

分析测试

金纳米双锥体的制备及对食品污染物的快速检测

栾龙龙¹,汪胜¹,张祥²,王娟³,汪倩倩³,徐维平^{1,4*}

(1.合肥工业大学化学与化工学院,安徽合肥230009;

2.中国科学技术大学生命科学与医学部,安徽合肥230026;

3.安徽中医药大学药学院,安徽合肥230012;

4.中国科学技术大学生命科学与医学部(中国科学技术大学第一附属医院),安徽合肥230001)

摘要:制备了一种新颖、可靠、快速的检测平台用于检测食品中多种化学污染物。通过种子两步生长法合成出金纳米双锥体,采用消耗诱导分离法获得纯度接近100%的金纳米双锥体,利用液-液界面自组合法制备出大面积致密的金纳米双锥体表面增强拉曼散射(SERS)活性基底。研究表明,以结晶紫(CV)作为拉曼探针分子,该基底具有较好的SERS灵敏性和重复性;而且对抗生素孔雀石绿(MG)、农药残留福美双(THR)和塑化剂邻苯二甲酸丁酯(BBP)的检测灵敏性较高,检测限分别达到 10^{-9} 、 10^{-9} 、 10^{-8} mol/L,对酒中BBP的检测限为1.3 mg/kg。

关键词:金纳米双锥体;消耗诱导分离;液-液界面自组合法;表面增强拉曼光谱;食品污染物

中图分类号:R155

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)02-0241-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.048

Preparation of gold nanobiparamid and its application in rapid detection of food contaminants

LUAN Long-long¹, WANG Sheng¹, ZHANG Xiang², WANG Juan³, WANG Qian-qian³, XU Wei-ping^{1,4*}

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2.Life Sciences and Medicine Division, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3.College of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012, China;

4.The First Affiliated Hospital of USTC, Division of Life Sciences and Medicine, University of Science and Technology of China, Hefei 230001, China)

Abstract: A novel, reliable and rapid detection platform is developed to detect various chemical pollutants in food. Gold nanobiparamid is synthesized by means of a two-step seed growth method, and then gold nanobiparamid with a purity close to 100% is obtained through consumption-induced separation method. Finally, a large-area dense gold nanobiparamid surface-enhanced Raman scattering (SERS) active substrate is prepared through a liquid-liquid interface self-assembly method. The results indicate that the prepared substrate exhibits excellent SERS sensitivity and repeatability when crystalline violet (CV) is used as Raman probe molecule. Moreover, the prepared substrate shows high detection sensitivity to malachite green (antibiotic), thiram (pesticide residues) and butyl benzyl phthalate (plasticizer) in food, with detection limits of 10^{-9} mol·L⁻¹, 10^{-9} mol·L⁻¹ and 10^{-8} mol·L⁻¹, respectively. In addition, its detection limit to butyl benzyl phthalate in wine achieves 1.3 mg·kg⁻¹.

Key words: gold nanobiparamid; consumption-induced separation; liquid-liquid interface self-assembly; surface enhanced Raman spectroscopy; food contaminants

近年来,白酒或玩具中添加塑化剂,食品中存在农药残留,许多食源性事件的发生,使得食品安全问题愈发突出^[1]。塑化剂可以提高产品的柔韧性、耐用性、延展性。邻苯二甲酸丁酯(BBP)是最常见的塑化剂,含量过高可导致女性早熟,甚至具有致癌作用^[2]。福美双(THR)因低成本疗效好而被广泛应

用于农作物中,但对人体皮肤纤维细胞具有一定的毒害作用^[3]。孔雀石绿(MG)广泛应用于羊毛、皮革、纸张的染色,目前作为杀菌剂、防腐剂被广泛使用,但对人体具有一定的致癌和遗传毒性的危害^[4]。因此,不仅需要制定严格规范的相关使用说明,而且开发有效的检测手段具有十分重要的意义。

收稿日期:2021-03-10;修回日期:2021-12-09

基金项目:国家自然科学基金项目(52072360,51672004);安徽省科技攻关项目(1804h08020252)

作者简介:栾龙龙(1995-),男,硕士生;徐维平(1964-),男,博士,教授,研究方向为无机非金属材料学和药剂学、药理学,通讯联系人, weipingx@ustc.edu.cn。

当前,食品污染物的常见检测方法包括液相色谱-质谱法^[5]、高效液相色谱法^[6]、气相色谱-质谱联用法^[7]、酶抑制法^[8]等。传统方法虽有定量检测的灵敏度优势,但样品预处理复杂、耗时长、成本高昂、操作复杂等劣势而限制在很多紧急情况下使用^[9]。为确保市场上每种产品的安全性,需要探索出高灵敏度、快速可靠的检测方法。

表面增强拉曼散射(SERS)由于在超灵敏检测和分子无标记识别方面具有无可比拟的优势,是生物化学检测方面强大的分析工具^[10],以及对非法药物、农药等化学污染物的超低水平的定量检测^[11]。因此,基于SERS的分析方法越来越受到各方面的关注。

然而,SERS的检测性能与金属纳米颗粒的种类、形状、大小以及颗粒之间的间隙密切相关^[12-13]。当颗粒间隙在10 nm以内时,能够产生强烈的局部表面等离子体共振(LSPR),导致位于纳米间隙的分子拉曼信号剧烈放大。而自组装有序纳米颗粒排列可使纳米颗粒间产生强烈的热点。因此,自组装有序纳米颗粒排列已成为新兴的理想SERS基底组装方法^[14]。

在本文中,纯度接近100%的金纳米双锥体已经合成,并利用液-液界面自组装法制备出大面积致密的金纳米双锥体SERS活性基底。结果表明,所制备的金纳米双锥体基底为食品中化学污染物的未来检测提供了进一步的改善。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

氯金酸(HAuCl_4)、硝酸银(AgNO_3)、抗坏血酸(AA)、柠檬酸三钠、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、硼氢化钠(NaBH_4)、盐酸(HCl)、过氧化氢(H_2O_2)、氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)、正己烷、无水乙醇、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、结晶紫(CV)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、福美双(THR)、孔雀石绿(MG),均购于国药集团化学试剂有限公司;去离子水(DIW)自制。

1.2 仪器

HT7700透射电子显微镜,UV-2600紫外-可见分光光度计,KQ-300E超声波清洗机,LABRAM-HR激光共聚焦拉曼光谱仪。

2 实验方法

2.1 金纳米双锥体的制备

(1) 金种子溶液的制备

金纳米双锥体是由Li等^[15]通过种子生长法合成。将0.125 mL(10 mmol/L) HAuCl_4 加入到9.625 mL的DIW中,再加入0.25 mL(10 mmol/L)的柠檬酸三钠,搅拌均匀,再加入0.15 mL(10 mmol/L)现配的 NaBH_4 (冰浴),温和搅拌15 min,室温静置2 h以上,待里面的 NaBH_4 反应完全,金种子生成。

(2) 生长溶液的制备

2 mL的金种子溶液加入到CTAB(0.1 mol/L, 100 mL)、 HAuCl_4 (10 mmol/L, 5 mL)、 AgNO_3 (10 mmol/L, 1 mL)、 HCl (1 mol/L, 2 mL)、AA(0.1 mol/L, 0.8 mL)混合的生长溶液中,温和搅拌,室温静置过夜。

(3) 高纯度的金纳米双锥体的制备

预生长的金纳米双锥体8 000 r/min 15 min离心,沉淀物分散在(0.08 mol/L, 75 mL)CTAC中,待混合均匀后,(0.01 mol/L, 30 mL) AgNO_3 和(0.1 mol/L, 15 mL)AA加入,65℃反应4 h。所获得的产品5 000~9 000 r/min 10 min离心,沉淀物分散在(0.05 mol/L, 75 mL)CTAB中,室温静置12 h以上。上清液丢弃,沉淀物分散在50 mL DIW中,混合均匀后,(30% 0.9 mL) $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和(0.1 mol/L, 0.75 mL) H_2O_2 有序加入,混合均匀后,室温静置4 h,所得的上清液即为纯度接近100%的金纳米双锥体。

2.2 SERS基底的制备

大面积致密的金纳米双锥体是由液-液界面自组装法制备^[16]。取5 mL上面制得的金纳米双锥体溶液,加入0.01 mg/mL的PVP 10 mL,磁力搅拌15 min,5 600 r/min 5 min离心,去掉上清液,加入5 mL DIW,超声混合均匀。在小玻璃瓶中加入2 mL正己烷,取2 mL的金纳米双锥体溶液加入,然后立即加入3 mL的乙醇,静置2 min,出现一片密集的纳米膜。用1 mL移液枪取0.1 mL金纳米双锥体膜,慢慢滴加到硅片上,形成致密的圆斑,室温自动干燥,备用。

2.3 SERS检测

2.3.1 基底的灵敏性与重复性考察

以结晶紫(CV)作为SERS探针分子对金纳米双锥体基底膜的灵敏性和重现性进行考察,取

0.01 mL 系列浓度梯度的结晶紫水溶液,滴加到附着基底位置的硅片上,在室温下干燥,进行 SERS 检测。

2.3.2 塑化剂 BBP 的 SERS 检测

选取最常见的塑化剂 BBP 进行检测,配置浓度依此为 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} 、 10^{-7} 、 10^{-8} mol/L 的混合溶液,取不同浓度的 BBP 混合溶液 0.01 mL 滴加到附着基底位置的硅片上,在室温下干燥,进行 SERS 检测。

2.3.3 抗生素 MG 的 SERS 检测

配置浓度梯度分别为 1×10^{-5} 、 1×10^{-6} 、 1×10^{-7} 、 1×10^{-8} 、 1×10^{-9} mol/L 的 MG 溶液,取 0.01 mL 系列浓度的 MG 滴加在附着基底位置的硅片上。在室温下干燥,进行 SERS 检测。

2.3.4 农残福美双(THR)的 SERS 检测

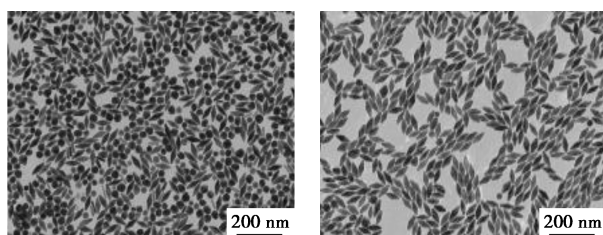
配置浓度梯度分别为 1×10^{-5} 、 1×10^{-6} 、 1×10^{-7} 、 1×10^{-8} 、 1×10^{-9} mol/L 的 THR 溶液,取 0.01 mL 系列浓度的 THR 滴加在附着基底位置的硅片上。在室温下干燥,进行 SERS 检测。

激发波长为 633 nm,光谱收集范围为 $600 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$,物镜参数:放大倍数 50 倍,数值孔径(N.A.)为 0.75,工作距离(WD)为 0.37 mm,CV 积分时间为 3 s,BBP、THR、MG 为 5 s。

3 结果与讨论

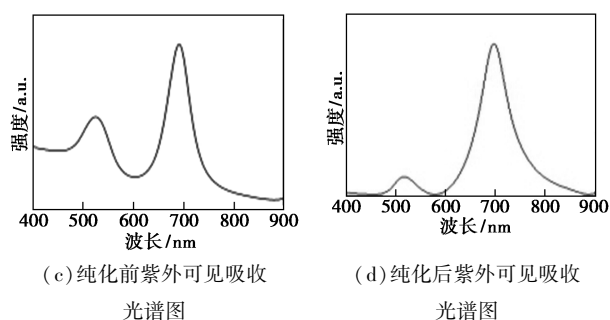
3.1 金纳米双锥体的表征

图 1(a)、(b)是金纳米双锥体纯化前后的透射图,从图中可以清晰看到,纯化前,金纳米双锥体纯度接近 60%,含有大量金颗粒。纯化后,金纳米双锥体纯度接近 100%,并且金纳米双锥体形貌良好,大小均一。随机挑选出 100 个不同的金纳米双锥体,测量出金纳米双锥体长度为 $72.58 \pm 1.83 \text{ nm}$,直径为 $27.40 \pm 1.54 \text{ nm}$ 。图 1(c)、(d)是金纳米双锥体纯化前后在 $400 \sim 900 \text{ nm}$ 波长范围内的紫外可见吸收光谱,如图所示,该金纳米双锥体的紫外可见吸收光谱显示了 2 个表面等离子体共振峰(SPR),位



(a) 纯化前 TEM 图

(b) 纯化后 TEM 图



(c) 纯化前紫外可见吸收光谱图

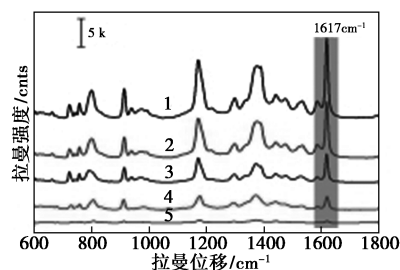
(d) 纯化后紫外可见吸收光谱图

图 1 金纳米双锥体纯化前后的 TEM 图和紫外可见吸收光谱图

于 525、691 nm 处的 SPR 分别为横向和纵向等离子体共振,且纯化后 525 nm 处的 SPR 明显降低,揭示了金颗粒含量的降低,进一步证明高纯度的金纳米双锥体的成功制备。

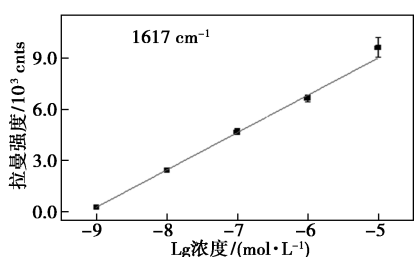
3.2 金纳米双锥体基底的重复性和灵敏度考察

首先考察金纳米双锥体基底的重复性和灵敏度,以结晶紫作为拉曼探针分子,考察基底的灵敏度与重现性。结晶紫的拉曼特征峰为 801 、 914 、 1171 、 1375 、 1617 cm^{-1} ,其中 801 、 1171 cm^{-1} 处的拉曼特征峰是由 C—H 键弯曲振动引起的, 914 、 1375 cm^{-1} 的拉曼特征峰是由放射状芳香骨架振动与 N—Phenyl 振动引起的, 1617 cm^{-1} 处的拉曼特征峰归因于 C—C 环面内伸缩振动^[17]。从图 2(a)中能够清晰看到 CV 的拉曼特征峰,且该基底对 CV 浓度可以检测到 $1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$,说明该基底具有较好的灵敏度。选取 3 条 1617 cm^{-1} 处不同浓度的拉曼强度,做出浓度对数与 SERS 强度关系散点图 2(b),从图中可以看到浓度对数和强度在浓度为 $10^{-5} \sim 10^{-9} \text{ mol/L}$ 范围内呈正相关关系。在浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 CV 基底上随机选取 30 个点进行拉曼检测,对 30 条光谱在特征峰为 1617 cm^{-1} 处用 origin8.5 做强度柱状分布图 2(c),计算出相对标准偏差(RSD)为 8.87%,结果远小于 20%,表明该金

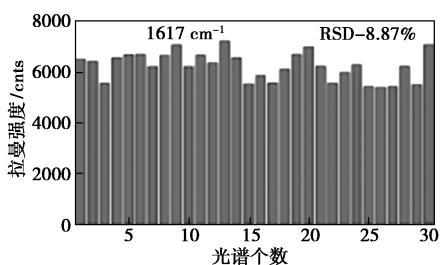


1— 10^{-5} mol/L; 2— 10^{-6} mol/L; 3— 10^{-7} mol/L; 4— 10^{-8} mol/L; 5— 10^{-9} mol/L

(a) 不同浓度 CV 的 SERS 光谱



(b) CV 的 SERS 强度与浓度对数关系



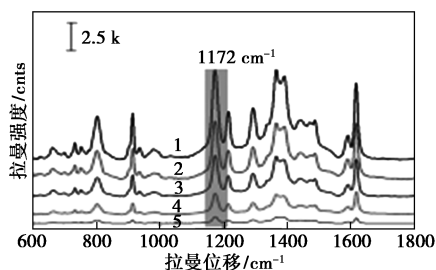
(c) CV 的 SERS 光谱在 1 617 cm⁻¹ 的强度

图 2 金纳米双锥体基底的 SERS 灵敏度和重复性分布

纳米双锥体基底具有很好的重现性。

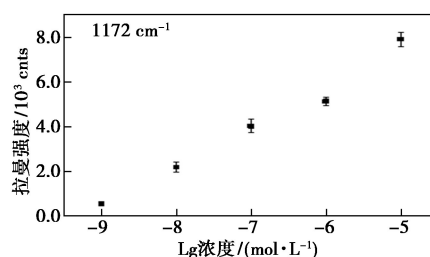
3.3 抗生素 MG 的 SERS 检测

MG 的拉曼特征峰值为 422、440、526、760、908、1 172、1 221、1 399、1 610 cm⁻¹，422、440 cm⁻¹ 来源于苯—C—苯平面外振动，760 cm⁻¹ 为 C—H 平面外振动，908 cm⁻¹ 为 N-苯基伸缩振动和 C—H 面外弯曲振动，1 172 cm⁻¹ 为 C—H 环的平面内振动，1 221 cm⁻¹ 处为 C—H 振动，1 399 cm⁻¹ 为 N-苯基的拉伸振动，1 610 cm⁻¹ 处为 C—C 环的拉伸振动^[18]。如图 3(a) 可知，该金纳米双锥体基底对 MG 的浓度可以检测到 10⁻⁹ mol/L，能够应用 SERS 对该污染物进行定量检测。选取 1 172 cm⁻¹ 处不同浓度的拉曼强度各 3 条，做出浓度对数与 SERS 强度关系散点图 3 (b)，从图中能看到在 1 172 cm⁻¹ 处的 SERS 强度与 MG 的对数浓度呈正相关关系。从而说明该金纳米双锥体基底可用于抗生素 MG 的检测。



1—10⁻⁵ mol/L; 2—10⁻⁶ mol/L; 3—10⁻⁷ mol/L;
4—10⁻⁸ mol/L; 5—10⁻⁹ mol/L

(a) 不同浓度 MG 的 SERS 光谱图

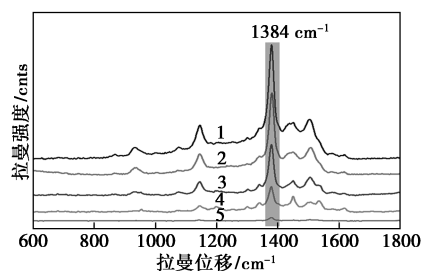


(b) MG 的 SERS 强度与浓度对数关系图

图 3 不同浓度 MG 的 SERS 检测结果以及强度与浓度对数关系散点图

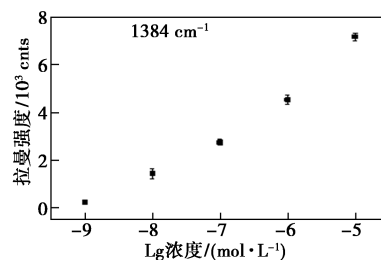
3.4 农残 THR 的 SERS 检测

THR 的拉曼特征峰在 562、929、1 146、1 384、1 514 cm⁻¹ 处，其中 562 cm⁻¹ 处拉曼位移由于 S—S 键的拉伸振动，929 cm⁻¹ 处来源于 C=S、C—N 拉伸振动，1 146、1 514 cm⁻¹ 处特征拉曼峰来源于 C—N 键的拉伸和—CH₃ 振动，1 384 cm⁻¹ 处特征峰归因于 C—N 拉伸和对称—CH₃ 变形振动^[19]。从图 4(a) 中可以看出，随着 THR 浓度的降低，拉曼强度也随之逐渐减弱，对 THR 的浓度可以检测到 10⁻⁹ mol/L。选取 1 384 cm⁻¹ 处不同浓度的拉曼强度各 3 条，做出浓度对数与 SERS 强度关系散点图 4(b)，从图中能看到在 1 384 cm⁻¹ 处的 SERS 强度与 THR 的对数浓度呈正相关关系。由此说明该金纳米双锥体基底可用于土壤中农残的 THR 检测。



1—10⁻⁵ mol/L; 2—10⁻⁶ mol/L; 3—10⁻⁷ mol/L;
4—10⁻⁸ mol/L; 5—10⁻⁹ mol/L

(a) 不同浓度 THR 的 SERS 光谱图



(b) THR 的 SERS 强度与浓度对数关系图

图 4 不同浓度 THR 的 SERS 检测结果以及强度与浓度对数关系散点图

3.5 塑化剂 BBP 的 SERS 检测

BBP 的主要拉曼特征峰位于 650、1 001、1 039、1 121、1 164、1 581、1 602、1 725 cm^{-1} , 其中 650、1 001、1 039、1 163、1 580、1 600 cm^{-1} 处拉曼特征峰为芳香环环面 C—C 键向内弯曲振动, 1 120 cm^{-1} 拉曼位移处由于 C—C 键环面内弯曲振动和 C—C—O 环面向内弯曲振动共同作用, 1 725 cm^{-1} 拉曼位移由于 CH_3 面向外摇摆振动和 C=O 伸缩振动共同作用^[20]。图 5(a) 是在乙醇中的不同浓度 BBP 进行 SERS 检测得到的拉曼图谱, 拉曼强度随着 BBP 浓度的降低而降低。从图 5(b) 中可以清晰地看到在拉曼位移 1 001 cm^{-1} 处, SERS 强度与浓度对数呈正相关。对 BBP 的浓度可以检测到 10^{-8} mol/L, 说明金纳米双锥体基底对于 BBP 有很好的灵敏度, 可用于塑化剂的检测。

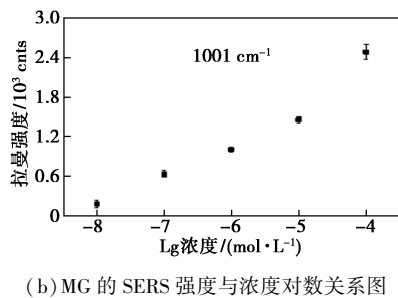
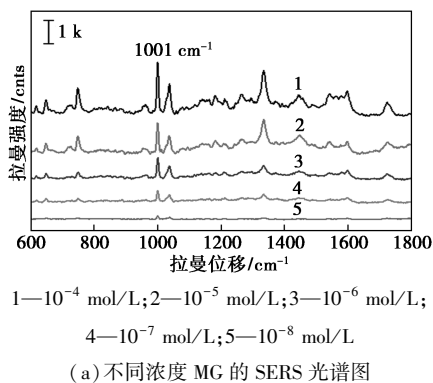


图 5 不同浓度 MG 的 SERS 检测结果以及强度与浓度对数关系柱状图

3.6 酒中 BBP 的检测

世界卫生组织规定, BBP 的每日摄取量为 1.3 mg/kg。从超市中购买未经处理的普通白酒, 配制 BBP-白酒质量浓度为 5.2、2.6、1.3 mg/kg 的 3 种混合溶液。如图 6(a) 所示, BBP 在 1 001 cm^{-1} 处出现明显的拉曼特征峰, 且在质量浓度为 1.3 mg/kg 时, 特征峰清晰可见。因此, 该基底对于实际白酒中塑化剂的检测具有一定的灵敏度。图 6(b) 为基底和酒的拉曼光谱。

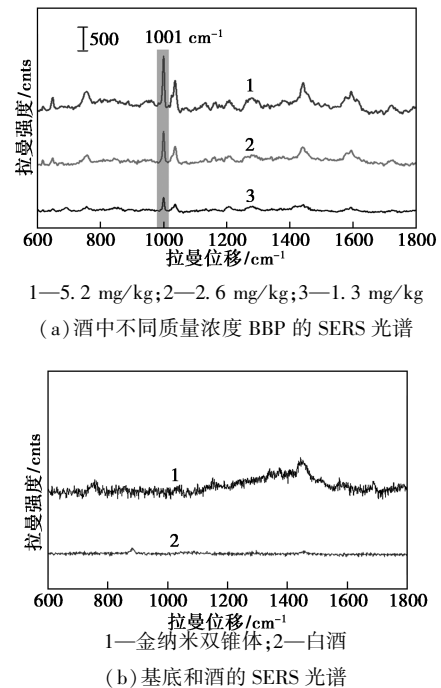


图 6 酒中 BBP 的检测

4 结论

采用透射电子显微镜和紫外-可见分光光度仪进行表征, 显示金纳米双锥体的成功制备。以结晶紫(CV)作为拉曼探针分子进行 SERS 检测, 该基底具有较高的 SERS 灵敏性和较好的重复性。对塑化剂中 BBP、土壤中的农残物 THR、抗生素 MG 的 SERS 检测均具有较高的灵敏度。对于酒水中 BBP 的检测, 特征峰也能清晰可见。综上所述, 该方法为各种污染物的 SERS 检测提供了一种新型基底。在未来实际生活中其他有害物质的检测, 仍需进一步研究。

参考文献

- [1] Wang C, Roy P, Juluri B, *et al.* A SERS tattoo for in situ, ex situ, and multiplexed detection of toxic food additives[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 261: 218-225.
- [2] Zhou Y, Li J, Zhang L, *et al.* HS-beta-cyclodextrin-functionalized Ag @ Fe₃O₄ @ Ag nanoparticles as a surface-enhanced Raman spectroscopy substrate for the sensitive detection of butyl benzyl phthalate[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2019, 411(22): 5691-5701.
- [3] Guo P, Sikdar D, Huang X, *et al.* Plasmonic core-shell nanoparticles for SERS detection of the pesticide thiram: size- and shape-dependent Raman enhancement [J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 2862-2868.
- [4] Jiang J, Shen Q, Xue P, *et al.* A highly sensitive and stable SERS sensor for malachite green detection based on Ag nanoparticles in

- situ generated on 3D MoS₂ nanoflowers [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 5: 354–359.
- [5] Friedel D, Jacek B, Senthilvelrajan K, *et al.* A combinatorial native MS and LC-MS/MS approach reveals high intrinsic phosphorylation of human Tau but minimal levels of other key modifications [J]. *J Biol Chem*, 2020, 295(52): 18213–18225.
- [6] Zhang H, Chen X, Jiang X. Determination of phthalate esters in water samples by ionic liquid cold-induced aggregation dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography [J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 689(1): 137–142.
- [7] Ly T, Ho T, Behra P, *et al.* Determination of 400 pesticide residues in green tea leaves by UPLC-MS/MS and GC-MS/MS combined with QuEChERS extraction and mixed-mode SPE clean-up method [J]. *Food Chem*, 2020, 326: 126928.
- [8] Nagabooshanam S, John A, Wadhwa S, *et al.* Electro-deposited nano-webbed structures based on polyaniline/multi walled carbon nanotubes for enzymatic detection of organophosphates [J]. *Food Chemistry*, 2020, 323: 126784.
- [9] Alsammaraie F K, Lin M. Using standing gold nanorod arrays as surface-enhanced raman spectroscopy (SERS) substrates for detection of carbaryl residues in fruit juice and milk [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(3): 666–674.
- [10] Schlucker S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: Concepts and chemical applications [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, 53(19): 4756–4795.
- [11] Pu H, Xie X, Sun D, *et al.* Double strand DNA functionalized Au@Ag Nps for ultrasensitive detection of 17beta-estradiol using surface-enhanced raman spectroscopy [J]. *Talanta*, 2019, 195: 419–425.
- [12] Zong C, Xu M, Xu L, *et al.* Surface-enhanced raman spectroscopy for bioanalysis: Reliability and challenges [J]. *Chem Rev*, 2018, 118(10): 4946–4980.
- [13] Stiles P, Dieringer J, Shah N, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Annu Rev Anal Chem: Palo Alto Calif*, 2008, 1: 601–626.
- [14] Xu L, Li X, Wang X, *et al.* Evaporation-induced self-assembly of silver nanospheres and gold nanorods on a super-hydrophobic substrate for SERS applications [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(13): 135601.
- [15] Li Q, Zhuo X, Li S, *et al.* Production of monodisperse gold nanopyramids with number percentages approaching 100% and evaluation of their plasmonic properties [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(6): 801–812.
- [16] Zhang Y, Teng Y, Qin Y, *et al.* Determination of ciprofloxacin in fish by surface-enhanced Raman scattering using a liquid-liquid self-assembled gold nanofilm [J]. *Anal Lett*, 2020, 53(4): 660–670.
- [17] Tian Y, Zhang H, Xu L, *et al.* Self-assembled monolayers of bimetallic Au/Ag nanospheres with superior surface-enhanced Raman scattering activity for ultra-sensitive triphenylmethane dyes detection [J]. *Opt Lett*, 2018, 43(4): 635–638.
- [18] Deng D, Lin Q, Li H, *et al.* Rapid detection of malachite green residues in fish using a surface-enhanced Raman scattering-active glass fiber paper prepared by in situ reduction method [J]. *Talanta*, 2019, 200: 272–278.
- [19] Sun L, Wang C. Highly sensitive and rapid Surface Enhanced Raman Spectroscopic (SERS) Determination of Thiram on the Epidermis of Fruits and Vegetables Using A silver nanoparticle-modified fibrous swab [J]. *Analytical Letters*, 2020, 53: 973–983.
- [20] Hu X, Wang X, Ge Z, *et al.* Bimetallic plasmonic Au @ Ag nanocuboids for rapid and sensitive detection of phthalate plasticizers with label-free surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Analyst*, 2019, 144(12): 3861–3869. ■

巴斯夫携手中海化学和五环工程开发全新的海相天然气二氧化碳转化制合成气技术

近日,巴斯夫与中海石油化学股份有限公司、中国五环工程有限公司签署了联合开发协议,三方将共同研发全新的二氧化碳转化制合成气技术,推动海相天然气资源更加清洁、低碳的开发和应用。

不同于日常使用的商业天然气,部分海相天然气含有高浓度的二氧化碳,如未经脱碳技术处理与加工,该类型的天然气资源很难投入到下游的大规模应用之中。但从天然气中分离出二氧化碳的过程和工艺不仅会提高能源消耗,同时也会造成天然气的损失,增加二氧化碳直接排放。这些问题都在制约着高二氧化碳含量天然气的系统性开发和应用。

巴斯夫将利用其在催化剂开发方面的专业知识,并将与两家公司合作以解决这些挑战。通过在转化催化剂、特殊反应器设计和相关工艺技术开发方面的技术创新,实现对现有商用催化剂和工艺技术的超越。巴斯夫工艺催化剂全球高级副总裁 Detlef Ruff 博士表示:“此次合作中,巴斯

夫将凭借自身的产品开发和技术实力,提供优质的催化剂解决方案,提升海相天然气在脱碳过程中的能源效率和碳效率。通过多方的共同努力,致力于开发一种兼具商业效益和大幅减碳的可持续海相天然气利用工艺。我们的共同目标是实现具有成本竞争力的碳中和,而此次合作正是我们朝向这一目标迈出的重要一步。”

中海石油化学股份有限公司董事长王维民表示:“结合中海油在南海的油气资源开发能力和巴斯夫在脱碳催化剂领域的技术优势,我们希望抓住此次合作的机遇,建立起良好的战略伙伴关系,合作开发更多绿色低碳的天然气利用技术。”

中国五环工程有限公司董事长程腊春表示:“中国五环将充分发挥优越的工艺研发和工程实践能力,保质保量完成设计与研发任务,通过共同努力,有效解决富含二氧化碳油气田开采和二氧化碳大规模资源化利用难题,助力双碳目标实现。” (李天宇)