

石英毛细管内壁镀金工艺的研究

王梦兰, 贾法龙, 张礼知

(华中师范大学, 武汉 430079)

摘要: **目的** 开发出切实可行的石英毛细管内壁镀金工艺,应用于激光拉曼的气体分析检测中。**方法** 先用石英玻璃片进行镀金工艺研究,经过对羟基化、硅烷化、纳米金颗粒修饰、湿法镀金各步条件参数的确定,获得最佳的镀金工艺方案,再对相关参数进行调整,应用于石英毛细管。将镀金石英毛细管应用于激光拉曼的气体分析测试中,分析其对散射信号的增强效果。**结果** NaOH 的浓度和毛细管内溶液的流速及时间显著影响纳米金颗粒的吸附沉积。最佳的石英毛细管内壁镀金工艺为:5 mol/L NaOH 处理 1 min→APTMS/IPA 烷基化修饰→金溶胶在流速 0.8 mL/min 下处理 4 h→含盐酸羟胺的镀金液在流速 0.8 mL/min 下处理 4 h。该工艺制得的内壁镀金毛细管用于气体拉曼测试后,可将空气中 N_2 相对峰值从 148 counts(未镀金毛细管)提高至 480 counts。**结论** 制备出的镀金石英毛细管可增强激光拉曼检测气体的信号,为进一步实现气体在线拉曼监测奠定基础。

关键词: 石英毛细管; 内壁镀金; 气体拉曼检测

中图分类号: TQ153.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)02-0008-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.02.002

Study of Gold Deposition on the Inner Wall of Quartz Capillary

WANG Meng-lan, JIA Fa-long, ZHANG Li-zhi

(Central Normal University, Wuhan 430079, China)

ABSTRACT: **Objective** To develop feasible gold deposition technology on the inner wall of the quartz capillary, which is used for gas detection and analysis by laser Raman. **Methods** Gold plating was studied with quartz glass first and an optimal technology was achieved after the determination of condition parameters for hydroxylation, silanization, gold nanoparticles modification and wet plating. Then this process was applied to the quartz capillary after adjustment of relevant parameters. The gilded quartz capillary was used for gas analysis through laser Raman measurements, and the enhancement effect of scattering signals was analyzed. **Results** The concentration of sodium hydroxide, the flow rate and flow time of solution in the capillary obviously affected the adsorption of gold nanoparticles. The optimal technology for gold plating inside the quartz capillary was as following: 5 mol/L NaOH treatment for 1 min→APTMS/IPA alkylated modification→gold sol process at the flow rate of 0.8 mL/min for 4 h→treatment with plating liquid containing hydroxylamine hydrochloride for 4 h at the flow rate of 0.8 mL/min. The gilded capillary was used for gas Raman

收稿日期: 2014-09-08; 修订日期: 2014-10-18

Received: 2014-09-08; Revised: 2014-10-18

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项子项目(2012YQ16000703)

Fund: Supported by National Key Scientific Instrument and Equipment Development Projects (2012YQ16000703)

作者简介: 王梦兰(1992—),女,湖北人,硕士生,主要研究方向为激光拉曼气体分析仪的开发。

Biography: WANG Meng-lan (1992—), Female, from Hubei, Master graduate student, Research focus: development of laser Raman gas analyzer.

通讯作者: 贾法龙(1973—),男,湖北人,博士,副教授,主要研究新型能源催化材料的设计与合成,以及电催化还原二氧化碳等。

Corresponding author: JIA Fa-long (1973—), Male, from Hubei, Ph. D., Associate professor, Research focus: design and synthesis of new energy catalytic materials, as well as electro-catalytic reduction of carbon dioxide.

tests and the relative peak strength of N_2 in the air was increased from 148 counts (without gold plating) to 480 counts. **Conclusion** By the use of gold-deposited quartz capillary, corresponding signals of gas could be effectively enhanced under laser Raman detection, which lays a foundation for the further in-situ Raman analysis of gas.

KEY WORDS: quartz capillary; gold-deposition on inner wall; Raman detection of gas

传统的拉曼光谱作为表征分子振动能级的指纹光谱,已大量应用于石油、化工、环保生物、医学、地质等研究领域^[1-5]。尽管拉曼光谱的光谱灵敏度高,空间分辨率好,但产生的信号容易被背景荧光所淹没,对于低浓度且易产生荧光的样品很难实现灵敏探测。众所周知,吸附在 Au,Ag,Cu 等少数金属表面的化合物由于表面局域等离子基元被激发,会引起电磁增强,使被测定物的拉曼散射产生增强效应^[6-8],避免荧光背景的干扰,从而使得拉曼散射光谱的检测精度大大提高^[9-11]。

目前,负载了纳米金或银颗粒的实心光纤大多用于液体中物质或固体的拉曼检测,而关于气体检测方面的研究报道很少。如果采用毛细管光纤则可以很好地利用毛细管腔保存待测气体,同时借助纳米颗粒涂层提高其拉曼响应及待测气体的吸附性,就有可能实现对气体样品的精确检测。

已有文献报道毛细管光纤镀银可以增强拉曼信号^[12-15],但由于银易被氧化,因此随着时间的推移,测量精度,甚至是仪器的使用寿命,都会受到很大的影响。基于材料的稳定性和拉曼增强效果的考虑,文中选择金作为镀膜材料。因为镀金膜具备高效的镜面反射功能,入射的激光可以在毛细管光纤内多次反射而与气体分子作用,产生较强的拉曼信号。这对于提高激光拉曼气体分析仪器的测量精度和延长其使用寿命,有着十分重要的意义^[16]。

由于玻璃毛细管内壁镀金工艺难度较大,国内尚没有商业化的技术,国外也只有很少几家公司掌握了核心技术,且没有对应的文献可参考。周宥辰等人认为,可以先在 APTMS(3-氨丙基三甲氧基硅烷)修饰的玻璃片上自组装一层细小的金溶胶纳米颗粒,以此为催化模板,利用化学镀技术在纳米尺度范围内控制金膜的均匀生长^[17],但他们对工艺条件没有进行系统严密地探究。考虑到石英毛细管内壁镀金不便于肉眼直接观察,文中首先探索了石英玻璃片表面镀金工艺,再将其进一步优化,应用于石英毛细管内壁镀金,最终制备出镀层均匀、外观光亮的毛细管。将制备的镀金石英毛细管应用于激光拉曼气体样品分析中,发现检测信号有所增强。

1 实验

1.1 金溶胶的制备

分别按质量分数 0.016% 和 1% 配制氯金酸溶液、柠檬酸钠溶液。将 50 mL 氯金酸溶液加热至 95 ℃,然后加入 2 mL 柠檬酸钠溶液,在恒温条件下剧烈搅拌 20 min,即可得到酒红色的溶胶。冷却后,在 4 ℃ 下贮存备用。

1.2 石英玻璃片镀金工艺

将玻璃片在一定浓度的 NaOH 溶液中浸泡几分钟,再充分洗涤并用 Ar 吹干,然后置于有机硅烷溶液中,在室温条件下进行 24 h 烷基化修饰。有机硅烷溶液为 APTMS 和 IPA(异丙醇)按体积比 2 : 25 配制而成。表面修饰后的玻璃片用去离子水充分洗涤,之后立即浸入金溶胶中组装金纳米粒子。将组装有单层金纳米颗粒的玻璃片浸入镀金液中,镀金液由氯金酸和盐酸羟胺配制而成,随着时间的延长,玻璃表面被金层覆盖,完成石英玻璃片镀金^[17]。

1.3 石英毛细管镀金工艺

将石英玻璃片镀金工艺改进后,用于石英毛细管镀金。先用 NaOH 溶液处理,实现毛细管内壁羟基化;然后与有机硅烷 APTMS 进行自组装,形成致密有序的聚合物,露出氨基,氨基质子化再与带负电荷的金溶胶通过强烈的静电相互作用结合;最后以组装的金溶胶单层作为种子层,利用金溶胶的自催化作用,在镀金液中还原生长,从而形成致密的金纳米薄膜。图 1 为石英毛细管镀金装置示意图。

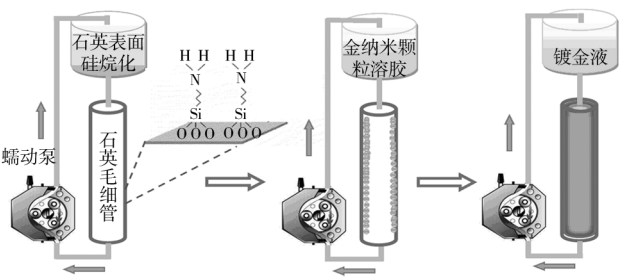


图 1 镀金流程

Fig. 1 Schematic illustration for gold plating

2 结果与分析

2.1 金溶胶分析

在金溶胶的制备过程中,溶液由无色经深蓝色、深紫色,最终变为酒红色。由图 2 可知,制备的金溶胶可以产生丁达尔现象,说明得到的是胶体。

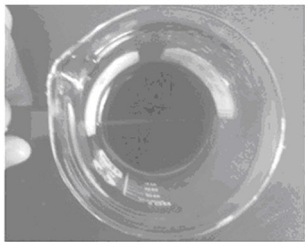


图 2 金溶胶的丁达尔现象
Fig. 2 Tyndall phenomenon of gold sol

一般认为,作为种子层的金溶胶纳米颗粒最佳粒径为 2~5 nm。图 3 为 8453 UV-Vis 光谱仪测试的金溶胶吸收光谱图,在 519 nm 波长左右呈现较强的吸收峰,根据 Natan 小组^[18-19]研究的不同紫外-可见吸收波长的溶胶与纳米粒子尺寸分布的关系可知,金溶胶纳米粒子的粒径为 2~5 nm。采用 Philips XL 30 扫描电子显微镜直接观测金溶胶颗粒的大小和形貌,由图 4 可以看出,所制备的金溶胶颗粒分布均匀,粒径为 2~5 nm。

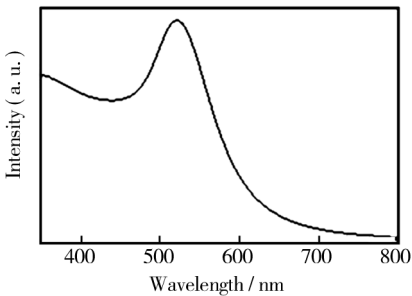


图 3 金溶胶的紫外吸收光谱图
Fig. 3 The UV absorption spectrum of gold sol

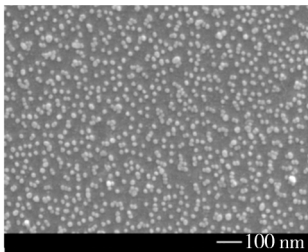


图 4 金溶胶的 SEM 图
Fig. 4 The SEM image of gold sol

2.2 石英玻璃片镀金工艺优化

2.2.1 表面羟基化

考虑到在毛细管中进行探索实验不利于观察金的沉积情况,所以采用相同石英材质的玻璃片进行工艺条件优化。按照预期的实验方案,先研究了不同浓度的 NaOH 溶液浸泡对石英表面羟基化的影响。具体操作如下:将石英玻璃片分别在不同浓度 NaOH 溶液中浸泡 1 min,随后用去离子水清洗干净并吹干,然后在 APTMS/IPA 溶液中浸泡修饰(室温,24 h),最后在金溶胶中浸泡 4 h。得到的一系列镀金玻璃片 SEM 形貌如图 5 所示,可见随着 NaOH 浓度的降低,金纳米颗粒之间间距增大,团聚情况加剧。当 NaOH 浓度为 5 mol/L 时,金纳米粒子分散均匀,且颗粒间距小。

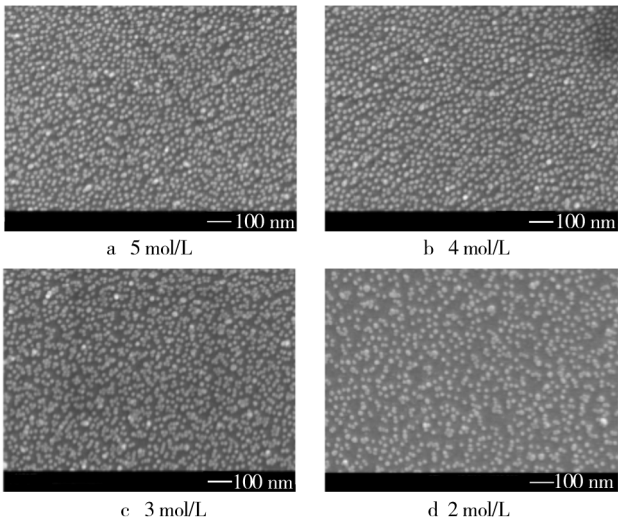


图 5 经不同浓度 NaOH 处理的镀金玻璃片 SEM 形貌
Fig. 5 The SEM images of gilded glass slides treated with different concentrations of NaOH

选择 5 mol/L NaOH 溶液,其他条件恒定,将 NaOH 溶液的处理时间由 1 min 延长至 10 min。结果显示,当处理时间延长时,纳米颗粒分散不均匀且团聚加剧,如图 6 所示。

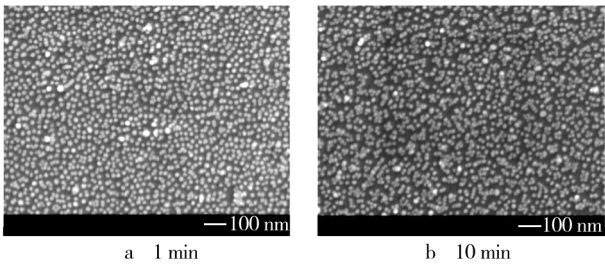


图 6 不同 NaOH 溶液处理时间的镀金玻璃片 SEM 形貌
Fig. 6 The SEM images of gilded glass slides treated with NaOH solution for different time

2.2.2 组装金纳米粒子

石英玻璃片经 5 mol/L NaOH 溶液处理 1 min(其他条件恒定)后,在金溶胶中浸泡不同时间,得到两种组装了金纳米粒子的玻璃片。如图 7 所示,当在金溶胶中的浸泡时间延长至 1 d 时,金纳米颗粒分散不均匀,团聚加剧。

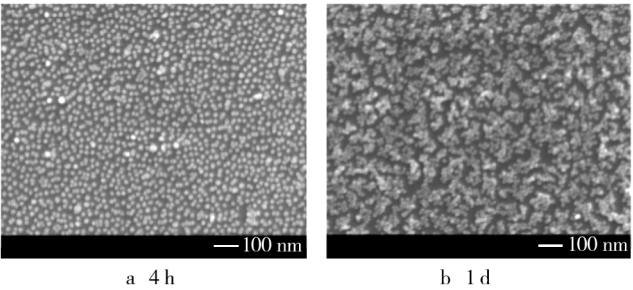


图 7 在金溶胶中浸泡不同时间的镀金玻璃片 SEM 形貌
Fig.7 The SEM images of gilded glass slides soaked in gold sol for different time

2.2.3 湿法镀金

按照实验方法,在上述优化条件下完成石英玻璃片单层金纳米粒子的组装,之后在含盐酸羟胺的镀金液($\text{HAuCl}_4/\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 4 mmol/L)中浸泡不同时间,得到覆有不同厚度金膜的玻璃片。肉眼观察可见,镀金 4 h 的石英玻璃片呈金黄色,而 2 h 的颜色为棕黄色。图 8 为镀金膜玻璃片的 SEM 图。随着镀金液浸泡时间的延长,金膜厚度增加,金纳米粒子聚集为较大的颗粒,达到 2 h 时,颗粒之间没有缝隙,铺满了整个表面。

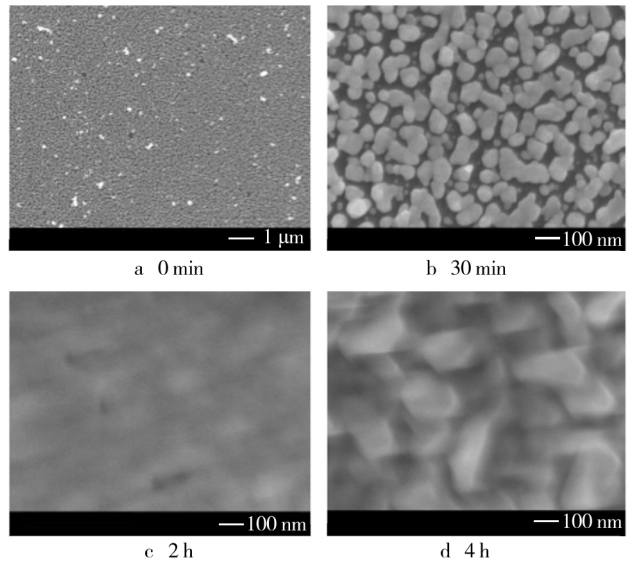


图 8 镀金时间不同的镀金玻璃片 SEM 形貌
Fig.8 The SEM images of gilded glass slides after different time of plating

图 9 为镀金膜玻璃片透射率的比较。在镀金液中浸泡的时间越长,镀金膜的透射率越低。对于本研究的目标而言,较大的金膜厚度和较低的透射率有利于激光的反射作用。

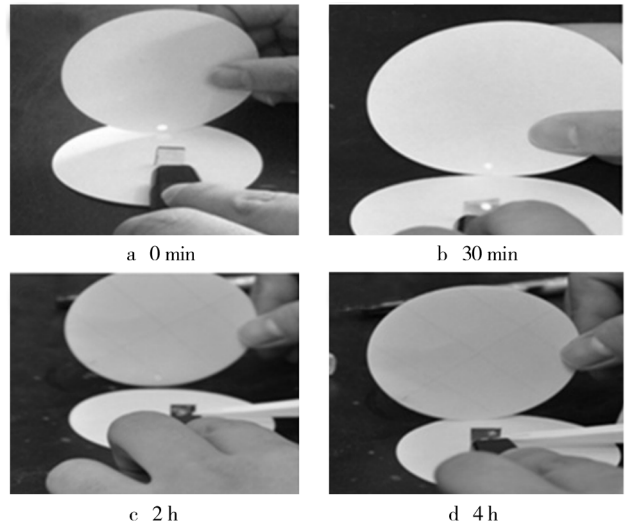


图 9 镀金时间不同的镀金玻璃片透射率
Fig.9 The transmittance comparison of gilded glass slides soaked with gold plating solution for different time

综上,利用 5 mol/L 氢氧化钠(1 min)、APTMS/IPA 对石英玻璃片表面进行修饰,然后在金溶胶中浸泡 4 h,制得覆有均匀金纳米颗粒的玻璃片,最后浸泡在镀金液中 4 h,得到镀层均匀的镀金膜石英玻璃片。

2.3 石英毛细管镀金工艺

虽然石英玻璃片跟石英毛细管材质一样,但是毛细管不同于平面,有曲率半径,所以将以上工艺应用于毛细管镀金时,还需进行相关参数的调整。

其他条件恒定,将金溶胶的流速由 0.8 mL/min 调整到 0.4 mL/min,结果如图 10 所示。当金溶胶流

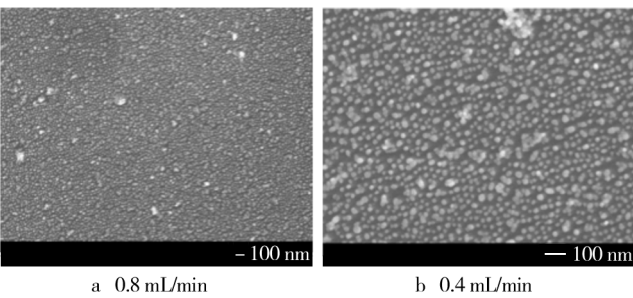


图 10 金溶胶流速不同的石英毛细管单层金纳米粒子 SEM 形貌
Fig.10 The SEM images of assembled monolayer gold particles in quartz capillary with different flow rates of gold sol

速变小时,得到的金纳米颗粒粒径变大,分散不均匀且严重团聚。为了得到颗粒均匀的单层金层,金溶胶的流速设为 0.8 mL/min。

设定金溶胶的流速为 0.8 mL/min,其他条件恒定,将镀金液的流速由 0.8 mL/min 调整到 0.4 mL/min,结果如图 11 所示。当镀金液流速变小时,得到的镀金层表面纳米颗粒分散不均匀,且间隙变大。为了得到均匀的镀金膜,镀金液的流速应设为 0.8 mL/min。

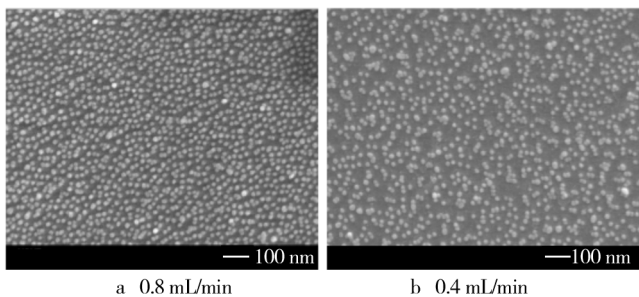


图 11 镀金液流速不同的石英毛细管镀金层 SEM 形貌
Fig. 11 The SEM images of gold-plated quartz capillary with different flow rates of plating solution

截取一小段镀好的石英毛细管,用扫描电子显微镜看其切面,并与未经处理的毛细管进行对比。如图 12 所示,未经处理的毛细管表面光滑平整,而组装的单层金纳米颗粒大小为 10 ~ 20 nm,通过进一步生长,金纳米颗粒均匀铺满了整个表面,金层的厚度约为 200 nm。

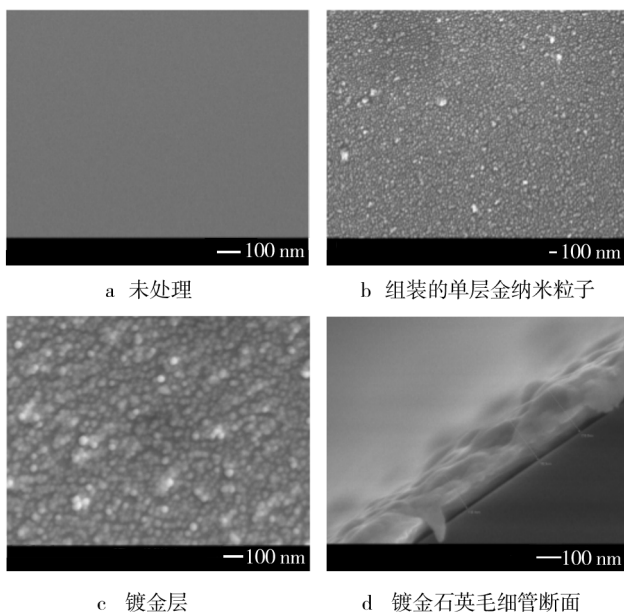


图 12 石英毛细管镀金前后的 SEM 形貌
Fig. 12 The SEM images of quartz capillary before and after gold plating

2.4 镀金石英毛细管在气体拉曼测试中的应用

完成镀金毛细管的制备后,将其应用于气体拉曼测试。先调好激光拉曼气体检测样机平台,在不装毛细管的情况下,测得空气中 N_2 的相对峰值为 148(图 13)。以此为对比条件,在此基础上测试镀金膜毛细管,以检测激光拉曼气体检测样机平台在装上镀金毛细管后的散射信号强度改变。测试结果(图 13)表明,装上镀金毛细管后,软件上测得空气中 N_2 的相对峰值为 480,是不装毛细管时的 3.12 倍。

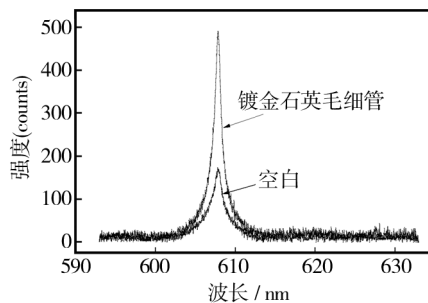


图 13 N_2 拉曼测试信号强度比较

Fig. 13 The strength test comparison figure of N_2 Raman signals

3 结论

最佳的石英毛细管内壁镀金工艺步骤为:1)表面羟基化,即用 5 mol/L NaOH 处理毛细管内壁 1 min;2)用 APTMS/IPA 作为表面硅烷化试剂,进行烷基化修饰;3)进行单层金纳米粒子的组装,即用金溶胶处理 4 h,流速设为 0.8 mL/min;4)用含盐酸羟胺的镀金液($HAuCl_4/NH_2OH \cdot HCl$, 4 mmol/L)处理 4 h,流速设为 0.8 mL/min。该工艺可制得内壁镀金均匀的毛细管,金层厚度大约为 200 nm。将其用于气体拉曼测试,发现对气体拉曼测试有一定的增强效果,但是还存在增强效果不十分明显的问题,后续将开展增强测试效果的研究。

参考文献

- [1] 李颖,段玉灰,李维华. 纳米锐钛矿的拉曼光谱特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(5): 699—701.
LI Ying, DUAN Yu-hui, LI Wei-hua. Nano Anatase Raman Spectral Features[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2000, 20(5): 699—701.
- [2] 汪盛. 纳米无机巨簇分子的红外拉曼光谱研究[J]. 光谱

- 学与光谱分析,2000,20(6):838—839.
- WANG Sheng. Giant Clusters of Nano Inorganic Molecules Infrared Raman Spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2000,20(6):838—839.
- [3] WANG S Y, HANSTYU C E, WASTON P A, et al. Analysis of Metabolites in Aqueous Solutions by Using Laser Raman Spectroscopy[J]. Applied Optics,1993,32(6):925—929.
- [4] BELL S E J, THORBURN B D. Rapid Analysis of Ecstasy and Related Phenethylamines in Seized tablets by Raman Spectroscopy[J]. Analyst,2000,125(3):541—544.
- [5] 吴维中,柯惟中. 激光拉曼光谱法验证中草药有效成分的结构特征[J]. 光谱学与光谱分析,1995,15(6):51—54.
- WU Wei-zhong, KE Wei-zhong. The Structural Characteristics of Laser Raman Spectroscopy to Verify Herbal Active Ingredients[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,1995,15(6):51—54.
- [6] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, MCQUILLA A. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode [J]. Chem Phys Lett,1974,26(2):163—166.
- [7] JEANMAIRE D L, VAN DUYN R P. Surface Raman Spectro Electrochemistry: Part 1. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode [J]. J Electroanal Chem,1977,84(1):1—20.
- [8] GERSTEN J I, BIRKE R L, LOMBARDI J R. Theory of Enhance i Light Scattering from Molecules Adsorbed at the Metal-solution Interface[J]. Phys Rev Lett,1979,43(2):147—150.
- [9] 郑军伟,李晓伟,顾仁敖. 银纳米粒子阵列的自组装及其表面增强拉曼光谱应用[J]. 光谱学与光谱分析,2000,20(6):814—816.
- ZHENG Jun-wei, LI Xiao-wei, GU Ren-ao. Silver Nanoparticles Array Self-assembled and Surface Enhanced Raman Spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2000,20(6):814—816.
- [10] JOYDEEP C D, MANASH G, MISRA T N. Surface-enhanced Raman Scattering of 2,2'-biquinoline Adsorbed on Colloidal Silver Particles[J]. Spectrochimica Acta Part A,2000,51:2107—2115.
- [11] 刘玲. 激光拉曼光谱及其应用进展[J]. 山西大学学报,2001,24(3):279—282.
- LIU Ling. Laser Raman Spectroscopy and Its Application Progress[J]. Journal of Shanxi University,2001,24(3):279—282.
- [12] HU X, MENG G, HUANG Q, et al. Large-scale Homogeneously Distributed Ag-NPs with Sub-10 nm Gaps Assembled on a Two-layered Honeycomb-like TiO₂ Film as Sensitive and Reproducible SERS Substrates [J]. Nanotechnology,2012,23(38):385705—385711.
- [13] HUANG Z, MENG G, HUANG Q, et al. Large-area Ag Nanorod Array Substrates for SERS: AAO Template-assisted Fabrication, Functionalization, and Application in Detection PCBs[J]. J Raman Spectrosc,2013,44(2):240—246.
- [14] ZHOU Q, ZHANG X, HUANG Y, et al. Rapid Detection of Polychlorinated Biphenyls at Trace Levels in Real Environmental Samples by Surface-enhanced Raman Scattering[J]. Sensors,2011,11(11):10851—10858.
- [15] LIU B, HAN G, ZHANG Z, et al. Shell Thickness-dependent Raman Enhancement for Rapid Identification and Detection of Pesticide Residues at Fruit Peels[J]. Anal Chem,2012,84(1):255—261.
- [16] SINHA G, DEPERO L E, ALESSANDRI I. Recyclable SERS Substrates Based on Au-coated ZnO Nanorods [J]. Appl Mater Inter,2011,3(7):2557—2563.
- [17] 周宥辰,王艳艳,马志方,等. 湿化学镀 SPR 金基底及其性能表征[J]. 电化学,2011,17(1):31—36.
- ZHOU Yu-chen, WANG Yan-yan, MA Zhi-fang, et al. SPR Gold Substrate and Characterization of Wet-chemical Plating [J]. Electrochemistry,2011,17(1):31—36.
- [18] GRABAR K C, FREEMAN R G, HOMMER M B, et al. Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers [J]. Anal Chem,1995,67:735—743.
- [19] GRABAR K C, SMITH P C, MUSICK M D, et al. Kinetic Control of Interparticle Spacing in Au Colloid-based Surfaces: Rational Nanometer-scale Architecture [J]. J Am Chem Soc,1996,118:1148—1153.