

支化聚乙烯亚胺在 Cu^{2+} 检测中的应用研究

黄璐, 张思玉, 库尔班江·肉孜*
(新疆大学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要: 开发了一种基于支化聚乙烯亚胺(bPEI)的超简便、快速比色传感策略,用于水溶液中 Cu^{2+} 的高选择性检测。该探针利用 bPEI 分子中丰富的胺基与 Cu^{2+} 高效配位,可在 5 s 内引发溶液由无色变为蓝色,并在 274 nm 处产生特征吸收峰。在优化条件下,体系吸光度与 Cu^{2+} 浓度 (5~600 $\mu\text{mol/L}$) 呈良好线性关系,检测限为 0.28 $\mu\text{mol/L}$,且对 Cu^{2+} 的选择性显著优于 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 等常见金属离子。研究进一步探讨了 pH、温度对络合行为的影响,并基于 S^{2-} 与 Cu^{2+} 间的竞争配位作用,构建了可逆检测平台,实现了 Cu^{2+} 与 S^{2-} 的循环监测。实际水样分析中回收率达 96.04%~106.02%,表明该方法准确可靠,为环境水体中 Cu^{2+} 的现场快速检测提供了经济、高效的解决方案。

关键词: 支化聚乙烯亚胺;铜离子检测;比色传感;竞争性配位

中图分类号:O641.35

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)07-0245-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.042

Application of branched polyethyleneimine in Cu^{2+} detection

HUANG Lu, ZHANG Si-yu, KURBANJIANG Rou-zi*

(School of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830000, China)

Abstract: This study developed an ultra-simple, rapid colorimetric sensing strategy based on branched polyethyleneimine (bPEI) for the highly selective detection of Cu^{2+} in aqueous solutions. The probe utilizes the abundant amine groups in the bPEI molecule to efficiently coordinate with Cu^{2+} , causing the solution to change from colorless to blue within 5 seconds and producing a characteristic absorption peak at 274 nm. Under optimized conditions, the system exhibits good linearity between absorbance and Cu^{2+} concentration (5–600 $\mu\text{mol/L}$) with a detection limit of 0.28 $\mu\text{mol/L}$. It demonstrates significantly higher selectivity toward Cu^{2+} than common metal ions such as Fe^{3+} and Co^{2+} . Further investigations explored the effects of pH and temperature on complexation behavior. Based on the competitive coordination between S^{2-} and Cu^{2+} , a reversible detection platform was established, enabling cyclic monitoring of Cu^{2+} and S^{2-} . Recovery rates in real water samples ranged from 96.04% to 106.02%, demonstrating the method's accuracy and reliability. This study provides an economical and efficient solution for rapid on-site detection of Cu^{2+} in environmental water bodies.

Key words: branched polyethyleneimine; copper ion detection; colorimetric sensing; competitive coordination

本研究旨在开发一种基于支化聚乙烯亚胺(bPEI)的高效传感策略,用于水体中铜离子(Cu^{2+})的快速、灵敏检测。随着生活水平的提高,环境污染对健康的影响日益受到关注。重金属离子如铝、铁、锌、镉、砷、汞等在工农业中广泛使用,并通过“三废”进入自然环境。这类污染物具有持久性、难降解性、生物富集性和高毒性等特点,严重威胁生态系统和人体健康^[1]。

Cu^{2+} 作为生命必需微量元素,在过量摄入时会引发神经退行性疾病等健康风险^[2]。 Fe^{3+} 是自然界和生物体中含量丰富的必需元素,但过量存在会导致水体富营养化和土壤酸化^[3]。 Co^{2+} 作为维生素 B12 的关键组分,在铁代谢和血红蛋白合成中具有重要作用,但过量暴露会引发心肌病、肺病等疾

病^[4]。尽管钴盐在工业和催化领域应用广泛,目前适用于环境和生物样本的 Co^{2+} 检测方法仍较为有限^[5]。

传统重金属检测方法如原子吸收光谱法和电感耦合等离子体质谱法虽可靠性高,但依赖昂贵设备且操作复杂,限制了其现场应用^[6]。近年来,分光光度法因操作简便、响应快速、选择性好和灵敏度高等优势受到广泛关注^[7]。bPEI 作为一种水溶性阳离子聚合物,分子结构中伯胺、仲胺和叔胺的比例约为 1:2:1^[8-10],富含大量活性氨基,可通过配位作用选择性捕获特定金属离子,形成稳定配合物^[11]。该过程常伴随明显的颜色变化^[12]和紫外-可见吸收光谱位移,源于配体至金属的电荷转移跃迁,从而实现金属离子的灵敏检测,同时比色法可以快速通过

收稿日期:2025-10-14;修回日期:2026-05-07

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(2021D01C039)

作者简介:黄璐(1999-),女,硕士生;库尔班江·肉孜(1969-),男,博士,副教授,研究方向为天然高分子功能材料,通讯联系人,krbnjn2003@126.com。

肉眼识别目标离子,具有高灵敏度、特异性、简单、成本低等优点,可实现对生物、毒理学和环境分析物的快速跟踪^[13-15]。

值得注意的是, S^{2-} 与 Cu^{2+} 具有较强的络合能力,传统上被视为检测干扰因素,但该特性亦可转化为对 S^{2-} 的间接传感策略。本研究基于bPEI开发了一种双模式检测体系,通过比色法实现 Cu^{2+} 的快速识别,并借助紫外光谱进行定量分析;进一步利用 S^{2-} 的竞争性结合作用,构建可逆检测平台,实现 Cu^{2+} 与 S^{2-} 的动态监测^[16]。系统优化了bPEI探针与金属离子络合时间、温度及pH等关键参数,并在实际水样中验证了方法的可行性,为重金属污染防控提供了一种经济、高效的解决方案。

1 材料与试剂

1.1 试剂

支链聚乙烯亚胺(bPEI, $M_w = 800$)购自默克生命科学;氢氧化钠、盐酸(化学纯)购自天津鑫铂特; $CuCl_2$ 、 $LiCl$ 、 $NaCl$ 、 $CaCl_2$ 、 $CdCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $CrCl_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $MgCl_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 购自阿拉丁;正四丁基溴化铵、正四丁基硝酸铵、正四丁基高氯酸铵、正四丁基碘化铵、正四丁基醋酸铵、正四丁基磷酸二氢铵、正四丁基氟化铵、正四丁基氯化铵、正四丁基硫酸氢铵、正四丁基磷酸铵、正四丁基硫酸铵、正四丁基六氟磷酸铵购自美国赛默飞。

1.2 仪器

紫外分光光度计 UV-6100s,配1 cm 石英比色皿购自上海光谱仪器有限公司;电热鼓风干燥箱 DHG-9245A 购自上海一恒科学仪器有限公司;傅里叶红外光谱仪 Nicolet iS20 购自美国赛默飞世尔科技公司;pH计 FE28 购自梅特勒-托利多仪器上海有限公司;电子天平 FA2004N 购自上海海鼎科学仪器有限公司。

2 实验部分

2.1 标准溶液

溶液配制:bPEI储备液(64 mg/L),称取0.0064 g bPEI($M_w = 800$),超纯水溶解并定容至100 mL; Cu^{2+} 标准液(0.01 mol/L), $CuCl_2$ 溶解后稀释至0.01 mol/L;在水中配置金属离子标准溶液(0.01 mol/L),将NaOH与HCl的混合物按照比例配置,所有标准溶剂随配随用,避免出现降解的风险。

2.2 bPEI 探针对金属离子灵敏度和选择性测试

在pH=7条件下,向bPEI溶液中分别加入 Li^+ 、

Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Al^{3+} 等金属离子,各离子浓度均为0.01 mol/L。观察溶液颜色变化并记录紫外-可见吸收光谱。为考察pH影响,用NaOH或HCl调节含0.01 mol/L Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 的bPEI溶液pH至2~12,测定相应光谱变化。

2.3 [bPEI- Cu^{2+}]络合 S^{2-} 的可逆性测试

研究配合物[bPEI + Cu^{2+}]体系对 S^{2-} 、 AcO^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 F^- 、 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 等阴离子的响应行为,探究bPEI对 Cu^{2+} 和 S^{2-} 的感应机理及可逆开关特性。

2.4 真实水样中 Cu^{2+} 检测实验

为了进一步评估bPEI探针在真实样品中检测 Cu^{2+} 的可靠性,在测试的样品制备中,使用新疆大学博达校区湖水代替超纯水,将水样经0.45 μm 滤膜过滤后,依次加入bPEI溶液至终浓度64 mg/L及不同浓度的 Cu^{2+} 溶液,最后用超纯水定容至10 mL,随即进行紫外光谱检测^[16]。

3 结果与讨论

3.1 支链化聚乙烯亚胺及其配合物红外光谱的分析

如图1所示bPEI和bPEI- Cu^{2+} 配合物的红外光谱。在bPEI的红外光谱曲线中,1 577、1 460 cm^{-1} 处的特征带分别归因于伯胺(—氨基)的不对称和对称弯曲振动。以3 284 cm^{-1} 为中心的宽带是伯胺的拉伸振动。在2 937、2 812 cm^{-1} 处观察到的条带归因于甲烯的拉伸振动^[16]。在N—H伸缩振动峰(3 300~3 500 cm^{-1})处,700~1 700 cm^{-1} 区域内的振动模式主要是N—H弯曲和 CH_2 摇摆运动的混合。在bPEI中1 500~1 650 cm^{-1} 区域出现了新的吸收带,这些吸收带归因于bPEI中伯胺的N—H弯曲吸收。

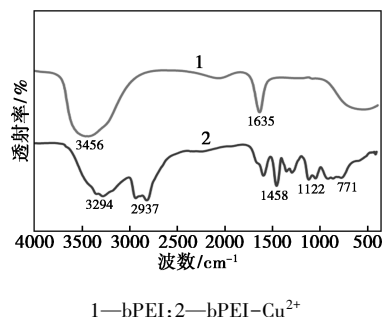


图1 支链化聚乙烯亚胺和支链化聚乙烯亚胺- Cu^{2+} 配合物的红外光谱图

加入 Cu^{2+} 后, Cu^{2+} 与胺基 ($-\text{NH}_2/-\text{NH}$) 的孤对电子配位, 导致 $\text{N}-\text{H}$ 键的电子云密度降低, 键强度减弱, 振动频率下降。 $\text{N}-\text{H}$ 峰发生明显红移且峰形展宽^[17]。在低波数 600 cm^{-1} 区域观察到新峰, 源于 $\text{bPEI}-\text{Cu}^{2+}$ 键的伸缩振动, 这是金属配体络合的直接证据。上述特征峰的变化表明, Cu^{2+} 与 bPEI 中的胺基发生了配位作用, 形成了稳定的 $\text{bPEI}-\text{Cu}^{2+}$ 配合物。

3.2 bPEI 探针液相体系中对金属离子的选择性研究

在 pH 为 7 的条件下, 向含有 bPEI (64 mg/L , $M_w=800$) 的液相体系中分别添加 Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{2+} 的氯化物溶液, 以评估 bPEI 探针对不同金属离子的选择性。图 2 结果表明, bPEI 对 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 表现出显著的特异性识别能力, 而对其他阳离子的响应较弱或无响应。

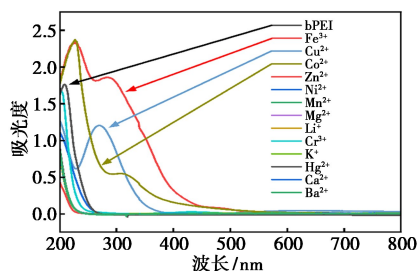
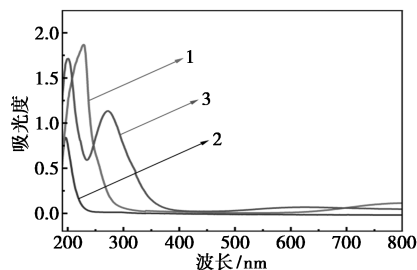


图 2 在 pH 为 7 的 bPEI 探针 (64 mg/L) 液相体系中加入 $160\text{ }\mu\text{mol/L}$ 不同金属离子的紫外-可见吸收光谱

3.3 bPEI 探针液相体系中光学性能研究

3.3.1 bPEI 与 Cu^{2+} 的紫外-可见吸收光谱分析

bPEI 探针溶液本身为无色, 加入 Cu^{2+} 后溶液在 5 s 内变为蓝色, 且蓝色深度随 Cu^{2+} 浓度增加而加深。紫外-可见吸收光谱如图 3 所示, 加入 Cu^{2+} 后出现 2 个宽吸收带, 分别位于 $200\sim 400$ 、 $500\sim 700\text{ nm}$

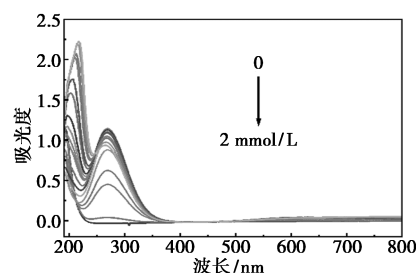


1— Cu^{2+} ; 2— bPEI ; 3— $\text{bPEI}+\text{Cu}^{2+}$

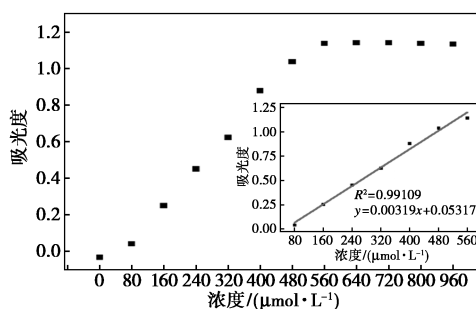
图 3 bPEI 探针 (64 mg/L) 中加入 $160\text{ }\mu\text{mol/L}$ Cu^{2+} 的紫外-可见吸收光谱图

范围内, 最强吸收峰位于 274 nm , 单独的 bPEI 或 Cu^{2+} 溶液在该区域均无吸收。 $200\sim 400\text{ nm}$ 处的吸收峰归因于胺基与 Cu^{2+} 之间的配体-金属电荷转移跃迁, 而 $500\sim 700\text{ nm}$ 处的吸收则来源于配合物的配位场效应^[18]。

如图 4 定量分析所示, 在 274 nm 处吸光度与 Cu^{2+} 浓度在 $5\sim 600\text{ }\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好线性关系, 拟合方程为 $y=0.00319x+0.05317$ 。检出限为 $0.28\text{ }\mu\text{mol/L}$ ($3\sigma/S$), 相对标准偏差为 0.431% ($n=6$), 表明该方法具有高灵敏度和良好的重现性。



(a) bPEI 探针 (64 mg/L) 在 100% 水溶液中与 Cu^{2+} 的 UV-Vis 滴定光谱

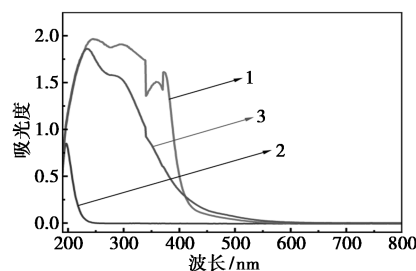


(b) 加入 Cu^{2+} 后 bPEI 探针在 274 nm 处的光度变化曲线 (插图: 吸光度变化值与 Cu^{2+} 浓度的线性拟合)

图 4 bPEI 探针与 Cu^{2+} 的紫外-可见滴定光谱及定量分析曲线

3.3.2 bPEI 与 Fe^{3+} 的紫外-可见吸收光谱分析

如图 5 所示, Fe^{3+} 加入 bPEI 探针溶液后, 在 $250\sim 400\text{ nm}$ 范围内出现一宽吸收带, 最大吸收位于

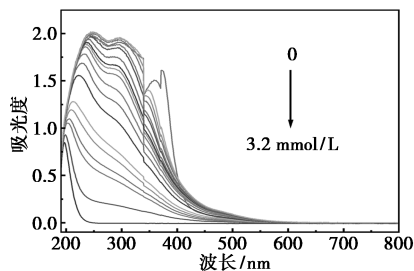


1— Fe^{3+} ; 2— bPEI ; 3— $\text{bPEI}+\text{Fe}^{3+}$

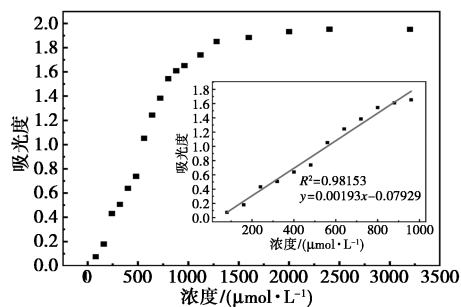
图 5 bPEI 探针 (64 mg/L) 中加入 $160\text{ }\mu\text{mol/L}$ Fe^{3+} 的紫外-可见吸收光谱图

310 nm 处。单独的 bPEI 与 Fe^{3+} 溶液在该区域均无明显吸收,且在 500~700 nm 可见光区未观察到显著吸收峰。bPEI 探针本身为无色溶液,加入 160 $\mu\text{mol/L}$ Fe^{3+} 后,溶液在数秒内由无色转变为黄棕色,表明其对 Fe^{3+} 具有快速响应能力。且 Fe^{3+} 浓度越高,黄棕色越深,对应的特征吸收峰强度也同步增强。上述光谱响应特性为 Fe^{3+} 的高选择性检测提供了理论依据,尤其适用于复杂体系中 Fe^{3+} 的快速识别与定量分析。

如图 6 定量分析所示,在 310 nm 处,体系的吸光度与 Fe^{3+} 浓度在 5~3.2 mmol/L 范围内呈现良好的线性关系,拟合方程为 $y = 0.001\ 93x - 0.079\ 29$ 。经计算,该方法对 Fe^{3+} 的检测限为 0.54 $\mu\text{mol/L}$,相对标准偏差为 1.44% ($n=6$),表明该方法具有良好的灵敏度与重现性。



(a) bPEI 探针 (64 mg/L) 在 100% 水溶液中与 Fe^{3+} 的 UV-Vis 滴定光谱

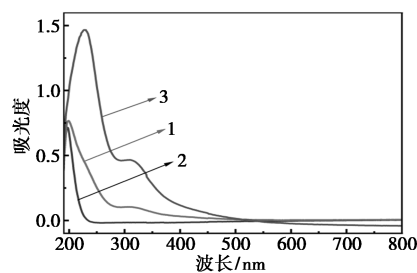


(b) 加入 Fe^{3+} 后 bPEI 探针在 310 nm 处的吸光度变化曲线
(插图:吸光度变化值与 Fe^{3+} 浓度的线性拟合)

图 6 bPEI 探针与 Fe^{3+} 的紫外-可见
滴定光谱及定量分析曲线

3.3.3 bPEI 与 Co^{2+} 的紫外-可见吸收光谱分析

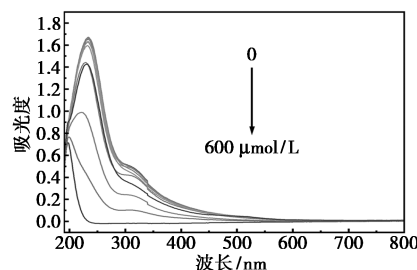
bPEI 探针为无色溶液,当加入一定浓度 Co^{2+} 后,溶液在短时间内发生明显的颜色变化。由图 7 可知,单独的 bPEI 在 200~800 nm 范围内未出现显著吸收峰, Co^{2+} 溶液本身在紫外区仅显示弱吸收。而当二者结合后,混合溶液在 200~400 nm 范围内出现强度较高的宽幅吸收峰,最大吸收波长约 316 nm,这是由于 bPEI 分子中 $-\text{NH}_2$ 与 Co^{2+} 之间发生的配体-金属电荷转移过程^[19]。



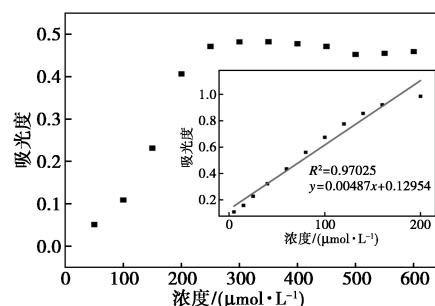
1— Co^{2+} ; 2—bPEI; 3—bPEI+ Co^{2+}

图 7 bPEI 探针 (64 mg/L) 中加入 160 $\mu\text{mol/L}$ Co^{2+} 的紫外-可见吸收光谱图

如图 8 定量分析所示,在 316 nm 处,体系的吸光度与 Co^{2+} 浓度在 5~600 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈现良好的线性关系,拟合方程为 $y = 0.004\ 87x + 0.129\ 54$ 。经计算,该方法对 Co^{2+} 的检测限为 0.18 $\mu\text{mol/L}$,相对标准偏差为 0.431% ($n=6$),表明该方法具有高灵敏度和优异的重复性。



(a) bPEI 探针 (64 mg/L) 在 100% 水溶液中与 Co^{2+} 的 UV-Vis 滴定光谱



(b) 加入 Co^{2+} 后 bPEI 探针在 316 nm 处的吸光度变化曲线
(插图:吸光度变化值与 Co^{2+} 浓度的线性拟合)

图 8 bPEI 探针与 Co^{2+} 的紫外-可见
滴定光谱及定量分析曲线

3.4 bPEI 探针与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 的 Job Plot 曲线

为探究支化聚乙烯亚胺大分子中氨基氮原子 (记为 NR) 与金属离子 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 的配位化学计量比,本研究采用 Job 曲线法进行分析。如图 9 所示, Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 的摩尔分数分别为 0.337、0.353 和 0.287 时,体系吸光度达到最大值。由此推得,bPEI 中 NR 与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 的配位化学计

量比分别约为 2:1、1.8:1 和 2.5:1。Job 曲线表明该体系存在以 2:1 为主的配位关系;结合文献,可推测 Cu^{2+} 可能通过相邻氨基氮原子形成较稳定配位结构^[20],bPEI 分子链的柔性使氮原子可调整空间位置,形成热力学稳定的五元螯合环。 Fe^{3+} 的 1.8:1 计量比则受水解效应影响,其与多胺配体的配合物常因 pH 变化呈现复杂的配位行为。 Co^{2+} 的 2.5:1 非整数计量比可能与配体场强度和空间位阻效应相关。根据 Cu^{2+} 的特征配位数,bPEI- Cu^{2+} 配合物可能的识别机理如图 10 所示,其配位计量关系 $[n(\text{NR}):n(\text{Cu}^{2+})=2:1]$ 的示意图见图 11。

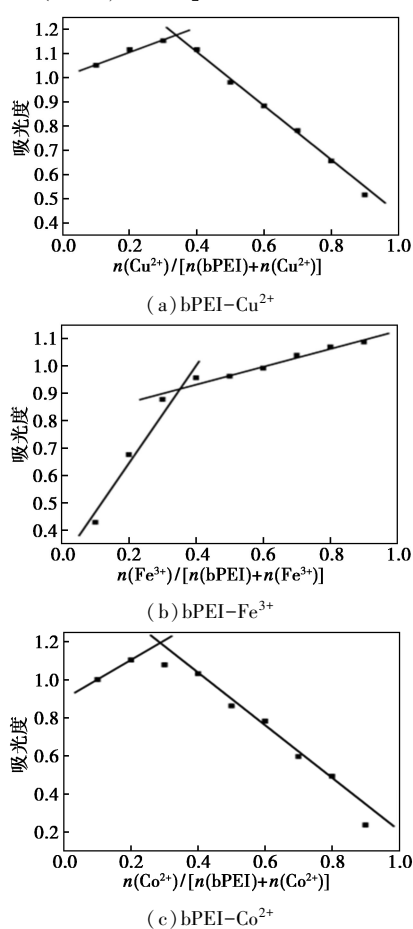


图 9 bPEI 与金属离子配位的 Job 曲线

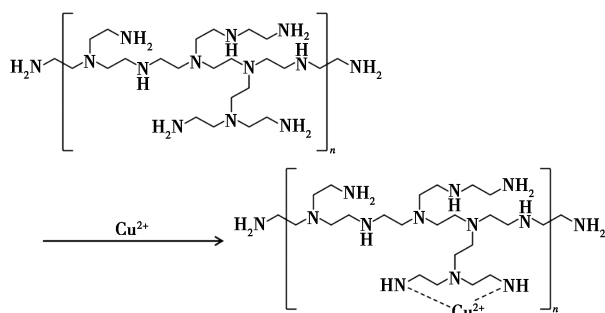
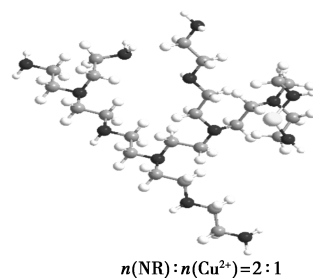


图 10 bPEI 探针与 Cu^{2+} 相互作用可能的识别机理



$n(\text{NR}):n(\text{Cu}^{2+})=2:1$

图 11 bPEI 与 Cu^{2+} 配位示意图

3.5 bPEI 液相材料体系 pH 对 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 检测的影响

研究进一步探讨了 pH 对 bPEI 液相体系中 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 检测性能的影响,如图 12 所示。

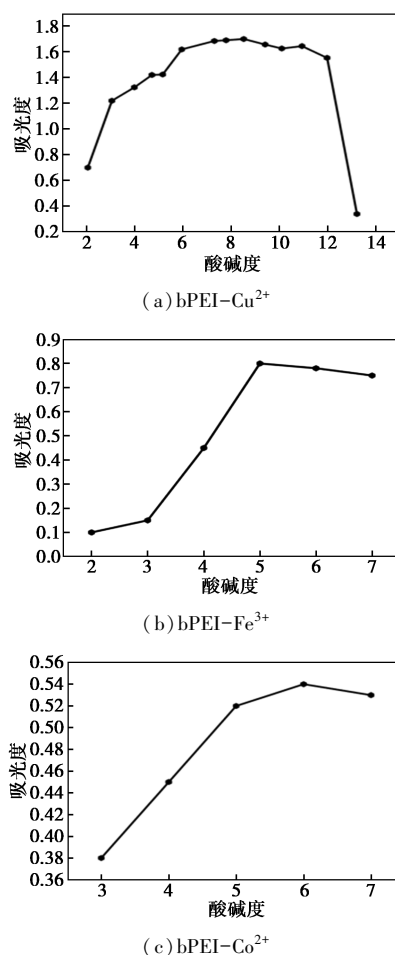


图 12 酸碱度对 bPEI 探针金属离子络合能力的影响

在 pH 在 2.05 ~ 13.22 范围内,加入 Cu^{2+} 后,bPEI- Cu^{2+} 配合物的吸光度随 pH 变化显著。在弱碱性介质 pH 为 6.0 ~ 8.52 时,吸光度显著增强,适于高灵敏度检测;在强酸 pH < 3.0 条件下,由于胺基高度质子化,无法有效配位,吸光度变化不明显;当 pH > 12.0 时, Cu^{2+} 水解生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,抑制络合反

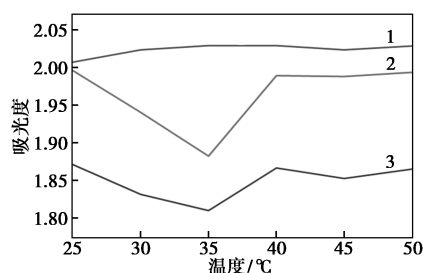
应,吸光度下降。总体表明,bPEI- Cu^{2+} 配合物体系在较宽 pH 范围内检测信号稳定。

针对 Fe^{3+} 易在 $\text{pH}>4$ 时水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的特性,重点考察了 pH 在 2~5 范围内 bPEI 对 Fe^{3+} 的响应。在 320 nm 处,吸光度随 pH 升高而增强,于 pH 为 5 时达到最大。pH 在 2~3 范围内,胺基质子化严重抑制配位,吸光度较低。pH 在 4~7 范围内,胺基去质子化程度适宜, Fe^{3+} 与 bPEI 形成稳定的六配位配合物,吸光度显著提升。因此, Fe^{3+} 检测宜控制在 pH 4~7 范围内,以避免沉淀干扰。

为避免 Co^{2+} 在高 pH 下生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 水解产物,研究了 pH 3~7 范围内 bPEI 对 Co^{2+} 的响应。在 pH 3~5 范围内,胺基质子化虽削弱配位能力, Co^{2+} 仍可部分络合;在 pH 6~7 范围内,去质子化增强配位作用,但需注意避免 Co^{2+} 水解。因此,bPEI 适用于近中性环境中 Co^{2+} 的检测。

3.6 温度对 bPEI 探针(a)与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 络合能力的影响

本研究探究了不同温度(25~50℃)下 bPEI 与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 的络合行为及其温度依赖性。结果如图 13 所示,bPEI- Cu^{2+} 体系在 25~50℃ 吸光度基本不变,归因其高结合常数和刚性配位结构,无需严格控温。bPEI- Fe^{3+} 体系吸光度随温度略有波动,可能与水解抑制或局部配位增强有关;bPEI- Co^{2+} 体系吸光度轻微下降,受热运动影响,但整体稳定。综上,bPEI 探针在 25~50℃ 条件下可稳定检测 3 种金属离子,其稳定性主要源于金属-胺基的强配位作用及配合物的结构刚性,为环境水体及生物样品的快速检测提供了可靠条件。



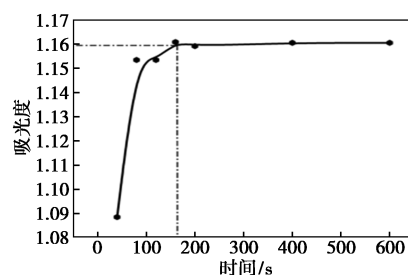
1—bPEI- Cu^{2+} ; 2—bPEI- Co^{2+} ; 3—bPEI- Fe^{3+}

图 13 温度(25~50℃)对 bPEI 探针(64 mg/L)与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 络合能力的影响

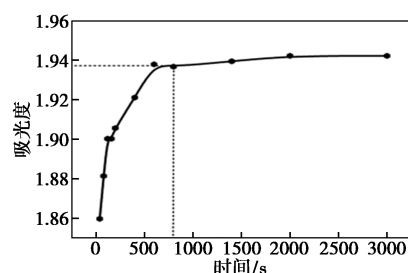
3.7 bPEI 探针对金属离子络合体系的反应时间

为评估 bPEI 对金属离子检测信号的稳定性,本研究分别考察了 bPEI 与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 络合体系的时间依赖性。如图 14 所示,对于 bPEI- Cu^{2+} 体

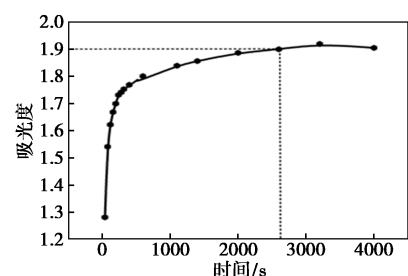
系,吸光度在 100 s 内迅速达到最大值,并在随后 1 h 内保持稳定,表明该络合反应快速且稳定,可在室温下实现无需严格时间控制的 Cu^{2+} 快速检测。对于 bPEI- Fe^{3+} 体系,吸光度在 0~500 s 内快速上升至 1.96,表现出初始络合迅速的特点。然而其稳定性受 Fe^{3+} 水解与溶液氧化还原环境影响,整体稳定性低于 Cu^{2+} 体系。bPEI- Co^{2+} 体系吸光度于 0~200 s 内快速升高,但在 3 000 s 后逐渐下降,50 min 内呈现明显衰减趋势,表明 bPEI- Co^{2+} 配合物稳定性较弱,检测过程需严格时间控制。



(a) bPEI- Cu^{2+}



(b) bPEI- Fe^{3+}



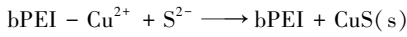
(c) bPEI- Co^{2+}

图 14 bPEI 与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 络合反应的动力学稳定性对比

3.8 [bPEI- Cu^{2+}] 对 S^{2-} 的响应性分析

3.8.1 bPEI 感应机理 Cu^{2+} 和 S^{2-}

S^{2-} 与 Cu^{2+} 的络合能力显著强于 Cu^{2+} 与 bPEI 的络合能力,络合常数分别为 $K_f(\text{Cu}-\text{S}^{2-}) = 6.3 \times 10^{36}$, $K_f(\text{bPEI}-\text{Cu}^{2+}) = 1.1 \times 10^{13}$, $K_f(\text{bPEI}-\text{Cu}^{2+}) = 1.7 \times 10^{13}$ 。当 S^{2-} 加入 bPEI- Cu^{2+} 配合物体系时, S^{2-} 通过竞争性配位反应取代 bPEI 中的 Cu^{2+} ,生成更稳定的 CuS 沉淀,反应方程式如下:



该过程导致配合物解离,溶液由蓝色褪为无色。如图 15 紫外光谱显示,274 nm 处吸光度显著降低,证实 Cu^{2+} 从 bPEI 中释放。

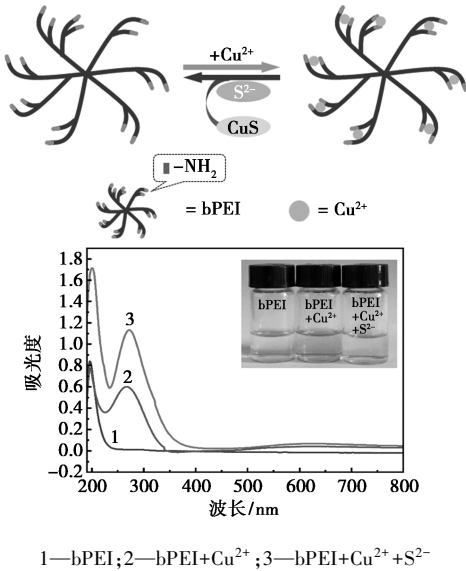


图 15 bPEI (64 mg/L) 对 Cu^{2+} (160 $\mu\text{mol/L}$) 与 S^{2-} (160 $\mu\text{mol/L}$) 的竞争性响应示意图

3.8.2 [bPEI- Cu^{2+}] 对 S^{2-} 的选择性及抗干扰性分析

为评估 [bPEI- Cu^{2+}] 配合物对 S^{2-} 的选择性识别能力,将含 160 $\mu\text{mol/L}$ Cu^{2+} 的溶液分别加入等浓度的 S^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、

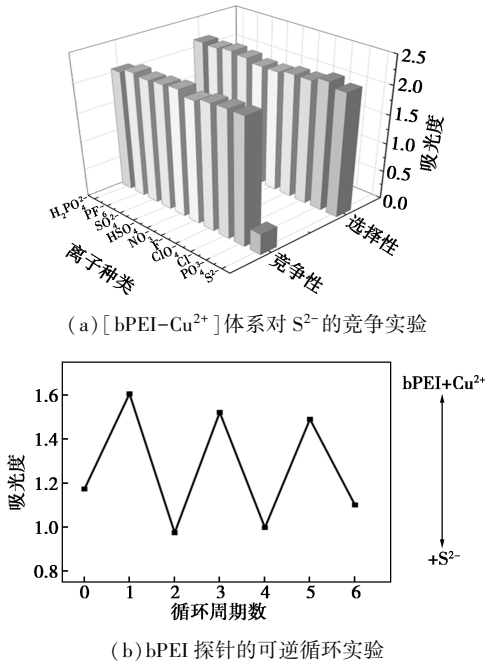


图 16 bPEI 探针在 Cu^{2+} 与 S^{2-} 交替存在下的可逆循环性能

F^- 和 PF_6^- 干扰离子,并记录 274 nm 吸光度变化。结果如图 16 所示,仅 S^{2-} 引起吸光度降低,其余离子无显著影响。

此外,本研究验证了 bPEI 探针在 Cu^{2+} 与 S^{2-} 交替存在下的可逆性能,如图 16 所示。加入 Cu^{2+} 后,274 nm 处出现吸收峰,随后加入 S^{2-} ,吸收峰明显下降,实现“ON-OFF”型信号切换。5 次循环实验未见明显性能衰减,表明探针可稳定用于 $\text{Cu}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 的连续检测。

3.9 实际水样中 Cu^{2+} 检测的研究

为评估该 bPEI 传感体系在实际水样中的检测性能,采用标准加入法对新疆大学博达校区湖水样品进行分析。结果如表 1 所示, Cu^{2+} 的回收率为 96.04%~106.02%,相对标准偏差 (RSD) 为 0.92%~2.35%,表明该方法在实际应用中是准确可靠的。这一结果验证了 bPEI 液相材料体系检测实际水样中 Cu^{2+} 具有可行性。

表 1 湖水中 Cu^{2+} 的检测结果

样品 编号	加标 浓度/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均 吸光度/ Abs	测定 总浓度/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收 浓度/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均 回收率/ %	相对标准 偏差 ($n=6$)/ %
S1	0	0.024083	4.361	—	—	—
S2	5	0.048754	9.662	5.301	106.02	2.35
S3	25	0.141585	29.577	25.216	100.86	1.01
S4	50	0.247853	52.380	48.019	96.04	0.92

4 结论

本研究证实,bPEI 可作为 Cu^{2+} 的高效比色传感探针。bPEI 与 Cu^{2+} 在 5 s 内发生配位反应,导致溶液变为蓝色并在 274 nm 处产生特征吸收峰,且对 Cu^{2+} 的选择性显著高于 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 等其他离子。在优化条件下,bPEI 与 Cu^{2+} 形成 $n(\text{NR}):n(\text{Cu}^{2+})=2:1$ 配合物,吸光度与 Cu^{2+} 浓度具有良好线性相关,检测限为 0.28 $\mu\text{mol/L}$ 。该体系还可通过 S^{2-} 的竞争配位实现可逆检测。实际水样分析中 96.04%~106.02% 的加标回收率,验证了方法的可靠性。

参考文献

[1] Dhokpande S R, Deshmukh S M, Khandekar A, et al. A review outlook on methods for removal of heavy metal ions from wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 350: 127868.
[2] Zhang H, Ya J, Sun M, et al. Inhibition of the cGAS-STING pathway

- via an endogenous copper ion-responsive covalent organic framework nanozyme for Alzheimer's disease treatment[J]. *Chemical Science*, 2025, 16(17): 7215–7226.
- [3] 方志荣, 曹宇, 清源, 等. 培养学生综合能力的环境化学实验教学改革——以西昌学院为例[J]. *西昌学院学报: 自然科学版*, 2024, 38(3): 107–114.
- [4] Jenkinson M R J, Meek R M D, Tate R, *et al.* Cobalt-induced cardiomyopathy—do circulating cobalt levels matter? [J]. *Bone & Joint Research*, 2021, 10(6): 340–347.
- [5] Wang H, Wang L, Zhang J, *et al.* Interfacial CoO_x Layers on TiO₂ as an efficient catalyst for solvent-free aerobic oxidation of hydrocarbons[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(22): 3965–3974.
- [6] 黄顺丰. 传感器在环境检测领域中的应用概述[J]. *环境与生活*, 2014, (22): 115.
- [7] 王晓冰, 宋增良, 郭硕. 光学分析方法检测环境中重金属研究进展[J]. *煤炭与化工*, 2025, 48(9): 157–160.
- [8] Alavi S J, Gholami L, Askarian S, *et al.* Hyperbranched-dendrimer architectural copolymer gene delivery using hyperbranched PEI conjugated to poly (propyleneimine) dendrimers: Synthesis, characterization, and evaluation of transfection efficiency[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, 19(2): 49.
- [9] 吕淑婷, 石毅, 陈永明, 等. 支化聚乙烯亚胺(PEI)阳离子水凝胶的制备及性能研究[J]. *昆明理工大学学报: 自然科学版*, 2020, 45(3): 18–23.
- [10] Chumakova O V, Liopo A V, Andreev V G, *et al.* Composition of PLGA and PEI/DNA nanoparticles improves ultrasound-mediated gene delivery in solid tumors in vivo[J]. *Cancer Letters*, 2008, 261(2): 215–225.
- [11] 杨志宇. 聚乙烯亚胺氧化改性的研究进展[J]. *精细石油化工*, 2025, 42(1): 66–68.
- [12] Jung H S, Kwon P S, Lee J W, *et al.* Coumarin-derived Cu²⁺-selective fluorescence sensor: Synthesis, mechanisms, and applications in living cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(5): 2008–2012.
- [13] Fu Y, Feng Q C, Jiang X J, *et al.* New fluorescent sensor for Cu²⁺ and S²⁻ in 100% aqueous solution based on displacement approach [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(15): 5815–5822.
- [14] Jiao L, Li J, Zhang S, *et al.* A selective fluorescent sensor for imaging Cu²⁺ in living cells[J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33(9): 1888–1893.
- [15] You G R, Park G J, Lee J J, *et al.* A colorimetric sensor for the sequential detection of Cu²⁺ and CN⁻ in fully aqueous media: Practical performance of Cu²⁺ [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(19): 9120–9129.
- [16] Grenda K, Idström A, Evenäs L, *et al.* An analytical approach to elucidate the architecture of polyethyleneimines[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(7): 51657.
- [17] 邵红. 支链化聚乙烯亚胺基 Cu²⁺ 可视化检测材料体系的构建及其应用研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2020.
- [18] 刘海龙. 聚乙烯亚胺与铜离子的络合行为[J]. *化工技术与开发*, 2016, 45(1): 28–30.
- [19] 刘群, 申屠宝卿, 朱青. 聚乙烯亚胺与钴离子的络合行为[J]. *高校化学工程学报*, 2006, (4): 533–537.
- [20] Jia J, Wu A, Luan S. Spectrometry recognition of polyethyleneimine towards heavy metal ions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 449: 1–7. ■
-
- (上接第 244 页)
- [7] Ryan P R, Delhaize E, Jones D L. Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots[J]. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 2001, 52: 527–560.
- [8] Smith R M, Burgess R J. Determination of essential oils in medicinal plants by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1534: 196–203.
- [9] Hu Y, Li X, Chen Q, *et al.* Simultaneous determination of organic acids and inorganic anions in tea by ion chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2024, 1718: 464–473.
- [10] Zhang Y, Li X, Wang J, *et al.* Simultaneous determination of phenolic acids in medicinal plants by capillary electrophoresis with electrochemical detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2023, 1703: 464–473.
- [11] Chen L, Yang H, Liu R, *et al.* Rapid analysis of flavonoids in Ginkgo biloba leaves by ultra-high performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. *Phytochemical Analysis*, 2022, 33(5): 712–721.
- [12] Yang L, Chen H, Liu R, *et al.* Simultaneous determination of neonicotinoid and carbamate pesticides by UPLC-MS/MS[J]. *Analytical Methods*, 2024, 16(5): 1234–1245.
- [13] 陈强, 王力, 刘鑫, 等. 玉米根系分泌物收集的水培方法改进[J]. *植物营养与肥料学报*, 2021, 27(4): 678–685.
- [14] 王雪, 李强, 张敏, 等. 基于 Hoagland 营养液的水稻根系分泌物收集方法优化[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(3): 512–520.
- [15] Zhang Y F, Feng G, Li X L. The effect of arbuscular mycorrhizal fungi on the components and concentrations of organic acids in the exudates of mycorrhizal red clover[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2003, 23(1): 30.
- [16] 张明, 李华, 王静, 等. C₁₈ 色谱柱-UPLC-MS/MS 法同时测定中药材中 15 种黄酮类化合物[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(5): 678–685.
- [17] 王雪梅, 李志强, 张红梅, 等. 甲醇-磷酸盐体系 UPLC-MS/MS 法同时测定中药材中 12 种黄酮类化合物[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(5): 678–685.
- [18] 李芳华, 周明达, 黄凯文. 甲醇-乙腈-磷酸盐梯度洗脱 LC-MS/MS 测定银杏叶中萜类化合物[J]. *药物分析杂志*, 2021, 41(12): 2134–2142.
- [19] 王雪梅, 李志强, 张红梅, 等. 植物源性食品中有机酸检测灵敏度差异的质谱研究[J]. *分析化学*, 2023, 51(2): 245–253.
- [20] 陈光明, 刘伟杰, 赵静怡. 分子结构对 LC-MS 检测有机酸灵敏度的影响机制[J]. *色谱*, 2022, 40(5): 421–429.
- [21] 张明, 李华, 王磊, 等. 不同生长环境下玉米有机酸含量的差异分析[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(5): 1023–1030. ■