

构建比色纳米传感器用于检测水中的 As(III)

李健^{1,2}, 阮月^{1,2}, 杨亮¹, 刘变化¹

(1. 中国科学院固体物理研究所, 安徽合肥 230031; 2. 中国科学技术大学化学系, 安徽合肥 230026)

摘要: 为了弥补传统大型仪器在水中污染物检测领域的实时原位性以及可操作度方面的不足, 构建了一种便携式比色纳米传感器用于水中 As(III) 的实时原位检测. 该比色纳米传感器由三聚硫氰酸修饰的金纳米粒子(TMT-AuNPs)构成, 其对 As(III) 的检测限达到 0.87 $\mu\text{g/L}$. 这种比色纳米传感器有望在户外可视化检测场景中具有广泛的应用前景.

关键词: 比色纳米传感器; 可视化检测; 三价砷

中图分类号: X832 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2020.07.001

引用格式: 李健, 阮月, 杨亮, 等. 构建比色纳米传感器用于检测水中的 As(III)[J]. 中国科学技术大学学报, 2020, 50(7): 873-879.

LI Jian, RUAN Yue, YANG Liang, et al. Construction of a colorimetric nanosensor for detecting As(III) in water[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2020, 50(7): 873-879.

Construction of a colorimetric nanosensor for detecting As(III) in water

LI Jian^{1,2}, RUAN Yue^{1,2}, YANG Liang¹, LIU Bianhua¹

(1. Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: For the shortcomings of traditional large-scale instruments in the aspect of real time in SITU detection and operability for detecting pollutant in water. A portable colorimetric nanosensor was constructed for the real time and in situ detection of As(III) in water. The nanosensor consisted of gold nanoparticles modified with trithiocyanuric acid (TMT-AuNPs), and its detection limit for As(III) reached 0.87 $\mu\text{g/L}$. It is believed that the colorimetric nanosensor will have wide application prospects in outdoor visual detection scenarios.

Key words: colorimetric nanosensor; visual detection; As(III)

0 引言

众所周知, 水污染问题一直备受人们关注. 其中, 砷作为潜含在水中的有毒物质之一, 对人们的身体健康造成了严重的负面影响, 在摄入过多的情况下, 可能引发癌症甚至死亡^[1-2]. 目前, 世界上已知的砷类化合物种类繁多, 包括无机形式的亚砷酸盐(As(III))和砷酸盐(As(V)), 以及有机形式的砷^[3-5]. 相关研究表明, 将正常的干细胞体外暴露在 5 mmol/L 的亚砷酸盐下 18 周, 会导致细胞发生癌变^[6]. 因此面对环境中日趋严重的砷污染问题, 制定一套高效的砷检测方法显得尤为必要.

目前, 常规的检测设备已经广泛用于环境污染物的定量检测, 如原子吸收光谱(AAS)^[7]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[8]、高效液相色谱(HPLC)^[9]. 虽然这些方法因其检测灵敏度高而被广泛使用, 但是由于其复杂的预处理和前期需要专

业的操作培训而不适用于现场实时原位检测. 因此, 发展一种更加便携简易的检测方法显得很重要. 近些年来, 比色检测法相关研究受到广泛关注, 常用的比色试剂有钼蓝^[10]、二乙基二硫代氨基甲酸银^[11]、亚甲基蓝^[12]、罗丹明^[13]等. 这些传统检测试剂虽然对砷检测有作用, 但是也存在一些问题, 比如需要前处理、抗干扰能力差、灵敏度不高等问题.

近年来, 金属纳米粒子因其独特的光学、电子以及化学特性而成为比色传感器的首选材料, 其中以贵金属纳米粒子为主, 金纳米粒子(AuNPs)、银纳米粒子(AgNPs)最为常见^[14]. 将贵金属纳米粒子用于比色检测的机理主要是贵金属纳米粒子具有局部表面等离子体共振(LSPR)效应. 加入待测物后, 同时处于 UV 光的照射下, 会引起贵金属纳米粒子导带电子的集体震荡^[15-16], 从而引起贵金属纳米粒子之间的空间距离发生变化, 诱发 LSPR 效应, 其伴随的特定的颜色变化^[17]使其可用于比色检测.

收稿日期: 2020-04-12; 修回日期: 2020-05-30

基金项目: 国家自然科学基金(21976183)资助.

作者简介: 李健, 男, 1995 年生, 硕士生. 研究方向: 构建光学纳米材料用于检测环境中污染物. E-mail: jli1995@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 刘变化, 博士/研究员. E-mail: bhliu@iim.ac.cn

近年来,关于比色纳米传感器的相关报道很多:如 Wu 等^[18]使用无核的 AuNPs 用于检测牛奶中的三聚氰胺;Mirkin 等^[19]使用寡核苷酸修饰的 AuNPs 作为比色探针用于检测半胱氨酸;此外,Lin 等^[20]还使用 AgNPs 作为纳米探针通过 Ag-儿茶酚之间的相互作用达到对多巴胺比色检测的效果。

本文构建一种可用于实时原位检测 As(III)的比色纳米传感器,该传感器是由三聚硫氰酸修饰的金纳米粒子(TMT-AuNPs)构成。由于加入 As(III)后,As(III)与 TMT-AuNPs 表面的巯基(-SH)发生配位反应,从而通过 As(III)与-SH 之间的结合,拉近 AuNPs 之间的空间距离缩短,发生团聚现象,进而引起 LSPR 效应,使得体系 AuNPs 溶液颜色及其 UV-vis 吸收峰均发生规律性变化,达到可视化及定量检测的目的。我们报道的比色纳米传感器的检测限为 0.87 $\mu\text{g/L}$,这一参数远低于 WHO 关于水中 As(III)的最低含量为 10 $\mu\text{g/L}$ 的标准^[21]。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二水合柠檬酸三钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.8%)、氯金酸(HAuCl_4 , 99.9%)、砷标准溶液、三聚硫氰酸(trithiocyanuric acid)均购于上海阿拉丁试剂有限公司,无水乙醇购于国药化学试剂有限公司,超纯水(18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)通过 Millipore 水净化系统制备。

溶液的 UV-vis 吸收光谱通过 Shimadzu UV-2550 光谱仪获得;材料的形貌结构通过 JEOL 2010 透射电子显微镜获得;溶液照片通过佳能 350D 数码相机拍摄;材料的红外光谱表征通过 Thermo Fisher Nicolet iS10 FT-IR 红外光谱仪获得。

1.2 实验方法

首先,我们合成尺寸约为 13 nm 的金纳米粒子^[22]。即将 0.5 mL 100 mmol/L HAuCl_4 溶液用去离子水稀释至 50 mL。当将上述溶液加热至沸腾时,迅速加入 5 mL 1% 二水合柠檬酸三钠水溶液,随后溶液的颜色逐渐从黄色变为黑色再变为酒红色。继续在沸腾温度下加热 20 min 后,搅拌并冷却至室温。进一步,我们使用 TMT 功能化修饰 AuNPs。我们将 50 μL 0.01 mmol/L 的 TMT 溶液加入到 10 mL 的 AuNPs 溶液中,并在黑暗中温和搅拌 12 h。最后,将合成的 TMT-AuNPs 比色传感器保存在 4 $^\circ\text{C}$ 冰箱中以备下次使用。我们取一定量的 TMT-AuNPs 溶液注入到 pH=7.4 的 PBS 缓冲溶液中,直至 TMT-AuNPs 的浓度为 3.25 nmol/L,并取出 2 mL 加入比色皿,然后分别加入不同浓度的 As(III),大约 3 min 后,测试 TMT-AuNPs 的 UV-vis 吸收光谱图,同时在日光下用数码相机记录下其溶液颜色变化过程。

2 结果与讨论

2.1 AuNPs 和 TMT-AuNPs 的形貌及性能表征

AuNPs 和 TMT-AuNPs 的形貌特征通过 TEM 表征,从图 1(a)和(b)可以看出,我们合成出来的 AuNPs 尺寸均一、分布均匀。当加入 TMT 进行功能化修饰后,AuNPs 的尺寸分布略有变化。进一步,我们通过 UV-Vis 吸收光谱测量功能化修饰前后的 AuNPs 溶液,得出修饰之前 AuNPs 在 520 nm 处有很强的吸收峰,这符合之前相关文献关于合成 AuNPs 的报道^[22],在修饰 TMT 之后,其 UV-vis 吸收光谱在 250 $\text{cm}^{-1} \sim 300 \text{cm}^{-1}$ 以及 500 $\text{cm}^{-1} \sim 550 \text{cm}^{-1}$ 之间有明显的峰位变化。具体如图 1(c)所示。与此同时,当 TMT 修饰到 AuNPs 的

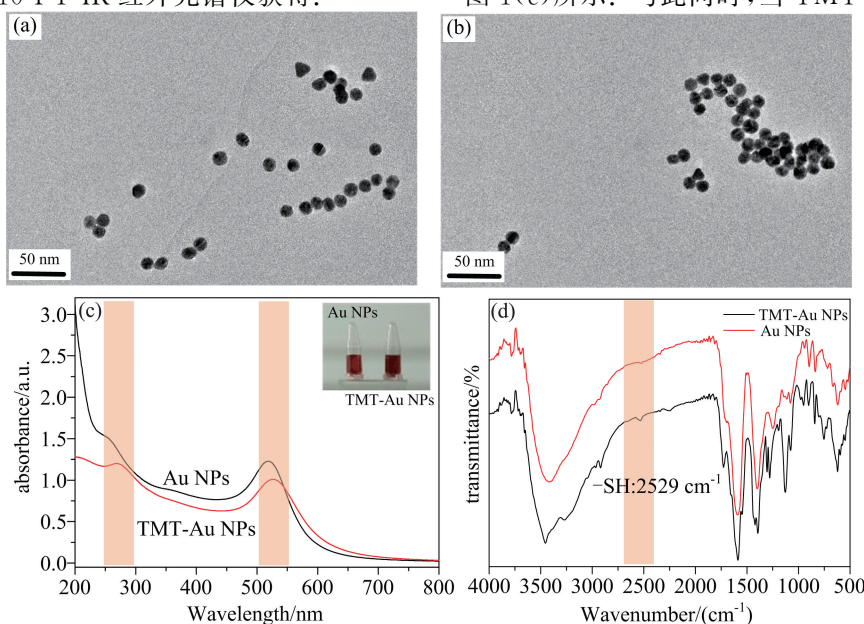


图 1 (a) AuNPs 和 (b) TMT-AuNPs 的 TEM 图; (c) AuNPs 和 TMT-AuNPs 的 UV-vis 吸收光谱,

内插图为 AuNPs 和 TMT-AuNPs 溶液在自然光照射下的照片; (d) AuNPs 和 TMT-AuNPs 的红外光谱图。

Fig. 1 TEM images of (a) AuNPs and (b) TMT-AuNPs. (c) UV-vis absorption spectra of AuNPs and TMT-AuNPs, and the inset is the photograph of AuNPs and TMT-AuNPs solution under natural light. (d) FT-IR spectra of AuNPs and TMT-AuNPs.

表面后,其中两个-SH与AuNPs通过Au-S键结合,同时会裸露出一个-SH,因此我们在图1(d)中可以看出TMT-AuNPs红外光谱中发现-SH在 2529 cm^{-1} 处的特征峰位.这证明TMT成功地修饰在AuNPs的表面.

2.2 TMT-AuNPs用于检测As(III)的机理解释

AuNPs在用于检测前已通过TMT进行表面功能化修饰.我们从TMT的分子结构可知,其为类苯环的六元环化合物,在六元环的1,4,6位置分别含一个巯基(-SH).根据之前相关文献的报道^[22],Au原子很容易和-SH结合,形成稳定的Au-S键,从而将功能化的分子通过Au-S键结合到AuNPs的表面,达到功能化修饰的效果.我们可以利用结合在AuNPs表面分子中的特异性基团,如-SH、羧基(-COOH)、氨基(-NH₂)等作为探针,与我们的待测分子进行结合,从而达到对待测

物进行检测的目的.如图2(a)所示,TMT通过环上间位的两个-SH分别与AuNPs通过Au-S键结合,与此同时,在杂环上两个-SH之间的N原子通过静电力的作用吸附在AuNPs的表面,使得TMT稳定结合在AuNPs表面^[23].从图2(b)可以看出,当将As(III)加入成功修饰TMT的AuNPs溶液后,裸露在AuNPs表面-SH与As(III)发生配位作用.据文献报道,3个-SH可以与一个As(III)进行配位,形成稳定的三配位化合物,As(III)与-SH结合具有较高的稳定常数(log K)^[24].通过这种配位作用,拉近了体系中TMT-AuNPs相互之间距离,使得TMT-AuNPs团聚,从而诱发LSPR效应进而引起其溶液的UV-vis吸收峰位及强度发生规律性变化,同时伴随溶液发生肉眼可见的颜色变化,达到对As(III)的可视化定量检测的效果.

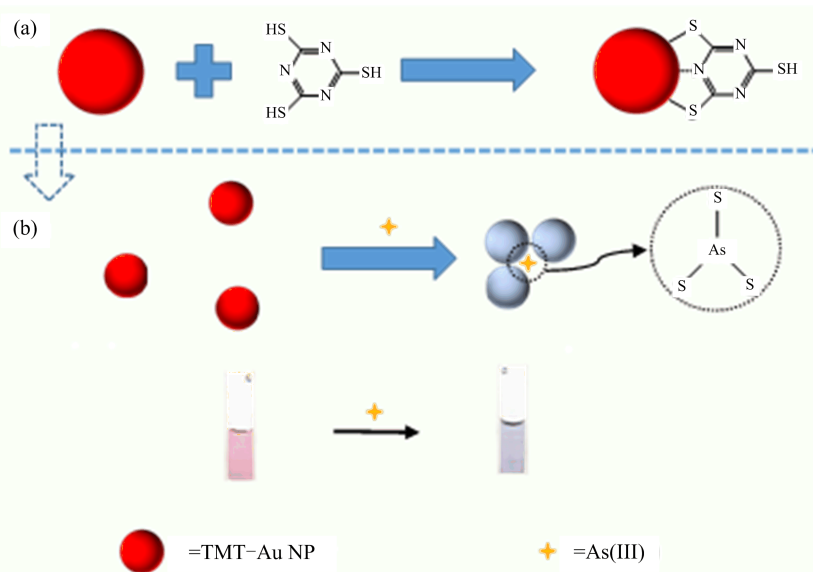


图 2 (a) TMT-Au NP 的合成过程;(b) TMT-AuNPs 体系用于检测 As(III) 的机理示意图

Fig. 2 (a) The synthetic process of TMT-Au NP. (b) Schematic illustration of TMT-AuNPs system for detecting As(III)

2.3 优化条件及对 As(III) 检测

如图3(a)所示,我们通过加入不同浓度的TMT功能化修饰AuNPs,以探究最佳检测条件下所需的TMT浓度.在制备TMT浓度为0(空白组)、25、50、75、100 $\mu\text{mol/L}$ 五组功能化修饰AuNPs后,我们分别在溶液中加入100 $\mu\text{g/L}$ As(III),比较这五组溶液的UV-vis吸收峰在520 nm处的峰强度前后的变化 A_0/A (加入前)/ A (加入后).相较于空白组,我们将 A_0/A 值最大的一组确定为对As(III)检测响应最灵敏的浓度组别.通过实验数据可得出,当TMT的浓度达到50 $\mu\text{mol/L}$ 时,检测效果最灵敏.同时,我们对检测体系的pH进行优化,在不同pH条件下,对加入100 $\mu\text{g/L}$ As(III)前后TMT-AuNPs UV-vis吸收峰在520 nm处的峰强度 A_{520} 进行比较,得出在pH=7.4时, A_{520} 变化最大.因此当溶液为pH=7.4时,TMT-AuNPs对As(III)的检测响应最灵敏.结果如图3(b)所示.

当确认最佳浓度及pH值之后,我们对As(III)

进行了持续的定量检测.从图4(a)可以看出,当As(III)的加入浓度在0~500 $\mu\text{g/L}$ 区间内,在加入不同浓度As(III)的过程中,可以看出TMT-AuNPs的UV-vis吸收光谱在520 nm处的峰值(A_{520})持续地下降,同时伴随着峰位红移的现象,这一现象与TMT-AuNPs的团聚程度有关.当As(III)的浓度达到50 $\mu\text{g/L}$ 后,在650 nm处的峰位(A_{650})凸起,并且随着As(III)浓度的增大, A_{650} 也逐渐增大,当As(III)浓度达到200 $\mu\text{g/L}$ 时, A_{650} 达到极大值,说明TMT-AuNPs的单团聚过程达到最大.继续增加As(III)浓度从200 $\mu\text{g/L}$ 到500 $\mu\text{g/L}$ 时,引起TMT-AuNPs发生多团聚现象,进而引发聚沉现象,可以从图4(a)中的UV-vis吸收光谱图看出,当As(III)浓度大于200 $\mu\text{g/L}$ 后,TMT-AuNPs溶液UV-vis吸收光谱在300 cm^{-1} ~800 cm^{-1} 范围内的吸收峰强度均有下降,同时溶液的颜色也在逐渐变浅,由此可以断定稳定在PBS缓冲溶液中的TMT-AuNPs的数量逐渐减小,且均沉淀于比色皿底部.

从图 4(a)内插图可以看出,当 As(III) 的浓度达到 $60 \mu\text{g/L}$ 时,溶液颜色从酒红色变为红紫色,随着 As(III) 浓度的逐渐增大,溶液颜色继续转变为蓝紫色. 从而对 As(III) 实现可视化的比色检测. 我们选

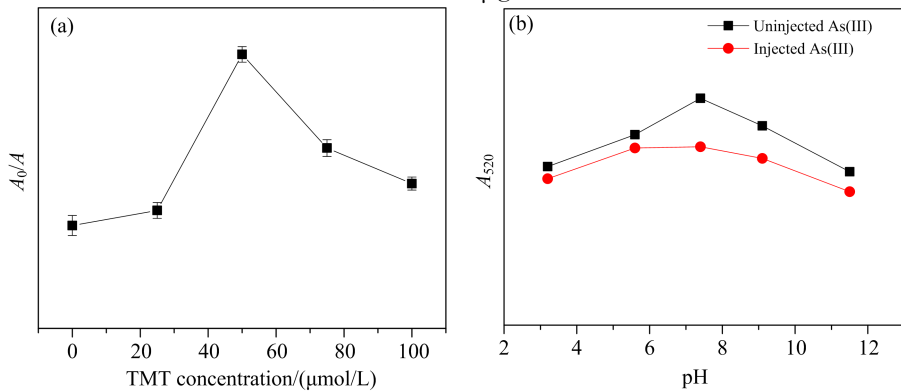


图 3 (a) 加入 $100 \mu\text{g/L}$ As(III) 前后, AuNPs 的 UV-vis 吸收峰 (A_{520}) 强度比值 A_0/A 与 TMT 浓度的变化关系;

(b) 在不同 pH 条件下, 注入 $100 \mu\text{g/L}$ As(III) 前后 TMT-AuNPs 的 UV-vis 吸收峰 (A_{520}) 强度变化

Fig. 3 (a) The change relationship between the absorption peak intensity ratio (A_0/A) at 520 nm of AuNPs and the concentration of TMT before and after the addition of $100 \mu\text{g/L}$ As(III). (b) The intensity variation of UV-vis absorption peak (A_{520}) of TMT-AuNPs before and after adding $100 \mu\text{g/L}$ As(III) under different pH conditions

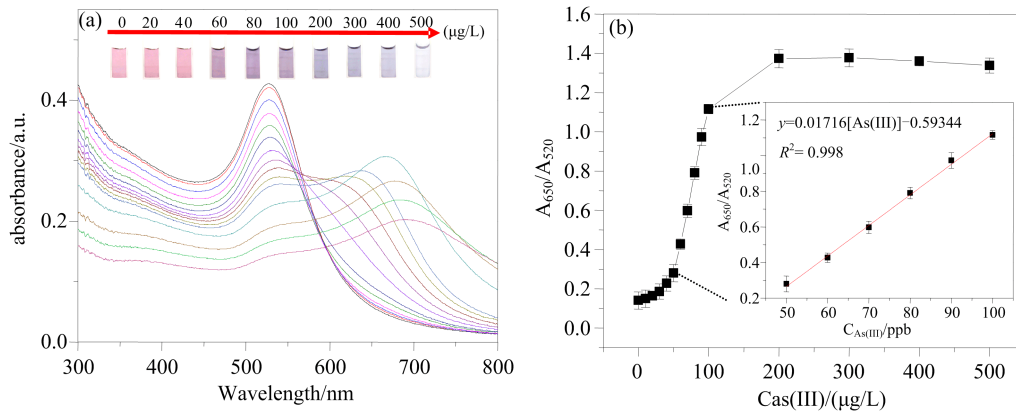


图 4 (a) 注入不同浓度 As(III) ($0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400, 500 \mu\text{g/L}$) 时, TMT-AuNPs 的 UV-vis 吸收光谱图, 内插图为在注入不同浓度 As(III) ($0, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400, 500 \mu\text{g/L}$) 时, TMT-AuNPs 溶液颜色的变化过程; (b) 在注入不同浓度 As(III) 时, TMT-AuNPs 溶液在 650 nm 处吸收峰强度 (A_{650}) 与在 520 nm 处吸收峰强度 (A_{520}) 的比值 A_{650}/A_{520} 的变化关系, 内插图为在 As(III) 浓度为 $50 \sim 100 \mu\text{g/L}$ 范围内的拟合曲线

Fig. 4 (a) The UV-vis absorption spectra of TMT-AuNPs solution with the addition of different concentrations of As(III) ($0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400, 500 \mu\text{g/L}$). The inset shows the color changes of TMT-AuNPs solution after the addition of different concentrations of As(III) ($0, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400, 500 \mu\text{g/L}$). (b) The change relationship of UV-vis absorption peak intensity ratio A_{650}/A_{520} and different concentrations of As(III). The inset shows a liner relationship between A_{650}/A_{520} and As(III) concentration in the range from 50 to 100 $\mu\text{g/L}$

同时从图 5 可以看出, 当分别加入 As(III) 浓度为 $50 \mu\text{g/L}$ 和 $100 \mu\text{g/L}$ 时, TMT-AuNPs 的团聚程度逐渐变大, 并且当加入量达到 $100 \mu\text{g/L}$ 时, TMT-AuNPs 呈现块状多团聚形态, 随后引起聚沉现象, 这一现象与图 4 中 TMT-AuNPs 的吸收峰整体下降, 以及 A_{650}/A_{520} 与 As(III) 浓度的比率曲线的变化趋势相符. 我们通过检测限计算公式可知, 检测限为 3 倍的空白标准偏差 (σ) 与样品检测曲线的斜率 (S) 的比值 ($3\sigma/S$), 故得出我们所用的比色传感器的检测限为 $0.87 \mu\text{g/L}$.

2.4 As(III) 检测的选择性实验

对于本文构建的传感器, 我们针对十几种水中

取图 4(a) 中 UV-vis 吸收峰的比值 A_{650}/A_{520} 与 As(III) 的浓度变化曲线进行拟合, 结果如图 4(b) 所示. 从图中可以看出, 当 As(III) 浓度在 $50 \sim 100 \mu\text{g/L}$ 区间内有很好的线性关系.

可能存在的重金属离子进行了选择性实验, 以判断其对 As(III) 检测的干扰性, 这些重金属离子包括 K^+ 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Li^+ 、 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} . 如图 6 所示, 我们选择了空白对照, As(III) 和其他重金属离子进行选择性实验, 其中 As(III) 的摄入量为 $1.33 \mu\text{mol/L}$ ($100 \mu\text{g/L}$), 其他重金属离子的摄入量为 $100 \mu\text{mol/L}$ ($7492 \mu\text{g/L}$), 所以干扰性重金属离子的摄入量是 As(III) 摄入量的七十多倍, 从而可以有效地判断其他重金属离子是否对我们报道的 As(III) 比色纳米传感器存在检测干扰. 从图 6(a) 可以看出, A_{650}/A_{520} (As(III)) 的值远高

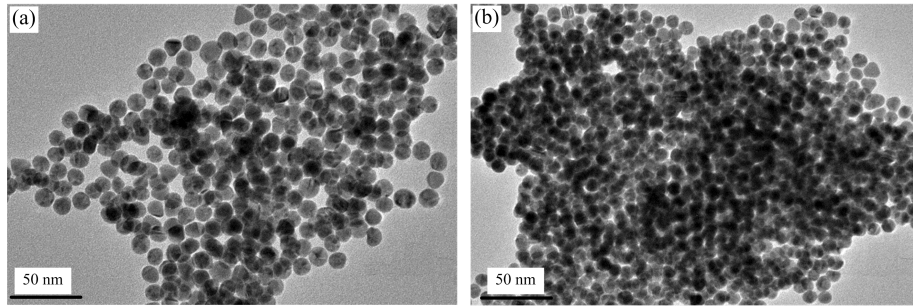


图 5 加入(a) 50 µg/L 和(b) 100 µg/L As(III)后,TMT-AuNPs 团聚的 TEM 图片
Fig. 5 TEM images of aggregated TMT-AuNPs after the addition of (a) 50 µg/L and (b) 100 µg/L As(III)

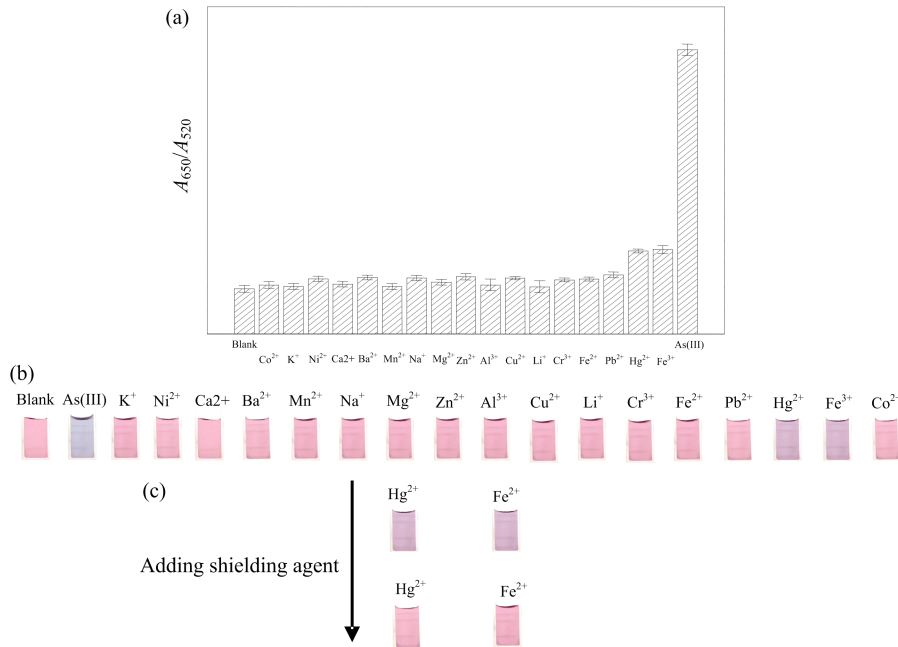


图 6 (a) 加入不同金属离子后,TMT-AuNPs 的 UV-vis 吸收峰强度比率 (A_{650}/A_{520}) 变化,其中 As(III)为 100 µg/L (1.33 µmol/L),其他金属离子为 7492 µg/L (100 µmol/L); (b) 针对不同金属离子,TMT-AuNPs 溶液的颜色变化; (c) 加入 Fe^{3+} 和 Hg^{2+} 掩蔽剂后,含 Fe^{3+} 和 Hg^{2+} 的 TMT-AuNPs 溶液的颜色变化

Fig. 6 (a) UV-vis absorption peak ratio (A_{650}/A_{520}) changes of TMT-AuNPs after the addition of different metal ions, of which As(III) concentration is 100 µg/L (1.33 µmol/L) and others are 7492 µg/L (100 µmol/L). (b) Color change of TMT-AuNPs solution with different metal ions. (c) Color change of TMT-AuNPs solution containing Hg^{2+} or Fe^{3+} after shielding Fe^{3+} and Hg^{2+} with shielding agent

于其他重金属离子,同时我们从图 6(b)可以看出,注入 As(III)的比色皿颜色相较于其他组变化明显,从而可以轻易识别 As(III)的检测样品,达到检测目的。

虽然针对 Fe^{3+} 以及 Hg^{2+} 组的比色皿颜色相较于空白样略有变化,对 As(III)的检测可能存在微弱的干扰,但是在本次实验加入 Fe^{3+} 以及 Hg^{2+} 的浓度远远大于 As(III)以及实际情况下水体中这两种重金属离子的浓度。因此,在检测前我们通过加入针对这两种重金属离子的特异性掩蔽剂,即通过加入 $S_2O_3^{2-}$ 来屏蔽 Fe^{3+} 的影响,通过加入 I^- 和 RhB

来屏蔽 Hg^{2+} 的影响,从而达到更加优异的选择性能。图 6(c)展示了 Fe^{3+} 及 Hg^{2+} 组别在加入掩蔽剂前后比色皿的颜色变化。结果可以看出,加入掩蔽剂后,排除了 Fe^{3+} 及 Hg^{2+} 的存在对于 As(III)检测的干扰,提高了 As(III)检测的准确性。

2.5 各类纳米传感器的比较

一些有代表性的检测 As(III)的比色纳米传感器比较如下表 1 所示。由表 1 可以看出,相较于所列文献报道的检测限以及检测线性范围,本文的比色纳米传感器具有一定的优势或同等级别的效果。

表 1 各类纳米传感器之间的比较

Tab. 1 Comparison between various types of nanosensors

检测体系	检测手段	线性关系	最低检出限(LOD)	参考文献
DTT-Fe ₃ O ₄ @Au	Colorimetry	0~20 μg/L	0.86 μg/L	[25]
DTT-Au NRs	Colorimetry	9.7~749.9 μg/L	2.80 μg/L	[26]
PEG-AuNPs	Colorimetry	5~20 μg/L	5 μg/L	[27]
TMT-AuNPs	Colorimetry	50~100 μg/L	0.87 μg/L	本工作

2.6 实样检测

为了测试本文的比色纳米传感器的实用性和准确性,我们用该传感器检测在实际水样中的灵敏度以及准确性.我们取一定量的地下水并忽略其中是否含有 As(III).之后分别加入一定量的 As(III)标液配置为含有砷浓度为 10、60、100 μg/L 的 3 组样品.其后用我们的比色纳米传感器对这 3 组样品进行 As(III)检测,结果如表 2 所示.

表 2 针对含有不同 As(III)浓度的地下水样检测结果

Tab. 2 Test results of ground water samples containing different concentrations of As(III)

加入 As(III)浓度 (μg/L)	地下水		
	检出 (μg/L)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
10	9.9	99.0	2.20
60	61.7	102.8	2.63
100	98.4	98.4	1.57

与此同时,我们对由生态环境中心寄送的山西某地 As(III)污染地下水样进行检测.在使用本文的比色纳米传感器检测之前,我们事先使用 ICP-MS 对污染水中的 As(III)含量进行测定,同时与本文构建的比色纳米传感器的检测性能进行比较,结果如表 3 所示.

表 3 As(III)污染实际水样检测方法的对比

Tab. 3 Comparison of detection methods for actual water sample polluted by As(III)

检测方法	As(III)含量 (μg/L)	RSD (%)	实样误差 (%)
ICP-MS	35.8	—	9.78
比色法	39.3	2.68	

3 结论

本文通过合成一种 TMT 功能化修饰的尺寸均一的金纳米粒子(TMT-AuNPs),将其作为一种比色纳米传感器,用于检测水中的污染物 As(III).其基于 TMT 中的特异性基团-SH 与 As(III)结合,以缩短 AuNPs 之间的空间距离,引发金纳米粒子团聚现象,在 LSPR 效应下,使得 AuNPs 的 UV-vis 吸收峰发生规律性变化.这一变化可以使溶液发生肉眼可见的颜色变化,达到实时原位可视化检测的目的.从实验数据可以得出,我们的比色纳米传感器检测限为 0.87 μg/L,这一指标远低于 WHO 规定的水中 As(III)浓度低于 10 μg/L 的标准.

参考文献(References)

- [1] 赵金辉,甄国新,刘非,等.饮水砷暴露与肺癌发病关系的 Meta 分析[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(4): 319-322.
- [2] KIRK N D. Public health - worldwide occurrences of arsenic in ground water [J]. Science, 2002, 296 (5576): 2143-2145.
- [3] ENSAFI A, RING A, FRITSCH I. Highly sensitive voltammetric speciation and determination of inorganic arsenic in water and alloy samples using ammonium 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylate [J]. Electroanalysis, 2010, 22 (11):1175-1185.
- [4] MORIARTY M M, KOCH I, GORDON R A, et al. Arsenic transformation mediated by gut microbiota affects the fecundity of caenorhabditis elegans [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43: 4818-4823.
- [5] CULLEN W R, REIMER K J. Arsenic speciation in the environment [J]. Chemical Reviews, 1989, 89: 713-764.
- [6] TOKARE J, DIWAN S A, WAALKES M P, et al. Arsenic exposure transforms human epithelial stem/progenitor cells into a cancer stem-like phenotype[J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118: 108-115.
- [7] HSIEH C J, YEN C H, KUO M S, et al. Determination of trace amounts of arsenic (III) and arsenic(V) in drinking water and arsenic(III) vapor in air by graphite-furnace atomic absorption spectrophotometry using 2, 3-dimercaptopropane-1-sulfonate as a complexing agent [J]. Analytical Sciences, 1999, 15: 669-673.
- [8] HYMER C B, CARUSO J A. Arsenic and its speciation analysis using high-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1045: 1-13.
- [9] AL-ASSAF K H, TYSON J F, UDEN P C, et al. Determination of four arsenic species in soil by sequential extraction and high performance liquid chromatography with post-column hydride generation and inductively coupled plasma optical emission spectrometry detection [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24: 376-384.
- [10] RAO C S S, RAJAN S C S, RAO N V, et al. Spectrophotometric determination of arsenic by molybdenum blue method in zinc-lead concentrates and related smelter products after chloroform extraction of iodide complex [J]. Talanta, 1993, 40: 653-656.
- [11] STRATTON G, WHITEHEAD H C. Colorimetric

- determination of arsenic in water with silver diethyldithiocarbamate [J]. *Journal American Water Works Association*, 1962, 54: 861-864.
- [12] KUNDU S, GHOSH S K, MANDAL M, et al. Functionalized silver nanoparticles as an effective medium towards trace determination of arsenic (III) in aqueous solution[J]. *Talanta*, 2002, 58: 935-942.
- [13] PILLAI A, SUNITA G, GUPTA V K, et al. A new system for the spectrophotometric determination of arsenic in environmental and biological systems [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 408: 111-115.
- [14] MAO K, ZHANG H, WANG Z, et al. Nanomaterial-based aptamer sensors for arsenic detection [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 148: 111785.
- [15] WILLETS K A, DUYNE R V. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2007, 58: 267-297.
- [16] MOTL N E, SMITH A F, DESANTIS C J, et al. Engineering plasmonic metal colloids through composition and structural design[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43: 3823-3834.
- [17] GHOSH S K, NATH S, KUNDU S, et al. Solvent and ligand effects on the localized surface plasmon resonance (LSPR) of gold colloids [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 13963-13971.
- [18] WU Z J, ZHAO H, XUE Y, et al. Colorimetric detection of melamine during the formation of gold nanoparticles[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2011, 26: 2574-2578.
- [19] LEE J S, ULMANN P A, HAN M S, et al. "Turn-on" fluorescence probe integrated polymer nanoparticles for sensing biological thiol molecules[J]. *Nano Letters*, 2008, 8: 529-533.
- [20] LIN Y H, CHEN C E, WANG C Y, et al. Silver nanoprobe for sensitive and selective colorimetric detection of dopamine via robust Ag-catechol interaction [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47: 1181-1183.
- [21] YOGARAJAH N, TSAI S S H. Detection of trace arsenic in drinking water: Challenges and opportunities for microfluidics [J]. *Environmental Science-Water Research & Technology*, 2015, 1: 426-447.
- [22] GRABAR K C, FREEMAN R G, HOMMER M B, et al. Preparation and characterization of Au colloid monolayers [J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67: 735-743.
- [23] CHEN Y, CHEN Z P, LONG S Y, et al. Generalized ratiometric indicator based surface-enhanced raman spectroscopy for the detection of Cd²⁺ in environmental water samples [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86: 12236-12242.
- [24] KALLURI J R, ARBNESHI T, AFRINKHAN S, et al. Use of gold nanoparticles in a simple colorimetric and ultrasensitive dynamic light scattering assay: Selective detection of arsenic in groundwater [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48: 9668-9671.
- [25] BANERJEE S, KUMAR N P, SRINIVAS A, et al. Core-shell Fe₃O₄ @ Au nanocomposite as dual-functional optical probe and potential removal system for arsenic (III) from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 375: 216-223.
- [26] CHANDRA V, PARK J, CHUN Y, et al. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 3979-3986.
- [27] BORUAH B S, BISWAS R. Selective detection of arsenic(III) based on colorimetric approach in aqueous medium using functionalized gold nanoparticles unit [J]. *Materials Research Express*, 2018, 5: 015059.