

## 分析测试

# 高密度 Au@Ag 核壳纳米颗粒复合 PA66 纳米纤维的合成及对染料的 SERS 检测

蔡城<sup>1,2</sup>, 刘锦程<sup>1,3</sup>, 纪泼<sup>1,3</sup>, 林永兴<sup>1\*</sup>, 陈林<sup>1</sup>

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所, 中国科学院光伏与节能材料重点实验室, 安徽合肥 230031; 2. 中国科学技术大学研究生院科学岛分院, 安徽合肥 230026; 3. 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽合肥 230601)

**摘要:** 基于 PA66 片晶结构实现了银包金核壳纳米颗粒 (Au@AgNPs) 在 PA66 纳米纤维表面的原位高密度组装, 系统探究了反应时间对复合纤维膜微观形貌的影响, 并对复合纤维膜的 SERS 性能进行了研究。结果表明, 复合纤维膜上组装的纳米颗粒粒径随反应时间增加而增大, 复合纤维膜 (反应时间为 10 min) 有着最高的 SERS 活性, 对罗丹明 6G (R6G) 具有较高的检测灵敏性和信号再现性, 同时, 对染料分子罗丹明 B、结晶紫 (CV) 和孔雀石绿 (MG) 均具有良好的检测灵敏度, 检测限分别为  $10^{-9}$ 、 $10^{-10}$ 、 $10^{-10}$  mol/L。

**关键词:** 核壳结构; 高密度; 贵金属; 表面增强拉曼散射; 纳米纤维; 染料

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)01-0234-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.043

## Synthesis of high-density Au@Ag core-shell nanoparticles composite PA66 nanofibers and application in SERS detection of dyes

CAI Cheng<sup>1,2</sup>, LIU Jin-cheng<sup>1,3</sup>, JI Po<sup>1,3</sup>, LIN Yong-xing<sup>1\*</sup>, CHEN Lin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Photovoltaic and Energy Conservation Materials, Solid State Physics Research Center, Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. Sciences Island Branch, Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China)

**Abstract:** Based on PA66's crystal structure, the in-situ high-density assembly of Au@Ag core-shell nanoparticles (Au@AgNPs) on the surface of PA66 nanofibers is realized, the influence of reaction time on the micromorphology of composite fiber membranes is systematically explored, and the surface enhanced Raman scattering (SERS) properties of composite fiber membranes are studied. Results show that the particle size of the nanoparticles assembled on the composite fiber membrane increases with the longer reaction time, and the composite fiber membrane prepared in 10 min of reaction time has the highest SERS activity, and exhibits high detection sensitivity and signal reproducibility for Rhodamine 6G. It also delivers good detection sensitivity for the dye molecules such as Rhodamine B, crystal violet (CV) and malachite green (MG), with detection limits of  $10^{-9}$ ,  $10^{-10}$  and  $10^{-10}$  mol·L<sup>-1</sup>, respectively.

**Key words:** core-shell structure; high density; noble metal; surface enhanced Raman scattering; nanofiber; dye

有机芳香族化合物及其衍生物染料是废水中比较常见的一类污染物, 普遍具有高毒性、致突变性和致癌性<sup>[1]</sup>, 广泛存在于纺织业<sup>[2]</sup>、石化<sup>[3]</sup>、医药<sup>[4]</sup>、塑料<sup>[5]</sup>、造纸<sup>[6]</sup>等行业的工业原料或产物中。这些染料能随着废水轻易渗入周围的水体和土壤环境中, 其毒性会对周围的动植物带来严重威胁; 同时, 水体中的这些染料分子还会因人类间接摄入危及人类健康, 给人类带来各种疾病, 许多国家已将此类污染物列入水中优先控制污染物黑名单<sup>[7]</sup>。因此, 开

发出一种简单、高效的方法实现对染料分子的高灵敏检测, 具有重要的意义。

表面增强拉曼光谱 (SERS) 是在拉曼光谱的基础上发展出的一种分析技术, 不仅继承了拉曼光谱制样要求低、对样品无损伤、应用范围广、检测速度快等优点<sup>[8]</sup>; 借助 SERS 增强基底的作用, 能实现对痕量物质甚至单分子水平的高灵敏检测<sup>[9]</sup>, 成功解决了拉曼光谱长期存在的信号强度弱的问题。随着便携式手持拉曼光谱仪成功制备和应用, SERS 技

收稿日期: 2023-04-17; 修回日期: 2023-11-08

基金项目: 中科院合肥物质科学研究院院长基金项目 (YZJZX202015); 国家自然科学基金联合基金项目 (U21A2094)

作者简介: 蔡城 (1997-), 男, 硕士生; 林永兴 (1972-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为纳米结构材料合成与应用, 通讯联系人, yxlin@issp.ac.cn。

术使得原地实时取样检测成为可能,是一种极具发展前景的检测方法,被广泛应用于生物医疗<sup>[10]</sup>、环境监测<sup>[11]</sup>、食品安全<sup>[12]</sup>、化学<sup>[13]</sup>等多个领域。增强基底材料是影响 SERS 检测灵敏度的关键性因素。近些年来,基底材料经历了从零维/一维基底和二维基底向三维基底,以及从刚性基底向柔性基底的逐步发展。三维 SERS 基底能在单位面积上形成更多的“热点”,能提供更加优异的 SERS 性能,且具有预处理优势<sup>[14]</sup>;柔性基底能与任意表面贴合良好,以进行原位和实时检测,且便于现场取样<sup>[15]</sup>;三维柔性 SERS 基底已成为目前 SERS 领域的研究热点。

核壳结构纳米颗粒由内核和不同材料制成的外壳组成。不同材料的结合能给纳米颗粒带来不同的性能变化<sup>[16]</sup>;通过改变核和壳的尺寸、形貌、成分可以轻松、显著地调整核壳纳米颗粒的性质<sup>[17]</sup>。核壳纳米颗粒具有独特的物理和化学性质,广泛应用于药物传递和释放<sup>[18]</sup>、生物成像<sup>[19]</sup>、催化<sup>[20]</sup>和振动光谱<sup>[21]</sup>等领域。与单金属纳米颗粒相比,核壳结构纳米颗粒表现出一些特殊的性质,包覆在核上的外壳可以显著地改变光学性能和电子结构,由于介电常数的明显变化和电子跨边界共享,具有独特的 LSPR 特性,被广泛应用于 SERS 领域<sup>[22]</sup>。但是,核壳结构纳米颗粒在 SERS 应用时往往信号再现性很差,将其沉积在固态基底上能有效改善信号再现性<sup>[23]</sup>。

本文中借助片晶结构在 PA66 纳米纤维表面组装高密度金纳米颗粒(AuNPs),然后以 AuNPs 为种子,原位还原制得组装有高密度核壳结构银包金纳米颗粒(Au@AgNPs)的三维柔性复合纳米纤维膜(Au@AgNPs-PA66 NFSKs)。探究了反应时间对复合纤维膜微观形貌和 SERS 性能的影响,并进一步测试了复合纤维膜的 SERS 信号再现性和对多种染料分子的检测灵敏性。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

聚酰胺 66(PA66),Aldrich-429171,购自 Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司。甲酸,纯度为 88%;乙二醇,纯度>99%;无水乙醇,纯度 $\geq$ 99.5%;氯金酸,纯度>99.9%;柠檬酸钠,纯度为 98%;硝酸银,纯度为 99.98%;氢氧化钠,纯度为 97%;氨水,纯度为 25%~28%;罗丹明 6G,纯度为 95%;罗丹明 B,纯度 $\geq$ 95%;结晶紫,纯度为 98%;孔雀石绿,纯度为

95%;以上试剂均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。所有试剂收到后均未经纯化直接使用。去离子水,由 HOKEE-C1-10 分析型超纯水机制备。

### 1.2 仪器

高性能聚焦离子束双束系统(SEM, AURIGA),德国 ZEISS 公司生产;高分辨透射电子显微镜(JEM-2010),日本 JEOL 公司生产;X 射线衍射仪(Rigaku Smartlab 9 kW),日本理学株式会社生产;激光共焦拉曼光谱仪(LabRAM HR800),法国 Horiba Jobin Yvon 公司生产;分析型超纯水机(HOKEE-C1-10),合肥宏科仪器有限公司生产。

### 1.3 Au@AgNPs-PA66 NFSKs 复合纤维膜的制备

#### 1.3.1 静电纺丝 PA66 纳米纤维膜的制备

配制 7%的 PA66/甲酸纺丝溶液,并用于静电纺丝,注射泵推进速度为 200  $\mu$ L/h,高压电源电压为 20 kV,纺丝不锈钢针头(内径为 0.84 mm)与接收装置距离为 14 cm,经 8 h 连续纺丝后,得到静电纺丝 PA66 纳米纤维膜(PA66 NFs);将纤维膜在常温无尘环境中放置 3 d,使纤维中残留溶剂完全挥发。

#### 1.3.2 PA66 串晶纳米纤维的制备

从纳米纤维膜剪下 30 片约 4 mm $\times$ 4 mm 的方形小片,80 $^{\circ}$ C 保温 15 min 以上。配制质量分数 0.01%的 PA66/乙二醇溶液(190 $^{\circ}$ C 使 PA66 完全溶解于乙二醇),降温至 150 $^{\circ}$ C 后保温 30 min 使温度稳定,将 30 片纤维膜小片加入溶液中,缓慢搅拌,孵育 30 min 后停止反应。冷却 15 min,将纤维膜从溶液中取出,并依次放入去离子水和无水乙醇中进行 3 次反复清洗,制得 PA66 串晶纳米纤维膜(PA66 NFSKs)。

#### 1.3.3 金纳米颗粒复合 PA66 纳米纤维膜的制备

采用 Frens 法制备 AuNPs。取质量分数 1%的氯金酸 3 mL 稀释成 100 mL 并加入 250 mL 圆底烧瓶,然后向其中加入 6 片 PA66 NFSKs 和搅拌子,将圆底烧瓶置于 150 $^{\circ}$ C 油浴锅中加热并剧烈搅拌,待溶液沸腾后,加入 10 mL 预先配制的质量分数 10%的柠檬酸钠水溶液,继续加热 40 min,取出膜并用去离子水反复清洗 3 次,得到金纳米颗粒复合 PA66 纳米纤维膜(AuNPs-PA66 NFSKs)。

#### 1.3.4 Au@AgNPs-PA66 NFSKs 复合纤维膜的制备

向试管中加入 1 mL 质量分数 1%的 AgNO<sub>3</sub> 溶液,接着滴加 1 滴质量分数 10%的 NaOH 溶液,此时有大量棕灰色沉淀生成,将氨水按体积比为氨水:

水 = 1 : 5 的比例进行稀释,然后将稀释后的氨水缓慢滴入试管中(边滴边摇),当沉淀刚好完全消失时停止滴加,得到银氨溶液。向其中加入 1 片 AuNPs-PA66 NFSKs 复合纤维膜,然后将试管置于 60℃ 油浴锅,反应 30 min 后取出膜并洗涤干燥,制得 Au@AgNPs-PA66 NFSKs 复合纤维膜。在探究反应时间对复合纤维膜的影响时,保持其他条件不变,仅改变反应时间。

#### 1.4 复合纤维膜 SERS 性能测试

检测前将复合纤维膜浸泡在 20 mL 不同浓度待检测物质溶液中,1 h 后取出并常温干燥,然后用于拉曼检测;检测时所用激光波长为 532 nm,激光强度为 D1,扫描时长为 1 s,扫描次数为 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Au@AgNPs-PA66 NFSKs 复合纤维膜

Au@AgNPs-PA66 NFSKs 复合纤维膜的制备主要包括静电纺丝制备 PA66 NFs、溶液结晶制备 PA66 NFSKs、AuNPs 自组装制备 AuNPs-PA66 NFSKs 和“银镜反应”制备 Au@AgNPs-PA66 NFSKs 4 个步骤。利用高性能聚焦离子束双束系统对各阶段薄膜的微观形貌进行表征,结果如图 1 所示。

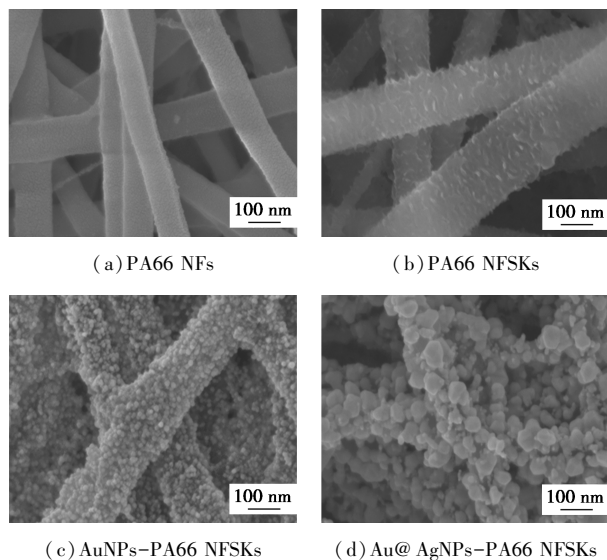


图 1 不同薄膜的微观形貌 SEM 图

从图 1(a)可知,原始静电纺丝 PA66 纳米纤维(PA66 NFs)中,纤维相互交错,呈三维网状结构,此时纤维表面较为光滑;当经溶液结晶处理后,纤维表面明显变得粗糙,出现尺寸较小的片状晶体,形成 PA66 串晶纳米纤维(PA66 NFSKs),如图 1(b)所示;AuNPs 在纤维表面组装后,纤维表面形貌如图 1

(c),纤维表面密集地包覆着 AuNPs,颗粒粒径很小;图 1(d)为 Au@AgNPs-PA66 NFSKs 复合纤维膜的 SEM 图,可见纤维表面被各种不同粒径的纳米颗粒紧密地包覆,小颗粒呈球形,随着颗粒粒径的增大,颗粒逐渐向片状转变。

为了进一步研究 Au@AgNPs-PA66 NFSKs 复合纤维膜中纳米颗粒的结构,利用 TEM 对其进行分析,结果如图 2 所示。样品通过长时间超声将纤维分散在乙醇中制得,过程中会导致颗粒脱落,故观察到的纤维表面纳米颗粒密度较小。由图可知,纤维表面纳米颗粒的颜色出现分层,内层为深色(Au),外层为浅色(Ag),说明纤维表面颗粒呈 Au@Ag 核壳结构。

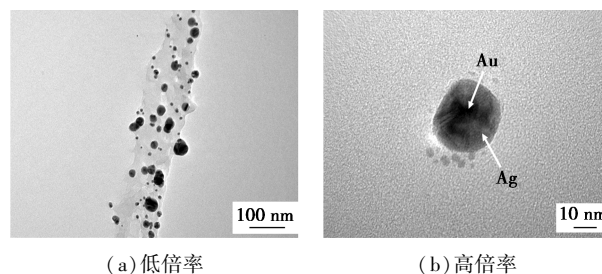


图 2 Au@AgNPs-PA66 NFSKs 复合纤维膜的 TEM 图

### 2.2 反应时间对复合纤维膜微观形貌的影响

为了研究反应时间对 Au@AgNPs-PA66 NFSKs 复合纤维膜微观形貌的影响,通过扫描电子显微镜对不同反应时间 0(AuNPs-PA66 NFSKs)、1、3、10、30、60 min 制得的复合纤维膜的微观形貌进行观察,结果如图 3 所示。反应开始 1 min 时,SEM 图中整体颗粒粒径变化不明显,但可见局部地方颗粒粒径变大,这是 Ag 开始包覆到 AuNPs 表面导致的;到 3 min 时,Ag 在 AuNPs 上继续生长,颗粒粒径进一步增加,颗粒间间隙明显减小,且不难发现,前 3 min 内,几乎所有纳米颗粒均呈现球形,颗粒粒径差异不大。反应开始 10 min 后,颗粒粒径进一步增大,可见有少量的球形纳米颗粒开始向片状颗粒转变,局部可见小型片状颗粒,这是由于相邻颗粒相距过近,发生聚集导致;此时纤维表面纳米颗粒的粒径均匀性开始降低,颗粒形貌仍以球形为主。进一步延长反应时间,大量相邻的球形纳米颗粒发生聚集,向小型片状颗粒转变;反应时间为 30 min 时,可见纤维表面纳米颗粒数量明显减少,颗粒粒径显著增加;反应时长为 60 min 时,小粒径球形纳米颗粒几乎消失,片状颗粒粒径显著增大,较大的颗粒粒径接近 100 nm。

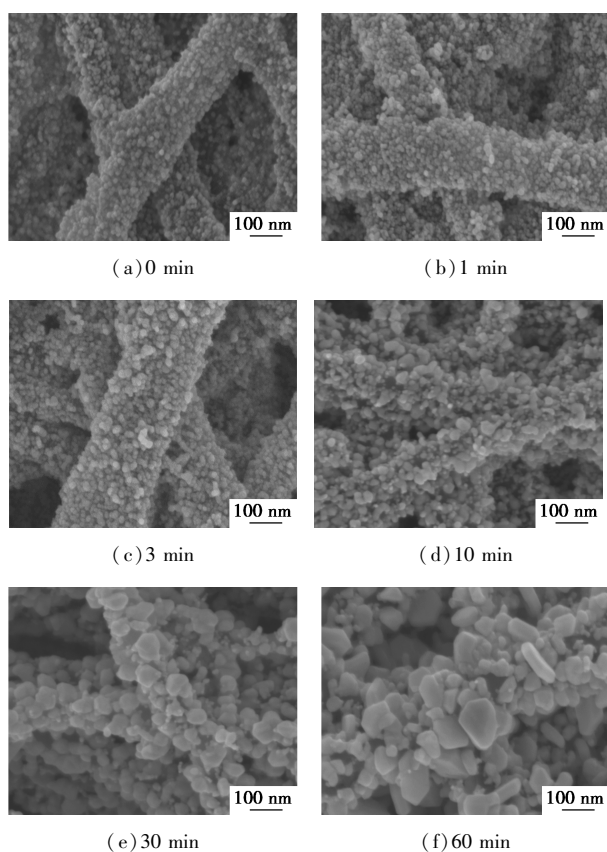


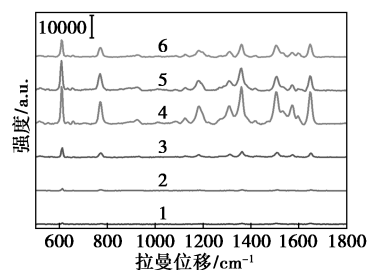
图 3 不同反应时间制得的 Au@AgNPs-PA66 NFSKs 复合纤维膜的 SEM 图

## 2.3 复合纤维膜 SERS 性能研究

### 2.3.1 反应时间对复合纤维膜 SERS 性能的影响

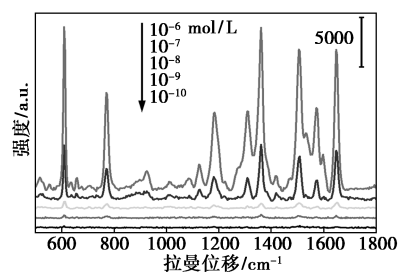
为了探究反应时间对 Au@AgNPs-PA66 NFSKs 复合纤维膜 SERS 性能的影响,分别将不同反应时间 0、1、3、10、30、60 min 制得的复合纤维膜作为 SERS 基底,用于增强  $10^{-6}$  mol/L 的 R6G 拉曼信号,结果如图 4(a) 所示。以 AuNPs-PA66 NFSKs 复合纤维膜作为 SERS 基底(0 min)时,拉曼光谱中可见极弱的 R6G 特征峰;反应时间为 1 min 的复合纤维膜用作 SERS 基底时,特征峰强度稍有提升,这是包覆在 AuNPs 上的少量的 Ag 作用的结果。当使用反应时间更长的复合纤维膜作为 SERS 基底时,可见随着反应时间增加,检测到的 R6G 的拉曼信号强度逐渐增加,10 min 时达到最高值;这种拉曼信号增强现象的出现是:①表面裸露的 Ag 壳较柠檬酸根包覆的 AuNPs 有着更佳的 SERS 活性;②Ag 壳包覆在 AuNPs 表面后,2 种金属间发生耦合作用,使得拉曼信号增强;③随着 Ag 壳厚度增大,相邻颗粒间间隙逐渐减小,导致颗粒间耦合作用增强等多方面因素综合作用引起的。反应时间为 30 min 的复合纤维膜作为 SERS 基底时,检测到的 R6G 的拉曼信号强

度开始下降,根据 SEM 图易发现此时大量相邻的纳米颗粒发生聚集,颗粒间的“窄间隙”(“热点”)数量明显减少,最终导致 R6G 的拉曼信号强度不增反降;同理,继续延长反应时间,SERS 效果进一步降低。

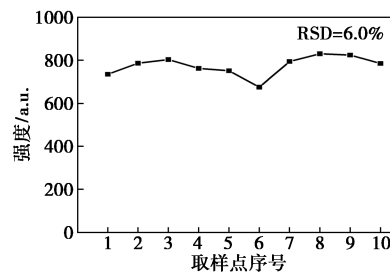


1—0 min; 2—1 min; 3—3 min; 4—10 min; 5—30 min; 6—60 min

(a) 不同反应时间复合膜的 SERS 活性



(b) 不同浓度 R6G 的 SERS 光谱图



(c) 不同取样点的拉曼峰强统计

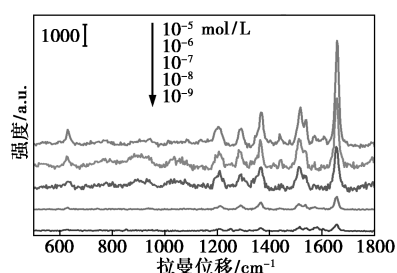
图 4 Au@AgNPs-PA66 NFSKs 复合纤维膜 SERS 性能

SERS 基底的灵敏性是衡量基底性能的一个重要指标。选取以上 SERS 性能最佳的复合纤维膜(反应时间为 10 min),进一步用于检测不同浓度  $10^{-6}$ 、 $10^{-7}$ 、 $10^{-8}$ 、 $10^{-9}$ 、 $10^{-10}$  mol/L 的 R6G,拉曼光谱图如图 4(b) 所示。随着用于检测的 R6G 浓度的降低,检测到的 R6G 的拉曼信号强度也随之显著降低,在检测  $10^{-10}$  mol/L 的 R6G 时,仍可见 R6G 各处特征峰,说明该复合纤维膜对 R6G 具有很高的检测灵敏性。SERS 基底的信号再现性是衡量基底性能的另一重要指标。在复合纤维膜 SERS 基底检测  $10^{-8}$  mol/L R6G 时,随机选取 10 个不同取样点,统计  $612\text{ cm}^{-1}$  处拉曼峰信号强度,结果如图 4(c) 所

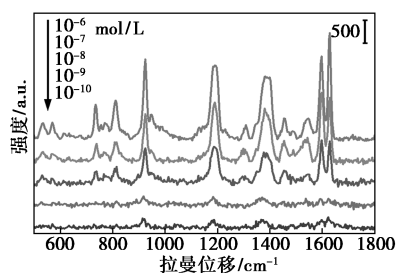
示,计算得到相对标准偏差为 6.0%,不同取样点测得的信号强度差异很小,说明该复合纤维膜 SERS 基底具有良好的信号再现性。

### 2.3.2 不同染料分子的 SERS 检测

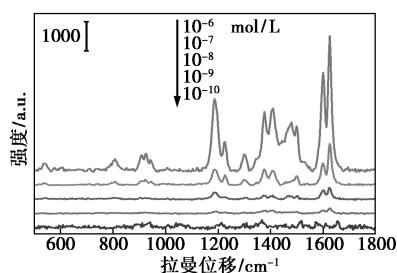
为验证该复合纤维膜 SERS 基底对不同染料分子的检测灵敏性,将 SERS 性能最佳的复合纤维膜(反应时间为 10 min)用于检测不同浓度的罗丹明 B (RB)、结晶紫(CV)和孔雀石绿(MG),测试结果如图 5 所示。复合纤维膜 SERS 基底对 RB、CV 和 MG 均具有良好的检测灵敏性,对 3 种不同染料分子的检测限分别为  $10^{-9}$ 、 $10^{-10}$ 、 $10^{-10}$  mol/L。



(a) 不同浓度 RB 的 SERS 光谱



(b) 不同浓度 CV 的 SERS 光谱



(c) 不同浓度 MG 的 SERS 光谱

图 5 复合纤维膜对 RB、CV 和 MG 的检测灵敏性

## 3 结论

通过原位还原法在纤维表面组装高密度核壳结构 Au@AgNPs,制得三维柔性 Au@AgNPs-PA66 NFSs 复合纤维膜,并探究了反应时间对复合纤维膜微观形貌和 SERS 性能的影响。随着反应时间增加,纤维表面组装的颗粒粒径增大;反应时间为 10 min 时制得的复合纤维膜有着最佳的 SERS 活

性,对 R6G 的检测限可达  $10^{-10}$  mol/L,且对 R6G 再现性检测的 RSD 仅为 6.0%,表明该复合纤维膜 SERS 基底有着良好的信号再现性。另外,此复合纤维膜 SERS 基底在检测不同染料 RB、CV 和 MG 时,检测限分别为  $10^{-9}$ 、 $10^{-10}$ 、 $10^{-10}$  mol/L,均表现出良好的检测灵敏性。核壳结构纳米颗粒在纤维膜上的高密度组装,不仅在单位面积上形成了大量“热点”,带来了良好的检测灵敏性,还改善了核壳结构纳米颗粒信号再现性差的问题;同时,制得的复合纤维膜具有良好的柔性,相较于刚性基底,具有更好的取样和检测便利性。此种三维柔性复合纤维膜 SERS 基底有望被广泛应用于环境保护、食品安全、生物医药、化学分析等多个领域。

## 参考文献

- [1] Wu R, Bi C, Zhang X, *et al.* Construction of two cobalt based bi-functional metal-organic frameworks for enhancing electrocatalytic water oxidation and photocatalytic disposals of hazardous aromatic dyes[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 505: 111450.
- [2] Malik A, Nath M. Ultrafast catalytic reduction of toxic nitroaromatics and organic colouring dyes by using Au/ZIF-11; Efficient wastewater treatment[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 44: 102362.
- [3] Hou Y, Liu Y, Liu M, *et al.* Asymmetrically superwetting Janus Double-layer fabric for synchronous oil removal and catalytic reduction of aromatic dyes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 255: 117663.
- [4] Liu C, Yu L Q, Zhao Y T, *et al.* Recent advances in metal-organic frameworks for adsorption of common aromatic pollutants[J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(7): 342.
- [5] Mantasha I, Hussain S, Ahmad M, *et al.* Two dimensional (2D) molecular frameworks for rapid and selective adsorption of hazardous aromatic dyes from aqueous phase[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 238: 116413.
- [6] Yagub M T, Sen T K, Afroze S, *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 209: 172-184.
- [7] Das R, Syu V S, Paumo H K, *et al.* Silver decorated magnetic nanocomposite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PPy-MAA}/\text{Ag}$ ) as highly active catalyst towards reduction of 4-nitrophenol and toxic organic dyes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 546-558.
- [8] Huo D, Chen B, Meng G, *et al.* Ag-nanoparticles@ bacterial nanocellulose as a 3D flexible and robust surface-enhanced raman scattering substrate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(45): 50713-50720.
- [9] Kamal S, Yang T C K. Silver enriched silver phosphate microcubes as an efficient recyclable SERS substrate for the detection of heavy metal ions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 605: 173-181.

(下转第 242 页)

## 4 结论

基于全气化顶空气相色谱技术建立了一种测定香精香料中残留甲醇含量的方法。样品量  $< 80 \mu\text{L}$  时在  $105^\circ\text{C}$  下 2 min 内可达到近乎完全气化。该方法具有良好的精密性 ( $RSD < 3.85\%$ ) 和准确度 (加标回收率在  $97.8\% \sim 101\%$ )。与传统方法相比,本方法操作简单,效率高,可以用于批量测定液体香精香料中残留的甲醇。

### 参考文献

- [1] Cook R J, Champion K M, Giometti C S. Methanol toxicity and formate oxidation in NEUT2 mice [J]. Arch Biochem Biophys, 2001, 393(2): 192-198.
- [2] Johlin F C, Fortman C S, Nghiem D D, et al. Studies on the role of folic acid and folate-dependent enzymes in human methanol poisoning [J]. Mol Pharmacol, 1987, 31: 557-561.
- [3] Standard 1 3 3. Australia new zealand food standards [S]. 2012.
- [4] Regulation (EC) No 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 on the definition, description, presentation, labelling and the protection of the geographical indication of spirits of drinks and repealing Council Regulation (EEC) No 1576/89 [S]. Off J Eur Union, 2008; 16.
- [5] Franssen M C R, Alessandrini L, Terraneo G. Biocatalytic production of flavors and fragrances [J]. Pure Appl Chem, 2005, 77(1): 273-279.
- [6] Yi X H, Guo D H, Deng X J, et al. Determination of methanol in wines by multidimensional gas chromatography [J]. Chinese J Anal Chem, 2011, 39(5): 705-708.
- [7] Chen S H, Wu H L, Yen C H, et al. Trace determination of methanol in water-ethanol solution by derivatization and high-performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 1998, 799(1): 93-99.
- [8] Zhou N, Luo H D, Li N, et al. Highly sensitive and selective spectrofluorimetric approach for the rapid determination of trace benzo [a] pyrene in drinking water and in solutions leached from disposable paper cups [J]. Luminescence, 2011, 26(1): 35-43.
- [9] Tabrizi A B. Development of a cloud point extraction-spectrofluorimetric method for trace copper (II) determination in water samples and parenteral solutions [J]. J Hazard Mater, 2007, 139(2): 260-264.
- [10] Kolb B. Static headspace-gas chromatography [M]. Theory and Practice, 2nd Edition. Proteomics, 2006.
- [11] Zhong J F, Chai X S, Qin X L, et al. A full evaporation headspace gas chromatographic method for determination of monomer conversion in cellulose graft poly-methyl methacrylate [J]. Carbohydr Polym, 2011, 86(1): 367-370.
- [12] Hu H C, Chai X S. Determination of methanol in pulp washing filtrates by desiccated full evaporation headspace gas chromatography [J]. J Chromatogr A, 2011, 1222: 1-4.
- [13] Li H L, Chai X S, Deng Y L, et al. Rapid determination of ethanol in fermentation liquor by full evaporation headspace gas chromatography [J]. J Chromatogr A, 2008, 1216(1): 169-172.
- [14] Li H L, Chai X S, Deng Y L, et al. Rapid determination of furfural in biomass hydrolysate by full evaporation headspace gas chromatography [J]. J Chromatogr A, 2010, 1217(48): 7616-7619.
- [15] Zhang C Y, Lin N B, Chai X S, et al. A rapid method for simultaneously determining ethanol and methanol content in wines by full evaporation headspace gas chromatography [J]. Food Chem, 2015, 183: 169-172.
- [16] Li H L, Zhan H Y, Fu S Y, et al. Rapid determination of methanol in black liquors by full evaporation headspace gas chromatography [J]. J Chromatogr A, 2007, 1175(1): 133-136. ■
- [17] Caruso F, Spasova M, Salgueiriño-Maceira V, et al. Multilayer assemblies of silica-encapsulated gold nanoparticles on decomposable colloid templates [J]. Advanced Materials, 2001, 13(14): 1090-1094.
- [18] Shi Y, Ma C, Du Y, et al. Microwave-responsive polymeric core-shell microcarriers for high-efficiency controlled drug release [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5(19): 3541-3549.
- [19] Wang X, Yakovlev A, Ohulchanskyy T Y, et al. Efficient erbium-sensitized core/shell nanocrystals for short wave infrared bioimaging [J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(20): 1800690.
- [20] Ma Q, Fu T, Yin L, et al. Constructing macroscopic core@shell catalyst to boost tandem catalysis of methanol to aromatic [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 462: 142252.
- [21] Kurus N N, Milekhin A G, Sklyar R I, et al. Phonons in core-shell CdSe/CdS nanoplatelets studied by vibrational spectroscopies [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(16): 7107-7116.
- [22] Li J F, Zhang Y J, Ding S Y, et al. Core-shell nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(7): 5002-5069.
- [23] Wang T, Wang S, Cheng Z, et al. Emerging core-shell nanostructures for surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection of pesticide residues [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 424: 130323. ■

(上接第 238 页)

- [10] Oliveira K, Teixeira A, Fernandes J M, et al. Multiplex SERS phenotyping of single cancer cells in microdroplets [J]. Advanced Optical Materials, 2023, 11(1): 2201500.
- [11] Yang C W, Zhang X, Yuan L, et al. Deciphering the microheterogeneous repartition effect of environmental matrix on surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) analysis for pollutants in natural waters [J]. Water Research, 2023, 232: 119668.
- [12] Fu J, Lai H, Zhang Z, et al. UiO-66 metal-organic frameworks/gold nanoparticles based substrates for SERS analysis of food samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2021, 1161: 338464.
- [13] Zhou S, Hu Z, Zhang Y, et al. Differentiation and identification structural similar chemicals using SERS coupled with different chemometric methods: The example of fluoroquinolones [J]. Microchemical Journal, 2022, 183: 108023.
- [14] Hu W, Xia L, Hu Y, et al. Recent progress on three-dimensional substrates for surface-enhanced Raman spectroscopic analysis [J]. Microchemical Journal, 2022, 172: 106908.
- [15] Xu K, Zhou R, Takei K, et al. Toward flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensors for point-of-care diagnostics [J]. Advanced Science, 2019, 6(16): 1900925.
- [16] Pandikumar A, Lim S P, Jayabal S, et al. Titania@ gold plasmonic nanoarchitectures: An ideal photoanode for dye-sensitized solar cells [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 60: 408-