

气体拉曼光谱检测技术的研究进展

周启帆 陆于 李澳 刘畅 张家和 杨羲 黄炎 赵祥伟*

(东南大学生物科学与医学工程学院, 数字医学工程全国重点实验室, 南京 211189)

摘 要 气体的高灵敏多重检测和准确识别在公共安全、环境保护、健康诊断和工业生产等领域中具有重要意义。传统的气体检测方法存在灵敏度低、耗时长、设备沉重、流程繁琐和成本高等不足。近年来,拉曼光谱检测技术因其具有快速、灵敏和无损的特点,已成为气体检测领域的研究热点,并与人工智能的结合愈加紧密。本文综述了近年来拉曼光谱技术在气体检测方面的应用研究进展,包括常规拉曼光谱检测和增强拉曼光谱检测;同时,介绍了人工智能算法在气体拉曼检测技术中的融合应用,并对气体拉曼光谱检测技术的未来发展进行了分析和展望。

关键词 气体检测; 拉曼光谱; 增强拉曼光谱; 光谱分析算法; 评述

随着公共安全、环境分析、医疗健康和工业制造领域的迅速发展,人们对可燃^[1]、易燃^[2]、有毒有害气体^[3]、混合气体的成分^[4]以及疾病呼气标志物^[5]等的检测需求日益增长。气体的高灵敏多重检测和准确识别不仅有助于确保工作环境安全,优化生产流程,减少环境污染,更能有效保障公众健康。当前的研究主要采用气相色谱法(GC)^[6]、红外吸收光谱法(IR)^[7]、质谱法(MS)^[8]、电化学传感法^[9]等进行气体检测。其中,气相色谱法检测流程繁琐,耗时长,易受水蒸气干扰,并且对技术人员专业能力要求高^[10];红外吸收光谱法的稳定性较差,量程范围和精度有限,并且不能检测同核双原子分子(如 O₂)和高对称性分子(如 CH₄)^[11];质谱法设备昂贵,操作复杂,分析速度较慢,难以区分同分异构体气体^[8];电化学传感法通常面临选择性不足和稳定性较差的问题^[12]。因此,开发高效、便捷且低成本的新型气体检测方法具有重要意义。拉曼光谱(Raman spectroscopy)检测技术是一种基于非弹性散射光谱的微量物质检测技术,通过激光与物质相互作用获得的非弹性散射光谱对待测物的成分和结构进行分析,属于“指纹图谱”分析技术^[13],具有无损检测和快速简便等优势^[14],被广泛应用于化学分析、材料科学和生物医学等领域。气体分子通常具有特定的拉曼散射光谱,因此应用拉曼光谱检测技术,可以通过拉曼频移和拉曼强度等参数实现多种气体分子的定性或定量检测,从而克服了常规检测方法存在的耗时耗力等问题。随着大数据和人工智能(AI)技术的快速发展,各种新算法的开发显著增强了 AI 技术对指纹图谱细微差别的识别能力,极大地提高了复杂混合气体的拉曼光谱鉴定分析效率和精度,为疾病诊断、环境监测和工业过程控制等领域带来了新的发展机遇。

本文综述了近年来拉曼光谱技术在气体检测方面的应用研究进展,如图 1 所示,包括常规拉曼光谱检测和增强拉曼光谱检测,同时,介绍了 AI 算法在气体拉曼检测技术中的融合应用,并对拉曼光谱技术在痕量气体快检中的未来发展趋势进行了分析和展望。

1 气体拉曼光谱检测

1.1 基于常规拉曼光谱的气体检测

拉曼光谱因其独特的指纹信息能准确反映气体分子特征,已应用于多个领域。在果蔬生产领域,拉曼光谱技术用于检测乙烯气体含量,为果蔬储存和保鲜提供理论依据^[15];在石化领域,该技术成功检测了乙烯裂解气中的 6 种基础气体,结果与气相色谱法一致,具有检测快速和成本低的优势^[16];在工业制

2023-10-27 收稿; 2024-06-15 接受

江苏省重点研发计划(社会发展)项目(No. BE2021664)和中央引导地方科技发展资金(自由探索类基础研究)(No. 2021Szzup024)资助。

* E-mail: xwzhao@seu.edu.cn

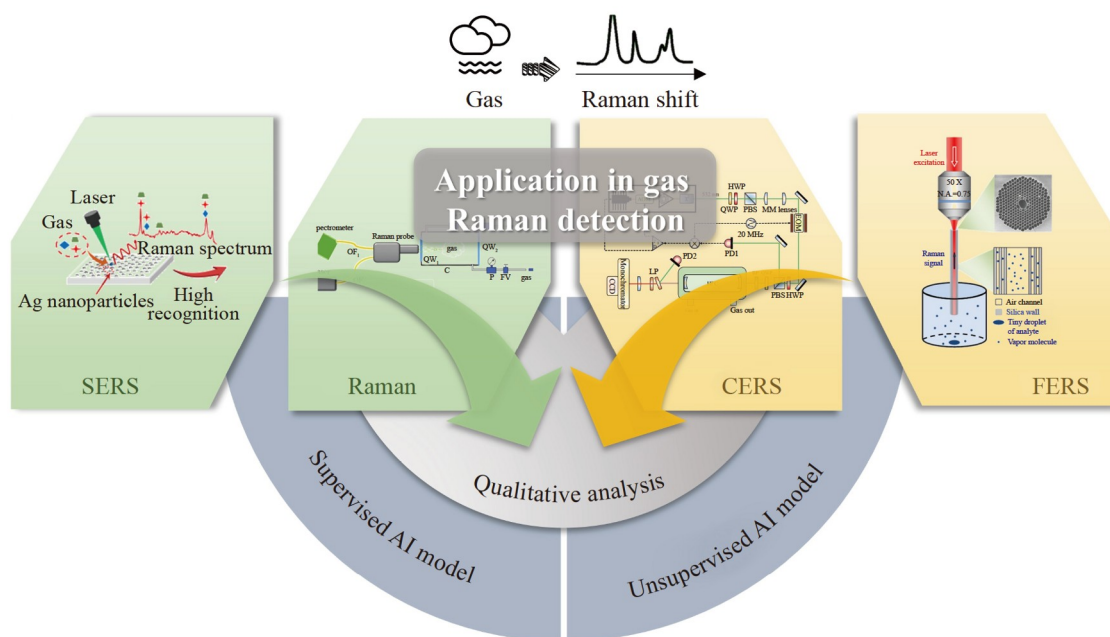


图1 拉曼光谱技术在气体检测领域中的应用

Fig.1 Application of Raman spectroscopy in gas detection field

造中,利用拉曼光谱检测技术实现了电池热失控过程中 8 种气体的在线分析^[17]。未来可通过优化实验条件和改进仪器性能,进一步推动拉曼光谱技术在气体分析领域中的应用以满足各行业对高灵敏、快速和低成本检测的需求。

1.2 基于增强拉曼光谱的气体检测

由于拉曼信号强度较弱,常规拉曼光谱检测低浓度气体依赖长的积分时间和高功率的激光,同时混合气体检测也易受背景干扰,因此其分析效率和精度有限。为了提高气体检测的灵敏度,研究人员相继提出了腔增强拉曼光谱(Cavity enhanced Raman spectrometry, CERS)^[18-20]、光纤增强拉曼光谱(Fiber enhanced Raman spectrometry, FERS)^[21-24]和表面增强拉曼光谱(Surface enhanced Raman spectrometry, SERS)^[25-27]等增强技术,通过增强气体分子的拉曼信号,可以获得常规拉曼光谱难以获得的光谱信息,大幅提升检测灵敏度和信噪比。

1.2.1 CERS 气体检测

CERS 技术主要是通过光学谐振腔增加有效光强和气体相互作用路径,从而显著增强拉曼信号^[28]。在 CERS 气体传感中,常见的增强腔主要分为多反射腔^[18]和法布里-珀罗(F-P)腔^[19-20]。

多反射腔能够通过激光在腔镜之间多次反射,有效延长激光与气体分子的相互作用时间,从而提高检测灵敏度。Wang 等^[18]通过搭建 Z 型结构的四反射周期多通道腔,实现了对 H_2 、 CH_4 、 CO 、 H_2S 和 Cl_2 的检测(图 2A),检出限分别为 24、8、8、227 和 66 ppb (10^{-9} mol/mol)。F-P 腔增强拉曼光谱技术的核心主要在于通过激光稳频(Pound-drever-hall, PDH)锁定或光学反馈频率锁定技术实现稳定的 F-P 腔。Yang 等^[19]采用 PDH 锁频技术将 532 nm 激光锁定到高品质因子($Q = 2 \times 10^{11}$)的光学谐振腔上,产生了高达 1 kW 的腔内激光功率,实现了对 CO_2 、 H_2 、 O_2 、 N_2 以及 CH_4 等多种气体的灵敏检测,灵敏度达到亚 ppm (10^{-6} mol/mol)级(图 2B)。Ge 等^[20]提出将 642 nm 多量子阱二极管激光器耦合到线性功率增强腔,并利用光学反馈技术实现频率锁定(图 2C),在简化常规方法的光学布局的同时,提升了拉曼气体传感的效率和稳定性,对 N_2 和 O_2 的检出限低至 ppm 级。未来还可通过提高腔镜反射率或使用更高功率的激光器进一步降低检出限。

1.2.2 FERS 气体检测

FERS 技术将激光和气体限制在光纤的微小空芯内,通过加强二者之间的相互作用实现信号增强^[29]。

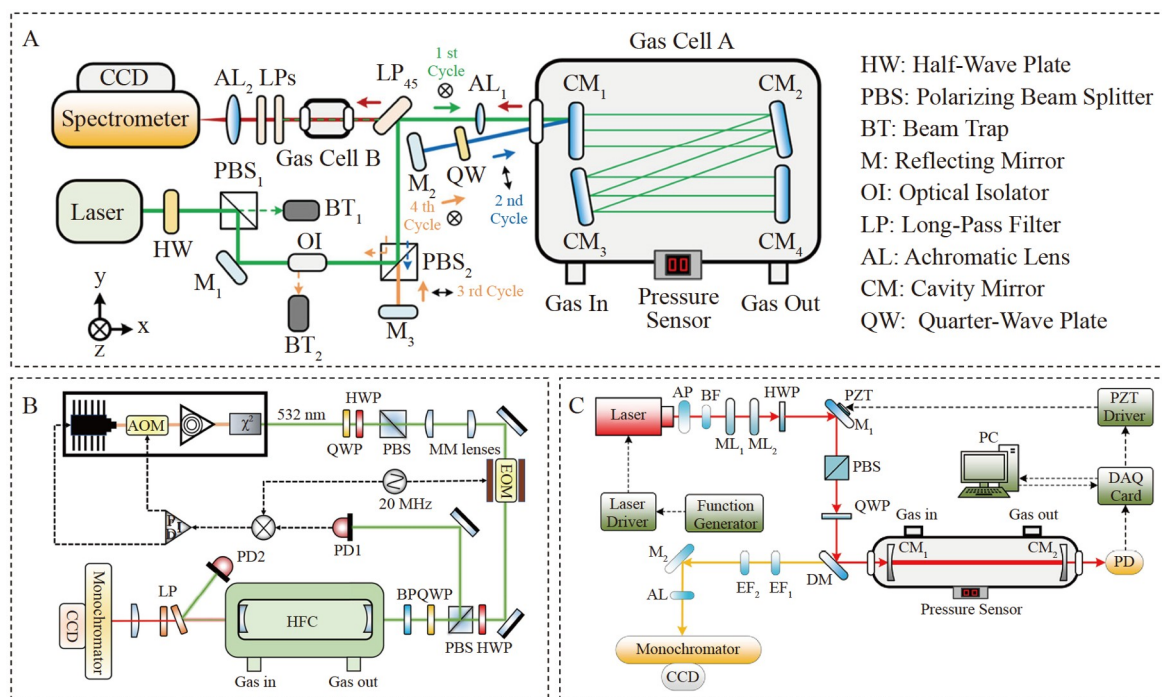


图2 基于腔增强拉曼光谱(CERS)技术的气体检测:(A)基于Z型结构的四反射周期多通道腔的CERS装置的示意图^[18];(B)基于激光稳频(PDH)锁频技术的法布里-珀罗(F-P)腔增强拉曼光谱装置的示意图^[19];(C)基于光学反馈频率锁定的F-P腔增强拉曼光谱装置的示意图^[20]

Fig.2 Gas detection based on cavity-enhanced Raman spectroscopy (CERS) technology: (A) Schematic diagram of CERS device based on a Z-shaped four-reflection period multi-channel cavity^[18]; (B) Schematic diagram of an Fabry-Perot (F-P) cavity enhanced Raman spectrum device based on Pound-Drever-Hall (PDH) frequency locking^[19]; (C) Schematic diagram of an F-P cavity enhanced Raman spectrum device based on optical feedback frequency locking^[20]

常见的 FERS 技术可分为镀银毛细管增强拉曼光谱技术^[21]和空芯光子晶体光纤增强拉曼光谱技术^[22-24]。

Pearman 等^[21]采用镀银的硅毛细管(内径为 2 mm)代替传统光纤探头用于气体检测(图 3A),拉曼信号增强了 10~30 倍,对 N₂ 的检出限为 300 ppm。然而,镀银毛细管增强拉曼光谱技术受镀银毛细管传输损耗较大的影响,检出限仍然较高。与之相比,空芯光子晶体光纤(HCPCF)的传输损耗性能更优, Yang 等^[22]利用 HCPCF 技术进行 FERS 气体检测(图 3B),对甲苯、丙酮和 1,1,1-三氯乙烷蒸气的检出限分别为 0.04% (10⁻² mol/mol)、0.01%和 1.20%,相比传统的直接检测技术,该技术的灵敏度提高近 700 倍。在空芯反谐振光纤增强拉曼技术方面, Knebl 等^[23]首次将“左轮手枪式”光纤应用于 FERS 系统,实现了对多种同位素标记气体的同时检测(图 3C)。为了进一步简化系统并提高实用性,该研究组^[24]提出了一种基于单包层环的空芯反谐振光纤的 FERS 系统(图 3D),可在 10 min 内高灵敏检测燃料气体的组成成分,充分表明 FERS 技术在多组分气体分析中具有良好的应用前景。

1.2.3 SERS气体检测

SERS 技术作为拉曼技术的延伸,能将吸附在粗糙金属表面的待测物拉曼信号放大 10³~10¹⁵ 倍,具有超高灵敏度、多重检测、非侵入性、快速检测和抗水干扰的能力^[30]。相比 CERS 和 FERS 气体检测技术, SERS 检测的仪器需求较低,并且便携性更强,更适合气体的现场快速检测。2003 年, Mosier-Boss 等^[25]在硫醇修饰的粗糙银电极表面检测出 1000 ppm 的甲苯。2014 年, Wong 等^[26]首次报道了多重挥发性有机物(VOCs)的无标记 SERS 检测,为 SERS 技术在呼气疾病诊断和环境监测等领域中的应用提供了可能。

在 SERS 气体检测中,金、银纳米颗粒因其卓越的表面等离子体共振特性而被广泛应用,如 Ben-Jaber 等^[27]利用银纳米立方体(AgNCs)检测到 10⁻¹⁵ mol/L 浓度水平的气相 2,4-二硝基甲苯(DNT)。这些纳米颗粒常通过化学还原法合成,例如,利用柠檬酸钠还原氯金酸法合成金纳米颗粒^[31],采用柠檬

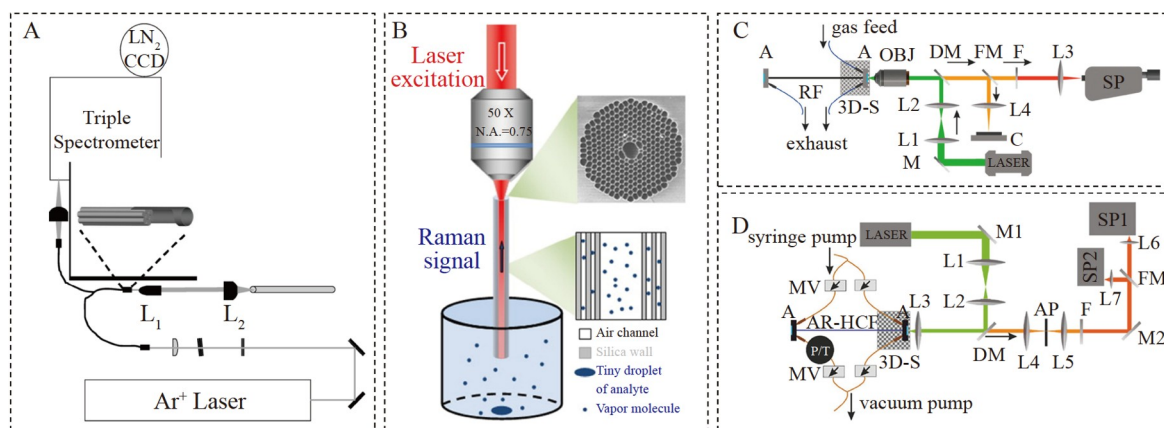


图3 基于光纤增强拉曼光谱(FERS)技术的气体检测: (A)基于镀银毛细管的 FERS 系统的示意图^[21]; (B)用于拉曼气体检测的空芯光子晶体光纤(HCPCF)探针示意图^[22]; (C)基于“左轮手枪式”光纤的 FERS 系统的示意图^[23]; (D)基于单包层环的空芯反谐振光纤的 FERS 系统的示意图^[24]

Fig.3 Gas detection based on fiber enhanced Raman spectroscopy (FERS) technology: (A) Schematic diagram of the FERS system based on silver coated capillary tubes^[21]; (B) Schematic diagram of hollow core photonic crystal fiber (HCPCF) probe for Raman gas detection^[22]; (C) Schematic diagram of FERS system based on "revolver" fiber^[23]; (D) Schematic diagram of FERS system based on a single clad ring with hollow core anti-resonant fiber^[24]

酸钠还原银硝酸盐法和多元醇法合成银纳米颗粒(AgNPs)^[32]等。通过精确控制反应温度、还原剂浓度等反应条件,可调节纳米颗粒的尺寸和形态,显著增强局部电磁场,从而增强气体分子拉曼信号。然而,大多数气体分子的浓度较低,拉曼截面较小^[33],高迁移率的扩散使其在基底上的吸附性较低,进一步降低了检测灵敏度^[34]。因此,在 SERS 热点区域捕获和富集气体分子对于提升传感器的性能至关重要。目前,基于 SERS 气体检测的改进策略主要为化学特异性吸附策略、物理结构捕获策略和物理结构捕获和化学特异性吸附相结合策略。

化学特异性吸附策略主要是通过改性 SERS 基底表面提高目标气体分子的选择性吸附能力和检测灵敏度,如组装柠檬酸盐涂层^[31]和修饰有机改性剂^[32,35-36]等。具体应用研究实例见表 1。如图 4 所示,Leong 等^[32]采用 4-巯基苯甲酸酯(4-MBA)、4-巯基吡啶(4-MPY)和 4-氨基硫酚(4-ATP)对 AgNCs 进行功能修饰,使得 VOCs 能够通过氢键、离子-偶极子和 π - π 相互作用吸附在等离子体表面,可在 5 min 内完成 2019-冠状病毒病的检测。但是,传统有机改性剂的光热稳定性较低,易干扰检测,增加光谱复杂性,甚至掩盖目标分子信号。Zhong 等^[35]设计了一种生物正交 SERS 纳米探针 4-叠氮苯醚(4-ABT),能够在无生物干扰的拉曼静默区($1800\sim 2800\text{ cm}^{-1}$)对单个活细胞中的内源性 H_2S 进行特异性比率定量检测,检出限

表1 基于化学特异性吸附策略的表面增强拉曼光谱(SERS)气体检测的应用

Table 1 Application of surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) gas detection based on chemical specific adsorption strategy

基底 Substrate	功能修饰 Functional modification	研究对象 Research object	检出限 LOD	参考文献 Ref.
金纳米颗粒 Gold nanoparticles (AuNPs)	柠檬酸盐层 Citrate layer	二甲基甲基磷酸酯 Dimethyl methylphosphonate (DMMP)	130 ppb	[31]
银纳米立方体 Silver nanocubes (AgNCs)	4-巯基苯甲酸酯, 4-巯基吡啶, 4-氨基硫酚 4-Mercaptobenzoate (4-MBA), 4-mercaptopyridine (4-MPY), 4-aminothiophenol (4-ATP)	挥发性有机物 Volatile organic compounds (VOCs)	/	[32]
AuNPs	4-叠氮苯醚 4-Azide phenyl ether (4-ABT)	H_2S	60 nmol/L	[35]
AgNCs	4-MPY, 4-氨基苯基二硫化物 4-MPY, 4-aminophenyl disulfide (4-APDS)	NO_2 , SO_2	100 ppm	[36]
AuNPs	CuO	H_2S	1 ppt	[37]

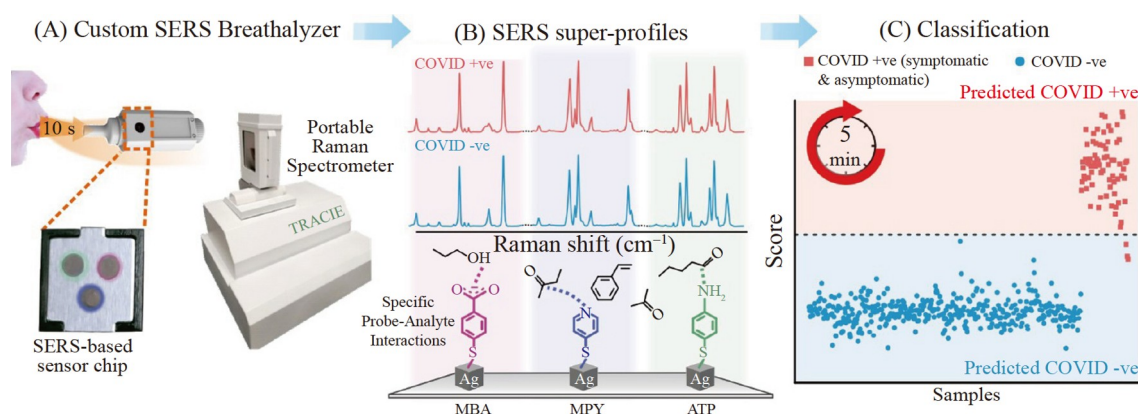


图4 基于表面功能化的 AgNCs 对呼吸挥发性有机化合物(BVOCs) SERS 检测示意图^[32]

Fig.4 Schematic diagram of SERS detection of breathe volatile organic compounds (BVOCs) based on surface-functionalized AgNCs^[32]

低至 60 nmol/L。为进一步优化现有探针存在的信号不一致和响应时间长的问题, Nguyen 等^[36]利用 4-MPY 和 4-氨基苯基二硫醚(4-APDS)修饰 AgNCs,通过多个非共价相互作用诱导目标气体与之形成稳定环络合物,相比没有稳定环络合能力的探针,响应速度提升 4 倍,对 NO₂ 和 SO₂ 的检出限低至 ppm 水平。

Bao 等^[37]提出结合超薄层固体转换(ULSTE)策略,通过在 AuNPs 表面自组装 CuO,能将小拉曼截面的 H₂S 通过化学反应转化为具有大拉曼截面的 CuS 固体,用于 H₂S 的间接 SERS 检测,检出限低至 ppt (10⁻¹² mol/mol)水平。该策略还可用于 SO₂、CS₂、CH₃SH 和 HCl 等气体检测,具有较好的通用性。

物理结构捕获策略主要是通过设计多孔纳米金属(如 3D 多层银纳米线(AgNWs)@Au^[38])和多孔材料(如金属有机框架(MOF)^[39-46]、共价有机框架(COF)^[47]、多孔 SiO₂ 气凝胶^[48]和介孔 SiO₂^[49]等)涂层纳米金属等,在增大反应比表面积的同时减缓气体分子的流动速率,使气体分子富集在等离子体表面,从而有效收集气体的 SERS 信号,以实现微量乃至痕量气体检测,具体应用研究示例见表 2。

对于多孔纳米金属材料,通过控制金属纳米粒子的形状、尺寸和排列方式,能够增强局部电磁场,从而提高拉曼信号强度。研究表明,通过化学腐蚀技术制备的层状纳米孔金薄膜可以实现二甲基甲基磷酸酯(DMMP)的高灵敏 SERS 检测^[50],其原因在于多孔结构提供了大量的活性位点,有效提高了气体分子的吸附效率。Kim 等^[51]进一步将层状纳米孔金薄膜电化学沉积在 AgNWs 涂覆的 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化纤维素纳米纸(TEMPO-CNF)上,产生了更多的 SERS 热点,将其用于 2-萘硫醇(2-NAT)的检测,检出限低至 1 ppb。

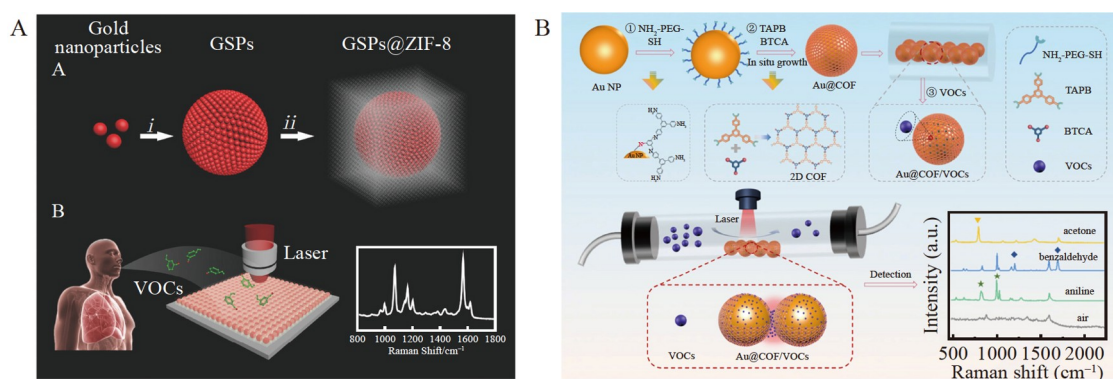
另一类研究集中于将多孔材料涂覆在金属纳米结构上,形成具有双重功能的复合材料,相比单一多孔金属材料的设计,气体分子的选择性吸附能力更高。目前,常用的多孔材料为 MOF,具有有序的高孔隙率、高比表面积、结构的可调性和易改性等特性^[54]。近年来, AgNCs@ZIF-8^[39]、AgNP@ZIF-8^[40]、GSPs@ZIF-8(图 5A)^[41]、GSPs@中空 ZIF-8^[42]、AuNBP@ZIF-8^[43]、Au@Ag 纳米棒@ZIF-8^[44]、MIL-100(Fe)@AuNPs^[45]和 MOF-5-NH₂@Au@AgNPs^[46]等 SERS 基底被成功开发,用于检测甲苯和肺癌呼气标志物 4-乙基苯甲醛等。相比 MOF, COF 因其独特的共价键而具有更高的稳定性^[55]。Tan 等^[47]在微通道中固定 AuNPs@COF,用于苯胺、丙酮和苯甲醛的捕获富集和拉曼检测(图 5B),检出限分别低至 10.6 ppb、4.0 ppm 和 24.2 ppb。

在多孔材料的基础上,为进一步弥补 SERS 技术在重现性等方面的不足,研究人员引入了微流控装置,能够稳定地操纵微小的气体流动。Lafuente 等^[52]将介孔 SiO₂@AuNPs 基底集成至硅微流控芯片上,对 DMMP 的检出限低至 2.5 ppm。然而, MOF 和凝胶等附加吸附材料可能会干扰芯片内部的微流动,使分析物远离热点。Yang 等^[53]提出将超柔性材料 Ti₃C₂Tx MXene 粘附在蜂窝状 SiO₂@AuNPs@AgNCs@Au 基底上,三维纳米微观结构的设计能够产生原位气体涡流,有效延长了气体分子在 SERS 活性区域的停留时间,对 DNT、苯甲醛和吡啶的检出限分别低至 10、10 和 50 ppb。

表2 基于物理结构捕获策略的SERS气体检测的应用

Table 2 Application of SERS gas detection based on physical structure capture strategy

基底 Substrate	研究对象 Research object	检出限 LOD	参考文献 Ref.
三维多层 AgNWs@Au 3D multi-layer AgNWs@Au	NO ₂	0.1 ppm	[38]
AgNCs@ ZIF-8	2-NT	50 ppb	[39]
AgNP@ZIF-8	厨房垃圾气体混合物 Mixture kitchen waste gas	/	[40]
GSPs@ZIF-8	4-乙基苯甲醛 4-Ethylbenzaldehyde	10 ppb	[41]
GSPs@中空 ZIF-8 GSPs@ Hollow ZIF-8	4-乙基苯甲醛 4-Ethylbenzaldehyde	7.7 ppb	[42]
AuNPs@ZIF-8	H ₂ S	0.17 nmol/L	[43]
核壳 Au@Ag 纳米棒@ZIF-8 Core-shell Au@Ag nanorods@ZIF-8	DMMP	0.2 ppb	[44]
MIL-100(Fe)	甲苯、丙酮、氯仿 Toluene, acetone, chloroform	2.5 ppm、20 ppm、 92.7 ppm	[45]
MIL-100(Fe)@AuNPs	甲苯 Toluene	0.48 ppb	[45]
MOF-5-NH ₂ @Au@AgNPs	H ₂ S、SO ₂	2.26 nmol/L、3.08 nmol/L	[46]
AuNPs@COF	苯胺、丙酮、苯甲醛 Aniline, acetone, benzaldehyde	10.6 ppb、4.0 ppm、 24.2 ppb	[47]
AgNPs@多孔 SiO ₂ 气凝胶 AgNPs@porous SiO ₂ aerogels	气态 4-ATP、气态吡啶 Gaseous 4-ATP, gaseous pyridine	0.05 ppm、0.1 ppm	[48]
介孔 SiO ₂ @AgNPs Mesoporous SiO ₂ @AgNPs	甲苯、苯、氯仿、丙酮 Toluene, benzene, chloroform, acetone	68 ppm、56 ppm、 129 ppm、161 ppm	[49]
层状纳米孔金薄膜 Layered nanoporous gold films	DMMP	5 ppm	[50]
mAu@AgNWs@TEMPO-CNF	气态 2-NAT Gaseous 2-NAT	1 ppb	[51]
介孔 SiO ₂ @AuNPs-硅微流控芯片 Mesoporous SiO ₂ @AuNPs-silicon microfluidic chip	DMMP	2.5 ppm	[54]
SiO ₂ @AuNPs@AgNCs@Au@Ti ₃ C ₂ Tx MXene-微流控芯片 SiO ₂ @AuNPs@AgNCs@Au@Ti ₃ C ₂ Tx MXene-microfluidic chip	DNT、苯甲醛、吡啶 DNT, benzaldehyde, indole	10 ppb、10 ppb、 50 ppb	[55]

图5 (A) 基于金超粒子(GSPs)@沸石咪唑框架-8(ZIF-8)的 VOCs SERS 检测示意图^[41]; (B) 基于 AuNPs@共价有机框架(COF)的 VOCs SERS 检测示意图^[47]Fig.5 (A) Schematic diagram of VOCs SERS detection based on gold superparticle (GSP)@zeolite imidazole framework-8 (ZIF-8)^[41]; (B) Schematic diagram of VOCs SERS detection based on AuNPs@covalent organic framework (COF)^[47]

在 SERS 气体检测过程中,仅靠物理结构设计捕获气体分子容易出现反应时间长和效率低等问题,而化学特异性吸附策略易受限于气体分子浓度低和拉曼截面小,导致检测灵敏度不足。因此,研究人员提出物理结构捕获与化学特异性吸附相结合的策略,通过优化纳米结构和表面修饰技术提高 SERS 气体检测性能,具体应用研究见表 3。

为进一步优化基底材料的纳米结构设计,提高检测性能, Zhang 等^[56]受飞蛾因羽毛状触角而拥有发达嗅觉的启发,制备了仿生天线结构的树突状银纳米晶体,修饰 4-ATP 后,能够在 2.0 ppb 水平下准确识别并区分苯甲醛、气态乙二醛、戊二醛和苯乙醛。Gao 等^[57]通过设计微纳米多孔的 Ag/Si/Ag 结构,将 AgNPs 和纳米薄膜分别嵌入和覆盖于硅纳米孔的底部和顶部,形成有效的级联电场耦合,利用 4-ATP 进

表3 基于物理结构捕获-化学特异性吸附策略的SERS气体检测的应用

Table 3 Application of SERS gas detection based on physical structure capture plus chemical specific adsorption

基底 Substrate	功能修饰 Functional modification	研究对象 Research object	检出限 LOD	参考文献 Ref.
树突状银纳米晶体 Dendritic silver nanocrystals	4-ATP	苯甲醛、气态乙二醛、戊二醛、 苯乙醛 Benzaldehyde, gaseous glyoxal, glutaraldehyde, phenylacetaldehyde	2.0 ppb	[56]
Ag@Si@Ag PMPD	4-ATP	4-乙基苯甲醛 4-Ethylbenzaldehyde	0.1 ppb	[57]
SiO ₂ @AuAg@琼脂糖水凝胶 SiO ₂ @AuAg@Agarose hydrogel	MBTH	甲醛 Formaldehyde	2.92×10 ⁻⁵ mg/mL	[58]
3D 多层 Ag@ZIF-8 3D multilayer Ag@ZIF-8	4-MBT	4-MBT 气体、CO ₂ 、N ₂ 、萘和甲苯 混合物 Gaseous 4-MBT, CO ₂ , N ₂ , mixture of naphthalene and toluene	Gaseous 4-MBT: 50 ppb Mixture of naphthalene and toluene: ppb	[59]
AgNPs@ZIF-67@毛细管 AgNPs@ZIF-67@Capillary	4-ATP	苯甲醛 Benzaldehyde	3 ppb	[60]
AgNPs@ZIF-67@g-C ₃ N ₄	4-ATP	苯甲醛 Benzaldehyde	0.0135 ppb	[61]
Au@AgNCs@ZIF-8-棱镜阵列微流控 芯片 Au@AgNCs@ZIF-8- prism array microfluidic chip	CA	乙醛、3-乙基苯甲醛 Acetaldehyde, 3-ethylbenzaldehyde	1 ppb	[62]
(Au@Ag@AuNCs@Ti ₃ C ₂ Tx Mxene/ Au@Ag@AuNCs@Ti ₃ C ₂ Tx Mxene@2,4- DNPH/Au@AgNCs)-微流控芯片 (Au@Ag@AuNCs@Ti ₃ C ₂ Tx Mxene/ Au@Ag@AuNCs@Ti ₃ C ₂ Tx Mxene@2,4- DNPH/Au@AgNCs)-Microfluidic chip	2,4-DNPH	甲醛、乙醛、丙酮、苯甲醛、环己酮、 2,4-二硝基甲苯、吡啶、苯、H ₂ S Formaldehyde, acetaldehyde, acetone, benzaldehyde, cyclohexanone, 2,4-dini- trotoluene (DNT), indole, benzene, H ₂ S	ppb	[63]
AuNS@ZIF-8-SLIPS	4-MPY, 4-MBA	腐胺 Putrescine	10 ⁻⁷ ~10 ⁻³ (V/V)	[64]
rGO@GNRs@SIC@PAD	4-MPY	SO ₂	1 μmol/L	[65]
AgNWs@空心 Co-Ni LDH 中空纳米笼 AgNWs@hollow Co-Ni LDH hollow nanocages	对氨基噻吩 p-Aminothiophene (pATP)	4-乙基苯甲醛 4-Ethylbenzaldehyde	1.9 ppb	[66]
多孔 ZnO@Au@硅纳米锥阵列 Porous ZnO@Au@silicon nanocone array	/	苯、甲苯、硝基苯、二甲苯、氯苯 Benzene, toluene, nitrobenzene, xylene, chlorobenzene	甲苯: 10 ppb Toluene: 10 ppb	[68]
三维玫瑰花状 AuNP/Au/ZnO/PVDF 3D rosette AuNP/Au/ZnO/PVDF	p-MBA	腐胺、尸胺 Putrescine, cadaverine	1.26 nmol/L 2.5 nmol/L	[69]
SnO ₂ -NiOx/Cu	CuPc	芘、2-硝基甲苯、乙苯 Pyrene (PYR)、2-nitrotoluene (2-NT)、 ethylbenzene (EBZA)	10~10 ^{2.8} ppb、10 ^{8.8} ~ 10 ^{2.4} ppb、10 ^{2.6} ~10 ^{2.2} ppb	[70]

行表面修饰,对 4-乙基苯甲醛的检出限低至 0.1 ppb。Cao 等^[58]对 Au-Ag 合金纳米粒子进行 SiO₂ 包覆并嵌入琼脂糖水凝胶中,提高了基底的稳定性和反应比表面积。基底表面的 3-甲基-2-苯并噻唑啉酮肟(MBTH)能够对环境中的甲醛进行高效特异性检测,检出限低至 $2.92 \times 10^{-5} \text{ mg/m}^3$ 。

相比水凝胶材料,MOF 具有更高的比表面积、孔隙率和化学稳定性,Phan-Quang 等^[59]自组装合成了 3D 多层 Ag@ZIF-8 平台,修饰 4-甲基苯硫醇(4-MBT)作为内标分子,在 2~10 m 范围内具有最低 ppb 水平的气体检测能力。在 MOF-SERS 基底的基础上,研究人员还引入了毛细管^[60]、固相萃取(SPE)膜^[61]、微流控(图 6A)^[62-63]、滑液体注入型多孔表面(SLIPS)^[64]以及纸基^[65]等技术,进一步提高了物理捕获气体分子的效率,实现了对痕量醛类气体的高效检测。但是,MOF 结构的通道较细,目标分析物容易在 MOF 的微孔结构中积聚而导致通道阻塞,进而影响气体分子与 SERS 活性位点的有效接触,降低检测灵敏度和重复性。空心层状双氢氧化物(LDH)纳米笼结构比 MOF 的空间更大,减少了堵塞的可能性,保持了较高的气体流动性和分析物的动态交换能力。如图 6B 所示,Qiao 等^[66]制备了基于空心镍钴(Co-Ni)LDH 纳米笼结构的 AgNWs,将对氨基噻吩(pATP)接枝于基底表面进行 4-乙基苯甲醛的捕获检测,检出限相比 Ag@ZIF67 和裸银纳米线分别降低了 1 个和 3 个数量级。无论结合 MOF 还是 LDH,目前的检测方法主要局限于醛类分子,并且基于电磁增强机制的 SERS 信号的选择性不佳^[67],因此,利用电磁-化学双层增强机制放大 SERS 信号以提高检测的选择性和灵敏度的策略引起了研究者的广泛关注。Zhao 等^[68]通过在硅纳米锥阵列上沉积金纳米阵列,并涂覆多孔氧化锌(ZnO),有效增强了对 VOCs 的选择性捕获和快速、灵敏的 SERS 响应,对气态甲苯的响应时间少于 30 s,检出限低于 10 ppb。Sun 等^[69]制备了三维玫瑰花状的 AuNP/Au/ZnO/柔性多孔聚偏氟乙烯(PVDF)异质结构,感测界面采用对巯基苯甲酸(*p*-MBA)分子单层,对气态腐胺和尸胺的检出限为 1.26 和 2.50 nmol/L。Zhou 等^[70]合成了多孔海绵状的异质结构 SnO₂-NiO_x/Cu,基底的拉曼增强因子高达 1.46×10^{10} 。结合铜酞菁(CuPc)作为内标分子,能有效识别并量化早期肺癌患者呼气中 ppb 水平的多种有毒 VOCs。

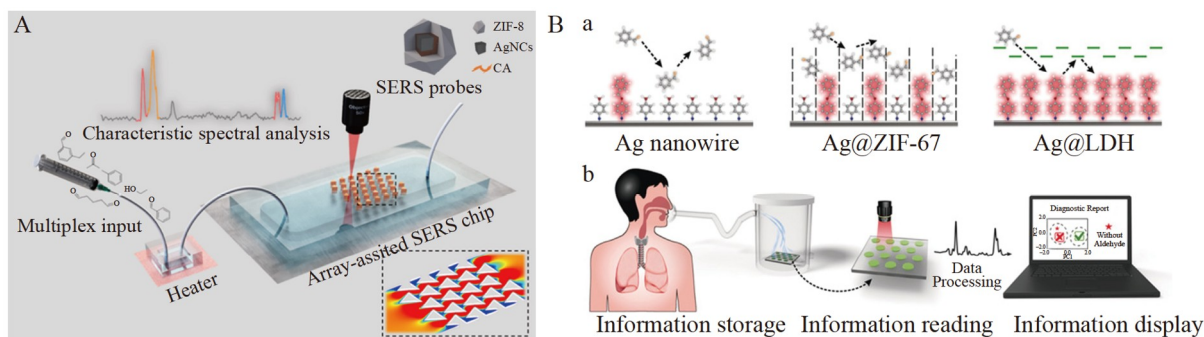


图6 (A)基于 Au@AgNCs@ZIF-8-棱镜阵列微流控芯片的气体检测示意图^[62]; (B)基于 AgNWs@空心镍钴(Co-Ni)层状双氢氧化物(LDH)纳米笼的 VOCs SERS 检测示意图^[66]

Fig.6 (A) Schematic diagram of gas detection based on Au@AgNCs@ZIF-8-prism array microfluidic chip^[62]; (B) Schematic diagram of VOCs SERS detection based on AgNWs@hollow nickel-cobalt (Co-Ni) layered double hydroxide (LDH) nanocages^[66]

2 气体拉曼光谱分析算法

拉曼光谱能够通过分析光散射信号有效捕获待测气体的特征信号。但是,拉曼光谱进行气体分析时仍存在光谱行为复杂、痕量检测和实时分析性能不佳等方面的问题,通过结合 AI 算法,能够在特征提取和分类、数据预处理和去噪、模式识别和预测等方面发挥重要作用,相关应用示例见表 4。

许多气体的拉曼光谱包含重叠的峰和复杂的背景信号,并且易受温度、压力和激光器功率波动等因素的影响。因此,采用传统的拉曼峰值法、峰面积法进行气体成分定量检测时,稳定性和重复性较差。引入 AI 算法,首先通过基线矫正、光谱归一化、光谱串联和非负矩阵分解(NMF)等预处理方法,有效减

表4 气体拉曼光谱分析算法的应用

算法模型 Algorithm model	研究对象 Research object	分析准确率 Analysis accuracy/%	参考文献 Ref.
PLSDA	健康人和 2019-新冠病毒感染患者呼吸样本 Respiratory samples from healthy people and patients with COVID-19	96.2	[32]
SVM	CO ₂ 、NO ₂ 、SO ₂	91.7	[36]
DL	厨房垃圾气味强度 Kitchen waste odor intensity	93.3	[40]
PC-LDA	4-乙基苯甲醛 4-Ethylbenzaldehyde	60	[42]
CLS	DNT、苯甲醛、吡啶 DNT, benzaldehyde, indole	90.6	[55]
OPLS-DA	健康人和胃癌患者呼吸样本 Breath samples from healthy people and patients with gastric cancer	89.83	[60]
PCA、HCA	健康人和肺癌患者呼吸样本 Breath samples from healthy people and lung cancer patients	/	[66]
1D-CNN、LSTM、AM	CH ₄ 、C ₂ H ₆ 、C ₃ H ₈ 、i-C ₄ H ₁₀ 、n-C ₄ H ₁₀ 、i-C ₅ H ₁₂ 、n-C ₅ H ₁₂ 、 N ₂ 、O ₂ 、H ₂ 、CO ₂ 、CO	0.0035~0.0223	[71]
PCA、MVA	苯甲醛 Benzaldehyde	/	[72]
PC-LDA	健康人和早期及晚期胃癌患者呼吸样本 Breath samples from healthy people, patients with early and advanced gastric cancer	83	[73]
NMF、CNN、SVM	甲烷、苯 Methane, benzene	≥90	[74]

注(Notes): PLSDA: 偏最小二乘判别分析(Partial least squares discriminant analysis); SVM: 支持向量机(Support vector machine); DL: 深度学习(Deep learning); PC-LDA: 主成分-线性判别分析(Principal component-linear discriminant analysis); CLS: 经典最小二乘法(Classical least squares); OPLS-DA: 正交偏最小二乘法判别分析(Orthogonal partial least squares discriminant analysis); PCA: 主成分分析(Principal component analysis); HCA: 层次聚类分析(Hierarchical clustering analysis); 1D-CNN: 一维卷积神经网络(One-dimensional convolutional neural networks); LSTM: 长短期记忆网络(Long short-term memory network); AM: 注意力机制(Attention mechanism); MVA: 多变量数据分析(Multivariate data analysis)。

少数据中的噪声和背景信号干扰,提高信号质量;然后,利用分类算法技术从复杂的光谱数据中自动提取关键特征,进行高效分析。例如, Cai 等^[71]首次结合一维卷积神经网络(1D-CNN)、长短期记忆网络(LSTM)和注意力机制(AM),仅需 10 s 即可实现油田中 10 种气体的在线检测,对不同气体组分的检出限在 0.0035%~0.0223%之间,克服了传统检测方法的局限性。此外,支持向量机(SVM)^[36]、深度学习(DL)^[40]和经典最小二乘(CLS)^[53]等 AI 算法也被应用于混合气体检测,利用 AI 智能数据处理的优势,识别并区分各种气体的微小光谱差异,实现精准检测。在呼气疾病诊断领域,研究人员建立了主成分分析(PCA)^[72]、层次聚类分析(HCA)^[66]、多变量数据分析(MVA)^[72]、主成分-线性判别分析(PC-LDA)^[42,73]、偏最小二乘判别分析(PLSDA)^[32]和正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)^[60]等模型,并集成光学条形码等技术,能有效实现胃癌、肺癌和 2019-冠状病毒的快速实时检测。然而,当前大多数气体传感器仅能检测气体的存在,无法识别气源。Thrift 等^[74]首次提出了 SERS 气味指南针,结合网格阵列的 SERS 传感器和 CNN、SVM 模型能够实现多气源识别,准确率超过 90%。AI 技术的融合,极大地简化了处理大量数据和挖掘光谱特征变量的过程。与传统统计方法相比, AI 技术能够从光谱数据中提取更多有解释性的信息,从而显著增强对气体的特异性识别能力。未来,随着 AI 技术的不断进步和应用场景的扩展, SERS-AI 技术有望在环境监测、医疗诊断和工业控制等领域发挥更大的作用。

3 总结与展望

气体检测在公共安全、环境科学和医学诊断等领域中的需求正在迅速扩大。拉曼光谱检测技术凭

借指纹识别、操作简便、灵敏度高、无损和快速检测等独特的优势,在气体检测领域中得到了广泛的关注和应用。然而气体拉曼光谱检测技术也面临诸多挑战:(1)CERS 和 FERS 气体检测系统复杂、实验条件严苛、测试成本高;(2)现有 SERS 基底仍无法兼顾易制备、高灵敏度、高稳定性和高重现性的特性;(3)需要开发新型拉曼探针用于特定气体分子的高选择性识别;(4)复杂气体体系中多重痕量气体的定性或定量区分仍是难题。未来,拉曼气体检测可从以下方面开展研究:(1)设计微型化和高灵敏的拉曼气体检测系统;(2)开发具有多功能的 SERS 基底,结合便携式、手持式拉曼光谱仪实现气体的现场及时检测;(3)将拉曼光谱技术与微流控和电化学等其它技术相结合,弥补拉曼检测在重现性等方面的不足;(4)结合并发展高效的 AI 算法,对气体的拉曼信号进行深度挖掘,建立可供参考的标准化光谱数据库,以实现多重痕量气体更加智能自动化的准确检测。随着相关技术的进一步发展,拉曼光谱技术有望在气体检测领域中得到越来越广泛且深入的应用。

References

- [1] SAMERJAI T, TAMA EKONG N, WETCHAKUN K, KRUEFU V, LIEWHIRAN C, SIRIWONG C, WISITSORAAT A, PHANICHPHAT S. *Sens. Actuators, B*, 2012, 171-172: 43-61.
- [2] MAKEENKOV A, LAPITSKIY I, SOMOV A, BARANOV A. *Sens. Actuators, B*, 2015, 209: 1102-1107.
- [3] SOHRABI H, GHASEMZADEH S, GHOREISHI Z, MAJIDI M R, YOON Y, DIZGE N, KHATAEE A. *Mater. Chem. Phys.*, 2023, 299: 127512.
- [4] JI H, MI C, YUAN Z, LIU Y, ZHU H, MENG F. *IEEE Trans. Ind. Electron.*, 2023, 70(6): 6395-6404.
- [5] VASILESCU A, HRINCZENKO B, SWAIN G M, PETEU S F. *Biosens. Bioelectron.*, 2021, 182: 113193.
- [6] CESAR W, FLOURENS F, KAISER C, SUTOUR C, ANGELESCU D E. *Anal. Chem.*, 2015, 87(11): 5620-5625.
- [7] SCHIFF H I, HASTIE D R, MACKAY G I, IGUCHI T, RIDLEY B A. *Environ. Sci. Technol.*, 1983, 17(8): 352A-364A.
- [8] KIM K H, JAHAN S A, KABIR E. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2012, 33: 1-8.
- [9] KIM S J, CHOI S J, JANG J S, CHO H J, KIM I D. *Acc. Chem. Res.*, 2017, 50(7): 1587-1596.
- [10] CHEN C, WANG X, WATERHOUSE G I N, QIAO X, XU Z. *Food Chem.*, 2022, 369: 130971.
- [11] CHEN C, REN Q, WANG Y Z. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2018, 54(5): 425-444.
- [12] VAN DEN BROEK J, ABEGG S, PRATSINIS S E, GÜNTNER A T. *Nat. Commun.*, 2019, 10: 4220.
- [13] RALBOVSKY N M, LEDNEV I K. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(20): 7428-7453.
- [14] ORLANDO A, FRANCESCHINI F, MUSCASCAS C, PIDKOVA S, BARTOLI M, ROVERE M, TAGLIAFERRO A. *Chemosensors*, 2021, 9(9): 262.
- [15] WANG Zhi-Jun, LU Mei-Hong, ZHOU Xiao-Fang, WANG Tie-Yun. *J. Changzhi Univ.*, 2013, 30(2): 21-24.
王志军, 逯美红, 周小芳, 王铁云. *长治学院学报*, 2013, 30(2): 21-24.
- [16] LIU Yi, WANG Guo-Qing, SI Yu-Chen, ZHANG Zhao-Bin. *Petrochem. Technol.*, 2015, 44(10): 1162-1167.
刘逸, 王国清, 司宇辰, 张兆斌. *石油化工*, 2015, 44(10): 1162-1167.
- [17] CHEN Da, HAO Chao-Long, LIU Tian-Tian, HAN Zhou, ZHANG Wei. *Chin. J. Lasers*, 2022, 49(23): 186-194.
陈达, 郝朝龙, 刘添添, 韩宙, 张伟. *中国激光*, 2022, 49(23): 186-194.
- [18] WANG P, CHEN W, WANG J, ZHOU F, HU J, ZHANG Z, WAN F. *Anal. Chem.*, 2021, 93(46): 15474-15481.
- [19] YANG Q Y, TAN Y, QU Z H, SUN Y, LIU A W, HU S M. *Anal. Chem.*, 2023, 95(13): 5652-5660.
- [20] GE H, KONG W, WANG R, ZHAO G, MA W, CHEN W, WAN F. *Opt. Lett.*, 2023, 48(8): 2186.
- [21] PEARMAN W F, CARTER J C, ANGEL S M, CHAN J W J. *Appl. Spectrosc.*, 2008, 62(3): 285-289.
- [22] YANG X, CHANG A S P, CHEN B, GU C, BOND T C. *Sens. Actuators, B*, 2013, 176: 64-68.
- [23] KNEBL A, DOMES R, YAN D, POPP J, TRUMBORRE S, FROSCH T. *Anal. Chem.*, 2019, 91(12): 7562-7569.
- [24] KNEBL A, DOMES C, DOMES R, WOLF S, POPP J, FROSCH T. *Anal. Chem.*, 2021, 93(30): 10546-10552.
- [25] MOSIER-BOSS P A, LIEBERMAN S H. *Anal. Chim. Acta*, 2003, 488(1): 15-23.
- [26] WONG C L, DINISH U S, SCHMIDT M S, OLIVO M. *Anal. Chim. Acta*, 2014, 844: 54-60.
- [27] BEN-JABER S, PEVELER W J, QUESADA-CABRERA R, SOL C W O, PAPA KONSTANTINO I, PARKIN I P. *Nanoscale*, 2017, 9(42): 16459-16466.
- [28] NIKLAS C, WACKERBARTH H, CTISTIS G. *Sensors*, 2021, 21(5): 1698.
- [29] KNEBL A, YAN D, POPP J, FROSCH T. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2018, 103: 230-238.
- [30] PILOT R, SIGNORINI R, DURANTE C, ORIAN L, BHAMIDIPATI M, FABRIS L. *Biosensors*, 2019, 9(2): 57.
- [31] LAFUENTE M, PELLEJERO I, SEBASTIÁN V, URBIZTONDO M A, MALLADA R, PINA M P, SANTAMARÍA J. *Sens. Actuators, B*, 2018, 267: 457-466.

- [32] LEONG S X, LEONG Y X, TAN E X, SIM H Y F, KOH C S L, LEE Y H, CHONG C, NG L S, CHEN J R T, PANG D W C, NGUYEN L B T, BOONG S K, HAN X, KAO Y C, CHUA Y H, PHAN-QUANG G C, PHANG I Y, LEE H K, ABDAD M Y, TAN N S, LING X Y. *ACS Nano*, 2022, 16(2): 2629-2639.
- [33] OO MKK, GUO Y, REDDY K, LIU J, FAN X. *Anal. Chem.*, 2012, 84(7): 3376-3381.
- [34] LIN E C, FANG J, PARK S-C, JOHNSON F W, JACOBS H O. *Nat. Commun.*, 2013, 4: 1636.
- [35] ZHONG Q, ZHANG R, YANG B, TIAN T, ZHANG K, LIU B. *ACS Sens.*, 2022, 7(3): 893-899.
- [36] NGUYEN L B T, LEONG Y X, KOH C S L, LEONG S X, BOONG S K, SIM H Y F, PHAN-QUANG G C, PHANG I Y, LING X Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(33): e202207447.
- [37] BAO H, ZHANG H, FU H, ZHOU L, ZHANG P, LI Y, CAI W. *Nanoscale Horiz.*, 2020, 5(4): 739-746.
- [38] KIM S, KIM D H, PARK S G. *Analyst*, 2018, 143(13): 3006-3010.
- [39] KOH C S L, LEE H K, HAN X, SIM H Y F, LING X Y. *Chem. Commun.*, 2018, 54(20): 2546-2549.
- [40] YU W, XIE X, WANG L, LV Q, JIANG Y, ZHANG W, HUANG C, WANG L A, HUANG Y. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2022, 5(10): 15142-15149.
- [41] QIAO X, SU B, LIU C, SONG Q, LUO D, MO G, WANG T. *Adv. Mater.*, 2017, 30(5): 1702275.
- [42] LI A, QIAO X, LIU K, BAI W, WANG T. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(30): 2202805.
- [43] CHEN J, GUO L, CHEN L, QIU B, HONG G, LIN Z. *ACS Sens.*, 2020, 5(12): 3964-3970.
- [44] LAFUENTE M, DE MARCHI S, URBIZTONDO M, PASTORIZA-SANTOS I, PÉREZ-JUSTE I, SANTAMARÍA J, MALLADA R, PINA M. *ACS Sens.*, 2021, 6(6): 2241-2251.
- [45] FU J H, ZHONG Z, XIE D, GUO Y J, KONG D X, ZHAO Z X, ZHAO Z X, LI M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(46): 20489-20498.
- [46] ZHU A, ALI S, JIAO T, WANG Z, XU Y, OUYANG Q, CHEN Q. *Food Chem.*, 2023, 420: 136095.
- [47] TAN Z, WANG J, XU L, ZHENG Q, HAN L, WANG C, LIAO X. *ACS Sens.*, 2023, 8(2): 867-874.
- [48] YANG L, REN Z, ZHANG M, SONG Y, LI P, QIU Y, DENG P, LI Z. *Nanoscale Adv.*, 2021, 3(4): 1012-1018.
- [49] ZHANG M, LIU Y, JIA P, FENG Y, FU S, YANG J, XIONG L, SU F, WU Y, HUANG Y. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, 4(2): 1019-1028.
- [50] CHAUVIN A, LAFUENTE M, MEVELLEC J Y, MALLADA R, HUMBERT B, PINA M P, TESSIER P Y, EL MEL A. *Nanoscale*, 2020, 12(23): 12602-12612.
- [51] KIM D, KIM J, HENZIE J, KO Y, LIM H, KWON G, NA J, KIM H J, YAMAUCHI Y, YOU J. *Chem. Eng. J.*, 2021, 419: 129445.
- [52] LAFUENTE M, ALMAZÁN F, BERNAD E, FLOREA I, ARENAL R, URBIZTONDO M A, MALLADA R, PINA M P. *Lab Chip*, 2023, 23(14): 3160-3171.
- [53] YANG K, ZHU K, WANG Y, QIAN Z, ZHANG Y, YANG Z, WANG Z, WU L, ZONG S, CUI Y. *ACS Nano*, 2021, 15(8): 12996-13006.
- [54] UEMURA K, MATSUDA R, KITAGAWA S. *J. Solid State Chem.*, 2005, 178(8): 2420-2429.
- [55] MENG Z, MIRICA K A. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50(24): 13498-13558.
- [56] ZHANG Z, YU W, WANG J, LUO D, QIAO X, QIN X, WANG T. *Anal. Chem.*, 2017, 89(3): 1416-1420.
- [57] GAO Y, ZHU H, WANG X, SHEN R, ZHOU X, ZHAO X, LI Z, ZHANG C, LEI F, YU J. *Small*, 2023, 19(25): 2207324.
- [58] CAO J, HU S, TANG W, WANG Y, YANG Y, WANG F, GUO X, YING Y, LIU X, WEN Y, YANG H. *ACS Sens.*, 2023, 8(5): 1929-1938.
- [59] PHAN-QUANG G C, YANG N, LEE H K, SIM H Y F, KOH C S L, KAO Y C, WONG Z C, TAN E K M, MIAO Y E, FAN W, LIU T, PHANG I Y, LING X Y. *ACS Nano*, 2019, 13(10): 12090-12099.
- [60] HUANG L, ZHU Y, XU C, CAI Y, YI Y, LI K, REN X, JIANG D, GE Y, LIU X, SUN W, ZHANG Q, WANG Y. *ACS Sens.*, 2022, 7(5): 1439-1450.
- [61] HUANG Y, XIE T, ZOU K, GU Y, YANG G, ZHANG F, QU L L, YANG S. *Nanoscale*, 2021, 13(31): 13344-13352.
- [62] YANG K, ZONG S, ZHANG Y, QIAN Z, LIU Y, ZHU K, LI L, LI N, WANG Z, CUI Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 12(1): 1395-1403.
- [63] YANG K, ZHANG C, ZHU K, QIAN Z, YANG Z, WU L, ZONG S, CUI Y, WANG Z. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 19335-19345.
- [64] GUO H, LI Y, PI F. *Analyst*, 2023, 148(9): 2081-2091.
- [65] LI D, DUAN H, MA Y, DENG W. *Anal. Chem.*, 2018, 90(9): 5719-5727.
- [66] QIAO X, CHEN X, HUANG C, LI A, LI X, LU Z, WANG T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(46): 16523-16527.
- [67] ZHAO Z, BAO H, ZHAO Q, FU H, ZHOU L, ZHANG H, LI Y, CAI W. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(42): 47999-48010.

- [68] SUN J, ZHANG Z, LI H, YIN H, HAO P, DAI X, JIANG K, LIU C, ZHANG T, YIN J, SONG Y, ZHOU W, GAO J. *Anal. Chem.*, 2022, 94(13): 5273-5283.
- [69] ZHOU Y, GU Q, QIU T, HE X, CHEN J, QI R, HUANG R, ZHENG T, TIAN Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(50): 26260-26267.
- [70] ANKER J N, HALL W P, LYANDRES O, SHAH N C, ZHAO J, DUYNE R P V. *Nat. Mater.*, 2008, 7(6): 442-453.
- [71] CAI Y, XU G, YANG D, TIAN H, ZHOU F, GUO J. *Anal. Chim. Acta*, 2023, 1259: 341200.
- [72] XIA Z, LI D, DENG W. *Anal. Chem.*, 2021, 93(11): 4924-4931.
- [73] CHEN Y, ZHANG Y, PAN F, LIU J, WANG K, ZHANG C, CHENG S, LU L, ZHANG W, ZHANG Z, ZHI X, ZHANG Q, ALFRANCA G, DE LA FUENTE J M, CHEN D, CUI D. *ACS Nano*, 2016, 10(9): 8169-8179.
- [74] THRIFT W J, CABUSLAY A, LAIRD A B, RANJBAR S, HOCHBAUM A I, RAGAN R. *ACS Sens.*, 2019, 4(9): 2311-2319.

Research Progress of Gas Raman Spectroscopy Detection Technology

ZHOU Qi-Fan, LU Yu, LI Ao, LIU Chang, ZHANG Jia-He, YANG Xi,
HUANG Yan, ZHAO Xiang-Wei*

(National Key Laboratory of Digital Medical Engineering, School of Biological Science and Medical
Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract Highly sensitive multiple detection and accurate identification of gases are of great importance in the fields of public safety, environmental protection, health diagnosis and industrial production. However, the traditional means of gas detection have many shortcomings such as low sensitivity, long time-consuming, bulky equipment, cumbersome processes and expensive costs. In recent years, Raman spectroscopy has become a hotspot in the field of gas detection because of its fast, sensitive and non-destructive characteristics, and has been more and more closely combined with artificial intelligence. This paper reviews the progress of Raman spectroscopy in gas detection in recent years, including conventional Raman spectroscopy and enhanced Raman spectroscopy, and also introduces the integration of artificial intelligence algorithms in gas Raman detection technology, and discusses the future development of gas Raman detection.

Keywords Gas detection; Raman spectroscopy; Enhanced Raman spectroscopy; Spectral analysis algorithm, Review

(Received 2023-10-27; accepted 2024-06-15)

Supported by the Key Research and Development Program of Jiangsu Province, China (Social Development Project) (No. BE2021664) and the Central Guidance Local Science and Technology Development Funds (Free Exploratory Basic Research Project) (No. 2021Szzvp024).