

# 静电纺纳米纤维在 QCM 液相传感器检测液体中有害物质的研究

孙 敏

(重庆城市管理职业学院 文化产业管理学院, 重庆 401331)

**摘 要:**将静电纺纳米纤维和 QCM 技术相结合制备可在液相中使用的传感器起源于 2010 年。由于纳米纤维具有较大的比表面积和较高的孔隙率,将其与 QCM 传感器相结合,可以提高传感器的灵敏度,降低检测极限。目前,可用静电纺纳米纤维 QCM 传感器检测的液体中的有害物质包括重金属离子、抗生素和有机磷农药等。实验表明,纳米纤维的应用提高了 QCM 传感器的灵敏度,降低了对有害物质的检测极限。

**关键词:**静电纺; 纳米纤维; 传感器; 灵敏度

传感器是指能够感受规定的被测量并按照一定规律转换成可用输出信号的器件或装置,通常由敏感元件和转换元件组成(GB 7665-87)。根据工作原理的不同,传感器可分为压电式传感器、应变式传感器、电容式传感器、电感式传感器、热释电传感器、光电传感器等。石英晶体微天平(QCM)传感器是一种典型的压电式传感器,由于能感受敏感元件表面纳克级质量的变化,故有纳米之称。人们对 QCM 的研究起源于 1959 年 Sauerbrey 方程的问世。<sup>[1]</sup>初期,由于在液体中有粘度的影响,一直以来人们只注重 QCM 气相传感器的研究,认为 QCM 在液相中无法使用。直到 1980 年, Konash 和 Bastianns<sup>[2]</sup>实现了单面触液的石英晶体在液相中的成功起振,才开启了 QCM 在液相中使用的时代。而将静电纺纳米纤维和 QCM 相结合,制备可检测液体中有害物质的传感器则是 2010 年以后的事情。静电纺纳米纤维在 QCM 传感器中的作用主要是利用其较大的比表面积和较高的孔隙率,提高传感器的灵敏度,降低

检测极限。目前,可用 QCM 基静电纺纳米纤维传感器检测的液体中的有害物质包括重金属离子、抗生素和有机磷农药等。

## 1 QCM 基静电纺纳米纤维传感器检测液体中的重金属离子

在检测重金属离子的研究中,要用到一项分子自组装技术,通过分子自组装技术将传感材料组装在传感器的敏感元件表面,然后利用螯合剂的螯合效应,对液体中的重金属离子进行检测。例如,检测液体中的  $\text{Cu}^{2+}$  时,所用螯合剂为 3- 巯基丙酸;检测  $\text{Cr}^{3+}$  时,所用螯合剂为聚乙烯亚胺,这主要是因为螯合剂对不同的重金属离子具有一定选择性,从而也使得传感器对重金属离子具有选择性。传感器中静电纺纳米纤维的应用使传感器的灵敏度得到提升(如图 1, 见下页)。<sup>[3]</sup>图中可以看出,纳米纤维的加载量直接影响对  $\text{Cr}^{3+}$  的检测极限。由插图中可以看出,当传感器的电极表面没有喷覆纳米纤维时(曲线 a),传感器对浓度为 10 ppb 以下的  $\text{Cr}^{3+}$  没有反应。当溶液中  $\text{Cr}^{3+}$  浓度增加到 10

收稿日期:2017-02-13; 修回日期:2017-03-21

基金项目:重庆城市管理职业学院校级科研课题(2013kykt002); 重庆城市管理职业学院高层次人才科研启动基金项目(2015kyqd12); 重庆市教委科学技术研究项目(kj1403102)

通讯作者:孙敏,博士,重庆城市管理职业学院文化产业管理学院副教授

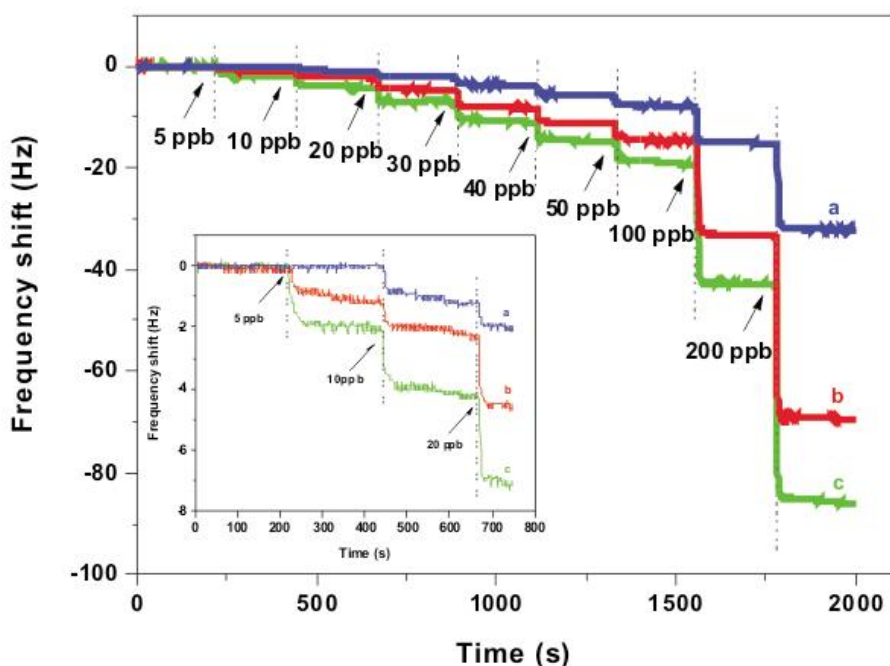


图1: 传感材料为聚乙烯亚胺时, 传感器对各种  $\text{Cr}^{3+}$  浓度的反应曲线。图中 QCM 电极上曲线 (a) 没有加载纤维; (b) 纤维加载量 510 Hz; (c) 纤维加载量 980 Hz。插图为 0-800 s 内的放大图像

ppb 时, QCM 的频率变化仅为 0.9 Hz; 当电极上加载纳米纤维时, 传感器的检测极限立刻降低至 5 ppb。同时, 加载纳米纤维量的多少对检测灵敏度也有明显影响, 当液体中  $\text{Cr}^{3+}$  浓度为 20 ppb 时, 纤维加载量为 510 Hz 的传感器的频率平均变化量为 4.5 Hz (曲线 b); 当纳米纤维加载量为增加至 980 Hz, 传感器的频率平均变化量可达 7.0 Hz (曲线 c)。可见, 在一定的范围内, 纳米纤维的夹在在两对传感器灵敏度有直接显著的影响, 其规律是传感器的灵敏度随着纳米纤维加载量的增加而增大。<sup>[4]</sup>

## 2 QCM 基静电纺纳米纤维传感器检测液体中的抗生素

检测液体中抗生素的传感器也称作免疫传感器, 主要是利用抗原 (抗体) 对抗体 (抗原) 的识别功能, 这种传感器具有很好的选择性。传感材料通常为抗原 (抗体), 通过分子自组装技术, 将传感材料固定于传感器的敏感元件

上。比如需要检测液体中残留的氯霉素, 则需要氯霉素抗体作为传感材料。将氯霉素抗体连接到传感器电极上的过程相对于检测重金属离子来说复杂一些, 中间活化剂的活化时间对传感器的灵敏度也具有一定的影响。如图 2 所示, 在 60 min 以内, 传感器的频率变化量随着

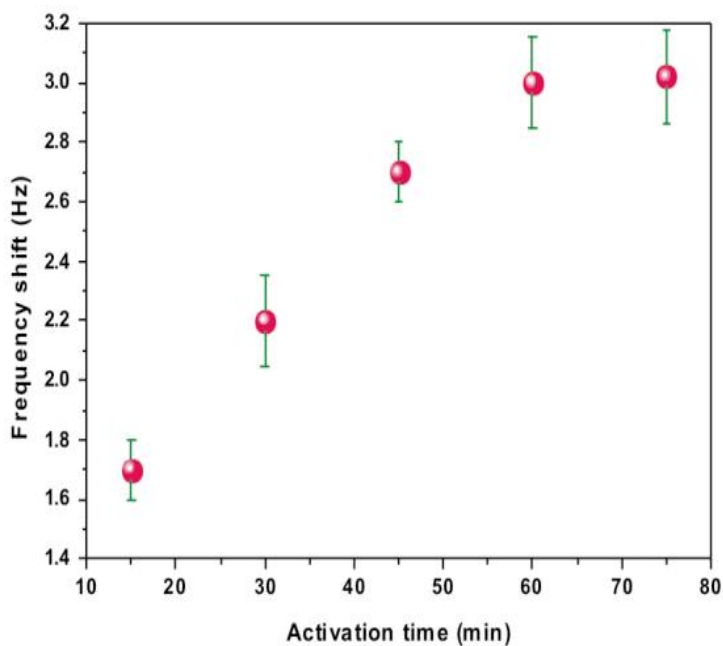


图2: 当 CAP 浓度为 50 ppb 时, 活化时间对传感器灵敏度的影响。纤维膜的加载量为 1000 Hz 左右, 加载纤维的 SSA 为  $43 \text{ m}^2/\text{g}$ 。图中数据为 3 次测量的平均值

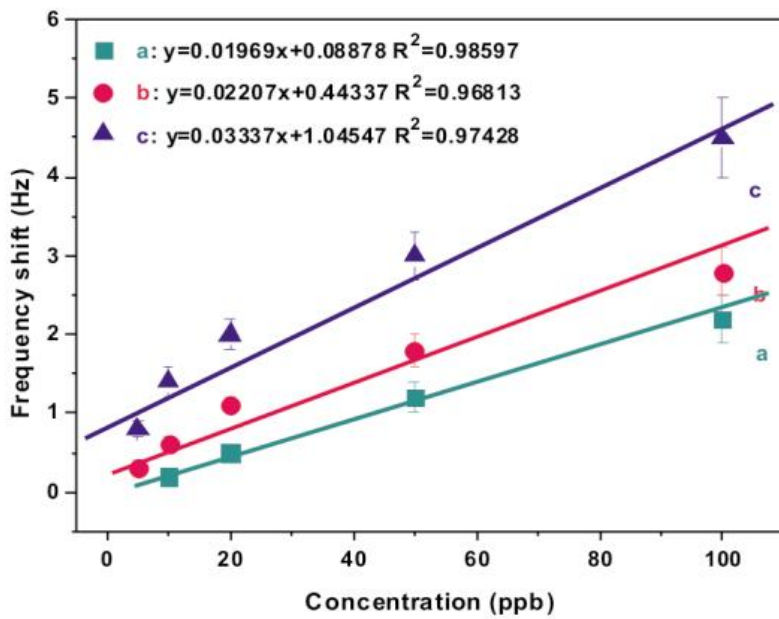


图 3: 纤维膜加载量不同的传感器对不同浓度的氯霉素的反应曲线: (a) 纤维加载量为 0; (b) 纤维的加载量为 600 Hz; (c) 纤维的加载量为 1000 Hz。活化时间为 60min

活化剂活化时间的增加而迅速增大;但超过 60 min 后, 频率变化量随活化时间的增加变化不再明显。所以, 选择最佳活化时间为 60 min。

当传感器的电极上加载纳米纤维后, 纤维的加载量对传感器的灵敏度有很大的影响 (如图 3)。传感器的灵敏度在随着纳米纤维加载量的增大而增加的同时, 其检测浓度与传感器的频率变化量还呈现出高度的线性关系。随着纤维加载量的由小到大, 决定系数  $R^2$  的值依次为 0.98597、0.96813 和 0.97428。值得注意的是, 直线的斜率随着纤维膜加载量的增加而增大, 由小到大分别为 0.01969、0.02207 和 0.03337。这说明, 纤维膜的加载量大小直接影响着 CAP 的检测浓度。这主要是因为纤维加载量越高, 传感器电极表面就会产生较多的传感材料吸附点, 可以吸收较多的被检测物。<sup>[5]</sup>

### 3 QCM 基静电纺纳米纤维传感器检测液体中的含磷农药西维因

QCM 基静电纺纳米纤维传感器检测农药的方法是酶抑制检测法中, 这种检测方法中使用的主要药品是乙酰胆碱酯酶。有机磷和氨基甲酸酯类农药是昆虫神经系统中乙酰胆碱酯酶的专一抑制剂。其检测原理可简单概括如下: 乙酰胆碱酯酶可以促进底物的水解, 有机磷和氨基甲酸酯类农药存在的情况下, 农药使乙酰胆碱酯酶催化中心中的丝氨酸残基中的羟基发生磷酸化和甲氨酰化, 从而使乙酰胆碱酯酶失去水解底物的能力, 这种水解能力的变化可以通过光、颜色、质量等物理化学信号表现出来, 通过检测这些物理化学信号, 从而判断有机磷和氨基甲酸酯类农药类农药的残留。<sup>[6-8]</sup>

图 4 中为纤维膜的加载量和比表面积对

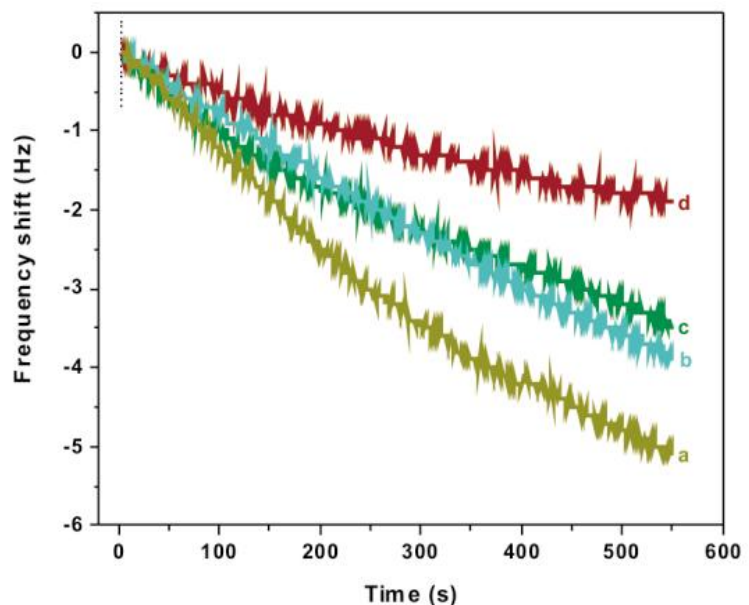


图 4: 相同浓度的西维因对纤维膜加载量和比表面积不同的酶传感器的抑制情况: (a) 不加载纤维; (b) 纤维加载量 1000 Hz 左右, 纤维膜 SSA 为 16  $m^2/g$ ; (c) 纤维加载量 600 Hz 左右, 纤维膜 SSA 为 43  $m^2/g$  和 (d) 纤维加载量 1000 Hz 左右, 纤维膜 SSA 为 43  $m^2/g$ 。乙酰胆碱酯酶的加载量是 9.6 units, 农药西维因浓度为 60 ppm, 温度  $24 \pm 1^\circ C$

农药抑制乙酰胆碱酯酶活性的影响。图中可以看出,当加入农药西维因的量相同时,电极上不加纳米纤维的传感器的频率变化量最大(曲线 a),纤维膜加载量大和比表面积大的传感器的频率变化量反而比其它传感器明显减小(曲线 d)。这表明,西维因对乙酰胆碱酯酶活性的抑制作用受 QCM 传感器电极上纤维加载量和纤维比表面积的影响非常显著,纤维加载量越大,比表面积越大,这种抑制作用就越明显。

此种检测方法针对的检测对象是两类农药,对其具体的农药品种没有选择性,即不能具体检测农药的品种;在检测农药的过程中,农药破坏了乙酰胆碱酯酶的内部结构,酶的活性难以再生,故此传感器再生性较差。以上也是此类传感器的两大软肋。

综上,加载有纳米纤维膜的 QCM 传感器在检测液体中的有害物质(包括重金属离子、氯霉素和含磷农药)时,纤维膜的加载量和比表面积对传感器的检测灵敏度和检测极限有着决定性的影响,增大纤维膜的比表面积是提高传感器灵敏度,降低检测极限的有效途径。

#### 参考文献:

- [1]G.Sauerbrey.Use of quartz vibrator for weighing thin films on a microbalance [J].Z. Phys, 1959, 155:206-210.  
[2]P. L. Konash. G. J. Bastiaans. Piezoelectric cry-

stals as detectors in liquid chromatography [J]. Anal. Chem., 1980, 52(12):1929-1931.

[3]M Sun, B Ding, J Yu, Y.L. Hsieh, G Sun. Self-assembled monolayer of 3-mercaptopropionic acid on electrospun polystyrene membranes for  $\text{Cu}^{2+}$  detection [J]. Sens. Actuator B, 2012, 161:322-328.

[4]M Sun, B Ding, J Yu. Sensitive metal ion sensors based on fibrous polystyrene membranes modified by polyethyleneimine [J]. Rsc Adv, 2012, 2: 1373-1378.

[5]M Sun, B Ding, J Lin, J Yu, G Sun, Sens. Three-dimensional sensing membrane functionalized quartz crystal microbalance biosensor for chloramphenicol detection in real time [J]. Actuator B, 2011, 160:428-434.

[6]王金斌,谭芙蓉,王利刚,等.乙酰胆碱酯酶抑制法快速检测农药残留的研究进展[J].上海农业学报, 2009, (4):131-135.

[7]R. D. O'BRIEN, B. D. Hilton, L. Gilmour. The reaction of carbamates with cholinesterase [J]. Molecular Pharmacology, 1966, 2(6): 593.

[8]C. La Rosa, F. Pariente, L. Hernandez, E. Lorenzo. Determination of organophosphorus and carbamic pesticides with an acetylcholinesterase amperometric biosensor using 4-aminophenyl acetate as substrate [J]. Anal. Chim. Acta, 1994, 295(3):273-282.

(责任编辑:李强)