

智能二维光子晶体水凝胶精准检测 Hg^{2+}

史雨晴 储名珠 韩波 马豪杰
李然 侯雪艳 张玉琦* 王记江

(延安大学化学与化工学院 陕西省化学反应工程重点实验室 延安市新能源新材料重点实验室
陕西 延安 716000)

摘要 结合二维光子晶体的德拜衍射效应和水凝胶的体积相转变特性, 开发了一种智能二维光子晶体水凝胶, 用于精准检测 Hg^{2+} . 采用“三明治”法制备了聚苯乙烯二维光子晶体阵列嵌入的聚(丙烯酰胺-烯丙基硫脲)水凝胶. 水凝胶链上功能基团的 N、O、S 等原子与 Hg^{2+} 选择性配位, 缩短了水凝胶链之间的距离, 增加了水凝胶的交联密度, 使其收缩, 导致二维光子晶体的聚苯乙烯微球间距缩小, 德拜衍射环直径变大. 通过监测二维光子晶体水凝胶响应前后的德拜衍射环直径, 获知微球间距变化, 实现了高灵敏、高选择性、快速、可逆检测 Hg^{2+} . 线性检测范围为 10~100 nmol/L 和 25~200 $\mu\text{mol/L}$, 最低检测限 3.32 nmol/L. 所制智能二维光子晶体水凝胶已成功应用于化妆品及水样中 Hg^{2+} 的检测. 该方法测试简单, 只需激光笔和刻度尺, 无需精密的仪器设备, 可实现便携式检测, 为金属离子检测提供了新思路.

关键词 二维光子晶体; 德拜衍射效应; 智能水凝胶; 体积相转变; 汞离子

Smart Two-dimensional Photonic Crystal Hydrogel for Accurate Detection of Hg^{2+}

Shi, Yuqing Chu, Mingzhu Han, Bo Ma, Haojie
Li, Ran Hou, Xueyan Zhang, Yuqi* Wang, Ji-Jiang

(Key Laboratory of New Energy & New Functional Materials, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi 716000, China)

Abstract A smart two-dimensional photonic crystal (2DPC) hydrogel was developed for accurate detection of Hg^{2+} by combining the Debye diffraction effect of 2DPC and the volume phase transition characteristic of hydrogel. The polystyrene (PS) 2DPC arrays were first fabricated by needle-tip-flow method, in which the monodispersed PS microspheres were orderly self-assembled on the water surface to form PS 2DPC and then transferred to glass slide. The poly(acrylamide-allylthiourea) hydrogels embedded with the PS 2DPC arrays were fabricated by “sandwich” method, in which the polymerization precursor solution including monomers acrylamide and allylthiourea was added to the PS 2DPC surface and covered with a glass slide, followed by photopolymerization. The atoms including N, O and S from functional groups on the hydrogel chains selectively coordinated with Hg^{2+} , shortening the distance between the hydrogel chains and increasing the crosslinking density of the hydrogel. As a result, the hydrogel shrank and the PS microsphere spacing of the 2DPC decreased, which increased the diameter of the Debye diffraction ring. The microsphere spacing changes were acquired by monitoring Debye diffraction ring diameters before and after the response of the 2DPC hydrogel, achieving the highly sensitive, selective, reversible and fast detection of Hg^{2+} . The linear detection ranges were in 10~100 nmol/L and 25~200 $\mu\text{mol/L}$, and the limit of detection was found to be 3.32 nmol/L. The prepared smart 2DPC hydrogel was used to detect Hg^{2+} in cosmetics and water samples to evaluate its practicability. The recovery for the detection of Hg^{2+} was 98.8%~102.6% and the relative standard deviation was 0.57%~1.09% for a commercially lipstick, and they were 97.2%~103.4% and 0.61%~0.99% for the tap water, respectively. The results demonstrated that our constructed smart 2DPC hydrogels have good applicability, accuracy and reliability for the detection of Hg^{2+} in real samples. The method is simple for testing, only requiring a laser pointer and a ruler, without needing sophisticated instruments, and it can realize portable detection, providing a new strategy for detecting metal ions.

Keywords two-dimensional photonic crystals; Debye diffraction effect; smart hydrogel; volume phase transition; mercury ions

* E-mail: yqzhang@yau.edu.cn

Received October 9, 2023; published December 8, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21663032, 22061041) and the Open Sharing Platform for Scientific and Technological Resources of Shaanxi Province (No. 2021PT-004).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21663032, 22061041)和陕西省科技资源开放共享平台项目(No. 2021PT-004)资助.

1 引言

光子晶体(Photonic crystals, PC)是具有不同介电常数的材料周期性排列、折射率周期性变化的一种材料,具有特殊的光学调控性质^[1-2],在太阳能电池^[3]、光催化^[4]、防伪^[5]以及传感检测^[6-8]等领域得到了广泛应用。按照空间结构分布的周期性,光子晶体可分为一维、二维和三维光子晶体。空间结构在两个方向周期性变化的为二维光子晶体(2DPC)。由单分散微球在二维空间周期性排列形成的二维光子晶体制备方法简单,当单色光垂直入射时会产生德拜衍射现象,在衍射面产生6个明亮的光斑或形成衍射光斑连接而成的明亮的环^[9],即德拜衍射环。德拜衍射环的直径反映了二维光子晶体微球之间的距离^[10]。

智能水凝胶是一类在外界环境如温度、压力、光、电、pH值等的微小变化,或化学及生物分子等作用下能够产生体积相转变的交联聚合物,即在外界刺激下智能水凝胶发生体积收缩或膨胀,这一特性使其在环境、化学化工、生物医药等领域具有广泛的应用前景^[11]。

响应型二维光子晶体水凝胶(2DPCH)是将二维光子晶体嵌入到智能水凝胶网络中的一种传感材料^[7,10]。它把二维光子晶体的德拜衍射效应、水凝胶的体积相变以及易于功能化等特点相结合,利用水凝胶链上的识别单元与目标分析物之间的物理/化学等相互作用,引起水凝胶体积变化,从而改变嵌入在水凝胶网络中的二维光子晶体的微球间距。通过监测响应前后二维光子晶体水凝胶的德拜环直径获知微球间距变化,作为传感信号,实现对目标分析物的检测。这种检测方法简单,不需要专门的仪器设备,激光笔和刻度尺即可完成测试。智能二维光子晶体水凝胶光信号易于读取,结构紧凑,更易于微型化和便携化,成为传感技术领域的研究热点^[12-25]。

近年来,不同类型的智能二维光子晶体水凝胶已被报道。例如, Meng等、Wu等以及本课题组分别报道了适配体功能化的智能二维光子晶体水凝胶,实现了对病毒^[12-13]、半胱氨酸^[14]、黄曲霉毒素^[15]、腺苷^[16]、蛋白酶^[17-18]等的检测。Cai等^[19]制备了一种无标记的辣根过氧化物酶/牛血清白蛋白复合二维光子晶体水凝胶,用于检测H₂O₂。Xiao等^[20]构筑了一个基于 β -环糊精和叔丁基组成的主客体对的双交联二维光子晶体超分子水凝胶,实现了比色和荧光双传感检测双酚A。而基于光子晶体水凝胶传感器检测金属离子目前报道的主要以三维光子晶体水凝胶居多,如 Asher^[21-22]、Gu^[23]、Wang^[24]等制备了三维蛋白石或反蛋白石光子晶体水凝胶,用于检测Pb²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Hg²⁺等金属离子。开发智能二维光子晶体水凝胶检测金属离子已受到人们的关注。刘根起等^[25]制备了巯基化聚乙烯醇二维光子晶体水凝胶,实现了宽范围、高灵敏检测Cu²⁺。Wu等^[14]构筑了聚丙烯酰胺/DNA双网络二维光子晶体水凝胶用

以检测Ag⁺。鉴于Hg²⁺带给人类健康和环境污染的危害,以及目前常用的检测方法,如表面增强拉曼光谱^[26]、等离子体共振光谱^[27]、荧光光谱^[28]、电化学分析法^[29]等,存在样品制备过程复杂、耗时、需要专门仪器等不足,设计和构建简单、高灵敏和选择性检测Hg²⁺的智能二维光子晶体水凝胶很有必要。

本文以单分散聚苯乙烯微球的二维光子晶体阵列(PS 2DPC)为模板,采用“三明治”法制备了聚(丙烯酸胺-烯丙基硫脲)-聚苯乙烯二维光子晶体智能水凝胶,标记为P(AAm-ATU)-PS 2DPCH。该水凝胶聚合物链上含有丰富的能够与Hg²⁺配位的N、O和S原子,通过配位作用捕捉Hg²⁺,水凝胶体积收缩,嵌入水凝胶网络中的二维光子晶体微球间距减小,实现了对Hg²⁺的高选择性、高灵敏检测,并应用于化妆品及水样中Hg²⁺的检测。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

在空气/水界面通过针尖端流法^[30]制备了聚苯乙烯微球粒径约为1100 nm的PS 2DPC(支持信息,图S1),将其转移至玻璃基底表面后用扫描电子显微镜(SEM)表征其表面形貌,如图1a, 1b所示。由图可知,聚苯乙烯微球呈现高度有序的六边形密堆积结构且为单层排列(图1b),在白光照射下呈彩虹色(图1b插图)。图1c为在PS 2DPC基底上覆盖丙烯酸胺(AAm)和烯丙基硫脲(ATU)的单体溶液,以N,N-亚甲基双丙烯酸胺(BIS)为交联剂,通过光引发聚合制备得到的初始P(AAm-ATU)-PS 2DPCH的SEM图。显然,P(AAm-ATU)-PS 2DPCH完美保留了PS 2DPC的有序结构,光照射下仍然呈现鲜艳的彩虹色(图1c插图)。所制

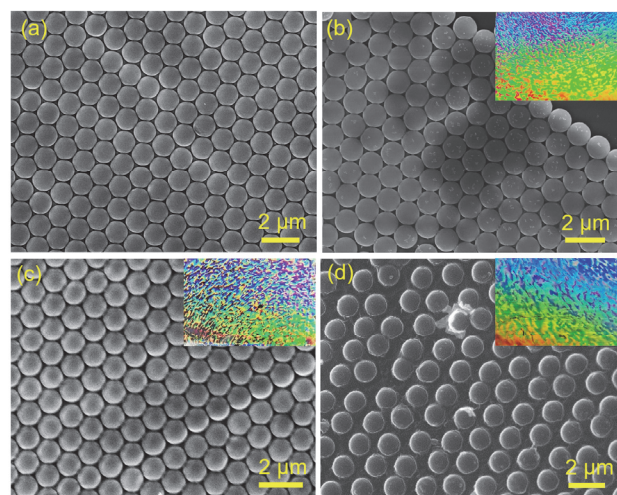


图1 SEM图像:(a, b) 玻璃基底上的PS 2DPC; (c) 初始制备的P(AAm-ATU)-PS 2DPCH; (d) 在PBS缓冲液中达到溶胀平衡的P(AAm-ATU)-PS 2DPCH。插图: 相应薄膜的光学照片

Figure 1 SEM images: (a, b) PS 2DPC on glass slide; (c) the freshly prepared P(AAm-ATU)-PS 2DPCH; (d) the P(AAm-ATU)-PS 2DPCH after equilibration in PBS solution. Insets: the photographs of the corresponding films

P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 水洗 1 h 后用磷酸盐缓冲液 (PBS, 10 mmol/L, pH=7.4) 清洗 3 次, 每次 1 h, 然后置于 PBS 缓冲液中达到溶胀平衡. 图 1d 为达到溶胀平衡后的 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 的 SEM 照片. 由于在 PBS 缓冲液中的均匀膨胀, 嵌入水凝胶网络中的 PS 2DPC 阵列的微球间距也均匀增大, 形成非紧密堆积的规整有序的六边形结构, 仍然保持良好周期性排列, 为通过监测德拜衍射环直径获知微球间距以便实现对 Hg^{2+} 的传感奠定了结构基础. 同样, 由于二维有序阵列结构的存在, 溶胀后的 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 亦是显示了鲜艳的色彩(图 1d 插图).

2.2 检测的可行性及检测机理

首先以 8% (w) 的 AAm、2% (w) 的 ATU 和 0.2% (w) 的 BIS 配制的水溶液作为前驱液, 制备了 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH; 同时以不加 ATU 的前驱液制备了对照样品 PAAm-PS 2DPCH. 将所制水凝胶薄膜与含 Hg^{2+} (200 $\mu\text{mol/L}$) 的 PBS 溶液作用 5 min, 测试作用前后的德拜衍射环直径, 计算微球间距变化, 同时以空白 PBS 溶液作为参比, 结果如图 2 所示. 由图知, P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 与 Hg^{2+} 作用后微球间距减小了 (147.55 ± 1.77) nm, 而 PAAm-PS 2DPCH 的微球间距减小了 (5.47 ± 2.14) nm, 说明只有引入单体 ATU 后所制的二维光子晶体水凝胶与 Hg^{2+} 作用才发生明显的体积收缩. 此外, P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 在空白 PBS 溶液中的微球间距变化仅为 (-7.23 ± 1.63) nm, 说明只有在 Hg^{2+} 的刺激下才会引起水凝胶的大幅度收缩. 结果表明, 所构筑的智能二维光子晶体水凝胶可用作 Hg^{2+} 的传感器.

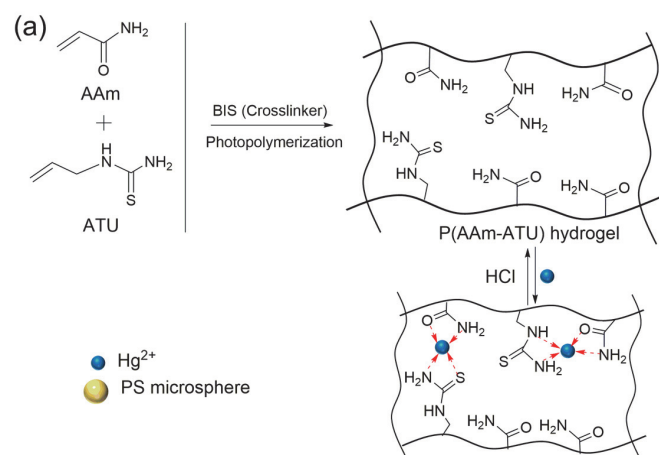


图 3 (a) P(AAm-ATU)水凝胶聚合反应及其与 Hg^{2+} 作用示意图. 以 AAm 和 ATU 为单体, BIS 为交联剂, 光引发聚合制备水凝胶. 水凝胶链上的 N、O、S 等原子与 Hg^{2+} 配位, 导致水凝胶体积收缩. 已配位的 Hg^{2+} 可被 HCl 水溶液洗脱, 使传感薄膜再生; (b) P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 与 Hg^{2+} 作用示意图以及相对应的德拜衍射环照片. d 为微球间距, D 为德拜衍射环直径. 水凝胶与 Hg^{2+} 作用后收缩, 使嵌入其中的 PS 2DPC 阵列的微球间距减小(从 d 到 d'), 对应的德拜衍射环直径从 D 增大到 D' .

Figure 3 (a) The polymerization reaction of P(AAm-ATU) hydrogel and the interaction with Hg^{2+} . Hydrogels were prepared by photoinitiated polymerization using AAm and ATU as monomers and BIS as crosslinker. The atoms including N, O, and S on the chains of the hydrogel coordinate with Hg^{2+} , leading to volume shrinkage of the hydrogel. The coordinated Hg^{2+} can be eluted by HCl aqueous solution to regenerate the sensing film. (b) The schematic illustration for interaction of P(AAm-ATU)-PS 2DPCH and Hg^{2+} , and the photographs of the corresponding Debye diffraction rings. The d represents the microsphere spacing and D represents the diameter of the Debye diffraction ring. The hydrogel shrinks after reaction with Hg^{2+} , resulting in a decrease in microsphere spacing of the embedded PS 2DPC array (from d to d'). The corresponding Debye diffraction ring diameter increases from D to D' .

检测机理如图 3 所示. 图 3a 给出了功能单体 AAm 和 ATU 在光引发下形成 P(AAm-ATU)水凝胶的聚合反应式. 这些功能单体赋予水凝胶链上丰富的 N、O、S 等原子, 当水凝胶与 Hg^{2+} 接触后, Hg^{2+} 与这些原子进行配位^[31], Hg^{2+} 类似于交联剂, 使水凝胶交联密度增大, 体积收缩. Hg^{2+} 的结合通过 X 射线光电子能谱(XPS)表征进行了证实(支持信息, 图 S2). 为避免聚苯乙烯微球的影响, 制备了无二维光子晶体嵌入的聚合物水凝胶 P(AAm-ATU), 与 200 $\mu\text{mol/L}$ Hg^{2+} 溶液作用 15 min 后, 其 XPS 光谱在 100.50 eV 处出现 Hg 4f 的特征峰(支持信息, 图 S2a, S2b), 证明该水凝胶薄膜成功结合 Hg^{2+} . 此外, 与 Hg^{2+} 结合后 N 1s、O 1s 和 S 2p 的特征峰(支持信息, 图 S2c~S2e)发生了位移(具体变化见支持信息图 S2

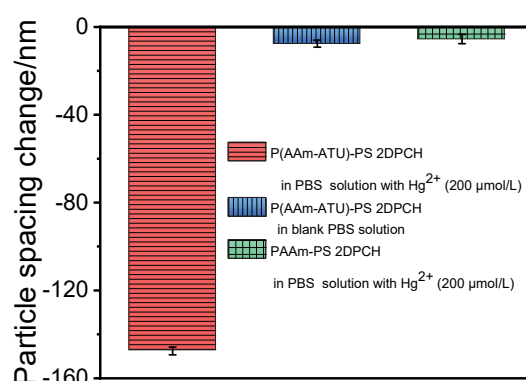
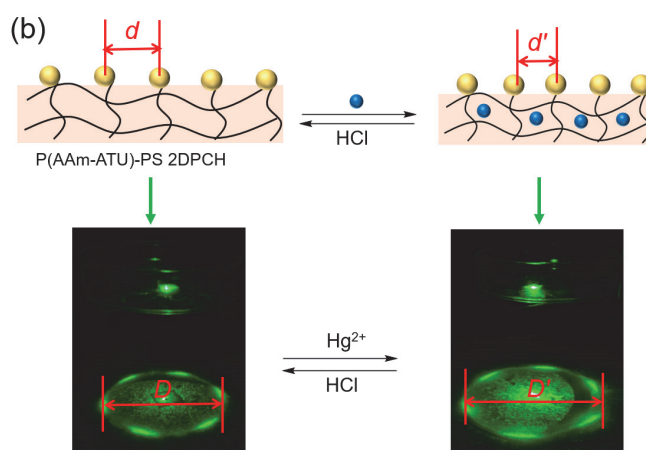


图 2 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 和 PAAm-PS 2DPCH 与不同溶液作用后的微球间距变化

Figure 2 The particle spacing changes of P(AAm-ATU)-PS 2DPCH and PAAm-PS 2DPCH after reaction with various solutions



的图注部分), 表明 N、O、S 等原子与 Hg^{2+} 发生了配位作用. 当通过“三明治”法将 PS 2DPC 阵列嵌入水凝胶网络中, 所得的 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 与 Hg^{2+} 作用, 由于水凝胶的收缩导致嵌入其中的 PS 2DPC 的微球间距 d 减小至 d' (图 3b). 当用单色光垂直入射 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 时, 产生的德拜衍射环直径 D 也随着与 Hg^{2+} 作用微球间距的减小而增大为 D' . 根据 d 与 D 之间的关系式(见实验部分)^[10], 计算可知微球间距变化 Δd ($\Delta d = d' - d$). 微球间距变化 Δd 与 Hg^{2+} 浓度相关, 以其为传感信号, 可实现对 Hg^{2+} 的检测. 此外, Hg^{2+} 响应后的 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 可用 1 mol/L HCl 水溶液洗脱通过配位作用捕获的 Hg^{2+} , 使水凝胶传感薄膜再生, 可重复使用^[31].

2.3 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 的优化

为了制备得到对 Hg^{2+} 更为敏感的 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 传感器, 对水凝胶的制备条件进行了优化. 首先研究了交联剂 BIS 浓度的影响. 配制含有 8% (w) 的 AAm、2% (w) 的 ATU, BIS 浓度分别为 0.15% (w)、0.2% (w)、0.3% (w) 和 0.4% (w) 的可聚合单体溶液(支持信息, 表 S1), 制备得到 4 种不同的 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH, 分别与不同浓度的 Hg^{2+} 溶液响应后的微球间距变化示于图 4a. 由图可知, 对于任一水凝胶, 均随着 Hg^{2+} 浓度的增大微球间距减小. 当 BIS 浓度为 0.2% (w) 时, 任意 Hg^{2+} 浓度下的间距减小值最大, 且随 Hg^{2+} 浓度的增大间距变化的幅度最大, 当 Hg^{2+} 浓度为 200 $\mu\text{mol/L}$ 时微球间距减小值达到 (146.73 ± 1.74) nm; 而 BIS 浓度为 0.15% (w) 时的间距减小值为 (83.25 ± 2.07) nm, BIS 浓度为 0.4% (w) 时间距减小 (25.01 ± 1.67) nm. 这是因为交联剂的浓度与水凝胶的体积变化密切相关. 当 BIS 浓度较低时, 水凝胶上的亲水基吸水引起的膨胀和 Hg^{2+} 与功能基的配位引起的收缩部分抵消, 所以间距变化较小; 当 BIS 浓度较大时, 水凝胶交联密度较大, 不利于水凝胶的体积变化. 因此, 后续实验固定交联剂 BIS 浓度为 0.2% (w).

此外, 对功能单体的质量比也进行了考察. 配制 AAm 浓度为 8.0% (w), BIS 浓度为 0.2% (w), AAm/ATU 质量比分别为 8:1、4:1、3:1、2:1 的聚合前驱液(支持信息, 表 S1), 制备不同的 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH. 所制水凝胶与不同浓度 Hg^{2+} 响应的间距变化(图 4b)结果表明, 当 AAm/ATU 质量比为 4:1 时, 任意 Hg^{2+} 浓度下微球间距变化最大, 在 200 $\mu\text{mol/L}$ 时可达 (-146.73 ± 1.74) nm. 这是因为水溶性单体 AAm 能够保证共聚物在水中具有较高的溶胀性, 从而为 Hg^{2+} 作用时聚合物层的收缩提供足够的空间^[31]. 而 AAm 含量高时并不利于 Hg^{2+} 的响应. 由图可知, 当 AAm/ATU 质量比为 8:1, Hg^{2+} 为 200 $\mu\text{mol/L}$ 时最大间距变化为 (-71.61 ± 1.97) nm, 远小于 AAm/ATU 质量比为 4:1 时的结果. 这是由于单体 ATU 的量减少导致水凝胶链上 S 原子的量减少,

而较多的 S 原子更有利于水凝胶链结合 Hg^{2+} . 因此, 以 AAm 浓度为 8% (w), AAm/ATU 质量比为 4:1, BIS 浓度为 0.2% (w) 的前驱液制备的 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 进行检测 Hg^{2+} 的性能研究.

2.4 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 检测 Hg^{2+} 的性能

首先, 研究了 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 检测 Hg^{2+} 的灵敏度. 优化的 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 分别与不同浓度的 Hg^{2+} 溶液作用 15 min 后的微球间距变化如图 5a 所示. 当 Hg^{2+} 浓度由 10 nmol/L 增大到 200 $\mu\text{mol/L}$ 时, 微球间距由 (-22.55 ± 2.08) nm 增大到 (-146.73 ± 1.74) nm. 此外, 当 Hg^{2+} 浓度在 10~100 nmol/L 之间时, 微球间距变化与 Hg^{2+} 浓度呈现良好的线性关系(图 5b), 线性关系式为 $y = -21.44 - 0.089x$ (x 为 Hg^{2+} 的浓度, $C_{\text{Hg}^{2+}}$), $R^2 = 0.9956$; 其次, 在 25~200 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内亦呈良好的线性关系(图 5c), 线性关系式为 $y = -65.07 - 0.410x$ (x 为 $C_{\text{Hg}^{2+}}$), $R^2 = 0.9964$. 结果表明, P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 可在 10~100 nmol/L 和 25~200 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内线性检测 Hg^{2+} . 而对于 Hg^{2+} 含量介于 100 nmol/L~25 $\mu\text{mol/L}$ 范围内的样品, 可通过稀释或浓缩试样使其浓度进入线性范围内再进行检测. 不

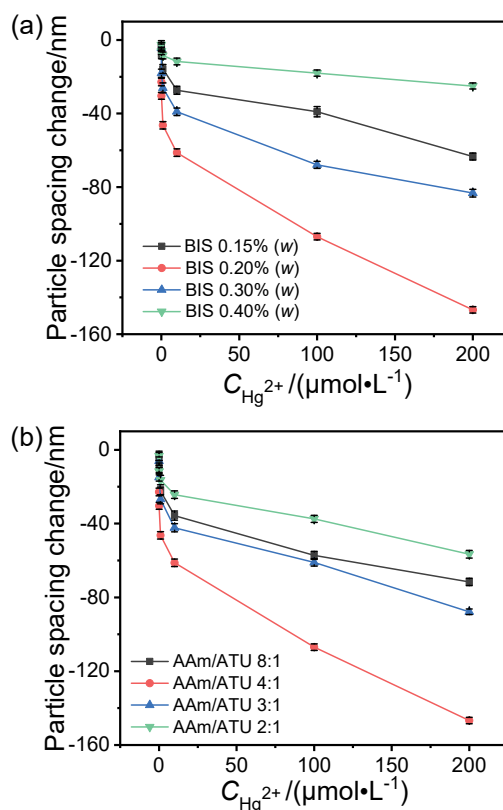


图 4 (a) 不同浓度的 BIS 和(b) AAm/ATU 不同质量比条件下制备的各种 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 与不同浓度的 Hg^{2+} 作用响应的微球间距变化

Figure 4 After response to Hg^{2+} at different concentrations, the microsphere spacing changes of the various P(AAm-ATU)-PS 2DPCH fabricated from (a) BIS at different concentrations and (b) different mass ratio of AAm/ATU

含 Hg^{2+} 的空白 PBS 溶液引起的变化为 (-7.60 ± 1.63) nm (图 2), 根据图 5b 计算得到最低检测限为 3.32 nmol/L ($S/N=3$). 结果表明, P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 可实现对 Hg^{2+} 的高灵敏检测. 与已报道的方法相比(支持信息, 表 S2), 所制 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 检测 Hg^{2+} 具有较低的检测限, 且测试方法简便, 无需大型仪器设备, 可实现便携式检测.

其次, 对 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 检测 Hg^{2+} 的选择性和抗干扰性能进行了研究. P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 与浓度均为 200 $\mu\text{mol/L}$ 的不同金属离子(Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Fe^{3+}) 分别作用, 监测微球间距变化, 考察所制智能水凝胶检测 Hg^{2+} 的选择性; 此外, P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 与金属离子混合溶液(同时含有以上各种金属离子以及 Hg^{2+} , 每种金属离子浓度均为 200 $\mu\text{mol/L}$) 作用, 考察其检测 Hg^{2+} 的抗干扰性, 结果如图 5d 所示. 显然, P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 只有在 Hg^{2+} 溶液中微球间距才发生非常明显的收缩, 由插图也可以明显观察到水凝胶的收缩; 其间距减小值约为其他金属离子的 9.6~22.3 倍. 说明该智能水凝胶检测 Hg^{2+} 具有良好的选择性. 而 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 在其他金属离子共存的情况, 仍然有高达 (-116.64 ± 1.93) nm 的间距变化, 表明其强的抗干扰能力.

此外, 把 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 分别浸入 10

nmol/L、10 $\mu\text{mol/L}$ 、100 $\mu\text{mol/L}$ 和 200 $\mu\text{mol/L}$ 的 Hg^{2+} 溶液中, 记录响应不同时间后的微球间距变化(图 5e)以考察响应速度. 由图可知, Hg^{2+} 浓度不同, 响应达到平衡的时间也不同, 浓度越大, 达到平衡的时间越短, 如在 10 nmol/L 的溶液中需要 12 min, 而在 200 $\mu\text{mol/L}$ 的溶液中 4 min 内微球间距急剧减小, 此后趋于平稳. 这是因为高浓度 Hg^{2+} 扩散进入水凝胶的速度快. 此外, 相同响应时间下高浓度溶液微球间距减小更为明显, 是由于浓度较高时扩散进入水凝胶的 Hg^{2+} 越多, 配位结合的越多, 水凝胶收缩就更为明显. 结果表明, P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 即使在 Hg^{2+} 浓度很低的情况下也能够实现较为快速的响应.

最后, 对 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 检测的可逆性进行了研究. 将与 200 $\mu\text{mol/L}$ 的 Hg^{2+} 作用 5 min 后的 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 浸入 HCl 溶液(1 mol/L) 20 min, 然后 PBS 缓冲液洗 30 min(每 5 min 换水), 测试德拜衍射环直径, 计算微球间距; 然后再将该水凝胶薄膜浸入 200 $\mu\text{mol/L}$ 的 Hg^{2+} 作用, 监测响应后的微球间距, 继而监测与 HCl 溶液再次作用后的微球间距, 重复循环 5 次, 结果如图 5f 所示. 结果表明, 新鲜制备的 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 微球间距约为 1227 nm, 与 Hg^{2+} 作用后微球间距减小到约 1080 nm, 用 HCl 处理后又恢复到约 1217 nm, 在 5 个循环内重复性良好, 说明所制的水凝胶传感器可重复使用.

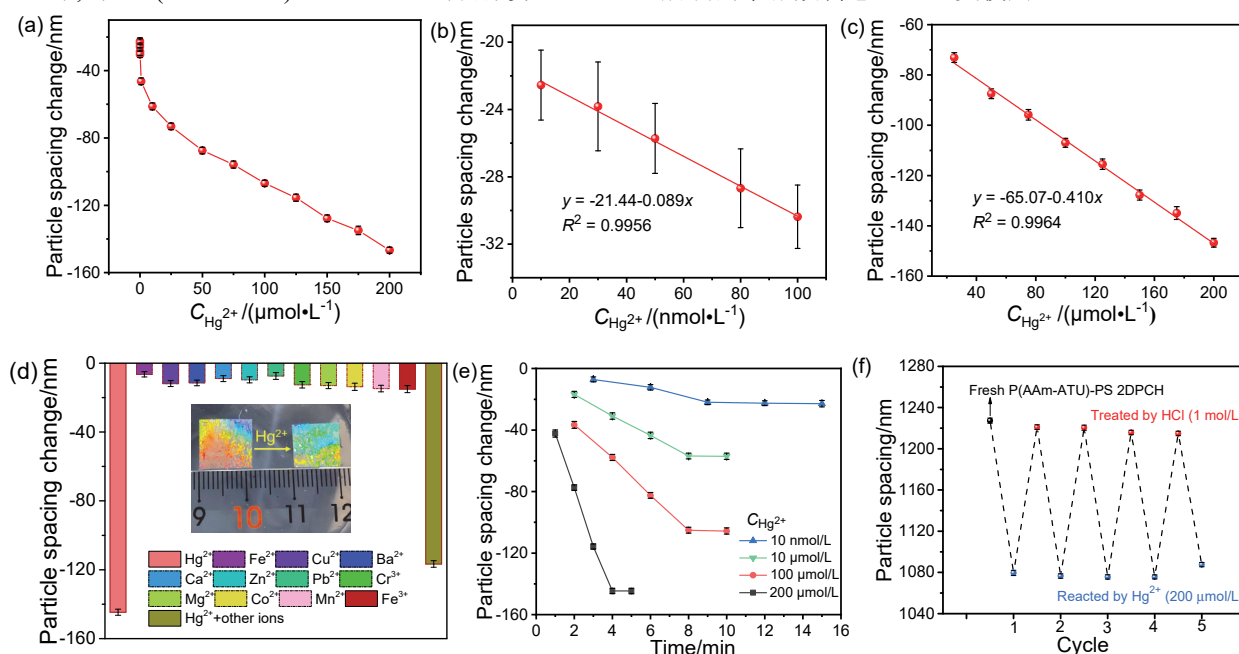


图 5 (a) P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 的微球间距变化对 Hg^{2+} 浓度的依赖性; (b, c) 微球间距变化与 Hg^{2+} 浓度的线性关系; (d) P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 与不同金属离子溶液(200 $\mu\text{mol/L}$) 作用的微球间距变化. 插图: P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 与 Hg^{2+} 响应前后的光学照片; (e) P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 在不同浓度 Hg^{2+} 溶液中的微球间距变化的时间依赖性; (f) P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 交替与 200 $\mu\text{mol/L}$ 的 Hg^{2+} 和 1 mol/L 的 HCl 溶液反应后的微球间距

Figure 5 (a) Dependence of microsphere spacing change of P(AAm-ATU)-PS 2DPCH on the concentration of Hg^{2+} ; (b, c) linear relationship between microsphere spacing change and the concentration of Hg^{2+} ; (d) microsphere spacing changes for the P(AAm-ATU)-PS 2DPCH in various metal ions solutions (200 $\mu\text{mol/L}$). Inset: the photographs of P(AAm-ATU)-PS 2DPCH before and after response to Hg^{2+} ; (e) time dependence of microsphere spacing changes for the P(AAm-ATU)-PS 2DPCH in Hg^{2+} at different concentrations; (f) the particle spacing of P(AAm-ATU)-PS 2DPCH after alternate reaction to Hg^{2+} (200 $\mu\text{mol/L}$) and HCl (1 mol/L)

2.5 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 的应用

以市场所购口红和自来水作为实际样品, 采用标准加入法研究了 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 检测 Hg^{2+} 的实际应用性能. 采用湿式回流消解法处理口红试样^[32], 自来水直接取用. 在口红及自来水试样中, 分别加入 50 nmol/L、50 $\mu\text{mol/L}$ 和 100 $\mu\text{mol/L}$ 的 Hg^{2+} 溶液, 监测 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 与这些溶液作用前后的微球间距变化, 并根据图 5b 或图 5c 的线性关系式, 计算 Hg^{2+} 浓度, 结果如表 1 所示. 由表知, 检测口红和自来水中 Hg^{2+} 的回收率分别为 98.8%~102.6% 和 97.2%~103.4%, 相对标准偏差分别为 0.57%~1.09% 和 0.61%~0.99%. 结果表明, P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 可用于准确、可靠地检测实际样品中的 Hg^{2+} 浓度.

表 1 实际样品中 Hg^{2+} 的检测

Table 1 The detection of Hg^{2+} in real samples

Sample	Added	Found	Recovery/%	RSD/% ($n=3$)
口红	50 nmol/L	50.2 nmol/L	100.4	0.76
	50 $\mu\text{mol/L}$	51.3 $\mu\text{mol/L}$	102.6	1.09
	100 $\mu\text{mol/L}$	98.8 $\mu\text{mol/L}$	98.8	0.57
自来水	50 nmol/L	50.2 nmol/L	100.4	0.61
	50 $\mu\text{mol/L}$	51.7 $\mu\text{mol/L}$	103.4	0.99
	100 $\mu\text{mol/L}$	97.2 $\mu\text{mol/L}$	97.2	0.86

3 结论

本文把聚苯乙烯二维光子晶体阵列嵌入聚(丙烯酸-烯丙基硫脲)水凝胶网络中, 结合二维光子晶体的德拜衍射效应和水凝胶的体积相转变性质, 制备了一种能快速、高选择性、高灵敏检测 Hg^{2+} 的智能二维光子晶体水凝胶 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH. 所制 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 水凝胶链上的 N、O、S 等原子与 Hg^{2+} 配位致使水凝胶发生收缩, 二维光子晶体阵列的微球间距减小, 通过德拜衍射环直径的测量实现对 Hg^{2+} 的传感. 优化制备的 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 与 Hg^{2+} 响应, 微球间距减小达约 147 nm. 微球间距减小值与 10~100 nmol/L 和 25~200 $\mu\text{mol/L}$ 范围内 Hg^{2+} 浓度呈良好的线性关系, 最低检测限 3.32 nmol/L. 该智能光子晶体水凝胶薄膜具有高选择性和强抗干扰性, 且经 HCl 溶液处理可重复使用. 所制 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 用于检测口红和自来水中的 Hg^{2+} , 回收率分别为 98.8%~102.6% 和 97.2%~103.4%, 相对标准偏差分别为 0.57%~1.09% 和 0.61%~0.99%, 结果表明该水凝胶传感器能够可靠准确地检测实际样品中的 Hg^{2+} . 本方法所需仪器简单, 测试简便, 无需大型仪器, 有望开发便携式传感器, 为金属离子的检测提供了新策略.

4 实验部分

实验所用主要试剂和仪器见支持信息.

4.1 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 的制备

P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 的制备包括两步: 首先采用针尖端流法制备 PS 2DPC 阵列^[30] (支持信息, 图 S1). 用注射器吸取 300 μL 聚苯乙烯微球乳液($\approx 15\%$ (w))与正丙醇的混合液(体积比为 3:1), 在空气/水界面自组装形成 PS 2DPC 阵列, 缓慢移至玻璃基底上, 自然晾干. 其次是用“三明治”法制备 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH. 取 100 μL 前驱液(配制见支持信息)滴于所制 PS 2DPC 阵列表面, 盖上盖玻片, 365 nm 的紫外灯光照 30 min, 然后浸入水中, 10 min 后缓慢剥离, 得到自支撑 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH. 水洗 1 h 后(每 20 min 换水)再用 PBS 溶液(10 mmol/L, pH=7.4)清洗 3 h(每 1 h 更换 PBS 溶液), 最后浸入 PBS 溶液中使其达到溶胀平衡. 然后将 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 裁切为 1 cm $\times$ 1 cm 的小片, 置于 PBS 溶液中备用.

4.2 德拜衍射环的测量及微球间距的计算

在二维光子晶体水凝胶上方用一束单色光对其进行垂直照射, 于是在投射面上形成德拜衍射环(支持信息, 图 S3), 测量德拜衍射环直径 D , 利用公式(1)计算微球间距 d ^[10].

$$d = \frac{4\lambda_{\text{laser}} \sqrt{(D/2)^2 + h^2}}{\sqrt{3}D} \quad (1)$$

式(1)中, λ_{laser} 是入射光波长(532 nm), h 为二维光子晶体水凝胶与投影平面的距离, 本实验中 $h=60$ mm.

4.3 响应性测试

监测 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 与待测液响应前后的德拜衍射环直径 D , 计算微球间距 d , 进而计算微球间距变化 Δd . 每次响应完毕测试前, 用 PBS 缓冲液清洗水凝胶 3 次, 每次 5 min. 对于每一种待测液, 均平行测定 3 个样品, 即取 3 片裁切的 P(AAm-ATU)-PS 2DPCH 小片, 每个样品测试 3 个不同位置, 共测试得到 9 个德拜衍射环直径 D , 计算微球间距 d , 取其平均值.

References

- [1] Yablonovitch, E. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 2059.
- [2] John, S. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 2486.
- [3] Zhao, C.; Ma, Y.; Wang, Y.; Zhou, X.; Li, H. Z.; Li, M. Z.; Song, Y. L. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 9 (in Chinese). (赵聪, 马颖, 汪洋, 周雪, 李会增, 李明珠, 宋延林, 化学学报, **2018**, 76, 9.)
- [4] Bertucci, S.; Megahd, H.; Doderio, A.; Fiorito, S.; Stasio, F. D.; Patrini, M.; Comoretto, D.; Lova, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 19806.
- [5] Wang, W. T.; Zhao, G. C.; Yang, L.; Zhou, Y. C.; Ding, L. M. *Acta Chim. Sinica* **2022**, 80, 1576 (in Chinese). (王文涛, 赵高崇, 杨柳, 周意诚, 丁黎明, 化学学报, **2022**, 80, 1576.)
- [6] Foelen, Y.; Schenning, A. P. H. J. *Sci. Adv.* **2022**, 9, 2200399.
- [7] Shen, P.; Zhang, Y.; Cai, Z.; Liu, R.; Xu, X.; Li, R.; Wang, J.-J.; Yang, D. *J. Mater. Chem. C* **2021**, 9, 5840.
- [8] Pei, G. C.; Wang, J. X.; Jiang, L. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 414 (in Chinese). (裴广晨, 王京霞, 江雷, 化学学报, **2021**, 79, 414.)
- [9] Prevo, B. G.; Velez, O. D. *Langmuir* **2004**, 20, 2099.
- [10] Cai, Z.; Zhang, J.-T.; Xue, F.; Hong, Z.; Punihao, D.; Asher, S. A.

- Anal. Chem.* **2014**, 86, 4840.
- [11] Yang, L. M. *Ph.D. Dissertation*, Shanghai University, Shanghai, **2005** (in Chinese). (杨黎明, 博士论文, 上海大学, 上海, **2005**.)
- [12] Murtaza, G.; Rizvi, A. S.; Xue, M.; Qiu, L.; Meng, Z. *Anal. Chem.* **2022**, 94, 7391.
- [13] Rizvi, A. S.; Murtaza, G.; Zhang, W.; Xue, M.; Qiu, L.; Meng, Z. *J. Pharmaceut. Biomed.* **2023**, 227, 115104.
- [14] Chen, Q.; Wang, S.; Huang, T.; Xiao, F.; Wu, Z.; Yu, R. *Anal. Chem.* **2022**, 94, 5530.
- [15] Chen, Q.; Wu, L.; Zhao, F.; Liu, B.; Wu, Z.; Yu, R. *Food Chem.* **2023**, 418, 135891.
- [16] Shen, P.; Jang, K.; Cai, Z.; Zhang, Y.; Asher, S. A. *Microchim. Acta* **2022**, 189, 418.
- [17] Shen, P.; Shi, Y.; Li, R.; Han, B.; Ma, H.; Hou, X.; Zhang, Y.; Jiang, L. *Biosensors* **2022**, 12, 662.
- [18] Shen, P.; Li, M.; Li, R.; Han, B.; Ma, H.; Hou, X.; Zhang, Y.; Wang, J.-J. *NPG Asia Mater.* **2022**, 14, 94.
- [19] Liu, R.; Cai, Z.; Zhang, Q.; Yuan, H.; Zhang, G.; Yang, D. *Sens. Actuators B Chem.* **2022**, 354, 131236.
- [20] Du, W.; Liu, J.; Li, H.; Deng, C.; Luo, J.; Feng, Q.; Tan, Y.; Yang, S.; Wu, Z.; Xiao, F. *Anal. Chem.* **2023**, 95, 4220.
- [21] Holtz, J. H.; Asher, S. A. *Nature* **1997**, 389, 829.
- [22] Asher, S. A.; Sharma, A. C.; Goponenko, A. V.; Ward, M. M. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 1676.
- [23] Ye, B.-F.; Zhao, Y.-J.; Cheng, Y.; Li, T.-T.; Xie, Z.-Y.; Zhao, X.-W.; Gu, Z.-Z. *Nanoscale* **2012**, 4, 5998.
- [24] Qin, J.; Dong, B.; Li, X.; Han, J.; Gao, R.; Su, G.; Cao, L.; Wang, W. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 8482.
- [25] Liu, C. H.; Liu, G. Q.; Ren, C. R.; Shi, H. K.; Xue, K.; Cao, Y. L.; Li, H. H.; Liu, J. X. *Acta Polym. Sinica* **2020**, 51, 762 (in Chinese). (刘晨辉, 刘根起, 任宸锐, 史红凯, 薛珂, 曹云雷, 李欢欢, 刘建勋, 高分子学报, **2020**, 51, 762.)
- [26] Zhao, Q.; Zhang, H.; Fu, H.; Wei, Y.; Cai, W. *J. Hazard. Mater.* **2020**, 398, 122890.
- [27] Jiang, G.; Miao, Y.; Wang, J.; Shao, H.; Chen, H.; Tao, P.; Wang, W.; Yu, Q.; Peng, W.; Zhou, X. *Sensor. Actuat. A Phys.* **2023**, 256, 114343.
- [28] Cheng, F.; Zhang, S.; Zhang, L.; Sun, J.; Wu, Y. *Colloid. Surface. A* **2022**, 636, 128149.
- [29] Liu, L.; Peng, M.; Liang, Z.; Wu, H.; Yan, H.; Zhou, Y.-G. *Anal. Chim. Acta* **2023**, 1276, 341638.
- [30] Zhang, J.-T.; Wang, L.; Lamont, D. N.; Velankar, S. S.; Asher, S. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6117.
- [31] Kou, D.; Ma, W.; Zhang, S. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2007032.
- [32] *Safety and Technical Standards for Cosmetics*, **2022**, p. 157 (in Chinese). (化妆品安全技术规范, **2022**, p. 157.)

(Cheng, B.)