

pH 值和阴离子对吡啶 2,6-二羧酸在金纳米颗粒表面的增强拉曼散射的影响

罗伟琪 成汉文 宦双燕* 温国丽 陈媛媛 沈国励 俞汝勤

(湖南大学化学化工学院化学生物传感与计量学国家重点实验室,长沙 410082)

摘要 表面增强拉曼散射(SERS)被用于检测细菌芽孢中的一种重要的标志物吡啶 2,6-二羧酸(DPA)。以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为粘合剂,将 60 nm 的金粒子组装到表面打磨光滑的金电极上,制备稳定、灵敏的 SERS 基底。通过不同 pH 值下吸附在金基底上的 DPA 的 SERS 特征,考察 DPA 分子吸附构型发生的变化,并分析酸根离子对其吸附的影响。结果表明:在强酸条件下,DPA 在 Au NPs/PVP/Au 基底上的 SERS 信号能达到最大增强;当 pH 值大于 DPA 二级解离常数时,DPA 的 SERS 特征逐渐减弱。在 DPA 中引入不同酸根盐时,后者会取代纳米金表面的柠檬酸根所占的部分位点,改变 Au NPs-Au 基底的 SERS 增强性能。3 种酸根吸附性能不同,所以获得的光谱强度存在差异。

关键词 吡啶-2,6-二羧酸;表面增强拉曼散射;金纳米颗粒/聚乙烯吡咯烷酮/金基底;吸附构型

1 引言

内生芽孢是某些细菌的一种休眠体形式,分布广泛,存在于土壤、水、空气以及动物肠道等处,具有很强的耐热、抗辐射、抗干燥、抗化学药物等能力。在一定条件下,芽孢很容易萌发为菌体。能形成芽孢的菌种主要是杆菌菌属。某些芽孢杆菌,如蜡样芽孢杆菌容易引发食物中毒;炭疽芽孢杆菌在军事上一直被列为头号生物战剂,吸入致死剂量(LD₅₀)为 10⁴ 个孢子。

光谱法检测芽孢杆菌通常是通过检测酸性或钙整合的吡啶 2,6-二羧酸(DPA)实现的^[1]。DPA 约占芽孢杆菌干重的 5%~10%,在其它类型的孢子、营养体或菌体中不常见,是芽孢杆菌特有的生物标志物,容易被提取出来,因此通过检测 DPA,可以实现对芽孢杆菌的分析。

关于 DPA 的研究已多有报道^[2~13],但多是基于银纳米粒子(Ag NPs)的 SERS 基底,并且 DPA 在银基底表面的吸附构型已经基本确定。考虑到 Ag NPs 容易氧化而存在的不稳定性,本课题组曾采用金纳米粒子(Au NPs)制得一种灵敏、稳定的 SERS 基底^[14,15]。本研究以 DPA 为自组装分子,对其在基于 Au NPs 的 SERS 基底上的吸附模式进行了研究。由于 DPA 分子具有两个羧基,存在两级解离常数 pK_{a1}=2.3 和 pK_{a2}=4.5^[16]。在不同 pH 值条件下,酸离解 H⁺ 的能力不同,可能导致 DPA 在 SERS 基底上的吸附构型的改变。要实现灵敏检测这样的生物标志物,就有必要优化检测条件,确定其在何种情况下可获得最大的表面增强,达到简便、快捷、灵敏检测生物标志物的目的。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

UV-2450 型紫外分光光度计, JSM-6700F 型扫描电镜(日本 JEOL 公司)。RamLab-010 共焦显微拉曼仪(法国 Jobin Yvon 公司)。实验中,采用工作距离为 8 mm 的 50 倍长焦镜头,采用氦氖激光器的 632.8 nm 线激发,功率为 0.1 mW,曝光时间为 10 s 2 次累积。该镜头所照射样品面积为 2 μm × 2 μm。拉曼仪器狭缝宽度为 100 μm,针孔大小为 1000 μm。

吡啶 2,6-二羧酸(DPA,纯度 99.5%,Sigma-Aldrich 公司);聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、HAuCl₄·3H₂O、NH₂OH·HCl、柠檬酸钠、HCl、HNO₃、H₂SO₄、NaOH(分析纯,上海国药化学试剂有限公司)。实验用水均为

2010-10-04 收稿;2011-01-06 接受

本文系国家自然科学基金(Nos. 20605007, 20675005, 20775023),“973”国家重点基础研究计划(No. 2007CB310500)资助

* E-mail: shuangyanhuan@yahoo.com.cn

Nanopure Infinity Ultrapure 处理系统(美国 Barnstead/Thermolyne 公司)提供的去离子水(18.32 MΩ cm)。

2.2 实验方法

2.2.1 纳米金溶胶的合成 根据文献[17]所阐述的金种子长大法合成了直径 60 nm 的金纳米溶胶: 首先将 1.7 mL 1% HAuCl₄ 溶液加入到 50 mL 水中, 加热至沸, 然后迅速加入 5 mL 1% 柠檬酸钠溶液, 并持续沸腾 15 min, 溶液颜色迅速由浅黄色变为无色、黑色, 最后得到酒红色胶体溶液, 在室温下冷却, 于 4 °C 保存。溶液用紫外可见光谱表征, 在 518 nm 处有一个吸收峰, 对应的金颗粒的粒径为 13 nm。

60 nm Au NPs 的制备: 将适量的金种子加入到 0.5 mL 1% HAuCl₄ 溶液、2.1 mL 40 mmol/L NH₂OH · HCl 溶液及 95 mL 水的溶液中。反应在室温下进行。

2.2.2 SERS 基底的制备 参考文献[18], 以 PVP 为粘合剂, 将 Au NPs 组装到表面打磨光滑的金电极上。即将表面积为 0.126 cm² 的金电极用 0.05 μm Al₂O₃ 抛光后, 用去离子水清洗, 再将抛光好的金电极置于 2% PVP-乙醇溶液中 5 h, 以便让 PVP 组装到金电极表面上。用去离子水数次冲洗组装好 PVP 的金电极后, 将金电极浸入含有所需粒径的纳米金溶胶中 12 h, 即可将 Au NPs 固定到金电极 (AuNPs/PVP/Au) 表面上。使用之前将 AuNPs/PVP/Au 用去离子水冲洗数次。

2.2.3 酸碱性被测液的配制 HCl, H₂SO₄, HNO₃ 及 NaOH 被用于调节 DPA 溶液的 pH 值, 并配制等 pH 值的空白液。另外, NaCl, MgSO₄ 及 NaNO₃ 被用于考察酸根离子对吸附在 SERS 基底上的 DPA 分子构型的影响。

3 结果与讨论

3.1 金纳米颗粒/金基底的表征

利用紫外可见(UV-Vis)吸收光谱和扫描电镜(FE-SEM)对合成的 Au NPs 的尺寸和形貌进行表征。图 1a 为 60 nm 的 Au NPs 的紫外可见吸收光谱图。从图 1 可见, 合成 Au NPs 的表面等离子体(SPR)吸收峰位于 535 nm, 与文献[19]一致。

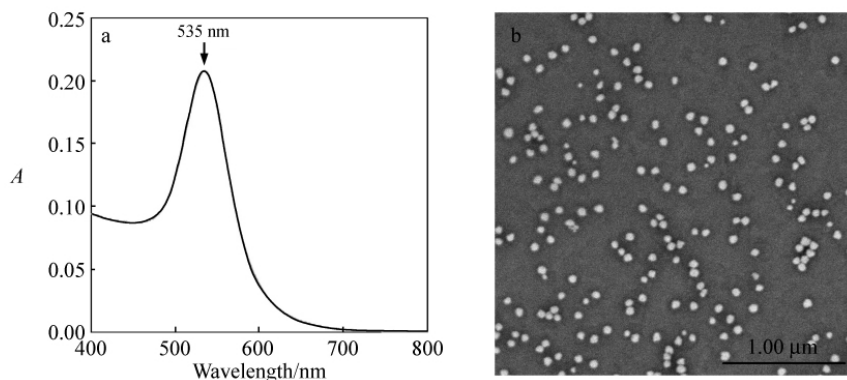


图 1 (a) Au NPs(60 nm) 的 UV-vis 吸收光谱图。(b) Au NPs(60 nm) 在修饰 PVP 的玻璃片上的 SEM 图

Fig. 1 (a) UV-vis spectra of Au nanoparticles (60 nm) (b) FE-SEM micrograph for Au nanoparticles of 60 nm assembled on polyvinylpyridine (PVP) derivatized glass slides

图 1b 是所制备的 60 nm Au NPs 组装在修饰了 PVP 的玻璃片上的扫描电镜(SEM)图。可以观察到, 经过上述 3 步种子法合成得到的 Au NPs 大多呈球形, 且尺寸分布比较均匀, 粒径分布为(61.8 ± 4.2) nm, 与紫外可见吸收光谱图中观察到的数据一致。

3.2 DPA 的 SERS 特征

3.2.1 SERS 强度对 pH 值的依赖性 文献[16]报道的 DPA 的两级离解平衡常数分别为 $pK_{a1} = 2.3$, $pK_{a2} = 4.5$ 。在不同 pH 值条件下酸离解 H⁺ 的能力不同, 可能对其在 SERS 基底上的吸附构型造成影响。本研究考察了 pH 值与 DPA 的 SERS 信号的相关性。配制的 DPA 原液经 pH 计测定 $pH \approx 3.6$ 。为了得到不同的 pH 梯度, 采用 HCl 标准液分别调节 DPA, 得到 3 个酸性较强的溶液(pH 1.3, 2.0 和 2.

3); 采用 NaOH 标准液调节 DPA 获得 1 个 pH 7.0 的中性溶液。

图 2 为利用 60 nm Au NPs-Au 基底检测不同 pH 值条件下 DPA 所获得的一系列 SERS 光谱曲线。pH 值不同, DPA 在 1003 cm^{-1} 附近(全对称环呼吸振动)和 1038 cm^{-1} 处(三角对称畸变)的两个特征峰的强度也不同。与 DPA 原液相比(pH ≈ 3.6 , 图 2d), 随着酸性的增强(图 2c~2a), 峰强度明显上升。而 DPA 的中性溶液(pH 7.0, 图 2e)的 SERS 峰强度未达到最强酸度时的 1/7, 三角对称畸变峰的特征也基本观察不到。

分别用 H_2SO_4 和 HNO_3 标准溶液将 DPA 调至 pH ≈ 1.3 。如图 3A 所示, H_2SO_4 调节后的 DPA(曲线 b)在 Au NPs-Au 基底上采集到的 SERS 强度比利用 HCl 调节(曲线 a)的弱, 而用 HNO_3 处理 DPA(曲线 c)的 SERS 响应更次之。图 3A 的插图是上述 3 种酸在 Au NPs-Au 基底上的空白实验, 从中可见 3 种酸的特征峰。 H_2SO_4 在 982 cm^{-1} 处出现 SO_4^{2-} 的特征峰^[20], HNO_3 的特征峰在 1047 cm^{-1} 附近^[21], 然而 HCl 在 $800\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 区域没有出现明显的 SERS 信号。

3.2.2 pH 值与吸附构型间关系的理论分析 由图 2 和图 3 可明显观察到经过酸调节后的 DPA 溶液(即: pH 值小于 DPA 原液酸度值)在检测中能获得更强的表面增强拉曼信号; pH > 3.6 时, 如 pH ≈ 7 (图 2e), 几乎检测不到 DPA 的信号。DPA 原液的 pH 值在 DPA 的两级解离常数^[16]之间。即当被测液的 pH 值在 2.3~4.5 范围时, DPA 分子上的两个羧基(—COOH)必然发生一级解离, 即解离出其中的一个 H^+ 。

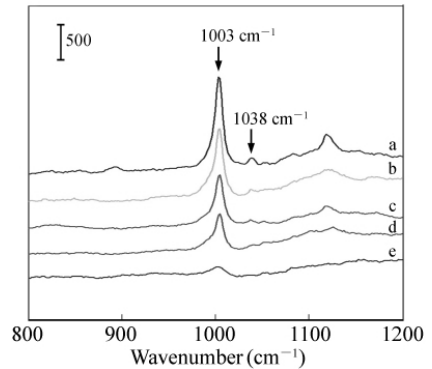


图 2 不同 pH 值下, DPA 分子在 AuNPs(60 nm)/PVP/Au 基底上的 SERS 光谱图。通过 HCl 标准液分别调节 DPA 得到 pH 为 1.3(a)、2.0(b)、2.3(c) 3 个酸性溶液, DPA 原液(pH 为 3.6(d))以及利用 NaOH 标准液调节 DPA 的 pH ≈ 7 (e)

Fig. 2 Surface enhanced Raman scattering (SERS) spectra of 2,6-pyridinedicarboxylic acid (DPA) molecules adsorbed on an AuNPs (60 nm)/PVP/Au substrate at different pH. (a) at pH 1.3, (b) at pH 2.0, (c) at pH 2.3, (a) (b) (c) (by adding small volumes of HCl) (d) at pH 3.6 (DPA solution) (e) at pH ≈ 7 (by adding small volumes of NaOH)

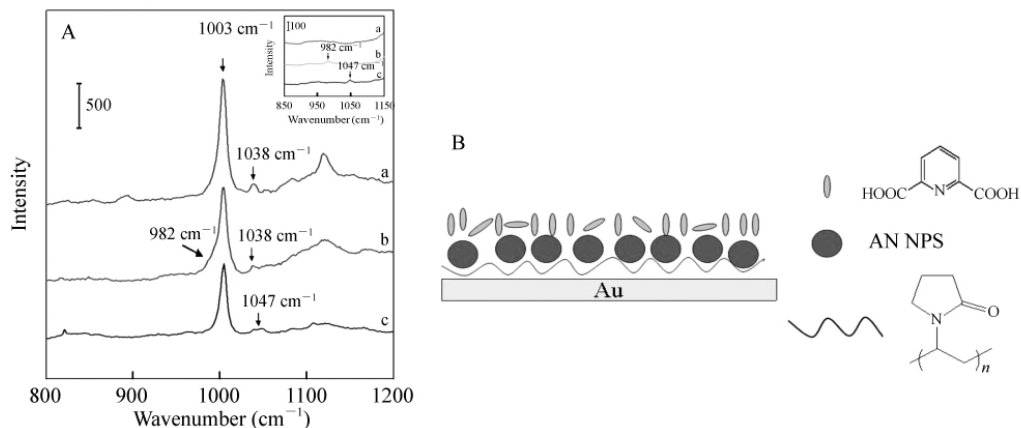


图 3 (A) 不同酸调节 DPA pH ≈ 1.3 条件下的 SERS 光谱((a) HCl, (b) H_2SO_4 , (c) HNO_3)。插图: 上述 3 种酸的空白实验((a) HCl, (b) H_2SO_4 , (c) HNO_3)。(B) pH ≈ 1.3 时, HCl, H_2SO_4 , HNO_3 分别加入 DPA 中的示意图

Fig. 3 (A) SERS spectra of DPA by adding three different acids at pH 1.3 ((a) HCl, (b) H_2SO_4 , (c) HNO_3), Inset shows blank spectra of the mentioned three acids ((a) HCl, (b) H_2SO_4 , (c) HNO_3). (B) Schematics for DPA solution by adding HCl, H_2SO_4 , HNO_3 separately at pH 1.3

本研究组曾讨论过 DPA(pH ≈ 3.6)在银和金表面上的吸附方式不同^[14,15]。DPA 的研究工作多以

银为基底^[6,11,13] 并且普遍认为 DPA 是通过羧基与银粒子表面相互作用的,故主要分析与 (—COOH) 有关的特征峰。DPA 在 AuNPs/Au 上的具体吸附模式尚未有定论。但在金表面未观察到明显的 840 和 1380 cm^{-1} —COOH^[22,23] 与 Au 的特征峰。DPA 不可能通过 1 个或 2 个羧基绑定的吸附模式^[14,15]。本实验中,随着 pH 值的降低,1003 cm^{-1} 峰显著增强,该峰属于吡啶环的呼吸振动,其它振动模式对应的峰增强均不明显。根据 SERS 的表面选择律,与法线平行的振动才容易被增强,推测大多数 DPA 分子是以直立的形式平行排列的,环平面处于与法线平行的状态。当酸度增强时,吡啶环上 N 原子会被质子化,与荷负电的基底表面静电作用力加强。这与文献[24,25]在研究 pH 值对吡啶甲酸在 Ag 粒子表面的 SERS 特征影响时,发现强酸条件下吡啶环上 N 原子会发生质子化得到增强结果类似。另一方面,pH 值降低的同时也观察到 1120 cm^{-1} 区间的共振峰得到了增强。该峰的增强说明吡啶环与 Au 基底之间 π 电子共轭作用加强。由此推测,还有少数分子仍然是以平躺或斜躺的形式吸附在基底表面,如图 4A 所示。

基于以上理论分析,结合图 2 和图 3 中观察到的 SERS 特征,可以认为:当 $\text{pH} < 2.3$ 时,DPA 是以质子化分子或分子的形式存在,多数分子垂直排列,少数分子平躺或斜躺;质子化的分子主要通过静电引力与基底作用,平躺的分子通过 π 电子作用与基底表面结合。此时 DPA 分子与纳米金的距离最小,所以 SERS 信号得到了极大增强。被测液的 pH 值在 2.3 ~ 4.5 范围时,由于部分 DPA 一级解离的羧基负离子的存在,对吡啶环和金表面间的有效相互作用构成了障碍,DPA 分子与纳米金之间的距离增大,SERS 峰强度减弱。 $\text{pH} > 4.5$ 时,溶液中的 DPA 足以发生二次解离,产生 2 个 —COOH,给吡啶环与金表面间的相互作用带来更明显的阻碍效应,此时 DPA 分子与纳米金之间的距离进一步增大,SERS 信号增强明显减弱。详细图解见图 4B。

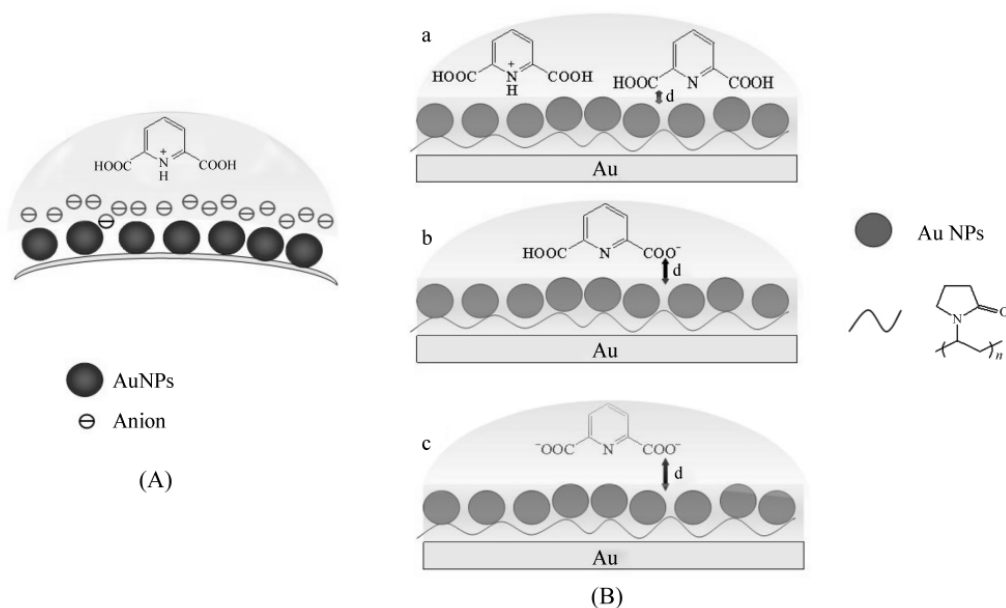


图 4 DPA 分子在 AuNPs/PVP/Au 基底上的吸附构型 (A) 和不同 pH 的 DPA 在 60 nm Au NPs—Au 基底上的可能吸附方式 (B)

Fig. 4 Molecular orientation of DPA on AuNPs/PVP/Au substrate by adding acid to decrease pH value (A) and possible adsorption mode of DPA on AuNPs (60 nm)—Au substrate at different pH value (B)

B: a. $\text{pH} < 2.3$; b. $\text{pH} 2.3 \sim 4.5$; c. $\text{pH} > 4.5$; d. DPA 分子与纳米金之间的距离 (Distance of DPA and Au nanoparticles)。

3.2.3 酸根离子对 SERS 强度的影响 为了便于讨论,选用 NaCl, MgSO_4 及 NaNO_3 进行对照实验。如图 5 所示,加入 NaCl, MgSO_4 及 NaNO_3 后,DPA 的 SERS 信号均受到影响,其中 NaCl (图 5a) 的最明显。有关引入盐后的 DPA 在基于银的 SERS 基底上信号发生变化已有报道^[11,13]。Bell 等^[13] 在 DPA 中加入卤化盐,导致其在银溶胶中的 SERS 信号消失;加入 Na_2SO_4 却能使 DPA 的信号得到显著的提升。研究者给出的解释是 SO_4^{2-} 与容易氧化的 Ag 粒子形成的 Ag_2SO_4 在水溶液中的溶度积 K_{sp} ($K_{\text{sp}} = 1.20$

$\times 10^{-5} \text{ mol}^3/\text{dm}^9$) 比其它常用于团聚的盐大得多(如 AgCl $K_{\text{sp}} = 1.77 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$), 所以即使 Ag 团聚, 也因为其表面再无强吸附力的阴离子而使得带有羧根负电荷的 DPA 轻易地接近 Ag 粒子的表面。然后 SERS 信号极大提升也仅发生在 SO_4^{2-} 浓度相对较高的范围(如 $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3$)。本研究使用的是基于 Au NPs 的基底, 在本研究组曾选用 Au 制备基底^[14,15], 也正是考虑到 Ag 溶胶的一些局限性, 尤其是在生物体系中直接用作 SERS 基底时 Ag 表面易氧化的趋势、对某些细菌有表面活性以及组装生物活性种类的限制。而相比之下 Au 粒子具有更广的生物兼容性、抵制表面氧化的稳定性和在表面组装生物分子的多样性。基于 Au 粒子的 SERS 检测中加入的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 及 NO_3^- 等酸根离子无法与 Au 形成具有一定溶解度的产物, 但会取代纳米金表面的柠檬酸根的部分位点, 改变 Au NPs-Au 基底的 SERS 增强性能, 3 种酸根吸附性能不同, 光谱强度存在一定差异(图 5)。

但 3 种盐加入后得到的光谱强度均低于 DPA 原液和强酸性条件的 SERS 强度, 因为加入盐溶液, DPA 分子不能被质子化, 而且 DPA 是一种弱酸, 在溶液中部分 DPA 分子会解离出 H^+ , 所以部分 DPA 分子以阴离子形式存在。加入 Cl^- 后, Cl^- 与 DPA 分子存在竞争吸附, 由于 Cl^- 体积小, 与金基底表面结合能力比较强, 因此能够取代更多的柠檬酸根, 占了更多的表面位点, 所以不利于 DPA 分子吸附在基底上, 从而 DPA 分子的 SERS 信号降低。这表明强酸会导致吡啶环的 N 原子质子化, H^+ 可以作为 DPA 与酸根吸附的基底之间的桥梁, 如图 4A 所示, 但是金属正离子却不具备这样的能力, 无法充当桥梁的作用, SERS 信号不能得到增强。

由此推测, 图 3A 中利用 3 种酸调节等 pH 值的 DPA 在 SERS 检测中强度上的差别可能是酸根性质的差异引起的; 等 pH 值条件下, DPA 上 N 的质子化程度相当, 而 Cl^- 相对于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- , 与质子化的 N 的结合力强得多, 并且 Cl^- 的体积小得多; Cl^- 更容易取代柠檬酸根。质子化的 DPA 分子与基底之间的有效距离比 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 小得多, 这样得到的增强效果更显著。多次平行实验结果均表明, 采用 HCl 调节得到的 SERS 强度均比 H_2SO_4 和 HNO_3 强很多。

4 结 论

利用 AuNPs/PVP/Au 复合型 SERS 基底来检测 DPA 这种细菌芽孢中的重要标志物。为了优化实验参数而改变被测液的 pH 值。结果发现, 吸附在金基底上的 DPA 的 SERS 特征发生了变化, 理论分析了 DPA 分子吸附构型的转变, 并考察了盐对 DPA 分子吸附的消极影响。实验表明, 强酸条件有利于 DPA 在 AuNPs/PVP/Au 基底上的吸附, 而大于 DPA 二级解离常数的 pH 值范围里由于存在的位阻效应以及桥梁作用的消失, 使得 DPA 在金粒子表面的 SERS 信号逐渐减弱。另外, 盐的引入会发生酸根负离子替换柠檬酸根在 Au NPs 表面的部分吸附位点, 从而改变了 Au NPs-Au 基底的 SERS 增强性能。还需要更深入地研究和优化此类生物标志物的 SERS 检测条件, 以便扩展这类基底在生物的灵敏检测方面的应用。

References

- 1 Park S J, Taton T A, Mirkin C A. *Science*, **2002**, 295(5559): 1503 ~ 1506
- 2 Zhou Y X, Yu B, Levon K. *Biosensors and Bioelectronics*. **2005**, 20(9): 1851 ~ 1855
- 3 Kalugin N G, Wang L, Sariyanni Z E, Rostovtsev Y V, Scully M O. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 417(1-3): 261 ~ 265
- 4 McCann K, Laane J. *Journal of Molecular Structure*, **2008**, 890(1-3): 346 ~ 358
- 5 Kolomenskii A A, Schuessler H A. *Spectrochimica Acta Part A*, **2005**, 61(4): 647 ~ 651

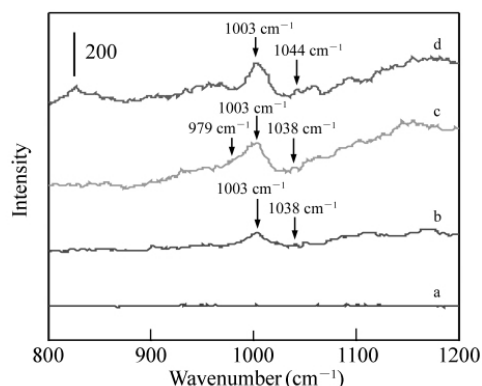


图 5 引入不同盐的 DPA 在 60 nm Au NPs-Au 基底上的 SERS 光谱图

Fig. 5 SERS spectra for DPA on an AuNPs (60 nm) -Au substrate by adding different salts (a) NaCl; (b) MgSO_4 ; (c) NaNO_3 .

- 6 Daniels J K , Chumanov G. *J. Phys. Chem. B.* ,**2005** ,109(38) : 17936 ~ 17942
- 7 Kolomenskii A A , Jerebtsov S N , Opatrny T , Schuessler H A , Scully M O. *Journal of Modern Optics* ,**2003** ,50(15-17) : 2369 ~ 2374
- 8 Goodacre R , Shann B , Gilbert R J , Timmins E M , McGovern A C , Alsberg B K , Kell D B , Logan N A. *Anal. Chem.* ,**2000** ,72(1) : 119 ~ 127
- 9 Hindle A A , Hall E A H. *Analyst* ,**1999** ,124(11) : 1599 ~ 1604
- 10 Wang L , Lin Y M. *Bioresource Technology* ,**2007** ,98(16) : 3164 ~ 3167
- 11 Guingab J D , Laully B , Smith B W , Omenetto N , Winefordner J D. *Talanta* ,**2007** ,74(2) : 271 ~ 274
- 12 Fichtel J , Köster J , Scholz-Böttcher B , Sass H , Rullkötter J. *Journal of Microbiological Methods* ,**2007** ,70(2) : 319 ~ 327
- 13 Bell S E J , Mackle J N , Sirimuthu N M S. *Analyst* ,**2005** ,130(4) : 545 ~ 549
- 14 Cheng H W , Huan S Y , Wu H L , Shen G L , Yu R Q. *Anal. Chem.* **2009** ,81(24) : 9902 ~ 9912
- 15 Cheng H W , Luo W Q , Wen G L , Huan S Y , Shen G L , Yu R Q. *Analyst* ,**2010** ,135(11) : 2993 ~ 3001
- 16 Khalil M M , Mohamed S A , Radalla A M. *Talanta* ,**1997** ,44(8) : 1365 ~ 1369
- 17 Brown K R , Natan M J. *Langmuir* ,**1998** ,14(4) : 726 ~ 728
- 18 Zhou Q , Fan Q , Zhuang Y , Li Y , Zhao G , Zheng J W. *J. Phys. Chem. B* ,**2006** ,110(24) : 12029 ~ 12033
- 19 Driskell J D , Lipert R J , Porter M D. *J. Phys. Chem. B* ,**2006** ,35(110) : 17444 ~ 17451
- 20 Bell S E J , Sirimuthu N M S. *J. Phys. Chem. A* ,**2005** ,33(109) : 7405 ~ 7410
- 21 Mosier - Boss P A , Lieberman S H. *Applied Spectroscopy* ,**2000** ,54(8) : 1126 ~ 1135
- 22 Dressler D H , Mastai Y , Rosenbluh M , Fleger Y. *Journal of Molecular Structure* ,**2009** ,935(1-3) : 92 ~ 96
- 23 Fleger Y , Mastai Y , Rosenbluh M , Dressler D H. *Journal of Raman Spectroscopy* ,**2009** ,40(11) : 1572 ~ 1577
- 24 Kwon Y J , Son D H , Ahn S J , Kim M S , Kim K. *J. Phys. Chem.* ,**1994** ,34(98) : 8481 ~ 8487
- 25 Barthelmes J , Plieth W. *Electrochimica Acta* ,**1995** ,40(15) : 2487 ~ 2490
- 26 Chen T , Wang H , Chen G , Wang Y , Feng Y H , Teo W S , Wu T , Chen H Y. *ACS Nano* ,**2010** ,4(6) : 3087 ~ 3094

Influence of pH Value and Anion on Surface Enhanced Raman Scattering of 2,6-Pyridinedicarboxylic Acid on Gold Nanoparticle Surface

LUO Wei-Qi , CHENG Han-Wen , HUAN Shuang-Yan* , WEN Guo-Li ,
CHEN Yuan-Yuan , SHEN Guo-Li , YU Ru-Qin

(State Key Laboratory for Chemo/Biosensing and Chemometrics ,
College of Chemistry and Chemical Engineering , Hunan University , Changsha 410082)

Abstract Surface enhanced Raman scattering (SERS) was used for the detection of 2,6-pyridinedicarboxylic acid (DPA) , a biomarker for bacterial spores. The gold nanoparticles of 60 nm diameters were immobilized on a polished Au electrode using PVP as an adhesive layer. We demonstrated that the fabricated SERS substrates were steady and highly sensitive. The influence of pH and anions about the adsorption mechanism of DPA on colloidal gold nanoparticles has been examined by SERS. The results showed that using a gold nanoparticle/polyvinylpyrrolidone/gold substrate (AuNPs/PVP/Au) for detection of DPA exhibited a maximum enhancement of SERS signal at low pH , however the SERS features and intensity of DPA were found to weaken when pH was greater than pK_{a2} . The effect of different anions on the adsorption mechanism of this molecule was also investigated , the SERS effect on Au NPs-Au substrate had changed , since the anions may replace the partial sites of the citrate on the gold surface. Owing to the different adsorption mechanism of the three anions , the difference of SERS intensity was observed on the addition of different anions.

Keywords 2,6-Pyridinedicarboxylic acid; Surface enhanced Raman scattering; Gold nanoparticle/polyvinylpyrrolidone/gold substrate; Adsorption mechanism

(Received 4 October 2010; accepted 6 January 2011)