

文章编号: 1004-5929(2019)03-0228-07

利用表面增强拉曼光谱快速鉴别卷烟生产中烟用香精香料

高阳¹ 林嘉盛² 徐清泉¹ 张丽娜¹ 王辉¹ 温宝英² 李剑锋^{2*}

(1. 浙江中烟工业有限公司 浙江 杭州 310024; 2. 厦门大学化学化工学院 福建 厦门 361005)

摘要: 烟用香精香料的配方是卷烟工业中的核心技术,也是构建不同特色卷烟产品的关键之一。然而,现有的香精香料质量评价手段主要是人工嗅香和测定某些特定的物性指标,如折光指数、相对密度、酸值、挥发份总量等。在实验室科研中还有使用色谱-质谱联用等方法。但是上述手段仍存在较多问题,比如受主观意识影响,操作繁琐,前处理耗时长,费用高,灵敏度低等。基于此,本文开发了一种利用表面增强拉曼光谱技术结合主成分分析算法来快速鉴别实际生产中不同种类、不同掺兑样的烟用香精香料的方法。本文利用该方法成功获取不同种类、同一种类不同生产批次及烟用香精香料不同掺兑量样品的增强拉曼谱图。经主成分分析表明不同种类以及不同掺兑量样品的散点分布在不同区域,直接区分度高;同一种类不同生产批次的香精香料谱图类似,在散点图中较为集中;说明不同生产批次的样品以及不同掺兑量的样品都可以与其他种类的香精香料标准样品进行有效区分。本文利用表面增强拉曼光谱结合主成分分析算法对烟用香精香料进行检测的方法操作简易,检测快捷,成本低廉,结果便于分析识别,适用于烟用香精香料实际生产中的质量控制。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 烟用香精香料; 金纳米粒子; 增强芯片; 主成分分析

中图分类号: O657.37

文献标志码: A

doi: 10.13883/j.issn1004-5929.201903003

Rapid Detection of Different Types of Flavors in Cigarette Production Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

GAO Yang¹, LIN Jiasheng², XU Qingquan¹, ZHANG Lina¹,WANG Hui¹, WEN Baoying², LI Jianfeng^{2*}

(1. Zhejiang Zhongyan Industrial Co., Ltd. Zhejiang Hangzhou 310024;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Fujian, Xiamen 361005)

Abstract: The formula of flavors is the core technology in the cigarette industry. Adding flavors to the cigarette during cigarette production can significantly improve the quality of the cigarette. However, traditional techniques used to identify the types of flavors in cigarettes are mainly through artificial smell and determination of certain physical properties such as refractive index, relative density, acid value, total volatiles, and chromatography-mass spectrometry. These techniques have many drawbacks, such as subjectiveness, complicated operation, time-consuming pretreatment, high cost, and low sensitivity. Based on this, this paper developed a method for rapidly identifying different types of tobacco flavors in production by surface-enhanced Raman spectroscopy with the assistance of principal component analysis. In this paper, the enhanced Raman spectra of different types, different batches, and different flavor additives were obtained. Principal component analysis showed that the scatter points of different types and different blending samples were distributed in different regions, while different batches of the same kind were concentrated in the scatter plot, which facilitating the differ-

收稿日期: 2019-04-15; 修改稿日期: 2019-05-17

基金项目: 国家自然科学基金(No. 21522508), 浙江中烟工业有限责任公司科技项目(No. ZJZY2016C002)

作者简介: 高阳(1982-) 男, 浙江杭州, 浙江中烟工业有限责任公司工程师。E-mail: gaoyang@zjtobacco.com

通讯作者: 李剑锋(1980-) 男, 浙江绍兴, 教授, 主要从事拉曼光谱分析研究。E-mail: Li@xmu.edu.cn

entiation. In this paper, surface-enhanced Raman spectroscopy with the assistance of the principal component analysis algorithm for the detection of tobacco flavors is simple, rapid, low-cost, and easy to analyze and identify. It is suitable for the quality control of tobacco flavors in the actual production.

Key words: Surface-enhanced Raman spectroscopy; Flavor; Au nanoparticles; Enhanced substrate; Principal component analysis (PCA)

1 引言

为了提高卷烟质量,实际卷烟生产中往往还会加入了烟用香精香料,以协调卷烟香味,消除或者掩盖烟草杂气。同时,烟用香精香料还可以改善香烟的口感、余味,突出不同的卷烟风格,使得香烟品质得到进一步提升^[1-2]。随着卷烟产品质量及安全越来越受到重视,人们对卷烟品牌和质量也提出了更高的要求。因此,对于烟用香精香料的质量评价也显得尤为重要^[3-6]。

目前,烟用香精香料的质量评价主要是通过人工嗅香和测定某些特定的物性指标,如折光指数、相对密度、酸值、挥发份总量等。前者受主观意识、环境和个体差异等影响较大,而后者反映的只是香精香料的某些特定的物理性质,无法对香精香料的化学成分进行分析。因此,依靠上述指标无法有效地对香精香料的质量波动情况进行精确监控。近年来,研究者也提出利用色谱-质谱联用技术来进行香精香料的质量控制^[7-8]。但是由于质谱仪器昂贵、前处理复杂等缺点,使得该项技术无法广泛应用于实际香烟生产中。

作为日常研究中常用的技术之一,表面增强拉曼光谱(SERS)不仅能够提供丰富的分子化学结构信息,并且还具有很高的检测灵敏度,甚至可以达到单分子的检测水平^[9,10]。此外,结合便携式拉曼光谱仪,SERS还可以实现实时、原位探测,操作简便,检测速度快,准确率高。由于能够提供高灵敏的检测以及分子的指纹信号,SERS技术已经发展成为一种强大的分析检测手段,在表界面科学、材料科学、医学、食品安全、环境监测和国家安全等领域得到了广泛应用^[11-17]。

然而,目前利用SERS对实际生产烟用香精香料进行质量控制仍鲜有报道。基于此,本文构建了一种利用SERS技术来快速检测不同种类的烟用香精香料的方法。该方法具有前处理简单,检测速度快等优点,适用于实际调配过程中对于不同种类的香精香料进行快速检测。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

3个不同种类以及3个同种类不同批次和不同掺兑样的烟用香精香料由浙江中烟提供。氯金酸(99.99%)及柠檬酸钠(99%)购于阿法埃莎(中国)化学有限公司。实验中所用的水均为超纯水(18.2 MΩcm⁻³, 3 ppb)。超纯水仪(Heal-force, smart-N系列),共聚焦拉曼光谱仪(Jobin-Yvon Horiba, XploRA, 785 nm, 50倍镜头,数值孔径为0.5),高速离心机(上海安亭科学仪器厂),气相色谱仪(上海凡伟仪器公司,GC-9860F)。

2.2 实验方法

2.2.1 金纳米粒子的合成

首先将200 mL的浓度为0.01 wt%的氯金酸溶液煮沸,然后一次性快速地加入1.5 mL的浓度为1 wt%的柠檬酸钠溶液。溶液由淡黄色逐渐变为无色,然后变为黑色,最终成为红棕色,整个变色过程约3 min左右。之后溶液保持煮沸30 min,冷却待用^[18]。

2.2.2 增强芯片的制备

我们采用了水/油两相法来制备增强芯片。具体步骤如下:首先取上述金溶胶10 mL置于小烧杯中,再加入2~3 mL的环己烷,超声混匀。最后加入适量乙醇,使得金纳米粒子在水油界面处自组装形成单层的金膜。然后将金膜上层的大量环己烷除去,再用金片将单层金膜捞起,即可得到增强芯片^[19,20]。所得的单层金膜与金片之间会产生极强的耦合作用,从而可得到更强的拉曼信号。将获得的芯片自然干燥,备用。

2.2.3 烟用香精香料的组装

将制备好的增强芯片直接置于事先准备好的烟用香精料液中,静置1~2 h,使待测香精分子充分吸附于金片和金纳米粒子表面。再将芯片置于超纯水中浸泡3~5分钟,重复3~4次,以除去表面多余的香精料液。最后,将清洗干净的芯片用真空

水泵抽干备用。

2.2.4 拉曼光谱的测试

将吸附了烟用香精香料的增强芯片置于拉曼光谱仪的电动平台上,在激光功率 1.6 mW、曝光时间 10 s、样品与镜头距离 8 mm 条件下采集样品拉曼光谱。每个样品重复采集 10-20 次,作为该样品的原始拉曼光谱曲线。对所有光谱取平均值,然后得到样品的最终拉曼光谱图。

2.2.5 烟用香精香料的色谱前处理方法

在干净试管中,用分析天平准确称取 2 g 香精香料。准确称量 0.025 g 内标(十七烷酸甲酯)于 50 mL 容量瓶中,用二氯甲烷定容至刻度线,摇匀。将氯化钠加入到含蒸馏水的烧杯中至饱和,待用。分别移取 1.8 mL 二氯甲烷溶液(含内标)和 0.2 mL 无水乙醇至含样品的试管中,摇匀。再移取 2 mL 饱和氯化钠溶液至含样品和萃取剂的试管中,摇匀。超声萃取 15 min,离心 10 min。用巴氏滴管吸取二氯甲烷层溶液(底层)至自动进样瓶中保存待测。

2.2.6 色谱检测条件

色谱柱: DB-17 毛细管柱(50% - 苯基) - 甲基聚硅氧烷,中等极性,30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 程序升温条件: 初温 50 °C,以 5 °C/min 升至 270 °C,保持 10 min; 进样口温度: 270 °C; 检测器(FID) 温度: 270 °C。

2.2.7 烟用香精香料的相似度计算

将所得的拉曼光谱的积分时间归一化,采用 Savitzky-Golay 算法滤除光谱数据集中的背景杂波,再用差分法扣除基线,最后采用 MATLAB (R2017a) 软件中 PCA 工具包对光谱进行主成分分析,求得

分矩阵。令矩阵第一列即主成分 1 为 X 轴,矩阵第二列即主成分 2 为 Y 轴,绘制散点图。

以标准样(4#)散点为基础,基于正态分布计算并绘制其置信区域,其中显著性水平为 0.05。若样品散点落于椭圆区域内则视为合格产品,若样品散点落于椭圆区域外,通过以下方法计算其与标准样的相似度。

首先计算任意组样品重心点到椭圆的最短距离:

$$D_{i,E} = \min((X_i - X_E)^2 + (Y_i - Y_E)^2)^{-1/2} \quad (1)$$

再将距离归一化,定义为相似度:

$$S(\%) = 100(0.5^{D_{i,E}/250}) \quad (2)$$

其中, $D_{i,E}$ 代表第 i 组散点重心与标准样椭圆间的最短距离, X_i 代表 X 轴第 i 组的平均值, X_E 代表椭圆上任意一点的 X 值, Y_i 代表 Y 轴第 i 组的平均值, Y_E 代表椭圆上任意一点的 Y 值, S 代表归一化后的相似度。

3 结果与讨论

3.1 Au 纳米溶胶的表征

为了实现 SERS 对烟用香精香料进行检测,我们首先合成了金纳米溶胶来制备增强基底。图 1 分别为用柠檬酸钠法制备的金溶胶的扫描电镜图(a)和紫外-可见吸收光谱图(b)。由图 1a 可知,金纳米粒子呈球形,且尺寸、形貌较均匀,直径约 55 nm。同时,由图 1b 可得,该金溶胶在约 540 nm 处有一特征吸收峰,进一步证明我们成功合成了 Au 纳米溶胶^[21]。

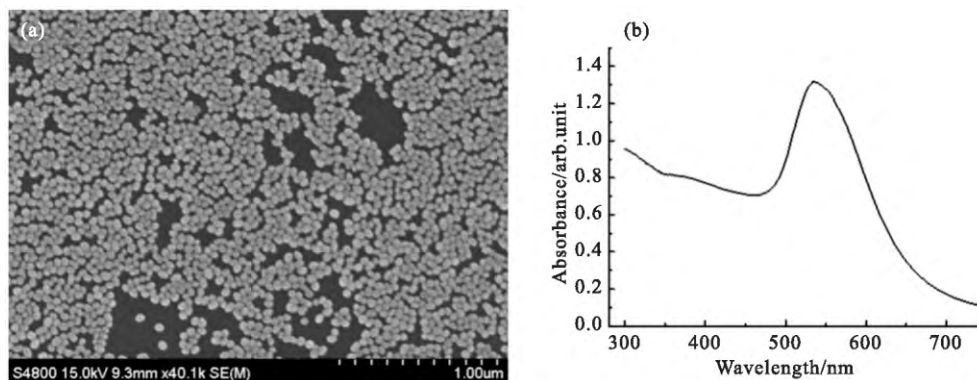


图 1 55 nm 金纳米粒子的扫描电镜图(a)和紫外可见吸收光谱图(b)

Fig.1 SEM (a) and UV-V (b) spectrum of the as-prepared Au nanoparticles

3.2 烟用香精香料的常规拉曼光谱分析

首先利用常规拉曼光谱技术直接对烟用香精香料进行了检测,结果如图 2 所示。由图可知,当使用常规拉曼光谱来研究 1# 香精标样时,不管是绿光 532 nm、红光 638 nm 还是近红外 785 nm 激光作为激发光源,都无法获得拉曼信号,只能得到一个巨大的荧光背景。这是因为,卷烟工业中常用的香精香料,作为人工调配的添加剂,通常包含 2 种及以上的成分,包括人工合成香料或天然香料。这些香料都是具有复杂结构的芳香混合物,且通常还存在着部分荧光物质。所以,通过常规拉曼来直接鉴别不同种类的烟用香精香料仍存在较大困难。为了解决这一问题,本研究选择了检测灵敏度高,同时还能猝灭荧光的 SERS 进行烟用

香精香料的检测与质量控制。

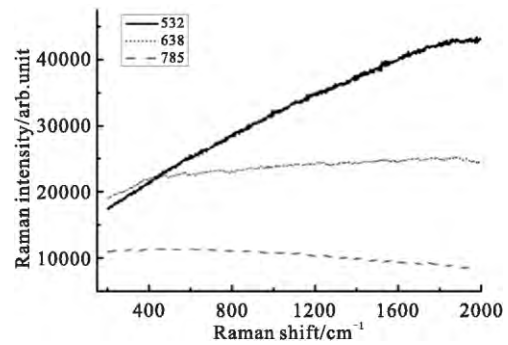


图 2 烟用香精香料在不同激光波长下的拉曼光谱图
Fig. 2 Normal Raman spectra of the flavors using different excitation laser

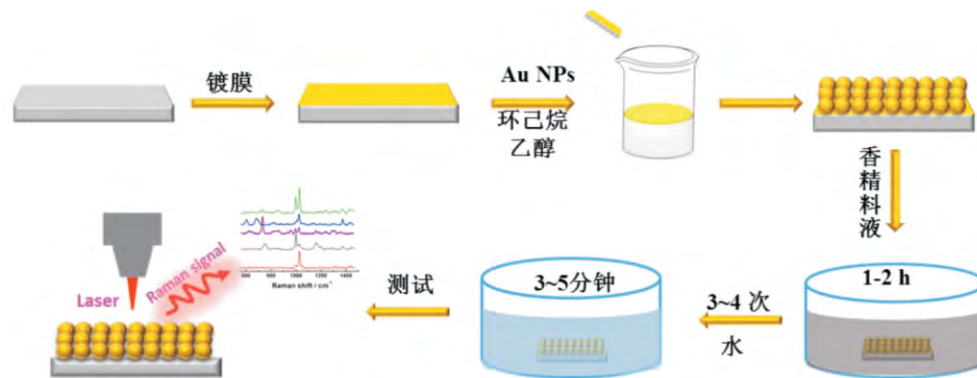


图 3 SERS 快速检测不同种类的烟用香精香料示意图
Fig. 3 Schematic diagram of the Rapid detection of flavors using SERS

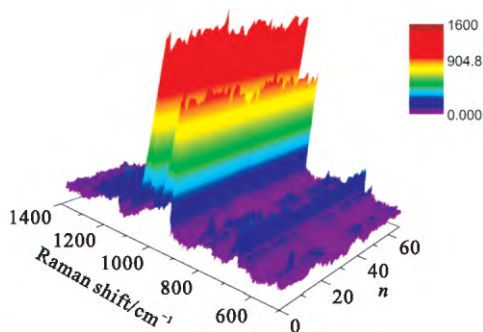


图 4 巯基吡啶在芯片上随机采点的拉曼结果图
Fig. 4 SERS spectra of MPy acquired at different places of the film

3.3 烟用香精香料的表面增强拉曼光谱分析

为了获得烟用香精香料的拉曼信号,首先我们对烟用香精香料进行简单的前处理。如图 3 所

示为 SERS 技术快速检测烟用香精香料的流程图。首先用电子束蒸镀的方法在硅片上蒸镀一层厚约 200 nm 的金膜,得到金片基底。然后在金溶胶中加入环己烷和乙醇的两相法来制备增强芯片。得到的增强芯片中金纳米粒子组装成了均匀的二维单层结构,将获得的二维单层芯片用巯基吡啶分子进行拉曼表征,得到如图 4 所示的拉曼图。由该图可知,该芯片均匀性较好,相对标准偏差(RSD)小于 15%,这就为后续 SERS 测试结果的重现性提供了保证。

图 5 为不同种类及同一种类不同生产批次烟用香精香料的 SERS 谱图。可以发现,不同种类的香精香料的所获得的增强拉曼光谱图相差甚大,在主成分分析中分散在不同区域,直接区分度高。同一种类不同生产批次的香精香料谱图类似,在散点图中较为集中,说明不同生产批次的样品可

以与其他种类的香精香料进行有效区分。主成分分析是对光谱高维变量的降维处理,同时能保留其主要的信息,有利于直观判断。在实验中还发现每种香料均有各自的特征谱峰,并且不同种类的香料之间的特征峰都差别很大。

同时有趣的是,所有的香精香料在 1000 cm^{-1} 左右都存在着很明显的特征拉曼峰,不同种类的香精香料在 1000 cm^{-1} 左右的拉曼特征峰并不完全相同,这一特征峰可归属为苯环中的 C - C 伸缩振动,这表明所有的香精香料都含有芳香类物

质,并且不同的香精香料含有的芳香类物质种类不一样。由于在卷烟工业中的香精香料中含有的成分比较复杂,因此暂时难以对烟用香精香料其中的成分进行一一解析。但是在实际工业生产中,配制某一种香精香料加入的物质都是特定的。因此,可以利用大量不同种类的香精香料来进行谱图库的建立,然后利用主成分分析将不同种类的香精香料进行区分,对从而实现实际生产中烟用香精香料的快速质量控制。

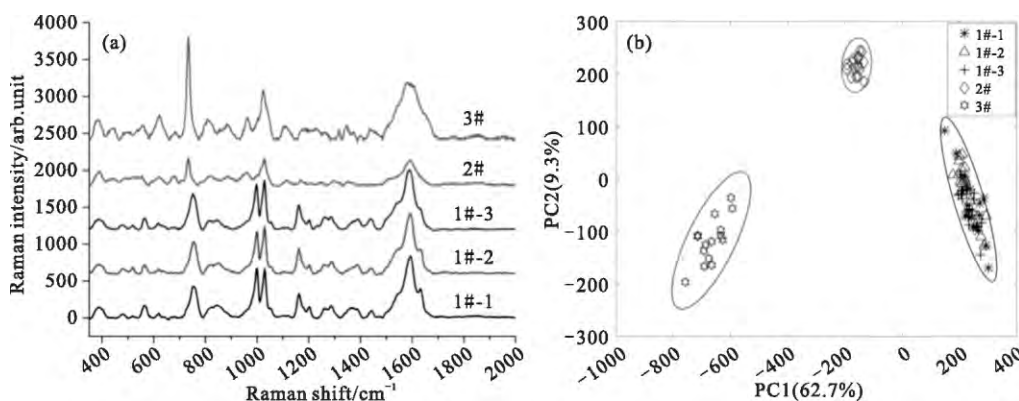


图5 (a) 1#、2#、3#分别为三种不同的香精香料的增强拉曼光谱图(已归一化、扣除背景), 1#-1、1#-2、1#-3 分别为1#类香精香料不同生产批次的增强拉曼光谱图。(b) 1#-1、1#-2、1#-3、2#、3#五种样品的第一、二主成分散点图

Fig. 5 (a) The SERS spectra of 3 different kinds of flavors 1# 2# 3# (the spectra have been normalized and baselined), and the 1#-1, 1#-2, 1#-3 was the different production batches of 1#. (b) The scattered plots of 5 samples by principal component analysis

3.4 烟用香精香料的气相色谱分析

按照色谱前处理方法,将不同种类及同一种类不同生产批次烟用香精香料也用色谱来进行分析。得到如表1所示的结果。

根据色谱结果可知,同种类不同批次的烟用香精香料 1#-1、1#-2、1#-3 的主成分数量一致,保留时间相似,同时积分面积也相差不大,说明1#系列

的3个混合物是同种混合物。但是不同种类的烟用香精香料(1#、2#、3#)之间差异较大。首先组分数目相差较大,保留时间也各异。说明1#、2#、3#是不同的混合物,该色谱分析结果和表面增强拉曼光谱分析的结果一致,说明表面增强拉曼光谱的方法适用于该体系。

表1 不同种类、同种类三个不同批次香精香料的色谱分析结果

Table. 1 The GC results of 3 different kinds of flavors 1# 2# 3# and the 1#-1, 1#-2, 1#-3 was the different production batches of 1#

1#-1	组分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11(内标)	12	13
	保留时间	6.19	9.58	12.98	21.60	22.40	23.42	24.35	24.55	28.07	33.09	33.21	36.46	40.14
	积分面积	18.74	11.55	9.67	423.71	15.81	44.52	15.61	12.46	17.92	53.15	48.77	76.24	34.74
1#-2	组分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11(内标)	12	13
	保留时间	6.18	9.57	12.98	21.65	22.42	23.44	24.37	24.57	28.09	33.11	33.23	36.49	40.17
	积分面积	23.93	14.94	26.92	499.80	19.20	55.29	30.81	12.93	17.91	57.47	52.26	81.05	35.13
1#-3	组分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11(内标)	12	13
	保留时间	6.19	9.58	12.98	21.65	22.42	23.44	24.38	24.58	28.09	33.12	33.23	36.49	40.17
	积分面积	24.37	14.93	13.05	490.55	18.91	54.99	30.00	12.49	17.70	55.83	50.73	78.36	34.59
2#	组分	1	2	3	4	5	6	7(内标)	8					

续表1

1#-1	组分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11(内标)	12	13
	保留时间	4.36	11.62	19.72	22.33	28.06	28.41	33.22	35.73					
	积分面积	30.71	28.23	22.64	33.57	18.87	24.13	79.88	21.42					
3#	组分	1	2	3	4(内标)	5								
	保留时间	3.90	17.53	24.36	33.23	37.95								
	积分面积	461.64	261.55	45.81	58.95	33.58								

3.5 烟用香精香料的实际掺兑样的表面增强拉曼光谱分析

根据上述表面增强拉曼光谱方法对人为配制、不同掺兑比例的香精香料4#标样4#-1(原料A错加)4#-2(原料B错加)4#-3(错配)进行前处理和检测分析,得到如图6所示的拉曼结果图。

图6(a)为不同掺兑样的表面增强拉曼光谱图。由于不同掺兑样的样品其含量不同,所获得的拉曼信号部分存在较大差异,但是仍然有些肉眼直接观察差异性不大。并且在该图中也都在 1000 cm^{-1} 都出现了芳香物质的拉曼特征峰。因此,直接用肉眼来进行观察,无法准确细致地对不同掺兑量的同一种类的烟用香精香料进行有效的区分。所以,我们通过结合主成分分析技术,将拉曼谱图转换成另外一种更加直观的形式,再将其进行数字化,从而将其进行明显得区分得到图

6(b)的主成分分析结果图。通过主成分分析法,将光谱提取主要特征量后计算其得分矩阵,绘制为散点,通过公式(1)计算掺兑样品与标准样置信区域之间的距离,再通过公式(2)进行归一化,可以将光谱之间的差异进行量化。我们通过将图6(a)的表面增强拉曼光谱图进行主成分分析后,得到图6(b)所示的主成分分析图,并且量化后得到表格中的数值。由表格中的数据我们可知,不同掺兑量的掺兑样品和标准品的相似度分别为81.14%(4#-1),82.09%(4#-2),57.67%(4#-3)。因此,我们可以通过该数值直观地将标准品和掺兑样进行区分,并且不同的掺兑量的样品之间也可以进行明显的区分。因此,在实际生产中,可以通过表面增强拉曼光谱技术对样品进行采集谱图,然后再进行主成分分析方法后将谱图之间的差异进行量化,从而可以直观地对香精香料进行实时地在线控制。

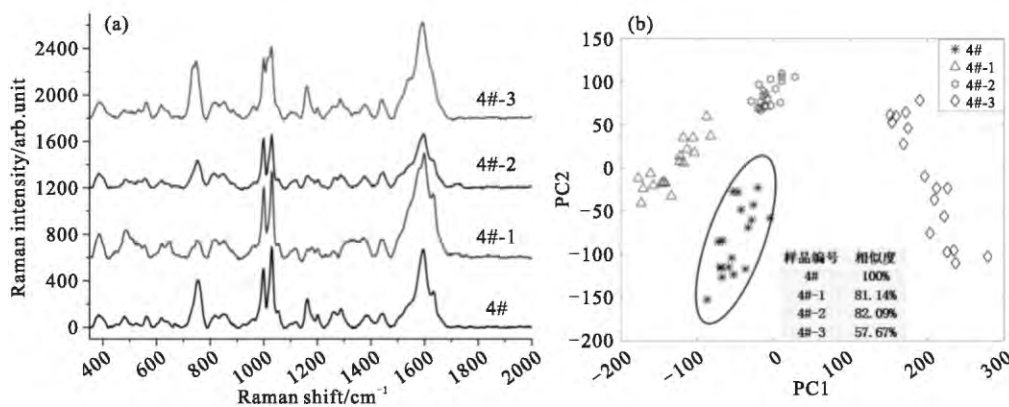


图6 (a) 4#、4#-1、4#-2、4#-3 分别为标准样品及三份不同掺兑量的样品的增强拉曼光谱图。(b) 为上述四份样品所对应的主成分分析散点图

Fig. 6 (a) The SERS of 4# 4#-1 4#-2 and 4#-3; (b) The scattered plots of 4 samples by principal component analysis

4 结论

本文发展了一种利用 SERS 技术结合主成分分析来进行快速检测实际生产中的烟用香精香料的方法。在该方法中,首先制备了具有均匀二维结构的金纳米粒子增强芯片。通过增强芯片中的

金纳米粒子产生的极强电磁场,可有效增强待测香精香料的拉曼信号,同时还可猝灭实际体系中的荧光背景,避免传统拉曼光谱中的强荧光干扰。利用该芯片同时结合了主成分分析方法,我们实现了不同种类的烟用香精香料的快速鉴别以及不同掺兑量的烟用香精香料的快速鉴别。该方法具

有前处理简单,检测灵敏度高,检测速度快等优点,非常适用于实际生产中的应用。同时该方法还拓展了表面增强拉曼光谱技术在香烟行业的应用。

References

- [1] TALHOUT R, NOBELEN S V D, KIENHUIS A S. An inventory of methods suitable to assess additive-induced characterising flavours of tobacco products [J]. *Drug Alcohol Depe*, 2016, 161: 9.
- [2] STEPANOV I, BIENER L, YERSHOVA K *et al.* Monitoring tobacco-specific n-nitrosamines and nicotine in novel smokeless tobacco products: findings from round ii of the new product watch [J]. *Nicotine Tob Res*, 2014, 16(8): 1070.
- [3] 叶荣飞, 赵瑞峰. 我国烟草香精香料的研究现状 [J]. *清远职业技术学院学报*, 2011, 04(3): 34 (YE Rongfei, ZHAO Ruifeng. Review on the advances of tobacco flavouring additive [J]. *Vocational Tech College*, 2011, 04(3): 34)
- [4] 戴迎雪, 朱立军, 黎洪利, 等. 烟用香精香料质量控制标准体系研究 [J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(31): 17862 (DAI Yingxue, ZHU Lijun, LI Hongli, *et al.* Study on the standard system for the quality control of cigarette flavors [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2010, 38(31): 17862)
- [5] 吴志英. 烟用香精香料的质量安全性控制及控制措施研究 [J]. *科技创新导报*, 2012(13): 12 (WU Zhiying, Study on quality safety control and control measures of tobacco flavors and fragrances [J]. *Sci Technol Innov Her*, 2012(13): 12)
- [6] 周奕, 周芸, 陆冰琳. 关于香精香料的检测的探讨 [J]. *轻工科技*, 2013(11): 135 (ZHOU Yi, ZHOU Yun, LU Binling. Discussion on the detection of flavor and fragrance [J]. *Guangxi J Light Ind*, 2013(11): 135)
- [7] 李长于, 李祖光, 周示玉, 等. 气相色谱-串联质谱法测定香精香料中的香豆素和黄樟素 [J]. *质谱学报*, 2011, 32(5): 265 (LI Changyu, LI Zuguang, ZHOU Shiyu *et al.* Determination of coumarin and safrole in flavor by gas chromatography coupled to ion trap tandem mass spectrometry [J]. *J Chinese Mass Spectrom Soc*, 2011, 32(5): 265)
- [8] 李晶, 徐济仓, 李雪梅, 等. 超高效液相色谱法同时测定香精香料中 14 种禁用物质 [J]. *色谱*, 2012, 30(8): 816 (LI Jing, XU Jichang, LI Xuemei *et al.* Simultaneous determination of 14 restricted substances in flavor and fragrant by ultra-high performance liquid chromatography [J]. *Chinese J Chromatogr*, 2012, 30(8): 816)
- [9] OTTO A, *Top Appl Phys* [J], 1984, 54: 289.
- [10] MOSKOVITS M, *Rev Mod Phys* [J], 1985, 3: 783.
- [11] 赵蕊池, 王培龙, 石雷, 等. 自组装有序纳米银线表面增强拉曼光谱检测牛奶中三聚氰胺 [J]. *分析化学*, 2017(45): 82 (ZHAO Ruichi, WANG Peilong, SHI Lei, *et al.* Determination of melamine in milk by surface enhanced Raman scattering technique based on self-assembled silver nanowires [J]. *Chinese J Anal Chem*, 2017(45): 82)
- [12] 翟福丽, 黄轶群, 王锡昌, 等. 应用表面增强拉曼光谱技术快速检测尿样中的 β -兴奋剂 [J]. *分析化学*, 2012, 40(5): 718 (ZHAI Fuli, HUANG Yiqun, WANG Xichang *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy for rapid determination of β -agonists in swine urine [J]. *Chinese J Anal Chem*, 2012, 40(5): 718)
- [13] 钟起玲, 张小红, 周海辉, 等. 铂电极上异黄樟油和胡椒醛电化学的 SERS 研究 [J]. *物理化学学报*, 2005, 21(10): 1182 (ZHONG Qiling, ZHANG Xiaohong, ZHOU Haihui *et al.* In-situ SERS of piperonal and isosafrole electrooxidation on Pt electrode [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2005, 21(10): 1182)
- [14] 张锦. 含酰胺结构的巯基自组装膜的设计与结构表征 [J]. *物理化学学报*, 1997, 13(6): 515 (ZHANG Jing. New approach on synthesis of functionalized alkanethiols and structural characterization of their self-assembled monolayers [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 1997, 13(6): 515)
- [15] 高思敏, 王红艳, 林月霞, 等. 黄曲霉毒素 b1 在银团簇表面吸附的表面增强拉曼光谱 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28(9): 2044 (GAO Simin, WANG Hongyan, LIN Yuexia, *et al.* Surface-enhanced Raman spectra of aflatoxin b1 adsorbed on silver clusters [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2012, 28(9): 2044)
- [16] 阎波, 周桓, 李文轩. 拉曼光谱法研究 Na^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O 四元体系中 SO_4^{2-} 离子缔合结构特征及其变化规律 [J]. *物理化学学报*, 2016(2): 405 (YAN Bo, ZHOU Heng, LI Wenxuan. Studies on the characteristics and behaviors of the ion association structures of SO_4^{2-} in Na^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O system by Raman spectroscopy [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2016(2): 405)
- [17] LI J F, ZHANG Y J, DING S Y *et al.* Core-shell nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chem Rev*, 2017, 7: 5002.
- [18] FRENS G, Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions [J]. *Nat Phys Sci*, 1973, 1: 20.
- [19] LI Y J, HUANG W J, SUN S G. A universal approach for the self-assembly of hydrophilic nanoparticles into ordered monolayer films at a toluene/water interface [J]. *Angew Chem*, 2010, 45(16): 2537.
- [20] DUAN H W, WANG D Y, KURTH D G *et al.* Directing self-assembly of nanoparticles at water/oil interfaces [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2004, 43(42): 5639.
- [21] LIU B, BLASZCZYK A, MAYOR M *et al.* Redox-switching in a viologen-type adlayer: an electrochemical shell-isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopy study on $\text{Au}(111)-(1 \times 1)$ single crystal electrodes [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(7): 5662.