

多通道局域表面等离子体共振分析装置 构建及实验研究

王顺¹, 张浩¹, 李伟², 李世欣¹, 赵建波³, 郭清乾¹, 王玲¹, 商俊娟¹, 李鑫², 胡建东^{1*}

¹河南农业大学机电工程学院, 河南 郑州 450002;

²河南农业大学理学院, 河南 郑州 450002;

³郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001

摘要 构建了一套由宽带光源、多通道精确定位机构及光纤光谱仪等组成的光学局域表面等离子体共振 (LSPR) 分析装置。采用 Savitzky-Golay 平滑算法对原始光谱数据进行预处理并建立拟合曲线, 研究了粒径为 5.0, 13.5, 25.5, 41.0 nm 的球形金纳米粒子 (AuNPs) LSPR 波长在不同折射率介质环境下的响应。结果表明: 在相同的介质环境下, LSPR 波长与粒径具有较好的正相关性, 且共振波长与环境介质的折射率密切相关; 对于粒径为 25.5 nm 和 41.0 nm 的 AuNPs, 得到的折射率灵敏度分别为 59.46 nm/RIU 和 70.38 nm/RIU。该装置将多通道定位机构与光纤光谱仪相结合, 光谱信号的获取无需进行冗长的波长扫描过程, 为开展 LSPR 研究提供了一种低成本、快速的光学检测系统。

关键词 传感器; 光学传感; 局域表面等离子体共振; 多通道分析装置; 精确定位; 环境介质; 金纳米粒子

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0228002

Construction and Experimental Study of a Multi-Channel Localized Surface Plasmon Resonance Analysis Device

Wang Shun¹, Zhang Hao¹, Li Wei², Li Shixin¹, Zhao Jianbo³, Guo Qingqian¹,

Wang Ling¹, Shang Junjuan¹, Li Xin², Hu Jiandong^{1*}

¹ College of Mechanical & Electrical Engineering, Henan Agricultural University,

Zhengzhou, Henan 450002, China;

² College of Sciences, Henan Agricultural University, Zhengzhou, Henan 450002, China;

³ Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry,

Zhengzhou, Henan 450001, China

Abstract In this study, a multi-channel analysis device based on localized surface plasmon resonance (LSPR) is demonstrated. This device comprises a broadband light source, a multi-channel precision alignment system, and a fiber spectrometer. The Savitzky-Golay algorithm is used to process the original spectral data, and fitting curves are obtained. Further, the LSPR wavelength responses of spherical gold nanoparticles (AuNPs) with diameters of 5.0, 13.5, 25.5, and 41.0 nm in the surrounding mediums with different refractive indices are studied. The experimental results demonstrate that the LSPR peak wavelength is positively correlated with the particle size for the same refractive index, and the resonant wavelength is closely related to the refractive index of the surrounding medium. The sensitivities of the refractive index are 59.46 and 70.38 nm/RIU (refractive index unit, RIU) for AuNPs with diameters of 25.5 and 41.0 nm, respectively. The proposed device does not require any tediously long wavelength scanning procedures owing to the combination of a multi-channel alignment system and a fiber spectrometer, thereby providing an inexpensive and rapid optical detection system for conducting LSPR research.

Key words sensor; optical sensing; localized surface plasmon resonance; multi-channel analysis device; precision

收稿日期: 2018-07-06; 修回日期: 2018-09-17; 录用日期: 2018-10-08

基金项目: 国家自然科学基金(31671581, 21576248)、河南省自然科学基金(162300410143)、中国博士后科学基金(2017M612399)、河南省教育厅科学技术研究重点项目(16A150011, 14A210010)、河南科技计划项目(172102310244, 182102110427, 182102110319)

* E-mail: jiangdonghu@163.com

alignment; surrounding medium; gold nanoparticles

OCIS codes 280.4788; 300.1030

1 引言

表面等离子体是指金属表面存在的自由振荡电子与入射光子相互作用所产生的沿着贵金属(如 Au 和 Ag 等)表面传播的一种表面波,表面等离子体这一概念由 Stem 等^[1]于 1960 年首次提出。光学局域表面等离子体共振(LSPR)是一种光波作用于比其尺寸小得多的纳米颗粒表面上所产生的等离子体共振光学现象,当入射光频率与金属自由电子集体振荡频率相匹配时,就会产生 LSPR,使得纳米颗粒表面附近的电场大大增强,且对光的吸收和散射最大,但随着表面距离增大,电场增强迅速消失。对于贵金属纳米粒子,共振发生在可见光波段^[2-3],因此与发生在连续光滑的金属膜表面的表面等离子体共振(SPR)不同^[4-6],LSPR 发生在纳米尺度范围的贵金属颗粒表面。可见,LSPR 既不需要棱镜等复杂的耦合器件,又保留了 SPR 高灵敏度、高选择性、无需标记的优点,还使得系统更加紧凑,且成本更低,在生物传感方面具有明显优势^[7-8]。金纳米粒子(AuNPs)具有极强的 LSPR 效应,在紫外-可见光波段能表现出很强的消光现象(包括吸收和散射等),且消光光谱的特征与 AuNPs 的形状、尺寸、周围环境的折射率等因素密切相关^[9-12],因此通过调控这些参数的变化即可实现生物分子传感检测。此外,制备 AuNPs 的方法成熟,过程简单,且 AuNPs 的稳定性和生物相容性好,在生物传感分析领域应用广泛^[13-17]。

根据 LSPR 的实现方式,构建 LSPR 光谱信号获取装置可根据实验所需自主设计,LSPR 检测装置的构建主要包括 3 个部分,即光源(白光或激光)、样品机构和光谱仪。目前,LSPR 检测方式主要包括吸收光谱法、透射光谱法、反射光谱法及暗场光学法^[18]。其中,透射光谱法是记录光透过样品时与纳米颗粒作用后得到的纳米粒子的消光光谱,包括吸收光谱和散射光谱。实验室最为常见的透射光谱采集装置是商品化的紫外-可见分光光度计,它通常有两个通道,一个为参比通道,另一个为样品检测通道。由光源发出的全波段连续光谱经过滤光片后变成一束单色光,再通过光栅可获得单色光的连续光谱,该过程需要通过步进电机控制滤光片的更换,以实现全波段波长扫描,因此光谱数据的采集速度较慢。

本文采用透射光谱检测方式构建了一套由宽带光源、衰减器、多模光纤、光纤光谱仪和多通道样品池定位机构等组成的多通道 LSPR 实验装置,获得了粒径为 5.0,13.5,25.5,41.0 nm 的 AuNPs 的消光光谱,采用 Savitzky-Golay 平滑算法对原始光谱数据进行预处理并建立拟合曲线,获得了光学 LSPR 峰值波长,分析了粒径大小和环境介质折射率对 LSPR 峰值波长的影响。该装置在透射光谱获取过程中,无需像商品化仪器分光光度计那样进行波长扫描,大大节省了检测时间,为开展 LSPR 分析提供了一种新方案。

2 实验部分

2.1 多通道精确定位光学 LSPR 装置的构建

图 1(a)为多通道精确定位光学 LSPR 装置示意图。该 LSPR 装置由宽带光源(波长范围为 360~2000 nm,供电电压 +5 V)、衰减器(Ocean Optics 公司)、多模光纤(传输光谱范围为 200~1100 nm)、光谱仪(USB2000+型,Ocean Optics 公司)及多通道精确定位机构组成。其中的多通道精确定位机构如图 1(b)所示,它可以分别沿着两条相互垂直的导轨滑动,每条导轨对应于微孔板相互垂直的两个方向(x 和 y),两条导轨上分别有 12 个和 8 个位置限位孔,可与生物分析中常用的 96 孔板匹配使用,实现多个样品的同时测定。在每条导轨的侧壁内,各嵌有一个弹性滚珠,每移动一个等距的位置,滚珠就靠弹簧的弹性推力卡在限位孔里,使样品池不能移动,从而实现样品池的精确定位。当样品池移动到末端限位孔位置后,碰到挡块,不能继续向前移动,只能反向移动。进行测量时,由光源发出连续波段的光谱,经衰减器调节合适的光强后照射到样品上发生相互作用,透过样品的光经光纤传输到光谱仪,采用光谱仪软件 SpectraSuite 进行原始光谱信号的采集。

2.2 不同粒径 AuNPs 的合成

采用粒径分别为 5.0,13.5,25.5,41.0 nm 的 AuNPs 对上述实验装置进行验证,其中粒径为 5.0 nm 的 AuNPs 购于英国 BBI Solutions 公司,其余 3 种粒径的 AuNPs 采用柠檬酸三钠还原法合成得到。该方法最早在 1951 年由 Turkevich 等^[19]报道使用,后于 1973 年由 Frens^[20]进行改进,是目前在生物分析领域使用最广泛的制备方法,即在氯金

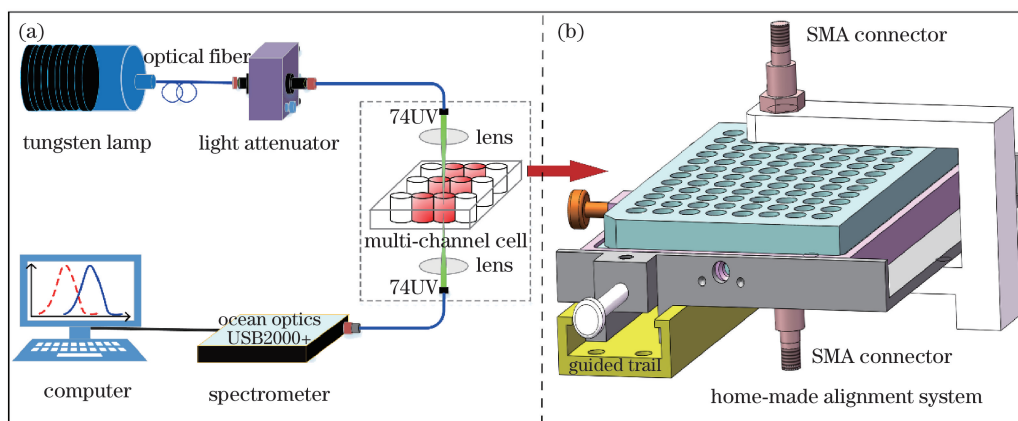


图 1 (a)多通道精确定位 LSPR 实验装置示意图;(b)多通道精确定位机构

Fig. 1 (a) Schematic of multi-channel precision alignment LSPR experimental setup;
(b) multi-channel precision alignment system

酸(HAuCl₄)水溶液沸腾的条件下,加入不同量的还原剂(柠檬酸三钠)来调控 AuNPs 的结晶成核和晶体生长过程,从而可以制备得到粒径为 10~147 nm 且分散良好的 AuNPs。表 1 给出了参考 Frens 所提方法合成 AuNPs 所用试剂以及 AuNPs 的粒径,其中的 HAuCl₄、柠檬酸三钠购买于国药集团化学试剂北京有限公司。

表 1 合成 AuNPs 所需的试剂及 AuNPs 的直径

Table 1 Reagents required for AuNPs synthesis and the diameter of AuNPs

Amount of 1% sodium citrate /mL	Amount of HAuCl ₄ /mL	Molar ratio of sodium citrate to HAuCl ₄	Diameter of prepared AuNPs /nm
2.50	25	3.87:1	13.5
1.28	25	1.98:1	25.5
0.85	25	1.32:1	41.0

2.3 不同浓度葡萄糖溶液折射率的测定

配制 5 种不同浓度的葡萄糖溶液,在室温条件下,采用阿贝折射仪进行折射率及其相应的浓度测试,得到的质量分数分别为 0%、5.6%、10.8%、21.0% 和 25.7%,相应的折射率分别为 1.3305、1.3412、1.3490、1.3655 和 1.3735。可见,随着葡萄糖浓度增加,折射率逐渐增大,二者具有良好的线性关系,其线性方程为 $n_r = 1.33114 + 0.168C$,其中 n_r 为折射率, C 为葡萄糖的质量分数,线性相关系数 $R = 0.999$ 。

2.4 不同粒径 AuNPs 消光光谱的测量

分别采用粒径为 5.0、13.5、25.5、41.0 nm 的 AuNPs 进行 LSPR 评价,移取待测样品 200 μ L 放入微孔板中,将微孔板放在多通道精确定位光学

LSPR 实验装置中进行光谱测试。测试前打开光源,预热 30 min 使光源达到稳定状态后再开始测试。

3 光谱分析方法

采用光纤光谱仪进行光谱数据采集时,噪声的存在会对光谱信号的分析产生影响。Savitzky-Golay 平滑算法最早由 Savitzky 等^[21]于 1964 年提出,并发表在 Analytical Chemistry 杂志上,之后该算法被广泛地应用于数据流平滑除噪,是一种局域多项式最小二乘法拟合的滤波方法。由于该算法能最大限度地保留相对光谱的极值和宽度等分布特性,在光谱分析领域被广泛应用^[22-23]。可以通过调整参数(拟合阶次、窗宽大小)对不同的光谱数据进行处理,优化滤波效果。

采用 Savitzky-Golay 算法滤波处理一组以 $n = 0$ 为中心的 $2M + 1$ 个数据(窗宽),用(1)式所示的多项式进行拟合:

$$y(n) = \sum_{k=0}^N a_k n^k, \quad (1)$$

其残差为

$$\epsilon_N = \sum_{n=-M}^M [y(n) - x(n)]^2 = \sum_{n=-M}^M \left[\sum_{k=0}^N a_k n^k - x(n) \right]^2. \quad (2)$$

在(2)式中,若 ϵ_N 最小,则需有关 a_k 的偏导数为零,即

$$\frac{\partial \epsilon_N}{\partial a_k} = \sum_{n=-M}^M 2n^i [y(n) - x(n)] = \sum_{m=n-M}^M 2n^i \left[\sum_{k=0}^N a_k n_k - x(n) \right] = 0, \quad (3)$$

式中: $i = 0, 1, \dots, N$ 。(3)式简化后可得

$$\sum_{k=0}^N \left(\sum_{n=-M}^M n^{i+k} \right) a_k = \sum_{n=-M}^M n^i x(n). \quad (4)$$

令 $\mathbf{A} = (a_{ni})$, $a_{ni} = n^i$, $-M \leq n \leq M$, $0 \leq i \leq N$,

$\mathbf{B} = \mathbf{A}^T \mathbf{A}$, 则可得

$$b_k = \sum_{n=-M}^M a_{in} a_{nk} = \sum_{n=-M}^M n^{i+k} = b^{ki}. \quad (5)$$

因此,

$$\mathbf{B} \mathbf{a} = \mathbf{A}^T \mathbf{A} \mathbf{a} = \mathbf{A}^T \mathbf{x}, \quad (6)$$

$$\mathbf{a} = (\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{x} = \mathbf{H} \mathbf{x}, \quad (7)$$

式中: \mathbf{H} 为所求的卷积系数。

将实验得到的原始光谱数据采用 Savitzky-Golay 平滑算法进行处理,再采用多项式对平滑后的光谱数据进行拟合得到光谱曲线的多项式方程,其形式为: $Y = p_1 x^4 + p_2 x^3 + p_3 x^2 + p_4 x + p_5$, 通过对曲线方程求解即可得到 LSPR 的峰值波长。

4 结果与讨论

4.1 多通道样品池通道间一致性评价

采用粒径为 13.5 nm 的 AuNPs 对实验装置的通道一致性进行评价。根据文献报道,粒径为 13.5 nm

的 AuNPs 的最大吸收波长在 520 nm 附近。按照 2.4 节的实验过程,记录微孔板不同位置处粒径为 13.5 nm 的 AuNPs 在 520 nm 处的吸光度,得到的数据分布如图 2 所示。根据吸光度的差异将微孔板分为 3 个区域:区域 I、区域 II 和区域 III。其中:区域 I 为微孔板中间区域,区域 II 和区域 III 位于微孔板 x 轴的边缘。由图 2 可以看出:区域 I 中 AuNPs 的吸光度均值约为 0.47,比较均匀;区域 II 中 AuNPs 的吸光度相对较小,最小值为 0.45;区域 III 中 AuNPs 的吸光度相对较大,最大值为 0.49。可见:区域 II 和区域 III 中 AuNPs 的吸光度相对区域 I 略有偏差,相对误差为 4.26%,表明该装置通道间具有较好的一致性。

4.2 不同粒径的 AuNPs 在相同介质中的消光光谱

测量粒径为 5.0, 13.5, 25.5, 41.0 nm 的 AuNPs 在水介质环境下的消光光谱,按照上述的光谱分析方法拟合得到的光谱曲线如图 3(a) 所示,拟合系数见表 2,得到的不同粒径 AuNPs 对应的 LSPR 峰值波长 λ_{\max} 分别为 513.93, 519.10, 524.20, 528.95 nm, λ_{\max} 与粒径大小 D 线性相关,见图 3(b),线性方程

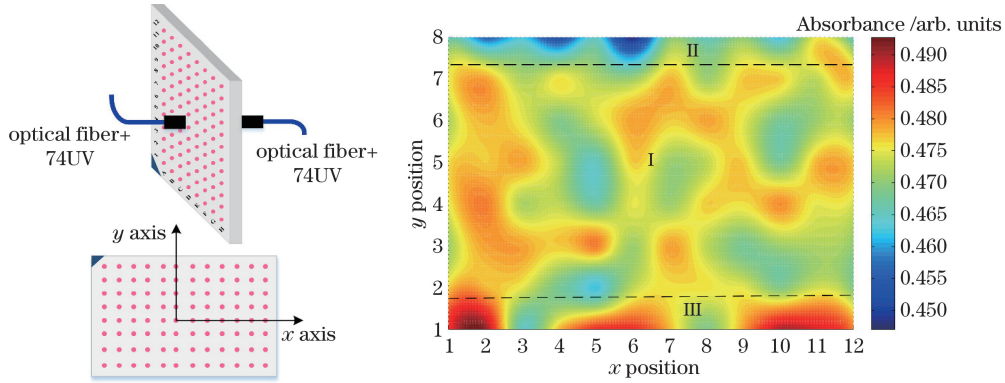


图 2 粒径为 13.5 nm 的 AuNPs 在微孔板相应位置的吸光度分布

Fig. 2 Absorbance distribution of AuNPs with diameter of 13.5 nm at the corresponding positions of microplates

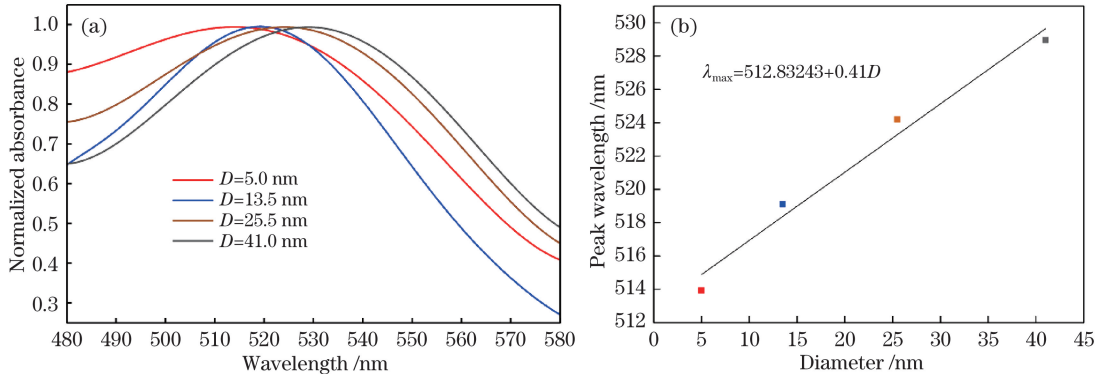


图 3 水介质环境下不同粒径 AuNPs 的消光光谱以及粒径与 LSPR 峰值波长之间的关系。(a) 消光光谱;(b) 关系

Fig. 3 Extinction spectra of AuNPs with different diameters and the relationship between LSPR peak wavelength and the diameter of AuNPs in water medium. (a) Extinction spectra; (b) relationship

表 2 水介质环境下不同粒径 AuNPs 消光光谱的拟合系数
Table 2 Fitting coefficient for different sizes of AuNPs in water medium

D / nm	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	Adjusted R^2
5.0	3.320×10^{-8}	-6.920×10^{-5}	0.05464	-18.97	2463	0.9997
13.5	6.758×10^{-8}	-14.140×10^{-5}	0.11050	-38.28	4956	0.9976
25.5	4.436×10^{-8}	-9.405×10^{-5}	0.07451	-26.14	3430	0.9990
41.0	5.004×10^{-8}	-10.650×10^{-5}	0.08466	-29.82	3925	0.9979

为 $\lambda_{\max} = 512.83243 + 0.41D$, $R = 0.983$ 。此外,测定了上述 4 种 AuNPs 在质量分数为 5.6% 的葡萄糖溶液中的消光光谱,得到的光谱曲线如图 4(a) 所示,拟合系数见表 3,对应的 λ_{\max} 分别为 514.03, 520.15, 524.73, 529.30 nm, λ_{\max} 与 D 之间的线性方程为 $\lambda_{\max} = 513.05333 + 0.41596D$, 如图 4(b) 所示, $R = 0.978$ 。由以上实验结果可以看出,在相同的介质环境下,随着 AuNPs 粒径增大, LSPR 波长发生红移,且 LSPR 波长与粒径大小线性相关。

4.3 25.5 nm 和 41.0 nm 的 AuNPs 在不同介质环境下的 LSPR 波长

为了考察外部环境折射率对 AuNPs 的 LSPR 波长的影响,首先测量粒径为 25.5 nm 的 AuNPs 在质量分数分别为 0%、10.8%、21.0%、24.5% 葡萄糖溶液介质环境下的消光光谱,获得的光谱曲线拟合系数见表 4,求解得到对应的 LSPR 波长分别为

524.20, 525.07, 526.25, 526.77 nm, 环境介质折射率与 LSPR 波长之间的线性拟合曲线如图 5 中的曲线 A 所示,线性方程为 $\lambda_{\max} = 445.0404 + 59.45896n_r$, $R = 0.991$; 随后,进一步考察了粒径为 41.0 nm 的 AuNPs 在上述不同浓度葡萄糖溶液介质环境下的消光光谱,获得的光谱曲线拟合系数见表 5,求解得到对应的峰值波长分别为 528.95, 530.50, 531.50, 532.00 nm, 环境介质折射率与 LSPR 波长之间的线性拟合曲线如图 5 中的曲线 B 所示,线性方程为 $\lambda_{\max} = 435.4057 + 70.37505n_r$, $R = 0.995$ 。可以看出: AuNPs 的 LSPR 峰值波长与折射率密切相关,且粒径越大,折射率灵敏度越高,这与 Drude 模型的预测结果相一致^[24]。对于 25.5 nm 和 41.0 nm 这两种粒径的 AuNPs,实验得到的折射率灵敏度 S_{RI} 分别为 59.46 nm/RIU 和 70.38 nm/RIU。

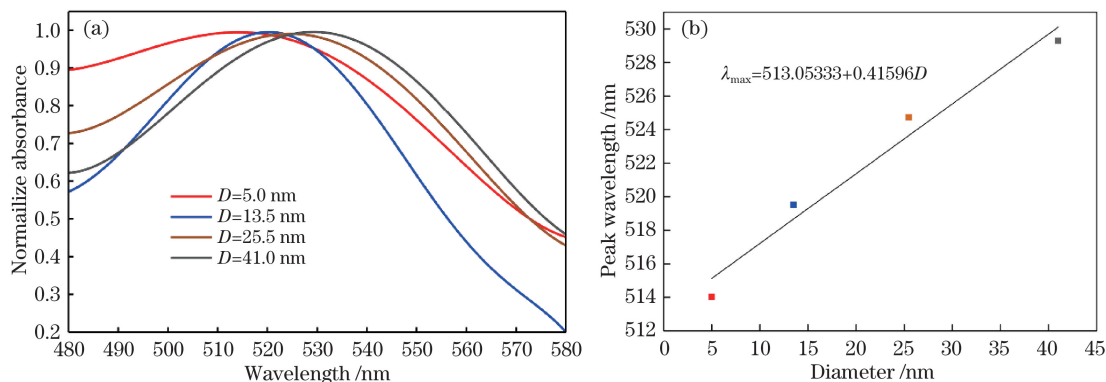


图 4 质量分数为 5.6% 的葡萄糖介质环境下不同粒径 AuNPs 的消光光谱及粒径与 LSPR 峰值波长之间的关系。
(a) 消光光谱; (b) 关系

Fig. 4 Extinction spectra of AuNPs with different diameters and the relationship between LSPR peak wavelength and the diameter of AuNPs in glucose solution medium with mass fraction of 5.6%. (a) Extinction spectra; (b) relationship

表 3 质量分数为 5.6% 的葡萄糖介质环境下不同粒径 AuNPs 消光光谱的拟合系数

Table 3 Fitting coefficient for different sizes of AuNPs in glucose solution medium with mass fraction of 5.6%

D / nm	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	Adjusted R^2
5.0	3.324×10^{-8}	-6.77×10^{-5}	0.05314	-18.47	2401	0.9997
13.5	8.093×10^{-8}	-16.94×10^{-5}	0.13250	-45.93	5951	0.9964
25.5	4.844×10^{-8}	-10.27×10^{-5}	0.08133	-28.54	3743	0.9987
41.0	5.396×10^{-8}	-11.49×10^{-5}	0.09138	-32.19	4240	0.9985

表 4 粒径为 25.5 nm 的 AuNPs 在不同折射率下消光光谱的拟合系数

Table 4 Fitting coefficient for AuNPs with diameter of 25.5 nm under different refractive index conditions

n_r	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	Adjusted R^2
1.3305	4.436×10^{-8}	-9.41×10^{-5}	0.07451	-26.14	3430	0.9990
1.3490	5.097×10^{-8}	-10.80×10^{-5}	0.08555	-30.01	3935	0.9989
1.3655	5.301×10^{-8}	-11.24×10^{-5}	0.08910	-31.28	4105	0.9989
1.3735	5.924×10^{-8}	-12.56×10^{-5}	0.09957	-34.95	4586	0.9986

表 5 粒径为 41.0 nm AuNPs 在不同折射率下消光光谱的拟合系数

Table 5 Fitting coefficient for AuNPs with diameter of 41.0 nm under different refractive index conditions

n_r	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	Adjusted R^2
1.3305	5.004×10^{-8}	-10.65×10^{-5}	0.08466	-29.82	3925	0.9979
1.3490	5.150×10^{-8}	-10.97×10^{-5}	0.08733	-30.79	4058	0.9982
1.3655	5.657×10^{-8}	-12.05×10^{-5}	0.09599	-33.86	4465	0.9980
1.3735	5.872×10^{-8}	-12.52×10^{-5}	0.09976	-35.21	4645	0.9986

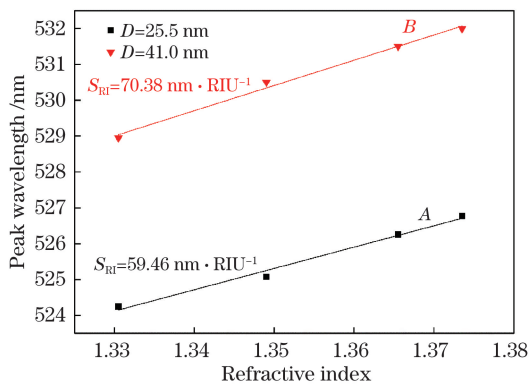


图 5 AuNPs 的 LSPR 峰值波长与环境折射率之间的关系

Fig. 5 Relation between AuNPs LSPR peak wavelength and environmental refractive index

5 结 论

本课题组基于光学 LSPR 透射检测方式,搭建了一套多通道光学 LSPR 分析装置,研究了 LSPR 波长与 AuNPs 粒径、环境折射率之间的关系。实验结果表明:在相同的介质环境下,随着粒径增大,LSPR 波长发生红移,且粒径与 LSPR 波长具有较好的线性关系;同时,在粒径大小一定的条件下,LSPR 波长与介质环境的折射率密切相关;在折射率变化量相同的条件下,粒径越大,LSPR 波长移动越大,即折射率灵敏度越高。该装置将多通道样品池精确定位机构与光纤光谱仪相结合,成本较低,光谱的获取无需波长扫描过程,测试速度快,为光学 LSPR 分析提供了一套新的检测系统。

参 考 文 献

[1] Stern E A, Ferrell R A. Surface plasma oscillations

of a degenerate electron gas[J]. Physical Review, 1960, 120(1): 130-136.

[2] Mayer K M, Hafner J H. Localized surface plasmon resonance sensors[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(6): 3828-3857.

[3] Liu J Y, Yang H, Luo X G, *et al.* Investigation of localized surface plasmons resonance properties of metal composition nanoparticles[J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(4): 1902-1905.

刘娟意, 杨欢, 罗先刚, 等. 金属复合纳米粒子的局域表面等离子体特性研究 [J]. 光学学报, 2010, 30(4): 1902-1905.

[4] Gupta B D, Kant R. Recent advances in surface plasmon resonance based fiber optic chemical and biosensors utilizing bulk and nanostructures[J]. Optics and Laser Technology, 2018, 101: 144-161.

[5] Wang L, Wan X M, Gao R, *et al.* Preparation and characterization of nanoporous gold film based surface plasmon resonance sensor[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(2): 0228002.

王丽, 万秀美, 高然, 等. 纳米多孔金膜表面等离子体共振传感器的制备与表征 [J]. 光学学报, 2018, 38(2): 0228002.

[6] Tong K, Dang P, Wang M T, *et al.* Enhancement of sensitivity of photonic crystal fiber surface plasmon resonance biosensor using TiO₂ film[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(6): 0610002.

童凯, 党鹏, 汪梅婷, 等. 采用 TiO₂ 薄膜增强光子晶体光纤表面等离子体共振生物传感器灵敏度的建模分析 [J]. 中国激光, 2018, 45(6): 0610002.

[7] Jatschka J, Dathe A, Csáki A, *et al.* Propagating and localized surface plasmon resonance sensing: a critical comparison based on measurements and theory[J]. Sensing and Bio-Sensing Research, 2016,

- 7: 62-70.
- [8] Haes A J, van Duyne R P. A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 379(7/8): 920-930.
- [9] Guo Q B, Liu X F, Qiu J R. Research progress of ultrafast nonlinear optics and applications of nanostructures with localized plasmon resonance[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(7): 0703005. 郭强兵, 刘小峰, 邱建荣. 局域表面等离子体纳米结构的超快非线性光学及其应用研究进展[J]. *中国激光*, 2017, 44(7): 0703005.
- [10] Ma S B, Liu Q, Qian X C, *et al.* Controllability study of surface plasmon resonance spectra of aluminum nanoparticles[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(9): 0931001. 马守宝, 刘琼, 钱晓晨, 等. 铝纳米颗粒表面等离子体共振峰可控性研究[J]. *光学学报*, 2017, 37(9): 0931001.
- [11] Khlebtsov N G, Trachuk L A, Mel'nikov A G. The effect of the size, shape, and structure of metal nanoparticles on the dependence of their optical properties on the refractive index of a disperse medium[J]. *Optics and Spectroscopy*, 2005, 98(1): 77-83.
- [12] Sepúlveda B, Angelomé P C, Lechuga L M, *et al.* LSPR-based nanobiosensors[J]. *Nano Today*, 2009, 4(3): 244-251.
- [13] Wang C K, Chen D, Wang Q Q, *et al.* Kanamycin detection based on the catalytic ability enhancement of gold nanoparticles[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 91: 262-267.
- [14] Wei X C, Wang Y X, Zhao Y X, *et al.* Colorimetric sensor array for protein discrimination based on different DNA chain length-dependent gold nanoparticles aggregation[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 97: 332-337.
- [15] Shrivastava K, Shankar R, Dewangan K. Gold nanoparticles as a localized surface plasmon resonance based chemical sensor for on-site colorimetric detection of arsenic in water samples[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 220: 1376-1383.
- [16] Lee B, Park J H, Byun J Y, *et al.* An optical fiber-based LSPR aptasensor for simple and rapid *in-situ* detection of ochratoxin A[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 102: 504-509.
- [17] Manzano M, Vizzini P, Jia K, *et al.* Development of localized surface plasmon resonance biosensors for the detection of *Brettanomyces bruxellensis* in wine[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 223: 295-300.
- [18] Willets K A, van Duyne R P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2007, 58(1): 267-297.
- [19] Turkevich J, Stevenson P C, Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold[J]. *Discussions of the Faraday Society*, 1951, 11: 55-75.
- [20] Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions[J]. *Nature Physical Science*, 1973, 241(105): 20-22.
- [21] Savitzky A, Golay M J E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures[J]. *Analytical Chemistry*, 1964, 36(8): 1627-1639.
- [22] Chen S W, Wang J X, Sheng W N, *et al.* Analysis of SPR signal by using optimized Savitzky-Golay filter[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(4): 1124-1128. 陈书旺, 王军星, 盛伟楠, 等. Savitzky-Golay 滤波器最优参数的 SPR 信号分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(4): 1124-1128.
- [23] Zimmermann B, Kohler A. Optimizing Savitzky-Golay parameters for improving spectral resolution and quantification in infrared spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2013, 67(8): 892-902.
- [24] Zhou W, Zhang W, Wang C, *et al.* The analysis of noble metal nanoparticles LSPR phenomena[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2010, 23(5): 630-634. 周伟, 张维, 王程, 等. 贵金属纳米颗粒 LSPR 现象研究[J]. *传感技术学报*, 2010, 23(5): 630-634.