

# 表面增强拉曼光谱快速测定尿液中的葡萄糖

张禹<sup>1</sup>, 陈龙<sup>1</sup>, 王中才<sup>2</sup>, 胡广<sup>1</sup>, 徐东<sup>1</sup>, 盛全康<sup>1</sup>,  
陈奥<sup>1</sup>, 陈韶云<sup>1</sup>, 胡成龙<sup>1</sup>, 陈建<sup>3</sup>

(1. 江汉大学光电材料与技术学院, 武汉 430056;

2. 深圳全棉时代科技有限公司, 深圳 518110; 3. 中山大学分析测试中心, 广州 510275)

**摘要** 通过多元醇还原法制备了大长径比的银(Ag)纳米线微纳结构, 并将其作为表面增强拉曼散射(SERS)的基底, 以罗丹明 6G(R6G)为探针分子研究了 Ag 纳米线的 SERS 效应, 实验结果表明, Ag 纳米线 SERS 基底对 R6G 的最低检测浓度为  $10^{-10}$  mol/L, 增强因子约为  $1.0 \times 10^4$ ; 以 610 和 772  $\text{cm}^{-1}$  散射峰强度计算得出的相对标准偏差(RSD)分别为 14.66% 和 13.75%, 表明 R6G 在 Ag 纳米线基底上的 SERS 信号强度分布较均一, 具有较好的信号重现性. 另外, 将 Ag 纳米线作为 SERS 基底用于检测尿液中低含量的 D-(+)-葡萄糖, 发现 Ag 纳米线对 D-(+)-葡萄糖的浓度检出限低至  $10^{-6}$  mg/mL, RSD 值低于 8%, 说明 Ag 纳米线对于 D-(+)-葡萄糖的痕量检测具有良好的灵敏度和信号重现性. 该研究可为糖尿病的血糖监测和早期预防提供一定的技术支持.

**关键词** 表面增强拉曼光谱; 银纳米线; 糖尿病; 葡萄糖; 痕量检测

中图分类号 O657

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240215

## Rapid Determination of D-(+)-Glucose in Urine Using Surface-enhanced Raman Spectroscopy

ZHANG Yu<sup>1</sup>, CHEN Long<sup>1</sup>, WANG Zhongcai<sup>2</sup>, HU Guang<sup>1</sup>, XU Dong<sup>1</sup>,  
SHENG Quankang<sup>1</sup>, CHEN Ao<sup>1</sup>, CHEN Shaoyun<sup>1\*</sup>,  
HU Chenglong<sup>1\*</sup>, CHEN Jian<sup>3</sup>

(1. School of Optoelectronic Materials & Technology, Jianghan University, Wuhan 430056, China;

2. Shenzhen Purcotton Technology Co., Ltd., Shenzhen 518110, China;

3. Instrumental Analysis and Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract** The silver (Ag) snowiness micro-nanostructures with a large aspect ratio was prepared by the polyol reduction method, and it was used as the substrate for surface enhanced Raman scattering (SERS). Rhodamine 6G (R6G) was used as the probe molecule to study the SERS effect of Ag nanowires. The results showed that the minimum detection concentration of R6G on Ag nanowires was  $10^{-10}$  mol/L, and the enhancement factor (EF) was about  $1.0 \times 10^4$ . The relative standard deviation (RSD) calculated based on the scattering peak intensities of 610 and 772  $\text{cm}^{-1}$  was 14.66% and 13.75%, respectively, indicating that the SERS signal intensity distribution of R6G on Ag nanowires substrate was relatively uniform to lead to good signal reproducibility. In addition, Ag nanowires were used as SERS substrates to detect low levels of D-(+)-glucose in urine. It was found that the detection limit of Ag nanowires for D-(+)-glucose concentration was as low as  $10^{-6}$  mg/mL, and the RSD value was less than 8%, indicating that Ag nanowires had good sensitivity and signal reproducibility for trace detection of D-(+)-glucose. This

收稿日期: 2024-04-26. 网络首发日期: 2024-05-29.

联系人简介: 陈韶云, 女, 博士, 副教授, 主要从事光电磁功能材料的制备及应用方面的研究. E-mail: cesesy@jhun.edu.cn

胡成龙, 男, 博士, 教授, 主要从事聚合物/金属微纳结构表面等离子激元方面的研究. E-mail: ceshcl@jhun.edu.cn

基金项目: 湖北省自然科学基金(批准号: 2023AFB890)资助.

Supported by the Hubei Provincial Natural Science Foundation, China(No. 2023AFB890).

study could provide some technical support for blood glucose monitoring and early prevention of diabetes.

**Keywords** Surface-enhanced Raman spectroscopy; Silver nanowires; Diabetes; Glucose; Trace detection

随着科技的进步与生活水平的日益提高,人类的饮食结构发生了巨大变化,尽管现在的医疗体系日趋完善,但是各种疾病的发生率仍逐年上升.糖尿病是一种高发生率的疾病,发病群体主要以超重肥胖、长期静坐、糖尿病家族史和生活不规律的人群为主,年龄在40周岁以上.该疾病的临床表现以高血糖为特征,对人类的健康具有重大危害,能引发各种并发症,严重的会导致死亡或残疾<sup>[1-3]</sup>.因此,实时监控人体内葡萄糖的浓度对预防和减少糖尿病的发生具有重要的实际意义.现阶段检测糖尿病人体内葡萄糖浓度的方法主要有:(1)葡萄糖氧化酶法<sup>[4-7]</sup>,这是目前最成熟最通用的检测手段,但是该方法容易受到温度和酸碱度等外界因素的干扰,增加了检测难度;更重要的是氧化葡萄糖所需要的酶价格昂贵,检测成本高,难以普及大众;(2)仪器设备检测法,即采用如液相色谱<sup>[8]</sup>、荧光光谱<sup>[9]</sup>和电化学方法<sup>[10]</sup>等直接且快速地测定葡萄糖的含量,缺点是样品制备及纯化步骤繁琐,特别是对低浓度葡萄糖的检测灵敏度不够.因此,开发一种无酶、简便易行、价格低廉、检测速度快和对低浓度血糖响应好的检测方法势在必行.

表面增强拉曼光谱(SERS)是近年来快速发展的一种原位光谱检测技术,其主要特征是灵敏度高、分辨率高、制样简单和操作方便,广泛应用于小分子的痕量检测<sup>[11,12]</sup>、化学工程<sup>[13,14]</sup>、生物医学<sup>[15,16]</sup>和纳米材料<sup>[17,18]</sup>等领域.SERS的基本原理是基于金属表面等离子体共振效应:当入射光与金属中自由传导电子相互作用时,金属-电介质界面处的集体电子振荡会显著增强,导致金属纳米粒子的局部表面等离子体共振.局部表面等离子体共振能感应出大的局域电磁场,增大了金属纳米粒子对入射激光的吸收和吸附分子的散射截面,被检测分子的拉曼信号由此变大<sup>[19]</sup>,这是SERS实现痕量物质检测的理论基础<sup>[20,21]</sup>.

已有研究表明,人体的尿液、汗液、眼泪等生物流体的葡萄糖含量与体内血糖浓度存在关联<sup>[22,23]</sup>.Severyukhina等<sup>[24]</sup>利用生物相容性壳聚糖纳米纤维和金纳米颗粒制成的等离子体自支撑膜来检测葡萄糖,检出限为 $10^{-3}$  mg/mL;Zhang等<sup>[25]</sup>制备了多层次结构的Ag微纳SERS基底用于葡萄糖的检测,检出限为 $10^{-3}$  mg/mL;Kong等<sup>[26]</sup>使用羰基三钎簇合物-硼酸络合物作为二级碳水化合物探针,利用金属羰基(C=O)伸缩振动进行定量,获得了对葡萄糖的检测高选择性,并且准确地检测了掺有葡萄糖的人类尿液样品.基于以往研究<sup>[25,27-33]</sup>,本文采用多元醇法制备的银(Ag)纳米线作为SERS基底对含有葡萄糖的人体尿液样本进行原位无损检测,发现该基底对D-(+)-葡萄糖具有良好的选择性及低浓度检测活性.相比于以往研究,本文制备SERS基底的方法简单、成本低,制备的Ag纳米线长径比均匀一致,有利于SERS信号重现性的提高;所制备的Ag纳米线对葡萄糖具有良好的选择性和灵敏性,检出限可低至 $10^{-6}$  mg/mL,为葡萄糖的无创检测提供了一定的技术支持.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )、乙二醇(EG)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,  $M_w=1300000$ ),购自国药化学试剂有限公司(上海);D-(+)-葡萄糖、罗丹明6G、异丙醇和氯化铁( $\text{FeCl}_3$ ),购自阿拉丁试剂有限公司(上海).所用试剂均为分析纯,以身体健康者(无糖尿病)的尿液作为溶解D-(+)-葡萄糖的溶剂.

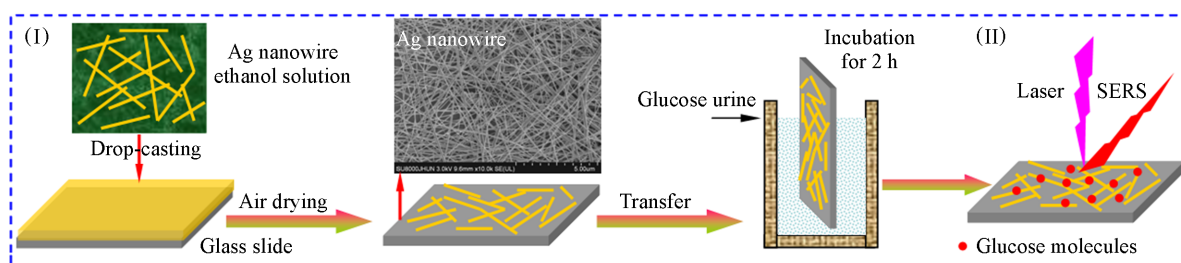
Renishaw inVia型激光显微拉曼光谱仪(英国雷尼绍公司);SU8010型冷场发射扫描电子显微镜(日本日立公司);D-MAX 2200型X射线衍射仪(德国布鲁克公司).

### 1.2 实验过程

**1.2.1 银纳米线的制备** 参照前期研究<sup>[29,30]</sup>合成Ag纳米线.将0.25 g  $\text{AgNO}_3$ 溶解在12.5 mL EG溶剂中形成A溶液;将3.0 mL 600 mol/L  $\text{FeCl}_3$ 的EG溶液和0.2 g PVP添加到12.5 mL EG溶液中,于115 °C搅拌均匀形成B溶液;然后将A溶液滴加到B溶液中,于115 °C反应15 h.所得产物依次用去离子水和乙醇洗涤多次,离心分离,将得到的Ag纳米线分散到5 mL乙醇溶液中,然后滴涂在洁净的载玻片上,

室温下干燥, 得到Ag纳米线基底, 如Scheme 1过程(I)所示.

1.2.2 尿液中葡萄糖的测量 以R6G作为SERS探针分子, R6G水溶液的浓度为 $10^{-6}$ ~ $10^{-10}$  mol/L. 将Ag纳米线基底浸入不同浓度R6G水溶液中孵化2 h, 用氮气吹扫干燥. *D*-(+)-葡萄糖尿液的浓度为 $10^{-1}$ ~ $10^{-7}$  mg/mL, 将Ag纳米线基底浸入葡萄糖尿液中孵化2 h, 用 $N_2$ 气吹扫干燥, 如Scheme 1过程(II)所示. 拉曼光谱的激光光源波长为532 nm, 单个光谱采用静态扫描模式测量, 波谱范围:  $1150\text{ cm}^{-1}$ 为波谱中心, 曝光时间为3 s; SERS Mapping采用静态扫描模式测量, 波谱范围:  $1150\text{ cm}^{-1}$ 为波谱中心, 曝光时间为5 s, 扫描步长为 $3\text{ }\mu\text{m}$ .



Scheme 1 Preparation of Ag nanowires SERS substrate(I) and schematic diagram of detecting glucose urine using SERS technology(II)

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag纳米线的形貌结构分析

图1(A)为低倍视野下Ag纳米线的SEM照片, 多元醇法合成的Ag纳米线均匀干净, 反应过程中未生成其它形貌的Ag(如纳米颗粒或棒). 统计了图1(A)中约300根Ag纳米线, 长度均超过 $50\text{ }\mu\text{m}$ , 在 $50\sim 70\text{ }\mu\text{m}$ 范围内. Ag纳米线具有纳米级粗糙度的表面结构, 平均直径为70 nm, 表明制备的Ag纳米线具有典型的大长径比微纳结构(长纳米线、小直径)[图1(B)]. 这种微纳结构具有良好的粗糙级表面, 理论上具有良好的SERS活性. 图1(C)为Ag纳米线的TEM照片, 其直径与SEM照片一致. 图1(D)为

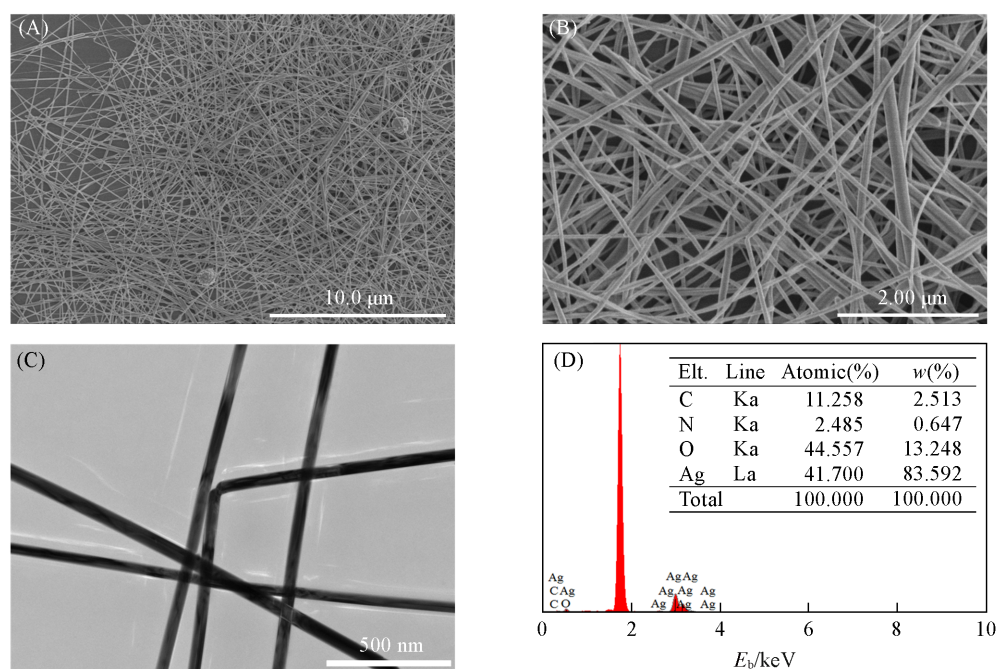


Fig. 1 SEM images of low(A) and high(B) magnification of Ag nanowires, TEM image(C) and EDX spectrum(D) of Ag nanowires

The insert in (D) is the content distribution of elements.

Ag纳米线的EDX谱图,除污染性的C,N和O元素外,只存在Ag元素,进一步表明制备的Ag纳米线具有较高的纯度.

为了进一步确定Ag纳米线的微纳结构,对其进行了紫外-可见光谱(UV-Vis)表征.图2(A)为分散在乙醇溶液中Ag纳米线的UV-Vis光谱图,在350和390 nm处有2个强的吸收峰,分别对应于Ag纳米线的表面等离子模式:即平面外偶极(out-of-plane dipole)和四极共振(quadrupole resonance)<sup>[29]</sup>,这2个吸收峰的出现进一步表明Ag纳米线已成功制备.Ag纳米线的XRD谱图如图2(B)所示,在 $2\theta=38.4^\circ$ ,  $44.6^\circ$ ,  $64.7^\circ$ ,  $77.6^\circ$ 和 $81.7^\circ$ 处出现5个衍射峰,分别对应于Ag纳米线的(111), (200), (220), (311)和(222)晶面,实验结果与文献[30]报道的Ag纳米线表征结果一致.

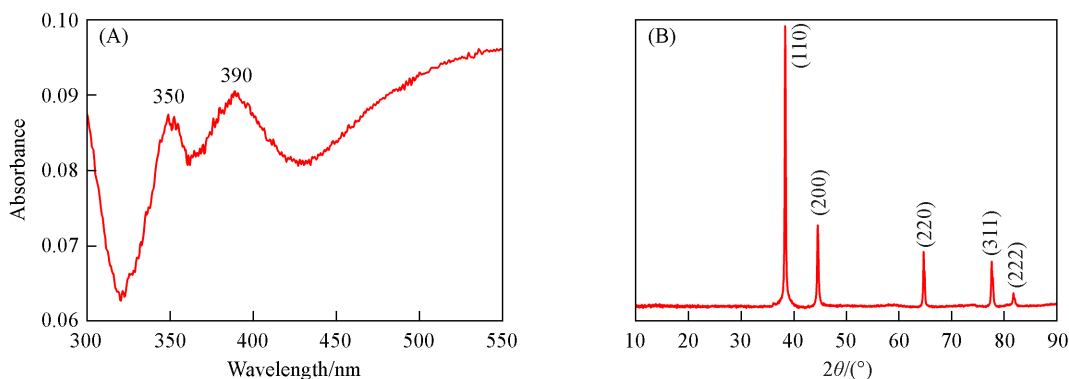


Fig. 2 UV-Vis spectrum of Ag nanowires dispersed in ethanol solution(A) and XRD curves of Ag nanowires(B)

## 2.2 Ag纳米线的SERS效应分析

检出限是评估SERS基底灵敏度的一个重要参数.为了检验Ag纳米线的SERS灵敏度,以R6G作为探针分子,研究了不同浓度的R6G水溶液( $10^{-6}$ ~ $10^{-10}$  mol/L)吸附在Ag纳米线基底上的SERS效应.如图3(A)所示,当R6G的浓度较高时( $10^{-6}$  mol/L),R6G的SERS散射强度较强,随着R6G浓度的不断减小,其SERS散射强度单调降低,且光谱散射峰的位置未发生红移或蓝移;当R6G的浓度低至 $10^{-10}$  mol/L,仍然可以观察到 $610$ ,  $772$ ,  $1385$ 和 $1650$   $\text{cm}^{-1}$ 处的特征散射峰,说明Ag纳米线对R6G的检出限可低至 $10^{-10}$  mol/L.以 $610$ 和 $772$   $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰作为研究对象,发现散射峰的强度与浓度呈良好的线性关系,线性方程分别为 $y=12061+1114.8x$ 和 $y=10810+998.3x$ [图3(B)].上述结果表明,用不同的特征散射峰分析Ag纳米线的SERS灵敏度具有相同的效果,这是因为Ag纳米线的长径比具有良好的均一性,R6G分子吸附在Ag纳米线基底上具有相同的化学环境,使得R6G特征峰的散射强度随着浓度

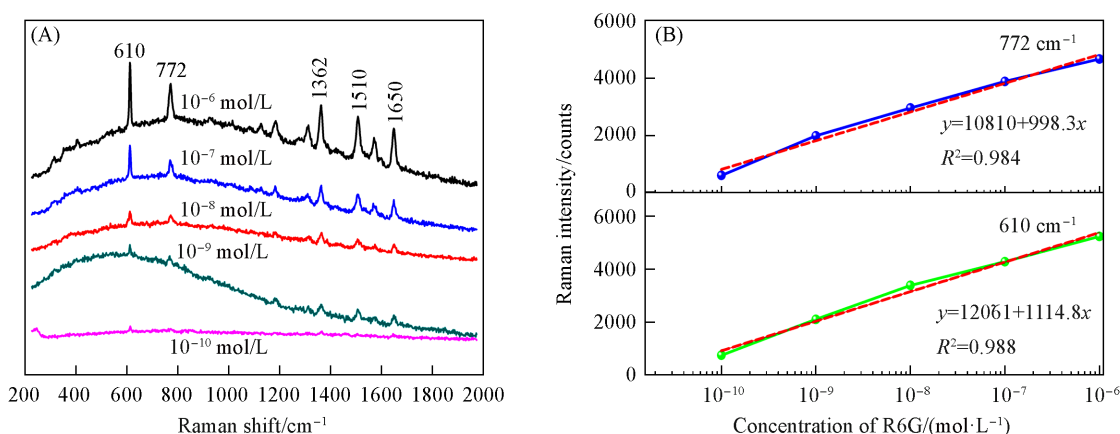


Fig. 3 SERS spectra of the Ag nanowires performed with a 532 nm excitation laser, and R6G molecule concentrations from  $10^{-6}$  mol/L to  $10^{-10}$  mol/L(A) and Raman intensity of  $610$   $\text{cm}^{-1}$  and  $772$   $\text{cm}^{-1}$  as a function of concentration of R6G(B)

减小而呈线性降低。

为了评估Ag纳米线基底的SERS增强效果,采用增强因子(EF)来表征SERS基底的增强效果,如下式所示<sup>[24,34]</sup>:

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}}/N_{\text{surf}}}{I_{\text{NR}}/N_{\text{vol}}} \quad (1)$$

式中:  $I_{\text{SERS}}$ 和 $I_{\text{NR}}$ 为由SERS和常规拉曼方法获得的散射强度;  $N_{\text{surf}}$ 和 $N_{\text{vol}}$ 为SERS和常规拉曼实验的散射体积中的平均分子数. 假设被探测的分子均匀地分布在基底上,由于SERS和常规拉曼实验检测的样品是以相同方式制备的,因此可以通过下式计算被检测分子的数量<sup>[28,35]</sup>:

$$N = \frac{N_A c V_{\text{solution}} / S_{\text{sub}}}{S_{\text{laser}}} \quad (2)$$

式中:  $N_A$ 为阿伏伽德罗常数;  $c$ 为R6G溶液的摩尔浓度;  $V_{\text{solution}}$ 为液滴的体积;  $S_{\text{sub}}$ 为衬底的尺寸;  $S_{\text{laser}}$ 为激光点的尺寸. 式(1)和式(2)所需的相关数据列于表1中. 根据SERS和正常拉曼实验测量结果和文献[29]结果,Ag纳米线基底的平均EF值约为 $1.0 \times 10^4$ [图4(A)]. 通过式(1)进一步计算成像区域的增强因子[图4(B)],根据扫描区域计算得平均EF的范围为 $0.91 \sim 1.0 \times 10^4$ ,这与Ag纳米线基底一个单点的EF估计数量级相同,在绘制区域中可以看到EF几乎均匀分布,并且有89.8% Ag纳米线的增强因子高于 $0.95 \times 10^4$ [图4(C)]. 实验结果表明,制备的Ag纳米线具有较好的SERS增强效果,与前文研究结果<sup>[29,30]</sup>一致.

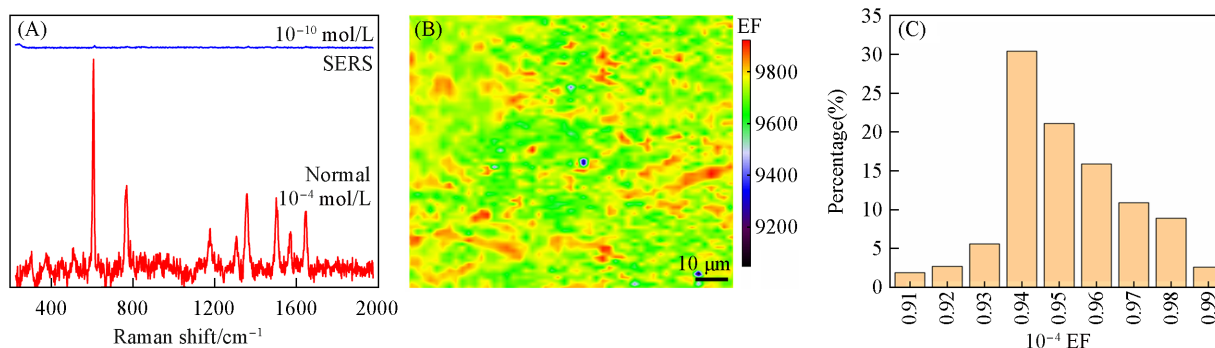


Fig. 4 SERS spectrum of R6G adsorbed on Ag nanowires and normal Raman spectrum of R6G located on a single crystal silicon wafer(A), EF mapping calculated based on acquiring the SERS intensity at  $610 \text{ cm}^{-1}$  and eq. (2)(B), and histogram of an enhancement factor from the EF mapping(C)

Table 1 Parameters for the calculation of EF

Spectra	$N_A$	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$V_{\text{solution}}/\mu\text{L}$	$S_{\text{sub}}/\text{cm}^2$	$S_{\text{laser}}/\text{cm}^2$	Relative intensity/counts		EF	
						610 nm	772 nm	610 nm	772 nm
SERS	Constant	$10^{-10}$	2	1.0	4.0 $\mu\text{m}$ in diameter	148	65	$1.0 \times 10^4$	$1.1 \times 10^4$
Raman	Constant	$10^{-4}$	2	1.0		14650	5970	—	—

光谱重现性是检测SERS基底信号重现性的重要参数,而信号重现性主要与“热点”分布的均匀性有关. 图5(A)为Ag纳米线基底对 $10^{-6} \text{ mol/L}$  R6G光谱检测的SERS mapping图(根据 $610 \text{ cm}^{-1}$ 处散射强度计算). 拉曼散射强度在红、黄、绿色区域最强(5000~6500 counts),表明这些区域的拉曼活性点较多;拉曼散射强度的区域在蓝色和紫色区域较弱(3000~4000 counts),说明这些区域的拉曼活性点较少. 根据SERS mapping图,引入相对标准偏差(RSD)来计算Ag纳米线基底的活性“热点”分布,以此表征Ag纳米线的SERS信号重现性<sup>[36]</sup>. 具体算法如下:在SERS mapping图中随机选择30个光谱图,以光谱信号强度为计量值,计算30个光谱信号强度的标准偏差,然后用标准偏差除以30个光谱信号强度的平均值,即可得到RSD值(用百分比表示),结果如图5(B)所示. Ag纳米线基底在610和 $772 \text{ cm}^{-1}$ 处的RSD分别为14.66%和13.75%,表明R6G在Ag纳米线基底上的SERS信号强度分布较均一,具有较好的重现性(插图为任意30个点的SERS光谱). R6G在Ag纳米线上成分分布的百分比为70%~90%

[图5(C)],说明Ag纳米线能较好地吸附R6G分子,有利于SERS的单分子检测.图5(C)中任意10个位点的SERS光谱如图5(D)所示,610  $\text{cm}^{-1}$ 处的SERS强度有所不同,这是因为不同位点的拉曼活性不同,与图5(A)结果一致.上述实验结果表明,Ag纳米线具有良好的SERS灵敏度和光谱信号重现性,且具有较大的增强因子,可用于小分子的痕量检测.

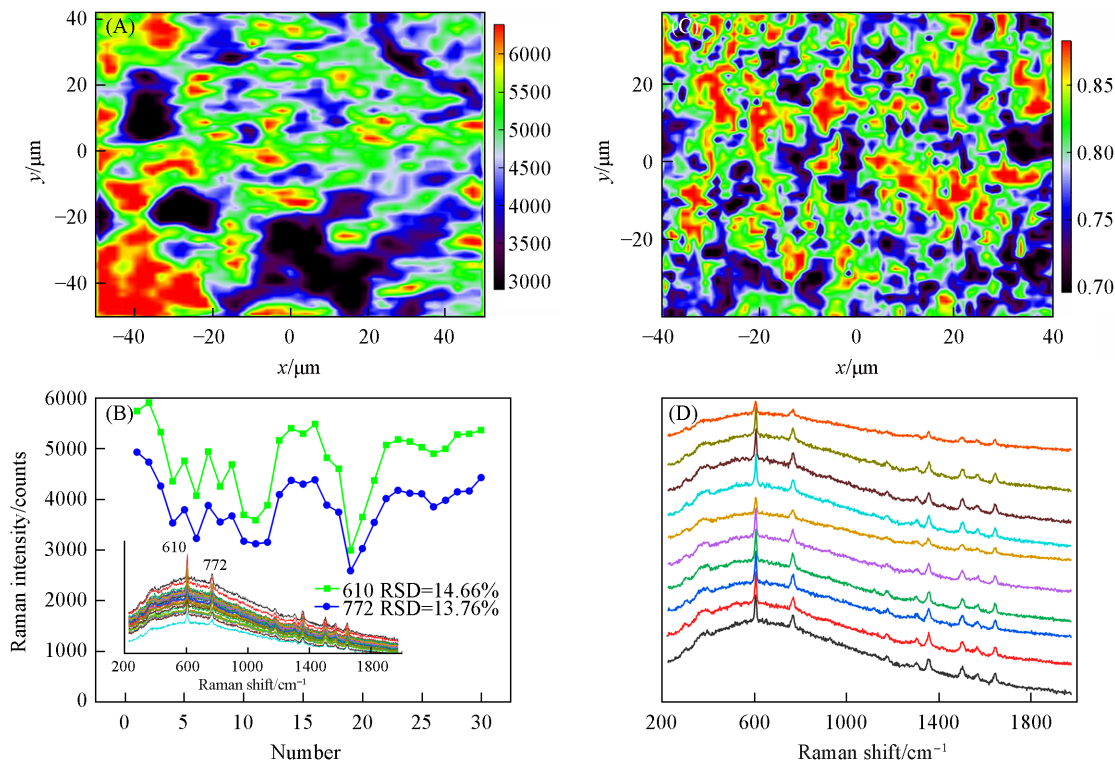


Fig. 5 SERS intensity mapping of R6G( $10^{-6}$  mol/L) adsorbed on Ag nanowires at band of  $610 \text{ cm}^{-1}$ (A), the RSD of SERS intensity at band of  $610$  and  $772 \text{ cm}^{-1}$  for 30 randomly selected sites from the SERS mapping(B), composition distribution mapping of R6G adsorbed on Ag nanowires(C), and SERS spectra at any 10 random sites from composition distribution mapping(D)

The insert of (B) is the SERS spectra of 30 randomly selected sites.

### 2.3 Ag纳米线SERS基底检测葡萄糖

葡萄糖可以作为糖尿病的生物标志物来评价血糖水平,正常人的葡萄糖浓度 $<70\sim 150 \text{ mg/mL}$ ,糖尿病患者的葡萄糖浓度 $>150 \text{ mg/mL}$ <sup>[24]</sup>.图6为纯尿液、*D*-(+)-葡萄糖水溶液( $0.1 \text{ mg/mL}$ )和*D*-(+)-葡萄糖尿液( $0.1 \text{ mg/mL}$ )滴在普通玻璃片上的拉曼光谱图.纯尿液中含有无机和有机化合物,由于它们的浓度低,常规拉曼光谱无法检测,光谱图中只有玻璃基体的背景散射峰( $560$ 和 $1100 \text{ cm}^{-1}$ ).将*D*-(+)-葡萄糖水溶液滴在普通玻璃片上,常规拉曼实验也无法检测*D*-(+)-葡萄糖的拉曼散射峰,归因于*D*-(+)-葡萄糖浓度低,常规拉曼光谱实验对低浓度分子不响应,光谱图中只有玻璃基体的背景散射峰.当低浓度*D*-(+)-葡萄糖溶解于尿液中时,用常规拉曼也无法检测*D*-(+)-葡萄糖的拉曼信号.

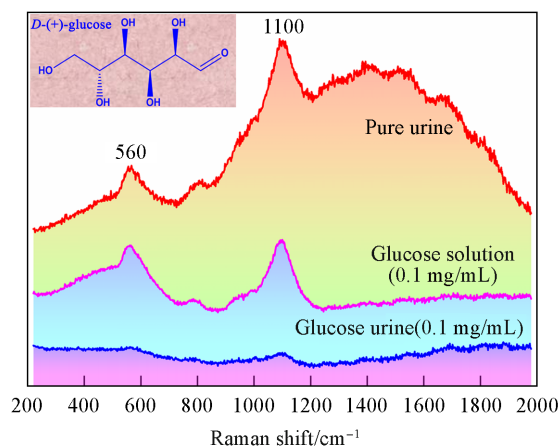
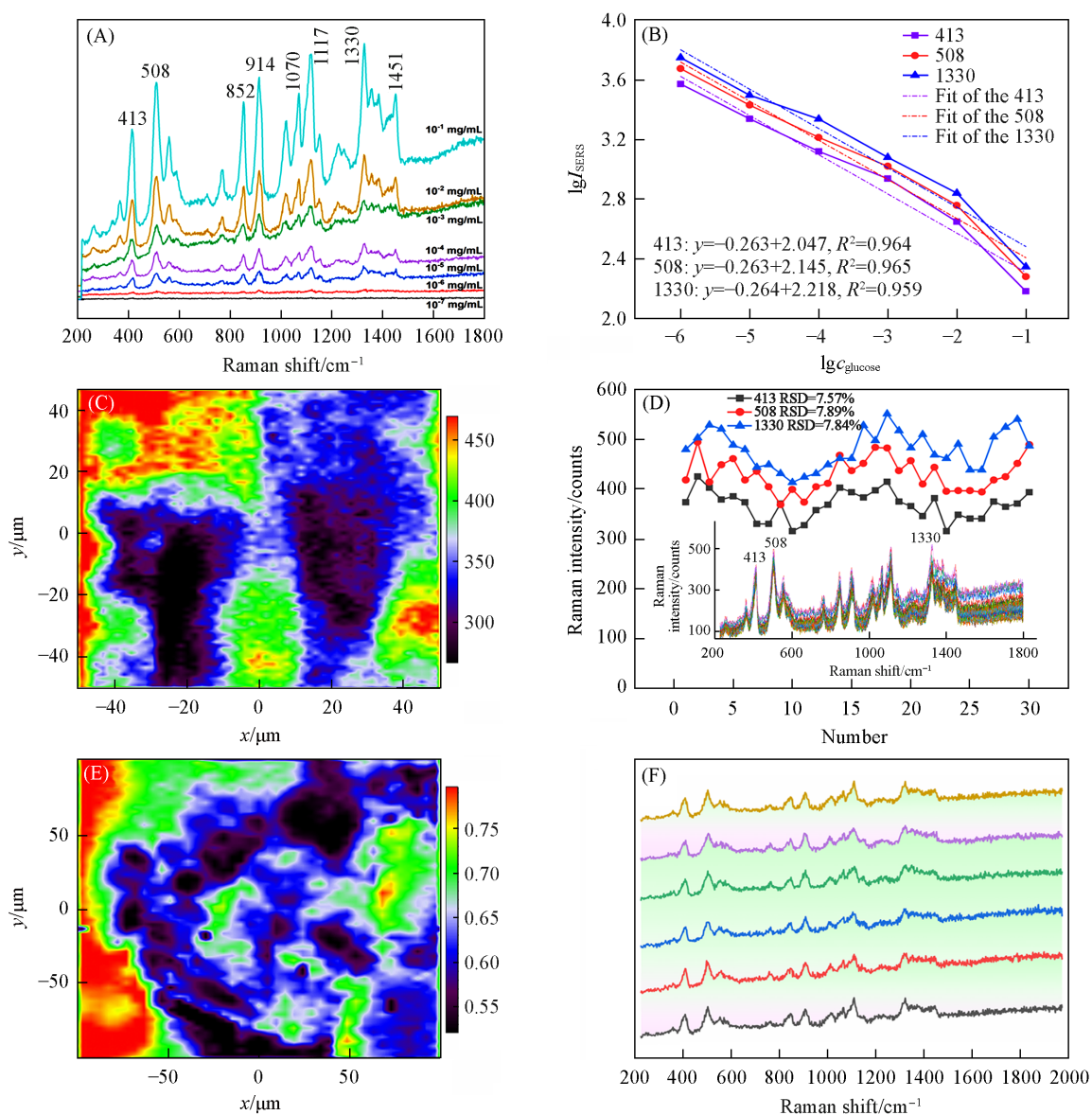


Fig. 6 Raman spectra of pure urine, *D*-(+)-glucose aqueous solution( $0.1 \text{ mg/mL}$ ) and *D*-(+)-glucose urine( $0.1 \text{ mg/mL}$ ) droplets on glass slides

为了能够快速便捷地检测尿液中低含量的D-(+)-葡萄糖分子, 尝试以Ag纳米线作为SERS基底检测尿液中的D-(+)-葡萄糖分子. 将Ag纳米线基底在一定浓度( $10^{-1}$ ~ $10^{-7}$  mg/mL)的D-(+)-葡萄糖尿液中浸泡孵化2 h, 用N<sub>2</sub>气吹扫干燥, 然后用SERS技术测定吸附不同浓度R6G的Ag纳米线基底的SERS光谱. 如图7(A)所示, 在200~1800 cm<sup>-1</sup>范围内的SERS光谱线中出现D-(+)-葡萄糖的特征散射峰. 当D-(+)-葡萄糖的浓度较高时( $10^{-1}$ ~ $10^{-4}$  mg/mL), 特征散射峰的强度比较强, 光谱信号较好; 当D-(+)-葡萄糖的浓度降低时( $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$  mg/mL), 特征散射峰的强度明显变弱; 当浓度降低至 $10^{-7}$  mg/mL时, 已经无法检测到D-(+)-葡萄糖的光谱信号, 因此Ag纳米线对D-(+)-葡萄糖的检出限为 $10^{-6}$  mg/mL. 代表性散射峰的归属: 1451和1330 cm<sup>-1</sup>处的特征峰为H—C—H的伸缩振动; 1117 cm<sup>-1</sup>处的峰为C—O—H的弯曲振动; 1070 cm<sup>-1</sup>处的峰为C—H伸缩振动; 914 cm<sup>-1</sup>处的峰归因于环中的O—C—H面内伸缩; 852 cm<sup>-1</sup>处的峰为C—C的伸缩振动; 508 cm<sup>-1</sup>处的峰为环外变形振动; 413 cm<sup>-1</sup>处的峰为环内变形振



**Fig. 7** SERS spectra of different concentrations of D-(+)-glucose ( $10^{-1}$ — $10^{-7}$  mol/L) adsorbed on Ag nanowires (A), SERS intensity of D-(+)-glucose at peaks of 413, 508 and 1330 cm<sup>-1</sup> as a function of R6G logarithmic concentration (B), the SERS intensity mapping of D-(+)-glucose ( $10^{-5}$  mol/L) adsorbed on Ag nanowires at the band of 413 cm<sup>-1</sup> (C), the RSD of SERS intensity at band of 413, 508 and 1330 cm<sup>-1</sup> for 30 randomly selected sites from the SERS mapping (D), composition distribution mapping of D-(+)-glucose adsorbed on Ag nanowires (E), and SERS spectra at any 6 random sites from composition distribution mapping (F)

动<sup>[37,38]</sup>. 以 413, 508 和 1330  $\text{cm}^{-1}$  处的 SERS 散射强度对 *D*-(+)-葡萄糖的浓度对数作曲线, 发现两者呈现良好的线性关系[图 7(B)], 线性方程分别为  $y=0.263+2.047x$ ,  $y=0.263+2.145x$  和  $y=0.264+2.218x$ , 三者斜率和截距几乎相等, 说明 Ag 纳米线提供了足够的结合位点, 能有效地从溶液中捕获分析物, 并随分析物浓度的线性下降而捕获相对应量的分子数量, 从而在 SERS 光谱上显现出强度的线性降低. 图 7(C) 示出了 Ag 纳米线基底对  $10^{-5}$   $\text{mg/mL}$  *D*-(+)-葡萄糖进行光谱检测的 SERS mapping 图, 并对 *D*-(+)-葡萄糖主要 SERS 散射峰的 RSD 值进行估算[图 7(D)]. 当浓度为  $10^{-5}$   $\text{mg/mL}$  时, 413, 508 和 1330  $\text{cm}^{-1}$  处散射峰 SERS 强度的 RSD 值分别为 7.57%, 7.89% 和 7.85%, 说明 Ag 纳米线基底对于 *D*-(+)-葡萄糖分子的痕量检测具有优异的 SERS 信号重现性, 同时表明 Ag 纳米线对 *D*-(+)-葡萄糖具有良好的选择性. 吸附在 Ag 纳米线基底上 *D*-(+)-葡萄糖分子的成分分布如图 7(E) 所示, *D*-(+)-葡萄糖分子在 Ag 纳米线上的百分比为 55%~80%, 进一步说明 Ag 纳米线能较好地吸附 *D*-(+)-葡萄糖分子, 与图 7(B) 结果一致. 图 7(F) 是图 7(E) 中任意 6 个位点的 SERS 光谱图, 610  $\text{cm}^{-1}$  处散射峰的 SERS 强度有所不同, 这是由于不同位点的拉曼活性不同所致.

### 3 结 论

利用多元醇还原法制备了大长径比的 Ag 纳米线微纳结构, 以 R6G 作为探针分子检验了其作为 SERS 基底的灵敏度和光谱重现性. 实验发现, 该 SERS 基底对 R6G 的检出限为  $10^{-10}$   $\text{mol/L}$ , 增强因子约为  $1.0 \times 10^4$ , 用于表征光谱信号重现性的  $\text{RSD} < 15\%$ . 这种大长径比的 Ag 纳米线 SERS 基底不仅可以提供微纳结构粗糙级的表面以提高 SERS 的灵敏度, 也能提供较大的比表面积来捕获探针分子, 从而提高 SERS 的信号重现性. 用 Ag 纳米线基底检测尿液中低含量的 *D*-(+)-葡萄糖分子时, 基底表现出良好的选择性、灵敏性和信号重现性, *D*-(+)-葡萄糖在尿液中的检出限为  $10^{-6}$   $\text{mg/mL}$ ,  $\text{RSD} < 8\%$ , 证实了 SERS 技术能有效检测人体生物流体中的葡萄糖, 该技术可为葡萄糖的无创检测提供技术支持.

### 参 考 文 献

- [1] Yang W. Y., *Scientia Sinica Vitae*, **2018**, 48(8), 812—819(杨文英. 中国科学: 生命科学, **2018**, 48(8), 812—819)
- [2] Wang Y., Wang C. C., Zhu S. H., Zhang P., Liang H., *Chinese Journal of Practical Surgery*, **2019**, 39(4), 301—306(王勇, 王存川, 朱晒红, 张频, 梁辉. 中国实用外科杂志, **2019**, 39(4), 301—306)
- [3] Ning G., *Scientia Sinica Vitae*, **2018**, 48(8), 810—811(宁光. 中国科学: 生命科学, **2018**, 48(8), 810—811)
- [4] Wang H., Suo J. Q., Wang C. Y., Wang R. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, 41(8), 1731—1738(王欢, 所金泉, 王春艳, 王润伟. 高等学校化学学报, **2020**, 41(8), 1731—1738)
- [5] Khatami S. H., Vakili O., Ahmadi N., Soltani Fard E., Mousavi P., Khalvati B., Maleksabet A., Savardashtaki A., Taheri-Anganeh M., Movahedpour A. *Biotechnol. Appl. Biochem.*, **2022**, 69, 939—950
- [6] Liu J., Shen X., Baimanov D., Wang L., Xiao Y., Liu H., Chen C., *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2018**, 11, 2647—2654
- [7] Gao L., *Study of Rapid Activity Analytic Assay and Application Performance Evaluation of Glucose Oxidase*, Qilu University of Technology, Jinan, **2017**(高立云. 一种快速葡萄糖氧化酶活性测定方法与应用效果研究, 济南: 齐鲁工业大学, **2017**)
- [8] Zhang S. F., Shi P. P., Wang Q. L., Sheng J., Fu X., *Food Science*, **2008**, 29(6), 280—283(张书芬, 史萍萍, 王全林, 沈坚, 傅晓. 食品科学, **2008**, 29(6), 280—283)
- [9] Yu C. H., Zhang Y. D., Gao Q. Q., Hei T. T., Li L., Zhang Q., *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2011**, 31(8), 2151—2155(郁彩虹, 张耀东, 高裙裙, 黑婷婷, 李丽, 张琦. 光谱学与光谱分析, **2011**, 31(8), 2151—2155)
- [10] Mei Z. F., Yao M. T., Chen R. S., Hu C. G., *J. Anal. Sci.*, **2021**, 37(4), 522—528(梅正方, 姚梦婷, 陈荣生, 胡成国. 分析科学学报, **2021**, 37(4), 522—528)
- [11] Zhou Z. H., Wang G. Y., Xu Z. Z., *Laser & Optoelectronics Progress*, **2005**, 42(10), 9—13(周增会, 王桂英, 徐至展. 激光与光电子学进展, **2005**, 42(10), 9—13)
- [12] Le Ru E. C., Etchegoin P. G., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2012**, 63, 65—87
- [13] Huang Y. F., Wang W., Guo H. Y., Zhan C., Duan S., Zhan D., Tian Z. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 8483—8489
- [14] Kelly J., Patrick R., Patrick S., Bell S. E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 15686—15690
- [15] Li D., Xia L., Zhou Q., Wang L., Chen D., Gao X., Li Y., *Anal. Chem.*, **2020**, 92, 12769—12773
- [16] Zhou, M. H., Liao C. Y., Ren Z. Y., Fan H. M., Bai J. T., *Chinese Optics*, **2013**, 6(5), 633—642(周明辉, 廖春艳, 任兆玉, 樊海明, 白晋涛. 中国光学, **2013**, 6(5), 633—642)
- [17] Dey S., Trau M., Koo K. M., *Nanomaterials*, **2020**, 10, 1145

- [18] Duan T., Peng T. J., Tang Y. J., *Materials Reports*, **2018**, 22(11), 93—97(段涛, 彭同江, 唐永建. 材料导报, **2018**, 22(11), 93—97)
- [19] Stiles P. L., Dieringer J. A., Shah N. C., van Duyne R. P., *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2008**, 1, 601—626
- [20] Qiu Y., Kuang C., Liu X., Tang L., *Sensors*, **2022**, 22, 4889
- [21] Nie S., Emory S. R., *Science*, **1997**, 275, 1102—1106.
- [22] Lipani L., Dupont B. G., Doungmene F., Marken F., Tyrrell R. M., GuyR. H., Ilie A., *Nat. Nanotech.*, **2018**, 13, 504—511
- [23] Li M., *Systems Medicine*, **2020**, 5(11), 1—3(李梅. 系统医学, **2020**, 5(11), 1—3)
- [24] Severyukhina A. N., Parakhonskiy B. V., Prikhozhenko E. S., Gorin D. A., Sukhorukov G. B., Möhwald H., Yashchenok A. M., *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2015**, 7, 15466—15473
- [25] Zhang X. Y., Mo Y. L., Liu B., Hu C. L., Chen, S. Y., Shi H., Chen J., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, 1, 4771—4780
- [26] Kong K. V., Lam Z., Lau W. K. O., Leong W. K., Olivo M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 18028—18031
- [27] Hu C. L., Chen S. Y., Wang Y., Liu X. Q., Liu J. Y., Zhang W. H., Chen J., Zhang W. Z., *Talanta*, **2016**, 161, 599—605
- [28] Chen S. Y., Liu B., Zhang X. Y., Mo Y. L., Chen F., Shi, H., Zhang W. H., Hu C. L., Chen J., *Electrochim. Acta*, **2018**, 274, 242—249
- [29] Zhang X. Y., Liu B., Hu C. L., Chen S. Y., Liu X. Q., Liu J. Y., Chen F., Chen J., Xie F. Y., *Spectrochim. Acta A*, **2020**, 228, 117733
- [30] Chen S. Y., Li Q., Tian D., Ke P., Yang X. X., Wu Q. Y., Chen, J., Hu, C. L., Ji, H. B., *Spectrochim. Acta A*, **2022**, 273, 121030
- [31] Chen S. Y., Chen L., Zhang Y., Xu D., Hu C. L., Zhang L., Chen J., *Talanta*, **2024**, 268, 125370
- [32] Chen S. Y., Zhang X. Y., Liu B., Tian D., Li Q., Chen F., Hu C. L., Chen J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(8), 2381—2392(陈韶云, 张行颖, 刘奔, 田杜, 李奇, 陈芳, 胡成龙, 陈建. 高等学校化学学报, **2021**, 42(8), 2381—2392)
- [33] Li Q., Tian D., Chen S. Y., Zhong M., Hu C. L., Chen J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(3), 736—744(李奇, 田杜, 陈韶云, 钟敏, 胡成龙, 陈建. 高等学校化学学报, **2021**, 42(3), 736—744)
- [34] Sun X., *Anal. Chim. Acta*, **2022**, 1206, 339226
- [35] Zhang L., Lang X., Hirata A., Chen M., *ACS Nano*, **2011**, 5, 4407—4413
- [36] Liu Z., Yang Z., Peng B., Cao C., Zhang C., You H., Fang J., *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 2431—2439
- [37] Shafer-Peltier K. E., Haynes C. L., Glucksberg M. R., Van Duyne R. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 588—593
- [38] Yang X., Zhang A. Y., Wheeler D. A., Bond T. C., Gu C., Li Y., *Anal. Bioanal. Chem.*, **2021**, 402, 687—691

(Ed.: N, K)