

# 光电子调控的聚苯胺氧化还原反应用于铜离子可视化检测

杨芊荟 郝青 雷建平\* 鞠焯先\*

(生命分析化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210023)

**摘要** 构建了由中间价态聚苯胺(ES-PANI)和二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )纳米粒子组成的光致变色检测平台,用于痕量铜可视化检测。在紫外光激发下,ES-PANI(墨绿色)会被 $\text{TiO}_2$ 产生光生空穴氧化为完全氧化态聚苯胺(深蓝色);随着 $\text{Cu}^{2+}$ 的加入,ES-PANI生成还原态聚苯胺(浅黄色),导致一系列可由肉眼观测到的颜色变化。光致变色过程中的颜色转变取决于 $\text{Cu}^{2+}$ 调控的不同价态聚苯胺。本方法结合了光电化学和可视化检测的优点,在 $\text{Cu}^{2+}$ 的检测中表现出了高选择性和灵敏度,检出限为 $0.4 \mu\text{mol/L}$ 。采用Photoshop软件读取绿色通道平均强度值和用酶标仪记录紫外吸收值,发展了另外两种定量检测方法。此外,将本方法用于人类头发实际样品中 $\text{Cu}^{2+}$ 的定量检测,回收率令人满意。所建立的检测平台简单,成本低廉,无需复杂的仪器即可在几分钟内同时检测多种样品。这种光电子调控的比色策略为设计新型比色检测平台提供了新思路,并且可望应用于临床快速诊断便携试剂盒的开发。

**关键词** 可视化检测; 光电效应; 氧化还原反应; 聚苯胺; 铜离子

## 1 引言

比色法作为一种简单易行、低成本、快速的检测技术,已被广泛用于临床检测。比色信号可以被肉眼简单识别,而无需其它昂贵的分析仪器或经过培训的操作人员<sup>[1]</sup>。目前,已经有许多基于染料分子的构象变化<sup>[2-4]</sup>、天然酶或模拟酶的酶促反应<sup>[5-7]</sup>、金纳米粒子的聚集<sup>[8-11]</sup>等不同颜色转变机制的比色研究,并应用于DNA、蛋白质和小分子的检测。例如基于 $\text{Hg}^{2+}$ 与氨基酸之间的亲和力诱导柠檬酸盐包裹的金纳米粒子聚集的简单的比色方法<sup>[8]</sup>;利用生物催化反应和可再生的氧化铈纳米粒子作为信号传感界面,构建了一种免标记、可重置的比色逻辑网络<sup>[6]</sup>。

光电化学由于其低背景、高灵敏度等优势,已被广泛研究应用。基于识别目标分析物过程中的光电流变化,发展了一系列光电化学传感器<sup>[12-16]</sup>。然而,传统的光电化学传感器往往需要精确的电流检测设备,因此在实际应用中缺乏便携性。最近,Sambur等<sup>[17]</sup>利用空穴探针Amplex红的氧化或光电子探针天竺葵的还原,生成试卤灵荧光产物,实现了 $\text{TiO}_2$ 阳极光电流成像。受到上述成像技术的启发,本研究利用光活性材料受激发后在界面处生成的电子-空穴对,引发电化学活性染料分子的氧化还原的反应,构建了一种可视化检测系统。本课题组前期工作中,利用四唑硝基蓝(NBT)捕获量子点产生的光电子,发展了通过 $\text{Cu}^{2+}$ 的光电抑制作用沉淀NBT氧化产物的比色检测策略<sup>[18]</sup>。不同于染料的弱抗光漂白能力,本研究以聚苯胺为显色底物,构建了一种光致变色检测新平台。

聚苯胺是一种稳定且易合成的聚合物<sup>[19]</sup>,被广泛应用于各个领域<sup>[20-23]</sup>。聚苯胺有多种价态,其还原态(LS-PANI)、中间价态(ES-PANI)和完全氧化态(PS-PANI)分别呈现浅黄色、墨绿色和深蓝色<sup>[24]</sup>。聚苯胺易被半导体材料,如 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdS}$ 等在紫外光激发下产生光诱导空穴氧化<sup>[25-27]</sup>。同时,对智能超级电容器或电致变色电极施加恒电压时,聚苯胺会发生还原反应<sup>[28-30]</sup>。目前,基于聚苯胺颜色变化的可视化检测平台相关研究尚未见报道。

$\text{Cu}^{2+}$ 毒性不仅来源于氧化应激,也与其容易在 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^+$ 之间的转化有关,这一点使得 $\text{Cu}^{2+}$ 有别于其它金属离子。尽管已经有许多检测 $\text{Cu}^{2+}$ 相关研究报道<sup>[31-33]</sup>,构建一种成本相对便宜,操作简单的传感器仍然十分必要。本研究结合光电化学和比色检测的优点,提出了利用ES-PANI和 $\text{TiO}_2$ 纳米粒子作

为比色材料用于痕量铜(II)可视化检测策略(图 1)。本研究所用 ES-PANI 是通过质子掺杂本征态聚苯胺(EB-PANI)得到的<sup>[34]</sup>,从而避免了使用毒性较大的苯胺作为起始原料,也简化了合成步骤。未加入  $\text{Cu}^{2+}$  时,ES-PANI 会被  $\text{TiO}_2$  在紫外光激发下产生的光生空穴氧化生成 PS-PANI,导致溶液颜色变为深蓝色。随着  $\text{Cu}^{2+}$  加入浓度升高,溶液颜色逐渐由深蓝色到墨绿色,再到浅黄色的转变。本研究证明了基于  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  氧化还原电子对的比色检测机理。颜色变化可由肉眼直接分辨,也可利用 Photoshop 软件或酶标仪测定。此外,通过对比加入不同金属离子时的混合液颜色,证明了比色方法对  $\text{Cu}^{2+}$  具有高选择性。这种光电子调控的比色策略为新的可视化检测提供了参考,具有良好的应用前景。

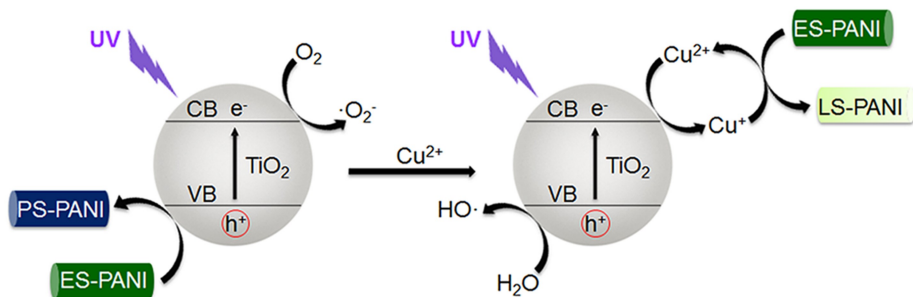


图 1 基于光电子调控聚苯胺氧化还原反应的  $\text{Cu}^{2+}$  可视化检测示意图

Fig. 1 Schematic illustration of photoelectron-regulated redox reaction of polyaniline for visual detection of  $\text{Cu}^{2+}$

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

UV-3600 紫外可见光谱、Model 680 型酶标仪(日本 Shimadzu 公司); Nano-Z 电位分析仪(英国 Malvern 公司); CHI 630D 电化学工作站(上海辰华仪器公司),测试采用三电极系统,修饰的 ITO 电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极; Vector 22 傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司); 365 nm 紫外光源(益达公司); EOS 5D Mark III 相机(日本佳能公司)。

聚苯胺和 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉半水合物(新亚铜试剂,天津希恩思生化科技有限公司); 二甲基亚砜(DMSO)、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (上海新宝精细化工有限公司);  $\text{TiO}_2$ (西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司)。实验用水为超纯水( $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ , Milli-Q 水纯化系统, Millipore 公司)。

### 2.2 聚苯胺掺杂

将 EB-PANI 溶解于 DMSO 中,得到 1.0 mg/mL EB-PANI 储备液。将 250  $\mu\text{L}$  1.0 mg/mL EB-PANI 与 250  $\mu\text{L}$  1.0 mol/L HCl 混合,并在 35 $^\circ\text{C}$  恒温振荡过夜,得到中间价态聚苯胺(墨绿色)。混合液在室温下以 7000 r/min 离心 10 min,用超纯水重复洗涤离心两次,使溶液 pH=7。加 300  $\mu\text{L}$  超纯水溶解 ES-PANI,保存待用。

### 2.3 可视化检测 $\text{Cu}^{2+}$

配制 1.0 mg/mL  $\text{TiO}_2$  纳米粒子溶液,超声 30 min。将 5  $\mu\text{L}$   $\text{TiO}_2$  与 5  $\mu\text{L}$  ES-PANI 溶液混匀后注入到 384 孔板中,再加入 10  $\mu\text{L}$  不同浓度  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶液,所加  $\text{Cu}^{2+}$  浓度范围为 0.04 ~ 400  $\mu\text{mol/L}$ 。将墨绿色混合液置于 365 nm 紫外光下,在 35 $^\circ\text{C}$  照射 15 min。通过肉眼观察颜色变化,并拍摄 384 孔板颜色变化照片。采用 Photoshop 记录统计混合液绿色通道平均强度值。所有实验均重复 3 次。

## 3 结果与讨论

### 3.1 可行性验证

为了验证  $\text{Cu}^{2+}$  可视化检测的可行性,利用 Photoshop 软件读取所拍摄照片的绿色通道平均强度值( $G_{\text{avg}}$ ),研究混合溶液颜色变化。如图 2 所示,未加入  $\text{Cu}^{2+}$  时,受紫外光激发, $\text{TiO}_2$  产生的光生空穴将 ES-PANI 氧化成 PS-PANI,溶液颜色为深蓝色,混合液的  $G_{\text{avg}}=34$ (图 2a)。随着  $\text{Cu}^{2+}$  的加入,在紫外光

照射下,混合溶液向淡黄色转变,其  $G_{avg}$  值增加至 157(图 2c)。并且,紫外光照射前的 ES-PANI/TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sup>2+</sup> 混合溶液的初始颜色呈现墨绿色,  $G_{avg} \approx 93$ (如 2b)。所拍摄照片直观地揭示了不同条件下的溶液颜色差异(图 2 插图)。因此,可以通过软件读取  $G_{avg}$  值或肉眼监测溶液颜色变化。

### 3.2 可视化检测机理

为了研究可视化检测过程中 Cu<sup>2+</sup> 行为并验证可视化检测机理,引入新亚铜试剂(针对 Cu<sup>+</sup> 的特异性显色试剂)。当 Cu<sup>+</sup> 存在时,含新亚铜试剂的溶液由透明变为黄色。如图 3A 所示,当加入新亚铜试剂时,在紫外光照射下,TiO<sub>2</sub>/Cu<sup>2+</sup> 混合液颜色呈黄色(图 3A-a)。与此相对,未经紫外光照射的 TiO<sub>2</sub>/Cu<sup>2+</sup>-新亚铜试剂混合液(图 3A-b)或未加入 Cu<sup>2+</sup>(图 3A-c)时的 TiO<sub>2</sub>-新亚铜试剂混合溶液均未变色。由此证明, TiO<sub>2</sub>/Cu<sup>2+</sup> 混合液在紫外光照射下会产生 Cu<sup>+</sup> [35]。

另一方面,当加入过量 KBr 到 ES-PANI/TiO<sub>2</sub> 混合液时,Cu<sup>+</sup> 会与 Br<sup>-</sup> 结合生成 CuBr 沉淀,由此可进一步验证反应机理(图 3B)。加入 Cu<sup>2+</sup> 时,在紫外光照射下,PANI/TiO<sub>2</sub> 混合溶液为浅黄色(图 3B-a)。当加入过量 KBr 时,混合液颜色变为深蓝色(图 3B-b)。上述现象证明,Cu<sup>+</sup> 将 ES-PANI 还原为 LS-PANI。因此,未加入 KBr 时,混合液呈现 LS-PANI 的颜色,即淡黄色。反之,当 KBr 被引入体系中时,Br<sup>-</sup> 可结合溶液中的 Cu<sup>+</sup> 形成 CuBr 沉淀,此时 PANI/TiO<sub>2</sub> 溶液呈现深蓝色,与未加入 Cu<sup>2+</sup> 时溶液颜色(图 3B-c)相同。综上所述,验证了基于 Cu<sup>2+</sup> 调控聚苯胺氧化还原反应的可视化检测机理。

推测的 TiO<sub>2</sub>, Cu<sup>+</sup> 和 ES-PANI 之间的电子转移过程如图 3C 所示, TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的导带(CB)和价带(VB)能级分别为 -4.26 和 -7.36 eV [36]。Cu<sup>+</sup> (-4.35 eV) 能级位于 ES-PANI 的 HOMO 能级(-4.75 eV) 和 TiO<sub>2</sub> 的 CB 之间 [37]。因此,在紫外光激发下, TiO<sub>2</sub> 产生的光生电子首先转移至 Cu<sup>+</sup>, 然后顺序转移至 ES-PANI 的 HOMO 能级, 此电子转移图辅证了所提出的变色机理。

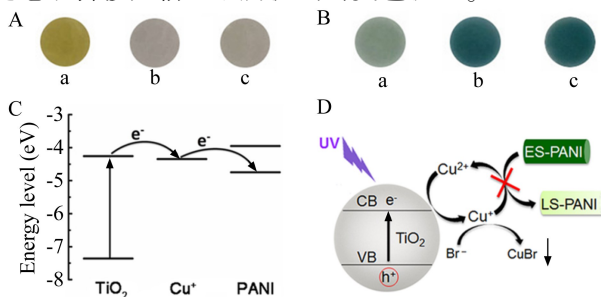


图 3 (A) 新亚铜试剂与 TiO<sub>2</sub> 的混合溶液颜色变化照片:(a)加入 Cu<sup>2+</sup>,紫外光照射,(b)加入 Cu<sup>2+</sup>,无紫外光照射,(c)未加 Cu<sup>2+</sup>,紫外光照射;(B)ES-PANI/TiO<sub>2</sub> 溶液与(a)0.1 mmol/L Cu<sup>2+</sup>, (b) 0.1 mmol/L Cu<sup>2+</sup> + 10 mmol/L KBr, (c)10 mmol/L KBr 混合后经紫外光照射后的颜色变化照片;(C)电子转移过程的能级图;(D)ES-PANI 被还原为 LS-PANI 的光致变色机理示意图

Fig. 3 (A) Photographs of TiO<sub>2</sub> solutions containing neocuproine (1 mg/mL) in the presence (a, b) and absence (c) of 0.1 mmol/L Cu<sup>2+</sup> after (a, c) and before (b) UV light irradiation. (B) Photographs of ES-PANI/TiO<sub>2</sub> solutions containing 0.1 mmol/L Cu<sup>2+</sup> (a), 0.1 mmol/L Cu<sup>2+</sup> + 10 mmol/L KBr (b), and 10 mmol/L KBr (c) under UV light irradiation. (C) Illustration of energy level for electron transfer process. (D) Schematic illustration of photochromic mechanism on the reduction of ES-PANI to leucoemeraldine salt (LS)-PANI

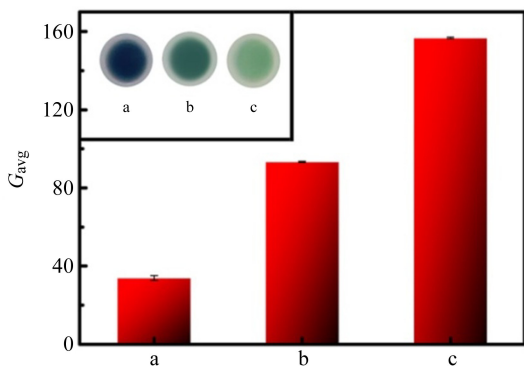


图 2 ES-PANI/TiO<sub>2</sub> 混合液的绿色通道值:(a)未加 Cu<sup>2+</sup>,紫外光照射,(b)加入 Cu<sup>2+</sup>,无紫外光照射,(c)加入 Cu<sup>2+</sup>,紫外光照射。插图:对应溶液颜色照片  
Fig. 2  $G_{avg}$  values of emeraldine salt of polyaniline (ES-PANI)/TiO<sub>2</sub> solution in the absence (a) and presence (b, c) of 0.4 mmol/L Cu<sup>2+</sup> after (a, c) and before (b) UV light irradiation. Inset: Corresponded solution photographs in the plate wells

基于上述实验结果和能级关系,可以推断  $\text{Cu}^{2+}$  检测机理如下(图 3D):  $\text{Cu}^{2+}$  在紫外光照射下与  $\text{TiO}_2$  相互作用生成  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  将 ES-PANI 还原为 LS-PANI, 其本身再次被氧化为  $\text{Cu}^{2+}$ , 使得溶液颜色呈现淡黄色。然而,若加入过量的 KBr 与  $\text{Cu}^+$  反应生成  $\text{CuBr}$  沉淀, ES-PANI 的还原反应会被阻断。所以,混合溶液颜色对应  $\text{Cu}^{2+}$  调控下不同价态的 PANI。

### 3.3 聚苯胺性质表征

利用红外光谱(图 4A)和紫外吸收光谱(图 4B)表征了 ES-PANI。红外光谱图可以看出,掺杂后的 ES-PANI(图 4A,曲线 b)与 EB-PANI(图 4A,曲线 a)相比,吸收峰向短波长移动,与文献[38]相一致。ES-PANI 在  $800\text{ cm}^{-1}$  附近的峰由 N—H 面外弯曲震动产生。 $1055\text{ cm}^{-1}$  附近的强吸收峰和  $1233\text{ cm}^{-1}$  的峰分别来源于 C—C 拉伸和 C—C 扭曲。 $1292\text{ cm}^{-1}$  处的峰归因于 C—N 拉伸。在  $1455\text{ cm}^{-1}$  处可观察到芳族化合物的 C=C 拉伸吸收。 $592$  和  $668\text{ cm}^{-1}$  处的峰是 C—Cl 拉伸峰,上述证明了 ES-PANI 的成功掺杂<sup>[39]</sup>。同时,观察到 EB-PANI 在  $320$  和  $640\text{ nm}$  附近有两个紫外吸收峰(图 4B,曲线 a)。质子化后,在  $350$ 、 $426$  和  $760\text{ nm}$  附近出现 3 个不同的 ES-PANI 吸收峰(图 4B,曲线 b),与文献报道[40]相一致。

在  $0.1\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  溶液中,以  $100\text{ mV/s}$  速度在  $-0.2\sim 1.0\text{ V}$  间扫 CV 曲线,可以得到 EB-与 ES-PANI 的导电率差异。如图 4C 所示,在  $0.24$  和  $0.56\text{ V}$  附近观察到 ES-PANI 两个明显的氧化峰(图 4C,曲线 b)。CV 曲线表明盐酸掺杂后聚苯胺的电导率有显著提高,也间接证明了 EB-到 ES-PANI 的成功转变。

对掺杂前后聚苯胺的 Zeta 电位进行了表征(图 4D),HCl 掺杂后 ES-PANI 上形成  $=\text{NH}^+$ — 基团,导致 Zeta 电位从  $17.8\text{ mV}$  显著增加到  $51.0\text{ mV}$ 。因此,Zeta 电位的大幅度增加表明 ES-PANI 的成功制备。此外,ES-PANI 的 Zeta 电位值高达  $51.0\text{ mV}$ ,说明其具有良好的分散稳定性。

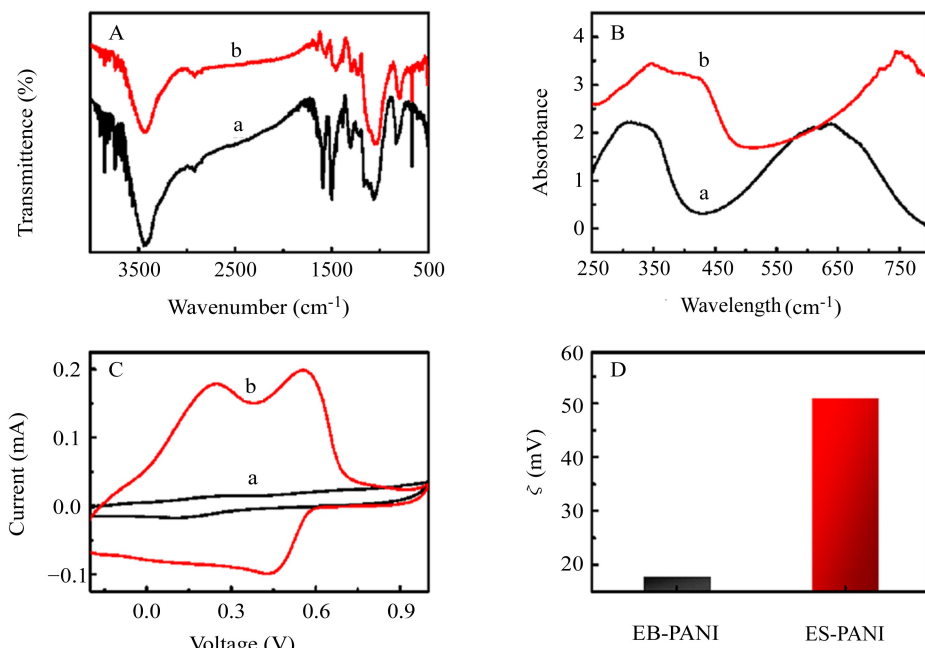


图 4 (A)红外光谱;(B)紫外-可见吸收光谱;(C)循环伏安曲线和(D)Zeta 电位图,a 为 EB-PANI, b 为 ES-PANI

Fig. 4 (A) FT-IR spectra, (B) UV-vis absorption spectra, (C) Cyclic voltammety and (D) Zeta potential ( $\zeta$ ) of EB-PANI (a) and ES-PANI (b)

### 3.4 检测条件优化

为了获得最佳比色效果,对 HCl 掺杂浓度、振荡时间、光照反应温度和光照时间进行了条件优化(图 5)。由于颜色变化直接与检测灵敏度相关,所以用溶液在光照前后的颜色变化差值,即  $\Delta G_{\text{avg}}$  值作为评价标准,并对  $\Delta G_{\text{avg}}$  值做归一化处理。如图 5A 所示, $\Delta G_{\text{avg}}$  值不断升高并在 HCl 浓度为  $0.5\text{ mol/L}$  时达到

平台,因此选择 0.5 mol/L HCl 为掺杂的最佳浓度。如图 5B 所示,当 HCl 浓度为 0.5 mol/L 时, $\Delta G_{avg}$  值在振荡时间为 15 h 时达到最大值,然后随振荡时间延长而降低。因此选择最佳振荡时间为 15 h。此外,光照反应温度对  $\Delta G_{avg}$  值的影响如图 5C 所示,随着反应温度的升高, $\Delta G_{avg}$  值迅速升高,在反应温度 35℃ 时达到平台,继续升温对  $\Delta G_{avg}$  值影响不大,推测可能与溶液不断蒸发有关。因此,选择 35℃ 为最佳反应温度。在反应温度为 35℃ 时,随着光照时间的增加, $\Delta G_{avg}$  值不断升高,并在光照 15 min 时达到最大(图 5D),因此选择 15 min 为最佳光照时间。

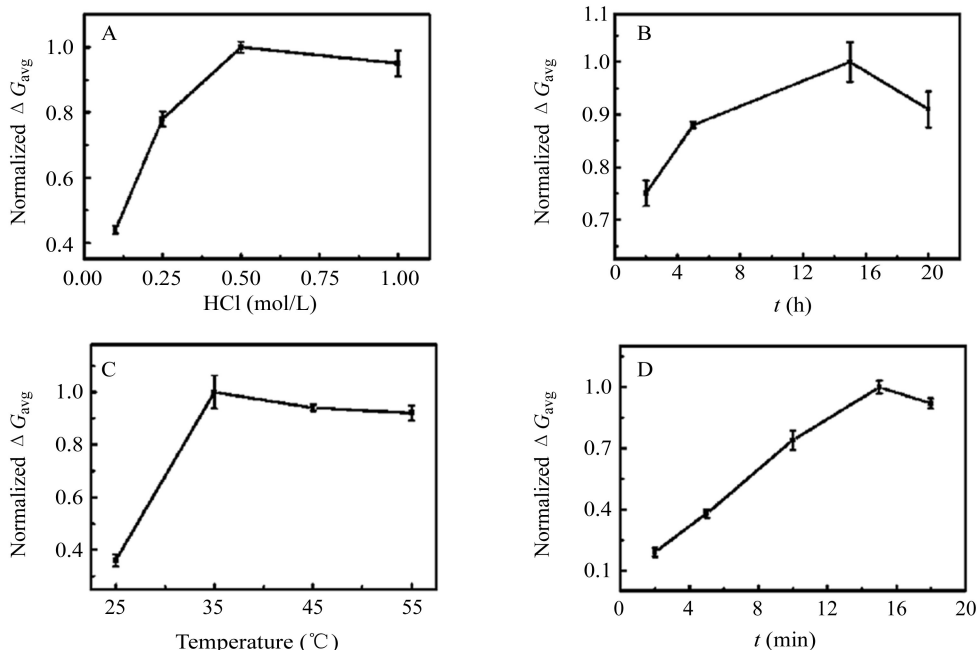


图 5 检测条件的优化:(A)HCl 掺杂浓度;(B)振荡时间;(C)光照反应温度和(D)光照时间,其中  $\Delta G_{avg}$  代表 ES-PANI/TiO<sub>2</sub> 混合液在 Cu<sup>2+</sup> 浓度为 0 与 400 μmol/L 时的  $G_{avg}$  差值

Fig. 5 Effects of (A) HCl concentration, (B) agitating time, (C) incubation temperature, and (D) irradiation time on  $\Delta G_{avg}$  (the difference of  $G_{avg}$  value of ES-PANI/TiO<sub>2</sub> mixtures with and without 400 μmol/L Cu<sup>2+</sup> under UV light irradiation)

### 3.5 Cu<sup>2+</sup> 的可视化检测

在最优条件下对 Cu<sup>2+</sup> 进行可视化检测,其中 Cu<sup>2+</sup> 溶液浓度为 0.04 ~ 400 μmol/L。在紫外线照射下,未加入 Cu<sup>2+</sup> 时,混合液中的 ES-PANI 被氧化为 PS-PANI,混合液由墨绿色变为深蓝色。加入 Cu<sup>2+</sup> 后,ES-PANI 被还原为 LS-PANI,混合液颜色向淡黄色转变。因此,两个相反的颜色变化叠加作用,在紫外光照射下,ES-PANI/TiO<sub>2</sub> 混合液颜色随着 Cu<sup>2+</sup> 的浓度增加而呈现由深蓝色到墨绿色,再到浅黄色的梯度变化(图 6)。当加入 0.4 μmol/L Cu<sup>2+</sup> 时,用肉眼可以区分出混合液的颜色变化。因此,Cu<sup>2+</sup> 可视化检出限为 0.4 μmol/L。

根据拍摄的 ES-PANI/TiO<sub>2</sub> 混合液颜色随 Cu<sup>2+</sup> 浓度变化的图片,采用 Photoshop 读取混合液绿色通道平均强度  $G_{avg}$ 。选择统一尺寸圆形区域,读取区域内  $G_{avg}$  值。 $G_{avg}$  与 Cu<sup>2+</sup> 浓度在 0.04 ~ 400 μmol/L 范围内线性关系良好,线性回归系数为 0.998。由 3σ 规则计算检

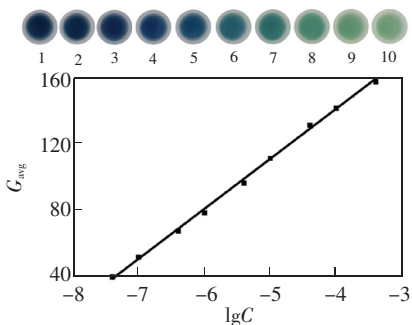


图 6 Cu<sup>2+</sup> 的比色检测颜色变化与线性关系图,其中 Cu<sup>2+</sup> 浓度为 (1 ~ 10): 0, 0.04, 0.1, 0.4, 1.0, 4.0, 10, 40, 100 和 400 μmol/L

Fig. 6 Photographs for the optimized colorimetric detection of Cu<sup>2+</sup> with the naked eyes in the plate wells, and linear relationship between  $G_{avg}$  value and logarithm of Cu<sup>2+</sup> concentration (from 1 to 10): 0, 0.04, 0.1, 0.4, 1.0, 4.0, 10, 40, 100 and 400 μmol/L

出限为 39 nmol/L。与其它  $\text{Cu}^{2+}$  可视化检测的研究相比<sup>[41,42]</sup>, 本方法表现出了相对高的灵敏度、宽的线性范围, 检测时间短, 应用前景良好。

### 3.6 酶标仪吸光度测量

利用酶标仪记录 384 孔板混合液在 600 nm 处的吸收值, 得到混合液随  $\text{Cu}^{2+}$  变化的吸收曲线。由于混合液在  $\text{Cu}^{2+}$  浓度范围为 0 ~ 40  $\mu\text{mol/L}$  时, 吸收差值在 600 nm 处最大, 因此选择 600 nm 作为检测波长。混合液吸收值与  $\text{Cu}^{2+}$  浓度线性关系良好, 范围线性为 0.04 ~ 400  $\mu\text{mol/L}$  (图 7A), 线性回归相关系数为 0.993。

### 3.7 稳定性实验

为了研究 ES-PANI 的稳定性, 将 ES-PANI 溶液暴露于空气中 2、10、24 和 72 h, 混合液未观察到明显的颜色变化。此外, 通过颜色变化与循环伏安曲线, 考察了 ES-PANI 在 pH 值为 3、7 和 9 时的稳定性 (图 7B)。可知, ES-PANI 在空气中或酸/中性条件下均表现出优异的稳定性。

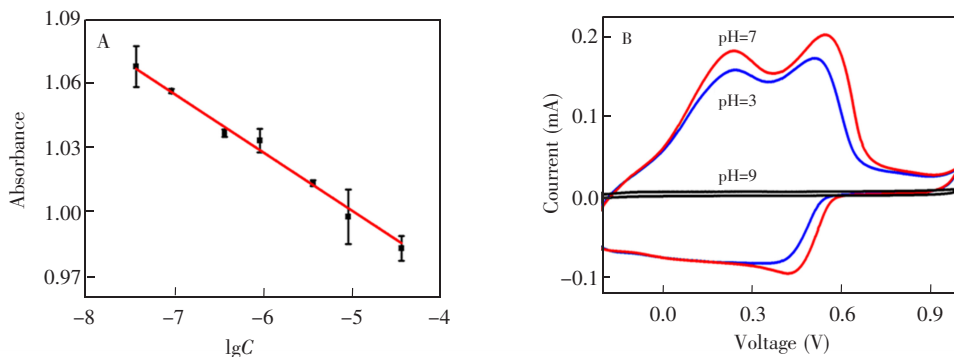


图 7 (A) ES-PANI/ $\text{TiO}_2$  混合液吸收值 ( $\lambda = 600 \text{ nm}$ ) 对  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的线性关系; (B) ES-PANI 在不同 pH 条件下的循环伏安曲线

Fig. 7 (A) Linear relationship between absorption value ( $\lambda = 600 \text{ nm}$ ) and the logarithm of  $\text{Cu}^{2+}$  concentration; 0.04, 0.1, 0.4, 1.0, 4.0, 10, and 40  $\mu\text{mol/L}$ . (B) CVs of ES-PANI solution at ITO electrode at different pH

### 3.8 选择性实验

选择了一些常见的离子 ( $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ ), 在同一条件下进行实验。其中, 干扰离子和  $\text{Cu}^{2+}$  浓度分别为 4 与 0.4 mmol/L。结果表明, 此可视化检测平台对  $\text{Cu}^{2+}$  有较高的选择性 (图 8), 在复杂样品中具有良好的应用前景。

### 3.9 实际样品测定

为了评估方法的可靠性和实用性, 对人类头发样品进行了分析检测。用本方法检测头发中 Cu 元素含量为 11.6  $\mu\text{g/g}$ , 与原子吸收光谱测得结果 (10.8  $\mu\text{g/g}$ ) 相近。加入 1.0、3.0 和 9.0  $\mu\text{mol/L}$   $\text{Cu}^{2+}$  标准储备液, 回收率分别为  $94.1\% \pm 3.5\%$ 、 $105.8\% \pm 1.9\%$  和  $102.1\% \pm 3.0\%$ 。上述结果证明了本可视化检测平台的可靠性。

## 4 结论

建立了一种基于 PANI/ $\text{TiO}_2$  光电子调控的比色检测平台, 并应用于痕量  $\text{Cu}^{2+}$  的可视化检测。利用具有良好抗光漂白能力的聚苯胺, 作为信号转换的显色底物, 应用于可视化检测平台。同时, 证实了 PANI/ $\text{TiO}_2$  混合液从深蓝色变为墨绿色, 最终变成浅黄色的变色机理, 其颜色分别对应光致变色过程中由  $\text{Cu}^{2+}$  调控的不同价态聚苯胺。由痕量  $\text{Cu}^{2+}$  引起的颜色差异

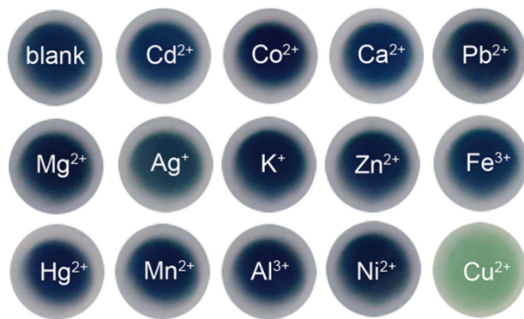


图 8 加入不同干扰物质时可视化检测平台的颜色图  
Fig. 8 Photographs for the colorimetric response to  $\text{Cu}^{2+}$  ions (0.4 mmol/L) and several other metal ions (4 mmol/L) in the plate wells

用肉眼即可直接分辨。此外,Photoshop 软件和酶标仪都可以被用来定量分析颜色的变化。通过 3 种信号读出方式,实现了痕量  $\text{Cu}^{2+}$  的高灵敏和高选择性检测。通过人体头发实际样品的测定,验证了方法的可靠性。这种可视化检测平台无需昂贵的仪器或经过专业培训的操作人员,因此,本工作提供了一种操作简单且低成本的痕量  $\text{Cu}^{2+}$  检测方法。这种由光电子调控的聚合物作为显色底物的可视化检测平台,在生物检测和环境监测中具有良好应用前景。

## References

- 1 Du J J, Jiang L, Shao Q, Liu X G, Marks R S, Ma J, Chen X D. *Small*, **2013**, 9: 1467–1481
- 2 Xie X J, Gutiérrez A, Trofimov V, Szilagyí I, Soldati T, Bakker E. *Anal. Chem.*, **2015**, 87: 9954–9959
- 3 Guo Z Q, Song N R, Moon J H, Kim M, Jun E J, Choi J, Lee J Y, Bielawski C W, Sessler J L, Yoon J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134: 17846–17849
- 4 Sun H X, Yu L J, Chen H B, Xiang J F, Zhang X F, Shi Y H, Yang Q F, Guan A J, Li Q, Tang Y L. *Talanta*, **2015**, 136: 210–214
- 5 Liu M, Zhao H M, Chen S, Yu H T, Quan X. *ACS Nano*, **2012**, 6: 3142–3151
- 6 Lin Y H, Xu C, Ren J S, Qu X G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51: 12579–12583
- 7 Lai W Q, Tang D P, Zhuang J Y, Chen G N, Yang H H. *Anal. Chem.*, **2014**, 86: 5061–5068
- 8 Sener G, Uzun L, Denizli A. *Anal. Chem.*, **2014**, 86: 514–520
- 9 CHEN Wen-Wen, GUO Yong-Ming, ZHENG Wen-Shu, XIANYU Yun-Lei, WANG Zhuo, JIANG Xing-Yu. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(3): 307–314  
陈雯雯, 郭永明, 郑问枢, 鲜于运雷, 王卓, 蒋兴宇. *分析化学*, **2014**, 42(3): 307–314
- 10 Soh J H, Lin Y Y, Rana S, Ying J Y, Stevens M M. *Anal. Chem.*, **2015**, 87: 7644–7652
- 11 Bi S, Yan Y M, Hao S Y, Zhang S S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49: 4438–4442
- 12 Hao Q, Shan X N, Lei J P, Zang Y, Yang Q H, Ju H X. *Chem. Sci.*, **2016**, 7: 774–780
- 13 Wang L N, Han D X, Ni S, Ma W G, Wang W, Niu L. *Chem. Sci.*, **2015**, 6: 6632–6638
- 14 Veeramani V, Dinesh B, Chen S M, Saraswathi R. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4: 3304–3315
- 15 Xu F, Zhu Y C, Ma Z Y, Zhao W W, Xu J J, Chen H Y. *Chem. Commun.*, **2016**, 52: 3034–3037
- 16 Du Y, Guo S J. *Nanoscale*, **2016**, 8: 2532–2543
- 17 Sambur J B, Chen T Y, Choudhary E G, Chen Q, Nissen E J, Thomas E M, Zou N M, Chen P. *Nature*, **2016**, 530: 77–80
- 18 Wang P, Lei J P, Su M Q, Liu Y T, Hao Q, Ju H X. *Anal. Chem.*, **2013**, 85: 8735–8740
- 19 Kang E T, Neoh K G, Tan K L. *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23: 277–324
- 20 Lin Y F, Chen C H, Xie W J, Yang S H, Hsu C S, Lin M T, Jian W B. *ACS Nano*, **2011**, 5: 1541–1548
- 21 Jeon J W, Kwon S R, Li F, Lutkenhaus J L. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7: 24150–24158
- 22 Harraz F A, Ismail A A, Al-Sayari S A, Al-Hajrya A, Al-Assiri M S. *Sens. Actuators B*, **2016**, 234: 573–582
- 23 Kumar L, Rawal I, Kaur A, Annapoorni S. *Sens. Actuators B*, **2017**, 240: 408–416
- 24 Kolla H S, Surwade S P, Zhang X Y, MacDiarmid A G, Manohar S K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127: 16770–16771
- 25 Pei Z X, Ding L Y, Lu M L, Fan Z H, Weng S X, Hu J, Liu P. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118: 9570–9577
- 26 Zhang H, Zong R L, Zhao J C, Zhu Y F. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42: 3803–3807
- 27 Riaz U, Ashraf SM, Kashyap J. *Mater. Res. Bull.*, **2015**, 71: 75–90
- 28 Tian Y Y, Cong S, Su W M, Chen H Y, Li Q W, Geng F X, Zhao Z G. *Nano Lett.*, **2014**, 14: 2150–2156
- 29 Pérez-Miitta G, Marmisollé W A, Trautmann C, Toimil-Molares M E, Azzaroni O. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137: 15382–15385
- 30 Tarver J, Loo Y L. *Chem. Mater.*, **2011**, 23: 4402–4409
- 31 Ge C C, Luo Q, Wang D, Zhao S M, Liang X L, Yu L X, Xing X R, Zeng L W. *Anal. Chem.*, **2014**, 86: 6387–6392
- 32 Qiu X, Li N J, Yang S, Chen D Y, Xu Q F, Li H, Lu J M. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3: 1265–1271
- 33 Shan Z, Lu M S, Wang L, MacDonald B, MacInnis J, Mkandawire M, Zhang X, Oakes K D. *Chem. Commun.*, **2016**, 52: 2087–2090
- 34 Lindfors T, Ivaska A. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 535: 65–74
- 35 Kerkez Ö, Boz Í. *J. Phys. Chem. Solids*, **2014**, 75: 611–618

- 36 Zhang Z Y, Shao C L, Li X H, Sun Y Y, Zhang M Y, Mu J B, Zhang P, Guo Z C, Liu Y C. *Nanoscale*, **2013**, 5: 606–618
- 37 Nguyen K T, Li D H, Borah P, Ma X, Liu Z N, Zhu L L, Grüner G, Xiong Q H, Zhao Y L. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5: 8105–8110
- 38 Trchová M, Šeděnková I, Tobolková E, Stejskal J. *Polym. Degrad. Stab.*, **2004**, 86: 179–185
- 39 Hussain A M P, Kumar A. *Bull. Mater. Sci.*, **2003**, 26: 329–334
- 40 Strong V, Wang Y, Patatanyan A, Whitten P G, Spinks G M, Wallace G G, Kaner R B. *Nano Lett.*, **2011**, 11: 3128–3135
- 41 Yao Z Y, Yang Y B, Chen X L, Hu X P, Zhang L, Liu L, Zhao Y L, Wu H C. *Anal. Chem.*, **2013**, 85: 5650–5653
- 42 Situ B, Zhao J M, Lyu W F, Liu J M, Li H K, Li B, Chai Z X, Cao N N, Zheng L. *Sens. Actuators B*, **2017**, 240: 560–565

## Photoelectron-Regulated Redox Reaction of Polyaniline for Visual Detection of Trace Copper

YANG Qian-Hui, HAO Qing, LEI Jian-Ping\*, JU Huang-Xian\*

(State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

**Abstract** A photochromic sensing platform composing of emeraldine salt of polyaniline (ES-PANI) and titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub> NPs) for visual detection of trace copper was developed. Under ultraviolet light irradiation, the greenish ES-PANI could be oxidized to dark blue permigraniline salt by the photogenerated hole of excited TiO<sub>2</sub> NPs. In the presence of Cu<sup>2+</sup>, a light yellow leucoemeraldine salt was visually observed. The overall mechanism of color change was verified to be corresponding to the different redox states of PANI regulated by Cu species during the photochromic process. By integrating the advantages of both photoelectric property and visual detection, the redox reaction-based sensing mechanism led to a good sensitivity and high selectivity in the detection of Cu<sup>2+</sup> with the detection limit of 0.4 μmol/L. Besides the naked eye, two color recognition methods including reading mean green intensities in Photoshop and recording ultraviolet absorbance in microplate reader were also studied. This method was successfully applied to Cu<sup>2+</sup> detection in human hair with satisfactory recoveries. More significantly, this sensing platform was really simple, low-cost and able to detect an array of analytes within several minutes without requiring sophisticated equipment. This photoelectron-regulated colorimetric strategy provided a novel concept for the design of visual sensing platform, and could develop the portable test kits for rapid detection in clinical diagnosis.

**Keywords** Visual detection; Photoelectric effect; Redox reaction; Polyaniline; Copper ion

(Received 3 October 2017; accepted 8 November 2017)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21375060, 21675084, 21635005).