http://pmse.scu.edu.cn

超支化聚合物-树枝状二氧化硅荧光复合微球的制备及对 Pb^{2+}/Hg^{+} 离子的检测

刘 程[1,2], 赵凌怡[1], 程新建[1]

(1. 武汉工程大学 化学化工学部, 湖北 武汉 430074; 2. 青海省化工设计研究院有限公司, 青海 西宁 810008)

摘要: 在树枝纤维状纳米二氧化硅(DFNS)的表面引入荧光探针可赋予其识别和吸附重金属的能力。文中开发了一种兼具高灵敏度检测与高效吸附功能的智能复合材料,实现了重金属污染“检测-吸附”一体化治理。文中利用 Stöber 法合成 DFNS,经乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)表面修饰,引入 C═C 双键(DFNS-VTES)。在萘酰亚胺(Naph)与苯并噻唑(BT)分子中引入 C═C 双键,并同步合成含 C═C 双键的 RAFT 链转移剂(CTA)。通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)乳液聚合,将 Naph,BT 与 CTA 共聚,制得荧光超支化聚合物(FL-HBP)。基于 Heck 反应将 FL-HBP 共价接枝至 DFNS-VTES 表面,获得复合探针 FL-HBP-DFNS。该探针对 Pb^{2+} 和 Hg^{+} 呈现荧光“开启”效应,检测限(LOD)分别达 7.34 nmol/L 和 22.94 nmol/L。探针对 Pb^{2+} 的吸附效率为 94.6%,最大吸附量为 89.7 mg/g。FL-HBP-DFNS 实现了“检测-吸附”一体化,为重金属污染治理提供了新型智能材料,尤其适用于工业废水实时监控与修复。

关键词: 树枝纤维状纳米二氧化硅;荧光超支化聚合物;Pb^{2+}/Hg^{+}检测

中图分类号: X832 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)04-0136-12

纳米二氧化硅纳米微球具有高比表面积、量子效应和生物相容性等独特性能,在许多领域展现出巨大的应用潜力[1,2]。Stöber 方法是纳米二氧化硅合成领域具有里程碑意义的技术,其发展极大地促进了纳米二氧化硅材料的研究[3]。而树枝纤维状纳米二氧化硅(DFNS)的发现和发展解决了传统二氧化硅纳米材料在尺寸、形貌和结构性能等方面的局限性[4~6]。与普通的球形或棒状纳米二氧化硅纳米粒子相比,DFNS 具有高度支化的多孔结构,其比表面积进一步增加[7,8],能提供更多的活性位点。此外,由于其树枝纤维结构,DFNS 通常具有良好的分散性[9]。这使得它们在水基溶液中能较好地保持稳定。这些优点使得 DFNS 在催化、化药、环保和储能等领域中的应用价值明显优于普通球形纳米颗粒[10]。

随着现代工业的发展,废水排放量的显著增加引起了许多环境问题,特别是重金属污染[11]。工业废水中所含的重金属离子,如 Pb^{2+} 和 Hg^{+} 等,具有毒性和持久性[12]。此外,Pb^{2+} 和 Hg^{+} 具有积累性,可通过血液、食物链等途径积累,进而引起各种健康问题[13]。因此,为避免 Pb^{2+} 和 Hg^{+} 对人体和环境的危害,加强相关的检测和分离研究非常必要。

近年来,荧光检测法在重金属检测领域受到了广泛的关注。重金属离子与含有荧光团的探针反应,会发出特定波长的荧光,通过测量荧光强度、波长或量子产率等的变化可定量分析重金属离子的浓度[14]。荧光检测法可以实现快速响应和实时监测[15,16]。不同的荧光探针对特定的目标分子具有更高的选择性[17]。

基于上述技术背景,在 DFNS 上引入荧光探针

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0055
收稿日期: 2025-04-23
基金项目: 青海省应用与基础研究项目(2024-ZJ789)
通讯联系人: 程新建, 主要从事重金属离子的识别与分离和功能高分子材料研究, E-mail: chxj606@163.com

是治理重金属污染的可行策略[18]。本文首先制备了含 C═C 双键的链转移试剂(CTA)。同时,将用于聚合的 C═C 双键分别引入萘酰亚胺和苯并噻唑中,得到荧光单体 Naph 和 BT。随后,在偶氮二异丁腈(AIBN)的作用下,将 CTA,Naph 和 BT 进行可逆加成-断裂链转移(RAFT)乳液聚合,得到荧光超支化聚合物(FL-HBP)。同时,利用乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)对 DFNS 表面进行化学修饰,使其富含 C═C 双键,得到 DFNS-VTES。最后,通过 Heck 反应将 FL-HBP 引入 DFNS-VTES 表面,得到 FL-HBP-DFNS 复合微球。该微球同时具有荧光检测功能和吸附分离功能,实现了对 Pb^{2+}/Hg^{+}的灵敏识别和高效分离。检出限(LOD)分别达到 7.34 nmol/L 和 22.94 nmol/L。此外,对 Pb^{2+} 的吸附效率达到 94.6%,对 Pb^{2+} 的吸附量为 89.7 mg/g。因此,FL-HBP-DFNS 可以在环境监测和修复中发挥有效的作用。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

4-溴苯硫醇(97%)、4-乙烯基苄氯(98%)、4-溴-1,8-萘二甲酸酐(97%)、4-乙烯基苯胺(95%)、1-甲醛哌嗪(98%)、3-乙基-2-甲基苯并噻唑-3-碘化铵(98%)、4-(烯丙氧基)苯甲醛(98%)、乙烯基三乙基氧基硅烷(98%):上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇、乙二醇甲醚、石油醚、N,N-二甲基甲酰胺、乙酸乙酯、四氢呋喃、环己烷、正硅酸四乙酯、甲苯、二氯甲烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

^{1}H-NMR 核磁共振仪:AVANCE Ⅲ 400 MHz 型,瑞士 Bruker;傅里叶变换红外光谱分析仪(FT-IR):Nicolet NEXUS 470 型,美国 Thermo Fisher;凝胶渗透色谱系统(GPC):Wyatt Technology,美国 PL-GPC 50 Plus;透射电子显微镜(TEM):JEM 2100 型,日本 JEOL;扫描电子显微镜(SEM):Gemini 300 型,德国蔡司;动态光散射(DLS)测量仪:Zetasizer 纳米颗粒尺寸电位器,英国 Malvern Panalytical;热重分析(TGA)和差示扫描量热仪(DSC):STA449F3 型,德国 Netzsch;荧光分光光度计:F97 Pro,中国;电感耦合等离子体质谱:ICP-MS 7700 型,美国 Agilent。

1.2　复合微球 FL-HBP-DFNS 的合成

链转移剂(CTA)及荧光单体 Naph 和 BT 的合成流程图见 Fig.1,荧光大分子 FL-HBP 及复合微球 FL-HBP-DFNS 的合成示意图见 Fig.2。

1.2.1　链转移剂 CTA 的制备:在室温,将 100 mg 4-溴苯硫醇溶于含 4 mL 去离子水的三口烧瓶中。随后将 30 mg KOH 和 95 μL CS_2 加入溶液中。室温反应 5 h 后,加入 75 μL 4-乙烯基苄氯。升温至 80 ℃,反应 10 h。以 PE 为洗脱液进行柱层析,分离出白色固体产物,产率为 90%。

1.2.2　荧光单体 Naph 的制备:在室温,将 100 mg 4-溴-1,8-萘二甲酸酐分散于含有 5 mL 无水乙醇的三口烧瓶中。将 43 mg 4-乙烯基苯胺加入反应体系,回流反应 5 h。将 30 mg 1-甲醛哌嗪加入混合物中,并向反应液中加入 5 mL 乙二醇单甲醚,回流反应 10 h。柱层析采用 PE 和 EA(V(PE):V(EA) = 5∶1)为洗脱液,得到橙色固体产物,产率为 44%。

1.2.3　荧光单体 BT 的制备:将 100 mg 3-乙基-2-甲基苯并噻唑-3-碘化铵加入到含有 4 mL 无水乙醇的三口烧瓶中。将 53 mg 4-(烯丙氧基)苯甲醛加入反应体系,回流反应 12 h。柱层析采用 PE 和 EA(V(PE):V(EA) = 1∶3)为洗脱液,得到红色固体产物,产率为 37%。

1.2.4　荧光超支化聚合物的制备:将 5 mg 十二烷基磺酸钠、1 mL OP-10 乳化剂、8 mg 荧光单体 Naph、2 mg 荧光单体 BT 及 500 mg CTA 试剂加入含 8 mL 去离子水的三口烧瓶中。室温剧烈搅拌 30 min 后,在氮气氛围中将 20 mg AIBN 加入到反应液中。将反应液置于 60 ℃油浴锅中,搅拌 10 h 后得到荧光超支化聚合物 FL-HBP,产率为 57%。

1.2.5　DFNS 的制备:DFNS 的合成遵循文献中记载的方法[19,20]。在三口烧瓶中,分别加入 1.7 g CPB、1.5 g 尿素和 42 mL 去离子水,超声处理 20 min,以确保充分分散并形成水相。随后,将 42 mL 环己烷、1.38 mL 异丙醇和 3.75 g 正硅酸乙酯混合形成有机相。将有机相逐渐引入水相。搅拌 30 min 后,将反应混合物加热至 70 ℃,反应 12 h。粗产品随后用乙醇和去离子水依次洗涤,过夜干燥。在马弗炉中以 550 ℃煅烧 5 h,得到白色产物 DFNS,产率为 68%。

1.2.6　DFNS-VTES 的制备:在室温,将 0.5 g DFNS

和 20 mL 甲苯加入三口烧瓶中。加入 500 μL 5% VTES 的甲苯溶液到反应体系中，回流反应 12 h。沉淀物依次用甲苯、乙醇和去离子水洗涤以去除未反应的 VTES。真空干燥 24 h，得到 DFNS-VTES，产率为 54%。

1.2.7 FL-HBP-DFNS 的制备：将 100 mg DFNS-VTES、50 mg FL-HBP 和 200 mg K_2CO_3 溶于 10 mL N,N 二甲基甲酰胺中。在氮气氛围下将 1 mg 四(三苯基)膦钯加入反应液中，在 80 ℃反应 24 h。离心过滤后得到的沉淀用 N,N 二甲基甲酰胺洗涤，40 ℃

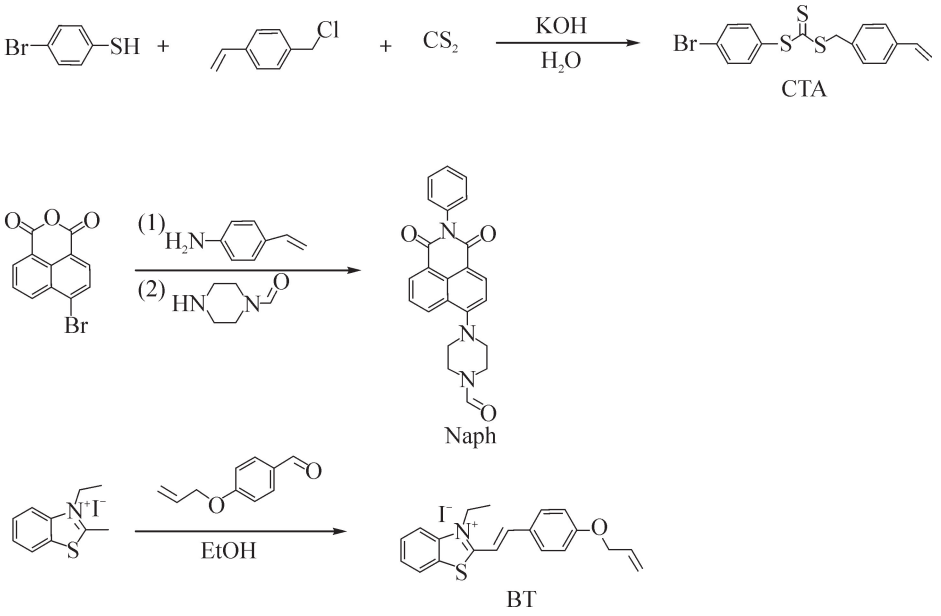


Fig. 1 Flow chart of the preparation of small molecules (CTA, Naph and BT)

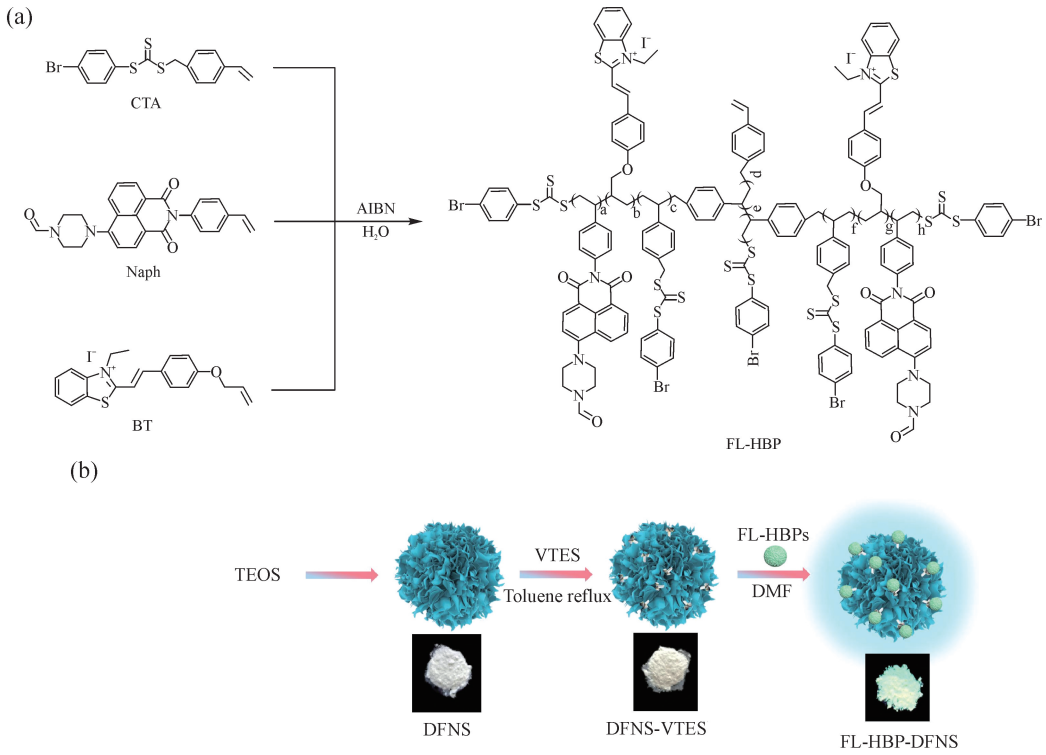


Fig. 2 Schematic diagram of the preparation of (a) FL-HBP, (b) DFNS-VTES and FL-HBP-DFNS

真空干燥,得到 FL-HBP-DFNS 复合微球,产率为 47%。

1.3　测试与表征

1.3.1　结构分析:单体及聚合物的核磁氢谱采用核磁共振波谱仪测试,以 DMSO-d_6 为溶剂。采用 FT-IR 分析 FL-HBP-DFNS 的化学结构,波数范围为 400~4000 cm^{-1}。聚合物的相对分子质量使用 GPC 进行测试,溶剂为 DMF。

1.3.2　微观结构表征:通过 SEM 和 TEM 对 DFNS-VTES 和 FL-HBP-DFNS 的微观形貌进行表征。在 SEM 观察之前,在样品表面均匀地溅射镀金。在 TEM 测试之前,将 5 mg 样品分散于 10 mL 去离子水中,超声后取出。使用微量移液枪取 3~10 μL 滴在碳膜铜网上,静置 30~120 s 让颗粒吸附,用滤纸从边缘吸走多余液体,室温自然干燥后进行 TEM 检测。通过 DLS 确定 DFNS-VTES 和 FL-HBP-DFNS 的动力学直径,浓度为 0.1 mg/mL。

1.3.3　热性能分析:TGA 和 DSC 测试在氮气气氛中进行,气体流速为 40 mL/min,样品质量为 5~10 mg,以 10 ℃/min 的升温速率从 40 ℃加热至 600 ℃。

1.3.4　荧光性能分析:利用荧光光谱仪对 FL-HBP-DFNS 的荧光性能进行测试。激发波长为 365 nm。配置浓度为 0.1 mg/mL 的探针溶液进行荧光测试。

1.3.5　吸附性能分析:利用 ICP-MS 仪器测试 FL-HBP-DFNS 和原始 DFNS 的吸附性能。选择 Pb^{2+}为被吸附物,溶剂为水,分别测试吸附 10 min 和 20 min 后的 Pb^{2+}浓度。

2　结果与讨论

2.1　结构分析

2.1.1　单体及聚合物的核磁共振氢谱分析:Fig.3 为单体 Naph、BT 及链转移剂 CTA 的核磁共振氢谱(溶剂为 DMSO-d_6)。图中 δ3.34 和 δ2.48 分别对应水峰和溶剂峰。在 CTA 的核磁氢谱(Fig.3(a))中,δ7.43(s,2H),δ7.36(s,2H),δ7.31(s,2H),δ7.27(s,2H)分别归属于苯环 1,2,4,5 位上的质子信号;δ6.63(s,1H),δ5.80(s,1H),δ5.20(s,1H)分别归属于 —CH═CH_2 的 6,7,8 位上质子信号;δ4.22(s,2H)是 —CH_2— 中 H 的化学位移。在 Naph 的核磁氢谱(Fig.3(b))中,δ8.16(s,1H)归属于 —CHO 中的质子信号;δ8.75(s,1H),δ8.48(t,J=11.0 Hz,1H),δ8.40(t,J=9.7 Hz,1H),δ7.87(s,1H),δ7.38(dd,J=

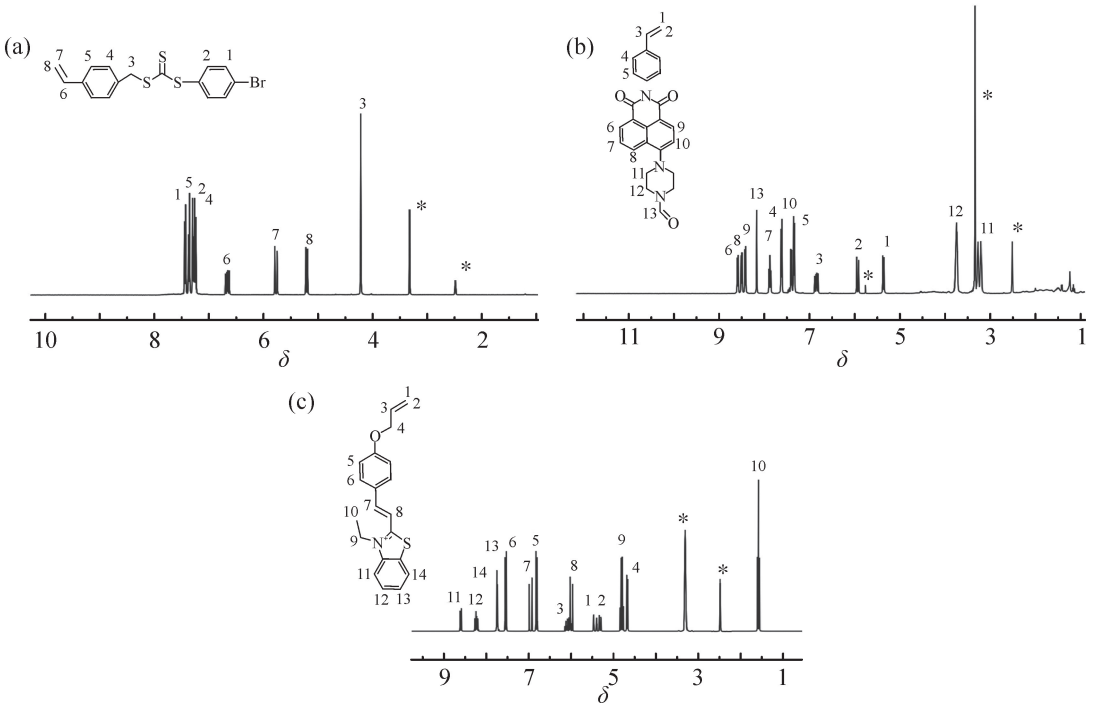


Fig. 3　^{1}H-NMR spectra of (a) CTA, (b) Naph and (c) BT (DMSO-d_6)

13.8,6.1 Hz,1H)分别归属于萘环 6,7,8,9,10 位上的质子信号;δ7.62(s,2H),δ7.32(s,2H)分别归属于苯环 4,5 位上的质子信号;δ6.80(s,1H),δ5.90(s,1H),δ5.37(s,1H)分别归属于 —CH═CH_2 上的质子信号;δ3.74(s,4H),δ3.26(s,4H)分别是哌嗪环 11,12 位上 H 的化学位移。在 BT 的核磁氢谱(Fig.3(c))中,δ8.60(s,1H),δ8.23(s,1H),δ7.74(s,1H),δ7.71(s,1H)分别归属于苯并噻唑环 11,12,13,14 位上的质子信号;δ7.54(s,2H),δ6.81(s,2H)分别对应苯环 5,6 位上的质子信号;δ6.95(s,1H),δ5.99(s,1H)分别对应共轭 —CH═CH— 上的质子信号;δ6.06(s,1H),δ5.43(s,1H),δ5.31(s,1H)是 —CH═CH_2 上的质子信号;δ4.80(s,2H),δ4.67(s,2H)分别对应 4 位 —CH_2— 中的 H 信号和 9 位 —CH_2— 中的 H 信号;δ1.57(s,3H)是 —CH_3 中的 H 信号。

Fig.4 为超支化聚合物(FL-HBP)的核磁共振氢谱(溶剂为 DMSO-d_6)。δ8.05 处的化学位移峰与 Naph 中的 —CHO 基团上的 H 信号相对应。δ7.0~8.5 处的峰为芳环及共轭 —CH═CH— 上的质子信号,δ1.37 处的峰对应 BT 中 —CH_3 基团上的 H 信号。δ5.20,δ5.77 和 δ6.40 处的峰对应 FL-HBP 中末端 —CH═CH_2 双键上的氢原子。

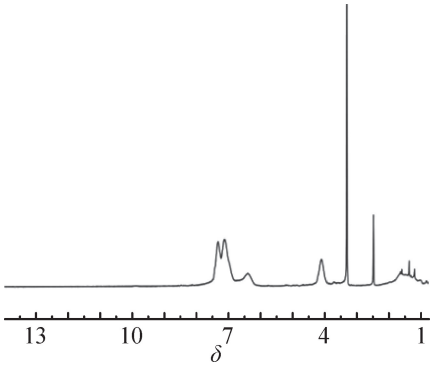


Fig. 4 ^{1}H-NMR spectrum of FL-HBP (DMSO-d_6)

2.1.2 FL-HBP-DFNS 的红外分析:为了确定合成的 FL-HBP-DFNS 复合微球的结构,对其进行了红外光谱分析。由 Fig.5 可知,1034 cm^{-1} 处的特征峰是 Si—O—Si 键的伸缩振动吸收峰。810 cm^{-1} 和 468 cm^{-1} 处的特征峰分别是 Si—O 键的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰。这一发现证明,DFNS 的基本结构在化学修饰过程中保持不变。1361 cm^{-1} 处出现了 C═N 伸缩振动吸收峰,1605 cm^{-1} 和 1449 cm^{-1} 处的特征峰是芳环骨架的伸缩振动吸收峰。这些证明了 FL-HBP-DFNS 的成功制备。

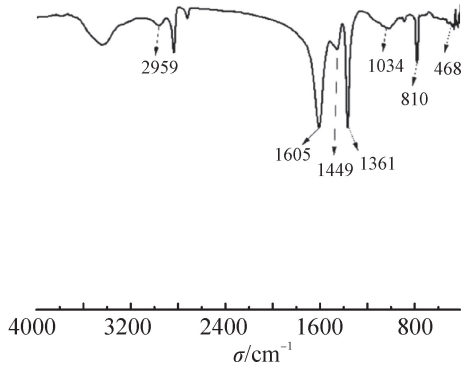


Fig. 5 FT-IR spectrum of FL-HBP-DFNS

2.2 FL-HBP 的相对分子质量分析

通过凝胶渗透色谱法测得 FL-HBP 的相对分子质量。结果显示,FL-HBP 的数均分子量为 12100,重均分子量为 12900,多分散系数为 1.07,聚合物的相对分子质量达到了大分子水平,分布较窄,证明了聚合反应的成功。

2.3 FL-HBP-DFNS 的微观形貌分析

使用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对 DFNS-VTES 和 FL-HBP-DFNS 的形貌进行观察和比较。根据 Fig.6 和 Fig.7,经化学改性后,2 种硅球均呈现形状均匀且独特的树枝纤维状球形结构。根据文献记载,原始 DFNS 的结构为树枝纤维状[21],这说明 DFNS 的原始微观形貌在改性过程中得到了保持。将球形 FL-HBP 负载至 DFNS 表面,将赋予吸附剂 DFNS 识别检测功能。DFNS 的多孔结构通过高比表面积、开放孔道网络和可表面修饰三大核心优势,能显著提升吸附容量与效率。TEM 显示,聚合物在 DFNS 表面均匀负载,结合后续吸附实验证明,其高吸附容量源于 DFNS 的开放孔道与 FL-HBP 功能基团的协同作用。此外,DFNS-VTES 的直径约为 100 nm。在其表面负载聚合物后,FL-HBP-DFNS 的粒径增加至近 190 nm。粒子直径的增加,以及粒子表面微观结构的改变表明聚合物成功负载到二氧化硅表面。

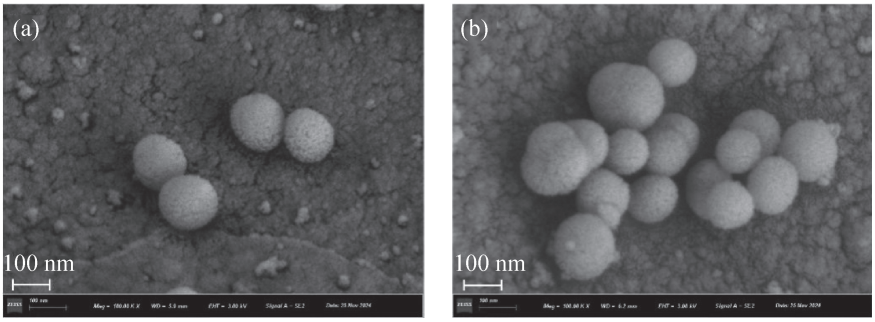


Fig. 6　SEM images of (a) DFNS-VTES and (b) FL-HBP-DFNS

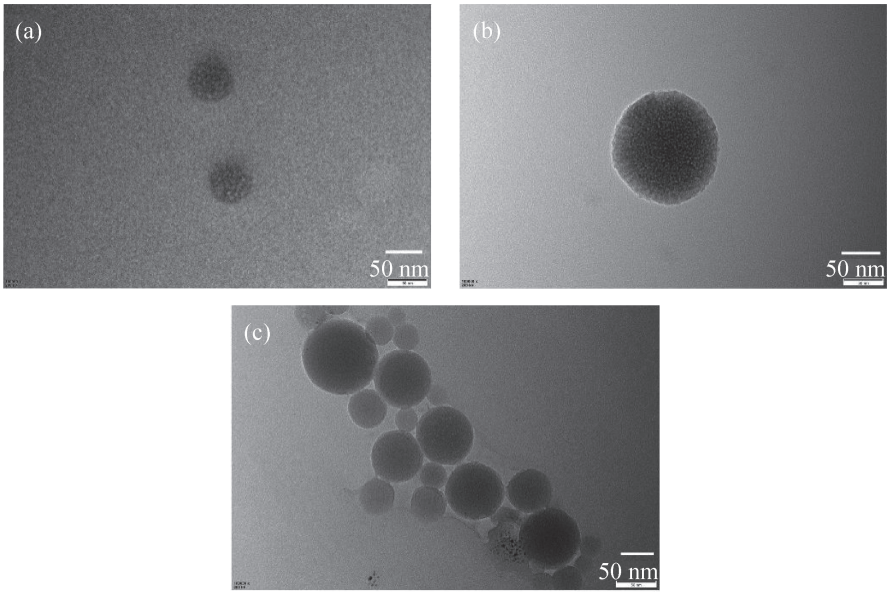


Fig. 7　TEM images of (a) FL-HBP, (b) DFNS-VTES and (c) FL-HBP-DFNS

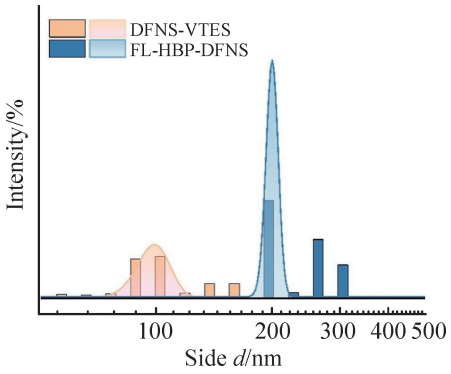


Fig. 8　Kinetics diameter of DFNS-VTES and FL-HBP-DFNS

为了表征 DFNS 表面加载聚合物前后的动力学直径,对 DFNS-VTES 和 FL-HBP-DFNS 进行了动态光散射测试。如 Fig.8 所示,与 DFNS-VTES (100 nm) 相比,FL-HBP-DFNS 的动力学直径明显增大,约为 200 nm。这一结果侧面证明,FL-HBP 成功负载到二氧化硅表面。

2.4　FL-HBP-DFNS 的热性能分析

采用热重分析和差示扫描量热法测试 DFNS, DFNS-VTES,FL-HBP 和 FL-HBP-DFNS 的热性能。Fig.9 的 TGA 结果表明,DFNS 和 DFNS-VTES 颗粒热稳定性良好,在 600 ℃仍能维持稳定。在 200~550 ℃区间内,荧光聚合物 FL-HBP 的失重率达到 86%,发生了聚合物链段的断裂。在 35~100 ℃区间内,FL-HBP-DFNS 自身吸收的水分蒸发。在 350~550 ℃区间内,FL-HBP-DFNS 上的聚合物链发生断裂,出现失重现象。与 FL-HBP 相比,FL-HBP-DFNS 的初始降解温度升高,表明其热稳定性变好。DSC 结果表明,FL-HBP 的玻璃化转变温度(T_g)为 197 ℃。

将 FL-HBP 负载至 DFNS 后，FL-HBP-DFNS 的 T_g 显著升高。可能是二氧化硅颗粒的引入限制了聚合物链段的热运动，提高了玻璃化转变温度，使 FL-HBP-DFNS 的热稳定性得到改善。此外，FL-HBP-DFNS 的 DSC 曲线在 100 ℃时出现吸附水或结合水的蒸发，形成了吸热峰。在 300 ℃时出现熔融峰，对应聚合物主链的熔融过程，聚合物在高温可能发生链段断裂过程。以上结果表明，将 FL-HBP 负载至 DFNS 表面可有效提高聚合物的热稳定性，进一步提高其环境适应性。

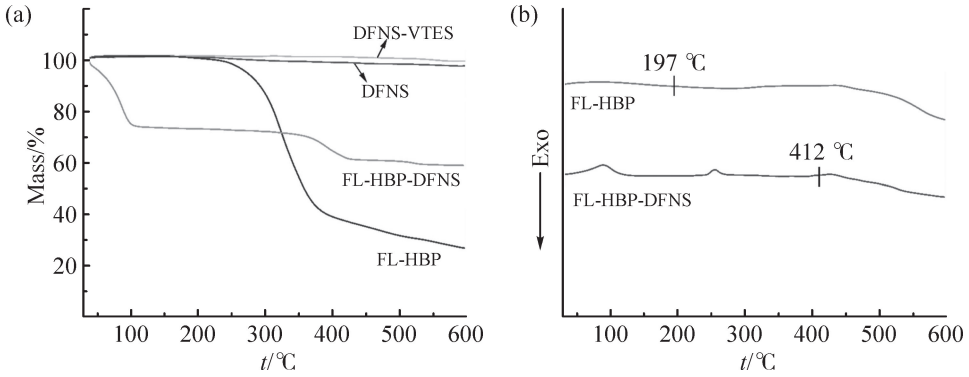


Fig. 9 （a）TGA curves of DFNS，DFNS-VTES，FL-HBP and FL-HBP-DFNS；（b）DSC curves of FL-HBP and FL-HBP-DFNS

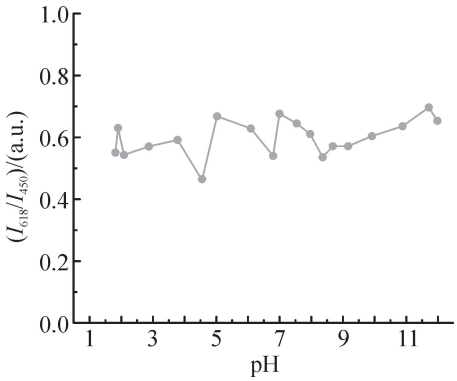


Fig. 10 pH effect to FL-HBP-DFNS（λ_{ex} = 365 nm）

2.5 FL-HPB-DFNS 的识别及吸附性能分析

2.5.1 FL-HBP-DFNS 的 pH 稳定性分析：利用荧光光谱法在不同 pH 条件下评估对比探针的荧光强度，如 Fig.10 所示。结果表明，荧光探针 FL-HBP-DFNS 的荧光强度在不同 pH 条件下均可维持稳定。因此，将二氧化硅与荧光聚合物探针结合可有效提高探针的环境适应性，扩大探针的应用范围。在实际应用中，重金属离子往往存在于弱酸性到接近中性的 pH 条件下。因此，后续实验在接近中性的条件下进行。

2.5.2 FL-HBP-DFNS 对 Pb^{2+}/Hg^{+} 离子的检测：将 10 mg FL-HBP-DFNS 粉末分散在 100 mL 去离子水中制备探针溶液。在 25 ℃，分别向 3 mL 探针溶液中加入 30 μL 各种金属离子溶液（Na^{+}，Cr^{3+}，Cu^{2+}，Ca^{2}，Fe^{2+}，Ba^{2+}，Al^{3+}，Ag^{+}，Zn^{2+}，Hg^{2+}，Fe^{3+}，Mn^{2+}，K^{+}，Ni^{2+}，Mg^{2+}，Cd^{2+}，Pb^{2+}，Hg^{+}，Co^{2+}）；设置荧光光谱中的激发波长为 365 nm，进行检测。

测试结果如 Fig.11 所示，在探针溶液中加入 Pb^{2+}/Hg^{+} 离子后，探针的荧光强度（λ_{em} = 618 nm）出现显著增强，分别增强了 21 倍和 18 倍，这表明荧光探针 FL-HBP-DFNS 是 Pb^{2+}/Hg^{+} 离子的“增强型”荧光探针。

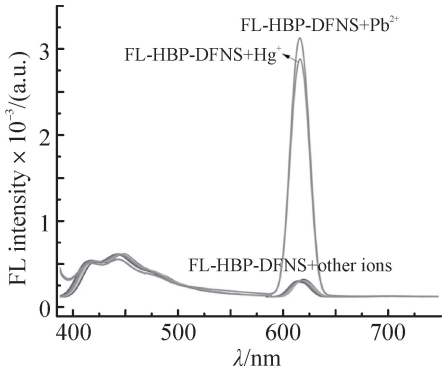


Fig. 11 Fluorescent intensity of FL-HBP-DFNS after adding different metal ions（λ_{ex} = 365 nm）

此外，在探针中加入等量的 Pb^{2+}/Hg^{+} 离子，及其他各种离子（Na^{+}，Cr^{3+}，Cu^{2+}，Ca^{2}，Fe^{2+}，Ba^{2+}，Al^{3+}，Ag^{+}，Zn^{2+}，Hg^{2+}，Fe^{3+}，Mn^{2+}，K^{+}，Ni^{2+}，Mg^{2+}，Cd^{2+}，Co^{2+}），检测探针的荧光强度（λ_{em} = 618 nm）。Fig.12

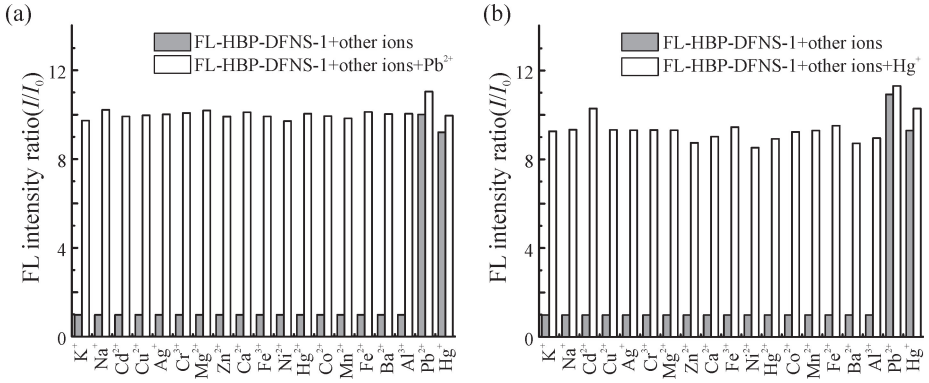


Fig. 12　Before and after the addition of (a) Pb^{2+}/(b) Hg^{+}, fluorescence intensity of FL-HBP-DFNS (λ_{ex} = 365 nm, λ_{em} = 618 nm)

的结果表明,当加入 17 种金属离子后,探针的荧光强度比基本在 1 左右。当加入 Pb^{2+}/Hg^{+}离子时,荧光强度比增加到 10 左右,即荧光探针显示出明显的荧光增强现象。这说明探针的荧光强度不受其他金属离子的影响。以上测试结果表明,FL-HBP-DFNS 探针具有良好的荧光识别能力和抗干扰性。

2.5.3　FL-HBP-DFNS 对 Pb^{2+}/Hg^{+}离子的识别检出限:为了更好地评价探针对 Pb^{2+}/Hg^{+}离子的检测能力,对荧光探针进行了滴定实验。在荧光探针中加入 0~15 μmol/L 的 Pb^{2+}/Hg^{+}离子溶液,测量探针的荧光强度。随着 Pb^{2+}/Hg^{+}离子浓度增加,荧光强度(λ_{em} = 618 nm)显著增强,荧光强度(λ_{em} = 450 nm)基

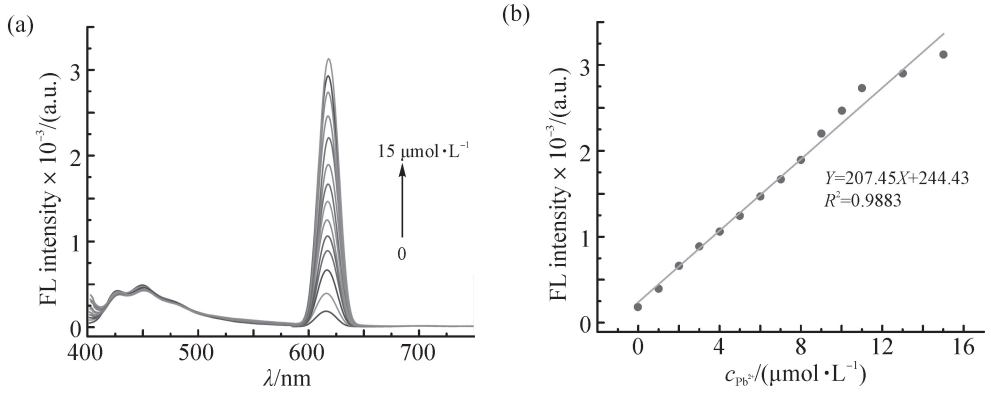


Fig. 13　(a) Fluorescence spectra of FL-HBP-DFNS in the presence of various concentrations of Pb^{2+} (λ_{ex} = 365 nm); (b) linear relationship between the intensity and Pb^{2+} concentration

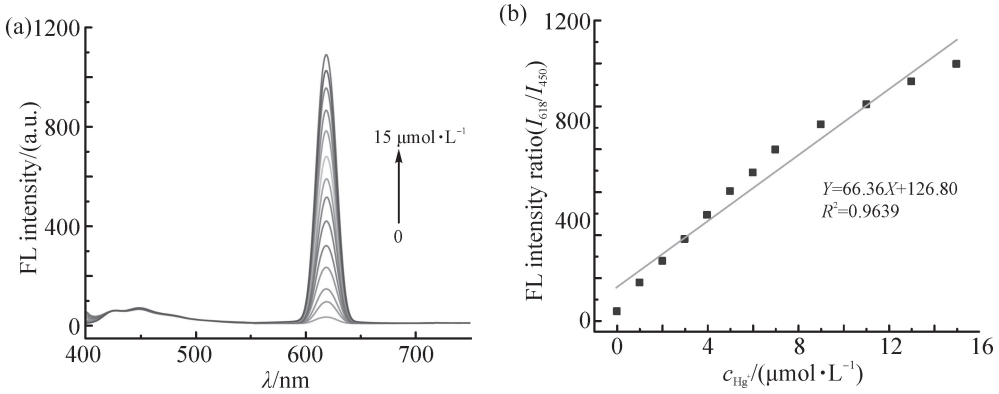


Fig. 14　(a) Fluorescence spectra of FL-HBP-DFNS in the presence of various concentrations of Hg^{+} (λ_{ex} = 365 nm); (b) linear relationship between the intensity and Hg^{+} concentration

本不变(Fig.13(a), Fig.14(a))。根据测试结果,可以得到 Pb^{2+}/Hg^{+} 离子浓度与荧光强度(λ_{em} = 618 nm)之间的线性关系(Fig.13(b), Fig.14(b))。在此基础上,根据式(1)计算探针检出限(LOD)

$$LOD=\frac{3\sigma}{K} \quad (1)$$

式中:σ——空白探针荧光强度的标准差,a. u.;K——线性回归线的斜率,a. u./nmol/L。由式(1)计算,Pb^{2+} 和 Hg^{+} 的 LOD 分别为 7.34 nmol/L 和 22.94 nmol/L。

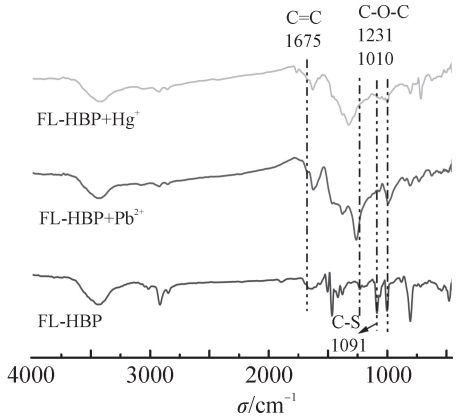


Fig. 15 FT-IR spectra of FL-HBP combined with Pb^{2+}/Hg^{+} ions

2.5.4 FL-HBP-DFNS 对 Pb^{2+}/Hg^{+} 离子的识别机理:由于原始 DFNS 不具备识别性能,为了研究 FL-HBP-DFNS 对 Pb^{2+}/Hg^{+} 离子的识别机理,分析了 FL-HBP 在 Pb^{2+}/Hg^{+} 离子结合前后的 FT-IR 光谱(Fig.15)。结果表明,FL-HBP 与 Pb^{2+}/Hg^{+} 离子结合后,1091 cm^{-1} 处的 C—S 键信号峰、1675 cm^{-1} 处的 C═C 双键信号峰以及 1231 cm^{-1} 和 1010 cm^{-1} 处的 C—O—C 键信号峰减弱,这是由于 Pb^{2+}/Hg^{+} 离子的空轨道与 C═C 双键、C—S 键和 C—O—C 键上的孤对电子相互作用,发生了电子转移现象。

这一结果与软硬酸碱理论(HSAB)一致。其中 Pb^{2+}/Hg^{+} 离子可归类为软酸,C═C 双键和 C—S 键可归类为软碱。软酸倾向于与软碱形成更稳定的配位化合物。这说明荧光增强是由于 Pb^{2+}/Hg^{+} 离子与荧光探针上的 C═C 双键、C—S 键和 C—O—C 键结合引起的。荧光增强现象可以通过光致电子转移(PET)机理来解释(Fig.16)。探针与 Pb^{2+}/Hg^{+} 离子结合,抑制了原有的 PET 过程,导致荧光增强。

2.5.5 FL-HBP-DFNS 对 Pb^{2+} 离子的吸附性能:在室温,将 0.5 mg 探针粉末和原始 DFNS 分别放入 150 mL 初始浓度 0.316 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液中,振荡并超声 20 min 后检测 Pb^{2+} 溶液平衡浓度(Tab.1)。DFNS 和 FL-HBP-DFNS 对 Pb^{2+} 的去除效率(R_e)和吸附容量(Q_e)分别由式(2)和式(3)计算。

评估吸附性能的方程如式(2)和式(3)所示

$$R_e=\frac{c_0-c}{c_0} \quad (2)$$

$$Q_e=\frac{(c_0-c)\times V}{m} \quad (3)$$

式中:c_0 和 c——分别表示 Pb^{2+} 离子的初始浓度和平衡浓度,mg/L;V——Pb^{2+} 溶液的体积,L;m——探针的质量,g。

在 Tab.1 中,FL-HBP-DFNS 对 Pb^{2+} 的吸附量达到 89.7 mg/g,去除率达到 94.6%,实现了对 Pb^{2+} 的高

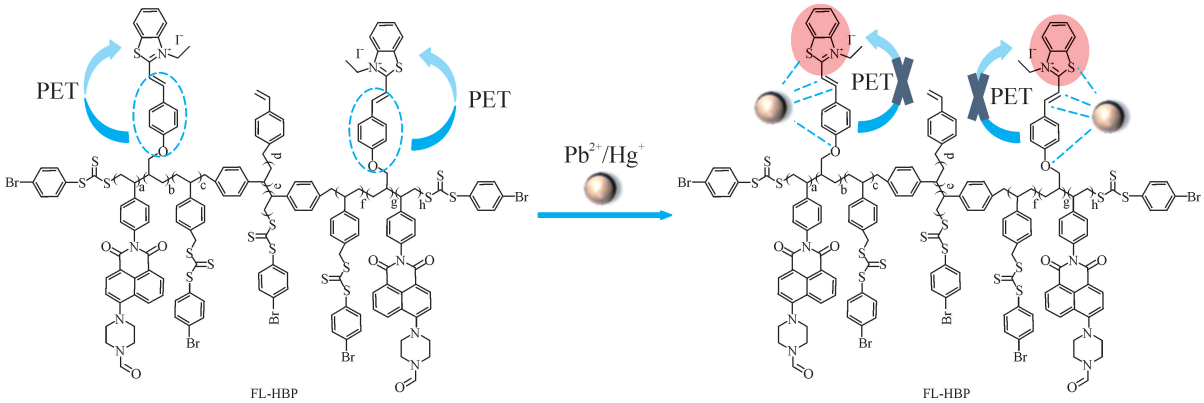


Fig. 16 Schematic diagram of recognition mechanisms for Pb^{2+}/Hg^{+}

Tab. 1　Removal efficiency (R_e) and adsorption capacity (Q_e) of FL-HBP-DFNS for Pb^{2+}

	DFNS	FL-HBP-DFNS
Initial concentration (c_0)/(mg·L^{-1})	0.316	0.316
Remain concentration (10 min) (c)/(mg·L^{-1})	0.035	0.032
Remain concentration (20 min) (c)/(mg·L^{-1})	0.021	0.017
Removal efficiency(R_e)/%	93.3	94.6
Adsorption capacity(Q_e)/(mg·g^{-1})	88.5	89.7

效吸附。较于原始 DFNS 的吸附性能,FL-HBP-DFNS 的吸附速率与吸附容量较高。这是由于 DFNS 的三维树枝状介孔结构(含多级孔道、高比表面积)为污染物吸附提供了理想基底,聚合物 FL-HBP 通过化学配位增强选择性与容量。结合上述实验结果,将 FL-HBP 加载到 DFNS 表面可以有效地实现 FL-HBP 的选择性与 DFNS 孔道协同作用。将两者的优点结合起来,实现了对 Pb^{2+}/Hg^{+}的灵敏识别和高效吸附。FL-HBP-DFNS 复合材料在水净去除领域的高效性能为后续新型高效吸附材料的开发提供了新的思路。

3　结论

FL-HBP-DFNS 复合微球通过将荧光超支化聚合物(FL-HBP)负载于树枝状纤维纳米二氧化硅(DFNS)表面构建而成。DFNS 的放射状孔道和高比表面积提供了均匀的聚合物负载位点,同时增加了吸附活性位点。DFNS 的多孔结构可富集 Pb^{2+}/Hg^{+}离子,局部浓度升高能触发 FL-HBP 的荧光响应。DFNS 的 V 形孔道与表面修饰基团协同,通过配位作用强化对重金属的吸附能力。因此,结合 FL-HBP 的选择性与 DFNS 的孔道协同作用,实现了“检测-吸附”双功能集成。此外,其对 Pb^{2+}和 Hg^{+}的检测限分别达 7.34 nmol/L 和 22.94 nmol/L,对 Pb^{2+}的吸附效率为 94.6%,吸附量达 89.7 mg/g。在环境中 Pb^{2+}/Hg^{+}离子的识别与分离领域具有显著应用价值,为新型高效吸附材料开发提供了参考。

参考文献:

[1] Mehta R J, Zhang Y, Karthik C, *et al*. A new class of doped nanobulk high-figure-of-merit thermoelectrics by scalable bottom-up assembly[J]. Nature Materials, 2012, 11: 233-240.

[2] 张琴, 刘文彬, 樊利娇, 等. 功能化介孔二氧化硅的制备及其吸附分离水中铀的研究进展[J]. 应用化学, 2023, 40(2): 169-187.
Zhang Q, Liu W B, Fan L J, *et al*. Research progress on preparation of functionalized mesoporous silica and its adsorption and separation of uranium in water[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2023, 40(2): 169-187.

[3] Stöber W, Fink A, Bohe E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26: 62-69.

[4] Maity A, Polshettiwar V. Scalable and sustainable synthesis of size-controlled monodisperse dendritic fibrous nanosilica quantified by *E*-factor[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1: 3636-3643.

[5] 卢国库, 龚俊, 高贵, 等. 聚醚醚酮和纳米二氧化硅改性聚四氟乙烯复合材料的摩擦学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 168-176.
Lu G K, Gong J, Gao G, *et al*. Tribological properties of polytetrafluoroethylene composites modified by polyetheretherketone and nano-silica[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8): 168-176.

[6] 章泽民, 包建娜, 陈康, 等. 纳米二氧化硅表面接枝反应性相容剂协同增容聚苯乙烯/聚酰胺 6[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(10): 72-80.
Zhang Z M, Bao J N, Chen K, *et al*. Nano-silica surface grafting reactive compatibilizer synergistically compatibilized polystyrene/polyamide 6[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(10): 72-80.

[7] Coaty C, Zhou H, Liu H, *et al*. A scalable synthesis pathway to nanoporous metal structures[J]. ACS Nano, 2018, 12: 432-440.

[8] 初红涛, 陈嘉琪, 鞠洁, 等. 改性树枝状纤维形二氧化硅的应用研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(17): 63-69.
Chu H T, Chen J Q, Ju J, *et al*. Research progress on the application of modified dendritic fibrous silica[J]. Materials Review, 2022, 36(17): 63-69.

[9] Yu H, Wang W, Liu M, *et al*. Versatile synthesis of dendritic mesoporous rare earth-based nanoparticles[J]. Science Advances, 2022, 8: eabq2356.

[10] Xu C, Lei C, Wang Y, *et al*. Dendritic mesoporous nanoparticles: structure, synthesis and properties[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61: e202112752.

[11] 邓景衡, 余侃萍, 肖国光, 等. 复杂选冶重金属废水处理技术的研究进展[J]. 广州化工, 2013, 41(23): 11-13.
Deng J H, Yu K P, Xiao G G, *et al*. Research progress in the treatment of complex heavy metal wastewater[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(23): 11-13.

[12] Wang L, Wen Y, Li L, *et al*. Sensitive and label-free electrochemical lead ion biosensor based on a DNAzyme triggered G-quadruplex/hemin conformation[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 115: 91-96.

[13] Mohan B, Neeraj, Virender, *et al*. MOFs composite materials for Pb^{2+} ions detection in water: recent trends & advances[J]. Microchemical Journal, 2023, 190: 108585.

[14] Wang X, Shen C, Zhou C, *et al*. Methods, principles and applications of optical detection of metal ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129125.

[15] Chen M, Burn P L, Shaw P E. Luminescence-based detection and identification of illicit drugs[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25: 13244-13259.

[16] 缪盛全. 有机荧光探针在甲醛识别中的应用[J]. 广东化工, 2025, 52(4): 73-75.
Miao S Q. Application of organic fluorescent probes in formaldehyde identification[J]. Guangdong Chemical Industry, 2025, 52(4): 73-75.

[17] 高冉冉. 基于马来酸酐交替共聚物的多重刺激响应性荧光聚合物研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
Gao R R. Research on multiplex stimulation-responsive fluorescent polymers based on alternating copolymers of maleic anhydride[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024.

[18] He J, Zhang S, Cheng X. Fluorescent dendritic fibrous nanosilica/polyurethane composite membranes for selective and sensitive recognition and removal of Hg^{2+}/Hg^{+} ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146707.

[19] Moon D S, Lee J K. Tunable synthesis of hierarchical mesoporous silica nanoparticles with radial wrinkle structure[J]. Langmuir, 2012, 28: 12341-12347.

[20] Soltani R, Nazari M, Marjani A, *et al*. Bio-based 3D dendritic silica nanosphere: a green superior adsorbent[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 335: 130204.

[21] Polshettiwar V. Dendritic fibrous nanosilica: discovery, synthesis, formation mechanism, catalysis, and CO_2 capture-conversion[J]. Accounts of Chemical Research, 2022, 55: 1395-1410.

Preparation of Hyperbranched Polymer-Dendritic Silica Fluorescent Composite Microspheres and Detection of Pb^{2+}/Hg^{+} Ions

Cheng Liu[1,2], Lingyi Zhao[1], Xinjian Cheng[1]

(*1. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; 2. Qinghai Chemical Design & Research Institute Co., Ltd., Xining 810008, China*)

ABSTRACT: The introduction of fluorescent probes on the surface of dendritic fibrous nano-silica (DFNS) will give it the ability to recognize and adsorb heavy metals. The purpose of this study is to develop an intelligent composite material with high sensitivity detection and efficient adsorption function to realize the "detection-adsorption" integrated treatment of heavy metal pollution. In this paper, DFNS was synthesized by Stöber method and modified with vinyltriethoxysilane (VTES) to introduce C═C double bond (DFNS-VTES). The C═C double bond was introduced into the structure of naphthalimide (Naph) and benzothiazole (BT), and the RAFT chain transfer agent (CTA) containing C═C double bonds was synthesized synchronously. Fluorescent hyperbranched polymer (FL-HBP) was prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) emulsion polymerization of Naph, BT and CTA. Based on the Heck reaction, FL-HBP was covalently grafted onto the surface of DFNS-VTES to obtain a composite probe FL-HBP-DFNS. The probe show a fluorescence "turn-on" effect on Pb^{2+} and Hg^{+}, and the detection limits are 7.34 nmol/L and 22.94 nmol/L, respectively. The adsorption efficiency is 94.6% and the maximum adsorption capacity is 89.7 mg/g. FL-HBP-DFNS realizes the integration of "detection-adsorption", and providing a new type of intelligent material for the treatment of heavy metal pollution, especially for the real-time monitoring and targeted repair of industrial wastewater.

Keywords: fibrous nano silicon dioxide branches; fluorescent hyperbranched polymer; detection of Pb^{2+}/Hg^{+}