

引用格式: YU Yinhui, ZHU Wenjiang, WU Sumin, et al. SERS Detection of Furfural in Oil Based on CNTs-FAgNPs Substrate[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(9):0930001

余银辉,朱文江,吴苏敏,等. 基于 CNTs-FAgNPs 基底的油中溶解糠醛 SERS 原位检测研究[J]. 光子学报, 2022, 51(9): 0930001

基于 CNTs-FAgNPs 基底的油中溶解糠醛 SERS 原位检测研究

余银辉,朱文江,吴苏敏,周倩

(中广核研究院有限公司,广东深圳 518000)

摘 要:表面增强拉曼光谱具有提高油中溶解糠醛原位检测极限的可行。本文在镀金膜的氧化铜锡玻璃表面吸附碳纳米管修饰的类花形银纳米颗粒作为 SERS 基底,并实现了不同浓度油中溶解糠醛高灵敏原位检测。研究表明,具有电磁增强效应的纳米银花与 CNTs 相结合而成的粗糙三维纳米结构所具有的结构间隙能有效增强拉曼信号,同时 CNTs 的大比表面积和强吸附能力促使基底表面形成更多的“热点”。对于变压器油中糠醛的检测下限可达 7 mg/L,不同基底位置处的特征峰相对标准偏差为 3.01%,本文所制备的基底具有较好的灵敏度、一致性,在原位检测变压器油中痕量老化特征物方面展现了巨大潜力。

关键词:变压器油;糠醛;表面增强;碳纳米管;原位检测

中图分类号: TM07

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20225109.0930001

0 前言

电气设备安全可靠运行是避免电力系统重大事故的第一道防线,变压器、换流变、套管、电抗器等油纸绝缘电气设备是电力系统的重要组成部分。在电热的作用下,运行电气设备油纸绝缘材料会分解产生糠醛等老化特征物,并溶解于油中^[1-2]。云玉新等利用光声光谱法检测变压器油中的甲烷气体,对 CH₄ 的检测灵敏度达到 5.05 μL/L,但检测限仍然无法达到变压器重度老化时的检测标准。研究人员试图通过检测老化变压器油中的糠醛,研究表明糠醛可以用来评估变压器的老化寿命。准确检测油中溶解糠醛含量是保证电网安全生产和实现电气设备高效检修的关键之一^[3-7]。现阶段油中溶解糠醛检测主要采用高效液相色谱法、紫外分光光度法。刘晓波等采用传统液-液萃取结合高效液相色谱(Liquid liquid Extraction High Performance Liquid Chromatography, LLE-HPLC)技术,通过调控糠醇的含量,使得变压器油中糠醛的萃取效率由 42.07% 提高到 73.21%^[8]。高效液相色谱法检测精度虽然高,但是油纸绝缘降解产物种类繁多且复杂,只适合在实验室操作完成。紫外分光光度法检测速度快,但易受到油中其它有机物的干扰,稳定性较差准确度偏低^[9]。

拉曼光谱能实现油中溶解糠醛原位检测,无需萃取过程。2015年,日本大阪激光技术研究中心首次实现了变压器油中糠醛标准样品的原位拉曼光谱检测,最低浓度为 104 mg/L^[6]。表面增强拉曼光谱(Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS)能有效提升待测特征物检测灵敏度,已成为拉曼光谱研究中活跃的一个领域^[10-16]。为了对变压器油中多老化特征物糠醛进行高灵敏度检测,研究人员开发了金银核壳结构作为 SERS 基底,发现糠醛特征峰强度对应的相对标准偏差仅有 5.8%,核壳结构基底的稳定性更高,但是金纳米粒子几乎被银壳层包覆导致检测的灵敏度不能发挥到最大,检测限只能达到 20 mg/L,抗氧化能力较

基金项目:国家自然科学基金(No.51977017),科技部重点研发计划(No.2020YFB709700)

第一作者(通讯作者):余银辉(1984—),男,高级工程师,硕士,主要研究方向为核电厂变压器等重要设备监测诊断、故障机理的研究。

Email: yuyinhui@cgnpc.com.cn

收稿日期:2022-06-18;录用日期:2022-07-29

<http://www.photon.ac.cn>

弱^[17-19]。为了解决SERS基底存在的低灵敏度、易氧化、均一性差等问题,一些科研工作者,将碳纳米材料引入SERS衬底的制备中,基于它们具有较大的比表面积,较强的吸附能力、抗氧化能力^[20-24],当与电磁增强特性强的贵金属材料相结合,有望在碳材料表面吸附更多的金属纳米颗粒,形成更多的“热点”,产生更强的拉曼信号。研究人员在悬浮碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)网络上制备了纳米银粒子(AgNPs),并合成了三维悬浮Ag纳米粒子/碳纳米管(AgNPs/CNTs)复合材料,检测到的浓度低至 10^{-15} mol/L的罗丹明6G(Rhodamine 6G, R6G)分子^[21]。但是碳纳米材料本身易团聚与金属之间浸润性差,因此,迫切需要开发一种分散性好、灵敏度高、重复性好、抗氧化性强的SERS基底,实现变压器油中的原位检测。

金纳米粒子在可见近红外区域也有着优异的表面等离子共振特性,本文在热蒸镀金膜的氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)玻璃^[22]上旋涂了一种比表面积较大纳米银花胶体薄膜来代替传统的球状银纳米颗粒。其中,ITO玻璃相当于在普通的玻璃表面镀了一层氧化铟锡导电膜,作为纳米铟锡金属氧化膜,相较于传统玻璃而言,ITO玻璃具有很好的导电性和透明性。将其作为SERS衬底,其优异的光电性质也扩展了复合基底的功能和潜在应用。在ITO玻璃上热蒸镀金膜不仅能够解决传统玻璃衬底的咖啡环效应,同时能够避免粒子的过度团聚,使得衬底的均一性更好;更重要的是金膜和银纳米花(Nano silver flower, FAgNPs)之间的强耦合作用会激发更强磁场,产生更多的热点。在制备过程中引入碳纳米管(CNTs)制备出功能化的碳纳米管修饰的花状银纳米颗粒(Flower-like silver nanoparticles modified with carbon nanotubes, CNTs-FAgNPs),所制备的SERS基底主要有如下优点:功能化后的碳纳米管的引入,不仅能够更好的与金属结合,而且增大了基底自身的比表面积和吸附能力,形成更多的“热点”,从而有效提升变压器油中溶解糠醛检测灵敏度。

1 实验

1.1 试剂与材料

实验所用试剂和材料主要包括:硝酸银、抗坏血酸(AA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、罗丹明6G(R6G)、碳纳米管(CNTs)、 H_2SO_4 、 HNO_3 (上海阿拉丁试剂有限公司),ITO玻璃(福州创新光电科技有限公司)、无水乙醇(99%)、双蒸馏水。

1.2 仪器

主要仪器包括:共焦显微拉曼光谱仪(型号:LabRAM HREvolution;制造商:法国Horiba Jobin Yvon S. A.S)用于实现拉曼光谱检测。粉末X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)(型号: PANalytical X' Pert Powder, 制造商: Spectris Pte. Ltd)用于晶体结构的分析。紫外可见(UV-vis)吸收光谱由重庆大学提供(型号:UV-3600 制造商: The Japanese island ferry)。采用X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi)分析衬底表面元素的化学价态。扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)(型号: JSM-6701F, 制造商: 日本电子有限公司)用于观察样品形貌。

1.3 FAgNPs与CNTs@FAgNPs衬底的制备

参照前人实验并进行优化改进,制备了CNTs@FAgNPs基底^[25],图1是基底的制备流程图。首先,为了除去有机物和杂质,将ITO玻璃分别用乙醇和丙酮进行清洗,用去离子水冲洗干净并用 N_2 吹干,随后控制气压为 10^{-4} Pa,在ITO玻璃表面热蒸镀100 nm的金膜(ITO-Au);将2 mL $AgNO_3$ 水溶液(0.4 mol/L)与20 mL PVP溶液(0.03 mol/L)在25°C的室温下进行10 min的磁力搅拌;随后将2 mL抗坏血酸(AA)(0.4 mol/L)注入以上混合溶液中得到FAgNPs(类花形银纳米颗粒)的分散液,其中 $AgNO_3$ 中的 Ag^+ 被抗坏血酸(AA)还原成FAgNPs,随着 Ag^+ 浓度的增加颜色由淡黄色逐渐变为灰色;最后将CNTs在王水中($V_{HNO_3}:V_{H_2SO_4}=3:1$)中进行1 h的超声处理,洗至中性后将功能化的CNTs(0.05 mg/mL, 10 mL)加入到混合溶液进行磁力搅拌15 min,得到CNTs@FAgNPs溶胶。将所制备的分散液用乙醇进行离心,反复清洗,并分散在25 mL的乙醇溶液中备用。将制备好的CNTs@FAgNPs溶胶(50 μ L)滴至1 cm \times 1 cm大小的ITO-Au表面,采用匀胶机进行旋涂,将旋涂后的SERS基底放在 $T=60$ °C的加热板上进行烘干得到SERS基底。

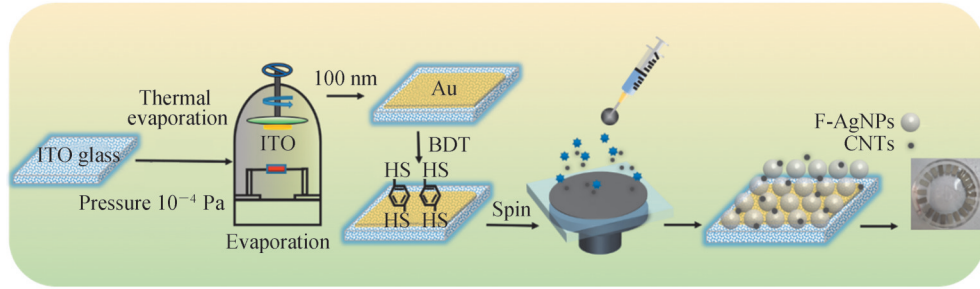


图1 CNTs-FAgNPs衬底制备流程
Fig.1 Preparation process of CNTs-FAgNPs substrate

2 结果与讨论

2.1 SERS检测样本的制备

对于常用的检测染料标定分子R6G而言,在衬底上滴加不同浓度梯度的R6G分子溶液,在加热板上烘干后静待测试。对于易挥发的糠醛分子,先将衬底放在石英比色皿中,然后分别将不同浓度的糠醛-水溶液和糠醛-油溶液注入比色皿中,同时将衬底一并放入,静待测试(注:由于比色皿不是完全密闭,为防止糠醛挥发,在衬底完全吸附糠醛-变压器油溶液后尽快进行Raman测试)。

2.2 CNT-FAgNPs的特性分析

图2(a)是扫描电子显微镜确定的FAgNPs粒径分布范围在400 nm左右。每一朵花大致以球状结构存在,表面上的凸起岛状条纹之间形成的纳米间隙使得FAgNPs表面的粗糙程度进一步增加,有利于形成拉曼活性位点^[26]。同时,SEM图像显示400 nm粒径FAgNPs经过CNTs修饰后得到CNT-FAgNPs的形貌特征。当CNTs含量为0.05 mg/mL(图2(b))时,在高倍显微镜下得到的产物具有十分均匀的粒径,单分散性良好、产率高,每一朵花形貌近似于“玫瑰”。同时,由于CNTs的加入样品表面结构单元间沟壑也随之加深,分散性更加良好,拉曼活性位点也进一步增加,利于局域表面等离子体共振(Localized Surface Plasmon

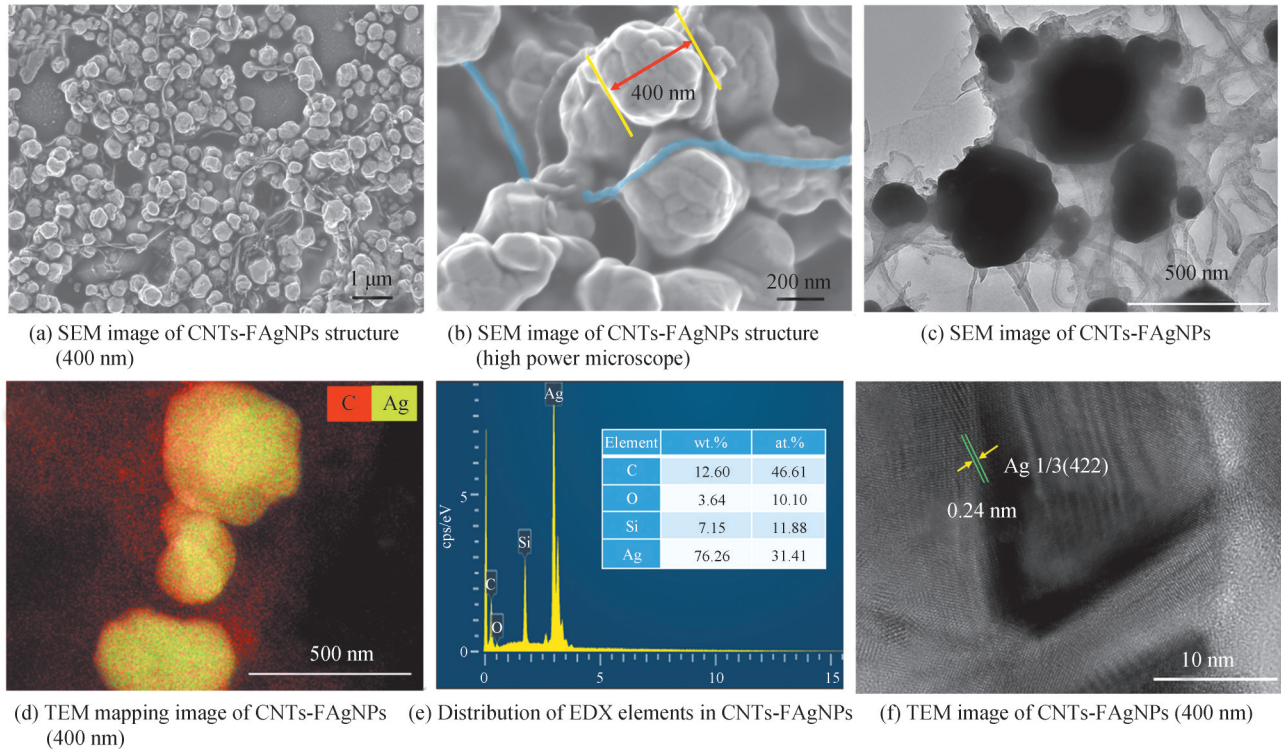


图2 CNT-FAgNPs的形貌结构
Fig.2 Morphology and structure of CNT-FAgNPs

Resonance, LSPR)的产生^[27]。根据图2(c)可以获得CNTs-FAgNPs复合材料的具体结构,结果显示CNTs弥散在FAgNPs周围。值得注意的是,CNTs在很大程度上起到了桥联银纳米颗粒的作用,他们之间形成的纳米间隙是形成拉曼“热点”重要前提,进一步产生更强的拉曼信号。从2(d)可以清晰的确认CNTs和FAgNP的分布范围,其中红色元素代表C,黄色元素代表Ag。图2(e)是样品经过面扫描得到的EDX元素分布图,其中Ag元素占比76.26 wt.%,C元素占12.6 wt.%,由此可见衬底中Ag纳米花含量是CNTs含量的6倍左右。TEM高倍显微镜(图2(f))进一步证实了CNTs-FAgNPs(400 nm; 0.05 mg/mL CNTs)晶格条纹间距约为0.24 nm,对应Ag的(111)晶面。

2.3 FAgNPs和CNTs-FAgNPs的XRD、UV-vis和XPS表征

图3(a)中,XRD分别对CNTs, FAgNPs以及CNTs-FAgNPs的晶体结构和相组成进行了表征,其中橙色曲线对应的是CNTs,位于 26° 的衍射峰对应C的(002)晶面。从FAgNPs的XRD图谱中可以发现:位于 $38.12^\circ, 44.19^\circ, 64.65^\circ, 77.41^\circ, 81.43^\circ$ 的五个衍射峰分别对应Ag的(111),(200),(220),(311),(222)晶面(根据银XRD标准卡片),进一步表明纳米银花结晶性良好。对于复合CNTs的FAgNPs而言,掺杂后对应的谱峰发生左移,这意味着掺杂的CNTs使得晶胞参数与晶面间距变大。图3(b)中,使用UV-vis分光光度计分别对CNTs,FAgNPs和CNTs-FAgNPs杂化结构的紫外-可见漫反射光谱进行分析。F-AgNPs在316 nm附近有很强的吸收峰,CNTs-FAgNPs没有新的吸收峰,表明在碳纳米管和纳米银花之间的基态电子没有电荷扩散或相互作用,且吸收光谱类似于FAgNPs,但其吸收峰更弱,半高宽更窄。结合能图谱分析也证实了Ag的存在(图3(c)),并且通过对比FAgNPs与CNTs-FAgNPs的XPS全谱图可以发现复合CNTs的样品对应的C峰明显高于单一FAgNPs。图3(d)中F-AgNPs对应Ag 3d_{5/2}: 366.3 eV和Ag 3d_{3/2}: 372.3eV,与CNTs-FAgNPs相比,F-AgNPs Ag 3d的核心层电子能谱有显著的负偏移,负位移归因于CNTs与Ag之间的强相互作用,这充分说明碳纳米管上C-O官能团可以提供活性位点用于吸附Ag原子或者团簇。

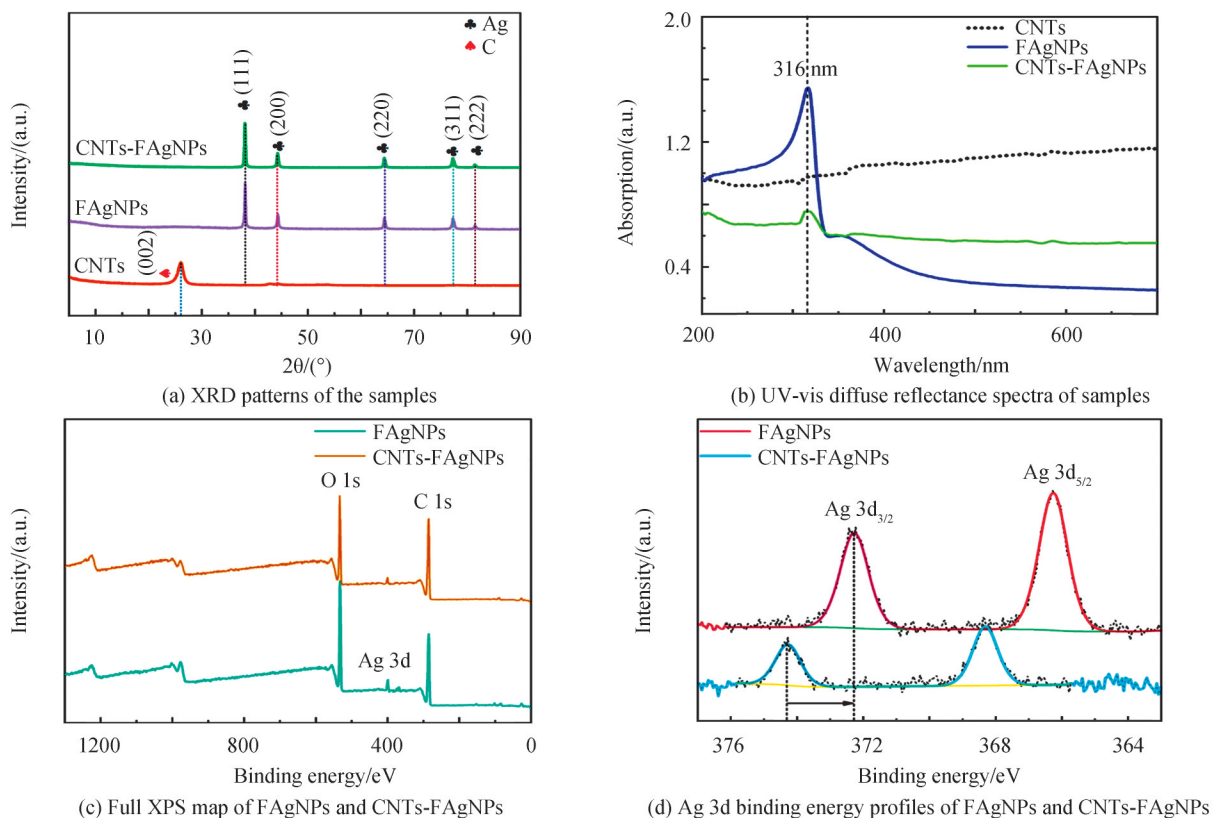


图3 FAgNPs和CNTs-FAgNPs杂化结构的XRD、UV-vis和XPS表征
Fig. 3 XRD, UV-Vis and XPS patterns of FAgNPs and CNT-FAgNPs

2.4 FAgNPs和CNTs-FAgNPs衬底的SERS性能

2.4.1 R6G的SERS灵敏度检测

图4(a)中,以不同SERS基底来检测常用的标定分子R6G溶液(10^{-6} mol/L),以此来筛选出最佳基底材料(根据前期调试,我们将激光功率统一调制为50 mW)。FAgNPs和CNTs-FAgNPs基底拉曼测试表明:FAgNPs基底材料本身没有较明显的拉曼特征峰, 1569 cm^{-1} 处有较弱的拉曼峰并不会对待测分子的目标特征峰(1650 cm^{-1})造成干扰。而对于CNTs-FAgNPs,由于FAgNPs上修饰了少量功能化的CNTs,其产生的 854 cm^{-1} 和 1078 cm^{-1} 拉曼峰并不会对R6G以及糠醛的目标特征峰造成干扰。图4(a)同时表明CNTs-FAgNPs所对应的拉曼信号最强。原因可能是碳纳米管的引入,不仅增大了基底自身的比表面积和吸附能力,而且将CNTs与纳米银花混合后,使其结合更加紧密,形成更多的“热点”,从而达到高检测灵敏度的目的。综上所述,选择CNTs-FAgNPs衬底作为主要研究对象进行进一步测试分析。图4(b)配置了不同浓度梯度的R6G分子溶液,将CNTs-FAgNPs衬底浸泡在其中进行SERS检测。随着R6G溶液浓度从 10^{-7} mol/L减小到 10^{-11} mol/L,目标特征峰 1650 cm^{-1} 的强度呈现逐渐减小的趋势,当浓度为 10^{-11} mol/L时,拉曼信号已经被噪音淹没,所以最小检测下限为 10^{-10} mol/L。对于R6G分子,检测灵敏度较高,其主要原因是由于粗糙的FAgNPs本身优越的等离子体效应以及在其表面吸附了比表面积较大的功能化的CNTs。众所周知,一维CNTs本身对于有机分子有着较强的吸附能力;其次,CNTs分散在FAgNPs周围,在很大程度上起到了桥联银纳米颗粒的作用,随着FAgNPs之间的间距缩短,使得FAgNPs与CNTs之间以及FAgNPs与FAgNPs之间形成更多的“热点”,产生更强的拉曼信号。

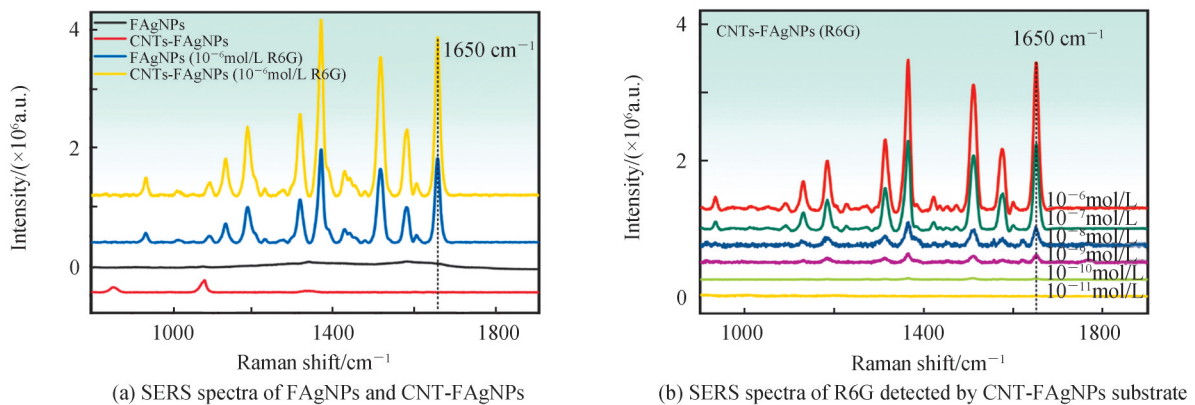


图4 R6G的SERS光谱图

Fig. 4 SERS spectra of R6G

2.4.2 SERS衬底的长期稳定性

SERS衬底储存的长期稳定问题对于拉曼信号强度的影响至关重要。以 10^{-6} mol/L R6G分子作为拉曼探针,对FAgNPs和CNTs-FAgNPs两种基底进行长期稳定性检测,将 1650 cm^{-1} 选定为目标特征峰。图5(a)和5(c)分别是第1周到第6周R6G的拉曼光谱图,随着存储时间的推移,目标特征峰的拉曼信号逐渐递减。通过柱状图(图5(b)和5(d))可以更清晰的了解信号随时间的变化趋势。结果表明SERS衬底经过一周的储存后,AgNPs衬底对应R6G(1650 cm^{-1})的拉曼信号强度为24 371 a.u.,而CNTs-FAgNPs衬底对应 1650 cm^{-1} 附近的拉曼强度为37 882 a.u.,这也进一步说明AgNPs在负载功能化的CNTs后,有助于在其表面形成更多的拉曼活性位点,进一步促进信号的增强。其次经过6周后对衬底进行测试发现AgNPs衬底对应的信号强度是第一周的50.62%,令人惊喜的是CNTs-FAgNPs衬底检测R6G的信号衰减较缓慢,经过6周后,信号强度仅仅是第一周的85.00%。这些结果足以证明贵金属在添加了碳纳米管作为SERS衬底后,使得基底材料多了一层保护屏障,能够有效减缓材料氧化。

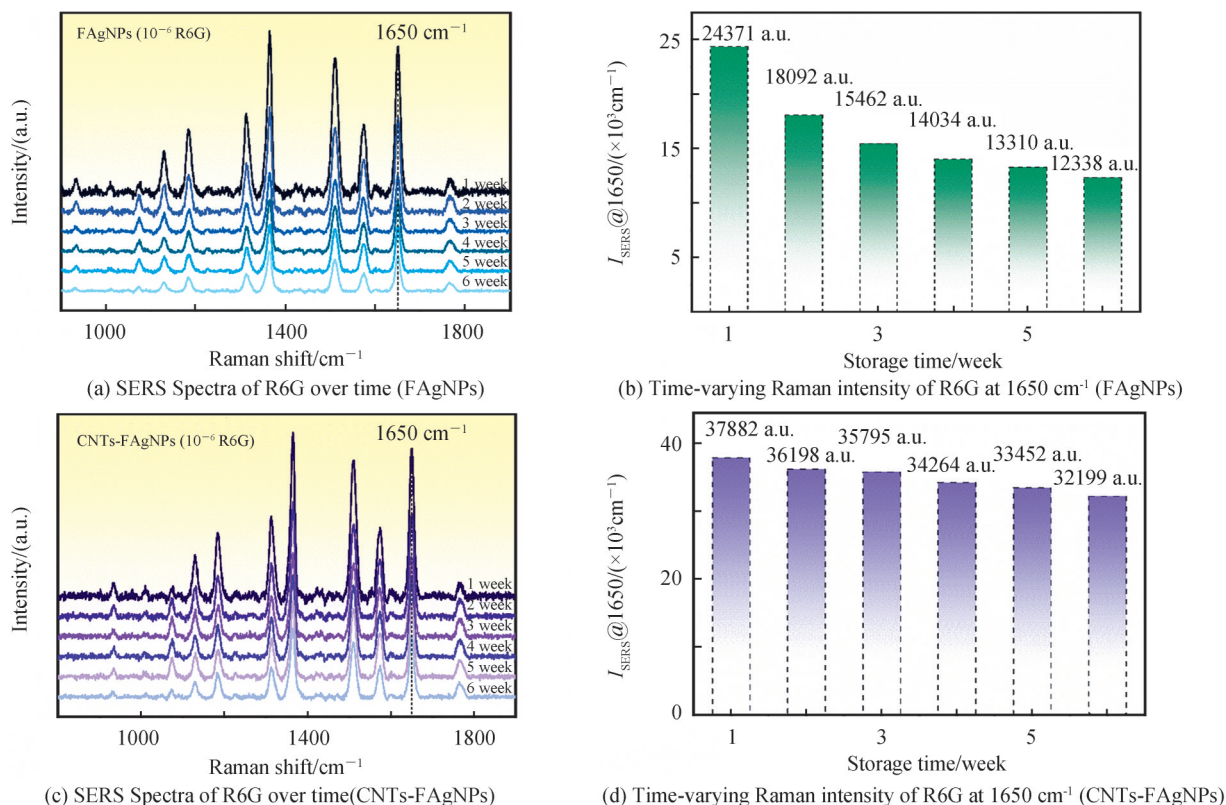


图5 SERS衬底的长期稳定性研究

Fig. 5 Study on long-term stability of SERS substrate

2.4.3 糠醛的SERS灵敏度检测

为了进一步探究基底对糠醛的检测性能,将糠醛分别配置成水溶液和变压器油溶液,利用CNTs-FAGNPs衬底进行检测。从纯水的SERS光谱上(图6(a))可以观察到,纯水经过衬底增强后没有明显的拉曼特征峰,因此纯水不影响糠醛的拉曼特征峰。同样的,对纯变压器油进行SERS检测(图6(b)),可以发现变压器油的特征峰比较复杂,所以在后期测试中,选择糠醛唯一不被变压器油干扰的拉曼峰 1703 cm^{-1} 作为糠醛的目标特征峰进行分析。图6(c)中,对不同浓度的糠醛-水溶液进行拉曼测试,得到了拉曼强度随不同浓度梯度的糠醛-水溶液变化的曲线。把位于 1670 cm^{-1} 位置的特征峰作为糠醛的目标特征峰,这是因为水分子在 $700\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 没有特征峰,而糠醛在 1670 cm^{-1} 的峰值变化比较明显。结果表明:随着浓度从 2000 mg/L 减小到 3.75 mg/L ,目标特征峰强度呈现递减趋势,最低检测限为 3.75 mg/L 。对比糠醛和R6G分子溶于水中的检测极限结果,发现R6G分子的检测限更低,这主要是由于相较于拉曼散射截面较大、共轭体系较多的R6G分子,糠醛分子的散射截面较小,且其呋喃环中虽然含有双键但是共轭体系较少,所以糠醛分子的拉曼信号虽然较弱,但仍有增强效果。图6(d)以CNTs-FAGNPs衬底检测了不同浓度的糠醛-变压器油溶液(糠醛浓度不同),糠醛与变压器油混合后,糠醛对应特征峰的位置明显变化,由 1670 cm^{-1} 偏移至 1703 cm^{-1} ,这是因为水介质转变为油介质时影响了糠醛分子振动。随着油中溶解糠醛浓度从 1000 mg/L 减小到 7 mg/L ,目标特征峰 1650 cm^{-1} 的强度呈现逐渐减小的趋势,最低检测限为 7 mg/L 。产生上述实验结果可能的原因有:1)功能化的CNTs与表面积较大的FAGNPs相结合,可以吸附更多的糠醛分子,使得拉曼信号增强;2)CNTs本身具有表面增强拉曼活性,与具有电磁增强特性的贵金属相结合,有望在产生更强的电磁耦合效应,从而产生更强的拉曼强度;3)除了FAGNPs与CNTs之间的“热点”以外,FAGNPs与金膜间还会电磁耦合形成“热点”,进一步促进拉曼信号的提升。实验中通过比较糠醛溶于水和变压器油溶液的检测下限,很明显糠醛在水中的检测限更低,其原因可能是绝缘油本身结构复杂且绝缘油和分解产物较多,而且油的粘性较大,糠醛分子经过分子热运动到达衬底表面更困难;同时入射激光穿过变压器油到达基底表面时已经被吸收有效能量,因此相较于水相介质,油相介质中的糠醛检测限较高。

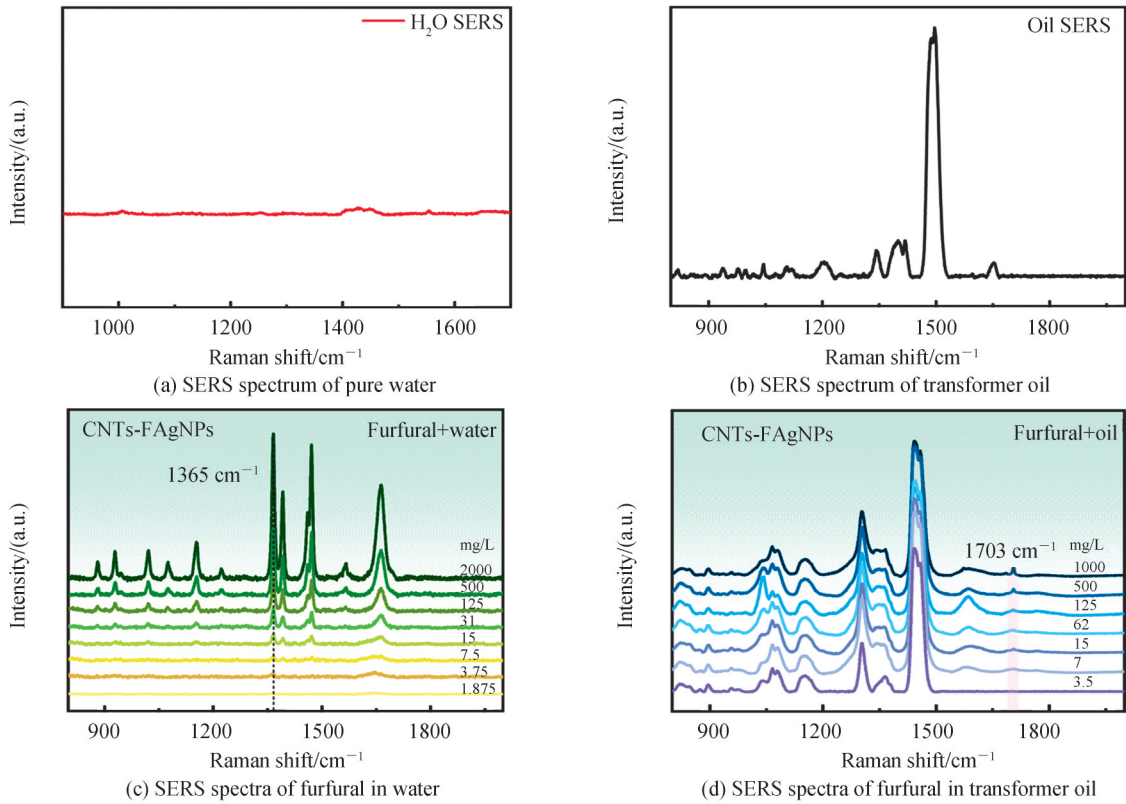
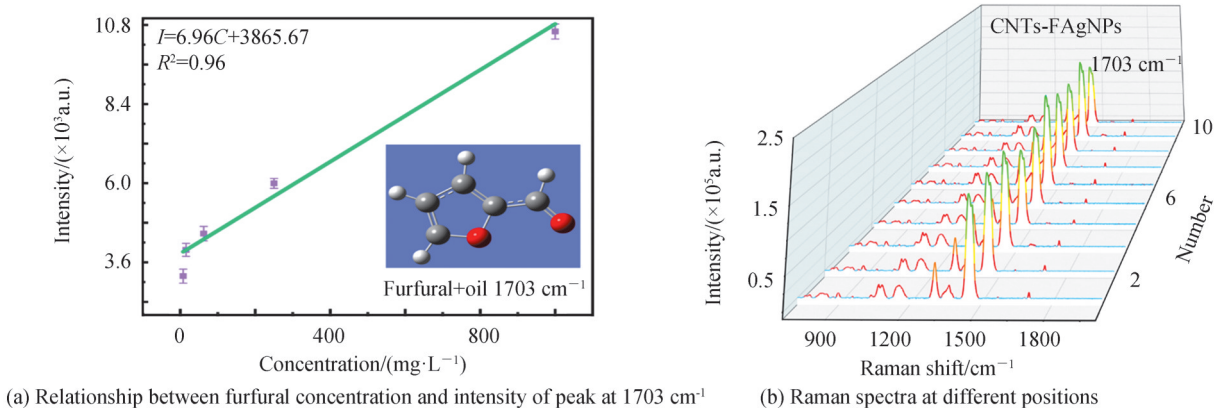


图6 糠醛的SERS灵敏度检测
Fig. 6 SERS sensitivity detection of furfural

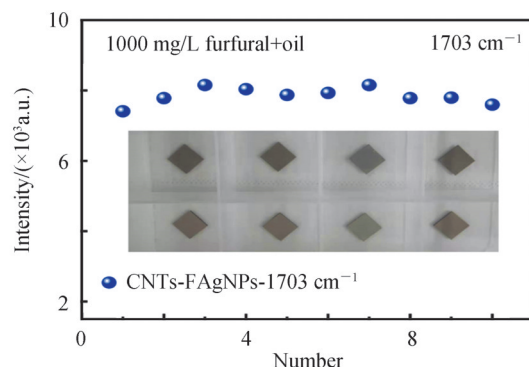
2.4.4 SERS衬底的可重复性研究

为实现变压器油中溶解糠醛SERS光谱原位检测的定量分析,建立了糠醛浓度与糠醛目标特征峰 1703 cm^{-1} 的强度定的数学关系(图7(a))。结果表明糠醛浓度为 $15\sim 1\,000\text{ mg/L}$ 范围内时,油中溶解糠醛浓度与拉曼强度呈线性关系, $I=6.96C+3865.67$ ($R^2=0.96$)。为了验证SERS基底原位检测变压器油中糠醛的可重复性,利用CNTs-FAgNPs基底在不同位置进行拉曼光谱检测,结果如图7(b)所示,同一基底不同位置处获取的拉曼光谱特征峰几乎变化很小。对同一基底不同位置检测拉曼光谱在特征峰 1703 cm^{-1} 处的强度进行分析(图7(c)),发现整体峰值高度集中在 $10\,000$ (a.u.)附近,相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD)值为 3.01% (变压器油中糠醛浓度为 $1\,000\text{ mg/L}$)。



(a) Relationship between furfural concentration and intensity of peak at 1703 cm^{-1}

(b) Raman spectra at different positions



(c) The variation of Raman intensity value of the characteristic peak 1703 cm^{-1} at different positions

图7 变压器油中糠醛SERS检测定量分析方法和SERS衬底的可重复性研究

Fig. 7 Quantitative analysis method for SERS detection of furfural in transformer oil and study on repeatability of SERS substrate

3 结论

本文为实现油中溶解微量糠醛的原位检测提供了一种新方法。利用氧化还原法制备了性能良好的FAGNPs基底,通过控制搅拌速度将功能化的CNTs引入到FAGNPs中,形成具有类花状结构的CNTs-FAGNPs表面增强基底。CNTs的引入,增加了FAGNPs的比表面积与吸附能力及更多的拉曼活性位点,起到了协同增强效果。CNTs-FAGNPs基底具有较好的增强能力和一致性。当CNTs含量为 0.05 mg/mL 时,糠醛在水中的最低检测下限达到 3.75 mg/L 。油中溶解糠醛检测下限达到 7 mg/L ,基底不同位置的RSD值仅为 3.01% 。综上所述,研制高灵敏度、一致性好的ITO-Au吸附CNT-FAGNPs SERS基底在实现变压器油中糠醛的检测领域具有巨大的应用潜力。

参考文献

- [1] CHEIM L, PLATTS D, PREVOST T, et al. Furan analysis for liquid power transformers [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2012, 25: 8-21.
- [2] 刘莎莎. 表面增强拉曼光谱化学增强的理论研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- [3] YUN Yuxin, CHEN Weigen, SUN Caixin, et al. Detection method of methane gas in transformer oil by photoacoustic spectroscopy [J]. Journal of Electrical Engineering, 2008, 34: 40-46.
云玉新, 陈伟根, 孙才新, 等. 变压器油中甲烷气体的光声光谱检测方法[J]. 中国电机工程学报, 2008, 34: 40-46.
- [4] CHEN Weigen, GU Zhaoliang, ZOU Jinxing, et al. Analysis of furfural dissolved in transformer oil based on confocal laser Raman spectroscopy [J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2016, 23(2): 915-921.
陈伟根, 顾朝亮, 邹经鑫, 等. 共聚焦激光拉曼光谱的变压器油中糠醛的分析[J]. 电子学报, 2016, 23(2): 915-921.
- [5] KACHLER J, HOHLEIN I. Aging of cellulose at transformer service temperatures. part 1: influence of type of oil and air on the degree of polymerization of pressboard, dissolved gases, and furanic compounds in oil [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2005, 21(2): 15-21.
- [6] SOMEKAWA T, FUJITA M, IZAWA Y, et al. Furfural analysis in transformer oils using laser raman spectroscopy [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(1): 229-231.
- [7] ZANG Qingce, GAO Yang, HUANG Luojiao, et al. Rapid and sensitive liquid chromatography - tandem mass spectrometric method for the quantitative determination of potentially harmful substance 5, 5'-oxydimethylenebis (2-furfural) in traditional Chinese medicine injections [J]. Acta Pharmaceutica Sinica B, 2018, 8(2): 235-241.
臧庆策, 高阳, 黄璐娇, 等. 快速和敏感液体 chromatography-tandem 质谱方法潜在的有害物质的定量测定 5, 5'-oxydimethylenebis (2-furfural) 中药注射 [J]. 药物学报 B, 2018, 8(2): 235-241.
- [8] LIU Xiaobo, ZHANG Ying, SHANG Meijie, et al. The effects of furoic acid and furfuryl alcohol on detection of furfural in transformer oil by high-performance liquid chromatography [J]. Chromatographia, 2020, 83(8): 927-932.
刘晓波, 张颖, 尚美杰, 等. 糠酸和糠醇对变压器油中糠醛的高效液相色谱检测的影响 [J]. 色谱, 2020, 83(8): 927-932.
- [9] CRISTIAN A G, LETÍCIA M. Chemometric approach to quantify 5-hydroxymethylfurfural and furfural obtained from sugarcane bagasse and peanut hull by UV [J]. BioEnergy Research, 2020, 13(3): 737-745.
- [10] YANG Mingxiu, LIU Guokun. A universal SERS aptasensor based on DTNB labeled GNTs/Ag core-shell nanotriangle

- and CS-Fe₃O₄ magnetic-bead trace detection of Aflatoxin B1[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 986:122-130.
- 杨明秀, 刘国坤. 基于DTNB标记GNTs/Ag核壳纳米三角形和CS-Fe₃O₄磁珠的黄曲霉毒素B1的通用SERS传感器[J]. *化学学报*, 2017, 986:122-130.
- [11] ABID H, SUN Dawen, PU Hongbin, et al. Bimetallic core shelled nanoparticles () for rapid detection of thiram and dicyandiamide contaminants in liquid milk using SERS[J]. *Food Chemistry*, 2020, 317:126429-126436.
- [12] REZAIKHAHKAIE V, YOUSEFI M H, et al. Enhanced Raman intensity of pollutants and explosives by using 2-mercaptoethanol controlled pyramid Ag - iron nanostructure embedded graphene oxide platform - ScienceDirect [J]. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 2020, 41: 100801.
- [13] CELIS F, SEGURA C. Analysis of biomolecules in cochineal dyed archaeological textiles by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1):6560-6581.
- [14] YU Borong, CAO Chentai, LI Pan, et al. Sensitive and simple determination of zwitterionic morphine in human urine based on liquid-liquid micro-extraction coupled with surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Talanta*, 2018, 186: 427-432.
- [15] 姚建林. 新型纳米级粗糙基底表面增强拉曼光谱研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2001.
- [16] WANG Zhenlin. New progress in the study of surface isoplasmons [J]. *Advances in Physics*, 2009, 29(3):287-324.
- 王振林. 表面等离激元研究新进展[J]. *物理学进展*, 2009, 29(3):287-324.
- [17] ROBERTO N, PAOLA R, CHIARA N, et al. New branched flower-like Ag nanostructures for SERS analysis[J]. *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 578:123600.
- [18] ZHANG Di, HUANG Li, LIU Bing, et al. Quantitative and ultrasensitive detection of multiplex cardiac biomarkers in lateral flow assay with core-shell SERS nanotags [J]. *Biosensors & Bioelectronics: The International Journal for the Professional Involved with Research, Technology and Applications of Biosensors and Related Devices*, 2018, 106: 204-211.
- [19] SHI Haiyang, CHEN Weigen, WAN Fu, et al. Application of self-assembled Raman spectrum-enhanced substrate in detection of dissolved furfural in insulating oil[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9: 1-12.
- 史海洋, 陈伟根, 万福, 等. 自组装拉曼光谱增强基板在绝缘油中溶解糠醛检测中的应用[J]. *纳米材料*, 2019, 9:1-12.
- [20] GU Zhaoliang, CHEN Weigen, YUN Yuxin, et al. Silver nano-bulks surface-enhanced Raman spectroscopy used as rapid in-situ method for detection of furfural concentration in transformer oil [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2018, 25(2):457-463.
- 顾朝亮, 陈伟根, 云玉新, 等. 纳米银块表面增强拉曼光谱快速原位检测变压器油中糠醛浓度[J]. *电工学报*, 2018, 25(2):457-463.
- [21] KIM J D, YUN H, et al. Antibacterial activity and reusability of CNT-Ag and GO-Ag nanocomposites [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283(15):227-233.
- [22] 叶巧云. 硅基金纳米活性基底的制备及表面增强拉曼散射特性的研究[D]. 昆明: 云南师范大学, 2018.
- [23] YAO J L, PAN G P, XUE K H. A complementary study of surface-enhanced Raman scattering and metal nanorod arrays [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2000, 72: 221-228.
- [24] ZHANG Jie, YIN Zenghe, ZHANG Xiaolei, et al. Quantitative SERS by electromagnetic enhancement normalization with carbon nanotube as an internal standard[J]. *Optics Express*, 2018, 26(18):23534-23539.
- [25] 傅冠久. 粗糙金属表面的光学性质及SERS效应的理论解释[D]. 上海: 上海交通大学, 1990.
- [26] 李国庆, 姜子秋, 明菊兰. DL/T 1458-2015 矿物绝缘油中铜、铁、铝、锌金属含量的测定 原子吸收光谱法[S]. 中国标准出版社, 2015.
- [27] LU Ya, ZHANG Congyun, ZHANG Dongjie, et al. Fabrication of flower-like silver nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2016, 27: 85-88.
- 陆亚, 张丛云, 张东杰, 等. 用于表面增强拉曼散射的花状银纳米粒子的制备[J]. *中国化学*, 2016, 27: 85-88.

SERS Detection of Furfural in Oil Based on CNTs-FAgNPs Substrate

YU Yin-hui, ZHU Wen-jiang, WU Sumin, ZHOU Qian

(China General Nuclear Power Research Institute Co., Ltd., Shenzhen, Guangdong 518000, China)

Abstract: As we all know safe and reliable operation of electrical equipment is the first line of defense to avoid major accidents in power systems. Electrical equipment will produce some aging characteristics due to electrical and thermal aging in the operation process, such as furfural, acetone, methanol, formic acid, acetic acid, etc. The study shows that furfural can be used to evaluate the aging life of transformers accurately. At present, the detection of furfural dissolved in oil mainly adopts high performance liquid chromatography and ultraviolet spectrophotometry. However, oil-paper insulation degradation products are diverse and complex, and these traditional methods are only suitable for laboratory operations. Raman spectroscopy enables in situ detection of furfural dissolved in oil without the need for extraction. In 2015, the Osaka Laser Technology Research Center in Japan realised the first in-situ Raman spectroscopic detection of furfural standard samples in transformer oil, with a minimum concentration of 104 mg/L, which is far from the standard for oil-paper insulation aging. Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) can effectively improve the detection sensitivity of the features to be tested, and it is very effective to introduce this technology to evaluate the aging state of electrical equipment. To the aging of the transformer oil in many features high sensitivity tests of furfural, the researchers developed the gold and silver core-shell structure used as SERS substrate. They found that the furfural characteristic peak intensity corresponding to the relative standard deviation of only 5.8%, the stability of the core-shell structure of basement is higher. Still, the gold nanoparticles were almost were silver shell coated leading to the sensitivity of detection can't play to the largest, the detection limit could only reach 20 mg/L, and the antioxidant capacity was weak. To solve the problems of SERS substrate such as low sensitivity, easy oxidation and poor homogeneity, some scientific researchers introduced carbon nanomaterials into the preparation of SERS substrate. Based on their large specific surface area, strong adsorption capacity and oxidation resistance, when combined with precious metal materials with strong electromagnetic enhancement characteristics, they were used to prepare of SERS substrate. It is expected that more metal nanoparticles will be adsorbed on the surface of the carbon material, forming more "hot spots" and generating stronger Raman signals. SERS has the potential to improve the in situ detection limit of dissolved furfural in oil. In this paper, the chemical reduction method was adopted, AgNO_3 was used as the precursor, ascorbic acid was used as the reducing agent, the crystal morphology was controlled by PVP, and the rough flower-like silver nanoparticles were generated by controlling the stirring rate. The functionalised CNTs were mixed with flower-like silver nanoparticles to prepare carbon nanotube-modified flower-like silver nanoparticles (CNT-FAgNPs). The key point of this technology is that after acidification treatment, carbon nanotubes adsorb more hydroxyl and carboxyl groups on their surface, which is convenient for better combination with FAgNPs. The CNT-FAgNPs were adsorbed on the surface of gold-coated (Indium Tin Oxide, ITO) glass as the SERS substrate to achieve high-sensitivity in situ detection of furfural dissolved in oil with different concentrations. Studies have shown that the structural gap of the rough three-dimensional nanostructures formed by the combination of nano silver flowers with electromagnetic enhancement effect and CNTs can effectively enhance the Raman signal, while the large specific surface area and strong adsorption capacity of CNTs promote the formation of more "hot spots". The lower limit of detection for furfural in transformer oil is up to 7 mg/L, and the relative standard deviation of characteristic peaks at different substrate positions is 3.01%, which proves that the prepared substrate has good sensitivity and consistency, showing great potential for in-situ detection of trace aging characteristics in transformer oil.

Key words: Dissolved furfural; Transformer oil; Surface enhancement; Carbon nanotubes; In situ detection

OCIS Codes: 300.6450; 300.6190; 300.6170; 120.4630