

· 专论与综述 ·

纳米探针用于检测环境中重金属污染物的研究进展*

王金梁¹ 李光明² 缪昭华¹ 成 晶¹ 郭彩欣^{1,Δ}

(1 哈尔滨工业大学 生命科学与技术学院 黑龙江 哈尔滨 150080 2 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要 重金属污染对生态环境和人类健康具有极大的危害,建立灵敏、快捷、高效的重金属检测方法具有非常重要的意义。现有的检测技术依赖大型仪器设备,在检测条件、时间以及成本上都有较高的要求,难以满足当前检测工作的需要。随着纳米技术的飞速发展,各种纳米材料不同于块体材料的优异特性被广泛开发,在化学和生物检测领域已有广泛的应用。本文主要综述了近几年来常用的几种纳米探针在重金属检测应用中的研究进展,并对各种纳米探针的特点及检测原理进行了阐述和总结。这些纳米探针包括半导体荧光量子点、荧光纳米粒子、金纳米颗粒等材料,由于他们独特的荧光特性、吸收特性、表面等离子共振 (SPR) 效应、表面能量转移 (SET) 效应等,在重金属离子检测领域有很大的应用前景。并且根据目前实际环境监测工作的需要,对基于纳米探针的检测手段进行了讨论和展望,旨在为重金属污染物检测研究的发展和进步提供参考。

关键词 重金属检测 纳米探针 量子点 金纳米颗粒 荧光纳米粒子

中图分类号 X171.5, X502 **文献标识码** A **文章编号** 1673-6273 (2012) 22-4365-08

The Progress of Nano-probes for Heavy Metal Contaminants Detection in the Environments*

WANG Jin-liang¹, LI Guang-ming², MIAO Zhao-hua¹, CHENG Jing¹, GUO Cai-xin^{1,Δ}

(1 School of Life Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China;

2 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

ABSTRACT: Heavy metal contaminants are harmful to both ecological environment and human health, so it is important and urgent to establish sensitive, fast and efficient methods for detecting heavy metal. The current detection techniques were established on the basis of large instruments, but the requirements on the detection conditions, time and cost are higher. So it's difficult to meet the needs of heavy metal detection. With the rapid development of nanotechnology, many nano-scaled materials have been widely used in chemical and biological analysis due to their outstanding properties different from the bulk materials. Herein, the developments of several commonly used nano-probes applied in heavy metal detection were reviewed, and the characteristics and detection mechanisms of these nano-probes were summarized. These nano-probes included semiconductor quantum dots, fluorescent nanoparticles, gold nanoparticles etc. They show great application prospects in heavy metal detection because of their unique fluorescent, absorption, surface plasmon resonance (SPR) properties and surface energy transfer (SET) properties. Moreover, these nano-probe-based detection methods are expected in terms of the current environmental monitoring demands, aiming to providing a reference for the development and progress of the heavy metal contaminants detection.

Key words: Heavy metal detection; Nano-probes; Quantum dots; Gold nanoparticles; Fluorescent nanoparticles

Chinese Library Classification (CLC): X171.5, X502 **Document code:** A

Article ID: 1673-6273 (2012)22-4365-08

前言

工业排污作为主要的重金属污染源,其排放量急剧增加,造成各类环境中重金属污染日益加剧已经成为不争的事实^[1]。重金属污染具有多源性、隐蔽性、污染后果严重等特点,且重金属残留不易被降解,而是长期滞留在环境中,并通过食物链的生物放大作用进入人体^[2]。虽然某些重金属是人体必需的微量元素,但如果被大量摄入,超过人体所能耐受的限度后,即可造成严重的生理损害,引发多种疾病,比如上世纪 50 年代发生在日本的水俣病以及后来的骨痛病等^[3]。因此,如何对环境或生物

体系的重金属离子进行快速、灵敏的检测,使人们有效治理重金属污染,远离重金属危害,是亟待解决的问题。

目前虽然有很多检测重金属离子的方法,如原子吸收光谱 (AAS) 法^[4-7]、电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES)^[8-12]、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)^[13-16]、高效液相色谱法^[17-18]、酶抑制法^[19-23]等方法,但这些方法存在一些不足之处: 1) 需要昂贵的大型仪器设备 2) 检测过程较为繁琐 3) 样品需要经过严格复杂的预处理 4) 检测灵敏度低、选择性差 5) 现场快速检测的及时性差 6) 需要经过专门训练的人员来操作。近年来,由于纳米技术的快速发展,纳米探针因其具有优异的特性被广泛应用于

* 基金项目 国家自然科学基金项目 (81101094) 哈尔滨工业大学国家水资源与水环境重点实验室开放课题资助 (ES201003)

作者简介 王金梁 (1987), 男, 硕士研究生, 主要从事水中重金属污染物的检测研究。

电话 1451-86403192, E-mail: daqiangvip1@sina.com

Δ通讯作者 郭彩欣 (1977), 女, 博士, 副教授, 主要从事生物纳米医药及生物传感器研究。E-mail: 163gcx@sina.com

(收稿日期 2012-03-08 接受日期 2012-03-31)

重金属污染物的检测中^[24]。本文主要对目前广泛应用于重金属离子检测的纳米材料进行详细阐述,包括半导体荧光量子点、荧光纳米粒子和金纳米颗粒等。它们主要通过荧光强度变化或肉眼可见的颜色变化来进行高灵敏度的重金属离子检测,同时,结合本实验室的最新研究成果,为研究开发出痕量甚至超痕量的重金属离子现场实时检测技术提供新的方法,并对该研究方向的发展进行了展望。

1 荧光探针用于重金属离子的检测

1.1 量子点荧光探针用于重金属离子的检测

量子点 (Quantum Dots, QDs), 又称半导体纳米晶 (Semiconductor Nanocrystals), 具有荧光强度高、发射峰较窄、抗光漂白性高、发射峰谱可控等优点^[25], 已经在电子学、发光装置和生物分析领域中引起了广泛的兴趣^[26,27]。发展基于量子点的化学检测和生物检测是分析化学领域最引人注目的课题之一^[28-31]。由于量子点的特殊尺寸和结构, 不同功能基团修饰的量子点与某些重金属离子相互作用后, 使其荧光发生变化, 因此可用于重金属离子的检测。以 CdSe 量子点为例, 其检测重金属离子的原理是: 重金属离子与 Cd 离子发生置换, 生成溶解度更小的硒化物, 如 CuSe 和 HgSe, 使从 CdSe 到 CuSe 或 HgSe 的电子-空穴转移的能量水平远快于 CdSe 产生荧光的速度, 所以电子的能量以无辐射方式释放, CdSe 量子点荧光被猝灭。但应用此原理进行重金属离子的检测选择性较差, Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 、 Fe^{3+} 等相互之间会产生干扰^[32]。

有文献报道将量子点表面修饰上不同的基团, 使其只对特定的重金属离子产生荧光变化。如硫代甘油修饰的 CdS 量子点只能

被铜离子和铁离子猝灭^[33]等。有研究发现, L- 半胱氨酸连接的 CdS QD 对锌离子的检测具有较高的选择性, 原因是锌离子作为 "桥" 将量子点连接成网状结构, 增强了量子点的荧光^[34]。同时该研究中还报道 L- 半胱氨酸连接的 CdS QD 荧光也能被银离子所增强。巯基乙烷磺酸基修饰的 CdS 量子点对铜离子有特异响应, 其检测限可达 $0.2 \mu\text{g/L}$, 线性检测范围可以达到 $30 \mu\text{g/L}$, 并且对其他金属离子响应很小, 有较强的抗干扰能力^[35]。

增强量子点的荧光可以提高检测灵敏度, Chan 等人^[36]在玻璃片上组装了银纳米棱柱和连有 16- 巯基十六烷酸的 CdSe 量子点, 这种检测方式应用银纳米棱柱的电场效应和光增强效应, 在将银纳米棱柱和量子点之间的空隙调整至适当的距离时, 原量子点的荧光将被增强, 用于超灵敏、高选择性的铜离子检测, 其检测限为 5 nM 。

由于量子点的表面对过氧化氢很敏感, 一定浓度的过氧化氢可以猝灭量子点的荧光, 而过氧化氢是过氧化酶催化底物的产物, 本课题组将 CdTe 量子点独特的荧光性质与乙醇氧化酶 (AO) 结合, 基于铜离子对乙醇氧化酶的抑制作用, 通过生成 H_2O_2 的量的变化来调控 CdTe 量子点的荧光猝灭程度, 成功的制备出可对 Cu^{2+} 进行超灵敏检测的荧光传感器^[37], 如图 1 所示。此量子点-酶体系对 Cu^{2+} 的检测限可低至 0.176 ng/mL 。并且在干扰离子浓度增至 Cu^{2+} 的 10-100 倍时, 对 AO 的活性都没有明显的抑制, 说明本检测方法具有高度选择性。此外, 我们还应用量子点-酶体传感系对河水中的铜离子进行了实际检测应用, 与应用电感耦合等离子体发射光谱分析法得到的检测结果具有较好的一致性。

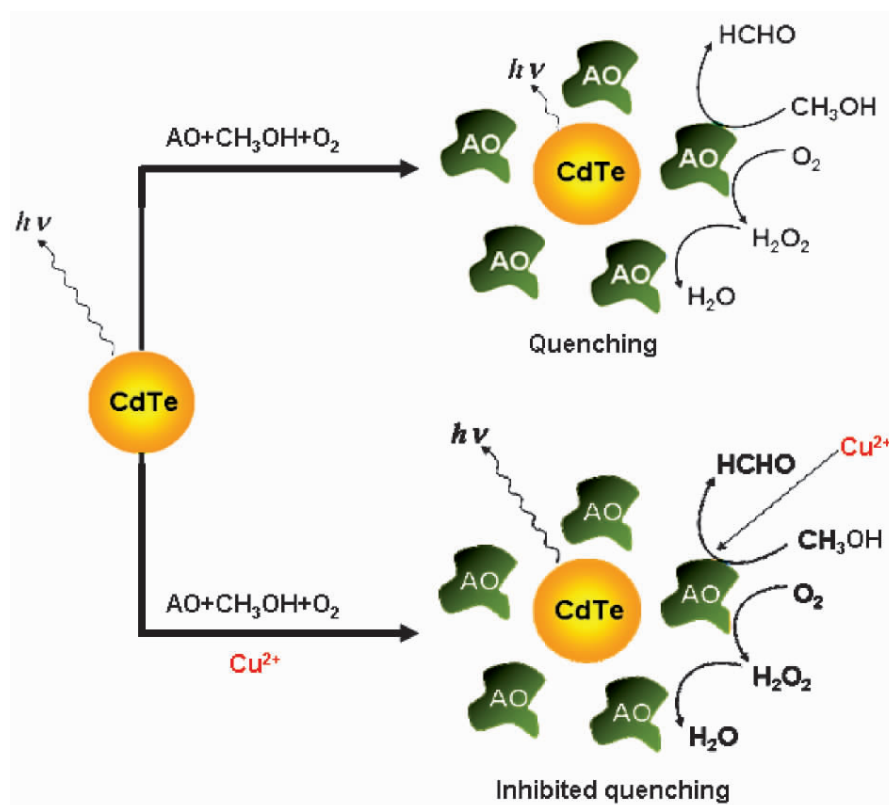


图 1 通过 CdTe QDs 荧光强度反应铜离子对乙醇氧化酶活性的抑制作用

Fig. 1 Schematic representation of the activity of alcohol oxidase by the photoluminescence (PL) intensity of CdTe QDs, and its inhibition by copper ions

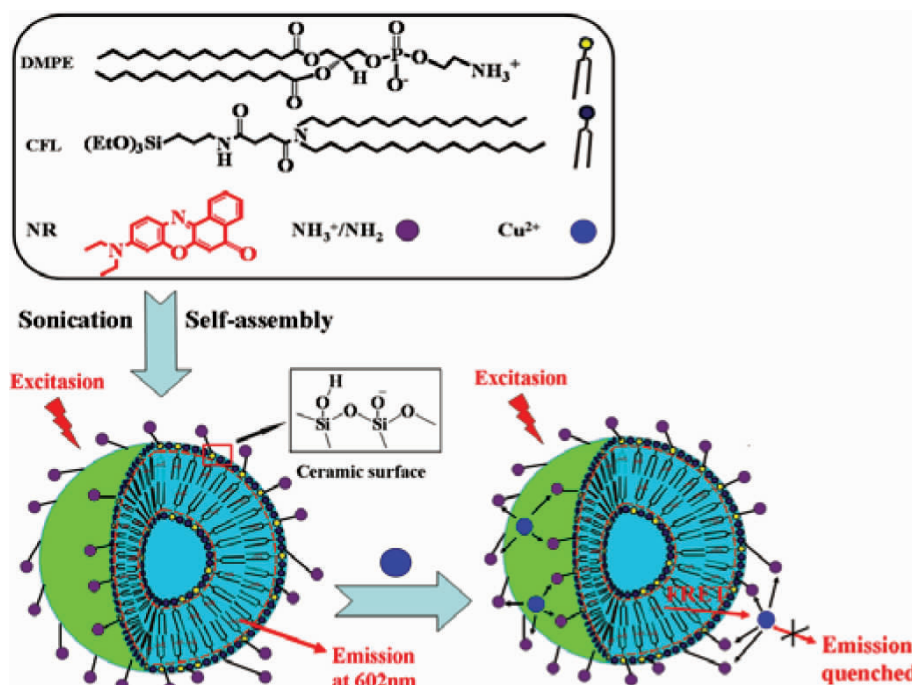


图2 瓷质体包埋尼罗红用于选择性识别铜离子示意图

Fig.2 Schematic illustration for preparation of Nile red-loaded nanohybrid liposomal cerasomes for cupric ion selective recognition

此外, Mu^[40]等人在硅纳米线表面修饰荧光染料 8- 羟基喹啉 -3- 氨基三乙氧基硅烷 - 乙酰胺, 由于此化合物含有三个氨基, 很容易结合金属离子, 并且金属离子结合后荧光被猝灭。这种基于硅纳米线与荧光染料的传感器对铜离子表现出了较强的检测灵敏度。

2 纳米金探针用于重金属离子的检测

由于纳米金具有在可见光区较强的表面等离子共振吸收, 制备简单, 稳定性高以及具有良好的生物相容性等特点, 通常被用于光学纳米传感材料。其表面等离子共振吸收可以通过纳米粒子的大小、形状、聚集、周围环境折射率等调节, 因此任何引起纳米金表面结构、聚集程度或者周围环境折射率变化的因素都可以导致其光谱的改变。而且其表面易通过 Au-S 或 Au-N 键结合或静电吸附作用修饰上多种基团 (如两亲性聚合物、硅烷基、多糖、核酸、蛋白质等)^[41-43], 当重金属离子和修饰后的金纳米颗粒作用之后, 可采用比色法、表面等离子体共振、荧光法等手段来检测。

2.1 比色法

比色法在金纳米粒子中应用较为普遍, 主要通过诱导金纳米粒子的聚集而发生吸收光谱改变, 仅通过肉眼或简单的分析测试方法, 例如紫外可见光谱, 即可实现对重金属离子的快速灵敏检测。Kim^[44]等人在金纳米颗粒表面修饰上 11- 巯基十一烷酸, 使其带上羧基, 可以和二价金属离子如铅、镉、汞离子进行螯合, 金纳米粒子发生聚集, 导致其光谱性质发生变化。加入二价金属强力螯合剂 EDTA 后, 金属离子的作用被解除, 金纳米粒子又逐渐恢复原来的状态。但是这种检测方法在选择性方面有所欠缺。

Huang^[45]等人将鞣酸 (GA) 基团连接到金纳米粒子表面, 形成 GA-AuNPs, 由于 Pb^{2+} 可以与鞣酸基团中的酚羟基进行多价配位, 而一般的金属离子不具有如此多的配位数, 因此通过 Pb^{2+} 介导的聚集, 使 GA-AuNPs 可以特异性的检测 Pb^{2+} , 而通过改变 pH 来调节 GA-AuNPs 的粒径大小和分布, 并在 $NaClO_4$ 的调节下, 使粒子间的静电排斥力降低, 优化条件之后实现了对铅离子的高灵敏度检测。检测限可达 10 nM, 检测范围达到 10-1000 nM。

Jiang^[46]等人最近采用终端为季铵盐基团, 头部为巯基的分子修饰纳米金颗粒, 当存在 Hg^{2+} 时, 由于 SH 与 Hg^{2+} 之间强大的结合作用, 保护基团脱落, 金纳米颗粒聚集, 从而可以对 Hg^{2+} 进行检测。此方法只能在酸性溶液中进行检测, 因为季铵盐基团保护的金纳米颗粒在碱性溶液中不能稳定分散。

在最近的研究中, Fang^[47]等人一改传统的金纳米粒子聚集方法, 应用一种腐蚀金纳米粒子的方法来检测溶液中的重金属铜离子。他们利用过氧化氢在硫氰酸根 (SCN^-) 存在时可以氧化腐蚀金纳米粒子, 形成 $AuSCN$, 使其颜色由红色渐渐变浅褪色。而在碱性条件下, $Cu(NH_3)_6^{2+}$ 可以分解过氧化氢, 进而达到保护金纳米粒子不被腐蚀的作用, 保持原有颜色。这种方法可以在视觉上对溶液中是否有铜离子作出判断, 且视觉可辨至 $0.05 \mu M Cu^{2+}$, 比其它聚集方法的可辨浓度更低, 同时也可以通过对紫外 - 可见吸收光谱进行定量的检测。

分子生物学技术的快速发展为利用生物大分子 (蛋白质、DNA 等) 的特异性检测各种靶物质提供了有利条件。例如有研究发现 Hg^{2+} 能引导 DNA 中碱基 T 的配对, 形成稳定的 T- Hg^{2+} -T 结构^[48]。利用此原理可以设计出基于核酸纳米探针的比色检测法。Liu^[49]等人利用静电吸引力把 ssDNA 吸附到纳米金

颗粒表面,因 DNA 分子之间的静电排斥作用,纳米金处于分散状态,溶液为红色。当加入 Hg^{2+} 后,由于 T- Hg^{2+} -T 结构的形成,导致 poly-T33 ssDNA 变成折叠结构,降低了金表面电荷,导致纳米金颗粒聚集,溶液变成蓝紫色,检测限最低可达 25 nM。为了提高检测灵敏度, Li^[50] 等对上述方法进行了改进,他们通过减少 ssDNA 序列中 T 碱基的个数,来降低形成 T- Hg^{2+} -T 结构时所需的 Hg^{2+} 浓度,这样在含有很少 Hg^{2+} 时就能使金纳米颗粒表面的 ssDNA 形成折叠结构,提高了灵敏度,检测限也降低到 10 nM。

2001 年 Sharpless^[51] 等人提出了点击化学 (Click Chemistry) 的概念,它主要是通过小单元的拼接来快速完成各种化学合成反应。其典型的代表反应是铜催化的叠氮-炔基环加成反应 (Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition)。点击化学在生物药物材料的开发和应用、环境保护等的方面都有着较为广泛的应用,由于其反应快速、变化明显,目前已成为诸多领域的研

究热点之一。

Jiang^[52] 课题组利用典型的点击化学反应,巧妙地检测铜离子进行了可视化的检测,该方法将连有巯基基团的金纳米粒子分别修饰上叠氮化物和炔烃化物,且修饰上两种基团后的金纳米粒子分散性良好且稳定。当将 Cu^{2+} 和抗坏血酸钠同时加入到两种金纳米粒子的溶液中时, Cu^{2+} 被抗坏血酸钠还原为 Cu^+ , 而后者则能够作为叠氮基和炔基进行环加成反应的催化剂,使金纳米粒子发生聚集,原本酒红色的金纳米粒子溶液逐渐变浅并立即有聚集的沉淀物出现,并在 24 小时后溶液变为无色。如图 3 所示,这种变化可以不借助任何仪器而直接观察到,可见的检测限能达到 50 μM , 这种可视化的检测方法对铜离子的检测提供了便利。在此基础上, Chen^[53] 也应用此方法进行铜离子的检测,他们在还原 Cu^{2+} 成 Cu^+ 的方法上进行了改进,通过电极的还原作用,快速的产生 Cu^+ , 大大节省了反应时间,并且视觉检测限达到了 1 nM, 提高了检测的灵敏度。

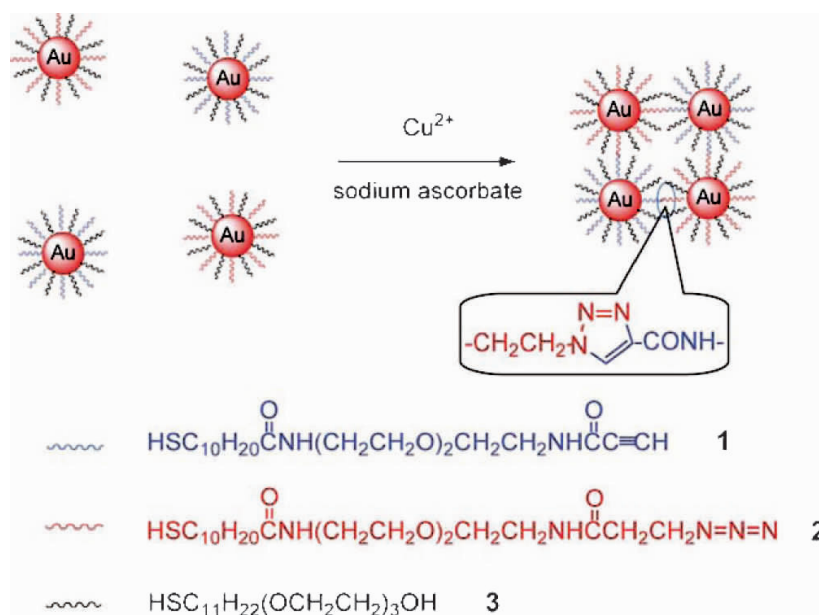


图 3 应用修饰有叠氮基团和炔烃化物的两种金纳米粒子通过点击化学的方法进行 Cu^{2+} 的检测原理

Fig. 3 The detection of Cu^{2+} ions using click chemistry between two types of gold NPs, each modified with thiols terminated in an alkyne (1) or an azide (2) functional group

2.2 表面等离子共振 (Surface Plasmon Resonance, SPR) 法

SPR 是研究分子间相互作用的一种非常重要的方法,其在化学检测、免疫分析中都有很重要的应用。SPR 角随表面折射率的变化而变化,而折射率的变化又和结合在金属表面的分子质量成正比。因此可以通过获取反应过程中 SPR 角的动态变化,得到分子之间相互作用的特异性信号。Kang^[54] 等人在 SPR 金膜表面先修饰 2-氨基乙硫醇,采用 NaOH 处理使 $-\text{NH}_3^+$ 转变成 $-\text{NH}_2$, 因此 Cu^{2+} 可以吸附在金膜表面,改变了 SPR 的共振角。当采用 HCl 处理后, $-\text{NH}_2$ 又回到 $-\text{NH}_3^+$, Cu^{2+} 脱落,传感器可以重复使用。

Wing^[55] 等人在金膜上以戊二醛的乙酸溶液为交联剂,通过旋转涂布方法在金膜上均匀交联上壳聚糖薄层制作成光学传感器,通过 SPR 原理可以测得共振角的大小直接随溶液中重金属离子浓度 (0.5-100 ppm) 而成比例的改变,以此实现了对

Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的检测。

除此以外, Wang^[56] 等人制备出一种金纳米粒子增强 SPR 效应的汞离子检测方法,他们通过金硫键将汞离子特异识别寡核苷酸序列 (MSO) 连接到金膜表面,这种 MSO 序列可以与修饰有互补 DNA 序列的金纳米粒子连接,以增强金膜的 SPR 效应。但是在汞离子存在的条件下, MSO 与汞离子形成 T- Hg^{2+} -T 的结构,而不能与金纳米粒子结合,改变了 SPR 的响应,以此高灵敏高特异性的检测溶液中的汞离子。

2.3 表面能量转移 (surface energy transfer, SET) 法

荧光共振能量转移 (FRET) 是供体分子的激发能通过非辐射转移形式传递给邻近受体分子的过程,它的推动力是供体和受体荧光分子之间的偶极-偶极相互作用^[57]。表面能量转移 (SET) 是指能量由荧光染料转移到金属表面的过程,与 FRET 不同的是,它不是偶极-偶极作用,而是偶极与金属表面的作

用。目前,很多研究者认为基于金的能量转移属于 SET 机制^[58]。理论研究表明,纳米金的猝灭能力取决于它们的大小、形状、与荧光染料距离、光谱重叠和偶极方向。但是有关猝灭的具体机制还不清楚^[59]。在 SET 中,能量转移距离几乎是 FRET 中距离的两倍。另外,同一纳米金可以猝灭不同激发荧光的染料,从可见区到近红外区^[60]。

Li^[61]等人采用含吡啶的荧光基团来修饰金纳米颗粒,在加入铜离子前,由于 SET 效应,荧光基团的荧光被猝灭。当铜离子加入后,由于铜离子与吡啶基更强的配位能力,金纳米颗粒被替换下来,荧光染料的荧光被恢复。

Huang 和 Chang 等人^[62]也基于罗丹明 B 与金纳米粒子之间的 SET 原理,开发了一种开关式的特异性检测汞离子的探针。当罗丹明 B 分子吸附在金纳米粒子表面时,罗丹明 B 的荧光被猝灭。但是如果环境中存在汞离子,汞离子会被金纳米粒子表面的柠檬酸还原为汞原子而取代罗丹明 B 的位置,使罗丹明 B 脱离金纳米粒子,荧光恢复,强度可达之前的 400 倍,加入汞离子前后就如开关一样,将罗丹明 B 的荧光打开。如图 4 所示。该方法的独特之处在于,在修饰有半胱氨酸或巯基丙酸的金纳米颗粒溶液中加入一种螯合剂,2,6-吡啶二羧酸 (PDCA),可以特异性的检测汞离子,检测限可达 2.0 ppb。

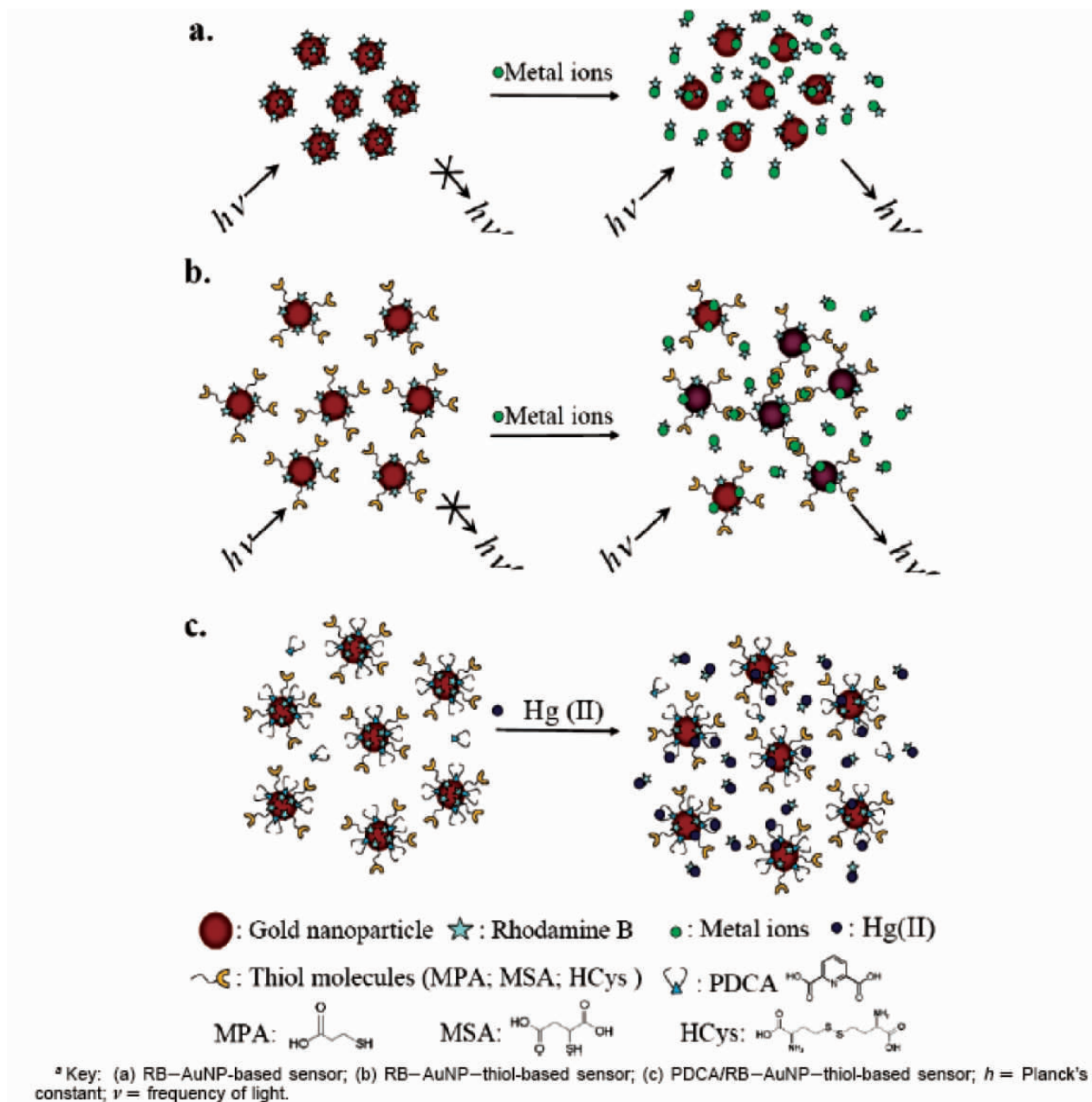


图 4 基于 RB 与 AuNPs 之间表面能量转移来检测 Hg^{2+} 的示意图

Fig. 4 Schematic Representations of Hg^{2+} Nanosensors That Operate on the Basis of Modulation of the SET between RB and AuNPs

在此之后,Pyne^[63]小组也对不同基团修饰的金纳米粒子结合荧光染料罗丹明 6G 所制备出不同的 SET 纳米探针,并对修饰巯基丙酸和柠檬酸的两种探针进行了汞离子检测的比较,发

现由于修饰有柠檬酸的金纳米粒子更容易被汞离子接近并形成汞壳,因而加入汞离子后罗丹明 6G 的荧光恢复率更高,其检测限达到 2.0 ppt。

2.4 金纳米棒作为重金属离子检测的探针

金纳米棒与金纳米颗粒相比,具有横向和纵向两个等离子共振吸收峰,其纵向吸收峰可以通过调节其长径比而调控。金纳米棒具有很强的光热效应和成像能力,已经广泛应用于光热治疗、药物释放及医学成像等领域^[64-66]。不仅如此,金纳米棒也用于环境监测方面,Rex^[67]等人利用金和汞之间发生的汞齐化过程而改变金纳米棒的形态,引起其纵向吸收峰发生变化,从而进行重金属 Hg^{2+} 的检测,该方法的检测限高达 $6.6 \times 10^{-13} \text{ g/L}$ 。

最近,Ping^[68]课题组应用半胱氨酸修饰的金纳米棒 Cys-AuNR 检测溶液中的 Cu^{2+} ,该法通过形成 Cys-Cu-Cys 稳定的复合体而介导金纳米棒的聚集,导致溶液颜色由蓝绿色变为灰黑色,通过优化 pH、半胱氨酸浓度等条件,可以得到一个较广的线性范围 $1-100 \mu\text{M}$,检测限达到 $0.34 \mu\text{M}$,并且具有较强的选择性,对实际水样品的检测准确度很高。

2.5 其他基于纳米金的重金属离子检测方法

据报道,小尺寸的金纳米颗粒(金量子点)能够发射很强的荧光信号,信号强度和发射峰位置与尺寸密切相关。Huang 和 Chai 等人^[69,70]采用金量子点,根据其荧光强度变化来检测重金属离子,并且可以通过加入 2,6-吡啶二羧酸螯合剂,对 Hg^{2+} 进行专一性检测。

Toma^[71]等人发现三巯基三嗪修饰的金纳米颗粒有很强的表面增强拉曼光谱(SERS)效应,SERS 对 Hg^{2+} 和 Cd^{2+} 很敏感,采用 SERS 可以对这两种重金属离子进行定量检测。

除此之外,应用银染法^[72]、金纳米粒子电池作用下与染料发生的表面能量转移法^[73]、金纳米粒子-石墨烯的荧光开关法^[74] 等对 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 进行快速超灵敏的检测也有报道,纳米金在重金属离子检测方面表现出了很大的应用前景。

3 未来展望

重金属对人体健康危害严重,是水环境监测的重要指标。纳米技术的飞速发展和纳米探针优异的光学性质、化学活性和生物相容性,在重金属监测领域得到了广泛的应用。基于荧光量子点、荧光纳米粒子、金纳米颗粒、金纳米棒等纳米探针检测重金属离子具有高灵敏度、高选择性、成本低、设备简单等优点。有望解决因不能在野外使用大型仪器而不能迅速、准确的对重金属离子实现检测的难题,并为开发更加微型化和自动化的传感器提供了新的思路。但采用这些纳米探针也存在一些问题,比如纳米金颗粒保存时间过短,易受溶液 pH 值和离子强度的影响。荧光纳米粒子量子点稳定性较差,毒性较大,大量使用可能会对环境造成二次污染。因此需开发新型标记纳米粒子,从而拓展纳米探针的应用范围。

目前的检测方法多处于实验室研究阶段,真正应用到生产环境中还面临着很多挑战。对于生物样本中的痕量或超痕量重金属污染物监测,还需克服生物体内部的复杂环境的干扰。根据以往的研究来看,多种检测分析手段联用将为提高检测精度、简化检测程序、开发新方法提供有效的途径。未来重金属检测的发展趋势应该是发展各种微型化和自动化的传感器,制作类似 pH 试纸这样廉价、简便的微型传感器,以便可广泛的应用于家庭日常生活中。

参考文献 (References)

- [1] 刁维萍,倪吾钟,倪天华,等. 水环境重金属污染的现状及其评价[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11 (3): 1-5
Diao Wei-ping, Ni Wu-zhong, Ni Tian-hua, et al. The existing status and evaluation of heavy metal pollution in water environment [J]. Guangdong Trace Elements Science, 2004, 11(3): 1-5
- [2] McRae R, Bagchi P, Sumalekshmy S, et al. In situ imaging of metals in cells and tissues [J]. Chem Rev, 2009, 109 (10): 4780-4827
- [3] 杨居荣,薛纪渝,夸田共之. 日本公害病发源地的今天 [J]. 农业环境保护, 1999, 18 (6): 268-271
Yang Ju-rong, Xue Ji-yu, Kua TGZ. Today of original region of public nuisance disease in Japan [J]. Agro-environmental Protection, 1999, 18 (6): 268-271
- [4] Mika P, Veijo S, Timo J. Detection of copper in water using on-line plasma-excited atomic absorption spectroscopy (AAS)[J]. Appl Spectrosc, 2011, 65 (6): 678-683
- [5] Uluozlu OD, Tuzen M, Mendil D, et al. Determination of As (III) and As(V) species in some natural water and food samples by solid-phase extraction on streptococcus pyogenes immobilized on sephabeads SP 70 and hydride generation atomic absorption spectrometry [J]. Food Chem Toxicol, 2010, 48 (5): 1393-1398
- [6] Sánchez-Moreno RA, Gismera MJ, Sevilla MT, et al. Direct and rapid determination of ultratrace heavy metals in solid plant materials by ET-AAS ultrasonic-assisted slurry sampling [J]. Phytochem Anal, 2010, 21 (4): 340-347
- [7] Tariba B, Pizent A, Kljakovic-gaspic TB, et al. Determination of lead in croatian wines by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Arh Hig Rada Toksikol, 2011, 62 (1): 25-31
- [8] Boukraa Y, Barkat D, Benabdellah T, et al. Liquid-liquid extraction of Cu(II), Co(II) and Ni(II) with salicylideneaniline from sulphate media [J]. Phys Chem Liq, 2006, 44 (6): 693-700
- [9] Saracoglu S, Soylak M, Peker DSK, et al. A pre-concentration procedure using coprecipitation for determination of lead and iron in several samples using flame atomic absorption spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2006, 575 (1): 133-137
- [10] Tokman N, Akman S. Determination of bismuth and cadmium after solid-phase extraction with chromosorb-107 in a syringe [J]. Anal Chim Acta, 2004, 519 (1): 87-91
- [11] Feist B, Mikula B, Pytlakowska K, et al. Preconcentration via ion associated complexes combined with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for determination of heavy metals [J]. Talanta, 2012, 88: 391-395
- [12] Sereshti H, Khojeh V, Karimi M, et al. Ligandless-ultrasound-assisted emulsification-microextraction combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for simultaneous determination of heavy metals in water samples [J]. Anal Methods, 2012, 4 (1): 236-241
- [13] Zoorob GK, McKiernan JW, Caruso JA. ICP-MS for elemental speciation studies [J]. Mikrochim Acta, 1998, 128 (3-4): 145-168
- [14] Caruso JA, Klaue B, Michalke B, et al. Group assessment: elemental speciation [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2003, 56 (1): 32-44
- [15] Shih TT, Tseng WY, Tsai KH, et al. Online coupling of ultraviolet titanium dioxide film reactor with poly (methyl methacrylate) solid phase extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry for

- speciation of trace heavy metals in freshwater [J]. *Microchem J*, 2011, 99 (2): 260-266
- [16] Trujillo IS, Alonso EV, Torres AG, et al. Development of a solid phase extraction method for the multielement determination of trace metals in natural waters including sea-water by FI-ICP-MS [J]. *Microchem J*, 2012, 101: 87-94
- [17] Nolan EM, Lippard SJ. Tools and tactics for the optical detection of mercuric Ion [J]. *Chem Rev*, 2008, 108 (9): 3443-3480
- [18] Liu L, Lam YW, Wong WY. Complexation of 4,4'-di (tert-butyl)-5-ethynyl-2, 2'-bithiazole with mercury (II) ion: Synthesis, structures and analytical applications [J]. *J Organomet Chem*, 2006, 691 (6): 1092-1110
- [19] 华银峰, 陆贻通. 脲酶抑制法检测环境样品中重金属离子研究 [J]. *上海环境科学*, 2003, 22 (12): 941-942
Hua Yin-feng, Lu Yi-tong. Urease inhibition method for heavy metal ions detection in environmental samples [J]. *Shanghai Environmental Science*, 2003, 22 (12): 941-942
- [20] Shyuan LK, Heng LY, Ahmad M, et al. Evaluation of pesticide and heavy metal toxicity using immobilized enzyme alkaline phosphatase with an electrochemical biosensor [J]. *Asian J Biochem*, 2008, 3 (6): 359-365
- [21] Ghica ME, Brett CMA. Glucose oxidase inhibition in poly (neutral red) mediated enzyme biosensors for heavy metal determination [J]. *Microchim Acta*, 2008, 163 (3-4): 185-193
- [22] Frago A, Ortiz M, Sanroma B, et al. Multilayered catalytic biosensor self-assembled on cyclodextrin-modified surfaces [J]. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 2011, 69 (3-4): 355-360
- [23] Chen C, Xie QJ, Wang LH, et al. Experimental platform to study heavy metal ion-enzyme interactions and amperometric inhibitive assay of Ag⁺ based on solution state and immobilized glucose oxidase [J]. *Anal Chem*, 2011, 83 (7): 2660-2666
- [24] Zhang LD, Fang M. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement [J]. *Nano Today*, 2010, 5 (2): 128-142
- [25] Pinaud F, Michalet X, Bentolila LA, et al. Advances in fluorescence imaging with quantum dot bio-probes [J]. *Biomaterials*, 2006, 27 (9): 1679-1687
- [26] Nazzle A Y, Qu L H, Peng X G, et al. Photoactivated CdSe nanocrystals as nanosensors for gases [J]. *Nano Lett*, 2003, 3(6): 819-822
- [27] Goldman E R, Anderson G P, Tran P T, et al. Conjugation of luminescent quantum dots with antibodies using an engineered adaptor protein to provide new reagents for fluoroimmunoassays [J]. *Anal Chem*, 2002, 74 (4): 841-847
- [28] Brus L. Quantum crystallites and nonlinear optics [J]. *Appl Phys A: Mater Sci Process*, 1991, 53 (6): 465-474
- [29] Nirmal M, Brus L. Luminescence photophysics in semiconductor nanocrystals [J]. *Acc Chem Res*, 1999, 32 (5): 407-414
- [30] Grieve K, Mulvaney P, Grieser F. Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles quantum dots [J]. *Curr Opin Colloid In*, 2000, 5 (1): 168-172
- [31] Costa-Fernandez J M, Pereiro R, Sanz-Medel A. The use of luminescent quantum dots for optical sensing [J]. *Trends Anal Chem*, 2006, 25 (3): 207-218
- [32] Xie HY, Liang JG, Zhang ZL. Luminescent CdSe-ZnS quantum dots as selective Cu²⁺ probe [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2004, 60 (11): 2527-2530
- [33] Chen YF, Rosenzweig Z. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes [J]. *Anal Chem*, 2002, 74(19): 5132-5138
- [34] Chen JL, Zhu CQ. Functionalized cadmium sulfide quantum dots as fluorescence probe for silver ion determination [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 546 (2): 147-153
- [35] Fernandez-Argüelles MT, Jin WJ, Jos'e M. Costa-Fernandez, Surface-modified CdSe quantum dots for the sensitive and selective determination of Cu (II) in aqueous solutions by luminescent measurements [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 549(1-2): 20-25
- [36] Chan YH, Chen JX, Liu QS, et al. Ultrasensitive copper (II) detection using plasmon-enhanced and photo-brightened luminescence of CdSe quantum dots [J]. *Anal Chem*, 2010, 82 (9): 3671-3678
- [37] Guo CX, Wang JL, Dai ZF, et al. Determination of trace copper ions with ultrahigh sensitivity and selectivity utilizing CdTe quantum dots coupled with enzyme inhibition. *Biosens Bioelectron*, 2012, .DOI: 10.1016/j.bios.2012.03.040
- [38] Chen J, Zeng F, Wu SZ, et al. A facile approach for cupric ion detection in aqueous media using polyethyleneimine/PMMA core-shell fluorescent nanoparticles [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20 (36): 365502
- [39] Yue XL, Guo CX, Jing YM, et al. Free-standing liposomal nanohybrid cerasomes as ideal materials for cupric ions sensing [J]. *Analyst*, 2012, 137 (9): 2027-2031
- [40] Mu LX, Shi WS, Chang JC, et al. Silicon nanowires-based fluorescence sensor for Cu (II) [J]. *Nano Lett*, 2008, 8 (1): 104-109
- [41] Portakal O. Bioassays and nanoparticles [J]. *Turk J Biochem*, 2008, 33 (1): 35-38
- [42] Wilson R. The use of gold nanoparticles in diagnostics and detection [J]. *Chem Soc Rev*, 2008, 37 (9): 2028-2045
- [43] Rosi NL, Mirkin CA. Nanostructures in biodiagnostics [J]. *Chem Rev*, 2005, 105 (4): 1547-1562
- [44] Kim YJ, Johnson RC, Hupp JT. Gold nanoparticle-based sensing of "spectroscopically silent" heavy metal ions [J]. *Nano Lett*, 2001, 1 (4): 165-167
- [45] Huang KW, Yu CJ, Tseng WL. Sensitivity enhancement in the colorimetric detection of lead (II) ion using gallic acid-capped gold nanoparticles: Improving size distribution and minimizing interparticle repulsion [J]. *Biosens Bioelectron*, 2010, 25 (5): 984-989
- [46] Liu DB, Qu WS, Chen WW, et al. Highly sensitive colorimetric detection of mercury (II) in aqueous media by quaternary ammonium group-capped gold nanoparticles at room temperature [J]. *Anal Chem*, 2010, 82 (23): 9606-9610
- [47] Fang YM, Song J, Chen JS, et al. Gold nanoparticles for highly sensitive and selective copper ions sensing-old materials with new tricks [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21 (22): 7898-7900
- [48] Mansy S, Tobias RS. Heavy metal-nucleotide reactions IV. nature of reaction between mercury (ii) and uridine or thymidine-vibrational spectroscopic studies on binding to N(3), C(4)=O, and C(5) of uracil base [J]. *Inor Chem*, 1975, 14 (2): 287-291
- [49] Liu CW, Hsieh YT, Huang CC, et al. Detection of mercury (II) based on Hg²⁺-DNA complexes inducing the aggregation of gold nanoparticles [J]. *Chem Commun*, 2008, 44 (19): 2242-2244
- [50] Li D, Wiekowska A, Willner I. Optical analysis of Hg²⁺ ions by oligonucleotide-gold-nanoparticle hybrids and DNA-based machines [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47 (21): 3927-3931
- [51] Kolb HC, Finn MG, Sharpless KB. Click chemistry: diverse chemical

- function from a few good reactions [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40 (11): 2004-2021
- [52] Zhou Y, Wang SX, Jiang XY, et al. Visual detection of copper (II) by azide- and alkyne-functionalized gold nanoparticles using click chemistry [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 120 (39):7564-7566
- [53] Lin ZY, Gao S, Lin J, et al. Visual detection of copper (II) based on the aggregation of gold nano-particles via click chemistry [J]. *Anal Methods*, 2012, 4 (3): 612-615
- [54] Kang T, Hong S, Moon J, et al. Fabrication of reusable sensor for detection of Cu^{2+} in an aqueous solution using a self-assembled monolayer with surface plasmon resonance spectroscopy [J]. *Chem Commun*, 2005, 29: 3721-3723
- [55] Wing FY, Mat YWM, Azah YN. Surface plasmon resonance optical sensor for detection of essential heavy metal ions with potential for toxicity: copper, zinc and manganese ions [J]. *Sensor Lett*, 2011, 9 (5): 1704-1711
- [56] Wang L, Li T, Du Y, et al. Au NPs-enhanced surface plasmon resonance for sensitive detection of mercury (II) ions [J]. *Biosens Bioelectron*, 2010, 25 (12): 2622-2626
- [57] He XR, Liu HB, Li YL, et al. Gold nanoparticle-based fluorometric and colorimetric sensing of copper (II) ions [J]. *Adv Mater*, 2005, 17 (23): 2811-2815
- [58] Medintz IL, Mattoussi HQ. Quantum dot-based resonance energy transfer and its growing application in biology [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11 (1): 17-45
- [59] Ling JA, Huang CZ. Energy transfer with gold nanoparticles for analytical applications in the fields of biochemical and pharmaceutical sciences [J]. *Analytical Methods*, 2010, 2 (10): 1439-1447
- [60] Algar WR, Massey M, Krull UJ. The application of quantum dots, gold nanoparticles and molecular switches to optical nucleic-acid diagnostics [J]. *Trends Anal Chem*, 2009, 28 (3): 292-306
- [61] Radwan SH, Azzazy HM. Gold nanoparticles for molecular diagnostics [J]. *Expert Rev Mol Diagn*, 2009, 9 (5): 511-524
- [62] Huang CC, Chang HT. Selective Gold-nanoparticle-based "turn-on" fluorescent sensors for detection of mercury (II) in aqueous solution [J]. *Anal Chem*, 2006, 78 (24): 8332-8338
- [63] Pyne S, Sahoo GP, Bhui DK, et al. FRET based ultra sensor for detection of Hg (II) in water: a comparative study using citrate and mercapto propanoic acid as stabilizer of AuNPs [J]. *Sens Actuators B*, 2011, 160 (1): 1141-1148
- [64] Xing HY, Bu WB, Zhang SJ, et al. Multifunctional nanoprobes for upconversion fluorescence, MR and CT trimodal imaging [J]. *Biomaterials*, 2012, 33 (4): 1079-1089
- [65] Ke HT, Wang JR, Dai ZF, et al. Gold nanoshelled microcapsules: a theranostic agent for ultrasound contrast imaging and photothermal therapy [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(13): 3017-3021
- [66] Ke HT, Wang JR, Dai ZF, et al. Bifunctional gold nanorod-loaded polymeric microcapsules for both contrast-enhanced ultrasound imaging and photothermal therapy [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21 (15): 5561-5564
- [67] Rex M, Hernandez FE, Campiglia AD. Pushing the limits of mercury sensors with gold nanorods [J]. *Anal Chem*, 2006, 78 (2): 445-451
- [68] Liu JM, Wang HF, Yan XP. A gold nanorod based colorimetric probe for the rapid and selective detection of Cu^{2+} ions [J]. *Analyst*, 2011, 136 (19): 3904-3910
- [69] Huang CC, Yang Z, Lee KH, et al. Synthesis of highly fluorescent gold nanoparticles for sensing mercury (II) [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46 (36): 6824-6828
- [70] Chai F, Wang TT, Li L, et al. Fluorescent gold nanoprobes for the sensitive and selective detection for Hg^{2+} [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2010, 5 (11):1856-1860
- [71] Zamarion VM, Timm RA, Araki K, et al. Ultrasensitive SERS nanoprobes for hazardous metal ions based on trimercaptotriazine-modified gold nanoparticles [J]. *Inorg Chem*, 2008, 47 (8): 2934-2936
- [72] Lou TT, Chen LX, Chen ZP, et al. Colorimetric detection of trace copper ions based on catalytic leaching of silver-coated gold nanoparticles [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3 (11): 4215-4220
- [73] Darbha GK, Ray A, Ray PC. Gold nanoparticle-based miniaturized nanomaterial surface energy transfer probe for rapid and ultrasensitive detection of mercury in soil, water, and fish [J]. *ACS Nano*, 2007, 1 (3): 208-214
- [74] Fu XL, Lou TT, Chen ZP, et al. "Turn-on" fluorescence detection of lead ions based on accelerated leaching of gold nanoparticles on the surface of graphene [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4 (2): 1080-1086

(上接第 4375 页)

- [19] Straznicka M, Follette DM, Eisner MD, et al. Aggressive management of lung donors classified as unacceptable: excellent recipient survival one year after transplantation [J]. *J Thorac Cardio-vasc Surg*, 2002, 124(2):250-258
- [20] Pierre AF, Sekine Y, Hutcheon MA, et al. Marginal donor lungs: a reassessment [J]. *J Thorac Cardiovasc Surg*, 2002, 123(3):421-427
- [21] Salim A VP, Velmahos GC, Sava J, et al. The role of thyroid hormone administration in potential organ donors [J]. *Arch Surg*, 2001, 136: 1377-1380
- [22] Novitzky D CD, Rosendale JD, Kauffman HM, et al. Hormonal therapy of the brain-dead organ donor: experimental and clinical studies [J]. *Transplantation*, 2006, 82: 1396-1401
- [23] Salim A, Martin M, Brown C, et al. Using thyroid hormone in brain-dead donors to maximize the number of organs available for transplantation [J]. *Clin Transplant*, 2007, 21(3):405-409
- [24] Venkateswaran R, Patchell V, Wilson I, et al. Early donor management increases the retrieval rate of lungs for transplantation [J]. *Ann Thorac Surg*, 2008, 85:278-286
- [25] Zhou H, Liu J, Pan P, et al. Carbon monoxide inhalation decreased lung injury via anti-inflammatory and anti-apoptotic effects in brain death rats [J]. *Exp Biol Med* (Maywood), 2010, 235:1236-1243
- [26] Avlonitis VS, Wigfield CH, Kirby JA, et al. Treatment of the brain-dead lung donor with aprotinin and nitric oxide [J]. *J Heart Lung Transplant*, 2010, 29:1177-1184
- [27] 王娟, 周华成, 薄玉龙, 等. 胆绿素对脑死亡致大鼠肺损伤的影响. *中华麻醉学杂志*, 2010, 30(5):615-618
- Wang J, Zhou HC, Bo YL, et al. Effects of exogenous biliverdin on lung injury induced by brain death in rats [J]. *Chinese Journal of Anesthesiology*, 2010, 30(5):615-618