

文章编号: 0254 - 5357(2012)05 - 0757 - 10

## 纳米金银材料在比色检测汞中的应用

李红红<sup>1,2,3</sup>, 陈兴国<sup>1,2,3</sup>

1. 兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 兰州大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730000;
3. 甘肃省有色金属化学与资源利用重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 汞具有生物富集性和剧毒性, 对人体健康和环境产生严重的危害和影响, 因此开发准确测定样品中微量汞的方法具有重要的实际意义。原子光谱法、电感耦合等离子体质谱法、电化学分析法、分光光度法等测定Hg(II)的传统方法, 由于存在样品预处理过程复杂、仪器昂贵、分析周期长等问题, 难以满足实际分析的需求, 而比色法作为快速检测Hg(II)的一种有效方法虽然得到了广泛的应用, 但其灵敏度和选择性仍很难满足复杂基体中微量Hg(II)的测定要求。纳米金银材料由于具有独特的表面等离子体共振效应, Hg(II)可引起纳米金银溶液发生团聚或氧化还原反应导致溶液颜色发生改变, 基于此近年来纳米金银材料在比色测定Hg(II)中的应用受到了高度关注, 所建立的新方法已成功用于实际样品中微量及痕量Hg(II)的测定; 但检测的样品主要是水样, 用于测定其他的样品干扰较大。本文综述了近年来纳米金银比色检测Hg(II)的原理及研究进展, 指出建立简单、快速、高灵敏度、高选择性、可用于复杂样品体系中Hg(II)的比色检测新方法是该领域今后的主要发展方向。

**关键词:** 纳米金; 纳米银; 比色; 汞(II)

**中图分类号:** TB383; O655.2      **文献标识码:** A

## The Application of Au-Ag Nanomaterials in the Colorimetric Detection of Mercury

LI Hong-hong<sup>1,2,3</sup>, CHEN Xing-guo<sup>1,2,3</sup>

1. State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)
3. Key Laboratory of Nonferrous Metal Chemistry and Resources Utilization of Gansu Province, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** It is very important to develop accurate methods for the determination of trace mercury due to its extremely hazardous and bioconcentration effect on human health and the environment. The conventional detection methods for Hg(II), such as Atomic Spectrometry, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Electrochemical Analysis and Spectrophotometry, require complex sample preparation, expensive instruments, and lengthy analysis, which cannot meet the needs of the actual analysis. The colorimetric method has been widely applied for detecting Hg(II), but the sensitivity and selectivity are still difficult to measure trace Hg(II) in a

**收稿日期:** 2012 - 06 - 11; **接受日期:** 2012 - 06 - 12

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(21075056); 国家环保公益性行业科研专项(200909084)

**作者简介:** 李红红, 硕士研究生, 分析化学专业。E-mail: lihh2009@lzu.edu.cn。

**通讯作者:** 陈兴国, 教授, 博士生导师, 主要从事毛细管电泳、纳米材料在分析化学中的应用、药物与蛋白相互作用等研究。

E-mail: chenxg@lzu.edu.cn。

complex matrix. In recent years, nanomaterials of gold (Au) or silver (Ag) have attracted the attention of many researchers in the application of colorimetric detection for Hg(II) because of their unique surface plasmon resonance, and many new methods have been successfully applied to detecting trace Hg(II) in actual samples. The main colorimetric detection mechanism of Au/Ag nanomaterials is based on the fact that Hg(II) could cause the aggregation/redispersion or the redox reaction, which induces a color change in the solution. This method has been applied successfully to water samples, however, large interferences exist for other kinds of samples. In this paper, the theory and research progress of Au and Ag nanomaterials in the colorimetric detection of Hg(II) are reviewed. This is a new direction for establishing a simple, rapid, highly sensitive and highly selective colorimetric detection method for trace Hg(II) measurements in complex samples in the future.

**Key words:** Au-nanomaterials; Ag-nanomaterials; colorimetric; Hg(II)

汞会对人类健康和生活环境造成严重的危害<sup>[1-2]</sup>。常用测定Hg(II)的方法主要有原子光谱法、电感耦合等离子体质谱法、电化学分析法、分光光度法等<sup>[3-7]</sup>。这些方法大多存在样品预处理过程复杂、分析周期长、费用高等问题,难以满足实际分析的要求。因此,建立简单、快速、高效、对环境友好的测定Hg(II)的新方法具有十分重要的意义。比色法作为快速检测Hg(II)的一种有效方法得到了广泛的应用,但传统比色法操作步骤繁琐,需使用有机显色剂和溶剂,易对环境造成二次污染,灵敏度低、选择性较差等限制了其实际应用<sup>[8]</sup>。

表面等离子体共振效应(Surface Plasmon Resonance, SPR)是由金属纳米颗粒或者不连续的金属纳米结构中电荷密度的振荡引起的。当金属纳米材料被入射光激发时,会引起金属纳米材料表面电子的集体振荡,产生等离子体共振,或更准确地称为局域表面等离子体共振效应(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)。LSPR使金属纳米材料表面的局部电场增强,表现出较强的吸收和特有的颜色。纳米金银由于具有LSPR性质,使其胶体溶液分别呈现特有的红色和黄色,而且研究还发现随着纳米金银粒径的增大其吸收峰的位置发生红移,粒径减少吸收峰的位置发生蓝移,颜色也随之发生改变。基于纳米金银的LSPR性质,已在比色法检测Hg(II)的应用中得到了广泛的研究<sup>[9-10]</sup>。本文对近年来纳米金银材料在比色检测Hg(II)中的研究进展和应用进行综述,并展望该领域的研究和应用前景。

## 1 纳米金交联团聚比色检测Hg(II)

纳米金在水溶液中分散性较好,消光系数高于普通有机染料( $\text{ca. } 10^8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),耐光性强于有机发色团,表面易进行功能化且可与目标物键合,具有特殊的光学性质(如LSPR效应),这些特性使

得纳米金近年来在比色检测方面得到了较为广泛的应用<sup>[11]</sup>。

纳米金胶体溶液(粒径10~50 nm)显红色,由于LSPR效应使其在520 nm附近有吸收<sup>[12-13]</sup>。纳米金表面等离子体发生键合会导致其发生团聚,使溶液的颜色由红色变为紫色或者蓝色,这为比色检测Hg(II)提供了基础<sup>[14]</sup>。如果Hg(II)能够直接或者间接引起纳米金发生团聚(纳米金溶液的颜色由红色变为蓝色或紫色),或者使团聚体重新分散(纳米金溶液的颜色由紫色或蓝色变为红色),就可以通过肉眼观察溶液颜色的变化进行定性分析,通过光度计测量溶液的吸光度进行定量分析<sup>[14-15]</sup>。纳米金的团聚可以通过颗粒间的交联作用实现,也可以通过减少胶体的稳定性实现非交联团聚<sup>[14]</sup>。

### 1.1 自组装交联团聚比色检测Hg(II)

自组装交联团聚是基于在纳米金溶液中加入Hg(II)后,纳米金颗粒间就会通过Hg(II)交联团聚在一起,使其溶液的颜色由红色变为紫色或者蓝色。

DNA可以通过Au—S共价键键合到纳米金表面形成DNA功能化的纳米金(DNA—Au NPs),在DNA—Au NPs溶液中加入Hg(II)后,由于T—Hg(II)—T络合物的形成,使吸附在纳米金表面的DNA链杂交互补,导致纳米金发生团聚,溶液的颜色由红色变为紫色或蓝色,据此可以通过比色法高灵敏度、高选择性地检测Hg(II)。Lee等<sup>[16]</sup>基于此报道了DNA—Au NPs比色检测Hg(II)的方法,该方法依据的原理是当温度升高超过纳米金的熔链温度时,只有含有Hg(II)的纳米金溶液仍然保持为紫色,其他的则重新分散为红色。其原因是T—Hg(II)—T络合物的形成可以升高DNA—Au NPs的杂交熔链温度;继续加热,杂交的DNA双螺旋分子发生变性,T—Hg(II)—T络合物的团聚体重新分散不仅使溶液的颜色由紫色变为红色,

而且温度的改变与Hg(II)的浓度呈线性关系。该方法检测Hg(II)时不仅具有较高的灵敏度和选择性,而且简单、快速,检出限为100 nmol/L;但用于检测Hg(II)时,由于需要小心加热及监控热变形温度,使其无法满足现场样品检测的需要。为了克服这一缺点,Xue等<sup>[17]</sup>对该方法作了很大改进,建立了室温下比色检测Hg(II)的方法。Guo等<sup>[18]</sup>构建了DNA-Au NPs比色检测Hg(II)的技术平台,该平台已成功用于水样品中Hg(II)的检测,可在10 min内获得与冷原子吸收光谱法(CV-AAS)一致的结果。

人工合成的T-SH配体也可以通过Au-S键吸附在纳米金表面形成T-SH功能化的纳米金(T-SH-Au NPs),在T-SH-Au NPs溶液中加入Hg(II)后也可以形成T-Hg(II)-T络合物,诱导纳米金发生团聚。Chen等<sup>[19]</sup>和Liu等<sup>[20]</sup>基于此分别建立了N-1-(2-巯基)胸腺嘧啶(T-SH,见图1)和胸腺嘧啶乙酰氨基乙硫醇(T-SH)功能化的纳米金比色检测Hg(II)的方法。这两种方法均具有较高的灵敏度和选择性,但不足之处是需用T-SH对纳米金进行功能化。

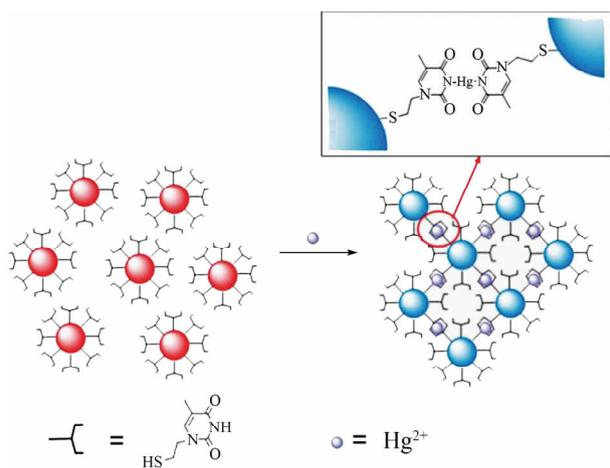


图1 T-SH-Au NPs交联团聚比色检测Hg(II)的示意图<sup>[19]</sup>

Fig. 1 The scheme of colorimetric detecting Hg(II) with T-SH-Au NPs through crosslinking aggregation<sup>[19]</sup>

Hg(II)与Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>等其他金属离子相比,具有较强的与硫作用的倾向。Guo等<sup>[21]</sup>和Chai等<sup>[22]</sup>基于此分别建立了木瓜蛋白酶和L-半胱氨酸功能化的纳米金比色检测Hg(II)的方法。在木瓜蛋白酶和L-半胱氨酸功能化的纳米金溶液中加入Hg(II)后,Hg(II)与它们所含的-SH相互作用形成Hg-S键,诱导纳米金发生团聚。木瓜蛋

白酶功能化的纳米金不但可以检测Hg(II),还可以检测Cu(II)和Pb(II);在较低浓度的Hg(II)存在下,L-半胱氨酸功能化的纳米金在紫外灯照射下可以很快发生团聚,借此可对Hg(II)进行检测。Fan等<sup>[23]</sup>和Kim等<sup>[15,24]</sup>分别报道了硫离子和二硫赤藓糖醇(DETE)功能化的纳米金比色检测Hg(II)的方法,首先通过Au-S键对柠檬酸盐包裹的纳米金功能化,然后加入Hg(II),由于S-Hg(II)-S络合物的形成使纳米金发生团聚。该方法简单、廉价,而且不需要用DNA或荧光染料对纳米金功能化。谷胱甘肽也可以通过Au-S键吸附在纳米金表面,加入Hg(II)后,谷胱甘肽的两个-COO<sup>-</sup>与Hg(II)通过螯合作用形成络合物诱导纳米金发生团聚。Du等<sup>[25]</sup>基于此报道了谷胱甘肽功能化的纳米金比色检测Hg(II)的方法。

## 1.2 去组装交联团聚(反团聚)比色检测Hg(II)

纳米金的团聚是一个可逆过程,Hg(II)破坏交联体使其重新分散的现象(纳米金溶液的颜色由蓝色或紫色变为红色)被证明也可用于比色检测Hg(II)<sup>[12,14-15]</sup>。近年来,基于加入Hg(II)后诱导团聚的纳米金重新分散的机理,建立了许多比色检测Hg(II)的新方法<sup>[14]</sup>。

纳米金表面的柠檬酸根离子很容易被其他含有一N和一SH官能团的配体所取代。与羧基相比,富电子的N原子与纳米金的亲和力更强,因此可以通过配位作用键合到纳米金的表面,诱导纳米金发生团聚,加入Hg(II)后由于Hg-N较强的键合作用形成Hg-N络合物,使含N配体远离纳米金的表面,导致纳米金重新分散,溶液的颜色由蓝色或紫色变为红色。Lou等<sup>[26]</sup>报道了利用纳米金在胸腺嘧啶溶液中进行团聚,加入Hg(II)后团聚体又重新分散的现象建立了比色检测Hg(II)的方法,该方法不但费用低,而且避免了复杂的表面改性和冗长的分离过程,检出限可达2 nmol/L。在吡啶(Py)<sup>[27]</sup>和4,4'-联吡啶溶液(DPy,见图2)<sup>[28]</sup>中加入Hg(II)后,团聚的纳米金也可以重新分散。

Au-S键较强的键合作用可以使纳米金发生团聚,而Hg-S的键合作用远远大于Au-S的键合作用,因此加入Hg(II)后由于Hg-S键的形成,团聚的纳米金会重新分散。Du等<sup>[11]</sup>、Hung等<sup>[29]</sup>和Ding等<sup>[30]</sup>基于此分别利用两个末端为半胱氨酸的线性寡肽、4-巯基丁醇和半胱氨酸可以诱导纳米金发生团聚,加入Hg(II)后使纳米金重新分散的过程,建立了比色检测Hg(II)的方法。

Lou 等<sup>[31]</sup>报道了吐温 20 稳定的纳米金在含有 0.1 mmol/L 抗坏血酸高离子强度的磷酸盐缓冲溶液中能稳定存在,而加入 N-乙酰基-L-半胱氨酸后,Au-S 键的形成诱导纳米金发生团聚,加入 Hg(II)后抗坏血酸将 Hg(II)还原为 Hg-Au 合金,吸附在纳米金的表面,阻止 N-乙酰基-L-半胱氨酸诱导纳米金发生团聚,基于这种现象建立了比色检测 Hg(II)的方法。该方法已成功用于自来水和饮用水中 Hg(II)的检测。但由于抗坏血酸还原 Hg(II)的同时,Ag<sup>+</sup> 也被还原,因此该方法对 Hg(II)的选择性不高。

与交联团聚相比,去组装交联团聚(反团聚)方法不仅具有简单、廉价,不需要复杂仪器,无需设计合成荧光团和发色团获得高的选择性和灵敏度,可以通过调节诱导纳米金发生团聚的分析物的量来改变 Hg(II)的检测范围等优点,而且溶液的颜色由蓝色变为红色,对于肉眼观察也更加敏感。

## 2 纳米金非交联团聚比色检测 Hg(II)

### 2.1 Label-Free 非交联团聚比色检测 Hg(II)

上述比色检测 Hg(II)的方法中,溶液颜色的改变是基于纳米金的自组装交联团聚或者交联团聚后的纳米金重新分散的机理<sup>[12,14]</sup>。利用纳米金的非交联团聚也可以发展比色检测 Hg(II)的方法<sup>[12,32]</sup>。在合成纳米金的过程中,表面改性剂常用来控制纳米金的生长和稳定纳米金,阻止范德华引力导致纳米金团聚。也就是说,静电稳定纳米金是基于其表面电荷与介质中的抗衡离子一起形成一个斥力双电层来抵抗范德华引力,使纳米金在溶液中能稳定分散<sup>[12]</sup>。静电斥力的一个典型特征就是对高离子强度的盐溶液具有较高的灵敏度,在高盐溶液中静电斥力会被削弱,双电层也被高度抑制,因此柠檬酸包裹的纳米金在水溶液中能稳定存在,而在高盐溶液中发生团聚。基于这个原理柠檬酸包裹的纳米金已经被应用于比色检测 Hg(II)。

Li 和 Rothberg<sup>[33]</sup>发现单链 DNA 可以通过 Au-DNA 相互作用保护柠檬酸包裹的纳米金,使其在高离子强度的盐溶液中能稳定存在,而双链 DNA 对柠檬酸包裹的纳米金无保护作用。加入 Hg(II)后,DNA 单链互补形成双螺旋结构的 T-Hg(II)-T 络合物,在高盐溶液中柠檬酸包裹的纳米金由于失去单链 DNA 的保护作用而发生团聚,这种方法也可以用来比色检测 Hg(II)。基于此,已有文献报道利用未改性的纳米金和 DNA 寡核苷酸、聚胸腺嘧啶单

链(图 3)、适配体比色检测 Hg(II)的方法<sup>[34-36]</sup>。除了盐之外,共轭的聚合电解质也可以诱导纳米金发生团聚。

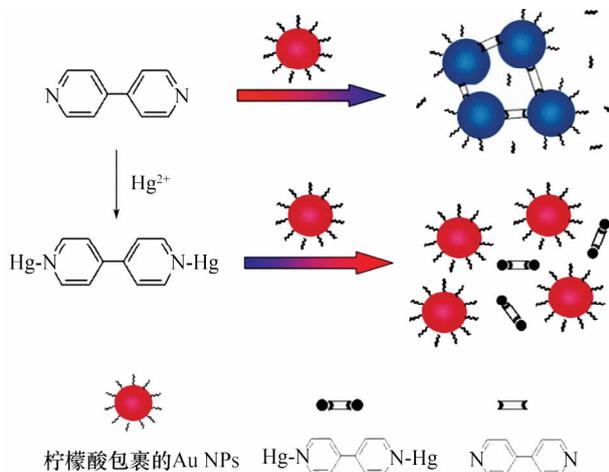


图 2 纳米金反团聚比色检测 Hg(II)的示意图<sup>[28]</sup>

Fig. 2 The schematic for detecting Hg(II) based on anti-aggregation of Au NPs<sup>[28]</sup>

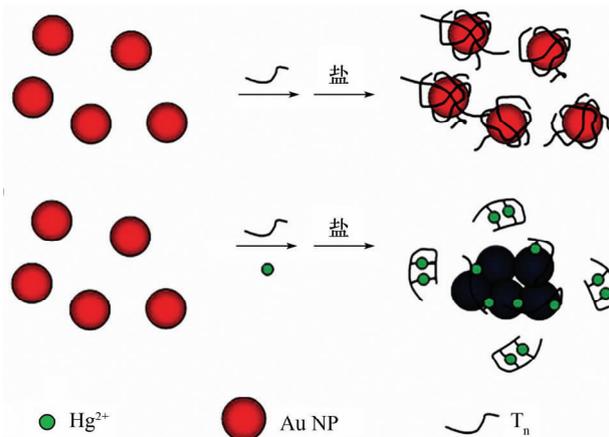


图 3 聚胸腺嘧啶单链 DNA 稳定的纳米金通过 Label-Free 非交联团聚比色检测 Hg(II)的示意图<sup>[35]</sup>

Fig. 3 The mechanism for detecting Hg(II) with poly-Tn ss-DNA and Au NPs through Label-Free non-crosslinking aggregation<sup>[35]</sup>

### 2.2 改性的 Au NPs 非交联团聚比色检测 Hg(II)

DNA 共价改性的纳米金提供了另一种非交联团聚比色检测 Hg(II)的方法。非交联团聚是基于纳米颗粒间的斥力减少,范德华引力占主导地位诱导纳米金发生团聚。可以通过移除纳米金的表面电荷和表面嫁接的聚合物,或者通过 Hg(II)诱导改变聚合物的构象都可以使纳米金失去稳定性,发生团聚<sup>[12]</sup>。Sato

等<sup>[37]</sup>报道了单链 DNA 可以共价改性纳米金,改性后的纳米金比双链 DNA 包裹的纳米金在高盐溶液中能更加稳定存在,双链 DNA 是通过加入 Hg(II) 后形成 T-Hg(II)-T 络合物使 DNA 单链杂交互补形成的。与交联团聚相比,非交联团聚过程较快,这可能是由于团聚机理不同导致的<sup>[37-38]</sup>。

基于 Hg(II) 对胸腺嘧啶(T) 错配的特异性键合,人们建立了利用盐诱导含有 T 物质稳定的纳米金发生团聚比色检测 Hg(II) 的方法<sup>[39-42]</sup>。在 Mn(II) 的存在下,使用寡核苷酸稳定的纳米金,不仅可以缩短比色检测 Hg(II) 的时间,而且可使灵敏度提高 100 倍<sup>[43]</sup>。Xu 等<sup>[44]</sup>报道了使用商业化脱氧胸腺嘧啶核苷三磷酸盐(dTTPs)稳定的纳米金比色检测 Hg(II) 的方法,该方法不仅简单,而且不需要设计合成各种复杂的 DNA 寡核苷酸探针。

基于吐温 20 可以使柠檬酸盐包裹的纳米金在高盐溶液中稳定存在的现象,Lin 等<sup>[45]</sup>报道了吐温 20 功能化的纳米金比色检测 Hg(II) 的方法。在 NaCl 存在下加入 Hg(II) 后,柠檬酸根离子将 Hg(II) 还原为 Hg-Au 合金吸附在纳米金的表面,使吐温 20 远离纳米金的表面导致其高盐溶液发生团聚。但由于柠檬酸根离子还原 Hg(II) 的同时,Ag<sup>+</sup> 也被还原,因此该方法对 Hg(II) 的选择性不高。Liu 等<sup>[46]</sup>报道了利用末端含有巯基的季铵盐功能化的纳米金(图 4)比色检测 Hg(II) 的方法,方法的原理是首先通过 Au-S 键使季铵盐包裹在纳米金的表面,加入 Hg(II) 后,Hg-S 键的形成使包裹在纳米金表面的季铵盐远离其表面,导致纳米金发生团聚。由于 Hg-N 键的形成使 3-硝基-1,2,4-苯三唑(NTA)可以从纳米金表面释放出来,诱导纳米金发生团聚,Chen 等<sup>[47]</sup>基于此建立了 NTA 改性的纳米金比色检测 Hg(II) 的方法。Huang 等<sup>[48]</sup>报道了利用巯基丙酸改性的纳米金通过非交联团聚的机理比色检测 Hg(II) 的方法。

纳米金的交联团聚和非交联团聚的机理也可用于金纳米棒中。He 等<sup>[49]</sup>报道了利用巯基胸腺嘧啶寡核苷酸改性的金纳米棒以非交联团聚的机理比色检测 Hg(II) 的方法,该金纳米棒是通过使用 T<sub>6</sub>/T<sub>10</sub> 的混合物改性金纳米颗粒合成的。

### 3.1 基于纳米金的形成比色检测 Hg(II)

H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> 与 NH<sub>2</sub>OH 发生氧化还原反应形成纳米金颗粒,可导致溶液的颜色变为红色,Hg(II) 不仅可以加快该氧化还原反应的速率,而且溶液颜色改变的速度随着 Hg(II) 浓度的增大而增加。Fan

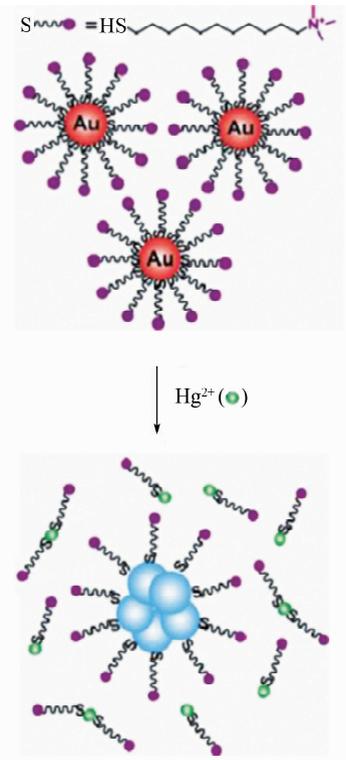


图 4 改性的 Au NPs 非交联团聚比色检测 Hg(II) 的机理示意图<sup>[46]</sup>

Fig. 4 The detection mechanism for Hg(II) with modified Au NPs through non-crosslinking aggregation<sup>[46]</sup>

等<sup>[50]</sup>基于此报道了一种比色检测水样中 Hg(II) 的新方法(图 5),该方法不仅具有较高的选择性和灵敏度,而且简单、价廉、快速,不需要专门的仪器、DNA 或荧光染料。其中图 5a 为 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> 与 NH<sub>2</sub>OH 发生氧化还原反应生成纳米金的示意图,图 5b 为 Hg(II) 存在时 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> 与 NH<sub>2</sub>OH 发生氧化还原反应生成纳米金的示意图。

基于含有硫原子和氮原子配体的纳米金的形成可以高选择性地比色检测 Hg(II)<sup>[51]</sup>。例如,2-[3-(2-氨基-乙基硫烷基)-丙基硫烷基]-乙胺(AEPE)不仅可以作为一种稳定剂阻止纳米金发生团聚,而且对 Hg(II) 具有高选择性的识别能力。AEPE 分子在酸性溶液中通过静电作用环绕在纳米金的表面或者通过 Au-S 和 Au-N 键键合在纳米金的表面,阻止纳米金发生团聚。因此,在 AEPE 和曲拉 X-100 存在的条件下,形成红色的 AEPE-Au NPs 溶液。由于纳米金对 Hg(II) 具有较强的亲和能,在 Hg(II) 存在下加入 NaBH<sub>4</sub> 后,几秒钟内溶液的颜色变为蓝色(图 6)。加入 NaBH<sub>4</sub> 后还原生成的 Hg(1) 以 Au-Hg 合金包覆在纳米金的表面导致其

光学性质发生改变。该方法不仅不需要合成纳米金,不需对纳米金进行复杂的改性,不需利用缓冲溶液来调节体系的 pH 以及复杂昂贵的仪器,而且对 Hg(II) 的选择性较高,检测过程仅仅需要几秒钟,已成功用于水样中 Hg(II) 的检测。

### 3.2 利用浊点萃取比色检测 Hg(II)

Tan 等<sup>[52]</sup> 和黄伟涛等<sup>[53]</sup> 报道了利用巯基丙酸和高胱氨酸功能化的纳米金通过浊点萃取比色检测 Hg(II) 的方法。该方法是基于 Hg(II) 可以增强 4 nm 粒径的巯基丙酸和高胱氨酸功能化的纳米金溶液的疏水性,并引发浊点萃取,使与 Hg(II) 键合的纳米金探针转移到曲通-114 的分散相中,其溶液的颜色由无色变为红色。浊点萃取不但可以富集与 Hg(II) 键合的纳米金探针,而且可以消除其他共存离子的干扰,因此该方法具有较高的选择性和灵敏度,检出限为 2 μg/L,可用于自来水中 Hg(II) 的检测。

### 3.3 利用纳米金的催化活性比色检测 Hg(II)

柠檬酸包裹的纳米金对 TMB 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之间的反应具有较小的催化活性, Hg<sup>0</sup> 可以强化其活性,使溶液的颜色由无色变为蓝色。Long 等<sup>[54]</sup> 基于此提出了一种灵敏的 Label-Free 比色检测 Hg(II) 的新方法(图 7)。

### 3.4 利用纳米金比色检测 Hg(II) 的其他方法

在酸性条件下硫代乙酰胺水解为 H<sub>2</sub>S, 然后与纳米金相互作用形成 Au-SH<sub>2</sub> 络合物, 加入 Hg(II) 后, Hg(II) 立即与 Au-SH<sub>2</sub> 络合物发生反应, 生成核壳结构的 Au@HgS, 同时由于纳米金与其相邻纳米颗粒相互作用及纳米金与 HgS 的协同效果, Au@HgS 的 SPR 吸光度急剧增大, 使溶液的颜色由红色变为紫色。Zhang 等<sup>[55]</sup> 基于此建立了一种比色检测 Hg(II) 的方法, 该方法已成功地应用于实际样品中 Hg(II) 的检测, 结果与 ICP-AES 一致。

Wang 等<sup>[56]</sup> 利用介孔二氧化硅包裹的金纳米棒 (MS Au NRs), 基于 Label-Free 非团聚的氧化还原反应比色检测 Hg(II), 在 MS Au NRs 溶液中加入 Hg(II) 后, Hg(II) 被还原为 Hg<sup>0</sup> 堆积在 MS Au NRs 表面, 改变了 MS Au NRs 表面的化学性质, 导致 MS Au NRs 溶液的颜色发生改变。

## 4 纳米银氧化还原/非交联团聚比色检测 Hg(II)

纳米银不仅制备简单, 光学性质稳定, 抗菌和催化能力强, 而且生物相容性良好, 已在生物医学、电子产品等方面得到了广泛应用。尽管纳米银的光学性质与纳米金类似, 但是迄今为止纳米银在比色检测 Hg(II) 方面的应用报道相对较少<sup>[15]</sup>。

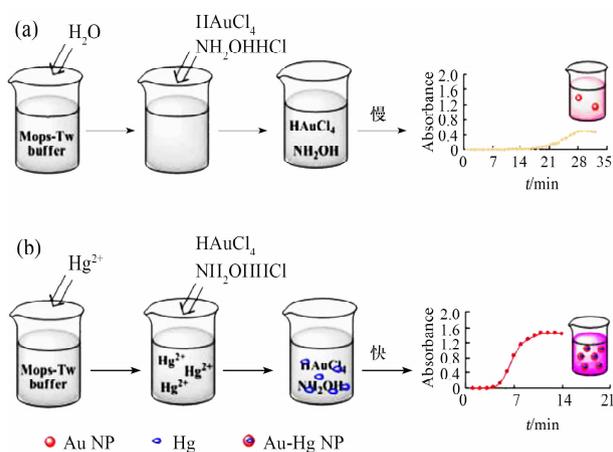


图 5 HAuCl<sub>4</sub> 与 NH<sub>2</sub>OH 通过氧化还原反应生成纳米金的示意图<sup>[50]</sup>

Fig. 5 Schematic representation of HAuCl<sub>4</sub> and NH<sub>2</sub>OH reaction<sup>[50]</sup>

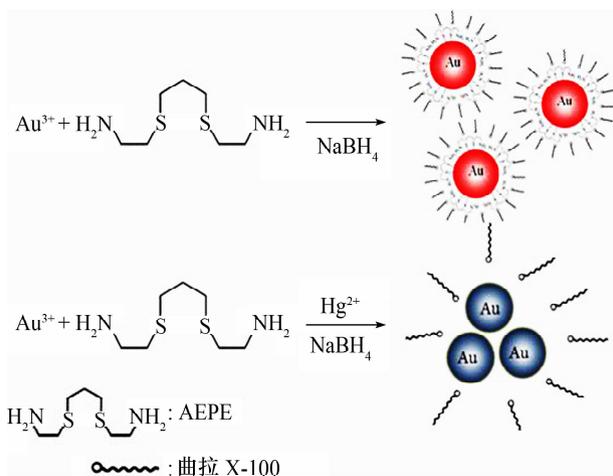


图 6 Hg(II) 诱导 AEPE-Au NPs 比色响应的原理图<sup>[51]</sup>

Fig. 6 Mechanism for the Hg(II)-induced colorimetric response of AEPE-Au NPs<sup>[51]</sup>

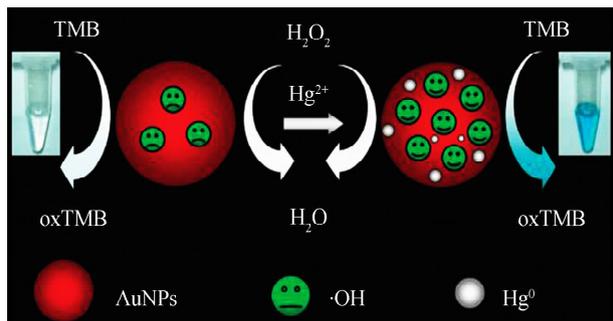


图 7 利用柠檬酸包裹的纳米金的类过氧化氢酶的催化活性比色检测 Hg(II) 的示意图<sup>[54]</sup>

Fig. 7 The detection mechanism for Hg(II) based on peroxidase-like activity of citrate-capped Au NPs<sup>[54]</sup>

#### 4.1 氧化还原比色检测Hg(II)

由于  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  和  $\text{Hg}(\text{II})/\text{Hg}$  的标准还原电势分别为 0.80 V 和 0.85 V, 纳米银可将  $\text{Hg}(\text{II})$  还原为  $\text{Hg}^0$ , 以汞壳形式吸附在纳米银的表面。汞壳吸附在纳米银的表面改变了其周围的环境, 导致其吸收峰展宽, 强度减少, 最大吸收峰发生蓝移, 而且随着加入  $\text{Hg}(\text{II})$  浓度的不断增大, 纳米银的颜色逐渐变浅, 最后变为无色<sup>[57-59]</sup>。

基于此, Fan 等<sup>[60]</sup> 报道了淀粉稳定的纳米银比色检测  $\text{Hg}(\text{II})$  的方法, 该方法合成过程简单, 合成的纳米银稳定性高、水溶性好。Ramesh 等<sup>[61]</sup> 报道了基于  $\text{Ag}-\text{PVA}$  薄膜制作了检测  $\text{Hg}$ 、 $\text{Hg}(\text{I})$  和  $\text{Hg}(\text{II})$  的通用传感器, 该传感器可以用于非原位检测, 还可以用于原位检测。Farhadi 等<sup>[62]</sup> 报道了在水溶液中通过绿色生物法合成纳米银比色检测  $\text{Hg}(\text{II})$  的方法(图8)。

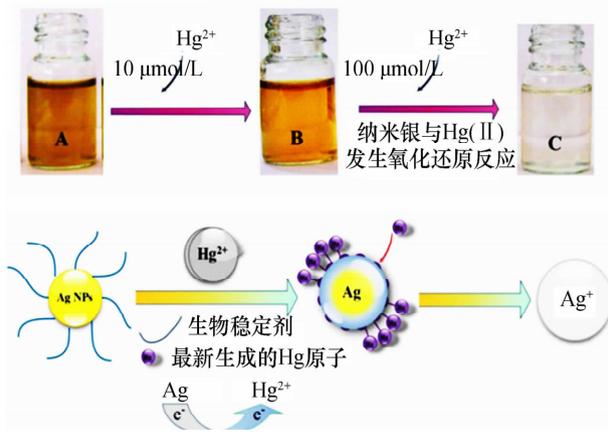


图8 通过氧化还原反应比色检测 $\text{Hg}(\text{II})$ 的机理和示意图<sup>[62]</sup>

Fig. 8 The possible detection mechanism and schematic illustration for  $\text{Hg}(\text{II})$  based on redox reaction<sup>[62]</sup>

#### 4.2 非交联团聚比色检测Hg(II)

与纳米金相似, 纳米银也可以在分散和团聚状态时呈现不同颜色, 根据这种特性可用于比色检测  $\text{Hg}(\text{II})$ 。纳米银的非交联团聚是通过一定的生物或化学反应将纳米银表面的分散剂改性, 使其失去对纳米银的分散能力, 溶液的颜色由黄色变为红色。未改性的纳米银由于其表面的柠檬酸根负电荷的排斥作用大于范德华引力使其能够稳定存在, 加入高盐溶液后屏蔽了排斥作用, 使未改性的纳米银发生团聚。寡核苷酸可以吸附在纳米银的表面, 增强了纳米银的稳定性, 使其在高盐溶液中能稳定存在, 加入  $\text{Hg}(\text{II})$  后由于  $\text{T}-\text{Hg}(\text{II})-\text{T}$  络合物的形成使寡核苷酸由无规则卷曲结构变为刚性结构, 该结构

与双螺旋 DNA 结构相似, 不能再环绕和稳定纳米银, 使其在高盐溶液中发生团聚。基于此 Wang 等<sup>[63]</sup> 建立了比色检测  $\text{Hg}(\text{II})$  的方法(图9)。

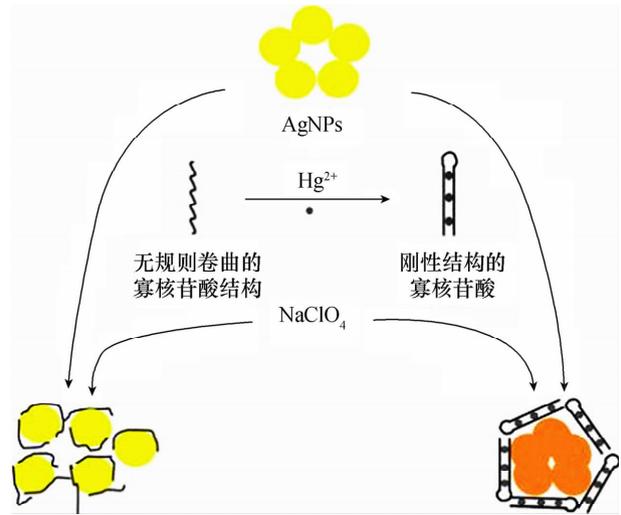


图9 利用未改性的纳米银和汞专一性的寡核苷酸比色检测 $\text{Hg}(\text{II})$ 的示意图<sup>[63]</sup>

Fig. 9 The strategy for colorimetric biosensing of  $\text{Hg}(\text{II})$  based on AgNPs and MSO<sup>[63]</sup>

Wang 等<sup>[64]</sup> 报道了纳米银在  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在下比色检测  $\text{Hg}(\text{II})$  的方法(图10), 在纳米银溶液中加入 2.0 nmol/L  $\text{Hg}(\text{II})$  可立即引起纳米银溶液颜色发生改变, 随着加入  $\text{Hg}(\text{II})$  浓度的增大, 溶液的颜色在几秒内从黄色变为粉红色。

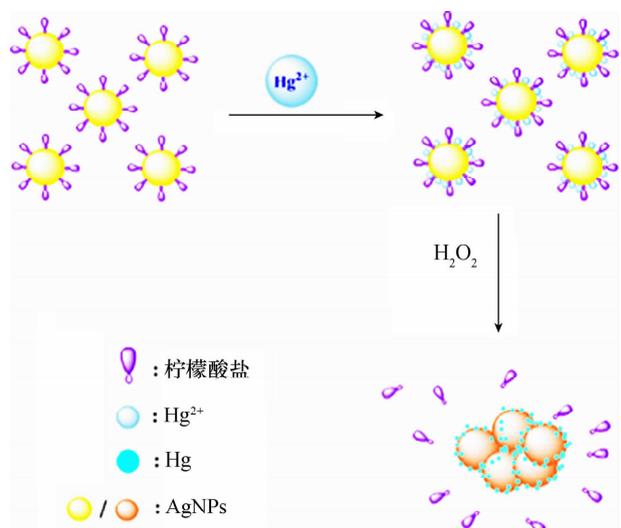


图10  $\text{H}_2\text{O}_2$ 存在下纳米银比色检测 $\text{Hg}(\text{II})$ 的机理图<sup>[64]</sup>

Fig. 10 The proposed mechanism for the  $\text{Hg}(\text{II})$ -induced colorimetric response of AgNPs in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[64]</sup>

Tao 等<sup>[65]</sup>基于在溶液中加入Hg(II)后引起银纳米簇非交联团聚的现象,建立了用聚丙烯酸模板化的银纳米簇比色检测Hg(II)的方法,该方法已成功用于水样中Hg(II)的检测。

## 5 结语

比色检测Hg(II)由于其对仪器要求低、操作简单,作为一种快速检测Hg(II)的有效方法得到了发展。传统的比色检测Hg(II)方法仍有一定的局限性,为了进一步提高比色检测Hg(II)的灵敏度和选择性,纳米金银材料比色检测Hg(II)已成为近几年研究的热点,并已成功应用于实际样品中微量及痕量Hg(II)的检测,但检测的样品主要是水样。随着纳米材料科学的发展,纳米材料新的特异性能将被进一步发现,在此基础上,探索和研究纳米金银材料在比色检测Hg(II)中的新识别原理,设计性能优异、对环境友好、制备简单的可用于比色检测Hg(II)的新型纳米金银探针,建立简单、快速、高灵敏度、高选择性、用于复杂样品体系中Hg(II)的比色检测新方法是该领域今后的主要发展方向。

## 6 参考文献

- Zuo X B, Wu H N, Toh J H, Li S F Y. Mechanism of mercury detection based on interaction of single-strand DNA and hybridized DNA with gold nanoparticles [J]. *Talanta*, 2010, 82(5): 1642–1646.
- 范迎菊. 氧化铜、银纳米材料的制备及其在氯酚和汞离子检测方面的应用[D]. 济南: 山东大学, 2009.
- 李兰英. 新型汞离子纳米识别体系的构建及其应用研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2010.
- 张燕萍, 颜崇淮, 沈晓明. 环境中汞污染源、人体暴露途径及其检测方法 [J]. *广东微量元素科学*, 2004, 11(6): 11–15.
- 苏浩然. DNA生物传感器的研制及在汞离子检测中的应用[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2009.
- 莫洁芳, 韩英. 水环境中汞离子检测技术研究进展 [J]. *现代仪器*, 2010, 16(3): 14–17.
- Clevenger W L, Smith B W, Winefordner J D. Trace determination of mercury: A review [J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1997, 27(1): 1–26.
- 邱罡, 吴双桃. 显色分光光度法在汞(II)测定中的应用 [J]. *光谱实验室*, 2011, 28(3): 1112–1118.
- Jiang X M, Wang L M, Wang J, Chen C Y. Gold nanomaterials: Preparation, chemical modification, biomedical applications and potential risk assessment [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2012, 166(6): 1533–1551.
- 柴芳. 基于金纳米颗粒生物探针的制备及其检测重金属离子的应用研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2010.
- Du J J, Sun Y H, Jiang L, Cao X B, Qi D P, Yin S Y, Ma J, Boey F Y C, Chen X D. Flexible colorimetric detection of mercuric ion by simply mixing nanoparticles and oligopeptides [J]. *Small*, 2011, 7(10): 1407–1411.
- Zhao W A, Brook M A, Li Y F. Design of gold nanoparticle-based colorimetric biosensing assays [J]. *ChemBioChem*, 2008, 9(15): 2363–2371.
- Ghosh S K, Pal T. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to applications [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(11): 4797–4862.
- Song Y J, Wei W L, Qu X G. Colorimetric biosensing using smart materials [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4215–4236.
- 任翠领, 陈兴国. 纳米材料在光度分析中的应用 [J]. *中国无机分析化学*, 2011, 1(1): 32–39.
- Lee J S, Han M S, Mirkin C A. Colorimetric detection of mercuric ion ( $\text{Hg}^{2+}$ ) in aqueous media using DNA-functionalized gold nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 119(22): 4171–4174.
- Xue X J, Wang F, Liu X G. One-step, room temperature, colorimetric detection of mercury ( $\text{Hg}^{2+}$ ) using DNA/nanoparticle conjugates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(11): 3244–3245.
- Guo Z Y, Duan J, Yang F, Li M, Hao T T, Wang S, Wei D Y. A test strip platform based on DNA-functionalized gold nanoparticles for on-site detection of mercury (II) ions [J]. *Talanta*, 2012, 93: 49–54.
- Chen L, Lou T T, Yu C W, Kang Q, Chen L X. N-1-(2-mercaptoethyl) thymine modification of gold nanoparticles: A highly selective and sensitive colorimetric chemosensor for  $\text{Hg}^{2+}$  [J]. *Analyst*, 2011, 136(22): 4770–4773.
- Liu X J, Cheng X H, Bing T, Fang C L, Shangguan D H. Visual detection of  $\text{Hg}^{2+}$  with high selectivity using thymine modified gold nanoparticles [J]. *Analytical Sciences*, 2010, 26(11): 1169–1172.
- Guo Y M, Wang Z, Qu W S, Shao H W, Jiang X Y. Colorimetric detection of mercury, lead and copper ions simultaneously using protein-functionalized gold nanoparticles [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 26(10): 4064–4069.
- Chai F, Wang C G, Wang T T, Ma Z F, Su Z M. L-cysteine functionalized gold nanoparticles for the colorimetric detection of  $\text{Hg}^{2+}$  induced by ultraviolet light [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(2): 025501–025506.
- Fan Y, Long Y F, Li Y F. A sensitive resonance light scattering spectrometry of trace  $\text{Hg}^{2+}$  with sulfur ion modified gold nanoparticles [J]. *Analytica Chimica*

- Acta, 2009, 653(2): 207–211.
- [24] Kim Y R, Mahajan R K, Kim J S, Kim H. Highly sensitive gold nanoparticle-based colorimetric sensing of mercury( II ) through simple ligand exchange reaction in aqueous media [ J ]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2009, 2(1): 292–295.
- [25] Du Y J, Yan J L, Ni M, Du B A. Determination of mercury ( II ) by spectrophotometric method based on self assembly of gold nanoparticles [ J ]. *Journal of the Iranian Chemical Research*, 2011, 4(2): 87–91.
- [26] Lou T T, Chen L, Zhang C R, Kang Q, You H Y, Shen D Z, Chen L X. A simple and sensitive colorimetric method for detection of mercury ions based on anti-aggregation of gold nanoparticles [ J ]. *Analytical Methods*, 2012, 4(2): 488–491.
- [27] Yang X R, Liu H X, Xu J, Tang X M, Huang H, Tian D B. A simple and cost-effective sensing strategy of mercury( II ) based on analyte-inhibited aggregation of gold nanoparticles [ J ]. *Nanotechnology*, 2011, 22(27): 275503–275509.
- [28] Li Y, Wu P, Xu H, Zhang Z P, Zhong X H. Highly selective and sensitive visualizable detection of  $Hg^{2+}$  based on anti-aggregation of gold nanoparticles [ J ]. *Talanta*, 2011, 84(2): 508–512.
- [29] Hung Y L, Hsiung T M, Chen Y Y, Huang Y F, Huang C C. Colorimetric detection of heavy metal ions using label-free gold nanoparticles and alkanethiols [ J ]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(39): 16329–16334.
- [30] Ding N, Zhao H, Peng W B, He Y J, Zhou Y, Yuan L F, Zhang Y X. A simple colorimetric sensor based on anti-aggregation of gold nanoparticles for  $Hg^{2+}$  detection [ J ]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011(395): 161–167.
- [31] Lou T T, Chen Z P, Wang Y Q, Chen L X. Blue-to-red colorimetric sensing strategy for  $Hg^{2+}$  and  $Ag^+$  via redox-regulated surface chemistry of gold nanoparticles [ J ]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2011, 3(5): 1568–1573.
- [32] Liu J W, Cao Z H, Lu Y. Functional nucleic acid sensors [ J ]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(5): 1948–1998.
- [33] Li H X, Rothberg L. Colorimetric detection of DNA sequences based on electrostatic interactions with unmodified gold nanoparticles [ J ]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, 101(39): 14036–14039.
- [34] Xu X W, Wang J, Jiao K, Yang X R. Colorimetric detection of mercury ion ( $Hg^{2+}$ ) based on DNA oligonucleotides and unmodified gold nanoparticles sensing system with a tunable detection range [ J ]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 24(10): 3153–3158.
- [35] Liu C W, Hsieh Y T, Huang C C, Lin Z H, Chang H T. Detection of mercury ( II ) based on  $Hg^{2+}$ -DNA complexes inducing the aggregation of gold nanoparticles [ J ]. *Chemical Communications*, 2008(19): 2242–2244.
- [36] Li L, Li B X, Qi Y Y, Jin Y. Label-free aptamer-based colorimetric detection of mercury ions in aqueous media using unmodified gold nanoparticles as colorimetric probe [ J ]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393(8): 2051–2057.
- [37] Sato K, Hosokawa K Z, Maeda M Z. Rapid aggregation of gold nanoparticles induced by non-cross-linking DNA hybridization [ J ]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(27): 8102–8103.
- [38] Storhoff J J, Lazarides A A, Mucic R C, Mirkin C A, Letsinger R L, Schatz G C. What controls the optical properties of DNA-linked gold nanoparticle assemblies? [ J ]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(19): 4640–4650.
- [39] Liu Z D, Li Y F, Ling J, Huang C Z. A localized surface plasmon resonance light-scattering assay of mercury ( II ) on the basis of  $Hg^{2+}$ -DNA complex induced aggregation of gold nanoparticles [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(13): 5022–5027.
- [40] Wen G Q, Liang A H, Fan Y Y, Jiang Z L, Jiang C. A simple and rapid resonance scattering spectral method for detection of trace  $Hg^{2+}$  using aptamer-nanogold as probe [ J ]. *Plasmonics*, 2010, 5(1): 1–6.
- [41] 王云香, 薄红艳, 蔺凯, 王晓, 高强. 镊子型 dsDNA 稳定的纳米金光度法快速检测  $Hg^{2+}$  的研究 [ J ]. *分析测试学报*, 2011, 30(7): 804–807.
- [42] Wu J K, Li L Y, Zhu D, He P G, Fang Y Z, Cheng G F. Colorimetric assay for mercury ( II ) based on mercury-specific deoxyribonucleic acid-functionalized gold nanoparticles [ J ]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 694(1–2): 115–119.
- [43] Yu C J, Cheng T L, Tseng W L. Effects of  $Mn^{2+}$  on oligonucleotide-gold nanoparticle hybrids for colorimetric sensing of  $Hg^{2+}$ : Improving colorimetric sensitivity and accelerating color change [ J ]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 25(1): 204–210.
- [44] Xu Y Y, Deng L, Wang H, Ouyang X Y, Zheng J, Li J S, Yang R H. Metal-induced aggregation of mononucleotides-stabilized gold nanoparticles: An efficient approach for simple and rapid colorimetric detection of  $Hg(II)$  [ J ]. *Chemical Communications*, 2011, 47(21): 6039–6041.
- [45] Lin C Y, Yu C J, Lin Y H, Tseng W L. Colorimetric sensing of silver(I) and mercury(II) ions based on an assembly of tween 20-stabilized gold nanoparticles [ J ]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(16): 6830–6837.
- [46] Liu D B, Qu W S, Chen W W, Zhang W, Wang Z,

- Jiang X Y. Highly sensitive, colorimetric detection of mercury ( II ) in aqueous media by quaternary ammonium group-capped gold nanoparticles at room temperature [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(23): 9606 – 9610.
- [47] Chen X J, Zu Y B, Xie H, Kemas A M, Gao Z Q. Coordination of mercury ( II ) to gold nanoparticle associated nitrotriazole towards sensitive colorimetric detection of mercuric ion with a tunable dynamic range [J]. *Analyt*, 2011, 136(8): 1690 – 1696.
- [48] Huang C C, Chang H T, Parameters for selective colorimetric sensing of mercury ( II ) in aqueous solutions using mercaptopropionic acid-modified gold nanoparticles [J]. *Chemical Communications*, 2007 (12): 1215 – 1217.
- [49] He S J, Li D, Zhu C F, Song S P, Wang L H, Long Y T, Fan C H. Design of a gold nanoprobe for rapid and portable mercury detection with the naked eye [J]. *Chemical Communications*, 2008, 40: 4885 – 4887.
- [50] Fan A P, Ling Y, Lau C W, Lu J Z. Direct colorimetric visualization of mercury ( $Hg^{2+}$ ) based on the formation of gold nanoparticles [J]. *Talanta*, 2010, 82(2): 687 – 692.
- [51] Chansuvarn W, Imyim A. Visual and colorimetric detection of mercury ( II ) ion using gold nanoparticles stabilized with a dithia-diaza ligand [J]. *Microchimica Acta*, 2012, 176(1): 57 – 64.
- [52] Tan Z Q, Liu J F, Liu R, Yin Y G, Jiang G B. Visual and colorimetric detection of  $Hg^{2+}$  by cloud point extraction with functionalized gold nanoparticles as a probe [J]. *Chemical Communications*, 2009, (45): 7030 – 7032.
- [53] 黄伟涛, 罗红群, 李念兵. 基于纳米材料的汞离子传感器研究进展 [J]. *三峡环境与生态*, 2011, 33(3): 30 – 32.
- [54] Long Y J, Li Y F, Liu Y, Zheng J J, Tang J, Huang C Z. Visual observation of the mercury-stimulated peroxidase mimetic activity of gold nanoparticles [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(43): 11939 – 11941.
- [55] Zhang F Q, Zeng L Y, Yang C, Xin J W, Wang H Y, Wu A G. A one-step colorimetric method of analysis detection of  $Hg^{2+}$  based on an in situ formation of Au@HgS core-shell structures [J]. *Analyt*, 2011, 136(13): 2825 – 2830.
- [56] Wang G Q, Chen Z P, Wang W H, Yan B, Chen L X. Chemical redox-regulated mesoporous silica-coated gold nanorods for colorimetric probing of  $Hg^{2+}$  and  $S^{2-}$  [J]. *Analyt*, 2010, 136(1): 174 – 178.
- [57] Henglein A, Brancewicz C. Absorption spectra and reactions of colloidal bimetallic nanoparticles containing mercury [J]. *Chemistry of Materials*, 1997, 9(10): 2164 – 2167.
- [58] Katsikas L, Gutiérrez M, Henglein A. Bimetallic colloids: Silver and mercury [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(27): 11203 – 11206.
- [59] Morris T, Copeland H, McLinden E, Wilson S, Szulcowski G. The effects of mercury adsorption on the optical response of size-selected gold and silver nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2002, 18(20): 7261 – 7264.
- [60] Fan Y J, Liu Z, Wang L, Zhan J H. Synthesis of starch-stabilized Ag nanoparticles and  $Hg^{2+}$  recognition in aqueous media [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2009, 4(10): 1230 – 1235.
- [61] Ramesh G, Radhakrishnan T. A universal sensor for mercury ( $Hg$ ,  $Hg^I$ ,  $Hg^{II}$ ) based on silver nanoparticle-embedded polymer thin film [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2011, 3(4): 988 – 994.
- [62] Farhadi K, Forough M, Molaei R, Hajizadeh S, Rafipour A. Highly selective  $Hg^{2+}$  colorimetric sensor using green synthesized and unmodified silver nanoparticles [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 161(1): 880 – 885.
- [63] Wang Y, Yang F, Yang X R. Colorimetric detection of mercury ( II ) ion using unmodified silver nanoparticles and mercury-specific oligonucleotides [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2010, 2(2): 339 – 342.
- [64] Wang G L, Zhu X Y, Jiao H J, Dong Y M, Li Z J. Ultrasensitive and dual functional colorimetric sensors for mercury ( II ) ions and hydrogen peroxide based on catalytic reduction property of silver nanoparticles [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 3(1): 337 – 342.
- [65] Tao Y, Lin Y H, Huang Z Z, Ren J S, Qu X G. Poly (acrylic acid)-templated silver nanoclusters as a platform for dual fluorometric turn-on and colorimetric detection of mercury ( II ) ions [J]. *Talanta*, 2012, 88: 290 – 294.