

基于量子点和倏逝波的汞离子检测光纤传感器

刘婷*, 王文琪, 刘志群, 易定容

华侨大学机电及自动化学院, 福建 厦门 361021

摘要 为了满足对环境中重金属污染物汞离子的快速、现场及高灵敏度检测需求,利用汞离子对量子点产生荧光猝灭效应,结合光纤倏逝波传感原理,自主研发了一套可用于汞离子检测的全光纤传感器。其主要由光纤探针、光学系统和信号处理系统构成,实现了荧光信号的激发、探测以及光电信息的处理和获取。实验表明该传感器对汞离子的检出限可达到 1 nmol/L,且在 1 nmol/L 至 500 nmol/L 的浓度范围内,量子点的荧光猝灭率随汞离子的浓度对数呈线性变化规律,线性相关度为 0.9867。同时,离子抗干扰实验证实了该传感器对汞离子具有良好的选择性识别检测能力,将其应用于实际水样检测的加标回收率为 90.1%~97.3%。该传感系统灵敏度高、响应速度快,可以实现远程探测和实时监测,且有利于仪器的集成和小型化,在重金属离子污染检测等领域具有广阔的应用前景。

关键词 光纤光学; 光纤传感器; 倏逝波; 量子点; 重金属离子检测

中图分类号 TP212.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.1006008

Optical Fiber Sensor for Mercury Ion Detection Based on Quantum Dots and Evanescent Wave Sensing

Liu Ting*, Wang Wenqi, Liu Zhiqun, Yi Dingrong

College of Mechanical Engineering and Automation, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 361021, China

Abstract To meet the requirements for the rapid, on-site and high-sensitivity detection of mercury ions (Hg^{2+}) existing as the environmental heavy metal pollutant, we have independently developed an all-fiber sensor for Hg^{2+} detection based on the fluorescent quenching of quantum dots and optical fiber evanescent wave sensing. It is mainly composed of an optical fiber probe module, an optical module and a signal processing module, which realizes the excitation and collection of fluorescent signal and the processing and acquisition of photoelectric signal. The experimental results show that the detection limit of the sensor for Hg^{2+} reaches 1 nmol/L. Moreover, the fluorescent quenching rate of quantum dots varies linearly with the logarithm of the Hg^{2+} concentration in the range of 1 nmol/L to 500 nmol/L, and the linear correlation coefficient is 0.9867. Meanwhile, the ion anti-interference experiment confirms that the sensor has good selective recognition for Hg^{2+} detection. The sensor is also applied to the environmental water sample detection with the recovery of 90.1%-97.3%. The sensor system not only has high sensitivity and fast response speed, but also can realize remote detection and real-time monitoring. It is also conducive to the integration and miniaturization of the instrument. Therefore, it has a broad application prospect in the detection of heavy metal ion pollution.

Key words fiber optics; optical fiber sensors; evanescent wave; quantum dot; heavy metal ion detection

OCIS codes 060.2370; 300.6280; 280.1545

1 引 言

近年来,人们一直关注有毒重金属离子对环境的污染。水溶性汞离子(Hg^{2+})是一种同时存在于自然环境和人为工业生产中的重金属离子,对人类的健康和环境安全都有严重的危害^[1]。尤其是在水体环境中,水生沉积物中的细菌可以将 Hg^{2+} 转化

为甲基汞,并通过食物链逐级积累到人体内,对人的神经系统造成损害^[2]。目前,广泛应用于生产生活中的 Hg^{2+} 检测方法主要有原子吸收光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法和电化学测量,尽管这些方法的检测限度都很低,但是它们通常需要昂贵的费用和复杂的检测流程,而且耗时长,不适用于现场检测^[3]。

收稿日期: 2018-03-19; 修回日期: 2018-04-18; 录用日期: 2018-05-25

基金项目: 国家自然科学基金(61505057)、福建省自然科学基金(2015J05126)

* E-mail: liut14@hqu.edu.cn

随着纳米材料的发展,基于量子点的荧光探针检测对重金属离子进行检测的方法逐渐兴起。量子点是一种新型的纳米材料,具有尺寸效应和良好的荧光效应^[4-6]。基于重金属离子对量子点的荧光猝灭作用,量子点在重金属离子检测中的应用备受关注^[7-8]。为了获得更好的选择性和稳定性,量子点表面通常被修饰上不同的配体^[9-10]。将量子点应用于汞离子检测的文献也有报道,Ding等^[11]将巯基乙胺修饰的CdTe量子点应用于 Hg^{2+} 的检测,利用荧光分光光度计测得其检出限为4 nmol/L;Fan等^[12]将超支化交联共聚物包裹的CdS量子点应用于 Hg^{2+} 的检测,利用荧光光谱仪测得其检出限为15 nmol/L;Ke等^[13]利用巯基丙酸包裹的掺锰的ZnSe/ZnS量子点实现了对 Hg^{2+} 的超灵敏度检测,荧光光谱仪测得其检出限达到0.1 nmol/L;Rezaei等^[14]采用巯基乙胺修饰的CdTe/ZnS量子点对 Hg^{2+} 进行检测,利用分光光度计测得其检测限为0.08 nmol/L。大量研究结果表明,量子点可以实现对汞离子的检测。

与光谱仪检测方法相比,光纤传感器具有体积小、质量小、抗干扰能力强,以及可实现远程探测和实时监测等优点^[15-16]。此外,光纤具有良好的机械性能,可以深入到微小的孔径以及人类无法到达的区域进行测量^[17-18]。因此,发展用于 Hg^{2+} 检测的光纤传感器具有重要的研究意义和应用价值。本文将量子点荧光传感和光纤传感相结合,搭建了一套可用于 Hg^{2+} 检测的光纤传感系统,并阐述了用于倏逝波传导的光纤探针的制备和修饰,最后分别从检出限、线性度和选择性识别能力等方面对系统进行评价,并将其应用于实际环境水样的检测。

2 实验部分

2.1 光纤倏逝波传感原理

倏逝波是一种非辐射近场波,当光波在光纤纤芯中发生全反射的时候,光波会在纤芯和包层的分界面上出现微弱的倏逝场。在理想的情况下,包层没有吸收光的能力,初始光波不会出现能量的损耗。当包层被某一种介质所取代时,包层便具有一定的吸收能力,透射入包层的倏逝波就会被介质所吸收,从而导致光波在光纤纤芯中传播时产生能量损耗。利用这种性质,将光纤的包层腐蚀,并修饰量子点,激发光在光纤纤芯中传输时,产生的倏逝场会激发光纤表面的量子点产生荧光信号,猝灭效应导致其信号强度会随着汞离子浓度的不同而变化,从而实

现检测,其原理如图1(a)所示。相比于泄露波,光纤倏逝波能够最大限度减少对溶液中游离染料的激发,从而提高样品检测的准确性,且其仅存在于界面处,检测时可以省去探针清洗的步骤,提高检测效率^[19]。

在光纤倏逝波传感中,由于传感区的包层被水溶液代替,传感区与非传感区的模式容量不匹配,一部分荧光信号在传输中损失掉,影响了系统的灵敏度。模式容量 V 的公式可表示为^[20]

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_{\text{co}}^2 - n_{\text{cl}}^2}, \quad (1)$$

式中: a 为光纤纤芯半径; λ 为入射光波长; n_{co} 和 n_{cl} 分别为光纤纤芯、包层的折射率。为了满足 V 值匹配,可适当减小光纤探针传感区的直径,模式容量匹配下的探针传感区直径 d_{match} ,表达式为

$$d_{\text{match}} = d_{\text{co}} \sqrt{\frac{n_{\text{co}}^2 - n_{\text{cl}}^2}{n_{\text{co}}^2 - n_{\text{aq}}^2}}, \quad (2)$$

式中: d_{co} 为光纤纤芯直径; n_{aq} 为溶液的折射率。为防止泄露,光纤的传感区和非传感区应平缓过渡,可设计成锥形,故光纤探针最终采用锥柱组合型结构。

2.2 光纤探针的制备与修饰

光纤探针制备所用试剂3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)、N-羧基琥珀酰亚胺(NHS)、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC)、牛血清白蛋白(BSA)购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,表面修饰有羧基基团的水溶性硒化镉/硫化锌(CdSe/ZnS)量子点(发射波长为 $620 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$)购买于苏州星烁纳米科技有限公司,其他所有试剂均购买于国药集团化学试剂有限公司。

实验所用的光纤为纤芯和包层直径分别为 $105 \mu\text{m}$ 和 $125 \mu\text{m}$ 的多模石英光纤,其数值孔径为0.22。结合参数 $n_{\text{co}} = 1.456$, $n_{\text{cl}} = 1.444$ 和 $n_{\text{aq}} = 1.333$,由(2)式可得传感区直径约为 $40 \mu\text{m}$ 。本文采用静态管腐蚀法制备光纤探针,即先用光纤剥线钳剥去光纤外表面的保护套和3.5 cm长的涂覆层,再将探针浸入质量分数为40%的氢氟酸溶液中27 min。用清水洗净后,在显微镜下观察其结构如图1(b)所示,测得其锥形区长度为 $300 \mu\text{m}$,柱形区的直径为 $40 \mu\text{m}$,满足模式容量匹配的条件,确保荧光信号在传导过程中损失最小。

量子点与光纤探针结合的过程如下:首先将探针表面羟基化,将探针浸入到质量分数为98%的浓硫酸和质量分数为30%的过氧化氢配制的食人鱼洗液中30 min,取出后用去离子水清洗吹干;然后将其表面进行氨基化修饰,将探针浸入质量分数为

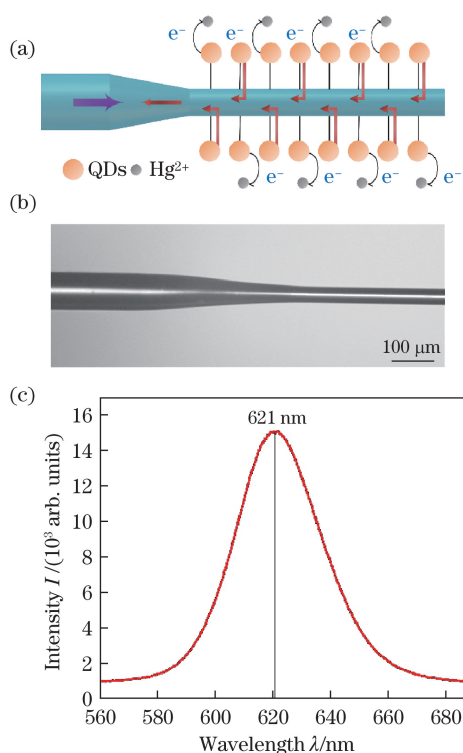


图 1 (a) 汞离子检测原理; (b) 锥柱组合型光纤探针的显微镜图; (c) CdSe/ZnS 量子点的发射光谱

Fig. 1 (a) Principle of Hg^{2+} detection; (b) micrograph of combined taper-and-cylinder optical fiber probe; (c) emission spectrum of CdSe/ZnS quantum dots

10%的 APTES 溶液中 2 h, 取出后放置到 60 °C 的恒温鼓风干燥箱中进行 2 h 的氨基固化; 再将量子点与光纤结合, 依次取 1 nmol 的 CdSe/ZnS 量子点、1 mg 的 NHS 和 1 mg 的 EDC 置于 30 mL 的磷酸盐缓冲溶液中, 将探针浸入该混合溶液中 4 h 进行量子点的修饰; 最后, 将探针放入质量浓度为 2 mg/mL 的 BSA 溶液中封闭非特异性吸附位点, 并将制备好的探针置于 4 °C 的避光环境中保存备用。

本文也检测了通过上述方法修饰在探针表面量子点的发射光谱, 将探针放入去离子水中, 用 405 nm 激光进行激发, 并通过小型化光纤光谱仪 (HR4000, 海洋光学, 美国) 检测其发光光谱, 结果如图 1(c) 所示, 修饰在光纤探针表面的 CdSe/ZnS 量子点的发射峰值波长为 621 nm, 并没有改变其本身的性质。

2.3 光纤传感器的构建与性能评价

基于量子点检测 Hg^{2+} 的光纤传感系统的设计方案如图 2 所示, 主要由光纤探针、光学系统和信号处理系统三个部分组成。光纤探针是光纤经过化学腐蚀和修饰制备而成, 其表面附着有可以产生荧光信号的量子点。光学系统主要由激光器、光纤耦合器、滤光片、透镜和传输光纤等器件组成, 主要实现

激发光的产生、传输以及信号光的传输与收集。采用波长为 405 nm、输出功率为 3 mW、带有尾纤的半导体激光器 (上海熙隆光电科技有限公司) 作为激发光源, 由激光器发出的光经过由熔融拉锥法制备的 2×1 光纤耦合器传输至光纤探针, 能够激发探针表面的量子点产生荧光信号。信号光通过光纤探针回传, 并经光纤耦合器传输至信号检测端的光纤准直器内, 由截止波长为 500 nm 的长通滤光片滤除回传的激发光和杂散光信号后, 经过透镜聚焦到达信号采集系统。信号采集系统的硬件部分由光电转换器件以及模数 (AD) 转换电路组成, 采用雪崩光电二极管 (APD130A2, thorlabs, 美国) 将光信号转换为电压模拟信号, 通过 STM32 控制的高精度 AD 转换器 (ADS1255) 转换为电压数字信号, 并通过串口发送至上位机。最终, 采用 LabVIEW 虚拟仪器软件对信号进行数字滤波以及可视化的输出。整个传感系统中, 光纤和光纤之间采用光纤法兰盘器件连接, 所有的信号由光纤进行传导, 实现了全光纤结构, 结构紧凑, 且信号传输可靠, 不易受到外界电磁干扰。此外, 还可以实现信号的实时监测。

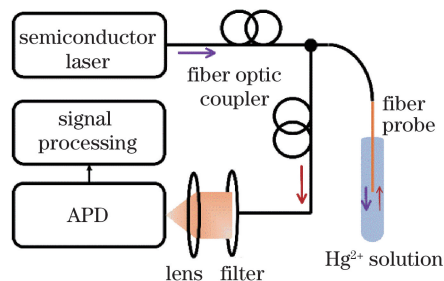


图 2 光纤传感器原理图

Fig. 2 Schematic of the optical fiber sensor

光纤传感器的性能评价通过对 Hg^{2+} 溶液的测试来实现, 测试方法如下: 首先配制系列浓度的 Hg^{2+} 溶液作为标准溶液, 配制方法是先将 34 mg 的硝酸汞固体溶解到 10 mL 的物质的量浓度为 0.01 mol/L 的硝酸中配制成 10 mmol/L 的 Hg^{2+} 母液, 再用磷酸盐缓冲溶液 (PBS, pH=7, 物质的量浓度为 0.01 mol/L) 依次稀释母液, 分别配制出物质的量浓度为 1000, 500, 100, 50, 10, 5, 1 nmol/L 的 Hg^{2+} 标准溶液; 然后将光纤探针放入稀释好的 Hg^{2+} 标准溶液中, 打开激光器开关进行测试, 实验中以磷酸盐缓冲溶液为阴性对照, 从而确定传感器对 Hg^{2+} 的检测限。所有的结果均在室温下获得, 所有的数据点和误差棒都是对三次独立实验制备的光纤探针进行测量后计算平均值和标准偏差所得。

3 结果与分析

为了考察光纤传感器用于 Hg^{2+} 检测的稳定性、重复性、检出限和线性范围,将修饰有 CdSe/ZnS 量子点的光纤探针置于物质的量浓度为 0 至 $1 \mu\text{mol/L}$ 的系列 Hg^{2+} 标准溶液中,实时监测 5 min,得到不同物质的量浓度的 Hg^{2+} 溶液下的电压信号,其原始数据如图 3(a)所示。可见光纤探针在每个固定浓度的汞离子溶液中,荧光信号的强度基本无猝灭,说明该光纤传感器用于 Hg^{2+} 检测具有较好的稳定性。为了更直观地描述电压信号与 Hg^{2+} 浓度之间的关系,也为了考察不同探针之间的重复性,将 5 min 实时监测下的电压信号平均值作为一次强度信号,并取三次独立实验制备的光纤探针进行测量,计算平均值和标准偏差,得到如图 3(b)所示的结果。可见每个浓度测量得到的误差棒均在较小的范围内,表明传感器用于 Hg^{2+} 检测具有较好的重复性,且随着 Hg^{2+} 浓度的增加,电压信号逐渐衰减。这主要是由 Hg^{2+} 对 CdSe/ZnS 量子点的荧光猝灭效应造成的,该效应包含动态和静态猝灭两方面作用:一方面是通过电子转移,即激

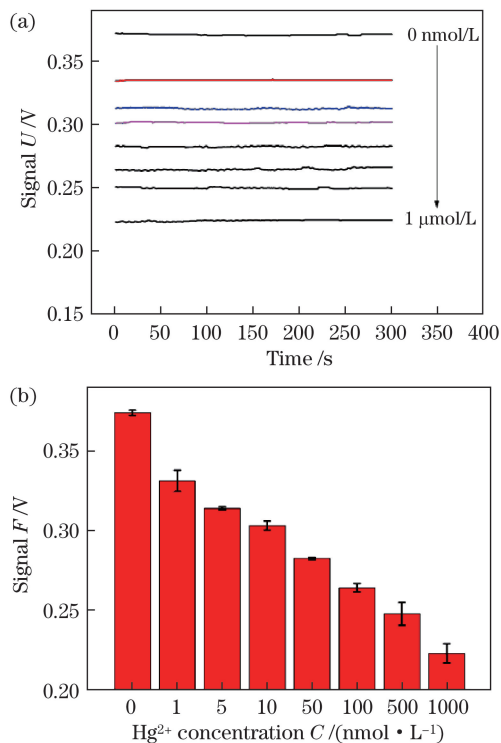


图 3 光纤传感器对不同浓度的 Hg^{2+} 溶液的检测结果。

(a)原始数据;(b)统计结果

Fig. 3 Response of optical fiber sensor to Hg^{2+} solution with different concentrations.

(a) Original data; (b) statistical result

发态荧光物质与猝灭剂 Hg^{2+} 碰撞,使得量子点导带中的电子转移,从而阻止了电子与空穴的结合,此为动态猝灭;另一方面是通过表面结合,即 Hg^{2+} 与量子点在离子键的作用下生成复合物,使得荧光猝灭,此为静态猝灭^[11]。上述结果也表明该光纤传感器用于 Hg^{2+} 的检测具有可行性。

为了进一步描述 Hg^{2+} 对量子点的荧光猝灭效果,以 Hg^{2+} 的浓度为横轴,以荧光猝灭率 $(F_0 - F)/F_0$ 为纵轴,其中 F_0 和 F 分别是无 Hg^{2+} 和有 Hg^{2+} 时的荧光信号强度,对如上数据进行拟合,结果如图 4 所示。可见在 1 nmol/L 至 500 nmol/L 的浓度范围内,量子点的荧光猝灭率与 Hg^{2+} 的浓度对数呈良好的线性关系,线性方程为 $y = 0.09x + 0.097$,线性相关度 $R^2 = 0.9867$ 。因此,在该浓度区间内,光纤传感系统可以通过电压变化的方程计算出 Hg^{2+} 的浓度,达到测量的目的。同时,从如上结果可以看出,该传感器对 Hg^{2+} 的检出限可达到 1 nmol/L 。

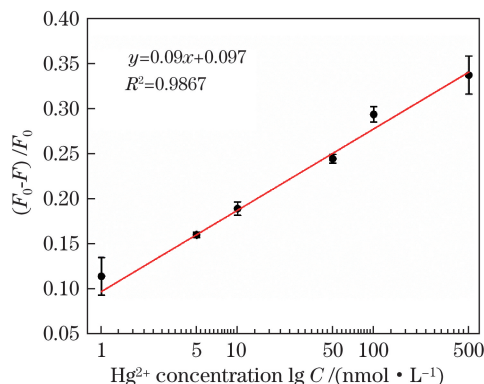


图 4 光纤传感器对 Hg^{2+} 溶液的检测灵敏度

Fig. 4 Sensitivity of the optical fiber sensor for Hg^{2+} solution

为了考察光纤传感器对 Hg^{2+} 检测的选择性识别能力,实验配制了 $10 \mu\text{mol/L}$ 的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Hg^{2+} 几种金属离子溶液,并分别进行测试,结果如图 5 所示。从图中可以看出, Hg^{2+} 对量子点的荧光猝灭能力远远超出其他离子对量子点的荧光猝灭率,能够保证该传感器对于 Hg^{2+} 的选择性识别和检测。

为了评价本传感器用于环境水样检测的适用性,分别选择河水(华侨大学内)、自来水、雨水进行了实际水样加标回收实验,结果如表 1 所示。可见水样的加标回收率为 $90.1\% \sim 97.3\%$,最大相对标准偏差添加(RSD)为 3.42% 。此实验结果表明,该传感器和检测方法具有较好的环境水样适用性。

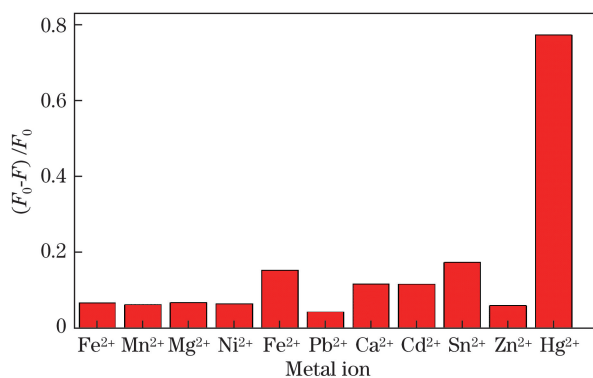


图5 光纤传感器对 Hg²⁺ 溶液的选择性识别能力

Fig. 5 Selective recognition ability of the optical fiber sensor for Hg²⁺ solution

表1 实际水样 Hg²⁺ 探测结果

Table 1 Detection of Hg²⁺ in water samples

Sample	Added / (nmol·L ⁻¹)	Measured / (nmol·L ⁻¹)	RSD / %	Recovery / %
River water	1	0.93	2.32	93.1
	5	4.54	1.79	90.8
	10	9.51	3.42	95.1
Tap water	1	0.95	2.54	95.2
	5	4.67	1.63	93.4
	10	9.72	1.85	97.3
Rain water	1	0.90	3.22	90.1
	5	4.52	2.88	90.4
	10	9.59	3.05	95.8

4 结 论

介绍了一种基于 CdSe/ZnS 量子点和倏逝波传感检测汞离子的光纤传感器,并对探针的制备过程和传感器的构建进行了详细阐述。实验结果表明,该传感器对汞离子的检出限为 1 nmol/L,且在 1 nmol/L 至 500 nmol/L 的物质的量浓度范围内,光纤表面量子点的荧光猝灭率与汞离子的浓度对数呈一定的线性关系。将汞离子与其他 10 种金属离子对量子点的荧光猝灭能力进行比较,结果表明该传感技术对于汞离子具有良好的选择性识别和检测能力。将其应用于实际环境水样的检测,加标回收率为 90.1%~97.3%,表明该传感器在环境水样的检测中具有较好的适用性。在未来,重金属离子检测仪器将朝着微型化、集成化、自动化及智能化的即时检测仪器发展。该光纤传感器不仅具有响应快,可以进行远程探测和实时监测等优点,而且利于集成,体积小、质量小,在环境监测等领域具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Gumpu M B, Sethuraman S, Krishnan U M, *et al.* A review on detection of heavy metal ions in water-an electrochemical approach[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 213(3): 515-533.
- [2] Duan J L, Zhan J H. Recent developments on nanomaterials-based optical sensors for Hg²⁺ detection[J]. *Science China Materials*, 2015, 58(3): 223-240.
- [3] Mahato P, Saha S, Das P, *et al.* An overview of the recent developments on Hg²⁺ recognition[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(68): 36140-36174.
- [4] Petryayeva E, Algar W R, Medintz I L. Quantum dots in bioanalysis: a review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging[J]. *Applied Spectroscopy*, 2013, 67(3): 215-252.
- [5] Nsibandé S A, Forbes P B. Fluorescence detection of pesticides using quantum dot materials-a review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 945: 9-22.
- [6] Wu Y X, Miao Y M, Yang M Q, *et al.* Detection of mitoxantrone based on Mn-doped ZnS quantum dots/CTAB nanohybrids[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(5): 0516001.
武宇霞, 苗艳明, 杨茂青, 等. 基于 Mn 掺杂的 ZnS 量子点/CTAB 纳米复合材料米托蒽醌的检测[J]. *光学学报*, 2016, 36(5): 0516001.
- [7] Zou L, Gu Z, Sun M. Review of the application of quantum dots in the heavy-metal detection[J]. *Toxicological and Environmental Chemistry Reviews*, 2015, 97(3-4): 477-490.
- [8] Vázquez-González M, Carrillo-Carrion C. Analytical strategies based on quantum dots for heavy metal ions detection[J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2014, 19(10): 101503.
- [9] Borgohain R, Boruah K P, Baruah S. Heavy-metal ion sensor using chitosan capped ZnS quantum dots[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 226: 534-539.
- [10] Wu C S, Khaing O M, Fan X. Highly sensitive multiplexed heavy metal detection using quantum-dot-labeled DNazymes[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 5897-5904.
- [11] Ding X, Qu L, Yang R, *et al.* A highly selective and simple fluorescent sensor for mercury (II) ion detection based on cysteamine-capped CdTe quantum dots synthesized by the reflux method[J]. *Luminescence*, 2015, 30(4): 465-471.
- [12] Fan Y, Cai Y Q, Liu H J, *et al.* CdS quantum dots capped with hyperbranched graft copolymers: role of hyperbranched shell in fluorescence and selective mercury-sensing[J]. *Sensors and Actuators B:*

- Chemical, 2017, 251: 171-179.
- [13] Ke J, Li X, Zhao Q, *et al.* Ultrasensitive quantum dot fluorescence quenching assay for selective detection of mercury ions in drinking water[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 5624.
- [14] Rezaei B, Shahshahanipour M, Ensafi A A, *et al.* Development of highly selective and sensitive fluorimetric label-free mercury aptasensor based on cysteamine@CdTe/ZnS quantum dots, experimental and theoretical investigation[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 247: 400-407.
- [15] Leung A, Shankar P M, Mutharasan R. A review of fiber-optic biosensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 125(2): 688-703.
- [16] Han S, Zhou X, Tang Y, *et al.* Practical, highly sensitive, and regenerable evanescent-wave biosensor for detection of Hg^{2+} and Pb^{2+} in water[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 80: 265-272.
- [17] Li S J, Wang C, Zhang F X, *et al.* Buried optical fiber intrusion monitoring system[J]. Laser and Optoelectronics Progress, 2017, 54(1): 010604. 李淑娟, 王昌, 张发祥, 等. 地理式光纤入侵检测系统研究[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(1): 010604.
- [18] Pei L, Weng S J, Wu L Y, *et al.* Progress in optical fiber laser sensing system[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(7): 0700001. 裴丽, 翁思俊, 吴良英, 等. 光纤激光传感系统的研究进展[J]. 中国激光, 2016, 43(7): 0700001.
- [19] Zhong N, Zhao M, Zhong L, *et al.* A high-sensitivity fiber-optic evanescent wave sensor with a three-layer structure composed of Canada balsam doped with GeO_2 [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 85: 876-882.
- [20] Liu T, Zhou L, Zhang Z, *et al.* Combined taper-and-cylinder optical fiber probes for highly sensitive surface-enhanced Raman scattering[J]. Applied Physics B, 2014, 116(4): 799-803.