

MOF/Au 复合纳米粒子的制备及其 SERS 性能研究

刘辉辉 赵百川 张丛筠

(中北大学 材料科学与工程学院,山西 太原 030051)

摘要 表面增强拉曼散射(SERS)光谱具有检测速度快,灵敏度高、样品预处理要求低等特点,在痕量有机污染物检测方面占据越来越重要的地位.本文分别用水热法和水溶液还原法制备得到 MIL-101 和 Au 纳米粒子,并利用静电相互作用制备得到 MIL-101/Au 复合纳米粒子.通过调节 Au 纳米粒子尺寸和 MIL-101 表面分布密度优化复合基底的 SERS 性能,探究了最优配比的复合基底对罗丹明 6G(R6G)的检测限,低至 10^{-11} M,证明 MIL-101/Au 复合纳米粒子对探针分子具有高灵敏度.并将其应用于持久性有机污染物的检测领域,对荧蒹的检测限可达 10^{-9} M,而对 3,3',4,4'-四氯联苯(PCB-77)可达到 10^{-5} M.

关键词 MIL-101;Au 纳米粒子;表面增强拉曼散射(SERS)

中图分类号 TB333

文献标识码 A

0 引言

表面增强拉曼散射(SERS)光谱是一种可提供指纹峰鉴别的物质检测手段,具有灵敏度高,样品无损性等特点,在环境化学、医学检测、食品安全等领域具有重要应用价值^[1-3].关于 SERS 增强机理,目前学术界主要认同的有物理增强和化学增强两类,其中物理增强占主导地位.物理增强又称为电磁场增强,在入射光的照射下,具有纳米结构金属表面的电子受激发产生振动,在特定的激发频率下可以形成局部表面等离子体共振(LSPR),从而导致金属基底的局域电磁场增强,极大地增强附着在金属表面探针分子的拉曼信号.

SERS 增强效应强烈依赖于基底的金属种类、纳米结构与形貌,传统的币族金属 Au、Ag、Cu 等由于具有优异的表面等离子共振特性而被广泛研究^[4-6],然而,一些多环芳烃类有机物与传统贵金属表面的亲和力差,导致检测信号弱,甚至没有信号,进而限制了 SERS 在检测领域的应用.因此,为了提高探针分子与金属粒子的亲和性,金属纳米粒子的功能化成为研究热点.引入修饰剂如半胱胺^[7],环糊精^[8,9]等对纳米金属表面修饰可有效提高分子的富集效果^[10].目前,将具有等离子共振效应的贵金属与具有吸附富集能力的多孔材料复合构筑复合粒子成为 SERS 基底发展的趋势.多孔材料能对溶液分子进行有效吸附,但传统的活性炭、硅酸铝^[11]、沸石^[12]等,由于存在比表面比较小,结构固定,无法灵活地进行修饰等缺陷,应用前景受到限制.而金属-有机物骨架(MOF)材料作为一种新型的多孔材料,具有大比表面积,优异的吸附能力,结构可调整等特性,在有机物分子的吸附去除领域被广泛研究.在 2010 年,Haque 等人^[13]首次报道了 MOF 对染料吸附的研究,对于水溶液中的甲基橙,两种 Cr 基 MOF 材料(MIL-101(Cr) 和 MIL-53(Cr))展现出比传统活性炭更好的吸附效果,同时 MIL-101(Cr)的吸附量更多,吸附速率更快,这是由于 MIL-101(Cr)具有更大的比表面积.此外,MOF 粒子与有机物分子之间存在的 π - π 相互作用可增强对有机分子的吸附^[14],如 UiO-66 对除草剂甲基-氯苯氧基丙酸(MCPP)的吸附作用^[15].利用 MOF 的吸附特征可以将探针分子预富集到金属表面附近.

通常,MOF 与金属粒子复合的方式主要有三种.一种为以金属粒子为核,MOF 粒子为壳包覆在其表面,构建核壳复合结构.Zhang Runkun 等^[16]用一锅法得到 Au/MOF-74 核壳结构,原位检测 4-硝基噻吩.

收稿日期:2019-09-02

基金项目:国家自然科学基金青年项目(51701186);山西省重点研发计划项目(201603D421030)资助

通讯作者:张丛筠,女,汉族,博士,副教授,研究方向:贵金属纳米复合材料的制备及其性能,E-mail:z.congyun@nuc.edu.cn.

Yang Haifei 等^[17]用层层自组装的方式合成 Au@MIL-101, 实现了 10^{-8} M 时六亚甲基四胺的检测. Li Shikou 等^[18]制备的 Au@ZIF-8 对结晶紫表现出高灵敏 SERS 响应. 这种方式的缺陷在于金属粒子间距不易控制, 达不到“热点”最佳状态. 另一种为采用溶液浸渍法将金属原位还原包埋在 MOF 中所制备得到 AuNPs/MIL-101 可实现对 R6G 和联苯胺达到比较低的 SERS 检测限^[19]. 由于原位还原不能控制金属粒子的尺寸和形貌, 导致实现 SERS 性能优化比较困难. 第三种为用修饰剂连接 MOF 和金属粒子, 具体为在 MOF 制备或制备完成后对 MOF 进行改性修饰, 之后在金属前体溶液中在修饰位置处还原负载金属粒子^[20], 或在修饰后的金属表面接枝 MOF 粒子. 这种合成方法对金属负载位置控制比较好, 但合成比较繁琐, 需要引入额外的试剂, 增加了成本.

因此, 本文探索了一种简便易行, 并能良好控制 MOF 和金属粒子形貌、金属粒子间距的复合方法. 采用静电吸附作用将在甲醇分散液中带负电的 MIL-101 与十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)包覆的带正电 Au 粒子结合制得复合 SERS 基底. 利用 MIL-101 提供吸附和富集探针分子功能, Au 粒子提供表面电磁场增强. 通过调整 Au 粒子尺寸及在 MIL-101 表面负载密度, 优化基底增强能力, 在 Au 粒子粒径为 60 nm, MIL-101 与 Au 复合体积比为 1:2 时, 基底 SERS 性能达到最佳. 最后将性能最优的 SERS 基底应用于茚萘、PCB-77 的检测, 研究发现该基底对典型的持久有机污染物茚萘的检测限可达到 10^{-9} M, 对 PCB-77 可达到 10^{-5} M. 在实时、高灵敏检测环境持久性有机污染物等领域具有重要的研究意义和应用价值.

1 实验部分

1.1 MIL-101/Au 复合纳米粒子的制备

1.1.1 实验试剂. 实验所用主要试剂如表 1 所示.

表 1 实验所用主要试剂

名称	厂家	纯度
九水合硝酸铬	阿拉丁	AR
对苯二甲酸	国药集团	99%
氢氟酸	天津天力化学试剂	40%
三水合氯金酸	阿拉丁	AR
硼氢化钠	上海国药试剂	98.0%
十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)	天津凯通化学试剂	99%
无水乙醇	天津大茂化学试剂	99.7%
N,N-二甲基甲酰胺(DMF)	阿拉丁	99.8%
甲醇	天津大茂化学试剂	AR

1.1.2 MIL-101 的制备. 将九水合硝酸铬(5 mmol)、对苯二甲酸(5.2 mmol)、纯水(30 mL)加入 50 mL 烧杯中超声 30 min, 再加入 0.25 mL 氢氟酸后将混合溶液转移到具有四氟乙烯内衬的反应釜中, 在 220 °C 下保持 8 h. 反应结束后, 自然降温到室温. 用乙醇和 N,N 二甲基甲酰胺(DMF)交替洗涤产物三次, 去除未完全反应的对苯二甲酸, 在 85 °C 下用乙醇溶液回流 6 h, 去除 MOF 孔道中残留反应物, 最后继续用无水乙醇洗涤两次, 置于 150 °C 的真空烘箱中保持 12 h, 干燥后得到绿色粉末, 然后分散在甲醇溶液中, 制得 0.1 mg/mL 的悬浮液.

1.1.3 Au 纳米粒子的制备. 利用种子生长法制备 Au 纳米粒子. Au 种子制备: 首先配制一定量 0.01 M 的 HAuCl₄ 和 0.1 M 的 CTAB 水溶液, 将 0.25 mL 的 HAuCl₄ 和 7.5 mL 的 CTAB 溶液混合均匀, 迅速加入冰冷的、新配的 NaBH₄(0.6 mL, 0.01 M)水溶液, 高速搅拌 1 min, 得到金种子悬浮液, 常温静置 1 h 备用. 生长溶液配制: 将 CTAB(6.4 mL, 0.1 M)和 HAuCl₄(0.8 mL, 0.01 M)溶液混合, 加入 AA(3.8 mL, 0.1 M)和 32 mL 超纯水. 最后, 分别加入 10、20、30、40 μ L 稀释 10 倍之后的金种子于生长溶液中, 静置 4 h 后得到不同粒径的金粒子溶液. 用超纯水清洗两次, 之后分散在 8 mL 的甲醇溶液中备用.

1.1.4 MIL-101/Au 复合纳米粒子的制备. 将上述 MIL-101 与 Au 的悬浮液按不同体积比(1:1、1:2、1:3)在高速搅拌下混合 5 min, 静置 1 h, 得到不同 Au 负载密度的复合粒子.

1.2 MIL-101/Au 复合基底的表征与测试方法

粒子形貌与晶体结构由日本日立公司的扫描电子显微镜(SU-8010,10 kV),德国 Bruker 公司的 X 射线衍射仪(D8ADVANCE,发射光源为 Cu K α 线,加速电压 35 kV,扫描角度 5-70°)及美国 Thermo Fisher 公司 Nicolet IS50 傅里叶变换红外光谱(FTIR,扫描波数范围从 500-3500 cm $^{-1}$)下进行测试.紫外-可见吸收光谱(UV-vis)由安捷伦公司的(型号 Carry500)紫外分光光度计测得.

在进行 SERS 性能检测时,取 0.2 mL 不同浓度的 R6G、PCB-77 溶液与 0.8 mL 复合粒子的悬浮液,复合粒子充分吸附待检物后去除游离分子,用移液枪吸取 20 μ L 滴于硅片上,真空避光干燥后在英国 Renishaw 公司的 Renishaw Invia 型激光显微共聚焦拉曼光谱仪进行拉曼测试,设置激光波长为 785 nm,采集时间为 10 s,激光功率为 1.5 mW.

2 结果与讨论

2.1 MIL-101/Au 的制备与表征

图 1(a,b)为 MIL-101/Au 复合纳米粒子在不同测试倍数下的 SEM 形貌图,由图可知,Au 纳米粒子较为均匀地分布在 MIL-101 表面,从形貌角度证明了两种粒子的成功复合.由图 1(c)可知,MIL-101 的 X 射线

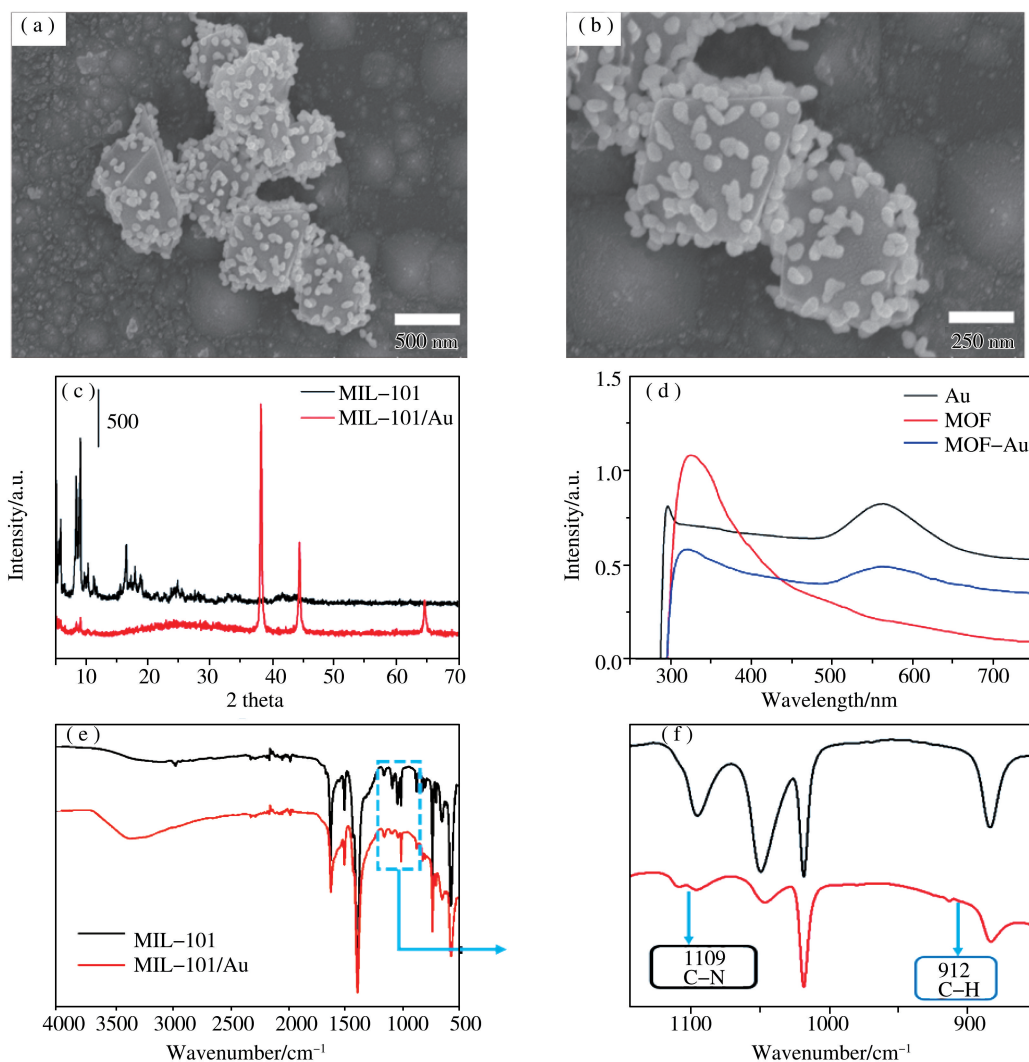


图 1 (a,b)MIL-101/Au 复合纳米粒子在不同放大倍数下的 SEM 图;(c)XRD 测试图;
(d)紫外-可见光谱曲线;(e,f)FTIR 曲线

衍射峰位置主要集中在 5-20°范围内,与 Au 纳米粒子复合后,出现明显的属于 Au 粒子的特征衍射峰,其中,在 38.2°、44.4°、64.6°处分别对应 Au 的(111)、(200)、(220)晶面.同时,粒子复合后归属于 MIL-101 的

特征峰特别微弱,这是由于在 Au 的强特征峰衬托下弱化了 MIL-101 的信号.然而,这两种表征方式对 MIL-101 与 Au 的结合作用不能全面表达,因此,以紫外-可见光谱作为辅助,对 MIL-101、Au 及复合后悬浮液的光谱吸收峰进行研究.图 1(d)为 MIL-101、Au 粒子单独存在和复合后的紫外光谱曲线.由图可知,粒径为 60 nm 的 Au 粒子吸收峰位置在 590 nm 处,MIL-101 的吸收峰在 319 nm 处,两者结合之后,复合粒子同时在两个吸收峰位置附近处出现特征吸收峰,仅产生微小的蓝移,说明通过静电吸附作用将两者结合后并未对其各自特性产生影响.由此从微观结构学角度证明了 MIL-101 与 Au 的成功复合.

为了进一步考察 MIL-101 与 Au 纳米粒子之间的相互作用,对复合后的粒子与纯 MIL-101 进行红外光谱分析,图 1(f)为图 1(e)的局部光谱放大图.由复合前后的红外光谱曲线对比可知,复合后的粒子在 1109 和 912 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,分别归属于 C-N 键和 C-H 键的振动吸收,这都来自包覆在 Au 粒子表面的 CTAB 分子.由此说明,MIL-101 和 Au 复合过程没有新的化学键生成,结合过程为物理变化.

2.2 SERS 性能优化

SERS 效应强烈依赖于金属纳米结构的形貌、尺寸和粒子间隙.本实验通过控制 MIL-101 表面的 Au 纳米粒子的尺寸、分布密度来调节复合粒子的表面等离子共振效应,从而优化粒子的 SERS 性能.

通过改变种子分散液到生长溶液中的添加量来调整 Au 粒子的粒径,图 2(a)为不同粒径 Au 粒子分散液的紫外-可见光谱图.由图可知,随着 Au 粒子粒径由 40 nm 增加到 60 nm,吸收峰发生红移,峰宽比较窄,表明粒径分布均匀.当粒径增大到 70 nm 时,吸收峰变宽,粒径分布开始不均匀.将四种粒径的 Au 粒子与 MIL-101 分散液按体积比 1:1 复合,复合后的粒子作为基底进行 SERS 性能测试.图 2(b)为对 10^{-5} M 的 R6G 的 SERS 检测结果,图 2(c)为 2(b)对应各基底在 1509 cm^{-1} 处的拉曼信号强度.由图可知,粒径为 60 nm 的金粒子与 MIL-101 复合后其信号强度最大,SERS 性能最优.因此,以其作为最优基底进行后续实验研究.

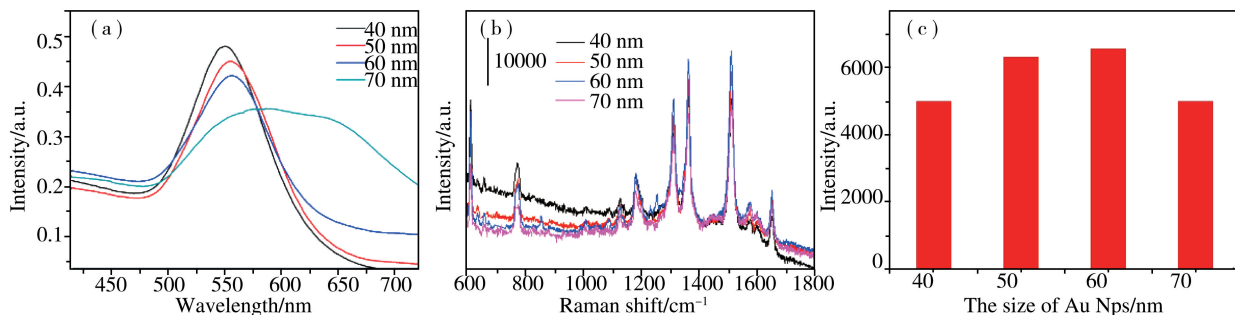


图 2 (a)不同粒径 Au 粒子分散液的紫外-可见光谱图;(b)不同粒径的 Au 纳米粒子对应复合粒子对 R6G 的 SERS 测试;(c)对应(b)中 1509 cm^{-1} 处拉曼信号强度

在确定 Au 纳米粒径的情况下,考察另一因素,即 Au 粒子在 MIL-101 上的分布密度对 SERS 性能的影响.通过控制 MIL-101 与 Au 纳米粒子分散液的体积比调节 Au 粒子的分布密度,以 60 nm 粒径的 Au 粒子为前体,MIL-101 与 Au 粒子体积比为 1:1,1:2,1:3 分别制备三个基底,以 10^{-5} M 的 R6G 作为探针分子考察其 SERS 性能.图 3(a、b、c)为按三种体积比复合后的粒子的 SEM 图,由图可知随着 Au 加入量由 1:1 增加到 1:2 复合后 Au 粒子密度有明显增大,继续增加到 1:3,复合后 Au 粒子密度不再有显著增加.图 3(d)为三种基底的 R6G 测试的 SERS 性能图,图 3(e)为对应 3(d)中 1509 cm^{-1} 处拉曼信号强度.由 SERS 性能图可知,随着 Au 粒子加入量由 1:1 增加到 1:2,拉曼信号有显著增强,这是由于 Au 粒子密度的增大一方面增加更多的表面“热点”,同时粒子之间间距的减小会产生更强的表面等离子耦合,产生更强的表面电磁场效应.而随着 Au 粒子加入量的进一步增加,Au 粒子负载密度饱和,拉曼信号强度也基本保持稳定,这是由于 MIL-101 与 Au 粒子之间存在静电平衡即电位“零点”.这也是静电相互作用的一大优势,避免 Au 粒子密度过大而形成粒子堆积,进而影响拉曼增强效果.因此,选取 MIL-101 与 Au 粒子体积比为 1:2 为最优复合配比进行下一步的性能研究.

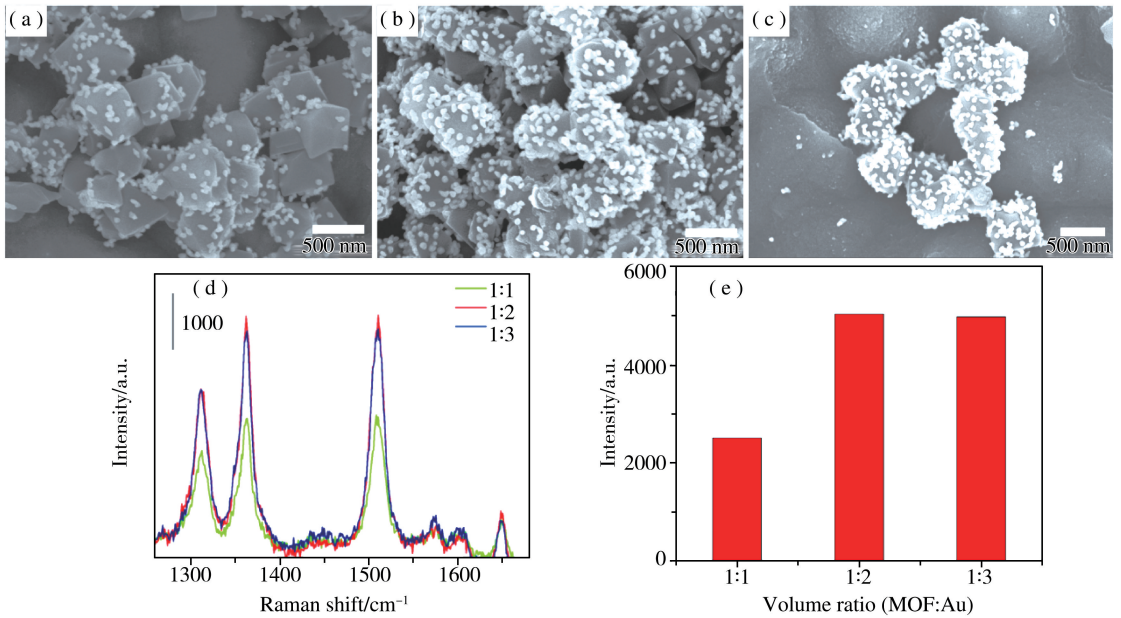


图 3 MIL-101 与 Au 按体积比(a)1:1;(b)1:2;(c)1:3 复合后的 SEM 图;(d)按不同体积比复合后对 R6G 的 SERS 测试;(e)对应(d)中 1509 cm⁻¹处拉曼信号强度

2.3 SERS 性能研究

为了探究基底的拉曼增强机制,对纯硅片,MIL-101,MIL-101/Au 复合粒子三类基底上 10⁻⁵ M 的 R6G 分子进行拉曼测试.结果如图 4(a)所示,纯硅片上几乎没有出现 R6G 的拉曼信号,引入 MOF 后,由于其多孔和吸附特性,引起 R6G 分子富集,单位体积上 R6G 分子数量显著增加,会出现微弱的信号峰.进一步,MOF 与 Au 复合后,结合了 MOF 材料的特性和贵金属金粒子的表面等离子耦合效应,R6G 的信号发生显

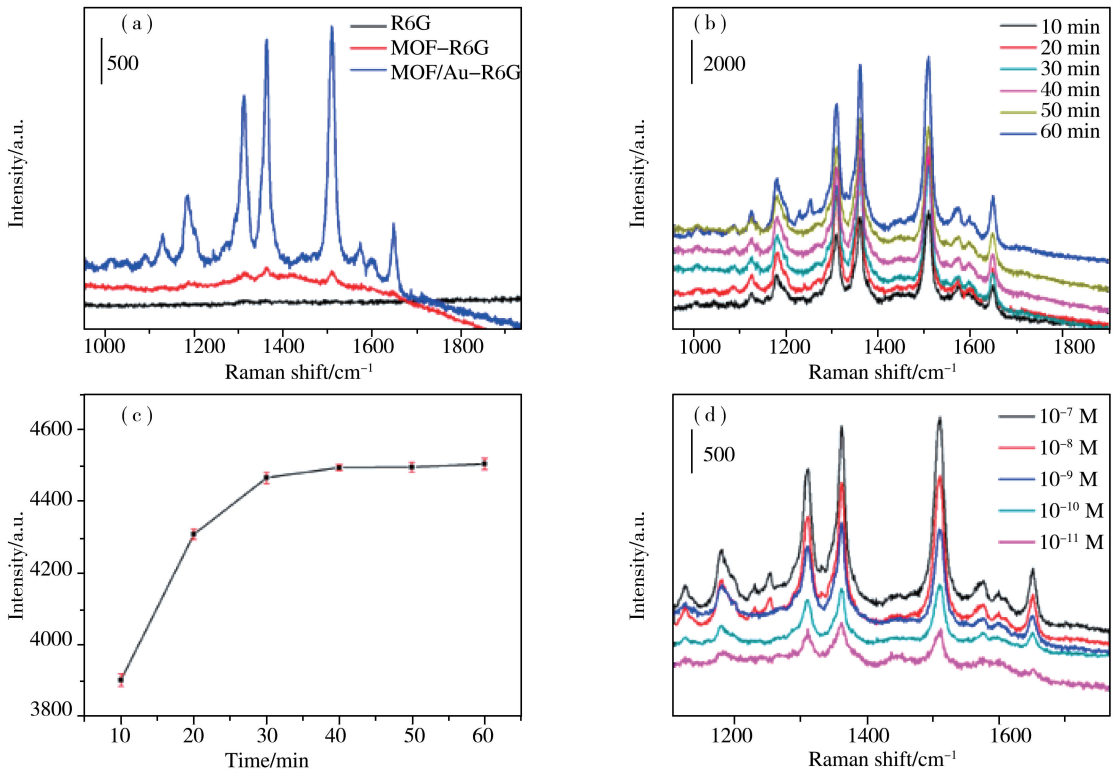


图 4 (a)R6G 在不同基底上的拉曼光谱曲线;(b)不同吸附时间下 MIL-101/Au 对 R6G 的拉曼检测光谱曲线;(c)对应(b)中 1509 cm⁻¹处拉曼信号强度与吸附时间的关系图(d)MIL-101/Au 复合基底不同浓度 R6G 的拉曼检测光谱曲线

著增强. 由于 MOF 材料的引入, 对探针分子的吸附需要一定时间, 因此, 进一步探究吸附时间对 MIL-101/Au 复合基底 SERS 性能的影响. 图 4(b) 为不同吸附时间下 MIL-101/Au 基底对 R6G 的拉曼光谱曲线, 图 4(c) 为对应 4(b) 中 1509 cm^{-1} 处的峰强随时间的变化曲线. 显然, 当吸附时间延长时, 对应基底的拉曼检测信号会随之增强, 但吸附时间到达 40 min 乃至更长时间后, 对应信号强度几乎不再改变, 说明在吸附时间 40 min 时, 基底对探针分子达到吸附饱和, 即与基底可进行有效作用的探针分子数量不再增加, 对应分子的拉曼信号不再增强. 各项基底指标已经确定后, 在复合基底上对不同浓度的 R6G 分子进行拉曼测试. 如图 4(d) 所示, 基底对 R6G 的检测限可达到 10^{-11} M , 在已有报道的文献中达到领先水平.

2.4 可持续有机污染物的检测应用研究

大量持久性有机环境污染物如多氯联苯类(PCBs)等, 具有毒性强、易生物富集等特点, 严重威胁着人类健康和环境. 因此, 针对持久性有机污染物的快速痕量检测及高效治理研究十分迫切. 为了进一步探究复合基底的实际应用, 本实验分别对两种典型的有机污染物: 荧蒽和 PCB-77 进行拉曼检测, 测试结果见图 5(a)、(c). 制备的复合基底对荧蒽的检测限可达到 10^{-9} M , 对 PCB-77 可达到 10^{-5} M , 成功实现了 POPs 的痕量检测. 图 5(b)、(d) 分别为荧蒽和 PCB-77 的浓度对数与拉曼峰强的关系图, 由图可知, PCB-77 在 1599 cm^{-1} 处的拉曼峰强与其浓度对数呈现很好的线性相关性, 相关指数 R^2 可达到 0.993, 而对于荧蒽来说, 其特征拉曼峰强与浓度对数之间的相关性要相对较差, 说明尽管基底对荧蒽的检测限更低, 但比基底对 PCB-77 的检测稳定性要差, 这意味着该基底在持久性有机物的检测应用中还有困难需要克服.

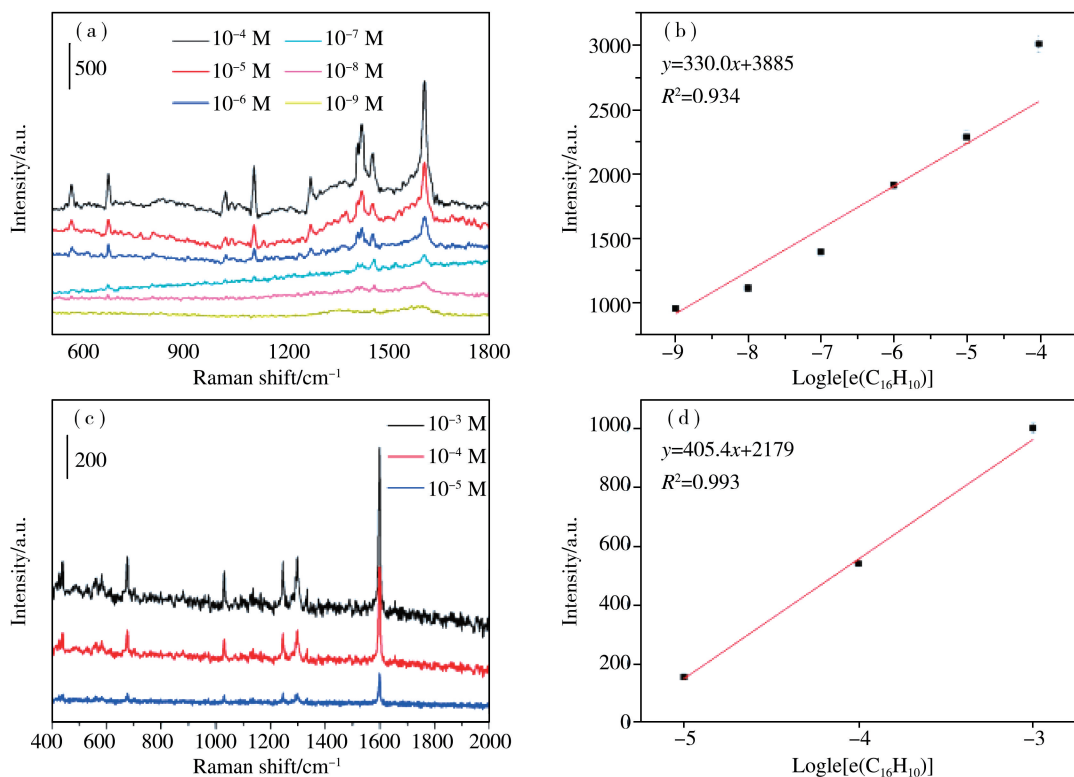


图 5 (a)MIL-101/Au 复合基底对不同浓度荧蒽的拉曼检测曲线;(b)荧蒽浓度与拉曼峰强(1607 cm^{-1})的关系图;
(c)基底对不同浓度 PCB-77 的拉曼检测曲线;(d)PCB-77 浓度与拉曼峰强(1599 cm^{-1})的关系图

3 结论

本文采用静电吸附的方法成功实现了 MIL-101 与 Au 纳米粒子的复合, 结合两种材料的优势, 利用 MIL-101 优异的分子富集能力和 Au 纳米粒子显著的等离子共振耦合效应, 实现了对持久性有机污染物如荧蒽和多氯联苯的高灵敏检测, 荧蒽的检测限可达到 10^{-9} M , PCB-77 可达到 10^{-5} M . 通过 MIL-101 的物理吸附及与有机污染物的 π - π 共轭作用, 促进基底与检测物的相互作用, 弥补了传统贵金属 SERS 基底对多环

芳烃类物质吸附能力差,检测信号弱或者没信号等缺点.本文证明了 MIL-101/Au 复合 SERS 基底在食品安全、环境监测等领域具有重要的研究意义与应用价值.

参 考 文 献

- [1] Wong C L, Dinish U S, Schmidt M S, et al. Non-labeling multiplex surface enhanced Raman scattering (SERS) detection of volatile organic compounds (VOCs)[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 844: 54-60.
- [2] Indrasekara A S D S, Meyers S, Shubeita S, et al. Gold nanostar substrates for SERS-based chemical sensing in the femtomolar regime[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(15): 8891-8896.
- [3] Wang Y, Lee K, Irudayaraj J. Silver nanosphere SERS probes for sensitive identification of pathogens[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(39): 16122-16128.
- [4] Bian J, Shu S, Li J, et al. Reproducible and recyclable SERS substrates: Flower-like Ag structures with concave surfaces formed by electrodeposition[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 333: 126-133.
- [5] Bell S E J, McCourt M R. SERS enhancement by aggregated Au colloids: effect of particle size[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(34): 7455-7462.
- [6] Zhao B, Lu Y, Zhang C Y, et al. Silver dendrites decorated filter membrane as highly sensitive and reproducible three dimensional surface enhanced Raman scattering substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 431-436.
- [7] Kang L, Xu P, Chen D, et al. Amino acid-assisted synthesis of hierarchical silver microspheres for single particle surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117: 10007-10012.
- [8] Strickland A D, Batt C A. Detection of carbendazim by surface-enhanced Raman scattering using cyclodextrin inclusion complexes on gold nanorods [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81: 2895-2903.
- [9] Li F, Wang J, Lai Y, et al. Ultrasensitive and selective detection of copper (II) and mercury (II) ions by dye-coded silver nanoparticle-based SERS probes[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 39(1): 82-87.
- [10] Liu J, White I, DeVoe D L. Nanoparticle-functionalized porous polymer monolith detection elements for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(6): 2119-2124.
- [11] 刘睿. 复合絮凝剂混凝去除焦化废水中苯酚研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.
- [12] 苏银银. 阳离子改性剂负载沸石对阴离子染料和小分子有机物的吸附研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- [13] Haque E, Lee J E, Jang I T, et al. Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/3): 535-542.
- [14] Khan N A, Jhung S H. Adsorptive removal and separation of chemicals with metal-organic frameworks: Contribution of π -complexation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325: 198-213.
- [15] Seo Y S, Khan N A, Jhung S H. Adsorptive removal of methylchlorophenoxypropionic acid from water with a metal-organic framework[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 22-27.
- [16] Zhang Y, Hu Y, Li G, et al. A composite prepared from gold nanoparticles and a metal organic framework (type MOF-74) for determination of 4-nitrothiophenol by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(7): 477.
- [17] Cai Y, Wu Y, Xuan T, et al. Core-shell Au@ metal-organic frameworks for promoting raman detection sensitivity of methenamine [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(18): 15412-15417.
- [18] Li Q, Gong S, Zhang H, et al. Tailored necklace-like Ag@ ZIF-8 core/shell heterostructure nanowires for high-performance plasmonic SERS detection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 26-33.
- [19] Hu Y, Liao J, Wang D, et al. Fabrication of gold nanoparticle-embedded metal-organic framework for highly sensitive surface-enhanced Raman scattering detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(8): 3955-3963.
- [20] Xuan T, Gao Y, Cai Y, et al. Fabrication and characterization of the stable Ag-Au-metal-organic-frameworks: an application for sensitive detection of thiabendazole[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 293: 289-295.