

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.06.015

亚甲基蓝的催化降解和原位 SERS 监测

耿玉闯, 苏梦可, 王 贤, 郑立勤, 刘洪林

(合肥工业大学 食品与生物工程学院, 安徽 合肥 230601)

摘 要:文章采用表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)技术对亚甲基蓝的降解反应过程进行原位实时监测。以银纳米线和苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物为材料,通过界面组装方法成功制备了高效、通用的 SERS 基底。该基底具有超疏水作用,接触角达到 121.3° ,保证了亚甲基蓝降解过程的原位实时监测;该基底具有超高的 SERS 响应,实验证明,基底对亚甲基蓝的检出限低至 10^{-13} mol/L;具有良好的信号重现性,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 9.26%。此外,作为一种实用的 SERS 基底,能够催化硼氢化钠对亚甲基蓝的降解,结果表明,SERS 基底具有良好的催化效果,在 150 s 内亚甲基蓝的降解率高达 99.90%。

关键词:表面增强拉曼散射(SERS);界面组装;银纳米线;嵌段共聚物;亚甲基蓝;催化降解

中图分类号:O657.37 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2025)06-0811-06

Catalytic degradation of methylene blue and in situ SERS monitoring

GENG Yuchuang, SU Mengke, WANG Xian, ZHENG Liqin, LIU Honglin

(School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China)

Abstract:In this paper, surface-enhanced Raman scattering(SERS) technique was used to monitor the degradation process of methylene blue in situ and in real time. Using silver nanowires and styrene-ethylene-butene-styrene(SEBS) block copolymer as materials, an efficient and universal SERS substrate was successfully prepared by interface assembly method. The substrate has a superhydrophobic effect and the contact angle reaches 121.3° , which ensures the in situ real-time monitoring of methylene blue degradation process. Meanwhile, the SERS response is extremely high. Experiments prove that the detection limit of methylene blue is as low as 10^{-13} mol/L. The substrate also has good signal reproducibility, with a relative standard deviation(RSD) of 9.26%. In addition, as a practical SERS substrate, it can catalyze the degradation of methylene blue by sodium borohydride. The results show that the SERS substrate has a good catalytic effect, and the degradation rate of methylene blue is up to 99.90% in 150 s.

Key words: surface-enhanced Raman scattering(SERS); interface assembly; silver nanowires; block copolymer; methylene blue; catalytic degradation

0 引 言

近年来,研究人员通过开发新型催化材料、调整催化剂的形态^[1-2]和尺寸^[3]等手段不断提高催

化剂的催化活性,然而,催化材料领域的研究仅仅集中在催化活性的提高上,并不全面。催化反应过程的现场监测对深入了解催化反应的热力学和动力学具有重要意义^[4]。

收稿日期:2023-02-22;**修回日期:**2023-03-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21922403;22274034;22204039);安徽省重点研究与开发计划资助项目(202104a07020013)和安徽省自然科学基金资助项目(2108085QB84)

作者简介:耿玉闯(1996—),男,安徽蚌埠人,合肥工业大学硕士生;

苏梦可(1993—),女,安徽宿州人,博士,合肥工业大学讲师,硕士生导师,通信作者,E-mail:1549879119@qq.com;

刘洪林(1983—),男,山东潍坊人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师。

表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)是一种引人注目的单分子水平分析技术,与传统的拉曼散射相比,被分析物的信号得到了极大的增强。由于 SERS 具有原位、快速和无损的特性,一直被广泛应用于分析科学领域^[5]。利用 SERS 技术监测化学反应,特别是催化反应过程,一直是研究人员关注的问题。文献[6]开发了多功能磁性 Fe₃O₄/GO/Ag 复合微球用于亚甲基蓝和环丙沙星的 SERS 检测和催化降解,在 NaBH₄ 存在下 12 min 内完全降解亚甲基蓝和环丙沙星;文献[7]用镜反应将银纳米颗粒沉积在未改性的磁性纳米颗粒的表面上,合成了银纳米颗粒包覆的磁性纳米颗粒,有效降解污染物染料,并可以利用 SERS 实时监测。上述研究表明 SERS 技术用于实时监测催化化学反应,但用于监测催化反应的 SERS 基底具有制造过程复杂、检测限高、催化时间长、催化效率低等缺陷。

银纳米比金纳米晶体具有更强的 SERS 活性,因此本文选择银纳米线作为 SERS 增强材料。金属纳米颗粒或纳米线等在液相界面上的自组装通常用作 SERS 平台,具有制备简单、可重复性高和无缺陷等优点。本文选择银纳米线和苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)热塑性弹性体为原材料,用界面组装法制备具有 SERS 信号的纳米膜^[8]。该方法可以将纳米材料在水-油界面紧密地包裹成单层,从而制备具有截面结构的纳米膜,其中紧密组装的金属纳米材料部分嵌入超薄弹性膜中,实现了对亚甲基蓝的超灵敏检测,同时催化硼氢化钠对亚甲基蓝降解并进行原位检测。

1 材料与方 法

1.1 主要试剂与仪器

亚甲基蓝、AgNO₃ 粉末、无水乙醇、SEBS、甲苯、1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷硫醇(PFT)、IGEPAL CO-520 表面活性剂、聚乙烯吡咯烷酮、甘油均购于国药集团化学试剂有限公司。

采用 UV-2600 分光光度计(岛津)采集亚甲基蓝紫外吸收数据;采用 Regulus 8230 高分辨场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)分析样品形貌;采用德国 KRUSS 标准型 DSA25 接触角测量仪测量 SERS 基底的接触角;采用便携式 BWTek i-Raman Plus 拉曼仪采集 SERS 数据,物镜镜头放大倍数为 20,激发波长为 785 nm,激光功率为 50%,一次累积曝光时间为 10 000 ms。

1.2 SERS 基底的合成

1.2.1 银纳米线的合成

本文通过多元醇合成法^[9]制备了直径约为 60 nm 的均匀银纳米线。在 500 mL 圆底烧瓶中将 5.86 g 的聚乙烯吡咯烷酮加入到 190 mL 的甘油中,在 100 °C 油浴锅中温和搅拌 1 h,形成均匀的溶液,将其冷却至室温;将 1.58 g 硝酸银粉末添加到溶液中,再添加 59 mg 氯化钠和 0.5 mL 水的 10 mL 甘油溶液;在 500 r/min 条件下,从室温加热到 210 °C,溶液的颜色从浅白色依次变为浅棕色、红色、深灰色,最终变为灰绿色,表明形成了银纳米线;从油浴锅取出,冷却至室温;通过离心(8 000 r/min)去除过量的聚乙烯吡咯烷酮,重复洗涤 2~3 次,收集银纳米线,将其分散到一定体积的无水乙醇中。

1.2.2 SERS 基底的制备

根据文献[8]的方法并加以修改。将 280 mg SEBS 溶解于 7 mL 的甲苯中,50 mg 银纳米线溶解于 2.5 mL 无水乙醇中,1 mL 的 PFT 加入到 50 mL 离心管中充分振荡至溶液呈现乳白色;使用注射泵(长 30 cm、24 g 针管)以 150 μL/s 的速度注入到装有去离子水的容器中心(直径为 200 mm);注射后立即在容器中心滴入几滴 IGE-PAL CO-520 表面活性剂(IGEPAL CO-520 与去离子水的体积比为 1:100),诱导纳米材料紧密堆积;在 2 h 左右疏水溶剂完全蒸发,形成纳米膜,通过镊子拾取,放置烘箱中烘干表面水分,得到本文中的 SERS 基底。

1.3 亚甲基蓝检测与降解

1.3.1 不同浓度亚甲基蓝的检测

本文采用 SERS 检测不同浓度的亚甲基蓝溶液。取 0.003 7 g 亚甲基蓝粉末配置成 0.1 mmol/L 亚甲基蓝溶液,再稀释得到 10⁻⁵~10⁻¹³ mol/L 的亚甲基蓝溶液;将 1.2.2 节制备的 SERS 基底置于拉曼显微镜下,滴加 10 μL 不同浓度的亚甲基蓝溶液,亚甲基蓝溶液在 SERS 基底表面形成疏水的近球形,聚焦拉曼显微镜得到清楚的视野,调节拉曼激光功率 50%,曝光时间 10 000 ms。

本文采用紫外吸收光谱检测不同浓度的亚甲基蓝溶液。配置 1.00×10⁻⁴、5.00×10⁻⁵、2.5×10⁻⁵、1.67×10⁻⁵、1.25×10⁻⁵、1.00×10⁻⁵ mol/L 亚甲基蓝溶液,通过紫外光谱检测上述不同浓度的亚甲基蓝溶液。

1.3.2 亚甲基蓝的降解

紫外光谱检测硼氢化钠降解亚甲基蓝过程。

配置 0.1 mol/L 硼氢化钠溶液,取其中 100 μL 与 100 μL 的 0.1 mmol/L 亚甲基蓝溶液混合,分别在 2、4、6、8 min 时通过紫外光谱检测亚甲基蓝的降解过程。

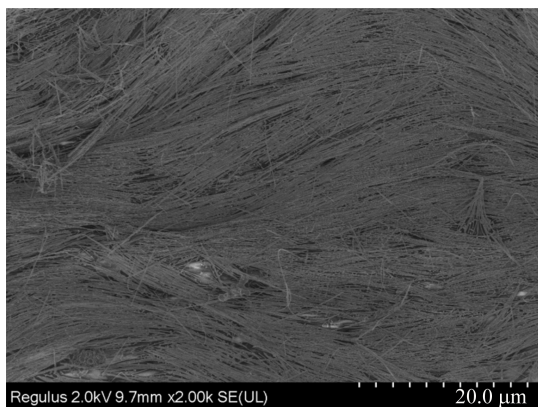
SERS 基底原位催化硼氢化钠降解亚甲基蓝。配置 0.1 mol/L 硼氢化钠溶液,取其中 100 μL 与 100 μL 0.1 mmol/L 亚甲基蓝溶液混合,吸取 10 μL 滴加在 SERS 基底表面,分别在 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 min 检测亚甲基蓝 SERS 信号。

用 100 μL 去离子水与 100 μL 0.1 mmol/L 亚甲基蓝溶液混合,在 0 min 时通过紫外光谱和 SERS 基底检测亚甲基蓝的信号。

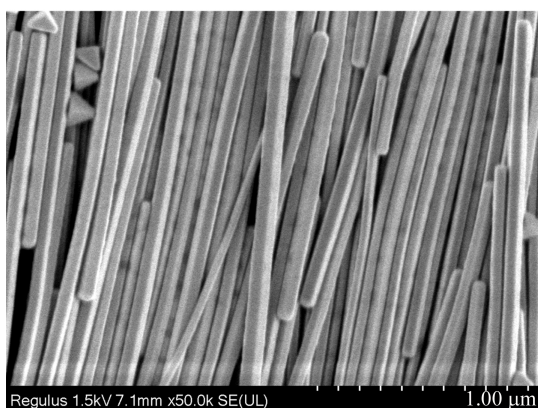
2 结果与讨论

2.1 SERS 基底的形貌表征

制备的 SERS 基底采用 SEM 表征其形貌特征,如图 1 所示。



(a)



(b)

图 1 SERS 基底形貌表征结果

从图 1 可以看出,银纳米线和 SEBS 组装后,银纳米线分布在 SEBS 的表面,这为后续 SERS 基底催化硼氢化钠降解亚甲基蓝提供了基础。由于 IGEPAL CO-520 表面活性剂的疏水作用力,

可以看出银纳米线紧密堆积在一起。

银纳米线的直径统计结果如图 2 所示,可以看出银纳米线的直径为 (60.46 ± 4.97) nm,说明银纳米线的直径尺寸均一。

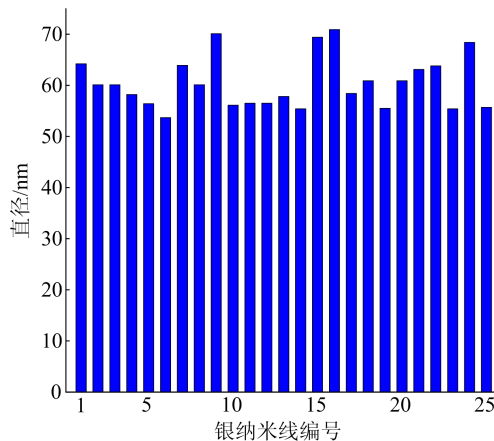


图 2 银纳米线的直径分布

2.2 SERS 基底的接触角

在超疏水基底上,银纳米线可以催化亚甲基蓝的降解^[10],基于此,SERS 基底的组装中加入超疏水分子 PFT,其可以提供丰富的超疏水结构 ($-\text{CF}_3$),使银纳米线具有超高的接触角^[11],如图 3 所示。从图 3 可以看出,基底的接触角为 121.3° ,表明基底是超疏水的。

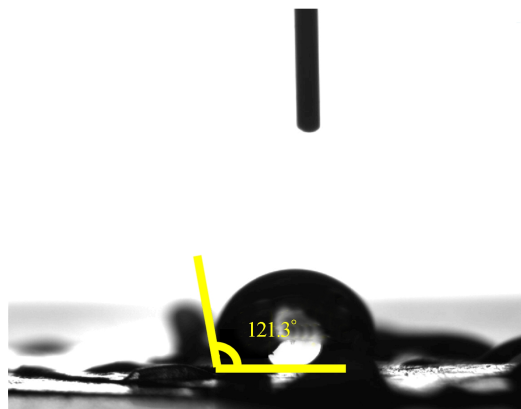


图 3 SERS 基底接触角

不同处理方式信号采集的 SERS 光谱图如图 4 所示。由图 4 可知,当浓度为 10^{-13} mol/L 的亚甲基蓝在基底表面完全干燥后,特征峰 443 cm^{-1} 处仅能够检测到极微弱亚甲基蓝的 SERS 信号,而通过超疏水作用,亚甲基蓝溶液滴在基底表面呈现近球形时直接采集信号,SERS 信号显著增强。上述现象可能是由于在干燥条件下,较高的激光强度直接照射基底表面,背景信号高,对目标分子的 SERS 信号产生了干扰。因此

本文后续亚甲基蓝的 SERS 检测在液滴呈现近球形时直接检测。这为亚甲基蓝降解过程中的原位实时监测提供了基础。

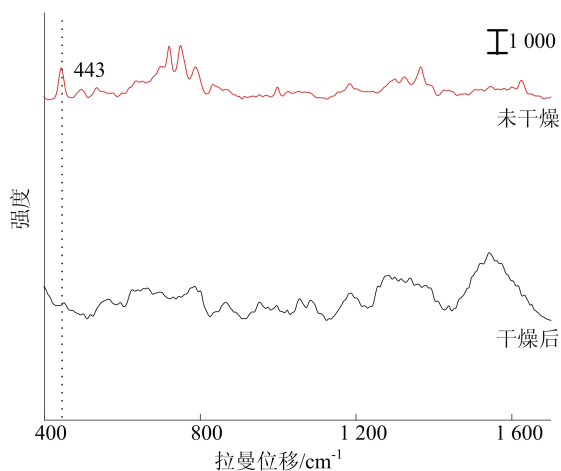


图 4 不同处理方式信号采集的 SERS 光谱图

2.3 SERS 基底信号重现性能

为了评估重现性,本文从 3 次重复实验中收集了一系列在 SERS 基底上 20 个随机点的 SERS 光谱信号,对应的 443 cm^{-1} 峰的 SERS 强度变化分布如图 5 所示,该峰值的 SERS 强度的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 9.26%,证实了 SERS 基底在大面积上具有良好的重现性。这些结果证明了 SERS 基底的形成具有较高的均匀性和重现性,在后续的亚甲基蓝检测中具有潜力。

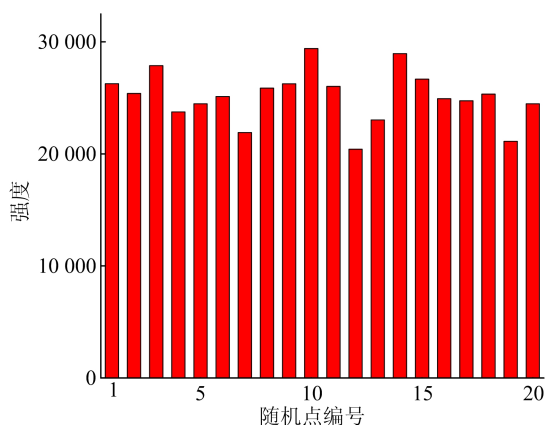


图 5 10^{-7} mol/L 亚甲基蓝 SERS 强度

2.4 SERS 基底对亚甲基蓝的检测结果

为了说明 SERS 基底具有优越灵敏度,本研究对亚甲基蓝的 SERS 光谱进行定量分析,并确定该方法的检出限。 $10\ \mu\text{L}$ 浓度为 $10^{-5}\sim 10^{-13}\text{ mol/L}$ 亚甲基蓝溶液的平均 SERS 光谱图

如图 6 所示。从图 6 可以看出,随着亚甲基蓝浓度的降低,特征峰的 SERS 强度逐渐降低,在亚甲基蓝浓度为 10^{-13} mol/L 时也能检测到微弱的 SERS 信号。这说明后续亚甲基蓝降解后,即使其浓度较低,也能够检测到 SERS 信号,保证了实验数据的准确性。

以 443 cm^{-1} 为特征峰监测的亚甲基蓝浓度的变化如图 7 所示,可以看出,亚甲基蓝浓度与 443 cm^{-1} 处峰 SERS 信号强度呈良好的线性关系,说明基于该方法量化亚甲基蓝是可行的。

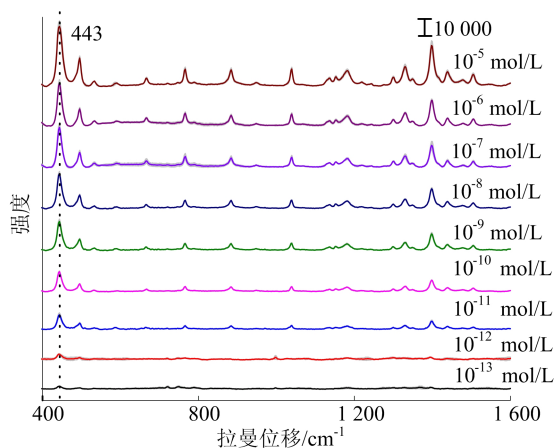


图 6 不同浓度亚甲基蓝的 SERS 光谱

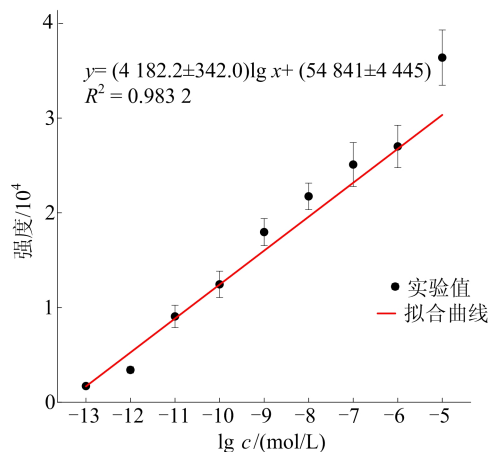


图 7 443 cm^{-1} 处峰强度与亚甲基蓝浓度的线性关系

2.5 紫外吸收光谱检测亚甲基蓝的降解分析

为了证明本文 SERS 基底可以催化硼氢化钠降解亚甲基蓝,通过紫外观察 SERS 基底不存在时硼氢化钠对亚甲基蓝的降解程度,如图 8 所示。从图 8a 可以看出,随着时间的延长,亚甲基蓝 665 nm 处的紫外吸收峰逐渐降低,但降解效果不明显。从图 8b 可以看出, 1.00×10^{-4} 、 5.00×10^{-5} 、 2.50×10^{-5} 、 1.67×10^{-5} 、 1.25×10^{-5} 、 $1.00\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 的亚甲基蓝与相应 665 nm 处的紫外

吸收峰峰值呈良好的线性关系。因此计算表明 8 min 内亚甲基蓝的降解率为 10.73%,说明硼氢化钠还原亚甲基蓝的效果不明显。

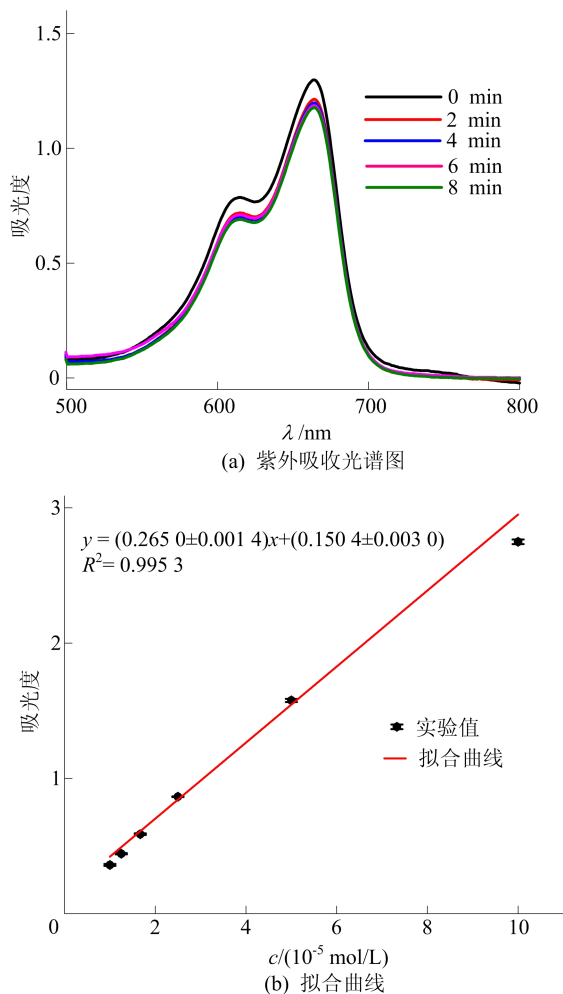


图 8 亚甲基蓝降解的紫外吸收光谱图和线性拟合曲线

2.6 SERS 原位检测及催化降解亚甲基蓝分析

文献[12]提出以银纳米线液体弹珠作为无载体催化微型反应器能够 100%还原亚甲基蓝,其催化机理如下:银纳米线在亲核的 NaBH_4 与亲电的亚甲基蓝之间起到了催化还原降解过程的有效电子继电器作用;纳米线的高表面积体积比和多孔网络结构允许暴露大量的催化位点进行有效的降解反应。文献[10]提出一种基于液滴的方法,利用 0.25 mg 银纳米线可以在超疏水基底上的 2 mm 孔上 15 s 催化 25 μL 亚甲基蓝溶液降解。上述研究表明银纳米线结构具有良好的催化效果,因此本文使用具有银纳米线的 SERS 基底,不仅能够催化硼氢化钠对亚甲基蓝的降解,还可以原位实时检测催化效果。

不同时间段亚甲基蓝降解的 SERS 光谱如

图 9a 所示。从图 9a 可以看出,443 cm^{-1} 处特征峰随着时间的延长,其 SERS 强度逐渐降低,并且降解效果明显。

选取 443 cm^{-1} 处的峰,拟合 $-\ln(c/c_0)$ 与反应时间的线性关系,如图 9b 所示,其中 c_0 和 c 分别为亚甲基蓝初始时刻的浓度和 t 时刻的浓度,反应速率常数的斜率为 $(0.116 1 \pm 0.012 4) \text{ s}^{-1}$, R^2 高达 0.987 3。计算结果表明,150 s 内亚甲基蓝的降解率高达 99.90% ($c/c_0 = 0.001$)。

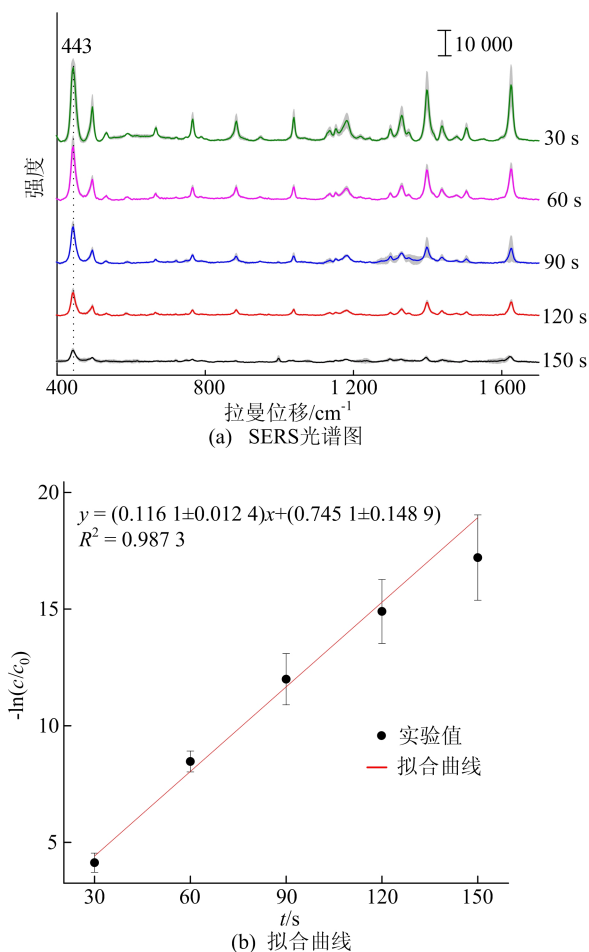


图 9 不同时间段亚甲基蓝降解的 SERS 光谱图和拟合曲线

3 结 论

本文通过界面组装方式制备的 SERS 基底表面具有银纳米线结构,该基底不仅能够催化硼氢化钠对亚甲基蓝的降解,而且能够实时原位监测降解过程。结果表明,所制备的 SERS 基底具有超疏水作用,亚甲基蓝溶液在基底表面的接触角达到 121.3° ,为亚甲基蓝的原位实时监测提供了基础。亚甲基蓝溶液在基底表面呈现近球形,此时采集的 SERS 信号要远高于干燥后基底表面采

集信号。SERS 基底具有极高的检测灵敏度,亚甲基蓝浓度为 10^{-13} mol/L 时能够采集到其 SERS 信号。SERS 基底也具有良好的信号重现性,443 cm^{-1} 处峰值的 SERS 强度的 RSD 为 9.26%。

紫外吸收光谱表明:SERS 基底不存在时,硼氢化钠对亚甲基蓝的降解效果不显著,8 min 内仅降解 10.73%;存在 SERS 基底时,不仅能够原位实时观察降解过程,而且基底具有良好的催化效果,150 s 内亚甲基蓝的降解率高达 99.90%。

因此,本研究为催化反应的实时、原位监测提供了新的方向,并有可能在未来的环境监测和粮食安全领域得到应用。

[参 考 文 献]

- [1] YONTAR A K, AVCIOGLU S, CEVIK S. Nature-based nanocomposites for adsorption and visible light photocatalytic degradation of methylene blue dye [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 380: 135070.
- [2] 夏强,廖小刚,沈海丽,等.不同形貌 Co_3O_4 的制备及其活化过一硫酸盐降解亚甲基蓝的性能[J]. *无机化学学报*, 2022, 38(11): 2191-2201.
- [3] BABYSZKO A, WANAG A, SADLOWSKI M, et al. Synthesis and characterization of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ as photocatalyst on methylene blue degradation[J]. *Catalysts*, 2022, 12(11): 1372.
- [4] QUAN Y N, SU R, YANG S, et al. In-situ surface-enhanced Raman scattering based on MTi_{20} nanoflowers: monitoring and degradation of contaminants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125209.
- [5] LI Z H, BA J H, ZHANG X, et al. Facile synthesis of Au nanoparticle-coated Fe_3O_4 magnetic composite nanospheres and their application in SERS detection of malachite green [J]. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 241: 118532.
- [6] HE J, SONG G, WANG X, et al. Multifunctional magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{Ag}$ composite microspheres for SERS detection and catalytic degradation of methylene blue and ciprofloxacin [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 893: 162226.
- [7] MAZHANI M, ALULA M T, MURAPE D. SERS assisted monitoring of catalytic reduction reaction using silver-magnetic nanocomposites [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 265: 124487.
- [8] JUNG D, LIM C, SHIM H J, et al. Highly conductive and elastic nanomembrane for skin electronics [J]. *Science*, 2021, 373(6558): 1022-1026.
- [9] HEMMATI S, HARRIS M T, BARKEY D P, et al. Polyol silver nanowire synthesis and the outlook for a green process [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2020, 2020: 9341983.
- [10] CHUNG D C K, LIN E S, PENG L H, et al. Efficient drop reactor processing of methylene blue degradation with silver nanowire catalysts [J]. *Colloids and Surfaces, A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610: 125749.
- [11] SONG L, XUB B, CHENG Q, et al. Instant interfacial self-assembly for homogeneous nanoparticle monolayer enabled conformal "lift-on" thin film technology [J]. *Science Advances*, 2021, 7(52): 1-10.
- [12] MIAO Y E, LEE H K, CHEW W S, et al. Catalytic liquid marbles: Ag nanowire-based miniature reactors for highly efficient degradation of methylene blue [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(44): 5923-5926.
- [17] JODYNIS-LIEBERT J, NOWICKI M, MURIAS M, et al. Cytotoxicity, acute and subchronic toxicity of ionic liquid, didecyldimethylammonium saccharinate, in rats [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2010, 57(2/3): 266-273.
- [18] WANG L, ZHENG M, ZHANG S, et al. Roles of mtDNA damage and disordered Ca^{2+} homeostasis in the joint toxicities of cadmium and BDE209 [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 186: 109767.
- [19] SOOKOIAN S, PIROLA C J. Liver enzymes metabolomics and genome-wide association studies: from systems biology to the personalized medicine [J]. *World Journal of Gastroenterology*, 2015, 21(3): 711-725.
- [20] KULLAK-UBLICK G A, ANDRADE R J, MERZ M, et al. Drug-induced liver injury: recent advances in diagnosis and risk assessment [J]. *Gut*, 2017, 66(6): 1154-1164.
- [21] ZHANG L X, YANG L V, XU A M, et al. The prognostic significance of serum gamma-glutamyltransferase levels and AST/ALT in primary hepatic carcinoma [J]. *BMC Cancer*, 2019, 19: 841.
- [22] 何晓莉,苗辉. AST、ALT 与 γ -GT 检验在肝硬化患者中的应用价值分析 [J]. *数理医药学杂志*, 2021, 34(11): 1718-1720.
- [23] WANG G W, ZHANG X L, WU Q H, et al. The hepatoprotective effects of *Sedum sarmentosum* extract and its isolated major constituent through Nrf2 activation and NF- κ B inhibition [J]. *Phytomedicine*, 2019, 53(22): 263-273.
- [24] LI R J, ZHANG M, WANG Y, et al. Effects of sub-chronic exposure to atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ on fibrosis, inflammation, endoplasmic reticulum stress and apoptosis in the livers of rats [J]. *Toxicology Research*, 2018, 7(2): 271-282.

(责任编辑 闫杏丽)

(责任编辑 闫杏丽)

(上接第 803 页)