基于表面增强拉曼光谱技术测定聚亚苯基砜奶瓶中 4.4'-联苯二酚的迁移量

胡均鹏,奚晓翔,陈荣桥,梁明,冼燕萍^{*},吴玉銮,侯向昶,戴航

(广州质量监督检测研究院 a.广州市食品安全风险动态监测与预警研究中心

b.广州市食品安全检测技术重点实验室 c.广州市 NQI-质量安全科技协同创新中心,广州 511447)

摘要:目的 基于 Ag 纳米粒子(Ag nanoparticles, AgNPs)的表面增强拉曼光谱(Surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)技术,建立测定聚亚苯基砜奶瓶中 4,4'-联苯二酚迁移量的方法。方法 参照 GB 31604.1—2015、GB 5009.156—2016,对聚亚苯基砜奶瓶中 4,4'-联苯二酚的迁移行为进行研究,将获得的迁移液经 0.22 µm 滤膜过滤后,与 AgNPs 混合,然后进行 SERS 测试,并采用高效液相色谱法(High performance liquid chromatography, HPLC)进行验证。结果 所制备的 AgNPs 分布均匀、重现性好,针对 4,4'-联苯二酚的最低检测质量浓度可达 1 mg/L。在质量浓度范围 1~50 mg/L 内,1 278 cm⁻¹处的峰强度与 4,4'-联苯二酚的浓度具有良好的线性关系,相关系数为 0.990 4。在聚亚苯基砜奶瓶中 4,4'-联苯二酚的回收率为 88.6%~92.8%,相对偏差为 4.02%~6.50%,且与 HPLC 方法的结果基本一致。结论 该方法具有快速、准确、操作简单等优点,可为食品接触材料及制品中的 4,4'-联苯二酚检测提供技术参考。关键词:表面增强拉曼光谱;4,4'-联苯二酚;银纳米颗粒;聚亚苯基砜奶瓶;迁移量中图分类号:TS206.4 文献标志码:A 文章编号:1001-3563(2024)07-0130-07 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.07.017

Determination of 4,4'-Dihydroxybiphenyl Migration from Polyphenylene Sulfone Milk Bottles by Surface-enhanced Raman Spectroscopy

HU Junpeng, XI Xiaoxiang, CHEN Rongqiao, LIANG Ming, XIAN Yanping^{*}, WU Yuluan, HOU Xiangchang, DAI Hang

(a. Guangzhou City Research Center of Risk Dynamic Detection and Early Warning for Food Safety, b. Guangzhou City Key Laboratory of Detection Technology for Food Safety, c. Collaborative Innovation Center for NQI-Quality Safety of Guangzhou, Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 511447, China)

ABSTRACT: The work aims to establish a method for the rapid determination of 4,4'-Dihydroxybiphenyl migration from polyphenylene sulfone milk bottles by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) method based on Ag nanoparticles (AgNPs). The migration behavior of 4,4'-dihydroxybiphenyl in polyphenylene sulfone milk bottles was studied through GB 31604.1-2015 and GB 5009.156-2016 and the obtained solution was filtered by a 0.22 µm filter membrane, and mixed with AgNPs to perform SERS test. Then, the results were validated by high performance liquid chromatography (HPLC). The AgNPs prepared in this study showed uniform distribution of stable points and good reproducibility, and the lowest detectable concentration of 4,4'-dihydroxybiphenyl could reach 1 mg/L. The intensity of the characteristic peak (1 278 cm⁻¹) of 4,4'-dihydroxybiphenyl showed a good linear relationship with the mass concentration of 4,4-biphenyldiol in the range

收稿日期: 2023-12-08

基金项目:广州市市场监督管理局科技项目(2022kj02);广州市 NQI-质量安全科技协同创新中心项目(2023B04J0407) *通信作者

• 131 •

of 1-50 mg/L, and the correlation coefficient was 0.990 4. The recovery of 4,4'-dihydroxybiphenyl in milk bottles was 88.6%-92.8% with the relative deviations of 4.02%-6.50%, which was in good agreement with the HPLC. This method is rapid, accurate and user-friendly, and provides a technical reference for the determination of 4,4'-dihydroxybiphenyl in food contact materials and products.

KEY WORDS: surface-enhanced Raman spectroscopy; 4,4'-dihydroxybiphenyl; Ag nanoparticles; polyphenylene sulfone milk bottles; migration

聚亚苯基砜(Polyphenylene sulfone resins, PPSU) 是聚砜系列产品,广泛应用于医疗器械、汽车工业、 电子电气、化学工业、食品接触制品等领域^[1-2]。此 外,PPSU具有良好的耐高温性、力学性能、化学稳 定性、耐水解性、绝缘性能、高度透明性、耐磨性等, 且不含双酚 A,被视为一种理想的婴儿奶瓶材质^[3-6]。 4,4'-联苯二酚是 PPSU 塑料制品合成过程中的主要单 体,具有一定的雌激素活性和抗雄性激素活性,会刺 激眼睛和皮肤,接触量过大时还会影响呼吸道,老鼠 的口服半致死量为 4.92 g/kg^[7]。GB 4806.6—2016《食 品 安 全 标 准 食 品 接 触 用 塑 料 树 脂 》和 GB 9685—2016《食品接触材料及制品用添加剂使用标 准》中明确规定,将 PPSU 材质作为食品接触材料时, 其 4,4'-联苯二酚的特定迁移限量为 6 mg/kg。

目前,用于检测食品接触材料及制品中 4,4'-联苯 二酚迁移量的方法包括高效液相色谱法^[8-9]、液相色 谱串联质谱法^[10]等。这些方法准确可靠,具有良好的 灵敏度,但存在成本高、耗时长、操作程序繁琐等缺 点。SERS 方法具有操作简单、环境友好、检测周期 短、灵敏度高等优势,广泛应用于食品质量安全、环 境污染物监测、成分分析等领域^[11-13]。Atta 等^[14]以金 纳米星为表面增强拉曼基底,实现了水中多环芳烃的 检测,其检出限可达 1×10⁻⁴ mol/L。Tu 等^[15]制备了 Ag-SiO₂混合物,并将其作为增强基底,以检测塑料制 品中的邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP),其检出限 可达 8×10⁻⁹ mol/L。Sharipov 等^[16]设计了一种微流体纸 基 SERS 基底,并应用于塑料制品中双酚 A 和双酚 S 的 检测,其检出限分别为 6.8×10⁻⁷ mol/L 和 4.7×10⁻⁷ mol/L。

文中以银纳米颗粒为表面增强拉曼基底,建立 PPSU 奶瓶中的 4,4'-联苯二酚迁移量快速检测方法, 并参照 GB 5009.156—2016《食品安全国家标准 食品 接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》及 GB 31604.1—2015《食品安全国家标准 食品接触材料及 制品迁移试验通则》,开展 PPSU 奶瓶中 4,4'-联苯二 酚的迁移实验,旨在为监管部门实施产品质量监控、 保障消费者合法权益提供科学依据,为企业保障产品 质量、提升产品竞争力提供技术支持。

1 实验

1.1 仪器与试剂

主要仪器: DXR3xi 拉曼光谱仪, 美国 Thermo

公司;Waters ACQUITY 超高液相色谱仪,美国 Waters 公司;GeminiSEM 300 扫描电镜,德国卡尔-蔡司集 团;MS3 digital 涡旋混合器、RCT-5 digital 数显加热 磁力搅拌器,德国 IKA 公司;BCE551 电子天平,北 京赛多利斯有限公司;KQ-500E 超声波清洗器,昆山 舒美超声仪器公司;KDC-1044 离心机,安徽科大创新 股份有限公司;UV-2600 紫外可见光分光光度计,日本 岛津公司;Milli-Q 超纯水机,美国 Millpore 公司。

主要试剂:4,4'-联苯二酚标准品,纯度为99.9%, 上海安谱实验科技股份有限公司;甲醇、乙腈、乙醇, HPLC级,德国 Merk 公司;4-氨基苯硫酚,纯度>95%, 上海麦克林试剂公司;硝酸银、分析纯,上海阿拉丁 试剂有限公司;乙酸、柠檬酸钠,分析纯,广州化学 试剂厂;硅片,浙江立晶电子有限公司;0.22 μm的 微孔水膜,天津市津腾实验设备有限公司;实验用水 为超纯水。

1.2 标准溶液配制

称取 0.01 g 4,4'-联苯二酚于 100 mL 容量瓶中,用 适量甲醇溶解后,将其定容至刻度线,即得到 100 mg/L 的 4,4'-联苯二酚标准储备液。取适量的标准储备液,用 相应的食品模拟物稀释成适宜浓度的标准溶液,用于 后续的 SERS 光谱采集和 HPLC 分析。

1.3 迁移实验

参照 GB 31604.1—2015 的规定进行迁移试验。 分别选择水、体积分数 4%的乙酸溶液、体积分数 10% 的乙醇溶液、体积分数 20%的乙醇溶液、体积分数 50% 的乙醇溶液、体积分数 95%的乙醇溶液作为食品模拟 物。采用填充浸泡法处理 PPSU 材质的奶瓶,迁移条件 为 70 ℃下放置 2 h,反复迁移 3 次,随后将迁移液通过 0.22 μm 尼龙滤膜,用于 SERS 和 HPLC 的测定。

1.4 AgNPs 的制备

称取 90 mg 的硝酸银于 500 mL 超纯水中, 经充 分溶解后加热至沸腾, 加入 10 mL 柠檬酸钠溶液(质 量分数为 1%), 加热搅拌 1 h 后, 溶液变为灰绿色, 表明成功制备出 AgNPs。然后冷却至室温, 并在 4 ℃ 下避光储存。

1.5 AgNPs 的表征

紫外-可见吸收光谱表征:取一定量的 AgNPs 基

底,用超纯水稀释后,用分光光度计记录吸光度,波 长扫描范围为 200~800 nm,采样间隔为 0.5 nm。

形貌表征:取一定量的 AgNPs 基底,用超纯水 洗涤 3 次,超声分散 10 min,移取 10 μL 待测分散液 于导电胶上,在 45 ℃下烘干后,进行扫描电镜测试, 操作电压为 5 kV。

灵敏度:将 20 μ L的 AgNPs 与 100 μ L 不同浓度的 4-氨基苯硫酚(4-Aminothiophenol,4-ATP)标准 溶液混合后,避光反应 30 min,然后用 1 mm 毛细管 吸取混合液,用于 SERS 检测。

重现性:制备 6 批次 AgNPs,将 20 μL 的 AgNPs 与 100 μL 4-ATP 标准溶液($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)避光反应 30 min 后,用1 mm 毛细管吸取混合液,用于 SERS 检测。每批次随机采集 10 个点的拉曼光谱,用于重 现性分析。

1.6 SERS 测定奶瓶中 4,4'-联苯二酚的迁 移量

吸取 100 μL 待测迁移液,与 20 μL AgNPs 混合, 涡旋 30 s,静置 10 min。吸取 10 μL 上述混合液于洁 净的硅片上,经自然风干后,采集待测迁移液的 SERS 光谱。每个样本随机挑选 6 个测试点,用 OMNIC 软 件对光谱数据进行光滑、扣背景等处理,并计算其平 均光谱数据。

1.7 仪器条件

1.7.1 光谱条件

激发波长为 532 nm,激光功率为 2 mW,光谱扫描 范围为 100~2 500 cm⁻¹,积分时间为 1 s,积分次数为 10。每份样本采集 6 次光谱数据,得到平均光谱。

1.7.2 色谱条件

采用 AQ-C18 色谱柱 (150 mm× 2.1 mm, 3 μm), 流 动相为 V(甲醇): V(水)=60:40, 流速为 1.0 mL/min, 柱温为40 ℃, 进样量为20 μL, 检测波长为262 nm, 采 用 PDA 检测器。

2 结果与讨论

2.1 AgNPs 的形貌及 SERS 活性

2.1.1 形貌表征

由图 1a 可知, AgNPs 的最大吸收波长为 429 nm, 这是由 AgNPs表面等离子体共振引起的特征紫外--可 见波段。表明 AgNPs 溶胶中无团聚或沉淀,纳米颗 粒呈单分散状态^[17]。银纳米颗粒的扫描电镜图如图 1b 所示, AgNPs 主要呈球形,整体颗粒分布较均匀, 粒径大多分布在 30~50 nm。表明此次制备的 AgNPs 较稳定,能实现较好的拉曼信号放大效应。

2.1.2 灵敏度

由于 4-ATP 分子中含有巯基 (-SH), 它可以与 AgNPs 以 Ag-S 键有效结合,是评价拉曼基底活性的 常用探针分子,因此这里以 4-ATP 为探针分子,考察 AgNPs 的灵敏度。由图 2 可知,在 600~2 000 cm⁻¹ 内可以观察到 4-ATP 有多个拉曼峰,其中位于1073、 1 143、1 191、1 307、1 390、1 436、1 577 cm⁻¹ 处的 7 个峰较明显,其拉曼特征峰归属如下:1073 cm⁻¹为 C-S的拉伸振动, 1143、1191 cm⁻¹均为 C-H的弯 曲振动, 1 307 cm⁻¹为 C--C 的面外弯曲振动和 C--H 的弯曲振动, 1 390 cm⁻¹为 C-H 的面内弯曲振动和 C--C 的拉伸振动, 1 436 cm⁻¹ 为 C--C 拉伸振动和 C--H的面外弯曲振动, 1 577 cm⁻¹为 C--C 的拉伸振 动^[18-19]。从图 2 中还可知,随着 4-ATP 浓度的降低, 4-ATP 分子特征峰的响应强度也随之降低。当 4-ATP 的浓度降到 1×10⁻⁹ mol/L 时,仍能观察到明显的特征 峰,表明制备的 AgNPs 具有超高的灵敏度,是一种 性能较好的 SERS 基底,可作为增强基底用于 4,4'-联苯二酚的测定。



图 1 AgNPs 的紫外-可见吸收光谱(a)和扫描电镜图(b) Fig.1 Ultraviolet and visible absorption spectra (a) and SEM image (b) of AgNPs



图 2 不同浓度 4-ATP (1×10⁻³~1×10⁻⁹ mol/L) 吸附在 AgNPs 上的 SERS 光谱 Fig.2 SERS spectra of 4-ATP adsorbed on Ag NP films with different concentrations ranging from 1×10⁻³ mol/L to 1×10⁻⁹ mol/L

2.1.3 重现性

为了评价 AgNPs 基底的重现性,选取浓度为 1×10⁻⁴ mol/L 的 4-ATP 溶液为探针,对不同批次的 AgNPs 进行重现性测试。这里制备了 6 批次 AgNPs, 每批次采集 10 次 4-ATP 的拉曼光谱,随机选取了 30 组 4-ATP 的拉曼光谱,结果如图 3 所示。针对 1 436 cm⁻¹ 处的特征拉曼峰进行了统计分析, 30 组拉曼强度范围 为 20 608~26 869,样本的平均值为 23 427.6,标准偏 差为 1 908.8,相对标准偏差为 8.14%^[20]。在通常情 况下,当不同批次间增强基底结果的 RSD 值小于 20% 时,可认为该基底的可重现性好、信号稳定,可应用 于实际样品的 4,4'-联苯二酚快速检测。

2.2 4,4'-联苯二酚的普通拉曼和表面增强 拉曼光谱对比

4,4'-联苯二酚标准溶液(10 mg/L)吸附在 AgNPs 上的 SERS 光谱如图 4 中 I 所示, 4,4'-联苯二酚固体 粉末和 4,4'-联苯二酚标准溶液(10 mg/L)的普通拉 曼光谱图如图 4 中 II~III 所示,纯水的普通拉曼光谱 图如图 4 中 IV 所示。由图 4 可知,纯水的 SERS 出 峰位置与 4,4'-联苯二酚的谱峰位置不重合,由此可见 4,4'-联苯二酚的拉曼谱峰不会受到纯水的干扰。在 4,4'-联苯二酚溶液的 SERS 谱图中,拉曼谱峰较多且 强度较高,说明制备的 AgNPs 能明显增强 4,4'-联苯 二酚分子的拉曼信号。

2.3 基于 SERS 技术测定 PPSU 奶瓶中 4.4'-联苯二酚的迁移量

从图 5 可以看出, 4,4'-联苯二酚的主要拉曼光谱 峰为对位取代苯特有的骨架振动。在 844 cm⁻¹ 处为 C--C 骨架伸缩振动, 在 1 187 cm⁻¹ 处为=C--H 弯曲振 动, 在 1 598、1 611 cm⁻¹ 处为环拉伸振动, 在 1 278 cm⁻¹







图 4 10 mg/L 4,4'-联苯二酚的 SERS 图谱(a)及 4,4'-联苯二酚固体粉末(b)、10 mg/L 4,4'-联苯 二酚(c)、纯水(d)的普通拉曼图谱 Fig.4 SERS of 10 mg/L 4,4'-dihydroxybiphenyl standard solution (a) and ordinary Raman spectra of 4,4 '-dihydroxybiphenyl solid powder (b) and 4,4'-dihydroxybiphenyl standard solution (c) and H₂O (d)

处为 C-H 平面外弯曲振动^[21],这些光谱峰的信号明显 增强,将其认定为 4,4'-联苯二酚的定性峰。在 1 278 cm⁻¹ 处的振幅较大,且附近无明显干扰峰,将其作为 4,4'-联苯二酚的定量峰。以 4,4'-联苯二酚的质量浓度 (*X*, mg/L)为横坐标,以 1 278 cm⁻¹处的拉曼强 度(*Y*)为纵坐标,建立线性回归方程,得到标准曲 线方程: *Y*=202.77*X*+545.34,相关系数为 0.990 4。 表明 4,4'-联苯二酚溶液在 1~50 mg/L 范围内线性良 好,且最低检测值在 GB 4806.6—2016 中规定的迁 移量限值内。



图 5 不同浓度 4,4'-联苯二酚吸附在 AgNPs 上的 SERS 光谱 Fig.5 SERS spectra of 4,4'-dihydroxybiphenyl with different concentrations adsorbed on AgNPs

为了验证 SERS 检测技术的准确性和灵敏度,取不含 4,4'-联苯二酚的 PPSU 奶瓶作为加标样品,按照 1.3 节的方法处理样品,通过建立的 SERS 方法开展加标实验,结果如表 1 所示。由表 1 可知,加标回收 率为 88.6%~92.8%,相对偏差为 4.02%~6.50%,符合方法学验证要求。

SERS 测定结果与 HPLC 检测方法的 比较

HPLC 是目前检测 4,4'-联苯二酚常用的方法,其 应用较广泛,但在多样品检测时存在耗时长的缺点。 相较于 HPLC 方法,SERS 方法操作更简单、检测过 程更快。在样品准备完成后,可在 30 s内完成样品 光谱的采集,而在 HPLC 方法中,单样品的采集需要 10 min 左右。同时,SERS 方法只需很少的有机试剂, 符合绿色环保、环境友好的理念。为了验证文中建立 的 SERS 方法的可靠性,以 PPSU 奶瓶为实验样品,

在体积分数为 50%的乙醇食品模拟液进行加标回收 实验,加标水平为1、5、10 mg/L,每个水平进行6 次平行试验。分别采用文中建立的 SERS 方法和 HPLC 方法对 4,4'-联苯二酚的迁移量进行检测,并对 比2种检测方法的结果。4,4'-联苯二酚标准溶液的液 相色谱图如图 6 所示, 4.4'-联苯二酚的最大吸收波长 为 262 nm, 保留时间为 5.6 min。从表 2 可以看出, SERS 方法的测定结果与 HPLC 方法的结果基本一 致;对比2种方法的相对偏差结果可知,HPLC方法 更稳定。分析原因: SERS 方法是一种振动光谱技术, 其增强效果取决于化学效应(电荷转移)和电磁效应 (由等离子体共振产生)。激光刺激金属衬底中的电 子,从而产生表面等离子体共振。其中,局域电场释 放电子,影响键的振动,使化合物中的基团或键的拉 曼强度得以增强,基底的形貌及基底与化合物的作用 都会对检测结果产生影响。与 HPLC 相比,采用 SERS 方法测定的相对偏差(RSD)均更高,但能满足检测 要求,与相关的文献报道基本一致^[22]。相较于传统的 HPLC 方法, SERS 方法的检测周期更快、操作更简 单,且能提供可靠的定性和定量结果。

2.5 实际样品检测

利用文中建立的检测方法对市售 5 种品牌的 PPSU奶瓶进行测试,加入体积分数分别为 4%、10%、 20%、50%、95%的乙醇食品模拟液,直至最大刻度 处,在 70℃下放置 2 h,反复迁移 3 次,取最后一次 的迁移模拟液。按照文中建立的方法进行测定,均未 检出 4,4′-联苯二酚。为了进一步考察实际样品中其他 化合物的干扰情况,开展了双酚 A、双酚 F 和双酚 AF 等结构类似物对 4-4 联苯二酚的干扰实验,结果 如图 7 所示。由图 7 可知,当选取 1 278 cm⁻¹的拉曼 位移为特征峰时,其结构类似物的响应强度可以忽略 不计,表明该方法的特异性较好,能初步避免假阳性 结果。

		-			· · ·		
食品模拟物	1 mg/L		5 mg/L		10 mg/L		
-	回收率/%	RSD 值/%	回收率/%	RSD 值/%	回收率/%	RSD 值/%	
水	90.2	6.50	89.6	5.92	90.2	4.32	
乙酸溶液(4%)	88.6	6.06	89.2	5.78	91.6	5.69	
乙醇溶液(10%)	88.9	5.48	90.6	4.69	92.6	4.86	
乙醇溶液(20%)	89.4	5.62	91.2	5.26	91.2	4.19	
乙醇溶液(50%)	91.2	5.86	90.8	5.39	92.5	4.13	
乙醇溶液(95%)	90.8	5.75	91.6	5.85	92.8	4.02	

表 1 各食品模拟物中的回收率和精密度结果(n=6) Tab.1 Recoveries and precision results in each food simulants (n=6)

注: 食品模拟物中百分数均指乙醇溶液的体积分数。



图 6 4,4'-联苯二酚标准溶液的色谱 Fig.6 Chromatogram of 4,4'-biphenediol standard solutions



Tab.2 Comparison between SERS and HPLC method for the determination of 4,4'-dihydroxybiphenyl migration from PPSU milk bottles

加标水平/ - (mg·L ⁻¹)	SEF	RS	HPLC		
	迁移量/	RSD 值	迁移量/	RSD 值	
	$(mg \cdot L^{-1})$	(<i>n</i> =6)/%	$(mg \cdot L^{-1})$	(<i>n</i> =6)/%	
1	0.98	4.21	1.02	2.52	
5	4.96	5.08	5.04	3.08	
10	9.82	4.96	9.92	3.69	



图 7 4-4 联苯二酚(10 mg/L)及结构类似物 (40 mg/L)在1278 cm⁻¹处的 SERS 强度 Fig.7 SERS intensity at 1278 cm⁻¹ of 4,4'-dihydroxybiphenyl (10 mg/L) and analogs (40 mg/L)

3 结论

以AgNPs为增强基底,建立了PPSU奶瓶中4,4'-联苯二酚迁移量的表面增强拉曼光谱检测方法,并对 AgNPs 基底的 SERS 性能进行了考察评价。制备的 AgNPs 在灵敏度、重现性和均匀性上均有出色表现。 以1278 cm⁻¹处的吸收峰为定量峰,建立4,4'-联苯二 酚的定量分析方法,结果表明,4,4'-联苯二酚溶液在 1~50 mg/L 范围内线性良好,满足奶瓶中 4,4'-联苯二 酚迁移量的测定要求。文中提出的 SERS 方法耗时短, 可大大缩短检测周期,可用于食品接触材料中 4.4'-联苯二酚的快速检测,其最低检测浓度为1 mg/kg, 满足国家标准规定的特定迁移限量要求。还可通过制 备高活性的基底, 增大热点区域, 从而提高表面等离 子体共振,达到提高灵敏度的目的。另外,银纳米颗 粒在存储过程中容易聚沉,可以制备相应核壳结构的 增强基底来提高稳定性,扩大 SERS 技术在食品接触 材料中风险化合物检测中的应用范围。

参考文献:

- FENG Y N, HAN G, ZHANG L L, et al. Rheology and Phase Inversion Behavior of Polyphenylenesulfone (PPSU) and Sulfonated PPSU for Membrane Formation[J]. Polymer, 2016, 99: 72-82.
- [2] 陈沙,朱作为,李晴,等. 重复使用的 PPSU 材料的婴 幼儿奶瓶中邻苯二甲酸酯类迁移规律分析[J]. 现代食品,2020(10): 148-152.

CHEN S, ZHU Z W, LI Q, et al. Analysis of the Migration of Phthalates in Infant Feeding Bottles Made of Recycled PPSU Material[J]. Modern Food, 2020(10): 148-152.

- [3] ECKARDT M, GREB A, SIMAT T J. Polyphenylsulfone (PPSU) for Baby Bottles: A Comprehensive Assessment on Polymer-Related Non-Intentionally Added Substances (NIAS)[J]. Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2018, 35(7): 1421-1437.
- [4] 钱凯,金莉莉,时惠莲,等.聚苯砜婴幼儿奶瓶中潜 在迁移物的分析与检测[J]. 塑料科技,2023,51(3): 94-98.

QIAN K, JIN L L, SHI H L, et al. Analysis and Detection of Potential Migrations in Polyphenylsulfone for Baby Bottles[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(3): 94-98.

[5] ZHENG X Y, PU Z J, HU L Q, et al. Synthesis and Properties of High Performance Polysulfone Resin with Low Dielectric Constant and Dielectric Loss[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(19): 18168-18176.

- [6] ZHAO N, LIU T, LIU Z Z, et al. Synthesis and Properties of Sulfonated Biphenyl Poly(Ether Sulfone) and Its Mixed-Matrix Membranes Containing Carbon Nanotubes for Gas Separation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(29): e44995.
- [7] 赵镭,李文慧,李洁君,等. HPLC 法测定 4,4'-联苯二 酚和 4,4'-二氯二苯砜迁移量[J]. 食品工业, 2021, 42(4):471-474.

ZHAO L, LI W H, LI J J, et al. Determination of Migration of 4,4'-Biphenyldiphenol and 4,4'-Dichlorodiphenyl Sulfone by HPLC[J]. The Food Industry, 2021, 42(4): 471-474.

[8] 李宁, 王丹, 张小明, 等. HPLC 测定塑料食品接触材 料中 4, 4'-联苯二酚和 4,4'-二氯二苯砜迁移量[J]. 现 代食品, 2020(17): 174-178.

LI N, WANG D, ZHANG X M, et al. Determination of 4, 4'-Bisphenol and 4,4'-Dichlorodiphenyl Sulfone in Plastic Food Contact Materials by HPLC[J]. Modern Food, 2020(17): 174-178.

[9] 望秀丽,全王榫,管理.超高效液相色谱法测定食品 接触材料制品中1,1'-磺酰基二(4-氯苯)和4,4'-联苯二 酚的迁移量[J].理化检验-化学分册,2023,59(8): 911-916.

WANG X L, QUAN W S, GUAN L. Determination of Migration of 1, 1'-Sulfonylbis(4-Chlorobenzene)and 4, 4'-Dihydroxybiphenyl in Food Contact Material Products by Ultra-High Performance Liquid Chromatography[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B (Chemical Analysis)), 2023, 59(8): 911-916.

- [10] 白泽清. UPLC-MS/MS 法测定聚亚苯基砜奶瓶 4,4'-联苯二酚迁移量[J]. 包装工程, 2022, 43(19): 167-172.
 BAI Z Q. Determination of 4,4'-Dihydroxybiphenyl Migrated from Polyphenylene Sulfone Feeding-Bottles by UPLC-MS/MS[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(19): 167-172.
- [11] WU L, TANG X M, WU T, et al. A Review on Current Progress of Raman-Based Techniques in Food Safety: From Normal Raman Spectroscopy to SESORS[J]. Food Research International, 2023, 169: 112944.
- [12] GUO Z M, WU X C, JAYAN H, et al. Recent Developments and Applications of Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy in Safety Detection of Fruits and Vegetables[J]. Food Chemistry, 2024, 434: 137469.

- [13] CHEN Q, WANG J M, YAO F Q, et al. A Review of Recent Progress in the Application of Raman Spectroscopy and SERS Detection of Microplastics and Derivatives[J]. Mikrochimica Acta, 2023, 190(12): 465.
- [14] ATTA S, LI J Q, VO-DINH T. Multiplex SERS Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Pollutants in Water Samples Using Gold Nanostars and Machine Learning Analysis[J]. Analyst, 2023, 148(20): 5105-5116.
- [15] TU D D, GARZA J T, COTÉ G L. A SERS Aptasensor for Sensitive and Selective Detection of Bis (2-Ethylhexyl) Phthalate[J]. RSC Advances, 2019, 9(5): 2618-2625.
- [16] SHARIPOV M, JU T J, AZIZOV S, et al. Novel Molecularly Imprinted Nanogel Modified Microfluidic Paper-Based SERS Substrate for Simultaneous Detection of Bisphenol a and Bisphenol S Traces in Plastics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 461: 132561.
- [17] CHEN X, WANG D H, LI J, et al. A Spectroscopic Approach to Detect and Quantify Phosmet Residues in Oolong Tea by Surface-Enhanced Raman Scattering and Silver Nanoparticle Substrate[J]. Food Chemistry, 2020, 312: 126016.
- [18] SUN C B, CHEN T K, RUAN W D, et al. A Simple Strategy to Improve the Sensitivity of Probe Molecules on SERS Substrates[J]. Talanta, 2019, 195: 221-228.
- [19] LIU J, SI T T, ZHANG Z L. Mussel-Inspired Immobilization of Silver Nanoparticles Toward Sponge for Rapid Swabbing Extraction and SERS Detection of Trace Inorganic Explosives[J]. Talanta, 2019, 204: 189-197.
- [20] HUSSAIN N, PU H B, SUN D W. Core Size Optimized Silver Coated Gold Nanoparticles for Rapid Screening of Tricyclazole and Thiram Residues in Pear Extracts Using SERS[J]. Food Chemistry, 2021, 350: 129025.
- [21] 汪仕韬. 表面增强拉曼光谱法检测双酚 A 的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2010: 14-16.
 WANG S T. Detection of BPA by Surface-Enhanced Raman Scattering[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2010: 14-16.
- [22] 阳能静,朱浩帆,韦庆益,等.基于 Fe₃O₄@MIL-100(Fe)@Ag NPs的三唑磷 SERS 检测方法[J]. 食品科学, 2023, 44(12): 376-384.
 YANG N J, ZHU H F, WEI Q Y, et al. Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Triazophos Based on Fe₃O₄@MIL-100(Fe)@Ag NPs[J]. Food Science, 2023, 44(12): 376-384.