

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.07.016

# 金铂纳米粒子比色法对茶水中汞离子的检测

陈云霖<sup>1</sup>, 陈伟<sup>1</sup>, 姚帮本<sup>1,2</sup>, 闫超<sup>2</sup>, 陈赵然<sup>2</sup>, 姚丽<sup>1,3</sup>

(1. 合肥工业大学 食品与生物工程学院, 安徽 合肥 230601; 2. 安徽省产品质量监督检验研究院, 安徽 合肥 230051; 3. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**文章在金纳米粒子(gold nanoparticles, AuNPs)基础上制备具有核壳结构的金铂(Au@Pt)纳米粒子, 并对合成的 Au@Pt 纳米粒子进行表征; 茶水中的  $Hg^{2+}$  可使 Au@Pt 纳米粒子过氧化物酶活性降低, 从而引起 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)- $H_2O_2$  底物溶液颜色变化, 基于此, 文章提出一种快速检测茶水中  $Hg^{2+}$  的比色法。当待测物中  $Hg^{2+}$  浓度在 1~50 nmol/L 范围时, 此反应体系的紫外分光吸光度与  $Hg^{2+}$  浓度有良好的线性关系, 该方法的检测灵敏度为 0.52 nmol/L。与其他传统的  $Hg^{2+}$  检测方法相比, 文章所提比色法无需样品前处理, 具有操作简单、检测快速、灵敏度高和特异性好等优点, 可用于茶水中痕量  $Hg^{2+}$  的定量检测与早期预警。

**关键词:**金铂纳米粒子; 过氧化物酶活性; 茶叶; 比色; 汞离子检测

**中图分类号:** TS201.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-5060(2025)07-0963-07

## Application of Au@Pt nanoparticles in colorimetric detection of mercury ion in tea

CHEN Yunlin<sup>1</sup>, CHEN Wei<sup>1</sup>, YAO Bangben<sup>1,2</sup>, YAN Chao<sup>2</sup>, CHEN Zhaoran<sup>2</sup>, YAO Li<sup>1,3</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China; 2. Anhui Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Hefei 230051, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** In this paper, Au@Pt nanoparticles with core-shell structure were prepared on the basis of gold nanoparticles (AuNPs). The synthesized Au@Pt nanoparticles were characterized. The  $Hg^{2+}$  in tea can reduce the peroxidase activity of Au@Pt nanoparticles, resulting in a change in the color of the 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine (TMB)- $H_2O_2$  substrate solution. On this basis, a colorimetric method for rapidly detecting  $Hg^{2+}$  in tea was developed. The experimental results show that when the  $Hg^{2+}$  concentration in the analyte is in the range of 1-50 nmol/L, there is a good linear correlation between the UV absorbance and the concentration of  $Hg^{2+}$ , and the detection sensitivity of the method is 0.52 nmol/L. Compared with other traditional  $Hg^{2+}$  detection methods, the colorimetric method proposed in this paper does not require sample pretreatment, and has the advantages such as simple operation, rapid detection, high sensitivity and good specificity. It is expected to be applied in the quantitative detection and early warning of trace  $Hg^{2+}$  in tea.

**Key words:** Au@Pt nanoparticles; peroxidase activity; tea; colorimetry; mercury ion detection

茶是我国的主要经济作物之一,也是世界上广受欢迎的健康风味饮品,含有丰富的营养物质和多种对人体有益的化学成分,具有延缓衰老、消炎杀菌和提神醒脑等作用,还能抑制各种慢性疾

病的发生<sup>[1-4]</sup>。近年来,随着工业生产的发展,大量化石能源石油、煤炭消耗和固体废弃物焚烧,产生重金属有毒物质增多,导致茶叶中剧毒的汞离子( $Hg^{2+}$ )含量超标风险增加。 $Hg^{2+}$ 是毒性最大

收稿日期:2023-04-13;修回日期:2023-05-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(32172295);安徽省重点研究与开发计划资助项目(202104g07020008)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JZ2021HGQB0186)

作者简介:陈云霖(1998—),男,黑龙江鹤岗人,合肥工业大学硕士生;

陈伟(1982—),男,江苏海安人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师,通信作者, E-mail: chenweishnu@126.com.

的重金属离子污染物之一,因其与酶和蛋白质的巯基的高度结合能力而导致严重的认知和运动障碍,对人类健康和生态环境具有极大的威胁, $\text{Hg}^{2+}$ 通过食物链不断富集到人体中,破坏人体正常新陈代谢功能,对各年龄段人群的器官、神经、组织和肾系统造成永久性损伤<sup>[5-6]</sup>。即使在低浓度的情况下,对人体的健康也会造成严重的危害,因此世界卫生组织严格规定人饮用水中  $\text{Hg}^{2+}$  的浓度不得超过 10 nmol/L<sup>[7]</sup>。

迄今为止,不同类别的  $\text{Hg}^{2+}$  检测分析技术已经发展起来。传统的分析方法有原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)<sup>[8-9]</sup>、原子发射光谱法(atomic emission spectrometry, AES)<sup>[10]</sup>和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)<sup>[11-12]</sup>等光谱分析方法和气相色谱法(gas chromatography, GC)<sup>[13-14]</sup>、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)<sup>[15]</sup>等色谱分析方法。虽然这些方法有良好的灵敏度和多元素分析优势,但是一般需要精通操作的专业人员、精密的仪器以及耗时的样品制备,从而限制了其在现场的快速检测应用。因此,建立简便、快速、灵敏、便携的  $\text{Hg}^{2+}$  检测方法,对于茶水中  $\text{Hg}^{2+}$  浓度现场的快速判定意义重大。

比色法可以通过肉眼轻易读出检测结果,具有快速、便携、现场和经济检测的显著优势<sup>[16]</sup>,但也存在缺点。一些比色检测方法利用了金或银纳米颗粒在  $\text{Hg}^{2+}$  存在下聚集引起颜色变化的特性<sup>[17]</sup>,但同时面临颗粒非特异性聚集的问题;另一类比色检测方法是制备具有过氧化物酶样活性的纳米材料,并基于  $\text{Hg}^{2+}$  对贵金属纳米颗粒过氧化物酶样活性的抑制,产生催化氧化反应引起产品的颜色发生变化,尽管避免了颗粒聚集,但通常以相对有限或较差的灵敏度检测到  $\text{Hg}^{2+}$ ,并且其相应的纳米材料制备较为复杂,检测时操作比较繁琐、检测时间较长<sup>[18-19]</sup>。除此之外,纳米材料应用于检测茶水中  $\text{Hg}^{2+}$  的相关研究较少,且实际检测灵敏度偏低。

金铂(Au@Pt)纳米粒子是一种具有核壳结构的金属过氧化物酶,能够催化双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ )水解生成水和羟基自由基,无色的 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)被催化氧化生成蓝色的氧化 TMB(oxTMB)<sup>[20]</sup>。Au@Pt 纳米粒子的过氧化物酶活性主要依赖于其表面的 Pt, Pt 能够引发  $\text{Hg}^{2+}$  的还原反应,生成 HgPt 汞齐,这会破坏 Au@Pt

纳米粒子的稳定性,从而减弱其过氧化物酶的催化活性,有效抑制了氧化反应的进行,进而减慢了显色反应的速率,影响了 oxTMB 的产率<sup>[21]</sup>。

Au@Pt 纳米粒子合成步骤及  $\text{Hg}^{2+}$  检测示意图如图 1 所示。利用 Au@Pt 纳米粒子的催化活性对  $\text{Hg}^{2+}$  比色快速检测,通过肉眼对反应体系所产生的颜色信号进行定性分析,借助紫外分光光度计将颜色信号转化为吸光度值进行定量分析,应用于茶叶样品的实际检测,为茶水中的  $\text{Hg}^{2+}$  快速现场检测提供参考。

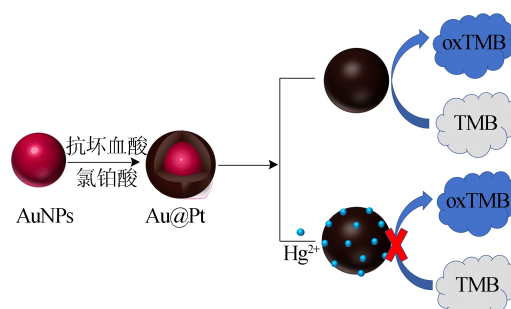


图 1 Au@Pt 纳米粒子合成步骤和汞离子检测示意图

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (分析纯)购于百灵威科技有限公司;醋酸钠、柠檬酸、双氧水、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、盐酸、硝酸、甘油、TMB、二甲基亚砜、氯金酸、柠檬酸三钠、氯铂酸、抗坏血酸、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)、各金属离子标准品溶液均为分析纯,均购于国药集团化学试剂有限公司;水质汞(59.5 nmol/L)购于国家标准物质资源共享平台。

### 1.2 仪器与设备

所用实验仪器与设备有:RCT 加热磁力搅拌器(广州仪科实验室技术有限公司);FA1104B 万分之一电子天平(上海精天电子仪器有限公司);各量程移液器(百得实验室仪器(苏州)有限公司);BCD-196SMA 电冰箱(美的集团);Mili-Q 纯水仪(武汉巴斯德科技有限公司);Lambda 465 紫外可见分光光度计(美国珀金埃尔默公司);EscaLab 250Xi X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)(赛默飞世尔科技公司);Infinite M PLEX 多功能微孔板检测仪(瑞士帝肯公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 金纳米粒子的制备

通过传统的柠檬酸三钠还原法制备金纳米粒

子(gold nanoparticles, AuNPs)<sup>[22]</sup>。在干净的锥形瓶中加入 150 mL 双蒸水和 2.55 mL 质量浓度为 5 g/L 的氯金酸,开启加热搅拌,待氯金酸暴沸后加入 3 mL 1% 的柠檬酸三钠溶液,保持加热并开启快速搅拌,原本为淡黄色的氯金酸溶液在加入柠檬酸三钠不久后变为灰黑色,继而变成黑色,之后变为紫色,最后由紫色逐渐变为稳定的酒红色,整个变化过程持续 2~3 min。液体变为稳定的酒红色后,停止加热再继续搅拌 5 min 后停止搅拌,将其自然冷却至室温,最后将制备好的 AuNPs 放入 4 °C 冰箱保存备用。

### 1.3.2 Au@Pt 纳米粒子的制备

取 50 mL 制备好的金纳米粒子在磁力加热搅拌器上加热至微沸后,快速加入 1.2 mL 抗坏血酸和 400  $\mu$ L 质量分数为 1% 的氯铂酸,继续保持搅拌加热至颜色稳定,最终制得的 Au@Pt 纳米粒子为红棕色,随后停止加热,继续搅拌 5 min 即可获得所需 Au@Pt 纳米粒子。

### 1.3.3 TMB-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 底物显色液的制备

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液的配制:取 2.72 g 醋酸钠和 0.32 g 柠檬酸,加入 60  $\mu$ L 30% 的双氧水和少量双蒸水,搅拌均匀使粉末溶解,双蒸水定容 100 mL; TMB 溶液的配制:取 0.04 g EDTA-2Na 和 0.19 g 柠檬酸,加入 10 mL 甘油,再称取 0.03 g TMB 溶于 0.6 mL DMSO 中,将 2 种溶液混合,添加少量双蒸水使粉末溶解,用双蒸水定容至 100 mL。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液和 TMB 溶液等体积混合即可获得 TMB-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 底物显色液。

### 1.3.4 标准样品的比色检测与标准曲线的建立

制备浓度为 0、1、2、5、10、20、40、50 nmol/L 的 Hg<sup>2+</sup> 标准品,取 10  $\mu$ L Hg<sup>2+</sup> 标准品与 50  $\mu$ L Au@Pt 纳米粒子混合均匀,孵育完成后一同加入到 100  $\mu$ L TMB-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 底物显色液中,显色反应完成后,再用紫外分光光度计测量得到每个浓度梯度下波长为 500~800 nm 范围的紫外吸收图谱,每个浓度梯度重复 3 次实验。根据 Hg<sup>2+</sup> 浓度与吸光度值确定线性范围,建立标准曲线。

### 1.3.5 特异性检测

为验证茶水样品中成分以及其他常见的金属离子是否会对检测结果造成干扰,本实验研究了茶多酚重要组成成分 EGCG 以及 Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 等金属离子对实验的干扰。其中:EGCG 的质量浓度为 100 mg/L; Hg<sup>2+</sup> 浓度为 10 nmol/L; 其余金属离子的浓度均为 10  $\mu$ mol/L。

### 1.3.6 茶叶中 Hg<sup>2+</sup> 的比色检测

将不同浓度的 Hg<sup>2+</sup> 加入到预先干燥的茶叶样品中,室温干燥 1 d; 然后用热水冲泡茶叶样品,制成茶汤,冷却至室温作为待测样本; 使用本文方法对茶叶样本进行检测。

### 1.4 数据处理

实验数据采用 Excel 2019 进行处理,每组实验重复 3 次,结果以平均值±标准差表示。紫外-可见光谱图、柱形图、线形图采用 Origin 2021 软件绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 AuNPs 和 Au@Pt 纳米粒子的合成表征

制备的 AuNPs 和 Au@Pt 纳米粒子实物如图 2 所示,在自然光下可看出 AuNPs 和 Au@Pt 纳米粒子分别为酒红色和红棕色。

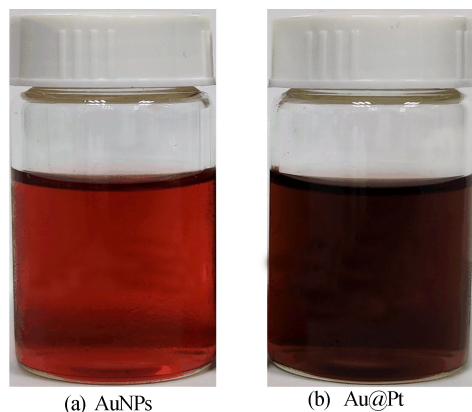


图 2 纳米粒子的实物图

AuNPs 和 Au@Pt 纳米粒子紫外吸收光谱图如图 3 所示,可以看出,金纳米粒子的紫外吸收峰在 520 nm 处,Au@Pt 纳米粒子紫外吸收峰在 495 nm 处。

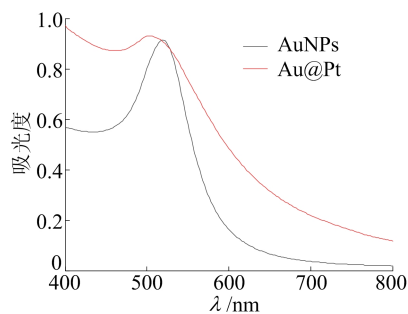


图 3 纳米粒子的紫外吸收光谱图

AuNPs 和 Au@Pt 纳米粒子的透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)图如图 4 所示。从图 4 可以看出:AuNPs 为粒径大

小较为均一的球状,其粒径根据 image J 软件计算约为 20 nm; Au@Pt 纳米粒子在 AuNPs 的基础上边缘通过还原生长出 Pt 层,其粒径根据 image J 软件计算约为 30 nm。

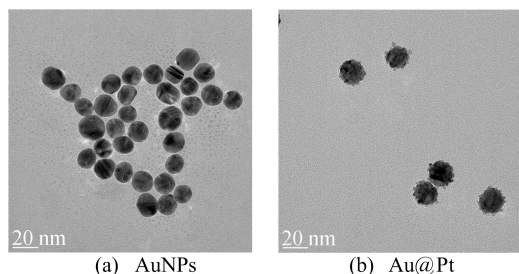


图 4 纳米粒子的 TEM 图

XPS 是一种灵敏度较高的用于表征被测物体表面元素成分、电子价态的分析技术。Au@Pt 纳米粒子的 XPS 全谱图如图 5 所示。从图 5 可以看出, Au@Pt 纳米粒子表面元素含有 Au、Pt, 71.1、74.4 eV 的峰归属于零价的金属 Pt, 84.0、87.6 eV 的峰归属于纯金。XPS 仍然能够探测到金元素,并由 XPS 测试结果得到 Au@Pt 纳米粒子的 Au 与 Pt 质量比小于实际的质量比,这是由于核壳结构的形成使得 Au 核光电子衰减,从而证明了制备的 Au@Pt 纳米粒子为核壳结构。

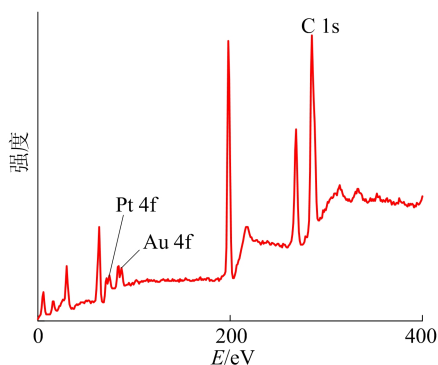


图 5 Au@Pt 纳米粒子的 XPS 全谱图

## 2.2 可视化检测可行性验证及其条件优化

可行性验证实物如图 6 所示,图 6a~图 6d 溶液体系依次为 TMB-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、TMB-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Hg<sup>2+</sup>、TMB-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Au@Pt、TMB-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Hg<sup>2+</sup>+Au@Pt。从图 6 可以看出, TMB-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 底物溶液在加入 Hg<sup>2+</sup> 前后均为无色,且可以明显看出, TMB-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Au@Pt 溶液颜色发生了改变,这是由于 Au@Pt 具有极强的过氧化物酶活性,可以使 TMB 氧化成为蓝色的 oxTMB,在加入 Hg<sup>2+</sup> 后,显色反应明显减弱,说明 Hg<sup>2+</sup> 可以抑制 Au@Pt 的过氧化物酶活性。

各组分的紫外可见光吸收光谱图如图 7 所示,通过 650 nm 处的峰值对比可以为比色法定量检测 Hg<sup>2+</sup> 提供可行依据。

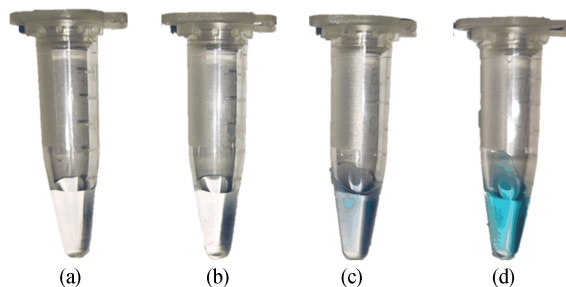


图 6 可行性验证实物图

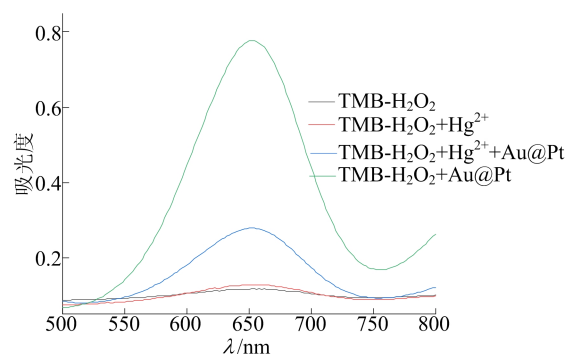


图 7 可行性验证紫外可见吸收光谱图

反应孵育后的 Au@Pt 纳米粒子与 TMB 反应过程中的吸光度随反应时间的变化如图 8a 所示,可以看出,650 nm 处的吸光度随着时间的延长不断变大,在 15 min 后吸光度的变化趋于稳定,因此选 15 min 为本实验的最佳反应时间。加入不同体积的 Au@Pt 纳米粒子与反应体系 650 nm 处吸光度的对应关系如图 8b 所示。

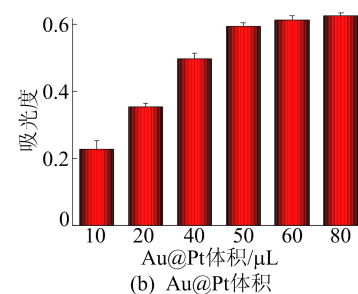
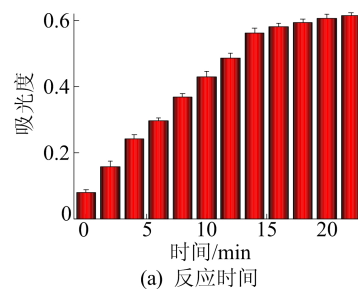


图 8 可行性验证实验检测条件的优化

由图 8 可知,当反应体系加入 50  $\mu\text{L}$  Au@Pt 纳米粒子后,反应体系的吸光度达到饱和,因此选用加入 50  $\mu\text{L}$  Au@Pt 纳米粒子为本实验的最佳反应条件,并开展后续实验。

### 2.3 $\text{Hg}^{2+}$ 标准品的比色检测结果分析

对制备的  $\text{Hg}^{2+}$  标准品利用最佳条件下建立的比色法进行检测,肉眼直接观察到比色体系(TMB- $\text{H}_2\text{O}_2$ )的颜色变化如图 9 所示。从图 9 可以看出,当  $\text{Hg}^{2+}$  浓度为 1 nmol/L 时,与空白组相比检测体系颜色发生明显变化,因此肉眼观察的比色检测灵敏度为 1 nmol/L;随着  $\text{Hg}^{2+}$  浓度的升高,Au@Pt 纳米粒子的过氧化酶的催化效果下降,TMB 的消耗减少, $\text{oxTMB}$  的生成随之减少,TMB- $\text{H}_2\text{O}_2$  的比色反应体系被破坏,反应溶液的颜色由蓝色变为无色,比色体系的吸光度逐渐降低。

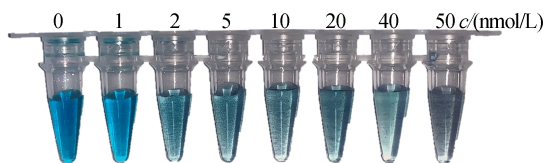


图 9  $\text{Hg}^{2+}$  标准品检测实物图

通过紫外分光光度计对各个  $\text{Hg}^{2+}$  浓度下的比色反应体系扫描得到紫外可见光谱图如图 10 所示。从图 10 可以看出,随着  $\text{Hg}^{2+}$  浓度的增加,650 nm 处的吸光度逐渐降低,根据 650 nm 处的吸光度值与  $\text{Hg}^{2+}$  浓度之间建立线性关系,可绘制的标准曲线如图 11 所示。

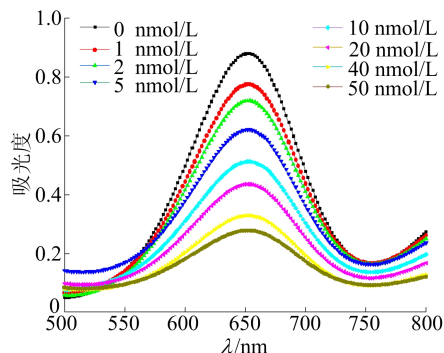


图 10  $\text{Hg}^{2+}$  标准品检测紫外可见吸收光谱图

由图 11 可知, $\text{Hg}^{2+}$  浓度在 1~50 nmol/L 范围内,吸光度与  $\text{Hg}^{2+}$  浓度之间呈良好线性关系,得到的线性方程为  $Y = 0.6735 - 0.04252X$  ( $R^2 = 0.9927$ ),计算得检出限(limit of detection, LOD)为 0.52 nmol/L,因此,本文建立的

$\text{Hg}^{2+}$  比色方法通过肉眼观察可以实现  $\text{Hg}^{2+}$  的定性检测,通过紫外可见光谱扫描可以实现  $\text{Hg}^{2+}$  的定量检测。

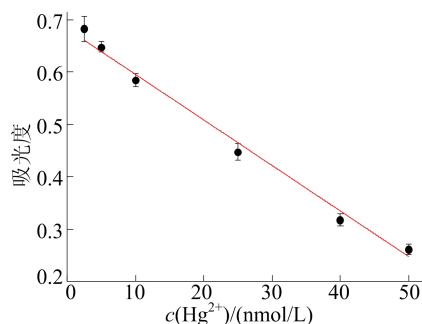
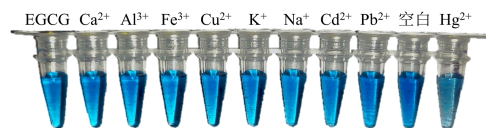


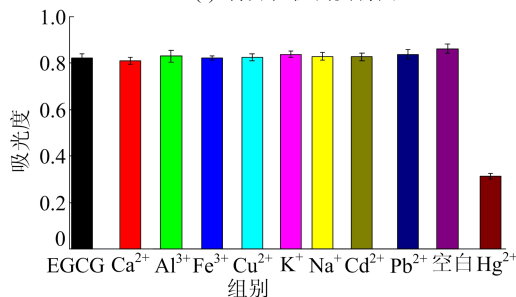
图 11  $\text{Hg}^{2+}$  标准品浓度与吸光度线性标准曲线

### 2.4 特异性检测结果分析

特异性验证结果如图 12 所示。从图 12 可以看出,肉眼观察颜色变化与紫外可见光扫描结果一致,EGCG、空白组和加入其他金属离子的测试组颜色一致,且吸光度较高,只有加入  $\text{Hg}^{2+}$  的测试组颜色有明显变化,并且吸光度明显降低,说明其他金属离子不会对本文建立的  $\text{Hg}^{2+}$  比色检测方法造成干扰,该方法对  $\text{Hg}^{2+}$  具有较高的选择性。



(a) 特异性检测实物图



(b) 特异性检测吸光度

图 12 特异性检测实物与紫外检测结果

### 2.5 实际样品茶水中 $\text{Hg}^{2+}$ 的检测结果分析

为了检验建立的比色反应体系在实际茶叶样品中的应用能力,本文利用建立的比色检测方法对制备的含有不同浓度  $\text{Hg}^{2+}$  的茶水样本进行测试,结果如图 13 所示。图 13 中,0、2、4、6、8、10、40 的单位均为 nmol/L。由图 13 可知,随着茶水中  $\text{Hg}^{2+}$  浓度的增加,检测体系颜色发生了变化,变化趋势与标准品检测变化趋势一致,说明茶

水中其他成分对该检测体系没有明显干扰。

此外,通过对检测体系进行紫外可见光扫描,获得各浓度下 650 nm 处对应的吸光度,利用建立的线性方程计算回收率,结果见表 1 所列。

由表 1 可知,回收率在 93.4%~109.5%之间,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 3.0%~6.7%,所有结果均为 5 次重复测量的平均值。结果表明,本检测体系可以用于茶水中  $\text{Hg}^{2+}$  的定量检测。



图 13 茶水样品检测结果

表 1 回收率实验结果

样品	$c/(\text{nmol/L})$		回收率/%	RSD/%
	加标量	测试值		
1	2.0	1.911	95.6	3.0
2	4.0	3.873	95.3	5.1
3	8.0	7.626	93.5	3.7
4	20.0	22.318	109.5	6.7
5	40.0	37.371	93.4	5.3

### 3 结 论

本研究提出了一种操作简单、高效的茶水中  $\text{Hg}^{2+}$  的检测方法。利用  $\text{Hg}^{2+}$  可降低  $\text{Au@Pt}$  纳米粒子的高过氧化酶活性的特点,开发了一种通过  $\text{Au@Pt}$  纳米粒子在  $\text{TMB-H}_2\text{O}_2$  反应体系中随着  $\text{Hg}^{2+}$  浓度升高溶液逐渐由蓝色变为无色来检测  $\text{Hg}^{2+}$  的新方法,可直接观察比色反应中颜色变化辨别  $\text{Hg}^{2+}$  的存在,也可对反应体系的吸光度进行测量,进一步达到  $\text{Hg}^{2+}$  定量检测的目的。该方法  $\text{Hg}^{2+}$  浓度在 1~50 nmol/L 范围时,反应体系的紫外分光吸光度与  $\text{Hg}^{2+}$  浓度有着良好的线性关系,检测灵敏度为 0.52 nmol/L。与其他传统的  $\text{Hg}^{2+}$  检测方法相比,本方法无需复杂专业的分析仪器和样品前处理,并且简单便携、选择性好,可以在短时间内实现对茶水中  $\text{Hg}^{2+}$  的直观高灵敏检测,具有较高的应用价值。

### [参 考 文 献]

[1] YANG Z Y, BALDERMANN S, WATANABE N. Recent studies of the volatile compounds in tea[J]. Food Research International, 2013, 2(53): 585-599.

[2] 董哲,李阳,郑庆福,等. 新型荧光探针制备及茶叶中汞离子检测的研究[J]. 中国酿造, 2019, 38(8): 178-182.

[3] BALDERMANN S, FLEISCHMANN P, BOLTEN M, et al. Centrifugal precipitation chromatography, a powerful technique for the isolation of active enzymes from tea leaves (*Camellia sinensis*) [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(19): 4263-4267.

[4] 陈聪,谢聪,黄龙. ICP-MS 检测茶叶中 8 种重金属[J]. 环球市场, 2019(18): 181-183.

[5] LIU C B, CHEN X, ZONG B, et al. Recent advances in sensitive and rapid mercury determination with graphene-based sensors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 6616.

[6] RUAN S T, ZHANG Y, WU S Z, et al. A novel berberine-based colorimetric and fluorometric probe for  $\text{Hg}^{2+}$  detection and its applications in water samples [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2021, 132: 108847.

[7] DAI H C, SHI Y, WANG Y L, et al. Label-free turn-on fluorescent detection of melamine based on the anti-quenching ability of  $\text{Hg}^{2+}$  to gold nanoclusters [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 53: 76-81.

[8] VICENTINO P D O, BRUM D M, CASSELLA R J. Development of a method for total Hg determination in oil samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after its extraction induced by emulsion breaking [J]. Talanta: The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry, 2015, 132: 733-738.

[9] DOMÍNGUEZ M A, GRÜNHUT M, PISTONESI M F, et al. Automatic flow-batch system for cold vapor atomic absorption spectroscopy determination of mercury in honey from Argentina using online sample treatment [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(19): 4812.

[10] MO J, LI Q, GUO X H, et al. Flow injection photochemical vapor generation coupled with miniaturized solution-cathode glow discharge atomic emission spectrometry for determination and speciation analysis of mercury [J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(19): 10353-10360.

[11] DENMARK I S, BEGU E, ARSLAN Z, et al. Removal of inorganic mercury by selective extraction and coprecipitation for determination of methylmercury in mercury-contaminated soils by chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry (CVG-ICP-MS) [J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1041(24): 68-77.

[12] ZHOU Y, MA Z F. Fluorescent and colorimetric dual detection of mercury (II) by  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation of o-phenylenediamine using Pt nanoparticles as the catalyst [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 249: 53-58.

[13] CHEN X P, HAN C, CHENG H Y, et al. Rapid speciation analysis of mercury in seawater and marine fish by cation exchange chromatography hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1314: 86-93.

- approach for rock slopes in Hoek-Brown media; three-dimensional perspective[J]. *International Journal of Geomechanics*, 2022, 22(11):04022190.
- [10] TAYLOR D W. Stability of earth slopes[J]. *Journal of the Boston Society of Civil Engineers*, 1937, 24(3):197-247.
- [11] LI A J, MERIFIELD R S, LYAMIN A V. Stability charts for rock slopes based on the Hoek-Brown failure criterion [J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2008, 45(5):689-700.
- [12] LI A J, MERIFIELD R S, LYAMIN A V. Effect of rock mass disturbance on the stability of rock slopes using the Hoek-Brown failure criterion[J]. *Computers and Geotechnics*, 2011, 38(4):546-558.
- [13] SHEN J, KARAKUS M, XU C. Chart-based slope stability assessment using the Generalized Hoek-Brown criterion [J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2013, 64:210-219.
- [14] LI A J, LYAMIN A V, MERIFIELD R S. Seismic rock slope stability charts based on limit analysis methods[J]. *Computers and Geotechnics*, 2009, 36(1/2):135-148.
- [15] 孙超伟, 柴军瑞, 许增光, 等. 基于 Hoek-Brown 强度折减法的边坡稳定性图表法研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2018, 37(4):838-851.
- [16] PAN Q, QU X, WANG X. Probabilistic seismic stability of three-dimensional slopes by pseudo-dynamic approach[J]. *Journal of Central South University*, 2019, 26(7):1687-1695.
- [17] QIN C B, CHIAN S C. Kinematic analysis of seismic slope stability with a discretisation technique and pseudo-dynamic approach: a new perspective [J]. *Geotechnique*, 2018, 68(6):492-503.
- [18] 李雨浓, 刘畅, 王立伟. 地震效应下三维非均质土坡稳定性极限分析[J]. *岩土力学*, 2022, 43(6):1493-1502.
- [19] HOEK E, BROWN E T. Empirical strength criterion for rock masses[J]. *Journal of the Geotechnical Engineering Division*, 1980, 106(9):1013-1035.
- [20] HOEK E, CARRANZA-TORRES C, CORKUM B. Hoek-Brown failure criterion-2002 edition [J]. *Proceedings of NARMS-Tac*, 2002, 1(1):267-273.
- [21] GAZETAS G, GARINI E, ANASTASOPOULOS I, et al. Effects of near-fault ground shaking on sliding systems [J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2009, 135:1906-1921.
- [22] MICHALOWSKI R L, DRESCHER A. Three-dimensional stability of slopes and excavations [J]. *Geotechnique*, 2009, 59(10):839-850.
- [23] TAJIMI H. Dynamic analysis of soil-structure interaction by the thin layered element method[J]. *Journal of Structural and Construction Engineering (Transactions of AIJ)*, 1973, 243:41-51.
- [24] XU J, YANG X. Seismic stability analysis and charts of a 3D rock slope in Hoek-Brown media [J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2018, 112:64-76.
- [25] 宋丹青, 黄进, 刘晓丽, 等. 地震作用下岩体结构及岩性对高陡岩质边坡动力响应特征的影响[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2021, 61(8):873-880.
- [26] 刘汉香, 许强, 侯红娟. 岩性及岩体结构对斜坡地震加速度响应的影响[J]. *岩土力学*, 2013, 34(9):2482-2488.

(责任编辑 吴亮)

## (上接第 968 页)

- [14] RODRIGUES J L, SERPELONI J M, BATISTA B L, et al. Identification and distribution of mercury species in rat tissues following administration of thimerosal or methylmercury[J]. *Archives of Toxicology*, 2010, 84(11):891-896.
- [15] SONG Y, JIANG T, LIEM-NGUYEN V, et al. Thermodynamics of Hg(II) bonding to thiol groups in suwannee river natural organic matter resolved by competitive ligand exchange, Hg L<sub>III</sub>-Edge EXAFS and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(15):8292-8301.
- [16] ÇAVUŞOĞLU D, MACAR O, MACAR T K, et al. Mitigative effect of green tea extract against mercury (II) chloride toxicity in *Allium cepa* L. model[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(19):27862-27874.
- [17] LIAN Q, LIU H, ZHENG X, et al. Enhanced peroxidase-like activity of CuO/Pt nanoflowers for colorimetric and ultrasensitive Hg<sup>2+</sup> detection in water sample[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 483:551-561.
- [18] KORA A J, RASTOGI L. Peroxidase activity of biogenic platinum nanoparticles; a colorimetric probe towards selective detection of mercuric ions in water samples[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 254:690-700.
- [19] MATHAWEESANSURN A, VITAYAKORN N, DETSRI E, et al. Highly sensitive and selective colorimetric sensor of mercury (II) based on layer-by-layer deposition of gold/silver bimetallic nanoparticles[J]. *Molecules*, 2020, 25(19):4443.
- [20] MA C M, MA Y, SUN Y F, et al. Colorimetric determination of Hg<sup>2+</sup> in environmental water based on the Hg<sup>2+</sup>-stimulated peroxidase mimetic activity of MoS<sub>2</sub>-Au composites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 537:554-561.
- [21] SONG C, LI J, SUN Y, et al. Colorimetric/SERS dual-mode detection of mercury ion via SERS-active peroxidase-like Au@AgPt NPs[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 310:127849.
- [22] WU Q, YAO L, QIN P Z, et al. Time-resolved fluorescent lateral flow strip for easy and rapid quality control of edible oil[J]. *Food Chemistry*, 2021, 357:129739.

(责任编辑 闫杏丽)