

# 分子荧光探针在含能材料 废水检测中的应用

张琦琦, 张淑娟\*, 曹立伟, 吕晓猛  
(第二炮兵工程大学, 陕西 西安 710025)

**摘要:** 荧光分析法具有选择性好、灵敏度高、多参数检测等优点, 是一种十分有效的光谱分析方法。笔者从荧光小分子和共轭荧光高分子 2 种荧光探针的角度出发, 介绍荧光分析法在含能材料废水检测中的应用。

**关键词:** 荧光分析; 含能材料; 荧光探针

中图分类号: O647

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0163-05

## Application of molecular fluorescent probe in detection of energetic compounds containing wastewater

ZHANG Cheng-qi, ZHANG Shu-juan, CAO Li-wei, LV Xiao-meng  
(The Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** Fluorescence analysis method has many advantages such as good selectivity, high sensitivity and multiple parameters detection. It is one of highly effective spectrum analysis methods. In this study, the applications of small molecule and conjugated polymer fluorescent probes in detection of energetic compounds containing wastewater are reviewed. The prospect of molecular fluorescent probe is also proposed.

**Key words:** fluorescence analysis; energetic materials; fluorescent probe

含能材料(EM)是一类含有爆炸性基团或可燃性基团,能独立地进行化学反应并输出能量的化合物或混合物。目前,含能材料主要应用于军事领域,包括火炸药和火工品(发射药、推进剂、炸药、烟火剂、起爆药)等。含能材料(EM)在生产、使用及报废等过程中都可能造成环境污染和安全隐患,因此,准确可靠检测含能材料在使用过程中产生的有害物质对含能材料的安全使用及环境保护等都具有非常重要的意义。

荧光分析方法是利用物质发射荧光的现象进行物质物理化学特性检测的方法。荧光分析法具有选择性好、灵敏度高、多参数(如荧光寿命、荧光各向异性、荧光量子产率、荧光激发波长、发射波长等)检测等优点<sup>[1]</sup>。笔者从荧光小分子和共轭荧光高分子 2 种荧光探针的角度出发介绍荧光分析法在含能材料废水检测中的应用。

## 1 荧光小分子探针

### 1.1 罗丹明及其衍生物

小分子荧光探针由于其合成制备简单,在荧光分析测试领域有着特定的应用。其中应用最为广泛的是罗丹明类化合物,罗丹明 B、罗丹明 6G 分子结构式如图 1 所示。从 1887 年罗丹明 B 被合成出来

至今的 100 多年来,罗丹明类化合物已发展到几十个品种,由他们制备的荧光探针广泛地应用于生物、医学、药学等学科。罗丹明类化合物具有摩尔吸收系数高、荧光量子产率高和激发波长短等特点,通过对母体结构的修饰,可调控罗丹明类化合物的最大吸收波长、最大发射波长、量子产率等荧光特性,从而满足不同的使用要求<sup>[2]</sup>。

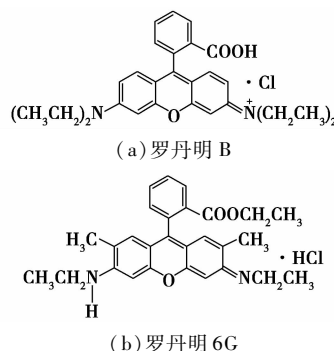


图 1 罗丹明 B 和罗丹明 6G 分子结构

胍是一种重要的推进剂燃料,胍类燃料属于三级中等毒性物质,在生产使用过程中会对环境造成污染,许多国家对胍在水体和空气中的含量都有严格的限制<sup>[3]</sup>。唐尧基等<sup>[4]</sup>发现,在硫酸介质中胍与罗丹明 6G 反应能使其荧光增强,据此建立了一种高灵敏测定水中胍的荧光分析法,该方法线性范

围为 2.0 ~ 14.0  $\mu\text{g/L}$ , 检出限为 0.62  $\mu\text{g/L}$ , 可用于环境水样中胙含量的测定。孔继川等<sup>[5]</sup>基于酸性介质中胙能抑制卤酸盐-卤化物与罗丹明 B 反应这一特性, 建立了测定胙的动力学荧光分析法, 并成功应用于环境水样中胙的分析和监测。

硝酸常被用作推进剂的氧化剂, 其在光解和辐解等过程中都会产生亚硝酸根, 亚硝酸根能与人体内胺类和酰胺类化合物生成具有致癌作用的物质, 因此废水中亚硝酸根及硝酸根的准确测定对推进剂的安全使用具有重要的意义。张贵珠等<sup>[6]</sup>利用溴酸钾氧化罗丹明 6G 作指示剂, 亚硝酸根及硝酸根经还原后作催化剂, 建立了同时测定硝酸根及亚硝酸根的荧光动力学方法。该方法具有简便、快速、灵敏的特点。

### 1.2 荧光素及其衍生物

自 1971 年 Bayer 首次合成出荧光素至今已有 100 多年的历史, 今天荧光素及其衍生物仍被广泛应用于化学及生物检测等领域<sup>[7]</sup>。荧光素分子存在 2 种共振体, 即内酯型和醌型, 如图 2 所示。荧光素的活泼氢或苯环上氢被其他基团取代, 可生成各种荧光素类衍生物, 用于特定物质的测定。

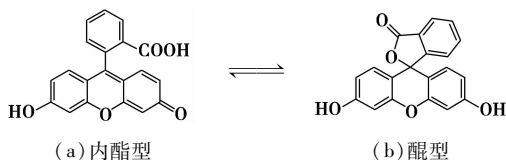


图 2 荧光素分子的 2 种共振体

苏玉兰等<sup>[8]</sup>以 5-氨基荧光素作为指示剂, 在硝酸介质中, 利用 5-氨基荧光素与亚硝酸根发生重氮化反应, 反应产物在碱性溶液中生成具有强荧光的偶氮化合物这一特性, 通过测定偶氮化合物的荧光变化从而获得亚硝酸根的含量。该方法灵敏度高, 操作简便, 抗干扰强, 可直接用于复杂背景中亚硝酸根的测定。盖秀兰等<sup>[9]</sup>利用荧光素与硝酸根在浓硫酸介质中发生氧化还原反应生成一种不发荧光的二硝基化合物, 建立了硝酸根的含量荧光猝灭测定方法。猝灭程度与硝酸根的含量成正比, 通过测量溶液中荧光强度的下降, 可测定出硝酸根的含量。该方法的线性范围为 0.1 ~ 1.5  $\mu\text{g/mL}$ , 是测定水中微量硝酸根的一种灵敏、快速的方法。冯锋等<sup>[10]</sup>基于亚硝酸根与碘化钾反应生成单质碘, 碘对异硫氰酸荧光素的荧光有猝灭效应, 利用这一原理, 采用流动注射荧光法实现了对环境水样中的亚硝酸盐的快速检测。亚硝酸根含量在 25 ~ 100  $\mu\text{g/L}$  范围内有

良好的线性关系, 检测限为 3.9  $\mu\text{g/L}$ 。该方法灵敏度高, 选择性好, 且操作简单。

### 1.3 苾及其衍生物

荧光小分子苾因具有较长的激发态寿命、高的荧光量子产率以及突出的激基缔合物形成能力而广泛地应用于荧光检测领域<sup>[11]</sup>。Zhang 等<sup>[12]</sup>将苾的衍生物经由柔性长臂丁二胺化学单层组装机于玻璃基片表面制得荧光传感薄膜, 传感实验表明, 水中 TNT、2,4-DNT、苦味酸的存在均能显著猝灭该传感薄膜的荧光发射, 实现对水相中硝基芳烃化合物的灵敏检测, 灵敏度达到  $10^{-5}$  mol/L。利用其他荧光小分子检测燃料废水的研究也有报道。如 Ensafi A A 等<sup>[13]</sup>利用胙被 Th(III) 氧化时, Th 由三价被还原成一价并发出荧光这一特性, 建立了胙的荧光检测方法, 该检测方法的检测限可达到 20 ng/mL。Collins G E 等<sup>[14]</sup>发现, 胙、甲基胙和偏二甲胙与芳香二醛反应可产生增强荧光效应, 利用其荧光光谱特征选择性地检测了胙、甲基胙及偏二甲胙。

## 2 荧光共轭高分子探针

荧光共轭高分子通常是指具有  $\pi - \pi^*$  共轭电子结构的一类线性共轭聚合物, 其主要特征是在整个分子中存在共轭链, 其共轭骨架允许电子/能量在整条链上自由流动<sup>[15]</sup>, 每个单体所采集的光能可以集合的形式传递出去, 具有集体响应的功能, 产生信号倍增效应, 表现出“一点接触、多点响应”的特点<sup>[16]</sup>, 如图 3 所示。

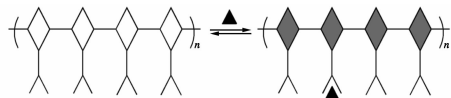


图 3 荧光共轭聚合物与低浓度猝灭剂接触产生荧光猝灭

相对于荧光小分子, 荧光共轭高分子因以下原因备受关注: ①摩尔消光系数可达  $10^6$  L/(mol·cm), 具有很强的集光能力; ②因整个分子主链为共轭结构, 允许光激发电子在链上迅速流动, 具有所谓的“分子导线效应”(Molecular Wire Effect), 对被测量分子表现为“一点接触、多点响应”, 呈现出显著的信号放大效应; ③共轭荧光高分子的光诱导电子转移或者能量转移是一个超快过程, 一般可在数百飞秒内完成, 较之正常的辐射衰变快 4 个数量级, 因此与猝灭剂作用时, 可表现为“超级猝灭”(Super-Quenching)。这些特点使共轭荧光高分子在微量检测方面

表现出超强的传感特性。目前,基于荧光共轭高分子的薄膜传感器已表现出巨大的优势和广阔的应用前景<sup>[17]</sup>。在含能材料检测方面,目前应用比较广泛的荧光共轭高分子探针有:聚苯乙炔撑类(PPE)、聚苯乙烯撑类(PPV)、聚吡啶类、聚芴类等。

## 2.1 聚苯乙炔撑类(PPE)

Swager 等<sup>[18]</sup>将聚苯乙炔的结构单元 1 串接到聚苯乙炔链中,得到具有荧光活性的聚苯乙炔衍生物 2,利用旋涂法将其制成荧光高分子薄膜,如图 4 所示。由于侧链的刚性结构形成了分子通道,待分析物在膜中的扩散阻力显著降低,使薄膜响应速度明显提高。将厚度为(2.5 ± 0.5) nm 的共轭荧光高分子薄膜暴露在 TNT 蒸气中 30 s 时,荧光猝灭效率达到(50 ± 5)%,60 s 时达到(70 ± 5)%,成功实现了对气相 TNT 的超灵敏检测。

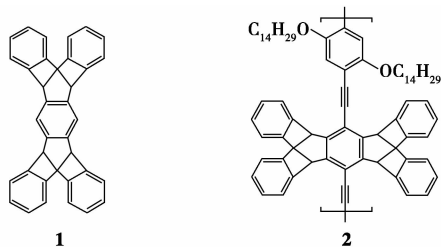


图 4 聚苯乙炔衍生物

房喻等<sup>[19]</sup>成功将荧光小分子芘引入到典型的共轭聚合物 PPE 中,设计、合成了 2 种含芘的苯乙炔类共轭聚合物(PyPE-1 和 PyPE-2),如图 5 所示。将这 2 种共聚物和参比聚合物 PPE 分别旋涂在玻璃基质上,制备成荧光共轭高分子薄膜。该薄膜的荧光发射在水相中对 TNT 非常敏感,TNT 对该薄膜的荧光发射表现出超级猝灭效应,共轭聚合物与猝灭剂(TNT)之间  $\pi - \pi$  相互作用和分子轨道的匹配是实现这种特异性选择的根本原因。该薄膜对海水、地下水中的 TNT 也具有良好的传感性能。薄膜性能优越、制备简单,有望发展成为对地下水和海

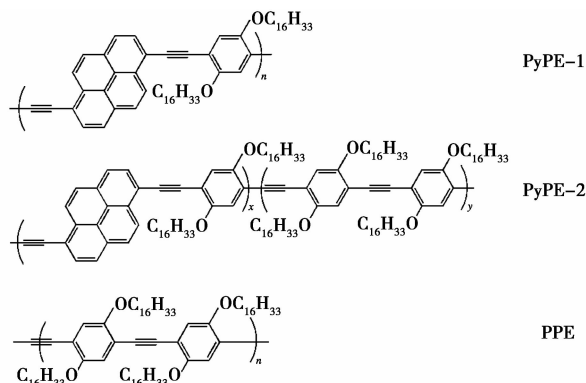


图 5 聚合物 PyPE-1、PyPE-2 和 PPE 的结构

水中 TNT 高灵敏和高选择性的薄膜传感器。

## 2.2 聚苯乙烯撑类(PPV)

聚苯乙烯撑(PPV)因其良好的热稳定性和较高的荧光量子效率而备受关注。该类分子具有放大发射效应(ASE),通过激光手段可以更好地提高电子的离域能力,进一步提高其对于爆炸物的荧光响应。Yuan 等<sup>[20]</sup>制备了一种具有荧光特性的苯并噻吩类共轭聚合物 P,如图 6 所示,将聚合物 P 掺杂于聚苯乙烯中,利用静电纺丝技术制备成荧光纳米纤维传感薄膜。该荧光纳米纤维膜具有独特的多孔结构,有效地避免了聚合物 P 聚集引起的荧光自猝灭现象。该薄膜对硝基炸药表现出极高的传感灵敏性,且薄膜荧光性质稳定,重现性好。

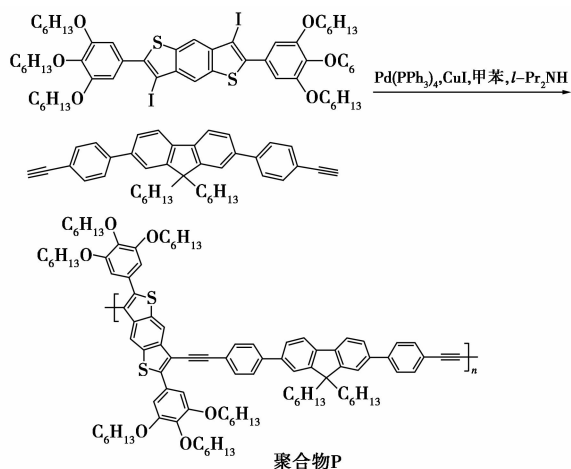


图 6 共轭聚合物 P 的分子的合成路线

程建功等<sup>[21]</sup>将二氧化钛纳米颗粒掺杂于 TPA-PPV 中,如图 7 所示,涂覆于石英基质表面,制备了

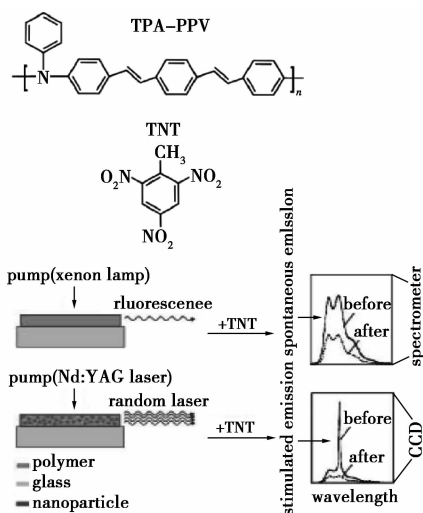


图 7  $\text{TiO}_2$  掺杂 TPA-PPV 聚合物薄膜荧光光谱对 TNT 的响应

一种新型的荧光传感薄膜。以激光为光源,此薄膜可以实现对 TNT 的高灵敏检测。

### 2.3 聚咪唑类

近年来,聚咪唑类聚合物由于其树枝状结构引起人们的兴趣,将其应用于硝基芳烃类物质检测的报道不断出现。分子模拟表明,树枝状聚合物所形

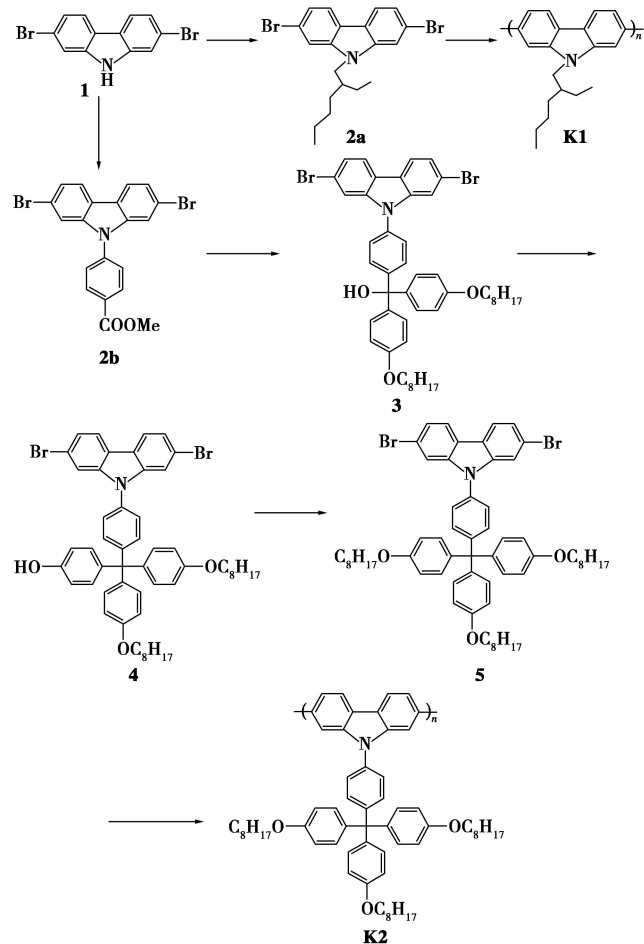


图 8 K1 和 K2 的合成路线

成的薄膜存在大量的孔洞结构,从而使带强拉电子基团的硝基芳烃类分子可在膜中快速扩散,使这类树枝状聚合物薄膜对硝基芳烃类炸药具有很高的检测灵敏度。张明等<sup>[22]</sup>报道了一种聚咪唑类的共轭聚合物。基于聚咪唑的薄膜对 TNT 和 DNT 的蒸气表现出较好的检测灵敏度。聚合物大体积的侧链保证了 TNT 和 DNT 分子能够容易地渗透进入薄膜,使该薄膜对其响应速度显著提高。用类似的方法,Heran 等<sup>[23]</sup>设计并合成了 2 个咪唑基的聚合物(K1 和 K2),如图 8 所示,分别以 2-乙基己酯基和 4-[3-(4-辛氧基苯基)甲基]苯基作为侧链。K2 具有的大侧链对 TNT 的检测表现出更高的灵敏度和选择性。

### 2.4 聚芴类

芴类共轭聚合物是一类重要的光电材料,在发光二极管、光伏电池等领域都有广泛应用。聚芴类荧光共轭聚合物近年来也被广泛应用于传感检测领域。在水相中,很难实现对缺电子的 PA 和 TNT 的选择性检测。王利祥研究小组设计并合成了 3 种聚合物,其中 P1 包含电子供体(二乙胺苯基)和电子受体(苯并噻唑, BT),而 P2 和 P3 则仅包含电子供体,如图 9 所示。对于 P1,其可实现高分子链内的电荷转移,并且拥有大的偶极矩。通过量化计算, P1 的最低未占分子轨道(LUMO)主要集中在 BT 结构单元,由于 PA 在水中以负离子的形式存在,其与 BT 之间的静电排斥作用不利于 P1 的 LUMO 上的电子转移给 PA,如图 9 所示,而 TNT 与 P1 之间没有此静电作用。因此,在水相中 P1 可以选择性检测 TNT。P2 和 P3 由于其仅包含电子供体,因而可以对 PA 实现高选择性检测。实验结果显示, P1 膜对

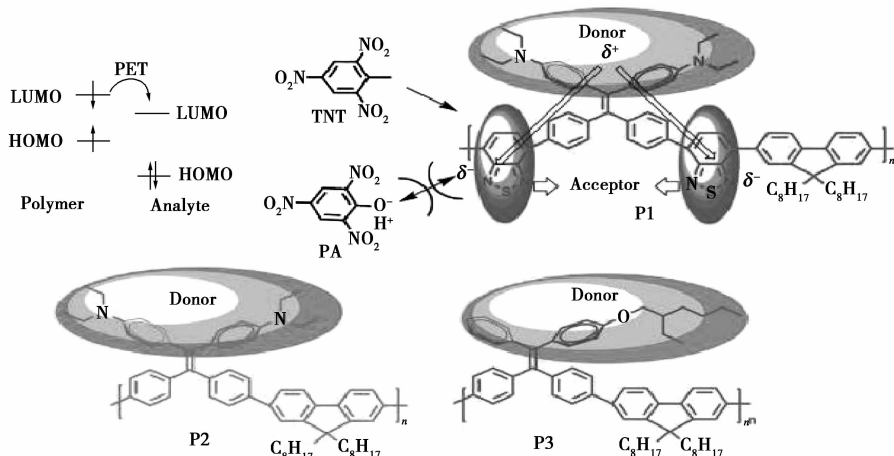


图 9 聚合物 P1、P2 和 P3 的结构

TNT 和 PA 的荧光猝灭常数分别为  $1.2 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}$  和  $1.8 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}$ , TNT 的最低检测限约为  $23 \text{ ng/g}$ 。P3 膜对 PA 的荧光猝灭常数和最低检测限分别为  $2.8 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}$  和  $2 \text{ ng/g}$ 。通过在聚合物中引入富电子与缺电子基团来构建供体-受体对,利用被检测对象对分子内电荷转移的干扰来提高检测的选择性,同时也为含能材料废水中硝基芳香类化合物的检测工作开辟了一条新的思路<sup>[24]</sup>。

### 3 小结

近年来,荧光分析方法得到了快速的发展,各种新型荧光分析仪器的相继问世,使荧光分析法不断朝着高效、痕量、微观和自动化的方向发展,方法的灵敏度、准确度和选择性日益提高,应用范围不断扩展,遍及各种科学研究领域。虽然目前关于荧光技术在含能材料研究领域应用的研究报道还比较少,但相信随着荧光技术的不断发展与推广必将会在这一研究领域获得广泛应用。

### 参考文献

[1] Li Xiuli, Hu Chaoyong, Liao Jin. An improved method for fluorescence analysis of dissolved organic matter in cave drip water[J]. *Frontiers of Earth Science*, 2014, 119(8): 1907 - 1913.

[2] Haugland R P. *Handbook of fluorescent probes and research chemicals*[M]. 6th ed. Eugene Oreg: Molecular Probes Inc., 1996: 22 - 251.

[3] 姚守拙. 现代实验室安全与劳动保护手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992: 385.

[4] 唐尧基, 樊静, 冯素玲. 环境水样中痕量胂的荧光分析[J]. *分析试验室*, 2003, (1): 22 - 24.

[5] 孔继川, 冯素玲, 叶存玲, 等. 动力学荧光法测定环境水样中的痕量胂[A]. 第八届全国发光分析暨动力学分析学术研讨会论文集[C]. 2005.

[6] 张贵珠, 张海清, 何锡文, 等. 荧光动力学光度法同时测定硝酸根及亚硝酸根的研究[J]. *分析化学*, 1994, 22(10): 1006 - 1009.

[7] Kennard E H. The excitation of fluorescence in fluorescein[J]. *Phys Rev*, 1927, 29: 466 - 477.

[8] 苏玉兰, 付建丽, 金花, 等. 硝酸介质-荧光法测定亚硝酸根的分析方法研究[A]. 中国化学会第 26 届学术年会现代核化学与放射化学分会论文集[C], 2008.

[9] 盖秀兰. 荧光猝灭法测定矿泉水中的硝酸根[J]. *松辽学刊: 自然科学版*, 2001, (2): 43 - 46.

[10] 冯锋, 陈泽忠, 梁文娟, 等. 荧光法用于痕量亚硝酸根的测定[J]. *山西大同大学学报: 自然科学版*, 2007, (4): 23 - 25.

[11] Turro N J, Kuo P L. Pyrene excimer formations in micelles of nonionic detergents and of water-soluble polymers[J]. *Langmuir*, 1986, 2: 438 - 442.

[12] Zhang Shujuan, Ding Liping, LüFengting, *et al.* Fluorescent film sensors based on SAMs of pyrene derivatives for detecting nitroaromatics in aqueous solution[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 97: 31 - 37.

[13] Ensafi A A, Rezaei B. Flow injection analysis determination of ascorbic acid with spectrofluorimetric detection[J]. *Talanta*, 1998, 47(3): 645 - 649.

[14] Collins G E, Rose-Pehrsson S L. Chemiluminescent chemical sensors for inorganic and organic vapors[J]. *Analyst (Cambridge, U. K)*, 1994, 119(8): 1907 - 1913.

[15] Liu Y, Mils R C, Boncella J M, *et al.* Fluorescent polyacetylene thin film sensor for nitroaromatics[J]. *Langmuir*, 2001, 17: 7453 - 7455.

[16] Gao L N, Lv F T, Fang Y. *Acta. Progress in the studies of fluorescent film sensors*[J]. *Phys Chim Sin*, 2007, 23(2): 274 - 284.

[17] He Qingguo, He Chao, Fu Yanyan, *et al.* Fluorescent conjugated polymer/organic metal complex composite sensor material and its application; CN, 101864294 [P]. 2010 - 06 - 09.

[18] Swager T M. The molecular wire approach to sensory signal amplification[J]. *Acc Chem Res*, 1998, 3(5): 201 - 207.

[19] 何刚. 基于共轭聚合物的新型荧光传感薄膜的创制及相关检测仪器的研制[D]. 陕西: 陕西师范大学, 2011.

[20] Long Yuanyuan, Chen Haibo, Wang Huaming, *et al.* Highly sensitive detection of nitroaromatic explosives using an electrospun nanofibrous sensor based on a novel fluorescent conjugated polymer[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 744: 82 - 91.

[21] Deng C, He Q, He C, *et al.* Conjugated polymer-titania nanoparticle hybrid films: Random lasing action and ultrasensitive detection of explosive vapors[J]. *J Phys Chem B*, 2010, 114(13): 4725 - 4730.

[22] Nie H, Zhao Y, Zhang M, *et al.* Detection of TNT explosives with a new fluorescent conjugated polycarbazole polymer[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(4): 1234 - 1236.

[23] Nie Heran, Sun Guannan, Zhang Ming, *et al.* Fluorescent conjugated polycarbazoles for explosives detection: Side chain effects on TNT sensor sensitivity[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 2129 - 2132.

[24] XU B, WU, X, LI H, *et al.* Selective detection of TNT and picric acid by conjugated polymer film sensors with donor acceptor architecture[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 5089 - 5092. ■