

贵金属纳米复合材料电致化学发光传感器在食品重金属检测中的研究进展

王秀雯¹, 袁景利¹, 张 艳², 张晓波^{1,*}, 曹际娟^{1,*}

(1.大连民族大学生命科学学院, 生物技术与资源利用教育部重点实验室, 辽宁 大连 116600;

2.国家粮食和物资储备局标准质量中心, 北京 100834)

摘 要: 随着工业化的加速, 重金属污染问题日益严重, 对人类健康构成了巨大的威胁。近年来, 各种生物传感器被广泛用于重金属检测, 其中, 电致化学发光传感器因其高灵敏度、快速响应和实时检测能力而受到研究者的关注。贵金属纳米复合材料因其独特的物理化学性质, 在提高传感器性能方面发挥着重要作用。本文总结了基于贵金属纳米复合材料的电致化学发光传感器在重金属检测中的最新研究进展, 强调了材料在提高传感器灵敏度等方面的作用, 讨论了其在重金属检测中的性能表现, 探讨了传感器的设计原理、特异性等, 并展望了未来通过技术进步提升传感器性能以及优化微流控平台的应用, 以期食品安全检测的挑战提供更有有效的解决方案。

关键词: 重金属; 电致化学发光传感器; 贵金属纳米复合材料; 快速检测; 传感性能

Research Progress on Noble-Metal Nanocomposite Electrochemiluminescence Sensors for the Detection of Heavy Metals in Foods

WANG Xiuwen¹, YUAN Jingli¹, ZHANG Yan², ZHANG Xiaobo^{1,*}, CAO Jijuan^{1,*}

(1. Key Laboratory of Biotechnology and Bioresources Utilization, College of Life Science, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China; 2. National Food and Strategic Reserves Administration Standards and Quality Center, Beijing 100834, China)

Abstract: With the acceleration of industrialization, heavy metal pollution has become increasingly severe, posing a significant threat to human health. In recent years, various biosensors have been widely used for heavy metal detection. Among them, electrochemiluminescence (ECL) sensors have garnered attention due to their high sensitivity, rapid response, and real-time detection capability. Noble-metal nanocomposite materials play an important role in enhancing sensor performance due to their unique physicochemical properties. This paper summarizes the latest research progress on ECL sensors based on noble-metal nanocomposite materials in heavy metal detection. It emphasizes the role of the nanocomposite materials in improving sensor sensitivity and discusses their performance in heavy metal detection, as well as the design principles and specificity of ECL sensors. Furthermore, it discusses future prospects for improving sensor performance and optimizing the application of microfluidic platforms through technological advancements. We hope that this review will provide more effective solutions for challenges in food safety testing.

Keywords: heavy metal; electrochemiluminescence sensors; noble-metal nanocomposites materials; rapid detection; sensing performance

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240427-252

中图分类号: TS207.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 22-0269-11

收稿日期: 2024-04-27

基金项目: “十四五”国家重点研发计划重点专项 (2021YFF0601902); 辽宁省教育厅青年项目 (JYTQN2023452);

辽宁省科技计划联合计划基金项目 (2023JH2/101700030); 中央高校基本科研业务费项目 (04442024024)

第一作者简介: 王秀雯 (1999—) (ORCID: 0009-0008-8852-5130), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品分子检测。

E-mail: 15560757361@163.com

*通信作者简介: 张晓波 (1992—) (ORCID: 0009-0004-5166-8235), 男, 讲师, 博士, 研究方向为食品营养与分子检测。

E-mail: zhangxb2023@dlnu.edu.cn

曹际娟 (1968—) (ORCID: 0000-0002-7365-9557), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品营养与分子检测。

E-mail: caojijuan@dlnu.edu.cn

引文格式:

王秀雯, 袁景利, 张艳, 等. 贵金属纳米复合材料电致化学发光传感器在食品重金属检测中的研究进展[J]. 食品科学, 2024, 45(22): 269-279. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240427-252. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Xiuwen, YUAN Jingli, ZHANG Yan, et al. Research progress on noble-metal nanocomposite electrochemiluminescence sensors for the detection of heavy metals in foods[J]. Food Science, 2024, 45(22): 269-279. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240427-252. <http://www.spkx.net.cn>

随着工业化和城市化的飞速发展, 食品安全问题日益受到全球关注。特别是重金属污染, 已成为影响公共健康的重要问题。尽管某些微量金属元素对生物体的正常生理功能至关重要, 例如铁元素在细胞的氧气运输和信号传递过程中扮演着核心角色^[1]。但部分重金属, 如汞(Hg)、镉(Cd)、铬(Cr)、铜(Cu)和铅(Pb)等, 即使在微量状态下也可能对人体健康造成严重损害。这些重金属的危害体现在它们可以干扰和破坏细胞内的关键生物化学过程, 过量的重金属与巯基蛋白反应, 进入细胞内部, 从而改变细胞的生命周期, 影响生物体正常功能^[2-5]。联合国粮食及农业组织和世界卫生组织根据其职能和关注点对食品安全和重金属的毒性进行评估, 以保障公共健康^[6-7]。在这种背景下, 开发高效、准确的检测方法对于识别和管理食品中的重金属污染至关重要, 这不仅有助于保护消费者的健康, 还对维护世界食品工业的声誉和减少经济损失具有重要意义。

目前, 用于检测重金属的技术主要分为三大类: 光谱检测技术、电化学检测技术和光化学检测技术。光谱检测技术包括原子吸收光谱法^[8-9]、X射线荧光光谱^[10-14]、电感耦合等离子体质谱^[15-19]和中子活化分析^[20]等, 这些方法的优势在于它们的高灵敏度、优异特异性以及能够同时检测多种重金属的能力。然而, 它们也存在一些显著的局限性, 如设备体积大、成本高昂, 以及需要复杂的样品预处理和分析过程, 这些因素限制了它们在某些场合的应用。考虑到这些传统技术的局限性, 开发新型、高效、灵敏且成本低廉的检测技术变得尤为重要。近几十年来, 利用生物传感器检测重金属逐渐成为热门的研究领域。特别是电致化学发光(electrochemiluminescence, ECL)传感器在重金属检测领域展现出巨大的潜力。Bushira等^[21]以铁单原子催化剂(iron-single atom catalysts, Fe-SAC)作为发光体, 氧作为共反应物构建用于Hg²⁺检测的ECL传感器, 通过Au@SiO₂纳米膜的二维等离子体激发显著增强了Fe-SAC系统的ECL响应, 实现对自来水中Hg²⁺的灵敏检测。Cheng Yan等^[22]使用脱氧核糖核酸酶链功能化的量子点(quantum dots, QDs)作为捕获探针和阴极ECL发射体, 鲁米诺还原金纳米颗粒(Au@luminol)作为阳极ECL发射体, 一个修饰有氰染料(cyanine dye, Cy)5的底物链作为猝灭剂, 在Mg²⁺存在下, 通过特定的反应环

境和材料设计, 实现了对Mg²⁺的高灵敏度检测, 检测范围为10~10 000 μmol/L。

以上案例清楚地表明, 典型的电化学发光传感器通常由电极、发光体和共反应物组成。ECL传感器原理是通过电化学过程活化, 在电极表面产生新物质, 然后发生高能级的电子转移反应, 产生发光物质的激发态, 该激发态回到基态并以光子的形式将能量释放出来。在利用ECL传感器检测重金属时, 通常会使用特定的电极和探针分子, 探针分子可以与目标重金属发生特定的配位或络合作用, 当重金属存在时, 它们可以参与电化学反应并与探针分子发生相互作用, 导致发光强度的变化。与传统的化学发光方法相比, ECL传感器检测方法克服了许多局限性。在ECL传感器发射过程中, 主要涉及从电能到化学能再到光能的能量转换, 因此, 在没有激发的情况下, ECL传感器几乎没有背景信号, 能够更敏感地检测食品基质中残留的重金属。并且, 由于ECL传感器发射几乎位于电极表面, 所以可以控制发射位置, 实现在一个介质中同时监测两种或更多重金属, 这更符合实际样品监测和对重金属追溯分析的需求。除此之外, ECL传感器具有便捷、快速和可靠的特点, 因此在食品安全领域有着广泛的应用。

在ECL生物传感器的制备过程中, 电极修饰材料的选择对传感器的性能至关重要^[23]。先进的纳米材料可以提供高比表面积和大量的特异性结合位点, 极大地提升食品安全检测的灵敏度和准确性。这些纳米材料包括氧化还原石墨烯^[24]、QDs^[25]、金属合金^[26]等, 它们的应用有助于改善传感器的检测性能, 主要通过提高电子传递速率、改善传感器与待检测物质之间的界面环境以及催化反应体系得以实现。虽然有些可以提高传感器的灵敏度, 但对于检测重金属等体积较小的物质, 存在一定的局限性, 此外, 一些材料可能存在生物安全性和光稳定性等问题^[27], 例如, 合成QDs通常含有对生物体有毒的镉盐^[28-29]。在这方面, 由贵金属制备的贵金属纳米复合材料因其良好的生物相容性、优异的电催化性能和大的电化学活性面积已成为目前传感检测领域的热门材料, 在电极改性方面有很大的应用前景^[30]。这些特性使得贵金属纳米复合材料在生物传感器和电化学分析等领域的广泛应用成为可能, 能够实现高效、准确和多样化的分析和检测。

Shen Yizhong等^[31]系统地总结了3种常见的传感机制、不同类型的电极和各种方法在ECL传感器中的应用情况以及这些传感器如何用于重金属检测。Chen Yuanyuan等^[32]介绍了ECL传感器的实际应用案例,分析了其电极系统、发光体和共反应物。尽管到目前为止已有大量研究回顾了基于ECL传感器对各种重金属的检测分析,但深入讨论基于纳米材料的ECL传感器在检测重金属时的传感机制研究较少。因此,本文对贵金属纳米复合材料分类以及其ECL传感器在检测食品中重金属的最新研究进展进行总结。深入探讨贵金属纳米复合材料在这些传感器中的作用,包括如何通过这些材料提高传感器的灵敏度以及它们在不同类型的重金属检测中的表现,重点讨论这些传感器的设计原理、灵敏度、特异性等特点。最后,对ECL传感器在重金属检测领域的未来发展进行展望,包括技术的进一步优化、对新型纳米材料的优化以及如何更好地应对这些传感器在食品安全领域面临的挑战,旨在提高传感器的灵敏度和特异性,为食品安全监测提供更高效、更精准的技术解决方案。

1 贵金属纳米复合材料概述

1.1 贵金属纳米复合材料定义

贵金属,包括金(Au)、银(Ag)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、锇(Os)、铑(Rh)和铱(Ir),这些元素不仅在地壳中的储量相对较少,而且因其出色的延展性和独特的物理化学性质在历史上一直被视为珍贵资源。贵金属纳米材料因具有较高的比表面积和表面能,而在纳米尺度上展现出独特的性能。然而,这些纳米材料也面临着热稳定性低、易发生团聚的问题,这限制了它们在某些应用领域的应用。

为了克服单组分贵金属纳米材料的限制,近年来研究人员通过将贵金属纳米材料与其他类型的纳米材料复合,开发了各种贵金属纳米复合材料。这些复合材料不仅可以防止贵金属纳米材料的团聚,还结合了贵金属和其他纳米材料的特性,展现了多个优点。制备贵金属纳米复合材料的方法多种多样,主要可以归为以下4类:

1) 贵金属纳米单元与高分子直接共混。通过物理混合的方式,将贵金属纳米单元直接与高分子材料混合。2) 在高分子基体中原位生成贵金属纳米单元。在高分子基体内部直接合成贵金属纳米单元,以实现更好的分散性和稳定性。3) 在贵金属纳米单元存在下单体分子原位聚合。利用贵金属纳米单元作为催化剂或模板,引导单体分子在其表面或周围聚合形成高分子。4) 贵金属纳米单元和高分子同时生成。通过同时进行的化学反应,一步法生成贵金属纳米单元和高分子材料,实现二者的紧密结合。

图1概括了贵金属纳米复合材料的特点、分类以及应用。通过合理的材料组分设计和先进的制备工艺,贵金属纳米复合材料能够发挥各组分的特点,克服单一材料的不足,在传感检测、催化剂设计、储能器件研发等方面展现出应用潜力。

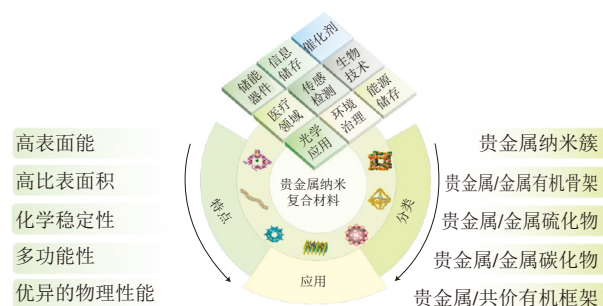


图1 贵金属纳米复合材料的特性与应用

Fig. 1 Characteristics and applications of noble-metal nanocomposites

1.2 贵金属纳米复合材料分类

1.2.1 贵金属纳米团簇(noble metal nanoclusters, NMNCs)

NMNCs是一种独特的物质形态,尺度在单个原子和较大的纳米颗粒之间。这些团簇通常由几个到几十个原子构成,大小与电子的费米波长相近,这一独特的尺寸范围使得金属纳米团簇展现出与较大颗粒截然不同的物理和化学性质^[33]。NMNCs一般由贵金属元素原子组成的金属核心和围绕其外的有机配体壳、大的有机分子材料等复合形成,金属核心主导团簇的物理性质,而有机配体壳等决定了团簇的环境和部分结构功能。

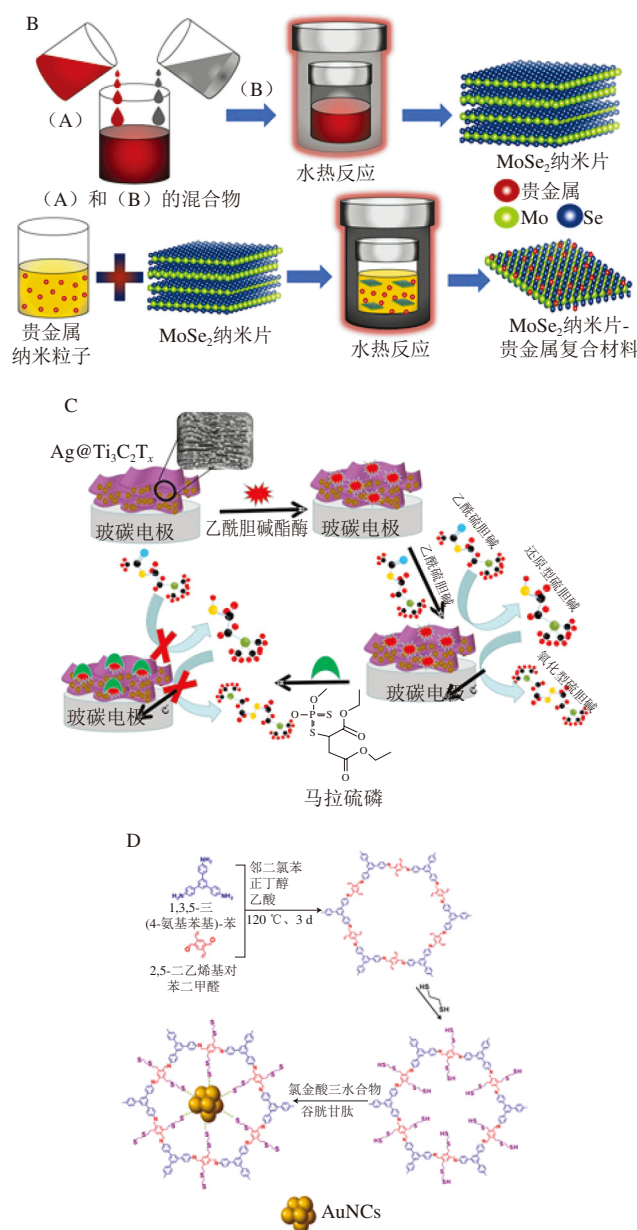
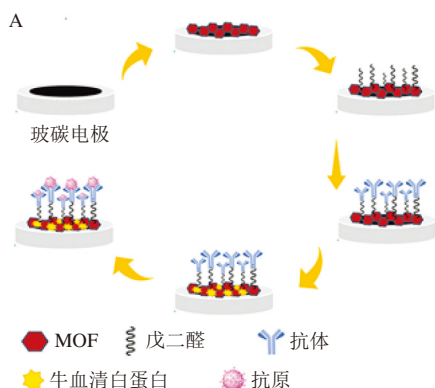
比较常见的金纳米团簇(AuNCs)是研究较早且发展迅速的一类NMNCs。尽管Au被认为是高度惰性的贵金属,但AuNCs却表现出高度催化活性。研究者们通常使用HAuCl₄作为金属前驱体,通过与有机配体反应形成AuNCs,粒径介于小分子和金属纳米颗粒之间,约为2 nm。AuNCs因其稳定性高,合成成熟、具有高比表面积和丰富的不饱和活性位点,成为研究的重点,目前是NMNCs中稳定性最好的纳米团簇之一^[34-35]。此外,金-银纳米团簇(Au-Ag NCs)和AuNCs相似,但由于金属银的掺杂,酶催化性能更稳定、荧光更强,这使得它们比单金属纳米团簇在光学和纳米酶的研究上更具有优势^[36]。这些团簇因其独特的物理化学性质和广泛的应用潜力,在催化、生物医学检测及环境监测等领域展现出巨大价值。

1.2.2 贵金属/金属有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)

近年来,MOFs得到了广泛的研究,MOFs作为一种新型的多孔材料,以其独特的高度有序孔隙结构和可调节的化学性质,在固定贵金属纳米颗粒方面展现出极大

的潜力,成为多相催化载体的新选择^[37]。MOFs能够通过分子筛效应有效地限制贵金属纳米颗粒的大小和形状,防止了纳米粒子的团聚,在特定化学反应和离子检测中显示出关键作用^[38-39]。

Fan Xiaoyang等^[40]开发了基于缺陷工程的功能化Ag/MOF纳米复合材料,用于高灵敏度的表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)检测有机染料。通过“两步”过程制备了MOF(Zr)@AgNPs基底,MOF结构通过局部表面等离子体共振增强了AgNPs的“热点”形成,展现出对结晶紫(crystal violet, CV)高的吸附能力,显著提高了SERS检测的灵敏度。实验结果表明,该复合材料对包括CV在内的染料具有极低的SERS检测限,并能在虾体组织中检测超过十亿分之一浓度的CV残留,展现出MOF(Zr)@AgNPs在快速、准确检测物质残留方面的潜力。贵金属/MOFs的复合纳米材料也表现出高催化活性,Zhao Zhe等^[41]通过结合含硫金属-有机框架(SH-MOF/OH-MOF)和Ru以及石墨氮化碳(g-C₃N₄),成功构建了Ru@MOF@H-C₃N₄异质结,用于光催化氮气固定反应,结果显示,这些复合材料在光催化氮气固定方面展示出比纯MOF或H-C₃N₄更好的活性。此外,Feng Chao等^[42]成功合成了Ru/FeCo-MOF材料,通过调控Ru含量精确控制了材料的形貌和电子结构,结果显示该材料以0.04 Ru/FeCo-MOF为最佳组合,显示出优异的电催化活性,用于水分解反应和超级电容器。在传感器设计方面,Adel等^[43]开发了一种基于Ag-MOF作为传感基底的电化学免疫传感器,用于快速、高选择性地检测新型冠状病毒肺炎(corona virus disease-2019, COVID-19)(图2A)。通过利用Ag-MOF的高孔隙率和增加流动强度,以经济且便携的方式实现了对COVID-19的精确识别。这项技术的快速和高效性为在资源有限的地区广泛部署检测点提供了可能,对于实现早期疾病检测和控制疫情传播具有重要意义。



A.采用Ag-MOF和电化学技术进行选择性和便携式检测传感器^[43];
B. MoSe₂纳米片和MoSe₂-贵金属(Pt、Ag、Au)复合材料的合成过程示意图(其中(A)为Se溶解在N₂H₄溶液,(B)为Se溶解在Na₂MoO₄溶液)^[44]; C.采用滴铸法制备基于Ag@Ti₃C₂T_x纳米复合材料的AChE生物传感器^[54]; D. Au@COF的合成^[58]。

图2 基于贵金属纳米复合材料的应用

Fig. 2 Application of noble-metal nanocomposites

1.2.3 贵金属/金属硫化物

贵金属/金属硫化物复合材料是一类新型的材料,通常由贵金属和金属硫化物(如铜硫化物、锌硫化物)组成,它们结合了贵金属的优异化学性质和金属硫化物的独特物理特性,因此在多个领域展现出巨大的应用潜力。

在电化学应用中,贵金属/金属硫化物复合材料表现出优异的电导性和电催化活性,这使它们成为制造高性

能电化学传感器和电池的理想材料。特别是在锂离子电池和超级电容器领域,这些复合材料由于其独特的电化学特性和良好的稳定性,被视为提高能量密度和循环稳定性的关键材料。二硒化钼(MoSe_2)属于过渡金属硫族化合物(transition metal dichalcogenides, TMDs)的一类,这是一类具有层状结构的二维纳米材料。如图2B所示, Layek等^[44]通过水热法合成了 MoSe_2 -Au纳米复合材料,其中,该 MoSe_2 -Au纳米复合材料展示了最高的比电容(1 338 F/g),比单独的 MoSe_2 纳米片提高了1.5倍。此外, MoSe_2 -Au纳米复合材料还展现了良好的循环稳定性,即使经过500个充放电循环后,仍能保持95%的电容率,这项研究表明, MoSe_2 -贵金属纳米复合材料因其出色的电化学性能,对实用能源存储应用具有重要的研究意义。贵金属/金属硫化物复合材料的优势在于其能够提供更大的表面活性区域和更强的电子相互作用,贵金属的加入可以显著提高金属硫化物的催化活性,同时金属硫化物的存在又可以增强贵金属的稳定性和耐久性。Song Dandan等^[45]将导电性高、催化活性强、生物相容性好的Ag纳米粒子与氮氟共掺杂单层 MoS_2 纳米片相结合,成功制备得到Ag- MoS_2 复合材料,基于此构建的电化学生物传感器显示出了良好的重复性和长期储存稳定性。

1.2.4 贵金属/金属碳化物/碳氮化物

二维过渡金属碳化物/碳氮化物(transition-metal carbides and nitrides, MXene)作为一种新型过渡金属碳化物,是可用于固定贵金属纳米颗粒的理想基底,自2011年被发现以来,MXene在聚合物纳米复合材料方面展现出了优异的应用价值^[46-49]。MXene具有大的比表面积、出色的电导率、良好的化学和机械耐用性等特性,这些为构建基于MXene的高效纳米复合材料铺平了道路,所构建的复合材料可应用于多个领域,包括超级电容器、电磁干扰屏蔽、锂离子电池和防腐蚀涂层等^[50-53]。因此,MXene在2D纳米材料中占据了特殊的地位。

例如, Jiang Yanjun等^[54]以MXene为还原剂和载体,通过还原法制备了 $\text{Ag}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米复合材料,并将 $\text{Ag}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米复合材料作为纳米载体,制备了用于检测有机磷农药的电化学乙酰胆碱酯酶(acetylcholinesterase, AChE)生物传感器,能够更准确地评估农药对生态系统的影响(图2C)。而Lu Muchen等^[55]以二维MXene纳米片作为导电中间层并以镍泡沫(nickel foam, NF)作为支撑骨架,合成Pd/Ru/MXene/NF作为一个高效的电催化剂载体,帮助加速抗生素的降解过程。复合材料改善了纳米颗粒的分散情况和电催化降解抗生素的性能,实验结果表明,这种复合材料具有高催化活性,能在60 min内以92.02%的效率降解四环素(tetracycline, TC)。此外,即使经过10个循环的实验,

Pd/Ru/MXene/NF复合电极的降解效率也几乎没有变化,显示出优异的稳定性。此电极还表现出良好的通用性,在自来水和松花江水中的降解效率分别为87.74%和87.90%。

1.2.5 其他贵金属纳米复合材料

共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)是一种新兴的晶体多孔有机聚合物,它通过预先设计的几何结构有机单体的共价键连接,具有大表面积和高酸碱稳定性,经常被用作支撑材料^[56-57]。例如,COFs可以作为宿主材料负载AuNCs,如图2D所示, Deng Yang等^[58]利用COFs孔隙中的改性硫醇链作为成核位点,通过原位生长法制备了二维COFs锚定AuNCs,使得AuNCs在孔隙中的分散性得到了改善,稳定性和催化性能得到了提高。

总之,通过精心设计和合理构建的多种贵金属纳米复合材料,不仅克服了单一贵金属纳米材料的局限性,还拓展了它们在多个前沿科技领域的应用范围,为未来的科学探索和技术发展提供了新的可能性。

1.3 基于贵金属纳米复合材料的电化学发光

在ECL传感器中,贵金属纳米复合材料的使用主要是通过修饰电极和与生物标记物结合从而增强信号,提升传感器的灵敏度和检测效果。这些材料在ECL传感器中的应用可以从以下几个关键方面进行理解:1)贵金属纳米复合材料在ECL传感器中可以作为电极表面修饰材料。负载贵金属纳米颗粒的复合材料修饰在电极表面,增加电极表面积,提供更多的活性位点,加速电子传递速率,放大电信号^[59]。2)贵金属纳米复合材料可以作为表面增强ECL的等离子体材料,利用表面等离子共振(surface plasmon resonance, SPR)效应或电化学发光共振能量转移(electrochemiluminescence resonance energy transfer, ERET)效应放大ECL发光体的信号。例如, Zhang Qian等^[60]构建了一种用于乳腺癌一号基因(breast cancer susceptibility gene 1, *BRCA1*)检测的DNA介导的Au-Au二聚体基表面等离子体耦合ECL(SPC-ECL)传感器,两个金纳米粒子之间的表面等离子体激元耦合可以导致极强的局部电磁场(即“热点”效应),与单个金纳米粒子相比,可以大大增强体系中发光物质(氮化碳QDs)的ECL信号。3)贵金属纳米复合材料在ECL传感器中可以催化共反应体系以提高传感器的灵敏度。ECL发光体系通常分为三(联吡啶)钌(II)-三丙胺(tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-tripropylamine, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -TPrA)、鲁米诺-过氧化氢(luminol- H_2O_2)、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -过硫酸根($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)等,并且通过共反应促进剂构建高效的ECL三元体系,被公认为是提高ECL二元体系强度最有效的途径之一。贵金属纳米复合材料通常作为高效的ECL信号探针催化体系中的共反应试剂还原生成大量的

共反应试剂活性中间体, 显著增强ECL发光信号, 实现贵金属纳米复合材料在超灵敏生物检测中的应用^[61]。

2 基于贵金属纳米复合材料的ECL传感器检测重金属

2.1 铅离子检测的应用

铅在矿产资源、印刷电路板和钙钛矿太阳能电池等领域被广泛应用, 对大气、土壤和水资源造成潜在污染, 导致 Pb^{2+} 在人类生活环境中的累积^[62-63]。 Pb^{2+} 可通过饮用水在人体内积累, 损伤神经系统、血液系统, 引起贫血, 长期接触还可能导致肾脏和生殖系统问题, 尤其危害儿童和胎儿的骨骼发育^[64-66]。因此, 监控食品中 Pb^{2+} 含量并减少人体对 Pb^{2+} 的暴露已成为食品安全管理中的重要环节, 以防止 Pb^{2+} 对人体健康造成的损害。

如图3所示, 通过表面化学修饰将核酸适配体以及纳米材料固定于电极表面, 可以实现目标物可视化的定量检测。例如, Zhai Hongguo等^[67]利用MXene@Au作为固定寡核苷酸的基底材料, 通过 $Au@SiO_2$ 核壳纳米材料和适配体级联辅助循环, 构建了一种超灵敏的“开关式”ECL传感器检测自来水中的 Pb^{2+} 。MXene@Au的大比表面积可以作为载体加载发光材料 $Ru(bpy)_3^{2+}$, 从而显著放大电化学传感信号, 同时, $Au@SiO_2$ 核壳纳米材料可以加速共反应物TPrA的氧化反应, 实验结果表明, 有 $Au@SiO_2$ 催化的发光效果是单独AuNPs和 SiO_2 纳米材料的5倍, 从而大大提高了ECL强度。因此, 使用 $Au@SiO_2$ 和MXene@Au作为双重信号放大材料所构建的ECL传感器显示出极高的灵敏度, 这种传感器对 Pb^{2+} 具有宽的检测范围($0.1 \sim 1 \times 10^6$ ng/L)和低的检测限(0.059 ng/L)。传感器还具有良好的选择性, Pb^{2+} 的加入使得连接在电极表面的适配体结构发生变化, 通过适配体的特异性识别可以有效地区分 Pb^{2+} 和其他重金属, 如 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 等, 这表明该传感器对实际水样中 Pb^{2+} 的检测具有良好的应用前景。此外, 适配体作为识别元素和级联酶辅助循环, 进一步提高了传感器的灵敏度。该研究充分展示了利用材料的特性增强传感器性能的可能性, 为检测重金属提供了新思路, 例如, 同样的传感平台可以扩展应用于检测食品中的其他重金属污染物如汞和镉以及农药残留, 从而保证食品安全和公共健康。

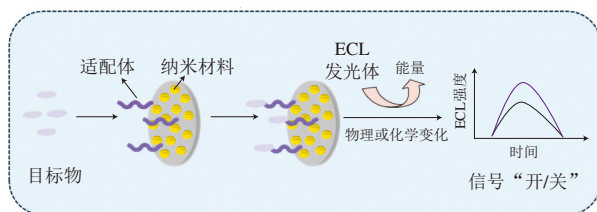


图3 基于适配体和纳米材料的ECL传感机制

Fig. 3 ECL sensing mechanism based on aptamer and nanomaterial

2.2 汞离子检测的应用

Hg^{2+} 的危害性及其对人类健康的影响非常严重。作为国际癌症研究机构所认定的致癌物质, Hg^{2+} 的存在对环境和公共卫生构成重大威胁。鱼类和贝类能够吸收水中溶解的 Hg^{2+} , 通过食物链最终进入人体, 对人类健康造成影响^[68]。 Hg^{2+} 在人体内与含硫分子如半胱氨酸等结合, 抑制酶的活性和三羧酸循环的正常运行, 还能影响线粒体功能, 引起氧化应激, 破坏神经系统、消化系统、免疫系统等, 导致一系列健康问题^[69]。监测和控制食品中的 Hg^{2+} 含量是保障食品安全和人体健康的重要措施。

安全、清洁的水是食品制备和加工的基础, 水中的重金属污染可能会直接或间接影响食品的安全。自来水是按照国家标准取得的水源, 经过杀菌以后还要符合饮用的标准, 从另一个角度考虑, 达到合格标准的自来水实际上适宜直接饮用, 所以定期检测自来水中重金属, 确保其符合卫生标准, 是食品安全管理的重要环节。Liu Huitao等^[70]利用二硫代硫醇功能化的铜纳米簇(CuNCs)修饰碳氮化物纳米片(carbon nitride nanosheets, CNNSs)构建了具有高稳定性的传感器, 并提高了对 Hg^{2+} 的检测灵敏度, 其机制涉及在电化学系统中纳米复合材料与 $K_2S_2O_8$ 的反应, 其中 Hg^{2+} 的存在导致其激发态猝灭并阻止阴离子自由基形成。传感器的检测限低至 0.01 nmol/L, 适用于自来水中 Hg^{2+} 的检测。Cui Jiuying等^[71]研发了一种新型的ECL传感器, 该传感器利用Ru-MOFs和链位移扩增(strand-displacement-amplification, SDA)技术检测水中的 Hg^{2+} 和 Ag^+ , 这种传感器克服了传统Ru在水溶液中的不稳定性。通过SDA技术, 将低浓度 Hg^{2+} 和 Ag^+ 转换为大量的替代靶DNA, 实现了有效的信号扩增。该ECL传感器对 Hg^{2+} 的检测限为 0.00032 pmol/L, Ag^+ 为 0.00298 pmol/L, 并且具有较宽的线性检测范围。核酸检测与食品安全的关系是紧密交织的, 核酸检测在保障食品安全中起着至关重要的作用, CRISPR/Cas系统是一项新兴技术, 具有出色的DNA/RNA靶向能力, Hang Xiaomin等^[72]构建了一种基于CRISPR/Cas12a和外切酶III的ECL生物传感器, 用于超灵敏检测 Hg^{2+} (图4)。通过将金纳米粒子包覆的氮掺杂碳点($Au@coated$ nitrogen-doped carbon dots, $Au@CNDs$)和外切酶III以及CRISPR/Cas12a作为信号放大器, 该传感器能在极低浓度条件下检测 Hg^{2+} 。检测原理为当存在 Hg^{2+} 时, 设计的富含胸腺嘧啶单链DNA探针会因 Hg^{2+} 介导的T- Hg^{2+} -T错配形成双链DNA。外切酶III随后降解双链DNA, 释放出短的单链DNA, 并释放 Hg^{2+} , 这些短单链DNA能被CRISPR/Cas12a识别, 进一步触发CRISPR系统的非特异性剪切能力, 随机剪切在电极上带有二茂铁标记的单链DNA(ferrocene-labeled single-stranded DNA, Fc-ssDNA), 恢复 $Au@CNDs$ 的ECL信号。实验

结果显示,该生物传感器在优化条件下,对 Hg^{2+} 的检测限达到了0.45 fmol/L,具有较低的检测限。传感器的重复性和稳定性也得到了验证,重复实验的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为1.5%,并且传感器存放15 d后,ECL信号仅减少了不到5%,显示出良好的稳定性。在此ECL生物传感器中,Au@CNDs主要用于修饰电极并作为发光体,通过其优异的电子导电性和催化性能显著放大信号。该研究表明Au@CNDs可在ECL传感器中有效应用,同时为利用CRISPR/Cas系统检测水中其他有毒重金属提供了新的案例。

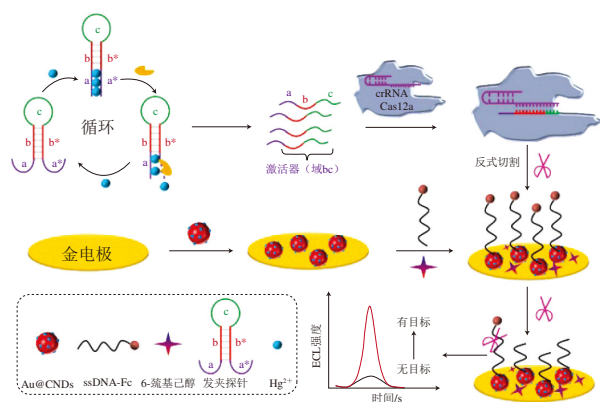


图4 基于CRISPR/Cas12a和外切酶III的ECL生物传感器检测 Hg^{2+} 示意图^[72]

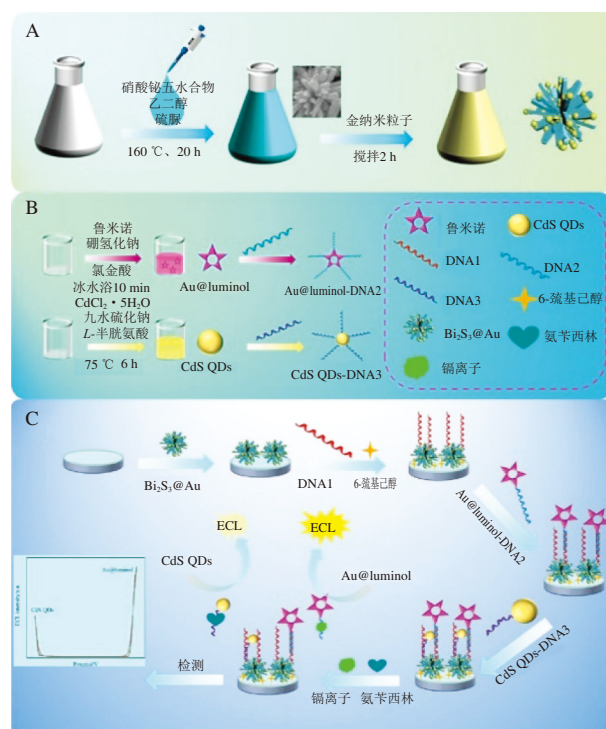
Fig. 4 Schematic diagram of Hg^{2+} detection using ECL biosensor based on CRISPR/Cas12a and exonuclease III^[72]

2.3 镉离子检测的应用

自20世纪初以来,由于工业需求的增加,镉的生产量和应用范围不断扩大,镉主要用于电镀、核裂变和一些特定的实验室用途,例如氢镉激光器^[73]。然而,误食 Cd^{2+} 会损害肾脏功能,导致尿蛋白、氨基酸尿和糖尿病等健康问题^[74]。20世纪40年代后期,日本的富山县发生了因镉污染引起的“痛痛病”,患者出现了骨钙素减少、骨质疏松和骨折等症状,揭示了 Cd^{2+} 过量摄入与健康危害之间的密切关系^[75]。因此,发展高效、准确的 Cd^{2+} 检测方法对于食品安全监控具有重要意义。

水产品是全球饮食中不可或缺的一部分,尤其在亚洲和沿海地区,鱼类和其他海产品的消费尤为普遍。然而,水产品的食品安全问题也随之突显,重金属残留不仅影响消费者的健康,也威胁水生生态系统的稳定。在这种背景下,Zhai Hongguo等^[76]使用 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Au}$ 纳米花作为基础纳米材料,结合Au@luminol和CdS QDs作为独立的ECL发射信号源,构建了用于扇贝和鱼中 Cd^{2+} 和氨苄西林同时检测的传感器(图5)。 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Au}$ 纳米花不仅增加了电极的有效面积,加速了电极界面的电子传递速率,还为发光材料的负载提供了良好的界面环境,从而能够放大ECL信号。利用Au@luminol功

能化的DNA2探针作为正电位下的独立ECL信号源识别 Cd^{2+} ,luminol(LH_2)通过脱质子和电氧化形成luminol自由基($\text{L}^{\cdot-}$), $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Au}$ 催化 H_2O_2 分解生成 HO_2^{\cdot} 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 $\text{L}^{\cdot-}$ 反应生成激发态氨基邻苯二甲酸根(AP^{2-*}),其返回基态时发光,可作为阳极ECL信号。CdS QDs功能化的DNA3探针作为负电位下的独立ECL信号源识别氨苄西林,实现了对两种目标物的同时检测。该传感器不仅在水产品检测中表现出良好的选择性和高灵敏度,而且为构建多目标ECL生物传感器开辟了一种新的途径。



A. $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Au}$ 的制备; B. Au@luminol-DNA2和CdS QDs-DNA3的制备; C. 传感器组装过程示意图。

图5 用于扇贝和鱼中 Cd^{2+} 和氨苄西林同时检测的传感器示意图^[76]

Fig. 5 Schematic diagram of the sensor for simultaneous detection of Cd^{2+} and ampicillin in scallops and fish^[76]

2.4 铜离子检测的应用

铜是一种对人体有重要生理功能的微量元素,参与许多生命活动,包括铁的吸收和运输、能量产生、连接组织的生成以及神经系统的功能^[77]。然而, Cu^{2+} 过量时能促进体内活性氧的产生,这些活性氧物质能够破坏细胞内的蛋白质、脂质和DNA,导致细胞功能障碍甚至死亡^[78]。

贵金属纳米复合材料可以作为共反应促进剂增强ECL信号,如图6所示,Yang Yan等^[79]通过一步电沉积法制备了铂纳米簇/石墨烯(Pt NCs/graphene , Pt NCs/GR)复合物,使用三乙醇胺(triethanolamine, TEA)作为共反应物,二元复合物的引入显著增强了阳极ECL信号,这归因于纳米材料优异的电子导电性。通过添加 Cu^{2+} ,

与电极表面的Pt NCs/GR杂化复合物相互作用,抑制了 Pt^+ 和TEA阳离子自由基之间的反应,ECL强度显著减弱,从而实现了水中 Cu^{2+} 的检测。该ECL传感器展示出高度的灵敏度和选择性,具有 $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-1} \text{ mg/L}$ 的宽线性范围和 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$ 的低检测限,在真实水样中的应用测试也显示出良好的实用性,说明基于Pt NCs/GR的ECL传感器是监测 Cu^{2+} 有效的替代方法,为食品安全检测提供了一个新的高效工具,有助于保障公众健康并预防重金属污染引起的食品安全事故。

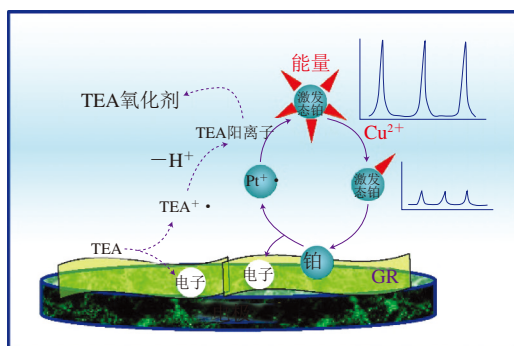


图6 基于Pt NCs/GR复合物的新型阳极电化学发光系统用于超灵敏检测 Cu^{2+} [79]

Fig. 6 Novel anodic electrochemiluminescence system based on Pt NCs/GR hybrids for ultrasensitive detection of Cu^{2+} [79]

2.5 其他重金属检测的应用

在保证人类健康方面,除了 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 这些众所周知的重金属外,其他一些重金属如锌(Zn^{2+})、铬(Cr^{3+} 与 Cr^{6+})、砷(As^{3+} 与 As^{5+})和镍(Ni^{2+})等也因其对环境和健康具有潜在影响而受到关注[80-81]。开发高效、精确的检测技术成为重金属研究领域的重点,基于特定重金属识别机制的生物传感器技术展现出显著的应用潜力。例如,Huang Yuzhen等[82]构建了一种自清洁的纸基ECL生物传感器,用于高灵敏度检测水中的 Ni^{2+} 和 Hg^{2+} 。其原理是在纸工作电极上合成具有大比表面积和优异导电性的银纳米球,并作为固定聚乙烯亚胺-*N*-(4-氨基丁基)-*N*-乙基异鲁米诺(polyethyleneimine-*N*-(4-aminobutyl)-*N*-ethylisoluminol, PEI-ABEI)和 Ni^{2+} 特异性DNA酶的传感器基底,在检测 Ni^{2+} 的过程中, Ni^{2+} 特异性激活DNA酶,导致修饰在电极表面的标记物(Fc)释放,从而减弱ECL信号, Hg^{2+} 通过与胸腺嘧啶碱基链形成 T-Hg^{2+} -T配对,固定在电极表面,抑制ABEI的ECL发射,导致ECL信号减弱。此研究用立方体 Cu_2O 和Au的二元催化以及PEI的内分子催化增强检测信号,具体来说,PEI-ABEI的自催化反应可以促进电子转移, Cu_2O -Au纳米材料通过催化 H_2O_2 分解生成大量的活性氧,进一步增强ABEI的ECL发射。该ECL传感器在检测 Ni^{2+} 和 Hg^{2+} 时表现出高灵敏度和高选择性,在优化实验条件下,传感器的检测限可达 3.1 nmol/L

(Ni^{2+})和 3.8 pmol/L (Hg^{2+})。这种设计灵感来自于弹出式贺卡,能够通过简单调整其三维结构,达到信号收集和残留物多次清洁的目的。纸基生物传感器的便携性使其特别适合现场快速检测,在环境监测、食品安全检验以及公共卫生领域,现场快速检测重金属的需求日益增长,这种传感器的应用可以大大缩短检测时间,提高检测效率,使得即时监控成为可能。

以上研究展示了贵金属纳米复合材料在提高ECL传感器性能方面的巨大潜力,尤其是在重金属检测方面,研究者们摆脱了固有思维,设计了新型的贵金属纳米复合材料和生物识别元件,实现了对传感器性能的优化,为健康安全提供了有效的检测平台。表1详细列出了基于贵金属纳米复合材料在检测食品中各种重金属的应用。

表1 ECL传感器在检测重金属方面的应用
Table 1 Application of ECL sensors in detecting heavy metals

重金属类型	材料类型	线性范围	检测基质	检测限	复合材料的作用	参考文献
Pb^{2+}	Au NPs@Ni-Co-MOFs	$1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^6 \text{ ng/L}$	扇贝和鱼	$1.9 \times 10^{-3} \text{ ng/L}$	催化共反应体系	[83]
Pb^{2+}	Au NPs-P6I/Ca/SnS ₂	$10^{-12} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$	自来水	$2.6 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$	实现ECL-RET	[84]
Pb^{2+}	Fe_3O_4 @Au-G-quadruplex- Pb^{2+}	$50 \text{ pmol/L} \sim 9 \text{ nmol/L}$	自来水	1.2 pmol/L	固定生物分子	[85]
Pb^{2+}	ML-53(Al)@CdTe-PEI-Pt NPs	$10^{-10} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$ (路径2) $10^{-10} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$ (路径3)	鱼和虾	$3.7 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$, $2.4 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$	实现ECL-RET	[86]
Hg^{2+}	ML-53(Al)@CdTe-PEI-Au NPs	$10^{-11} \sim 10^{-7} \text{ mol/L}$ (路径1)	鱼和虾	$4.1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$	实现ECL-RET	[86]
Hg^{2+}	Poly(luminol)-Au NPs	$0.3 \sim 200 \text{ nmol/L}$	自来水	0.1 nmol/L	催化共反应体系	[87]
Hg^{2+}	Au NPs-RuIn-MOF	$10^{-14} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$	自来水	$2.19 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$	实现ECL-RET	[88]
Cd^{2+}	DNA Net@Ru-Au NPs	$0.1 \text{ pmol/L} \sim 10 \text{ nmol/L}$	大米	45.3 fmol/L	实现ECL-RET	[89]
Mg^{2+}	DNA Net@Ru-Au NPs	$1 \text{ pmol/L} \sim 10 \text{ nmol/L}$	大米	0.11 pmol/L	实现ECL-RET	[89]

3 结 语

本文综述了基于贵金属纳米复合材料的ECL传感器在检测重金属方面的应用。与传统的检测方法相比,其检测方法具有明显的优势,如成本效益高、灵敏度高、速度快等优点。ECL技术在食品安全领域展现出巨大的潜力,特别是与贵金属纳米复合材料等结合后展现出优异的性能,为高效、敏感的重金属检测提供了新的可能。

当前,基于贵金属纳米复合材料的ECL传感器虽然在实验室研究中显示出优异的性能,但在实际应用中仍面临许多挑战,如稳定性、再现性、长时间存储等问题。随着技术的不断进步,ECL传感器在未来的食品安全检测领域将发挥重要作用。1) 研究将继续致力于提高检测性能,通过优化纳米复合材料的结构和电化学条件,实现更低浓度的重金属检测,为食品安全提供更精确的数据;2) 随着技术的进步,新一代的传感器将具备更强的目标识别能力和选择性,通过融合特定的识别分子或结构以及采纳智能算法,这些传感器能够在复杂的样本中精准识别并量化目标重金属,显著提高检测的准

确性和可靠性；3) 微流控平台可以通过精确操控微尺度液体实现高效样本处理与分析，特别适合需大量样本分析的公共健康领域，在精细控制的环境下对重金属的高通量检测具有广阔发展前景；4) 注重绿色合成方法将推动贵金属纳米复合材料的可持续发展，减少资源消耗和环境负担，为未来的电化学检测技术提供更加可持续和环保的基础。这一系列发展将有助于更有效地解决重金属污染问题，确保人类健康和生态环境的可持续发展。

参考文献:

- [1] VALKO M, MORRIS H, CRONIN M T D. Metals, toxicity and oxidative stress[J]. *Current Medicinal Chemistry*, 2005, 12(10): 1161-1208. DOI:10.2174/0929867053764635.
- [2] FALCÓ G, LLOBET J M, BOCIO A, et al. Daily intake of arsenic, cadmium, mercury, and lead by consumption of edible marine species[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(16): 6106-6112. DOI:10.1021/jf0610110.
- [3] SEVCIKOVA M, MODRA H, SLANINOVA A, et al. Metals as a cause of oxidative stress in fish: a review[J]. *Veterinární Medicina*, 2011, 56(11): 537-546. DOI:10.17221/4272-vetmed.
- [4] SUMNER E R, SHANMUGANATHAN A, SIDERI T C, et al. Oxidative protein damage causes chromium toxicity in yeast[J]. *Microbiology*, 2005, 151: 1939-1948. DOI:10.1099/mic.0.27945-0.
- [5] SINGH A, SHARMA R K, AGRAWAL M, et al. Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2010, 48(2): 611-619. DOI:10.1016/j.fct.2009.11.041.
- [6] MA L F, ZHANG X Y, IKRAM M, et al. Controllable synthesis of an intercalated ZIF-67/EG structure for the detection of ultratrace Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125216. DOI:10.1016/j.cej.2020.125216.
- [7] MIAO P, TANG Y G, WANG L. DNA modified $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ magnetic nanoparticles as selective probes for simultaneous detection of heavy metal ions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(4): 3940-3947. DOI:10.1021/acsami.6b14247.
- [8] SHIRANI M, HABIBOLLAHI S, AKBARI A. Centrifuge-less deep eutectic solvent based magnetic nanofluid-linked air-agitated liquid-liquid microextraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for simultaneous determination of cadmium, lead, copper, and arsenic in food samples and non-alcoholic beverages[J]. *Food Chemistry*, 2019, 281: 304-311. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.12.110.
- [9] WANG L Y, PENG X L, FU H J, et al. Recent advances in the development of electrochemical aptasensors for detection of heavy metals in food[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 147: 111777. DOI:10.1016/j.bios.2019.111777.
- [10] UMEGAKI I, HIGUCHI Y, KONDO Y, et al. Nondestructive high-sensitivity detections of metallic lithium deposited on a battery anode using muonic X-rays[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(12): 8194-8200. DOI:10.1021/acs.analchem.0c00370.
- [11] MA N, REN X, WANG H, et al. Ultrasensitive controlled release aptasensor using thymine- Hg^{2+} -thymine mismatch as a molecular switch for Hg^{2+} detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(20): 14069-14075. DOI:10.1021/acs.analchem.0c03110.
- [12] LIN J R, CHEN N, FENG R F, et al. Sequestration of selenite and selenate in gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): insights from the single-crystal electron paramagnetic resonance spectroscopy and synchrotron X-ray absorption spectroscopy study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(6): 3169-3180. DOI:10.1021/acs.est.9b05714.
- [13] JACKSON B, TAYLOR V, BAKER R A, et al. Low-level mercury speciation in freshwaters by isotope dilution GC-ICP-MS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(7): 2463-2469. DOI:10.1021/es802656p.
- [14] HOU Y L, ZHANG Z Y, LU S, et al. Highly emissive perylene diimide-based metallacages and their host-guest chemistry for information encryption[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(44): 18763-18768. DOI:10.1021/jacs.0c09904.
- [15] HANHAUSER E, BONO M S JR, VAISHNAV C, et al. Solid-phase extraction, preservation, storage, transport, and analysis of trace contaminants for water quality monitoring of heavy metals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(5): 2646-2657. DOI:10.1021/acs.est.9b04695.
- [16] KONG L H, HU X Y, PENG X J, et al. Specific H_2S release from thiosulfate promoted by UV irradiation for removal of arsenic and heavy metals from strongly acidic wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(21): 14076-14084. DOI:10.1021/acs.est.0c05166.
- [17] LO DICO G M, GALVANO F, DUGO G, et al. Toxic metal levels in cocoa powder and chocolate by ICP-MS method after microwave-assisted digestion[J]. *Food Chemistry*, 2018, 245: 1163-1168. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.11.052.
- [18] WELLER A, ZOK D, REINHARD S, et al. Separation of ultratrace of radiocesium from radiocesium for environmental nuclear forensics[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(7): 5249-5257. DOI:10.1021/acs.analchem.9b05776.
- [19] WU Q, SHI J B, JI X M, et al. Heterogenous internalization of nanoparticles at ultra-trace concentration in environmental individual unicellular organisms unveiled by single-cell mass cytometry[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(10): 12828-12839. DOI:10.1021/acsnano.0c03587.
- [20] QIAN J S, GAO X, PAN B C. Nanoconfinement-mediated water treatment: from fundamental to application[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(14): 8509-8526. DOI:10.1021/acs.est.0c01065.
- [21] BUSHIRA F A, KITTE S A, XU C, et al. Two-dimensional-plasmon-boosted iron single-atom electrochemiluminescence for the ultrasensitive detection of dopamine, hemin, and mercury[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(28): 9949-9957. DOI:10.1021/acs.analchem.1c02232.
- [22] CHENG Y, HUANG Y, LEI J P, et al. Design and biosensing of Mg^{2+} -dependent DNAzyme-triggered ratiometric electrochemiluminescence[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(10): 5158-5163. DOI:10.1021/ac500965p.
- [23] 杨云霞. 贵金属纳米材料电化学生物传感器在有机磷农残检测中的应用[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2023. DOI:10.27440/d.cnki.gysdu.2023.000022.
- [24] KHAN M S, AMEER H, ALI A, et al. Electrochemiluminescence behaviour of silver/ ZnIn_2S_4 /reduced graphene oxide composites quenched by $\text{Au}@\text{SiO}_2$ nanoparticles for ultrasensitive insulin detection[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 162: 112235. DOI:10.1016/j.bios.2020.112235.
- [25] PRAOBOON N, SIRIKET S, TAOAENCHAN N, et al. Paper-based electrochemiluminescence device for the rapid estimation of trimethylamine in fish via the quenching effect of thioglycolic acid-capped cadmium selenide quantum dots[J]. *Food Chemistry*, 2022, 366: 130590. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130590.
- [26] D'ALTON L, NGUYEN P, CARRARA S, et al. Intense near-infrared electrochemiluminescence facilitated by energy transfer in bimetallic Ir-Ru metallopolymer[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 379: 138117. DOI:10.1016/j.electacta.2021.138117.
- [27] KOBAYASHI H, OGAWA M, ALFORD R, et al. New strategies for fluorescent probe design in medical diagnostic imaging[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(5): 2620-2640. DOI:10.1021/cr900263j.
- [28] BUHA A, JUGDAOHSINGH R, MATOVIC V, et al. Bone mineral health is sensitively related to environmental cadmium exposure-experimental and human data[J]. *Environmental Research*, 2019, 176: 108539. DOI:10.1016/j.envres.2019.108539.

- [29] ANDRESEN E, LYUBENOVA L, HUBÁČEK T, et al. Chronic exposure of soybean plants to nanomolar cadmium reveals specific additional high-affinity targets of cadmium toxicity[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2020, 71(4): 1628-1644. DOI:10.1093/jxb/erz530.
- [30] YANG Z F, ZHOU X Y, YIN Y Q, et al. Determination of nitrite by noble metal nanomaterial-based electrochemical sensors: a minireview[J]. *Analytical Letters*, 2021, 54(18): 2826-2850. DOI:10.1080/00032719.2021.1897134.
- [31] SHEN Y Z, GAO X, LU H J, et al. Electrochemiluminescence-based innovative sensors for monitoring the residual levels of heavy metal ions in environment-related matrices[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 476: 214927. DOI:10.1016/j.ccr.2022.214927.
- [32] CHEN Y Y, JIANG H, LIU X H, et al. Engineered electrochemiluminescence biosensors for monitoring heavy metal ions: current status and prospects[J]. *Biosensors*, 2023, 14(1): 9. DOI:10.3390/bios14010009.
- [33] SHANG L, DONG S J, NIENHAUS G U. Ultra-small fluorescent metal nanoclusters: synthesis and biological applications[J]. *Nano Today*, 2011, 6(4): 401-418. DOI:10.1016/j.nantod.2011.06.004.
- [34] CHAI O J H, LIU Z H, CHEN T K, et al. Engineering ultrasmall metal nanoclusters for photocatalytic and electrocatalytic applications[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(43): 20437-20448. DOI:10.1039/c9nr07272a.
- [35] YANG T H, AHN J, SHI S, et al. Noble-metal nanoframes and their catalytic applications[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(2): 796-833. DOI:10.1021/acs.chemrev.0c00940.
- [36] CHEN J C, LIU L F, LIU H L, et al. Ultrabright bimetallic AuAg complex: from luminescence mechanism to biological application[J]. *Journal of Innovative Optical Health Sciences*, 2020, 13(5): 2041001. DOI:10.1142/s1793545820410011.
- [37] LU G, LI S Z, GUO Z, et al. Imparting functionality to a metal-organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation[J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(4): 310-316. DOI:10.1038/nchem.1272.
- [38] TONG Y D, XUE G X, WANG H, et al. Interfacial coupling between noble metal nanoparticles and metal-organic frameworks for enhanced catalytic activity[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(35): 16425-16430. DOI:10.1039/c8nr05801f.
- [39] ZHAO M T, DENG K, HE L C, et al. Core-shell palladium nanoparticle@metal-organic frameworks as multifunctional catalysts for cascade reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(5): 1738-1741. DOI:10.1021/ja411468e.
- [40] FAN X Y, WU P F, QU C, et al. Functionalized Ag/MOF nanocomposites based on defect engineering for highly sensitive SERS detection of organic dyes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112240. DOI:10.1016/j.jece.2024.112240.
- [41] ZHAO Z, WANG C J, PING Y, et al. Ru@MOF@H-C₃N₄ heterojunction for visible light photocatalytic nitrogen fixation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2024, 447: 115255. DOI:10.1016/j.jphotochem.2023.115255.
- [42] FENG C, AN Q, ZHANG Q, et al. Unleashing the potential of Ru/FeCo-MOF in water splitting and supercapacitors through morphology and electronic structure control[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 55: 189-198. DOI:10.1016/j.ijhydene.2023.11.134.
- [43] ADEL S, FIROOZBAKHTIAN A, RABBANI H, et al. COVID-19 electrochemical immunosensor with Ag-MOF: rapid and high-selectivity nasal swab testing for effective detection[J]. *Analytical Biochemistry*, 2024, 689: 115500. DOI:10.1016/j.ab.2024.115500.
- [44] LAYEK R, MONDAL K, KARMAKAR S, et al. Synergistic effect in chemically synthesized noble metal nanoparticles and 2D MoSe₂ nanocomposite for enhanced electrochemical performance[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 38: 108342. DOI:10.1016/j.mtcomm.2024.108342.
- [45] SONG D D, WANG Y Z, LU X, et al. Ag nanoparticles-decorated nitrogen-fluorine co-doped monolayer MoS₂ nanosheet for highly sensitive electrochemical sensing of organophosphorus pesticides[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 267: 5-13. DOI:10.1016/j.snb.2018.04.016.
- [46] AHADIPARSA M, DEHGHANI A, RAMEZANZADEH M, et al. Rising of MXenes: novel 2D-functionalized nanomaterials as a new milestone in corrosion science-a critical review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, 307: 102730. DOI:10.1016/j.cis.2022.102730.
- [47] AKHLAQ A, LATIF S, IMRAN M, et al. Challenges and future perspectives of MXenes[M]/GUPTA R K, BILAL M, NGUYEN T A, et al. Mxene-based hybrid nano-architectures for environmental remediation and sensor applications. Amsterdam: Elsevier, 2024: 501-515. DOI:10.1016/b978-0-323-95515-7.00029-7.
- [48] ZHAO C C, ZHOU M, YU H B. High water and oxygen reactivity inducing excellent anti-corrosive performance in waterborne Ti₂CT/epoxy composite coating[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 586: 152880. DOI:10.1016/j.apsusc.2022.152880.
- [49] GHAMSARIZADE R, RAMEZANZADEH B, MOHAMMADLOO H E. A review on recent advances in 2D-transition metal carbonitride-MXenes nano-sheets/polymer composites' electromagnetic shields, mechanical and thermal properties[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2023, 144: 104740. DOI:10.1016/j.jtice.2023.104740.
- [50] LI K L, LI J P, ZHU Q Z, et al. Three-dimensional MXenes for supercapacitors: a review[J]. *Small Methods*, 2022, 6(4): e2101537. DOI:10.1002/smt.202101537.
- [51] KUMAR S, REHMAN M A, LEE S, et al. Supercapacitors based on Ti₃C₂T_x MXene extracted from supernatant and current collectors passivated by CVD-graphene[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 649. DOI:10.1038/s41598-020-80799-9.
- [52] MARIAN M, TREMMEL S, WARTZACK S, et al. Mxene nanosheets as an emerging solid lubricant for machine elements-towards increased energy efficiency and service life[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 523: 146503. DOI:10.1016/j.apsusc.2020.146503.
- [53] YAN H, ZHANG L, LI H, et al. Towards high-performance additive of Ti₃C₂/graphene hybrid with a novel wrapping structure in epoxy coating[J]. *Carbon*, 2020, 157: 217-233. DOI:10.1016/j.carbon.2019.10.034.
- [54] JIANG Y J, ZHANG X N, PEI L J, et al. Silver nanoparticles modified two-dimensional transition metal carbides as nanocarriers to fabricate acetylcholinesterase-based electrochemical biosensor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 339: 547-556. DOI:10.1016/j.cej.2018.01.111.
- [55] LU M C, SUN J, CUI B Y, et al. Construction of Pd, Ru/2D MXene nanosheets/3D self-supporting nickel foam composite electrode and its electrocatalytic synergistic degradation of antibiotics[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 340: 126736. DOI:10.1016/j.seppur.2024.126736.
- [56] YAO D M, LI C N, WANG H L, et al. A new dual-mode SERS and RRS aptasensor for detecting trace organic molecules based on gold nanocluster-doped covalent-organic framework catalyst[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 319: 128308. DOI:10.1016/j.snb.2020.128308.
- [57] ZHANG H A, PENG R, LUO Y F, et al. *In situ* synthesis of gold nanoclusters in covalent organic frameworks with enhanced photodynamic properties and antibacterial performance[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2022, 5(6): 3115-3125. DOI:10.1021/acsabm.2c00451.
- [58] DENG Y, ZHANG Z, DU P Y, et al. Embedding ultrasmall Au clusters into the pores of a covalent organic framework for enhanced photostability and photocatalytic performance[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59(15): 6082-6089. DOI:10.1002/anie.201916154.
- [59] YANG Y, JIANG H C, LI J L, et al. Highly stable Ru-complex-based metal-covalent organic frameworks as novel type of electrochemiluminescence emitters for ultrasensitive biosensing[J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(8): 3005-3013. DOI:10.1039/d3mh00260h.

- [60] ZHANG Q, TIAN Y, LIANG Z H, et al. DNA-mediated Au-Au dimer-based surface plasmon coupling electrochemiluminescence sensor for *BRC1* gene detection[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(6): 3308-3314. DOI:10.1021/acs.analchem.0c05440.
- [61] ZHOU Y, WANG H J, ZHUO Y, et al. Highly efficient electrochemiluminescent silver nanoclusters/titanium oxide nanomaterials as a signal probe for ferrocene-driven light switch bioanalysis[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(6): 3732-3738. DOI:10.1021/acs.analchem.7b00090.
- [62] XIAO X, WANG M X, CHEN S S, et al. Lead-adsorbing ionogel-based encapsulation for impact-resistant, stable, and lead-safe perovskite modules[J]. Science Advances, 2021, 7(44): eabi8249. DOI:10.1126/sciadv.abi8249.
- [63] WANG Z Y, TU Q S, SIM A, et al. Superselective removal of lead from water by two-dimensional MoS₂ nanosheets and layer-stacked membranes[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(19): 12602-12611. DOI:10.1021/acs.est.0c02651.
- [64] AWUAL M R, HASAN M M. A ligand based innovative composite material for selective lead(II) capturing from wastewater[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 294: 111679. DOI:10.1016/j.molliq.2019.111679.
- [65] AWUAL M R. Novel conjugated hybrid material for efficient lead(II) capturing from contaminated wastewater[J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 101: 686-695. DOI:10.1016/j.msec.2019.04.015.
- [66] LIU H Z, LI P X, WANG Y F, et al. Eco-green C, O co-doped porous BN adsorbent for aqueous solution with superior adsorption efficiency and selectivity[J]. Chemosphere, 2022, 288: 132520. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.132520.
- [67] ZHAI H G, WANG Y, YIN J Q, et al. Electrochemiluminescence biosensor for determination of lead(II) ions using signal amplification by Au@SiO₂ and tripropylamine-endonuclease assisted cycling process[J]. Mikrochimica Acta, 2022, 189(9): 317. DOI:10.1007/s00604-022-05429-9.
- [68] PANTHI G, PARK M. Synthesis of metal nanoclusters and their application in Hg²⁺ ions detection: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127565. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.127565.
- [69] EL-KADY A A, ABDEL-WAHAB M A. Occurrence of trace metals in foodstuffs and their health impact[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 75: 36-45. DOI:10.1016/j.tifs.2018.03.001.
- [70] LIU H T, GAO X Q, ZHUANG X M, et al. A specific electrochemiluminescence sensor for selective and ultra-sensitive mercury(II) detection based on dithiothreitol functionalized copper nanocluster/carbon nitride nanocomposites[J]. Analyst, 2019, 144(14): 4425-4431. DOI:10.1039/C9AN00667B.
- [71] CUI J Y, XU X J, YANG C N, et al. A difunctional electrochemiluminescence sensor based on Ru-MOFs and strand-displacement-amplification reaction for ultrasensitive detection of Hg²⁺ and Ag⁺[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 378: 133141. DOI:10.1016/j.snb.2022.133141.
- [72] HANG X M, ZHAO K R, WANG H Y, et al. Exonuclease III-assisted CRISPR/Cas12a electrochemiluminescence biosensor for sub-femtomolar mercury ions determination[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 368: 132208. DOI:10.1016/j.snb.2022.132208.
- [73] GHANEI-MOTLAGH M, TAHER M A. Novel imprinted polymeric nanoparticles prepared by sol-gel technique for electrochemical detection of toxic cadmium(II) ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 135-141. DOI:10.1016/j.cej.2017.06.091.
- [74] MARZO A M L, PONS J, BLAKE D A, et al. All-integrated and highly sensitive paper based device with sample treatment platform for Cd²⁺ immunodetection in drinking/tap waters[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(7): 3532-3538. DOI:10.1021/ac3034536.
- [75] BUI T H, LINDSTEN J, NORDBERG G F. Chromosome analysis of lymphocytes from cadmium workers and Itai-itai patients[J]. Environmental Research, 1975, 9(2): 187-195. DOI:10.1016/0013-9351(75)90063-8.
- [76] ZHAI H G, WANG Y, GENG L J, et al. Bipotential-resolved electrochemiluminescence biosensor based on Bi₂S₃@Au nanoflowers for simultaneous detection of Cd(II) and ampicillin in aquatic products[J]. Food Chemistry, 2023, 414: 135708. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.135708.
- [77] NIE X P, WANG Y, ZHAO H J, et al. As³⁺ or/and Cu²⁺ exposure triggers oxidative stress imbalance, induces inflammatory response and apoptosis in chicken brain[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 203: 110993. DOI:10.1016/j.ecoenv.2020.110993.
- [78] JING M Y, LIU R T, YAN W B, et al. Investigations on the effects of Cu²⁺ on the structure and function of human serum albumin[J]. Luminescence, 2016, 31(2): 557-564. DOI:10.1002/bio.2995.
- [79] YANG Y, WU W Q, WANG Q, et al. Novel anodic electrochemiluminescence system of Pt nanocluster/graphene hybrids for ultrasensitive detection of Cu²⁺[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 772: 73-79. DOI:10.1016/j.jelechem.2016.04.031.
- [80] RAI L C, GAUR J P, KUMAR H D. Phycology and heavy-metal pollution[J]. Biological Reviews, 1981, 56(2): 99-151. DOI:10.1111/j.1469-185x.1981.tb00345.x.
- [81] SINGH R, GAUTAM N, MISHRA A, et al. Heavy metals and living systems: an overview[J]. Indian Journal of Pharmacology, 2011, 43(3): 246-253. DOI:10.4103/0253-7613.81505.
- [82] HUANG Y Z, LI L, ZHANG Y, et al. Auto-cleaning paper-based electrochemiluminescence biosensor coupled with binary catalysis of cubic Cu₂O-Au and polyethyleneimine for quantification of Ni²⁺ and Hg²⁺[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 126: 339-345. DOI:10.1016/j.bios.2018.11.008.
- [83] ZHAI H G, WANG Y, GUO Q, et al. Shared hairpin structure electrochemiluminescence biosensor based on Au@Ni-Co metal organic frameworks for simultaneous detection of Pb(II) and *S. aureus*[J]. Talanta, 2024, 271: 125660. DOI:10.1016/j.talanta.2024.125660.
- [84] GONG Q H, XU X J, CHENG Y M, et al. A novel "on-off-on" electrochemiluminescence strategy based on RNA cleavage propelled signal amplification and resonance energy transfer for Pb²⁺ detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2024, 1290: 342218. DOI:10.1016/j.aca.2024.342218.
- [85] YANG F, YANG X J, CHEN S J, et al. Label-free electrochemiluminescence sensor based on magnetic nanoparticles modified with G-quadruplex DNA for detecting lead ions[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2023, 18(10): 100241. DOI:10.1016/j.ijoes.2023.100241.
- [86] FENG D F, LI P H, TAN X C, et al. Electrochemiluminescence aptasensor for multiple determination of Hg²⁺ and Pb²⁺ ions by using the MIL-53(Al)@CdTe-PEI modified electrode[J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1100: 232-239. DOI:10.1016/j.aca.2019.11.069.
- [87] RAJU C V, KUMAR S S. Co-reactant-free self-enhanced solid-state electrochemiluminescence platform based on poly(luminol)-gold nanocomposite for signal-on detection of mercury ion[J]. Scientific Reports, 2021, 11: 6932. DOI:10.1038/s41598-021-86195-1.
- [88] LI C C, XU R, LIU X Y, et al. Visible self-luminous indium-based metal-organic framework for electrochemiluminescence detection of Hg²⁺[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2024, 405: 135383. DOI:10.1016/j.snb.2024.135383.
- [89] ZHANG Y Q, YAN X S, LIU D Z, et al. Versatile electrochemiluminescence sensor for dual-potential "off" and "on" detection of double targets based on a novel terbium organic gel and multifunctional DNA network probes[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 362: 131740. DOI:10.1016/j.snb.2022.131740.