

g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料表面增强拉曼基底对婴幼儿糖果中的罗丹明 B 的痕量检测

马超 武佳炜 朱琳 韩晓霞 阮伟东 宋薇*
王旭* 赵冰

(吉林大学理论化学研究所 超分子结构与材料国家重点实验室 长春 130012)

摘要 近年来,由婴幼儿食品中存在非法添加剂所引起的食品安全问题已经受到了广泛的关注.表面增强拉曼散射(SERS)技术可以对食品中被禁止添加的常用染料分子罗丹明 B (RhB)进行快速无损超灵敏的检测.通过在类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)纳米片上组装 Ag 纳米粒子的方式构筑了 g-C₃N₄/Ag 复合材料,并采用透射电子显微镜(TEM)、紫外可见近红外分光光度计(UV-Vis)、X 射线衍射仪(XRD)、荧光光谱仪和共聚焦显微拉曼光谱仪(Raman)对复合材料的形貌和结构进行了表征. g-C₃N₄ 纳米片不仅具有高度的离域 π 共轭体系和良好的吸附染料分子的性能,而且可以作为 Ag 纳米粒子的载体,使 Ag 纳米粒子均匀稳定地分散在其表面.通过控制实验条件,优化了测试过程中的 pH 及基底与 RhB 的结合时间,详细探究 pH 对基底表面等离子共振的影响和对探针分子 SERS 强度的影响.由于基底与探针分子之间的静电相互作用及 π - π 相互作用,基底可以对阳离子染料进行大量地富集,从而实现对其检测.在最佳的实验条件下,在 $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ mol/L 浓度范围内, SERS 强度与 RhB 浓度之间成线性关系,最低检测限为 0.39 nmol/L. 另外这种基底也可以对婴幼儿食用的棒棒糖中添加的 RhB 分子实现痕量检测.总而言之, g-C₃N₄/Ag 纳米复合物是一种均一、稳定、高灵敏的 SERS 基底,可以简单快速地实现对罗丹明 B 的痕量检测.

关键词 表面增强拉曼光谱; g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料; 罗丹明 B; 糖果; 痕量检测

Trace Detection of Rhodamine B in Infant Candy by g-C₃N₄/Ag Nanocomposite as Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate

Ma, Chao Wu, Jiawei Zhu, Lin Han, Xiaoxia Ruan, Weidong Song, Wei*
Wang, Xu* Zhao, Bing

(State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract In recent years, food safety problems caused by illegal additions in infant foods have received widespread attention. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) technique is used to rapidly and non-destructively detect the banned RhB that is usually added in food. In this study, we have prepared g-C₃N₄/Ag composites via a simple method successfully, their morphology and structure were characterized by transmission electron microscope (TEM), ultraviolet-visible (UV-Vis), X-ray diffraction (XRD), fluorescence spectrophotometer and confocal micro-Raman spectrometer (Raman). The g-C₃N₄ nanosheet possesses good adsorption performance due to its highly delocalized π -conjugated system, which acts as a carrier for Ag nanoparticles. Therefore, Ag nanoparticles are more uniformly and stably distributed on the surface of g-C₃N₄ nanosheets to form g-C₃N₄/Ag nanocomposite, which can be used for rapid adsorption and trace detection of RhB. In the experiment, the pH of the test and the absorbed time between the substrate and RhB were optimized. The influence of pH on the SPR of the substrate and the SERS intensity of the probe molecule were investigated in detail. As g-C₃N₄/Ag nanocomposite shows a significant higher absorption in the visible region around 500 nm than Ag nanoparticles, g-C₃N₄/Ag nanocomposite is more favorable for SPR absorption. A wide SPR absorption range is achieved due to the synergy between g-C₃N₄ and Ag nanoparticles, providing an improved SERS enhancement performance. Under the optimal experimental conditions by using RhB as probe molecule, an enhancement factor of 7.6×10^5 is achieved. Due to the electrostatic interaction and π - π interaction between the substrate and the probe molecules, the substrate can enrich in a large amount of cationic dyes, offering a detection of RhB. The g-C₃N₄/Ag SERS substrate can be used to detect RhB with a linear relationship from 1.0×10^{-9} to 1.0×10^{-6} mol/L and a detection limit as low as 0.39 nmol/L. In addition, the g-C₃N₄/Ag nanocomposite SERS substrate can also detect trace amounts of RhB molecules in the commercially available rainbow lollipops with a high sensitivity, and the recovery

* E-mail: weisong@jlu.edu.cn; wxu@jlu.edu.cn

Received May 23, 2019; published July 22, 2019.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21473068, 21711540292, 21773080) and the Jilin Province Science and Technology Development Plan Project (No. 20180101295JC).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21473068, 21711540292, 21773080)和吉林省科技发展计划(No. 20180101295JC)资助.

were 93.6%~95.04%. In summary, the g-C₃N₄/Ag nanocomposite is not only a SERS substrate with high sensitivity, uniformity and stability, but also can be used as a rapid trace detection method of Rhodamine B in real food and environment.

Keywords surface enhanced Raman spectroscopy (SERS); g-C₃N₄/Ag nanocomposites; Rhodamine B; candy; trace detection

1 引言

近年来,由婴幼儿食品中存在非法添加剂所引起的食品安全问题已经受到了广泛的关注.罗丹明 B (RhB) 是一种具有鲜红桃色的人工合成氧杂蒽染料,广泛应用于造纸、陶瓷和纺织行业中^[1]. RhB 是一种具有潜在的致癌、致突变性的心脏毒性的碱性荧光染料,会对婴幼儿的身体健康造成严重的损伤,因此被禁止添加到食品中^[2].然而,一些不法商贩将其用作食品添加剂加入到冰红茶、枸杞、红酒、辣椒面、火锅底料中,更有甚者将其添加到婴幼儿食用的糖果中,以提高其表面色彩亮度^[3].目前已知的关于检测 RhB 的方法有高效液相色谱法^[4,5]、电化学法^[6]、荧光法^[7]等,然而,上述方法存在样品前处理繁琐、检测时间长和仪器操作复杂等缺点.因此,目前迫切需要开发一种简单、可靠的方法对 RhB 进行快速超灵敏检测^[8].

表面增强拉曼散射光谱(SERS)技术是一种超灵敏的无损分析技术,在生物学、食品安全、环境评价、医学等领域具有广阔的应用前景^[9].运用复合纳米材料提高 SERS 的灵敏度、稳定性与重现性是现今拓展 SERS 技术应用的热点^[10,11].类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种类石墨烯的二维半导体材料,其结构中的 C、N 原子以 sp² 杂化方式形成高度离域的 π 共轭体系^[12],具有较宽的光谱吸收范围和优良的吸附性能,成为最近检测领域研究的热点^[13].利用 g-C₃N₄ 本身的性质与半导体、金属等材料相互复合而产生的协同作用,可以赋予它更加优异的性能,拓展 g-C₃N₄ 材料的应用范围. Qu 等^[14]将金纳米粒子和双层 g-C₃N₄ 插入氧化石墨烯纳米薄片中,制备了高重现性的 SERS 底物. Wang 等^[15]在介孔 g-C₃N₄ 纳米片嵌入金纳米粒子的方法制备出具有高灵敏度和重现性的 SERS 基底.而通过调控体系 pH 值的方式,研究 g-C₃N₄ 金属复合纳米材料基底表面等离子体共振 (SPR) 特性^[16]和对探针分子 SERS 强度的影响,进一步提高 SERS 的灵敏度、稳定性与重现性,具有重要的意义^[17].

因此,本文提出一种简单的方法制备了 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料.利用超声使块状的 g-C₃N₄ 变成薄层的纳米片,增大其比表面积、增加其活性位点和提高吸附能力,在 g-C₃N₄ 纳米片上组装上具有 SPR 特性的 Ag 纳米粒子.优化了探针分子检测时的 pH 条件和吸附时间,发现在酸性条件下, g-C₃N₄/Ag 复合材料具有更强的 SPR 吸收, SERS 性能也有进一步的提高.由于基底与探针分子之间的静电相互作用及 π - π 相互作用,基底可以对阳离子染料和中性离子染料进行富集来增加有效散

射质点数,另外这种基底也可以对婴幼儿食用的棒棒糖中添加的 RhB 分子实现痕量检测.

2 结果与讨论

2.1 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料的表征

对制备的 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料进行了分析和表征,图 1a 为 g-C₃N₄ 纳米片的 TEM 图, g-C₃N₄ 纳米片具有很明显的二维薄层状结构,部分薄层纳米片皱在一起,这与之前的报道一致^[18].图 1b 为 Ag 纳米粒子的 TEM 图,可以看到非常均匀粒径约为 50 nm 的 Ag 纳米

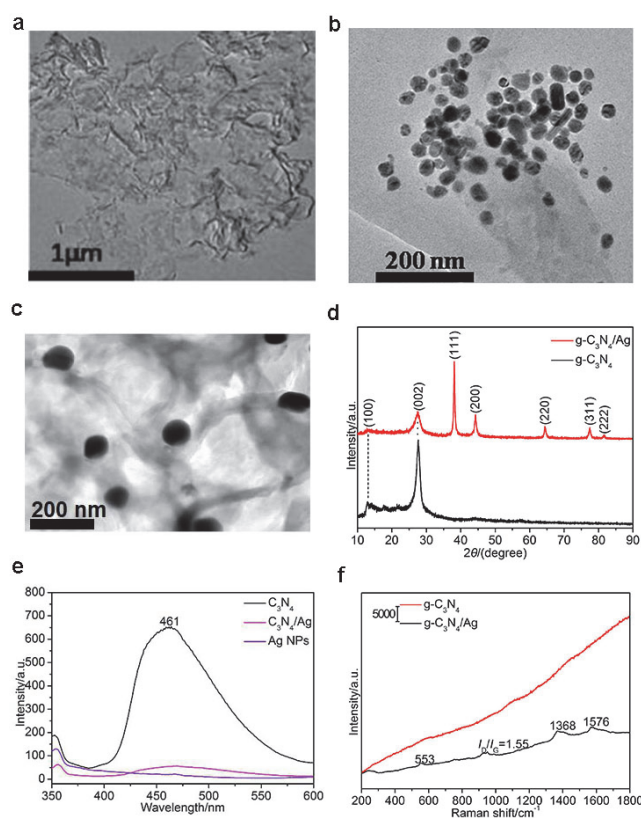


图 1 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料的表征. (a), (b), (c) 分别为 g-C₃N₄ 纳米片、Ag 纳米粒子和 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料的 TEM 图; (d) g-C₃N₄ 纳米片和 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料的 XRD 图; (e) 分别为 g-C₃N₄ 纳米片、g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料和银纳米粒子的光致发光光谱图; (f) g-C₃N₄ 纳米片和 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料的拉曼光谱图

Figure 1 Characterization of g-C₃N₄/Ag nanocomposites. (a), (b), (c) TEM images of g-C₃N₄ nanosheets, Ag nanoparticles and g-C₃N₄/Ag nanocomposites; (d) XRD patterns of g-C₃N₄ nanosheets and g-C₃N₄/Ag nanocomposites; (e) Photoluminescence spectra of silver nanoparticles, g-C₃N₄ nanosheets and g-C₃N₄/Ag nanocomposites; (f) Raman spectra of g-C₃N₄ nanosheets and g-C₃N₄/Ag nanocomposites

粒子. 图 1c 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料的 TEM 图, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片表面均匀分散着粒径约为 50 nm 的银纳米粒子, 图 1d 为光致发光光谱, 图中可知 Ag 纳米粒子没有荧光; $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有很强的荧光, 在其表面组装上 Ag 纳米粒子后荧光被猝灭, 大大降低荧光强度. 根据 Song 等的研究表明, Ag 纳米粒子与碳材料间的电荷转移会引起荧光猝灭^[19]. 图 1e 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料 XRD 衍射图, 它的衍射峰比较尖锐, 峰强较高, 表明其具有较高的结晶度. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有的衍射峰 (13.1° , 27.4°) 为六方晶系结构, 通过与 JCPDS 卡片 No.04-0783 比对, 归属于 (100), (002) 晶面. 银纳米粒子的衍射峰为 38.06° , 44.37° , 64.35° , 77.44° , 81.7° , 属于面心立方结构, 通过与 JCPDS 卡片 No.04-0783 比对, 归属于 (111), (200), (220), (311) 和 (222) 晶面^[20]. 图 1f 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料的拉曼光谱, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有强的荧光, 掩盖了碳材料的本征拉曼谱峰, 从 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料的拉曼光谱中可以看到在 553 cm^{-1} 、 1368 cm^{-1} 和 1576 cm^{-1} 三个显著的振动峰. 在 1368 cm^{-1} 左右处的 D 峰的振动与无序碳 sp^3 原子和 A_{1g} 对称 k 点声子的呼吸方式有关. 在 1576 cm^{-1} 左右 G 峰与 sp^2 阶碳原子^[21]的 E_{2g} 声子振动模式有关. 通过上述一系列表征可知已成功制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料.

2.2 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料基底的 SERS 性能

以 RhB 为探针分子考察 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料的 SERS 增强性能. 图 2a 为紫外可见吸收光谱图. 银纳米粒子最大 UV-Vis 吸收峰在 423 nm 左右, 其粒径约为 50 nm, 这与 TEM 图相对应; $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片在 200~700 nm 范围都有明显的吸收; $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料由于 Ag 纳米粒子^[22,23]和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片协同作用, 导致在 300~700 nm 左右处吸收峰有明显的增强, 拓宽了 SPR 的吸收范围. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料与 Ag 纳米粒子的差谱图可以看到 428 nm 到 700 nm 范围内有很强的吸收. RhB 的最大吸收峰在 552 nm 左右, 与所使用拉曼仪器的激发波长 532 nm 相匹配, 产生表面共振增强拉曼效应^[24,25], 并与 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料产生的 SPR 两者共同作用下, 产生了极大的 SERS 增强信号. 图 2b 中 RhB 主要的拉曼峰归属如下. 位于 620 cm^{-1} 的峰归属于氧杂蒽环的变形振动, 位于 1196 cm^{-1} 的峰归属于 C—H 面内弯曲振动, 位于 1276 cm^{-1} 的峰归属于 C—C 伸缩振动和位于 1645 、 1531 和 1355 cm^{-1} 的峰归属于芳香环伸缩振动^[26,27]. 通过两张 SERS 图的对比, 清晰看到 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料的增强性明显高于银溶胶. 其 SERS 的增强来源于三个因素: 一是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构中的 C、N 原子以 sp^2 杂化所形成高度离域的 π 共轭体系, 对于染料分子类的探针分子有很好的吸附能力; 第二个原因是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料在 500 nm 可见区吸收光的能力明显高于 Ag 纳米粒子, 因此具有更强吸收的

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料将更容易发生 SPR. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 Ag 纳米粒子之间的协同作用, 使其具有较宽的 SPR 吸收范围, 增强了 SERS 性能^[28,29]. 根据 Tang 等^[30]研究第三个原因可能是由于复合材料 SPR 吸收相对 Ag 纳米粒子发生了蓝移, 复合材料与分子间能量更匹配, 有利于 SERS 的增强. 三方面原因使 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料具有更优的 SERS 增强性能.

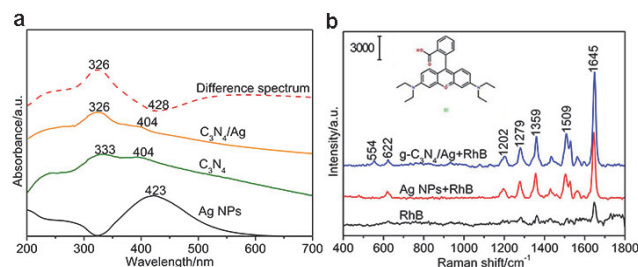


图 2 (a)分别为银纳米粒子、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料的紫外可见吸收光谱图和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料与银纳米粒子的紫外可见吸收光差谱图; (b)分别为 RhB ($5 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$) 吸附在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料、Ag 纳米粒子的 SERS 谱图, 以及 0.01 mol/L RhB 溶液的拉曼光谱图

Figure 2 (a) UV-visible absorption spectra of silver nanoparticles, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ nanocomposites and UV-visible absorption differential spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ nanocomposites and silver nanoparticles; (b) SERS spectra of $5 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$ RhB adsorbed on $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ nanocomposites, Ag nanoparticles, and Raman spectra of 0.01 mol/L RhB solution

增强因子(enhancement factor, EF)是衡量 SERS 基底性能优劣的重要参数, 为评价 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 的增强效果, 实验中计算了 EF, 计算公式为^[31]:

$$EF = \left(\frac{I_{\text{SERS}}}{I_{\text{NR}}} \right) \left(\frac{N_{\text{NR}}}{N_{\text{SERS}}} \right) = \left(\frac{I_{\text{SERS}}}{I_{\text{NR}}} \right) \left(\frac{(C_{\text{NR}}V_{\text{NR}}) \left(\frac{S_{\text{Laser}}}{S_{\text{NR}}} \right)}{(C_{\text{SERS}}V_{\text{SERS}}) \left(\frac{S_{\text{Laser}}}{S_{\text{SERS}}} \right)} \right)$$

$5 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$ 的 RhB 溶液在 1645 cm^{-1} 处特征峰的 SERS 的强度(I_{SERS})为 11860.9 和 0.1 mol/L RhB 溶液在 1645 cm^{-1} 处特征峰的拉曼光谱的强度(I_{NR})为 3105.2, N_{NR} 和 N_{SERS} 分别对应于拉曼光谱和 SERS 光谱所用的 RhB 分子的个数, C_{NR} 是浓度为 0.1 mol/L 的 RhB 溶液, C_{SERS} 是浓度为 $5 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$ 的 RhB 溶液, V_{SERS} 和 V_{NR} 分别对应于测试 SERS 光谱和拉曼光谱所用的 RhB 溶液的体积均为 20 μL , S_{laser} 是激光光斑的面积, 由于 S_{NR} 和 S_{SERS} 均为 RhB 分子在铝样品盘中的面积($6.6\text{ mm} \times 6.6\text{ mm}$). 将 1645 cm^{-1} 处的峰强度用来计算 EF, 得到结果接近于 7.6×10^5 , 由此可得出 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料作为 SERS 活性基底有较好的增强效果.

2.3 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料的均一性及稳定性研究

复合物基底的均一性与稳定性是衡量 SERS 基底性能的重要标准, 其中均一性即在相同条件下通过随机采集样品点的方式, 评估基底均一性优劣^[32]. 根据 Zhang 等^[33]的研究表明, 探针分子可以均匀地吸附在石墨烯的表面. 因此, 在基底上随机选取 25 个不同位置的 RhB(浓度为 5×10^{-7} mol/L)进行 SERS 的测定, 结果如图 3a 所示. 计算了 25 个不同测试点在不同 SERS 特征峰的相对标准偏差(RSD), 在 1645、1355 和 1276 cm⁻¹ 的 RSD 值为分别为 5.46%, 6.33%和 5.77%(如图 b~d 所示), 显然基底有很好的均一性, 有利于 RhB 分子均匀地吸附在基底表面, 产生均匀的 SERS 信号. 另外 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料可以制备成粉末相对长久的保存(如图 S1), 通过测试以 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料作为基底, 放置不同时间后, 吸附浓度为 1×10^{-6} mol/L 的 RhB 溶液的 SERS 强度. 结果表明 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料具有较好的稳定性.

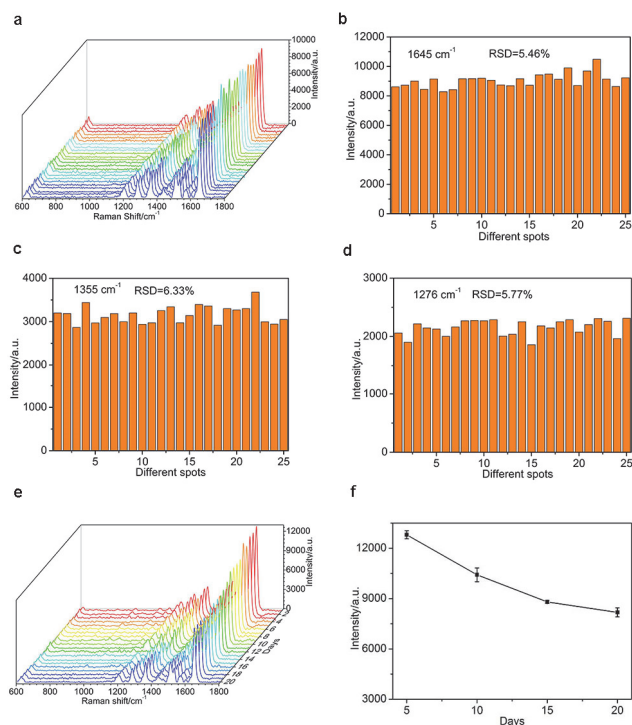


图 3 (a) 随机在基底上选取 25 个不同点的 RhB(浓度为 5×10^{-7} mol/L)的 SERS 图; (b), (c), (d) 计算在 1645 cm⁻¹, 1355 cm⁻¹ 和 1276 cm⁻¹ 特征峰的 RSD 值图; (e), (f) 不同时间吸附浓度为 1×10^{-6} mol/L 的 RhB 溶液的拉曼图

Figure 3 (a) A series of SERS spectra of RhB (5×10^{-7} mol/L) molecules from 25 different spots on the SERS active substrates and the relative standard deviation (RSD) of SERS characteristic peaks intensities of RhB (b) 1645 cm⁻¹, (c) 1355 cm⁻¹, (d) 1276 cm⁻¹; (e), (f) SERS spectra of RhB solution with adsorption concentration of 1×10^{-6} mol/L at different times

2.4 探究 pH 值对吸附在 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料基底上的 RhB 分子的 SERS 强度的影响

SERS 强度不可避免地受到体系酸度的影响. 优化

溶液 pH 值对灵敏性检测起到关键性作用. 实验中配制了用于调节待测液 pH 值范围从 1.87 到 6.67 的一系列 Britton-Robinson (BR)缓冲溶液. 结果如图 4a 所示. 浓度为 1×10^{-6} mol/L 的 RhB 在酸性溶液中, SERS 强度随着 pH 的增加而呈现出减弱的趋势. 图 4b 展示不同 pH 对 RhB 溶液 SERS 强度的影响. 清晰观察到, 当 1645 cm⁻¹ 处特征峰 SERS 强度最强时, 溶液的 pH 值为 2.26. 随着 pH 值从 1.87、2.26、3.41、4.56、5.66 依次增加到 6.67, SERS 峰的强度呈现出递减的趋势. 主要有两方面原因, 一方面是由于 RhB 结构中含有羧基和胺基, 在不同 pH 溶液中呈现的化学结构和带电性具有明显差异^[34], 当 pH 低于 3.1 时, 其为阳离子型染料, 但 pH 高于 3.1 时, 其呈现为两性离子状态. 酸性增加导致 RhB 能够快速聚集吸附于带负电 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料的表面^[35], 显著地增加 SERS 信号强度, 而在 pH 为 4.56 和 6.67 时, RhB 均呈现为两性离子状态, 基底与 RhB 的静电吸引作用减弱, 导致 SERS 信号强度降低. 图 4c 展示的另一面, g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料在 400 nm 左右的 Ag 纳米粒子表面等离子体共振吸收峰, 随着 pH 降低在 400 nm 左右的 Ag 纳米粒子表面等离子体共振(SPR)吸收峰增强, SERS 信号强度增强, 总的来说, pH 值在 1.87 到 6.67 范围时, pH 为 2.26 时是检测 RhB 的最适合条件. 图 4d 探究 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料选择性检测的结果图, 在 pH 为 2.26 条件下, 对浓度均为 1.0×10^{-6}

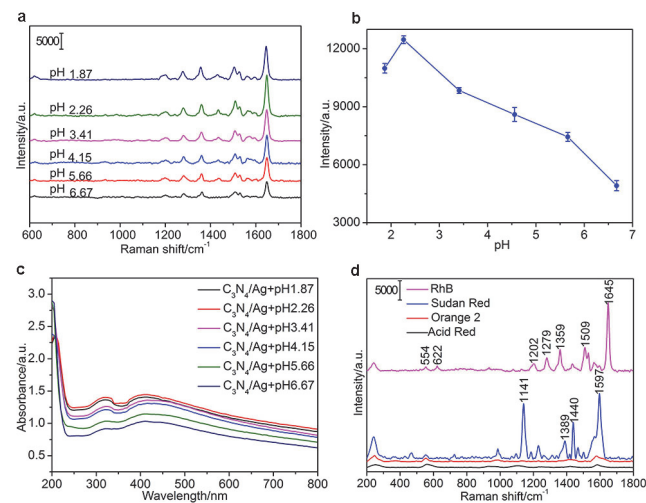


图 4 (a) RhB (1.0×10^{-6} mol/L)在不同 pH 条件下拉曼光谱图; (b) 不同 pH 条件下 RhB 在 1645 cm⁻¹ 处 SERS 强度的折线图; (c) g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料在不同 pH 条件下的紫外可见吸收光谱图; (d) 在 pH 为 2.26 的条件下 RhB、Sudan Red、Orange 2、Acid Red (1.0×10^{-6} mol/L) 吸附在 g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料拉曼光谱图

Figure 4 (a) SERS spectra of RhB (1.0×10^{-6} mol/L) in the different pH (1.87, 2.26, 3.41, 4.15, 5.66, 6.67) with g-C₃N₄/Ag nanocomposites substrate; (b) tendency of the SERS intensity at 1645 cm⁻¹ with a different pH value; (c) UV-visible absorption spectra of g-C₃N₄/Ag nanocomposites at different pH; (d) SERS spectra of RhB, Sudan Red, Orange 2, Acid Red (1.0×10^{-6} mol/L) in pH 2.26 with g-C₃N₄/Ag nanocomposites substrate

mol/L 的罗丹明 B(阳离子)、苏丹红 3 号(中性离子)、橙黄 2(阴离子)、酸性红(阴离子)的检测. 由于基底与探针分子之间的静电相互作用及 π - π 相互作用快速吸附阳离子和中性离子染料, 产生较强的 SERS 信号, 由于负电荷之间排斥作用, 阴离子染料不能吸附于 g - C_3N_4 /Ag 纳米复合材料表面, 因此, g - C_3N_4 /Ag 纳米复合材料具有优异地富集阳离子与中性离子染料性能.

2.5 优化吸附时间

为了获得最佳的 SERS 强度, 本实验对吸附时间进行了详细的优化. 溶液在 pH 值为 2.26 的条件下, RhB 溶液与 g - C_3N_4 /Ag 纳米复合物基底吸附不同的时间. 图 5a 为 SERS 强度与吸附时间的立体图. 图 5b 横坐标为吸附的不同时间, 纵坐标表示在 1645 cm^{-1} 处峰的 SERS 强度 I 与吸附时间为 25 min 时的 SERS 强度比值. 由图可知, 随着吸附时间的增加 I/I_{25} 呈现逐渐增大的趋势, 在 25 min 时 I/I_{25} 强度达到最大, 在反应 25 min 后 SERS 峰的强度没有明显的变化. 随着吸附时间的增加, 吸附在 g - C_3N_4 /Ag 纳米复合物的基底表面上 RhB 的分子数增多, SERS 强度随着吸附时间呈上升趋势. 在 25 min 时, g - C_3N_4 /Ag 纳米复合物的基底表面上吸附最佳数目的 RhB 分子, 获得较好的 SERS 强度. 因此, 选择 25 min 作为最佳结合时间.

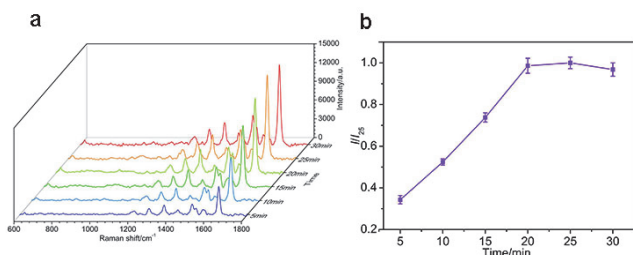


图 5 (a) RhB (1.0×10^{-6} mol/L) 在反应不同时间的 SERS 强度图; (b) 在不同反应时间条件下 RhB 在 1645 cm^{-1} 处 SERS 强度的折线图

Figure 5 (a) SERS spectra of RhB (1.0×10^{-6} mol/L) in the different time with g - C_3N_4 /Ag nanocomposites substrate; (b) tendency of the SERS intensity at 1645 cm^{-1} with a different time

2.6 标准曲线

在最佳的条件下, 在 g - C_3N_4 /Ag 基底表面吸附不同浓度的 RhB 进行检测. 图 6a 所示从 1.0×10^{-6} mol/L 到 1.0×10^{-9} mol/L 的 RhB 溶液的 SERS 光谱, 可知 SERS 强度随着 RhB 浓度的降低而显著下降并呈现良好的线性关系. 图 6b 为 SERS 强度与 RhB 浓度相关的曲线, 以 1645 cm^{-1} 处 SERS 峰作为定量分析的依据, 在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-9}$ mol/L 线性的范围, 线性方程为 $y = 3935 \log[C_{\text{RhB}}] + 36109$, $R^2 = 0.993$ (C : mol/L). 检测限 (LOD) 约为 0.39 nmol/L , 结果说明 g - C_3N_4 和 Ag 之间有着良好的相互作用, 所以 g - C_3N_4 /Ag 纳米复合物具有灵敏度高、线性范围宽等优点, 可以实现对罗丹明 B 的痕量检测.

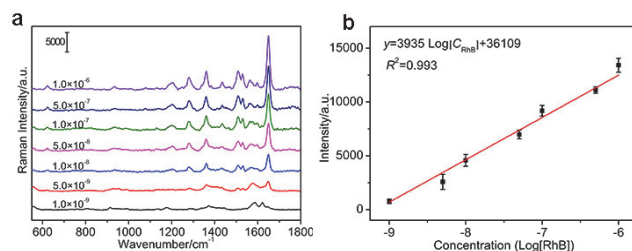


图 6 (a) g - C_3N_4 /Ag 纳米复合材料表面增强拉曼光谱, pH=2.26, 25 min (RhB 浓度: 1.0×10^{-6} , 5.0×10^{-7} , 1.0×10^{-7} , 5.0×10^{-8} , 1.0×10^{-8} , 5.0×10^{-9} , 1.0×10^{-9} mol/L); (b) RhB 浓度与强度的线性关系图

Figure 6 (a) Surface-enhanced resonance Raman spectra of RhB with g - C_3N_4 /Ag nanocomposites substrate, pH=2.26, 25 min (concentrations of RhB: 1.0×10^{-6} , 5.0×10^{-7} , 1.0×10^{-7} , 5.0×10^{-8} , 1.0×10^{-8} , 5.0×10^{-9} , 1.0×10^{-9} mol/L); (b) the relationship between the intensity and the concentration of RhB

2.7 实际样品中 RhB 的检测

为了检验本方法对于检测罗丹明 B 的实用性, 对市场销售的彩虹棒棒糖进行了考察^[36], 在未添加标准 RhB 溶液时, 样品无 SERS 信号, 说明样品中并无 RhB. 样品进行标准添加结果如表 1, 彩虹棒棒糖中的 RhB 的回收率分别为 93.6%~95.04%. 证明了这种测定方法能对成分复杂的样品中 RhB 进行高灵敏度快速检测, 同时不受其它成分干扰, 另外也对市场销售的辣椒面和枸杞进行了快速检测见支持信息 (Table S1).

表 1 RhB 在实际样品中的检测结果

Table 1 Analytical results for the real samples

样品	添加/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	发现/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
彩虹棒棒糖	0.5	0.47	93.6	5.24
	1.0	0.954	95.4	4.57

3 结论

用简单的方法成功地制备 g - C_3N_4 /Ag 纳米复合材料表面增强拉曼散射基底. Ag 纳米粒子可以均匀地组装在 g - C_3N_4 纳米片的表面, 与单纯的 Ag 溶胶相比复合材料具有更好的均一性、稳定性和灵敏性. 以 RhB 作为探针分子其增强因子可以达到 7.6×10^5 , 通过控制实验条件, 优化了测试过程中的 pH 及基底与 RhB 的结合时间, 详细探究了 pH 对基底 SPR 的影响和对探针分子 SERS 强度的影响. 在最优的测试条件下, 测得 RhB 在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-9}$ mol/L 浓度范围内有良好的线性关系 ($R^2 = 0.993$), 它的检测限低至 0.39 nmol/L . 利用 g - C_3N_4 /Ag 纳米复合材料 SERS 基底对市场销售的彩虹棒棒糖中添加的 RhB 进行了高灵敏度快速检测, 其回收率分别为 93.6%~95.04%. 这种 g - C_3N_4 /Ag 纳米复合材料 SERS 基底对于实际环境、食品安全中的阳离子与中性离子染料的痕量检测具有广泛的应用前景.

4 实验部分

$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料的具体制备和测试过程如图 7 所示。

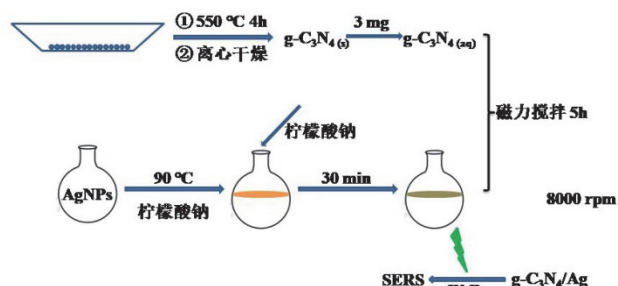


图 7 制备过程的示意图

Figure 7 Schematic diagram of the preparation process

4.1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的合成

采用高温热缩合反应制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。首先, 将装有 5 g 尿素的坩埚放入马弗炉中, 在加热速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下加热到 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 然后恒温 4 h, 再冷却至室温, 得到的黄色团块固体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 并将其研磨成粉末。取 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末加入适量去离子水超声洗涤三次, 离心干燥备用。

4.2 银溶胶的制备

采用 Lee 氏法^[37]制备银纳米粒子, 将 200 mL 的 AgNO_3 (1 mmol/L) 水溶液在搅拌状态下加热至微沸(温度约为 $90\text{ }^\circ\text{C}$), 随后加入 4 mL 的柠檬酸三钠(1 wt%)水溶液, 溶液由无色变为亮黄色, 转变为棕黄色时停止加热, 将温度在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 30 min, 最后得到灰绿色银溶胶, 冷却至室温避光保存。

4.3 合成 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料

将 3 mg 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分散于含 3 mL 去离子水中, 超声 1 h, 取 9 mL 已制备的银溶胶以每秒 1 滴的匀速滴加到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的悬浮液中, 再搅拌约 4 h, 将悬浮液以 8000 r/min 转速离心 10 min 后再加 500 μL 去离子水备用。

4.4 SERS 分析样品的制备

选取罗丹明 B 作为拉曼探针分子, 对制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 纳米复合材料进行 SERS 性能测试。准确称取 0.0479 g 罗丹明 B 固体粉末溶于 100 mL 去离子水, 超声到溶解, 得到 10^{-3} mol/L 的标准溶液, 加入去离子水稀释到不同浓度(10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} , 10^{-9} mol/L)。取不同浓度 RhB 溶液各 20 μL 与 20 μL 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ 复合材料搅拌 25 min 后, 使用移液枪量取 20 μL 混合溶液于铝坩埚内, 在 532 nm 激发线下进行拉曼测试。

RhB 分析的样品的制备: 将三种市售的彩虹棒棒糖、枸杞和辣椒粉样品分别称取 1 g, 将样品放入研钵中进行研磨, 取出棒棒糖溶于 20 mL 去离子水超声溶解。

取出枸杞和辣椒粉分别放入烧杯里均加入 5 mL 乙醇超声溶解离心, 取其上清液置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱。检测实际样品中 RhB 的实验中, 在 1 g 空白样品中加入不同浓度的 RhB 溶液, 进行测试。

References

- [1] Wang, C.; Cheng, F.; Wang, Y.; Gong, Z.; Fan, M. *Anal. Methods* **2014**, *6*, 7218.
- [2] Vineis, P.; Pirastu, R. *Cancer Causes Control* **1997**, *346*, 355.
- [3] Oplatowska, M.; Elliott, C. T. *Analyst* **2011**, *136*, 2403.
- [4] Qi, P.; Lin, Z.; Li, J.; Wang, C.; Meng, W.; Hong, H.; Zhang, X. *Food Chem.* **2014**, *164*, 98.
- [5] Jiao, C.-L.; Wang, W.; Liu, J.; Yuan, Y.-X.; Xu, M.-M.; Yao, J.-L. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 526. (焦岑蕾, 王伟, 刘娇, 袁亚仙, 徐敏敏, 姚建林, 化学学报, **2018**, *76*, 526.)
- [6] Hussain, M.; Sun, H.; Karim, S.; Nisar, A.; Khan, M.; ul Haq, A.; Iqbal, M.; Ahmad, M. *J. Nanopart. Res.* **2016**, *18*, 95.
- [7] Alesso, M.; Bondioli, G.; Talio, M. C.; Luconi, M. O.; Fernández, L. P. *Food Chem.* **2012**, *134*, 513.
- [8] Zhao, H.; Hasi, W.; Bao, L.; Liu, H.; Yang, Z.; Meng, L.; Sun, Y.; Wang, J.; Yang, L.; Tian, Z. *Chin. J. Chem.* **2017**, *35*, 1522.
- [9] Kreno, L. E.; Greeneltch, N. G.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Van Duyne, R. P. *Analyst* **2014**, *139*, 4073.
- [10] Liu, J.; Sun, H.-L.; Yin, L.; Yuan, Y.-X.; Xu, M.-M.; Yao, J.-L. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 257. (刘娇, 孙海龙, 印璐, 袁亚仙, 徐敏敏, 姚建林, 化学学报, **2019**, *77*, 257.)
- [11] Zhang, C.-J.; Zhang, J.; Lin, J.-R.; Xu, M.-M.; Yao, J.-L. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 860. (张晨杰, 张婧, 林洁茹, 徐敏敏, 姚建林, 化学学报, **2017**, *75*, 860.)
- [12] Jiang, J.; Zhu, L.; Zou, J.; Qu, Y.-L.; Zheng, A.; Tang, H. *Carbon* **2015**, *87*, 193.
- [13] Xu, H.; Yan, J.; She, X.; Xu, L.; Xia, J.; Xu, Y.; Li, H. *Nanoscale* **2014**, *6*, 1406.
- [14] Qu, L.; Wang, N.; Xu, H.; Wang, W.; Liu, Y.; Ku, L.; Li, H. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1701714.
- [15] Wang, Y. N.; Zhang, Y.; Zhang, W. S.; Xu, Z. R. *Sens. Actuators, B* **2018**, *260*, 400.
- [16] Su, Y.-Y.; Peng, T.-H.; Xin, F.-F.; Li, D.; Fan, C.-H. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 1036. (苏莹莹, 彭天欢, 邢菲菲, 李迪, 樊春海, 化学学报, **2017**, *75*, 1036.)
- [17] Gao, Z.-G.; Zheng, T.-T.; Deng, J.; Li, X.-R.; Qu, Y.-Y.; Lu, Y.; Liu, T.-J. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 355. (高志刚, 郑婷婷, 邓九, 李晓瑞, 曲玥阳, 陆瑶, 刘婷娇, 化学学报, **2017**, *75*, 355.)
- [18] Xu, Q.; Cheng, B.; Yu, J.; Liu, G. *Carbon* **2017**, *118*, 241.
- [19] Jin, J.; Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, H.; Zhang, Z.; Guo, Y.; Zhao, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 27956.
- [20] Jiang, J.; Zou, J.; Wee, A. T. S.; Zhang, W. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 34599.
- [21] Bu, T.; Ma, X.; Zhao, B.; Song, W. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2018**, *34*, 290.
- [22] Zhai, C.; Peng, Y.-K.; Li, Y.-Y.; Xu, T.-F. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 1167. (翟晨, 彭彦昆, 李永玉, 徐田锋, 化学学报, **2015**, *73*, 1167.)
- [23] Fan, M.; Andrade, G. F. S.; Brolo, A. G. *Anal. Chim. Acta* **2011**, *693*, 7.
- [24] Saleh, T. A.; Al-Shalalfeh, M.; Al-Saadi, A. *Sens. Actuators, B* **2018**, *254*, 1110.
- [25] Nie, S.; Emory, S. R. *Science* **1997**, *275*, 1102.
- [26] Ding, S.-Y.; Wu, D.-Y.; Yang, Z.-L.; Ren, B.; Xu, X.; Tian, Z.-Q. *Chem. J. Chin. Univ.* **2008**, *29*, 2569. (丁松园, 吴德印, 杨志林, 任斌, 徐昕, 田中群, 高等学校化学学报, **2008**, *29*, 2569.)
- [27] Zhang, J.; Li, X.; Sun, X.; Li, Y. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12544.
- [28] Li, K. Y.; Fang, Z. L.; Xiong, S.; Luo, J. *Mater. Technol.* **2017**, *32*, 391.
- [29] Wang, M.; Yan, X.; Wei, D.-Q.; Liang, L.-J.; Wang, Y.-P. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 184. (王猛, 闫昕, 韦德泉, 梁兰菊, 王岳平, 化学学报, **2019**, *77*, 184.)
- [30] Jiang, J.; Zhu, L.; Zou, J.; Qu, Y.-L.; Zheng, A.; Tang, H. *Carbon* **2015**, *87*, 193.
- [31] Zhang, L.; Li, P.; Luo, L.; Bu, X.; Wang, X.; Zhao, B.; Tian, Y. *Appl. Spectrosc.* **2017**, *71*, 2395.

- [32] Zuo, F.-T.; Xu, W.; Zhao, A.-W. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 379.
(左方涛, 徐威, 赵爱武, 化学学报, **2019**, *77*, 379.)
- [33] Tian, H.; Zhang, N.; Tong, L.; Zhang, J. *Small Methods* **2017**, *1*, 1700126.
- [34] López, Arbeloa. F.; López, Arbeloa. T.; Tapia, Estévez. M. J.; López, Arbeloa, I. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2203.
- [35] Lu, Q.-N.; Dorn, J.-M.; Berry, M.-T.; Jiang, C., Lin, C.; May, P.-S. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *356*, 151.
- [36] Wang, H.-B. *Sci. Technol. Food Ind.* **2019**, *11*, 1002.
- [37] Lee, P. C.; Mei, S.-D. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3391.

(Cheng, B.)