

文章编号: 1001-3806(2019)03-0427-05

## 两种基底对中药溶液喇曼光谱增强作用的比较

申健<sup>1</sup>, 李乔敏<sup>1</sup>, 王宝成<sup>2</sup>, 张毅<sup>3</sup>

(1. 大连东软信息学院 基础教学部, 大连 116023; 2. 大连医科大学 附属妇产医院 中医科, 大连 116022; 3. 大连理工大学 物理学院, 大连 116024)

**摘要:** 为了对比分析 TiO<sub>2</sub>-AgNPs 薄膜与银胶纳米颗粒溶液两种表面增强喇曼光谱散射 (SERS) 基底对中药溶液样品的 SERS 增强效果, 选取中药附子溶液作为实验样品, 分别采用两种 SERS 基底通过喇曼散射实验取得其表面增量喇曼光谱, 并进行了解析对比。结果表明, TiO<sub>2</sub>-AgNPs 薄膜与银胶纳米颗粒溶液两种 SERS 基底都对中药附子溶液的喇曼散射光谱起到了明显的增强作用; TiO<sub>2</sub>-AgNPs 薄膜的增强效果相对于银胶纳米颗粒溶液更为敏感, 如在喇曼位移 1398cm<sup>-1</sup> 的相对峰强比, TiO<sub>2</sub>-AgNPs 薄膜基底为 27.85%, 银胶纳米颗粒溶液基底为 11.97%, 但其具有易氧化、可用时间短、制备难度大、可重复性不高等缺点, 因此更适于样品成分的精确鉴定, 银胶纳米颗粒溶液具有制备更简单、使用时间长、稳定性和重复性好等优点, 适于大量样品成分确定对比的检测; 两种基底对中药溶液样品的 SERS 增强各有优势。此结果对国内外利用 SERS 技术分析中药有效成分的基底选择有一定参考作用。

**关键词:** 激光技术; 基底比较; 表面增强喇曼光谱; 银溶胶; TiO<sub>2</sub>-AgNPs 薄膜; 附子

**中图分类号:** O433.4 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2019.03.026

## Comparison of surface-enhanced Raman spectroscopy of traditional Chinese medicine solution induced by two substrates

SHEN Jian<sup>1</sup>, LI Qiaomin<sup>1</sup>, WANG Baocheng<sup>2</sup>, ZHANG Yi<sup>3</sup>

(1. Fundamental Education Department, Dalian Neusoft University of Information, Dalian 116023, China; 2. Department of Rtraditional Chinese Medicine, Dalian Maternal and Child Health Care Hospital, Dalian Medical University, Dalian 116023, China; 3. School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** In order to compare and analyze the enhancement effect of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) by two substrates of TiO<sub>2</sub>-AgNPs thin film and silver sol nanoparticles solution on the samples of traditional Chinese medicine solution, aconite solution was selected as the experimental sample and surface enhancement Raman spectra of two substrates were obtained after Raman scattering experiment. The analytical comparison was made. The results show that, Raman scattering spectra of aconite solution are enhanced by two SERS substrates of TiO<sub>2</sub>-AgNPs film and silver sol nanoparticle solution. The enhancement effect 1398cm<sup>-1</sup> of TiO<sub>2</sub>-AgNPs thin film is more sensitive than that of silver sol nanoparticles. For example, relative peak-to-intensity ratio at Raman shift of TiO<sub>2</sub>-AgNPs thin film is 27.85% and that of silver sol nanoparticle solution is 11.97%. However, TiO<sub>2</sub>-AgNPs thin film has disadvantages of easy oxidation, short usage time, difficult preparation and low repeatability. Therefore, it is more suitable for the accurate identification of sample components. Silver sol nanoparticle solution has advantages of simpler preparation, longer use time, good stability and repeatability. It is suitable for the determination and comparison of a large number of samples. The results can be used as the reference for the selection of substrate for analysis of active ingredients in traditional Chinese medicine by SERS technology at home and abroad.

**Key words:** laser technique; substrate comparison; surface-enhanced Raman spectroscopy; silver sol; TiO<sub>2</sub>-AgNPs thin film; aconiti lateralis radix praeparata

基金项目: 大连市科技计划资助项目(2015E12SF131); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(DUT17ZD310)

作者简介: 申健(1985-), 男, 博士, 现主要从事量子光学及光学的相关研究。

E-mail: shenjian@neusoft.edu.cn

收稿日期: 2018-05-24; 收到修改稿日期: 2018-07-16

## 引言

喇曼光谱(Raman spectra, RS)是一种散射光谱, 对入射光频率不同的散射光进行分析, 得到物质分子振动转动信息从而分析物质的组成, 因其具有测试时间短、灵敏度高、绿色环保等优点<sup>[1]</sup>, 近年来被广泛地

应用到食品、生物、医疗等领域的成分分析研究中。但液体的常规喇曼光谱往往效果不佳,荧光干扰较强。表面增强喇曼光谱散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)具有增强振动信号、低检测限以及良好的吸附选择性等优点,在研究分子间相互作用,分子结构以及表征表面分子吸附行为等方面均有重要的作用,其检测水准可以达到单分子级别,解决了常规喇曼灵敏度不够的问题,可以获得常规喇曼光谱实验难以得到的物质结构信息<sup>[2-4]</sup>,在定性分析物质成分结构的过程中有很大优势,为无损鉴别提供了可能。因此在众多领域的应用分析上具有良好的发展潜力<sup>[5-15]</sup>。

在关于 SERS 的增强机理中,已提出的理论模型可分为电磁场增强和化学增强两种。电磁场增强机理是基于局域表面等离子体激元共振效应,而化学增强机理是以电荷转移理论为基础。电磁场增强机理起主导作用,而化学增强机理主要强调的是吸附分子与金属之间的化学吸附,它主要依赖于吸附分子的吸附位、吸附分子的能级等。虽然化学增强的效果很小,但却对 SERS 效应有显著的影响。表面增强喇曼散射的增强基底目前有很多种类,对于不同性质的检测样品,基底的增强特性也不一而同。利用 SERS 技术确定样品成分的前提就是寻求一个适合的表面增强基底。本实验中采用的银胶纳米颗粒溶液与  $\text{TiO}_2$ -AgNPs 薄膜两种 SERS 基底中银纳米粒子的吸附程度不同,这会导致在银纳米粒子表面附近的入射光场和喇曼散射光场的增强不同,这正是作者选择银胶纳米颗粒溶液与  $\text{TiO}_2$ -AgNPs 薄膜两种 SERS 基底进行比较的原因<sup>[16]</sup>。

近年来,随着人们对中医疗效的广泛认可,中医药研究在不断深入。中药成分、计量往往难以实现标准化、精确化,这在很多方面限制了中医药的发展。因此,如何精确鉴定中药成分对中医药的发展具有十分重要的意义。中药溶液成分非常复杂而且浓度一般较低,常规喇曼光谱在分析溶液成分时往往无法达到理想效果,只有通过 SERS 技术才可能更加精准地鉴别有效成分,进而精确使用剂量。目前分析溶液时比较有效的增强基底分为金属电极、金属溶胶、金属沉积岛膜与自制薄膜等几大类<sup>[17-20]</sup>。

附子(*aconiti lateralis radix praeparata*, ALRP)是毛茛科植物乌头的子根的加工品,辛、甘,大热,有毒。归心、肾、脾三经,有散风祛湿止痛等作用。附子中的主要有效成分是乌头类生物碱。一方面,附子是回阳救逆中药之首选,被誉为“药中良将”、“药中四维”,在临床抢救危急重症时的作用显著;而另一方面,附子因其

容易导致毒的副作用,在临床时须慎用。迄今,因服用附子发生中毒反应的案例很多,然而临床应用还没有实用指南对其进行安全性监控,目前临床观测附子毒副反应的项目其标准既不系统,也不明确。

实验中主要采用倒置显微 RENISHAW (INVIA) 喇曼光谱仪,配置德国 Zeiss Axiovert25 倒置显微镜为实验仪器,将中药附子溶液样品,分别以  $\text{TiO}_2$ -AgNPs 薄膜和银胶纳米颗粒溶液作为 SERS 基底进行了多组实验得出附子的表面增强喇曼光谱。并对比了两种基底对样品喇曼光谱的增强作用,分析了各自的优劣性,对其它中药溶液使用 SERS 增强喇曼光谱对其有效成分的分析和研究具有一定的参考意义。

## 1 实验

### 1.1 制备中药附子水提纯样品

取附子原药材,洗净并以  $60^\circ\text{C}$  的温度烘干,捣碎;称取烘干后的附子粉末 100g 加入水 500mL,煎煮 30min;取溶液的上清液,置于温度为  $4^\circ\text{C}$  的冰箱内保存备用。

### 1.2 试剂与样品

1.2.1 实验仪器 倒置显微 RENISHAW (INVIA) 喇曼光谱仪,配置德国 Zeiss Axiovert 25 倒置显微镜,分辨率为  $2\text{cm}^{-1}$ ;双瑞利光学滤光片;气冷式 CCD 阵列探测器;光栅尺度为 1800line/mm;狭缝宽度为  $20\mu\text{m}$ ;光源为 He-Ne 激光器,激光波长为 532.4nm,632.8nm 两种,本实验中采用的激光波长为 632.8nm,激光的最大输出功率为 35mW。

电子分析天平(QS104)、JJ-1 精密增力定时可调速电动搅拌机、磁力加热搅拌器(CJJ-781)、离心机、震荡仪、高温炉(FURNACE1200 $^\circ\text{C}$ )、镀膜提拉机(ZR-4200)、美的家用微波炉、超声波振荡器(KQ118)。

1.2.2 实验试剂及样品 硝酸银、柠檬酸三钠、钛酸丁酯、乙酰丙酮、丙酮、聚乙烯吡咯烷酮(polyethylene pyrrolidone, PVP)、硝酸、去离子水、载玻片、层析滤纸,以上所有试剂均为分析纯;一份附子溶液样品,由大连医科大学附属妇产医院提供。

### 1.3 银胶纳米颗粒溶液与 $\text{TiO}_2$ -AgNPs 薄膜的 SERS 基底的制备

1.3.1 纳米银胶制备 本实验中采用水热法(hydrothermal, HT)制备银纳米粒子<sup>[21]</sup>:将 0.5g PVP 溶解于 10mL 去离子水中制成溶液,然后依次将 5mL 浓度为 0.1mol/L 的 NaOH 水溶液和 5mL 浓度为 0.2mol/L 的葡萄糖水溶液加入到制备好的 PVP 溶液中,搅拌 5min

使其均匀分散。在分散过程完成后逐滴加入 10mL 浓度为 0.5mol/L 的  $\text{AgNO}_3$  水溶液。随着  $\text{AgNO}_3$  水溶液的逐滴加入,发现混合溶液的颜色逐渐向黑色转变,这意味着此过程中有氧化银形成。当  $\text{AgNO}_3$  溶液完全加入后继续搅拌 10min,然后把反应后的溶液全部移入 50mL 的内衬聚四氟乙烯的反应釜中,并在 70℃ 的温度下保持 20min ~ 360min。待反应完全结束后,取出反应釜冷却至室温。将反应釜中生成的银胶溶液取出后放入离心机以 8000r/min 的转速对获得样品进行离心处理 10min,然后用去离子水冲洗。以上的离心和冲洗过程共进行 4 次,最终将获得的银纳米粒子贮存在水环境中。制备好的银胶纳米粒子溶液过 24h 后使用。对银胶溶液进行喇曼光谱定标后调整激光功率,进行喇曼光谱检测,实验结果如图 1 所示。

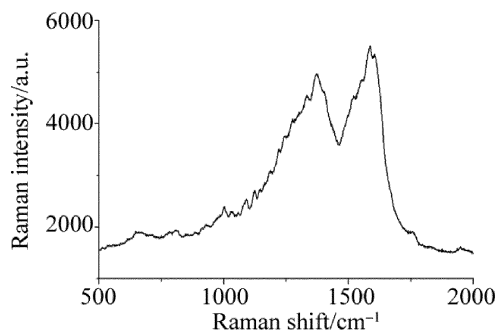


Fig. 1 Raman spectrum of silver sol nanoparticles

**1.3.2  $\text{TiO}_2$ -AgNPs 的制备** 第 1 步:制备  $\text{TiO}_2$  薄膜。(1)50mL 钛酸丁酯和 30mL 乙酰丙酮混合在一起,搅拌 10min,形成溶液 A;(2)110mL 乙醇溶液,1.4mL 去离子水,0.2mL 硝酸混合搅拌 10min,形成溶液 B;(3)在搅拌过程中,将溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中,将混合溶液搅拌 30min,形成  $\text{TiO}_2$  溶胶;(4)  $\text{TiO}_2$  薄膜通过浸渍的方法沉积在玻璃基板上,通过调整镀膜提拉机的提拉速度来控制形成  $\text{TiO}_2$  薄膜的厚度,最后在 450℃ 的温度下煅烧 1h 样品,形成  $\text{TiO}_2$  薄膜。

第 2 步:  $\text{TiO}_2$  薄膜上用光催化方法生长 AgNPs 薄膜。将覆盖有  $\text{TiO}_2$  薄膜的玻璃基板放在浓度为

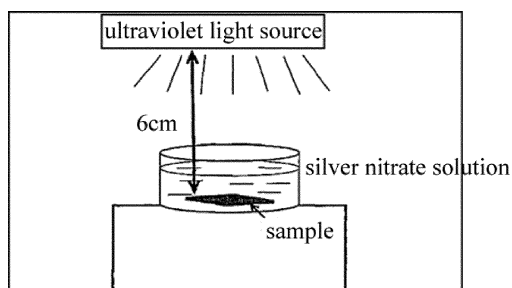


Fig. 2 Schematic diagram of silver particles films growth by photocatalytic reduction method

3mmol/L 的  $\text{AgNO}_3$  溶液中,用紫外光照射,催化 AgNPs 的沉积。紫外灯和基板距离 6cm,照射时间为 60min (如图 2 所示)。将带有 AgNPs 膜的  $\text{TiO}_2$  薄膜样品,进行喇曼光谱检测,实验结果如图 3 所示。

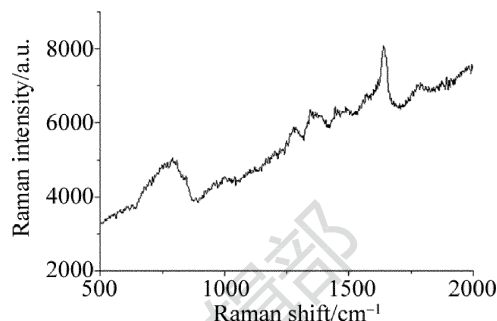


Fig. 3 Raman spectrum of  $\text{TiO}_2$ -AgNPs thin film

#### 1.4 表征与分析

关于基地的表征分析,本文中参考借鉴了之前项目团队的研究结论<sup>[21]</sup>,利用紫外可见吸收光谱仪 (HP8453, USA)、原子力显微镜 (Agilent, Santa Clara, CA)、透射电镜 (JEM. 2000EX)、扫描电镜 (Nova NanoSEM 450, FEI)、喇曼光谱仪 (Renishaw Gloucestershire UK)、X 射线光电子能谱仪 (EscaLab 250, Thermo VG, USA) 和紫外可见吸收光谱仪 (OceanMaya2000-Pro, USA) 对合成的银胶纳米粒子与  $\text{TiO}_2$ -AgNPs 薄膜样品分别进行了表征。所有的喇曼测试实验条件均相同,条件如下:选用波长为 632.8nm、功率为 3.28mW 的 He-Ne 激光作为激励光源,扫描积分时间为 10s。

#### 1.5 附子溶液的银纳米粒子与 $\text{TiO}_2$ -AgNPs 薄膜的 SERS 基底表面增强喇曼光谱检测

**1.5.1 利用银胶纳米粒子溶液作为 SERS 基底对附子溶液样品进行喇曼检测** (1)附子溶液样品与衬底融合:将银胶纳米粒子溶液与附子溶液按 1:1 比例混合后振荡 20min 取出,吸入毛细管中;(2)喇曼光谱定标后,根据实验的具体情况选择激光功率为 10%,调整激光功率(银胶纳米颗粒溶液作为基底时,激光功

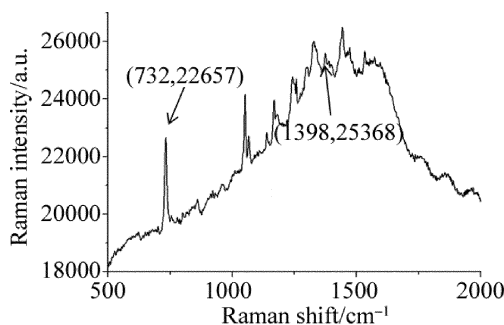


Fig. 4 Surface enhanced raman spectra of aconite solution by using silver sol nanoparticle solution as substrate

率小于10%时增强效果不明显,无法获得清晰的喇曼光谱),对多组加入基底的附子溶液样品进行喇曼光谱检测,获取其喇曼散射光谱;(3)选取其中10组样品的SERS进行对比,其中最具有代表性的SERS如图4所示。

1.5.2 利用TiO<sub>2</sub>-AgNPs薄膜作为SERS基底对附子溶液样品进行喇曼检测 将附子样品溶液滴到基板不同位置上,待水分挥发后,根据实验具体情况选择激光功率,调节激光功率为1%(TiO<sub>2</sub>-AgNPs薄膜作为基底时,激光功率高于1%时散射会发生溢出现象,无法获取完整的光谱),选取基板上5个样品沉积良好的测试点进行喇曼光谱检测,分析得出最具代表性的SERS如图5所示。

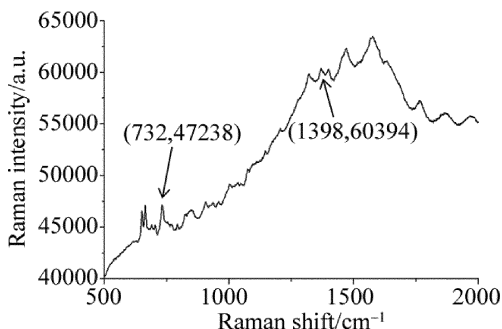


Fig. 5 Surface enhanced Raman spectra of aconite solution by using TiO<sub>2</sub>-AgNPs thin film as substrate

## 2 分析与讨论

### 2.1 两种SERS基底对中药附子溶液中成分的增强敏感度对比

首先,本实验中采用的两种基底对附子溶液样品均有增强作用,都出现了附子成分的特征峰,证明了本实验中采用的两种SERS基底都可以对样品进行增强。由于纯基底本身也存在着喇曼光谱,具有一定的峰强,所以SERS基底的增强效果主要体现在特征峰峰强I的增量ΔI上,其值等于SERS谱的峰强减去纯基底峰强。

其次,本实验中根据两种基底的不同特性,采用了不同的激光功率:TiO<sub>2</sub>-AgNPs薄膜采用的激光功率为1%,银胶纳米颗粒溶液采用的激光功率为10%。喇曼光谱的特征峰强可近似与激光功率的平方成正比<sup>[16]</sup>。已知两种基底采用的激光功率比值的平方为:

$$\left( \frac{\text{TiO}_2\text{-AgNPs 薄膜采用的激光功率}}{\text{银胶纳米颗粒溶液采用的激光功率}} \right)^2 = \left( \frac{1\%}{10\%} \right)^2 = \frac{1}{100} \quad (1)$$

这说明两种不同基底所得的SERS中,同一喇曼位移处的峰强若相同,则TiO<sub>2</sub>-AgNPs薄膜基底的增强敏感度为银胶纳米颗粒溶液的100倍。

由于不同的基底具有不同的荧光干扰强度,所以本文中通过比较同一基底的SERS中的不同喇曼位移的相对峰强比,来定性分析两种基底的增强效果。

$$\Delta I = \frac{I_n - I_s}{I_s} \times 100\% \quad (2)$$

在附子溶液样品以TiO<sub>2</sub>-AgNPs薄膜基底与银胶纳米颗粒溶液基底进行表面增强所获取的喇曼光谱中,选取一个喇曼位移为732cm<sup>-1</sup>的特征峰作为基准,其特征峰峰强I<sub>s</sub>分别为47238和22657,再选取一个喇曼位移1398cm<sup>-1</sup>(此处为葡萄糖/葡萄糖醛酸化学键的喇曼位移)的特征峰作为对比峰,峰强I<sub>n</sub>分别为60394和25368。带入(2)式中计算可得喇曼位移1398cm<sup>-1</sup>的相对峰强比,TiO<sub>2</sub>-AgNPs薄膜基底为27.85%;银胶纳米颗粒溶液基底为11.97%。

通过上述两个方面可以定性分析出:TiO<sub>2</sub>-AgNPs薄膜作为SERS基底在本实验中对中药成分附子的增强效果更为明显,这与在血清溶液中的实验结果相同<sup>[16]</sup>。

### 2.2 两种SERS基底的制作和应用

在相同的测试条件下,TiO<sub>2</sub>-AgNPs薄膜基底的测试手段更加容易。然而TiO<sub>2</sub>-AgNPs薄膜基底的制备过程复杂,且容易氧化、稳定性差,加之中药样品中成分的腐蚀和氧化作用更明显,导致基底的可用时间非常短。因此,TiO<sub>2</sub>-AgNPs薄膜基底更适合于高精度、小数量的中药溶液样品成分鉴定。

银纳米溶胶溶液基底在实验中需要吸入玻璃毛细管中进行喇曼散射,要寻找适合的银胶汇聚点进行对焦,对实验者操作的技巧要求较高。但银纳米溶胶溶液基底的制备相对较容易,具有稳定性高、易于保存、不容易氧化变质等优点。如果储存适当可用时间相对较长,制备一次可以用于大量样品的多次测量。虽然银纳米溶胶溶液基底的增强效果弱于TiO<sub>2</sub>-AgNPs薄膜基底,但其增强效果已经十分明显,可以满足一般情况的成分确定。因此,其更适于易氧化、数量大的中药溶液样品成分鉴定。

由实验可知,对于中药溶液样品,可根据实验的不同要求选择不同的SERS基底获取表面增强喇曼散射光谱,确定样品成分。

## 3 结论

通过对同一样品,中药附子溶液,采用不同的基底

进行多组喇曼散射增强,得到两种 SERS。分析对比后得出:银胶纳米颗粒溶液与  $\text{TiO}_2$ -AgNPs 薄膜均对样品起到了一定的增强作用,样品的喇曼特征峰的数量增加,峰强加大,从而使获取中药溶液的喇曼散射光谱成为可能; $\text{TiO}_2$ -AgNPs 薄膜基底的增强敏感度远远高于银胶纳米颗粒溶液基底,但其具有制备复杂、稳定性差和容易氧化等缺点,更适合于高精度、小数量的中药溶液样品成分确定;银胶纳米颗粒溶液基底增强敏感度弱于  $\text{TiO}_2$ -AgNPs 薄膜基底,且实验复杂性高,但其具有制备简单、使用周期长、抗氧化性强和氧化稳定性高等优点,在检测易氧化、数量大的中药溶液样品时具有一定优势。

本文中两种 SERS 基底的研究,为今后利用表面增强喇曼技术检测不同中药溶液样品有效成分,进而使中药使用更加信息化明确化具有一定的参考价值。

由于现阶段试样样品数量有限,尚未对其它中药样品进行相关检测。下一阶段的主要研究方向就是选取更多种类的中药样品进行实验,进一步明确两种基底对中药成分检测的优劣性,并且要研究出对中药样品的浓度会对基底的增强效果产生何种影响。

#### 参 考 文 献

- [1] YANG D, YING Y. Applications of Raman spectroscopy in agricultural products and food analysis: a review [J]. *Application Specification Reviews*, 2011, 46(7): 539-560.
- [2] SCHLÜCKER S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: concepts and chemical applications[J]. *Angewandte Chemie—International Edition*, 2014, 53(19): 4756-4795.
- [3] LU Sh Y, WANG Sh G, LIU W J, *et al.* Raman spectroscopy in ovarian cancer diagnostics [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(6): 1784-1788 (in Chinese).
- [4] LI W, FAN X G, WANG X, *et al.* Design of rapid detection system for urotropine in food based on SERS[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(6): 1778-1783 (in Chinese).
- [5] DONG J L, HONG M J, ZHENG X Q, *et al.* Discrimination of human, dog and rabbit blood using Raman spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(2): 459-466 (in Chinese).
- [6] FAN Y X, LAI K Q, RASCO BARBARA A, *et al.* Analyses of phosmet residues in apples with surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Food Control*, 2014, 37(1): 153-157.
- [7] OU Y M, PEI L, L K Q, *et al.* Rapid analysis of multiple sudan dyes in chili flakes using surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with Au-Ag core-shell nanospheres [J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(3): 565-574.
- [8] LIU Y D, X Q H, WANG H Y, *et al.* Quantitative study on phosmet residues in navel oranges based on surface enhanced Raman spectra [J]. *Laser Technology*, 2017, 41(4): 545-548 (in Chinese).
- [9] SHARMA Y, DHAWAN A. Plasmonic “nano-fingers on nanowires” as SERS substrates[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(9): 2085-2088.
- [10] HUANG Y, CHEN Y, XUE X T, *et al.* Unexpected large nanoparticle size of single dimer hotspot systems for broadband SERS enhancement[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(10): 2332-2335.
- [11] LI R P, LI Y M, HAN J H, *et al.* In situ SERS monitoring of plasmonic nano-dopants during photopolymerization[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(9): 1712-1715.
- [12] TIAN Y, ZHANG H, XU L L, *et al.* Self-assembled monolayers of bimetallic Au/Ag nanospheres with superior surface-enhanced Raman scattering activity for ultra-sensitive triphenylmethane dyes detection[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(4): 635-638.
- [13] LIN R B, HU L, WANG J Zh, *et al.* Raman scattering enhancement of a single ZnO nanorod decorated with Ag nanoparticles: synergies of defects and plasmons[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(10): 2244-2247.
- [14] YE Y, LIU Y, SUN S. Theoretical and experimental study on Raman spectra of ammonium thiocyanate solution[J]. *Laser Technology*, 2015, 39(2): 280-283 (in Chinese).
- [15] ZHENG L M, LÜ Y W, TANG Sh X, *et al.* Phase growth mechanism of ultra-fine nano-diamond prepared by nanosecond laser[J]. *Laser Technology*, 2016, 40(1): 25-28 (in Chinese).
- [16] DENG Y. Comparative study of three SERS active substrates based on AgNPs[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015: 16-36 (in Chinese).
- [17] LEE P C, MEISEL D. Adsorption and surface-enhanced Raman of Dyes on silver and gold sols[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86(17): 3391-3395.
- [18] JI Sh F, JIANG T L, XU K, *et al.* FTIR study of the adsorption of water on ultradispersed diamond powder surface [J]. *Applied Surface Science*, 1998, 133(4): 231-238.
- [19] LIU Y, LIU Ch Y, ZHANG Zh Y, *et al.* The surface enhanced Raman scattering effects of composite nanocrystals of Ag-TiO<sub>2</sub> [J]. *Spectrochimica Acta*, 2001, A57(1): 35-39.
- [20] YANG H D, LIN X, LIU Y L, *et al.* Preparation of three-dimensional hotspot SERS Substrate with silver nanocubes and its application in detection of pesticide[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(1): 99-103 (in Chinese).
- [21] LI D W. Controlled synthesis of carbon nanocoils and their application in SERS[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013: 87-98 (in Chinese).