便携式 SERS 传感器的近岸海水中 PAHs 检测

严 霞,贾文杰,史晓凤,张 旭,张艺超,马 君

(中国海洋大学 信息科学与工程学院 光学光电子实验室,山东 青岛 266100)

摘 要: 为实现海水中痕量多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)的现场快速、高灵敏度检测,研制了便携式高灵敏度表面增强拉曼散射(Surface-enhanced Raman Scattering, SERS)传感器,将倒置的望远镜结构应用于外置光路模块,使光路的效率提高到商业化光纤拉曼探头的 3.7 倍,光路全长约 120 mm,系统尺寸为 350 mm×300 mm×180 mm,质量约 15 kg,功耗约 30 W,满足现场探测便携式的要求。利用该传感器对青岛岸边海水中 PAHs 进行现场检测,发现了萘、菲、蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘等的信号,检测结果得到气相色谱(Gas Chromatography, GC)的证实,且检测到 GC 法难以检测到的易挥发性物质萘。对青岛近海石老人海域和麦岛海域的现场船载检测发现:石老人海域随离岸距离的增加,PAHs 种类和含量分布稳定;麦岛海域 PAHs 随离岸距离的增加,种类和含量均明显减少。结果表明,自主研发的 SERS 传感器具有便携、快速、高灵敏度的特点,可为近岸海域有机污染物 PAHs 的监测提供依据。

关键词: 表面增强拉曼散射; 传感器; 外置光路; 海水; 多环芳烃

中图分类号: 0433.4 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201948.0322003

Detection of PAHs in coastal sea water using portable SERS sensor

Yan Xia, Jia Wenjie, Shi Xiaofeng, Zhang Xu, Zhang Yichao, Ma Jun

(Optics & Optoelectronics Laboratory, College of Information Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: To realise the on-site, rapid and high sensitivity detection of trace polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal water, a portable high-sensitive surface-enhanced Raman scattering sensor was developed, and a high-efficiency outside optical path of spectrometer assembled with inverted telescope structure was applied, which optimized the collection efficiency around 3.7 times better than a commercial optical probe, and the optical path was about 120 mm long. A high sensitive surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensor was also established with 350 mm×300 mm×180 mm, 15 kg quality and 30 W power consumption, which can satisfy the portable requirements in on-site detection. PAHs in coastal sea water were detected on-site using this sensor, and signals of naphthalene, acenaphthylene, phenanthrene, chrysene, benzo (k) fluoranthene, benzo (b) fluoranthene, benzo (a) pyrene and so on were recognized. Meanwhile, the results were confirmed by the gas chromatography (GC). Besides, volatile naphthalene was discriminated by SERS but wasn't recognized by GC. SERS detection of Shilaoren and Maidao area of Qingdao coastal area showed that in Shilaoren coastal area, with the

收稿日期: 2018-10-10; **修订日期:** 2018-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(41476081);山东省重点研发计划(2016GSF115020);山东省自然科学基金(ZR2015M007)

作者简介: 严霞(1991-),女,博士生,主要从事激光光谱学方面的研究。Email:yanx5765@126.com

通讯作者: 马君(1963-),女,教授,博士,主要从事激光光谱学、激光生物医学、海洋光学方面的研究。Email: majun@ouc.edu.cn

increase of offshore distance, the contents and concentration of PAHs were similar, but in Maidao coastal area, the contents and concentration of PAHs reduced significantly. The results indicate that SERS sensor is portable, convenient and with high sensitivity, and can provide data for PAHs monitoring in the high pollution area.

Key words: surface-enhanced Raman scattering(SERS); sensor; outside optical path; sea water; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

0 引 言

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类常见的持久性有机污染物[1],近年来我国丰富的海洋资源受到 PAHs 的严重污染。PAHs 具有一定的半挥发性，要对海洋环境中 PAHs 的含量进行准确、实时的监测,就必须有一套痕量 PAHs 的快速、现场检测装置。目前,PAHs 的主要探测手段有气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱法、荧光光谱法等[2],这些检测方法虽然具有较高灵敏度[3],但同时也存在探测过程繁琐(如色谱法和气相色谱-质谱联用法),后期数据处理困难(如荧光光谱法)等问题,不利于 PAHs 的现场、快速、痕量检测。

1974 年[4]和 1977[5]年,Fleishmann 等先后发现并证实了表面增强拉曼散射 (Surface Enhanced Raman Scattering,SERS)效应,由该效应发展演变的 SERS 技术具有信息含量丰富 (可识别 PAHs 的种类)、灵敏度高、无需样品预处理、操作简便、准确率高[6-7]等特点,成为最有前景实现痕量 PAHs 探测的重要技术之一。2009 年，法国 Emmanuel Rinnert 实验小组加工了一套激光拉曼探测系统,利用流动室将海水富集于 SERS 基底上，检测出了海水中痕量 PAHs 萘和菲的信号[8]。2012年,德国柏林工业大学 H.-D.Kronfeldt 小组搭建的现场检测系统实现了对北极地区海水和沉积物的探测，获得了浓度低至 1×10^{-9} mol/L 探测物的信号 [9]。2016 年,上海应用技术大学李丹等人以 Ag/GN-SH 纳米材料为增强基底,用便携式拉曼光谱仪和光纤探头对以海水为溶剂的萘、蒽、荧蒽、芘、芘以及这五种物质混合液进行了 SERS 探测,实验结果与气相色谱-质谱法吻合[10]。近年来,该实验小组对水中 PAHs 的 SERS 检测做了系统的研究,制备了多种 SERS 活性基底,实现了低至 1×10^{-8} mol/L 萘、2.3×10^{-10} mol/L 芘、9.0×10^{-10} mol/L 菲、苯并(k)荧蒽 5.9×10^{-10} mol/L 等 PAHs 的检测[11]。

目前国内外对海水中 PAHs 现场检测的研究较少，且在实际检测中光谱仪外置光路多为商业化光纤拉曼探头,该类探头虽有小型、便携、稳定性好的特点，但收集效率较低且售价较高 (如美国 INPHOTONICS 公司出售的 RPB Y 型反射式光纤探头约 3 万元人民币)，若将其应用于 SERS 传感器，在限制传感器的检测灵敏度的同时也会增加仪器的制造成本,不利于传感器的推广应用。因此,文中对外置光路进行了设计与实验验证，研发了一套高灵敏度、便携式 SERS 传感器,利用该传感器实现了海水中 PAHs 的现场、痕量检测,检测结果与气相色谱结果进行对比。

1 便携式SERS 传感器设计

1.1 便携式 SERS 传感器整体设计

便携式 SERS 传感器整体结构如图 1 所示,由供电系统、光谱探测系统和计算机控制终端组成。光谱探测系统包含激光器、光谱仪、CCD、外置光路和 SERS 增强基底模块。激光器、光谱仪、CCD 和计算机的技术指标见表 1，其中 CCD 集成于光谱仪内。

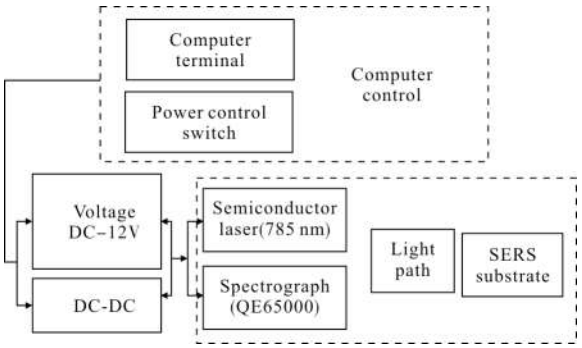


图 1 便携式 SERS 传感器整体结构

Fig.1 Schematic diagram of the portable SERS sensor

可控电压源经变压、稳压调节，为计算机、激光器、光谱仪供电。开启电源控制开关后系统开始工作，获得的数据由计算机终端进行分析处理，实现物质的快速检测与识别。

表 1 便携式 SERS 传感器技术指标

Tab.1 Technical index of the portable SERS sensor

Compositions	Main technical parameters
Laser	Semiconductor laser: 785 nm Line width: < 0.3 nm Power: 0–500 mW
Spectrograph & CCD	Spectral range: 784.44–926.54 nm (–9–1 947 cm^{-1}) Resolution: 0.46 nm Pixel numbers: 1 024×58 Slit width: 50 μm Pixel resolution: 3.3 Groove spacing: 1 200 mm^{-1} Size: L 182 mm× D 110 mm× H 47 mm
System	Material: SPCC Size: L 350 mm×D 300 mm×H 180 mm Mass: 15 kg Power consumption: 30 W

SERS 传感器长 350 mm，宽 300 mm，高 180 mm，质量约为 15 kg，功耗约为 30 W，其实景如图 2 所示。系统分上下两层，底层包含光谱探测系统和供电模块，上层为计算机控制模块。外置光路是影响 SERS 传感器探测结果的最主要因素之一，文中针对外置光路光聚焦模块和收集模块分别进行了模拟、设计与实验验证。

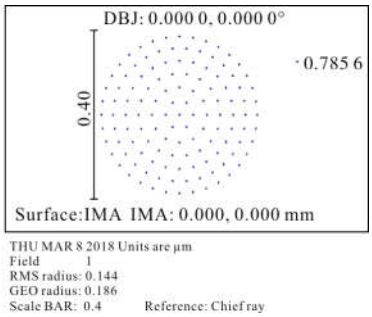
图 2 SERS 传感器结构图

Fig.2 Structure of the SERS sensor

1.2 外置光路的设计

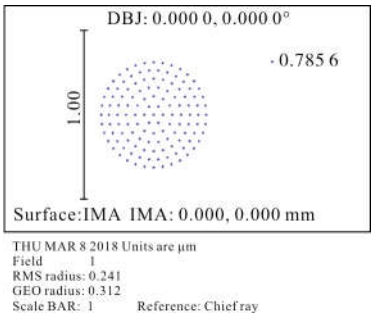
为保证光路的激发和收集效率，文中选取自由空间形式的外置光路。外置光路分为光聚焦模块和光收集模块。光聚焦模块是将激光光束准直，经二向色片滤波、反射，再由单透镜聚焦于待测样品。光收集模块是将样品受激后辐射出的拉曼散射光准直，经二向色片和 785 高通滤波片，再由单透镜聚焦于收集光纤。

通过改善光束的方向性和扩大待测物的受激面积，可达到更好的探测效果。文中采用倒置的望远镜结构对光束进行扩束，使光束发散角压缩的同时腰斑尺寸也得到扩大[12]。同时，为了更多地收集拉曼散射光，物方透镜选择具有高数值孔径的短焦距非球面透镜。图 3(a)为未采用倒置望远镜结构时，模拟得到样品上光斑的点列图，图 3(b)为采用倒置望远镜结构后到达样品的光斑点列图，可以看出采用倒置望远镜结构后，样品上的光斑点列图均方根半径由 0.144 μm 增大为 0.241 μm，样品的受激面积扩大了近 2.8 倍，极大提高了样品的受激发效率。综合考虑光路的激发和收集效率，光收集模块物方



(a)未扩束

(a) No beam expanded



(b)扩束

(b) Beam expanded

图 3 模拟达到样品的点列图

Fig.3 Simulation results of the spot shape reached samples

透镜为短焦距的非球面镜，像方透镜为与收集光纤数值孔径匹配的单透镜，收集光纤数值孔径为 N_A=0.22，芯径 600 μm。

1.3 外置光路性能测试

对采用及未采用倒置望远镜结构两套光路系统与商业化光纤拉曼探头（型号：RPB Y，厂家：InPhotonics)的收集效率进行实验对比。实验所用激光器，光谱仪参数如表 1 所述，利用 Ocean View 软件进行数据采集。调节激光器功率，使到达样品的激光功率密度相同，积分时间为 1 s，以聚苯乙烯为探测物，实验结果如图 4 所示。分别将三种光路系统探测得到的聚苯乙烯在 1 000 cm^{-1} 和 1 029 cm^{-1} 处的峰强相对采用倒置望远镜结构的光路系统的峰值归一，如图 5 所示。结果表明，采用倒置望远镜结构时得到的聚苯乙烯拉曼特征峰强度约是未采用倒置望远镜结构的 1.8 倍，与 Zemax 模拟结果一致，较商业化光纤拉曼探头增强了约 3.7 倍，证明文中所设计的外置光路系统具有较高的探测效率，该光路体积较小，全长为 120 mm，满足现场探测小型化的要求。

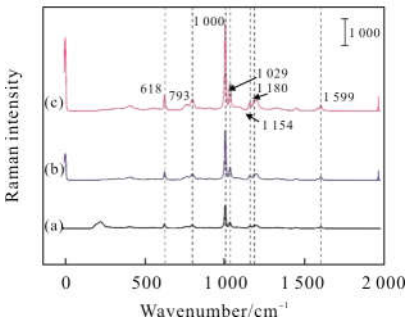


图 4 不同光路系统中聚苯乙烯的拉曼光谱图
(a)RPB Y 探头；(b)未扩束；(c)扩束

Fig.4 Raman spectra of polystyrene in different optical path
(a) RPB Y probe ; (b) no beam expanded; (c) beam expanded

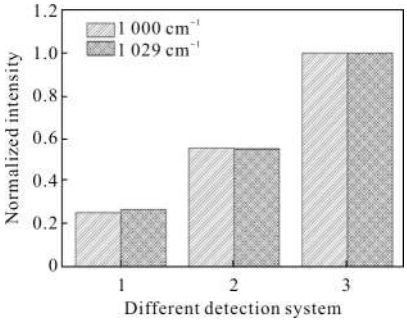


图 5 三种光路下聚苯乙烯在 1 000、1 029 cm^{-1} 处的归一化图

Fig.5 Normalization of polystyrene at 1 000 and 1 029 cm^{-1} with three different optical path

2 结果与讨论

利用自主研发的 SERS 传感器，于 2017 年 8 月 30 日，在青岛五四广场岸边（经度：120°23′06″，纬度：36°03′43″)进行 SERS 现场探测，同时，用干净的棕色瓶在探测点取海水 2L，低温保存并进行气相色谱法检测；于 2018 年 1 月 18 日，在青岛石老人海域附近(经纬度分别约为，经度：120°29′，纬度：36°03′–36°04′N)和麦岛海域附近(经纬度分别约为，经度：120°25′，纬度：36°01′–36°02′N) 进行现场船载探测，沿垂直海岸线方向，探测点间隔约 0.3 海里，共获取八个探测点数据。

2.1 海水的 SERS 和 GC 检测

青岛五四广场岸边海水 SERS 探测结果如图 6 所示，图中金纳米溶胶拉曼谱(b)较宽较高的基线是溶胶的荧光背景造成的，海水 SERS 谱(c)是金纳米溶胶的荧光信号以及溶胶对海水中物质荧光信号增强的结果，金纳米溶胶的制备过程和扫描电镜图见笔者等的前期工作[13]，PAHs 特征峰归属见参考文献[14]，检测到萘(Nap)、菲(PA)、䓛(Chr)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(a)芘(BaP)六种 PAHs 信号，峰位如表 2 所示，表中“*d*”表示探测到，“*nd*”表示未探测到。

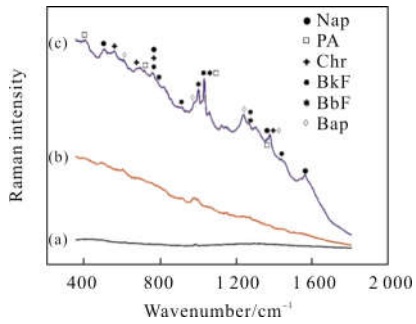


图 6 拉曼光谱：(a)五四广场海域，(b)金纳米溶胶；(c)SERS 光谱：五四广场海域

Fig.6 Raman spectra: (a) coastal seawater at Wusi square, (b) colloidal gold; (c) SERS spectrum: coastal seawater at Wusi square

GC 法检测结果如图 7 所示，检测到菲、荧蒽(FL)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、䓛、苯并(k)荧蒽、苯

并(b)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a, h)蒽(DahA)、苯并(g, h, i)苝(BghiP)10 种 PAHs,荧蒽、芘、苯并 (a)蒽、二苯并(a, h)蒽、苯并(g, h, i)苝浓度低于 SERS 传感器检测限,且未检测到挥发性物质萘的信号,说明 GC 法虽然较 SERS 法有更高的灵敏度, 但很难用于易挥发物质的检测, 且该方法样品前期处理复杂,无法进行 PAHs 现场检测。SERS 和 GC 探测结果对比如表 2 所示,分析发现,文中设计的 SERS 传感器在 PAHs 检测中灵敏度较高, 可用于污染区 PAHs 的现场检测。

表 2 青岛五四广场近岸海域 SERS 和 GC 探测结果对比

Tab.2 Comparison of SERS and GC detection of coastal seawater at Wusi square, Qingdao

PAHs	SERS	GC
Nap	503, 757, 1 372, 1 558 cm^{-1}	nd
PA	403, 713, 1 025, 1 357 cm^{-1}	
FL		
Pyr	nd	
BaA		
Chr	1 357, 670, 757, 1 372 cm^{-1}	d
BkF	757, 911, 1 025, 1 263, 1 434 cm^{-1}	
BbF	782, 996, 1 025, 1 263 cm^{-1}	
BaP	608, 974, 1 233, 1 372 cm^{-1}	
DahA	nd	
BghiP		

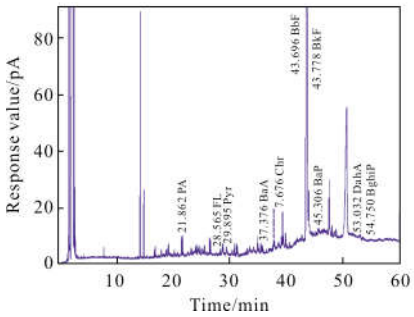


图 7 青岛五四广场海域中 PAHs 的气相色谱图

Fig.7 Gas chromatography spectrum of PAHs in coastal seawater at Wusi square, Qingdao

2.2 青岛近岸海水中PAHs 的 SERS 检测

青岛近岸石老人附近和麦岛附近海域的 SERS 检测结果如图 8、9 所示,图中(d)~(a)表示离岸距离的增加。石老人附近海域检测到萘、菲、苯并(a)蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(b) 荧蒽、苯并(a)芘六种 PAHs 信号。麦岛附近检测到萘、菲、芘、䓛、苯并(k)荧蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘七种 PAHs 的 SERS 信号,峰位如表 3 所示。

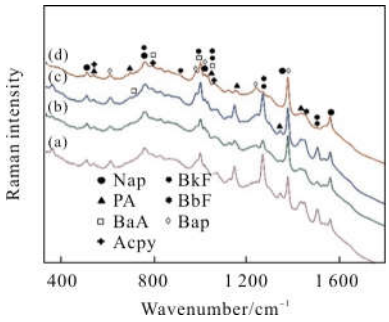


图 8 青岛石老人海域 PAHs 的 SERS 光谱

Fig.8 SERS spectra of PAHs in coastal seawater at Shilaoren

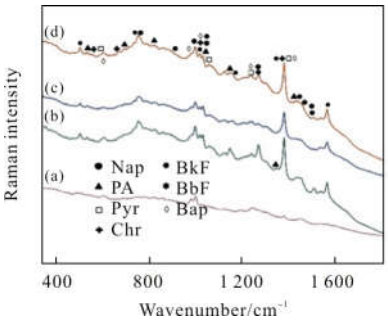


图 9 青岛麦岛海域 PAHs 的 SERS 光谱

Fig.9 SERS spectra of PAHs in coastal seawater at Maidao

表 3 青岛石老人海域和麦岛海域SERS 探测结果

Tab.3 SERS results of coastal sea water at Shilaoren and Maidao, Qingdao

PAHs	Shilaoren	Maidao
Nap	508, 759, 1 018, 1 374, 1 556 cm^{-1}	508, 755, 1 015, 1 157, 1 374, 1 558 cm^{-1}
PA	538, 696, 1 029, 1 144、1 343, 1 434 cm^{-1}	539, 698, 824, 1 029, 1 144, 1 341, 1 430 cm^{-1}
Pyr	nd	581, 1 054, 1 236, 1 374 cm^{-1}
BaA	715, 789, 998, 1 029 cm^{-1}	nd
Chr	nd	564, 670, 1 015, 1 374 cm^{-1}
BkF	759, 909, 1 029, 1 263, 1 502 cm^{-1}	755, 911, 1 029, 1 263, 1 500 cm^{-1}
BbF	998, 1 029, 1 263, 1 447, 1 502 cm^{-1}	998, 1 029, 1 263, 1 450, 1 500 cm^{-1}
BaP	608, 978, 1 018, 1 238, 1 374 cm^{-1}	608, 978, 1 015, 1 236, 1 374 cm^{-1}

分析发现，石老人和麦岛近海海域中 PAHs 种类相似,与李先国小组研究结果一致。石老人海域在探测范围内 PAHs 污染程度基本稳定，这可能是由于该海域存在养殖区，在探测范围内受养殖饲料的投放、养殖体排泄物等人类活动的持续影响,PAHs 污染差别不大。麦岛海域 PAHs 呈离岸越近,污染越严重趋势,可能在该近岸,游艇活动较为频繁加之周边居民生活污水大量排入，导致该海域近岸 PAHs 含量较高、种类较多,而随离岸距离的增加,人类活动减少,PAHs 污染减小。

3 结 论

笔者等自主设计的拉曼光谱仪外置光路具有高的激发和收集效率，约是商业化光纤拉曼探头的 3.7 倍。较气相色谱法,研发的便携式 SERS 传感器,具有体积小、操作简单、检测快速的特点,且在检测易挥发性物质时具有更好的优越性。对青岛近岸海域有机污染物 PAHs 进行检测，其中石老人海域检测到了萘、菲、苯并(a)蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘等的信号;麦岛附近检测到了萘、菲、芘、䓛、苯并(k)荧蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘等的信号。石老人海域随着离岸距离的增加,PAHs 种类和含量基本稳定,而麦岛海域 PAHs 含量明显减少,这可能是由于人类活动范围在两海域不同造成的。

参考文献:

[1] Yang Renjie, Dong Guimei, Yang Yanrong, et al. Effect of soil particle size on fluorescence characteristics of anthracene and its correction [J]. ***Optics and Precision Engineering***, 2016, 24(11): 2665-2671. (in Chinese)

[2] Yuan Yuanyuan, Wang Shutao, Wang Yutian, et al. Denoising of polycyclic aromatic hydrocarbons spectra based on EMD and mathematical morphology [J]. ***Acta Optica Sinica***, 2017, 37(6): 303-312. (in Chinese)

[3] Jiang Hong, Fan Ye, Wang Jiageng, et al. Study on the test of rubber soles by X -Ray fluorescent spectrum [J]. ***Infrared and Laser Engineering***, 2017, 46 (10): 1023002. (in Chinese)

[4] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. ***Chemical Physics Letters***, 1974, 26(2): 163-166.

[5] Jeanmaire D L, Van Duyne R P. Surfa ce Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode [J]. ***Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry***, 1977, 84(1): 1-20.

[6] Zhang Ming, Zhu Shaoling, Gao Fei, et al. Breast cancer oxyhemoglobin surface enhanced Raman spectroscopy [J]. ***Infrared and Laser Engineering***, 2017, 46(4): 0433001. (in Chinese)

[7] Chu Xueying, Sha Xue, Xu Mingze, et al. Application of Raman scattering properties of transition metal dichalcogenides in immunoassays [J]. ***Optics and Precision Engineering***, 2017, 26 (3): 572 -577. (in Chinese)

[8] Péron O, Rinnert E, Lehaitre M, et al. Towards in situ detection of PAH trace in seawater using SERS-active sensors[C]//SPIE, 2009, 7312: 73120D.

[9] Kolomijeca A, Kwon Y H, Kronfeldt H D. Surface -enhanced in -situ Raman -sensor applied in the arctic area for analyses of water and sediment[C]//SPIE, 2012, 8366: 83660A.

[10] Jia S, Li D, Fodjo E. K, et al. Simultaneous preconcentration and ultrasensitive on -site SERS detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using hexanethiol -modified silver decorated graphene nanomaterials [J]. ***Analytical Methods***, 2016, 28(42): 7587-7596.

[11] Shi X, Liu S, Han X, et al. High -sensitivity surface -enhanced Raman scattering (SERS) substrate based on a gold colloid solution with a pH change for detection of trace -level polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution[J]. ***Applied Spectroscopy***, 2015, 69(5): 574-579.

[12] Lu Zhengwei, Shao Shuai, Ma Yakun. Design of a composite laser beam expander without block [J]. ***Chinese Optics***, 2018, 11(4): 582-589. (in Chinese)

[13] Ma Jun, Liu Shu, Shi Xiaofeng, et al. Detection and analysia of polycyclic aromatic hydrocarbons using surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. ***Spectroscopy and Spectral Analysis***, 2012, 32 (9): 2452 -2457. (in Chinese)

[14] Du J, Xu J, Sun Z, et al. Au nanoparticles grafted on Fe_3O_4 as effective SERS substrates for label -free detection of the 16 EPA priority polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. ***Analytica Chimica Acta***, 2016, 915: 81-89.