

丝网印刷法制备纸质SERS基底及其性能研究

王 昆, 余嘉雯, 严 佳, 杨欣婕, 肖桂娜*

(上海师范大学 数理学院, 上海 200234)

摘 要: 以绘画纸、白卡纸和坐标纸为衬底, 采用丝网印刷银油墨, 制备了高效的表面增强拉曼散射(SERS)基底, 结果表明: 银薄膜/绘画纸的SERS活性最佳, 其次是银薄膜/白卡纸和银薄膜/坐标纸, 对结晶紫的最低检测限分别为 10^{-8} 、 10^{-7} 和 10^{-7} mol·L⁻¹. 此外, 在同一银薄膜/绘画纸表面随机选取10个不同位置, 特征峰913, 1 179和1 620 cm⁻¹处, 强度的相对标准偏差值分别为13.2%, 12.5%和10.6%, 增强因子达到 2.87×10^5 , 表明该基底具有较好的均匀性.

关键词: 表面增强拉曼散射(SERS); 丝网印刷; 银薄膜; 纸; 结晶紫

中图分类号: O647 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5137(2021)04-0402-06

Preparation of paper-based SERS substrates by screen printing and property research

WANG Kun, YU Jiawen, YAN Jia, YANG Xinjie, XIAO Guina*

(College of Mathematics and Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: An efficient surface enhanced Raman scattering (SERS) substrate was prepared by screen printing silver ink on drawing paper, white card paper and coordinate paper. The results showed that silver film/drawing paper represented the best SERS activity, followed by silver film/white card paper and silver film/coordinate paper. The minimum detection limits for crystal violet were 10^{-8} , 10^{-7} and 10^{-7} mol·L⁻¹, respectively. In addition, ten different positions were randomly selected on the same silver film/drawing paper surface, and the relative standard deviation values of the peak intensities at 913, 1 179 and 1 620 cm⁻¹ were 13.2%, 12.5% and 10.6%, respectively, which indicated outstanding uniformity.

Key words: surface enhanced Raman scattering (SERS); screen printing; silver film; paper; crystal violet

0 引 言

结晶紫是一种碱性染料, 常用于纺织业染色、细胞化学染色等. 由于杀菌效果好、廉价等特点, 被广

收稿日期: 2021-05-28

基金项目: 上海市自然科学基金(19ZR1437700); 上海师范大学一般项目(SK202138)

作者简介: 王 昆(1998—), 女, 硕士研究生, 主要从事表面增强拉曼光谱方面的研究. E-mail: 1228269574@qq.com

* 通信作者: 肖桂娜(1983—), 女, 副教授, 主要从事功能纳米材料和表面增强拉曼光谱方面的研究. E-mail: xiaoguina@shnu.edu.cn

引用格式: 王昆, 余嘉雯, 严佳, 等. 丝网印刷法制备纸质SERS基底及其性能研究 [J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2021, 50(4): 402-407.

Citation format: WANG K, YU J W, YAN J, et al. Preparation of paper-based SERS substrates by screen printing and property research [J]. Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences), 2021, 50(4): 402-407.

泛用于水产养殖业的水产疾病防治.目前结晶紫残留的检测方法主要有高效液相色谱-串联质谱法^[1]、磁性固相萃取-高效液相色谱法^[2]等,通常需要对样品进行预处理,检测过程较繁琐且耗时.表面增强拉曼散射(SERS)技术是一种重要的表面分析方法,在环境监测和食品安全等方面具有广泛的应用前景^[3-4],而SERS技术的关键是要制备增强基底.目前,研究人员利用各种方法制备了金属纳米结构SERS基底,如喷墨打印金纳米球^[5]、电化学沉积银纳米枝晶^[6]、真空磁控溅射银薄膜^[7]、基于阳极氧化铝模板的载银基底^[8]等.硅片、玻璃、石英片和纸常被用作衬底,其中纸由于其轻便、柔软和低成本等特点,被广泛用作固态SERS基底的支撑物^[9-10].

丝网印刷法操作简单、成本低廉,且可批量制备SERS基底.MA等^[11]采用丝网印刷技术制备银纳米粒子/氧化石墨烯SERS基底,通过模拟苹果表皮农药残留状态,实现了对果皮表面的福美双、噻苯咪唑和甲基对硫磷的定性检测.WU等^[12]通过丝网印刷法在柔性基底PET上制备银纳米粒子,对罗丹明6G最低检测限为 $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

本文作者选取绘画纸、白卡纸和坐标纸为衬底,通过丝网印刷技术制备银薄膜.以不同浓度的结晶紫溶液为探针分子,对基底的SERS活性和均匀性进行了研究.

1 实 验

1.1 实验材料及仪器

银纳米粒子(AgNPs)油墨购于溢鑫科创有限公司.选择商业化的绘画纸、白卡纸和坐标纸为衬底.丝网印刷设备是通过舞钢市娜萌互联网零售有限公司定制的.结晶紫(CV)购自上海百灵威化学技术有限公司,为带有金属光泽的结晶粉末.将10 mL的乙醇与0.04 g结晶紫粉末(分析天平称取)混合,得到物质的量浓度为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的结晶紫原溶液.用去离子水稀释,依次配制浓度为 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} , $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的结晶紫溶液.

1.2 纸质SERS基底的制备

图1为纸质SERS基底制备的示意图,具体制备步骤:使用前,将银油墨放入超声波清洗仪超声10 min使其均匀分布;将纸固定在平台上,把超声后的银油墨滴在丝网上,用刮板以一定的角度和力度从上至下刮一次,得到均匀排列的银薄膜阵列;把制备好的阵列放入真空干燥箱中干燥30 min,干燥温度 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$;用移液枪吸取不同浓度的结晶紫溶液滴在银薄膜阵列上,并在室温下自然干燥,得到SERS基底;把制备好的SERS基底裁剪成合适的大小粘贴在载玻片上,用共聚焦显微拉曼仪测试拉曼光谱.

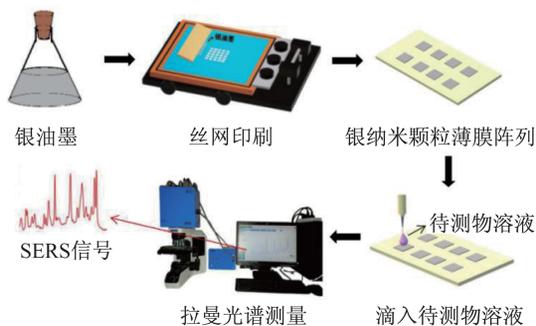


图1 丝网印刷制备纸质SERS基底的示意图

1.3 表征仪器及参数

利用S4800型场发射扫描电子显微镜表征银薄膜SERS基底的表面形貌.采用PTT-MRI激光显微拉曼仪(凯戈纳斯仪器商贸上海有限公司)测试SERS光谱.取 $2.5 \mu\text{L}$ 结晶紫溶液,滴在SERS基底表面,待干燥后进行测试.采用Olympus光学显微镜($\text{NA}=0.55$,倍率 $50\times$)观察样品.在不损伤探针分子的前提下,选择波长为 532 nm 的激光,激光功率为 1 mW ,积分时间为 1 s ,可获得最佳拉曼散射信号.

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

图2为不同放大倍数下,纸质衬底上丝网印刷银薄膜前和印刷后的扫描电镜图.图2(a)、2(c)、2(e)分别为在绘画纸、白卡纸和坐标纸上印刷银薄膜前,放大 1×10^4 倍的扫描电镜图,可以看出绘画纸和白卡纸存在相互交叠的纤维结构和一些明显的凸起结构,而坐标纸表面相对较平整.3种纸都存在自然褶皱.图2(b)、2(d)、2(f)分别为在绘画纸、白卡纸和坐标纸上印刷银薄膜后,放大 5×10^4 倍的扫描电镜图,从图中可以清楚地看到,3种纸基上都沉积了银纳米粒子.其中,绘画纸表面银纳米粒子排列较紧密,分布较均匀;白卡纸和坐标纸表面只有局部吸附银纳米粒子,且粒子分布零散.此外,3种样品表面都存在部分银纳米粒子团簇现象.这些银纳米粒子和团簇的存在不仅可以提供更大的比表面积,且提高了基底与待测物的接触,“热点”的形成有利于增强表面的拉曼信号.

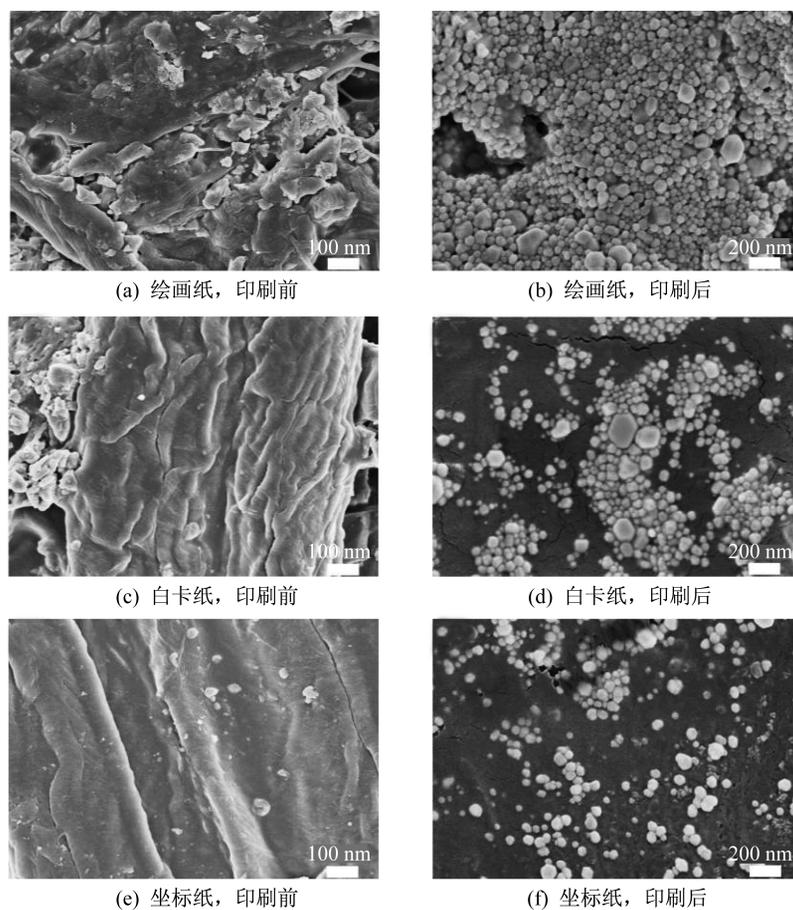


图2 不同纸质衬底上丝网印刷银薄膜前后的扫描电镜图

2.2 SERS性能表征

图3(a)是物质的量浓度为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 结晶紫溶液吸附在银薄膜/绘画纸(A)、银薄膜/白卡纸(B)和银薄膜/坐标纸(C)上的SERS光谱.3次测试条件均相同,根据谱线的峰位可知:3种银薄膜SERS基底的拉曼光谱在 $527, 569, 731, 808, 913, 1179, 1372, 1590$ 和 1620 cm^{-1} 处均有明显的特征峰出现,并且谱峰的位置基本一致.从图3(a)中可以直观地看出,同一峰位处,银薄膜/绘画纸的谱线峰值强度最大,获得的拉曼信号最强,其次为银薄膜/白卡纸,银薄膜/坐标纸获得的的拉曼信号最弱.由此可见,SERS活性最好的为银薄膜/绘画纸,其次是银薄膜/白卡纸和银薄膜/坐标纸.

图3(b)~3(d)为不同浓度的结晶紫溶液吸附在银薄膜/绘画纸(A)、银薄膜/白卡纸(B)和银薄膜/坐标纸(C)上的SERS光谱.通过对比可知,3种SERS基底对结晶紫溶液的最低检测限分别为 10^{-8} 、 10^{-7} 和 10^{-7} mol·L $^{-1}$,并且随着结晶紫浓度的降低,拉曼谱峰强度也随之减弱.

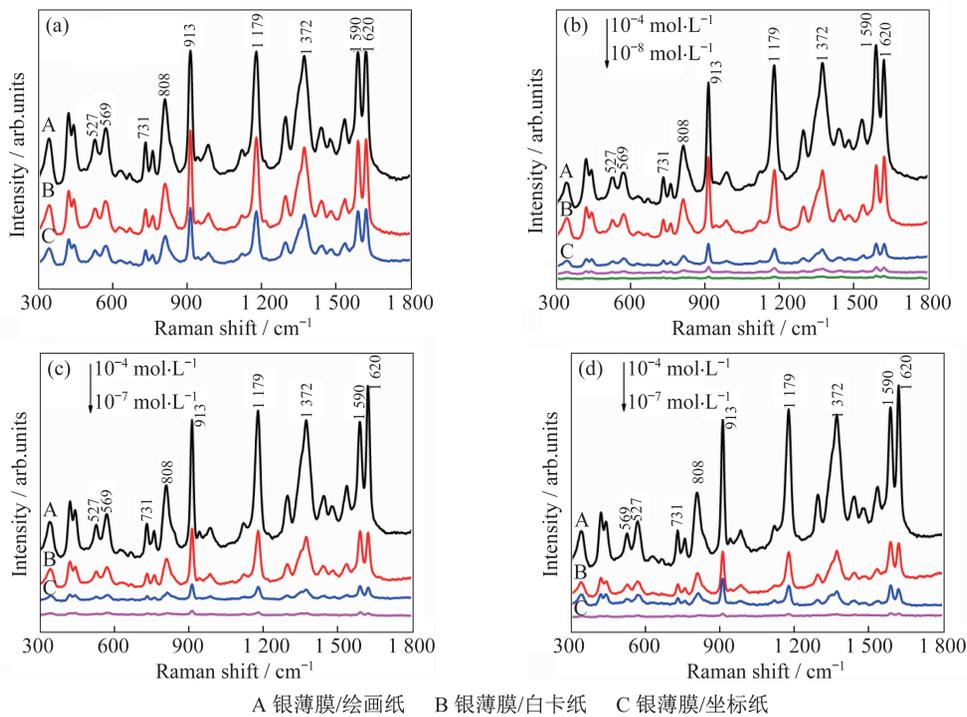


图3 (a) 10^{-5} mol·L $^{-1}$ 结晶紫溶液吸附在不同基底的SERS光谱;不同浓度结晶紫吸附在(b)银薄膜/绘画纸、(c)银薄膜/白卡纸和(d)银薄膜/坐标纸上的SERS光谱

为了研究银薄膜/绘画纸的均匀性,在同一基底表面随机选择10个位置测试SERS光谱,每次测试条件均相同,结果如图4(a)所示,可以看出不同位置处的SERS谱线的峰位基本一致.由图4(b)可知:计算出相应峰位913,1179和1620 cm $^{-1}$ 处绝对峰强的相对标准偏差(RSD)值为13.2%,12.5%和10.6%,表明银薄膜/绘画纸基底具有较好的均匀性.

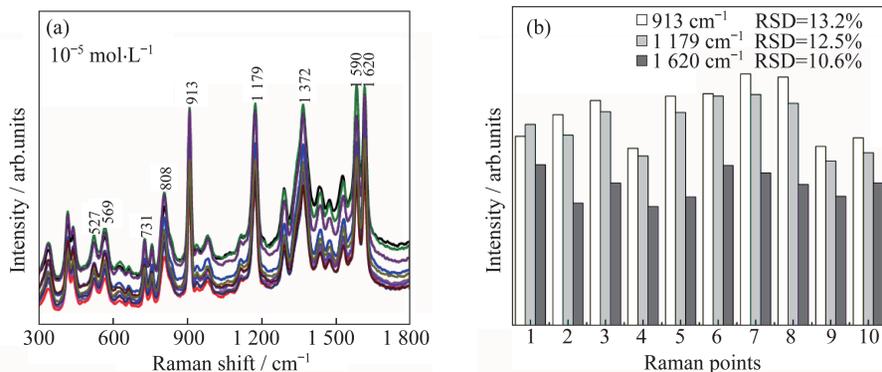


图4 (a) 结晶紫吸附在银薄膜/绘画纸不同位置的SERS光谱;(b) 913,1179和1620 cm $^{-1}$ 处的峰值强度和RSD值

2.3 银薄膜/绘画纸基底增强因子的计算

为了进一步确定银薄膜/绘画纸的增强效果,对SERS增强因子(EF)进行估算,计算公式如下^[13]:

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}}/N_{\text{SERS}}}{I_{\text{NRS}}/N_{\text{NRS}}}, \quad (1)$$

其中: I_{SERS} 和 I_{NRS} 分别为结晶紫吸附在基底上的SERS强度和结晶紫粉末的普通拉曼光谱强度; N_{SERS} 和 N_{NRS} 分别为在表面增强拉曼光谱和普通拉曼光谱测试条件下,激光所聚焦光斑中的探针分子数目.图5中a和b谱线分别是物质的量浓度为 $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的结晶紫吸附在银薄膜/绘画纸上的SERS光谱和结晶紫粉末的普通拉曼光谱.选择 913 cm^{-1} 处的特征峰计算增强因子. I_{SERS} 和 I_{NRS} 的比值为2.23, N_{NRS} 和 N_{SERS} 的比值可由以下公式得出:

$$\frac{N_{\text{NRS}}}{N_{\text{SERS}}} = \frac{h\rho S}{McV}, \quad (2)$$

其中: h 为激光穿透深度($10 \mu\text{m}$); ρ ($1.19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)为结晶紫的密度; S ($2.25\pi \text{ mm}^2$)为结晶紫溶液分散在银薄膜/绘画纸上的面积; M ($373.53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)为结晶紫的分子质量; c 为结晶紫溶液的浓度; V ($2.5 \mu\text{L}$)为结晶紫滴液的体积.经计算得EF的值为 2.87×10^5 ,表明银薄膜/绘画纸具有较好的SERS活性.

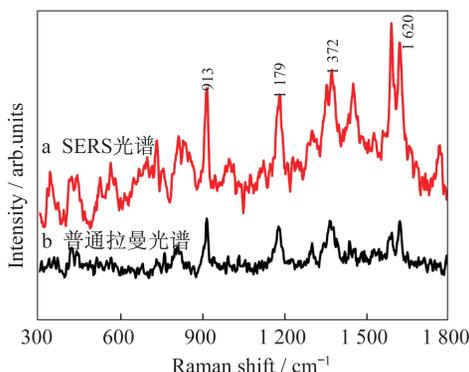


图5 结晶紫吸附在银薄膜/绘画纸的SERS光谱和结晶紫粉末的普通拉曼光谱

3 结 论

通过丝网印刷法在绘画纸、白卡纸和坐标纸上沉积银薄膜制备纸质SERS基底.选取不同浓度结晶紫溶液滴在纸质SERS基底上进行检测.研究发现银薄膜/绘画纸对结晶紫的最低检测浓度为 $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,此时也能很好地分辨出结晶紫的特征峰.银薄膜/白卡纸和银薄膜/坐标纸的检测限均为 $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.此外,在制备的银薄膜/绘画纸上选择10个点进行SERS检测,探针分子特征峰的RSD值小于14%,增强因子达到 2.87×10^5 ,表明该基底具有较好的增强效果和均匀性.

参考文献:

- [1] 穆小婷, 韩文节, 欧志鹏, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定水产品中的孔雀石绿和结晶紫[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(15): 5238-5245.
- MU X T, HAN W J, OU Z P, et al. Determination of malachite green and crystal violet in aquatic products by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(15): 5238-5245.
- [2] 赵艳芳, 徐俊红, 宋吉英. 磁性固相萃取-高效液相色谱法测定水样中的孔雀石绿和结晶紫残留[J]. 化学世界, 2015, 56(7): 392-395.
- ZHAO Y F, XU J H, SONG J Y. Determination of malachite green and crystal violet in water by magnetic solid phase

- extraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. *Chemical World*, 2015, 56(7):392-395.
- [3] 陈实,吴静,王超男,等.银纳米粒子修饰聚合物纳米尖锥阵列的SERS衬底制备[J].*光谱学与光谱分析*,2020,40(3):765-769.
- CHEN S, WU J, WANG C N, et al. Preparation of SERS substrate of silver nanoparticles modified polymer nanotip array [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(3):765-769.
- [4] TIAN Y, ZHANG H, XU L L, et al. An additional electron-phonon coupling enhancement for improving SERS activity by supporting core-shell Au@Ag particles on carbon nanotubes [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(10):101901.
- [5] GODOY N V, GARCIA-LOJO D, SIGOLI F A, et al. Ultrasensitive inkjet-printed based SERS sensor combining a highperformance gold nanosphere ink and hydrophobic paper [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 320:128412.
- [6] GAO Y K, ZHANG C M, YANG Y X, et al. A high sensitive glucose sensor based on Ag nanodendrites/Cu mesh substrate via surface-enhanced Raman spectroscopy and electrochemical analysis [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 863:158758.
- [7] 胡樱子,阴正源,肖桂娜.基于银薄膜/荷叶SERS效应直接检测婴儿配方奶粉中三聚氰胺[J].*上海师范大学学报(自然科学版)*,2018,47(1):62-68.
- HU Y Z, YIN Z Y, XIAO G N. Direct detection of melamine in infant formula milk powder based on SERS effect of silver thin film coated lotus-leaf [J]. *Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences)*, 2018, 47(1):62-68.
- [8] WANG X G, WANG J, JIANG Z J, et al. Silver loaded anodic aluminum oxide dual-bandgap heterostructure photonic crystals and their application for surface enhanced Raman scattering [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 554:148881.
- [9] 杨德宏,张雷蕾,朱诚.表面增强拉曼光谱技术在农产品药物残留检测中的应用[J].*光谱学与光谱分析*,2020,40(10):3048-3055.
- YANG D H, ZHANG L L, ZHU C. Application of SERS technology in the detection of harmful chemical residue in agricultural products [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(10):3048-3055.
- [10] 朱逸群.纸质SERS基底的设计及实用化研究[D].合肥:安徽大学,2014.
- ZHU Y Q. Design and practicality research of paper-based SERS substrate [D]. Hefei: Anhui University, 2014.
- [11] MA Y D, WANG Y H, LOU L Y, et al. Rapid and sensitive on-site detection of pesticide residues in fruits and vegetables using screen printed paper-based SERS swabs [J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(38):4655-4664.
- [12] WU W, LIU L, DAI Z G, et al. Low-cost, disposable, flexible and highly reproducible screen printed SERS substrates for the detection of various chemicals [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:10208.
- [13] MCLELLAN J M, XIONG Y J, HU M, et al. Surface-enhanced Raman scattering of 4-mercaptopyridine on thin films of nanoscale Pd cubes, boxes, and cages [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 417(1/2/3):230-234.

(责任编辑:顾浩然)