

白向茹, 谭金龙, 罗伟, 等. 基于功能化金纳米颗粒的表面增强拉曼光谱检测 Ag^+ [J]. 华中农业大学学报, 2025, 44(4): 318-324.
DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2025.04.031

基于功能化金纳米颗粒的表面增强拉曼光谱检测 Ag^+

白向茹, 谭金龙, 罗伟, 周文字, 郭心灵

信阳农林学院药学院, 信阳 464000

摘要 为实现准确、无干扰检测 Ag^+ , 建立一种基于功能化金纳米颗粒的表面增强拉曼光谱(surface enhanced Raman scattering, SERS)传感检测方法。通过形成硫-金键, 将对巯基苯甲腈(MBN)修饰在金纳米颗粒表面, 作为功能化金纳米颗粒; 基于配位作用, Ag^+ 可与功能化金纳米颗粒表面MBN的氨基发生反应, 导致相邻金纳米颗粒聚集, 产生“热点”效应, 使MBN在生物“静默区” 2228 cm^{-1} 处的SERS信号增强; SERS信号增强强度随 Ag^+ 浓度增加而增大, 由此建立 Ag^+ 的SERS传感检测方法。结果显示: 构建的SERS传感检测 Ag^+ 方法, 在 $0.1\sim100\text{ nmol/L}$ 区间内线性关系良好, 对 Ag^+ 的最低可检出浓度为 0.1 nmol/L , 远低于美国保护署规定饮用水中 Ag^+ 浓度应小于 $0.93\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的限定要求。 Ag^+ 实际水样加标回收检测结果显示, 回收率为 $99.7\%\sim101.4\%$ 。研究结果表明, 建立的 Ag^+ 的SERS传感检测方法操作简单、耗时较短、特异性好, 可应用于痕量 Ag^+ 的快速检测。

关键词 表面增强拉曼散射; 功能化金纳米颗粒; 对巯基苯甲腈; 银离子检测

中图分类号 X832 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2025)04-0318-07

银及其化合物被广泛应用于医药、航空航天、农业等领域^[1], 可以 Ag^+ 形式持续在自然环境中的水源和土壤中积累^[2-3]。 Ag^+ 的大量聚集, 一方面会抑制良性微生物的生长, 导致自然水中菌落失衡, 危害水生生物^[4-6]; 另一方面可通过食物链或直接饮用水进入人体聚积, 与蛋白质发生相互作用, 导致细胞毒性、器官衰竭和线粒体功能下降, 对人体健康造成严重影响^[7-8]。因此, Ag^+ 检测对保护环境和维护人们身体健康具有重要意义。

目前, 传统的 Ag^+ 检测方法主要依赖电感耦合等离子体质谱法^[9]、原子吸收光谱法^[10]和原子发射光谱法^[11]。传统检测技术精密度较高, 但仪器昂贵、运行费用高, 除需要专业测试人员外, 还要对样品进行萃取、浓缩、富集或抑制干扰等复杂的前处理过程, 操作较为繁琐、费时。新兴的传感检测技术因具有较高的选择性、较快的分析速度、低廉的检测成本等特点而被广泛关注。迄今为止, 研究人员开发了基于荧光^[12-13]、比色^[14-15]、电化学分析^[16-17]等技术的

检测 Ag^+ 的传感器, 且开发不同信号输出模式的 Ag^+ 传感分析技术成为热点研究方向。

近年来, 表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering, SERS)因其灵敏度高、成本低、操作简单、指纹图谱信息明显而备受研究人员关注, 被广泛应用于食品安全、环境污染、生物和制药分析等领域^[18-19]。SERS技术在 Ag^+ 检测方面主要有2种模式, 一种是将信号分子修饰在金纳米颗粒表面, 以物理吸附或化学键合的方式将DNA固定在金纳米颗粒或金纳米棒表面(DNA功能化), 加入 Ag^+ 后, 基于 Ag^+ 与胞嘧啶(C)形成类似碱基配对的C- Ag^+ -C结构, 导致纳米金聚集, 引起拉曼信号分子强度的改变而实现 Ag^+ 的检测。如聂钰洪等^[19]以罗丹明6G(R6G)作为拉曼信号分子, 设计了3条DNA探针链, 当溶液中存在 Ag^+ 时, 基于C- Ag^+ -C配位作用, ssDNA与dsDNA形成具有刚性结构的tsDNA, 导致修饰有R6G的金纳米颗粒失去ssDNA保护, 发生团聚而形成“热点”, 实现 Ag^+ 检测的目的。另外一种

收稿日期: 2024-03-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(21874102); 河南省科技攻关项目(232102320294, 242102320266, 252102310515, 252102311246); 河南省青年骨干教师培养计划(2024GGJS154); 信阳农林学院青年基金项目(QN2022021); 信阳农林学院国家级科研项目培育基金项目(pyjj20230101)

白向茹, E-mail: baimaster@126.com

通信作者: 郭心灵, E-mail: Gxl15637681099@126.com

检测模式是 Ag^+ 直接与分子识别元结合, SERS 特征峰随之出现、消失或移位^[20], 如 Tan 等^[21] 将 2-巯基异烟酸(2MNA) 通过硫-金键结合在金纳米颗粒表面, Ag^+ 可通过配位作用与 2MNA 发生作用, 进而引起相应化学键散射信号强度的改变, 对 Ag^+ 的检出限低至 25 nmol/L。综上所述, 无论是采用信号分子还是识别元, 目前 Ag^+ 的 SERS 检测方式多数依据指纹区特征分子信号的改变来实现检测, 对实际样品而言, 当体系中共存物较复杂时, 共存物“指纹区”拉曼信号极易与特征分子拉曼信号发生重叠, 大幅增加了谱图辨识的正确性, 严重影响检测结果的准确性。因此, 迫切需要开发一种准确、灵敏、简单的 SERS 检测方式, 实现痕量 Ag^+ 的快速检测。

本研究构建一种 SERS 检测 Ag^+ 的传感分析方法, 首先采用一步法合成特定粒径的金纳米颗粒, 通过形成硫-金键将对巯基苯甲腈(MBN) 修饰在金纳米颗粒表面, 实现金纳米颗粒的功能化; 基于 MBN 中氯基与 Ag^+ 的配位作用实现功能化金纳米颗粒的可控聚集, 形成“热点”效应, 利用 MBN 本身在生物“静默区”的拉曼信号随 Ag^+ 浓度的变化关系实现 Ag^+ 的定量检测, 结合便携式检测设备, 旨在为环境中 Ag^+ 的现场定量检测提供一种快速准确的检测方法。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯) 购自上海元鼎生物技术公司, 4-巯基苯甲腈($\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$, 分析纯) 购自美国 Sigma 公司, 二水合柠檬酸三钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、 NaH_2PO_4 、 AgNO_3 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司, PbSO_4 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 NaCl 、 K_2SO_4 、 ZnSO_4 、 CaCl_2 、 MgCl_2 等, 购自罗恩试剂有限公司。

紫外可见吸收光谱(UV-vis spectroscopy), 日本岛津公司 Shimadzu UV-2550; 拉曼光谱的采集在 Renishaw 公司 inVia 型共聚焦拉曼光谱仪上进行, 采用 632.8 nm He-Ne 激光器, 20 倍长焦物镜。纳米材料的透射电子显微镜(TEM) 表征采用日本 JEOL 公司 JEOL JEM-2100 透射电镜。美国 Millipore 公司 Direct-Q3 超纯水器、油浴锅、高速离心机、涡旋振荡仪。

1.2 拉曼光谱试验

采用 8 mm 的 50 倍长聚焦物镜, 照射范围为

$2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$; 激光器为 He-Ne 激光器, 激发波长为 632.8 nm, 激光功率为 17.2 mW; 显微镜为 Olympus BX 41 显微镜, 光谱分辨率为 2 cm^{-1} ; 采用 Peltier-cooled 1 024 像 \times 256 像素的 CCD 检测器和空气冷却激光器、光栅为 1 800 g/mm; 拉曼仪器狭缝宽度为 100 μm , 针孔大小为 1 000 μm 。

1.3 金纳米颗粒的制备及对巯基苯甲腈的修饰

使用的金纳米颗粒粒径为 30 nm, 采用经典的高温柠檬酸钠还原氯金酸的方法合成。具体合成步骤是, 29.9 mmol/L 的氯金酸 1 mL 加入到 99 mL 的超纯水中, 油浴加热并搅拌, 向其中加入 38.8 mmol/L 的柠檬酸三钠溶液 1.4 mL, 加热搅拌 20 min 后溶液变成酒红色。取出磁子, 停止加热和搅拌后, 将溶胶自然冷却到室温。取上述合成的金纳米颗粒 10 mL, 加入 50 μL 2 mmol/L 的对巯基苯甲腈乙醇溶液, 静置 2 h 后, 一定转速和时间下, 离心 3 次, 等体积分散在 pH 为 7.5 的磷酸缓冲溶液中, 保存于 4 °C 冰箱备用。

1.4 Ag^+ 检测

取 80 μL 上述离心处理过的金纳米粒子溶液, 分别加入 20 μL 不同浓度的硝酸银溶液, 室温放置 20 min 进行后续拉曼光谱采集实验。测试样品时, 将毛细管作为样品池, 曝光时间 10 s, 积分 1 次, 每个样品多次测量取平均值。

2 结果与分析

2.1 Ag^+ 的检测原理及相关表征

Ag^+ 的 SERS 检测原理如图 1 所示, 取一定量对巯基苯甲腈(MBN) 修饰的金纳米颗粒, Ag^+ 加入后, 相邻金纳米粒子通过 Ag^+ 与修饰在其表面的 MBN 发生配位作用, 形成 -CN- Ag^+ -CN- 结构, 将相邻金纳米粒子连接起来, 形成链状结构, 且随着检测体系中 Ag^+ 浓度的增加, 链状结构的长度逐渐增大。依据链状结构形成的“热点”效应, 修饰在金纳米粒子表面的 MBN 在生物“静默区” $2 228 \text{ cm}^{-1}$ 处的 SERS 谱带强度逐渐增大, 且不受体系中共存物“指纹区”信号的干扰。

如图 2A 所示, 当检测体系中 Ag^+ 浓度分别为 0、0.1、1、10 nmol/L 时, 随着 Ag^+ 浓度的增加, MBN 在 $2 228 \text{ cm}^{-1}$ 处的 SERS 谱带强度逐渐增大。如图 2B 中透射电子显微镜(TEM) 图所示, 当检测体系中 Ag^+ 浓度为 0 nmol/L 时, 功能性金纳米颗粒呈单分散状态, 当 Ag^+ 浓度增加(0.1、1、10 nmol/L), 对应形

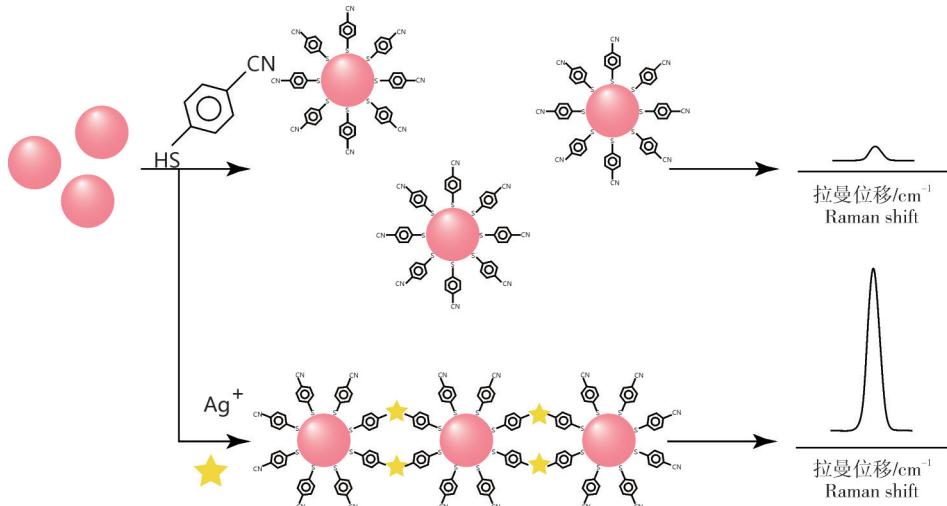
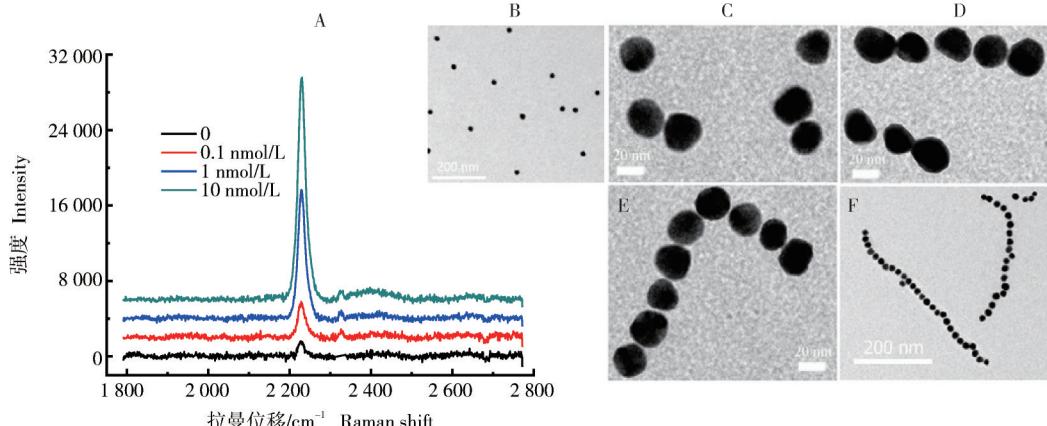


图1 检测原理

Fig.1 The detection principle

成链状结构的长度(图2C-E)逐渐增大;图2F对应的 Ag^+ 浓度为100 nmol/L,检测体系形成的链状结构度更大。SERS检测技术的重现性取决于聚集度是否可控,区别于传统的不可控聚集,该 Ag^+ 的

SERS传感检测方法形成了长度可控的链状结构,产生高度可控的“热点”效应,具有较好的重现性。因此,本研究工作建立的SERS检测 Ag^+ 的方法具有较高的可靠性,可大幅提升检测结果的准确性。



A: SERS光谱图 SERS spectra; B-F:透射电镜图 Transmission electron micrographs; B: $[\text{Ag}^+]=0 \text{ nmol/L}$; C: $[\text{Ag}^+]=0.1 \text{ nmol/L}$; D: $[\text{Ag}^+]=1 \text{ nmol/L}$; E: $[\text{Ag}^+]=10 \text{ nmol/L}$; F: $[\text{Ag}^+]=100 \text{ nmol/L}$.

图2 检测体系中不同浓度 Ag^+ 对应的SERS光谱图(A)和透射电镜图(B~F)

Fig.2 SERS spectra(A) and transmission electron micrographs(B~F) of the detection system with different concentrations of Ag^+

2.2 Ag^+ 的SERS检测条件优化

从拉曼信号分子MBN的用量、缓冲溶液的浓度及pH、反应时间等4个参数对反应体系的检测条件进行优化。由于MBN既作为信号分子又提供连接基团用于后续 Ag^+ 检测,所以MBN用量对试验结果产生较大影响。如图3A所示,当MBN用量大于5 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 时,SERS谱带强度开始急剧增强,这是由于MBN过量使用导致金纳米颗粒的聚集。因此,修饰在金纳米粒子表面的MBN最佳用量为5

$\mu\text{L}/\text{mL}$ 。如图3B所示,缓冲溶液缓冲能力与其浓度成正比,然而当缓冲溶液的浓度大于10 mmol/L时,会引起功能化金纳米颗粒的聚集,所以缓冲溶液的最佳浓度为10 mmol/L。如图3C所示,缓冲溶液酸性过强,易造成功能化金纳米颗粒的聚集,而碱性过强, Ag^+ 易发生水解,结合2种效应,缓冲溶液最佳pH为7.5。如图3D所示, Ag^+ 加入检测体系后,随着时间增加,MBN谱带强度逐渐增大,当 Ag^+ 与MBN作用时间超过20 min,SERS谱带强

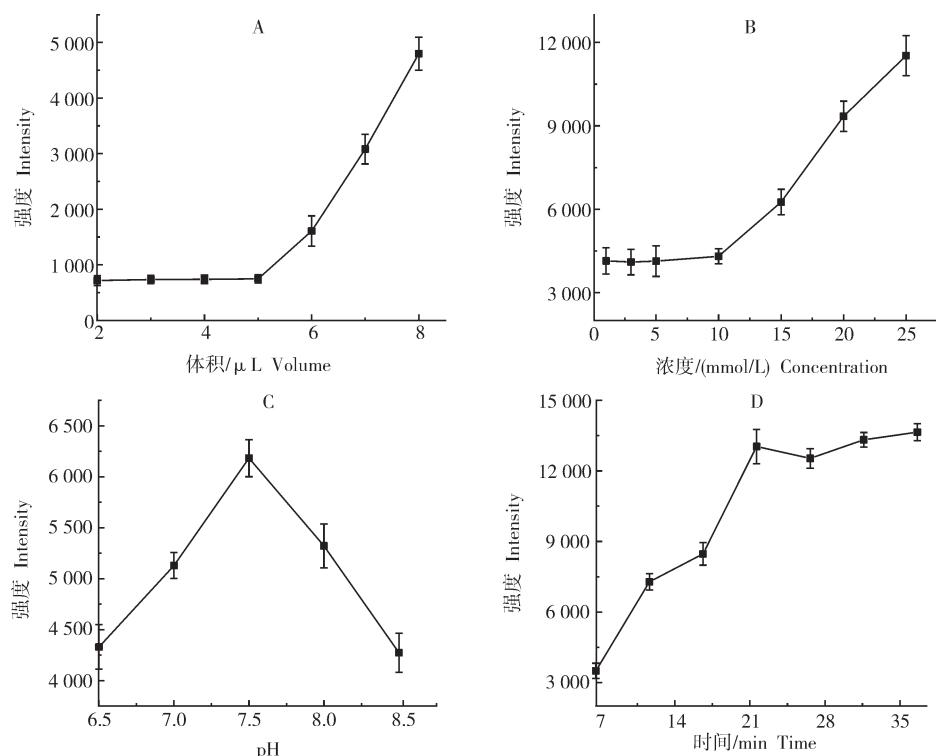


图3 MBN用量(A)、缓冲溶液浓度(B)、缓冲溶液pH(C)及反应时间(D)对检测体系SERS谱带强度的影响

Fig.3 Effect of MBN amount(A), concentration of buffer solution(B), pH of buffer solution(C) and reaction time(D) on SERS intensity of the detection system

度不再发生明显改变,因此, Ag^+ 与MBN最佳反应时间为20 min。

2.3 Ag^+ 的SERS定量检测

在上述优化后的检测条件下进行 Ag^+ 的检测工作,利用MBN在 2228 cm^{-1} 拉曼位移处SERS谱带强度随不同浓度 Ag^+ 的变化,建立SERS定量检测 Ag^+ 的标准工作曲线。如图4A所示,在0~1 mmol/L的浓度区间内,随 Ag^+ 浓度的增加,溶液保持酒红色,且未发生明显颜色改变。图4B为图4A中对应浓度条件下检测体系的紫外可见吸收光谱图,由图4B可见,在0~30 nmol/L的浓度区间内,检测体系在530 nm左右的吸光度极微弱减小,吸收谱图高度重叠;30~100 nmol/L的浓度区间内,检测体系在530 nm左右的吸光度逐渐减小,发生微小红移,且700 nm以后出现吸光度逐渐增大的吸收峰。而以往文献报道中,当检测体系聚集度增加时,由于纳米材料的不可控聚集沉积形成大量团簇体,导致检测溶液视觉上呈现从酒红色到蓝紫色的颜色转变,且金纳米溶胶在530 nm左右的吸光度急剧减小,700 nm以后的吸光度逐渐增大。然而,本研究工作构建的可控聚集效应,基于长度可控链状纳米结构的构建,不同于传统大量团簇体的形成,检测溶液颜色未

发生明显颜色转变。随 Ag^+ 浓度的增加,MBN在 2228 cm^{-1} 处的SERS谱带强度逐渐增大,且在0.5~100 nmol/L的浓度区间内(图4C),MBN在 2228 cm^{-1} 处谱带强度的增大与 Ag^+ 浓度的增加呈线性关系。根据MBN的SERS谱带强度与 Ag^+ 浓度之间的变化,建立标准工作曲线(图4D),标准工作曲线线性方程为: $y=12414.95x+3796.85$, 其中, Ag^+ 的单位为 nmol/L, x 为对 Ag^+ 的浓度取对数值,该线性方程的相关系数为0.948 9,且对 Ag^+ 的最低检出浓度为0.1 nmol/L,远低于美国环境保护署规定饮用水中 Ag^+ 浓度应小于0.93 $\mu\text{mol/L}$ 的限定要求^[20]。

2.4 SERS检测体系对 Ag^+ 的选择性

为了考察建立的SERS检测方法对 Ag^+ 的选择性,使用构建的SERS传感检测体系对环境中常见的金属离子进行检测。金属离子包括 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 K^+ 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Na^+ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 等,试验过程中干扰物质的浓度为3 $\mu\text{mol/L}$, Ag^+ 浓度为3 nmol/L。如图5所示,同样的试验条件下,当3 nmol/L Ag^+ 加入检测体系时, Ag^+ 能引起MBN的修饰金纳米颗粒的可控聚集,这主要是由于 Ag^+ 与MBN的—CN基团发生特异性的配位作用形成的,而其他金属离子与MBN修饰的金

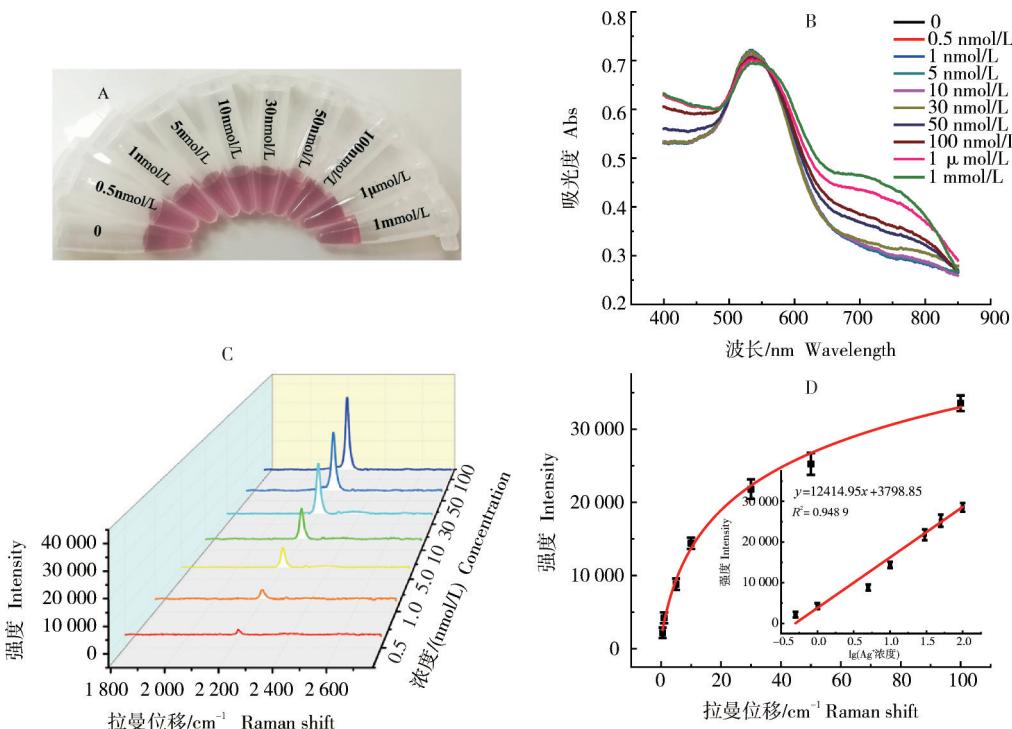


图4 SERS检测Ag⁺体系的颜色变化(A)、紫外可见吸收光谱图(B)、SERS光谱图(C)及标准工作曲线(D)

Fig.4 The color change(A), UV-vis spectroscopy(B), SERS spectroscopy(C), and standard working curve(D) for SERS detection system of Ag⁺

检测方法具有较高的准确度。

表1 实际样品的加标回收检测结果

Table 1 The spiked recovery for actual samples

添加量/(nmol/L) Additive amount	检出量/(nmol/L) Detected amount	回收率/% Recovery	相对标准偏差/% RSD
1	1.01±0.02	101.0	7.23
10	10.14±0.05	101.4	5.64
30	29.92±0.04	99.7	1.28
50	49.83±0.07	99.7	2.46

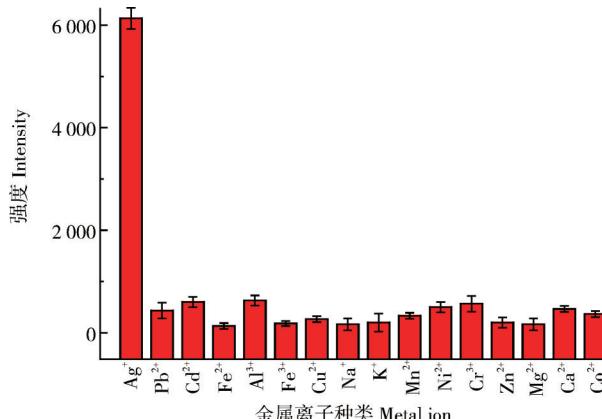


图5 SERS检测Ag⁺体系的选择性

Fig.5 The selectivity for SERS detection system of Ag⁺ 纳米颗粒作用时, MBN的SERS谱带强度并没有发生明显改变。因此,该传感检测方法对Ag⁺具有优异的选择性。

2.5 实际样品检测

实际样品检测采用加标回收法进行。取实验室自来水样,在其中加入不同量Ag⁺,得到浓度分别为1、10、30和50 nmol/L的Ag⁺待测样品,基于构建的SERS传感检测方法检测以上待检样品,检测结果见表1。如表1所示,SERS检测Ag⁺的实际检出结果与加标结果吻合较好,证明本研究工作建立的Ag⁺

3 讨 论

本研究构建了一种新型的SERS传感检测Ag⁺方法,基于MBN修饰的功能化金纳米颗粒与Ag⁺之间特异性配位作用,实现了Ag⁺的准确、无干扰、快速检测。相邻金纳米颗粒通过其表面修饰MBN中-CN基团与Ag⁺之间配位相互作用,引起金纳米颗粒可控聚集,产生“热点”效应,导致MBN在2 228 cm⁻¹处的SERS谱带强度随Ag⁺浓度的增加而增大,进而实现Ag⁺的定量检测。从拉曼信号分子MBN的用量、缓冲溶液的浓度及pH、反应时间4个参数对反应体系的检测条件进行优化,在最优参数下,建立Ag⁺的SERS检测线性关系;采用加标回收

法对4个不同浓度样品进行检测,SERS检测 Ag^+ 的实际检出结果与加标结果吻合较好。

不同于传统构建的传感检测方法,本研究开发的 Ag^+ 的SERS传感检测方法具有两大优势,一是金纳米颗粒形成长度可控的纳米珠串带来可控的“热点”效应,大幅提升了检测技术的重现性;二是MBN在“静默区” 2228 cm^{-1} 处拉曼特征峰作为定量标准,完美规避了体系中复杂共存物“指纹区”信号带来的干扰,使检测结果具有较高的准确度。该SERS传感检测方法对 Ag^+ 的最低可检出浓度为 0.1 nmol/L ,远低于美国环境保护署规定饮用水中 Ag^+ 浓度应小于 $0.93\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的限定要求。值得强调的是,该技术操作简单、耗时较短、特异性强、样品用量少,结合便携式检测设备,有望满足现场检测的实际需求。

参考文献 References

- [1] WEI Z W, LAN Y F, ZHANG C, et al. A label-free exonuclease I-assisted fluorescence aptasensor for highly selective and sensitive detection of silver ions[J/OL]. *Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, 2021, 260: 119927 [2024-03-07]. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119927>.
- [2] ANGEL B M, BATLEY G E, JAROLIMEK C V, et al. The impact of size on the fate and toxicity of nanoparticulate silver in aquatic systems[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(2): 359-365.
- [3] BAALOUSA M, NUR Y, RÖMER I, et al. Effect of monovalent and divalent cations, anions and fulvic acid on aggregation of citrate-coated silver nanoparticles[J]. *Science of the total environment*, 2013, 454: 119-131.
- [4] LIU T, FU L X, YIN C H, et al. Design of smartphone platform by ratiometric fluorescent for visual detection of silver ions[J/OL]. *Microchemical journal*, 2022, 174: 107016 [2024-03-07]. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107016>.
- [5] SONG Y M, WANG X T, LIU H, et al. A high selective colorimetric fluorescent probe for detection of silver ions *in vitro* and *in vivo* and its application on test strips[J/OL]. *Talanta*, 2022, 246: 123366 [2024-03-07]. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123366>.
- [6] WANG G K, WANG S L, YAN C L, et al. DNA-functionalized gold nanoparticle-based fluorescence polarization for the sensitive detection of silver ions[J]. *Colloids and surfaces B: biointerfaces*, 2018, 167: 150-155.
- [7] WASIEWSKA L A, SEYMOUR I, PATELLA B, et al. Reagent free electrochemical-based detection of silver ions at interdigitated microelectrodes using *in situ* pH control[J/OL]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2021, 333: 129531 [2024-03-07]. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129531>.
- [8] NDUNG'U K, RANVILLE M A, FRANKS R P, et al. On-line determination of silver in natural waters by inductively-coupled plasma mass spectrometry: influence of organic matter[J]. *Marine chemistry*, 2006, 98(2/3/4): 109-120.
- [9] YANG X P, JIA Z H, YANG X C, et al. Cloud point extraction-flame atomic absorption spectrometry for pre-concentration and determination of trace amounts of silver ions in water samples[J]. *Saudi journal of biological sciences*, 2017, 24(3): 589-594.
- [10] KARANDASHEV V K, SHISHLINA N I, KHVOSTIKOV V A, et al. Analysis of silver and gold samples from the borodino treasure by inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Journal of analytical chemistry*, 2019, 74(11): 1104-1112.
- [11] KLEINKE K, SARAN R, LIU J W. Label-free Ag^+ detection by enhancing DNA sensitized Tb^{3+} luminescence[J/OL]. *Sensors*, 2016, 16 (9) : 1370 [2024-03-07]. <https://doi.org/10.3390/s16091370>.
- [12] ZHAN S S, XU H C, ZHAN X J, et al. Determination of silver (I) ion based on the aggregation of gold nanoparticles caused by silver-specific DNA, and its effect on the fluorescence of Rhodamine B[J]. *Microchimica acta*, 2015, 182 (7) : 1411-1419.
- [13] BARKALE H V, DEY N. Phenazine-based fluorescence probes for simultaneous sensing of silver and iodide ions[J/OL]. *Journal of molecular structure*, 2024, 1303: 137427 [2024-03-07]. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137427>.
- [14] HUANG J L, SOKOLIKOVA M, RUIZ-GONZALEZ A, et al. Ultrasensitive colorimetric detection of creatinine *via* its dual binding affinity for silver nanoparticles and silver ions[J]. *RSC advances*, 2024, 14(13): 9114-9121.
- [15] EBRAHIMI M, RAOOF J B, OJANI R. Novel electrochemical DNA hybridization biosensors for selective determination of silver ions[J]. *Talanta*, 2015, 144: 619-626.
- [16] HAN D L, LI B X, CHEN Y, et al. Facile synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ core - shell nanocomposite as a recyclable magnetic surface enhanced Raman scattering substrate for thiram detection[J/OL]. *Nanotechnology*, 2019, 30(46): 465703 [2024-03-07]. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab3a84>.
- [17] WANG J, LI H, LIAO W R, et al. Highly selective and sensitive photoelectrochemical detection of silver ions in complex industrial wastewater[J/OL]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2024, 399: 134796 [2024-03-07]. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134796>.
- [18] LIU Q, WU F, DI H X, et al. A novel SERS biosensor for ultrasensitive detection of mercury(II) in complex biological samples[J/OL]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2022, 351: 130934 [2024-03-07]. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130934>.
- [19] 聂钰洪, 张蓓, 周晓微, 等. 基于C- Ag^+ -C配位作用及核酸三链体系的表面增强拉曼光谱法快速检测银[J]. 分析试验室, 2016, 35(7): 813-817. NIE Y H, ZHANG B, ZHOU X W, et al.

- al. New strategy for rapid determination of silver (I) ions by SERS based on C-Ag⁺-C and triplex DNA system [J]. Chinese journal of analysis laboratory, 2016, 35(7): 813-817 (in Chinese with English abstract).
- [20] ZHANG Z Y, LIU M C, WU Y Z, et al. SERS nanosensor for the detection of Ag(I) ions under high-chloride environment: breaking chloride masking effect [J]. ACS applied nano materials, 2023, 6(24): 23585-23594.
- [21] TAN E Z, YIN P G, LANG X F, et al. Functionalized gold nanoparticles as nanosensor for sensitive and selective detection of silver ions and silver nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering [J]. Analyst, 2012, 137(17): 3925-3928.

Accurate and interference-free SERS detection of Ag⁺ based on functionalized gold nanoparticles

BAI Xiangru, TAN Jinlong, LUO Wei, ZHOU Wenyu, GUO Xinling

Department of Pharmacy, Xinyang College of Agriculture and Forestry, Xinyang 464000, China

Abstract The silver ion (Ag⁺) poses serious threats on the environment and the health for human. Therefore, the accurate and interference-free detection of Ag⁺ is of great scientific significance with practical value of application. The surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) sensing detection technology based on functionalized gold nanoparticles was established to realize the accurate and interference free detection of Ag⁺. When Ag⁺ was present, adjacent gold nanoparticles were connected and underwent controlled aggregation to form a chain-like structure based on the coordination effect between Ag⁺ and cyanogroup (-CN) in merhydryl benzonitrile (MBN) modified on the surface of gold nanoparticles, generating a "hot-spot" effect. The SERS signal of MBN at 2 228 cm⁻¹ in the biological "silent zone" was enhanced, and the degree of enhancement increased with the increase of the concentration of Ag⁺. The results showed that the SERS sensing technology established for detecting Ag⁺ had a good linear relationship in the concentration interval of 0.1 nmol/L and 100 nmol/L. The minimum detectable concentration of Ag⁺ was 0.1 nmol/L, much lower than the limit requirement of the US Environmental Protection Agency that the concentration of Ag⁺ in drinking water should be less than 0.93 μmol/L. The detection with Ag⁺ spiked recovery was performed in actual water samples, with a recovery rate ranged from 99.7% to 101.4%.

Keywords surface-enhanced Raman scattering; functionalized gold nanoparticles; merhydryl benzonitrile (MBN); silver ion detection

(责任编辑:陆文昌)