

表面增强拉曼光谱技术在环境污染物检测中的应用

杨盼¹ 丁帅军¹ 陈凡圣² 施金乐¹ 胡建明¹

¹重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331

²成都绿色能源与绿色制造技术研发中心, 四川 成都 610207

摘要 表面增强拉曼散射(SERS)光谱具有高灵敏性及高选择性,它已被用于科学研究及生产实践的多个领域。本文阐述了近几年来SERS技术在检测重金属离子、多环芳烃、微生物、农药等环境污染物中的发展状况,并分析了该技术在这些应用领域的优点与不足。最后,预测了SERS的发展趋势。

关键词 表面光学; 表面增强拉曼; 重金属; 农药残留; 病原微生物

中图分类号 O433.4 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.030003

Application of Surface-Enhanced Raman Spectrum Technology in Detecting Environment Pollutants

Yang Pan¹ Ding Shuaijun¹ Chen Fansheng² Shi Jinle¹ Hu Jianming¹

¹College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

²Green Future Via Science and Technology Innovation of Green Energy and Manufacturing, Chengdu, Sichuan 610207, China

Abstract Surface-enhanced Raman Scattering (SERS), with high sensitivity and selectivity, has been used in many areas of scientific research and production practice. The development of SERS technology in detecting environmental pollutants of heavy metal ions, polycyclic aromatic hydrocarbons, pathogenic microorganisms and pesticide in recent years is presented in this paper. And the advantages and disadvantages of SERS in these applications was analyzed. The development tendency of SERS was predicted in the end.

Key words optics at surfaces; SERS; heavy metal; pesticide residues; pathogenic microorganisms

OCIS codes 240.6695; 290.5860; 300.6450; 290.5880

1 引言

1928年,印度科学家拉曼^[1]在研究四氯化碳的光散射时发现,在散射光中除了有与入射光频率相同的谱线外,还有与入射光频率发生位移(频率增加和减少)且强度极弱的谱线,这种谱线被称为拉曼散射光。拉曼光谱和红外光谱一样都是分子振动光谱,反映了分子结构的特征,因此可以用于辨别和表征分析物。但因拉曼散射信号太微弱,其应用受到很多限制。1974年,Fleischmann等^[2]首次在吡啶吸附的粗糙银电极上观察到表面增强拉曼散射(SERS)现象。1977年, Van Duyne和 Creighton两个研究组各自独立地发现,吸附在粗糙银电极表面的每个吡啶分子的拉曼信号要比溶液中单个吡啶分子的拉曼信号大约强 10^6 倍,并指出这是一种与粗糙表面相关的表面增强效应,被称为SERS效应^[3-4]。表面增强拉曼的增强原理至今仍未被彻底了解,目前学术界普遍认同的SERS机理主要有物理增强机理和化学增强机理两类。

自从SERS被发现以来,作为一种超灵敏、非破坏性分子检测技术,SERS立刻引起了各领域科学工作者的重视。随着纳米技术的引入,SERS的信号增强可达到 10^{14} 倍,可用于区分同分异构体、表面吸附分子的取

收稿日期: 2013-10-04; 收到修改稿日期: 2013-11-15; 网络出版日期: 2014-03-01

基金项目: 国家自然科学基金(21277131)

作者简介: 杨盼(1987—),男,硕士研究生,主要从事表面增强拉曼基底制作及分析等方面的研究。

E-mail: 825095565@qq.com。

导师简介: 胡建明(1974—),男,副教授,硕士生导师,主要从事生物医学影像与光谱分析等方面的研究。

E-mail: hujianming@siom.ac.cn (通信联系人)。

向等。1997年, Nie等^[6]利用表面增强共振拉曼散射(SERS)检测到了干燥膜层中吸附在单个金银纳米颗粒上的单分子, 实现了SERS检测单纳米颗粒-单分子的检测, 为利用SERS检测蛋白质、DNA、细菌等打下了基础。现在SERS已经成功的运用于生命科学、食品安全、化工以及环境等多方面的检测、鉴定和表征。本文介绍了SERS在环境污染方面的运用及最新进展。

2 SERS在环境污染中的运用

环境与我们的生活息息相关, 近几十年来环境污染问题严重威胁着人们的身心健康, 引起了社会各界的强烈关注。在人们生活生产中产生的一些污染物毒性大、且含量低, 一般检测方法不易检测出来, 或者检测方法异常复杂。SERS因其灵敏度高、光谱稳定性好、分辨率高等特性, 在环境污染检测中受到越来越多的关注。本文主要阐述了SERS在检测重金属、多环芳烃、病原微生物及农药等方面的运用。

2.1 重金属检测

在工业生产中未经处理即排放到自然界中的污水中的重金属离子会造成重金属污染, 这些被污染的水, 会让人类患各种疾病, 有的甚至会致癌。当前用于检测重金属离子最常用的技术有原子吸收光谱法、等离子体质谱法、紫外-可见光谱法、电化学法等, 这些传统的方法一般都需要预处理实验样品, 这样就增加了实验成本, 且耗时耗力^[6-13]。SERS现在可以实现原位检测, 所以不需要预处理实验样品, 这是SERS技术相对于传统检测方法所具有的优势。

SERS检测的是分子的振动谱, 因此利用SERS直接检测重金属离子时, 只能检测那些形成了稳定氧化物或含氧酸根的重金属离子, 例 Nb_2O_5 , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , TcO_4^- , UO_2^{2+} 和 NpO_2^+ ^[14]。Bhandari等^[15]利用 UO_2^{2+} 对金属的吸附性, 在聚丙烯滤芯上热蒸发银纳米颗粒作为基底, 且银表面不需要做任何的修饰, 该方法检测 UO_2^{2+} 的极限可达到20 ng/mL。

重金属离子本身的SERS光谱很弱, 直接检测重金属离子的振动谱比较困难, 而且无法检测到零价或阳离子状态重金属的拉曼光谱。因此许多研究小组选择利用纳米探针来间接检测重金属。Chen等^[16]利用 Hg^{2+} 与巯乙磺酸钠形成的 Hg-S 共价键比银纳米颗粒与巯乙磺酸钠形成的 Ag-S 共价键强的特性, 让 Hg^{2+} 取代吸附在银纳米颗粒上的巯乙磺酸钠, 检测巯乙磺酸钠的拉曼光谱强度减弱来判断 Hg^{2+} 。通过干涉性实验表明, 这种测重金属离子的方法的选择性很好, 且灵敏度比较高, 检测极限为 $0.0024 \mu\text{mol/L}$ 。另外一些研究小组利用纳米探针标记金属纳米颗粒的方法来检测重金属离子。2011年, Li等^[17]利用还原型谷胱甘肽(GSH)功能化银纳米颗粒, 再利用4-巯基吡啶标记银纳米颗粒作为拉曼标记物, 将 As^{3+} 加入到悬浮液基底中, 通过GSH和 As^{3+} 的 As-O 连接作用使银纳米颗粒聚集产生SERS光谱, 如图1所示。该方法检测 As^{3+} 的极限可达到 0.76×10^{-9} , 可检测的线性范围为 $4 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-7}$, 并通过饮用样品的水的检测, 验证了其实用性。该方法除了检测灵敏度高, 选择性也非常好。类似的, Ma等^[18]利用被巯基修饰的DNA功能化金纳米星, 用4-氨基苯硫酚作为标记物, 再利用 Hg^{2+} 能引导两个DNA上的胸腺嘧啶形成 $\text{T-Hg}^{2+}-\text{T}$ 错配碱基对的特性, 自组装金纳米星作为SERS基底。通过验证性实验知道该方法选择性非常好, 且检测极限为 0.8 pg/mL , 同时该系统还有很高的重复性。2013年, Temiz等^[19]在不使用探针分子的情况下, 利用SERS技术与数学分析法(PCA)联用的方法, 实现了对重金属离子(Al^{3+} , Sb^{2+} , As^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+})的判别和定量检测。该方法的缺点是每次只能检测单一的重金属离子, 不能检测混合的重金属离子。

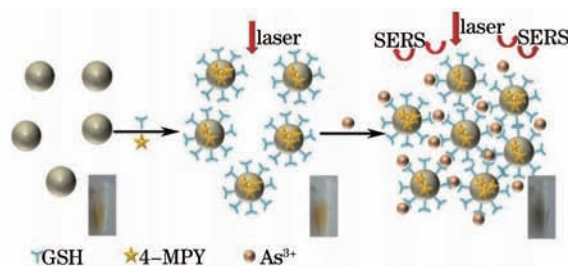


图1 还原型谷胱甘肽/4-巯基吡啶标记银纳米颗粒间接检测 As^{3+} 的SERS检测示意图

Fig.1 Schematic diagram of the indirect SERS method for measuring As^{3+} using GSH/4-MPY-modified AgNPs

除了检测离子态的重金属, 利用SERS还可以检测形成稳定化合物的重金属。Eshkeiti等^[20]发明了一种

新的制作 SERS 基底检测有毒金属的方法。他们利用电子束光刻技术制造粗糙的硅基底,然后利用喷墨打印技术将银纳米颗粒成功的固定在硅薄膜上。这是首次利用喷墨打印技术固定金属纳米颗粒到硅薄膜上来制造 SERS 基底。利用该基底他们检测到固态的 HgS, CdS 和 ZnO 的 SERS 信号比直接在硅薄膜上检测到的要强 3~5 个数量级。该方法检测重金属的选择性非常好,但是重金属化合物的 SERS 信号一般比较弱,所以研制高增强强度基底是该方向的重点。在众多检测方法中,利用纳米探针技术检测重金属离子比直接检测重金属离子和固态化合物的灵敏度和选择性都要高,是最优的检测方法,但寻找与待检测离子有特异性结合的连接剂是关键。

2.2 多环芳烃检测

多环芳烃是煤、石油、木材、烟草、有机高分子化合物等有机物不完全燃烧时产生的挥发性碳氢化合物,是重要的环境和食品污染物。迄今已发现有 200 多种 PAHs,其中有相当部分具有致癌性,如苯并 α 芘,苯并 α 蒽等。当前用于检测 PAHs 的方法主要有液相色谱法、结合高效液相色谱法和气相色谱法的质谱法,这些方法同样都需要预处理样品,且耗时耗力^[21-22]。

环境中存在的多环芳烃的含量几乎都在 10^{-12} ~ 10^{-9} g/L 水平^[23],又受到大量共存物干扰,检测起来有很大难度。由于多环芳烃是疏水化合物,与 SERS 金属基底之间亲和性很低,因此,不能直接利用金属基底对其进行检测,一般都是利用修饰了的 SERS 基底来检测。目前修饰 SERS 基底的方法大致分为以下五类:杯芳烃修饰的 SERS 基底;烷烃修饰的 SERS 基底;紫晶二阳离子修饰的 SERS 基底;腐殖酸修饰的 SERS 基底以及巯基取代环糊精修饰的基底^[24]。

在利用杯芳烃修饰 SERS 基底检测 PAHs 这一方面, Sanchez-Cortes 研究组^[25-28]做了很多研究,并取得了一定的成果。后续 Shi 研究组^[29-30]分别研究了利用杯芳烃衍生物 DMCX 修饰银纳米颗粒和金溶胶薄膜的基底。利用该基底检测人工海中的芘、萘的检测极限分别可达到 3×10^{-10} mol/L 和 13×10^{-9} mol/L。当芘的浓度范围为 $0 \sim 4 \times 10^{-7}$ mol/L 时,芘与基底的反应时间只需要 15 min,因此该基底可用于原位检测 PAHs。若想利用该基底检测海洋环境,它的长期稳定性需要得到很大的提高才能满足要求。后来他们利用 DMCX 功能化金溶胶薄膜,并结合移频激发拉曼差谱(SERDS)法检测芘、萘,该方法极大的减少了背景噪声,提高了信噪比,且检测极限可到 0.5 mol/L^[29],该基底有一个最大的优点就是能够重复使用。杯芳烃修饰的 SERS 基底与被检测物的相互作用是基于三种作用模式:疏水作用, π - π 相互作用以及空腔与 PAHs 的作用。这种相互作用方式除了保持较高的灵敏度外,选择性明显提高。Shi 研究组^[31]在利用烷烃修饰 SERS 基底这一方面也取得了一些进展,他们利用三甲氧基硅烷修饰金纳米颗粒。为了达到重现性好的目的,他们将三甲氧基硅烷的温度控制在 64.5 °C,使片内和片间差异性分别控制在 10% 和 15% 以内。利用烷基取代物来修饰贵金属 SERS 基底,这种方法主要是利用了 PAHs 与长链烷烃的疏水作用。这种方法可以获得很高的检测灵敏度,但是仅靠二者间的疏水作用导致了检测选择性较差的问题。

2013 年, Qu 等^[32]利用腐殖酸(HAs)还原硝酸银,同时 HAs 修饰了被还原的银纳米颗粒。HAs-Ag 纳米颗粒具有很强的 SERS 活性,且通过 π - π 相互作用使得该基底对芳香烃具有很强的吸附作用,该基底具有很好的稳定性,原因可能是因为 HAs 在纳米颗粒周围形成的疏松的网络阻止了纳米颗粒的聚合。Xie 等^[33]利用巯基取代环糊精修饰的金纳米颗粒做 SERS 基底。对蒽、芘、屈、苯并菲以及晕苯五种 PAHs 进行检测,并对五种 PAHs 的混合体系进行了定性鉴别和定量检测。实验还研究了巯基取代环糊精在金纳米颗粒表面的最佳覆盖度以及离心速度对检测效果的影响。巯基取代环糊精修饰的 SERS 基底和 PAHs 相互作用的原理与杯芳烃一样。Lopez-Tocon 等^[34]将双吡啶二价阳离子光泽精自组装到银纳米颗粒上来检测 PAHs,该方法有效检测了多环芳烃与不同数量稠合的苯环,苯环中包括蒽,芘,苯并菲,苯并[c]菲以及蒹,通过实验知道该基底有很高的选择性。

2.3 病原微生物检测

生活中使用的水和食物中会有一些病原微生物,它们可以侵入人体,引起感染,它们之中以细菌和病毒的危害性最大。利用 SERS 检测环境中病原微生物,主要是检测细菌和病毒。基于 SERS 检测病毒核酸的主要工作是制作与目标寡核苷酸互补的检测寡核苷酸探针和捕获寡核苷酸探针。2010 年, Zhang 等^[35]利用 SERS 结合磁性捕获活性金纳米颗粒的方法检测了西尼罗河病毒基因组 DNA。他们首先利用 5,5'-二硫代

双(琥珀酰亚胺基-2-硝基苯甲酸)(DSNB)和检测寡核苷酸修饰金纳米颗粒作为检测探针,再将已被官能化的 SiO_2 涂覆在金属纳米颗粒表面形成硅壳结构,然后将捕获寡核苷酸连接到上面形成捕获探针。再将检测探针、目标DNA放入捕获探针中,通过核酸碱基互补作用,形成检测探针-目标DNA-捕获探针的“三明治结构”,如图2所示。在外磁场的作用下,“三明治”结构积聚在一起,然后利用激光照射产生SERS光谱。基于磁性捕获免疫检测肿瘤标志物、人类R-甲胎蛋白、肺癌标志物以及癌胚抗原等方法的检测极限比以前报道的检测极限要低得多,且检测极限可达到 10 mol/L 。2012年,Zhang等^[36]又利用金包裹顺磁性纳米颗粒 Fe_3O_4 与一个DNAs序列结合作为捕获探针,用拉曼染料与一个DNAs序列相连作为检测探针,检测了裂谷热病毒和西尼罗河病毒。这种方法检测灵敏度可以达到 $20\sim 100 \text{ mol/L}$,且结合紫外可见光谱可以实现多重检测。该方法的检测极限比上一种方法要低近1000倍,可能是因为 Au@PMPs 被功能化不够好,或者是因为拉曼检测分子离基底太远,以致拉曼信号强度急剧减弱。

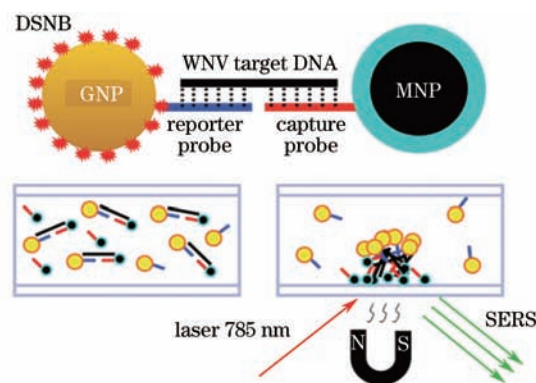


图2 SERS检测利用磁性捕获的西尼罗河病毒目标DNA杂交序列

Fig.2 SERS detection of NMP-captured hybridization complex containing WNV target DNA sequence

在细菌检测方面,通常是将金属纳米颗粒引入细胞壁附近或引入细菌细胞内部,以此作为SERS基底对细胞进行结构组分分析与定量分析。Kanraman^[37]利用对流组装的方法将大肠杆菌、革兰氏阴性布氏杆菌、金色葡萄球菌和革兰氏阳性球菌等细菌组成有序结构,通过这种方法组装的细菌和纳米粒子具有极大的重现性,然后采用SERS方法对它们进行检测。2010年,Fan等^[38]在细菌细胞中沉积银纳米颗粒作为基底,并利用透射型电子显微镜观察银纳米颗粒沉积后细菌细胞的形态变化及细胞组分的变化,得到的样品之间的SERS光谱数据有很大的区别,体内检测极限可以达到分子水平。2013年,Xie等^[39]以金纳米溶液作基底,利用主成分分析法(PCA)和聚类分析法(HCA)对光谱数据进行降维、分类,以此方法无标记的检测了七种食源性致病菌。

另外,还可以利用SERS检测细菌标记物的方法检测细菌。芽孢是细菌的休眠体,在芽孢内包含有吡啶二羧酸,它是一种芽孢特有的生物标记物。利用SERS检测芽孢可以通过检测酸性或与钙螯合的吡啶二羧酸来实现对芽孢检测^[40]。在利用SERS检测吡啶二羧酸方面Cheng等做了很多研究,并取得了一定的成果。2009年,Cheng等^[41]利用聚乙烯吡咯烷酮修饰金,然后在聚乙烯吡咯烷酮上面修饰一层金纳米颗粒作SERS基底,来检测吡啶二羧酸(DPA),如图3所示。通过该方法检测DPA的检测极限可以达到 0.1×10^{-9} ,且他们得到了低浓度范围内时的SERS强度和DPA浓度之间的线性相关性,为建立一个高灵敏度的基于SERS识别细菌孢子生物标志物的技术提供了基础。2011年,他们在不需要任何萃取剂的条件下利用金纳米颗粒作为SERS基底检测枯草芽孢杆菌孢子释放的DPA。该方法减少了杂散峰,让SERS作为生物相容性探针用于检测细菌孢子具有更高的分辨率和灵敏性^[42]。相比于直接检测细菌本身,检测细菌标记物具有更高的分辨率和灵敏性,这在检测环境中是否有致病菌具有很大的实用性。2013年,Cowcher等^[43]利用银纳米溶胶作基底结合数学分析方法,建立了一套便携式快速检测病菌的检测系统,该系统检测芽孢杆菌孢子的标记物吡啶二羧酸的检测极限为 5×10^{-9} 。SERS技术与数学分析方法的结合增强了SERS技术实用性及灵敏性,具有很大的潜力。

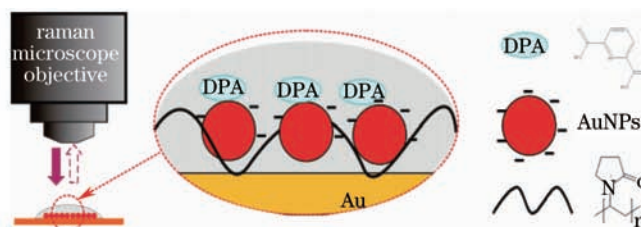


图3 将金纳米颗粒固定在金基底上作为表面增强拉曼基底检测吡啶二羧酸

Fig.3 Scheme illustrating the exploitation of Au nanoparticles immobilized on an Au substrate as SERS substrate for the detection of DPA

2.4 农药残留检测

在农业生产中农药必不可少,可是对农作物喷药后,农药会对周围的水体造成污染,同时残留在农作物上的农药已经严重危害到人们身体健康。食物中常见的农药残留主要是有机磷如敌敌畏、有机氯如毒杀芬、氨基甲酸酯类如克百威和拟除虫菊酯类农药。2009年,Strickland等^[44]利用环糊精包裹金纳米棒做基底,利用SERS检测了并咪唑类杀菌剂多菌灵。同时通过采用偏最小二乘法进行定量分析,最后的结果表明即使浓度为 $50 \mu\text{mol/L}$ 时也能准确的检测出来。Wang等^[45]利用银纳米颗粒修饰Si纳米线作为基底来定量检测甲萘威,检测的灵敏度达到 10^{-17}mol/L 且具有高的重复性。近期,Liu等^[46]利用金包裹SERS活性纳米颗粒做基底,检测了苹果和番茄上西维因,亚胺硫磷,谷硫磷上等农药的残留。他们利用多元统计方法,偏最小二乘法和主成分分析法来进行定性和定量分析,该方法检测极限的置信区间为99.86%。同时,Saute等^[47]利用种子介导生长方法合成金纳米棒作为基底,然后利用SERS检测了蔬菜上常有的三种不同的二硫代氨基甲酸杀菌剂福美双,福美铁和二硫代氨基甲酸锌等农药的残留。2013年,Zhou等^[48]利用甲氧基-巯基-聚(乙二醇)与多种形状的金结合形成一层密集的金单层膜,利用该基底检测磷酸二乙基对硝基苯基酯和4-氨基苯硫酚的检测极限分别超过了 10^{-9}mol/L 和 10^{-8}mol/L 。且根据他们的3D SERS结合相对标准偏差可知该基底具有比较好的重复性。

3 结束语

SERS作为一种超灵敏、操作方便的检测工具,已经在环境科学、化学及工业、食品安全等领域的现场快速检测微量化合物方面表现出其特有的优势。随着纳米技术的发展,高灵敏度、高重复性的基底可以更好的用于定性及定量检测。另外,SERS和其他技术相结合可以更大程度的提高检测的选择性。按照目前在相关环境分析问题上的发展速度,SERS因其快速、可靠以及在线原位的高灵敏检测技术而具有很大的潜力。

参考文献

- 1 Raman C, Krishnan K. A new type of secondary radiation[J]. Nature, 1928, 121(3048): 501-502.
- 2 Fleischmann M, P Hendra, A McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163-166.
- 3 Jeanmaire D L, R P Van Duyne. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1977, 84(1): 1-20.
- 4 Albrecht M G, J A Creighton. Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode[J]. Journal of the American Chemical Society, 1977, 99(15): 5215-5217.
- 5 Nie S, S R Emory. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. Science, 1997, 275(5303): 1102-1106.
- 6 Zhang B, Li F, Houk R S, et al.. Pore exclusion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry for monitoring elements in bacteria: a study on microbial removal of uranium from aqueous solution[J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(24): 6901-6905.
- 7 Rajagopalan V, S Boussaad, N J Tao. Detection of heavy metal ions based on quantum point contacts[J]. Nano Letters, 2003, 3(6): 851-855.
- 8 Kim Y, R C Johnson, J T Hupp. Gold nanoparticle-based sensing of "spectroscopically silent" heavy metal ions[J].

- Nano Letters, 2001, 1(4): 165-167.
- 9 Herzog G, D W Arrigan. Determination of trace metals by underpotential deposition-stripping voltammetry at solid electrodes[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2005, 24(3): 208-217.
- 10 Herzog G, D W Arrigan. Application of disorganized monolayer films on gold electrodes to the prevention of surfactant inhibition of the voltammetric detection of trace metals via anodic stripping of underpotential deposits: detection of copper[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(2): 319-323.
- 11 Santos M C, Wagner M, Wu B, *et al.* Biomonitoring of metal contamination in a marine prosobranch snail (*Nassarius reticulatus*) by imaging laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)[J]. *Talanta*, 2009, 80(2): 428-433.
- 12 Tonetti C, R Innocenti. Determination of heavy metals in textile materials by atomic absorption spectrometry: Verification of the test method[J]. *Autex Research Journal*, 2009, 9: 66-70.
- 13 Zhou N, Li J, Chen H, *et al.* A functional graphene oxide-ionic liquid composites-gold nanoparticle sensing platform for ultrasensitive electrochemical detection of Hg²⁺[J]. *Analyst*, 2013, 138(4): 1091-1097.
- 14 Alvarez-Puebla R, Liz-Marzan L. Environmental applications of plasmon assisted Raman scattering[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(8): 1011-1017.
- 15 Bhandari D, Wells S M, Retterer S T, *et al.* Characterization and detection of uranyl ion sorption on silver surfaces using surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(19): 8061-8067.
- 16 Chen Y, Wu L, Chen Y, *et al.* Determination of mercury (II) by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy based on thiol-functionalized silver nanoparticles[J]. *Microchimica Acta*, 2012, 177(3-4): 341-348.
- 17 Li J, Chen L, Lou T, *et al.* Highly sensitive SERS detection of As³⁺ ions in aqueous media using glutathione functionalized silver nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(10): 3936-3941.
- 18 Xu C. SERS active gold nanostar dimer for mercury ion detection[J]. *Chemical Communications*, 2013.
- 19 Temiz H T, Boyao I H, Grabchev I, *et al.* Surface enhanced Raman spectroscopy as a new spectral technique for quantitative detection of metal ions[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, 116: 339-347.
- 20 Eshkeiti A, Narakathu B B, Reddy A S G, *et al.* A novel inkjet printed surface enhanced raman spectroscopy (SERS) substrate for the detection of toxic heavy metals[J]. *Procedia Engineering*, 2011, 25: 338-341.
- 21 Wang H, Campiglia A D. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water samples by solid-phase nanoextraction and high-performance liquid chromatography[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(21): 8202-8209.
- 22 Li H, Wang L. Highly Selective detection of polycyclic aromatic hydrocarbons using multifunctional magnetic-luminescent molecularly imprinted polymers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013.
- 23 Gong Jilai, Lü Pu, Zeng Gangming. Recent advancements in environmental analysis based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chemical Sensors*, 2009, 29(3): 8-12.
- 龚继来, 吕 璞, 曾光明. 表面增强拉曼光谱在环境分析中的研究进展[J]. *光学传感器*, 2009, 29(3): 8-12.
- 24 Xie Yunfei, Wang Xu. The application of surface Raman spectroscopy, technology in detecting PAHs[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(9): 2319-2323.
- 谢云飞, 王 旭. 基于表面增强拉曼散射光谱技术在多环芳烃检测方面的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(9): 2319-2323.
- 25 Leyton P, Sanchez-Cortes S, Garcia-Ramos J V, *et al.* Selective molecular recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on calix [4] arene-functionalized Ag nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(45): 17484-17490.
- 26 Leyton P, Domingo C, Sanchez-Cortes S, *et al.* Surface enhanced vibrational (IR and Raman) spectroscopy in the design of chemosensors based on ester functionalized p-tert-butylcalix [4] arene hosts[J]. *Langmuir*, 2005, 21(25): 11814-11820.
- 27 Leyton P, Sanchez-Cortes S, Campo-Vallette M, *et al.* Surface-enhanced micro-Raman detection and characterization of calix [4] arene-polycyclic aromatic hydrocarbon host-guest complexes[J]. *Applied Spectroscopy*, 2005, 59(8): 1009-1015.
- 28 Guerrini L, Garcia-Ramos J V, Domingo E, *et al.* Sensing polycyclic aromatic hydrocarbons with dithiocarbamate-functionalized Ag nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Analytical chemistry*, 2009, 81(3): 953-960.

- 29 Shi X, Kwon Y H, Ma J, *et al.*. Trace analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons using calixarene layered gold colloid film as substrates for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44(1): 41–46.
- 30 Kwon Y H, Sowoidnich K, Schmidt H, *et al.*. Application of calixarene to high active surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates suitable for in situ detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43(8): 1003–1009.
- 31 Shi X, Ma J, Zheng R, *et al.*. An improved self-assembly gold colloid film as surface-enhanced Raman substrate for detection of trace-level polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43(10): 1354–1359.
- 32 Qu L L, Li Y T, Li D W, *et al.*. Humic acids-based one-step fabrication of SERS substrates for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Analyst*, 2013, 138(5): 1523–1528.
- 33 Xie Y, Wang X, Han X, *et al.*. Selective SERS detection of each polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in a mixture of five kinds of PAHs[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42(5): 945–950.
- 34 I López-Tocón, J C Otero, J F Arenas, *et al.*. Multicomponent direct detection of polycyclic aromatic hydrocarbons by surface-enhanced Raman spectroscopy using silver nanoparticles functionalized with the viologen host lucigenin[J]. *Analytical chemistry*, 2011, 83(7): 2518–2525.
- 35 H Zhang, M H Harpster, H J Park, *et al.*. Surface-enhanced Raman scattering detection of DNA derived from the West Nile virus genome using magnetic capture of Raman-active gold nanoparticles[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 83(1): 254–260.
- 36 H Zhang, M H Harpster, W C Wilson, *et al.*. Surface-enhanced Raman scattering detection of DNAs derived from virus genomes using Au-coated paramagnetic nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2012, 28(8): 4030–4037.
- 37 M Kahraman, M M Yazici, F Sahin, *et al.*. Convective assembly of bacteria for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Langmuir*, 2008, 24(3): 894–901.
- 38 C Fan, Z Hu, L K Riley, *et al.*. Detecting food- and waterborne viruses by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Journal of Food Science*, 2010, 75(5): M302–M307.
- 39 Y Xie, L Xu, Y Wang, *et al.*. Label-free detection of the foodborne pathogens of Enterobacteriaceae by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(4): 946–952.
- 40 S J Park, T A Taton, C A Mirkin. Array-based electrical detection of DNA with nanoparticle probes[J]. *Science*, 2002, 295(5559): 1503–1506.
- 41 H W Cheng, S Y Huan, H L Wu, *et al.*. Surface-enhanced Raman spectroscopic detection of a bacteria biomarker using gold nanoparticle immobilized substrates[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(24): 9902–9912.
- 42 H W Cheng, Y Y Chen, X X Lin, *et al.*. Surface-enhanced Raman spectroscopic detection of *Bacillus subtilis* spores using gold nanoparticle based substrates[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 707(1): 155–163.
- 43 D P Cowcher, Y Xu, R Goodacre. Portable, Quantitative detection of bacillus bacterial spores using surface-enhanced Raman scattering[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(6): 3297–3302.
- 44 A D Strickland, C A Batt. Detection of carbendazim by surface-enhanced Raman scattering using cyclodextrin inclusion complexes on gold nanorods[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(8): 2895–2903.
- 45 X Wang, X T Wang, W S Shi, *et al.*. High-performance surface-enhanced Raman scattering sensors based on Ag nanoparticles-coated Si nanowire arrays for quantitative detection of pesticides[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(5): 053104.
- 46 B Liu, P Zhou, X Liu, *et al.*. Detection of pesticides in fruits by surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nanostructures[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2013, 6(3): 710–718.
- 47 B Saute, R Premasiri, L Ziegler, *et al.*. Gold nanorods as surface enhanced Raman spectroscopy substrates for sensitive and selective detection of ultra-low levels of dithiocarbamate pesticides[J]. *Analyst*, 2012, 137(21): 5082–5087.
- 48 X Zhou, F Zhou, H Liu, *et al.*. Assembly of polymer-gold nanostructures with high reproducibility into a monolayer film SERS substrate with 5 nm gaps for pesticide trace detection[J]. *Analyst*, 2013, 138(19): 5832–5838.