

光波导分光光谱检测痕量 Hg^{2+} 贺胜男¹ 马永梅² 李丹丹¹ 武帅¹ 刘锦淮² 刘洪林²

¹ 中国电子科技集团公司第三十八研究所, 安徽 合肥 230088
² 中国科学院合肥智能机械研究所纳米功能材料与传感器件研究中心, 安徽 合肥 230031

摘要 为了实现利用光波导(OWG)分光光谱检测痕量二价汞离子(Hg^{2+}),本文设计了一种基于 Au 纳米颗粒取代原理的光波导检测方法。不同于传统的光波导分光光谱检测手段,该方法采用对巯基苯胺(PATP)分子对 Au 纳米粒子进行修饰,并组装到光波导的表面,形成三维的 Au 纳米颗粒光波导表面消逝场探针。实时检测光波导探针的表面等离子体(SPR)共振吸收峰,当 Hg^{2+} 存在时, Hg^{2+} 会取代 Au 纳米颗粒并与 PATP 的巯基进行配位结合使得 Au 颗粒表面的 Au-S 键断裂,从而引起光波导分光光谱的变化。该方法使光波导分光光谱检测实现了纳摩尔量级的高灵敏度以及选择性检测。

关键词 光谱学;光波导;金纳米颗粒;汞离子

中图分类号 O433.4 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP50.073005

Optical Waveguide Spectroscopy for Ultratrace Hg^{2+} DetectionHe Shengnan¹ Ma Yongmei² Li Dandan¹ Wu Shuai¹Liu Jinhuai² Liu Honglin²

¹ No. 38 Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation,
Hefei, Anhui 230088, China

² Center of Nano Functional Materials and Sensor Research, Hefei Institute of Intelligent Machines,
Chinese Academy of Science, Hefei, Anhui 230031, China

Abstract In order to realize the ultratrace detection of Hg^{2+} by optical waveguide spectroscopy, a displacement strategy of gold nanoparticles (Au NPs) for target analysis based on the optical waveguide spectroscopy is designed, which differs from the usual target-induced aggregation effect. The PATP-coupled Au nanoparticle (PATP-Au) multilayer was layer-by-layer assembled on the OWG chip surface and used as the probes to detect Hg^{2+} . OWG spectroscopy can monitor the SPR extinction from Au nanoparticles, which enables to easily capture changes in the probe structure. Because Hg^{2+} has a higher binding affinity to the thiol group of PATP molecules, the presence of Hg^{2+} will greatly destroy the probe structure, produce large changes in surface plasmon resonance features of the probes. Our experiments indicated a high selectivity for Hg^{2+} detection and reached a low detection limit of about 1 nM.

Key words spectroscopy; optical waveguide; gold nanoparticles; mercury

OCIS codes 300.6490; 310.2790; 350.5400; 130.6010

1 引言

光波导分光光谱技术^[1-2]是一种对固/液界面反应过程进行原位实时监测的表面监测技术。利用光在光波导内部全反射过程中透出光波导表面的消逝场作为探针,通过对光波导表面亚单分子吸附层的吸收光谱的快速分析检测来获取吸附层的相关信息。随着集成光学技术的发展和波导制造技术的日益成熟,光波导分光光谱技术的应用和研究得到了广泛的关注^[3-6]。与一些其他的表面检测技术诸如表面等离子体共

收稿日期: 2013-04-01; 收到修改稿日期: 2013-04-26; 网络出版日期: 2013-06-06

基金项目: 国家 973 计划(2011CB933700)、国家自然科学基金(21271136)

作者简介: 贺胜男(1984—),女,博士,工程师,主要从事光学与智能传感系统方面的研究。

E-mail: cetc38_yanghe@163.com

振、声表面波等相比,该技术具有操作简单、信息量大、灵敏度高等优点。它还可以通过对金属纳米粒子、碳纳米管、荧光分子、有机聚合物、抗原或抗体等进行表面修饰,从而达到增强选择性、提高灵敏度等目的,进而实现快速的实时检测。鉴于光波导分光光谱技术的优点以及实际检测的需要,我们尝试将它利用到水体重金属离子的检测中来。

二价汞离子(Hg^{2+})是严重威胁人类健康的有毒重金属离子之一。它会在人体内富集,引起肾衰竭、失明、中枢神经受损、皮肤病等疾病。同时, Hg^{2+} 会对环境造成严重污染,破坏生态系统平衡。加强对 Hg^{2+} 的检测以保障人类食品和饮用水的安全显得极其重要。当前的检测方法有荧光法、DNA模板法、蛋白质检测法、循环伏安法、显色检测法和薄膜检测法等。然而,当前的这些检测技术在选择性和灵敏性上有不足,很多需要昂贵复杂的仪器且制样过程复杂、耗时长、效率低,不能很好的用于实际应用中^[7]。所以,发展一种低成本、超灵敏、选择性强且在线实时检测的方法是十分迫切和必要的。

提出了一种用待测目标去破坏光波导表面探针消逝场特征的方法,来完成对 Hg^{2+} 检测的设计。利用对巯基苯胺(PATP)修饰的Au纳米颗粒作为光波导表面消逝场探针^[8],当 Hg^{2+} 破坏了Au纳米颗粒与PATP的结合时,Au纳米颗粒在波导片表面的表面等离子体共振吸收也将随之发生变化,恰好可以利用光波导的快速分析检测来获取吸附层的相关信息,从而实现 Hg^{2+} 的高灵敏检测。

2 实验部分

2.1 实验器材

LS-1-LL型卤钨灯、HR4000型CCD光谱分析仪(美国Ocean Optics公司);50 μm 厚平面玻璃光波导(日本Matsunami Glass公司);BQ50-1J型蠕动泵(中美合资保定兰格恒流泵有限公司);HARKESPCA接触角测量仪(北京哈科试验仪器厂);THB-2000B型pH计(上海宏胜集团);玻璃棱镜、透镜、线性偏振片。

2.2 主要试剂与材料

四水合氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,分析纯),七水合柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$,分析纯),3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS,分析纯),PATP(PATP,分析纯)等药品均购于上海化学试剂公司。

2.3 Au纳米颗粒光波导表面消逝场探针的组装

2.3.1 Au纳米颗粒的合成

Au纳米颗粒的合成采用经典的柠檬酸钠还原氯金酸的方法^[9]。量取1 mL质量浓度为10 g/L的氯金酸,注入装有回流冷凝管的三口烧瓶中,再量取99 mL二次水注入三口烧瓶内,磁力搅拌,加热回流,当溶液沸腾后快速加入4 mL质量浓度为10 g/L的柠檬酸钠溶液到三口烧瓶内,继续加热回流30 min,此时溶液从刚开始的淡黄色变为深红色。

2.3.2 Au纳米颗粒在光波导片表面的组装

光波导片首先放入王水中浸泡1 h,然后取出用清水洗净,放入120 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱里烘30 min,使波导片表面连接的羟基更加牢固。再配制APTMS溶液,配制浓度为:1 μL 的APTMS溶于1 mL的乙醇溶液中。将波导片从烘箱中取出冷却后放入配好的APTMS溶液中,浸泡2 h后取出用乙醇溶液清洗干净,然后放入120 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中,1 h后将玻璃片从烘箱中取出,冷却后放入配制好的0.2 M的稀盐酸溶液中进行质子化处理,约10 min后将波导片从稀盐酸溶液中取出,用氮气将玻璃片表面的溶液吹干待用。将合成的Au纳米颗粒溶液注入反应池中,并将波导片也置入反应池中浸泡一定时间,那么波导片的表面就修饰上了单层的Au纳米颗粒。如果需要修饰多层的Au纳米颗粒,可以重复上面的步骤。

2.4 光波导分光光谱检测实验装置

光波导(OWG)分光光谱检测实验装置如图1所示。首先卤素灯光源通过线偏振片起偏后经过透镜聚焦,经过第一块棱镜将光耦合至表面修饰有Au纳米颗粒的光波导片中传播,最后经第二块棱镜将光耦合出至CCD光谱分析仪进行光谱分辨。样品池是由一块密封性很好的橡胶片通过弹簧压紧在光波导片的表面, Hg^{2+} 溶液通过蠕动泵注入到样品池中,然后对比观察修饰了多层Au纳米颗粒的谱线在加入 Hg^{2+} 后的变化。

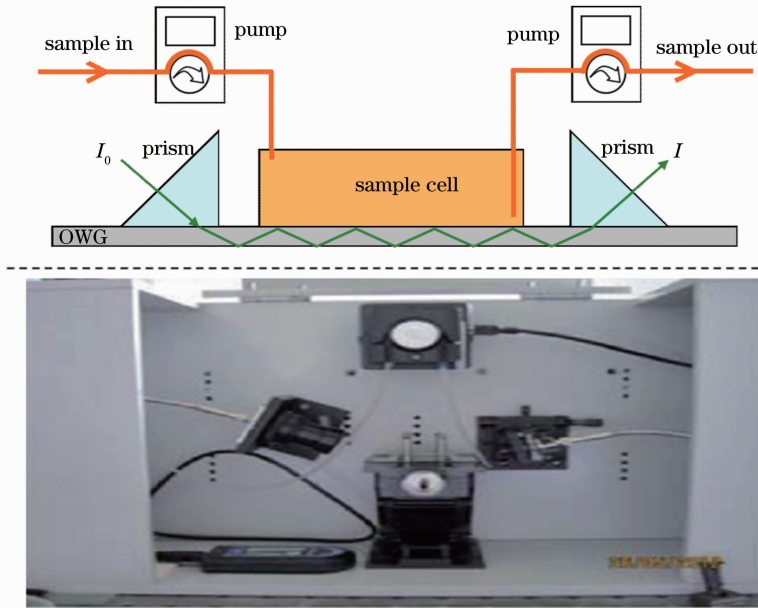
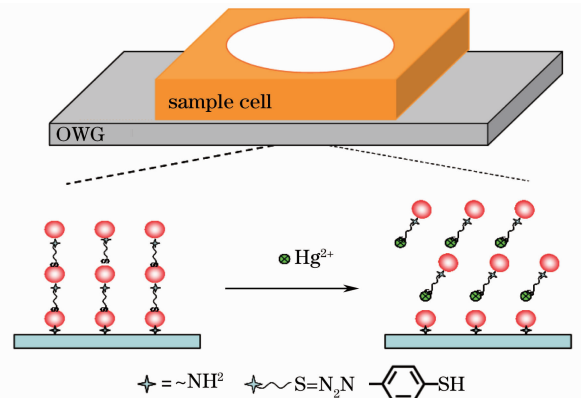


图1 光波导分光光谱检测实验装置示意图

Fig.1 Schematic of OWG experimental setups

2.5 Au 纳米颗粒光波导表面消逝场探针检测 Hg^{2+} 的机理

单纯镀金属膜的光波导基底很难实现痕量的 Hg^{2+} 检测。先将波导片用 APTMS 修饰，其表面接上了大量的氨基，并进行了质子化处理，这样可以很容易地将 Au 纳米颗粒吸附在波导片上，这一吸附过程将可以很好地用光波导分光光谱表征记录下来，紧接着向反应池中加入 Hg^{2+} ，由于 Hg^{2+} 与巯基之间有非常强的亲和作用，它会破坏金与巯基之间的作用，取代 Au 纳米颗粒与巯基进行结合^[10]，而这一取代结合将会引起光波导玻璃片表面的吸附层发生很大的变化，这种变化将会被光谱仪很好的表征记录下来。图 2 是根据取代原理在依托光波导分光光谱技术的前提下，用 PATP 修饰的 Au 纳米颗粒作为探针对 Hg^{2+} 进行检测的示意图。

图2 样品池及光波导表面 Hg^{2+} 取代反应的示意图Fig.2 Illustration of sample cell and displacement reaction of Hg^{2+} on OWG surface

3 实验结果与讨论

3.1 PATP-Au 探针的制备

PATP 修饰 Au 纳米颗粒的过程可以借助紫外可见吸收光谱进行表征。图 3 中 a、b 曲线分别表示经 PATP 修饰前后的 Au 纳米颗粒的紫外可见吸收光谱。PATP 作为含一个苯环的小分子，只在深紫外(小于 300 nm)区有吸收，在可见光区域没有吸收峰。从图 3 中可以看出，用 PATP 修饰 Au 纳米颗粒时，由于 PATP 上的巯基和氨基都可以与金颗粒进行结合，造成了 Au 纳米颗粒团聚现象的发生，使得 Au 纳米颗粒的吸收带消光系数降低，从而发生红移现象，因此金颗粒的紫外可见吸收光谱

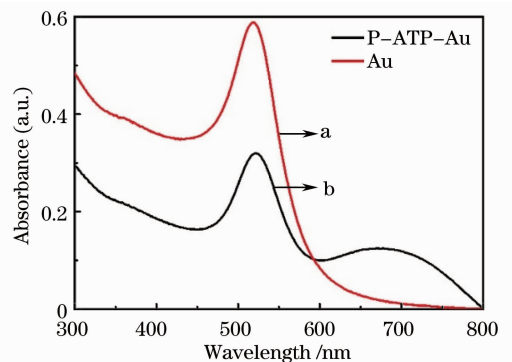


图3 PATP 修饰 Au 纳米颗粒前(a)、后(b)的紫外可见吸收光谱图

Fig.3 UV-Vis absorbance spectra of Au nano particles before (a) and after (b) PATP modifications

在 680 nm 处出现了一个新的峰。该 680 nm 的吸收峰起源于团聚 Au 颗粒的表面等离子体共振吸收,而不会来源于 PATP 或其他杂质。Au 纳米颗粒的表面等离子体共振吸收峰位置不仅与纳米颗粒的大小有关,而且与形状有关^[11]。当纳米颗粒尺寸大于 100 nm 时,长轴表面等离子体共振(SPR)吸收峰会高于 620 nm。动态光散射和原子力显微镜(AFM)实验表明此处的 Au 聚集体尺寸为 150 nm 左右,其 SPR 吸收峰位置在 680 nm 是合理的^[12]。

3.2 Au 纳米颗粒光波导表面消逝场探针对于 Hg^{2+} 的光波导分光光谱检测

光波导分光光谱技术可以间隔非常短的时间采集一条谱线,因此它可以很精确的监测在光波导玻璃片表面发生的一切变化。实验中我们选择每隔 2 s 采集一条谱线,图 4 为用光波导分光光谱技术得到的一系列谱图。其中,加入 Hg^{2+} 后光波导玻璃片表面发生变化后将 532 nm 处的峰强归一化处理,插图显示的是加入 Hg^{2+} 后 670 nm 和 740 nm 的峰强随时间的变化。当 Au 纳米颗粒在光波导玻璃片表面的多层自组装完成后,将反应池中的溶液抽出去,加入二次水清洗反应池,待光波导谱线稳定后抽出二次水,再向反应池中加入 1 nM 的 Hg^{2+} 溶液,如前面的分析, Hg^{2+} 与巯基之间的超强亲和力会破坏金颗粒表面金-硫键的作用,使得巯基从金颗粒的表面脱离下来进入反应池的溶液中,同时 PATP 上与巯基相对位的氨基也可以与 Au 纳米颗粒发生作用,当 Au-S 键因为 Hg^{2+} 的破坏脱离金颗粒的表面进入溶液中时,与氨基作用中的 Au 纳米颗粒也会随着 PATP 一起进入溶液中,那么这部分的 Au 纳米颗粒将不会被光波导仪捕捉到,光波导玻璃片表面的吸附特性会因部分金颗粒的脱离而发生变化,表现在谱图上将是随着时间的推移,金的表面吸收峰的强度将慢慢减弱,如图 4 插图所示,20 min 内,670 nm 处的峰的强度下降了 53%,且后段时间里下降的趋势更加的明显。基于光波导消逝场探针的高度灵敏性,利用这种方法我们可以检测到的 Hg^{2+} 的浓度低至 1 nM,实现了对 Hg^{2+} 的痕量检测,而且向反应池中加入 Hg^{2+} 后,一边开始 Hg^{2+} 对硫-金键的破坏作用,一边就可以从电脑中读出数据,可以进行实时检测。

3.3 Au 纳米颗粒光波导表面消逝场探针检测 Hg^{2+} 的 AFM、XPS 和 DLS 表征

如前所述,加入 Hg^{2+} 后,光波导片表面的吸附特性发生变化,波导片表面纳米粒子的团聚程度也会发生改变。从 AFM 图中也可以看出,当多层 Au 纳米颗粒自组装到硅片表面时,Au 纳米颗粒发生团聚,硅片表面聚集的纳米粒子的高度大于 100 nm,如图 5(a)所示。当 Hg^{2+} 破坏金颗粒表面的金-硫键造成一部分金

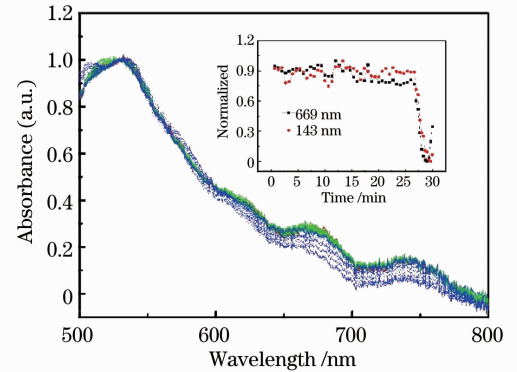


图 4 光波导表面 Au 纳米颗粒探针对于 Hg^{2+} 实时检测
Fig. 4 OWG detection of Hg^{2+} using the PATP-Au multilayer as the probe

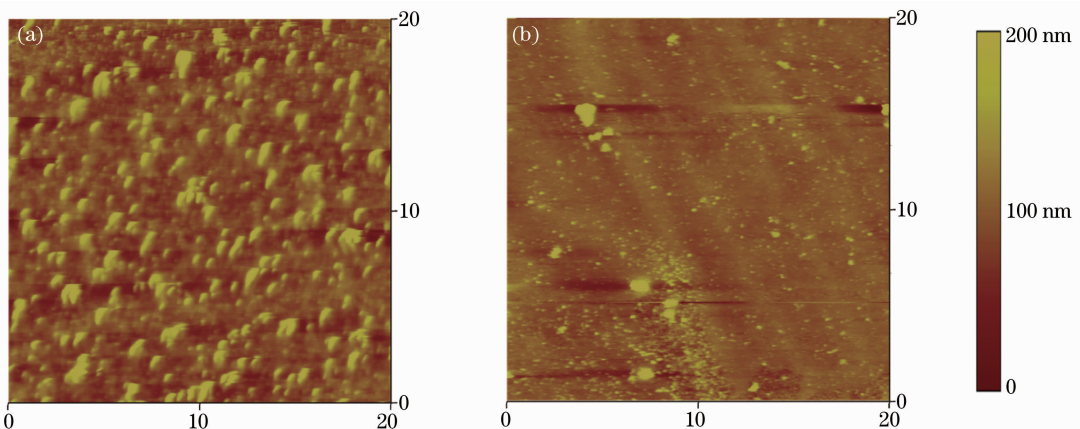


图 5 检测 Hg^{2+} 前(a)、后(b)光波导表面组装 Au 颗粒的 AFM 表征
Fig. 5 AFM images of PATP-Au probe (a) before and (b) after Hg^{2+} detection

颗粒从硅片表面脱落下来后,不仅硅片表面团聚的 Au 纳米颗粒的数量会减少,剩余的团聚金颗粒间的团聚程度也将降低,其厚度明显下降[图 5(b)],且硅片表面因颗粒团聚造成的粗糙度也大大地降低了。表明 Hg^{2+} 的存在会明显破坏 Au-S 键的结合。

另外,因为 Hg^{2+} 的加入破坏了金颗粒表面的金-硫键,波导片表面所含的 Au 纳米颗粒和 PATP 分子的数量将会减少,其他各种分子的含量也将会发生变化,因此可以用 X 射线光电子能谱(XPS)来对这种变化进行检测表征。图 6 为 XPS 检测表征加入 Hg^{2+} 前后波导片表面各种分子含量变化的谱图。

从图 6 中 2 条谱线对比可以看出,没加入 Hg^{2+} 时波导片表面 O 和 C 的含量比加入 Hg^{2+} 后的含量多,没加入 Hg^{2+} 之前的谱线里还出现了钠的 1S 轨道峰,这与加入 Hg^{2+} 后,许多粒子脱离了波导片表面从而含量降低是相吻合的。而且,由于波导片表面有 Au 纳米颗粒脱下来,使得更多的波导片裸露出来,所以在做 XPS 测试时,加入 Hg^{2+} 后的硅的含量增加,与分析相反的是金的含量,加入 Hg^{2+} 后的含量反而增加了,这可能是制样过程中出现了污染情况,或是其他的情况所致,但是用 XPS 表征加入 Hg^{2+} 前后波导片表面所含各种分子的含量的变化来对 Hg^{2+} 进行检测这一方法理论上还是可行的。

我们还利用激光动态光散射(DLS)技术来检测加入 Hg^{2+} 前后 PATP-Au 探针粒径的变化。图 7(a)是 Au 纳米颗粒的尺寸图,Au 纳米颗粒粒径的平均大小为 40 nm,其中粒径大小为 80 nm 左右的颗粒占大多数,这与 TEM 中粒径大小有出入,普遍偏大。造成这种现象的原因有很多,比如:制样过程中灰尘使得合成的 Au 纳米颗粒发生团聚;检测过程中诸多操作造成了纳米粒子间的团聚;整个检测是在溶液中进行的,它的不稳定性很高等。图 7(b)是用 PATP 修饰的 Au 纳米颗粒的尺寸图,它的颗粒大小为 150 nm 左右,且主

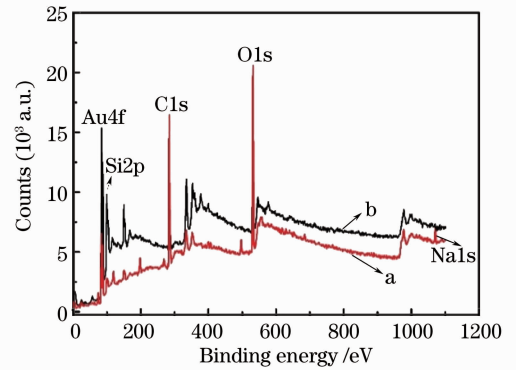


图 6 检测 Hg^{2+} 前(a)、后(b)所得到的 XPS 图
Fig. 6 XPS of PATP-Au probe (a) before and (b) after Hg^{2+} detection

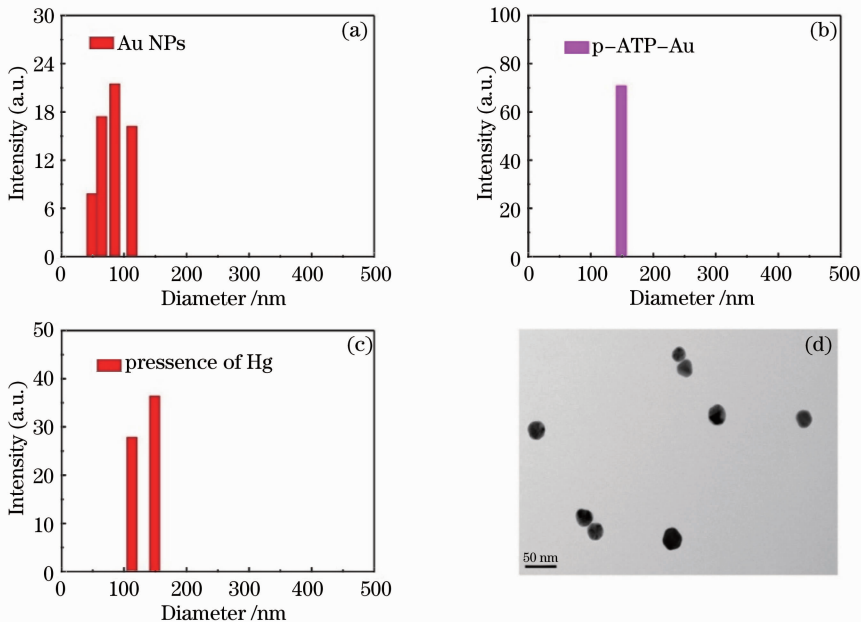


图 7 DLS 测量(a) Au 纳米颗粒;(b) PATP-Au 探针;(c) PATP-Au 探针加入 Hg^{2+} 后的颗粒大小以及 (d) Au 纳米颗粒 TEM 图

Fig. 7 Size distributions measured by DLS. (a) Au NPs; (b) PATP-Au probe; (c) PATP-Au probe in presence of Hg^{2+} and the TEM image of Au NPs

要存在的颗粒大小都是一样的,这可能是因为 PATP 造成了 Au 纳米颗粒的大量团聚。图 7(c)是加入 Hg^{2+} 后的颗粒尺寸图。由于 Hg^{2+} 的加入使部分团聚的颗粒因为金-硫键的断裂被解离,所以颗粒的尺寸变小,有一些颗粒的大小降为了 110 nm 左右,但也有很大一部分颗粒的大小仍然为 150 nm。这可能是因为,整个检测过程在溶液中进行,被 Hg^{2+} 解离开了的颗粒无法像其他检测实验那样很快脱离波导片的表面,它仍然存在于溶液中,随着粒子之间的不停运动,这些被解离开了的粒子很可能又重新团聚到了一起。但是, DLS 实验结果明显表明 Hg^{2+} 的加入使得探针粒径显著减小,进一步佐证了我们提出的检测原理。

3.4 Au 纳米颗粒光波导表面消逝场探针检测 Hg^{2+} 的选择性研究

以其它的金属离子代替 Hg^{2+} 加入到反应池中,其余条件均不发生任何变化,一定时间后检测加入其它金属离子后有没有像加入 Hg^{2+} 后的现象发生。图 8 是选择性实验中其它金属离子所引起的变化与 Hg^{2+} 之间的比较图。为了形成更强烈的对比,在实验过程中其他金属离子所使用的浓度均为 10^{-6} mol/L。用 OWG 分光光谱技术监测整个过程中光波导片表面吸附特性的变化情况,然后取 670 nm 处的峰变化的情况进行对比得到。从图 8 中可以看出,当加入 Hg^{2+} 后,峰的强度由开始到最后下降了 55%,而其他的金属离子导致 OWG 分光光谱吸收变化均小于 15%,但仍在有效平均差可控范围内,再考虑到浓度的差异, Hg^{2+} 所引起的吸附特性变化是其他金属离子的 4000 倍。本实验提出的 Au 纳米颗粒光波导表面消逝场探针检测 Hg^{2+} 在用光波导分光光谱技术进行检测表征时是具有选择特性的。这一现象也可以通过比较各金属离子与巯基之间的配位稳定常数来解释^[10]。 Hg^{2+} 与巯基的配位稳定常数为 43.5,而 Mg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 和 Co^{2+} 与巯基的配位稳定常数分别为 4, 12, 19, 17, 18 和 16, Hg^{2+} 要大大的高于其他的金属离子。同时 Hg^{2+} 与硫氰根离子的配位稳定常数为 21.8,而 Au^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 和 Co^{2+} 与硫氰根离子的配位稳定常数分别为 16.98, 10.4, 3.08, 4.64, 1.31, 1.23, 1.48, 1.76, 2.8, 2.0 和 1.72, 只有 Hg^{2+} 与硫氰根离子的配位稳定常数大于金离子与硫氰根离子的配位稳定常数,而硫氰根离子在与金颗粒表面的配位结合与巯基又非常的相似,所以只有 Hg^{2+} 可以取代 Au 纳米颗粒与巯基进行作用,表现为改变了光波导片表面的吸附特性,使得波导片表面的 Au 纳米颗粒的团聚程度降低。因此,这种实验方法可以很轻松的将 Hg^{2+} 和其他的金属离子区分开来。

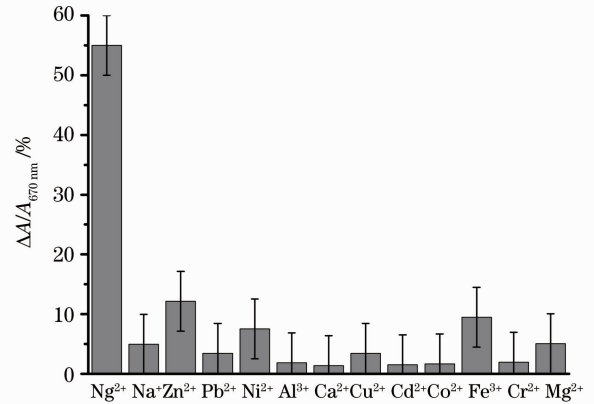


图 8 光波导分光光谱表征选择性实验

Fig. 8 Selectivity of the OWG sensing for Hg^{2+}

4 结 论

提出了一种新的方法,即用 Au 纳米颗粒光波导表面消逝场探针对 Hg^{2+} 进行光波导分光光谱检测。当加入 Hg^{2+} 溶液时,因为 Hg^{2+} 取代探针上 Au 纳米颗粒与巯基结合使得金颗粒表面的金-硫键断裂,部分 PATP 随着 Au 纳米颗粒脱离基底回到溶液中,光波导分光光谱可以检测到这一变化从而达到检测 Hg^{2+} 的目的。实验结果表明,可检测到的 Hg^{2+} 浓度低至 1 nM。因为 Hg^{2+} 和巯基之间配位结合能力是唯一强于金和巯基的,所以这种检测方法具有选择特异性。同时,这种方法操作简单,取样时间短,可以用于水体中污染物的实时检测,这也为这种方法在实际中的应用提供了更加广阔的空间。

参 考 文 献

- 1 S B Mendes, S Saavedra. On probing molecular monolayers: a spectroscopic optical waveguide approach of ultra-sensitivity [J]. Opt Express, 1999, 4(11): 449-456.
- 2 Gao Yi, Yang Hongliang, Zhang Fujun, et al.. Preparation and optical characteristics of polymer DR13/PMMA composite films [J]. Chinese J Lasers, 2007, 34(7): 983-987.
- 高 怡, 杨洪亮, 张福军, 等. 聚合物复合薄膜 DR13/PMMA 的制备及其光学特性 [J]. 中国激光, 2007, 34(7):

983–987.

- 3 Li Ying, Zhong Jingang, Zhang Yonglin. Fingerprint image acquisition based on surface plasmon resonance imaging [J]. *Chinese J Lasers*, 2006, 33(8): 1143–1147.
李莹, 钟金刚, 张永林. 基于表面等离子体共振成像的指纹采集 [J]. *中国激光*, 2006, 33(8): 1143–1147.
- 4 Wu Zhongwei, Liu quanjun, Wu lingwei, *et al.*. Application of optical waveguide lightmode spectroscopy in studying the interaction of DNA to DNA-binding protein [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, 27(3): 521–525.
吴中伟, 刘全俊, 吴凌伟, 等. 用光波导光模光谱技术研究 DNA-DNA 结合蛋白相互作用 [J]. *光学学报*, 2007, 27(3): 521–525.
- 5 Xie Xiao, Liu Quanjun, Lu Zuhong. The development of biomedical detection by optical waveguide lightmode spectroscopy (OWLS) system [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, 43(11): 33–41.
谢晓, 刘全俊, 陆祖宏. 光波导模式谱(OWLS)用于生物医学检测的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2006, 43(11): 33–41.
- 6 Qi Zhimei, Liu Ruipeng, Lu Danfeng. High-sensitivity biochemical analyzer based on composite-optical-waveguide polarimetric interferometer [J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(1): 0108001.
祁志美, 刘瑞鹏, 逯丹凤. 基于复合光波导偏振干涉技术的高灵敏度生化检测仪 [J]. *中国激光*, 2011, 38(1): 0108001.
- 7 G K Darbha, A Ray, P C Ray. Gold nanoparticle-based miniaturized nanomaterial surface energy transfer probe for rapid and ultrasensitive detection of mercury in soil, water, and fish [J]. *ACS Nano*, 2007, 1(3): 208–214.
- 8 C T Basanta, K Das, S Badhulika, *et al.*. Single-walled carbon nanotubes chemiresistor aptasensors for small molecules: picomolar level detection of adenosine triphosphate [J]. *Chem Commun*, 2011, 47(13): 3793–3795.
- 9 T Zhu, K Vasilev, M Kreiter, *et al.*. Surface modification of citrate-reduced colloidal gold nanoparticles with 2-mercaptopropionic acid [J]. *Langmuir*, 2003, 19(22): 9518–9525.
- 10 D B Liu, W S Qu, W W Chen, *et al.*. Highly sensitive, colorimetric detection of mercury(II) in aqueous media by quaternary ammonium group-capped gold nanoparticles at room temperature [J]. *Anal Chem*, 2010, 82(23): 9606–9610.
- 11 K R Brown, D G Walter, M J Natan. Seeding of colloidal Au nanoparticle solutions. 2. Improved control of particle size and shape [J]. *Chem Mater* 2000, 12(2): 306–313.
- 12 F Toderas, M Baia, D Maniu, *et al.*. Tuning the plasmon resonances of gold nanoparticles by controlling their size and shape [J]. *J Optoelectron Adv Mater*, 2008, 10(9): 2282–2284.