

Fe³⁺ 对植酸封端的金纳米颗粒 SERS 性能的影响

张垒, 张霞*, 柳晓钰, 翁仪瑾, 刘肖

上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620

摘要 利用植酸(IP6)、柠檬酸三钠和硝酸银的氧化还原制备了银纳米粒子, 基于银纳米粒子与氯金酸的置换反应制备了 IP6 封端的金纳米颗粒, 研究了该纳米颗粒的粒径分布和组成, 结果显示: 该纳米颗粒的均匀性良好; 通过合成表面增强拉曼散射(SERS)基底可以准确有效地检测拉曼探针, 检测极限可以达到 $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 当添加质量分数为 $0.28 \times 10^{-6} \sim 0.56 \times 10^{-6}$ 的 Fe³⁺ 时, IP6 与 Fe³⁺ 形成的螯合物可以增加热点数, 使 SERS 增强效果及检测灵敏度得到提升。

关键词 光谱学; 表面增强拉曼散射; 植酸; 金纳米颗粒; 表面拉曼增强光谱; 罗丹明 B

中图分类号 O648.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0311006

Influence of Fe³⁺ on SERS Performance of Phytic Acid Terminated Gold Nanoparticles

Zhang Lei, Zhang Xia*, Liu Xiaoyu, Weng Yijin, Liu Xiao

School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China

Abstract Silver nanoparticles are prepared by redox reduction of phytic acid (IP6), trisodium citrate and silver nitrate, and IP6 terminated gold nanoparticles are synthesized by displacement reaction of silver nanoparticles with chloroauric acid. The particle size distribution and composition are studied, and it is found that the uniformity of the nanoparticles is favorable. By synthesizing surface enhanced Raman scattering (SERS) substrate, Raman probes can be accurately and efficiently detected, and the detection limit can reach $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. When a proper amount of Fe³⁺ (mass fraction from 0.28×10^{-6} to 0.56×10^{-6}) is added, IP6 forms a chelate with Fe³⁺, which increases the number of hot spots and further enhances the SERS enhancement effect and detection sensitivity.

Key words spectroscopy; surface enhanced Raman scattering; phytic acid; gold nanoparticles; surface Raman enhanced scattering; Rhodamine B

OCIS codes 300.6230; 300.6330; 300.6450

1 引言

表面增强拉曼散射(SERS)可用于表征分子振动的信息^[1-2], 是利用金属或金属纳米颗粒作为检测基底的一种分析测试技术, 而金属或金属纳米颗粒的表面粗糙度则决定了是否能够增强探针分子的信号。这种技术能够细致地反映出生物中的蛋白质和脂类物质等一些有机复杂大分子以及核酸的结构信息^[3-4], 因此可以利用 SERS 技术来提高生物测量系统的拉曼信号, 在一定条件下可以提高几个数量级, 并能有效减弱荧光背景, 因此在生物系统的强荧光

背景检测中非常适用。

SERS 可以有效克服传统拉曼光谱分子检测能力弱、灵敏度低的缺点。通过电化学方法使金属表面粗糙化, 通过溅射等方法制作金属岛膜, 或者制作各种贵金属胶体等^[4-5] 都可以制造不同类型的 SERS 活性基底。其中, 银和金的胶体^[6-12] 以及其他金、银纳米复合材料易于制备, 并具有高的增强因子, 因此经常被用作 SERS 活性基底。但是贵金属胶体的大小、老化、聚集程度很难控制, 在添加分析物后, 金属胶体倾向于凝聚, 导致 SERS 信号的重现性差, 仅适合用于定性分析, 不适合用于定量类型的

收稿日期: 2018-11-11; 修回日期: 2018-12-13; 录用日期: 2018-12-21

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(61404082)

* E-mail: zhangxia@sues.edu.cn

精密分析。尽管添加稳定剂可以控制纳米颗粒的聚集和老化,但这样可能会造成光谱干扰,导致光谱解释复杂或簇表面失活^[13]。

罗丹明 B(RhB)是一种常见的食品添加剂,但同时它也是一种疑似致癌物质,并且由于其自身的性质而难以检测^[14-15]。本文以还原置换法制备的金纳米颗粒胶体作为 SERS 活性基底,通过 Fe^{3+} 的掺入来增强探针分子的反馈信号,提高检测灵敏度,然后分析了 Fe^{3+} 的掺入浓度对优化植酸(IP6)封端的金纳米颗粒(IP6@Au NPs)活性的影响。结果表明,加入 Fe^{3+} 后形成的 SERS 复合基底(IP6@Au NPs@ Fe^{3+})能够显著提高对 RhB 检测的灵敏度。

2 实 验

2.1 样品制备

将硝酸银溶液(150 mL, $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)以及 IP6 溶液(5 mL, $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)置于圆底烧瓶中,加热搅拌至沸腾后缓慢加入 3 mL 柠檬酸三钠溶液(质量分数为 1%),随后持续搅拌 6 h,获得 IP6 封端的银纳米颗粒胶体(IP6@Ag NPs)。加入适量去离子水,获得 125 mL 银纳米颗粒胶体(最终的银纳米颗粒胶体的浓度约为 $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。取 10 mL 上述银纳米颗粒胶体,添加适量的去离子水稀释至 25 mL,加热至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$,并在快速搅拌的条件下加入 5 mL 氯金酸溶液($0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。最后,将溶液在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 30 min 制备出金纳米颗粒胶体,记为 IP6@Au NPs。在此过程中,得到了银、金混合纳米颗粒胶体,将其记为 IP6@Ag NPs@Au NPs。

2.2 样品表征

将不同过程中获得的纳米颗粒胶体放入比色皿中,使用紫外-可见分光光度计对纳米颗粒胶体的吸光度进行研究。

将离心好的不同过程中的纳米颗粒胶体(IP6@Ag NPs, IP6@Ag NPs@Au NPs 和 IP6@Au NPs)滴到锡箔纸上烘干,并采用 S-3400N 型扫描电镜(SEM)进行形貌表征。

取出 2 mL 制备好的 IP6@Au NPs,加入 1 mL 不同质量分数($0, 0.28 \times 10^{-6}, 0.56 \times 10^{-6}, 0.84 \times 10^{-6}$)的 Fe^{3+} 溶液形成 IP6@Au NPs@ Fe^{3+} 。将上述混合溶液在室温下搅拌 1 min 后加入 1 mL RhB 溶液,继续搅拌 1 min。随后将混合溶液离心 30 min,取出 $10 \mu\text{L}$ 沉淀物,滴在凹型载玻片上,烘干后采用 HR Evolution 聚焦拉曼系统在 1% 的激光强度下检测拉曼信号(选用 532 nm 激光器,)。

3 分析与讨论

3.1 SERS 增强机理

IP6 是一种环保的、易获得的天然化合物,由肌醇和 6 个磷酸离子构成,经常作为控型剂、螯合剂、稳定剂,在食品、医药等行业广泛应用^[16]。可以形成胶束的特性使得 IP6 可以作为制备纳米粒子的控型剂和稳定剂,其结构如图 1 所示。使用 Fe^{3+} 作为连接剂的 SERS 基底的改善机制归因于 IP6 与 Fe^{3+} 的相互作用。IP6 分子的内在结构独特,使得 IP6 易于捕获金属离子,因此当加入适量的 Fe^{3+} 时, Fe^{3+} 与 IP6 的氧原子配位形成了一种螯合物^[17-18]。这种 IP6@Au NPs 在 Fe^{3+} 作用下螯合形成的 Fe—O 键,将 IP6@Au NPs 之间的距离拉近,从而使得 IP6@Au NPs 之间形成了更多稳定有效的热点,实现了 IP6@Au NPs 的可控聚集,产生了强大的电磁场,使 SERS 的增强效果得到提升,原理图如图 2 所示。

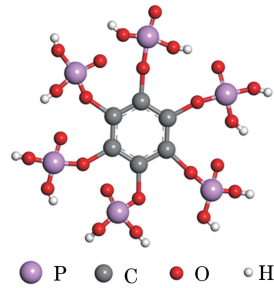


图 1 IP6 结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of IP6

3.2 SEM 图像以及紫外-可见吸收光谱

3.2.1 SEM 图像

用 SEM 表征不同实验过程中的纳米粒子,结果如图 3 所示。图 3(a)为 IP6@Ag NPs 的 SEM 图像,由于柠檬酸三钠加入的量和加入速度不同造成了纳米颗粒表现出各向异性,沿着不同的晶面方向生长成雪花状^[19-22]。图 3(b)为 IP6@Ag NPs@Au NPs 与四氯金酸(HAuCl_4)反应过程中的纳米粒子的 SEM 图像,粒子基本都呈球形结构,且均匀性良好。当反应完全结束后,获得的 IP6@Au NPs 纳米粒子呈均匀的球形状态,如图 3(c)所示。

3.2.2 紫外-可见吸收光谱

由图 4 中的黑色曲线可以看出,IP6@Ag NPs 的最高吸收峰在 450 nm 左右,由于 IP6 胶束的影响,吸收光谱展宽。在置换过程中,由于同时存在 IP6@Ag NPs 和 IP6@Au NPs,因此两个吸收峰在

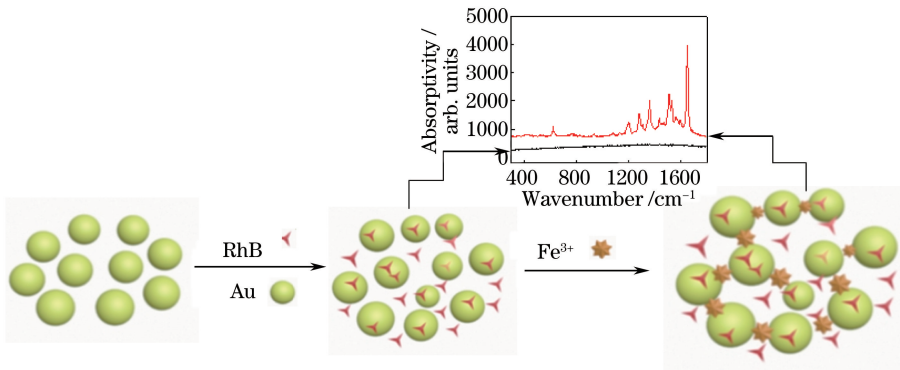


图 2 以 IP6@Au NPs 为 SERS 基底通过添加 Fe³⁺ 增加热点的示意图

Fig. 2 Schematic of IP6@Au NPs as a SERS substrate by adding Fe³⁺ to increase hot spots

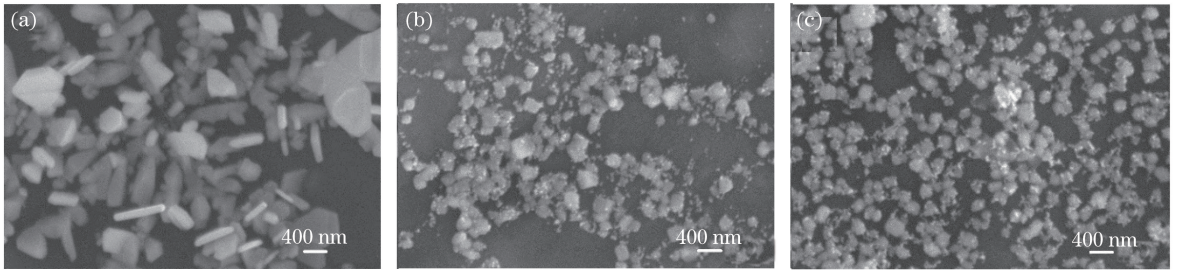


图 3 三种纳米颗粒的 SEM 图像。(a) IP6@Ag NPs; (b) IP6@Ag NPs@Au NPs; (c) IP6@Au NPs

Fig. 3 SEM images of three kinds of nanoparticles. (a) IP6@Ag NPs; (b) IP6@Ag NPs@Au NPs; (c) IP6@Au NPs

相互作用下,形成了图 4 中红色曲线所示的结果,在 450 nm 左右吸收光谱变高,并在 533 nm 处形成了 IP6@Au NPs 的明显的吸收峰。最后如图 4 中绿色曲线所示,450 nm 处吸收峰明显下降,523 nm 处的吸收峰增强,说明置换反应结束,生成了大小均一且分散性良好的 IP6@Au NPs。根据文献[17-18]的研究可知,IP6@Ag NPs 通常在 400 nm 左右有很强的等离体吸收峰,随着纳米粒子增大,吸收光谱出现展宽和偏移,与实验结果吻合。众所周知,米氏散射^[23-25]是在研究胶体金属粒子散射时建立的,米氏通过电磁波的麦克斯韦方程得到了关于光散射的

严格解,解出了任意直径、任意成分的均匀粒子的散射规律^[23-25]。这种规律也证明了紫外吸收光谱的结果。

在本实验制备的 IP6@Au NPs 中,IP6 作为稳定剂和连接剂存在于 SERS 基底中,如图 5 中透射电子显微镜(TEM)插图所示,正是由于 IP6 的存在,当添加适量 Fe³⁺ 时,可以通过 IP6 与 Fe³⁺ 的相互作用,拉近 Au 纳米颗粒之间的距离(约为 2.33 nm),从而形成更多的热点,使电磁场增强,达到更好的 SERS 增强作用。随着 Fe³⁺ 的加入,在

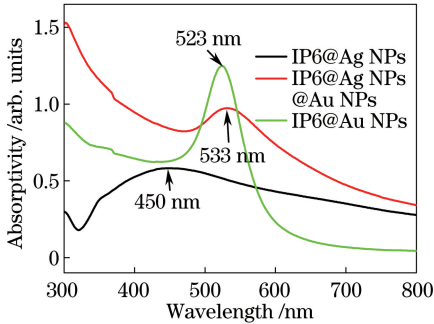


图 4 三种纳米颗粒的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 Ultraviolet-visible absorption spectra of three kinds of nanoparticles

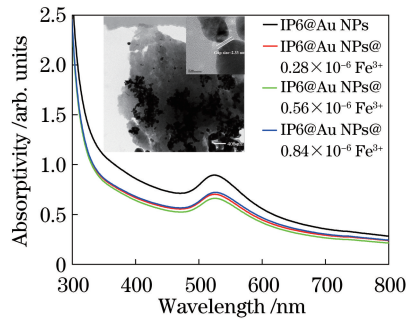


图 5 添加不同浓度 Fe³⁺ 后 IP6@Au NPs 的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 5 Ultraviolet-visible absorption spectra after adding different concentrations of Fe³⁺ in IP6@Au NPs

523 nm 左右, IP6@Au NPs 的吸收峰变得平缓, 如图 5 所示, 此时 IP6@Au NPs 开始在 Fe^{3+} 的作用下相互连接。从宏观上看, 为了形成热点, Fe—O 键的形成造成了一定程度的纳米粒子聚集现象。此外, 当 Fe^{3+} 的质量分数为 0.84×10^{-6} 时, 紫外-可见吸收光谱的强度虽然有所下降, 但当 Fe^{3+} 质量分数为 0.28×10^{-6} 和 0.56×10^{-6} 时, 曲线最平缓, 这种现象的形成归因于此浓度下纳米粒子之间形成的 Fe—O 键最多。因此, 随着 Fe^{3+} 浓度增加, 形成热点的数量先增多后下降, SERS 增强效果同样先升高后下降, 故 Fe^{3+} 的质量分数为 $0.28 \times 10^{-6} \sim 0.56 \times 10^{-6}$ 时, RhB 信号的增强效果最好。

3.3 IP6@Au NPs@ Fe^{3+} 作为 SERS 基底检测 RhB

使用 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 作为分子探针, 以金纳米颗粒中掺入不同浓度 Fe^{3+} 的复合材料作为 SERS 基底检测 RhB。从图 6(a) 中可以看出, 在 SERS 基底不添加 Fe^{3+} 的情况下, 拉曼探测信号非

常微弱, 很难分辨出 RhB 的特征峰。将图 6(a) 中未添加 Fe^{3+} 时的拉曼光谱进行放大, 如图 6(b) 所示, 可以看出 RhB 的特征峰, 但信号强度很低, 且背景峰杂乱。当掺入质量分数为 0.28×10^{-6} 和 0.56×10^{-6} 的 Fe^{3+} 时, RhB 的特征峰大幅增强, 可以明显区分 RhB 的特征峰以及其他的干扰峰。更高浓度的 Fe^{3+} 的掺入会影响到拉曼信号, 当加入质量分数为 0.84×10^{-6} 的 Fe^{3+} 时, 原本低浓度掺入引起的增强峰均明显降低, 虽然还有一些很强的吸收峰, 但与低浓度掺入时的效果进行对比后可以发现, 其增强效果并不理想, 并且受到了很多其他信号的干扰, 使得 RhB 的特征峰值出现明显的错位, 甚至消失, 这正好证实了紫外-可见吸收光谱得到的结果。除此之外, 对 $1100 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼峰强进行了线性拟合, 线性关系如图 6(c) 所示。因此, 在对污水进行检测处理时, 可以通过拉曼峰的强度对 Fe^{3+} 浓度进行估算, 这将为 Fe^{3+} 的检测提供很大帮助。

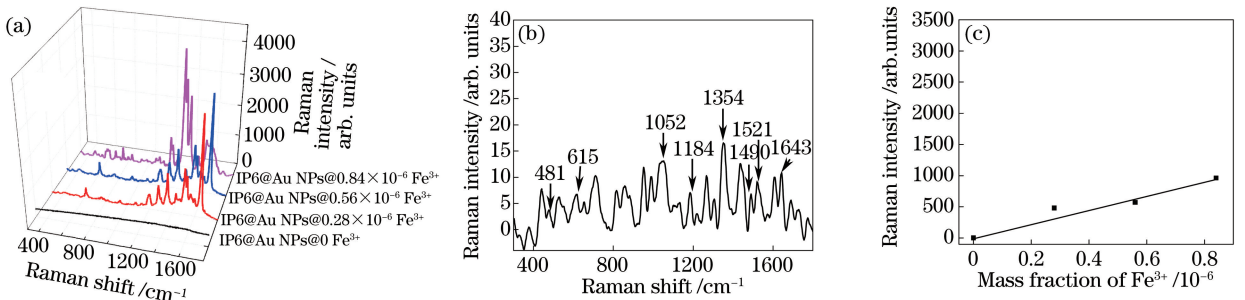


图 6 以 IP6@Au NPs@ Fe^{3+} 为 SERS 基底的 RhB($10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的拉曼光谱图。(a) 含有不同浓度 Fe^{3+} 的复合基底; (b) 未添加 Fe^{3+} 的基底; (c) $1100 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 之间的拉曼强度线性拟合图

Fig. 6 Raman spectra of RhB ($10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) with IP6@Au NPs@ Fe^{3+} as SERS substrate. (a) Composite substrate containing different concentrations of Fe^{3+} ; (b) substrate without Fe^{3+} ; (c) linear fitting chart of Raman intensity between 1100 cm^{-1} and 1200 cm^{-1}

选取质量分数为 0.28×10^{-6} 的 Fe^{3+} 加入 IP6@Au NPs 中形成的纳米复合 SERS 基底, 用于检测更低浓度的 RhB。图 7 给出了 RhB 浓度分别为 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SERS 增强的对比结果。可以看出, 当使用探针分子的浓度为 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 拉曼测试的结果比 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的增强效果略有衰减, 但主要吸收峰依然可见。由此可以看出, IP6@Au NPs 在 Fe^{3+} 的作用下对低浓度 ($10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) RhB 仍具有明显的增强效果。尽管在 SERS 发展过程中, 学者们认为银的 SERS 增强效果优于金, 但对比 Gao 等^[26] 使用羟基磷灰石银纳米复合材料作为 SERS 基底检测 RhB 的研究结果可知, 本实验使用的 IP6@Au NPs@ Fe^{3+} 具有

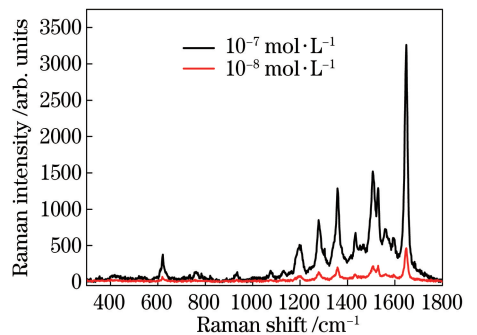


图 7 以 IP6@Au NPs@ $0.28 \times 10^{-6} \text{ Fe}^{3+}$ 为 SERS 基底检测不同浓度 RhB 的拉曼光谱图

Fig. 7 Raman spectra of different concentrations of RhB detected with IP6@Au NPs@ $0.28 \times 10^{-6} \text{ Fe}^{3+}$ as SERS substrate

更好的检测效果及灵敏度。另外,在本实验测试过程中意外发现了拉曼测试中进行激光淬灭可以降低背景荧光峰的现象^[27],在该 SERS 基底检测 RhB 时,可以在较高的激光强度下对样品进行照射,经过几次高激发光强的照射后,可以使 RhB 检测时出现的荧光效应降低。因此,对 RhB 进行检测时,淬灭后出现的特征峰以及曲线比未淬灭时更好。

4 结 论

使用还原法将硝酸银中的银离子在 IP6 的环境下还原成以单质形态存在的银纳米颗粒胶体,然后利用这种单质态的银纳米颗粒与 HAuCl_4 反应,置换生成金纳米颗粒胶体。按比例混合 Fe^{3+} 与金纳米颗粒胶体,以获得增强性能优异的 SERS 基底 $\text{IP6@Au NPs@Fe}^{3+}$,最后使用 RhB 作为探针分子进行拉曼光谱表征,检测极限可达到 $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外,通过对掺入不同浓度 Fe^{3+} 的 SERS 基底,即 $\text{IP6@Au NPs@Fe}^{3+}$ 的增强效果进行表征,并与 IP6@Au NPs 测试 RhB 的拉曼光谱进行对比,结果发现,随着 Fe^{3+} 浓度增加,增强效果呈先提高而后下降的趋势。在掺入低浓度 Fe^{3+} (质量分数为 0.28×10^{-6} 和 0.56×10^{-6}) 的条件下, $\text{IP6@Au NPs@Fe}^{3+}$ 有着非常优异的增强效果;在掺入较高浓度 Fe^{3+} (质量分数为 0.84×10^{-6}) 时, Fe^{3+} 造成了 SERS 基底的超载,使纳米颗粒团聚严重,未能形成有效的热点,影响了原本探针分子 RhB 的测试信号,导致 SERS 增强效果减弱。

参 考 文 献

- [1] Yang Y, Weng G J, Zhao J, *et al.* Progresses of preparation and applications of paper-based surface-enhanced Raman scattering substrate [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(3): 0307011.
杨玥, 翁国军, 赵婧, 等. 纸质表面增强拉曼散射基底的制备及其应用进展 [J]. 中国激光, 2018, 45(3): 0307011.
- [2] Liang S Y, Liu H M, Mu Y Y, *et al.* Gold nanocluster assembled nanoislands for surface-enhanced Raman scattering application [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(1): 87-92.
梁淑妍, 刘红梅, 穆云云, 等. 金纳米团簇组装的表面增强拉曼散射基底 [J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(1): 87-92.
- [3] Laor U, Schatz G C. The role of surface roughness in surface enhanced Raman spectroscopy (SERS): the

- importance of multiple plasmon resonances [J]. Chemical Physics Letters, 1981, 82(3): 566-570.
- [4] Zong C, Xu M X, Xu L J, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy for bioanalysis: reliability and challenges [J]. Chemical Reviews, 2018, 118(10): 4946-4980.
 - [5] Ilkhani H, Hughes T, Li J, *et al.* Nanostructured SERS-electrochemical biosensors for testing of anticancer drug interactions with DNA [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 80: 257-264.
 - [6] Liu K, Bai Y C, Zhang L, *et al.* Porous Au-Ag nanospheres with high-density and highly accessible hotspots for SERS analysis [J]. Nano Letters, 2016, 16(6): 3675-3681.
 - [7] Li M H. Preparation of gold and silver bimetallic SERS substrate and its application in food detection [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2016.
李梦华. 金银双金属 SERS 基底的制备及其在食品检测中的应用 [D]. 上海: 上海师范大学, 2016.
 - [8] Tang K. The synthesis of silver-silica nanocomposites and their applications in surface-enhanced Raman spectroscopy [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016.
汤坤. 银-二氧化硅纳米复合物的合成及其在表面增强拉曼光谱中的应用 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2016.
 - [9] Futamata M, Yu Y Y, Yanatori T, *et al.* Closely adjacent Ag nanoparticles formed by cationic dyes in solution generating enormous SERS enhancement [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(16): 7502-7508.
 - [10] Wang J F, Wu X Z, Wang C W, *et al.* Facile synthesis of Au-coated magnetic nanoparticles and their application in bacteria detection via a SERS method [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(31): 19958-19967.
 - [11] Sivashanmugan K, Lee H, Syu C H, *et al.* Nanoplasmonic Au/Ag/Au nanorod arrays as SERS-active substrate for the detection of pesticides residue [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 75: 287-291.
 - [12] Nagy-Simon T, Tatar A S, Craciun A M, *et al.* Antibody conjugated, Raman tagged hollow gold-silver nanospheres for specific targeting and multimodal Dark Field/ SERS/ Two Photon-FLIM imaging of CD19 (+) B lymphoblasts [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(25): 21155-21168.
 - [13] Jia H Y. Synthesis, characterization of SERS active silver nanoparticles [D]. Jilin: Jilin University, 2006.
贾慧颖. 银纳米粒子的制备、表征及其表面增强拉曼

- 散射活性研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2006.
- [14] Xu L M, Kang J, Zeng Y M, *et al.* Rapid detection of Rhodamine B in raw paprika and other food based on SERS technique [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(24): 238-242, 247.
许丽梅, 康靖, 曾勇明, 等. SERS 技术应用于食品中罗丹明 B 的快速检测 [J]. *食品工业科技*, 2017, 38(24): 238-242, 247.
- [15] Jalani G, Cerruti M. Nano graphene oxide-wrapped gold nanostars as ultrasensitive and stable SERS nanoprobe [J]. *Nanoscale*, 2015, 7 (22): 9990-9997.
- [16] Hou T, Liu Y Y, Xu L, *et al.* Au dotted magnetic graphene sheets for sensitive detection of thiocyanate [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 241: 376-382.
- [17] Guo X Y, Fu Y C, Fu S Y, *et al.* Improving SERS activity of inositol hexaphosphate capped silver nanoparticles: Fe^{3+} as a switcher [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(14): 7227-7232.
- [18] Wang N, Yang H F, Zhu X, *et al.* Synthesis of anti-aggregation silver nanoparticles based on inositol hexakisphosphoric micelles for a stable surface enhanced Raman scattering substrate [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(31): 315603.
- [19] He X, Chen Y X, Zhao X J, *et al.* Deposition anisotropic silver nanoparticles on conventional glass surface [C]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2007, 29(S1): 52-55.
何鑫, 陈云霞, 赵修建, 等. 各向异性银纳米颗粒在玻璃表面的沉积 [J]. *武汉理工大学学报*, 2007, 29(S1): 52-55.
- [20] Xu Y Y. Study on the influence of surface anisotropy and shape on the magnetic properties of nanoparticles [D]. Shenyang: Northeastern University, 2007.
徐媛媛. 表面各向异性和形状对纳米颗粒磁性质影响的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2007.
- [21] Zhou N. Synthesis of anisotropic gold nanoparticles and their surface-enhanced Raman scattering properties [D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2015.
- [22] Zou M, Dong J F, Li X F. Preparation of anisotropic gold nanoparticles using seed-mediated [C]. *Chinese Society of Colloid and Interface Chemistry Conference*, 2015: 207-208.
邹敏, 董金凤, 李学丰. 晶种法制备各向异性金纳米颗粒 [C]. *中国化学会胶体与界面化学会议*, 2015: 207-208.
- [23] Zhu M Z, Zhang H L, Jia H H, *et al.* Study of ultraviolet scattering phase function based on Mie scattering theory [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2007, 19(3): 225-229.
朱孟真, 张海良, 贾红辉, 等. 基于 Mie 散射理论的紫外光散射相函数研究 [J]. *光散射学报*, 2007, 19(3): 225-229.
- [24] Guo L F, Shen J Q. Dependence of forward light scattering particle size measurement on the relative refractive index [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(3): 0308004.
郭露芳, 沈建琪. 相对折射率对前向散射粒度测试的影响 [J]. *中国激光*, 2016, 43(3): 0308004.
- [25] Wu D C, Wei B, Tang G, *et al.* Turbidity disturbance compensation for UV-VIS spectrum of waterbody based on Mie scattering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(2): 0230007.
吴德操, 魏彪, 汤戈, 等. 基于 Mie 散射的水体紫外-可见光谱浊度干扰补偿 [J]. *光学学报*, 2017, 37(2): 0230007.
- [26] Gao X N, Wu Y, Huang Y P, *et al.* A novel porous flower-like HA/Ag nanocomposite: one pot preparation and excellent performances as both SERS nanosensor and catalyst [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 258: 1-7.
- [27] Pan D H, Miao R C, Li X Y, *et al.* Fluorescence enhancement or quenching of molecule at SERS active surfaces [J]. *Acta Physica Sinica*, 1989, 38(6): 965-972.
潘多海, 苗润才, 李秀英, 等. SERS 活性表面荧光增强或淬灭的机制研究 [J]. *物理学报*, 1989, 38(6): 965-972.