

基于纳米银SERS防伪图案防伪标签研究

蒙雪*, 黄国现, 何聪颖, 苏检德, 刘凯依, 邓天霞, 黄富城, 李燕玲, 宋树祥, 刘林生#

广西师范大学电子与信息工程学院/集成电路学院, 广西类脑计算与智能芯片重点实验室/广西高校集成电路与微系统重点实验室, 广西 桂林

收稿日期: 2024年4月29日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

近年来, 研制成本低, 安全性能好, 光化学性质稳定的新型防伪材料是信息安全的关键。本文采用化学还原法制备银纳米粒子, 并将不同配体组合与银纳米粒子及油墨混合, 制备用于防伪标签的SERS安全油墨。混合配体改善了复杂性和扩展了编码容量, 使防伪标签难以复制。另外, SERS安全油墨与柔性衬底结合, 克服了传统标签的难以贴附性。

关键词

银纳米颗粒, 化学还原法, 表面增强拉曼散射, 防伪, 安全油墨

Research on Anti-Counterfeiting Label Based on Nano-Silver SERS Anti-Counterfeiting Pattern

Xue Meng*, Guoxian Huang, Congying He, Jiande Su, Kaiyi Liu, Tianxia Deng, Fucheng Huang, Yanling Li, Shuxiang Song, Linsheng Liu#

Guangxi Key Laboratory of Brain-Inspired Computing and Intelligent Chips/Key Laboratory of Integrated Circuits and Microsystems (Education Department of Guangxi Zhuang Autonomous Region), School of Electronic and Information Engineering/School of Integrated Circuits, Guangxi Normal University, Guilin Guangxi

Received: Apr. 29th, 2024; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

Abstract

In recent years, developing new anti-counterfeiting materials with low cost, good safety perfor-

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 蒙雪, 黄国现, 何聪颖, 苏检德, 刘凯依, 邓天霞, 黄富城, 李燕玲, 宋树祥, 刘林生. 基于纳米银 SERS 防伪图案防伪标签研究[J]. 传感器技术与应用, 2024, 12(3): 521-529. DOI: 10.12677/jsta.2024.123056

mance and stable photochemical properties is the key to information security. In this paper, silver nanoparticles were prepared by chemical reduction method, and different ligand combinations were mixed with silver nanoparticles and ink to prepare SERS security ink for anti-counterfeiting labels. Mixed ligand improves complexity and expands coding capacity so that anti-counterfeiting labels are difficult to copy. In addition, the combination of SERS security ink and flexible substrate overcomes the difficulty of label adhesion.

Keywords

Silver Nanoparticles, Chemical Reduction Method, Surface Enhanced Raman Scattering, Anti-Counterfeiting, Safety Ink

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球经济的迅猛发展，假冒伪劣产品已成为一个重大社会问题。对从纸币、有价值的文件、药品、奢侈品到普通消费品造成重大负面影响，危及经济、安全和人类健康[1]。在打击假冒产品活动中，防伪技术的出现受到了广大研究者的关注。安全防伪标签可作为一种有效的防伪手段，目前防伪标签已广泛地应用于鉴别商品、珍贵药品和货币的真假[2]。

常见的防伪标签主要通过喷墨打印形成二维的安全图案，喷墨印刷的防伪标签由于其编码机制的可预测性和确定性，它们很容易被造假者伪造[3]。广泛被应用于安全油墨的材料包括镧系元素发光水凝胶[4]，荧光碳基纳米点[5]，光子晶体[6]，多刺激响应发光材料[7]和等离子体纳米颗粒[8]。在这些材料中，等离子体纳米结构的防伪标签有广泛应用前景。SERS 的激发主要因为等离子体纳米颗粒独特的光学特性，可增强周围分子的荧光和拉曼信号[9]。而且纳米粒子的每种形态都有特定的颜色，很难被化学染料模仿[3]，这对于防伪标签的研究是极吸引力的，这些特性的产生是源于表面等离子体共振(SPR) [10]。在 SERS 研究中，拉曼光谱可以提供窄带分子光谱[11]。当探针分子与等离子体材料相结合时，可增强 SERS 效应，得到更好的拉曼光谱。

为了解决防伪假冒问题，研制防伪油墨在各个领域引起了广泛兴趣。常见的发光防伪油墨的发射峰易发生重叠而导致颜色数量的减少，因此极大地限制了编码能力[12]。此外，还存在光漂白和毒性强等严重问题，这对后期防伪油墨的光稳定性以及防伪安全级别造成了巨大影响[13]。SERS 油墨防伪标签可以很好地解决这些问题，因为拉曼散射可以提供多个窄峰的光谱[14]，减少光谱重叠率，提高编码容量。不同的探针分子可通过单一激光波长激发，不会出现光漂白问题[15]，这对防伪编码的多用性至关重要。SERS 防伪油墨中的探针分子放置在贵金属材料附近时，可以得到更高的拉曼信号[16]。通过改变油墨中探针分子的种类以及探针分子的数量，可以在拉曼光谱中产生更多的拉曼信号，提高调整频谱的能力。因此，SERS 防伪油墨有望成为新一代防伪标签的研究基础。

在这里，我们提出了一种简单有效的策略来研究具有可编码能力和安全级别高的标签。由于银的成本相对较低，且具有明显的 SERS 增强效应，本文将银作为制备 SERS 基底的金属等离子体纳米颗粒，利用化学还原法制备银纳米颗粒，再与不同的拉曼探针分子混合搅拌得到防伪油墨。通过化学反应，拉曼探针分子会与银纳米颗粒结合。通过调节修饰银纳米颗粒表面的拉曼探针分子的数量、种类和浓度比

例，可以很便捷地调节防伪油墨中的编码信息，提高防伪标签的编码能力。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

在本文研究的实验中，主要使用的试剂和材料详见表 1。

Table 1. Main reagents and materials of the experiment

表 1. 实验主要试剂和材料

名称	规格	生产商
硝酸银(AgNO ₃)	99.8%	国药集团
柠檬酸钠(C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇)	1%	阿拉丁
罗丹明 6G (C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃)	95%	阿拉丁
甲基橙(Methyl orange)	96%	阿拉丁
孔雀石绿(Malachite green)	BS 染色剂	国药集团
结晶紫(Cystal violet)	90%	阿拉丁

2.2. 实验设备

本文中的实验使用主要的仪器和设备，详见表 2。

Table 2. Main instruments and equipment of the experiment

表 2. 实验主要仪器与设备

名称	型号	生产商
台式高速离心	TG16G	科析仪器
超声波清洗机	F-020S	苏州迈弘
真空干燥器	PC-3	浙江台州藤原
显微共焦激光拉曼光谱仪	Renishaw	inVia
集热式磁力搅拌器	DF-101S	上海力辰邦西

2.3. 银纳米颗粒的合成

银纳米颗粒是通过化学还原法合成的，利用柠檬酸钠作为还原剂，将 AgNO₃ 中的银离子还原出来，从而制备出 Ag NPs [17]。首先，将预先配置好 300 mL 0.0018%硝酸银水溶液加入到锥形瓶中，并将其安置在集热式磁力搅拌器的水浴系统里，接着在锥形瓶里放入一个小型磁子，锥形瓶瓶口用培养皿盖住，避免水汽进入瓶内。将磁力搅拌器的档位调到 50 rpm 搅拌反应溶液，加热到 100℃时，混合溶液呈金黄色。此时，将 6 mL 1%的柠檬酸钠溶液迅速注入锥形瓶，持续加热 60 min 后，金黄色溶液变为茶褐色胶体，将胶体溶液在避光条件下冷却至室温，即完成 Ag NPs 胶体的制备。

2.4. SERS 油墨的制备

量取 200 mL 的制备好的 Ag NPs 胶体分别添加到 4 支 50 mL 的离心管，接着，利用高速离心机对 Ag NPs 胶体进行离心(1300 rpm)以实现浓缩。经过离心处理后，使用滴管从离心管中吸取上层的清液，

收集管底的沉淀物并汇入到同一支离心管中，将沉淀物密封后置于超声波清洗机超声 10 min。在小烧杯中添加超声后的 Ag NPs 胶体溶液 1 mL，并分别加入 200 μ L 浓度为 10 mM 的拉曼探针分子(R6G, MO, MG, CV)溶液，在室温条件下搅拌 30 min，在搅拌条件下加入预先浓缩好的普通墨水 0.5 mL，使溶液充分混合后，即完成 SERS 防伪油墨的研制。最后，在空笔芯中注入防伪墨水，水性笔就可以开始写作。SERS 油墨制备工艺如图 1(A)所示。

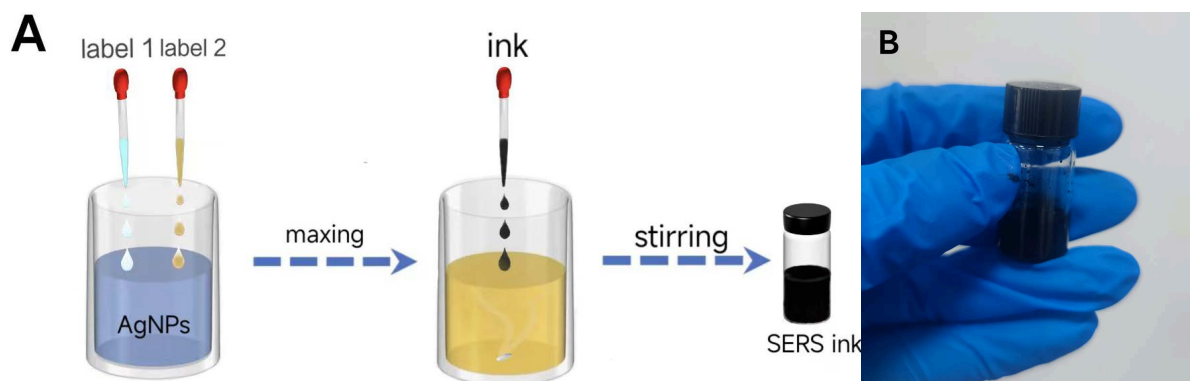


Figure 1. (A) SERS ink preparation process; (B) SERS ink samples prepared
图 1. (A) SERS 油墨制备流程; (B) 制备的 SERS 墨水样品

2.5. 拉曼测量

所有拉曼数据均由共焦显微拉曼光谱仪(inVia Qontor)逐点采集防伪油墨字迹样品的拉曼光谱。实验测试样品参数：激光波长为 785 nm，激光功率为 0.5 mw，采集时间为 1 s。将防伪油墨书写在不同的纸基衬底上，并置于载玻片中央，然后使用共焦显微拉曼光谱仪对样品字迹的不同位置进行信号采集，记录相应的拉曼光谱。利用 Origin 软件对样品的光谱数据进行校准，以及去基线和峰分离，得到最后的 SERS 光谱。

3. 结果和讨论

3.1. 单组配体拉曼光谱表征

由于不同的拉曼探针分子可以产生独特的 SERS 光谱，本实验选择了 4 种探针分子，包括 MO、R6G、CV、MG (图 2(A))。先选择含有一种探针的 AgNPs 制备油墨，图 2(B)至图 2(E)为 4 种染料拉曼探针分子的 SERS 单组防伪油墨的拉曼光谱。由图 2(B)~(E)可知，每种拉曼探针分子都具有独特的 SERS 特征信号。MO 分子中的特征峰显现在 830 cm^{-1} 、 1120 cm^{-1} 、 1145 cm^{-1} 、 1200 cm^{-1} 、 1390 cm^{-1} 、 1423 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 。其中， 830 cm^{-1} 的峰是由 C-N-C 骨架的变形引起的，在 1120 cm^{-1} 处的峰值归因于 C-S 键的面内环呼吸模式， 1145 cm^{-1} 和 1200 cm^{-1} 处的峰值归于 C-H 键的弯曲变形模式。 1390 cm^{-1} 对应于面内芳香环变形模式，在 1423 cm^{-1} 的峰值由 N=N 键拉伸振动产生，峰值位于 1590 cm^{-1} 归于 C-N 键合的对称拉伸[18]。6G 分子的显著特征峰位于 1188 cm^{-1} 、 1310 cm^{-1} 、 1360 cm^{-1} 和 1508 cm^{-1} 。在 1188 cm^{-1} 的峰值与 C-C-C 的平面内振动、C-H 的平面外弯曲振动、C-H 的不对称伸缩和 C-C 伸缩模式相关联。而在 1310 cm^{-1} 、 1360 cm^{-1} 及 1508 cm^{-1} 位置，观察到了明显的特征峰，这与芳香拉伸振动有关[19]。CV 分子在 436 cm^{-1} 、 806 cm^{-1} 、 1184 cm^{-1} 、 1376 cm^{-1} 、 1619 cm^{-1} 处的特征峰分别对应于 C-N-C 的弯曲振动、苯环上 C-H 的面外弯曲振动、苯环上 C-H 的面内弯曲振动、苯环上 C-N 的伸缩振动和苯环上 C-C 的伸缩振动[20]。MG 分子在 447 cm^{-1} 、 799 cm^{-1} 和 918 cm^{-1} 位移处出现的特征峰分别对应于 C-N-C 的弯曲振动、苯环上 C-H 的面外弯曲

振动和苯环上 C-H 的面内弯曲振动, 1173 cm^{-1} 和 1220 cm^{-1} 处是由苯环伸缩振动和苯环上 C-H 的弯曲振动产生, 1365 cm^{-1} 和 1408 cm^{-1} 处是苯环上 C-N 的伸缩振动峰, 1584 cm^{-1} 和 1617 cm^{-1} 处是苯环上 C-C 的伸缩振动峰[21]。

从拉曼探针分子的 SERS 光谱可以看出, 单种拉曼探针的 SERS 信号峰谱较多, 峰形复杂, 这为防伪油墨研究提供了独特的编码信息。防伪油墨中的 SERS 信息主要取决于等离子体基底表面上的拉曼探针, 通过将多种拉曼探针分子组合, 利用组合后的 SERS 信号的变化, 可实现信息编码多样化, 且难以复制的防伪体系。

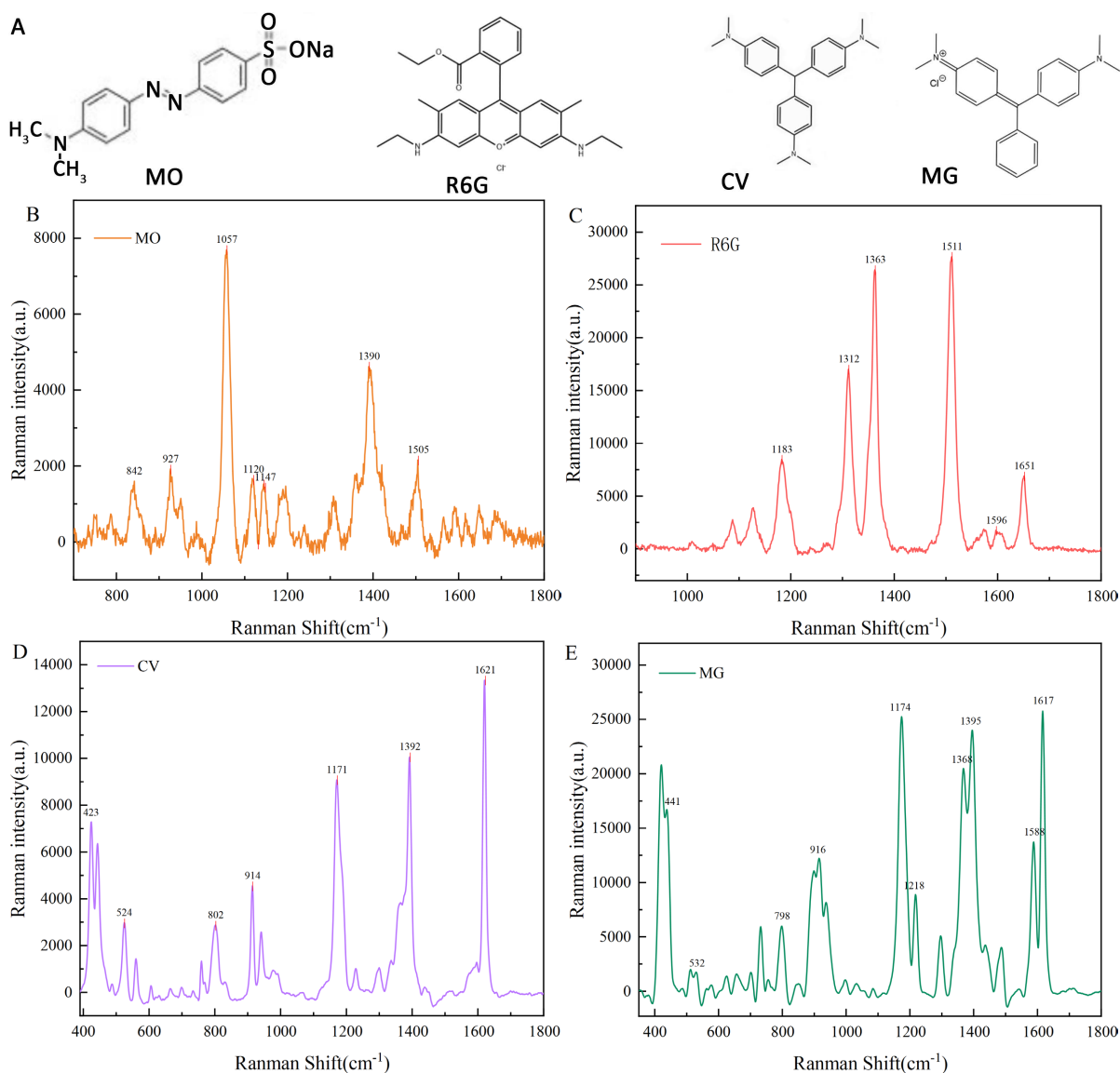


Figure 2. (A) Molecular chemical structural formulas of four Raman probes. (B) SERS spectra of Anti-counterfeiting ink constructed with MO. (C) SERS spectra of anti-counterfeiting ink constructed with R6G as component. (D) SERS spectra of anti-counterfeiting ink constructed with CV as component. (E) SERS spectra of anti-counterfeiting ink constructed with MG

图 2. (A) 4 种拉曼探针分子化学结构式。(B) MO 作为组分构建的防伪油墨的 SERS 光谱图。(C) R6G 作为组分构建的防伪油墨的 SERS 光谱图。(D) CV 作为组分构建的防伪油墨的 SERS 光谱图。(E) MG 作为组分构建的防伪油墨的 SERS 光谱图

3.2. 双组配体 SERS 防伪油墨

在这里,我们将拉曼探针分子 MO 和 R6G, CV 和 MG 进行双组分组合后,与 AgNpS 以及油墨混合制备得到防伪油墨,图 3 为双组配体 SERS 防伪油墨显微镜下的结构。对双组配体 SERS 防伪油墨进行拉曼表征后,得到图 4。对比图 4 单组探针分子的 SERS 光谱图明显观察出,双组分探针分子的 SERS 光谱图主要是单个配体的拉曼光谱叠加,且峰强随着复配比的变化而变化,但特征峰会有微小的位移。由图 4(A)可知,当 MO:R6G 为 2:1 时,MO 的特征峰相对于另外两个配比更加明显;随着 MO 的比例减少至一半时,即 MO:R6G 为 1:1,MO 的特征峰位于 1120 cm^{-1} , 1145 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1423 cm^{-1} 处,这些峰的强度相对较低;当 MO:R6G 为 1:2 时,MO 的特征峰几乎消失。由图 4(B)可知,当 CV:MG 为 2:1 时,两种拉曼探针分子的特征峰清晰可见,但 CV 的特征峰峰强较弱;随着 CV 的比例减少至一半时,即 CV:MG 为 1:1 时,CV 在 806 cm^{-1} , 1619 cm^{-1} 处的特征峰峰强变弱;当 CV:MG 为 1:2 时,CV 在 806 cm^{-1} , 918 cm^{-1} , 1297 cm^{-1} 处的弱峰几乎消失。

以上结果表明,通过调整 SERS 防伪油墨中探针分子的比例和种类可改变 SERS 信号的峰位和峰强,从而调节了油墨中的编码信息,提高编码能力。仿造者因未知探针分子的种类以及复配比,难以破解防伪油墨的光谱,从而提高了防伪信息的不可复杂性和保密性,为防伪应用开辟一条简易,高效的途径。

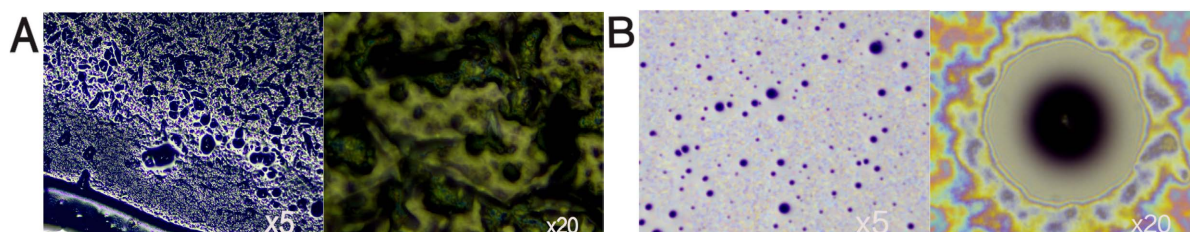


Figure 3. (A) Structure of SERS ink with MO/R6G ratio of 1:2 under microscope. (B) The structure of SERS ink with CV/MG ratio of 1:1 under microscope

图 3. (A)显微镜下 MO/R6G 为 1:2 的 SERS 油墨结构。(B) 显微镜下 CV/MG 为 1:1 的 SERS 油墨结构

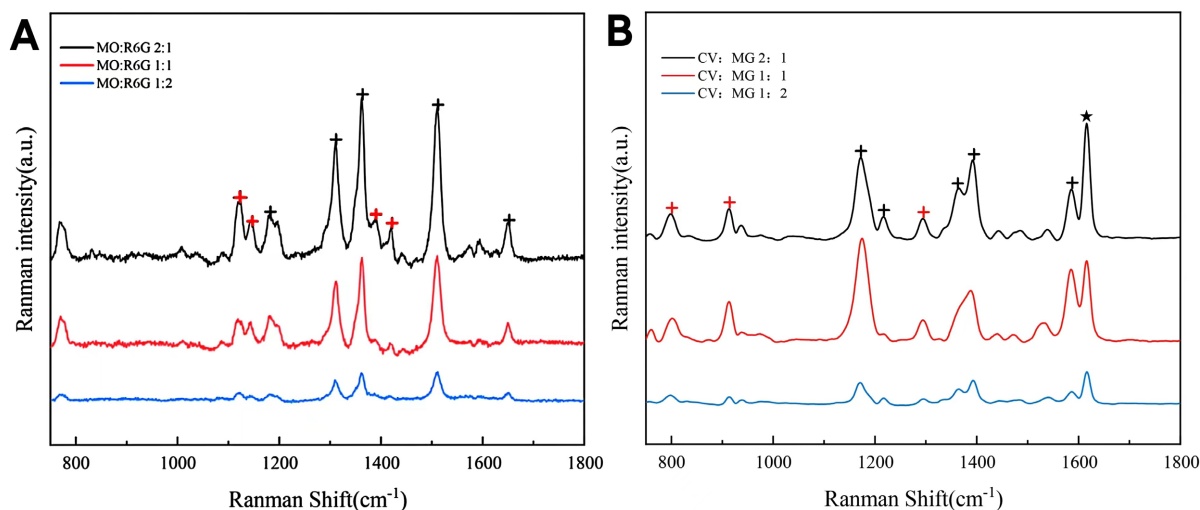


Figure 4. Raman spectra of SERS anti-counterfeiting ink with double ligand (A) MO/R6G; (B) CV/MG

图 4. 双组配体 SERS 防伪油墨拉曼光谱。(A) MO/R6G; (B) CV/MG

3.3. 双组配体 SERS 油墨防伪编码构建

依据探针分子的 SERS 信号的光谱波数和强度的变化规律,将两者结合进行数字化后,转化为数字

矩阵生成防伪二维码。选择携带两种探针分子的防伪油墨，即 1:1 为配比的 MO 和 R6G，CV 和 MG 组合。编码方式根据 SERS 谱峰的波数和光强分为两个维度。第一维度关注特征峰的波数，并按照波数从小到大对两种探针分子的主要特征峰进行排序，即 MO 和 R6G 组合主要特征峰选取排序为 1120 cm^{-1} ， 1360 cm^{-1} ， 1390 cm^{-1} ， 1509 cm^{-1} ，CV 和 MG 组合主要特征峰选取排序为 918 cm^{-1} ， 1173 cm^{-1} ， 1220 cm^{-1} ， 1619 cm^{-1} ，每组对于特征峰均分配数字为“1，2，3，4”，其中“0”表示这个波数处没有出现相应的特征峰，进而生成第一维度的编码信息。防伪信息的第二维度由特征峰的强度生成，将峰强分为 5 个强度区间，分别为 0~0.2，0.2~0.4，0.4~0.6，0.6~0.8，0.8~1.0，每个区间对于数字 1，2，3，4，5，其中“0”表示这个波数处没有出现相应的特征峰，生成第二维度编码信息。将两个维度组成的序列构成一个矩阵，利用“二进制”转化，将所得到的矩阵变为二进制矩阵，通过网站生成一个独特的二维码，如图 5 所示。

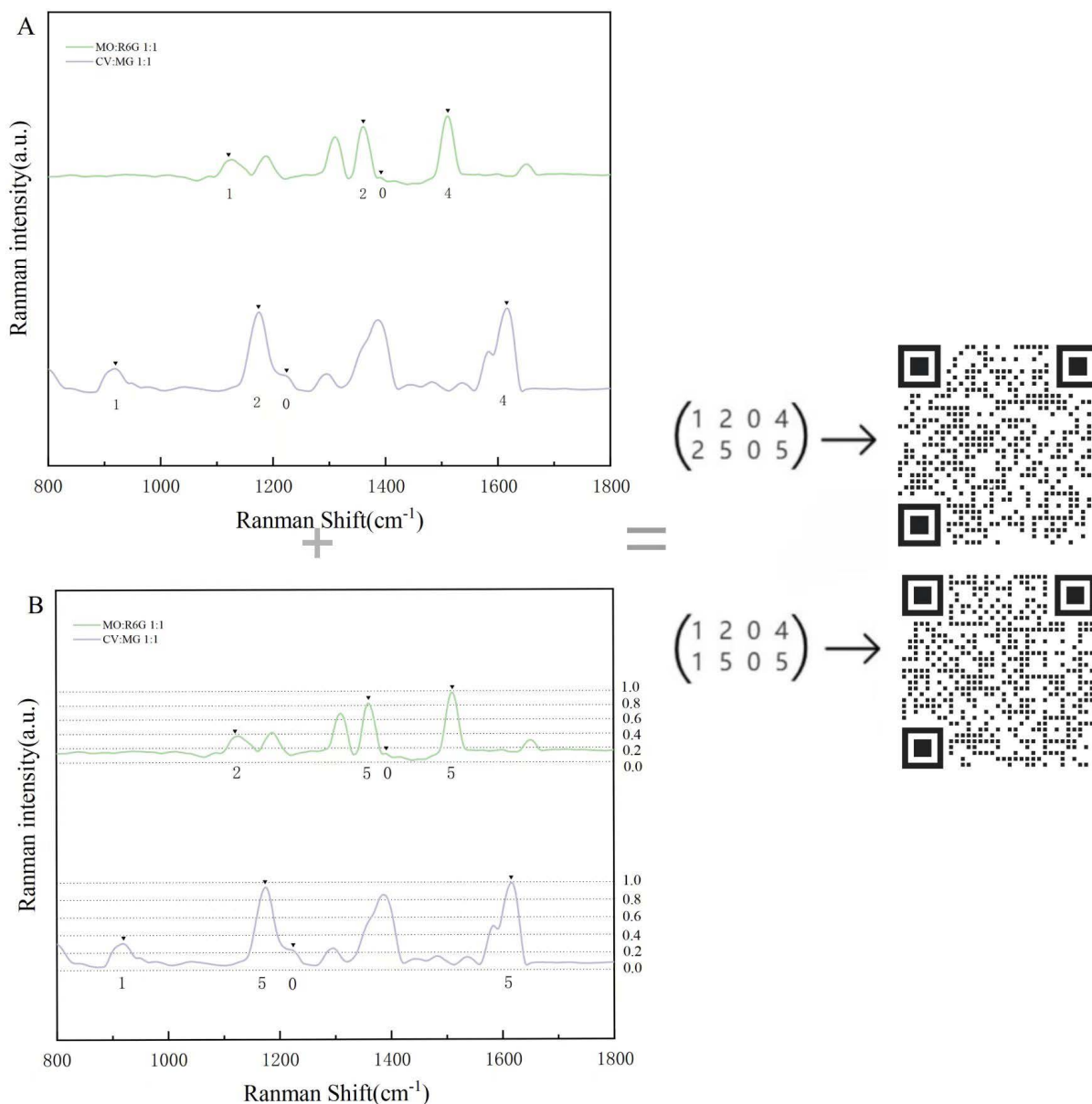


Figure 5. Coding of double ligand anti-counterfeiting ink

图 5. 双组配体防伪油墨编码过程

SERS 二维码的主要信息来源于油墨中探针分子的特征峰, 分子类型的多样性和 SERS 信号的独特性为防伪系统提供了高安全性的加密信息。在验证二维码时, 只能通过拉曼光谱检测信息, 这对解码者来说无疑是一个挑战。因此, SERS 防伪油墨在未来的防伪应用领域具有潜在的应用价值。

4. 结论

综上所述, 我们证明了基于 SERS 防伪油墨在防伪应用方面具有潜力。多种的探针分子以及探针分子的不同复配比与 AgNps 混合, 产生独特的 SERS 光谱。通过增加油墨中探针分子的种类, 可以扩大编码容量。此外, 还可以增加特征峰的数量和峰强的等级划分, 可明显地提高加密信息的安全性。SERS 防伪油墨的安全特性使其难以复制, 有望在信息安全问题方面得到广泛应用。

基金项目

本研究受广西科技基地和人才专项, 桂科 AD20238095; 桂林市创新平台和人才计划, 20210217-9 和广西师范大学 2023 年自治区级大学生创新创业训练计划立项(S202310602058)的资助。

参考文献

- [1] Arppe, R. and Sørensen, T. (2017) Physical Unclonable Functions Generated through Chemical Methods for Anti-Counterfeiting. *Nature Reviews Chemistry*, **1**, Article No. 0031. <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0031>
- [2] Huo, Y., Yang, Z., Wilson, T., et al. (2022) Recent Progress in SERS-Based Anti-Counterfeit Labels. *Advanced Materials Interfaces*, **9**, Article ID: 2200201. <https://doi.org/10.1002/admi.202200201>
- [3] Cheng, H., Lu, Y., Zhu, D., et al. (2020) Plasmonic Nanopapers: Flexible, Stable and Sensitive Multiplex PUF Tags for Unclonable Anti-Counterfeiting Applications. *Nanoscale*, **12**, 9471-9480. <https://doi.org/10.1039/D0NR01223H>
- [4] Zhao, S., Gao, M. and Li, J. (2021) Lanthanides-Based Luminescent Hydrogels Applied as Luminescent Inks for Anti-Counterfeiting. *Journal of Luminescence*, **236**, Article ID: 118128. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118128>
- [5] Muthamma, K., Sunil, D. and Shetty, P. (2021) Carbon Dots as Emerging Luminophores in Security Inks for Anti-Counterfeit Applications—An Up-to-Date Review. *Applied Materials Today*, **23**, Article ID: 101050. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101050>
- [6] Wu, S., Nan, J., Wu, Y., et al. (2022) Low-Angle-Dependent Anticounterfeiting Label Decoded by Alcohol Tissue Wiping Based on a Multilayer Photonic Crystal Structure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 27048-27055. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c04901>
- [7] Dubey, C., Yadav, A., Baloni, D., et al. (2023) Multi-Stimuli-Responsive and Dynamic Color Tunable Security Ink for Multilevel Anticounterfeiting. *Methods and Applications in Fluorescence*, **11**, Article ID: 025001. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/acbe92>
- [8] Zhou, Y., Zhao, G., Bian, J., et al. (2020) Multiplexed SERS Barcodes for Anti-Counterfeiting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 28532-28538. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06272>
- [9] Ren, W., Lin, G., Clarke, C., et al. (2020) Optical Nanomaterials and Enabling Technologies for High-Security-Level Anticounterfeiting. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 1901430. <https://doi.org/10.1002/adma.201901430>
- [10] 刘小杰. 一种纳米图案限定的银纳米颗粒与金膜复合结构制备及其 SERS 效应测量[J]. *冶金与材料*, 2019, 39(4): 11-12+14.
- [11] 黎小椿, 庞永丰, 苏可珍, 等. 表面增强拉曼光谱法测定农药残留的研究进展[J]. *食品科技*, 2019, 44(12): 354-359. <https://doi.org/10.13684/j.cnki.spkj.2019.12.060>
- [12] Li, D., Brunie, J., Sun, F., et al. (2022) Anti-Counterfeiting SERS Security Labels Derived from Silver Nanoparticles and Aryl Diazonium Salts. *Nanoscale Advances*, **4**, 5037-5043. <https://doi.org/10.1039/D2NA00572G>
- [13] Jimenez de Aberasturi, D., Serrano-Montes, A.B., Langer, J., et al. (2016) Surface Enhanced Raman Scattering Encoded Gold Nanostars for Multiplexed Cell Discrimination. *Chemistry of Materials*, **28**, 6779-6790. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03349>
- [14] Huo, Y., Curry, S., Trowbridge, A., et al. (2021) Surface-Enhanced Raman Scattering-Based Molecular Encoding with Gold Nanostars for Anticounterfeiting Applications. *Materials Advances*, **2**, 5116-5123. <https://doi.org/10.1039/D1MA00348H>
- [15] Shikha, S., Salafi, T., Cheng, J., et al. (2017) Versatile Design and Synthesis of Nano-Barcodes. *Chemical Society Re-*

-
- views, **46**, 7054-7093. <https://doi.org/10.1039/C7CS00271H>
- [16] Li, D., Luo, Y., Onidas, D., He, L., Jin, M., Gazeau, F., Pinson, J. and Mangeney, C. (2021) Surface Functionalization of Nanomaterials by Aryl Diazonium Salts for Biomedical Sciences. *Advances in Colloid and Interface Science*, **294**, Article ID: 102479. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102479>
- [17] Lee, P.C. and Meisel, D. (1982) Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. *The Journal of Physical Chemistry*, **86**, 3391-3395. <https://doi.org/10.1021/j100214a025>
- [18] Pham, T.T.H., Vu, X.H., Dien, N.D., *et al.* (2023) Synthesis of Cuprous Oxide/Silver (Cu₂O/Ag) Hybrid as Surface-Enhanced Raman Scattering Probe for Trace Determination of Methyl Orange. *Royal Society Open Science*, **10**, Article ID: 221623. <https://doi.org/10.1098/rsos.221623>
- [19] Cao, Y., Liang, P., Dong, Q., Wang, D., Zhang, D., Tang, L., Wang, L., Jin, S., Ni, D. and Yu, Z. (2019) Facile Reduction Method Synthesis of Defective MoO_{2-x} Nanospheres Used for SERS Detection with High Chemical Enhancement. *Analytical Chemistry*, **91**, 8683-8690. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02394>
- [20] 李春颖, 赖克强, 张源园, 等. 表面增强拉曼光谱检测鱼肉中禁用和限用药物研究[J]. 化学学报, 2013, 71(2): 221-226.
- [21] 徐宁宁, 张芹, 郭伟, 等. Au@PVP 核壳纳米粒子作为表面增强拉曼散射基底检测孔雀石绿[J]. 分析化学, 2016, 44(9): 1378-1384.