

VLIV PODKLADOVÉHO MATERIÁLU A PŘÍDAVKU KOMPLEXAČNÍHO ČINIDLA NA GALVANICKOU PŘÍPRAVU SERS-AKTIVNÍCH VRSTEV A SPEKTRA RIBOFLAVINU

ADÉLA KORYTÁKOVÁ^a, OLEKSANDR VOLOCHANSKYI^b, MARTIN KRÁL^b
a MARIE ŠVECOVÁ^a

^a Ústav analytické chemie, ^b Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
korytaka@vscht.cz

Klíčová slova: riboflavin, SERS spektroskopie, Ag substrát, galvanická depozice, podkladový materiál, EDTA

• <https://doi.org/10.54779/ccsss20220331>

Úvod

Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) je velmi účinná technika např. pro stopovou analýzu¹. Avšak samotná příprava vzorků je náročná a jejich reprodukovatelnost je většinou nízká. Proto je kladen veliký důraz na vývoj nových, jednodušších SERS-aktivních nosičů. Pro potřeby optimalizace přípravy zesilujících substrátů se využívají tzv. modelové analyty za účelem ověření účinnosti zesílení signálu, opakovatelnosti a spolehlivosti přípravy jednotlivých nosičů. Jedním z těchto analytů je riboflavin (Rf) (cit.²). Jako vhodný způsob přípravy SERS-aktivních nosičů se jeví galvanická depozice, pomocí které lze jednoduše připravit relativně uniformní a účinné substráty. Za využití daného přístupu lze výslednou morfologii těchto substrátů snadno upravovat změnou složení depoziční lázně, přidávkou aditiv, či změnou teploty nebo pH při jejich přípravě³.

Jako podkladový materiál pro bezproudovou depozici může být použit např. hliník nebo zinek (a jejich slitiny s malým obsahem příměsí). Oba tyto kovy vyhovují potřebám galvanické depozice, jelikož mají dostatečně záporný elektroodový potenciál ($E^0[\text{Al}^{3+}/\text{Al}] = -1,66 \text{ V}$; $E^0[\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}] = -0,76 \text{ V vs. SHE}$)⁴. Kromě již používaných depozičních lázní byl dále testován přidávek komplexačního činidla (EDTA), které zvyšuje rychlost tvorby povlaků a může napomáhat k tvorbě rovnoměrných a uniformních povrchů⁵.

Předmětem této předkládané práce je sledování vlivu složení podkladového materiálu a přidavku komplexačního činidla do depoziční lázně pro galvanickou přípravu stříbrné SERS-aktivní vrstvy na výslednou spektrální odezvu

Rf. Nejvhodnější podkladový materiál je následně použit pro sledování vlivu EDTA v depoziční lázni na SERS spektra Rf. Jednotlivé spektrální sady dat jsou finálně interpretovány na základě analýzy hlavních komponent (Principal Component Analysis, PCA).

Experimentální část

V rámci této práce byly odzkoušeny jako možné podkladové materiály: Al-1 (99,999%, Goodfellow), Al-2 (komerčně běžně dostupný Al plech obsahující ~ 2,4 % Mg, 1,8 % Si a 12,5 % C), AlMg (~ 1,5 % Mg; 98,5 % Al, Primapol-Metal-Spot s.r.o.) a Zn (99,99%, Sigma-Aldrich). Tyto podkladové materiály byly zbrošeny metalografickým papírem a dále byly pokoveny buďto ve vodném roztoku AgNO_3 ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$; Zn substrát $0,01 \text{ mol l}^{-1}$), anebo v lázni tvořené komplexem $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($0,01 \text{ mol l}^{-1}$) – dále jen Ag lázeň – po dobu 10 min. Dále byl ozkoušen přidávek komplexačního činidla EDTA do depozičního roztoku AgNO_3 ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$) v koncentracích 0,1; 0,35; 0,55; 0,75; 1 mM na vybraný podkladový materiál. Připravené substráty byly deponovány v roztoku Rf ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) po dobu 18 h.

Morfologie připravených SERS substrátů byla charakterizována skenovacím elektronovým mikroskopem S-4800 (Hitachi), který deteguje sekundární elektrony. Jednotlivé snímky byly získány při urychlovacím napětí 10 kV.

SERS spektra Rf byla zaznamenána pomocí spektrometru s Fourierovou transformací EQUINOX 55/S vybaveného Ramanovým modulem FRA 106/S (Bruker Optik) s využitím excitační vlnové délky 1064 nm. Výkon laseru byl nastaven na 300 mW a rozlišení každého měření bylo 4 cm^{-1} . Počet skenů byl 1024 (studie porovnávající různé druhy plechu) a 512 (studie s přidávkou EDTA jako komplexačního činidla) a pro každý substrát byla změřena mapa šesti bodů se vzdáleností jednotlivých bodů 500 μm . Výpočet modelů PCA byl proveden algoritmem nelineárních iterativních částečných nejmenších čtverců ve spektrálním rozsahu $1700\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, k jehož ověření byla použita plná křížová validace.

Výsledky a diskuse

U změřeného spektra čistého Rf byly na základě dostupné literatury^{6,7} přiřazené charakteristické pásy jednotlivým vibracím (tab. I). Dále bylo spektrum čisté látky porovnáváno s naměřenými SERS spektry Rf deponovaného na různé typy Cu, Au a Ag substrátů s využitím všech studovaných podkladových materiálů (Al-1, Al-2, AlMg a Zn).

Tabulka I
Přehled charakteristických vibrací čistého riboflavinu (1064 nm)

Experiment	Ramanův posun [cm^{-1}]		Přiřazení ^a
	Cit. ⁶²	Cit. ³⁴	
746	738	743	δ N ₁₃ -H
811	804	810	δ_{ip} C-N ₁₀ , C-N ₁₁
1085	1075	1085	δ_{ip} kruh III, δ C _{alif} -H
1158	1153	1157	δ_{ip} kruh II, III; δ_{ip} N ₁₃ -H; δ_{twist} C _{alif} -H
1227	1221	1222	δ_{ip} Ar
1349	1344	1347	δ_{ip} Ar, II, III
1404	1394	1405	δ_{s} deštníková CH ₃
1467	1435	1458	δ_{as} CH ₃
1501	1499	1496	δ_{ip} kruh III; N ₁₃ -H; δ_{scis} C ₁₅ -H
1539	1536	1534	δ_{ip} Ar C ₂ -C ₃ ; C ₆ -C ₅ ; δ_{as} CH ₃
1581	1586	1571	δ_{ip} kruh II; δ N ₁₃ -H; ν C ₁₂ =O
1626	–	1627	ν kruh I

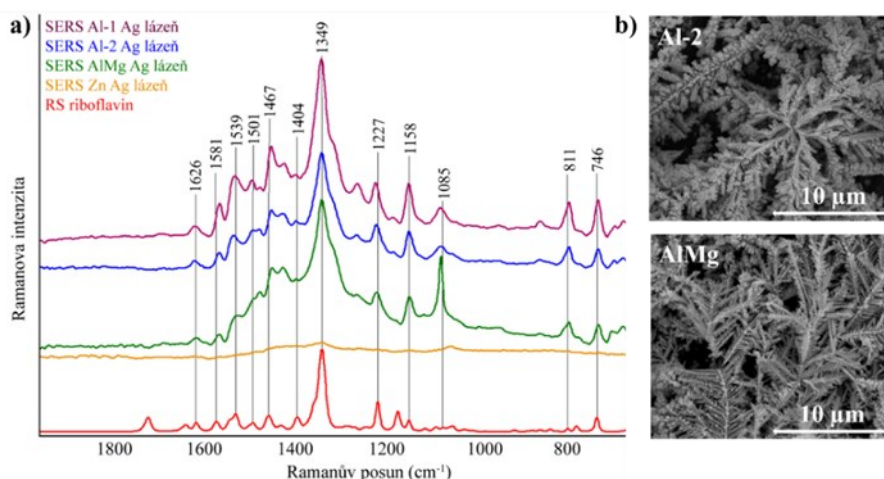
^a δ – deformační vibrace, ν – valenční vibrace, δ_{ip} – deformační rovinná vibrace, δ_{as} – deformační asymetrická vibrace, δ_{scis} – deformační nůžková vibrace, δ_{twist} – deformační krouživá vibrace, C_{alif} – vibrace alifatického řetězce

Výběr podkladového materiálu

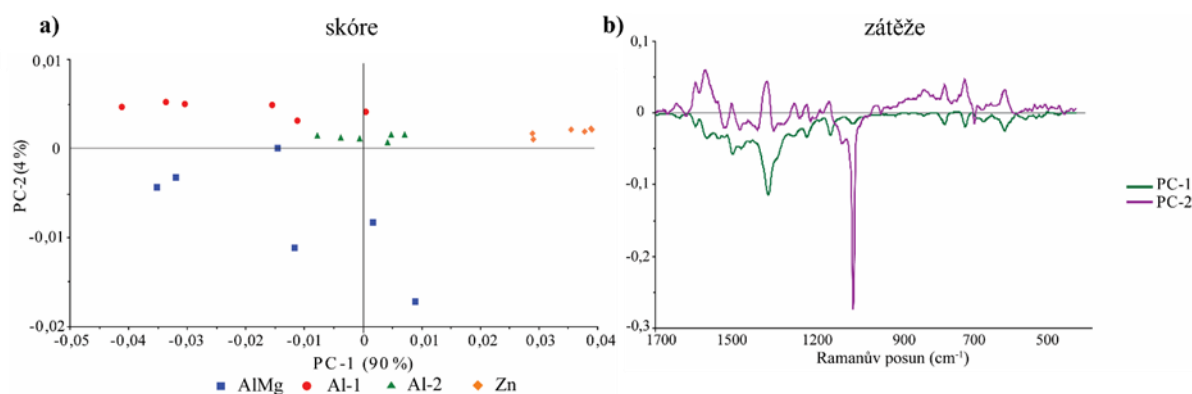
SERS spektra Rf na různých typech podkladového materiálu byla získána z obou depozičních lázní, avšak ve výsledcích budou zmíněny pouze výsledky z komplexní Ag lázně. Zesílená spektra Rf byla zprůměrována a porovnána s Ramanovým spektrem Rf (obr. 1a). Průběh SERS spekter Rf u substrátů Al-1 a Al-2 vykazuje velmi podobný charakter zesílení pásů (např. 1467, 1349, 746 cm^{-1}), ovšem u spektra Rf na substrátu Al-1 je pozorována vyšší intenzita charakteristických pásů. Zesílené spektrum získa-

né na substrátu AlMg má oproti ostatním spektrům na Al podkladech intenzivnější pás při 1085 cm^{-1} , který může značit odlišnou orientaci Rf vůči zesilujícímu substrátu, jelikož jsou pozorovatelné další, ale méně patrné změny intenzit v oblasti 1600–1400 cm^{-1} . Podobnost v SERS spektrech na Al-2 a AlMg substrátech je ve shodě se SEM snímky, kdy byly na těchto substrátech pozorované podobné dendritické struktury (obr. 1b).

Za účelem zjištění statisticky významných rozdílů ve spektrech, a tím určení vhodného podkladového materiálu pro SERS-aktivní substráty, byla na všech získaných da-



Obr. 1. a) Průměrná SERS spektra Rf získaná na substrátech připravených v Ag lázni v porovnání s Ramanovým spektrem čisté látky, b) SEM snímky povrchu substrátů připravených v Ag lázni na Al-2 a AlMg podkladech. Spektra jsou zobrazena v „common scale“ režimu se vzájemně posunutou základní linií spekter



Obr. 2. a) Rozptylový diagram komponentního skóre, b) křivky zátěží pro PC-1 a PC-2 pro SERS spektra Rf ze substrátů připravených v Ag lázni

tech provedena PCA. Pro příklad jsou zobrazeny výsledky PCA pro substráty získané v Ag lázni (obr. 2). Z PCA vyplývá, že SERS odezva Rf na substrátu AlMg dosahuje nejvyšších intenzit v porovnání s ostatními substráty.

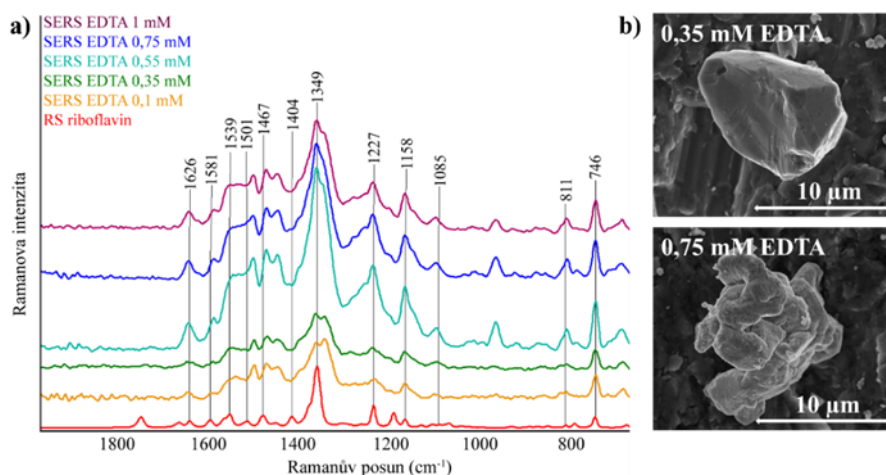
Přídavek komplexačního činidla

Ramanovo spektrum čistého Rf bylo porováno s průměrnými SERS spektry získanými na substrátech AlMg připravených v roztoku AgNO₃ s přídavkem EDTA o různé koncentraci (obr. 3a). Z pohledu průběhu jednotlivých zesílených spekter není zaznamenáno mnoho rozdílů. Avšak z pohledu celkové intenzity spekter byly získány odlišné výsledky. Se zvyšující se koncentrací přídavku EDTA narůstá intenzita jednotlivých zesílených spekter. Zároveň byla pomocí SEM (obr. 3b) pozorována jemnější struktura na připravených površích, která pravděpodobně podporuje vyšší zesílení signálu Rf.

Rozdílná morfologie pozorovaná na substrátech v komplexních lázních [Ag(EDTA)] (objemné krystaly) a [Ag(NH₃)₂]⁺ (dendritická struktura) je pravděpodobně zapříčiněna použitím odlišných komplexačních činidel. Ovšem z pohledu intenzity signálu Rf bylo dosaženo velmi podobných hodnot zesílení na substrátech připravených v obou typech lázní.

Závěr

V rámci této práce byl zkoumán vliv různých typů podkladového materiálu (Al-1, Al-2, AlMg a Zn) a přídavku komplexačního činidla do depoziční lázně pro galvanickou výměnu. Na základě průběhu zesílených spekter Rf a PCA analýzy byl jako nejvhodnější a nejvíce univerzální nosič vybrán podkladový materiál AlMg (při použití excitační vlnové délky 1064 nm). V důsledku použití rozdíl-



Obr. 3. a) Průměrná SERS spektra Rf získaná na substrátech připravených v roztoku AgNO₃ s přídavkem EDTA v porovnání s Ramanovým spektrem čisté látky, b) SEM snímky povrchu substrátů připravených v komplexní lázni [Ag(EDTA)] o koncentraci 0,35 a 0,75 mM EDTA na AlMg podkladu. Spektra jsou zobrazena v „common scale“ režimu se vzájemně posunutou základní linií spekter

ných komplexačních činidel vznikaly dendritické struktury (v případě lázně obsahující $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$) nebo objemné krystaly (v případě lázně obsahující $[\text{Ag}(\text{EDTA})]$), které byly pozorovány pomocí SEM. Přídavek EDTA do pokovovací lázně měnil morfologii deponovaného kovu a nejintenzivnější spektrální odezvy Rf bylo dosaženo při přidavku 0,55 mM EDTA. Spektrální intenzita Rf deponovaného na substrátu připraveném v lázni s přidavkem 0,55 mM EDTA byla srovnatelná s dosaženou intenzitou spekter Rf získaných na substrátech připravených v Ag lázni. Substráty deponované v roztoku AgNO_3 vykazovaly nejslabší spektrální odezvu Rf.

Autoři děkují výzkumné infrastruktuře NanoEnviCz podporované Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky. Projekt č. LM2018124.

LITERATURA

1. Procházka M.: *Surface-enhanced Raman Spectroscopy*. Springer International Publishing, Switzerland 2016.
2. Aroca R.: *Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Chichester 2006.
3. George M., Vaidyan V.: *J. Appl. Electrochem.* 12, 359 (1982).
4. Ahmad Z.: *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Elsevier Oxford 2006.
5. Djokić S. S., Nikolić N., Živković P., Popov K., Djokić N. S.: *218th ECS Meeting* (Djokić S. S., Stickney J. L., ed.), str. 7. The Electrochemical Society, New Jersey 2011.
6. Dendisová-Vyškovská M., Kokaislová A., Ončák M., Matějka P.: *J. Mol. Struct.* 1038, 19 (2013).
7. Liu F., Gu H., Lin Y., Qi Y., Dong X., Gao J., Cai T.: *Spectrochim. Acta, Part A* 85, 111 (2012).

A. Korytářková^a, O. Volochanskyi^b, M. Král^b, and M. Švecová^a (^a *Department of Analytical Chemistry,* ^b *Department of Physical Chemistry, University of Chemistry and Technology in Prague, Prague*): **Influence of Base Material and Addition of Complexing Agent to Deposition Bath for Galvanic Preparation of SERS-active Layers and Spectra of Riboflavin**

SERS spectroscopy remains not a well-established analytical technique mainly because of the complicated preparation of SERS-active substrates, which often have low reproducibility. For this reason, the development of new or optimization of existing substrates is important. For testing the SERS activity of these substrates, the so-called model analytes are commonly used. One of them is riboflavin, which is utilized for its non-toxicity and suitable optical properties.

This work is focused on optimizing the enhancing properties of galvanically prepared silver substrates. The influence of the base material (Al and its alloys, Zn) and of the addition of a complexing agent (EDTA) into the Ag deposition bath on the spectral response of riboflavin was evaluated. Each prepared substrate was characterized by scanning electron microscopy, and the SERS spectra were collected using an excitation wavelength of 1064 nm. All data were subsequently processed and interpreted using multivariate statistics, namely principal component analysis. The most universal and suitable base material for the preparation of Ag substrate for riboflavin detection was the AlMg alloy. The addition of a complexing agent to the deposition bath changed the morphology of the prepared substrates and the highest spectral response of riboflavin was obtained by adding 0,55 mM EDTA. The intensity of riboflavin spectral response was comparable to the value obtained using substrates prepared in the Ag bath, but the substrates prepared in the AgNO_3 solution achieved a weaker enhancement of the spectral response.

Keywords: riboflavin, SERS spectroscopy, Ag substrate, galvanic displacement, base material, EDTA

● <https://doi.org/10.54779/ccsss20220331>

Acknowledgement

The authors acknowledge the assistance provided by the Research Infrastructure NanoEnviCz, supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under Project No. LM2018124.