

用于有毒染料检测的柔性SERS基底制备及其增强效应研究

蒙雪*, 何聪颖*, 黄国现, 苏检德, 黄富城, 李燕玲, 刘凯依, 邓天霞, 宋树祥, 刘林生#

广西师范大学电子与信息工程学院/集成电路学院, 广西 桂林

收稿日期: 2023年4月7日; 录用日期: 2023年5月17日; 发布日期: 2023年5月25日

摘要

本文利用化学还原法和紫外法两种方法制备了柔性纳米银-细菌纳米纤维素膜, 通过对罗丹明6G (R6G) 的检测, 比较其表面增强拉曼光谱性能。实验结果表明化学还原法比紫外法的效果好, 利用化学还原法制备的纳米银-细菌纳米纤维素膜具有较强的SERS效应。柔性SERS基底在有毒染料检测方面具有巨大的潜力。

关键词

表面增强拉曼散射, 银纳米颗粒, 细菌纳米纤维素, 化学还原法, 紫外法

Preparation of Flexible SERS Substrates for Toxic Dye Detection and Its Enhancement Effect

Xue Meng*, Congying He*, Guoxian Huang, Jiande Su, Fucheng Huang, Yanling Li, Kaiyi Liu, Tianxia Deng, Shuxiang Song, Linsheng Liu#

School of Electronics and Information Engineering/College of Integrated Circuits, Guangxi Normal University, Guilin Guangxi

Received: Apr. 7th, 2023; accepted: May 17th, 2023; published: May 25th, 2023

Abstract

In this study, flexible nanosilver-bacterial nanocellulose membranes were prepared by both chemi-

*并列第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 蒙雪, 何聪颖, 黄国现, 苏检德, 黄富城, 李燕玲, 刘凯依, 邓天霞, 宋树祥, 刘林生. 用于有毒染料检测的柔性SERS基底制备及其增强效应研究[J]. 传感器技术与应用, 2023, 11(3): 239-246. DOI: 10.12677/jsta.2023.113026

cal reduction and UV methods, and their surface-enhanced Raman spectroscopic properties were compared by the detection of rhodamine 6G (R6G). The experimental results showed that the chemical reduction method was more effective than the UV method, and the nanosilver-bacterial nanocellulose membranes prepared using the chemical reduction method had a strong SERS effect. Flexible SERS substrates have great potential for toxic dye detection.

Keywords

Surface-Enhanced Raman Scattering, Silver Nanoparticles, Bacterial Nanocellulose, Chemical Reduction Method, UV Method

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

表面增强拉曼散射(SERS)是一种基于表面等离子体共振(SPR)效应[1]的新型传感技术,可用于有机污染物、食品等材料表面的拉曼光谱(SERS)探测。随着纳米技术、激光技术和非线性光学不断发展, SERS技术在生物医学体系[2]、环境科学[3]、食品安全[4]和传感器[5]等领域有广泛应用。

SERS 的灵敏度主要是取决于 10 纳米以下的纳米间隙(通常称为“热点”)产生的增强电磁场,所以在制备 SERS 基底时需控制纳米粒子的尺寸和形状,有利于热点的形成。SERS 基底通常由金属等离子体纳米粒子结构组成,诸如金[6]、银[7]、铜[8]等,因为它们具有很强的电磁场。在所有金属等离子体纳米颗粒中,银的成本相对较低,制备方法简易且多样,与其它金属材料相比有着很大的优势,这使得银成为最常用的制备 SERS 基底的金属。银纳米颗粒(Ag NPs)可在基底中产生均匀的热点,具有明显的 SERS 增强效应。

目前,环境污染和能源的短缺得到了人们的广泛关注,人们更加追求可再生和可持续的生物材料[9]。纤维素是自然界中含量最多的一种生物能源,主要来源为植物的光合作用,其产量约为每年 1.5×10^{12} 吨[10]。纳米纤维素是指可以从纤维素衍生材料中制备的具有纳米结构的纤维素[11]。纳米纤维素可分为三种类型,即纤维素纳米纤维、纤维素纳米晶体和细菌纳米纤维素[6]。其中,细菌纤维素的表面具有丰富的羟基官能团,易与其他材料结合。此外, BNC 还具有高纯度、大纵横比和可生物降解的特点[12],是较理想的 SERS 基质材料,为研发一种新型、绿色、柔性的 SERS 基底指明了新的研究方向。

本文利用银纳米颗粒提高拉曼探针分子的稳定性和拉曼信号的增强效果,优化 SERS 基底的性能。银纳米颗粒能够大幅度的提高拉曼信号,其制备的方法有很多,例如蒸发冷凝法[13]、磁控溅射法[14]、化学还原法[15]、高温分解法[16]、光还原法[17]、电化学还原法[18]、紫外法等[19]。然而,这些方法大多数都有技术要求高,成本高,实验设备需求高等局限性。相比之下,化学还原法和紫外线法具有设备简单、操作方便的优点。

本文的研究方法是通过化学还原法和紫外法制备银纳米颗粒,再与 BNC 直接搅拌得到纳米银-细菌纳米纤维素混合物,再将其作为 SERS 基底。与其他研究相比,银纳米颗粒和 BNC 直接搅拌形成混合物的方法可简化基底的制备,方法简单易操作。通过对有毒染料 R6G 进行 SERS 检测,研究发现,化学还原法制备得到的纳米银-细菌纳米纤维素膜具有良好的 SERS 效应,拉曼的信号强度更强,稳定性更好。

2. 实验部分

2.1. 试剂和试剂

试剂: 硝酸银(AgNO_3 , 纯度 99.8%, 国药集团), 柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, 1%, 阿拉丁), 细菌纳米纤维素(BNC, 含量 0.8%, 桂林奇宏科技有限公司), 罗丹明 6G ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$)。

设备: 台式高速离心机(科析仪器, TG16G); 紫外箱; 集热式磁力搅拌器(上海力辰邦西, DF-101S); 真空干燥器(浙江台州藤原, PC-3); 显微共焦激光拉曼光谱仪(Renishaw, inVia); 超声波清洗机(苏州迈弘, F-020S)。

2.2. Ag NP-BNCs 的制备

2.2.1. 化学还原法制备 Ag NP-BNCs

化学还原法是利用柠檬酸钠作为还原剂, 还原出 AgNO_3 中的银离子, 从而制备 Ag NPs 胶体[20]。

1) 在锥形瓶加入 300 mL 0.0018% 硝酸银水溶液和小磁子后, 将锥形瓶置于集热式磁力搅拌器的水浴装置中, 锥形瓶瓶口用培养皿盖住。集热式磁力搅拌器挡位调为 50 搅拌反应溶液, 加热到 100°C 后, 将 0.5 mL 1% 的柠檬酸钠溶液注入锥形瓶, 加热 60 min 后, 得到褐色 Ag NPs 胶体, 将 Ag NPs 胶体冷却至室温。

2) 量取 200 mL 的 Ag NPs 胶体, 滴加到 4 支 50 mL 的离心管。在转速为 1480 rad/min 的离心机中, 对 Ag NPs 胶体离心。10 min 后, 用滴管吸出离心管中的上清液, 并将剩余 5 mL 的沉淀物放入同一离心管。对沉淀物密封处理后, 放在超声波清洗机超声 15 min。烧杯中加入 10 g BNC 和 5.0 mL 的 Ag NPs, 搅拌半个小时得到 Ag NPs 混合胶状物。

3) 烘干纳米银 - 细菌纤维素柔性膜, 如图 1 所示流程。

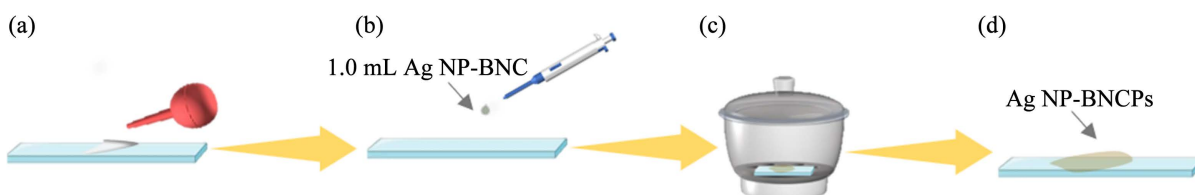


Figure 1. Experimental procedure for drying flexible membranes; (a) Blowing the residual liquid on the slide after sonication with an earwash ball; (b) Adding 1.0 mL of the nanosilver-bacterial cellulose mixture dropwise onto the slide with a pipette with a range of 1000 μL ~5000 μL ; (c) Drying the slide containing the sample in a vacuum desiccator; (d) Drying the flexible membrane with 1.0 mL of Ag NPs membrane

图 1. 烘干柔性膜的实验过程; (a) 用洗耳球吹干超声后载玻片上的残留液体; (b) 用量程为 1000 μL ~5000 μL 的移液枪将 1.0 mL 纳米银 - 细菌纤维素混合胶状物滴加到载玻片上; (c) 将含有样品的载玻片放入真空干燥器干燥; (d) 干燥后的 Ag NPs 的含量为 1.0 mL 的柔性膜

2.2.2. 紫外法制备 Ag NP-BNCs

紫外法合成 Ag NPs 的原理是 BNC 葡萄糖单位的羟基间和羟基起还原剂的作用, 在紫外光照射下, BNC 结构中的 $-\text{CH}_2(\text{OH})$ 基团转化为醛基 ($-\text{CHO}$), 直接将 Agb 还原为 Ago, 进而被氧化为羧基 ($-\text{COO}$), 无定形的 Ago 聚集在 BNC 纤维的表面, 并结晶形成球形的 Ag NPs。通过紫外线的照射还原 AgNO_3 中的银离子, 进而形成 Ag NPs 胶体。

1) 用校准天平称 0.85 g 硝酸银, 将其溶于适量的蒸馏水, 并将其定容到 1 L 棕色的容量瓶中摇匀, 配置 50 mL 0.1M/L 硝酸银溶液, 并置于暗处保存。

2) 将 10 g BNC 和 5.0 mL 的 AgNO_3 加入一个小烧杯, 放置在磁力搅拌器中搅拌。

3) 5 min 后, 将样品倒入一个蒸发皿中, 并移至紫外箱, 用紫外灯(243 nm)照射。1 h 后, 成功制备纳米银-细菌纤维素柔性膜, 在密封避光低温条件下保存。

2.3. SERS 测量

首先, 将柔性膜置于载玻片上, 移液枪的量程调至 20 μL ~200 μL , 量取 40 μL 10^{-1} mM 的 R6G 溶液滴加在化学还原法制备的柔性膜上。另外一组按照相同的方法量取 40 μL 10^{-1} mM R6G 溶液滴加在紫外法制备的柔性膜上。柔性膜风干后, 使用采集激发波长为 785 nm, 激光功率为 0.5 mw 的共焦显微拉曼光谱仪收集分析物的拉曼信号, 记录相应的 SERS 光谱。

3. 结果和讨论

3.1. 柔性膜的形态

通过化学还原法制得的 Ag NP-BNCs 柔性膜照片显示在图 2。如图 2 所示, 可以看出, 柔性膜的颜色均匀, 这表明了纳米银粒子在 BNC 薄膜的表面是均匀分布的。柔性膜易与载玻片分离且容易弯曲, 这表面了柔性膜具有良好的柔韧性。紫外法制得的 Ag NP-BNCs 柔性膜显示在图 3。该柔性膜也易于与衬底分离, 但颜色分布不均。

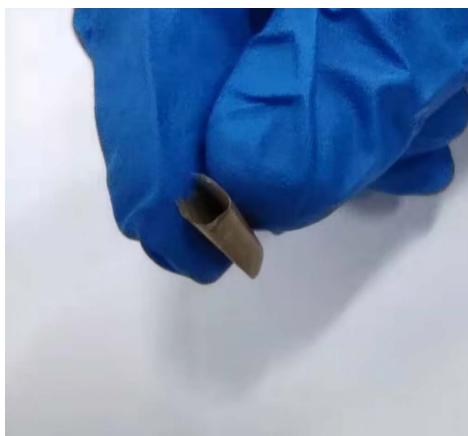


Figure 2. Flexible membrane of Ag NP-BNCs prepared by chemical reduction method, flexible membrane with curved surface

图 2. 化学还原法制备的 Ag NP-BNCs 柔性膜, 表面弯曲的柔性膜

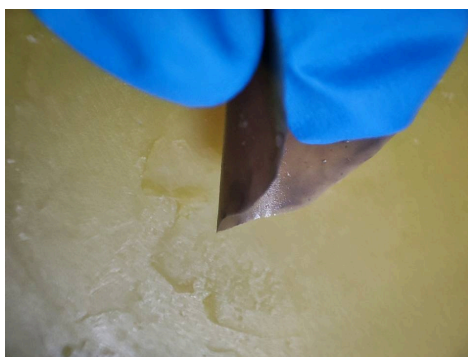


Figure 3. Flexible film of Ag NP-BNCs prepared by UV method

图 3. 紫外法制备的 Ag NP-BNCs 柔性膜

3.2. 柔性膜 SERS 的检测性能

3.2.1. 柔性膜性能对比

图 4、图 5 分别为化学还原法和紫外法制备的纳米银 - 细菌纤维素柔性膜上收集的 R6G 的 SERS 光谱。

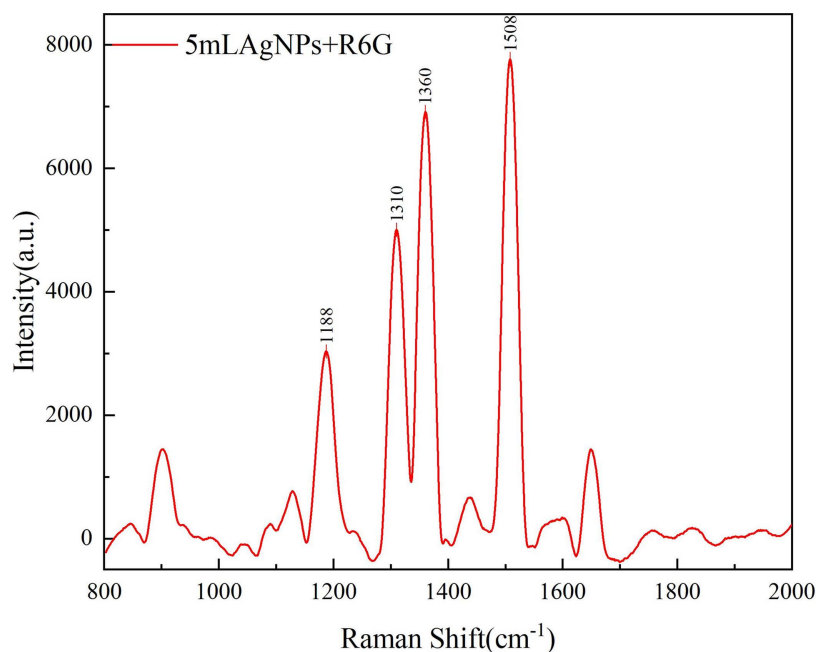


Figure 4. SERS spectra of R6G collected on flexible nanosilver-bacterial cellulose membranes prepared by chemical reduction

图 4. 在化学还原法制备的纳米银 - 细菌纤维素柔性膜上收集的 R6G 的 SERS 光谱

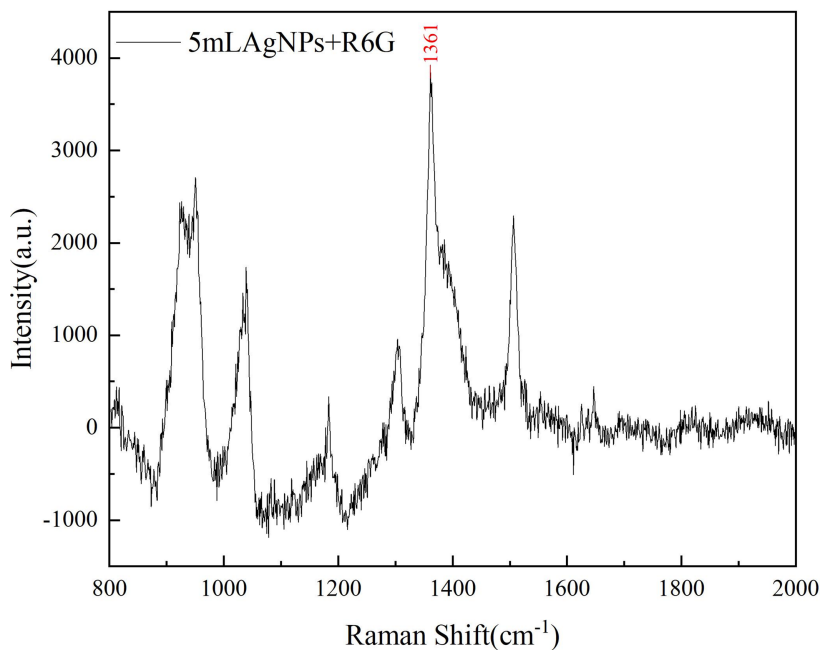


Figure 5. SERS spectra of R6G collected on flexible nanosilver-bacterial cellulose membranes prepared by UV method

图 5. 在紫外法制备的纳米银 - 细菌纤维素柔性膜上收集的 R6G 的 SERS 光谱

从图 4 可以观察到, R6G 分子的特征峰出现在 1188 cm^{-1} 、 1310 cm^{-1} 、 1360 cm^{-1} 、 1508 cm^{-1} 处。 1188 cm^{-1} 处的拉曼峰与的拉曼峰分别与 C-C-C 平面内振动、平面外 C-H 弯曲振动、C-H 平面的不对称拉伸和 C-C 拉伸模式有关。R6G 的拉曼峰在 1310 cm^{-1} 、 1360 cm^{-1} 和 1508 cm^{-1} 处显示出高的拉曼信号强度, 这与芳香拉伸振动有关。测量到的 R6G 的拉曼峰与 Yu Cao 等[21]的研究中的典型峰相似。在图 5 中, R6G 分子的拉曼峰仅出现在 1361 cm^{-1} 处, 且拉曼信号强度不高。通过对比化学还原法和紫外线法两种方法制备的纳米银 - 细菌纤维素柔性膜的 SERS 图像, 可以得出化学还原法制备的柔性膜具有显著的 SERS 增强效应, 吸附在银纳米粒子表面的 R6G 探针分子(称为粒子间热点)被激发产生强 SERS 信号, 增强了 SERS 热点效应。

化学还原法是将制备好的 Ag NPs 与 BNC 搅拌, 烘干后制备成膜。而紫外法是将硝酸银溶液与 BNC 搅拌, 经紫外光照射反应后生成 AgNPs, 进而烘干制膜。相较于还原法而言, 紫外法反应的时间较长, 搅拌结束后并没有马上烘干制膜, 反应期间会出现 BNC 沉淀, Ag NPs 不能均匀分布在溶质中等问题, 因而紫外法制备的柔性膜 R6G 拉曼信号不高, SERS 增强效果不明显。

因此, 采用化学还原法制备的柔性膜对粗糙、弯曲或非平面的 R6G 残留进行痕量检测具有重要的现实意义。

3.2.2. 基底稳定性评估

具有良好稳定性的 Ag NP-BNCPs 薄膜是 SERS 分子检测方面的理想产品, 能够经过长时间的存放而性能没有显著降低的薄膜可以为消费者降低购买成本。可以在使用之前很长一段时间就开始制备, 不用担心储存时间长带来的降解问题, 为用户提供了独特的灵活性。为研究基底的稳定性, 对刚制备好的柔性膜进行 SERS 检测, 检测后的柔性膜储存 8 个月后, 在相同参数下再对该柔性膜进行 SERS 检测, 比较两个时间段柔性膜的 SERS 性能。图 6 分别显示了在新制备的柔性膜和储存 8 个月后的柔性膜上 R6G (10^{-2} mol/L) 的 SERS 光谱。

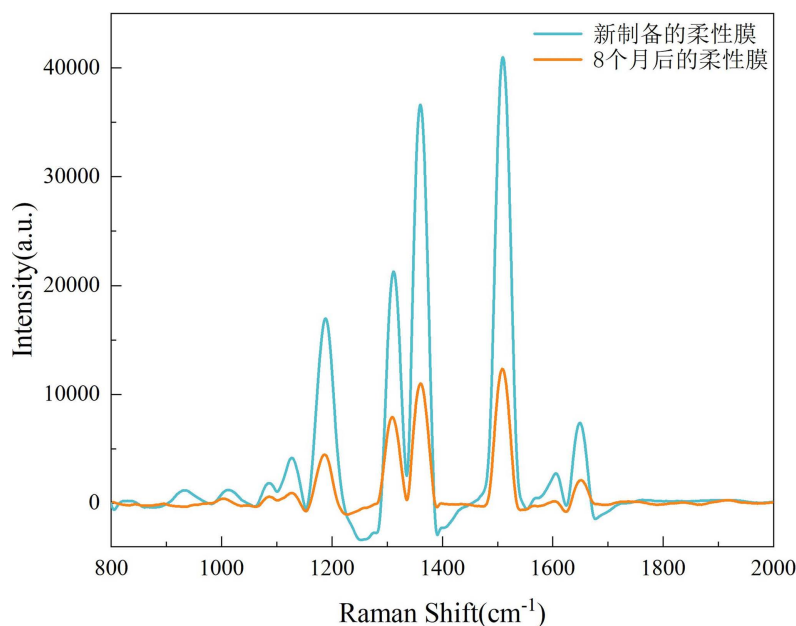


Figure 6. Comparison of SERS performance of newly prepared flexible membrane and flexible membrane after 8 months
图 6. 新制备的柔性膜与 8 个月后的柔性膜 SERS 性能对比

由图 6 可以观察到, 旧柔性膜的 R6G 平均峰值在新制备的柔性膜的偏差内, 两者具有相似的性能。

随着储存时间的增加, 柔性膜表面的银会降解, 因而 R6G 的峰的强度也会相应的降低。储存 8 个月后 R6G 的拉曼峰仍然可见, 表明了用化学还原法制备的柔性膜有着较好的稳定性, 在未来 SERS 基底的制备上具有潜在的利用价值。

4. 结论

利用化学还原法制备柔性纳米银-细菌纳米纤维素膜被证明是一种简单可靠的方法。化学还原法制备的柔性膜对 R6G 探针分子的拉曼信号表现出显著的增强, 具有优异的 SERS 性能。柔性膜具有良好的柔韧性, 可以通过擦拭非平面表面对分析物进行取样, 有利于检测分析物表面的污染物。此外, 柔性膜制备方法简单, 对环境友好, 可降解, 有望成为环境监测、生物传感、食品安全等领域的 SERS 痕量检测的通用基底。

基金项目

本研究受广西科技基地和人才专项, 桂科 AD20238095; 桂林市创新平台和人才计划, 20210217-9 和广西师范大学 2022 年自治区级大学生创新创业训练计划立项(S202210602078)的资助。

参考文献

- [1] Li, M., Cushing, S.K., Zhou, G. and Wu, N. (2020) Molecular Hot Spots in Surface-Enhanced Raman Scattering. *Nanoscale*, **12**, 22036-22041. <https://doi.org/10.1039/D0NR06579J>
- [2] 杨玉东, 刘公召, 徐菁华, 杨林梅, 李冬至. 金纳米棒: 合成、修饰、自组装、SERS 及生物医学应用[J]. 中国科学: 化学, 2015, 45(6): 581-596.
- [3] 刘文婧, 杜晶晶, 景传勇. 表面增强拉曼光谱技术应用于环境污染物检测的研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(2): 217-228.
- [4] Yaseen, T., Pu, H. and Sun, D.-W. (2018) Functionalization Techniques for Improving SERS Substrates and Their Applications in Food Safety Evaluation: A Review of Recent Research Trends. *Trends in Food Science & Technology*, **72**, 162-174. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.12.012>
- [5] 徐娅, 边捷, 张伟华. 局域表面等离子体纳米光学传感器的原理与进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(20): 101-112.
- [6] Zhang, S., Xu, J., Liu, Z., Huang, Y. and Jiang, S. (2022) Facile, Ecofriendly, and Efficient Preparation of Flexible Gold Nanoparticles@bacterial Nanocellulose Surface-Enhanced Raman Scattering Sensors by Magnetron Sputtering for Trace Detection of Hazardous Materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **10**, 13059-13069. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03220>
- [7] 王稳, 陶霞芳, 吴赟炎, 赵南, 程晓农, 杨娟, 周亚洲. 三明治结构纳米银/氧化石墨烯基底的制备及 SERS 性能[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(4): 667-675.
- [8] Rao, G., Jian, X., Lv, W., et al. (2017) A Highly-Efficient Route to Three-Dimensional Nanoporous Copper Leaves with High Surface Enhanced Raman Scattering Properties. *Chemical Engineering Journal*, **321**, 394-400. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.140>
- [9] Mohanty, A.K., Vivekanandhan, S., Pin, J.M. and Misra, M. (2018) Composites from Renewable and Sustainable Resources: Challenges and Innovations. *Science*, **362**, 536-542. <https://doi.org/10.1126/science.aat9072>
- [10] 叶代勇, 黄洪, 傅和青, 陈焕钦. 纤维素化学研究进展[J]. 化工学报, 2006, 57(8): 1782-1791.
- [11] Liu, D.Y., Sui, G.X. and Bhattacharyya, D. (2014) Synthesis and Characterisation of Nanocellulose-Based Polyaniline Conducting Films. *Composites Science and Technology*, **99**, 31-36. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.05.001>
- [12] Klemm, D., Cranston, E.D., Fischer, D., et al. (2018) Nanocellulose as a Natural Source for Groundbreaking Applications in Materials Science: Today's State. *Materials Today*, **21**, 720-748. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.001>
- [13] Raffi, M., Rumaiz, A.K., Hasan, M.M. and Ismat Shah, S. (2007) Studies of the Growth Parameters for Silver Nanoparticle Synthesis by Inert Gas Condensation. *Journal of Materials Research*, **22**, 3378-3384. <https://doi.org/10.1557/JMR.2007.0420>
- [14] Zikmund, T., Bulíř, J., Novotný, M., et al. (2023) Silver Nanoparticles for Fluorescent Nanocomposites by High-Pressure Magnetron Sputtering. *Materials*, **16**, Article No. 1591. <https://doi.org/10.3390/ma16041591>

- [15] 晋传贵, 姜山, 陈刚. 化学还原法制备银纳米颗粒[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2008, 25(2): 120-122.
- [16] Chen, W. and Zhang, J. (2003) Ag Nanoparticles Hosted in Monolithic Mesoporous Silica by Thermal Decomposition Method. *Scripta Materialia*, **49**, 321-325. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00282-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00282-3)
- [17] Liu, F., Zhang, X., Fang, X. and Lin, Y. (2016) Plasmonic Microcavity Using Photo-Reduced Silver Nanoparticles and Light-Emitting Polymer. *Optics Express*, **24**, 1747-1757. <https://doi.org/10.1364/OE.24.001747>
- [18] 廖学红, 朱俊杰, 赵小宁, 陈洪渊. 纳米银的电化学合成[J]. 高等学校化学学报, 2000(12): 1837-1839.
- [19] Wang, W., Yu, Z., Alsammarraie, F.K., *et al.* (2020) Properties and Antimicrobial Activity of Polyvinyl Alcohol-Modified Bacterial Nanocellulose Packaging Films Incorporated with Silver Nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, **100**, Article ID: 105411. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105411>
- [20] Lee, P.C. and Meisel, D. (1982) Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. *The Journal of Physical Chemistry*, **86**, 3391-3395. <https://doi.org/10.1021/j100214a025>
- [21] Cao, Y., Liang, P., Dong, Q., Wang, D., Zhang, D., Tang, L., Wang, L., Jin, S., Ni, D. and Yu, Z. (2019) Facile Reduction Method Synthesis of Defective MoO_{2-x} Nanospheres Used for SERS Detection with High Chemical Enhancement. *Analytical Chemistry*, **91**, 8683-8690. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02394>