doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2020.S2.045

基于纳米金粒子比色法的汞离子检测方法

郭昱辰[1]　刘春红[1,2]　叶荣珂[1]　孔庆辰[1]　张玉泉[1]

(1.中国农业大学信息与电气工程学院,北京 100083;2.国家渔业数字创新中心,北京 100083)

摘要:提出了一种基于纳米金粒子比色法的汞离子检测方法,采用铋试剂-Ⅱ修饰的纳米金粒子胶体悬浮液检测汞离子。汞离子与铋试剂-Ⅱ选择性配位,使纳米金粒子胶体悬浮液反团聚,汞离子浓度与溶液吸光度呈一定的线性关系,线性范围为 0.05 μg/L ~ 1 mg/L,相对标准偏差为 1.98% ~ 3.52%。在实验条件下,采用 Savitzky - Golay 一阶导数对连续投影算法提取的特征波长进行了预处理,通过线性支持向量机回归模型进行建模与分析,该模型具有良好的自预测能力和实际预测能力。校正集的相关系数为 0.968 5,均方根误差为 0.041 2 mg/L,验证集的相关系数为 0.960 0,均方根误差为 0.043 4 mg/L。本文方法为提高汞离子浓度的检测效率提供了有效支持。

关键词:汞离子;纳米金粒子比色法;紫外可见光谱;连续投影算法;支持向量机回归

中图分类号:O657　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-1298(2020)S2-0382-06

Determination of Hg^{2+} Based on Gold Nanoparticle Colorimetry

GUO Yuchen[1]　LIU Chunhong[1,2]　YE Rongke[1]　KONG Qingchen[1]　ZHANG Yuquan[1]

(1. *College of Information and Electrical Engineering*, *China Agricultural University*, *Beijing* 100083, *China*
2. *National Fishery Digital innovation Center*, *Beijing* 100083, *China*)

Abstract: Mercury ion concentration is one of the key parameters affecting water quality environment, and a method for detecting mercury ion based on gold nanoparticle colorimetry was proposed. The gold nanoparticle colloidal suspension modified by bismuth reagent - Ⅱ was used to detect mercury ion. The mercury ion selectively coordinated with bismuth reagent - Ⅱ, which made the gold nanoparticle colloidal suspension anti agglomerate. There was a certain linear relationship between the concentration of mercury ion and the absorbance of the solution, the linear range was 0.05 μg/L ~ 1 mg/L, and the relative standard deviation was 1.98% ~ 3.52%. Under the experimental conditions, the characteristic wavelengths extracted from successive projection algorithm were pretreated by Savitzky - Golay first derivative. Through linear support vector machine regression model modeling and analysis, the model had good self prediction ability and practical prediction ability. The correlation coefficient of the calibration set was 0.968 5, the root mean square error of calibration set was 0.041 2 mg/L, the correlation coefficient of the validation set was 0.960 0, and the root mean square error of validation set was 0.043 4 mg/L. Therefore, the method based on gold nanoparticle colorimetry can provide effective support for improving the detection efficiency of mercury ion concentration.

Key words: mercury ion; gold nanoparticle; ultraviolet visible spectroscopy; successive projection algorithm; linear support vector machine regression model

0　引言

人类活动对其赖以生存的环境构成巨大的压力,环境污染问题日益严重[1-2]。在众多环境问题中,水污染问题更为突出,水中含有重金属及其化合物在环境中难以降解,最终通过食物链传递到人体,对人体健康构成极大威胁[3-4]。

传统检测重金属的方法主要包括原子吸收光谱法、激光诱导击穿光谱法、电感耦合等离子体质谱法、高效液相色谱法和离子色谱法[5-6]。但由于仪

收稿日期:2020-08-06　修回日期:2020-09-18

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFE0122100)

作者简介:郭昱辰(1995—),男,硕士生,主要从事水质检测研究,E-mail:SY20183081388@cau.edu.cn

通信作者:刘春红(1977—),女,副教授,主要从事水产养殖物联网技术研究,E-mail:sophia_liu@cau.edu.cn

器设备价格昂贵，携带不便捷，检测只能在具有完整实验设备的专业实验室才能完成。近年来基于纳米金粒子的快速检测水中重金属离子的技术迅速发展，相较于水中重金属离子浓度的传统检测方法，该类方法具有检测效果实时性强、灵敏度高、选择性好、操作简便等优点，在水体重金属离子浓度污染的现场检测及应急处理方面展现出广阔的应用前景[7-8]。

近年来，表面功能化纳米金粒子被用于水中 Hg^{2+} 的检测[9]。目前，纳米金粒子主要用于修饰 DNA、氨基酸或肽、有机小分子等，LEE 等[10]利用 DNA 修饰的纳米金粒子检测水中汞离子，提出了一种基于 T－Hg^{2+}－T 结构的纳米金比色法检测 Hg^{2+}。GUO 等[11]开发了一种基于 DNA 功能化纳米金粒子的 Hg^{2+} 检测条。DNA 修饰纳米金粒子比色法虽然可以获得良好的灵敏度和选择性，但需要精确控制反应温度等检测条件。此外，设计和合成能与纳米金粒子结合的特定 DNA 序列也很昂贵。GUO 等[12]利用木瓜蛋白酶功能化的纳米金粒子初步筛选出 Hg^{2+}、Pb^{2+} 和 Cu^{2+}，但单个离子的特异性检测仍很难实现。

铋试剂－Ⅱ富含硫原子，硫原子能与金结合，与汞离子结合能力强[13-14]。因此铋试剂－Ⅱ能凝聚纳米金粒子，而汞离子能使团聚的纳米金粒子重新分布，改变纳米金粒子的颜色和吸收光谱，从而实现水中汞离子的定量检测。

本文选择简单、经济的改性剂铋试剂－Ⅱ用于纳米金粒子的比色检测。基于纳米金粒子比色法收集 54 组反应溶液的紫外和可见光光谱数据；对提取的原始光谱数据进行预处理，并在此基础上进行全波段模拟分析，采用连续投影算法（Successive projections algorithm，SPA）提取特征波长，降低数据维度，提高模型的计算速度和鲁棒性；通过比较偏最小二乘回归模型（Partial least squares regression，PLSR）和线性支持向量机回归模型（Linear support vector machine regression，LSVR）的性能，选择最佳模型，实现水中汞离子浓度的检测。

1　材料与方法

1.1　实验仪器

实验所用仪器有：RP1003CH 型电子天平、JEM－1230 型透射电子显微镜、78－1 型磁加热搅拌器。实验采用北京普天同创有限公司 UV－2450 型紫外可见光分光光度计，如图 1 所示。

1.2　实验材料

实验所用化学试剂有：氯金酸（纯度 48%）、柠檬酸三钠（纯度 99%）、柠檬酸（纯度 99.5%）、氢氧化钠（标准溶液浓度 0.1 mol/L）、铋试剂－Ⅱ（纯度 98%）。将氯金酸配置为质量分数为 1% 的 $HAuCl_4$ 储备溶液，使用的缓冲液是 pH 值为 4.4 的柠檬酸－柠檬酸钠缓冲液，氯化汞为分析纯，实验用水为蒸馏水。

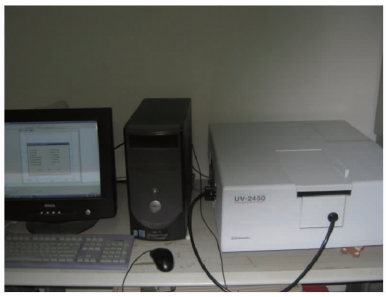

图 1　UV－2450 型紫外可见光分光光度计

Fig. 1　UV-visible spectrometer（UV－2450）

1.3　实验步骤

1.3.1　纳米金溶液制备

采用柠檬酸还原氯金酸的经典方法制备纳米金粒子胶体悬浮液，如图 2 所示[15]。制备的纳米金粒子胶体悬浮液清澈透明，无杂质，无沉淀，呈酒红色[16-17]。

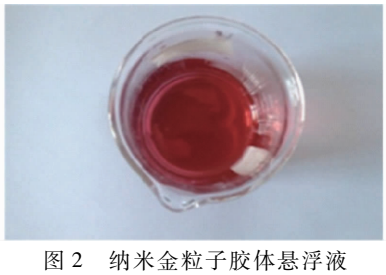

图 2　纳米金粒子胶体悬浮液

Fig. 2　Gold nanoparticle colloidal suspension used in experiment

用透射电子显微镜观察纳米金粒子的特性和分布如图 3 所示。纳米金粒子基本呈球形，颗粒分布均匀，粒径约为 13 nm。

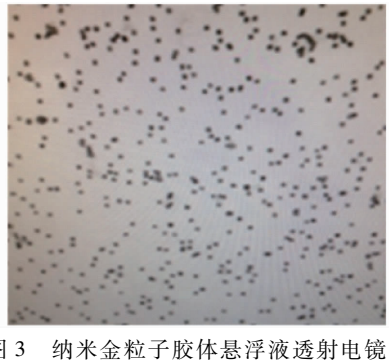

图 3　纳米金粒子胶体悬浮液透射电镜图

Fig. 3　Transmission electron microscopy of gold nanoparticles

1.3.2　改性剂选择

本研究采用铋试剂－Ⅱ（$C_8H_5KN_2S_3$）作为纳米金粒子的改性剂，铋试剂－Ⅱ是一种小分子，具有选

择性好、灵敏度高、易于合成等特点[18-19]。

在纳米金粒子胶体悬浮液中加入铋试剂-Ⅱ后，铋试剂-Ⅱ与纳米金粒子形成金-硫键，取代纳米金粒子表面的柠檬酸钠稳定剂，导致纳米金粒子胶体悬浮液团聚，反应溶液颜色由红色变成蓝紫色[20]，如图 4 所示。

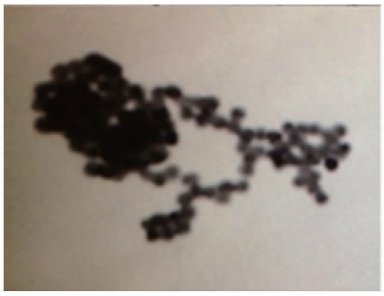

图 4 纳米金粒子胶体聚集状态透射电镜图

Fig. 4 Transmission electron microscopy of aggregation state of gold nanoparticles

1.3.3 纳米金比色实验

在铋试剂-Ⅱ修饰的纳米金粒子胶体悬浮液中加入汞离子后，汞离子与铋试剂-Ⅱ的结合能力很强，大于纳米金粒子和铋试剂-Ⅱ的结合能力，使纳米金粒子重新聚集成分散状态。此时纳米金胶体悬浮液的颜色由蓝紫色变为红色，可以检测汞离子。

为了确定最佳的反应条件，采用不同的缓冲液体积、不同的改性剂浓度和不同的反应时间进行了 3 个实验。如图 5 所示，配置 54 组汞离子质量浓度在 0.05 μg/L ~ 1 mg/L 之间的氯化汞溶液，将柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液分别加入上述试管中，再加入铋试剂-Ⅱ溶液，摇匀，将配置好的汞离子溶液加入每根试管中，摇匀。最后，将配置好的纳米金粒子溶液加入试管中，摇晃 30 min。

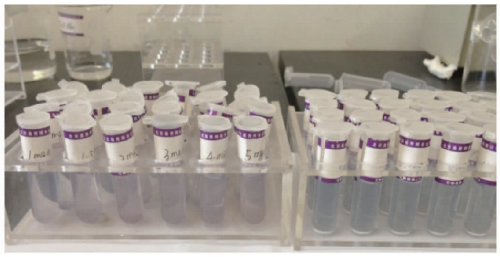

图 5 实验样品组

Fig. 5 All groups of samples used in experiment

1.3.4 光谱数据采集

采用 UU-2450 型紫外可见光分光光度计采集反应溶液在 300 ~ 900 nm 波长范围内的光谱数据。

2 结果与分析

2.1 最佳反应条件分析

2.1.1 不同缓冲液浓度对光谱的影响

缓冲液为柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液，pH 值为 4.4。当缓冲液浓度过大时，会导致纳米金粒子的聚集，但缓冲液浓度太小，溶液的 pH 值不能保持相对稳定。如图 6 所示，选择浓度为 70 μmol/L、对纳米金粒子聚集度影响不大、吸光度较大的缓冲液作为实验的最佳优化条件。

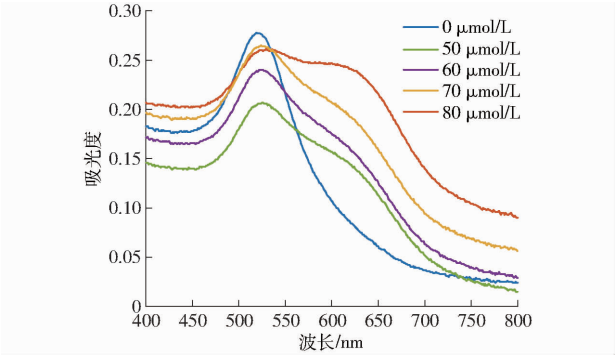

图 6 不同缓冲液浓度下纳米金的吸收光谱

Fig. 6 Absorption spectra of gold nanoparticles in different buffer solutions

2.1.2 不同改性剂浓度对光谱的影响

结合纳米金粒子胶体悬浮液的颜色变化程度，当改性剂浓度为 1.5 μmol/L 时，纳米金粒子胶体悬浮液的颜色变化范围较大，适合观察，适用于检测较低浓度的汞，结果如图 7 所示。

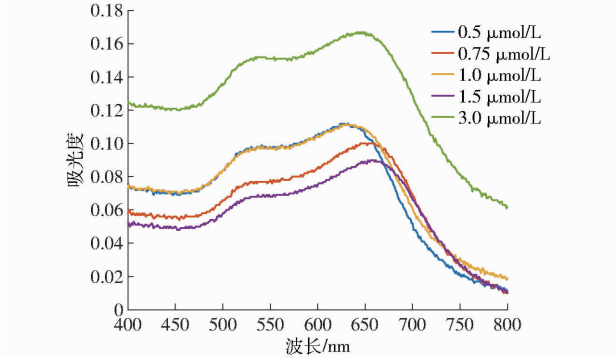

图 7 不同改性剂浓度下纳米金的吸收光谱

Fig. 7 Absorption spectra of gold nanoparticles under different concentrations of modifiers

2.1.3 不同反应时间对光谱的影响

如图 8 所示，纳米金粒子与汞离子的反应时间太短，说明反应不够充分。另一方面，如果反应时间过长，可能会产生沉淀，综合考虑本实验选择 30 min 作为反应时间。

2.2 基于全波长的建模分析

在 54 个光谱样本中，随机选取 20 个样本作为校正集，将另外 34 个样本导入模型中作为预测集，以各组汞离子溶液浓度为真值。为了获得预处理方法的最佳组合，将原始光谱数据和标准正交变换(Standard normal variable，SNV)、多元散射校正(Multivariate scattering correction，MSC)、Savitzky-Golay 一阶导数(Savitzky-Golay first derivative，

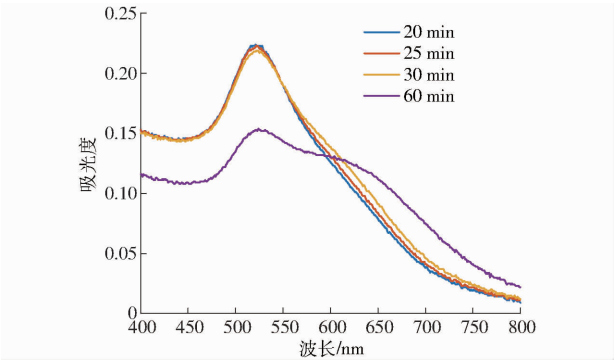

图 8　不同反应时间对光谱的影响

Fig. 8　Absorption spectra of gold nanoparticles at different reaction times

SG1)预处理后的光谱数据导入 PLSR 和 LSVR 模型中进行全波段建模,如图 9 所示,RAW 表示原始光谱数据,R_c表示校正集相关系数,R_v表示验证集相关系数。

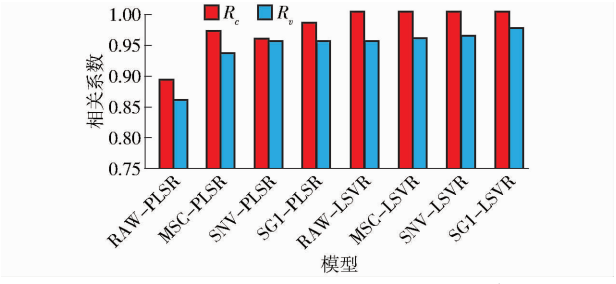

图 9　汞离子比色反应后所有样品的全波段建模结果

Fig. 9　Full-band modeling of all samples after mercury ion colorimetric reaction

2.3　特征波长提取

原始光谱数据包含大量冗余信息,分析过程复杂,有必要选择更少的特征波长以提高模型的运行速度和模型的稳定性[21]。SPA 采用提取特征波长,如图 10 所示,根据最小均方根误差(Root mean square error, RMSE)在验证 300 ~ 900 nm 波长时,使用特征波长可以显着提高模型的速度。

基于多重线性回归验证集中已验证的最小均方根误差(Root mean square error validation, RMSEV),确定选定变量的数量,如图 10a 所示。SPA 选择的 8 个波长如图 10b 所示。

2.4　基于特征波长的预测模型建立与性能分析

为选择最佳的模型组合,将通过 SG1 和 SPA 特征选择方法处理的光谱数据输入 PLSR 和 LSVR 预测模型中。验证集和 RMSEV 的相关系数作为模型性能的评估指标。由于模型是随机初始化的,因此该算法的每个预测结果都会略有波动,对该算法运行 10 次数据集以选择最佳建模结果,最后选择最佳模型组合。

2.4.1　基于偏最小二乘回归的预测模型

将每种预处理方法选择的与 8 个特征波长对应

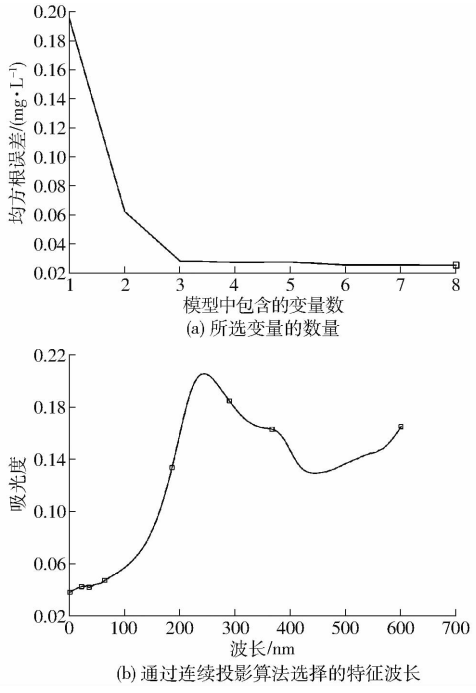

图 10　SPA 提取特征波长

Fig. 10　Extracting characteristic wavelength by SPA

的光谱值作为 x 变量,将各组的汞离子浓度作为 y 变量,然后将光谱值代入 PLSR 模型进行训练。模型的校正集相关系数 R_c 为 0.917 5、均方根误差 RMSEC 为 0.052 1 mg/L,验证集相关系数 R_v 为 0.906 8 和均方根误差 RMSEV 为 0.058 5 mg/L。

在建模过程中,多次运行模型的结果差异很大,模型的稳定性很差。如图 11 所示,所有点在图中线的两侧均未均匀分布,这表明模型的拟合效果并不理想。

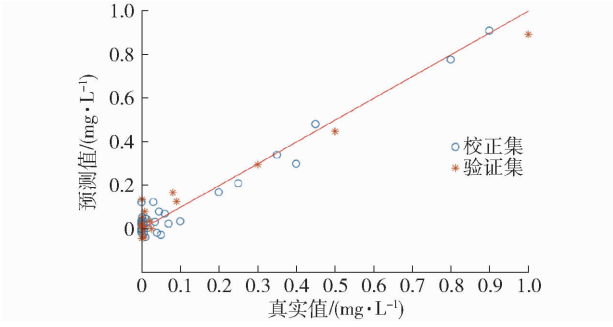

图 11　偏最小二乘回归的预测性能

Fig. 11　Prediction performance of partial least squares regression

2.4.2　基于线性支持向量机回归模型的预测模型

将 x、y 放入 LSVR 模型中进行训练。首先选择线性核函数,然后将测试集代入 LSVR 模型。模型的校正集相关系数 R_c 为 0.968 5、RMSEC 为 0.041 2 mg/L,验证集相关系数 R_v 为 0.960 0、RMSEV 为 0.043 4 mg/L。

在建模过程中,多次运行模型的结果差异很小,

这表明模型稳定。如图 12 所示,所有点均匀分布在直线两侧,拟合效果较好。可以看出,校正集和验证集之间的建模结果差异很小,表明该模型具有鲁棒性。

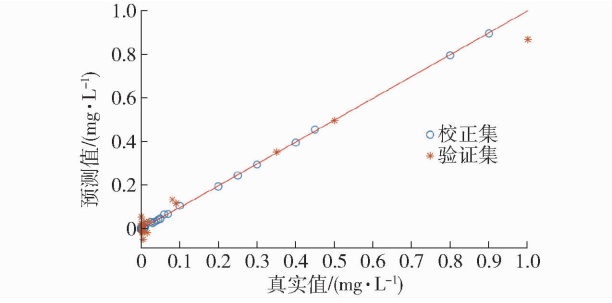

图 12 线性支持向量机回归的预测性能

Fig. 12 Prediction performance of linear support vector machine regression

与 SG1 - SPA - PLSR 模型的分析结果相比,可以看出校正集和验证集的相关系数较高,校正集和验证集的最小均方根误差较低,SG1 - SPA - LSVR 模型的性能优于 SG1 - SPA - PLSR 模型,因此选择 SG1 - SPA - LSVR 模型为最佳模型。

2.5 样品加标回收实验

为了进一步说明本文方法的可靠性,对校准材料中的 Hg^{2+} 进行了定量分析,同时进行了标准回收实验,结果如表 1 所示,n =5,RSD 表示相对标准偏差。

实验结果表明,回收率在 93% ~107% 之间,相对标准偏差为 1.98% ~3.52% 。结果表明,该方法具有较高的检测精度和稳定性。

2.6 干扰离子的光谱检测

为了使实验结果更加可靠,采用 1 mg/L 铅离子作为干扰离子参与比色反应,并进行光谱检测,同时选择 1 mg/L 的汞离子和自来水进行对照。干扰离子的光谱检测结果如图 13 所示。含有铅离子的光谱曲线与自来水的光谱曲线接近,波峰都处于 650 nm 处,而含 1 mg/L 汞离子的光谱曲线波峰在 530 nm 处,说明铅离子不影响该纳米金比色法对汞离子的检测。

表 1 实际样品中汞离子的检测结果

Tab. 1 Detection results of mercury ion in actual samples

样品	标定值/(mg·L⁻¹)	测量值/(mg·L⁻¹)	回收率/%	RSD/%
1	0.1	0.107、0.101、0.098、0.099、0.103	98.0 ~ 107.0	3.52
2	0.2	0.205、0.195、0.191、0.201、0.207	95.5 ~ 103.5	3.36
3	0.3	0.279、0.285、0.291、0.306、0.315	93.0 ~ 105.0	1.98

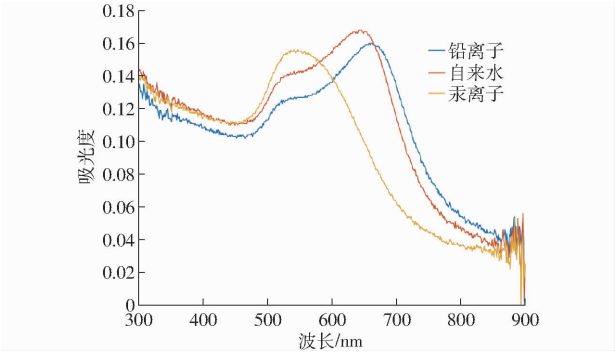

图 13 干扰离子的吸收光谱

Fig. 13 Absorption spectra of interfering ions

3 结束语

提出了一种基于纳米金粒子比色法检测水中汞离子浓度的方法。采用铋试剂-Ⅱ修饰的纳米金颗粒溶液检测汞离子,该汞离子与铋试剂-Ⅱ选择性配位,从而使纳米金颗粒溶液聚集。使用紫外可见光分光光度计收集比色反应后的光谱信息。使用 MSC、SNV 和 SG1 对光谱数据进行预处理,然后使用 SPA 提取特征波长。建立了偏最小二乘回归和支持向量机回归模型,以定量检测汞离子浓度。结果表明,样品溶液在 0.05 μg/L ~ 1 mg/L 的浓度范围内具有良好的线性关系,SG1 - SPA - LSVR 模型具有较高的相关性和较强的预测能力,因此可以定量检测水中汞离子,为今后开发汞离子在线光谱检测系统提供参考。

参 考 文 献

[1] 李鑫星,朱晨光,周婧,等. 光谱技术在水产养殖水质监测中的应用进展及趋势[J]. 农业工程学报, 2018, 34(19):184 - 194.
LI Xinxing, ZHU Chenguang, ZHOU Qian, et al. Review and trend of water quality detection in aquaculture by spectroscopy technique [J]. Transactions of the CSAE, 2018,34(19):184 - 194. (in Chinese)

[2] 刘双印,徐龙琴,李道亮,等. 基于蚁群优化最小二乘支持向量回归机的河蟹养殖溶解氧预测模型[J]. 农业工程学报, 2012,28(23):167 - 175.
LIU Shuangyin, XU Longqin, LI Daoliang, et al. Dissolved oxygen prediction model of eriocheir sinensis culture based on least squares support vector regression optimized by ant colony algorithm [J]. Transactions of the CSAE, 2012,28(23):167 - 175. (in Chinese)

[3] 曾甜玲,温志渝,温中泉,等. 基于紫外光谱分析的水质监测技术研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(4):1098 - 1103.

ZENG Tianling, WEN Zhiyu, WEN Zhongquan, et al. Research progress in water quality monitoring technology based on ultraviolet spectrum analysis [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(4):1098 – 1103. (in Chinese)

[4] LI Chao, DAI Peiqing, RAO Xinyi, et al. An ultra-sensitive colorimetric Hg^{2+} sensing assay based on DNAzyme-modified AuNP aggregation, MNPs and an endonuclease[J]. Talanta, 2015, 132:463 – 468.

[5] 黄亚飞,闫娇,陈爱亮,等. 核酸适配体在 Hg^{2+} 检测中的应用[J].中国食品学报, 2019,19(1):280 – 289.
HUANG Yafei, YAN Jiao, CHEN Ailiang, et al. Application of aptamers to Hg^{2+} detection [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019,19(1):280 – 289. (in Chinese)

[6] CHAN H, JOONG H, JUYEON J, et al. Nuclease-resistant DNA aptamer on gold nanoparticles for the simultaneous detection of Pb^{2+} and Hg^{2+} in human serum[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2013,41:827 – 832.

[7] JIA Shuo, BIAN Chao, SUN Jizhou, et al. A wavelength-modulated localized surface plasmon resonance (LSPR) optical fiber sensor for sensitive detection of mercury(Ⅱ) ion by gold nanoparticles-DNA conjugates[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018,114:15 – 21.

[8] ZHAO Yan, GUI Lili, CHEN Zhengbo, et al. Colorimetric detection of Hg^{2+} based on target-mediated growth of gold nanoparticles[J]. Sensors & Actuators: B. Chemical, 2017,241:262 – 267.

[9] TANAKA Y, ODA S, YAMAGUCHI H, et al. 15N – 15N J-coupling across Hg(Ⅱ): direct observation of Hg(Ⅱ)-mediated T – T base pairs in a DNA duplex[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(2):244 – 245.

[10] LEE J, HAN M, MIRKIN C, et al. Colorimetric detection of mercuric ion (Hg^{2+}) in aqueous media using DNA-functionalized gold nanoparticles[J]. Angewandte Chemie, 2010, 119(22):4171 – 4174.

[11] GUO Zhiyong, DUAN Jing, YANG Fei, et al. A test strip platform based on DNA-functionalized gold nanoparticles for on-site detection of mercury (Ⅱ) ions[J]. Talanta, 2012, 93:49 – 54.

[12] GUO Yongming, WANG Zhuo, QU Weisi, et al. Colorimetric detection of mercury, lead and copper ions simultaneously using protein-functionalized gold nanoparticles[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2011, 26(10):4064 – 4069.

[13] LIU Jinshui, VELLAISAMY K, YANG Guanjun, et al. Luminescent turn-on detection of Hg(Ⅱ) via the quenching of an iridium(Ⅲ) complex by Hg(Ⅱ)-mediated silver nanoparticles[J]. Scientific Reports, 2017,7(1):3620.

[14] 徐继刚, 王雷, 肖海洋, 等. 我国水环境重金属污染现状及检测技术进展[J]. 环境科学导刊, 2010, 29(5): 104 – 108.
XU Jigang, WANG Lei, XIAO Haiyang, et al. Status of water pollution by heavy metal and advance in determination methods on heavy metal in China[J]. Environmental Science Survey, 2010, 29(5): 104 – 108. (in Chinese)

[15] 刘兴奋,武海萍,李玉兰,等. 一种高灵敏度、高特异性检测重金属 Hg^{2+} 的比色生物传感方法[J]. 核技术,2007, 30(5):467 – 472.
LIU Xingfen, WU Haiping, LI Yulan, et al. A high sensitive and specific colorimetric mercury(Ⅱ) biosensor [J]. Nuclear Techniques, 2007, 30(5):467 – 472. (in Chinese)

[16] 于莉, 陈纯, 李贝, 等. 总汞环境样品的前处理技术及分析方法研究进展[J]. 中国环境检测, 2014(1): 129 – 137.
YU Li, CHEN Chun, LI Bei, et al. Research progress on sample pretreatment and method of total mercury determination [J]. Environmental Monitoring in China, 2014(1): 129 – 137. (in Chinese)

[17] 张思聪, 周晓聪, 叶华香, 等. X 射线荧光光谱法测定哈尔滨城郊菜地土壤重金属[J]. 中国农业通报, 2009, 25(13):230 – 233.
ZHANG Sicong, ZHOU Xiaocong, YE Huaxiang, et al. The determination of heavy metals in vegetable soil by X-ray fluorescence spectrometry in suburb of Harbin [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2009, 25(13):230 – 233. (in Chinese)

[18] 谢军, 潘涛, 陈洁梅, 等. 血糖近红外光谱分析的 Savitzky – Golay 平滑模式与偏最小二乘法因子数的联合优选[J]. 分析化学, 2010, 38(3): 342 – 346.
XIE Jun, PAN Tao, CHEN Jiemei, et al. Joint optimization of Savitzky – Golay smoothing models and partial least squares factors for near-infrared spectroscopic analysis of serum glucose [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(3): 342 – 346. (in Chinese)

[19] ZHANG Liu, SUN Hong, JI Haiyan, et al. Hyperspectral imaging technology combined with deep forest model to identify frost-damaged rice seeds[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 229:117973.

[20] 王芳, 陈达, 邵学广, 等. 近红外光谱与卷烟样品常规成分的关系模型研究[J]. 烟草科技, 2002,35(5):23 – 26.
WANG Fang, CHEN Da, SHAO Xueguang, et al. Study on model of near infrared spectroscopy and chemcial components of cigarette [J]. Tobacco Science & Technology, 2002,35(5):23 – 26. (in Chinese)

[21] 蒲文丹. 基于邻苯二甲酰亚胺与纳米金粒子的作用比色法检测汞离子[J]. 内蒙古石油化工, 2012(3):35 – 37.
PU Wendan. Colorimetric determination of mercury ion based on the interaction between phthalimide and gold nanoparticles [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2012(3):35 – 37. (in Chinese)