

文章编号: 1005-5630(2020)02-0001-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2020.02.001

基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au-MNPs}$ 磁性 SERS 基底的 特布他林超灵敏检测

施 浩¹, 陈 辉^{1,2}, 张 政¹, 孙 玉¹, 张学典^{1,2}

(1. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

2. 上海理工大学 上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093)

摘要: 为了快速灵敏地检测特布他林 (terbutaline, TB), 制备核-卫星纳米结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au-MNPs}$ 磁性基底对其进行表面增强拉曼光谱 (SERS) 检测。通过磁性分离、调节体系 pH 的方法考察特布他林浓度与拉曼光谱强度之间的线性关系并绘制校准曲线。实验结果表明, 该纳米卫星结构的磁性 SERS 基底对 TB 的检测限为 3.77×10^{-10} mol/L, 同时在 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-9}$ mol/L 范围内, TB 的 SERS 信号与其浓度呈线性关系, 利用最小二乘法拟合得到的线性相关系数 R^2 为 0.996。该复合材料制备方法简便易行, 为合成其他纳米复合材料提供了参考。

关键词: 表面增强拉曼散射 (SERS); 纳米卫星结构; 核壳材料; 磁性探针; 特布他林; 无标痕量检测

中图分类号: O 657.37 文献标志码: A

Ultra-sensitive detection of terbutaline based on magnetic SERS-active $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au-MNPs}$ substrates

SHI Hao¹, CHEN Hui^{1,2}, ZHANG Zheng¹, SUN Yu¹, ZHANG Xuedian^{1,2}

(1. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In order to detect terbutaline (TB) quickly and sensitively, a nuclear-satellite nanostructured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au-MNPs}$ magnetic substrate was prepared for surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) detection. The linear relationship between the concentration of terbutaline and the intensity of the Raman spectrum was investigated by magnetic separation and pH adjustment of the system and a calibration curve was drawn. The experimental results showed that the detection limit of TB using the core-satellite magnetic SERS substrate was 3.77×10^{-10} mol/L. The detection

收稿日期: 2019-09-11

基金项目: 国家自然科学基金(61805143); 上海浦江计划(18PJ1408700)

作者简介: 施 浩 (1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为表面增强拉曼。E-mail: hshi2133@126.com

通信作者: 张学典 (1974—), 男, 教授, 研究方向为光纤传感与检测。E-mail: obmmd_zxd@163.com

had a linear relationship with the concentration range from 5×10^{-5} mol/L to 5×10^{-9} mol/L. The linear correlation coefficient R^2 obtained by least square fitting was 0.996. The preparation method of the composite material was simple and easy, which provided inspiration for the synthesis of other nanocomposite materials.

Keywords: surface enhanced Raman scattering(SERS); nanosatellite structure; core-shell materials; magnetic probe; terbutaline; label-free detection

引 言

特布他林(terbutaline, TB)是一类结构和功能都类似肾上腺素的苯乙胺类衍生物,近年来,不法商贩将其添加于喂养动物的饲料中,以提高瘦肉率、改善料肉比,从中牟取暴利。但研究发现,动物源性食品中特布他林的残留可对人体产生极大伤害,食用含有瘦肉精的猪肉很容易引起中毒,重者出现心慌、肌肉震颤、头疼、神经过敏等症状,轻者无明显感觉,但长期食用可致“慢性中毒”,引起染色体畸变,诱发恶性肿瘤。因此欧盟、中国等国家禁止在畜禽生产上使用TB。

目前, TB 检测主要采用的方法有高效液相色谱法、液相色谱质谱联用法、气相色谱-质谱联用法和酶联免疫法等。色谱法具有准确、灵敏的特点,但样品前处理过程繁琐,检测速度慢,不适于现场大量筛选。酶联免疫法作为一种快速筛选药物残留的方法,具有操作简便、样品容量大、仪器化程度高和分析成本低的特点,但是酶联免疫法的影响因素多,易出现大量假阳性结果。因此建立快速、简便、高效的检测 TB 的方法一直是食品安全研究领域的热点。

表面增强拉曼光谱(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)是纳米尺度上的特殊表面增强光学现象,由于其独特的指纹光谱特性、非破坏性的快速检测和高灵敏度,成为了一种实用的化学和生物分子传感与识别分析工具。SERS 通常采用表面粗糙的纳米金属材料(如金、银等)作为基底,金属结构表面的局域等离子激元可以有效地将吸附在基底表面的待分析物分子的拉曼散射信号增强 $10^4 \sim 10^{15}$ 倍。为进一步提高 SERS 检测灵敏度,研究人员开发了不同形貌的金属纳米

结构的制备方法^[1],包括球形、三角形片及纳米棒等,但是纳米尺寸的金属颗粒的表面能较高,容易聚集,因此稳定性较差^[2]。例如, Izquierdo-Lorenzo 等就是使用金纳米颗粒作为基底对 TB 进行检测,但是金纳米粒子稳定性较差,因此其检测效果有待提高^[3]。为了实现更高灵敏度的 TB 检测,开发基于 AuNPs 的纳米复合结构,改善金纳米粒子的性能是必要的。迄今为止,各种材料,包括金属有机框架(MOFS)^[4-5]、硅纳米线(SiNws)、Pbs、Ag、Pd、SiO₂ 和 Fe₃O₄ 已被用于构建功能性 AuNPs 基纳米复合材料。其中, Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒与贵金属(Au, Ag)的结合将更利于增强 SERS 强度,这是因为磁聚集会引起光学热点,热点内的电磁耦合作用会导致电磁场强度增强。例如: Cai 等已制备的 Fe₃O₄/C/Au-to-SERS, 在外磁场作用下,可以产生更多光学热点来催化反应^[6]; Zhang 等制备的 Fe₃O₄/TiO₂/AuNPs 核壳微球具有出色的 SERS 活性^[7]。另一方面, SiO₂ 具有良好的亲水性、生物相容性,同时表面易于进行功能化,可以用来提高 AuNPs 在盐溶液中的稳定性^[8-10]。同时 SiO₂ 作为 Fe₃O₄ 纳米粒子包裹层,可以保护 Fe₃O₄, 增强 Fe₃O₄ 纳米粒子在复杂环境中的稳定性,还为后续的功能化提供更多可能。因此,本文采用 Fe₃O₄/SiO₂/Au-MNPs 核壳微球对 TB 进行了无标痕量检测。

本文以磁性纳米球为核,并包覆上 SiO₂ 薄层,然后通过静电作用在 SiO₂ 表面均匀密集地吸附金纳米粒子,最终得到同时具有磁性和 SERS 活性的卫星状的纳米核壳结构。该结构具有更好的电磁耦合作用,可以在金纳米粒子之间形成大量热点,从而使表面获得更好的 SERS 增强作用。

1 实验部分

1.1 结构设计

本研究采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ -MNPs 核壳结构对 TB 进行检测。图 1 为探针制备流程图,图 2 为 TB 检测流程图。

首先,以粒径为 150 nm 的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒(Fe_3O_4 MNPs)为内核,在乙醇介质中用氨催化水解四乙氧基硅烷(TEOS),从而在 Fe_3O_4 表面包裹一层薄薄的 SiO_2 层,形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁性纳米粒子(MNPs);然后,利用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES),对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁性纳米粒子(MNPs)表面进行氨基化修饰,使其表面带正电;最后,带负电的粒径为 15 nm 的金纳米粒子(AuNPs)通过与 $-\text{NH}_2$ 之间的静电相互作用组装到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 的表面,形成卫星状核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ -MNPs。此过程有效地解决

了 Fe_3O_4 与贵金属之间不相容、成键难的问题,使金纳米颗粒的包覆更为容易。得到的磁性 SERS 纳米基底用于检测 TB, TB 通过氨基与金纳米粒子之间的作用结合到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ -MNPs 表面,在外加磁场作用下,结合有 TB 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ -MNPs 发生聚集,溶液中的 TB 被磁性分离和富集出来,然后使用拉曼光谱仪检测基底表面 TB 的 SERS 信号。

1.2 材料与仪器

柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%)、三水合氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%)、纳米四氧化三铁(99.5%)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES, 99%)、硅酸四乙酯(TEOS, 98%)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)均购于麦克林,特布他林半硫酸盐($\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{SO}_4$, 阿拉丁)、实验使用去离子水($18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)通过亿利实验室超纯水机(YL-100, 深圳市亿利源水处理设备有限公司, 中国)制备,SHA-B 数显恒温

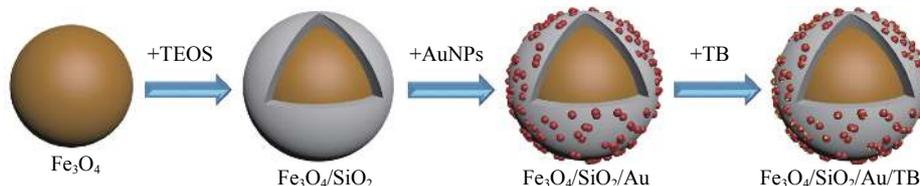


图 1 探针制备流程图

Fig. 1 Flow chart of nanosensors preparation

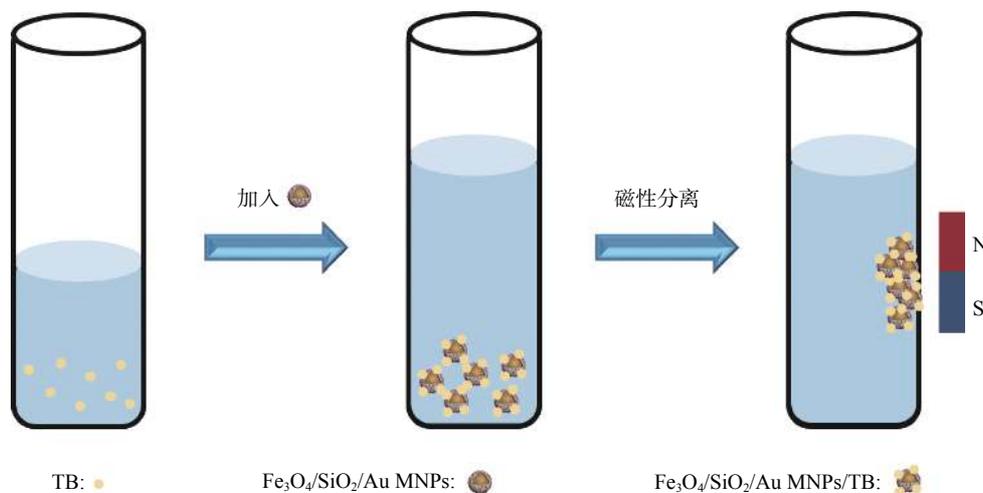


图 2 Terbutaline 检测流程图

Fig. 2 Flow chart of Terbutaline detection

水浴振荡器(天津赛得利斯实验分析仪器制造厂)、pH-103 笔式酸度计(pH-103, 常州爱德克斯仪器仪表有限公司, 上海)。

1.3 AuNPs 的制备

金纳米粒子通过柠檬酸钠还原三水合氯金酸的制备方法得到^[11], 即利用柠檬酸钠作为还原剂制备金纳米粒子。首先在 250 mL 烧杯中加入 100 mL 去离子水并匀速搅拌; 然后加入 370 μL 质量分数为 10% 的氯金酸溶液持续搅拌, 将其加热至沸腾后, 继续加入 10 mL 38.8 mmol/L 的二水合柠檬酸钠溶液, 溶液逐渐变成酒红色, 保持沸腾 30 min; 最后冷却至室温, 隔夜备用。

1.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au-MNPs}$ 的制备

将 1 mg Fe_3O_4 MNPs 溶于 5 mL 无水乙醇中, 超声分散后, 再加入 0.3 mL 的氨水和 30 μL 的 TEOS 溶液并继续超声 5 min, 待溶液均匀分散后, 将混合液放入恒温水浴振荡器中震荡 18 h(转速为 200 r/min)。震荡完成后, 利用磁性将纳米粒子分离出来, 并用乙醇清洗及重新分散至 5 mL。随后加入 540 μL APTES 溶液继续震荡 8 h(转速为 200 r/min), 合成出均一的、单分散并带有氨基修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 纳米颗粒。震荡完成后, 用磁性分离的方法将磁性纳米粒子吸出, 并用乙醇清洗, 然后加入 6 mL 已制备的金种子, 并继续震荡 21 h(转速为 200 r/min)。震荡完成后, 用磁性将纳米粒子分离出来, 并用乙醇清洗及分散至 6 mL。

1.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au/TB-MNPs}$ 的制备

将 TB 稀释成 1×10^{-4} mol/L、 1×10^{-5} mol/L、 1×10^{-6} mol/L、 1×10^{-7} mol/L、 1×10^{-8} mol/L 的溶液。分别取 100 μL 已制成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au-MNPs}$ 溶液分别加入 100 μL 不同浓度(1×10^{-4} mol/L、 1×10^{-5} mol/L、 1×10^{-6} mol/L、 1×10^{-7} mol/L、 1×10^{-8} mol/L)的 TB 中, 配成终浓度分别为 5×10^{-5} mol/L、 5×10^{-6} mol/L、 5×10^{-7} mol/L、 5×10^{-8} mol/L、 5×10^{-9} mol/L 的溶液。随后放入恒温水浴振荡器中震荡 21 h(转速为 200 r/min)。震荡完成后, 用磁性分离的方法分别将这些溶液中的纳米粒子吸出, 然后用去离子水稀释至 60 μL 。由文献

[3] 可知, 在酸性环境下对 TB 检测效果较好, 故将稀释出溶液的 pH 调为 5.5。

1.6 SERS 检测

首先, 取浓度 5×10^{-5} mol/L、 5×10^{-6} mol/L、 5×10^{-7} mol/L、 5×10^{-8} mol/L、 5×10^{-9} mol/L 的待测液各 5 μL , 并分别滴加在玻片上晾干; 然后, 使用共聚焦拉曼光谱仪(XploRA Plus, HORIBA Scientific)对样本进行拉曼测试。检测时, 激光光源功率为 10 mW、波长为 638 nm, 显微物镜的放大率为 10 倍, 图像拍摄的曝光时间为 4 s, 曝光次数为 2 次, 狭缝宽度 30 μm , 光谱采集范围为 $300 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 。用 UV-3600 分光光度计检测 AuNPs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au-MNPs}$ 的消光光谱。采用透射电镜(JEM-2100F, JEOL 电子显微, 200 kV)对 Au、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au-MNPs}$ 的形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au-MNPs}$ 的表征

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au-MNPs}$ 由 Fe_3O_4 磁芯、 SiO_2 壳层和 AuNPs 吸附层组成。 SiO_2 壳层作为中间层将磁核和 AuNPs 组装起来, AuNPs 分布在 SiO_2 壳层表面, 得到核壳性的纳米微型结构, 同时具有优异的超顺磁以及 SERS 光学活性。利用透射电镜(TEM)对纳米颗粒的大小和形貌进行了表征, 结果如图 3 所示。图 3(a)为使用经典柠檬酸钠还原法合成的 AuNPs, 其平均大小为 13 nm。图 3(b)为呈球形的 Fe_3O_4 磁核, 分散较好, 粒径大约为 150 nm, 且在 Fe_3O_4 磁核表面包裹一层 SiO_2 。图 3(c)为呈球状的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米粒子, 且 SiO_2 与 Fe_3O_4 中有很明显分界, 表明 SiO_2 已成功地包覆在 Fe_3O_4 纳米粒子的表面。由于柠檬酸钠还原的金纳米粒子表面带负电, 通过静电吸附作用, 金纳米粒子可以吸附到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 表面, 最终形成纳米卫星状的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ MNPs, 如图 3(d)所示, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ MNPs 的周围均匀地附着了大量的 AuNPs。

AuNPs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au-MNPs}$ 的消光光谱

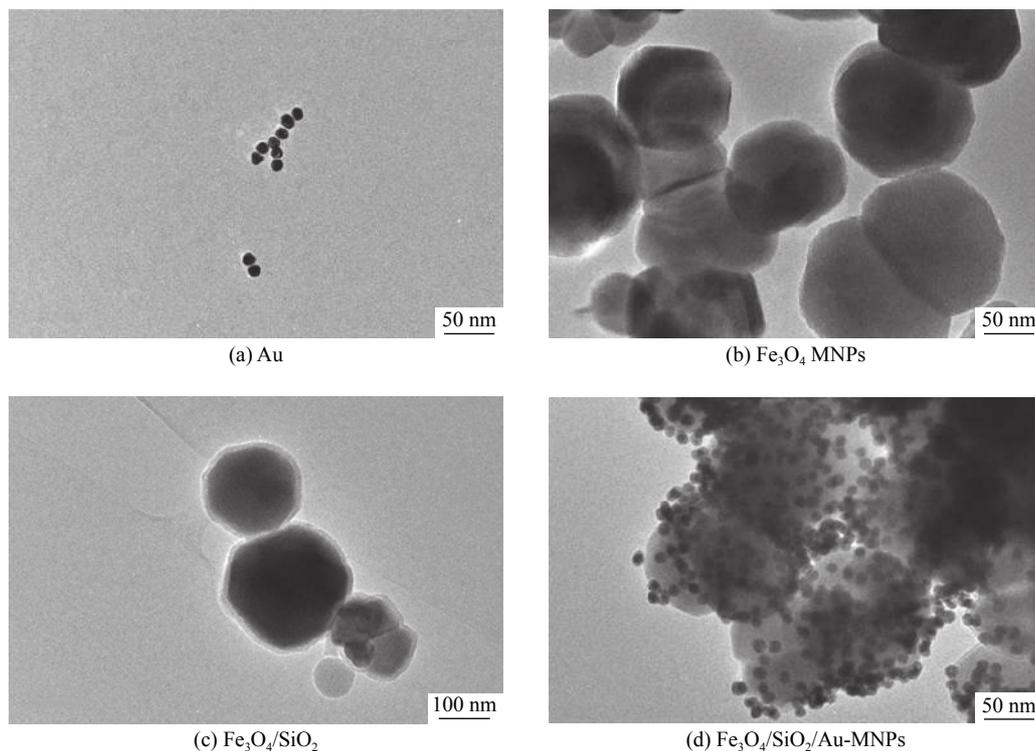


图 3 Au, Fe_3O_4 MNPs, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ -MNPs 的 TEM 图

Fig. 3 TEM Images of Au, Fe_3O_4 MNPs, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ -MNPs

如图 4 所示, AuNPs 在 520 nm 波长处有明显的吸收峰, 这是由于 AuNPs 的表面等离子体共振吸收导致的^[12]。当 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 表面吸附 AuNPs 后, 在 650 nm 处可以观察到一个较宽的峰, 与 AuNPs 相比, 特征峰发生了明显的红移, 这是由于金纳米粒子在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ MNPs 表面发生了

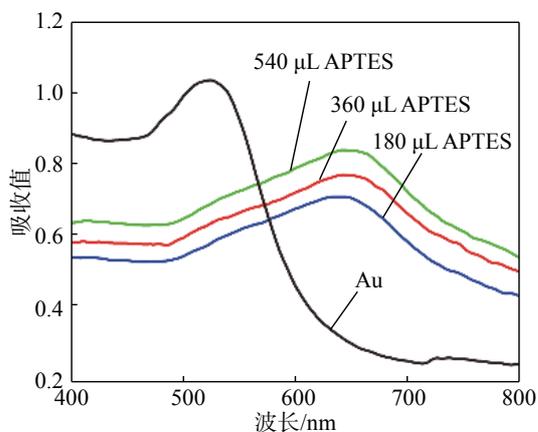


图 4 Au 以及在 APTES 的不同用量下制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ -MNPs 探针的消光光谱

Fig. 4 Extinction spectra of Au and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ -MNPs at different quantities of APTES

一定的聚集^[13], 表明 AuNPs 已经成功装载到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 的表面^[14]。此外, 通过改变 APTES 的用量(如分别采用 180 μL 、360 μL 、540 μL)对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 表面进行不同程度的氨基化修饰, 从而改变 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 表面吸附的金属纳米粒子密度, 对吸附的金纳米粒子进行进一步优化。由图 4 可知, 使用 540 μL APTES 做出的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ -MNPs 效果最佳(因为其消光谱强度最强), 故后续实验都保持该用量。

2.2 TB 的 SERS 特性

完成基底的制备和表征后, 我们利用该基底对 TB 进行定量检测。分别对 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-9}$ mol/L 浓度梯度下的 TB 进行 SERS 检测。在每个浓度下, 随机选取 15 个点进行检测, 平均光谱即为该浓度下 TB 的拉曼信号, 如图 5 所示。光谱图上的特征峰峰位与 Ali 等检测的 TB 峰位相一致^[15], 如表 1 所示, 具体体现在 1600 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{C}$ 的拉伸带, 1034 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{OH}$ 的呼吸带, 780 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{H}$ 的摇摆振动带, 400 cm^{-1} 是 CCC 的变形带。这些特征峰表明本实验的检

测物为 TB。同时，图 5 显示了不同浓度下 TB 的 SERS 光谱图。可以看出，随着 TB 浓度的降低，其特征峰值的强度也随之逐渐减小，且拉曼光谱特征保持着一定的完整性。

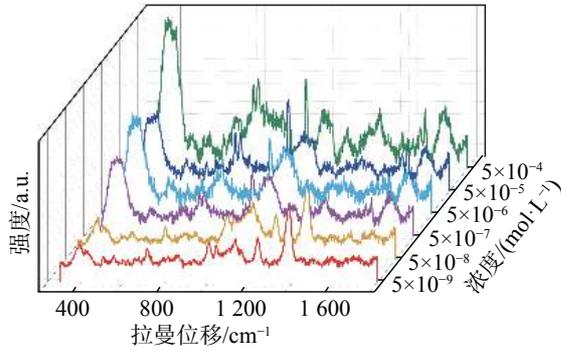


图 5 TB 在不同浓度下 ($5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-9}$ mol/L) 的拉曼光谱图

Fig. 5 The Raman spectra of TB at different concentrations (5×10^{-5} - 5×10^{-9} mol/L).

表 1 特布他林的基础共振波数

Tab. 1 The fundamental vibrational wavenumbers of terbutaline

拉曼位移/ cm^{-1}	官能团分布
1 600	C=C拉伸
1 034	C-OH呼吸
780	C-H摇摆
400	CCC变形

因此，以 TB 在 $1\ 034\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼峰的信号强度为纵坐标、TB 浓度的对数值为横坐标绘制其校准曲线，如图 6 所示(进行归一化处理)，再利用最小二乘法计算出校准曲线，得到

$$I_{1034} = 671.6 + 71.11\lg C \quad (1)$$

曲线的 $R^2=0.996$ 。结果显示，在 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-9}$ mol/L 范围内 TB 的 SERS 信号强度相对于浓度梯度呈现出良好的线性关系。根据 3-sigma 规则计算最低检测限^[16](噪声取自 $850 \sim 950\ \text{cm}^{-1}$ 波段)，具体计算式如下：

$$\text{LOD} = 10^{\frac{[(Y_b + 3\sigma) - A]}{k}} \quad (2)$$

式中： Y_b 为噪声信号的平均值 46.2； σ 为噪声信号的标准差 18.4； A 为校准曲线的截距； k 为校

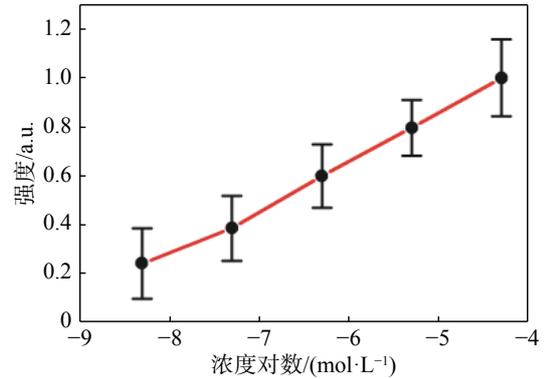


图 6 在 $1\ 034\ \text{cm}^{-1}$ 处 TB 浓度对数与拉曼强度的线性关系图

Fig. 6 Linear plot of intensity of the $1\ 034\ \text{cm}^{-1}$ peak for various concentrations of TB

准曲线的斜率。利用式(2)计算出 LOD 为 3.77×10^{-10} mol，表 2 为特布他林曲线拟合结果。

表 2 特布他林线性拟合结果

Tab. 2 Linear fitting results of terbutaline

属性	数据
方程式	$y=a+bx$
关键点	5
权重	Unweighted
截距	671.6 ± 16.3
斜率	71.1 ± 2.54
残差平方和	0.069 7
皮尔逊相关系数	0.998
$R^2(\text{COD})$	0.996
调整后的 R^2	0.995
最低检测限	3.77×10^{-10} mol/L

3 结 论

本文提出一种利用磁性 SERS 基底快速富集和检测 TB 的方法。该基底以磁性纳米球为核，在表面附着上 SiO_2 薄层，并将金纳米粒子密集地组装在 SiO_2 表面上，最终形成一种纳米卫星状的核壳结构。由于最外层组装的金纳米粒子比较密集，相邻粒子之间有强烈的电磁耦合作用，在金纳米粒子之间形成大量热点，因此该基底具有优异的 SERS 活性。同时该基底还集成了优异的磁性分离功能，可对待测分子进行快速富集，

进一步增强待测分子的 SERS 信号。该方法具有前处理简单、检测灵敏度高、检测速度快等优点。本文多层组装纳米复合结构的合成方法也为其他多功能复合材料的制备提供了参考。

参考文献:

- [1] 王立英, 蔡灵剑, 沈岷, 等. 金属纳米颗粒制备中的还原剂与修饰剂[J]. 化学进展, 2010, 22(4): 580 – 592.
- [2] HUO Y, QI L, LV X J, et al. A sensitive aptasensor for colorimetric detection of adenosine triphosphate based on the protective effect of ATP-aptamer complexes on unmodified gold nanoparticles[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 78: 315 – 320.
- [3] IZQUIERDO-LORENZO I, SANCHEZ-CORTES S, GARCIA-RAMOS J V. Adsorption of beta-adrenergic agonists used in sport doping on metal nanoparticles: a detection study based on surface-enhanced Raman scattering[J]. *Langmuir*, 2010, 26(18): 14663 – 14670.
- [4] LU G, LI S Z, GUO Z, et al. Imparting functionality to a metal-organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation[J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(4): 310 – 316.
- [5] CHENG X Q, LIU M, ZHANG A F, et al. Size-controlled silver nanoparticles stabilized on thiol-functionalized MIL-53(Al) frameworks[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(21): 9738 – 9745.
- [6] CAI W Y, TANG X H, SUN B, et al. Highly sensitive *in situ* monitoring of catalytic reactions by surface enhancement Raman spectroscopy on multifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Au}$ NPs[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(14): 7954 – 7958.
- [7] ZHANG X Q, ZHU Y H, YANG X L, et al. Multifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Au}$ magnetic microspheres as recyclable substrates for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(11): 5971 – 5979.
- [8] DING H L, ZHANG Y X, WANG S, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ core/shell nanoparticles: the silica coating regulations with a single core for different core sizes and shell thicknesses[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(23): 4572 – 4580.
- [9] CHU Z Q, YIN C, ZHANG S L, et al. Surface plasmon enhanced drug efficacy using core-shell Au/SiO_2 nanoparticle carrier[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(8): 3406 – 3411.
- [10] ONO L K, BEHAFARID F, CUENYA B R. Nano-gold diggers: au-assisted SiO_2 -decomposition and desorption in supported nanocatalysts[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(11): 10327 – 10334.
- [11] FRENS G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions[J]. *Nature Physical Science*, 1973, 241(105): 20 – 22.
- [12] JANS H, HUO Q. Gold nanoparticle-enabled biological and chemical detection and analysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(7): 2849 – 2866.
- [13] CHEN J H, PANG S, HE L L, et al. Highly sensitive and selective detection of nitrite ions using $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ magnetic nanoparticles by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 85: 726 – 733.
- [14] FANG C L, QIAN K, ZHU J H, et al. Monodisperse $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Au}$ core/shell nanocomposite spheres: synthesis, characterization and properties[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(12): 125601.
- [15] ALI H R H, EDWARDS H G M, KENDRICK J, et al. Vibrational spectroscopic study of terbutaline hemisulphate[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 72(4): 715 – 719.
- [16] SHI Y, WANG H Y, JIANG X X, et al. Ultrasensitive, specific, recyclable, and reproducible detection of lead ions in real systems through a polyadenine-assisted, surface-enhanced Raman scattering silicon chip[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(7): 3723 – 3729.

(编辑:刘铁英)