

基于化学计量学对传感器加强光子晶体研究检测的应用方法

刘苏妮

广西民族大学化学化工学院 广西南宁 530000

摘要: 结合光子晶体的光学特性和硼酸酯键的动态再生特性, 制备了一种自愈智能型PhC水凝胶传感器, 用于德拜衍射环检测葡萄糖及相关糖类的测定。传感器对葡萄糖的测定范围为0.5至12mM。该传感器对尿液中的葡萄糖也有良好的响应, 在糖尿病的初步筛查中具有潜在的应用价值。虽然该传感器对特定单糖选择性较差, 但德拜环的测定过程使测定不再依赖昂贵复杂的设备, 大大简化测定过程, 降低测定成本, 显示出广阔的应用前景。该传感器对糖类具有良好的重复利用和响应能力; 可回收性测定的RSD为4.3%。传感器对葡萄糖的测定范围为0.5至12mM。该传感器对尿液中的葡萄糖也有良好的响应, 在糖尿病的初步筛查中具有潜在的应用价值。虽然该传感器对特定单糖的选择性较差, 但德拜环的测定过程使测定不再依赖昂贵复杂的设备, 大大简化了测定过程, 降低了测定成本, 显示出广阔的应用前景。在糖尿病的初步筛查中表现出潜在的应用价值。虽然该传感器对特定单糖的选择性较差, 但德拜环的测定过程使测定不再依赖昂贵复杂的设备, 大大简化了测定过程, 降低了测定成本, 显示出广阔的应用前景。在糖尿病的初步筛查中表现出潜在的应用价值。虽然该传感器对特定单糖选择性较差, 但德拜环的测定过程使测定不再依赖昂贵复杂的设备, 大大简化测定过程, 降低测定成本, 显示出广阔的应用前景。

关键词: 光子晶体; 传感器; 德拜环

Application Method of Sensor Based on Chemometrics to Strengthen the Research and Detection of Photonic Crystals

Suni Liu

College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning, Guangxi 530000

Abstract: Combined with the optical properties of photonic crystals and the dynamic regeneration properties of borate ester bonds, a self-healing intelligent PHC hydrogel sensor was prepared for the determination of glucose and related sugars by Debye diffraction ring. The sensor measures glucose in the range of 0.5 to 12 mm. The sensor also has a good response to glucose in urine, and has potential application value in the preliminary screening of diabetes. Although the sensor has poor selectivity for specific monosaccharides, the determination process of Debye ring no longer depends on expensive and complex equipment, greatly simplifies the determination process, reduces the determination cost, and shows a broad application prospect. The sensor has good reusability and response ability to sugars; The RSD of recoverability was 4.3%. The sensor measures glucose in the range of 0.5 to 12 mm. The sensor also has a good response to glucose in urine, and has potential application value in the preliminary screening of diabetes. Although the selectivity of the sensor for specific monosaccharides is poor, the determination process of Debye ring no longer depends on expensive and complex equipment, greatly simplifies the determination process, reduces the determination cost, and shows a broad application prospect. It shows potential application value in the preliminary screening of diabetes. Although the selectivity of the sensor for specific monosaccharides is poor, the determination process of Debye ring no longer depends on expensive and complex equipment, which greatly simplifies the determination process, reduces the determination cost and shows a broad application prospect. It

shows potential application value in the preliminary screening of diabetes. Although the sensor has poor selectivity for specific monosaccharides, the determination process of Debye ring no longer depends on expensive and complex equipment, greatly simplifies the determination process, reduces the determination cost, and shows a broad application prospect.

Keywords: Photonic crystal; Sensors; Debye ring

一、引言

水凝胶是一种可以吸收大量水分的软质材料,已在许多领域得到应用,例如药物输送、生物医学和组织替代品^[1]。赋予水凝胶自愈性能可以有效提高水凝胶材料的寿命和可靠性,扩大其应用范围^[2]。基于动态共价键和动态非共价相互作用制造了许多自修复水凝胶。目前,通过引入官能团制备了各种功能性自愈水凝胶。然而,这些水凝胶仍然依赖信号分子和仪器来实现信号的输出,这限制了它们在实时检测中的进一步应用。因此,仍然需要开发具有可读信号的功能性自愈水凝胶^[3]。

光子晶体(PhC)是一种具有周期性排列结构的优良光学材料,由于其独特的光操控能力,已在许多分析应用中得到应用^[4]。通过引入刺激响应材料,PhC可以对环境刺激做出特定的反应。这种响应会改变PhC的晶格常数或折射率,从而导致PhC的衍射光谱发生移动^[5]。因此,PhC可以将环境刺激信号转化为可读的光信号,这一特性使得PhC有望成为一种理想的智能光学材料。根据对环境不同刺激的反应,智能PhC可分为物理反应、化学反应和生物反应^[6]。

在此基础上,通过将动态共价键嵌入PhC水凝胶中,进一步利用二维PhC的德拜衍射特性实现实时测定,开发一种用于葡萄糖测定的光学传感器是可行的^[7]。最近,许多分析方法被提出用于葡萄糖的灵敏测定,如荧光法、SERS、质谱法、电化学和比色法^[8, 9, 10]。但大部分仍需要精密的仪器设备来实现目标的确定;因此,开发一种低成本、易于操作的葡萄糖方法仍然具有广泛的研究意义^[11]。

我们在此描述了一种2D PhC水凝胶传感器,它不仅具有自愈特性,而且还具有对葡萄糖和相关糖类的响应^[12]。2D PhC水凝胶的制备及响应原理如图1所示。由苯基硼酸基团和多巴胺基团形成的硼酸酯键作为交联剂嵌入水凝胶传感器中。而自愈性来源于硼酸酯键的动态再生特性,可防止传感器在运输和测定过程中受损,增强其稳定性。此外,由于糖类与苯硼酸之间的高键合能力,传感器可以实现葡萄糖及相关糖类的响应;该响应过程破坏了原来的硼酸酯键,导致2D PhC水凝胶传感器膨胀和德拜衍射环收缩^[13]。

二、材料和试剂

苯乙烯、甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)和过硫酸钾(KPS)购自国药化学试剂有限公司(中国上海)。硼酸钠、多巴胺盐酸盐(DA)、甲基丙烯酸酐和(3-丙烯酰胺基苯基)硼酸(AAPBA)购自Macklin(中国上海)。丙烯酰胺(AM)、聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEGDA)和2-羟基-2-甲基苯丙酮(HMPP)购自Sigma-Aldrich(中国上海)。葡萄糖、果糖、甘露糖、蔗糖、麦芽糖、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 ,其他常规试剂购自国药化学试剂有限公司(中国上海),以上试剂均按原样使用,无需进一步纯化。所有溶液均使用超纯水($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。实验前,用80℃的食人鱼溶液(注意:食人鱼溶液具有腐蚀性,必须小心处理)清洗载玻片以增强亲水性,然后用乙醇冲洗,并通过 N_2 流干燥。

三、2D PhC阵列的制备

聚苯乙烯(PS)胶体球($\sim 590\text{ nm}$)是通过无乳化剂乳液聚合法获得的^[34],合成细节已放入电子补充材料中。

二维PhC阵列是通过改进的针尖流动法制备的。首先,将PS悬浮液(10 wt%)和乙醇以1:1(V/V)的比例混合,然后将2 mL超纯水分散在载玻片中。接下来,将约10 μL 的PS混合物顺利注入超纯水表面,形成紧密排列的PS微球。去除超纯水后得到密堆积的二维单层PhC阵列。

四、2D PhC水凝胶传感器的制备

通过以下步骤合成2D PhC水凝胶传感器。将AM(80 mg)、DMA(6.7 mg)和AAPBA(6.0 mg)溶解在超纯水(700 μL)中,并用1 M NaOH将溶液的pH值调节至弱碱性。然后,将PEGDA(2.0 μL)作为交联剂和HMPP(5.0 μL)作为光引发剂加入溶液中;然后将溶液用 N_2 鼓泡10分钟。具有2D PhC阵列的载玻片被另一张载玻片覆盖,两张载玻片之间的间隙由封口膜垫片控制;将上述溶液渗透到空间中,直到覆盖2D PhC阵列,然后将混合物在紫外光(365 nm)下光引发15分钟。从载玻片上剥离并用10 mM PB(pH=8.0)洗涤后,最终获得2D PhC水凝胶传感器并储存在PB中。此外,在不添加AAPBA的情况下,仅通过相同的工艺制备了2D DMA PhC传感器。

五、水凝胶材料自愈性测试

将圆柱体水凝胶 ($D=3.5\text{ cm}$, $L=0.4\text{ cm}$) 切成两部分, 使两块水凝胶相互接触30分钟。自愈后, 圆柱体水凝胶被拉伸以显示其自愈特性。通过万能试验机测量原始圆柱体水凝胶 ($D=0.3\text{ cm}$, $L=1.5\text{ cm}$) 和愈合圆柱体水凝胶 (愈合30分钟) 的力学性能。此外, 在加入2D PhC阵列 ($1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$) 后, 还测试了2D PhC水凝胶传感器的自愈性能。

六、缓冲液中葡萄糖和相关糖类的反应性

实验前, 将2D PhC水凝胶传感器置于10 mM PB ($\text{pH}=8.0$) 中30分钟以完全达到溶胀平衡。然后将传感器浸入不同浓度葡萄糖的PB中; 将混合物置于恒温振荡器中进行反应。记录传感器的德拜衍射环以评估传感器的响应性。并且测试了2D DMA PhC传感器对葡萄糖的响应以作为对照实验进行。此外, 还使用了一些糖类 (果糖、甘露糖、蔗糖和麦芽糖) 来研究传感器在相同测定条件下的响应。

七、二维PhC水凝胶传感器对尿液中葡萄糖的响应性

为了进一步考察传感器的应用能力, 构建了标准添加法, 并选择尿液作为葡萄糖的真实样本。取健康人晨尿12毫升, 处理如下。将尿样分成12等份, 分别向尿样中加入不同量的葡萄糖。然后, 用 $0.22\text{-}\mu\text{m}$ 滤膜过滤0.5 mL样品, 并用10 mM PB ($\text{pH}=8.0$) 稀释5倍。在样品制备过程中不需要进一步的复杂程序。首先将传感器浸入空白稀释尿样中进行溶胀平衡, 然后采用上述方法测定不同葡萄糖浓度的尿样。

八、仪器

超纯水来自超纯水净化系统 (ZWM-LS1-HL30, ZOOMWO, 长沙)。离心机 (Neofuge 23R, Heal Force, 上海) 用于收集PS胶体球。通过扫描电子显微镜 (MIRA4 LMH, TESCAN, 捷克共和国) 观察二维PhC阵列的表面形态。DA和DMA的 1 H 光谱通过核磁共振光谱仪 (Avance NEO 600, Bruker, Germany) 获得。原始水凝胶和愈合水凝胶的力学性能通过万能试验机 (WDT-W-20A, 承德精密试验机有限公司, 承德) 进行测量。

九、2D PhC阵列对葡萄糖及相关糖类的传感原理

二维PhC阵列不仅遵循布拉格衍射定律, 还具有独特的前向衍射特性, 如图2所示。是指单色光垂直照射二维PhC阵列时, 在二维PhC阵列的透光面上形成的亮圆环, 该亮圆环又称德拜衍射环。

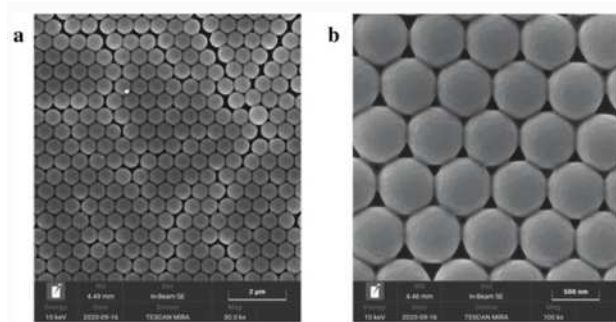


图1 a和b不同放大倍率的2D PhC阵列的SEM图像

十、结论

总之, 制备了一种以硼酸酯为交联剂智能二维PhC水凝胶传感器。硼酸酯键为传感器提供了自愈性, 增强了传感器的稳定性和抗损伤能力。并且由于单糖分子与苯硼酸之间的高亲和力, 使用该传感器实现了对葡萄糖和相关糖类的灵敏响应。传感器的响应性可以通过测量德拜衍射环的直径来表征, 这比3D PhC的确定方法要简单得多。2D PhC传感器还显示出良好的可重复使用性, 并且在多个周期内没有信号滞后。该传感器虽然具有不依赖精密仪器、成本低、操作方便等诸多优点, 但仍存在很大局限性, 也就是选择性差, 使得传感器对很多单糖都有反应。我们相信, 在解决了这一问题后, 该传感器将在糖尿病的初步筛查中提供良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 郑静霞, 陈国旗, 缪玥钥, 杨海龙, 付俊. 高性能水凝胶传感器研究进展[J/OL]. 功能高分子学报: 1-15[2022-05-21]. DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20211211001.
- [2] 漆鹏飞, 林冰, 瞿建波, 孟林, 张海龙, 郑宏鹏, 王莹莹, 唐黎磊, 黎红英. 水凝胶在腐蚀防护领域应用进展综述[J/OL]. 表面技术: 1-14[2022-05-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1083.TG.20220411.0006.002.html>
- [3] 刘旭, 李杨可欣, 杜黎, 于健, 王佳程, 耿阳, 韩广, 孙宽, 李猛. 水凝胶的制备及仿生设计在能源领域应用的研究进展[J]. 应用化学, 2022, 39(01): 35-54. DOI: 10.19894/j.issn.1000-0518.210488.
- [4] 周敬伊, 王慧, 杨辉宇, 邓波. 光子晶体结构色织物研究进展[J]. 化学通报, 2021, 84(10): 1008-1022. DOI: 10.14159/j.cnki.0441-3776.2021.10.002.
- [5] 郝蕙莹. 光子晶体平板波导设计及慢光特性研究[D]. 大连理工大学, 2021. DOI: 10.26991/d.cnki.gdllu.2021.000433.

- [6]褚召冉, 陈功, 赵雪伶, 林东海, 陈诚.光子晶体在光催化领域的研究进展[J].材料工程, 2021, 49 (08): 43-53.
- [7]薛纪越, 刘昌实.用德拜图测定低对称晶体晶胞参数的电算方法[J].南京大学学报(自然科学版), 1981 (01): 143-149.
- [8]Rutuja Mandavkar, Shusen Lin, Rakesh Kulkarni, Sanchaya Pandit, Shalmali Burse, Md Ahasan Habib, Puran Pandey, Sundar Kunwar, Jihoon Lee. Dual-step hybrid SERS scheme through the blending of CV and MoS₂ NPs on the AuPt core-shell hybrid NPs[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 107(12):1-13.
- [9]Danni Guo, Lixia Zhao, Hui Zhang. Crystallinity engineering of Au nanoparticles on graphene for in situ SERS monitoring of Fenton-like reaction[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(03):1263-1266.
- [10]刘姣, 任民, 杨宏伟, 何焯明, 高博.银、金碳纳米复合材料的制备及SERS性能研究(英文)[J].化学通报, 2021, 84 (09): 913-918. DOI: 10.14159/j.cnki.0441-3776.2021.09.006.
- [11]袁艳娟, 刘晶, 乔红群. HPLC-MS/MS法检测2-氯-2-脱氧-D-葡萄糖方法优化及验证[J].化学试剂, 2018, 40 (10): 985-987+996. DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2018.10.013.
- [12]岳铭强.多功能导电水凝胶的设计、制备及其在柔性应变传感器中的应用研究[D].西北民族大学, 2021. DOI: 10.27408/d.cnki.gxmzc.2021.000356.
- [13]周山林.用微机分析德拜法的衍射图[J].松辽学刊(自然科学版), 1986 (04): 61-62+69. DOI: 10.16862/j.cnki.issn1674-3873.1986.04.013.