综述

重金属离子表面增强拉曼光谱检测进展与展望

储　敏[1,2], 乔　禹[1,2], 卢岩岩[1,2], 汤丹旸[3], 肖婷婷[4], 张　薇[5],
赵　倩[2], 张洪文[1,2,*], 蔡伟平[2], 鲍皓明[1,2,†]

(1. 中国科学技术大学研究生院科学岛分院, 合肥 230031; 2. 中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所, 合肥 230031; 3. 杭州先导医药科技有限责任公司, 杭州 311121; 4. 安徽省疾病预防控制中心, 合肥 230601; 5. 安徽省合肥市职业病医院, 合肥 230051)

摘要: 重金属离子因其持久性与生物毒性, 对人类健康构成严重威胁, 因此发展快速、灵敏且可靠的检测技术具有重要意义。表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)凭借超高灵敏度、分子指纹识别能力及快速无损分析等优势, 已成为重金属离子检测的重要技术手段。近年来, 基于SERS的重金属离子检测技术不断取得突破, 逐渐形成了多种基于不同机制的检测策略。本文系统综述了近10年来该领域的研究进展, 重点围绕信号强度转导法、化学键合法和薄层固态相转变法三类策略, 阐述其检测原理与SERS基底设计, 介绍代表性研究案例, 并从灵敏度、选择性及线性范围等方面系统比较各策略的优势与局限。此外, 本文总结了化学计量学与人工智能(AI)在SERS光谱分析中的研究进展, 重点介绍其在重金属离子识别、定量分析及复杂光谱数据解析中的应用。最后, 结合当前研究现状, 分析了重金属离子SERS检测在检测机制、复杂体系分析、标准化应用及AI深度融合等方面面临的关键挑战, 并展望了未来发展方向。本文从检测机制与光谱数据解析两个维度系统梳理了重金属离子SERS检测技术的特点与发展脉络, 旨在为高性能SERS检测平台的设计与实际应用提供理论依据与研究思路。

关键词: 重金属离子; 表面增强拉曼光谱; 人工智能; 光谱检测

中图分类号: O657.37　　**文献标志码:** A

DOI: 10.3724/jfmd.2607080　　CSTR: 32180.14.jfmd.2607080

Recent advances and future perspectives of surface-enhanced Raman spectroscopy detection of heavy metal ions

CHU Min[1,2], QIAO Yu[1,2], LU Yanyan[1,2], TANG Danyang[3], XIAO Tingting[4], ZHANG Wei[5], ZHAO Qian[2], ZHANG Hongwen[1,2,*], CAI Weiping[2], BAO Haoming[1,2,†]

(1. Science Island Branch, Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230031, China; 2. Institute of Solid State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 3. Hangzhou Leading Pharmatech Co., Ltd., Hangzhou 311121, China; 4. Anhui Provincial Center for Disease Control and Prevention, Hefei 230601, China; 5. Hefei

收稿日期: 2026−07−03;　　**修订日期:** 2026−08−26

基金项目: 安徽省自然科学基金(No. 2508085ME120)

通信作者: hwzhang@issp.ac.cn; baohm@issp.ac.cn

Occupational Disease Hospital of Anhui Province, Hefei 230051, China)

Abstract: Heavy metal ions pose significant threats to human health due to their persistence, bioaccumulation, and toxicity, creating an urgent need for rapid, sensitive, and reliable analytical methods. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) has emerged as a powerful technique for detecting heavy metal ions, offering ultrahigh sensitivity, molecular fingerprinting capabilities, and rapid, non-destructive analysis. In recent years, substantial advances in SERS-based sensing have led to the development of multiple detection strategies based on distinct mechanisms. This review systematically summarizes research progress in the SERS detection of heavy metal ions over the past decade. Three representative strategies-signal intensity transduction, chemical bonding, and thin-layer solid-state transformation-are discussed regarding their sensing mechanisms, SERS substrate design, and representati ve applications. Their respective advantages and limitations are compared in terms of analytical performance, including sensitivity, selectivity, and linear detection range. Additionally, recent advances in chemometric and AI-assisted SERS spectral analysis are reviewed, with particular emphasis on heavy metal ion identification, quantitative analysis, and the interpretation of complex spectral data. Finally, key challenges related to sensing mechanisms, complex matrix analysis, standardization, and the deep integration of AI with SERS are discussed, and future research directions are highlighted. By providing a comprehensive overview of both sensing strategies and spectral data analysis, this review aims to offer theoretical guidance and new perspectives for developing high-performance SERS platforms for heavy metal ion detection and their practical applications.

Key words: heavy metal ion; surface-enhanced Raman spectroscopy; artificial intelligence; spectroscopic detection

0 引言

重金属广泛应用于冶金、电镀、电子制造、矿产开采及农业生产等领域。在生产、使用及废弃过程中，重金属可释放至环境中，并以离子等迁移性形态在水体、土壤及生物体内迁移和富集，最终通过食物链传递等途径进入人体。鉴于其环境持久性和生物累积性，即使痕量重金属离子也可能导致肝肾器官、神经系统及免疫系统损伤；较高浓度暴露则可引发急性中毒等严重健康风险[1-2]。因此，建立快速、灵敏且可靠的重金属离子检测方法，对于环境监测、食品安全及公共卫生具有重要意义。

目前，重金属离子的检测方法主要包括原子荧光光谱、电感耦合等离子体质谱、高效液相色谱法等[1-3]。这些传统方法虽具有灵敏度高、可靠性强等特点，但通常依赖昂贵的大型仪器设备、复杂的样品前处理以及专业的技术操作，难以满足快速检测的实际需求。表面增强拉曼光谱（surface-Enhanced Raman spectroscopy, SERS）是一种利用贵金属（金、银等）或半导体（如氧化锌）纳米结构表面效应来增强目标物拉曼信号的技术，其增强系数可达 10^3~10^{11}[4-7]。凭借高灵敏度、分子指纹式识别以及快速便携式检测等优势，SERS 技术在重金属离子检测领域发展迅速，围绕 SERS 基底设计与检测策略已取得大量研究成果。然而，现有综述文献缺乏对不同新兴检测策略的系统比较；与此同时，人工智能（artificial intelligence, AI）等新兴数据分析方法正逐步应用于 SERS 光谱解析，但尚缺乏系统性总结[8-12]。因此，有必要对近年来重金属离子 SERS 检测技术的发展进行全面梳理，总结现有研究进展，分析存在问题，并展望未来发展方向。

对此，本文系统总结了近 10 年重金属离子 SERS 检测技术的进展。首先介绍 SERS 检测原理及增强基底设计；随后，通过阐述检测机制原理和代表性案例，重点论述信号强度转导法、化学键合法和薄层固态相转变法等主要检测策略；在此基础上，进一步梳理数据分析方法的发展脉络，系统总

结化学计量学与 AI 算法在重金属离子 SERS 检测中的研究进展, 重点阐明其在不同重金属离子识别、定量分析及复杂光谱数据解析中的应用, 并探讨 AI 算法在提高检测准确性、鲁棒性及自动化分析能力方面的作用。最后, 本文讨论了重金属离子 SERS 检测在检测机制、复杂体系分析、标准化应用及 AI 深度融合等方面面临的关键挑战, 并对未来发展方向进行了展望, 旨在为高性能重金属离子 SERS 检测平台的构建及其实际应用提供参考。

1　SERS 基本原理

一般认为, SERS 增强效应主要来源于电磁增强(electromagnetic enhancement, EM)和化学增强(chemical enhancement, CM)两种机制[5-6]。EM 机制源于贵金属(金、银等)纳米结构的局域表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)效应[13]。当入射光频率与金属自由电子集体振荡频率匹配时, 金属表面会激发强烈的局域电磁场, 使吸附在金属表面分子的拉曼散射信号极大增强(图 1(a))。通常认为, SERS 增强系数与局域电场的 4 次方成正比, 可达 10^5~10^{11}。关于 EM 机制的详细理论推导, 可参见文献[6]。CM 机制主要来源于吸附分子与基底表面之间的电荷转移(图 1(b))[14]。当激发光能量与电荷转移跃迁能量匹配时, 会产生类似于共振拉曼的增强现象, 使分子拉曼散射强度提高 10~10^3 倍。

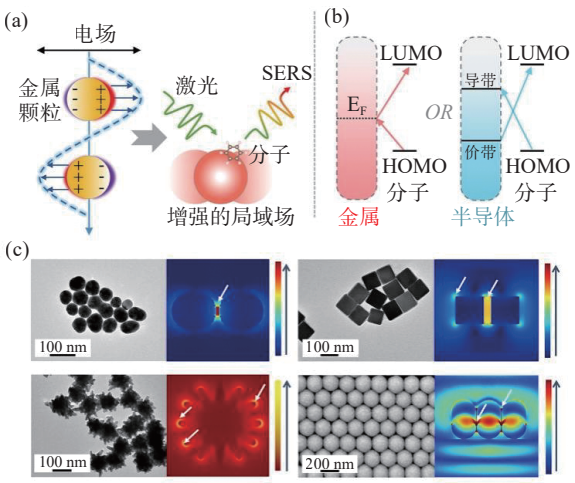

图 1　SERS 增强原理与典型活性材料。(a)EM 机制; (b)CM 机制; (c)典型 SERS 活性纳米结构材料(左)及其局域电磁场分布(右), 其中灰色箭头指示电场增强方向, 白色箭头标记部分 SERS“热点”

Fig. 1 SERS enhancement mechanisms and typical materials. (a) EM mechanism; (b) CM mechanism; (c) representative SERS-active nanomaterials (left) and their localized electric field distributions (right). Gray arrows indicate the direction of increased electric field strength, and white arrows denote SERS "hotspot" region

鉴于增强效果的差异, 一般认为 EM 机制在 SERS 信号增强中占主导作用。因此, 大量研究通常采用具有强局域电磁场效应的贵金属纳米结构作为 SERS 基底[15-18], 如图 1(c)所示。这些纳米结构通常在尖角、边缘或纳米间隙处产生显著增强的局域电场区域, 称为 SERS“热点”, 是拉曼信号增强的主要贡献位置。

2　重金属离子的 SERS 检测方法

根据检测机制的不同, 重金属离子的 SERS 检测方法主要分为 3 类: 信号强度转导法、化学键合法和薄层固态相转变法。下文将分别阐述这 3 类方法的检测原理、代表性研究案例及其特点。

2.1　信号强度转导法

由于重金属离子本身的拉曼散射截面极低, 无法直接获得其 SERS 光谱, 因此通常采用间接方法进行检测。其中, 信号强度转导法是最常用的方法之一。该方法通过引入拉曼探针分子, 利用重金属离子改变探针分子在 SERS 热点附近的数量、与金属表面的距离或局部环境, 从而引起 SERS 信号的规律性增强或减弱, 实现对目标重金属离子的间接检测[19-29], 如图 2(a)所示。

在信号强度转导法中, 信号衰退型策略是发展最早且研究最为广泛的一类方法。其原理是重金属离子导致探针分子数量减少或远离 SERS 热点区域, 从而引起信号减弱[20], 如图 2(b)所示。第一类机制利用重金属离子与探针分子(如硫醇类分子、吡啶及其衍生物等)之间的强亲和力, 使预先吸附在 SERS 基底表面的探针脱落, 导致 SERS 信号减弱[21]。第二类机制依赖于重金属离子竞争性占据 SERS 表面位点, 从而剥离探针分子(如巯基修饰的芳香分子、巯基标记的染料等), 导致 SERS 信号强度下降[22]。第三类机制基于重金属离子对催化反应的抑制作用。该策略通常利用纳米酶催化反应原位生成拉曼探针分子, 而重金属离子通过结合酶

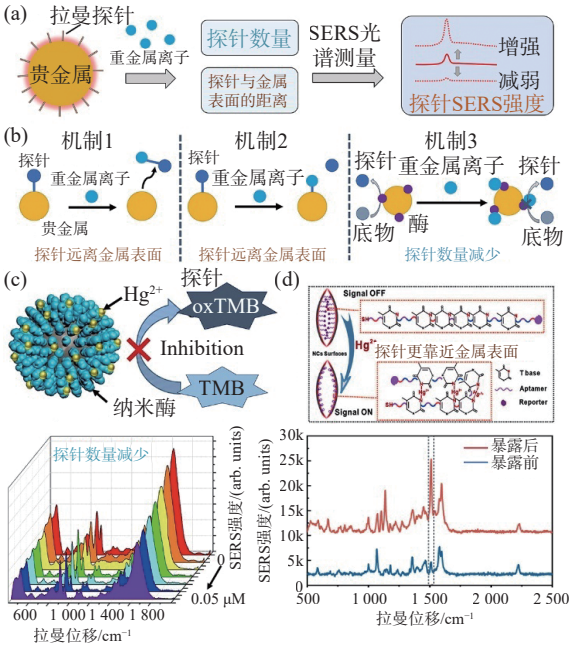

图 2　基于信号强度转导法的重金属离子 SERS 检测。(a)一般原理;(b)3 种典型机制;(c)基于信号衰减的检测案例;(d)基于信号增强的检测案例

Fig. 2 SERS detection of heavy metal ions based on a signal intensity transduction strategy. (a) General principle; (b) schematics of detection methods based on signal decay; (c) representative cases based on signal decay; (d) representative research cases based on signal enhancement

活性中心或抑制纳米酶活性,降低催化效率并减少探针分子生成量,从而导致 SERS 信号减弱[23]。例如,Hg^{2+}可抑制纳米酶活性,降低其催化氧化 3,3′,5,5′-四甲基联苯胺(TMB)的效率,减少催化产物 oxTMB(作为探针)的生成,从而造成 oxTMB 信号减弱[24],如图 2(c)所示。

信号增强型策略利用重金属离子缩短探针与 SERS 热点区域的距离,从而增强 SERS 信号。其中,DNA 和适配体是最具代表性的探针[30-34]。例如,Hg^{2+}能与富含胸腺嘧啶(T)的 DNA 发生特异性配位,形成稳定的 T-Hg^{2+}-T 结构,诱导 DNA 由伸展构象转变为发夹结构,使末端标记的拉曼探针分子更靠近贵金属纳米颗粒表面,从而增强 SERS 信号,实现对 Hg^{2+}的检测[32](图 2(d))。

从 SERS 检测策略的发展来看,信号强度转导法确立了利用拉曼探针间接检测重金属离子的基本思路,具有灵敏度高、适用范围广及体系设计灵活等优势。然而,该策略检测的是探针分子的信号变化而非重金属离子本身,因此易受非特异性因素干扰。

2.2　化学键合法

化学键合法的核心是在贵金属 SERS 基底表面构建单层分子级捕获界面,通过捕获剂分子与目标重金属离子的配位或化学键合作用,将目标离子富集至 SERS 热点区域。该过程可引起捕获剂分子特征峰的强度或峰位变化,或产生新的金属-配体振动信号,从而实现对重金属离子的识别和检测(图 3(a))[35-37]。

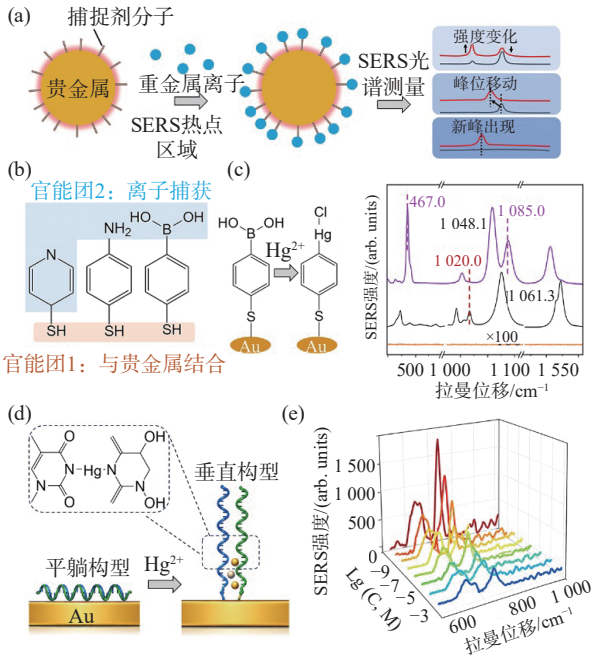

图 3　基于化学键合法的重金属离子 SERS 检测。(a)基本检测原理;(b)典型捕获剂分子(左,从左至右依次为 4-巯基吡啶、4-氨基苯硫酚、4-巯基苯硼酸);(c)基于 4-巯基苯硼酸的 Hg^{2+}检测案例(右);(d)基于 DNA 捕获剂的 Hg^{2+}检测机制;(e)不同 Hg^{2+}浓度下的 SERS 信号

Fig. 3 SERS detection of heavy metal ions based on chemical bonding strategies. (a) Schematic of the detection principle; (b) representative capturing molecules (left; from left to right, the structures depict 4-mercaptopyridine, 4-aminothiophenol, and 4-mercaptophenylboronic acid); (c) a Hg^{2+} detection case using 4-mercaptophenylboronic acid; (d)-(e) a Hg^{2+} detection strategy based on a DNA capturer. Panel (d) illustrates the sensing mechanism, and (e) presents the SERS spectra acquired at various Hg^{2+} concentrations

通常,主要采用含双官能团的有机分子(如 4-巯基吡啶、4-巯基苯硼酸等)作为捕获剂。此类分子一端含有巯基或氨基,可与贵金属纳米结构表面化学结合形成分子单层;另一端具有与重金属高亲和力的化学基团(如氨基、巯基、羧基、吡啶氮、硼酸基团等),可实现对重金属离子的键合与捕获(图 3

(b))[38-39]。例如, 研究者利用 4-巯基苯硼酸作为捕获剂, 将其通过巯基结合在金纳米结构阵列表面并暴露出硼酸基团, 该基团可通过汞化反应实现对 Hg^{2+}的化学键合(图 3(c)), 从而在 SERS 光谱中产生 Hg—C 键振动峰(约 467 cm^{-1}), 并导致 C=C 键振动峰(约 1061 cm^{-1})红移及硼酸基团振动峰(约 1020 cm^{-1})消失, 实现了对 Hg^{2+}的检测。此外, 该方法兼具检测速度快和灵敏度高等优势, 可在 5 min 内实现对低至 10^{-8} M 水平 Hg^{2+}的检测[40]。

此外, DNA 近年来也被用作捕获剂分子, 其可通过配位、氢键等作用与重金属离子结合, 引起自身吸附构型或局部化学环境变化, 进而导致特定 SERS 峰相对强度改变, 实现对目标重金属离子的识别[41-42]。例如, 利用 Hg^{2+}与 DNA 中胸腺嘧啶(T)形成 T-Hg^{2+}-T 配位结构的特点, 使修饰在贵金属 SERS 基底上的 DNA 吸附构型发生显著改变(图 3(d)), 并引起 SERS 峰形变化(图 3(e)), 通过监测腺嘌呤和鸟嘌呤 SERS 峰强比值的变化实现了对 Hg^{2+}的检测[43]。该策略也适用于稀贵金属和稀土离子。利用 Ag^{+}与对氨基苯硫酚(PATP)之间的配位作用引起的特征峰强度比变化, 实现了高浓度 Cl^{-}环境下总 Ag^{+}的检测, 在 Cl^{-}浓度高达 500 mM 时检出限仍可达 70 nM, 并成功应用于实际样品分析[44]。对于稀土离子, 相关研究将 La^{3+}和 Gd^{3+}与柠檬酸根形成的配合物吸附于柠檬酸根包覆的 SERS 活性银纳米颗粒表面, 依据约 1065 cm^{-1} 和1315 cm^{-1} 特征峰的强度比实现了对两种稀土离子的定性区分[45]。

相较于单纯依赖信号强度变化的检测策略, 化学键合法具有更高的化学选择性和更丰富的界面化学信息。同时, 由于重金属离子被富集至 SERS 热点区域, 该方法通常具有较高的选择性和灵敏度。然而, 重金属离子与捕获剂分子结合后引起的信号变化通常较小, 光谱分辨难度较高。

2.3　薄层固态相转变法

薄层固态相转变法的核心在于利用目标离子诱导固体敏感层发生原位化学转化。该方法与化学键合法均依赖特异性界面反应, 但二者的识别单元和信号来源存在差异: 化学键合法基于单层分子捕捉剂与目标离子的配位或化学键合作用, 通过捕捉剂分子的光谱变化或新生金属–配体振动实现识别; 而薄层固态相转变法则以纳米厚度的固体敏感层作为识别和反应界面, 目标离子与其反应后原位生成具有独立相组成和晶格振动指纹的新固相。将敏感层构建于 SERS 热点区域, 可显著增强新生成固相的特征拉曼信号, 从而实现对目标离子的识别和定量(图 4(a))[46-47]。该策略具有良好的适用性, 可用于气态小分子以及溶液中阴、阳离子等多种目标物的检测[46-51]。本文重点介绍其在重金属离子检测中的应用。

早期, 该方法主要采用“敏感层直接负载”的简

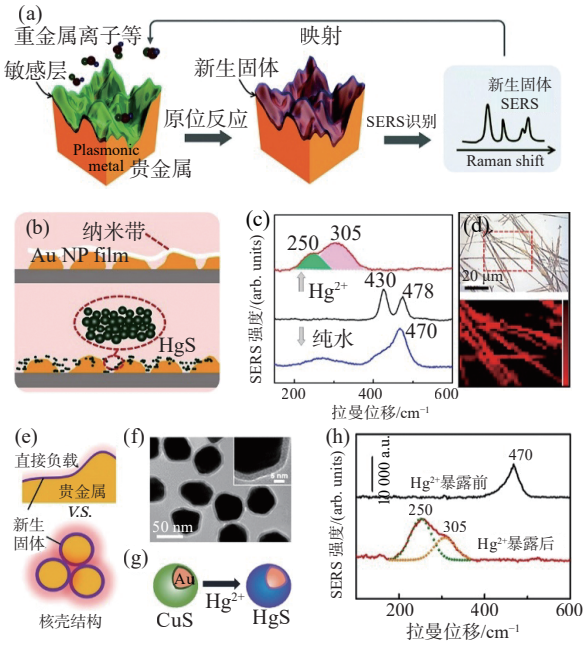

图 4　基于薄层固态相转变法的重金属离子 SERS 检测。(a)检测基本原理; (b)~(d)基于 $Cu(CH_4N_5S)Cl{\cdot}0.5H_2O$ 纳米带的 Hg^{2+}检测实例。(b)检测机理; (c)SERS 光谱检测结果; (d)暴露于汞离子后的纳米带光学照片(上)及对应的 SERS 强度分布(下); (e)超薄敏感层包覆贵金属纳米结构的优势; (f)~(h) Au@CuS 核壳纳米颗粒在 Hg^{2+}检测中的应用实例。(f)颗粒透射电镜照片; (g)检测原理示意图; (h)Hg^{2+}的 SERS 检测光谱结果

Fig. 4　SERS detection of heavy metal ions based on thin-layer solid-state transformation. (a) Detection principle. (b)-(d) Detection of Hg^{2+} using $Cu(CH_4N_5S)Cl{\cdot}0.5H_2O$ nanoribbons as the sensitive layer. (b) Schematic illustration of the sensing mechanism. (c) SERS spectra obtained for Hg^{2+} detection. (d) Optical images of the substrate after exposure to Hg^{2+} (top) and the corresponding SERS intensity mapping (bottom). (e) Advantages of plasmonic nanostructures coated with an ultrathin sensing layer. (f)-(h) Representative application of Au@CuS core-shell nanoparticles for Hg^{2+} detection. (f) Transmission electron microscopy (TEM) image of the nanoparticles. (g) Schematic illustration of the sensing mechanism. (h) SERS spectra acquired for Hg^{2+} detection

单构型，即将敏感层材料放置于贵金属纳米结构表面[48, 51]。例如，将 $Cu(CH_4N_5S)Cl{\cdot}0.5H_2O$（一种有机金属配合物）纳米带作为敏感层，旋涂于 SERS 活性的金纳米颗粒膜表面，构建了针对 Hg^{2+}的 SERS 基底[48]。当该基底暴露于 Hg^{2+}时，纳米带与 Hg^{2+}发生快速反应，在界面处原位生成超细 HgS 纳米颗粒（图 4(b)），进而通过 SERS 观察到位于 250 和 305 cm^{-1} 处的 HgS 特征振动峰（图 4(c)~(d)）。由于 HgS 具有较高的拉曼散射截面，且位于金颗粒表面的 SERS 热点区域，该体系能够在 10 min 内实现 ppt 级 Hg^{2+}的检测。然而，由于敏感层通常以随机堆积方式分布于 SERS 活性基底表面，仅有部分反应生成物能有效进入局域电磁热点区域，导致 SERS 热点利用效率受限，从而制约了检测灵敏度的进一步提升。

随着该策略的发展，其构型逐渐拓展为超薄敏感层包覆贵金属纳米结构的核壳或类似构型。与直接负载相比，包覆结构能使原位生成的新固相更充分地分布于 SERS 热点区域，从而提高其特征拉曼信号强度（图 4(e)）[47, 50]。例如，研究团队将超薄硫化铜（CuS）壳层包覆于金纳米颗粒表面，构建 Au@CuS 核壳纳米颗粒作为 SERS 基底[47]。当该基底与 Hg^{2+}接触时，CuS 壳层与之发生阳离子交换反应，原位转化生成 HgS 新固相，进而利用颗粒内部金核的 SERS 效应，实现了对 Hg^{2+}的灵敏检测（图 4(f)~(h)）。在优化条件下，该策略可在 30 min 内实现 0.46 ppt 级 Hg^{2+}的检测。相较于敏感层直接负载构型，核壳结构不仅有效缩短了新生成固相与增强基底之间的距离，降低了电磁场衰减，而且超薄壳层有利于离子扩散及界面反应动力学，从而兼顾了快速响应与高灵敏检测。

从 SERS 策略分类的角度来看，薄层固态相转变法代表了一类区别于信号强度转导与化学键合的检测模式。在空间尺度上，该策略将化学识别界面由分子单层的二维结构拓展至具有纳米厚度的三维敏感层，有效拓宽了 SERS 热点的利用空间，从而进一步提升了检测灵敏度（表 1）。此外，敏感层材料具有较高的可设计性，可针对不同目标分析物构建具有特异性化学响应的敏感层，因此该方法与化学键合法类似，具有优异的选择性。更重要的是，敏感层的组成、厚度及界面结构均可进行精确调控，使该策略具有良好的材料可拓展性，为构建针对不同重金属离子的通用 SERS 检测平台提供了新的设计思路。

总体而言，上述 3 类 SERS 检测方法在重金属离子分析中各具特点与适用范围。表 1 系统总结了代表性研究体系及其性能表现，并从灵敏度、线性范围及选择性等关键参数出发，对不同策略的检测性能进行了横向对比，从而为重金属离子 SERS 传感体系的选择与优化提供参考。需要指出的是，表 1 所列数据主要用于不同 SERS 检测策略的总体参考，其横向比较仍受到实验条件差异的限制。由于不同研究在样品基质、SERS 基底、目标离子浓度范围、信号采集条件、检出限计算方法以及选择性评价体系等方面并不完全一致，因此相同指标的数值并不一定具有严格的可比性。

3 光谱数据分析方法

在重金属离子的 SERS 检测研究中，光谱数据分析不仅用于提高拟合精度，还承担多离子共存识别、复杂基质干扰校正、浓度反演及跨批次基底校准等任务。随着研究对象从单一离子和理想溶液拓展至环境水样，分析流程经历了由单峰单变量统计、化学计量学全谱建模到机器学习和深度学习非线性解析的演进（图 5(a)）[56-57]。不同算法的价值应结合任务类型、独立样本量、验证设计和可迁移性进行综合评价，而不能仅以训练集准确率作为判断依据。

早期研究主要采用基于 SERS 特征峰的传统统计方法，如峰强度比值法或线性回归模型，通过构建特征峰强度与重金属离子浓度间的关系实现定量检测[26, 31]。然而，该方法通常依赖单一或少数特征变量，仅利用局部光谱信息，易受基线漂移、噪声干扰及增强因子波动的影响，导致模型稳定性和泛化能力有限[58-61]。

随着多变量分析的发展，化学计量学方法被广泛引入 SERS 数据处理体系[61-64]。例如，Fang 等[63]首先利用主成分分析（principal component analysis, PCA）对 SERS 全谱进行降维，并基于主成分建立浓度预测模型，实现了对 As^{5+}的定量分析（图 5(b)）。需指出的是，As 在严格元素分类中属类金属，但鉴于其显著的重金属毒性，相关检测研究常将其与

表 1　各种检测方法的近 10 年检测案例的性能对比

Table 1　Performance comparison of detection cases for various sensing approaches over the past decade

方法	检测体系①	检测离子	检出限	时间/min	线性区间	选择性②	参考文献
信号强度转导法	Dithizone/Ag NPs	Hg^{2+}	9.83 nM	8	10~100 000 nM	低	[26]
	I^-/4-MBA/Au@Ag NPs	Cu^{2+}	1.11 nM	10	1~100 000 nM	低	[27]
	PDDA/MO/Fe_3O_4@Ag NPs	Hg^{2+}	0.10 nM	30	0.1~10 000 nM	高	[52]
	Dpy/Ag NPs	Hg^{2+}	~0.50 nM	5	~5~5 000 nM③	高	[28]
	TP/GSH-Ag cavity array	Hg^{2+}	0.027 nM	20	1~5 000 nM	高	[53]
	Cytosine-Ag-Cytosine	Hg^{2+}/Ag^+	0.77/0.86 nM	2	0.1~10 000 nM/ 0.1~10000M	高	[31]
	rGO/Au NPs	Pb^{2+}	1.00 nM	30	5~4 000 nM	低	[29]
化学键合法	4-MPy-Au NPs	Hg^{2+}	~0.005 nM③	30	~0.005~100 nM③	高	[54]
	b-(s)-EPBA-Au NPs	Hg^{2+}	10.05 nM	4	10~15 000 nM	高	[38]
	TTD/4-MBA-Ag NPs	Hg^{2+}	0.1 nM	15	0.1~1 000 000 nM	高	[55]
	4-MPBA-Au nanoarrays	Hg^{2+}	0.10 nM	5	0.1~10 000 nM	高	[40]
	Aptamer-SiO_2@Au NPs	Hg^{2+}	10 nM	10	10~1 000 000 nM	高	[42]
	DNA@Au	Hg^{2+}	1.00 nM	—④	1~1 000 000 nM	高	[43]
薄层固态相转变法	Au/Cu(CH_4N_5S)Cl·0.5H_2O	Hg^{2+}	~0.005 nM③	10	~0.005~50 nM③	高	[48]
	Au@CuS NPs	Hg^{2+}	~0.002 nM③	30	~0.002~200 nM③	高	[47]

注: ①检测体系中缩写对应的英文全称如下: NPs(nanoparticles)、4-MBA(4-mercaptobenzoic acid)、PDDA(poly(diallyldimethyl ammonium chloride))、MO(methyl orange)、Dpy(4,4'-dipyridyl)、TP(sodium thiophenolate)、GSH(glutathione)、rGO(reduced graphene oxide)、4-MPy(4-pyridinethiol)、b-(s)-EPBA(bis-s-s′-[(s)-(4-(ethylcarbamoyl)phenyl)boronic acid])、TTD (tetramethylthiuram disulfide)、4-MPBA(4-mercaptophenylboronic acid)。②若对目标离子响应强, 而对其他离子不响应或仅对少数(的响应, 则定义为"高"; 否则定义为"低"。③文献未明确报告检测流程耗时。④表中检出限与线性范围统一换算为摩尔浓度(即nM); 由质量浓度换算得到的近似数值以"~"标识。

Hg、Pb、Cd 等典型重金属污染物共同归入环境金属污染物分析范畴。因此, 本文保留该案例以说明相关分析方法在重金属检测中的应用。此类方法通过整合全谱信息, 有效克服了单峰分析的局限性。除 PCA 外, 偏最小二乘回归(partial least squares regression, PLSR)、线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)及支持向量机(support vector machine, SVM)等方法也广泛应用于 SERS 数据分析, 在定量预测和分类中取得了良好效果[61-64]。然而, 大多数化学计量学方法仍主要基于线性模型, 对于复杂环境中普遍存在的非线性效应, 其建模能力受到限制。

近年来, AI 方法在 SERS 重金属检测中得到快速发展[63, 65-66]。在相同的 As^{5+} SERS 检测案例中, 研究者进一步采用卷积神经网络(convolutional neural network, CNN)直接对原始光谱进行端到端学习, 实现了更高精度的浓度预测[63]。结果表明, 相较于基于 PCA 的化学计量学模型, CNN 能够充分挖掘光谱中的非线性特征, 在复杂背景下表现出更高的预测精度和更好的鲁棒性(图 5(c))。与传统模型依赖人工提取特征不同, CNN 通过卷积运算能够自动学习谱峰形貌、峰位变化及不同拉曼振动模式间的关联特征, 建立光谱信号与目标浓度间复杂的非线性映射关系, 从而减少人为特征选择造成的信息损失。此外, 随机森林(random forest, RF)、极限梯度提升(XGBoost)及 Transformer 等人工智能算法近年来也逐渐应用于 SERS 光谱分析, 在多组分识别、痕量检测及复杂样品分类等方面展现出良好的应用潜力[8-12]。

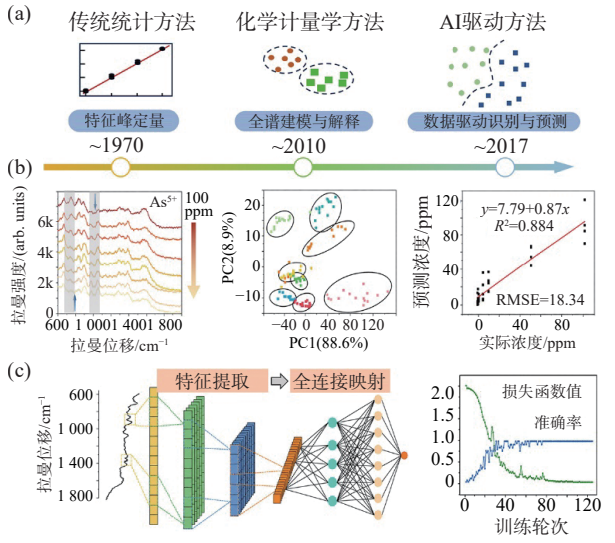

图 5　重金属离子检测中 SERS 光谱数据分析方法。(a)数据分析技术的发展路线;(b)基于化学计量学方法的分析案例。不同浓度 As^{5+}的 SERS 检测光谱(左);利用 PCA 等方法对 SERS 全谱进行降维(中)和回归建模(右);(c)AI 辅助的分析案例。CNN 模型直接从光谱中自动提取卷积特征,并通过全连接网络实现分类和预测(左);经过约 50 次训练轮次,获得较高的训练准确率(右)

Fig. 5 SERS spectral data analysis strategies for heavy metal ion detection. (a) Evolution of SERS spectral data analysis methods, ranging from conventional statistical analysis to chemometric modeling and AI-driven approaches. (b) A case of chemometric analysis. SERS spectra were acquired from As^{5+} solutions at varying concentrations (left); full SERS spectra underwent dimensionality reduction using PCA and related chemometric methods (middle); and quantitative regression modeling was performed (right). (c) A case of AI-assisted analysis. A CNN model automatically extracts convolutional features directly from SERS spectra and performs classification and prediction via fully connected layers (left). High training accuracy is achieved after approximately 50 training epochs (right)

总体而言,SERS 光谱数据分析方法正由传统的单变量统计分析发展为化学计量学多变量建模,并进一步迈向以机器学习和深度学习为核心的智能化分析阶段。这一演进过程本质上体现了光谱信息利用方式由局部特征向全谱特征、由线性建模向非线性建模、由人工特征提取向数据驱动自主学习的不断发展。

4　结论与展望

4.1　结论

近年来,SERS 凭借超高灵敏度、分子指纹识别能力及快速检测等优势,在重金属离子检测领域取得了显著进展。针对重金属离子拉曼散射截面低、难以直接检测等难题,研究者发展了多种代表性检测策略,推动 SERS 检测体系向高灵敏、高选择性及复杂样品适用性方向演进。本文系统梳理了近十年来重金属离子 SERS 检测技术的发展现状,重点总结了信号强度转导法、化学键合法和薄层固态相转变法三类策略的检测原理、典型案例及性能特点,并归纳了化学计量学与人工智能(AI)在 SERS 光谱数据分析中的应用进展。

总体而言,信号强度转导法发展最为成熟,具备检测灵敏度高、体系设计灵活及适用范围广等优势,但检测结果易受非特异性因素干扰;化学键合法通过构建重金属离子与功能分子间的特异性化学作用,实现了较高的检测选择性并获取丰富的界面化学信息,但谱峰变化通常微弱,对 SERS 基底均一性及光谱分辨能力提出了更高要求;薄层固态相转变法则将化学识别界面由分子单层拓展至纳米级固态敏感层,通过目标物诱导原位生成具有高拉曼散射截面的新固相,进一步提升了灵敏度与选择性,为重金属离子 SERS 检测提供了新模式。

与此同时,随着 SERS 检测从理想实验体系逐步走向实际环境样品,光谱数据分析已成为影响检测性能的关键环节。近年来,SERS 数据处理方法由传统单变量分析发展为化学计量学多变量建模,并进一步迈向以机器学习和深度学习为代表的智能分析阶段。AI 技术能够充分挖掘复杂光谱中的高维非线性特征,在复杂基质、多组分体系及痕量重金属离子定量分析中展现出更高的准确性、鲁棒性和自动化水平,为 SERS 技术的实际应用提供了重要数据支撑。

需要指出的是,受综述主题、篇幅及作者学识所限,本文主要围绕近年来重金属离子 SERS 检测领域的主要策略及光谱数据分析方法进行了归纳,难免存在疏漏,未能涵盖该领域的所有研究方向及最新进展。对于未能引用和讨论的相关优秀研究工作,敬请同行专家批评指正,并向有关研究者表示诚挚歉意。

4.2　挑战与展望

尽管近年来 SERS 重金属检测在灵敏度、选择

性和识别机制等方面取得了显著进展，并发展出信号强度转导、分子化学键合和薄层固态相转变等多种检测策略，但现有研究仍主要集中在较理想的实验条件以及单一或少量离子的检测。要将SERS真正应用于复杂样品和实际监测，面临的挑战不仅在于进一步降低检出限，还包括如何减少复杂基质的干扰、区分不同形态和多种共存金属离子，以及保证不同基底、仪器和实验条件下结果的一致性。因此，未来研究需要从单纯追求更高的检测性能，转向涵盖样品处理、界面识别、光谱分析到结果验证的整体优化。重点需解决复杂样品中的形态和基质干扰、多离子的独立识别与定量、SERS与AI结合后的模型泛化，以及检测方法的标准化和质量控制等问题。

(1)复杂样品中的形态差异和界面污染是首要挑战。环境、生物及食品样品中的金属可呈游离态、配位态、有机结合态或颗粒结合态，而溶解性有机质、盐和胶体还会竞争吸附并覆盖热点。因此，未来应结合形态分离、特异性识别界面等策略，实现对复杂体系中不同形态重金属的高选择性检测。

(2)多种重金属离子的同步检测能力仍需进一步提升。目前大多数SERS检测体系主要针对单一重金属离子建立，而实际环境样品中常存在多种重金属共存现象，不同离子之间可能产生竞争反应和交叉干扰，从而影响检测结果的准确性。未来可结合多功能识别界面设计、阵列式SERS基底及多变量数据分析方法，以克服这一挑战。

(3)AI与重金属离子SERS检测的深度融合。目前AI在SERS中的应用主要集中于光谱分类与浓度预测，但仍面临模型可解释性不足及泛化能力有限等问题。未来需发展具有更强泛化能力与可解释性的智能分析模型，并进一步拓展其在多组分、多形态重金属数据解析及特征自动提取等方面的应用，以提升复杂体系中重金属离子SERS检测的准确性与鲁棒性。

(4)此外，目前许多重金属离子的SERS检测依赖DNA、适配体或特异性配体等复杂分子修饰，这虽然提高了选择性，但也增加了基底制备和批次控制的难度。未来可探索对复杂分子修饰依赖更低的检测策略，例如利用半导体、二维材料或化学活性敏感层与目标离子的直接相互作用，通过界面电荷转移、化学键变化或固态相转变产生可识别的拉曼信号。将化学增强与等离激元增强相结合，也有望在提高信号强度的同时，利用材料本身的化学响应实现选择性检测。

另外，SERS技术本身仍存在一些共性问题，例如检测标准化程度不高以及结果跨平台可比性有限等。解决这些共性问题，将为重金属离子的高灵敏、高选择性SERS检测提供重要的技术支撑。

参考文献:

[1] 唐雄伟. 重金属离子检测方法的研究进展 [J]. 天津化工, 2023, 37(S2): 45-48.
Tang Xiongwei. Research progress on detection methods for heavy metal ions[J]. Tianjin Chemical Industry, 2023, 37(S2): 45-48.

[2] Guo Wenfei, Zhang Chuanxiang, Ma Tingting, et al. Advances in aptamer screening and aptasensors' detection of heavy metal ions[J]. Journal of Nanobiotechnology, 2021, 19(1): 166.

[3] Xu Guangda, Song Peng, Xia Lixin. Examples in the detection of heavy metal ions based on surface-enhanced Raman scattering spectroscopy[J]. Nanophotonics, 2021, 10(18): 4419-4445.

[4] Lin Chenglong, Li Yanyan, Peng Yusi, et al. Recent development of surface-enhanced Raman scattering for biosensing[J]. Journal of Nanobiotechnology, 2023, 21(1): 149.

[5] Bao Haoming, Leong S X, Chen J R T, et al. Advancing energy systems with in-situ and operando surface-enhanced Raman scattering spectroscopy[J]. CCS Chemistry, 2024, 6(6): 1403-1421.

[6] Yi Jun, You Enming Hu Ren, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a half-century historical perspective[J]. Chemical Society Reviews, 2025, 54(3): 1453-1551.

[7] 李君, 程秀兰, 吕朋雨, 等. 基于负载金纳米颗粒的 TiO_2 纳米线的SERS基底 [J]. 功能材料与器件学报, 2014, 20(1): 1-6.
Li Jun, Cheng Xiulan, Lyu Pengyu, et al. A SERS substrate based on TiO_2 nanowires coated with Au nanoparticles[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2014, 20(1): 1-6.

[8] Chisanga M, Masson J F. Machine learning–driven SERS nanoendoscopy and optophysiology[J]. Annual Review of Analytical Chemistry, 2024, 17: 313-338. [

[9] Tan E X, Nguyen L B T, Jin Yubin, et al. SERS

cheminformatics: opportunities for data-driven discovery and applications[J]. ACS Central Science, 2025, 11(11): 2034-2052.

[10] Tan E X, Leong Y X, Lim S H, et al. Chemistry-informed recommender system to predict optimal molecular receptors in SERS nanosensors[J]. Nature Communications, 2025, 16: 7095.

[11] Geddis A, Williams H, Bashir S, et al. Artificial intelligence and machine learning for plasmonic and surface-enhanced sensing[J]. Chemical Society Reviews, 2026, 55(6): 3599-3644.

[12] Cheng Mingyu, Chen Xinyi, Zhang Jinglan, et al. Closing the loop in next-generation sensing through shadow sphere lithography, plasmonics, and artificial intelligence[J]. Chemical Society Reviews, 2025, 54(21): 9876-9920.

[13] Zheng Xinlu, Ye Ziwei, Akmal Z, et al. Recent progress in SERS monitoring of photocatalytic reactions[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53(2): 656-683.

[14] 马子为, 肖远辉, 金浩, 等. 表面增强拉曼光谱的增强机理及等离激元光电化学反应[J]. 中国科学: 化学, 2024, 54(10): 1782-1799.
Ma Ziwei, Xiao Yuanhui, Jin Hao, et al. Enhancement mechanism of surface-enhanced Raman spectroscopy and plasmon photoelectrochemical reactions[J]. Scientia Sinica Chimica, 2024, 54(10): 1782-1799.

[15] Lu Yanyan, Yuan Xuzhou, Jia Cuiping, et al. Self-assembled bifunctional copper hydroxide/gold-ordered nanoarray composites for fast, sensitive, and recyclable SERS detection of hazardous benzene vapors[J]. Nanomaterials, 2023, 13(13): 2016.

[16] Lim S H, Nguyen L B T, Tan E X, et al. Unlocking the full potential of SERS: merging direct and indirect approaches for enhanced analysis of multiplex plasticizer analogs in matrices[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(40): e202507156.

[17] Lu Yanyan, Qiao Yu, Bao Haoming, et al. Machine learning-driven surface plasmon-enhanced dual spectroscopies improve recognition and real-time monitoring of hazardous chemicals[J]. Analytical Chemistry, 2025, 97(15): 8537-8544.

[18] Zhu Shuyi, Xu Shuai, Guo Yujing, et al. Defect damping-enhanced plasmonic photothermal conversion[J]. ACS Nano, 2023, 17(11): 10300-10312.

[19] Ma Hao, Pan Siqi, Wang Weili, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy: current understanding, challenges, and opportunities[J]. ACS Nano, 2024, 18(22): 14000-14019.

[20] Gu Xin, Trujillo M J, Olson J E, et al. SERS sensors: recent developments and a generalized classification scheme based on the signal origin[J]. Annual Review of Analytical Chemistry, 2018, 11(1): 147-169.

[21] Sun Zhenli, Du Jingjing, Lyu Bo, et al. Satellite Fe_3O_4@SiO_2-Au SERS probe for trace Hg^{2+} detection[J]. RSC Advances, 2016, 6(77): 73040-73044.

[22] Li Jia, Peng Wei, Wang An, et al. Highly sensitive and selective SERS substrates with 3D hot spot buildings for rapid mercury ion detection[J]. Analyst, 2023, 148(17): 4044-4052.

[23] Siddiqui S, Niazi J H, Qureshi A. Mn_3O_4-Au nanozymes as peroxidase mimic and the surface-enhanced Raman scattering nanosensor for the detection of hydrogen peroxide[J]. Materials Today Chemistry, 2021, 22: 100560.

[24] Bi Ning, Sun Lixiao, Hu Meihua, et al. Highly sensitive detection of mercury(II) based on colorimetric-SERS dual signal recognition strategy[J]. Chemical Engineering Science, 2025, 309: 121510.

[25] Yang Yuanjiao, Wu Shan, Chen Yunlong, et al. Surface-enhanced Raman scattering sensing for detection and mapping of key cellular biomarkers[J]. Chemical Science, 2023, 14(45): 12869-12882.

[26] Guo Na, Xu Guangda, Zhang Qijia, et al. AgNPs functionalized with dithizone for the detection of Hg^{2+} based on surface-enhanced Raman scattering spectroscopy[J]. Plasmonics, 2022, 17(4): 1419-1426.

[27] Du Xiaoyu, Guo Na, Xu Guangda, et al. SERS sensor for Cu^{2+} detection based on etching reactions[J]. Plasmonics, 2024, 19(4): 2119-2128.

[28] Zhao Yubin, Yamaguchi Y, Ni Yi, et al. A SERS-based capillary sensor for the detection of mercury ions in environmental water[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 233: 118193.

[29] Zhao Longyun, Gu Wei, Zhang Cuiling, et al. In situ regulation nanoarchitecture of Au nanoparticles/reduced graphene oxide colloid for sensitive and selective SERS detection of lead ions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 465: 279-285.

[30] Park J, Chai K, Kim W, et al. Highly enhanced Hg^{2+} detection using optimized DNA and a double coffee ring effect-based

SERS map[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2024, 264: 116646.

[31] Zeng Yi, Ren Jiaqiang, Shen Aiguo, et al. Field and pretreatment-free detection of heavy-metal ions in organic polluted water through an alkyne-coded SERS test kit[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(41): 27772-27778.

[32] Wang Ting, Sheng Feiya, Wu Sijia, et al. A concave nanogap for ultrasensitive aptamer-based SERS detection and in situ imaging of heavy metal ions[J]. Analytical Chemistry, 2025, 97(42): 23516-23525.

[33] Teng Wanqing, Zhao Jing, Li Qi, et al. A DNAzyme-mediated signal amplification biosensor for ultrasensitive detection of lead ions based on SERS tags[J]. Sensors & Diagnostics, 2023, 2(1): 132-139.

[34] Tian Cheng, Zhao Lei, Zhu Jin, et al. Ultrasensitive detection of trace Hg^{2+} by SERS aptasensor based on dual recycling amplification in water environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 126251.

[35] Song Yuqi, Ma Zhiyuan, Fang Huichao, et al. Au sputtered paper chromatography tandem Raman platform for sensitive detection of heavy metal ions[J]. ACS Sensors, 2020, 5(5): 1455-1464.

[36] Zhao Xingjuan, Campbell S, El-Khoury P Z, et al. Surface-enhanced Raman scattering optophysiology nanofibers for the detection of heavy metals in single breast cancer cells[J]. ACS Sensors, 2021, 6(4): 1649-1662.

[37] Guselnikova O, Postnikov P, Erzina M, et al. Pretreatment-free selective and reproducible SERS-based detection of heavy metal ions on DTPA functionalized plasmonic platform[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 253: 830-838.

[38] Wang Qian, Cai Mingzhe, Ma Yafei, et al. Phenylboronic acid-functionalized ratiometric surface-enhanced Raman scattering nanoprobe for selective tracking of Hg^{2+} and CH_3Hg^+ in aqueous media and living cells[J]. Analytical Chemistry, 2024, 96(33): 13566-13575.

[39] 刘悦, 王惠琴, 张雨苗, 等. 表面增强拉曼光谱技术在水环境污染物检测中的研究进展 [J]. 环境化学, 2025, 44(2): 405-418.
Liu Yue, Wang Huiqin, Zhang Yumiao, et al. Research progress of surface-enhanced Raman spectroscopy for the detection of water environmental pollutants[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44(2): 405-418.

[40] Zhao Qian, Zhang Hongwen, Fu Hao, et al. Raman reporter-assisted Au nanorod arrays SERS nanoprobe for ultrasensitive detection of mercuric ion (Hg^{2+}) with superior anti-interference performances[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122890.

[41] McConnell E M, Nguyen J, Li Yingfu. Aptamer-based biosensors for environmental monitoring[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 434.

[42] Lu Yilin, Zhong Jie, Yao Guohua, et al. A label-free SERS approach to quantitative and selective detection of mercury (II) based on DNA aptamer-modified SiO_2@Au core/shell nanoparticles[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 258: 365-372.

[43] Su Guangxu, Hu Pan, Hu Junzheng, et al. Collapsed nanofingers by DNA functionalization as SERS platform for mercury ions sensing[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2023, 54(1): 6-12.

[44] Zhang Zhiyang, Liu Meichun, Wu Yanzhou, et al. SERS nanosensor for the detection of Ag(I) ions under high-chloride environment: breaking chloride masking effect[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6(24): 23585-23594.

[45] Jin Hao, Itoh T, Yamamoto Y S. Classification of La^{3+} and Gd^{3+} rare-earth ions using surface-enhanced Raman scattering[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2024, 128(13): 5611-5620.

[46] Bao Haoming, Zhang Hongwen, Fu Hao, et al. Ultrathin layer solid transformation-enabled-surface enhanced Raman spectroscopy for trace harmful small gaseous molecule detection[J]. Nanoscale Horizons, 2020, 5(4): 739-746.

[47] Bao Haoming, Zhang Hongwen, Zhou Le, et al. Ultrathin and isotropic metal sulfide wrapping on plasmonic metal nanoparticles for surface enhanced ram scattering-based detection of trace heavy-metal ions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(31): 28145-28153.

[48] Bao Haoming, Fu Hao, Zhou Le, et al. Rapid and ultrasensitive surface-enhanced Raman spectroscopy detection of mercury ions with gold film supported organometallic nanobelts[J]. Nanotechnology, 2020, 31(15): 155501.

[49] Ma Qilin, Yang Maosheng, Xu Guofu, et al. Engineered plasmonic copper (II) sulfide-wrapped polystyrene nanoparticles for spectroscopic detection of mercury ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 497: 139769.

[50] Bao Haoming, Motobayashi K, Ikeda K. Engineered

Au@CuO nanoparticles for wide-range quantitation of sulfur ions by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2022, 94(49): 17169-17176.

[51] Fu Hao, Liu Guangqiang, Bao Haoming, et al. Ultrathin hexagonal PbO nanosheets induced by laser ablation in water for chemically trapping surface-enhanced Raman spectroscopy chips and detection of trace gaseous H_2S[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(20): 23330-23339.

[52] 左方涛, 徐威, 赵爱武. 基于功能化 Fe_3O_4@Ag 纳米粒子快速检测 Hg^{2+}的 SERS 方法 [J]. 化学学报, 2019, 77(4): 379-386.

Zuo Fangtao, Xu Wei, Zhao Aiwu. A SERS approach for rapid detection of Hg^{2+} based on functionalized Fe_3O_4@Ag nanoparticles[J]. Acta Chimica Sinica, 2019, 77(4): 379-386.

[53] Gu Xuefang, Ning Xiaofeng, Fu Jin, et al. SERS-based mercury ion “on-off”dual-mode sensor using a silver cavity array substrate[J]. Talanta, 2026, 298: 129033.

[54] Guo Xiaoyu, Chen Fu, Wang Feng, et al. Recyclable Raman chip for detection of trace Mercury ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124528.

[55] Yang Bo, Wang Ye, Jin Sila, et al. Ag-decorated polymer chip for the determination of the respective concentrations of TTD and Hg^{2+} by surface-enhanced Raman scattering[J]. Analyst, 2022, 147(4): 597-603.

[56] Srivastava S, Wang Wei, Zhou Wei, et al. Machine learning-assisted surface-enhanced Raman spectroscopy detection for environmental applications: a review[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(47): 20830-20848.

[57] Li Juan, Wang Xinghong, Tang Jiaxi, et al. Fingerprinting and differentiation of landfill leachate and domestic sewage in surface water with machine learning based surface enhanced Raman spectroscopy[J]. ACS ES&T Water, 2024, 4(3): 1146-1154.

[58] Guo Shuxia, Popp J, Bocklitz T. Chemometric analysis in Raman spectroscopy from experimental design to machine learning–based modeling[J]. Nature Protocols, 2021, 16(12): 5426-5459.

[59] dos Santos D P, Sena M M, Almeida M R, et al. Unraveling surface-enhanced Raman spectroscopy results through chemometrics and machine learning: principles, progress, and trends[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2023, 415(18): 3945-3966.

[60] 王佳琪, 徐蔚青, 徐抒平. 表面增强拉曼光谱技术结合机器学习方法在生物医学领域应用的最新进展 [J]. 光散射学报, 2024, 36(1): 1-15.

Wang Jiaqi, Xu Weiqing, Xu Shuping. Recent advances in surface-enhanced Raman spectroscopy(SERS) combined with machine learning algorithms in biomedical fields[J]. The Journal of Light Scattering, 2024, 36(1): 1-15.

[61] Wei Hong, Huang Yixin, Santiago P J, et al. Decoding the metabolic response of *Escherichia coli* for sensing trace heavy metals in water[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2023, 120(7): e2210061120.

[62] Shaban M, Galaly A R. Highly sensitive and selective in-situ SERS detection of Pb^{2+}, Hg^{2+}, and Cd^{2+} using nanoporous membrane functionalized with CNTs[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 25307.

[63] Fang Guoqiang, Hasi W, Sha Xuanyu, et al. Interfacial self-assembly of surfactant-free Au nanoparticles as a clean surface-enhanced Raman scattering substrate for quantitative detection of As^{5+} in combination with convolutional neural networks[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2023, 14(32): 7290-7298.

[64] Yang Zihan, Li Junmeng, Zuo Lingming, et al. Collaborative estimation of heavy metal stress in wheat seedlings based on LIBS-Raman spectroscopy coupled with machine learning[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2023, 38(10): 2059-2072.

[65] Park S, Lee J, Khan S, et al. Machine learning-based heavy metal ion detection using surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Sensors, 2022, 22(2): 596.

[66] Li Fan, Chao Shengmao, Wang Xueqing, 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.