

纳米分析方法与技术

陈令新 王莎莎 周 娜◎编著



科学出版社

纳米分析方法与技术

陈令新 王莎莎 周 娜 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

纳米分析作为一种新型的分析技术,拥有广阔的发展前景,受到越来越多的关注。本书系统介绍了纳米分析的最新研究方法、技术及其在化学、生物分析中的应用。全书共7章,首先对纳米分析方法进行概述,之后详细阐述纳米比色及紫外-可见光谱分析、荧光纳米分析、表面增强拉曼光谱纳米分析、电化学纳米分析传感器、基于微流控芯片的纳米分析,以及其他相关纳米分析方法的基本原理、构建方法及应用,并对纳米分析方法与技术的发展做出展望。本书没有穷尽相关文献,主要介绍了纳米分析的策略、思路 and 典型分析示例。

本书对纳米生物分析传感、环境分析和生命分析等相关领域的研究人员具有启迪作用,也可供相关专业的研究生、高年级本科生拓展科研思路参考和阅读。

图书在版编目(CIP)数据

纳米分析方法与技术/陈令新,王莎莎,周娜编著. —北京:科学出版社, 2015. 8

ISBN 978-7-03-045357-0

I. ①纳… II. ①陈… ②王… ③周… III. ①纳米材料-分析方法 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 189357 号

责任编辑:霍志国 / 责任校对:赵桂芬

责任印制:张倩 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京源海印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年8月第 一 版 开本:720×1000 1/16

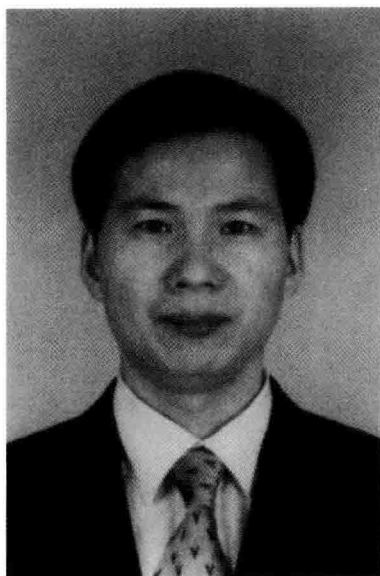
2015年8月第一次印刷 印张:25 3/4 插页:4

字数:510 000

定价:128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

作者简介



陈令新 博士，中国科学院烟台海岸带研究所研究员、博士生导师。2003 年于中国科学院大连化学物理研究所获理学博士学位。2004 ~ 2009 年分别在清华大学化学系、汉阳大学纳米生物工程系学习和工作。2010 年入选中国科学院“百人计划（引进国外杰出人才）”。2014 年入选“国家百千万人才工程”，并被授予“有突出贡献中青年专家”荣誉称号。主要负责开展环境分析监测理论与在线监测技术研发工作。著有中英文著作 2 部；已发表学术论文 200 余篇，其中 SCI 收录期刊论文 170 余篇，并应邀在 *Chemical Reviews* 等顶级期刊撰写评述。在新型分析监测仪器研制、环境修复技术等领域申请专利 40 余项。

前 言

2009 年年初，我应聘到中国科学院烟台海岸带研究所工作，该研究所属于资源环境领域的国立研究机构。这个选择注定我要从事环境科学与工程领域的研究，根据研究所的学科布局，以及自己的学科背景，组建了“环境微分析与监测”研究团队，主要开展环境分析监测理论与工程技术研发。近年来，国际环境分析监测开始向高灵敏度、高选择性、简便快速、现场实时分析监测的方向发展；海洋环境分析监测以发展低功耗小型化海洋生物/化学传感器，能够实现生态环境现场、原位、实时、快速测量的技术为主流方向，并进一步向集成化立体分析监测/观测系统方向发展。如何适应这一发展态势，把握国家战略需求；如何有针对性地进行创新，解决分析监测的瓶颈问题；抓住机遇，开展基础性、战略性和前瞻性研究，成为必须思考的问题。在中国科学院“百人计划”项目、国家自然科学基金项目等的资助下，在充分调研了现代环境分析监测科技发展态势后，经过思考和探索，提出了针对海岸带生态环境的分析监测思路——利用纳米技术/生物材料和光、电、磁等现代物理的探测技术，发展创新的分析监测原理、方法及仪器装置。在团队同仁的集体努力下，本团队取得了系列创新性研究成果。可用于现场快速分析检测的“纳米材料光学探针”分析方法与技术就是其中之一。

针对复杂基质海岸带环境水体（淡水、海水）中有毒有害难降解污染物（重金属、有机污染物和病原体等）的简单快速、灵敏度高、选择性好的分析要求，我们尝试构建基于纳米尺度材料的光学探针分析方法——“功能化纳米材料光学探针”，研究探讨其纳米界面反应原理及传感调控机理。纳米尺度材料主要包括贵金属纳米粒子、荧光量子点、碳纳米管和石墨烯等具有光学特性的纳米材料；功能化方法主要是在其表面进行生物与化学识别配体分子修饰和化学反应调控；检测方法主要为比色法、紫外-可见光谱分析法、荧光分析法和表面增强拉曼散射光谱（SERS）。研究证明，该类纳米光学分析方法，完全符合国家标准等对污染物检测的限量标准，在实用性方面是可行和值得探索的技术，为进一步发展新型纳米光学传感器件提供了理论和实验依据。我们发现，这种纳米分析方法与技术研究，正在越来越多地引起人们的关注，成为一种发展趋势。这类研究思路，本质上都是利用纳米材料和纳米效应，发展基于材料界面的分析传感应用。与此同时，美国化学会新创期刊 *ACS Applied Materials & Interfaces* 产生，其中相当

一部分分析传感论文就是很好的例证。除了比色法、紫外-可见光谱分析法、荧光分析法和 SERS 的纳米分析, 基于修饰电极的电化学纳米分析、化学发光纳米分析和基于微流控芯片的纳米分析技术, 也逐渐成为研究热点。其应用在环境、生命和食品等领域均有涉及, 分析检测涉及无机离子/分子、有机小分子和生物大分子, 等等。因此, 梳理这些研究思路, 既有助于课题组的研究工作, 也有利于与大家分享思路。

纳米技术是在 1 ~ 100 nm 范围内研究电子、原子和分子的运动规律及特性, 通过操作单个原子、分子或原子团、分子团, 以制造具有特定功能的材料或器件为最终目的的一种崭新技术。作为纳米技术研究基础的纳米材料, 由于其结构的特殊性, 表现出许多不同于传统材料的特性, 如表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和介电限域效应等, 在许多领域得到了广泛应用。由纳米化的敏感元件(敏感材料或元件本身)构筑的传感器, 被称为纳米传感。纳米技术为传感器的设计提供了种类丰富和性能优良的纳米敏感材料, 而且为传感器的制作提供了许多崭新的方法。基于纳米材料和纳米效应的纳米分析传感拥有广阔的发展前景, 受到越来越多的关注, 在环境监测、食品安全以及生物和医学等领域得到非常广泛的应用。在此, 我们结合课题组的纳米分析研究工作, 以及国内外相关研究成果对纳米分析方法与技术进行了较为系统的阐述。全书共 7 章, 第 1 章主要介绍了纳米材料和纳米效应。第 2 章介绍了纳米比色及紫外-可见光谱分析, 阐述了比色分析传感的基本原理和系统构建, 并对其在生命、环境和食品等领域的应用进行了分类总结。第 3 章论述了荧光纳米分析, 介绍了荧光纳米分析传感的原理和系统构建, 并对荧光纳米分析的应用进行了总结。第 4 章介绍了表面增强拉曼光谱纳米分析, 详细阐述了拉曼分析的基本原理和拉曼分析传感系统的特点, 并对其应用进行了总结。第 5 章介绍了电化学纳米分析传感, 概述了纳米材料用于电化学分析传感的基本原理, 并对其在离子、有机分子和生物方面的应用进行了概述。第 6 章介绍了其他纳米分析方法, 包括化学发光、表面等离子体共振、红外和石英晶体微天平等。第 7 章介绍了基于微流控芯片的纳米分析技术, 概述了微流控技术以及与纳米技术相结合的微流控芯片技术, 并对微流控技术的应用进行了介绍。

本书的编写人员: 第 1 章, 王莎莎、王晓艳; 第 2 章, 王莎莎、陈玲; 第 3 章, 傅骏青、吴夏青、张忠; 第 4 章, 王莎莎、王晓琨、付秀丽; 第 5 章, 周娜、鹿文慧、田春媛; 第 6 章, 吴夏青、王欣然、王晓艳; 第 7 章, 王欣然、李博伟。全书由我统稿和定稿, 王晓艳负责组织和校对工作。

本书得到了国家自然科学基金项目、中国科学院“百人计划”项目、中国科学院知识创新工程重要方向性项目和山东省自主创新专项计划等项目, 以及中

国科学院烟台海岸带研究所“一三五”项目的支持，在此表示感谢。感谢所有关心支持和帮助本书成书和出版的同事、同学。

限于著者的专业水平和知识范围，书中的疏漏和不妥之处在所难免，恳请广大读者和同仁不吝指正。

陈令新

2015年8月于烟台

彩 图

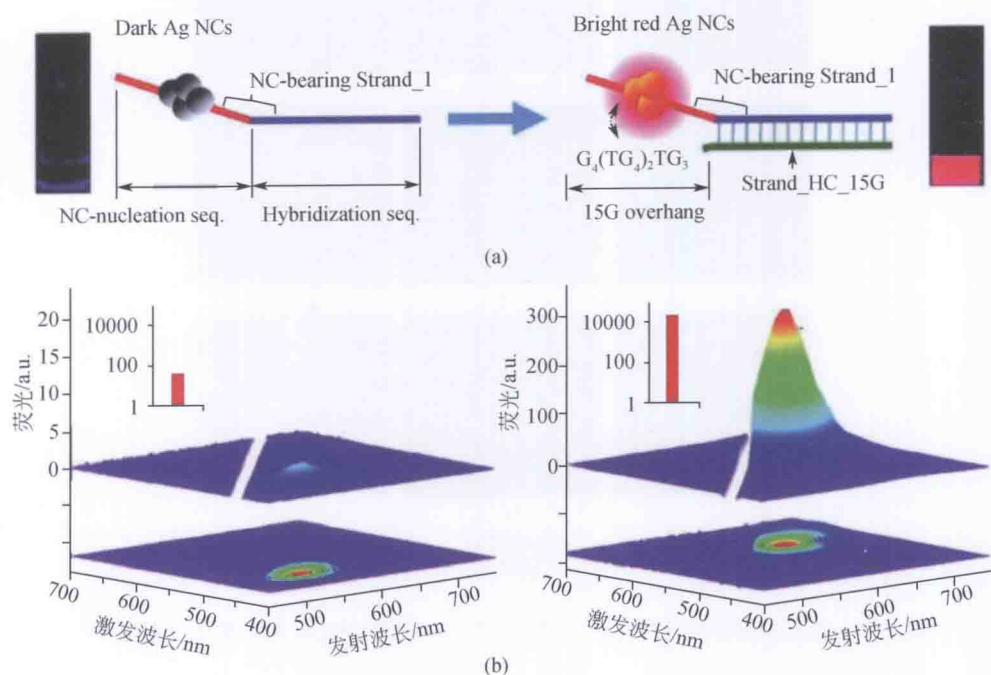


图 3-31 (a) DNA 杂化使 G-rich 部分[3'-G₄(TG₄)₂TG₃]与 DNA/Ag NCs 靠近从而增强了红色荧光和 356 nm 下的荧光照片;(b) 杂化形成之前和之后 Ag NCs 激发/发射光谱的三维和二维等高线图(杂化形成之前与之后扣除基底的红色荧光)^[174]

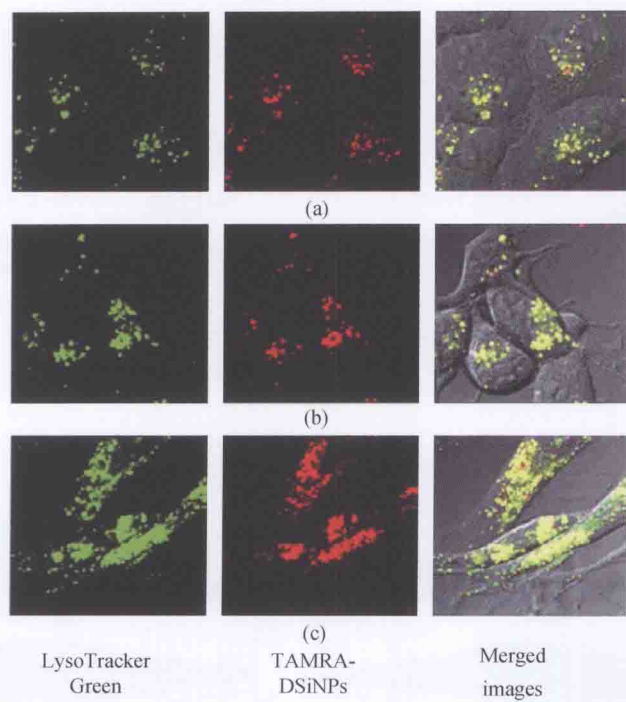


图 3-38 激光扫描共焦显微镜对(a) MCF-7、(b) MEAR 和(c) MSC 细胞的图像^[193]

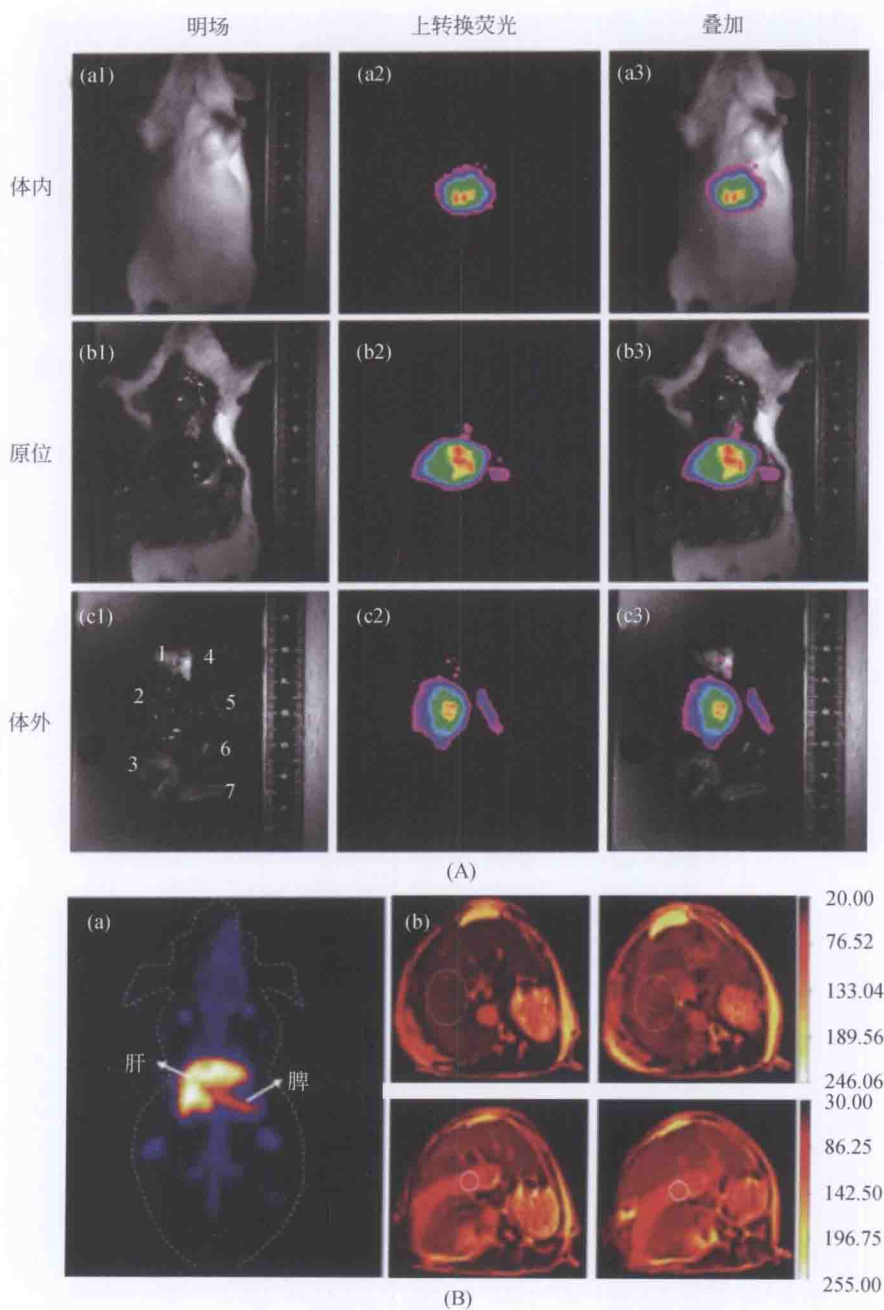


图 3-39 小鼠注射 ^{18}F -AA-Gd-NaYF₄:Yb/Tm 10 min 后荧光成像图(A);正电子发射断层扫描成像图[B(a)]和磁共振成像图[B(b)]^[195]

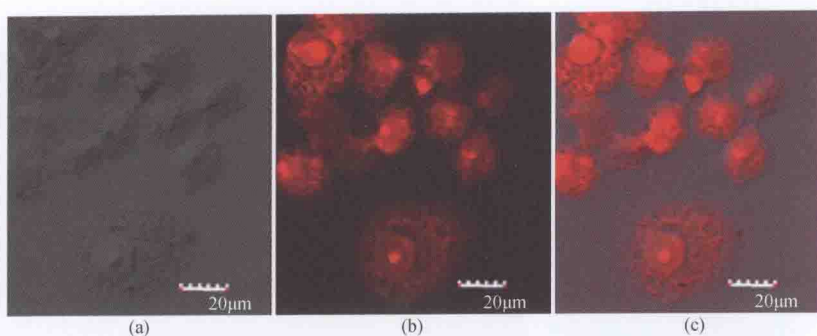


图 3-40 (a) 无激发光照射的图片;(b) 450 nm 激发波长照射下的图片;(c) 激光共聚焦显微镜下观察到的图片^[197]

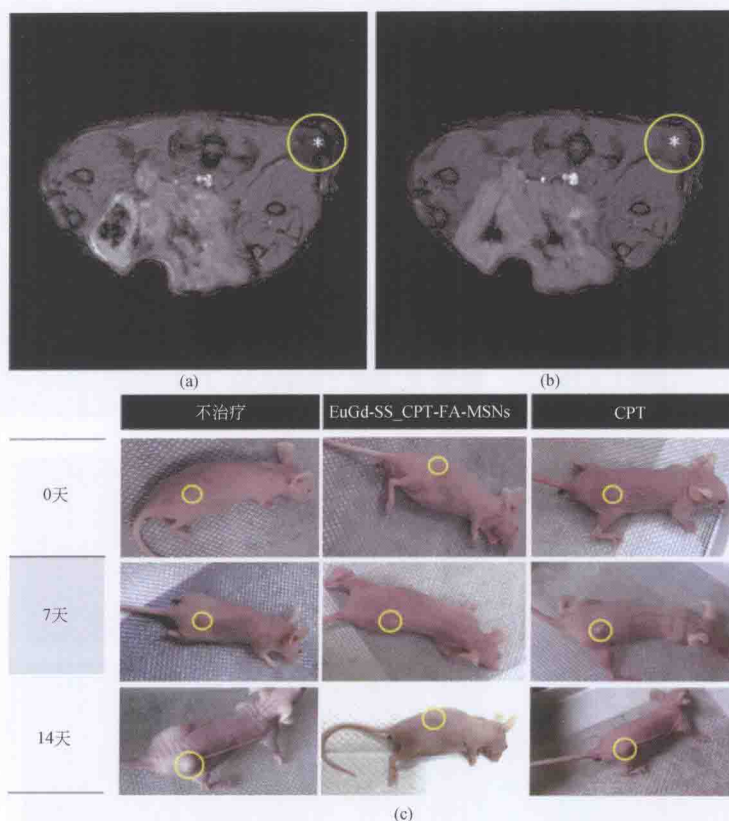


图 3-43 注射了 EuGd-MSNs ($\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}^{3+} = 1 : 1$) 的小鼠活体核磁共振成像,小鼠背部注射前(a)和注射后(b)的横切面成像;抗癌药物载体制剂 EuGd-SS-CPT-FA-MSNs 对小鼠的治疗效果(c),其中,第一栏:不治疗;第二栏:EuGd-SS-CPT-FA-MSNs 治疗;第三栏:只使用 CPT 治疗^[204]

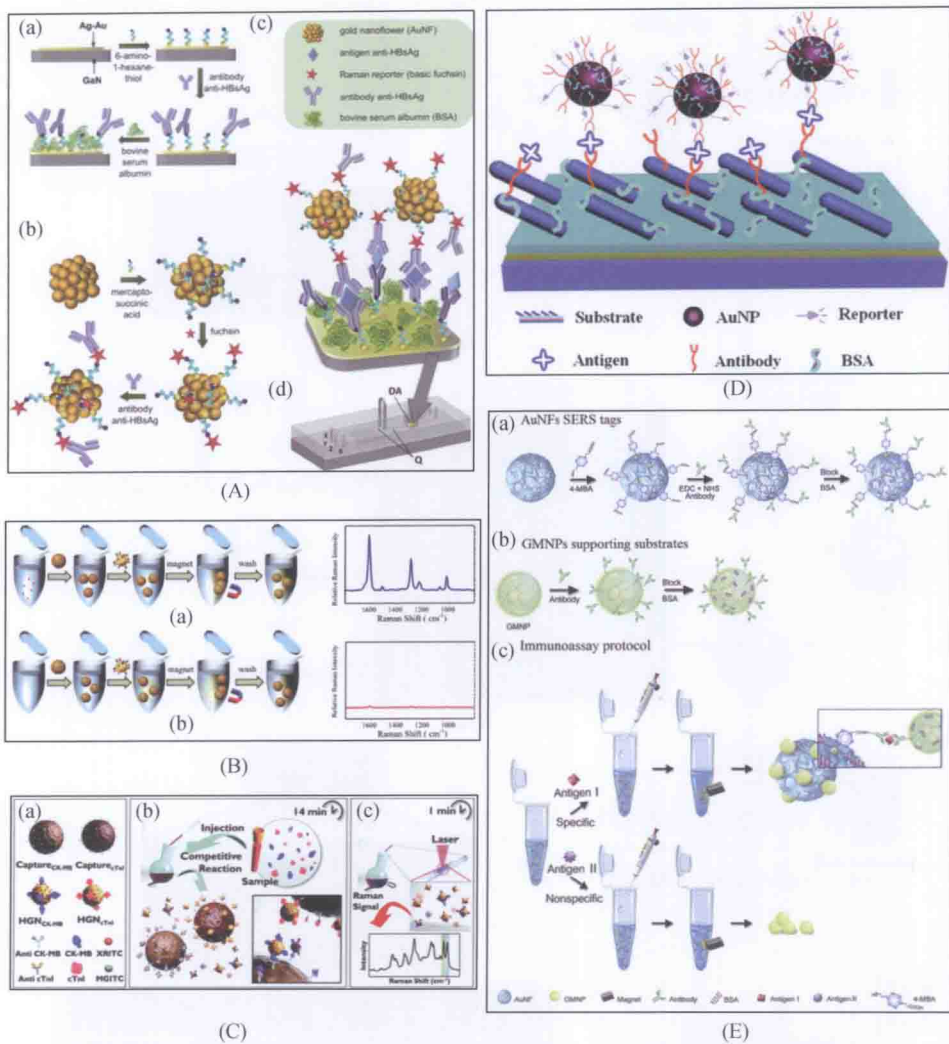


图 4-17 (A) 基于微流控系统用于检测乙肝表面抗原的 SERS 分析方法^[106]; (B) 基于磁珠和空心金纳米粒子的免疫测定原理示意图^[107]; (C) 磁性抗体免疫 SERS 用于检测心肌梗死标志物肌酸激酶和肌钙蛋白 I^[108]; (D) 基于银纳米棒陈列为基底的夹心法 SERS 免疫检测示意图^[109]; (E) 基于金纳米花和磁性纳米粒子的 SERS 免疫检测示意图^[110]

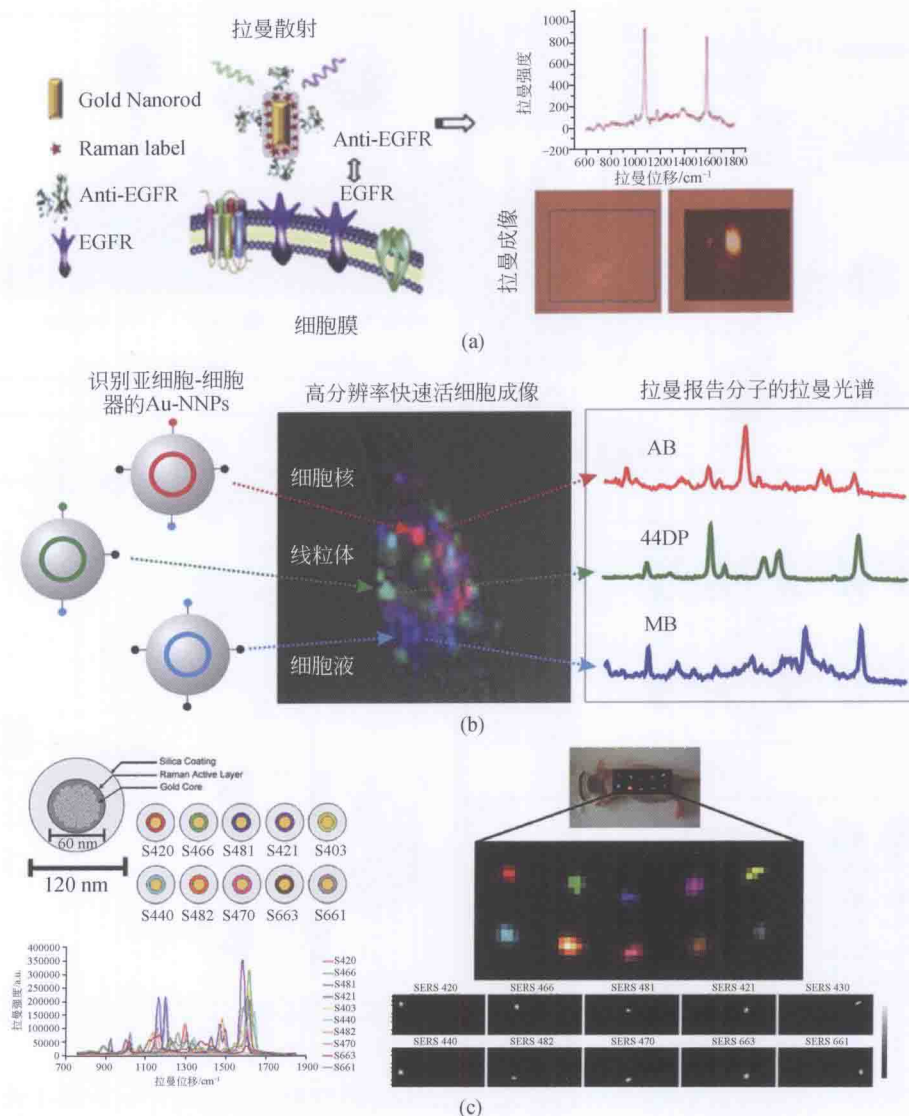


图 4-19 (a)一种用于识别癌症标记物表皮生长因子受体的 SERS 成像探针^[128]; (b)基于内隙结构的核壳 SERS 成像探针用于活细胞成像示意图^[129]; (c)基于二氧化硅包被的金纳米颗粒的 SERS 成像探针用于小鼠体内的多路成像^[130]

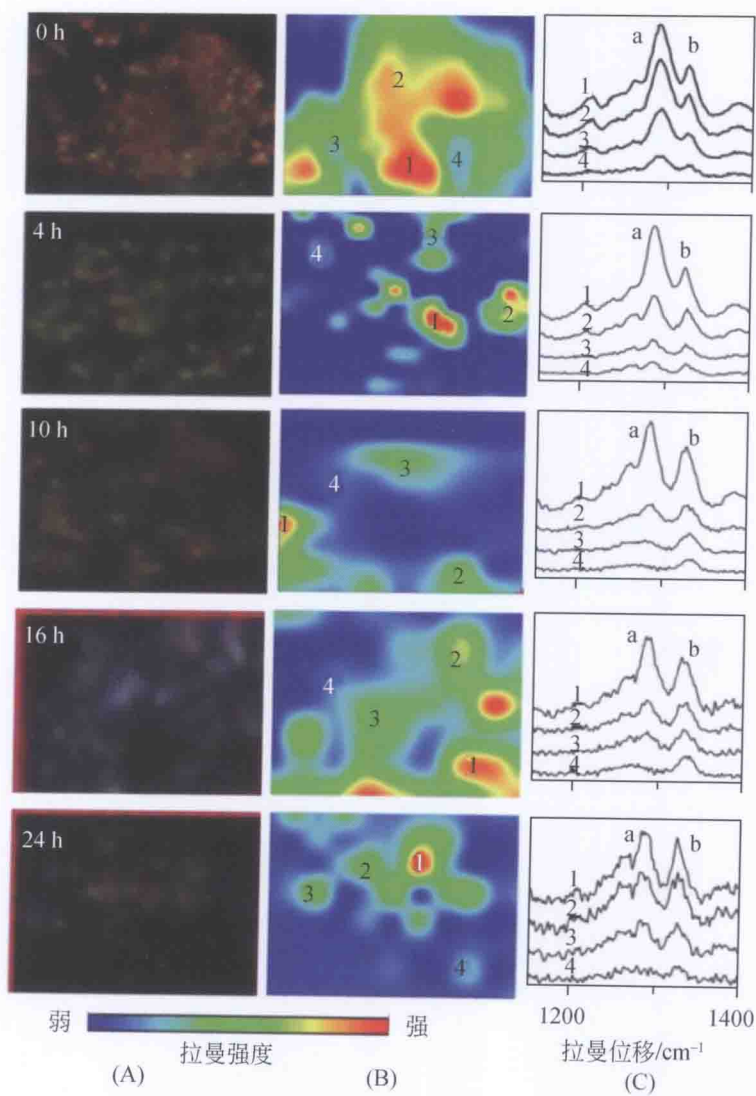


图 4-20 A549 细胞中 6-巯基嘌呤随着时间增加的浓度变化 SERS 成像图及光谱图^[132]

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米材料与纳米效应	1
1.1.1 纳米材料概述	1
1.1.2 纳米效应	2
1.2 纳米分析方法的分类及应用	4
1.2.1 纳米分析的分类	4
1.2.2 纳米分析的应用	8
参考文献	9
第 2 章 纳米比色及紫外-可见光谱分析	12
2.1 引言	12
2.2 基于局域表面等离子体共振的纳米比色分析	12
2.2.1 局域表面等离子体共振	13
2.2.2 影响贵金属纳米材料 LSPR 的因素	14
2.2.3 基于贵金属纳米材料 LSPR 的比色传感方法设计	19
2.2.4 基于贵金属纳米材料 LSPR 的比色传感方法应用	28
2.3 基于纳米材料模拟酶性质的比色分析	46
2.3.1 常见的具有模拟酶活性的纳米材料	47
2.3.2 基于纳米材料模拟酶性质的比色分析设计及应用	55
2.4 总结与展望	59
参考文献	59
第 3 章 荧光纳米分析	72
3.1 引言	72
3.2 荧光纳米材料	72
3.2.1 无机荧光纳米材料	72
3.2.2 有机荧光纳米材料	77
3.2.3 稀土上转换纳米材料	81
3.2.4 复合荧光纳米材料	84
3.3 荧光纳米传感器设计原理	87

3.3.1	光诱导电子转移原理	88
3.3.2	分子内电荷转移机理	89
3.3.3	荧光共振能量转移机理	90
3.3.4	荧光纳米材料形貌改变导致体系荧光变化	92
3.4	荧光纳米分析的应用	93
3.4.1	化学传感分析	93
3.4.2	生物传感分析	105
3.4.3	荧光成像	119
3.5	总结与展望	125
	参考文献	127
第4章	表面增强拉曼光谱纳米分析	142
4.1	引言	142
4.2	基本原理	143
4.2.1	拉曼光谱	143
4.2.2	表面增强拉曼光谱	144
4.3	SERS 传感方法的构建	147
4.3.1	SERS 纳米活性基底	148
4.3.2	拉曼报告分子的选择	152
4.4	SERS 分析传感方法的应用	154
4.4.1	环境污染的检测	154
4.4.2	食品安全的检测	163
4.4.3	生物医学的检测	172
4.4.4	SERS 成像	178
4.5	总结与展望	183
	参考文献	183
第5章	电化学纳米分析传感	194
5.1	引言	194
5.2	电化学分析传感	195
5.2.1	电位型传感器	195
5.2.2	电流型传感器	196
5.2.3	电导型传感器	196
5.2.4	电容型传感器	197
5.3	电化学纳米分析传感界面设计	197
5.3.1	电化学分析传感纳米材料	197

5.3.2 电化学纳米分析传感界面的构建方法	203
5.4 电化学纳米分析传感的应用	217
5.4.1 重金属离子检测	217
5.4.2 小分子检测	222
5.4.3 电化学纳米分析传感在生物医学领域的应用	224
5.5 总结与展望	237
参考文献	238
第6章 其他纳米分析方法	250
6.1 化学发光	250
6.1.1 化学发光分析	250
6.1.2 电致化学发光分析	266
6.1.3 联用技术	285
6.2 SPR/红外	286
6.2.1 SPR 概述	286
6.2.2 SPR 纳米传感	287
6.2.3 LSPR 前景与挑战	298
6.2.4 表面增强红外光谱	298
6.3 QCM	301
6.3.1 作为载体	302
6.3.2 作为标记物	306
参考文献	309
第7章 基于微流控芯片的纳米分析技术	328
7.1 简介	328
7.1.1 微流控芯片的起源及发展	328
7.1.2 微流控芯片的特点	330
7.1.3 微流控芯片的分类	330
7.2 微流控芯片技术	332
7.2.1 芯片材料与制作	332
7.2.2 微流体的控制	343
7.2.3 样品预处理	346
7.2.4 微流体的混合	348
7.2.5 微流控芯片的检测系统	353
7.3 纳米材料和纳米结构结合微流控系统	361
7.3.1 纳米材料辅助传感	362