

DNA 水凝胶负载金属纳米团簇的荧光传感材料开发与化工安全监测

梅健

浙江玖辰新材料科技有限公司, 浙江杭州, 311100;

摘要: 化工安全监测对环境保护和生产安全具有重要意义, 如何实现对危险因子的快速、灵敏和可重复检测已成为研究焦点。本文聚焦于 DNA 水凝胶负载金属纳米团簇 (Metal Nanoclusters, MNCs) 构建荧光传感材料的可行路径与应用机制。首先分析 DNA 水凝胶与金属纳米团簇的物理化学特性及其复合机制, 继而介绍荧光响应机制在化工环境下的适配性, 并结合典型有害气体与金属离子的监测案例, 提出一套具有实时监控能力的传感平台。研究发现, 该类材料具备优良的稳定性、响应性和可编程调控性, 能够在高风险化工现场发挥早期预警功能。本文为 DNA 基新材料在安全监测领域的推广提供理论基础与工程指导。

关键词: DNA 水凝胶; 金属纳米团簇; 荧光传感; 化工安全; 实时监控; 功能材料

DOI: 10. 64216/3080-1508. 25. 02. 048

1 DNA 水凝胶与金属纳米团簇复合体系的构建原理

1.1 DNA 水凝胶的结构特征与构建方式

DNA 水凝胶一般是由互补链段凭借碱基配对的方式自组装而形成三维网络构造的, 其力学方面的性能以及智能响应方面的能力能够借助对 DNA 序列进行编程来实现较为精准的调控。当引入多价金属离子、交联剂 (像 PEGDA 这类) 或者经过酶促聚合反应之后, DNA 链条相互之间就会形成稳固的交联点, 如此一来便形成了有着不错稳定性以及可负载性的水凝胶网络。该网络的孔隙度处于适中的状态, 并且透水性也比较强, 是颇为理想的功能分子负载平台。

1.2 金属纳米团簇的荧光特性与制备方法

金属纳米团簇 (Metal Nanoclusters, MNCs), 尤其是像以银 (Ag) 和金 (Au) 作为典型代表的那种小尺寸团簇材料, 其核心尺寸往往是在 2 纳米以下的。也正因如此, 在电子结构方面, 它呈现出了类似分子的行为, 并且还产生了颇为明显的量子限制效应。这样的效应让它拥有了独特的离散能级以及荧光发射特性, 这和大尺寸金属纳米颗粒所表现出的表面等离子共振行为不一样。MNCs 在处于激发态的时候, 是能够展现出从可见光一直到近红外区域的荧光发射情况的, 而其发射波长主要会受到团簇当中原子数量、金属的具体类型、配体所处的环境以及局部的化学环境 (比如 pH 值、电解质的浓度等) 这些因素的影响。

Ag₈ NCs 在特定配体包覆的情形下, 是能够发出绿色或者橙红色荧光的。与之不同的是, Au₁₄ NCs 则可以凭借对还原过程进行调控, 以此来精细地调节

它自身的发光行为。在制备这个方面, 当下的主流方法主要可以划分成模板辅助合成以及配体诱导自组装这两大类别。这里面, DNA 分子因为有着高度可编程序列的特点, 并且其化学官能团颇为丰富, 再加上具备良好的亲水性, 所以就成为了非常理想的结构引导剂以及稳定配体。在具体展开操作的时候, 往往会选择把寡聚 DNA 和金属离子 (就像 Ag⁺ 这样的) 相互混合起来, 接着再加入相对温和的还原剂 (比如 NaBH₄、抗坏血酸、葡萄糖这些), 从而实现对金属离子进行部分还原以及促使团簇成核的目的。在整个反应的过程之中, DNA 能够提供磷酸骨架, 同时还有碱基堆积结构, 这样就为金属原子营造出了稳定的配位环境, 最终使得 MNCs 能够较为均匀地嵌入到 DNA 分子链里面, 甚至还能嵌入到尺度更大的 DNA 水凝胶当中。这种原位生成的策略, 一方面保证了团簇具备单分散性, 而且其发光也有着不错的稳定性; 另一方面还强化了团簇在复杂体系当中的可控分布以及响应特性, 为后续去构建传感材料打下了十分坚实的基础。

1.3 荧光响应机制与材料复合策略

DNA 水凝胶跟金属纳米团簇之间的复合并非仅仅只是物理包埋, 实则是一个涉及多层次、多种机制协同发挥作用的过程。在形成的复合材料当中, 金属团簇借助静电吸附、氢键、范德华力, 甚至还通过配位作用, 从而与 DNA 网络达成稳定的嵌合状态, 进而被固定于水凝胶内部特定的那种微环境之中。恰恰就是这样的一个微环境, 它具备可调节的特性, 而这一特性赋予了该材料面对外界刺激时能够做出敏感响应的能力。一旦 pH 值、温度、电解质浓度或者特定的目标分子出现变化的情况, DNA 水凝胶原本的三维

结构便会相应地出现溶胀、收缩、解链或者重组等各种各样的形变行为,这些所产生的变化会直接或者间接地对金属团簇周围的电子密度以及配位状态造成影响,在此基础上进一步调控金属团簇的荧光发射行为。

当有 Cu^{2+} 离子存在的时候,其自身具备的络合能力相对较强,会率先与 AgNCs 的电子供体基团相结合,进而形成静电配位络合物,如此一来便致使荧光发射出现猝灭的情况,就这样构建起了一种属于‘荧光开-关’型的响应平台。这一机制在对毒性金属离子展开检测的时候效果格外显著,能够达成高选择性以及低检出限的实时识别目的。为了能够让信号输出的可控程度得到进一步提升,同时也使材料具备更强的复用性能,相关研究者还试着引入了一些响应型 DNA 结构单元,像是 G 四链体、i-motif 或者酶切位点等,促使传感材料可以针对更为复杂的信号(比如 pH 梯度、酶活性、氧化还原条件等方面的信号)做出可逆的响应,进而形成多级荧光转换的路径。除此之外,在材料复合策略这块,借助于对 DNA 交联密度的调节,还有对纳米团簇嵌入深度以及空间排布密度的调控,可以针对传感窗口、响应速度以及信号强度实施精准的调控操作,这便为构建多功能集成型智能传感系统打下了较为坚实的技术基础。

2 荧光传感材料在化工安全监测中的关键优势

2.1 快速响应与可视化识别能力

在化工安全监测这件事情上,时间以及精度常常对事故能不能得到有效预防以及应急响应的最终成败起到决定性作用。DNA 水凝胶负载金属纳米团簇所形成的荧光传感材料,凭借其极为出色的光学响应方面的性能,在检测速度这一方面以及信号输出所具有的直观性等方面,都彰显出了十分显著的优势。这类材料一般是依据目标分子和嵌入式金属团簇二者之间存在的相互作用,像是配位、静电吸附或者结构诱导等等这样的一些机制,当检测对象与之接触之后,便会快速诱发团簇荧光出现增强或者猝灭这样的反应,其响应时间甚至能够低到数秒乃至毫秒这样的级别。

在实际的应用场景当中,能够把它制作成荧光试纸,或者制作成薄膜,又或者制作成凝胶块,然后将其放置在需要监测的环境之中。通过直接用肉眼去观察所呈现出来的颜色变化,亦或是借助手机相机来完成图像的采集工作,如此一来便能够实现初步的筛查任务。这种把‘可视化’特点和‘便携化’特点相结合的检测方式,一方面省却了传统电化学分析或者色谱分析时所必需的样品前处理环节以及专业设备的

支撑,另一方面还在很大程度上降低了技术方面的门槛,使得并非专业出身的人员同样可以参与到安全巡检的工作里面去。并且,经过对荧光强度以及时间进行定量校准之后,还能够进一步达成半定量甚至是全定量的数据输出效果,这对于那些要求能够快速做出响应的化工生产现场、高危原料储存区域以及运输装置出现泄露风险点的动态监控工作而言,是较为适用的。

2.2 多靶标选择性识别功能

DNA 水凝胶有着相当高的可编程性,其凭借碱基配对这一原则,能够依照识别方面的具体需求来开展序列的设计工作,进而构建起具备特异靶标识别本领的传感系统。把金属纳米团簇(像 AgNCs 或者 AuNCs 这类)嵌入到各不相同的 DNA 结构域当中,如此一来,既能够让其空间分布得以固定下来,又可以提升它对外界信号所做出响应的灵敏度。就拿具体例子来讲,通过引入具有特异性的配位位点,能够使得某一种金属离子(比如 Pb^{2+})在进入水凝胶之后,优先与特定的探针结构相结合,由此引发局部电子云密度出现变化,最终对团簇的荧光表现产生极为显著的影响。

该响应机制有着相当高的选择性,同时也具备不错的抗干扰能力,足以在复杂的背景之下精准地识别出目标物质。更为领先的策略当中涵盖了多靶点同步检测的构建方式,具体而言,就是借助不同发射波长的纳米团簇以及与之相对应的识别 DNA 序列,以此来达成对多种危害物同时展开监测的目的。就好比有一种多通道水凝胶系统,它能够分别对 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 以及 Cd^{2+} 进行识别,在实际的废水处理监测环节中,展现出了极为强劲的并行检测能力。这种多元识别的特性极大地提高了传感系统在复杂化工环境里的实用程度,给精准识别多种潜在的危险源给予了有力的保障。

3 典型化工环境下的应用案例与技术前景

3.1 重金属泄漏监测中的现场应用

重金属污染当属化工安全管理方面的核心问题之一,在电镀、冶炼、农药以及染料等行业中表现得尤为突出。要是含汞(Hg^{2+})、铅(Pb^{2+})、镉(Cd^{2+})等这类离子的排放缺乏实时监控的话,那是很容易引发极为严重的生态危害以及公共卫生问题的。DNA 水凝胶负载 AgNCs 的荧光传感器在这样的场景之下,所展现出来的实用性是相当高的。

这类材料对于目标离子有着比较高的亲和性,而且还能够依据离子浓度所发生的变化,呈现出不同程度的荧光信号强度衰减的情况,如此一来,哪怕是低至纳摩尔(nM)级别的污染物也能够被识别出来。该

类材料常常会被制作成贴膜的形式,或者制成滴胶,又或者制造成微型传感模块,然后直接放置在排放管口那里,或者安置在废液槽壁上,亦或是安放在地下水渗滤检测装置之中。当受到污染物侵入之后,它就会立刻发出荧光方面的变化,而这些变化是能够被远程监测系统实时读取并且加以分析的。有一些较为先进的系统,它们还能够和无人机或者自动采样装置相结合,以此来达成对厂区较为广阔的区域进行智能布点以及动态预警的目的,从而有效地提升风险识别所涉及的范围以及响应的速度。并且这类材料在离子选择性方面表现得很不错,能够很有效地对不同种类金属离子所带来的干扰加以区分,所以它是比较适合在成分颇为复杂的实际化工排放物质当中去使用的,进而展现出了良好的工程适配性以及社会方面的价值。

3.2 挥发性有机物与毒性气体识别

除了重金属之外,在化工环境当中常常会伴随着各类有毒气体以及挥发性有机物(VOCs)出现泄漏的情况,像甲醛、苯、甲苯、丙酮还有氨气等等都在此列。这些物质有着较强的挥发性,而且其隐蔽性也比较高,传统的气体探头想要实现快速做出响应以及实现广泛区域的覆盖是很困难的。DNA-MNCs 荧光水凝胶材料在针对这类检测的时候,凭借自身所具有的三维吸附结构以及分子识别能力,展现出了相当大的潜力。研究人员能够通过DNA链的特定序列当中引入那些和目标气体具备反应活性的功能基团,比如醛基、胺基、巯基等,当挥发性物质进入到凝胶里面的时候,就能够诱导凝胶出现体积方面的变化或者是分子结构的重新排列,进而对嵌入其中的金属团簇发光行为产生影响,从而出现能够被观测到的颜色变化或者是荧光方面的响应。

这种响应机制不需要借助昂贵的设备,就可以实现对有害气体的快速筛查以及对其浓度进行预警。另外,因为凝胶具备很不错的孔隙调控能力,所以能够通过对接联密度以及孔径大小进行调节,以此来实现对气体分子进行选择性的渗透,进而构建出差异化的响应体系,达到对不同VOCs进行区分的目的。这一特性让它在那种高度密闭的工业环境、储罐内部空间以及运输管线接口等区域,拥有着独特的应用前景。

3.3 智能预警系统的构建与未来集成路径

在智慧工厂以及智能制造的发展趋势持续推进这样的大背景之下,传感系统已然不再仅仅局限于具备单一的检测功能了,其正逐步朝着智能化、网络化

还有多维集成的方向不断地发生演化。把DNA水凝胶-MNCs 荧光传感材料当作核心元件的话,是能够构建起以物联网(IoT)为依托的智能预警平台的。借助将其嵌入到微流控芯片、柔性电子贴片又或者是手持设备当中的方式,再与蓝牙、Wi-Fi这类无线通信模块相互结合起来,进而达成对数据展开实时的采集、进行相应的分析以及实现远程传输的目的。

平台能够接入数据管理系统,以此达成多点数据的集成操作,还能完成趋势的识别以及危险的预判等事宜,其可适用于化工园区在日常开展运维工作之时、面对突发事故进行响应之际,另外对于第三方监管机构实施联合监控方面的需求也能予以满足。伴随着集成电路、小型光电探测器以及可穿戴设备技术不断地快速向前发展,传感材料能够进一步朝着“皮肤级”柔性标签的方向去拓展延伸,可被应用在工作人员的衣物、头盔等诸多位置,以便开展动态监测方面的部署工作,一旦察觉到异常气体或者金属离子的浓度出现上升的情况,那么就能够自动地发出警报并且精准定位到源头所在之处。与此同时,把人工智能算法和大数据分析技术相互结合起来,能够依据历史监测数据来构建起风险评估的模型,进而实现针对高频发生区域展开预防性的管理工作以及进行智能巡检排班等事项,切实达成构建起一个“可视、可判、可控”的化工安全保障体系的目标。

4 结语

DNA水凝胶负载金属纳米团簇构成的荧光传感材料,凭借其优异的响应特性、选择识别能力和环境适应性,为化工安全监测开辟了全新路径。该材料不仅满足对危险物质的高灵敏度检测需求,更在可视化呈现与现场操作层面表现出独特优势。随着分子工程、材料智能化与信息技术的不断融合,该类材料有望实现更高层次的自动化、集成化与智能化应用,为构建绿色、安全的工业环境提供关键支撑。

参考文献

- [1] 邹磊, 全明海, 程永强, 等. 乙酰胆碱酯酶抑制剂的研究进展[J]. 食品科学. 2005, (z1). DOI: 10.3321/j.issn:1002-6630. 2005. z1. 028.
- [2] 曹学兵, 陈志斌, 关景霞, 等. 凝血酶对大鼠脑微血管内皮细胞的影响[J]. 微循环学杂志. 2003, (4). DOI: 10.3969/j.issn.1005-1740. 2003. 04. 004.
- [3] 王淑月, 刘亚妹, 姚道鲁, 等. 乙酰胆碱酯酶抑制剂的研究现状[J]. 承德医学院学报. 2002, (4). DOI: 10.3969/j.issn.1004-6879. 2002. 04. 034.