可再生锌离子纳米金传感器的制备及其性能研究

吴 娟[1,2]，华小雨[1]，孙国浩[1]，胡培昕[1]，贺沁婷[1]，任 芳[1]，程庆霖[1]，姜 炜[2]
(1. 江苏理工学院 资源与环境工程学院，江苏 常州 213001；2 南京理工大学 化学化工学院，南京 210094)

摘 要：以 $NaBH_4$ 还原氯金酸负载在 Fe_3O_4 上，制备得到芝麻球状 Fe_3O_4@Au 纳米粒子，以 Au 纳米粒子充当罗丹明 B(RB)的荧光淬灭剂得到可循环再生的 Zn^+离子智能传感器 Fe_3O_4@Au-RB。用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线衍射(XRD)及振动样品磁力计(VSM)对 Fe_3O_4@Au 进行了形貌及晶型结构的表征，并研究了 Fe_3O_4@Au-RB 对水溶液中 Zn^{2+}的传感性能。结果表明，Fe_3O_4@Au-RB 对 Zn^{2+}具有良好的敏感性且荧光响应强度随着 Zn^{2+}浓度的增加而增强，检测极限为 0.42 μmol/L，竞争离子的共存不会影响 Fe_3O_4@Au-RB 对 Zn^{2+}的选择性；Fe_3O_4 作为磁响应载体，使用后的 Fe_3O_4@Au 经外磁场回收，再次负载 RB 构筑传感器进行循环检测。

关键词：金纳米粒子；Fe_3O_4；罗丹明 B；Zn^{2+}传感器；荧光响应；循环使用
中图分类号：TB383 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2023)02-0036-07

Preparation and performance of nano-gold as a renewable sensor for Zn^{2+}

WU Juan[1,2], HUA Xiaoyu[1], SUN Guohao[1], HU Peixin[1], HE Qinting[1], REN Fang[1], CHENG Qinglin[1], JIANG Wei[2]
(1. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, Jiangsu, China;
2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Sesame spherical Fe_3O_4@Au nanoparticles were prepared by reducing gold chloride hydrate on Fe_3O_4 with $NaBH_4$, and a recyclable intelligent sensor for Zn^{2+}, Fe_3O_4@Au-RB, was prepared by using Au nanoparticles as the fluorescence quencher of Rhodamine B (RB). The morphology and crystal structure of Fe_3O_4@Au were characterized by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM). The sensing performance of Fe_3O_4@Au-RB for Zn^{2+} in aqueous solution was investigated. The results showed that Fe_3O_4@Au-RB had good sensitivity to Zn^{2+} and the intensity of fluorescence response increased with the increase of Zn^{2+} concentration and the detection limit was 0.42 μmol/L. The coexistence of competing ions did not affect the selectivity of Fe_3O_4@Au-RB for Zn^{2+}. Owing to the magnetic profile of Fe_3O_4, Fe_3O_4@Au could be recovered after use by the external magnetic field and loaded with RB again to construct the sensor for cyclic detection.

Key words: gold nanoparticles; Fe_3O_4; rhodamine B; Zn^{2+} sensors; fluorescent response; recycle

锌是人体不可或缺的元素，适量的锌可以维持人体的正常生理功能，但过多则会引起肠胃不适，长期累积可导致慢性中毒[1]。因此，含锌废水的深度处理已成为水环境保护领域的一个重要课题。

传统的 Zn^{2+}检测方法主要有电感耦合等离子体光谱、原子吸收、原子发射和原子荧光光谱法等[2-4]。这些方法灵敏，具有较低的检出限，但仪器设备和维护费用都比较高。荧光光谱法具有高灵敏度，高

收稿日期：2022-08-29
基金项目：国家自然科学基金青年项目(51902141)；江苏省自然科学基金青年项目(BK20191038)；常州市科技计划项目(CJ20210072，CJ20220076)；2021 年江苏理工学院研究生实践创新项目(XSJCX21-65)；江苏高校“青蓝工程”
第一作者：吴 娟，女，博士，副教授；研究方向：功能纳米材料的制备及应用；E-mail: jintanwujuan@163.com

选择性，低检测限及响应灵敏等特点[5-6]，通过荧光信号可以直观地反映出待测物浓度、性质等信息，现已应用于 Zn^{2+}检测领域。自 Dujols 课题组[7]首次以罗丹明 B 为母体结构合成了第一个罗丹明类螺环衍生物荧光传感器以来，一些基于罗丹明 B(RB)的 Zn^{2+}荧光传感器被报道[8-9]。虽然这些分子传感器已被证明具有足够的灵敏度，但是它们在均相体系中使用时不能分离、去除，且无法富集和回收再用。

近年来，贵金属纳米颗粒被用作载体来改进小分子传感器的属性[10-11]，其中金纳米粒子因其对罗丹明染料具有独特的荧光淬灭性能而已引起广泛关注[12-14]。当罗丹明染料负载到金纳米粒子上时，它们的荧光被有效淬灭，一旦遇见目标金属，罗丹明染料便从金纳米粒子上释放重新获得荧光。然而，在实际应用中却依然存在稳定性差，无法快速分离等不足。

磁性 Fe_3O_4 纳米粒子独特的磁响应回收性能，大的比表面积和低毒性等，在分析检测及环境防治等领域内得到广泛的应用[15-17]。本文拟将氯金酸还原成纳米金包覆 Fe_3O_4 纳米粒子制备 Fe_3O_4@Au 纳米复合粒子作为罗丹明 B 的载体，构建磁性智能传感器 Fe_3O_4@Au-RB，研究传感器的荧光性能、选择性、外磁场分离循环再生。

1　实验

1.1　试剂

实验用六水合三氯化铁($FeCl_3·6H_2O$)、乙二醇(EG)、二水合柠檬酸三钠($Na_3Cit·2H_2O$)、无水乙酸钠(NaAc)、氯金酸($HAuCl_4·3H_2O$)、硼氢化钠($NaBH_4$)、罗丹明 B(RB)、无水乙醇等均为市售分析纯试剂。

1.2　制备

1) Fe_3O_4 的制备。首先量取 40 mL EG，依次加入 1.3 g $FeCl_3·H_2O$ 和 0.5 g $Na_3Cit·2H_2O$，超声溶解后加入 2.6 g NaAc，继续超声搅拌直到完全溶解后，转入聚四氟乙烯反应釜，在 200°C 下反应 8 h，冷却至室温，反应产物经磁倾析分离，经乙醇和去离子水洗涤 3 次。最后，将洗涤后的 Fe_3O_4 纳米粒子分散在 20 mL 去离子水中($\rho(Fe_3O_4)$=20 mg/mL)。

2) Fe_3O_4@Au 的制备。量取 10 mL 上述 Fe_3O_4 悬浮液，加入 90 mL 去离子水超声分散均匀后，再加入 10 mL 氯金酸水溶液(30 mg/mL)，在冰水浴中充分搅拌 1 h 后，缓慢滴加 1 mL 新鲜配制的 $NaBH_4$ 水溶液(2 mol/L)，滴加结束后继续在冰水浴中反应 20 min，产物 Fe_3O_4@Au 由磁倾析法收集，经去离子水洗涤 3 次后冷冻干燥。

3) Fe_3O_4@Au-RB 传感器的制备。称取 100 mg 冷冻干燥的 Fe_3O_4@Au 纳米粒子经超声分散于 10 mL 去离子水中配制 Fe_3O_4@Au 纳米粒子悬浮液，同时配制 50 mL 浓度为 1 mmol/L 的 RB 溶液，取多份 1 mL 的 RB 溶液，分别加入一定量的 Fe_3O_4@Au 纳米粒子悬浮液并震荡 5 min，经磁铁富集洗涤后自然晾干。收集制备过程中的上层清液并测定其荧光强度。

1.3　表征

1) 透射电镜。采用 Tecnai G2 F30 S 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征 Fe_3O_4@Au 纳米粒子的形貌。将适量样品分散在乙醇中，经超声分散均匀后滴加到镀有碳膜的铜网上，烘干后测试。

2) X 射线衍射(XRD)。采用 Advance D8 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行晶型分析，Cu 靶 Kα 射线，波长 λ=0.154 nm，扫描范围(2θ)为 10°~80°。

3) 磁性能分析。用 ADE EV7 型振动样品磁强计(VSM)分析样品的磁响应性能。取一段棉签的塑料管(长 7 mm)，一端热封，将样品至于其内并压实，另一端用棉花塞住。测量磁矩为-20~20 kOe，敏感度为 0.1 emu，用 Langevia 公式计算饱和磁化强度。

1.4　性能研究

1) 荧光光谱分析。将传感器 Fe_3O_4@Au-RB 制备过程中的液体收集，经 RF-6000 型荧光光谱仪测试荧光强度，光谱扫描范围为 550~650 nm。

2) 紫外可见光谱(UV-Vis)分析。经 Cary 100 型紫外可见分光光度计分析 Fe_3O_4，Fe_3O_4@Au，RB 以及 Fe_3O_4@Au-RB 的吸光度。取适量样品经超声分散在去离子水中，取 3 mL 于比色皿中测试，光谱扫描范围为 300~650 nm。

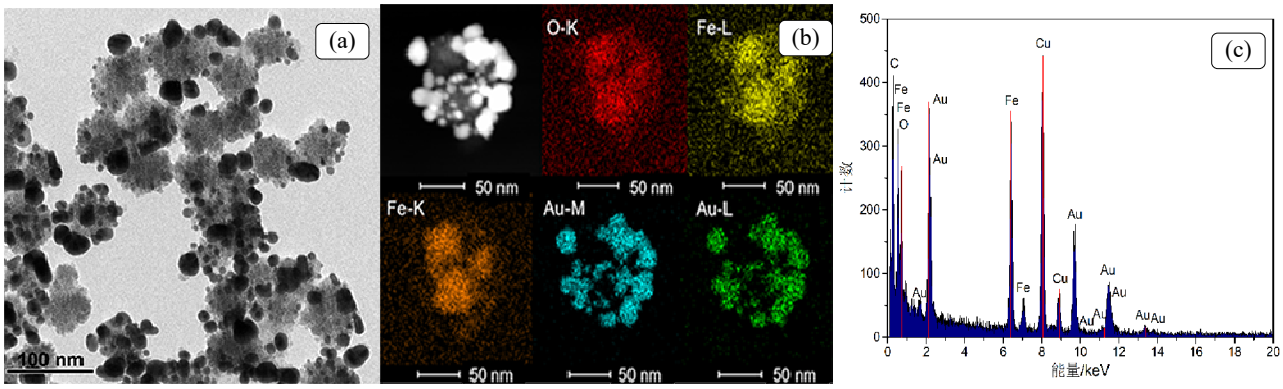
3) 锌离子传感性能测定。配制一定浓度的金属离子储备液及传感器储备液，按设定比例混合后超声震荡 30 s，静置 5 min 测试荧光强度，分析传感器的专一性、敏感性及选择性。

2　结果与讨论

2.1　Fe_3O_4@Au 样品的表征

2.1.1　纳米形貌

采用 HRTEM 分析 Fe_3O_4@Au 样品的形貌和结构，如图 1 所示。



(a). HRTEM; (b). 元素分布图(Elemental mapping); (c). 能谱(EDS)

图 1 Fe_3O_4@Au 纳米复合粒子的高分辨率透射电镜表征

Fig.1 HRTEM characterization of Fe_3O_4@Au nanocomposite

由图 1(a)可以看出 Au 纳米粒子将 Fe_3O_4 包裹形成类似芝麻球的形貌，且分散性较好，其对应的元素映射图如图 1(b)所示，所标记的 O、Fe、Au 的映射图均是沿着 Fe_3O_4 粒子的形状均匀分布，表明了 Fe_3O_4 纳米粒子被金纳米粒子均匀包覆。此外，图 1(c)能量色散谱(EDS)中 O、Fe、Au 元素峰的呈现也进一步证实 Au 的存在(谱图中出现的 C 和 Cu 元素来源于制样载体碳膜铜网)。

2.1.2 晶体结构

Fe_3O_4 粒子和 Fe_3O_4@Au 纳米复合粒子的 XRD 图如图 2 所示。对比标准卡片(JCPDS No. 19-0629)，2θ 为 30.2°、35.5°、43.2°、57.2°和 62.7°处的特征衍射峰分别对应 Fe_3O_4 反尖晶石结构的(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面[18]。而 38.2°、44.3°、64.6°和 77.6°处的特征衍射峰分别对应于 Au 的立方相(111)、(200)、(220)和(311)晶面(JCPDS No. 04-0784)[19]，其中几个 Fe_3O_4 特征峰强度的衰减和峰的消失可能是由于 Fe_3O_4 表面 Au 纳米粒子的重原子效应引起的[20]。

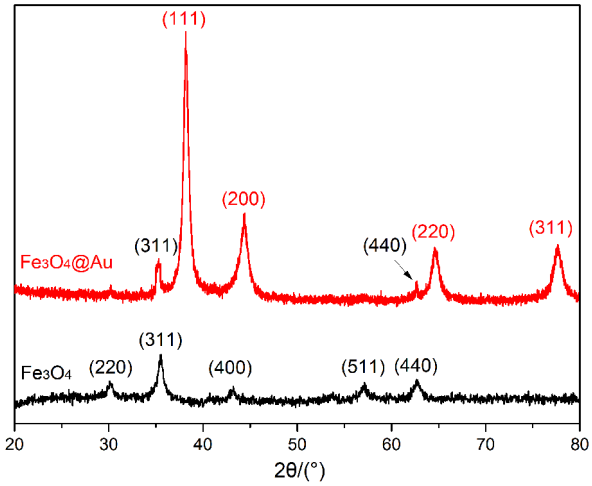


图 2 Fe_3O_4 粒子和 Fe_3O_4@Au 纳米复合粒子的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Fe_3O_4 nanoparticles and Fe_3O_4@Au nanocomposite

2.1.3 磁响应性能

图 3 为 Fe_3O_4 纳米粒子及 Fe_3O_4@Au 纳米复合粒子的 VSM 图，图 3 中插图 I 为 Fe_3O_4@Au 悬浮液在磁铁的作用下快速富集的实物照片，插图 II 为外部磁场接近零处 Fe_3O_4@Au 的磁滞回线图。从图 3 可以看出，Fe_3O_4 纳米粒子及 Fe_3O_4@Au 纳米复合粒子均具有良好的磁性能，Fe_3O_4 被 Au 纳米粒子包覆后，其饱和磁化强度由 82.4 降至 40.9 emu/g，这是由于 Au 纳米粒子本身无磁性能，包覆在 Fe_3O_4 表面削弱了 Fe_3O_4 本身的磁性能。插图 I 显示 Fe_3O_4@Au 能够在外部磁力作用下有效富集分离；插图 II 回线与两轴的交叉点分别为饱和剩磁(Mrs)和矫顽力(Hc)，分别为 1.98 emu/g 和 3.63 Oe。表明

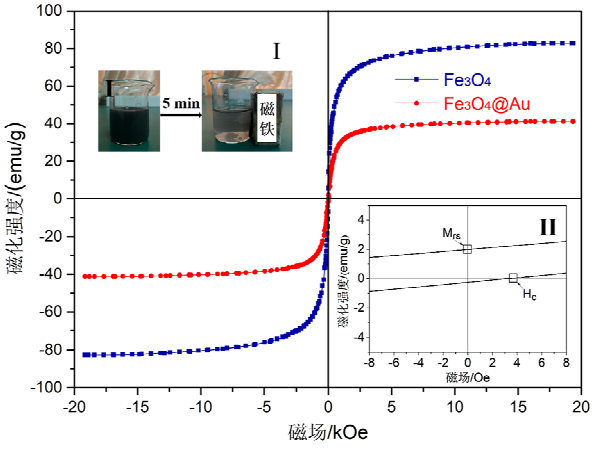


图 3 Fe_3O_4 纳米粒子及 Fe_3O_4@Au 纳米复合粒子的 VSM 图

Fig.3 VSM measurement results of Fe_3O_4 nanoparticles and Fe_3O_4@Au nanocomposite

当外部磁场被移除时残余的磁化强度相当低，只需低强度磁场就能使 Fe_3O_4@Au 的磁化强度为零，证实 Fe_3O_4@Au 具有超顺磁性状态，这是后期进行循环传感应用的有效保障。

2.2 传感器的光谱性能

2.2.1 荧光光谱特征

图 4 为加入不同量 Fe_3O_4@Au 后 RB 溶液的荧光光谱图。根据图 4，随着 Fe_3O_4@Au 纳米复合材料投加量的增加，罗丹明 B 溶液的荧光强度逐渐减弱。这是由于 RB 中带正电荷的氮原子与表面负电荷的 Au 之间的静电作用使 RB 的荧光淬灭。当 Fe_3O_4@Au 悬浮液的加入量为 150 μL 时(Fe_3O_4@Au 与 RB 的质量比为 3:1)，其淬灭的效果最强，在三用紫外分析仪下几乎看不到荧光。后续相关 Fe_3O_4@Au-RB 传感器的表征及性能研究也均以此比例的悬浮液进行。

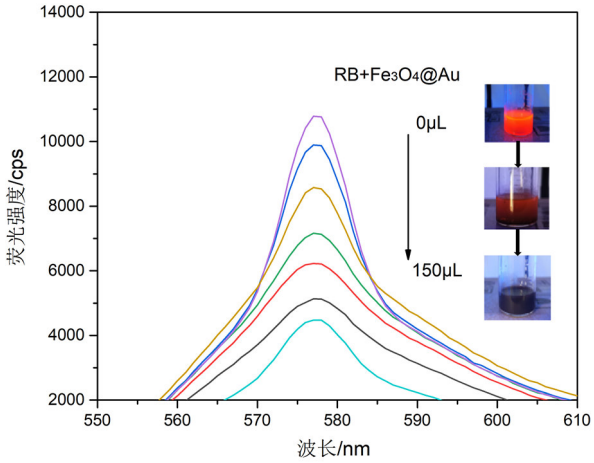


图 4 加入不同量 Fe_3O_4@Au 后 RB 溶液的荧光光谱图

Fig.4 Fluorescence spectra of RB solution after adding different amounts of Fe_3O_4@Au

2.2.2 紫外-可见光谱(UV-Vis)特征分析

图 5 为 Fe_3O_4 纳米粒子，Fe_3O_4@Au 纳米复合粒子，RB 和 Fe_3O_4@Au-RB 的 UV-Vis 图。如图 5 所示，Fe_3O_4 纳米粒子悬浮液呈深咖色且没有明显的吸收带，Fe_3O_4@Au 复合纳米粒子悬浮液呈深亮黑色并在 520 nm 处有较强的吸收峰，这是 Au 纳米粒子的典型等离子体共振特性峰(SPR)[10]。当玫红色 RB 与 Fe_3O_4@Au 结合后，传感器 Fe_3O_4@Au-RB 在 540 nm 处出现了吸收峰，这可能是由于 RB 中的氮原子带正电荷与 Au 表面的负电荷形成静电作用，一方面束缚了 RB 的电子跃迁使得 RB 的吸收峰向短波方向移动，同时也改变了 Au 的表面环境进而导致 Au 的 SPR 峰红移。

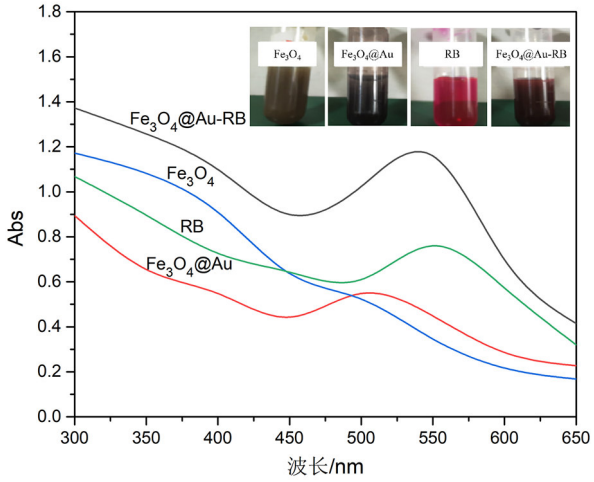
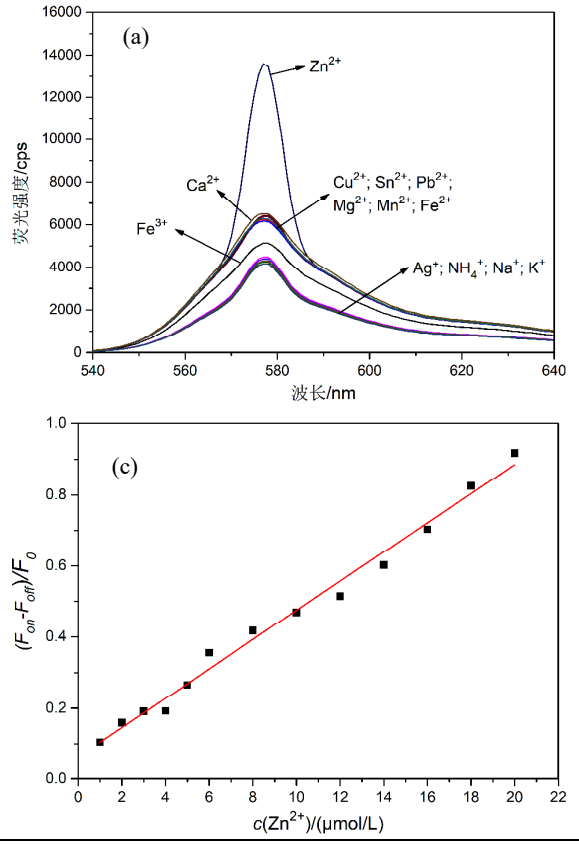


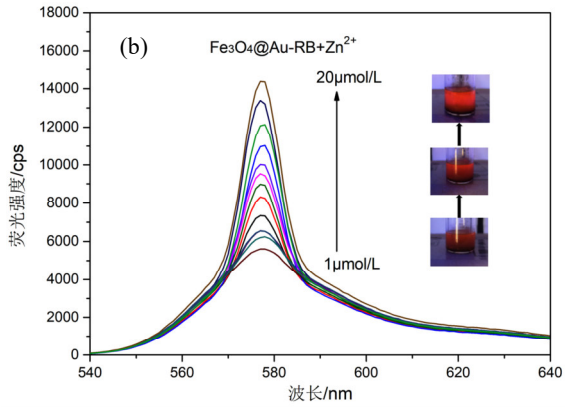
图 5　Fe_3O_4 纳米粒子，Fe_3O_4@Au 纳米复合粒子，RB 和 Fe_3O_4@Au-RB 的 UV-Vis 光谱 (插图为实物照片)

Fig.5 UV-Vis spectra of Fe_3O_4 nanoparticles, Fe_3O_4@Au nanocomposites, RB and Fe_3O_4@Au-RB (the insets are physical photos)

2.2.3 对锌离子的传感性能

称取 2 mg Fe_3O_4@Au-RB 配制浓度 20 μmol/L 的传感器储备液，同时，分别称取适量 $FeCl_3$、$CaCl_2$、$CuCl_2$、$SnCl_2$、$PbCl_2$、$MgCl_2$、$MnCl_2$、$FeCl_2$、AgCl、NH_4Cl、KCl、NaCl 以及 $ZnCl_2$ 配成浓度为 10 μmol/L 的离子储备液。取等量的金属离子储备液，加入等量的传感器储备液，超声震荡 30 s 后静置 5 min，测试荧光强度，分析传感器的专一性。此外，按照实验设计比例将传感器储备液及不同浓度的 Zn^{2+}离子储备液混合，超声震荡 30 s 后静置 5 min，测试荧光强度，分析传感器的敏感性，结果如图 6 所示。如图 6(a)所示，在相同的条件下，Fe_3O_4@Au-RB 传感器只与 Zn^{2+}离子具有明显的强荧光，说明传感器对 Zn^{2+}具有高的选择性，其它离子不会引起任何显著变化。此外，由图 6(b)可知，当传感器的量恒定时，随着 Zn^{2+}浓度的增加，传感器悬浮液的荧光强度也随之增加。这可能是由于 Zn^{2+}的存在削弱了 RB 与 Fe_3O_4@Au 之间的作用使 RB 从传感器中释放出来，使得原本被淬灭的 RB 再次发出荧光信号，Zn^{2+}浓度越高释放的信号越强，$(F_{on}-F_{off})/F_0$ 与 Zn^{2+}浓度呈现良好的线性关系(图 6(c))，线性拟合方程为 $y=0.04112x+0.06346$，$R^2=0.98793$，其中 F_0 表示 RB 溶液的荧光强度，F_{off} 表示传感器 Fe_3O_4@Au-RB 的荧光强度，F_{on} 表示 Fe_3O_4@Au-RB 检测不同浓度 Zn^{2+}时的荧光强度。本次实验条件下 Fe_3O_4@Au-RB 对 Zn^{2+}的检测极限为 0.42 μmol/L。





(a). 加入 Fe_3O_4@Au-RB 传感器后离子溶液的荧光光谱(Fluorescence spectra of ionic solutions after adding Fe_3O_4@Au-RB sensor);

(b). 加入不同量 Zn^{2+}后 Fe_3O_4@Au-RB 传感器悬浮液的荧光光谱(Fluorescence spectra of Fe_3O_4@Au-RB sensor suspensions after adding different amounts of Zn^{2+});

(c). 传感响应率与 Zn^{2+}浓度之间的关系(Relationship between sensing responsivity and Zn^{2+} concentration)

图 6 对锌离子的传感性能表征结果

Fig.6 Characterization results of sensing properties for zinc ions

为进一步研究 Fe_3O_4@Au-RB 传感器的选择性，在相同条件下将 Zn^{2+}离子加入到含有竞争离子及 Fe_3O_4@Au-RB 的溶液中，其对应的荧光强度发生显著增强，这也意味着各种竞争离子的共存不会影响传感器 Fe_3O_4@Au-RB 对 Zn^{2+}的选择性，且不需要依赖于掩蔽剂和/或要求预处理来提高选择性。

2.3 传感器的循环再生性能

传感器 Fe_3O_4@Au-RB 在完成 Zn^{2+}的传感检测后可经磁铁回收 Fe_3O_4@Au 并再次通过负载 RB 进行循环使用。1) 将 Fe_3O_4@Au-RB 加入到 Zn^{2+}水溶液中，Zn^{2+}与 Fe_3O_4@Au 结合释放出 RB；2) 将磁铁吸附在容器外壁，将充分释放 RB 后的 Fe_3O_4@Au 收集，溶液进行荧光测定，收集的 Fe_3O_4@Au 经碱性(pH=10)溶液处理，主要作用是将 Fe_3O_4@Au 上结合的 Zn^{2+}充分释放；3) 将处理后的 Fe_3O_4@Au 与新鲜的 RB 溶液(每次再生的浓度与体积一致)结合，再次负载 RB 构建 Fe_3O_4@Au-RB 传感器投入同等条件的 Zn^{2+}检测，再生过程残液收集后进行荧光测定。如此循环 6 次，记录每一次传感响应后 Zn^{2+}溶液的荧光强度及 Fe_3O_4@Au 再生过程残液的荧光强度，结果列于表 1。

由表 1 可见，循环 6 次后，Fe_3O_4@ Au-RB 对 Zn^{2+}传感性能有些许下降，相应地再生过程残液的荧光强度越来越强。这可能是由于碱处理过程不彻底以及在循环过程中多次的磁吸清洗等存在一定的损耗，进而导致 RB 剩余量越来越大，但整体看来，Fe_3O_4@Au-RB 依然具有较好的循环再生传感性能。

表 1 Fe_3O_4@Au-RB 循环传感过程中测定液和再生残液的荧光强度

Tab.1 Fluorescence intensity of determination liquid and re-generated residual liquid during Fe_3O_4@Au-RB cyclic sensing /cps

循环次数	Fe_3O_4@Au-RB+Zn^{2+} 测定液	Fe_3O_4@Au 再生过程残液
1	10167	4476
2	9976	4932
3	9695	5523
4	9194	6062
5	8994	6275
6	8399	7095
7	7997	7573

3 结论

1) 采用水热法制备磁性 Fe_3O_4 纳米粒子，氯金酸在 Fe_3O_4 表面经 $NaBH_4$ 还原制备得到芝麻球状 Fe_3O_4@Au 纳米粒子。以 Au 纳米粒子充当 RB 的荧

光淬灭剂，构建了一种高效、快捷、可再生的用于检测 Zn^{2+}的荧光传感器 Fe_3O_4@Au-RB。

2) 经 HRTEM、XRD、VSM 等对 Fe_3O_4@Au 纳米粒子进行了形貌、晶型及磁性能表征，载体形貌规整，具有稳定的晶型及优良的磁响应性能。

3) 传感器 Fe_3O_4@Au-RB 对 Zn^{2+}具有敏感的响应性能，且响应效率与 Zn^{2+}浓度呈现良好的线性关系，在竞争离子共存下依然对 Zn^{2+}保持高的选择性。由于传感器特殊的磁性能，使用过的 Fe_3O_4@Au 可以经磁倾析回收，通过加入 RB 进行再生实现循环检测。为有效开发便捷高效的金属传感器提供了可靠的思路，有望在水处理领域中得到应用。

参考文献：

[1] 朱盼盼, 马彦平, 周忠雄, 等. 微量元素锌与植物营养和人体健康[J]. 肥料与健康, 2021, 48(5): 16-23.
ZHU P P, MA Y P, ZHOU Z X, et al. Trace element zinc, plant nutrition and human health[J]. Fertilizers and Health, 2021, 48(5): 16-23.

[2] 孙桐, 胡生俊, 葛雪松, 等. ICP-MS 法同时测定葡萄糖酸钙锌口服溶液中钙离子和锌离子含量[J]. 中国药品标准, 2022, 23(1): 86-90.
SUN T, HU S J, GE X S, et al. Simultaneous determination of calcium and zinc ions in calcium and zinc gluconate oral solution by ICP-MS[J]. Drug Standards of China, 2022, 23(1): 86-90.

[3] 刘红梅. 环境水质分析中重金属检测技术的应用[J]. 中国金属通报, 2021(9): 220-221.
LIU H M. Application of heavy metal detection technology in environmental water quality analysis[J]. China Metal Bulletin, 2021(9): 220-221.

[4] 周永涛, 邹红妹. 生活饮用水中重金属检测的重要性分析[J]. 质量安全与检验检测, 2022, 32(3): 157-158.
ZHOU Y T, ZOU H M. Importance analysis of heavy metal detection in drinking water[J]. Quality Safety Inspection and Testing, 2022, 32(3): 157-158.

[5] 史鑫, 罗永康,张佳然, 等. 荧光光谱分析技术在食品检测领域的研究进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(11): 406-414.
SHI X, LUO Y K , ZHANG J R, et al. Research progress of fluorescence spectroscopic analysis technology in the field of food testing[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(11): 406-414.

[6] 田鹏, 肖雪松, 苏桂田, 等. 醋酸 N-正辛基吡啶离子液体在不同溶剂中的荧光光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(1): 147-151.
TIAN P, XIAO X S, SU G T, et al. Fluorescence spectroscopic analysis of N-octylpyridine acetate ionic liquid in different solvents[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(1): 147-151.

[7] DUJOLS V, FORD F, CZARNIK A W. A long-wavelength fluorescent chemodosimeter selective for Cu(II) ion in water[J]. Journal of the American Chemical Society, 1997, 119: 7386-7387.

[8] 尹计秋, 安永林, 贾献超, 等. 香豆素衍生物荧光传感器对 Zn^{2+}的识别及细胞成像[J]. 无机化学学报, 2022, 38(2): 368-376.
YIN J Q, AN Y L, JIA X C, et al. Recognition and cell imaging of Zn^{2+} by coumarin derivative fluorescence sensor[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2022, 38(2): 368-376.

[9] 丁国华, 段红叶, 李建玲, 等. 一种含有 1,2,3-三氮唑基团的罗丹明 B 衍生物的合成及其金属离子响应[J]. 海南师范大学学报:自然科学版, 2017, 30(3): 283-289.
DING G H, DUAN H Y, LI J L, et al. Synthesis of a rhodamine B derivative containing a 1,2,3-triazole group and its metal ion response[J]. Journal of Hainan Normal University: Natural Science Edition, 2017, 30(3): 283-289.

[10] 张炜, 张钰伊, 卞亚杰, 等. Au@ZIF-8 核壳结构中金纳米粒子分布的调控及其在荧光分子光致发光传感中的应用[J]. 无机化学学报, 2021, 37(11): 2059-2067.
ZHANG W, ZHANG Y Y, BIAN Y J, et al. Controlling distribution of gold nanoparticles in Au@ZIF-8 core-shell structures for sensing fluorescent molecules with photoluminescence[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2021, 37(11): 2059-2067.

[11] 张萌, 陈东圳, 任研伟, 等. 纳米岛状银膜@金纳米针尖表面增强拉曼散射传感界面及多巴胺分子的传感分析[J]. 应用化学, 2021, 38(7): 866-873.
ZHANG M, CHEN D Z, REN Y W, et al. Sensing interface based on nanoislandlike sliver film@gold nanotip for surface enhanced Raman scattering analysis of dopamine[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2021, 38(7): 866-873.

[12] 吴睿, 张强, 郝亮, 等. 金核壳结构复合纳米颗粒在生物医学中的应用[J]. 贵金属, 2018, 39(2): 69-75.
WU R, ZHANG Q, HAO L, et al. Au nanocomposites of core-shell structure in the application of biology and medicine[J]. Precious Metals, 2018, 39(2): 69-75.

[13] 张紫瑞, 汪燕青, 马自明, 等. 基于快速退火制备纳米金 SERS 基底的罗丹明 B 和罗丹明 6G 痕量检测[J]. 宁夏大学学报:自然科学版, 2021, 42(4): 408-411.

ZHANG Z R, WANG Y Q, MA Z M, et al. Trace detection of rehodamine B and rhodamine 6G based on nanogold SERS substrate prepared by rapid annealing[J]. Journal of Ningxia University (Natural Science Edition), 2021, 42(4): 408-411.

[14] DARBHA G K, RAY A, RAY P C. Gold nanoparticle-based miniaturized nanomaterial surface energy transfer probe for rapid and ultrasensitive detection of mercury in soil, water, and fish[J]. ACS Nano, 2007, 1: 208-214.

[15] 吴娟, 贺沁婷, 程庆霖, 等. 磁性纳米材料 Fe_3O_4-RGO-NH_2 对 Ag^+的吸附性能研究[J]. 贵金属, 2021, 42(3): 15-20.
WU J, HE Q T, CHENG Q L, et al. Study on adsorption performance of magnetic nano material Fe_3O_4-RGO-NH_2 for Ag^+[J]. Precious Metals, 2021, 42(3): 15-20.

[16] 华小雨, 岳喜龙, 朱炳龙, 等. 磁性介孔纳米复合材料制备及其对废水中Fe^{3+}的吸附回收性能研究[J]. 能源环境保护, 2022, 36(1): 51-59.
HUA X Y, YUE X L, ZHU B L, et al. Preparation of magnetic mesoporous nanocomposite and study on its adsorption and recovery performance of Fe^{3+} in wastewater[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(1): 51-59.

[17] 马书婷, 郑锦丽, 张宁琪, 等. Fe_3O_4@SiO_2@mTiO_2-Au 复合材料的制备及其催化性能研究[J]. 贵金属, 2022, 43(2): 1-7.
MA S T, ZHENG J L, ZHANG N Q, et al. Preparation and catalytic performance of Fe_3O_4@SiO_2@mTiO_2-Au composites[J]. Precious Metals, 2022, 43(2): 1-7.

[18] 陈卓涵, 岳喜龙, 朱炳龙, 等. 石墨烯基磁性纳米吸附剂的制备及性能研究[J]. 能源环境保护, 2022, 36(2): 75-81.
CHEN Z H, YUE X L, ZHU B L, et al. Preparation of graphene-based magnetic nano-adsorbent and its performance research[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(2): 75-81.

[19] ZHOU X, XU W, WANG Y, et al. Fabrication of cluster/shell Fe_3O_4/Au nanoparticles and application in protein detection via a SERS method[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114: 19607-19613.
XU Z, HOU Y, SUN S. Magnetic core/shell Fe_3O_4/Au and Fe_3O_4/Au/Ag nanoparticles with tunable plasmatic properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129: 8698-8699.

＊＊

【上接第 35 页】

[15] FUJIMOTO K, SAITO A, KOTSUCHIBASHI Y. Cicada-wing-inspired nanopillar hydrogels consisting of poly (vinyl alcohol) and poly(methacrylic acid) for capturing bacteria through their flexibility and wide range of motion [J]. ACS Macro Letters, 2022, 11(6): 727-732.

[16] YU L, YANG D, WEI Q, et al. Constructing of strawberry-like core-shell structured Al_2O_3 nanoparticles for improving thermal conductivity of nitrile butadiene rubber composites[J]. Composites Science and Technology, 2021(11): 108786.

[17] 陈勇, 谭晓明, 熊航行, 等. 聚甲基丙烯酸甲酯微球表面镀银的研究[J]. 贵金属, 2020, 41(1): 37-42.
CHEN Y, TAN X M, XIONG H X, et al. Study on silver plating on the surface of PMMA microspheres[J]. Precious Metals, 2020, 41(1): 37-42.

[18] 陈勇, 吴明阳, 谭晓明, 等. 二氧化硅表面化学镀银研究[J]. 贵金属, 2021, 42(4): 55-60
CHEN Y, WU M Y, TAN X M, et al. Study on silver plating on the surface of silicon dioxide[J]. Precious Metals, 2021, 42(4): 55-60.

[19] REYNOLDS R A, STRAMSKI D, WRIGHT V M, et al. Measurements and characterization of particle size distributions in coastal waters[J]. Journal of Geophysical Research, 2010, 115(C8): 2-19.

[20] AN Y, LI S, HOU G, et al. Mechanical and tribological properties of nano/micro composite alumina coatings fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. Ceramics International, 2017, 43(6): 5319-5328.

[21] 李林波, 罗洪杰, 杜昊, 等. 氧化铝含量对冷喷涂 Al-Al_2O_3 复合涂层表观形貌和显微结构的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(1): 303-310.
LI L B, LUO H J, DU H, et al. Influence of alumina content on apparent morphology and microstructure of cold sprayed Al-Al_2O_3composite coatings[J]. Surface Techno- logy, 2022, 51(1): 303-310.

[22] 黄超强. Al_2O_3 颗粒强化 W-Cr 复合材料的可控制备及性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2019.
HUANG C Q. Research on controllable preparation and properties of Al_2O_3 particles strengthened W-Cr composite [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2019.

[23] ELTABONI F B, CASELEY E, KATSIKOGIANNI M, et al. Fluorescence spectroscopy analysis of the bacteria-mineral interface: Adsorption of lipopolysaccharides to silica and alumina[J]. Langmuir, 2020, 36: 1623-1632.