

基于分子内荧光能量转移的碘聚合膜荧光传感器

龙立平^{①②}, 尤明旭^③, 王昊^③, 王永祥^③, 杨荣华^{①③*}

① 湖南大学化学生物传感与计量学国家重点实验室, 湖南大学化学化工学院, 长沙 410082;

② 湖南城市学院化学与环境工程系, 益阳 413000;

③ 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

* 通讯作者, E-mail: yangrh@pku.edu.cn

收稿日期: 2008-12-05; 接受日期: 2009-01-23

摘要 合成了基于分子内荧光能量转移的蒽(An)-四苯基卟啉(TPP)双发色团碘荧光探针 **1**. 由于An的荧光光谱与TPP的S吸收带具有较好的重叠, 供体An与受体TPP之间可以发生有效的分子内荧光能量转移, 以An的最大吸收波长作为激发波长时, 由于分子内荧光能量转移, 受体TPP发出荧光. 当碘与探针分子中的识别基团An作用时, 导致探针分子的荧光转导基团TPP荧光淬灭. 与An、TPP和An+TPP混合物作敏感材料相比, 将探针 **1** 固定在PVC膜中制备的敏感膜对碘选择性高、灵敏度好. 另外, 敏感膜具有很好的重现性、可逆性和稳定性, 响应时间小于 60 s. 除 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 MnO_4^- 外, 食品中常见的无机离子和可能存在的干扰物质不影响碘的测定. 在最优条件下, 传感器的线性范围为 $2.04 \times 10^{-6} \sim 2.36 \times 10^{-2}$ mol/L, 检出限为 3.30×10^{-8} mol/L. 本方法应用于加碘食盐中碘含量的测定, 结果满意.

关键词

光化学传感器
分子内荧光能量转移
蒽
四苯基卟啉
碘

1 引言

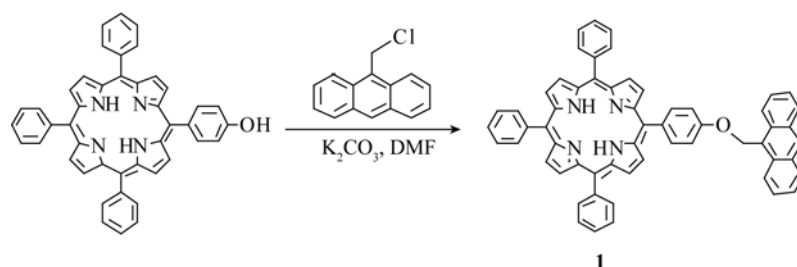
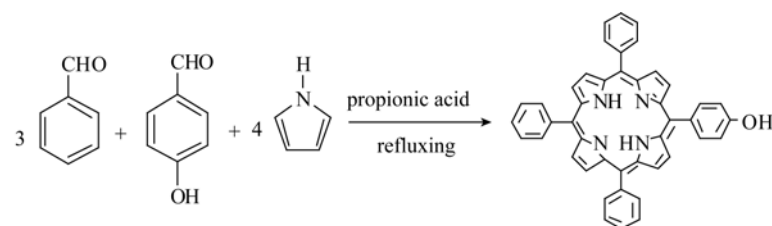
碘是人营养中一种不可缺少的微量元素, 在人的功能发展和细胞成长中起十分重要的作用^[1], 尤以 I^- 和 IO_3^- 作为碘的代表. 从食物中摄取通过胃肠道转化为碘化物(或碘化物剩余物), 这些被吸收的碘被认为是合成荷尔蒙的主要来源. 碘的缺乏导致碘紊乱, 过量碘饮食摄入能导致严重的病理问题^[2], 因此, 精确地测定食物中碘浓度是一个值得关注的科学问题.

虽然目前已开发出经典的碘分析方法, 但它们大多具有一些不足之处, 比如不能连续测定、耗时长、耗样量大等. 与这些经典碘分析方法相比, 荧光传感器具有灵敏度高、操作简单和可在线检测等优点^[3]. 研究工作者已经开发出基于溶剂高分子膜或玻

碳电极的碘离子选择电极来检测样品中微量碘^[4-6]. 然而这些方法适用于同时含有 I^- , I_3^- 或 IO_3^- 的样品, 选择性较差.

光化学传感器是近 20 年发展起来的一种新型传感器. 目前光化学传感器引起了越来越多的研究工作者的重视并被广泛应用^[7]. 基于碘对荧光体的动态淬灭, Wolfbeis等人于 1984 年报道了第一个碘荧光传感器^[8]. 后来, 几种基于不同方法的动态淬灭的碘荧光传感器被开发出来^[9-12]. 这些碘荧光传感器大多基于碘与一个荧光体的结合来测定碘的浓度. 显然, 传感器灵敏度受到限制.

针对荧光传感器灵敏度问题, 一种最有效方式是在供体和受体发色团之间的荧光能量转移作用^[13], 这类传感器的特点在于具有较大的Stokes' 位移及通



(1)

机理 1 荧光探针 1 的合成路线

过信号放大作用获得较高的灵敏度^[14]. 本文合成了一种新的葱(An)-四苯基卟啉(TPP)双发色团碘荧光探针(简称为探针 1), 将探针 1 固定在 PVC 膜中制备碘荧光传感器. 研究表明该传感器灵敏度高、选择性好.

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

9-氯甲基葱、高密度聚四氟乙烯(PVC)、癸二酸二乙酯(BOS)和四氢呋喃(THF)(Fluka, 瑞士); 碘(北京化工厂); 葱(An)、四苯基卟啉(TPP)、葱(An)-四苯基卟啉(TPP)双发色团探针(简称为探针 1)等储备液均用分析纯的二甲基甲酰胺(DMF)溶解而成. 0.1 mol 的 Tris 溶于 1000 mL 水中, 然后用 0.1 mol/L HCl 调节 pH 制成缓冲溶液. 所有试剂和溶剂均为分析纯, 使用前未经其它纯化处理, 实验用水为二次蒸馏水

5.0×10^{-2} mol/L 碘储备液: 3.34 g 碘和 4.96 g 碘化钾溶于 250 mL 水中, 储存于棕色试剂瓶中, 碘精确浓度用碘量法标定. 用 Tris/HCl 缓冲溶液配制其它不同浓度的碘溶液.

Varian INOVA-300 核磁共振谱仪(瓦里安公司, 美国), Finnigan MAT SSQ-710 质谱仪(菲尼根-玛特公司, 美国), F-4500 荧光分光光度计(日立公司, 日本), Shinadzu UV-1601 紫外-可见分光光度计(岛津公司, 日本), PHS-3C pH 计(上海第三分析仪器厂, 中国).

2.2 探针 1 合成

按文献^[15]合成 5-对羟基苯基卟啉, 按文献^[16]合成探针 1, 即在含有 202 mg (3.2×10^{-2} mol) 5-对羟基苯基卟啉的 100 mL DMF 溶液中, 加入 103 mg (4.5×10^{-4} mol) 9-氯甲基葱, 及 0.4 g K_2CO_3 , 氮气保护下 $120^\circ C$ 搅拌反应 24 h, 冷却至室温, 将溶剂蒸出后, 粗品用中性氧化铝柱填充, 用 $CHCl_3$ 作展开剂, 柱分离后得 25 mg 紫红色固体粉末 1 (产率为 6.8%), 经核磁共振谱图验证得出以下结果: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ -2.80 (s, 2H, -NH porphyrin), 5.69 (s, 2H, -OCH₂, spacer), 7.54 (m, 8H, *o*-phenyl porphyrin), 7.75 (m, 3H, *p*-phenyl porphyrin), 8.04 (m, 8H, *m*-phenyl porphyrin), 8.32 (m, 4H, 2,3,6,7-anthryl), 8.45 (m, 5H, 1,4,5,8,10-anthryl), 8.84 (s, 8H, pyrrole); MS (M+1): 821.

2.3 敏感膜制备

取 50.0 mg PVC、100.0 mg BOS 和 3.13 mg (2.0×10^{-6} mol) 的探针 1 溶于 2.0 mL 新蒸四氢呋喃中旋转制膜, 制成厚约 4.0 μm 的 PVC 膜^[17]. 为考察不同组成的敏感膜与碘的响应, 分别制备了含有 An、TPP、探针 1 及 1:1 的 An+TPP 的敏感膜(表 1).

2.4 实验方法

将敏感膜放在一个自制的流通池里, 用一个 10 mL 的注射器里抽入约 2.0 mL 含碘的样品溶液, 敏感

表1 敏感膜的组成及对碘的响应特性(pH 7.5)

Entry	探针(10^{-6} mol) ^{a)}	响应范围(10^{-3} mol/L) ^{b)}	斜率(L/mol)
M _{1a}	1 , 2.0	0.002~23	8.0×10^3
M _{1b}	1 , 1.0	0.0016~17	6.9×10^3
M _{1c}	1 , 4.0	0.008~14	3.6×10^3
M ₂	TPP, 4.0; 葱, 2.0	0.1~10	1.0×10^2
M ₃	TPP, 2.0	0.1~50	1.7×10^2
M ₄	葱, 2.0	0.5~10	9.0×10^2

a) 每个敏感膜含 50 mg PVC, 100 mg BOS. 用微量进样器吸取一定量的探针并与 50 mg PVC, 100 mg BOS混匀, 用新蒸THF稀释到 2 mL; b) 响应范围和斜率依据文献[20]计算

膜用同一溶液反复测定至荧光信号稳定后达平衡. 选择最大激发波长为 $\lambda_{ex}=378$ nm, 激发、发射狭缝宽度均为 10.0 nm. 在每次测量后, 敏感膜用缓冲溶液冲洗直至荧光强度恢复到最初空白响应值为止. 所有实验均在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 An 与 TPP 之间的能量转移

荧光能量转移从最初的激发态供体 An 转移到受体 TPP, 使供体 An 荧光淬灭和受体 TPP 荧光增强, 图 1 给出了 An 的荧光发射光谱与 TPP 的吸收光谱之间的重叠情况, 从图 1 可知: 在 419 nm 处 TPP 的 S 带与 An 在 416 nm 发射带具有很好的光谱重叠, 这说明

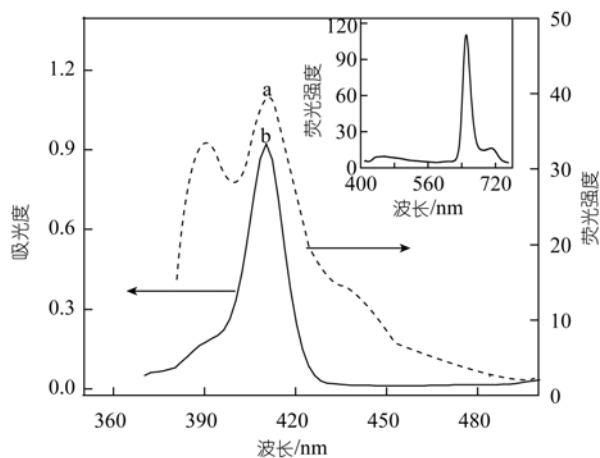


图1 葱和 TPP 的光谱重叠情况

(a) 葱荧光发射光谱($\lambda_{ex}=378$ nm); (b) TPP吸收光谱. 内插图: 探针 **1** 在DMF中的荧光发射光谱($\lambda_{ex}=378$ nm)

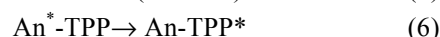
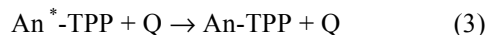
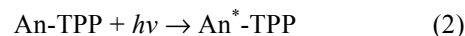
当激发供体 An 时, An 和 TPP 可以发生荧光能量转移作用, 导致 An 的荧光淬灭而 TPP 荧光增强, 图 1 内插图是探针 **1** 的荧光发射光谱, 激发波长为 378 nm, 探针 **1** 显示出 TPP 荧光, 即供体 An 激发受体 TPP 发射荧光.

3.2 碘对探针 1 的荧光淬灭

一般来说, 卤素离子能淬灭某些多环或杂环芳香化合物的荧光, 其淬灭过程是由于系间窜跃而导致荧光体自旋轨道和卤素离子结合. 在 pH 7.5 的水-DMF(9 : 1, V/V)条件下研究了碘对An、TPP和探针 **1** 的荧光淬灭作用, 如图 2 所示. 没有碘时, 供体在水-DMF溶液中荧光较强. 图 2 中虚线代表具有 1.0×10^{-3} mol/L 碘时供体的荧光发射光谱. 碘可以淬灭这三种荧光体的荧光, 但淬灭效率各不相同. 其中 TPP 荧光淬灭效率最低, 这可能是由于碘与 TPP 之间相互作用弱. 有趣的是, 在同样条件下探针 **1** 显示较强的 TPP 荧光淬灭, 该结果表明探针 **1** 和碘之间存在十分明显的相互作用, 提高了响应的灵敏度. 图 3 表示不同浓度的碘与三种荧光体相互作用时荧光淬灭效率. 从图可知, 碘淬灭效率依次为探针 **1** > (An+TPP) > An > TPP, 碘对探针 **1** 的淬灭常数为 $30885 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分别是 An 和 TPP 淬灭常数的 3.7 和 4.9 倍.

3.3 提高碘测定的灵敏度的机理

我们认为, 探针 **1** 对碘的高灵敏度是由于分子内荧光能量转移造成的, 其相关的过程如下:



这里 An、Q 和 An-TPP 分别代表葱、碘和葱-吡啶 (探针 **1**), 探针 **1** 受紫外光照射后形成 $\text{An}^* \text{-TPP}$ 激发态, 其失去活性的途径有以下几种: 与淬灭剂碘结合的非辐射衰减; An 的辐射衰减; 通过分子内能量转移形成激发态受体 TPP* 或激发态的供体-受体对

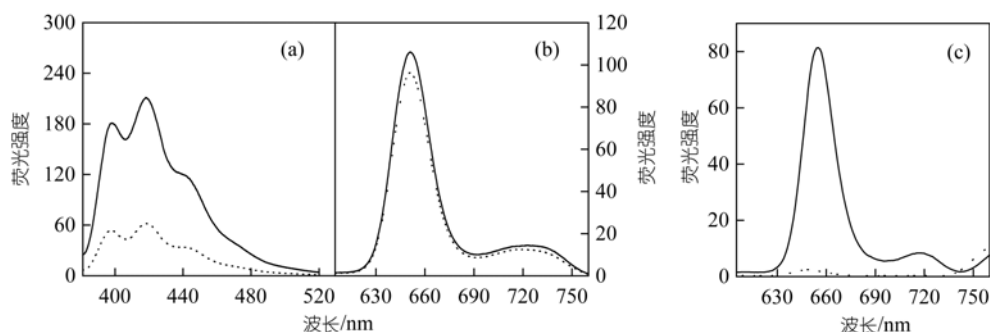


图 2 碘对探针(DMF/H₂O)荧光光谱的影响

(a) 葱的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$). 实线: 表示没有碘时葱的荧光光谱, 虚线表示 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 碘存在时葱的荧光光谱; (b) TPP 的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$). 实线: 表示没有碘时 TPP 的荧光光谱, 虚线表示 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 碘存在时 TPP 的荧光光谱; (c) 探针 **1** 的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$). 实线: 表示没有碘时探针 **1** 的荧光光谱, 虚线表示 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 碘存在时探针 **1** 的荧光光谱. 葱, TPP 和探针 **1** 的浓度均为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

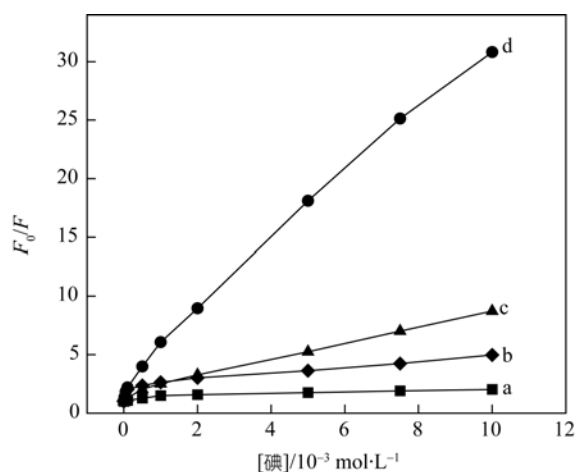


图 3 碘对探针荧光淬灭的 Stern-Volmer 图

a. 652 nm 处 TPP 的荧光 ($\lambda_{\text{ex}} = 421 \text{ nm}$); b. 652 nm 处葱的荧光 ($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$); c. 652 nm 处葱和 TPP (葱与 TPP 物质的量比为 1:2) 混合物的荧光 ($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$); d. 652 nm 处 TPP 的荧光 ($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$)

(An-TPP)*. 依据上述机理, 葱和卟啉荧光淬灭的方式不同, 比如供体-受体对方式的淬灭及荧光能量转移方式的淬灭, 在提高淬灭常数上起着十分重要的作用.

3.4 PVC 敏感膜测定碘的原理

将探针 **1** 固定在 PVC 膜中制备了用于连续测定碘的荧光传感器. 图 4 为敏感膜 M_{1a} 对不同浓度碘的响应曲线. 当样品溶液与敏感膜接触时, 碘被萃取入

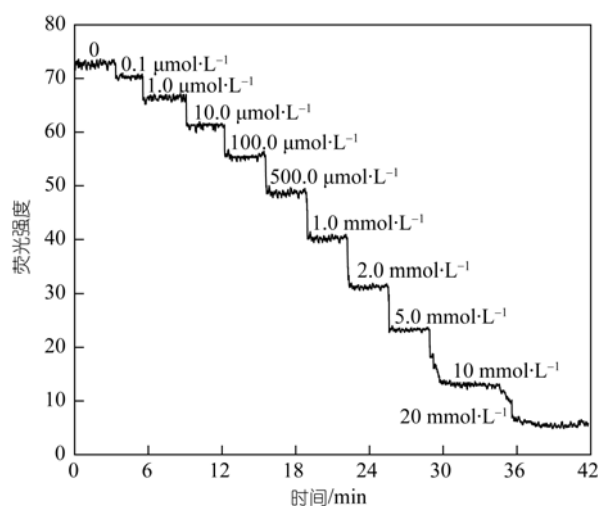
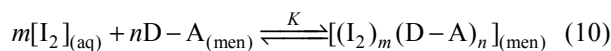


图 4 敏感膜 M_{1a} 对不同浓度的碘的时间响应($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 651 \text{ nm}$)

膜相与探针 **1** 结合形成一个无荧光的络合物. 由于 An 与基态 TPP 荧光能量转移, TPP 荧光淬灭. 从图 4 可知, 敏感膜荧光强度随着碘的浓度的增加而降低, 这是该应用敏感膜测定碘的基础.

若水相中的碘与膜相中的探针 **1** 形成 $m : n$ 的络合物, 则水相与膜相存在如下平衡:



根据文献报道方法^[19], 测定碘的公式可表示为:

$$\frac{\alpha^n}{1 - \alpha} = \frac{1}{n \cdot K \cdot [\text{D} - \text{A}]_{(\text{mem})}^{n-1} [\text{I}_2]_{(\text{aq})}^m}, \quad (11)$$

式中 K 为碘在水相与膜相中的结合平衡常数, $[I_2]$ 为在水中的浓度, α 是膜相中游离的探针 **1** 的浓度 $[D-A]$ 与探针 **1** 在膜相中总浓度 C_{D-A} 之比. α 亦可以用已检测到的荧光信号(荧光强度)表示, 则为:

$$\alpha = \frac{[D-A]}{C_{D-A}} = \frac{F - F_S}{F_0 - F_S}, \quad (12)$$

式中 F 为不同浓度的碘存在时的荧光强度, F_0 为无碘存在时的荧光强度, F_S 为探针 **1** 完全与碘作用后的荧光强度.

由式(11)和(12)可知, 碘浓度与荧光强度的关系式可作为本传感器测定碘的定量依据. 改变 m 和 n 的比值, 调节反应平衡常数 K , 根据式(11)和(12)拟合实验数据, 以 α 与碘浓度对数作图得图 5. 图 5 表明: 当络合比为 1 : 1(图中曲线c)和反应平衡常数为 $K = 8.0 \times 10^3$ 时, 实验数据点能很好地与理论曲线符合.

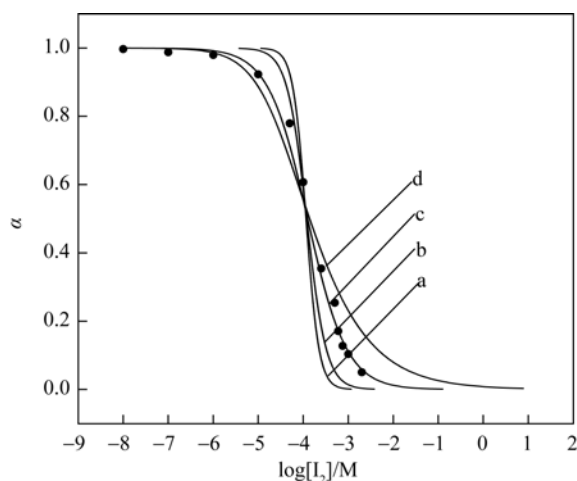


图 5 响应参数(α)对碘浓度对数的拟合曲线

依据方程(11)和(12), 通过调整结合常数和结合比对实验点进行拟合: a. $m : n = 1 : 2, K = 7.2 \times 10^5$; b. $m : n = 2 : 1, K = 7.0 \times 10^7$; c. $m : n = 1 : 1, K = 8.0 \times 10^3$; d. $m : n = 1 : 3, K = 6.5 \times 10^{11}$ ($\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}, \lambda_{em} = 651 \text{ nm}$)

3.5 实验条件优化

3.5.1 膜优化

敏感膜对目标物响应随着膜的组成而变化, 为了探讨不同敏感材料对传感器特性的影响, 分别用探针 **1**、TPP、An和An+TPP混合物等与增塑剂BOS

制成几个PVC敏感膜, 根据式(11)拟合实验数据, 所得结果如图 6 所示, 其络合物组成比均为 1 : 1, 同时表 1 给出了敏感膜与碘作用的浓度测定范围及工作曲线和斜率. M_{1a} 敏感膜对碘具有最好的响应斜率和工作曲线, 与溶液中测量结果相一致.

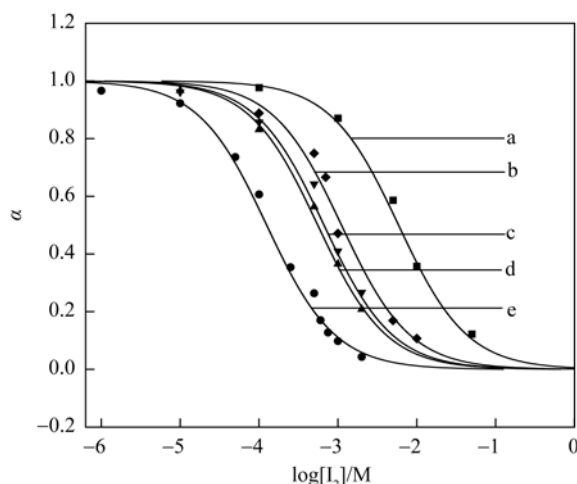


图 6 敏感膜对碘的响应

a. TPP ($\lambda_{ex} = 421 \text{ nm}, \lambda_{em} = 651 \text{ nm}$); b. 葱 ($\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}, \lambda_{em} = 419 \text{ nm}$); c. TPP + 葱 ($\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}, \lambda_{em} = 651 \text{ nm}$); d. 探针 **1** ($\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}, \lambda_{em} = 651 \text{ nm}$). 实线根据方程(11)和(12)计算所得

构成敏感膜的敏感物质的浓度影响着传感器工作曲线范围及响应斜率的大小. 从表 1 可知, 敏感膜的荧光强度随着敏感中敏感物质的量增加而增加, 然而, 过多的敏感物质对响应斜率不利. 从灵敏度和敏感膜荧光强度来考虑, 探针 **1** 的最适宜量为 3.13 mg ($2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$), 即膜组分中含探针 **1** 为 2.04%.

3.5.2 酸度的影响

pH显著影响敏感膜对碘的响应. 在强酸性条件下, 敏感膜荧光强度较低, 这可能是由于水相中 H^+ 被萃取入膜相, 与TPP形成络合物, 破坏TPP的 π 电子共轭结构, 使得探针 **1** 对分析对象没有响应. 图 7 表示酸度对敏感膜测定碘的影响. 从图 7 可知在pH为 6.0~9.0 范围内, 酸度基本不影响敏感膜对碘的测定. 为此, 选择 0.1 mol/L的Tris/HCl 缓冲液(pH 7.5).

3.5.3 敏感膜 M_{1a} 响应特性

图 8 为敏感膜交替测定 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 碘溶液和

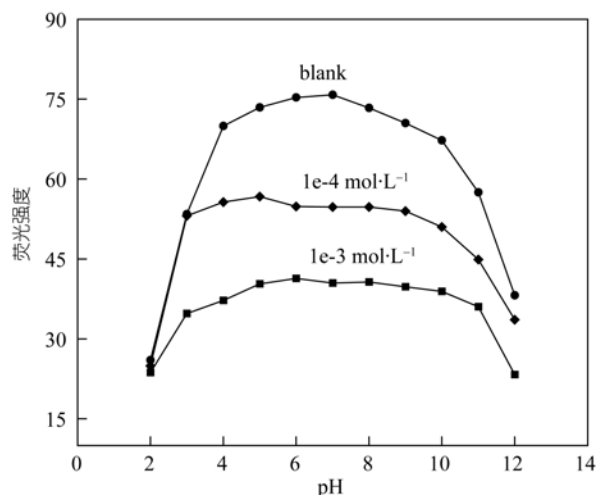


图 7 酸度对敏感膜性能的影响

敏感膜中含 2.0×10^{-6} mol/L 探针 1, 碘的浓度分别是 1.0×10^{-4} mol/L 和 1.0×10^{-3} mol/L ($\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 651$ nm)

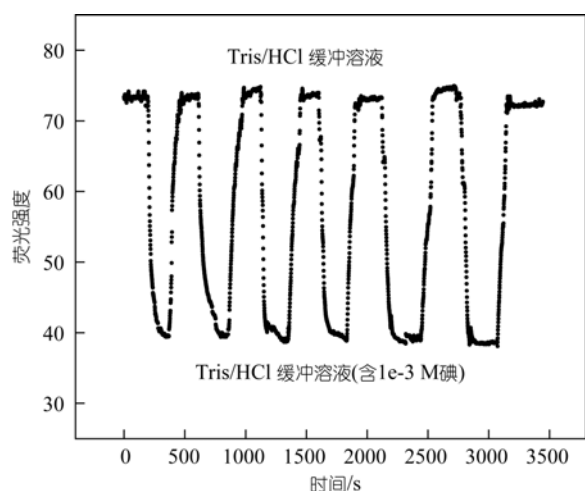


图 8 敏感膜 M_{1a} 的荧光强度随时间变化曲线($\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 651$ nm)

空白缓冲溶液的荧光强度对时间的变化关系图. 碘浓度为 1.0×10^{-3} mol/L 时荧光强度的平均值和标准偏差分别为 39.73 ± 0.94 ($n = 6$), Tris/HCl 空白缓冲溶液荧光强度的平均值和标准偏差分别为 73.67 ± 1.38 ($n = 6$), 表明该传感器具有良好的重现性和可逆性. 由图 8 也可看出: 浓度由高到低响应时间 t_{95} (即荧光强度信号变化 95% 所需的时间) 小于 50 s; 浓度从低到高响应时间 t_{95}' 在 50~70 s 之间.

在 10 h 内敏感膜 M_{1a} 交叉测定 21 次空白缓冲液

与 1.0 mmol/L 碘溶液的荧光强度来考察传感器的短期稳定性, 测得其荧光强度的平均值和标准偏差分别为 37.69 ± 1.17 ($n = 21$, 空白缓冲液) 和 72.87 ± 2.31 ($n = 21$, 0.1 mol/L 碘溶液). 由此表明该传感器在 10 h 内具有较好的稳定性.

3.5.4 灵敏度和选择性

图 5 中曲线 c 可以作为传感器定量测定碘的工作曲线, 响应常数 K 为 8.0×10^3 , 根据 $0.05 \leq (1-\alpha) \leq 0.95$ ^[20], 其测定碘的动力学范围为 $2.04 \times 10^{-6} \sim 2.36 \times 10^{-2}$ mol/L, 检出限为 3.3×10^{-8} mol/L (空白值加上 3 倍空白值的标准偏差).

考察了一些常见干扰物质对敏感膜测定碘的影响. 用敏感膜与含有不同干扰物质(如与食品中可能存在的物质和常见无机离子)的 2.0×10^{-2} mol/L 碘溶液与作用后荧光强度变化的相对误差来考察体系对碘的

表 2 干扰物对敏感膜 M_{1a} 荧光信号的影响^{a)}

干扰物	浓度(mol/L)	荧光信号变化 $\Delta F = F_0 - F^b$	相对误差 $(\Delta F/F_0) \times 100$
NaCl	5.0×10^{-2}	0.30	1.50
KBr	4.3×10^{-2}	0.16	0.80
KI	6.0×10^{-2}	0.53	2.70
MgSO ₄	1.4×10^{-2}	0.18	0.90
CaCl ₂	5.8×10^{-2}	0.33	1.70
BaCl ₂	5.5×10^{-2}	0.95	4.80
CuSO ₄	2.8×10^{-2}	0.93	4.70
ZnSO ₄	2.1×10^{-2}	0.61	3.10
MnCl ₂	7.5×10^{-3}	0.57	2.90
Pb(NO ₃) ₂	9.8×10^{-3}	0.32	1.60
KClO ₄	5.0×10^{-2}	-0.33	-1.70
FeSO ₄	1.0×10^{-4}	0.87	4.40
KMnO ₄	2.0×10^{-5}	1.93	4.90
K ₂ Cr ₂ O ₇	1.0×10^{-5}	1.58	3.80
Sodium oxalate	9.0×10^{-3}	0.75	3.30
Carbamide	2.2×10^{-2}	-0.22	-1.10
Sodium benzoate	1.0×10^{-3}	0.87	4.40
Sodium succinate	2.0×10^{-2}	-0.20	-1.00
Sodium tartrate	8.0×10^{-2}	0.56	2.83

a) 每份溶液中均含 0.20×10^{-3} mol/L 的碘. 样品溶液与敏感膜作用 2 min 后记录荧光光谱; b) F_0 表示样品溶液中不含干扰物时的荧光强度. F 表示样品溶液中含有干扰物时的荧光强度

选择性. 若荧光强度的相对误差小于或等于 5%则认为不存在干扰, 其结果见表 2. 由表 2 可知: 浓度可达碘浓度的 50~300 倍的碱金属、碱土金属离子不干扰测定, 5~100 倍的草酸钠、尿素、苯甲酸钠、琥珀酸钠和酒石酸钠等亦不干扰测定. 但是具有强氧化性的干扰物质, 如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 MnO_4^- , 由于它们与碘的相互作用, 严重干扰碘的测定. 但在食品中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 MnO_4^- 的浓度极小, 用此方法测定食品中的碘时, 可不考虑它们的影响. 因此, 该传感器对碘的测定具有很好的选择性, 可用于实际样品中碘的测定.

3.6 应用

应用本方法测定了五种不同加碘食盐中碘的含量. 处理过程如下: 准确称取 13.50 g 加碘食盐置于 100 mL 锥形瓶中, 加入约 30 mL 二次蒸馏水使之完全溶解, 加入约 1 mL 1.0 mol/L HCl 和 4 mL 30%的 H_2O_2 , 待充分混合和完全反应后(约 10 min), 砂浴加热, 使 H_2O_2 分解赶尽, 冷却. 将溶液转入 100 mL 容量瓶中, 用 Tris/HCl 缓冲溶液定容. 用本文制备的敏

感膜测定加碘食盐中碘的含量, 结果见表 3, 测定结果与比色法一致. 为了进一步考察本方法, 应用标准加入法测定加碘食盐中碘的含量. 准确称取 4.55 g 加碘食盐, 溶于 50 mL 二次蒸馏水中, 分别取 2 mL 溶于 10 mL 不同比色管中, 依次加入一系列碘的标准溶液配成测试液. 然后用 pH 7.5 的 Tris/HCl 缓冲溶液稀释至 10 mL, 应用本方法测定碘的含量及回收率(表 4), 结果满意.

4 结论

合成了一个新的葱(An)-四苯基卟啉(TPP)双发色团荧光探针分子, 同时制备了碘荧光传感器. 该探针分子含有识别碘的 An 部分和荧光信号转导的 TPP 部分, 其响应机理是碘对 An 的荧光淬灭和分子内荧光能量转移. 与传统的单发色团荧光探针分子相比, 该探针分子具有以下优点: 较大的 Stokes'位移, 有利于激发光和荧光的区别; 荧光信号放大作用, 较大地提高了传感器的灵敏度. 另外, 本传感器可直接测定分析物中的碘, 这比一些间接测定碘的方法具有更大的应用价值.

表 3 比色法和本文方法测定食盐中碘含量的比较

样品	食盐中碘的含量 (10^{-6} g/g, 平均值 \pm 标准偏差, $n=3$)	
	本方法	比色法
1	32.23 \pm 0.22	31.42 \pm 0.32
2	31.23 \pm 0.35	31.03 \pm 0.37
3	30.42 \pm 0.23	30.12 \pm 0.38
4	28.12 \pm 0.19	28.10 \pm 0.24
5	26.37 \pm 0.14	26.51 \pm 0.34

表 4 碘回收率测定

样品	加入量(10^{-6} mol/L)	检出量(10^{-6} mol/L,)(平均值 \pm 标准偏差, $n=3$)	回收率(%)
1	3.22	3.05 \pm 0.13	94.7
2	12.38	13.15 \pm 0.18	106.2
3	62.34	64.28 \pm 0.22	103.1
4	112.42	114.87 \pm 0.31	102.2
5	425.22	434.92 \pm 0.24	102.3

致谢 本工作得到国家自然科学基金(批准号: 20525518, 20775005)和湖南省自然科学基金(编号: JT07602)项目资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Prasad A S. Trace Elements and Iron in the Human Metabolism. New York: Plenum, 1978
- 2 Gilman A G, Goodman L S. The Pharmacological Basis of Therapeutics. 7th ed. New York: Macmillan, 1985
- 3 Grundler P. Chemical Sensors: An Introduction for Scientist and Engineers. New York: Springer, 2006
- 4 Rouhollahi A, Shamsipur M. Triiodide PVC membrane electrode based on a charge-transfer complex of iodine with 2, 4, 6, 8-tetra-phenyl-2, 4, 6, 8-tetraazabicyclo [3.3.0]octane. *Anal Chem*, 1999, 71(7): 1350—1353[DOI]
- 5 Malon A, Radu A, Qin W, Qin Y, Geresu A, Maj-Zurawska M, Bakker E, Pretsch E. Improving the detection limit of anion-selective electrodes: An iodide-selective membrane with a nanomolar detection limit. *Anal Chem*, 2003, 75(15): 3865—3871[DOI]
- 6 Zhou W, Chai Y Q, Yuan R, Wu X, Guo J X. Potentiometric iodide selectivity of polymer-membrane sensors based on Co(II) triazole derivative. *Electroanalysis*, 2008, 20(13): 1434—1439[DOI]
- 7 Wolfbeis O S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors. *Anal Chem*, 2008, 80(12): 4269—4283[DOI]
- 8 Urbano E, Offenbacher H, Wolfbeis O S. Optical sensor for continuous determination of halides. *Anal Chem*, 1984, 56(3): 427—429[DOI]
- 9 Wyatt W A, Bright F V, Hieftje G M. Characterization and comparison of three fiber-optic sensors for iodide determination based on dynamic fluorescence quenching of Rhodamine 6G. *Anal Chem*, 1987, 59(18): 2272—2276[DOI]
- 10 Yang R H, Wang K M, Xiao D, Yang X H. Development of an iodine sensor based on fluorescence energy transfer. *Analyst*, 2000, 125(8): 1441—1445[DOI]
- 11 Jiao C X, Shen Q, Huan S Y, Shen G L, Yu R Q. Conjugated carbazole dimer as fluorescence carrier for preparation of iodine-sensitive chemical sensor. *Anal Chim Acta*, 2005, 528(2): 229—234[DOI]
- 12 Bhagat P R, Paney A K, Acharya R, Nair A G C, Rajurkar N S, Reddy A V R. Selective preconcentration and determination of iodine species in milk samples using polymer inclusion sorbent. *Talanta*, 2007, 71(3): 1226—1232[DOI]
- 13 Lacowitz J R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. New York: Plenum Press, 2006
- 14 Gabor G, Walt D R. Sensitivity enhancement of fluorescent pH indicators by inner filter effects. *Anal Chem*, 1991, 63(8) 793—796[DOI]
- 15 Adler, A D, Longo, F R, Finarelli, J D, Goldmacher J, Assour J, Korsakoff L. A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine. *J Org Chem*, 1967, 32(2): 476—476[DOI]
- 16 Sirish M, Maiya B G. Fluorescence studies on a supramolecular porphyrin bearing anthracene donor moieties. *J Photochem Photobio A*, 1995, 85(1-2): 127—135[DOI]
- 17 Yang R H, Wang K M, Xiao D, Yang X H, Li H M. A selective optical chemical sensor for the determination of Tween-60 based on fluorescence enhancement of tetraphenylporphyrin. *Anal Chim Acta*, 2000, 404(2): 205—208[DOI]
- 18 de Silva A P, Gunaratne H Q N, Gunnlaugsson T, Huxley A J M, McCoy C P, Rademacher J T, Rice T E. Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches. *Chem Rev*, 1997, 97(5): 1515—1566[DOI]
- 19 Yang R H, Wang K M, Long L P, Xiao D, Yang X H, Tan W H. A selective optode membrane for histidine based on fluorescence enhancement of meso-meso-linked porphyrin dimer. *Anal Chem*, 2002, 74(5): 1088—1096[DOI]
- 20 Choi M M F, Wu X J, Li Y R. Optode Membrane for determination of nicotine via generation of its bromoethane derivative. *Anal Chem*, 1999, 71(7): 1342—1349[DOI]
- 21 Jones S D, Spencer C P, Truesdale V W. Determination of total iodine and iodate-iodine in natural freshwater. *Analyst*, 1982, 107(12): 1417—1424[DOI]

A fluorescent sensing membrane for iodine based on intramolecular excitation energy transfer of anthryl appended porphyrin

LONG LiPing^{1,2}, YOU MingXu³, WANG Hao³, WANG YongXiang³ & YANG RongHua^{1,3}

1. State Key Lab of Chemo/Biosensing and Chemometrics, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Department of Chemistry and Environment Engineering, Hunan City University, Yiyang 413500, China;

3. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: A single anthryl appended meso-tetraphenylporphyrin (TPP) dyad has been synthesized and applied in fluorescence sensing of iodine based on intramolecular excitation energy transfer. The molecular recognition of the sensor is based on the interaction of iodine with inner anthracene moiety of the dyad, while the signal reporter for the recognition process is the TPP fluorescence quenching. Because the emission spectrum of anthracene is largely overlapped with the Soret band absorption of TPP, intramolecular excitation energy transfer interaction occurred between the donor, anthracene, and acceptor, TPP. This energy transfer leads to TPP fluorescence emission by excitation of anthracene. The sensor was constructed by immobilizing the dyad in a plasticized poly(vinyl chloride) (PVC) membrane. The sensing membrane shows higher sensitivity compared to the sensors by using anthracene, TPP, or a mixture of anthracene and TPP as sensing materials. Under optimum conditions, iodine in a sample solution can be determined from 2.04×10^{-6} mol/L to 2.36×10^{-2} mol/L with a detection limit of 3.30×10^{-8} mol/L. The sensing membrane shows satisfactory response characteristics including good reproducibility, reversibility and stability, as well as short response time of less than 60 s. Except for $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and MnO_4^- , other common metal ions and anions in food-stuff do not interfere with iodine determination. The proposed method was applied in the determination of iodine in table salt samples. The results agree well with those obtained by other method.

Keywords: optical sensor; intramolecular fluorescence energy transfer; anthracene; tetraphenylporphyrin; iodine