

Fe₃O₄@ Au核-壳纳米复合材料的制备及对农药福美双的 SERS 检测研究

韩东来^{1,2}, 李博琦², 杨 硕^{1,3}, 闫永胜¹, 杨丽丽^{1,4}, 刘 洋⁴, 李春香¹

(1. 江苏大学绿色化学与化工技术研究院, 镇江 212013;

2. 长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022;

3. 长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033;

4. 吉林师范大学功能材料物理与化学实验室, 四平 136000)

摘要 首先采用热分解法制备了 Fe₃O₄ 纳米材料, 再将其作为磁性核, 分别采用种子沉积法和种子介导生长法制备了 Fe₃O₄-Au 核-卫星纳米复合材料和 Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料, 并对其形貌和性能进行了表征分析. 结果表明, 所制备的 Fe₃O₄-Au 核-卫星和 Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料粒径均匀, Au 纳米颗粒均匀沉积/包覆在 Fe₃O₄ 纳米材料表面, 且样品均具有良好的磁响应性. 使用 4-氨基苯硫酚(4-ATP)作为拉曼探针分子, 对比了这两种纳米复合材料作为 SERS 基底时的拉曼信号增强效果. 结果显示, Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料是更优秀的 SERS 基底, 且该 SERS 基底具有良好的信号再现性. 最后, 使用 Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料作为 SERS 基底, 成功地在苹果皮上检测出残留福美双的 SERS 信号.

关键词 四氧化三铁; 金; 核-壳纳米复合材料; 表面增强拉曼光谱(SERS); 福美双

中图分类号 O611

文献标志码 A

在现代农业生产中, 人们通常使用大量农药来防治作物病虫害, 调节作物生长, 提高作物产量. 福美双是一种普遍用于防治粮食作物、蔬菜和水果病虫害的高效农药^[1], 但它的累积性能较高, 很容易残留在作物或水环境中. 更重要的是, 人们通过皮肤接触福美双便会产生轻微中毒反应, 而摄入福美双则会导致中度中毒反应^[2]. 因此, 建立一种方便、快捷、灵敏、准确检测痕量福美双的方法, 从而减少福美双对环境和人类健康的危害尤为重要.

拉曼光谱是一种通过对入射光频率不同的散射光谱进行分析以得到分子振动、转动方面信息, 并应用于分子结构研究的分析方法^[3-5]. 但是, 拉曼散射效应非常弱, 极大地限制了拉曼光谱的应用和发展^[6,7]. 表面增强拉曼散射(SERS)技术能增强目标分子的拉曼信号^[8-10], 具有灵敏度高、选择性强、特异性好等优点^[11,12], 因此广泛应用于生物医学^[13]、食品安全^[14]、环境监测^[15]、公共安全^[16]和考古^[17]等领域. SERS 的增强机理主要分为物理(电磁场, EM)增强和化学增强, 且前者占主导地位. 研究发现, 以贵金属 Au, Ag 作为基质材料时能够产生明显的 SERS 效应, 并且以 Au 作为基底材料时, SERS 信号的响应性较灵敏^[18,19]. 这是由于贵金属纳米结构附近的局部表面等离子体共振(LSPR)产生的光学激发(称为“热点”)可产生较高的 EM 增强, 尤其是在狭窄纳米间隙或尖锐边缘附近“热点”效果更为明显^[20,21], 可使 SERS 信号增强 10⁴~10¹⁰倍^[22-24].

近年来, 因 SERS 检测的高灵敏度和易操作等优势, 越来越多的研究者致力于将 SERS 检测技术应用于福美双的检测中. 例如, Han 等^[25]用银包覆金纳米粒子检测水果中残留的痕量福美双和毒死蜱. Saute 等^[26]制备了狗骨形金纳米粒子作为基底用于 SERS 检测超低浓度福美双. 尽管使用这些 SERS 基

收稿日期: 2019-03-27. 网络出版日期: 2019-10-08.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21676115, 61705020)、中国博士后科学基金(批准号: 2017M621645)、江苏省博士后基金(批准号: 1701103B, 1701106B)和江苏省自然科学基金(批准号: BK20180880)资助.

联系人简介: 刘 洋, 男, 博士, 教授, 主要从事纳米磁性材料的制备及应用研究. E-mail: liuyang@jlu.edu.cn

底得到了良好的检测结果,但它们具有回收难、不可循环利用等问题。 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒具有饱和磁化强度高、毒性低、易制备等优点,并且在分离和循环利用中有优异表现,因此受到了广泛关注^[27]。将 Fe_3O_4 磁性纳米材料和贵金属 Au 进行复合是解决拉曼信号弱和不可循环利用弊端的有效途径。通常, Au 纳米粒子像“种子”一样修饰在 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面,但稀疏的 Au“种子”很难形成大规模的“热点”来提高拉曼信号。因此,制备磁性核@ 贵金属壳复合纳米材料,不仅可以更好的表面等离子体共振 (SPR) 效应构建更多的“热点”来增强拉曼信号,而且可以轻松地通过外部磁场将材料从溶液体系中聚集分离,从而达到可回收再利用的目的。

本文分别通过种子沉积法和种子介导生长方法合成了 Fe_3O_4 -Au 核-卫星纳米复合材料和 Fe_3O_4 @ Au 核-壳纳米复合材料,并以 4-氨基苯硫酚 (4-ATP) 作为拉曼探针分子进行测试,对比分析了这两种纳米复合材料分别作为 SERS 基底时的拉曼信号增强效果。最后,利用 Fe_3O_4 @ Au 核-壳纳米复合材料作为 SERS 基底成功检测出苹果表皮上残留的福美双。该结果表明 Fe_3O_4 @ Au 核-壳纳米复合材料在污染物痕量检测领域中具有巨大应用潜力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酰丙酮铁 ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6$)、二苄醚 ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$)、油酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)、聚乙烯亚胺 (PEI, $M_w \approx 25000$)、氢氧化钾 (KOH)、二硫化碳 (CS_2)、三水合氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、二水合柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硼氢化钠 (NaBH_4)、碳酸钾 (K_2CO_3)、盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)、4-氨基苯硫酚 ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NS}$) 和福美双 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$) 均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司 (上海)。

D/max-2500 型 X 射线衍射仪 (日本理学株式会社, $\text{CuK}\alpha$ 辐射,管电压 40 kV,管电流 200 mA); 7800F 型场发射扫描电子显微镜 (日本电子株式会社); FEI Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜 (日本电子株式会社); ESCALAB 250Xi A1440 型 X 射线光电子能谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司); 5800 PC 型 UV-Vis 分光光度计 (上海元析仪器有限公司); Invia 型显微拉曼光谱仪 (英国雷尼绍公司); EZ7 EZ9 EZ11 Model10 型振动样品磁强计 (美国 MicroSense 公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 Fe_3O_4 纳米材料的制备 基于 Liu 等^[28]的工作,将 1.268 mL 油酸、15 mL 二苄醚和 706 mg 乙酰丙酮铁加入到双颈烧瓶中均匀混合。持续通入氩气,升温至 110 $^\circ\text{C}$ 加热 30 min,然后再升温至 300 $^\circ\text{C}$ 加热 2 h 后自然冷却至室温。使用甲苯-己烷 (体积比 4:1, 30 mL) 混合溶液多次洗涤,再用无水乙醇多次洗涤后,于 60 $^\circ\text{C}$ 真空环境中干燥 6 h,得到黑色 Fe_3O_4 纳米材料。

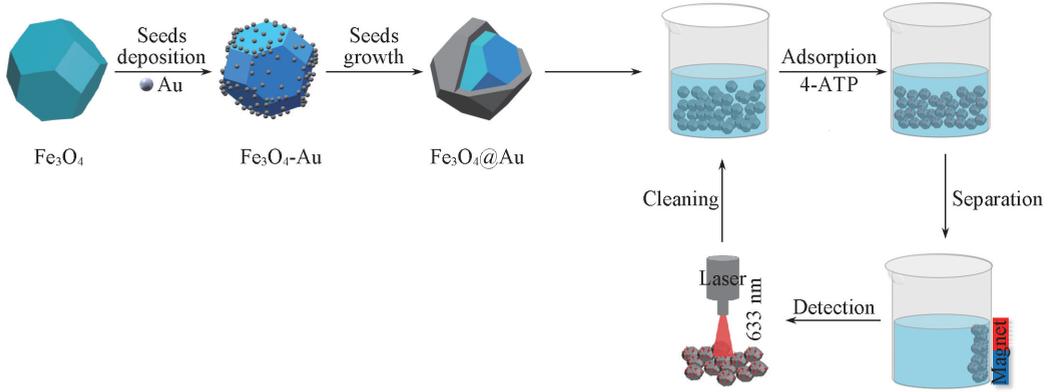
1.2.2 金溶胶的制备 将 3 mL 氯金酸溶液 (0.025 mol/L) 加入到 300 mL 去离子水中磁力搅拌 5 min,再加入 9 mL 柠檬酸钠溶液 (0.034 mol/L) 搅拌 2 min。然后加入 3 mL 硼氢化钠溶液 (0.02 mol/L) 剧烈搅拌 1 min。最后,将混合溶液在黑暗中持续搅拌 12 h,得到金溶胶。

1.2.3 Fe_3O_4 -Au 核-卫星纳米复合材料的制备 将 250 mg 聚乙烯亚胺溶解在 25 mL 甲醇中,加入 325 mg 氢氧化钾搅拌至其完全溶解。向溶液中滴加 347.5 μL 二硫化碳,搅拌 10 min,溶液变为淡黄色。将 10 mg Fe_3O_4 粉末分散在 20 mL 甲醇中制得的悬浊液滴加到上述溶液中,充分混合后静置 1 h。用磁铁收集沉淀,用去离子水洗涤 3 次后分散在 4 mL 去离子水中。使用旋涡振荡器向其中滴加 80 mL 金溶胶,充分混合后用磁铁收集沉淀,用去离子水洗涤数次以除去过量的 Au 种子。最后,将制备的 Fe_3O_4 -Au 核-卫星纳米复合材料分散在 20 mL 去离子水中。

1.2.4 Fe_3O_4 @ Au 核-壳纳米复合材料的制备 将 1.182 mL 氯金酸溶液 (0.025 mol/L) 加到 100 mL 去离子水中,向其中加入 166 mg 碳酸钾粉末搅拌至完全溶解后,避光静置 24 h 制得“生长溶液”^[29]。取 80 mL “生长溶液”于烧杯中,在搅拌过程中滴加 20 mL 上述制备的 Fe_3O_4 -Au 核-卫星纳米复合材料,搅拌 30 min 后加入 100 mL 硼氢化钠溶液 (0.04 mol/L),持续搅拌 30 min 后用磁铁收集沉淀,用去离子水洗涤数次,在 60 $^\circ\text{C}$ 真空环境中干燥 6 h,即得到 Fe_3O_4 @ Au 核-壳纳米复合材料。

1.2.5 SERS 分析实验 分别取 1 mg Fe_3O_4 -Au 粉末和 1 mg Fe_3O_4 @ Au 粉末分散在 4-ATP (1×10^{-3}

mol/L, 20 mL) 溶液中混合, 振荡 12 h. 使用 Invia 型显微拉曼光谱仪收集 SERS 光谱(该光谱仪配备有 633 nm 的激发波长, 50×物镜和 0.1 mW 的激光功率, 曝光时间 10 s). 检测苹果皮表面残留福美双的实验中, 将 1 mg 样品分散在 2 mL 乙醇中, 喷涂在苹果皮表面上, 再用磁铁收集喷涂在苹果皮上的样品, 检测福美双的 SERS 光谱. 全部实验过程如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Schematic illustration of the synthesis process of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ core-shell nanocomposites and their application in detecting the cycle of 4-ATP by SERS

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为制备的 Fe_3O_4 纳米材料、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 核-卫星纳米复合材料和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核-壳纳米复合材料的 X 射线衍射 (XRD) 图. 如图 1 谱线 *a* 所示, Fe_3O_4 纳米材料的衍射峰分别在 $2\theta=30.1^\circ$, 35.4° , 43.1° , 53.4° 和 56.9° 和 62.5° 处, 所有衍射峰位置一一对应^[30], 这说明成功合成了纯相的 Fe_3O_4 纳米材料. 图 1 谱线 *b* 和 *c* 分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 核-卫星和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核-壳纳米复合材料的 XRD 谱图. 从图中可以看出, 除了 Fe_3O_4 的衍射峰之外, 还在 $2\theta=38.2^\circ$, 44.4° , 64.5° 和 77.5° 处出现了明显的衍射峰, 分别对应于 Au (JCPDS No.04-0784) 的 (111), (200), (220) 和 (311) 晶面^[31]. 对比图 1 谱线 *b* 与 *c* 可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核-壳纳米复合材料的 Au 衍射峰强度明显强于 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 核-卫星纳米复合材料, 而 Fe_3O_4 衍射峰的强度明显低于 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 核-卫星纳米复合材料, 初步说明有大量 Au 纳米粒子包覆在 Fe_3O_4 表面, 可能形成了核-壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 纳米复合材料.

2.2 XPS 分析

图 2 为 Fe_3O_4 纳米材料、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 核-卫星纳米复合材料和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核-壳纳米复合材料的 XPS 谱图. XPS 图谱上得到的结合能值已经通过 284.60 eV 处 C_{1s} 峰进行校正. 如图 2(A) 所示, Fe_3O_4 样品含有 Fe 和 O 元素, 无其它杂质存在. 两种纳米复合材料均含有 Fe, O 和 Au 元素, 无其它杂质存在. XPS 全谱中存在的 C 元素是由测试中应用了碳网以及样品表面吸附了气体分子所致^[32]. 图 2(B) 为两种纳米复合材料中 Au 元素的高分辨率 XPS 图. 从图中可以看出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核-壳纳米复合材料中 Au 的含量明显高于 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 核-卫星纳米复合材料, 这与 XRD 结果相一致. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 核-卫星纳米复合材料中 Au $4f_{7/2}$ 和 Au $4f_{5/2}$ 的峰位置分别位于 83.20 和 86.90 eV 处, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核-壳纳米复合材料中 Au $4f_{7/2}$ 和 Au $4f_{5/2}$ 的峰位置分别位于 83.25 和 86.95 eV 处. 两种复合材料自旋轨道分裂能的差值均为

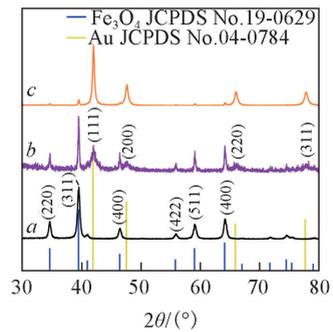


Fig.1 XRD patterns of the prepared Fe_3O_4 (*a*), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ (*b*) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ (*c*)

3.70 eV, 这与 Au 标准 XPS 谱图中的自旋轨道分裂能差十分吻合^[33], 由此证明复合在 Fe_3O_4 纳米材料上的是金单质.

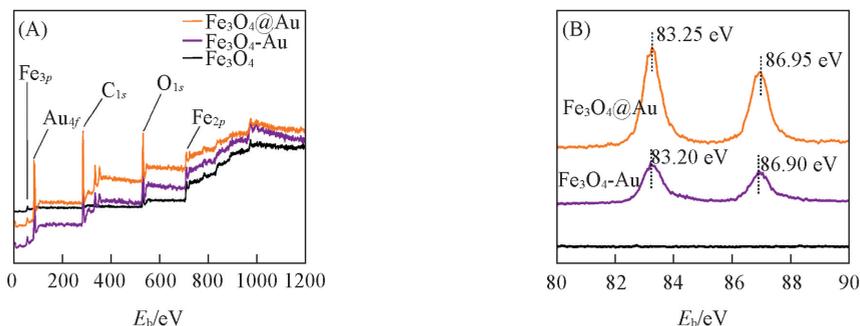


Fig.2 Survey XPS spectra(A) and high resolution XPS spectra of Au 4f(B) of the prepared Fe_3O_4 , Fe_3O_4 -Au, and Fe_3O_4 @Au

2.3 SEM 分析

图 3 为 Fe_3O_4 纳米材料、 Fe_3O_4 -Au 核-卫星纳米复合材料和 Fe_3O_4 @Au 核-壳纳米复合材料的扫描电子显微镜(SEM)照片. 从图 3(A)可以观察到, 所制备的 Fe_3O_4 为截角六面体结构, 表面光滑, 粒径均匀, 尺寸为 70 nm 左右. 从图 3(B)可以看出, Au 纳米粒子均匀地修饰在 Fe_3O_4 纳米颗粒表面上, 相比纯相的 Fe_3O_4 纳米颗粒, Fe_3O_4 -Au 纳米复合材料的表面明显粗糙, 说明合成了 Fe_3O_4 -Au 核-卫星结构. 图 3(C)为 Fe_3O_4 @Au 核-壳纳米复合材料的 SEM 照片, Fe_3O_4 @Au 核-壳纳米复合材料是由 Fe_3O_4 -Au 核-卫星纳米复合材料在“生长溶液”中生长而成, 其粒径尺寸约为 83 nm, 相比于 Fe_3O_4 -Au 核-卫星纳米复合材料增加了约 13 nm.

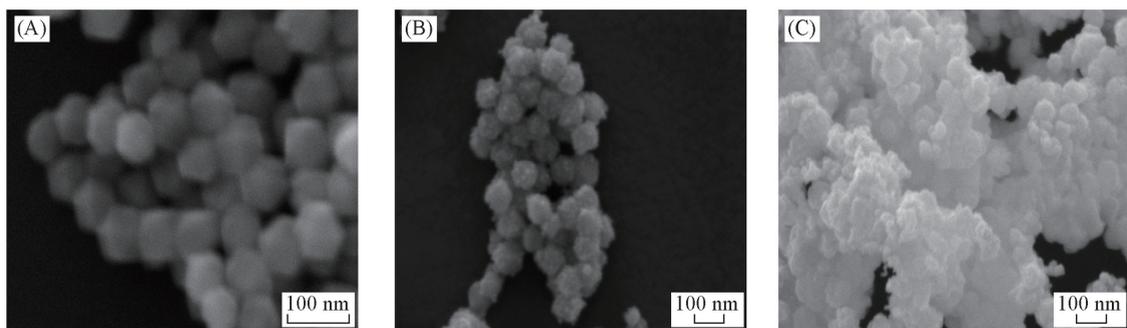


Fig.3 SEM images of the prepared Fe_3O_4 nanoparticles(A), Fe_3O_4 -Au core-satellite nanocomposites(B) and Fe_3O_4 @Au core-shell nanocomposites(C)

2.4 TEM 分析

利用透射电子显微镜(TEM)对 Fe_3O_4 纳米材料、 Fe_3O_4 -Au 核-卫星纳米复合材料以及 Fe_3O_4 @Au 核-壳纳米复合材料的微观结构进行表征分析. 从图 4(A)可以看出, Fe_3O_4 纳米颗粒呈六面体形, 颜色

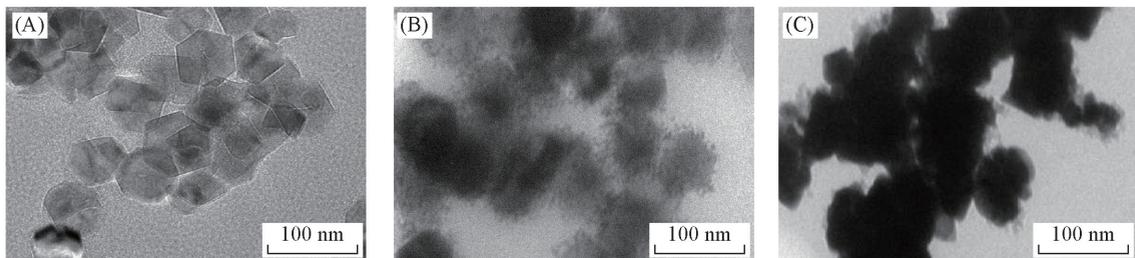


Fig.4 TEM images of Fe_3O_4 nanoparticles(A), Fe_3O_4 -Au core-satellite nanocomposites(B) and Fe_3O_4 @Au core-shell nanocomposites(C)

呈浅灰色且明亮. 由图 4(B) 可以看到, 黑色的 Au 纳米粒子像“芝麻”一样均匀地修饰在 Fe₃O₄ 纳米颗粒表面上, 这表明合成了核-卫星结构的 Fe₃O₄-Au 纳米复合材料. 由图 4(C) 可以明显地看出 Au 形成了致密的 Au 壳层并完整地包裹住了 Fe₃O₄ 纳米颗粒, 进一步确认 Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料已被合成.

2.5 吸收光谱分析

图 5 为 Au 溶胶、Fe₃O₄ 纳米材料、Fe₃O₄-Au 核-卫星纳米复合材料和 Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料的吸收光谱. 如图 5 所示, 金溶胶(谱线 *a*) 在 510 nm 处有明显的吸收峰, 而 Fe₃O₄ 纳米颗粒(谱线 *b*) 没有明显的吸收峰. 由于 SPR 会增强光吸收, 所以当 Au 纳米粒子附着在 Fe₃O₄ 纳米颗粒表面上形成 Fe₃O₄-Au 核-卫星(谱线 *c*) 和 Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料(谱线 *d*) 后, 分别在 654 和 604 nm 处出现吸收峰. 相比 Fe₃O₄-Au 核-卫星纳米复合材料, Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料的吸收峰发生了明显的蓝移. 这是因为核的直径保持恒定时, 随着 Au 溶胶含量的不断增加, 壳层厚度也持续增长, 壳厚度与核直径的比例减小, 吸收峰出现蓝移现象^[34].

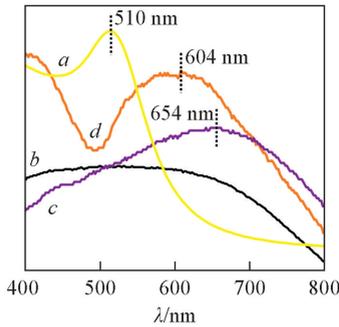


Fig.5 UV-Vis spectra of the gold sol (*a*), Fe₃O₄ nanoparticles (*b*), Fe₃O₄-Au core-satellite nanocomposites (*c*) and Fe₃O₄@ Au core-shell nanocomposites (*d*)

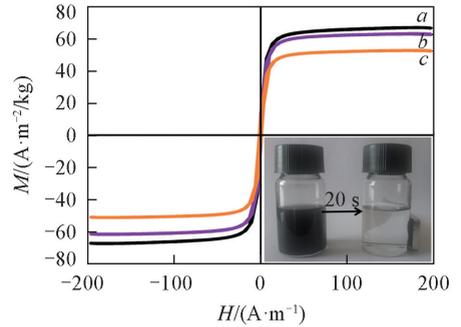


Fig.6 *M-H* loops of Fe₃O₄ nanoparticles (*a*), Fe₃O₄-Au core-satellite nanocomposites (*b*) and Fe₃O₄@ Au core-shell nanocomposites (*c*)

2.6 饱和磁化强度分析

图 6 分别为 Fe₃O₄ 纳米材料(曲线 *a*)、Fe₃O₄-Au 核-卫星纳米复合材料(曲线 *b*) 和 Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料(曲线 *c*) 的磁化曲线. 对比图 6 中 3 条曲线可知, 当 Fe₃O₄ 纳米颗粒表面沉积 Au 纳米粒子形成 Fe₃O₄-Au 核-卫星纳米复合材料后, 其饱和磁化强度(M_s) 从 68 A·m⁻²/kg 降至 61 A·m⁻²/kg; 当 Fe₃O₄ 纳米颗粒被致密的 Au 壳包裹形成 Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料后, 其 M_s 值进一步降低至 52 A·m⁻²/kg. M_s 值随着 Au 含量的增加而降低是由于 Au 纳米粒子具有抗磁性. 图 6 插图中为 Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料在外部磁场的作用下的磁学性能图片. 综合分析图 6 中磁化曲线与插图可知, 虽然相比于 Fe₃O₄ 纳米材料, Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料的 M_s 值有所降低, 但其仍可以快速富集并与溶液体系分离, 表现出了良好的磁响应性, 说明该复合材料可以作为一种可回收性材料予以应用.

2.7 SERS 性能

2.7.1 SERS 增强因子分析 为了测试 Fe₃O₄-Au 核-卫星和 Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料作为 SERS 基底时的拉曼信号增强效果, 选取 4-ATP 作为拉曼探针分子进行了测试分析. 图 7(A) 中所示曲线为分别以 Fe₃O₄-Au 核-卫星纳米复合材料(曲线 *a*) 和 Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料(曲线 *b*) 作为 SERS 基底时测得的 4-ATP 分子的 SERS 谱图, 两条曲线中的 4-ATP 峰位与文献[35]中报道的一致. 其中, 1073 cm⁻¹ 处的谱带归属于 C—S 伸缩振动; 1140 cm⁻¹ 处的谱带归属于 C—H 变形振动; 1388 和 1435 cm⁻¹ 处的谱带分别归属于 4-ATP 的 C—H 变形振动和 C—C 伸缩振动; 1570 cm⁻¹ 处的谱带对应于 C—C 伸缩振动. 为了更好地评估 SERS 基底的拉曼信号增强效果, 按照如下公式分别计算了纳米复合材料的增强因子(EF)^[36]:

$$EF = \frac{[I_{\text{SERS}}/c_{\text{SERS}}]}{[I_{\text{Raman}}/c_{\text{Raman}}]}$$

其中, c_{Raman} 和 I_{Raman} 分别是 4-ATP 溶液的浓度 (1×10^{-1} mol/L) 和其普通拉曼测试信号强度; c_{SERS} 和 I_{SERS} 分别是 SERS 测试中使用的 4-ATP 溶液的浓度 (1×10^{-3} mol/L) 和 SERS 信号强度. 计算得到 Fe_3O_4 -Au 核-卫星纳米复合材料的 $EF = 2.56 \times 10^4$; $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核-壳纳米复合材料的 $EF = 3.76 \times 10^5$. 从计算结果可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核-壳纳米复合材料的增强因子约为 Fe_3O_4 -Au 核-卫星纳米复合材料的 15 倍, 这说明致密的 Au 壳结构中紧密相邻的 Au 纳米粒子可以提供丰富的“热点”以增强 SERS 基底的拉曼信号强度, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核-壳纳米复合材料是更为优秀的 SERS 基底.

2.7.2 SERS 循环性分析 SERS 基底是否可以实现回收再利用还取决于其 SERS 信号是否能够很好地重现. 为了测试 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核-壳纳米复合材料 SERS 信号的再现性, 我们对该基底进行了 10 次清洗-分离-回收-检测的循环实验. 图 7(B) 为在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核-壳纳米复合材料基底上循环 10 次测试的 SERS 谱图. 从图中可以看出, 在每次循环测试得到的 SERS 光谱中, 4-ATP 分子的特征峰均没有明显变化, 由此说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核-壳纳米复合材料是一种可回收利用的优秀 SERS 基底.

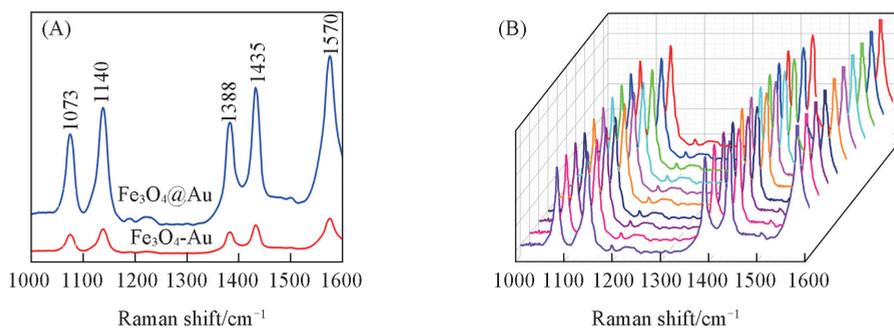
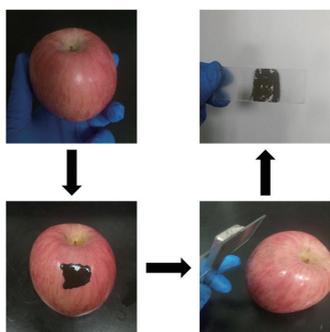


Fig.7 SERS spectra of 1×10^{-3} mol/L 4-ATP on $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ core-shell nanocomposites and Fe_3O_4 -Au core-satellite nanocomposites (A) and SERS spectra of 10 cycles on $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ core-shell nanocomposites(B)

2.8 苹果表皮残留福美双的检测

Scheme 2 为使用制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核-壳纳米复合材料作为 SERS 基底检测苹果皮上残留福美双的过程图. 图 8(B) 为检测到的福美双的 SERS 光谱, 其特征峰分别位于 583, 1277, 1052 和 1453 cm^{-1} 处. 其中位于 583 cm^{-1} 处的谱带归属于 S—S 拉伸振动; 位于 1277 cm^{-1} 处的谱带归属于 CH_3 变形和 C—N 拉伸振动; 位于 1052 和 1453 cm^{-1} 处的谱带分别归属于 C—N 拉伸振动和 CH_3 摇摆振动, 这与先前报道的福美双 SERS 光谱结果一致^[37]. 由此说明, 使用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核-壳纳米复合材料, 结合 SERS



Scheme 2 Illustration of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ core-shell nanocomposites being used as an SERS substrate to detect the residual thiram on the surface of apple peel

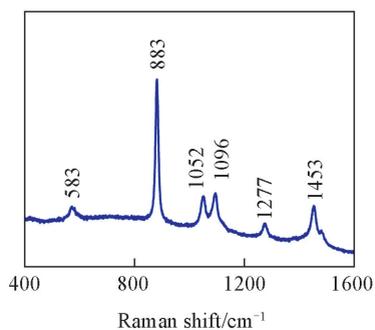


Fig.8 SERS spectrum of thiram detected on apple peel with $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ core-shell nanocomposite as substrate

技术是检测残留福美双的有效方法。

3 结 论

通过热分解法成功制备了尺寸均一的截角六面体形 Fe₃O₄ 纳米粒子, 并利用种子沉积法和种子介导生长法进一步合成了 Fe₃O₄-Au 核-卫星和 Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料。Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料的 SERS 增强因子约为 Fe₃O₄-Au 核-卫星纳米复合材料的 15 倍, 是更优秀的 SERS 基底材料。Fe₃O₄@ Au 核-壳纳米复合材料作为 SERS 基底具有良好的磁响应性和稳定的可回收再利用性, 并能成功检测苹果皮上的福美双农药残留。本文工作可为可回收利用型磁性@ 贵金属核-壳纳米复合 SERS 基底的制备及实际检测应用提供参考。

参 考 文 献

- [1] Chen X., Fang M., Chernick M., Wang F., Yang J., Yu Y., Zheng N., Teraoka H., Nanba S., Hiraga T., Hinton D. E., Dong W., *Gen. Comp. Endocr.*, **2018**, 271, 73—81
- [2] Sharma V. K., Aulakh J. S., Malik A. K., *J. Environ. Monitor*, **2003**, 5, 717—723
- [3] Butler H. J., Ashton L., Bird B., Cinque G., Curtis K., Dorney J., Esmonde W. K., Fullwood N. J., Gardner B., Martin-Hirsch P. L., Walsh M. J., Mcainsh M. R., Stone N., Martin F. L., *Nature Protocols*, **2016**, 11, 664—687
- [4] Zhang X., Tan Q. H., Wu J. B., Shi W., Tan P. H., *Nanoscale*, **2016**, 8, 6435—6450
- [5] Crow P., Barrass B., Kendall C., Hart P. M., Wright M., Persad R., Stone N., *Brit. J. Cancer*, **2005**, 92, 2166—2170
- [6] Lopez P. I., Leigh B. S., Schlamadinger D. E., Kim J. E., *Biochemistry*, **2015**, 54, 4770—4783
- [7] Haynes C. L., McFarland D. A., van Duyne R. P., *Anal. Chem.*, **2005**, 77, 338A—346A
- [8] Nalbant E., Hight E., Walker A. R., *J. Raman. Spec.*, **2009**, 40, 86—91
- [9] Nam J. M., Oh J. W., Lee H., Suh Y. D., *Accounts. Chem. Res.*, **2016**, 49, 2746—2755
- [10] Alsammarraie F. K., Lin M., Mustapha A., Lin H., Chen X., Chen Y., Wang H., Huang M., *Food Chem.*, **2018**, 259, 219—225
- [11] Jin C. M., Joo J. B., Choi I., *Anal. Chem.*, **2018**, 90, 5023—5031
- [12] Hsu K. H., Back J. H., Fung K. H., Ferreira P. M., Shim M., Fang N. X., *J. Raman. Spectrosc.*, **2010**, 41, 1124—1130
- [13] Cheng Z. Y., Choi N., Wang R., Lee S., Kyung C. M., Yoon S. Y., *Acs Nano*, **2017**, 11, 4926—4933
- [14] Zhao Y., Luo W., Kanda P., Cheng H., Chen Y., Wang S., Huan S., *Talanta*, **2013**, 113, 7—13
- [15] Whang K., Lee J. H., Shin Y. H., Lee L. P., Kang T., *Light-Sci. Appl.*, **2018**, 7, 1—9
- [16] Zhou H. B., Zhang Z. P., Jiang C. L., Guan G. J., Zhang K., Mei Q. S., Liu R. Y., Wang S. H., *Anal. Chem.*, **2011**, 83, 6913—6917
- [17] Garcia-Bucio M. A., Casanova-Gonzalez E., Ruvalcaba-Sil J. L., Arroyo-Lemus E., Mitrani-Viggiano A., *Philos. T. R. Soc. A*, **2016**, 374, 20160051
- [18] Shi M. L., Zheng J., Tan Y. J., Tan G. X., Li J. S., Li Y. H., Li X., Zhou Z. G., Yang R. H., *Anal. Chem.*, **2015**, 87, 2734—2740
- [19] Zhang L., Xu J. J., Mi L., Gong H., Jiang S. Y., Yu Q. M., *Biosens. Bioelectron.*, **2012**, 31, 130—136
- [10] Turzhitsky V., Zhang L., Horowitz G. L., Vitkin E., Khan U., Zakharov Y., Qiu L., Itzkan I., Perelman L. T., *Small*, **2018**, e1802392
- [21] Sun H., Du J., *Nanoscale*, **2018**, 10, 17354—17361
- [22] Wu Z., Liu Y., Liu Y., Xiao H., Shen A., Zhou X., Hu J., *Biosens. Bioelectron.*, **2015**, 65, 375—381
- [23] Zong C., Xu M., Xu L. J., Wei T., Ma X., Zheng X. S., Hu R., Ren B., *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 4946—4980
- [24] Ding S. Y., You E. M., Tian Z. Q., Moskovits M., *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 4042—4076
- [25] Han G., Zhang Z., Liu R., Jiang C., Wang S., Han M. Y., *Anal. Chem.*, **2012**, 84, 255—261
- [26] Saute B., Narayanan R., *Analyst*, **2011**, 136, 527—532
- [27] Liu Y., Zhang Y. Y., Kou Q. W., *Nanomaterials*, **2018**, 8, 329
- [28] Liu Y., Kou Q., Wang D., Chen L., Sun Y., Lu Z., *J. Mater. Sci.*, **2017**, 52, 10163—10174
- [29] Ji X., Shao R., Elliott A. M., Stafford R. J., Esparza C. E., Bankson J. A., Liang G., Luo Z. P., Park K., Markert J. T., Li C., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 6245—6251
- [30] Liu Y., Zhang Y. Y., Yang J. H., Kou Q. W., Wang D. D., Lu Z. Y., Chen L., Han D. L., Xing S., *RSC Advances*, **2018**, 4, 2209—2218
- [31] Chen Y., Zhang Y. Y., Kou Q. W., Liu Y., *Nanomaterials*, **2018**, 8, 353
- [32] Han D. L., Cao J., Yang S., Yang J. H., Wang B. J., Fan L., Liu Q. Y., Wang T. T., Niu H. F., *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 11019—11026
- [33] Chen L., Liu M. M., Zhao Y., Kou Q. W., Wang Y. X., Liu Y., Zhang Y. J., Yang J. H., Jung Y. M., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 435,

72—78

- [34] Zhong C. J., Luo J., Fan Q., Suzuki M., Suzuki I. S., Engelhard M. H., Lin Y., Zhong C. J., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 21593—21601
- [35] Zhang L., Li X., Ong L., *Colloid Surface A*, **2015**, *468*, 309—314
- [36] Kumar S., Goel P., Singh J. P., *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **2017**, *241*, 577—583
- [37] Sun M., Zhao A., Wang D., Wang J., Chen P., Sun H., *Nanotechnology*, **2018**, *29*, 165302

Facile Synthesis of Fe₃O₄@ Au Core-shell Nanocomposites as an SERS Substrate for the Detection of Thiram[†]

HAN Donglai^{1,2}, LI Boxun², YANG Shuo^{1,3}, YAN Yongsheng¹, YANG Lili^{1,4},
LIU Yang^{4*} and LI Chunxiang¹

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

3. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

4. Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

Abstract Fe₃O₄ nanomaterial was prepared by thermal decomposition method, and then Fe₃O₄-Au core-satellite nanocomposites and Fe₃O₄@ Au core-shell nanocomposites were prepared by seed deposition method and seed-mediated growth method, respectively. The morphology of the Fe₃O₄-Au core-satellite nanocomposites and Fe₃O₄@ Au core-shell nanocomposites were uniform and the Au nanoparticles were uniformly deposited/coated on the surface of Fe₃O₄ nanomaterials. The samples had good magnetic responsiveness. Using 4-aminothiophenol(4-ATP) as Raman probe molecule, the Raman signal enhancement effect of the two nanocomposites as SERS substrates was compared. The results showed that the Fe₃O₄@ Au core-shell nanocomposite was a better SERS substrate, and had good signal reproducibility. Finally, using Fe₃O₄@ Au core-shell nanocomposite as SERS substrate, the SERS signal of the residual thiram was detected on the apple peel successfully.

Keywords Fe₃O₄; Au; Core-shell nanocomposites; Surface enhanced Raman scattering(SERS); Thiram
(Ed.: F, K, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.21676115, 61705020), the Postdoctoral Science Foundation of China(No.2017M621645), the Postdoctoral Fund of Jiangsu Province, China(Nos.1701103B, 1701106B) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China(No.BK20180880).