

Development of Substrate for Detecting Pesticide Residues Based on SERS

Zhu Cheng*, Qin Ran, Jie Liu, Xing Deng, Bei Luo, Xiaodong Su[#]

College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing
Email: 1740301290@qq.com, [#]155194861@qq.com

Received: Apr. 8th, 2019; accepted: Apr. 30th, 2019; published: May 6th, 2019

Abstract

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) has been widely used for rapid and sensitive detection of pesticide residues in agricultural products with its characteristics of being fast, efficient, non-destructive and *in-situ*. The research of SERS substrate material is the key to the realization of pesticide residue detection. In this paper, the preparation methods of SERS substrates for pesticide residues in recent years are reviewed, including sol substrate, magnetic substrate, three-dimensional substrate, flexible substrate, single-layer film structure substrate and other special substrates. Finally, the suggestions on further study of SERS substrates are presented.

Keywords

Pesticide Residue, SERS, Substrate, Research Progress

用于检测农药残留的SERS基底的研究进展

成 祝*, 冉 琴, 刘 洁, 邓 星, 罗 蓓, 苏小东[#]

重庆科技学院化学化工学院, 重庆
Email: 1740301290@qq.com, [#]155194861@qq.com

收稿日期: 2019年4月8日; 录用日期: 2019年4月30日; 发布日期: 2019年5月6日

摘 要

表面增强拉曼散射(SERS)技术具有快速、高效、无损等特点而被广泛应用于农产品中农药残留的快速、灵敏检测。SERS基底材料的研究是实现农药残留检测的关键, 本文综述了近年来用于农药残留的SERS基底的制备方法, 包括溶胶基底、磁性基底、三维基底、柔性基底、单层膜结构基底以及其他特殊基底的特点, 并对SERS基底研究的未来发展方向进行了展望。

*第一作者。

[#]通讯作者。

关键词

农药残留, SERS, 基底, 研究进展

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

农药在防治作物的病虫害等方面有着不可替代的作用, 农药残留环境中对人类、野生动物和环境也构成了一定的风险[1]。当农药残留(以下称为农残)在人体内富集, 达到一定限量值时, 会导致内分泌紊乱、免疫机能失调甚至致癌等严重后果。

农药残留现有检测方法包括色谱法[2] [3] [4] [5]、光学分析方法[6] [7]和电化学方法[8] [9]。其中基于色谱的各种技术如气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、液相色谱-质谱联用(LC-MS)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)、薄层色谱技术(TLC)等[2] [3] [4] [5]已被广泛应用于检测农药残留。这些方法虽能提供较高的灵敏度和重复性, 但用色谱法检测农残, 需要经过复杂的样品前处理, 而且具有检测时间长、成本高等缺陷, 不适合现场检测。基于光谱技术的方法有表面增强拉曼光谱(SERS)、比色法等[6] [7]。比色法具有显色快、农药含有特殊结构等特点, 一般使用的比色剂为氯化钼, 而氯化钼价格较为昂贵, 增加了检测成本。电化学方法[8] [9]检测农药残留需要在检测过程中有电化学信号变化, 故能够检测的农药残留种类少, 且制备的电极具有专一性。表面增强拉曼散射法能够实现样品的无损、快速分析。

表面增强拉曼散射(SERS)技术是鉴别物质结构强有力的分析手段, 随着纳米技术、激光光源、微弱信号检测技术和计算机技术的发展, SERS 已经被广泛的应用于表面科学、生物分析、材料科学等领域。SERS 增强在很大程度上依赖于金属纳米结构中位置的光诱导电场, 与普通的拉曼信号相比, 它可以拉曼散射信号放大许多个数量级[10]。在对 SERS 的机理以及应用的研究当中, 都需要制备 SERS 增强基底, 增强基底制备的研究一直是 SERS 领域研究的热点和难点, 很多研究者致力于新型增强基底的研究。优异的 SERS 基底需要拥有高的增强因子、良好的信号重复性和一定的基底稳定性。

2. 农药残留检测基底的研究现状

表面增强拉曼光谱技术作为一种新兴的检测技术, 具有独特的优异性, 已有大量的研究将 SERS 技术应用于农药残留检测方面。能否高效地检测出低含量的农残, 关键是需要制备出优异的 SERS 活性基底, 既需要有很高的灵敏度, 又要有良好的稳定性和重复性。目前农药残留检测使用的 SERS 活性基底主要有溶胶基底、磁性基底、三维基底和柔性基底、单层膜结构基底以及其他特殊基底等, 见表 1。

2.1. 溶胶基底

目前, 用于农残检测的 SERS 活性基底有多种。其中, 金属溶胶制备方法最为简单、增强效果也好, 是 SERS 检测中最常用的 SERS 活性基底。李晓舟等[6]利用 NaBH_4 还原 AgNO_3 过程中加入 CaCl_2 和 NaCl 混合溶液, 使得生成的银粒子为 100 nm 左右, 将该溶胶用于有机磷农药甲拌磷、倍硫磷检测, 可以实现苹果样品中有机磷农药检测。刘晓琳等[11]制备了金核银壳纳米粒子($\text{Au}@\text{AgNPs}$)作为 SERS 基底, 用于检测苹果表面上的百草枯, 检测限为 1.3×10^{-7} mol/L。王斌等[12]通过柠檬酸三钠还原硝酸银溶液, 制备粒径均匀的银纳米颗粒, 银纳米颗粒作为 SERS 基底检测农药福美双, 检出限为 10^{-5} mol/L。Yan Kang

等[13]利用聚氨酯能够形成胶束,将纳米颗粒与分析物结合,使目标与金属表面紧密接触,制备了一种新型的高灵敏度亚稳态纳米粒子作为 SERS 增强基底,聚氨酯在挥发过程中可以大大提高 AgNPs 团聚体的稳定性,该方法再结合薄层色谱法可以比传统的 TLC-SERS 提高 1 个数量级的分析信号。将该方法用于水果表皮中混合杀虫剂噻苯达唑、三唑磷和磷脒,检出限分别为 0.02 mg/L、0.8 mg/L、0.6 mg/L。

Table 1. Substrate materials, test objects and sensitivity

表 1. 基底材料、检测对象及灵敏度

基底类别	基底材料	检测对象	灵敏度	参考文献
溶胶基底	NaBH ₄ 还原的银纳米粒子	甲拌磷	-	[6]
		倍硫磷	-	
	金核银壳纳米粒子	百草枯	1.3×10^{-7} mol/L	[11]
	柠檬酸三钠还原的银纳米颗粒	福美双	10^{-5} mol/L	[12]
		噻苯达唑	0.02 mg/L	
磁性基底	亚稳态银纳米粒子	三唑磷	0.8 mg/L	[13]
		磷脒	0.6 mg/L	
	银包覆 Fe ₃ O ₄ 微球	甲基对硫磷	10^{-6} mol/L	[14]
	Fe ₃ O ₄ /Ag 磁性复合材料	丙线磷	2×10^{-8} mol/L	[15]
	磁性-金属核壳纳米粒子	福美双	-	[16]
Fe ₃ O ₄ @Ag-PEI-Au@Ag 磁性微球		福美双	5×10^{-12} mol/L	[17]
		百草枯	10^{-10} mol/L	
三维基底	三维金纳米结构	2,4-D	10^{-6} mol/L	[21]
		水中三环唑	52.8 nmol/L	[22]
	银纳米立方	乙醇中福美双	41.6 nmol/L	
		对硫磷	5×10^{-8} mol/L	[23]
	福美双			
柔性基底	金纳米粒子-分子-金膜	甲基对硫磷	10^{-10} mol/L	[24]
		毒死蜱		
	类壁虎脚的 3D 纳米“触角”阵列	福美双	1.6 ng/cm ²	[25]
		甲基对硫磷	25 ng/cm ²	
		福美双	10^{-7} mol/L	
单层膜结构基底	银修饰的滤纸	对氧磷	-	[26]
		三唑磷	10^{-6} μg/L	
	三维壳聚糖泡沫	杀扑磷	10^{-7} μg/L	[27]
		水胺硫磷	10^{-7} μg/L	
		Au@Ag 核壳单层膜结构	乙基对氧磷	10^{-8} mol/L
其他特殊基底	Ag 纳米颗粒修饰的 APTMS 功能化的 ITO	甲基对硫磷	10^{-7} mol/L	[29]
		福美双	10^{-5} mol/L	[30]
	贵金属纳米颗粒胶体修饰的 PCR 密封膜	百草枯	10^{-6} mol/L	[31]
其他特殊基底	含碘的金包银核壳粒子	福美双	10^{-9} mol/L	[32]
	AuNS@mSiO ₂ @AgNP 粒子	福美双	10^{-9} mol/L	[32]
	银纳米颗粒修饰的锥形光纤	甲基对硫磷	10^{-7} mol/L	[1]
其他特殊基底	含金纳米粒子和银纳米立方体的光纤	甲基对硫磷	10^{-8} mol/L	[33]
		福美双	10^{-7} mol/L	[34]
	蠕虫状 Au-Ag 纳米链	福美双	10^{-7} mol/L	[34]

2.2. 磁性基底

磁性材料不仅有良好的磁分离特性，且有很好的富集作用。将磁性材料与贵金属复合后，使基底具备良好的信号增强作用，不仅可以提高检测灵敏度，对多种有机物进行特异性选择，还能利用磁场控制，组装具有更多“热点”的 SERS 活性基底。其中磁性 Fe_3O_4 运用最为广泛。

Liangbao Yang 等[14]将 CH_3COOAg 的前体与 Fe_3O_4 微球干混，然后在惰性气体(氩气)中加热，得到银包覆 Fe_3O_4 微球，以此为 SERS 基底检测甲基对硫磷，检出限为 10^{-6} mol/L，在磁场作用下可以实现基底的重复利用。袁荣辉等[15]先用共沉淀法合成 Fe_3O_4 纳米颗粒，再通过柠檬酸三钠还原 AgNO_3 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ 磁性复合材料，该磁性材料能够与溶液中的丙线磷形成吸附，通过磁性作用达到萃取富集的效果，对丙线磷的检测线为 2×10^{-8} mol/L，此外，该 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ 磁性复合材料对含硫有机磷农药有较好的富集作用，可以用于多种有机磷农药残留的检测。如刘娇等[16]利用磁性-金属核壳纳米粒子为 SERS 基底，将 HPLC 和 SERS 技术相结合，实现了 4,4-联吡啶和农药福美双混合物的定性以及半定量分析。Chongwen Wang 等[17]合成了一种新型的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag-PEI-Au@Ag}$ 磁性微球(图 1)，很容易形成 1.5 nm PEI 多孔夹层以容纳分子，并在内部 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ 核和外部装配的 Au@Ag 卫星之间创造足够的热点，增强系数(EF)约为 2.03×10^8 ，将该基底用于农药福美双和百草枯检测，其检测限分别低至 5×10^{-12} mol/L 和 10^{-10} mol/L。

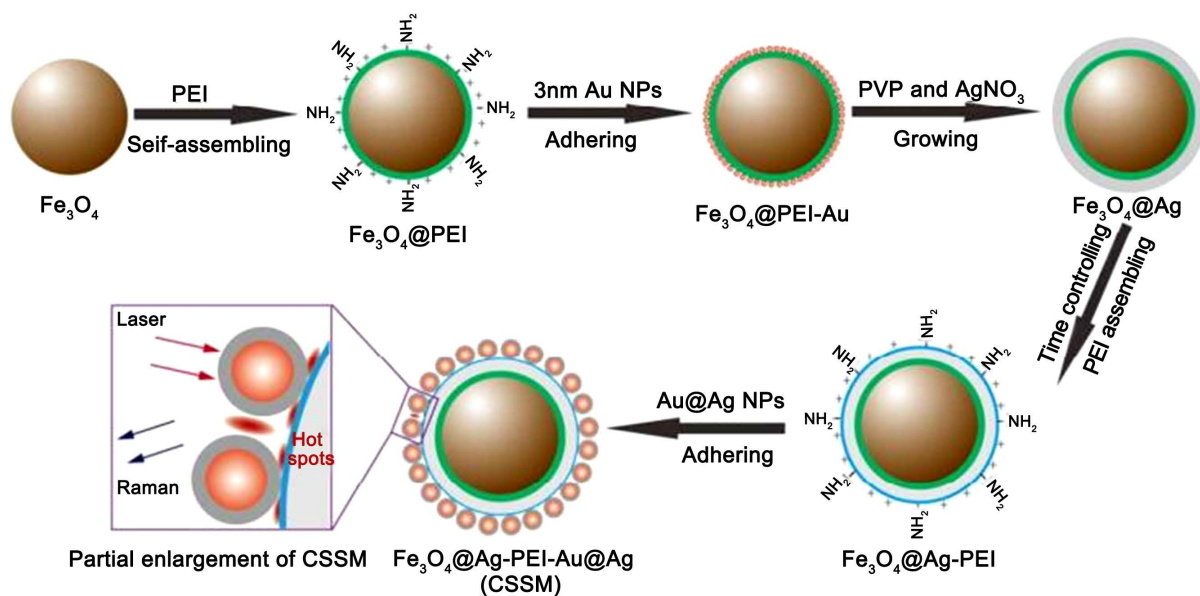


Figure 1. The synthesis procedure of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag-PEI-Au@Ag}$ [17]

图 1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag-PEI-Au@Ag}$ 的合成示意图[17]

2.3. 三维基底

三维 SERS 衬底具有优异的表面增强拉曼散射(SERS)性能，是当前 SERS 衬底研究的热点和难点。三维结构通常具有大的比表面积和特殊光学性质。特殊的三维网状结构造成更多分子吸附[18]，带来的有效光反复多次散射。另一方面，结构上的规则和重复性也有利于散射信号的增强[19] [20] [21]，易于产生更多的“热点”。宫廷媛等[21]通过静电自组装的方法成功制备了三维金纳米结构，并利用该结构对如 2,4-D 等常见的农药残留进行了定性定量的分析，制备的金三维结构能有效抑制荧光的发射并给出较好的信号增强。杨焕娣等[22]使用种子生长法制备得到银纳米立方，利用表面替换技术将其表面的 CTAC 替换为更有利于

SERS 检测的柠檬酸根, 然后基于具有超润滑特性的 SLIPS 衬底, 构建出以银立方作为组装单元的具有三维热点的 SERS 基底, 分别检测了水中的三环唑和乙醇中的福美双, 检测限分别可达到 52.8 和 41.6 nmol/L。Li Zhang 等[23]采用多元醇法制备了银纳米管, 在聚吡咯烷酮(PVP)和微量 Na_2S 的存在下, 用无水乙二醇(EG)将 AgNO_3 还原为 Ag, 制备了银立方体粒子, 作为 SERS 基底, 用于检测农药对硫磷和福美双(与银立方体粒子混合后滴在玻璃片上), 检出限可低至 5×10^{-8} mol/L, 是较为理想的基底。

2.4. 柔性基底

传统基底由于其载体通常采用固体材料作为 SERS 基底的载体, 使得其在实用性方面存在一定的屏障, 而柔性基底因其载体是柔软的, 在面对不规则样品取样时有着天然的优势, 可以实现不规则样品的原位检测, 不用破坏样品的原有结构。

Xuejiao Wang 等[24]分别在 SiO_2 板上还原沉积的氯金酸与 PVP 得到金纳米粒子和纳米金层(膜)上滴加待分析物, 再利用金纳米粒子与金膜组装得到粒子-分子-膜结构。单个组分的 SERS 活性较低, 采用简单的 POE 后组装结构, 用于农药甲基对硫磷和毒死蜱, 检测限可达 10^{-10} mol/L, 是较为理想的 SERS 基底。王盼[25]采用表面超疏水处理的有序阳极氧化铝(AAO)为模板, 将聚二甲基硅氧烷(PDMS)旋涂于 AAO 表面, 加热成型后物理剥离得到高密度类壁虎脚的 3D 纳米“触角”阵列, 得到了 G-SERS 基底(图 2), 该基底 IF 为 1.2×10^7 , RSD = 5.8%, 对福美双、甲基对硫磷的检测限分别达到 1.6 ng/cm^2 、 25 ng/cm^2 , 且基底在实际应用中表现出较好的重复性(RSD = 9.3%)和稳定性。Yiqun Zhu [26]等通过在普通滤纸上进行银镜反应, 获得了银修饰的动态 SERS 基底, 机理见图 3, 并将该基底用于香蕉、苹果、番茄等弯曲表面福美双和对氧磷等农药残留的检测, 对福美双的检出限为 10^{-7} mol/L, 对不同水果检出限分别为: 香蕉 7.2 ng/cm^2 , 苹果 24 ng/cm^2 , 西红柿 36 ng/cm^2 。Cong Wang 等[27]利用壳聚糖链上的氨基基团将纳米银颗粒(AgNPs)固定在其上, 制备了一种基于柔性三维壳聚糖泡沫的 SERS 基底, 该基底可以在固体表面或溶液中通过吸附吸附的方式主动采集分析物, 将该基底用于农药三唑磷、杀扑磷、水胺硫磷检测, 可以达到 ug 级别。

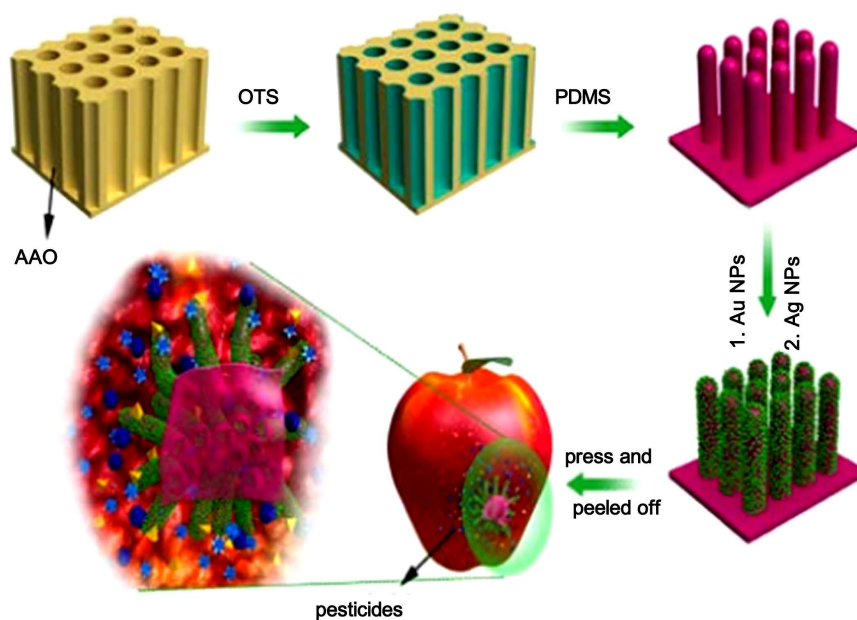


Figure 2. Schematic representation for G-SERS [25]

图 2. G-SERS 示意图[25]

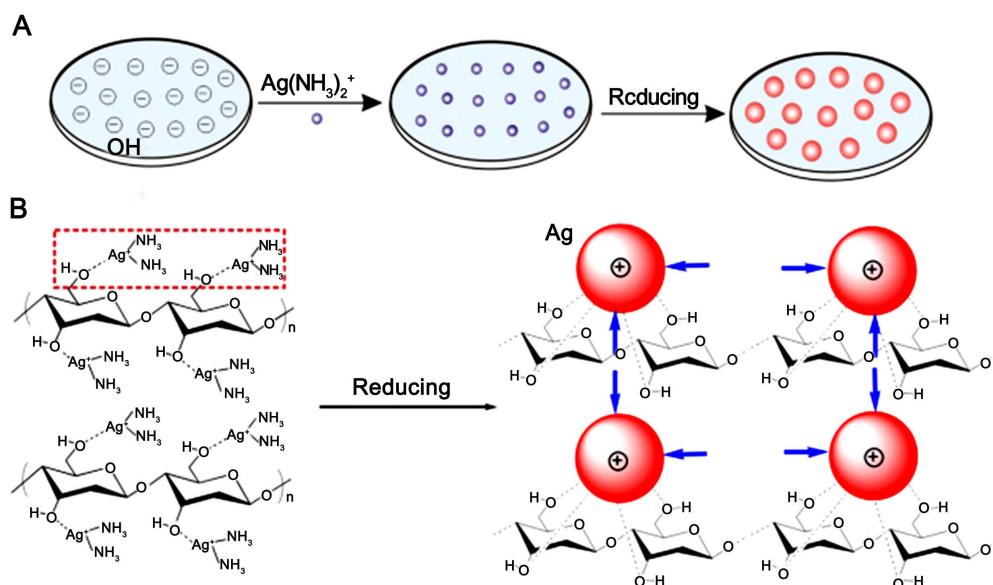


Figure 3. (A) Schematic representation of formation mechanism of Ag NP-decorated filter paper, and (B) the possible adsorption interactions between $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ and the Ag NP-based filter paper [26]

图 3. (A) AgNPs 修饰的滤纸反应机理图, (B) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 与 AgNPs 修饰的滤纸之间可能发生的反应[26]

2.5. 单层膜结构基底

传统拉曼增强基底的纳米粒子分布是不均匀的, 导致 SERS 基底重现性存在一定的问题。通过自组装的方式可以获得高度规则排列的纳米结构, 以此作为增强基底, 可以有效的解决重现性差的问题。

周侠等[28]采用种子生长法合成了金银核壳纳米长方体($\text{Au}@\text{Ag}$ NB), 再利用聚合物溶液 mPEG-SH 组装法构筑了致密的 $\text{Au}@\text{Ag}$ 核壳单层膜结构, 以此作为 SERS 增强基底, 用于检测乙基对氧磷农药残留时检测限低至 10^{-8} mol/L ($2.75 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)。经实验验证, 该基底具有较高的灵敏度和重现性, 是较为理想的 SERS 基底。Li Zhang [29]通过化学组装法将 Ag 纳米颗粒组装在 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)功能化的 ITO 表面, 用于农药甲基对硫磷检测, 检出限为 10^{-7} mol/L, 该基底有较高的灵敏度。Dan Wang 等[30]将贵金属纳米颗粒胶体滴在高透明的荧光定量 PCR 密封膜上, 制备了一种持久、均匀、柔韧和粘稠的 SERS 衬底, 该基底能耐较高温度, 在 90°C 依然能够保持活性, 将该基底直接应用于水果果皮上的福美双农药残留检测, 检出限可达 $10 \mu\text{mol/L}$ 。

2.6. 其他特殊基底

除了上述介绍的 SERS 基底以外, 还有一些其他特殊结构的基底, 如金包银核壳粒子、高灵敏度锥形光纤等。

杨雯雯等[31]利用碘与金、银原子的相互作用, 以 AuI^+ 代替 AuCl^+ , 制备得到了均匀包裹的金包银核壳粒子($\text{Ag}@\text{Au}$ NPs), 该粒子具有很好的抗氧化性, 利用该粒子测定百草枯农药, 可检测到 $1 \mu\text{mol/L}$ 。Jing Zhao 等[32]利用 AuNPs 为种子用沉淀法合成了 $\text{AuNS}@\text{mSiO}_2@\text{AgNP}$ 粒子作为 SERS 基底, 由于该基底有较多的纳米间隙——“热点”, 用于农药福美双检测, 检测限可低至 10^{-9} mol/L。雷星等[1]通过激光诱导化学沉积法(LICDM)制备了锥形光纤表面增强拉曼散射探针, 通过优化激光诱导功率、诱导时间等得到了较好的锥形光纤作为 SERS 基底, 用于农药甲基对硫磷(MP)的检测, 检出限可达 10^{-7} mol/L, 且该基底重复性好。黄竹林等[33]以 3-巯丙基三甲氧基硅烷为粘合剂将贵金属纳米结构耦合到光纤探针表面, 该方法通过共价键将金纳米粒子和银纳米立方体牢牢吸附到光纤探针表面, 形成的 SERS 基底具

有较高的稳定性,并用于对农残甲基对硫磷的检测,检出限为 10^{-8} mol/L,且该基底 SERS 信号相对标准偏差低于 3%。Anxin Jiao 等[34]利用激光辅助技术,制备了具有高度互联超细(直径约为 6.2 nm)的双金属颗粒的蠕虫状 Au-Ag 纳米链作为一种优良的 SERS 基底,用于苹果表面的农药福美双检测,检出限可达 10^{-7} mol/L (0.03 ppm),比美国环境保护局(EPA)规定的水果最大残留限量(MRL, 7 ppm)低约 200 倍。

3. 结束语

SERS 基底结合便携式拉曼光谱仪使用,可为食品、环境中的农药残留现场及快速常规检测提供技术手段,有望实现快速检测环境中有机污染物。事实上,目前针对 SERS 检测农残,主要是在实验室进行,并未在实际检测中大量推广使用。SERS 技术要在实际样品检测中推广,需要考虑样品所处外部环境,而为了让 SERS 基底材料具有更佳适应性,可通过在制备过程中加入针对性的材料来适应待分析物的环境,如 Mengjing Hou 等[35]在镀银纳米阵列表面覆盖一层超薄薄膜氧化铅用于食品中山梨酸、苯甲酸的检测,基底可直接在酸性条件检测,氧化铅薄膜提高了基底的耐酸性能,同时也提高了 SERS 基底的使用寿命,能更好地实现原位检测。此外,寻找同时检测多种农药残留的基底并使其与智能手机结合,将 SERS 技术更好的运用到现场检测样品中,将是未来研究者们研究热点之一。

基金项目

工业发酵微生物重庆市重点实验室(重庆科技学院)开放基金项目(LIFM201703),重庆科技学院科技创新(YKJCX1720510)。

参考文献

- [1] 雷星,刘晔,黄竹林,等.高灵敏度锥形光纤 SERS 探针及其在农残检测中的应用[J].光学学报,2015,35(8):50-56.
- [2] Hernández, F., Sancho, J.V. and Pozo, O.J. (2005) Critical Review of the Application of Liquid Chromatography/Mass Spectrometry to the Determination of Pesticide Residues in Biological Samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **382**, 934-946. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3185-5>
- [3] Aulakh, J.S., Malik, A.K., Kaur, V., et al. (2005) A Review on Solid Phase Micro Extraction-High Performance Liquid Chromatography (SPME-HPLC) Analysis of Pesticides. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **35**, 71-85. <https://doi.org/10.1080/10408340590947952>
- [4] Sherma, J. (2009) Review of Advances in the Thin Layer Chromatography of Pesticides: 2010-2012. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, **48**, 417-430. <https://doi.org/10.1080/03601234.2012.761526>
- [5] Sherma, J. (2015) Review of Advances in the Thin Layer Chromatography of Pesticides: 2012-2014. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, **50**, 301-316. <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.1000163>
- [6] 李晓舟,于壮,杨天月,等.SERS 技术用于苹果表面有机磷农药残留的检测[J].光谱学与光谱分析,2013,33(10):2711-2714.
- [7] 李文,孙明,李民赞,等.微量乐果农药残留比色光谱快速检测方法[J].光谱学与光谱分析,2015,35(7):2029-2033.
- [8] 成美容,王园朝,肖亮.毛细管电泳-间接电化学发光法对茶叶中百草枯农药残留的检测[J].分析测试学报,2009,28(12):1444-1447.
- [9] 杜平.碳纳米管/乙酰胆碱酯酶电化学生物传感快速检测有机磷农药残留[J].现代食品科技,2015,31(11):284-289.
- [10] Kneipp, K. (2007) Surface-Enhanced Raman Scattering. *Physics Today*, **60**, 40-46. <https://doi.org/10.1063/1.2812122>
- [11] 刘晓琳,黄玉婷,杨森,等. Au@Ag 纳米粒子在农药 SERS 光谱分析中的应用[C]//中国物理学会光散射专业委员会.第十九届全国光散射学术会议论文集.2017:122.
- [12] 王斌,张莉.银纳米粒子制备及 SERS 检测福美双[J].宿州学院学报,2014,29(1):90-93.
- [13] Kang, Y., Wu, T., Chen, W., et al. (2019) A Novel Metastable State Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy Coupled with Thin Layer Chromatography for Determination of Multiple Pesticides. *Food Chemistry*, **270**, 494-501.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.070>

- [14] Yang, L., Bao, Z., Wu, Y., *et al.* (2012) Clean and Reproducible SERS Substrates for High Sensitive Detection by Solid Phase Synthesis and Fabrication of Ag-Coated Fe₃O₄ Microspheres. *Journal of Raman Spectroscopy*, **43**, 848-856. <https://doi.org/10.1002/jrs.3106>
- [15] 袁荣辉, 刘文涵, 滕渊洁, 等. 基于磁性 Fe₃O₄/Ag 的表面增强拉曼光谱检测农药丙线磷[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(5): 1276-1280.
- [16] 刘娇, 王炜, 徐敏敏, 等. 磁性 - 金属核壳纳米结构在分离和 SERS 检测中的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(10): 281-282.
- [17] Wang, C., Li, P., Wang, J., *et al.* (2015) Polyethylenimine-Interlayered Core-Shell-Satellite 3D Magnetic Microspheres as Versatile SERS Substrates. *Nanoscale*, **7**, 18694-18707. <https://doi.org/10.1039/C5NR04977F>
- [18] Armstrong, E., Khunsin, W., Osiak, M., *et al.* (2014) Ordered 2D Colloidal Phonyonic Crystals on Gold Substrates by Surfactant-Assisted Fast-Rate Dip Coating. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. <https://doi.org/10.1002/sml.201303616>
- [19] Haynes, C.L. and Van Duyne, R.P. (2003) Plasmon-Sampled Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 7426-7433. <https://doi.org/10.1021/jp027749b>
- [20] Gaponenko, S.V. (2002) Effects of Photon Density of States on Raman Scattering in Mesoscopic Structures. *Physical Review B*, **65**, Article ID: 140303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.140303>
- [21] 宫廷媛, 迟虹, 李天铎. 基于 SERS 的三维金纳米结构在农残检测中的应用[J]. 齐鲁工业大学学报, 2016, 30(3): 6-9.
- [22] 杨焕娣, 林翔, 刘远兰. 银纳米立方三维 SERS 基底制备及用于多种溶剂中农药的快速检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(1): 99-103.
- [23] Zhang, L., Wang, B., Zhu, G., *et al.* (2014) Synthesis of Silver Nanocubes as a SERS Substrate for the Determination of Pesticide Paraoxon and Thiram. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **121**, 63-69. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.10.013>
- [24] Wang, X.J., Zhu, X.P., Chen, Y.Q., *et al.* (2017) Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering Detection Using On-Demand Postassembled Particle-on-Film Structure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 31102-31110. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08818>
- [25] 王盼, 吕志成, 李晋杰, 等. 仿生纳米材料 SERS 基底构建及其生物分析应用[C]//全国光散射学术会议. 第十九届全国光散射学术会议摘要集. 2017: 63.
- [26] Zhu, Y., Li, M., Yu, D., *et al.* (2014) A Novel Paper Rag as “D-SERS” Substrate for Detection of Pesticide Residues at Various Peels. *Talanta*, **128**, 117-124. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.066>
- [27] Cong, W., Wai, W.K., Qun, W., *et al.* (2019) Silver-Nanoparticles-Loaded Chitosan Foam as a Flexible SERS Substrate for Active Collecting Analytes from Both Solid Surface and Solution. *Talanta*, **191**, 241-247. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.067>
- [28] 周侠, 张莉, 王红艳, 等. Au@Ag 致密单层膜的组装及对农药残留的 SERS 检测[J]. 环境工程学报, 2018, 12(5): 46-53.
- [29] Zhang, L. (2013) Self-Assembly Ag Nanoparticle Monolayer Film as SERS Substrate for Pesticide Detection. *Applied Surface Science*, **270**, 292-294. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.014>
- [30] Wang, D., *et al.* (2018) Robust, Flexible, Sticky and High Sensitive SERS Membrane for Rapid Detection Applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **274**, 676-681. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.113>
- [31] 杨雯雯, 聂文善, 蒋祖燕, 等. 碘介导金包银核壳纳米粒子的合成及 SERS 应用[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(1): 31-38.
- [32] Zhao, J., Long, L., Weng, G., *et al.* (2017) Multi-Branch Au/Ag Bimetallic Core-Shell-Satellite Nanoparticles as a Versatile SERS Substrate: The Effect of Au Branches in a Mesoporous Silica Interlayer. *Journal of Materials Chemistry C*, **5**, 12678-12687. <https://doi.org/10.1039/C7TC03788K>
- [33] 黄竹林, 孟国文, 刘晔, 等. 贵金属纳米结构为敏感层的锥形光纤探针及其 SERS 活性[J]. 光散射学报, 2016, 28(4): 302-307.
- [34] Jiao, A., Dong, X., Zhang, H., *et al.* (2019) Construction of Pure Worm-Like AuAg Nanochains for Ultrasensitive SERS Detection of Pesticide Residues on Apple Surfaces. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **209**, 241-247. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.10.051>
- [35] Hou, M., Huang, Y., Ma, L., *et al.* (2016) Quantitative Analysis of Single and Mix Food Antiseptics Basing on SERS Spectra with PLSR Method. *Nanoscale Research Letters*, **11**, 296-303. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1507-5>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2163-1557，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aac@hanspub.org