

金纳米片/胶带 SERS 柔性基底的制备及对敌百虫的检测

谢洁^{1,2}, 马小媛^{1,2*}, 王周平^{1,2}

(¹ 江南大学食品科学与技术国家重点实验室 江苏无锡 214122

² 江南大学食品学院 江苏无锡 214122)

摘要 敌百虫(TCF)是一种高效低毒的杀虫剂,它在碱性环境下会转化为敌敌畏,毒性增加,因此对于TCF的检测十分重要。本文制备了一种基于金纳米片(AuNTs)的胶带SERS柔性基底,胶带通过粘贴的方式对样品表面农药残留进行提取,然后,滴加AuNTs溶液将农药残留覆盖,进行拉曼测试。结果表明:该SERS柔性基底对于拉曼信标分子尼罗兰A(NBA)具有良好的信号稳定性和检测灵敏度。以TCF在波长 757 cm^{-1} 处的拉曼特征峰强度为纵坐标,TCF溶液浓度为横坐标进行线性拟合,在 $1\sim 10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 线性范围, $y=226.370x+193.861$ ($R^2=0.9960$),计算得到LOD为 $0.781\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。AuNTs/胶带SERS基底的提出,为表面农药残留检测提供了新方法。

关键词 金纳米片; 胶带; SERS 柔性基底; 敌百虫

文章编号 1009-7848(2023)01-0364-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.01.035

敌百虫(TCF)是一种常见的有机磷农药,常用于水稻、马铃薯、玉米、小麦等农作物,起到杀虫、杀菌、除草等作用。然而,农药的实际利用率约为15%,大部分农药会残留在环境中,对土壤、海洋、大气和作物造成污染,最终影响人类健康^[1-3]。目前对有机磷农药的检测多采用色谱检测法^[4-6]以及基于生物学的检测技术,包括酶抑制法^[7]、免疫分析法^[8]、传感器法^[9]等,它们的检测结果准确,然而,通常成本较高,操作过程较为复杂,不适合现场快速检测。

表面增强拉曼光谱(SERS)是一种利用粗糙的金属表面对待测分子的拉曼信号进行增强的光散射现象。近年来,随着各种纳米制造技术日益成熟,以及SERS技术独特的指纹识别特性和高灵敏度,使其在化学分析、生物医学、材料科学等领域得到迅速发展^[10-12]。制备高质量的基底是SERS技术应用于各个领域的重要前提,常见的基底有金属溶胶和固态基底两大类。刚性固态基底不易弯曲,且容易断裂,当目标分子在不规则样品表面时,不能与样品完全接触,使得它们难以有效地收集目标分子。为克服这些缺点,柔性固态衬底成为新兴的研究对象。

胶带在日常生活中很常见,用途广泛,在科学研究领域也有巨大的应用潜力。本文设计了一种胶带衬底与金纳米片(AuNTs)结合的柔性SERS基底,胶带不仅具有弯曲易贴合的特点,同时其黏性可使其作为目标分析物的提取工具,在现场检测时对实际样品表面的农药进行提取,实现快速检测,而AuNTs具有的锐利尖端,能够产生更强的拉曼增强信号。AuNTs/胶带SERS基底可以在没有任何有机溶液的情况下实现完整的提取和检测步骤,可用于食品安全中实际样品分析。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

氯金酸($\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、抗坏血酸(Ascorbic acid, AA)、碘化钾(KI)、氢氧化钠(NaOH),中国国药集团化学试剂公司(上海);尼罗兰A(Nile Blue A, NBA)、敌百虫(Trichlorfon, TCF),阿拉丁化学试剂有限公司(中国);十六烷基三甲基氯化铵(Hexadecyl trimethyl ammonium chloride, CTAC), Sigma-Aldrich 公司(美国);单面胶带(得力品牌),当地超市;超纯水($18.2\text{ m}\Omega$)由美国 Millipore 净水系统(Direct-Q3)制备生成。

1.2 仪器与设备

JEM-2100(200 kV)透射电子显微镜,日本电子公司(JEOL Ltd, 日本);UV-1800 紫外-可见光(UV-vis)分光光度计,日本岛津公司;SU8100 冷

收稿日期: 2022-01-24

基金项目: 无锡市社会发展科技示范工程项目(N20201001)

第一作者: 谢洁,女,硕士生

通信作者: 马小媛 E-mail: maxy@jiangnan.edu.cn

场发射扫描电子显微镜,日本株式会社日立高新技术;LabRAM HR 800 共聚焦显微拉曼光谱仪,法国 HORIBA 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 AuNTs 的合成 根据 Chen 等^[3]的方法制备 AuNTs,先在单口圆底烧瓶中加入 8 mL 超纯水和 1.6 mL 0.1 mol/L CTAC,随后依次加入 75 μL 10 mmol/L KI,80 μL 25.4 mmol/L HAuCl_4 和 20.3 μL 0.1 mol/L NaOH,溶液变成浅黄色。再加入 80 μL 0.064 mol/L AA 溶液,溶液变成无色后,快速注入 10 μL 0.1 mol/L NaOH,搅拌,溶液由无色变成红色,紫色,蓝色。10 min 内完成生长过程。

1.3.2 AuNTs 滴加浓度的优化 将合成的 AuNTs 溶液在 8 000 r/min 转速下离心 10 min,去除上清,重悬。滴加 3 μL 浓度为 10^{-5} mol/L 的 NBA 于透明胶带黏性面上,室温干燥后滴加 3 μL 不同浓缩倍数(2,4,6,8,10 倍)的 AuNTs 溶液,室温干燥,将胶带黏性面朝下与包裹锡纸的载玻片贴合,并进行拉曼测试。

共聚焦显微拉曼光谱仪的参数设置如下:激发波长 785 nm,扫描范围 200~2 000 cm^{-1} ,物镜放大倍数 50 \times ,扫描时间 5 s,循环次数 3 次,每个样品上随机选取 10 个测试点。通过重复试验 3 次,获取平均 SERS 光谱。

1.3.3 AuNTs/胶带 SERS 基底的重现性和灵敏性表征 AuNTs/胶带 SERS 基底重现性评估:将 3 μL 浓度为 10^{-5} mol/L 的 NBA 溶液滴到胶带的黏性面上,室温干燥,再滴加 3 μL 浓度优化后的 AuNTs 溶液,干燥后,将胶带黏性面朝下粘贴在包裹锡纸的载玻片上,随机选取 10 个点,进行拉曼测试。重复 3 次。

AuNTs/胶带 SERS 基底灵敏性评估:将 3 μL 不同浓度(2×10^{-7} , 4×10^{-7} , 6×10^{-7} , 8×10^{-7} , 1×10^{-6} , 2×10^{-6} , 4×10^{-6} , 6×10^{-6} , 8×10^{-6} , 1×10^{-5} mol/L) 的 NBA 溶液滴到胶带黏性面上,室温干燥,在斑点处滴加 3 μL 浓度优化后的 AuNTs 溶液,干燥后,将胶带黏性面朝下粘贴在包裹锡纸的载玻片上,进行拉曼测试。重复 3 次。

拉曼参数设定与 1.3.2 节的方法相同。

1.3.4 对 TCF 标准溶液的 SERS 检测 将 10 μL

不同质量浓度(1,2,4,6,8,10,50,100,250,500,750 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 的 TCF 标准溶液滴到胶带黏性面上,干燥后,在斑点处滴加 10 μL 质量浓度优化后的 AuNTs 溶液,干燥后,将胶带黏性面朝下粘贴在包裹锡纸的载玻片上,进行拉曼测试。不滴加 TCF 的基底为空白样品。

共聚焦显微拉曼光谱仪的参数设置如下:激发波长 785 nm,扫描范围 300~1 600 cm^{-1} ,物镜放大倍数 50 \times ,扫描时间 20 s,循环次数 1 次,每个样品上随机选取 10 个测试点。通过重复试验 3 次,获取平均 SERS 光谱。

1.3.5 苹果样品表面 TCF 的提取和检测 将苹果清洗干净后削皮,把苹果皮切成 $1\times 1\text{ cm}^2$ 的正方形,滴加 10 μL 不同质量浓度(1,2,4,6,8,10,50,100,250,500,750 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 的 TCF 溶液到果皮表面,干燥后,将胶带粘贴到果皮上,按压 15 s 后轻轻剥离,在斑点处滴加 10 μL 质量浓度优化后的 AuNTs 溶液,干燥后,将胶带黏性面朝下粘贴在包裹锡纸的载玻片上,进行拉曼测试。与 TCF 直接滴到胶带黏性面上得到的拉曼强度进行比较,计算胶带在水果表面对农残的提取效率。

拉曼参数设定与 1.3.4 节相同。通过重复试验 3 次,获取平均 SERS 光谱。

2 结果与分析

2.1 试验原理

图 1 是使用 AuNTs/胶带 SERS 基底检测实际样品表面农残的流程示意图。先通过粘贴的方式,用透明胶带黏性面收集苹果表面的目标分析物后,再滴加 AuNTs 到胶带上用于增强拉曼信号,然后将胶带黏性面朝下固定在包裹锡纸的玻璃片上,拉曼激光照射,收集拉曼信号对其进行分析,实现对农残的定量检测。

2.2 AuNTs 的表征及滴加到胶带基底上的浓度优化

图 2 为 AuNTs 的紫外-可见光谱图和 TEM 图,从图 2a 中可以看到,AuNTs 在 641 nm 左右波长处有一个特征峰。图 2b 显示 AuNTs 呈大小均匀的三角形片状,尺寸约为 60 nm 左右,形貌规则,分散性良好。

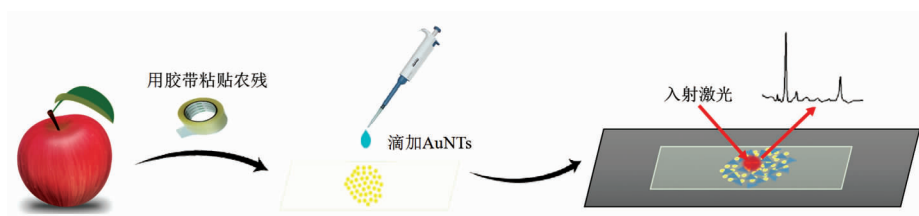


图1 AuNTs/胶带 SERS 基底检测 TCF 的示意图

Fig.1 Schematic illustration of AuNTs/tape substrates for detecting TCF

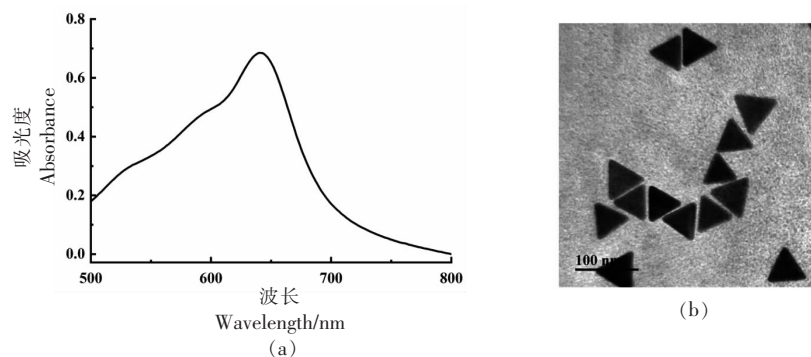


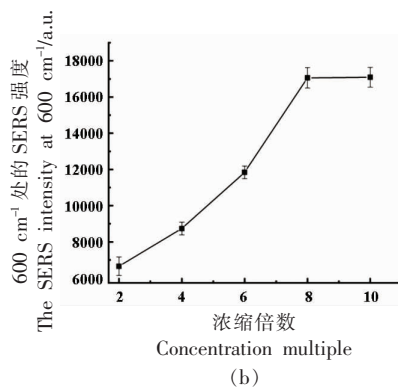
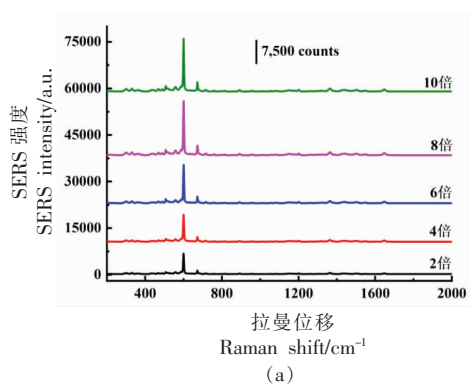
图2 AuNTs 的紫外-可见光谱图(a)和透射电镜图(b)

Fig.2 The UV-vis spectrum (a) and the TEM image (b) of AuNTs

在胶带黏性面上先滴加 10^{-5} mol/L 的 NBA 溶液,室温干燥后,再滴加不同浓缩倍数的 AuNTs,将胶带黏性面粘贴在包裹锡纸的载玻片上,拉曼激光从胶带非黏性面进入,到达金属纳米结构。这种激光从胶带非黏性面进入的测试方法不会对基底上的金属溶胶和目标分析物造成破坏,而且入射和散射光很容易透过胶带且不会消散,保证了基底的高灵敏度^[14-15]。图 3a 是 NBA 在不同浓缩倍数的 AuNTs 下的 SERS 光谱图,可以看到 NBA 在 600 cm^{-1} 处有一个明显的特征峰,这是由 NBA 中带正电的氮原子产生的^[16]。以 AuNTs 的浓度(即浓缩倍数)作为横坐标,NBA 在 600 cm^{-1} 处的峰强度

为纵坐标,作折线图,得到图 3b,随着 AuNTs 浓度的增大,NBA 在 600 cm^{-1} 处的峰强度先持续增强,当浓缩倍数达到 8 倍后开始保持不变。这是由于随着纳米颗粒数量逐渐增加,颗粒之间间距减小,“热点”数量逐渐增加,拉曼信号增强,然而当纳米颗粒数量达到一定量时,“热点”数量达到饱和,拉曼信号便不会再增加,因此使用 AuNTs 浓缩 8 倍时的浓度作为最佳浓度进行后续试验。

胶带黏性面的主要化学组成是丙烯酸酯粘合剂,当 AuNTs 溶液滴加到黏性面时,由于水的存在,丙烯酸酯粘合剂变得可溶胀,水分蒸发后导致丙烯酸酯粘合剂消溶胀。这种溶胀和消溶胀作用



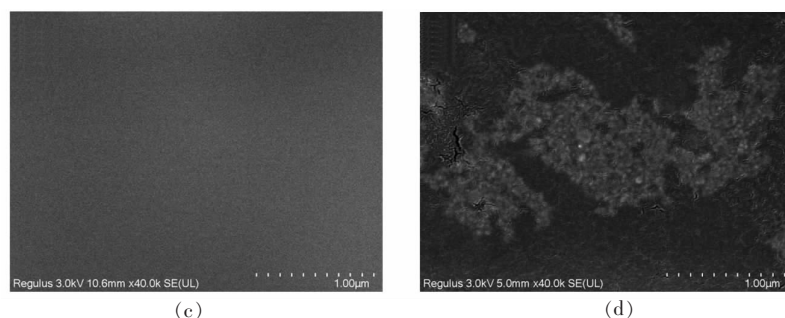


图 3 胶带基底上不同浓度的 AuNTs 对 NBA 增强的 SERS 图谱(a); NBA 在 600 cm^{-1} 处峰强度随 AuNTs 浓度的变化(b);空白胶带的 SEM 电镜图(c);滴加了 AuNTs 的胶带的 SEM 电镜图(d)

Fig.3 SERS spectra of NBA with different concentration of AuNTs (a); the relationship between the SERS intensity at 600 cm^{-1} of NBA and concentration of AuNTs (b); SEM image of blank tape (c); SEM image of tape with AuNTs (d)

使得纳米材料半嵌入聚集在胶带上^[17],通过图 3c 和图 3d 可以看到,空白胶带表面光滑平整,而滴加了 AuNTs 后的胶带表面形成了粗糙的“丘陵地形”结构,表明 AuNTs 已经嵌入到胶带黏性层中,这一性质使得纳米材料在检测过程中不会发生损失,并且目标分析物在被胶带粘贴提取之后,能与纳米材料直接接触,使得 SERS 信号增强。

2.3 AuNTs/胶带 SERS 基底的性能研究

重现性、稳定性和灵敏性是考察 SERS 基底活性的基本指标,由于 AuNTs/胶带 SERS 基底应

用于实际检测时,是用胶带现场采样后立即进行拉曼测试,故而不考察基底的储存稳定性。

为了评价 AuNTs/胶带 SERS 基底的重现性,制备了 3 条不同的胶带基底,并在每条胶带基底上随机选取 10 个点,共 30 个点进行拉曼测试,如图 4a 所示,30 个来自不同胶带基底上 NBA 的光谱图特征峰一致,随后对 NBA 在 600 cm^{-1} 处的特征峰强度进行定量统计,得到图 4b, RSD 值为 9.39%,表面胶带基底的拉曼增强信号具有良好的重现性。

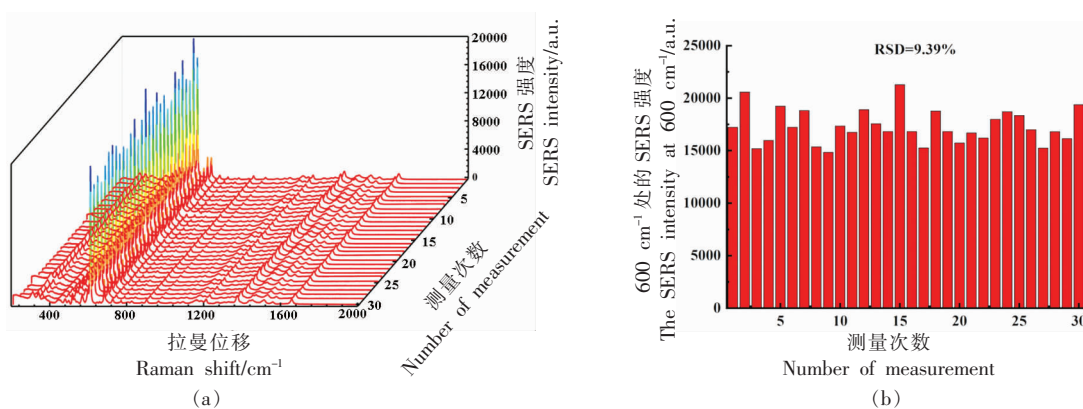


图 4 3 条不同批次 AuNTs/胶带基底上任意 30 个点 NBA 的 SERS 图谱(a)及其在 600 cm^{-1} 处强度的分布图(b)

Fig.4 SERS spectra of NBA acquired from 30 sites of three batches of AuNTs/tape substrates (a) and the corresponding intensity distribution at 600 cm^{-1} of NBA (b)

为了评价 AuNTs/胶带 SERS 基底的灵敏性,将不同浓度的 NBA 溶液直接滴在胶带上进行拉曼测试。图 5a 为浓度在 $2\times 10^{-7}\sim 1\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 范围内的 NBA 的拉曼光谱图,随着 NBA 浓度升高,它

在 600 cm^{-1} 处的特征峰强度也随之增强,当 NBA 浓度低至 $2\times 10^{-7}\text{ mol/L}$ 时,仍可以观察到明显的特征峰。以 NBA 浓度为横坐标,NBA 在 600 cm^{-1} 处的特征峰强度为纵坐标进行拟合,在整个浓度范

围内呈吸附-饱和的非线性关系(图 5b),当 NBA 浓度在 $2 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内,NBA 在 600 cm^{-1} 处的特征峰强度与浓度呈线性关系(图 5c),

标准曲线方程是: $y = 2.673 \times 10^{10}x - 4772.665$, $R^2 = 0.9824$ 。结果表明 AuNTs/胶带 SERS 基底具有较好的灵敏性。

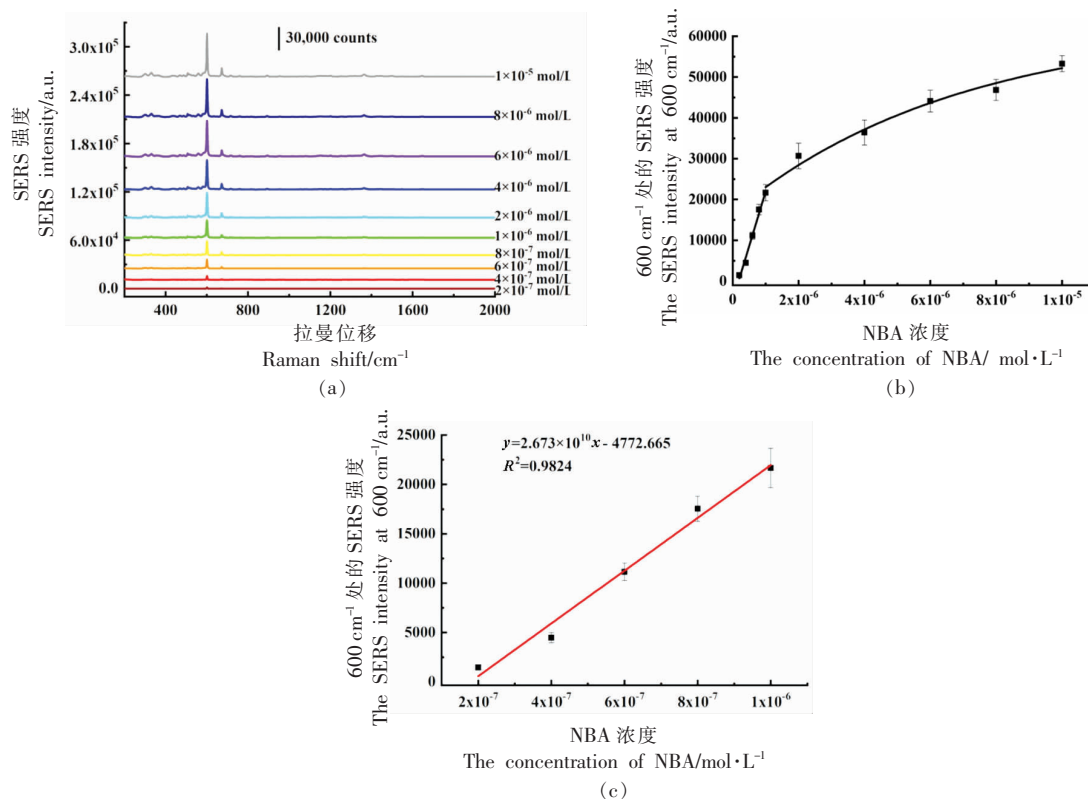


图 5 AuNTs/胶带基底上不同浓度 NBA 的 SERS 光谱图(a); NBA 浓度与其在 600 cm^{-1} 处 SERS 强度的关系(b); NBA 在低浓度时与其在 600 cm^{-1} 处 SERS 强度之间的线性关系(c)

Fig.5 SERS spectra of NBA with different concentrations on AuNTs/tape substrates (a); relationship between concentration and SERS intensity at 600 cm^{-1} of NBA (b); linear relationship between low concentration and SERS intensity at 600 cm^{-1} of NBA (c)

2.4 AuNTs/胶带基底对 TCF 的 SERS 检测

将 AuNTs/胶带 SERS 基底用于实际农药 TCF 的检测,相较于信标分子 NBA,共聚焦拉曼光谱仪对 TCF 的积分时间增加到了 20 s ,目的是增强 TCF 的信号强度。用胶带黏性面覆盖滴有农残的实际样品表面,在一定压力下按压 15 s ,揭起后在农残斑点上滴加 AuNTs,随后将胶带基底黏性面与包裹锡纸的载玻片贴合,拉曼激光从胶带非黏性面进入。

胶带的柔软性在 SERS 检测中具有极大的应用优势,它可以作为采样工具用于提取样品表面的待测物质,省去了一系列复杂的样品前处理过程,因此胶带的提取效率至关重要。将 TCF 滴涂

在苹果表面再用胶带粘贴后测得的拉曼信号(757 cm^{-1})与 TCF 直接滴涂在胶带上测得的拉曼信号(757 cm^{-1})进行比较,统计胶带对实际样品表面不同质量浓度 TCF 的提取效率,得到表 1,平均提取效率为 50.9% ,与之前报道过的胶带在果皮表面的提取率相似^[18]。

图 6a 是 TCF 直接滴在胶带上的光谱图,图 6d 是 TCF 滴在苹果皮表面上用胶带粘贴提取后进行测试的拉曼光谱图,可以看到 TCF 在 $434, 757, 1262, 1443 \text{ cm}^{-1}$ 处均有明显的特征峰, 434 cm^{-1} 对应 C-Cl 的拉伸模式和 P=O-C 的弯曲模式, 757 cm^{-1} 对应 C-Cl 的拉伸模式和 C-C-P 的弯曲模式, 1262 cm^{-1} 对应 CH 和 OH 的弯曲模式,

表 1 胶带在实际样品(苹果)表面的提取效率

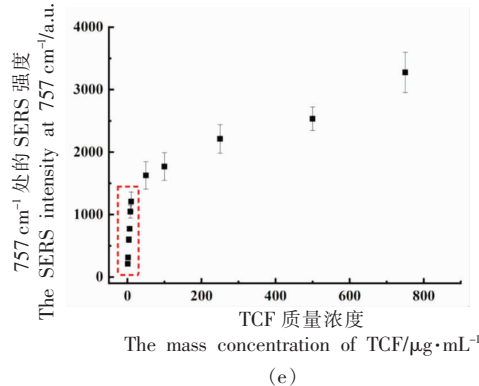
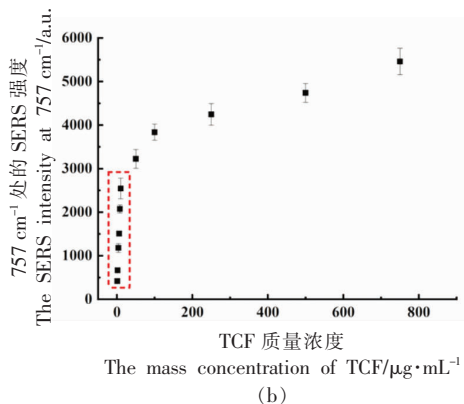
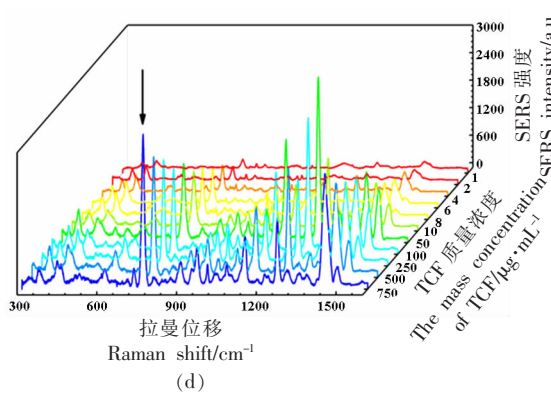
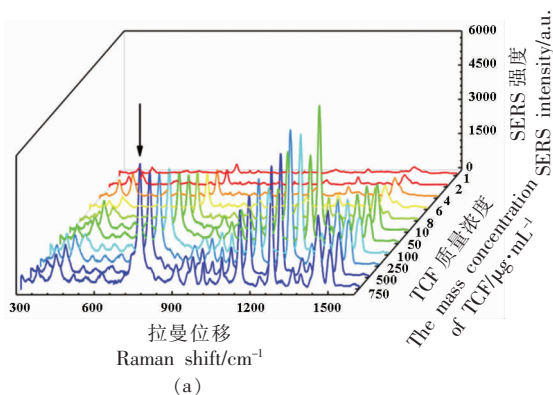
Table 1 Extraction efficiency of tape on actual sample (apple)

质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	SERS 强度(直接 滴到胶带上)	SERS 强度(用胶 带粘贴)	提取效率/%	RSD/%	平均值/%	RSD/%
1	415.8	212.1	51.0	16.4		
2	663.5	313.2	47.2	5.7		
4	1 178.0	598.8	50.8	8.0		
6	1 507.0	771.6	51.2	3.6		
8	2 074.3	1 046.0	50.4	9.8		
10	2 542.4	1 208.4	47.5	12.7	50.9	3.7
50	3 225.0	1 626.5	50.4	13.6		
100	3 836.8	1 769.2	46.1	12.5		
250	4 244.5	2 212.2	52.1	10.3		
500	4 739.1	2 534.1	53.5	7.5		
750	5 458.8	3 276.5	60.0	9.8		

1 443 cm^{-1} 对应 CH_3 的弯曲模式^[19-20]。以 TCF 质量浓度(1~750 $\mu\text{g}/\text{mL}$)为横坐标,TCF 在 757 cm^{-1} 处的特征峰强度为纵坐标,分别对两种情况进行拟合,进行定量分析,结果如图 6b,6c,6e,6f 所示,在低质量浓度(1~10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)范围内,TCF 在 757 cm^{-1} 处的特征峰强度与质量浓度呈线性关系(图 6c),直接滴到胶带上的标准曲线方程为: $y=226.370x+$

193.861, $R^2=0.9960$ 。

根据公式计算 LOD 为 0.781 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (假设一个苹果的体积大约是 200 g,面积为 180 cm^2 ,根据滴加到胶带上 TCF 的体积 10 μL 和形成圆形斑点的直径 5 mm,换算成国标单位即为 0.0358 mg/kg),这一值低于食品安全国家标准中对水果中 TCF 最大残留限量的规定 (0.2 mg/kg ,GB 2763-



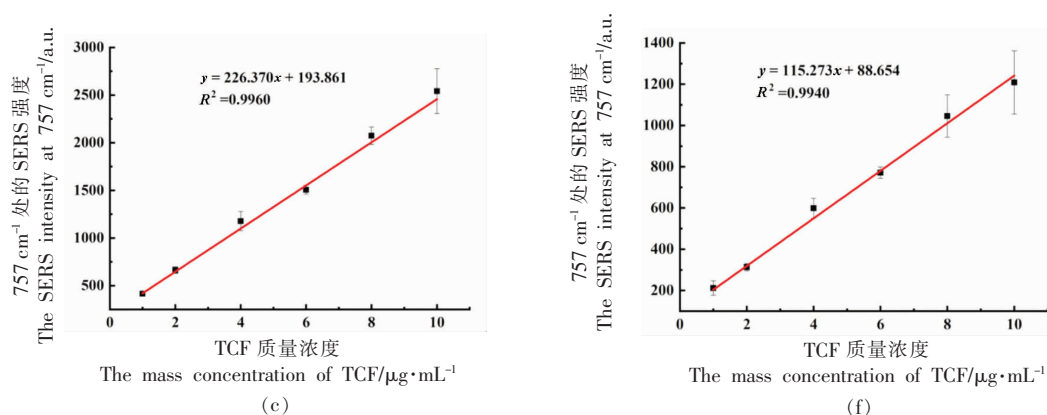


图6 TCF直接滴在胶带上时SERS光谱图(a);TCF质量浓度与其在 757 cm^{-1} 处峰强度之间的关系(b);低质量浓度(1~10 $\mu\text{g/mL}$)时与其在 757 cm^{-1} 处峰强度的线性关系(c);用胶带从样品表面进行粘贴提取时SERS光谱图(d);TCF质量浓度与其在 757 cm^{-1} 处峰强度之间的关系(e);低质量浓度(1~10 $\mu\text{g/mL}$)时与其在 757 cm^{-1} 处峰强度的线性关系(f)

Fig.6 SERS spectra (a); relationship between concentration and SERS intensity at 757 cm^{-1} (b); linear relationship between low mass concentration (1~10 $\mu\text{g/mL}$) and SERS intensity at 757 cm^{-1} of TCF with dropping directly on the tape (c); SERS spectra (d); relationship between mass concentration and SERS intensity at 757 cm^{-1} (e); linear relationship between low mass concentration (1~10 $\mu\text{g/mL}$) and SERS intensity at 757 cm^{-1} of TCF after extracting from actual sample (f)

2016),并与已报道的方法相比较^[21-26](表2),该方法有较好的检测性能,并能够实现快速定量检测。用胶带粘贴后的标准曲线方程为(图6f): $y = 115.273x + 88.654$, $R^2 = 0.9940$ 。以上结果表明,该AuNTs/胶

带SERS基底可以作为一种原位取样和快速检测的材料,在农残现场检测中具有很大的应用潜力。

表2 不同方法检测TCF的汇总

Table 2 Summary of different methods for detecting TCF

检测方法	线性范围	检测限	参考文献
电流型AChE生物传感器	0.0206~2.06 $\mu\text{g/L}$	0.001 $\mu\text{g/L}$	[21]
分子印迹固相萃取技术	a	0.05 $\mu\text{g/mL}$	[22]
量子点标记仿生荧光免疫分析法	a	(0.32±0.033) $\mu\text{g/L}$	[23]
MOFs生物传感器	0.25~20 ng/mL	0.082 ng/mL	[24]
基于磁辅助标记适体探针的荧光测定	0.0001~10 mg/L	72.20 ng/L	[25]
分子印迹聚合物传感器	0~250 ppb	4.63 ppb	[26]
AuNTs/胶带SERS基底	1~10 $\mu\text{g/mL}$	0.781 $\mu\text{g/mL}$	本方法

注:a. 该方法应用于相应的体系,而线性范围没有确定。

3 结论

本研究使用胶带作为衬底,通过将AuNTs滴加到胶带上制备一种柔性AuNTs/胶带SERS基底,由于胶带具有黏性,它不仅可以作为基底的衬底,还可以作为有效提取目标分析物的工具。以NBA作为拉曼信号分子对AuNTs/胶带SERS基底的重现性和灵敏性进行表征,对NBA的检测浓度低至 $2 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$ 。使用AuNTs/胶带SERS基底对TCF标准溶液进行测试,在1~10 $\mu\text{g/mL}$ 范围

内,TCF质量浓度与其特征峰强度呈线性关系,LOD可达0.781 $\mu\text{g/mL}$ 。使用该基底对实际样品表面TCF进行提取测定,提取效率为50.9%。整个分析过程简单、无损,样品易于制备并且响应速度快。

参 考 文 献

[1] BOULANOUAR S, MEZZACHE S, COMBES A, et

- al. Molecularly imprinted polymers for the determination of organophosphorus pesticides in complex samples[J]. *Talanta*, 2018, 176: 465–478.
- [2] TAYLOR L, MANN N, DAOUD D, et al. Effects of sublethal chlorpyrifos exposure on postlarval American lobster (*Homarus americanus*)[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2019, 38(6): 1294–1301.
- [3] HASENBEIN S, LAWLER S P, GEIST J, et al. The use of growth and behavioral endpoints to assess the effects of pesticide mixtures upon aquatic organisms[J]. *Ecotoxicology*, 2015, 24(4): 746–759.
- [4] LIU X, MITREVSKI B, LI D, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with flame photometric detection applied to organophosphorus pesticides in food matrices[J]. *Microchemical Journal*, 2013, 111: 25–31.
- [5] PENG G, HE Q, LU Y, et al. Determination of organophosphorus pesticides and their major degradation product residues in food samples by HPLC–UV[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(19): 19409–19416.
- [6] PELLE F D, CRESCENZO M C D, SERGI M, et al. Micro–solid–phase extraction (μ –SPE) of organophosphorous pesticides from wheat followed by LC–MS/MS determination[J]. *Food Additives & Contaminants*, 2016, 33(2): 291–299.
- [7] SUN Z, TIAN L, GUO M, et al. A double–film screening card for rapid detection of organophosphate and carbamate pesticide residues by one step in vegetables and fruits[J]. *Food Control*, 2017, 81: 23–29.
- [8] CHEN G, JIN M, MA J, et al. A competitive bio–barcode immunoassay for highly sensitive detection of parathion based on bimetallic nanozyme catalysis[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(2): 660–668.
- [9] YANG Q, SUN Q, ZHOU T, et al. Determination of parathion in vegetables by electrochemical sensor based on molecularly imprinted polyethyleneimine/silica gel films[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(15): 6558–6563.
- [10] DAS G, PATRA N, GOPALAKRISHNAN A, et al. Fabrication of large–area ordered and reproducible nanostructures for SERS biosensor application[J]. *Analyst*, 2012, 137(8): 1785.
- [11] NAKAO H. Simple fabrication of one–dimensional metal nanostructures and their application for SERS analysis[J]. *Analytical Sciences*, 2014, 30(1): 151–156.
- [12] SHI R, LIU X, YING Y. Facing challenges in real–life application of surface–enhanced Raman scattering: Design and nanofabrication of SERS substrates for rapid field test of food contaminants[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 66(26): 6525–6543.
- [13] CHEN L, JI F, XU Y, et al. High–yield seedless synthesis of triangular gold nanoplates through oxidative etching[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(12): 7201–7206.
- [14] WANG Y, ZHANG M, FENG L, et al. Tape–imprinted hierarchical lotus seedpod–like arrays for extraordinary surface–enhanced Raman spectroscopy[J]. *Small*, 2019, 15(19): 1804527.
- [15] JIANG J, ZOU S, MA L, et al. Surface–enhanced Raman scattering detection of pesticide residues using transparent adhesive Tapes and coated silver nanorods[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(10): 9129–9135.
- [16] DO NASCIMENTO G M, TEMPERINI M L A. Studies on the resonance Raman spectra of polyaniline obtained with near–IR excitation[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2008, 39(7): 772–778.
- [17] CHEN J, HUANG Y, KANNAN P, et al. Flexible and adhesive surface enhance Raman scattering active tape for rapid detection of pesticide residues in fruits and vegetables[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(4): 2149–2155.
- [18] GONG X, TANG M, GONG Z, et al. Screening pesticide residues on fruit peels using portable Raman spectrometer combined with adhesive tape sampling[J]. *Food Chemistry*, 2019, 295: 254–258.
- [19] COSTA J C S, ANDO R A, SANT’ANA A C, et al. Surface–enhanced Raman spectroscopy studies of organophosphorous model molecules and pesticides[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(45): 15645.
- [20] LI D, DUAN H, WANG Y, et al. On–site preconcentration of pesticide residues in a drop of seawater by using electrokinetic trapping, and their determination by surface–enhanced Raman scattering[J]. *Microchimica Acta*, 2017, 185(1): 10.

- [21] ZHANG P, SUN T, RONG S, et al. A sensitive amperometric AChE -biosensor for organophosphate pesticides detection based on conjugated polymer and Ag-rGO-NH₂ nanocomposite[J]. *Bioelectrochemistry*, 2019, 127: 163-170.
- [22] XUE M, SHEN J, WANG D, et al. Determination of trichlorfon in samples of spicy vegetables using a molecularly imprinted solid -phase extraction technique[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7 (6): 2420-2424.
- [23] JIANG M, HE J, GONG J, et al. Development of a quantum dot-labelled biomimetic fluorescence immunoassay for the simultaneous determination of three organophosphorus pesticide residues in agricultural products[J]. *Food & Agricultural Immunology*, 2019, 30(1): 248-261.
- [24] SONG Y, SHAN B, FENG B, et al. A novel biosensor based on ball-flower-like Cu-hemin MOF grown on elastic carbon foam for trichlorfon detection[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(47): 27008-27015.
- [25] JIANG M, CHEN C, HE J, et al. Fluorescence assay for three organophosphorus pesticides in agricultural products based on magnetic-assisted fluorescence labeling aptamer probe [J]. *Food Chemistry*, 2019, 307: 125534.
- [26] DAYAL H, NG W Y, LIN X H, et al. Development of a hydrophilic molecularly imprinted polymer for the detection of hydrophilic targets using quartz crystal microbalance [J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2019, 300: 127044.

Fabrication of Gold Nanoplate/Tape Based Flexible SERS Substrate and Its Detection for Trichlorfon

Xie Jie^{1,2}, Ma Xiaoyuan^{1,2*}, Wang Zhouping^{1,2}

⁽¹⁾State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu

⁽²⁾School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu)

Abstract Trichlorfon (TCF) is a highly effective and low-toxic pesticide. However, it can be converted into dichlorvos under alkaline environment, which increases toxicity. The detection of TCF is of great research importance. A flexible gold nanoplates (AuNTs)/tape based SERS substrates was fabricated. The target pesticide was extracted with adhesive tape from sample surface and then covered with AuNTs solution for SERS measurement. The AuNTs/tape SERS substrates was first assessed with good reproducibility and sensitivity using Nile Blue A (NBA) as Raman signal molecule. The intensity of TCF's Raman characteristic peak at 757 cm⁻¹ showed a good linear correlation with the concentration of TCF solution ranging from 1 μg/mL to 10 μg/mL ($y = 226.370x + 193.861$, $R^2 = 0.9960$). The LOD was calculated to be 0.781 μg/mL. The proposal of AuNTs/tape SERS substrates provide a novel method for pesticide detection.

Keywords gold nanoplates; tape; flexible SERS substrate; trichlorfon