

内置式薄层色谱-表面增强拉曼光谱联用基底的制备及在有机反应检测中的应用

卢贝贝, 张晨杰, 徐敏敏, 姚建林
(苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123)

摘要 表面增强拉曼光谱(SERS)因其灵敏度高、特异性强和可无损原位检测等优点, 已发展成为一种功能强大的分析技术, 但通常混合体系的SERS快速检测仍然存在巨大的技术挑战. 本文采用液-液两相界面自组合法制备了大面积和高均匀性的Au@SiO₂单层膜SERS基底, 结合薄层色谱(TLC), 构建了新型TLC-SERS联用技术, 将TLC的快速分离和SERS的高灵敏检测有机结合, 克服了混合体系检测中分离叠加光谱和出现假阴性结果的困难. 系统研究了内置Au@SiO₂单层膜SERS基底的稳定性和均匀性, 解决了以往TLC-SERS联用技术中分离斑点二次扩散和硅胶背景干扰等问题. 通过新型TLC-SERS联用技术, 实现了模型反应苯硼酸和3-溴吡啶的Suzuki偶联反应过程的监测, 以及分离鉴定无标准样品的未知烯烃加成反应产物. 结果表明, 通过SERS对TLC分离后的斑点所含物质进行结构分析, 对分离后出现斑点重叠而难以区分的样品进行成像技术分析, 获得相对应物种的信息. 该新型联用技术可为解决众多难以分离鉴定的有机化学反应混合产物的难题提供新思路.

关键词 薄层色谱; 表面增强拉曼光谱; 联用技术; Au@SiO₂; 有机反应

中图分类号 O657 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240514

Preparation of TLC-SERS Hyphenated Substrate and Application in Monitoring Organic Reactions

LU Beibei, ZHANG Chenjie, XU Minmin, YAO Jianlin*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) has become a powerful analytical technique due to its high sensitivity, strong specificity, and non-destructive *in situ* detection. However, there are still great challenges for rapid detection with SERS in mixed systems. Herein, a large-area Au@SiO₂ monolayer film with highly homogeneous was prepared by the liquid-liquid interface self-assembly method, and was transferred to the plate as SERS substrate. By combining the SERS with thin layer chromatography (TLC) techniques, a novel TLC-SERS hyphenated technology was constructed to overcome the difficulty of detection in mixed systems and allowed to realize the rapid separation and high-sensitivity detection. Studies on the stability and uniformity of the built-in Au@SiO₂ SERS substrates were performed. It demonstrated that the problems of secondary diffusion of separation spots and interference of silica gel background in the previous TLC-SERS hyphenated technology were dissolved successfully. The new TLC-SERS hyphenated technology was explored to monitor the Suzuki coupling reaction process of phenylboronic acid and 3-bromopyridine. The overlap of different species on the hyphenated plate and the by-product were recognized according. Furthermore, it was successfully used to separate and identify the selective 1, 2-dialkylation reaction

收稿日期: 2024-11-20. 网络首发日期: 2025-01-07.

联系人简介: 姚建林, 男, 博士, 教授, 主要从事表面增强拉曼光谱方面的研究. E-mail: jlyao@suda.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22172109, 21773166)和江苏省高等学校自然科学基金项目(批准号: 21KJA150009)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22172109, 21773166) and the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (No. 21KJA150009).

products without standard samples. The result revealed that SERS played the important role in characterizing the structure of the spots separated by TLC and distinguishing the corresponding information for overlapping spots. The present hyphenated technology based on the novel combined substrate can be developed as a promising tool for solving the problems of separation on mixtures and fast monitoring the organic chemical reactions.

Keywords Thin-layer chromatography; Surface-enhanced Raman spectroscopy; Hyphenated technology; Au@SiO₂; Organic reaction

薄层色谱(Thin-layer chromatography, TLC)因其经济、快速及可靠等优点已成为一种经典的分离方法。但其单独使用时,常需用到特定的显色剂及标准样品进行对照,而极性相近物质的颜色难以区分,因而对于这些体系并不适用。表面增强拉曼光谱(Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)是一种在金属表面特定区域形成高局域电磁场而能放大拉曼散射信号的技术^[1,2]。利用SERS技术提供的“指纹光谱”可提供物质的分子结构信息^[3],因其具有简便、快速及灵敏度高等优点被广泛应用^[4,5]。然而,在诸多实际场景中,体系往往是较为复杂的混合物,多种物质可在SERS中呈现叠加的光谱,从而难以对谱峰进行有效指认,难以识别其中的物种,此类情形在有机反应混合体系的检测中困难尤为明显。因此,研究者尝试联用TLC与SERS技术(TLC-SERS),将TLC的快速高效分离与SERS对组分高灵敏度鉴定的优点相结合,从而实现复杂体系的精准鉴别^[6-9]。

以往的TLC-SERS联用技术通过薄层色谱板将混合物分离,在斑点所在位置滴加贵金属纳米粒子后获得SERS光谱,通过光谱特征获得物质的结构信息,甚至可在无斑点处检测到薄层色谱板上未显色的物质^[10,11]。传统的纳米粒子溶液滴加后扩散可导致斑点处的纳米粒子数量大幅减少,造成SERS信号强度低和均匀性差。Takei等^[12]发展了基于二氧化硅纳米球沉积Au纳米层后涂覆硅胶作为分离凝胶层,应用于牛奶中微量三聚氰胺的分离检测,在一定程度上消除纳米粒子扩散和信号均匀性差等问题,但物理沉积的Au纳米层的SERS活性通常较低而使检测灵敏度降低,因此在实际应用中依然存在局限性。其实,滴加纳米粒子检测对于显性分离点有效,对未显现分离点或重叠分离点的检测存在技术上的困难且滴加溶液导致斑点扩大,从而导致SERS检测灵敏度降低,此外,激光照射时通过硅胶层后产生的背景信号将干扰SERS检测,为此亟待解决以上这些阻碍该技术发展的关键问题。

本文采用液-液两相界面自组装法制备了大面积Au@SiO₂纳米粒子单层膜,以此作为内置SERS基底,结合薄层层析硅胶制备了新型TLC-SERS联用基底,以已知Suzuki偶联反应为模型,解决了以往联用基底存在的斑点二次扩散和硅胶信号干扰等问题,并利用该联用技术结合SERS成像实现了斑点重叠的可视化区分检测,有效拓展了TLC-SERS联用技术在未知有机化学反应监测中的应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四水合氯金酸(HAuCl₄·4H₂O)、二水合柠檬酸三钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O)和碳酸氢钠(NaHCO₃),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氨丙基三甲氧基硅烷(C₆H₁₇NO₃Si),分析纯,Alfa Aesar上海公司;硅酸钠[Na₂O(SiO₂)₃₋₅],分析纯]和吡啶(C₅H₅N,纯度99.9%),上海Sigma公司;N,N-二甲基甲酰胺(C₃H₇NO,DMF,纯度99%)和正己烷(C₆H₁₄,纯度≥98%),上海麦克林生化科技股份有限公司;罗丹明6G(C₂₈H₃₁ClN₂O₃,纯度≥95%),BBI上海公司;苏丹红II(C₁₈H₁₆N₂O)和苏丹红IV(C₂₄H₂₀N₄O),分析纯,上海源叶生物科技有限公司;苯硼酸(C₆H₇BO₂,纯度99%)和3-溴吡啶(C₅H₄BrN,纯度98%),北京百灵威公司;氯化钯(PdCl₂,纯度99%),山东西亚试剂公司;薄层层析硅胶GF254,Aladdin上海公司;羧甲基纤维素钠([C₆H₇O₂(OH)₂OCH₂COONa]_n,纯度98%),Solarbio北京公司。

SU8010型扫描电子显微镜(SEM)和HT7700型透射电子显微镜(TEM),日本Hitachi公司;TU-1810型UV紫外-可见分光光度计(UV-Vis),北京普析通用公司;XploRA Plus型共聚焦显微镜拉曼系统(Raman),日本Horiba公司。

1.2 实验过程

1.2.1 Au和Au@SiO₂纳米粒子的制备及表征 以Frens^[13]一步法制备平均粒径均为55 nm的Au纳米粒子,并以此为种子,以氨丙基三甲氧基硅烷为偶联剂,在硅酸钠水溶液水解作用下于Au纳米粒子表面原位生长SiO₂壳层,得到壳层厚度约2 nm的Au@SiO₂核壳纳米粒子^[14],采用液液成膜法制备Au和Au@SiO₂纳米粒子自组装层,其相关形貌和成膜表征见图S1,图S2和图S3(本文支持信息)。

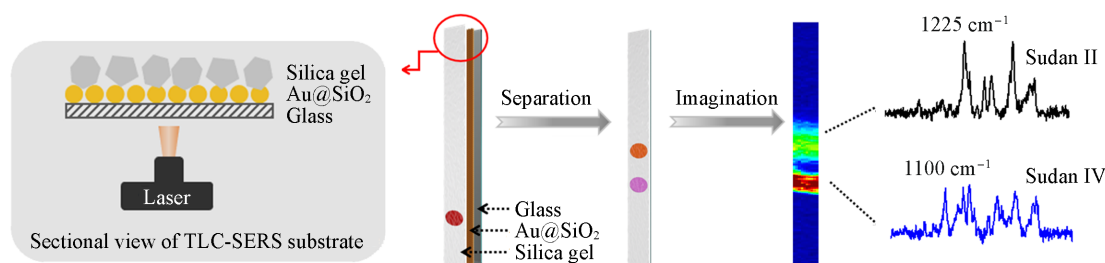
分别将Au和Au@SiO₂纳米粒子自组装层转移至带有刻痕的标记硅片上进行稳定性测试.采用浸泡法将Au/Si和Au@SiO₂/Si两种基底在1 mmol/L罗丹明6G水溶液中浸泡3 h后取出,用超纯水冲洗吹干^[15].浸泡法有利于探针分子完全均匀地吸附于纳米粒子表面,更有利于检测SERS基底的稳定性.利用标记硅片的刻痕,选取固定区域,进行连续SERS监测.分别在两种基底的固定区域(10 μm×10 μm)内进行100个点的Mapping测试,激发光波长为638 nm,激光功率为1.41 mW,选用50倍长焦物镜.以罗丹明6G位于611 cm⁻¹处的SERS峰强度进行统计分析。

1.2.2 TLC-SERS联用基底的制备及表征 混合法制备:将1 g薄层层析硅胶(GF254)放于石英研钵中,加入4 mL质量分数为0.5%的羧甲基纤维素钠水溶液,顺时针方向搅拌研磨15 min后,再加入2 mL Au@SiO₂纳米粒子浓缩液,继续顺时针方向搅拌研磨15 min后,得到均匀无气泡的糊状硅胶,待用.取少许上述糊状硅胶,均匀涂覆在玻璃条表面,于室温下静置干燥后转移至烘箱,在105 °C下活化30 min后使用。

内置法制备:利用液-液成膜法制得Au@SiO₂纳米粒子自组装层,并将其转移至石英玻璃条(38 mm×5 mm×1 mm)表面,形成内置SERS基底.待SERS基底干燥后于其上涂覆充分研磨后的薄层层析硅胶(除不添加Au@SiO₂纳米粒子外,具体操作同混合法),于室温下干燥后放于烘箱中活化后使用(硅胶层干燥后厚度约为0.3~0.5 mm左右)。

用上述混合法和内置法制得两种TLC-SERS联用基底,分别进行背景信号干扰测试和联用基底均匀性测试.SERS检测均采用背照射法,激发光波长为638 nm,激光功率为3.77 mW,选用10倍工作物镜。

1.2.3 基于TLC-SERS联用技术的分离检测 Scheme 1为基于Au@SiO₂纳米粒子的TLC-SERS联用技术的分离检测过程.取适量待测液均匀滴加在联用基底的底部,然后放入展开槽溶液中,一定时间后可将混合物分离成一系列斑点.将激光从联用基底背面入射以减弱硅胶自身拉曼信号干扰,从点样起点到溶剂展开边缘进行扫描成像测试.区域Mapping成像采用功率为3.77 mW的激光和10倍工作物镜,横纵向步长分别为150和80 μm,共采集1200个数据点进行成像。



Scheme 1 Schematic diagram of separation and detection by TLC-SERS combined technology based on Au@SiO₂ nanoparticles

2 结果与讨论

2.1 纳米粒子的稳定性

以罗丹明6G为探针分子,测试了Au@SiO₂/Si基底SERS信号随储存时间的变化[图1(A)],可见,在前两天内信号保持稳定,从第3天~第5天信号出现较大幅度衰减,之后保持相对稳定,测试周期为20 d,最终其信号强度衰减至起始的75%.而在相同条件下Au/Si基底的信号强度衰减速度远大于Au@SiO₂/Si基底,20 d后降低至起始的43%[图1(B)].可见,Au/Si基底的SERS信号强度在第三天发

生急剧增加,其主要原因是裸露的Au纳米粒子活性较高,稳定性较差,在短期的放置过程中存在“热点”的重组,Au表面发生变化等因素造成强度发生异常波动,也说明了此类基底稳定性较差,但总体来看,随时间延长其SERS效应衰减较快.因此,得益于SiO₂惰性壳层的保护作用,Au@SiO₂/Si基底的稳定性优于Au/Si基底,更适合作为联用SERS基底.

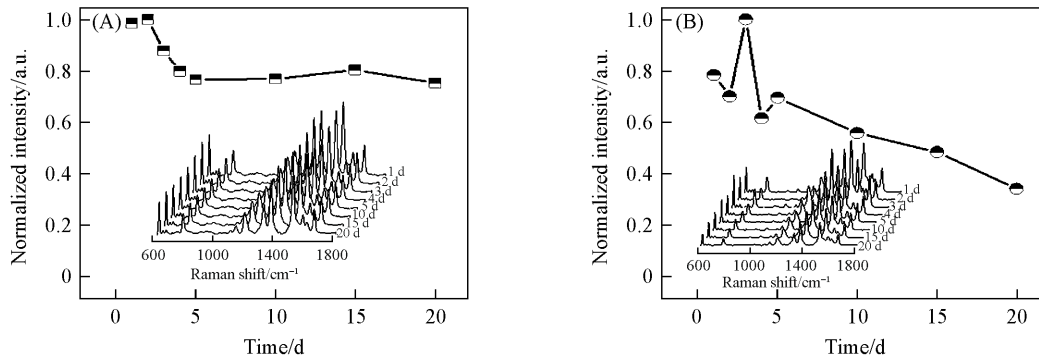


Fig. 1 Time-dependent SERS spectra of rhodamine 6G(insets) and curves of peak intensity at 611 cm⁻¹ on the substrates of Au@SiO₂/Si(A) and Au/Si(B)

2.2 TLC-SERS联用基底的性能

图2为混合法和内置法制得的基底及空白基底的SERS光谱.其中,谱线a为空白薄层层析硅胶板的拉曼谱峰,在1013 cm⁻¹处出现了归属于羧甲基纤维素钠C—O键的振动.在混合法制得的基底表面可观察到该特征峰,且由于Au@SiO₂纳米粒子在与硅胶混合研磨过程中吸附在硅胶表面而增强了硅胶自身信号,约为空白薄层层析硅胶板的两倍,该信号将干扰后续待测分子的检测(谱线b),而内置法制得的联用基底并未观察到明显的SERS峰(谱线c),主要由于激光通过背照射到达联用基底的上表面而获得SERS信号,从而避开了硅胶层(Scheme 1),由此该基底无背景信号干扰,适用于后续检测.

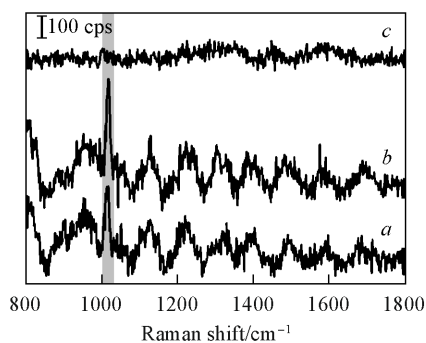


Fig. 2 Raman spectra from blank silica gel plate(a), mixing(b) and built-in substrates(c)

为了继续研究两类基底的均匀性,以罗丹明6G(1 mmol/L水溶液)为探针分子,随机选取30个点,以611 cm⁻¹处的特征峰为基准进行SERS强度分布统计[图3(A)和(C)].可知,混合法制得的联用基底的SERS增强效应相对标准偏差(RSD)达到12.5%,而内置法则为9.4%,后者的SERS均匀性较好,这是由于纳米粒子与薄层层析硅胶物理混合研磨,粒子分散不均匀,导致混合法所得SERS信号均匀性降低.而在内置法制得的基底中,纳米粒子单层膜排列紧密有序,SERS增强效应分布均匀,其SEM照

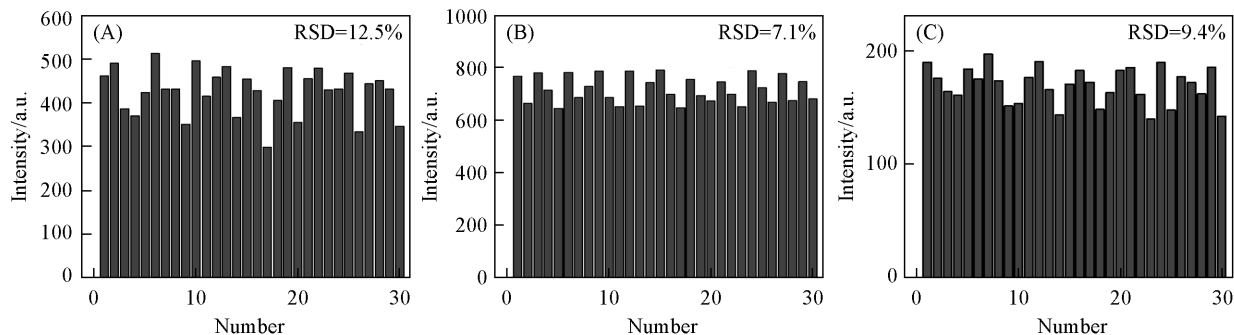


Fig. 3 SERS intensities distribution from the mixing substrate(A), Au@SiO₂ nanoparticle film(B) and built-in substrate(C)

片见图S3. 为了进一步研究硅胶层的影响, 在仅有 Au@SiO₂ 纳米粒子层的基底上进行统计[图3(B)], 发现硅胶层涂覆后均匀性的标准偏差由 7.1% 增至 9.4%, 但仍优于混合法所得联用基底. 但内置法所得联用基底的增强强度[图3(C)]低于混合法制得联用基底[图3(A)], 且未覆盖硅胶的 Au@SiO₂ 纳米粒子膜表面 SERS 信号最强[图3(B)]. 这主要与“热点”的随机分布有关, 对于内置基底而言, 均匀性增加的同时牺牲了部分强的随机“热点”, 因此信号变弱, 对于混合法而言, 部分随机分布的“热点”极大增强了 SERS 信号, 但均匀性变差, 对于单纯的 Au@SiO₂ 纳米粒子膜, 则不受硅胶层的限制, 更有利于罗丹明 6G 的吸附和 SERS 检测. 综上, SERS 的绝对强度大小顺序为 Au@SiO₂ 纳米粒子膜>混合法制备的基底>内置法制备的基底.

2.3 TLC-SERS 联用基底监测 Suzuki 偶联反应

近年来, 随着 TLC-SERS 联用技术的不断发展, 其在食品安全检测^[16-18]、环境污染物检测^[19-21]及生物医药检测^[22,23]等诸多研究领域发挥着重要作用^[24]. 为了拓展 TLC-SERS 联用技术的应用范围, 探索其在有机化学反应过程分离鉴定反应物及产物的性能. 选取 3-溴吡啶和苯硼酸的 Suzuki 偶联反应为模型, 催化剂为 PdCl₂, 反应方程式见图 S4(本文支持信息). 以正己烷和乙酸乙酯体积比为 5:1 的混合溶液作为展开剂.

其中, 苯硼酸和 3-溴吡啶的特征峰分别位于 996 和 1023 cm⁻¹ 处, 1292 cm⁻¹ 处的峰归属于环 C—C 伸缩振动, 1000 cm⁻¹ 处的峰归属于苯环呼吸振动, 分别代表主产物 3-苯吡啶和副产物联苯, 其标准样品的 SERS 谱图见图 S5(本文支持信息). 图 4 为未加入催化剂时迅速取样点板展开后的 Mapping 成像图. 图 4(A) 和 (B) 分别是以苯硼酸和 3-溴吡啶特征 SERS 峰为基准得到的 Mapping 成像图. 图 4(C) 是以生成物 3-苯吡啶的特征 SERS 峰为基准得到的 Mapping 图. 由分离斑点显色图可知, 起始反应混合溶液展开后, 坐标 4000~9000 和 12000~15000 μm 区间内有两处斑点[图 4(D)], 斑点区域内的成像均与反应物苯硼酸和 3-溴吡啶的 SERS 光谱相对应, 未出现产物 3-苯吡啶对应的斑点和 SERS 光谱, 说明此时反应未发生.

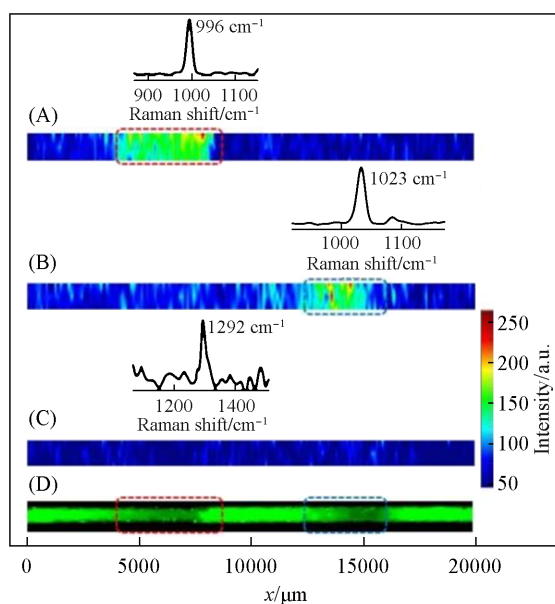


Fig. 4 SERS mapping images and corresponding spectra after the TLC separation on the mixture of benzoic acid and 3-bromopyridine without PdCl₂ in the initial stage

(A) Benzoic acid; (B) 3-bromopyridine; (C) 3-benzopyridine; (D) the photograph of the TLC-SERS hyphenated plate irradiated by UV light.

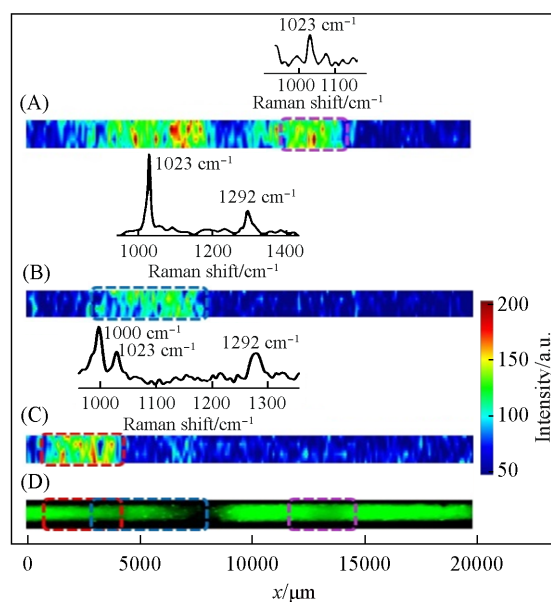


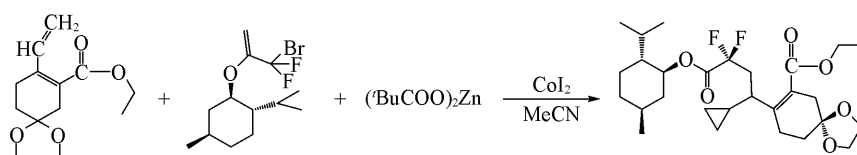
Fig. 5 SERS mapping images and corresponding spectra from the TLC separation on the mixture system of benzoic acid, 3-bromopyridine and PdCl₂ after 25 min

(A) 3-bromopyridine; (B) 3-benzopyridine; (C) biphenyl; (D) the photograph of the hyphenated plate irradiated by UV light.

对联用基底进行SERS成像检测,以反应物3-溴吡啶和主产物3-苯吡啶共同位于 1023 cm^{-1} 处的SERS特征峰为成像基准[图5(A)], $3000\sim 9000\text{ }\mu\text{m}$ 处为主产物3-苯吡啶[图5(B)], $12000\sim 15000\text{ }\mu\text{m}$ 处为反应物3-溴吡啶[图4(B)];以副产物联苯位于 1000 cm^{-1} 处的特征SERS峰为基准进行SERS成像,可以发现分离后其斑点位置与主产物在 $3000\sim 4000\text{ }\mu\text{m}$ 处存在部分重叠,这是因为主产物3-苯吡啶与副产物联苯极性相近,利用SERS成像技术,可清晰地观察到二者在联用基底上的准确位置,且在重叠部分同时检测出副产物联苯(1000 cm^{-1})和主产物3-苯吡啶(1292 cm^{-1})的SERS特征峰[图5(B)和(C)].当向体系中加入催化剂并持续加热搅拌 25 min 后,取样点板展开,可观察到分别位于 $1000\sim 4000$, $4000\sim 9000$ 和 $12000\sim 15000\text{ }\mu\text{m}$ 的3个斑点[图5(D)].

2.4 TLC-SERS联用基底分离检测选择性二烷基化反应

为了进一步验证该联用技术的性能,选择非模型反应体系进行分离和检测. Li等^[25]为了解决传统烷基卤化锌在烷基化反应中的空气和水敏感性,首次制备了固体和盐稳定的新戊酸烷基锌,并将其用于钴催化的二氟烷基化-烷基化反应,但在层析分离得到粗产物后发现反应物和产物难以分离,且没有产物的标准样品进行斑点对照,这对判断反应是否发生及产物的结构鉴定带来困难. 为了探索制备的联用基底在此类新型未知有机反应中分离鉴定极性相近混合物的有效性,以层析所得粗产物为待测混合溶液,选用正己烷和乙酸乙酯体积比为 $10:1$ 的混合溶液作为展开剂. 烷基化反应见Scheme 2,粗产物所含混合物的分子结构式见图S6(本文支持信息).



Scheme 2 Equation of cobalt-catalyzed difluoroalkylation-alkylation of dienoates

图6(A)为该烷基化反应的原料(谱线a)和粗产物(谱线b)的SERS全谱图. 图6(D)为混有原料的产物经TLC-SERS联用基底分离后的紫外显色图. 分离后的斑点图显示除点样原点(坐标 $1000\sim 3000\text{ }\mu\text{m}$ 区间内)处外,仅在坐标 $10000\sim 15000\text{ }\mu\text{m}$ 区间内出现一处斑点,在没有标准样品对照的条件下仅依赖薄层色谱技术无法准确判断是否有生成物的产生. 利用联用技术收集该斑点区域的SERS光谱,可发现除反应物的SERS特征峰外,在 1505 cm^{-1} 处出现了新SERS特征峰[图6(A)],该特征峰归属于产物二氟烷基卤化物C—F伸缩振动,表明烷基化反应的发生及新产物的生成. 以产物位于 1505 cm^{-1} 处特

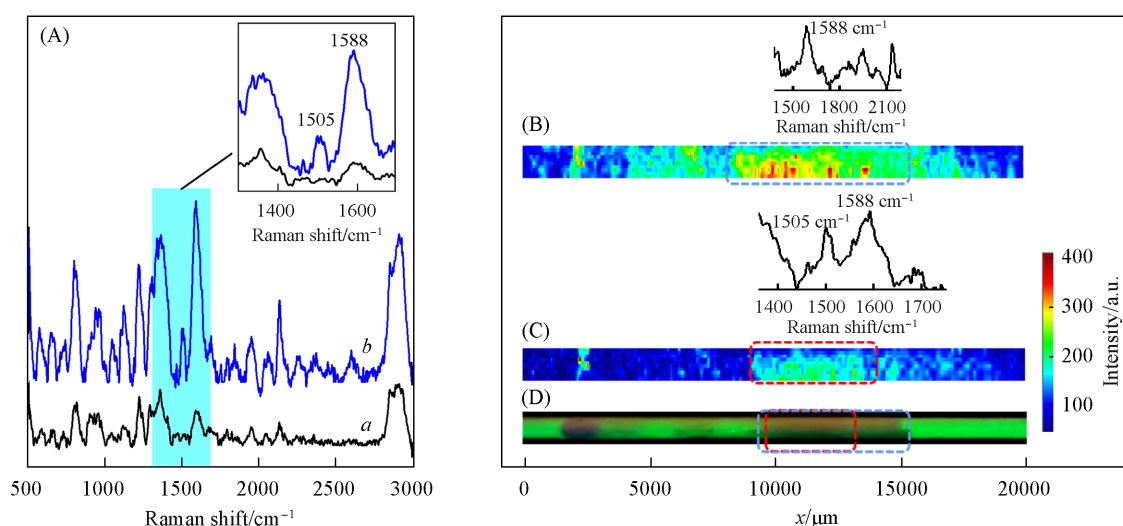


Fig. 6 SERS spectra of reactant(a) and crude product(b) of olefin addition reaction(A), SERS mapping images and corresponding spectra from TLC separation on the mixture of selective 1,2-dialkylation reaction of reactant(B), product(C) and photograph of the hyphenated plate irradiated by UV light(D)

征SERS峰为基准,进一步利用SERS成像技术[图6(C)],可以看出,该反应产物在联用板上的位置分布;以反应物和产物共有的位于 1588 cm^{-1} 处归属于C=C伸缩振动的特征SERS峰为基准,其SERS成像图如图6(B)所示,结合图6(B)和(C)两图可以清晰地辨别位于 $10000\sim 15000\text{ }\mu\text{m}$ 区间内的斑点属于反应物和生成物的混合物。

因此,TLC-SERS联用技术不仅可以实现极性相近化合物的鉴别,而且可以在没有标准样品对照条件下,通过生成物的分离鉴定可判定未知反应是否发生及生成产物可能的结构.从理论上讲,只要斑点重叠部分的半径大于激光半径(10倍物镜下约 $3\text{ }\mu\text{m}$),该联用技术就可以对重叠斑点进行检测和区分,且该方法无需繁琐的色谱条件优化,可极大拓展应用范围。

3 结 论

通过优化条件制备新型内置Au@SiO₂纳米粒子SERS层的TLC-SERS联用基底,不仅可以解决背景信号干扰,同时提高了SERS信号的均匀性和稳定性,且不受纳米粒子自身扩散和斑点二次扩散的影响.将该基底应用于Suzuki偶联反应的实时监测,实现了斑点相互重叠的主产物3-苯吡啶和副产物联苯的结构检测,并可用于分离斑点出现重叠时的物质识别.此外,将联用技术拓展到烯烃类加成反应的产物鉴定,在没有标准样品特征光谱对照,且薄层色谱难以有效分离反应物与产物的前提下,结合SERS成像实现了反应物与产物的分离检测,有望拓展该联用技术在新型未知有机反应中判断反应是否发生以及产物结构鉴定等方面的应用。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240514>.

参 考 文 献

- [1] Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J., *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 26(2), 163—166
- [2] Albrecht M. G., Creighton J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99(15), 5215—5217
- [3] Kneipp J., Kneipp H., Kneipp K., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37(5), 1052—1060
- [4] Fan K., Andrade G. F. S., Brolo A. G., *Anal. Chim. Acta*, **2020**, 1097, 1—29
- [5] Lin T., Song Y. L., Kuang P., Chen S., Mao Z. G., Zeng T. T., *Nanomedicine*, **2021**, 16(26), 2389—2406
- [6] Qu L. L., Jia Q., Liu C. Y., Wang W., Duan L. F., Yang G. H., Han C. Q., Li H. T., *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1579, 115—120
- [7] Kang Y., Wu T., Chen W. C., Li L., Du Y. P., *Food Chem.*, **2019**, 270, 494—501
- [8] Zhu Q. X., Li H., Lu F., Chai Y. F., Yuan Y. F., *Nanoscale Res. Lett.*, **2016**, 11, 220
- [9] Zhang S. H., Fan Q. Z., Guo J. Q., Jiao X. H., Kong X. M., Yu Q., *Food Control*, **2022**, 138, 108987
- [10] Li D. W., Qu L. L., Zhai W. L., Xue J. Q., Fossey J. S., Long Y. T., *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45(9), 4046—4052
- [11] Zhang Z. M., Liu J. F., Liu R., Sun J. F., Wei G. H., *Anal. Chem.*, **2014**, 86(15), 7286—7292
- [12] Takei H., Saito J., Kato K., Vieker H., Beyer A., Götzhäuser A., *J. Nanomater.*, **2015**, 2015, 316189
- [13] Frens G., *Nat. Phys. Sci.*, **1973**, 241(105), 20—22
- [14] Li J. F., Huang Y. F., Ding Y., Yang Z. L., Li S. B., Zhou X. S., Fan F. R., Zhang W., Zhou Z. Y., Wu D. Y., Ren B., Wang Z. L., Tian Z. Q., *Nature*, **2010**, 464, 392—395
- [15] Chang C. C., Yang K. H., Liu Y. C., Hsu T. C., Mai F. D., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4, 4700—4707
- [16] Shen Z. D., Fan Q. Z., Yu Q., Wang R., Wang H., Kong X. M., *Spectrochim. Acta A*, **2021**, 247, 119037
- [17] Zhu Q., Cao Y., Li D., Fang F., Lu F., Yuan Y., *New J. Chem.*, **2019**, 43(35), 13873—13880
- [18] Sha X. Y., Han S. Q. G. W., Fang G. Q., Li N., Lin D. Y., Hasi W. L. J., *Food Control*, **2022**, 138, 109040
- [19] Fukunaga Y., Okada T., *Anal. Chem.*, **2022**, 94(39), 13507—13515
- [20] Wang S. J., Yu Q., Guo J. Q., Yuan C. Q., Kong X. M., *Spectrochim. Acta A*, **2022**, 280, 121547
- [21] Fang G. Q., Hasi W. L. J., Lin X., Han S. Q. G. W., *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 474, 134814
- [22] Li M., Liu Y., Li H., Qi Y. P., Lu F., *Drug Test. Analysis*, **2017**, 9(2), 221—229
- [23] Li X., Lin X., Lin S., Zhou S., Fang G., Zhao H., Wang L., Cong S., *Adv. Mater. Interfaces*, **2021**, 8(12), 2100412
- [24] Han C. Q., Wang Q., Yao Y., Zhang Q., Huang J. W., Zhang H. C., Qu L. L., *J. Chromatogr. A*, **2023**, 1706, 464217
- [25] Lin J., Chen K. X., Wang J. X., Guo J. W., Dai S. H., Hu Y., Li J., *Chem. Sci.*, **2023**, 14(32), 8672—8680

(Ed.: Y, K, S)