

# 金、银纳米颗粒溶胶对三种瘦肉精分子拉曼表面信号增强效果及性质比较研究

甘盛<sup>1</sup>, 赖青鸟<sup>1</sup>, 李志成<sup>2</sup>, 韩婷<sup>3</sup>, 吴超权<sup>1</sup>

(1. 广西壮族自治区食品药品检验所, 广西南宁 530021) (2. 中华全国供销合作总社济南果品研究院, 山东济南 250014) (3. 河北联合大学基础医学院药理教研室, 河北唐山 053009)

**摘要:** 采用柠檬酸钠还原法制备了银溶胶以及三种不同粒径大小的金溶胶作为拉曼表面增强剂, 通过紫外-可见吸收光谱及透射电镜(TEM)比较其尺寸、粒度、分散性及稳定性, 后选取盐酸氯丙那林、硫酸特布他林和盐酸班布特罗三种 $\beta$ 受体激动剂类药物作为检测对象, 观察拉曼信号增强效果。结果表明, 金、银溶胶对 $\beta$ 受体分子的表面增强拉曼信号增强信号基本上没有干扰。金溶胶的纳米粒子大小对于吸附能力有一定程度的影响, 其颗粒大小更易于通过加入柠檬酸钠的方式进行调节, 而银纳米溶胶颗粒粒径较不易控制。金溶胶能较长时间保持稳定, 而银溶胶较易发生沉淀, 但银纳米颗粒与目标分子结合后能产生更为强烈的共振现象, 与金溶胶相比具有更强的表面增强活性, 在拉曼信号增强目标分子时效果更好。

**关键词:** 表面增强拉曼光谱; 纳米颗粒; 溶胶;  $\beta$ 受体激动剂; 信号

文章编号: 1673-9078(2016)1-52-57

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.1.008

## Comparison of Effectiveness and Properties of Raman Surface Signal Enhancement by Gold and Silver Nanoparticle Sols on Three $\beta$ Agonists

GAN Sheng<sup>1</sup>, LAI Qing-niao<sup>1</sup>, LI Zhi-cheng<sup>2</sup>, HAN Ting<sup>3</sup>, WU Chao-quan<sup>1</sup>

(1. Guangxi Institute for Food and Drug Control, Nanning 530021, China)

(2. Jinan Fruit Research Institute All China Federation of Supply and Marketing Cooperatives, Jinan 250014, China)

(3. Ditactic and Research Section, Preclinical College, Hebei United University, Tangshan 053009, China)

**Abstract:** The sodium citrate-reduction method was adopted to prepare gold nanoparticle sols (three sizes) and one silver nanoparticle sol as Raman surface enhancers, and their size, granularity, dispersity, and stability were determined by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and transmission electron microscopy (TEM). Raman signal enhancement effect was analyzed by testing three  $\beta$  agonists: clorprenaline hydrochloride, terbutaline sulfate, and bambuterol hydrochloride. The results demonstrated that gold and silver nanoparticle sols showed no interference in the enhanced Raman signals from the surface-enhanced Raman scattering of the three  $\beta$  agonists. The size of the gold nanoparticles had an impact on sol absorptivity, which could be adjusted easily by adding sodium citrate, while the size of the silver nanoparticles was not easy to control. The gold sol could remain stable for a long period, while precipitation could easily occur in the silver sol. However, after binding with the target molecules, the silver nanoparticles could produce stronger resonance phenomena and exhibit a stronger surface enhancement effect than the gold nanoparticles. Therefore, it was more effective on the Raman signal enhancement of target molecules.

**Key words:** surface-enhanced Raman spectroscopy; nanoparticle; sol;  $\beta$  agonist; signal

“瘦肉精”是 $\beta$ -肾上腺素类化合物受体激动剂的俗称, 包括盐酸克伦特罗、沙丁胺醇、特布他林等十几种物质。由于其药效显著, 价格低廉而被普遍使用。

收稿日期: 2015-04-13

基金项目: 中国食品药品检定研究院“中青年发展研究基金”项目(2013WC3);

“广西自然科学基金”项目(2014GXNSFBA118059)

作者简介: 甘盛, 男, 博士, 副主任医师, 执业药师, 硕士生导师, 研究方向: 食品药品检验及质量安全

通讯作者: 赖青鸟, 女, 见习药师, 研究方向为食品药品检验及质量安全

由于在动物脏器、肌肉等组织中积聚残留, 再通过食物链间接危害人体健康, 消费者中毒事件时有发生。

自表面增强拉曼现象(SERS)被发现以来, 至今为止, 表面增强剂的制备方法有化学还原法、模板法、旋涂法、化学沉积法等, 制备材料有: 惰性金属(如金银、铂), 金属氧化物(如氧化锌), 复合结构等。尽管制备方法及材料越来越多, 但是灵敏度高、易于制备、重复性好、稳定性高的表面增强剂一直是SERS的关键。除常见的金、银溶胶外, 已有文献报道的还

有Pt, Li, Na, Al, In, Ni, Pd, Ru及某些金属氧化物(ZnO, CuO, TiO<sub>2</sub>)和半导体材料(CdTe, CdS)等<sup>[1-2]</sup>。但由于金、银的增强效果最佳且制备简单,所以最为常用。

本研究利用柠檬酸钠作为还原剂,制备了三种不同粒径大小的纳米金粒子溶胶与纳米银粒子溶胶,通过紫外-可见吸收光谱及透射电镜(TEM)对其颗粒形态、粒径大小、团聚状态进行表征,并尝试使用对盐酸氯丙那林、硫酸特布他林和盐酸班布特罗三种 $\beta$ 受体激动剂类药物进行检测,试图选择尺寸均匀、粒度适中、分散性好、能够较长时间保存使用的金属颗粒溶胶作为信号增强剂,开发出一种高效廉价的瘦肉精拉曼光谱快速筛检方法。

## 1 仪器与试剂

氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, 99.9%), 国药集团化学试剂北京有限公司生产; 柠檬酸三钠(Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O, 99.8%), 国药集团化学试剂北京有限公司生产; 硝酸银(AgNO<sub>3</sub>), 国药集团化学试剂北京有限公司生产; 盐酸氯丙那林 C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ClNO HCl, 99.9%; 硫酸特布他林 (C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 99.9%; 盐酸班布特罗 C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>·HCl, 99.9%, 均由中国食品药品检定研究院提供。

OPAL-3000 型便携式拉曼光谱仪, 激发功率 400 mW, 激发光为 785 nm, 分辨率 4.5 cm<sup>-1</sup>, 英国 Metage 公司出品; PGC753e 电子天平, 艾德姆衡器有限公司生产; 电磁加热搅拌器来自 Heidolph MR Hei-End 公司, 最大转速: 1400 r/min, 转速精度:  $\pm 1\%$ ; UV-2450 紫外-可见分光光度计, 岛津公司生产; H7650 透射电镜, 日立公司出品; HYCD-282 冷冻冷藏保存箱, 青岛海尔公司出品。

## 2 实验方法

### 2.1 纳米金溶胶的制备

参考 Frens<sup>[3]</sup>柠檬酸钠还原法制备金溶胶: 准确称取 10 mg 氯金酸粉末, 加入少量去离子水将其溶解, 然后移至 100 mL 容量瓶中, 再用去离子水定容至 100 mL, 制成浓度为 10<sup>-4</sup> g/mL 的氯金酸溶液。配置不同粒径大小的金纳米颗粒溶胶的方法是通过控制在反应过程中加入的柠檬酸三钠的量来调节金纳米颗粒溶胶的粒径大小。具体操作如下:

将配置好的氯金酸溶液置于三孔圆底烧瓶中, 在磁力搅拌器上不断搅拌并将其加热至沸腾。待氯金酸溶液沸腾后, 用量筒分别准确称取浓度 10<sup>-2</sup> g/mL 柠檬酸钠溶液 1 mL (A), 2 mL (B), 3 mL (C)。将所取

的柠檬酸钠溶液逐滴缓慢加入到沸腾的氯金酸溶液中。滴加完成后继续搅拌使两种物质充分反应, 继续加热保持溶液微沸状态 20 min, 待溶液呈紫红色时停止加热, 使其自然冷却至室温得到 A, B, C 三种不同粒径的纳米金溶胶, 置于 4 °C 的冰箱里避光保存备用, 反应装置如图 1。

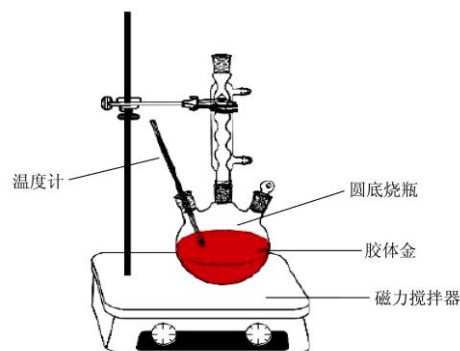


图1 金溶胶制作装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the device used for synthesis of gold nanoparticle sols

### 2.2 纳米银溶胶的制备

参考 Fleischmann 等人的制备方法, 具体操作为: 准确称取 AgNO<sub>3</sub> 36 mg, 去离子水定容至 200 mL, 将配置好的 AgNO<sub>3</sub> 溶液置于三孔圆底烧瓶中, 在磁力搅拌器上不断搅拌并将其加热至微沸状态。迅速加 4 mL 1% 柠檬酸钠水溶液, 保持沸腾状态, 继续加热搅拌 60 min, 然后冷却至常温, 得到一种粒径的银溶胶。

### 2.3 紫外-可见吸收光谱 (UV) 表征

量取制得的金属纳米颗粒溶胶 4 mL, 置于石英比色皿中, 使用岛津公司 UV-2450 紫外-可见分光光度计进行紫外吸收测试。通过分析金属纳米溶胶紫外可见吸收光谱出峰位置、峰型和峰宽等信息对金属纳米溶胶性状进行分析。

### 2.4 透射电子显微镜 (TEM) 图像表征

透射电子显微镜样品制备: 将一小滴溶胶滴加到覆盖有滑膜的铜网上, 在不受污染的环境下任其自然干燥, 然后使用日立公司 H7650 进行透射电子显微镜表征, 加速电压 80 kV, 信号增强倍率 200000 $\times$ 。对金属纳米颗粒的粒径大小、形状和分布情况进行直观观察, 分析其与溶胶信号增强效果之间关系。

### 2.5 拉曼光谱检测条件

分别配置 10<sup>-2</sup> g/mL 盐酸氯丙那林、盐酸班布特罗、硫酸特布他林水溶液, 取 2 mL 待测溶液分别与

金属溶胶等体积混合均匀, 进行拉曼光谱检测。检测条件: 激光功率: 400 mW; 光谱范围: 500~2000  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描时间: 60 s, 平行扫描 3 次, 得到稳定光谱。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 三类 $\beta$ 受体激动剂在金溶胶中的表面增强拉曼信号

##### 3.1.1 金溶胶的背景信号

取待用 A、B、C 三种金溶胶各 4 mL, 置于石英比色皿中进行拉曼光谱测量, 检测结果如图 2 所示。

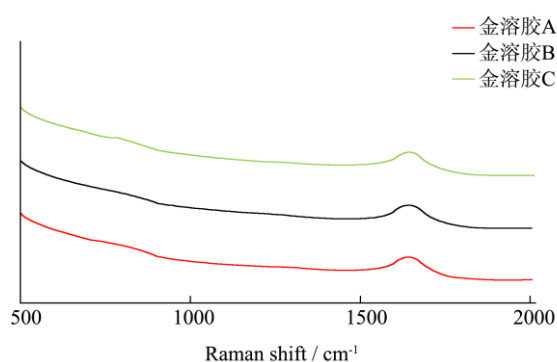


图 2 金溶胶的背景信号

Fig.2 Background Raman signal of gold nanoparticle sols

从图 2 中可以看出制备出的三种不同粒径大小的金纳米颗粒溶胶的拉曼光谱基本一致, 均在  $1630 \text{ cm}^{-1}$  有一个明显的拉曼信号, 其他拉曼位移处没有出现较为明显的拉曼信号, 这是由于待测物产生拉曼信号的前提是目标物分子为分子化合物, 金属及无机盐离子化合物不能产生拉曼信号, 因此不同粒径大小的金纳米无法反应在拉曼光谱信息上。而此处  $1630 \text{ cm}^{-1}$  处产生的拉曼信号判断为去离子水的特征峰。若  $\beta$  受体激动剂检测样品在  $1630 \text{ cm}^{-1}$  附近无特征峰, 那么按照该方法制作的金溶胶对  $\beta$  受体激动剂的 SERS 信号没有干扰。

##### 3.1.2 不同粒径金溶胶粒子对 $\beta$ -受体激动剂水溶液 SERS 信号的影响

金属溶胶信号增强目标物分子拉曼信号强度的前提是目标物分子吸附到金属颗粒表面, 形成单分子吸附膜状态, 此时距离基底最近的第一层分子当激光照射时会产生强烈的拉曼信号信号增强效果。因此, 金溶胶的纳米粒子大小对于吸附分子的 SERS 信号有一定程度的影响, 以  $10 \text{ mg/mL}$  的三种  $\beta$  受体激动剂水溶液中分子为吸附对象, 观察 A、B、C 三种不同粒径的金溶胶对其 SERS 信号的影响。检测结果如图 3~5 所示。

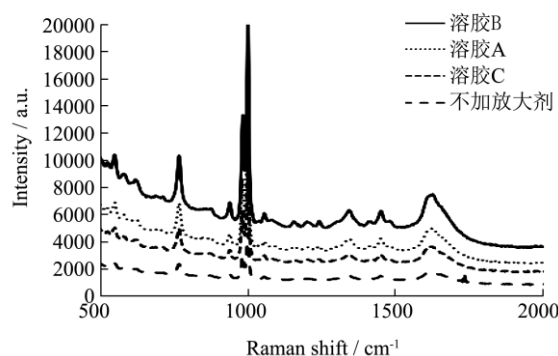


图 3 不同粒径金溶胶对硫酸特布他林水溶液的拉曼信号增强作用

Fig.3 Raman signal scattered from terbutaline sulfate solution enhanced by gold nanoparticle sols with different particle sizes

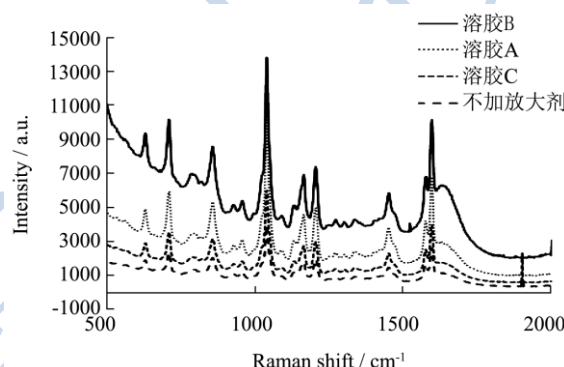


图 4 不同粒径金溶胶对盐酸氯丙那林水溶液的拉曼信号增强作用

Fig.4 Raman signal scattered from clorprenaline hydrochloride solution enhanced by gold nanoparticle sols with different particle sizes

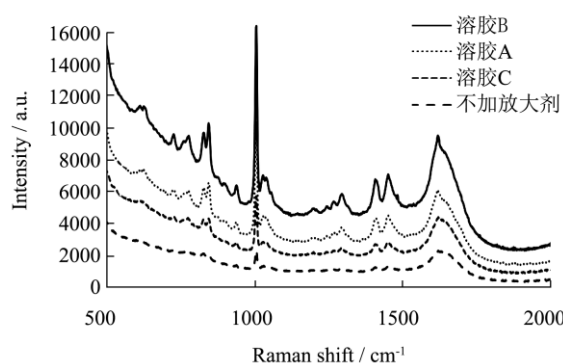


图 5 不同粒径金溶胶对盐酸班布特罗水溶液的拉曼信号增强作用

Fig.5 Raman signal scattered from bambuterol hydrochloride solution enhanced by gold nanoparticle sols with different particle sizes

由图 3~5 可知, 金溶胶 C 对目标物分子表面增强拉曼信号增强信号较弱, 这是由于当金纳米颗粒较小时, 分子吸附于其上时形成聚集体较小, 当激光光束进行照射时, 该聚集体表面的表面等离子体共振很小,



因此其 SERS 信号较弱;对于金溶胶 A 其上金纳米颗粒的表面积和体积都比较大,表面积大使得表面的负电荷较多,使得粒子间产生较大的斥力,同时体积较大使得粒子的质量过大,使得粒子的聚集比较困难,因此会对表面增强信号增强效果产生一定的影响;对于溶胶 B,因其具有较为合适的尺寸,有利于目标分子吸附,吸附后能够形成较好的单分子吸附层,表现出较好聚集形态,当激光光束照射时,产生较为强烈的共振,从而表现出最强的 SERS 信号。

### 3.2 金、银溶胶信号增强三类 $\beta$ 受体激动剂比较

虽然在理论上讲银纳米颗粒溶胶配置过程中可以通过调节还原剂柠檬酸钠的量对银粒子大小进行控制,但在实际制备过程中,银溶胶粒径并不像金溶胶那样易于控制。因此柠檬酸钠还原法制备银纳米颗粒溶胶的方法目前较为单一。因此本实验参考较为成熟的制备方法制备了一种银溶胶进行信号增强效果检测,并将其与金溶胶中信号增强效果较好的溶胶 B 进行比较。

#### 3.2.1 银溶胶的背景信号

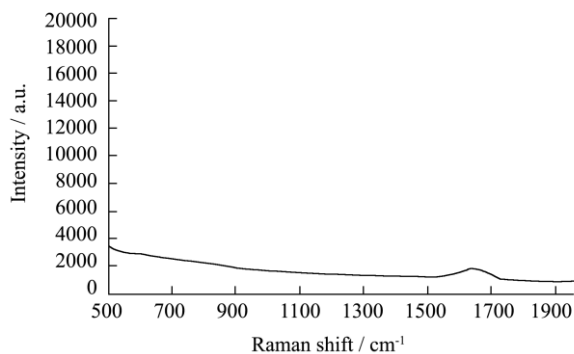


图 6 银溶胶的背景信号

Fig.6 Background Raman signal of silver nanoparticle sols

从图 6 中可以看出该方法制备的银溶胶在  $1630\text{ cm}^{-1}$  产生拉曼特征峰,此处应为去离子水的拉曼特征峰,而其他拉曼位移处较为平滑无拉曼特征信号,又  $\beta$  受体激动剂在  $1630\text{ cm}^{-1}$  附近无特征峰,因此可以说明按照该方法制作的银溶胶对  $\beta$  受体分子的表面增强拉曼信号增强信号基本上没有干扰。

#### 3.2.2 金、银溶胶信号增强效果比较

为比较金银纳米颗粒溶胶的信号增强效果,分别使用金溶胶 B 和银溶胶对三种  $\beta$  受体激动剂进行检测。

由图 7~9 知,银纳米溶胶较金纳米溶胶具更强的信号增强效果。这是因为在可见光区内,金的表面增

强因子比银的小,银纳米颗粒与目标分子结合后能产生更为强烈的共振现象,也就是说银溶胶比金溶胶具有更强的表面增强活性,这与已经知道的金、银溶胶信号增强其他待测物分子结果一致。

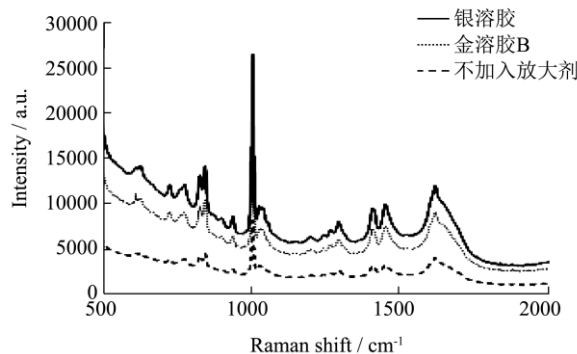


图 7 加入不同溶胶的盐酸班布特罗溶液拉曼信号对比  
Fig.7 Comparisons of the Raman signals of bambuterol hydrochloride solution mixed with different sols

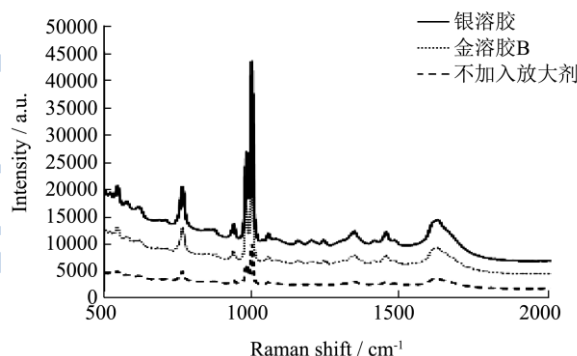


图 8 加入不同溶胶的硫酸特布他林溶液拉曼信号对比  
Fig.8 Comparisons of the Raman signals of terbutaline sulfate solution mixed with different sols

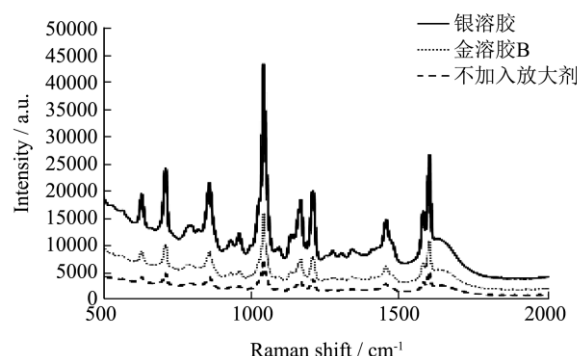


图 9 加入不同溶胶的盐酸氯丙那林溶液拉曼信号对比  
Fig.9 Comparison of the Raman signals of clorprenaline hydrochloride solution mixed with different sols

### 3.3 金、银溶胶的透射电镜 (TEM) 表征

为了进一步验证实验结果,从纳米颗粒形态方面进行更加深入的分析,对所制备的不同粒径的金纳米颗粒溶胶采用电镜透射法进行表征,观察纳米颗粒粒

径大小、形状和分布情况。结果如下：

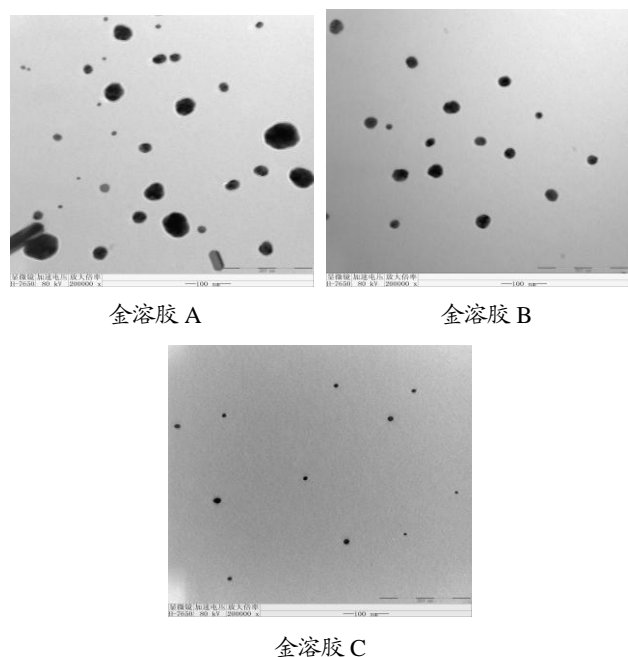


图 10 金溶胶 A、B、C 电镜透射图

Fig.10 TEM micrographs of gold nanoparticle sols A, B, and C

如图所示，在 200000 倍信号增强条件下，胶体 A 中颗粒形状不规则，既有球形颗粒也有棒状颗粒的出现。出现了直径在 50 nm 附近、20 nm 到 30 nm 等不同粒径大小的颗粒。这是由于还原剂柠檬酸三钠添加量偏少，还原反应进行不充分，导致金离子出现不同的还原结果；胶体 B 中颗粒主要呈球形，直径大多在 30 nm 附近，分散较为均匀，颗粒密度较大，极少部分出现了团聚现象，说明此还原反应较为充分，金离子被还原成形态较为稳定，分散较为均一的原子状态；胶体 C 中颗粒全部呈球形，出现了直径在 10 nm 附近以及 10 nm 以下的粒径大小的颗粒，分散较为散乱，颗粒密度不是很大，没有抱团现象出现。说明此还原反应进行彻底，金离子被还原成了小颗粒原子，且全部为球型。

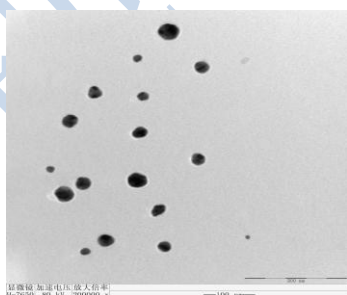


图 11 银溶胶透射电镜图

Fig.11 TEM micrograph of the silver nanoparticle sol

观察银溶胶透射电镜图，纳米颗粒主要呈球形，直径大多在 35 nm 附近，出现小部分小纳米颗粒溶胶，分散较为均匀，颗粒密度较大，基本没有出现团聚现

象。

### 3.4 金、银溶胶的紫外-可见吸收光谱

金属纳米粒子的紫外-可见吸收光谱中的吸收峰与纳米粒子表面等离子体的共振对应，具有发生产生带间跃迁的特殊性质，使其在紫外可见区出现特定的吸收峰<sup>[6]</sup>。金属粒子的大小、形状及其凝聚状态都会对该峰产生一定的影响，其中金属粒子粒径大小与谱峰出现的位置有直接关系<sup>[7]</sup>。除此之外金属粒子粒径分布情况会影响吸收谱线的形状，粒径分布越均匀谱线的形状相对会越对称，而半峰宽越窄粒子分布范围越窄，胶体粒子粒径大小就较为均一<sup>[8]</sup>。

金属纳米溶胶的粒径与柠檬酸三钠的加入量呈负相关<sup>[9]</sup>，但研究表明金纳米溶胶的颗粒大小更易于通过此方法进行调节。

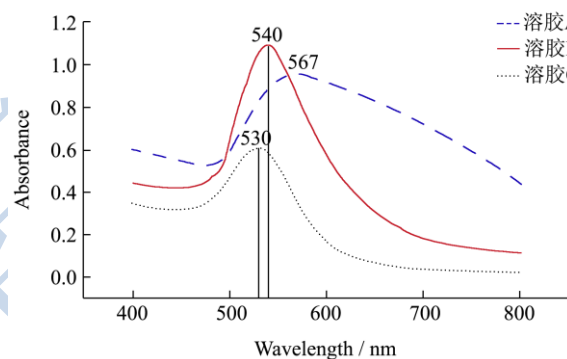


图 12 金溶胶 A、B、C 紫外-可见吸收光谱图

Fig.12 UV-Vis spectra of gold nanoparticle sols A, B, and C

通常颗粒大小较均匀的溶胶的吸收峰峰形对称且半宽峰较窄，颗粒大小不均匀溶胶则会在长波长方向出现吸收拖尾。如图，溶胶 A 的半宽峰较宽，且左右不对称，说明粒子形状不均匀，正如在透射电镜中观察到的情况，溶胶 A 中存在粒径大小、形状不一的颗粒。溶胶 B 和溶胶 C 半宽峰较窄，形状比较均匀，也和电镜观察结果一致<sup>[10]</sup>。

最大吸收峰位置则与微粒的粒径有关，吸收峰的波长越长，相应微粒的粒径也越大。这是因为纳米颗粒的量子尺寸效应，使得已被占据分子轨道能级和未被占据分子轨道能级之间的宽度（能隙）随颗粒直径减小而增大，最终导致光吸收带移向短波方向。但在一些情况下，粒径减小的同时颗粒内部的内应力会增加，导致能带结构变化，电子波函数重叠加大，结果带隙、能级间距变窄，电子由低能级向高能级及半导体电子由价带到导带跃迁，从而引起光吸收带和吸收边发生红移。因此观察图 12 溶胶 A 粒径最大，其次是溶胶 B，溶胶 C 粒径最小，与电镜观察结果相同。

通过分析三种金溶胶紫外-可见吸收光谱，得知溶

胶 A 粒径最大且大小不均匀。溶胶 B 粒径中等,大小均匀。溶胶 C 粒径最小,形状较为均匀。与透射电镜观察信息基本一致。

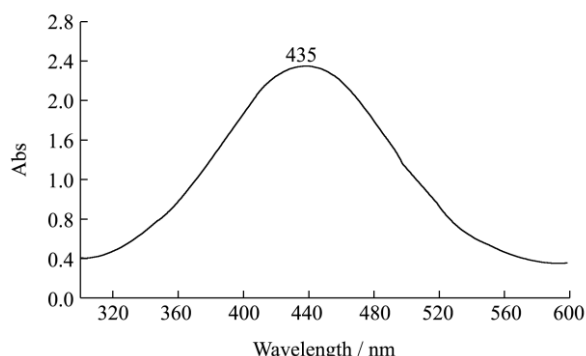


图 13 银溶胶紫外-可见吸收光谱图

Fig.13 UV-Vis spectrum of the silver nanoparticle sol

观察图 13 可见银溶胶的紫外吸收峰为 435 nm,吸收峰峰型对称性好,且半峰宽较窄,无拖尾现象。说明该溶胶大小较为均一,分布均匀。以上信息与电镜观察情况基本一致<sup>[11]</sup>。

### 3.5 溶胶的稳定性

在实验过程发现,在同样保存条件下,金溶胶性质较为稳定,在-4℃放置三个月未发现物理变化;银溶胶在-4℃冰箱保存三周后出现沉淀。这是因为在制备金属溶胶的过程中加入了的柠檬酸三钠,柠檬酸根离子不仅可以作为还原剂,而且还具备稳定剂的效果,使溶胶能稳定存在。柠檬酸根有三个羧基基团,其中的两个对银粒子的表面吸附作用远强于金粒子,剩下的一个通过其所带的负电荷相互排斥的作用力起着稳定剂的作用<sup>[12]</sup>。保存温度对银溶胶的稳定性也是很重要的,在室温下纳米颗粒之间互相碰撞的几率加大,发生聚集沉淀现象,不利于胶体的分散。时间也是影响银溶胶稳定性的重要因素之一,长时间的放置会使溶胶的稳定性下降,产生自凝聚现象。银溶胶在室温条件下,银胶颗粒在 5-10 d 内沉降失活。因此,金溶胶能较长时间保存,银溶胶不易长时间保存,必须要注意低温保存。

## 4 结论

本研究采用柠檬酸钠还原法制备出银纳米颗粒溶胶以及粒径分别为 50 nm、30 nm、10 nm 三种不同的金纳米颗粒溶胶,结果表明,金溶胶因性质稳定可大量制备存放、随取随用,而银溶胶较易发生沉淀,须临用新制,较为麻烦,但作为  $\beta$  受体激动剂信号增强剂更为适宜。因此寻找尺寸较为均匀、无背景信号干扰、分散性好、对目标分子信号增强效果显著并能够

较长时间稳定保存的拉曼表面信号增强剂是进一步研究工作的重点。

### 参考文献

- [1] TIAN Zhong-qun. Surface-enhanced raman spectroscopy: advancements and applications [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2005, 36: 466-470
- [2] ZHAO Bing, XU Wei-qing, RUAN Wei-dong, et al. Advances in surface-enhanced raman scattering-semiconductor substrates [J]. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, 2008, 29 (12): 2591-2596
- [3] Lee PC, Meisel D. Adsorption and surface-enhanced raman of dyes on silver and gold sols [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1982, 86 (17): 3391-1195
- [4] Fleischmann M, Hendra P J, Mc Quillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. Chemical Physics Letters. 1974, 26(2):163-166
- [5] Jing C Y, Fang Y. Experimental (SERS) and theoretical (DFT) studies on the adsorption behaviors of l-cysteine on gold/silver nanoparticles [J]. Chemical Physics, 2007, 332(1): 27-32
- [6] Sánchez-Cortés S, García-Ramos J V. Adsorption and chemical modification of phenols on a silver surface [J]. Journal of Sol and Interface Science, 2000, 231(1): 98-106
- [7] P C Lee, D Meisel. Adsorption and surface-enhanced raman of dyes on silver and gold sols [J]. J. Phys. Chem., 1982, 86(17): 3391-3395
- [8] S T, He J N Yao, P Jiang. Formation of silver nanoparticles and self-assembled two-dimensional ordered superlattice [J]. Langmuir, 2001, 17(5): 1571-1575
- [9] 徐抒平.胶体金光谱性质研究及其在免疫检测方面的应用 [D].吉林大学.2006  
XU Shu-ping. Studies on spectral properties of colloidal gold and its application for immunoassay [D]. Jilin University. 2006
- [10] 赵晓杰,江山,范永昌,等.维生素 B12 的激光共振拉曼光谱研究[J].光谱学与光谱分析.1994,14(1):29-32  
ZHAO Xiao-jie, JIANG Shan, FAN Yong-chang, et al. The studies of vitamin b12 by resonance raman spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1994, 14(1): 29-32
- [11] 凌剑.银纳米粒子的局域表面等离子体共振散射在生化药物分析中的应用研究[D].重庆:西南大学,2009  
LING Jian. Application of localized surface plasmon resonance scattering of silver nanoparticles in biochemical and pharmaceutical analysis [D]. Chongqing: Southwest

University, Chongqing. 2009

- [12] 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

JIA Ying-hui. Synthesis, characterization of SERS active silver nanoparticles [D]. Jilin: Jilin University, 2006

现代食品科技