

# SERS 基底膜的制备及对塑化剂的检测

周亚茹<sup>1</sup>, 胡小燕<sup>2</sup>, 王欣如<sup>2</sup>, 徐维平<sup>3\*</sup>

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽中医药大学药学院, 安徽 合肥 230013;  
3. 中国科学技术大学附属第一医院, 安徽 合肥 230001)

**摘要:**利用液体表面张力作用,使金纳米三棱柱在乙醇与正己烷之间形成一层致密的膜,制备出高密度热点活性表面增强拉曼散射(SERS)基底,利用结晶紫(CV)探针分子考察了基底的 SERS 灵敏度和重复性,并检测了 2 种不同的塑化剂。结果表明,该基底对邻苯二甲酸丁基苯酯(BBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)的检测分别达到 0.1 μg/g 和 0.05 μg/g,对酒中 1.3 mg/kg 的 BBP 也能检测到,该基底有望实现对食品的快速检测。

**关键词:**表面增强拉曼散射;金纳米三棱柱;自组装;塑化剂

中图分类号:R155

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)03-0113-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.03.025

## Preparation of SERS substrate film and its application in detection of plasticizers

ZHOU Ya-ru<sup>1</sup>, HU Xiao-yan<sup>2</sup>, WANG Xin-ru<sup>2</sup>, XU Wei-ping<sup>3\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. College of Medicine, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230013, China;

3. The First Affiliated Hospital, University of Science and Technology of China, Hefei 230001, China)

**Abstract:** A high-density hot spot active surface enhanced Raman scattering (SERS) substrate film is prepared through making Au nanoprism form a layer of dense film between ethanol and *N*-hexane by means of liquid surface tension. The sensitivity and repeatability of SERS substrate film are evaluated by using CV probe molecule. It is also used to determine butyl benzyl phthalate (BBP) and diethyl hexyl phthalate (DEHP). The results show that the substrate film can detect the contents of BBP and DEHP as low as 0.1 ppm and 0.05 ppm, respectively, and can detect accurately 1.3 mg·kg<sup>-1</sup> of BBP in the wine.

**Key words:** surface-enhanced Raman scattering; Au nanoprism; self-assembled; plasticizers

塑化剂(Plasticizer)是工业上广泛使用的高分子材料助剂<sup>[1]</sup>。其中邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)是最常用的塑化剂,其与塑料制品通过弱的氢键和范德华力作用相结合<sup>[2]</sup>,塑料制品中添加的塑化剂很容易释放到环境中。塑化剂与内源性雌激素结构相似,能导致女性早熟,男性生殖力减弱<sup>[3]</sup>,儿童将含有 PAEs 的玩具放入口中,久而久之就会导致 PAEs 的溶出量超过正常的水平,从而对儿童的肝脏和肾脏产生危害并引起儿童性早熟<sup>[4]</sup>。

表面增强拉曼光谱(Surface-enhanced Raman Scattering, SERS)是一种基于拉曼光谱选择性识别生物及化学分子的光谱技术,广泛应用于化学成分分析、生物医学、环境检测、生物化学传感、疾病诊断等领域<sup>[5-7]</sup>。常规检测 PAEs 的方法主要有荧光分光光度法<sup>[8]</sup>、气相色谱-质谱联用(GC-MS)<sup>[9]</sup>、高效液相色谱(HPLC)<sup>[10]</sup>等,相较于传统的检测手段,SERS 可以提供物质组成和分子结构特征信息,检测条件温和、操作简单、无需样品前处理。液-液界

面组装法将金纳米三棱柱组装成致密的膜,金纳米三棱柱表面一层薄薄的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)使其不易团聚,由于聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的一步功能化在短时间内完成,所以组装过程中因团聚损失的金纳米三棱柱很少。利用 2 个不相容相界面上表面张力对纳米粒子的束缚作用远大于自身的布朗运动,将纳米粒子束缚在界面上形成致密的纳米阵列,通过硅片进行转移形成金纳米三棱柱膜,该基底具有较高的 SERS 灵敏性和重复性,将其应用于酒中塑化剂的检测,有望实现食品实际的快速检测。

## 1 试剂和仪器

### 1.1 试剂

氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>)、柠檬酸三钠、硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、抗坏血酸(AA)、碘化钠(NaI)、氢氧化钠(NaOH)、正己烷、无水乙醇,均购于国药集团化学试剂有限公司;酒购

收稿日期:2018-07-06;修回日期:2019-01-09

基金项目:2016 年国家自然科学基金项目(51672004);2016 年安徽省自然科学基金项目(1608085MH176)

作者简介:周亚茹(1993-),女,硕士研究生,研究方向为纳米材料的合成,1447908556@qq.com;徐维平(1964-),男,博士,教授,研究方向为无机非金属材料生物材料和药剂学、药理学方面的研究,通讯联系人,xwp5606@163.com。

于超市,后期均未做任何处理。

## 1.2 仪器

透射电子显微镜(HT7700),日本 Hitachi 公司生产;场发射扫描电子显微镜(Zeiss Merlin),德国 Zeiss 公司生产;激光共聚焦拉曼光谱仪(LABRAM-HR),日本 HORIBA 公司生产;紫外-可见分光光度仪(UV-2600),日本岛津(SHIMADZU)企业管理有限公司生产。

## 2 实验部分

根据文献[11]中所述的方法制备金纳米三棱柱膜。

### 2.1 金种子的合成

取 1 mL 浓度为 10 mmol/L 的  $\text{HAuCl}_4$ , 加入 36 mL 去离子水, 1.4 mL 浓度为 10 mmol/L 的柠檬酸三钠, 混合均匀后, 加入新配制的 1.0 mL 100 mmol/L 硼氢化钠(冰浴存放), 激烈搅拌 5 min, 放置 2~6 h。

### 2.2 金纳米三棱柱的制备

(1) 配制 GS1、GS2 与 GS3 溶液: 其中 GS1 与 GS2 均包含 0.25 mL 10 mmol/L  $\text{HAuCl}_4$  溶液, 9 mL 50 mmol/L 的 CTAB 溶液、0.05 mL 10 mmol/L 的 AA 溶液、0.05 mL 10 mmol/L 的 NaOH 溶液, 轻微晃动至溶液变为无色。GS3 与 GS1 加入相同物质, 体积是 GS1 中各物质的 10 倍。

(2) 取种子溶液 1 mL 加入到 GS1 中, 轻微晃动后立刻取 1 mL 到 GS2 中, GS2 轻微晃动后立刻将 GS2 全部加入到 GS3 中, 晃动片刻放置 30 min, 溶液颜色变品红紫色。静置 12 h, 倒掉上清液, 加入 50 mL 去离子水, 离心浓缩成 15 mL, 加入 5 mL 50 mmol/L CTAB, 防止金纳米三棱柱团聚。

### 2.3 水-空气界面液-液自组装金三棱柱膜

取 5 mL 金三棱柱的 CTAB 溶液, 加入 10 mL 0.01 mg/mL 的 PVP, 搅拌 15 min, 在 5 600 r/min 条件下, 离心 2 min, 离心后倒掉上清液, 定容至 2 mL。取 3 mL 乙醇、2 mL 正己烷混合, 加入 2 mL 金三棱柱溶液, 放置于上层的正己烷挥发, 用疏水的硅片将膜捞出, 备用。(硅片的疏水处理: 将硅片放入王水中浸泡一夜, 捞出, 用去离子水洗涤至干净)。

### 2.4 塑化剂的检测

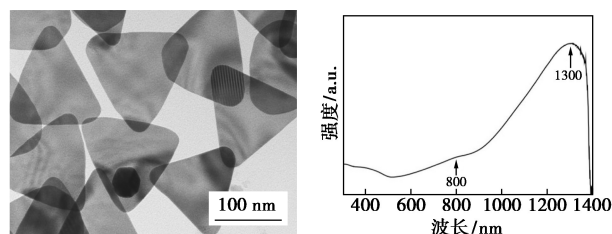
DEHP 和 BBP 作为最常见的塑化剂。选择这 2 种塑化剂进行检测, 其中甲醇作为溶剂配制一系列质量分数 DEHP、BBP 的溶液, 取 5  $\mu\text{L}$  塑化剂滴加到已经制备好的基底膜上, 在室温下干燥, 备用。酒中塑化剂的检测: 选择外加法配制不同浓度的 BBP

-酒混合溶液。同样取 5  $\mu\text{L}$  塑化剂滴加到已经制备好的基底膜上, 在室温下干燥, 备用。激光共聚焦拉曼光谱仪(LABRAM-HR)进行分析测试, 积分时间为 5 s 和激发波长为 633 nm 作为统一的检测标准。

## 3 结果与讨论

### 3.1 金纳米三棱柱的表征

金纳米三棱柱的透射图和紫外-可见近红外吸收光谱图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出, 金纳米三棱柱的制备比较均匀, 边长为  $(134 \pm 14)$  nm。从图 1(b)中可以看出, 金纳米三棱柱的表面等离子体共振峰分布在波长 1 300 nm 左右, 其中在 800 nm 左右有 1 个峰, 是其中残留的金颗粒的紫外-可见吸收峰。



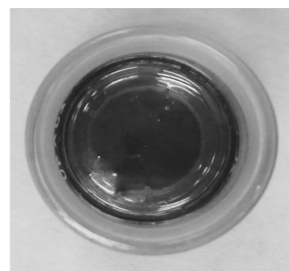
(a) TEM 图

(b) 紫外-可见吸收光谱图

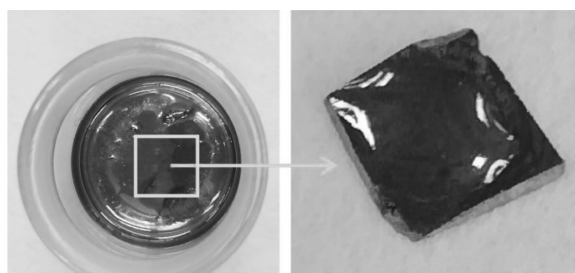
图 1 金纳米三棱柱的 TEM 图及紫外-可见吸收光谱图

### 3.2 金纳米三棱柱膜的表征

在膜形成之前加入适量的 PVP 溶液, 有利于金纳米三棱柱在有机溶液中更好地分散。金纳米三棱柱膜形成的照片如图 2 所示。待正己烷挥发, 用干



(a) 成膜照片

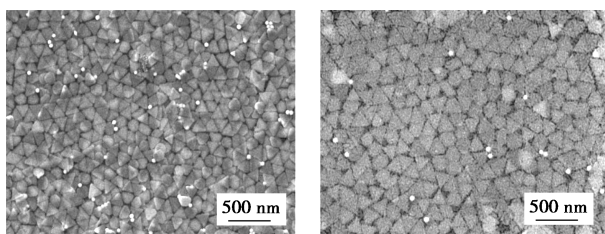


(b) 膜转移后照片

(c) 膜转移到硅片上的照片

图 2 金纳米三棱柱膜形成的照片及膜转移的照片

净的疏水硅片将膜捞出即可。图3是金纳米三棱柱膜的扫描电镜图,由图3能看到组装后的金纳米三棱柱排列有序而均匀,金纳米三棱柱之间有一定的空隙可以提供热点。

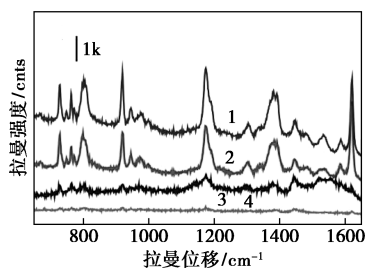


(a) SEM图(27.70 Kx) (b) SEM图(24.31 Kx)

图3 金纳米三棱柱的SEM图

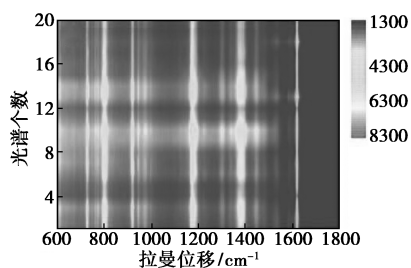
### 3.3 自组装基底的灵敏性和重现性

为了进一步探讨该基底的灵敏度和有效性,利用结晶紫高拉曼横截面的特性,常将其作为检测SERS活性基底的探针分子。不同浓度CV的SERS光图谱及 $10^{-6}$  mol/L CV的SERS区域二维mapping图如图4所示。由图4可以看出,CV的拉曼特征峰为 $802, 916, 1178, 1375$   $\text{cm}^{-1}$ 和 $1617$   $\text{cm}^{-1}$ ,从图4(a)中可以看出, $802$   $\text{cm}^{-1}$ 和 $1178$   $\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼特征峰为结晶紫的C—H键振动, $916$   $\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰为结晶紫的放射状芳香骨架振动, $1375$   $\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰对应N-Phenyl振动, $1617$   $\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰为结晶紫芳香环的振动<sup>[12]</sup>。该基底对结晶紫的检测限达到 $10^{-8}$  mol/L,该基底灵敏度较高。图4(b)是



1— $10^{-5}$  mol/L; 2— $10^{-6}$  mol/L; 3— $10^{-7}$  mol/L; 4— $10^{-8}$  mol/L

(a) SERS 光图谱



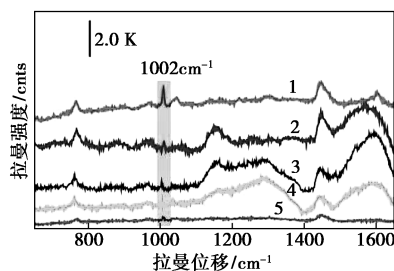
(b) 区域二维 mapping 图

图4 不同浓度 CV 的 SERS 光图谱及  $10^{-6}$  mol/L CV 的 SERS 区域二维 mapping 图

为了验证基底的重现性,以 $10^{-6}$  mol/L的结晶紫作为分析物,在同一金纳米三棱柱膜中上随机取20点做出二维的SERS光谱图,其中不同的颜色代表光谱的强度,在CV的特征拉曼带处颜色比较均一,说明该基底的重现性较好。

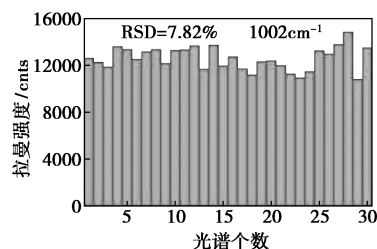
### 3.4 自组装基底膜对塑化剂的检测

已验证该基底有着较高的重复性和灵敏度。选择2种比较常见的塑化剂BBP和DEHP做为检测分子进行评估。不同质量分数的DEHP和BBP的SERS检测结果以及强度柱状分析图如图5所示。

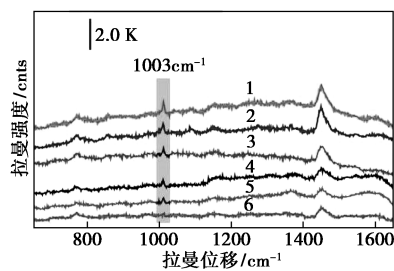


1—20  $\mu\text{g/g}$ ; 2—10  $\mu\text{g/g}$ ; 3—5  $\mu\text{g/g}$ ; 4—1  $\mu\text{g/g}$ ; 5—0.1  $\mu\text{g/g}$

(a) 不同质量分数的 BBP 的 SERS 光谱图

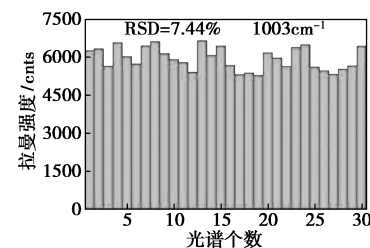


(b) BBP 的 SERS 光谱在  $1002$   $\text{cm}^{-1}$  处的强度



1—20  $\mu\text{g/g}$ ; 2—10  $\mu\text{g/g}$ ; 3—5  $\mu\text{g/g}$ ; 4—1  $\mu\text{g/g}$ ; 5—0.1  $\mu\text{g/g}$ ; 6—0.05  $\mu\text{g/g}$

(c) 不同质量分数的 DEHP 的 SERS 光谱图



(d) DEHP 的 SERS 光谱在  $1003$   $\text{cm}^{-1}$  处的强度

图5 不同质量分数的 DEHP 和 BBP 的 SERS 检测结果以及强度柱状分析图

从图 5(a)中可以看出, BBP 的拉曼特征峰分别为 650、1 002、1 038、1 120、1 163、1 580、1 600、1 725  $\text{cm}^{-1}$ , 其中 650、1 002、1 038、1 163、1 580、1 600  $\text{cm}^{-1}$  拉曼位移为 C—C 环面内弯曲振动, 1 120  $\text{cm}^{-1}$  拉曼位移处为 C—C 环面内弯曲振动和 C—C—O 环面内弯曲振动共同作用, 1 725  $\text{cm}^{-1}$  拉曼位移对应  $\text{CH}_3$  面外摇摆振动和 C=O 伸缩振动<sup>[13]</sup>, 该基底对 BBP 的检测浓度达到  $100 \times 10^{-9}$ 。图 5(b) 在 20  $\mu\text{g/g}$  处取 30 个测试点随机选取 20 个在 1 002  $\text{cm}^{-1}$  拉曼特征峰处做各点的强度柱状分布图, 计算相对标准偏差(RSD)为 7.82%, 表明界面自组装的金纳米三棱柱膜具有较好的重复性。

图 5(c)、(d) 分别为 DEHP 的 SERS 浓度梯度检测和强度柱状分析图, DEHP 的主要拉曼特征峰为 760、1 003、1 167、1 291、1 601  $\text{cm}^{-1}$ , 其中 1 003  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰为苯环的呼吸振动, 1 291  $\text{cm}^{-1}$  拉曼特征峰来源于与苯环相连的碳原子(C—C)的对称伸缩振动, 1 601  $\text{cm}^{-1}$  拉曼特征峰来自(C— $\text{CH}_3$ )伸缩振动<sup>[14]</sup>。对于 DEHP 的检测, 相对 BBP 来说其检测限更高, 能达到 0.05  $\mu\text{g/g}$ 。同样在 10  $\mu\text{g/g}$  处取 30 个点, 随机选取 20 个在特征拉曼峰 1 030  $\text{cm}^{-1}$  处作强度柱状分析图, 然后计算该组数据的 RSD 为 7.44%, 说明该基底具有良好的重现性。

### 3.5 自组装基底膜对酒中塑化剂的检测

从超市购买 A 酒, 根据世界卫生组织规定, BBP 的每日允许摄取量为 1.3 mg/kg, 配制酒-BBP 的混

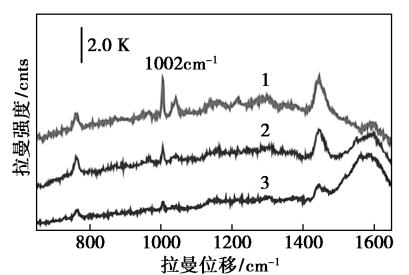
合溶液, 对 BBP 质量分数分别为 1.3、2.6、5.2 mg/kg 进行检测。从图 6(a)中可以看出, BBP 在 1 002  $\text{cm}^{-1}$  和 1 038  $\text{cm}^{-1}$  处出现明显的特征拉曼峰。从图 6(b)中可以看出, 酒的空白组和纯基底的拉曼图谱虽然有些杂峰, 但是 BBP 的特征峰还是清晰可见, 可见该基底可用于检测白酒中的塑化剂。

## 4 结论

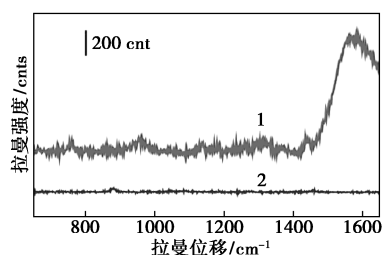
通过液-液自组装技术制备出金纳米三棱柱膜, 利用液体表面的张力使金纳米三棱柱紧密地排列在乙醇界面上, 让具有挥发性的液体正己烷在最上面, 待正己烷挥发后, 利用合适的载体-硅片将膜进行转移, 从而制备出便于携带的 SERS 基底。通过探针分子 CV 发现该基底灵敏度高和重复性较好, 检测限达到  $10^{-8}$  mol/L。用此基底对 2 种塑化剂 BBP 和 DEHP 进行检测, 检测最低质量分数分别为  $100 \times 10^{-9}$  和  $50 \times 10^{-9}$ , 验证了该基底对塑化剂检测的重复性较好。然后将该基底应用于酒中塑化剂的检测, 得到比较清晰的 BBP 的特征拉曼峰, 在酒中检测有着一定的实际应用性, 至于其他酒水饮料中的塑化剂检测还需进一步考察。

## 参考文献

- [1] Weir S M, Wooten K J, Smith P N, *et al.* Phthalate ester leachates in aquatic mesocosms: Implications for ecotoxicity studies of endocrine disrupting compounds[J]. *Chemosphere*, 2014, 103:44-50.
- [2] Cacho J I, Campillo N, Vinas P, *et al.* Direct sample introduction gas chromatography and mass spectrometry for the determination of phthalate esters in cleaning products[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1380:156-161.
- [3] Pant N, Kumar G, Upadhyay A D, *et al.* Reproductive toxicity of lead, cadmium, and phthalate exposure in men[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(18):11066-11074.
- [4] Wen Y, Liu S D, Lei X, *et al.* Association of PAEs with precocious puberty in Children: A systematic review and meta-analysis[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, 12(12):15254-15268.
- [5] Lane L A, Qian X M, Nie S M. SERS nanoparticles in medicine: From label-free detection to spectroscopic tagging[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(19):10489-10529.
- [6] Pearson B, Mills A, Tucker M, *et al.* Rationalizing and advancing the 3-MPBA SERS sandwich assay for rapid detection of bacteria in environmental and food matrices[J]. *Food Microbiology*, 2018, 72:89-97.
- [7] Eom G, Kim H, Hwang A, *et al.* Nanoparticle-rich Au nanowire SERS sensor for ultrasensitive telomerase activity detection: Application to gastric and breast cancer tissues diagnosis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(37):10.



1—1.3 mg/kg; 2—2.6 mg/kg; 3—5.2 mg/kg  
(a) 酒中不同质量分数的塑化剂的 SERS 图谱



1—金纳米三棱柱膜; 2—酒  
(b) 基底及酒的 SERS 图谱

图 6 酒中塑化剂的检测

(下转第 118 页)

高速电子与不同气体分子碰撞,使得气体分子得到激发生成大量自由基和活性粒子,高能电子撞击使硫化氢气体发生解离和转化<sup>[7]</sup>。所以笔者采用负电晕放电法对 H<sub>2</sub>S 进行转化脱除,并对电极形状、电极间距、温度以及气氛的转化率、能量产率进行考察分析,进而得出负电晕放电脱除 H<sub>2</sub>S 时的最优条件。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。

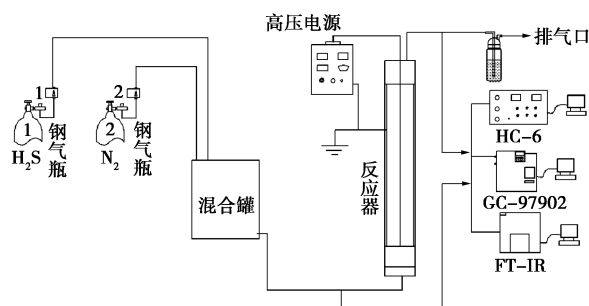


图 1 实验装置图

实验装置主要分配气系统、高压电源供电系统、线-筒式电晕放电反应器及烟气测量系统等。H<sub>2</sub>S 的初始体积分数为 1 140 μL/L, 气体流量为 300 mL/min, 直流高压电源电压范围为 0~120 kV, 电流为 0~5 mA。反应器处理后的气体由烟气测量系统中的微量磷硫分析仪、GC-97902 色谱分析仪、傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 等分别进行检测<sup>[8-9]</sup>。

### 1.2 评价方法

通过对硫化氢 (H<sub>2</sub>S) 进行电晕放电处理, 考察转化效果和能量消耗情况。其中, 转化效果由转化率来体现。而能量的消耗则由引入的输入能量比 (specific input energy, *SIE*) 和能量产率 (energy yield, *EY*) 进行分析衡量<sup>[10-11]</sup>。*SIE* 是处理 1 L 气体需要消耗的电能, J/L; *EY* 表示每消耗 1 kW 的能量

可以转化多少污染物, g/kW·h。H<sub>2</sub>S 的转化率、输入能量比及 H<sub>2</sub>S 的能量产率计算式分别为:

$$\text{Conv}(\text{H}_2\text{S}) =$$

$$[(\text{H}_2\text{S})_{\text{in}} - (\text{H}_2\text{S})_{\text{out}}] / (\text{H}_2\text{S})_{\text{in}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{SIE} = \text{功率}(\text{W}) / \text{气体流量}(\text{L/s}) \quad (2)$$

$$\text{EY}(\text{H}_2\text{S}) =$$

$$[(3.6 \times 34) / 22.4] \times [(\text{H}_2\text{S})_{\text{in}} - (\text{H}_2\text{S})_{\text{out}}] / \text{SIE} \quad (3)$$

其中:  $(\text{H}_2\text{S})_{\text{in}}$  为硫化氢初始浓度;  $(\text{H}_2\text{S})_{\text{out}}$  为硫化氢处理后浓度。式 (2) 中: 消耗的能量与加载的电压和电流有关, 等于电流、电压的乘积再乘以加载的时间, 气体流量为实验中的实际流量; 式 (3) 中: 3.6 为时间关系转化因子, 22.4 为标准状况下 1 mol 气体的体积, 34 为 H<sub>2</sub>S 的摩尔质量<sup>[10]</sup>。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 电极形状对 H<sub>2</sub>S 转化的影响

不同电极形状对气体的转化效果有一定的影响<sup>[11-13]</sup>。实验中考察了圆钢、锯齿和狼牙棒电极对 H<sub>2</sub>S 去除效果的影响。

不同电极对 H<sub>2</sub>S 的转化效果如图 2 所示。由图 2 可以看出, *SIE* 相同时, 圆钢型极线对 H<sub>2</sub>S 的转化效果优于锯齿和狼牙棒型电极, 其在 *SIE* 值为 21.77 J/L 时就对 H<sub>2</sub>S 有了一定的转化效果, 而用锯齿和狼牙棒型极线 *SIE* 则需分别达到 64.51 J/L 和 56.45 J/L 时才有转化效果。当 *SIE* 大于 96.77 J/L 时, 使用圆钢型极线时, H<sub>2</sub>S 的转化率明显高于另外 2 种极线, 并且最高转化率可达到 100%, 而使用锯齿和狼牙棒电极时, H<sub>2</sub>S 的最高转化率只能达到 45.26% 和 41.14%。另外, 锯齿型和狼牙棒型极线的转化效果比较相近, 但从整体上来看, 锯齿型极线对 H<sub>2</sub>S 的转化效率要略高于狼牙棒型极线。无论哪种极线, H<sub>2</sub>S 的转化率都是随着 *SIE* 值的升高而升高。电晕放电是在曲率半径很小的尖端电极附近产生电晕区, 电晕区内有大量高能电子产生, 激发

(上接第 116 页)

- [8] Temizkan K, Kaya I. Synthesis, characterization, electrochemical and surface morphology properties of poly(azomethine-ester)s [J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(7): 2575-2592.
- [9] Sun X T, Dong W, Liu M, et al. Validation of a QuEChERS-based gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method for analysis of phthalate esters in grain sorghum [J]. Journal of Food Science, 2018, 83(4): 892-901.
- [10] Liu R Q, Liu Y, Cheng C S, et al. Ionic liquid enhanced magnetic solid-phase extraction of phthalate esters in food samples with oleic acid coated-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prior to HPLC [J]. Separation Science and Technology, 2017, 52(11): 1787-1795.

- [11] Lee Y H, Lee C K, Tan B R, et al. Using the langmuir-schaefer technique to fabricate large-area dense SERS-active Au nanoprism monolayer films [J]. Nanoscale, 2013, 5(14): 6404-6412.
- [12] CañAmores M V, Chenal C, Birke R L, et al. DFT, SERS, and single-molecule SERS of crystal violet [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(51): 20295-20300.
- [13] Tourwe, Baert, Kitty, et al. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of phthalic acid and 4-methyl phthalic acid on silver colloids as a function of pH [J]. Vibrational Spectroscopy, 2006, 40(1): 25-32.
- [14] Nyquist R A. Raman group frequency correlations: Phthalate esters [J]. Applied Spectroscopy, 1972, 26(1): 81-85. ■