

分析测试

Au@Ag 纳米三棱锥的制备及对塑化剂的快速检测

王欣如¹, 张乐¹, 葛子盼¹, 王娟¹, 汪倩倩¹, 徐维平^{2*}

(1. 安徽中医药大学药学院, 安徽合肥 230038;

2. 中国科学技术大学附属第一医院(安徽省立医院), 安徽合肥 230001)

摘要:建立了一种快速便捷的检测手段实现塑化剂灵敏检测。以前期合成的金三角片为基础,在其表面包覆银壳层,形成金-银核-壳纳米结构后作为 SERS(表面增强拉曼散射)活性基底,结晶紫作探针分子具有较好的灵敏度和重现性, BBP(邻苯二甲酸丁基酯)和 DEHP(邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯)的检测灵敏度提高,检测限分别达到了 10^{-9} 、 10^{-7} mol/L, 酒中 BBP 的检测限为 1.3 mg/kg, Au@Ag 纳米三棱锥作 SERS 基底为食品中的塑化剂检测提供了一种手段。

关键词:塑化剂; 表面增强拉曼散射; Au@Ag 纳米三棱锥

中图分类号: R155

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)02-0222-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.02.047

Preparation of Au@Ag nanopyramid and its application in fast detection of plasticizers

WANG Xin-ru¹, ZHANG Le¹, GE Zi-pan¹, WANG Juan¹, WANG Qian-qian¹, XU Wei-ping^{2*}

(1. College of Medicine, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230038, China;

2. The First Affiliated Hospital, University of Science and Technology of China, Hefei 230001, China)

Abstract: A fast and convenient approach is developed to achieve sensitive detection of plasticizers. Gold-silver core-shell structure is formed by coating silver shell layer on the surface of gold nanotriangle sheets that are previously synthesized, and used as the active substrate of surface-enhanced Raman scattering (SERS). It is demonstrated that the sensitivity and reproducibility of SERS active substrate is largely improved by using crystal violet as probe molecules. On the base of the SERS active substrate, the detection limits of butyl benzyl phthalate (BBP) and di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) are improved, reaching 10^{-9} mol·L⁻¹ and 10^{-7} mol·L⁻¹, respectively. In addition, the detection limit of BBP spiked with wines achieves 1.3 mg·kg⁻¹. As a result, Au@Ag nanopyramid as SERS-based substrate can provide a way to detect plasticizers existed in food and drinks.

Key words: plasticizers; surface-enhanced Raman scattering; Au@Ag nanopyramid

塑化剂又称增塑剂, 能为聚合物产品提供耐用性、弹性和灵活性。邻苯二甲酸酯类(PAEs)是增塑剂的主要物质类别^[1]。DEHP的生物累积和环境持久性对野生动物和人类造成严重的全球健康影响, 尤其是肝毒性^[2]。邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸苄基丁酯(BBP)和邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)已被证明以抗雄激素的方式破坏雄性啮齿动物的生殖道发育^[3]。因此建立一种快速便捷的方法检测塑化剂具有十分重要的意义。

表面增强拉曼散射(SERS)是一种新兴的灵敏和快速分析技术, 一般而言, 当它们吸附在纳米级粗糙贵金属表面上或附近时可以极大地增强分析物的拉曼散射信号^[4]。与传统的检测手段相比, SERS技术灵敏度高、简单快速、峰宽窄, 可以实现复杂样品中多种成分的分析检测^[5]。SERS增强机理一般

分为2种: 一种是化学增强, 涉及到分子和邻近金属表面的电荷转移; 另一种是电磁场增强(EM), 由于贵金属Au、Ag或者过渡金属Pt、Ru中激发自由电子的集体震荡^[6]。Au@Ag核-壳结构纳米颗粒结合了2种材料的优点, SERS增强效果显著, 化学稳定性和生物相容性较好, 被认为是优异的SERS活性基底^[7-8]。本文中以前期合成的金三角片为晶种, 通过油浴加热使银壳层在表面均匀稳定生长, 形成Au-Ag核-壳结构纳米粒子, 稳定性提高, 尖锐的尖端能够提供更多的热点^[9], SERS活性增强后塑化剂检测灵敏性进一步改善。

1 试剂和仪器

1.1 试剂

氯金酸(HAuCl₄), 硝酸银(AgNO₃), 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 十六烷基三甲基氯化铵

收稿日期: 2019-04-15; 修回日期: 2019-12-05

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51672004); 安徽省自然科学基金面上项目(1608085MH176); 安徽省重点研究与开发面上攻关项目(1804h08020252)

作者简介: 王欣如(1993-), 女, 硕士生; 徐维平(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为无机非金属材料生物材料和药剂学、药理学, 通讯联系人, xwp5606@163.com。

(CTAC), $L(+, -)$ 抗坏血酸(AA), 氢氧化钠(NaOH), 碘化钠(NaI), 柠檬酸三钠, 白酒。

1.2 仪器

场发射扫描电子显微镜(Zeiss Merlin)(德国Zeiss公司), X射线光电子能谱仪(XPS), 紫外-可见近红外分光光度计(UV-2600)(日本岛津)(SHIMADZU 企业管理有限公司), 超声波清洗机(KQ-300E), 激光共聚焦拉曼光谱仪(LABRAM-HR)(日本HORIBA公司)。

2 实验方法

2.1 金三角片及 Au@Ag 纳米三棱锥的合成并用 SEM 进行表征

根据 Tian 等^[10]合成 Au@Ag 纳米棒的方法(略有修改), 分别配制浓度为 20、80 mmol/L CTAC 溶液, 取 10 mL 金三角片离心 2 次, 离速 8 000 r/min、5 min, 加入 2 mL DIW、4 mL CTAC(20 mmol/L), 转速 500 r/min, 60°C 下加热 20 min, 继续加入 5 mL AgNO₃(2 mmol/L)、2.5 mL CTAC(80 mmol/L)、2.5 mL AA(0.1 mol/L), 反应 4 h。

2.2 Au@Ag 纳米三棱锥 XPS 检测

取离心纯化后的三棱锥溶液 10 μ L 滴加到硅片上, 室温自然干燥, 使用 X 射线光电子能谱仪对基底的元素成分进行分析检测。

2.3 基底的灵敏度和重现性考察

结晶紫(CV)由于高拉曼横截面特征而常将其作为拉曼探针分子, 对所制备的 Au@Ag 纳米三棱锥的灵敏性和重现性进行评估。分别配制 1.0×10^{-5} 、 1.0×10^{-6} 、 1.0×10^{-7} 、 1.0×10^{-8} 、 1.0×10^{-9} mol/L 浓度梯度的 CV, 从中取 10 mL 与基底溶液混合后超声分散, 取 5 μ L 混合溶液滴加到干净硅片上, 室温下自然干燥后置于 50 倍物镜载物台上, 在激发波长 633 nm、拉曼位移 600~1 800 cm^{-1} 条件下, 使用激光共聚焦拉曼光谱仪进行检测。

2.4 BBP、DEHP 的拉曼检测

以乙醇作溶剂配制一系列浓度梯度的 BBP、DEHP 溶液, 取 Au@Ag 溶液 100 mL 离心后, 尽可能多地去掉上清液, 取 10 mL 塑化剂与沉淀混合并超声分散。在 633 nm 激发光源下, 积分次数 5 次进行 SERS 检测。对于酒中塑化剂的检测, 通过外加法配制不同浓度的 BBP 与酒的混合溶液, 在相同测试条件下进行检测。

3 结果与讨论

3.1 金三角片及 Au@Ag 纳米三棱锥的表征

图 1(a) 为在 5 kV 加速电压下得到的 SEM 图,

从中可以看出金三角片大小比较均一, 排列整齐, 边长在 134 nm 左右, 可以用于后续进一步合成 Au@Ag 纳米三棱锥。图 1(b)、(c) 分别为 Au@Ag 纳米三棱锥 SEM 图, 当银壳层在金三角片表面生长, 形成 Au@Ag 核-壳结构后, 形状发生了改变, 形成三棱锥体, 大小均匀, 表明成功制备出 Au@Ag 纳米三棱锥。从图 1(d) UV-Vis-NIR 光谱中可以看出, 金三角片 LSPR 峰值在 950 nm 左右。包银后虽然三角片的厚度增加, 但是 LSPR 峰值蓝移, 在 600 nm 左右。这可能是因为银颗粒 LSPR 波长为 400 nm, 比金颗粒(532 nm)的短。

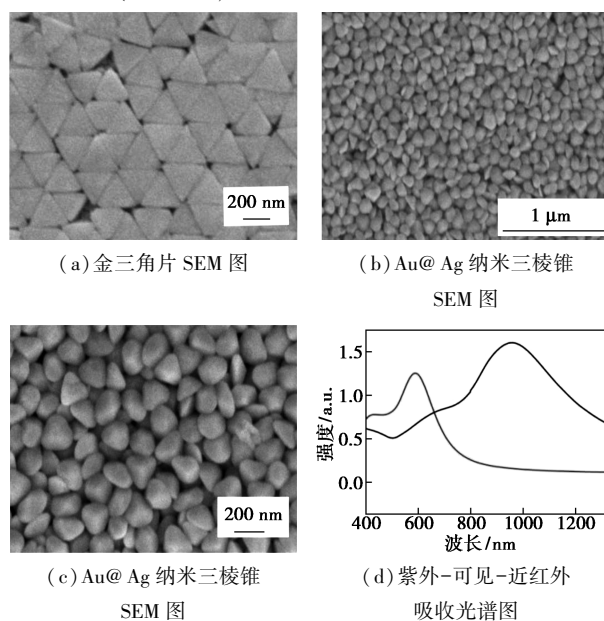


图 1 金三角片、Au@Ag 纳米三棱锥 SEM 图及紫外-可见近红外吸收光谱图

3.2 Au@Ag 纳米三棱锥 XPS 检测结果

使用 X 光电子能谱仪对基底成分进行分析, 从图 2 中可以清楚地看到 Au 4f 结合能分别位于 82、83.8 eV, Ag 3d 结合能分别位于 367.2、374.2 eV, 进一步确认了基底的元素成分包含金和银, 表明成功制备出 Au@Ag 纳米三棱锥。

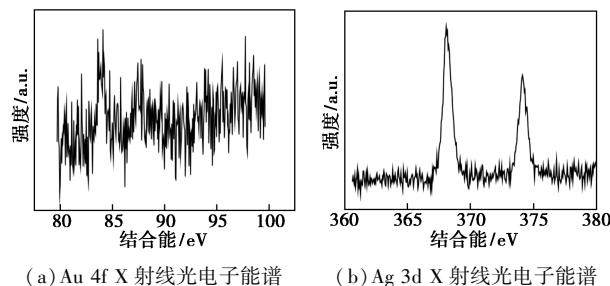


图 2 Au@Ag 纳米三棱锥 XPS 图

3.3 Au@Ag 纳米三棱锥灵敏度和重现性考察结果

结晶紫作为常用的探针分子, 特征拉曼带分别

位于 809、921、1 178、1 380、1 621 cm^{-1} 处,其中 809、921、1 178 cm^{-1} 处峰值与 C—H 键弯曲振动有关,1 380、1 621 cm^{-1} 处拉曼峰分别归属于 N-phenyl 伸缩振动和 C—C 环面内伸缩振动^[11]。图 3(a) 中这些特征峰清晰可见,检测限为 10^{-8} mol/L,灵敏度较高。以 10^{-6} CV 作为分析物,随机选取 20 个点进行拉曼测试,以 1 175 cm^{-1} 处峰强为纵坐标,得出图 3(b) 强度柱状分布图,并且各组间相对偏差为 8.75%,因此表明 Au@Ag 纳米三棱锥重现性较好。

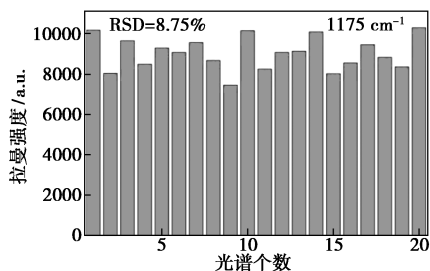
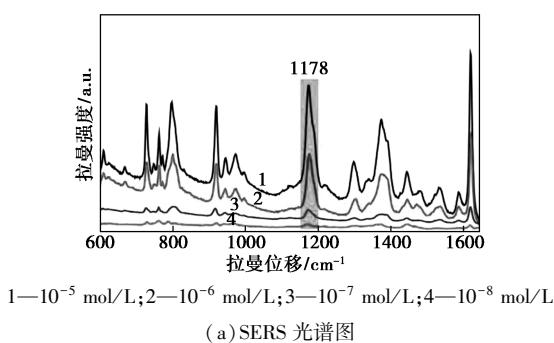
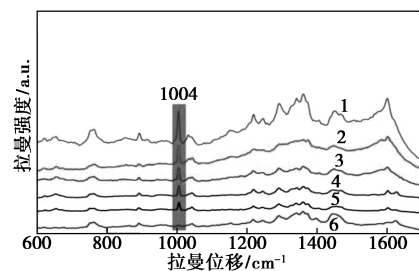


图 3 不同浓度 CV 的 SERS 光谱图及 10^{-6} mol/L CV 的强度柱状分布图

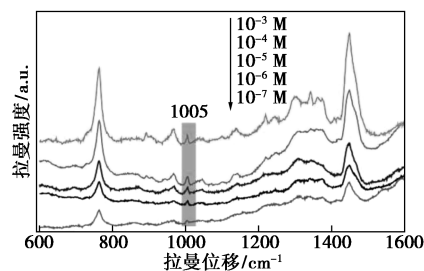
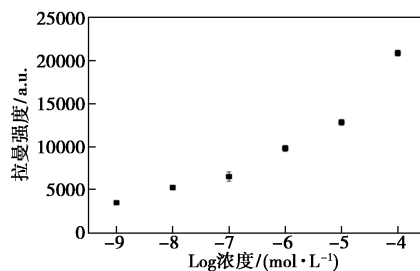
3.4 BBP、DEHP 拉曼检测

首先对 BBP 和 DEHP 的特征拉曼峰进行归属。BBP 的特征拉曼带位于 650、1 001、1 038、1 163、1 580、1 600、1 725 cm^{-1} , 其中 650、1 001、1 038、1 163、1 580、1 600 cm^{-1} 处为 β (CC) 环面内弯曲振动,1 120 cm^{-1} 特征拉曼带处为 β (CC) 环面内弯曲振动和 β (C—C—O) 环面内弯曲振动共同作用,1 725 cm^{-1} 特征峰处归因于 ω (CH₃) 面外摇摆振动和 ν (C=O) 伸缩振动^[12]。DEHP 的主要拉曼特征峰为 760、1 030、1 167、1 291、1 601 cm^{-1} , 其中 1 003 cm^{-1} 处的拉曼峰为苯环的呼吸振动,1 291 cm^{-1} 拉曼特征峰来源于与苯环相连的碳原子(C—C)的对称伸缩振动,1 601 cm^{-1} 拉曼特征峰来自(C—CH₃)伸缩振动^[13]。而在实际检测中拉曼特征峰往往会有所偏差,但是偏差较小,这可能是由于靶分子与基底表面的相互作用,涉及到靶分子在基底表面的相对位置,以及基底与靶分子特殊官能团的连接^[14]。

从图 4(a)、(c) 中可以明显地看到这些谱带,并且与之前以金三角片作基底 BBP 和 DEHP 的检测限相比,金三角片作基底时 BBP 检测限为 0.1×10^{-6} (0.3×10^{-7} mol/L),而当外面包银后 BBP 检测限达到了纳摩尔水平,提高了约 2 个数量级,灵敏度显著提高。DEHP 检测限也达到了 10^{-7} mol/L。以相应浓度值为横坐标,在每一个浓度处随机选取 3 个点



(a) 不同浓度 BBP 的 SERS 光谱图



(c) 不同浓度 DEHP 的 SERS 光谱图

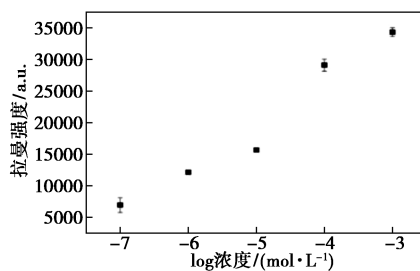
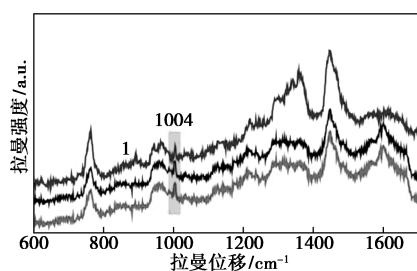


图 4 不同浓度 BBP 和 DEHP 的 SERS 检测结果以及强度与浓度关系散点图

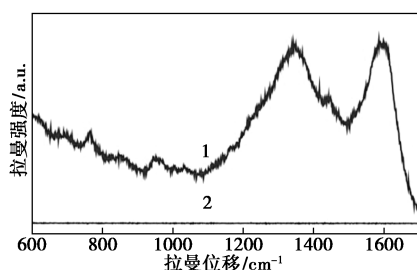
进行拉曼测试,将这3个谱图在 1004 cm^{-1} 处强度的平均值为纵坐标,得出图 4(b) 中 BBP 的浓度与强度关系的散点图,线性相关系数 R^2 为 0.954 4。相应地选取 DEHP 在 1005 cm^{-1} 处的强度平均值为纵坐标,浓度值为横坐标,得出图 4(d) 中 DEHP 的浓度与强度关系散点图,线性相关系数 R^2 为 0.955 5。由此得出 BBP 与 DEHP 浓度与强度关系散点图线性关系较好,即两者的 SERS 强度与浓度关系均呈正相关,随着 BBP 和 DEHP 浓度的增加,SERS 强度增强,且各组间强度偏差较小。

3.5 酒中 BBP 的检测

普通食品包装中(橘子酱盖、酸奶包装、奶嘴、面包袋、薄膜、婴儿奶瓶、无菌塑料层压纸板纸箱和塑料葡萄酒顶部)的一些 PAEs,可以从聚合物食品接触材料(FCM)迁移到与它们接触的食物中,并且对人类健康造成危害,因此,塑化剂检测对于人类环境与健康至关重要。世界卫生组织规定,BBP 的每日允许摄取量为 1.3 mg/kg 。通过外加法配制了浓度分别为 5.2 、 2.6 、 1.3 mg/kg 的 BBP 与酒的混合溶液,并且对其进行拉曼检测,检测结果如图 5(a) 所示, 1.3 mg/kg 的 BBP 与酒的混合溶液中仍然可以清晰地看到 BBP 在 1004 cm^{-1} 处的谱峰,因此以 Au@Ag 纳米三棱锥作 SERS 基底检测白酒中的塑化剂时具有特异性和一定的灵敏度。



1— 5.2 mg/kg ; 2— 2.6 mg/kg ; 3— 1.3 mg/kg
(a) 酒中不同质量分数的塑化剂的 SERS 图谱



1—Au@Ag 纳米三棱锥; 2—白酒

(b) 基底和酒的 SERS 图谱

图 5 酒中塑化剂的检测

4 结论

在前期研究的基础上,通过在金三角片表面包

覆银壳层合成 Au@Ag 纳米三棱锥,并对其进行 SEM 表征,XPS 以及紫外吸收测试证明了成功制备出 Au@Ag 纳米三棱锥,并用其作为基底对不同浓度梯度的 BBP 和 DEHP 进行 SERS 检测,产生共振效果后周围表面的电磁场增强,并且尖端提供更多热点从而使 BBP 检测限提高,基底的稳定性也增强,并能够成功检测出酒水中 1.3 mg/kg 的 BBP 分子,因此 Au@Ag 纳米三棱锥作基底对于检测食品中的塑化剂提供了一种可能性。

参考文献

- [1] Bui T T, Giovanoulis G, Cousins A P, et al. Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 541: 451–467.
- [2] Malarvannan G, Onghena M, Verstraete S, et al. Phthalate and alternative plasticizers in indwelling medical devices in pediatric intensive care units [J]. *J Hazard Mater*, 2019, 363: 64–72.
- [3] Swan S H. Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans [J]. *Environmental Research*, 2008, 108(2): 177–184.
- [4] Fu G, Sun D W, Pu H, et al. Fabrication of gold nanorods for SERS detection of thiabendazole in apple [J]. *Talanta*, 2019, 195: 841–849.
- [5] Yaseen T, Pu H, Sun D W, et al. Fabrication of silver-coated gold nanoparticles to simultaneously detect multi-class insecticide residues in peach with SERS technique [J]. *Talanta*, 2019, 196: 537–545.
- [6] Liang H, Li Z, Wang W, et al. Highly surface-roughened flower-like silver nanoparticles for extremely sensitive substrates of surface-enhanced Raman scattering [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(45): 4614–4618.
- [7] Chang J, Zhang A, Huang Z, et al. Monodisperse Au@Ag core-shell nanoprobes with ultrasensitive SERS-activity for rapid identification and Raman imaging of living cancer cells [J]. *Talanta*, 2019, 198: 45–54.
- [8] Peng Y, Liu Y, Lu X, et al. Ag-Hybridized plasmonic Au-triangular nanoplates: Highly sensitive photoacoustic/Raman evaluation and improved antibacterial/photothermal combination therapy [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6(18): 2813–2820.
- [9] Wei X, Fan Q, Liu H, et al. Holey Au-Ag alloy nanoplates with built-in hotspots for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(34): 15689–15695.
- [10] Tian Y, Li G, Zhang H, et al. Construction of optimized Au@Ag core-shell nanorods for ultralow SERS detection of antibiotic levofloxacin molecules [J]. *Opt Express*, 2018, 26(18): 23347–23358.
- [11] Tian Y, Zhang H, Xu L, et al. Self-assembled monolayers of bimetallic Au/Ag nanospheres with superior surface-enhanced Raman scattering activity for ultra-sensitive triphenylmethane dyes detection [J]. *Opt Lett*, 2018, 43(4): 635–638.
- [12] Liu J, Li J, Li F, et al. Liquid-liquid interfacial self-assembled Au NP arrays for the rapid and sensitive detection of butyl benzyl phthalate (BBP) by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2018, 410(21): 5277–5285.
- [13] Peng B, Li G, Li D, et al. Vertically aligned gold nanorod monolayer on arbitrary substrates: Self-assembly and femtomolar detection of food contaminants [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 5993–6000.
- [14] Singh D K, Ganbold E O, Cho E M, et al. Tautomerism of a thiabendazole fungicide on Ag and Au nanoparticles investigated by Raman spectroscopy and density functional theory calculations [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1049: 464–472. ■