

# Development of Electrochemical Sensing System for Detection of Heavy Metal Ions and Amino Acids

Shimeng Wang<sup>1</sup>, Shuang Zheng<sup>1</sup>, Xinman Miao<sup>2</sup>, Dianshen Yang<sup>3\*</sup>, Chungang Fu<sup>3</sup>, Xiaofeng Zhang<sup>3</sup>, Kun Qian<sup>3</sup>

<sup>1</sup>First Clinical Medical College, Jinzhou Medical University, Jinzhou Liaoning

<sup>2</sup>School of Basic Medical Science, Jinzhou Medical University, Jinzhou Liaoning

<sup>3</sup>School of Public Foundation, Jinzhou Medical University, Jinzhou Liaoning

Email: \*1786578246@qq.com

Received: Nov. 9<sup>th</sup>, 2019; accepted: Dec. 3<sup>rd</sup>, 2019; published: Dec. 10<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

In recent years, heavy metal pollution caused many accidents, which seriously damaged the environment and caused considerable economic losses. At the same time, amino acids are of great significance to the research of protein, biology, life science and quality control and management. Therefore, electrochemical sensors for the detection of heavy metal ions and amino acids have been invented by scientists and researchers. Electrochemical sensors have been developed rapidly, especially nano material sensors. The electrochemical sensor has many advantages, such as short detection time, many kinds of detected substrate, less interference by other factors, long service life and so on. This review introduces the disadvantages of the classical methods, the innovation of the improved new methods and the application in different fields of electrochemical sensors, and looks forward to the future development trend and application prospects. Our work may supply some new ideas to future research.

## Keywords

Heavy Metal Ions and Amino Acids Detection, Nanometer Material, Graphene, Electrochemical Sensor, Fluorescent Sensor

# 电化学传感系统检测重金属离子与氨基酸的进展

王诗梦<sup>1</sup>, 郑爽<sup>1</sup>, 缪馨漫<sup>2</sup>, 杨殿深<sup>3\*</sup>, 付纯刚<sup>3</sup>, 张晓枫<sup>3</sup>, 钱昆<sup>3</sup>

\*通讯作者。

文章引用: 王诗梦, 郑爽, 缪馨漫, 杨殿深, 付纯刚, 张晓枫, 钱昆. 电化学传感系统检测重金属离子与氨基酸的进展[J]. 环境保护前沿, 2019, 9(6): 804-809. DOI: 10.12677/aep.2019.96105

<sup>1</sup>锦州医科大学第一临床医学院, 辽宁 锦州

<sup>2</sup>锦州医科大学医学实验专业, 辽宁 锦州

<sup>3</sup>锦州医科大学公共基础学院, 辽宁 锦州

Email: 1786578246@qq.com

收稿日期: 2019年11月9日; 录用日期: 2019年12月3日; 发布日期: 2019年12月10日

## 摘要

近年来, 重金属污染引发的事故很多, 它严重破坏了环境, 造成相当大的经济损失。同时, 氨基酸对于研究蛋白质、生物、生命科学及质量的监控管理具有非同凡响的意义。在此情况下, 检测重金属离子与氨基酸的电化学传感器应运而生。电化学传感器在近年来得到了迅速发展, 尤其以纳米材料传感器等为代表。经过不断改造的电化学传感器具有检测时间短、检测种类多、不受其它因素的干扰、使用寿命长等很多优势。本综述具体介绍了经典方法的不足和经过改良新方法的创新之处以及在电化学传感器不同领域的应用, 并对今后的发展趋势和应用前景进行了展望, 希望能为以后的研究提供新的思路。

## 关键词

重金属离子和氨基酸检测, 纳米材料, 石墨烯, 电化学传感器, 荧光传感器

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

重金属是我们生活环境中常见的具有毒性的污染物之一[1]。由于它不在环境中降解, 只发生形态转化和迁移, 很容易在生物体内富集, 并能沿食物链放大, 因此危害极大[2]。当重金属离子侵入人体时, 会对人的内部, 如神经系统, 骨骼造血机能、消化系统、生殖系统及肾脏造成伤害[3] [4] [5] [6]。在这些伤害中, 最直接受损的通常就是氨基酸部分。为此, 把重金属和氨基酸的检测放在一起研究, 具有重要的意义。我们人体每天摄入各种化合物, 其中就包括氨基酸, 我们人体每天必须摄入的必需氨基酸含量1.0~1.5 g/天, 而像豆类食品, 香蕉, 鱼类等食物中富含丰富的必需氨基酸。当我们摄入人体需要量的氨基酸时, 会维持我们机体正常的生理状况, 但是, 当氨基酸摄入过多时, 氨基酸可以转变成糖类和脂肪, 加重了肝脏的负担。氨基酸检测广泛用于食品、医疗、保健品等分析, 氨基酸检测在人类生产生活具有重要意义[7]。

关于重金属离子与氨基酸的检测方法有很多, 在整理文献时, 总结出了经典检测方法的优势和不足之处, 绘出了如下表格。

通过表 1, 可以发现经典检测方法有很多不足之处, 这为以后的研究提供了更广泛的发展空间。下文主要是近几年来有关电化学传感器相关文章的归纳总结, 这其中关于电化学传感器的研究内容占主要。电化学传感器与其它物质的结合组成的电化学传感系统进展比较大, 可以用来测定重金属离子和氨基酸。

在发展方面, 电化学传感器的时间很长, 它的很多方面都与电分析化学有关联, 20 世纪 50 年代出现电化学传感器, 20 世纪 60 年代新电极的出现使电化学传感器开始发展起来[16]。20 世纪 70 年代, 科

学家利用化学材料修饰电极,通过改变表面的电极结构来控制反应过程,使电化学传感器进入了新时代。近年来,科技的快速发展与创新技术的广泛实践应用,使得电化学传感器的发展朝向多元化,具有更广阔的应用空间。

**Table 1.** List of common high sensitivity detection methods

**表 1.** 常见高灵敏度检测方法列表

检测方法	优点	缺点	参考文献
阳极溶出伏安法	灵敏度高、操作简便	成本高、电极使用寿命短、检测费用高	[8]
免疫分析法	灵敏度高、具有特异性	发展少	[9]
原子吸收光谱	灵敏度高、选择性高、精密度高	测定多种元素时、实验时间长	[10][11]
电感耦合法	灵敏度高、特异性强、操作简便、可以多种元素同时测定、结果可靠	现场检测困难性大、准备工作处理复杂、仪器费用高、需要专业人士进行操作	[12][13][14][15]

如今,将纳米技术结合于电化学传感器上使得其的选择范围更广更强、灵敏度更高,它变成世界的研究热点。

## 2. 纳米材料电化学传感器

### 2.1. 碳纳米管电化学传感器

类似于足球状结构的  $C_{60}$  在 1985 年被发现后,在 1991 年日本 NEC 公司电子显微镜专家 Lijima 在实验室意外发现了管状同轴纳米管组成的碳分子,即碳纳米管[17]。

碳纳米管(cnts)具有奇异的结构、尺寸,以及独特的电子、化学和机械性能包括其高弹性、热稳定性、高拉伸和化学强度以及导电性。作为电极材料,碳纳米管具有高的比表面积和宽的电位窗口,它们可以促进电活性物质和电极之间的电子转移,也有可能被功能化。这些事实使得碳纳米管成为电化学传感器的诱人材料[18]。碳纳米管电化学传感器消耗能量低,操作安全,灵敏度高且校准简单,可进行现场检测和远程监控。未来,将会有越来越多不同形式的纳米材料被创造出来,这将会解决电化学传感器的缺点,使其得到更广泛的应用并在更多领域展示其应用价值,还可以应用到科学、环境、健康等诸多领域。

碳纳米管作为新起之秀成为了化学界的宠儿,然而碳纳米管在大多数溶剂中易团聚、难分散,大大限制了它功能的发挥。尚天翼等人对碳纳米管进行创新,他们采用一定体积比的浓硫酸与浓硝酸对碳纳米管进行纯化,并用其作为电极修饰的材料来应用于电化学研究之中,具体来说,是使用碳热还原法制备孔状单壁纳米管(pswnts)并用其构建电化学传感器检测氨基酸 8-羟基脱氧鸟苷酸[19]来突破限制。

### 2.2. 细菌功能化纳米金基光传感器

细菌功能化纳米金基光传感器是在贵金属纳米粒子如金纳米粒子(AuNP)、银纳米粒子(AgNP)和表面有重金属结合位点的转基因细菌的基础之上分别检测重金属离子和其配体。同时,重金属离子受体对重金属敏感性强和选择性高。光纤传感器的固有优势很多,光纤传感器灵敏度高,有多方面适应性,可用于高压、高温、电器噪声、腐蚀等恶劣环境[20]。

### 2.3. 壳聚糖-金纳米粒子传感器

在稳定生物分子方面,金纳米粒子能力强,她能够保持固定化生物分子的生物催化活性不变,因此被广泛应用于生物传感器的构建研究。甲壳素脱乙酰后产生壳聚糖,壳聚糖是一种天然高分子材料,成膜性能高、没有毒性、生物相容性好、成本低等特点。近年来,广泛用于生物大分子在电极表面的固定

[21]。杨秀荣首先对壳聚糖纳米金粒子层进行了研究,随后发展起来,此电化学传感器的独特之处在于使用层-层复合技术以及添加了碳纳米管和纳米金丝的方法,使得该电化学传感器具有很高灵敏度和检测极限,改变该传感器不同酶的品种也可以检测不同环境和物质的适应性。

### 3. 石墨烯电化学传感器

石墨烯稳定性和导电性都很强,使其具有潜在的电化学应用吸引力。石墨烯具有成本低、热导率大,可以载流子的优点,是一种理想的电极材料[22]。对于氢离子的检测方面氧化石墨烯纳米传感器的研究及其制备仍处于初级阶段[23]。

为了实现在不同 pH 值的水溶液中的检测,以及细胞内的 pH 值和荧光成像,何思慧等人提出了一种利用鱼精蛋白 DNA (HSD)钝化氧化石墨烯表面的方法,用于制备合成高共价接枝率的氧化石墨烯-核酸(GO-DNA)的纳米传感器[24]。

### 4. 荧光传感器

#### 4.1. 二氧化硅荧光微球传感器

荧光传感器技术操作简便,检测限低,在重金属离子的检测中经常被应用[25]。但是,它也有选择性差,灵敏度较低等缺点,使荧光传感器的应用受到了限制,同时,关于金属离子传感器的研究大多停留在合成化合物本身,而许多具有离子传感性能的有机是疏水的,无法在水溶液中进行实验。为了尽可能突破这些限制,一种荧光微球传感器被发明出来,荧光微球形态结构稳定,受外界条件影响较小[26]。相比于高分子微球及其它微球,二氧化硅荧光微球的优点更多,能使传感器更好地表现它的优势。

#### 4.2. Turn-on 型荧光传感器

Turn-on 型荧光传感器大多能够实现高灵敏度识别,但识别过程中容易被铜离子及其它离子影响,基于此,以对甲氧基苯甲酸和罗丹明 B 酰肼为基础,制备了用于检测 Hg 的 Turn-on 型荧光传感器 MR-1 [27]。该荧光传感器可以不受其它金属离子的干扰来选择汞离子。

#### 4.3. 比率荧光传感器

大多数的荧光探针在跟客体分子作用后,由于只能检测到信号强度的增减,所以存在着大量的干扰因素来干扰信号的输出。比率荧光检测通过运用两个荧光基团在不同波长的荧光强度的比值对目标物进行识别,可以对环境影响和仪器稳定性等干扰因素进行校准从而能够对复杂体系中的样品进行精确的定量分析和影像分析[27]。赵文琪设计的以吩噻嗪衍生物为能量供给体,罗丹明 B 为受体的 PR-1 传感器对汞离子实现了裸眼响应和荧光响应,使汞离子检测技术的发展更进一步。

#### 4.4. 分子印迹荧光传感器

传感器的灵敏程度在检测中很重要,灵敏度越高检测越准确,而一个电化学传感器的灵敏程度很大条件上取决于和它结合的复合物,所以说,分子复合物至关重要。分子印迹复合物因其高选择性及广泛实用性等被认为是一个和传感器结合的良好结合。结合后的荧光传感器可以快速识别检测物质,同时还有高稳定性等很多优势。在此基础上,王惠芸等人建立了与模板分子相匹配的三维立体空穴,高度地识别了目标分子,实现了目标分子检测的快、准、狠。

这些创新型电化学传感器相比于普通电化学传感器拥有更大的优势,在适应的环境下实现了离子的快速检测,表 2 总结了这些传感器的优势和适用环境,见下表 2。

**Table 2.** Comparison of differences and applicable conditions of different types of sensors  
**表 2.** 比较不同类型传感器差异性及适用条件

传感器类型	优点	适用
碳纳米管电化学传感器	操作安全、耗能低、灵敏度高、校准简单	食品安全、环境保护等
细菌功能化纳米金基光传感器	灵敏度高、适应性强可应用于高压高温等恶劣环境	监测自来水中重金属离子等
壳聚糖-金纳米粒子电化学传感器	灵敏度高、适应性强	自来水、污水的检测等
石墨烯电化学传感器	成本低廉、热导率大	临床诊断、环境监测、食品安全等
二氧化硅荧光微球传感器	光学特性强、稳定性高	药物递送、生物检测、活体成像等
比率荧光传感器	灵敏度高、选择性好、动态范围宽、成本低廉	环境监测等

## 5. 结论

随着科技的不断创新，电化学传感器将在我们生活的方方面面发挥着越来越大的作用。从最早的 20 世纪 50 年代一直到现在，电化学传感器的发展从未停歇，在探索与创新之中不断前进。近年来，关于电化学传感器的文献有很多，本文主要介绍了一些创新点比较大的电化学传感器。这些文章仅仅只是单一地介绍了某一个电化学传感器，所以本文在这些文章的基础之上又对这些电化学传感器的特点加以总结和概括。本文是在近几年来文献基础上完成的，希望能为以后电化学传感器的研究提供新的思路。

## 6. 展望

如今，电化学传感器在食品检测，医药分析等方面已经得到了应用，随着微电子技术和其他技术的发展，未来电化学传感器将在更多领域得到更好的发展，有着更加美好的发展前景和应用前景。

## 基金项目

国家自然科学基金项目批准号：21701069。辽宁省自然基金指导计划，2019-ZD-0607。大学生创新创业项目，《纳米孔 ITQ-44 分子筛限域合成碳量子点的研究》《水解扩散限域作用协同控制药物释放模型的建立》《分子筛孔道限域的离子液体载药前体制备技术》《复合材料的制备及分离天然产物分子的应用研究》。

## 参考文献

- [1] 施加春. 浙北环太湖平原不同尺度土壤重金属污染评价与管理信息系统构建[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [2] 熊鹏鹏 何池全. 植物修复技术于重金属污染场地的应用[J]. 园林, 2018(1): 20-23.
- [3] 樊祥, 伊雄海, 张继东, 等. 食品中铅的快速检测方法研究[J]. 现代仪器, 2010(6): 62-65.
- [4] 尹立兵. Au-Pd 纳米粒子的制备及对重金属离子检测的研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [5] 洪颖. 金纳米粒子比色检测重金属离子的研究[D]: [硕士学位论文]. 厦门: 华侨大学, 2016.
- [6] 李猛, 张旭志, 崔毅, 等. 渔业海水中铅的快速定量检测方法[J]. 渔业科学进展, 2013, 34(5): 89-96.
- [7] 戴红, 张宗才, 张新申. 氨基酸分析的检测方法评述[J]. 皮革科学与工程, 2004, 14(3): 39-43.
- [8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 334-338.
- [9] 孙晓丽, 褚建国, 李建标, 杨航燕, 戴雨. 肿瘤标记物联合检测不同方法分析比较[J]. 空军总医院学报, 2001, 17(3): 182-183.
- [10] 曹珺, 赵丽娇, 钟儒刚. 原子吸收光谱法测定食品中重金属含量的研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(7): 304-309.
- [11] Kojuncu, Y., Bundalevska, J.M., Ay, U., Cundeva, K., Stafilov, T. and Akcin, G. (2004) Atomic Absorption Spectro-

- metry Determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, and Tl Traces in Seawater Following Flotation Separation, *Separation Science and Technology*, **39**, 2751-2765. <https://doi.org/10.1081/SS-200026751>
- [12] 张伟娜, 朱志新, 刘洋, 李云辉, 高莹. 电感耦合等离子体质谱法测定中药中重金属含量[J]. 吉林师范大学学报(自然科学报), 2016(4): 113-115.
- [13] Voica, C., Kovacs, M.H., Dehelean, A., Ristoiu, D. and Iordache, A. (2012) ICP-MS Determinations of Heavy Metals in Surface Waters from Transylvania. *Romanian Journal of Physics*, **57**, 1184-1193.
- [14] 纪国力, 刘斌. 电感耦合等离子体质谱法测定不同产地红花中 10 种重金属及有害元素[J]. 中国当代医药, 2018, 25(16): 23-27.
- [15] 王丽智, 吴攀. 贵州兴仁煤矿废水灌溉区的土壤重金属污染评价及经济损失估算[J]. 环境与发展, 2012(2): 32-34+36.
- [16] 吐尔拉娜·亚力肯. 重金属污染下的环境监管工作分析[J]. 大陆桥视野, 2016(6): 275-276.
- [17] 刘艳, 赵玉军. 碳纳米复合材料在电化学生物传感器中的应用[J]. 广东化工, 2016, 43(19): 99-101.
- [18] Fanjul Bolado, P., Queipo, P., Lamas Ardisana, P.J. and Costa Garcia, A. (2007) Manufacture and Evaluation of Carbon Nanotube Modified Screen-Printed Electrodes Electrochemical Tools. *Talanta*, **74**, 427-433. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.035>
- [19] 尚天翼. 基于单壁碳纳米管电极对 DNA 损伤和嘌呤代谢产物的研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 西北师范大学, 2018.
- [20] 朱维申, 郑文华, 朱鸿鹄, 张乾兵, 殷建华. 棒式光纤传感器在地下洞群模拟实验中的应用[J]. 岩土力学, 2010, 31(10): 3342-3347.
- [21] 杨文, 罗明灯, 郝文涛, 吴叶兵, 何建波. 基于壳聚糖-纳米金粒子的生物传感器的构造与应用研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(12): 68-70+84.
- [22] 梅青松. 荧光氧化石墨烯的制备及其在生物传感器中的应用[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.
- [23] 任玉辉, 肖羽堂. 浅谈突发性水污染事故应急体系的建设[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(12): 10-13.
- [24] 何思慧, 王芳芳. 制备氧化石墨烯及其与鱼精 DNA 的作用[J]. 广东化工, 2018, 45(8): 11-12.
- [25] 姚保奎. 突发重金属污染事故的环境风险研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2010.
- [26] 刘星. 汞离子和铜离子识别荧光传感器的合成及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [27] 赵文琪. 新型 Hg<sup>2+</sup>荧光传感器的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 青海: 青海大学, 2016.