



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104471378 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201380011294. 1

代理人 尚志峰 汪海屏

(22) 申请日 2013. 01. 10

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G01N 21/552(2014. 01)

61/585, 542 2012. 01. 11 US

61/587, 546 2012. 01. 17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/021066 2013. 01. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/106598 EN 2013. 07. 18

(71) 申请人 加利福尼亚大学董事会

地址 美国加利福尼亚州奥克兰市

(72) 发明人 杰伊·詹姆斯 唐纳德·卢卡斯

杰弗里·史考特·克罗斯比

凯瑟琳·P·科什兰

(74) 专利代理机构 北京友联知识产权代理事务

所(普通合伙) 11343

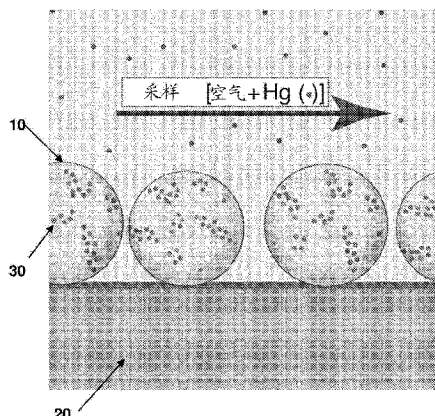
权利要求书2页 说明书18页 附图12页

(54) 发明名称

局部表面等离子体共振汞探测系统和方法

(57) 摘要

提供一种包括具有汞传感器的流通池、光源和光探测器的汞探测系统。汞传感器包括透明基质和在基质的表面上的例如金纳米粒子的汞吸收纳米粒子的亚单分子层。还提供使用汞传感器简单地确定是否存在汞的方法。本汞探测系统和方法发现在多种不同应用中使用,包括汞探测应用。



1. 一种汞探测系统,包括:
流通池,包括汞传感器,其中,所述汞传感器包括:
透明基质;以及
金纳米粒子的亚单分子层,在所述基质的表面上;
光源;以及
光探测器。
2. 根据权利要求 1 所述的汞探测系统,其中,所述亚单分子层具有 5×10^{12} 金纳米粒子/ cm^2 或更小的密度。
3. 根据权利要求 1 所述的汞探测系统,其中,所述金纳米粒子是球形的。
4. 根据权利要求 1 所述的汞探测系统,其中,所述金纳米粒子具有细长形状。
5. 根据权利要求 4 所述的汞探测系统,其中,所述金纳米粒子具有 2 或以上的纵横比。
6. 根据权利要求 4 所述的汞探测系统,其中,所述金纳米粒子具有 0.2 或以上的表面积与体积比。
7. 根据权利要求 1 所述的汞探测系统,其中,所述纳米粒子基本没有表面涂层。
8. 根据权利要求 1 所述的汞探测系统,进一步包括:气体源,与所述流通池连通,并且被配置成提供通过所述流通池的气流。
9. 根据权利要求 1 所述的汞探测系统,其中,所述光源包括可见光源。
10. 根据权利要求 1 所述的汞探测系统,其中,所述光探测器包括 UV-Vis 光电探测器。
11. 根据权利要求 1 所述的汞探测系统,其中,所述系统被配置成探测 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 或以下浓度的汞汽。
12. 一种用于确定在采样中是否存在汞的方法,所述方法包括:
使采样接触汞传感器,所述汞传感器包括:
透明基质;以及
金纳米粒子的亚单分子层,在所述基质的表面上;
将光从光源引导至所述采样接触的汞传感器;以及
探测所述金纳米粒子的可见光吸光率的改变,以确定在所述采样中是否存在汞。
13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述接触包括使气态采样流过包括所述汞传感器的流通池。
14. 根据权利要求 12 所述的方法,进一步包括:量化所述采样中的汞的量。
15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中,所述量化包括:基于所述金纳米粒子的局部表面等离子体共振波长的改变率,确定所述采样中的汞的量。
16. 根据权利要求 14 所述的方法,其中,所述量化包括:基于在局部表面等离子体共振峰值附近的具有最大斜率 ($dA/d\lambda$) 的波长 (λ) 带处的吸光率 (A) 的改变率,确定所述采样中的汞的量。
17. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述接触包括:使气态采样流过垂直于所述汞传感器的喷嘴。
18. 根据权利要求 12 所述的方法,进一步包括:在使所述采样接触所述传感器之前,使所述传感器与水蒸汽接触。
19. 根据权利要求 12 所述的方法,进一步包括:再生所述汞传感器。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,所述再生包括:加热所述汞传感器。

局部表面等离子体共振汞探测系统和方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请根据 35U. S. C. § 119(e) 要求于 2012 年 1 月 11 日提交的美国临时申请 No. 61/585, 542 和于 2012 年 1 月 17 日提交的美国临时申请 No. 61/587, 546 的优先权, 其每个的内容全部结合于此作为参考。

[0003] 政府支持的参考

[0004] 本发明在国家环境健康科学研究所的授权下并且在由美国能源部授予的授权号 ES04705 和合同 No. DE-AC02-05CH11231 下由政府支持作出。政府对本发明具有一定权利。

背景技术

[0005] 汞是毒害神经的全球污染物。汞在大气中的长寿命 (>1 年) 允许长距离传输, 限制本地排放控制以保护环境。类似于二十世纪的二氧化硫或 CFC 条例, 决策者正在致力于全世界努力。预期全球政策, 欧洲委员会开始被称为全球汞观测系统 (GMOS) 的五年工程, 以创建适用于改进模型并且作出策略建议的协作全球网络。GMOS 将扩大在北美作出的区域性努力 (例如, 汞矿床网络和北美空气传播汞实验) 和在世界范围内作出的独立观测。GMOS 的初步估计指示, 在排放监测和环境观测的空间覆盖方面存在空白, 诸如在南半球。当前空气监测器利用冷蒸汽原子荧光光谱 (CVAFS), 用于预浓缩的汞阱被用于探测汞的全球环境背景, 但是昂贵、高维护, 并且要求高功率。要求来自周围环境的采样中的微量汞的预浓缩, 以产生具有可探测量的汞的采样。廉价的、独立的、低功率、低维护的汞传感器的缺乏是 GMOS 面临的技术问题。

发明内容

[0006] 提供一种汞探测系统, 包括具有汞传感器的流通池、光源和光探测器。汞传感器包括透明基质和基质的表面上的例如金纳米粒子的汞吸收入纳米粒子的亚单分子层。还提供使用汞传感器确定采样中是否存在汞的方法。主题汞探测系统和方法在多种不同应用中使用, 包括汞探测应用。

[0007] 本公开的实施例提供一种汞探测系统, 其包括具有汞传感器的流通池, 其中, 汞传感器包括透明基质和基质的表面上的金纳米粒子的亚单分子层。汞探测系统还包括光源和光探测器。

[0008] 在汞探测系统的一些实施例中, 亚单分子层具有 5×10^{12} 金纳米粒子 / cm^2 或以下的密度。

[0009] 在汞探测系统的一些实施例中, 金纳米粒子是球形的。

[0010] 在汞探测系统的一些实施例中, 金纳米粒子具有细长形状。在一些实施例中, 金纳米粒子具有 2 或以上的纵横比。在一些实施例中, 金纳米粒子具有 0.2 或以上的表面积与体积比。

[0011] 在汞探测系统的一些实施例中, 纳米粒子基本没有表面涂层。

[0012] 在一些实施例中, 汞探测系统还包括气体源, 其与流通池连通并且被配置成提供

通过流通池的气流。

[0013] 在汞探测系统的一些实施例中,光源是可见光源。在汞探测系统的一些实施例中,光探测器是 UV-Vis(紫外线-可见光)光电探测器。

[0014] 在汞探测系统的一些实施例中,系统被配置成探测 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 或以下浓度的汞汽。

[0015] 本公开的实施例提供一种用于确定采样中是否存在汞的方法。该方法包括:使采样与汞传感器接触;将光从光源引导至采样接触汞传感器;以及探测金纳米粒子的可见光吸光率的改变,以确定采样中是否存在汞。汞传感器包括透明基质和基质的表面上的金纳米粒子的亚单分子层。

[0016] 在方法的一些实施例中,接触包括:使气态采样流过包括汞传感器的流通池。

[0017] 在一些实施例中,该方法还包括:量化采样中的汞的量。在一些实施例中,量化包括:基于金纳米粒子的局部表面等离子体共振波长的改变率,确定采样中汞的量。在一些实施例中,量化包括:基于在局部表面等离子体共振峰值附近的具有最大斜率 ($dA/d\lambda$) 的波长 (λ) 带处的吸光率 (A) 的改变率,确定采样中的汞的量。

[0018] 在方法的一些实施例中,接触包括:使气态采样流过垂直于汞传感器的喷嘴。

[0019] 在一些实施例中,该方法还包括:在使采样与传感器接触之前,使传感器与水蒸汽接触。

[0020] 在一些实施例中,该方法还包括:再生汞传感器。在一些实施例中,再生包括加热汞传感器。

附图说明

[0021] 图 1 示出根据本公开的实施例的汞探测系统的示意图。

[0022] 图 2 示出根据本公开的实施例的 LSPR 波长偏移 (nm) 与时间的图表。

[0023] 图 3 示出根据本公开的实施例的偏移率 (nm/hr) 与汞浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 的图表。

[0024] 图 4 示出根据本公开的实施例的基质的表面上的金纳米粒子的透射电子显微镜 (TEM) 图像。

[0025] 图 5 示出根据本公开的实施例的在加热到 240°C 达一小时之后的基质的表面上的金纳米粒子的透射电子显微镜 (TEM) 图像。

[0026] 图 6 示出根据本公开的实施例的用于具有 $10\text{ng}/\text{m}^3$ 汞 (hr) 的 1nm LSPR 偏移的时间与采样流 (LPM) 的图表。

[0027] 图 7 示出根据本公开的实施例的光纤汞传感器的视图。

[0028] 图 8 示出根据本公开的实施例的包括光纤汞传感器的汞探测系统。

[0029] 图 9 示出根据本公开的实施例的与解决方案中的细长纳米粒子相比的用于光纤汞传感器的吸光率与波长 (nm) 的图表。

[0030] 图 10 示出根据本公开的实施例的用于汞传感器的 LSPR 峰值位置 (例如,波长) (nm) 与时间 (min) 的图表。

[0031] 图 11 示出根据本公开的实施例的线性回归分析汞传感器的 LSPR 峰值位置 (例如,波长) (nm) 与时间 (min) 的图表。

[0032] 图 12 示出根据本公开的实施例的用于汞传感器的每分钟的百分比斜率 (% 改变 / min) 与浓度 (mg/m^3) 的图表。

[0033] 图 13 示出根据本公开的实施例的随着时间的峰值 LSPR 波长的偏移 (nm/min) 与汞浓度 (mg/m^3) 的图表。

[0034] 图 14 示出根据本公开的实施例的暗视场光学图像上的 TEM 阶段图 (环) 的覆盖层。

[0035] 图 15 示出根据本公开的实施例的峰值 LSPR 波长 (nm) 与纳米粒子纵横比的图表。

[0036] 图 16 示出根据本公开的实施例的在汞 (Hg) 饱和之前和之后的用于各个金纳米棒 (AuNR) 的暗场光谱 (A) 和 TEM 图像 (B)。

[0037] 图 17 示出根据本公开的实施例的峰值 LSPR 波长 (nm) 的偏移与汞 (Hg) 浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 的图表。

[0038] 图 18 示出根据本公开的实施例的峰值 LSPR 波长 (nm) 的偏移与纳米粒子表面积与体积 (SA:V) 比的图表。

[0039] 图 19 示出根据本公开的实施例的为纯金 (纯 -Au) 和纯汞 (纯 -Hg) 纳米棒 (62nm 长, 20nm 直径) 所计算的光谱 (吸光系数与波长 (nm)) 的图表。

具体实施方式

[0040] 提供一种汞探测系统, 其包括具有汞传感器的流通池、光源和光探测器。汞传感器包括透明基质和在基质的表面上的例如金纳米粒子的汞吸收纳米粒子的亚单分子层。还提供使用汞传感器确定采样中是否存在汞的方法。本汞探测系统和方法在多种不同应用中使用, 包括汞探测应用。

[0041] 在更详细地描述本发明之前, 应该理解, 本公开的多个方面不限于所描述的特定实施例, 并且当然同样可以改变。还应理解, 在此使用的术语仅用于描述特定实施例的目的, 并且不旨在限制, 这是因为本公开的实施例的范围仅由所附权利要求限定。

[0042] 当提供值的范围时, 应理解, 在该范围的上限和下限之间的每个中介值 (除非上下文另外清楚地指示, 到下限单位的十分之一) 和在所述范围内的任何其他所述或中介值包括在本公开的实施例内。这些较小范围的上限和下限可以独立地包括在较小范围内, 并且还包括在本公开的实施例内, 受到所述范围中的任何特定排除的极限。当所述范围包括极限之一或两者时, 排除那些包括这些极限中的任一个或两者的范围也包括在本公开的实施例内。

[0043] 除非另外限定, 在此使用的所有技术和科学术语都具有与本发明所属领域中的普通技术人员通常理解的意义。虽然与在此描述的那些类似或等效的任何方法或材料还可以在本公开的实施例的实践或测试中使用, 但是现在描述典型说明性方法和材料。

[0044] 本说明书中引用的所有出版物和专利在此作为参考被结合, 就像每个独立出版物或专利都被特别和单独指示以作为参考被结合, 并且在此作为参考被结合, 以结合所引用的出版物来公开和描述这些方法和 / 或材料。任何出版物的引用都因为其在申请日之前被公开, 并且应该不被解释为承认本公开的实施例由于在先发明而不能被授权早于这样的公开。而且, 所提供的出版物的日期可能不同于可能需要单独确认的实际出版日期。

[0045] 注意, 如在此和在所附权利要求中使用的, 除非上下文另外明确地指示, 单数形式“一个 (a)”、“一个 (an)”、和“该 (the)”包括复数个所指对象。进一步注意, 权利要求可以被撰写为排除任何可选元件。同样地, 这样的陈述旨在用作用于结合权利要求构成要件的

叙述使用如“仅有 (solely)”、“只有 (only)”等这样的排他性用语或者使用“否定”限制的前提基础。

[0046] 如当读取本公开时对于本领域技术人员显而易见的,在此描述和示出的单个实施例中的每个都具有离散组件和特征,其可以容易地与任何其他多个实施例的特征分离或结合,而不脱离本发明的范围或精神。任何阐述的方法都可以按照所阐述的事件的顺序或者按照逻辑上可能的任何其他顺序被执行。

[0047] 在进一步描述本公开的实施例的多个方面时,首先更详细地描述汞探测系统的实施例的多个方面。按照本说明书,提供确定采样中是否存在汞的方法的描述。最终,提供系统和方法可以使用的多种应用的论述。

[0048] 系统

[0049] 本公开的系统是被配置成确定采样中是否存在汞的汞探测系统。在特定实施例中,汞探测系统包括汞传感器。汞传感器包括基质,在基质的表面上具有一层纳米粒子。“纳米粒子”是指具有纳米尺寸范围内的平均尺寸的粒子,诸如,从 1nm 至 1000nm 范围内的平均尺寸。“平均尺寸”是指统计平均尺寸。例如,本公开的纳米粒子可以具有在从 1nm 至 1000nm 范围内的平均尺寸,包括从 1nm 至 750nm,或者从 1nm 至 500nm,或者从 1nm 至 250nm,或者从 1nm 至 100nm,诸如,从 10nm 至 75nm。在一些实例中,纳米粒子可以具有在从 1nm 至 100nm 或者 1nm 至 75nm 范围内的较小平均尺寸,诸如,从 1nm 至 50nm,包括从 1nm 至 25nm,或者从 1nm 至 10nm,或者从 1nm 至 5nm,或者从 3nm 至 5nm。

[0050] 在特定实施例中,纳米粒子在纳米粒子层中被布置在基质的表面上,诸如,基质的表面上的一层或多层纳米粒子。在一些情况下,纳米粒子在基质的表面上被布置为单层。单层可以是一个粒子厚的层。例如,纳米粒子可以在基质的表面上被布置为单分子层。“单分子层”是指基质的表面上的纳米粒子的单个密集压缩层。在一些情况下,单分子层是基本连续的,使得在邻近纳米粒子之间基本不存在间隙。例如,单分子层中的纳米粒子可以与周围邻近纳米粒子接触。在特定实施例中,纳米粒子在基质的表面上被布置为亚单分子层。“亚单分子层”是指基质的表面上的一层纳米粒子,其中,该层在一个或多个区域中是不连续的。例如,亚单分子层中的纳米粒子是分散的,使得纳米粒子基本不接触周围纳米粒子。在一些实例中,亚单分子层可以包括由基质表面的一个或多个区域围绕的纳米粒子的一个或多个分组(例如,孤岛)。在特定情况下,纳米粒子的分组是分散的,使得纳米粒子的分组基本不与纳米粒子的周围分组接触。在其他情况下,纳米粒子的分组可以通过一个或多个纳米粒子桥互连,以在基质的表面上形成基本连续亚单分子层。

[0051] 在特定实施例中,基质表面上的纳米粒子层具有 10×10^{12} 纳米粒子/cm² 或以下的密度,诸如, 9×10^{12} 纳米粒子/cm² 或以下、或者 8×10^{12} 纳米粒子/cm² 或以下、或 7×10^{12} 纳米粒子/cm² 或以下,包括 6×10^{12} 纳米粒子/cm² 或以下、或 5×10^{12} 纳米粒子/cm² 或以下、或 4×10^{12} 纳米粒子/cm² 或以下、或 3×10^{12} 纳米粒子/cm² 或以下、或 2×10^{12} 纳米粒子/cm² 或以下、或 1×10^{12} 纳米粒子/cm² 或以下、或 9×10^{11} 纳米粒子/cm² 或以下、或 8×10^{11} 纳米粒子/cm² 或以下、或 7×10^{11} 纳米粒子/cm² 或以下、或 6×10^{11} 纳米粒子/cm² 或以下、或 5×10^{11} 纳米粒子/cm² 或以下、或 4×10^{11} 纳米粒子/cm² 或以下、或 3×10^{11} 纳米粒子/cm² 或以下、或 2×10^{11} 纳米粒子/cm² 或以下、或 1×10^{11} 纳米粒子/cm² 或以下。

[0052] 在特定实施例中,汞传感器的纳米粒子由吸收汞的材料制成。例如,纳米粒子可以

由诸如金属的材料制成。在一些情况下,金属是吸收汞的金属。例如,金属可以是能够从周围采样流体(诸如,气态采样中的汞汽,或者液体采样中的汞)吸收汞的金属。在特定实施例中,金属是金。同样地,在一些实施例中,汞传感器包括基质的表面上的金纳米粒子。如上所述,金纳米粒子可以在基质的表面上布置为单分子层或亚单分子层。

[0053] 在特定实施例中,纳米粒子具有基本对称的形状。例如,纳米粒子可以是基本球形的。基本球形是指纳米粒子具有近似球的三维形状。在一些实例中,球形纳米粒子具有在从 1nm 至 100nm、或 1nm 至 75nm 范围内的平均直径,诸如,从 1nm 至 50nm,包括从 1nm 至 25nm,或者从 1nm 至 10nm,或者从 1nm 至 5nm,或者从 3nm 至 5nm。在特定实施例中,球形纳米粒子具有在从 3nm 至 5nm 范围内的平均直径。“平均直径”是指统计平均直径。在一些情况下,球形纳米粒子具有 0.1 或以上的表面积与体积比,诸如,0.2 或以上,包括 0.3 或以上,或 0.4 或以上,或 0.5 或以上,或 0.6 或以上,或 0.7 或以上,或 0.8 或以上,或 0.9 或以上,或 1.0 或以上,或 1.2 或以上,或 1.4 或以上,或 1.6 或以上,或 1.8 或以上,或 2 或以上,或 2.5 或以上,或 3 或以上,或 3.5 或以上,或 4 或以上,或 4.5 或以上,或 5 或以上。

[0054] 在特定实施例中,纳米粒子具有为细长形状的形状。细长形状是指具有比其宽度更长的长度的粒子。例如,细长粒子可以具有为纳米粒子的长度比纳米粒子的宽度的比率的纵横比。在特定实施例中,细长纳米粒子具有大于 1 的纵横比,诸如,1.5 或以上,包括 2 或以上,或 2.5 或以上,或 3 或以上,或 3.5 或以上,或 4 或以上,或 4.5 或以上,或 5 或以上,或 6 或以上,或 7 或以上,或 8 或以上,或 9 或以上,或 10 或以上。例如,细长纳米粒子可以具有 2 或以上的纵横比。在特定实施例中,细长纳米粒子具有在从 1 至 10 范围内的纵横比,诸如,从 1 至 7,包括从 1 至 5,或者从 2 至 5,或者从 2.5 至 4.5。

[0055] 在一些实施例中,细长纳米粒子具有在从 1nm 至 1000nm 范围内的长度,包括从 1nm 至 750nm,或者从 1nm 至 500nm,或者从 1nm 至 250nm,或者从 1nm 至 100nm,诸如,从 10nm 至 75nm,或者从 25nm 至 75nm,或者从 50nm 至 75nm。例如,细长纳米粒子可以具有在从 50nm 至 75nm 范围内的长度,诸如,60nm 的长度。在一些实施例中,细长纳米粒子具有从 1nm 至 1000nm 范围的宽度,包括从 1nm 至 750nm,或者从 1nm 至 500nm,或者从 1nm 至 250nm,或者 1nm 至 100nm,诸如从 10nm 至 75nm,或者从 10nm 至 50nm。例如,细长纳米粒子可以具有在从 10nm 至 50nm 范围的长度,诸如 20nm 的宽度。

[0056] 在一些情况下,细长纳米粒子具有 0.1 或以上的表面积与体积比,诸如,0.2 或以上,包括 0.3 或以上,或 0.4 或以上,或 0.5 或以上,或 0.6 或以上,或 0.7 或以上,或 0.8 或以上,或 0.9 或以上,或 1.0 或以上,或 1.2 或以上,或 1.4 或以上,或 1.6 或以上,或 1.8 或以上,或 2 或以上,或 2.5 或以上,或 3 或以上,或 3.5 或以上,或 4 或以上,或 4.5 或以上,或 5 或以上。例如,细长纳米粒子可以具有 0.2 或以上的表面积与体积比。在一些实例中,细长纳米粒子具有在从 0.1 至 3 范围内的表面积与体积比,诸如从 0.1 至 2,包括从 0.1 至 1,或从 0.1 至 0.5,或者从 0.1 至 0.4,或者从 0.1 至 0.3,或者从 0.2 至 0.3。

[0057] 在一些情况下,细长纳米粒子具有细长形状,诸如但不限于圆柱体(例如,纳米柱体)或棒(例如,纳米棒)。在一些实施例中,细长纳米粒子具有具有基本圆形的形状的横截面轮廓(例如,与细长纳米粒子的纵轴相交的横截面)。其他横截面轮廓也是可以的,诸如但不限于具有椭圆、长方形、正方形、不规则形状等的形状的横截面轮廓的细长纳米粒子。

[0058] 在特定实施例中,纳米粒子基本没有表面涂层。基本没有表面涂层的纳米粒子被

配置成使得纳米粒子的外表面直接暴露至周围环境。例如,在制造汞传感器期间,纳米粒子可以被清洗,以去除纳米粒子存在的任何表面涂层。表面涂层可以在纳米粒子被附着至汞传感器的基质的表面之前或之后被去除。在一些情况下,暴露至周围环境(包括将被测试汞的存在的采样)的纳米粒子的外表面基本没有表面涂层。

[0059] 如上所述,本公开的实施例的汞传感器包括基质。纳米粒子被附着至基质,以形成汞传感器。纳米粒子可以通过共价键或非共价相互作用被附着至基质的表面,诸如但不限于离子键、疏水相互作用、氢键、范德瓦耳斯力(例如,伦敦色散力)、偶极-偶极相互作用等。在特定实施例中,纳米粒子被附着至基质的一个表面。例如,纳米粒子可以被附着至平坦基质的一侧。在一些情况下,基质的相对侧基本无纳米粒子,使得仅基质的一个表面附着纳米粒子。在其他实例中,当光纤被用作基质(如以下更详细描述)时,纳米粒子可以被附着至光纤的外表面。例如,纳米粒子可以被附着至外表面被暴露(例如,基本没有表面涂层)的一部分光纤。

[0060] 在特定实施例中,基质基本是透明的。透明意味着光被发射通过基质。在一些实施例中,基质基本是平坦的。在特定实施例中,汞传感器可以具有 10cm^2 或以下的面积,诸如, 5cm^2 或以下,包括 3cm^2 或以下,或 1cm^2 或以下,包括 50mm^2 或以下,或 20mm^2 或以下,诸如, 10mm^2 或以下,或 5mm^2 或以下,或甚至更小。例如,汞传感器可以具有在 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 至 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 范围内的尺寸,包括 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 或以下的尺寸,诸如 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 或以下,例如 $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 或以下,或 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 或以下,或 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 或以下。在一些实例中,基质由透明材料构成,诸如但不限于玻璃(例如,硅玻璃)、石英等。

[0061] 在特定实施例中,基质是光纤(例如,光纤电缆)。光纤可以具有 1mm 或以下的直径,诸如 $750\mu\text{m}$ 或以下,包括 $500\mu\text{m}$ 或以下,或 $250\mu\text{m}$ 或以下,或 $100\mu\text{m}$ 或以下,或 $50\mu\text{m}$ 或以下,或 $25\mu\text{m}$ 或以下,或 $10\mu\text{m}$ 或以下,或 $5\mu\text{m}$ 或以下。在一些实例中,光纤具有 $750\mu\text{m}$ 或以下的直径,诸如, $600\mu\text{m}$ 的直径。在一些实例中,光纤由透明材料组成,诸如但不限于玻璃(例如,硅玻璃)等。

[0062] 在特定实施例中,汞探测系统包括流通池。流通池可以被配置成承载通过汞探测系统的流体流。例如,流通池可以被配置成承载通过汞探测系统的气流(例如,气态采样)。在其他实施例中,流通池可以被配置成承载通过汞探测系统的采样液体流。汞传感器可以设置在流通池中,使得汞传感器的表面(例如,具有纳米粒子的汞传感器的表面)与流过系统的气流接触。例如,流通池可以被配置成使得汞传感器被定位在流通池的内部的一侧上。在一些实施例中,流通池被配置成使得当气体流过流通池时,气流跨过(例如,基本平行于)汞传感器的表面。例如,该系统可以包括与流通池连通的气体源。气体源可以被配置成提供通过流通池的气流。气体可以是将被测试汞的存在的气态采样,诸如,怀疑包含汞的气态采样。

[0063] 在其他实施例中,流通池可以被配置成使得输入气体流基本垂直于汞传感器的表面。例如,流通池可以包括基本垂直于汞传感器的表面布置的喷嘴。来自气体源的气体可以流过喷嘴,并且基本垂直于汞传感器的表面与汞传感器接触。在一些情况下,该垂直配置可以便于汞传感器的灵敏度的增加。

[0064] 在特定实施例中,汞探测系统包括光源。光源可以被配置成将光从光源引导至汞传感器。例如,光源可以被配置成将光从光源引导至汞传感器的透明基质。如上所述,透明

基质可以具有附着纳米粒子的一个表面,并且相反表面可以基本没有纳米粒子。在这些实施例中,光源可以被配置成将光从光源引导至与具有纳米粒子的基质的一侧相反的透明基质的一侧。换句话说,光源可以被配置成将光从光源引导至基本没有纳米粒子的透明基质的一侧。

[0065] 在特定实施例中,光源被配置成以一角度将光引导至汞传感器。该角度可以被测量为在入射光和垂直于基质的表面的线之间的角度。在一些实例中,角度从 0 至 90 度,诸如,从 15 至 75 度,包括从 30 至 60 度。

[0066] 在特定实施例中,光源是可见光源。可见光源可以被配置成在电磁谱的可见范围内发射光。光源的其他实施例可以被配置成在光谱的紫外线 (UV) 范围或红外线范围内发射光。在被配置成在光谱的可见范围内发射光的光源的实施例中,光源可以包括但不限于灯(例如,卤素灯)、激光器等。

[0067] 在特定实施例中,汞探测系统包括探测器。在一些实例中,探测器是光探测器。光探测器可以被配置成在电磁谱的可见范围内探测从汞传感器发射的光。在一些情况下,探测器被配置成在电磁谱的紫外线范围内探测从汞传感器发射的光。在一些情况下,探测器被配置成在电磁谱的红外线范围内探测从汞传感器发射的光。在一些情况下,探测器被配置成在电磁谱的多于一个范围内探测从汞传感器发射的光,诸如,在光谱的 UV 和可见范围、或者可见和红外线范围、或 UV、可见和红外线范围内。在特定实施例中,探测器是光探测器,诸如但不限于 UV-Vis 光电探测器、分光计等。

[0068] 探测器可以被配置成探测来自汞传感器的发射和 / 或反射光,诸如,来自汞传感器的电磁发射和 / 或来自自由汞传感器反射的光源的光。例如,探测器可以被配置成探测由汞传感器反射的来自光源的光。在一些实例中,系统被配置成探测由汞传感器反射的光中的最小值。换句话说,该系统可以被配置成探测吸光率的最大值(例如,吸光率的局部最大值)。在一些情况下,该系统被配置成探测吸光率的最大值出现的波长(即,峰值局部表面等离子体共振 (LSPR) 波长)。

[0069] 在特定实施例中,汞探测系统被配置成基于纳米粒子的局部表面等离子体共振 (LSPR) 波长确定在采样中是否存在汞。例如,该系统可以被配置成探测峰值 LSPR 波长(例如,吸光率的局部最大值发生的 LSPR 波长)。在一些情况下,峰值 LSPR 波长可以提供在采样中存在还是不存在汞的定性指标。例如,该系统可以被配置成探测峰值 LSPR 波长的偏移或改变(例如,与不存在汞的基准或控制测量相比)。在一些情况下,峰值 LSPR 波长的偏移是在采样中存在汞的指示。在不限于任何特定理论的情况下,当包含汞的采样接触汞传感器时,来自采样的汞可以被吸收到汞传感器的纳米粒子(例如,金纳米粒子)上。汞到纳米粒子的吸收可能使得峰值 LSPR 波长从其原始波长(例如,不存在汞的峰值 LSPR 波长)偏移。同样地,峰值 LSPR 波长的偏移可以指示在采样中存在汞。例如,峰值 LSPR 波长的偏移可以与由传感器的纳米粒子吸收的汞的质量分数成比例,并且可以用作采样中的汞浓度的量化的基础。

[0070] 在一些实例中,峰值 LSPR 波长的偏移是蓝色偏移。蓝色偏移是指峰值 LSPR 波长的减小(例如,峰值 LSPR 波长到较短波长的改变)。在特定情况下,峰值 LSPR 波长的偏移是 0.5nm 或以上,诸如,1nm 或以上,包括 1.5nm 或以上,或 2nm 或以上,或 2.5nm 或以上,或 3nm 或以上,或 3.5nm 或以上,或 4nm 或以上,或 4.5nm 或以上,或 5nm 或以上,或 5.5nm 或

以上,或 6nm 或以上,或 6.5nm 或以上,或 7nm 或以上,或 7.5nm 或以上,或 8nm 或以上,或 8.5nm 或以上,或 9nm 或以上,或 9.5nm 或以上,或 10nm 或以上。

[0071] 在特定实施例中,系统的灵敏度取决于汞传感器的纳米粒子的表面积与体积(SA:V)比。例如,峰值 LSPR 波长的偏移可以取决于纳米粒子的 SA:V 比率。在一些实例中,纳米粒子的 SA:V 比率的增加增加用于采样中的汞的给定浓度的峰值 LSPR 波长的偏移的幅度。

[0072] 在特定实施例中,该系统被配置成探测峰值 LSPR 波长的偏移率(例如,峰值 LSPR 波长随着时间的改变)。在一些实例中,偏移率提供采样中的汞的浓度的定量指示。例如,偏移率可以线性地取决于采样中的汞的浓度。在特定实例中,偏移率可以为 0.1nm/min 或以上,诸如,0.2nm/min 或以上,包括 0.3nm/min 或以上,或 0.4nm/min 或以上,或 0.5nm/min 或以上,或 0.6nm/min 或以上,或 0.7nm/min 或以上,或 0.8nm/min 或以上,或 0.9nm/min 或以上,或 1nm/min 或以上,或 1.2nm/min 或以上,或 1.4nm/min 或以上,或 1.6nm/min 或以上,或 1.8nm/min 或以上,或 2nm/min 或以上,或 2.5nm/min 或以上,或 3nm/min 或以上,或 3.5nm/min 或以上,或 4nm/min 或以上,或 4.5nm/min 或以上,或 5nm/min 或以上。

[0073] 在特定实施例中,该系统被配置成探测百分比斜率随着时间的改变(例如,峰值 LSPR 波长随着时间的改变,作为初始峰值 LSPR 波长的百分比)。在一些实例中,百分比斜率提供采样中的汞的浓度的定量指示。例如,百分比斜率可以线性地取决于采样中的汞的浓度。在特定实例中,百分比斜率可以是 0.01%改变/min 或以上,诸如,0.02%改变/min 或以上,包括 0.03%改变/min 或以上,或者 0.04%改变/min 或以上,或 0.05%改变/min 或以上,或 0.06%改变/min 或以上,或 0.07%改变/min 或以上,或 0.08%改变/min 或以上,或 0.09%改变/min 或以上,或 0.1%改变/min 或以上,或 0.15%改变/min 或以上,或 0.2%改变/min 或以上,或 0.25%改变/min 或以上,或 0.3%改变/min 或以上,或 0.35%改变/min 或以上,或 0.4%改变/min 或以上,或 0.45%改变/min 或以上,或 0.5%改变/min 或以上。

[0074] 在特定实施例中,该系统被配置成探测在 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下的浓度的汞汽。例如,该系统可以被配置成探测在(例如,该系统可以被配置成具有探测的极限) $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 或以下的浓度的汞汽,诸如, $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 或以下,包括 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 或以下,或 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 或以下,或 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 或以下,或 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 或以下,或 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 或以下,或 $750\text{ng}/\text{m}^3$ 或以下,或 $500\text{ng}/\text{m}^3$ 或以下,或 $250\text{ng}/\text{m}^3$ 或以下,或 $100\text{ng}/\text{m}^3$ 或以下,或 $75\text{ng}/\text{m}^3$ 或以下,或 $50\text{ng}/\text{m}^3$ 或以下,或 $25\text{ng}/\text{m}^3$ 或以下,或 $10\text{ng}/\text{m}^3$ 或以下,或 $5\text{ng}/\text{m}^3$ 或以下,或 $1\text{ng}/\text{m}^3$ 或以下。在特定实施例中,因为该系统被配置成具有上述探测的下限,该系统可以探测采样中的汞,其中,采样由该系统直接分析。例如,采样可以直接通过该系统获得并且分析,在分析之前不对采样预处理(例如,浓度)。

[0075] 在特定实施例中,该系统进一步包括热源。热源可以被配置成便于汞传感器的再生。例如,热源可以被配置成加热汞传感器。在一些实例中,加热汞传感器可以便于从汞传感器释放所吸收的汞,可以准备汞传感器用于随后在测试一个或多个附加采样是否存在汞中使用。在一些情况下,热源包括但不限于加热线圈、加热灯等。在一些实施例中,热源被配置成加热汞传感器至 100°C 或以上的温度,诸如, 110°C 或以上,或 120°C 或以上, 130°C 或以上,或 140°C 或以上,或 150°C 或以上,或 160°C 或以上,或 170°C 或以上,或 180°C 或以

上,或 190℃或以上,或 200℃或以上。在一些情况下,热源被配置成将汞传感器加热到在从 100℃至 200℃范围内的温度,诸如,从 100℃至 190℃,包括从 100℃至 180℃,或者从 110℃至 170℃,或者从 120℃至 160℃。

[0076] 图 1 中示出了汞探测系统的实施例。如图 1 中所示,纳米粒子(例如,金纳米粒子)10 被附着至基质 20 的表面。在使用期间,来自采样的汞 30 被吸收到纳米粒子 10 上。

[0077] 方法

[0078] 本公开的实施例的多个方面包括确定采样中是否存在汞的方法。该方法包括:使采样与汞探测系统的汞传感器接触,以产生采样接触汞传感器。以上描述了汞传感器和汞探测系统的多个方面。在一些实例中,接触包括引导采样的流接触汞传感器。对于气态采样,引导采样的流可以包括:引导气态采样通过流通池,以接触流通池中的汞传感器。气体可以是将被测试汞的存在的气态采样,诸如,怀疑包含汞的气态采样。可以引导气态采样的流接触附着有纳米粒子的汞传感器的表面。在特定情况下,引导包括引导采样的流跨过(例如,基本平行于)汞传感器的表面。在其他实施例中,引导包括:将采样的流引导至汞传感器,使得采样的流基本垂直于汞传感器的表面。

[0079] 在特定实施例中,该方法包括:将光从光源引导至采样接触汞传感器。可以将来自光源的光引导至采样接触汞传感器。在一些情况下,光被引导至与附着有纳米粒子的汞传感器的表面相反的汞传感器的表面。例如,汞传感器可以包括具有附着一层(例如,亚单分子层)纳米粒子的一个表面的透明基质。在这些实施例中,该方法包括:将光从光源引导至与具有纳米粒子的基质的表面相反的透明基质的表面。

[0080] 该方法的实施例还包括:探测从汞传感器发射和/或反射的光。在一些实例中,该方法包括:探测纳米粒子(例如,金纳米粒子)的可见光吸收的改变,以确定在采样中是否存在汞。例如,该方法可以包括:探测纳米粒子的可见光吸收的最大值(例如,局部最大值)出现的波长的改变,诸如,探测纳米粒子的可见光吸收的最大值出现的 LSPR 波长的改变。如上所述,峰值 LSPR 波长的该偏移可以提供采样中的汞的存在的指示。

[0081] 在特定情况下,该方法进一步包括:量化采样中的汞的量。例如,量化可以包括:基于纳米粒子的局部表面等离子体共振波长的改变率,确定采样中的汞的量。如上所述,改变率(例如,峰值 LSPR 波长随着时间的偏移率或改变)可以线性地取决于采样中的汞的浓度。同样地,通过基于所探测的光确定峰值 LSPR 波长的偏移率,可以确定采样中的汞的浓度。

[0082] 在特定实施例中,量化采样中的汞的量包括:基于局部表面等离子体共振峰值附近的最大斜率($dA/d\lambda$)的波长(λ)带处的吸光率(A)的改变率,确定采样中的汞的量。例如,该方法可以包括:探测随着时间的 LSPR 共振峰值(例如,吸光率的局部最大值)。该方法可以进一步包括:当由于 LSPR 波长的偏移导致波长改变时,确定吸光率的改变。在一些实例中,具有最大斜率的波长处的吸光率的改变率与采样中的汞的浓度关联。同样地,通过确定吸光率的改变率,可以确定采样中的汞的浓度。

[0083] 在方法的特定实施例中,接触包括:使气态采样流过包括汞传感器的流通池。在一些实例中,气态采样具有 1L/min 或以上的流率,诸如,20L/min 或以上,或 50L/min 或以上,或 100L/min 或以上,或 200L/min 或以上。

[0084] 在一些实例中,该方法进一步包括:再生汞传感器。例如,再生可以包括:加热汞

传感器。再生汞传感器可以便于两次以上重复使用相同传感器来确定在采样中是否存在汞（例如，相同采样或不同采样）。例如，相同传感器可以 2 次以上、或 5 次以上、或 10 次以上、包括 20 次以上，或 50 次以上，或 100 次以上被再生和重复使用。在一些实施例中，汞传感器可以被多次再生，而不明显减小灵敏度。

[0085] 在特定实施例中，该方法包括：在使采样与汞传感器接触之前，使汞传感器与水（例如，水蒸汽）接触。在使采样与汞传感器接触之前使汞传感器与水接触可以便于由于湿度的改变导致的信号干扰和 / 或噪声的减小。

[0086] 应用

[0087] 在此公开的汞探测系统和方法在探测采样中的汞时被使用。如上所述，采样可以是将被测试汞的存在的气态采样，诸如，怀疑包含汞的气态采样。同样地，在此公开的系统和方法在探测气态采样中的汞时使用。例如，在此公开的汞探测系统和方法在汞的环境、职业和规定测量中使用。采样可以包括但不限于从周围环境获得的采样、从排放气体（例如，来自内燃机的排放气体）获得的采样、从制造和 / 或实验室处理的排放获得的采样等。例如，汞探测系统和方法在监测世界范围内的环境汞浓度时使用，诸如用于全球汞观测系统 (GMOS)。

[0088] 在此公开的汞探测系统和方法还在连续排放监测系统 (CEMS) 中使用。例如，在此公开的系统和方法可以用于探测由 CEMS 分析的采样中的汞。在一些实例中，该系统和方法提供与传统汞探测系统相比的增加的灵敏度，并且还可以提供对其他分析物的降低的交叉灵敏度。

[0089] 在特定实施例中，汞探测系统和方法在便携式汞探测中使用。使用可见光吸收光谱的在此描述的金纳米粒子可以便于汞探测系统的尺寸和成本的减小。另外，在一些实例中，在此公开的系统和方法要求比诸如原子吸收 / 荧光光谱的传统系统更少的功率和维护。

[0090] 以下实例被提出以给本领域普通技术人员提供如何制造和使用在此公开的实施例的完整公开和描述，并且不旨在限制发明人认为他们的发明的范围，并且它们也不旨在表示以下实验所有或仅在实验室进行。已经努力确保所使用的数值的准确度（例如，量、温度等），但是一些实验误差和偏差应该被考虑。除非另外指示，部件是重量部件，分子量是重量平均分子量，温度是摄氏度，并且压力处于或接近大气压。平均值被计算作为统计平均值。

[0091] 实例

[0092] 实例 1

[0093] 纳米粒子薄膜制备

[0094] 被切割为 9mm 正方形的石英用作用于纳米粒子薄膜的透明基质。在使用之前，石英表面在食人鱼溶液中被清洗 15 分钟，在水 (18.2M Ω , Millipore, Billerica, MA) 和乙醇中被冲洗，并且在氮中被干燥。非极性可溶解 5nm 金纳米粒子 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 悬浮在氯仿中，并且被逐滴地沉积到由聚四氟乙烯 LB 膜 (Teflon Langmuir-Blodgett) 槽 (Nima, Espoo, Finland) 保存的水上。在 30 分钟之后，使用自动化特氟龙屏障，薄膜被压缩至 10-30mN/m² 表面压力。在水亚相上漂浮的同时形成的粒子单分子层由槽表面区域的单轴压缩控制。然后，基质铲斗 (dipper) 通过漂浮纳米粒子层，将微粒固定到基质表面来提取

被淹没的石英芯片和发射电子显微镜 (TEM) 栅极 (氮化硅、Ted Pella, Redding, CA)。所选纳米粒子薄膜是在 300 毫托下在氧气中以高功率清洗 1 分钟的等离子体 (Harrick, Ithaca, NY)。

[0095] 薄膜表征

[0096] TEM 成像 (H-7650, 日立, 东京, 日本) 和 UV-Vis 吸收光谱 (HR4000, 海洋光学, 达尼丁, 佛罗里达州) 提供粒子薄膜的表征。使用 Matlab 拟合至所记录光谱的洛伦兹曲线定位具有 0.1nm 的分辨率的局部表面等离子体共振 (LSPR) 的峰值波长。

[0097] 采样袋方法

[0098] 初始暴露至汞汽采用特氟纶采样袋 (SKC, Eighty Four, PA), 具有饱和汞汽在清洁空气中的受控稀释度 (Zero Air, Airgas, Sacramento, CA)。蠕动泵以 15cc/min 的恒流跨过传感器芯片从袋提取采样。石英流通池 (Starna Cells, Atascadero, CA) 拥有用于原位记录吸收光谱的传感器芯片。该技术被用于从 $25 \mu \text{g}_{\text{Hg}}/\text{m}_{\text{air}}^3$ 至 $825 \mu \text{g}_{\text{Hg}}/\text{m}_{\text{air}}^3$ 范围内的采样。

[0099] 再生

[0100] 缠绕在流通池周围并且连接至自耦变压器的加热带被用于加热传感器, 以再生传感器。在加热期间通过流通池 (每分钟 6 公升 (LPM)) 的无汞气流净化系统。433K 的温度被用于再生, 其最小化纳米粒子的聚结, 允许再使用用于进一步测量的传感器。

[0101] 渗透管方法

[0102] 具有较高流率的两种方法使用渗透管来生成恒定浓度的校准气。在一种方法中, 跨过 1.25cm 内径派热克斯耐热玻璃管固定传感器。传感器以横向流几何 (geometry) 被定向至校准气。校准透镜和管通过垂直于传感器的光束被保持在固定位置, 其允许在吸光率测量期间观测传感器的恒定区域。在第二种方法, 传感器被保持在镜面上并且被暴露至与最近放置的喷嘴碰撞的校准气。

[0103] 稳定气流中的渗透管提供用于较高流率的恒定汞浓度。Hg 从渗透管的排放在给定温度下是恒定的, 在室温下发射 60ng/s。对于 57LPM 的气流, 渗透管系统提供 $1 \mu \text{g}_{\text{Hg}}/\text{m}_{\text{air}}^3$ 。

[0104] 结果和讨论

[0105] 因为金是选择性和稳定汞吸收材料, 并且可以生长为多种形状和尺寸的纳米粒子, 所以使用金纳米粒子。进行实验, 以从可用形状和尺寸确定最灵敏和稳定的金纳米粒子。纳米粒子越小, 汞的饱和浓度下的 LSPR 的偏移越大。从观测各个金纳米粒子对空气中的汞的 $\mu \text{g}/\text{m}^3$ 浓度的光谱响应的结果指示, 灵敏度与表面积与体积比成比例。使用具有约 5nm 的平均直径的金球体, 这是因为它们具有最大表面积与体积比, 同时仍然具有用于组装薄膜的吸光率的可观峰值。球体是最小表面积与体积比形状, 但是它们可以以比其他几何形状更小的尺寸被合成。在一些实例中, 因为球体是最小表面积比体积几何形状, 它们便于球体粒子的形状稳定性。例如, 热力学可以驱动其他非球体形状朝向球体逐渐转移, 其得到总表面能量的减小。

[0106] 预测 5nm 金纳米粒子 (AuNP) LSPR 对汞齐化的响应。双金属纳米粒子的 LSPR 波长与合金化质量分数成比例地偏移。由于复合电介质的差异, 5nm Hg 粒子 LSPR 波长为 273nm, 其比相同尺寸的 AuNP 短 240nm。模型预测用于 Hg 质量分数的每个百分比增加的 2.4nm 的偏移, 其在 5nm 球体的情况下, 等于 Hg 的 15 个原子。模型与将 UV-Vis 光谱和所测量的质量分数进行比较的实验观测一致。

[0107] AuNP 粒子的阵列的光谱响应使用 UV-Vis 吸收光谱来测量。纳米粒子薄膜的组装用 Langmuir-Blodgett 方法执行。在 Langmuir-Blodgett 方法中,金纳米粒子的单分子层或亚单分子层可以通过将基质浸入液体(使基质从液体露出),从液体的表面沉积到基质上。例如,浸没的基质可以通过浮动纳米粒子层升高,以在基质表面上形成纳米粒子的单分子层或亚单分子层,如上所述。可以使用在基质的表面上制造纳米粒子薄膜的其他方法。例如,包括纳米粒子的溶液可以与基质表面接触,并且允许干燥。

[0108] TEM 图像显示 AuNP 薄膜具有 15% 或 35% 的堆积密度,粒子具有 4.8nm 的平均直径(图 4)。堆积密度是在 Langmuir-Blodgett 沉积期间的表面压力的函数,较低压力产生较低表面密度薄膜。两个表面压力测试所产生的每 1cm^2 芯片上具有 9×10^{11} 或 2×10^{12} 粒子(7.7 或 $18 \mu\text{g}$) 的薄膜。粒子的靠近使得邻近等离子体之间能够耦合,驱动共振到更长波长(孤立粒子具有约 520nm 的 LSPR 波长)。所有薄膜都在源自相同 Langmuir-Blodgett 批次的汞的横向流暴露中被测试,并且具有 551nm 的平均 LSPR 波长。不太密集的薄膜在撞击流实验中使用,并且具有 525nm 的 LSPR 波长。暴露至汞汽的薄膜在它们的 LSPR 波长中呈现蓝色偏移(即,波长减小),当传感器变为饱和(图 2) 时其减缓。

[0109] 在与环境观测兼容的范围内, AuNP 对汞汽的响应在数量上涉及采样浓度。暴露至空气中不断改变浓度的 Hg, 使用 Langmuir-Blodgett 技术生成的薄膜具有用于较高采样浓度(图 3) 的较高波长偏移率(即,蓝色偏移较快)。使用 15cc/min 的流率和从 25 至 $825 \mu\text{g}_{\text{Hg}}/\text{m}_{\text{air}}^3$ 范围内的汞浓度,薄膜的 LSPR 偏移率 v_{LSPR} 与采样浓度成比例。对于采样浓度的每 $\mu\text{g}_{\text{Hg}}/\text{m}_{\text{air}}^3$ 的增加, v_{LSPR} 增加 0.023nm/hr。作为选择的度量,使用 LSPR 偏移率而不是 LSPR 峰值的波长偏移是因为金表面上的汽相汞的吸收由扩散性质量转移控制。质量转移率可以通过增加体流率被加速。

[0110] 对于进入均匀流场中的平面,平行于该表面流动,如果知晓表面浓度并且流保持分层,则用于单个溶解组分的表面处的质量转移可以被分析解决。元素汞汽对于金具有高亲和力,所观测粘着系数约为 1。这允许在金边缘处的汞汽浓度为零的假设。解决方案预测与整体速度的平方根成比例并且与汞浓度成线性关系的质量转移率。然而,在层流期间的吸收的平方根依赖性不适用于激流。利用激流的相同几何形状的实验观测显示,质量转移率仍然直接与浓度成比例,并且与在 0.8 和 1 范围内的功率的流体的雷诺数成比例。

[0111] 汞传感器的再生可以便于通过可再使用汞传感器的连续测量和/或远程操作。当被加热时,金释放汞,并且传感器表面上的金纳米粒子可以一次或多次被再生。可以进行实验,其指示金汞齐化纳米粒子薄膜的加热通过汞汽的散出再生灵敏度。在 433K 下一小时之后的传感器响应恒定,在多于 30 次再生之后观测的传感器响应不降低。加热到相对低温度(例如,433K) 可以便于纳米粒子薄膜形态的保持,其依次便于 LSPR 响应的保持。在特定实施例中,熔解温度是尺寸依赖的,并且纳米粒子的熔点降低可以使得纳米粒子在较高温度下改变形态。熔点降低与粒子尺寸不成线性关系,其降低 4.8nm 直径纳米粒子的熔解温度。例如,加热到 513K 一小时导致粒子聚结,形成较大粒子($d = 8\text{nm}$)。在图 5 中示出一种这样的薄膜的 TEM 图像。较大直径粒子显示对汞汽的灵敏度减小 50%,这部分是因为表面积与体积比的减小。

[0112] 单个传感器芯片在一系列暴露和再生中使用,以测试方法的准确度和与质量转移模型的流率趋势的一致性。以 20LPM 和 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 汞的流率和浓度运行六次, v_{LSPR} 是 1.1nm/

小时,平均 7% 的标准偏离。通过 $1 \mu\text{gHg}/\text{m}_{\text{air}}^3$ 的采样将流率增加至 57LPM 导致 $0.42\text{nm}/\text{小时}$ 的 v_{LSPR} 。对于低于 40LPM 的流率,派克斯耐热玻璃管流通池中的流应该是分层的。将 v_{LSPR} 标准化为单一浓度 ($10\text{ngHg}/\text{m}_{\text{air}}^3$, 例如,典型环境浓度),实验数据遵循对达到 20LPM (图 6) 的用于流的流率的平方根依赖。对于管中的 57LPM 流,期望流体是激流 ($\text{Re} = 3584$),并且比所预测的分层趋势快三倍转移。感应周围汞的 LSPR 时间分辨率是 48 小时以下,诸如 24 小时以下,或 12 小时以下。时间分辨率取决于吸收率,其随着雷诺数增加。在所测试的最大流率,57LPM,周围汞测量 ($10\text{ngHg}/\text{m}_{\text{air}}^3$) 花费 41 小时偏移 1nm,但是将流增加至 200LPM,将时间减少至少于 12 小时。

[0113] 在特定实施例中,传感器的准确度可以通过控制混合因素被改进,诸如,温度、湿度等的改变。在再生的加热和冷却步骤期间的 LSPR 温度依赖性的观测促使使用热电偶,以监测传感器温度。从暴露之前的时间开始的 LSPR 比温度数据的线性回归允许峰值位置的标准化;LSPR 峰值温度依赖性为 $1.7\text{nm}/\text{K}$ 。其他混合效果表现为用于无汞采样空气的 LSPR 的逐渐红色偏移(即,波长增加)。这很可能是由于其他被吸收物质,诸如,水,其增加 AuNP 周围的折射率,使得共振偏移至较长波长。不需要对红色偏移进行校正,这是因为它们比对所测试汞浓度的传感器响应的标准偏差慢。

[0114] 在特定实施例中,为了加速传感器上的汞吸收,使用碰撞采样流几何形状。在一些情况下,该几何形状增加质量转移效率,通过对于汞汽采样的相同浓度和流率的薄膜的 LSPR 的较快响应示出。当以 20LPM 暴露至 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 采样时,以碰撞几何形状暴露的被涂布的薄膜比以横向流动向暴露的那些敏感 10 倍。当以 20LPM 暴露至 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 采样时,峰值波长偏移 $1 \pm 0.015\text{nm}/\text{min}$ 。这些薄膜还显示较窄 LSPR 峰值。这得到用于洛伦兹曲线拟合的 0.09nm LSPR 波长分辨率。传感器的等离子体清洗使灵敏度增加另外 6 倍。对湿度的灵敏度也增加 2 倍。为了避免湿度横向灵敏度,在将传感器暴露至汞采样之前,通过湿空气使传感器饱和。结果指示这避免了来自汞采样中的水蒸汽的干扰。使用等离子体清洗后的传感器,检测 $100\text{ng}/\text{m}^3$ 以下的采样浓度。

[0115] 结论

[0116] 本公开的实施例提供被配置成检测在 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下的浓度的采样中的汞。在特定实施例中,对于每 15 个被吸收汞原子,5nm 粒子的 LSPR 偏移 1nm。5nm 粒子被提供用于灵敏测量,这是因为它们具有大表面积与体积比(例如,0.2 以上的表面积与体积比)。将亚单层薄膜安装到 1cm 正方形石英芯片上,每纳米 LSPR 偏移吸收的总质量是 75ng。使用由光信号探查的区域和将 LSPR 波长偏移波长分辨率的一个增量所需的汞的质量,检测的最低证明质量极限是 4.6 皮克。在一些实例中,检测的浓度极限可以取决于质量转移速率。吸收处理通过扩散驱动,并且通量与汞汽浓度成比例。这意味着,通过相同采样条件,花费少于 1 分钟检测 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 采样的传感器芯片花费几乎 17 小时探测 $1\text{ng}/\text{m}^3$ 采样。在特定实施例中,优化质量流量可以便于测量汞的周围等级(例如, $1\text{ng}/\text{m}^3$)。改变采样流特性或将传感器耦合至金阱(gold trap)是便于测量 $1\text{ng}/\text{m}^3$ 以下汞浓度的两种选择。与质量转移模型一致的实验结果指示,通过将流率增加到 200LPM,使用在此公开的汞传感器的实施例, $10\text{ng}/\text{m}^3$ 的测量可以在 12 小时内被执行。

[0117] 实例 2

[0118] 光纤基质

[0119] 衰减波到周围介质的范围由穿透深度 D_p 给出：

$$[0120] \quad D_p = \frac{\lambda}{2\pi n_2 (\sin^2\theta - \sin^2\theta_c)^{0.5}}$$

[0121] 其中， λ 是波长， n_1 是光纤的折射率， θ 是界面和射线路径之间的角，并且 $\theta_c = \arcsin(n_2/n_1)$ ， n_2 是周围材料的折射率。对于在此研究的系统，硅石纤维芯由空气围绕，衰减波在金纳米粒子（例如，金纳米棒）的共振峰值处从纤维的边缘开始在 400 和 100nm 之间延伸，其约为 750nm。从而，剥离的光纤电缆提供基质，用于将光从光纤电缆耦合至纳米粒子。另外，光纤电缆提供方便平台，以暴露和测量纳米棒中的吸收改变。

[0122] 实验设置

[0123] 600 μm 内径石英塑胶包覆光缆 (Thorlabs, Newton, NJ) 被切割成约 25cm，并且从电缆的中间的覆层的约 5cm 部分通过用小氧气割炬加热，然后用去离子水冲洗并且用薄纸小心地反复摩擦被去除。氧气割炬还被用于加热光纤的去壳部分，以使其弯曲成 U 形。弯曲由手工实现，通过视觉引导，以保持一致性。

[0124] 然后，为了将光纤电缆连接至测量系统 SMA 905，连接器被附着至电缆的端部。电缆还通过高密度聚乙烯瓶盖 (vial cap) 被附着。这提供使电缆免于可能容易地导致破损的过度弯曲或扭转的稳定性。另外，小瓶本身提供用于电缆的进一步表面处理和暴露到汞的平台。连接器和电缆均使用 EpoTek 353ND 热固化树脂 (Precision Fiber Products, Milpitas, CA) 固定。图 7 中示出最终电缆组件。如图 7 中所示，汞传感器 70 包括光纤电缆，具有在电缆的每端的连接器 72。在连接器之间是纳米粒子（未示出）附着到电缆的暴露部分 74。

[0125] 在制造电缆之后，使用由 Frederix 等人获得的方法，将金纳米棒附着到光纤电缆的裸露部分。简短地，在温和的洗涤剂和微孔 (Millipore) 纯水 (18.2ohm) 中清洗电缆。然后，在 2M NaOH 中进一步清洗 1 小时，并且在 80°C 至 90°C 下在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$ (aq) 和 H_2O 的 1:1:5 溶液中进一步处理，以提供新氧化层。然后，电缆在微孔水中再次被清洗，并且在被浸入 95:5 甲醇中之前被干燥，水溶液具有 2% (v/v) 的 (3- 巯基丙基) 甲基三乙氧基硅烷。采样被放置一晚上，然后在 105°C 下被退火 10 分钟之前，在 1ml 的甲醇中被移除和清洗。在施加纳米棒之前，获得参考光谱。

[0126] 将 400 μl 的金纳米棒溶液从移液管被逐滴施加至光纤电缆的裸露部分。这允许干燥一晚上，并且然后用 1ml 的微孔水清洗。纳米棒是直径 25nm 和轴长 86nm 的聚合物稳定纳米棒 (Nsol, Nanopartz, Loveland, CO)。浓缩的纳米棒用乙醇 1:90 稀释。该稀释比率提供纳米粒子的聚合与足够覆盖之间的良好平衡，以提供强吸光率响应。

[0127] 进行实验，以将功能化光纤电缆暴露至已知和受控量的汞汽。在图 8 中示出汞探测系统 80。汞传感器 82 被安装在封闭流通池 84 中。系统 80 还包括第二流通池 85 中的渗透管 86 (VICI, Houston, TX)。渗透管 86 在可渗透到汽相的隔膜内包含汞液体和蒸汽的饱和二相混合物。光通过光源 88 被提供给汞传感器 82，并且通过光探测器 89 探测。气流 81 流过系统 80 (由箭头指示的流方向)。气流 81 被引导通过包含汞渗透管 86 的第二流通池 85，或者直接到包含汞传感器 82 的流通池 84。气流的流动由阀 83 和 87 控制。

[0128] 来自汽缸的净化空气通过校准后的流量计，并且然后通过包含渗透管的温度控制

部分。在其之后,在被排出之前,气体混合物流过包含光纤电缆的室。在排出时,用便携式 Jerome 汞汽分析器测量汞浓度,以验证从渗透速率和流率计算的浓度。

[0129] 光纤电缆连接至附着到运行它们的光谱套装软件的计算机的海洋光学 HR400 光谱仪。光源是卤素灯 (DH-2000-BAL, Ocean Optics, Dunedin, FL)。

[0130] 结果

[0131] 将传感器的吸收光谱与解决方案中的纳米棒的吸收率进行比较。从以下等式计算吸收率:

$$[0132] \quad a(y) = -\log[(I_s(y) - I_d(y)) / (I_o(y) - I_d(y))]$$

[0133] 其中, I_s 是采样的强度计数, I_d 是光源覆盖的暗强度计数, 并且 I_o 是参考强度 (例如, 没有纳米粒子的裸露光纤电缆), 均以指定波长 (y)。图 9 中示出与解决方案中的纳米管的吸收率相比的传感器的吸收光谱。

[0134] 图 9 示出金纳米管的特性双峰值和吸收光谱的形状, 并且纵向峰值的准确位置不相同。这是因为纳米棒周围的材料的介电常数例如从乙醇改变为硅石和空气。增加的介电常数应该蓝色偏移纵向峰值。峰值的轻微红色偏移和加宽指示纳米棒可以聚集到某一范围。

[0135] 纳米棒在光纤电缆上的最后沉积可变, 纵向峰值从 718nm 到 834nm 的范围改变。另外, 在经过特定时间量之后, 传感器饱和, 如图 10 中所示, 其是传感器对汞汽流的暴露的典型响应。

[0136] 在图 10 中, 在 69 分钟处增加 $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的浓度。图 10 中的图形的 y - 轴上的峰值位置是指从吸收光谱计算的纵向 LSPR 峰值的最大值。

[0137] 为了说明纳米棒的初始沉积的可变性、纳米棒的饱和度、以及数据中的噪声, 关于初始峰值的峰值位置的百分比改变的第一导数被计算并且发现与汞的浓度相关, 如在以下等式中表示的:

$$[0138] \quad d[Y_p(t)/Y_i]/dt = f(c)$$

[0139] 其中, Y_p 是峰值的波长, Y_i 是初始峰值的波长, 并且 $f(c)$ 是汞的浓度的函数。

[0140] 这通过对初始和最终峰值求平均以减小一些噪声, 然后对在对应于汞暴露的开始的时间和达到最终峰值的时间之间的数据应用线性回归来计算。这在图 11 中用图形表示。

[0141] 为了在相对高浓度等级处校准传感器测量, 当这些浓度等级在所使用的 Jerome 431-X 汞汽分析器的范围内时, 这用于两个目的, 建立用于传感器的基准响应和验证所计算的浓度。以下表 1 中示出流率和所测量的浓度的比较。

[0142] 表 1: 用汞汽分析器从流率校准浓度

[0143] 数据

[0144]

流率 (l/min)	汞释放 (ng/min)	所计算的浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	所测量的浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
0.65±0.1	27.7±2.9	42.6±2.8	26±3
1.63±0.1	27.7±2.9	17.0±2.8	15±3
2.44±0.1	27.7±2.9	11.3±2.8	11±3
3.25±0.1	27.2±2.9	8.52±2.8	9±3
4.23±0.1	27.7±2.9	6.55±2.8	6±3

[0145] 图 12 中示出传感器的响应,其示出每分钟的百分比斜率(%改变/min)比浓度(mg/m^3)的图表。图 13 示出由于浓度(mg/m^3)的改变导致的斜率(例如,峰值 LSPR 波长随着时间的偏移)的图表。

[0146] 斜率的百分比改变的响应线性地取决于由传感器测量的汞汽的浓度(参见图 12)。在饱和之前,传感器的响应由汞到表面的扩散驱动。扩散系数对于这些条件是恒定的,所以汞到表面的传送是浓度的线性函数。

[0147] 在光纤传感器的验证和校准之后,汞的浓度被降低,以确定用于系统的探测的极限。探测的极限被确定为 $100\text{ng}/\text{m}^3$ 以下。这与 $1\text{--}20\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的煤燃烧的排出气体的典型浓度相仿。

[0148] 实例 3

[0149] 实验设置

[0150] 氮化硅栅极 (Ted Pella, Redding, CA) 在 40 毫升的在乙醇中的纳米溶胶棒 (Nanopartz, Loveland, CO) 的 1000:1 稀释液中培养 20 秒。栅极在乙醇中被冲洗四次,在空气中被干燥,并且在室温下被存储在栅极座中。然后,栅极在暗场显微镜中和 TEM 中被成像。使用能量色散 X 射线光谱仪 (EDX) 来测量粒子成分。在 TEM 中验证暗场图像中的特定亮点是孤立金纳米棒 (AuNR) 之后,收集 AuNR 的光谱。背景被减去,并且在分析峰值位置之前,由灯光谱划分所得到的光谱。在暴露至 Hg 之后,重复特征化处理、TEM、EDX 和暗场光谱。

[0151] 汞暴露通过汞汽在空气中的恒定浓度和流率发生。汞汽稀释被保持在特氟龙采样袋 (3 公升) 中。包括小体积 (1–15ml) 饱和汞蒸气的采样通过气密注射器被添加至被油罐空气膨胀的袋中。用空气中的小滴汞覆盖小瓶的隔膜盖用作用于饱和汞的存储器。在将汞汽注入袋中并且随后混合之后,通过 Jerome 汞分析器验证浓度。然后,采样袋连接至包含 AuNR TEM 栅极的特氟龙管。栅极的下游使用蠕动泵,以 $13\text{cc}/\text{min}$ 的恒定流率,通过管提取汞汽。

[0152] 结果

[0153] 使用 60x 的光学纤维与 30kx 的 TEM 的结合,执行用于特定 AuNR 的尺寸、形状和暗场光谱测量。每个 AuNR 在栅极窗口上的位置都被用作地图,以将在两个仪器中收集的数据关联。每个仪器都生成地图;TEM 提供每个图像的阶段位置,并且 AuNR 在相应暗场图像中表现为亮点。通过 TEM,对于孤立的单个 AuNR,栅极窗口被 $50\ \mu\text{m}$ 乘以 $50\ \mu\text{m}$ 的光栅图案扫描。如果其最近邻居是远于 $5\ \mu\text{m}$,则该粒子被认为是孤立的。在光栅扫描期间发现的孤立

的和成束的 AuNR 的图像都被记录。所获得的每个 TEM 图像都包括给出图像 / 粒子之间的相对位置的相应阶段位置。所记录的位置关于邻近栅极窗口角落被描绘, 并且被覆盖到相应暗场图像 (参见图 14)。在图 14 中, TEM 阶段位置被示出为环, 并且来自 AuNR 的散射光表现为背景暗场图像中的亮点。TEM 阶段位置与相应暗场图像中的亮点重合, 其确认该方法的准确度。为了进一步验证, 将从 TEM 图像测量的纵横比与纵向 LSPR 波长进行比较 (参见图 15)。LSPR 波长随纵横比增加。

[0154] 在特征化之后, 如上所述, 金纳米粒子被暴露至空气中的汞汽 1 个小时。然后, 通过 TEM 和暗场光谱重新分析汞合金纳米棒 (例如, 汞暴露纳米棒)。TEM 图像指示纳米粒子的形状或尺寸没有可测量的改变。来自汞暴露之前和之后的单个 AuNR 的光谱的比较显示 2.9nm 蓝色偏移并且几何形状没有改变 (参见图 16)。EDX 分析显示采样上的汞质量是金的质量的 1.5%。质量的小改变与如上所述的粒子尺寸的不可测量改变的结果一致。

[0155] 测试三个不同汞浓度 (14、30 和 $98 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。汞合金棒的 LSPR 蓝色偏移平均 3nm, 并且在测试范围内显示不取决于汞的蒸汽浓度 (参见图 17)。在不同汞浓度下的类似响应指示, 粒子饱和并且不收集附加汞。饱和时的偏移确定汞汽感应中的各个 AuNR 的动态范围。

[0156] 饱和时的 LSPR 蓝色偏移取决于各个 AuNR 尺寸。具有较大表面积与体积比 (SA:V) 的 AuNR 在它们的纯金和饱和汞状态之间呈现较大的动态范围 (参见图 18)。使用从 AuNR 的 30,000X TEM 图像测量的直径和长度, 使用每个粒子的圆柱模型, 计算 SA:V 比率。动态范围显示与 AuNR 纵横比不相关。

[0157] 讨论

[0158] 用于汞合金纳米粒子的消光系数的波长依赖被模型化。找到具有 LSPR 波长的双金属纳米粒子, 具有对合金分数的线性依赖。给定用于相同尺寸和周围介质的纯汞纳米棒的初始 LSPR 峰值和预测峰值, 能够计算所吸收质量。基于 Gans 理论, 模型提供用于给定尺寸、形状、材料和周围材料的纳米棒的吸收光谱。从而, 汞合金粒子共振发生在纯金和纯汞峰值之间 (参见图 19), 其相对位置与汞的质量分数成线性比例。粒子尺寸 (62nm 长, 20nm 直径)、金属的已知复合电介质、以及环境的折射率被输入到模型中。模型不提供用于粒子的中间环境 (例如, 在空气中的基质上的附着配位体的粒子) 的不均匀性。相反, 使用平均指数 2, 其使所计算的纯金峰值与实验观测的峰值匹配。观测到该尺寸的饱和粒子偏移 3nm 或者在 AuNR 的 LSPR 波长和那些尺寸的汞纳米棒 (HgNR) 之间的差值的 1%。这指示饱和 AuNR 粒子由 1% Hg 和 99% Au 构成。

[0159] EDX 数据、尺寸测量、以及 LSPR 模型一致, 并且指示由饱和 AuNR 吸收的汞的质量约为纳米棒质量的 1%。对于以上使用的纳米粒子, 完整亚单分子层将得到 2.5% Hg 的质量分数, 所以所观测的 1% Hg 指示 40% 的亚单分子层覆盖。纳米粒子表面类似于块金表面, 但是纳米粒子的明显较大的 SA:V 比率减小需要收集给定量汞的金质量。例如, 所测试的 AuNR 比 20nm 厚的连续金薄膜每克金多吸收 4.6 倍汞。

[0160] 以上实验显示, 汞传感器的动态范围线性地取决于 SA:V 比率, 指示汞被吸收, 从表面向内无明显扩散。另外, 不像监测局部折射率的基于 AuNR 的 LSPR 传感器那样, 在此描述的传感器的性能通过增加 SA:V 比率而不是纵横比被改进。

[0161] 结论

[0162] 具有汞的 AuNR ($62 \times 20 \text{nm}$) 的饱和导致 LSPR 波长的 3nm 蓝光偏移, 偏移与 SA:V 成比例。LSPR 波长的 3nm 的平均蓝光偏移对应于 4 阿克被吸收的汞。饱和在暴露少于 1 小时时发生, 以减慢 13cc/min、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 浓度的汞汽的流动。例如, 暴露至 $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 汞所产生的饱和 AuNR 一小时, 从附加汞暴露不能提供进一步的 LSPR- 偏移或者汞收集。在饱和之前的偏移度取决于表面积与体积比。暴露之前和之后的粒子尺寸和 EDX 测量的比较指示, 通过 99% Au 和 1% Hg 的成分使粒子饱和。通过在形成 Hg 的亚单分子层之前吸收 Hg 蒸汽, 使 AuNR 变得饱和。在 Hg 感应和收集时, 通过控制金纳米粒子的形状和尺寸增加 SA:V 改进了性能。

[0163] 虽然为了理解清楚的目的, 通过说明和实例详细地描述了以上发明, 但是根据本发明的教导, 在不脱离所附权利要求的精神或范围的情况下, 可以对其作出特定改变和修改, 这对于本领域普通技术人员来说是显而易见。还应理解, 在此使用的术语仅用于描述特定实施例的目的, 并且不旨在限制, 这是因为本发明的范围仅通过所附权利要求限制。

[0164] 从而, 以上仅示出本发明的原理。应该理解, 虽然在此未明确地描述或示出, 本领域技术人员能够设计出多种布置, 具体化本发明的原理并且包括在其精神和范围内。而且, 在此阐述的所有实例和条件语言在原理上都旨在帮助读者理解由发明人相对于现有技术贡献的本发明的原理和概念, 并且将被解释为不限于这样具体阐述的实例和条件。而且, 在此的所有陈述都阐述本发明的原理、多个方面和实施例以及其特定实例, 旨在包括其结构和功能等价物。另外, 期望这样的等价物包括当前已知的等价物和未来开发的等价物, 即, 不管结构如何, 被开发以执行相同功能的任何元件。从而, 本发明的范围不旨在限于在此示出和描述的示例性实施例。而是, 本发明的范围和精神由所附权利要求具体化。

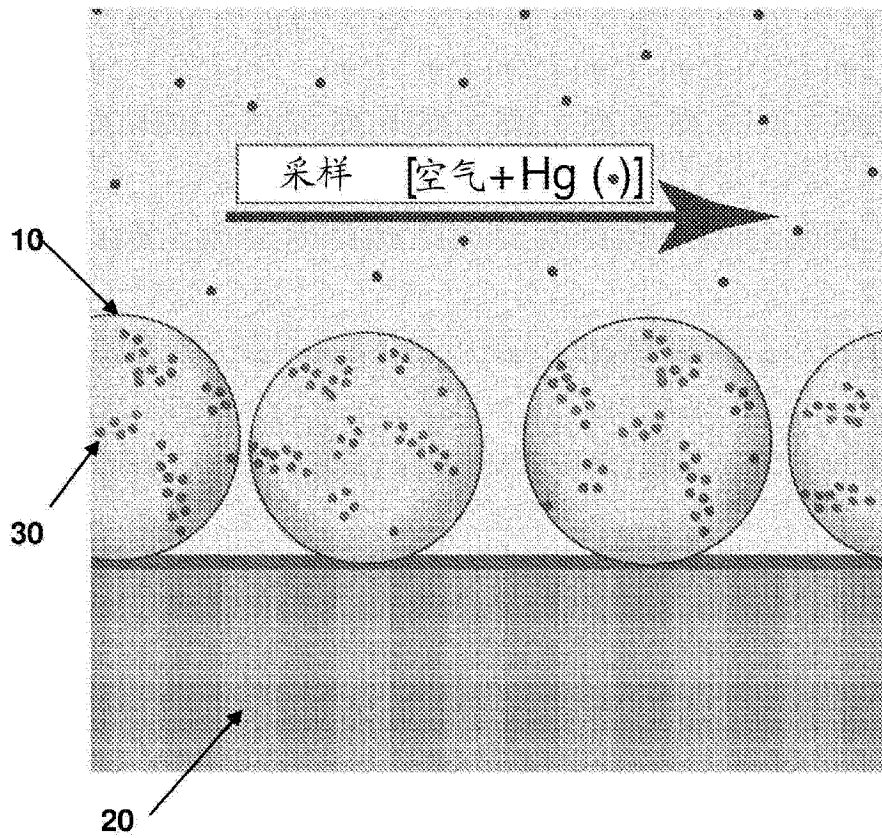


图 1

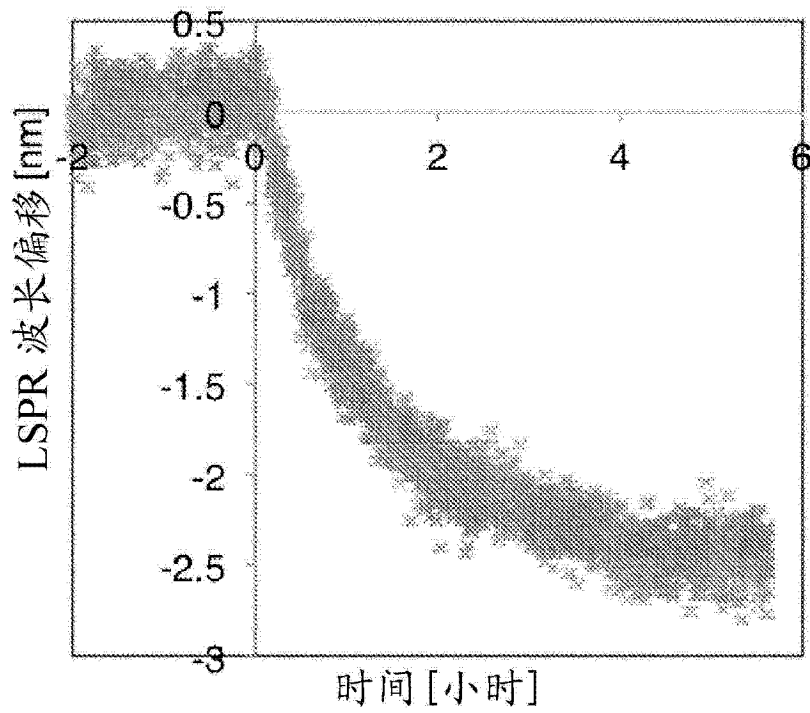


图 2

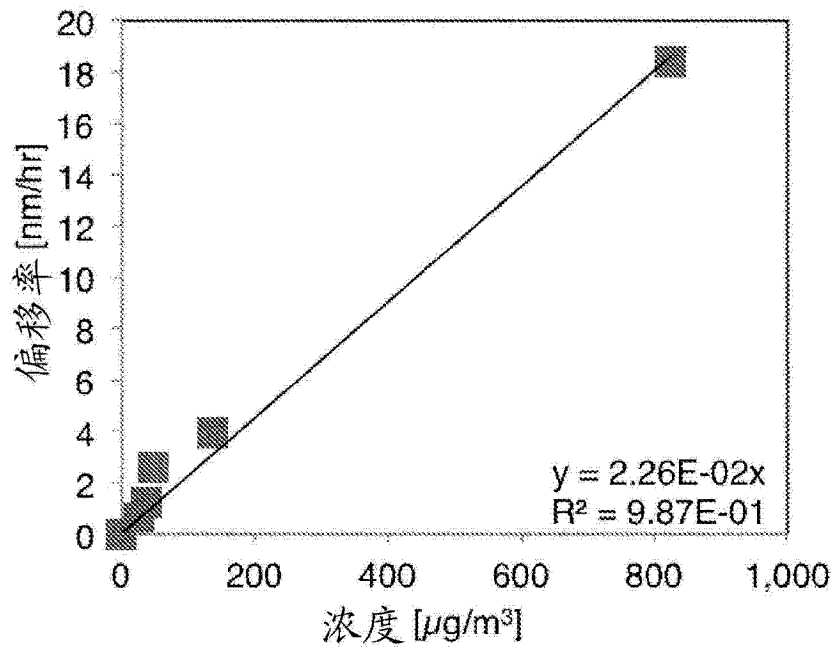


图 3

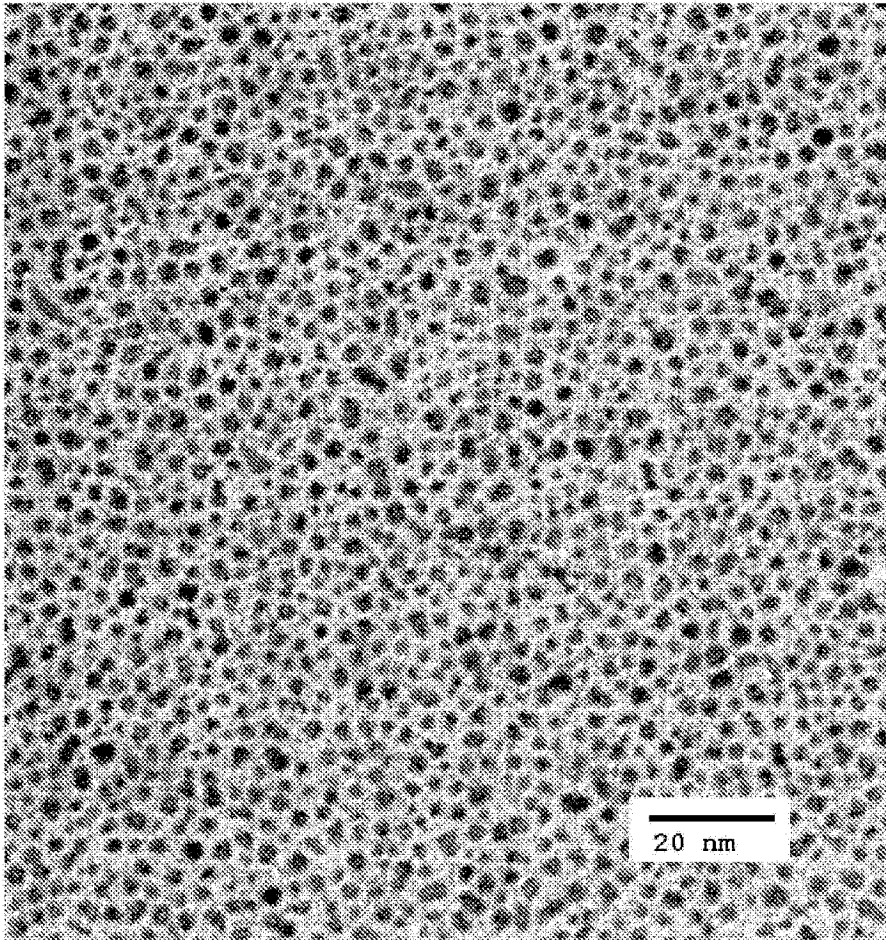


图 4

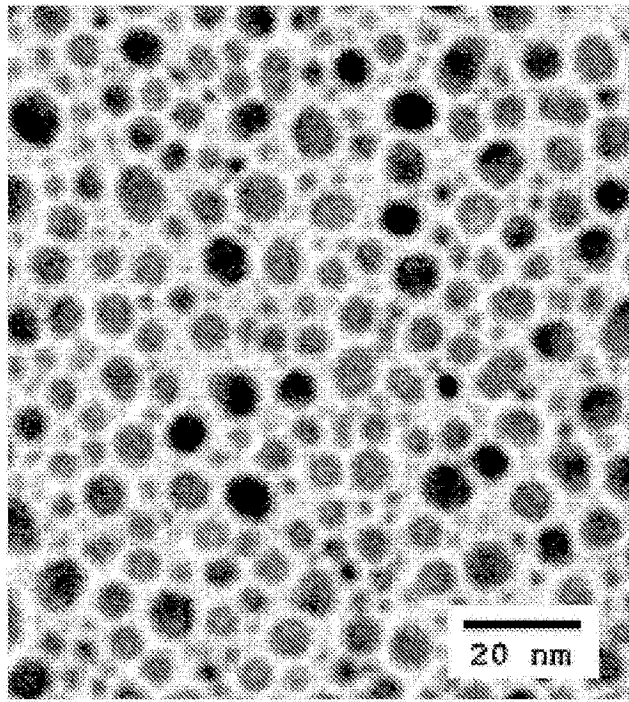


图 5

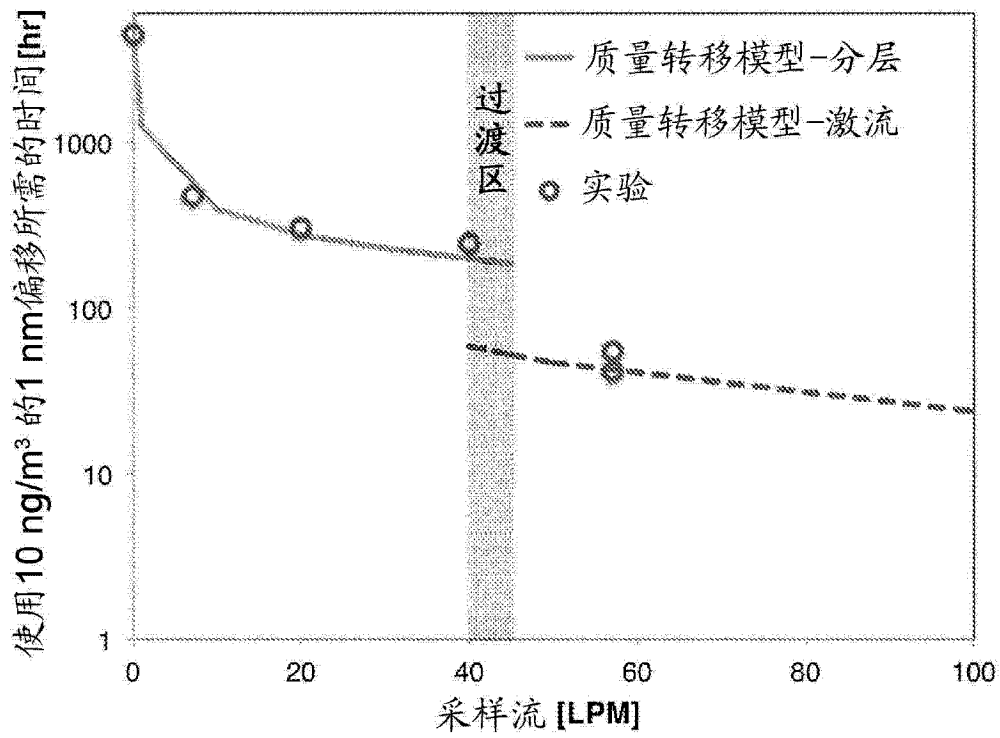


图 6

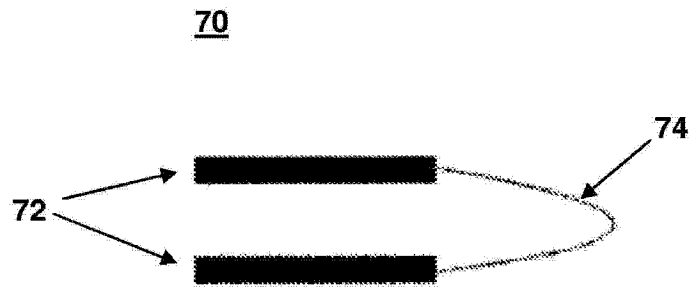


图 7

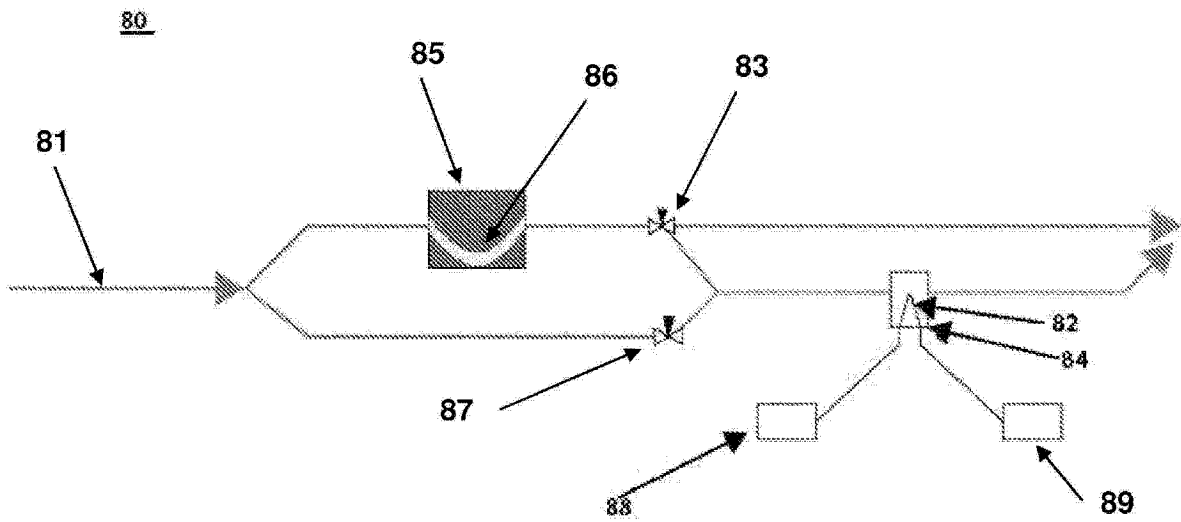


图 8

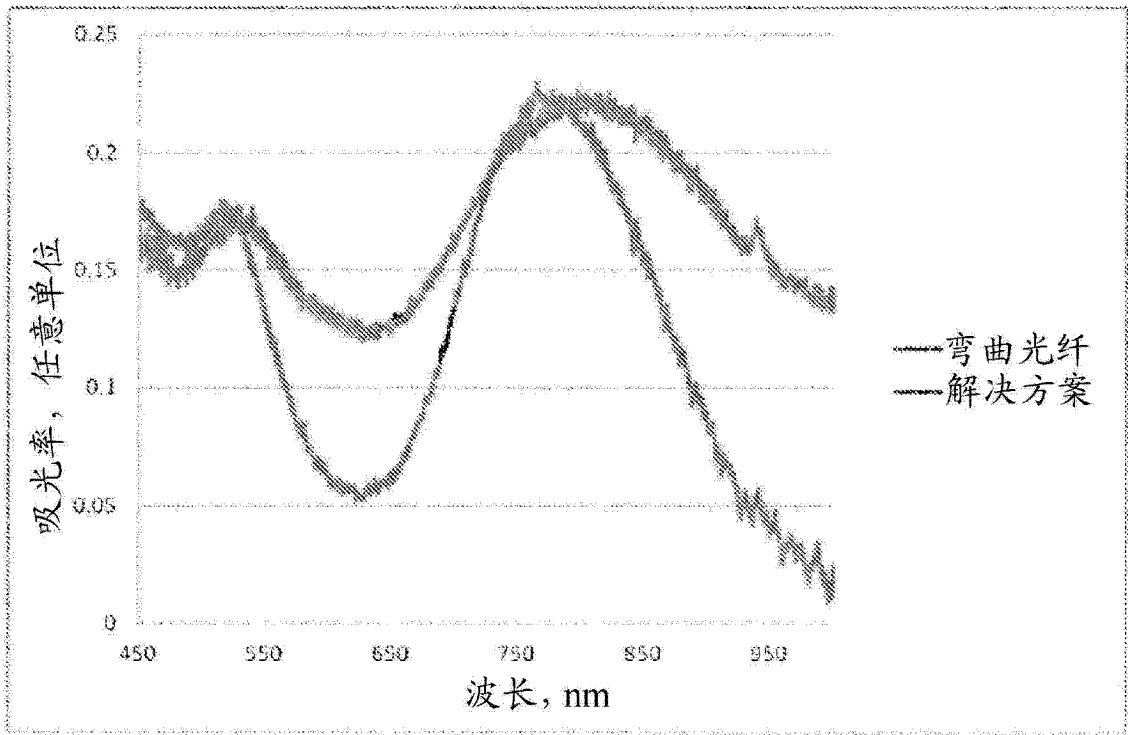


图 9

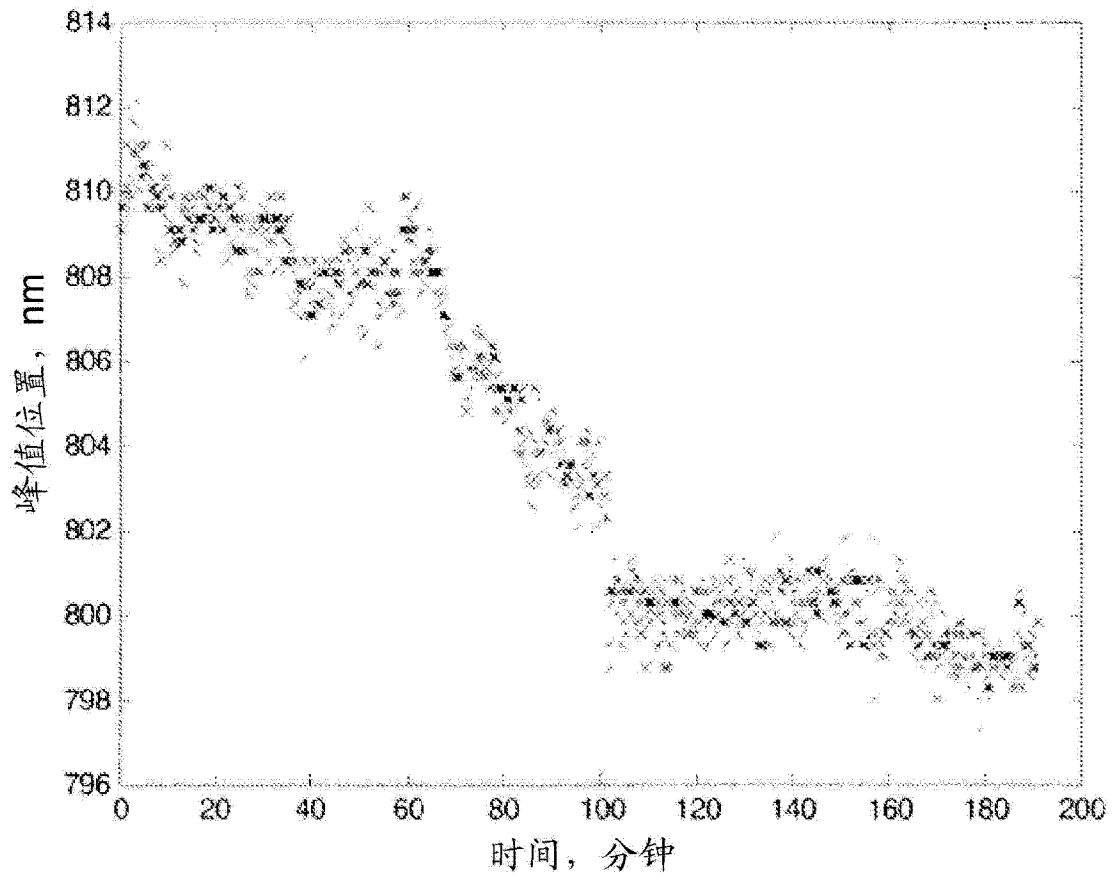


图 10

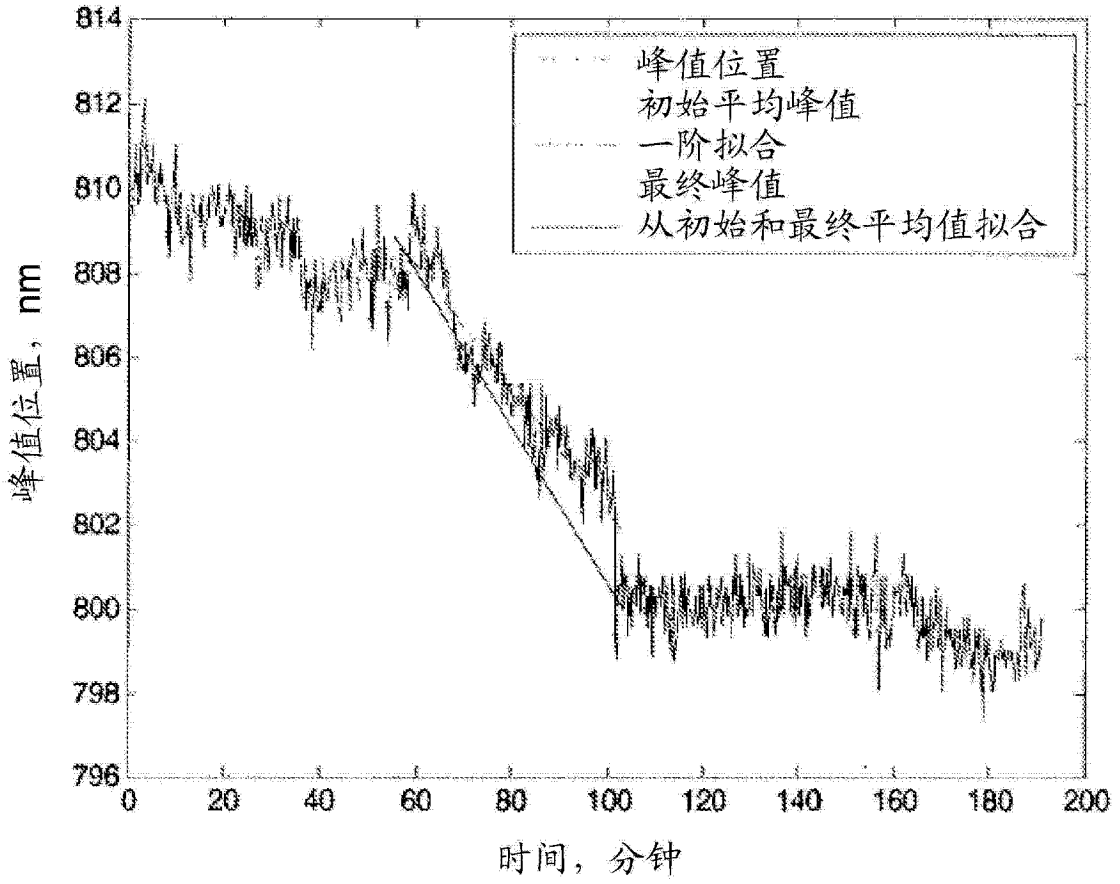


图 11

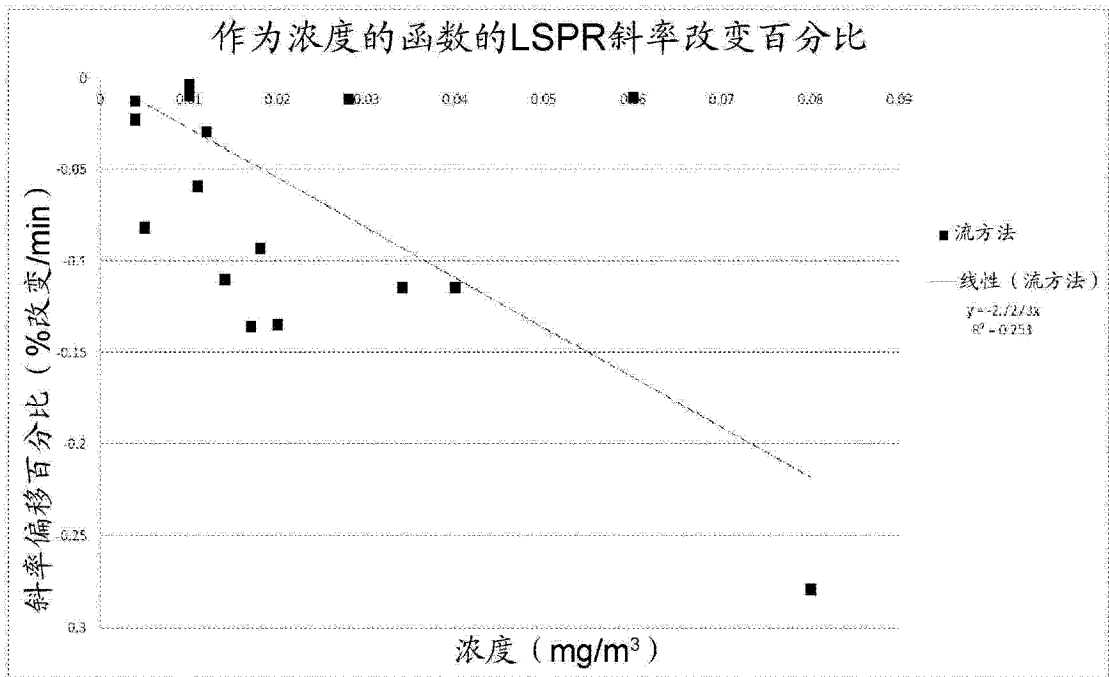


图 12

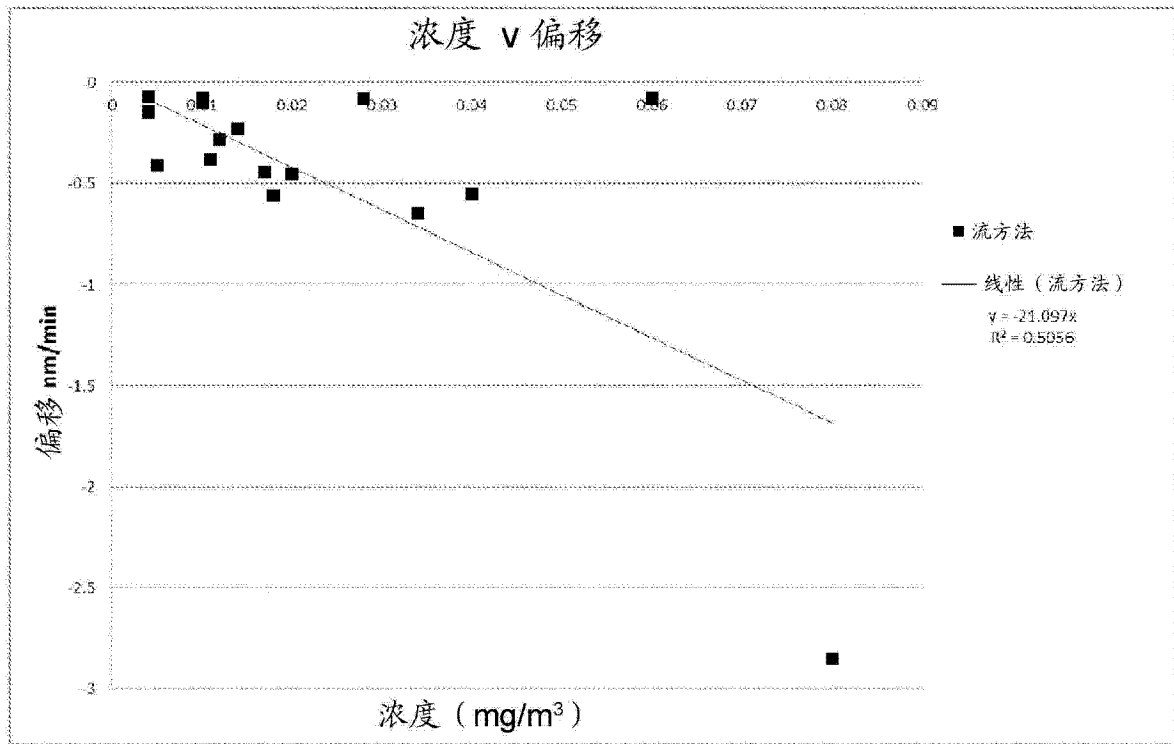


图 13

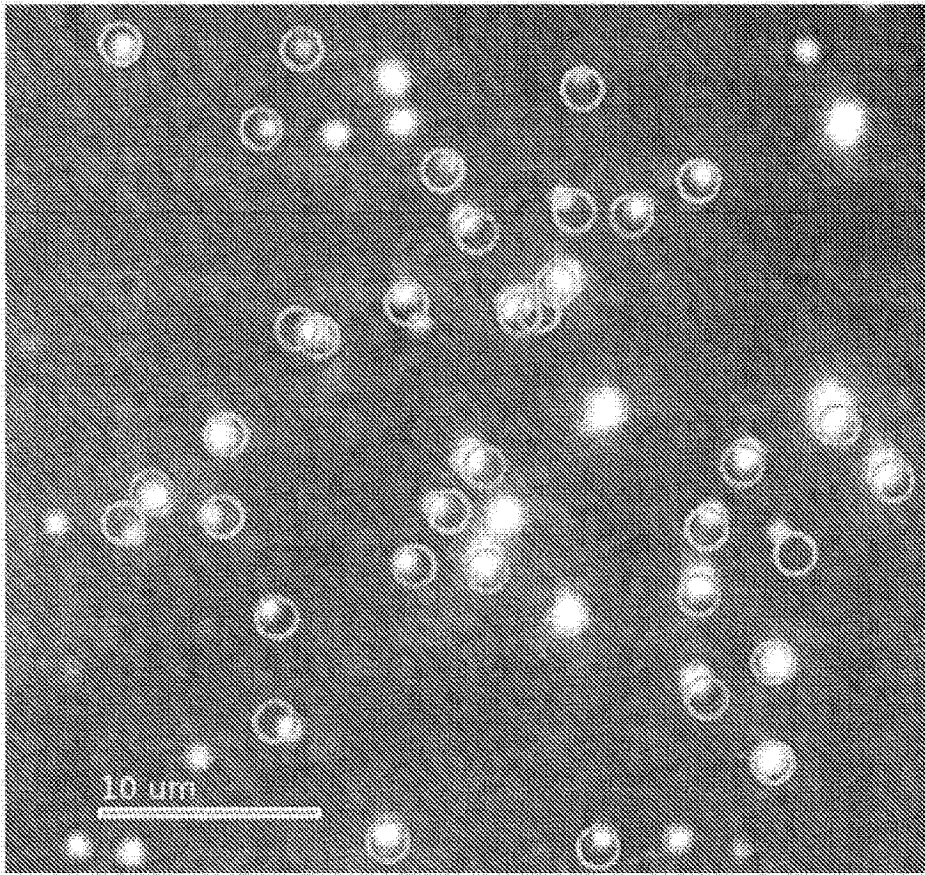


图 14

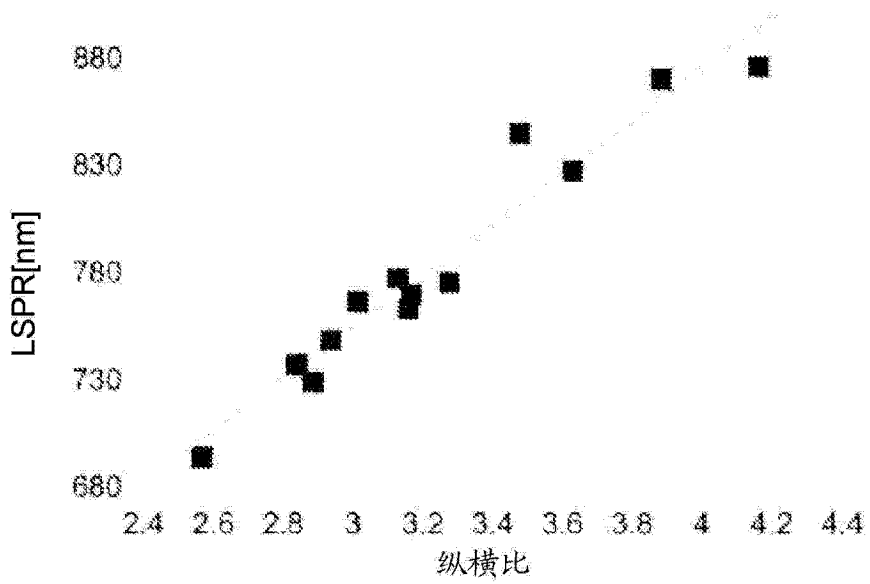


图 15

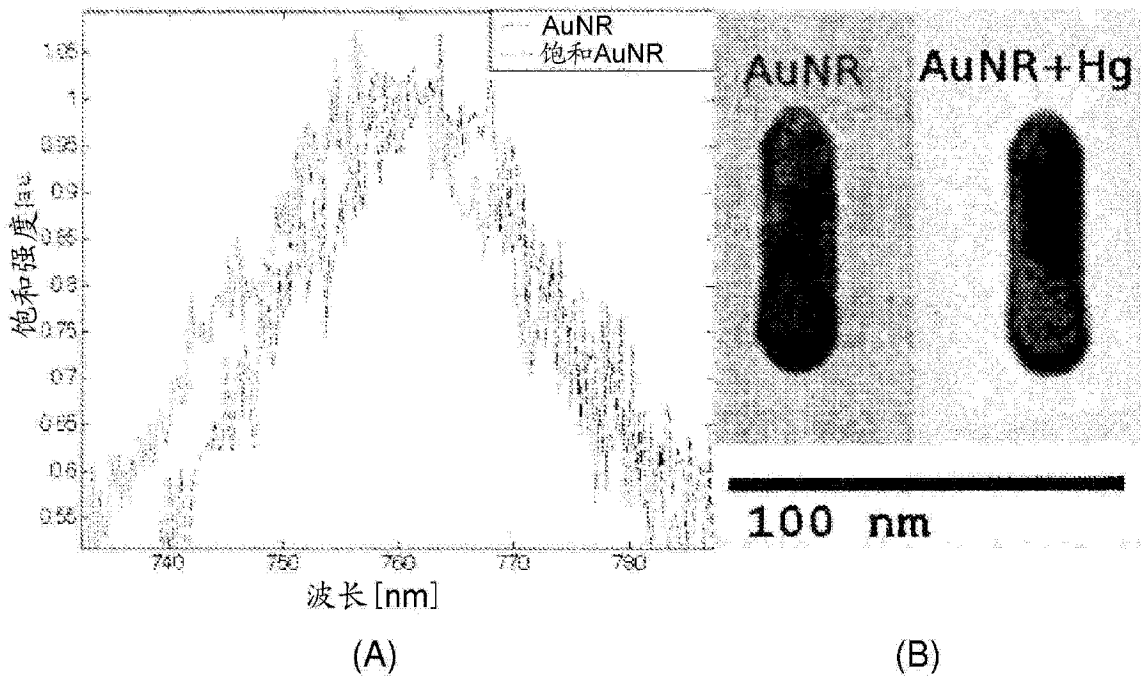


图 16

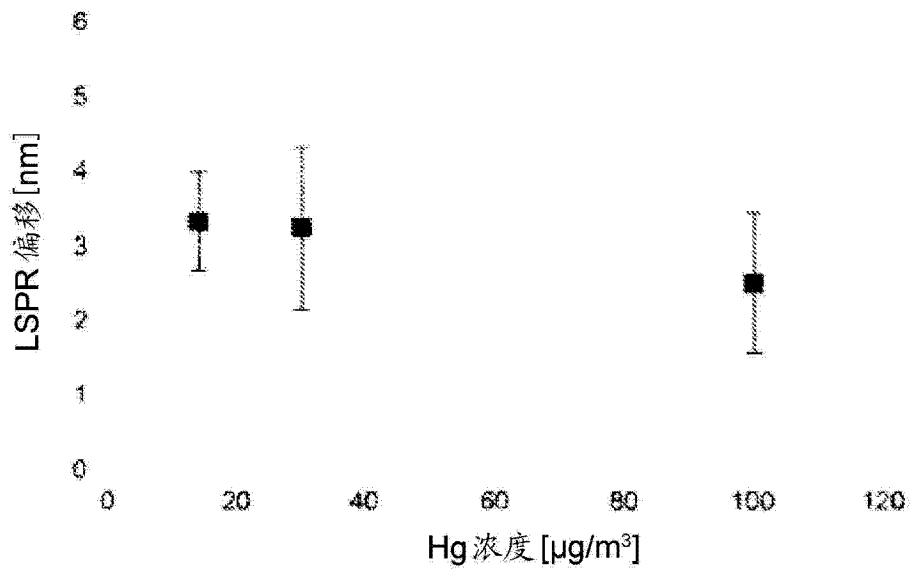


图 17

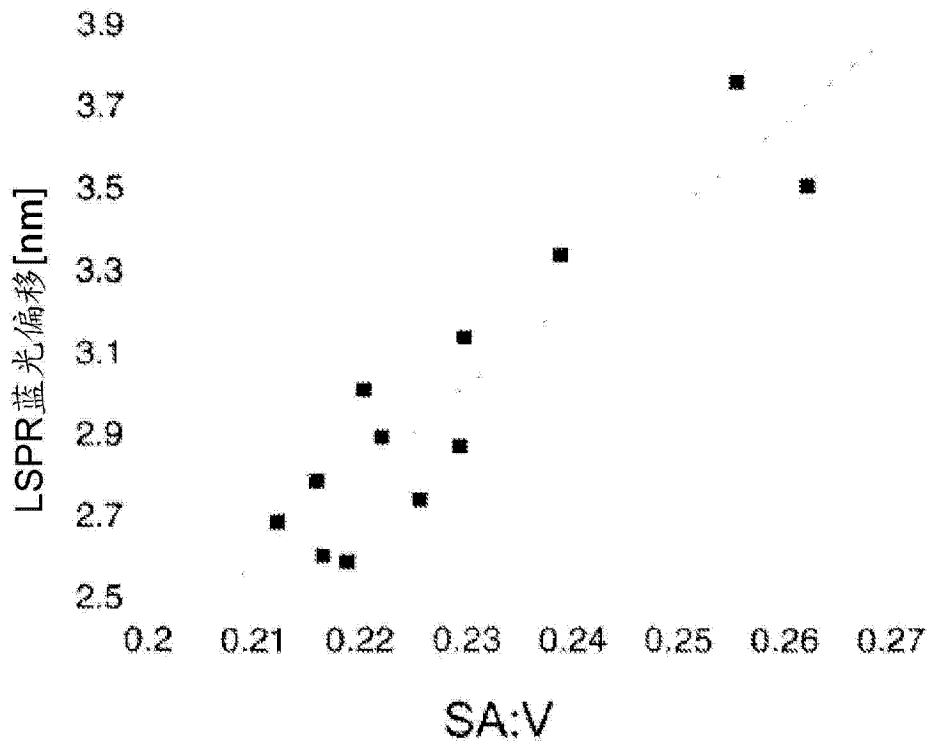


图 18

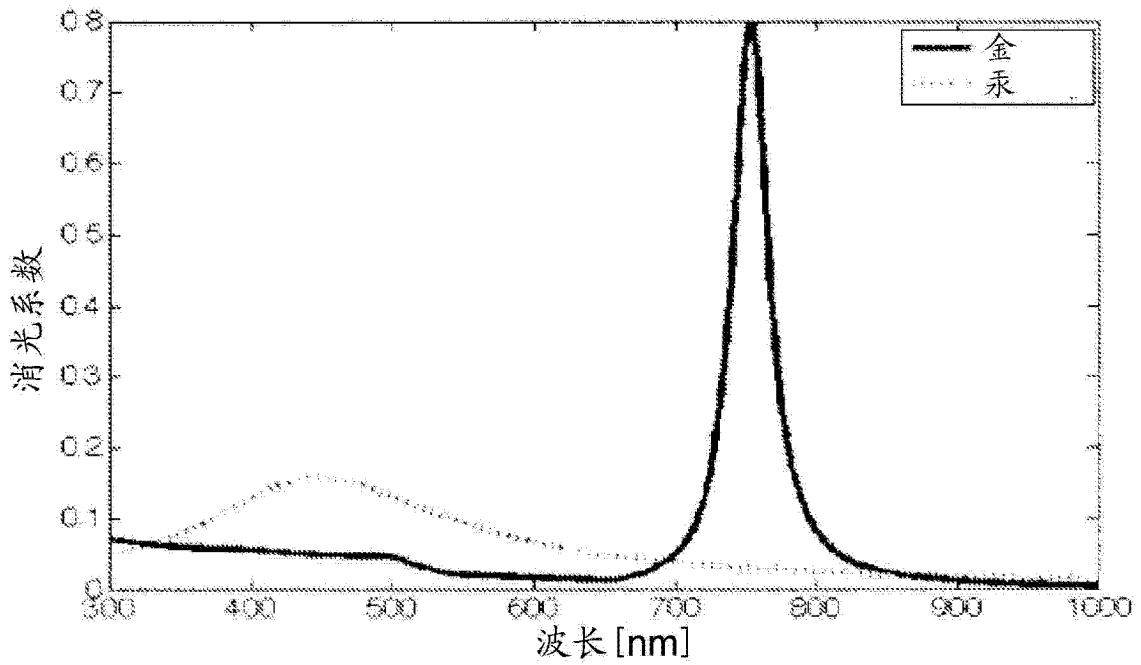


图 19