

SERS 技术在葡萄糖传感的应用

前言

拉曼光谱是一种快速、非破坏性的振动光谱技术，常用于样品的定性和定量分析。常规的拉曼信号十分微弱，在测试中容易被瑞利散射、荧光背景和噪声所掩盖。表面增强拉曼散射（SERS）技术是一种增强样品的拉曼散射信号并提高拉曼光谱灵敏度的有效方法。

SERS 效应最早是由 Fleischmann 等人^[1]发现的。在 1973 年，他们意外地发现吸附在银电极上的吡啶分子的拉曼信号有极大的增强，但是他们当时并未发现导致这一现象的原因。研究发现，目标分子通过靠近或吸附在纳米颗粒或纳米级的粗糙金属表面，其拉曼信号就会获得极大的增强，并且这种增强强度还与浓度相关。

迄今为止，学术界产生 SERS 增强效应的机制还存在着较大争论，目前被广泛认同的有两种增强机制：电磁增强和化学增强。在电磁增强过程中，垂直于金属表面的等离子激元振荡会引起两次增强：第一是入射（激发）光增强，第二是拉曼散射光增强^[2]。因此可以通过设计 SERS 基底来优化局部的表面等离子激元，这些发生增强的区域通常称为“热点”，如图 1 所示，其中热点位于表面的尖端。

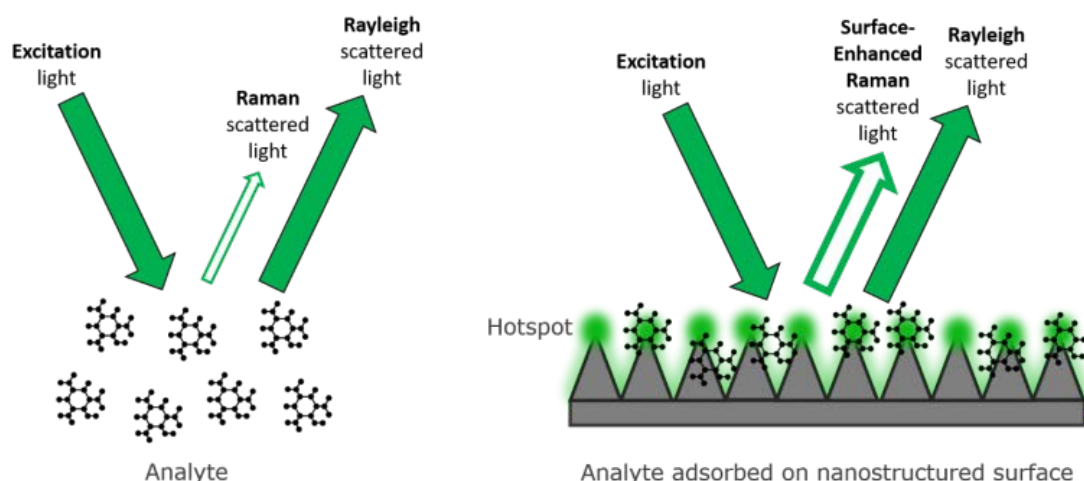


图 1.SERS 基底的拉曼增强示意图

化学增强是由分子间或分子内的电荷转移引起的^[3]，因此，这种增强是由分子吸附到金属表面所产生的。通常用于 SERS 基底的材料是金和银，因为它们的等离子激元频率在拉曼-可见光和 NIR 最常见的激发波长范围内。

自从 SERS 效应发现到现今，研究人员已经制备了许多类型的 SERS 基底，其主要形状为胶体纳米颗粒和纳米阵列。在本文研究了纳米颗粒的大小对 SERS 增强效应的影响，以优化 SERS 技术在葡萄糖传感的应用。

材料与仪器

材料：4-硝基硫酚（4-NTP）、1,2（4-吡啶基）乙烯、巯基苯硼酸（MPBA）、不同粒径的金纳米球颗粒（AuNPs）

仪器：RM5 拉曼光谱仪

结果与讨论

纳米粒子粒径的影响

通过 4-硝基硫酚（4-NTP）对不同粒径的金纳米球粒子 (20 nm, 30 nm, 40 nm, 50 nm, 60 nm, 80 nm) 进行功能化，研究了纳米粒子粒径对拉曼信号增强效果的影响。实验中通过控制不同粒径的粒子在总的粒子数恒定和粒子总比表面积相同两种方式来排除粒子浓度对结果的干扰。图 2A 和 2B 分别显示了在恒定总表面积和恒定粒子数下，随着粒子直径的增加，4-NTP 的拉曼谱峰信号变化。为了确定最佳的粒子大小，在图 2C 中显示了 4-NTP 在 1350 cm^{-1} 处峰的强度与粒子直径的关系。结果显示随着粒子直径的增大，拉曼信号也出现了增强。

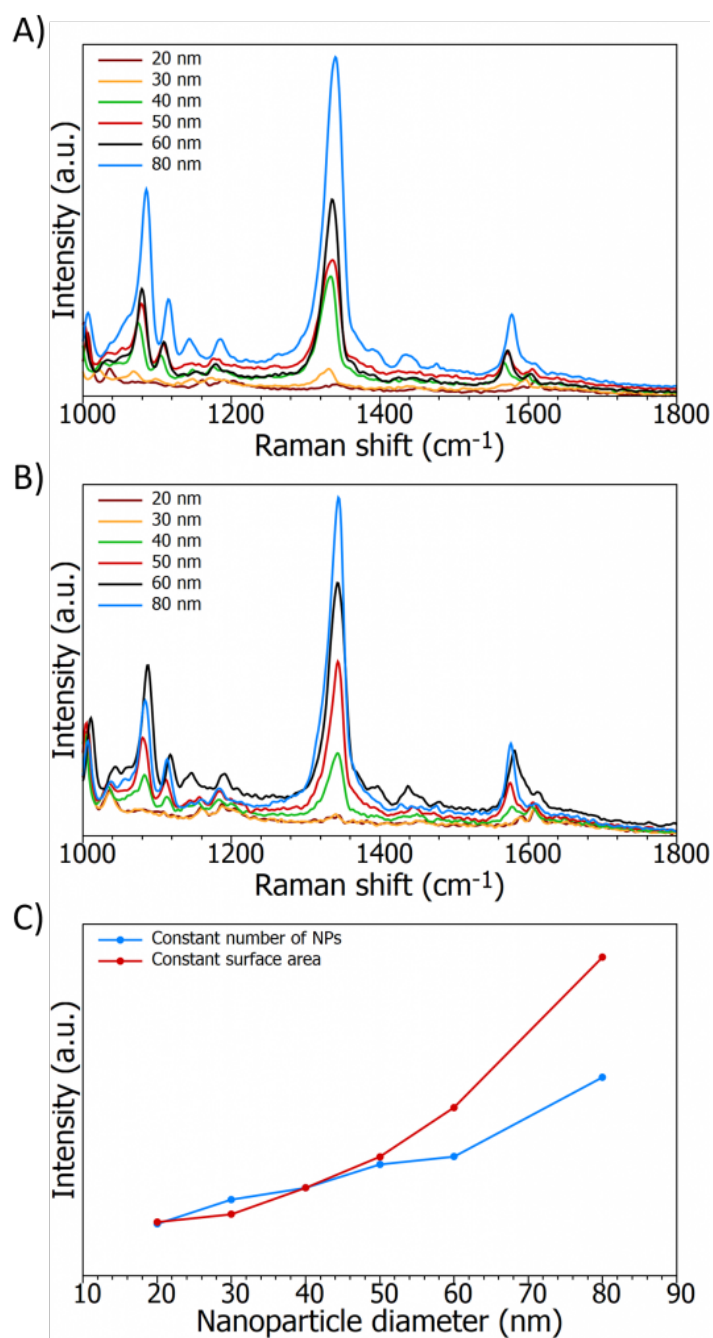


图 2. A) 在恒定比面积 AuNPs 下 4-NTP 拉曼谱峰的变化图 B) 在恒定 AuNPs 数目下 4-NTPd 拉曼谱峰的变化图 C) 随着 AuNPs 直径增加, 4-NTP 峰强度变化图

葡萄糖传感

纳米传感器可以通过一些分子的官能团对纳米粒子功能化来创建, 这些分子会使纳米粒子在目标分析物下聚集。通过使用巯基苯基硼酸(MPBA)功能化 NPs, 可将其用于葡萄糖传感测试。MPBA 的拉曼信号强度变化与葡萄糖浓度相关, 本实验研究了 0-100mM 浓度的葡萄糖在 PH 9 缓冲液中的光谱变化。

图 3 显示了拉曼光谱 MPBA 在 1066 cm⁻¹处的峰强度与葡萄糖浓度之间的关

系。从图中可以看出随着葡萄糖浓度的增加 MPBA 在 1066 cm^{-1} 处的峰强度也增大，实验结果表明通过 MPBA 修饰的 AuNPs 传感器通过 SERS 技术最低可以检测 0.1 mM 浓度的葡萄糖溶液。

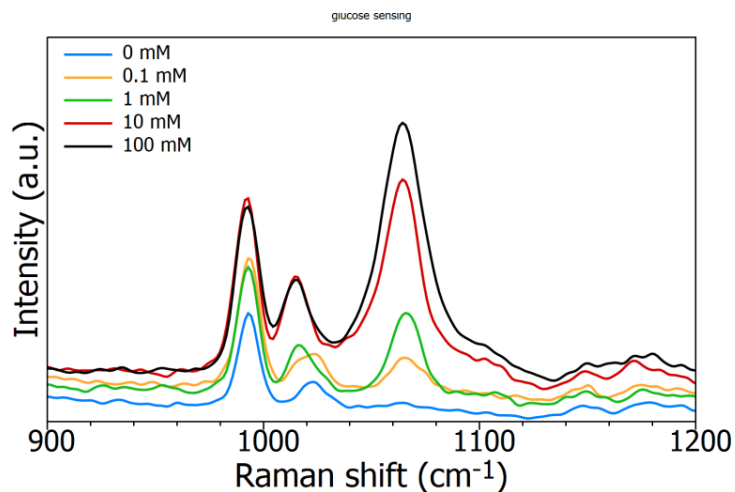


图 3. 不同葡萄糖浓度下 MPBA 的拉曼光谱峰强度变化

结论

历经 40 多年的研究和发展，SERS 技术已经涵盖了化学，生物学和物理等多个领域的应用。SERS 基底提供的增强因子使拉曼光谱研究人员能够从先前散射太弱或浓度太低而无法看到的样品中获得优质的拉曼信号，并能基于 SERS 效应创建纳米传感器。在本研究中，我们通过 RM5 显微拉曼光谱仪优化了 SERS 基底的物理性能，并制备了用于葡萄糖检测的纳米传感器，可成功检测低至 0.1 mM 浓度的葡萄糖溶液。

参考文献

- [1] Fleischmann, M.; PJ Hendra & AJ McQuillan (15 May 1974). "Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode". *Chemical Physics Letters*. 26 (2): 163–166.
- [2] Jeanmaire, David L.; Richard P. van Duyne (1977). "Surface Raman Electrochemistry Part I. Heterocyclic, Aromatic and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 84: 1–20.
- [3] Albrecht, M. Grant; J. Alan Creighton (1977). "Anomalously Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode". *Journal of the American Chemical Society*. 99 (15): 5215–5217.