

## 等离子体光纤光栅超痕量汞离子传感器

王芳<sup>1\*</sup>, 廉岚淇<sup>1</sup>, 卢梦迪<sup>2</sup>, 张扬<sup>2</sup><sup>1</sup>太原理工大学电子信息与光学工程学院, 山西 太原 030600;<sup>2</sup>大连理工大学物理学院, 辽宁 大连 116024

**摘要** 为实现特异性、超痕量、原位的重金属汞离子检测,提出一种基于适配体和磁性纳米粒子增强倾斜光纤布拉格光栅-表面等离子共振(TFBG-SPR)汞离子传感器。首先,在倾斜光纤布拉格光栅包层区域溅射厚度合适的金膜以激发表面等离子共振,在探针末端镀金从而形成反射式传感结构。然后,采用具有胸腺嘧啶(T)碱基失配的适配体修饰 TFBG-SPR 栅区,进行特异性汞离子识别。最后,选择链霉亲和素包被的磁性纳米粒子作为信号放大标签,以提高离子检测性能。汞离子与 T 碱基作用激活适配体序列,连接磁性纳米粒子,传感器表面折射率发生变化,TFBG-SPR 包层模式的振幅产生响应。结果表明:采用差分幅度解调,传感器对汞离子的检测极限为 0.5 pmol/L,检测范围为 1 pmol/L~10  $\mu$ mol/L,所提传感器具备良好的特异性以及再生性,同时通过测量临床样品的回收率,可以证实其在即时、快速检测领域中的应用前景。

**关键词** 传感器; 光纤传感器; 光纤布拉格光栅; 表面等离子共振; 痕量离子检测

**中图分类号** TN253

**文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/AOS240479

## 1 引言

汞是自然界中最常见的有毒重金属元素,其广泛存在于海洋、大气、土壤等各类环境介质,由于其具有显著的生物蓄积效应和较强的持久性,可能会对环境对人体造成危害<sup>[1-3]</sup>。传统的重金属离子含量检测手段能准确分析样品中重金属元素的含量,但其所使用的设备结构复杂且存在成本高、耗时、不适用于现场的检测等缺陷<sup>[4-5]</sup>。为满足多领域中精准快速超痕量检测重金属汞离子( $Hg^{2+}$ )的需求,设计便携化、低成本、高灵敏度、高选择性、实时在线的汞离子检测传感器具有重要的现实意义。

表面等离子共振(SPR)由金属表面区域的自由电子与光子相互作用形成<sup>[6-9]</sup>。这种现象将电磁场束缚于金属与介质的分界面,增强亚波长范围的近场光,可实现高性能的生物分子检测且具有样品免标记、动态实时监测的优点<sup>[10-12]</sup>。光纤传感器具有灵敏、精确、适应性强等优势,与 SPR 技术相结合,形成的光纤 SPR 传感器是一种理想的检测工具,其能够识别金属离子、测量离子浓度、满足现场实际应用的需求<sup>[13-16]</sup>。2018 年, Jia 等<sup>[14]</sup>基于金纳米粒子(AuNPs)间的等离子共振耦合效应和 DNA 碱基 T— $Hg^{2+}$ —T 非对称配对结构设计了一种多模光纤局域 SPR 重金属汞离子传

感器,该传感器可实现汞离子特异性检测,检测极限为 0.7 nmol/L。由于多模光纤 SPR 传感器的半峰全宽较大且光谱信号易受环境干扰,限制了其传感性能的提升。2021 年,以倾斜光纤布拉格光栅(TFBG)为传感平台,本研究团队提出一种超痕量、可再生重金属汞离子传感器<sup>[15]</sup>。TFBG-SPR 展现了独特的光场耦合机制,在通信窗口具有高灵敏、高品质因数的优点且能够实现温度自补偿传感<sup>[16-18]</sup>。采用 T— $Hg^{2+}$ —T 错配机理、AuNPs 信号放大技术以及  $I^-$ - $Hg^{2+}$  位点竞争效应,TFBG 汞离子传感器检测极限为 3 pmol/L,其具备可再生检测性能<sup>[15]</sup>。然而,该研究的检测时间较长(约为 40 min),选择的信号放大标签 AuNPs 的局域表面 SPR 波长约为 520 nm,这一波长远离 TFBG-SPR 波长,即在近红外波段的 AuNPs 局域场强度较弱。因此灵敏度的增强主要因为传感器捕获的 AuNPs 数量的增加,进而导致传感器表面折射率提高,但这也限制了传感器性能。同时,采用盐老化法制备的纳米球形核酸探针,增加了检测预处理的时长<sup>[19-20]</sup>。

本文旨在对重金属汞离子进行快速、低成本以及原位监测,并满足特异性、低浓度、复杂基质的超痕量检测的需求,利用具有窄带宽、高品质因数的 TFBG-SPR 作为光信息感知平台,特别设计一个具有丰富胸腺嘧啶(T)碱基的适配体对汞离子进行特异性识别,

收稿日期: 2024-01-11; 修回日期: 2024-02-11; 录用日期: 2024-02-23; 网络首发日期: 2024-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(62205232)、山西省基础研究计划资助项目(202203021212250)

通信作者: \*wangfang06@tyut.edu.cn

采用链霉亲和素(SA)包被的磁性纳米粒子(MNPs)作为信号放大标签来提高汞离子检测性能。首先,适配体通过金-硫(Au-S)键合与TFBG-SPR传感器表面相连接,只有当汞离子作用时,汞离子与适配体中T-T碱基对之间发生配位,此时SA适配体序列被激活且与磁性纳米粒子相结合,光谱信号发生变化<sup>[21]</sup>。其次,磁性纳米粒子具有丰富的表面活性基团,能够与生物物质发生偶联反应。此外,其表面积较大,可为生物分子识别提供高密度的固定位点,使折射率变化更大,从而提高待测样品的检测灵敏度<sup>[22-23]</sup>。进一步利用碘-汞强配位的特性完成传感器再生检测<sup>[24]</sup>。最后,测量不同样品中汞离子的加标回收率,验证了基于适配体和磁性纳米粒子增强TFBG-SPR汞离子传感器在现场实际应用中的可行性,为精准识别生态环境中的重金属污染物、即时且快速检测临床医疗中的离子元素、筛选新能源原料金属杂质提供一种有效的分析手段。

## 2 传感系统构成与原理

### 2.1 TFBG-SPR 传感原理

TFBG包层模式的共振峰波长与纤芯的有效折射率、包层模式的有效折射率实部以及光栅的周期相关,而包层模式共振峰的强度取决于模式耦合系数、包层模式的有效折射率虚部以及光栅的长度。在金膜作用下,满足相位匹配条件的包层模式与金属自由电子相互作用,包层模式有效折射率的实部和虚部随外界环境折射率的变化而变化,进一步影响TFBG-SPR包层模式的共振峰波长和强度。其中,TFBG-SPR的包层模式的有效折射率 $N_{\text{eff,SPR}}$ <sup>[25]</sup>为

$$N_{\text{eff,SPR}} = \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}, \quad (1)$$

式中: $\epsilon_d$ 为外界介质的有效折射率; $\epsilon_m$ 为金膜的有效折射率。TFBG-SPR包层模式的波长可表示为

$$\lambda_{\text{SPR}} = (N_{\text{eff,core}} + N_{\text{eff,SPR}}) \frac{\Lambda_g}{\cos \theta}, \quad (2)$$

式中: $\Lambda_g$ 为光栅周期; $N_{\text{eff,core}}$ 为纤芯的有效折射率; $\theta$ 为倾斜光纤光栅的角度。包层模式的共振峰强度可表示为

$$R = \tanh^2(\kappa L), \quad (3)$$

$$\kappa = \frac{\omega \epsilon_0}{2} n_0 \Delta n \int \vec{E}_{\text{core}}^* \vec{E}_r \cos \left[ \frac{2\pi}{\Lambda_g} (z \cos \theta + y \sin \theta) \right] dx dy, \quad (4)$$

式中: $L$ 为光栅长度; $\omega$ 为角频率; $\epsilon_0$ 为真空中的介电常数; $n_0$ 为真空中的折射率; $\Delta n$ 为折射率变化量; $\vec{E}_{\text{core}}^*$ 、 $\vec{E}_r$ 分别为纤芯模式与第 $r$ 阶包层模式的横向电场分量,与包层模式的有效折射率虚部相关。另外,输入电场线极化沿 $x$ 方向(S偏振),输入电场线极化沿 $y$ 方向(P偏振)以及光纤传播为 $z$ 方向。综上,TFBG-SPR可以监测共振局域场内与折射率有关的参量,通过分析SPR包层模式的共振峰波长和强度的变化可得到外

界待测参量的变化。

### 2.2 传感系统构成

TFBG-SPR生化传感系统如图1所示,包括宽带光源(BBS)、起偏器(Polarizer)、偏振控制器(PC)、环形器(Circulator)、TFBG-SPR传感器(TFBG-SPR sensor)、光谱分析仪(OSA)以及数据分析计算机。宽带光源工作波段为1500~1600 nm,其发射出的光经过偏振控制器件和环形器进入TFBG-SPR传感器。起偏器产生线偏振光,偏振控制器控制不同的偏振态(横电TE和横磁TM)。环形器可以将正/反向的传输光分离,实现反射式光纤传感。光谱分析仪接收传感器的光谱信号。为达到实时且快速监测的目的,特别采用TCP/IP(Transmission control protocol/internet protocol)通信对光谱仪进行远程控制,基于LabVIEW和NI-VISA程序算法记录和处理光谱信号的数据,扫描光谱的时间为10 s。TFBG基于相位掩模版法在载氢单模光纤上写制,模版的周期为555 nm,光栅的长度为1.5 cm、倾斜角度为12°,这使得TFBG-SPR的波长能够在通信波段~1550 nm附近,同时SPR包层模式的共振强度变化较大,此外,布拉格波长为1620 nm,包层模式的共振峰光谱范围为1520~1590 nm。TFBG-SPR传感器的制备即在光栅包层区域涂覆厚度合适的金膜,实验中基于磁控溅射法进行金属膜沉积,在可控的沉积条件下,预先标定了TFBG表面金涂层的生长。根据所使用的沉积参数,使得TFBG金涂层的沉积厚度为30~70 nm。厚度合适的金膜可以平衡TFBG-SPR包层的波长带宽和幅度,为实现高品质因数传感,选择厚度为50 nm的金膜。TFBG-SPR基于金属表面自由电子与入射光场耦合,从而形成纵向集体震荡,通常只能使用TM偏振的入射光激发。因此,除了选择厚度合适的金膜,还需对入射光进行精确的偏振控制。此外,为避免光路扰动引起的干扰,实验中TFBG保持直线,且传感器上游的所有光纤都粘在桌面上。如图1所示,TFBG-SPR探针末端处的金膜会将包层和纤芯的光反射,反射率接近100%,相较于透射传输TFBG-SPR传感系统,该结构可有效减小传感器体积,同时消除应力影响。

### 2.3 传感器设计与制备

重金属汞离子可与T碱基高度特异性相结合,其主要通过汞离子与T碱基第三位点的氮发生质子取代,从而形成稳定的伪Watson-Crick结构(稳定性不亚于标准碱基互补配对的双螺旋结构)<sup>[26]</sup>。在本次实验中,将核酸适配体序列中的四个碱基替换为T-T错配,如图2所示。汞离子与适配体中错配T-T碱基杂交形成T-Hg<sup>2+</sup>-T配位化合物,适配体构型产生变化,适配体探针被激活,可与SA包被的磁性纳米粒子结合,传感信号发生响应。若加入碘离子,碘离子将T-Hg<sup>2+</sup>-T结构中汞离子竞争下来形成HgI<sub>2</sub>化合物,适配体折叠结构破坏产生T-T空位,SA包被的

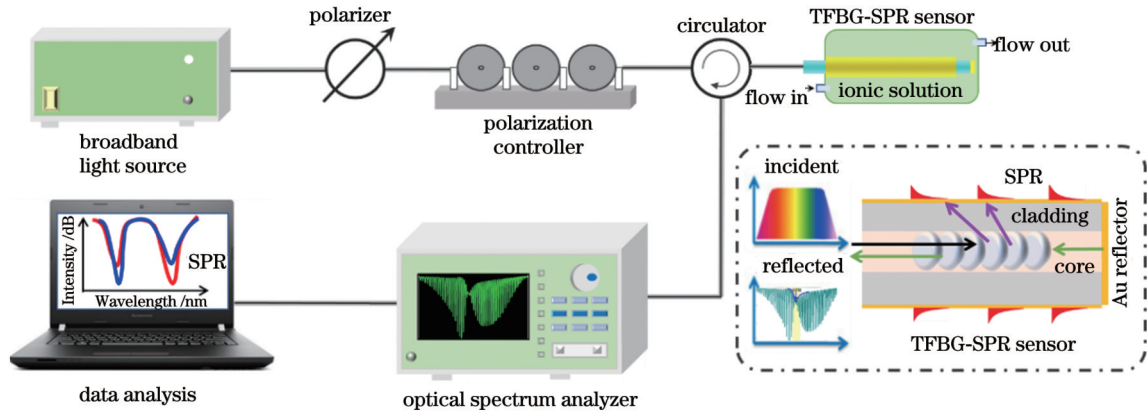


图 1 TFBG-SPR 传感系统结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of TFBG-SPR sensing system structure

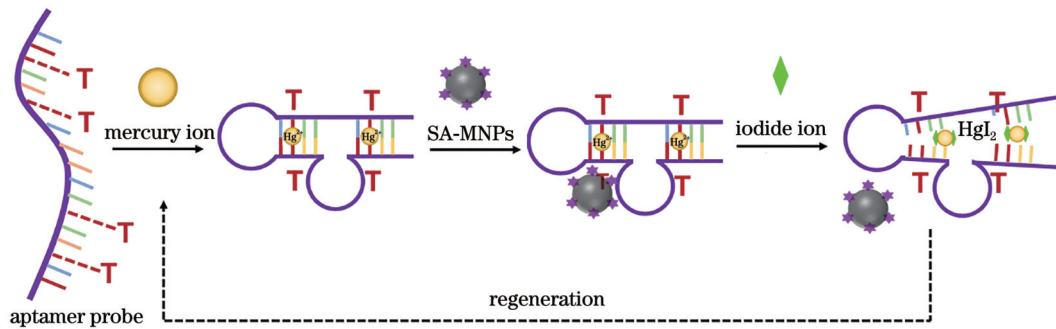


图 2 基于磁性纳米粒子和适配体碱基配对汞离子检测原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of mercury ion detection principle based on magnetic nanoparticles and aptamer base pairing

磁性纳米粒子被释放。之后可使用适配体上 T—T 空位传感器进行下一次的汞离子检测,即所提传感器具备再生功能。

适配体碱基序列为 5'—SH—(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>—ATTGACCGCTGTGTGACGCAACTCTCTAT—3'。将制备成功的 TFBG-SPR 传感器浸泡在浓度适量的适配体缓冲溶液中,适配体通过金—硫键合与传感器表面相连接。为去除离子检测中非特异性吸附,采用巯基乙醇对未被适配体连接的探针位点进行封端。实验中选用的放大标签 SA 包被磁性纳米粒子购置于河北朗飞生物科技有限公司,磁性纳米粒子的粒径为 50 nm。相较于之前所设计的 DNA-TFBG-SPR-AuNPs 汞离子传感器,基于适配体和磁性纳米粒子的 TFBG-SPR 汞离子传感器的预处理时长较短,满足传感器经济、快捷、实用化的需求,同时有望检测更低浓度的汞离子。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 TFBG-SPR 汞离子检测光谱分析

TFBG-SPR 光谱由准周期且半峰全宽较小的谐振峰组成,对应于在光栅包层内传输的多种模式。在 TM 偏振入射光激发下,TFBG 包层模式与金属介质表面存在的电磁波共振激发 SPR,光谱呈现 SPR 包络

以及特定的 SPR 包层模式的共振峰。图 3(a)为在汞离子浓度为 10 μmol/L 的条件下,传感器检测得到的等离子体光纤包层模式的变化光谱。随着汞离子与适配体中 T—T 碱基发生作用以及与磁性纳米粒子相结合,传感器表面的折射率增大,SPR 包络发生红移,同时等离子体光纤包层的振幅发生改变,反应时间约为 20 min。在实验中,为实现高灵敏度重金属汞离子检测,研究了 TFBG-SPR 附近不同包层模式的振幅变化。对不同包层模式的谐振峰进行标记,记为包层模式 1~包层模式 6。

如图 3(b)所示,在检测过程中,包层模式 1 和 2 的振幅变化量接近 0,主要原因是包层模式 1、2 无法满足频率与相位的匹配条件,不能激发 SPR。包层模式 3 的振幅随反应时间的增加呈减小趋势,在反应 20 min 后趋于不变,而包层模式 4、5、6 随汞离子、适配体与磁性纳米粒子的作用,其振幅逐渐增加,与包层模式 3 振幅的变化趋势相反。金膜作用使光栅包层模式的有效折射率虚部发生改变,从而影响 TFBG-SPR 包层模式的共振峰强度。在形成 SPR 时,TFBG 包层混合模式常常会在某一模式处发生跳变,即激发 SPR 的包层模式随外界环境中折射率变化而变化,其有效折射率虚部变化趋势相反,使 SPR 短波方向包层模式的谐振峰消光比增大,长波方向包层模式的谐振峰消光比减小,

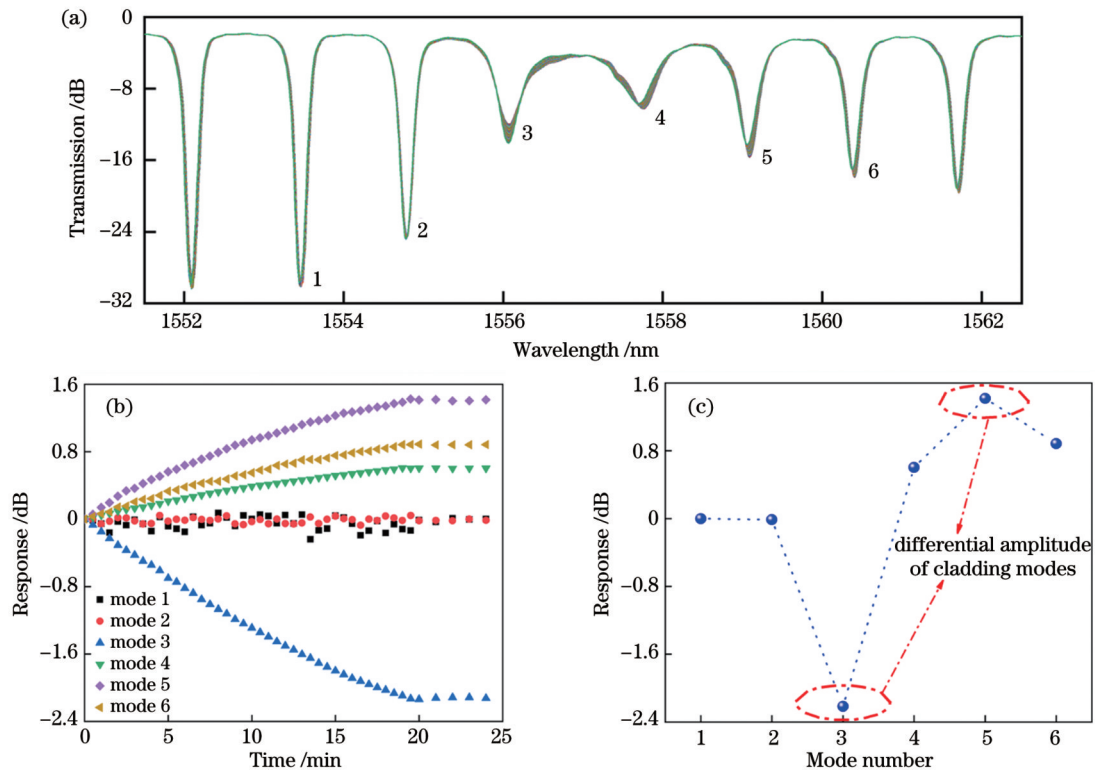


图3 基于适配体和磁性纳米粒子的TFBG-SPR汞离子传感器信号响应。(a)等离子体光纤SPR光谱响应(汞离子浓度为10 μmol/L); (b)在汞离子检测过程中模式1~6的相对强度变化;(c)反应25 min后模式1~6总强度变化

Fig. 3 Signal response of TFBG-SPR mercury ion sensor based on aptamer and magnetic nanoparticles. (a) SPR spectrum response of plasmonic optical fiber (concentration of mercury ion is 10 μmol/L); (b) relative intensity change of modes 1-6 during mercury ion detection; (c) total intensity change of modes 1-6 after 25 min reaction

如包层模式3与包层模式4<sup>[9,27]</sup>。由于TFBG包层模式为多模波导,SPR附近包层模式与金属介质等离激元波耦合效率不同,即对折射率响应不同。如图3(c)所示,包层模式3与包层模式5的振幅变化趋势相反,包层模式3振幅减小的量最大(-2.215 dB),而包层模式5振幅增加的量最大(1.418 dB)。根据TFBG-SPR特有的包层模式振幅变化与折射率变化趋势相反的属性,采用差分幅度综合包层模式3和包层模式5的变化量,最终可实现与折射率有关参量的测量,具有高灵敏度、高分辨率、高品质因数的优点。本研究工作中,针对10 μmol/L浓度的汞离子溶液,TFBG-SPR强度解调振幅变化量为3.633 dB。

### 3.2 TFBG-SPR汞离子传感器的检测性能

用磷酸缓冲盐溶液(Phosphate buffered saline, PBS)配置不同浓度的汞离子溶液,浓度区间为1 pmol/L~10 μmol/L,满足生态环境监测以及人体液体样品中汞含量的测量需求。当汞离子与修饰于传感器表面的适配体通过T-Hg<sup>2+</sup>-T错配机理结合,激活适配体序列,SA包被的磁性纳米粒子被适配体捕获,与传感器相连接。此时传感器表面的折射率发生改变,TFBG-SPR光谱产生响应。表面折射率变化与汞离子浓度相关,如图4所示,当汞离子浓度增大时,表面折射率变化较快,SPR包层模式振幅的变化量增

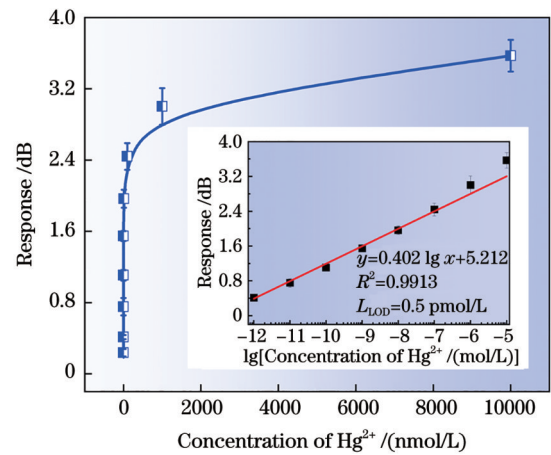


图4 基于适配体和磁性纳米粒子的TFBG-SPR汞离子传感器对不同浓度汞离子进行检测

Fig. 4 Detection of different concentrations of TFBG-SPR mercury ions using mercury ion sensor based on aptamer and magnetic nanoparticles

大。插图为SPR包层模式的振幅变化量与汞离子浓度对数拟合关系图,呈现了良好的线性关系, $R^2 = 0.9913$ ,线性拟合关系可表示为 $y = 0.402 \lg x + 5.212$ 。将空白背景信号平均值加上3倍的噪声标准差,计算得到检测极限( $L_{LOD}$ )为0.5 pmol/L,达到目前光纤汞

离子传感器的最低检测极限。

适配体结合金属离子实现检测,其体系简单、设计灵活、选择性高且稳定性好,通过与TFBG-SPR传感技术相结合,其具有快速、小型化、设计灵活、高灵敏度等优点。选用Pb、Zn、Cu、Mg、Ca、Fe二价金属离子研究了基于适配体 T-T 碱基和磁性纳米粒子TFBG-SPR汞离子传感器的选择性。对比了汞离子(浓度为 1  $\mu\text{mol/L}$ )和其他二价金属离子(浓度为 10  $\mu\text{mol/L}$ )作用下TFBG-SPR包层模式的振幅响应。汞离子与适配体和磁性纳米粒子结合引起的振幅变化量远大于 10 倍浓度下其他金属离子产生的光谱响应,

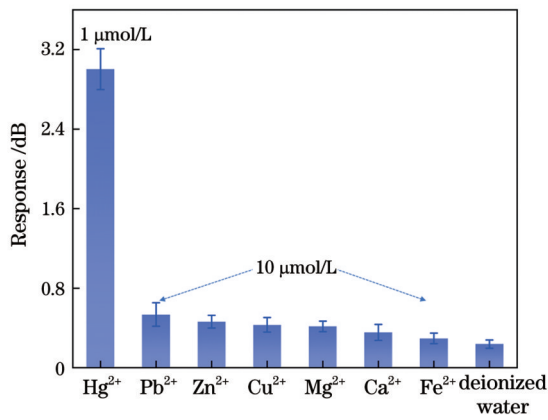


图 5 基于适配体和磁性纳米粒子的TFBG-SPR汞离子传感器选择性检测

Fig. 5 Selective detection of TFBG-SPR mercury ion sensor based on aptamer and magnetic nanoparticles

即适配体中的 T-T 碱基可以特异性识别重金属汞离子,有效消除其他金属离子杂质的干扰。

### 3.3 TFBG-SPR 汞离子传感器再生性能

传感器的可再生性能指同一传感器可重复测量目标生物检测物的能力。在本实验中,汞离子特异性检测主要利用适配体 T-T 碱基与汞离子配对形成的 T-Hg<sup>2+</sup>-T 特殊结构。若加入碘离子,碘阴离子与汞阳离子均具备较强的键合能力,可形成碘化汞,即汞阳离子从适配体上被竞争下来,适配体序列上出现 T-T 空位,连接的磁性纳米粒子被释放,传感器上适配体 T-T 碱基空位可继续进行下一次的汞离子测量<sup>[24]</sup>。图 6 为不同反应阶段传感器表面扫描电镜(SEM)图,主要根据传感器表面磁性纳米粒子数目判断其再生检测性能。图 6(a)为TFBG-SPR传感器表面修饰适配体在无汞离子作用下加入SA包被的磁性纳米粒子SEM图。由于传感器表面具有非特异性,吸附少量磁性纳米粒子。图 6(b)为基于适配体和磁性纳米粒子TFBG-SPR汞离子传感器对 1  $\mu\text{mol/L}$  汞离子检测得到的SEM图。在达到饱和时,传感器通过适配体连接大量磁性纳米粒子,此时表面折射率增加,光谱振幅产生响应。如图 6(c)所示加入足量的碘化钾(KI)溶液,碘阴离子与汞阳离子作用,T-Hg<sup>2+</sup>-T 适配体结构裂解,磁性纳米粒子被释放,传感器表面磁性纳米粒子的数目明显减少,仍有部分磁性纳米粒子残留,信号振幅改变(无法与初始信号保持一致)。图 6(d)所示为传感器对同浓度汞离子进行二次检测后得到的SEM图,这说明在碘、汞离子反应后传感器

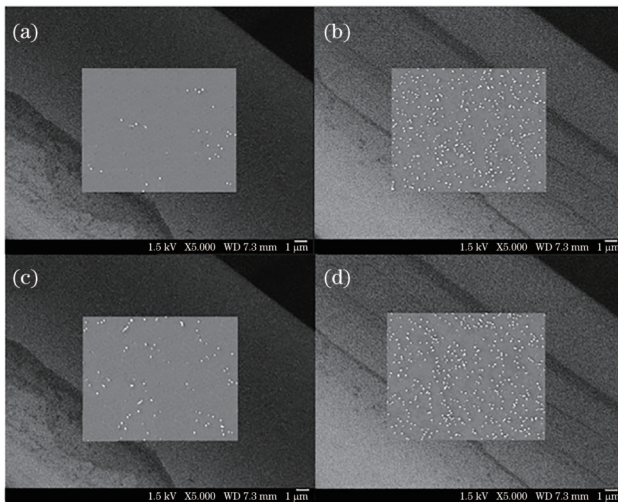
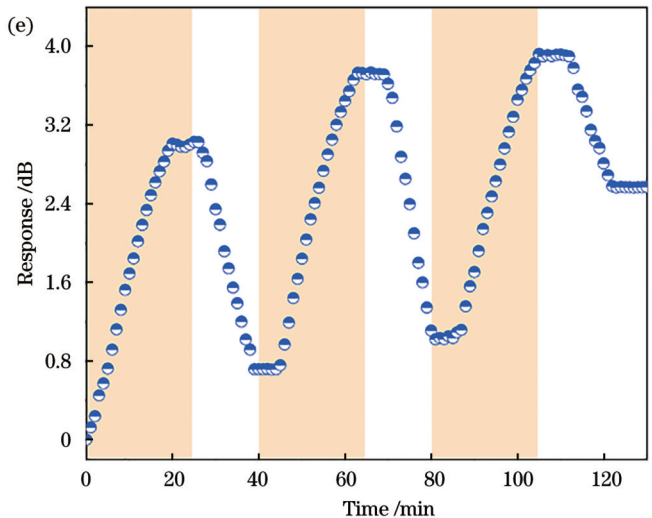


图 6 基于适配体和磁性纳米粒子的TFBG-SPR汞离子传感器再生性测试。(a)汞离子作用前传感器表面磁性纳米粒子SEM图;(b)与 1  $\mu\text{mol/L}$  汞离子作用后传感器表面磁性纳米粒子SEM图;(c)与碘离子作用后传感器表面磁性纳米粒子SEM图;(d)对同浓度汞离子二次检测后传感器表面磁性纳米粒子SEM图;(e)TFBG-SPR包层模式总强度变化

Fig. 6 Reproducibility test of TFBG-SPR mercury ion sensor based on aptamer and magnetic nanoparticles. (a) SEM image of magnetic nanoparticles on sensing surface before reaction with mercury ions; (b) SEM image of magnetic nanoparticles on sensing surface after reaction with 1  $\mu\text{mol/L}$  mercury ions; (c) SEM image of magnetic nanoparticles on sensing surface after reaction with iodine ions; (d) SEM image of magnetic nanoparticles on sensing surface after secondary detection of mercury ions at the same concentration; (e) total intensity change of TFBG-SPR cladding mode



仍具备汞离子检测功能。图 6(e) 为传感器对汞离子进行再生检测 TFBG-SPR 包层模式的谐振峰振幅响应数据图。与 SEM 图对应, 采用  $I^-$ - $Hg^{2+}$  位点竞争效应可实现传感器再生。当第三次通入足量的碘化钾溶液时, 信号无法恢复到较低程度, 即该传感器再生性能为 3 次。

### 3.4 TFBG-SPR 汞离子传感器实用性能

所提传感器具有实用性, 主要体现在实际样品中对目标检测物测量的准确度上。在金属离子检测中采用回收率来衡量传感器测量结果与真实值之间的测量误差<sup>[28]</sup>。回收率包括绝对回收率和相对回收率(即加标回收率)。绝对回收率是计算待测物质已知浓度与传感器得到的检测浓度之间比值, 用来评估传感器检测可靠性; 加标回收率一般需要先测定出样品中待测物质的含量, 之后加入定量的待测物质(理论浓度), 将传感器测量得到的待测物质浓度减去样品本身含有的待测物质浓度, 再计算其差值与理论浓度的百分比。加标回收率具体的计算公式: 加标回收率 = (加标试样测定值 - 试样本底测定值) / 加标量 × 100%, 要求加标回收率的范围通常为 80%~120%。在本研究中, 首先考察了超纯水样品中基于适配体和磁性纳米粒子的 TFBG-SPR 汞离子传感器的绝对回收率。在传感器可测量浓度 1 pmol/L~10 μmol/L 的范围内, 配置已

知汞离子浓度分别为 0.5、50.0、5000.0 nmol/L, 其三次测量回收率平均值分别为 96.40%、103.07%、99.62%, 满足测量误差要求。进一步为评估所提传感器在实际样品中对汞离子的检测能力, 对自来水样品以及兔血清样品中的汞离子浓度进行检测和测量样品的加标回收率。加标前需要测定实际自来水样品以及兔血清样品中汞离子浓度。利用图 4 中离子浓度与信号响应关系可计算得到所选取的自来水和兔血清中汞离子浓度分别为 4.767 nmol/L 和 0.614 nmol/L。向以上两种样品中加入汞离子标准溶液得到理论浓度分别为 50.0、60.0、80.0 nmol/L 的三种加标溶液。最后使用传感器对加标样品进行检测, 实验结果如表 1 所示, 实际样品中传感器加标回收率范围为 92.48%~105.38%。以上数据结果表明, 基于适配体和磁性纳米粒子 TFBG-SPR 汞离子传感器具有良好的测量准确性和可靠性, 可应用于实际样品中汞离子浓度检测。同时磁性纳米粒子具有超强的顺磁性, 在磁场中能够迅速聚集, 离开磁场后又能够分离并且分散均匀, 在未来研究中可利用所提重金属汞离子传感机理—— $T-Hg^{2+}-T$  错配激活 SA 适配体与磁性纳米粒子结合, 将废水中的杂质重金属汞离子分离出来。该技术分离速度较快且不受自然温度的影响, 对其他分离方法难以除去的极细悬浮物及低浓度的废水具有很强的分离能力。

表 1 基于适配体和磁性纳米粒子的 TFBG-SPR 汞离子传感器回收率测试

Table 1 Recovery test of TFBG-SPR mercury ion sensor based on aptamer and magnetic nanoparticles

Sample	$Hg^{2+}$ added /(nmol/L)	$Hg^{2+}$ found /(nmol/L)	Recovery /%	RSD(n=3) /%
Ultrapure water	0.5	0.482	96.40	3.10
	50.0	51.535	103.07	2.56
	5000.0	4981.000	99.62	5.27
Tap water	0	4.767	—	—
	50.0	52.034	94.53	7.23
	60.0	60.255	92.48	4.99
	80.0	85.981	101.52	8.92
Rabbit serum	0	0.614	—	—
	50.0	53.304	105.38	10.20
	60.0	59.880	98.78	6.29
	80.0	81.102	100.61	4.26

## 4 结 论

提出一种可用于超痕量原位汞离子检测的等离子体光纤光栅传感器。以适配体为特异性识别单元修饰传感区, 采用大体积磁性纳米粒子进行信号放大, 同时基于  $I^-$ - $Hg^{2+}$  位点竞争效应完成传感器再生检测。经实验验证, 传感器可对 1 pmol/L~10 μmol/L 范围内的汞离子浓度进行特异性识别测量, 检测极限低至 0.5 pmol/L。此外, 该传感器实现了多种应用样品

(自来水、兔血清) 中汞离子测量, 加标回收率范围为 92.48%~105.38%, 验证了其实用性潜力。基于适配体和磁性纳米粒子放大的 TFBG-SPR 传感器具有便携式、高性能优势, 在生态环境保护现场重金属污染物识别、临床诊断早期低浓度离子检测等方面具有良好的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] 万双秀, 王俊东. 汞对人体神经的毒性及其危害[J]. 微量元素

- 与健康研究, 2005, 22(2): 67-69.
- Wan S X, Wang J D. Toxicity and harm of mercury to human nerves[J]. Studies of Trace Elements and Health, 2005, 22(2): 67-69.
- [2] Cariccio V L, Samà A, Bramanti P, et al. Mercury involvement in neuronal damage and in neurodegenerative diseases[J]. Biological Trace Element Research, 2019, 187(2): 341-356.
- [3] 于建国. 我国汞污染防治现状和发展趋势[J]. 化学工业, 2010, 28(S1): 40-42.
- Yu J G. Status quo of China mercury emission control and development trend[J]. Chemical Industry, 2010, 28(S1): 40-42.
- [4] 胡敬芳, 李玥琪, 高国伟, 等. 水质重金属检测技术研究进展[J]. 传感器世界, 2017, 23(7): 7-15.
- Hu J F, Li Y Q, Gao G W, et al. Research progress in heavy metal detection technologies in water[J]. Sensor World, 2017, 23(7): 7-15.
- [5] 张金燕, 万钊彤, 魏雨昕, 等. 汞离子荧光探针研究进展[J]. 山东化工, 2018, 47(11): 48-50.
- Zhang J Y, Wan Z T, Wei Y X, et al. The research progress of fluorescence probes for mercury ion[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(11): 48-50.
- [6] 童廉明, 徐红星. 表面等离子激元: 机理、应用与展望[J]. 物理, 2012, 41(9): 582-588.
- Tong L M, Xu H X. Surface plasmons: mechanisms, applications and perspectives[J]. Physics, 2012, 41(9): 582-588.
- [7] 陈柏逸, 朱啟芬, 高娜, 等. 基于远场光谱的表面等离子激元耦合特性研究[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(23): 2325001.
- Chen B Y, Zhu Q F, Gao N, et al. Properties of surface plasmon coupling based on far-field spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(23): 2325001.
- [8] Wang B Q, Yu P, Wang W H, et al. High-Q plasmonic resonances: fundamentals and applications[J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(7): 2001520.
- [9] 王芳. 倾斜光纤布拉格光栅表面等离子激元共振特性及生化传感技术研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- Wang F. Investigation of tilted fiber Bragg grating surface plasmon resonance characteristics and biochemical sensing technology[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [10] 桂丽丽, 冯懋宇, 廖祥莱, 等. 手性超构表面研究进展及应用[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(5): 0500001.
- Gui L L, Feng M Y, Liao X L, et al. Research progresses and applications of chiral metasurfaces[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(5): 0500001.
- [11] Caucheteur C, Guo T, Albert J. Review of plasmonic fiber optic biochemical sensors: improving the limit of detection[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(14): 3883-3897.
- [12] Chen S M, Liu C, Liu Y, et al. Label-free near-infrared plasmonic sensing technique for DNA detection at ultralow concentrations[J]. Advanced Science, 2020, 7(23): 2000763.
- [13] Lao J J, Sun P, Liu F, et al. *In situ* plasmonic optical fiber detection of the state of charge of supercapacitors for renewable energy storage[J]. Light, Science & Applications, 2018, 7: 34.
- [14] Jia S, Bian C, Sun J Z, et al. A wavelength-modulated localized surface plasmon resonance (LSPR) optical fiber sensor for sensitive detection of mercury (II) ion by gold nanoparticles-DNA conjugates[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2018, 114: 15-21.
- [15] Duan Y F, Wang F, Zhang X P, et al. TFBG-SPR DNA-biosensor for renewable ultra-trace detection of mercury ions[J]. Journal of Lightwave Technology, 2021, 39(12): 3903-3910.
- [16] Wang F, Zhang Y, Lu M D, et al. Near-infrared band Gold nanoparticles-Au film "hot spot" model based label-free ultratrace lead (II) ions detection via fiber SPR DNzyme biosensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 337: 129816.
- [17] 郭团, 刘甫, 邵理阳. 倾斜光纤光栅传感器[J]. 应用科学学报, 2018, 36(1): 75-103.
- Guo T, Liu F, Shao L Y. Tilted fiber Bragg grating sensors[J]. Journal of Applied Sciences, 2018, 36(1): 75-103.
- [18] 李醒龙, 赵浩宇, 武文杰, 等. 氧化石墨烯修饰倾斜光纤光栅  $10^{-12}$  级重金属离子传感[J]. 物理学报, 2022, 71(5): 050702.
- Li X L, Zhao H Y, Wu W J, et al. Graphene oxide modified tilted fiber Bragg grating for  $10^{-12}$  level heavy metal ion sensing [J]. Acta Physica Sinica, 2022, 71(5): 050702.
- [19] Kim H M, Uh M, Jeong D H, et al. Localized surface plasmon resonance biosensor using nanopatterned gold particles on the surface of an optical fiber[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 280: 183-191.
- [20] Huang M Q, Xiong E H, Wang Y, et al. Fast microwave heating-based one-step synthesis of DNA and RNA modified gold nanoparticles[J]. Nature Communications, 2022, 13: 968.
- [21] Guo W F, Zhang C X, Ma T T, et al. Advances in aptamer screening and aptasensors' detection of heavy metal ions[J]. Journal of Nanobiotechnology, 2021, 19(1): 166.
- [22] Wang J L, Munir A, Zhu Z Z, et al. Magnetic nanoparticle enhanced surface plasmon resonance sensing and its application for the ultrasensitive detection of magnetic nanoparticle-enriched small molecules[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(16): 6782-6789.
- [23] Jia Y T, Peng Y, Bai J L, et al. Magnetic nanoparticle enhanced surface plasmon resonance sensor for estradiol analysis [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 254: 629-635.
- [24] Ma B L, Zeng F, Zheng F Y, et al. A fluorescence turn-on sensor for iodide based on a thymine-Hg<sup>II</sup>-thymine complex[J]. Chemistry, 2011, 17(52): 14844-14850.
- [25] Wang F, Lu M D, Yuan H Z, et al. pM level and large dynamic range glucose detection based on a sandwich type plasmonic fiber sensor[J]. Journal of Lightwave Technology, 2021, 39(12): 3882-3889.
- [26] 周悦, 宋丹, 刘佳瑶, 等. 基于 T-Hg<sup>2+</sup>-T 结构的 Hg<sup>2+</sup> 生物传感器研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(2): 355-370.
- Zhou Y, Song D, Liu J Y, et al. Research progress of Hg<sup>2+</sup> biosensor based on T-Hg<sup>2+</sup>-T structure[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(2): 355-370.
- [27] Caucheteur C, Chen C, Voisin V, et al. A thin metal sheath lifts the EH to HE degeneracy in the cladding mode refractometric sensitivity of optical fiber sensors[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(4): 041118.
- [28] 段怡凡. 基于 TFBG-SPR 的超痕量汞离子检测研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021: 25-37.
- Duan Y F. Ultra-trace detection of mercury ions based on TFBG-SPR[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021: 25-37.

# Plasmonic Fiber Grating Sensors for Ultra-Trace Mercury Ion Detection

Wang Fang<sup>1\*</sup>, Lian Lanqi<sup>1</sup>, Lu Mengdi<sup>2</sup>, Zhang Yang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*School of Optoelectronic Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030600, Shanxi, China;*

<sup>2</sup>*School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China*

## Abstract

**Objective** Mercury (Hg) is a volatile and highly toxic heavy metal element. Under the action of atmospheric deposition and ocean circulation, mercury ions ( $\text{Hg}^{2+}$ ) easily enter fresh water or the ocean, causing harm to the ecological environment and human body. It is of great significance to develop a high-sensitivity mercury ion detection system for environmental protection and human health. In recent years, various methods for the detection of mercury ions have been developed, including atomic absorption spectrometry, fluorescent probe method, solid-phase extraction, and inductively coupled plasma optical emission spectrometry techniques. However, these methods often require sophisticated instruments, specialized operators, and time-consuming procedures. In addition, some of these methods are prone to interference from other metal ions, which can lead to false positive results. DNA biosensor research has taken center stage in the past decade, marking a significant advancement in heavy metal ion detection. Mercury ions selectively bind to two thymidines (T). During the hybridization of DNA molecules, mercury ions can change the structure of some double helix bases of DNA and form a T— $\text{Hg}^{2+}$ —T mismatch structure, which is more stable than the base pair. The specific detection of mercury ions as a heavy metal can be realized by using the T—T mismatch mechanism of DNA molecules. However, it still faces the problems of low sensitivity, long response time, and low accuracy. Therefore, the demand for rapid and precise mercury ion detection in clinical settings and environmental pollutant monitoring necessitates innovative approaches.

**Methods** In order to achieve specific, ultra-trace, and *in situ* mercury ion detection, a tilted fiber Bragg grating-surface plasmon resonance (TFBG-SPR) biosensor based on aptamer and magnetic nanoparticles (MNPs) enhancement is designed. TFBG-SPR has a rich mode field distribution and narrow linewidth, which enables the high-performance detection of physical changes and chemical reactions without being affected by the external environment. To accurately detect mercury ions, a streptavidin (SA) aptamer with T bases is specially designed to form T— $\text{Hg}^{2+}$ —T pairing with mercury ions, and SA-coated MNPs are used as signal amplification labels to improve ion detection performance. In the experiment, a 50 nm gold film is sputtered on the TFBG cladding region to excite SPR, and the end face of the probe is plated with a gold film to form a reflective sensing structure. Then, an aptamer with mismatched T bases is used to modify the TFBG-SPR grating surface for specific mercury ion recognition. Finally, the mercury ions interacted with T bases to activate the aptamer sequence and connect the MNPs. The refractive index of the sensor surface would change, and the amplitude of the TFBG-SPR cladding mode responded to the perturbation of the refractive index.

**Results and Discussions** In this paper, a TFBG-SPR-aptamer-MNPs biosensor is proposed and used for mercury ion detection. As mercury ions interact with T—T bases in the aptamer, and magnetic nanoparticles bond, the sensor surface refractive index increases, and the SPR envelope redshifts. The plasma fiber envelope amplitude changes. According to the unique characteristics of the TFBG-SPR cladding modes (opposite amplitude changes occur on both sides of the SPR cladding mode), the final amplitude variation can be measured by differential amplitude demodulation, realizing high-sensitivity, high-resolution, and high-Q refractive index change measurements. In the experiments, the amplitude variation is found to be 3.633 dB for a  $\text{Hg}^{2+}$  concentration of 10  $\mu\text{mol/L}$  (Fig. 3), and the detection range is 1 pmol/L–10  $\mu\text{mol/L}$ . In Fig. 4, a linear relationship between the amplitude response and logarithmic value of the  $\text{Hg}^{2+}$  concentration is obtained. Thus, the limit of detection (LOD) of mercury ion is estimated to be 0.5 pmol/L based on the mean of the blank background signal plus three times the standard deviation of the noise. In addition, the sensor exhibits good specificity (Fig. 5) and reproducibility (Fig. 6), and the application potential of environmental pollutant monitoring and point-of-care testing technology is confirmed by sample recovery measurements (Table 1). We obtain a recovery of 92.48%–105.38% with a relative standard deviation of 2.56%–10.20% for the actual samples.

**Conclusions** In summary, we demonstrate a unique biosensor using aptamer-SA-MNPs structure based on TFBG-SPR for ultra-trace mercury ion detection. Aptamer-based sensors with high affinity and strong specificity solve the key problems of stability and selectivity of biosensors in mercury ion detection. TFBG-SPR sensors operate in the common communication wavelength band and exhibit minimal temperature cross-sensitivity and a high refractive index sensitivity. By combining the high amplitude sensitivity of TFBG-SPR, the specific recognition of aptamer-mercury ion, and the



effective signal amplification of MNPs, our sensor has achieved an LOD down to 0.5 pmol/L and a detection range of  $10^{-12}$ – $10^{-5}$  mol/L. This sensor also exhibits good selectivity for  $\text{Hg}^{2+}$  over other divalent metal ions. Furthermore, this biosensor presents good recovery and is suitable for mercury ion detection in tap water and rabbit serum. The proposed sensor can be applied in environmental monitoring and clinical diagnosis, including tumor microenvironment and point-of-care testing technology.

**Key words** sensors; fiber optics sensors; fiber Bragg grating; surface plasmon; trace ion detection