

基于聚合物核壳纳米粒子的 Hg^{2+} 比率型荧光检测传感器*

刘 艳 马 超 曾 钊 吴水珠**

(华南理工大学材料学院 广州 510640)

摘 要 采用一步聚合的方法,制备了以疏水的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为核、亲水性的聚电解质支化聚乙烯亚胺(PEI)为壳的纳米粒子分散液.将供体荧光团4-胺基-7-硝基-*N*-辛基苯并[1,2,5]噁二唑(NBD)以包埋的方式在聚合过程中直接引入PMMA核内部,而受体荧光团罗丹明衍生物SRHB通过吸附作用进入PEI-PMMA核壳界面,构成了含有两种不同荧光分子且可对 Hg^{2+} 进行荧光比率检测的传感器.考察了含荧光分子的聚合物粒子光谱学性质,证明两种荧光分子均被引入了聚合物粒子体系.在汞离子的荧光检测试验中,加入 Hg^{2+} 后,体系中的NBD荧光强度下降,而罗丹明的特征发射峰在579 nm处出现,并随着 Hg^{2+} 浓度的增加,受体/供体的荧光强度比值呈现增长趋势.研究还发现,聚合物粒子基荧光探针对于 Hg^{2+} 具有较好的选择性,且最佳使用范围是体系pH值在5~8之间,其检测 Hg^{2+} 的最低浓度可达到1 $\mu\text{mol/L}$.

关键词 荧光共振能量转移,比率检测,汞离子荧光探针,聚合物纳米粒子,罗丹明

由于汞离子等重金属离子对环境及生物体的巨大危害,识别和检测金属离子在分析化学领域中占有重要地位^[1~3].重金属离子的检测方法一般包括原子吸收法、分光光度法、等离子体发射光谱法、电化学方法、比色法以及荧光离子探针等手段,荧光法因为其方便、快捷且具有较高的灵敏度和选择性而得到广泛的应用^[4~7].

在对重金属离子的荧光检测研究领域,一些荧光探针利用荧光团在与金属离子结合前后不同的光学性质,实现了荧光的“开-关”过程,根据荧光强度的升高或者降低来标定待测液中金属离子的浓度^[8~11].然而,仅仅依靠单一的荧光团的荧光强度变化来确定金属离子的浓度,会受到众多因素的影响,例如待测液环境、仪器因素以及荧光团自身浓度等^[12].这些因素将直接导致测量结果与真实值之间有较大差距.比率型荧光探针含有两个荧光团,利用二者荧光强度的比值来标定待测液金属离子的浓度,从而从一定程度上消除了测量中一些因素的影响.荧光共振能量转移(FRET)原理常被用于设计比率型荧光探针^[13~19],近年来已经报道了一些比率型荧光探针用于重金属离子的检测,其中包括以内酰胺化的罗丹明作为离子识别基团的荧光探针^[13].

将荧光团引入高分子体系,有吸附、包埋和共

价键链接等方式^[20~22].本文采用一种简便的方法制备含能量转移体系的核壳结构双亲性纳米粒子,由亲水的PEI分子链段构成粒子的壳层,而疏水的甲基丙烯酸甲酯及交联剂的共聚物构成粒子的核结构,疏水的绿色荧光染料NBD在聚合过程中直接包覆进入纳米粒子内部,另外一种疏水染料即罗丹明衍生物SRHB通过吸附进入粒子的核壳界面,最终形成一种可在水溶液中对 Hg^{2+} 进行比率检测的纳米粒子.疏水染料NBD进入聚合物粒子内部后,其量子产率及荧光强度显著提高,同时也降低了其对于生物环境所可能具有的毒性.

1 实验部分

1.1 试剂

罗丹明B、劳森试剂(Lawesson's reagent, 97%)、*N*-2-羟乙基哌嗪-*N'*-2-乙磺酸(HEPES)、支化聚乙烯亚胺(PEI, $M_w = 10000$)、特丁基过氧化氢(TBHP)和二甲基丙烯酸二乙酯(EDMA)、4-氯-7-硝基苯并[1,2,5]噁二唑(NBD-Cl, 99%)均购自Alfa Aesar,直接使用;甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,天津市试剂一厂,经NaOH溶液萃取除去阻聚剂,用 CaH_2 干燥搅拌12 h,减压蒸馏后备用;氯化钙(CaH_2 , 97%),上海润捷化学试剂有限公司;二氯甲烷、甲醇、*N,N*-二甲基甲酰胺

* 2011-11-07 收稿, 2011-12-19 修稿;国家自然科学基金(基金号 21174040, 21025415)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

shzhwu@scut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11349

胺、苯等其它溶剂均为广州化学试剂厂生产,分析纯,经蒸馏精制后备用;所有实验用水均为三次蒸馏水,并经 Millipore 超纯水器处理;其他金属盐类均为分析纯,广州化学试剂厂。

1.2 荧光分子的合成与聚合物胶体粒子的制备

1.2.1 能量转移供体 4-氨基-7-硝基-N-辛基苯并[1,2,5]噁二唑(NBD)的合成

向 25 mL 单口圆底烧瓶中加入溶有 900 mg (9 mmol) 4-氯-7-硝基苯并[1,2,5]噁二唑(NBD-Cl)的甲苯溶液 6 mL,再逐滴加入溶有 18 mmol 正辛胺的甲苯溶液 6 mL,冰水浴保持 0℃ 左右,搅拌 2 h 后,将混合溶液以二氯甲烷与甲苯(体积比 3:1)的混合溶剂作为洗脱剂,二氧化硅为填充

物,柱层析分离后干燥,在乙醚中重结晶,得到红色晶体的产物即为 NBD,产率 48%,反应过程如图 1(a)所示。

1.2.2 Hg^{2+} 识别探针闭环罗丹明 B(SRHB)的合成

将罗丹明 B (479 mg, 1 mmol) 与劳森试剂 (404 mg, 1 mmol) 溶于 30 mL 无水二氯乙烷中,在 N_2 保护下升温至 90℃,避光回流 6 h 后冷却至室温,减压除去溶剂。产物经柱层析提纯,洗脱剂为二氯甲烷与石油醚混合溶剂(体积比为 3:1)。干燥后得到具有 Hg^{2+} 识别功能的闭环罗丹明衍生物 SRHB,产率 65%,反应过程如图 1(b)所示。

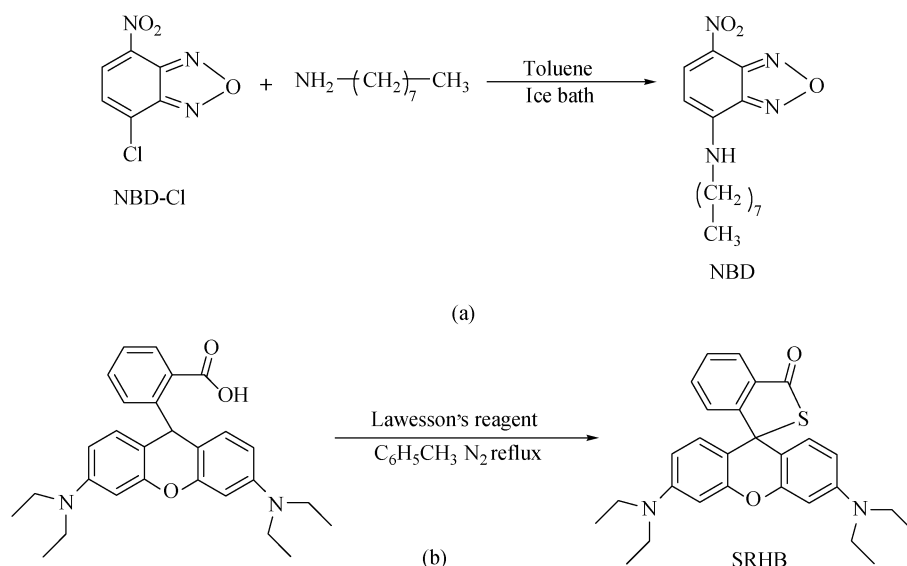


Fig. 1 Synthesis route for donor NBD (a) and receptor SRHB (b)

1.2.3 含 NBD 的双亲性核壳纳米粒子的合成

聚合物纳米粒子的合成参照本课题组以前报道的方法进行^[18],本实验有改进。具体过程为取 0.4 g PEI 于带有磁力搅拌器,冷凝装置的三口烧瓶中,加入 75 mL 三次蒸馏水,待聚合物充分溶解后,加入 1.5 g 溶有一定量 NBD 的 MMA 与 0.2 g EDMA, N_2 保护下搅拌 30 min。升温至 80℃,加入引发剂 TBHP,反应进行 3 h 后,冷却至室温,产物用 G2 砂芯漏斗过滤。将滤液高速离心 (10000 r/min, 20 min) 除去少量未反应的单体及水溶性杂质,再将离心所得的胶体粒子重新分散在一定量的三次蒸馏水中,得到 PEI 为壳, PMMA 为核, 包含有疏水染料 NBD 的双亲性核壳纳米粒子。

1.2.4 含 NBD/SRHB 复合纳米粒子的制备

将罗丹明衍生物 SRHB 配成 10^{-4} mol/L 的二

氯甲烷溶液,取一定量的该溶液置于圆底烧瓶中,真空干燥除去二氯甲烷,再加入 10 mL 制备好的胶体粒子分散液,将烧瓶置入 50℃ 热水中搅拌 12 h,冷却至室温后,经过滤除去未吸附的 SRHB 染料,即得含 NBD/SRHB 的聚合物纳米粒子分散液。经动态光散射法测定,本实验制备的聚合物粒子的平均粒径为 61 nm。

1.3 测试与表征

$^1\text{H-NMR}$ 采用 Bruker 公司的 Avance Digital 400 MHz 核磁共振波谱仪测定,以 CDCl_3 作溶剂, TMS 为内标;质谱采用 Bruker 公司的 Esquire HCT 型质谱仪,精制干燥后的样品溶于甲醇中,然后进行质谱分析;UV-Vis 吸收光谱采用 HITACHI 公司的 U-3010 型紫外-可见分光光度计,测试所用比色皿的厚度为 10 mm,室温下测

试;荧光光谱采用 HITACHI 公司的 F-4600 型荧光光谱仪,荧光发射光谱的激发光波长由样品的荧光激发光谱确定,各样品均稀释至有效的测定浓度;纳米粒子在溶液中的大小及粒度分布采用英国 Malvern 公司的 Nano-ZS90 粒度分析仪(动态光散射法)测定,测定时样品中的胶体含量控制在 0.5 wt% 左右.

2 结果与讨论

2.1 能量转移供体 NBD 及 Hg^{2+} 识别分子 SRHB 的 ^1H -NMR 表征

图 2(a) 为 NBD 的核磁共振氢谱图. 图中各峰的归属为化学位移 δ 在 0.9 附近的是 NBD 上的端甲基质子 a 的共振吸收峰,在 1.2 ~ 1.7 附近的是 NBD 烷基链上亚甲基质子 b 的共振吸收峰,1.9 附近是 NBD 上靠近胺基的第二个亚甲基质子 c 的共振吸收峰,3.5 附近对应与仲胺基相连的亚甲基质子 d,6.2 为苯基质子 e 的共振吸收峰. 图 2(b) 则给出了罗丹明衍生物 SRHB 的 ^1H -NMR 谱图. 谱图中各峰的归属为化学位移 δ 在 1.1 ~ 1.2 附近的是罗丹明分子上的端甲基质子 a 的共振吸收峰,3.3 ~ 3.4 附近的是罗丹明烷基链上亚甲基质子 b 的共振吸收峰,6.0 ~ 8.0 之间对应的是罗丹明分子中苯环上的质子.

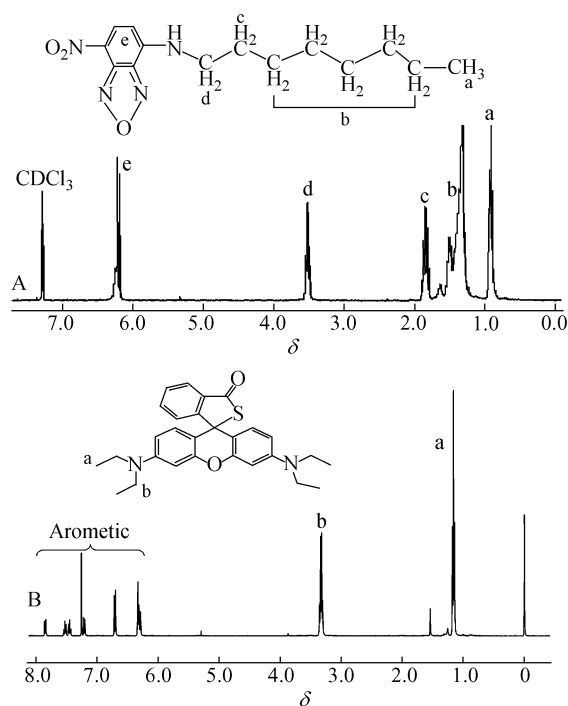


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum for NBD (a) and SRHB (b)

上述核磁共振结果表明,NBD 和闭环罗丹明衍生物 SRHB 已经被合成,这 2 种分子将在后续的研究中分别构成能量转移的供体和汞离子识别基团,后者可与汞离子形成复合物,成为能量转移的受体,从而实现汞离子的荧光比率检测.

2.2 聚合物纳米粒子中能量转移体系的构建及汞离子荧光比率检测的实现

2.2.1 荧光团在纳米粒子中的光谱学性质及纳米粒子基荧光检测体系的构建

为了构建核壳结构的纳米粒子荧光探针,我们通过一步法直接将供体荧光团 NBD 包埋进入以 PMMA 为核,支化 PEI 为壳的聚合物纳米粒子. 该聚合物粒子的形成原理^[20, 21]是,引发剂特丁基过氧化氢(TBHP)与 PEI 上的胺基构成氧化还原体系,并形成基于 PEI 的大分子自由基,大分子自由基进一步引发水相中少量的 MMA 单体(MMA 在水中微溶),从而在 PEI 侧链上形成较为疏水的 PMMA,达到一定长度的 PMMA 分子链将在水中发生聚集,在交联剂的存在下,可形成疏水的内核,并将 NBD 染料纳入其中;而 PEI 分子链则形成亲水性的壳层. 这样,PEI、交联 PMMA 和 NBD 共同构成了一种无皂型核壳荧光纳米粒子.

图 3 为含有 NBD 的聚合物纳米粒子(平均粒径 61 nm)的吸收光谱图. 我们将相同粒径的、不含 NBD 的 PEI/PMMA 纳米粒子的吸收光谱,以及 NBD 分子在二氯乙烷中的吸收光谱也放入该图加以比较. 由图 3 可见,不含 NBD 染料的空白纳米粒子由于光散射的效应在图示波长范围内会出现吸收的假象. NBD 是一种疏水性的染料,在水中的溶解度很低,在可见光区域几乎没有吸收^[21]. 相比之下,本文制备的核壳纳米粒子在 459 nm 处出现了 NBD 的特征吸收峰,因此可以认为,NBD 染料分子已经进入了较为疏水的纳米粒子中. NBD 染料在二氯甲烷溶剂中的吸收谱图,对比其在纳米粒子的特征峰,吸收波长的位置非常接近. 根据 NBD 所具有溶剂化显色效应^[22, 23],可以判断 NBD 处于一个极性相对较低的环境中,也就是说,NBD 位于纳米粒子中低极性的 PMMA 核中.

本课题组的前期研究还表明^[21, 22],若一荧光分子的极性适当,可通过吸附的方法将其引入两亲性核壳结构聚合物粒子的核壳界面. 本实验中,为了达到上述目的,设计了一种极性较强且不溶

于水的汞离子探针闭环罗丹明衍生物 SRHB, 也通过吸附的方法引入了核壳结构的聚合物粒子.

构建荧光共振能量转移体系, 所选择的 2 种染料必须具备能级匹配的关系, 即供体荧光团的发射光谱与受体荧光团的吸收光谱有重叠部分. 如图 4 所示, 供体荧光团 NBD 进入核壳纳米粒子之后, 其荧光发射峰在 505 nm 附近. 而罗丹明衍生物通过吸附作用进入 PEI-PMMA 核壳界面, 与 Hg^{2+} 结合后, 改变了原有的内酰胺结构, 呈开环状态, 故在 565 nm 附近产生吸收峰, 与 NBD 在纳米粒子中的荧光发射峰有重叠. 因此, NBD 与开环状态的罗丹明衍生物 SRHB 可以构成荧光共振能量转移 (FRET) 过程的“供体-受体”对, 以聚合物微球为载体构建 Hg^{2+} 比率型荧光探针.

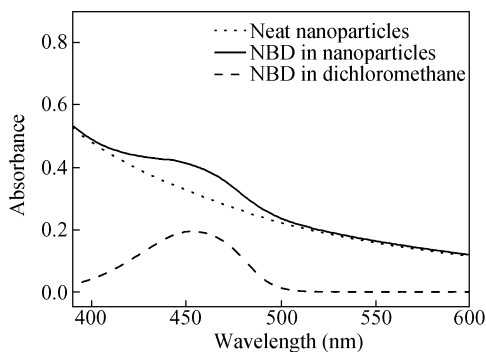


Fig. 3 Absorbance spectra of NBD dye in nanoparticles and dichloromethane

纳米粒子基荧光检测体系对于 Hg^{2+} 进行比率检测的原理如图 5 所示, 在体系中含有 Hg^{2+} 时, 罗丹明衍生物 SRHB (即汞离子探针) 呈闭环的内酰胺结构, 在可见光范围内没有吸收峰, 因此不能与 NBD 染料构成能量转移体系, 在 430 nm 的光源激发下, NBD 在 505 nm 处发出其特征的

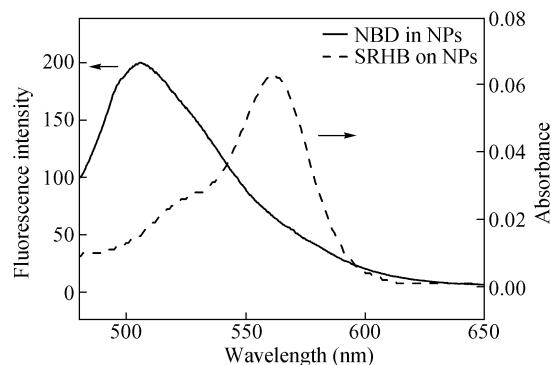


Fig. 4 Spectral overlap between emission band of NBD and absorption band of ring-opened SRHB

绿色荧光; 当体系中含有 Hg^{2+} 时, 罗丹明衍生物 SRHB 与 Hg^{2+} 形成复合物并呈开环状态, 在 565 nm 附近产生罗丹明 B 的特征吸收峰, 故与 NBD 构成“供体-受体”对, 导致 FRET 过程的发生, NBD 的能量转移给罗丹明, 其自身荧光强度降低, 而受体发出位于 579 nm 的荧光.

2. 2. 2 基于聚合物粒子的能量转移体系在汞离子荧光比率检测中的应用

图 6(a) 为纳米粒子基荧光探针在加入不同浓度 Hg^{2+} 后, 在 HEPES 缓冲水溶液中的荧光强度的变化. 当没有 Hg^{2+} 存在时, 在 420 nm 的光源激发下, 体系只在 505 nm 显示出 NBD (供体) 的荧光发射峰 (量子产率为 0.9); 加入 Hg^{2+} 之后, 由于 SRHB 与 Hg^{2+} 结合后开环, 与 NBD 构成“供体-受体”对, FRET 过程发生, 造成 NBD 荧光强度的下降, 罗丹明特征发射峰在 579 nm 处出现. 随着 Hg^{2+} 浓度的不断增加, 更多的 SRHB 开环形成受体, 不仅使 579 nm 处荧光发射峰逐渐增强, 也导致 NBD 特征峰强度逐渐减弱.

作为比率型荧光探针, 测定待测溶液中离子

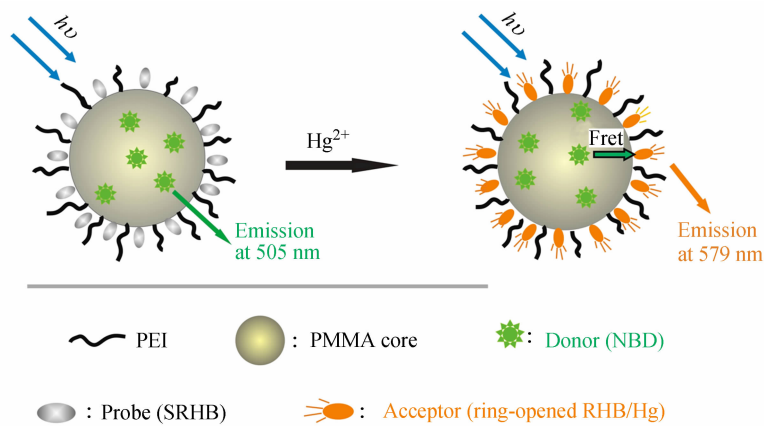


Fig. 5 Schematic illustration for the dye-doped polymer particle as a ratiometric sensor for mercury ion detection in water

浓度所依据的是 2 个荧光团发射强度的比值变化. 图 6(b) 显示了受体/供体的荧光发射峰的强度比值 (I_{579}/I_{505}) 随 Hg^{2+} 浓度的增加而变化的曲线. 可以看到, 随着 Hg^{2+} 浓度的变化, 受体/供体的荧光强度比值呈现增长趋势. 当离子浓度较低时, 荧光强度比随离子浓度的变化增长较快; 而随着离子浓度的逐渐增大, 荧光强度比的增长呈逐渐平缓的趋势. 这种荧光强度比值随汞离子浓度变化的关系可实现对汞离子的荧光比率检测. 该探针在适当的浓度下能够检测 Hg^{2+} 的最低浓度可达到 $1 \mu\text{mol/L}$. 另外, 在实验中, 我们没有观察到染料流失 (dye leaking) 现象的发生, 表明该体系稳定性较高. 我们认为, 以这种两亲性聚合物粒子为基体的 FRET 体系优于本课题组以前制备的以胶束为基体的能量转移体系^[24,25], 因为后者易于在环境变化 (如浓度、温度等) 时发生胶束的离散, 导致整个检测体系的崩溃.

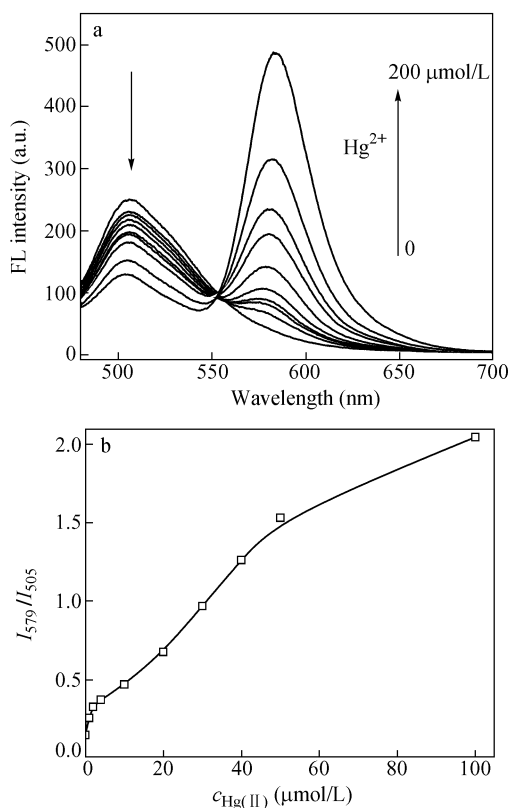


Fig. 6 (a) Fluorescence spectra of nanoparticle dispersion upon titration of Hg^{2+} ; (b) The ratio of the fluorescence intensity of rhodamine B/ Hg^{2+} to that of NBD (I_{579}/I_{505}) for the nanoparticle dispersion upon addition of Hg^{2+} (pH = 7.0, HEPES buffered water)

2.2.3 纳米粒子检测体系的选择性

测定了基于聚合物粒子的荧光比率检测体系对不同金属离子的荧光响应性. 本实验中, 选择了如细胞内富含的金属离子 (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 和 Ca^{2+})、过渡金属离子 (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} 和 Co^{2+})、几种常见的重金属离子 (Ag^+ , Pb^{2+} 和 Cr^{3+}), 测定了它们对检测体系荧光比率值的影响, 以此为依据来判定所制备的检测体系对汞离子检测的专一性. 由图 7(a) 可知, 相对于未加离子时空白样的荧光比率值, Hg^{2+} 的加入带来了非常明显的比值变化, 远远高于其它离子. 在众多的离子中, 只有 Ag^+ 的加入可导致荧光比值发生较微弱增加, 而其它离子的加入则基本不改变原有的荧光比值. 对于 Ag^+ , 可能其与硫原子有较弱的络合作用, 并使少量 SRHB 开环而造成 FRET 过程的发生, 从而导致体系中供体和受体荧光强度的比值 I_{579}/I_{505} 有所增加. 上述结果表明, 以聚合

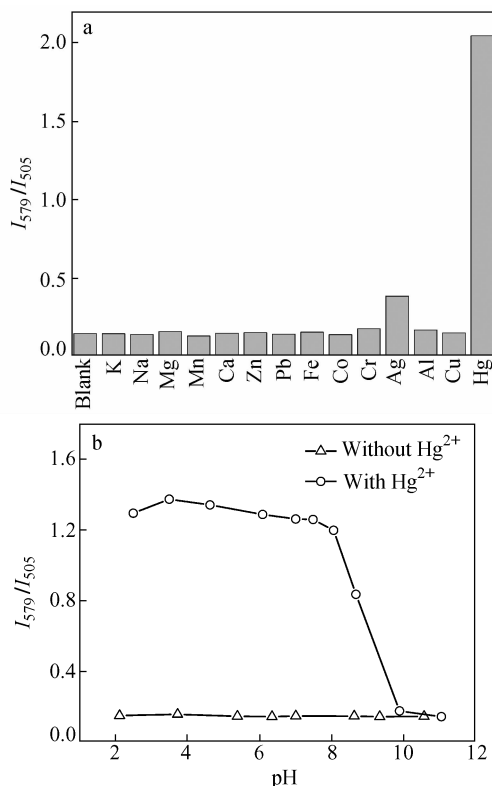


Fig. 7 (a) Fluorescence intensity ratio (I_{579}/I_{505}) of nanoparticle dispersion upon addition of different metal ions ($100 \mu\text{mol/L}$), respectively (λ_{exc} : 430 nm, pH 7.0, HEPES); (b) Variation of I_{579}/I_{505} for the nanoparticle dispersion with and without the presence of Hg^{2+} ($40 \mu\text{mol/L}$) as a function of pH (λ_{exc} : 430 nm)

物为基体的能量转移体系对汞离子的比率检测具有较好的选择性. 我们还考察了纳米粒子基荧光探针在不同的 pH 值范围内对于 Hg^{2+} 的响应, 结果如图 7(b) 所示. 图中 2 条线分别表示了有无 Hg^{2+} 存在时以及有汞离子存在时, 检测体系荧光强度比值 I_{579}/I_{505} 的变化. 在没有 Hg^{2+} 存在的情况下, 罗丹明始终处于闭环状态, 因此没有 FRET 过程发生, 体系荧光强度比值 (I_{593}/I_{505}) 始终保持相对稳定 (0.15). 在有 Hg^{2+} 存在的情况下, 体系的 pH 值在 5 ~ 8 时, 其荧光强度值基本保持恒定. 综上所述, 该纳米粒子基荧光探针在 pH 5 ~ 8 时, 均可以稳定地检测待测液中的 Hg^{2+} , 而在此 pH 范围之外则有较大误差, 甚至失去检测功能.

3 结论

采用一步法在水相中制备了以 PEI 为壳、交联 PMMA 为核的双亲性核壳纳米粒子, 在聚合的过程中, 疏水性荧光染料 NBD 直接进入纳米粒子内部, 显著提高了 NBD 染料在水相中的荧光发射强度. 另一疏水染料罗丹明衍生物 SRHB 通过吸附过程进入纳米粒子的核壳界面. 当纳米粒子水分散液环境中存在 Hg^{2+} 时, SRHB 与 Hg^{2+} 作用从而改变其闭环结构, 与纳米粒子内部的 NBD 构成“供体-受体”对, 从而发生 FRET 过程, 利用 2 种染料荧光强度的比值的变化, 实现了对 Hg^{2+} 的比率检测.

REFERENCES

- 1 Andrews N C. *Curr Opin Chem Biol*, 2002, 6: 181 ~ 186
- 2 Liu W J, Pu S Z, Jiang D H, Cui S Q, Liu G, Fan C B. *Microchim Acta*, 2011, 174: 329 ~ 336
- 3 Kong J, Xu Z J. *J Neurosci*, 1998, 18: 3241 ~ 3250
- 4 Li Jian (黎坚), Wang Li (王理), Yang Yajiang (杨亚江). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (2): 261 ~ 265
- 5 Zhang Xiaohong (张晓宏), Wu Shikang (吴世康). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1999, (2): 183 ~ 187
- 6 Song Chunhai (宋春梅), Zhang Liang (张亮), Liang Shengbin (梁晟斌), Qian Min (钱旻), Du Bing (杜冰), Yu Yihua (余亦华), Li Jianqi (李建奇). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (7): 892 ~ 896
- 7 Gan Mengyu (甘孟瑜), Li Xiaomei (李小梅), Ma Li (马利), Yan Jun (严俊), Liu Yan (刘艳). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (3): 268 ~ 273
- 8 Costero A M, Andreu R, Monrabal E, Martínez-Muñoz R, Sancenón F, Soto J. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2002, 8: 1769 ~ 1775
- 9 Zhu X J, Fu S T, Wong W K, Guo H P, Wong W Y. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3150 ~ 3154
- 10 Wu Z K, Zhang Y F, Ma J S, Yang G Q. *Inorg Chem*, 2006, 45: 3140 ~ 3142
- 11 Hennrich G, Walther W, Resch-Genger U, Sonnenschein H. *Inorg Chem*, 2001, 40: 641 ~ 644
- 12 Zhang Weijun (张卫军), Zhang Xiaobing (张晓兵), Li Chunyan (李春燕), Zhao Yan (赵燕), Qiao Li (乔丽), Lu Limin (卢丽敏). *Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学)*, 2009, (37): B003
- 13 Lee M H, Kim H J, Yoon S, Park N, Kim J S. *Org Lett*, 2008, 10: 213 ~ 216
- 14 Othman A B, Lee J W, Vicens J, Wu J S, Kim J S, Abidi R, Thuéry P, Strub J M, Dorsselaer A V. *J Org Chem*, 2007, 72: 7634 ~ 7640
- 15 Zhang X L, Xiao Y, Qian X H. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8025 ~ 8029
- 16 Han Z X, Zhang X B, Li Z, Gong Y J, Wu X Y, Jin Z, He C M, Jian L X, Zhang J, Shen G L, Yu R Q. *Anal Chem*, 2010, 82: 3108 ~ 3113
- 17 Xu M Y, Wu S Z, Zeng F, Yu C M. *Langmuir*, 2010, 26: 4529 ~ 4534
- 18 Kurishita Y, Kohira T, Ojida A, Hamachi I. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 13290 ~ 13299
- 19 Zhu J F, Yuan H, Chan W H, Lee A M. *Org Biomol Chem*, 2010, 8: 3957 ~ 3964
- 20 Li P, Zhu J, Sunintaboon P, Harris F W. *Langmuir*, 2002, 18: 8641 ~ 8646
- 21 Chen J, Zeng F, Wu S Z, Chen Q M, Tong Z. *Chem Euro J*, 2008, 14: 4851 ~ 4860
- 22 Wu S Z, Luo Y L, Zeng F, Chen J, Chen Y N, Tong Z. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7015 ~ 7018
- 23 Galinier F, Bertorelle F, Fery-Forgues S. *C R Acad Sci Ser IIc: Chim*, 2001, 4: 941 ~ 950
- 24 Chen J, Zeng F, Wu S Z, Zhao J, Chen Q, Tong Z. *Chem Commun*, 2008, 5580 ~ 5582
- 25 Ma B L, Wu S Z, Zeng F, Luo Y, Zhao J Q, Tong Z. *Nanotechnology*, 2010, 21: article No. 195501

CORE-SHELL POLYMER PARTICLES AS A FRET-BASED RATIOMETRIC SENSOR FOR MERCURY ION DETECTION IN WATER

Yan Liu, Chao Ma, Fang Zeng, Shui-zhu Wu

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract A novel fluorescence resonance energy transfer (FRET)-based ratiometric sensor is reported for detecting Hg^{2+} in water. The polymeric nanoparticles were prepared by one-step polymerization of methyl methacrylate (MMA) and polyethyleneimine (PEI) using *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) as the initiator. For the nanoparticles, the hydrophilic polyethyleneimine (PEI) chain segments served as the shell and the hydrophobic copolymer of methyl methacrylate (MMA) and the cross-linker constituted the core of the nanoparticles. A hydrophobic fluorescent dye nitrobenzoxadiazolyl derivative (NBD) was embedded in the nanoparticles during the polymerization and used as the donor of the energy transfer process. A spirolactam rhodamine derivative SRHB was synthesized, and then introduced into the particles and used as an ion-recognition element. The presence of Hg^{2+} in the water dispersion of nanoparticles induced the ring-opening reaction of the spirolactam rhodamine moieties and led to the occurrence of the FRET process, affording the nanoparticle system a ratiometric sensor for Hg^{2+} . The nanoparticle sensor can selectively detect the Hg^{2+} in water with the detection limit of 1×10^{-6} mol/L. Additionally, the FRET-based system exhibited large wavelength shift (*ca.*, 150 nm) between the donor excitation peak (430 nm) and the acceptor emission peak (579 nm), which eliminates any influence of excitation backscattering effects on the fluorescence assay. It has been found that the FRET-based system with smaller nanoparticle as the scaffold exhibited higher energy transfer efficiency and was more preferred for the accurate ratiometric detection. This approach may provide a new strategy for ratiometric detection of analytes in environmental and biological applications.

Keywords FRET, Ratiometric sensing, Mercury ion, Polymer particle, Rhodamine