

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017060301

汪彩琴, 唐淑阁, 刘辉, 等. 光子晶体在环境污染物快速检测方面的研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(1): 25-31.

WANG Caiqin, TANG Shuge, LIU Hui, et al. Application of photonic crystals in the rapid detection of environmental pollutants[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(1): 25-31.

光子晶体在环境污染物快速检测方面的研究进展*

汪彩琴^{1,2,3} 唐淑阁^{2,3} 刘 辉^{1**} 李 亚^{1,2}
马新华³ 李晓丽³ 袁宝明¹ 刘 楠^{1,2,3**}

(1. 兰州大学公共卫生学院, 兰州, 730000; 2. 广州医科大学公共卫生学院, 广州, 511436;
3. 军事科学院军事医学科学院环境医学与作业医学研究所, 天津, 300050)

摘 要 光子晶体是近年发展起来应用广泛的一种可视化的新型光学调控型快速检测材料, 本文综述了光子晶体的光学特性及其制备方法和研究现状; 以及光子晶体悬浮阵列技术、分子印迹光子晶体技术、光子晶体-金属纳米复合体系的光学增强效应等在环境污染物检测方面的新应用, 展示了光子晶体巨大的应用前景, 并指出了光子晶体的应用趋势以及需要克服的技术难题。

关键词 光子晶体, 环境污染物, 快速检测。

Application of photonic crystals in the rapid detection of environmental pollutants

WANG Caiqin^{1,2,3} TANG Shuge^{2,3} LIU Hui^{1**} LI Ya^{1,2}
MA Xinhua³ LI Xiaoli³ YUAN Baoming¹ LIU Nan^{1,2,3**}

(1. School of Public Health, Lanzhou University, Lanzhou, 730000, China; 2. School of Public Health, Guangzhou Medical University, Guangzhou, 511436, China; 3. Institute of Environmental & Operational Medicine, Academy of Military Medicine, Chinese Academy of Military Sciences, Tianjin, 300050, China)

Abstract: Photonic crystals (PC) have been applied widely in recent years, as a visualized and novel type of optical controlling material for rapid testing. In this paper, we reviewed the optical properties, preparation methods and the current research status of PC. The new applications in the detection of environmental pollutants of PC suspension array technology, molecular imprinting PC technology and the optical enhancement effects of PC-metal nano-composite systems are summarized, which demonstrated the promising prospect of PC. The trends of application and technical difficulties to be overcome are also pointed out.

Keywords: photonic crystal, environmental pollutant, rapid detection.

近年来, 环境污染问题日益突出, 严重影响人们的身体健康和生活质量, 其危害性引起了人们和政府的高度关注. 对人体危害最大的主要有生物毒素、农兽药和化肥残留、重金属等. 传统的分析检测方法

2017 年 6 月 3 日收稿 (Received: June 3, 2017).

* 国家 863 计划“青年科学家专题”(SS2015AA020940), 国家自然科学基金(81472941, 81273078)和天津市自然科学基金重点项目(16JCZDJC39500)资助。

Supported by the National 863 Young Scientist Program (SS2015AA020940), National Natural Science Foundation of China (Grant 81472941, 81273078) and Natural Science Foundation of Tianjin City (16JCZDJC39500).

** 通讯联系人, Tel: 13619397066, E-mail: liuhui@lzu.edu.cn; Tel: 13688869875, E-mail: LNQ555@126.com

Corresponding author, Tel: 13619397066, E-mail: liuhui@lzu.edu.cn; Tel: 13688869875, E-mail: LNQ555@126.com

主要有:微生物学检测技术、化学分析技术、仪器分析技术和免疫学检测技术等.经典仪器分析技术包括:气相色谱法(gas chromatography, GC)、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、气相色谱-质谱联用法(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)、液相色谱-质谱联用法(liquid chromatography mass spectrometry, LC-MS)等.虽然基于色谱法的检测方法灵敏可靠,但是设备操作复杂,对操作者专业技能要求较为严格,耗时长、成本高;免疫学方法需要制备特异性抗体,实验周期长,需要大量的样本,且其生物活性因受多种因素影响而易于失活,不易保存.

随着材料及纳米科学的发展,越来越多的纳米材料应用于环境污染物的检测方面,如石墨烯^[1]、量子点^[2]和光子晶体(PC)^[3]等.其中,基于PC新的检测技术手段因其对目标物感应灵敏、检测速度快等,可以满足实时和现场两方面的要求,此类技术对待检物的前处理要求简单或无需前处理等,可以避免传统检测方法的缺陷,使得基于PC的一些检测方法得到了长足的发展和拓展.本文将从PC的制备技术和对环境污染物的检测方面进行论述.

PC是1987年首次由Yablonovitch^[4]和John^[5]提出,近年来快速发展的一项操纵和调控光传播方向的新兴技术.从材料结构上看,PC是一类在光学尺度上具有周期性介电结构的天然或人工设计和制造的晶体,其特性是不同介电常数的介质材料在空间呈现周期性变化,产生光子带隙,某一频率范围的光不能在PC中传播;如果在PC中引入某种程度的缺陷,在PC的禁带中就可能出现光子局域,与缺陷态频率吻合的光子有可能被局域在缺陷位置,一旦偏离缺陷处,光就迅速衰减.通过对光波的调制,折射系数比值或者构成PC的粒子发生变化,由此在可见光范围内产生新的光学特性,甚至是肉眼可辨别的变化.

1 PC的维度分类及其制备方法(Dimension classification and preparation method of PC)

目前用来检测环境污染物的PC的一般制备材料是二氧化硅(SiO_2)、氧化锌(ZnO_2)、二氧化钛(TiO_2)或有机聚合物如聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸(PMAA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等.按照折射率周期性变化的空间维度可将PC分为3类:即一维、二维和三维.一维PC的周期性仅存在于一个维度,可以通过各种成熟的镀膜工艺来实现.二维PC周期性存在于两个空间,Zhang等^[6]先后采用涂覆法和正负带电粒子快速结晶法制备了紧密填充的二维PC;Chelnokov等^[7]使用电化学腐蚀阳极氧化铝的方法,得到大纵横比周期微孔的二维PC;Tan等^[8]采用旋涂法制备了常规二维PC,在此基础上超声去除光子晶体微球,制备更大比表面积的反蛋白石结构PC;还有成熟的半导体机械加工法,如电子束刻蚀^[9]、离子束刻蚀^[10]、干涉光刻和电沉积^[11]等.三维PC在三维空间上均存在周期性,Grishina、Sparnacci等^[12-13]利用掩模刻蚀技术将多块二维掩模以一定夹角覆盖在所需要制备的材料基板上,通过刻蚀技术制备了三维PC;Askar等^[14]通过自下而上将层层 SiO_2 微球静电辅助垂直快速自组装制备了近红外胶体PC,在不影响PC质量的前提下将组装速度提高近两个数量级;Gao等^[15]利用自然重力沉降 SiO_2 悬浮液制备了对光响应灵敏的三维PC.近年来兴起的磁诱导组装PC,基于磁性纳米粒子在磁场的作用下,利用外部磁场吸引力与内部微球间静电排斥力或空间位阻排斥力等快速达到平衡,可出现不同的颜色带隙.由爱梅^[16]制备了磁性组装单分散性较好、平均粒径为112 nm、包裹了聚合物壳层(厚约10 nm)的复合纳米颗粒,在外界磁场的作用下可以快速(<1 s)定向排列并自组装形成PC结构,宏观上表现为磁力增加衍射色呈现从橙红色到紫色的变化.Yin课题组^[17-18]利用磁铁诱导圆形 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 和椭圆形 $\text{FeOOH}@ \text{SiO}_2$ 纳米微球,以切换磁场对纳米微粒的诱导角度及入射光角度,动态调整制备了整个可见光波段的PC.不同技术、不同材料制备出的不同维度的PC为其在环境污染物检测方面的应用奠定了良好的基础,并显示出各自广阔的应用前景.

2 PC在检测环境污染物方面的应用(The application in detection of environmental pollutants of PC)

随着科技的进步,微/痕量样品、耗时短、更高灵敏度和可重复使用的快速检测技术应运而生,一些可作为信号放大、识别和信号传输作用的高新技术与PC联合应用,共同将研究检测环境污染物的准确性和便捷性提高到一个新的水平.以下就PC在检测环境污染物方面的新应用进行简要介绍.

2.1 光子晶体悬浮阵列(Photonic crystal suspension array, PCSA)

经典的液相芯片技术是以荧光编码微球作为载体,共价交联上针对特定检测物的探针,在悬浮液相

体系中实现多种目标物的同时检测,具有高通量、微型化、自动化检测等优势^[19].PCSA 是液相芯片的一种,该技术是在此基础上以 PC 微球作为生物检测的编码载体,通过 PC 编码信息来跟踪不同的分析物,加以光谱检测方便快捷,而且显著降低检测成本.Wang 等^[20]以 SiO₂胶体晶珠作为微载体在液滴模板中组装得到非常稳定且高度灵敏、高通量的胶体晶体液相芯片,用以检测葡萄、卷心菜等多种蔬菜中的甲基毒死蜱、溴硫磷、三唑磷等有机磷农药,杀螟硫磷和甲基毒死蜱加标回收率均为 81.64%—109.90%,最低检测限为 0.25 ng·mL⁻¹和 0.40 ng·mL⁻¹,线性检测范围分别为 0.25—1024 ng·mL⁻¹和 0.40—735.37 ng·mL⁻¹;而且此方法避免了荧光编码时出现的漂白、褪色和潜在干扰,此检出限均低于已报道的一些其他检测方法^[21-22].Huang 等^[23]设计了多禁带 PC 微点阵芯片,利用 8-羟基喹啉为荧光探针,可同时对 12 种金属离子进行同时识别区分和测定.Hou 等^[24]将聚苯乙烯-co-甲基丙烯酸甲酯微球印刷在聚二甲基硅氧烷基底上,设计出 PC 微芯片,实现了荧光高度敏感的痕量检测可卡因的目的,比传统的检测技术高 4 倍.Yang 等^[25]利用荧光染料和猝灭剂分别标记的真菌毒素的适配体及其互补链,在羧基化的 PCSA 表面上结合,当相应的靶标物存在时与适配体结合,杂交链解离,荧光信号恢复,高通量的 PCSA 荧光恢复信号强度报告了靶标物的浓度,不同的小分子真菌毒素,如:黄曲霉毒素(Aflatoxin B1, AFB1)、赭曲霉毒素(Ochratoxin A, OTA)和伏马毒素(Fumonisin B1, FB1)被 PCSA 的结构颜色区分标记,实现了对真菌毒素的超灵敏、高选择性和微量的检测.多位研究者^[26-28]制备 SiO₂微球为载体的 PCSA,实现了对多种真菌毒素 AFB1、FB1、OTA、橘霉素的检测,检测限、线性范围、以及在水稻玉米、花生和小麦样品中的回收率均与 HPLC-MS 和酶联免疫吸附法(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)的检测结果一致,并且比 ELISA 节省时间(< 3 h),降低了样本量(10 μL),因检测方法简单、快速、低成本和高通量得到广泛使用.Mudili 等^[29]运用抗体和适配体制备的混合夹心 ELISA 检测了牛奶等物质中的葡萄球菌肠毒素 B(staphylococcal enterotoxin B, SEB),检测限为 50 ng·mL⁻¹.但是 Han 等^[30]用纳米粒子作为附着捕获抗体的固体底物,通过使用电泳粒子捕获系统将颗粒分散在芯片上纳米尺度的各个孔穴中,构建 PCSA 传感器,用以检测微量(<10 μL)牛奶样品中的痕量 SEB,检测限比 ELISA (LOD:10⁻³ μg·mL⁻¹)降低了 6 个数量级,尽管目前 ELISA 已作为多种环境污染物的检测金标准,但是当分析物浓度太低时,ELISA 检测已不适用.

综上,PCSA 目前主要以 PC 微球和反蛋白石孔穴作为识别位点,辅以 PC 与荧光剂和猝灭剂偶联的适配体竞争结合,利用荧光恢复效应等方法检测目标物,不仅降低了样本量、检测灵敏度也大大提升,而且借助 PC 的特性,利用方便快捷的光谱检测,使其在环境污染物的检测方面具有更加广阔的前景.

2.2 分子印迹光子晶体(Molecular imprinting photonic crystals, MIPC)

在环境污染物含量微量或待测样品量少的情况下,经传统方法进行前处理后,往往检测困难或检测不到.由于分子印迹聚合物(molecular imprinting polymer, MIP)对目标物具有高识别性和高选择性的独特优势而被应用于检测环境中的各种污染物,能特异性地分离分析复杂样品中的目标分子,显著提高检测的精确度和准确度,而不被其他干扰物质影响.在此基础上将 PC 的光学灵敏性和 MIP 的识别特异性相结合制备 MIPC,对目标分子达到更灵敏的特异性识别、检测.有研究者制备了用来检测水溶液中微量农药吡虫啉^[31]、莠去津^[32]印迹的水凝胶 MIPC,当目标物浓度发生变化时,Bragg 衍射峰位移明显;又通过比较 MIPC 与非印迹光子晶体对目标物的吸附,以及 MIPC 对目标物结构类似物的吸附比较,结果均显示了非常好的灵敏度与特异性,且其检测限与 ELISA 相当,对莠去津的响应时间仅为 20 s,大大缩短了检测时间.兰小波等^[33]制备了比表面积更大、且禁带宽度和最大带隙率均优于蛋白石结构 PC 的反蛋白石结构 MIPC 传感芯片,该结构的优势是比蛋白石结构 PC 更容易产生完全光子禁带,并实现对浓度为 1×10⁻⁵ mol·L⁻¹的 4 种邻苯二甲酸酯类化合物的识别与检测,检测完成只需 6 min,而且可以重复使用 5 次不影响检测结果.Gao 课题组多年来致力于 MIPC 的研究,其中 Sai 等^[34]和 Guo 等^[35]分别制备了雌二醇(17β-estradiol, E₂)和双酚 A(Bisphenol A, BPA)印迹的高度有序的三维 MIPC,不仅检测限低而且均在 6 min 内达到吸附平衡,分别对 E₂和 BPA 的多种结构类似物和非结构类似物进行了特异性检测,发现 MIPC 只对 E₂和 BPA 有较高的检测灵敏度和特异性.另外,Griffete 等^[36]在水凝胶反蛋白石中成功引入平面缺陷层制备了 BPA 的 MIPC,与无缺陷系统相比有更灵敏的光学响应,测得 BPA 的检测范围为 1 ng·mL⁻¹—1 μg·mL⁻¹,研究发现当 BPA 浓度为 1 μg·mL⁻¹时 MIPC 在 13 min 内达到响应平衡,与

BPA 的结构类似物:4,4-羟基苯基戊酸、己烯雌酚和非结构类似物盐酸莱克多巴胺以及 2-苯基苯酚同时竞争,显示 MIPC 具有很好的灵敏度和特异性;Zhang 等^[37]将胶体晶体模板法和 MIP 技术组合,制备了兼具多层高度有序、呈面心立方三维大孔阵列结构的生物碱辛克宁 MIPC,当分析物的浓度从 0 增加到 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Bragg 衍射峰蓝移 24 nm,对它的结构类似物却没有明显的峰偏移,该 MIPC 对其模板分子的识别特异性强;而且其特殊的层状多孔结构对分析物具有快速的吸附能力;Liu 等^[38]制备了 MIPC 以检测水溶液中的神经毒剂:沙林、梭曼、维埃克斯(VX)和其右旋异构体,在碱性条件下水解成甲基膦酸,其被 MIPC 吸收并引起衍射强度的降低,检测限分别为 3.5×10^{-6} 、 2.5×10^{-5} 、 7.5×10^{-5} 、 $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,均低于国家军队作战时饮用水卫生标准(GJB651—89 沙林:0.07 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、梭曼:0.025 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、VX:0.01 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

MIPC 除了可实现定量化的微量检测以外,因其稳定性好、颜色变化响应时间快速,非常适用于现场便捷的可视化快速检测.杨兆昆等^[39]制备的 L-色氨酸的反蛋白石 MIPC 水凝胶膜,检测了浓度为 10^{-10} — $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 L-色氨酸缓冲溶液,Bragg 衍射峰响应灵敏,而且凝胶膜在缓冲液中由绿色红移而变为红色,可裸眼检测.Hou 等^[40]在疏水性底物聚二甲基硅氧烷上组装亲水性 PC 微球,在除去亲水性微球后制备了具有亲水性反蛋白石 PC 位点和疏水性底物的高灵敏度比色 MIPC 传感器,利用 PC 位点和疏水性底物之间的润湿性差异可以驱使分析物富集到亲水性 PC 点,用于富集四环素,检测限低至 $2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,发现随着四环素浓度增加,PC 微球直径从 1.35 mm 增大到 2.79 mm,同时随着浓度增加,不仅反射峰发生位移,而且绿色的 MIPC 逐渐转至红色,对靶标物可进行定性或半定量快速裸眼识别检测.与此类似,You 等^[41]用 MIPC 传感器高灵敏度比色检测三聚氰胺,不仅检测限低至 $10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,而且当三聚氰胺的浓度从 $10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 逐渐增加至 $10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,MIPC 的颜色从绿色逐渐红移至橙色,实现了可视化检测。

由此可见,MIPC 结合了 PC 良好的光学响应性和 MIP 的特异识别和选择性的综合优势,使得 MIPC 快速检测环境污染物的实用性得到了体现。

2.3 PC-金属纳米颗粒的表面增强拉曼散射(Surface-enhanced Raman scattering, SERS)效应

拉曼光谱从 1970 年首次用于检测水中的有机污染物^[42]以来,由于其无损和高效快速的优点在环境污染监测领域得到了重视和应用.近年来,随着 Au 纳米颗粒(nanoparticles, NPs)和晶体晶格的等离子共振效应的引入,使拉曼散射信号得到了显著提升,弥补了传统拉曼光谱散射信号较弱的不足.刘绍根等^[43]制备了柔韧性和透光性优良的 AuNPs/PMMA 表面增强拉曼基底,该基底具有良好的重现性和高拉曼活性,把 AuNPs/PMMA 薄膜暴露 AuNPs 的一面直接贴覆于用孔雀石绿浸泡过的鱼体表面和用甲基对硫磷标准溶液喷洒过的苹果表面,通过等离子共振放大了 AuNPs 附近目标物的拉曼信号,其增强因子高达 $(2.4 \pm 0.3) \times 10^7$,实现物体表面污染物的快速检测,检测限达 $0.1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.Sabri^[44]在石英晶体微天平上沉积 PS 微球,再在 PS 膜上沉积金或银纳米粒子(AgNPs)制成 SERS 基板,检测灵敏度可以达到汞蒸气的体积含量仅为总气体的十亿分之三,而且在环境温度发生变化或存在干扰气体(H_2O 、 NH_3 、挥发性有机物等)时不受影响.Yang 等^[45]在天然的 PC 硅藻细胞壁表面组装高度密集的 AgNPs,制备了 PC 生物 SERS 基板,检测了牛奶中的三聚氰胺和水中的芳香化合物,灵敏度低至 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.Kong 等^[46]用同样的方法通过简单的浸渍检测罗丹明 6G,检测限低至 $0.1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$;在痕量样本量(120 nL)就可检测黄色炸药三硝基甲苯,检测限低至 $10^{-10} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

此类研究用 PC-金属纳米复合物 SERS 信号,可以检测到仅用 SERS 基板检测不到的目标物,展现了 PC 和等离子共振效应 SERS 光谱结合在痕量环境污染检测中的巨大前景。

2.4 磁性光子晶体(Magnetic photonic crystals, MPC)

前文所提到的 MPC 即在 PC 的特性上增加了磁性,使之具有磁场可诱导性.Yin 课题组^[47]较早涉足了磁诱导 PC 领域的研究,多年来致力于磁诱导 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 球形纳米粒子自组装的研究,通过改变磁流体浓度和外加磁场的强度,使用溶胶凝胶法固定磁流体制备了不同衍射颜色的 PC 迷宫.虽然 MPC 的制备已经相对成熟,但是应用于实际检测的并不多.Sadrolhosseini 等^[48]依据传统磁性 NPs 具有吸附和去除重金属的能力,将聚吡咯-壳聚糖/钴铁氧 NPs 涂布在棱镜上制备了复合层纳米金属晶体,用表面等离子体共振来检测水中低浓度的砷,检测限约为 $10^{-6} \%$.由爱梅等^[49]将 MPC 与 MIP 结合制备了磁场快速

诱导、高灵敏度且选择性强的磁性分子印迹光子晶体, *L*-苯丙氨酸的浓度从 $6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 最大衍射峰位移 181 nm, 光子晶体衍射颜色从紫色变为深黄色, 可直接进行裸眼检测, 响应过程仅需 1 min, 且对结构类似物无响应. 由于 MPC 比普通 PC 具有更加简单、可逆的快速组装调谐性以及磁诱导性能, 近年来得到了长足发展. 笔者认为将 MPC 与 MIP、液相芯片等技术的特性结合起来, 在不久的将来会具有不可比拟的优势.

3 总结与展望 (Conclusion and prospects)

PC 的发展日新月异, 研究者在传感方面做了很多研究, 但是用于检测环境污染物应用方面还不够广泛, 笔者认为将 PC 应用到环境污染物的检测还需要从以下几方面加深研究和提高技术手段:

(1) 快速制备阵列式的高质量、高稳定性、透光均匀的 PC, 提高 PC 传感器的重复利用率, 既降低成本又减轻对环境的污染, 实现对环境污染物的高通量和高灵敏度检测.

(2) 高性能亲水性 PC 的研发, 通过制备水相的 PC, 可以和生物材料, 如: 抗体、核酸适配体、生物酶等结合, 极大地提高污染物检测的灵敏度. Zhao 课题组^[50] 已构建出具有自我修复能力的三维交联网络复合凝胶体系 PC, 在修复前后均表现出良好的生物相容性和 PC 独有的衍射色彩, 表明存在良好的生物医学应用价值, 如能进一步将此类 PC 应用到环境污染物检测领域, 将会产生不可估量的应用价值.

(3) 拓宽 PC 的应用领域, 做到大规模和大范围应用. 目前, 对 PC 的研究还停留在实验室阶段, 尚未有效转化为生产力, 在今后的研究中, 亟需不断发掘 PC 新的物理化学特性、生物兼容性, 研发便捷的现场实时检测各种环境污染物的工具和装备, 可将其应用到实时、现场的污染物检测中, 甚至可扩展应用领域, 实现该技术的军民融合发展, 例如: 可应用于部队平时水质食品安全的快速检测、毒物的洗消等; 为环境医学多元痕量分析提供一个强有力的技术平台.

因此, 相信在不远的将来, PC 将会对环境医学的发展产生极为深远和颠覆性的影响.

参考文献 (References)

- [1] 程梦婷, 刘倩, 刘稷燕, 等. 石墨烯在环境有机污染物分析中的应用进展[J]. 环境化学, 2014, 33(10): 1733-1743.
CHENG M T, LIU Q, LIU J Y, et al. Recent advances in application of graphene in analysis of environmental organic pollutants[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(10): 1733-1743 (in Chinese).
- [2] CHEN B T, ZOU L, WU Z, et al. The application of quantum dots in aquaculture pollution detection[J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2016, 98(3/4): 385-394.
- [3] SUN Y, XU J, LI W, et al. Simultaneous detection of ochratoxin A and fumonisin B1 in cereal samples using an aptamer-photonic crystal encoded suspension array[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(23): 11797-11802.
- [4] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. Physical Review Letters, 1987, 58(20): 2059-2062.
- [5] JOHN S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. Physical Review Letters, 1987, 58(23): 2486-2489.
- [6] ZHANG J, YANG S Y, TIAN Y, et al. Dual photonic-bandgap optical films towards the generation of photonic crystal-derived 2-dimensional chemical codes[J]. Chemical Communications, 2015, 51(52): 10528-10531.
- [7] CHELNOKOV A, DAVID, WANG K, et al. Fabrication of 2-D and 3-D silicon photonic crystals by deep etching[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2002, 8(4): 919-927.
- [8] TAN Z, FENG Z H, YU L P. Preparation and characterization of bowl-like porous ZnO film by electrodeposition using two-dimensional photonic crystal template[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(7): 2630-2635.
- [9] ELBADAWI C, TRAN T T, KOLIBAL M, et al. Electron beam directed etching of hexagonal boron nitride[J]. Nanoscale, 2016, 8(36): 16182-16186.
- [10] ENGLUND D, FARAON A, FUSHMAN I, et al. Controlling cavity reflectivity with a single quantum dot[J]. Nature, 2007, 450(7171): 857-861.
- [11] DIVLIANSKY I B, SHISHIDO A, KHOO I C, et al. Fabrication of two-dimensional photonic crystals using interference lithography and electrodeposition of Cd-Se[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(21): 3392-3394.
- [12] GRISHINA D A, HARTEVELD C A M, WOLDERING L A, et al. Method for making a single-step etch mask for 3D monolithic nanostructures[J]. Nanotechnology, 2015, 26(50): 1-10.
- [13] SPARNACCI K, ANTONIOLI D, DEREGIBUS S, et al. Preparation, properties, and self-assembly behavior of PTFE-based core-shell nanospheres[J]. Journal of Nanomaterials, 2012, 2012(3): 1-15.

- [14] ASKAR K, LEO S Y, XU C, et al. Rapid electrostatics-assisted layer-by-layer assembly of near-infrared-active colloidal photonic crystals [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 7(482): 89-94.
- [15] GAO W H, RIGOUT M, OWENS H. Self-assembly of silica colloidal crystal thin films with tuneable structural colours over a wide visible spectrum[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 380(11): 12-15.
- [16] 由爱梅, 曹玉华, 曹光群. 胶态磁组装光子晶体及其离子强度响应[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 38(3): 479-483.
YOU A M, CAO Y H, CAO G Q. Colloidal magnetically assembled photonic crystals and ionic strength sensing[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 38(3): 479-483(in Chinese).
- [17] HE L, WANG M S, ZHANG Q, et al. Magnetic assembly and patterning of general nanoscale materials through nonmagnetic templates[J]. *Nano Letters*, 2012, 13(1): 264-271.
- [18] WANG M S, HE L, XU W J, et al. Magnetic assembly and field-tuning of ellipsoidal-nanoparticle-based colloidal photonic crystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(24): 7077-7081.
- [19] 刘楠. 悬浮芯片技术在典型环境化学污染物多元检测中的应用[J]. *中华预防医学杂志*, 2013, 47(6): 494-496.
LIU N. The application of the multiple detection for typical environmental chemical pollutants by suspension array [J]. *Chinese Journal of Preventive Medicine*, 2013, 47(6): 494-496(in Chinese).
- [20] WANG X, MU Z D, SHANG GUAN F Q, et al. Simultaneous detection of fenitrothion and chlorpyrifos-methyl with a photonic suspension array[J]. *PLOS ONE*, 2013, 8(6): e66703.
- [21] GONZÁLEZ-CURBELO M Á, HERNÁNDEZ-BORGES J, RAVELO-PÉREZ L M, et al. Insecticides extraction from banana leaves using a modified QuEChERS method[J]. *Food Chemistry*, 2011, 125(3): 1083-1090.
- [22] ESKANDARI H, NADERI-DAREHSHORI A. Preparation of magnetite/poly (styrene-divinylbenzene) nanoparticles for selective enrichment-determination of fenitrothion in environmental and biological samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 743(18): 137-144.
- [23] HUANG Y, LI F Y, QIN M, et al. A multi-stopband photonic-crystal microchip for high-performance metal-ion recognition based on fluorescent detection[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(28): 7296-7299.
- [24] HOU J, ZHANG H C, YANG Q, et al. Bio-Inspired photonic-crystal microchip for fluorescent ultratrace detection[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(23): 5791-5795.
- [25] YANG Y, LI W, SHEN P, et al. Aptamer fluorescence signal recovery screening for multiplex mycotoxins in cereal samples based on photonic crystal microsphere suspension array[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 253(248): 351-358.
- [26] DENG G D, XU K, SUN Y, et al. High sensitive immunoassay for multiplex mycotoxin detection with photonic crystal microsphere suspension array[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(5): 2833-2840.
- [27] XU K, SUN Y, LI W, et al. Multiplex chemiluminescent immunoassay for screening of mycotoxins using photonic crystal microsphere suspension array[J]. *Analyst*, 2014, 139(4): 771-777.
- [28] XU J, LI W, LIU R, et al. Ultrasensitive low-background multiplex mycotoxin chemiluminescence immunoassay by silica-hydrogel photonic crystal microsphere suspension arrays in cereal samples[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 232(2): 577-584.
- [29] MUDILI V, MAKAM S, SUNDARARAJ N, et al. A novel IgY-Aptamer hybrid system for cost-effective detection of SEB and its evaluation on food and clinical samples[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(10): 1-12.
- [30] HAN J H, KIM H J, SUDHEENDRA L, et al. Photonic crystal lab-on-a chip for detecting staphylococcal enterotoxin B at low attomolar concentration[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(6): 3104-3109.
- [31] WANG X, MU Z D, LIU R, et al. Molecular imprinted photonic crystal hydrogels for the rapid and label-free detection of imidacloprid[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4): 3947-3953.
- [32] WU Z, TAO C A, LIN C X, et al. Label-free colorimetric detection of trace atrazine in aqueous solution by using molecularly imprinted photonic polymers[J]. *Chemistry*, 2008, 14(36): 11358-11368.
- [33] 兰小波, 赵文斌, 王梦凡, 等. 分子印迹光子晶体传感芯片的制备及对邻苯二甲酸酯类化合物的检测[J]. *分析化学*, 2015, 43(4): 471-478.
LAN X B, ZHAO W B, WANG M F, et al. Preparation of molecular imprinted photonic crystal sensor and its application in determination of phthalate esters[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(4): 471-478(in Chinese).
- [34] SAI N, WU Y T, SUN Z, et al. Molecular imprinted opal closest-packing photonic crystals for the detection of trace 17 β -estradiol in aqueous solution[J]. *Talanta*, 2015, 144(1): 157-162.
- [35] GUO C, ZHOU C H, SAI N, et al. Detection of bisphenol A using an opal photonic crystal sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 166-167(10): 17-23.
- [36] GRIFFETE N, FREDERICH H, MAITRE A, et al. Introduction of a planar defect in a molecularly imprinted photonic crystal sensor for the detection of bisphenol A[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 164(1): 18-23.
- [37] ZHANG Y N, HUANG S M, QIAN C T, et al. Preparation of cinchonine molecularly imprinted photonic crystal film and its specific recognition and optical responsive properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(11): 43191-43198.
- [38] LIU F, HUANG S Y, XUE F, et al. Detection of organophosphorus compounds using a molecularly imprinted photonic crystal [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, 32(1): 273-277.

- [39] 杨兆昆, 张晓栋, 施冬健, 等. *L*-色氨酸分子印迹 PC 水凝胶膜的制备及性能[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(1): 37-42.
YANG Z K, ZHANG X D, SHI D J, et al. Preparation and characterization of *L*-tryptophan molecularly imprinted photonic hydrogels[J]. Chemical Journal of Chinese University, 2016, 37(1): 37-42(in Chinese).
- [40] HOU J, ZHANG H C, YANG Q, et al. Hydrophilic-hydrophobic patterned molecularly imprinted photonic crystal sensors for high-sensitive colorimetric detection of tetracycline[J]. Small, 2015, 11(23): 2738-2742.
- [41] YOU A M, CAO Y H, CAO G Q. Colorimetric sensing of melamine using colloidal magnetically assembled molecularly imprinted photonic crystals[J]. RSC Advances, 2016, 6(87): 83663-83667.
- [42] BRADLEY E B, FRENZEL C. On the exploitation of laser raman spectroscopy for detection and identification of molecular water pollutants [J]. Water Research, 1970, 4(1): 125-128.
- [43] 刘绍根, 尹君, 郑煜铭, 等. 基于柔性 SERS 基底的快速原位检测环境污染物的方法[J]. 环境科学学报, 2014, 34(8): 2157-2162.
LIU S G, YIN J, ZHEN Y M, et al. Flexible SERS substrates-based *in situ* method for rapid detection of environmental pollutant[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(8): 2157-2162(in Chinese).
- [44] SABRI Y M, KANDJANI A E, IPPOLITO S J, et al. Nanosphere monolayer on a transducer for enhanced detection of gaseous heavy metal [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(3): 1491-1499.
- [45] YANG J, RORRER G L, WANG A X. Bioenabled SERS substrates for food safety and drinking water monitoring[J]. Proceedings of SPIE-the International Society for Optical Engineering, 2015, 22(12): 9488-9495.
- [46] KONG X M, XI Y T, DUFF P, et al. Detecting explosive molecules from nanoliter solution: A new paradigm of SERS sensing on hydrophilic photonic crystal biosilica[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 88(7): 63-70.
- [47] ZHANG Q, JANNER M, HE L, et al. Photonic labyrinths: Two-dimensional dynamic magnetic assembly and *in situ* solidification[J]. Nano Letters, 2013, 13(4): 1770-1775.
- [48] SADROLHOSSEINI A R, NASERI M, KAMARI H M. Surface plasmon resonance sensor for detecting of arsenic in aqueous solution using polypyrrole-chitosan-cobalt ferrite nanoparticles composite layer[J]. Optics Communications, 2017, 383(9): 132-137.
- [49] 由爱梅, 倪鑫炯, 曹玉华, 等. 胶态磁组装分子印迹光子晶体及其对 *L*-苯丙氨酸的响应性[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(2): 182-186.
YOU A M, NI X J, CAO Y H, et al. Colloidal magnetically assembled molecularly imprinted photonic crystals and *L*-phenylalanine sensing [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2017, 38(2): 182-186(in Chinese).
- [50] FU F F, CHEN Z Y, ZHAO Z, et al. Bio-inspired self-healing structural color hydrogel.[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2017, 114(23): 5900-5905.