

酪氨酸修饰的金纳米簇的合成 及对 Fe^{3+} 的检测研究

吴 晗, 蔡会武*, 荀露露, 郭 瑜

(西安科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

摘要:以氯金酸(HAuCl_4)为前驱体,酪氨酸(Tyr)为还原剂和保护剂,通过“一步合成法”合成了具有较强荧光且分散性良好的金纳米簇(Tyr-AuNCs)。优化并确定了制备 Tyr-AuNCs 的最佳工艺条件:80℃下反应 20 min, Tyr 质量浓度为 0.4 mg/mL, HAuCl_4 浓度为 2.0×10^{-3} mol/L, pH=5 的乙酸(CH_3COOH)缓冲溶液。通过研究 Tyr-AuNCs 与 Fe^{3+} 的作用机理发现, Fe^{3+} 可导致 Tyr-AuNCs 荧光探针猝灭, Tyr-AuNCs 的荧光强弱与 Fe^{3+} 的浓度(1.0~50 $\mu\text{mol/L}$)呈良好的线性关系, 据此构建了水样中 Fe^{3+} 的定量检测方法, 该方法检出限为 2.0×10^{-7} mol/L, 可用于实际水样中 Fe^{3+} 的分析检测。

关键词:金纳米簇;酪氨酸;荧光猝灭;铁离子;离子检测

中图分类号:O657.3;X832

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)03-0161-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.03.036

Synthesis of tyrosine-modified gold nanoclusters and detection of Fe^{3+}

WU Han, CAI Hui-wu*, XUN Lu-lu, GUO Yu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054 China)

Abstract: Tyr-AuNCs, a kind of gold nanoclusters with strong fluorescence and excellent dispersivity, is synthesized by using one-step synthesis method, with chloroauric acid (HAuCl_4) as a precursor, and tyrosine (Tyr) as a reducing agent and protective agent. The preparation method of Tyr-AuNCs is optimized and the optimum conditions are determined as follows: 20 min at 80℃, $0.4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ for Tyr concentration, $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ for HAuCl_4 concentration and acetic acid buffer solution with a pH value of 5. The mechanism of action between Tyr-AuNCs and Fe^{3+} is studied and it is found that Fe^{3+} can cause the fluorescence probe of Tyr-AuNCs to quench, and the fluorescence intensity of Tyr-AuNCs shows a good linear relationship with the concentration of Fe^{3+} (1.0~50 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Hence, a quantitative detection method for Fe^{3+} in water sample is built up, with a detection limit of $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, which can be used for the analysis of Fe^{3+} in actual water samples.

Key words: gold nanocluster; tyrosine; fluorescence quenching; iron ion; ion detection

金纳米簇(AuNCs)是由几个至上百个金原子组成主要部分,外部由有机单分子、树枝状聚合物或生物大分子等物质作保护壳拼装而成的能产生荧光性能的新型荧光纳米聚合物^[1-3],广泛地应用于生物传感器和金属离子检测等领域^[4-6]。AuNCs的合成方法主要有一步合成法^[7-8]、微波合成法^[9-10]、蚀刻法^[11]、光致还原法^[12]、超声合成法^[13]、相转移合成法^[14]等。酪氨酸(Tyr)作为芳香族的一种含有酚羟基的 α 氨基酸,其作为还原剂与稳定剂已成功应用于贵金属纳米簇的合成^[15-16]。

笔者以 Tyr 为还原剂与稳定剂,采用“一步合成法”合成荧光金纳米簇(Tyr-AuNCs)。并以 Tyr-AuNCs 为荧光探针^[17],基于 Fe^{3+} 对 Tyr-AuNCs 的荧光猝灭作用构建检测 Fe^{3+} 的新方法。

1 实验部分

1.1 实验材料

氯金酸(HAuCl_4), Sigma 公司生产;酪氨酸(Tyr),天津科密欧化学试剂有限公司生产; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 MgCl_2 、 KBr 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCO_3 、 NiCl_2 、 AgCl 等金属盐,天津福晨化学试剂厂生产。

TU-1900 紫外-可见分光光度计,中国普析通用仪器公司生产;DZ-2BC 真空干燥箱,中国泰斯特仪器公司生产;Nicole iS 50 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher 公司生产;LS-55 荧光分光光度计,美国 PerkinElmer 公司生产;JEM-2010 场发射高分辨透射电镜,日本 JEOL 公司生产。

收稿日期:2018-07-04;修回日期:2019-01-10

作者简介:吴晗(1994-),男,硕士研究生,研究方向为新型纳米材料,398366635@qq.com;蔡会武(1963-),男,博士,教授,研究方向为功能高分子纳米材料研究,通讯联系人,caihuiwu@126.com。

1.2 Tyr-AuNCs 的制备

将 HAuCl_4 溶液 (10 mL, 2.0 mmol/L) 加入到 50 mL 圆底烧瓶中, 用集热式恒温加热磁力搅拌器在 80°C 水浴中搅拌 30 s, 迅速将 Tyr 溶液 (5 mL, 0.4 mg/mL) 加入 HAuCl_4 溶液中, 搅拌 20 min。得到浅棕色 AuNCs 溶液, 将其低温 (4°C) 避光存储后备用。

1.3 Tyr-AuNCs 对 Fe^{3+} 的检测

用 pH = 5 的乙酸 (CH_3COOH) 缓冲溶液制备 10 mmol/L 的 Fe^{3+} 溶液, 然后依次稀释为 5、2、1、0.5、0.2、0.1、0.05、0.02、0.01、0.005、0.002、0.001 mmol/L 等 13 种不同浓度的 Fe^{3+} 溶液。室温下, 将 1 mL 13 种不同浓度 Fe^{3+} 溶液分别加入 1 mL 的 Tyr-AuNCs 溶液中, 反应 5 min 后, 将所得溶液进行荧光检测, 记录荧光强度。

1.4 Tyr-AuNCs 对金属离子的选择性检测

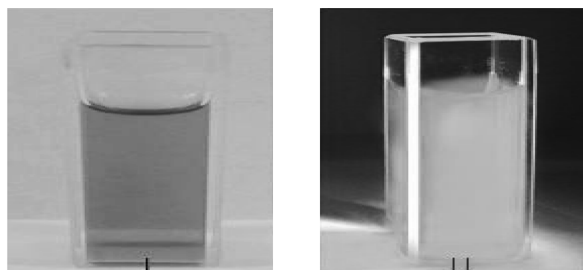
用 pH = 5 CH_3COOH 缓冲溶液制备 10 mL 浓度为 10 mmol/L 的 12 种金属阳离子溶液 (Ag^+ 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+})。将 1 mL 12 种不同金属阳离子溶液分别加入 1 mL 的 Tyr-AuNCs 溶液中, 反应 5 min 后, 依次进行荧光检测, 记录荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 Tyr-AuNCs 的分析方法

2.1.1 光致发光性

Tyr-AuNCs 在日光灯和紫外灯下的图片如图 1 所示。由图 1(a) 可以看出, 在可见光照射下, Tyr-AuNCs 为浅棕色透明的液体; 由图 1(b) 可以看出, 在 365 nm 紫外光照射下, Tyr-AuNCs 散发出微弱的浅绿色荧光。实验结果表明合成的 Tyr-AuNCs 探针具有较好的光致发光性。



(a) 在日光灯下

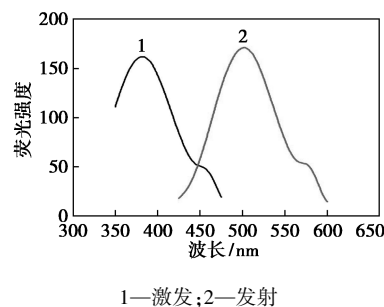
(b) 在紫外灯下

图 1 Tyr-AuNCs 在日光灯和紫外灯下的图片

2.1.2 荧光光谱分析

在激发波长为 350 nm、狭缝值为 10 nm 条件下, 将合成的 Tyr-AuNCs 溶液通过荧光光谱进行荧

光检测, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, Tyr-AuNCs 的最大激发点波长约为 375 nm, 而 495 nm 左右处为其最大发射波长, 其荧光发射峰呈左右对称的形状, 荧光激发波长范围很宽, 说明合成的 Tyr-AuNCs 具有很好的荧光性能。

图 2 Tyr-AuNCs 的荧光光谱图
($\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 495 \text{ nm}$)

2.1.3 傅里叶红外光谱分析

Tyr、Tyr-AuNCs 的红外谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出, Tyr-AuNCs 与 Tyr 的红外光谱图特征峰的位置基本一致。3 450 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰, 1 650 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 1 380 cm^{-1} 为 $-\text{NH}$ 的面内弯曲振动。红外数据表明, Tyr-AuNCs 上同样存在与 Tyr 一致的伯胺基团 $-\text{NH}_2$ 和羧基基团 $-\text{COOH}$, 结果表明, AuNCs 的表面已经存在 Tyr, Tyr-AuNCs 已初步形成。

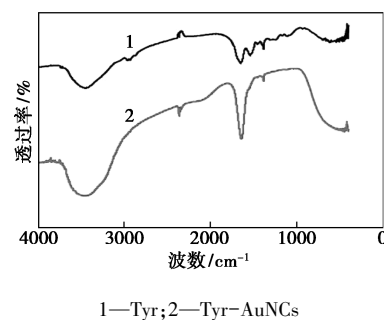
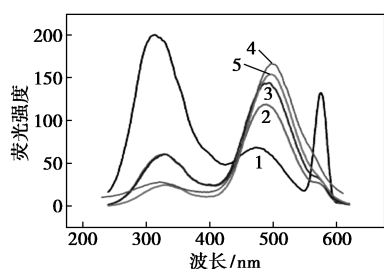


图 3 Tyr 和 Tyr-AuNCs 的红外光谱图

2.2 金纳米簇合成条件的优化

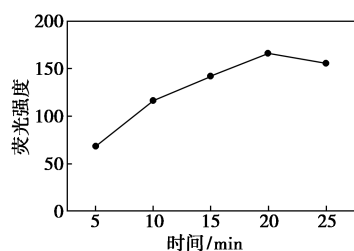
2.2.1 反应时间的优化

不同反应时间下 Tyr-AuNCs 溶液的荧光发射光谱图及荧光强度如图 4 所示。由图 4(a) 可以看出, 波长为 495 nm 时, 不同反应时间得到的 Tyr-AuNCs 均有清晰的发射峰。由图 4(b) 可以看出, Tyr-AuNCs 的荧光强度随时间的增加呈现先增大后减小的趋势。在反应 20 min 时, Tyr-AuNCs 的吸收峰峰值最高, 即此条件下其荧光强度最强。故 Tyr-AuNCs 的最佳合成时间为 20 min。



1—5 min; 2—10 min; 3—15 min; 4—20 min; 5—25 min

(a) 不同反应时间下的荧光发射光谱图

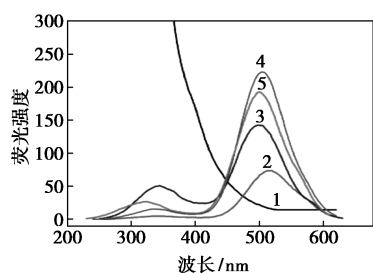


(b) 荧光强度随时间的变化图

图4 Tyr-AuNCs的合成条件时间优化

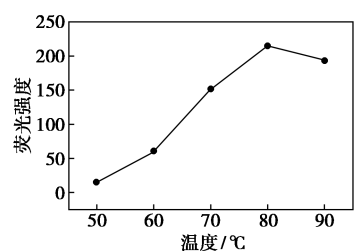
2.2.2 反应温度的优化

不同反应温度下 Tyr-AuNCs 溶液的荧光发射光谱及荧光强度分析如图 5 所示。由图 5(a) 可以看出, 495 nm 处 Tyr-AuNCs 有清晰的发射峰。由图 5(b) 可以看出, Tyr-AuNCs 的荧光强度随着温度的升高而增强。但温度超过 80℃ 时, Tyr-AuNCs 的荧光强度变弱, 主要是由于温度过高影响了 Tyr 的物化性质, 从而影响 Tyr-AuNCs 的荧光强度。因此, 最佳合成温度选定为 80℃。



1—50℃; 2—60℃; 3—70℃; 4—80℃; 5—90℃

(a) 不同反应温度下的荧光发射光谱图

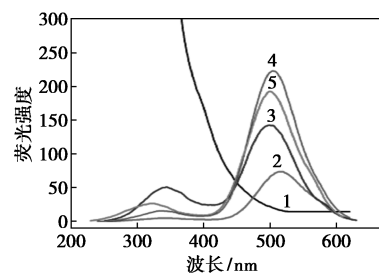


(b) 荧光强度随温度的变化图

图5 Tyr-AuNCs的合成条件温度优化

2.2.3 酪氨酸质量浓度的优化

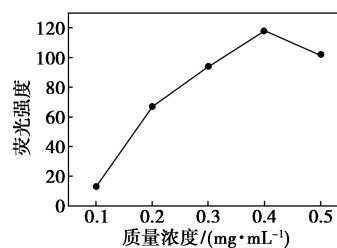
不同 Tyr 质量浓度下 Tyr-AuNCs 溶液的荧光发射光谱及荧光强度分析如图 6 所示。由图 6(a) 可以看出, 495 nm 处 5 组 Tyr-AuNCs 溶液均有清晰的发射峰。由图 6(b) 可以看出, Tyr-AuNCs 的荧光强度随着 Tyr 质量浓度的增大而增强。但 Tyr 质量浓度大于 0.4 mg/mL 时, Tyr-AuNCs 的荧光强度反而变弱。因此, 控制 HAuCl_4 质量浓度为 2.0 mmol/L, 确定合成 Tyr-AuNCs 的最佳 Tyr 质量浓度为 0.4 mg/mL。



1—0.1 mg/mL; 2—0.2 mg/mL; 3—0.3 mg/mL;

4—0.4 mg/mL; 5—0.5 mg/mL

(a) 不同 Tyr 质量浓度下的荧光发射光谱图



(b) 荧光强度随 Tyr 浓度的变化图

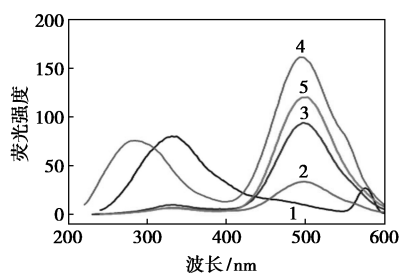
图6 Tyr-AuNCs的合成条件 Tyr 浓度优化

2.2.4 氯金酸浓度的优化

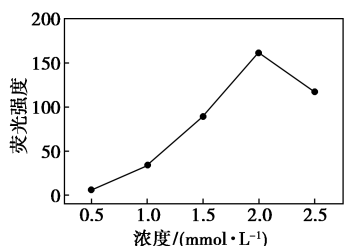
不同 HAuCl_4 浓度下 Tyr-AuNCs 溶液的荧光发射光谱及荧光强度分析如图 7 所示。由图 7(a) 可以看出, 495 nm 处 5 组 Tyr-AuNCs 溶液均有清晰的发射峰。由图 7(b) 可以看出, Tyr-AuNCs 的荧光强度随着 HAuCl_4 浓度的增大而增强。但 HAuCl_4 浓度大于 2.0 mmol/L 时, Tyr-AuNCs 的荧光强度反而变弱, 因此, 控制 Tyr 的质量浓度为 0.4 mg/mL, 确定合成 Tyr-AuNCs 的最佳 HAuCl_4 浓度为 2.0 mmol/L。

2.2.5 酸度的优化

不同 pH 下 Tyr-AuNCs 溶液的荧光强度分析结果如图 8 所示。由图 8 可以看出, Tyr-AuNCs 的荧光强度随着 pH 的升高而增强, pH = 5 时, 荧光强度最大; 当 pH 大于 5 时, Tyr-AuNCs 荧光强度减弱。因此, 在进行 Tyr-AuNCs 分析检测时, pH = 5 作为固定的最佳检测条件。



1—0.5 mmol/L; 2—1.0 mmol/L; 3—1.5 mmol/L;
4—2.0 mmol/L; 5—2.5 mmol/L
(a) 不同 HAuCl₄ 浓度下的荧光发射光谱图



(b) 荧光强度随 HAuCl₄ 浓度的变化图

图 7 Tyr-AuNCs 的合成条件 HAuCl₄ 浓度优化

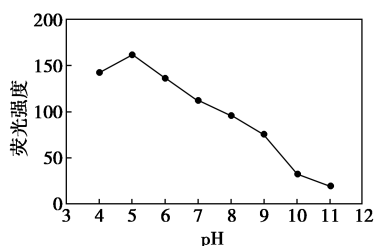


图 8 Tyr-AuNCs 的合成条件 pH 优化

2.3 稳定性分析

通过检测放置不同时间的 Tyr-AuNCs 的荧光强度分析 Tyr-AuNCs 的荧光稳定性,如图 9 所示。由图 9 可以看出,存储前 20 d, Tyr-AuNCs 的荧光强度无较大改变;20 d 后,其荧光强度大幅度降低。表明合成的 Tyr-AuNCs 荧光性能较为稳定,但不宜长时间储存。

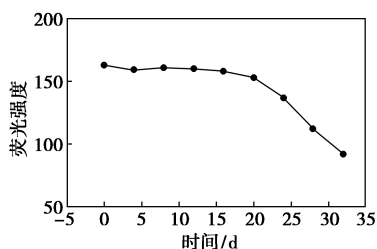


图 9 Tyr-AuNCs 的荧光稳定性检测

2.4 金属离子选择性分析

通过考察不同金属离子对 Tyr-AuNCs 的荧光响应,研究 Tyr-AuNCs 对金属离子选择性,结果如

表 1 所示。由表 1 可以看出, Tyr-AuNCs 溶液中存在 Fe³⁺ 时, Tyr-AuNCs 的荧光响应较为明显,致使 Tyr-AuNCs 体系发生较为明显的荧光猝灭,除了 Fe³⁺ 之外的其他金属离子对 Tyr-AuNCs 体系的荧光强度影响较小。实验数据表明, Tyr-AuNCs 对 Fe³⁺ 具有较强的响应,对 Fe³⁺ 具有良好的选择性。

表 1 金属离子的选择性检测

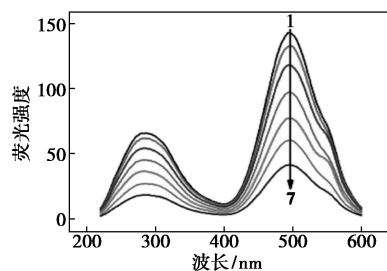
金属离子	Ag ⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺
$F_0 - F$	21.4	-10.3	22.7	18.0	14.0	5.5
金属离子	Fe ³⁺	Hg ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Pb ²⁺
$F_0 - F$	99.1	19.8	16.3	15.0	20.4	19.2

2.5 Fe³⁺ 的定量检测

不同 Fe³⁺ 浓度 (1.0 ~ 200 μmol/L) 对 Tyr-AuNCs 荧光强度的影响如图 10 所示。由图 10 可以看出, Tyr-AuNCs 的荧光强度会随 Fe³⁺ 浓度的增加而减弱。当 Fe³⁺ 的浓度在 1.0 ~ 50 μmol/L 范围时, Tyr-AuNCs 的荧光强度随 Fe³⁺ 浓度变化呈现出良好的线性关系,如图 11 所示,相应的线性回归方程为:

$$y = 11.987 + 1.303x \quad (1)$$

式中: y 为荧光响应程度 $F_0 - F$; x 为 Fe³⁺ 浓度, μmol/L, $R^2 = 0.954$ 。利用 Tyr-AuNCs 检测 Fe³⁺, 当 S/R 值取 3 时, 检出限 $LOD = 0.2$ μmol/L。说明所合成的 Tyr-AuNCs 可用于定量检测 Fe³⁺。



1—1 μmol/L; 2—5 μmol/L; 3—10 μmol/L; 4—20 μmol/L;
5—50 μmol/L; 6—100 μmol/L; 7—200 μmol/L

图 10 Tyr-AuNCs 中加入不同浓度 Fe³⁺ 时的
荧光光谱

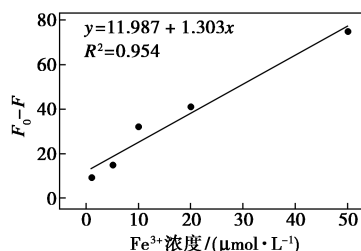


图 11 Tyr-AuNCs 的荧光强度随 Fe³⁺ 浓度的变化

2.6 Tyr-AuNCs 与 Fe³⁺ 的作用机理

Tyr-AuNCs 与 Fe³⁺ 反应机理如图 12 所示。Tyr 上有巯基(-SH), -SH 能与 Au 原子反应变成稳固的 Au-S 键^[18-20], 用 Tyr 充当还原剂和保护剂的双重角色, 通过“一步合成法”成功合成了 Tyr-AuNCs; 观察到所合成的 Tyr-AuNCs 能与 Fe³⁺ 产生特异性反应, 导致金纳米簇荧光减弱乃至猝灭, 这是由于很多 Tyr 包裹在 Tyr-AuNCs 的表面, 而 Tyr 中存在-NH₂ 和-COOH, 能与 Fe³⁺ 反应, 再者由于 Fe³⁺ 顺磁性影响, 使得 Tyr-AuNCs 激发电子的能量增强, 削减了激发电子到基态电子的转移, 致使 Tyr-AuNCs 荧光强度减弱乃至猝灭^[21]。

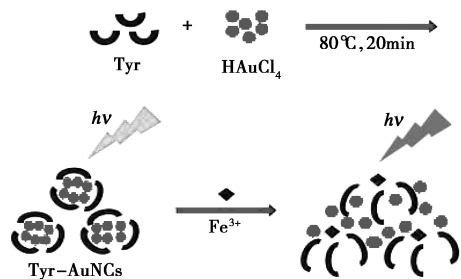
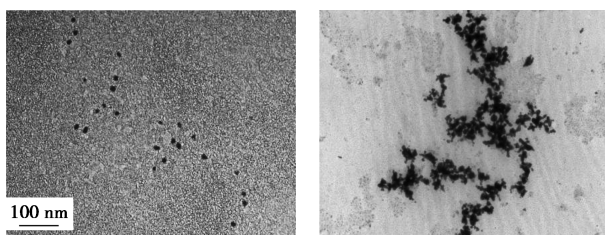


图 12 Tyr-AuNCs 与 Fe³⁺ 的反应机理图

Tyr-AuNCs 的透射电镜 (TEM) 图如图 13 所示。由图 13(a) 可以看出, 制备的 Tyr-AuNCs 为比较规则的球形, 有很好的分散性, 且粒径分布均一, 范围在 1~3 nm。由图 13(b) 可以看到很清晰的团簇, 表明 Fe³⁺ 使 Tyr-AuNCs 的荧光猝灭是由团簇导致。



(a) 未加 Fe³⁺

(b) 加入 Fe³⁺

图 13 Tyr-AuNCs 的 HRTEM 图

2.7 水样检测

为考证 Tyr-AuNCs 对 Fe³⁺ 检测的实际效果, 对实际水样进行了测量。将不同地域的水样进行预处理及荧光分析检测, 得出线性回归方程并计算回收率, 实验结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 3 种水样的回收率为 97.5%~104.6%, 符合检测要求, 证明所构建的 Fe³⁺ 检测方法可用于实际水样中 Fe³⁺ 的定量检测。

表 2 实际水样中 Fe³⁺ 的检测

水样	Fe ³⁺ 的添加量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe ³⁺ 的检测量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%
自来水	50	50.6	101.2
	100	97.5	97.5
	200	203.0	101.5
湖水	50	49.8	99.6
	100	104.6	104.6
	200	208.5	104.25
池塘水	50	50.2	100.4
	100	100.4	100.4
	200	205.0	102.5

3 结论

(1) Tyr-AuNCs 具有较好的光致发光性。且具有非常好的荧光性能。

(2) Tyr-AuNCs 的最佳合成条件: 合成时间为 20 min, 温度为 80°C, Tyr 质量浓度为 0.4 mg/mL, HAuCl₄ 浓度为 2.0 mmol/L, pH = 5。合成的 Tyr-AuNCs 荧光稳定性良好, 适合较长时间储存, Tyr-AuNCs 对 Fe³⁺ 具有良好的选择性。

(3) Tyr-AuNCs 荧光强度与 Fe³⁺ 浓度在 1.0~50 $\mu\text{mol/L}$ 范围内具有很好的线性关系, 检出限为 0.2 $\mu\text{mol/L}$, 可用于实际水样中 Fe³⁺ 的检测。

参考文献

- [1] Xu H, Suslick K S. Water-soluble fluorescent silver nanoclusters [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22: 1078-1082.
- [2] Zhou T, Huang Y, Li W, et al. Facile synthesis of red-emitting lysozyme-stabilized Ag nanoclusters [J]. *Nanoscale*, 2012, 4: 5312-5315.
- [3] 任娟, 代雯乐, 付欣, 等. 金团簇的荧光性质及其生物应用 [J]. *化学通报*, 2011, 74(8): 683-687.
- [4] 高生平, 李煜, 章安然, 等. 多功能金纳米簇的制备与研究进展 [J]. *山东化工*, 2018, 47(5): 75-76.
- [5] Zheng J, Nicovich P R, Dickson R M. Highly fluorescent noble metal quantum dots [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2007, 58(1): 409-431.
- [6] Xu H, Suslick K S. Water-soluble fluorescent silver nanoclusters [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(10): 1078-1082.
- [7] Qing Z, He X, He D, et al. Poly(thymine)-templated selective formation of fluorescent copper nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(37): 9719-22.
- [8] 张学辉, 李松, 钟武, 等. 吡咯-2-甲酸酯的一步合成法 [J]. *解放军药学学报*, 2013, (1): 23-25.

(下转第 167 页)

在催化领域应用十分广泛^[13],而 Cu-Mg-Al 催化剂应用于醇脱氢领域的报道较少。

笔者以共沉淀法制备 Cu-Mg-Al 催化剂,在固定床反应器上考察了铜镁摩尔比对其催化甲醇裂解制氢反应性能的影响,并利用 BET、XRD、H₂-TPR 和 CO₂-TPD 对催化剂的结构和物化性质进行表征,探究了催化剂的铜镁摩尔比与催化剂结构、物化性质以及催化性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按照所需计量质量比准确称取 Cu(NO₃)₂·3H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O 溶解并配成 1.2 mol/L 的混合溶液,然后再将 NaOH 和 Na₂CO₃ 配成浓度为 1.0 mol/L 混合溶液作为沉淀剂。在预先盛放 100 mL 去离子水的四口烧瓶中同时滴入混合液和沉淀剂溶液,控制 pH 在 7.0 左右,沉淀温度为 65℃,待沉淀完全后继续搅拌 2 h,之后在 65℃ 下老化过夜,滤饼过滤并用去离子水洗至中性,在 120℃ 烘箱中干燥过夜,在 450℃ 下焙烧 4 h,压片成型备用。为了考察铜含量的影响,制备了系列不同铜镁铝摩尔比的催化剂,其中 $M^{2+}/M^{3+} = 3$ (M^{2+} 代表 Cu²⁺ 和 Mg²⁺ 的物质的量; M^{3+} 代表 Al³⁺ 的物质的量),将最终得到的催化剂命名为 Cu_xMg_{3-x}Al ($x = 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50$)。

1.2 催化剂的表征

利用 Ankersmid 公司生产的 BELSORP II 型吸附仪并通过 N₂ 吸附法测定催化剂样品的 BET 比表面积。称量 100.0 mg 催化剂样品放入分析管中,试样在 200℃ 真空预处理 3 h,在液氮温度下吸附并记录吸附脱附曲线,通过 BET 公式计算比表面积。

催化剂样品的 XRD 分析在 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行,Cu 靶 K α 线,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描范围为 10~80°,扫描速率为 20(°)/min。

催化剂样品氢气程序升温还原(H₂-TPR)在自制 TPR 及脉冲吸附联合装置上进行。称量 30.0 mg 催化剂样品放入玻璃石英管中,通入 Ar 气,气体流量为 30 mL/min,以室温升温至 200℃ 预处理 2 h,降至室温,切换至 10% H₂-Ar 混合气,气体流量为 20 mL/min,混合气吹扫至 TCD 基线稳定,以 10℃/min 升温至设定温度,通过 TCD 响应脱附信号,记录样品 TPR 曲线。

催化剂样品程序升温脱附实验(CO₂-TPD)在日本 BEL 公司生产的 BEL-CAT-B-82 型程序升温脱附仪上进行。称量 100 mg 催化剂样品放入玻璃石英管中,在氦气气氛下从室温升温至 300℃ 处理 30 min。降温至 50℃ 吸附 CO₂ 30 min,然后氦气吹扫至 TCD 基线稳定。脱附时氦气流量为 40 mL/min,从室温以 10℃/min 升温至 500℃,记录

(上接第 165 页)

- [9] Rafael M P. Ionic liquids and microwaves: An efficient couple for green chemistry. *An Introduction to Green Chemistry Methods*, Future Science, 2013, 10: 84-96.
- [10] Yue Y, Liu T Y, Li H W, *et al.* Microwave-assisted synthesis of BSA-protected small gold nanoclusters and their fluorescence-enhanced sensing of silver (I) ions [J]. *Nanoscale*, 2012, 4 (7) : 2251-2254.
- [11] 魏有定. 蚀刻废液对生态环境的影响 [J]. *化工管理*, 2015, (36) : 215-215.
- [12] 桑晓彤,雷明霞,连景宝. Gd₂O₂S:Eu³⁺ 发光粉的还原法合成与光致发光 [J]. *中国陶瓷*, 2015, (4) : 21-25, 37.
- [13] Wang X, Zhang W, Shen Y, *et al.* Facile, one-step controlled synthesis of Se nanocrystals in the presence of l-tyrosine [J]. *Materials Science & Engineering B*, 2011, 176 (14) : 1093-1098.
- [14] Zaheer Z, Rafiuddin. Silver nanoparticles formation using tyrosine in presence cetyltrimethylammonium bromide [J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2012, 89 (1) : 211-215.
- [15] Liu H, Zhang X, Wu X, *et al.* Rapid sonochemical synthesis of

highly luminescent non-toxic AuNCs and Au@AgNCs and Cu (II) sensing [J]. *Chemical Communications*, 2011, 42 (27) : 4237-4239.

- [16] Yuan X, Luo Z, Zhang Q, *et al.* Synthesis of highly fluorescent metal (Ag, Au, Pt, and Cu) nanoclusters by electrostatically induced reversible phase transfer [J]. *Acs Nano*, 2011, 5 (11) : 8800-8808.
- [17] 李志英,刘倩,葛超,等. 金纳米簇荧光探针对抗酸小檗碱测定研究 [J]. *分析科学学报*, 2018, (2) : 261-264.
- [18] 袁媛,何晓晓,石慧,等. 牛血清白蛋白介导合成的金纳米簇用于活细胞荧光成像 [J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31 (11) : 2167-2172.
- [19] Qiao J, Hwang Y H, Chen C F, *et al.* Ratiometric fluorescent polymeric thermometer for thermogenesis investigation in living cells [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87 (20) : 10535-10541.
- [20] Wang L L, Qiao J, Qi L, *et al.* Construction of OVA-stabilized fluorescent gold nanoclusters for sensing glucose [J]. *Science China Chemistry*, 2015, 58 (9) : 1508-1514.
- [21] 杨维涛,郭伟圣,张兵波,等. 基于蛋白和多肽为模板的贵金属纳米簇合成研究 [J]. *化学学报*, 2014, 72 (12) : 1209-1217. ■