

综述

表面增强拉曼光谱快速检测食品中双酚 A 的研究进展

冯敬敬, 胡文彦, 蒋卉, 刘真, 杨军

(南京市食品药品监督检验院, 江苏 南京 211198)

摘要: 准确、快速地检测双酚 A (BPA) 是减少食品中 BPA 污染的重要环节。表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术作为一种新型的快速检测技术, 具有无损、准确、快速、图谱指纹特征强等优点, 在食品中 BPA 快速检测方面具有巨大潜力。本文介绍了 SERS 的机制及 SERS 技术在食品中 BPA 快速检测方面的应用, 主要综述了不同 SERS 基底快速检测 BPA 的研究进展, 以期为 BPA 的快速检测提供理论支撑。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 快速检测; 双酚 A

中图分类号: R155

文献标识码: A

文章编号: 1004-8456(2023)01-0126-05

DOI: 10.13590/j.cjfh.2023.01.019

Advances in surface enhanced Raman spectroscopy technology for rapid detection of bisphenol A in food

FENG Jingjing, HU Wenyan, JIANG Hui, LIU Zhen, YANG Jun

(Nanjing Institute for Food and Drug Control, Jiangsu Nanjing 211198, China)

Abstract: Accurate and rapid detection of bisphenol A (BPA) in food plays an important role of reducing the hazard. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) technology, a new type of rapid detection technology, is being widely used in the detection of BPA in food. This article mainly reviews the mechanism of SERS, the application of SERS technology in the detection of BPA, and the latest research of rapid detection of BPA with different SERS substrates. The review can provide theoretical support for the detection of BPA in food and technological support for the safety supervision on food.

Key words: Surface-enhanced Raman spectroscopy; rapid detection; bisphenol A

双酚 A (Bisphenol A, BPA) 是一种重要的化工原料, 被广泛应用于合成环氧树脂和聚碳酸酯等有机高分子材料, 但 BPA 难以降解, 排放至环境中会通过食物链进入人体。自 20 世纪 60 年代以来, BPA 被用于婴幼儿奶瓶及饮料、奶粉等食品的包装容器内涂层中, 研究发现食品包装材料中的 BPA 可以渗透迁移至食品中^[1]。近几年的研究发现 BPA 可引发内分泌失调、导致婴幼儿性早熟, 是一种典型的环境内分泌干扰物, 具有一定的致畸性和胚胎毒性, 甚至引起动物卵巢癌、白血病、前列腺癌等癌症的发生^[2]。

BPA 常用的检测方法主要有高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用法和高效液相色谱-质谱联用法

等色谱分析法、传感检测和免疫检测方法。色谱分析法是常见的仪器分析方法, 准确度高但前处理较繁琐复杂, 如气相色谱法需要提前对酚类物质进行衍生化处理等, 检测成本相对较高。传感检测和免疫检测方法是近年发展起来的快速分析方法, 其检测灵敏度较高, 操作简单, 用时短, 成本低, 适合现场快速检测, 但在准确度、基质干扰等方面仍待提高, 如酶联免疫法等检测方法存在假阴性等问题^[3]。

近年来, 拉曼光谱技术在检测分析领域显示出巨大的应用潜力, 尤其表面增强拉曼光谱技术 (Surface enhanced Raman spectroscopy, SERS) 以其快速、无损、前处理简单、灵敏度高、图谱指纹特征强及适合含水体系分析等独特优势, 广泛应用于食品安全等现场快速检测领域, 可有效提高食品安全监管效率^[4]。利用 SERS 技术快速检测食品中 BPA 的报道层出不穷, 本文主要从 SERS 原理、基底种类以及 SERS 在食品中 BPA 检测方面的应用进行综述。

收稿日期: 2021-12-31

基金项目: 国家重点研发计划“食品安全关键技术研发”重点专项 (2019YFC1605800); 南京市市场监督管理局科技项目 (Kj2019044)

作者简介: 冯敬敬 女 工程师 研究方向为食品安全

E-mail: 752427335@qq.com

通信作者: 杨军 男 研究员级高级工程师 研究方向为食品安全

E-mail: yj711003@sina.com

1 SERS 原理介绍

拉曼光谱效应是印度物理学家 C. V. RAMAN

在 1928 年研究单色光穿过透明液体介质时发现的,当光照液体时有很少一部分散射光频率发生改变,与入射光频率不同,这种现象称之为非弹性散射,即拉曼散射。但拉曼光谱信号非常弱,极大地限制了拉曼光谱的应用。1974 年,FLEISCHMANN 等发现粗糙银电极表面吡啶分子的拉曼信号有显著增强,大约可以增强 10^6 倍,这种与表面粗糙金属有关的现象称为表面增强拉曼光谱效应,极大地促进了拉曼光谱的应用与研究^[5-6]。

相关研究发现 SERS 的增强机制主要有电磁场增

强机制(Electromagnetic enhancement mechanism,EM)和化学增强机制(Cheical enhancement mechanism, CM)两种共同起作用,其原理图见图 1。其中,电磁场增强机制是指由于吸附在粗糙金属表面的等离子体受到光照射发生集体振荡,使得电磁场强度增加,从而产生增强的拉曼光散射。化学增强机制指由于待测物分子与金属纳米材料表面发生电荷转移,或待测物分子与金属基底之间的化学成键作用,从而产生增强的拉曼光散射^[7-9]。

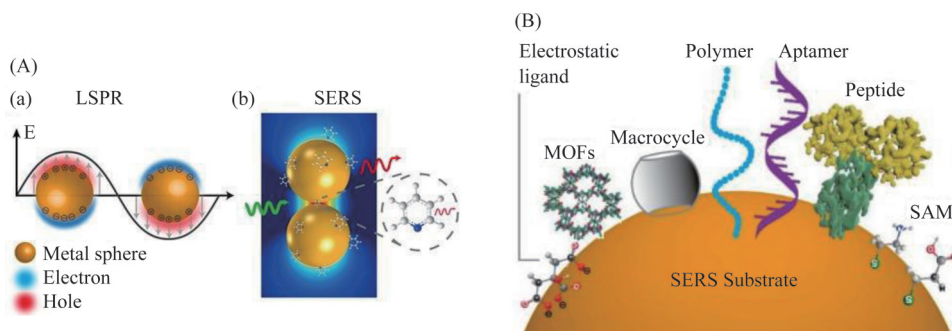


图 1 SERS 的电磁场增强机制(A)^[8]和化学增强机制(B)^[9]

Figure 1 The electromagnetic (A) and chemical (B) enhancement mechanism of SERS

2 SERS 基底种类

SERS 技术的关键要素是基底的制备,拉曼信号的增强与基底密切相关,基底的成分、尺寸、形貌不同,其增强效果不同,基底的尺寸、形貌等一致性影响 SERS 技术的稳定性和重现性。如在实际应用中食品等复杂基质会影响 SERS 基底的稳定性,这需要所制备的 SERS 基底足够稳定来避免基质的干扰,而且基底的尺寸、形貌等一致性会影响实际应用中实验的重现性。近年来,该领域学者不断致力于研究各种优异的 SERS 基底,常见 SERS 基底包括不同形貌的单颗粒纳米材料、核-壳型纳米材料和

纳米组装体等^[9-12]。

单颗粒金属纳米材料(常见有金、银等)具有丰富的表面光学性质,纳米颗粒成分、尺寸、形状及表面化学性质会影响其拉曼增强信号。制备贵金属金、银纳米颗粒最常用的是化学还原法,利用柠檬酸钠、硼氢化钠等化学还原剂,将氯金酸或硝酸银还原形成不同形状、大小的金属纳米颗粒,如图 2^[10]和图 3^[11]所示。单颗粒的金属纳米材料基底较为稳定、易储存,是 SERS 研究中使用范围较广的活性基底,但其增强效果弱于核-壳型纳米材料和纳米组装体等。

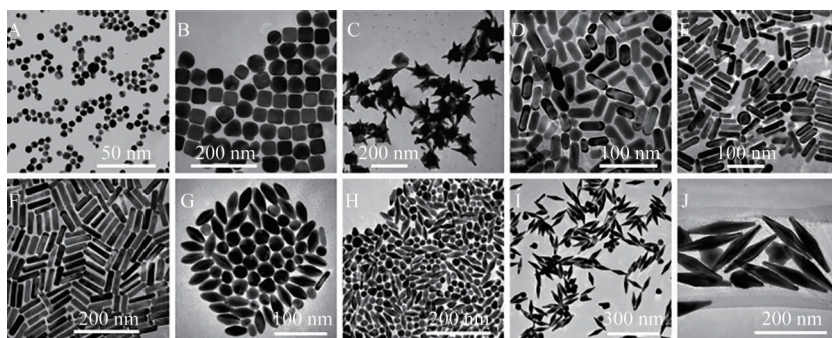


图 2 不同粒径、形貌的金纳米颗粒 TEM 图,(A)纳米微球(B)纳米立方体(C)纳米星(D)(E)(F)长径比分别为 2.4、3.4、4.6 的纳米棒(G)(H)(I)(J)纵横比分别为 1.5、2.7、3.9、4.7 的纳米锥

Figure 2 Representative transmission electron microscopy images of Au nanoparticles of different shapes and sizes, (A) Nanospheres. (B) Nanocubes. (C) Nanobranches. (D) (E) (F) Nanorods (aspect ratio 2.4, 3.4, 4.6). (G) (H) (I) (J) Nanopyramids (aspect ratio 1.5, 2.7, 3.9, 4.7)

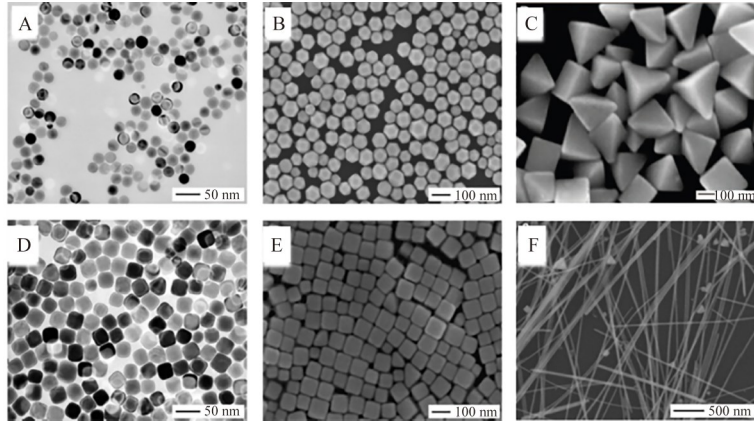


图3 不同粒径和形貌的银纳米颗粒SEM图(A)纳米球(B)截断立方体(C)金字塔形(D)25 nm立方体(E)80 nm立方体(F)银纳米线

Figure 3 Representative scanning electron microscopic images of Ag nanoparticles of different shapes and sizes, (A) Nanospheres. (B) Truncated Nanocubes. (C) Right bipryamids (D) 25 nm Nanocubes (E) 80 nm Nanocubes (F) Nanowires.

随着 SERS 技术的快速发展,金、银等纳米核壳结构及组装体等新型复合 SERS 基底不断被研究报道。这些新型复合 SERS 基底很大程度提高了 SERS 传感检测的灵敏度,成为更有效的拉曼增强基底,拓展了 SERS 技术的应用。相对单个纳米颗粒,核壳结构及组装体中多层金属或多个粒子之间会有更强的电磁场增强区域,产生倍增的 SERS 信号,从而大大提高了传感检测的灵敏度,为 SERS 快速、超灵敏传感检测提供了更多的思路^[12-13]。

综上,加快开发稳定、有效、重现性高、价格便宜的 SERS 基底,是拓展 SERS 在快速检测领域的应用的一个关键因素。

3 SERS 检测食品中 BPA 的应用进展

BPA 的固体标准品具有较丰富的拉曼信号,其拉曼指纹图谱是特异性的,其主要拉曼光谱峰为 640、830、936、1 112、1 180、1 616 cm^{-1} 等^[14]。但由于食品中 BPA 的残留都是痕量,需借助 SERS 基底实现食品中 BPA 的快速、痕量检测,SERS 指纹图谱来源主要有两类:BPA 通过 SERS 基底增强得到的拉曼峰;SERS 基底标记拉曼信标分子得到的拉曼峰。近年来,利用 SERS 技术快速检测食品中 BPA 的报道越来越多。

YANG^[15]等通过对 25 nm 单颗粒纳米金进行卤化,并在硫酸盐聚集剂的作用下,实现了对牛奶中 BPA 的高灵敏、快速定性定量检测。该方法以 BPA 在 641 cm^{-1} 处拉曼信号峰强与 BPA 浓度之间的线性关系进行定量,线性范围为 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L,方法的检出限为 4.3×10^{-9} mol/L,回收率为 89.5%~100.2%。该方法所用 SERS 基底为卤化的单颗粒纳米金,制备简单,金纳米颗粒易于存储,有望成为一种实际分析食品中 BPA 残留的潜在替代方案。

张磊等^[16-17]以 40 nm 单颗粒纳米银为 SERS 增强基底,氯化钠作为促凝剂,初步研究了不同 pH、基底用量及氯化钠浓度对 SERS 增强效果的影响,构建了一种 SERS 传感半定量快速检测 BPA 的方法,方法的检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,该方法简单、快速,但未对实际样品进行测试。该课题组还应用 40 nm 单颗粒纳米银对微孔滤膜进行负载作为 SERS 基底,研究了该基底的稳定性和均匀性,然后在负载的银纳米颗粒表面修饰巯基乙胺盐酸盐作为链接剂,其表面的氨基可以通过静电作用吸附 BPA,该方法以 BPA 在 932 cm^{-1} 处拉曼信号峰强与 BPA 浓度之间的线性关系进行定量,线性范围为 0.05~20 ng/mL,方法的最低检出限为 0.005 ng/L,并以所建立的方法对珠江支流水样、怡宝水、桶装水和自来水 4 种水样品进行检测,获得较好的回收率,证明该方法可以实现对水样中 BPA 的快速、超痕量定性定量检测。

XU 等^[18]以修饰 BPA 核酸适配体互补序列的金纳米星为载体(同时标记了拉曼信标分子 4-硝基苯硫酚),与 BPA 核酸适配体修饰的葡萄糖氧化酶混合,合成一种金纳米星核-银壳复合型纳米颗粒,其具有较强的 SERS 信号,且在 1 139 cm^{-1} 处信号强度与 BPA 的浓度相关。该传感检测体系在 BPA 浓度为 $1 \times 10^{-16} \sim 10^{-12}$ ng/mL 时线性关系良好,检测限可低至 5×10^{-16} g/mL,该 SERS 传感器的构建为食品安全领域开辟了新的技术领域。WANG 等^[19]基于壳聚糖功能化的金@银纳米颗粒作为 SERS 基底,以 BPA 的核酸适配体作为促凝剂,得到了较强的 SERS 信号,当体系中加入待测目标物 BPA 时,BPA 与其核酸适配体有非常强的特异性结合能力,两者的结合会使体系中金@银纳米颗粒聚集程度降低,进而降低了 SERS 信号强度,以此实现 BPA 的快

速、高灵敏、高特异性传感检测,该方法检测范围为 0.01~1 ng/mL,最低检出限为 2.8 pg/mL,整个检测过程耗时 15 min。

FENG 等^[3,20]利用 BPA 的核酸适配体及其部分互补序列,分别修饰金纳米棒与标记了 4-氨基苯硫酚的金纳米颗粒,以核酸杂交技术将其组装得到金纳米颗粒-金纳米棒端面组装的异质三聚组装体,以其作为 SERS 基底可以得到非常强的拉曼信号。由于 BPA 核酸适配体与待测目标物 BPA 的结合能力更强,当项组装体中加入 BPA 时,会引起组装体的解离,从而使反应体系的 SERS 信号降低。该 SERS 传感检测方法以 1 078 cm^{-1} 处最强拉曼特征峰与 BPA 浓度之间的关系,建立标准曲线,BPA 浓度为 0.001~1 ng/mL 时,线性关系良好,方法的最低检出限为 3.9 pg/mL,远低于国家标准对 BPA 的限量规定,在自来水实际样品中的添加回收率为 91.6%~102.8%。

赵浩暖^[21]利用吡咯烷头基表面活性剂辅助制备的多枝状金纳米颗粒作为 SERS 增强基底,对塑料包装调味品及饮品中 BPA 含量进行了快速检测。在对包括酱油、食醋、钙奶和桶装饮用水等 4 种样品中 BPA 含量的快速检测中,发现 SERS 方法测得的回收率均高于高效液相色谱法测得的样品回收率,该方法检测范围为 6×10^{-10} ~ 6×10^{-6} g/L,最低检出限为 5.94×10^{-10} g/L。冯敬敬等^[22]利用拉曼静默区(1 800~2 800 cm^{-1})的信标分子标记了金纳米二聚体,构建了具有拉曼静默区信号的纳米组装体传感器,并以此作为 SERS 成像检测基底,用于婴幼儿奶粉和养殖用水中 BPA 的快速检测,以 2 228 cm^{-1} 拉曼静默区特征峰信号与目标物的浓度建立标准

曲线,可以有效降低样品基质拉曼信号的干扰,提高检测的灵敏度和准确度。由于食品及环境样品的拉曼特征分都在 200~1 800 cm^{-1} 范围内,以拉曼静默区特征峰作为定性、定量特征峰,可以有效降低样品基质的干扰。

表 1 为不同 SERS 基底所构建的 SERS 传感体系在食品中 BPA 快速检测中的应用,该方法具有样品处理简便、快速、SERS 指纹性强、灵敏度高等特点。单颗粒的金、银等纳米颗粒作为 SERS 基底传感检测 BPA,一般需要促凝剂、卤化剂等,使得单颗粒纳米颗粒聚集产生热点,进而产生较强的 SERS 信号,此类方法基底制备简单,测试过程简便,耗时短至十几分钟,灵敏度高于液相色谱-质谱联用等仪器方法,最低检出限均低于国家标准方法的检出限,且多数都考察了方法的特异性,结果表明该方法具有较好的特异性。相对单个纳米颗粒,核壳结构、组装体、纤维、多枝状金纳米颗粒及石墨烯包被金属纳米颗粒等复合纳米材料的 SERS 传感检测方法,不仅有单颗粒 SERS 检测的优点,还大大提高了传感检测的灵敏度,可以实现食品中 BPA 的快速、超痕量检测^[18-25]。另外,拉曼静默区特征峰^[22]作为定性、定量特征峰,应用于较复杂食品中 BPA 的快速检测,可以有效降低样品基质的干扰。但目前所报道基于 SERS 传感检测 BPA 的方法,主要侧重于建立方法,初步探索了在实际样品中的应用,大多用于基质较简单的食品基质。对于食品复杂基质中 BPA 快速检测的应用,其方法的稳定性、特异性及基质干扰效应是非常关键的环节,未来还需致力于构建更稳定、重现性好、受基质干扰小的 SERS 基底,将 SERS 快速检测 BPA 的应用范围拓展至更多的食品基质。

表 1 SERS 在食品中 BPA 快速检测中的应用

Table 1 Applications of SERS detection methods of BPA in food

SERS 基底	BPA 线性范围	最低检出限	检测基质
纳米金 ^[15]	1.0×10^{-8} ~ 1.0×10^{-3} mol/L	4.3×10^{-9} mol/L	牛奶
纳米银 ^[16]	0.05~20 ng/mL	0.005 ng/mL	水
纳米金(免疫层析) ^[25]	0~50 ng/mL	0.1 ng/mL	自来水、桶装水
金纳米星-银壳 ^[18]	1×10^{-16} ~ 1×10^{-12} ng/mL	5×10^{-16} g/mL	自来水
金@银核壳结构 ^[19]	0.01~1 ng/mL	2.8 pg/mL	瓶装水、牛奶
金@银核壳结构 ^[21]	1 ng/mL~10 $\mu\text{g/mL}$	1 ng/mL	水
SiO ₂ @Ag 核壳结构 ^[26]	1.75×10^{-11} ~ 1.75×10^{-6} mol/L	1.46×10^{-11} mol/L	自来水、牛奶
硅纤维上单层石墨烯包覆银纳米粒子 ^[23]	2~100 $\mu\text{g/L}$	1 $\mu\text{g/L}$	蒸馏水
Ag@MIP ^[24]	1×10^{-9} ~ 1×10^{-3} mol/L	10^{-9} mol/L	自来水
金纳米颗粒-金纳米棒端面组装的异质三聚组装体 ^[3]	0.001~1 ng/mL	3.9 pg/mL	自来水
多枝状金纳米颗粒 ^[21]	6×10^{-10} ~ 6×10^{-6} g/L	5.94×10^{-10} g/L	酱油、食醋、钙奶和桶装饮用水

4 总结与展望

本文主要综述了新型 SERS 快速检测技术的原理、常见基底及其在食品中 BPA 检测方面的最新研究进展。SERS 技术具有指纹特性强、灵敏度高、快

速无损、前处理简单等优点,在快速检测领域中具有巨大潜力,可以作为食品安全监管现场检测的技术支撑。未来需要继续加深 SERS 基底的进一步研究,设计更稳定、高效的基底,以提高 SERS 检测的

重现性和稳定性,扩大其在快速检测领域的应用推广,从而更好地服务于食品安全监管。

参考文献

- [1] 艾舜豪,李舜,王晓南,等.太湖双酚A的水质基准研究及风险评估[J].环境科学研究,2020,33(3):581-588.
AI S H, LI J, WANG X N, et al. Water quality criteria and risk assessment of bisphenol A in Taihu Lake [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(3): 581-588.
- [2] TANG Y, HAN Y, ZHANG W X, et al. Bisphenol A and microplastics weaken the antimicrobial ability of blood clams by disrupting humoral immune responses and suppressing hemocyte chemotactic activity [J]. *Environmental Pollution: Barking, Essex*: 1987, 2022, 307: 119497.
- [3] FENG J J, XU L G, CUI G, et al. Building SERS-active heteroassemblies for ultrasensitive bisphenol A detection [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 81: 138-142.
- [4] HU B X, PU H B, SUN D W. Multifunctional cellulose based substrates for SERS smart sensing: Principles, applications and emerging trends for food safety detection [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 110: 304-320.
- [5] PANNEERSELVAM R, SADAT H, HÖHN E M, et al. Microfluidics and surface-enhanced Raman spectroscopy, a win-win combination? [J]. *Lab on a Chip*, 2022, 22(4): 665-682.
- [6] YASEEN T, PU H B, SUN D W. Functionalization techniques for improving SERS substrates and their applications in food safety evaluation: A review of recent research trends [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 72: 162-174.
- [7] HAO Q, PENG Z H, WANG J W, et al. Verification and analysis of single-molecule SERS events via polarization-selective Raman measurement [J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(2): 1046-1051.
- [8] DING S Y, YOU E M, TIAN Z Q, et al. Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(13): 4042-4076.
- [9] MOSIER-BOSS P A. Review of SERS substrates for chemical sensing [J]. *Nanomaterials: Basel, Switzerland*, 2017, 7(6): 142.
- [10] CHEN H J, KOU X S, YANG Z, et al. Shape- and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2008, 24(10): 5233-5237.
- [11] WILEY B, SUN Y G, XIA Y N. Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2007, 40(10): 1067-1076.
- [12] GE M H, LI P, ZHOU G L, et al. General surface-enhanced Raman spectroscopy method for actively capturing target molecules in small gaps [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(20): 7769-7776.
- [13] PÉREZ-JIMÉNEZ A I, LYU D Y, LU Z X, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy: benefits, trade-offs and future developments [J]. *Chemical Science*, 2020, 11(18): 4563-4577.
- [14] 汪仕韬. 表面增强拉曼光谱法检测双酚A的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2010.
WANG S T. Detection of BPA by surface-enhanced Raman scattering [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2010.
- [15] YANG L B, CHEN Y L, SHEN Y, et al. SERS strategy based on the modified Au nanoparticles for highly sensitive detection of bisphenol A residues in milk [J]. *Talanta*, 2018, 179: 37-42.
- [16] ZHANG L, ZHOU L H, JI W J, et al. Cysteamine-assisted highly sensitive detection of bisphenol A in water samples by surface-enhanced Raman spectroscopy with Ag nanoparticle-modified filter paper as substrate [J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(6): 1940-1947.
- [17] 张磊. SERS及其结合免疫技术检测双酚A和丙肝抗体的方法建立与评价 [D]. 广州: 广东工业大学, 2017.
ZHANG L. Establishment and evaluation of analysis methods for BPA and HCV-ab based on SERS and its combination with immunoassays [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2017.
- [18] XU Z, WANG R, MEI B, et al. A surface-enhanced Raman scattering active core/shell structure based on enzyme-guided crystal growth for bisphenol A detection [J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(31): 3878-3883.
- [19] WANG C Y, ZENG Y, SHEN A G, et al. A highly sensitive SERS probe for bisphenol A detection based on functionalized Au@Ag nanoparticles [J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(47): 5622-5628.
- [20] 冯敬敬. 拉曼光谱在食品包装和生物污染物快速检测中的应用 [D]. 无锡: 江南大学, 2019.
FENG J J. Application of Raman spectroscopy in the rapid detection of food packaging and biological contaminants [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019.
- [21] 赵浩暖. 多枝状纳米金的制备及在食品安全SERS检测中的应用 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2020.
ZHAO H N. Preparation of multi-branch gold nanoparticles and its application in SERS detection of food safety [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2020.
- [22] 冯敬敬, 杨军, 刘新梅, 等. 一种基于拉曼静默区SERS成像快速检测食品及环境中双酚A的方法: CN114689561A [P]. 2022-07-01.
FENG J J, YANG J, LIU X M, et al. A method for rapid detection of bisphenol A in food and environment based on SERS imaging in Raman silent zone: CN114689561A [P]. 2022-07-01.
- [23] QIU L, LIU Q, ZENG X L, et al. Sensitive detection of bisphenol A by coupling solid phase microextraction based on monolayer graphene-coated Ag nanoparticles on Si fibers to surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Talanta*, 2018, 187: 13-18.
- [24] ZHANG L, CHEN Y S, ZHU Q, et al. SERS based immunochromatographic assay for rapid and quantitative determination of bisphenol A [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2021, 113: 103225.
- [25] LEI Z, CHEN Y S, LIU Z W, et al. A highly sensitive and quantitative detection method for bisphenol A (BPA) by competitive immunoassay based on surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Pigment & Resin Technology*, 2018, 47(1): 38-46.
- [26] YIN W M, WU L, DING F, et al. Surface-imprinted SiO₂@Ag nanoparticles for the selective detection of BPA using surface enhanced Raman scattering [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 258: 566-573.