一、铅离子危害

铅，一种化学重金属元素，分子量为2 ，是柔软性好和延展性高的弱金属，颜色为青白色，表面与空气中的氧接触很快会被一层暗灰色的氧化物覆盖。由于铅具有良好的柔软性和延展性，在工业中有许多用途，例如油漆制造、铅蓄电池、铅合金、建筑材料、陶瓷、枪弹和炮弹等领域。

。。。发现铅的危害

铅在环境中主要以铅离子以及化合物的形式存在，是毒性最大的环境污染物之一，不可降解，对生态系统和人类健康造成威胁。

1 Li T, Wang E, Dong S. Lead(II)-Induced Allosteric G-Quadruplex DNAzyme as a Colorimetric and Chemiluminescence Sensor for Highly Sensitive and Selective Pb2+ Detection[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(4):1515-1520.

2 Liu Y, Zhou Q, Yuan Y, et al. Hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from sodium citrate and polyacrylamide and their highly selective detection of lead and pyrophosphate[J]. Carbon, 2017, 115:550-560.

在环境中受污染的天然水，及含铅汽油，煤燃烧，铅基涂料等的使用都可能使铅暴露，从而危害人类健康。

它可通过皮肤吸收、消化道或食物链在体内蓄积，铅可积聚在软组织中，特别是肝脏，肾脏和大脑中。

对人体的神经系统、消化系统、免疫系统、生殖系统和肝肾功能等造成伤害，如记忆衰退、贫血、心血管功能障碍和精神发育迟滞等。

1.

2．Chen B, Wang Z, Hu D, et al. Scanometric nanomolar lead (II) detection using DNA-functionalized gold nanoparticles and silver stain enhancement[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2014, 200(3):310-316.

3.Zapata F, Caballero A, Espinosa A, et al. Triple Channel Sensing of Pb(II) Ions by a Simple Multiresponsive Ferrocene Receptor Having a 1-Deazapurine Backbone[J]. Organic Letters, 2008, 10(1):41-4.

4.Rong-Na Ma, Lan-Lan Wang, Min Zhang, et al. A novel one-step triggered “signal-on/off” electrochemical sensing platform for lead based on the dual-signal ratiometric output and electrode-bound DNAzyme assembly[J]. Sensors\s&\sactuators B:chemical, 2018, 257:678-684.

其中，铅离子对中枢神经系统的影响最大。【在脑发育早期，铅可以抑制神经元的增殖和分化以及导致胶质细胞的提前分化，使神经元与胶质细胞之间的相互作用不能正常进行。

厉有名, 姜玲玲. 铅中毒病理生理机制的若干研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2001, 8(9):8-11.】

铅可以与蛋白质上的巯基强烈结合，导致酶或结构蛋白的变性。【例如铅可以影响血红蛋白的合成，在血红蛋白的代谢过程中，铅离子能与活动位点的锌离子发生置换，从而导致血红蛋白的合成减少和红细胞寿命缩短，造成铅离子中毒贫血。

高万珍. 244 δ—氨基乙酰丙酸脱水酶与铅中毒的关系[J]. 环境卫生学杂志, 1997(6):345-348.】

铅也具有与钙竞争的能力，可以抑制钙进入细胞。骨头和牙齿中可以储存铅，并且保留数十年之久。【LP】{骨髓中蓄积的铅离子会影响血液成分的成熟过程，并且抑制血红素的合成。Ajioka R S, Phillips J D, Kushner J P. Biosynthesis of heme in mammals.[J]. BBA - Molecular Cell Research, 2006, 1763(7):723-736. }

铅在体内的主要影响与神经，血液，心血管，免疫，骨骼，生殖和肾功能障碍有关【1040】

儿童对于铅离子的敏感度高于成人。特别是正处于生长发育阶段的儿童，中枢神经系统正处于发育阶段，许多器官尚不成熟，以及肠道的高吸收率和保留率使得其对铅的神经效应更敏感。即使铅离子的浓度很低，也可以抑制大脑的发育。

1 Hung Y L, Hsiung T M, Chen Y Y, et al. A label-free colorimetric detection of lead ions by controlling the ligand shells of gold nanoparticles.[J]. Talanta, 2010, 82(2):516-522.

2 Yabe J, Nakayama S M, Ikenaka Y, et al. Lead poisoning in children from townships in the vicinity of a lead-zinc mine in Kabwe, Zambia.[J]. Chemosphere, 2015, 119:941-947.

3 Wang W, Jin Y, Zhao Y, et al. Single-labeled hairpin probe for highly specific and sensitive detection of lead(II) based on the fluorescence quenching of deoxyguanosine and G-quartet[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2013, 41(4):137-142.

二、铅离子检测方法研究进展

传统检测铅离子的方法有石墨炉原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体-原子发射光谱法、气相色谱法和液相色谱法等。但这些方法常存在成本高、仪器设备昂贵、需要专业的操作人员、耗时长等不足而不能满足快速检测的需求。因此，寻求一种特异性高、稳定性好、成本低的检测方法一直是研究热点。

1.原子吸收光谱法

原子吸收光谱（AAS)，又 称原子分光光度法，是基于待测元素的基态原子蒸汽对其特征谱线的吸收，由特征谱线的特征性和谱线被减弱的程度对待测元素进行定性定量分析的一种仪器分析的方法。

在利用原子吸收光谱法测定样品时，根据原子化器的不同，检测方法可分为石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子吸收光谱法、氢化物发生原子吸收光谱法和冷蒸汽原子吸收光谱法等。（优缺点）

M. Soylak 等采用多壁碳纳米管固相萃取和火焰原子吸收光谱法测定环境和食品样品中的一些金属离子，其中Pb2+的检出限为8.9ng/mL，利用所提出的方法对大米样品进行检测，得到的加标回收率为97%-107%。 唐森福 等采用石墨炉原子吸收光谱法对茶多酚中的铅进行测定，回收率为103%，检出限为 0. 11mg /kg。 谷晓稳 等将石墨烯/二氧化钛复合材料作为铅离子吸附剂，利用石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中的铅和镉，其中铅离子的检测限为0.086μg/L，回收率为96.8%-104.7 % 。 Ivanova-Petropulos V 等利用电热原子吸收光谱法检测红酒中的铅和镉的含量，测得的铅离子的浓度范围为2-28.5μg/L。

1.Soylak M, Yilmaz E, Ghaedi M, et al. Solid phase extraction on multiwalled carbon nanotubes and flame atomic absorption spectrometry combination for determination of some metal ions in environmental and food samples[J]. Toxicological & Environmental Chemistry Reviews, 2011, 93(5):873-885.

2.唐森富. 石墨炉原子吸收光谱法测定茶多酚中铅[J]. 光谱实验室, 2007, 24(2):113-115.

3.谷晓稳, 吕学举, 贾琼,等. 石墨烯/二氧化钛复合材料富集-石墨炉原子吸收光谱法测定铅和镉[J]. 分析化学, 2013, 41(3):417-421.

4.Ivanova-Petropulos V, Jakabová S, Nedelkovski D, et al. Determination of Pb and Cd in Macedonian Wines by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (ETAAS)[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(8):1947-1952.

2.原子荧光光谱法

原子荧光光谱法是基态原子（一般蒸汽状态）吸收一定特征波长的光源照射后被激发至高能态，而后激发过程中以光辐射的形式发射出特征波长的荧光。每种金属元素都有特定的原子荧光光谱，根据其荧光强度，可以进行定量分析。

按照蒸气发生方式分，原子荧光光谱法可分为氢化物发生-原子荧光光谱法、原子蒸气发生-原子荧光光谱法和氯化物蒸气发生-原子荧光光谱法。

黄种迁. 原子荧光光谱法在测定食品中有毒金属元素的应用[J]. 台湾农业探索, 2013, 123(4):61-65.

其中氢化物发生-原子荧光光谱法方法简单，可同时进行多元素测定等优点，以广泛应用于铅离子的测定。

付晓陆, 汪钊, 叶海云. 氢化物发生原子荧光光谱法同时测定茶叶中的砷、铅和硒[J]. 食品工业科技, 2003, 24(4):80-81.

Karadjova I B 等采用连续流动氢化物原子荧光光谱法对葡萄酒中的铅离子进行测定，将葡萄酒用0.2mol/L的硝酸稀释，使用铁氰化钾提高氢化铅生成效率，结果显示铅离子的检测限为0.3μg/L，定量限为1μg/L。蒋倩 等采用原子荧光光谱法对大米和甘蓝中的铅离子进行测定，用10mL的混酸()消解样品，然后使用氢化物原子荧光光谱法对样品中的铅进行测定，检出限为0.07μg/L。李贵峰使用氢化物-原子荧光光谱法对水中的铅离子进行测定，使用硫酸铵和四硼酸钾使痕量铅成为氧化态，检出限为0.68μg/L，回收率为90-105%。

1.Karadjova I B, Lampugnani L, D’Ulivo A, et al. Determination of lead in wine by hydride generation atomic fluorescence spectrometry in the presence of hexacyanoferrate(III)[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2007, 388(4):801.

2. 蒋倩, 韩勇, 华建峰,等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定大米与圆白菜中痕量铅[J]. 光谱实验室, 2012, 29(2):000658-662.

3. 李贵峰. 氢化物发生—原子荧光法测定水中痕量铅[J]. 中国环境监测, 1997(3):78-80.

3.电感耦合等离子体质谱法-原子发射光谱法（ICP-AES）

电感耦合等离子体-原子发射光谱法是原子光谱分析中应用最为广泛的一种技术，既具有原子发射光谱法多元素同时测定的优点，又具备很宽的线性范围。已广泛用于地质矿物、金属材料、环境保护及生化样品等多个领域。

阮桂色. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 01(4):15-18.

Elfering H 等使用电感耦合等离子体-原子发射光谱法对土壤中和水中的有机铅进行测定，用四氢硼酸钠将样品转化为氢化物，通过对样品进行加标回收，测得回收率为71-107%，线性范围为0.1-100mg/L 。 Bispo M S 等使用电感耦合等离子体质谱法对海水中的铅离子进行测定，使用固相萘 - 茜素红从海水中提取铅，检出限为53μg/L，定量限为176μg/L，样品的加标回收率为95-97%。Wuilloud R G 等采用电感耦合等离子体质谱法与超声雾化结合的方法对葡萄酒样品中的铅进行测定，检出限为0.15μg/L，在铅离子浓度为25μg/L条件下重复十次测定的相对标准偏差为2.5%，样品的加标回收率为97.6-100％。

1. Elfering H, Andersson J T, Poll K G. Determination of organic lead in soils and waters by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Analyst, 1998, 123(4):669-674.

2. Bispo M S, Korn M D G A, Morte E S D B, et al. Determination of lead in seawater by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after separation and pre-concentration with cocrystallized naphthalene alizarin ☆[J]. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2002, 57(12):2175-2180.

3. Wuilloud R G, González A H, Marchevsky E J, et al. On-line complexation/preconcentration system for the determination of lead in wine by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization[J]. Journal of Aoac International, 2001, 84(5):1555.

4.高效液相色谱法（HPLC）

高效液相色谱法是在经典液相色谱法的基础上发展起来的一种色谱方法，分离原理是靠分离组份的分子与流动相分子争夺吸附表面活性中心的吸附能力差别而实现的。

刘先德. 高效液相色谱在食品质量检测中的应用[J]. 中国高新技术企业, 2015(18):50-52.

根据流动相与固定相的极性不同，可以分为正相色谱法和反相色谱法。

（加反相）

Saito S等采用高效液相色谱与荧光检测器测定饮用水中的Pb2+和Cd2+的浓度，使用芳香族聚氨基羧酸酯，1-（4-氨基苄基）乙二胺-N，N，N'，N'-四乙酸酯作为柱前衍生剂，结果显示的检出限为1.5×10-8 mol/L，线性范围为5×10-8-2×10-6 mol/L。 殷晓玲 等采用高效液相色谱法对卷烟烟气中的铅、镉、汞的含量进行测定，使用四 -(对甲氧基苯基 ) -卟啉作为柱前衍生剂，其中Pb2+的检出限为0.02 μg/L，线性范围为0.4-470μg/L，加标回收率为 95-102% 之间。Chang L F 等采用液相色谱-电感耦合等离子体质谱法（LC-ICP-MS）对鱼样中的铅和汞进行测定，使用反相色谱法以C18 柱作为固定相，结果显示铅离子的检出限为0.1-0.3 μg/L，加标回收率为93-99%。

1.Saito S, Danzaka N, Hoshi S. Direct fluorescence detection of Pb 2+, and Cd 2+, by high-performance liquid chromatography using 1-(4-aminobenzyl) ethylenediamine- N, N, N ′, N ′-tetraacetate as a pre-column derivatizing agent[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1104(1–2):140-144.

2. 殷晓玲, 王亚明, 彭丽娟,等. 固相萃取富集高效液相色谱法测定卷烟烟气中的铅、镉和汞[J]. 光谱实验室, 2013, 30(4):001670-1673.

3. Chang L F, Jiang S J, Sahayam A C. Speciation analysis of mercury and lead in fish samples using liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry.[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1176(1–2):143-148.

5.气相色谱法（GC）

气相色谱法是利用气体作流动相的色层分离分析方法。根据各组分从色谱柱中流出时间快慢因色谱柱中的固定相与样品中各组份分子作用力的不同而有所差异，从而将各组份分离出来的方法。

曹志斌 等采用气相色谱法对水中的铅离子进行测定，使用C18固相萃取柱富集水样中的四乙基铅，检出限为0.02 μg/Ｌ，回收率为 89-92.4 % 。 Feldman B J 等采用气相色谱-质谱法对水中的铅离子进行测定，在用同位素标记法， 将水样品加入同位素Pb206标准样品与四乙基硼酸钠进行乙基化反应，检出限为0.3ng/g，在0.5-100ng / g的浓度内具有良好的线性范围。 Salih B 等采用气相色谱-原子吸收光谱法测定污水样品中的铅含量， 使用双硫腙固定的）微珠对样品进行预浓缩，结果显示铅离子的检出限为0.28ng/mL 。

1.曹志斌, 王晋宇, 陆文娟,等. 固相萃取-气相色谱法测定水中四乙基铅含量[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(12):1421-1423.

2.Feldman B J, Mogadeddi H, Osterloh J D. Determination of Pb2+ in water by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry of tetraethyllead formed by reaction with sodium tetraethylborate[J]. Journal of Chromatography A, 1992, 594(s 1–2):275–282.

3. Salih B. Speciation of inorganic and organolead compounds by gas chromatography-atomic absorption spectrometry and the determination of lead species after pre-concentration onto diphenylthiocarbazone-anchored polymeric microbeads ☆[J]. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2000, 55(7):1117-1127.

6.电化学分析法

电化学分析法是根据溶液中物质的电化学性质及其变化规律，建立在以电位、电导、电流和电量等电学量与被测物质某些量之间的计量关系的基础之上，对组分进行定性和定量的仪器分析方法，也称电分析化学法。

在重金属检测方法方面，检测方法主要有阳极溶出伏安法、离子选择电极法、极谱分析法和电位溶出法。

阳极溶出伏安法

阳极溶出伏安法是指在一定的电位下，使待测金属离子部分地还原成金属并溶入微电极或析出于电极的表面，然后向电极施加反向电压，使微电极上的金属氧化而产生氧化电流，根据氧化过程的电流一电压曲线进行分析的电化学分析法。

Pan D 等采用电化学阳极溶出伏安法对水样中的铅离子进行测定，使用纳米材料-离子载体修饰玻碳电极，检出限为1.0 nmol/L，线性范围为5.0-8.0 nmol/L。

1.Pan D, Wang Y, Chen Z, et al. Nanomaterial/ionophore-based electrode for anodic stripping voltammetric determination of lead: an electrochemical sensing platform toward heavy metals[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(12):5088-94.

离子选择性电极

离子选择性电极是指带有敏感膜的、对某种离子或分子态物质具有选择性响应的指示电极，属于电位分析法。

阎秉峰. 离子选择性电极的工作原理[J]. 内蒙古科技与经济, 2005(3):106-109.

Ardakani M M 等分别制备了溶胶 - 凝胶和PVC膜铅离子选择性电极测定土壤中的铅离子，传感器在10-20s内可产生稳定的电位，检出限分别为3.0×10-6和5.0×10-6 mol /L其中溶胶 - 凝胶选择性电极的线性范围为5.0×10-6 -1.0×10-1 mol /L。

2. Ardakani M M, Kashani M K, Salavati-Niasari M, et al. Lead ion-selective electrode prepared by sol–gel and PVC membrane techniques[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2005, 107(1):438-445.

极谱分析法是通过测定电解过程中所得到的极化电极的电流-电位（或电位-时间）曲线来确定溶液中被测物质浓度的一类电化学分析方法。赵丹庆等使用电化学极谱分析法对酒和面粉中的痕量铅和镉进行测定，其中铅离子的检出限为1×10-7g/L，回收率为99.9-101.1%。

3. 赵丹庆, 孙占才. 极谱法连续测定痕量铅和镉[J]. 内蒙古民族大学学报(自然科学版), 2007, 22(1):36-37.

电位溶出法是在一定条件下使待测物质富集在电极上，再附加一个电流使待测物质发生氧化反应，通过记录溶出过程中的电位-时间特性来进行分析的方法。

王中荣, 魏福祥, 刘亚芹,等. 电分析化学法在重金属离子检测中的应用[J]. 河北工业科技, 2015, 32(1):55-63.

Tarley C R 等采用电位溶出法对湖泊好污水中的Zn（II），Cd（II）和Pb（II）进行测定，在多壁碳纳米管修饰的玻碳电极上预浓缩和还原金属离子，其中铅离子的检出限为6.6μg/L，定量限为22.1μg/L。

4. Tarley C R, Santos V S, Baêta B E, et al. Simultaneous determination of zinc, cadmium and lead in environmental water samples by potentiometric stripping analysis (PSA) using multiwalled carbon nanotube electrode.[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1–3):256-262.

三、电化学核酸适配体传感器对铅离子的检测

生物传感器是指利用物理化学传感器与生物活性物质（酶、蛋白质、多肽、微生物等）的结合对目标物进行分析的一种器件，是由识别元件和信号转导元件组成的。其中生物活性物质为感知元件，通过物理化学换能器与将被测物质的浓度关联起来。生物传感器具有灵敏度高、检测速度快且可操作性强等特点已广泛用于食品、医疗、环境等领域的检测【】。根据传感器的不同，生物传感器有电化学生物传感器、比色生物传感器、荧光生物传感器、热传导生物传感器等。根据生物识别元件的不同可分为免疫传感器、核酸适配体传感器、酶传感器、细胞传感器、分子印迹传感器等。电化学生物传感器具有检测速度快、灵敏度高、成本低、选择性好、可现场检测等优点，在。

1.陈苗. 基于纳米材料的新型电化学生物传感器的研究[D]. 华东师范大学, 2009.

2.Khansili N, Rattu G, Krishna P M. Label-free optical biosensors for food and biological sensor applications[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2018.

核酸适配体是人工合成的一段单链DNA或RNA寡核苷酸，通过SELEX（指数富集系统）体外筛选得到的【】。因其特性性高、稳定性好、易于合成和成本低，核酸适配体在生物传感器方面得到了广泛应用。【】它们可以和靶标特异性结合，如蛋白质、细胞、小分子、肽等。目前，已经有大量基于核酸适配体的传感器应用于食品检测、医疗等方面的报道【】。例如Wang 等人利用核酸适配体与腺苷的特异性结合了一个电化学传感器用于检测腺苷。【】 Lv 利用赭曲霉毒素（OTA）与核酸适配体结合发生构象变化形成G-四链体设计了荧光传感器用于OTA的检测。【】【Hai-Yan Song, 设计了一个电化学发光（ECL）传感器，电极上的核酸适配体会与铅离子结合形成G-四链体，加入血红素后，血红素/G-四链体结构会催化过氧化氢的还原，从而导致与电极表面CdS量子点作为共反应物的过氧化氢减少，因此ECL信号随着铅离子浓度的增大而减小。8、A novel strategy based on DNAzyme for electrochemiluminescence detection of Pb(II) with P-GO@QDs for signal amplification】

因此将电化学传感器与核酸适配体结合组成的生物传感器可以用于对铅离子检测应用中。Seyed Mohammad Taghdisi【18】将铅离子核酸适配体与其互补链组成双链结构，当铅离子存在时，互补链与铅离子竞争结合适体链从而使得电化学信号变化的方法检测铅离子。在实际水样中的检出限为326 pM。Shurong Tang【78】将互补链固定在电极上后，加入适体链，当铅离子存在时，铅离子与适体链特异结合从而使适体链从电极上脱落，之后，在电极上引入只能与单链结合的电化学活性物质，从而产生电化学信号。线性范围为0.1nM - 10μM，检出限为80 pM。

1.Yang C, Wang Q, Xiang Y, et al. Target-induced strand release and thionine-decorated gold nanoparticle amplification labels for sensitive electrochemical aptamer-based sensing of small molecules[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2014, 197(7):149-154.

2.Wu Y, Zou L, Sheng L, et al. Highly sensitive electrochemical thrombin aptasensor based on peptide-enhanced electrocatalysis of hemin/G-quadruplex and nanocomposite as nanocarrier[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2017, 97:317.

3.Wang J, Wang F, Dong S. Methylene blue as an indicator for sensitive electrochemical detection of adenosine based on aptamer switch[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009, 626(1):1-5.

4.Lei L, Li D, Cui C, et al. Nuclease-aided target recycling signal amplification strategy for ochratoxin A monitoring[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2017, 87:136-141.