

## 一种对 Fe(Ⅲ) 进行裸眼识别和检测探针的荧光性质

宋玉民, 马新贤, 杨 武

西北师范大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730070

**摘 要** 设计合成了甲苯 2, 4-二异氰酸酯桥联纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和罗丹明 6G 的 PEG 基荧光探针试剂。并用红外光谱、热重分析、透射电镜方法进行了表征。该探针与  $\text{Fe}^{3+}$  结合显示红色, 可以作为一种裸眼检测的试剂用于溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  的检测。该探针对于  $\text{Fe}^{3+}$  具有很强的选择性和高的灵敏性, 荧光滴定法研究表明, 对  $\text{Fe}^{3+}$  的检测的灵敏度达到  $1.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即使溶液中在  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  等共存的条件下, 该荧光探针能够高选择的识别出  $\text{Fe}^{3+}$ , 检测不受干扰。而且该探针分子能够穿透 HeLa 细胞检测细胞内的  $\text{Fe}^{3+}$ , 对细胞有较好的标记功能。该荧光探针试剂有很高的水溶性, 且合成过程简单, 易于操作。

**关键词**  $\text{Fe}^{3+}$ ; 探针; 四氧化三铁纳米粒子, 罗丹明 6-G

**中图分类号**: O614.121 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)12-3271-05

### 引 言

铁是生物系统中最重要的金属之一, 特别是三价铁, 是构成蛋白、细胞色素和多种酶的基本元素, 对细胞的新陈代谢起着至关重要的作用。人体  $\text{Fe}^{3+}$  失衡会引起新陈代谢紊乱导致贫血、肝损伤、肾衰竭等疾病<sup>[1, 2]</sup>。尽管  $\text{Fe}^{3+}$  对生命体很重要, 但用于细胞  $\text{Fe}^{3+}$  的探针较少<sup>[3-8]</sup>, 是因为  $\text{Fe}^{3+}$  的顺磁性会引起荧光猝灭<sup>[9, 10]</sup>, 这一特点限制了测量  $\text{Fe}^{3+}$  灵敏度的提高, 而且报道的  $\text{Fe}^{3+}$  探针大多是荧光猝灭型<sup>[11, 12]</sup>。

近年来对  $\text{Fe}^{3+}$  有高选择性、高灵敏性的荧光探针的研究引起了广泛的关注<sup>[13-15]</sup>。罗丹明类离子荧光探针由于光谱性能优越、结构简单、灵敏度高, 尤其是对其进行修饰后的衍生物通常在共存离子存在下对特定离子较强的识别能力而备受关注<sup>[15]</sup>。Wang 等<sup>[16]</sup>报道了一个对  $\text{Fe}^{3+}$  有高度选择性的离子探针, 是利用罗丹明 6G 内酰胺嫁接到 PEG 修饰的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子上形成  $\text{Fe}^{3+}$  荧光探针, 该探针没有颜色也没有荧光, 一旦结合  $\text{Fe}^{3+}$ , 闭合的螺环被打开, 形成共轭结构产生强烈的荧光。他们报道了在多种金属离子共存的溶液中, 该探针能选择性的识别  $\text{Fe}^{3+}$ , 检测下限可达到  $2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 该探针具有较好的水溶性, 解决了已报道的罗丹明类传感器由于水溶性差而限制了生物体系中应用的问题, 他们也测试了其他金属离子存在时该探针对于  $\text{Fe}^{3+}$  的选择性, 当滴加大部分金属离子溶液时, 并没有带来可测的荧光变

化, 只有  $\text{Cr}^{3+}$  带来荧光干扰, 尽管这种探针有很大的优势, 但是合成过程比较复杂, 且  $\text{Cr}^{3+}$  存在一定的干扰。

用甲苯-2, 4-二异氰酸酯作为桥梁连接纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和罗丹明 6G 水合肼, 制备了一种对  $\text{Fe}^{3+}$  具有高度选择性的离子探针, 检测下限可达到  $1.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 该探针不受其他金属离子的干扰, 合成方法简单, 并且水溶性很好。

### 1 实验部分

#### 1.1 原料与仪器

纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  购于 Aldin 化学有限公司, 甲苯 2, 4-二异氰酸酯(TDI, 国药集团化学试剂有限公司); 丙酮和二丁基二月桂酸中国化学试剂一厂生产。聚乙二醇(MW=200), 罗丹明 6G 和水合肼购自 Sigma-Aldrich。

KQ-100M 超声波清洗器(东莞市科桥超声波设备有限公司); FTS-3000 红外光谱仪(KBr 压片, 摄谱范围  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ); DG/DTA-6300 热重分析仪(美国 PE 公司); LS-55 荧光分光光度计(美国 PE 公司); 透射电镜应用 Philips EM 420(120 kV); 细胞荧光成像应用 OLYMPUS BX51 (日本) 倒立荧光/反射激光扫描显微镜。

#### 1.2 合成过程

合成罗丹明水合肼衍生物(Rh6G-LH): 罗丹明 6G N 内酰胺水合肼的合成根据文献<sup>[17, 18]</sup>合成。

合成 TDI- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : 取纳米四氧化三铁 3 g, 无水丙酮 50

收稿日期: 2012-06-25, 修订日期: 2012-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21062017), 甘肃省教育厅项目(1101-05)和甘肃省高分子材料重点实验室项目资助

作者简介: 宋玉民, 女, 1951 年生, 西北师范大学化学化工学院教授 e-mail: songym@nwnu.edu.cn

mL, 加入到烧瓶, 并在氮气保护下超声 2 h, 然后加入 TDI 1.5 g 并少量加入几滴二丁基二月桂酸锡在 80 °C 条件下继续超声反应 5 h, 将所得的化合物抽滤并用无水丙酮洗剂三次得到固体, 真空条件干控温 80 °C 干燥过夜, 目标产物 3.580 g.

合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TDI-Rh6G-LH(RFLH)}$ : 取  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TDI}$  2 g 分散在 50 mL 无水丙酮中, 并在 80 °C 超声分散 2 h, 取 2 g Rh6G-LH 加入到该体系中, 在相同温度时并在氮气气氛中超声反应 5 h, 最后将化合物抽滤分离所得的固体物质用二氯甲烷/正己烷(1:5,  $\varphi$ ) 洗剂三次, 在 80 °C 真空干燥过夜. 目标产物 3 g.

PEG 化的目标产物制备(PRFLH): 取 PEG-400 25 mL 加入到烧瓶中并加热到 130 °C, 将 0.2 g 以上制得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TDI-Rh6G-LH}$  慢慢加入到该烧瓶中, 同时在该温度下快速搅动 3 h, 将所得的液体室温存储.

## 2 结果与讨论

### 2.1 对 $\text{Fe(III)}$ 的裸眼检测

该实验合成的 RFLH 探针可对  $\text{Fe}^{3+}$  进行裸眼检测, PRFLH 溶液是浅灰色的, 当有  $\text{Fe}^{3+}$  存在时, RFLH 就会和  $\text{Fe}^{3+}$  结合产生强烈的荧光, 这是因为  $\text{Fe}^{3+}$  和该探针结合时, 探针分子开环, 刚性增加, 产生共轭效应, 从而使其荧光增强<sup>[19]</sup>, 荧光强度和  $\text{Fe}^{3+}$  浓度在  $10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  水平呈线性关系, 最低检测度达到  $1.5\times 10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 这种从浅灰色到粉红色的颜色变化可以裸眼检测水溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  的存在, 如图 1 所示.

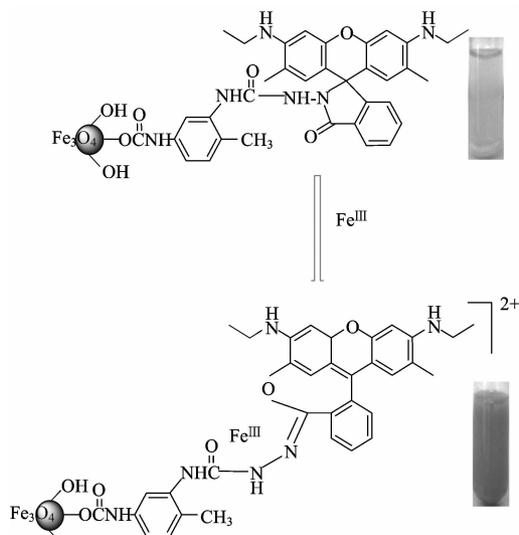


Fig. 1 “Naked-eye” detection color change

### 2.2 荧光法测定水溶液中 $\text{Fe}^{3+}$

为考察该荧光探针对  $\text{Fe}^{3+}$  的选择性, 测试了  $\text{Fe}^{3+}$  对该荧光探针分子的荧光光谱响应. 配制  $5\ \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$  (相当于  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TDI}$ -罗丹明 6G 内酰胺的浓度) PRFLH 水溶液, 在 pH 接近中性时, 进行荧光滴定. 没有  $\text{Fe}^{3+}$  存在时, PRFLH

的水溶液表现出很微弱的荧光强度, 在 525~625 nm 范围内大约是 0.7. 一旦加入三氯化铁后, 溶液马上变成粉红色, 在 550 nm 处产生强烈的荧光, 荧光强度随  $\text{Fe}^{3+}$  浓度的增加而增大, 当加入的  $\text{Fe}^{3+}$  浓度与该荧光探针的浓度相同时, 混合体系的荧光强度增加大约 49 倍, 如图 2(a) 所示. 由于  $\text{Fe}^{3+}$  和荧光分子骨架上的 N 原子和两个 O 原子结合, 罗丹明 6G 分子桥环被打开, 导致分子产生共轭结构, 荧光强度增加<sup>[20, 21]</sup>.

以  $1/I$  对  $1/[\text{Fe}^{3+}]$  作图,  $[\text{Fe}^{3+}]$  在  $0\sim 8\ \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$  之间呈现出很好的线性关系, 如图 2(b) 所示.

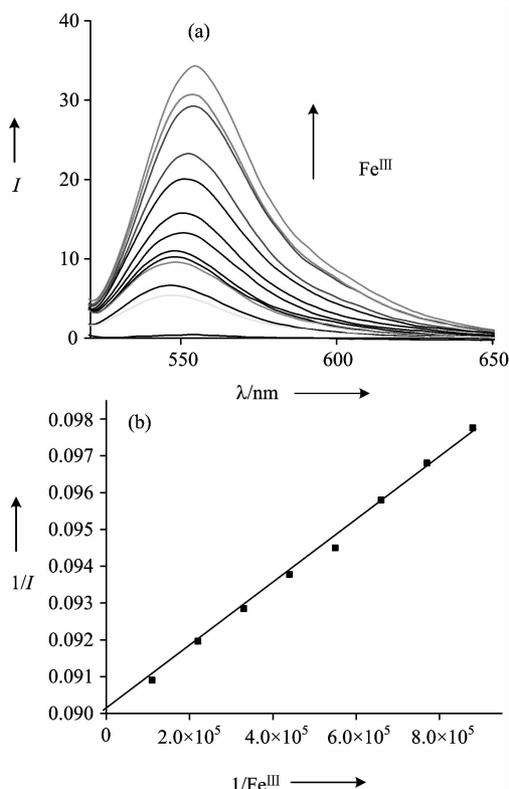


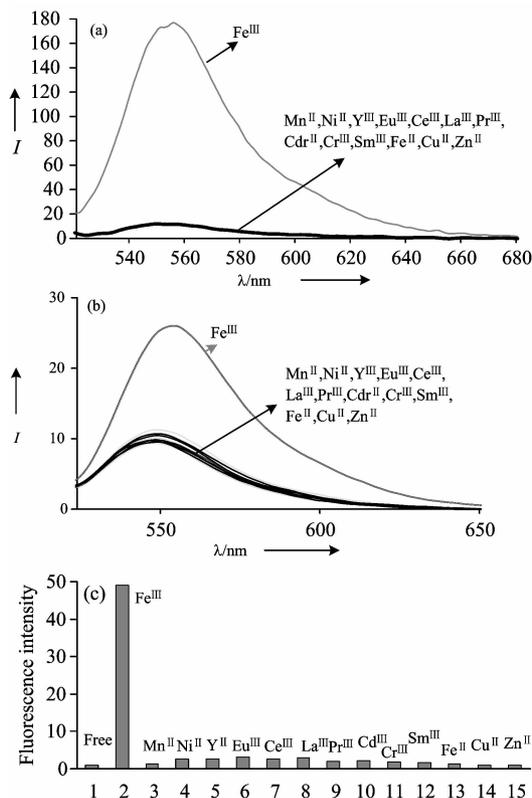
Fig. 2 (a), (b) fluorescence response of PRFLH ( $5\ \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) of water solution upon addition of  $\text{Fe}^{3+}$

(excitation at 500 nm). Slit: excitation/emission=10.0/10.0

为了和罗丹明 6G 内酰胺进行比较, 我们做了相同的实验, 罗丹明 6G 内酰胺水溶液开始荧光强度很弱, 当相同浓度的  $\text{Fe}^{3+}$  加入到罗丹明 6G 内酰胺的水溶液中, 溶液变成浅粉红色, 但荧光强度仅仅增加了大约 3 倍.

为了进一步考察该探针对  $\text{Fe}^{3+}$  的选择性, 在激发波长为 500 nm 时, 在  $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 PRFLH 溶液中加入相同浓度 ( $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) 的其他金属离子包括  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ , 该体系产生强度很微弱的荧光, 当向以上体系滴加  $\text{Fe}^{3+}$  后, 该混合体系荧光强度显著增强, 这种现象表明探针 RFLH 对  $\text{Fe}^{3+}$  有很好的选择性和灵敏性, 如图 3(a). 在激发波长为 500 nm 时, 在  $2\ \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 PRFLH 溶液中加入相同浓度的  $\text{Fe}^{3+}$  后, 产生较强的荧光, 然后向其中分别依次加入其他金属离子 ( $2\ \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) 包括  $\text{Mn}^{2+}$ ,

$\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  时, 并没有带来显著的干扰, 如图 3(b) 和 (c), 再次表明该探针对  $\text{Fe}^{3+}$  优于对其他金属离子的选择性。

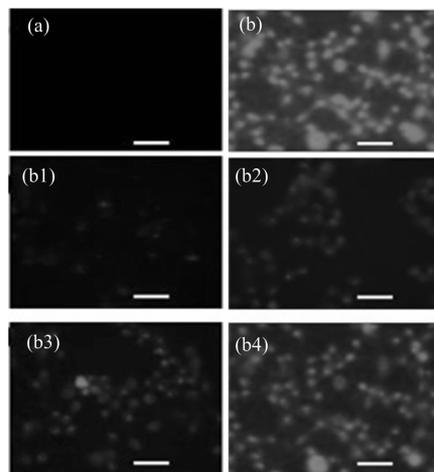


**Fig. 3** (a) fluorescence spectra (excitation at 500 nm) of PRLH ( $10 \mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) with  $\text{Fe}^{3+}$  ion ( $10 \mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) titrated by 1 equiv of  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions in water at pH 7. Slit: excitation/emission =  $10.0 \text{ nm}/10.0 \text{ nm}$ . (b), (c) fluorescence spectra (excitation at 500 nm) of PRLH ( $2 \mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) with 1 equiv of  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions titrated by  $\text{Fe}(\text{III})$  ( $2 \mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) in water at pH 7. Slit: excitation/emission =  $10.0 \text{ nm}/10.0 \text{ nm}$

### 2.3 细胞成像

探针 RFLH 能否用于生物体内  $\text{Fe}^{3+}$  检测呢? 为此, 我们对 RFLH 在活细胞中检测  $\text{Fe}^{3+}$  的性质也进行了实验观察。把一组 HeLa 细胞先用磷酸盐缓冲液 (PBS, pH 7.4) 冲洗三次, 然后用  $10 \mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$  的 PRLH 浸泡 30 min, 再用 PBS 反复清洗三次, 之后进行荧光成像, 发现仅有微弱的荧光现象, 如图 4(a)。另一组 HeLa 先用  $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$  的  $\text{Fe}^{3+}$  溶液浸泡 5 h, 而后用 PBS 缓冲液反复清洗三次, 然后进一步将其在  $10 \mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$  的 PRLH 培养 30 min, 最后荧光成像, 如图 4(b), 荧光现象表明试剂 RFLH 能够检测细胞内  $\text{Fe}^{3+}$  的存在。这个实验研究说明 RFLH 能

够穿透细胞膜进入到细胞内部从而与细胞内  $\text{Fe}^{3+}$  结合。这样一种高灵敏性又能对其他金属离子有较强的抗干扰能力的荧光试剂, 对研究细胞内  $\text{Fe}^{3+}$  的行为是有重要意义的。



**Fig. 4** Fluorescence image of HeLa cells after incubation with (a) only 1d (RFLH  $5 \mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) for 30 min, and (b) the cells were first incubated with  $\text{Fe}^{3+}$  (b);  $5 \mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ , (b1)-(b4): 2, 4, 6, 8  $\mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$  for 5 h, washed three times with PBS and then further incubated with 1d (RFLH  $10 \mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) for 30 min. The image was taken on an inverted epifluorescence/reflection laser scanning microscope. (scale bar =  $50 \mu\text{m}$ )

### 2.4 荧光探针的表征

#### 2.4.1 红外光谱

红外光谱充分说明了罗丹明 6G 酰肼成功地嫁接到纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的表面。在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TDI 的红外光谱中, 1 629 和 3 414  $\text{cm}^{-1}$  出现强烈的振动吸收, 表明纳米四氧化三铁表面有大量的羟基存在<sup>[22]</sup>, 2 275 和 1 645  $\text{cm}^{-1}$  显示出氨基甲酸酯的信号, 在 1 605 和 1 543  $\text{cm}^{-1}$  出现苯环的信号, 这些信息表明 TDI 接枝到纳米四氧化三铁的表面, 说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TDI 被成功合成了。然而在 2 275  $\text{cm}^{-1}$  处任然有一 NCO 的特征吸收峰, 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TDI 有部分 -NCO 保留下来, 这是由于甲基的影响而使邻位 -NCO 保留下来, 可以进一步和罗丹明 6G 内酰胺进行反应。在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TDI-罗丹明 6G 内酰胺的红外光谱图中, 2 275  $\text{cm}^{-1}$  处的 -NCO 峰信号消失, 而苯环信号增加, 这是因为罗丹明 6G 内酰胺中苯环的贡献。从以上这些信息可以看出罗丹明 6G 内酰胺成功地嫁接到 TDI 修饰的纳米四氧化三铁表面。

#### 2.4.2 热重分析

热重实验进一步说明了罗丹明 6G 酰肼成功地嫁接到纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的表面, 对于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TDI, 在 25~220  $^{\circ}\text{C}$  温度范围内失重 5 Wt% 左右, 是失去的自然吸附水造成的。第二阶段在 230~450  $^{\circ}\text{C}$  温度范围内, 失重 16.4%, 这是失去的嫁接在纳米四氧化三铁表面的 TDI 所致。然而对于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TDI-罗丹明内酰胺, 在第一阶段 25~220  $^{\circ}\text{C}$  失重 5% 的自然吸附

水,而在 250~680 °C 急剧失重约 58.2%,这部分是因为失去了嫁接在四氧化三铁纳米粒子表面的 TDI 和罗丹明 6G 内酰胺的骨架,接枝的罗丹明 6G 内酰胺大约占 38%。所有这些信息充分说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TDI-罗丹明内酰胺被成功地合成了。

#### 2.4.3 电镜分析

从透射电镜图可以明显看出纳米四氧化三铁粒子是球形分布。当纳米四氧化三铁粒子通过 TDI 嫁接到罗丹明 6G 内酰胺上后,由于分子结构变大导致粒径增大,粒子更加分散,表明成功地合成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TDI-罗丹明 6G 内酰胺,当将其分散到 PEG-400 中后,PEG 包覆在纳米粒子表面,致使纳米四氧化三铁更加稳定地分散开来。

### 3 结 论

设计合成了有很高水溶性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TDI-Rh6G-LH 的

PEG 基荧光探针试剂,该探针对  $\text{Fe}^{3+}$  具有很强的选择性和灵敏性,荧光滴定法研究表明,对  $\text{Fe}^{3+}$  的检测的灵敏度达到  $1.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,探针与  $\text{Fe}^{3+}$  结合显示红色,可以作为一种肉眼检测的试剂用于溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  的检测。通过荧光光谱证实,该荧光探针能够高选择的识别出  $\text{Fe}^{3+}$ ,即使溶液中在  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  等共存的条件下,检测也不受干扰。而且,能够穿透 HeLa 细胞检测  $\text{Fe}^{3+}$ ,对细胞有较好的标记功能,因此,这种离子探针能够应用于生物体中  $\text{Fe}^{3+}$  的监测及  $\text{Fe}^{3+}$  跟踪方面。

### References

- [1] Brugnara C. *Clin. Chem.*, 2003, 49, 1573.
- [2] Zhang X B, Cheng G, Zhang W J, et al. *Talanta*, 2007, 71: 171.
- [3] Ghaedi M, Shokrollahi A, Mehmooosh R, et al. *Cent. Eur. J. Chem.*, 2008, 6: 488.
- [4] Bae S, Tae J. *Tetrahedron Lett.*, 2007, 48: 5389.
- [5] Xiang Y, Tong A J. *Org. Lett.*, 2006, 8: 1549.
- [6] Bricks J L, Kovalchuk A, Trieflinger C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 13522.
- [7] Mitra A, Ramanujam B, Rao C P. *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50: 776.
- [8] Ghosh S, Chakrabarty R, Mukherjee P S. *Inorg. Chem.*, 2009, 48: 549.
- [9] Zhang X, Shiraiishi Y, Hirai T. *Tetrahedron Lett.*, 2007, 48: 5455.
- [10] Dong L, Wu C, Zeng X, et al. *Sens. Actuators, B*, 2010, B145: 433.
- [11] Sumner J P, Kopelman R. *Analyst*, 2005, 130: 528.
- [12] Tumambac G E, Rosencrance C M, Wolf C. *Tetrahedron*, 2004, 60: 11293.
- [13] Beutler E, Felitti V, Gelbart T, et al. *Drug Metab. Dispos.*, 2001, 29: 495.
- [14] Cairo G, Pietrangelo A. *Biochem. J*, 2000, 352: 241.
- [15] Amendola V, Fabbrizzi L, Forti F, et al. *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250: 273.
- [16] Wang B D, Hai J, Liu Z C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49: 1.
- [17] Yang X F, Guo X Q, Zhao Y B. *Talanta*, 2002, 57: 883.
- [18] Wu D Y P, Huang W Z, Lin H H, et al. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47: 7190.
- [19] Nag M, Basak P, Manorama S V. *Mater. Res. Bull.*, 2007, 42: 1691.
- [20] Huang J H, Xu Y F, Qian X H. *J. Org. Chem.*, 2009, 74: 2167.
- [21] Xiang Y, Tong A. *Org. Lett.*, 2006, 8: 1549.
- [22] Watson S, Beydoun D, Scott J, et al. *J. Nanoparticle Res.*, 2004, 6: 193.

## Fluorescence Property of a Chemical Probe for Naked-Eye and Detection of $\text{Fe}^{3+}$

SONG Yu-min, MA Xin-xian, YANG Wu

College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

**Abstract** A higher selective and sensitive probe for the detection of  $\text{Fe}(\text{III})$  in aqueous media was made using 2,4-Diisocyanatoluene (TDI) as a bridge to couple  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles (NPs) and Rhodamine-6G hydrazide. The characterization of composite materials with Infrared spectra (IR), Thermal Gravimetric analysis (TGA) and Transmission Emission Microscopy (TEM) points

to the graft of Rhodamine-6G hydrazide onto the surface of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . The obvious color change of the probe solution from light grey to pink upon the addition of  $\text{Fe}^{3+}$  demonstrated the probe could be used for “naked-eye” detection of  $\text{Fe}^{3+}$  in water at pH 7. The presence of 1 equivalent ( $10\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \mu\text{m}$ ) of each of these metal ions, including  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions, did not demonstrate any obvious fluorescence change of the probe water solution, which confirmed the probe was a probe with remarkable selectivity for  $\text{Fe}^{3+}$ . And the fluorescence images of HeLa cells in physiological solutions after incubation with  $\text{Fe}^{3+}$  and then further incubated with the probe leading to a strong intracellular fluorescence, which suggested the probe could penetrate the HeLa cell membrane and could respond to  $\text{Fe}^{3+}$  in intracellular within living cells.

**Keywords** Iron( $^{3+}$ ); Probe;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles; Rhodamine-6G

(Received Jun. 25, 2012; accepted Aug. 20, 2012)

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告

## 《分析试验室》2013 年征订启事

国内统一刊号: CN11-2017/TF

国际标准刊号: ISSN1000-0720

国际 CODEN: FENSE4

邮发代号: 82-431

国外代号: M848

京西工商广字第 0441 号

《分析试验室》是中文核心期刊,月刊,大 16 开,128 页,国内外公开发行人。

《分析试验室》1982 年创刊,目前已成为我国著名的分析化学专业刊物。影响遍及冶金、地质、石油化工、环保、药物、食品、农业、商品检验和海关等社会各行业及各学科领域。《分析试验室》以突出创新性和实用性为办刊宗旨,作者来自全国各行业的生产、科研第一线;已被列为全国中文核心期刊、中国科技论文统计用期刊、美国“CA 千种表”中我国化学化工类核心期刊、中国学术期刊(光盘版)和中国期刊网全文数据库等国内外多家检索数据库、文摘收录,影响因子连续多年列化学类前列。本刊常设“研究报告”、“研究简报”、“仪器装置与设备”等栏目。“定期评述”栏目系统发布特邀知名专家学者撰写的国内外分析化学各领域的综合评述,连续跟踪学术发展前沿。“国际会议”栏目每期介绍影响广泛的分析化学领域国际学术交流会议。

2013 年《分析试验室》每期定价 18 元,全年 12 期,216 元。

全国各地邮局征订,邮发代号 82-431。漏订的读者可直接与编辑部联系。

编辑部地址:北京新街口外大街 2 号

邮编:100088 电话:010-82013328 E-mail: analysislab@263.net; ana-info@263.net