

孔祥宇,白向茹,王利华,等.基于功能化 Au@Ag 纳米棒的表面增强拉曼光谱检测汞离子[J].华中农业大学学报,2020,39(4):15-21.
DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2020.04.003

基于功能化 Au@Ag 纳米棒的表面增强拉曼光谱检测汞离子

孔祥宇^{1,2},白向茹²,王利华²,曾令文^{1,2}

1.华中农业大学食品科学技术学院,武汉 430070; 2.武汉市农业科学院环境与安全研究所,武汉 430070

摘要 建立了1种基于功能化 Au@Ag 纳米棒(Au@Ag NRs)的表面增强拉曼光谱(SERS)技术来实现溶液中 Hg^{2+} 的定量检测。 Hg^{2+} 存在下,其与 Au@Ag NRs 表面的 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMCT)发生配位作用引起 SERS 检测探针聚集,产生“热点”效应,致使 DMCT 在 $1\,360\,\text{cm}^{-1}$ 处的 SERS 信号增强。在 $0.1\sim 10\,\mu\text{g/L}$ 质量浓度区间内线性关系良好; $Y=195.49384X + 1676.23663 (R^2=0.991)$,检出限为 $17\,\text{ng/L}$,低于世界卫生组织(WHO)规定饮用水中 Hg^{2+} 的限量($1\,\mu\text{g/L}$)。在实际水样中进行 Hg^{2+} 加标回收检测,回收率为 $100.1\%\sim 106.5\%$,相对标准偏差为 $1.23\%\sim 7.99\%$ 。

关键词 Au@Ag 纳米棒;汞离子检测方法;配位作用;表面增强拉曼光谱

中图分类号 X 832 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2020)04-0015-07

汞及其大部分化合物广泛存在于水和土壤中^[1]。工厂污水的过量排放,化石燃料的燃烧和垃圾的焚烧导致了环境中汞的增加^[2]。汞易在水中富集,且易被皮肤、呼吸道和消化道吸收,破坏人体中枢神经系统并导致脑死亡^[3-4]。因此,做好水中 Hg^{2+} 的检测工作对人体健康具有十分重要的意义。

Hg^{2+} 的检测方法主要分为仪器分析检测和传感分析检测。传统的仪器分析检测方法主要包括原子吸收光谱法(AAS)^[5]、原子发射光谱法(AES)^[6]、原子荧光光谱法(AFS)^[7]和元素质谱法(EMS)^[8]等。仪器分析检测法在检测灵敏度和准确度方面有较大优势,但因其昂贵的设备要求、复杂的样品前处理过程及较长的检测周期等因素的限制,导致仪器分析检测法无法用于 Hg^{2+} 的现场、快速检测。传感检测技术如比色法^[9]、荧光分光光度计法^[10]、电化学方法^[11]和表面增强拉曼光谱法^[12]等在检测速度、前处理过程等方面展现出显著优势。表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)通过金、银等贵金属材料大幅增强目标物质的拉曼信号,实现痕量物质的检测,其除了具有指纹图谱特征外,还具有样品前处理简单、检测

速度快、所需样品少等优点,进而在食品安全检测领域居于独特的地位^[12]。Zou 等^[13]通过将富含 T 碱基的适配体修饰到金纳米粒子上进行 Hg^{2+} 的 SERS 检测,检测限为 $1.0\,\text{ng/L}$,但其检测探针的构建,需借助 DNA 的功能化及拉曼信号分子的标记等修饰过程,检测过程相对复杂。Ma 等^[14]使用甲硫咪唑和环糊精进行银纳米粒子的修饰,得到功能化的 SERS 探针检测水样中的 Hg^{2+} ,检出限为 $0.1\,\mu\text{g/L}$,但银纳米粒子具有稳定性较差且容易聚集的劣势。因此,找到一种易于操作且性能稳定的 Hg^{2+} 检测方法尤为重要。

本研究报道了一种基于 SERS 的 Hg^{2+} 检测方法,该方法使用 DMCT 功能化的 Au@Ag 纳米棒(Au@Ag NRs-DMCT)作为 SERS 探针,利用 DMCT 本身的拉曼信号及其与 Hg^{2+} 的强配位作用实现 Hg^{2+} 的定量检测,为实际样本中 Hg^{2+} 的定量检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

氯金酸(HAuCl_4 , 分析纯)购自上海元鼎生物技术公司(中国上海);抗坏血酸(ascorbic acid, AA,

收稿日期:2019-08-13

基金项目:国家自然科学基金项目(31671933);湖北省自然科学基金青年项目(2019CFB408)

孔祥宇,硕士.研究方向:食品加工与安全. E-mail: 798790740@qq.com

通信作者:曾令文,博士,研究员.研究方向:食品质量与安全. E-mail: zeng_lingwen@gibh.ac.cn

99%)购自美国 Sigma 公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,99%)购自阿拉丁试剂有限公司(中国上海);硝酸银、硼氢化钠、氢氧化钠均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司(中国上海);2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMCT,97%)购自罗恩试剂有限公司(中国上海);硝酸汞标准溶液购自国家有色金属及电子材料分析测试中心(中国北京)。

高分辨率透射电子显微镜(JEM-2100, JEOL, 日本);紫外分光光度计(UV-2550, Shimadzu, 日本);便携式拉曼光谱仪(SR-510 Pro, Ocean Optic, 美国);超纯水机(MilliQ Advantag, 美国)。

1.2 Au NRs 的制备

本实验中的 Au NRs 通过种子生长法制备。

种子溶液制备方法:将 250 μL 0.01 mol/L HAuCl_4 加入到 7.5 mL 0.1 mol/L CTAB 溶液中,快速搅拌 2 min,然后在搅拌下加入 600 μL 0.01 mol/L NaBH_4 冰溶液,此时,混合体系的颜色变为茶色。随后将混合体系在室温下静置 2 h 得到种子溶液。

生长溶液制备方法:将 1.5 mL 0.01 mol/L HAuCl_4 、300 μL 0.01 mol/L AgNO_3 和 100 μL AA 加入到 47.5 mL 0.1 mol/L CTAB 中,搅拌混合物 2 min,得到生长溶液。

最后,将 100 μL 种子溶液加入到生长溶液中搅拌 2 min,并在 30 $^\circ\text{C}$ 恒温培养箱中静置 12 h 以获得 Au NRs。

1.3 Au@Ag NRs 的制备

将 30 mL Au NRs 溶液离心洗涤 3 次,参数设置为转速 10 000 r/min、时间为 30 min。然后将沉淀物重悬于 20 mL 去离子水中备用。将上述溶液转移到 40 mL 0.05 mol/L CTAB 溶液中混匀,加入 1.3 mL 0.1 mol/L AA、1.6 mL 0.01 mol/L AgNO_3 和 2.4 mL 0.1 mol/L NaOH。搅拌 5 min 后,溶液变成酒红色,得到 Au@Ag NRs。将产物用超纯水洗涤 3 次,然后置于 4 $^\circ\text{C}$ 下储存备用。

1.4 Au@Ag-DMCT 的制备和 Hg^{2+} 检测

参考 Zeng 等^[15] 的检测方法,其实验原理为:DMCT 的 2 个巯基与 Ag 壳发生反应并以二硫盐的形式结合到 Ag 壳表面。当 Hg^{2+} 存在时, Hg^{2+} 与 DMCT 的 N 原子之间的强配位作用促使 Au@Ag NRs-DMCT 聚集,造成“热点”效应,致使 DMCT 的 SERS 信号被增强。DMCT 在 1 360 cm^{-1} 位移处峰

强与 Hg^{2+} 浓度呈正相关,实现 Hg^{2+} 的定量检测。将 3 μL 0.25 mg/mL DMCT 溶液加入 10 mL Au@Ag NRs 溶液中,在室温下孵育 2 h 后,用去离子水清洗 3 次,重悬于去离子水中。进行样品测试时,将 1 mL 探针溶液与 10 μL 测试溶液混合,使其静置 10 min,并在便携式拉曼仪上检测。其中,拉曼激光光源为波长 785 nm 的激光,激光强度 10,积分时间 5 s,激光扫描范围为 300~1 500 cm^{-1} 。

2 结果与分析

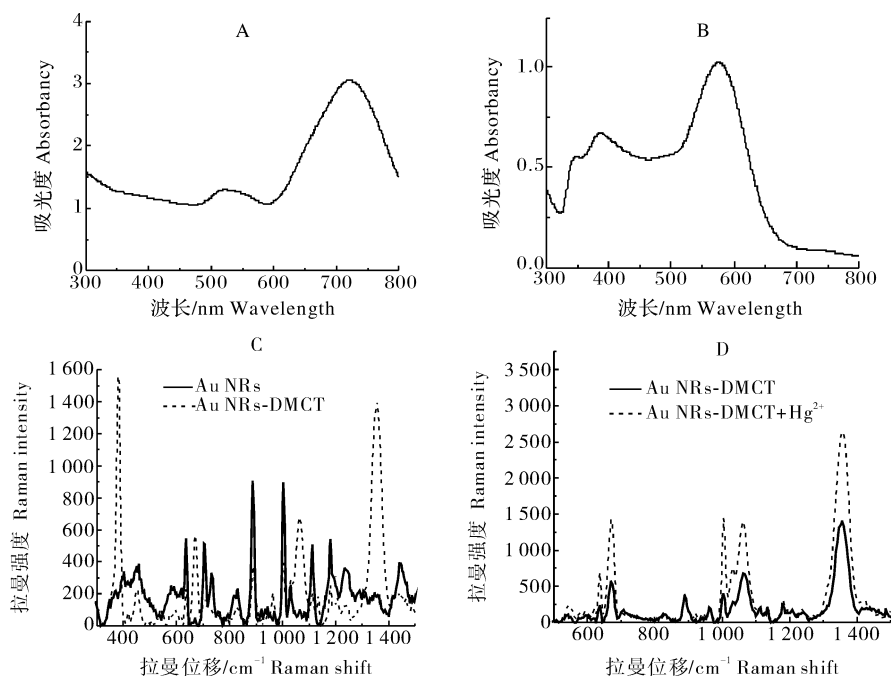
2.1 Au NRs 与 Au@Ag NRs 的表征

图 1A 为 Au NRs 的紫外吸收光谱,Au NRs 分别在波长 522 和 720 nm 处出现了 2 个紫外特征峰,其分别属于 Au 的横向特征峰和纵向特征峰^[16];图 1B 为 Au@Ag NRs 的紫外吸收光谱,Au@Ag NRs 在波长 386 和 575 nm 处出现 2 个特征峰,其分别为 Ag 壳的表面等离子共振峰和 Au NRs 的表面等离子共振峰^[17]。其中,包覆 Ag 壳后 Au NRs 的 Au 峰位发生了蓝移,这是由 Au NRs 与 Ag 壳的空穴耦合引起的。如图 2A 所示,Au NRs 呈棒状结构,Au@Ag NRs 呈明显的核-壳结构(图 2B)。图 1C 为 Au@Ag NRs 和 Au@Ag NRs-DMCT 的拉曼光谱,Au@Ag NRs-DMCT 分别在 664 和 1 360 cm^{-1} 处出现 2 个特征峰,其分别归属于 DMCT 中 C-S 和 C=N 的对称振动^[18-20];380 cm^{-1} 处特征峰为 S-Ag 的振动^[21],综合表明 Au@Ag NRs-DMCT 制备成功。 Hg^{2+} 存在时,探针在 664 和 1 360 cm^{-1} 处的 SERS 信号显著增加(图 1D),TEM 图表明发生了聚集现象(图 2C),由此可以证实 Hg^{2+} 和 DMCT 的配位作用引发探针分子的聚集,导致 SERS 信号增强。

2.2 实验参数的优化

1) AgNO_3 用量。图 3A 为 AgNO_3 的用量对 Au@Ag NRs-DMCT 拉曼强度的影响,随着 AgNO_3 用量的增加,探针溶液在 1 360 cm^{-1} 处的 SERS 信号也在逐渐增加,当 AgNO_3 体积为 1.5 mL 时达到最大值,继续增加 AgNO_3 的用量,探针溶液的 SERS 信号出现了下降的现象。因此, AgNO_3 的最佳用量为 1.5 mL。

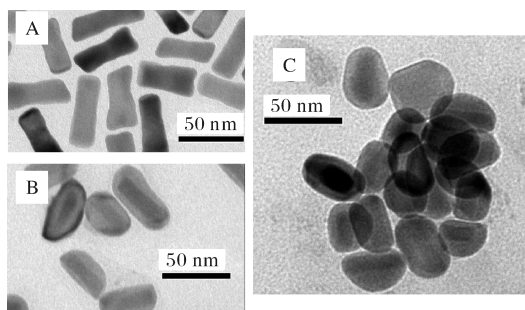
2) DMCT 用量。图 3B 为 DMCT 的用量对 Au@Ag NRs-DMCT 拉曼强度的影响,当 DMCT 的用量逐渐增加时,其 SERS 信号逐渐增强并在 3 μL 处达到最大值,继续增加 DMCT 用量导致其 SERS 信



A: Au NRs 的紫外吸收光谱 Ultraviolet absorption spectra of Au NRs; B: Au@Ag NRs 的紫外吸收光谱 Ultraviolet absorption spectra of Au@Ag NRs; C: Au@Ag NRs 加入 DMCT 修饰之前(实线)和之后(虚线)的拉曼光谱 Raman spectrum of Au@Ag NRs before (solid line) and after (dashed line) modified by DMCT; D: 探针加入 Hg^{2+} 之前(实线)和之后(虚线)的拉曼光谱 Raman spectrum before (solid line) and after (dashed line) adding Hg^{2+} into the probe.

图1 Au NRs 和 Au@Ag NRs 的光谱表征

Fig.1 Spectral characterization of Au NRs and Au@Ag NRs



A: Au NRs 的透射电镜图 Transmission electron micrographs of Au NRs; B: Au@Ag NRs 的透射电镜图 Transmission electron micrographs of Au@Ag NRs; C: 向探针中加入 Hg^{2+} 后的透射电镜图 Transmission electron micrograph after adding Hg^{2+} to the probe.

图2 Au NRs 和 Au@Ag NRs 的透射电镜表征

Fig.2 TEM characterization of Au NRs and Au@Ag NRs

号呈下降趋势,表明单硫化物聚合层的形成减弱了探针 SERS 信号的增强作用。因此,3 μL DMCT 为合成探针的最佳用量。

3) 孵育时间。当孵育时间较短时,DMCT 未能完全作用到 Au@Ag NRs 表面,探针无法获得最优检测性能。因此,选择合适的孵育时间是十分必要的。图 3C 为 DMCT 与 Au@Ag NRs 的孵育时间

对 Au@Ag NRs-DMCT 拉曼强度的影响,随着孵育时间的增加,DMCT 的 SERS 信号在不断增强,当孵育时间达到 2 h 时,其 SERS 信号强度达到最大值。因此,探针的最佳孵育时间为 2 h。

4) 反应时间。如图 3D 为 Hg^{2+} 与 Au@Ag NRs-DMCT 的反应时间对 Au@Ag NRs-DMCT 拉曼强度的影响。加入质量浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Hg^{2+} 溶液后,DMCT 的 SERS 信号随反应时间不断增强。当反应时间达到 10 min 时,其 SERS 强度达到最大值。因此,选择最佳反应时间为 10 min。

2.3 SERS 定量检测 Hg^{2+}

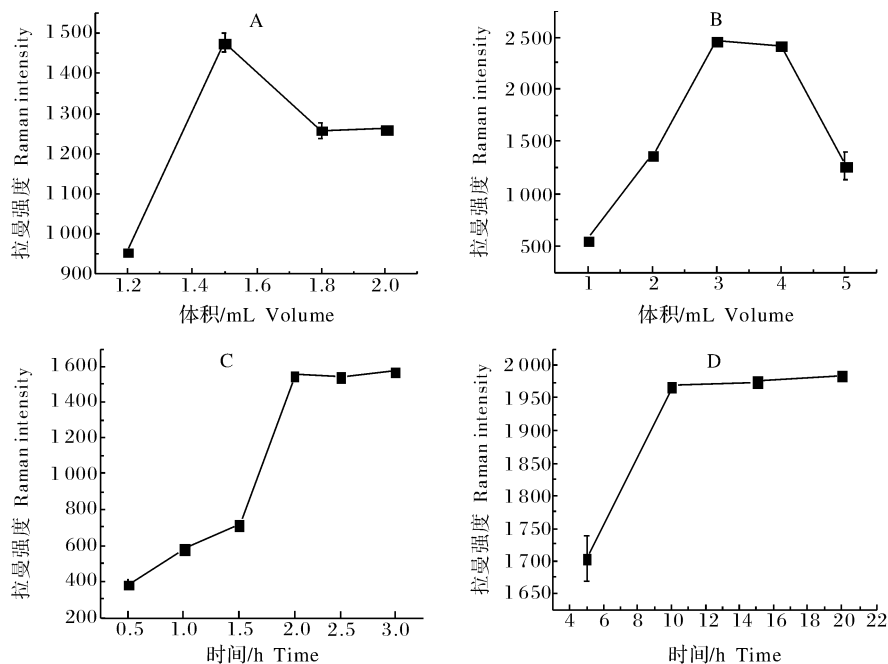
如图 4A 所示,当向探针溶液中加入不同浓度的 Hg^{2+} 标准工作液(0~100 $\mu\text{g}/\text{L}$)时,探针在 1360 cm^{-1} 处的 SERS 信号随 Hg^{2+} 质量浓度的增加而增大。以 SERS 强度与其对应的 Hg^{2+} 质量浓度绘制标准曲线,在 0.1~10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的质量浓度区间,所得标准曲线为 $Y=195.49384X+1676.23663$,相关系数为 0.991,且当 Hg^{2+} 的质量浓度从 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 逐渐增加到 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时,其对应的 SERS 强度具有逐渐增加且趋于平缓的趋势(图 4B)。根据 GB/T

27417—2017中的空白标准偏差法计算得知该探针的检出限为17 ng/L。

2.4 Au@Ag NRs-DMCT 探针对 Hg^{2+} 的选择性

为了探究 Au@Ag NRs-DMCT 探针对 Hg^{2+} 的选择性,分别将质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的 Cr^{3+} 、

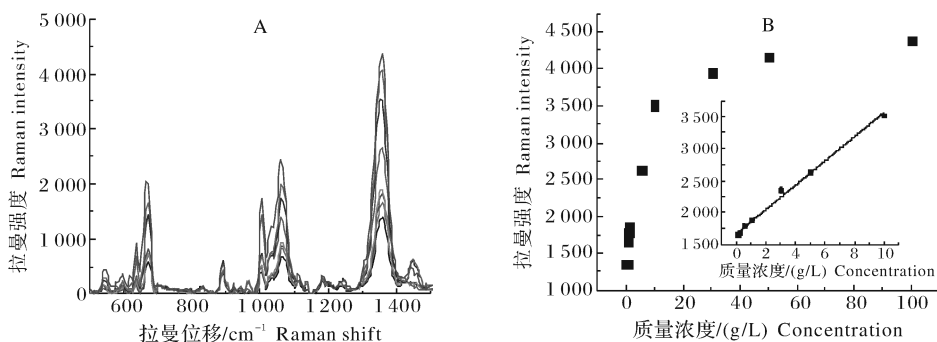
Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 As^{3+} 、 Cu^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 的干扰离子的检测液与质量浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ Hg^{2+} 检测液添加到等量的探针溶液中进行 SERS 检测。从图 5 可知,添加了干扰离子的探针溶液的 SERS 信号变化非常小,而添加了 Hg^{2+} 的体系则显示出强烈的



A: AgNO_3 的用量对 Au@Ag NRs-DMCT 拉曼强度的影响 Effect of the amount of AgNO_3 on Raman intensity of Au@Ag NRs-DMCT; B: DMCT 的用量对 Au@Ag NRs-DMCT 拉曼强度的影响 Effect of the amount of DMCT on Raman intensity of Au@Ag NRs-DMCT; C: DMCT 与 Au@Ag NRs 的孵育时间对 Au@Ag NRs-DMCT 拉曼强度的影响 Effect of incubation time of DMCT and Au@Ag NRs on Raman intensity of Au@Ag NRs-DMCT; D: Hg^{2+} 与 Au@Ag NRs-DMCT 的反应时间对 Au@Ag NRs-DMCT 拉曼强度的影响 Effect of reaction time of Hg^{2+} and Au@Ag NRs-DMCT on Raman intensity of Au@Ag NRs-DMCT.

图 3 AgNO_3 用量、DMCT 用量、孵育时间及反应时间对 Au@Ag NRs-DMCT 拉曼强度的影响

Fig.3 Effects of AgNO_3 dosage, DMCT dosage, incubation time and reaction time on the Raman intensity of Au@Ag NRs-DMCT



A: 在 Au@Ag NRs-DMCT 中加入不同质量浓度 Hg^{2+} 的拉曼光谱(由下到上对应的 Hg^{2+} 质量浓度分别为 0、0.1、0.5、1.5、10、50、100 $\mu\text{g/L}$) Raman spectra of Au@Ag NRs-DMCT with different Hg^{2+} concentration(The concentrations of Hg^{2+} were 0, 0.1, 0.5, 1.5, 10, 50, 100 $\mu\text{g/L}$ from bottom to top); B: 随 Hg^{2+} 质量浓度变化探针 1360 cm^{-1} 处对应的 SERS 强度变化 SERS intensity change at 1360 cm^{-1} against concentration of Hg^{2+} .

图 4 SERS 定量检测 Hg^{2+} 的拉曼光谱及拉曼强度

Fig.4 SERS quantitative detection of Raman spectra and Raman intensity of different concentrations of Hg^{2+}

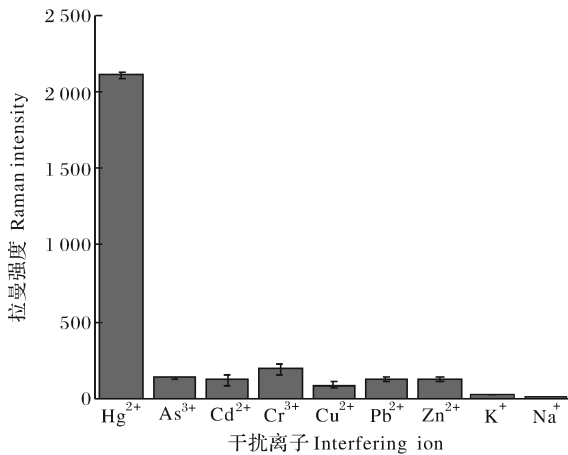


图5 Au@Ag NRs-DMCT 探针对 Hg^{2+} 和其他干扰离子的选择性对比

Fig.5 Selectivity of the SERS Au@Ag NRs-DMCT for Hg^{2+} over other cations

SERS 信号变化,表明探针对 Hg^{2+} 具有极高的选择性。其原因是 DMCT 上的 N 原子都可以与 Hg^{2+} 配位形成四齿配位,且 N 原子与 Hg^{2+} 配位形成的共价键比其他金属离子稳定得多^[22]。因此,该探针对 Hg^{2+} 具有优越的选择性。

2.5 实际样品检测

实际样品检测采用加标回收法进行。测试所用水样为实验室中自来水,通过在水样中加入不同体积的 Hg^{2+} 标准溶液分别得到质量浓度为 2、5、8 和 10 $\mu\text{g/L}$ 的 Hg^{2+} 待测液,在等量的探针溶液中加入不同质量浓度的 Hg^{2+} 待测液,反应 10 min 后检测其在 1360 cm^{-1} 处的 SERS 信号。样品的回收率为 100.1%~106.5%,相对偏差值为 1.23%~7.99% (表 1),检测结果准确度较高。

表 1 实际样品的加标回收率与标准偏差

添加质量浓度/($\mu\text{g/L}$) Fortified concentration	检出质量浓度/($\mu\text{g/L}$) Concentration found	回收率/% Recovery	相对标准偏差/% RSD
2	2.030±0.080	100.1	7.99
5	5.325±0.035	106.5	2.64
8	8.270±0.020	103.4	1.23
10	10.290±0.040	102.9	2.43

3 讨论

本研究构建了一种新型的 SERS 探针,利用

DMCT 功能化的 Au@Ag NRs 的表面增强拉曼光谱检测溶液中的 Hg^{2+} 。该探针通过 N 原子和 Hg^{2+} 的配位作用产生“热点”效应引起探针拉曼信号强度的变化实现 Hg^{2+} 的定量检测。选用 Au@Ag NRs 复合材料的原因金纳米粒子比银纳米粒子稳定性好,但同粒径的金纳米粒子带来的 SERS 信号增强效果却远低于银纳米粒子^[23-24]。以金纳米粒子为核,纳米银为壳的复合材料兼具稳定性和强 SERS 增强效应的优势,是一种较为理想的材料。其中, AgNO_3 用量的差异会导致探针形成 Ag 壳厚度不同,当 Ag 壳达到一定厚度时,Ag 对 DMCT 的 SERS 信号的增强效应会达到最大,继续增加 AgNO_3 的用量会导致探针的粒径过大,容易产生浑浊并发生聚沉现象,进而造成 SERS 增强效应减小。而当 DMCT 过量时,过量的 DMCT 与 Ag 壳发生氧化还原反应形成单硫盐,并组成一维聚合物链包覆在 Au@Ag NRs 表面,阻碍探针的聚集,同时,Ag 壳的消耗也会削弱探针对 DMCT SERS 信号的增强作用^[25]。与文献[15]相比,本研究的检出限略高,但值得强调的是,本研究使用便携式拉曼光谱仪,检测性能相对上述文献中使用的大型拉曼光谱仪较差,但也能检出较低浓度的 Hg^{2+} ,表明该方法在实际样本中 Hg^{2+} 的现场、快速检测方面有很大的应用空间。本研究结果表明该探针在 0.1~10 $\mu\text{g/L}$ 对 Hg^{2+} 检测具有良好的线性关系: $Y = 195.49384X + 1676.23663$ ($R^2 = 0.991$),检出限为 17 ng/L,低于世界卫生组织对饮用水中 Hg^{2+} 的限量要求,且该探针对 Hg^{2+} 具有优异的选择性。相比于其他传统方法,该方法具有操作简单、加样量少、特异性强等优点,在满足现场检测需要的同时,该方法还避免了其他拉曼检测方法中检测成本高及基底不稳定等不利因素。

参考文献 References

- [1] PIRRONE N, CINNIRELLA S, FENG X, et al. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources[J]. Atmospheric chemistry and physics, 2010, 10(13): 5951-5964.
- [2] HU Y N, CHENG H F. Application of stochastic models in identification and apportionment of heavy metal pollution sources in the surface soils of a large-scale region[J]. Environ-

- mental science and technology, 2013, 47(8): 3752-3760.
- [3] RENZONI A, ZINO F, FRANCHI E. Mercury levels along the food chain and risk for exposed populations[J/OL]. Environmental research, 1998, 77(2): 68-72.
- [4] BERNHOFT R A. Mercury toxicity and treatment: a review of the literature[J]. Journal of environmental and public health, 2012: 1-10 [2019-07-13]. <https://doi.org/10.1155/2012/460508>.
- [5] ALESSANDRA S H, ANGELICA C F, MATHEUS F P, et al. Microwave-assisted solid sampling system for Hg determination in polymeric samples using FF-AAS[J]. Microchemical journal, 2019, 147: 463-468.
- [6] SAVOIE J, ST-LOUIS R, CLÉMENT M. Facilitating local analysis in northern regions: microwave plasma-atomic emission spectrometry for mercury determination in wild Atlantic salmon[J]. International journal of environmental analytical chemistry, 2018, 98(6): 582-591.
- [7] SCHLATHAUER M, FRIEDLAND J, LINDÉN M, et al. Sustainable and reagent-free mercury trace determination in natural waters using nanogold dipsticks[J]. Microchemistry journal, 2019, 147: 253-262.
- [8] JO G, TODOROV T I. Distribution of nutrient and toxic elements in brown and polished rice[J]. Food chemistry, 2019, 289: 299-307.
- [9] WANG Y, XU L J, XIE W. Rapid and sensitive colorimetric sensor for H_2O_2 and Hg^{2+} detection based on homogeneous iodide with high peroxidase-mimicking activity[J]. Microchemical journal, 2019, 147: 75-82.
- [10] ZHENG X C, LIU W J, GAI Q X, et al. A carbon-dot-based fluorescent probe for the sensitive and selective detection of copper(II) ions[J]. Chemistry select, 2019, 4(8): 2392-2397.
- [11] KARTHIKA A, RAMASAMY R V, KARUPPASAMY P, et al. Electrochemical behaviour and voltammetric determination of mercury(II) ion in cupric oxide/poly vinyl alcohol nanocomposite modified glassy carbon electrode[J]. Microchemical journal, 2019, 145: 737-744.
- [12] JIANG Y F, SUN D W, PU H B, et al. Surface enhanced Raman spectroscopy(SERS): a novel reliable technique for rapid detection of common harmful chemical residues[J]. Trends in food science and technology, 2018, 75: 10-22.
- [13] ZOU Q, LI X, XUE T, et al. Sensitive and selective detection of mercury ions in aqueous media using oligonucleotide-functionalized nanosensor and SERS chip[J]. Analytical science, 2019, 35(5): 493-498.
- [14] MA P Y, LIANG F H, YANG Q Q, et al. Highly sensitive SERS probe for mercury(II) using cyclodextrin-protected silver nanoparticles functionalized with methimazole[J]. Microchimica acta, 2014, 181(9/10): 975-981.
- [15] ZENG Y, WANG L H, ZENG L W, et al. A label-free SERS probe for highly sensitive detection of Hg^{2+} based on functionalized Au@Ag nanoparticles[J]. Talanta, 2017, 162: 374-379.
- [16] MOREAU L M, JONES M R, ROTH E W, et al. The role of trace Ag in the synthesis of Au nanorods[J]. Nanoscale, 2019, 11(24): 11744-11754.
- [17] JIANG P C, HU Y, LI G K. Biocompatible Au@Ag nanorod@ZIF-8 core-shell nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering imaging and drug delivery[J]. Talanta, 2019, 200: 212-217.
- [18] SHEN A G, CHEN L F, XIE W, et al. Triplex Au-Ag-C core-shell nanoparticles as a novel Raman Label[J]. Advanced functional materials, 2010, 20(6): 969-975.
- [19] JOY V T, SRINIVASAN T K K. FT-SERS studies on 1,3-thiazolidine-2-thione, 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole and 2-thiouracil adsorbed on chemically deposited silver films[J]. Journal of Raman spectroscopy, 2001, 32(9): 785-793.
- [20] TRIPATHY S K, YU Y T. Spectroscopic investigation of S-Ag interaction in ω -mercaptoundecanoic acid capped silver nanoparticles[J]. Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy, 2009, 72(4): 841-844.
- [21] LIM J K, KWON O, JOO S W. Interfacial structure of 1,3-benzenedithiol and 1,3-benzenedimethanethiol on silver surfaces: surface-enhanced Raman scattering study and theoretical calculations[J]. Journal of physical and chemistry C, 2008, 112(17): 6816-6821.
- [22] DARBHA G K, SINGH A K, RAI U S, et al. Selective detection of mercury(II) ion using nonlinear optical properties of gold nanoparticles[J]. Journal of the American chemical society, 2008, 130(25): 8038-8043.
- [23] BOSNICK K A, JIANG J, BRUS E. Fluctuations and local symmetry in single-molecule rhodamine 6G Raman scattering on silver nanocrystal aggregates[J]. Journal of physical and chemistry B, 2002, 106(33): 8096-8099.
- [24] LEE S, KIM S, CHOO J, et al. Biological imaging of HEK293 cells expressing PLC γ 1 using surface-enhanced Raman microscopy[J]. Analytical chemistry, 2007, 79(3): 916-922.
- [25] WANG L H, SHEN A G, LI X C, et al. Inclusion of guest materials in aqueous coordination network shells spontaneously generated by reacting 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole with nanoscale metallic silver[J]. RSC advances, 2014, 4(65): 34294-34302.

Detecting mercury ions based on surface enhanced Raman spectroscopy of functionalized Au@Ag nanorod

KONG Xiangyu^{1,2}, BAI Xiangru², WANG Lihua², ZENG Lingwen^{1,2}

1.College of Food Science & Technology of Huazhong Agricultural University,
Wuhan 430070, China;

2.Institute of Environment and Safety, Wuhan Academy of Agricultural Sciences,
Wuhan 430070, China

Abstract A surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) technique based on functionalized Au@Ag nanorods (Au@Ag NRs) was established to quantitatively detect Hg^{2+} in aqueous solutions. In the presence of Hg^{2+} , its coordination with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole (DMCT) on the surface of Au@Ag NRs caused the aggregation of SERS detection probes, resulting in a “hot spot” effect, leading to the SERS signal of DMCT increased at $1\,360\text{ cm}^{-1}$. The increased SERS signal showed a good linear relationship with Hg^{2+} in the concentration range from 0.1 to $10\text{ }\mu\text{g/L}$: $Y=195.49384X+1676.23663$ ($R^2=0.991$). The detection limit was as low as 17 ng/L , much lower than that of the Hg^{2+} content ($1\text{ }\mu\text{g/L}$) in drinking water specified by World Health Organization (WHO). The results of spiked recovery test carried out in the actual water sample showed that the spiked recoveries of Hg^{2+} were from 100.1% to 106.5%, and the relative standard deviations were from 1.23% to 7.99%. The Hg^{2+} sensing detection technique with accuracy, rapidity and high sensitivity based on SERS has an effective application for quantitatively detecting Hg^{2+} in real water.

Keywords Au@Ag NRs; Hg^{2+} detection method; coordination; surface enhanced Raman spectroscopy

(责任编辑：陆文昌)