

纳米多孔金膜表面等离子体共振传感器的制备与表征

王丽^{1,2}, 万秀美^{1,2}, 高然¹, 逯丹凤¹, 祁志美¹

¹中国科学院电子学研究所, 北京 100190;

²中国科学院大学, 北京 100049

摘要 采用射频溅射技术在平板玻璃基底上淀积约 60 nm 厚的金银合金薄膜, 然后在室温下通过化学脱合金法形成附着力强、大面积均匀的纳米多孔金膜(NPGF)。利用自建的宽光谱表面等离子体共振(SPR)检测平台获得了暴露于空气中的 NPGF 在可见-近红外波段的共振光谱, 利用菲涅耳公式结合 Bruggeman 介电常数近似方程拟合实验结果, 得到 NPGF 的孔隙率约为 0.38。研究了 NPGF-SPR 传感器对不同浓度水溶液中的 Pb^{2+} 离子和三聚氰胺的响应特性, 结果表明该传感器能够对水溶液中浓度为 $1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 及三聚氰胺作出明显响应。对比实验显示 NPGF-SPR 传感器的灵敏度远高于常规的致密金膜 SPR 传感器。

关键词 传感器; 纳米多孔金薄膜; 表面等离子体共振; 孔隙率; 高灵敏度

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0228002

Preparation and Characterization of Nanoporous Gold Film Based Surface Plasmon Resonance Sensor

Wang Li^{1,2}, Wan Xiumei^{1,2}, Gao Ran¹, Lu Danfeng¹, Qi Zhimei¹

¹*Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

²*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

Abstract Au-Ag alloy films of around 60 nm thickness are deposited on the slab glass substrate by radio frequency sputtering technique. Then large-area uniform nanoporous gold films (NPGF) with strong adhesion are fabricated by chemical dealloying at room temperature. The resonance spectrum of NPGF exposed to the air in the visible-near-infrared region is obtained by a self-built broadband spectral surface plasmon resonance (SPR) detection platform. The Fresnel formula and Bruggeman dielectric constant approximation equation are used to fit the experimental results. The porosity of NPGF is about 0.38. The response characteristics of the NPGF-SPR sensor to Pb^{2+} ions and melamine molecules adsorbed from the individual aqueous solutions with different concentrations are investigated. The experimental results show that the NPGF-SPR sensor can make obvious responses to both Pb^{2+} ions and melamine molecules in the aqueous solution with $1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ concentration. The comparison experiment shows that the NPGF-SPR sensor is much more sensitive than the conventional SPR sensor with a dense gold layer.

Key words sensors; nanoporous gold film; surface plasmon resonance; porosity; high sensitivity

OCIS codes 280.4788; 310.6845; 240.6680; 300.6550; 160.4236

1 引 言

表面等离子体共振(SPR)传感器是一种常用于生物大分子探测与分析的消逝波传感器^[1], 具有灵

敏度高、实时性好、无需荧光标记等优点^[2-7]。常规 SPR 传感器采用 50 nm 厚的致密金膜作为敏感层, 对小分子靶标的灵敏度较低, 不适合直接探测分子量小于 200 Da 的小分子^[8-9]。为了提高 SPR 传感

收稿日期: 2017-04-26; 收到修改稿日期: 2017-09-05

基金项目: 国家 973 计划(2015CB352100)、国家自然科学基金(61377064, 61401432, 61401019, 61675203)、中国科学院科研装备研制项目(YZ201508)

作者简介: 王丽(1986—), 女, 博士研究生, 主要从事基于纳米多孔金薄膜表面等离子体共振方面的研究。

E-mail: wangli1303@163.com

导师简介: 祁志美(1969—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事环境监测光波导传感材料、器件、系统以及多光谱融合表界面原位分析方法与仪器等方面的研究。E-mail: zhimei-qi@mail.ie.ac.cn(通信联系人)

器对小分子的灵敏度,通常会在致密金膜表面覆盖一层纳米多孔介质薄膜,如 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等^[10-12]。这些纳米多孔介质薄膜不仅具有富集小分子靶标的的能力,还能将消逝场与靶标分子的作用深度从单分子层厚度扩展至整个多孔介质薄膜的厚度,从而达到显著提高 SPR 传感器对小分子的探测灵敏度的目的^[13]。但是,纳米多孔介质薄膜的制作工艺较为复杂,使得传感器制作成本增加。因此,有必要研究制作工艺简单的 SPR 传感器,用于小分子靶标的高灵敏探测。本文利用射频溅射-化学脱合金两步法成功制作出结构简单的纳米多孔金薄膜(NPGF)SPR 传感器。

NPGF 热力学和化学稳定性好,比表面积大,孔隙率高,对小分子的吸附能力强,适宜用作分子富集层;NPGF 的孔径通常为数纳米至数十纳米,远小于可见-近红外波段的波长,因此是光学均匀薄膜,其表面可激发 SPR 表面电磁波^[14-15],能够用于制备 SPR 生化传感器。NPGF 的另一优点是能够利用成熟的硫-金键化学方法对其内外表面进行改性,按照不同的用途,使其成为亲水膜、疏水膜、选择性分子富集膜等^[16-18]。NPGF 的这些优点为其作为 SPR 传感器赋予了巨大的应用前景。

本文利用射频溅射-化学脱合金两步法制作出附着力强、大面积均匀的 NPGF。利用自建的宽光谱 SPR 检测平台测试了 NPGF 在可见-近红外波段的共振光谱,实验研究了 NPGF-SPR 传感器对水溶液中的 Pb^{2+} 离子和三聚氰胺的响应特性。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$,分析纯]、三聚氰胺(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司,用于配制待测样品溶液;硝酸(HNO_3 ,分析纯)用于化学脱合金过程中腐蚀掉金银合金薄膜中的银组分。实验用去离子水由 Milli-Q 纯净水机制备。

厚度为 1 mm 的玻璃基片购自日本 Matsunami 株式会社;45°/45°/90°玻璃棱镜购自北京北东光电自动化开发公司,在 633 nm 波长条件下折射率为 1.799;LS-1 卤钨灯购自美国 Ocean Optics 公司;HR4000 型电荷耦合器件(CCD)光谱分析仪购自美国 Ocean Optics 公司;多模石英光纤购自浙江雷畴科技有限公司;透镜和线性偏振片购自北京大恒光电技术公司;硅橡胶样品测试槽购自南京永润橡塑有限公司;蠕动泵购自保定兰格恒流泵有限公司。

2.2 NPGF 薄膜的制备

采用射频溅射和化学脱合金相结合的两步法制备了 NPGF-SPR 传感芯片。首先,通过射频溅射镀膜技术在干净的玻璃基底表面依次溅射 3 nm 铬膜、10 nm 金膜和 60 nm 的金银合金薄膜。然后将玻璃基底浸入适量浓硝酸中在室温下(约 20 °C)腐蚀 4 min,将金银合金薄膜中的银原子充分溶解,留在玻璃基底上的金原子发生重构,形成孔-孔互通的三维无序多孔结构。此时,金银合金膜的颜色将由从最初的银白色变为棕褐色,该颜色变化主要来自于金属纳米结构所特有的局域表面等离子体共振效应(LSPR),意味着薄膜中多孔结构的形成。NPGF 孔内残留的硝酸可使其孔隙进一步粗化,因此待腐蚀完全后需迅速地将玻璃基底取出并用足量的去离子水反复浸泡、冲洗,以彻底去除残留的硝酸。最后,用氮气将 NPGF 表面吹干,即为实验用 NPGF-SPR 传感芯片。

2.3 实验装置

图 1(a)展示了基于 Kretschmann 结构的波长检测型 SPR 传感装置示意图。如图 1 所示,将制备好的 NPGF-SPR 传感芯片固定在棱镜和样品槽之间,使得玻璃基底的背面通过高折射率耦合液与棱镜底面紧密贴合而 NPGF 暴露在样品槽内部,样品槽中的待测溶液由蠕动泵泵入和泵出。卤钨灯发出的宽带光经多模石英光纤、聚焦透镜及线性偏振片变为横磁(TM)偏振的准平行光束(发散角小于 0.2°)。该光束以图 1(a)所示的入射角 θ 射入棱镜,并在玻璃基片/NPGF 界面发生全反射(对应全反射角 φ),全反射产生的消逝场穿透 NPGF 并与 NPGF/空气界面发生作用。当在棱镜中入射光的波矢的横向分量与在 NPGF/空气界面传播的表面等离子体波的波矢相匹配时,就会激发 SPR,导致从棱镜中射出的反射光谱出现一波谷,谷底位置即为 SPR 共振波长。NPGF 既容许激励传播型表面等离子体共振效应(PSPR),又能产生 LSPR,本实验重点研究 PSPR。

图 1(b)是约束于 NPGF/空气界面上的 PSPR 模式示意图。从图中可知,在 NPGF-SPR 传感芯片表面产生的消逝场可穿透整个 NPGF 的厚度,因此能够在整个厚度内与富集在多孔层内的靶标分子相互作用,从而提高传感器的灵敏度。这里需要指出的是当入射角 θ 位于棱镜斜面的法线与棱镜底面之间的区间时, $\theta > 0$;反之, $\theta < 0$ 。

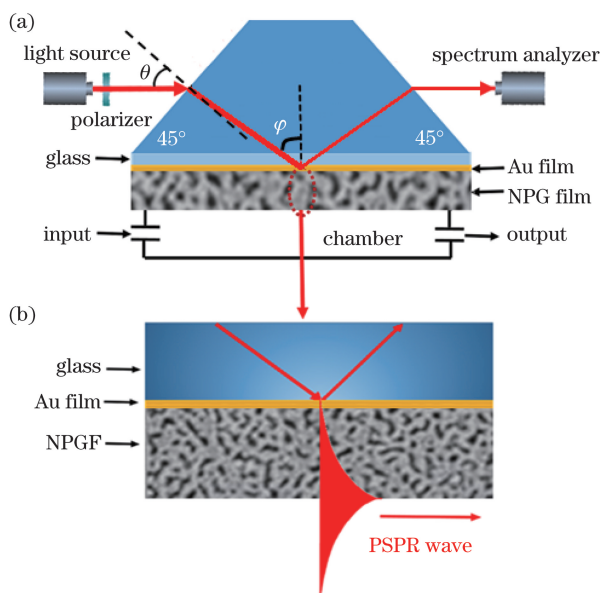


图 1 (a)基于 Kretschmann 结构的波长检测型 SPR 传感装置示意图;(b) NPGF/空气界面上的 PSPR 效应示意图
Fig. 1 (a) Schematic diagram of the wavelength-interrogated SPR sensing device based on Kretschmann structure;
(b) schematic diagram of the PSPR on the NPGF/air interface

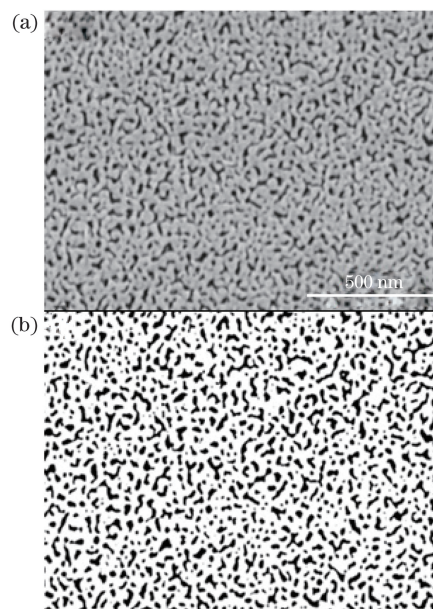


图 2 (a) NPGF 的 SEM 照片;(b) SEM 照片经 Image J 软件自动阈值处理后得到的黑白图像
Fig. 2 (a) SEM image of the NPGF; (b) black-white image obtained after automatical threshold processing of the SEM image with the Image J software

3 结果与讨论

3.1 NPGF 孔隙率的确定

图 2(a)是实验制备的 NPGF 的扫描电子显微镜(SEM)照片,薄膜呈现分布均匀的三维无序孔状结构。这种多孔结构十分有利于小分子的快速扩散和吸附。对于 NPGF-SPR 传感器而言,孔隙率作为传感芯片的重要参数,直接影响传感器的检测灵敏度。为了进行比较,采用两种方法对 NPGF 的孔隙率进行确定。

第一种方法是采用 Image J 软件对 SEM 照片进行后期处理,图像处理算法的第一步是对 SEM 灰度图像进行阈值处理,将其转换为黑白图像。在进行图像处理时采用自动阈值以达到与原始图片一致的效果。图 2(b)是通过 Image J 软件在自动阈值条件下分析得到的图像,图中黑色部分为孔,白色部分为金骨架。利用这种方法得到的 NPGF 的孔隙率约为 0.343。

第二种方法首先利用自制的波长检测型 SPR 平台测量 NPGF 在给定入射角下的共振光谱,确定其共振波长。然后通过利用菲涅耳公式结合 Bruggeman 介电常数近似方程拟合实验获得的共振光谱,进而得到 NPGF 的孔隙率。由图 2(a)可知,NPGF 的孔径远小于可见-近红外波段的波长,

故是光学均匀薄膜,其平均复折射率($n = n' + in''$)可通过 Bruggeman 介电常数近似方程求解得出^[19]:

$$f_1 \frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2n^2} + f_2 \frac{n_2^2 - n^2}{n_2^2 + 2n^2} + f_3 \frac{n_3^2 - n^2}{n_3^2 + 2n^2} = 0, \quad (1)$$

式中 f_1, f_2, f_3 依次为 NPGF 中金、孔及孔内吸附物的体积分数,且 $f_1 + f_2 + f_3 = 1$; n_1, n_2, n_3 分别为以上三种物质的折射率; $f_2 + f_3$ 即为 NPGF 的孔隙率。假设 NPGF 未吸附任何外来分子,即 $f_3 = 0$,此时 f_2 即为孔隙率。将 f_2 作为拟合参数,利用(1)式建立平均复折射率与孔隙率的函数关系式,然后将该关系式代入菲涅耳公式进行计算,使得计算得到的共振波长与实验测得的共振波长一致,此时对应的 f_2 的值即为 NPGF 的孔隙率。图 3(a)显示了采用波长检测型 SPR 传感平台实验测得在入射角分别为 $\theta = -13^\circ$ 和 $\theta = -12^\circ$ 时 NPGF 在空气中的共振光谱。可以看到每一条光谱曲线都包含一个明显的凹槽,这归功于 PSPR 的吸收,说明 NPGF 在这两个人射角下都能够产生有效的 SPR 效应。图 3(b)为利用菲涅耳公式结合 Bruggeman 介电常数近似方程,在 $f_2 = 0.38$ 时仿真得到的对应入射角下的共振光谱,其与实验测得的共振波长基本一致,说明实验制备的 NPGF 的孔隙率约为 0.38。

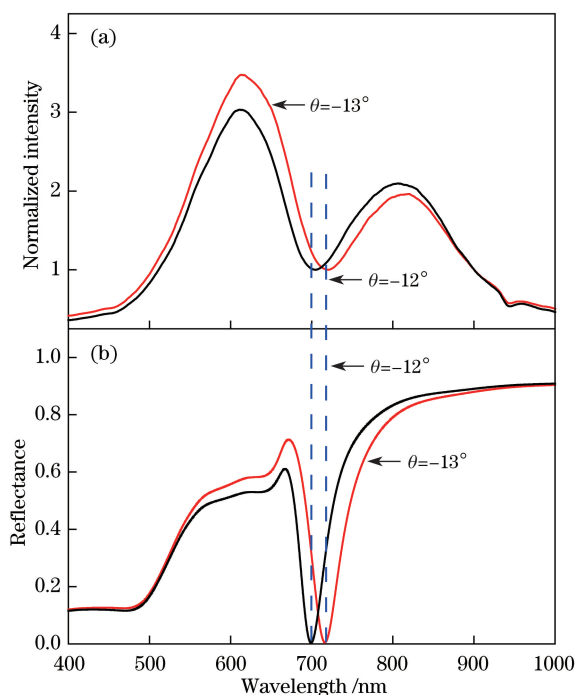


图 3 (a)实验测得的 NPGF 在空气中的 SPR 光谱;
(b)利用菲涅耳公式结合 Bruggeman 介电常数
近似方程仿真得到的 SPR 光谱

Fig. 3 (a) SPR spectra of the NPGF in the air measured by the experiment; (b) simulated SPR spectra using the combination of the Fresnel formula and the Bruggeman dielectric constant approximation equation

由两种方法获得的 NPGF 的孔隙率近似相等。与第二种方法给出的孔隙率相比,由第一种方法得到的孔隙率稍微偏小,可能原因是 SEM 图像无法观测到那些非表面开口的孔。

3.2 NPGF-SPR 传感器对重金属 Pb^{2+} 的敏感特性研究

本实验利用硝酸铅溶于去离子水中配制了 $0 \sim 1000 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一系列不同浓度的 Pb^{2+} 样品溶液。首先测试 NPGF 在入射角 $\theta = -12^\circ$ 时的共振光谱,如图 4(a) 中的黑线所示,此时的共振波长 $\lambda_R = 704.98 \text{ nm}$ 。之后将 10 mL 浓度为 $1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 样品溶液泵入样品槽中,静置吸附达到平衡后,通过蠕动泵将溶液完全泵出,并对 NPGF 进行干燥处理以彻底去除被吸附的水分子。再次记录反射光谱,发现共振波长红移至 706.31 nm ,此时共振波长变化量 $\Delta\lambda_R = 1.33 \text{ nm}$ 。结果稍大于实验采用的电荷耦合器件 (CCD) 光谱仪的分辨率 0.50 nm ,故认为传感器对重金属 Pb^{2+} 的探测下限约为 $1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。依此方法,按照从低浓度到高浓度的顺序依次测试其他样品溶液。图 4(a) 为

NPGF 吸附不同浓度的重金属 Pb^{2+} 溶液后的 SPR 共振光谱响应。从图中可以看出,随着溶液浓度的增加,共振光谱逐渐向长波方向移动,这表明在 NPGF 孔内富集的重金属 Pb^{2+} 的数量在不断增加。当重金属 Pb^{2+} 溶液的浓度 $C_{Pb^{2+}} = 1000 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,共振波长变化量总计为 $\Delta\lambda_R = 11.98 \text{ nm}$ 。图 4(b) 为 $\Delta\lambda_R$ 与 $C_{Pb^{2+}}$ 的关系及拟合曲线,其拟合方程为 $\Delta\lambda_R = 3.38 \lg C_{Pb^{2+}} + 1.94$ ($R^2 = 0.988$)。结果说明 $\Delta\lambda_R$ 与 $C_{Pb^{2+}}$ 成正相关,传感器对重金属 Pb^{2+} 具有良好的响应。

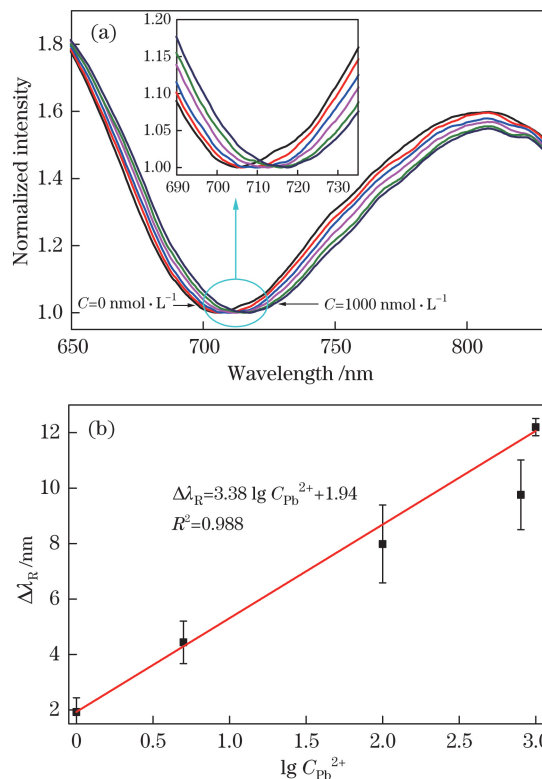


图 4 (a) $\theta = -12^\circ$ 时, NPGF-SPR 传感器从
不同浓度水溶液中吸附 Pb^{2+} 离子后产生的光谱响应;
(b) 共振波长变化量与 Pb^{2+} 浓度的依赖关系

Fig. 4 (a) Spectral responses of the NPGF-SPR sensor to Pb^{2+} ions adsorbed from aqueous solutions of different concentrations when $\theta = -12^\circ$; (b) resonant-wavelength shifts as a function of the Pb^{2+} concentration

为进一步对比 NPGF-SPR 传感器的灵敏度,采用离位探测的方法测试了基于致密金膜的 SPR 传感器对水溶液中重金属 Pb^{2+} 的吸附响应。图 5 所示为致密金膜浸泡吸附 $500 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 重金属 Pb^{2+} 溶液前后的 SPR 共振谱,对应的共振波长变化量为 $\Delta\lambda_R = 4.01 \text{ nm}$ 。而 NPGF 在浸泡吸附 $10 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 重金属 Pb^{2+} 溶液后产生的共振波长变化量为 $\Delta\lambda_R = 4.43 \text{ nm}$ 。由此可知,在等共振波长变化量的

条件下, NPGF-SPR 传感器的灵敏度较高, 是致密金膜 SPR 传感器的 50 倍。

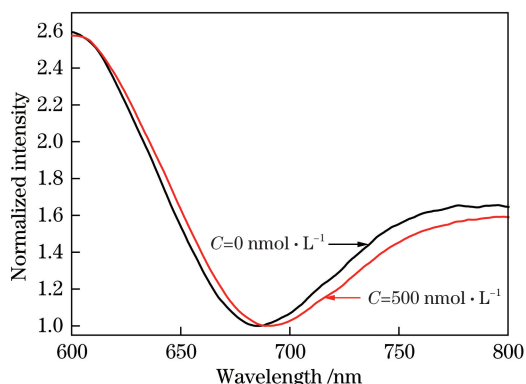


图 5 $\theta = -18^\circ$ 时, 致密金膜 SPR 传感器浓度为 $500 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液中吸附 Pb^{2+} 离子后产生的光谱响应

Fig. 5 Spectral response of the dense gold film based SPR sensor to Pb^{2+} ions adsorbed from an aqueous solution of $500 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ concentration when $\theta = -18^\circ$

基于 NPGF 的 SPR 传感器对重金属 Pb^{2+} 的高灵敏度主要有以下三个原因: 1) NPGF 的大比表面积提供了大量的分子结合位点, 使其可以在多孔层内富集更多的目标分子; 2) 消逝场与目标分子的作用深度从单分子层扩展至整个 NPGF 的厚度; 3) NPGF 表面可同时激发 PSPR 与 LSPR, 而且 LSPR 使其表面的电磁场增强, 并与表面等离子体波发生耦合作用, 使共振波长产生的变化量增大, 进一步提高了传感器的灵敏度。此外, 重金属 Pb^{2+} 是溶于水的, 因此待样品溶液吸附达到平衡后泵出时, 会将仅仅通过较弱的物理吸附作用于致密金膜表面上的部分重金属 Pb^{2+} 顺势带出。相比之下, 富集在 NPGF 多孔层内的重金属 Pb^{2+} 受到三维结构的层层保护, 导致其不易被样品溶液带出。故 NPGF-SPR 传感器对重金属 Pb^{2+} 的灵敏度比常规 SPR 传感器高很多。

3.3 NPGF-SPR 传感器对三聚氰胺的敏感特性研究

本实验采用去离子水配制了 $1 \sim 150 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同浓度的三聚氰胺待测样品溶液。图 6(a) 为 NPGF-SPR 传感器浸泡吸附不同浓度的三聚氰胺溶液后暴露在空气中时产生的共振光谱。由图可知, 随着浓度的增加, 共振光谱逐渐红移。NPGF 在空气中的初始共振波长为 707.20 nm 。当三聚氰胺溶液的浓度为 $1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对应的共振波长变化量为 0.90 nm , 即探测下限为 $1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。图 6(b) 为共振波长变化量 $\Delta\lambda_R$ 与三聚氰胺溶液浓度 C 之间的曲线关系, 其拟合方程为 $\Delta\lambda_R = 7.17\ln(C+39.52) - 24.74$ ($R^2 = 0.974$)。

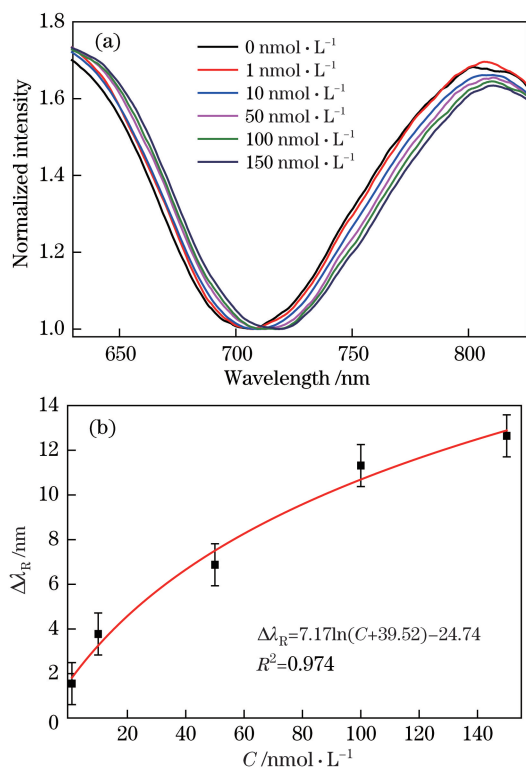


图 6 (a) $\theta = -12^\circ$ 时, NPGF-SPR 传感器从不同浓度水溶液中吸附三聚氰胺分子后产生的光谱响应; (b) 共振波长变化量与三聚氰胺浓度的依赖关系

Fig. 6 (a) Spectral responses of the NPGF-SPR sensor to melamine molecules adsorbed from aqueous solutions with different concentrations when $\theta = -12^\circ$; (b) resonant-wavelength shifts as a function of the melamine concentration

4 结 论

通过射频溅射和化学脱合金组成的两步法制备了 NPGF-SPR 传感芯片, 采用波长检测型 SPR 平台观测到了 NPGF 在空气中的共振吸收峰。通过利用菲涅耳公式结合 Bruggeman 介电常数近似方程拟合测得的共振吸收峰, 获得了 NPGF 的孔隙率约为 0.38 , 非常接近从 SEM 图像处理得到的孔隙率。NPGF 优秀的分子富集功能和显著的 SPR 效应, 使得 NPGF-SPR 传感器适用于生化小分子的痕量探测。实验结果表明未经表面修饰的 NPGF 能够非特异性富集水溶液中的 Pb^{2+} 和三聚氰胺, 使得 NPGF-SPR 传感器对它们的探测下限均达到 $1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而且对比实验表明这种 NPGF-SPR 传感器的灵敏度远高于常规的致密金膜 SPR 传感器。考虑到 NPGF 很容易通过成熟的硫-金表面化学处理方法实现特异性分子富集功能, 这种结构简单的 NPGF-SPR 传感器在特异性生化检

测方面也具有重要的应用价值。

参 考 文 献

- [1] Zhang Z, Liu J, Qi Z M, *et al.* In situ study of self-assembled nanocomposite films by spectral SPR sensor[J]. *Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications*, 2015, 51: 242-247.
- [2] Kawazumi H, Gobi K V, Ogino K, *et al.* Compact surface plasmon resonance (SPR) immunosensor using multichannel for simultaneous detection of small molecule compounds[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 108(1-2): 791-796.
- [3] Li J Y, Lu D F, Zhang Z, *et al.* Hierarchical mesoporous silica film modified near infrared SPR sensor with high sensitivities to small and large molecules[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 203(21): 690-696.
- [4] Kim S J, Gobi K V, Iwasaka H, *et al.* Novel miniature SPR immunosensor equipped with all-in-one multi-microchannel sensor chip for detecting low-molecular-weight analytes[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2007, 23(5): 701-707.
- [5] Dostálek J, Homola J. SPR biosensors for environmental monitoring[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2005: 191-206.
- [6] Sun B S, Huang Z H, Wang X P, *et al.* Intensity-modulated surface plasmon resonance array sensor based on polarization control[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(3): 0312003.
孙博书, 黄子昊, 王晓萍, 等. 偏振控制光强调制型点阵 SPR 传感器研究[J]. *光学学报*, 2011, 31(3): 0312003.
- [7] Wang Y J, Zhang C L, Wang R, *et al.* Extracting phase information of surface plasmon resonance imaging system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(5): 0524001.
王弋嘉, 张崇磊, 王蓉, 等. 表面等离子体共振成像系统相位提取[J]. *光学学报*, 2013, 33(5): 0524001.
- [8] Hodnik V, Anderluh G. Toxin detection by surface plasmon resonance[J]. *Sensors(Basel)*, 2009, 9(3): 1339-1354.
- [9] Gobi K V, Kim S J, Tanaka H, *et al.* Novel surface plasmon resonance (SPR) immunosensor based on monomolecular layer of physically-adsorbed ovalbumin conjugate for detection of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and atomic force microscopy study[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 123(1): 583-593.
- [10] Koutsoubas A G, Spiliopoulos N, Anastassopoulos D, *et al.* Nanoporous alumina enhanced surface plasmon resonance sensors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(9): 094521.
- [11] Evans C R, Spurlin T A, Frey B L. In situ FT-IR measurements of competitive vapor adsorption into porous thin films containing silica nanoparticles[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(5): 1157-1164.
- [12] Berrier A, Offermans P, Cools R, *et al.* Enhancing the gas sensitivity of surface plasmon resonance with a nanoporous silica matrix[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 160(1): 181-188.
- [13] Hoa X D, Kirk A G, Tabrizian M. Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: a review of recent progress[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2007, 23(2): 151-160.
- [14] Yu F, Ahl S, Caminade A, *et al.* Simultaneous excitation of propagating and localized surface plasmon resonance in nanoporous gold membranes[J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(20): 7346-7350.
- [15] Zhang Z, Lu D F, Qi Z M. Surface plasmon resonance sensing properties of nanoporous gold thin films[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2013, 29(4): 867-873.
张喆, 逯丹凤, 祁志美. 纳米多孔金薄膜的表面等离子体共振传感特性[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(4): 867-873.
- [16] Bao L, Sheng P T, Li J, *et al.* Surface enhanced Raman spectroscopic detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using a gold nanoparticles-modified alginate gel network[J]. *Analyst*, 2012, 137(17): 4010-4015.
- [17] Abraham A, Mihaliuk E, Kumar B, *et al.* Solid-state NMR study of cysteine on gold nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(42): 18109-18114.
- [18] Seker E, Reed M L, Begley M R. Nanoporous gold: fabrication, characterization, and applications[J]. *Materials*, 2009, 2(4): 2188-2215.
- [19] Qi Z M, Honma I, Zhou H. Tin-diffused glass slab waveguides locally covered with tapered thin TiO₂ films for application as a polarimetric interference sensor with an improved performance[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(4): 1163-1166.