

改性表面增强拉曼基底对几种重金属的定量检测

谭 雄^{1,4}, 刘显波², 白红杰³, 崔旭东⁴, 刘 彤^{1, 5}

(1. 西南科技大学国防科技学院, 绵阳 621010; 2. 四川大学物理学院, 成都 610065;
3. 四川警察学院, 泸州 646000; 4. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900;
5. 中国工程物理研究院总体工程研究所, 绵阳 621900)

摘 要: 重金属离子对水质及其应用有着严重的影响, 开发高选择性及灵敏度的重金属离子检测平台在水资源保护中有着重要的意义. 采用 4-巯基苯甲酸功能化金纳米粒子为载体制备的表面增强拉曼(SERS)溶胶基底, 对水溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 As^{3+} 等重金属离子具有较强的选择性和较高的灵敏度. 实验发现, SERS 基底对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 As^{3+} 的拉曼检测光谱在 1 047、1 075、1 587 cm^{-1} 附近有着明显的振动频带位移及峰强变化. 通过对溶胶基底优化得到了性能优异的增强基底, 能够实现对 3 种重金属离子的区分, 对重金属的检出限可达 0.1 mg/L, 并在 0.5~100 mg/L 范围呈线性关系, 并成功的对真实水样中 Pb^{2+} 进行了加标验证实验. 该基底提供了一个快速、便捷的重金属鉴别检测方法, 且具有较好的增强效果和重金属定量分析能力, 为水中重金属离子的高效检测提供了有效手段.

关键词: 重金属检测; 4-巯基苯甲酸; 表面增强拉曼光谱; 定量分析

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2021.015002

Quantitative detection of several heavy metals by
modified surface enhanced Raman substrate

TAN Xiong^{1,4}, LIU Xian-Bo², BAI Hong-Jie³, CUI Xu-Dong⁴, LIU Tong^{1, 5}

(1. College of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
2. College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. Sichuan Police College, Luzhou 646000, China;
4. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;
5. Institute of General Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Heavy metal ions have a serious impact on water quality and its application, and the development of a highly selective and sensitive detection platform for heavy metal ions has great significance in the water resources protection. The surface-enhanced Raman (SERS) sol substrate was prepared by using 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) to modified gold nanoparticles as a carrier, which has strong selectivity and high sensitivity to heavy metal ions such as Pb^{2+} , Cd^{2+} , and As^{3+} in aqueous solution. The experiments found that the Raman detection spectra of Pb^{2+} , Cd^{2+} and As^{3+} by the SERS substrate have obvious shifts in vibration frequency bands and peak intensities near 1 046, 1 075, and 1 587 cm^{-1} . An optimized enhanced substrate was obtained by optimizing the sol-substrate, which can distinguish three kinds of heavy metal ions. The detection limit for heavy metal ions can reach 0.1 mg/L, and it has a linear relationship in the range of 0.5~100 mg/L. A standard addition verification experiment was per-

收稿日期: 2020-01-13
作者简介: 谭雄(1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为光谱技术. E-mail: 645966365@qq.com
通讯作者: 崔旭东. E-mail: xudcui@163.com

formed on Pb^{2+} in real water samples. This substrate provides a fast and convenient method for heavy metal identification and detection with better enhancement effect and heavy metal quantitative analysis ability, and provides an effective means for the efficient detection of heavy metal ions in water.

Keywords: Heavy metal detection; 4-mercaptobenzoic acid; Surface-enhanced Raman spectroscopy; Quantitative analysis

1 引 言

除少部分金属离子对人类有益外,绝大多数重金属离子都对人体健康有着严重危害^[1],其中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 As^{3+} 等重金属离子污染范围最广、危害极大^[2-3],尤其是在水体中. 长期摄入超标重金属离子会导致功能系统障碍、神经损害、器官衰竭以及组织病变等^[4-5]. 当前基于灵敏和选择性检测重金属的常规方法主要包括原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子质谱技术(ICP-MS)、高效液相色谱法(HPLC)及光谱^[6-7]等技术,这些方法虽然表现出良好的检测效果,但存在样品前处理繁琐、检测速度慢、检测成本高等问题. 为了克服这些困难,基于电化学分析法、比色分析法和生物传感法^[8-10]等快速检测技术得到应用,但仍然存在前处理过程复杂、过程不稳定、选择性差、灵敏度低等问题,限制了这些方法在现场检测中的广泛应用. 因此,有必要研发一种快速便捷、经济有效的检测方法或平台用于重金属离子的现场检测和安全监测. 表面增强拉曼光谱(SERS)技术具有检测快速、操作简便、设备简单及灵敏度高等优点,是近年来发展起来的具有巨大潜力的快速检测手段^[11-12],有望解决上述问题,实现重金属的便捷检测. SERS 技术是利用分子非弹性散射指纹信号及贵金属基底增强作用获得微量物质的特征信息的一种检测技术,已在材料、医药^[13]、食品、安全等领域展现出独特的应用优势和前景^[14].

SERS 技术在重金属离子检测应用中也得到了迅速发展^[15-16],利用探针分子改性基底解决了重金属离子不具备拉曼活性的问题^[17-18],借助探针分子吸附重金属离子实现了间接检测. 袁亚仙等^[19]在抛光金片上修饰对巯基化合物,通过构建三明治结构实现了铜离子的检出;胡宝鑫等^[20]利用巯基丙烷磺酸钠修饰银纳米的表面增强拉曼基底检测汞离子,通过检测拉曼光谱相对强度的变化,实现了汞离子浓度在 $0.005\sim0.1\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的线性定量检测;Tan 等^[21]以 2-巯基异烟酸改性金纳米为载体制备了 SERS 传感器,用于检测水中的重

金属离子,以波峰强度比变化为指标进行定性定量分析,取得了较好的效果;刘海霞等^[22]利用化学沉积法在钢丝球表面沉积金纳米粒子,以 1,8-辛二硫醇修饰并用于铅和镉离子的拉曼检测. 表面增强拉曼技术在重金属检测研究中得到了广泛关注,但目前仍存在基底稳定性差、增强效果不佳、检测离子种类单一、线性范围较窄等问题亟待优化或解决.

本文利用巯基化合物修饰金纳米粒子构建具有良好分散性及增强效果的重金属检测平台,并优化溶胶基底性能,用于对铅、镉、砷三种重金属离子的定量检测分析. 实验制备了用于改性的球形金纳米粒子^[23-24],并优化金纳米粒子的增强效果及稳定性,制备了由巯基苯甲酸(4-MBA)探针分子改性的金纳米球增强基底. 如图 1 所示,巯基苯甲酸的巯基键与金纳米表面形成具有强相互作用的 Au-S 键^[25-27],暴露在外的羧基与重金属离子特异性结合形成新键,使金纳米粒子发生团聚从而导致 SERS 的变化^[28-29],得到拉曼信号增强及特征峰变化,进而根据峰位及强度确定离子种类和浓度. 该方法优化了改性基底的制备条件,实现了对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 As^{3+} 三种重金属的判别区分,基底检出限可

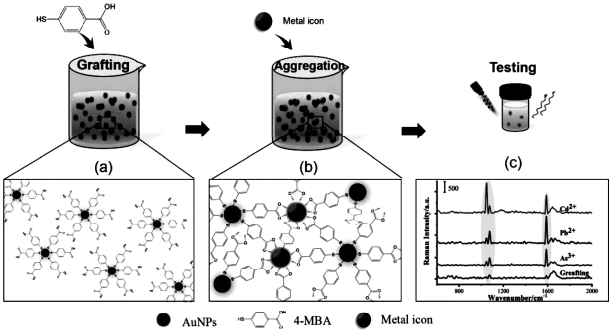


图 1 改性金溶胶增强基底制备原理及检测示意图
Fig. 1 Preparation and detection mechanism of modified AuNPs-solution enhanced substrate

达 0.1 mg/L ,并在 $0.5\sim100\text{ mg/L}$ 范围内对三种重金属离子都呈现良好的线性定量关系. 与其他方法相比,该方法具有更好的选择性和优异增强效果,且线性相关性良好.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

使用磁力加热搅拌器、恒温干燥箱、超声清洗机、高速离心机及优普超纯水机进行基底的制备,并用 EVOLUTION201 型紫外分光光度计、JEM2100F 型透射电子显微镜、IDRAMAN-Micro532 型拉曼光谱仪进行表征和测试;主要用到的试剂包括氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{-Cit} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$),巯基苯甲酸(4-MBA)及砷、铅、镉离子的标准溶液。

2.2 金纳米球溶胶的合成

根据柠檬酸钠还原法^[30-31]制备金溶胶,过程如下:1 mL 1 wt% 的 HAuCl_4 溶液加入 99 mL 纯水中加热搅拌至沸,迅速加入一定量新鲜配制的 1 wt% 柠檬酸钠溶液,观察到溶液变成灰黑色,继续搅拌加热 30 min 得到酒红色溶液,调节还原剂用量及反应时间实现金溶胶粒径大小和均一性的调控,自然冷却离心并在低温条件下避光保存。

2.3 改性增强基底的制备

取上述制备的金溶胶 20 mL,加入 1 mmol/L 的 4-MBA 醇溶液 1 mL 和超纯水 20 mL,振荡反应 1 h 并静置孵育 5 h 以上。如图 1(a)所示 4-MBA 修饰到了金纳米粒子表面,改性后金溶胶的紫外可见光谱(如图 2(a))吸收峰发生红移,可知金纳米粒子的粒径变大,说明 4-MBA 修饰在了金纳米表面,同时优化制备过程提升基底性能,最后将改性 SERS 基底在 4 °C 条件下避光保存。

2.4 增强基底对重金属离子的拉曼检测

重金属离子与改性增强基底结合改变了探针分子 4-MBA 的化学键及金纳米粒子的聚集状态,从而可以获得相应的特征拉曼变化信号,如图 1(b)(c)。将制备的金溶胶增强基底与不同重金属离子标准溶液等体积混合,一定时间后进行拉曼光谱的检测,选择激光功率 40 mW、积分时间 5 s 和积分次数 10 次,对不同重金属离子及不同浓度时进行拉曼检测,并对光谱及特征峰进行拟合处理和分析。

3 结果与分析

3.1 优化前后增强基底对重金属离子的拉曼响应

优化前,所制备的改性增强(SERS)基底对重金属 Pb^{2+} 的拉曼响应检测如图 2(b)所示,同空白样相比,当 Pb^{2+} 浓度达到 5 mg/L 时,在 1 049 及 1 587 cm^{-1} 处引起峰强的变化,说明 4-MBA 改性

的 SERS 基底对重金属离子具有响应能力,但因乙醇溶剂峰与探针分子的特征峰重叠,致使 4-MBA 特征不稳定,干扰了对峰的分析。调节还原剂用量和反应时间等对基底进行了优化,进一步去除干扰、改善改性 SERS 基底的增强效果和稳定性,如图 2(a)(c)获得了形貌及粒径较统一的金纳米粒子溶胶,UV-Vis 及 TEM 图像,粒径范围 30 nm 左右,改性基底增强及稳定效果得到进一步提升。主要优化结果为柠檬酸钠与氯金酸的摩尔比 $MR=2$ 、反应时间 $t=18$ min,改性后在 3 000 r/min 条件下离心 2~3 次,去除过量的探针分子及乙醇溶剂,浓缩溶胶、减少干扰。

优化后,改性 SERS 基底对重金属 Pb^{2+} 的拉曼响应光谱中已无乙醇峰的干扰且存在 4-MBA 的特征峰,如图 2(b),并在 Pb^{2+} 浓度为 0.1 mg/L 的时观察到了拉曼峰强的变化。0.5 mg/L 时峰强的变化更为明显,证实了优化后的改性基底增强效果得到了显著提升。同时,分别表征了 4-MBA 粉末、金溶胶、改性 SERS 基底及基底对不同重金属离子的响应效果,由图 2(d)可知,在 4-MBA 的拉曼光谱中,915 cm^{-1} 归属于 S-H 键的振动峰,1 077 cm^{-1} 处的拉曼峰为苯环取代基的敏感伸缩振动峰,1 178 cm^{-1} 处的峰归属于 C-H 变形振动峰,位于 1 581 cm^{-1} 归属为 C-C 伸缩振动峰;而金纳米溶胶几乎无拉曼峰,当 4-MBA 修饰 AuNPs 后,位于 915 cm^{-1} 的 S-H 振动峰消失,说明硫和金纳米已发生相互作用,且在与金溶胶接枝后 1 075 和 1 583 cm^{-1} 处重新出现了特征峰;改性 SERS 基底与不同重金属离子混合后,拉曼光谱中出现了 1 047 cm^{-1} 附近的新特征峰及 1 075、1 587 cm^{-1} 峰的位移和增强,通过特征峰的变化关系即可实现对重金属离子的判别和定量检测,说明优化后得到的 SERS 基底具有对重金属离子良好的检测能力。

3.2 重金属离子的拉曼定量检测与拟合分析

制备的改性 SERS 基底分别与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 As^{3+} 三种重金属离子标准溶液的稀释溶液等体积混合进行拉曼检测。如图 3 所示,分别为改性 SERS 基底与不同重金属离子在不同浓度混合时的拉曼光谱检测结果及其相应波数的线性拟合,对三种重金属离子的检出限能够达到了 0.1 mg/L;在 1 049、1 047、1 045、1 075 及 1 587 cm^{-1} 处引起了明显的特征峰变化;并且在浓度范围为 0.5~100 mg/L 时,特征峰强度与浓度呈现出良好的线性关系。

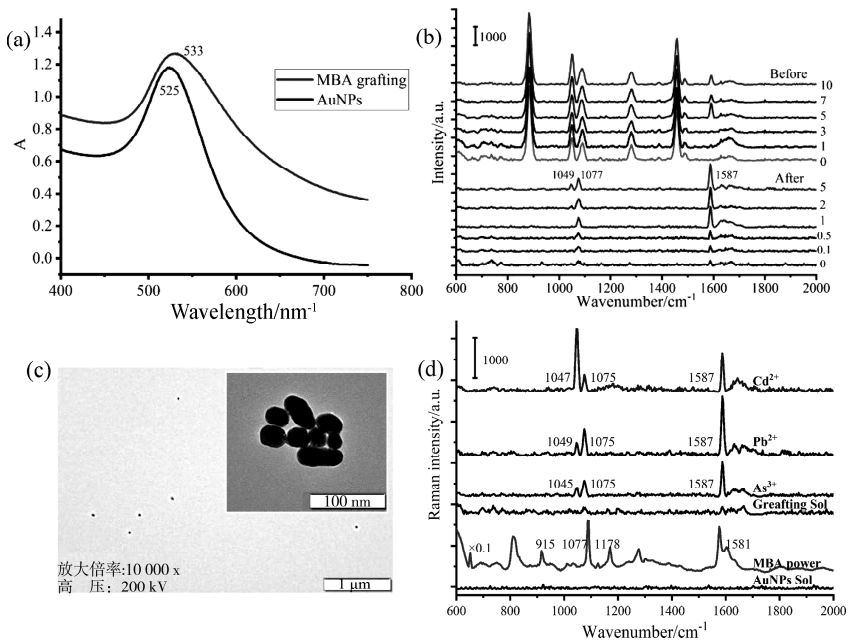


图 2 改性 SERS 基底对重金属离子的表征及拉曼响应检测

(a) 金溶胶改性前后 UV-Vis 光谱; (b) 优化前后 SERS 基底对 Pb^{2+} 的梯度响应; (c) 金纳米粒子的 TEM 图像; (d) 金溶胶、4-MBA 粉末、基底及 5 mg/L 的重金属 SERS 检测的拉曼光谱。

Fig. 2 Characterizations and Raman responses of heavy metal ions to modification SERS substrates
(a) UV-Vis spectra before and after AuNPs-sol modification; (b) Gradient response of SERS substrate to Pb^{2+} before and after optimization; (c) SEM image of gold nanoparticles; (d) AuNPs-sol, 4-MBA powder. Raman spectroscopy of substrate and heavy metal SERS detection in 5 mg/L.

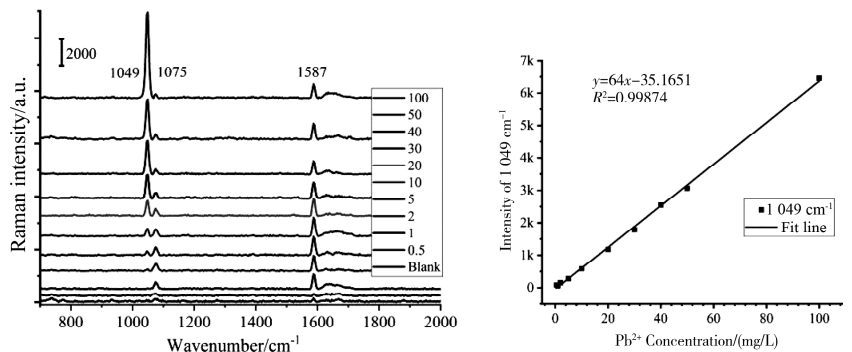


图 3(a) 不同浓度 Pb^{2+} 的拉曼检测光谱及 1 049 cm⁻¹ 的拟合曲线

Fig. 3(a) The Raman spectra of Pb^{2+} in different concentrations and the fitting curve of 1 049 cm⁻¹

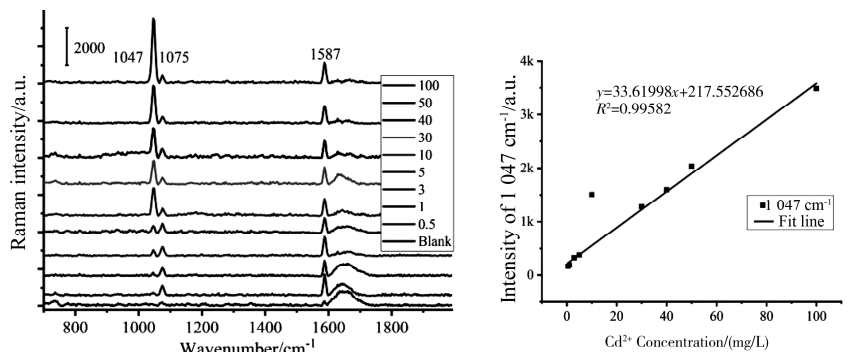


图 3(b) 不同浓度 Cd^{2+} 的拉曼检测光谱及 1 047 cm⁻¹ 的拟合曲线

Fig. 3(b) The Raman spectra of Cd^{2+} in different concentrations and the fitting curve of 1 047 cm⁻¹

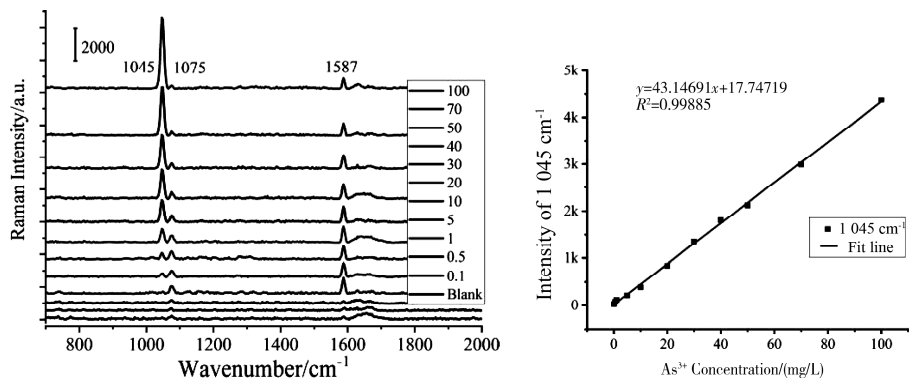


图 3(c) 不同浓度 As^{3+} 的拉曼检测光谱及在 $1\,045\text{ cm}^{-1}$ 的拟合曲线
Fig. 3(c) The Raman spectra of As^{3+} in different concentrations and the fitting curve of $1\,045\text{ cm}^{-1}$

从图 3 中的检测结果可以看出在重金属离子浓度为 $0.5\sim100\text{ mg/L}$ 范围时, 优化后的改性 SERS 基底对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 As^{3+} 的拉曼光谱特征峰强度, 随浓度的增加都呈现出良好的线性关系. 增强基底与每种重金属的拉曼光谱都产生了三处较强的特征峰变化, 其中 $1\,049$ 、 $1\,047$ 和 $1\,045\text{ cm}^{-1}$ 分别归属于三种金属离子与羧基结合产生的新键峰, 其峰位偏移依赖于原子半径变化, 原子半径 $\text{Pb}^{2+}(1.75)>\text{Cd}^{2+}(1.49)>\text{As}^{3+}(1.21)$, 可见原子半径引起的探针分子团聚结构的变化存在规律性差异^[32], 可用于区分不同重金属离子; $1\,075\text{ cm}^{-1}$ 为苯环取代基的敏感伸缩振动峰的位移峰; $1\,587\text{ cm}^{-1}$ 归属为 C-C 伸缩振动峰的位移. 图 3(a) 为 Pb^{2+} 的增强拉曼光谱, 对不同浓度下 $1\,049\text{ cm}^{-1}$ 处峰强线性拟合, 其斜率为 64.00 , 相关系数 R^2 达 $0.998\,7$, 线性相关性良好; 图 3(b) 为 Cd^{2+} 的增强拉曼光谱, 除 10 mg/L 时误差较大外, 对不同浓度下 $1\,047\text{ cm}^{-1}$ 处峰强的线性拟合, 其斜率为 $33.619\,9$, R^2 达 $0.995\,8$, 呈现良好的线性关系; 图 3(c) 为 As^{3+} 的增强拉曼光谱, 对 $1\,045\text{ cm}^{-1}$ 处峰强进行线性拟合, 其斜率为 43.147 , R^2 达 $0.998\,9$, 呈现良好的线性相关性.

通过测试分析可知, 优化后的改性 SERS 基底对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 As^{3+} 三种重金属离子的标准溶液检测, 在一定浓度范围内具有很好的区分重金属离子和定量分析的能力. 同时, 可以看出改性 SERS 基底对三种重金属离子的检测特征峰偏移位置相近, 主要原因一是波数偏移差异依赖于检测仪器的分辨率, 二是由于探针分子结合位点影响特征峰差异性指标数量, 虽然在一定程度上提高了应用范围要求, 但本研究中, 仍可实现对铅、镉、砷三种重金属离子的判别和定量分析, 具有一定的应用价值.

3.3 水样中加标验证实验

为了验证方法的可行性和实用性, 对自来水和池水进行了 Pb^{2+} 含量的加标回收检测, 自来水和池水分别取自学校附近, 使用 ICP 检测确认了 As^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 初始含量, 重金属离子含量及拉曼光谱加标回收检测结果如图 4 所示. 可见, 本实验所制备的溶胶型增强基底 (如表 1) 对水样中 Pb^{2+} 的加标回收率在 $94.5\%\sim110.01\%$ 之间, 具有一定实际应用价值.

表 1 加标回收测试
Tab. 1 Spike recovery test

| Sample | Content/ICP /(mg/L) | Add to Pb^{2+} /(mg/L) | Test /(mg/L) | Recovery rate /% |
|------------|------------------------|------------------------------------|-----------------|---------------------|
| Tap water | $\text{As}^{3+}=0.001$ | 1.00 | 0.945 | 94.5 |
| | $\text{Pb}^{2+}=0$ | | | |
| | $\text{Cd}^{2+}=0$ | 10.0 | 10.21 | 102.1 |
| Pool water | $\text{As}^{3+}=0.20$ | 1.00 | 1.101 | 110.01 |
| | $\text{Pb}^{2+}=0$ | | | |
| | $\text{Cd}^{2+}=0$ | 10.0 | 10.12 | 101.2 |

4 结 论

以巯基化合物改性金溶胶制备增强基底的方法简单易操作, 通过优化获得了增强效果显著的改性表面增强基底. 使用改性增强基底对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 As^{3+} 三种重金属离子进行了浓度梯度拉曼检测, 获得了特征峰差异及浓度-强度变化关系, 具有对三种重金属离子的判别能力; 同时增强基底检出限达到了 0.1 mg/L , 且对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 As^{3+} 三种重金属离子在浓度 $0.5\sim100\text{ mg/L}$ 浓度范围都获得了很好的线性拟合关系, 具有良好的定量分析能力且稳定性良好, 可应用于重金属离子的简单快速检测需求中, 对于相关研究具有一定的参考价值. 目前, 表面增强基底对多种重金属离子共存时的区分仍是一大难题, 由于重金属离子引起的特征

峰差异较小,使得离子共存时特征峰合并而难以区分,但可考虑引入掩蔽剂等方法对混合重金属溶液进行预分离,或选择多活性位点的新型探针分子增加结合重金属离子后的特征信息等方法实现,将在后续研究中进一步改进和探索。

参考文献:

- [1] 刘晔,胡敬芳,李玥琪,等. 纳米材料技术在水环境重金属检测中的应用与发展[J]. 传感器世界, 2017, 23: 7.
- [2] 牟海燕,蒋茜茜,吴晨伟,等. 五种土壤胶体对重金属镉的吸附特征研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 1125.
- [3] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review [J]. J Environ Manage, 2011, 92: 407.
- [4] Wu Q, Zhou H, Tam N F, *et al.* Contamination, toxicity and speciation of heavy metals in an industrialized urban river: implications for the dispersal of heavy metals [J]. Mar Pollut Bull, 2016, 104: 153.
- [5] Bartrem C, Tirima S, von Lindern I, *et al.* Unknown risk: Co-exposure to lead and other heavy metals among children living in small-scale mining communities in Zamfara State, Nigeria [J]. Int J Environ Health Res, 2014, 24: 304.
- [6] 唐姣荣. 原子吸收光谱法在测定水中重金属的应用探究[J]. 环境与发展, 2018(3): 112.
- [7] 王文华,吴胜旭,李思东,等. 重金属离子的光学检测方法综述[J]. 传感器与微系统, 2019, 38: 1.
- [8] 姜文哲. 污水中重金属离子检测的研究进展 [J]. 广州化工, 2018, 48: 15.
- [9] Li S, Zhang C, Wang S, *et al.* Electrochemical microfluidics techniques for heavy metal ion detection [J]. Analyst, 2018, 143: 4230.
- [10] Kim H N, Ren W X, Kim J S, *et al.* Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41: 3210.
- [11] 徐大鹏,董菁,杨巍. 纳米表面增强拉曼散射基底的研究进展 [J]. 西安工业大学学报, 2015, 35: 947.
- [12] Ahmed A M, Shaban M. Nanoporous chromium thin film for active detection of toxic heavy metals traces using surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Mater Res Express, 2020, 1: 2.
- [13] 仇立群,顾仁敖. SERS 在标记免疫检测中的应用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24: 547.
- [14] 王海波. 表面增强拉曼光谱用于食品检测的研究进展[J]. 食品工业科技, 2019, 40: 322.
- [15] 邹婷婷,徐振林,沈玉栋,等. 表面增强拉曼光谱技术在食品安全检测中的应用研究进展[J]. 分析测试学报, 2018, 37: 1174.
- [16] 朱越洲,张月皎,李剑锋,等. 表面增强拉曼光谱: 应用和发展[J]. 应用化学, 2018, 35: 984.
- [17] Zhou Y, Zhao H, He Y, *et al.* Colorimetric detection of Cu^{2+} using 4-mercaptobenzoic acid modified silver nanoparticles [J]. Colloid Surface A, 2011, 391: 179.
- [18] Zhou Y, Zhao H, Li C, *et al.* Colorimetric detection of Mn^{2+} using silver nanoparticles cofunctionalized with 4-mercaptobenzoic acid and melamine as a probe [J]. Talanta, 2012, 97: 331.
- [19] 袁亚仙,马君银,姚建林,等. 基于表面增强拉曼光谱的重金属离子检测[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27: 2140.
- [20] 胡宝鑫,魏思宇,胡晓宇,等. 表面增强拉曼光谱对水中重金属汞离子的检测[J]. 广州化工, 2016, 44: 154.
- [21] Tan E, Yin P, Lang X, *et al.* A novel surface-enhanced Raman scattering nanosensor for detecting multiple heavy metal ions based on 2-mercaptoisonicotinic acid functionalized gold nanoparticles [J]. Spectrochim Acta A, 2012, 97: 1007.
- [22] 刘海霞,饶红红,张丽,等. 巯基功能化金纳米搅拌棒的制备及其对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附检测 [J]. 分析测试学报, 2018, 37: 839.
- [23] 李倩茹,郝雄文,张耀军,等. 柠檬酸还原法制备金溶胶中反应物配比和加料顺序的影响[J]. 中国科技论文, 2015, 10: 1455.
- [24] 张璐涛,周光明,张彩红,等. 新型膜状金纳米活性基底的制备及拉曼光谱增强研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38: 1741.
- [25] 姜丽霞. 植物及水体重金属含量拉曼光谱检测方法研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2015.
- [26] Zhou M, Han L, Deng D, *et al.* 4-mercaptobenzoic acid modified silver nanoparticles enhanced electrochemical sensor for highly sensitive detection of Cu^{2+} [J]. Sensor Actuat B: Chem, 2019, 291: 164.
- [27] 苏晓越,陈小燕,孙成彬,等. 不同形貌金纳米粒子的制备及其表面增强拉曼散射效应的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37: 7.
- [28] 颜雪. 重金属离子的磁富集及基于表面增强拉曼光谱的检测[D]. 苏州: 苏州大学, 2010.
- [29] 季瑗,周群,李晓伟,等. 对巯基苯甲酸的表面增

强拉曼光谱[J]. 分析化学, 2004, 32: 1050.

[30] Turkevich J, Stevenson P C, Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold [J]. Discuss Faraday Soc, 1951, 11: 55.

[31] Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions [J]. Nature, 1973, 241: 20.

[32] Guselnikova O A, Postnikov P S, Erzinaa M, *et al.* Pretreatment-free selective and reproducible SERS-based detection of heavy metal ions on DTPA functionalized plasmonic platform [J]. Sensor Actuat B: Chem, 253, 2017, 253: 830.

引用本文格式:

中 文: 谭雄, 刘显波, 白红杰, 等. 改性表面增强拉曼基底对几种重金属的定量检测[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2021, 58: 015002.

英 文: Tan X, Liu X B, Bai H J, *et al.* Quantitative detection of several heavy metals by modified surface enhanced Raman substrate [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2021, 58: 015002.