

维生素C 在不同 pH 值下的 拉曼光谱和表面增强拉曼光谱

吴 捷 周光明 虞丹尼 刘 兰

(西南大学化学化工学院发光与实时分析教育部重点实验室 重庆市北碚区天生路 2 号 400715)

摘 要 报道了维生素C(VC)的FT-拉曼光谱和在银胶基底上的表面增强拉曼光谱(SERS), 并对它的拉曼特征谱带进行了初步的指认和归属。结合pH 值的变化探讨了吸附作用的特点和规律。实验结果表明, 1748、1651、1372、1256、562、446 cm^{-1} 和149 cm^{-1} 处都能看到表面增强, VC 的内酯环是以倾斜的方向吸附于银胶表面, 并且VC 分子是通过O—H 键吸附在银胶表面上的, 并在吸附过程中与银发生了电荷转移而形成负离子自由基, 碳氧双键打开。

关键词 维生素C, 拉曼光谱, 表面增强拉曼光谱, pH 值。

中图分类号: O 657. 37

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)06-1171-04

1 引言

VC 又称抗坏血酸, 是一种重要的水溶性维生素, 主要存在于新鲜水果、蔬菜中, 比如: 桔子、李子、柠檬、草莓、甜瓜。同其他的水溶性维生素一样, VC 是人体不可缺少的一个化合物, 它可参与体内氧化还原反应, 具有解毒作用, 对癌症、肝炎等疾病具有一定的预防作用。但人体自身不能合成VC, 只能通过外部摄入。VC 的主要生理作用在于: 其一, 它能增强机体抵抗力, 促进抗体生成并能促进肾上腺皮质合成皮质激素, 提高机体抗病毒能力。其二, 它作为活细胞氧化还原反应的催化剂, 可参与人体内的多种代谢, 其分子结构式见图1。如果人体缺乏VC 会导致一些疾病^[1-3]。目前已有文献综述了对抗坏血酸的测定方法^[4-6], 常用的方法有光度法、电化学法、滴定法、酶法、色谱法等。VC 的拉曼和SERS 振动吸收研究报道很少。维生素在人体中的吸收过程发生在不同的pH 值。拉曼和表面增强的拉曼光谱(SERS)可以提供一些随着pH 值变化探讨VC 在纳米银衬底上吸附作用的特点和规律。

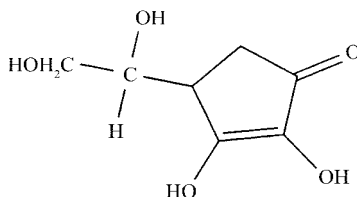


图 1 维生素C 的结构式

发光与实时分析重庆市重点实验室资助(西南大学)(CSTC, 2006CA 8006); 西南大学校青年基金资助(SWNUQ 2005008); 重庆市自然科学基金资助(CSTC2007BB5370)

联系人, 手机: (0) 15909340009; E-mail: w j i e @ s w u . e d u . c n

作者简介: 吴捷(1981—), 女, 江西省九江市人, 在读研究生, 主要从事拉曼光谱的研究。

收稿日期: 2008-05-19; 接受日期: 2008-06-05

本文基于 SERS 技术的优势,对比了 VC 的固态、饱和和液态在不同 pH 值下的普通拉曼光谱 (NRS) 及其不同 pH 值下的 SERS。

结合相关文献,对拉曼的主要谱带进行指认^[7,8]。阐述了 pH 值与维生素 C 拉曼和 SERS 的相互作用。对它的研究,可以为将来利用 SERS 技术对维生素进行痕量检测提供十分重要的信息。

2 实验部分

2.1 试剂与材料

RFS100/S 型傅里叶变换拉曼光谱仪(德国 Bruker 公司), Nd: YAG 激光光源(1064nm) 激光强度分为 80mW (固态样品, 扫描 80 次)和 300mW (液态样品, 扫描 300 次)。纳米银的透射电镜检测在 H 600 型电镜(日本日立公司)上完成。

VC (分析纯)购自成都凯泰新技术有限责任公司,未作进一步处理直接使用,分别配成饱和、 10^{-3}mol/L^{-1} 浓度;其他药品均购自重庆医药化玻分公司。SERS 基底用柠檬酸三钠还原硝酸银法制取,呈灰色,放置一周待用,室温下避光可保持数周稳定可用;实验用水为二次蒸馏水。

2.2 实验方法

VC 的固态及其饱和液样品分别装入拉曼样品池中,测得 FT-Raman 光谱。

选用盐酸和氢氧化钠(浓度 0.1mol/L^{-1}) 调节 pH 值及加入增强剂氯化钾溶液 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

将浓度为 10^{-3}mol/L^{-1} 的 VC 溶液与银溶胶按 1:1 的体积比混合吸附,调节所需 pH,测得 FT-SERS。

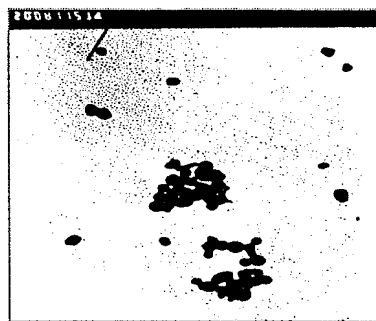


图 2 银胶的透射电镜图

3 结果与讨论

图 2 为纳米银的透射电镜照片,从 TEM 照片看出银粒子大小较均匀,基本成球形,其平均直径在 50nm 左右,这样可保证样品检测的重现性和可靠性。

3.1 固态 VC 的 FT-Raman 及其不同 pH 值下的 NRS

表 1 固态 VC 的拉曼位移及其归属

拉曼位移 (cm^{-1})	归属	拉曼位移 (cm^{-1})	归属
3001w, 2982w, 2915s, 2866w sh	$\nu\text{C}-\text{H}$	1131s	$\nu\text{C}-\text{O}$
1748w	$\nu\text{C}=\text{O}$	1063w, 1025m	$\nu\text{C}-\text{O}, \delta\text{C}-\text{O}-\text{H}$
1651vvs	$\nu\text{C}=\text{C}$	996w	$\nu\text{C}-\text{O}, \nu\text{O}-\text{H}$
1497m	$\delta\text{C}-\text{H}$	870m, 822m	$\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}, \gamma\text{O}-\text{H}$
1449w	$\delta\text{C}-\text{H}$	706sh	$\rho\text{C}-\text{H}$
1372w	$\rho\text{CH}_2, \delta\text{C}-\text{O}-\text{H}$	629s, 591w, 562m	$\gamma\text{O}-\text{H}$
1324s	$\delta\text{C}-\text{H}$	475w, 446w	$\delta\text{CO}_2\text{C}$
1256s	$\delta\text{C}-\text{O}-\text{H}$	149s	$\nu\text{Ag}\dots\text{O}$
1198w	$\nu\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$		

注: vs, 很强; s, 强; m, 中等; w, 弱; ν , 伸缩振动; δ , 弯曲振动; τ , 扭曲振动; γ , 面外变形振动; ρ , 摇摆。

图 3 为固态 VC 的 FT-Raman 光谱图。拉曼光谱中 1748cm^{-1} 处有弱的拉曼信号峰,它是 VC 中五元环状内酯中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动信号峰, 1651cm^{-1} 处的吸收峰是 $\text{C}=\text{C}$ 的环伸缩振动信号峰, $1200-1500\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰都与 CH_2 的剪式振动、扭转振动、摇摆振动以及 CH 的变形有关,在 1449cm^{-1} 附近微弱的峰来自 CH_2 剪切吸收峰, 1131 、 1063 和 1025cm^{-1} 的吸收峰是由 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动产生的, 3001 、 2982 、 2915 和 2866cm^{-1} 归属于 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动, 996cm^{-1} 归属于 $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 弯

曲振动, 870、822 cm^{-1} 处的吸收峰是 O—H 面外弯曲振动产生的, C—H 的面外摇摆振在 706 cm^{-1} , 629、591、562 cm^{-1} 为 C—C 环伸缩和 O—H 面外弯曲振动, CO_2 -C 的弯曲振动在 475、446 cm^{-1} 处。其他的振动峰及其归属见表 1。

图 4 为 VC 饱和液在不同 pH 值下的普通拉曼光谱图。在 pH = 2 时 NRS 效果最佳。由 1800—1500 cm^{-1} 处的峰型, 可以看出由于溶液酸性减弱导致环伸缩振动发生轻微改变。

3 2 pH 值对 VC 的 FT-SERS 的影响

以饱和的 VC 与银胶混合, 用盐酸、氢氧化钠调节 pH 值, 再测得一系列对应的 SERS 图谱, 如图 (5) 所示: 以 pH 值 = 7 为中界, 其增强效果随 pH 值逐渐增大或减小时, SERS 的强度变化都较明显; 在 pH = 8 时, 增强效果最佳。

增强效应和分子吸附的强弱有关, 也和溶胶的凝聚有关。银胶对 VC 分子的吸附能力很强, 表现在样品混合后很短的时间颜色就有变化, 加入硝酸或氢氧化钠溶液 (0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 后, 颜色的变化与胶粒的凝聚有密切关系, 它直接影响体系的等离子共振条件, 引起物理增强。同时可以看到, 在胶粒的凝聚过程中化学吸附也在加强, 因而分子-金属振动带随之增强。在 pH 由 7 到 10 的增大过程中, 加入少量氢氧化钠使 pH 增大, 会使 VC 的信号明显增强, 分析表明: 由于银胶表面包裹着一层正电荷不利于 VC 分子吸附, 而加少量氢氧化钠 (使 pH 增大) 以后, 会驱除掉这些正电荷, 为 VC 分子提供更多的吸附空间, 使 VC 分子与银表面结合更加紧密, 从而进一步增加 SERS 信号。pH 在由 4 到 7 时, VC 与银表面的吸附减小, 其原因可能是此时水相中的 OH^- 和 H^+ 处于平衡状态, VC 分子的羰基与银粒子发生电荷转移后形成负离子自由基, 使羰基电负性减弱, 其增强受到抑制。

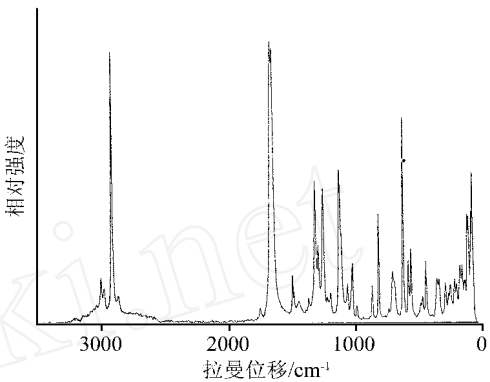


图 3 固态 VC 的拉曼光谱图

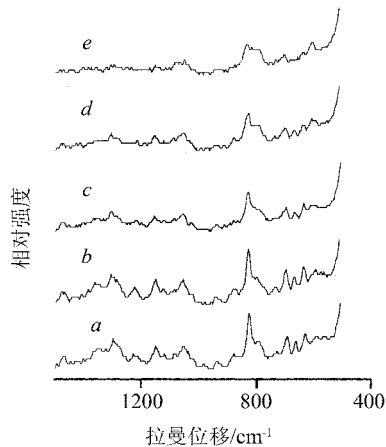


图 4 VC 饱和液在不同 pH 下的拉曼光谱图

a—pH = 1.5; b—pH = 2;
c—pH = 3; d—pH = 3.5; e—pH = 5.

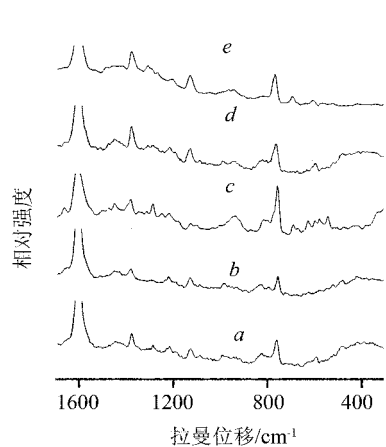


图 5 VC 饱和液在不同 pH 下的 SERS 图

a—pH = 4; b—pH = 7;
c—pH = 8; d—pH = 9; e—pH = 10.

3 3 VC 在银胶表面吸附的模型

由 FT-Raman 和 FT-SERS 可知, 某些在固态中未出现或被禁忌的振动模式在 SERS 中却明显

得到增强(如 149cm^{-1} 处的 $\text{Ag} \cdots \text{O}$ 伸缩振动)这种现象的产生显然与活性衬底银的加入有着密切的关系。VC 在不同的 pH 值下,其 SERS 光谱有着差别,并且各自与其 NRS 之间也存在变化,比如: $561, 589, 1025, 1131, 1324\text{cm}^{-1}$ 和 1651cm^{-1} 处的拉曼特征峰发生位移,说明了 VC 分子是通过 O—H 键吸附在银胶表面上的,并在吸附过程中与银发生了电荷转移而形成负离子自由基,这个过程属于金属-分子的吸附作用,产生了化学吸附,引起分子与银表面间的电荷能量转移共振增强。

根据表面选择原理^[9],分子在基质表面上的面外振动得到极大增强,而面内振动增强不明显时,分子在基质表面上的吸附方式为平躺吸附,相反,则为垂直吸附。 2949cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动的增强,说明 VC 结构中的内酯环是垂直吸附于银胶表面的。电荷迁移激发共振理论认为:吸附分子和基质表面之间的电荷迁移主要是由分子的骨架振动,特别是和基质表面直接相连的那部分振动所决定的,反映在 SERS 谱上,即是面内和面外振动谱带的强度,位置的变化。比较实验所得到的 SERS 和 NRS,可以看出: C—C 在 1684 和 872cm^{-1} 处,分子外部的弯曲模式比其内部的弯曲模式要高,这说明分子平躺吸附。

4 结论

通过对 VC 在固态,饱和液态在不同 pH 下的 NRS 和不同 pH 的 FT-SERS 的研究,结合 SERS 作用的机理和规律,推测出了 VC 在银胶表面的吸附模型。

(1) 银胶对 VC 分子的吸附能力很强,金属表面附近电磁场的等离子共振引起拉曼散射增强,具有长程特性,引起物理增强。

(2) O—H 基团实现了增强效应,其分子和金属表面的吸附属于化学吸附,具有短程特性。以上为 SERS 技术今后对 VC 进行药物分析,痕量分析方面的应用提供了十分有益的参考。

参考文献

- [1] 崔乃杰,崔乃强,傅强 维生素 C 抗氧化促氧化双向作用的研究[J]. 中国中西医结合外科杂志, 2004, 10(6): 419—421.
- [2] 杜毅,孙传花 维生素 C 的临床应用进展[J]. 中华实用中西医杂志, 2005, 18(16): 749—751.
- [3] 刘珊,孙贵范,宛超 维生素 C 对香烟烟雾的氧化应激作用的影响[J]. 中国公共卫生, 2004, 20(8): 938—939.
- [4] 杨芳芳 抗坏血酸的测定方法综述[J]. 甘肃科技纵横, 2005, 34(6): 208—211.
- [5] 阎树刚,韩涛 果蔬及其制品中维生素 C 测定方法的评价[J]. 中国农学通报, 2002, 18(4): 110—112.
- [6] 周殿凤,柯惟中,籍康 维生素 C 对紫外线诱发 DNA 损伤的保护作用[J]. 光学学报, 2005, 25(5): 644—646.
- [7] Panicker C Y, Varghese H T. FT-IR, FT-Raman and SERS Spectra of Vitamin C[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2006, 65(3): 802—804.
- [8] Dollish F R, Fateley W G, Bentley F F. *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*[M]. 北京: 中国化学会, 1980.
- [9] Moskovits M, Such J S. Conformations of Mono and Dicarboxylic Acid Adsorbed on Silver Surfaces[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107(7): 6826.

Raman and Surface-Enhanced Raman Spectra of Vitamin C at Different pH Values

WU Jie ZHOU Guang-Ming YU Dan-Ni LU Lan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwestern University, Chongqing 400715, P. R. China)

Abstract Normal Raman spectra (NRS) and surface enhanced Raman spectra (SERS) of vitamin C on the silver colloidal substrate were recorded and identified for the Raman bands of VC molecules. The adsorption orientation and adsorption characteristics were studied with different pH. According to the experiments, in SERS intense bands are observed at $1748, 1651, 1372, 1256, 562, 446$ and 149cm^{-1} . The lactone ring of vitamin C adsorbed on Ag sol has a tilted side on orientation. In addition, the free group of negative ion as a result of charge transfer between O—H band of vitamin C molecules and silver particles and the C—O band was opened.

Key words Vitamin C, Raman Spectrum, Surface Enhanced Raman Spectrum (SERS), pH.