

## 铜碘簇合物的制备及荧光检测亚硝酸盐 ——推荐一个综合化学设计性实验

侯芹, 侯佳怡, 时爱菊, 徐兴良, 张元红, 李怡靖, 侯菊英, 王艳芳\*

山东农业大学化学与材料科学学院, 山东 泰安 271000

**摘要:** 为培养学生的科研思维及创新能力, 加深学生对无机簇合物概念及荧光性能的认识与理解, 设计开发了铜碘簇合物的制备及荧光检测亚硝酸盐的综合性实验。利用纳米沉淀的方法合成铜碘簇合物, 通过红外光谱、X射线粉末衍射、扫描电子显微镜、紫外光谱、荧光光谱等分析手段对材料进行结构及性能表征, 考察材料的荧光及检测亚硝酸盐的性能。结果表明: 材料对亚硝酸盐具有高选择、高灵敏检测, 检出限为 $3.73 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 可作为监测亚硝酸盐的“开-关”荧光探针。通过该实验, 学生不仅对簇合物的结构及荧光分析法检测亚硝酸盐等前沿知识加深理解, 还可学习紫外分析仪、荧光分光光度计等仪器的基本原理及操作技能, 为将来从事相关科研及工作奠定基础。

**关键词:** 铜碘簇合物; 荧光检测; 亚硝酸盐; 化学综合设计实验

**中图分类号:** G64; O6

## Preparation of Cuprous Iodide Coordination Polymer and Fluorescent Detection of Nitrite: A Comprehensive Chemical Design Experiment

Qin Hou, Jiayi Hou, Aiju Shi, Xingliang Xu, Yuanhong Zhang, Yijing Li, Juying Hou, Yanfang Wang \*

College of Chemistry and Materials Science, Shandong Agricultural University, Taian 271000, Shandong Province, China.

**Abstract:** To foster student's research acumen and innovative abilities, and to deepen their comprehension of inorganic cluster compounds and fluorescent properties, a comprehensive experiment focusing on the synthesis of a cuprous iodide coordination polymer and its application in fluorescent detection of nitrites is designed. This experiment employs a nano-precipitation technique for the preparation of cuprous iodide coordination polymer. Various analytical methods, including Fourier transform infrared (FTIR), powder X-ray diffraction (PXRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-visible spectrophotometry, and fluorescence spectrophotometer, were utilized to characterize the material's structure and properties. The investigation into the polymer's fluorescence in detecting nitrites revealed high selectivity and sensitivity, with a detection limit of  $3.73 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , positioning the material as a viable “on-off” fluorescence probe for nitrite detection. Through this experiment, students can not only gain the deeper understanding of the structure of cluster polymers and the frontiers of fluorescence detection, but also learn the fundamental knowledge and operational skills in analytical instruments like UV-visible spectrophotometer, fluorescence spectrophotometer. This groundwork is essential for their future engagement in scientific research and related professional activities.

**Key Words:** Cuprous iodide coordination polymer; Fluorescent detection; Nitrite; Comprehensive chemistry design experiment

收稿: 2023-12-19; 录用: 2024-01-22; 网络发表: 2024-03-07

\*通讯作者, Email: wyanfang@sdau.edu.cn

基金资助: 山东省高等教育本科教学改革研究项目(M2021035, 2021–2024); 山东农业大学校级教改项目(XM2023050); 中华农业科教基金课程教材建设研究项目(NKJ202102039)

亚硝酸盐是一种常见的食品添加剂，对人体健康及环境有较大的毒性。联合国粮农组织和世界卫生组织联合食品添加剂专家委员会规定，亚硝酸盐的每日允许摄入量为0–0.20 mg·kg<sup>-1</sup>。世界卫生组织曾规定饮用水中亚硝酸根含量不得大于3 mg·kg<sup>-1</sup>，中国强制性标准中规定，乳制品中亚硝酸盐含量不得高于0.20 mg·kg<sup>-1</sup>；肉制品生产中，单独使用亚硝酸钠的最高限量为0.15 g·kg<sup>-1</sup>；成品残留量不得超过30 mg·kg<sup>-1</sup> [1–3]。因此，准确、灵敏、可选择性的检测亚硝酸盐对食品安全和人类健康具有重要的意义。目前常用的检测亚硝酸盐的方法包括电化学、高效液相色谱法、表面增强拉曼法、安培法、荧光光谱法等，其中荧光光谱法因其简便、低成本、快速、准确在亚硝酸盐检测中具有广泛的应用[4–6]。

铜(I)卤簇合物(Cu<sub>x</sub>X<sub>y</sub>L<sub>z</sub>, X = Cl, Br, I; L为含N, P或S的有机配体)是最具发展前景的团簇材料之一，因其结构多样、光物理及光化学性质独特、价格低廉、环境友好等特点在传感、荧光探针、生物成像等领域具有广泛应用[7,8]。铜(I)具有d<sup>10</sup>电子排布，d电子层处于全充满状态，受激发后表现出强的荧光发射。铜与卤离子易于成簇，调节铜与卤离子的比例可得到不同核数(二核、四核、六核等)、不同维数(零维、一维、二维、三维)以及不同电性(中性、阳离子、阴离子型)的铜(I)-卤簇单元[9]。根据软硬酸碱理论，Cu(I)易与N原子配位，因此在构筑铜卤簇合物时引入含多个功能基团(–NH<sub>2</sub>, –OH, –COOH等)的氮杂环配体，功能基团作为识别位点识别目标分析物，提高检测的灵敏性及选择性。

基于《教育部关于深化本科教育教学改革 全面提高人才培养质量的意见》[10]中提出的要推动科研反哺教学，提高学生的实践创新能力，将最新科研成果转化为教学内容[11,12]。结合目前本科阶段实验教学发展及本课题组在铜碘簇合物中的研究，设计了碘化亚铜与含有多个功能位点的三聚氰胺(MA)来构筑荧光簇合物Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(MA)<sub>2</sub>检测亚硝酸盐这一综合实验。实验包括材料合成、表征及亚硝酸盐的荧光检测，涉及无机化学、分析化学、材料化学等多门学科。同时增加了傅里叶变换红外分光光度计(FTIR)、荧光分光光度计、紫外分光光度计、X射线粉末衍射仪(PXRD)等仪器的使用，增强学生对相关仪器的使用技能及对数据的分析能力。本实验的实施，可加深学生对荧光检测的认识，逐步培养学生发现问题、分析问题、解决问题的能力，培养学生的创新意识和综合素质。此外，在农业院校中开展与化学荧光检测相关的实验可助力培养创新型、复合型和应用型的新农科一流人才。

## 1 实验设计

本实验的设计采用循序渐进的方式，以“簇合物制备–簇合物表征–簇合物性能应用”为主线，其流程如图1所示，主要包括三个模块：铜碘簇合物的制备、材料结构及性能表征、荧光分析法检测亚硝酸盐。实验具有很好的综合性，实验操作过程简单安全，且增加材料表征及性能应用，进而理解材料“结构–性能”之间的关系，适用于本科教学研究。

### 1.1 实验目的

- (1) 学会查找文献，了解亚硝酸盐检测的研究现状；
- (2) 掌握铜碘簇合物的制备方法及相关表征手段；
- (3) 了解荧光检测的基本原理及操作方法；
- (4) 掌握Origin等软件处理实验数据的方法。

### 1.2 实验原理

实验原理主要涉及铜碘簇合物的合成及铜碘簇合物的荧光等基本理论。铜碘簇合物的发光原理[13]主要包括Cu(I)本身的3d<sup>10</sup>到3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup>的电荷跃迁，簇中心的电荷迁移(cluster-centered, <sup>3</sup>CC<sup>\*</sup>)，配体到金属的电荷跃迁(LMCT)及卤素到金属的电荷跃迁(XMCT)。其荧光检测猝灭原理包括[14]：(1) 电子转移(PET)，当荧光材料的最低未占据分子轨道(LUMO)或导带(CB)能量高于被检测物，且被检测物的LUMO能级越低，光电子转移越容易，荧光材料的荧光猝灭率越高。(2) 共振能量转移(RET)，当被检测物的吸收光谱与荧光材料的发射光谱重叠，可导致荧光材料的荧光猝灭。(3) 竞争吸收

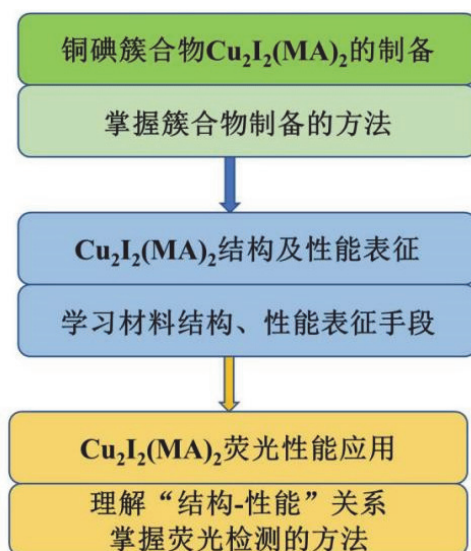


图1 实验设计及实验步骤

(CA), 当被检测物的吸收光谱与荧光材料的激发光谱重叠时, 会对激发光产生吸收竞争, 导致荧光材料发生荧光猝灭。

CuI不溶于水, 但可溶于乙腈或KI溶液中, 根据软硬酸碱理论(HSAB), 作为软酸的Cu<sup>+</sup>易与软碱的I<sup>-</sup>成Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>簇单元, 形成zigzag双链。三聚氰胺杂环中的N原子进一步与Cu<sup>+</sup>配位, 形成簇聚物。三聚氰胺中未配位的N原子和-NH<sub>2</sub>可以作为识别位点与亚硝酸根作用, 提高铜碘簇合物荧光检测的选择性和灵敏性。

合成簇合物的方法有很多(如水热、溶剂热法, 扩散法, 溶剂挥发法, 纳米沉淀法等), 基于上述考虑, 本实验利用纳米沉淀的合成方法合成具有蓝色荧光的铜碘簇合物Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(MA)<sub>2</sub>粉末, 通过FTIR、PXRD、扫描电子显微镜(SEM)等表征手段对材料的结构、稳定性、微观形貌进行一系列表征。在性能研究部分, 对材料的荧光性能及定性定量检测亚硝酸盐性能进行详细的展开。

### 1.3 实验试剂与仪器

试剂: 碘化亚铜, 三聚氰胺, 溴化钠, 碘化钾, 亚硝酸钠, 氯化钾, 磷酸氢钠、磷酸氢二钠、无水碳酸钠, 硫化钠, 硫酸钠, 氟化钠, 醋酸钠, 硝酸钠, 亚硫酸氢钠, 硝酸铁, 硝酸铅, 硝酸铋, 硝酸铬, 硝酸银, 硝酸铈, 硝酸锌, 硝酸铜, 氯化铝, 氯化钴, 乙腈, 无水乙醇。所有试剂购买于天津凯通化学试剂有限公司且纯度均为分析纯。

仪器: 小型仪器包括烧杯、容量瓶、离心试管、移液枪、手持式紫外分析仪、磁力搅拌器等; 大型仪器包括紫外分光光度计(Cary 60, 日本Shimadzu公司)、X射线粉末衍射仪(D8 Advance, 德国Bruker公司)、扫描电子显微镜(Hitachi Regulus 8100, 日本Hitachi公司)、傅里叶变换红外分光光度计(Tensor II, 美国Thermo公司)、荧光分光光度计(Cary Eclipse, 美国Varian公司)、真空干燥箱(DZF-6020, 上海一恒科学仪器有限公司)等。

## 2 实验内容

### 2.1 纳米沉淀法合成铜碘簇合物Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(MA)<sub>2</sub>

铜碘簇合物Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(MA)<sub>2</sub>的具体合成步骤如下: 分别称取0.19 g (1 mmol) CuI及0.13 g (1 mmol)三聚氰胺(MA)于两个不同烧杯中。用10 mL乙腈溶解CuI; 用50 mL乙醇-水(V:V=1:1)溶解三聚氰胺。将CuI的乙腈溶液逐滴滴入三聚氰胺溶液中, 搅拌30 min得白色沉淀。将沉淀用去离子水洗涤3次, 过滤, 放入真空干燥箱(60 °C)进行干燥, 共1 h。

## 2.2 溶液的配制

### 2.2.1 磷酸盐缓冲溶液(PBS)的配制(pH = 7)

称取3.12 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用去离子水溶解, 定容至100 mL容量瓶 ( $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 称取7.16 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用去离子水溶解, 定容至100 mL容量瓶 ( $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。用移液管移取39.00 mL  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液和61.00 mL  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液, 充分混合, 得到 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的PBS (pH = 7)缓冲溶液, 室温保存。

### 2.2.2 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ -PBS悬浊液制备

制备 $5.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 悬浊液: 称取0.05 g铜碘簇合物于离心管中, 加入2.00 mL PBS及8 mL去离子水, 置于数控超声波清洗器中, 超声分散均匀。

### 2.2.3 亚硝酸钠溶液配制

称取0.069 g亚硝酸钠固体溶于50 mL去离子水中, 用100 mL容量瓶定容, 得浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚硝酸钠溶液。

## 2.3 铜碘簇合物对亚硝酸盐的检测

### 2.3.1 铜碘簇合物对亚硝酸盐的定性分析

利用荧光分光光度计以296 nm为激发波长, 分别扫描PBS (3 mL) +  $\text{NO}_2^-$  (10  $\mu\text{L}$ )、 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$  - PBS (3 mL)以及 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$  - PBS (3 mL) +  $\text{NO}_2^-$  (10  $\mu\text{L}$ )的荧光发射光谱, 进行对比分析。并利用手持式紫外分析仪对加亚硝酸盐前后 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$  - PBS溶液的荧光颜色进行观察。

### 2.3.2 铜碘簇合物对亚硝酸盐的定量分析

移取3 mL分散均匀的 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$  - PBS ( $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )溶液于比色皿中。依次向比色皿中加入2  $\mu\text{L}$ 亚硝酸钠溶液( $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 加入后老化2 min, 混合均匀后进行扫描, 共做5组。以亚硝酸盐浓度为横坐标, 荧光强度为纵坐标, 绘制校准曲线。利用公式 $3\delta_{\text{blank}}/k$ 计算检出限, 其中 $\delta_{\text{blank}}$ 为空白信号的标准偏差,  $k$ 为上述校准曲线的斜率。

### 2.3.3 干扰离子对检测亚硝酸盐的影响

阴离子干扰: 比色皿中加入 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ -PBS (3 mL)及 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸钠溶液(20  $\mu\text{L}$ )用荧光分光光度计进行扫描, 得到峰值 $I_0$ 。将制备的 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 各钠盐(钾盐)溶液10  $\mu\text{L}$ 分别加入到上述溶液中, 并用荧光分光光度计进行扫描, 得到各谱线峰值 $I_{\text{max}}$ 。做出各组 $I_{\text{max}}/I_0$ 的柱状图与只有亚硝酸钠时( $I_{\text{max}}/I_0 = 1$ )进行对比, 考察各阴离子对铜碘簇合物检测亚硝酸盐荧光性能的影响。

阳离子干扰: 比色皿中加入 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ -PBS (3 mL)及 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸钠溶液(20  $\mu\text{L}$ )用荧光分光光度计进行扫描, 得到峰值 $I_0$ 。将制备的 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 各金属硝酸盐溶液10  $\mu\text{L}$ 分别加入到上述溶液中, 并用荧光分光光度计进行扫描, 得到各谱线峰值 $I_{\text{max}}$ 。做出各组 $I_{\text{max}}/I_0$ 的柱状图与只有亚硝酸钠时( $I_{\text{max}}/I_0 = 1$ )进行对比, 考察各阳离子对铜碘簇合物检测亚硝酸盐荧光性能的影响。

## 2.4 食物中亚硝酸盐的检测

分别取5 g玉米肠及榨菜, 切碎, 加入50 mL去离子水浸泡2 h, 过滤得到清液, 将清液加入到 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ -PBS悬浊液中混合均匀, 在暗室中用手提式紫外分析仪进行照射, 观察加入清液前后 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ -PBS悬浊液的荧光颜色变化情况。

## 3 结果与讨论

### 3.1 铜碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ 的表征

本综合实验所合成的铜碘簇合物的晶体结构如图2a所示, 每个四配位的Cu(I)原子与相邻的3个I原子及三聚氰胺杂环中的一个N原子配位, 形成四面体结构。Cu与I原子形成一维Zig-zag双链, 三聚氰胺分布在链的两侧。其中Cu-N键的键长为2.018 Å, Cu-I键的键长为2.641-2.772 Å, Cu...Cu间距为2.862和3.780 Å。为了更好地了解铜碘簇合物的微观结构, 进行了扫描电子显微镜的表征。将铜碘簇合物超声分散在水中制备成悬浊液, 用胶头滴管吸取分散均匀的样品于硅片上, 自然风干。从

图2b的SEM图像可以清楚地看到，铜碘簇合物呈现不规则的片块状结构，且表面平整光滑。为验证所合成的铜碘簇合物的相纯度及其在不同pH值水中的稳定性，利用粉末X射线衍射仪对其进行表征。将铜碘簇合物粉末置于水溶液中，用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH调节溶液的pH值为2、7、12，在室温下放置24 h，过滤，洗涤，干燥，测PXRD。所得PXRD图谱如图2c所示，黑色的为单晶结构模拟的谱图，对比分析可知所合成的铜碘簇合物粉末具有高的相纯度且在不同pH值的水溶液中稳定存在，说明纳米沉淀法合成的铜碘簇合物的结构与单晶结构一致且稳定存在于水溶液中，因此可将其应用于溶液中离子的荧光检测。铜碘簇合物的热稳定性是衡量此类材料实际应用的指标之一，为证明所合成的铜碘簇合物的热稳定性，将样品置于空气氛围中，在 $30\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率进行热重分析表征，如图2d所示，铜碘簇合物可稳定至 $268 \text{ }^\circ\text{C}$ ，然后经历第一个失重过程至 $365 \text{ }^\circ\text{C}$ ，失重约39.35% (理论值39.81%)，对应MA分子的损失；第二个失重过程从 $365\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ ，对应碘的升华及Cu(I)的氧化；最终剩余物质为CuO，含量为25.79%，与理论值25.04%相吻合。

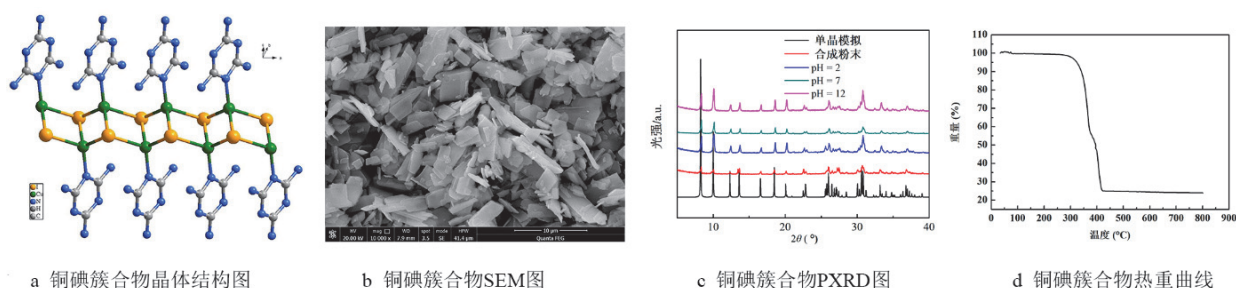


图2 铜碘簇合物的表征图

### 3.2 铜碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ 的荧光检测性能

铜碘簇合物固态粉末的激发波长为296 nm，发射波长为456 nm，为蓝色荧光(如图3a)，其荧光发射归属于(金属+卤素)到配体的荷迁移(M+X)LCT<sup>[15]</sup>。称取2 mg制备好的铜碘簇合物，分别加入到4 mL不同溶剂中，考察其在不同溶剂中的荧光性能。所选取的溶剂包括去离子水、乙醇、甲醇、乙腈、环己烷、二氯甲烷，超声分散30 min，形成悬浊液，利用荧光光谱仪确定其荧光发射。如图3b所示，铜碘簇合物的荧光发射光谱与固态粉末的类似，但在不同溶剂中的荧光强度有差异，可能与溶剂的极性有关，在水及乙醇中的荧光发射最强，因此选择水作为分散液。使用荧光分光光度计分别扫描PBS (3 mL)- $\text{NO}_2^-$  (10  $\mu\text{L}$ )、 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ -PBS (3 mL)以及 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ -PBS (3 mL)- $\text{NO}_2^-$  (10  $\mu\text{L}$ )的荧光发射光谱，进行对比分析，并与手提式紫外分析仪照射下的颜色进行对应。如图3c所示， $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ -PBS溶液在456 nm处有最大发射，溶液显示蓝色荧光，仅存在PBS- $\text{NO}_2^-$ 的溶液无荧光响应，在 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ -PBS溶液中加入 $\text{NO}_2^-$ 后，荧光强度减弱，在紫外分析仪照射下荧光颜色发生猝灭。

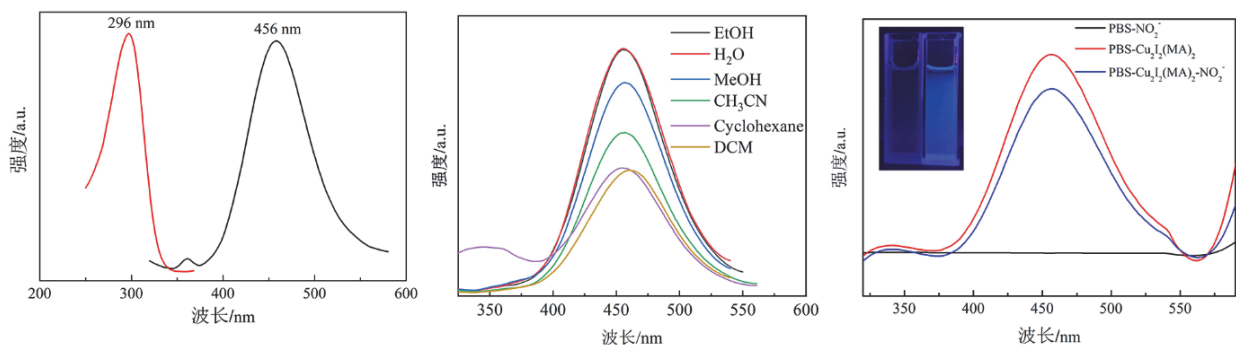


图3 铜碘簇合物的荧光性能

### 3.3 铜碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ 对不同浓度亚硝酸盐的荧光响应

将 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2\text{-PBS}$  ( $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )体系分散均匀后, 向比色皿中移取 $3 \text{ mL}$ 。依次向比色皿中加入 $2 \mu\text{L}$ 亚硝酸钠溶液( $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 每次加入后等待 $2 \text{ min}$ 使其老化, 混合均匀后进行荧光光谱扫描。如图4所示, 随着亚硝酸盐浓度增加,  $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2\text{-PBS}$ 荧光强度逐渐减弱, 且拟合后具有较好的线性关系, 计算得其检出限为 $3.73 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

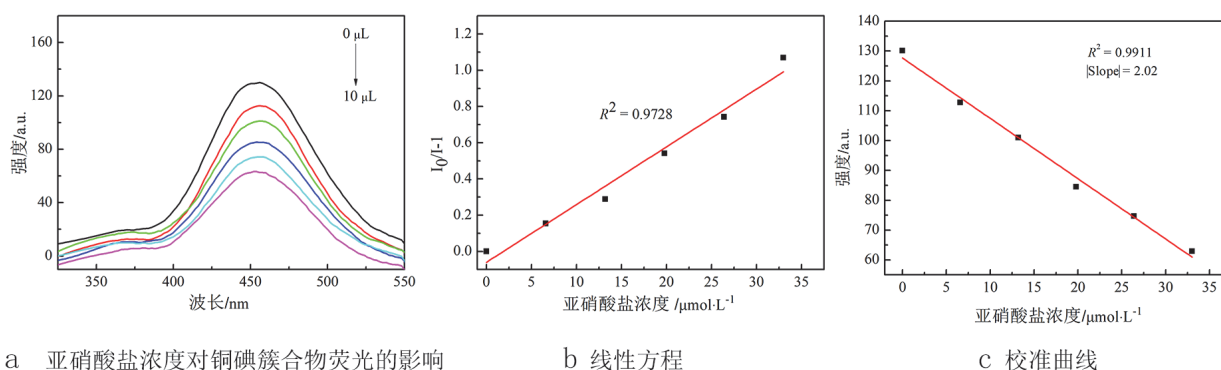


图4 铜碘簇合物对亚硝酸盐的荧光响应

### 3.4 干扰离子对铜碘簇合物检测亚硝酸盐的影响

分别考察了一些阴、阳离子对铜碘簇合物荧光检测亚硝酸盐的影响, 如图5所示,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 对 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2\text{-PBS-NO}_2^-$ 溶液的荧光具有不同程度的增强;  $\text{HS}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 的存在会进一步促进铜碘簇合物荧光猝灭;  $\text{F}^-$ 、 $\text{Ac}^-$ 对体系的荧光强度几乎没有影响。金属阳离子的存在会使得 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2\text{-PBS-NO}_2^-$ 溶液的荧光进一步猝灭, 可能的原因是金属阳离子与配体三聚氰胺中的官能团存在相互作用, 电子或能量发生转移, 致使铜碘簇合物荧光猝灭。

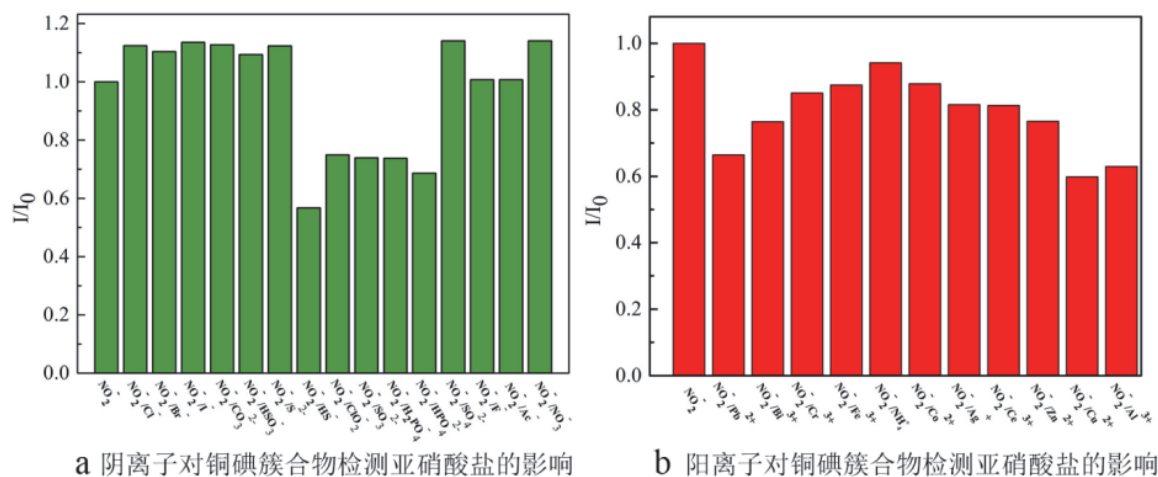


图5 干扰离子对铜碘簇合物检测亚硝酸盐的影响

### 3.5 铜碘簇合物的重复利用性及稳定性

利用乙醇为洗脱剂, 通过离心分离, 考察了铜碘簇合物检测亚硝酸根的重复利用性能。如图6a所示, 铜碘簇合物的荧光强度在四个循环后几乎没有明显降低, 强度仍保持在85%以上, 表明该材料具有较高的重复利用性。同时, PXRD证实了铜碘簇合物的骨架结构在四个循环后依然保持完整(图6b), 这表明该材料具有优异的循环稳定性。

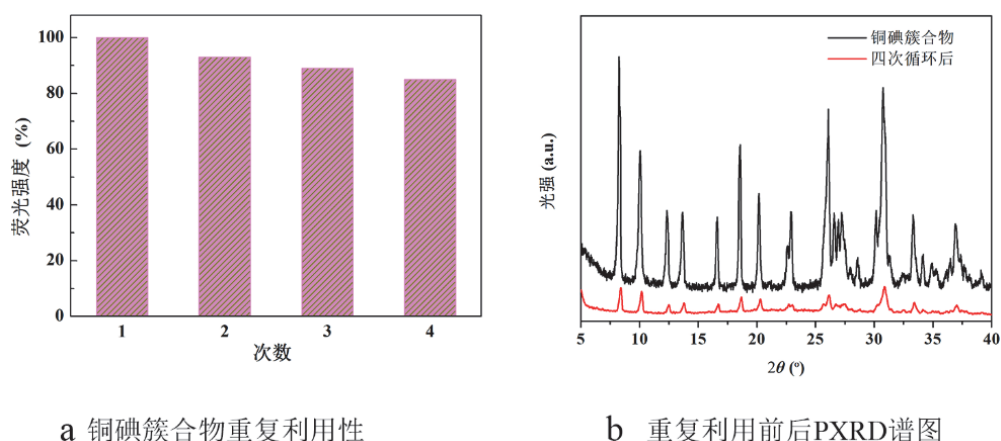
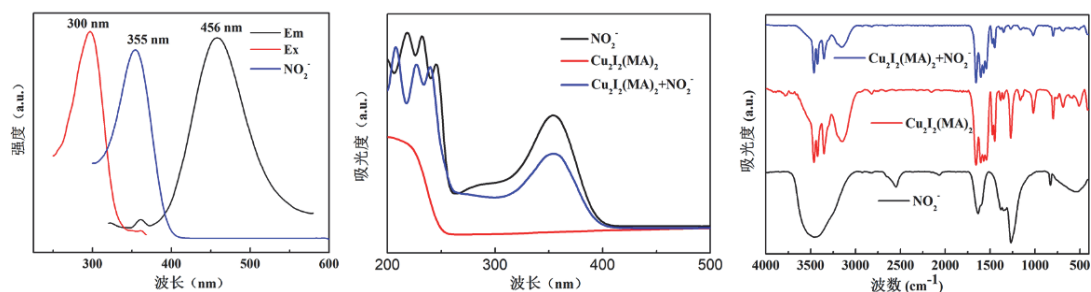


图6 铜碘簇合物的重复利用性

### 3.6 机理研究

由图7a可以看出,亚硝酸根的吸收峰与铜碘簇合物的激发、发射峰均有小部分重叠,推测在荧光检测过程中发生了能量的转移及竞争吸收,从而使得铜碘簇合物的荧光发生猝灭。由图7b的紫外吸收谱图可以看出,铜碘簇合物与亚硝酸钠作用前后,未产生新的紫外吸收峰,即没有新物质产生。这一结果与图7c红外谱图相对应,铜碘簇合物的特征吸收峰在与亚硝酸钠作用后峰位置未发生变化。在铜碘簇合物的红外谱图中可以看出,在 $798\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰归属于三聚氰胺的特征吸收峰, N—H键的扭曲振动峰和弯曲振动峰出现在 $1017$ 和 $1649\text{ cm}^{-1}$ ,  $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 的振动峰是N—H键的伸缩振动,  $1580\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ 的振动峰归属于三嗪环上C=N键的振动,在 $3153\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰可能是样品吸收空气中的水中的羟基峰。



a 铜碘簇合物激发、发射及亚硝酸根的吸收光谱 b 铜碘簇合物与亚硝酸根作用前后紫外吸收 c 铜碘簇合物与亚硝酸根作用前后红外光谱

图7 检测机理图

### 3.7 食物中亚硝酸盐的检测

在点滴板的三个孔穴中分别滴加10滴 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2\text{-PBS}$ 悬浊液(混合均匀),其中一个孔穴中加入10滴玉米肠浸泡液,第二个中加入10滴榨菜浸泡液,第三个中加入10滴去离子水,用玻璃棒将三个孔穴搅拌均匀,放置5 min,搅拌均匀后,在暗室中用手提式紫外分析仪于波长 $254\text{ nm}$ 进行照射,观察三个孔穴中悬浊液荧光颜色的变化。如图8所示,加入玉米肠及榨菜浸泡液后, $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2\text{-PBS}$ 悬浊液的荧光发生明显猝灭,实现了对食物中亚硝酸盐的荧光检测。

### 3.8 课时安排及课堂反馈

课时安排于表1中。本实验各个模块即可单独成课,亦可作为整体教学,可适应不同阶段学生的实验需求,具有可调节性及普适性。在实际教学中,教师可根据课程及学生的实际需求、实验仪器

等实际情况,选择授课内容进行组合和安排。面向化学专业大一学生,在第二学期开展了 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ 的制备及在PBS缓冲溶液中检测亚硝酸盐及玉米肠浸泡液的实验,实验运行一学期,进展良好,本实验危险系数较低,难度适中,学生课堂反馈良好,课堂参与度较高。整个过程以目标为导向,学生为中心,注重基础知识、基本理论与学术前言间的融合与启发。

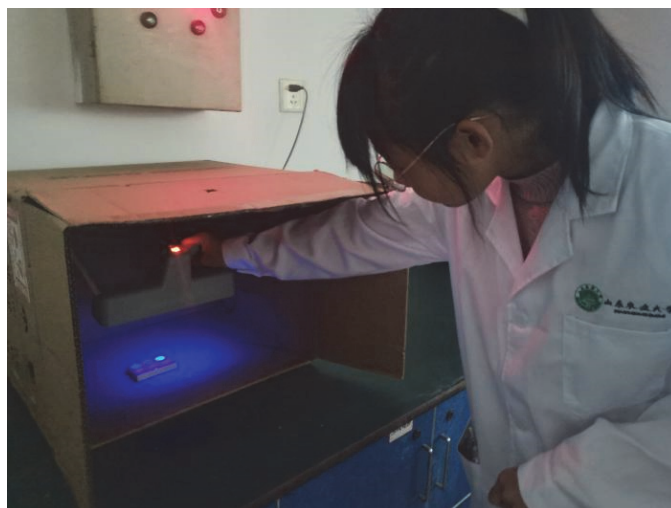


图8 食物中亚硝酸盐的检测

表1 本实验的建议课时安排方案

实验内容	课时/节	技能训练
$\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ 的制备	1	纳米沉淀合成的操作技能
$\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ 材料的表征	2	相关仪器操作及使用
$\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ 定性与定量检测亚硝酸盐	2	荧光检测法的应用,定性定量分析方法
$\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MA})_2$ 检测亚硝酸盐的机理研究	1	结构-性能的关系的运用
实验数据处理	2	数据分析软件(Origin)的运用

#### 4 结语

本综合实验首先利用纳米沉淀方法合成具有蓝色荧光性能的铜碘簇合物,通过FTIR、PXRD、SEM等表征手段对材料的结构、稳定性、微观形貌进行一系列表征,最后开展了铜碘簇合物在PBS缓冲溶液中对亚硝酸盐荧光性能检测的实验教学。实验将科研与教学紧密融合,兼具基础性与前沿性、设计性与探索性,该实验过程简单安全,实验内容与前言理论知识相契合,既可以加深学生对材料结构与性能的理解,又可实现科研反哺教学的目的。通过本综合实验学生既可以掌握相关仪器的操作,激发学生实验的热情,又可通过Origin软件处理实验数据,培养学生的综合能力,为将来的毕业设计及科研道路打下良好的基础。

#### 参 考 文 献

- [1] Singh, L.; Ranjan, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145 (5), 2745.
- [2] Sepahvand, M.; Ghasemi, F.; Hosseini, H. *Food Chem. Toxicol.* **2021**, 149, 112025.
- [3] Yu, M.; Zhang, H.; Liu, Y. N.; Zhang, Y. L.; Shang, M. H.; Wang, L.; Zhuang, Y. T.; Lv, X. *Food Chem.* **2022**, 374, 131768.
- [4] Ding, Q.; Cao, L. P.; Liu, M. H.; Lin, H. T.; Yang, D. P. *RSC Adv.* **2021**, 11, 4112.

- [5] Mako, T. L.; Levenson, A. M.; Levine, M. *ACS Sens.* **2020**, 5 (4), 1207.
- [6] Xu, J. Y.; Qi, Q.; Sun, L. L.; Guo, X. J.; Zhang, H. M.; Zhao, X. H. *J. Alloy. Compd.* **2022**, 908, 164519.
- [7] Cariati, E.; Lucenti, E.; Botta, C.; Giovanella, U.; Marinotto, D.; Righetto, S. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 306, 566.
- [8] Egea, J. C.; Martinez, J. G.; Delgado, S. *Small* **2017**, 13, 1700965.
- [9] Tsuge, K.; Chishina, Y.; Hashiguchi, H.; Sasaki, Y.; Kato, M.; Ishizaka, S.; Kitamura, N. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 306, 636.
- [10] 教育部. 中华人民共和国教育部公报, **2019**, No. 9, 26.
- [11] 卢玉坤, 孙风跃, 刘铂旭, 杨文凤, 陈卫娟. 实验技术与管理, **2021**, 38 (6), 56.
- [12] 魏秋红, 李慧亮, 唐然肖, 吴秋华, 蒙涛, 陈晓翠, 张帅华. 大学化学, **2022**, 37 (11), 2205097.
- [13] Takeda, H. Y.; Kobayashi, A. S.; Tsuge, K. S. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 470, 214700.
- [14] Zhao, Y. F.; Zeng, H.; Zhu, X. W.; Lu, W. G.; Li, D. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 4484.
- [15] Wallesch, M.; Volz, D.; Zink, D. M. *Chem.-Eur. J.* **2014**, 20, 1.