

文章编号: 1000-5013(2008)01-0026-04

金基质的固体表面荧光法测定痕量 Mn^{2+}

李 芳, 孙向英

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 以金片作为固体基质, 通过自组装方式把荧光物质 1-萘胺乙酸 (NAA) 间接组装在金表面, 制备具有荧光特性的 NAA/Cys/Au 自组装膜. 利用在酸性介质中, Mn^{2+} 可使 NAA/Cys/Au 自组装膜表面荧光产生猝灭, 且荧光猝灭程度和 Mn^{2+} 浓度在 $5.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈现良好的线性关系, 从而建立利用固体表面荧光检测 Mn^{2+} 的新方法, 其检测下限为 $9.64 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 荧光被 Mn^{2+} 猝灭后的自组装膜, 可在 NaOH 溶液中实现膜表面荧光的再生.

关键词: 自组装膜; 固体表面荧光分析; Mn^{2+} ; 金

中图分类号: O 484.4⁺ 2; O 657.34

文献标识码: A

固体表面荧光分析法 (SFF) 是将待测组分吸附于固体物质表面上, 然后进行荧光测定, 具有简单快速、取样量少、灵敏度高、费用少、可直接测定固体样品等优点^[1]. 自组装膜 (SAMs) 是通过化学键的相互作用, 使分子自发吸附在固/液或气/固表面, 形成组织有序、定向、稳定、致密和完好的单分子层结构, 它可按预先设计, 通过精确的化学控制, 获得特定的功能. 把自组装膜技术引入固体表面荧光分析法中, 无疑拓宽了 SFF 的研究和应用的范围. SFF 采用的固体物质品种众多, 有硅胶、氧化锡、滤纸、硅酮橡胶、乙酸钠、溴化钾、蔗糖和纤维素等, 国内的报道主要集中在以滤纸^[2-4] 和聚酰胺膜^[5] 为基质, 以金属作为固体基质鲜见报道. 其中一个主要的原因可能是, 将荧光试剂分子直接组装于金属表面时, 容易发生金属与激发态荧光基团之间的电子转移, 从而导致荧光猝灭, 限制了金属基质在 SFF 中的应用. 利用荧光试剂与半胱氨酸的静电吸引这一非共价键力的作用, 在组装有 DL-半胱氨酸的金表面上间接组装荧光试剂而形成双层自组装膜, 有效地抑制了荧光团与金属间因电子转移而导致的荧光猝灭, 实现了以金属为基质的荧光表面分析^[6-8]. 本文把荧光物质 1-萘胺乙酸 (NAA) 自组装到组装有 DL-半胱氨酸的金表面上, 制备了具有荧光特性的 NAA/Cys/Au 自组装膜.

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

F-4500 型荧光分光光度计 (日本 Hitachi 公司), BAS-100B 型电化学综合分析仪 (美国 BAS 公司), Milli-Q 基础型纯水系统 (美国 Millipore 公司), DL-半胱氨酸 (Cys, 上海朝阳中学化工厂), 1-萘胺乙酸 (参照文[9] 自行合成, 配成 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液), Mn^{2+} 标准溶液 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于二次水中, 配制成 $1.000 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液, 使用时逐级稀释); HCl 溶液, NaOH 溶液, 乙醇, 以上试剂均为分析纯; 实验用水为 Milli-Q 纯水系统提供的二次水.

1.2 NAA/Cys/Au 自组装膜的制备

将金片依次用 1.0, 0.3, 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉末抛光成镜面, 在超声波中清洗干净后作为工作电

收稿日期: 2007-11-01

作者简介: 李 芳 (1973-), 女, 讲师; 通讯作者: 孙向英 (1965-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事分子光谱的研究. E-mail: sunxy@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20575023); 福建省自然科学基金资助项目 (D0410019, D0710017); 福建省国际合作重点资助项目 (2006I0021)

$$\begin{array}{c}
 \boxed{\text{Au}} + \text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{COOH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{pH}=5,7} \boxed{\text{Au}}-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{COOH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{NH}_2 \xrightarrow[0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}]{} \\
 \boxed{\text{Au}}-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{COOH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{NH}_3^+ \xrightarrow[\text{0},01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NAA}]{\text{pH}=8 \sim 9} \boxed{\text{Au}}-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{COOH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{NH}_3^+ \cdots -\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}-\langle \text{naphthalene ring} \rangle
 \end{array}$$

1.3.2 Mn^{2+} 的测定 移取 6 mL 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液和一定量 Mn^{2+} 标准溶液于 10 mL 容量瓶中,用二次水定容.将已经制备好的 NAA/Cys/Au 自组装膜浸泡于该溶液中约 30 min,然后取出自组装膜,用二次水冲洗,并用氮气吹干,检测自组装膜表面的荧光强度.

Fig. 2 Effect of the concentration of Mn^{2+}

2.2.2 自组装膜浸泡时间 考察 NAA/Cys/Au 自组装膜在 Mn^{2+} 溶液中的浸泡时间(t) 对其膜表面荧光的影响. 以未浸泡 Mn^{2+} 溶液前的 NAA/Cys/Au 自组装膜的荧光为 F_0 , 结果如图 3 所示. 图中

Mn^{2+} 浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 从图 3 中可知, 随浸泡时间增长, 膜表面的荧光猝灭程度加剧. 为节省实验时间, 选择自组装膜的浸泡时间为 30 min.

2.2.3 最佳猝灭介质 分别考察在酸性、中性和碱性介质中, Mn^{2+} 使 NAA/Cys/Au 自组装膜荧光猝灭的情况. 实验发现在酸性介质中, Mn^{2+} 对自组装膜的荧光猝灭程度最大且呈线性, 因此选择酸性为最佳猝灭介质. 改变 HCl 的用量, 试验 HCl 浓度(M) 对反应的影响, 结果如图 4 所示. 图 4 中, Mn^{2+} 浓

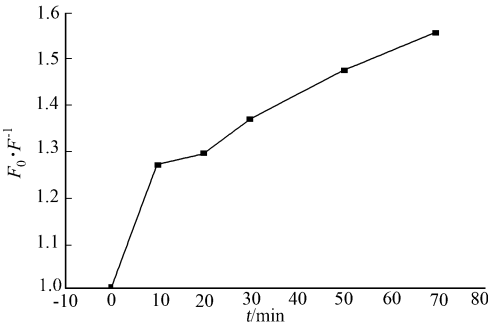


图 3 浸泡时间对反应的影响

Fig.3 Effect of immersed time

度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 以未浸泡酸碱溶液前的 NAA/Cys/Au 自组装膜的荧光为 F_0 , 可以发现, NAA/Cys/Au 自组装膜本身的荧光强度随浸泡溶液酸度的增加而减弱, Mn^{2+} 的存在导致 NAA/Cys/Au 自组装膜荧光强度受酸度影响加剧. Mn^{2+} 对 NAA/Cys/Au 自组装膜的荧光猝灭, 在浸泡溶液的酸度为 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时已经很明显. 故实验中采用 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 为介质.

2.2.4 工作曲线 图 5 为工作曲线. 实验表明, Mn^{2+} 浓度在 $5.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 对 NAA/Cys/Au 自组装膜的荧光猝灭符合 Stern-Volmer 方程, 即 $F_0/F = 1 + K_{sv} C$. 其中 F_0 为浸泡 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液的 NAA/Cys/Au 自组装膜表面的荧光强度, F 为加入 Mn^{2+} 后的荧光强度, C 为 Mn^{2+} 的浓度, 猝灭常数 K_{sv} 为 $4.19 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 方法的检出限为 $9.61 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 按实验方法, 对浸泡在浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mn^{2+} 溶液中的 NAA/Cys/Au 自组装膜进行 12 组平行测定, 其相对标准偏差为 2.4%.

2.3 自组装膜的再生

将 Mn^{2+} 作用后的 NAA/Cys/Au 自组装膜浸泡在 NaOH 介质中, 发现其膜表面的荧光强度逐渐恢复. 可以认为在碱性介质中, Mn^{2+} 与 NAA/Cys/Au 自组装膜的络合被破坏, Mn^{2+} 被洗脱, 使其荧光恢复. 当碱性过强时 (NaOH 浓度大于 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 自组装膜被破坏, NAA 也从膜上脱落下来. 故选择将 Mn^{2+} 作用后的 NAA/Cys/Au 自组装膜在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 中浸泡 60 min 后, 使自组装膜再生. 用再生的自组装膜测定溶液中的 Mn^{2+} , 锰离子对 NAA/Cys/Au 自组装膜的荧光猝灭仍符合 Stern-Volmer 方程, 表明该自组装双层膜有较好的可逆再生性. 其再生荧光谱图, 如图 6 所示.

2.4 NAA/Cys/Au 自组装膜的稳定性

实验发现, NAA/Cys/Au 自组装膜在水溶液中十分稳定, 即便温度升高到 85°C , 超声清洗 20 min,

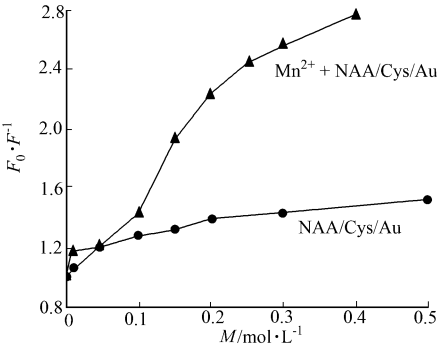


图 4 HCl 浓度对反应的影响

Fig.4 Effect of the concentration of HCl

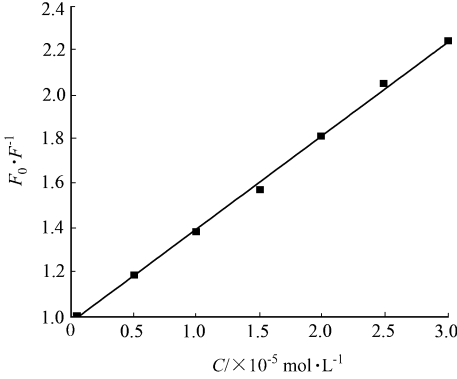


图 5 工作曲线

Fig.5 The calibration curve

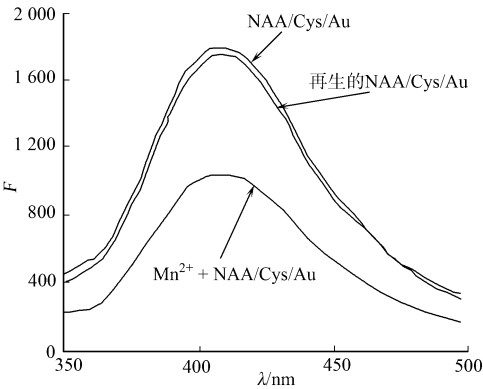


图 6 自组装膜的再生荧光谱图

Fig.6 Surface fluorescence spectra of regenerated self assembled membrane

依然无法彻底去除 NAA/ Cys/ Au 自组装膜表面的荧光物质. 但是, 改用乙醇为溶剂进行超声清洗后, 在室温下超声清洗 6 min, 荧光物质已经基本被洗下, 自组装膜的荧光峰基本消失, 再用二次水在同样条件下超声两次, 可将自组装上的物质完全清洗干净. 按实验方法可重新进行自组装.

3 结束语

本文利用自组装方法将荧光试剂间接组装在金表面, 制成具有荧光性质的自组装膜, 实现了固体表面荧光法检测 Mn^{2+} . 该自组装膜具有荧光试剂在溶液相中和其他基质中难以实现的可逆再生性, 可重复使用. 将自组装膜与荧光分析相结合, 为固体表面荧光分析提供了新的思路.

参考文献:

[1] 陈国珍, 黄贤智, 许金钩, 等. 荧光分析法[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 389.

[2] 何晓东, 蔡 东, 邓桂春, 等. 一种新的滤纸基质固体表面低温荧光(磷光) 测定装置[J]. 分析化学, 2002, 30(7): 880-884.

[3] 刘长松, 董川, 冯小花, 等. 七种喹诺酮类药物固体表面室温磷光或延迟荧光分析法研究[J]. 武汉大学学报: 自然科学版, 2000, 46(6): 649-654.

[4] 刘光东, 刘立明, 宋功武. 蛋白质固体表面荧光分析法研究[J]. 分析科学学报, 2005, 21(1): 33-35.

[5] 尚晓虹, 董 川, 刘长松. 固体表面延迟荧光法测定中划药中有效成分柚皮甙[J]. 分析试验室, 2000, 19(5): 24-26.

[6] 孙向英, 翁文婷. 荧光性自组装双层膜的制备及其性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(6): 1030-1034.

[7] SUN Xiang-ying, LIU Bin, WENG Wen-ting, et al. A novel fluorometric detection of Cu^{2+} based on self-assembled bilayers[J]. Talanta, 2004, 62(5): 1035-1040.

[8] 孙向英, 刘 斌, 江云宝. 荧光特性双层自组装膜电极及电化学性能研究[J]. 电化学, 2003, 9(2): 203-210.

[9] 陈荣梯, 张蕴文. N-苯氨基乙酸与 N- α -萘氨基乙酸的离解常数[J]. 化学学报, 1959, 25(12): 371-376.

Determination of Trace Mn^{2+} by Gold-Substrate Solid Surface Fluorescence

LI Fang, SUN Xiang-ying

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Fluorescent reagent 2-(1-naphthyl) aminoacetic acid (NAA) was assembled onto the gold surface via its electrostatic interaction with *DL*-cysteine (Cys) that was directly assembled on the gold surface via Au-S bond, gained the NAA/Cys/ Au self-assembled bilayer membrane. We build a new method to determinate Mn^{2+} based on the reaction of NAA/Cys/ Au self-assembled bilayer membrane with Mn^{2+} in hydrochloric acid medium. The fluorescence intensity was measured with excitation and emission wavelengths of 320 and 407 nm, respectively. The linear range for the determination of Mn^{2+} was $5.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. This method shows a detection limit of $9.61 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The fluorescence from NAA/ Cys/ Au self-assembled bilayer membrane can be easily regenerated in sodium hydroxide medium, and therefore the present report showed a reusable method for solid surface fluorescence determination.

Keywords: self-assembled membrane; solid surface fluorescence; Mn^{2+} ; Au

(责任编辑: 黄仲一)