

基于铜网置换反应的微纳结构 SERS 基底制备和应用

李光茂, 乔胜亚, 朱 晨, 郑服利, 杨 森, 蔡汉贤

广东电网有限责任公司广州供电局, 广东 广州 510410

摘 要 电力能源发展与国家经济发展关系密切, 因此电网稳定、安全地运行是人民稳定生活的保障。而与稳定可靠的电网的运行有关的是变压器的绝缘水平, 因此始终注意电气设备的状况和运行非常重要。而仅由纸绝缘产生的糠醛是目前用于评估电力变压器老化状况最常用的指标之一, 所以准确测量变压器油中糠醛含量具有重大意义。拉曼光谱法可以实现对待测物的快速、无损检测, 但受限于拉曼散射信号弱, 对油中老化特征物这种微量物质检测难度大。表面增强拉曼光谱可以解决痕量物质检测的灵敏性问题, 使溶解在变压器油中的老化特征物得到快速、无损地检测。故将 SERS 应用到变压器油中糠醛的检测对于变压器运行状况的评估具有重要的意义。围绕着变压器油中糠醛作为痕量物质检测灵敏度低的问题, 基于置换反应在 TEM 铜网上制备了微纳米结构的 SERS 基底, 以检测变压器油中的糠醛, 为高效、准确地检测变压器油的老化水平提供一种快速、有效的新技术。选择了特定的实验材料, 在控制特定的实验条件下基于置换反应制备出微纳结构 SERS 基底, 经过电镜扫描对其表面形貌进行表征; 在不同位置进行拉曼检测得到特征拉曼峰峰强的变异系数仅为 3.55%, 表明该基底的“热点”分布均匀和检测可重复性高; 定性分析了一定浓度梯度的变压器油中糠醛和背景噪声的拉曼光谱。选择了 1702 cm^{-1} 的拉曼峰作为油中糠醛的特征拉曼峰。定量分析中, 建立内标峰和 1702 cm^{-1} 处峰强比与变压器油中糠醛浓度的线性函数, 得到良好的线性关系。使用 3σ 准则计算变压器油中糠醛在微纳结构 SERS 基底上的检测下限约为 $0.51\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。研究说明基于铜网置换反应的微纳结构 SERS 基底对于变压器油中糠醛具有更灵敏的检测。这对于诊断电力变压器绝缘状况和维护电网稳定非常重要。

关键词 拉曼光谱; 表面增强; 变压器油; 糠醛; 微纳结构 SERS 基底

中图分类号: TM835 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-3166-06

引 言

电网经济的推进和发展离不开电网的稳定和安全运行, 为了降低由于运行可靠性降低带来的经济损失, 必须对定期对电力设备进行维修, 但是这种维修也在一定程度上造成经济损失, 所以电气设备的在线监测和诊断是防止电网重大事故的第一道关键屏障。而电网安全并健康运行的关键就是要保证电力设备的健康水平和稳定运行, 因此需要时刻关注电力设备的安全和稳定运行状况^[1-3]。

电力变压器主要用于输变电, 这是电网的核心, 其内绝缘主要由绝缘纸和绝缘油构成, 其绝缘性能会随着运行过程中的各种因素而下降, 绝缘性能的老化直接关系到电力变压器的运行状况, 而电力变压器的故障主要来自其绝缘性能的下降。所以需要时刻关注电力变压器的健康水平, 使其绝缘

性能保持在良好的状态下。长期运行的电力变压器, 绝缘油纸会分解产生各类老化特征物, 如糠醛、甲醇、丙酮等。其中纸绝缘产生的糠醛是目前用于评估电力变压器老化状况最常用的指标之一, 是作为绝缘老化的判据^[4-7]。

目前常用于检测变压器油中糠醛的方法是高效液相色谱法、电化学法和分光光度法。这些方法大多需要在实验室完成, 要求操作人员具有较高专业水平, 并且检测流程复杂、繁琐。因此, 迫切需要一种快速、准确的测量方法对变压器油中糠醛的含量进行高效检测。拉曼光谱法可以满足这一要求, 通过拉曼散射光谱信息的分析, 可以定性定量提取物质特征信息, 实现糠醛的快速、无损地检测。但是拉曼信号的强度低, 而且分子散射截面小, 再加上变压器油中各种物质的干扰, 对于变压器油中微量老化特征物的检测受限, 难度较大。要达到工程实际要求, 就需要提高拉曼检测的灵敏度, 降低变压器油中老化特征物的检测下限^[8-10]。

收稿日期: 2020-09-16, 修订日期: 2021-01-08

基金项目: 中国南方电网公司科技项目(080037KK52170046/GZHKJXM20170062)资助

作者简介: 李光茂, 1987年生, 广东电网有限责任公司广州供电局高级工程师 e-mail: 1729977329@qq.com

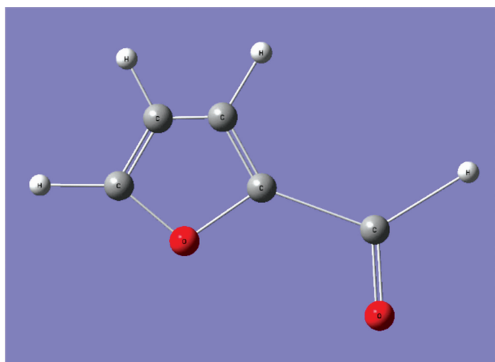


图 1 糠醛的分子结构

Fig. 1 The molecular structure of furfural

表面增强拉曼光谱(SERS)的发现具有重大意义,可以把拉曼光谱技术应用到痕量物质的检测,在诸多领域具有很大的优势,在变压器油中老化特征物的检测中也具有很大的应用价值和发展潜力。其快速、高效、不需要复杂的预处理过程的特点,非常适用于变压器油中老化特征物的原位检测。要实现表面增强拉曼光谱的成功应用,SERS基底的制备是关键,不同性能的SERS基底对于拉曼检测灵敏度的提升有不同的效果,因此,制备出合适的SERS基底运用到变压器油中糠醛的表面增强拉曼光谱检测中具有很大的研究价值^[11-15]。

基于置换反应在TEM铜网上制备了具有微纳结构的SERS基底,为提高拉曼检测的灵敏度,为变压器油中糠醛的高效、准确的检测提供了快捷、有效的方法。选择了特定的实验材料,在控制特定的实验条件下基于置换反应制备出微纳结构SERS基底,经过电镜扫描对其表面形貌进行表征,以及在不同检测位置进行拉曼检测得到特征拉曼峰峰强的变异系数仅为3.55%,表明该基底的“热点”分布均匀和检测可重复性高;对背景拉曼光谱和一定浓度梯度的油中糠醛的拉曼光谱进行定性分析,结合特征拉曼峰的选定规则,选定了 1702 cm^{-1} 处的拉曼峰作为油中糠醛的特征拉曼峰;定量分析中,建立内标峰和 1702 cm^{-1} 处峰强比与变压器油中糠醛浓度的线性函数,得到了良好的线性关系。使用3 δ 准则来计算变压器油中糠醛在微纳结构SERS基底的检测下限约为 $0.51\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1 实验部分

1.1 平台搭建

实验室搭建了共聚焦激光拉曼光谱检测试验平台,包括激光模块、光路模块、滤光和检测分光模块、样品池模块和数据处理模块,如图2所示。是一个软件和硬件相结合的高度自动化检测平台。

激光模块采用532 nm的激光,避免荧光物质的干扰。光路模块用于入射光的导入和拉曼散射光的收集,实验室的显微光路可以实现定点高效率的收集。滤光模块用于瑞利散射光的有效滤除,检测分光模块用于对有效的拉曼散射光进行分光并检测。样品池模块采用石英比色皿,其自身拉曼信

号低,透光性好、密封性好。数据处理模块搭载了Andor Solis软件,可实现光谱数据的实时监测,配合CMOS相机和AMCap软件可以实现准确聚焦和对样品池的微观观察。

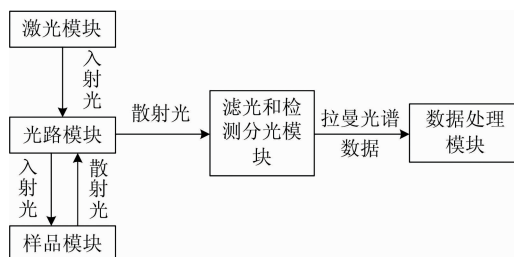


图 2 实验室共聚焦激光拉曼光谱实验平台示意图

Fig. 2 Schematic diagram of laboratory confocal laser Raman spectroscopy experimental platform

1.2 材料准备

制备基于置换反应的微纳结构SERS基底需要的材料如表1所示。

表 1 制备微纳结构SERS基底的材料

Table 1 Materials for micro-nano SERS substrate fabrication

材料名称	厂家	纯度
TEM铜网	中镜科仪有限公司	—
硝酸银	阿拉丁试剂有限公司	分析纯
盐酸	阿拉丁试剂有限公司	分析纯
超纯水	重庆川东化工有限公司	分析纯
无水乙醇	重庆川东化工有限公司	化学纯

1.3 微纳结构SERS基底的制备

基于置换法在铜网上合成具有微纳结构的SERS基底的制备流程如下:

(1) TEM铜网预处理

- ①使用400目,3.05 mm直径的正六边形孔TEM铜网。
- ②将TEM铜网浸泡在超纯水和无水乙醇中,并超声2 min,然后用稀盐酸浸泡3 min,最后将TEM铜网再次用超纯水和无水乙醇冲洗,重复以上清洗步骤2次。
- ③将预处理后的TEM铜网放入真空干燥箱于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥5 min后,固定在石英玻璃片上。

(2) 基底制备

- ①将0.0136 g硝酸银溶于200 mL无水乙醇中制备 $0.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸银溶液。
- ②将配置好的 $0.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸银溶液滴在预处理后的TEM铜网上等待反应10 min,如图3所示,观察到铜网由紫红色变为灰白色,这是由于TEM铜网上置换出了银纳米颗粒。
- ③将化学反应后的微纳结构SERS基底用超纯水和无水乙醇冲洗,并放入真空干燥箱于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥5 min备用。
- ④将制备的可标记铜网基银纳米颗粒SERS基底进行电镜扫描和CMOS相机拍照,标记不同检测位置。图4部分展示了TEM铜网阵列上标记的检测位置,共随机标记了15个不同的检测位置用于后续检测。

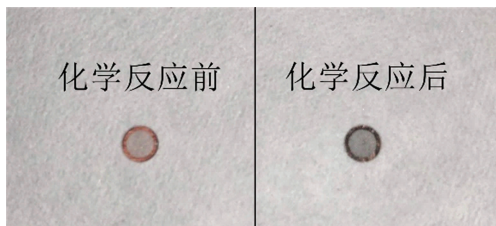


图 3 化学反应前后 TEM 铜网的变化

Fig. 3 Changes of TEM copper mesh before and after chemical reaction

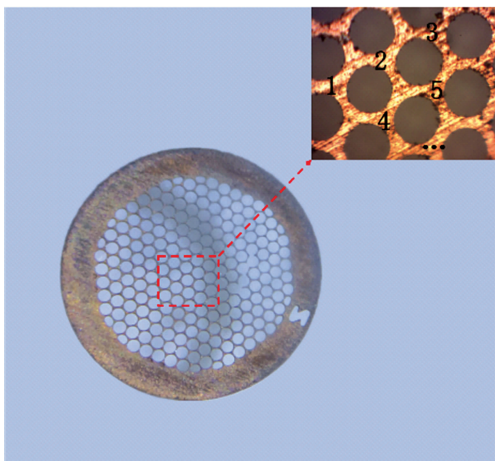


图 4 检测位置标记

Fig. 4 Labelled detection sites

1.4 等浓度梯度的糠醛变压器油样的制备

将 20 mg 糠醛与变压器油互溶以制备浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的糠醛变压器油样, 取 200 mL 备用。随后将糠醛变压器油样制成 8 个浓度梯度的糠醛变压器油样, 浓度分别为: 100, 50, 25, 12.5, 6.25, 3.13, 1.56 和 $0.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 用于后续拉曼检测。

1.5 拉曼检测参数

选择 532 nm 激光, 以及 $1200 \text{ l} \cdot \text{mm}^{-1}$ 型光栅, 狭缝宽度选择为 $100 \mu\text{m}$, 积分时间为 15 s, 积分次数为 2 次, 有效消除宇宙射线的干扰和提高拉曼检测的精度。

2 结果与讨论

2.1 基底结构表征

用商业电镜对制备出来的微纳结构 SERS 基底进行表面形貌结构表征, 经过置换反应后, 在 TEM 铜网上生成了致密、均一的银纳米颗粒, 银纳米颗粒的直径分布在 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 之间, 均匀性较为良好。

2.2 定性分析

为了保证实验条件相同, 选择同一检测位置进行拉曼检测, 本次定性定量分析实验选择检测位置 1。

如图 6 所示, 在相同实验条件下, 我们对糠醛的变压器油、基底、变压器油和糠醛分别测试了表面增强 Raman 光

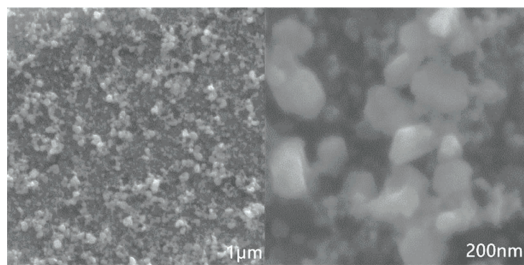


图 5 微纳结构 SERS 基底的电镜图

(a): $1 \mu\text{m}$; (b): 200 nm

Fig. 5 Electron microscope images of micro-nano SERS substrate

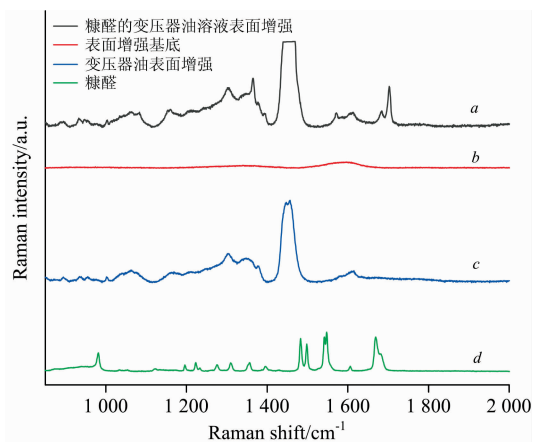
(a): $1 \mu\text{m}$; (b): 200 nm 

图 6 糠醛油样 a、基底 b、变压器油 c 和糠醛 d 的表面增强拉曼图谱

Fig. 6 SERS Raman spectra of transformer oil mixed with furfural (a), substrate (b), transformer oil (c) and furfural (d)

谱。可以看出, 制备的微纳结构 SERS 基底自身拉曼信号小, 拉曼强度极低, 对于实验的影响极小。变压器油由于成分复杂, 具有丰富拉曼峰信号, 对于油中糠醛的检测有很大的干扰。在选择糠醛的特征拉曼峰时, 需要考虑不被其他成分的拉曼峰覆盖, 且具有较高的拉曼峰强, 能够更加灵敏地检测更低浓度的糠醛。在对比糠醛、SERS 基底和油的拉曼峰后, 可以选择 1702 cm^{-1} 处的拉曼峰作为糠醛的特征拉曼峰。图 6 中 a 和 d 谱图中此特征峰发生偏移是因为变压器油的影响; 此特征峰对应 C=O 的伸缩振动, C=O 键附近存在集中的电荷转移现象, 而电荷转移也是化学增强效应的本质, 所以电荷转移密集区, 更容易受到外界因素影响而产生变化, 从而引起 C=O 键对应特征拉曼峰的偏移^[16]。

如图 7 所示, 糠醛浓度的降低导致选择的 1702 cm^{-1} 处变压器油中糠醛的特征拉曼峰的峰强也随之降低, 表明其可以用于油中糠醛的定性检测。

2.3 定量分析

定量分析采用内标法建立内标峰和 1702 cm^{-1} 处峰强比与变压器油中糠醛浓度的线性函数, 结果如图 8 所示。

得到线性回归方程为

$$y = 0.095\ 92 + 0.010\ 66x$$

其中, 拟合优度 $R^2 = 0.992\ 79$ 。结果表明, 在检测范围内, $1\ 702\ \text{cm}^{-1}$ 处变压器油中糠醛的特征拉曼峰与内标峰峰强比和变压器油中糠醛含量具有良好的线性关系。当油中糠醛的浓度为 $3.13\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 于 $1\ 702\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征拉曼峰峰强为 $1\ 976.77\ \text{a.u.}$, 而噪声的平均值为 $323.53\ \text{a.u.}$, 有效拉曼信号的信噪比为 $6.11 : 1$, 根据 3δ 准则计算得到变压器油中糠醛表面增强拉曼检测的检测下限约为 $0.51\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

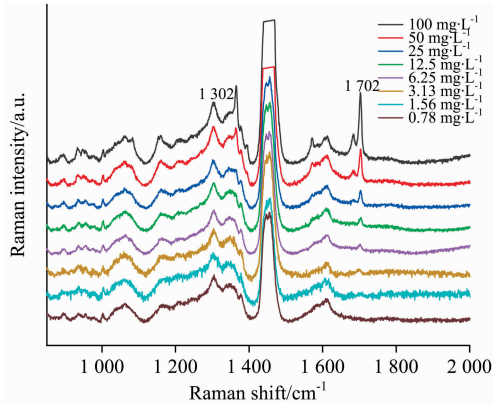


图 7 一定浓度梯度的糠醛油样的拉曼图谱对比

Fig. 7 Comparison of Raman spectra of furfural transformer oil samples with different concentrations

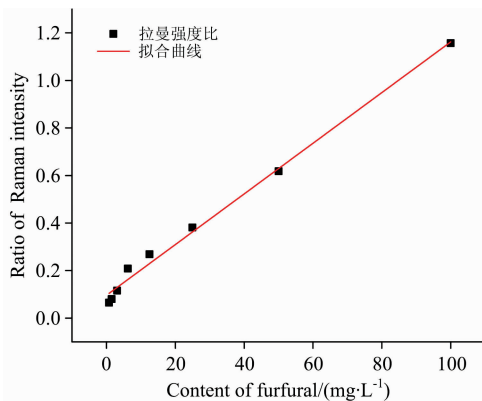


图 8 $1\ 702\ \text{cm}^{-1}$ 处油中糠醛的特征拉曼峰与内标峰峰强比与油中糠醛含量的关系

Fig. 8 The relationship between the intensity ratio of the Raman characteristic peak of furfural in transformer oil at $1\ 702\ \text{cm}^{-1}$ to the internal standard and the content of furfural in transformer oil

2.4 可重复性分析

为了确定微纳结构 SERS 基底增强“热点”分布的均匀性和检测的可重复性, 我们使用同一糠醛变压器油样对同一微纳结构 SERS 基底的不同检测位置进行拉曼检测, 得到图 9 展示的拉曼图谱, 可以看出, 同一基底上不同检测位置所得到的拉曼图谱波动较小, 具有良好的可重复性。进一步对拉曼图谱的数据进行处理, 将 $1\ 702\ \text{cm}^{-1}$ 处特征拉曼峰的峰强进行对比分析, 经过计算, 峰强的变异系数为 3.55% , 表

明基底增强“热点”分布具备良好的均匀性, 用于拉曼检测可以获得良好的可重复性。

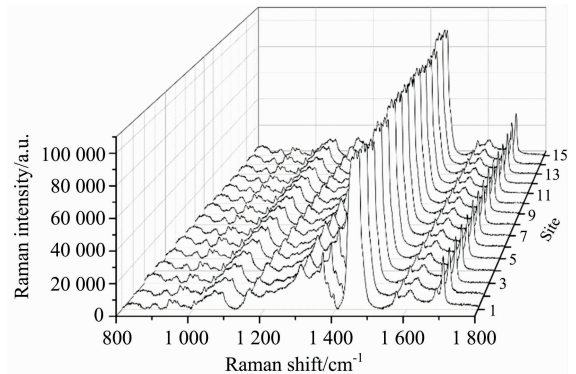


图 9 检测点 1 到 15 检测到的拉曼图谱

Fig. 9 Raman spectra of obtained from site 1 to site 15

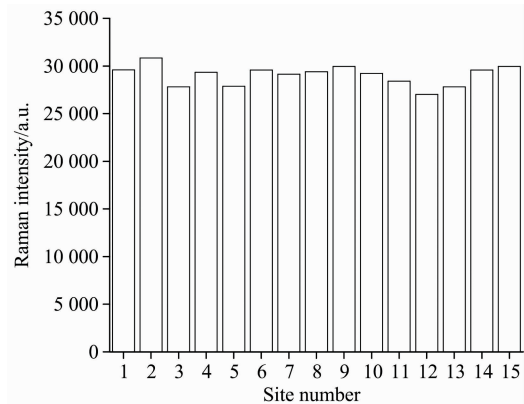


图 10 检测点 1 到 15 的 $1\ 702\ \text{cm}^{-1}$ 特征拉曼峰峰强

Fig. 10 Intensities of Raman characteristic peak at $1\ 702\ \text{cm}^{-1}$ measured from site 1 to site 15

3 结 论

基于置换反应在 TEM 铜网上制备了具有微纳结构的 SERS 基底, 用于油中糠醛的检测, 为变压器油中老化特征物的高效、准确的检测提供了快捷、有效的新方法。

(1) 选择了特定的实验材料, 在控制特定的实验条件下基于置换反应制备出微纳结构 SERS 基底, 用电镜扫描对其表面形貌进行表征。在不同检测位置测得的特征拉曼峰峰强的变异系数仅为 3.55% , 表明该基底的“热点”分布均匀和检测可重复性。

(2) 对背景拉曼图谱和一定浓度梯度的变压器油中糠醛的拉曼图谱进行定性分析, 结合特征拉曼峰的选定规则, 选定了 $1\ 702\ \text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰作为油中糠醛的特征拉曼峰。

(3) 建立内标峰和 $1\ 702\ \text{cm}^{-1}$ 处峰强比与变压器油中糠醛浓度的线性函数, 得到结论是其具有良好的线性关系。使用 3δ 准则来计算变压器油中糠醛在微纳结构 SERS 基底上的检测下限约为 $0.51\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

探究了新的 SERS 基底制备工艺并用于油中糠醛检测,

对维护电力变压器的绝缘状况和电网的稳定、安全运行具有重大意义。通过优化拉曼检测参数或者和微流控萃取技术结合有可能进一步提升变压器油中糠醛的拉曼检测灵敏度。

References

- [1] Zhang S, Chen W, Shi H, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(13): 6955.
- [2] Chen Xingang, Yang Dingkun, Tan Hao, et al. *High Voltage Engineering*, 2017, 43(7): 2256.
- [3] CHEN Shi, WU Jing, WANG Chao-nan, et al(陈 实, 吴 静, 王超男, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(3): 765.
- [4] Xu M, Gao Y, Han X, et al. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2017, 65(32): 6719.
- [5] Gao R, Song X, Zhan C, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 314: 128081.
- [6] Huang S, Yan W, Liu M, et al. *Analytical Methods*, 2016, 8: 4755.
- [7] Somekawa T, Fujita M, Izawa Y, et al. *IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation*, 2015, 22(1): 229.
- [8] Fleischmann M, Hendra P, Mcquillan A. *Chemical Physics Letters*, 1974, 26(2): 163.
- [9] Zhou W, Chen W, Wan F, et al. Comparative Study of Furfural's Raman Spectroscopy Detection in Oil Based on Two Kinds of Extractants. 2019 IEEE 20th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL). IEEE, 2019.
- [10] Chiara T, Remo P, Silvia D, et al. *Materials*, 2016, 9(6): 403.
- [11] Michieli, N, Pilot R, Russo V, et al. *RSC Advances*, 2016, 7(1): 369.
- [12] Colas F, Cottat M, Gillibert R, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(25): 13675.
- [13] Li D, Cao X, Zhang Q, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(23): 14108.
- [14] Li W, Li X, Yang T, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2020, 51: 642.
- [15] Wang K, Sun D, Pu H, et al. *Talanta*, 2019, 191: 449.
- [16] Fu W, Haiyang S, Weigen C, et al. *Nanomaterials*, 2017, 7(8): 210.

Preparation and Application of Micro-Nano Structure SERS Substrate Based on Copper Mesh Displacement Reaction

LI Guang-mao, QIAO Sheng-ya, ZHU Chen, ZHENG Fu-li, YANG Sen, CAI Han-xian

Guangzhou Power Supply Bureau of Guangdong Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510410, China

Abstract The development of electric energy is closely related to the development of the national economy, so the stable and safe operation of the power grid guarantees the people's stable life. The stable and reliable operation of the power grid is related to the insulation level of the transformer, so it is very important to always pay attention to the condition and operation of electrical equipment. The furfural produced only by paper insulation is currently one of the most commonly used indicators for evaluating the aging status of power transformers, so it is of great significance to accurately measure the furfural content in transformer oil. Raman spectroscopy based on the Raman effect can achieve rapid and non-destructive detection of the object to be tested, but limited by the weak Raman scattering signal, it is not easy to detect trace substances such as aging characteristics in oil. Surface-enhanced Raman spectroscopy technology can solve the sensitivity problem of trace substance detection and enable fast and non-destructive detection of aging features dissolved in transformer oil. Therefore, the application of SERS to detect furfural in transformer oil is of great significance for evaluating transformer operating conditions. In this article, around the problem of low detection sensitivity of furfural in transformer oil as a trace substance, a micro-nano structure SERS substrate was prepared on the TEM copper mesh based on the displacement reaction to detect furfural in transformer oil. It provides a fast and effective new method for efficiently and accurately detecting the aging level of transformer oil. In this paper, specific experimental materials are selected, the micro-nano structure SERS substrate is prepared based on the displacement reaction under controlled specific experimental conditions, and its surface morphology is characterized by scanning electron microscopy. Raman characteristics are obtained by Raman detection at different detection positions. The relative standard deviation of peak-to-peak intensity is only 3.55%, indicating that the substrate has a uniform distribution of "hot spots" and higher detection repeatability; qualitative analysis of the Raman spectra of furfural in transformer oil with a certain concentration gradient and the Raman of the background noise spectrum. Combined with the selection rule of Raman characteristic peak, the Raman peak of $1\ 702\ \text{cm}^{-1}$ was selected as the Raman characteristic peak of furfural in oil. In the quantitative analysis, a linear function of the ratio of the

standard internal peak to the peak at $1\ 702\ \text{cm}^{-1}$ and the furfural concentration in the transformer oil was established, and it was concluded that it has a good linear relationship. The 3δ principle is used to calculate the minimum detection concentration of furfural in transformer oil on the micro-nano structure SERS substrate, which is about $0.51\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. In this paper, the micro-nano structure SERS substrate based on copper mesh displacement reaction has a more sensitive detection of furfural in transformer oil. This is very important for diagnosing the insulation status of power transformers and maintaining the stability of the power grid.

Keywords Raman spectroscopy; Surface enhancement; Transformer oil; Furfural; Micro-nano structure SERS substrate

(Received Sep. 16, 2020; accepted Jan. 8, 2021)