

分析测试

3D 金纳米胶囊 SERS 基底 对食品污染物的快速检测

汪 胜¹, 栾龙龙¹, 范维维², 郑豆豆², 张艺欣², 徐维平^{1,3*}

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽中医药大学药学院, 安徽 合肥 230012; 3. 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:首先采用种子生长法合成金纳米双锥体,再通过水和正丁醇的乳化体系液液组装而形成 3D 纳米胶囊。这些金胶体具有六边形密排多层壳,由于强粒子间等离子体耦合,显示出低反射率和强宽带吸收。结晶紫(CV)作为探针分子具有较高的灵敏性和重复性,同时,对孔雀石绿(MG)、福美双(THR)、噻苯咪唑(TBZ)的检测极限均达到了 10^{-9} mol/L。

关键词:纳米胶囊;液相检测;表面拉曼增光谱;食品污染物;定量分析

中图分类号:R155

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)05-0220-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.042

Rapid detection of contaminants in food by 3D gold nano capsule SERS basement

WANG Sheng¹, LUAN Long-long¹, FAN Wei-wei², ZHENG Dou-dou²,
ZHANG Yi-xin², XU Wei-ping^{1,3*}

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

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

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

Abstract: Firstly, a gold nano bipyramid is prepared by the seed growth method. Then, 3D nano capsules are prepared through liquid-liquid assembly of water/n-butanol emulsion system. These gold colloids have hexagonal densely packed multilayer shells and exhibit low reflectivity and strong broadband absorption due to strong interparticle plasma coupling. Crystal violet (CV) as a probe molecule has high sensitivity and repeatability, and its detection limits for malachite green, thiram and thiabendazole all reach 10^{-9} mol·L⁻¹.

Key words: nano-capsules; liquid phase detection; SERS; contaminants in food; quantitative analysis

近年来,食品安全问题日益严峻,染色剂致癌、农药残留等^[1]。孔雀石绿(MG)常用于丝织品、羊毛制品、纸张和皮革的染色,同时因其杀菌杀虫的能力,被广泛应用于水产养殖行业,但是 MG 具有致畸、致癌的危害^[2]。福美双(THR)的成本很低,因此广泛用作农药,但是损害人体的皮肤纤维细胞^[3]。噻苯咪唑(TBZ)具有驱虫的作用,在蔬菜水果中经常被使用,但是具有致畸的危害^[4]。由于这些有毒物质含量低,难以检测,因此开发出一种便捷、快速、灵敏性高的检测手段,具有很重要的意义。

表面增强拉曼光谱(SERS)是一种强大的光谱分析技术,能够根据分析物的独特分子指纹特征进

行快速、无损的分析。由于在分析科学、材料物理学和生物医学等领域的广泛应用前景^[5],SERS 越来越引起研究关注。SERS 底物对 SERS 分析至关重要,因为拉曼光谱的弱信号可以在底物上得到极大增强。由于拉曼信号对 SERS 底物有很强的依赖性,为了满足灵敏度、稳定性和重现性等基本分析要求,人们投入了大量精力来制备合适的 SERS 底物。然而,存在的一些挑战严重阻碍了其在 SERS 分析中的实际应用,包括底物的增强能力、样品基质的干扰以及样品预处理的烦琐过程。因此,迫切需要具有高性能和集成多功能性的 SERS 基板。在过去的几十年里,SERS 衬底经历了从一维(1D)结构和二

收稿日期:2022-05-10;修回日期:2023-03-17

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:汪胜(1998-),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生物材料和药剂学、药理学,通讯联系人, weipingx@ustc.edu.cn。

维(2D)结构到三维(3D)结构的逐步发展^[6]。然而,1D和2D基板中可用SERS“热点”的最大数量受限于单个笛卡尔平面^[7]。SERS设备中的激光共焦体积是一个三维空间,这意味着这些基板在有效共焦体积中没有得到充分利用。基板结构的扩展为增加“热点”数量、总表面积和灵活性以实现最佳信号增强提供了新的策略^[8]。

三维SERS基板作为一个给定的空间平台,沿z轴方向具有相当大的延伸,已被广泛应用在提升SERS性能上^[9]。三维SERS衬底具有以下独特优势:①优异的SERS性能,包括单位面积衬底上的热点更多,在相同的3D激光共焦区域内具有更高的激光利用效率;②先进的样品预处理优势,例如更大的总表面积和更大的灵活性,以构建在所有3个维度上具有不同尺寸、形状和功能的基板^[10]。特别是SERS衬底在z轴上的延伸可以显著增加整体表面积以加载等离子体纳米粒子,为更多的“热点”和靠近“热点”区域吸附更多的目标分子。SERS基板的扩展还提供了广阔的立体空间和丰富的位点,可用于制造具有理想结构和功能的材料^[11]。同时,入射激光不需要紧密聚焦在正确的平面上即可实现最佳的拉曼增强,这极大地提高了基板的多功能性^[12]。3D SERS基板的这些优点可以满足高性能SERS分析和有效样品预处理的要求。

纳米胶囊是一种通过胶体颗粒在乳液界面处自组装形成的3D球形微胶囊形状结构,该乳液界面是通过将分散的液体封装到另一种连续的液体介质中而形成的。Liu等^[13]利用水正丁醇乳化体系合成了基于金颗粒纳米棒的纳米胶囊。Pan等^[14]通过乳化不混溶的液体制备了基于Ag纳米立方体的3D等离子体胶体基质。这种3D等离子体胶体具有优异的机械稳定性、灵活的尺寸可调性、在乳化和再乳化方法中通过控制体系的比例进行合并的多功能性。

本文中制备了以纳米双锥体为基质的纳米胶囊,由于优秀的3D性能,在食品安全快速检测方面提供了一种新的应用可能。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

抗坏血酸(AA)、氯金酸(HAuCl_4)、柠檬酸三钠、硼氢化钠(NaBH_4)、硝酸银(AgNO_3)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、盐酸(HCl)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)、30%过氧化氢(H_2O_2)、正丁醇、

氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、结晶紫(CV)、噻苯咪唑(TBZ)、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

LABRAM-HR激光共聚焦拉曼光谱仪,HT7700透射电子显微镜,KQ-300E超声波清洗机。

2 实验方法

2.1 金纳米双锥体的合成

2.1.1 种子的合成

金纳米双锥体的合成是根据Li等^[15]的种子生长法合成。将0.25 mL浓度10 mmol/L的柠檬酸三钠和0.125 mL浓度为10 mmol/L的氯金酸加入到10 mL去离子水中以500 r/min搅拌2 min,再快速加入0.15 mL浓度为10 mmol/L的新制的冰冷的硼氢化钠,剧烈搅拌2 min即可完成,避光30℃下存放2 h后备用。

2.1.2 生长溶液的制备

在200 mL 0.1 mol/L的CTAB溶液中依次加入10 mL 10 mmol/L的氯金酸、2 mL 10 mmol/L的硝酸银、4 mL 1 mol/L的盐酸,依次间隔为15 min,使其混合均匀,在剧烈搅拌下,快速加入1.6 mL 0.1 mol/L的抗坏血酸,30 s后加入5 mL种子,继续搅拌30 s即可完成,在30℃下避光静置过夜。

2.2 金纳米双锥体的提纯

将制备的双锥体以12 000 r/min离心15 min,去除上清液保留沉淀,使其重新分散在150 mL 0.08 mol/L的CTAC溶液中,然后加入5 mL 0.1 mol/L的硝酸银,搅拌15 min,再加入15 mL 0.1 mol/L的抗坏血酸,在65℃下反应4 h。反应结束后离心,使沉淀重新分散在150 mL 0.1 mol/L的CTAB溶液中静置过夜。第二天去除上清液,保留黑色沉淀,分散到100 mL水中,加入0.75 mL 30%的过氧化氢溶液和1.65 mL 25%的氨水,静置3 h,上清液即为纯化的金纳米双锥体。

2.3 纳米胶囊的制备

取3 mL双锥体离心2次,重新分散在去离子水中,使其体积为100 μL ,浓度约为16%,再加入1 mL正丁醇,通过超声震荡使其乳化,沉淀4 h,有黑色物质沉淀,即纳米胶囊。

2.4 3D SERS基底的制备

取5 μL 纳米胶囊于干净的硅片上,自然烘干即可使用。

2.5 污染物的 SERS 检测

2.5.1 灵敏度检测

结晶紫 (CV) 由于优秀的性能被作为 SERS 探针分子来进行灵敏度的检测, 取 15 μL 浓度梯度为 10^{-5} 、 10^{-6} 、 10^{-7} 、 10^{-8} 、 10^{-9} mol/L 的 CV 溶液滴在纳米胶囊的 SERS 基底上, 无需干燥即可检测。

2.5.2 重复性检测

取 10^{-6} mol/L 的 CV 基底, 任意选取 30 个点进行检测。

2.5.3 孔雀石绿 (MG) 的 SERS 检测

用甲醇来配置一系列浓度为 10^{-5} 、 10^{-6} 、 10^{-7} 、 10^{-8} 、 10^{-9} mol/L 孔雀石绿 (MG) 溶液, 分别取 15 μL 溶液滴在制备好的基底上, 无需干燥即可使用。

2.5.4 福美双 (THR) 的 SERS 检测

用甲醇来配置一系列浓度为 10^{-5} 、 10^{-6} 、 10^{-7} 、 10^{-8} 、 10^{-9} mol/L THR 溶液, 分别取 15 μL 溶液滴在制备好的基底上, 无需干燥即可使用。

2.5.5 噻苯咪唑 (TBZ) 的 SERS 检测

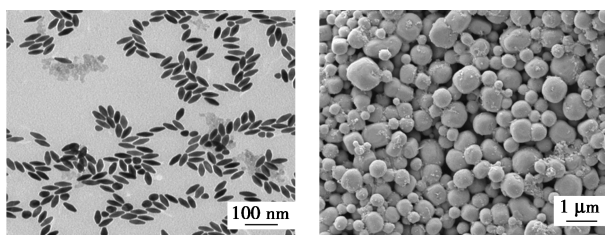
用甲醇来配置一系列浓度为 10^{-5} 、 10^{-6} 、 10^{-7} 、 10^{-8} 、 10^{-9} mol/L THR 溶液, 分别取 15 μL 溶液滴在制备好的基底上, 无需干燥即可使用。

以积分时间 3 s, 激发波长 633 nm, 物镜倍数 50 倍, 拉曼光谱 $600 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 来进行拉曼检测。

3 结果与讨论

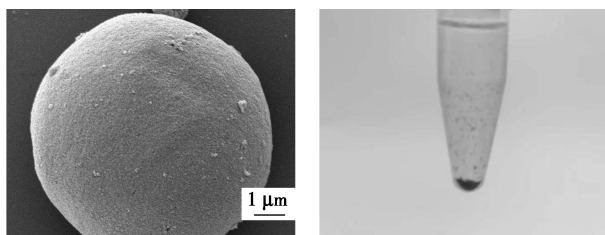
3.1 金纳米双锥体和纳米胶囊的表征

图 1(a) 为金纳米双锥体的 TEM 图, 从图 1(a) 中可以看出粒子大小均一, 外形一致, 经过提纯后纯



(a) 金纳米双锥体的 TEM 图

(b) 纳米胶囊大面积 SEM 图



(c) 单个纳米胶囊的 SEM 图

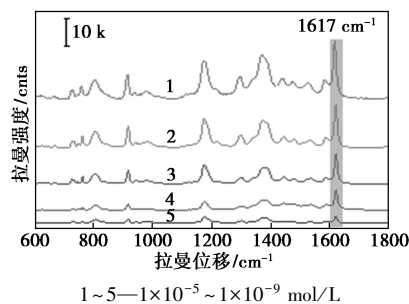
(d) 沉淀后纳米胶囊的实物图

图 1 金纳米双锥体的 TEM 图和纳米胶囊的 SEM 图和实物图

度接近 100%, 长度约为 55 nm, 表面的能量适合组装成纳米胶囊, 组装后具有各向异性。图 1(b)、(c) 是纳米胶囊大面积和单个胶囊的 SEM 图, 从图 1(b)、(c) 中可以清楚地看到纳米级别的双锥体在水和正丁醇的乳化体系中形成了几百纳米到两微米的纳米胶囊, 其独特的球形结构, 双锥体组装后具有各向异性, 而且具有优异的机械性能, 具有更大的表面积, 在其表面可以提供大量的“热点”, 同时在液相中可以快速吸附污染物, 与其他需要预处理的传统 SERS 基底相比, 无疑更加方便快速。图 1(d) 可以清楚地观察到上清液为正丁醇, 下方的黑色物质即为纳米胶囊, 只需静置 2 h 即可得到产物。

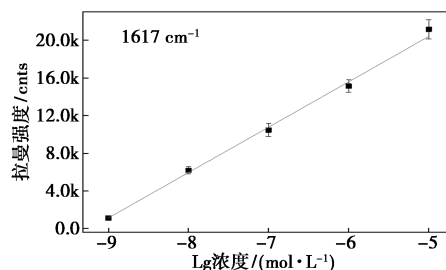
3.2 纳米胶囊的灵敏性和重复性检测

选用结晶紫 (CV) 作为 SERS 探针分子来进行灵敏性和重复性检测。由图 2(a) 可以看出 CV 拉曼特征峰为 807 、 920 、 1174 、 1376 、 1617 cm^{-1} 。其中 807 、 1174 cm^{-1} 处的拉曼特征峰是由 C—H 键弯曲振动导致的; 920 、 1376 cm^{-1} 处的拉曼特征峰是因为放射状芳香骨架振动与 N—苯基振动导致的; 1617 cm^{-1} 处的特征峰归因于 C—C 环面内伸缩振动^[11]。在图 2(a) 中, 在 1617 cm^{-1} 处, 10^{-5} mol/L 浓度的基底拉曼强度可以达到 21 969 cnts, 同时检测限可以达到 10^{-9} mol/L, 具有很高的灵敏度, 在不同的特征峰上, 拉曼强度随着系列浓度呈正相关。在图 2(b) 中, 选用在 1617 cm^{-1} 的特征峰上, 做 10^{-5} 到 10^{-9} mol/L 浓度对数与拉曼强度的关系, 呈现出比较标准的正相关关系, 证明了基底的可靠性。在

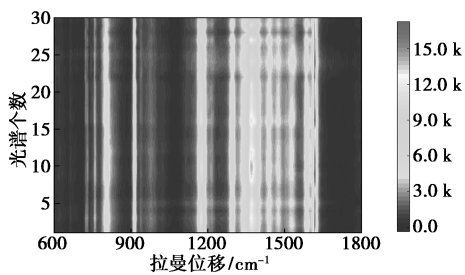


1~5— $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-9}$ mol/L

(a) 不同浓度 CV 的 SERS 光谱图



(b) CV 的拉曼强度与浓度对数关系



(c) 区域二维映射图

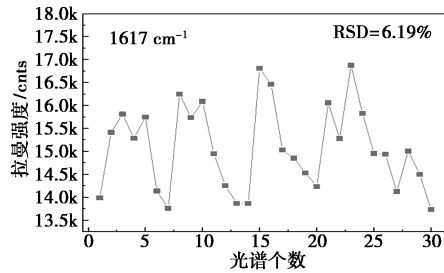
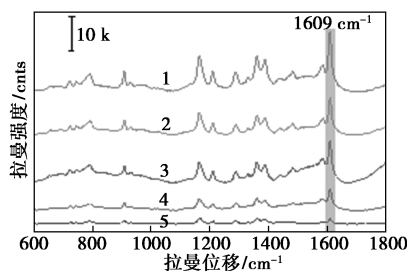
(d) CV 在 1 617 cm⁻¹ 处拉曼强度的散点图

图 2 CV 灵敏性和重复性的相关图

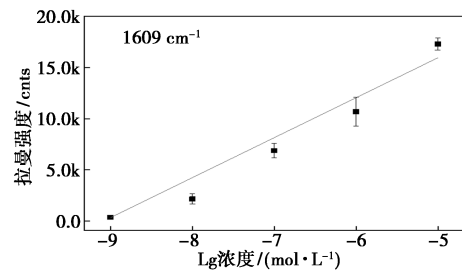
10^{-6} mol/L 纳米胶囊基底上随机选取 30 个点测其拉曼强度,做二维映射图 2(c),不同颜色代表不同的拉曼强度,同一拉曼位移的颜色较为均一,表明纳米胶囊基底的重复性较强。为了更直观地观察纳米胶囊活性基底重复性,在 10^{-6} mol/L 随机取 30 个光谱数据,在 $1 617 \text{ cm}^{-1}$ 处,用 30 个光谱的拉曼强度做散点图,得到图 2(d)。计算得出相对标准偏差 (RSD) 为 6.19%,说明离散程度很小,纳米胶囊基底的重复性很强。

3.3 抗生素孔雀石绿(MG)的 SERS 检测

为了验证纳米胶囊基底快速检测食品污染物的性能,选用了 MG。MG 的拉曼特征峰值为 $788, 910, 1 164, 1 219, 1 399, 1 609 \text{ cm}^{-1}$ 。 788 cm^{-1} 为 C—H 表面平面外振动; 910 cm^{-1} 为平面内碳氢键弯曲振动; $1 164 \text{ cm}^{-1}$ 为芳香苯环伸缩振动; $1 219 \text{ cm}^{-1}$ 处为 C—H 振动; $1 399 \text{ cm}^{-1}$ 为 N-苯基的拉伸振动; $1 609 \text{ cm}^{-1}$ 处为 CC 伸缩之间的耦合^[16]。由图 3(a) 可以得知对 MG 的检测极限可以达到 10^{-9} mol/L,这表明了该基底可以进行 SERS 的定量分析,在 5 个

1~5— $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-9}$ mol/L

(a) 不同浓度 MG 的 SERS 光谱图



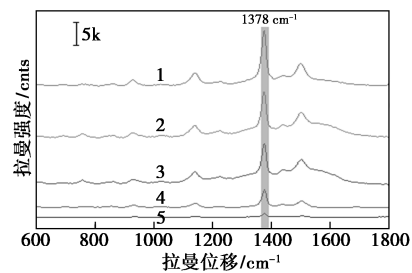
(b) MG 的拉曼强度与浓度对数关系

图 3 MG 的 SERS 检测图

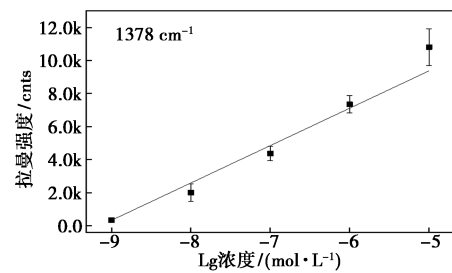
浓度中随机挑选 3 组拉曼光谱数据,取特征峰 $1 609 \text{ cm}^{-1}$ 的值,做对数浓度与拉曼强度的关系图 3(b),两者呈正相关,重复性强,表明可以检测 MG。

3.4 农药残留物福美双(THR)的 SERS 检测

THR 的拉曼特征峰在 $930, 1 139, 1 378, 1 500 \text{ cm}^{-1}$ 处。 930 cm^{-1} 处来源于 C—N、C=S 拉伸振动;C—N 键和—CH₃ 的拉伸振动使拉曼位移处于 $1 378, 1 500 \text{ cm}^{-1}$ 形成拉曼特征峰;C—N 和对称—CH₃ 拉伸和变形振动导致 $1 384 \text{ cm}^{-1}$ 处形成拉曼特征峰^[17]。由图 4(a) 中可以看出对 THR 的检测达到 10^{-9} mol/L,表明其 SERS 性能优异。选取特征峰在 $1 378 \text{ cm}^{-1}$,每个浓度的基底上随机取 3 个点,做浓度对数和拉曼强度的散点图 4(b),可以看出呈正相关。表明纳米胶囊基底可以对 THR 进行 SERS 检测。

1~5— $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-9}$ mol/L

(a) 不同浓度 THR 的 SERS 光谱图



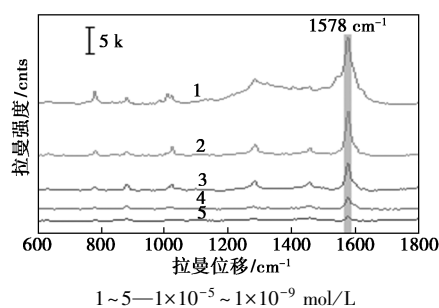
(b) THR 的拉曼强度与浓度对数关系

图 4 THR 的 SERS 检测图

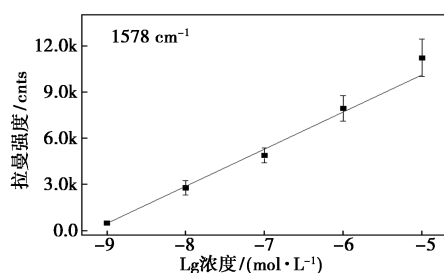
3.5 水果表皮噻苯咪唑(TBZ)的 SERS 检测

TBZ 的拉曼特征峰位于 $780, 1 023, 1 287,$

1 306、1 458、1 578、1 593 cm^{-1} , C—H 键的表面弯曲振动使拉曼位移位于 780、1 023 cm^{-1} 处形成拉曼特征峰; C—H 表面振动和环振动导致 1 287、1 306 cm^{-1} 上形成拉曼特征峰; C—N 键的伸缩振动导致在 1 458 cm^{-1} 上形成拉曼特征峰; C 环的拉伸振动是 1 578 cm^{-1} 处形成峰的诱因^[18]。TBZ 是一种中性和疏水性分子, 由于缺乏静电吸引力, 对不带电的纳米胶囊表面的亲和力较低。TBZ 分子含有仲胺基团, 可在低 pH 时发生质子化^[19]。因此, 添加 0.1 mol/L HCl 将 TBZ 溶液的 pH 降低至 4, 以诱导 TBZ 的胺基与纳米胶囊的硼氢化物离子(BH_4^-)之间的静电吸引力。在低 pH 下, 纳米粒子会聚集, 然而纳米胶囊却不会, 不影响 SERS 测量。从图 5(a) 中可以看出对 TBZ 的检测可以达到 10^{-9} mol/L, 表明其 SERS 性能很灵敏, 在拉曼特征峰为 1 578 cm^{-1} 处, 取 5 个浓度随机的 3 个拉曼光谱图, 做浓度对数和拉曼强度的图 5(b), 两者为正相关的关系, 重复性较好, 说明可以进行对 TBZ 的检测。



(a) 不同浓度 TBZ 的 SERS 光谱图



(b) TBZ 的拉曼强度与浓度对数关系

图 5 TBZ 的 SERS 检测图

4 结论

利用液液两相乳化组装, 成功制备了一种可以在液相中直接进行定量检测的新型 3D SERS 基底, 这些纳米粒子具有六角形紧密堆积的多层壳层, 并且由于强的粒子间等离子体耦合而表现出较低的反射率和强的宽带吸收, 在组装成胶囊时, 金纳米双锥体呈各向异性, 相比于传统的一维二维 SERS 基底,

3D 等离子体纳米胶囊具有先进的样品预处理优势, 更大的总表面积和更大的灵活性, 在进行 SERS 检测时, 无疑更具有实际应用的意义。对 CV、MG、THR、TBZ 4 种常见的食品污染物的检测均能达到 10^{-9} mol/L, 表明纳米胶囊基底的灵敏性很高, 同时对 CV 的重复性检测的 RSD 值很小, 表明重复性很好。综上所述, 为 SERS 检测提供了一种新型的液相定量检测的 3D SERS 基底, 在未来实际应用中具有很大的潜力。

参考文献

- [1] Jiang L, Hassan M M, Ali S, *et al.* Evolving trends in SERS-based techniques for food quality and safety: A review[J]. Trends In Food Science & Technology, 2021, 112: 225-240.
- [2] 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]. Chemistryselect, 2020, 5(1): 354-359.
- [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(7): 2862-2868.
- [4] Arenas R V, Johnson N A. Liquid chromatographic fluorescence method for multiresidue determination of thiabendazole and 5-hydroxythiabendazole in milk[J]. Journal of AOAC International, 1995, 78(3): 642-646.
- [5] Sun Y, Shi L, Mi L, *et al.* Recent progress of SERS optical nanosensors for miRNA analysis[J]. Journal Of Materials Chemistry B, 2020, 8(24): 5178-5183.
- [6] Zhang C, Chen S, Jiang Z, *et al.* Highly sensitive and reproducible sers substrates based on ordered micropillar array and silver nanoparticles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(24): 29222-29229.
- [7] Zheng T, Zhou Y, Feng E, *et al.* Surface-enhanced raman scattering on 2d nanomaterials: Recent developments and applications dagger[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2021, 39(3): 745-756.
- [8] Liu S Y, Tian X D, Zhang Y, *et al.* Quantitative surface-enhanced raman spectroscopy through the interface-assisted self-assembly of three-dimensional silver nanorod substrates [J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(12): 7275-7282.
- [9] Hu Wenyao, Xia Ling, Hu Yufei, *et al.* Recent progress on three-dimensional substrates for surface-enhanced Raman spectroscopic analysis[J]. Microchemical Journal, 2022, 172(PA).
- [10] Zhang Q, Lee Y H, Phang I Y, *et al.* Hierarchical 3D SERS substrates fabricated by integrating photolithographic microstructures and self-assembly of silver nanoparticles[J]. Small, 2014, 10(13): 2703-2711.
- [11] Gusebnikova O, Dvorankova B, Kakisheva K, *et al.* Rapid SERS-based recognition of cell secretome on the folic acid-functionalized gold gratings[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2019, 411(15): 3309-3319.

(下转第 229 页)

合反应制备的 LCOF TaTa 在不同溶剂中具有不同的荧光强度,荧光峰位与溶剂极性呈线性关系。该 LCOF TaTa 对有机溶剂中的痕量水敏感,可作为检测有机溶剂中水含量的荧光探针。

参考文献

- [1] 丁娜,田庆勤,赵志刚,等.基于 FRET 机制的硫化氢荧光探针的合成及其性能研究[J].现代化工,2021,41(3):240-243,250.
- [2] 胡春洋,单玉华,刘平,等.基于共价有机骨架的固体酸催化剂合成及评价[J].现代化工,2020,40(10):124-130.
- [3] Albacete P A, López-Moreno, Mena-Hernando S, et al. Chemical sensing of water contaminants by a colloid of a fluorescent imine-linked covalent organic framework[J].Chemical Communications, 2019,55(10):1382-1385.
- [4] Zhu M W, Xu S Q, Wang X Z, et al. The construction of fluorescent heteropore covalent organic frameworks and their applications in spectroscopic and visual detection of trinitrophenol with high selectivity and sensitivity [J]. Chemical Communications, 2018, 54(18):2308-2311.
- [5] Zhang C L, Zhang S M, Yan Y H, et al. Highly fluorescent polyimide covalent organic nanosheets as sensing probes for the detection of 2,4,6-trinitrophenol [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(15):13415-13421.
- [6] Chen G, Lan H H, Cai S L, et al. Stable hydrazone-linked covalent organic frameworks containing O, N, O'-chelating sites for Fe(III) detection in water[J].ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(13):12830-12837.
- [7] Wang S, Liu Y C, Yu Y, et al. Conjugated microporous polymers based on biphenylene for CO₂ adsorption and luminescence detection of nitroaromatic compounds [J]. New Journal of Chemistry, 2018, 48:9482-9487.
- [8] Chen Y J, Zhang C Y, Xie J Y, et al. Covalent organic frameworks as a sensing platform for water in organic solvent over a broad concentration range [J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1109:114-121.
- [9] Ma W Y, Jiang S, Zhang W, et al. Covalent organic frameworks with electron-rich and electron-deficient structures as water sensing scaffolds [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2020, 41(24). DOI:10.1002/marc.202000003.
- [10] 钱海龙,严秀平.双荧光发射共价有机骨架及其痕量水传感应用[C].中国化学会第十三届全国分析化学学会论文集(一), 2018:859-860.
- [11] Deng L L, Kang X, Quan T, et al. Highly crystalline covalent organic frameworks act as a dual functional fluorescent-sensing platform for myricetin and water, and adsorbents for myricetin [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(28):33449-3346.
- [12] Jiang S, Meng L C, Ma W Y, et al. Dual-functional two-dimensional covalent organic frameworks for water sensing and harvesting [J]. Materials Chemistry Frontiers, 2021, 5(11):4193-4201.
- [13] Wang L L, Yang C X, Yan X P. Exploring fluorescent covalent organic frameworks for selective sensing of Fe³⁺ [J]. Science China: Chemistry, 2018, 61(11):132-136.
- [14] 汪亦凡,吴敏,佟政阳,等.绿色荧光碳点的合成研究及荧光量子产率的测定[J].山东化工,2020,49(2):84-86.
- [15] Parker C A, Rees W T. Correction of fluorescence spectra and measurement of fluorescence quantum efficiency [J]. Analyst, 1960, 85(1013):587-600.
- [16] Gomes R, Bhanja P, Bhaumik A. A triazine-based covalent organic polymer for efficient CO₂ adsorption [J]. Chemical Communications, 2015, 51(49):10050-10053.
- [17] Reichardt C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators [J]. Chemical Reviews, 1994, 94(8):2319-2358.
- [18] 杨洗,潘祖亭,马勇.用罗丹明 B 作标准物测定二氯荧光素的荧光量子产率[J].分析科学学报,2003,(6):588-589. ■
- [12] Yu L, Yu X Y, Lou X W D. The design and synthesis of hollow micro/nanostructures: Present and future trends [J]. Adv Mater, 2018, 30(38):e1800939.
- [13] Liu Dilong, Zhou Fei, Li Cuncheng, et al. Black gold: Plasmonic colloidosomes with broadband absorption self-assembled from monodispersed gold nanospheres by using a reverse emulsion system [J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(33):9732-9736.
- [14] Phan-Quang G C, Lee H K, Phang I Y, et al. Plasmonic colloidosomes as three-dimensional sers platforms with enhanced surface area for multiphase sub-microliter toxin sensing [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2015, 54(33):9691-9695.
- [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] Choi M, Kim S, Choi S H, et al. Highly reliable SERS substrate based on plasmonic hybrid coupling between gold nanoislands and periodic nanopillar arrays [J]. Optics Express, 2020, 28(3):3598-3606.
- [17] Han D, Li B, Yang S, et al. Facile synthesis of Fe₃O₄@ Au core-shell nanocomposites as an SERS substrate for the detection of thiram [J]. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, 2019, 40(10):2067-2074.
- [18] Oliveira M J S, Rubira R J G, Furini L N, et al. Detection of thiazobenzazole fungicide/parasiticide by SERS: Quantitative and mechanism [J]. Applied Surface Science, 2020, 517:145786-145794.
- [19] Wei H, Vikesland P J. pH-Triggered molecular alignment for reproducible SERS detection via an aulp/nanocellulose platform [J]. Scientific Reports, 2015, 5:18131-18141. ■

(上接第 224 页)