

Ru(dpp)₃(ClO₄)₂ 掺杂的聚丙烯腈纳米颗粒的制备 及其在比率荧光 pH 检测中的应用

叶廷秀^{1,3}, 王旭东², 陈小霞¹, 张英雪¹, 屈艳勤¹, 陈曦^{1,2}

(1. 福州大学化学化工学院, 食品安全分析与检测技术教育部重点实验室, 福建 福州 350108;

2. 厦门大学化学化工学院, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;

3. 福建医科大学药学院, 福建 福州 350004)

摘要: 采用乳液聚合法制备了掺杂有 4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉钌(Ru(dpp)₃(ClO₄)₂)的聚丙烯腈纳米颗粒(Ru-PAN)。经扫描电子显微镜(SEM)表征,制备的Ru-PAN的尺寸为135±15 nm,呈规则球型,尺寸分布均匀且在水中的分散性较好。实验考察了氧气、共存离子和pH值对其荧光性质的影响以及其荧光稳定性。以异硫氰根荧光素(FITC)为pH荧光指示剂、Ru-PAN为参比信号,初步建立了一种比率荧光pH检测的方法。

关键词: 聚丙烯腈; 纳米; 颗粒; 比率荧光; pH

中图分类号: 0661

文献标识码: A

Synthesis of Ru(dpp)₃(ClO₄)₂ doped polyacrylonitrile nanoparticles and its applications in ratiometric pH sensing

YE Ting - xiu^{1,3}, WANG Xu - dong², CHEN Xiao - xia¹, ZHANG Ying - xue¹, QU Yan - qin¹, CHEN Xi^{1,2}

(1. Key Laboratory of Analysis and Detection Technology for Food Safety, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350108, China;

2. Key Laboratory of Analytical Sciences, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China;

3. College of Pharmacy, Fujian Medical University, Fuzhou, Fujian 350004, China)

Abstract: In this paper Ru(dpp)₃(ClO₄)₂ doped polyacrylonitrile nanoparticles (Ru - PAN) were prepared using emulsion polymerization method. Morphology characterizations of the nanoparticles were performed using scanning electron microscope, the particle diameter was about 135 ± 15 nm. The interference of the oxygen, coexisting ions, pH and photo - stability were investigated. A new ratiometric fluorescence pH sensing system was established via fluorescein isothiocyanate (FITC) as pH - sensitive dye and Ru - PAN as a reference.

Keywords: polyacrylonitrile; nanometer; particles; ratiometric fluorescence; pH

聚合物纳米材料是纳米材料的一个重要分支。聚合物纳米材料具有容易制备、原料简单便宜、经济适用、易降解、抗氧化、化学稳定性好、耐一般溶剂、耐细菌侵蚀以及易于和多种单体共聚等优点,其在粒子吸附、高分子填料、颜料、药物载体、催化剂以及环境保护等方面具有极其广泛的应用^[1-2]。聚丙烯腈纳米材料不仅具有聚合物纳米材料的优点,且具有氧不通透性,可有效的防止氧含量的变化对测定的干扰。聚丙烯腈纳米材料的制备主要采用乳液聚合法^[1]和超临界二氧化碳聚合法^[3-4]。超临界二氧化碳聚合法需要的仪器设备昂贵,实验步骤较多,操作过程较繁琐;乳液聚合法操作方便、仪器设备简单。本研究采用乳液聚合法制备聚丙烯腈纳米颗粒,以丙烯腈为单体、过硫酸钾为引发剂、十二烷基磺酸钠为表面活性剂、去离子水为反应介质,并在聚合的过程中将荧光染料(Ru(dpp)₃(ClO₄)₂)包裹进去。经SEM表征,制备的Ru-PAN的粒径约为135±15 nm,呈规则球型,尺寸分布均匀且在水中的分散性较好。实验

收稿日期: 2011 - 06 - 29

通讯作者: 陈曦(1964 -), 教授, E - mail: xichen@ xmu. edu. cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20975085)

考察了氧气、共存离子和 pH 值对其荧光性质的影响以及其荧光稳定性. 利用 FITC 荧光值随 pH 的增加有灵敏迅速的响应, 而 $\text{Ru}(\text{dpp})_3(\text{ClO}_4)_2$ 则包埋在聚丙烯腈颗粒内, 其荧光强度不随 pH 的改变而发生变化, 可以作为参比信号, 进行比率法 pH 的检测, 根据这一原理初步建立了一种比率荧光 pH 检测的方法.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 异硫氰根荧光素(FITC)购自 Sigma-Aldrich; 4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉钌($\text{Ru}(\text{dpp})_3(\text{ClO}_4)_2$)由香港理工大学应用生物与化学科技系合成; 丙烯腈(AN)、过硫酸钾(PPS)、十二烷基磺酸钠(SDS)及其他试剂均为分析纯; 实验用水为二次蒸馏水. 仪器: Starter 3C pH 计(奥豪斯上海仪器有限公司); F-4600 荧光分光光度计(Hitachi Co. Ltd., Japan); Hitachi S-4800 扫描电镜(Hitachi Co. Ltd., Japan).

1.2 实验步骤

1) $\text{Ru}(\text{dpp})_3(\text{ClO}_4)_2$ 聚丙烯腈纳米颗粒(Ru-PAN)的制备. Ru-PAN 的合成采用乳液聚合^[3], 在丙烯腈聚合过程中直接将荧光染料包裹进去. 具体步骤为: 在 100 mL 三颈瓶中加入 27 mL 二次水, 通 N_2 15 min 除去水中溶解氧, 加入 0.3 g 的 SDS (表面活性剂) 搅拌至溶解, 依次加入 $\text{Ru}(\text{dpp})_3(\text{ClO}_4)_2$ 溶液(AN 为溶剂), 0.03 g PPS (引发剂), 搅拌溶解后升温, 氮气保护下恒温反应 7 h. 冷却后, 所得物质加入二次水, 离心, 弃去上层清液, 并用二次水洗涤以除去 PPS 和 SDS. 所得纳米颗粒分散在 30 mL 无水乙醇中.

2) Ru-PAN 的荧光稳定性实验. 在波长 480 nm 的光激发下连续扫描 1 h, 以发射波长 597 nm 处的荧光值考察 Ru-PAN 的荧光稳定性.

3) Ru-PAN 的氧通透性实验. 取 20 μL 的 Ru-PAN 分散在 2 mL 二次水中, 通入氧气, 每间隔 20 min 检测 Ru-PAN 的荧光光谱.

4) 比率荧光 pH 检测. 取 5 μL 的 FITC 的乙醇溶液($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 和 1 mL Ru-PAN 乙醇分散液混匀成混合液(FRP), 取少量的 FRP 加入到待测溶液中测荧光光谱.

2 结果与讨论

2.1 纳米颗粒的表征

将纳米颗粒充分分散到乙醇中, 取少量分散液滴加到硅片上, 常温放置自然干燥后用扫描电子显微镜对其进行扫描, 观察其形貌, 结果如图 1 所示. 所制备的 Ru-PAN 的粒径约为 $135 \pm 15 \text{ nm}$, 呈规则球型, 尺寸分布较均匀且分散性较好.

2.2 荧光光谱和荧光稳定性

取 20 μL 的 Ru-PAN 分散在 2 mL 二次水中, 以 480 nm 的光激发, 测量荧光光谱, 结果如图 2. 制备的 Ru-PAN 的最大发射波长在 597 nm 处. 在波长 480 nm 的光激发下连续扫描 1 h, 以发射波长 597 nm 处的荧光值为对象, 考察制备的 Ru-PAN 的荧光稳定性(图 3). 实验结果表明, 制备的 Ru-PAN 具有良好的光稳定性($\text{RSD} = 0.72\%$).

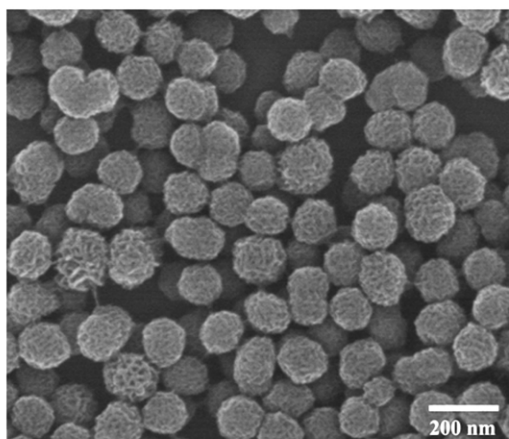


图 1 Ru-PAN 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of the Ru-PAN

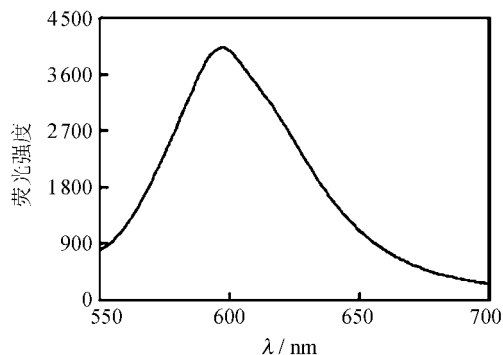


图2 Ru-PAN 的荧光光谱

Fig.2 Fluorescence spectra of Ru-PAN

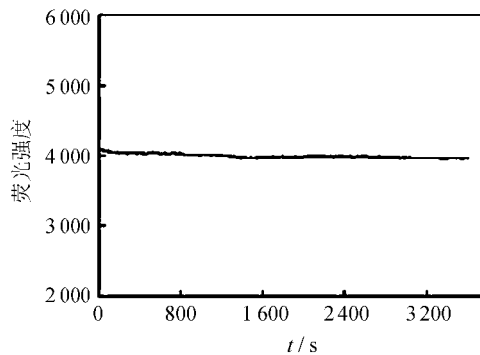


图3 Ru-PAN 的荧光稳定性

Fig.3 Fluorescence stability of Ru-PAN

2.3 氧浓度的影响

聚丙烯腈纳米材料具有氧不通透性,可有效地防止氧含量的变化对测定的干扰. 实验考察了通氧气 1 h对合成的 Ru-PAN 的荧光性质的影响(图4). 每间隔 20 min 测试 Ru-PAN 的荧光光谱,以 597 nm 处的荧光强度为考察对象. 从图4可知,包埋在聚丙烯腈颗粒内的 Ru(dpp)₃(ClO₄)₂ 几乎完全与 O₂ 隔绝,氧浓度变化对荧光物质的荧光强度影响很小.

2.4 pH 和共存金属离子的影响

为进一步考察 Ru-PAN 的离子通透性,考察了不同 pH 溶液中 Ru-PAN 的荧光光谱. 结果如图5所示,当 pH 从 3.18 增至 8.08 时,其荧光强度变化不明显, RSD = 2.33%. 实验检测了浓度为 1 μmol · L⁻¹ 的 Ag⁺、Al³⁺、Ba²⁺、Cd²⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Hg²⁺ 等常见金属离子对 Ru-PAN 荧光性质的影响(图6). 结果表明,除 Cd²⁺、Pb²⁺、Hg²⁺ 对 Ru-PAN 荧光强度的影响较大外,其它金属离子引起的误差均小于 ±4 %.

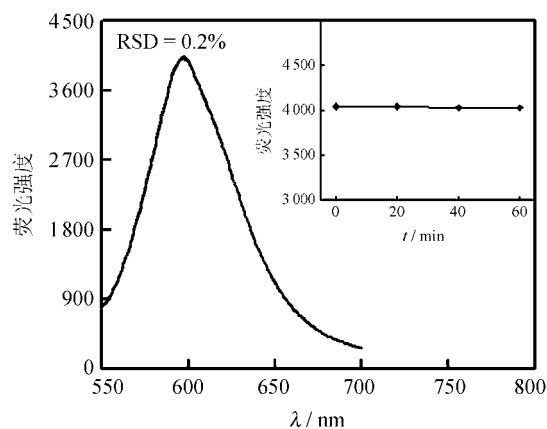


图4 氧浓度变化对 Ru-PAN 的荧光强度的影响

Fig.4 Effects of oxygen on Ru-PAN fluorescence intensity

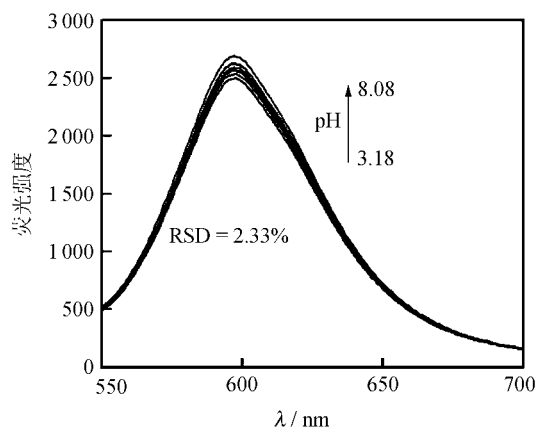


图5 溶液 pH 对 Ru-PAN 荧光强度的影响

Fig.5 Effects of pH on Ru-PAN fluorescence intensity

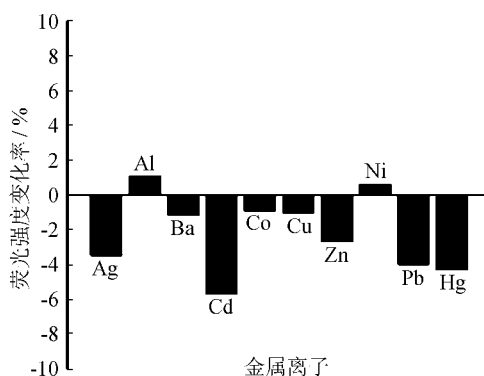


图6 共存金属离子对 Ru-PAN 的荧光强度影响

Fig.6 Effects of coexisting metal ions on Ru-PAN fluorescence intensity

2.5 比率荧光 pH 检测

荧光比率检测技术是将参比荧光染料引入到探针分子中,通过单一波长激发同时产生两个信号,然后根据两个信号的比率来分析待测物的浓度. 荧光比率检测技术中所使用的参比发光试剂和荧光指示剂需满足:参比发光试剂和荧光指示剂的荧光寿命不同;参比发光试剂的光谱性质如荧光寿命、量子产率和光谱的形状不受待测样品的影响;荧光指示剂的荧光强度与待测样品的浓度相关;两种试剂均可用同一波长的光激发等特点^[5].

从上面的讨论可知, Ru - PAN 的荧光性质受 pH、共存金属离子等的影响很小,且其与 FITC 可同时被波长 480 nm 的光激发. 根据这一特点,初步构建了一种比率荧光 pH 检测方法. 结果如图 7 所示,在 pH 3.18 ~ 8.08 范围内, FITC 对 pH 值有良好的响应. 随着 pH 值的增加,荧光强度逐渐增强,且在 pH 5.25 ~ 8.08 呈良好的线性关系. 而 Ru(dpp)₃(ClO₄)₂ 则包埋在聚丙烯腈颗粒内,其荧光强度不随 pH 的改变而发生变化,可以作为参比信号,进行比率法检测.

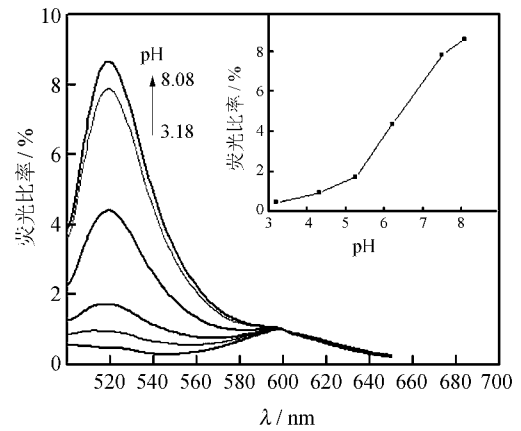


图 7 FRP 荧光强度随 pH 值变化曲线

Fig. 7 pH response curves of FRP towards pH values ranging from 3.18 to 8.08

3 结语

- 1) 采用乳液聚合法制备的聚丙烯腈纳米颗粒的粒径约为 135 ± 15 nm, 呈规则球型, 尺寸分布较均匀且分散性较好.
- 2) 氧气、共存离子和 pH 值对其荧光性质的影响较小.
- 3) 在 480 nm 激发光照射下具有较好的荧光稳定性.
- 4) 以 FITC 为 pH 荧光指示剂, Ru - PAN 为参比荧光信号, 初步建立了一种比率荧光 pH 检测的方法.

参考文献:

[1] Boguslavsky L, Baruch S, Margel S. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile nanoparticles by dispersion/emulsion polymerization process [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 289: 71 - 85.

[2] 侯信, 吴义春, 高博, 等. 一种制备单分散性聚丙烯腈纳米微球的方法 [P]. 中国专利: 101302260, 2008 - 11 - 12.

[3] Shiho H, DeSimone J M. Dispersion polymerization of acrylonitrile in supercritical carbon dioxide [J]. Macromolecules, 2000, 33: 1 565 - 1 569.

[4] Okubo M, Fujii S, Maenaka H, et al. Production of polyacrylonitrile particles by precipitation polymerization in supercritical carbon dioxide [J]. Colloid & Polymer Science, 2003, 281: 964 - 972.

[5] Waich K, Borisov S, Mayr T, et al. Dual lifetime referenced trace ammonia sensors [J]. Sensors and Actuators B, 2009, 139: 132 - 138.

(责任编辑: 杨青)