

文章编号:1674-2869(2017)01-0031-08

碘介导金包银核壳纳米粒子的合成及 SERS 应用

杨雯雯¹, 聂文善¹, 蒋祖燕², 欧阳磊², 唐和清^{1*}

1. 中南民族大学资源与环境学院, 湖北 武汉 430074;
2. 华中科技大学化学与化工学院, 湖北 武汉 430074

摘 要:金包银核壳纳米粒子有望在保持纳米银优良表面增强拉曼(SERS)增强性能的同时,提高银纳米粒子的抗氧化能力;但目前制备完整纳米金壳包裹的纳米银粒子仍较困难.以 AuI_4^- 代替传统使用的 AuCl_4^- ,利用碘与金、银原子的相互作用,避免了金与纳米银核的电化学置换反应而导致的结构缺陷,制备得到了完整均匀包裹的金包银核壳粒子 (Ag@Au NPs).该粒子不仅具有与银类似的 SERS 增强效果,同时具有可以与纳米金相比拟的抗氧化性能.将上述方法得到的金包银核壳粒子成功地应用于玫瑰红 B、亮蓝等合成色素以及农药百草枯的测定.

关键词:金包银核壳粒子;碘;表面增强拉曼光谱;抗氧化;合成色素;农药

中图分类号:O657.61 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.01.006

Iodine Assisted Fabrication of Silver@Gold Core-Shell NPs and Application as Functional SERS Substrate

YANG Wenwen¹, NIE Wenshan¹, JIANG Zuyan², OUYANG Lei², TANG Heqing^{1*}

1. College of Resources and Environmental Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Fabrication of silver-gold (Ag@Au) core-shell nanoparticles (NPs) is a good strategy to obtain bi-functional NPs with both excellent Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) performance and good oxidation resistance. But until now, it is rather difficult to fabricate NPs with entire Au shell covered on Ag core. Here AuI_4^- was used instead of common used AuCl_4^- , and the special interaction between iodine and Ag/Au atoms was applied to inhibit the replace reaction between Ag and Au, which would lead to structure defect, thus Ag@Au core-shell NPs with uniform Au shell coating were obtained. The Ag@Au NPs showed good SERS enhancement (similar to Ag NPs) and also excellent anti-oxidation performance (comparable to Au NPs). Such NPs were successfully applied into the trace SERS detection of synthetic pigment (Rhodamine B and Acid Blue) and pesticide paraquat in real samples, and satisfactory results were obtained.

Keywords: silver-gold core-shell nanoparticles; iodine; surface-enhanced Raman spectroscopy; oxidation resistance; synthetic pigment; pesticide

收稿日期:2016-11-03

基金项目:国家自然科学基金(21177044,21377169)

作者简介:杨雯雯,硕士研究生. E-mail:418069434@qq.com

*通讯作者:唐和清,博士,教授. E-mail:tangheqing@mail.scuec.edu.cn

引文格式:杨雯雯,聂文善,蒋祖燕,等.碘介导金包银核壳纳米粒子的合成及 SERS 应用[J].武汉工程大学学报,2017,39(1):31-38.

YANG W W, NIE W S, JIANG Z Y, et al. Iodine assisted fabrication of silver@gold core-shell NPs and application as functional SERS substrate [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(1):31-38.

表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)是一种新型的痕量分析技术,具有高灵敏度、高选择性以及测定方便快捷的特点,已广泛应用于痕量测定、生物分析与成像、反应监测和吸附机理研究等众多领域^[1-3]. 由于SERS增强效果很大程度上取决于所使用的增强基底,因此制备具有良好增强效果同时具有良好均匀性和稳定性的增强基底具有非常重要的意义^[4].

研究和应用最为广泛的增强基底材料主要是纳米金、纳米银以及它们与其他材料的复合材料. 在通常使用可见光波段的激光作为激发光源时,纳米银具有更强的等离子效应,因此能够产生更好的增强效果,但是纳米银的化学稳定性和结构稳定性较差,如酸溶液、卤化物、氧化剂和高温等因素均可能导致纳米银的SERS活性下降^[5]. 而纳米金则具有较好的稳定性,同时具有更好的生物相容性,但是其本身在可见光区的等离子体共振效应相对较弱,增强效果不如纳米银^[6]. 若能将两者的优势相结合,就可能得到兼具良好增强效果同时具有良好稳定性的增强基底,制备金包银核壳结构就是其中最重要的思路之一^[7-9]. 但是制备完整金壳银核结构的粒子并不容易,原因是在金的还原生长过程中,很容易与纳米银发生置换反应,导致很难得到完整金覆盖的核壳结构. 若得到的粒子表面金壳层不连续或者存在裸露的纳米银,则制备的复合粒子的稳定性将大大下降;同时,由于SERS效应是一种近场效应,增强效果随着分子与基底距离的增加而指数下降,因此为了保证纳米银对待测分子产生增强效果,必须严格控制金壳的厚度^[10-11]. 到目前为止,简单可控的制备完整纳米金包银核壳结构的方法鲜有报道.

根据 Γ 与金、银的相互作用强于 Cl^- ,故本研究采用自制的 AuCl_4^- 代替商用 AuCl_4^- ,利用两者还原电位的差异,避免了金在纳米银表面原位还原生长过程中与纳米银发生置换反应,成功地在纳米银表面上生成一层完整、均匀的金包覆银的薄金壳;使得采用此法制备得到的金包银纳米粒子不但具有良好SERS增强效应,而且具有良好的化学稳定性. 将该粒子用于合成色素(玫瑰红B和亮蓝)和痕量农药(百草枯)的SERS测定中,结果满意.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:硝酸银(AgNO_3),氢氧化钠(NaOH),硝

酸(HNO_3),过氧化氢(H_2O_2 ,质量分数30%),二水合柠檬酸三钠,四水合氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),碘化钾(KI),盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)和巯基苯甲酸(MBA),均购于国药集团化学试剂有限公司;百草枯购于湖北沙隆达股份有限公司;玫瑰红B购自成都联禾化工医药有限责任公司;亮蓝购自上海谷研实业有限公司.

仪器:超声清洗仪(昆山市超声仪器厂, KQ200KDE);离心机(江东仪器, H-1650);透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G20, USA);场发射透射电子显微镜(Tecnai G2 F30 S-TWIN, FEI);紫外可见分光光度计(UV-vis, Thermo Scientific, USA);Zeta电位测定仪(Malvern ZEN 3690, USA);激光拉曼光谱仪(DXR, Thermo Scientific, USA);EC550电化学工作站(Wuhan Gaoss Union Instrument Company, China).

1.2 制备方法

1.2.1 Ag NPs的制备 根据Lee and Meisel's制备法^[12],将100 mL蒸馏水置于250 mL两口烧瓶中,加入500 μL 0.1 mol/L AgNO_3 溶液,加热煮沸. 加入2 mL质量分数1%的柠檬酸三钠下搅拌,继续反应1 h,冷却至室温备用.

1.2.2 Au NPs的制备 将100 mL蒸馏水置于250 mL两口烧瓶中,加入2 mL的质量分数1%的 HAuCl_4 溶液,在磁力搅拌的条件下加热煮沸,加入2 mL质量分数为1%的柠檬酸三钠,继续反应1 h,冷却至室温备用.

1.2.3 Ag@Au NPs的制备 在5.52 mL水中依次加入400 μL 的 25×10^{-3} mol/L的 HAuCl_4 溶液、480 μL 的0.1 mol/L的 NaOH 溶液和2.5 mL的 20×10^{-3} mol/L的KI溶液,静置过夜. 得 1.25×10^{-3} mol/L的 AuCl_4^- 络合离子溶液;稀释2.5倍,得到 0.5×10^{-3} mol/L的 AuCl_4^- 的络合溶液. 取制备的Ag NPs 10 mL于50 mL锥形瓶,稀释一倍后,加入2 mL 4×10^{-3} mol/L NaOH ,调节pH为9.5左右;向其中缓慢滴加等体积 0.5×10^{-3} mol/L的 AuCl_4^- 溶液和 6.25×10^{-3} mol/L的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 作为还原剂,继续搅拌45 min,制备得到Ag@Au NPs. 离心洗涤(5 000 r/min, 10 min)两次,重新分散到蒸馏水中备用.

1.3 样品的制备及检测

1.3.1 样品溶液的制备 百草枯残留样品的制备:自制含不同浓度百草枯残留的小麦粉和马铃薯粉加标样品. 分别称取0.5 g小麦粉和马铃薯粉于聚丙烯离心管中,加入不同浓度的百草枯标准溶液,混匀放置1 d后,加入20 mL超纯水均质,进

行超声萃取 30 min,离心取上清液,0.22 μm 膜滤后待测.色素待测样品的制备:取市售朗姆预调饮料适量置于烧杯中,超声 20 min 完全脱气,稀释一倍,经 0.22 μm 膜滤后待测.所有溶液都采用分析纯化学试剂和超纯水配制.

1.3.2 样品溶液的检测 百草枯残留样品和色素样品的 SERS 检测:取 5 μL 5×10^{-3} mol/L Ag@Au NPs,滴加至玻片,继续滴加 5 μL 待测分析物溶液,放置近干后,置于激光拉曼仪上进行检测.测试时选用 780 nm 激光光源,激光能量 3 mW,曝光时间为 1 s,曝光次数为 5 次.每个样品多次测量,取平均光谱进行定性定量分析.

2 结果与讨论

2.1 AgNO₃、HAuCl₄和 HAuI₄氧化还原电位测定

通常在制备金包银核壳粒子时,由于 HAuCl₄与纳米银很容易发生表面置换反应,使纳米银产生电化学置换溶解,导致得到的纳米金壳层不连续,表面存在裸露的银,从而影响改性的纳米粒子的抗氧化性能^[13].为了避免这一电化学置换反应的发生,本文采用自制的 HAuI₄代替通常使用的 HAuCl₄,HAuI₄的还原电位为 0.35 V 远低于还原电位为 0.60 V 的 HAuCl₄(其相关的循环伏安曲线如图 1 所示);而 Ag⁺的氧化电位为 0.42 V,因此以 AuI₄⁻替换 AuCl₄⁻加入到 Ag NPs 溶胶中,可从根本上避免银纳米粒子表面电化学置换反应的发生;另外,由于 I⁻与 Au 和 Ag 的作用力强,可吸附在纳米粒子表面,有利于 Ag@AuNPs 的稳定^[14].

2.2 Ag@Au NPs 制备条件优化

由于还原剂 NH₂OH 的还原性受到 pH 值的影响,故首先考察了 Ag@Au NPs 制备过程中 pH 的影响.发现当 pH 从 7.8 增大到 10.8 时,得到的 Ag@Au NPs 紫外可见吸收峰增强 (SPR 等离子共振吸收峰),这是因为 pH 的增大提高了还原剂的还原能力;当 pH 从 10.8 增大至 12.5 时,其 SPR 峰开始减弱,同时观测到其纳米粒子发生聚沉,说明过高的碱性环境会导致纳米粒子的团聚.故合成时 pH 在 10.8 左右较为合适.进一步考察了金和银不同摩尔比的影响,图 2(a)为不同金银摩尔比的条件下,制备得到的不同颜色 Ag@Au NPs 的 SPR 谱图.随着碘金离子摩尔浓度的增加,溶胶的颜色由开始的 Ag NPs 的黄色变成黄褐色,最后变成灰色,此时能看出明显的团聚现象;当金银摩尔比增大到 30:70 时,Ag@Au NPs 几乎全部团聚,这是由于碘离子与银和金的结合能力很强,随着 AuI₄⁻浓

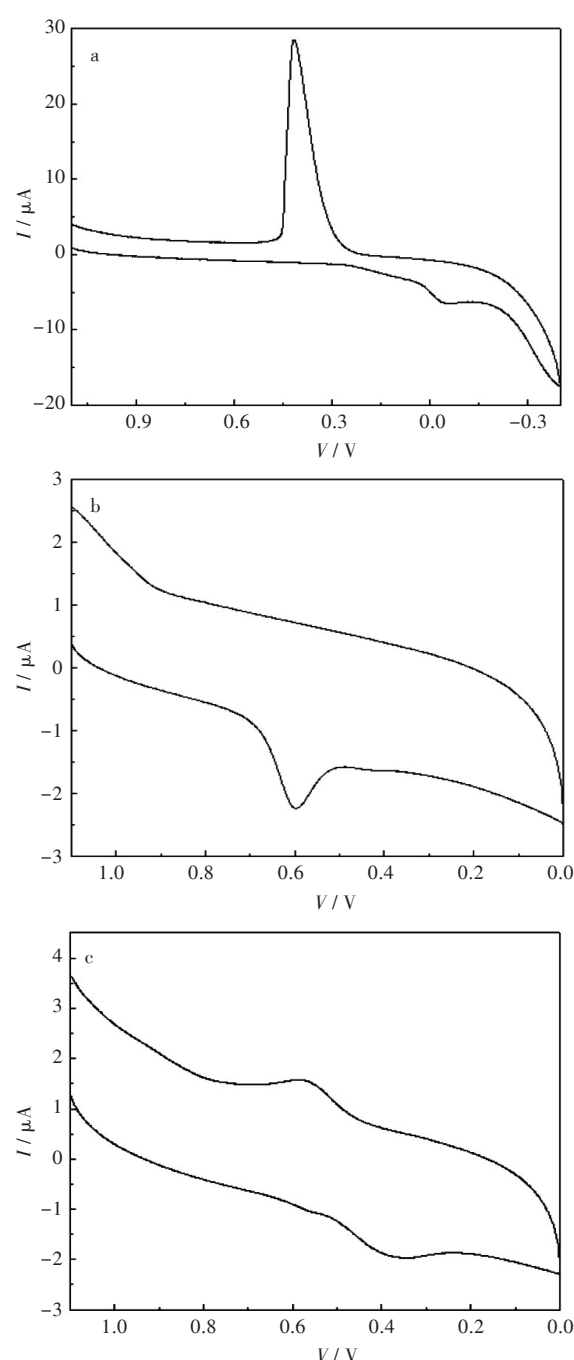


图1 (a) AgNO₃, (b) HAuCl₄和(c) HAuI₄的循环伏安(CV)曲线

Fig. 1 Cyclic voltammetric curves of (a) AgNO₃, (b) HAuCl₄ and (c) HAuI₄

度的增大,导致不同的纳米粒子结合发生团聚.同时其 SPR 峰发生红移,说明纳米粒子的粒径变大, Au NPs 在 Ag NPs 表面形成了包覆层. Ag@Au NPs 与 Ag NPs 和 Au NPs 的 SPR 吸收谱图如图 2(b)所示,其最大吸收波长为 445 nm,相比于单独的 AgNPs 其吸收波长发生红移,Ag NPs 对应的波长的吸光强度变弱的同时 Au NPs 对应的波长的吸光强度变强,这可能是由于两者发生了电磁场耦合,说明 Au NPs 在 Ag NPs 表面生成,即得到了 Ag@Au NPs.

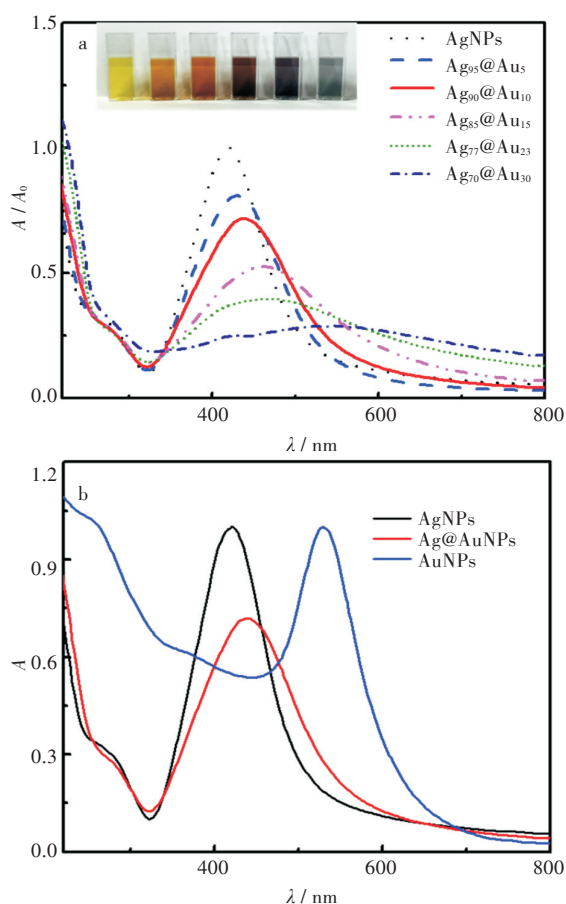


图2 (a) 不同 Ag/Au 浓度比例制得的 Ag@Au NPs 的 UV-vis 光谱; (b) Ag NPs, Au NPs 和 Ag@Au NPs 的 UV-vis 光谱对照

Fig. 2 (a) UV-vis spectra of Ag@Au NPs obtained at different mole ratios of Ag/Au; (b) UV-vis spectra of Ag NPs, Au NPs and Ag@Au NPs

2.3 不同制备条件下 Au@Ag NPs SERS 活性评价

将制备的纳米粒子作为拉曼增强基底,以巯基苯甲酸(英文全称,MBA)分子作为探针分子,通过激光拉曼表征基底的 SERS 增强能力.选取 $1\,075\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰强度作为参考,以 Ag@Au NPs 的拉曼强度与 Au 纳米粒子测得强度的比值来表示 Ag@Au NPs 的拉曼增强能力,结果如图 3 所示.从图 3 可以看出,随着金银摩尔比的增大,其拉曼增强效应逐渐减弱;在金银摩尔比大于 10:90 时,接近于单独金纳米粒子的增强效应,说明此时金壳的厚度太大,屏蔽了纳米银的增强效果.

2.4 Ag@Au NPs 的表征

对制得的 Ag@Au NPs 进行 TEM 表征,如图 4 所示.从图 4(a)可知 Ag@Au NPs 粒径大约为 50 nm,与单独 Ag NPs 相比,粒径增大约 10 nm,且其表面光滑.

说明采用 HAuCl₄ 作为金源,的确可避免采用 HAuCl₃ 作为金源时金被银置换反应的发生;同时

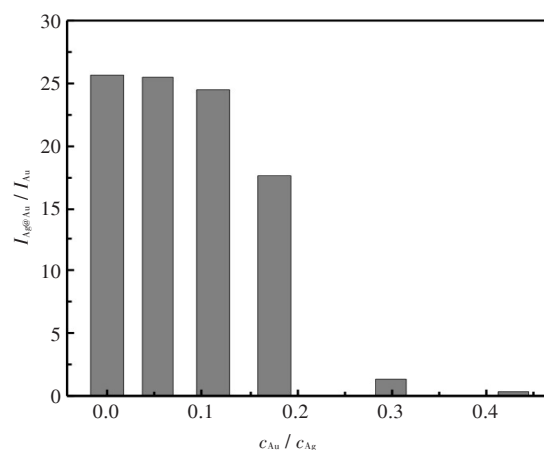


图3 不同 C_{Ag}/C_{Au} 浓度条件下制备的 Ag@Au NPs 增强效果对比图(MBA 作为探针分子)

Fig. 3 SERS enhance ability of Ag@Au NPs obtained at different mole ratios of C_{Ag}/C_{Au} (MBA was used as probe)

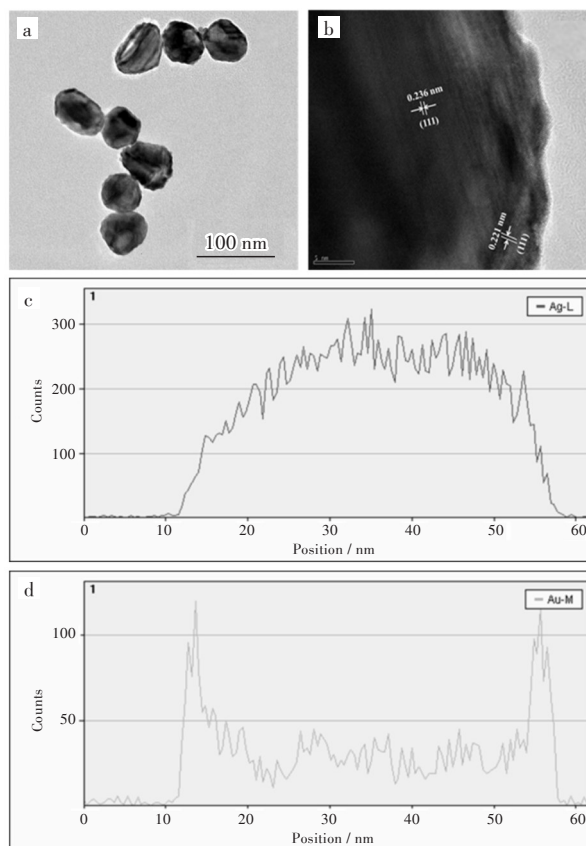


图4 Ag@Au NPs 的 (a) TEM, (b) HE-TEM 和 (c), (d) EDX 表征

Fig. 4 (a) TEM, (b) HR-TEM images and (c), (d) EDX characterization of Ag@Au NPs

碘离子吸附到 Ag NPs 表面,可以作为桥梁介导 Au 在 Ag 表面形成连续的保护层.图 4(b) 为 Ag@Au NPs 的 HR-TEM 照片,根据图中的晶格条纹及晶格间距,可知该粒子的内层为 Ag 立方晶格的 111 晶面,外层为 Au 立方晶格的 111 晶面,其金壳层厚度

约为5nm. Ag@Au NPs的EDX线扫描结果如图4(c)和(d)所示,可知制得的纳米粒子的元素组成为Ag和Au,且其中内相为Ag,外层是Au,外层Au厚度约为5 nm,这与HR-TEM及TEM的结果相吻合;说明采用该方法成功的制备出金包银的核壳纳米粒子. 也对制得的粒子进行了XRD表征,但仅能观测到银的衍射峰,观测不到金的衍射峰,这可能是由于纳米金壳层较薄所致.

2.5 Au@Ag NPs 抗氧化性能评价

为了考察金包银纳米的抗氧化性能,以MBA作为探针分子,在自然存放条件下,探讨Ag@Au NPs、Ag NPs和Au NPs三种基底的拉曼增强能力随存放时间的变化情况,结果如图5(a)所示. 结果表明,放置时间对容易被氧化的Ag NPs的SERS强度影响最大,放置2周后其SERS增强能力就已下降了50%;但Ag@Au NPs拉曼增强能力与Au NPs一样,不受存放时间的影响,即本实验制作的Ag@Au NPs化学稳定性可与Au NPs相媲美,具有良好的稳定性. 进一步以H₂O₂作为氧化剂,对不同条件下制得的Ag@Au NPs进行了加速氧化实验,以氧化前后纳米粒子最大吸收波长处吸收峰的强度变化值(A_0-A)与初始吸光度的比值进行比较,实验结果如图5b所示. 当金银摩尔比逐渐增大至0.1时,其(A_0-A)/ A_0 明显减小;当金银摩尔比大于0.1,其(A_0-A)/ A_0 几乎不变,说明此时得到的Ag@Au NPs即使在存在H₂O₂等极端的氧化条件下,仍具有优异的抗氧化能力. 结合图3与图5的实验结果,可知制备得到的Ag@Au NPs兼具优良的SERS增强效应和抗氧化能力.

2.6 Ag@Au NPs SERS 基底用于检测玫瑰红 B 和亮蓝

为了满足消费者的感观需求,在食品加工过程中常添加各种色素;其中人工合成色素因成本低,提色效果明显,备受生产者的青睐. 但长期或过度食用人工合成色素会对人体造成危害,如儿童多动症、精神亢奋等,因此国家标准GB 2760-2011《食品添加剂使用标准》对允许使用的合成色素种类及使用限量标准有明确规定,如亮蓝在我国的使用限量为0.025 g/kg~0.5 g/kg. 然而我国食品行业过量使用的现象依然屡见不鲜;甚至在食品中添加具有致癌作用的禁用色素,如饮料、辣椒中非法加入玫瑰红B等. 因此,有必要对食品中合成色素添加情况进行快速监测. 本工作中尝试以制得的Ag@Au NPs作为SERS基底,建立方便快捷检测合成色素玫瑰红B和亮蓝的SERS

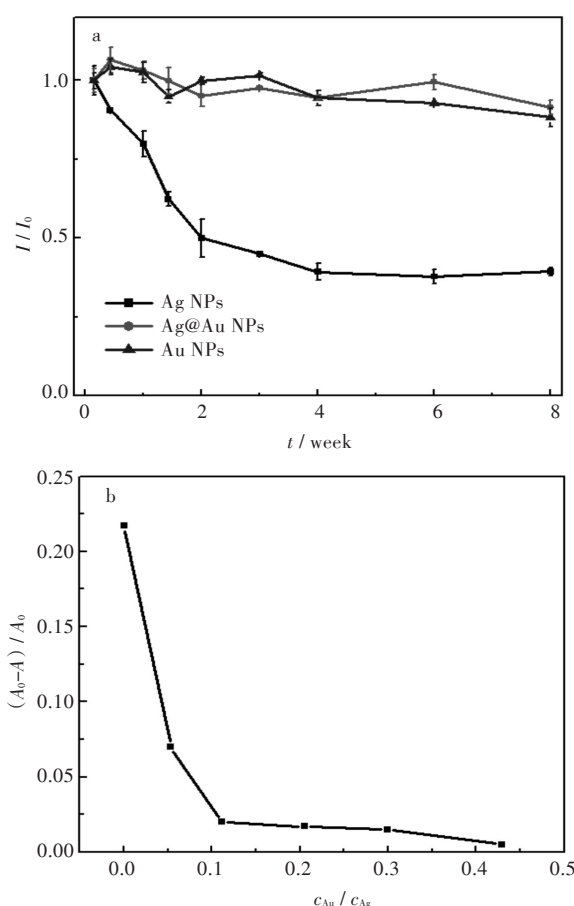


图5 (a) Ag NPs, Au NPs和Ag@Au NPs的长期稳定性实验;(b) Ag@Au NPs的加速稳定性实验

Fig. 5 (a) Long term anti-oxidation performance of Ag NPs, Au NPs and Ag@Au NPs; (b) The anti-oxidation performance of the Ag@Au NPs when placing in solution including H₂O₂

新方法.

不同浓度的玫瑰红B和亮蓝的拉曼光谱如图6(a)和图6(c)所示. 以玫瑰红B在1508 cm⁻¹处的拉曼峰作为定量分析峰,可以发现玫瑰红B的浓度在1×10⁻⁶ mol/L~2×10⁻⁴ mol/L范围内,浓度与该峰SERS强度存在良好的线性关系[图6(a)及图6(b)],检出限可低至0.2×10⁻⁷ mol/L. 以亮蓝在1617 cm⁻¹处的拉曼峰为定量分析峰,亮蓝浓度在1.0×10⁻⁶ mol/L~1.5×10⁻⁴ mol/L范围内,浓度与SERS强度存在良好的线性关系[图6(c)及图6(d)],检出限为可低至1.0×10⁻⁷ mol/L.

为了考察该方法对实际样品的测定能力,选取了市售朗姆酒饮料进行了实际样品测定,结果未检出这两种染料. 进一步对样品进行加标回收实验,结果见表1,其中玫瑰红B的加标回收率为86.3%~108.4%,亮蓝的加标回收率为81.4%~94.2%. 这些结果说明Ag@Au NPs可对合成色素进行有效高灵敏检测.

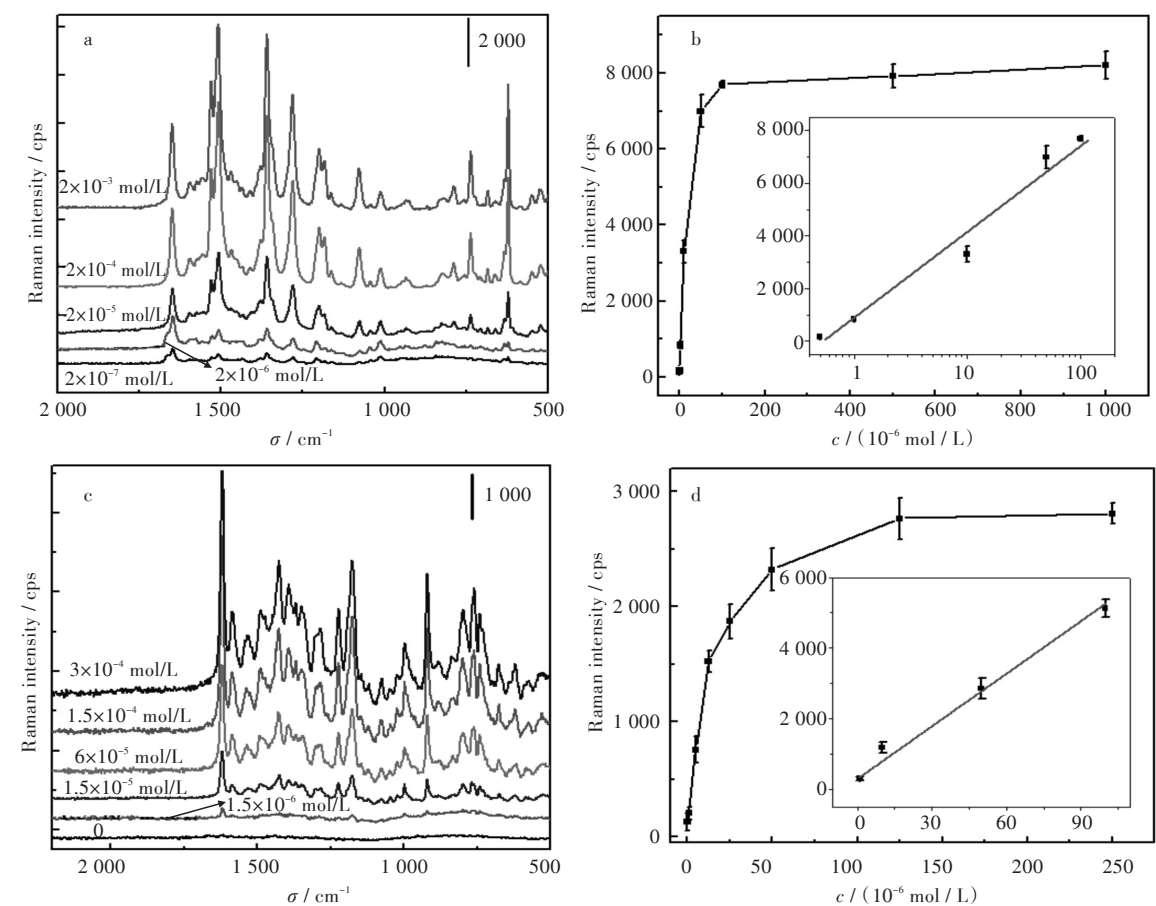


图6 (a) 不同浓度的玫瑰红 B 的 SERS 曲线;(b) SERS 强度($1\,508\text{ cm}^{-1}$)与玫瑰红 B 浓度相关曲线,插图为 SERS 强度与浓度对数值的线性相关曲线($1 \times 10^{-6}\text{ mol/L} \sim 2 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$);(c) 不同浓度的亮蓝的 SERS 曲线;(d) SERS 强度($1\,617\text{ cm}^{-1}$)与亮蓝浓度相关曲线,插图为 SERS 强度与浓度对数值的线性相关曲线($1.0 \times 10^{-6}\text{ mol/L} \sim 1.5 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$)

Fig. 6 (a) SERS spectra of Rhodamine B in the concentration range from $2 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$ to $2 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$; (b) a linear correlation in the range of $1 \times 10^{-6}\text{ mol/L} \sim 2 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ between the intensity and the concentration of Rhodamine B at $1\,508\text{ cm}^{-1}$; (c) SERS spectra of Brilliant Blue in the concentration range from $1.5 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ to $3 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$; (d) a linear correlation in the range of $1.0 \times 10^{-6}\text{ mol/L} \sim 1.5 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ between the intensity and the concentration of Acid Blue at $1\,617\text{ cm}^{-1}$

表 1 朗姆酒中玫瑰红 B 和亮蓝的加标回收实验结果

Tab. 1 Recovery experiment results of Rhodamine B and Acid Blue in rum drink

项目	加标浓度	检出浓度	回收率	相对标准偏差
item	added / (10^{-6} mol/L)	found / (10^{-6} mol/L)	recovery / %	RSD / %
玫瑰红 B	0.00	n.d.	—	—
	5.00	4.32	86.3	8.9
	12.50	13.55	108.4	3.9
	25.00	26.65	106.6	5.4
亮蓝	0.00	n.d.	—	—
	6.25	5.09	81.4	10.6
	12.50	10.94	87.5	5.1
	25.00	26.05	94.2	6.2

2.7 Ag@Au NPs 用于农药百草枯的测定

百草枯(PQ)是一种高效的接触性的季铵盐类除草剂,具有一定的内吸性,不易分解;由于其速效、广泛适用性的特性,已被广泛用于农田、非耕

地收割前除草.然而,与其它除草剂相比,百草枯对人的毒性更大,其可通过皮肤和呼吸道等吸收对肺部产生强烈的破坏作用;其中毒的现象逐年增多,且表现出较高致死率^[15].由于百草枯在水中

可完全溶解且电离为阳离子,可利用其与表面带负电的 Ag@Au NPs 发生强的静电相互作用,实现 SERS 检测;不同浓度的百草枯 SERS 响应光谱如图 7(a)所示. 选取 $1\,657\text{ cm}^{-1}$ 处峰强作为检测峰,百草枯在低浓度 $1\times 10^{-6}\text{ mol/L}\sim 2\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 和高浓度 $2\times 10^{-3}\text{ mol/L}\sim 1\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 范围时,其浓度的对数值和拉曼强度呈线性关系(图 7b、c 和 d);方法

的检出限可低至 $2\times 10^{-7}\text{ mol/L}$.
为了考察本法对实际样品中百草枯检测的可行性,选择小麦粉和马铃薯粉作为分析样品,加标回收实验结果如表 2 所示;其中小麦粉的加标回收率为 $96.5\%\sim 115.8\%$,马铃薯粉的加标回收率为 $84.2\%\sim 111.6\%$. 说明本方法具有较好的实用性.

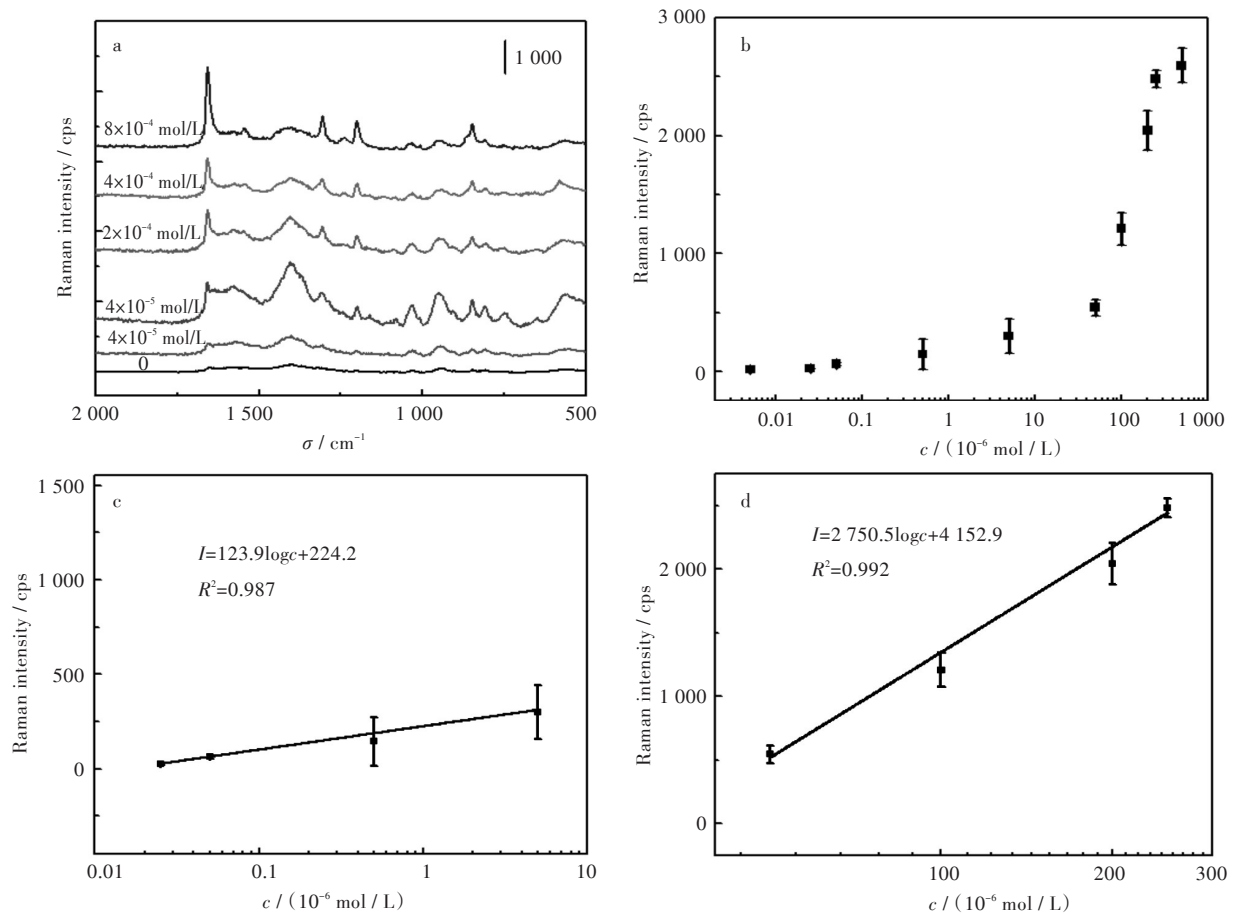


图 6 (a) 不同浓度的百草枯的 SERS 曲线;(b) SERS 强度($1\,657\text{ cm}^{-1}$)与百草枯浓度相关曲线,(c)和 (d)为 SERS 强度与浓度对数值的线性相关曲线($1\times 10^{-6}\sim 2\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 和 $2\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-2}\text{ mol/L}$)
Fig. 6 (a) SERS spectra of different concentrations of paraquat; (b) Plot of the intensity at $1\,657\text{ cm}^{-1}$ with respect to the concentration of paraquat; (c and d) the standard curve for paraquat detection in low and high concentration range ($1\times 10^{-6}\text{ mol/L}\sim 2\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ and $2\times 10^{-3}\text{ mol/L}\sim 1\times 10^{-2}\text{ mol/L}$)

表 2 小麦粉和马铃薯粉中百草枯的加标实验结果				
Tab. 2 Recovery experiment results of paraquat in wheat starch and potato starch samples				
样品 sample	加标浓度 added / (10^{-6} mol/L)	检出浓度 found / (10^{-6} mol/L)	回收率 recovery / %	相对标准偏差 RSD / %
小麦粉	0.100	0.116	115.8	21.9
	0.500	0.483	96.5	13.1
	2.500	2.663	106.5	4.4
马铃薯粉	0.100	0.084	84.2	14.3
	0.500	0.448	89.5	3.4
	2.500	2.790	111.6	9.1

3 结 语

本研究以自制的 AuI_4^- 代替商用 AuCl_4^- , 利用两者还原电位的差异以及碘离子与金、银的相互作用, 避免了金与纳米银之间的置换反应, 成功的制备了纳米金完整包裹的金包银核壳粒子 (Ag@Au NPs). 该粒子不仅具有与纳米银类似的优良 SERS 增强效果, 同时具有可与纳米金相媲美的抗氧化性能; 将该粒子应用于实际样品中人工色素以及农药百草枯的测定, 结果满意.

参考文献:

- [1] SHARMA B, FORNTIERA R R, HENRY A I, et al. SERS: materials, applications, and the future [J]. *Materials Today*, 2012(15):16–25.
- [2] TRIPP R A, DLUHY R A, ZHAO Y. Novel nanostructures for SERS biosensing [J]. *Nano Today*, 2008 (3):31–37.
- [3] HALVORSON R A, VIKESLAND P. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) for environmental analyses [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010(44):7749–7755.
- [4] FAN M, ANDRADE G F, BROLO A G. A review on the fabrication of substrates for surfale enhanced raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011 (693): 7–25.
- [5] 周吉. 银纳米材料可控合成及其在表面增强光谱中的应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2009.
- [6] HU M, CHEN J, LI Z Y, et al. Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications [J] *Chemical Society Reviews*, 2006(35): 1084–1094.
- [7] YANG J, LEE J Y, TOO H P. Core-shell Ag-Au nanoparticles from replacement reaction in organic medium [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005 (109):19208–19212.
- [8] KUMAR G P, SHRUTHI S, VIBHA B, et al. Hot spots in Ag core-Au shell nanoparticles potent for surface-enhanced Raman scattering studies of biomolecules [J]. *The journal of Physical Chemistry C*, 2007(111):4388–4392.
- [9] 周旭, 吴江渝, 李妍. 三向聚酰胺树形分子模板法制备纳米金[J]. *武汉工程大学学报*, 2010, 32(7):74–77. ZHOU X, WU J Y, LI Y. Preparation of gold nanocluster using three-direction PAMAM dendrimer as template [J]. *Journal of Wuhan Institute Technology*, 2010, 32(7):74–77.
- [10] LIU S, CHEN N, LI L, et al. Fabrication of Ag/Au core-shell nanowire as a SERS substrate [J]. *Optical Materials*, 2013(35):690–692.
- [11] YANG Y, SHI J, KAWAMURA G, et al. Preparation of Au-Ag, Ag-Au core-shell bimetallic nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Scripta Materialia*, 2008(58):862–865.
- [12] LEE P, MEISEL D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982(86):3391–3395.
- [13] DONG Y N, DONG S, PAN Z F, et al. Synthesis of Ag core@ Au shell composite nanoparticles by spontaneous deposit Au on the surface of Ag seeds [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012(110): 1030–1035.
- [14] YU Y, DUBEY M, BEMASEK S L, et al. Self-assembled monolayer of organic iodine on a Au surface for attachment of redox-active metal clusters [J]. *Langmuir*, 2007(23):8257–8263.
- [15] 孙秀兰, 杨婷婷, 张银志. 粮食中百草枯残留的金标免疫层析检测方法研究[J]. *分析测试学报*, 2010 (29):507–510. SUN X L, YANG T T, ZHANG Y Z. Study on gold labeled strip for detection of paraquat residues in food by immune chromatography [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2010(29):507–510.

本文编辑:张 瑞