

基于光热效应的纳米塑料捕获和 SERS 检测

黄向民, 施慧, 赵航, 马君, 史晓凤*

中国海洋大学青岛市光学光电子重点实验室, 山东 青岛 266100

摘要 为了解决目前水中纳米塑料颗粒难以富集和检测的问题, 基于金(Au)纳米粒子和聚苯乙烯(PS)纳米粒子的混合流体, 使用自搭建的光操控-显微拉曼系统实现了 PS 纳米粒子的光热效应捕获和检测, 并研究了混合流体中 PS 纳米粒子的光热效应及表面增强拉曼散射(SERS)信号增强效果。结果显示, PS 纳米粒子(80 nm)的运动速度受到金纳米粒子粒径和浓度的影响, 随着时间的增加光热阱中会形成直径为 30 μm 的 Au-PS 聚集体。PS 纳米粒子的 SERS 信号强度在聚集体内比金溶胶基底提高了 7 倍, 并且密度随着聚集体半径的扩展先增加后减小。该方法实现大量 PS 纳米粒子的光热效应捕获和 SERS 检测, 显著提高 PS 纳米粒子的 SERS 信号强度并且降低了检测限。该方法在纳米器件自组装、环境污染监测等方面具有极大的应用潜力。

关键词 表面光学; 光操控; 光热效应; 纳米塑料; 金纳米粒子; 表面增强拉曼散射

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1624001

Capture and SERS Detection of Nano Plastics Based on Photothermal Effect

Huang Xiangmin, Shi Hui, Zhao Hang, Ma Jun, Shi Xiaofeng*

Key Laboratory of Optics & Optoelectronics, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China

Abstract In terms of the problem that polystyrene (PS) nanoparticles are hard to be aggregated and detected in water, this paper studies the mixed solution containing gold (Au) nanoparticles and PS nanoparticles, captures and detects the photothermal effect of PS nanoparticles by using a self-built optical manipulation-micro Raman system, and analyzes the photothermal effect of PS nanoparticles and the signal enhancement effect of the surface-enhanced Raman scattering (SERS) in the mixed solution. The results show that the movement speed of PS nanoparticles (80 nm) can be affected by the size and concentration of Au nanoparticles, and Au-PS aggregates with a diameter of 30 μm are formed in the photothermal trap. In addition, the SERS signal intensity of PS nanoparticles in aggregates is 7 times higher than that in the solution containing only Au nanoparticles, and it increases firstly before decreasing as the radius of Au-PS aggregates increases. The proposed method can capture the photothermal effect and detect the SERS signal of PS nanoparticles, with the signal intensity significantly improved and the detection limit reduced. Therefore, it is proven to be applicable in a variety of fields such as environmental pollution detection and nanodevice self-assembly.

Key words surface optics; optical manipulation; photothermal effect; nano plastics; gold nanoparticles; surface-enhanced Raman scattering

1 引言

塑料曾经被誉为最伟大的发明之一, 但如今对环境产生了不可忽视的负面影响^[1]。研究人员在海水已经广泛检测到了微塑料的存在^[2-5], 聚苯乙烯(PS)微塑料是人类大量使用塑料后降解形成的粒径为

1~5 μm 的塑料颗粒^[6], 被称为“海中的 PM_{2.5}”。由于小粒径以及高比表面积的特性, 粒径小于 1 μm 的 PS 纳米塑料成为了有机污染物如多环芳烃、多氯联苯的良好载体, 吸附形成的污染联合体对海洋生物和环境产生潜在危害^[7-10]。因此, 实际应用中需要有力的手段检测环境中的 PS 纳米塑料。

收稿日期: 2022-02-14; 修回日期: 2022-03-17; 录用日期: 2022-03-28

基金项目: 国家自然科学基金(41476081)、山东省自然科学基金(ZR2020MF121)、山东省重点研发计划(2019GHY112027)、山东省自然科学基金(ZR2021QF047)

通信作者: *shixiaofeng@ouc.edu.cn

光操控技术可以实现 PS 纳米粒子的定向操控,利用光力效应的光镊技术通过高数值孔径物镜将激光束聚焦并形成光力阱^[11],阱内的粒子受到两个方向垂直的力:梯度力和散射力,合适的这两种力之比能够将 PS 纳米粒子牢牢地束缚并对其进行操控^[12]。但光力效应无法操控数量规模大的粒子且具有实验难度高的缺点,同时 PS 纳米粒子在非均匀电场中能够被介电极化,而通过激光将大量介电粒子进行动态调控和自组装对于纳米光子多功能器件的研究颇具价值,因此部分科研工作者将目光投向了可以同时大量操控粒子的光热效应^[13-14]。光热效应主要包括热泳^[15]、光泳^[16]和对流^[17]。现阶段研究人员已经研究了光泳力和热泳力的作用以实现微米介电粒子的捕获、驱动和分离^[18-19],但纳米介电粒子的大规模捕获仍然是困扰科研工作者的难题。

传统拉曼不适用于纳米粒径的 PS 粒子的检测^[20-21]。而表面增强拉曼散射(SERS)信号是基于粗糙金属表面的局域等离激元共振形成的增强拉曼信号,具有灵敏度高、识别能力强的特点,已经被广泛用于微量分子的检测^[22]。现阶段,为了获得聚苯乙烯高灵敏度的 SERS 信号,一般需要调制其与金属基底紧密结合^[23]。而环境中纳米塑料性质稳定,难以与金属自然形成稳定结构,因此独立的 PS 纳米粒子的 SERS 检测更具实用性。2021 年,Zhou 等^[24]将银纳米颗粒和 PS 纳米粒子混合后加热富集,首次证明 SERS 可用于识别 PS 纳米粒子,这标志着微塑料颗粒的识别进入了纳米尺度。利用特制的倒金字塔型腔的密集网格基底,Xu 等^[25]成功检测到单个小于 1 μm 的 PS 粒子 SERS 信号。

研究表明,对流效应可以进行金纳米粒子动态操控,形成更多“热点”区域的基底结构^[26]。通过局域电磁场增强^[27],调控后的基底具有更强的 SERS 信号增强能力^[28]。纳米粒子由于粒径小、难以被定向操控,至今为止鲜有研究者开展对纳米塑料大规模富集和检测的相关工作。本文使用光操控-显微拉曼系统研究了 Au-PS 混合流体中 PS 纳米粒子的光热效应,以金纳米粒子为驱动器实现了 PS 纳米粒子的大范围操控和捕获,并研究了金纳米粒子粒径和浓度对于 PS 纳米粒子运动速度的影响。此外,结合光热阱捕获形成 Au-PS 聚集体,研究了随着时间增加 Au-PS 聚集体中 PS 纳米粒子的 SERS 信号增强效果和分布情况。

2 实验部分

2.1 实验装置

实验所用系统为自搭建的光操控显微拉曼系统(图 1),包括激发模块、显微模块和探测模块。激发模块将 785 nm 的近红外激光经过准直后聚焦到腔室内溶液底部,利用光热效应实现粒子的定向操控。显微模块中放大倍数为 60 的物镜在聚焦激光束的同时收集透射的照明白光,粒子的二维运动状态被面阵 CCD 图像传感器记录,通过数字图像处理获得视场内的粒

子瞬时速度。利用探测模块处理显微镜收集到的后向散射光,通过滤波和反射组合系统消除瑞利光和杂散光,最终获得探测物的拉曼信号。系统器件的关键信息:激光光源为 785 nm 窄线宽激光器(FC-785-500-MM);显微镜物镜为超平场消色差物镜,型号为 Nikon S Plan Fluor,60X,NA 为 0.70,工作距离范围为 1.8~2.6 mm;成像 CCD 型号为 Lumenera 公司的 Infinity 2-1R,140 万像素;拉曼光谱仪型号为 Ocean Optics, QE65000,光谱范围为 0~1800 cm^{-1} ,光谱分辨率为 10~14 cm^{-1} 。

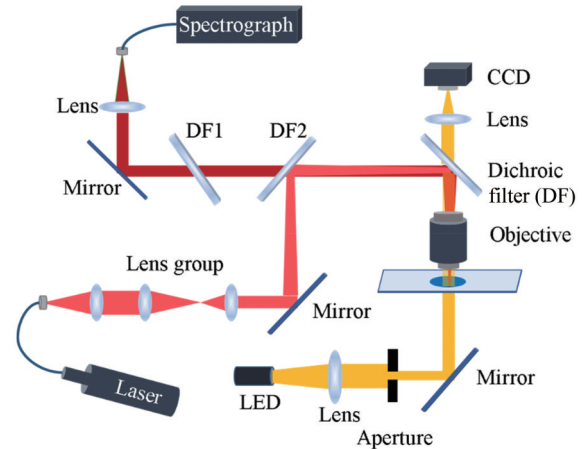


图 1 光操控显微拉曼系统示意图

Fig. 1 Diagram of optical manipulation microscopic Raman system

2.2 实验材料

单分散 PS 微球的平均粒径为 80 nm,来自天津市倍思乐色谱技术开发中心,储存在去离子水乳液液中,其质量浓度为 25 mg/mL,PS 纳米粒子的扫描电子显微镜(SEM)图片如图 2(a)所示。制备金纳米粒子溶胶时参考 Frens 法,将适量的柠檬酸三钠溶液和氯金酸溶液混合后,对其进行加热直至变色,即完成溶胶制备,制备的金纳米粒子平均粒径为 50 nm。图 2(b)为金纳米粒子的 SEM 图片。图 2(c)为聚集形成的金纳米粒子聚集体 SEM 照片。实验时将 PS 纳米粒子和金纳米粒子分别进行稀释,混合后移入腔室并置于系统载物台上,进行实验。

3 分析与讨论

3.1 PS 纳米粒子的光热效应

由于衍射作用,光学显微镜的理论分辨率是 200 nm,所以无法用光学显微镜清楚地拍摄到金纳米粒子和纳米塑料粒子,但是在实验过程中发现,在高倍显微镜下仍然可准确区分金纳米粒子和 PS 纳米粒子。由于材质透明,PS 纳米粒子可以将白光会聚在视场平面内,形成非常明亮的白点;随着视场的上下移动,PS 纳米粒子脱离视场时在白点和黑点间快速变换。如图 3(a)和(b)所示,脱离视场平面的 PS 纳米粒子会从白点转为黑点,在视场平面内可以被轻易地观察到;金纳米粒子在观察中始终呈现黑点,只是边缘变得模糊,如

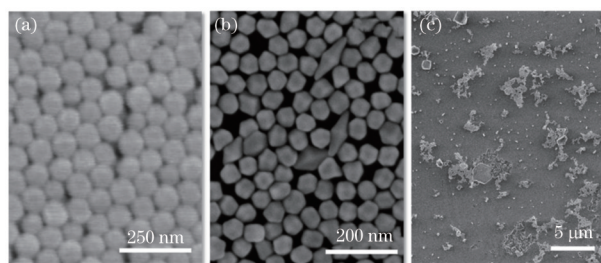


图 2 实验材料的 SEM 图片。(a) PS 纳米粒子;(b)金纳米粒子;(c)金纳米粒子聚集体

Fig. 2 SEM images of experimental materials. (a) PS nanoparticles; (b) gold nanoparticles; (c) gold nanoparticle aggregates

图 3(c)和(d)所示。因此在视场平面内,PS 纳米粒子为白点,金纳米粒子为黑点。在进行光操控实验时,金纳米粒子移动速度明显大于 PS 纳米粒子,两种粒子处于不同的速度区间。因此,粒子成像特性和速度大小的差别是实验上区分两种粒子的依据,有助于研究混合流体中 PS 纳米粒子的运动状态。

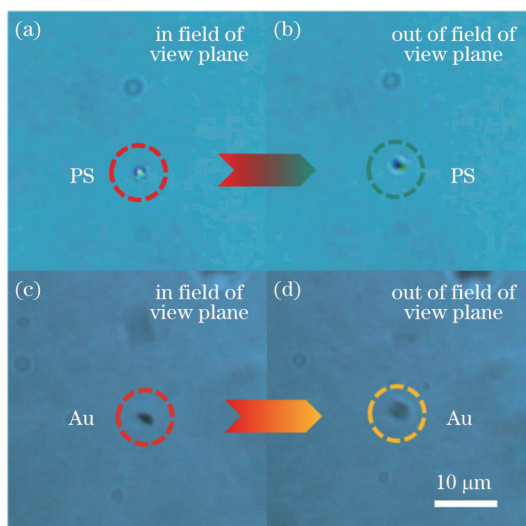


图 3 PS 纳米粒子和金纳米粒子的照片。(a)(b)视场平面内、外 PS 纳米粒子;(c)(d)视场平面内、外金纳米粒子

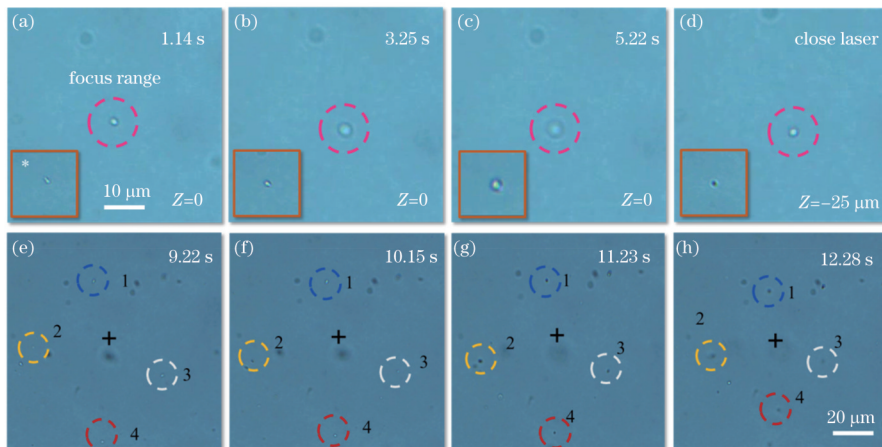
Fig. 3 Photographs of PS nanoparticles and gold nanoparticles. (a)(b) Morphologies of PS nanoparticles in field of view plane and out of field of view plane; (c)(d) morphologies of gold nanoparticles in field of view plane and out of field of view plane

实验时 PS 纳米粒子运动到视场平面时足够明亮,根据这一特性可以锁定 PS 纳米粒子并追踪其运动。当溶液中只有 PS 纳米时,在向下的散射力作用下,激光焦点附近的 PS 纳米粒子会被推动进而脱离视场平面。如图 4(a)~(c)所示,以 $Z=0$ 表示开始的视场平面,竖直向上为正方向,虚线圈为焦点的范围。激光功率为 100 mW,开启激光器可以看到:焦点附近的 PS 纳米粒子从 1.14 s 到 5.22 s 由明亮变成模糊,但在水平方向的坐标保持不变。开启激光后 PS 纳米粒子就逐渐脱离视场,但其运动速度逐渐降低并且仅能运动 5 s 左右,脱离焦点后便悬浮在溶液中。图 4(a)~(c)左下角小图展示了视场平面内焦点范围外的 PS 纳米

粒子的运动情况,可以看到粒子只在原位做布朗运动。即便将激光能量提高到系统最大值(300 mW),焦点外的 PS 纳米粒子悬浮在视场平面内,无论是在水平方向还是竖直方向都没有做定向运动。进一步地,在 PS 纳米粒子停止运动后关闭激光器,如图 4(d)所示,下降视场平面至粒子再次恢复明亮,可以获得散射力推动的平均路程为 $25 \mu\text{m}$,经过多次计算得到在焦点范围内粒子失焦平均速度为 $5 \mu\text{m/s}$ 。因此,PS 纳米粒子仅在激光焦点范围内受到光力效应的作用,光力效应的作用无论是推动距离还是作用范围都极其有限,不适用于大范围的 PS 纳米粒子捕获。

研究发现,当搭建 Au-PS 混合流体时,视场外的 PS 纳米粒子开始做定向运动。如图 4(e)~(h)所示,PS 纳米粒子溶液和金纳米溶胶被稀释后,以 1:2 的比例混合加入样品池。利用聚苯乙烯在视场中成像明亮的特性,选取 4 个方向的 PS 纳米粒子为观察对象,分别在图中以虚线框圈出并以数字标记,记为 1、2、3、4,以十字标记激光焦点。当 100 mW 的激光功率聚焦于溶液内时,从 9.22 s 到 12.28 s 可以看到视场边缘的 PS 纳米粒子指向焦点运动,1、2、3、4 号粒子在水平方向与焦点位置的距离分别减小 $6.0 \mu\text{m}$ 、 $8.0 \mu\text{m}$ 、 $9.0 \mu\text{m}$ 、 $16.0 \mu\text{m}$,4 个时刻的粒子位置与焦点位置的距离的具体数据见表 1,表 1 中负值表示粒子向着焦点方向运动。同时还可以看到,与图中 1、2、3、4 号粒子所示成像特性变化(由白点变为黑点,逐渐下沉)一致,溶液中大范围的 PS 纳米粒子均参与了定向运动。其运动轨迹为:视场外的 PS 纳米粒子从四周源源不断地补充进视场平面,进入视场内的 PS 纳米粒子均以指向激光束的方向运动,到达激光束附近时转为竖直向下运动。在此过程中,金纳米粒子与 PS 纳米粒子具有相同的运动轨迹,只要开启激光器即可保持这一定向操控过程。相较于 PS 流体条件下,激光仅能推动焦点范围纳米粒子下沉运动 $25 \mu\text{m}$,Au-PS 混合流体将捕获范围扩展到了整个视场平面,并且能够捕获数量非常多的 PS 纳米粒子,随着时间的推移会形成以激光焦点为中心、半径为 $15 \mu\text{m}$ 的 Au-PS 聚集体沉积。相对于仅有 PS 纳米粒子的溶液环境,加入金纳米粒子实现了 PS 纳米粒子的长距离、大范围的高效捕获。

粒子受到的光热力(光泳力、热泳力、流体曳力)对粒子粒径具有明显的依赖关系,随着粒径的减小会明显减小^[29-31],因此粒子粒径影响着光热效应的作用效



Note: * represents out of the focus range (horizontal direction).

图 4 不同环境条件下 PS 纳米粒子的照片。(a)~(d) 溶液中仅有 PS 纳米粒子时不同时间点 PS 纳米粒子的照片; (e)~(h) 加入金纳米粒子的溶液中不同时间点 PS 纳米粒子的照片

Fig. 4 Photographs of PS nanoparticles under different environmental conditions. (a)~(d) Photos of PS nanoparticles at different time points when there are only PS nanoparticles in solution; (e)~(h) photos of PS nanoparticles at different time points in mixed fluid of gold nanoparticles and PS nanoparticles

表 1 编号为 1、2、3、4 的粒子与焦点位置的距离
Table 1 Distance from nanoparticles 1, 2, 3, and 4 to focus position of particles unit: μm

Particle number	Distance at different time				Distance change
	9.22 s	10.15 s	11.23 s	12.28 s	
1	30.0	28.5	27.0	24.0	-6.0
2	32.5	31.5	30.0	24.5	-8.0
3	34.0	33.5	30.0	25.0	-9.0
4	51.5	48.5	47.5	35.5	-16.0

果。PS 纳米粒子的粒径非常小, 仅为 80 nm, 难以利用光热效应对其进行定向操控。对流效应是指激光的热效应造成溶液上下介质面产生温度梯度, 导致底部溶液密度小于顶部, 在一定尺寸的腔室内溶液翻涌上升带动循环, 其机理类似于贝纳德对流^[32]。金纳米粒子具有不同于 PS 纳米粒子的物化性质, 具有良好的光热转化能力和导热能力, 能够利用对流效应实现定向操控和光热效应捕获, 所以添入一定比例的金纳米粒子后 PS 纳米流体变成 Au-PS 混合流体, 溶液内金纳米粒子会在对流效应的作用下定向运动。金纳米粒子在定向运动的同时通过碰撞推动附近的 PS 纳米粒子, 金纳米粒子和 PS 纳米粒子之间存在动量传递, PS 纳米粒子不断地获得与金纳米粒子相同的运动方向的运动速度。

金纳米粒子对溶液流变性质如黏度和热导率的调节作用可能是 PS 纳米粒子运动的另一个原因。由于未对金纳米粒子进行疏水性修饰, 形成的 Au-PS 混合流体的黏度会明显大于 PS 纳米流体^[16] (PS 纳米粒子为疏水性颗粒)。而流体曳力的大小与溶液黏度呈正相关^[31], 因此 PS 纳米粒子会受到更大的流体曳力作用。同时, 金纳米粒子的导热系数 (318 W/mK) 远大于水和聚苯乙烯的导热系数 (分别为 0.6 W/mK 和 0.08 W/mK), 金纳米粒子具有良好的光热转化能力,

在激光激发作用下焦点处温度^[33]和溶液换热本领^[34]明显提高, 进而增强上下液面间温度梯度强化对流。所以 Au-PS 流变性质的改变既提高了对流强度, 也增加了 PS 纳米粒子受到的流体曳力大小, 两个方面的改变均有益于 PS 纳米粒子的对流效应捕获。因此, 基于 Au-PS 混合流体中金纳米粒子的驱动作用和流变性质的调节作用, PS 纳米粒子实现了光热效应捕获。

值得一提的是, 图 4(e)~(h) 和表 1 中 4 个粒子与焦点的距离减少量随着时间的增加有明显差异, 这是因为水平方向不同视场半径处金纳米粒子受到的流体曳力不同, 当靠近激光焦点时速度开始从水平转向竖直方向, 金纳米粒子的水平速度会逐渐减小。故 PS 纳米粒子获得的速度也具有相同的变化趋势, 随着视场半径的减小速度逐渐降低, 因此相同时间内, 1、2、3、4 号粒子的运动距离依次增加。金纳米粒子作为光热效应中的纳米驱动器, 实现了原本不能被捕获的 PS 纳米粒子的定向操控。

3.2 光热操控 PS 纳米粒子运动速度的影响因素

金纳米粒子尺寸和浓度会影响 PS 纳米粒子的定向操控速度。对于 Au-PS 混合流体, 部分金纳米粒子会在定向运动中碰撞团聚成为小尺寸的金纳米粒子聚集体, 平均粒径为 1~2 μm ; 而加入微量氯化钠 (浓度为 5 mol/L, 体积为 10 μL) 后大量的金纳米粒子团聚

成为大尺寸的金纳米粒子聚集体,平均粒径为 3~4 μm 。为了研究 PS 纳米粒子在不同尺寸金纳米粒子作用下的运动速度,激光功率为 100 mW 时将 PS 纳米粒子溶液、金纳米溶胶稀释后以 1:1 的体积比混合形成混合流体,PS 纳米粒子的质量浓度为 4 mg/mL。通过添加微量氯化钠溶液改变金纳米粒子的粒径,进行对照实验。实验结果如图 5(a) 所示。分别计算了相同视场半径处 20 个 PS 纳米粒子的运动速度,并用箱线图展示了不同粒子的速度分布情况,箱线图中平均线(白色线段)均与中位数(白色方块)相互接触,粒子速度具有良好的集中趋势,给出的结果具有代表性。在混合流体未加入氯化钠时,PS 纳米粒子速度分布集中在 5.5~6.5 $\mu\text{m}/\text{s}$,平均速度为 6.1 $\mu\text{m}/\text{s}$ 。在溶液中加入微量氯化钠后,PS 纳米粒子的速度分布主要集中在 9~11 $\mu\text{m}/\text{s}$,平均速度为 9.5 $\mu\text{m}/\text{s}$;因此,加入氯化钠改变了溶液中金粒子的尺寸,PS 纳米粒子的运动速度随着金粒子尺寸的增加而提高。

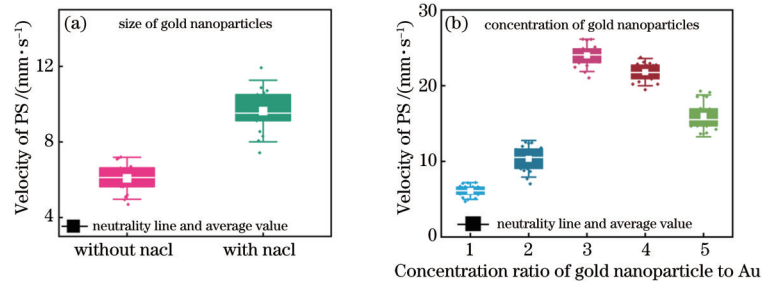


图 5 PS 纳米粒子的运动速度分布图。(a) PS 纳米粒子的运动速度与金粒子尺寸关系的箱线图;(b) PS 纳米粒子的运动速度关于金粒子浓度分布的箱线图

Fig. 5 Distributions of motion velocity of PS nanoparticles. (a) Boxplot of relationship between moving speed of PS nanoparticles and gold particle size distribution; (b) boxplot of relationship between moving speed of PS nanoparticles and gold particle concentration distribution

金纳米粒子流体曳力的变化和高导热率的特性影响 PS 纳米粒子的运动速度。在对金纳米粒子粒径的研究中,加入氯化钠溶液后会形成较大尺寸的金纳米粒子聚集体,相同对流强度下溶液会产生高于金纳米粒子的流体曳力,在运动的过程中金纳米粒子聚集体具有更大的动量,所以 PS 纳米粒子在被推动过程中通过动量传递会获得更大的运动速度。关于金纳米粒子浓度的研究,PS 和 Au 的体积比从 1:1 提高到 1:3 时,金纳米粒子与 PS 纳米粒子之间动量交换更加频繁,同时激光焦点处的金纳米粒子数量也会增加,焦点温度的提高强化了对流,因此 PS 纳米粒子获得更大的运动速度;而 PS 和 Au 的体积比从 1:3 提高到 1:5 时,虽然会进一步优化 PS 纳米粒子的运动环境,但此时溶液内有足够的金纳米粒子进行热交换,平衡了腔室内的温度分布,溶液在大量金纳米粒子作用下的强导热能力导致上下液面间的温度梯度降低且削弱了对流强度,因此高浓度的金纳米粒子反而减小 PS 纳米粒子运动速度。金纳米粒子尺寸和浓度都会影响光热操控效果,合理调节两个因素可以实现 PS 纳米粒子高效的光热效应捕获。

为了研究 PS 纳米粒子在不同浓度金纳米粒子驱动下的运动速度,分别将 PS 纳米粒子溶液、金纳米溶胶以 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5 的体积比混合,以 1:1 的体积比为初始条件,通过调节超纯水的加入量保证 PS 纳米粒子的质量浓度为 4 mg/mL,将金纳米粒子浓度成比例提高。激光功率为 100 mW,相同视场半径处 20 个 PS 纳米粒子的速度分布如图 5(b) 所示,横坐标 1~5 代表金纳米粒子浓度。初始条件下 PS 纳米粒子速度分布集中在 5.5~6.5 $\mu\text{m}/\text{s}$,平均速度为 6.1 $\mu\text{m}/\text{s}$;两者的体积比为 1:3 时,PS 纳米粒子速度分布集中在 22.6~24.5 $\mu\text{m}/\text{s}$,平均速度为 23.8 $\mu\text{m}/\text{s}$,高出了初始条件下速度集中分布区间和平均速度值 3 倍。而两者的体积比为 1:5 时,随着金纳米粒子浓度的提高,PS 纳米粒子速度分布区间和平均速度分别下降至 14.6~16.9 $\mu\text{m}/\text{s}$ 和 15.4 $\mu\text{m}/\text{s}$ 。因此,金纳米粒子驱动 PS 纳米粒子运动的速度随着金纳米粒子的浓度变化具有峰值,随着金纳米粒子浓度的提高先增大后减小。

3.3 基于光热阱捕获的 PS 纳米粒子 SERS 检测

PS 纳米粒子在大范围富集后,其 SERS 信号也会有明显增强。将 PS 纳米粒子溶液和金纳米溶胶稀释后以 1:2 的体积比混合并进行 SERS 信号检测,混合后 PS 纳米粒子的质量浓度为 4 mg/mL。图 6(a) 展示了从 0 min 到 30 min 的拉曼光谱数据,激光焦点置于溶液底部,采集间隔为 2 min,激光功率为 200 mW,积分时间为 10 s。混合后的溶液中金纳米粒子作为 SERS 增强基底,PS 纳米粒子在 0 min 时检测到 1000 cm^{-1} 的特征峰,但峰强较弱。开启激光器后金纳米粒子和 PS 纳米粒子一起运动到激光焦点处沉积,随着时间的增加沉积逐渐扩展,形成直径为 30 μm 的 Au-PS 聚集体。在这一过程中,聚苯乙烯在 671 cm^{-1} 和 1000 cm^{-1} 处的拉曼峰强逐渐提高。这是由于聚集体中金纳米粒子具有致密的堆积结构,其在不断沉积的过程中富集并结合 PS 纳米粒子,形成了多个纳米级“热点”,对于探测物质的拉曼信号增强作用从液相中分散叠加变成具有三维结构的固相电磁场增强,进一步增强 SERS 信号。图 6(b) 展示了 PS 纳米粒子的 SERS 信号在拉曼频移 1000 cm^{-1} 处的峰强变化,随着

时间的增加,峰强逐渐从 0 min 时的 242 增加到 24 min 时的 1883,通过光热效应捕获结合增强拉曼技术,将 PS 纳米粒子的 SERS 信号强度提高了近 7 倍。值得一提的是,在 25 min 后 SERS 信号便不再增强、趋于饱和,这是因为 Au-PS 聚集体沉积范围到达了光热阱可

捕获的最大值,聚集体的直径不再增加。应用此方法,现阶段可以检测到的最低 PS 纳米粒子的质量浓度为 $10 \mu\text{g}/\text{mL}$,如图 6(c) 所示。因此,利用对流效应动态调控金纳米粒子和 PS 纳米粒子的结合状态,提高了 PS 纳米粒子的 SERS 信号探测灵敏度。

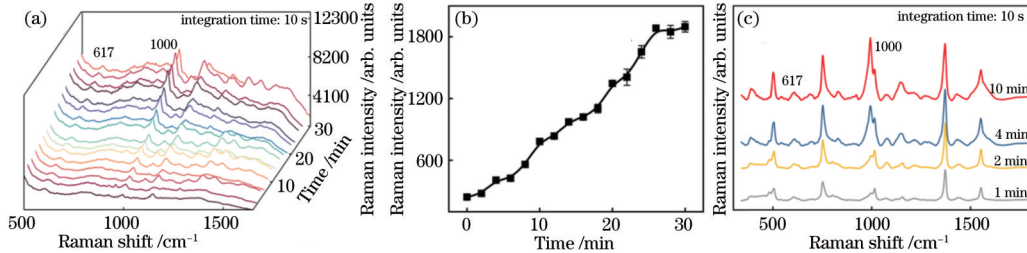


图 6 PS 纳米粒子 SERS 信号变化图。(a) PS 纳米粒子 SERS 信号随时间变化的瀑布图;(b) PS 纳米粒子 SERS 信号在 1000 cm^{-1} 处的拉曼峰强随时间的变化曲线;(c) 质量浓度为 $10 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的 PS 纳米粒子 SERS 图谱

Fig. 6 Curves of SERS signal of PS nanoparticles. (a) Waterfall plot of PS nanoparticle SERS signal with time; (b) curve of Raman peak intensity at 1000 cm^{-1} with time; (c) SERS spectrum of PS nanoparticles with mass concentration of $10 \mu\text{g}/\text{mL}$

PS 的 SERS 信号强度变化与 Au-PS 聚集体的半径有关。Au-PS 聚集体的显微照片如图 7(a) 所示,实验时激光焦点置于溶液底部,激光功率为 100 mW, PS 和 Au 两种溶液的体积比为 1:2, PS 纳米粒子的质量浓度为 $4 \text{ mg}/\text{mL}$, 积分时间为 10 s。对于不同点位的测量,使用三维载物平台精准改变样品池的位置,在距 Au-PS 聚集体中心不同半径处多次采集 SERS 信号,根据位置的不同分别记为 i、ii、iii、iv, i 为中心点位, ii、

iii、iv 点位与 i 点位的距离依次增加,分别为 $5 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 、 $15 \mu\text{m}$ 。如图 7(b) 所示, i、ii、iii 点位在拉曼频移 1000 cm^{-1} 处的 SERS 强度依次增加,分别为 992.4、2310.8、3461.1, 而 iv 点位处的峰值强度为 1129.1, 明显低于 ii 和 iii 点位, 与中心点位 i 的信号强度相当。拉曼映射图的结果显示 PS 纳米粒子的 SERS 强度随着 Au-PS 聚集体半径的增大具有先增大后减小的变化趋势。

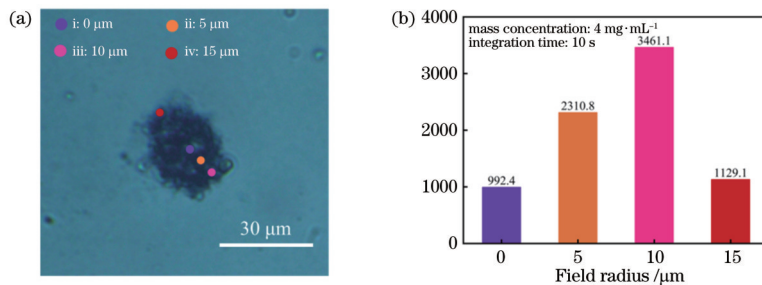


图 7 聚苯乙烯纳米粒子的拉曼映射图。(a) Au-PS 聚集体的显微照片;(b) 在 i、ii、iii、iv 点位,拉曼频移 1000 cm^{-1} 处的 SERS 信号强度曲线

Fig. 7 Raman map of polystyrene nanoparticles. (a) SEM image of stabilized Au-PS aggregates; (b) SERS signal intensity at points i, ii, iii, and iv with Raman shift of 1000 cm^{-1}

Au-PS 聚集体扩展至直径 $30 \mu\text{m}$ 后稳定,光学显微镜已经无法区分金纳米粒子和 PS 纳米粒子,两种纳米粒子间隙很小且紧密结合,此时 Au-PS 聚集体内充分叠加局域表面等离子共振和“热点”区域。影响 SERS 强度的可能因素如下:在 Au-PS 聚集体半径扩展至 $10 \mu\text{m}$ 的过程中,金纳米粒子会提高热源温度并强化对流效应,同时对流效应变化反作用于金纳米粒子,提高沉积速度,进而产生更多的“热点”区域, Au 基底的增强能力随之提高。此外, PS 纳米粒子的沉积效率也可能随着对流强度的增加而提高,金纳米粒子和 PS 纳米粒子协同激发出更强的 SERS 信号。随着聚集体半径扩展至 $30 \mu\text{m}$, PS 纳米粒子大部分已经被沉

积在 Au-PS 聚集体中,视场平面内观察到的 PS 纳米粒子稀疏,虽然聚集体边缘位置依然会形成“热点”区域,但探测物浓度的降低会减弱 SERS 信号。因此, Au-PS 聚集体内 SERS 信号强度变化源于金纳米粒子和 PS 纳米粒子数量、结合程度、“热点”区域多种因素共同作用,在聚集体半径为 $10 \mu\text{m}$ 处 SERS 信号强度为峰值。本实验表明可以在 Au-PS 聚集体扩展成型后移动激光焦点,选择 SERS 信号强的位置进行检测,这将有利于应用该技术检测低浓度的 PS 纳米粒子。

4 结 论

使用自搭建的光操控-显微拉曼系统同步研究了

Au-PS 混合流体中聚苯乙烯纳米粒子(80 nm)在金纳米粒子驱动下的光热效应和 SERS 信号增强效果。通过实验研究了金纳米粒子粒径和浓度对于 PS 纳米粒子运动速度的影响。光热阱内形成 Au-PS 聚集体沉积,三维堆积产生了明显的电磁场增强,对于 PS 纳米粒子的 SERS 增强效果和不同点位的 SERS 分布也进行了研究。实验发现:当溶液内仅有 PS 纳米粒子时无法实现光热效应捕获;而加入金纳米粒子后形成 Au-PS 混合流体,利用金纳米粒子的对流操控推动了 PS 纳米粒子的定向转移和捕获。PS 纳米粒子的运动速度随着金纳米粒子的尺寸的增大而提高,随着金纳米粒子浓度的增大具有先增加后减小的趋势。光热阱中形成直径为 30 μm 的 Au-PS 聚集体,在 25 min 后聚集体体积不再扩大,聚苯乙烯的 SERS 信号强度增强了近 7 倍,而 Au-PS 聚集体内聚苯乙烯 SERS 信号强度随着半径的增大具有先提升后降低的变化趋势。

研究结果表明,基于 Au-PS 混合流体,利用光热效应可以实现 PS 纳米粒子的定向运动和捕获,光热阱中形成的 Au-PS 聚集体会明显提高 PS 纳米粒子的 SERS 信号强度。该方法解决了纳米塑料难以大范围捕获的问题,并且使用便携式光谱仪即可达到 PS 纳米粒子的质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的检测限,这在纳米塑料富集和检测、粒子分筛、纳米器件自组装等方面有着广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Kane I A, Clare M A, Miramontes E, et al. Seafloor microplastic hotspots controlled by deep-sea circulation [J]. *Science*, 2020, 368(6495): 1140-1145.
- [2] Cózar A, Echevarría F, González-Gordillo J I, et al. Plastic debris in the open ocean[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(28): 10239-10244.
- [3] Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean[J]. *Science*, 2015, 347(6223): 768-771.
- [4] Lebreton L C M, van der Zwet J, Damsteeg J W, et al. River plastic emissions to the world's oceans[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15611.
- [5] Zhou P, Huang C G, Fang H D, et al. The abundance, composition and sources of marine debris in coastal seawaters or beaches around the northern South China Sea (China)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(9): 1998-2007.
- [6] Arthur C, Baker J, Bamford H A. General NOAA operational modeling environment (GNOME) technical documentation[EB/OL]. (2012-10-01). <https://www.docin.com/p-1218395344.html>.
- [7] Choy C A, Robison B H, Gagne T O, et al. The vertical distribution and biological transport of marine microplastics across the epipelagic and mesopelagic water column[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 7843.
- [8] Courtene-Jones W, Quinn B, Gary S F, et al. Microplastic pollution identified in deep-sea water and ingested by benthic invertebrates in the Rockall Trough, North Atlantic Ocean[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231: 271-280.
- [9] Marris E. Fate of ocean plastic remains a mystery[J]. *Nature*, 2014.
- [10] Perkins S. Plastic waste taints the ocean floors[J]. *Nature*, 2014.
- [11] 李宝军, 辛洪宝, 张焱, 等. 光捕获和光操控研究进展[J]. *光学学报*, 2011, 31(9): 0900126.
Li B J, Xin H B, Zhang Y, et al. Progress of optical trapping and manipulation[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(9): 0900126.
- [12] Zhou J. Theoretical model of optical tweezers and manipulation of nanoparticles[D]. Beijing: University of Science and Technology of China, 2010.
- [13] Tong L, Wei Q S, Wei A, et al. Gold nanorods as contrast agents for biological imaging: optical properties, surface conjugation and photothermal effects[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2009, 85(1): 21-32.
- [14] 辛坤, 史晓凤, 张旭, 等. 基于光热效应实现金纳米粒子的聚集及其 SERS 应用[J]. *光学学报*, 2020, 40(19): 1930001.
Xin K, Shi X F, Zhang X, et al. Aggregation of gold nanoparticles based on photothermal effect and its application in surface-enhanced Raman scattering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(19): 1930001.
- [15] Piazza R, Parola A. Thermophoresis in colloidal suspensions[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, 20(15): 153102.
- [16] Soong C Y, Li W K, Liu C H, et al. Theoretical analysis for photophoresis of a microscale hydrophobic particle in liquids[J]. *Optics Express*, 2010, 18(3): 2168-2182.
- [17] Oztop H F, Abu-Nada E. Numerical study of natural convection in partially heated rectangular enclosures filled with nanofluids[J]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2008, 29(5): 1326-1336.
- [18] Lei H X, Zhang Y, Li B J. Particle separation in fluidic flow by optical fiber[J]. *Optics Express*, 2012, 20(2): 1292-1300.
- [19] Syschych O, Afanasenkau D, Wang Z L, et al. Influence of temperature and charge effects on thermophoresis of polystyrene beads[J]. *The European Physical Journal. E, Soft Matter*, 2016, 39(12): 129.
- [20] Araujo C F, Nolasco M M, Ribeiro A M P, et al. Identification of microplastics using Raman spectroscopy: latest developments and future prospects[J]. *Water Research*, 2018, 142: 426-440.
- [21] Ivleva N P, Wiesheu A C, Niessner R. Microplastic in aquatic ecosystems[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(7): 1720-1739.
- [22] Schwartzberg A M, Grant C D, Wolcott A, et al. Unique gold nanoparticle aggregates as a highly active surface-enhanced Raman scattering substrate[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(50): 19191-19197.
- [23] Anema J R, Brolo A G, Felten A, et al. Surface-

- enhanced Raman scattering from polystyrene on gold clusters[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, 41(7): 745-751.
- [24] Zhou X X, Liu R, Hao L T, et al. Identification of polystyrene nanoplastics using surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Talanta*, 2021, 221: 121552.
- [25] Xu G J, Cheng H Y, Jones R, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy facilitates the detection of microplastics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(24): 15594-15603.
- [26] Xin K, Shi X F, Liu Y, et al. Method of optical manipulation of gold nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering in a microcavity[J]. *Optics Express*, 2020, 28(6): 8734-8743.
- [27] 武忠义, 史晓凤, 马丽珍, 等. 一种纳米粒子大尺寸聚集体 FDTD 模拟和评价方法[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(21): 2124001.
Wu Z Y, Shi X F, Ma L Z, et al. FDTD simulation and evaluation method for large size aggregates of nanoparticles[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(21): 2124001.
- [28] 赵万利, 王贺陶, 刘琨, 等. 基于“热点”效应的表面增强拉曼散射光谱研究[J]. *光散射学报*, 2008, 20(1): 13-16.
Zhao W L, Wang H T, Liu K, et al. Surface-enhanced Raman spectrum based on the “hot-spots” effect[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2008, 20(1): 13-16.
- [29] Mackowski D W. Photophoresis of aerosol particles in the free molecular and slip-flow regimes[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1989, 32(5): 843-854.
- [30] Talbot L, Cheng R K, Schefer R W, et al. Thermophoresis of particles in a heated boundary layer[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1980, 101(4): 737-758.
- [31] 鲁梦诗. 颗粒物运动及团聚特性的可视化研究与数值模拟[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
Lu M S. Visualization research and numerical simulation on movement and agglomeration characteristic of particles [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [32] Ahlers G, Grossmann S, Lohse D. Heat transfer and large scale dynamics in turbulent Rayleigh-Bénard convection[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(2): 503-537.
- [33] Fedoruk M, Lutich A A, Feldmann J. Subdiffraction-limited milling by an optically driven single gold nanoparticle[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 7377-7382.
- [34] 门玉宾. 液态金属及纳米流体流动和传热特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
Men Y B. Investigation on the flow and heat transfer of liquid metal and liquid metal nanofluids[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.