

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2019.S0.030

基于量子点荧光探针的重金属离子 Hg^{2+} 检测方法

漆明星^{1,2} 杨普^{1,2} 邹铃^{1,2} 孙明^{1,2}

(1. 中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083; 2. 北京农业物联网工程技术研究中心, 北京 100083)

摘要: 以重金属离子 Hg^{2+} 为研究对象, 使用经过 L-半胱氨酸修饰的 CdTe 量子点溶液对 Hg^{2+} 进行检测, Hg^{2+} 与表面采用修饰剂的量子点结合使得量子点发生荧光猝灭现象, Hg^{2+} 浓度与荧光猝灭的变化强度呈一定的线性关系, 利用这种线性关系实现量子点对溶液中 Hg^{2+} 含量的定量检测, 检测波段为 400 ~ 800 nm。在优化条件下测得方法检出限为 6.11×10^{-9} mol/L ($S/N = 3, n = 11$), 线性范围为 $9 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-6}$ mol/L, 相对标准偏差 (RSD) 为 2.86%。在实验环境下, 对特征波段进行变量标准化 (SNV) 预处理, 再进行偏最小二乘 (PLS) 建模分析, 得到较好的自预测能力和实际预测能力, 其中校正集的决定系数为 0.878 4, RMSEC 为 11.631 3 $\mu\text{mol/L}$, 验证集的决定系数为 0.728 7, RMSEP 为 18.717 4 $\mu\text{mol/L}$ 。结果表明, 实验建模效果良好, 操作简单、方便, 实验快速、可靠、无污染, 表明利用量子点荧光探针检测 Hg^{2+} 方法可行。

关键词: 汞离子检测; 量子点; 荧光探针; 光谱分析

中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2019)S0-0195-05

Detection Method of Heavy Metal Ions Hg^{2+} Based on Quantum Dots Fluorescence Probe

QI Mingxing^{1,2} YANG Pu^{1,2} ZOU Ling^{1,2} SUN Ming^{1,2}

(1. College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

(2. Beijing Engineering and Technology Research Center for Internet of Things in Agriculture, Beijing 100083, China)

Abstract: The subject of this experiment was Hg^{2+} , Hg^{2+} was detected by L-cysteine-modified CdTe quantum dot solution, and Hg^{2+} was combined with the surface-modified quantum dots to cause fluorescence quenching of quantum dots, Hg^{2+} concentration and fluorescence. The intensity of annihilation had a linear relationship. This linear relationship was used to quantitatively detect the Hg^{2+} content in the solution by quantum dots. The detection band was 400 ~ 800 nm. The detection limit of the method under optimized conditions was 6.11×10^{-9} mol/L ($S/N = 3, n = 11$), and the linear range was $9 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-6}$ mol/L. The deviation (RSD) was 2.86%. In a certain experimental environment, the variable normalization (SNV) pre-processing of the characteristic band and the partial least squares (PLS) modeling analysis can obtain better self-prediction ability and actual prediction ability, and the determination coefficient of the correction set reached 0.878 4. The standard deviation was 11.631 3 $\mu\text{mol/L}$, the determination coefficient of the validation set was 0.728 7, and the standard deviation was 18.717 4 $\mu\text{mol/L}$. The results showed that the modeling effect was good, the operation was simple and convenient, the experiment was fast, reliable and non-polluting, which indicated that the method of detecting Hg^{2+} by quantum dot fluorescent probe was feasible.

Key words: Hg^{2+} detection; quantum dot; fluorescent probe; spectral analysis

0 引言

重金属污染是指由重金属或其化合物造成的环

境污染^[1]。对水质产生污染的重金属主要有汞、镉、铬、铅和钒等。其中汞的毒性最大, 经过食物链可在人体的某些器官中富集^[2], 如果超过人体所能

收稿日期: 2019-04-21 修回日期: 2019-05-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0800907)

作者简介: 漆明星(1993—), 男, 硕士生, 主要从事水质检测研究, E-mail: cauqmx@126.com

通信作者: 孙明(1963—), 男, 副教授, 博士生导师, 主要从事水产养殖质量安全检测技术研究, E-mail: sunming@cau.edu.cn

耐受的限度,会造成急性中毒、亚急性中毒、慢性中毒等,对人体造成极大危害。因此我国饮用水、农田灌溉均要求汞的质量浓度不超过 0.001 mg/L,渔业用水要求不超过 0.005 mg/L^[3-4]。

传统的重金属检测方法主要有光谱法和电化学分析法。光谱法主要包括高效液相色谱法^[5]、酶抑制法^[6]、原子吸收光谱法^[7]、电感耦合等离子体质谱法^[8]、原子发射光谱法^[9]和紫外-可见分光光度法^[10]等。传统光谱分析方法具有采样方式灵活、速度快、无损等优点,但也存在仪器价格昂贵、无法连续实时监测、运行费用高和不方便携带等缺陷。一般而言,重金属的仪器检测只能在具有国家认可资质的专业实验室才能完成。由于受到距离、样品采集和保存困难等各种条件的限制,一些地区难以对水样中重金属开展及时有效的实验室分析^[11-12]。

量子点是一种三维尺寸限制在纳米尺度的半导体纳米晶^[13],由于其小尺寸(100 nm)而显示出独特的性质,如当其粒径小于激子玻尔半径时通常会发生量子尺寸效应^[14]。同时,量子点还具有表面与界面效应、宏观量子隧道效应及特殊的光学、光化学、电学及非线性光学性质,因而受到国内外各领域学者的密切关注。目前报道的主要是由 II-VI 族(如 CdS、CdSe、CdTe)^[15]和 III-V 族(如 GaAs、InGaAs、InP)^[16]元素组成的核/壳结构(如 CdS/HgS/CdS)纳米颗粒,其中 CdS、CdSe、CdTe 等量子点是当前该领域研究的热点。量子点主要通过荧光强度变化进行高灵敏度的重金属离子检测^[17]。

Hg²⁺与量子点作用使得量子点荧光猝灭,常使用 CdTe 和 CdSe 等量子点检测 Hg²⁺的含量。有关报道中 CdTe 量子点量子产率不高,从而限制了其广泛应用,但随着研究的深入,水热法和微波辐射法^[18]可以大大提高反应速率,提高量子点的产率。最初采用的修饰剂是小分子巯基类化合物, SUSHI 等^[19]将巯基乙酸修饰的 CdTe 量子点用于 Hg²⁺的检测,认为荧光猝灭是发生了从巯基(-SR)到 Hg²⁺的电子转移, Hg²⁺可以与量子点表面的羧基结合,导致量子点导带中的激发电子和价带中的空穴发生非辐射再结合,而使量子点荧光猝灭。

CAI 等^[20]以 L-半胱氨酸为修饰剂合成了水溶性的 CdSe 量子点,作为测定 Hg²⁺的荧光探针,研究发现, Hg²⁺对 CdSe 量子点的猝灭程度与溶液的 pH 值有极大的相关性,当最优 pH 值为 7.4 时,对 Hg²⁺检测具有很高的灵敏度,检测限为 2.4 nmol/L,可用于水溶液中痕量汞的测定。LI 等^[21]以硫杯芳烃为修饰剂合成 CdSe 和 ZnS 核壳型量子点,用于乙腈中测定 Hg²⁺,检出限为 1.5 × 10⁻⁸ mol/L。该方法为

Hg²⁺的鉴别和测定提供了一种新颖、高灵敏度的选择方法。

本研究以建立水体中重金属 Hg²⁺的高灵敏度快速检测方法为目的,在深入了解国内外现有重金属检测方法和量子点探针应用的基础上,探讨以化学计量学、荧光光谱分析技术为理论基础,结合量子点荧光检测分析的重金属快速检测方法,包括选择经济环保、反应灵敏的量子点荧光检测应用于水体中 Hg²⁺的化学检测,采集量子点溶液与重金属 Hg²⁺离子荧光反应后的荧光波段光谱,从而建立水体中重金属 Hg²⁺的预测模型。

1 材料和方法

1.1 实验仪器

利用 SYNERGY4 型多功能酶标仪对目标溶液进行荧光光谱数据的采集。该仪器波长范围 230 ~ 1000 nm,精确选择波长 1 nm,光分辨度为 0.000 1 (吸光度),在室温下即可测定。该仪器可以在高性能滤光片系统和灵活的四光栅系统中任意切换,利用四光栅系统可极大地提高检测的灵活性和检测光谱的广泛性,从微量的 UV 样品检测到近红外样品检测均能覆盖。

本次实验选择荧光强度检测模式(FI),在常温(27℃)条件下采集数据,通过 GENE 5 软件采集样品荧光强度,利用 Matlab 2011b(美国)软件对数据进行处理。图像采集在暗箱环境下进行,以避免受到外界光线的影响。

1.2 实验材料

实验材料为重金属离子汞 Hg²⁺,还包括 L-半胱氨酸修饰的 CdTe 量子点溶液(北京北达聚邦科技有限公司)、HgCl₂溶液、pH 值为 7.3 磷酸盐(PBS)缓冲溶液、去离子水,以及实验用电子天平、恒温振荡器(SHZ-82 型)、烧杯、量筒、定容瓶、药匙、定容枪、酶标板、pH 计等。

1.3 实验步骤

实验步骤如下:

(1)用化学方法配制 1 × 10⁻⁹ ~ 9 × 10⁻³ mol/L 共 25 个梯度的 Hg²⁺溶液。

(2)将 5 μmol/L 的 L-半胱氨酸修饰的 CdTe 量子点稀释 100 倍作为荧光探针。

(3)配制 pH 值为 7.3 磷酸盐缓冲溶液。

(4)取 100 μL 半胱氨酸修饰的 CdTe 量子点溶液,100 μL 磷酸盐缓冲溶液,最后加入 Hg²⁺溶液,体积比为 1:1:1,充分振荡后静置 25 min。

(5)用 SYNERGY4 型多功能酶标仪采集量子点溶液反应后在 400 ~ 800 nm 范围内的光谱数据(图 1)。

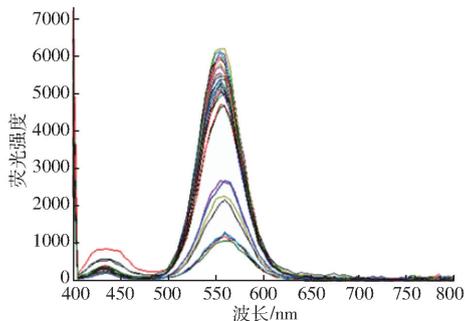


图1 样品荧光光谱原始数据

Fig. 1 Original fluorescence spectra

2 结果与分析

2.1 实验条件优化

影响 Hg^{2+} 检测的实验因素有体系 pH 值、反应时间、缓冲液量、CdTe 量子点浓度及其他金属离子等因素。通过优化以上因子得到最佳实验条件方案。

2.1.1 pH 值的影响

量子点的发光对反应溶液体系的 pH 值非常敏感。分别配制 pH 值为 5.8、6.7、7.0、7.3、7.5、8.0、8.5 的 PBS 缓冲液,将量子点 1 mL 和不同 pH 值缓冲液定容至 5 mL,混合均匀,然后静置 20 min,测定混合溶液荧光强度 (F)。同等条件下,取 1 mL 量子点和去离子水定容至 5 mL 容量瓶,使其混合均匀,20 min 后测溶液体系荧光强度 (F_0) 并计算 $F - F_0$ 。如图 2 所示,量子点荧光强度随着体系 pH 值增大而增大,当 pH 值为 7.3 时,体系的荧光强度达到最大。即 pH 值为 7.3 时,荧光现象最明显,故在检测汞离子实验中选择 pH 值为 7.3 的缓冲溶液体系。

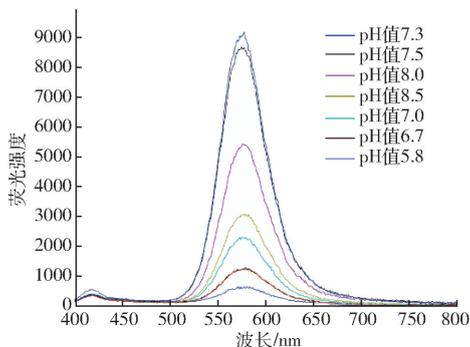


图2 pH 值对量子点溶液荧光强度的影响

Fig. 2 Influence of pH value on fluorescence intensity of quantum dot solution

2.1.2 反应时间的影响

室温条件下,需要确定整个实验过程的反应时间,对反应时间不同的 6 个实验样品测量其荧光强度。选择一定浓度的量子点并分为相同的 6 个样品,然后分别加入体积和浓度都相等的汞离子溶液

和相同 pH 值的磷酸盐缓冲液,混合均匀,常温下反应。然后根据反应时间测量样品的荧光强度,结果如图 3 所示,随反应时间的增加,荧光强度逐渐降低,25 min 后,曲线趋于平衡,因此在整个实验过程选择 25 min 作为最优反应时间。

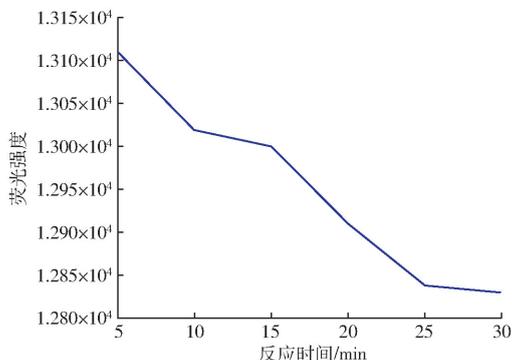


图3 反应时间对量子点溶液荧光强度的影响

Fig. 3 Influence of action time on fluorescence intensity of quantum dot solution

2.1.3 量子点浓度的影响

量子点溶液的浓度会对实验产生影响。量子点浓度过大,汞离子不能完全捕获,量子点浓度过低不能与汞离子溶液充分反应,所以找到一个最合适的量子点溶液浓度才能保证实验的准确度。实验过程中将购买的量子点溶液分成 4 个样品,分别稀释 0、10、50、100 倍,结果如图 4 所示,当量子点没有稀释时其荧光强度超出量程,无法测得,当稀释为 100 倍时荧光强度在量程范围内,便于查看荧光光谱数据,当量子点稀释 100 倍时,即 $5 \times 10^{-2} \mu\text{mol/L}$ 为最佳浓度量子点。

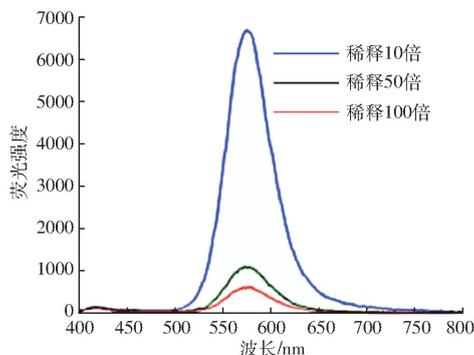


图4 不同浓度量子点的荧光曲线

Fig. 4 Fluorescence curves of quantum dots at different concentrations

2.1.4 缓冲液量的影响

本实验考察了缓冲液量对实验的影响。采用 3 组实验样品,第 1 组为 1 mL 的量子点溶液混合 1 mL 的缓冲液溶液再加入 1 mL 的汞离子溶液,第 2 组为 1 mL 的量子点溶液混合 2 mL 的缓冲液溶液再加入 1 mL 的汞离子溶液,第 3 组为 1 mL 的量子点溶液

混合 3 mL 的缓冲液再加入 1 mL 的汞离子溶液。混合均匀,室温静置 25 min,分别测 3 组溶液的荧光强度。结果表明,当量子点溶液、缓冲液溶液和汞离子溶液为 1:1:1 时,体系荧光强度最好。故本次实验 3 种试剂加入比例为 1:1:1。

2.1.5 其他金属离子干扰

为探究其他金属离子是否对实验造成干扰,考察了其他金属离子对本实验测定结果的影响。分别选取 13 种金属离子进行实验,13 组相同量子点溶液分别混合缓冲液,再加入等体积 13 种重金属离子,室温静置 25 min,测得混合溶液荧光强度,与同时也做了对比实验。实验结果如图 5 所示,由图可知, Hg^{2+} 对量子点溶液会产生强烈的猝灭作用,铬离子和钾离子会有轻微的猝灭作用,其他离子对量子点的荧光强度干扰较小,表明 L-半胱氨酸修饰的 CdTe 量子点溶液对汞离子的特异性强,说明该方法适用于检测水体中汞离子。

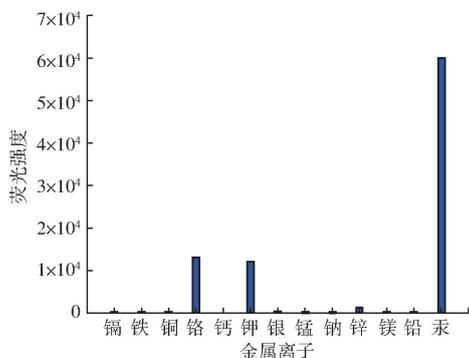


图 5 其他离子对汞离子检测的干扰作用

Fig. 5 Interference of other ions on mercury ion detection

2.2 一元线性回归模型

控制实验的最优条件,测得回归方程为 $y = 0.9179x + 3.488$, 决定系数 $R^2 = 0.8789$, 线性范围为 $9 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-6}$ mol/L, 方法检测限为 6.11×10^{-9} mol/L ($S/N=3, n=11$), 相对标准偏差 (RSD) 为 2.86%。

2.3 多元线性回归模型

利用荧光强度的变化预测重金属浓度需要选择最佳波段的荧光强度,即筛选特征波长。本文选择相关系数法选取特征波段。图 6 为重金属离子浓度与荧光强度在 400 ~ 800 nm 波段之间的相关系数。

由图 6 可知,根据最大相关系数原理,最佳特征区域在 495 ~ 625 nm 波段处,其相关系数都接近 0.9,其中在 565 nm 处达到最大。多元线性回归模型 (MLR) 是通过几个自变量来预测因变量的一种方法。通过关键点处的荧光强度与重金属离子浓度的模型建立,得到相应的回归方程,用来预测未知样品中重金属汞离子的含量。本文选取波长分

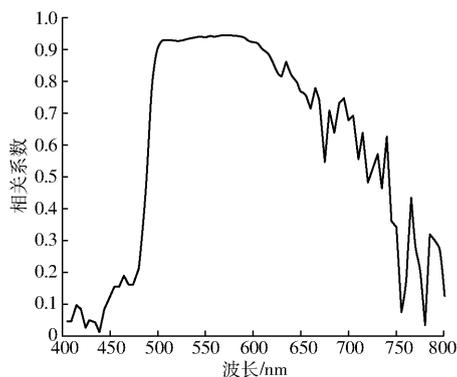


图 6 汞离子浓度与荧光光谱相关系数

Fig. 6 Correlation coefficient of mercury ion concentration and fluorescence spectrum

别为 515、540、565、585 nm 进行多元回归分析。校正集模型的决定系数为 0.8679, RMSEC 为 10.7465 $\mu\text{mol/L}$, 验证集模型的决定系数为 0.7465, RMSEP 为 15.1321 $\mu\text{mol/L}$ 。

一元线性回归仅用一组数据回归可以得到相当显著的模型,而波长 515、540、565、585 nm 对 MLR 模型贡献不显著。利用多组数据同时回归时,由于多重共线性的影响,第 2 组 (540 nm) 数据所包含的信息已经在很大程度上涵盖了其他组的信息,使得其他数据的显著性大大降低。

2.4 主成分回归模型

主成分分析 (PCA) 是对相互关联的一组数据,通过正交变换使其变为一组相互无关联的变量的方法。在主成分分析过程中,首先对自变量光谱矩阵进行分解,然后选取达到要求的主成分来进行多元回归建模分析。根据实际需求,选取的主成分要能够代表绝大部分原始光谱信息。当主成分个数为 1、2、3 时,主成分方程贡献率分别为 83.88%、94.22% 和 97.77%。

对提取的前 3 个主成分进行回归分析,结果表明,校正集模型决定系数为 0.7956, RMSEC 为 10.840 $\mu\text{mol/L}$, 验证集决定系数为 0.6837, RMSEP 为 20.10 $\mu\text{mol/L}$ 。

2.5 PLS 回归模型

采用不同的预处理方法和偏最小二乘回归模型,比较相关参数指标,以得出一个较好的预测模型。所用的预处理方法有无处理、SG 平滑、多元散射校正 (MSC)、SNV、一阶微分、二阶微分,并利用交叉验证法求出 PLS 主因子数,综上结果如表 1 所示。

由表 1 可知,在对特征波段进行预处理建模过程中,不同的预处理方法对 PLS 模型的建立和预测影响较大,通过比较可得特征波段未经过任何预处理进行建模分析效果最差,校正集和验证集的决定系数低,同时 RMSE 较大。其中光谱数据经过 MSC

表 1 偏最小二乘回归模型建模参数

Tab.1 Partial least squares regression model modeling parameters

预处理方法	PLS 主因子数	校正集		验证集	
		R^2	RMSEC/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	R^2	RMSEP/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
原始数据	3	0.704 5	20.414 8	0.663 1	52.697 0
SG 平滑	3	0.800 0	10.023 1	0.716 2	16.131 6
MSC	2	0.900 4	7.021 0	0.691 0	75.670 0
SNV	2	0.878 4	11.631 3	0.728 7	18.717 4
一阶微分	3	0.937 9	18.566 7	0.622 5	36.658 8
二阶微分	4	0.960 9	13.938 2	0.691 0	23.189 7

预处理后,校正集和验证集的决定系数相对较大,同时校正集 RMSE 最小,所以对经过 MSC 预处理之后的特征波段的数据再进行 PLS 建模分析效果较好,但在实际预测中 RMSEP 达 75.67 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。因此在检测汞离子实验中,在特征波段建模时选择 SNV 预处理方法和 PLS 建模,其中校正集的决定系数达 0.878 4, RMSEC 为 11.631 3 $\mu\text{mol}/\text{L}$,验证集的决定系数为 0.728 7, RMSEP 为 18.717 4 $\mu\text{mol}/\text{L}$,两个标准差接近,说明该模型预测性能较好。

2.6 方法验证

为了进一步说明该方法检测的可靠性,对标定物质中的 Hg^+ 进行了定量分析,结果如表 2 所示。其中 RSD 反映了检测的稳定性。由表 2 可知,检测相对误差范围在 1.33% ~ 3% 之间, RSD 在 0.65% ~

2.41% 之间,回收率在 97% ~ 101.33% 之间,表明该方法具有较高的检测准确度和稳定性。

表 2 Hg^+ 定量分析Tab.2 Hg^+ quantitative analysis

样品	标定值/ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	相对 误差/%	RSD/ %	回收率/ %
样品 1	10 \pm 0.3	9.8 \pm 0.2	2.00	1.32	98.00
样品 2	15 \pm 1.4	15.2 \pm 1.1	1.33	2.41	101.33
样品 3	20 \pm 1.7	19.4 \pm 1.7	3.00	0.65	97.00

3 结论

(1) 通过对量子点理化性质的研究,以及相关条件的优化,得到了最佳实验方案,即在室温环境下,选择 0.05 $\mu\text{mol}/\text{L}$ CdTe 量子点溶液和 pH 值为 7.3 的 PBS 缓冲溶液混合后再加入 Hg^{2+} 离子,各加入 10 μL 溶液,加入的体积比为 1:1:1,反应时间为 25 min。

(2) 在优化条件下测得方法检测限为 6.11×10^{-9} mol/L ($S/N=3, n=11$),线性范围为 $9 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-6}$ mol/L, RSD 为 2.86%。对特征波段进行了主成分回归分析及针对不同预处理方法进行了 PLS 建模。结果表明,对特征波段进行 SNV 预处理,再进行 PLS 建模,得到较好的自预测能力和实际预测能力,其中校正集的决定系数为 0.878 4, RMSEC 为 11.631 3 $\mu\text{mol}/\text{L}$,验证集的决定系数为 0.728 7, RMSEP 为 18.717 4 $\mu\text{mol}/\text{L}$,为最佳预测模型。

参 考 文 献

- [1] 魏玲玲. 我国蔬菜重金属污染现状与治理措施研究[J]. 农业灾害研究, 2012, 2(6): 38-41.
WEI Lingling. Study on vegetable heavy metal pollution and control in china[J]. Journal of Agricultural Catastrophology, 2012, 2(6): 38-41. (in Chinese)
- [2] 李春英, 邱炳源. 甲基汞的毒性作用[J]. 中华预防医学杂志, 2001, 35(6): 420-421.
LI Chunying, QIU Bingyuan. Toxicity of methylmercury[J]. Chinese Journal of Preventive Medicine, 2001, 35(6): 420-421. (in Chinese)
- [3] 李战, 李坤. 重金属污染的危害与修复[J]. 现代农业科技, 2010(16): 268-270.
LI Zhan, LI Kun. Harm of the heavy metals pollution and its remediation[J]. Modern Agricultural Technology, 2010(16): 268-270. (in Chinese)
- [4] 王海东, 方凤满, 谢宏芳. 中国水体重金属污染研究现状与展望[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(1): 14-18.
WANG Haidong, FANG Fengman, XIE Hongfang. Current status and prospects of research on heavy metal pollution in China [J]. Guangdong Journal of Trace Element Science, 2010, 17(1): 14-18. (in Chinese)
- [5] CHRIS F H. The speciation of mercury and organomercury compounds by using high-performance liquid chromatography[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2000, 19(2-3): 167-179.
- [6] SHANTI S S, HENK S, RIET V. In vitro alleviation of heavy metal-induced enzyme inhibition by proline[J]. Phytochemistry, 1998, 49(6): 1531-1535.
- [7] 杨晓婧, 李美丽, 白建华. 火焰原子吸收光谱法测定废水中的重金属离子[J]. 光谱实验室, 2010, 27(1): 247-248.
YANG Xiaojing, LI Meili, BAI Jianhua. Determination of heavy metal ions in wastewater by the flame atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010, 27(1): 247-248. (in Chinese)
- [8] 张莹, 顾锡龙, 谭颖. ICP-MS 和 AFS 测定环境水样中的铅含量的比较[J]. 光谱实验室, 2009, 26(4): 1000-1002.
ZHANG Ying, GU Xilong, TAN Ying. Determination of Pb in natural water by ICP-MS and AFS[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2009, 26(4): 1000-1002. (in Chinese)

- CHEN Yuqing, YANG Wei, LI Minzan, et al. Measurement system of winter wheat LAI based on Android mobile platform[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(Supp.): 123-128. (in Chinese)
- [20] 朱国艺, 周玉珍. HTML5 中地理位置定位技术的应用与探究[J]. 电子技术与软件工程, 2017(3): 26-27.
- [21] 刘威. 基于 HTML5 的旅游移动导览系统的研究与实现[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
LIU Wei. Research and implementation of mobile navigation system based on HTML5 [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013. (in Chinese)
- [22] 陈达. 基于 HTML5 的跨平台技术在公交服务系统中的应用研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2015.
CHEN Da. Research about cross-platform technology in real-time public transit application based on HTML5 [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2015. (in Chinese)
- [23] 鲁立, 刘桢. 基于 HTML5 地理定位技术的移动终端导航设计[J]. 电子设计工程, 2012, 20(22): 120-122.
LU Li, LIU Zhen. Design of the mobile terminal navigation based on HTML5 geolocation technology[J]. Electronic Design Engineering, 2012, 20(22): 120-122. (in Chinese)
- [24] 周阳, 周美娇, 黄波, 等. 基于 C# 的串口通信系统的研究与设计[J]. 电子测量技术, 2015, 38(7): 135-140.
ZHOU Yang, ZHOU Meijiao, HUANG Bo, et al. The research and design of serial communication system based on C#[J]. Electronic Measurement Technology, 2015, 38(7): 135-140. (in Chinese)
- [25] 王欣, 黎峰. 新型的面向对象的编程语言-C#[J]. 计算机工程与设计, 2004, 25(6): 929-931.
WANG Xin, LI Feng. New type of object oriented programming language - C#[J]. Computer Engineering and Design, 2004, 25(6): 929-931. (in Chinese)
- [26] 张越男. 试析 C# 编程语言的特点及功能[J]. 软件, 2013, 34(3): 145-146.
ZHANG Yuenan. Analysis of the C# programming language features and functions[J]. Software, 2013, 34(3): 145-146. (in Chinese)
- [27] 刘秋香, 张永胜. Visual C# 下利用 ADO.NET 访问 SQL Server 技术[J]. 计算机系统应用, 2004(11): 66-69.
- [28] 李晓鹿. 基于 C# 的上位机监控组态软件的设计与开发[D]. 济南: 济南大学, 2010.
LI Xiaolu. Design of host computer monitoring configuration software based on C# [D]. Ji'nan: University of Jinan, 2010. (in Chinese)

(上接第 199 页)

- [9] 姚琳, 王志伟. ICP-AES 同时测定水中的痕量钼、钴、硼、锑、钒和钛[J]. 光谱实验室, 2009, 26(3): 605-608.
YAO Lin, WANG Zhiwei. Determination of trace Mo, Co, B, Sb, V and Ti in water by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2009, 26(3): 605-608. (in Chinese)
- [10] 徐茂军. 双硫脲水相直接光度法测定食品中铅[J]. 中华预防医学杂志, 2002, 36(1): 52-55.
XU Maojun. Determination of lead in food by direct spectrophotometry with dithizone aqueous phase[J]. Chinese Journal of Preventive Medicine, 2002, 36(1): 52-55. (in Chinese)
- [11] 王凯, 闵红, 刘曙, 等. 全反射 X 射线荧光光谱法测定水中痕量砷[J]. 检验检疫学刊, 2013, 23(2): 20-22, 11.
WANG Kai, MIN Hong, LIU Shu, et al. Determination of trace arsenic in water by total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2013, 23(2): 20-22, 11. (in Chinese)
- [12] 苏帅鹏, 徐斐, 曹慧, 等. 重金属快速检测方法的研究进展[J]. 应用化学, 2013, 42(2): 355-359.
SU Shuaipeng, XU Fei, CAO Hui, et al. Perspective in the rapid methods for the detection of heavy metals[J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(2): 355-359. (in Chinese)
- [13] LI Chuanguang, LU Zhenda, ZHANG Qiao, et al. Confined growth of CdSe quantum dots in colloidal mesoporous silica for multifunctional nanostructures[J]. Science China Materials, 2015, 58(6): 481-489.
- [14] SHYUAN L K, HENG LY, AHMAD M, et al. Abstract: evaluation of pesticide and heavy metal toxicity using immobilized enzyme alkaline phosphatase with an electrochemical biosensor [J]. Asian Journal Biochemistry, 2008, 3(6): 359-365.
- [15] OUENDADJI S, GHEMID S, MERADJI H, et al. Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds[J]. Computational Materials Science, 2011, 50(4): 1460-1466.
- [16] LEE J H, CHOY D, LEEI G, et al. Characterization of defects in III-V semiconductor materials (InP, GaAs and InGaAs/InP on Si) in nano-sized patterns by transmission electron microscopy[J]. Microsc. Microanal., 2016, 22(3): 1540-1541.
- [17] 贺建同, 傅政. 基于高荧光碳量子点的汞离子荧光探针构建[J]. 实验与检验医学, 2018, 36(3): 300-304.
HE Jiantong, FU Zheng. Construction the mercury ion fluorescent probe based on highly luminescent carbon quantum dots[J]. Experimental and Laboratory Medicine, 2018, 36(3): 300-304. (in Chinese)
- [18] GHICA M E, BRETT C M A. Glucose oxidase inhibition in poly(neutral red) mediated enzyme biosensors for heavy metal determination[J]. Microchim Acta, 2008, 163(3-4): 185-193.
- [19] SUSHA A S, JAVIER A M, PARAK W J, et al. Luminescent CdTe nanocrystals as ion probes and pH sensors in aqueous solutions[J]. Colloids and Surfaces A, 2006, 281(1-3): 40-43.
- [20] CAI Z X, YANG H, ZHANG Y. Preparation, characterization and evaluation of water-soluble l-cysteine-capped-CdS nanoparticles as fluorescence probe for detection of Hg(II) in aqueous solution[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 559(2): 234-239.
- [21] LI H B, ZHANG Y, WANG X Q. Calixarene capped quantum dots as luminescent probes for Hg²⁺ ions[J]. Mater. Lett., 2007, 61(7): 1474-1477.