

# Detección de Arsénico, Mercurio y Plomo en agua: un reto para la tecnología

Leticia Mariana del Carmen Pérez-Pérez\*, Adriana Báez-Rodríguez, Marcos Luna-Cervantes, Luis Zamora-Peredo

*Centro de Investigaciones en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, Ruiz Cortines 455, 94294, Boca del Río, Veracruz, México.*

*\*let\_mar9@hotmail.com*

## RESUMEN

*La contaminación por metales pesados en el agua, tales como; arsénico, plomo y mercurio, es un problema a nivel mundial, ya que esta contaminación existe debido a los procesos industriales e incluso de manera natural en la Tierra. En la actualidad los métodos convencionales para la detección de estos contaminantes llegan a ser costosos, se necesita de laboratorios especiales y no son portables. Sin embargo, con la ayuda de nanomateriales es posible realizar la detección de estos contaminantes incluso en pequeñas proporciones de forma más económica, sin tratamiento de muestras y puede ser portable. En este artículo, se revisan algunos avances más recientes para la detección de metales pesados en el agua utilizando nanopartículas metálicas. Además, identificaremos algunos proyectos que se desarrollan en el Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología de la UV que están enfocados al desarrollo de este tipo de nanotecnología.*

**Palabras clave:** metales pesados, nanomateriales, nanopartículas.

# Determination of As, Hg and Pb in water: a challenge for technology

Leticia Mariana del Carmen Pérez-Pérez\*, Adriana Báez-Rodríguez, Marcos Luna-Cervantes, Luis Zamora-Peredo

*Centro de Investigaciones en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, Ruiz Cortines 455, 94294, Boca del Río, Veracruz, México.*

*\*let\_mar9@hotmail.com*

## ABSTRACT

*Contamination in water by heavy metals, such as As, Hg and Pb, is a problem worldwide because these pollutants exist due to industrial activities and also occur naturally. Presently, conventional methods for the detection of these pollutants are expensive; special land-based analytical laboratories are required. However, using nanomaterials it is possible to detect even small concentrations of these contaminants more economically, without sample treatment, and with portable equipment. Herein, some recent advances for the detection of heavy metals in water using metallic nanoparticles are reviewed. In addition, information on some current projects focused on the development of this type of nanotechnology, led by the Center for Research in Micro and Nanotechnology of the Universidad Veracruzana, is given.*

**Keywords:** *heavy metals, nanomaterials, nanoparticles.*

## I. Importancia de la detección de arsénico, mercurio y plomo.

La contaminación ambiental se ha convertido en un problema para la sociedad del siglo XXI, ocasionado por el aumento en concentraciones de **metales pesados**, compuestos químicos, hidrocarburos aromáticos, entre otros [1].

Actualmente la contaminación en el agua por metales pesados (ejemplos en la Figura 1), es uno de los problemas ambientales que preocupa a la sociedad, ya que son transportados al medio ambiente a través de actividades mineras, procesos industriales [2] y se encuentran de manera natural en la Tierra, no son biodegradables y pueden acumularse en la cadena alimentaria, lo que representa una amenaza para el medio ambiente y la salud humana. En la Figura 2, se muestra un esquema representando la exposición de los metales pesados producidos por las actividades mencionadas anteriormente.

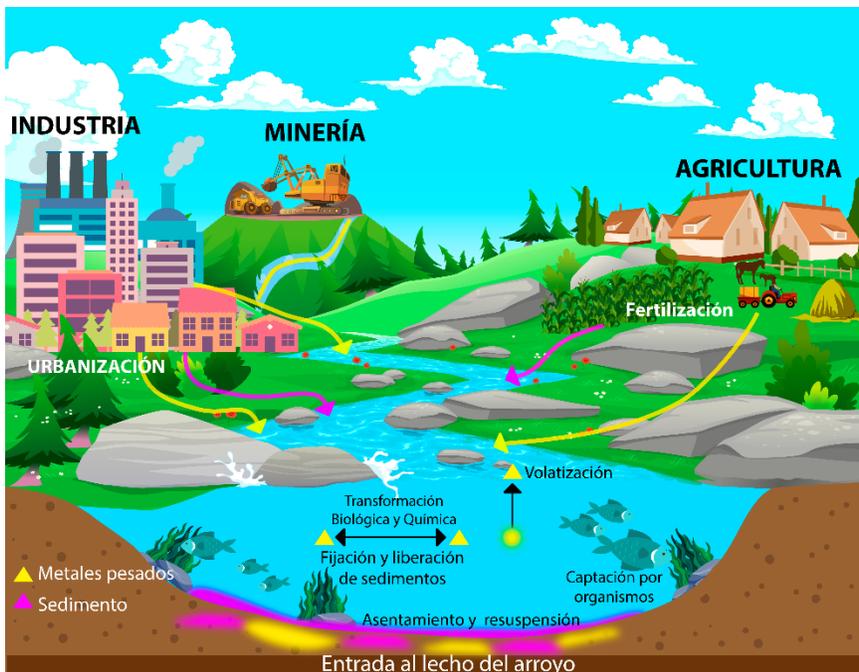


Figura 2. Cadena de contaminación por metales pesados en el agua.

La exposición a ellos, incluso en pequeñas cantidades, ocasiona problemas en la salud de los seres vivos. La Figura 3, representa la contaminación del agua por mercurio, debido a

### Metales pesados

Componentes tóxicos y venenosos que se encuentran de forma natural en la corteza de la Tierra, cuya densidad es cinco veces mayor que la del agua.



Figura 1. Ejemplo de metales pesados [3].

### Trazas

Elemento presente en una muestra que posee una medida de concentración menor de 100 partes por millón.

emisiones volcánicas, mineras e industriales. Los metales pesados como mercurio (Hg), arsénico (As) y plomo (Pb) son altamente tóxicos y cancerígenos incluso a nivel de trazas [4]. Pueden afectar el sistema nervioso ( $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ) [5]; riñones o hígado ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) [6]; piel, huesos y dientes ( $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ) [6] y ocasionar enfermedades como, cáncer y problemas cardiovasculares ( $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Hg^{2+}$ ) [7]. En la Figura 4, se puede observar las afectaciones que pueden provocar los metales pesados en algunas zonas del cuerpo humano.

Debido a los daños que estos contaminantes causan, diversas instituciones se han encargado de realizar estudios y estipular límites de detección permisibles para el agua potable. En la Tabla 1, se muestran estos límites dados por Organización Mundial de la Salud (OMS y la Agencia de Protección Ambiental (EPA) con base en datos de toxicidad y estudios científicos [6], los resultados reportados, en la Tabla 1, se presentan en partes por millón (ppm). Esta unidad de medida se refiere a la cantidad de unidades de la sustancia que hay por cada millón de unidades del conjunto.

Tabla 1. Límites permisibles en partes por millón (ppm) de algunos metales pesados, dados por la OMS y EPA. (Tomado de [6]).

Metal	OMS (ppm)	EPA (ppm)
Ni	0.07	0.04
Cu	2	1.3
Zn	3	5
Cd	0.003	0.005
Hg	0.001	0.002
Pb	0.010	0.015
As	0.010	0.010

Cada elemento tiene su historia y su propia trayectoria en el medio ambiente, incluso sus propias consecuencias en la salud de los humanos.

## A. Mercurio

El mercurio es liberado en el medio ambiente a partir de fuentes antropogénicas, como lo son; la minería, incineración de desechos sólidos y actividades naturales como; emisiones

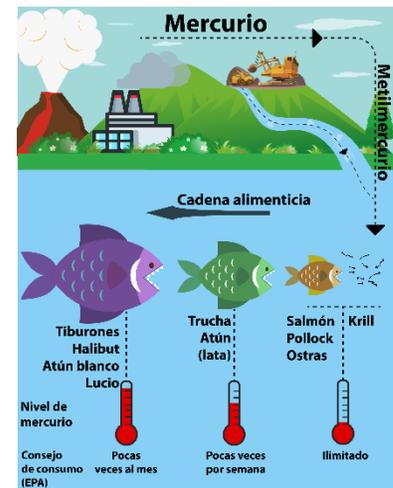


Figura 3. Cadena alimenticia de peces contaminados por mercurio. Se representa de manera esquemática, como el mercurio es transportado al agua. El pez más pequeño se alimenta de algas contaminadas de mercurio; siguiendo con la cadena alimenticia, el segundo pez come el primer pez contaminado y se incrementa la contaminación, se observa como el tercer pez al comer los dos peces contaminados, incrementa su nivel de mercurio, por lo tanto, se puede concluir que la contaminación a pesar de presentarse en proporciones pequeñas, se acumula.

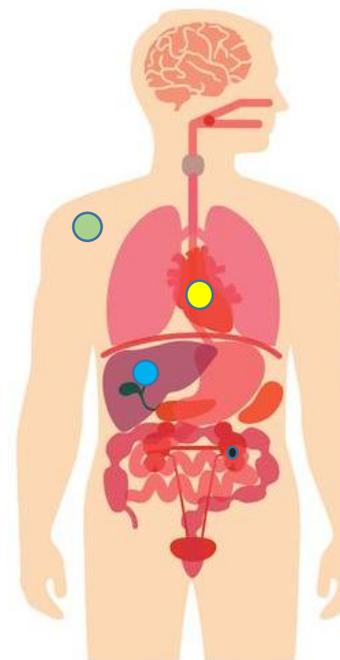
volcánicas y oceánicas. En el año 2017, científicos de la Universidad Tecnológica de Queensland (QUT) reportaron que aún en concentraciones muy bajas, el Hg tiene efectos altamente tóxicos y nocivos para el medio ambiente y los seres humanos. La exposición a este metal puede provocar daño cerebral, insuficiencia cardíaca, anemia, daño renal y trastornos del sistema nervioso. Debido a su abundancia, estabilidad y buena solubilidad en agua, es acumulado, en humanos y otros organismos vivos a través de la ingestión de agua contaminada [8].

## B. Arsénico

En el trabajo realizado en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Instituto, en el Politécnico Nacional, Unidad Irapuato, en el año 2017, por los autores Sergio Abraham Covarrubias y Juan José Peña Cabriales, se reporta que el arsénico se puede presentar en variantes orgánicas, producidas por acción del metabolismo de microorganismos, plantas y mamíferos [9]. Este contaminante es común en aguas superficiales y subterráneas en todo el mundo [10]. La Organización Mundial de la Salud (OMS), recomienda un límite de 0.01 ppm en agua potable, sin embargo, por ser una concentración baja, es difícil su medición. Algunos de los síntomas que se manifiestan debido a la ingestión crónica de arsénico son: cambios en la coloración de la piel, fallas renales, efectos neurológicos, enfermedades cardiovasculares, esterilidad, cáncer en piel, pulmones, hígado y riñones [9].

## C. Plomo

El plomo, es otro de los metales de estudio de interés. En el año 2017, reportan que el plomo se encuentra presente en la corteza terrestre de forma natural y en pequeñas cantidades (0.002 %). La OMS menciona, que no existe un nivel de exposición que pueda considerarse seguro, por lo que, al estar en contacto con este elemento puede ocasionar una serie de efectos adversos a la salud, que incluyen daño cerebral severo e incluso la muerte. Las principales fuentes de emisión de plomo al ambiente son la fundición y el procesamiento de metales, el



- Piel → Níquel, cobre, cadmio y cromo.
- Sistema cardiovascular → Cobre, cadmio, mercurio y plomo.
- Hígado → Cobre, cadmio, mercurio y plomo
- Riñón → Cobre, cadmio, mercurio y plomo.

Figura 4. Ejemplos de zonas de afectación en el cuerpo humano, ocasionados por metales pesados [11].

reciclado de baterías ácidas de plomo, la minería y contaminación de la atmósfera debido al uso de gasolinas con plomo [9].

## II. Métodos convencionales de detección

Los métodos convencionales para la medición de metales pesados incluyen la espectrometría de absorción atómica [12], la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y espectroscopía ultravioleta-visible [4]. Aunque estas técnicas son altamente sensibles y selectivas, requieren una tediosa preparación de muestras y procedimientos de calibración, instrumentos costosos y personal profesional. Además, no pueden usarse como dispositivos portátiles para la detección in situ [4].

Existen empresas dedicadas a la detección de estos contaminantes, tal es el caso de la empresa HACH. Esta empresa realiza análisis fotométrico de metales pesados mediante una solución llamada Crack Set LCW902, esta solución contiene un ácido, agente oxidante y solución tampón. Este análisis necesita de diversos pasos para la preparación de la muestra y así poder realizar la detección, dichos pasos consisten en; homogeneizar la muestra turbia para tener garantía de que los contenidos se encuentran distribuidos; ajuste de pH para comprobar que no se han precipitado los hidróxidos; digestión de la muestra con el Crack Set LCW902, adecuado para la digestión de plomo, cadmio, hierro, cobre, níquel y zinc.

### A. Espectroscopía de absorción atómica

La Espectroscopía de Absorción Atómica tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos está determinada por la ley de Beer, que relaciona esta pérdida de poder radiante,

#### Antropogénica

Efecto ambiental provocado por la acción del hombre, a diferencia de las causas naturales sin influencia humana.

#### Espectroscopía

Observación y estudio del espectro, o registro que se tiene de una especie tal como una molécula, un ion o un átomo, cuando estas especies son excitadas por alguna fuente de energía.

con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbentes. En la Figura 5, se muestra un Espectroscopio de Absorción Atómica.

Se presenta en la Figura 6, un esquema del funcionamiento de este método, donde inicia con una fuente de radiación (Light source) necesaria para efectuar una transición en los átomos del elemento analizado. En la siguiente fase, se tiene un nebulizador, que, por aspiración de la muestra líquida, forma pequeñas gotas para una atomización más eficiente. Después se tiene a un quemador, en el cual por efecto de la temperatura alcanzada en la combustión y por la reacción de combustión misma, se favorezca la formación de átomos a partir de los componentes en solución, el siguiente componente, es un monocromador capaz de separar la radiación de longitud de onda que entran al sistema y por último, un sistema de lectura en el cual la señal de intensidad de corriente, sea convertida a una señal que el operario pueda interpretar [14].

## B. Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

La Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) proporciona información en una gran variedad de muestras. El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización a presión atmosférica que junto a un espectrómetro de masas (MS) a vacío, constituye el equipo de ICP-MS (figura 7). La muestra líquida es vaporizada y ionizada gracias a un plasma de Argón. Los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados [16]. Es posible determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza, partiendo de muestras en disolución acuosa. Por lo tanto, esta técnica no es utilizada para muestras sólidas o muestras que se encuentren adheridas a sustratos. También para llevarse a cabo, necesita de instrumentos como lo son una bomba peristáltica para transportar la muestra hasta otro equipo llamado nebulizador donde la muestra se convierte en aerosol, dicho aerosol es transportado a la parte de ionización,

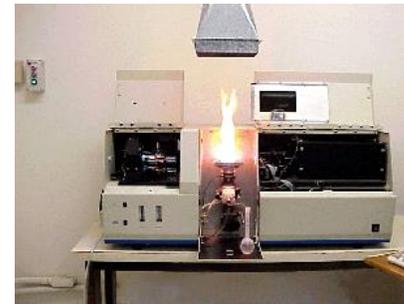


Figura 5. Espectroscopio de absorción atómica [13].

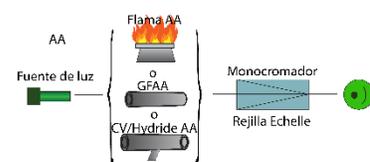


Figura 6. Esquema de la técnica Espectroscopía de absorción atómica [15]

que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. A continuación, un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra. Los pasos mencionados, se presentan en la Figura 8.

### C. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).

En el método de espectroscopia ultravioleta y visible (Uv-Vis), se pueden medir 3 propiedades que derivan de la interacción de la materia con la parte del espectro electromagnético ( $190 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ ). Estas propiedades son la absorbancia, la emisión de luz, así como la fluorescencia, las cuales, en las condiciones experimentales adecuadas y en ausencia de problemas externos, presentan una relación lineal con la variación de la concentración [19]. Es una técnica versátil y capaz de detectar casi cualquier molécula. Pasa luz a través de una muestra y como resultado se obtiene la estructura química de la molécula. Esta técnica es utilizada para cuantificar la cantidad de ADN o proteínas en una muestra, y para análisis de aguas. Por lo general, UV-Vis no es la técnica de espectroscopia más sensible, debido a que no se absorbe mucha luz. Para que funcione, un Espectroscopio UV-Vis (figura 9) debe estar calibrado y las celdas donde se introduce la muestra completamente limpia, de lo contrario el resultado no será satisfactorio. Por último, se deben realizar cálculos correspondientes para determinar el resultado final. [20]. La Figura 10, muestra un esquema del funcionamiento del Uv-Vis.



Figura 7. Espectroscopio de Masa de plasma acoplado inductivamente.[17]

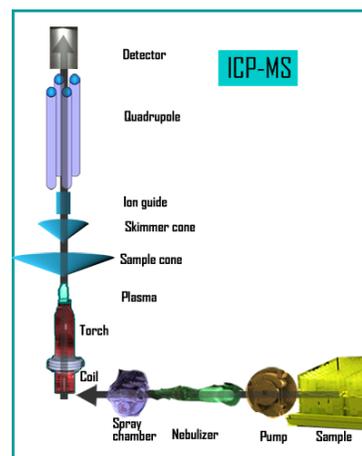


Figura 8. Esquema del funcionamiento del método, Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) [18].

### III. Sustrato SERS para detección de metales pesados en el agua

Como ya se revisó, las técnicas convencionales para la medición de los contaminantes son un poco tediosas de realizar, ya que requieren equipos costosos, de preparación química de las muestras y que solo se pueden hacer en laboratorios especializados. El principal problema que se debe superar es como determinar concentraciones muy bajas.

Una de las alternativas que se ha propuesto en los últimos años es la técnica de Espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS, *por sus siglas en inglés*: Surface-Enhanced Raman Scattering), la cual es capaz de dar información de la composición química de un material al ser excitado por un láser. En esta técnica se utilizan nanopartículas (NP) metálicas, usualmente de oro o plata, que se distribuyen en una superficie plana o en una superficie con nanoestructuras, como en la Figura 11 y 12 donde se ilustran NP en nanotubos y nanohojuelas, respectivamente. Con ayuda de otro compuesto orgánico, como las enzimas, se puede enlazar a los iones metálicos que queremos detectar a dichas NP y cuando el láser incide en ellas, entonces los electrones de las NP interactúan con la onda electromagnética (lo que se conoce como plasmones superficiales) de manera que se amplifica la señal Raman que nos dará información de la presencia de los metales pesados.

Científicos de diversas universidades, han realizado proyectos donde, emplean nanopartículas para la detección de metales pesados en el agua. Por ejemplo, en el Instituto Yantai de Investigación de la Zona Costera de China [23], los investigadores detectaron una concentración de 0.76 ppb (ppb = partes por billón) de arsénico mediante nanopartículas de plata funcionalizadas con un compuesto orgánico, lo que indica que la técnica SERS es una excelente alternativa como herramienta de detección. Por otra parte, en el Centro de Investigación de Ciencias Eco-Ambientales, en Beijing, se estudió la detección de Cromo en el agua. Fabricaron nanopartículas de hierro recubiertas de plata y aplicaron la técnica SERS, detectaron concentraciones de Cromo entre 0.05 ppm a 0.1 ppm [24]. Otro metal pesado de interés en el Centro de Investigación de Ciencias Eco-Ambientales es el arsénico. Bekana *et al.*, [25]



Figura 9. Espectroscopio de Ultravioleta y Visible [21].



Figura 10. Esquema del funcionamiento de la técnica Uv-Vis. Observando la imagen, inicia de la parte izquierda con una lámpara de Xenón, la cual emite un haz de luz a la cubeta de cuarzo, esta cubeta contiene la muestra, la luz pasa mediante un detector, de ahí, se dispersa el haz de luz y por último, se visualizan los resultados en una Pc. [22].

reporta que es posible detectar arsénico mediante un sustrato de trióxido de hierro sintetizado mediante oxidación térmica, mediante esa síntesis, crecieron nano hojuelas. El sustrato fue decorado con nanopartículas de plata. Mediante la técnica SERS, comprobaron la alta sensibilidad del sustrato para la detección de arsénico con un límite de 0.0015 ppm, que es mucho menor del límite permisible (0.01 ppm).

La técnica SERS tiene el atractivo adicional que es su portabilidad, es decir, existen en el mercado equipos compactos que son espectrómetros Raman de campo y que pueden ser llevados a cultivos, ríos u otros lugares remotos, donde se pueden hacer exploraciones sobre los contaminantes.

En la actualidad, en el Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, (<http://www.revistamcyn.mx/>), los estudiantes de Maestría y Doctorado, realizan proyectos de fabricación de sustratos nanoestructurados de óxidos metálicos, como el óxido de Zinc, óxido de Titanio, óxido de Cobre y óxido de Hierro y nanopartículas de plata, con la finalidad de enfocar los trabajos a diversas aplicaciones, como lo son la construcción de Biosensores médicos y detectar diversos tipos de contaminantes, tanto en agua, como en alimentos. Actualmente trabajo en el desarrollo de un sustrato de óxido de Hierro III y la fabricación de nanopartículas de plata. El sustrato y las nanopartículas, serán enlazadas, para su posterior aplicación la cual consistirá en la detección en pequeñas cantidades de Mercurio, Plomo y Arsénico en el agua utilizando la técnica SERS, incluso detectar concentraciones menores a las que se pueden detectar con los métodos convencionales, como se ha reportado en la literatura. Con lo anterior se pretende llegar al objetivo de detectar la mayor cantidad de metales pesados en el agua y en un futuro poder extender este campo de estudio a otro tipo de fluidos como lo son; la sangre y saliva, incluso la detección de enfermedades, como el cáncer.

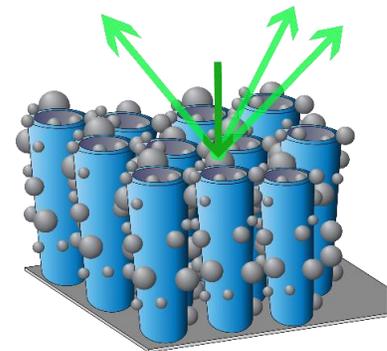


Figura 11. Sustrato SERS de óxido metálico, con nanotubos decorados con nanopartículas de plata. La base es un óxido metálico, donde crecen nanoestructuras (en este caso nanotubos). Los nanotubos son decorados con nanopartículas de plata. Se observa la incidencia de un láser y con la ayuda del campo eléctrico que tienen las nanopartículas en su superficie, la señal Raman es intensificada.

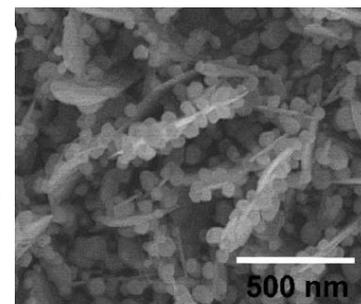


Figura 12. Nanohojuelas de trióxido de hierro, decoradas con nanopartículas de plata. Tomado de [25].

## Referencias

- [1] Reyes-Roa Y. C., Sistema portable de pretratamiento para asistir nanosensores con capacidad de detección y cuantificación in situ de contaminantes en muestras de agua, tesis de maestría, Pontificia Universidad Javeriana, Instituto Geofísico, Facultad de Ingeniería, 2014.
- [2] Keil, D. E., Berger, J. & McMillin, A. G. Testing for Toxic Elements: A Focus on Arsenic, Cadmium, Lead, and Mercury. *Labmedicine*. Vol. 42, 12 pp.735-742, 2011.
- [3] [https://www.ecured.cu/Metales\\_pesados](https://www.ecured.cu/Metales_pesados). Consultado el 16 de Octubre del 2018.
- [4] Li, M., Hoglei G., Israa A.-O. and Nianqiang W. Nanostructured Sensors for Detection of Heavy Metals: A Review. *ACS Sustainable Chem. Eng.* Vol. 1, 713–723, 2013.
- [5] Sarfo, D. K., Izake, E. L., O’Mullane, A. P. & Ayoko G. A. Molecular recognition and detection of Pb (II) ions in water by aminobenzo-18-crown-6 immobilised onto a nanostructured SERS substrate. *Sensors and Actuators B*. 255 pp. 1945–1952, 2018.
- [6] Aragay, G., Pons, J. & Merkoçi, A. Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection. *Chem. Rev.* Vol. 111, pp. 3433–3458, 2011.
- [7] Jun Y., et al., SERS-Active Nanoparticles for Sensitive and Selective Detection of Cadmium Ion (Cd<sup>2+</sup>), *Chem. Mater*, Vol 23, pp 4756-4764, 2011.
- [8] Sarfo D.K., et al., Rapid detection of mercury contamination in water by surface enhanced Raman spectroscopy, *RSC*, Vol. 7, pp. 21567-21575, 2017.
- [9] Covarrubias S. A. y Peña J. J. Contaminación ambiental por metales pesados en México: problemática y estrategias de fitorremediación, *Especial Biotecnología e ingeniería ambiental*, vol 33, 7-21, 2017.
- [10] Kumorowickz I. and Baralkiweiz D. Determination of total arsenic and arsenic species in drinking water, surface water, wastewater, and snow from Wielkopolska, Kujawy-Pomerania, and Lower Silesia provinces, Poland, *Environ Monit Assess*, 188, 2016.
- [11] <https://www.unprofesor.com/ciencias-naturales/organos-internos-del-cuerpo-humano-lista-completa-1662.html>. Consultado el 18 de Octubre del 2018.
- [12] Vázquez-González M. and Carrillo-Carrion C. Analytical strategies based on quantum dots for heavy metal ions detection. *Biomedical Optics*, Vol. 19 (10), pp. 101503-1 – 101503-12, 2014.
- [13] <https://materialesdeingenieriaecar.wordpress.com/2012/02/20/ensayos-de-espectrofotometria-de-absorcion-atomica/>. Consultado el 16 de Octubre del 2018.
- [14] Facultad de Ciencias Químicas, Espectrometría de absorción atómica. *Lectura No. 9*.
- [15] [https://www.photonics.com/Articles/Diving\\_Down\\_Detection\\_Limits/a18132](https://www.photonics.com/Articles/Diving_Down_Detection_Limits/a18132). Consultada el 24 de septiembre del 2018.
- [16] <http://laboratorioteccasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectroscopade-plasma-icp-ms>. Consultado el 23 de septiembre del 2018.
- [17] <http://kromat.hu/Agilent-7800-ICP-MS-Rendszer>. Consultado el 26 de Octubre del 2018.
- [18] <https://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-ms/>. Consultado el 26 de Octubre del 2018.
- [19] Millán F. Métodos espectroscópicos UV visible para análisis molecular y elemental, 2016.
- [20] JoVE Science Education Database. “ Fundamentos de la química analítica. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)”. JoVE, Cambridge, MA, (2018). <https://www.jove.com/science-education/10204/espectroscopia-ultravioleta-visible-uv-vis?language=Spanish>. Consultado el 23 de septiembre del 2018.
- [21] [https://www.myminstrumentostecnicos.com/sitio/productos\\_mo.php?it=5776](https://www.myminstrumentostecnicos.com/sitio/productos_mo.php?it=5776). Consultado el 17 de Octubre del 2018.
- [22] <https://www.quiminet.com/articulos/accelere-sus-mediciones-con-los-espectrofotometros-fastrack-para-uv-vis-4153241.htm>. Consultado el 17 de Octubre del 2018.
- [23] Li, J., Chen, L., Lou, T. & Wang., Y. Highly Sensitive SERS Detection of As<sup>3+</sup> Ions in Aqueous Media using Glutathione Functionalized Silver Nanoparticles. *American Chemical Society*. 3, pp. 3936–3941, 2011.
- [24] Du, J. & Jing, C. Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag SERS substrate and its application in environmental Cr (VI) analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 358 pp. 54–61, 2011.
- [25] Bekana D., Liu., R., Li S., Lai., Y. & Liu., J. Facile fabrication of silver nanoparticle decorated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoflakes as ultrasensitive surface-enhanced Raman spectroscopy substrates. *Analytica Chimica Acta*. 1006, pp. 74-82, 2018.