

基于荧光素功能化水溶性聚合物的双识别 化学传感器检测 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} ^①

柏丽萍 秦秀芝 李秀 周娜 陶发荣 李光

(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

摘要 通过聚合物改性法合成了一种荧光素衍生物功能化的聚乙二醇(PEGSF1)。采用紫外-可见吸收光谱、荧光光谱等研究了 PEGSF1 对金属离子的检测能力。研究表明在纯水溶液中, PEGSF1 作为比色化学传感器可以检测 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} , 作为荧光化学传感器可以检测 Hg^{2+} , 对 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的检测均表现出高效的选择性和抗干扰性。利用 PEGSF1 制成检测试纸可实现对 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的便捷定性检测。

关键词 Cu^{2+} ; Hg^{2+} ; 水溶性聚合物; 荧光素; 试纸

中图分类号 O644.14

文献标识码 A

0 引言

近年来,随着工业快速发展,重金属导致的水环境污染逐渐加剧,其中铜和汞对人类的影响尤其不可忽视^[1,2]。传统检测重金属离子的方法有原子吸收光谱法、质谱法、X射线荧光光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法等,但是它们存在仪器昂贵、操作程序复杂、分析步骤复杂等缺点,限制了其广泛的应用^[3-5]。然而,化学传感器法由于操作简单、可裸眼检测、实时监控、灵敏度高和选择性强等优点成为研究热点^[7,8]。

荧光素衍生物具有吸收和发射波较长、荧光量子产率高、消光效率高和光稳定性高等优点,以其作为指示剂单元的化学传感器研究引起人们的广泛关注^[9-11]。然而,大多数荧光素衍生物小分子在水中溶解性差,在检测金属离子时必须使用有机共溶剂。有机溶剂的使用在一定程度上限制化学传感器在生物和环境领域的应用。与小分子化学传感器相比,聚合物基化学传感器具有信号放大、水溶性好和易于制成器件等优势^[12,13]。聚乙二醇(PEG)是一种具有水溶性和生物相容性的聚合物,以其作为载体的功能性 PEG 可实现纯水中重金属离子的检测^[14]。本文设计并合成了一种荧光素衍生物功能化的 PEG,以其作为双识别化学传感器研究了其对 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的选择性检测性能。

1 实验部分

1.1 试剂

聚乙二醇单甲醚(PEG, $M_n=5000$)、荧光素、硫氰化钾、乙腈、水合肼(85%)、甲苯、三氯甲烷、甲醇、乙醚、二氯亚砷和各种金属硝酸盐等试剂均为分析纯,从国药集团化学试剂有限公司购买。

1.2 样品测试

通过核磁共振波谱仪(Varian Mercury 400 MHz)对 PEGSF1 的结构进行表征;利用紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-vis 3600)测试 PEGSF1 水溶液及加入其他金属离子后的吸收强度;用荧光光谱仪

① 收稿日期:2018-03-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51503094);山东省高等学校科技计划项目(J16LA01);聊城大学大学生科技文化创新基金项目(26312161927,26312161931)资助

通讯作者:李光,男,汉族,博士,副教授,研究方向:功能高分子材料,E-mail:liguang@lcu.edu.cn.

(Hitachi F-7000)测试 PEGSF1 水溶液及加入其他金属离子后的荧光发射强度;不同 pH 值的样品溶液用盐酸溶液和氢氧化钠溶液调配,用 pH 计(Mettler-Toledo FE20)测试并确定所配溶液的 pH 值.

1.3 样品制备

1.3.1 端羧基化 PEG 的合成.端羧基化 PEG 按照文献报道的方法合成^[15].将经甲苯分水处理的 10.0 g PEG5000 单甲醚溶于 25 mL 干燥的三氯甲烷中,加入 2.0 g 丁二酸酐、24.5 mg 4-二甲氨基吡啶,回流反应 20 h 后,冷却至室温,将不溶物过滤掉.滤液经浓缩后在四氯化碳中沉淀,所得滤液浓缩后在乙醚中沉淀,抽滤所得滤饼放入真空干燥箱中室温干燥 24 h,得到白色粉末状固体产物.

1.3.2 荧光素酰肼的合成.荧光素酰肼按照文献报道的方法合成^[9].将 3.006 g 荧光素溶于 25 mL 甲醇中,缓慢滴加 12 mL 水合肼后,加热回流反应 6 h.反应液冷却至室温,边搅拌边滴加到盛有 200 mL 水的烧杯中,滴加完毕后,继续搅拌 90 min,停止搅拌,静置 30 min 后抽滤,用蒸馏水冲洗滤饼至滤液为无色,然后用 30 mL 冷的无水乙醇后将滤饼放入真空干燥箱中室温干燥 24 h,得到黄色粉末状固体产物.

1.3.3 PEGSF1 的合成.将经甲苯分水处理的 1.0 g 端羧基化 PEG5000 溶于 15 mL 干燥的三氯甲烷中,加入 3 mL 二氯亚砷,回流反应 12 h 后通过减压蒸馏除去溶剂和多余的二氯亚砷,然后加入 6 mL 干燥的乙腈溶解,得到酰氯化 PEG 乙腈溶液.将溶有 0.038 9 g 硫氰化钾的 5 mL 干燥的乙腈溶液缓慢滴加到酰氯化 PEG 乙腈溶液中,常温搅拌 12 h 后过滤,将滤液缓慢滴加到溶有 0.1358 g 荧光素酰肼的 5 mL 干燥的乙腈溶液中,常温搅拌 36 h 后过滤,滤液浓缩后在乙醚中沉淀,抽滤,滤饼放入真空干燥箱中室温干燥 24 h,最终得到黄色粉末状固体产物 PEGSF1.

1.4 PEGSF1 对 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的检出限的确定

根据紫外滴定实验中 500 nm 处紫外吸收强度随 Cu^{2+} 浓度变化数据和荧光滴定实验中 526 nm 处荧光发射强度随 Hg^{2+} 浓度变化数据,PEGSF1 对 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的检出限 L 按照 $L=3\sigma/K$ 计算确定, σ 为未加金属离子的 PEGSF1 水溶液紫外吸收强度与荧光发射强度的标准偏差, K 为紫外吸收强度与荧光发射强度随 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 浓度变化线性关系的斜率.

1.5 检测试纸的制备

将 PEGSF1(50 mg)溶于甲醇(10 mL),将普通的滤纸在溶液中浸润 5 min 后取出,室温晾干,得到检测试纸.

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

PEGSF1 的合成路线见图 1,以荧光素和聚乙二醇单甲醚为初始原料,首先根据文献方法合成荧光素酰肼和端羧基化 PEG,然后端羧基化 PEG 依次与二氯亚砷和硫氰化钾反应得到异硫氰酸酯功能化的 PEG,最后与荧光素酰肼发生加成反应,得到产物 PEGSF1. PEGSF1 的 ^1H NMR 谱图如图 2 所示,3.65 ppm 处的峰为 PEG 链上的亚甲基质子峰,6.69 ppm、6.72 ppm、7.13 ppm、7.53 ppm、7.99 ppm、8.07 ppm 处分别对应 PEGSF1 中荧光素衍生物部分苯环上的质子峰,由此证明 PEGSF1 被成功合成出来.与荧光素衍生物小分子相比^[9,16],PEGSF1 具有良好的水溶性.

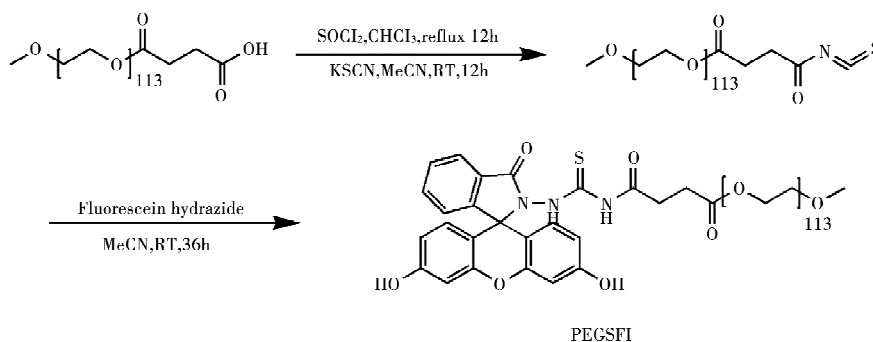
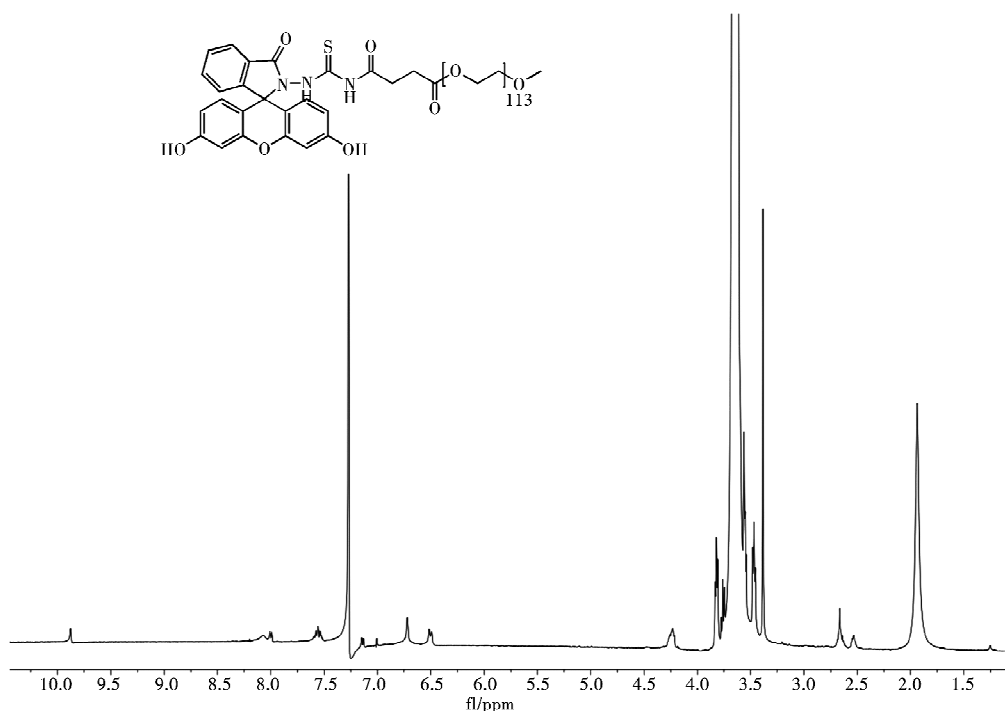


图 1 PEGSF1 的合成路线

图 2 PEGSF1 的 ^1H NMR 谱图

2.2 PEGSF1 对金属离子的选择性研究

在 PEGSF1 的水溶液 ($10\ \mu\text{M}$) 中, 首先通过紫外-可见吸收光谱研究了 PEGSF1 水溶液光谱特性以及对不同金属离子 (Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Hg^{2+} 、 K^+ 、 Mn^{2+} 、 Na^+ 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+}) 的比色选择性. 由于荧光素衍生物存在闭环状态的螺内酰胺结构, 因此 PEGSF1 水溶液呈无色, 并且只有微弱的吸收峰. 如图 3 所示, 在加入 2 当量的 Cu^{2+} 后, 在 500 nm 处出现一个强的吸收峰, 并且溶液快速地由无色变为粉红色, 在加入 2 当量的 Hg^{2+} 后, 在 455 nm 和 490 nm 出现两个强的吸收峰, 并且溶液颜色由无色变为黄色. 然而加入 2 当量的其他金属离子的溶液没有明显的颜色变化和吸收峰变化. 与其它含有闭环螺内酰胺结构衍生物相似, Cu^{2+} 能够与其形成络合物, 诱导闭环螺内酰胺结构变为开环结构^[17]. 由于 Hg^{2+} 的强嗜硫特性, Hg^{2+} 与 PEGSF1 络合后形成 HgS 沉淀, 进而导致闭环螺内酰胺结构开环^[18]. 这表明荧光素衍生物由于与 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 发生了络合作用, 变为开环结构, 体现了 PEGSF1 对 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 良好的比色选择性.

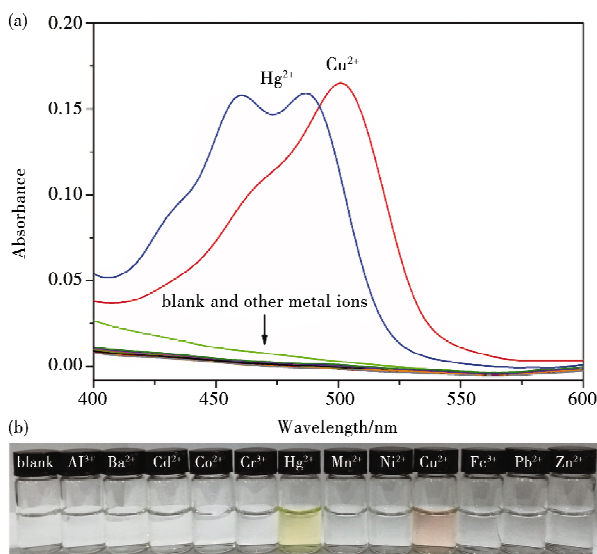


图 3 (a) PEGSF1 水溶液 ($10\ \mu\text{M}$) 中加入不同金属离子的紫外-可见吸收光谱; (b) PEGSF1 溶液 ($10\ \mu\text{M}$) 中加入不同金属离子的照片

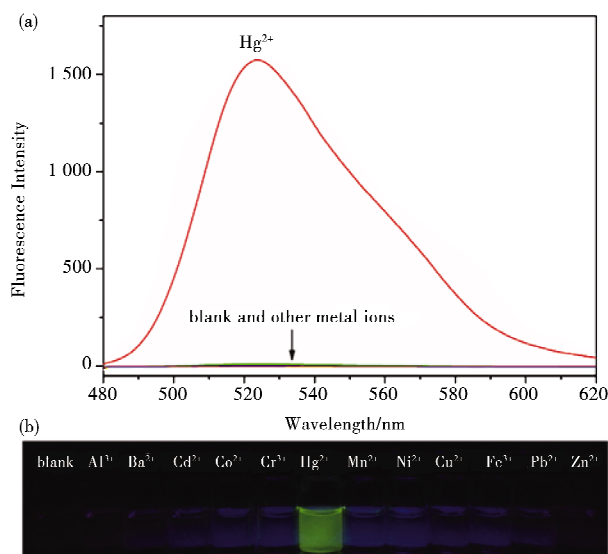


图 4 (a) PEGSF1 水溶液 ($10\ \mu\text{M}$, 激发波长 472 nm) 中加入不同金属离子的荧光光谱; (b) 在 365 nm 紫外灯下 PEGSF1 水溶液 ($10\ \mu\text{M}$) 中加入不同金属离子的照片

图 4(a)为 PEGSF1 水溶液以及加入不同金属离子的荧光光谱. 在 472 nm 激发波下, 纯的 PEGSF1 水溶液没有荧光强度, 进一步说明了荧光素衍生物以闭环的螺内酰胺形式为主. 当加入 2 当量的 Hg^{2+} 时, 在 526 nm 处出现强的荧光发射峰, 说明了 Hg^{2+} 诱导荧光素衍生物内酰胺结构开环. 加入 2 当量的 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 K^{+} 、 Mn^{2+} 、 Na^{+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 离子时溶液均没有出现明显的荧光发射峰. 如图 4(b)所示, 在 365 nm 的紫外灯下, 可以看到加入 Hg^{2+} 后 PEGSF1 溶液由无荧光变为发亮黄色荧光, 而其他金属离子均没有引起溶液的荧光颜色变化, 表明 PEGSF1 对 Hg^{2+} 有良好的选择性, 可以作为荧光化学传感器检测 Hg^{2+} .

我们利用紫外-可见吸收光谱滴定实验研究了滴加 Cu^{2+} 时 PEGSF1 水溶液的紫外吸收强度的变化. 如图 5 所示, 随着 Cu^{2+} 浓度的增加, 在 500 nm 处的吸收峰强度逐渐增强, 水溶液的颜色也逐渐由无色变为粉红色, 这说明了 PEGSF1 中的螺内酰胺逐渐开环. 当滴加约 1 当量 Cu^{2+} 后, 500 nm 处的吸收强度不再增加, 表明 PEGSF1 的螺内酰胺已经完全开环, PEGSF1 与 Cu^{2+} 形成 1:1 络合物. 图 4 插图的等摩尔连续变化法分析进一步证明 PEGSF1 与 Cu^{2+} 是 1:1 络合. PEGSF1 对 Cu^{2+} 的检出限为 1.52×10^{-7} M, 这显著低于由世界卫生组织规定的饮用水中 Cu^{2+} 的安全限制浓度.

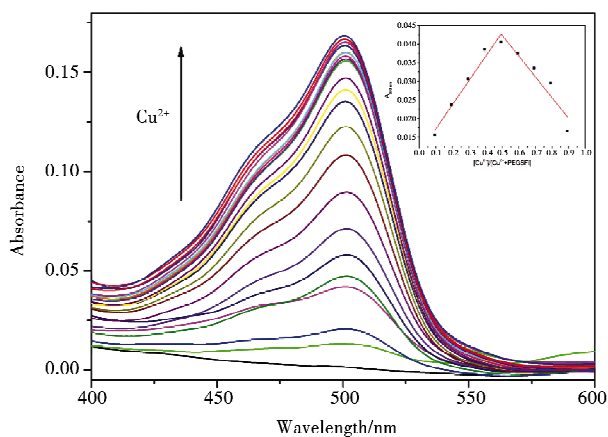


图 5 PEGSF1 水溶液(10 μM)中加入不同当量的 Cu^{2+} 时的紫外-可见吸收光谱

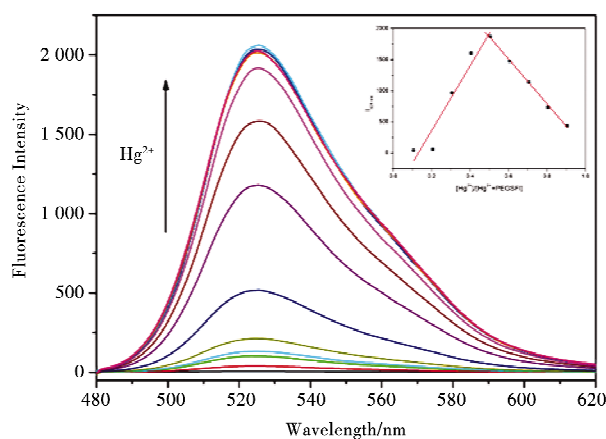


图 6 PEGSF1 水溶液(10 μM)中加入不同当量的 Hg^{2+} 时的荧光光谱

为了进一步研究 PEGSF1 对 Hg^{2+} 的选择特性, 我们进行了荧光滴定实验. 如图 6 所示, 随着 Hg^{2+} 浓度的增加, 在 526 nm 处的荧光发射强度逐渐增强, 水溶液的荧光亮度也逐渐增强. 当滴加约 1 当量 Hg^{2+} 后, 526 nm 处的荧光发射强度不再增加, 表明荧光素衍生物的螺内酰胺已完全开环. 从图 5 插图的等摩尔连续变化法分析证明 PEGSF1 与 Hg^{2+} 的络合比为 1:1. PEGSF1 对 Hg^{2+} 的检出限为 2.03×10^{-7} M.

2.3 PEGSF1 的抗干扰性研究

由于检测时环境比较复杂, 所以在检测金属离子时, 抗干扰性是判断化学传感器是否优秀的一个重要指标. 因此, 进一步研究了 PEGSF1 检测 Cu^{2+} 或 Hg^{2+} 时的抗干扰性能. 如图 7(a)所示, 除 Co^{2+} 和 Cr^{3+} 外, 在加有其他金属离子的 PEGSF1 水溶液再加入 Cu^{2+} 后, 水溶液在 500 nm 处的紫外吸收强度均有大幅度的提高, 表现出检测 Cu^{2+} 时良好的抗干扰性性能. 同样从图 7(b)中可以看出, 在加有其他金属离子的 PEGSF1 水溶液再加入 Hg^{2+} 后, 除加有 Cu^{2+} 的水溶液在 526 nm 处荧光强度提高较小外, 其他的溶液在 526 nm 处的荧光强度均大幅度增加, 说明 PEGSF1 在检测 Hg^{2+} 时也具有良好的抗干扰性.

2.4 pH 的影响研究

作为一个性能优良的传感器, 应该在较宽的 pH 范围内具有良好的选择性. 在 pH 值 1-13 范围内, pH 值对 PEGSF1 和 PEGSF1 选择检测 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的影响见图 8. 在 1-13 的 pH 值范围内, PEGSF1 水溶液在 500 nm 处的紫外吸收强度和 526 nm 处的荧光发射强度都没有明显的变化, 说明 PEGSF1 在如此宽的 pH 值范围内是稳定的. 在 pH 值 6-13 的范围内, PEGSF1- Cu^{2+} 在 500 nm 的吸收强度均较高(图 8(a)). PEGSF1 水溶液中加入 Hg^{2+} 后, 526 nm 处的荧光发射强度在 pH 值为 4-11 的范围内比较强(图 8(b)). 因此, PEGSF1 可在较宽的 pH 值范围内检测水环境中的 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} .

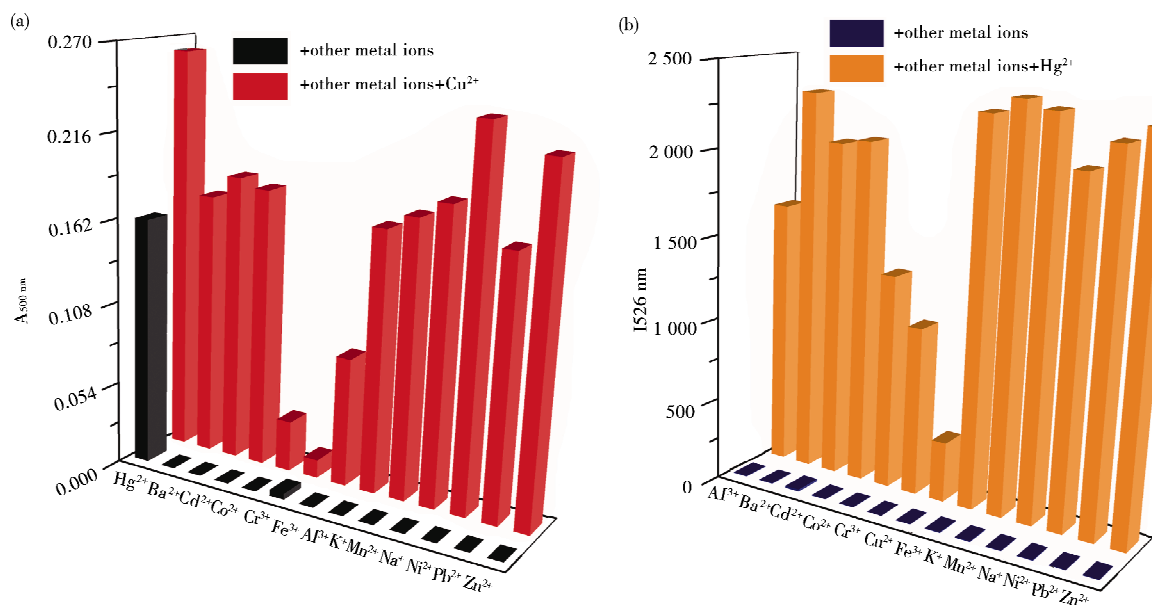


图 7 (a) PEGSFl 水溶液 ($10\ \mu\text{M}$) 在 2 当量不同金属离子存在下加入 2 当量 Cu^{2+} 后在 500 nm 处的紫外吸收强度变化柱状图, (b) PEGSFl 水溶液 ($10\ \mu\text{M}$) 在 2 当量不同金属离子存在下加入 2 当量 Hg^{2+} 后在 526 nm 处的荧光强度变化柱状图

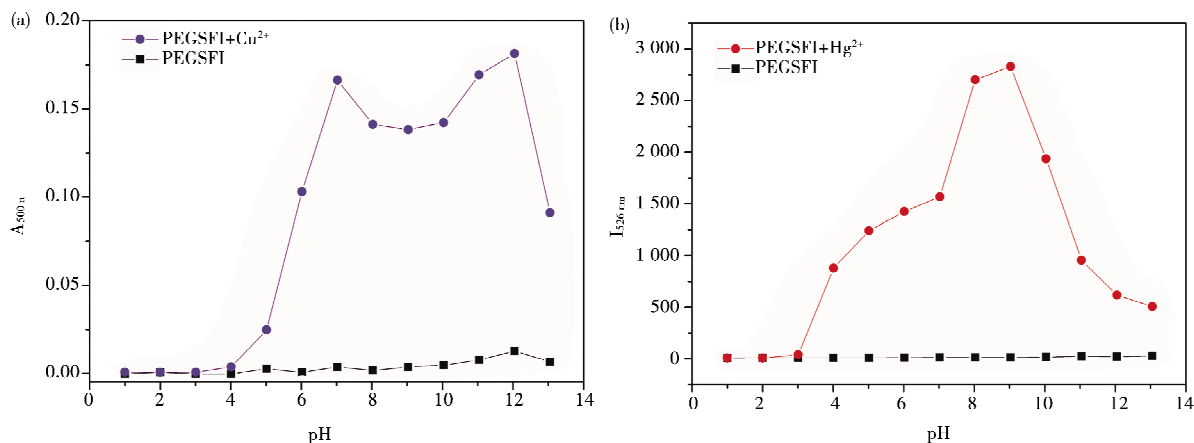


图 8 (a) PEGSFl 水溶液 ($10\ \mu\text{M}$) 加入 Cu^{2+} 前后在不同 pH 值下 500 nm 处的紫外吸收强度; (b) PEGSFl 水溶液 ($10\ \mu\text{M}$) 加入 Hg^{2+} 前后在不同 pH 值下 526 nm 处的荧光强度

2.5 检测试纸的应用

试纸实验是探讨化学传感器实际应用的一种简单有效的方法. 我们通过将普通试纸经过浸泡 PEGSFl 甲醇溶液然后晾干的简单工艺制备出了检测试纸, 研究了其对 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的定性检测性能. 如图 9 (a) 所示, 在试纸上滴加不同金属离子后, 可以观察到滴有 Cu^{2+} 的试纸呈棕色, 滴有 Hg^{2+} 的试纸呈黄色, 其他试纸没有明显的颜色变化. 在 365 nm 的紫外灯照射下, 只有滴有 Hg^{2+} 的测试纸条发出亮黄色荧光, 滴有其他金属离子的试纸均无荧光 (图 9 (b)). 这些结果表明, 涂有 PEGSFl 的试纸可用于室外水环境中 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的便捷定性检测.

3 结论

以荧光素衍生物为检测单元、聚乙二醇为水溶性聚合物载体成功制备了一种荧光素功能化的水溶性聚合物基双识别化学传感器 PEGSFl. 在纯水溶液中, PEGSFl 作为比色化学传感器可实现对 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的选择性检出, 作为荧光化学传感器可高效检测 Hg^{2+} . 研究表明 PEGSFl 对 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的检测表现出较强的抗干扰性, 在较宽的 pH 值范围内均有良好的检测性能. 利用 PEGSFl 制成检测试纸可通过颜色和荧光变化定性检测水环境中的 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} . 本文为纯水介质中可同时检测多种金属离子的荧光素基化学传感器的制备提供了一种新的思路.

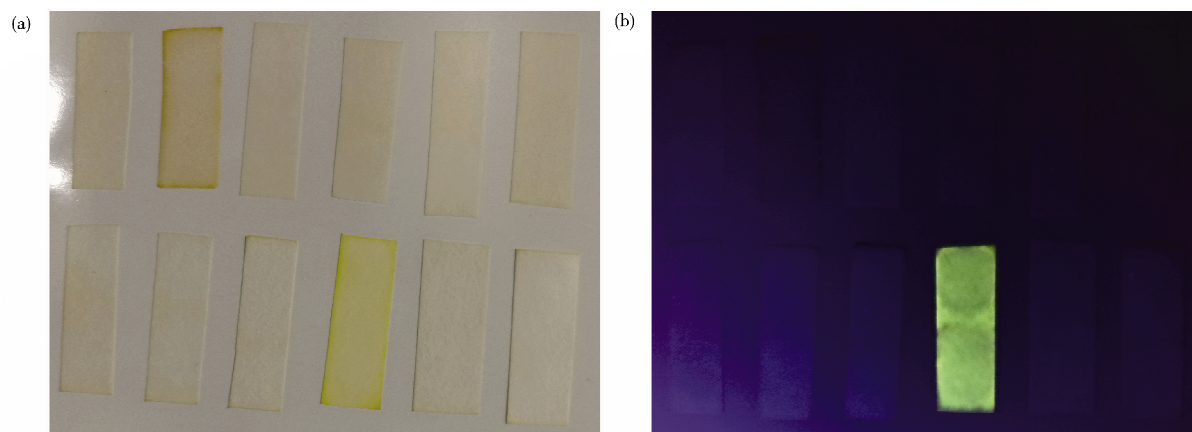


图9 (a)试纸滴加不同金属离子溶液(10^{-4} M)后的照片,(b)在 365 nm 紫外灯下试纸滴加不同金属离子溶液(10^{-4} M)后的照片。(上:从左到右依次为空白、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} ;下:从左到右依次为 K^{+} 、 Mn^{2+} 、 Na^{+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+})

参 考 文 献

- [1] Multhaup G, Schlicksupp A, Hesse L, et al. The amyloid precursor protein of Alzheimer's disease in the reduction of copper (II) to copper (I) [J]. *Science*, 1996, 271(5254): 1406-1409.
- [2] 孟桐, 李士侠, 陈坤. 浅谈中药重金属污染及应对策略[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2016, 29(3): 44-47.
- [3] Santoro A, Terzano R, Medici L, et al. Colloidal mercury (Hg) distribution in soil samples by sedimentation field-flow fractionation coupled to mercury cold vapour generation atomic absorption spectroscopy [J]. *J Environ Monit*, 2012, 14: 138-145.
- [4] Aranda P R, Moyano S, Martinez L D, et al. Determination of trace chromium(VI) in drinking water using X-ray fluorescence spectrometry after solid-phase extraction [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 398(2): 1043-1048.
- [5] Popp M, Hann S, Koellensperger G. Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry—a review [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 668(2): 114-129.
- [6] Kumar B N, Venkata Ramana D K, Harinath Y, et al. Separation and preconcentration of Cd(II), Cu(II), Ni(II), and Pb(II) in water and food samples using amberlite XAD-2 functionalized with 3-(2-nitrophenyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. *J Agr Food Chem*, 2011, 59(20): 11352-11358.
- [7] 侯怡宁, 申铜飞, 岳巧丽. 基于桑色素为荧光探针检测洗衣粉中的磷酸根[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2016, 29(4): 14-18.
- [8] Carter K P, Young A M, Palmer A E. Fluorescent sensors for measuring metal ions in living systems [J]. *Chem Rev*, 2014, 114 (8): 4564-4601.
- [9] Abebe F A, Eribal C S, Ramakrishna G, et al. A 'turn-on' fluorescent sensor for the selective detection of cobalt and nickel ions in aqueous media [J]. *Tetrahedron Lett*, 2011, 52(43): 5554-5558.
- [10] Patil V, Padalkar V, Sekar N. Environment-sensitive benzoxazole based fluorescein derivatives: synthesis and application to the design of ON-OFF fluorescent chemosensors for microenvironment [J]. *J Lumin*, 2015, 158: 243-251.
- [11] Erdemir S, Kocyigit O. A novel dye based on phenolphthalein-fluorescein as a fluorescent probe for the dual-channel detection of Hg^{2+} and Zn^{2+} [J]. *Dyes Pigments*, 2017, 145: 72-79.
- [12] Kim H N, Guo Z, Zhu W, et al. Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors [J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(1): 79-93.
- [13] Iiu J, Zhang G, Geng Y, et al. Micellar nanoparticles of coil-rod-coil triblock copolymers for highly sensitive and ratiometric fluorescent detection of fluoride ions [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(20): 8207-8214.
- [14] Li G, Tao F, Liu Q, et al. A highly selective and reversible water-soluble polymer based-colorimetric chemosensor for rapid detection of Cu^{2+} in pure aqueous solution [J]. *New J Chem*, 2016, 40: 4513-4518.
- [15] Hong S W, Ahn C H, Huh J, et al. Synthesis of a PEGylated polymeric pH sensor and its pH sensitivity by fluorescence resonance energy transfer [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(22): 7694-7700.
- [16] 郭敏, 佟履冰, 姜李, 等. 一种高灵敏度高选择性的荧光素基比色荧光锌传感器[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(6): 956-961.
- [17] Puangploy P, Smanmoo S, Surareungchai W. A new rhodamine derivative-based chemosensor for highly selective and sensitive determination of Cu^{2+} [J]. *Sens Actuators B*, 2014, 193: 679-686.
- [18] Yang Y K, Yook K J, Tae J. A rhodamine-based fluorescent and colorimetric chemodosimeter for the rapid detection of Hg^{2+} ions in aqueous media [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 16760-16761.

Solving Reverse Logistic Problem in Prefabricate System by a Discrete Artificial Bee Colony Algorithm

LI Jun-qing

(School of Computer Science, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract In this paper, we propose a hybrid discrete artificial bee colony (HDABC) algorithm for solving the location allocation problem in reverse logistic network system in a typical distributed prefabricated system. In the hybrid algorithm, a two level vector based integral encoding method is proposed. Eight neighborhood structures considering the problem structure and the ABC algorithm features are designed. Then, the proposed algorithm is tested on two realistic instances. The performance comparisons with other efficient algorithms are provided. It is concluded that the proposed algorithm holds efficient performance for the problem considered, in terms of searching quality, robustness and convergence ability.

Key words Prefabricate system; reverse logistic; distributed scheduling; artificial bee colony algorithm

(上接第 90 页)

[17] He Z, Fu J, Cheng B, et al. $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ clusters: novel noble-metal-free cocatalysts for efficient photocatalytic hydrogen production from water splitting[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 205: 104-111.

Preparation of $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{-Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ Photocatalysts and Their Performances of Photocatalytic Hydrogen Production from Water Splitting

SHAO Zhu-wang PU Xi-peng ZHANG Da-feng ZENG Tian-tian HE Yin-na YANG Ya-nan

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract To improve photocatalytic hydrogen production activity of $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{-Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ photocatalysts was in-situ synthesized via a precipitation method. The structure, morphology, optical absorption properties and properties of photocatalytic hydrogen production were characterized by XRD, SEM, DRS and GC. The influence of the $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ content on photocatalytic performance was studied and its mechanism as cocatalyst was discussed. The results showed that Cu^{2+} in $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ could be reduced to Cu^+/Cu^0 by obtained e^- from $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, thus accelerating the hydrogen production rate of $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$. The sample with the molar ratio of $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3/\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ of 0.25% has the highest photocatalytic performance.

Key words $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; cocatalysts; photocatalytic water splitting; mechanism

(上接第 96 页)

A Dual Chemosensor for Detecting Cu^{2+} and Hg^{2+} based on Fluorescein Functionalized Water-soluble Polymer

BAI Li-ping QIN Xiu-zhi LI Xiu ZHOU Na TAO Fa-rong LI Guang

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract A novel fluorescein functionalized polyethylene glycol PEGSFl was synthesized by the polymer-modification strategy. The detection properties of PEGSFl for metal ions in pure aqueous solution were characterized using UV-vis absorption spectra and Fluorescent spectra. As a colorimetric chemosensor, PEGSFl could selective detect Cu^{2+} and Hg^{2+} , and PEGSFl also showed remarkable selectivity towards Hg^{2+} as a fluorescent chemosensor. The high selectivity of PEGSFl to Cu^{2+} and Hg^{2+} was not influenced by other competitive metal ions. Furthermore, test papers were fabricated facilely using PEGSFl for convenient and qualitative detection of Cu^{2+} and Hg^{2+} .

Key words Cu^{2+} ; Hg^{2+} ; water-soluble polymer; fluorescein; test paper