

稀土纳米材料在生物、环境检测中的研究进展

张 艺

(伊犁师范学院 化学与环境科学学院, 新疆 伊宁 835000)

摘 要:基于稀土掺杂纳米材料优越的光学性质,越来越多不同尺寸、形貌、性能的新型稀土纳米化合物被设计制备,如磁致发光材料、上转换(UC)-下转换(DC)双模式发光材料等.并且通过各种类型的聚合物对稀土掺杂纳米材料进行功能化,得到多功能复合纳米材料.综述了稀土掺杂复合发光纳米材料在分析化学中应用的研究现状,尤其是在生物医学、环境检测、食品安全等领域的研究进展及展望.

关键词:上转换;功能化;生物医学;纳米化合物;环境检测

中图分类号:O643 **文献标识码:**A **文章编号:**1673—999X(2015)04—0044—04

1 引言

由于稀土离子(Ln^{3+})独特的4f电子能级结构,稀土掺杂的纳米材料具有丰富的磁性和光学性能,使其在生物体外和体内检测、环境检测应用方面具有较好的光学稳定性、窄发射谱带和高的化学稳定性^[1-7].一般稀土掺杂纳米材料按照尺寸和形貌分为纳米棒、纳米球和纳米粒子.按发光机理包括上转换(UC)和下转换(DC)材料^[8-10],依据斯托克斯发光机理,上转换发光材料为在长波长光激发下,发射短波长光的材料,而下转换发光材料为在短波长光激发下,发射长波长光的材料.

通过各种聚合物对稀土掺杂纳米材料进行表面修饰之后,得到功能化复合稀土纳米材料.这类材料具有低毒性、好的生物穿透性,可以进一步应用在分析化学、生物化学、医学和环境领域,如在固体激光、细胞/动物成像、环境污染物监测及食品安全检测等^[11,12].鉴于稀土掺杂复合纳米材料在分析化学领域的快速发展,本文将综述功能化稀土纳米材料的研究进展,讨论其在分析化学领域的应用及未来发展的机遇和挑战.

2 表面功能化

稀土纳米材料进一步的应用(环境检测、生物成像等)要求其应具有水溶性及生物相容性.然而大多数晶型、性能较好的稀土掺杂纳米材料是在油酸、油胺等有机材料中制备合成的,其上面的疏水基团,大大限制了材料的应用.因此使疏水稀土纳米材料的表面带有特征官能团(羧基、氨基、巯基和羟基)尤为重要.

目前,对稀土纳米材料进行功能化的方法主要有配体交换、LBL技术、包裹技术等.但这些方法较为复杂,并不适合于每种纳米粒子体系.新型的、简单的表面功能化方法有:①表面硅烷化^[13]、包裹带有羧基的磷酸酯^[14]、壳聚糖^[15]、聚丙烯酸^[16]、聚乙二醇^[17]等;②制备核壳结构的复合稀土纳米材料,不仅提高了材料的发光性能,还保护材料不受外界损坏及功能化.

3 功能化稀土纳米材料的应用

3.1 生物医学领域

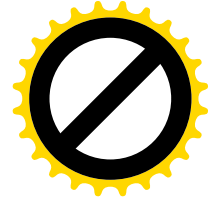
3.1.1 检测抗生素

由于抗生素、生物素之间强的亲和力作用,早期科学家用复合稀土纳米材料对抗生素进行检测.这里将用一个典型的稀土纳米材料检测抗生素的例子说明检测机理.

收稿日期:2015-06-28

基金项目:新疆维吾尔自治区高等学校科研计划项目(XJEDU2013S40).

作者简介:张艺(1985—),女,安徽灵璧人,实验师,硕士,从事发光材料研究.



汪乐余教授等^[18]利用上转换纳米粒子的荧光共振能量转移机理设计了检测抗生素的生物传感器(图1). 金纳米粒子在可见光区宽的吸收光谱与上转换纳米粒子的发射光谱重叠, 构成 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ -生物素为能量供体, Au -抗生素为能量受体的荧光共振能量转移体系, 在一定条件下, 上转换发光强度与抗生素浓度(0.5~370 nM)呈良好的线性关系.

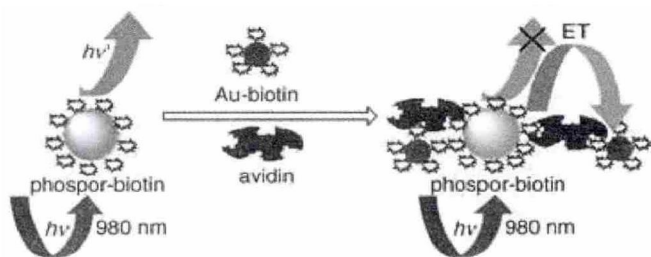


图1 荧光共振能量转移体系检测抗生素机理图

3.1.2 检测核酸

核酸在解码、传输基因信息方面起着重要的作用. 快速、高效、定量地鉴别短链脱氧核糖核酸/核糖核酸(DNA/RNA)的序列及结构是调查研究细胞内基因表达方式的重要工作, 生物传感器即作为一种重要手段.

李亚栋课题组^[19]将上转换发光与磁性分离技术结合起来开展了一种新的检测DNA方法(图2). 用捕获DNA修饰磁性材料 Fe_3O_4 , 探针DNA修饰上转换发光材料 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, 目标DNA与磁性材料上的捕获DNA杂交键合, 最后磁性材料上的目标DNA与发光材料上的探针DNA杂交, 磁性分离技术辅助, 实现DNA检测, 该方法在0.5~370 nM浓度范围内, 检测限为0.5 nM, 但成本高、灵敏度较低. 因此, 发展新型、快速、低成本、简单的DNA分析方法仍是个挑战.

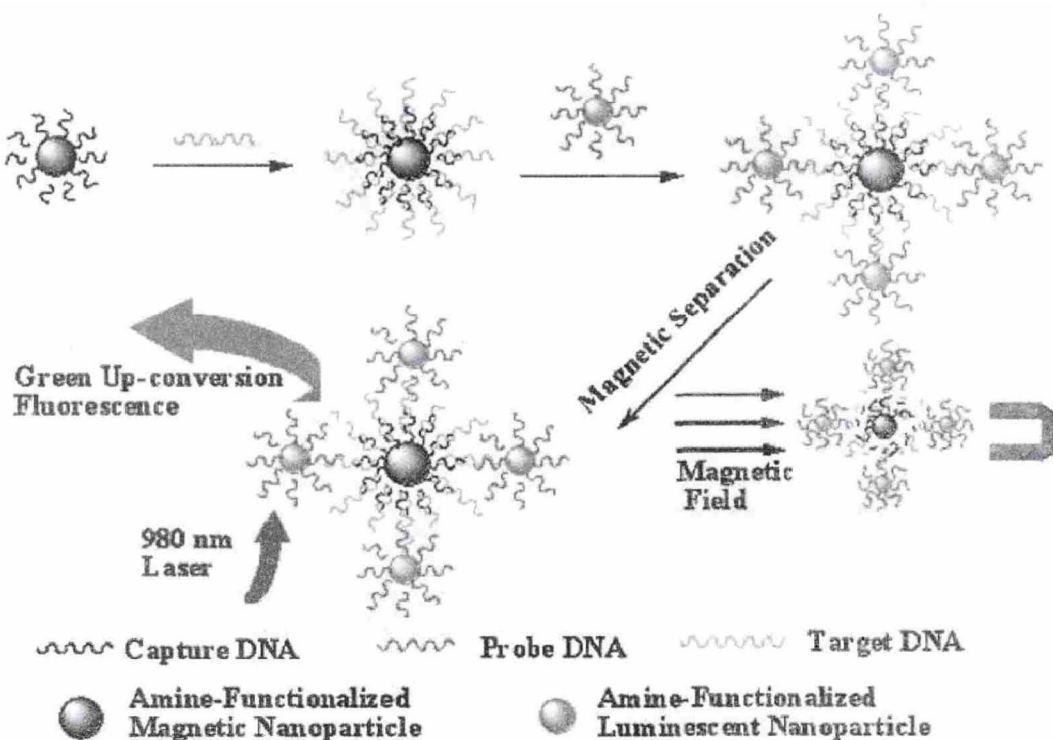


图2 磁性材料、发光材料检测DNA机理图

3.1.3 检测葡萄糖

在能量储存、医疗诊断中, 葡萄糖是十分重要的生物分析物. 依据荧光共振能量转移原理, 纳米金、石墨烯作为能量受体, 因其强的电子捕获和荧光猝灭原理用来检测葡萄糖. 如Liu等^[20]以氧化石墨烯(GO)为能量受体, 上转换发光材料为能量供体, 建立荧光共振能量转移体系(图3), 在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ (UCP) 和氧化石墨烯表面分别键合上伴刀豆球蛋白A(conA)和壳聚糖(CS), 利用conA与CS之间的相互

作用, 拉近UCP与GO之间的距离, 建立荧光共振能量转移体系, 无葡萄糖时, 能量由UCP转移到GO, 葡萄糖存在时, 比壳聚糖效果更好, 在浓度0.56~2.0 μM 范围内, 检测限为0.025 μM . 尽管氧化石墨烯比其他种类的能量受体有诸多优势, 但基于UCP和GO的传感器仍处于研究初期, 尤其是功能化、控制过程仍具有挑战, 而且氧化石墨烯基材料容易被细胞所吸收, 可能对生物体造成损害.

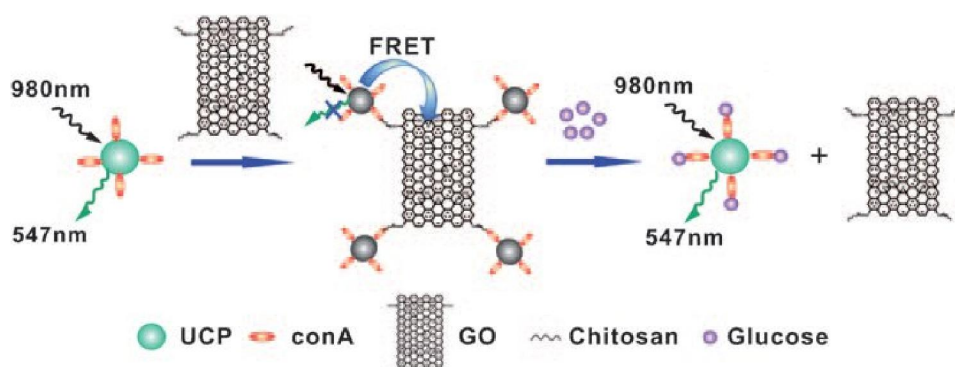
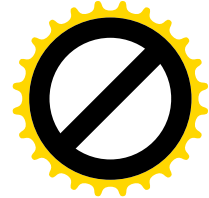


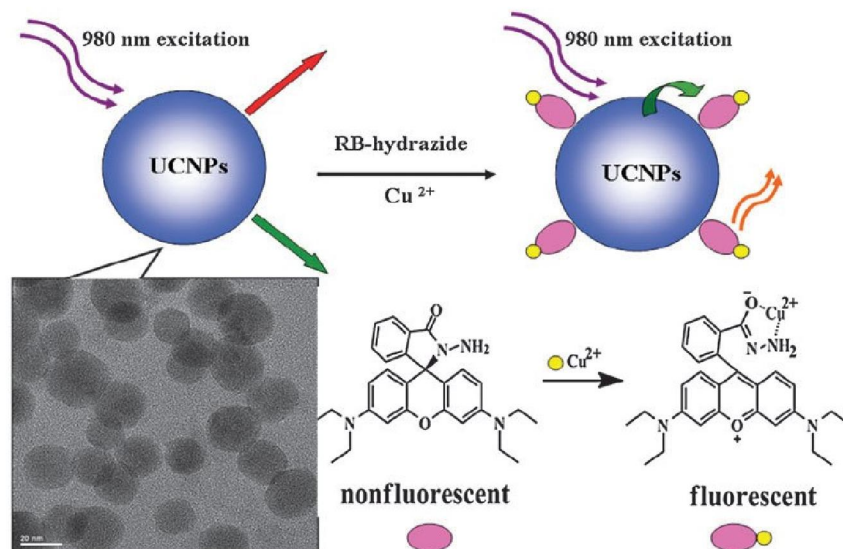
图3 氧化石墨烯、发光材料检测葡萄糖机理图

3.2 检测金属离子

K^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等金属离子是人类及其他哺乳动物必需的营养元素,而 Hg^{2+} 、 Cr^{3+} 等重金属离子对生物体、环境和人类健康是有害的.利用纳米传感器检测金属离子成为重要工具.

Zhang等^[21]设计了以 $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ (UCNPs)

为能量供体,罗丹明B-酰肼为受体,检测 Cu^{2+} (图4).无 Cu^{2+} 时,体系无荧光共振能量转移(FRET),当 Cu^{2+} 浓度越来越大时,罗丹明B-酰肼的荧光强度急剧增强,由于发生FRET,体系上转换材料的521 nm和539 nm处的荧光强度明显降低,而红色荧光变化不明显,达到定量检测 Cu^{2+} 离子的目的.

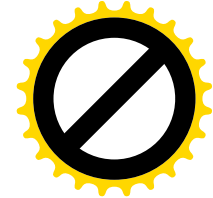
图4 荧光共振能量转移体系检测 Cu^{2+} 机理图

3.3 检测环境污染物

随着人们对人身安全、食品安全、居住环境越来越重视,农药残留、爆炸物的检测也受到越来越多的关注.随着科学技术水平的提高,检测手段也不断更新.稀土发光纳米材料因其特殊的性质,被科研工作者广泛关注. Lin课题组^[22]将 $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米材料变成化学发光检测水中氨.建立 $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}-HCO_4^-$ 化学发光能量共振转移体系,氨催化 HCO_4^- 的分解产生的能量激发 $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 发光,进而引发化学发光,实现水中氨的检测.此方法比单独的化学发光具有宽的检测范围($0.5\sim 50\ \mu M$),低的检测限($1.1\times 10^{-8}\ mol/L$).

4 展望

稀土掺杂纳米发光材料(尤其是980 nm激发下的上转换发光材料)因其特殊的光学性能已经成为检测分析物的重要工具.本文总结了稀土掺杂纳米材料的应用,重点是在环境、生物医学领域的应用.与一般检测体系相比,稀土掺杂纳米化合物体系更有发展前途,然而其应用目前局限于实验室研究阶段,大范围的实际应用较少,希望广大科研工作者不断探索与创新,让技术更好地服务于人民生活.



参考文献:

- [1] MA Y X, LI H, WANG L Y. Magnetic-luminescent bifunctional nanosensors[J]. *J Mater Chem*, 2012, 30(22):18761-18767.
- [2] 刘国聪, 金真, 张喜斌, 等. La 掺杂 BiVO₄微米球的水热合成和光催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3):793-801.
- [3] WANG Y, LIU T, WANG X S, et al. Controlled synthesis of ytterbium ion and erbium ion codoped gadolinium oxyfluoride hollow nanosphere with upconversion luminescence property[J]. *J Mater Res*, 2013, 28(6): 848-855.
- [4] 高硕辉, 柳扶摇, 张卜天, 等. NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺@NaGdF₄@TaO_x多模态纳米探针的合成及其在生物成像中的应用[J]. 分析化学研究报告, 2013, 41(6):811-816.
- [5] LI S K, WANG Y J, LIN Q Y, et al. Synthesis, crystal structures of novel complexes of rare earth with norfloxacin interaction with DNA and BSA[J]. *J Rare Earth*, 2012, 30(5):460-466.
- [6] 张艺, 何晓燕, 李紫薇. 表面活性剂对 Y_{1.2}F₃:Yb_{0.18}³⁺/Er_{0.01}³⁺晶体形貌与荧光性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2015, 51(2):28-31.
- [7] LIU T, WANG Y, QIN H J, et al. Gd₂O₃:Eu³⁺@ mesoporous SiO₂ bifunctional core-shell composites fluorescence label and drug release[J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(12): 2296-2303.
- [8] 闫磊, 刘政威, 阳效良. Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺共掺杂氟化物中红色上转换发光研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(6):824-827.
- [9] 李素文, 林君, 任慧娟, 等. Ce³⁺-Yb³⁺共掺 CaF₂纳米粒子的近红外发光[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(5):571-575.
- [10] ZHU Y S, XU W, ZHANG H Z, et al. Inhibited local thermal effect in upconversion luminescence of YVO₄:Yb³⁺, Er³⁺ inverse opals[J]. *Optics Express*, 2012, 20(28): 29673-29678.
- [11] 张艺, 朱振华, 李紫薇. 羧基功能化 LaPO₄:Ce³⁺/Th³⁺荧光探针测定 DNA[J]. 分析试验室, 2015, 34(3):296-299.
- [12] 张瑞锐, 高源, 唐波. 稀土掺杂氟化物纳米材料的上转换发光特性及其生物应用[J]. 分析科学学报, 2010, 26(3):353-357.
- [13] DENG M L, MA Y X, HUANG S, et al. Monodisperse upconversion NaYF₄ nanocrystals: syntheses and bioapplications[J]. *Nano Res*, 2011, 4(7): 685-694.
- [14] DENG M L, TU N N, BAI F, et al. Surface functionalization of hydrophobic nanocrystals with one particle per micelle for bio-applications[J]. *Chem Mater*, 2012, 24(13): 2592-2597.
- [15] LI H, WANG L Y. Preparation and upconversion luminescence cell imaging of O-carboxymethyl chitosan-functionalized NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺/Er³⁺ nanoparticles[J]. *Chin Sci Bull*, 2013, 58(33): 4051-4056.
- [16] 张艺, 李紫薇, 高红艳. 聚丙烯酸功能化 LaF₃:Ce³⁺/Th³⁺荧光探针测定鲑鱼精 DNA[J]. 应用化工, 2015, 44(5):956-958.
- [17] 张艺, 李紫薇, 朱振华, 等. PEG 修饰 YF₃微米晶的溶剂热合成及 Y_{1.2}F₃:Yb_{0.18}³⁺/Er_{0.01}³⁺上转换荧光性质[J]. 化工新型材料, 2014, 42(12):163-165.
- [18] WANG L Y, YAN R X, HUO Z Y, et al. Fluorescence resonant energy transfer biosensor based on upconversion-luminescent nanoparticles[J]. *Angew Chem*, 2005, 44(37):6208-6211.
- [19] WANG L Y, LI Y D. Green upconversion nanocrystals for DNA detection[J]. *Chem Commun*, 2006, 16(24): 2557-2559.
- [20] ZHANG C L, YUAN Y X, ZHANG S M, et al. Biosensing platform based on fluorescence resonance energy transfer from up-conversion nanocrystals to graphene oxide[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(30): 6851-6854.
- [21] ZHANG J, LI B, ZHANG L M, et al. An optical sensor for Cu(II) detection with upconversion luminescent nanoparticles as an excitation source[J]. *Chem Commun*, 2012, 14(48): 64860-4862.
- [22] CHEN H, LI H F, LIN J M. Determination of ammonia in water based on chemiluminescence resonance energy transfer between peroxymonocarbonate and branched NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanoparticles[J]. *Anal Chem*, 2012, 84(20): 8871-8879.

[责任编辑:张建国]

Progress on the Application of Rare-earth-doped Nanomaterials for Detections in Biology and Environment

ZHANG Yi

(College of Chemical and Environmental Science, Yili Normal University, Yining, Xinjiang 835000, China)

Abstract: The novel rare-earth-doped nanomaterials with different sizes, properties, morphologies have been designed and prepared Based on the excellent luminescence, such as magnetism-luminescence, upconversion(UC) and downconversion(DC) dual-mode luminescence. The functional nanomaterials have been achieved by functionalization of rare-earth-doped nanomaterials. Summarize the recent situations of rare-earth-doped nanomaterials in analytical chemistry, Especially the progress and prospect on biomedicine, environmental detection and food safety.

Key words: upconversion; functionalization; biomedicine; nanocomposites; environmental detection