

纸基柔性SERS基底的制备及其在抗生素残留快速检测中的应用

葛美红^{1,2,3} 杨志萍² 付明臣³ 徐慧聪¹ 魏源¹

1. 黄山学院化学化工学院, 中国·安徽 黄山 245041

2. 黄山华惠科技有限公司, 中国·安徽 黄山 245900

3. 合肥工业大学化学与化工学院, 中国·安徽 合肥 230009

摘要: 通过柠檬酸钠还原法制备银纳米粒子, 利用不同浓度的孔雀石绿(MG)为信标分子, 分别利用未处理银纳米粒子负载纸质基底、离心浓缩银纳米粒子负载纸质基底并对其 SERS 性能进行表征。未处理银纳米粒子负载纸质基底由于银纳米粒子溶液比较稀疏, 银纳米粒子之间相距较远, 无法形成 SERS“热点”, 起不到增强效果, 无法实现 MG 有效检测。离心浓缩银纳米粒子负载纸质基底由于离心浓缩的处理, 银纳米粒子成功负载在纸质基底且纳米粒子之间相距较近, 形成 SERS“热点”, 实现 MG 10^{-6} mol/L 有效检测。同时取用学校池塘水样, 成功实现模拟水体系 MG 残留检测本研究为高效纸基柔性 SERS 基底的设计和开发提供了思路, 在痕量物质检测领域具有潜在的应用价值。

关键词: 银纳米粒子; 表面增强拉曼光谱; 纸质基底; 纳米粒子负载

Preparation of Paper-Based Flexible SERS Substrates and Their Application in Rapid Detection of Antibiotic Residues

Ge Meihong^{1,2,3}, Yang Zhiping², Fu Mingchen³, Xu Huicong¹, Wei Yuan¹

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, China Anhui Huangshan 245041

2. Huangshan Huahui Technology Co., Ltd., China Anhui Huangshan 245900

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, China Anhui Hefei 230009

Abstract: This paper prepares silver nanoparticles through the sodium citrate reduction method and uses malachite green (MG) at different concentrations as the beacon molecule. It respectively utilizes untreated silver nanoparticles loaded on paper substrates and centrifugally concentrated silver nanoparticles loaded on paper substrates, and characterizes their SERS performance. Untreated paper substrates loaded with silver nanoparticles cannot achieve effective detection of MG because the silver nanoparticle solution is relatively sparse, the distance between silver nanoparticles is relatively large, they cannot form SERS "hot spots", and thus cannot produce an enhancement effect. Silver nanoparticles loaded onto a paper substrate by centrifugal concentration, due to the centrifugal concentration treatment, the silver nanoparticles are successfully loaded onto the paper substrate and the nanoparticles are relatively close to each other, forming SERS "hot spots", achieving effective detection of MG at 10^{-6} mol/L. At the same time, water samples were taken from the school pond, successfully achieving simulated water system MG residue detection. This study provides ideas for the design and development of high-efficiency paper-based flexible SERS substrates and has potential application value in the field of trace substance detection.

Keywords: Silver nanoparticles; Surface-enhanced Raman spectroscopy; Paper substrate; Nanoparticle loading

0 引言

孔雀石绿(Malachite Green, MG)属于三苯甲烷类染料, 常作为抗感染药物广泛应用于水产养殖领域^[1]。长期以来, 在水产养殖及运输环节被广泛用作驱虫、防腐及杀菌药剂, 常用于防治鱼类水霉病、烂鳃病、小瓜虫病等病害^[2], 部分酒店与餐饮场所也在水产品暂养池中使用, 以

延长活体水产存活时间^[3]。因其使用效果突出, 一度受到养殖户广泛使用与推崇。尽管我国已明令禁止使用, 但由于其价格低廉、易于获取, 且对水霉病具有特效防治作用, 加之目前仍缺乏更为理想的替代药物, 因此在水产养殖中违规使用的现象依然存在, 长期禁而不止^[4-5]。鉴于 MG 对生态环境和人体健康存在严重潜在威胁, 近年来始终是食

品安全监管的重点整治对象。

表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术是通过将待测分子吸附在粗糙纳米金属材料表面, 实现分子拉曼信号显著增强的光谱技术。本实验通过柠檬酸钠还原法合成银纳米粒子溶液, 将合成的银纳米粒子溶液分别进行离心浓缩处理和不处理, 然后滴在准备好的滤纸衬底上, 以常见的 MG 分子为探针, 进行 SERS 检测。研究离心浓缩处理和不处理这两种方式哪一种负载纸质基底效果及 SERS 性能更佳。并尝试模拟检测水体系的抗生素 (MG) 残留。旨在通过本论文实验探究, 为高效纸基柔性 SERS 基底的设计和开发提供了思路。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

1.1.1 银纳米粒子基底的制备

采用经典的柠檬酸钠还原合成法合成银纳米粒子 (硝酸银: 柠檬酸钠体积比 = 1 : 4)。向三口烧瓶中加入 198 mL 超纯水后, 加入 2 mL 0.1 mol/L 硝酸银溶液, 混合均匀后加热回流。待溶液沸腾时, 一次性加入 8 mL 质量分数为 1% 柠檬酸钠溶液, 加热反应 60 min, 反应结束停止加热。

1.2 纸质基底银纳米粒子负载及 SERS 性能探究

取一张干净的滤纸, 剪成若干边长为 1 厘米的小正方形。取一片小正方形滤纸于洁净载玻片并滴 10 μ L 未处理或离心浓缩处理的银溶胶, 待干燥后将所稀释的浓度为 10^{-5} ~ 10^{-7} mol/L 的 MG 溶液滴在滤纸上, 待干燥后进行 SERS 检测, 多次检测并记录数据。

2 实验结果与讨论

2.1 未处理银纳米粒子负载纸质基底性能表征

如图 2-1a 所示, 为在准备好的滤纸衬底上直接滴加 10 μ L 银纳米粒子溶胶, 滴加在滤纸上的银纳米粒子溶胶瞬间在滤纸表面分散开, 没有形成明显的银纳米粒子附着及咖啡环效应, 在后续 SERS 性能表征时, 采集光谱的位置尽量选择滴加银溶胶后滤纸上颜色较深处。

由图 2-1b 可知: 以未处理银纳米粒子负载纸质基底为基底, 对负载银纳米粒子的纸质基底进行表征, 单纯滤纸基底在 635 cm^{-1} 、 688 cm^{-1} 、 1343 cm^{-1} 与 1542 cm^{-1} 也能检测出明显的峰 (如 2-2b 黑线所示)。进一步在银纳米负载纸质基底表面滴加不同浓度的 MG 溶液, 从 10^{-5} ~ 10^{-7} mol/L, 如 2-1b 所示, 检测到的光谱结果与单纯滤纸的基底峰重合, 并没有实现 MG 信号的有效检出。

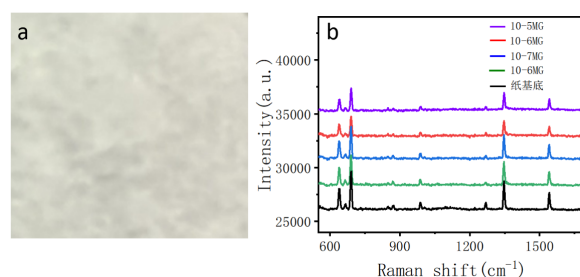


图2-1 a.未处理银纳米粒子负载纸质基底光学照片; b.未处理银纳米粒子负载纸质基底检测不同浓度MG的SERS光谱图

2.2 离心浓缩银纳米粒子负载纸质基底 SERS 性能表征

如图 2-2a 所示, 为在滤纸衬底上直接滴加 10 μ L 离心浓缩银纳米粒子溶胶的宏观光学照片, 从处理结果可以看出, 滴加在滤纸上的离心浓缩银纳米粒子溶胶缓慢在滤纸表面分散开, 形成明显的银纳米粒子附着及咖啡环效应, 在后续 SERS 性能表征时, 采集光谱的位置尽管选择所形成的咖啡环位置处。如图 2-3b 所示, 为我们对该制备的 SERS 基底进行性能表征。

如 2-2b 绿色曲线所示, 没有检测到明显的特征峰, 整个基底表现出没有杂峰的特性, 为后续的目标分子的有效检出奠定良好基础。如图 2-2b 红色曲线所示, 为检测 10^{-5} mol/L 的 MG, 从图中可以看出, 在 1173 cm^{-1} 、 1368 cm^{-1} 、 1396 cm^{-1} 和 1618 cm^{-1} 波数处均能检测出明显的峰, 这些峰位分别对应 MG 分子官能团的平面内环上 C-H 弯曲振动, N- 苯基伸缩振动, N- 苯基伸缩振动和苯环上 C=C 伸缩振动。当 MG 浓度降到 10^{-7} mol/L 时, 如图 2-2b 蓝色曲线所示, MG 特征峰不能明显检出。以离心浓缩银纳米粒子负载纸质基底为基底, 对信标分子 MG 检测的最低浓度为 10^{-6} mol/L。离心浓缩银纳米粒子负载纸质基底有明显的咖啡环效应, 在咖啡环位置处, 银纳米粒子之间形成有效的小间隙 SERS“热点”, 可以起到很好的 SERS 增强效果。

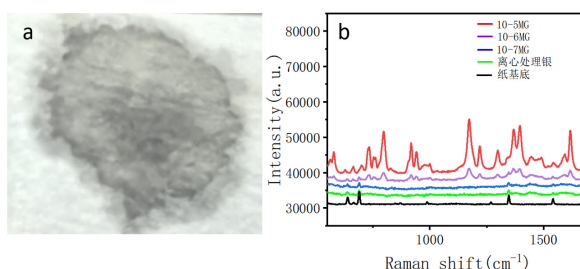


图2-2 a.离心浓缩处理银纳米粒子负载纸质基底光学照片; b.离心浓缩处理银纳米粒子负载纸质基底检测不同浓度MG的SERS光谱图

2.3 纸质 SERS 基底模拟检测水体系抗生素 (MG) 残留

在学校 (黄山学院) 体育学院西侧池塘取水, 模拟实际水体系抗生素添加。如图 2-3a 所示, 为所测定的 30 组 SERS 光谱图。取 MG 分子 1618 cm^{-1} 芳香环 C=C 伸缩振动的峰强, RSD 值为 14.18%。

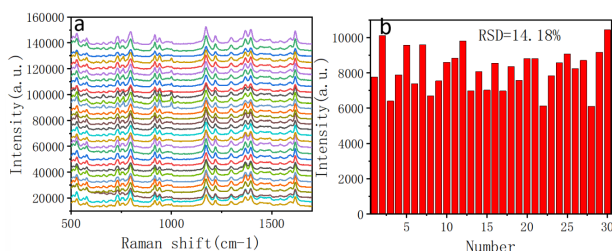


图2-3 a.离心处理Ag NPs模拟检测水体系MG检测的SERS光谱图, b.离心处理Ag NPs模拟检测水体系MG检测在特征峰位 1618 cm^{-1} 处的RSD图

3 结语

本实验通过化学柠檬酸钠还原法制备银纳米粒子, 分别用未处理的纳米粒子溶液和离心浓缩处理的纳米粒子溶液负载纸质基底并探究其 SERS 性能, 得出以下结论:

(1) 离心浓缩银纳米粒子负载纸质基底可以检测出 MG 的特征峰, 对信标分子 MG 检测的最低浓度为 10^{-6} mol/L 。由离心处理 Ag NPs 检测 $10^{-5}\sim 10^{-6}\text{ mol/LMG}$ 在特征峰位 1618 cm^{-1} 处的 RSD 值分别为 10.36%、16.96%, 均低于 20%, 稳定性较好。

(2) 未处理银溶胶直接滴加负载的方法无法形成有效

的小间隙 SERS“热点”, 起不到 SERS 增强效果; 离心浓缩银纳米粒子负载纸质基底有明显的咖啡环效应, 形成有效的小间隙 SERS“热点”构筑, 可以起到很好的 SERS 增强效果。

本研究为高效纸基柔性 SERS 基底的设计和开发提供了思路, 在模拟水体系 MG 痕量物质残留检测领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] 罗茵. 2020 中国渔业统计年鉴[J]. 海洋与渔业, 2020(06): 12-13.
 - [2] 翟毓秀, 郭莹莹, 耿霞等. 孔雀石绿的代谢机理及生物毒性研究进展[J]. 中国海洋大学学报 (自然科学版), 2007(1): 27-32.
 - [3] 宫小明, 华萌萌, 王洪涛等. QuEChERS/UPLC-MS/MS 法测定水产品中孔雀石绿和结晶紫及其代谢物[J]. 分析测试学报, 2017, 36(7): 897-901.
 - [4] 赵孔祥, 陈旭艳, 刘暘等. 双柱在线净化快速测定鱼肉中孔雀石绿、结晶紫及其代谢物[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(05): 191-197.
 - [5] Srivastava Shivaji, Sinha Ranjana, Roy D. Toxicological effects of malachite green[J]. Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands), 2004, 66(3): 319-329.
- 基金项目: 黄山学院人才启动项目 (2023xkj009)。
- 作者简介: 葛美红 (1993-), 女, 安徽黄山, 博士, 讲师, 研究方向: 表面增强拉曼检测应用研究。