

## Η ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ “HOTSPOTS” ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ RAMAN, SERS

**Γ. Μαθιουδάκης<sup>1,2</sup>, Α. Soto Beobide<sup>1</sup>, Π. Κουτσούκος<sup>1,3</sup>, Γ. Βογιατζής<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> ΙΤΕ / ΙΕΧΜΗ, GR-26504, Ρίο Πάτρας, Ελλάδα

<sup>2</sup> Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, GR- 26500 Ρίο Πάτρας, Ελλάδα

<sup>3</sup> Τμήμα Χημικής Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, GR- 26500 Ρίο Πάτρας, Ελλάδα

(\*[gvoq@iceht.forth.gr](mailto:gvoq@iceht.forth.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η φασματοσκοπία Raman θεωρείται αξιόπιστη μέθοδος για τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής της ύλης. Λειτουργεί ως εργαλείο ανίχνευσης και είναι δυνατό να εξάγει και ποσοτικές μετρήσεις. Ωστόσο το φαινόμενο Raman είναι αρκετά ασθενές για την ανίχνευση μοριακών ειδών σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Η τεχνική της επιφανειακής ενίσχυσης της σκέδασης Raman (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS), με χρήση ενεργών νανοδομημένων υποστρώματων ευγενών μετάλλων, αυξάνει την ενεργό διατομή του φαινομένου κατά τάξεις μεγέθους και βελτιώνει αντίστοιχα και τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής.<sup>[1,2]</sup> Έχει αναφερθεί και ανίχνευση ενός μορίου.<sup>[3]</sup>

Πεδίο αιχμής στη χρήση της τεχνικής SERS, πέρα από την ανάπτυξη νέων υποστρωμάτων SERS, είναι και η βελτιστοποίηση και ει δυνατόν η σταθεροποίηση των ήδη χρησιμοποιούμενων. Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια βελτιστοποίησης των υποστρωμάτων SERS, που βασίζονται σε νανοκολλοειδή αιωρήματα αργύρου παρασκευασμένα σύμφωνα με τη μέθοδο Lee & Meisel,<sup>[4]</sup> με χρήση επιφανειοδραστικών ενώσεων.

Οι επιφανειοδραστικές ενώσεις είναι αμφίφιλα μόρια που αποτελούνται από δύο μέρη, μια υδρόφοβη (μη πολική) αλειφατική αλυσίδα και ένα υδρόφιλο (πολικό) κατιοντικό τμήμα. Η πιο χαρακτηριστική και σημαντική ιδιότητα των επιφανειοδραστικών ουσιών είναι ότι οδηγούνται σε συσσωμάτωση με την αύξηση της συγκέντρωσής τους. Η συγκέντρωση που συμβαίνουν φυσικοχημικές αλλαγές στα διαλύματα επιφανειοδραστικών ενώσεων ονομάζεται κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλιοποίησης (Critical Micelle Concentration, CMC). Για τις επιφανειοδραστικές ενώσεις έχει πρόσφατα αναφερθεί και η χρησιμοποίησή τους στη σταθεροποίηση νανοσωματιδίων σε αιωρήματα.<sup>[5]</sup>

Στο πλαίσιο αυτής της ερευνητικής δραστηριότητας, παρουσιάζεται η μελέτη και ο τρόπος δράσης κατιοντικών τεταρτοταγών αλάτων αμμωνίου (Hexadecyltrimethylammonium bromide - CTAB, Dodecyltrimethylammonium bromide - DTAB, Benzalkonium chloride - BAC), όσον αφορά στην ενίσχυση του σήματος SERS της χρωστικής Brilliant Green στενά συνδεδεμένης με το πράσινο του μαλαχίτη. Κύριος στόχος είναι η επίτευξη της μέγιστης δυνατής ενίσχυσης του σήματος SERS κατά την ανίχνευση του Brilliant Green και ο ποσοτικός προσδιορισμός του στην ελάχιστη συγκέντρωση για ενδεχόμενη χρήση σε συστήματα επεξεργασίας θαλασσινού υδάτινου έρματος, ClearBal, που περιέχει Brilliant Green και CTAB (σε αναλογία 1:2).

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Λαμβάνοντας υπόψη ότι εξαιρετικά μικρές ποσότητες ουσιών είναι δυνατό να ανιχνευθούν και να ποσοτικοποιηθούν με την τεχνική SERS, θα ήταν δυνατόν η τεχνική αυτή να εφαρμοστεί στην μελέτη των συστημάτων ClearBal.<sup>[6,7,8]</sup> Το ClearBal είναι σύστημα επεξεργασίας υδάτινου έρματος, αποτελούμενο από διάλυμα δύο χημικών ενώσεων, του Brilliant Green (BG) και του δεκαεξυλοτριμεθυλαμμωνίου (CTAB) σε αναλογία 1:2 με στόχο την in situ αδρανολοποίηση των θαλάσσιων ειδών στις δεξαμενές νερού έρματος των πλοίων.

Κατά την εκφόρτωση των πλοίων, ειδικές δεξαμενές πληρώνονται με θαλασσινό έρμα με σκοπό τη ρύθμιση της σταθεροποίησης, του βυθίσματος και των καταπονήσεών τους. Το νερό αυτό περιέχει χιλιάδες είδη θαλάσσιας ζωής. Παράλληλα, το έρμα περιέχει και αιωρούμενα σωματίδια, η ποσότητα των οποίων εξαρτάται από την κατάσταση των λιμανιών που επισκέπτεται το πλοίο. Επιπλέον, οποιαδήποτε ανατάραξη του βυθού κατά τον ερματισμό οδηγεί σε αιώρηση του ιζήματος του λιμανιού, που μεταφέρεται στο πλοίο. Το ίζημα του λιμανιού περιέχει ζωντανούς οργανισμούς, ορισμένους σε λανθάνουσα (ανενεργό) φάση, οι οποίοι όταν ενεργοποιηθούν, δημιουργούν μικροκοινότητες. Έτσι, έχει ανιχνευθεί μεγάλη ποικιλία οργανισμών στο έρμα και στο συσσωρευμένο ίζημα (βακτήρια, μικρά ασπόνδυλα ή σπονδυλωτά ζώα κ.α). Κατά την φόρτωση των πλοίων σε ένα άλλο λιμάνι, σε μια άλλη θάλασσα, το έρμα ρίχνεται στη θάλασσα αυτή, απελευθερώνοντας ταυτόχρονα και όλους τους εμπεριεχόμενους οργανισμούς κάτι το οποίο δυνητικά υπάρχει κίνδυνος να ανατρέψει την ισορροπία των οικοσυστημάτων.

Το πρόβλημα αυτό έχει αντίκτυπο σε βιολογικό, οικολογικό και οικονομικό επίπεδο. Γι' αυτό το λόγο υπεγράφη Διεθνής Σύμβαση για τον Έλεγχο και τη Διαχείριση του έρματος και ιζημάτων του πλοίου υπό την εποπτεία του Διεθνούς Ναυτιλιακού Οργανισμού.<sup>[9]</sup> Έτσι, όλα τα πλοία πρέπει να διαχειρίζονται το υδάτινο έρμα σε κάθε ταξίδι χρησιμοποιώντας ένα εγκεκριμένο σύστημα επεξεργασίας του, πριν τον αερματισμό.

Το υδάτινο έρμα υφίσταται προεπεξεργασία καθαρισμού με τη χρήση συστήματος ενεργού άνθρακα πριν τη απόρριψή του στη θάλασσα. Ο καθαρισμός του υδάτινου έρματος βασίζεται σε διαδικασία προσρόφησης του ClearBal σε επιφάνεια φραγής σωματιδίων ενεργού άνθρακα. Η διαδικασία αυτή, είναι ικανή να μειώσει τα επίπεδα συγκέντρωσης του υδάτινου έρματος σε Brilliant Green και CTAB κάτω από το MADC (Μέγιστη Επιτρεπόμενη Συγκέντρωση Εκροής), η οποία είναι 2.5  $\mu\text{g/L}$  και 8.8  $\mu\text{g/L}$  αντίστοιχα για τις δύο ενώσεις.

Κατά την ποσοτική μελέτη διαλυμάτων τα οποία περιείχαν μίγματα BG και CTAB (ClearBal) παρατηρήθηκε ότι οι εντάσεις των χαρακτηριστικών κορυφών του BG στα φάσματα SERS διαφοροποιούνται παρουσία του CTAB. Αυτή η ενδιαφέρουσα παρατήρηση οδήγησε στην ανάγκη περαιτέρω μελέτης της συμπεριφοράς του BG παρουσία του CTAB κατά την εφαρμογή της τεχνικής SERS. Κύριος στόχος ήταν ο προσδιορισμός της βέλτιστης τιμής συγκέντρωσης του CTAB για την επίτευξη της μέγιστης δυνατής ενίσχυσης του σήματος SERS κατά την ανίχνευση του BG μέσα από την τεχνική αυτή. Κατά τη μελέτη ελήφθησαν υπόψη δύο παράμετροι, η συγκέντρωση και η σειρά προσθήκης του CTAB στο αιώρημα των νανοσωματιδίων Ag για την βελτιστοποίηση του φάσματος SERS συγκεκριμένης συγκέντρωσης του BG σε αρχικό διάλυμα NaCl 0.5M (προσομοίωση θαλασσινού νερού). Εναλλακτικά, δοκιμάστηκε η χρήση των επιφανειοδραστικών ενώσεων DTAB και BAC αντί του CTAB, προκειμένου να διερευνηθεί ενδεχόμενη ενίσχυση του φάσματος SERS του BG.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

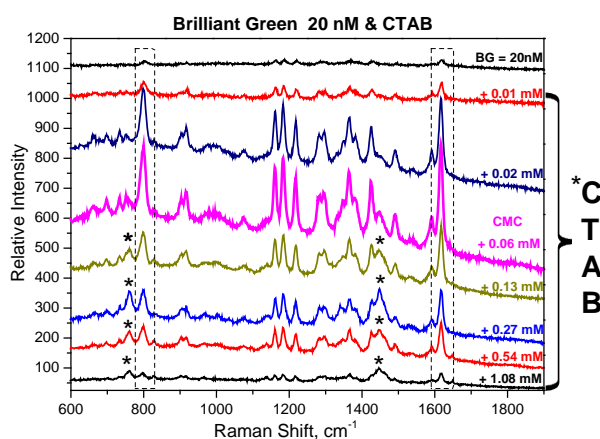
Η προσπάθεια βελτιστοποίησης του σήματος SERS του BG παρουσία CTAB, ακολούθησε τρεις στρατηγικές. Πρώτη ήταν η παρασκευή διαλυμάτων συγκεκριμένης συγκέντρωσης BG (20 nM) και διαλυμάτων CTAB με τιμές συγκέντρωσης, οι οποίες κυμαίνονταν από 1.08 mM έως 0.005 mM. Τα διαλύματα BG και CTAB παρασκευάστηκαν χωριστά χρησιμοποιώντας και στις δύο περιπτώσεις ως διαλύτη υδατικό διάλυμα NaCl, 0.5 M. Κάθε φορά ίσες ποσότητες από το κάθε διάλυμα [BG:CTAB (1:1 v/v)] τοποθετούνταν και αναμειγνύονταν μαζί σε φιαλίδιο Eppendorf μέχρι τελικού όγκου 100  $\mu\text{L}$ , αποτελούμενου συνολικά από 50  $\mu\text{L}$  BG συγκέντρωσης 20 nM και 50  $\mu\text{L}$  CTAB διαφορετικών συγκεντρώσεων. Για βέλτιστη ανάμειξη των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε συσκευή Vortex. Εν συνεχεία, τα 100  $\mu\text{L}$  αυτού του κάθε νέου διαλύματος προστίθεντο σε 1 mL αιωρήματος νανοσωματιδίων Ag από το οποίο συλλέγονταν φάσματα SERS. Η συγκέντρωση BG η

οποία επελέγη για τις μετρήσεις ήταν τα 20 nM. Η επιλογή της τιμής αυτής βασίστηκε στο γεγονός ότι αυτή η συγκέντρωση αποτελεί τη χαμηλότερη τιμή συγκέντρωσης της καμπύλης βαθμονόμησης SERS του BG και για το λόγο αυτό κρίθηκε ως η πλέον κατάλληλη για διερεύνηση ενδεχόμενης βελτιστοποίησης της έντασης SERS.

Κατά τις δύο εναλλακτικές στρατηγικές η προσθήκη επιμέρους διαλυμάτων CTAB και BG ή BG και CTAB στο αιώρημα των νανοσωματιδίων Ag έγινε διαδοχικά σε διαφορετικούς χρόνους και κατόπιν συλλέγονταν φάσμα SERS. Παρασκευάστηκαν ξεχωριστά διαλύματα συγκεκριμένης συγκέντρωσης BG (20 nM) και διαφόρων συγκεντρώσεων CTAB, τα οποία κυμαίνονταν από 1.09 mM έως 0.005 mM. Όλα τα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε υδατικά διαλύματα NaCl 0.5M. Και στις δύο περιπτώσεις γινόταν προσθήκη 50  $\mu$ l BG συγκέντρωσης 20 nM και 50  $\mu$ l των διαφόρων συγκεντρώσεων CTAB ( από 1.09 mM έως 0.005 mM).

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

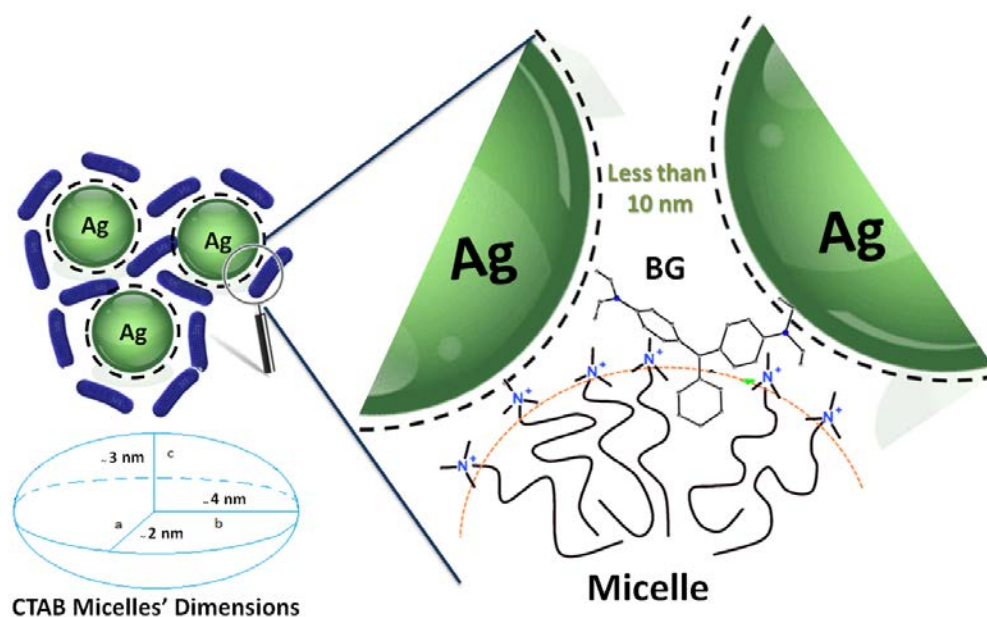
Στο Σχήμα 1 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φάσματα SERS για τα διαφορετικά διαλύματα BG:CTAB (1:1 v/v) (20 nM BG – μεταβλητή συγκέντρωση CTAB). Σε αυτά τα φάσματα εμφανίζονται τόσο κορυφές του BG όσο και του CTAB (με αστερίσκο). Επειδή μεταξύ των στόχων της παρούσας μελέτης ήταν η βελτιστοποίηση του σήματος SERS του BG, δόθηκε προσοχή στις κορυφές  $800\text{ cm}^{-1}$  και  $1616\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες αφορούν στο BG και αποδίδονται στις κανονικές μορφές δόνησης κάμψης CH εκτός του επιπέδου του αρωματικού δακτυλίου και της δόνησης τάσης των πάρα-υποκατεστημένων φαινυλίων, αντίστοιχα. Παρατηρήθηκαν μεταβολές των σχετικών εντάσεων των κορυφών που προαναφέρθηκαν μεταβαλλόμενης της συγκέντρωσης του CTAB, όπως φαίνεται στα φάσματα του Σχήματος 1. Το σήμα SERS του BG βελτιστοποιείται αυξανόμενης της συγκέντρωσης CTAB μέχρι την τιμή 0.06 mM. Σε αυτή τη συγκέντρωση CTAB, ελήφθη το βέλτιστο σε ένταση φάσμα SERS για το BG, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις CTAB η ένταση του φάσματος SERS του BG μειώθηκε αισθητά. Η συγκέντρωση 0.06 mM αντιστοιχεί στην κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλιοποίησης (CMC) του CTAB. Το συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι η ένταση του φάσματος του BG βελτιώνεται παρουσία του CTAB και μεγιστοποιείται σε συγκέντρωση ίση με την  $CMC_{CTAB}$  (0.06 mM). Σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από την  $CMC_{CTAB}$ , ήταν εμφανής, η μείωση της έντασης του φάσματος SERS του BG.



**Σχήμα 1.** Φάσματα SERS μιγμάτων BG (20 nM) – CTAB (μεταβλητή συγκέντρωση)

Για την επίτευξη υψηλής ενεργότητας στο SERS σημαντικό ρόλο παίζει η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων Ag κατά τη δημιουργία των “hot spots”. Η τυπική και συνάμα κρίσιμη απόσταση, την οποία τα νανοσωματίδια πρέπει να διατηρούν μεταξύ τους, ώστε το υπό μελέτη μόριο βρισκόμενο εκεί να υφίσταται τη συνδυαστική επίδραση τοπικών ηλεκτρομαγνητικών πεδίων είναι μεταξύ 2-10 nm.<sup>[10,11]</sup> Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το CTAB κοντά στην CMC

σηματίζει μικρά μη σφαιρικά ελλειψοειδή μικκύλια με άξονες  $a \sim 2$  nm,  $b \sim 3$  nm και  $c \sim 4$  nm.<sup>[12]</sup> Το CTAB δηλαδή φαίνεται να σχηματίζει μικκύλια κατάλληλου μεγέθους (διαμέτρου  $\sim 8$  nm), τα οποία δρουν ως μέσο δημιουργίας ιδανικών αποστάσεων για τη επίτευξη βέλτιστων “hot spots”. Αυξανόμενης της συγκέντρωσης του CTAB ( $C_{CTAB} > CMC_{CTAB}$ ) δημιουργούνται επιμήκη ραβδόμορφα (rod-like micelles) μικκύλια,<sup>[13]</sup> τα οποία αυξάνουν σε μέγεθος. Σε αυτή τη περίπτωση οι διαμορφώσεις γίνονται ογκωδέστερες απομακρύνοντας μεταξύ τους τα νανοσωματίδια Ag (AgNPs) για τη δημιουργία “hot spot” με συνακόλουθη εξασθένηση της έντασης του σήματος SERS. Τα πειραματικά αποτελέσματα, τα οποία ελήφθησαν και με τις δύο εναλλακτικές στρατηγικές (α) προσθήκη πρώτα του CTAB και ύστερα του BG σε 1 mL αιωρήματος Ag και (β) προσθήκη πρώτα του BG και ύστερα του CTAB, ομοιάζουν με αυτά της προηγούμενης περίπτωσης. Και στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε, ότι το σήμα SERS του BG (20 nM) βελτιστοποιείται παρουσία CTAB μέχρι την  $CMC_{CTAB}$  (0.06 mM), όπου λαμβάνεται το βέλτιστο σε ένταση φάσμα SERS για το BG. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις CTAB το φάσμα του BG εξασθενεί εμφανώς. Τα φάσματα SERS που προέκυψαν από τις τρεις παραπάνω εναλλακτικές διαδικασίες (ταυτόχρονη προσθήκη BG/CTAB, προσθήκη πρώτα του CTAB, προσθήκη πρώτα του BG) παρουσίασαν βέλτιστο σε ένταση φάσμα SERS για 20 nM BG με 0.06 mM ( $CMC_{CTAB}$ ) CTAB. Η παρουσία CTAB, και πιο συγκεκριμένα, σε συγκέντρωση  $CMC_{CTAB}$ , ενισχύει σε μεγάλο βαθμό το φάσμα SERS του BG. Συγκρίνοντας τα φάσματα που περιέχουν BG/CTAB με τους τρεις διαφορετικούς τρόπους, συνάγεται το συμπέρασμα ότι λαμβάνονται περίπου ίσης έντασης φάσματα SERS. Επίσης, φάνηκε ότι δεν έχει σημαντική επίδραση η σειρά προσθήκης BG ή CTAB στο αιώρημα των νανοσωματιδίων Ag. Τέλος, επιτεύχθηκε νέο όριο ανίχνευσης του BG, με προσθήκη CTAB, στο 1 nM, δηλαδή 20 φορές κάτω από το ελάχιστο όριο ανίχνευσης του BG χωρίς την παρουσία CTAB.



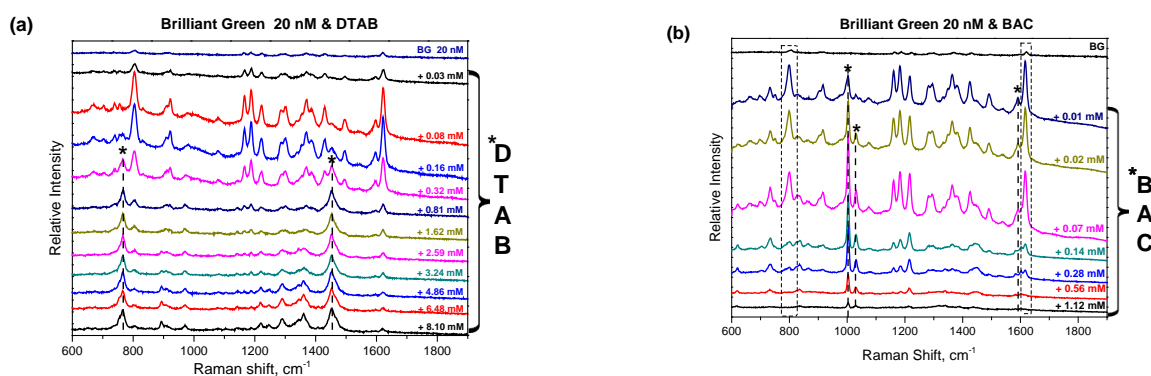
**Σχήμα 2.** Προτεινόμενη διαμόρφωση μικκυλίων CTAB (κοντά στην CMC) και αλληλεπίδρασή τους με μόρια BG και νανοσωματίδια Ag.

Η βελτιστοποίηση του σήματος SERS του BG κοντά στη CMC του CTAB συμβαίνει διότι πιθανότατα κατά την ανάμειξη BG και μικρού μεγέθους μικκυλίων CTAB τα μόρια του BG παρεμβάλλονται μεταξύ των μορίων CTAB, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2. Η διεύθετη αυτή, τόσο των μικκυλίων όσο και του μορίου BG στα μικκύλια βασίζεται στις υδρόφοβες-υδρόφιλες αλληλεπιδράσεις. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι σε αυτή τη συγκέντρωση τα μικκύλια του CTAB έχουν διαστάσεις  $\sim 4$  nm. Άρα όταν στα μικκύλια βρεθούν εμβόλιμα τα μόρια του BG και εισαχθούν στο αιώρημα AgNPs δημιουργούνται οι βέλτιστες αποστάσεις μεταξύ των των AgNPs

για τη δημιουργία “hot spot”.<sup>[10]</sup> Λόγω της ύπαρξης μικκυλίων CTAB δημιουργούνται οι καταλληλότερες συνθήκες για τη βελτιστοποίηση του σήματος SERS.

Αντίστοιχη προσπάθεια βελτιστοποίησης του σήματος SERS του BG πραγματοποιήθηκε με χρήση δύο ακόμη κατιοντικών επιφανειοδραστικών ενώσεων, πέραν του CTAB, του DTAB (Dodecyl trimethyl ammonium bromide) και του BAC (Benzalkonium chloride).

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται τα φάσματα SERS μιγμάτων (a) BG (20 nM) – DTAB (μεταβλητή συγκέντρωση) και (b) BG (20 nM) – BAC (μεταβλητή συγκέντρωση). Είναι φανερό ότι παρατηρούνται αλλαγές στις σχετικές εντάσεις των κορυφών, όπως και στην περίπτωση του CTAB, καθώς μεταβάλλεται η συγκέντρωση των κατιοντικών επιφανειοδραστικών ενώσεων. Και σε αυτή τη περίπτωση το σήμα SERS του BG βελτιστοποιείται συναρτήσει των συγκεντρώσεων DTAB και BAC αντίστοιχα. Σε υψηλές συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικής ένωσης η ένταση του φάσματος SERS του BG εξασθενεί λόγω την δημιουργία ογκωδών μικκυλιακών διαμορφώσεων.



**Σχήμα 3.** Φάσματα SERS μιγμάτων (a) BG (20 nM) – DTAB (μεταβλητή συγκέντρωση) και (b) BG (20 nM) – BAC (μεταβλητή συγκέντρωση)

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπερασματικά, στην παρούσα εργασία, διερευνήθηκε η βελτιστοποίηση του σήματος SERS του BG με χρήση κατιοντικών επιφανειοδραστικών ενώσεων όπως CTAB, DTAB και BAC. Προσδιορίσθηκε η βέλτιστη τιμή συγκέντρωσης του CTAB για την επίτευξη της μέγιστης δυνατής ενίσχυσης του σήματος SERS κατά την ανίχνευση του BG. Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι η παρουσία CTAB, σε συγκεντρώσεις έως και την CMC, ενισχύει σημαντικά το φάσμα SERS του BG. Παρατηρήθηκε ότι δεν παίζει ρόλο η σειρά προσθήκης BG ή CTAB στο αιώρημα AgNPs. Η ενίσχυση του φάσματος SERS του BG με την προσθήκη του CTAB, για συγκεντρώσεις κοντά στη CMC, αποδίδεται στο γεγονός ότι το CTAB σχηματίζει μικκύλια κατάλληλου μεγέθους που δρουν ως μέσο δημιουργίας ιδανικών αποστάσεων για τη επίτευξη βέλτιστων SERS “hot spots”. Σε τιμές συγκέντρωσης υψηλότερες από την CMC, το CTAB παρουσιάζει σκληροειδή μικκύλια, το μέγεθος των οποίων αυξάνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης του CTAB. Οι ογκωδέστεροι σχηματισμοί των μικκυλίων φαίνεται ότι αλλοιώνουν τις βέλτιστες αποστάσεις των AgNPs για τη δημιουργία “hot spots” και το σήμα SERS αρχίζει να φθίνει. Τέλος, επιτεύχθηκε νέο όριο ανίχνευσης του BG, με προσθήκη CTAB, στο 1 nM, δηλαδή 20 φορές κάτω από το ελάχιστο όριο ανίχνευσης του BG χωρίς την παρουσία CTAB.

Η τεχνική SERS βελτιστοποιήθηκε με χρήση DTAB και BAC. Ο τρόπος δράσης των DTAB και BAC είναι ανάλογος του αντιστοίχου για το CTAB. Το σήμα SERS βελτιστοποιήθηκε για το BG(20nM) παρουσία DTAB και BAC.

**ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο των ευρύτερων ερευνητικών δραστηριοτήτων του εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μοριακής Φασματοσκοπίας του ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ (ΕΣΩ13134).

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] A.C. Manikas, A. Soto Beobide, G.A. Voyiatzis. *Analyst* 134 (2009) 587-592.
- [2] J.A. Anastasopoulos, A. Soto Beobide, G. A. Voyiatzis. *J Raman Spectrosc*, 44 (2013) 401-405.
- [3] E. J. Blackie, E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin. *JACS* 131(2009) 14466-14472.
- [4] P.C. Lee, D. Meisel.. *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3391-3395.
- [5] S. Skoglund, E. Blomberg, I. Odnevall Wallinder, I. Grillo, J. Skov Pedersen, L. Magnus Bergstro. *PCCP*, 19 (2017) 28037-28043.
- [6] <http://www.freepatentsonline.com/y2012/0115723.html>
- [7] W Stimson., et al., Ballast Water Treatment System, in United States Patent Application Publication, 20120115723 2012.
- [8] Harmful Aquatic Organism in Ballast Water, 70th session Agenda item 4 (MEPC 70/4) MARINE ENVIRONMENT PROTECTION COMMITTEE, pages 54, 2016.
- [9] IMO (2017). Ballast Water Convention 2017, London: International Maritime Organization.
- [10] M. J. Natan. *Faraday Discussions* 132 (2006) 321-328.
- [11] M. Kahraman, N. Tokman and M. Ceulha. *ChemPhysChem* 9 (2008) 902-910.
- [12] L. M. Bergström and I. Grillo. *Soft Matter* 10(46) (2014) 9362-9372.
- [13] M. Törnblom and U. Henriksson. *J Phys Chem B* 101 31 (1997) 6028-6035.