

# NANOSENSORES ANALÍTICOS BASADOS EN ESPECTROSCOPIAS INTENSIFICADAS EN SUPERFICIE

Manuel Bartolomé<sup>1,2</sup>, María Jesús Villaseñor<sup>1,3</sup>, Ángel Ríos<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Analítica y Tecnología de los Alimentos, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, 13071, Ciudad Real, España

<sup>2</sup>Instituto Regional de Investigación Científica Aplicada (IRICA), 13071, Ciudad Real, España.

<sup>3</sup>Departamento de Química Analítica, Escuela Superior de Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha, 13071, Ciudad Real, España.  
Angel.Rios@uclm.es

## Abstract

Esta revisión proporciona un análisis crítico sobre los principios, fundamentos y aplicaciones más relevantes de los sensores basados en el efecto de resonancia de plasmón superficial localizado (LSPR) que exhiben las nanopartículas metálicas en disolución. En particular, el estudio se centra en los sensores basados en espectroscopías incrementadas en superficie (SES). En dichas técnicas, la interacción entre el analito y el intenso campo electromagnético generado en la superficie de las nanopartículas abre la puerta a nuevos y mejorados mecanismos de transducción, consiguiendo así un incremento de la señal óptica en varios órdenes de magnitud. Actualmente, las técnicas más relevantes empleadas en este campo con fines analíticos son: fluorescencia, espectroscopía Raman y espectroscopía IR intensificadas en superficie (SEF, SERS y SEIR, respectivamente). Finalmente, se ofrece una panorámica general acerca de las aplicaciones de los sensores SES en el ámbito analítico, destacando las características más relevantes, así como su campo de aplicación.

## 1. Introducción

En las últimas décadas, la Nanociencia y la Nanotecnología han acaparado la atención de la comunidad científica, convirtiéndose en uno de los campos de mayor relevancia en la actualidad. El control, ensamblaje y manipulación de la materia a escala nanométrica (1 - 100 nm) ha permitido abrir la puerta al desarrollo de materiales innovadores, los cuales exhiben propiedades únicas, intrínsecamente relacionadas con su estructura a nivel nano. Este hecho brinda la posibilidad de formular sustratos únicos y tremendamente versátiles, con características específicas diseñadas "a la carta" en función de las necesidades del problema a resolver [1]. En consecuencia, estas dos disciplinas han evolucionado como áreas muy prometedoras siendo ampliamente empleadas en el desarrollo de una gran variedad de aplicaciones dentro de múltiples sectores [2, 3].

Un ámbito de investigación transversal dentro de la nanociencia y nanotecnología es el de los llamados nanomateriales (NMs). Según la última definición de la Comisión Europea (2022), se define nanomaterial como

aquel material, natural o manufacturado, que esté compuesto por no menos de un 50% de partículas u otras entidades, las cuales posean al menos una dimensión dentro de la nanoescala (1-100 nm) [4]. Dentro de los NMs, las nanopartículas metálicas (MNPs) han atraído un interés especial debido a las excelentes propiedades exhibidas, dependientes de su composición, tamaño y forma, siendo ampliamente estudiadas por sus numerosas aplicaciones en campos como la biotecnología [5], la nanomedicina [6], la fotónica y la optoelectrónica [7].

Por otra parte, recientemente ha surgido un creciente interés en el desarrollo de una nueva categoría dentro del ámbito de los sensores analíticos, la cual incorpora los NMs para el diseño de nuevos dispositivos de "sensing", también conocidos como "nanosensores". Concretamente, resulta especialmente relevante el papel de las nanopartículas metálicas (MNPs) en la construcción de dichos sensores, debido al efecto de resonancia del plasmón superficial localizado (LSPR) que exhiben en su superficie. Gracias a este fenómeno, la utilización de las MNPs ha permitido establecer nuevos y más eficaces mecanismos de transducción donde la señal asociada a una determinada medida experimenta un aumento considerable. Este incremento, de hasta varios órdenes de magnitud, resulta determinante para el desarrollo de nanosondas analíticas mejoradas, particularmente aquellas que se basan en técnicas ópticas como UV-Vis, IR, Raman y fluorescencia, donde la consecuencia final sería la magnificación de la sensibilidad de dichas técnicas [8]. En función de los argumentos expuestos, se distinguen dos categorías dentro de los sensores basados en el efecto LSPR de las MNPs:

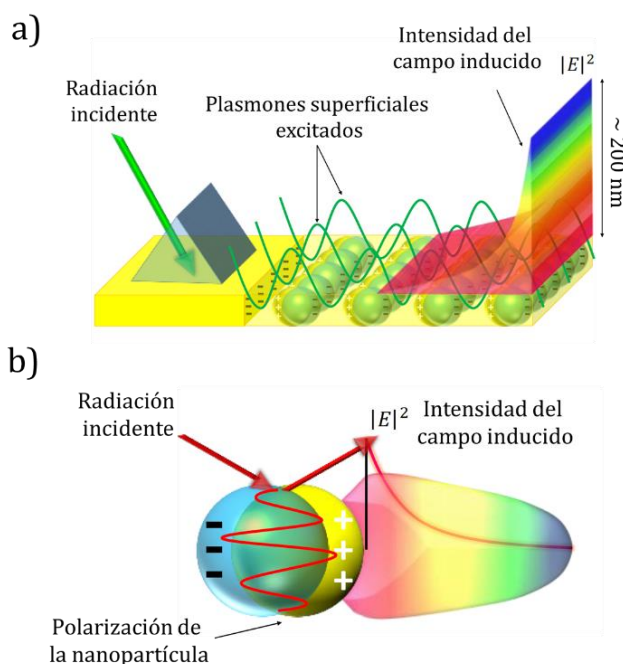
i) Aquellos cuya estrategia de detección se basa en la interacción entre el analito y el intenso campo electromagnético derivado del fenómeno LSPR asociado a las NPs, lo que da lugar a las llamadas "Espectroscopias Intensificadas en Superficie" (SES). Este grupo comprende los sensores basados en las siguientes técnicas: SERS (Espectroscopía Raman Intensificada en Superficie), SEF (Fluorescencia Intensificada en Superficie) y SEIR (Espectroscopía Infrarroja Intensificada en Superficie) [8].

ii) Aquellos que se fundamentan en la absorción de radiación debido a la extinción LSPR en la zona visible del espectro. Dentro de este grupo se incluyen los sensores colorimétricos basados en la monitorización de la banda LSPR con diferentes modos de agregación y no agregación de NPs [9].

En concreto, este trabajo se centrará en realizar una revisión descriptiva del fundamento y aplicaciones más relevantes de los sensores basados en SES.

## 2. Efecto de Resonancia del Plasmón Superficial Localizado (LSPR). Breve fundamento teórico y aplicación en sensores analíticos

En un material metálico, los electrones libres se desplazan de acuerdo con el modelo propuesto por Drude, el cual interpreta la densidad electrónica del metal como un gas de electrones que se desplaza a lo largo del mismo impulsado por un potencial positivo creado por los cationes que conforman la estructura reticular del metal [10]. Cuando dicho metal entra en contacto con un elemento dieléctrico, los electrones pueden moverse en la interfaz entre ambos medios con una naturaleza de onda, viajando paralelamente a la superficie metálica. Las oscilaciones de carga que se propagan en esta interfaz metal-dieléctrico se conocen como plasmones superficiales (SP) (Fig. 1a). Estos plasmones pueden ser excitados debido a su interacción con una radiación electromagnética incidente y resonante cuando se cumplen unas condiciones específicas, dando lugar al fenómeno conocido como resonancia del plasmón superficial (SPR).



**Fig. 1.** a) Fenómeno de SPR en una interfase metal-dieléctrica. b) Fenómeno LSPR en una nanopartícula metálica.

Cuando este fenómeno ocurre en el contexto específico de las MNPs dispersas (Fig. 1b), donde la densidad electrónica queda recluida en un espacio reducido, los plasmones de superficie evolucionan hacia plasmones de superficie localizados (LSPs). Para que esto suceda es necesario que el espacio donde la densidad electrónica se encuentra confinada sea inferior a la longitud de onda de la radiación incidente (condición de localización:  $D_{\text{part}} < \lambda_{\text{radiación}}$ ).

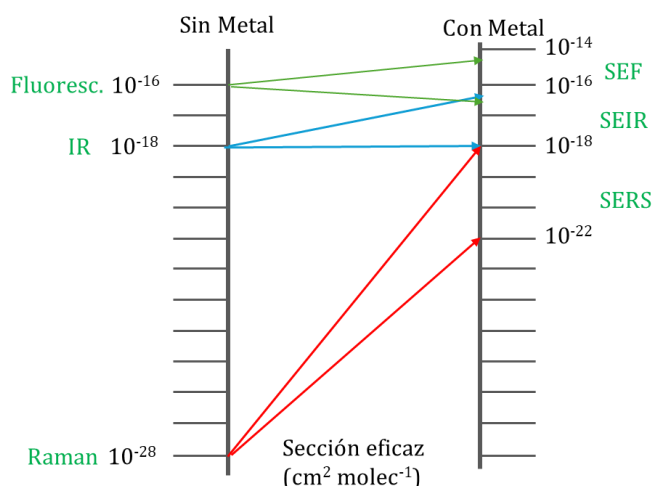
La activación de los LSPs conduce al fenómeno conocido como resonancia del plasmón superficial localizado. En este contexto, todos los electrones confinados en la superficie de la nanopartícula experimentan simultáneamente el mismo campo eléctrico en un momento específico, lo que provoca su desplazamiento sincronizado, induciendo así la polarización de la nube electrónica. Esto se traduce en última instancia en la inducción de un campo electromagnético con origen en la superficie de la partícula (Fig. 1b) y dirección perpendicular a la misma [11].

El intenso campo electromagnético generado en la superficie de las NPs presenta una longitud de penetración de varios cientos de nanómetros, lo que permite la interacción con las especies presentes a una cierta distancia (analitos), siendo este principio el fundamento físico original sobre el que se sustentan los sensores que emplean técnicas como SERS, SEF y SEIR. Así, los sensores basados en espectroscopías incrementadas en superficie se desarrollan a partir de la interacción de las moléculas “target” con el campo electromagnético inducido en la superficie de las MNPs. Cuando el analito interactúa con el intenso campo EM generado por el efecto NPs-LSPR, se produce una amplificación en la intensidad de la radiación emitida o dispersada por la molécula y, por tanto, en la señal resultante de su transducción. Esta señal amplificada puede ser analizada mediante una técnica adecuada como Raman, Fluorescencia o IR, entre otras [8].

## 3. Sensores basados en la interacción con el campo electromagnético superficial de las NPs: Espectroscopías Incrementadas en Superficie (SES)

Las características ópticas de un material (reflejadas comúnmente mediante diferentes tipos de espectros), se encuentran estrechamente ligadas a su composición química y estructural. En relación al tema que nos ocupa, la interacción de las moléculas con el intenso campo EM generado en la superficie de la nanopartícula resultará en un aumento de la sección eficaz para varias técnicas espectroscópicas ópticas (Fig. 2), de modo que dichas moléculas experimentarán un efecto similar a una interacción con un mayor número de fotones, lo que a su vez se manifestará en una mayor probabilidad de fenómenos de absorción y dispersión de radiación, y por lo tanto, en una mayor intensidad en la señal asociada al proceso de transducción [12].

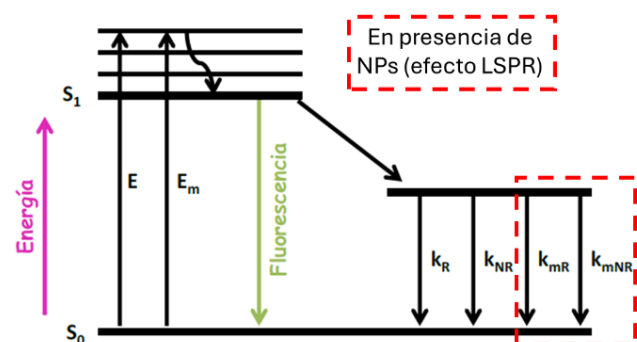
A partir de este hecho, como ya se ha comentado, surgen las llamadas Espectroscopias Intensificadas en Superficie, las cuales exhiben un incremento en su sección eficaz de varios órdenes de magnitud con respecto al que poseen sus análogas en ausencia del campo EM generado por las MNPs (Fig. 2). Entre ellas destacan para el diseño de estrategias analíticas de detección, la Espectroscopía de Fluorescencia Incrementada en Superficie, la Espectroscopía Raman Incrementada en Superficie y la Espectroscopía Infrarroja Incrementada en Superficie [13-16].



**Fig. 2.** Variación en la sección eficaz de distintas técnicas espectroscópicas debido al efecto LSPR.

### 3.1. Fundamento del mecanismo de transducción en los sensores basados en SEF

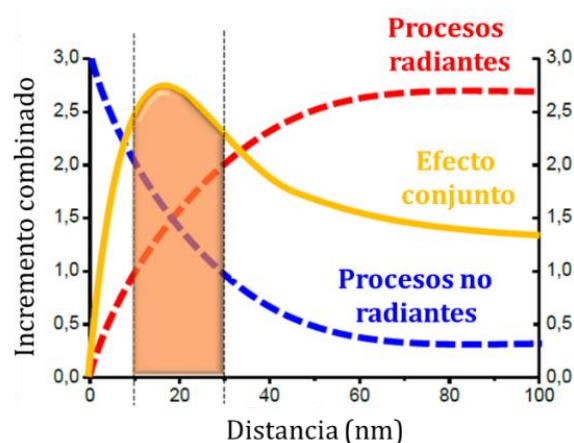
En el fenómeno de relajación de un fluoróforo desde su estado excitado hasta su estado fundamental existen dos posibles modalidades de relajación: procesos radiantes (luminiscencia) y no radiantes (conversión interna u otras transferencias de energía). La contribución relativa de cada uno de estos procesos al resultado final de emisión determinará el rendimiento cuántico fluorescente en base a las correspondientes constantes cinéticas de los procesos radiantes ( $K_R$ ) y no radiantes ( $K_{NR}$ ).



**Fig. 3.** Diagrama energético para un proceso fluorescente en presencia de un sustrato metálico con efecto LSPR.

La presencia de superficies metálicas nanoestructuradas en el entorno del fluoróforo ocasiona la generación de nuevas constantes de velocidad para los procesos radiantes ( $K_R$ ) y no radiantes ( $K_{NR}$ ), las cuales van a estar estrechamente ligadas a la distancia física entre el fluoróforo y el metal (Fig. 3). Por ello, al optimizar este parámetro, es posible alcanzar dos logros significativos de manera simultánea: un aumento en el rendimiento cuántico, lo que a su vez mejora la sensibilidad del sensor, y una reducción en el tiempo de vida fluorescente [17]. Esta disminución implica una mayor fotoestabilidad de la molécula, ya que habrá un intervalo de relajación más corto, lo que dificulta la aparición de fenómenos de relajación no radiante.

Este fenómeno relacionado con la amplificación fluorescente se conoce como fluorescencia intensificada en superficie o fluorescencia intensificada por metal (MEF) [18]. Tal como muestra la Fig. 4. el fenómeno SEF exhibe distintos comportamientos en función de la distancia entre la NP metálica y el fluoróforo. Así, en términos generales:



**Fig. 4.** Variación de los procesos de excitación y emisión con la distancia a la MNP e incremento total derivado de su efecto combinado en SEF.

(i) Para distancias inferiores a 5~10 nm, se observa una disminución en la intensidad de fluorescencia, lo cual se atribuye al efecto promedio de un mecanismo de transferencia de energía entre el metal y el fluoróforo. Este fenómeno favorece la aparición de procesos no radiantes, en particular, la Transferencia de Energía por Resonancia de Förster (FRET) [19].

(ii) Por otro lado, para distancias comprendidas entre 5 nm y 30 nm se observa un incremento máximo en la intensidad de fluorescencia debido a la interacción entre el fluoróforo y el campo electromagnético generado por el efecto LSPR. Esta interacción resulta en un aumento en la velocidad de excitación [20].

(iii) En cuanto a las distancias superiores a los 30 nm, ocasionan una disminución en la intensidad del campo magnético LSPR, lo que resulta en la desactivación de los procesos radiantes y no radiantes inducidos por el

metal. Esto se traduce en un retorno a una situación de fluorescencia convencional.

### 3.2 Fundamento del mecanismo de transducción para sensores basados en SERS

La Espectroscopía Raman Intensificada en Superficie es una técnica altamente sensible que amplifica la señal Raman de determinadas moléculas en contacto con superficies metálicas nanoestructuradas. Esta técnica proporciona información detallada sobre la estructura molecular y la composición química, lo que la convierte en una herramienta inestimable a la hora de diseñar sistemas sensores con aplicación en multitud de áreas. Como ha sido ampliamente documentado, el fenómeno SERS se manifiesta a través de dos mecanismos esenciales: el primero, de naturaleza física, se fundamenta en la interacción de las moléculas con el campo electromagnético (EM) de las MNPs, y el segundo, de naturaleza química, se conoce como mecanismo de transferencia de carga (CT) [21].

El mecanismo electromagnético emerge como el principal contribuyente al fenómeno de amplificación. Cuando el campo EM generado por el efecto LSPR de las MNPs incide sobre una molécula a una cierta distancia, se induce la polarización de la densidad electrónica en la misma. Esta interacción favorece diversas transiciones a nivel vibracional, lo que resulta en un aumento significativo de la radiación Raman dispersada por la molécula y, como consecuencia, en un incremento de varios órdenes de magnitud en la intensidad de la señal

Raman detectada. En lo que respecta al mecanismo EM se identifican principalmente dos factores cruciales que influyen en la intensificación de la señal analítica en SERS.

(i) La morfología de la nanopartícula juega un papel determinante, ya que el campo EM generado por las nanopartículas debido al fenómeno LSPR no se distribuye uniformemente en toda su superficie, sino que se concentra en puntos de máxima intensificación anisotrópica conocidos como "hot spots". La utilización de nanopartículas anisotrópicas que fomenten la formación de hot spots puede incrementar de manera significativa el efecto SERS.

(ii) La distancia entre la molécula y la superficie de la nanopartícula es otro factor crítico, dado que, como se mencionó previamente, el campo EM resultante del efecto LSPR disminuye exponencialmente a medida que se aleja de las interfases metal-dieléctrico. Esto conduce a una reducción del efecto SERS al aumentar la distancia entre la NP y el analito [22]. De esta forma, al contrario que ocurría en SEF, la zona de máxima intensificación de la radiación Raman dispersada en SERS se encuentra en la superficie de las MNPs (Fig. 5).

En lo que respecta al mecanismo de transferencia de carga (CT), es necesario que se establezca un enlace químico entre la NP y el analito para que este proceso ocurra (no simplemente adsorción física). La formación de dicho enlace induce una modificación en la densidad electrónica debido a la formación de un complejo de

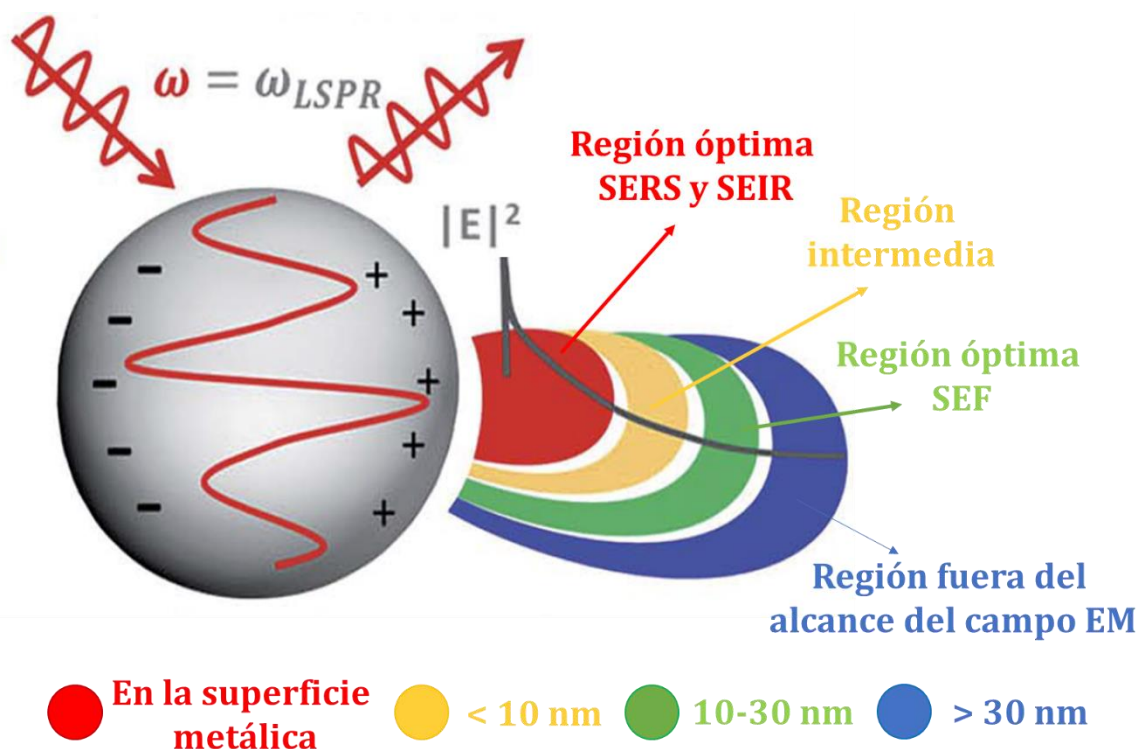


Fig. 5. Regiones de máxima intensificación de la señal analítica en función de la distancia para las diferentes SES (Raman, IR y Fluorescencia).



superficie denominado "metal-adsorbato (M-A)", el cual presenta distintas simetrías y estados electrónicos con respecto al analito. Como resultado, se generan cambios relativos en la distribución e intensidad de los señales en el espectro SERS. Este enlace metal-analito permite la excitación de electrones a través de un nuevo mecanismo de transferencia electrónica entre el nivel de Fermi de la NP metálica, y los orbitales LUMO (Orbital Molecular No Ocupado más Bajo) y HOMO (Orbital

Molecular Ocupado más Alto) del adsorbato en el complejo M-A. De este modo, cuando tenga lugar la relajación se incrementará la radiación emitida inelásticamente, contribuyendo así a aumentar la intensidad Raman [23].

**Tabla 1.** Ejemplos de sensores analíticos basados en SEF, SERS y SEIR.

Sustrato	Analito	EF	LOD	Rango Lineal	Muestra	Ref.
<b>SEF</b>						
AuNFs	Aflatoxina-B1	-	0.03 ng mL <sup>-1</sup>	0.1 – 100 ng mL <sup>-1</sup>	-	[13]
AgNPRs-Fluoresc.	Mancozeb	-	2 µg L <sup>-1</sup>	0.005 – 0.1 mg L <sup>-1</sup>	Zumo de frutas	[25]
AgNPs	Ciprofloxacina	2 - 4	90 ng L <sup>-1</sup>	0.025 – 1.0 mg L <sup>-1</sup>	-	[26]
	Enrofloxacin		5 ng L <sup>-1</sup>	5.0 – 160 mg L <sup>-1</sup>		
	Lomefloxacina		6 ng L <sup>-1</sup>	0.01 – 0.8 mg L <sup>-1</sup>		
AgNP-NCs@ZIF-8	Cr (VI)	66	23 µM	40 – 400 µM	Agua	[15]
Au@Ag-Gafeno	Hg <sup>2+</sup>	4.8	1 ng mL <sup>-1</sup>	1 – 10 <sup>5</sup> ng mL <sup>-1</sup>	Agua de grifo y leche	[14]
<b>SERS</b>						
S-MOF@Au	Imidacloprid	1.7x10 <sup>6</sup>	0.06 nM	0.1 – 100 nM	Manzana Leche	[27]
	Chloramphenicol		0.08 nM	0.1 – 1000 nM		
	Tartrazina		1 nM	10 – 1 x 10 <sup>6</sup> nM		
	Violeta cristal		0.005 nM	0.01 – 100 nM		
Au@ZIF-8	Putrescina	1x10 <sup>6</sup>	77 ppb	-	Carne de salmón, pollo, ternera, cerdo	[28]
	Cadaverina		116 ppb			
AgNPs/MIL-101 (Fe)	NaSCN	-	96 µg L <sup>-1</sup>	0.1 – 2.5 µg L <sup>-1</sup>	Leche	[29]
AgNPs/CS	β-Amiloides	9 x 10 <sup>4</sup>	1.5 nM	10 – 10 <sup>5</sup> nM	Plasma	[30]
Ag@TiO HCS	Microplasticos (PS)	-	100 µg mL <sup>-1</sup>	-	Aguas de grifo Agua de lago Agua de mar Agua subterránea	[31]
			100 µg mL <sup>-1</sup>			
			100 µg mL <sup>-1</sup>			
			250 µg mL <sup>-1</sup>			
<b>SEIR</b>						
AuNSTs	Albúmina de suero bobino	10	0.3 µg mL <sup>-1</sup>	2 – 250 µg mL <sup>-1</sup>	-	[16]
Films de AuNIs	SARS-CoV-2	-	1 µM	-	Diferentes Muestras infectadas con el virus SARS-COV-2	[32]
AgNRs	Análisis biomédico	10 <sup>3</sup>	-	-	-	[33]

(Abreviaturas: NFs: Nanoflores, NPs: nanopartículas, NCs: Nanoclusters, ZIF: Estructura de zeolita-imidazol, NPRs: Nanoprismas, MOF: Estructuras metal-orgánicas, MIL 101 (Fe): Tipo concreto de MOF, el cual contiene hierro en su estructura, CS: Quitosano, PS: Poliestireno, HCS: Estructuras con forma de panal; NSTs: Nanostars; NIs: Nanoislas, NRs: Nanorods).

### 3.3. Fundamento del mecanismo de transducción de los sensores basados en SEIR

El examen de las bandas generadas a partir de cada modo vibracional en la espectroscopía infrarroja permite obtener información detallada sobre la estructura molecular de la especie en estudio. A pesar de su empleo tradicionalmente cualitativo en la

identificación de grupos funcionales y en la elucidación de la estructura de compuestos orgánicos, esta técnica también puede utilizarse en el diseño de sensores químicos para la cuantificación de analitos en un entorno específico. Al igual que ocurría en el caso de SERS, la espectroscopia IR intensificada en superficies metálicas ocurre a través de un mecanismo EM y un mecanismo químico (CT), siendo muy similares en

cuanto a factores de intensificación, tipos de sustratos utilizados, información obtenida, etc. Sin embargo, existen algunas diferencias entre ellos con respecto a la naturaleza del analito y al tipo de NPs utilizadas, que condicionan su implementación para el desarrollo de sensores analíticos [24].

El factor de intensificación (EF) para SEIR ( $10^3$ ) es muy inferior con respecto al obtenido en SERS (hasta  $10^{11}$ ). Este hecho se deriva de la inhibición del mecanismo EM en presencia de radiación IR (incremento de la sección eficaz de hasta  $10^8$  cm<sup>2</sup> en Raman frente a  $10^1$  cm<sup>2</sup> en absorción IR). A pesar de esta diferencia, debido a la notable sensibilidad intrínseca de la absorción infrarroja en comparación con la dispersión Raman, tanto SERS como SEIR pueden alcanzar valores finales de sección eficaz comparables. Esta similitud facilita su aplicación en el desarrollo de sensores analíticos de alta sensibilidad.

A pesar de esto, los sensores SERS se utilizan más ampliamente que los basados en SEIR. Esto se atribuye a la gran ventaja que presenta la espectroscopía SERS al permitir la detección en muestras acuosas debido a la baja dispersión Raman del agua en relación con su intensa absorción IR, lo cual es una característica crítica de las muestras biológicas, que a su vez puede dificultar bastante el uso de soluciones coloidales como sensores basados en SEIR [24].

#### 4. Aplicaciones

En la Tabla 1 se muestran ejemplos de aplicaciones prácticas recientes de sensores analíticos basados en los tres tipos de espectroscopías intensificadas en superficies (SEF, SERS y SEIR) e implicados en diversos tipos de muestras.

Como se puede apreciar, a tenor de los EF descritos en bibliografía, los sensores SERS muestran con diferencia el grado de desarrollo más avanzado, aunque aún existen importantes limitaciones que afectan a la fiabilidad, reproducibilidad y cuantificación SERS a concentraciones ultra bajas.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio Español de Ciencia e Innovación, a la JJCC Castilla-La Mancha, así como a la Universidad de Castilla-La Mancha por financiar este trabajo con los proyectos [PID2022-138761NB-I00], [JCCM SBPLY/21/180501/000188] y [2022-GRIN-34376 FEDER-UCLM] respectivamente. Asimismo, Manuel Bartolomé Díaz agradece a la Universidad de Castilla-La Mancha el contrato predoctoral con código (2020-PREDCLM-15185), vigente durante la realización de este trabajo.

#### Referencias

- [1] M. L. Soriano, M. Zougagh, M. Valcárcel, and Á. Ríos, *Analytical Nanoscience and Nanotechnology: Where we are and where we are heading*, *Talanta*. 177 (2018)104-121. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.012>
- [2] J. Nandhini, E. Karthikeyan, and S. Rajeshkumar, *Nanomaterials for wound healing: Current status and futuristic frontier*, *J. Biomed. Technol.* 6(2024) 26-45. <https://doi.org/10.1016/j.bmt.2023.10.001>
- [3] R. Abedi-Firoozjah et al., *Nanomaterial-based sensors for the detection of pathogens and microbial toxins in the food industry; a review on recent progress*, *Coord. Chem. Rev.* 500 (2024) 215545. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215545>
- [4] T. E. Commission, *Commission Recommendation of 10 June 2022 on the definition of nanomaterial (Text with EEA relevance)* 2022/C 229/01, C229, ed. Official Journal of the European Union L. (2022) 1.
- [5] H. Chandel, P. Kumar, A. K. Chandel, and M. L. Verma, *Biotechnological advances in biomass pretreatment for bio-renewable production through nanotechnological intervention*, *Biomass Convers. Biorefin.* 3 (2024) 2959-2981. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02746-0>
- [6] T. Tunç, *Synthesis and characterization of silver nanoparticles loaded with carboplatin as a potential antimicrobial and cancer therapy*, *Cancer Nanotechnol.* 1 (2024) 1-14. <https://doi.org/10.1186/s12645-023-00243-1>
- [7] S. Supriya, S. Das, S. Senapati, and R. Naik, *Cu<sub>2</sub>Te/CoTe nanoparticles with tuneable bandgaps: Implications for photovoltaic and optoelectronic devices*, *Surf. and Interf.* 44 (2024) 103823. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103823>
- [8] S. Akgönüllü and A. Denizli, *Plasmonic nanosensors for pharmaceutical and biomedical analysis*, *J. Pharm. Biomed. Anal.* (2023) 115671. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2023.115671>
- [9] M. Bartolomé, A. M. Contento, M. J. Villaseñor, and Á. Ríos, *Innovative and versatile nanoplasmonic approach for the full sensing of proteinogenic aminoacids in nutritional supplements*, *Talanta*. 237 (2022) 122976. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122976>
- [10] W. Bade, *Drude-Model Calculation of Dispersion Forces. I. General Theory*, *J. Chem. Phys.* 6 (1957)1280-1284. <https://doi.org/10.1063/1.1743991>
- [11] E. Petryayeva and U. J. Krull, *Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review*, *Anal. Chim. Acta.* 1 (2011) 8-24. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.020>
- [12] M. Moskovits, *Surface-enhanced spectroscopy*, *Rev. Mod. Phys.* 3(1985) 783. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.783>
- [13] Z. Song, X. Wang, P. Chen, Z. Wang, and X. Ma, *A gold nanoflower based dual mode aptasensor for Aflatoxin*

- B1 detection using SERS and fluorescence effect simultaneously, *Spectrochim. Acta A Mol.* (2023)122963.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122963>
- [14] H. Li et al., Dual-channel biosensor for Hg<sup>2+</sup> sensing in food using Au@ Ag/graphene-upconversion nanohybrids as metal-enhanced fluorescence and SERS indicators, *Microchem. J.* 154 (2020) 104563.
- [15] H. Yuan, H. Zhou, Y. Zhao, H. Tan, R. Antoine, and S. Zhang, Metal-Organic frameworks encapsulated Ag Nanoparticle-Nanoclusters with enhanced luminescence for simultaneous detection and removal of Chromium (VI), *Microchem. J.* 181 (2022) 107722.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104563>
- [16] O. Bibikova et al., Surface enhanced infrared absorption spectroscopy based on gold nanostars and spherical nanoparticles, *Anal. Chim. Acta.* 990 (2017) 141-149. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.07.045>
- [17] K. Singh, A. J. Pombeiro, I. M. Garazade, Q. Sun, and B. Mohan, Plasmon-enhanced fluorescence sensors for food and environmental samples monitoring, *Microchem. J.* (2024) 109888.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109888>
- [18] M. A. Badshah, N. Y. Koh, A. W. Zia, N. Abbas, Z. Zahra, and M. W. Saleem, Recent developments in plasmonic nanostructures for metal enhanced fluorescence-based biosensing, *Nanomaterials.* 9 (2020) 1749. <https://doi.org/10.3390/nano10091749>
- [19] H. Liu et al., Plasmon-enhanced fluorescence resonance energy transfer in different nanostructures and nanomaterials, *Appl. Mater. Today.* 30 (2023) 101731. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101731>
- [20] J. Kümmerlen, A. Leitner, H. Brunner, F. Aussenegg, and A. Wokaun, Enhanced dye fluorescence over silver island films: analysis of the distance dependence, *Mol. Phys.* 5 (1993) 1031-1046.  
<https://doi.org/10.1080/00268979300102851>
- [21] K. Chang et al., Advances in metal-organic framework-plasmonic metal composites based SERS platforms: Engineering strategies in chemical sensing, practical applications and future perspectives in food safety, *J. Chem. Eng.* 459 (2023) 141539.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141539>
- [22] G. C. Schatz and R. P. Van Duyne, *Electromagnetic mechanism of surface-enhanced spectroscopy*, vol. 1, ed: Wiley: New York, 2002, pp. 759-774.
- [23] J. R. Lombardi, R. L. Birke, T. Lu, and J. Xu, Charge-transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy: Herzberg-Teller contributions, *J. Chem. Phys.* 8 (1986) 4174-4180.  
<https://doi.org/10.1063/1.450037>
- [24] Aroca. R. F, Ross, D. J, Domingo. C. Surface-enhanced infrared spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 11 (2004) 324A-338A. <https://doi.org/10.1366/0003702042475420>
- [25] A. Zandi, M. Amjadi, and T. Hallaj, Plasmon-enhanced fluorimetric and colorimetric dual sensor based on fluorescein/Ag nanoprisms for sensitive determination of mancozeb, *Food Chem.* 369 (2022) 130967.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130967>
- [26] S.-N. Yin, T. Yao, T.-H. Wu, Y. Zhang, and P. Wang, Novel metal nanoparticle-enhanced fluorescence for determination of trace amounts of fluoroquinolone in aqueous solutions, *Talanta.* 174 (2017) 14-20.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.053>
- [27] Q. Wang et al., Semi-sacrificial template growth-assisted self-supporting MOF chip: A versatile and high-performance SERS sensor for food contaminants monitoring, *Sens. Actuators B Chem.* 352 (2022) 131025. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131025>
- [28] H. Kim et al., Au@ ZIF-8 SERS paper for food spoilage detection, *Biosens. Bioelectron.* 179 (2021) 113063. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113063>
- [29] Z. Wang et al., A sensitive method for detecting sodium thiocyanate using AgNPs and MIL-101 (Fe) combined as SERS substrate, *Vib. Spectrosc.* 117 (2021) 103311.  
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2021.103311>
- [30] O. E. Eremina et al., Silver nanoparticle-based SERS sensors for sensitive detection of amyloid-β aggregates in biological fluids, *Talanta.* 266 (2024) 124970.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124970>
- [31] Z. Li et al., Honeycomb-like AgNPs@ TiO<sub>2</sub> array SERS sensor for the quantification of micro/nanoplastics in the environmental water samples, *Talanta.* 266 (2024) 125070.
- [32] Z. Yao et al., Rapid detection of SARS-CoV-2 viral nucleic acids based on surface enhanced infrared absorption spectroscopy, *Nanoscale.* 22 (2021)10133-10142. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125070>
- [33] N. Li, H. Yin, X. Zhuo, B. Yang, X. M. Zhu, and J. Wang, Infrared-Responsive Colloidal Silver Nanorods for Surface-Enhanced Infrared Absorption, *Adv. Opt. Mater.* 17 (2018) 1800436.  
<https://doi.org/10.1002/adom.201800436>