

亚甲基蓝修饰核壳纳米聚合物材料在全氟辛酸SERS检测中的应用

张晨¹, 郑峰², 郭志勇¹, 陈曦^{1,3*}

(1. 厦门华厦学院 环境与公共健康学院, 福建 厦门361024; 2. 闽南师范大学 化学化工学院, 福建 漳州 363000; 3. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门361005)

摘要: 全氟辛酸 (PFOA) 在环境中难以降解, 具有生物累积性和潜在毒性, 对生态系统和人体健康构成严重威胁。该研究以金纳米粒子为核, 通过多巴胺的自聚合作用及与N-氨乙基哌嗪-1, 3-丙烷磺内酯 (AEPPS) 的交联反应, 构建了一种具有稳定壳层和表面功能基团的 Au@DA-AEPPS-MB SERS 基底, 用于 PFOA 间接检测。利用一系列光谱及能谱等手段对材料进行系统表征, 证实了核壳结构的成功构建。以亚甲基蓝 (MB) 为拉曼信号分子, 基于 PFOA 与 MB 之间的离子对效应及静电相互作用, 实现了对 PFOA 的间接检测。在优化实验条件下, PFOA 浓度在 1.0×10^{-4} ~ 1.0×10^{-9} mol·L⁻¹ 范围内与信号强度呈现良好的线性关系, 检出限为 1.2×10^{-10} mol·L⁻¹。选择性实验表明, 该传感材料对常见金属离子及表面活性剂具有良好的抗干扰能力。实际样品加标回收率为 82.1%~91.6%, 相对标准偏差不大于 3.5%。该研究为环境中 PFOA 的快速检测提供了新策略。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 全氟辛酸 (PFOA); 核壳纳米材料; 聚多巴胺; 亚甲基蓝

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-08

Applications of Methylene Blue Modified Polymer Core-Shell Nanomaterials in SERS Detection of Perfluorooctanoic Acid

ZHANG Chen¹, ZHENG Feng², GUO Zhi-yong¹, CHEN Xi^{1,3*}

(1. College of Environment and Public Health, Xiamen Huaxia University, Xiamen 361024, China; 2. College of Chemistry, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Perfluorooctanoic acid (PFOA) is environmentally persistent, bioaccumulative, and potentially toxic, and poses a severe threat to ecosystems and human health. A novel core-shell nanomaterial, gold nanoparticle-dopamine-N-aminoethyl piperazine propane sulfonate (Au@DA-AEPPS), was constructed for the sensitive detection of PFOA based on surface-enhanced Raman spectroscopy. Using AuNPs as the core, a core-shell structured nanomaterial with abundant amino functional groups was successfully synthesized through the self-polymerization of DA and a cross-linking reaction with AEPPS. The successful construction of the core-shell structure was confirmed using transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Indirect detection of PFOA was achieved based on the ion-pairing effect and electrostatic interactions between PFOA and MB using methylene blue as a Raman signal molecule. The method showed good linear relationship in the PFOA concentration range of 1.0×10^{-4} ~ 1.0×10^{-9} mol·L⁻¹ with a detection limit of 1.2×10^{-10} mol·L⁻¹ under optimized conditions. Selectivity experiments revealed that the sensor exhibited good anti-interference ability against common metal ions and surfactants. The recovery rates of the actual samples were 82.1% - 91.6% with relative standard deviations of <3.5%. This study provides a novel strategy for the rapid detection of PFOA in the environment.

Key words: surface-enhanced Raman spectroscopy; perfluorooctanoic acid; core-shell nanomaterials; polydopamine; methylene blue

收稿日期: 2026-06-10; 修回日期: 2026-08-28

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目 (2025J011483); 厦门市自然科学基金资助项目 (3502Z20227082)

* 通讯作者: 陈曦, 博士, 教授, 研究方向: 新型传感方法及材料研究, E-mail: xichen@xmu.edu.cn

全氟辛酸 (PFOA) 作为一种典型的全氟烷基物质, 因其独特的疏水疏油特性与极高的化学稳定性, 被广泛用于表面活性剂、灭火剂及防水防油涂层材料等领域。然而, 研究表明 PFOA 在环境中难以降解, 具有生物累积性和潜在毒性, 对生态系统和人体健康可能构成严重威胁^[1-3]。因此, 建立快速、灵敏、可靠的 PFOA 检测方法对于环境监测和风险评估具有重要意义。

现有研究对水环境中 PFOA 的传感检测方法涵盖色谱-质谱联用、荧光传感、电化学分析及 SERS 四大类。其中, 液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS) 作为标准参考方法, 虽具备较低的检出限, 但仪器成本高昂、样品预处理流程复杂, 难以满足现场快速筛查需求^[4]。荧光传感体系则灵敏度普遍偏低, 例如, Cheng 等^[5]开发的基于 EB-CTAB 系统的荧光探针检出限达 11.8 nmol/L, 仅可在窄浓度窗口完成定量。Mann 等^[6]设计的基因编码生物荧光传感器检出限为 566 nmol/L, 仅适用于重度污染废水。电化学方法同样存在动态范围受限等缺陷, 例如, Chakraborty 等^[7]研究开发的二维铝基准晶电化学传感器检出限为 0.63 pmol/L, 线性范围为 1 μ mol/L 至 1 pmol/L (跨越约 6 个数量级), 其线性上限 (1 μ mol/L) 限制了该传感器对高浓度 PFOA 样品的直接定量能力, 超出此范围的样品需经稀释后测定。

表面增强拉曼光谱技术 (SERS) 由于其高灵敏度、快速响应和分子指纹识别能力, 已成为环境污染物检测的有效手段^[8]。其增强效应主要源于贵金属纳米结构 (如金、银) 的局域表面等离子体共振所引发的局域电磁场增强。由于传统贵金属纳米粒子在实际应用中存在热力学不稳定性、易团聚、生物相容性差及合成成本高等问题, 限制了其进一步推广^[9]。为此, 通过结构设计改善性能的策略促进了核壳结构纳米材料的发展。此类材料以贵金属纳米粒子为核, 表面修饰聚合物或功能分子形成壳层, 在保留 SERS 增强效应的同时, 提升了稳定性、分散性及表面官能团丰富度, 为优化 SERS 基底性能提供了新思路^[10]。

多巴胺是一种含有儿茶酚和氨基的双亲性分子, 在弱碱性条件下可通过自聚合形成聚多巴胺。聚多巴胺具有良好的黏附性和反应活性, 能够通过迈克尔加成或席夫碱反应与含氨基或巯基的分子发生交联, 因而被广泛应用于材料表面功能化修饰^[11-13]。N-氨乙基哌嗪和 1, 3-丙烷磺内酯合成的两性离子化合物 N-氨乙基哌嗪-1, 3-丙烷磺内酯 (AEPPS) 兼具正负电荷单元, 具有良好的生物相容性和亲水性, 在生物医学领域展现出广阔应用前景^[14]。

基于此, 本研究以金纳米粒子 (Au NPs) 为核, 利用多巴胺的自聚合特性及其与 AEPPS 之间的交联反应, 在 Au NPs 表面构建了富含氨基官能团的聚多巴胺-AEPPS 复合壳层, 制备得到核壳结构纳米材料 Au@DA-AEPPS。该复合壳层不仅显著提升了 Au NPs 的胶体稳定性, 同时为 PFOA 的吸附提供了丰富的作用位点。进一步选用阳离子染料亚甲基蓝 (MB) 作为拉曼信号分子, 基于 PFOA 与 MB 之间的离子对效应和静电相互作用, 建立了 PFOA 的间接 SERS 检测方法。通过对材料结构、检测条件及分析性能的系统考察, 本研究旨在为环境中 PFOA 的快速、灵敏检测提供一种新策略。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氯金酸三水合物 ($\text{AuCl}_4\text{H}_7\text{O}_3$, 99.9% trace metals basis)、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 99.6%)、多巴胺 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$, 98%)、全氟辛酸 ($\text{C}_8\text{HO}_2\text{F}_{15}$, 96%) 购自上海麦克林生化科技股份有限公司; N-氨乙基哌嗪 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$, $\geq 99\%$)、1, 3-丙烷磺内酯 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$, $\geq 99\%$)、丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\geq 99.5\%$)、乙腈 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, $\geq 99.9\%$)、亚甲基蓝 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$, Dye content $\geq 90\%$)、磷酸 (H_3PO_4 , ≥ 85 wt%)、硼酸 (H_3BO_3 , $\geq 99.5\%$)、醋酸 (CH_3COOH , 99.5%)、氢氧化钠 (NaOH , $\geq 98\%$)、柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, $\geq 99\%$)、硫酸镁 (MgSO_4 , $\geq 99\%$)、碳酸钙 (CaCO_3 , $\geq 99\%$)、十六烷基三甲基氯化铵 ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{ClN}$, 97%)、四丁基溴铵 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$, $\geq 99\%$)、氯化钠 (NaCl , $\geq 99.5\%$) 和溴化钾 (KBr , $\geq 99\%$) 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。所有试剂均为分析纯。实验用水为 Milli-Q 制备的去离子水。

自动对焦微型拉曼光谱仪 (ATR8300AF, 奥普天成光电有限公司); 透射电子显微镜 (F200, 日本 JEOL 公司); 紫外可见分光光度计 (UV-2600i, 岛津仪器有限公司); 傅里叶红外光谱分析仪 (Nicolet iS50, 赛默飞世尔科技公司); X 射线光电子能谱 (K-Alpha, 赛默飞世尔科技公司); 动态光散射分析仪 (Malvern Nano ZS90, 英国马尔文仪器有限公司)。

1.2 Au@DA-AEPPS 核壳纳米材料的制备

Au NPs 的制备：所有玻璃容器经王水浸泡过夜，以超纯水和无水乙醇清洗后烘干。参照文献方法^[15]制备 55 nm Au NPs：将 1 mL 1%HAuCl₄溶液加入 99 mL 超纯水中，油浴加热至 130 °C 沸腾后调至 125 °C，快速加入 750 μL 1% 柠檬酸钠溶液，溶液由淡黄色变为黑色最终呈酒红色，继续加热 20 min，冷却至室温后置于 4 °C 保存。

AEPPS 的合成（参照文献^[16]方法并加以修改）：称取 7.15 g N-氨乙基哌嗪和 5.90 g 1, 3-丙烷磺内酯，分别溶解于 65 mL 和 5 mL 乙腈中。以 170 μL/min 的速率将 1, 3-丙烷磺内酯的乙腈溶液注入 N-氨乙基哌嗪的乙腈溶液中，搅拌反应 0.5 h。反应完毕后，产物用丙酮洗涤 3 次，于 60 °C 下真空干燥过夜，即得两性离子化合物 AEPPS。

Au@DA-AEPPS 的制备：称取 15 mg 多巴胺（DA）和 35 mg AEPPS 分别溶于 10 mL 乙醇：水（2：5，体积比，下同）中。各取 2 mL 以 100 μL/min 速率加入 10 mL Au NPs 中，持续搅拌 20 min，溶液由酒红色变为淡黑色。离心洗涤后重悬于乙醇：水（2：5）中，得 Au@DA-AEPPS 核壳纳米材料。

1.3 SERS 基底的构建与 PFOA 检测

Au@DA-AEPPS-MB SERS 基底的制备：取 1 mL Au@DA-AEPPS 溶液，加入 50 μL 浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝（MB）水溶液，于室温下孵育 0.5 h。反应结束后，离心分离并洗涤以去除未结合的 MB，最后将产物重悬于 1 mL 乙醇-水混合溶液（乙醇：水=2：5）中，制得 Au@DA-AEPPS-MB SERS 基底。

PFOA 的 SERS 检测：将 50 μL 不同浓度（ $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）的 PFOA 标准溶液分别加入 200 μL 上述 SERS 基底中，于室温下反应 6 h。拉曼光谱采集参数设置如下：激发波长 785 nm，激光功率 50 mW，积分时间 6000 ms。检测限按公式 $\text{LOD} = 3S/k$ （ S 为测量的相对标准偏差， k 为拟合标准曲线的斜率）计算。

选择性分析：选取常见金属离子（ Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} ）及表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵（CTAB）、四丁基溴铵（TBAB）作为干扰物质，浓度均为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，PFOA 浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，评估该方法的选择性。

重现性与稳定性分析：在 PFOA 浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下，测定 10 组样品（每组平行 3 次）以评价重现性；于 30 d 内测定 4 次（每次平行 3 次），以评价方法的稳定性。

1.4 实际样品预处理

食品包装袋在 4 °C 冷藏 24 h，洗净烘干后剪成 0.5 cm × 0.5 cm 碎片，称取 1.5 g

加入甲醇：水（1：1）混合溶液，超声 2 h（600 W），0.45 μm 滤膜过滤后定容。将特氟龙涂层铁锅划伤表面，加入 20 mL 纯净水煮沸 20 min，定容。采用加标回收法评估方法性能，加标浓度分别为 2.5、5.0、 $10.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

采用透射电子显微镜（TEM）对材料形貌进行表征，其结果如图 1 所示。柠檬酸钠还原法制备的 Au NPs 呈均匀椭圆状，表面光滑（图 1A）。修饰 DA-AEPPS 壳层后（图 1B）可清晰观察到 Au NPs 表面包覆了厚度约 10 nm 的均匀壳层，表明核壳结构成功构建。在弱碱性条件下，多巴胺发生氧化自聚生成聚多巴胺，其中醌式结构可与 AEPPS 分子中的氨基通过席夫碱反应或迈克尔加成发生交联，从而在 Au NPs 表面形成含氨基和磺酸基的复合壳层。高分辨透射电子显微镜（图 1C）显示核壳纳米材料存在明显的 Au（111）晶面，晶面间距 0.236 nm，而壳层部分无晶格条纹，表明壳层为无定形结构。选区电子衍射（图 1D）呈现标准的衍射环，对应 Au（111）、（200）、（220）、（311）晶面，与标准 Au 晶格数据一致。动态光散射测定结果（图 2A）显示，Au@DA-AEPPS 平均粒径约 75 nm，与 TEM 结果吻合。紫外-可见吸收光谱（图 2B）表明，Au NPs 在 532 nm 处呈现特征局域表面等离子体共振（LSPR）吸收峰；修饰壳层后，吸收峰红移至 540 nm，且在 600~800 nm 范围出现新吸收峰，这是由于壳层与 Au NPs 之间的介电常数差异及自旋耦合所致。傅里叶红外光谱（图 2C）显示，与 Au NPs 相比，

Au@DA-AEPPS 在 1650 cm^{-1} 和 1160 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 分别归属于 —NH_2 和 C—H 的特征伸缩振动。

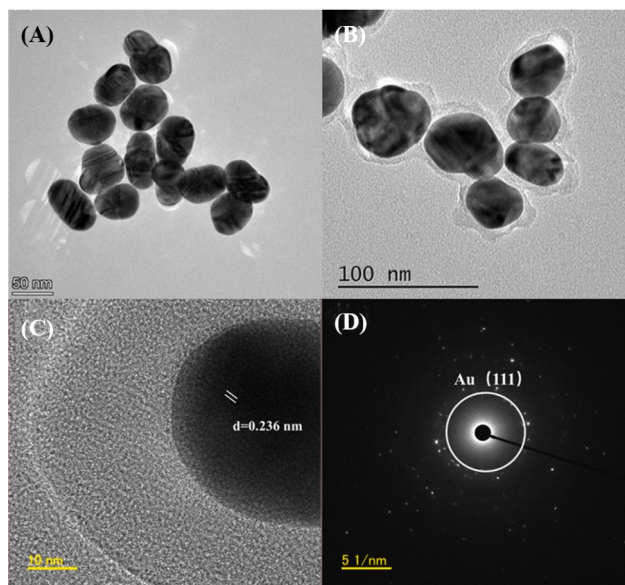


图1 Au NPs (A) 和 Au@DA-AEPPS (B) 的透射电子显微镜 (TEM) 图, Au@DA-AEPPS 的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图 (C) 及选区电子衍射 (SAED) 图 (D)

Fig. 1 TEM images of Au NPs (A) and Au@DA-AEPPS (B); HRTEM image (C) and SAED pattern (D) of Au@DA-AEPPS

Zeta 电位测定结果 (图 2D) 表明, Au NPs 表面带负电荷 (-29.5 mV), 修饰 DA-AEPPS 壳层后表面电位升至 -13.8 mV , 这是由于壳层共价结合改变了表面性质, 同时提高了纳米粒子的稳定性。X 射线衍射图谱 (图 2E) 显示, Au@DA-AEPPS 在 38.5° 、 44.8° 、 64.6° 、 78.1° 和 82.2° 处出现衍射峰, 分别对应 Au 的 (111)、(200)、(220)、(222) 和 (420) 晶面, 与标准卡片一致。X 射线光电子能谱全谱 (图 2F) 表明, Au@DA-AEPPS 主要含有 C 1s、N 1s、O 1s 及 Au 4f 元素。N 元素的存在证明 DA-AEPPS 壳层成功修饰。

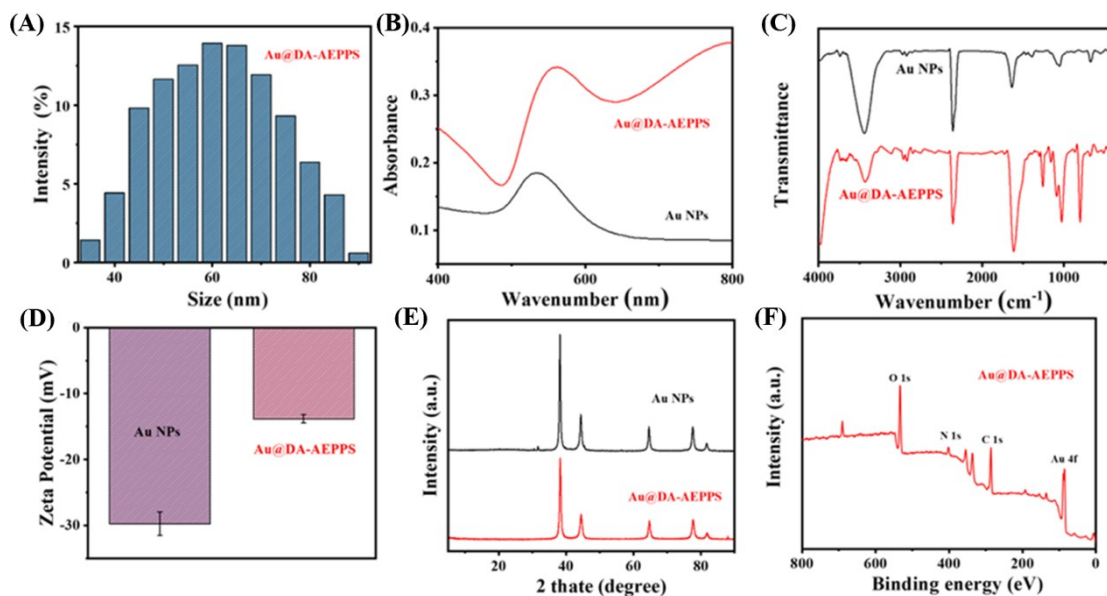


图2 Au@DA-AEPPS 的动态光散射 (DLS) 图 (A); Au NPs 与 Au@DA-AEPPS 的紫外-可见 (UV-Vis) 光谱 (B)、傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱 (C)、Zeta 电位 (D) 及 X 射线衍射 (XRD) 图谱 (E); Au@DA-AEPPS 的 X 射线光电子能谱 (XPS) 全谱 (F)

Fig. 2 DLS profile of Au@DA-AEPPS (A); UV-Vis spectra (B), FT-IR spectra (C), Zeta potential (D), and XRD patterns (E) of Au NPs and Au@DA-AEPPS; full XPS survey spectrum of Au@DA-AEPPS (F)

2.2 SERS检测机理及条件优化

Au@DA-AEPPS的SERS光谱如图3A所示。谱图在 435 cm^{-1} (S—S键伸缩振动)、 630 cm^{-1} (C—H键伸缩振动)、 1532 cm^{-1} (N—H弯曲振动) 以及 1596 cm^{-1} (苯环C=C伸缩振动) 处出现特征峰, 证实材料表面富含氨基官能团。这些氨基不仅能够增强金纳米粒子的热力学稳定性, 还可通过氢键及静电相互作用捕获PFOA。MB是一种吩噻嗪类阳离子染料, 可与阴离子型的PFOA通过静电作用和疏水作用形成离子对, 进而影响其在基底表面的负载行为^[17-18]。如图3B所示, 引入PFOA后, Au@DA-AEPPS/MB的SERS信号强度显著增强。这一现象可归因于MB与PFOA之间形成的离子对沉淀增强了基底表面对分析物的亲和力, 促使更多SERS“热点”形成, 从而实现信号的放大^[17]。

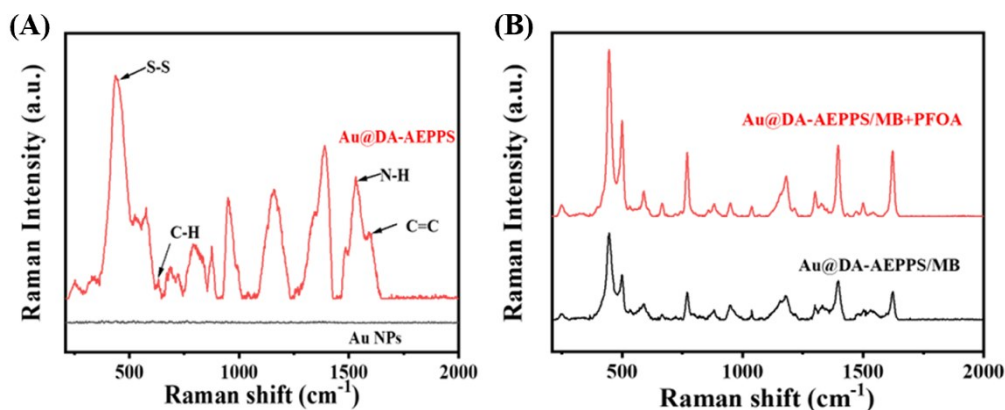


图3 Au NPs与Au@DA-AEPPS的表面增强拉曼散射(SERS)图谱 (A), Au@DA-AEPPS/MB体系检测PFOA的SERS响应曲线 (B)

Fig. 3 SERS spectra of Au NPs and Au@DA-AEPPS (A); SERS response of Au@DA-AEPPS/MB toward PFOA detection (B)

实验考察了MB加入体积、MB浓度、孵育时间、基底用量、PFOA反应时间及体系pH值对SERS信号的影响, 结果如图4所示。最终确定最佳条件为: MB加入体积 $150\text{ }\mu\text{L}$, MB浓度 $1.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 孵育时间 30 min , 基底用量 $200\text{ }\mu\text{L}$, PFOA反应时间 6 h , 体系pH 6.0。值得注意的是, 在碱性条件下SERS信号显著降低, 这可能归因于PFOA与MB之间静电相互作用的减弱。

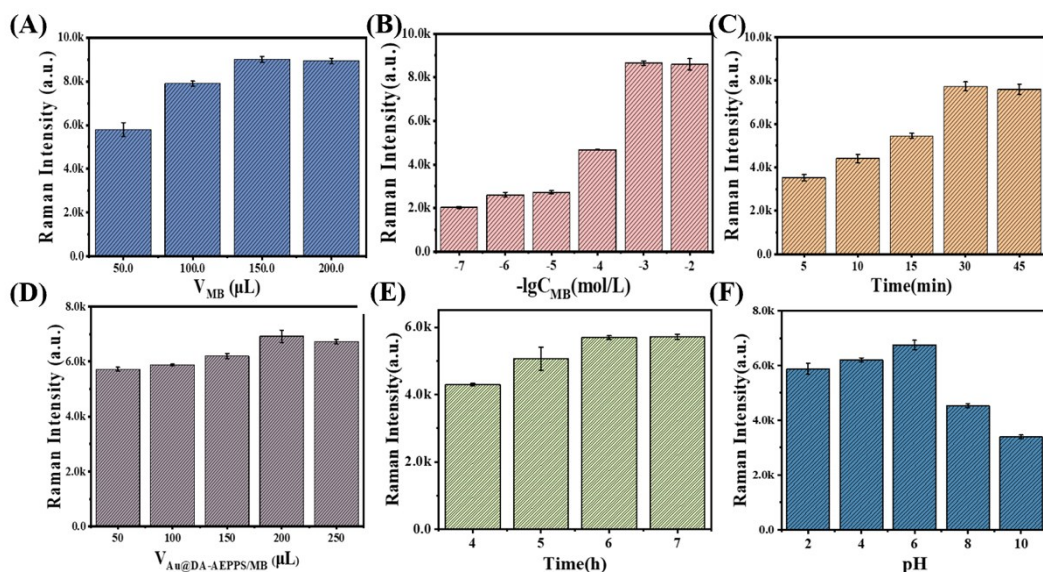


图4 MB加入体积 (A), MB浓度 (B), MB孵育时间 (C), 基底用量 (D), PFOA反应时间 (E) 及体系pH值 (F) 对SERS信号的影响

Fig. 4 Effects of MB addition volume (A), MB concentration (B), MB incubation time (C), substrate dosage (D), PFOA reaction time (E), and system pH (F) on SERS signals

2.3 灵敏度分析、选择性评价、重现性与稳定性

在最优实验条件下,考察了不同浓度PFOA ($1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)对SERS信号的影响。选取 441 cm^{-1} 处MB的特征SERS峰作为定量特征峰,该峰归属于MB分子C—N—C骨架弯曲振动,峰形锐利、背景干扰低,适合用于评估SERS基底对PFOA的检测灵敏度。如图5A所示,随着PFOA浓度的增加,SERS信号强度逐渐增强。在 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内,SERS强度与PFOA浓度的对数之间呈现良好的线性关系(图5B),线性回归方程为 $y=1808.4x+18839$,相关系数 $r^2=0.9949$ 。根据公式 $\text{LOD}=3S/\%$ 计算得到检出限为 $1.2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,表明该方法具有较高的灵敏度。

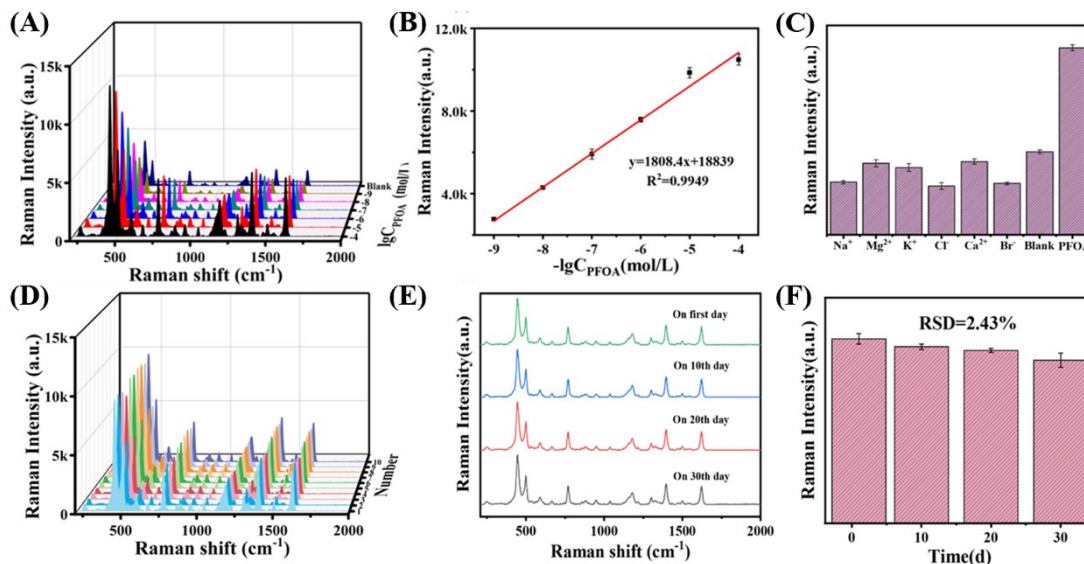


图5 不同浓度PFOA的SERS光谱(A)及 441 cm^{-1} 处强度拟合曲线(B), Au@DA-AEPPS/MB的选择性研究(C), 10组PFOA的SERS光谱(D), 30 d内Au@DA-AEPPS/MB的SERS图谱(E)及 441 cm^{-1} 处强度变化(F)

Fig. 5 SERS spectra of PFOA with different concentrations (A) and fitting curve of peak intensity at 441 cm^{-1} (B); selectivity investigation of Au@DA-AEPPS/MB (C); SERS spectra of PFOA for ten parallel groups (D); SERS spectra (E) and intensity variation at 441 cm^{-1} (F) of Au@DA-AEPPS/MB within 30 days

如图5C所示,以常见金属离子(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+})和表面活性剂(CTAB、TBAB)为干扰物质(浓度均为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),考察了所构建传感器对PFOA ($1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的选择性。干扰物质的加入对SERS信号强度影响较小,而PFOA的加入则引起显著增强,这是由于PFOA与MB之间存在特异性相互作用,表明该传感器对PFOA具有良好的选择性。

对10组含有 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PFOA的样品进行检测, 441 cm^{-1} 处SERS强度的相对标准偏差(RSD)为4.2%(图5D),说明该方法重现性良好。稳定性评价显示,基底在 4°C 下保存30 d内,SERS信号强度保持相对稳定(图5E),RSD为2.4%(图5F),证实该基底具有良好的稳定性。

2.4 实际样品分析

对两类实际样品的PFOA本底含量进行检测,不加标空白测试结果表明,食品包装袋(样品1)样品无内源PFOA检出,特氟龙(样品2)涂层铁锅浸出液仅存在极低水平PFOA本底($0.002 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),样品基质原生PFOA干扰可忽略。采用加标回收法评价所建方法在实际样品中的应用性能。表1结果表明,食品包装袋和涂层铁锅样品中PFOA的加标回收率为82.1%~91.6%,RSD($n=3$)为0.85%~3.5%,表明该方法可用于复杂基质中PFOA的检测。

2.5 方法对比

将本方法与文献报道的PFOA检测方法进行对比(表2)。结果表明,与LC-MS/MS等标准方法相比,本方法无需复杂样品预处理和大型质谱仪器;与电化学传感方法相比,本方法具有较宽线性范围和较低检出限;与传统SERS基底相比,Au@DA-AEPPS-MB基底有较好的稳定性和抗干扰能力。因此,本方法在环境样品中PFOA快速筛查方面具有一定应用潜力,适配实验室定量与现场快速监测场景,为环境中PFOA的快速检测提供了新思路。

表1 实际样品中PFOA的加标回收实验结果
Table 1 Results of spike recovery experiments for PFOA in real samples

Sample	Added/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Found/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery/%	RSD (n=3) /%
1	0	0.00	—	—
	2.5	2.29±0.04	91.6	1.8
	5	4.51±0.07	90.2	1.6
	10	8.31±0.29	83.1	3.5
2	0	0.002	—	—
	2.5	2.23±0.03	89.1	1.4
	5	4.16±0.07	83.2	1.7
	10	8.21±0.07	82.1	0.85

表2 不同PFOA检测方法性能对比
Table 2 Comparison of analytical performances of different PFOA detection methods

Detection method	Linear range	LOD	Sample pretreatment	Instrument requirements	Applicable characteristics
本文 Au@DA-AEPPS/MB SERS 传感	$1.0\times10^{-9}\sim1.0\times10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5个数量级)	$1.2\times10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	食品/水样仅甲醇-水超声萃取、滤膜过滤, 无固相萃取, 步骤极简	便携式微型拉曼光谱仪, 设备轻便、购置维护成本低	线性区间宽, 灵敏度高; 基底; 适配现场大批量筛查; 缺点为仅单一检测 PFOA
光还原银枝晶 SERS 基底 ^[19]	$0\sim250\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (仅1个数量级)	$15.89\text{ ppb}\approx 3.8\times10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	基底硅片旋涂、光还原制备; 样品与结晶紫探针混合静置	实验室共聚焦拉曼仪, 基底制备流程繁琐	依靠间接探针检测, 但灵敏度低、线性拟合效果差; 纯银纳米结构无稳定修饰层, 长期储存易团聚失效
液-液微界面离子转移电化学法 ^[20]	$30\sim250\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (仅1个数量级)	$1.2\times10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	水样简单调 pH 值, 含蛋白质、环糊精基质需额外解除络合干扰	电化学工作站+特制激光刻蚀微孔玻璃膜, 专用耗材易损耗	可便携式检测, 但线性窗口窄, 高低浓度样品需梯度稀释; 蛋白质、环糊精会络合 PFOA 造成信号大幅衰减, 基质耐受性差
在线 SPE-LC-MS/MS (水体) ^[21]	$4\sim400\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (仅2个数量级)	$0.6\sim2.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$	水样过滤、在线 WAX 固相萃取富集, 流程长, 易引入系统本底污染	超高效液相-三重四极杆串联质谱, 大型精密实验室设备, 成本极高	可同步定量 15 种 PFAS 组分, 定性定量准确度高; 仅能实验室检测, 无法现场筛查, 长链 PFAS 固相填料上强吸附回收率偏低
食品基质 LC-MS/MS ^[22]	LOQ $\sim 100\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ (2~3个数量级)	$0.25\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}\approx 6.0\times10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	均质、乙腈提取、氮吹浓缩、离线 WAX 固相萃取净化, 操作复杂	大型 UPLC-MS/MS, 需专业实验人员操作	适合多组分 PFAS 精准确证; 设备门槛高, 无法野外现场使用

3 结 论

本研究成功构建了 Au@DA-AEPPS 核壳纳米材料 SERS 传感器用于 PFOA 检测。通过多巴胺自聚合与 AEPPS 的交联反应, 在 Au NPs 表面修饰富含氨基的壳层, 不仅提高了纳米材料的稳定性, 还为 PFOA 的吸附提供了作用位点。以 MB 为信号分子, 基于 PFOA 与 MB 的离子对效应, 实现了对 PFOA 的间接灵敏检测。该方法具有检出限低 ($1.2\times10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、线性范围宽 ($1.0\times10^{-4}\sim10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、选择性好、重现性佳 (RSD=4.2%) 等优点, 成功应用于实际样品中 PFOA 的检测, 回收率满意。

参考文献:

[1] Zhu X, Li H, Luo Y, Li Y, Zhang J, Wang Z, Yang W, Li R. *Water Res.*, **2024**, 257: 121675.
[2] Sakurai T, Serizawa S, Isobe T, Kobayashi J, Kodama K, Kume G, Lee J H, Maki H, Imaizumi Y, Suzuki N, Horiguchi T, Morita M, Shiraishi H. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44 (11): 4110–4115.
[3] McDonough C A, Li W T, Bischel H N, De Silva A O, DeWitt J C. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56 (10): 6004–6013.
[4] Saito K, Uemura E, Ishizaki A, Kataoka H. *Anal. Chim. Acta*, **2010**, 658: 141–146.
[5] Cheng Z, Du L, Zhu P, Chen Q, Tan K. *Spectrochim. Acta A*, **2018**, 201: 281–287.
[6] Mann M M, Berger B W. *Sci. Rep.*, **2023**, 13: 15186.
[7] Chakraborty A, Tromer R, Yadav T P, Mukhopadhyay N K, Lahiri B, Rao R, Roy A K, Aich N, Woellner C F, Galvao D S, Tiwary C S. *J. Mater. Chem. A*, **2025**, 13: 38829–38839.
[8] Guo Y R, Zheng L, Li W Q, Chen X P, Cai Z X. *Talanta*, **2025**, 294: 128244.
[9] Khan S, Dasari V V, Paila B, Asok S, Nshimiyimana W, Bhatt C S, Korupalli C, Mishra A, Suresh A K. *Coord. Chem. Rev.*, **2025**, 543: 216925.
[10] Zhang L, Zhang T, Wu S, Li L, Li W, Wang L, Li W, Huang X, Li J, Lu R. *Colloids Surf. A*, **2024**, 703

- (2): 135356.
- [11] Gong Z, Qian L, Shao S, Fan B, Peng J, Lu K, Gao S. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 436: 135034.
- [12] Wang H J, Shen X Y, Li K, Wang S J, Ma Y L. *J. Instrum. Anal.* (王会菊, 沈小燕, 李康, 王守佳, 马玉龙. 分析测试学报), **2023**, 42 (4): 480-487.
- [13] Huang S S, Zeng Y B, Yang Y W, Li L. *J. Instrum. Anal.* (黄诗思, 曾延波, 杨义文, 李蕾. 分析测试学报), **2021**, 40 (10): 1446-1452.
- [14] Chandana P S, Unnikrishnan G. *J. Water Process Eng.*, **2025**, 75: 107419.
- [15] Zheng F, Ke W, Shi L, Liu H, Zhao Y. *Anal. Chem.*, **2019**, 91: 11812-11820.
- [16] Guo Z Y, Yao Q H, Zheng W H, Jiao R W, Zhang C, Zhang L, Ye T X, Chen X. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2022**, 414: 6393-6402.
- [17] Fang C, Megharaj M, Naidu R. *RSC Adv.*, **2016**, 6 (14): 11140-11145.
- [18] Rehman A U, Andreescu D, Tiwari S, Andreescu S. *Anal. Chem.*, **2024**, 96 (44): 17506-17516.
- [19] Wang X Y, Zhang W Y, Hu Y J, Song H Y, Zeeshan A, Ge C, Liu S B. *Spectrochim. Acta A*, **2024**, 31: 123932.
- [20] Lamichhane H B, Arrigan D W M. *Sens. Diagn.*, **2023**, 2: 938-947.
- [21] Liu X. *Water Purif. Technol.* (刘新. 净水技术), **2025**, 44 (1): 192-202.
- [22] Takayama T, Shingu A, Kato S, Nagatomo R, Tsutsumi T, Inoue K. *J. Food Compos. Anal.*, **2024**, 133: 106436.

(责任编辑: 盛文彦)