

玉米秸秆基柔性表面增强拉曼基底制备与应用

于海涛 张 慧 梁雪岩 韩鲁佳 肖卫华

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 由于表面增强拉曼光谱检测技术具有特异性强、灵敏度高等优点,而被广泛应用在痕量化合物的检测中。用于检测的 SERS 基底成为近年来的研究热点,然而研究者大多关注对检测限的降低,而对基底的成本考虑较少。利用廉价的玉米秸秆原料制备了玉米秸秆基醋酸纤维素膜,之后耦合金纳米颗粒,制备了测试性能稳定且检测限较低的玉米秸秆基柔性表面增强拉曼基底。针对水体中福美双农药的测试显示,过滤富集测试较滴加测试能达到更低的检测限,其检测限可达 10^{-7} g/mL,并在 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ g/mL 质量浓度范围具有良好的线性回归关系。对基底的适用性研究可知其对水中的多种农药和染料具有良好的检测效果。

关键词: 玉米秸秆; 表面增强拉曼光谱; 水体污染物; 醋酸纤维素膜; 表征分析

中图分类号: S123

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2022)05-0350-07

OSID:



Preparation and Application of Flexible Surface-enhanced Raman Substrates Based on Corn Straw

YU Haitao ZHANG Hui LIANG Xueyan HAN Lujia XIAO Weihua

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Due to the advantages of strong specificity and high sensitivity, surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) has been widely used in the detection of trace compounds. SERS substrates used for detection had become a research highlight in recent years. However, researchers mostly focused on the reduction of limits of detection, and seldom considered the cost. Cellulose acetate membrane was prepared by using cheap corn straw. Then, coupled with gold nanoparticles, an SERS substrate with stable test performance and low limits of detection was prepared. The characterization of the SERS substrates showed that the gold nanoparticles formed regular multilayer structure on the surface of cellulose acetate, which was conducive to the formation of “hot spots” and increased the signal. Abundant pore structure and hydrophilicity of the SERS substrates made the enrichment test feasible. It also had a certain thermal stability, to ensure that a short time of laser irradiation would not burn the substrate. The SERS test results showed that the enrichment test had a lower limit of detection than the drop test. It can reach 10^{-7} g/mL, and had a good linear relationship in the concentration range of $10^{-7} \sim 10^{-6}$ g/mL. Applicability analysis showed that it had good detection effect on several kinds of water pollutants, and provided a technological process for preparing surface-enhanced Raman substrates from corn straw. Due to the cheap raw material and simple preparation process, the preparation cost of SERS substrates could be effectively reduced. Thus, it laid the application foundation for high value utilization of straw and rapid and high sensitivity detection of water pollutants.

Key words: corn straw; surface-enhanced Raman spectroscopy; water pollutant; cellulose acetate membrane; characterization analysis

收稿日期: 2022-01-31 修回日期: 2022-02-23

基金项目: 省部共建生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室(青岛大学)开放项目(KF2020202)和农业农村部投入品监管项目(125D0203)

作者简介: 于海涛(1994—),男,博士生,主要从事表面增强拉曼基底构筑研究,E-mail: yht@cau.edu.cn

通信作者: 肖卫华(1977—),女,副教授,博士,主要从事生物质资源转化利用研究,E-mail: xwhddd@163.com

0 引言

表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 技术源于 20 世纪 70 年代^[1], 研究者发现金银纳米结构表面上吸附的分子产生了其原本数量的分子几个数量级倍数的拉曼光谱强度, 后来这种现象被称为表面增强拉曼散射现象。表面拉曼光谱技术具有操作简便、时间短、灵敏度高等优点^[2], 可获得样品的物理化学及深层结构信息。另外, 其对水等极性物质不敏感, 因此, 在水体中污染物残留的检测方面具有良好的应用前景。近年来, 广泛的理论基础和实验研究以及纳米技术的不断发展, 推动了表面增强拉曼技术的发展^[3-4]。SERS 光谱的增强机理有电磁增强和化学增强两种机制^[5-6]。依靠电磁增强原理设计制备 SERS 基底能够有效地降低检测限, 得到具备更好检测效果的新型 SERS 基底。

该领域的大量研究集中在 SERS 基底的优化上, 金、银或铜是最常用的 SERS 基底材料, SERS 信号的有效性在很大程度上取决于金属纳米结构的几何特征^[7-8]。21 世纪以来, 溶胶-凝胶法被用于制备纳米球、纳米棒、纳米锥、纳米立方体、三角板和八面体等纳米材料以进行 SERS 检测, 但是这种方法通常会利用保护剂来控制胶体溶液中晶体的生长和纳米粒子的分散, 这在一定程度上阻碍了 SERS 在溶液中的应用或固体基底的构建。而固体基底比胶体溶液的使用更加简便, 可以通过上述纳米颗粒在固体载体上的自组装来制备, 避免了合成步骤中残留的保护剂或还原剂的 SERS 信号干扰。利用模板法和光蚀刻法制备的基底通常干净有序, 具有很好的均匀性。虽然固体 SERS 基底已被广泛应用, 但它不适合直接分析吸附在各种表面上的目标物, 特别是弯曲或不易靠近的表面。近年来, 对吸附在任意平面或曲面上的分析物进行 SERS 检测以满足实际应用的需求, 促使了柔性 SERS 基底的开发^[9-10]。基于金属纳米粒子在柔性支撑膜上的浸泡和涂层技术的发展, 大量的柔性 SERS 基底被研究者报道^[11-13]。

玉米秸秆主要由纤维素、半纤维素和木质素组成, 通过适当的预处理手段可以实现木质纤维素原料的全组分利用^[14]。而醋酸纤维素是纤维素衍生物, 其能够通过纤维素的乙酰化反应来制得, 不同取代度的醋酸纤维素具有不同的性质。本课题组通过实验优化得到了取代度 2.95、产率 96.2% 的玉米秸秆基醋酸纤维素材料^[15]。另外, 醋酸纤维素有能够自然降解、生物相容性好、价格低廉、易成型加工等

许多优点^[16-18]。

基于上述研究背景, 本文结合制膜技术和表面增强拉曼技术, 制备一种玉米秸秆基柔性 SERS 基底, 以实现针对水体中各种污染物残留的痕量快速检测。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

玉米秸秆, 采于河北省怀安县。过氧乙酸 (纯度 15% 以上), 购于上海哈勃化学技术有限公司; 马来酸、乙酸酐、甲醇, 购于北京化工厂; N,N-二甲基乙酰胺, 购于国药控股化学试剂有限公司; 氯金酸、二水合柠檬酸三钠、对氨基苯硫酚、孔雀石绿、亚甲基蓝, 购于上海麦克林公司; 福美双农药、杀草丹农药, 购于北京中检航标计量科技有限公司; 罗丹明 6G, 购于西亚化学科技有限公司。以上试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

XS105 型分析天平, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司; PHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; SU8020 型场发射扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; SDC-100 型接触角测量仪, 东莞市晟鼎精密仪器有限公司; XD3 型 X 射线衍射仪, 北京普析通用仪器有限责任公司; SynthWAVE 型微波消解仪, 意大利 Milestone 公司; SENTERRA II 型共聚焦拉曼光谱仪, 德国 Bruker 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 玉米秸秆制备醋酸纤维素

其制备流程图如图 1 所示, 将 4 g 粉碎至 40 目的玉米秸秆加入到 160 mL 的混合稀酸溶液 (过氧乙酸质量分数 1.5%, 马来酸质量分数 3%) 中, 放入微波反应器, 130℃ 下微波加热 1 h, 得到的固体洗至中

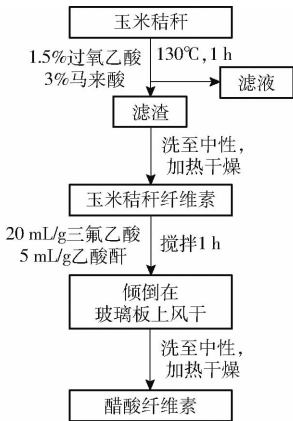


图 1 醋酸纤维素制备流程图

Fig. 1 Preparation flowchart of cellulose acetate

性后干燥。取 1 g 干燥后的固体,加入 20 mL 三氟乙酸和 5 mL 乙酸酐,搅拌反应 1 h 后,将混合溶液倒在玻璃板上完全干燥,然后用去离子水洗涤至中性,60℃干燥。所得固体即为以玉米秸秆为原料制备的醋酸纤维素。

1.2.2 秸秆基 SERS 基底制备

其制备流程如图 2 所示,以 1.2.1 节制备得到的醋酸纤维素为溶质,N,N-二甲基乙酰胺为溶剂,制备了质量分数为 7% 的铸膜液。搅拌铸膜液直至醋酸纤维素在溶剂中完全溶解,之后静置直至去除气泡。用自制刮刀在平玻璃板上刮取 0.4 mm 厚的

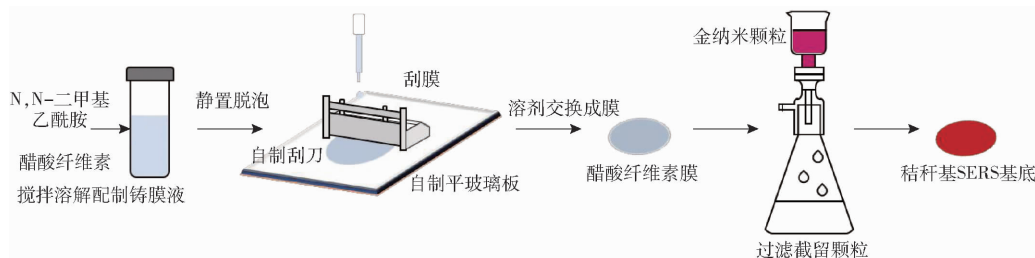


图 2 秸秆基 SERS 基底制备流程图

Fig. 2 Preparation flowchart of SERS substrate based on corn straw

1.2.3 秸秆基 SERS 基底表征分析

(1) 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

利用 SU8020 型场发射扫描电子显微镜观察醋酸纤维素膜材料和秸秆基 SERS 基底材料的表面和截面形貌。将样品液氮冷冻干燥,进行表面喷金处理,然后固定在样品台上观察,其加速电压为 3 kV。

(2) 原子力显微镜 (AFM) 分析

Multimode 8 型 Bruker 原子力显微镜的智能模式 (ScanAsyst) 可以清晰地表征基底表面的形貌特征,使用 SNL-10 号针,扫描频率为 1.0 Hz,图像分辨率为 512 像素 × 512 像素,扫描范围为 1 μm × 1 μm,数据经 NanoScope Analysis 软件处理。

(3) 水接触角 (WCA) 分析

采用 SDC-100 型接触角测量仪采集基底的水接触角,测试用液体为超纯水,体积 5 μL,滴下后 10 s 待接触角稳定后拍照。

(4) X 射线衍射 (XRD) 分析

X 射线衍射测试使用 XD3 型 X 射线衍射仪的铜靶进行测量。将切割好的样品放入石英板上的凹槽中,其测试电压和电流分别为 36 kV 和 30 mA。扫描角度范围为 5° ~ 80°,步长 0.02°,扫描频率 2(°)/min。每个样品扫描两次取平均。

(5) 热重 (TGA) 分析

使用 SDTQ-600 型同步热分析仪测量样品的热重。首先,称量 5 ~ 7 mg 样品置于铝盘上,在氮气保护下,以 10℃/min 的升温速度从室温 (25℃) 升至

600℃。记录其样品质量,氮气流速为 50 mL/min。

薄膜。然后,以去离子水作为反溶剂,将溶剂交换时间控制在 30 min 以内。金纳米颗粒以柠檬酸钠还原法合成^[19]。将 99 mL 水加热至沸腾,然后加入 1 mL 25 mmol/L 氯金酸溶液,当溶液再次沸腾时,立即加入 1 mL 质量浓度 0.01 g/mL 的二水合柠檬酸三钠溶液。溶液颜色由淡黄色变为无色,再变为黑色,继续沸腾直到变成红色。搅拌冷却 30 min,4℃保存备用。100 mL 制备得到的金纳米胶体经上述制备的醋酸纤维素薄膜过滤。金纳米颗粒将被截留在膜上,得到秸秆基 SERS 基底。在室温 (20℃) 下将基底保存在水中备用。

1.2.4 对氨基苯硫酚和福美双农药滴加测试

首先分别配制 10⁻³ g/mL 对氨基苯硫酚和福美双农药甲醇溶液,然后按照比例分别用超纯水稀释,稀释后溶液质量浓度范围为 10⁻⁶ ~ 10⁻⁴ g/mL。在基底上滴加 30 μL 稀释后溶液,风干后使用 SENTERRA II 型共聚焦拉曼光谱仪测试拉曼信号。激发波长为 785 nm,镜头为 10 倍物镜,每个光谱的积分时间为 2 s。重复扫描 2 次后,每个样品测量 16 个点取平均得到平均光谱,分别测试 3 个平行样。

1.2.5 对氨基苯硫酚和福美双农药过滤富集测试

其稀释后溶液质量浓度为 10⁻⁹ ~ 10⁻⁶ g/mL。将基底裁剪成约 13 cm 直径,并将同样尺寸的尼龙膜作为垫片,然后再在可拆卸的过滤器中组装成过滤富集装置,过滤溶液体积为 5 mL,取出基底风干后测试,拉曼光谱测试条件同 1.2.4 节。

1.2.6 秸秆基 SERS 基底适用性测试

将孔雀石绿、亚甲基蓝、罗丹明 6G 配置成质量浓度 10⁻⁴ g/mL 的水溶液,杀草丹农药配制质量浓度 10⁻³ g/mL 的甲醇溶液。之后,分别用水和甲醇试剂稀释不同的浓度进行过滤富集测试,测试过程同 1.2.5 节,测试条件同 1.2.4 节。

2 结果与分析

2.1 SERS 基底结构表征与分析

2.1.1 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

图 3a 为以 7% 醋酸纤维素添加量、N,N-二甲基

乙酰胺作为铸膜液溶剂制备得到的醋酸纤维素膜材料的形貌表征图。醋酸纤维素膜表面存在网状的小孔结构,这些小孔的直径约为 50 nm。由图 3b 可知,膜结构主要由网状层^[20]和指状的大孔组成,这种结构保证了醋酸纤维素膜具有一定的水透过能力,但是丰富的孔隙结构使得膜材料机械强度较差,因此,在后续测试中采用添加尼龙膜垫片的方式保证过滤操作过程中基底材料不被破坏。对于金纳米颗粒的制备和表征分析参考了本课题组之前的研究^[21],紫外可见光谱显示制备得到的金纳米颗粒的表面等离子体共振峰约在 535.3 nm 处,其颗粒直径为 (40.02 ± 4.48) nm,根据文献^[22]可以计算得到其浓度约为 0.059 3 nmol/L。因此,在将金纳米颗粒过滤在醋酸纤维素膜材料的过程中,一部分金纳米颗粒会首先落在大于其直径的表面网状孔内,之后大量的颗粒会将原有的孔堵住,从而将后续的颗粒截留在表面。由图 3c、3d 可知,最终金纳米颗粒较为均匀地平铺在了网状层的上面,形成了一层薄薄的金纳米颗粒层。金纳米颗粒层在一定程度上实现了颗粒的密排,产生了密集且均匀的“热点”,有利于 SERS 测试的均匀性和精确性^[23]。

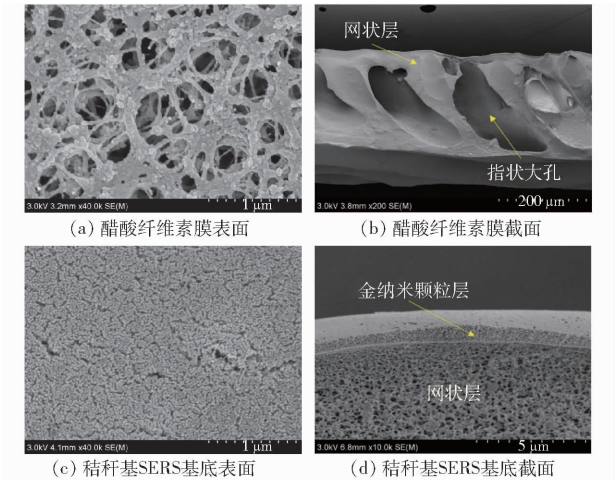


图 3 醋酸纤维素膜及秸秆基 SERS 基底的扫描电子显微镜图像

Fig. 3 SEM images of cellulose acetate membrane and SERS substrate based on corn straw

2.1.2 原子力显微镜 (AFM) 分析

由图 4 可知,醋酸纤维素膜表面存在凸起,其已经完全失去玉米秸秆原料的纤维束状结构。在过滤金纳米颗粒后,表面的凸起消失,呈现出较为规律的金纳米颗粒密排结构,这与扫描电镜中观察到的结果能够互相佐证,表明其金纳米颗粒较为均匀且完全覆盖在醋酸纤维素膜材料上。

2.1.3 水接触角 (WCA) 分析

水接触角测试能够表征材料的亲疏水性,由

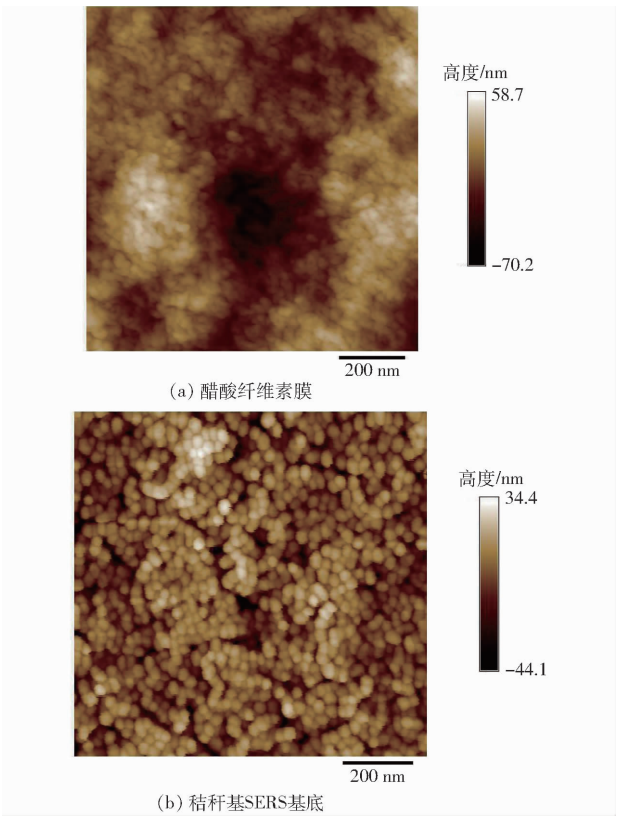


图 4 醋酸纤维素膜及秸秆基 SERS 基底的原子力显微镜图像

Fig. 4 AFM images of cellulose acetate membrane and SERS substrate based on corn straw

图 5 可知,醋酸纤维素膜材料的水接触角为 $35.80^\circ \pm 1.78^\circ$,这说明了醋酸纤维素具备良好的亲水性,其表面的纳米级小孔结构使得膜材料具备良好的水通过能力。因此,在实验中可以在抽滤的条件下进行基底的制备。秸秆基 SERS 基底的水接触角测试显示其水接触角为 $62.99^\circ \pm 0.55^\circ$,金颗粒层增加了基底材料的疏水性,但是其仍具备良好的水通过能力,从而能够保证在测试过程中使用注射器就能完成农药溶液的过滤富集操作。

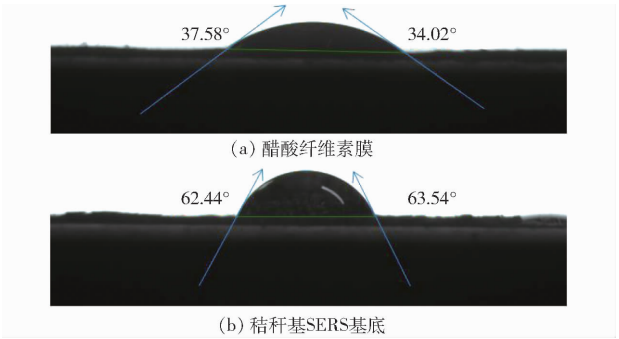


图 5 醋酸纤维素膜及秸秆基 SERS 基底的水接触角图像

Fig. 5 WCA images of cellulose acetate membrane and SERS substrate based on corn straw

2.1.4 X 射线衍射 (XRD) 分析

由图 6 可知,在秸秆基 SERS 基底的 X 射线衍

射结果中,存在 38.1° 、 44.2° 、 64.6° 和 77.6° 的强衍射峰。其分别属于 Au 晶体不同晶面 (1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0) 和 (3 1 1) 的衍射峰^[24]。同时,醋酸纤维素膜的衍射峰仍存在于复合材料中,但强度较弱。醋酸纤维素膜材料的衍射峰为 28° 左右的宽峰,这不对应任何醋酸纤维素的结晶峰^[25]。由于膜材料制备完成的储存过程中一直保存在水中,因此,该峰可能是由水分子与醋酸纤维素长链结构形成配位或者共晶结构产生的^[26]。

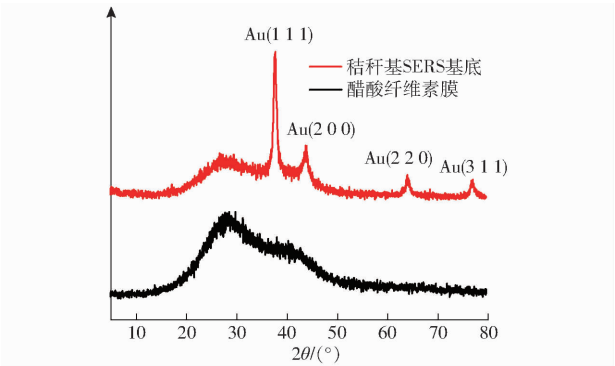


图 6 醋酸纤维素膜及秸秆基 SERS 基底的 X 射线衍射谱图
Fig. 6 XRD patterns of cellulose acetate membrane and SERS substrate based on corn straw

2.1.5 热重(TGA)分析

同步热分析仪能够表征样品的热稳定性,其热解特性曲线包含了失重率和失重速率随温度的变化。表 1 为 3 种材料的热解特性参数。从图 7 可以看出,3 种样品的主要失重温度范围相近,其最大热解速率温度在 $365 \sim 368^{\circ}\text{C}$ 之间,这个失重期主要是由于醋酸纤维素的分解。当温度达到 380°C 之后,其失重速率趋近于零。对比其残留率可知此工艺制备的秸秆基醋酸纤维素纯度较高,优于商品醋酸纤维素,制备成基底之后其残留率的增加主要是由于金元素的引入,通过计算可知其金元素质量分数约为 7.34%。

表 1 热解特性参数
Tab.1 Pyrolysis characteristics parameters

样品	最大热解速率 温度/ $^{\circ}\text{C}$	初始热解 温度/ $^{\circ}\text{C}$	残留率/%
商品醋酸纤维素	366.86	345.87	12.18
秸秆基醋酸纤维素	365.53	342.52	9.34
秸秆基 SERS 基底	367.88	347.88	16.68

2.2 水体中对氨基苯硫酚和福美双农药的 SERS 测试

2.2.1 滴加测试

根据文献[27]和图 8 测试结果选择 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 作为对氨基苯硫酚的特征峰。图 9 的滴加测试结果表明,对氨基苯硫酚能够在质量浓度 10^{-6} g/mL 下

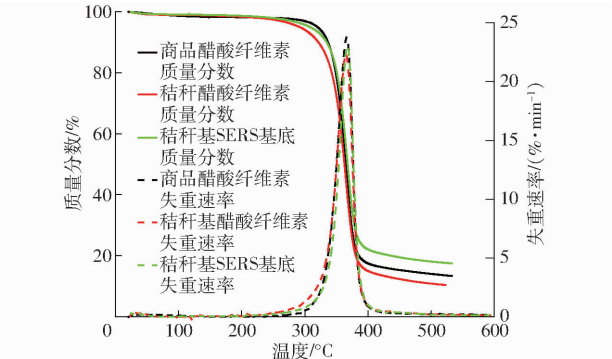


图 7 热解特性曲线

Fig. 7 Pyrolysis characteristics curves

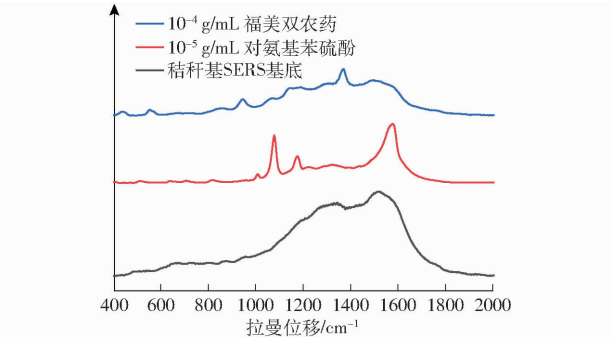


图 8 对氨基苯硫酚和福美双农药的特征峰选择 (滴加测试)

Fig. 8 Characteristic peak selection of 4-aminothiophenol and thiram pesticide (drop tests)

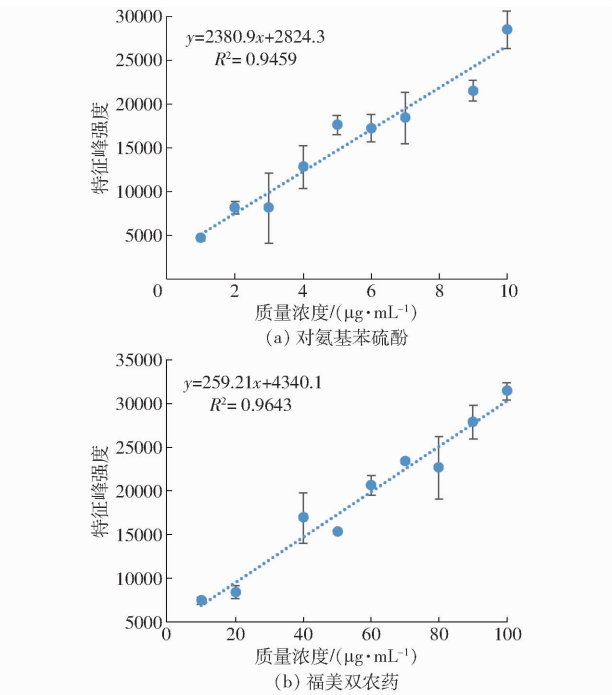


图 9 秸秆基 SERS 基底的滴加测试

Fig. 9 Drop tests of SERS substrate based on straw

测试到特征峰,信号线性范围为 $10^{-6} \sim 10^{-5}\text{ g/mL}$ 。考虑到基底背景峰的干扰,其福美双农药的特征峰选择 $1\,368\text{ cm}^{-1}$ ^[28]。质量浓度 10^{-5} g/mL 下福美双农药能够测试到特征峰,信号线性范围为 $10^{-5} \sim$

10^{-4} g/mL。

2.2.2 过滤富集测试

由于过滤富集测试能够将待测液体积从滴加测试的 30 μ L 增加到 5 mL,因此,此过滤过程相当于对待测液的一次预富集,降低了检测限。另外,得益于醋酸纤维素膜材料对农药分子具有一定的截留性^[18],基底过滤富集测试过程中能够较大幅度地将农药分子富集在基底上的金纳米颗粒表面,落在基底表面的“热点”区域,从而获得更强的增强效果。图 10 表明,对氨基苯硫酚能够在质量浓度 10^{-9} g/mL 下测试到特征峰,信号线性范围为 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ g/mL;福美双农药能够在质量浓度 10^{-7} g/mL 下测试到特征峰,信号线性范围为 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ g/mL。其检测限低于欧盟标准(最大残留量 7×10^{-6} g/mL),这意味着此基底能够很好地应用于水体中福美双农药的快速检测。

2.2.3 秸秆基 SERS 基底的适用性

根据文献[29]和图 11 可知:孔雀石绿的 SERS 特征峰分别为 795、914、1 172、1 389、1 585、1 613 cm^{-1} ;亚甲基蓝的 SERS 特征峰分别为 448、502、778、1 187、1 390、1 618 cm^{-1} ^[30];罗丹明 6G 的 SERS 特征峰分别为 613、774、1 185、1 311、1 574、1 649 cm^{-1} ^[31];杀草丹农药的 SERS 特征峰为 1 264 cm^{-1} 。过滤富集测试的测试结果表明孔雀石绿能够在 10^{-6} g/mL 质量浓度下测试到特征峰,亚甲基蓝和罗丹明 6G 能够在 10^{-5} g/mL 质量浓度下测试到特征峰,杀草

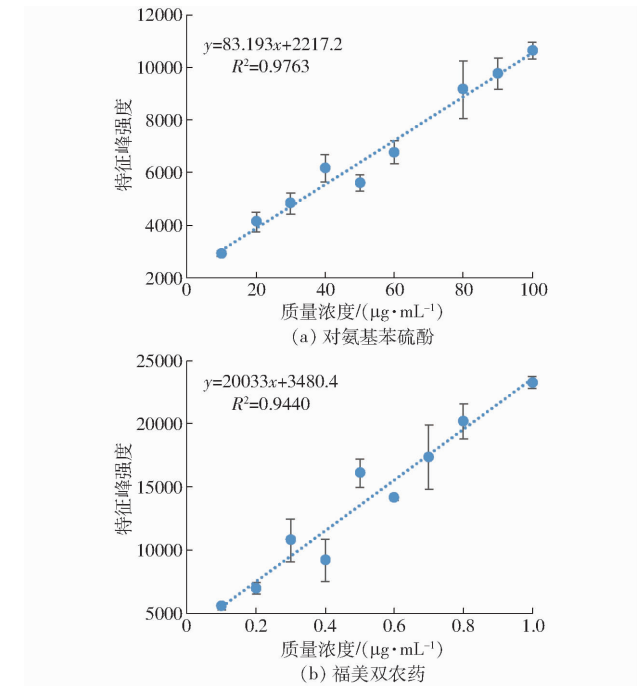
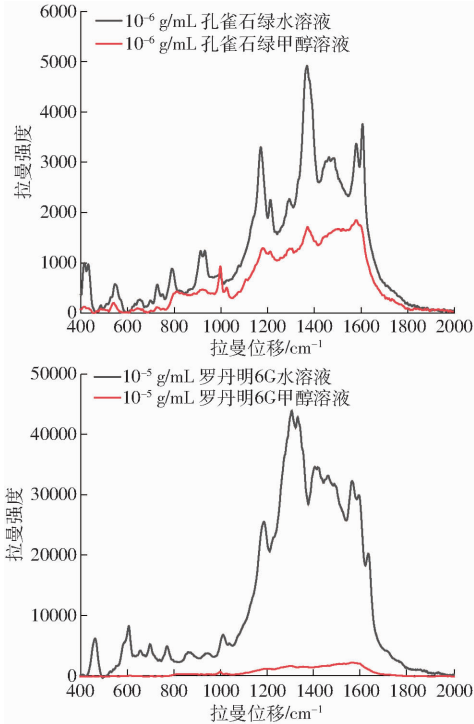


图 10 秸秆基 SERS 基底的过滤富集测试

Fig. 10 Enrichment tests of SERS substrate based on straw

丹农药能够在 10^{-4} g/mL 质量浓度下测试到特征峰。

不同农药和染料的测试均显示水溶液的测试效果优于甲醇溶液,这意味着基底更适合被应用于水体中污染物的检测。这可能是由于在甲醇溶液的测试过程中,待测分子大部分随着甲醇试剂一起从基底表面的大孔漏到了滤液中,并未能吸附或者落到基底表面。而在水溶液的测试过程中,待测分子由于对基底材料的亲和性优于水而被截留在基底表

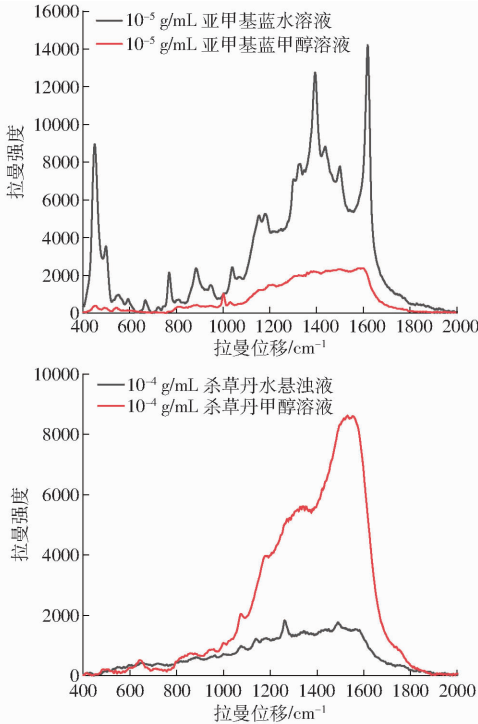


图 11 秸秆基 SERS 基底的适用性

Fig. 11 Applicability of SERS substrates based on straw

面,从而更易测试到特征峰信号,降低检测限。对基底材料的亲和性包括支撑材料尼龙膜对 3 种染料的吸附性和醋酸纤维素膜材料对杀草丹农药分子的截留性能^[18]。

3 结束语

以玉米秸秆为原料,耦合金纳米颗粒制备了廉价且性能稳定的柔性表面增强拉曼基底。表征结果表明金纳米颗粒整齐地排列在醋酸纤维素膜表面,良好的亲水性使得其能够在过滤器装置中实现过滤富集测试。通过对比滴加测试和过滤富

集测试两种测试方法的测试结果,阐述了过滤富集测试的优势。针对水体中不同浓度福美双农药的测试表明,制备的秸秆基 SERS 基底能够在 10^{-7} g/mL 质量浓度下测试到特征峰信号,线性范围为 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ g/mL。之后的适用性分析可知其对几种水体污染物均有较好的检测效果,提供了一种以玉米秸秆原料制备表面增强拉曼基底的工艺流程。玉米秸秆原料廉价、制备工艺简单,能够有效降低 SERS 基底的制备成本,从而为秸秆的高值化利用和水体污染物的快速高灵敏度检测奠定应用基础。

参 考 文 献

- [1] NIE S. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 1997, 275(5303): 1102 - 1106.
- [2] PÉREZ-JIMÉNEZ A I, LYU Danya, LU Zhixuan, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy: benefits, trade-offs and future developments[J]. *Chemical Science*, 2020, 11(18): 4563 - 4577.
- [3] MOSIER-BOSS P A. Review of SERS substrates for chemical sensing[J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(6): 142.
- [4] ZONG Cheng, XU Mengxi, XU Lijia, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for bioanalysis: reliability and challenges[J]. *Chemical Review*, 2018, 118(10): 4946 - 4980.
- [5] CHULHAI D V, HU Z, MOORE J E, et al. Theory of linear and nonlinear surface-enhanced vibrational spectroscopies[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2016, 67: 541 - 564.
- [6] TRANG T N Q, VINH L Q, DOANH T T, et al. Structure-adjustable colloidal silver nanoparticles on polymers grafted cellulose paper-based highly sensitive and selective SERS sensing platform with analyte enrichment function[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 867: 159158.
- [7] DING Songyuan, YOU Enming, TIAN Zhongqun, et al. Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(13): 4042 - 4076.
- [8] FAN M K, ANDRADE G F S, BROLO A G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 693(1 - 2): 7 - 25.
- [9] SINGH J P, CHU H, ABELL J, et al. Flexible and mechanical strain resistant large area SERS active substrates[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(11): 3410 - 3414.
- [10] ZHANG Ran, XU Binbin, LIU Xueqing, et al. Highly efficient SERS test strips[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(47): 5913 - 5915.
- [11] LEE C H, TIAN L, SINGAMANANI S. Paper-based SERS swab for rapid trace detection on real-world surfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(12): 3429 - 3435.
- [12] OH K, LEE M, LEE S G, et al. Cellulose nanofibrils coated paper substrate to detect trace molecules using surface-enhanced Raman scattering[J]. *Cellulose*, 2018, 25(6): 3339 - 3350.
- [13] HE Dian, HU Bo, YAO Qiaofeng, et al. Large-scale synthesis of flexible free-standing SERS substrates with high sensitivity: electrospun PVA nanofibers embedded with controlled alignment of silver nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(12): 3993 - 4002.
- [14] KARIMI K, TAHERZADEH M J. A critical review on analysis in pretreatment of lignocelluloses: degree of polymerization, adsorption/desorption, and accessibility[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 203: 348 - 356.
- [15] 肖卫华, 刘润泽, 赵广路, 等. 三氟乙酸催化玉米秸秆纤维素制备三醋酸纤维素研究[J]. *农业机械学报*, 2021, 52(9): 331 - 337.
XIAO Weihua, LIU Runze, ZHAO Guanglu, et al. Preparation of cellulose triacetate from corn stover cellulose by trifluoroacetic acid[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2021, 52(9): 331 - 337. (in Chinese)
- [16] QUINTANA R, PERSENAIRE O, LEMMOUCHI Y, et al. Grafted D/L-lactide to cellulose acetate by reactive melt processing: its role as CA/PLA blend compatibilizer[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 57: 30 - 36.
- [17] YADAV N, HAKKARAINEN M. Degradable or not? Cellulose acetate as a model for complicated interplay between structure, environment and degradation[J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 128731.
- [18] DOULIA D S, ANAGNOS E K, LIAPIS K S, et al. Removal of pesticides from white and red wines by microfiltration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317: 135 - 146.
- [19] FRENS G. Controlled nucleation for regulation of particle-size in monodisperse gold suspensions[J]. *Nature-Physical Science*, 1973, 241: 20 - 22.
- [20] MEIRELES C S, FILHO G R, FERREIRA JR M F, et al. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: newspaper and mango seed[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80(3): 954 - 961.

- nitrogen-containing model compounds[J]. *Combust. Flame*, 2004, 137(3): 265 – 277.
- [22] 周思邈. 基于热解和水热碳化的不同畜禽粪便及其生物炭特性研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2019.
ZHOU Simiao. The characterization of livestock and poultry manures and their biochars based on pyrolysis and hydrothermal carbonization[D]. Beijing: China Agricultural University, 2019. (in Chinese)
- [23] ITO T, SAKURAI Y, KAKUTA Y, et al. Biodiesel production from waste animal fats using pyrolysis method[J]. *Fuel Process. Technol.*, 2012, 94(1): 47 – 52.
- [24] 韦思业. 不同生物质原料和制备温度对生物炭物理化学特征的影响[D]. 广州: 中国科学院大学(地球化学研究所), 2017.
WEI Siye. Influence of biomass feedstocks and pyrolysis temperatures on physical and chemical properties of biochar[D]. Guangzhou: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2017. (in Chinese)
- [25] YUAN J H, XU R K, ZHANG H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. *Bioresour. Technol.*, 2011, 102(3): 3488 – 3497.
- [26] WANG Y, HU Y, ZHAO X, et al. Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times[J]. *Energy Fuels*, 2013, 27(10): 5890 – 5899.
- [27] ZHANG Y, MA Z, YAN J. Influence of pork and bone on product characteristics during the fast pyrolysis of pig carcasses[J]. *Waste Management*, 2018, 75(6): 352 – 360.
- [28] DEMIRBAS A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues[J]. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004, 72(2): 243 – 248.
- [29] 韩鲁佳, 李彦霏, 刘贤, 等. 生物炭吸附水体中重金属机理与工艺研究进展[J]. *农业机械学报*, 2017, 48(11): 1 – 11.
HAN Lujia, LI Yanfei, LIU Xian, et al. Review of biochar as adsorbent for aqueous heavy metal removal[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2017, 48(11): 1 – 11. (in Chinese)
-

(上接第 356 页)

- [21] YU Haitao, LYU Qian, CHEN Xueli, et al. Nylon membranes modified by gold nanoparticles as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates for several pesticides detection[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(39): 24183 – 24189.
- [22] HAISS W, THANH N T K, AVEYARD J, et al. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV – Vis spectra[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(11): 4215 – 4221.
- [23] ZHONG Lubin, LIU Qing, WU Peng, et al. Facile on-site aqueous pollutant monitoring using a flexible, ultralight, and robust surface-enhanced Raman spectroscopy substrate: interface self-assembly of Au@Ag nanocubes on a polyvinyl chloride template [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(10): 5812 – 5820.
- [24] BEHRAVESH E, ERÄNEN K, KUMAR N, et al. Microreactor coating with Au/Al₂O₃ catalyst for gas-phase partial oxidation of ethanol: physico-chemical characterization and evaluation of catalytic properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122179.
- [25] TANG L G, HON D N S, ZHU Y Q. Polymorphic transformations of cellulose acetates prepared by solution acetylation at an elevated temperature[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 1996, 33(2): 203 – 208.
- [26] FAN Xiushan, LIU Zhongwen, LU Jian, et al. Cellulose triacetate optical film preparation from ramie fiber[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(13): 6212 – 6215.
- [27] PHAM X H, HAHM E, HUYNH K H, et al. Sensitive and selective detection of 4-aminophenol in the presence of acetaminophen using gold-silver core-shell nanoparticles embedded in silica nanostructures[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 83: 208 – 213.
- [28] SAUTE B, NARAYANAN R. Solution-based direct readout surface enhanced Raman spectroscopic (SERS) detection of ultra-low levels of thiram with dogbone shaped gold nanoparticles[J]. *Analyst*, 2011, 136(3): 527 – 532.
- [29] YANG Nan, YOU Tingting, GAO Yukun, et al. Fabrication of a flexible gold nanorod polymer metafilm via a phase transfer method as a SERS substrate for detecting food contaminants[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(26): 6889 – 6896.
- [30] 蒋化, 陈万喜, 徐铸德. 亚甲基蓝化学吸附动力学的 SERS 研究[J]. *化学物理学报*, 1998, 11(1): 82 – 86.
JIANG Hua, CHEN Wanxi, XU Zhude. SERS study on the chemisorption kinetics of methylene blue[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 1998, 11(1): 82 – 86. (in Chinese)
- [31] 陈婵娟, 宗铨, 刘国坤, 等. 银表面罗丹明 6G 的电化学表面增强拉曼光谱研究[J]. *电化学*, 2016, 22(1): 32 – 36.
CHEN Chanjuan, ZONG Cheng, LIU Guokun, et al. Adsorption behavior of rhodamine 6G on silver surfaces studied by electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016, 22(1): 32 – 36. (in Chinese)