

光子晶体水凝胶检测金属离子的研究进展

刘晨辉,刘根起*,秦夏彤,李欢欢,曹云雷,刘建勋,支学泽

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要:光子晶体水凝胶在一定的外界刺激下,水凝胶的体积会发生变化,进而引起光子晶体的光子带隙发生变化而产生响应。用光子晶体水凝胶来检测金属离子已成为传感检测领域的研究热点,并为现场实时检测金属离子提供了可能。本文对光子晶体水凝胶在检测金属离子方面的进展进行了综述,并对其未来发展趋势进行展望。

关键词:光子晶体;金属离子;检测;传感器;水凝胶

引言

金属离子,尤其是重金属离子如 Cu^{2+} 、 CO^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 等,都具有生物累积性,属于不可生物降解、高毒性污染物,可对环境及人类健康构成严重威胁^[1~3]。因此,对金属离子的检测具有十分重要的意义。当前,检测金属离子的主要方法包括分光光度法^[4]、原子吸收法(AAS)^[5]、原子荧光法(AFS)^[6]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[7]、X射线荧光光谱法(XRF)^[8,9]、电化学法^[10,11]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[12]等。分光光度法灵敏度低;AAS法不能多元素同时分析,样品前处理繁琐,标准工作曲线的线性范围窄;AFS法和ICP-AES法,仪器价格昂贵、操作复杂;XRF法影响谱线因素较多;因此,有必要建立高灵敏、可现场实时检测金属离子的方法。

光子晶体(PCs)^[13,14]是一类具有周期性介电结构的天然或人工制备的材料。光在这种材料中传播时,会受到由电介质构成的周期势场的调制,从而形成类似于半导体能带结构的光子能带。光子能带之间如果没有重叠,就会形成光子带隙。频率落在带隙中的光无法在光子晶体中传播,所以光子晶体又被称为光子禁带材料。将光子晶体结构引入响应性水凝胶,可以得到响应性光子晶体水凝胶^[15]。响应性光子晶体水凝胶能对周围环境变化或特定分析物做出快速灵敏的响应,引起水凝胶体积的膨胀或收缩,进而引起光子晶体晶格间距变化,最终转化为光谱上可读的光信号。国内外报道了许多关于光子晶体水凝胶的文章,包括外界环境变化(如温度^[16,17]、pH^[18~20]、电场^[21,22]、磁场^[23,24]、应力^[25,26]等)和特定化学物质(如葡萄糖^[27,28]、农药^[29~32]、 CO_2 ^[33]等)。光子晶体水凝胶的相关综述已有报道^[34~39],但迄今未见有关光子晶体水凝胶检测金属离子的专门综述。本文按照聚合胶体晶体阵列水凝胶、三维反蛋白石光子晶体水凝胶以及光子晶体荧光传感器,综述了有关光子晶体水凝胶在检测金属离子方面的研究进展,并对其做出展望。

1 聚合胶体晶体阵列水凝胶检测金属离子

1996年,美国匹兹堡大学化学系教授 Sanford A. Asher 在 *Science* 上报道了第一个温敏性聚(*N*-异丙基丙烯酸酰胺)聚合物胶体晶体阵列(Polymerized Crystalline Colloidal Array, PCCA)^[40],当温度在

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.10.015

收稿:2019-06-19;修回:2019-07-24;

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2017JM5049),西北工业大学研究生创新创业种子基金(ZZ2019232);

作者简介:刘晨辉(1993-),男,在读硕士生;

* 通讯联系人:刘根起(1970-),男,副教授,主要从事智能水凝胶和光子晶体化学传感器方面的研究。E-mail:liugenqi@nwpu.edu.cn.

10℃~35℃时,此 PCCA 连续可逆收缩溶胀,引起晶格间距连续变化,进而引起衍射波长的变化,实现对温度的响应测定。这一工作开创了聚合物胶体晶体制备响应性材料的先河。Asher 课题组又在 *Nature* 上报道了可识别 Pb^{2+} 的 PCCA^[41],他们以 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(Bis AMD)为交联剂,将丙烯酰胺与 4-丙烯酰胺苯-18 冠-6(AAB18C6)共聚,制备出的凝胶网络中含有冠醚基团,冠醚与 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 K^+ 有较大的结合常数,冠醚与上述离子配位后,增加了凝胶内部的渗透压,从而引起了凝胶的溶胀,光学上表现为衍射波长红移,如图 1、2 所示。

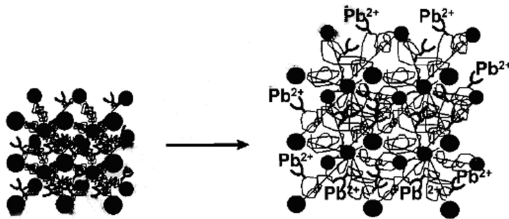


图 1 Pb^{2+} 与含有冠醚基团的 PCCA 配位^[41]

Figure 1 Coordination of Pb^{2+} with PCCA containing crown ether^[41]

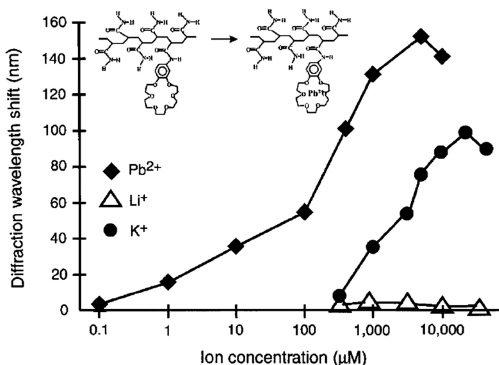


图 2 含冠醚基团的 PCCA 传感器衍射波长随阳离子浓度的变化曲线^[41]

Figure 2 Dependence of the diffracted wavelength of the PCCA sensor on the concentration of cations bound by the crown ether^[41]

2003 年,Asher 课题组又以 8-羟基喹啉为识别基团,制备了一种可对 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子响应的 PCCA^[42];他们以丙烯酰胺为功能单体,Bis AMD 为交联剂,2,2-二乙氧基苯乙酮(DEAP)为光引发剂,通过紫外光引发聚合制备了聚丙烯酰胺 PCCA,再将其置于 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中,在水解促进剂四甲基乙二胺(TEMED)作用下使酰胺基团水解为羧基,最后以 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC)为偶联剂,将 8-羟基喹啉偶联至 PCCA 上。当溶液中 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子浓度较小时($\leq 1\mu\text{mol/L}$),随着金属离子浓度的增大,PCCA 衍射颜色波长蓝移。当溶液中金属离子浓度大于 $1\mu\text{mol/L}$ 时,随着金属离子浓度的增大,PCCA 波长又开始红移,如图 3 所示。这是因为,当金属离子浓度小于 $1\mu\text{mol/L}$ 时,金属离子和 8-羟基喹啉间形成配位比为 1 : 2 的配合物,结果使得 PCCA 交联度增大,体积收缩,衍射波长蓝移;随着金属离子的浓度继续增大,金属离子和 8-羟基喹啉间形成配位比为 1 : 1 的配合物,结果相当于 PCCA 交联度减小,凝胶溶胀,导致衍射波长红移,如图 4 所示。

用类似的方法,Arunbabu 等^[43]通过将脲酶偶联到 PCCA 上,制得对 Hg^{2+} 响应的 PCCA。其机理为:尿素可被脲酶水解,在水凝胶内生成 HCO_3^- 和 NH_4^+ 离子。这些离子通过降低羧酸盐与聚丙烯酰胺骨架之间的静电斥力,引起电荷屏蔽,从而水凝胶收缩,表现为衍射波长的蓝移。 Hg^{2+} 是尿素水解的主要抑制剂,当 Hg^{2+} 存在时, Hg^{2+} 抑制了脲酶对尿素的水解,从而抑制了 HCO_3^- 和 NH_4^+ 的产生,随着

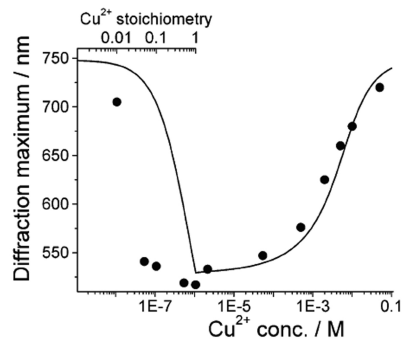


图 3 PCCA 衍射波长随 Cu^{2+} 浓度的变化^[42]

Figure 3 Dependence of the PCCA diffraction wavelength maximum on the added amount of Cu^{2+} ^[42]

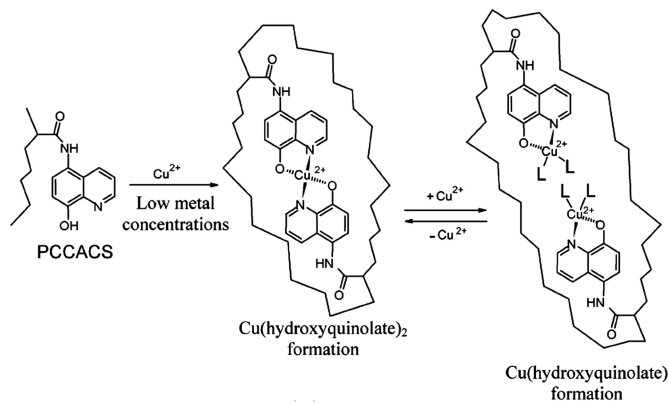


图 4 含有 8-羟基喹啉的 PCCA 对 Cu^{2+} 的响应机理示意图^[42]

Figure 4 Proposed mechanism of sensing of Cu^{2+} by 8-hydroxyquinoline-appended PCCA^[42]

Hg^{2+} 浓度的增加,水凝胶体积溶胀,衍射波长红移,如图 5、6 所示。

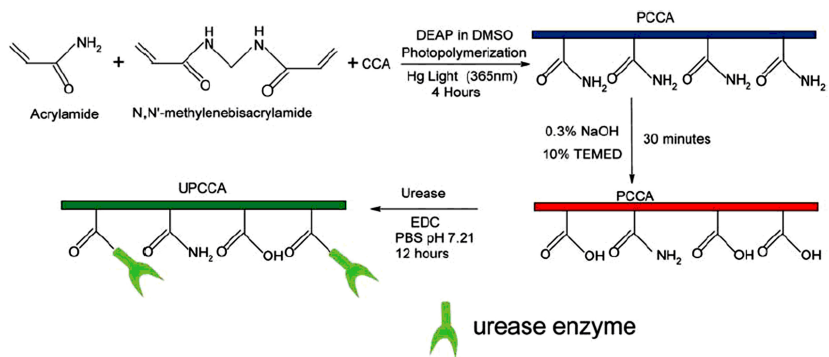


图 5 脲酶 PCCA 的制备及其对 Hg^{2+} 的响应示意图^[43]

Figure 5 Preparation of urease PCCA and its response to Hg^{2+} ^[43]

Jiang 等^[44]用溶剂辅助冻融法物理交联聚乙烯醇(PVA)和聚丙烯酸(PAA),制备出 PVA/PAA 凝胶网络互联的 PCCA,随后以 EDC 为偶联剂,将 8-羟基喹啉修饰在 PCCA 上。与 Asher 之前的工作不同之处在于这种方法制备出的 PCCA 不需要水解过程。8-羟基喹啉在水溶液中对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 有较高的结合常数,当含有 8-羟基喹啉的 PCCA 置于含有 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子的水溶液中后,喹啉与金属离子配位,引起水凝胶体积收缩,衍射波长蓝移。但是以 8-羟基喹啉为识别基团的光子晶体水凝胶大

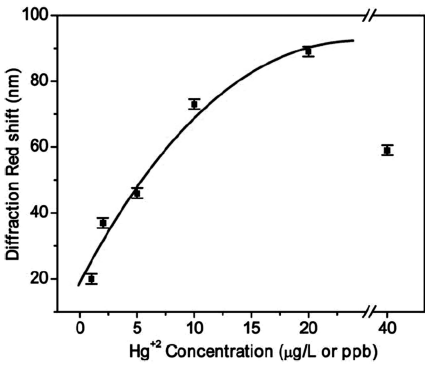


图 6 脲酶 PCCA 衍射波长随 Hg^{2+} 浓度变化图^[43]

Figure 6 Dependence of the diffracted wavelength of the urease PCCA on the concentration of Hg^{2+} ^[43]

多对金属离子的特异性不高。

为了解决离子特异性识别的问题,科学家们将适配体引入了凝胶中,适配体是一类类似抗体的单链 DNA(或 RNA)分子,可与多种分子或离子结合,具有很高的敏感性和选择性^[45,46]。Ye 等^[47]将适配体引入聚丙烯酰胺水凝胶中,制备了可特异性识别 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 的 PCCA。以丙烯酰胺为功能单体, α -羟基异丁酰苯(HMPP)和 1-[4-(2-羟乙氧基)-苯基]-2 羟基-2 甲基丙酮(Irgacure 2959)作为光引发剂,BisAMD、聚丙烯酸乙二醇酯(PEGMA)为交联剂,制备出聚丙烯酰胺 PCCA。再将 PCCA 放入 NaOH 和 TEMED 中,使酰胺基水解为羧基。最后以 EDC 和 *N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS)为偶联剂,将适配体偶联至 PCCA 上。PCCA 上的适配体会特异性地结合 Hg^{2+} ,形成“T- Hg^{2+} -T”结构;与 Pb^{2+} 特异性结合形成 ssDNA 碱基的 G 四联体结构。适配体与 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 特异性结合时,会发生结构的变化,这会引起水凝胶收缩,进而使得衍射蓝移,如图 7、8 所示。

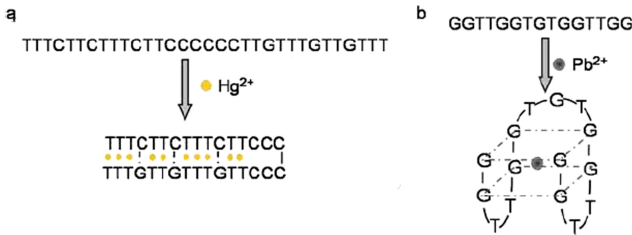


图 7 a.检测 Hg^{2+} 的适配体序列与结构;b.检测 Pb^{2+} 的适配体序列与结构^[47]

Figure 7 a. The aptamer sequence for the detection of Hg^{2+} ; b. the aptamer sequence for the detection of Pb^{2+} ^[47]

2 三维反蛋白石结构光子晶体水凝胶检测金属离子

2003 年,美国伊利诺伊大学香槟分校材料科学与工程系教授 Paul V. Braun 在 *Adv. Mater.*上报道了以三维反蛋白石结构水凝胶(Inverse Opal Hydrogels)^[20]构建响应性光子晶体的方法,具体是先制备蛋白石结构二氧化硅光子晶体,然后填充由单体、溶剂、引发剂组成的聚合物前驱体溶液,单体聚合之后,再用氢氟酸溶液除去二氧化硅,得到具有联通大孔的三维反蛋白石结构水凝胶。

Hong 等^[48]依据不同金属离子与不同配体的络合常数,选择吡啶基团、18-冠-6 基团和硫脲基团用于 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^{+} 的识别,分别构建光子晶体水凝胶。对于 Cu^{2+} ,以含有 2-丙烯酰胺-2 甲基丙烷磺酸、氢氧化铜、无水乙醇、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、4-乙烯基吡啶为单体溶液,以 2-羟基-2-甲基苯乙酮为引发剂,然后在衍射峰为 455nm 左右的二氧化硅胶体晶体模板上,盖上一片同样大小并经过表面处理的有机玻璃片,随后在载玻片与有机玻璃片之间的缝隙一端缓慢注入单体溶液,直到单体溶液完全浸润胶体晶

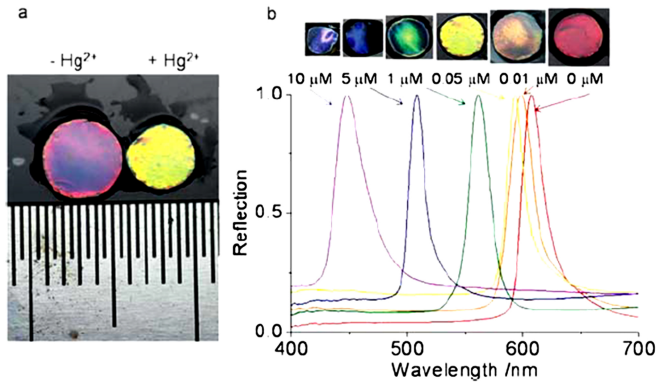


图 8 a.结合 Hg^{2+} 后适配体传感器的体积变化;b. Hg^{2+} 浓度变化对适配体光子晶体水凝胶衍射波长的变化^[47]
Figure 8 a.Volume change of the aptasensor after Hg^{2+} binding;
b.effect of the Hg^{2+} concentration on the diffraction wavelength of our aptasensor^[47]

体的缝隙。开启紫外灯照射 90~120min。固化完成后,放到 1%(wt)氢氟酸水溶液中浸泡 30min,即可得到含有吡啶基的可响应的三维反蛋白石结构的光子晶体水凝胶。吡啶基对 Cu^{2+} 有较大的结合常数,可与 Cu^{2+} 配位,引起凝胶的收缩,同时脱水,衍射波长蓝移,如图 9 和 10 所示。类似的,以聚二甲基丙烯酸乙二醇-400 酯为功能单体,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,制备了可对 Pb^{2+} 响应的反蛋白石结构的光子晶体水凝胶;以硫脲-甲醛基为识别基团,制备了可对 Ag^{+} 响应的反蛋白石结构光子晶体水凝胶。

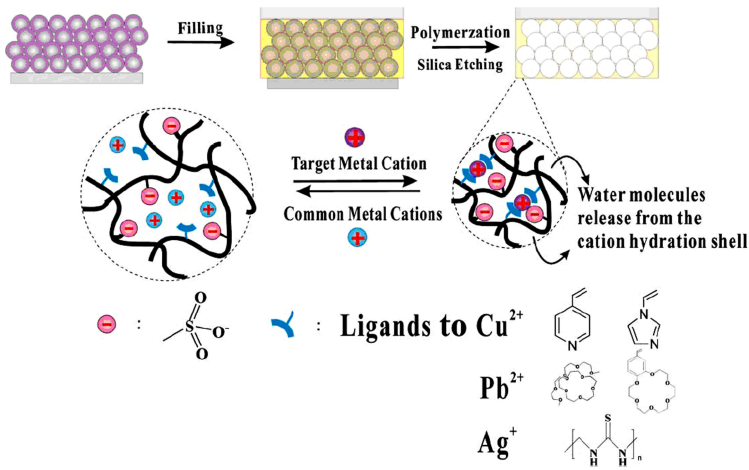


图 9 反蛋白石光子晶体水凝胶的制备及其响应原理^[48]

Figure 9 Schematic illustration of the preparation of photonic polyelectrolyte films and the ligands used in this work^[48]

刘士荣等^[49]以丙烯酰胺和 *N*-乙烯基咪唑为功能单体,制备了可对 Cu^{2+} 响应的三维反蛋白石结构的水凝胶膜。水凝胶膜上的咪唑基可与 Cu^{2+} 螯合,增加了水凝胶的交联度,引起水凝胶收缩,衍射波长蓝移。随后,其课题组的张晓东等^[50]以丙烯酰胺和丙烯基硫脲为功能单体,制备了可对 Cd^{2+} 响应的三维反蛋白石结构的水凝胶膜,硫脲基团中的 S 原子可与 Cd^{2+} 结合,形成“—S— Cd^{2+} —S—”,增加了凝胶的交联度; Cd^{2+} 与硫脲基团的结合降低了凝胶内部的总电荷量,引起凝胶渗透压降低。这两方面都使得凝胶体积收缩,衍射波长蓝移,如图 11 所示。

天津大学的 Lin 等^[51]以丙烯酰胺、丙烯基硫脲为功能单体,Bis AMD 为交联剂,过硫酸铵为引发剂,制备出含有硫脲的三维反蛋白石光子晶体水凝胶。当溶液中含有 Cd^{2+} 时,硫脲可识别 Cd^{2+} 并与之络合,引起水凝胶体积收缩,进而衍射波长蓝移。Zhang 等^[52]以丙烯酸和三丙烯酸季戊四醇酯为功能单

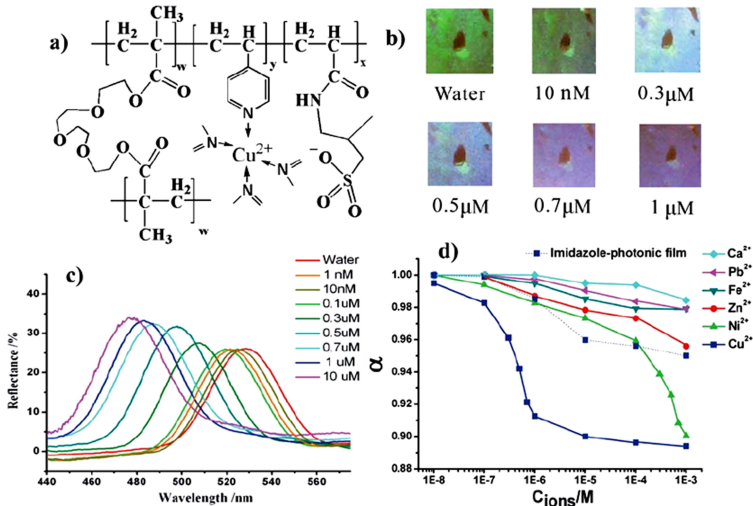


图 10 (a)吡啶基 Cu²⁺ 光子晶体水凝胶(Cu-PF)的化学结构;(b) Cu-PF 在不同浓度 CuSO₄ 水溶液中浸泡后的颜色变化;(c)Cu-PF 在不同浓度 CuSO₄ 水溶液中的反射峰波长位移;(d) Cu-PF 在不同浓度的阳离子溶液中的最大衍射峰值。纵坐标 α 为归一化的最大衍射峰值,即 $\alpha = \lambda / \lambda_{\max}$, $\lambda_{\max}$ 为 Cu-PF 在 0.01M pH=6.4 乙二胺四乙酸钠缓冲溶液中洗涤过后,浸泡在纯水中的衍射峰波长^[48]。

Figure 10 (a) Chemical structure of the pyridine based Cu²⁺-sensitive photonic film (Cu-PF); (b) the induced color change of Cu-PF upon soaking in CuSO₄ aqueous solutions of diversified concentrations; (c) reflection peak wavelength shift of Cu-PF soaking in CuSO₄ aqueous solutions of diversified concentrations; (d) effects of other cations on the Cu-PF and the comparison with the imizazole-photonic film. The vertical ordinate is relative diffraction maximum $\alpha = \lambda / \lambda_{\max}$ of the photonic films. The $\lambda_{\max}$ indicates the reflection peak wavelength of the photonic films soaking in water after 0.01M pH=6.4 EDTA sodium aqueous solution^[48].

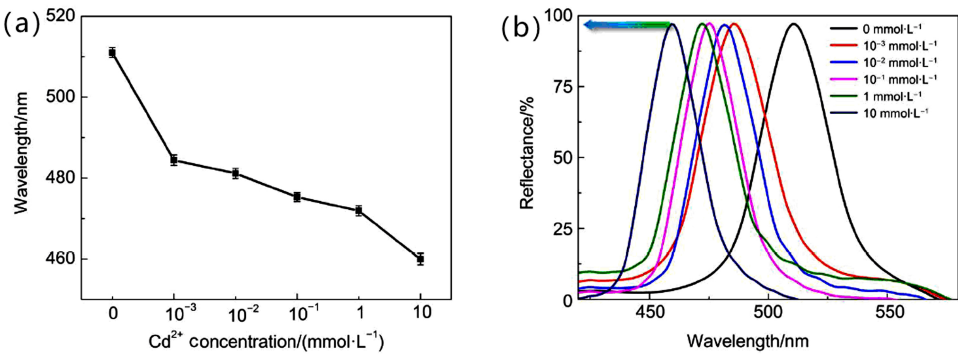


图 11 (a)光子晶体水凝胶在不同浓度溶液中的衍射峰位移值;(b)衍射光谱图^[50]
Figure 11 (a) Diffraction wavelength shift values;(b) reflection spectra^[50]

体,制备出一种可检测 Hg²⁺ 的三维反蛋白石结构的光子晶体水凝胶。羧基基团可作为识别基团对 Hg²⁺ 进行识别。在含有 Hg²⁺ 的水溶液中,Hg²⁺ 与羧基形成络合物,羧酸阴离子静电斥力减小,引起其体积收缩,衍射波长蓝移,如图 12 和 13 所示。

Qin 等^[53]以丙烯酰胺、N,N'-双丙烯酰胺为双功能单体,Bis AMD 为交联剂,DEAP 为引发剂,将三者混合形成单体溶液,再将 N,N'-脘胺双丙烯酰胺、二乙氧基苯乙酮溶于二甲基亚砷中的溶液加入单体溶液中,之后将混合溶液加入石英板的间隙中,在 365nm 的紫外光下光聚合 1h,即制备出含有 N,N'-脘胺双丙烯酰胺的光子晶体水凝胶,将此水凝胶放入二硫苏糖醇中,使“S—S”断裂形成“—SH”,带有

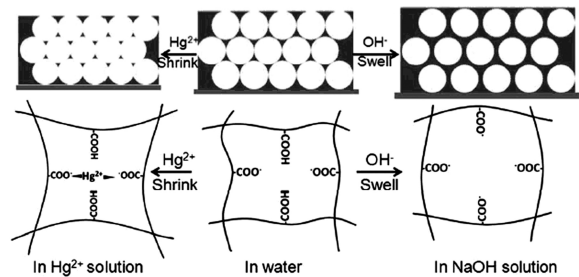


图 12 反蛋白石结构水凝胶对 Hg^{2+} 和 pH 响应机理图^[52]
Figure 12 Schematic diagram of sensing mechanism of IOHs to pH and Hg^{2+} ^[52]

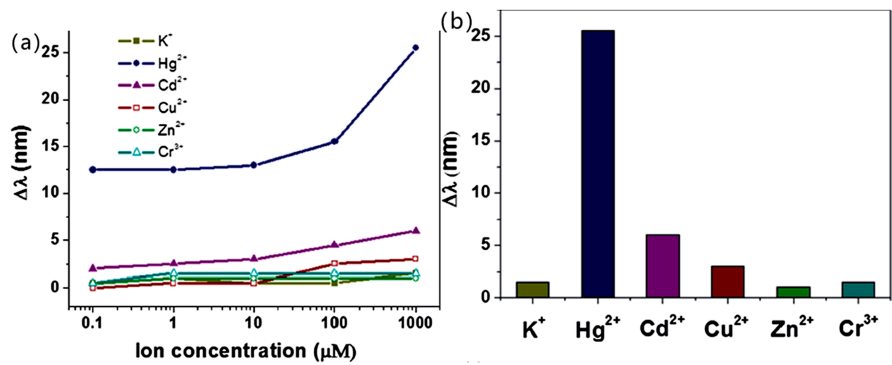


图 13 (a)衍射波长的变化 $\Delta\lambda$ 随水溶液中 K^+ 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 离子浓度的变化；
(b)在浓度为 1mM 的 K^+ 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 水溶液中 IOH 的衍射波长的变化^[32]

Figure 13 (a) The diffraction wavelength shifts as a function of the ion concentration of K^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} in the aqueous solution; (b) the diffraction wavelength shift of the IOH in the K^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} aqueous solution at the concentration of 1mM^[52]

“—SH”的水凝胶可选择性地结合 Hg^{2+} ，形成“S— Hg^{2+} —S”键，使凝胶体积收缩，衍射波长蓝移。

3 光子晶体荧光传感器

光子晶体荧光增强的能力主要来源于以下三个方面：(1)增强激发效率，光子晶体的光子禁带带边“慢光子效应”可以提高光与物质之间的相互作用^[54]。在光子晶体中，电磁场分布受到周期结构的调制，当荧光分子位于光子晶体内光子限域位置时，荧光分子与激发光之间的相互作用得到增强，能够有效激发荧光分子，从而使自发辐射荧光信号强度得以增强，得到高灵敏的检测信号；(2)光子晶体的周期结构产生光子禁带，态密度分布受到调制，完全带隙光子晶体在光子禁带频率范围内，态密度为零，对于不完全带隙的光子晶体，在光子禁带频率范围内，态密度趋于零，光子禁带带边态密度显著增加，所以位于光子晶体内的荧光分子的发射峰频率与光子晶体带边频率相匹配时，荧光发射能够得到显著增强^[55~57]。同时，由于布拉格衍射作用，发射的荧光在空间上呈现各向异性的分布，能够选择在特定检测方向增强荧光信号^[58~60]；(3)光子晶体具有大的比表面积，尤其是三维光子晶体，能够为检测体系提供优异的载体，为接枝修饰特异性识别分子提供了大量活性位点，因此可以在单位荧光收集面积上得到更强的荧光信号^[61]。

宋延林课题组^[62]制备出聚丙烯酰胺三维蛋白石结构光子晶体水凝胶。他们用罗丹明 B 荧光标记富胸腺嘧啶单链 DNA (ssDNA)，该 DNA 单链上含有巯基。将金喷到三维光子晶体表面，然后将其放入 ssDNA 溶液中，金与巯基共价结合。合成的 ssDNA 水凝胶由于存在荧光团而产生荧光发射，当发射波

长在所选光子晶体的光子禁带范围内时,荧光强度可显著增强。当此传感器接触富含 Hg^{2+} 的水溶液时,其与 ssDNA 形成“T- Hg^{2+} -T”折叠发卡结构,引起荧光猝灭,如图 14 所示。他们随后又制备了一种基于光子晶体荧光增强的用于检测 Bi^{3+} 的聚丙烯酰胺三维反蛋白石^[63]。他们用罗丹明 6G 衍生物浸润反蛋白石结构的三维光子晶体,当 Bi^{3+} 存在时,衍生物与其相互作用发出波长 553nm 的荧光,当发射波长与所选三维光子晶体光子禁带的蓝色带边缘重叠时,光子晶体的慢光子效应显著增强了荧光强度。这种荧光增强提高了对 Bi^{3+} 的检测灵敏度。

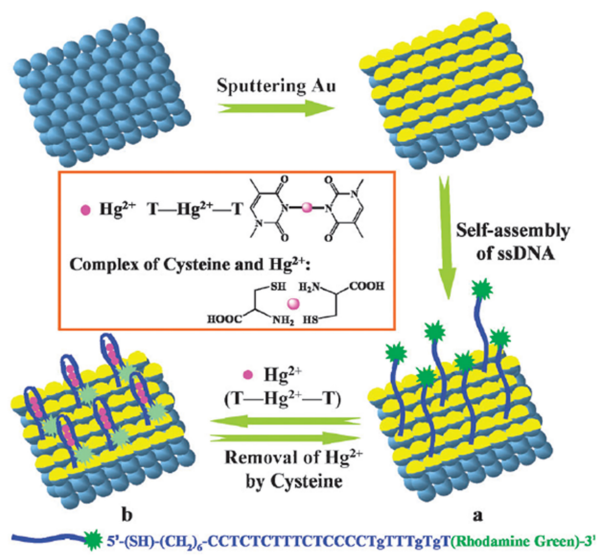


图 14 荧光聚丙烯酰胺蛋白石结构水凝胶制备与响应机理^[62]

Figure 14 Schematic illustration of detecting Hg^{2+} ions by P(St-AM) PCs functionalized by a T-rich single stranded DNA (ssDNA) with a label of rhodamine green (RG)^[62]

Wang 等^[64]制备了三维蛋白石结构的二氧化硅荧光光子晶体膜。首先通过用 StÖber 法和煅烧法合成了荧光二氧化硅胶体,然后用垂直沉积法制备了具有蛋白石结构的光子晶体水凝胶薄膜。利用不同直径的荧光二氧化硅胶体可以制备出结构色不同的光子晶体水凝胶。文中用基于 235nm 的二氧化硅胶体的荧光光子晶体薄膜检测 Cu^{2+} ,随着 Cu^{2+} 浓度的增加,荧光峰的强度逐渐降低,最终引起荧光猝灭。

4 结语及展望

本文主要综述了用不同种类的响应性光子晶体水凝胶检测金属离子的研究进展,经过多年的发展,用于检测金属离子的光子晶体水凝胶得到了长足的发展,在光学检测领域呈现出广阔的应用前景,检测灵敏度也显著提高。在此基础上,设计特殊结构的光子晶体水凝胶、构建集成化、便携化的光子晶体水凝胶将进一步拓展光子晶体水凝胶的应用领域,为其进一步发展提供新的思路。相比于三维光子晶体,二维光子晶体的制备时间周期短,结构更加紧凑,更有利于传感器的微型化和便携化,在未来一段时间内,二维光子晶体传感器将成为传感器技术领域的研究热点,进而在物联网和生物医学等领域会有广泛的应用,特别是在柔性可穿戴设备的传感和显示器材方面。

总体而言,用光子晶体水凝胶检测金属离子近年来得到了较快的发展,但距离此类材料走向应用还需要更深入的研究。因此,设计一种简单稳定、检测限更低、响应范围更广、灵敏度更高、兼具良好稳定性和可逆性以及结合多种响应体系的光子晶体水凝胶将是该领域未来的研究方向。

参考文献:

[1] Alkarkhi F M A, Ismail N, Easa A M. J Hazard Mater, 2008, 150(3):783~789.

- [2] Tariq S R, Shah M H, Shaheen N, Khaliq A, Manzoor S, Jaffar M J. *Environ Manag*, 2006, 79(1):20~29.
- [3] Demirak A, Yilmaz F, Tuna A L, Ozdemir N. *Chemosphere*, 2006, 63(9):1451~1458.
- [4] Naguib I A, Elyazeed N A, Elroby F A, El~Ghobashy M R. *Spectrochim Acta Part A*, 2019, 214:21~31.
- [5] de Oliveira L L G, Ferreira G O, Suquila F A C, de Almeida F G, Bertoldo L A, Segatelli M G, Ribeiro E S, Tarley C R T. *Food Chem*, 2019, 294:405~413.
- [6] Felix C S A, Silva D G, Andrade H M C, Riatto V B, Victor M M, Ferreira S L C. *Talanta*, 2018, 184, 87.
- [7] Lü H, Zhang Y, Sun Y, Duan Y. *Microchem*, 2019, 146:931~939.
- [8] Tehrani M W, Huang R, Guimarães D, Smieska L, Woll A, Parsons P J J. *Trace Elem Med Biol*, 2019, 55:143~153.
- [9] Zhang J, Zeng Y, Slatt R. *Fuel*, 2019, 254:115565.
- [10] Vishenkova D A, Korotkova E I J. *Anal Chem*, 2017, 72(4):349~353.
- [11] Al Owais A A, El~Hallag I S. *Chem Pap*, 2019, 73(9):2353~2362.
- [12] Abduljabbar T N, Sharp B L, Reid H J, Barzegar Befroei N, Peto T, Lengyel I. *Talanta*, 2019, 204:663~669.
- [13] Yablonovitch E. *Phys Rev Lett*, 1987, 58, (20):2059~2062.
- [14] John S. *Phys Rev Lett*, 1987, 58:2486~2489.
- [15] 洪炜. 响应性光子晶体水凝胶的构筑与应用. 上海:上海交通大学, 2014.
- [16] Weissman J M, Sunkara H B, Tse A S, Asher S A. *Science*, 1996, 274(5289):959~960.
- [17] Takeoka Y, Watanabe M. *Langmuir*, 2003, 19(22):9104~9106.
- [18] Holtz J H, Asher S A. *Nature*, 1997, 389(6653):829~832.
- [19] Lee K, Asher S A. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(39):9534~9537.
- [20] Lee Y J, Braun P V. *Adv Mater*, 2003, 15(78):563~566.
- [21] Puzzo D P, Arsenaault A C, Manners I, Ozin G A. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(5):943~947.
- [22] Sumioka K, Kayashima H, Tsutsui T. *Adv Mater*, 2010, 14(18):1284~1286.
- [23] Xu X, Friedman G, Humfeld K D, Majetich S A, Asher S A. *Adv Mater*, 2001, 13(22):1681~1684.
- [24] Ge J, Hu Y, Yin Y. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(39):7428~7431.
- [25] Arsenaault A C, Clark T J, von Freymann G, Cademartiri L, Sapienza R, Bertolotti J, Vekris E, Wong S, Kitaev V, Manners I. *Nat Mater*, 2006, 5(3):179~184.
- [26] Asher S A, Alexeev V L, Goponenko A V, Sharma A C, Lednev I K, Wilcox C S, Finegold D N. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(11):3322~3329.
- [27] Asher S A, Sharma A C, Goponenko A V, Ward M M. *Anal Chem*, 2003, 75(7):1676~1683.
- [28] Nakayama D, Takeoka Y, Watanabe M, Kataoka K. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42:4197~4200.
- [29] 王璇. 基于光子晶体编码微球的农药多残留检测技术构建与应用. 南京:东南大学, 2015.
- [30] Walker J P, Kimble K W, Asher S A. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 389:2115~2124.
- [31] Sounder B, Prashant P, Seo S S. *Soft Mater*, 2013, 11:40~44.
- [32] Liu F, Huang S, Xue F, Wang Y, Meng Z, Xue M. *Biosensors Bioelectron*, 2012, 32:273~277.
- [33] Hong W, Chen Y, Feng X, Yan Y, Hu X, Zhao B, Zhang F, Zhang D, Xu Z, Lai Y. *Chem Commun (Cambridge, U. K.)*, 2013, 49(74):8229~8231.
- [34] Men D, Liu D, Li Y. *Sci Bull*, 2016, 61(17):1358~1371.
- [35] Wang F, Meng Z, Xue F, Xue M, Lu W, Chen W, Wang Q, Wang Y. *Trends Environ Anal Chem*, 2014:3~4, 1~6.
- [36] Fenzl C, Hirsch T, Wolfbeis O S. *Angew Chem Int Ed*. 2014, 53(13):3318~3335.
- [37] Li M, Song Y. *Front Chem China*, 2010, 5(2):115~122.
- [38] Du X, Chiu S H, Ong D H, Vellaisamy R, Lam M H. *Sens Actuators B*, 2016, 223:318~323.
- [39] 侯觉, 李明珠, 宋延林. *中国科学:化学*, 2016, (10).
- [40] Weissman J M, Sunkara H B, Tse A S, Asher S A. *Science*, 1996, 274(5289):959~960.
- [41] Holtz J H, Asher S A. *Nature*, 1997, 389(6653):829~832.
- [42] Asher S A, Sharma A C, Goponenko A V, Ward M M. *Anal Chem*, 2003, 75(7):1676~1683.
- [43] Arunbabu D, Sannigrahi A, Jana T. *Soft Matter*, 2011, 7(6):2592.
- [44] Jiang H, Zhu Y, Chen C, Shen J, Bao H, Peng L, Yang X, Li C. *New J Chem*, 2012, 36(4):1051~1056.
- [45] Ellington A D, Szostak J W. *Nature*, 1990, 346(6287):818~22.
- [46] Binkley J, Allen P, Brown D M, Green L, Tuerk C, Gold L. *Nucleic Acids Res*, 1995, 23(16):3198~3205.
- [47] Ye B, Zhao Y, Cheng Y, Li T, Xie Z, Zhao X, Gu Z. *Nanoscale*, 2012, 4(19):998.

[48] Hong W, Li W, Hu X, Zhao B, Zhang F, Zhang D J. Mater Chem, 2011, 21(43):17193.

[49] 刘士荣,秦立彦,张晓栋,陈明清. 高等学校化学学报,2017,38(11):1993~1998.

[50] 张晓栋,秦立彦,陈明清,刘士荣. 物理化学学报,2016,32(12):2976~2982.

[51] Lin F Y, Yu L. Anal Methods, 2012, 4(9):2838~2845.

[52] Zhang M, Jin F, Zheng M, Duan X. RSC Adv, 2014, 4(39):20567.

[53] Qin J, Dong B, Li X, Han J, Gao R, Su G, Cao L, Wang W. J Mater Chem C, 2017, 5(33):8482~8488.

[54] Chen J I L, von Freymann G, Choi S Y, Kitaev V, Ozin G A. J Mater Chem, 2008, 18(4):369~373.

[55] John S, Quang T. Phys Rev A, 1994, 50(2):1764~1769.

[56] Li Z, Lin L, Zhang Z. Phys Rev Lett, 2000, 84(19):4341~4344.

[57] Bechger L, Lodahl P, Vos W L. J Phys Chem B, 2005 109(20):9980~9988.

[58] Ren F, Yu M B, Ye J D, Chen Q, Tan S T, Lo G Q, Kwong D L. Appl Phys Lett, 2008, 93(9):091901.

[59] Blum C, Mosk A P, Nikolaev I S, Subramaniam V, Vos W L. Small, 2010, 4(4):492~496.

[60] Li M, Liao Q, Liu Y, Li Z, Wang J, Jiang L, Song Y L. Appl Phys A, 2010, 98(1): 85~90.

[61] Zheng S,Zhang H,Ross E,Le T V,Wirth M J. Anal Chem,2007,79(10):3867~3872.

[62] Zhang Y,Gao L,Wen L,Heng L,Song Y. Phys Chem Chem Phys,2013,15(28):11943.

[63] Yuqi Z,Qiaorong L,Pu G,Ensheng Z,Kai W,Yao L,Haiming L,Xueyan H,ji~Jiang W. J Mater Chem C,2018,6:7326~7332.

[64] Jianying W, Xiaofei M, Lai W, Guangchao D, Xiang Zh, Yuhua Zh, Tao M, Jinhua L, Xianbao W. Mater Express, 2017, 7(5): 351~360.

Development of Photonic Crystal Hydrogel for Detecting Metal Ions

LIU Chen-hui, LIU Gen-qi* , QIN Xia-tong, LI Huan-huan, CAO Yun-lei,
LIU Jian-xun, ZHI Xue-ze

(*Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China*)

Abstract:Under certain external stimuli, the photonic crystal hydrogel will change the volume of the hydrogel, which will cause the photonic band gap with responding. The use of photonic crystal hydrogels to detect metal ions has become a hotspot in the field of sensing and detection, and provides a possibility for real-time detection of metal ions. In this paper, the detection of metal ions in photonic crystal hydrogels is reviewed and proposed.

Key words:Photonic crystal; Metal ions; Determination; Sensor; Hydrogel