

钴卟啉功能化电纺纤维膜的制备及其苯胺检测应用研究*

徐佳瑶 方 萍 章亚妮 吕媛媛**

(浙江大学城市学院医学院 杭州 310015)

摘 要 以四苯基钴卟啉为识别分子,可溶性聚酰亚胺为高分子载体,采用静电纺丝技术制备一种负载钴卟啉的聚酰亚胺电纺纤维膜,用于对微量苯胺蒸气的快速检测.结果表明,钴卟啉基团的引入并没有使纺丝条件和过程发生很大的改变,依旧可以得到直径均一、形貌良好的电纺纤维.制备的钴卟啉功能化聚酰亚胺电纺纤维膜卟啉单元负载量高、分布均匀,保持了钴卟啉的基本光谱特性.当置于苯胺蒸气中时,电纺纤维膜中的钴卟啉可与苯胺分子轴向配位,形成有效的能量转移复合物,引起电纺纤维膜的紫外光谱发生改变.并且随着苯胺蒸气浓度的增加,紫外光谱呈现规律性变化,从而达到对苯胺蒸气检测的目的.进一步由紫外光谱计算得到其检测限为 7.82 mg/m^3 .经过 5 次连续的苯胺蒸气作用—氦气吹扫过程后,电纺纤维膜的紫外吸收光谱可基本回复至原有状态,显示了较好的重现性和优异的可重复使用性.

关键词 钴卟啉,聚酰亚胺,静电纺丝,苯胺,检测

苯胺是一种重要的有机化工原料和精细化工中间体,环境中的苯胺主要来源于橡胶、印染、制药、塑料、陶器上釉等工艺生产过程.苯胺属高毒性物质,与血红蛋白结合成高铁血红蛋白,引起高铁血红蛋白血症、溶血性贫血和肝、肾损害.在空气中苯胺以蒸气状态存在,可经呼吸道或皮肤吸收使人体急性或慢性中毒,产生头痛、眩晕、疲倦、记忆力下降、呼吸不畅,甚至窒息死亡等症状,长期与苯胺接触还可引起癌症^[1].随着精细化工行业的迅速发展,苯胺类化学品越来越多应用于各类工业环节或成为许多工业过程的产物,因此迫切需要一种方便适用的苯胺检测元件,对一些使用苯胺的作业场所空气进行监测,对苯胺泄漏进行报警.目前采用的电化学分析法、色谱法和分光光度法虽然在苯胺监测方法中占有重要地位,但前处理复杂、耗时长、效率低下,使其应用受到很大限制^[2-5].发展灵敏度高、选择性好的新分析方法特别是痕量分析方法将是苯胺监测研究的一个重要方向.光化学传感器是近年发展起来的新型技术,主要依赖于特定的光学检测材料,用于污染物痕量检测具有灵敏、稳定、选择性高等优点,因而采用光谱法实现苯胺类化合物的检测一直受到

关注^[6-8].其中,制备良好的光学材料是充分发挥光化学传感器检测功能的关键.卟啉是一类在自然界普遍存在的大环类化合物,由于其含有一大环共轭体系,拥有生色基团,所以,利用紫外、红外、荧光、磷光、拉曼等光谱技术都可以检测到它的微小变化,成为传感器研究的理想模型化合物,在分子识别与检测等领域具有广阔的应用前景^[9-12].如卟啉化合物能够与一些与胺、醚、芳香族发生特异作用,引起卟啉化合物的光谱发生规律性的变化,通过观测图谱的变化情况,可以获得卟啉化合物与其他分子的结合模式、作用情况等相关信息,是一类潜在的光化学敏感探针分子.Prasad 等曾报道了以小分子金属卟啉用于溶液中苯胺的检测^[8],灵敏度高且方法简单,但将卟啉分子制备成固体材料应用于苯胺蒸气的检测鲜见相关报道.

纳米材料具有巨大的比表面积和界面,是一种性能超群的敏感材料,其中由静电纺丝制得的纤维膜具有比表面积高、孔隙率大、纤维结构可控等优点,在痕量物质的检测中显示出较快的响应速度和较高的检测灵敏度^[13-15].鉴于小分子卟啉难以电纺成纤,本研究以钴卟啉作为识别基团,将

* 2013-12-10 收稿,2014-02-12 修稿;国家自然科学基金(基金号 51303155)、浙江省自然科学基金(项目号 LQ13E030001)、浙江省中医药计划项目(项目号 2013ZQ022)、杭州市科技计划项目(项目号 20120433B26)、浙江省卫生科技计划项目(项目号 2013KYA152)和浙江大学城市学院教师基金(基金号 J-13001)资助.

** 通讯联系人,E-mail:lvyy@zucc.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13429

其与耐化学腐蚀、耐高温、加工性能优异的聚酰亚胺载体共混,采用静电纺丝技术制备成纳米纤维膜(图1).利用纳米纤维膜微/纳立体结构的优势为卟啉分子提供优良的载体环境,以期获得一种可有效、快速检测苯胺的新型材料.

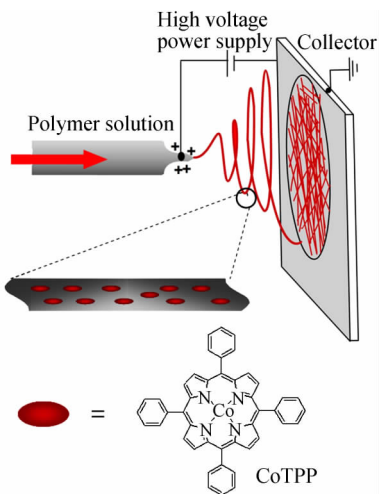


Fig. 1 Scheme of the used electrospinning setup and molecular structure of cobalt tetraphenylporphyrin (CoTPP) used in this work

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四苯基钴卟啉(CoTPP)参照文献方法合成^[16],结构式如图1所示.4,4'-二氨基二苯醚(ODA)为化学纯,上海试剂三厂生产,使用前真空升华;六氟二酐(6FDA)为化学纯,Aldrich生产,使用前在160℃下干燥4h;无水甲醇为分析纯,国药集团药业股份有限公司生产;*N,N'*-二甲基乙酰胺(DMAc)为分析纯,国药集团药业股份有限公司生产,使用前除水干燥;无水乙醇为分析纯,国药集团药业股份有限公司生产.核磁共振仪(Advanced DMX500, Bruker, 瑞士),紫外可见吸收光谱仪(UV2450, Shimadzu, 日本),荧光分光光度计(RF-5301PC, Shimadzu, 日本),场发射扫描电镜(SIRON-100, FEI, 美国),激光共聚焦显微镜(TCS SP5, LEICA, 德国),微量注射泵(WZ-50C2, 浙江大学医药仪器有限公司),高压电源(DW-P303-1ACF0, 天津东文高压电源厂),Milli-Q超纯水机(Milli-Q Advantage A10, Millipore, 美国).

1.2 聚酰亚胺(PI)载体的制备

在氮气保护下、冰水浴中将一定量的ODA作为二胺单体,溶于DMAc中,电磁搅拌使其完全溶

解;再将与ODA二胺单体等摩尔量的6FDA二酐单体分2次加入到反应体系中,继续在冰水浴中反应4h后,于室温下接着反应12h,缩聚成聚酰亚胺酸;然后,用乙酸酐、吡啶和三乙胺在室温下亚胺化16h,加入甲醇沉析,将析出沉淀用甲醇反复抽滤洗涤,再于60℃真空烘干,得到可溶性聚酰亚胺(PI)载体,结构式如图2所示.

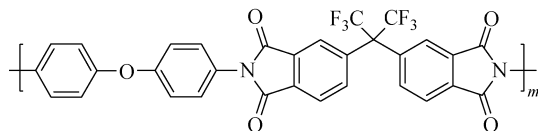


Fig. 2 Molecular structure of polyimide (PI) matrix in this work

1.3 钴卟啉功能化聚酰亚胺(Co-PPI)电纺纤维膜的制备

静电纺丝过程受到众多因素的影响,反之也为纤维形态结构和直径的调控提供了可能性.为此,分别研究了纺丝液浓度、纺丝电压、溶液流速及针头与接收基板之间距离等因素对电纺纤维形态结构的影响.纺丝液浓度越大,纤维直径越粗;纺丝电压与纤维直径成反比,但纺丝电压较高时纤维直径分布较宽,表明纺丝过程不稳定;溶液流速对纤维形态影响较小,而针头与接收基板之间距离对纤维直径有一定影响,距离越大,纤维直径越细.此外,随着钴卟啉含量的增加,纤维的可纺性变差,甚至无法成纤.基于上述实验结果,我们得出了最佳纺丝条件:将制得的PI用DMAc配制成质量百分浓度为20%的溶液,加入一定量的CoTPP(CoTPP在溶液中的最终浓度为 10^{-5} mol/L),放入静电纺丝装置的注射器中,调整静电纺丝条件:电源电压18 kV,针头与接收基板之间的距离12 cm,供料速度1.0 mL/h,整个静电纺丝过程在室温下进行,得到Co-PPI电纺纤维膜.

1.4 Co-PPI电纺纤维膜的苯胺检测性能研究

将Co-PPI电纺纤维膜剪成面积为1.5 cm × 1.5 cm的小块,测定其与苯胺蒸汽作用前的紫外光谱,然后将其放在一定浓度苯胺氛围的容器内(容器的体积为500 mL)作用5 min,测量作用后紫外光谱的变化.

1.5 Co-PPI电纺纤维膜重现性和可逆性能研究

首先测定Co-PPI电纺纤维膜与苯胺蒸汽作用前的紫外光谱,然后将其放在571 mg/m³苯胺氛围的容器内(容器的体积为500 mL)作用5 min,测量作用后紫外光谱的变化,而后将电纺纤

维膜通入氮气流 15 min, 再次测量紫外光谱变化. 此过程连续进行 5 次.

2 结果与讨论

2.1 四苯基钴卟啉 (CoTPP) 的表征

四苯基钴卟啉 (CoTPP) 参照文献方法合成^[16], 经柱层析分离, 旋蒸出溶剂后得到亮紫色固体, 产率 88.9%. 将所得产物溶于氘代 DMSO 中进行核磁表征, 如图 3 所示. ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.2 (s, 8H), 7.9 (s, 8H), 7.72 (s, 4H), 7.48 (s, 8H), $\delta = 2.50$ 和 3.34 附近的峰分别归属于氘代试剂中 DMSO 和水分子的氢原子的化学位移.

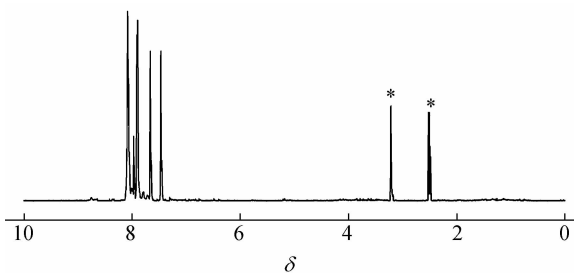


Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of cobalt tetraphenylporphyrin (CoTPP) in DMSO-*d*₆ (* indicates solvent impurity.)

2.2 Co-PPI 电纺纤维膜的形貌表征

图 4 是 Co-PPI 电纺纤维的扫描电镜照片. 可以看到, 在上述提及的电纺条件下, 纤维具有良好的可纺性, 纤维表面光滑, 直径分布比较均一, 平均直径在 (312 ± 15) nm. 这说明了卟啉基团的引入并没有使纺丝条件和过程发生很大的改变, 依旧可以得到形貌良好的电纺纤维.

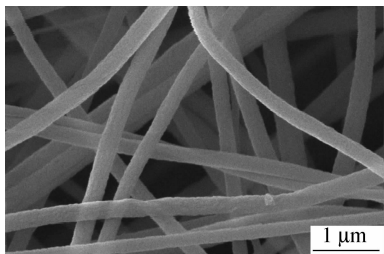


Fig. 4 FESEM micrograph of the Co-PPI nanofibrous membrane

2.3 Co-PPI 电纺纤维膜的光学性能表征

为了明确钴卟啉在电纺纤维中的分散情况, 对 Co-PPI 电纺膜的光学性能进行了表征. 紫外可见吸收光谱 (图 5 (a) 实线) 表明, Co-PPI 电纺纤维膜具有与 CoTPP 溶液相似的特征吸收峰 (Soret

带 (418 nm) 和 Q 带 (549 nm, 596 nm)) (图 5 (b) 虚线), 说明高压静电纺丝过程没有破坏卟啉分子原有的光学特性. 将一定量的电纺纤维膜溶解于 DMAc 中配制成稀溶液, 利用紫外可见吸收光谱可计算出电纺纤维膜中 CoTPP 的负载量达 88.9%. 以 420 nm 作为激发波长, Co-PPI 电纺纤维膜于红光区发射出微弱的荧光 (图 5 (b)), 这与溶液状态的 CoTPP 荧光发射情况相同. 这是由于金属卟啉的荧光发射光谱则跟其中的金属离子有着密切关系. 一些外围有不全充满 d 轨道的过渡金属离子 (如 Ni, Co, Fe, Cu 等等) 与卟啉结合后, 它们的 d 轨道可以与卟啉的 π 轨道相互作用, 受此影响, 使卟啉分子的荧光减弱甚至淬灭. 钴离子可以使卟啉部分荧光淬灭, 金属钴卟啉荧光发射减弱, 因而 CoTPP 溶液与 Co-PPI 电纺纤维膜的发射强度均较弱. 但利用激光共聚焦显微镜 (LSCM) 还是可以显示, 在特定的激发波长下, 所制得的纤维膜表面发出均匀的红色荧光, 表明钴卟啉在纳米纤维中分布均匀 (图 6), 共聚及静电纺丝仍能保持锌卟啉作为发色团的优点, 没有出现固态卟啉小分子聚集所造成的荧光猝灭现象.

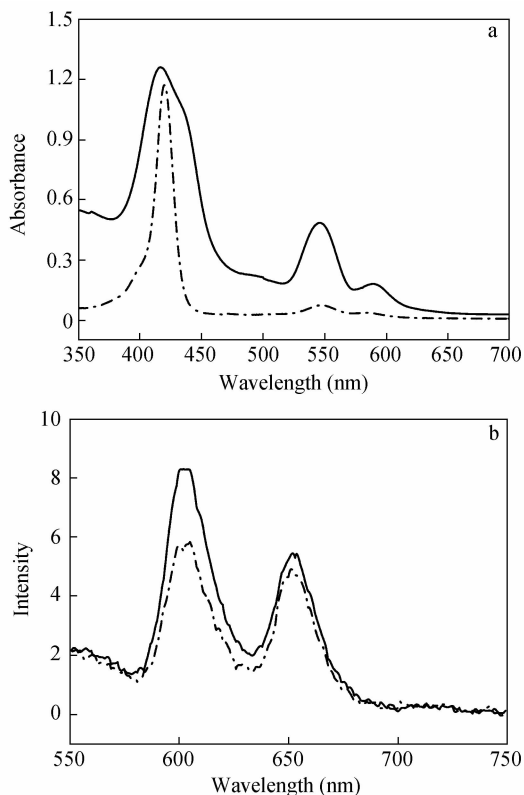


Fig. 5 Absorption spectra (a) and emission spectra (b) of the Co-PPI nanofibrous membrane (solid line) and CoTPP solution in DMAc (dashed line)

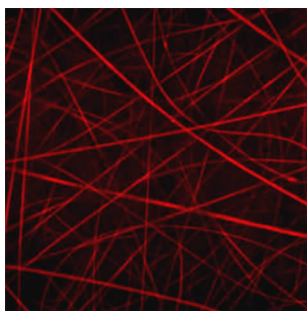


Fig. 6 CLSM image of the Co-PPI nanofibrous membrane ($\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$)

2.4 Co-PPI 电纺纤维膜的苯胺传感性能

Co(II) 的价电子层结构为 $3d^7$, 这种价电子结构影响了共扼系统的延伸, $d_{x^2-y^2}$ 空轨道能够接收新的轴向配体, 与苯胺形成有效的能量转移复合物, 改变卟啉基态和激发态构象, 从而引起其光谱发生一些变化. 该实验正是基于此原理, 通过测定 Co-PPI 电纺纤维膜的紫外吸收光谱的变化来检测苯胺^[17].

将 Co-PPI 电纺纤维膜置于苯胺蒸气中, 其紫外光谱发生了较大程度的改变(图 7). 随着苯胺浓度的增加, 418 nm 处的吸收峰逐渐下降, 同时在 461 nm 处出现新的肩峰, 并逐渐升高. 这说明体系中存在着除钴卟啉外的另一吸光物质—轴配产物, 也就是说体系中有两个吸光物质存在: 钴卟啉及其与苯胺的配位产物. 与钴卟啉相比, 生成的配合物的吸收光谱的 Soret 带向低能量方向移动, 即发生红移. 这种现象可以用 Gouterman 理论解释, Gouterman 认为, 电子密度从中心金属传递给分子的周边部分将使光谱向低能方向移动. 据此, 当苯胺与钴卟啉配位后, 电子密度将从苯胺通过钴离子向卟啉环转移, 使卟啉环上电子密度增加, 从而导致吸收谱带向低能方向(长波方向)移动^[18].

2.5 Co-PPI 电纺纤维膜对苯胺检测的灵敏度与最低检测限

由图 7 可知, 当 Co-PPI 电纺纤维膜与不同浓度苯胺相互作用后, 紫外吸收光谱中 Soret 带 418 nm 处的吸收峰逐渐减弱, 在 461 nm 处出现了 Soret 带的红移, Co-PPI 电纺纤维膜在 461 nm 处的吸光度扣除空白样品吸光度的差值(ΔA)对不同浓度的苯胺作图, 得到图 8 所示曲线. 利用公式^[19]

$$DL = \frac{kS_b}{m} \quad (1)$$

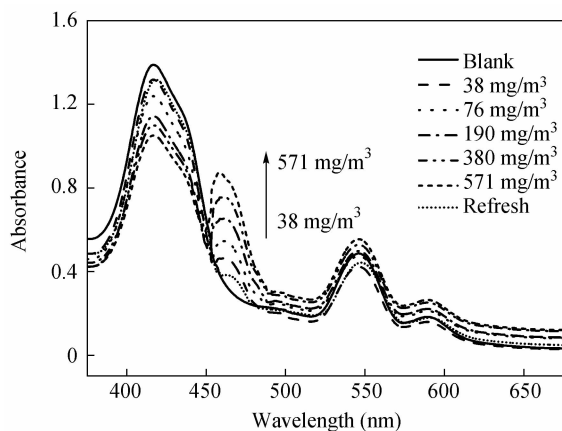


Fig. 7 Absorption spectra of the Co-PPI nanofibrous membrane exposed to different concentrations of aniline vapor or recovered when puffing with N_2 ($\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$)

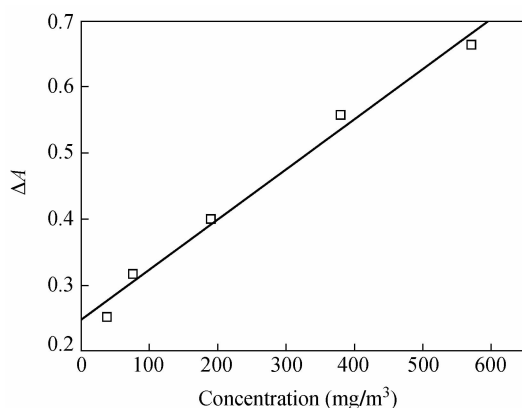


Fig. 8 Variation in absorbance of the Co-PPI nanofibrous membrane at 461 nm as a function of aniline concentration

可计算出检测限 DL, 为 7.82 mg/m^3 . 式(1)中, m 是校正曲线方程中的斜率, S_b 是 5 次测定空白 Co-PPI 电纺纤维膜吸光度的标准偏差, k 是仪器的信噪比, 在这里取值为 3.

2.6 Co-PPI 电纺纤维膜对苯胺检测的可重复使用性

将检测后的 Co-PPI 电纺纤维膜放置在 N_2 气流中吹扫 15 min 后, 测定电纺膜的紫外吸收光谱, 可知经 N_2 再生的电纺纤维膜紫外吸收峰可基本回复到原有位置(图 7), 进一步明确了 Co-PPI 电纺纤维膜是一种可重复使用的苯胺敏感材料. 为了进一步考察 Co-PPI 电纺纤维膜的可重复使用性, 研究了其连续 5 次苯胺作用—氮气再生后的紫外光谱. 图 9 表明, 当交替通入 571 mg/m^3 的苯胺蒸气与氮气后, Co-PPI 电纺纤维膜的在 418 nm 处的吸收峰强度几乎没有改变, 显示了较好的重现性和可重复使用性.

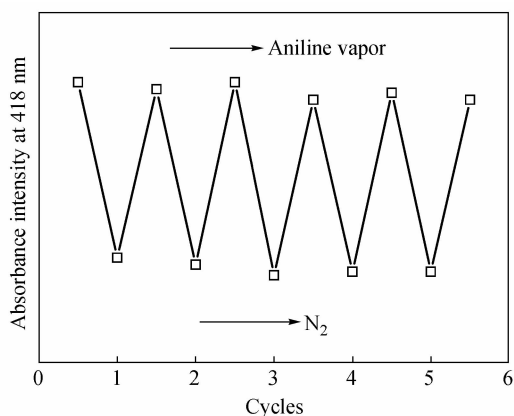


Fig. 9 Absorbance recovery curve of the Co-PPI nanofibrous membrane at 418 nm

能力,将其载入到耐化学腐蚀、耐高温的聚酰亚胺载体中,设计并制备了钴卟啉功能化聚酰亚胺电纺纤维膜,研究了其对苯胺蒸气的检测性能.结果表明,苯胺蒸气使得 Co-PPI 电纺纤维膜的紫外吸收光谱发生了红移,并且随着苯胺浓度的增加,紫外吸收光谱出现规律性的变化.经过 5 次连续的苯胺蒸气作用—氮气吹扫过程后,Co-PPI 电纺纤维膜的紫外吸收光谱可基本回复至原有状态,显示了较好的重现性和优异的重复使用性.以上结果表明,制备的钴卟啉功能化聚酰亚胺电纺纤维膜可应用于一些使用苯胺的作业场所的空气监测,对苯胺泄漏进行报警.目前,有关该电纺纤维膜对其他气体的抗干扰性能正在进一步研究中.

3 结论

本文基于钴卟啉优异的光敏特性与轴向配位

REFERENCES

- Games L M, Hites R A. *Anal Chem*, 1977, 49: 1433 ~ 1440
- Spataru T, Spataru N, Fujishima A. *Talanta*, 2007, 73: 404 ~ 406
- Prasad R, Kumar R, Prasad S. *Anal Chim Acta*, 2009, 646: 97 ~ 103
- Ai S Y, Gao M N, Zhang W, Wang Q J, Xie Y F, Jin L T. *Talanta*, 2004, 62: 445 ~ 450
- Radzik D M, Kissinger P T. *Anal Biochem*, 1984, 140: 74 ~ 83
- Zhang L M, Li B. *Spectrochim Acta A*, 2009, 74: 1060 ~ 1063
- Mistri S, Garcia-Granda S, Zangrando E, Manna S C. *Polyhedron*, 2013, 50: 333 ~ 338
- Prasad R, Kumar R, Prasad S. *Anal Chim Acta*, 2009, 646: 97 ~ 103
- Kim J, Lim S H, Yoon Y, Thangadurai T D, Yoon S. *Tetrahedron Lett*, 2011, 52: 2645 ~ 2648
- Tonezzer M, Maggioni G, Quaranta A, Carturan S, Mea G D. *Sens Actuators B: Chem*, 2007, 122: 613 ~ 619
- Prasad R, Kuman A, Murguly E, Branda N. *Inorg Chem Commun*, 2001, 4: 219 ~ 222
- Natale C D, Salimbeni D, Paolesse R, Macagnano A, D' Amico A. *Sens Actuators B*, 2000, 65: 220 ~ 226
- Lv Y Y, Wu J, Xu Z K. *Sens Actuators B: Chem*, 2010, 148: 233 ~ 239
- Lv Y Y, Xu W, Lin F W, Wu J, Xu Z K. *Sens Actuators B: Chem*, 2013, 184: 205 ~ 211
- Lv Y Y, Wu J, Wan L S, Xu Z K. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 10609 ~ 10615
- He Jie (何洁), Luo Weifeng (罗伟丰), Song Xueyan (宋雪妍), Mao Liyuan (毛丽园). *Chinese Journal of Chemistry (化学通报)*, 2013, 76: 179 ~ 182
- Prasad R, Kuman A. *Inorg Chim Acta*, 2005, 358: 3201 ~ 3210
- Gouterman M. *Chem Phys*, 1959, 30: 1139 ~ 1161
- Tatineni B, Manickam S, Hideyuki M. *Anal*, 2005, 130: 1162 ~ 1167

Fabrication of the Cobalt Porphyrin Functionalized Nanofibrous Membrane and Its Application for Aniline Vapor Sensing

Jia-yao Xu, Ping Fang, Ya-ni Zhang, Yuan-yuan Lv*

(School of Medicine, Zhejiang University City College, Hangzhou 310015)

Abstract Cobalt porphyrin chromophore was doped into soluble polyimide matrix and electrospun into nanofibrous membrane for rapid detection of trace amount of aniline vapor. Smooth and uniform cobalt porphyrin-functionalized nanofibers were obtained through electrospinning process, which indicated that the cobalt porphyrin group did not make the electrospinning conditions and process change. The cobalt porphyrin was highly loaded and uniformly distributed in the obtained nanofibrous membrane and preserved typical photophysical properties of cobalt porphyrin chromophore. When the nanofibrous membrane was exposed to aniline vapor, a distinct UV-Vis spectrum response could be observed. And the UV-Vis spectrum showed regularly change with increasing concentration of aniline vapor, which made the aniline vapor detection achievable. The spectrophotometric response of the nanofibrous membrane was attributed to the formation of the cobalt porphyrin—*aniline* complex upon axial coordination. UV-Vis spectrum was used to further study the detection limit of the nanofibrous membrane toward aniline vapor and the result was found to be 7.82 mg/m^3 . The sensing membrane also has the advantages of good reproducibility and reusability, it could be seen that the UV-Vis spectrum of the nanofibrous membrane remained nearly unchanged after five cycles of aniline vapor exposure and N_2 regeneration.

Keywords Cobalt porphyrin, Polyimide, Electrospinning, Aniline, Detection

* Corresponding author: Yuan-yuan Lv, E-mail: lvyy@zucc.edu.cn