

# 水热法绿色合成纳米银及其在水体有机染料中的表面增强拉曼应用

薛长国<sup>1</sup>, 唐毓<sup>1</sup>, 李世琴<sup>1</sup>, 刘松<sup>1</sup>, 李本侠<sup>2</sup>

1. 安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001

2. 浙江理工大学理学院化学系, 浙江 杭州 310018

**摘要** 工业的发展导致大量染料被排放到水体中, 对水环境造成严重污染, 危害整个生态系统, 因此开发便携快速的检测技术至关重要。表面增强拉曼光谱技术具有单分子水平检测灵敏度高、检测周期短、分子指纹特异性等优点, 在水体有机染料检测领域的应用受到广泛关注, 但是该技术依赖于高增强能力和高信号重现性的可靠底物, 而底物的合成大多使用有毒有害原料, 会带来潜在的环境风险。无毒化学品、对环境无污染的溶剂和可再生材料的利用是绿色合成策略中值得重点考虑的因素。采用水热法绿色合成纳米银并用于表面增强拉曼技术, 检测水体中的有机染料。首先采用了一种简单、快速、绿色合成的方法, 以海藻酸钠为还原剂和稳定剂, 水为反应介质, 通过水热还原硝酸银实现了纳米银水溶胶的制备, 得到本实验的可靠底物。用紫外-可见分光光度法和透射电子显微镜分析了纳米银的结构和表面形貌, 结果表明, 制得的纳米银水溶胶粒径较大, 分布较宽, 分散良好且呈球形, 颗粒平均直径为 46 nm。将三种染料(亚甲基蓝、罗丹明 B 和碱性品红)配置成不同浓度梯度的溶液, 然后与制备好的银胶混合用于表面增强拉曼检测。检测染料溶液的拉曼光谱, 查阅文献分配指认特征峰; 染料纯溶液在  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度时能检测出拉曼特征峰, 但在  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  及更低浓度时已无特征峰; 检测银胶的拉曼光谱, 其并没有拉曼光谱峰, 表明银胶对混合液的拉曼光谱并没有背景影响; 银胶混合液的拉曼光谱特征峰位在低浓度梯度仍比较明显。结果表明, 通过该方法绿色合成的纳米银对三种染料均有较好的拉曼增强作用, 灵敏度能达到  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。随着人们对环境保护的重视, 以绿色方法合成的纳米银作为可靠基底的表面增强拉曼技术将在染料废水检测领域具有更广阔的应用前景。

**关键词** 染料; 表面增强拉曼光谱; 绿色化学; 海藻酸钠; 纳米银

**中图分类号:** O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)12-3722-05

## 引言

染料的大规模生产和广泛应用给地球生态带来了相当大的影响, 对水环境污染非常严重。然而, 对染料组分痕迹的检测和鉴定极具挑战性。传统色谱和光谱工具难以检测到微弱的光谱和化学信息<sup>[1]</sup>。

近年来, 表面增强拉曼光谱(SERS)在水体检测领域表现了巨大潜力。自 1974 年被人们发现以来, 该技术显示出极高的灵敏度和特异性<sup>[2-3]</sup>, 因此 SERS 是研究水溶液中化合物和生物样品的理想工具<sup>[4]</sup>。SERS 是一种基于金属纳米颗

粒表面分子吸附的痕量物质的定量分析技术, 在金属纳米粒子中, 纳米银(AgNPs)因有优良的光学、电子特性, 出色的抗菌活性和催化性等性能而得到广泛应用。如今, 制备纳米银的方法有很多, 如机械球磨法、电化学还原法、液相化学还原法、微波处理等。在这些方法中, 化学还原法由于其制备简单、成本低、易于对银纳米粒子的尺寸和形状进行控制而得到广泛的应用。柠檬酸钠、硼氢化钠、水合肼、苯胺是合成纳米银的常用还原剂。但是, 由于它们的毒性和生物相容性, 会造成严重的环境污染。因此使用无毒化学品、环境友好溶剂和可再生材料是未来材料合成发展的趋势。

海藻酸钠(sodium alginate, SA)是一种从海藻中分离出

收稿日期: 2019-10-25, 修订日期: 2020-02-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(11872001), 安徽省自然科学基金项目(1808085J30), 安徽省留学回国人员创新项目(201804031x07)资助

作者简介: 薛长国, 1978 年生, 安徽理工大学材料科学与工程学院副教授 e-mail: chgxue@foxmail.com

来的天然碳水化合物聚合物<sup>[5]</sup>，由于其生物相容性，低毒性，相对低的成本以及通过添加二价阳离子如  $\text{Ca}^{2+}$  而温和凝胶化而广泛用于食品和饮料，制药和生物工程工业。藻酸盐的羧基可以与  $\text{Ag}^+$  静电相互作用形成络合物，羟基将  $\text{Ag}^+$  还原为  $\text{Ag}^0$ ，随后原子聚结，形成金属团簇；由于静电斥力和空间效应，含有羧基的藻酸盐碎片产生的表面负电荷稳定了纳米颗粒，使其不与下一个颗粒聚集，从而制得 AgNPs。

本工作采用一种简单，快速和完全绿色的方法合成 AgNPs，使用海藻酸钠作为还原剂和稳定剂，水作为反应介质，通过水热法进行合成，并将其用于有毒染料的面增强拉曼光谱检测中。使用紫外-可见分光光度计和透射电子显微镜进行纳米银的表征与分析。进一步，对低浓度的染料（亚甲基蓝、罗丹明 B、碱性品红）溶液进行 SERS 的检测，为后续绿色化学制备 AgNPs 及水体检测提供研究基础。

## 1 实验部分

### 1.1 设备

鼓风干燥箱，型号 DHG-9247A；紫外-可见分光光度计，型号 UV1901PC；透射电子显微镜，型号 Tecnai G2 20；785 nm 激光器，型号 Laser785-5HS；光纤探头，型号 RPB-785-1.5-SS；光栅光谱仪，型号 Omini- $\lambda$ 5008i；Andor CCD，型号 iVac-316-CCD。

### 1.2 原料

海藻酸钠 (SA)，化学纯；硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ )，分析纯；亚甲基蓝 (MB)，分析纯；罗丹明 B (RhB)，分析纯；碱性品红 (BF)，分析纯；去离子水。

### 1.3 AgNPs 的合成

通过在水溶液中使用海藻酸钠水热还原  $\text{AgNO}_3$  实现了 AgNPs 的制备。将 30 mL 去离子水、1 mL  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$  和 1.6 mL 0.5% 海藻酸钠溶液在室温下混合，得到混合均匀的溶液，混合物转移到 50 mL 不锈钢反应釜中，将反应釜放置在鼓风干燥箱内，加热至  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ，6 h 后取出反应釜，冷却至室温，产物离心，沉淀物分散到 40 mL 0.05% 海藻酸钠水溶液形成纳米银水溶胶<sup>[6]</sup>。

### 1.4 材料的表征

使用紫外-可见分光光度计来进行 UV-Vis 光谱测量。具体表征方法为：取 2 mL 纳米银水溶胶于石英比色皿中，将比色皿置于分光光度计样品槽中测量，参比溶液为去离子水。紫外扫描波长范围为 300~800 nm。

利用透射电子显微镜 (TEM) 观察和表征纳米银颗粒的形态和尺寸。

### 1.5 拉曼光谱测量

调制不同浓度梯度的亚甲基蓝、罗丹明 B、碱性品红，将其与纳米银水溶胶混合后进行表面增强拉曼检测，设置不同的光谱参数，采集拉曼光谱，分析图谱。

## 2 结果讨论

### 2.1 AgNPs 的表征

本实验使用天然生物聚合物藻酸盐以“绿色”方法合成 AgNPs。藻酸盐起到还原剂和稳定剂的双重作用。所制备的纳米银水溶胶呈黄棕色。

通过紫外-可见分光光度计和透射电子显微镜对 AgNPs 进行表征。图 1(a) 为室温下所制备的纳米银水溶胶的 UV-Vis 光谱图，图中显示样品的表面等离子吸收峰波长 449 nm，表明溶液中存在纳米银<sup>[7]</sup>；峰形较宽，表明制得的纳米银水溶胶粒径较大，分布较宽。放置半个月后，其 UV-Vis 光谱图并未发生明显变化，可以证明所制备的纳米银水溶胶是稳定的。图 1(b) 为纳米银水溶胶的 TEM 图像。TEM 分析表明 AgNPs 分散良好且呈球形，颗粒平均直径为 46 nm。

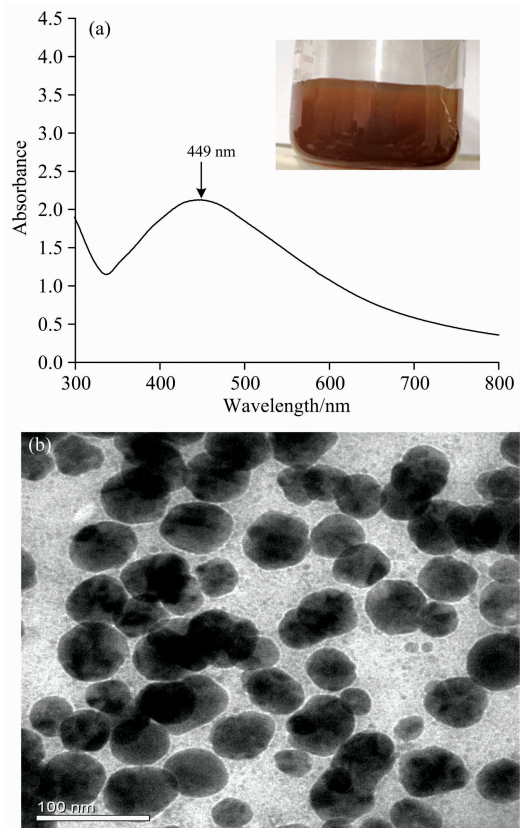


图 1 (a) AgNPs 的紫外可见吸收光谱，插图为纳米银水溶胶的实物图；(b) AgNPs 的 TEM 图像

Fig. 1 (a) UV-Vis absorption spectra of AgNPs, insets is physical maps of nanosilver hydrosols; (b) TEM image of AgNPs

### 2.2 AgNPs 对亚甲基蓝的 SERS 效应

亚甲基蓝 (methylene blue, MB) 是一种阳离子染料，可使棉花、丝绸和木材染色。吸入 MB 会导致呼吸困难，而通过口摄入 MB 会引起恶心，呕吐和精神错乱<sup>[8]</sup>。

配置不同浓度的 MB 水溶液并用保鲜膜封好。检测不同浓度的 MB 纯溶液的拉曼光谱，拉曼光谱检测参数设置均相同，样品功率为 100 mW，积分时间 15 s，累计次数 2 次。图 2 中从谱线  $f$  中可知银胶并没有拉曼光谱峰，说明银胶对混合液的拉曼光谱并没有背景影响； $a-e$  为 MB 纯溶液的拉曼光谱，MB 溶液浓度在  $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时 449, 778, 1 401

和  $1\ 628\ \text{cm}^{-1}$  附近能检测到特征峰, 查阅文献知在 449, 1 401 和  $1\ 628\ \text{cm}^{-1}$  附近的 MB 特征峰归属于 C—C, C—H 伸缩和 C—N—C 骨架弯曲振动<sup>[9]</sup>。随着 MB 溶液浓度的降低, 特征峰基本消失, 普通拉曼已检测不出。

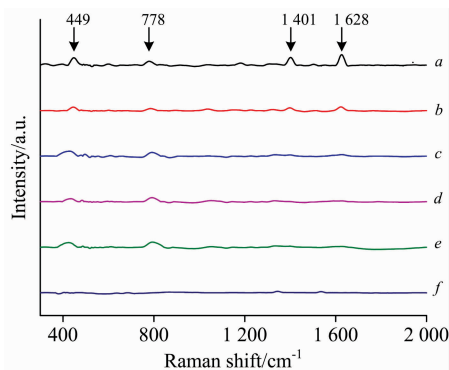


图 2 不同浓度的 MB 纯溶液拉曼光谱

*a*:  $5 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB 纯溶液; *b*:  $5 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB 纯溶液; *c*:  $2.5 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB 纯溶液; *d*:  $2.5 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB 纯溶液; *e*:  $2.5 \times 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB 纯溶液; *f*: 银胶拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of different concentrations of MB pure solution

*a*:  $5 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB pure solution; *b*:  $5 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB pure solution; *c*:  $2.5 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB pure solution; *d*:  $2.5 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB pure solution; *e*:  $2.5 \times 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB pure solution; *f*: Silver gel Raman spectroscopy

取 1 mL 纳米银水溶胶与 1 mL 不同浓度的亚甲基蓝溶液混合后, 将其置于超声波仪器中超声 5 min 后, 静置 2 h。将不同浓度的 MB 银胶混合液置于石英比色皿中进行拉曼检测, 参数设置如 2.2 节。图 3(a—e) 为不同浓度的 MB 银胶混合液 SERS 光谱, 图中 MB 浓度在  $5 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $2.5 \times$

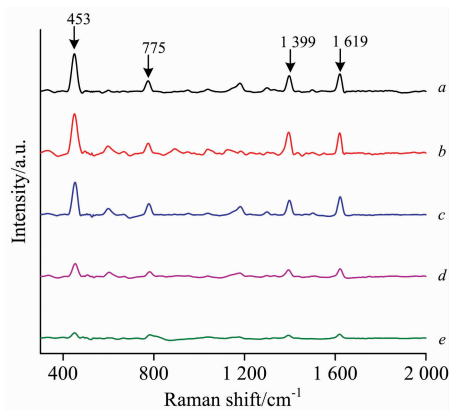


图 3 不同浓度的 MB 银胶混合液 SERS 光谱

*a*:  $5 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB SERS 光谱; *b*:  $5 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB SERS 光谱; *c*:  $2.5 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB SERS 光谱; *d*:  $2.5 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB SERS 光谱; *e*:  $2.5 \times 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB SERS 光谱

Fig. 3 SERS spectra of different concentrations of MB silver glue mixture

*a*:  $5 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB SERS; *b*:  $5 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB SERS; *c*:  $2.5 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB SERS; *d*:  $2.5 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB SERS; *e*:  $2.5 \times 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB SERS

$10^{-5}$  和  $2.5 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时均能检测到四个特征峰, 而且特征峰明显; MB 浓度在  $2.5 \times 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时特征峰不显著, 但仍能观察到峰位。

图 2 与图 3 相比较, 可以得出结论: 通过水热法绿色合成的纳米银对低浓度的 MB 溶液有明显的 SERS 效应, 检测浓度能达到  $2.5 \times 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 2.3 AgNPs 对罗丹明 B 的 SERS 效应

罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 是一种合成的有机红色染料, 具有高溶解度, 广泛用作食品中的着色剂和水示踪剂荧光, 但对人和动物具有致癌、生殖和神经毒性等<sup>[10]</sup>。

配置不同浓度的 RhB 水溶液并用保鲜膜封好。检测不同浓度的 RhB 纯溶液的拉曼光谱, 拉曼光谱参数设置均相同, 样品功率为 350 mW, 积分时间 20 s, 累计次数 4 次。图 4 中 *a—d* 为 RhB 纯溶液的拉曼光谱, RhB 溶液浓度在  $1 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时 603, 1 194, 1 284, 1 361, 1 506 和  $1\ 649\ \text{cm}^{-1}$  附近能检测到特征峰, 查阅文献知这些特征峰分别属于环变形振动、C—H 面内弯曲振动、C—C 桥梁伸缩振动、芳香族 C—C 伸缩振动、芳香族 C—C 伸缩振动和芳香族 C—C 伸缩振动<sup>[11]</sup>。随着 RhB 纯溶液浓度的降低特征峰逐渐消失, 普通拉曼已检测不出。

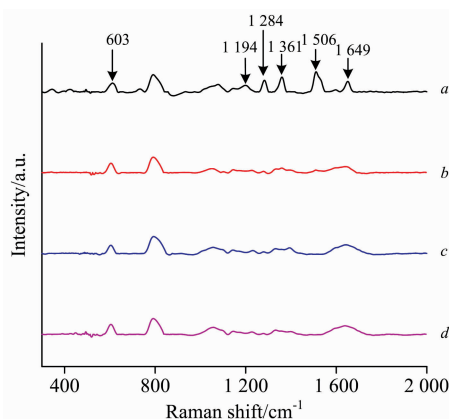


图 4 不同浓度的 RhB 纯溶液拉曼光谱

*a*:  $1 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB 纯溶液; *b*:  $1 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB 纯溶液; *c*:  $1 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB 纯溶液; *d*:  $1 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB 纯溶液

Fig. 4 Raman spectra of different concentrations of RhB pure solution

*a*:  $1 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB pure solution; *b*:  $1 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB pure solution; *c*:  $1 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB pure solution; *d*:  $1 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB pure solution

取 1 mL 纳米银水溶胶与 1 mL 不同浓度的 RhB 溶液混合后, 将其置于超声波仪中超声 5 min 后, 静置 2 h。将不同浓度的 RhB 银胶混合液置于石英比色皿中进行拉曼检测, 参数设置保持不变。图 5(a—d) 为不同浓度的 RhB 银胶混合液 SERS 光谱, 图中 RhB 浓度在  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-5}$  和  $1 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  均能检测到上述四个特征峰, 而且特征峰明显, 在 714, 1 006, 1 130, 1 236, 1 391 和  $1\ 593\ \text{cm}^{-1}$  处出现了新的特征峰, 这是 RhB 纯溶液所不具有的。

图 4 与图 5 相比较, 可以得出结论: 通过水热法绿色合

成的纳米银溶胶对低浓度的 RhB 溶液有明显的 SERS 效应, 检测浓度能达到  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

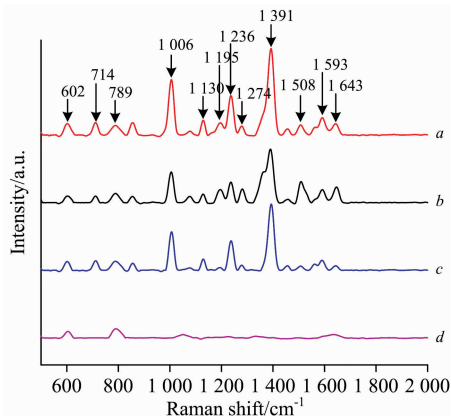


图 5 不同浓度的 RhB 银胶混合液 SERS 光谱

*a*:  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB SERS 光谱; *b*:  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB SERS 光谱; *c*:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB SERS 光谱; *d*:  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB SERS 光谱

Fig. 5 SERS spectra of different concentrations of RhB silver paste mixture

*a*:  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB SERS; *b*:  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB SERS; *c*:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB SERS; *d*:  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB SERS

#### 2.4 AgNPs 对碱性品红的 SERS 效应

碱性品红 (basic fuchsin, BF) 是三苯甲烷染料, 广泛用于纺织、化学分析和微生物染色。但其生物降解性差, 有毒性和致癌性<sup>[12]</sup>。

配置不同浓度的 BF 水溶液并用保鲜膜封好。检测不同浓度的 BF 纯溶液的拉曼光谱, 拉曼光谱参数设置均相同, 样品功率为 100 mW, 积分时间 5 s, 累计次数 1 次。图 6 中 *a-d* 为 BF 纯溶液的拉曼光谱, BF 溶液浓度在  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时 419, 1 176, 1 374 和 1 590  $\text{cm}^{-1}$  附近能检测到

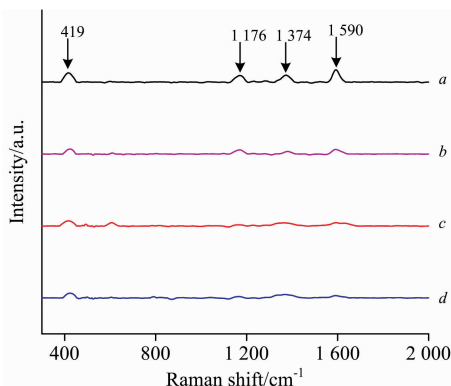


图 6 不同浓度的 BF 纯溶液拉曼光谱

*a*:  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF 纯溶液; *b*:  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF 纯溶液; *c*:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF 纯溶液; *d*:  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF 纯溶液

Fig. 6 Raman spectra of different concentrations of BF pure solution

*a*:  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF pure solution; *b*:  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF pure solution; *c*:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF pure solution; *d*:  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF pure solution

特征峰, 根据文献这些振动带分别被指定为平面外苯环变形, C—H 弯曲, N-苯基拉伸和平面内环拉伸弯曲振动<sup>[12]</sup>。随着 BF 纯溶液浓度的降低特征峰基本消失, 普通拉曼光谱已检测不出。

取 1 mL 纳米银水溶胶与 1 mL 不同浓度的 BF 溶液混合后, 将其置于超声波清洗机中超声 5 min 后, 静置 2 h。将不同浓度的 BF 银胶混合液置于石英比色皿中进行拉曼检测, 参数设置保持不变。图 7 为不同浓度的 BF 银胶混合液 SERS 光谱, 图中 BF 浓度在  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  均能检测到上述四个特征峰, 而且特征峰明显, 在 418, 1 169, 1 369 和 1 589  $\text{cm}^{-1}$  处出现了新的特征峰, 这是 BF 纯溶液所不具有的。

图 6 与图 7 相比较, 可以得出结论: 通过水热法绿色合成的纳米银对低浓度的 BF 溶液有明显的 SERS 效应, 检测浓度能达到  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

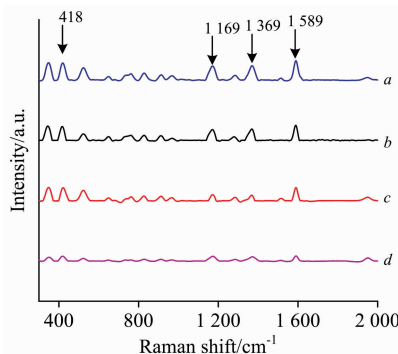


图 7 不同浓度的 BF 银胶混合液 SERS 光谱

*a*:  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF SERS 光谱; *b*:  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF SERS 光谱; *c*:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF SERS 光谱; *d*:  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF SERS 光谱

Fig. 7 SERS spectra of different concentrations of BF silver paste mixture

*a*:  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF SERS; *b*:  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF SERS; *c*:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF SERS; *d*:  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  BF SERS

### 3 结论

针对传统工具对水中有毒染料的检测存在费用高昂、灵敏度低等缺点, 提出利用表面增强拉曼光谱技术对有毒染料进行检测, 该方法具有制样简单、检出限高、重现性好等优点。同时, 为了遵循“绿色化学”的主旨, 使用海藻酸钠作为还原剂和稳定剂, 在水热条件下合成了纳米银溶胶, 作为表面增强拉曼光谱的可靠基底, 能够有效增强拉曼信号。利用 TEM 和 UV-Vis 对所合成的纳米银进行了表征, 表明制得的纳米银溶胶粒径较大, 分布较宽。配置不同浓度梯度的染料 (MB, RhB 和 BF) 溶液, 并与纳米银溶胶混合进行 SERS 研究。结果表明, 该纳米银溶胶作为表面增强拉曼光谱基底, 能够检测出  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的染料溶液, 且能猝灭染料的荧光, 使其特征峰均能很好地显示, 表明该纳米银粒子具有非常高的表面增强拉曼光谱活性。纳米银水溶胶 SERS 具有高灵敏度和检测速度, 用作水中染料的痕量检测表现优异, 有着巨大的应用前景。

## References

- [ 1 ] Liu D, Liu L, Ji L, et al. *Applied Surface Science*, 2019, 469: 262.
- [ 2 ] Cialla-May D, Zheng X S, Weber K, et al. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(13): 3945.
- [ 3 ] Xu F, Xie S, Cao R, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 243: 609.
- [ 4 ] Stiufluic R, Iacovita C, Lucaci C M, et al. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1): 47.
- [ 5 ] Qin Y. *Polymer International*, 2008, 57(2): 171.
- [ 6 ] Yang J, Pan J. *Acta Materialia*, 2012, 60(12): 4753.
- [ 7 ] Zhao X, Xia Y, Li Q, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 444: 180.
- [ 8 ] Zhang Y, Liu J, Du X, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(15): 4891.
- [ 9 ] Xiao G-N, Man S-Q. *Chemical Physics Letters*, 2007, 447(4): 305.
- [10] Geng J, Gu F, Chang J. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 375: 174.
- [11] Shaona C, Xin L, Yan G, et al. *Analyst*, 2015, 140(9): 3239.
- [12] Tira D-S, Potara M, Astilean S. *Materials Research Bulletin*, 2015, 64: 267.

# Hydrothermal Green Synthesis of Nano Silver and Its Application in Surface Enhanced Raman of Organic Dyes in Water

XUE Chang-guo<sup>1</sup>, TANG Yu<sup>1</sup>, LI Shi-qin<sup>1</sup>, LIU Song<sup>1</sup>, LI Ben-xia<sup>2</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China

2. Department of Chemistry, School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China

**Abstract** The development of industry has caused a large number of dyes to be discharged into water bodies, causing serious pollution to the water environment and harming the entire ecosystem. Therefore, it is important to develop portable and rapid detection technology. Surface-enhanced Raman spectroscopy has the advantages of high single-molecule level detection sensitivity, short detection cycle, and molecular fingerprint specificity. Its application in the field of water organic dye detection has received widespread attention, but this technology relies on reliable substrates with high enhancement and high signal reproducibility, but the synthesis of substrates mostly uses toxic and hazardous materials, posing potential environmental risks. The use of non-toxic chemicals, non-polluting solvents and renewable materials are important considerations in green synthesis strategies. In summary, this paper adopts a hydrothermal method to green synthesize nano-silver and use it in surface-enhanced Raman technology to detect organic dyes in water. First, a simple, fast, and green synthesis method was adopted, using sodium alginate as the reducing agent and stabilizer, and water as the reaction medium. The nano-silver hydrosol was prepared by hydrothermal reduction of silver nitrate, and a reliable substrate for this experiment was obtained. The structure and surface morphology of nano-silver were analyzed by UV-visible spectrophotometry and transmission electron microscopy. The results showed that the prepared nano-silver hydrosol had a large particle size, a wide distribution, a good dispersion and a spherical shape, and an average particle diameter 46 nm. Three dyes (methylene blue, rhodamine B, and basic fuchsin) were formulated into solutions of different concentration gradients and then mixed with the prepared silver gum for surface-enhanced Raman detection. The Raman spectrum of the dye solution was detected, and the characteristic peaks were identified by reference to the literature. Raman characteristic peak can be detected when the concentration of the pure solution is  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . However, there was no characteristic peak at  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  concentration or lower. The detection of the Raman spectra of the silver gum showed that there was no Raman peak, indicating that the silver gum had no background effect on the Raman spectra of the mixture. The Raman spectral characteristic peak position of the silver gum mixture is still relatively obvious at low concentration gradients. These results show that the Nano-silver synthesized by this method has a good Raman enhancement effect on the three dyes, and the sensitivity can reach  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . With the emphasis on environmental protection, the surface-enhanced Raman technology using Nano-silver synthesized by green method as a reliable substrate will have a broader application prospect in the field of dye wastewater detection.

**Keywords** Dye; Surface enhanced Raman spectroscopy; Green chemistry; Sodium alginate; Nano-silver

(Received Oct. 25, 2019; accepted Feb. 18, 2020)