

银包金纳米方块表面增强拉曼散射光谱基底的制备及对塑化剂的检测

葛子盼¹ 张 乐¹ 王欣如¹ 徐维平^{2*}

(1.安徽中医药大学药学院,合肥 230000;2.中国科学技术大学附属第一医院,合肥 230000)

摘 要 使用种子生长法合成出两种双金属核壳结构的纳米银方块:银包金棒纳米长方块(AuNR@Ag NCs)和银包金颗粒纳米方块(AuNS@Ag NCs),并将两种材料作为表面增强拉曼散射光谱(SERS)基底。随后利用结晶紫(CV)作为拉曼探针分子和塑化剂邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)分别考察两组材料的 SERS 性能,优选出 AuNR@Ag NCs 为检测塑化剂的最优基底。结果表明:两组材料形貌均匀规则,壳层厚度相近。AuNR@Ag NCs 基底因其独特的结构从而产生了横向与纵向的局域表面等离子体共振(LSPR),相较于 AuNR@Ag NCs 基底能够产生更多的热点,拥有更强的 SERS 性能。同时,AuNR@Ag NCs 基底具有良好的灵敏度与重复性,对 BBP 的检测限可达到 10^{-9} mol/L,并且白酒中添加中毒剂量(1.3mg/kg)的 BBP 也能够成功检测出,该基底与 SERS 的结合有望实现酒水中塑化剂的快速灵敏检测。

关键词 纳米材料,纳米结构,纳米粒子,合成,塑化剂,表面增强拉曼散射

Preparation of Au@Ag nano-square SERS substrate and detection for plasticizer

Ge Zipan¹ Zhang Le¹ Wang Xinru¹ Xu Weiping²

(1.College of Pharmacy, Anhui University of Traditional Chinese Medicine, Hefei 230000;
2.Anhui Provincial Hospital, Hefei 230000)

Abstract It was proposed to synthesize two kinds of core-shell nano-silver cubes by seed growth method: Au nanorod@Ag nanocubes (AuNR@Ag NCs) and Au nanosphere@Ag nanocubes (AuNS@Ag NCs), and used two materials as the substrate for surface enhanced raman scattering spectroscopy (SERS). Subsequently, the crystal violet (CV) was used as the raman probe molecule and the plasticizer butyl benzyl phthalate (BBP) to investigate the sensitivity and repeatability of the two materials. Finally, The AuNR@Ag NCs was selected as the better substrate to detect the plasticizer. The results shown that the materials of the two groups were uniform, and the thickness of the shell was similar. The AuNR@Ag NCs substrate produced lateral and longitudinal localized surface plasmon resonance (LSPR) due to its unique structure, which produced more hot spots and stronger SERS performance than the AuNR@Ag NCs substrate. The AuNR@Ag NCs substrate had good sensitivity and repeatability, and the detection limit of BBP can reach 10^{-9} mol/L. A poisoning dose (1.3mg/kg) BBP was added can also be successfully detected in the wine. The combination of the substrate and SERS was expected to achieve detecting plasticizer in the wine in fast and sensitive way.

Key words nanomaterial, nanostructure, nanoparticle, synthesis, plasticizer, surface enhanced raman scattering

塑化剂(增塑剂)是工业生产上广泛且大量使用的一类可以增强高分子塑料制品性能的助剂^[1]。其中邻苯二甲酸酯类(PAEs)是塑化剂中最为广泛使用的一类,占全部塑化剂使用量的 80% 以上^[2]。

PAEs 中以邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和邻苯二甲酸二甲酯(DMP)最为常用^[3],由于 PAEs 与高分子塑料制品之间以氢键和范德华力

基金项目:2016 年国家自然科学基金(51672004);2016 年安徽省自然科学基金(1608085MH176);2018 年安徽省科技攻关项目(1804h08020252)

作者简介:葛子盼(1994-),男,硕士研究生,主要从事纳米材料与表面增强拉曼散射光谱研究。

联系人:徐维平(1964-),男,博士,教授,主要从事塑化剂的毒理检测研究。

结合,塑料制品中的塑化剂很容易从中脱离并进入周围环境危害动物与人类健康^[4]。塑化剂的结构与内源性雌激素相似,长期食用或者接触会导致严重的生殖毒性和内分泌系统损坏^[5]。因此,找到能够快速灵敏检测出塑化剂的方法十分重要。然而使用常规的检测方法如比色法^[6]、气相色谱法(GC)^[7]、高效液相色谱法(HPLC)^[8]都有样品预处理复杂、需要样品量大、耗时的劣势。

表面增强拉曼散射光谱(SERS)是一种识别并增强化学分子或生物拉曼信号的光谱分析技术^[9]。SERS技术作为新兴的分析技术,已被广泛应用于分析化学、环境检测、医学诊断等学科应用中^[10-12]。与传统的检测手段相比,SERS技术具有高灵敏度、操作简单、样品无需前处理、样品用量少、检测条件温和并且与便携式拉曼仪协用可实现现场检测等优势^[13]。使用SERS技术检测塑化剂很大程度上解决了常规检测方法的弊端。

SERS的增强机理是在Au、Ag、Cu等金属纳米材料作为SERS基底时,基底材料在光的激发下会产生局域表面等离子共振即热点。当待测分子于热点之中,即能得到极大增强的待测物拉曼信号^[14]。因此Au、Ag等贵金属材料成为了SERS基底的首选材料^[15]。本研究使用的两种材料基底均为Au@Ag核壳结构,最大程度地结合了两种金属在SERS增强上的优异性能。利用种子生长法分别以金颗粒和金棒为种子,十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)为稳定剂和模板剂,将Ag壳层均匀包覆于种子上,获得两种Ag壳层厚度相近的纳米方块。两种材料形状均一,排列紧密均为SERS检测提供稳定的热点。解决了酒水中塑化剂的高灵敏度与高重复性检测的同时也探究了纳米基底形态对于SERS性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三水合氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、L-抗坏血酸(AA)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、硼氢化钠(NaBH_4)、硝酸银(AgNO_3)、硝酸(HNO_3)、盐酸(HCl)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;酒,市售,使用前未做任何处理。

透射电子显微镜(TEM, HT7700型),日本Hitachi公司;激光共聚焦拉曼光谱仪(RL, LABRAM-HR型),日本HORIBA公司;紫外-可见分

光光度计(UV-2600型),日本岛津公司。

1.2 材料的制备

根据文献^[16]所述方法制备两种纳米方块。

1.2.1 银包金颗粒纳米方块的合成

(1) Au颗粒(AuNS)的合成

种子溶液:将0.6mL冰浴 NaBH_4 (10mmol/L)加入到9.75mL CTAB(0.1mmol/L)与0.25mL HAuCl_4 的溶液中,剧烈搅拌后静置3h。

生长溶液:搅拌下混合6mL HAuCl_4 (0.5mmol/L)与6mL CTAC(0.2mmol/L),加入4.5mL AA(0.1mmol/L)制备生长溶液。取种子溶液0.3mL加入到生长溶液中,轻轻震荡溶液转为酒红色即得Au颗粒。

(2) AuNS@Ag NCs的合成

取上述0.2mL AuNS溶液与4.8mL CTAC(20mmol/L)于单口烧瓶中,60℃油浴下搅拌(500r/min)20min。随后,加入5mL AgNO_3 ,5mL AA(50mmol/L),油浴条件保持不变反应4h。4h后将反应瓶浸入冰水中来获得AuNS@Ag NCs。

1.2.2 银包金棒纳米长方块的合成

(1) Au棒(AuNRs)的合成

种子溶液:取10mL CTAB(0.1mmol/L)于单口圆底烧瓶中,加入103 μL 1% HAuCl_4 ,27℃油浴搅拌下(500r/min)再加入0.6mL冰浴 NaBH_4 (0.01mmol/L),搅拌3min后在下避光静置2h。

生长溶液:取100mL CTAB(0.1mmol/L)于500mL烧杯中,加入1.25mL AgNO_3 (0.008mol/L)轻轻振荡混匀,后加入1mL硝酸(2mol/L)调节溶液pH,轻轻振荡混匀后加入0.6mL AA(0.1mmol/L)。最后,取上述种子溶液12 μL 于生长溶液中,轻荡混匀后在27℃水浴锅中避光静置4h,即得金纳米棒。

(2) AuNR@Ag NCs的合成

取上述10mL AuNRs溶液于离心管中,加适量纯水稀释,离心两次每次10min(8000r/min),去除离心管上液,将沉淀物加入2mL纯水稀释,并转移至单口圆底烧瓶中,加入4mL CTAC(20mmol/L),并于60℃油浴下搅拌(500r/min)20min。随后,依次加入5mL AgNO_3 (2mmol/L)、4mL CTAC(20mmol/L)、2.5mL AA(80mmol/L),油浴条件不变反应4h后,冰浴。

1.3 SERS检测

1.3.1 基底的灵敏度与重复性

使用结晶紫(CV)作为拉曼探针分子,对所制备

的两种基底进行灵敏度和重复性的考察。配制了一系列浓度梯度的 CV 水溶液,分别取 $2\mu\text{L}$ 基底溶液与 $2\mu\text{L}$ CV 溶液混合滴于硅片上待自然变干后进行 SERS 检测,考察基底灵敏度。

取浓度为 10^{-6} mol/L 的 CV 溶液与拉曼基底各 $2\mu\text{L}$ 混合滴于硅片上待自然晾干,在基底上随机选取 30 个点进行检测,考察基底重复性。

1.3.2 BBP 的检测

BBP 为最为常见的塑化剂,使用 BBP 作为塑化剂的代表进行检测。用甲醇作为溶剂配制一系列浓度的 BBP 溶液。取 $100\mu\text{L}$ 纳米材料离心 10min (8000r/min),取沉淀 $10\mu\text{L}$ 与 $10\mu\text{L}$ BBP 甲醇溶液混合滴于硅片待自然干燥后进行 SERS 检测,考察 BBP 检测的灵敏度。

1.3.3 白酒中塑化剂的检测

通过外加法配制 1.3mg/kg 、 2.6mg/kg 、 5.2mg/kg 的酒与 BBP 的混合溶液。取 $100\mu\text{L}$ 纳米材料离心 10min (8000r/min),取沉淀 $10\mu\text{L}$ 与不同浓度的 $10\mu\text{L}$ 酒-BBP 溶液混合滴于硅片等自然干燥后进行 SERS 检测。

使用 RL 进行分析检测,所有检测均在积分时间为 3s,激发波长为 633nm 下完成。

2 结果与讨论

2.1 金颗粒 (AuNS) 与银包金颗粒纳米方块 (AuNS@Ag NCs) 的表征分析

图 1 为 AuNS 的 TEM 图、粒径分布图和紫外-可见吸收光谱图。从图 1(a) 可见,制备的 AuNS 形状与大小比较均匀,与图 1(b) 结合可知,颗粒大小

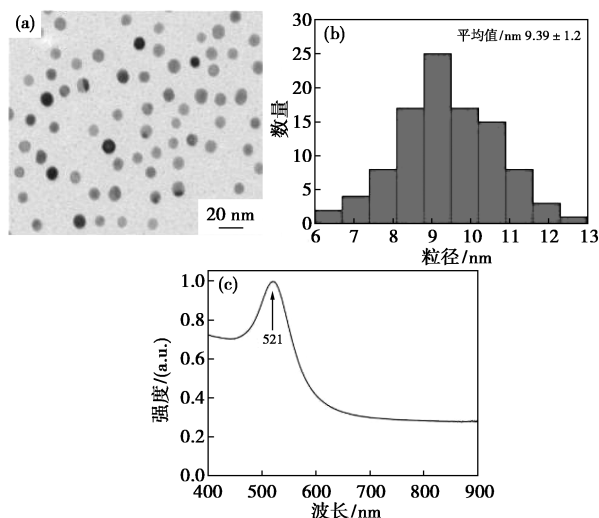


图 1 金颗粒的 TEM 图(a)、粒径分布图(b)及紫外-可见吸收光谱图(c)

为 9nm 左右。由图 1(c) 可知,该 AuNS 的局域表面等离子体共振 (LSPR) 峰波在 521nm 左右,该光谱进一步证明了 AuNS 的成功制备。

图 2 为 AuNS@Ag NCs 的 TEM 图、壳层厚度分布图和紫外-可见吸收光谱图。从图 2(a) 可见, AuNS@Ag NCs 形貌大小均匀呈现立方块的形状,也可以清晰地观察出 Ag 块包覆 Au 颗粒的核壳结构,与图 2(b) 结合可知,Ag 块壳层厚度约为 12nm 左右。由图 2(c) 可见,原有 AuNS 的波峰出现了红移且在 436nm 左右出现了新的波峰,即为 Ag 壳层的 LSPR 峰。

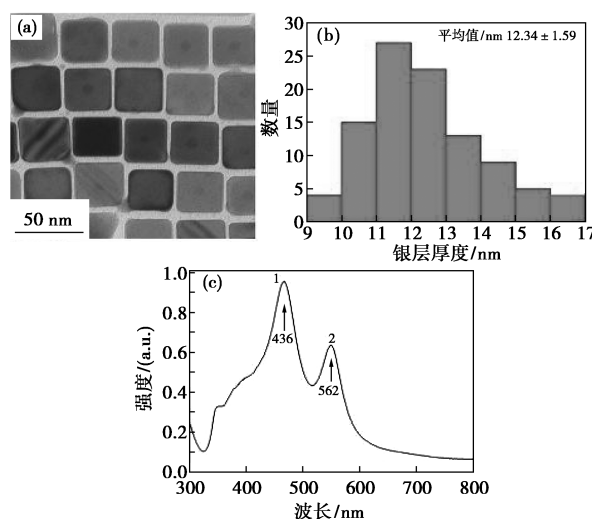


图 2 AuNS@Ag NCs 的 TEM 图(a)、银层厚度分布图(b)及紫外-可见吸收光谱图(c)

2.2 金棒 (AuNRs) 与银包金棒纳米长方块 (AuNR@Ag NCs) 的表征分析

图 3 为 AuNRs 的 TEM 图、粒径分布图及紫外-可见吸收光谱图。从图 3 可见, AuNRs 形状规则均匀,长径比在 $3\sim 4$ 之间。另外, AuNRs 的横向 LSPR 峰位于 508nm 左右,纵向 LSPR 峰位于 784nm 。

图 4 为 AuNR@Ag NCs 的 TEM 图、银层厚度分布图及紫外-可见吸收光谱图。由图可见, AuNR@Ag NCs 具有长方体形状的核壳纳米结构,且形态排列大小均一, Ag 壳层的厚度约为 12nm ,壳层厚度与 AuNS@Ag NCs 接近,后续可以探究形状对 SERS 性能的影响。另外,其有 4 个特征峰谱,以此命名为 1、2、3、4,其中 3 和 4 为 AuNRs 的 LSPR 峰,发生了明显的蓝移。1 和 2 为 Ag 壳层横向和纵向的两个 LSPR 峰。

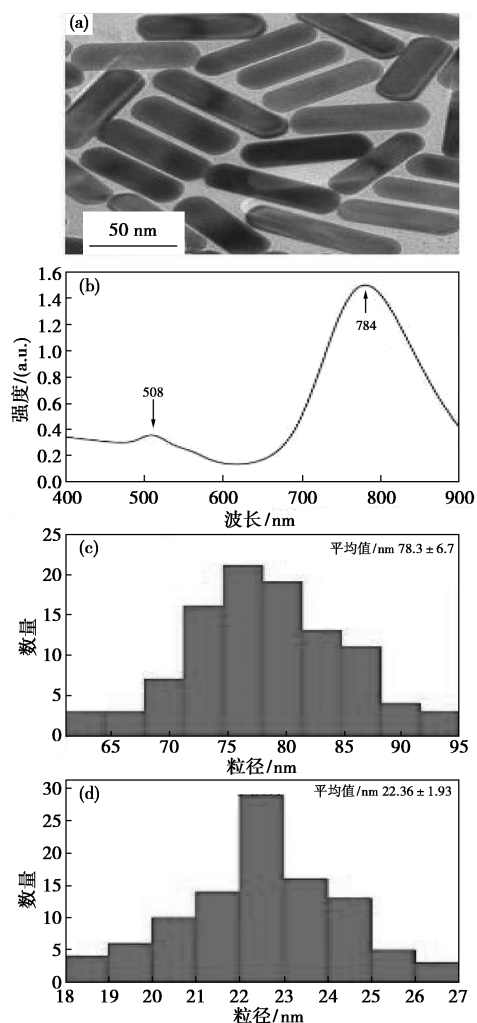


图3 AuNRs的TEM图(a)、紫外-可见吸收光谱图(d)和粒径分布柱状图(c为长度,d为直径)

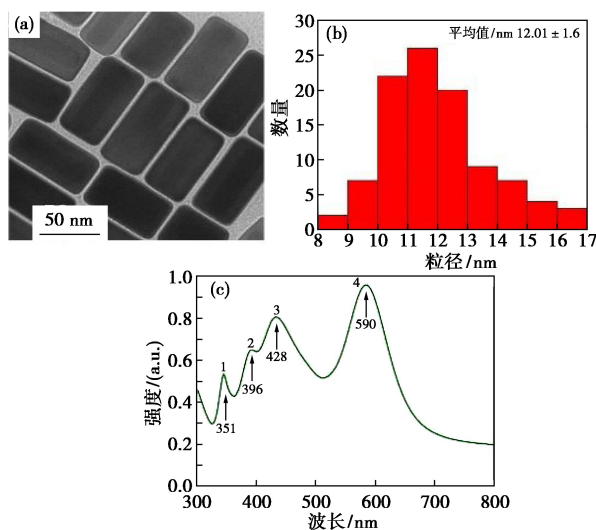


图4 AuNR@Ag NCs的TEM图(a)、银层厚度分布图(b)及紫外-可见吸收光谱图(c)

2.3 AuNR@Ag NCs基底和AuNS@Ag NCs基底的优选

从上述两组的紫外-可见吸收光谱图中可知,

AuNR@Ag NCs在横向和纵向4个波长(1、2、3、4)的位置上产生4个LSPR波峰,优于AuNS@Ag NCs的两个LSPR波峰,从而AuNR@Ag NCs基底材料更容易产生热点,在SERS性能上优于AuNR@Ag NCs。接着又进行两组材料SERS性能的验证。在所有条件相同的情况下,选取两组基底分别对 5×10^{-7} mol/L的CV和 1×10^{-6} mol/L的BBP进行SERS检测。图5(a)为两组基底检测 5×10^{-7} mol/L CV的SERS光谱图,并在两组基底上随机选取10个点进行检测并比较SERS光谱位于 1619cm^{-1} 处的拉曼强度平均值,得到图5(b),图5(c)为两组基底检测 10^{-6} mol/L BBP的SERS光

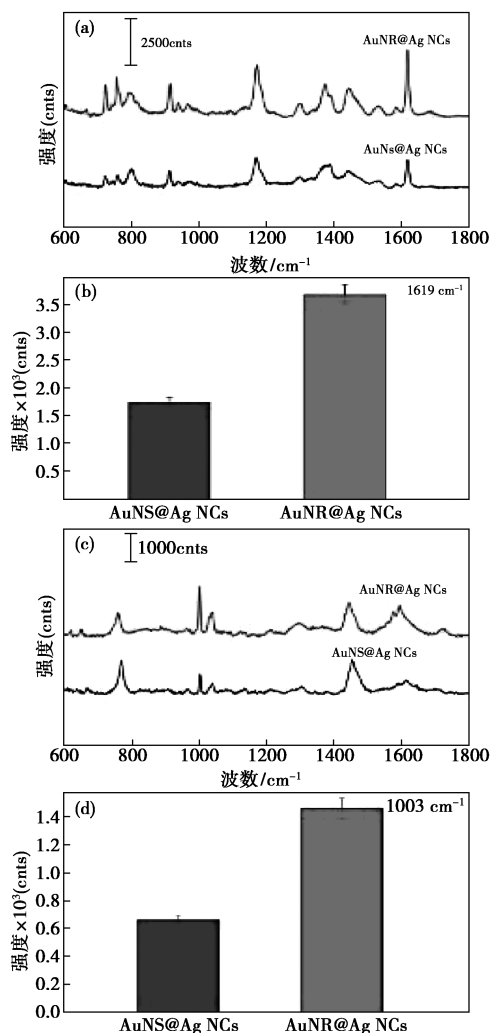


图5 AuNR@Ag NCs与AuNS@Ag NCs的SERS光谱图及拉曼强度平均值对比图

[(a)两种基底检测 10^{-7} mol/L CV的SERS光谱图;(b)两种基底检测 10^{-7} mol/L CV光谱在 1619cm^{-1} 处的拉曼强度柱状图;(c)两种基底检测 10^{-6} mol/L BBP的SERS光谱图;(d)两种基底检测 10^{-7} mol/L CV光谱在 1619cm^{-1} 处的拉曼强度柱状图]

谱图,同样选取 10 个点并比较 1003cm^{-1} 处的拉曼强度平均值,得到图 5(d)。由图可见,在相同条件下,AuNR@Ag NCs 基底无论是对于探针分子 CV 还是 BBP 都具有更优的检测能力。故选取该基底材料做后续酒水中的 BBP 检测。

2.4 AuNR@Ag NCs 基底的灵敏度和重复性

CV 作为常用的探针分子,具有高拉曼横截性的优点。以一系列浓度的 CV 对基底进行灵敏度评估。AuNR@Ag NCs 的 SERS 灵敏度分析与重复性分析结果见图 6。

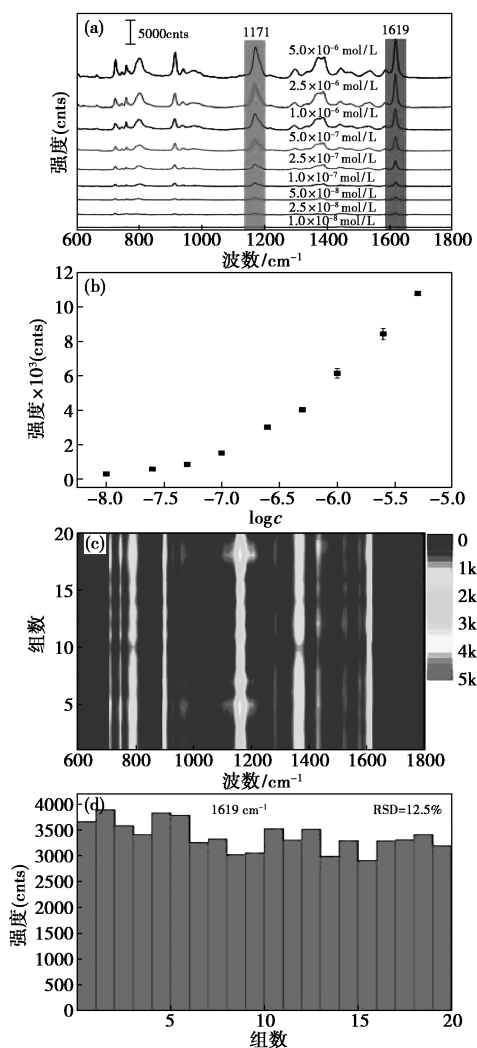


图 6 AuNR@Ag NCs 的 SERS 灵敏度分析图与重复性分析图

[(a) 不同浓度 CV 的 SERS 光谱图; (b) 位于 1619cm^{-1} 处的 SERS 强度与浓度的对数关系曲线; (c) 检测 $2.5 \times 10^{-7}\text{mol/L}$ 结晶紫的二维映射图; (d) 检测 $2.5 \times 10^{-7}\text{mol/L}$ 结晶紫的强度柱状图与相对标准差]

由图 6(a) 可知, CV 的特征峰出现在 802cm^{-1} 、 916cm^{-1} 、 1171cm^{-1} 、 1375cm^{-1} 和 1619cm^{-1} 处。其中在 809cm^{-1} 、 921cm^{-1} 、 1171cm^{-1} 处出现拉曼峰是

因为 C—H 键振动, 1375cm^{-1} 、 1619cm^{-1} 处出现拉曼峰归因于 N-phenyl 振动和芳香环面内振动^[17]。该基底对 CV 的检测限达到了 $1 \times 10^{-8}\text{mol/L}$, 灵敏度较高。

选取拉曼位移在 1619cm^{-1} 处的拉曼强度各 3 条, 作出浓度与 SERS 强度关系散点, 见图 6(b)。在 $2.5 \times 10^{-7}\text{mol/L}$ 的 CV 基底上随机选取 20 个点, 以 SERS 光谱图作出 CV 特征峰清晰可见的二维 Mapping, 见图 6(c), 以 1619cm^{-1} 拉曼强度数据作出强度柱状分布图, 见图 6(d)。由图可见, 相对标准偏差(RSD)为 12.45%, 该基底重复性良好。

2.5 BBP 的 SERS 分析

图 7(a) 为基底对不同浓度 BBP 的检测谱图。由图可见, BBP 的特征峰主要在 650cm^{-1} 、 1003cm^{-1} 、 1038cm^{-1} 、 1163cm^{-1} 、 1580cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 和 1725cm^{-1} 。其中 650cm^{-1} 、 1003cm^{-1} 、 1038cm^{-1} 、 1163cm^{-1} 、 1580cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 处为芳香环面 C—C 键向内弯曲振动, 1120cm^{-1} 处为 β 芳香环面 C—C 键向内弯曲振动和 β 芳香环 C—C—O 环面向内弯曲振动共同作用, 1725cm^{-1} 处是由 CH_3 面向外摇摆振动和 C=O 伸缩振动的共同作用^[18]。另外, 在 1003cm^{-1} 处拉曼强度随浓度下降而降低, 检测限可达 10^{-9}mol/L 。表明该基底检测 BBP 的灵敏度较高。选取各浓度 1003cm^{-1} 拉曼强度数据 3 条, 作出图 7(b) 浓度与 SERS 强度散点的关系图。

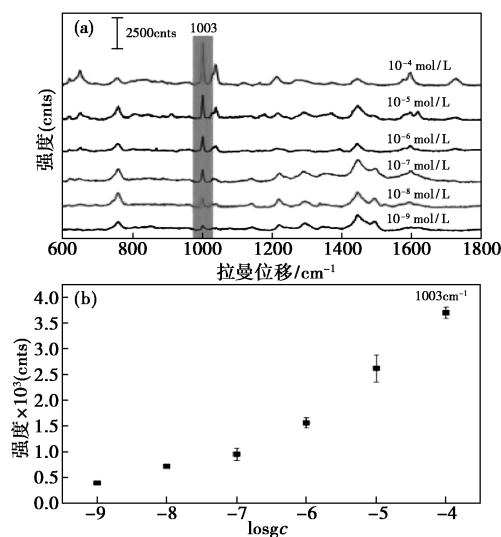


图 7 不同浓度 BBP 的 SERS 光谱图(a)和浓度与 SERS 强度散点图(b)

2.6 酒中塑化剂的 SERS 分析

根据世界卫生组织规定成人的每天最大摄入量

为 1.3 mg/kg, 因此选择 1.3 mg/kg 为检测的最低限而配制 5.2 mg/kg、2.6 mg/kg、1.3 mg/kg 的酒-BBP 混合液^[19]。使用基底对 3 组浓度进行 SERS 检测, 结果见图 8。

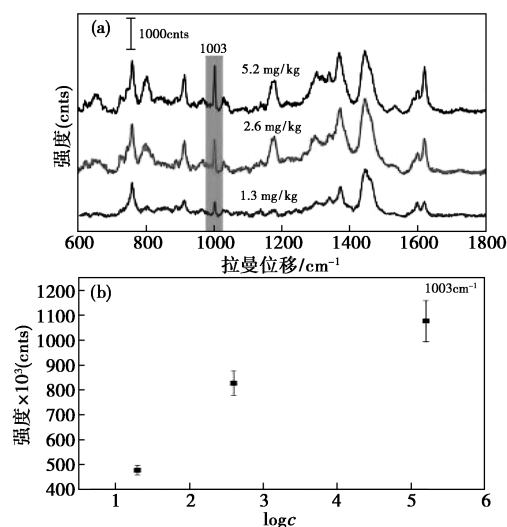


图 8 酒中不同浓度 BBP 的 SERS 光谱图(a)和浓度与 SERS 强度检测数据散点图(b)

由图 8(a)可知, 在 1003cm^{-1} 处能观察到明显的 BBP 特征峰, 从最大摄入量 1.3 mg/kg 的谱图中仍然可以清晰地看到 BBP 在 1003cm^{-1} 处的特征峰。取 3 种浓度的酒-BBP 溶液在 1003cm^{-1} 处的拉曼强度数据各 3 组, 作出浓度与强度的关系散点, 见图 8(b)。由此说明 AuNR@Ag NCs 基底对于酒水中的塑化剂有一定的灵敏度, 该基底可用于白酒中塑化剂的检测。

3 结论

通过比较两种形状的纳米基底的 SERS 性能, 优选出银包金棒纳米长方块 (AuNR@Ag) 材料作为检测 BBP 的 SERS 基底, 并对该基底进行灵敏度与重复性的研究。

(1) 通过种子生长法合成出两组壳层相同、形状不同的 Au@Ag 纳米方块。

(2) 用 CV 与 BBP 作为待测物成功优选出 AuNR@Ag 为最佳基底且用于后续检测。

(3) AuNR@Ag 基底对探针分子 CV 的检测, 通过谱图表明该基底具有优良的灵敏度与重复性。

(4) AuNR@Ag 基底对 BBP 的 SERS 检测限可到 10^{-9}mol/L , SERS 强度与 BBP 浓度呈正相关关系, 使用 AuNR@Ag 基底可以成功检测出添加在酒中中毒剂量的 BBP。

综上所述, 该基底与 SERS 技术的联用对于检

测酒中 BBP 具有一定的实际应用能力, 而对于其他食品中的塑化剂检查还需进一步考察。

参考文献

- [1] Weir S M, Wooten K J, Smith P N, et al. Phthalate ester leachates in aquatic mesocosms: implications for ecotoxicity studies of endocrine disrupting compounds[J]. *Chemosphere*, 2014, 103: 44-50.
- [2] Chen J, Liu Z S, Li K, et al. Synthesis and application of a natural plasticizer based on cardanol for poly(vinylchloride)[J]. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132(35): 9.
- [3] Martino-Andrade A J, Chahoud I. Reproductive toxicity of phthalate esters[J]. *Mol Nutr Food Res*, 2010, 54(1): 148-157.
- [4] Zhang H, Fang D L, Kong Z Y, et al. Enhanced adsorption of phthalic acid esters (PAEs) from aqueous solution by alkylbenzene-functionalized polypropylene nonwoven and its adsorption mechanism insight[J]. *Chem Eng J*, 2018, 331: 406-415.
- [5] Pant N, Kumar G, Upadhyay A D, et al. Reproductive toxicity of lead, cadmium, and phthalate exposure in men[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21(18): 11066-11074.
- [6] Gong C, Ou X, Liu S, et al. A molecular imprinting-based multifunctional chemo sensor for phthalate esters[J]. *Dyes & Pigments*, 2016, 137: 499-506.
- [7] Gonzalez-Salamo J, Gonzalez-Curbelo M A, Socas-Rodriguez B, et al. Determination of phthalic acid esters in water samples by hollow fiber liquid-phase microextraction prior to gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 254-261.
- [8] Liu R Q, Liu Y, Cheng C S, et al. Ionic liquid enhanced magnetic solid-phase extraction of phthalate esters in food samples with oleic acid coated- Fe_3O_4 nanoparticles prior to HPLC [J]. *Separation Science and Technology*, 2017, 52(11): 1787-1795.
- [9] Stiles P L, Dieringer J A, Shah N C, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Annu Rev Anal Chem*, 2008, 1: 601-626.
- [10] Schlucker S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: concepts and chemical applications[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(19): 4756-95.
- [11] Lane L A, Qian X M, Nie S M. SERS nanoparticles in medicine: from label-free detection to spectroscopic tagging[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(19): 10489-10529.
- [12] Wang Z L, Zong S F, Wang Y J, et al. Screening and multiple detection of cancer exosomes using an SERS-based method [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(19): 9053-9062.
- [13] Zhao Y, Huang Y C, Zhu H, et al. Three-in-one: sensing, self-assembly, and cascade catalysis of cyclodextrin modified gold nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(51): 16645-16654.

(下转第 246 页)