

文章编号: 1000-5862(2020)01-0063-08

基于 Lys-AuNPs@ ZIF-8 纳米复合材料 比率荧光检测 Hg^{2+}

候林丽^{1,2}, 张莎莎¹, 毛艳², 汪莉^{1*}

(1. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022; 2. 江西省吉安市水文局, 江西 吉安 343100)

摘要: 采用一锅法合成了包裹溶菌酶作配体的金纳米颗粒(Lys-AuNPs)的 ZIF-8(Lys-AuNPs@ ZIF-8) 纳米复合材料,用于水溶液中 Hg^{2+} 的检测. 通过傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、粉末 X-射线衍射(XRD)、氮气吸附脱附等技术对其结构进行表征. 该纳米复合材料粒径大小为 300~500 nm,具有良好的水溶性、分散性及荧光稳定性. 加入 Hg^{2+} 后, AuNPs 在 640 nm 处的荧光发射峰荧光强度减弱,而 Lys 在 430 nm 处的荧光发射峰荧光强度几乎不变,因此 Lys-AuNPs@ ZIF-8 可作为检测 Hg^{2+} 的比率荧光传感器. F_{640}/F_{430} 比值与 Hg^{2+} 摩尔浓度在 24~450 nmol·L⁻¹ 范围内呈良好的线性关系,当信噪比为 3 时计算出最低检出限为 7.5 nmol·L⁻¹.

关键词: Lys-AuNPs@ ZIF-8; 比率荧光传感器; Hg^{2+}

中图分类号: O 657.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2020.01.11

0 引言

汞容易挥发并且有毒^[1],水体中的 Hg^{2+} 在细菌的作用下会转化为有机汞(如甲基汞)^[2],在生物体内累积,经食物链富集作用,最后被人类吸收产生危害^[3]. 少量的 Hg^{2+} 即可对脑、肾及神经系统造成严重损害^[4]. 目前, Hg^{2+} 污染已成为全球面临的严峻问题^[5],因此,能够快速、灵敏地在自然水体、食品等环境领域中实时检测 Hg^{2+} 非常重要^[6-7]. 目前,常见的检测 Hg^{2+} 的方法有原子吸收光谱法(AAS)^[8]、原子发射光谱法(AES)^[9]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[10]和电化学分析法^[11-14]. 然而,这些方法操作复杂或需要昂贵的设备,这限制了它们的实际应用. 荧光分析法因具有检测快速、简便、分析仪器操作简单和可进行现场分析的优点,吸引了研究人员的广泛关注. 目前,已经发展了许多灵敏度高的检测 Hg^{2+} 的荧光探针,包括有机小分子、碳量子点等^[15-16],但它们仍然存在某些缺点,如有

机小分子探针往往制备过程复杂、制备材料昂贵;碳量子点荧光稳定性差,容易受外部环境干扰. 而内置的校正荧光基准可有效消除潜在的操作或环境变化等客观因素的影响,从而提高传感器的灵敏度和准确度. 比率荧光传感器通过分析物浓度和检测信号与参考信号的比值之间的线性关系来进行定量检测,在微量分析和痕量分析中得到了广泛的应用.

金属有机框架(MOFs)是近年来热点研究的材料,以其独特的孔隙结构、制备简单、热稳定性好、比表面积大、生物相容性好等优点受到了广泛的关注^[17-18]. MOFs 优异的性能在储气^[19]、分离与吸附^[20-21]、催化^[22]、传感与成像^[23]等方面具有潜在的应用前景. MOFs 的多孔性和大的比表面积使其成为客体分子的良好载体. 客体分子在 MOFs 材料中的富集与 MOFs 结构单元间的相互作用,使复合物在荧光检测中具有优异的性能. 如将在水溶液中荧光极弱的一种花青素染料分子引入 Gd/AMP 结构中,由于 Gd/AMP 的孔洞结构限制了亚甲基的振动,减弱了非辐射弛豫过程,从而提高了染料的荧光

收稿日期: 2019-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(21465015),江西省水文局青年科技创新基金(SWJJ-KT201805)和水利部鄱阳湖水资源水环境研究中心开放基金(ZXKT201707)资助项目.

通信作者: 汪莉(1975-),女,江西南昌人,教授,博士,博士生导师,主要从事生物纳米传感分析研究. E-mail: lwanggroup@aliyun.com

强度^[24].在三(联吡啶)钌(II)化合物功能化的 MOFs,小分子参与到 MOFs 的骨架构建中,少量的分析物就使得骨架坍塌,对 Hg^{2+} 检测非常灵敏,并实现了可视化^[25].因此,小分子@ MOFs 纳米复合材料为荧光检测 Hg^{2+} 提供了很好的发展方向.

本文在形成 ZIF-8 的过程中,利用其孔洞装载 Lys-AuNPs 来构建 Lys-AuNPs@ ZIF-8 比率荧光传感器,用于 Hg^{2+} 的检测.此复合材料合成简便,采用一锅法即可得到,具有良好的水溶性及分散性,能够直接在水溶液中检测 Hg^{2+} ,无需分散在有机溶剂中.在 280 nm 的激发波长下,在 430 nm 和 640 nm 处分别出现 Lys 和 AuNPs 的特征发射峰. Hg^{2+} 的加入使 640 nm 处的特征发射峰荧光强度减弱,而在 430 nm 处的特征发射峰荧光强度基本保持不变.因此 Lys 的荧光发射峰可作为参比峰,而 AuNPs 的发射峰为 Hg^{2+} 的检测峰. Lys-AuNPs@ ZIF-8 检测 Hg^{2+} 的机理可能是由于 Hg^{2+} 与 Lys-AuNPs@ ZIF-8 中的 S 配位,形成 Hg-S 键,减弱了 Lys 与 AuNPs 纳米粒子间的相互作用,造成 AuNPs 荧光强度降低;而 Lys 的荧光较为稳定,可作为参比信号;因此 Lys-AuNPs@ ZIF-8 可以作为检测 Hg^{2+} 的比率荧光传感器.该纳米复合材料检测 Hg^{2+} 具有较高的灵敏度和较好的选择性,有可能在环境领域中推广应用.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

S-3400N (HITACHI) 型扫描电子显微镜, U-3900H (HITACHI) 型紫外-可见分光光度计, F-7000 (HITACHI) 型荧光分光光度计, Avatar 360 (Nicolet, USA) 型傅里叶变换红外光谱仪. $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、2-甲基咪唑、溶菌酶、 HAuCl_4 、 NaOH 、3-丙二醇 (Tris) 均为上海阿拉丁试剂,所有试剂均为分析纯,使用前未经进一步纯化,所有溶液均用超纯水配制,超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) 由 Millipore-Q 制得.

1.2 ZIF-8、Lys-AuNPs、Lys-AuNPs@ZIF-8 的制备

ZIF-8 的制备:将 27.3 mg $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 0.4 mL 水中,197 mg 2-甲基咪唑溶于 2 mL 水中.将 2 种溶液用逐滴加入的方式相互混合,在室温下搅拌 15 min 后得到白色产物 ZIF-8.于 10 000 rpm 转速下离心 5 min,用乙醇洗 3 遍,收集产物.最后,将 ZIF-8 在 60 °C 条件下干燥 24 h 后保存备用.

Lys-AuNPs 的制备:在 25 mL 的圆底烧瓶中,加

入 5 mL $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶菌酶水溶液和 5 mL $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAuCl_4 溶液,混合后再加入 5 mL 水,置于 37 °C 水浴锅中搅拌 5 min.在不断搅拌的条件下,逐滴加入 $0.5 \text{ mL } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液至混合溶液中,继续搅拌 12 h 得到黄色溶液,放冰箱中保存备用.

Lys-AuNPs@ ZIF-8 的制备:将 27.3 mg $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 0.4 mL 水中,197 mg 2-甲基咪唑溶于 2 mL Lys-Au 溶液中.将 2 种溶液用逐滴加入的方式相互混合,搅拌 24 h 后得到淡黄色产物 Lys-AuNPs@ ZIF-8.于 10 000 rpm 转速下离心 5 min,用乙醇洗 3 遍,收集产物.最后,将 Lys-AuNPs@ ZIF-8 在 60 °C 条件下干燥 24 h 后保存备用.

探针溶液的制备:将 4 mg Lys-AuNPs@ ZIF-8 固体粉末分散在 5 mL 超纯水中,超声 10 min 得到 Lys-AuNPs@ ZIF-8 悬浮液溶液 ($0.8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$).取 100 μL Lys-AuNPs@ ZIF-8 溶液和 900 μL Tris-HCl 的缓冲溶液 ($25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 7) 在室温下孵育 10 min,得到探针溶液, Lys-AuNPs@ ZIF-8 最终质量浓度为 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$.在 Hg^{2+} 检测中,加入不同浓度的 Hg^{2+} 标准溶液, Hg^{2+} 的最终摩尔浓度在 $0 \sim 450 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间.

2 结果与讨论

2.1 Lys-AuNPs@ZIF-8 纳米复合材料表征

采用 SEM、XRD、FT-IR、氮气吸脱附等不同表征技术研究了 Lys-AuNPs@ ZIF-8 的形态和结构.由 SEM 观察(见图 1(a) 和图 1(b))可知, ZIF-8 和 Lys-AuNPs@ ZIF-8 的形貌均为十二面体结构,粒径大小为 300 ~ 500 nm, ZIF-8 和 Lys-AuNPs@ ZIF-8 的形貌一致,这表明装载 Lys-Au 纳米粒子后, ZIF-8 的形貌并未发生改变.图 1(c) 为 Lys-AuNPs 的 TEM 图,可看出 Lys-AuNPs 的粒径大小为 4 ~ 5 nm,这与文献报道一致,说明成功合成了 Lys-AuNPs.由 XRD(见图 1(d))可看出, (011)、(002)、(112) 分别对应于 ZIF-8 的 $2\theta = 7.4^\circ$ 、 10.4° 、 12.8° 特征峰的晶面.这些特征衍射峰的出现,说明成功合成了 ZIF-8 纳米材料. Lys-AuNPs@ ZIF-8 复合材料的衍射峰与 ZIF-8 基本一致,没有发生变化,这说明 Lys-Au 纳米粒子进入 ZIF-8 孔洞中,并没有改变 ZIF-8 的晶型结构, Lys-AuNPs@ ZIF-8 的晶型结构和 ZIF-8 一致.

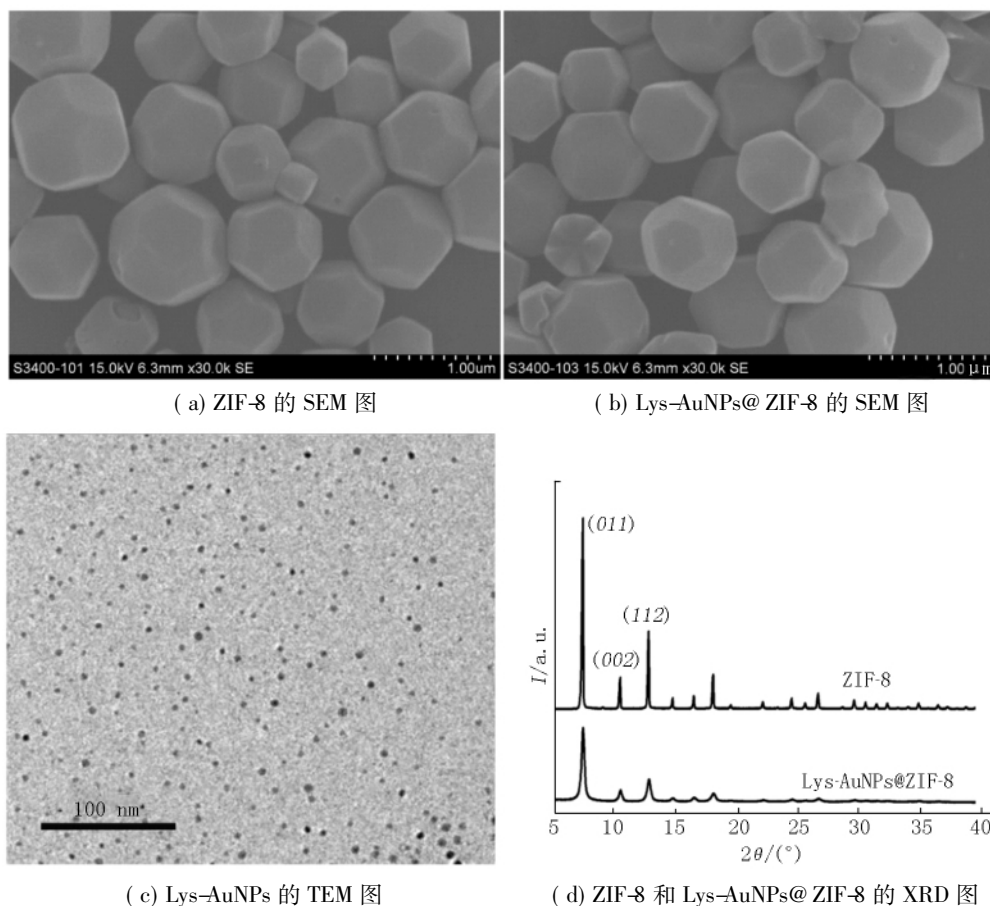


图 1 Lys-AuNPs@ZIF-8 纳米复合材料表征

FT-IR 图谱研究了 Lys-AuNPs@ ZIF-8 的表面化学结构,如图 2(a) 所示. 在 $1\,141\text{ cm}^{-1}$ 和 988 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—N 的伸缩振动吸收峰,在 $1\,579\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C=N 的伸缩振动峰,在 $3\,136\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,932\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别属于甲基和咪唑环中 C—H 键的伸缩振动峰,这些都是 ZIF-8 的红外特征吸收峰. 在 $500\sim1\,350\text{ cm}^{-1}$ 的光谱区域中的带是咪唑环的弯曲振动吸收峰, $1\,350\sim1\,500\text{ cm}^{-1}$ 则是咪唑环拉伸振动吸收峰. FT-IR 图谱进一步证明成功合成了 ZIF-8 纳米材料. 通过 ZIF-8 与 Lys-AuNPs@

ZIF-8 的红外图谱相比较(见图 2(b)) 可发现: ZIF-8 的 $1\,424\text{ cm}^{-1}$ C—H 弯曲振动峰在 Lys-AuNPs@ ZIF-8 减弱,并在 $1\,526\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰,这表明 Lys-AuNPs 与 ZIF-8 可能发生了相互作用. Lys-AuNPs 表面丰富的羧基和氨基可以作为结合位点与 ZIF-8 相互作用. 有可能是 Lys-AuNPs 与 ZIF-8 通过羧基和氨基键合在一起,造成吸收峰的变化. 同时,在 Lys-AuNPs@ ZIF-8 的红外图谱中出现了 Lys-AuNPs $1\,665\text{ cm}^{-1}$ 的特征吸收峰,这进一步说明成功合成了 Lys-AuNPs@ ZIF-8 纳米复合材料.

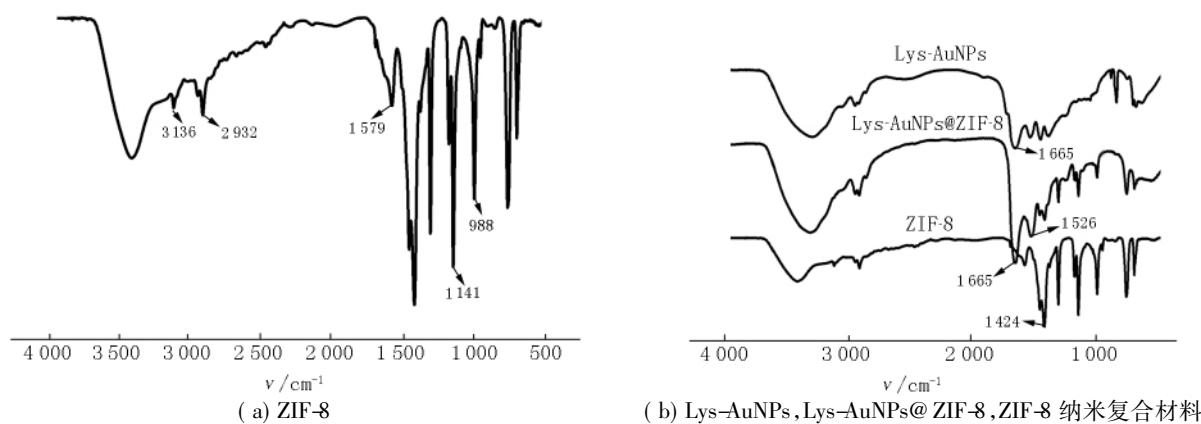
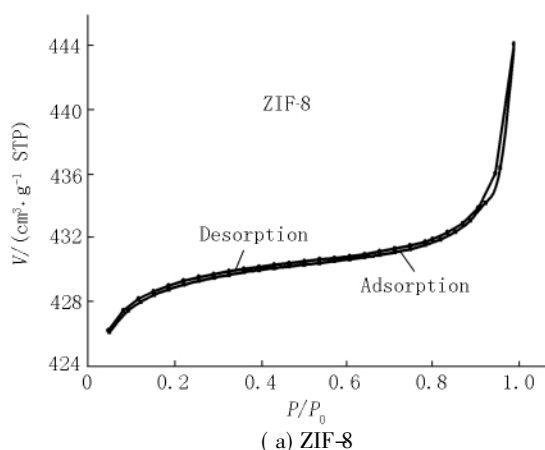


图 2 FT-IR 图谱

接下来,对 ZIF-8 和 Lys-AuNPs@ZIF-8 进行了 N_2 吸-脱附等温测试(见图 3). 通过实验数据可知, ZIF-8 的 BET 比表面积约为 $1\,285\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而 Lys-AuNPs@ZIF-8 的 BET 比表面积约为 $517\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.



装载 Lys-Au 纳米粒子后, Lys-AuNPs@ZIF-8 材料与 ZIF-8 比表面积相比减小了 50%. Lys-AuNPs@ZIF-8 BET 比表面积的大幅减少,也说明了 Lys-Au 纳米粒子成功转载到了 ZIF-8 纳米材料的孔洞中.

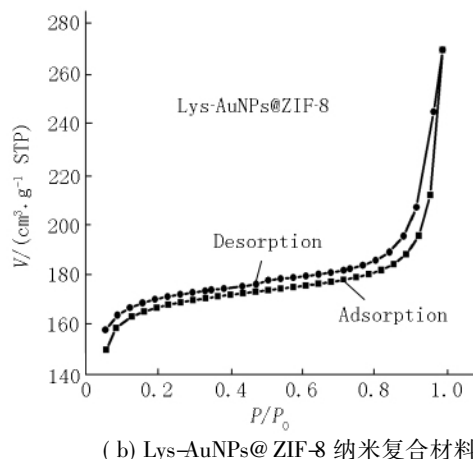


图 3 N_2 吸-脱附图

2.2 Lys-AuNPs@ZIF-8 比率纳米传感器的传感机理

为了探究 Lys-AuNPs@ZIF-8 检测 Hg^{2+} 的机理,研究了 Lys-AuNPs@ZIF-8 的荧光光谱. 在加入 Hg^{2+} 后, Lys-AuNPs@ZIF-8 在 640 nm 处 AuNPs 的特征发射峰发生猝灭,而在 430 nm 处 Lys 的特征发射峰几乎不变. Hg^{2+} 猝灭 Lys-AuNPs 的荧光可能是它破坏了 Lys 与 AuNPs 的相互作用. 溶菌酶中含有 129 个氨基酸残基,且包含自由羧基、氨基、酪氨酸和 4 个二硫键,金原子破坏二硫键与巯基结合,形成 Lys-AuNPs,富含电子或官能团的物质通过表面作用能有效地增强 AuNPs 纳米的荧光^[26], Lys-AuNPs 能产生荧光归功于 AuNPs 纳米粒子表面的 Lys. 加入 Hg^{2+} 后,可能是因为 Hg^{2+} 取代了 Au 形成 $Hg-S$ 键,使 Lys 与 AuNPs 的相互作用减弱,导致 AuNPs 荧光强度降低.

2.3 优化测量条件

为了获得最佳信噪比,使 Lys-AuNPs@ZIF-8 比率荧光传感器检测 Hg^{2+} 有较低检出限、较高灵敏度,对激发波长、探针浓度、介质 pH 值、反应时间等实验条件进行了优化.

荧光发射强度与激发波长有关,为此测量了 Lys-AuNPs@ZIF-8 在不同激发波长条件下的荧光发射光谱. 如图 4(a) 所示,在不同激发波长条件下, Lys-AuNPs@ZIF-8 在 430 nm 和 640 nm 处产生的荧光发射峰强度不同. 在 270~310 nm 激发波长下,在 430 nm 和 640 nm 处的荧光强度都是随着激发波长的增大,先增大后减小,并在 280 nm 处 2 者的荧光强度均达到最大,出现最大荧光发射峰,因此选择 280 nm 作为激发波长.

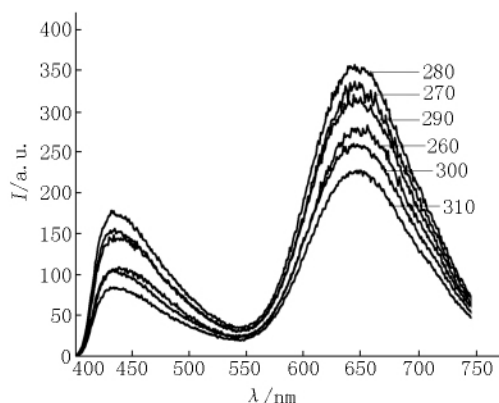
其次,荧光检测信号与 Lys-AuNPs@ZIF-8 探针的浓度也有关,为此配制了一系列不同质量浓度的探针溶液 (0.020、0.040、0.060、0.080、0.100、0.120、0.140 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$),在 280 nm 的激发波长下进行荧光测试. 如图 4(b) 所示,不同质量浓度的 Lys-AuNPs@ZIF-8 在 430 nm 和 640 nm 处产生的荧光发射峰的强度均不同. 通过观察不同质量浓度的 Lys-AuNPs@ZIF-8 的荧光光谱图,发现 Lys-AuNPs@ZIF-8 的质量浓度在 0.020~0.080 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时的荧光强度有良好的线性关系. 但是,当探针的质量浓度较高时,其荧光强度偏离线性关系,增加相同质量浓度的探针,而荧光强度不再等比例增加. 当荧光物质的质量浓度过低时荧光发射强度也较低. 故为了得到最大的信噪比和最低的 Hg^{2+} 检测限,选择 Lys-AuNPs@ZIF-8 探针的质量浓度为 0.080 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$.

对介质的 pH 值和反应时间进行了探究,结果如图 4(c) 所示. 反应介质 pH 值对 Lys-AuNPs@ZIF-8 的荧光强度有一定的影响,在酸性及中性条件下 Lys-AuNPs@ZIF-8 的荧光强度比在碱性条件下弱,这可能是由于在酸性及中性条件下会破坏 Lys-AuNPs 的结构,造成荧光有一定程度猝灭. 加入 Hg^{2+} 后,可发现在 pH 值为 7 时, F_{640}/F_{430} 比值急剧下降,这说明 Hg^{2+} 在 pH 值为 7 时对 Lys-AuNPs@ZIF-8 的 F_{640}/F_{430} 荧光猝灭效果最明显. 因此,选择 pH 值为 7 的 Tris-HCl 缓冲溶液为探针的检测条件.

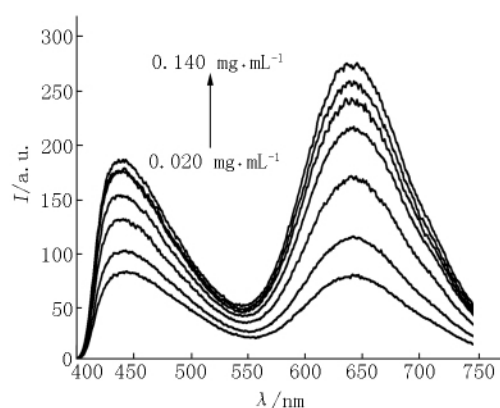
研究了荧光强度随时间变化的关系,结果如图 4(d) 所示. Lys-AuNPs@ZIF-8 的 F_{640}/F_{430} 比值在 1 min 内下降最快,降低了 50%,随后 10 min 一直呈下降趋势,在 10 min 后猝灭程度达到最大,为 70%,

并且在接下来 20 min 内其荧光强度保持不变. 以上结果说明, 反应在 10 min 内已经完成, 故在接下来

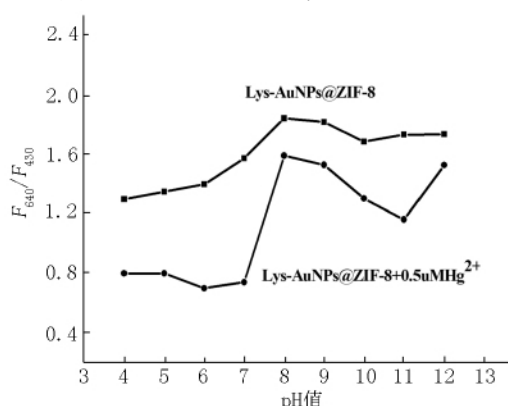
的荧光测试实验中, 选择 10 min 作为反应时间.



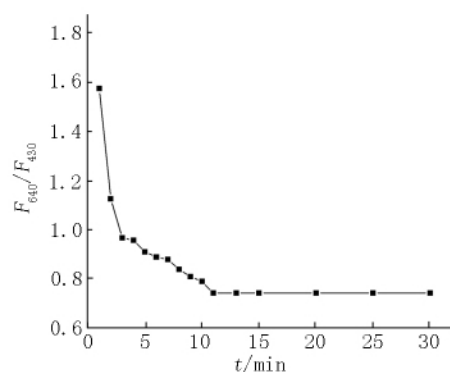
(a) 在不同激发波长下 Lys-AuNPs@ZIF-8 的荧光强度



(b) Lys-AuNPs@ZIF-8 在不同质量浓度下的荧光强度



(c) Lys-AuNPs@ZIF-8 在不同 pH 值下的荧光猝灭程度



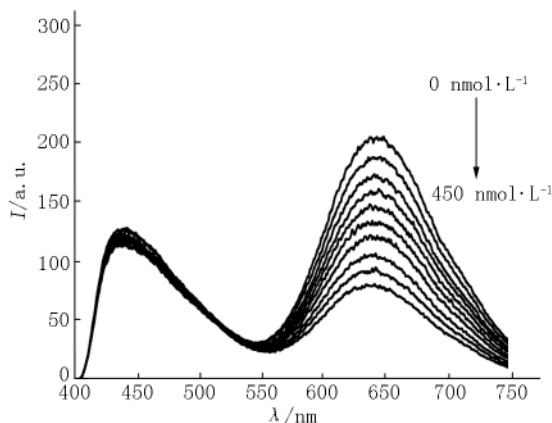
(d) Lys-AuNPs@ZIF-8 加入 Hg^{2+} 后荧光强度随时间变化图

图 4 测试条件优化结果图

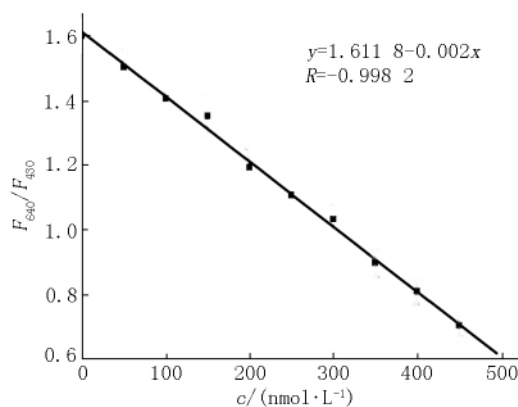
2.4 Lys-AuNPs@ZIF-8 对 Hg^{2+} 的荧光测试

在上述优化条件下, 在 Lys-AuNPs@ZIF-8 纳米探针中加入不同摩尔浓度的 Hg^{2+} 进行荧光检测, 以建立该比率传感器检测 Hg^{2+} 的工作曲线. 如图 5 (a) 所示, Lys-AuNPs 在 640 nm 处的荧光对 Hg^{2+} 非常灵敏, 随着 Hg^{2+} 摩尔浓度增加, 它的荧光强度呈

规律性减弱, 而在 430 nm 处的荧光强度基本保持不变. AuNPs 的荧光发射峰值与 Lys 的发射峰值之比 (I_{640}/I_{430}) 与 Hg^{2+} 摩尔浓度在 24 ~ 450 nmol · L⁻¹ 内呈现良好的线性关系, 如图 5(b) 所示. 当计算信噪比为 3 时, 得到该体系对 Hg^{2+} 的最低检出限为 7.5 nmol · L⁻¹. 该体系对 Hg^{2+} 检测具有较高的灵敏度.



(a) 不同 Hg^{2+} 摩尔浓度下 Lys-AuNPs@ZIF-8 的荧光发射图谱 (加入 Hg^{2+} 浓度分别为 0.50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 nmol · L⁻¹)



(b) F_{640}/F_{430} 与 Hg^{2+} 摩尔浓度的线性图

图 5 Lys-AuNPs@ZIF-8 对 Hg^{2+} 的荧光测试

在表 1 中与文献报道的其它 Hg^{2+} 探针相比, Lys-AuNPs@ ZIF-8 具有较低的检出限,且线性范围较宽. 这可能是因为 ZIF-8 特殊的孔洞结构能够富集 Lys-AuNPs,使得很少的待测物质就能使 AuNPs

的荧光发生猝灭,从而提高了检测的灵敏度^[27-30]. Lys-AuNPs@ ZIF-8 比率荧光传感器比传统的单比色荧光传感器性能更优越,能有效减小仪器、环境等背景因素造成的干扰.

表 1 不同的荧光传感器对 Hg^{2+} 的检测性能的比较 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$

荧光探针	检出限	线性范围
Carbon dots ^[28]	1.30×10^3	$0 \sim 2.69 \times 10^3$
CNDs ^[29]	80	$0 \sim 6.00 \times 10^3$
RRTU ^[30]	304	$2.50 \times 10^4 \sim 2.00 \times 10^5$
highly fluorescent AuNCs ^[2]	0.5	$1.00 \sim 20.00$
Lys-AuNPs@ ZIF-8	7.5	$24 \sim 450$

为了评价 Lys-AuNPs@ ZIF-8 传感器检测 Hg^{2+} 的选择性,测试了在其他一些金属离子存在的情况下, Lys-AuNPs@ ZIF-8 荧光强度的变化,结果如图 6 所示. 将 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 K^+ 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Na^+ 、 Cu^{2+} 标准溶液分别加入 pH 值为 7 的 Tris-HCl ($25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 探针溶液中,各金属离子的最终摩尔浓度为 $0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,除了 Cu^{2+} 对探针 F_{640}/F_{430} 荧光比值有弱的影响外,其他金属离子对 F_{640}/F_{430} 的荧光比值几乎没有影响,且 Cu^{2+} 的影响几乎可以忽略不计. 实验结果表明: Lys-AuNPs@ ZIF-8 比率荧光传感器检测 Hg^{2+} 具有良好的选择性.

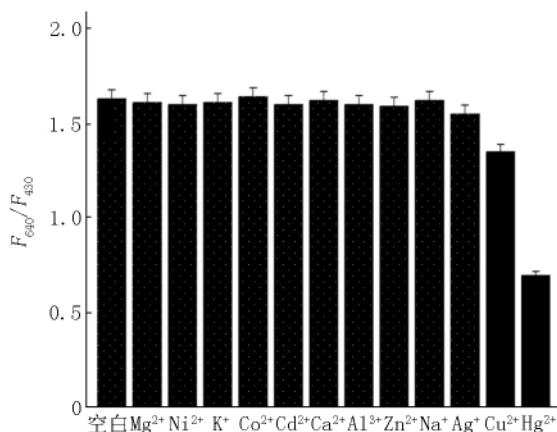


图 6 Lys-AuNPs@ ZIF-8 对不同金属离子的荧光响应(加入各金属离子摩尔浓度为 $0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.5 Lys-AuNPs@ ZIF-8 对 Hg^{2+} 的实际样品检测

为了证明合成的 Lys-AuNPs@ ZIF-8 纳米复合材料是否能够检测实际样品,采用标准加入法检测了自来水中的 Hg^{2+} 含量. 如表 2 所示,在自来水水样中加入一定标准量的 Hg^{2+} ,回收率均在 95% 左右,相对标准偏差均小于 3%. 这说明 Lys-AuNPs@ ZIF-8 检测自来水中的 Hg^{2+} 的结果是准确可信的. 因此, Lys-AuNPs@ ZIF-8 复合材料可以实际应用于自来水中 Hg^{2+} 的检测.

表 2 自来水中 Hg^{2+} 的测定

加入量/ ($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出量/ ($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	$R_{SD}/\%$
0	未检出		
25.00	23.02	92.08	2.25
50.00	47.66	95.32	2.57
100.00	97.48	97.48	1.69
200.00	194.53	97.27	2.14
400.00	394.85	98.71	1.32

3 结论

本文利用 ZIF-8 来装载 Lys-AuNPs,在室温条件下成功合成了 Lys-AuNPs@ ZIF-8 纳米复合材料. Lys-AuNPs@ ZIF-8 纳米复合材料制备方法简单,在溶液中具有较好的分散性、水溶性及荧光稳定性. ZIF-8 的特殊孔洞结构能使 Lys-AuNPs 富集在孔洞中,用少量的分析物便能猝灭 AuNPs 的荧光,提高了传感器的检测灵敏度. 单独的 Lys-AuNPs 在水溶液中荧光容易消减,而将其包裹在 ZIF-8 孔洞中,则可得到 Lys-AuNPs@ ZIF-8 固体材料,易于保存,增强了其荧光稳定性. 亲水性比率荧光传感器检测 Hg^{2+} 具有良好的选择性、较高灵敏性、良好的稳定性. 在 Hg^{2+} 摩尔浓度为 $24 \sim 450 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, F_{640}/F_{430} 的比值随着 Hg^{2+} 浓度的增加而呈良好的线性关系,当信噪比为 3 时得到检测限为 $7.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 因此, Lys-AuNPs@ ZIF-8 纳米复合材料有可能在环境领域中得到应用.

4 参考文献

- [1] Lu Wenbo, Qin Xiaoyun, Liu Sen, et al. Economical, green synthesis of fluorescent carbon nanoparticles and their use as probes for sensitive and selective detection of mercury

- (II) ions [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(12): 5351–5357.
- [2] Xie Jianping, Zheng Yuangang, Ying Jackie Y. Highly selective and ultrasensitive detection of Hg^{2+} based on fluorescence quenching of Au nanoclusters by Hg^{2+} - Au^+ interactions [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(6): 961–963.
- [3] Yang Young Keun, Yook Keun Jeong, Tae Jinsung. A rhodamine-based fluorescent and colorimetric chemodosimeter for the rapid detection of Hg^{2+} ions in aqueous media [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(48): 16760–16761.
- [4] Duan Wenzeng, Han Yinfeng, Liu Qingsong, et al. Design and synthesis of novel rhodamine-based chemodosimeters derived from [2.2] paracyclophane and their application in detection of Hg^{2+} ion [J]. *Tetrahedron Letters*, 2017, 58(4): 271–278.
- [5] Kumar A, Chae P S. Fluorescence tunable thiophene-bis (benzimidazole)-based probes for a cascade trace detection of Hg^{2+} and lysine: a molecular switch mimic [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 281(2): 933–944.
- [6] Nolan E M, Lippard S J. Tools and tactics for the optical detection of mercuric ion [J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(9): 3443–3480.
- [7] 杨胜园, 徐小娜, 于军晖, 等. 基于 T- Hg^{2+} -T 结构的非标记共振光散射法检测汞离子 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(12): 3471–3474.
- [8] Wang Zhuqing, Wu Dayu, Wu Genhua, et al. Modifying Fe_3O_4 microspheres with rhodamine hydrazide for selective detection and removal of Hg^{2+} ion in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244(1): 621–627.
- [9] Chan Daniel Shiu Hin, Fu Waichung, Wang Modi, et al. A highly selective and non-reaction based chemosensor for the detection of Hg^{2+} ions using a luminescent iridium (III) complex [J]. *PloS One*, 2013, 8(3): e60114.
- [10] Hintelmann H, Falter R, Ilgen G, et al. Determination of artifactual formation of monomethylmercury (CH_3Hg^+) in environmental samples using stable Hg^{2+} isotopes with ICP-MS detection: calculation of contents applying species specific isotope addition [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 358(3): 363–370.
- [11] 戈芳, 曹瑞国, 朱斌, 等. 检测痕量 Hg^{2+} 的 DNA 电化学生物传感器 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26(7): 1779–1783.
- [12] Wang Li, Yu Jie, Zhang Yayun, et al. Simple and large-scale strategy to prepare flexible graphene tape electrode [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(10): 9089–9095.
- [13] Wang Li, Miao Longfei, Yang Han, et al. A novel nanoenzyme based on Fe_3O_4 nanoparticles@ thionine-imprinted polydopamine for electrochemical biosensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 253(12): 108–114.
- [14] Xu Mengli, Song Yonghai, Ye Yihan, et al. A novel flexible electrochemical glucose sensor based on gold nanoparticles/polyaniline arrays/carbon cloth electrode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 252(11): 1187–1193.
- [15] Chansuvarn W, Tuntulani T, Imyim A. Colorimetric detection of mercury(II) based on gold nanoparticles, fluorescent gold nanoclusters and other gold-based nanomaterials [J]. *Trac Trends Anal Chem*, 2014, 65(2): 83–96.
- [16] Zhang Yuanyuan, Hui Jiang, Wang Xuemei. Cytidine-stabilized gold nanocluster as a fluorescence turn-on and turn-off probe for dual functional detection of Ag^+ and Hg^{2+} [J]. *Anal Chim Acta*, 2015, 870(4): 1–7.
- [17] Ojha R P, Lemieux P A, Dixon P K, et al. Statistical mechanics of a gas-fluidized particle [J]. *Nature*, 2004, 427(2): 521–523.
- [18] Wang Bo, Cote A P, Furukawa H, et al. Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs [J]. *Nature*, 2008, 453(5): 207–211.
- [19] Liu Siyang, Qi Xiaolin, Lin Ruibiao, et al. Photoluminescence: porous Cu(I) triazolate framework and derived hybrid membrane with exceptionally high sensing efficiency for gaseous oxygen (Adv. Funct. Mater. 37/2014) [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(10): 5928–5928.
- [20] Bux H, Chmelik C, Krishna R, et al. Ethene/ethane separation by the MOF membrane ZIF-8: molecular correlation of permeation, adsorption, diffusion [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 369(3): 284–289.
- [21] Yang Jimin, Liu Qing, Sun Weiyan. Shape and size control and gas adsorption of Ni(II)-doped MOF-5 nano/micro-crystals [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 190(5): 26–31.
- [22] Pintado-Sierra M, Rasero-Almansa A M, Corma A, et al. Bifunctional iridium-(2-aminoterephthalate)-Zr-MOF chemoselective catalyst for the synthesis of secondary amines by one-pot three-step cascade reaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 299(3): 137–145.
- [23] Kreno L E, Leong K, Farha O K, et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 1105–1125.

- [24] Liu Demin, Lu Kuangda, Poon C, et al. Metal-organic frameworks as sensory materials and imaging agents [J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(4): 1916-1924.
- [25] Lin Xiaomei, Luo Fenqiang, Zheng Liyan, et al. Fast, sensitive, and selective ion-triggered disassembly and release based on tris(bipyridine) ruthenium(II)-functionalized metal-organic frameworks [J]. *Anal Chem*, 2015, 87(9): 4864-4870.
- [26] Jin Lihua, Shang Li, Guo Shaoyun, et al. Biomolecule-stabilized Au nanoclusters as a fluorescence probe for sensitive detection of glucose [J]. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26(5): 1965-1969.
- [27] Kreno L E, Leong K, Farha O K, et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors [J]. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 1105-1125.
- [28] Goncalves H M, Duarte A J, Esteves da Silva J C. Optical fiber sensor for Hg(II) based on carbon dots [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 26(4): 1302-1306.
- [29] Wang Lei, Li Baoqiang, Xu Feng, et al. High-yield synthesis of strong photoluminescent N-doped carbon nanodots derived from hydrosoluble chitosan for mercury ion sensing via smartphone APP [J]. *Biosens Bioelectron*, 2016, 79(5): 1-8.
- [30] Hong Miaomiao, Lu Shengzhou, Lü Feng, et al. A novel facilely prepared rhodamine-based Hg²⁺ fluorescent probe with three thiourea receptors [J]. *Dyes Pigm*, 2016, 127(4): 94-99.

The Ratiometric Fluorescent Detection of Hg²⁺ Based on Lys-AuNPs@ ZIF-8 Nanocomposites

HOU Linli^{1,2}, ZHANG Shasha¹, MAO Yan², WANG Li^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China;

2. Jiangxi Ji'an Hydrology Bureau, Ji'an Jiangxi 343100, China)

Abstract: In this work, Lys-AuNPs@ ZIF-8 Nanocomposites that lysozyme takes as ligand is synthesized by one-pot method, which is used to detect Hg²⁺ in aqueous solution. The Lys-AuNPs@ ZIF-8 is investigated by FT-IR, SEM, TEM, XRD and N₂ adsorption/desorption analysis, etc. The experimental results show that the nanocomposite has a particle size with the diameters of 300 ~ 500 nm, and has good water solubility, dispersibility and fluorescence stability. After the addition of Hg²⁺, the fluorescence intensity of AuNPs emission peak at 640 nm is weakened, while the fluorescence intensity of Lys emission peak at 430 nm is almost unchanged. Therefore, Lys-AuNPs@ ZIF-8 can be used as a ratiometric fluorescence sensor for detecting Hg²⁺. The $F_{640\text{ nm}}/F_{430\text{ nm}}$ ratio has a good linear relationship with the Hg²⁺ concentration in the range from 24 to 450 nmol · L⁻¹. The low detection limit based on a 3d/slope is 7.5 nmol · L⁻¹.

Key words: Lys-AuNPs@ ZIF-8; ratio fluorescence sensor; Hg²⁺

(责任编辑: 刘显亮)