

基于锌单钠盐探针的表面增强拉曼光谱法检测水环境中痕量 Ni^{2+} 研究

曾俊楠¹, 唐 鹏¹, 周沙娜¹, 王永红^{2,*}, 范美坤^{1,*}

(1. 西南交通大学 环境科学与工程学院, 四川 成都 611756;

2. 重庆市畜牧技术推广总站, 重庆 两江新区 401121)

摘要: 重金属离子因其高毒性和环境持久性对生态系统和人类健康构成严重威胁, 因此亟需开发灵敏、选择性强且适用于复杂水体的快速检测技术。本研究以典型污染物镍离子(Ni^{2+})为对象, 选用锌单钠盐(Zincon)作为分子探针, 构建了基于聚二烯丙基二甲基氯化铵修饰的银纳米颗粒的表面增强拉曼散射(SERS)检测方法。紫外-可见吸收光谱表征显示, Ni^{2+} 配位后 Zincon 的特征吸收峰由 490 nm 红移至 510 nm, 并在 665 nm 出现新吸收峰, 表明配位作用引起的电子结构重排。通过优化卤素离子种类和浓度、探针浓度及修饰时间, 获得了信号强度和重复性均最佳的检测条件。在 532 nm 激发波长下, 730 cm^{-1} 特征峰强度与 Ni^{2+} 浓度在 10 nmol/L~1 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好线性关系($R^2=0.9942$), 检出限低至 0.0187 $\mu\text{mol/L}$, 定量限为 0.0625 $\mu\text{mol/L}$, 满足电镀废水中痕量 Ni^{2+} 监测需求。选择性实验表明, 该方法具有良好的抗干扰能力和离子识别特异性, 其对实际电镀废水中 Ni^{2+} 的检测结果与原子吸收光谱法高度一致, 并在低浓度样品中表现出更低的相对标准偏差(RSD 为 4.31%), 显示出优异的重复性。研究表明, Ni^{2+} -Zincon 配合物的电荷转移能级与激发波长匹配是实现高效信号增强的关键机制。本研究为复杂环境样品中重金属离子的快速、灵敏和可靠检测提供了一种新策略, 具有广阔的环境监测与风险预警应用前景。

关键词: 表面增强拉曼散射; 锌单钠盐; 正电荷银纳米; 镍离子; 电镀废水

中图分类号: X832

文献标识码: A

Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Detection of Trace Ni^{2+} in Aquatic Environments Using a Zincon Probe

ZENG Junnan¹, TANG Peng¹, ZHOU Shana¹, WANG Yonghong^{2,*}, FAN Meikun^{1,*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Southwest Jiaotong University,

Chengdu 611756, China; 2. Chongqing Municipal Station for Animal Husbandry

Technology Extension, Chongqing 401121, China)

Abstract: Heavy metal ions pose persistent threats to ecological stability and human health due to their high toxicity, poor degradability, and long-term accumulation in the environment. Therefore, the development of analytical techniques capable of rapid, sensitive, and selective detection in complex aqueous matrices is of significant importance. In this study, nickel ions (Ni^{2+}), a typical contaminant frequently found in industrial effluents, were selected as the target analyte. The aim was to establish a probe-assisted surface-enhanced Raman scattering (SERS) method that enables efficient trace-level detection of Ni^{2+} even in complex sample matrices. Zincon was employed as a coordination-sensitive molecular probe. However, due to its sulfonic acid functional groups, Zincon cannot effectively adsorb

收稿日期: 2025-11-27

修回日期: 2025-12-16

接受日期: 2025-12-18

DOI: 10.20078/j.eep.20251207

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22576167, 52300101)

第一作者: 曾俊楠(2001—), 男, 四川广安人, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: junnanzeng@163.com

*通讯作者: 王永红(1978—), 男, 重庆人, 高级工程师, 主要研究方向为环境污染监测, E-mail: 89586586@qq.com

范美坤(1976—), 男, 四川宜宾人, 教授, 主要研究方向为环境分析化学, E-mail: mkfan@swjtu.edu.cn

onto the negatively charged surface of the citrate-stabilized silver nanoparticles (NPs). To address this issue, poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) was introduced to modify the NP surface, resulting in positively charged and highly stable SERS-active substrates that facilitate effective probe loading. UV-Vis spectroscopy was applied to characterize the Ni^{2+} -Zincon coordination system and to elucidate the associated spectral evolution, thereby confirming the presence of coordination interactions and potential charge-transfer processes. Key experimental parameters, including halide type and concentration, probe dosage, and modification time, were systematically examined. Optimal conditions were identified by evaluating both signal intensity and measurement repeatability. The results showed that upon coordination with Ni^{2+} , the characteristic absorption peak of Zincon at 495 nm red-shifted to 510 nm, accompanied by the emergence of a new absorption band at 665 nm. These spectral variations provide strong evidence of electron redistribution induced by complex formation. Under optimized conditions of pH 9, 200 $\mu\text{mol/L}$ Zincon, 10-min bromide-assisted modification, and 532 nm excitation, the PDDA-Ag NPs substrate generated stable and reproducible SERS signals. The Raman band at 730 cm^{-1} exhibited a strong linear correlation with Ni^{2+} concentrations ranging from 10 nmol/L to 1 $\mu\text{mol/L}$ ($R^2 = 0.9942$), the detection limit is as low as 0.0187 $\mu\text{mol/L}$, with a quantification limit of 0.0625 $\mu\text{mol/L}$, demonstrating the method's capability for quantitative trace Ni^{2+} detection in electroplating wastewater. Selectivity evaluations confirmed that the proposed sensing platform exhibited excellent resistance to interference from other common metal ions. When applied to real electroplating wastewater samples, the results obtained using this SERS method showed high agreement with those obtained by atomic absorption spectroscopy, and low relative standard deviations were observed in low-concentration samples ($\text{RSD} = 4.31\%$), confirming the method's good reproducibility and practical applicability. Further analysis indicated that the effective SERS enhancement primarily originates from the charge-transfer energy level of the Ni^{2+} -Zincon complex, which is well-matched with the excitation wavelength. This mechanism provides theoretical guidance for the design of SERS-based heavy metal detection systems suitable for complex environmental matrices. Overall, the established probe-assisted SERS strategy offers a promising analytical approach for environmental monitoring, pollution source identification, and early risk warning.

Keywords: Surface-enhanced Raman scattering; Zincon; Positively charged silver nanoparticles; Ni^{2+} ; Electroplating wastewater

0 引言

电镀行业是水体重金属污染的重要来源,其排放废水中常含镍(Ni^{2+})、锌(Zn^{2+})、铜(Cu^{2+})和汞(Hg^{2+})等重金属离子^[1-2]。这些重金属离子具有高毒性和不可降解性,即使在极低浓度下,也可能对人体健康造成严重威胁^[3-4],诱发免疫抑制、癌症、器官损伤、神经系统功能障碍甚至死亡^[5]。随着工业化进程加快,电镀废水排放量持续增长,对水环境治理提出了更高要求。因此,开发简便、灵敏且具有良好选择性的重金属离子快速检测技术,对于污染预警和废水达标排放具有重要意义。

传统的重金属检测方法,如原子吸收光谱法(AAS)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[6],

以其高精度和可靠性在实验室分析中得到广泛应用^[7-8]。然而,这些技术通常需要昂贵的仪器设备、复杂的样品前处理流程以及专业技术人员操作,难以满足现场快速检测和实时监测的实际需求。此外,传统方法在复杂基质中可能受到干扰,限制了其在环境样品分析中的灵活性。因此,发展便携、快速、低成本且选择性良好的检测策略成为研究热点。近年来,表面增强拉曼散射(SERS)技术因其高灵敏度、分子指纹识别能力和快速检测的潜力^[9-12],显示出在重金属离子检测中的独特优势。SERS通过金属纳米结构的局部表面等离子体共振诱导的电磁场增强效应显著提升拉曼信号强度^[13],已在环境监测^[14]、食品安全^[15]、生物医学分析^[16]等领域展现出广阔的应用前景。然而,

SERS 技术仍存在 2 个主要挑战: (1) 缺乏特异识别目标离子的分子探针, 导致选择性不足; (2) 在复杂水样中信号易受基质干扰而不稳定, 难以实现可靠定量分析^[17]。

锌单钠盐(Zincon)作为一种常用的金属络合显色剂, 可与多种重金属离子(如 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等)形成稳定的配合物并产生显著的光谱响应变化^[18-20]。研究表明, Zincon-金属配合物在可见光区域的特征吸收带与常用拉曼激发波长(如 532 nm 和 633 nm)存在一定程度的匹配, 为基于 SERS 的高灵敏检测提供了可能性。已有研究将 Zincon 应用于 SERS 和分光光度法测定多种金属离子浓度^[21-23], 但将其与 SERS 技术结合, 针对重金属离子的选择性检测研究仍显不足。特别是在复杂环境样品中, 如何通过分子探针与纳米基底的协同作用实现高选择性和超低浓度的检测, 尚缺乏系统性的探索和验证。

基于此, 本研究设计了一种聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)修饰银纳米颗粒(Ag NPs)与 Zincon 分子探针耦合的 SERS 检测方法, 用于 Ni^{2+} 的高灵敏和高选择性检测。PDDA 常用作强阳离子稳定剂^[24], 通过表面修饰使 Ag NPs 带正电荷, 从而促进带负电的 Zincon- Ni^{2+} 配合物通过静电自组装高效吸附于基底表面。根据 SERS 增强机理的短程效应^[25], 配合物距离基底表面越近, 其 SERS 信号强度越高, 从而实现显著的信号放大。本研究系统优化了关键影响因素(包括卤素离子种类与浓度、探针浓度、修饰时间), 考察了不同激发波长下的信号响应规律, 确定了该方法的检测线性范围和灵敏度, 并在实际电镀废水样品中进行了验证。本研究旨在提出一种兼具高灵敏度和良好选择性的 SERS 检测策略, 为复杂环境样品中 Ni^{2+} 的快速、准确分析提供新的技术思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验试剂: PDDA、 AgNO_3 和 NaBH_4 均为分析纯, 购自 Sigma-Aldrich 公司; Zincon、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 ZnCl_2 、 HgCl_2 、 CoCl_2 、 MnCl_2 、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 PbCl_2 、 CdCl_2 、 CrCl_6 、KBr、KCl 和 KI 均为分析纯, 使用前不进行纯化, 购自国药集团化学试剂有限公司; 硼酸(分析纯)、磷酸(质量分数 98%)和乙酸(质量分数 98%)购自成都市科隆化学品有限公司。所有溶液均使用电阻率为 $18.24 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水配制。

实验仪器: 紫外-可见吸收光谱采用美国海洋光学公司 MAYA2000Pro 分光光度计收集。532 nm 与 633 nm 激光激发下的样品 SERS 光谱采集使用自建的拉曼平台, 该平台配备日本尼康 ECLIPSE LV100ND 显微镜(50×物镜, 数值孔径(NA)为 0.60), 普林斯顿仪器公司的 Pixis-100BR CCD 相机, Acton SP-2500i 光谱仪。785 nm 激光激发下的样品 SERS 光谱采集使用 HR-Evolution 拉曼显微镜(HORIBA, 50×物镜, NA=0.50)。pH 计为 pH-3C(上海仪电科学仪器)。离心机为 H1650(湖南湘仪仪器公司)。超纯水机为 GenPure UV(美国赛默飞世尔科技公司)。涡旋混合器为 Vortex(成都嵘辉公司)。

1.2 PDDA 修饰 Ag NPs 的合成方法

PDDA 修饰 Ag NPs 的制备参照已有研究^[24, 26]。首先, 用超纯水配制 $50 \text{ mL } 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L } \text{AgNO}_3$ 溶液和 25 mL 质量分数 1% 的 PDDA 水溶液; 另用冰水浴配制 $150 \text{ mL } 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L } \text{NaBH}_4$ 溶液。将硝酸银溶液与 PDDA 溶液在室温下搅拌混合 5 min, 然后将混合溶液分三等份缓慢加入 NaBH_4 溶液中, 同时剧烈搅拌。反应过程中, 溶液颜色由无色逐渐转为黄色。随后, 将反应混合物置于冷凝回流装置中加热至沸腾, 维持沸腾状态 20 min 后停止加热, 继续搅拌冷却至室温。所得 PDDA 修饰的 Ag NPs 悬浮液于 4°C 避光保存, 使用前进行超声处理。下文将经 PDDA 修饰的 Ag NPs 简称为 Ag NPs。

1.3 样品制备步骤与拉曼检测方法

配制 10 mmol/L 的 Zincon 储备液并以超纯水逐级稀释至目标浓度。按 Britton-Robinson(BR)缓冲体系制备混合酸(100 mL , 磷酸/乙酸/硼酸各 0.04 mol/L), 使用 $0.2 \text{ mol/L } \text{NaOH}$ 将 pH 调至 3~11。配制 10 mmol/L 金属离子储备液, 加入 19 mL 去离子水与适量 1% 稀硝酸, 将 pH 调至 2~3 以防水解, 随后定容至 20 mL , 并按实验需要稀释至工作浓度。KCl、KI、KBr 溶液用超纯水配制, 浓度范围 $0.5 \sim 20.0 \text{ mmol/L}$ 。实际电镀废水经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后直接使用。

SERS 制样流程如下: 取 1.0 mL Ag NPs 于 $10\,000 \text{ r/min}$ 离心 10 min, 弃去 $900 \mu\text{L}$ 上清液以实现浓缩; 将 $200 \mu\text{L } 200 \mu\text{mol/L}$ 的 Zincon 溶液与 $400 \mu\text{L}$ 的 BR 缓冲液(pH=9)涡旋混匀后加入 $200 \mu\text{L}$ 金属离子溶液再次涡旋, 室温反应 30 min 形成配合物; 另取 $40 \mu\text{L}$ 浓缩的 Ag NPs 加入 KBr

溶液进行表面修饰并涡旋混匀,随后加入 20 μL 预反应的 Zincon-Ni 混合液,混匀后立即进行拉曼测试。532 nm 与 633 nm 条件下使用显微拉曼系统(50 \times 物镜,激光功率 12 mW,积分时间 5 s),785 nm 条件下使用便携式拉曼系统(激光功率 25 mW,积分时间 10 s)。每个样品至少在 10 个不同位置采集光谱并取平均作为信号强度,所有光谱在分析前进行基线校正与归一化处理,并设置空白与对照以验证方法特异性。光谱处理时均采用 792 cm^{-1} 峰进行归一化处理。

定量测试的 Ni^{2+} 浓度梯度为 10 nmol/L~1 $\mu\text{mol/L}$,按上述步骤制样并在优化条件下测定,以 730 cm^{-1} 特征峰建立标准曲线。选择性实验中将 Ni^{2+} 分别与 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 混合后,再与 Zincon 混合, Ni^{2+} 浓度设为 5 $\mu\text{mol/L}$ 、其他重金属离子浓度是 Ni^{2+} 浓度的 10 倍。真实水样检测中,将过滤后的电镀废水样品与 Zincon 及 BR 缓冲液按相同流程处理并在 532 nm 激发波长下进行 SERS 测量,同时将 AAS 测定作为对照用于结果比对与方法学评价。

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 吸收光谱与配位特征确认

在 pH=9 条件下,将 Ni^{2+} 与 Zincon 充分混合反应后,对所得体系进行 UV-Vis 吸收光谱分析,以验证配位作用与电子结构变化(图 1)。与游离 Zincon 的特征吸收峰(约 490 nm)相比,加入 Ni^{2+} 后 UV-Vis 吸收光谱图显著改变。490 nm 的峰发生红移,并在 510 nm 处出现新的吸收峰。与此同时,还观察到 665 nm 处的新吸收峰,这表明 Ni^{2+} 与 Zincon 形成了配合物 $[\text{Ni}(\text{Zincon})]^{2-}$ 。吸收峰的

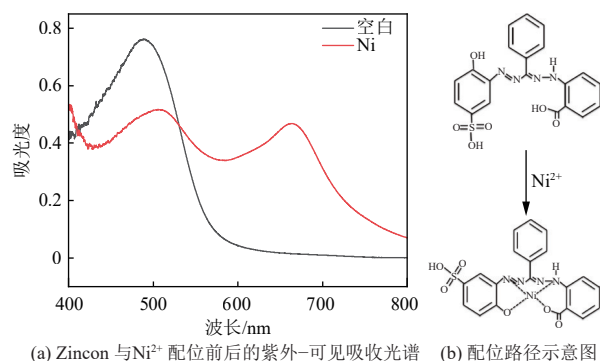


图 1 $[\text{Ni}(\text{Zincon})]^{2-}$ 配合物的 UV-Vis 光谱特征与形成机理^[23]

Fig. 1 UV-Vis spectral characteristics and formation mechanism of the $[\text{Ni}(\text{Zincon})]^{2-}$ complex^[23]

红移以及新吸收峰的出现反映了配位作用引起的电子结构重排和能级跃迁能量变化^[27],为后续基于拉曼信号变化的分析提供了光谱学依据。更具体地说,510 nm 与 665 nm 的吸收带位置与常用拉曼激发波长(532 nm 和 633 nm)存在能量接近关系,为在相应波段观察到与配位相关的谱峰响应提供了合理的物理化学依据。

2.2 SERS 光谱特征

在 532 nm 激发波长下比较了纯 Zincon 与加入 5 $\mu\text{mol/L}$ Ni^{2+} 后的 SERS 光谱(图 2(a)),加入 Ni^{2+} 后光谱发生显著变化。829 cm^{-1} 和 889 cm^{-1} 处峰强度明显增强,并在 500 cm^{-1} 左右出现的新峰,可归因于 $\text{Ni}-\text{N}/\text{Ni}-\text{O}$ 配位振动。此外,730 cm^{-1} 处峰的增强最为显著,表明其与 $[\text{Ni}(\text{Zincon})]^{2-}$ 复合物形成密切相关。进一步在 532、633 和 785 nm 激发波长下采集 $[\text{Ni}(\text{Zincon})]^{2-}$ 的 SERS 光谱(图 2(b)),结果显示 532 nm 激发波长下多条振动模式(如 730、643、744 cm^{-1})均显著增强,633 nm 激发的增强较弱且集中于低频配位振动,785 nm 激发几乎仅呈现微弱常规拉曼信号。该结果与 UV-Vis 吸收谱一致, $[\text{Ni}(\text{Zincon})]^{2-}$ 在 510 nm 和 665 nm 存在吸收带,532 nm 激发接近 510 nm 吸收峰可产生更

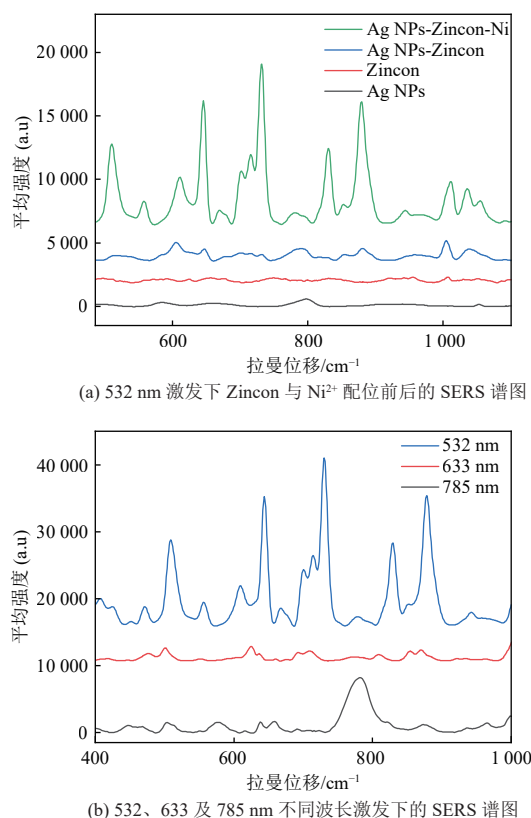


图 2 $[\text{Ni}(\text{Zincon})]^{2-}$ 复合物的 SERS 谱图

Fig. 2 SERS spectra of the $[\text{Ni}(\text{Zincon})]^{2-}$ complex

强的光-电子耦合,从而显著放大与芳环、偶氮及配位相关的振动模式^[28]。633 nm 激发可能处于 665 nm 吸收带的预共振区,增强效果相对一般。785 nm 远离主要吸收带,几乎无共振贡献,主要反映电磁场增强效应。激发波长依赖的增强行为已在多种配合物体系中报道^[29],通常与分子电子吸收与入射光能量的匹配以及电磁和化学增强的协同作用相关^[30]。综合分析,532 nm 激发不仅提供最高的信噪比,还使 730 cm⁻¹ 处的峰表现出最佳强度和分辨率线性响应,因此在后续定量实验中选用 532 nm 激发并将 730 cm⁻¹ 峰作为分析特征峰。

2.3 检测条件优化

为获得最优的检测性能,本研究系统优化了影响 SERS 信号的关键实验参数,包括卤素离子种类与浓度、Zincon 浓度以及卤素离子在纳米颗粒表面的修饰时间。首先,评估了不同卤素离子

(Cl⁻、Br⁻、I⁻)对 Ag NPs 的 SERS 增强效果的影响。在 pH=9 的 BR 缓冲溶液体系中,将 10 μmol/L Zincon 与 10 μmol/L Ni²⁺混合反应后,分别引入经不同卤素离子处理的 Ag NPs 悬浮液,并测定 730 cm⁻¹ 处特征峰的强度(图 3(a))。结果显示,使用 Br⁻处理时该特征峰的增强效果最为显著,故后续实验选择 Br⁻进行深入优化。本实验进一步探究了 Br⁻浓度对 SERS 信号的影响(图 3(b))。当 Br⁻浓度在 0.5~2.0 mmol/L 范围内逐渐增加时,730 cm⁻¹ 处的信号强度随之增强。然而,当浓度继续升高至 20 mmol/L 时,信号反而出现下降。这可能是由于过量的卤素离子在纳米颗粒表面产生竞争性吸附,致使 [Ni(Zincon)]²⁻ 配合物与增强基底的有效距离增大,从而削弱了电磁场增强效应^[31]。基于以上结果,选择 2 mmol/L 作为后续实验的最佳 Br⁻ 浓度。

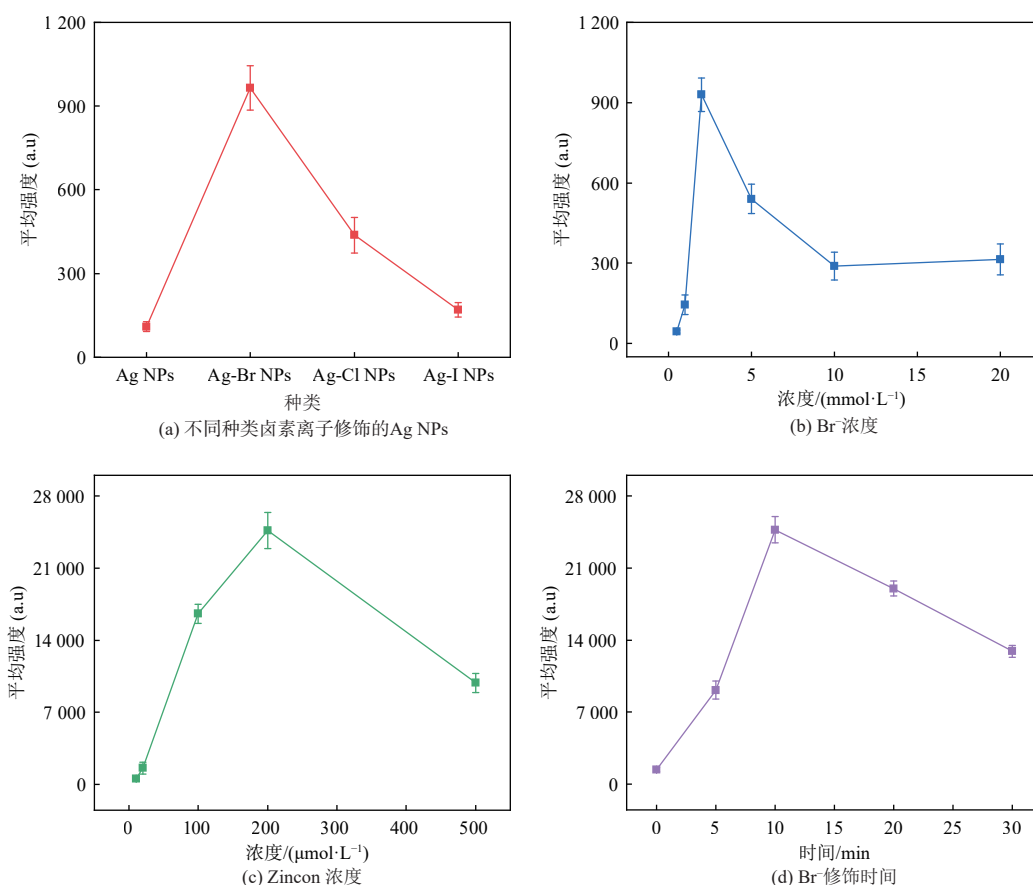


图 3 [Ni(Zincon)]²⁻ 在不同测试条件下的 730 cm⁻¹ 峰强度

Fig. 3 Intensity of the 730 cm⁻¹ peak of [Ni(Zincon)]²⁻ under different test conditions

随后,对探针分子 Zincon 的浓度进行了优化(图 3(c))。将 Zincon 浓度在 10~500 μmol/L 范围内进行调整,并考察相应 SERS 信号的变化。实验发现,信号强度随 Zincon 浓度增加而上升,并

在 200 μmol/L 时达到峰值;此后若继续增加浓度,信号则呈下降趋势。该现象可归因于过量的游离 Zincon 与目标配合物在纳米颗粒表面发生竞争吸附,进而干扰了 [Ni(Zincon)]²⁻ 的有效富集。因此,

最终确定 200 $\mu\text{mol/L}$ 为最佳 Zincon 工作浓度。最后,考察了 Br^- 在 Ag NPs 上的修饰时间对 SERS 信号的影响(图 3(d))。结果表明,随着修饰时间的延长,730 cm^{-1} 处的信号强度逐渐增加,并于 10 min 时达到饱和。故后续实验中选择 10 min 作为标准修饰时间。

2.4 定量检测性能

在优化的检测条件下,采用 532 nm 激发对不同浓度的 Ni^{2+} -Zincon 复合物体系进行了系统 SERS 测量,以评估所构建传感平台的定量分析能力(图 4)。从获得的 SERS 光谱可以看出,随着 Ni^{2+} 浓度从 10 nmol/L 逐步升高至 1 $\mu\text{mol/L}$, 730 cm^{-1} 处的特征峰强度持续增强,且峰形保持稳定、无明显漂移,表明该特征振动模式与 Ni^{2+} 配位状态高度相关且具有良好的浓度响应特性。在此浓度区间内,730 cm^{-1} 的强度与 Ni^{2+} 浓度呈显著线性关系,拟合得到的相关系数 R^2 为 0.994 2,说明该方法具有良好的线性定量能力。回归线方程为 $y=0.958\ 93+11.411\ 55x$ (y 代表 730 cm^{-1} 归一化后的强度, x 代表 Ni^{2+} 的浓度),计算出该方法的检出限为 0.018 7 $\mu\text{mol/L}$,定量限为 0.062 5 $\mu\text{mol/L}$ 。显著低

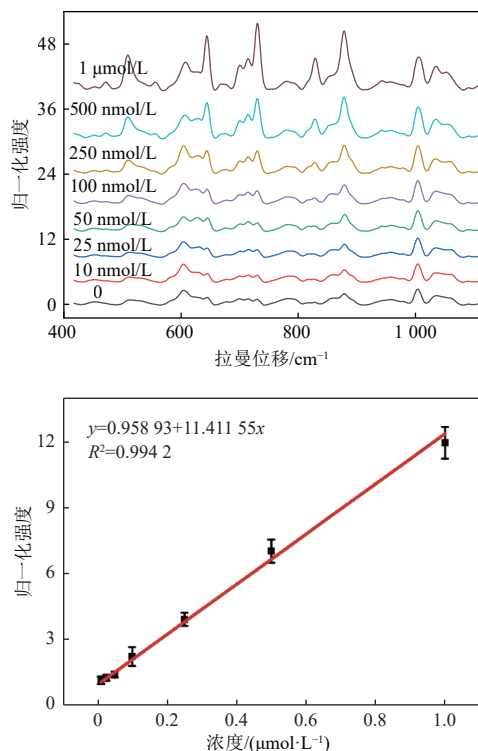


图 4 不同浓度 Ni^{2+} -Zincon 复合物的 SERS 光谱及 730 cm^{-1} 峰强度标定曲线

Fig. 4 SERS spectra of Ni^{2+} -Zincon complexes and the calibration curve of the 730 cm^{-1} peak intensity at different concentrations

于许多常规光谱法的检测下限,满足电镀废水等环境样品中痕量 Ni^{2+} 检测的需求。

除了灵敏度和线性范围,方法的重现性和稳定性也是评价检测性能的重要指标。为此,在相同实验条件下对 1 $\mu\text{mol/L}$ Ni^{2+} 溶液随机选取 10 个不同测点进行重复测量,并统计 730 cm^{-1} 峰强度的分布(图 5)。结果显示,不同测点之间的相对标准偏差(RSD)仅为 3.81%,表明制备的 PDDA-Ag NPs 基底具有良好的空间均一性,且信号波动较小,保证了定量分析的可靠性。该 RSD 低值说明体系在实际应用中具有较好的稳定性和可重复性。

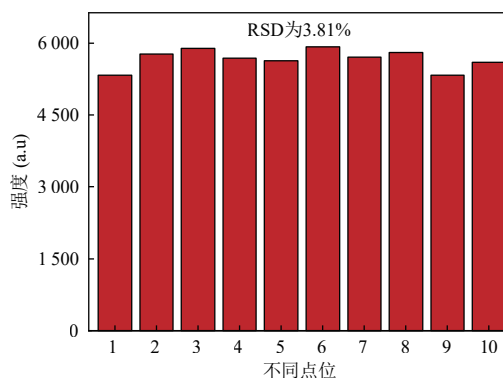


图 5 SERS 检测的重现性评估

Fig. 5 Evaluation of the reproducibility of SERS detection

2.5 选择性评估与真实样品检测

为系统考察所构建 SERS 平台对 Ni^{2+} 的选择性,在优化条件下引入多种可能干扰离子,包括 Hg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Fe^{3+} ,其浓度均设为 Ni^{2+} 的 10 倍。所有样品均在 532 nm 激发下测量,并记录 730 cm^{-1} 特征峰的 SERS 强度(图 6(a))。结果显示,除 Ni^{2+} 外,其他金属离子的响应均接近空白基线,对目标峰影响极小(图 6(b)),说明该方法具有良好的离子识别能力和选择性。该特异性主要源于 Zincon 中偶氮、吡唑和酚羟基位点与 Ni^{2+} 形成稳定配位,使其与其他金属离子生成的配合物具有差异化的光谱特征,从而保证检测结果的专一性和可靠性。

为进一步验证建立的 SERS 方法在实际环境样品分析中的可行性,将其应用于某电镀厂采集的 2 份废水样品的检测。样品 1 取自镀镍(Ni^{2+})工艺出水,样品 2 取自镀铬(Cr^{6+})工艺出水。采用国家标准方法原子吸收光谱法(AAS)进行平行测定,并将结果进行对比(表 1)。结果显示,SERS 方

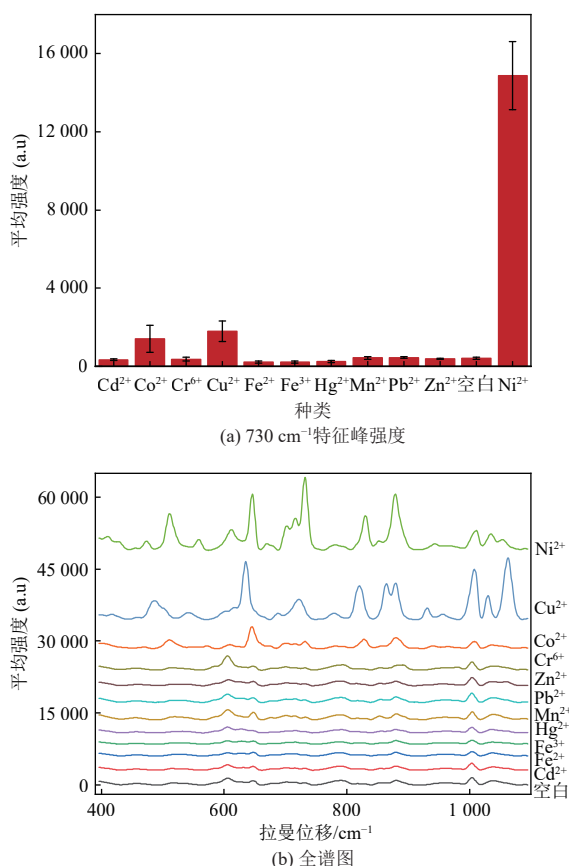


图6 不同金属离子-Zincon 复合物的 SERS 谱图对比
Fig. 6 Comparison of SERS spectra of Zincon complexes with different metal ions

法与 AAS 方法的检测结果一致,二者间无显著性差异;但在低浓度样品检测中,SERS 方法表现出更优的信号重现性,其 RSD 为 4.31%,表明该方法在重复性和灵敏度方面均优于 AAS。此外,SERS 方法成功检出 AAS 未能检测到的痕量 Ni^{2+} (0.023 3 $\mu\text{mol/L}$),进一步体现了该方法在痕量分析及复杂基质样品检测中的高灵敏性与应用潜力。综上所述,所建立的 SERS 检测方法不仅在实验体系中表现出良好的选择性和抗干扰性能,而且在实际废水样品中也展现出较高的准确性与适用性。

表 1 电镀废水中 Ni^{2+} 浓度的 SERS 与 AAS 检测结果对比

Table 1 Comparison of Ni^{2+} concentrations in electroplating wastewater determined by SERS and AAS

样品编号	AAS检测 结果/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD	SERS检测 结果/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%
1	0.835	11%	0.826 4	4.31
2	低于检测限(<0.170)	—	0.023 3	8.12

3 结 论

本研究成功构建了一种基于 Zincon 分子探针与 PDDA 修饰 Ag NPs 的 SERS 检测方法,实现了对 Ni^{2+} 的高灵敏、高选择性检测。主要结论如下:

(1) Ni^{2+} 与 Zincon 形成稳定的 $[\text{Ni}(\text{Zincon})]^{2-}$ 配合物,导致紫外可见吸收光谱中原有 490 nm 吸收峰发生红移至 510 nm,并在 665 nm 处出现新吸收峰,揭示了配位作用引起的电子结构重排及能级跃迁变化。

(2) 在 532 nm 激发波长下, $[\text{Ni}(\text{Zincon})]^{2-}$ 配合物表现出最强的 SERS 响应,730 cm^{-1} 特征峰强度与 Ni^{2+} 浓度在 10 nmol/L~1 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好线性关系 ($R^2=0.994\ 2$),检出限低至 0.018 7 $\mu\text{mol/L}$,定量限为 0.062 5 $\mu\text{mol/L}$ 。

(3) 通过优化 Br^- 浓度、Zincon 浓度及卤素修饰时间等关键参数,显著提升了信号强度和体系稳定性。该方法对 Ni^{2+} 具有高度选择性,即使在多种共存离子干扰下依然保持良好的信号分辨能力。在实际电镀废水样品中,测得结果与 AAS 法高度一致,并在低浓度范围表现出更优的重复性和灵敏度。

综上,本研究提出了一种适用于复杂环境样品的高灵敏、可重复的重金属离子 SERS 检测方法。该方法为电镀废水及其他重金属污染水体的快速在线监测和风险预警提供了新思路,未来可进一步拓展至多组分金属离子的同步检测和现场便携式分析应用。

参考文献 (References):

- [1] YENIAL Ü, BULUT G. Examination of flotation behavior of metal ions for process water remediation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 241: 130–135.
- [2] ZHOU Yuhao, LIU Zhe, BO A, et al. Simultaneous removal of cationic and anionic heavy metal contaminants from electroplating effluent by hydrotalcite adsorbent with disulfide (S 2-) intercalation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121111.
- [3] 丁国庆, 王霄, 吴忱, 等. 人工湿地耦合微生物燃料电池处理重金属废水的研究进展 [J]. 能源环境保护, 2023, 37(3): 144–154.
DING Guoqing, WANG Xiao, WU You, et al. Research progress of constructed wetlands coupled with microbial fuel cells for the treatment of heavy metal wastewater[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(3): 144–154.
- [4] 邱彪, 唐恒军, 唐建, 等. 磁性生物炭对水体中重金属的

- 吸附效能及机理研究进展[J]. *能源环境保护*, 2022, 36(5): 38–45.
- QIU Biao, TANG Hengjun, TANG Jian, et al. Research progress on adsorption efficiency and mechanism of magnetic biochar for heavy metal in water[J]. *Energy Environmental Protection*, 2022, 36(5): 38–45.
- [5] MITRA S, CHAKRABORTY A J, TAREQ A M, et al. Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity[J]. *Journal of King Saud University - Science*, 2022, 34(3): 101865.
- [6] 焦佳媛, 王志强, 于鹏, 等. ICP-MS与AAS法对6FAP中金属含量检测的比较[J]. *染料与染色*, 2023, 60(3): 59–62+35.
- JIAO Jiayuan, WANG Zhiqiang, YU Peng, et al. Comparison of testing metals in 6FAP by ICP-MS and AAS[J]. *Dyestuffs and Coloration*, 2023, 60(3): 59–62+35.
- [7] PUNIA P, BHARTI M K, DHAR R, et al. Recent advances in detection and removal of heavy metals from contaminated water[J]. *ChemBioEng Reviews*, 2022, 9(4): 351–369.
- [8] HE Shuang, NIU Yuting, XING Lu, et al. Research progress of the detection and analysis methods of heavy metals in plants[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2024, 15: 1310328.
- [9] HUANG Qishen, GUO Huiyuan, WANG Wei, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) based biological and environmental 2D and 3D imaging[J]. *ACS Environmental Au*, 2025, 5(4): 342–362.
- [10] GUO Xiaotong, LI Jinhua, ARABI M, et al. Molecular-imprinting-based surface-enhanced Raman scattering sensors[J]. *ACS Sensors*, 2020, 5(3): 601–619.
- [11] PILOT R, SIGNORINI R, DURANTE C, et al. A review on surface-enhanced Raman scattering[J]. *Biosensors*, 2019, 9(2): 57.
- [12] SINHA S S, JONES S, PRAMANIK A, et al. Nanoarchitecture based SERS for biomolecular fingerprinting and label-free disease markers diagnosis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(12): 2725–2735.
- [13] DING Songyuan, YOU Enming, TIAN Zhongqun, et al. Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(13): 4042–4076.
- [14] ONG T T X, BLANCH E W, JONES O A H. Surface Enhanced Raman Spectroscopy in environmental analysis, monitoring and assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137601.
- [15] TANG Haibin, ZHU Chuhong, MENG Guowen, et al. Review—Surface-enhanced Raman scattering sensors for food safety and environmental monitoring[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(8): B3098–B3118.
- [16] DONG Yilin, HU Jiaying, JIN Jiali, et al. Advances in machine learning-assisted SERS sensing towards food safety and biomedical analysis[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2024, 180: 117974.
- [17] LI Fan, UNIVERSITY S J, et al. AI-enhanced SERS with probe combinations for concurrent identification and quantification of coexisting metal ions in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(32): 17322–17333.
- [18] KOCYŁA A, POMORSKI A, KRĘŻEL A. Molar absorption coefficients and stability constants of Zincon metal complexes for determination of metal ions and bioinorganic applications[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2017, 176: 53–65.
- [19] RICHTER P, TORAL M I, TAPIA A E, et al. Flow injection photometric determination of zinc and copper with zincon based on the variation of the stability of the complexes with pH[J]. *The Analyst*, 1997, 122(10): 1045–1048.
- [20] GHASEMI J, AHMADI S, TORKESTANI K. Simultaneous determination of copper, nickel, cobalt and zinc using zincon as a metallochromic indicator with partial least squares[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 487(2): 181–188.
- [21] SÄBEL C E, NEUREUTHER J M, SIEMANN S. A spectrophotometric method for the determination of zinc, copper, and cobalt ions in metalloproteins using Zincon[J]. *Analytical Biochemistry*, 2010, 397(2): 218–226.
- [22] HASHEM E Y, ABU-BAKR M S, HUSSAIN S M. Spectrophotometric studies on the complexation equilibria of Ni and Pb with 2-carboxy-2-hydroxy-5'-sulfo-formazylbenzene. simultaneous determination of trace amounts of Ni and Pb[J]. *Annali Di Chimica*, 2004, 94(7-8): 571–579.
- [23] TENG Yuanjie, REN Zeyu, ZHANG Yuchao, et al. Determination of prostate cancer marker Zn^{2+} with a highly selective surface-enhanced Raman scattering probe on liquid–liquid self-assembled Au nanoarrays[J]. *Talanta*, 2020, 209: 120569.
- [24] LI Maoqi, WU Jian, SHEN Guoliang. Bifunctional PDDA-stabilized β - Fe_2O_3 nanoclusters for improved photoelectrocatalytic and magnetic field enhanced photocatalytic applications[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(8): 2659–2669.
- [25] PHAN H T, HAES A J. Impacts of pH and intermolecular interactions on surface-enhanced Raman scattering chemical enhancements[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(26): 14846–14856.
- [26] TENG Yuanjie, WANG Zhenni, HUANG Weihao, et al. SERS detection of negatively charged molecules by interface-induced self-assembly of PDDA modified Ag nanoparticles[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2022, 120: 103381.
- [27] ALWAEEL H, AL-RAIMI D S, AL-AHMARY K M, et al. An eco-friendly, interference, and solvent free surfactant-assisted dual-wavelength β -Correction Spectrometric method

- for total determination and speciation of Cu^{2+} ions in water[J]. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 2023(1): 5001869.
- [28] TANG Yuchen, ZHUANG Yongpeng, ZHANG Shaohua, et al. Azo-enhanced Raman scattering for enhancing the sensitivity and tuning the frequency of molecular vibrations[J]. *ACS Central Science*, 2021, 7(5): 768–780.
- [29] XU Guangda, LI Na, SUN Ye, et al. A label-free, rapid, sensitive and selective technique for detection of Fe^{2+} using SERRS with 2,2'-bipyridine as a probe[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 128741.
- [30] GUPTA S, SINGH R, et al. Dramatic enhancement of targeted subcellular Raman imaging via synergetic nanoscale integration of resonance and surface enhanced Raman scattering mechanisms[J]. *ACS Photonics*, 2025, 12(9): 5074–5086.
- [31] ZHOU Zhiming, ZHENG Hong, LIU Tao, et al. Improving SERS sensitivity toward trace sulfonamides: The key role of trade-off interfacial interactions among the target molecules, anions, and cations on the SERS active surface[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(24): 8603–8612.