

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.01.2016032901

左显维, 冯治棋, 胡艳琴, 等. 基于 MoS₂ 纳米片的荧光生物传感器对饮用水中 Hg²⁺ 的检测[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 167-174.

ZUO Xianwei, FENG Zhiqi, HU Yanqin, et al. A fluorescent biosensor based on MoS₂ nanosheets for the detection of Hg²⁺ in drinking water[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 167-174.

基于 MoS₂ 纳米片的荧光生物传感器 对饮用水中 Hg²⁺ 的检测*

左显维^{1,2} 冯治棋^{1,2} 胡艳琴^{1,2} 何欣^{1,2} 金燕子³ 韩根亮^{1,2**}

(1. 甘肃省传感器与传感技术重点实验室, 兰州, 730000; 2. 甘肃省科学院传感技术研究所, 兰州, 730000;
3. 陕西省安康学院化学化工学院, 安康, 725000)

摘 要 本文利用 MoS₂ 纳米片优异的荧光淬灭能力以及其与 DNA 分子之间的相互作用, 构建了一种检测 Hg²⁺ 的新型荧光生物传感器, 并考察了其用于饮用水中微量 Hg²⁺ 测定的可行性. 实验优化了 MoS₂ 纳米片浓度、pH 值、盐浓度及反应时间等参数对荧光生物传感器性能的影响. 在此基础上建立了测定饮用水中微量 Hg²⁺ 的荧光新方法. 在最佳条件下, Hg²⁺ 浓度在 10—900 nmol·L⁻¹ 范围内与荧光强度的相对值具有良好的线性关系, 检测限为 6.3 nmol·L⁻¹. 该方法简单、灵敏、特异性强. 该方法已成功用于饮用水中微量 Hg²⁺ 的测定, 回收率为 95.7%—103.3%. 该研究工作将 MoS₂ 纳米片的应用拓展到了环境监测领域, 这对无机类石墨烯材料的深入研究具有重要意义.

关键词 MoS₂ 纳米片, 荧光生物传感器, Hg²⁺ 检测, T-Hg²⁺-T 结构.

A fluorescent biosensor based on MoS₂ nanosheets for the detection of Hg²⁺ in drinking water

ZUO Xianwei^{1,2} FENG Zhiqi^{1,2} HU Yanqin^{1,2} HE Xin^{1,2} JIN Yanzi³ HAN Genliang^{1,2**}

(1. Key Laboratory of Sensor and Sensing Technology of Gansu Province, Lanzhou, 730000, China;
2. Institute of Sensor Technology, Gansu Academy of Sciences, Lanzhou, 730000, China;
3. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Ankang University, Ankang, 725000, China)

Abstract: In this work, a novel fluorescence biosensor based on MoS₂ nanosheets and functional nucleic acids has been developed to detect Hg²⁺ in drinking water. This biosensor was constituted by exploiting high fluorescence quenching ability of MoS₂ nanosheets and the interactions between MoS₂ nanosheets and DNA molecules. Several analytical parameters including the concentration of MoS₂ nanosheets, pH value, the concentration of salts, and the reaction time were investigated and optimized. Under the optimal conditions, a linear relationship between the concentration of Hg²⁺ and the fluorescence intensity was obtained over the range of 10 to 900 nmol·L⁻¹ with a detection limit of 6.3 nmol·L⁻¹. The recovery in water samples was in the range of 95.7%—103.3%. As the main advantages of this method were simple, sensitive, and specific, it holds great potential for Hg²⁺

2016 年 3 月 29 日收稿 (Received: March 29, 2016).

* 甘肃省自然科学基金 (1606RJZA143), 甘肃省科学院应用研究与开发项目 (2014HZ-06, 2015JK-09) 资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province (1606RJZA143) and the Application Development Project of Gansu Academy of Sciences (2014HZ-06, 2015JK-09).

** 通讯联系人, Tel: 0931-8618499, E-mail: genlhan@vip.sina.com

Corresponding author, Tel: 0931-8618499, E-mail: genlhan@vip.sina.com

detection in drinking water. This work also extended the application of MoS₂ nanosheets to environmental monitoring.

Keywords: molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets, fluorescent biosensor, the detection of Hg²⁺, thymine-Hg²⁺-thymine structure.

MoS₂纳米片是一种具有类石墨烯结构的二维纳米材料,然而与石墨烯不同,MoS₂纳米片具有直接带隙,而且带隙的类型和宽度具有可调性,因此,在光学和电学性能方面 MoS₂纳米片具有优于石墨烯的特性^[1-3].近年来,MoS₂纳米片已经在超级电容器、锂离子电池、场晶体管、催化等领域得到了广泛的研究^[4-9].2009年 Moses 等通过理论计算发现 MoS₂能表现出对单链 DNA(ssDNA)的吸附能力^[10],基于此,相继有报道利用 MoS₂纳米片来构建生物传感器用于 DNA、腺苷和链酶亲和素等生物分子的检测^[3,5,11],然而 MoS₂纳米片在生物传感领域的应用研究还处于起步阶段,拓展其在生物传感领域更广泛的应用仍然是一个重要的研究方向.

汞离子(Hg²⁺)是普遍存在的环境污染物, Hg²⁺污染具有毒性大、致毒剂量低、易累积、难治理等特点^[12-13],因而是目前环境监测和治理的焦点.传统检测 Hg²⁺的方法有电感耦合等离子体质谱分析法、原子吸收法和极谱分析法等^[14-16].这些检测方法均要依赖于昂贵的大型仪器设备,其样品还必须在室内由专业人员进行处理操作,费时费力检测成本也高.为了克服这些传统检测方法的缺点,具有简便、快速、灵敏度高等多种突出优点的荧光传感器逐步被广泛应用于 Hg²⁺的检测.由于富含胸腺嘧啶(T)的两条单链 DNA 已被证实能通过 T-Hg²⁺-T 结构形成稳定的双螺旋结构,并且具有较高的选择性识别^[17-18],因此,各种基于富含 T 的 DNA 序列变换设计成为 Hg²⁺快速检测的研究热点.如 Ono 等将荧光基团与猝灭基团标记在富含 T 的 DNA 探针的两端,利用分子信标的原理,设计了一种“turn-off”模式的荧光生物传感器来检测 Hg²⁺^[19];基于相似的原理, Li 等将富含 T 的 DNA 探针修饰到量子点(QD)和纳米金(AuNPs)上,利用富含 T 的 DNA 探针捕获 Hg²⁺后形成 T-Hg²⁺-T 结构,使得 QD 与 AuNPs 间距离拉近,体系发生荧光共振能量转移,也建立了一种“turn-off”模式的荧光生物传感器来检测 Hg²⁺^[20].而 He 和 Zhang 等一些研究者则利用石墨烯(GO)、单壁碳纳米管(SWNTs)及碳纳米粒子(CNPs)对 ssDNA 和 T-Hg²⁺-T 复合物亲和程度的差异性及其能淬灭荧光的特性,分别建立了“turn-on”模式的荧光生物传感器来检测 Hg²⁺^[21-25].此外,刘萍和 Zhang 等以富含 T 碱基的 ssDNA 作为 Hg²⁺识别探针,能嵌入 DNA 双链的荧光染料作为荧光信号分子,利用荧光染料与单、双链 DNA 作用后荧光信号的差异,构建了无需标记荧光增强型检测 Hg²⁺的 DNA 生物传感器^[26-28].虽然上述荧光生物传感器都能对 Hg²⁺进行有效的检测,但也存在一些缺陷.如第一种方法“turn-off”模式的 Hg²⁺荧光生物传感器大多需要进行复杂的标记或需将 DNA 探针修饰到纳米材料的表面来构建传感体系,操作复杂,同时也增加了成本.而第二种方法“turn-on”模式的 Hg²⁺荧光生物传感器由于石墨烯、单壁碳纳米管及碳纳米粒子的荧光淬灭能力有限,通常为了提高检测的灵敏度,而选用浓度较低的 DNA 探针来进行 Hg²⁺检测,因此,造成其检测 Hg²⁺的线性范围较窄.第三种方法的 Hg²⁺荧光生物传感器虽然无需标记,较为简单,但由于溴化乙锭(EB)、结晶紫(CV)和花菁类染料(GeneFinder™)等双链嵌入型的荧光染料对所有的双链核酸均可进行染色,造成此类方法在复杂检测体系中的选择性较低,此外,溴化乙锭(EB)和结晶紫(CV)具有毒性,是强致癌物质,这也限制了此类方法的推广.基于以上原因,发展新型的纳米材料来构建更加实用的 Hg²⁺荧光生物传感器仍然是实际应用的迫切需求.

已有研究报道发现,具有类石墨烯二维结构的过渡金属二硫化物(MoS₂、WS₂纳米片等)比石墨烯荧光猝灭能力更强^[3,11,29],而且它对单链 DNA(ssDNA)和双链 DNA(dsDNA)也表现出不同的亲和能力^[3,11],基于此,本文采用超声辅助液相剥离法制备了 MoS₂纳米片,并以此作为荧光传感平台,利用标记有羧基荧光素(FAM)且富含 T 的 ssDNA 作为扑获探针,构建了一种新型 Hg²⁺荧光生物传感器,将其用于饮用水中 Hg²⁺的检测.实际样品的检测结果显示,该传感器灵敏高、检测线性范围宽、选择性好,可满足实际应用需求.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 仪器与试剂

RF-5301PC 荧光分光光度计(岛津,日本),JY98-III DN 超声波细胞粉碎机(宁波新芝生物科技股份有限公司),JEOL1020 型透射电镜(日本电子株式会社),核酸探针购于上海生工生物工程有限公司,其序列为 5'-FAM-TTCTTCTTG CCCCCTTGTTGTT-3',二甲基甲酰胺(DMF)和 3-吗啉丙磺酸(MOPS)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司,AgNO₃、NaNO₃、Hg(NO₃)₂、Ni(NO₃)₂、Co(NO₃)₂、Cu(NO₃)₂、Mn(NO₃)₂、Cr(NO₃)₂、Pb(NO₃)₂、Fe(NO₃)₃、Cd(NO₃)₂和 HNO₃(68%)均购于国药集团.实验中用 MOPS 缓冲溶液稀释至所需要的浓度.所用试剂均为分析纯,实验用水均为超纯水,试验器皿和缓冲溶液均经高温高压灭菌.

1.2 MoS₂纳米片的制备

MoS₂纳米片的制备参照文献[30],具体过程如下:称取 0.5 g MoS₂粉末分散于 100 mL DMF 中,用超声波细胞粉碎机在 300 W 功率下超声 6 h.所得混合溶液在 3000 r·min⁻¹离心分离 10 min,去除大的颗粒.然后,将上层清液收集,在 10000 r·min⁻¹转下离心分离 5 min,即得黑色产物.为除去表面活性剂,用无水乙醇洗涤 3 次,最后在 60 °C 条件下真空干燥 12 h,所得 MoS₂纳米片分散于乙醇溶液中备用.

1.3 Hg²⁺的荧光检测

FAM 荧光素标记的 DNA 探针用 10 mmol·L⁻¹ MOPS 缓冲溶液(pH 7.4, 50 mmol·L⁻¹ NaNO₃)稀释至 100 nmol·L⁻¹.1 mmol·L⁻¹ Hg(NO₃)₂ 储存液先用 NaCl 溶液进行标定,再用 pH 7.4 的 MOPS 缓冲溶液稀释至所需浓度.500 μL DNA 探针(100 nmol·L⁻¹)和 70 μL 特定浓度的 Hg²⁺在 1 mL 离心管中混匀,将溶液置于 37 °C 下反应 25 min.然后再加入 30 μL MoS₂纳米片(0.48 mg·mL⁻¹),室温下反应 5 min 后,检测溶液的荧光强度.激发波长设为 480 nm,发射波长扫描范围为 500—610 nm.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 MoS₂纳米片的表征

图 1 为所制备的 MoS₂的透射电镜(TEM),图 1 中的插图为选区电子衍射图,由图 1 可以看出所制备的 MoS₂为具有二维层状结构的纳米薄片,其电子衍射图显示了 MoS₂特征晶面(002),(100)和(110)的存在^[30].

2.2 Hg²⁺检测的传感机理

基于 MoS₂纳米片的荧光生物传感器对 Hg²⁺检测的原理如图 2 所示.

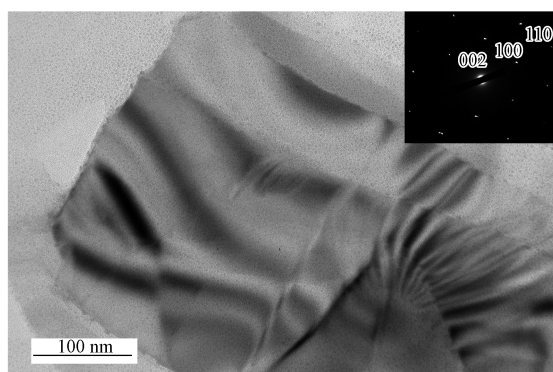


图 1 所制备的 MoS₂纳米片的透射电镜和电子衍射图

Fig.1 TEM images and ED patterns of MoS₂ nanosheets

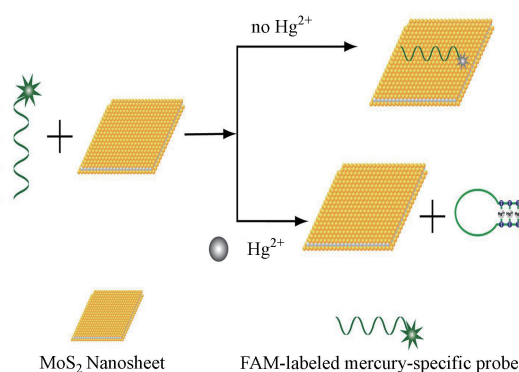


图 2 基于 MoS₂纳米片的荧光生物传感器对 Hg²⁺检测的实验原理

Fig.2 Schematic diagram of Hg²⁺ detection based on MoS₂ nanosheets

当反应体系中在没有 Hg^{2+} 时, MoS_2 纳米片会通过范德华力吸附捕获探针^[10,31], 然后猝灭标记在其上的荧光基团(FAM)的荧光, 传感体系展示出非常微弱的荧光信号; 与之相反, 当反应体系中出现 Hg^{2+} 时, Hg^{2+} 与富含 T 碱基的 DNA 探针能够通过 T-T 键的错配反应, 特异性的结合形成 T- Hg^{2+} -T 结构从而使 DNA 探针由原来的单链 DNA(ssDNA) 结构弯曲形成具有发夹结构的双链 DNA(dsDNA), 由于 MoS_2 纳米片对 dsDNA 的吸附能力较弱^[3,31], 与 Hg^{2+} 经错配反应形成的双链结构的 DNA 探针保持游离状态, 传感体系展示出很强的荧光. 因此, 可以通过传感体系荧光的恢复程度实现对 Hg^{2+} 的定量检测.

为探测该原理的可行性, 对以下 3 种不同的体系进行荧光检测, 如图 3 所示. 曲线 a 是 MOPS 缓冲溶液中只含有 FAM 荧光素标记的 DNA 探针的荧光检测光谱, 其荧光强度峰值 880 左右, 当往溶液中加入终浓度为 $24 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 MoS_2 纳米片溶液后, 其荧光强度下降至 265 左右(曲线 b), 这说明 MoS_2 纳米片具有较高的荧光猝灭效率; 然后往溶液中加入 $800 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Hg^{2+} 溶液, 反应体系的荧光强度又恢复至 595(曲线 c), 由此可以证明, 本实验方法对 Hg^{2+} 检测是可行的.

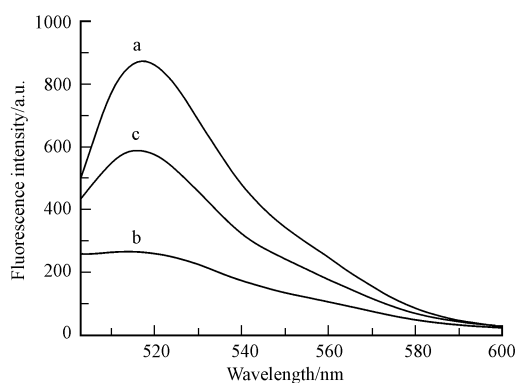


图 3 $100 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的荧光 DNA 探针在不同条件下的荧光光谱

- (a) $100 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 荧光 DNA 探针, (b) $100 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 荧光 DNA 探针 + $24 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ MoS_2 纳米片,
(c) $100 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 荧光 DNA 探针 + $24 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ MoS_2 纳米片 + $800 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Hg^{2+}

Fig.3 Fluorescence spectra of (a) $100 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ fluorescence probe, (b) $100 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ fluorescence probe and $24 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ MoS_2 nanosheets, (c) the mixture of $100 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ fluorescence probe, $24 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ MoS_2 nanosheets and $800 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Hg^{2+}

2.3 反应条件的优化

(1) MoS_2 纳米片浓度的优化

MoS_2 纳米片对 FAM 荧光素标记的 ssDNA 探针的有效猝灭, 是实现了对 Hg^{2+} 检测的关键, 因此, 首先考察了 MoS_2 纳米片浓度对 DNA 探针荧光猝灭效率的影响. 结果如图 4(a) 所示, 随着 MoS_2 纳米片浓度的增大, MoS_2 纳米片的荧光猝灭效率增强. 当 MoS_2 纳米片的浓度为 $24 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 体系的荧光即可被猝灭到基线水平. 故实验所用 MoS_2 纳米片的浓度为 $24 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

(2) pH 的优化

从图 4(b) 中可看出, pH 值对体系的影响比较大. 当 pH 值在 5.0—7.0 之间变化时, 反应体系的相对荧光值 $(I_F - I_{F0})/I_{F0}$ 随 pH 值的增大而增大, 这可能是由于当 pH 小于 7.0 时胸腺嘧啶上氮原子质子化^[32], 导致其与 Hg^{2+} 的结合能力减弱; 而当 pH 大于 8.0 时, 由于 Hg^{2+} 可与 OH^- 形成复合物, 因此, 相对荧光值 $(I_F - I_{F0})/I_{F0}$ 随 pH 值的增大而减小. 从实验结果可看出, 体系的最合适 pH 值为 7.4.

(3) 盐浓度的优化

反应溶液中加入盐离子, 能够增强 DNA 分子结构的稳定性, 促进金属离子与 DNA 发生错配反应^[33], 因此, 考察了盐浓度对体系荧光强度的影响. 从图 4(c) 中可看出, 随 NaNO_3 溶液浓度的增大, 反应体系的相对荧光值 $(I_F - I_{F0})/I_{F0}$ 先增大后减小, 当 NaNO_3 溶液浓度为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应体系实现了最大荧光恢复, 因此, 本实验中选择在样品溶液中添加终浓度为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液进行 Hg^{2+} 的检测.

(4) 反应时间的优化

形成 T-Hg²⁺-T 的复合物的稳定时间也是影响 Hg²⁺ 检测的一个重要因素,因此,实验考察了反应时间对体系的影响,结果如图 4(d) 所示,反应 25 min 后体系的荧光效率趋于稳定,表明 Hg²⁺ 与富含 T 碱基的 DNA 探针的结合趋于饱和.所以在检测 Hg²⁺ 前,Hg²⁺ 与 DNA 探针培育 25 min.

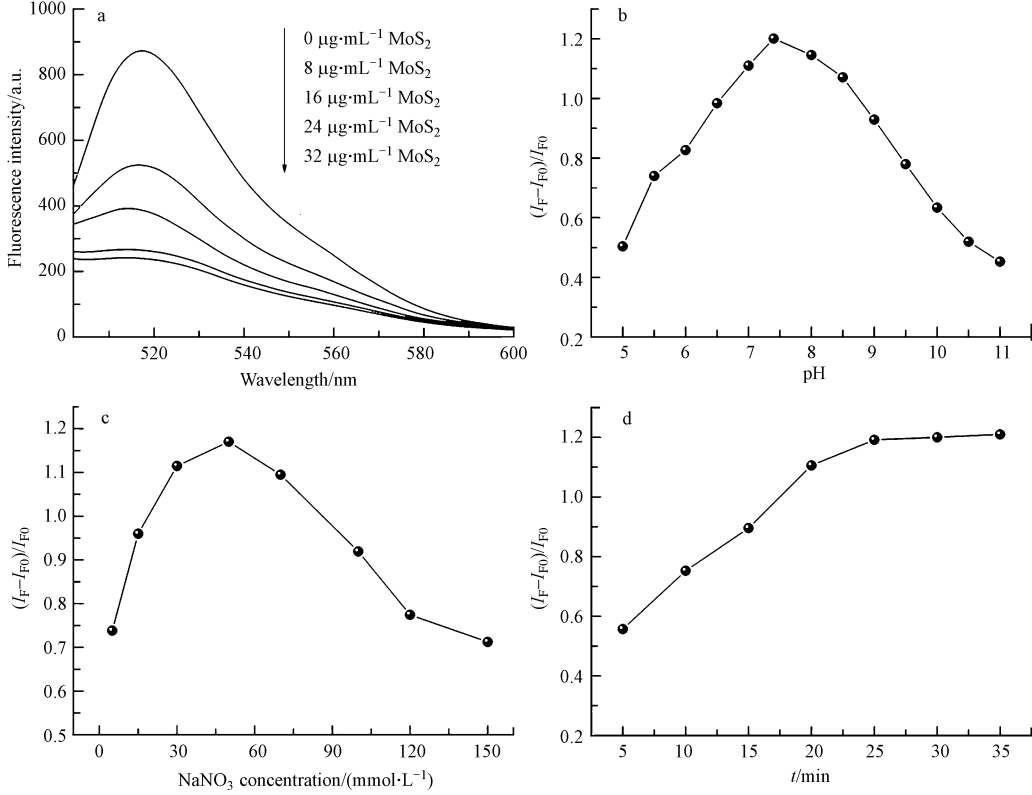


图 4 MoS₂纳米片浓度(a)、pH 值(b)、盐浓度(c)和反应时间(d)对反应体系荧光变化的影响

Fig.4 Effect of the concentration of MoS₂, pH value, reaction time, and the concentration of NaNO₃ on the change of fluorescence intensity of the reaction system

2.4 Hg²⁺ 含量的测定

图 5(a) 显示,在最优反应体系下,随着 Hg²⁺ 浓度的增加,反应体系在 520 nm 处的荧光强度逐渐增加.

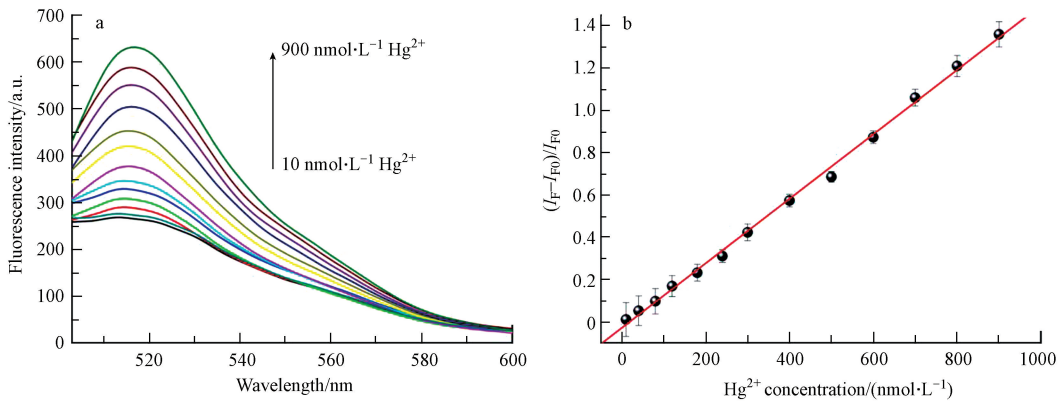


图 5 不同浓度的 Hg²⁺ 的检测

(a) 荧光光谱图 Fluorescence spectra; (b) Hg²⁺ 检测的标准曲线 Standard curve of Hg²⁺ detection

Fig.5 Detection of Hg²⁺

图 5(b) 的标准曲线显示, 反应体系的相对荧光值 $(I_F - I_{F0})/I_{F0}$ 与 Hg^{2+} 浓度呈正比, Hg^{2+} 浓度在 10—900 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内具有良好的线性关系, 线性方程为 $y = 0.00152x - 0.03887$ ($R^2 = 0.997$), 以 $3\sigma/k$ (其中 $\sigma = 0.0814, k = 0.0388$) 计算的检测限为 6.3 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 远远低于 WHO 规定的饮用水中最高 Hg^{2+} 限量浓度 30 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ [23]。以上这些结果说明, 本实验所提出的方法对定量测定 Hg^{2+} 具有高的灵敏度和良好的线性, 能够满足环境中汞污染的监测。另外, 将本文建立的 Hg^{2+} 荧光传感器与文献报道的其他荧光传感器进行了比较, 如表 1 所示。由表 1 可看到与大部分已报道的其他荧光传感器相比, 本文建立的 Hg^{2+} 荧光传感器既具有较低检测限, 又具有较宽的线性范围, 而且应用的材料也不具有较高毒性, 方法安全性好。

表 1 荧光检测 Hg^{2+} 的不同方法对比

Table 1 Comparison of different methods for the detection of Hg^{2+}

| 传感材料 Sensing material | 线性范围 Linear range | 检测限 LOD/($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$) | 参考文献 Reference |
|--------------------------|---|--|-------------------|
| QDs, Au NPs | 2—40 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 2 | [20] |
| GO | 30—180 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 30 | [21] |
| SWNTs | 20—150 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 15 | [22] |
| SWNTs | 0.5—10 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 14.5 | [23] |
| SWNTs | 200 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ —3.00 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 139 | [24] |
| CNPs | 0.5—10 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 30 | [25] |
| CV | 2—40 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 0.7 | [26] |
| GeneFinder™ | 0—40 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 16.1 | [27] |
| MoS_2 NSs | 10—900 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 6.3 | This work |

注: GeneFinder™, 花菁类核酸染料。

2.5 干扰实验

为了测试基于 MoS_2 纳米片的荧光生物传感器对 Hg^{2+} 的特异性, 选择其他一些与环境相关的金属离子作为干扰离子, 考察了该反应体系的抗干扰能力。结果如图 6 所示, 当其他非特异性金属离子与 Hg^{2+} 共存时, 其他离子对反应体系荧光强度的影响比较小, 而只有 Hg^{2+} 就可以产生比较强的荧光变化。因此, 该方法对 Hg^{2+} 检测具有很高的选择性。

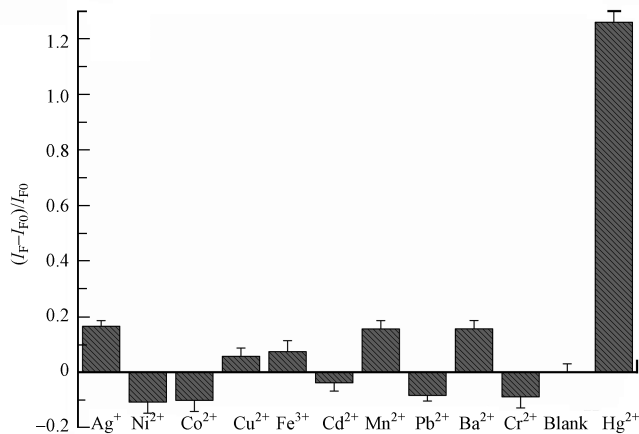


图 6 抗干扰能力的考察

(除 Hg^{2+} 的浓度为 800 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其他金属离子的浓度均为 2.4 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 6 Selectivity test (Concentration of Hg^{2+} was 800 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and the concentration of other metal ions was 2.4 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.6 实际样品中 Hg^{2+} 含量的测定

分别取自来水、流经甘肃省兰州市的黄河河水以及兰州市某化工企业的工业废水, 用 0.45 mm 孔径纤维素膜对水样进行过滤得到透明澄清的液体, 按实验方法对这些水样中 Hg^{2+} 进行了测定, 并采用标准加入法对其回收率进行测定。检测结果如表 2 所示, 从表 2 中发现加标 Hg^{2+} 的回收率在 95.7%—103.3%

之间,基本满足实验的分析要求.此外,通过将样品加标后检测到 Hg²⁺ 的实测值与 ICP-MS 对其分析的检测值比较可发现,本方法与 ICP-MS 分析具有较好的一致性,这也说明该荧光生物传感器可以应用于实际饮用水中 Hg²⁺ 的检测.

表 2 实际样品中 Hg²⁺ 的测定
Table 2 Detection of Hg²⁺ ion in water samples

| 样品 Samples | 本底值 Detected/ (nmol·L ⁻¹) | 加入量 Added/ (nmol·L ⁻¹) | 实测值 Found/ (nmol·L ⁻¹) | 回收率 Recovery/% | 相对标准 偏差 RSD (n=3, %) | ICP-MS 检测值 Found of ICP-MS/ (nmol·L ⁻¹) |
|---------------|---|--|--|-------------------|----------------------------|---|
| 自来水 1 | ND | 35.0 | 33.5 | 95.7 | 1.6 | 35.5 |
| 自来水 2 | ND | 250.0 | 255.1 | 103.2 | 0.6 | 251.3 |
| 黄河水 1 | ND | 450.0 | 459.8 | 102.1 | 0.9 | 453.9 |
| 黄河水 2 | ND | 650.0 | 645.9 | 99.4 | 1.9 | 650.5 |
| 工业废水 1 | 12.1 | 30.0 | 41.6 | 98.8 | 2.3 | 42.5 |
| 工业废水 2 | 20.8 | 200.0 | 228.2 | 103.3 | 1.8 | 223.4 |

注: ND 未检出. Not detected.

3 结论 (Conclusion)

本文采用超声辅助液相剥离法制备了 MoS₂ 纳米片,并利用 MoS₂ 纳米片优异的荧光淬灭能力以及其对于单链 DNA 和双链 DNA 吸附能力的差异,建立了一种简单、灵敏地检测 Hg²⁺ 的荧光生物传感器.在 10—900 nmol·L⁻¹ 范围内,荧光强度与汞离子浓度有良好的线性关系,其检测限是 6.3 nmol·L⁻¹.该方法实现了对饮用水中 Hg²⁺ 离子的灵敏测定,有望将来在水质检验中得到推广.同时,该研究工作也将 MoS₂ 纳米片的应用拓展到了环境监测领域,这对无机类石墨烯材料的研究具有重要意义.

参考文献 (References)

- [1] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials [J]. *Science*, 2011, 331(6017): 568-571.
- [2] CHOWALLA M, SHIN H S, EDA G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets [J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(4): 263-275.
- [3] ZHU C, ZENG Z, LI H, et al. Single-Layer MoS₂ based nanoprobe for homogeneous detection of biomolecules [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(16): 5998-6001.
- [4] ZENG Z, YIN Z, HUANG X, et al. Single-layer semiconducting nanosheets: High-yield preparation and device fabrication [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(47): 11093-11097.
- [5] HUANG J, WEI D, ZHENG P, et al. MoS₂ nanosheet functionalized with Cu nanoparticles and its application for glucose detection [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(11): 4544-4547.
- [6] 罗世忠,赵金龙,陈怀银,等. 薄层二硫化钼-自掺杂聚苯胺纳米复合材料高灵敏检测 Pb²⁺ [J]. *分析测试学报*, 2016, 35(1): 23-27.
LUO S Z, ZHAO J L, CHEN H Y, et al. High sensitive detection of Pb²⁺ using thin-layered molybdenum disulfide-self-doped polyaniline nanocomposite [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(1): 23-27 (in Chinese).
- [7] 陈清爱,钟良双,庞杰,等. 基于 MoS₂ 模拟酶检测可口可乐饮料中的磷酸根 [J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 2016, 44(1): 124-128.
CHEN Q A, ZHONG L S, PANG J, et al. The detection of phosphoric acid root in Coca Cola based on MoS₂ nanosheets as mimetic enzyme [J]. *Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition)*, 2016, 44(1): 124-128 (in Chinese).
- [8] 赵得瑞,翟英娇,李金华,等. 基于花状 MoS₂ 微米材料的葡萄糖生物传感器的制备及其性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2016, 31(2): 153-158.
ZHAO D R, ZHAI Y J, LI J H, et al. Preparation and properties of glucose biosensor based on flower-like MoS₂ micrometer material [J]. *Journal of Inorganic Materials* 2016, 31(2): 153-158 (in Chinese).
- [9] CHANG K, CHEN W. L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS₂/Graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4720-4728.
- [10] MOSES P G, MORTENSEN J J, LUNDQVIST B I, et al. Density functional study of the adsorption and van der Waals binding of aromatic

- and conjugated compounds on the basal plane of MoS₂[J]. The Journal of Chemical Physics, 2009, 130(10): 104709.
- [11] XIANG X, SHI J B, HUANG F H, et al. MoS₂ nanosheet-based fluorescent biosensor for protein detection via terminal protection of small-molecule-linked DNA and exonuclease III-aided DNA recycling amplification [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, 74: 227-232.
- [12] WANG H, KIM Y, LIU H, et al. Engineering a unimolecular DNA-catalytic probe for single lead ion monitoring [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(23): 8221-8226.
- [13] 李玄, 王锐, 尹大强. 饮用水汞暴露对小鼠免疫系统的毒性[J]. 环境化学, 2014, 33(9): 1427-1432.
LI X, WANG R, YIN D Q. Immunotoxic effects of mercury exposure via drinking water[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(9): 1427-1432(in Chinese).
- [14] JITARU P, TIREZ K, BRUCKER N D. Panoramic analysis for monitoring trace metals in natural waters by ICP-MS [J]. Atomic Spectroscopy, 2003, 24(1): 1-10.
- [15] LI H, ZHAI J, TIAN J, et al. Carbon nanoparticle for highly sensitive and selective fluorescent detection of mercury(II) ion in aqueous solution[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26(11): 4656-4660.
- [16] CIZDZIEL J V, GERSTENBERGER S. Determination of total mercury in human hair and animal fur by combustion atomic absorption spectrometry [J]. Talanta, 2004, 64(4): 918-921.
- [17] MIYAKEY, TOGASHI H, TASHIRO M, et al. Mercury(II)-mediated formation of thymine- Hg(II)-thymine base pairs in DNA duplexes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(7): 2172-2173.
- [18] 陈慧甜, 孙清, 时国庆. 核酸适配体在环境分析中的应用[J]. 环境化学, 2015, 34(1): 89-96.
CHEN H T, SUN Q, SHI G Q. Application of aptamers to environmental analysis[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(1): 89-96(in Chinese).
- [19] ONO A, TOGASHI H. Highly selective oligonucleotide-based sensor for mercury(II) in aqueous solutions [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(33): 4300-4302.
- [20] LI M, WANG Q Y, SHI X D, et al. Detection of mercury(II) by quantum dot/DNA/gold nanoparticle ensemble based nanosensor via nanometal surface energy transfer [J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(18): 7061-7065.
- [21] HE S, SONG B, LI D, et al. A graphene nanoprobe for rapid, sensitive, and multicolor fluorescent DNA analysis [J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(3): 453-459.
- [22] WANG S, SI S. Aptamer biosensing platform based on carbon nanotube long-range energy transfer for sensitive, selective and multicolor fluorescent heavy metal ion analysis[J]. Analytical Methods, 2013, 5: 2947-2953
- [23] ZHANG L, LI T, LI B, et al. Carbon nanotube-DNA hybrid fluorescent sensor for sensitive and selective detection of mercury(II) ion [J]. Chemical Communications, 2010, 46(9): 1476-1478.
- [24] 曾利红, 何婧琳, 王君霞, 等. 基于单壁碳纳米管的荧光核酸适配体传感器对汞离子的检测[J]. 化学传感器, 2013, 33(2): 18-22.
ZENG L H, HE J L, WANG J X, et al. SWNTs based fluorescent aptamer sensors for mercury ion detection[J]. Chemical Sensors, 2013, 33(2): 18-22(in Chinese).
- [25] LI H, ZHAI J, TIAN J, et al. Carbon nanoparticle for highly sensitive and selective fluorescent detection of mercury(II) ion in aqueous solution [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26(12): 4656-4660.
- [26] 刘萍, 邓承雨, 金振国, 等. 无标记增强型检测 Hg²⁺ 的荧光 DNA 传感器[J]. 分析实验室, 2013, 32(5): 61-64.
LIU P, DENG C Y, QUAN Z G, et al. A label-free enhanced fluorescence DNA biosensor for Hg²⁺ detection [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(5): 61-64(in Chinese).
- [27] ZHAN S, XU H, ZHANG D, et al. Fluorescent detection of Hg²⁺ and Pb²⁺ using GeneFinder™ and an Integrated functional nucleic acid [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, 72: 95-99.
- [28] 薄红艳, 黄绍峰, 曾文静, 等. 基于 Hg²⁺ 诱导 DNA 双链形成的荧光增强法检测 Hg²⁺ [J]. 分析化学, 2011, 29(12): 1893-1897.
BO H Y, HUANG S F, ZENG W J, et al. Fluorescence detection of Hg²⁺ Based on Hg²⁺ induced formation of dsDNA [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 29(12): 1893-1897(in Chinese).
- [29] Xi Q, Zhou, D M, Kan Y Y, et al. Highly sensitive and selective strategy for microRNA detection based on WS₂ nanosheet mediated fluorescence quenching and duplex-specific nuclease signal amplification [J]. Analytical Chemistry, 2014, 86: 1361-1365.
- [30] MAO X, XU Y, XUE Q, et al. Ferromagnetism in exfoliated tungsten disulfide nanosheets [J]. Nanoscale Research Letters, 2013, 8(1): 1-6.
- [31] WANG X, NAN F, ZHAO J, et al. A label-free ultrasensitive electrochemical DNA sensor based on thin-layer MoS₂ nanosheets with high electrochemical activity [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, 64: 386-391.
- [32] BIAN L, JI X, HU W. A novel single-labeled fluorescent oligonucleotide probe for silver(I) ion detection in water, drugs, and food [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(21): 4870-4877.
- [33] ZHANG X, LI Y, SU H, et al. Highly sensitive and selective detection of Hg²⁺ using mismatched DNA and a molecular light switch complex in aqueous solution [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 25(6): 1338-1343.