

金纳米-Nylon 柔性膜基底的制备及其 SERS 性能研究

付莹莹, 张 萍, 郑大威, 林太凤*, 王惠琴, 吴西浩, 宋佳宸

北京工业大学环境与生命学部, 北京 100124

摘要 表面增强拉曼光谱(SERS)是目前最灵敏的分析技术之一,广泛应用于生命科学、材料科学、环境科学及分析化学等领域。SERS 基底的特性决定了该技术的实际应用范围,是推动该技术发展的关键,高活性 SERS 基底的制备已经逐渐成为 SERS 研究领域的热点。为了获得最佳的拉曼信号,对具有特殊特性的 SERS 活性基底的需求一直很大。柔性 SERS 基底因具有良好的柔韧性,3D 支架结构和表面可控的孔径大小等独特优势,在检测化合物和细菌等方面有很好的应用价值。Nylon(尼龙)柔性膜表面具有分级及多孔交错排列 3D 结构的特点,将固相萃取装置与特殊材料 Nylon 柔性膜相结合,通过改变金纳米颗粒的附着量以及金纳米颗粒与膜结合次数,制备了高 SERS 活性的金纳米-Nylon(Au-Nylon)柔性膜基底。研究表明,金纳米颗粒能很好地附着在 Nylon 纤维上,纳米颗粒与 Nylon 柔性膜表面等离子共振耦合作用,形成金纳米颗粒与 Nylon 纤维的复合体,Au-Nylon 柔性膜基底的等离子共振吸收峰发生蓝移。首次处理后的 Nylon 纤维与其所附着金纳米颗粒形成新的活性截留层,有助于使再次处理时金颗粒更好地附着在柔性膜表面,产生 SERS“热点”效应,提高其 SERS 性能。利用结晶紫(CV)作为 SERS 探针分子,对 Au-Nylon 柔性膜基底 SERS 性能进行分析,发现 CV 探针分子在 Au-Nylon 柔性膜基底上的 SERS 强度随金纳米颗粒的附着量以及金纳米颗粒与膜结合次数而变化。对于面积为 1 cm^2 的 Au-Nylon 柔性膜基底,当单次过滤金溶胶 1 mL ,与膜结合 2 次,总结合量 2 mL 时,CV 探针分子的 SERS 信号最强,SERS 活性最强。采用 Au-Nylon 柔性膜基底对浓度为 2.5×10^{-5} , 1×10^{-5} , 1×10^{-6} , 5×10^{-7} 及 $1 \times 10^{-7}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CV 溶液进行的 SERS 检测,发现 Au-Nylon 柔性膜基底对 CV 探针分子检测极限达 $1 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,增强因子达到 1.0×10^4 。此外,Au-Nylon 柔性膜基底均匀性较好,相对平均偏差为 11.8% 。Au-Nylon 柔性膜基底在微生物检测中,仍具有良好 SERS 活性,对金黄色葡萄球菌的 SERS 增强效果优于金溶胶。由此可见,研究中制备的 Au-Nylon 柔性膜基底具有良好的均一性,并具有较好的 SERS 活性,该方法简单且易批量制备,无论在化合物检测还是微生物检测中都具有良好的实际应用价值。

关键词 表面增强拉曼光谱; Au-Nylon 柔性膜基底; 柔性基底

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** B **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)03-0692-07

引言

表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)技术是基于被测分子吸附在某些经特殊处理、具有纳米结构的金属表面,并且有极强拉曼散射增强效应的分子振动光谱技术^[1],其广泛应用于生命科学、材料科学、环境科学、分析化学等领域。SERS 活性基底的制备是 SERS 研究领域的热点,高活性 SERS 基底的发展不仅可以拓宽其应用范围,还可以作为 SERS 理论模型,不断推动该技术的

发展。为了获得最佳 SERS 信号,对具有特殊性能的 SERS 活性基底的需求一直很大^[2]。SERS 活性纳米结构可以分为两种类型的基底:胶体基底和固体表面基底。目前,针对于金属胶体主要通过合成各种形貌和尺寸的贵金属纳米结构来实现对待测物的 SERS 检测^[3]。刚性 SERS 固体活性基底一般采用化学刻蚀法^[4]、电子束刻蚀^[5]等方法刻蚀纳米阵列,可以获得很高的增强因子和光谱重复性,但通常造价昂贵,制备工艺较复杂。

目前,SERS 纳米基底的研究已逐渐从传统的基于刚性基板的 SERS 转移到了新兴的柔性 SERS 技术上^[6],柔性的

收稿日期: 2021-01-29, 修订日期: 2021-03-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0111104),北京市教委科研计划项目(KM201810005031)资助

作者简介: 付莹莹,女,1996年生,北京工业大学环境与生命学部硕士研究生 e-mail: fyuy1026@163.com

* 通讯作者 e-mail: lintaifeng@bjut.edu.cn

SERS 固体活性基底采用物理气相沉积法^[7]等制备,但此类基底制备复杂操作繁琐,不适合在实际检测中的应用。纸基作为最常见的柔性 SERS 活性基底^[8],其表面具有分级多孔交错排列的 3D 结构,金属纳米粒子可附着在表面,保持基底有足够的“热点”,从而形成 SERS 活性基底^[9]。纸基 SERS 活性基底制备过程简单,易操作,有良好的柔韧性可剪裁成各种形状进行检测,并且纸基的成本低廉,可大批量制备。常见的制备方法包括浸泡法^[10,14]、喷墨打印法和丝网印刷法^[11-13]等。He^[13]等利用静电纺丝技术在链状排列的聚乙烯醇纳米纤维中组装高 SERS 活性的银二聚体或定向聚集体,成功设计并合成了一种独立的柔性 SERS 基底,从而显著提高了 SERS 对 4-巯基苯甲酸(4-MBA)分子的高敏感性,其增强因子高达 10^9 。Dalla^[14]等用浸涂法将 Au 和 Ag 附着在滤纸上,探索一系列参数(胶体溶液浓度、滤纸孔隙度、聚合剂存在)的改变对纸基 SERS 活性基底性能的影响结果。Wang^[15]等在聚乙烯醇吡咯烷酮(PVP)的作用和辅助下,利用 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)对 AgNO_3 的还原,制备了锐边为 20 nm 的三角形 Ag 纳米颗粒,然后将 Ag 纳米三角形附着到滤纸上,获得了具有良好活性和重复性的柔性 SERS 基底,实现了对 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的对氨基噻吩酚(PATP)的超痕量检测。但上述方法耗时长,对原辅料的加工有严格的要求把控,并且对于实际应用的操作也较为复杂及繁琐。Nylon 柔性膜与纸类似,其表面也具有分层、多孔结构,Nylon 柔性膜具有性质稳定,可长期储存等优点,纳米颗粒可以良好地附着在 Nylon 柔性膜表面,另外 Nylon 柔性膜的亲水性、大通量、流速快等性能,使得在制备过程中操作简单并且流畅;在 SERS 活性基底的检测过程中,Nylon 柔性膜中溶剂残留少和蛋白吸附力低的特点,可减少其他物质对实验的影响。本研究以 Nylon 柔性膜作为柔性材料,利用固相萃取过滤装置,将金纳米颗粒均匀地附着在 Nylon 柔性膜上,制备 Au-Nylon 柔性膜基底。同时,以结晶紫 CV 作为探针分子,研究了 Au-Nylon 柔性膜基底的 SERS 活性、均匀性及检测限,并对金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)进行 SERS 检测,验证其在生物样品 SERS 检测的适用性,为 SERS 活性基底的研究提供新颖的思路与方法。

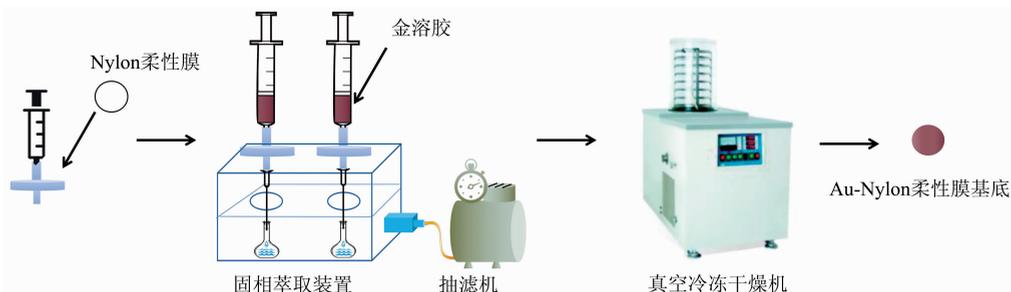


图1 Au-Nylon 柔性膜基材的制备流程

Fig.1 Preparation process of Au-Nylon flexible film substrate

1.4 样品

S. aureus 菌液样品制备:将 *S. aureus* 接种于 TSB 培养基中, 37°C , $110 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 震荡培养约 4 h,使用紫外-可见-

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

便携式激光拉曼光谱仪(RamTracer-200, 欧普图斯光学纳米科技有限公司),激发波长 785 nm,激发功率 250 mW;紫外-可见-近红外分光光度计(UH4150, 日本日立公司);场发射扫描电子显微镜(F50, 日本电子公司);恒温震荡培养箱(NB-205V, 韩国 N-BIOTEK 公司);集热式恒温加热搅拌器(DF-101S, 上海邦西仪器科技有限公司)。

氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸(HNO_3)均购自国药集团化学试剂有限公司;柠檬酸三钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$)购自美国 Alfa Aesar 公司;盐酸(HCl)购自北京化工厂;Nylon 柔性膜来自艾杰尔公司;*S. aureus* 购买自中国普通微生物菌种保藏管理中心;胰蛋白胨大豆肉汤培养基(tryptone soy broth, TSB)和营养肉汤培养基(nutrient broth, NB)购自北京陆桥技术股份有限公司;结晶紫(crystal violet, CV)和罗丹明(R6G)购自 Amresco 公司;实验用水均为 Millipore (Direct-Q 8UV-R)所制超纯水($18.2 \text{ m}\Omega$)。

1.2 金溶胶的制备

采用 Lee 和 Meisel^[16]的合成方法,以柠檬酸钠为还原剂制备金溶胶溶液于 100 mL 三口圆底烧瓶中。首先吸取 50.00 mL 质量分数为 0.01% 的氯金酸溶液中加热搅拌至微沸 20 min,然后再加入 0.20 mL 质量分数为 1% 的柠檬酸钠溶液,继续搅拌并保持微沸 30 min,当溶液变为酒红色时,停止加热,自然冷却至室温,避光储存于 4°C 冰箱保存,备用。

1.3 Au-Nylon 柔性膜基材的制备

将注射器连接装有单位面积 1 cm^2 的 Nylon 柔性膜的过滤头,另一端连接在固相萃取装置,注射器中加入金溶胶,抽滤,控制流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,然后将 Nylon 柔性膜取出,置于冷冻干燥机中,冷冻干燥 1 h,取出备用(图 1)。依据上述操作,按表 1 处理 1~2 次,制备不同条件的 Au-Nylon 柔性膜基底。

近红外分光光度计测定 $\text{OD}(600 \text{ nm})$ 为 1 时,停止培养,备用,此时细菌数量约为 10^9 。

结晶紫溶液的制备:准确称取 0.02 g 结晶紫(CV),用去

表 1 Au-Nylon 柔性膜基底的制备条件

Table 1 Preparation conditions of Au-Nylon flexible film substrate

序号	单次附着金溶胶量 /mL	与膜结合次数/次	过滤总量 /mL
Cond A	1	1	1
Cond B	2	1	2
Cond C	1	2	2
Cond D	2	2	4

离子水配制成浓度为 $1 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液, 再逐级稀释到浓度为 1×10^{-3} , 2.5×10^{-5} , 1×10^{-5} , 1×10^{-6} , 5×10^{-7} 及 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CV 使用液, 备用。

罗丹明溶液的制备: 准确称取 0.02 g 罗丹明(R6G), 用去离子水配制成浓度为 $1 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液, 再将浓度稀释到 1×10^{-6} 的罗丹明使用液, 备用。

2 结果与讨论

2.1 Au-Nylon 柔性膜基底的表征

利用扫描电子显微镜对按表 1 中不同条件制备的 Au-

Nylon 柔性膜基底进行表征, 探究金纳米颗粒在 Nylon 柔性膜上的分布情况。不同金纳米颗粒的附着量与与膜结合次数对金纳米颗粒在 Nylon 柔性膜分布呈规律性的变化, 由图 2 (a) 所示。空白 Nylon 柔性膜是多孔交错排列的结构, 其表面没有球形颗粒物, 而 Cond A—D 的 SEM 图可以看出 Nylon 表面均有附着不同数量的金纳米颗粒, Nylon 附着金颗粒的量随着金溶胶过滤量增加而增加(见 Cond A 和 Cond B), 其较均匀地分布在纤维上。从 Cond A 与 Cond C 之间、Cond B 与 Cond D 之间的 SEM 图可以看出, Cond C 和 Cond D 表面有大量的金纳米颗粒, 随着与膜结合次数的增加 Nylon 表面的金颗粒明显增多, 通过 SEM 观察出大量的金纳米颗粒覆盖在 Nylon 柔性膜的表面, 并且 Cond C 表面的金纳米颗粒比 Cond D 分布更均匀, Cond D 表面的金纳米颗粒出现较为明显的团聚现象。同时, 研究还发现当金溶胶总量一定时, 与膜结合次数增加, 附着在 Nylon 柔性膜表面的金纳米颗粒也明显增加(Cond B 和 Cond C)。由此可见, 前一次处理后的 Nylon 纤维和其表面附着的金纳米颗粒形成了新的活性截留层, 能使再次结合的溶胶中金颗粒更好地附着在表面。由于 SERS 检测主要针对表面进行, 所以在 Nylon 柔性膜表面附着更多的金颗粒更有利于待测物的 SERS 检测。

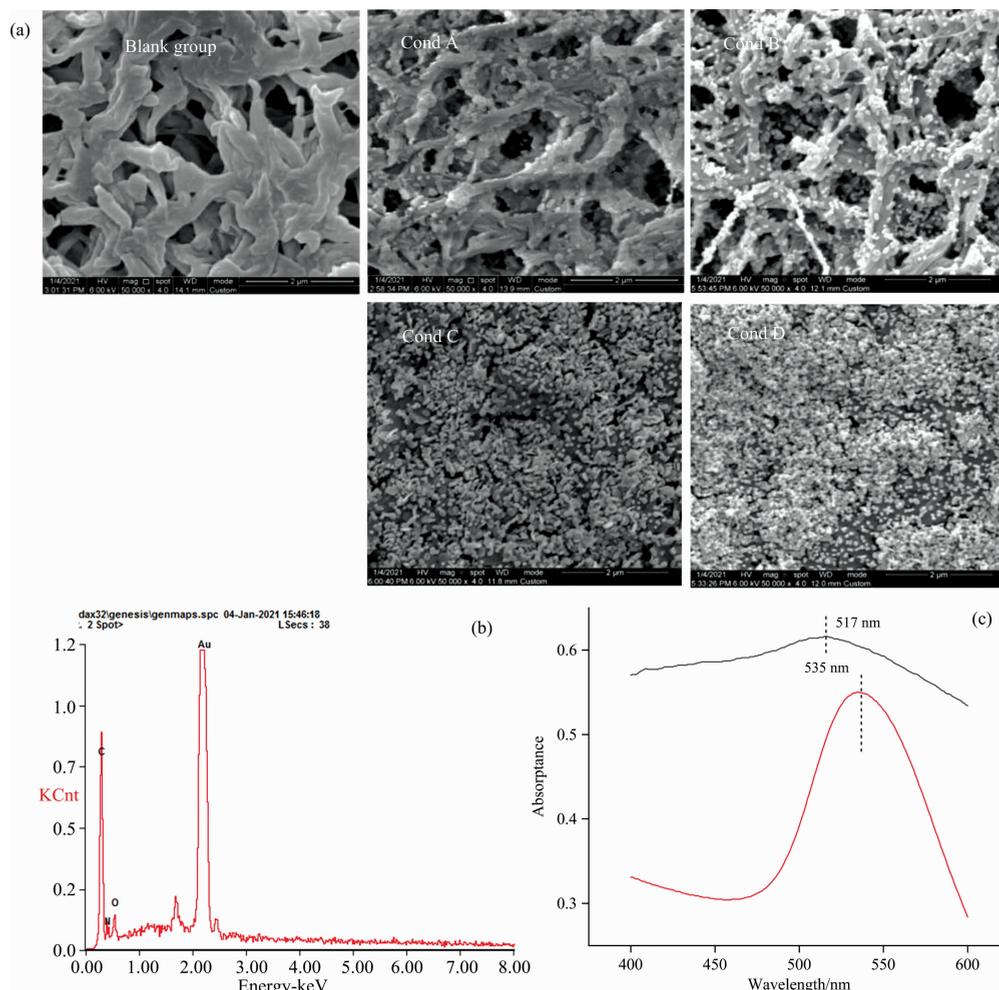


图 2 Au-Nylon 柔性膜基底的 SEM(a)、EDS(b)及紫外-可见-近红外光谱图(c)

Fig. 2 SEM (a), EDS (b) and UV-Vis-NIR (c) spectra of Au-Nylon flexible film substrate

为验证 Au-Nylon 柔性膜基底主要成分和含量, 选择金纳米颗粒附着较为均匀的 Cond C 样品进行光电子能谱 (EDS) 测试, 如图 2(b) 可知, Au-Nylon 柔性膜基底表面覆盖了大量金纳米颗粒, Au 的相对含量为 75.41%, 其他 O, N 和 C 元素相对含量低。

图 2(c) 是金溶胶溶液及 Au-Nylon 柔性膜基底的紫外-可见-近红外光谱图, 从图中可以看出金溶液的等离子共振吸收峰在 535 nm, 而 Au-Nylon 柔性膜基底的最强等离子共振吸收峰发生了蓝移, 出现在 512 nm。这可能是由于金纳米颗粒所处的环境发生变化, 金纳米颗粒与 Nylon 柔性膜发生了耦合反应, 金纳米颗粒受到一定的束缚造成的。Au-Nylon 柔性膜基底的最高吸收高于金溶胶, 这是主要由于在 Au-Nylon 柔性膜基底的金纳米颗粒的含量高于金溶胶, 单位面积的金纳米颗粒数增大, 可能会提高金纳米颗粒与被测物的碰撞几率, 更有利于 SERS 信号的增强。

2.2 复合膜的 SERS 表征

不同方法制备的 Au-Nylon 柔性膜基底, 其表面的金纳米颗粒分布有很大的差异。为了研究这些差异是否对 Au-Nylon 基底的 SERS 活性产生影响, 实验以 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CV 溶液作为探针分子, 进行 Au-Nylon 的 SERS 活性检测,

结果如图 3(a) 所示。从图中可以看出, Cond B 的 SERS 信号明显强于 Cond A, 随着金溶胶体积的增加, Nylon 柔性膜附着金颗粒的增多, 使得 Au-Nylon 对 CV 的 SERS 活性更好。同时, 两次处理后的 Au-Nylon (Cond C 和 Cond D) 的 SERS 活性明显好于单次处理的 Au-Nylon (Cond A 和 Cond B)。值得注意的是, 金溶胶总体积一致时, Cond C ($1 \text{ mL} \cdot \text{次}^{-1}$, 2 次) 的 SERS 信号比 Cond A ($2 \text{ mL} \cdot \text{次}^{-1}$, 1 次) 有明显增强, 分析认为两次处理后的金纳米颗粒主要附着在 Nylon 柔性膜表面 [见图 3(a)], 说明 Au-Nylon 表面的金纳米颗粒对 SERS 信号的增强起主导作用。附着在 Nylon 柔性膜表面上的金纳米颗粒会形成一些 SERS “热点”, 这些 SERS “热点” 的形成是由于金纳米颗粒之间的聚集, 纳米颗粒间形成纳米间隙, 导致颗粒之间的耦合作用增强, 从而提供的 “热点” 逐渐增多; 但当金纳米颗粒过饱和时, 影响了 “热点” 的分布, 金纳米颗粒之间的纳米间隙发生改变, 使得 SERS 信号减弱^[17]。因此, 尽管 Cond D 的 Au-Nylon 表面的金纳米颗粒多于 Cond C 的 Au-Nylon 基底, 但是由于表面金纳米颗粒过多而发生聚集, 影响 “热点” 的形成, 使得 Cond D 的 SERS 活性反而弱于 Cond C 的 SERS 活性。

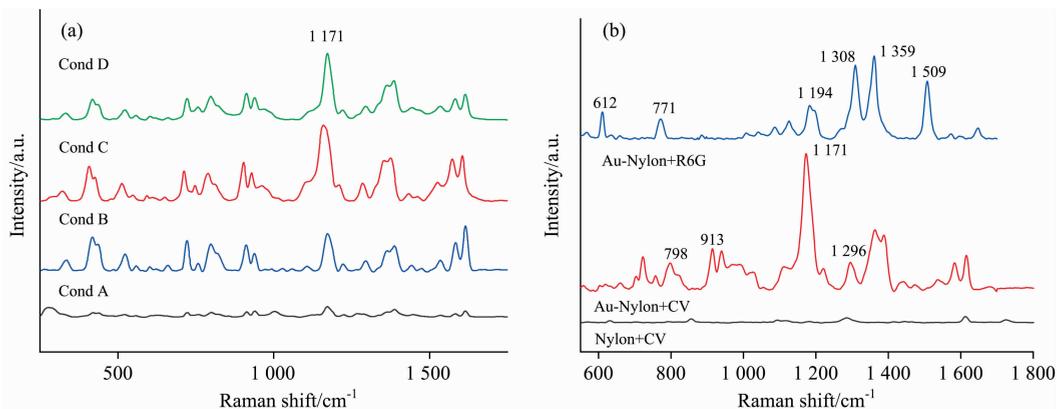


图 3 不同制备条件的 Au-Nylon 柔性膜基底对 CV 探针分子的 SERS 检测 (a) 及 Nylon 柔性膜和 Au-Nylon 柔性膜基底对 CV 探针分子和 R6G 探针分子的 SERS 谱图 (b)

Fig. 3 SERS spectra of Au-Nylon flexible membrane substrate at different conditions on CV probe molecules (a) and SERS spectra of Au-Nylon flexible membrane substrate and Nylon flexible membrane on CV probe molecules and R6G probe molecules (b)

图 3(b) 为 Au-Nylon 柔性膜基底及 Nylon 柔性膜对 CV 探针分子的 SERS 谱图。结果表明, Au-Nylon 柔性膜基底对 CV 探针分子的 SERS 信号强度增加, 从图中可看出 CV 主要的拉曼散射峰, 依次为 798 cm^{-1} (平面外 C—H 环弯曲振动)、 913 cm^{-1} (ring skeletal vibration of radial orientation, 径向环骨架振动)、 1171 cm^{-1} (平面 C—H 环弯曲振动) 和 1296 cm^{-1} (C—C 环弯曲振动)^[18]。为验证本基底的通用性, 以 R6G 作为探针分子, 基底对其进行 SERS 检测, 从图中可看出, R6G 的拉曼峰形清晰, 主要的散射峰依次是 610 cm^{-1} (C—C—C 环面弯曲振动)、 771 cm^{-1} (C—H 平面外弯曲振动)、 1194 cm^{-1} (C—C 伸缩振动)、 1308 cm^{-1} (芳香环中 C—N 伸缩振动)、 1359 cm^{-1} (芳香环中 C—C 伸缩振动) 和 1509 cm^{-1} (芳香环中 C=C 伸缩振动)。空白 Nylon 柔性膜

对 CV 没有 SERS 增强效应, 说明在检测过程中, 空白 Nylon 柔性膜本身对被测物无增强效应的影响。综上所述, 制备的 Au-Nylon 柔性膜基底具有通用性, 可用于鉴别不同的待测物。

2.3 Au-Nylon 柔性膜基底的 SERS 的检测限及增强因子

为测试 Au-Nylon 柔性膜基底的 SERS 检测限, 实验将浓度为 2.5×10^{-5} , 1×10^{-5} , 1×10^{-6} , 5×10^{-7} 及 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CV 探针分子溶液滴加在 Au-Nylon 柔性膜基底上, 然后进行 SERS 检测, 结果如图 4(a, b) 所示。结果表明, 随着 CV 探针分子溶液浓度的降低, CV 探针分子在 Au-Nylon 柔性膜基底上的 SERS 信号强度逐渐降低, 当 CV 溶液的浓度低至 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CV 探针分子的特征 SERS 信号几乎检测不到, 说明 Au-Nylon 柔性膜基底可以检测到

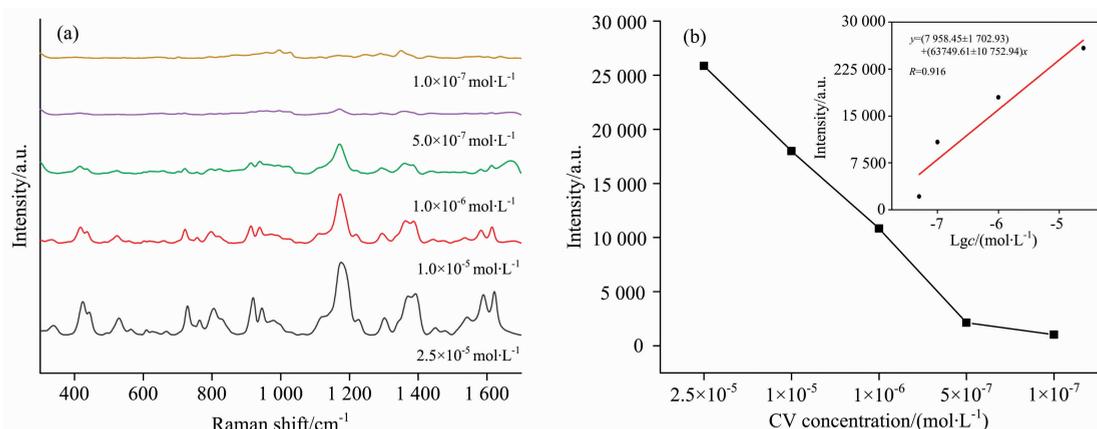


图 4 Au-Nylon 柔性膜基底对 CV 溶液定量分析(a)和 $1\ 171\ \text{cm}^{-1}$ 处峰强与浓度线性关系(b)的 SERS 检测极限图谱

Fig. 4 Quantitative analysis of CV solution with Au-Nylon flexible membrane substrate (a) and linear relationship between peak strength and concentration at $1\ 171\ \text{cm}^{-1}$ (b)

$5 \times 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CV 探针分子, 不同浓度 CV 的 $1\ 171\ \text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰强与浓度之间呈现正相关关系, 相关系数达到 0.916。

对 Au-Nylon 柔性膜基底的增强因子(enhancement factor, EF)进行计算^[19], 见式(1)

$$EF = (I_{\text{SERS}}/c_{\text{SERS}})/(I_{\text{ref}}/c_{\text{ref}}) \quad (1)$$

式(1)中, I_{SERS} 和 c_{SERS} 分别表示吸附在基底上的 CV 探针分子的 SERS 信号强度和浓度。 I_{ref} 和 c_{ref} 分别表示吸附在锡纸基底上的 CV 探针分子的非 SERS 的散射强度和浓度。以本基底检测 CV 溶液浓度 $1.0 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为 c_{SERS} , 以非 SERS 散射检测 CV 溶液的最低浓度 $10^3\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为 c_{ref} 。选用 $1\ 171\ \text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰的强度来计算 EF。经计算 Au-Nylon 柔性膜基底的 SERS 增强因子为 1×10^4 。

2.4 Au-Nylon 柔性膜基底的均一性与重复性分析

金纳米颗粒均匀的分布在 SERS 活性基底表面会产生更

多的 SERS“热点”, 因此 Au-Nylon 柔性膜基底的均一性对待测样品的 SERS 检测有着重要的实际意义^[17]。为了研究所制备的 Au-Nylon 柔性膜基底的均匀性, 实验将 $5 \times 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CV 溶液滴加在 Au-Nylon 柔性膜基底上, 随机选取 15 个不同的点进行 SERS 检测, 图 5(a) 为 15 个点 SERS 图谱, 不同颜色表明 Au-Nylon 柔性膜基底的 SERS 强度。结果表明, 随机选取的 15 个点的 CV 探针分子 SERS 图谱的峰形和特征峰的强度基本一致, 不同拉曼峰均在相同峰强区域, 特征峰 $1\ 171\ \text{cm}^{-1}$ 处的 SERS 强度大部分处于蓝色区域。进一步的对 Au-Nylon 柔性膜基底的均匀性进行研究, 统计并分析特征峰 $1\ 171\ \text{cm}^{-1}$ 处的 SERS 信号强度, 结果如图 5(b) 所示, 15 个不同点在 $1\ 171\ \text{cm}^{-1}$ 处的 SERS 信号强度的 RSD 为 11.8%, 进一步说明研究中所制备的 Au-Nylon 柔性膜基底具有较好的均匀性。

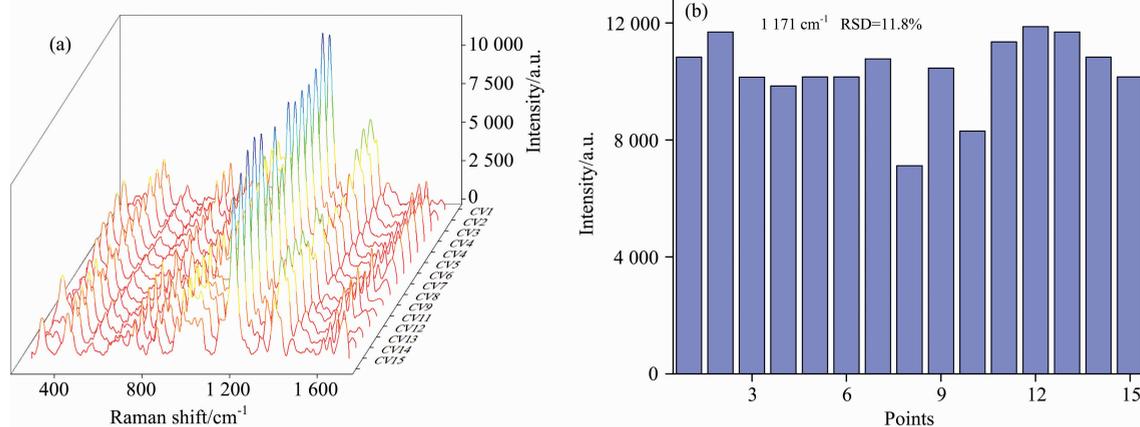


图 5 15 个不同点的 SERS 图谱(a); CV 在 $1\ 171\ \text{cm}^{-1}$ 处的柱状体(b)

Fig. 5 SERS collected from 15 different points (a); Histogram of the peak of CV at $1\ 171\ \text{cm}^{-1}$ (b)

批间重复性也是评价 SERS 基底的一个重要指标。本实验制备 5 批 Au-Nylon 柔性膜基底, 以 $10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CV 作为探针分子, 探索基底的不同批次的重复性, 图 6 展示了

5 批 Au-Nylon 柔性膜基底对 CV 进行 SERS 测试的拉曼光谱图(其中每一批均为重复测定了 10 次后的平均谱图), 表 2 为 CV 的特征峰 ($798, 913, 1\ 171$ 和 $1\ 296\ \text{cm}^{-1}$) 的峰强

RSD, 结果显示不同批次 CV 特征峰的相对标准偏差(RSD)约为 15%, 因此不同批次可擦拭柔性 SERS 基底有着良好的重现性。

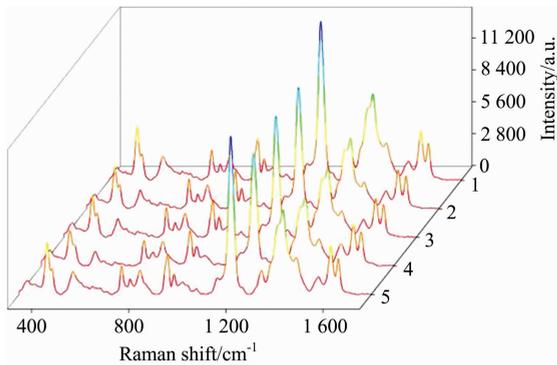


图 6 Au-Nylon 柔性膜基底(5 批)对 CV 的 SERS 谱图
Fig. 6 SERS diagram of Au-Nylon flexible membrane substrate (5 batches) for CV

表 2 不同批次的 Au-Nylon 柔性膜基底对 CV 的 RSD 分析
Table 2 RSD analysis of different batches of Au-Nylon flexible membrane substrates for CV

特征峰	RSD/%
798	12.7
913	6.11
1 171	13.89
1 296	18.40

2.5 Au-Nylon 柔性膜基底在细菌 SERS 检测中的应用

Nylon 柔性膜具有对蛋白吸附力低, 在检测细菌时减少了其他蛋白质对 SERS 结果的影响。为了探究 Au-Nylon 柔性膜基底对细菌的 SERS 检测能力, 将金溶胶和 Au-Nylon 柔性膜基底对 *S. aureus* 的 SERS 检测进行对比, 结果见图 7。结果表明, 空白 Nylon 柔性膜和 Au-Nylon 柔性膜基底的 SERS 信号较弱, 对检测无影响; Au-Nylon 柔性膜基底对 *S. aureus* 的 SERS 信号有明显的增强, 且峰型清晰并高于液体金溶胶对 *S. aureus* 的增强作用。从图 7 可以看出 *S. aureus* 的特征峰主要有 734, 962, 1 031, 1 235, 1 314, 1 350 和 1 460 cm^{-1} , 与 Zheng 等^[20]的研究结果基本相吻合。

References

- [1] Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163.
- [2] Xue X, Chen L, Wang C, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 247: 119126.
- [3] Liu X, Ma J, Jiang P, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(40): 45332.
- [4] Waiwijit U, Chananonwathorn C, Eimchai P, et al. Applied Surface Science, 2020, 530: 147171.
- [5] Wu T, Lin Y W. Applied Surface Science, 2018, 435: 1143.
- [6] Xu K, Zhou R, Takei K, et al. Advanced Science, 2019, 6(16): 1900925.
- [7] Zhang R, Xu B B, Liu X Q, et al. Chemical Communications, 2012, 48(47): 5913.
- [8] Lee H G, Choi W, Yang S Y, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 326: 128802.
- [9] SUN Ying, YIN Lu, ZHANG Chen-jie, et al(孙莹, 印璐, 张晨杰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(Suppl.): 167.

由此可见, 本方法所制备的 SERS 活性基底, 可以很好地响应细菌的拉曼特征信息, 具有微生物 SERS 检测的应用前景。

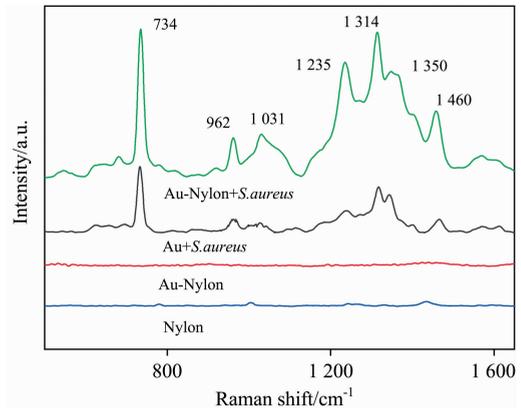


图 7 金溶胶、Nylon 柔性膜以及 Au-Nylon 柔性膜基底对 *S. aureus* 的 SERS 图谱

Fig. 7 SERS spectra of *S. aureus* with gold colloid, Nylon film and Au-Nylon flexible film substrate

3 结论

利用固相萃取过滤装置, 将金纳米颗粒均匀的附着在 Nylon 柔性膜上, 制备了 Au-Nylon 柔性膜基底。以扫描电子显微镜作为表征技术, 以结晶紫 CV 为 SERS 探针分子, 对 Au-Nylon 柔性膜基底的结构及 SERS 性能进行分析, 发现 Nylon 纤维与其所附着金纳米颗粒形成新的活性截留层, 将再次处理的金纳米颗粒均匀地附着在柔性膜表面, 形成 SERS“热点”, 提高了 Au-Nylon 柔性膜基底的 SERS 活性, Au-Nylon 柔性膜基底对 CV 的检测极限达到 $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 增强因子达到 1×10^4 。同时, Au-Nylon 柔性膜基底具有较好的均匀性, 相对平均偏差为 11.8%。此外, Au-Nylon 柔性膜基底能对金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)进行 SERS 检测, 且 SERS 性能高于液体金溶胶。综上所述, Au-Nylon 柔性膜基底具有良好的均一性和重复性, 并具有较好的 SERS 活性, 该方法具有简单且易批量制备的优点, 无论在化合物检测还是微生物检测中都具有良好的实际应用价值。

- [10] Cao X L, Hong S H, Jiang Z J, et al. *Analyst*, 2017, 142(14): 2640.
- [11] Wu W, Liu L, Dai Z G, et al. *Reproductive Sciences*, 2015, 5: 12205.
- [12] Restaino S M, White I M. 2016 *IEEE Sensors*, IEEE, 2016. 1.
- [13] He D, Hu B, Yao Q F, et al. *ACS Nano*, 2009, 3(12): 3993.
- [14] Dalla M S, Novara C, Giorgis F, et al. *Materials*, 2017, 10(12): 1365.
- [15] Wang C, Liu B X, Dou X C. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 231: 357.
- [16] Lee P C, Meisel D J J. *Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86(17): 3391.
- [17] Petryayeva E, Krull U J. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 706(1): 8.
- [18] Wei W, Huang Q. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2018, 193: 8.
- [19] LeRu E C, Blackie E, Meyer M, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(37): 13794.
- [20] Zheng D W, Liu X Y, Zhang P, et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(10): 6776.

Preparation and SERS Performance of Au-Nylon Flexible Membrane Substrate

FU Ying-ying, ZHANG Ping, ZHENG Da-wei, LIN Tai-feng*, WANG Hui-qin, WU Xi-hao, SONG Jia-chen
Faculty of Environment and Life, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) is one of the most sensitive analytical techniques currently available and has been widely used in life science, material science, environmental science and analytical chemistry. The performance of SERS base determines the application scope of SERS, are the key to promoting the development of SERS technology, the preparation of highly active SERS substrate has become a hot spot in the SERS research field. In order to obtain the best Raman signal, SERS active substrate with special characteristics is great demanded. Flexible SERS substrate has unique advantages such as good flexibility, 3D scaffold structure and controllable pore size on the surface, and it is a good application value in detecting compounds and bacteria. The surface of Nylon flexible film has the characteristics of the hierarchical and porous staggered structure. Au-Nylon flexible film substrate with high SERS activity was prepared by combining the solid phase extraction unit with the special material Nylon by changing the amount of gold sol and binding times of gold nanoparticles and film. The result showed that gold nanoparticles attach well to Nylon fibers, and the plasmon resonance absorption peak of the Au-Nylon flexible film substrate has blue moved, which was due to the intrinsic surface plasmon resonance coupling of gold and Nylon, forming Au nanoparticles and Nylon fiber complex. After the first treatment, Nylon fiber and its attached Au nanoparticles formed a new active retention layer, which contributes to making the gold particles better attached to the film's surface during the second treatment, forming SERS "hot spot" effect and improving its SERS performance. The SERS performance of the Au-Nylon flexible film substrate was analyzed by using Crystal Violet (CV) as the SERS probe molecule. It was found that the SERS strength of the CV probe molecules on the Au-Nylon flexible film substrate varied as the number of filtration times and binding times of gold nanoparticles and film. For Au-Nylon flexible film substrate with an area of 1 cm^2 , When a single gold sol amount of 1 mL is combined with the film two times, and the total binding amount is 2 mL, the SERS signal of the CV probe molecules and the activity of SERS samples was the highest. The Au-Nylon flexible film substrate was used for SERS detection of the CV solution with a concentration of 2.5×10^{-5} , 1×10^{-5} , 1×10^{-6} , 5×10^{-7} and $1 \times 10^{-7}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Respectively, The Au-Nylon flexible film substrate enhancement factor reached 1.0×10^4 , and the detection limit was $1.0 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. In addition, The Au-Nylon flexible film substrate had good uniformity with a relative average deviation of 11.8%. The Au-Nylon film substrate still had good SERS performance in microbial detection, and the SERS enhanced effect on *Staphylococcus aureus* was better than that of gold sol. It could be seen that the Au-Nylon flexible film substrate has good homogeneity and good SERS activity. The method has the advantages of simple and easy batch preparation, and it has good practical application value in both compound detection and microbial detection.

Keywords Surface-enhanced Raman spectroscopy; Au-Nylon flexible film substrate; Flexible base

* Corresponding author

(Received Jan. 29, 2021; accepted Mar. 25, 2021)