

银纳米-泡沫铜基底的透射-表面增强 红外光谱法对福美双的检测

江欣承¹, 施林宏¹, 罗彬², 王东梅¹, 王照丽³, 范美坤¹, 龚正君^{1*}

1. 西南交通大学地球科学与环境工程学院, 四川 成都 611756
2. 四川省环境政策研究与规划院, 四川 成都 610041
3. 成都市环境保护科学研究院, 四川 成都 610072

摘要 表面增强红外光谱(SEIRAS)是一种极具潜力的分析技术,近年来被广泛应用于诸多领域。SEIRAS技术的关键在于具有红外增强效应的基底,但目前已有的SEIRAS基底制备的成本、步骤和耗时等都还有待优化。金属材料由于其不透光性,通常难以用作透射模式(T-SEIRAS)基底的衬底,本研究创新性地使用具有三维孔隙结构的泡沫铜材料作为衬底,基于置换反应在泡沫铜上负载银纳米粒子,研发出一种快速、简便、低成本的T-SEIRAS基底制备方法。优化了银离子溶液浓度、表面活性剂用量、反应时间等主要影响因素,结果表明:硝酸银($0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)用量为10 mL,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)($0.05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)用量为2 mL,反应时间为30 s时,基底红外增强效果最好。通过扫描电镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)对SEIRAS透射基底的表征,表明从几十到一百纳米尺度的银纳米被成功负载于泡沫铜衬底上。优化制备的银纳米-泡沫铜SEIRAS透射基底可对探针分子11-巯基十一烷酸(MUA)及福美双农药产生明显的红外信号增强,对MUA在 1689 cm^{-1} 处的增强达32.7倍,对福美双在 1371 cm^{-1} 处的增强达2.9倍。分别考察了福美双 1236 , 1371 和 1495 cm^{-1} 处的吸收信号强度与浓度的线性拟合情况, 1236 cm^{-1} 处的线性最优,相关系数为0.923。该基底对福美双的检出限为 $0.024 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。研究结果为快速、简便制备SEIRAS透射基底提供了新方案,为福美双等有机污染物的现场应急快速检测提供了新思路。

关键词 银纳米粒子; 泡沫铜; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP); 11-巯基十一烷酸(MUA); 福美双; 表面增强红外吸收

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1809-06

引言

1980年Hartstein等^[1]发现金属薄膜表面吸附有机物后红外光谱信号有显著增强,从而开创了表面增强红外光谱(surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, SEIRAS)研究的时代。SEIRAS和表面增强拉曼光谱(SERS)都属于表面增强振动光谱,能使某些表面分子的光学信号放大几十甚至几百万倍,具有高灵敏度并能完整呈现有机分子的结构信息的优点,成为新型的界面化学研究的重要手段^[2]。在SEIRAS研究中多采用的衰减全反射(ATR)的采样模式实现界面反应过程跟踪,实现包括水在内的液相化学反

应的原位监测^[3-4]。Brown等^[5]将透射式表面增强红外光谱(T-SEIRAS)方法用于选择性抗原吸附,实现了通用型红外光谱仪上的样品快速测试,拓展了SEIRAS的应用,为SEIRAS方法研究及应用提供了新思路。

福美双是一种杀菌剂,因其对环境的危害和对生物的毒性,已被WHO列为有害农药^[6],2018年被欧盟委员会宣布禁用。我国暂时未将福美双纳入禁用限用名单,其在环境和食品安全等领域的影响和危害还在持续。目前对福美双的检测方法主要有分光光度法、液相色谱法、顶空气相色谱法和液相色谱质谱法等,近年有较多研究尝试使用SERS技术检测福美双,主要是基于种子生长法^[7-8]制备基底实现其检测。拉曼设备昂贵和种子生长法制备基底步骤的繁琐耗时限制了福美双的检测,使其难以实现快速检测和推广。

收稿日期: 2019-05-22, 修订日期: 2019-09-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(21777131, 21307099), 四川省重点研发项目(2018GZ0400)资助

作者简介: 江欣承, 1994年生, 西南交通大学地球科学与环境工程学院硕士研究生 e-mail: jiangxincheng1994@126.com

* 通讯联系人 e-mail: gongzhengjun@126.com

SEIRAS 和 SERS 机理相同,都具有高灵敏度的特点,因此研究一种低成本的 T-SEIRAS 基底,实现福美双的快速检测具有很好的理论及实际应用价值。

采用改进置换反应的方法,在泡沫铜上原位生长上贵金属纳米粒子制得 T-SEIRAS 基底,利用探针分子 11-巯基十一烷酸(MUA)实现对基底的光学性能的系统优化,在此基础上建立测定福美双的 SEIRAS 新方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸银 (AgNO_3 , 99.9%), 聚乙烯吡咯烷酮 [PVP, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, $M_w = 55\ 000\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$], 11-巯基十一烷酸 [MUA, $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$, 95%], 福美双 [$(\text{CH}_3)_2\text{NCSS}_2\text{CSN}(\text{CH}_3)_2$, 99%] 均购自 Sigma-Aldrich 公司(上海, 中国)。泡沫铜购自昆山嘉亿万盛电子有限公司(昆山, 中国)。

Spectrum Two 傅里叶变换红外光谱仪(Perkin Elmer, 美国), JSM 7800F 场发射扫描电镜(JEOL, 日本), ESCAL-ab250 型 X 射线光电子能谱仪(Thermo Scientific, 美国)。

1.2 银纳米-泡沫铜基底制备及优化

采用 PVP 改进置换反应的方法,向硝酸银溶液中添加 PVP,并与泡沫铜反应,获得银纳米-泡沫铜 T-SEIRAS 基底,制备流程见图 1。

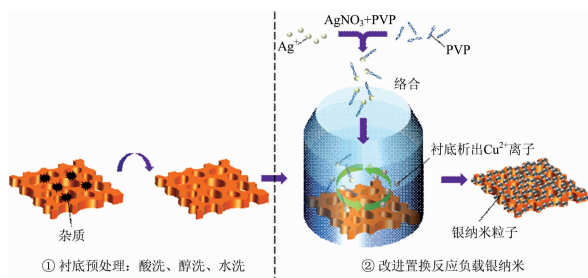


图 1 银纳米-泡沫铜 SEIRAS 透射基底的制备过程

Fig. 1 The preparation process of Ag NPs-Cu foam SEIRAS substrate

银纳米-泡沫铜 T-SEIRAS 基底制备优化如下:用 3.6% 的稀 HCl 溶液浸泡泡沫铜 10 min,再用无水乙醇、超纯水依次冲洗干净,以去除泡沫铜表面的杂质。(1) AgNO_3 浓度优化:即将 10 mL AgNO_3 (浓度从 $0.1 \sim 2\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 与 0.1 mL $0.05\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 PVP 混合。然后把经过预处理的泡沫铜衬底浸没在混合液中,并振荡 30 s。之后基底依次用无水乙醇、超纯水冲洗,氮气吹干。(2) PVP 用量优化:将 10 mL AgNO_3 (浓度为优化得到的 $0.2\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 与 $0.05\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 PVP ($0.02 \sim 5\ \text{mL}$) 混合作为前驱溶液制备银纳米-泡沫铜基底,反应时间 30 s,找到最优的 PVP 用量。(3) 反应时间优化:将 10 mL AgNO_3 与 $0.05\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 PVP 混合,反应时间分别持续 $5 \sim 120\ \text{s}$,找出最优的反应时间。在优化实验中,均使用 $1\ \text{mL}\ 1\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ MUA 的乙醇溶液,浸泡 30 min,然后测试基底上的 MUA 浓度,以 $1\ 689\ \text{cm}^{-1}$

处最大峰值为优化的依据。

1.3 扫描电镜(SEM)表征和 X 射线光电子能谱(XPS)表征

用 JSM 7800F 场发射扫描电镜,在 10 kV 下观察优化后的 SEIRAS 透射基底表面银纳米粒子的形貌。通过 X 射线光电子能谱,对优化后的 SEIRAS 透射基底表面化学元素进行分析,以证明银纳米的成功负载。

1.4 最优银纳米-泡沫铜 SEIRAS 透射基底对福美双农药的检测应用

将福美双农药溶解于乙醇中,配制待测溶液。将最优银纳米-泡沫铜 SEIRAS 透射基底放入待测溶液中浸泡 30 min,然后用氮气吹干。在红外光谱仪的透射模式下采集红外光谱。扫描范围为 $400 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$,分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。

对于最优基底进行增强因子计算的方法借鉴 SERS 技术中常用的增强因子计算等式^[9],如同王倩等^[10]以此来计算 SEIRAS 的增强倍数。该公式如式(1)

$$EF = (I_{\text{SEIRAS}} C_{\text{IR}}) / (I_{\text{IR}} C_{\text{SEIRAS}}) \quad (1)$$

式中 I_{SEIRAS} 和 I_{IR} 分别是银纳米-泡沫铜基底和普通泡沫铜吸附的待测物分子的选定红外峰的强度。 C_{SEIRAS} 和 C_{IR} 分别是浸泡银纳米-泡沫铜基底和普通泡沫铜的待测物溶液浓度。

2 结果与讨论

2.1 银纳米的最优负载条件

2.1.1 AgNO_3 溶液浓度优化

MUA 在银纳米-泡沫铜 SEIRAS 透射基底上的红外吸收信号明显的出峰位置主要是 $1\ 689$, $2\ 849$ 和 $2\ 916\ \text{cm}^{-1}$ [图 2(e)],其中 $1\ 689\ \text{cm}^{-1}$ 处的红外吸收峰与其他峰分离及信号明显,因此在后续实验中以 $1\ 689\ \text{cm}^{-1}$ 处信号作为依据。 AgNO_3 浓度对基底的性能影响非常明显,导致基底上探针分子 MUA 的红外吸信号收剧烈变化[如图 2(a)所示],硝酸银的浓度为 $0.2\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,SEIRAS 信号最强,因此选择此浓度进行后续实验。

2.1.2 PVP 用量优化

PVP 是一种封端剂,可以起到稳定剂的效果,防止纳米粒子团聚^[11]。纳米粒子的形貌会影响表面增强红外的信号增强效果。考察 PVP 用量 ($0.05\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $0.02 \sim 5\ \text{mL}$) 对 SEIRAS 信号的影响,结果如图 2(b)。PVP 用量为 2 mL 时,SEIRAS 信号最强,因此选择此用量进行后续实验。

2.1.3 基底反应时间优化

由图 2(c)可知,置换反应时间对制备的 T-SEIRAS 基底的信号有明显影响,本方法制备银纳米-泡沫铜 SEIRAS 透射基底的置换反应时间选择为 30 s。

2.1.4 T-SEIRAS 基底对 MUA 的响应效果

测定了 MUA 的压片红外光谱如图 2(d),其红外出峰位置主要在 722 , 936 , $1\ 293$, $1\ 469$, $1\ 699$, $2\ 850$ 和 $2\ 919\ \text{cm}^{-1}$ 处。MUA 在 T-SEIRAS 基底上的红外光谱如图 2(e),峰位置在 718 , 899 , $1\ 285$, $1\ 470$, $1\ 689$, $2\ 849$ 和 $2\ 916\ \text{cm}^{-1}$ 处。对比其峰型、峰位置,本文制备的基底对 MUA 分子探针的红外信号出峰基本不变形、位移小,性能稳定。

SEIRAS 信号增强明显的峰主要在 $1\ 689$, $2\ 849$ 和 $2\ 916$

cm^{-1} , 其中 $1\ 689\ \text{cm}^{-1}$ 为 MUA 分子中羧基的伸缩振动, $2\ 849$ 和 $2\ 916\ \text{cm}^{-1}$ 分别为 MUA 分子中亚甲基的对称伸缩振动和不对称伸缩振动^[12-13]。 $1\ 689\ \text{cm}^{-1}$ 处峰分离及信号明

显, 根据式(1), 此波数的银纳米-泡沫铜 T-SEIRAS 的增强倍数约为 32.7 倍。

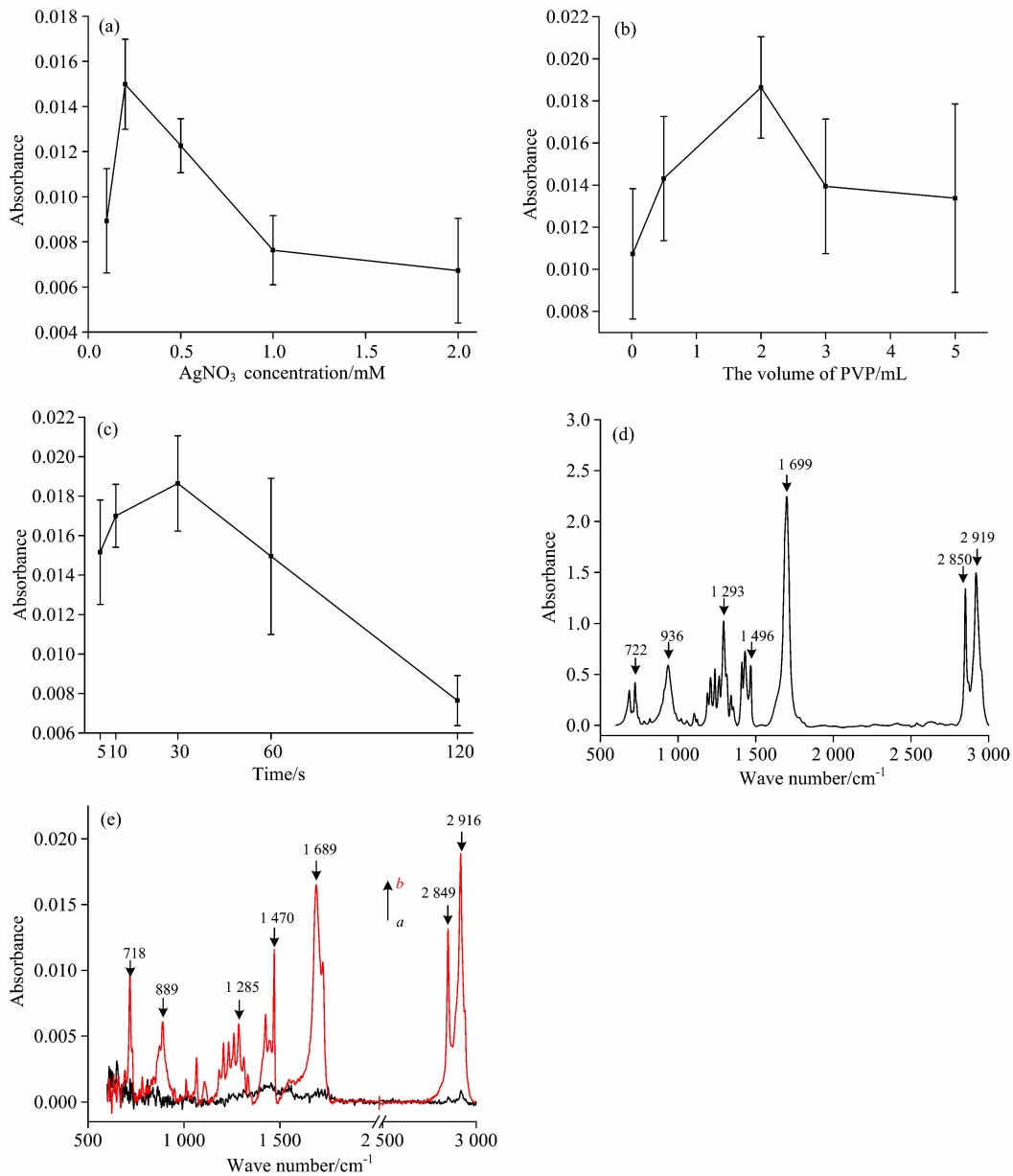


图 2 (a) AgNO_3 浓度对 MUA 的 SEIRAS 信号影响; (b) PVP 用量对 MUA 的 SEIRAS 信号影响; (c) 反应时间对 MUA 的 SEIRAS 信号影响; (d) MUA 压片红外光谱图; (e) MUA 的 SEIRAS 光谱图 (1: 普通泡沫铜衬底; 2: 银纳米-泡沫铜 SEIRAS 透射基底)

Fig. 2 (a): Effect of AgNO_3 concentration on SEIRAS signal of MUA; (b): effect of PVP volume on SEIRAS signal of MUA; (c): effect of reaction time on SEIRAS signal of MUA; (d): infrared spectrum of MUA (KBr pellet method); (e): SEIRAS spectra of MUA (1: Cu foam; 2: Ag NPs-Cu foam T-SEIRAS substrate)

2.2 扫描电镜 (SEM) 表征和 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征

泡沫铜具有孔隙结构[如图 3(a)和(b)], 本研究制备的银纳米-泡沫铜基底可以采用红外透射模式。采用 SEM 对所制备的 T-SEIRAS 基底进行表征, 从图 3(c)可见, 未负载银纳米的时材料表面平整光滑; 图 3(d)展示大量密集的银纳米

结构生长于泡沫铜表面, 这些岛状银纳米的尺寸在几十到一百纳米范围, 岛状贵金属纳米结构有利于红外信号增强。

采用了 XPS 表征分析银纳米-泡沫铜 T-SEIRAS 的表面元素。由图 4 可知, 材料的主要的元素为 C, O, Cu 和 Ag, 含量分别为 56.51%, 27.05%, 13.24% 和 3.2%, 从 Ag3d

插图可充分证明银纳米的成功负载。

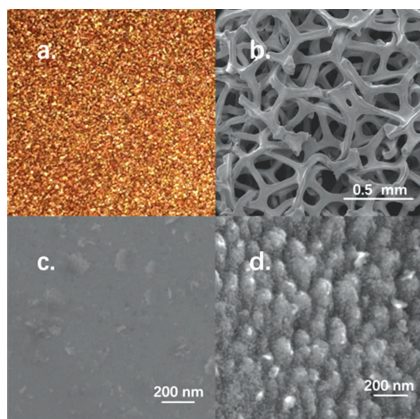


图 3 (a) 泡沫铜实物图; (b), (c) 泡沫铜电镜图; (d) 银纳米-泡沫铜 SEIRAS 透射基底电镜图

Fig. 3 (a) Photo of Cu foam; (b), (c) SEM images of Cu foam; (d) SEM image of Ag NPs-Cu foam T-SEIRAS substrate

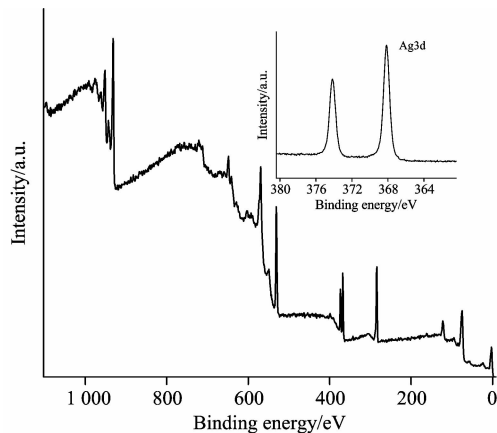


图 4 银纳米-泡沫铜 T-SEIRAS 透基底的 XPS 表征图

Fig. 4 XPS spectrum of Ag NPs-Cu foam T-SEIRAS substrate

2.3 银纳米-泡沫铜 SEIRAS 透射基底对福美双的红外信号增强效果

测定了福美双的压片红外光谱, 其出峰位置主要在 1 038, 1 148, 1 235, 1 374 和 1 503 cm^{-1} 处, 根据图 5(b) 中福美双的分子结构式可知, 其中 1 038 cm^{-1} 归属于 C=S 的伸缩振动, 1 148 和 1 235 cm^{-1} 归属于 $\delta(\text{CNC})$, $\delta(\text{HCN})$, $\nu(\text{C-N})$ 和 $\nu(\text{CH}_3)$, 1 374 cm^{-1} 归属于 $\nu(\text{C-N})$ 偶联于 $\delta_s(\text{CH}_3)$, 1 503 cm^{-1} 归属于 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ [14]。

图 5(a) 是福美双在 T-SEIRAS 基底上的红外透射光谱图。福美双在 T-SEIRAS 基底上的峰位主要在 1 045, 1 140, 1 236, 1 371 和 1 495 cm^{-1} 处, 与压片测定福美双的峰型、峰位置相比有轻微变化。这可能与福美双吸附在金属表面后, 两个 S 原子与金属形成的双齿配合物有关 [14]。图 5(a) 中 a 和 b 分别是 1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 福美双吸附于普通泡沫铜衬底和银纳米-泡沫铜 T-SEIRAS 基底后的红外吸收信号。1 371 cm^{-1} 处峰信号明显, 且与其他峰分离较好。根据式(1), 用 1 371 cm^{-1} 处的红外吸收峰计算增强倍数, 银纳米-泡沫铜

SEIRAS 透射基底对福美双的增强倍数约为 2.9 倍。

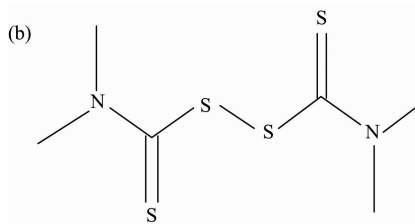
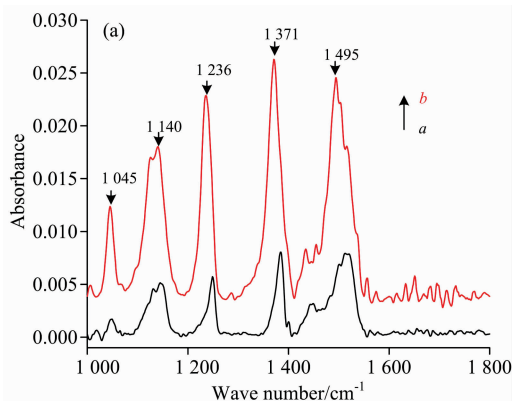


图 5 (a) 1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 福美双的 SEIRAS 光谱图; (b) 福美双(thiram)的分子结构式

Fig. 5 (a) SEIRAS spectra of 1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ thiram; (b) molecular formula of Thiram

2.4 福美双浓度与红外吸收信号的线性拟合

银纳米-泡沫铜透射 T-SEIRAS 基底检测福美双的信号响应, 并对谱峰峰高进行了线性拟合。在 0.1, 0.4, 0.6, 0.8 和 1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内, 选择了 1 236, 1 371 和 1 495 cm^{-1} 处的红外信号进行分析, 结果如图 6 所示, 相关系数分别为 0.923, 0.896 和 0.850。可以看出, 1 236 cm^{-1} 处的特征峰信号强度与福美双浓度的线性关系最好。

2.5 T-SEIRAS 法检测福美双的检出限

考察了方法的灵敏度, 0.1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 福美双的 SEIRAS 信号明显, 0.08 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时信号和噪音难辨, 故银纳米-泡沫铜 T-SEIRAS 法对福美双农药的检出限为 0.1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 0.024 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。与已报道的 FL-FTIR [15] 检测福美双中 0.098 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液检出限相比有所提升。

另有报道 [10] 采用水热法合成银纳米后以压片法测定福美双, 可实现对福美双的超低浓度检测, 该方法没有基底可预先制备, 所以难于实现现场快速分析。与之相比, 本研究的基底制备可实现预制和便于携带, 促使检测更加便捷, 更有望应用于福美双的现场快速检测。

3 结论

研发了一种基于改进置换反应原理制备红外透射基底的方法, 具备快速、简便、低成本的优点, 且基底的灵敏度较好, 有良好的实际应用价值。由于基底为三维孔隙结构, 未来有很大潜力将其应用于流体中污染物的检测, 比如对液体中福美双的表面增强红外检测将有较好的应用前景。

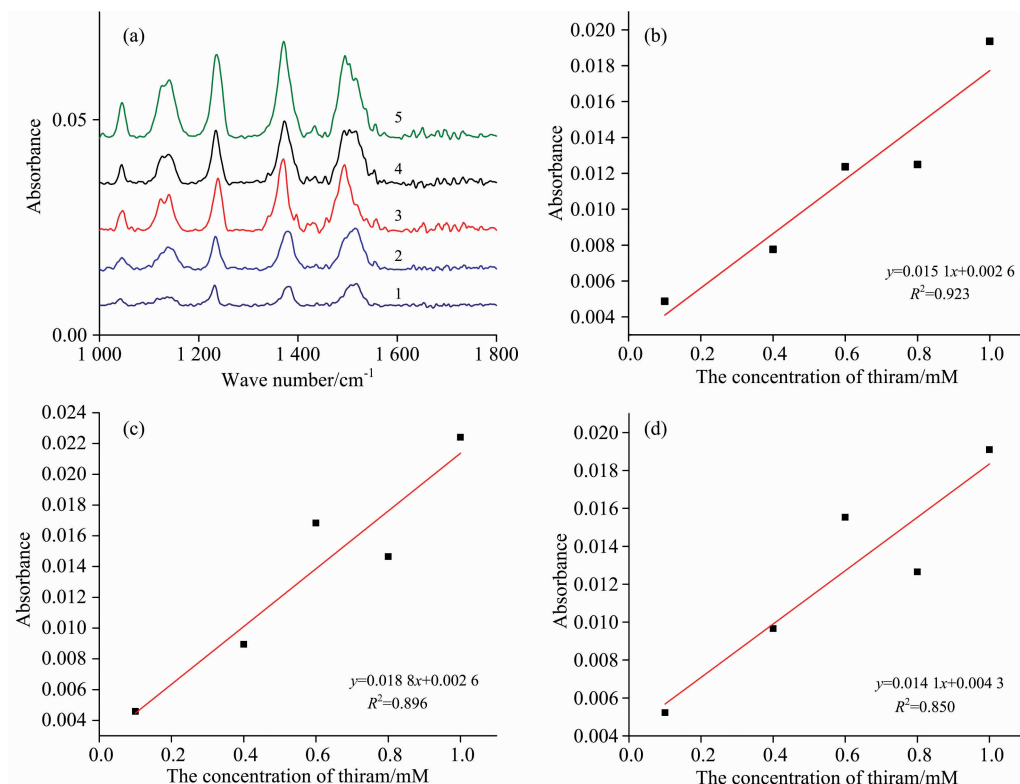


图 6 不同浓度福美双向的 SEIRAS 光谱 (a) (1: 0.1 mmol · L⁻¹; 2: 0.4 mmol · L⁻¹; 3: 0.6 mmol · L⁻¹; 4: 0.8 mmol · L⁻¹; 5: 1 mmol · L⁻¹) 和不同波数处吸收强度与福美双浓度的拟合曲线: 1 236 cm⁻¹ (b), 1 371 cm⁻¹ (c), 1 495 cm⁻¹ (d)

Fig. 6 SEIRAS spectra of thiram with different concentration (a) (1: 0.1 mmol · L⁻¹; 2: 0.4 mmol · L⁻¹; 3: 0.6 mmol · L⁻¹; 4: 0.8 mmol · L⁻¹; 5: 1 mmol · L⁻¹) and the fitting curve of infrared absorption intensity with the concentration at wave-numbers of 1 236 cm⁻¹ (b), 1 371 cm⁻¹ (c), 1 495 cm⁻¹ (d)

References

- [1] Hartstein A, Kirtley J R, Tsang J C. Physical Review Letters, 1980, 45(3): 201.
- [2] Ataka K, Heberle J. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 388(1): 47.
- [3] Xu J Y, Chen T W, Bao W J, et al. Langmuir, 2012, 28(50): 17564.
- [4] WANG Li-xu, JIANG Xiu-e(王立旭, 姜秀娥). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2012, 40(7): 975.
- [5] Seelenbinder J A, Brown C W, Pivarnik P, et al. Analytical Chemistry, 1999, 71(10): 1963.
- [6] Organization W H. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification, 2009.
- [7] Liang X, Wang Y S, You T T, et al. Nanoscale, 2017, 9(25): 8879.
- [8] Zhu J, Liu M J, Li J J, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 189: 586.
- [9] Le Ru E C, Blackie E, Meyer M, et al. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(37): 13794.
- [10] WANG Qian, ZHANG Pu-dun(王倩, 张普敦). Journal of Beijing University of Chemical Technology · Natural Science Edition(北京化工大学学报 · 自然科学版), 2013, (5): 39.
- [11] GUO Xue-yi, DENG Duo, LI Yu, et al(郭学益, 邓多, 李宇, 等). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2015, 25(9): 2484.
- [12] Jordan C E, Frey B L, Kornguth S, et al. Langmuir, 1994, 10(10): 3642.
- [13] Smith E L, Alves C A, Anderegg J W, et al. Langmuir, 1992, 8(11): 2707.
- [14] Sánchez-Cortés S, Domingo C, García-Ramos J V, et al. Langmuir, 2001, 17(4): 1157.
- [15] Cassella A R, Cassella R J, Garrigues S, et al. Analyst, 2000, 125(10): 1829.

Transmission Surface Enhanced Infrared Spectroscopy Based on AgNPs-Cu Foam Substrate for the Detection of Thiram Pesticides

JIANG Xin-cheng¹, SHI Lin-hong¹, LUO Bin², WANG Dong-mei¹, WANG Zhao-li³, FAN Mei-kun¹, GONG Zheng-jun^{1*}

1. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China

2. Sichuan Academy of Environmental Policy Research and Planning, Chengdu 610041, China

3. Chengdu Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610072, China

Abstract Surface enhanced infrared absorption spectroscopy is a promising analytical technique and has been widely used in many fields recently. The key to the SEIRAS spectroscopy lies in the preparation of substrate with infrared enhancement effect. However, the cost, process steps and consuming time of the SEIRAS substrate preparation method have yet to be optimized. Metal materials are usually difficult to be used as support materials for transmission SEIRAS (T-SEIRAS) substrates due to its opacity. In this study, we innovatively used copper foam materials with a three-dimensional pore structure as support materials and loaded silver nanoparticles on copper foam based on improved displacement reaction principle. A fast, simple and low-cost method for preparing T-SEIRAS substrate was developed in this research. The dosage of surfactant and reaction time were optimized. The results showed that when the dosage of silver nitrate ($0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) was 10 mL, the dosage of Polyvinylpyrrolidone (PVP) ($0.05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) was 2 mL and the reaction time was 30 s, the infrared enhancement effect of the substrate was optimum. The characterization of SEIRAS substrate by scanning electron microscopy (SEM) and X ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that silver nanoparticles, from tens to one hundred nanometer, were successfully loaded on the Cu foam. The optimized AgNPs-Cu foam SEIRAS transmission substrate could significantly enhance the infrared signal of the probe molecule 11-mercaptoundecanoic acid (MUA) and the thiram pesticide. Its enhancement multiple of MUA at 1689 cm^{-1} is 32.7 times, and 2.9 times of thiram at 1371 cm^{-1} . Linear fitting of absorption signal intensity at 1236 , 1371 , 1495 cm^{-1} and the concentration of thiram was investigated. Linear optimum was found at 1236 cm^{-1} with a correlation coefficient of 0.923. The detection limit of thiram was $0.024 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. The experimental results of this study provide a new scheme for the rapid and simple preparation of SEIRAS transmission substrate and a new idea for the rapid on-site detection of thiram pesticide.

Keywords Silver nanoparticles; Copper foam; Polyvinylpyrrolidone (PVP); 11-mercaptoundecanoic acid (MUA); Thiram; Surface enhanced infrared absorption

(Received May 22, 2019; accepted Sep. 17, 2019)

* Corresponding author