

石墨氮化碳在荧光探针中的应用研究进展

刘珊珊¹, 左桂福^{1*}, 韩大庆², 孙海娜¹, 宗培肖¹

(1. 华北理工大学材料科学与工程学院, 河北 唐山 063210;

2. 唐山市卫生和计划生育委员会, 河北 唐山 063008)

摘要: 石墨氮化碳($g-C_3N_4$)是近年来发现的一种新型的荧光材料, 不含任何有毒金属元素, 在生物成像、生物传感等领域具有潜在的应用。对 $g-C_3N_4$ 在检测重金属离子、易爆炸物、生物分子和生物成像等荧光探针方面的应用进行了综述, 并对其今后的发展前景和应用进行了展望。

关键词: $g-C_3N_4$; 荧光探针; 生物传感器; 生物成像

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)11-0202-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.11.047

Application study progress of graphitic carbon nitride in fluorescent probe

LIU Shan-shan¹, ZUO Gui-fu^{1*}, HAN Da-qing², SUN Hai-na¹, ZONG Pei-xiao¹

(1. College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 2. Tangshan City Health Bureau and Family Planning Commission, Tangshan 063008, China)

Abstract: As a new type of fluorescent material discovered in recent years, graphite carbon nitride ($g-C_3N_4$), containing no toxic metal element, has potential applications in the field of bioimaging and biosensor. The applications of $g-C_3N_4$ as a fluorescent probe in the detection of heavy metal ions, explosives, biomolecules and biological imaging are reviewed. Finally, prospects and applications of $g-C_3N_4$ are expected.

Key words: $g-C_3N_4$; fluorescent probe; biosensor; bioimaging

石墨氮化碳($g-C_3N_4$)是一种高效非金属光催化剂, 由于其独特的结构和低量子效率, 以及其能带隙在可见光范围被吸收, 使得其在光催化领域被广泛关注。经理论计算和相应的应用研究发现, 纳米级 $g-C_3N_4$ 的高比表面积可大大促进他们的光响应和电响应, 近几十年来, 传统发光半导体由于其高光致发光谱(PL)量子产率和尺寸依赖型激发, 一直在生物成像与生物医学领域中广泛应用^[1-2]。然而, 重金属材料的毒性限制其在体内和体外的应用^[3]。近年来, 荧光纳米粒子引起了广泛的关注, 因荧光检测具有简单、灵敏、选择性高且快速等优点^[4], 使其在很多领域都有潜在的应用, 如生物成像、生物传感、离子检测、光电器件和光催化剂等^[5-9]。这种材料包括碳点、纳米钻石、纳米碳管、荧光石墨烯、半导体量子点等。因为人们认识到含重金属量子点的毒性, 因此, 寻求安全和有效的荧光纳米粒子已经成为重要的发展趋势。从2004年起, 曹等^[10]发现了碳纳米管的荧光性, 这一发现让非金属荧光材料逐渐被人们所关注, 而石墨氮化碳($g-C_3N_4$)作为一种新型的荧光材料, 具有很强的荧光, 且不含任何有毒金属元素, 具有生物兼容性。因此他们在生物成像、生

物传感、离子检测等很多领域具有潜在的应用。笔者主要根据不同制备方法, 对 $g-C_3N_4$ 在构建生物传感器和生物成像技术等荧光探针方面的应用进行了简单的概述。

1 $g-C_3N_4$ 在生物传感器中的应用

1.1 检测重金属离子

重金属离子已经成为危害人类健康和生命的重大环境问题, 重金属离子会在动植物体内富集, 进而通过食物链在人体内积累, 对人体造成很大伤害。因此, 通过构造荧光传感器来检测重金属离子引起人们广泛关注。

2010年, Lee等^[11]以介孔硅为模板, 采用硬模板法制备出有介孔结构的 $g-C_3N_4$, 其荧光可以被 Cu^{2+} 淬灭, 用 $g-C_3N_4$ 作一体式探针来检测水溶液的铜离子, 构建了检测铜离子的荧光传感器。硬模板法的优点在于, 模板在合成中起固定作用, 可控制粒径大小, 减少团聚, 粒径均匀; 缺点是模板和产品分离较难, 而且去除模板时可能会影响产品纯度、粒径等。

2012年, Barman等^[12]用简单的微波介导方法

收稿日期: 2017-05-24

基金项目: 华北理工大学青年杰出基金项目(JP201504); 华北理工大学研究生创新项目(2017S22)

作者简介: 刘珊珊(1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为功能纳米材料, 1051386936@qq.com; 左桂福(1982-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为功能纳米材料的制备和应用、光催化等, 通讯联系人, 0315-2592355, zuogufu@163.com。

合成了高度蓝色荧光石墨碳氮化物量子点,其荧光发射是强烈地依赖于溶剂、pH 以及激发波长,其发射寿命随着溶剂极性的增加而降低,由于 Hg^+ 可以导致石墨碳氮化物荧光淬灭,石墨碳氮化物量子点对水中的汞离子来说是高度灵敏和有选择性的荧光探针,根据“开-关-开”原理构建传感器,通过氮化碳的荧光响应,形成有选择性和高敏感的荧光探针,事实上,汞离子和 CN 片形成的复合物包含 CN 的 π 离域电子基板造成了荧光淬灭。添加碘离子束缚 Hg^{2+} 形成 HgI_2 , 使得碳氮化合物的荧光特性恢复。因此,碳氮化合物在检测水中的汞离子和碘离子时发挥双重作用,成为一个高度选择和敏感的检测汞和碘的传感器。微波介导方法合成石墨碳氮化物速度快,加热均匀。

2013年, Tian 等^[13] 通过热解三聚氰胺制备块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 之后液相超声剥离得到超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,而且纳米片状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有很高的荧光强度,其荧光可以被 Cu^{2+} 淬灭,铜离子通过与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片表面的路易斯碱位点之间强的配位作用淬灭 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 荧光。热解法制备方法简单,使用可重复性强,工业可行性高,碳源廉价,与模板法相比,无模板剂等有机物后处理简单。

金离子对 DNA 酶具有强吸附性,对肝、肾及周围神经系统造成伤害,因此,寻找高灵敏度和高选择性检测金离子的方法变的尤为重要。2016年,庄欠粉等^[14] 基于金离子对氮化碳纳米粒子的荧光具有很强的淬灭作用,采用水热法制备氮化碳纳米粒子,构建了一种检测金离子的荧光传感器,该传感体系检测 $\text{Au}(\text{III})$ 的线性范围是 $0.05 \sim 11.0 \mu\text{mol/L}$, 检出限 ($S/N = 3$) 为 22.6 nmol/L 。而且该传感器对 $\text{Au}(\text{III})$ 的检测具有高选择性,可用于湖水中 $\text{Au}(\text{III})$ 的检测。水热法制备的氮化碳纳米粒子纯度高,无需烧结,这就避免在烧结过程中晶粒长大且杂质易混入等缺点,但是该方法对设备要求高,温压难控制。因此, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在检测重金属离子领域应用广泛,具有很好的应用前景。

1.2 检测易爆炸物

环境监测站常常需要对一些危险爆炸物进行检测,因而对这些爆炸物的快速检测迫在眉睫。硝基芳香爆炸物易燃易爆,致癌,严重威胁人类健康和自然环境。2014年, Qian 等^[15] 通过层层组制备了有磁性和荧光性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Tb-BTC}$ 磁性金属-有机骨架(MOF)球,可以被用来检测硝基芳香爆炸物,如 2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)、2,6-二硝基甲苯

(2,6-DNT)、2-硝基甲苯(2-NT)、4-硝基甲苯(4-NT)、硝基苯(NB)和三硝基苯酚(PA)。但是 Tb 价格昂贵,使得该骨架材料成本高,而且制备方法可控性差。后来陈海玉等^[16] 用三聚氰胺为原料进行煅烧,得到块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 利用超声辅助法进一步制备出纳米片层状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 这种纳米片层状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在水中分散性很好,而且具有高荧光性,自然环境中硝基芳香爆炸物主要存在于水中,由于硝基芳香爆炸物的芳香环与纳米片层状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中的三嗪环之间存在很强的 $\pi\text{-}\pi$ 共轭作用,以及二者间存在的氢键作用,导致硝基芳香爆炸物对荧光的淬灭性,不同爆炸物对猝灭的效率不同,从高到低分别是 $\text{PA} \geq 4\text{-NT} > 2\text{-NT} > 2,4\text{-DNT} \approx 2,6\text{-DNT} \approx \text{NB}$, 成功制备出将纳米片层状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作硝基芳香爆炸物检测的传感器。荧光响应法非常适合对痕量硝基芳香爆炸物进行检测,而且具有成本低、响应快、灵敏度高和选择性高等优点,可进行无损检测^[17-18]。这也预示着纳米 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 将成为快速检测 PNP 器件的潜在材料。

1.3 检测生物分子

新发展起来的氮化碳二维纳米材料,基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与单链 DNA 的相互作用强于双链 DNA 的作用, Wang 等^[19] 于 2013 年构建检测 DNA 的荧光传感器,通过光诱导电子从激发的荧光基团转移到氮化碳纳米片的导带的静态淬灭已被确认,提出了一种检测时间短、灵敏度高的通用传感策略设计了几种均相荧光检测方法。该方法可快速检测 DNA 或者很多与 DNA 相关的分析物,如金属离子,小分子和蛋白质的荧光传感的不同工具相结合。这为了解二维纳米材料和生物分子之间的相互作用和设计新型传感策略扩展纳米材料在生物分析中的应用提供了一个渠道。

2013年, Chen 等^[20] 用硝酸和硫酸对多壁碳纳米管进行处理,得到了氧化多壁碳纳米管。基于多壁碳纳米管(MWCNT)的多色荧光纳米信标用于均相溶液中 DNA 的全面分析。3个不同染料标记的 DNA 发卡通过 π -叠加吸附在多壁碳纳米管表面,使染料和多壁碳纳米管尽可能接近,导致染料的荧光淬灭。在单链目的 DNA 加入到溶液中时,单链 DNA 与探针杂交,形成稳定的双链 DNA,削弱了探针和多壁碳纳米管之间的相互作用,导致染料的荧光恢复。检测限范围在 $35 \sim 42 \text{ pmol/L}$ 。此外,这也是辨别单核苷酸多态性的一个很好方法。同时,提出荧光探针在生物样品分析方法中的潜在价值。

2014 年, Hu 等^[21]用氰胺制备出块状 $g-C_3N_4$ 。再通过硝酸的化学氧化进行液态剥离, 得到水分散性好的纳米片状 $g-C_3N_4$ 。以纳米片状 $g-C_3N_4$ 作通用基体允许在同一溶液中检测多个 DNA, 用 p21 和 p53 基因的外显子部分作为目标分析物, 成功地在同一溶液中检测到多个 DNA。 $g-C_3N_4$ 能够绑定在被染料标记的单链 DNA 上导致染料荧光猝灭。因为一旦目标 DNA 与染料标记的单链 DNA 杂交后, 纳米片状 $g-C_3N_4$ 与染料标记的单链 DNA 之间的相互作用就会被减弱, 导致双链 DNA 从 $g-C_3N_4$ 表面解吸附, 荧光恢复。此外, 由于 $g-C_3N_4$ 大的比表面积可以使不同染料标记的多色 DNA 探针同时猝灭, 制成了在单一溶液中同时检测多个 DNA 目标的复用 DNA 传感器。又用 1 个 15-mer 的 DNA 片段和 18-merDNA 片段进行原理性分析, 两者的检测限分别达 75 pmol/L 和 62 pmol/L。检测限是多壁碳纳米管的 2 倍左右, 该方法用来检测血清样品中的 DNA 是相当方便、灵敏。这也为将来在 DNA 监测、临床诊断和遗传病的检测等方面的多重测定奠定了基础。

同年, 王怡婷等^[22]以硫脲和硝酸为原料, 通过一步法制备出质子化 $g-C_3N_4$, 之后超声剥离 4 h 得到纳米片状 $g-C_3N_4$, 纳米片状 $g-C_3N_4$ 材料是具有高荧光量子产率和高生物相容性的独特石墨状碳基纳米材料, 可作为一种新型的荧光探针检测氯化血霉素。氯化血霉素和纳米片状 $g-C_3N_4$ 之间的静电作用和大环间的 $\pi-\pi$ 共轭作用会导致纳米片状 $g-C_3N_4$ 的荧光猝灭, 基于此体系构建可以检测氯化血霉素的传感器, 氯化血霉素的检出限达 0.17 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 线性范围为 0.5~6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2016 年, liu 等^[23]通过热解富含氮的前躯体得到块状 $g-C_3N_4$, 然后剥离成不同尺寸的纳米片状 $g-C_3N_4$, 在葡萄糖氧化酶的催化作用下葡萄糖转换成 H_2O_2 , 建成了基于 $g-C_3N_4$ 的比例型荧光传感平台, 然后利用该荧光传感平台进行葡萄糖测定。在辣根过氧化物酶存在时邻苯二胺被 H_2O_2 氧化, 氧化产物可以通过氢键和 $\pi-\pi$ 堆叠相互作用容易组装在纳米片状的 $g-C_3N_4$ 上, 导致荧光猝灭, 后来又配置了一系列不同浓度的 H_2O_2 , 加入到纳米片状 $g-C_3N_4$ /邻苯二胺/辣根过氧化物酶混合物中, 从荧光光谱看出, 随着 H_2O_2 浓度增加, 在波长 438 nm 处荧光强度逐渐下降, 但在波长 564 nm 处荧光强度上升。此外, 比荧光度 (I_{564}/I_{438}) 和 H_2O_2 之间有很好的线性关系, H_2O_2 的检测限低至 50 nmol/L, 对比已

有的荧光探针, 这显然更好^[24-25]。该技术已成功用于人体血清中葡萄糖检测, 葡萄糖的检测限是 0.4 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。这一系列的研究充分展示了 $g-C_3N_4$ 为基体的比例荧光传感平台在高灵敏性检测 H_2O_2 方面有潜在应用, 这也为 $g-C_3N_4$ 作生物传感器检测各种生物分子方面提供了机会, 同时, 对生物分子的检测为其在医药方面的应用迈出关键一步。

2 $g-C_3N_4$ 在生物成像中的应用

$g-C_3N_4$ 作为荧光探针已被广泛应用于多个领域, 如重金属检测、环境污染物检测及生物分子检测。由于 $g-C_3N_4$ 具有特殊的能带结构, 作为一种间接半导体, $g-C_3N_4$ 的带隙大约是 2.7 eV, 而且 $g-C_3N_4$ 具有很高的稳定性, 由于 $g-C_3N_4$ 的一系列特性, 如低生物毒性、良好的溶解性和生物相容性等, 随着生物医学的发展, 使其成为极好的生物成像探针。

2013 年 Zhang^[26]通过热解氰胺、双氰胺和三聚氰胺得到块状 $g-C_3N_4$, 然后将块状 $g-C_3N_4$ 通过液态剥离路线制备出超薄纳米片状 $g-C_3N_4$ 。对比块状 $g-C_3N_4$, 超薄纳米片状 $g-C_3N_4$ 显示了良好的光吸收和光响应, 不仅增强了固有的光电流和光催化活性, 而且极大地诱导了超薄纳米片状 $g-C_3N_4$ 的 PL 量子产率, 高达 19.6%。为了评价其生物相容性和毒性, 将其 HeLa 细胞共培养 48 h 进行 MTT 试验, 结果没有观察到明显的细胞死亡, 甚至在 $g-C_3N_4$ 质量浓度高达 600 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 也没有看到明显的细胞失活率。这也表明 $g-C_3N_4$ 有良好的生物相容性和无毒性, 而且在实际生物成像实验中, $g-C_3N_4$ 的质量浓度仅仅达到 150 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 远远低于 600 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。这也说明 $g-C_3N_4$ 在生物成像中将会成为一个崭新的候选者, 甚至有可能应用在生物医学上。2014 年, Zhang 等^[27]以一个有前途、安全、经济荧光探针, $g-C_3N_4$ 单层量子点, 介绍了第一次核细胞的双光子荧光成像。

考虑到 $g-C_3N_4$ 在可见光范围内吸收范围小, 应用受到限制, 为了提高近红外部分的光利用率, 2016 年, Feng 等^[28]提出将上转换纳米粒子 (UCNPs) 和 $g-C_3N_4$ 通过静电自组装实现一体化, 提供了一种新的生物成像和光动力治疗光敏剂纳米药物, 提高对近红外激光的利用率。 $g-C_3N_4$ /UCNPs 复合材料可以产生 ROS, 能够有效地使肿瘤缩小或消失, 并且无任何副作用。进一步 MTT 研究表明, 复合材料表现出良好的生物相容性和较低的

副作用。因此, $g-C_3N_4$ /UCNPs 有希望成为 1 个 UCL 成像指导的光动力疗法 (PDT) 的癌症治疗平台。由于其固有的蓝光发射、高量子产率和良好的稳定性, 使 $g-C_3N_4$ 薄片可作为潜在的光增感剂, 并可进一步扩展到生物标记和生物医学等应用领域。

3 前景与展望

由于石墨相氮化碳材料 ($g-C_3N_4$) 的优良性质, 短短几年内, 在生物传感系统和生物成像技术中的研究取得一定进展。随着制备方法的改进, 构建了操作简单、灵敏度高、选择性好的传感器, 在生物传感中的应用领域也越来越广泛, 之后将其通过静电自组装与上转换材料实现一体化, 提供一种新的生物成像材料。总之, $g-C_3N_4$ 的独特性质为实现在实际样本和生物体内准确、快速、有效的检测重金属离子、易爆炸物和生物分子提供了新方法。

然而, $g-C_3N_4$ 的荧光性研究目前还处于初期阶段, 还有很大的发展空间, 可以对 $g-C_3N_4$ 进行表面改性, 调控其尺寸大小, 与一些无毒性物质复合形成一种新的纳米材料, 这都将大大推动 $g-C_3N_4$ 在生物传感和生物成像中的广泛应用。

参考文献

- [1] Gu Y P, Cui R, Zhang Z L, *et al.* Ultrasmall near-infrared Ag_2Se quantum dots with tunable fluorescence for in vivo imaging [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 134(1): 79–82.
- [2] Zimmer J P, Kim S W, Ohnishi S, *et al.* Size series of small indium arsenide-zinc selenide core-shell nanocrystals and their application to in vivo imaging [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(8): 2526–2527.
- [3] Choi H S, Liu W, Misra P, *et al.* Renal clearance of quantum dots. *Nat biotechnol* [J]. *Nature Biotechnology*, 2007, 25(10): 1165–1170.
- [4] Xu Z, Chen X, Kim H N, *et al.* Sensors for the optical detection of cyanide ion [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 127.
- [5] Lim S Y, Shen W, Gao Z. Carbon quantum dots and their applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(1): 362.
- [6] Li Z, Wang Y, Ni Y, *et al.* A sensor based on blue luminescent graphene quantum dots for analysis of a common explosive substance and an industrial intermediate, 2, 4, 6-trinitrophenol [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 137: 1213–1221.
- [7] Roushani M, Shamsipur M, Rajabi H R. Highly selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid using thio-glycolic acid capped CdTe quantum dots modified electrode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 712(712): 19–24.
- [8] Rajabi H R, Khani O, Shamsipur M, *et al.* Irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, s250–251(250–251C): 370–378.

- [9] Shamsipur M, Rajabi H R. Pure zinc sulfide quantum dot as highly selective luminescent probe for determination of hazardous cyanide ion [J]. *Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications*, 2014, 36(1): 139–145.
- [10] Xu X, Ray R, Gu Y, *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(40): 12736–12737.
- [11] Lee E Z, Jun Y S, Hong W H, *et al.* Cubic mesoporous graphitic carbon (IV) nitride: An all-in-one chemosensor for selective optical sensing of metal ions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(50): 9706.
- [12] Barman S, Sadhukhan M. Facile bulk production of highly blue fluorescent graphitic carbon nitride quantum dots and their application as highly selective and sensitive sensors for the detection of mercuric and iodide ions in aqueous media [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(41): 21832–21837.
- [13] Tian J, Liu Q, Asiri A M, *et al.* Ultrathin graphitic carbon nitride nanosheet: A highly efficient fluorosensor for rapid, ultrasensitive detection of Cu^{2+} [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(11): 5595–5599.
- [14] 庄欠粉, 曹伟, 吴琦, 等. 基于氮化碳纳米粒子荧光检测金离子 [J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(9): 1611–1615.
- [15] Qian J J, Qiu L G, Wang Y M, *et al.* Fabrication of magnetically separable fluorescent terbium-based MOF nanospheres for highly selective trace-level detection of TNT [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(10): 3978–3983.
- [16] 陈海玉. 石墨相氮化碳基功能材料的制备及光催化、传感性能研究 [D]. 合肥: 安徽大学, 2015.
- [17] Shanmugaraju S, Joshi S A, Mukherjee P S. Fluorescence and visual sensing of nitroaromatic explosives using electron rich discrete fluorophores [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(25): 9130–9138.
- [18] Liu Jianno, Yang, *et al.* Fluorescent nanoparticles for chemical and biological sensing [J]. *Science China Chemistry*, 2011, 54(8): 1157.
- [19] Wang Q, Wang W, Lei J, *et al.* Fluorescence quenching of carbon nitride nanosheet through its interaction with DNA for versatile fluorescence sensing [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(24): 12182.
- [20] Chen J, Huang Y, Shi M, *et al.* Highly sensitive multiplexed DNA detection using multi-walled carbon nanotube-based multicolor nanobeacon [J]. *Talanta*, 2013, 109(109): 160–166.
- [21] Hu K, Zhong T, Huang Y, *et al.* Graphitic carbon nitride nanosheet-based multicolour fluorescent nanoprobe for multiplexed analysis of DNA [J]. *Microchimica Acta*, 2015, 182(5): 949–955.
- [22] 王怡婷, 杨婷, 王建华, 等. 一步法制备 $g-C_3N_4$ 及其在生物传感中的应用 [C]//中国化学会第 30 届学术年会摘要集-第三分会: 纳米传感新原理新方法学报, 2016.
- [23] Liu J W, Luo Y, Wang Y M, *et al.* Graphitic carbon nitride nanosheets-based ratiometric fluorescent probe for highly sensitive detection of H_2O_2 and glucose [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(49): 33439.

析成本低,操作简便,但灵敏度不高。其他方法条件要求较苛刻、分析成本高、灵敏度较低等。瑞利光散射技术是近年新发展起来的一种灵敏度很高的分析方法,其灵敏度可达纳克级,所用仪器只需普通的荧光光度计,易于普及。笔者在酸性介质中以固绿 FCF 作探针,采用瑞利光散射技术来研究饮料中 Cu 的检测方法,目前该方法尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

F-2500 型荧光分光光度计,日本日立公司生产;pHS-3C 精密酸度计,上海虹益仪器仪表有限公司生产。

溴代十六烷基吡啶溶液(CPB),上海乙基化工有限公司生产,称取一定量的 CPB 于小烧杯中,加少量无水乙醇溶解后转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀至刻度,配成质量浓度为 4.00×10^2 mg/L。固绿 FCF(FASG)溶液,上海如吉生物科技发展有限公司生产,浓度为 1.00×10^{-4} mol/L。Cu(II)标准溶液:准确称取一定量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9%,天津市鼎盛鑫化工有限公司生产)于小烧杯中,用少量水溶解后转入 100 mL 容量瓶中,用水稀至刻度配成 6.355 mg/L Cu(II)标准贮备液,操作液质量浓度为 0.635 5 mg/L。Tris(三羟甲基氨基甲烷)-盐酸溶液:称取适量的 Tris(分析纯,齐一生物科技(上海)有限公司生产),配成 0.20 mol/L 溶液,取适量盐酸(分析纯,重庆川东化工(集团)有限公司生产),配成 0.10 mol/L 溶液,将 Tris 溶液和盐酸溶液混合,用酸度计测定,配成 pH 3.0~8.7 的溶液。试验用水为超纯水。

饮料:柠檬汁、鲜橙多及尖叫(运动饮料),购自当地超市。

1.2 样品处理

用移液管准确移取购自超市的柠檬汁、鲜橙多和尖叫饮料各 200.0 mL,分别放入蒸发皿中(柠檬

汁和鲜橙多先过滤),在电炉上蒸发浓缩至 10 mL 左右,转入 25.0 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,即得各待测液。

1.3 实验方法

取 10 mL 具塞比色管,准确加入 pH 3.87 Tris 盐酸溶液 1.5 mL、 1.00×10^{-4} mol/L 固绿 FCF 溶液 2.5 mL、 4.00×10^2 mg/L 溴代十六烷基吡啶溶液 0.10 mL 及适量的 0.635 5 mg/L Cu(II)标准溶液(或样液),加入超纯水定容,摇匀,20 min 后,以 $\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{em}} = 220$ nm,测定狭缝为 5.0 nm,在荧光光度计上同步扫描 RLS 光谱,求得最大散射波长处体系和试剂空白的瑞利散射强度 I_{RLS} 及 I_0 ,计算 $\Delta I_{\text{RLS}} = I_{\text{RLS}} - I_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 FASG-CPB-Cu(II)的 RLS 光谱特征

ASG-CPB-Cu(II)的 RLS 光谱如图 1 所示。从图 1 的曲线 1~5 可知,Cu(II)、FASG 及 CPB 溶液自身的瑞利散射强度十分微弱,FASG 的酸性溶液和 CPB 的酸性溶液的 RLS 也很微弱。从图 1 中曲线 6 可知,FASG 与 CPB 在酸性溶液中其 RLS 信号显著增强,光谱曲线上出现 3 个 RLS 峰,最大瑞利散射峰的波长位于 366 nm;瑞利散射增强的原因是 FASG 的分子结构上有 3 个磺酸根离子,CPB 分子结构上的 Br^- 在溶液中离解后使 CPB 带正电荷,在酸性条件下,带正电荷的 CPB 以预胶束聚集体存在,而带负电荷的 FASG 则聚集在其表面结合生成新物质,从而使瑞利光散射信号增强。从图 1 曲线 6~13 可知,在曲线 6 溶液的基础上加入不同质量浓度的 Cu(II)标准溶液后,其瑞利散射信号随着 Cu(II)质量浓度的增大随之增强,在 366 nm 波长处,Cu(II)在一定质量浓度范围内,其质量浓度与 FASG-CPB-Cu(II)体系的 RLS 增强程度 ΔI_{RLS} 呈线性关系。故该方法可用于 Cu(II)的定量分析。

(上接第 205 页)

- [24] Song Z, Kwok R T, Ding D, *et al.* An AIE-active fluorescence turn-on bioprobe mediated by hydrogen-bonding interaction for highly sensitive detection of hydrogen peroxide and glucose[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(65): 10076-10079.
- [25] Liu B, Sun Z, Huang P J, *et al.* Hydrogen peroxide displacing DNA from nanoceria; Mechanism and detection of glucose in serum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(3): 1290-1295.

- [26] Zhang X, Xie X, Wang H, *et al.* Cheminform abstract: Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C_3N_4 nanosheets for bioimaging[J]. *Cheminform*, 2013, 44(20): no-no.
- [27] Zhang X, Wang H, Wang H, *et al.* Single-layered graphitic- C_3N_4 quantum dots for two-photon fluorescence imaging of cellular nucleus[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(26): 4438-4443.
- [28] Zhang X, Xie X, Wang H, *et al.* Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C_3N_4 nanosheets for bioimaging[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(1): 18-21. ■