

基于石墨相氮化碳量子点直接荧光猝灭法检测碘离子的研究

陈珠灵, 林敏秀, 宋志平, 郭良洽*, 陈义平

福州大学化学学院, 福建 福州 350116

摘要 石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)荧光纳米材料具有原料便宜、制备容易、荧光量子产率高、光学稳定性好、毒性低等优点,并且避免有机荧光染料复杂的合成步骤或者金属半导体量子点对环境潜在的危害,这些优点使得 $g-C_3N_4$ 纳米材料成为新兴的荧光探针用于检测金属离子。最近,已有文献报道重金属汞离子能够高灵敏高选择性地猝灭 $g-C_3N_4$ 量子点的荧光,加入碘离子能够提取被键合的汞离子形成碘化汞(HgI_2)进而恢复 $g-C_3N_4$ 量子点的荧光,从而建立一种高灵敏检测碘离子的荧光传感器。然而,该方法依然需要重金属汞离子的参与,限制了该方法的推广应用。通过硝酸氧化块体 $g-C_3N_4$ 并结合水热法处理制备了一种水溶性好、荧光强度高的 $g-C_3N_4$ 量子点。该量子点的荧光发射波长位于368 nm,且其荧光发射波长不随激发波长的改变而改变,表明该量子点的尺寸比较均一。笔者发现碘离子在220 nm处有一个较强的吸收峰,与该量子点的激发光谱(中心波长245 nm)具有较大的重叠,从而产生内滤效应引起该量子点的荧光发生猝灭。利用这一性质,构建了一种选择性检测碘离子的新型荧光传感器。在最优检测条件下, $g-C_3N_4$ 量子点的荧光猝灭强度(ΔF)与碘离子浓度($X, \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)在10~400 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间具有良好的线性关系,线性方程为 $\Delta F = 0.32579X + 6.03905$ ($R^2 = 0.9995$),检出限为5.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过“混合即检测”并且不需要借助与重金属离子的配位作用就能够检测碘离子,因此该方法具有快速、环保以及操作简便等优点。

关键词 氮化碳量子点; 碘离子; 内滤效应; 荧光传感器

中图分类号: O653 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)07-2029-05

引言

碘是人体必需的微量元素之一,碘的缺乏和过量摄入都会引起甲状腺疾病^[1-2]。因此,发展一种高灵敏高选择性的碘离子检测方法具有十分重要意义。检测碘化物的传统方法有气相色谱-质谱法,离子色谱法,毛细管电泳法,间接原子吸收光谱法等。然而,这些方法往往要求复杂的样品前处理和/或高级精密的仪器。

荧光方法由于具有灵敏度高、选择性好、操作简单等优点,人们已经开发了许多检测碘离子的荧光传感器。这些荧光探针包括荧光基团标记的G-四重体^[2]、苯并咪唑衍生物^[3-4]、吩噻嗪衍生物^[5]、金纳米簇^[6]、铜纳米簇^[7]、葱衍生物^[8]、香豆素衍生物^[9]以及氧化石墨烯^[10]等,然而这些探针往往需要复杂的有机合成和/或借助于碘离子与重金属的配位作用进行传感,不利于这些方法的推广使用。

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是一种类似石墨具有二维结构的半导体聚合物,由富含氮和碳的前驱体通过高温聚合而成^[11-12]。与大部分半导体相似, $g-C_3N_4$ 也具有荧光的性质^[13-14]。 $g-C_3N_4$ 纳米材料具有原料便宜、制备容易、荧光量子产率高、光学稳定性好、毒性低等优点。据报道,汞离子能够与 $g-C_3N_4$ 量子点结合引起荧光猝灭^[15-16],加入碘离子能够与汞离子键合形成碘化汞从而恢复 $g-C_3N_4$ 量子点的荧光。基于这一性质,利用 $g-C_3N_4$ 量子点设计了对碘离子检测的传感器^[17]。然而,在这一方法中不但需要利用有毒的汞离子来猝灭荧光,而且操作繁琐。我们课题组利用硝酸氧化块体石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)结合水热分解制备了荧光波长在紫外区的水溶性 $g-C_3N_4$ 量子点,利用该量子点设计了一种隐型荧光墨水用于信息的存储、保护、通讯^[18]。通过实验,我们发现碘离子能够直接猝灭该 $g-C_3N_4$ 量子点的荧光,进而发展了一种简便的直接检测碘离子的荧光传感器。

收稿日期: 2018-06-04, 修订日期: 2018-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(21577017)资助

作者简介: 陈珠灵,女,1967年生,福州大学化学学院高级实验师

* 通讯联系人 e-mail: lqguo@fzu.edu.cn

e-mail: czl67@fzu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三聚氰胺和三(羟甲基)氨基甲烷(BR, Tris)购于国药集团化学试剂有限公司, 硝酸(AR)购于广东汕头西陇化工厂, 碘化钠(AR)购于上海试剂三厂。其他试剂均为分析纯试剂, 实验用水为 Millipore 超纯水系统纯化的超纯水(18.2 M Ω ·cm)。

荧光光谱采用 Cary Eclipse 荧光分光光度计(美国 Varian)进行检测, 吸收光谱采用 Lamda 750 紫外可见-近红外分光光度计(美国 Perkin Elmer)进行检测。

1.2 g-C₃N₄ 量子点的合成

称取 10 g 三聚氰胺, 在管式炉中氮气保护下 600 °C 聚合 2 h, 得到黄色固体粉末。称 0.3 g 固体粉末于 100 mL 硝酸(5 mol·L⁻¹)中超声 1 h 后, 加热回流 24 h。冷却后, 用离心机在 10 000 r·min⁻¹ 下离心 5 min, 用水洗涤沉淀直至上清液为中性。将沉淀物分散于 70 mL 水中, 放入反应釜中 200 °C 反应 12 h。自然冷却, 将产物在 12 000 r·min⁻¹ 离心 5 min, 收集沉淀, 加入 70 mL 蒸馏水超声分散 4 h, 将超声得到的产物经 0.22 μ m 滤膜过滤即制得 g-C₃N₄ 量子点。

1.3 碘离子的测定

取 20 μ L g-C₃N₄ 量子点(80 μ g·mL⁻¹), 加入 180 μ L Tris-HCl 缓冲液(50 mmol·L⁻¹, pH 7.0), 再加入 200 μ L 不同浓度的碘化钠溶液。混匀 5 min 后扫描溶液的荧光光谱, 以 368 nm 处的荧光变化值($\Delta F = F_0 - F$)作定量分析, 其中 F_0 为没有碘离子存在下的荧光强度, F 为有碘离子存在下的荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 g-C₃N₄ 量子点的荧光光谱

从 g-C₃N₄ 量子点的荧光光谱[图 1(a)]可知其最大激发波长为 245 nm, 最大发射波长为 368 nm。此外, 随着激发波长的改变, g-C₃N₄ 量子点的荧光发射波长基本不变[图 1(b)], 表明 g-C₃N₄ 量子点的尺寸比较均一。

2.2 碘离子对 g-C₃N₄ 量子点荧光猝灭的机理

碘离子是一种典型的重原子离子, 它对许多荧光分子具有荧光猝灭作用。我们试验了碘离子对 g-C₃N₄ 量子点的荧光猝灭情况, 如图 2 所示。随着碘离子浓度的增加, g-C₃N₄ 量子点的荧光强度逐渐降低。为了探究碘离子对 g-C₃N₄ 量子点的荧光猝灭机理, 我们也测试了碘离子的吸收光谱[图 1(a)]。碘离子在 220 nm 处有一个较强的吸收峰, 恰好与 g-C₃N₄ 量子点的激发光谱有较大的重叠, 存在荧光内滤效应, 激发光源发出的激发光被碘离子所吸收, 从而引起 g-C₃N₄ 量子点的荧光发生猝灭。碘离子对 g-C₃N₄ 量子点荧光猝灭的机理如图 3 所示。

2.3 条件优化

我们考察了反应时间和 pH 等对体系荧光猝灭的影响,

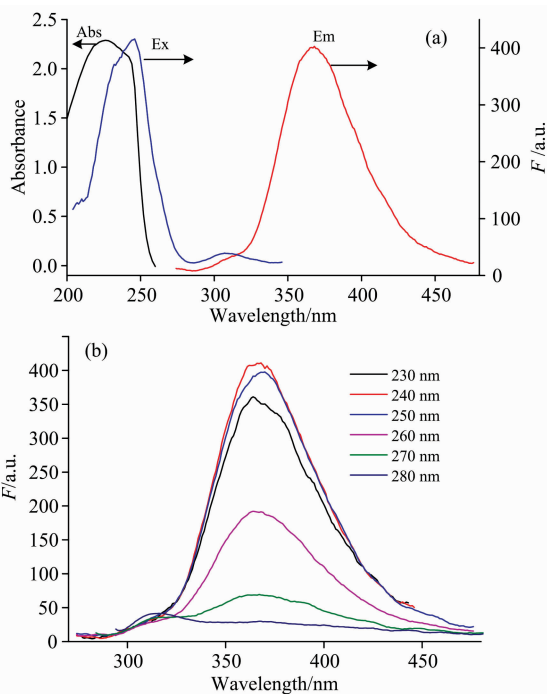


图 1 (a) g-C₃N₄ 量子点的荧光激发(Ex)和发射(Em)光谱以及碘离子的吸收光谱(Abs)和(B)不同激发波长下 g-C₃N₄ 量子点的荧光发射光谱

Fig. 1 (a) Fluorescent excitation (Ex) and emission (Em) spectra of g-C₃N₄ quantum dots and absorption spectrum (Abs) of iodine ions and (b) fluorescence spectra of g-C₃N₄ quantum dots with different excitation wavelength

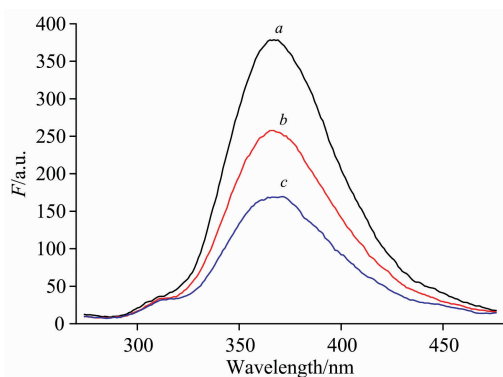


图 2 加入不同浓度碘离子后 g-C₃N₄ 量子点的荧光光谱
Fig. 2 Fluorescence spectra of g-C₃N₄ quantum dots after addition of different concentrations of iodine ions

a: 20 μ L g-C₃N₄ (80 μ g·mL⁻¹) + 180 μ L Tris-HCl buffer (0.05 mol·L⁻¹, pH 7.0) + 200 μ L H₂O; b: 20 μ L g-C₃N₄ (80 μ g·mL⁻¹) + 180 μ L Tris-HCl buffer (0.05 mol·L⁻¹, pH 7.0) + 200 μ L NaI (400 μ mol·L⁻¹); c: 20 μ L g-C₃N₄ (80 μ g·mL⁻¹) + 180 μ L Tris-HCl buffer (0.05 mol·L⁻¹, pH 7.0) + 200 μ L NaI (1 000 μ mol·L⁻¹)

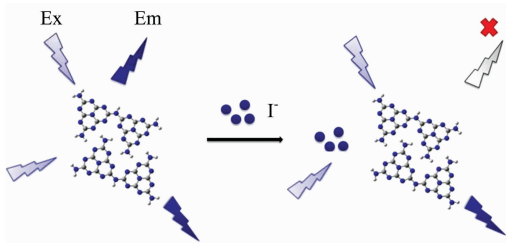


图 3 碘离子对 g-C₃N₄ 量子点的荧光猝灭原理图
Fig. 3 Fluorescence quenching mechanism of g-C₃N₄ quantum dots by iodine ions

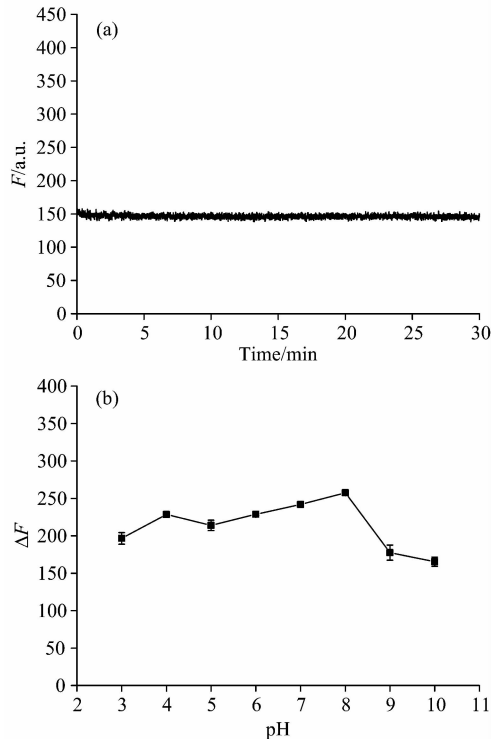


图 4 加入碘离子后 g-C₃N₄ 量子点的荧光强度随时间的变化(a)和溶液 pH 对碘离子猝灭 g-C₃N₄ 量子点荧光的影响(b)

Fig. 4 The change of fluorescence intensity of g-C₃N₄ quantum dots after addition of iodine ions (a) and effect of pH on fluorescence quenching of g-C₃N₄ quantum dots by iodine ions (b)

如图 4 所示。实验表明当加入碘离子后, g-C₃N₄ 量子点的荧光很快被猝灭并达到稳定值。在 pH 3.0~8.0 范围内随着 pH 的增加, 碘离子对 g-C₃N₄ 量子点荧光猝灭强度有所增加, 但是当 pH 超过 8.0 时, 荧光猝灭效率反而降低。pH 的影响可能与 I⁻ 以及氮化碳量子点的质子化有关。我们选择 pH 8.0 为最佳的 pH。

2.4 标准曲线

基于碘离子对 g-C₃N₄ 量子点的荧光猝灭作用, 我们建立了一种直接检测碘离子的荧光传感器。如图 5 所示, 在 0~10 mmol · L⁻¹ 范围内, 随着碘离子浓度的增加, g-C₃N₄

的荧光强度逐渐降低。在 368 nm 处荧光的猝灭程度(ΔF)与碘离子浓度(X)在 10~400 μmol · L⁻¹ 范围内具有良好的线性关系, 线性方程为 ΔF = 0.325 79X + 6.039 05 (R² = 0.999 5), 以 3 倍信噪比计算该方法对碘离子的检出限为 5.0 μmol · L⁻¹。

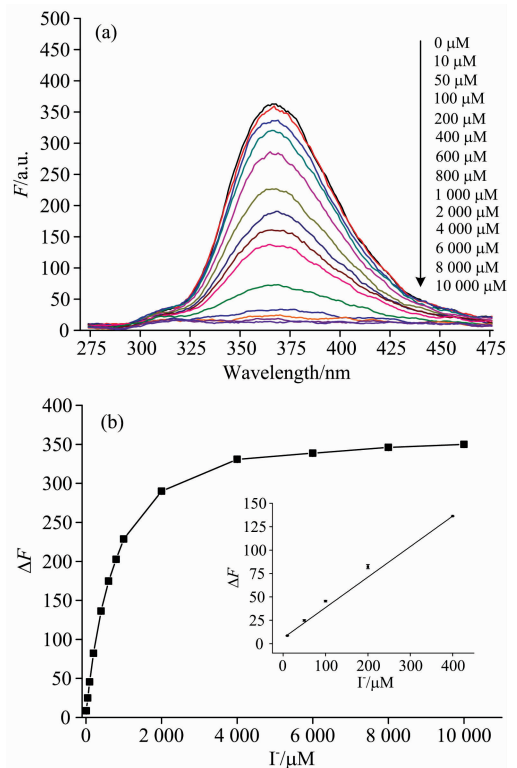


图 5 不同浓度碘离子存在下 g-C₃N₄ 量子点的荧光光谱(a)和 g-C₃N₄ 量子点在 368 nm 处的荧光猝灭强度随碘离子浓度的变化曲线(b)(图 b 的内插图为检测碘离子的标准曲线)

Fig. 5 Fluorescence spectra of g-C₃N₄ quantum dots at the presence of different concentrations of iodine ions (a) and effect of iodine ions concentration on the fluorescence quenching (b) (Insert of b was the calibration curve for iodine ions)

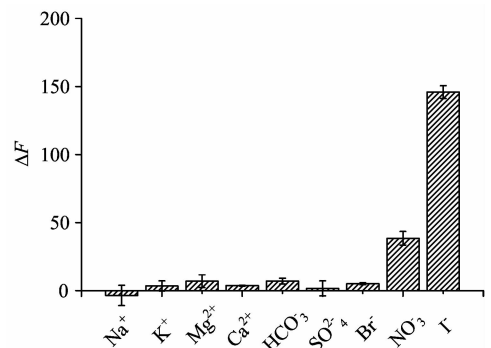


图 6 不同离子存在下 g-C₃N₄ 量子点的荧光猝灭情况
Fig. 6 Fluorescence quenching of g-C₃N₄ quantum dots in the presence of different ions

2.5 选择性

我们考察了一些常见的离子对该传感器的干扰情况, 实验结果如图 6 所示。浓度为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} 和浓度为 $400 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Br^- , NO_3^- 对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 量子点荧光强度的影响比较小, 而 $400 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘离子就可以产生比较大的荧光猝灭。因此, 该检测方法对于碘离子的检测具有比较好的选择性。

并且利用内滤效应构建一种检测碘离子的荧光传感器。通过将碘离子 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 量子点进行混合就可以进行检测, 不需要借助于碘离子与重金属的配位作用, 该方法具有操作简便、快速以及环保等优点。此外, 由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 量子点具有原料便宜, 合成方法简便, 光学性能稳定等优点, 有利于该方法的推广使用。

3 结 论

制备了一种水溶性好、荧光强度高的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 量子点,

References

- [1] Gérard A-C, Humblet K, Wilvers C, et al. *Thyroid*, 2012, 22: 699.
- [2] ZHU Ying, LIU Pei, YANG Xiao-hai, et al (朱 颖, 刘 沛, 羊小海, 等). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2012, 33(12): 2651
- [3] Lee D Y, Singh N, Kim M J, et al. *Org. Lett.*, 2011, 13(12): 3024.
- [4] Liu J, Lin Q, Zhang Y-M, et al. *Sensor. Actuat. B*, 2014, 196: 619.
- [5] Yang W, Yang S, Guo Q, et al. *Sensor. Actuat. B*, 2015, 213: 404.
- [6] Wang M, Wu Z, Yang J, et al. *Nanoscale*, 2012, 4: 4087.
- [7] Zhong Y, Wang Q, He Y, et al. *Sensor. Actuat. B*, 2015, 209: 147.
- [8] Ma B, Zeng F, Zheng F, et al. *Chem. Eur. J*, 2011, 17: 14844.
- [9] Mahapatra A K, Hazra G, Roy J, et al. *J. Lumin.*, 2011, 131: 1255.
- [10] Zhang M, Ye B-C. *Chem. Commun.*, 2012, 48: 3647.
- [11] Zheng Y, Lin L, Wang B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54: 12868.
- [12] Cao S, Low J, Yu J, et al. *Adv. Mater.*, 2015, 27: 2150.
- [13] Zhang X, Xie X, Wang H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135: 18.
- [14] Song Z, Li Z, Lin L, et al. *Nanoscale*, 2017, 9(45): 17737.
- [15] Lu W, Qin X, Liu S, et al. *Anal. Chem.*, 2012, 84(12): 5351.
- [16] Lu Y-C, Chen J, Wang A-J, et al. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3: 73.
- [17] Barman S, Sadhukhan M. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22: 21832.
- [18] Song Z P, Lin T R, Lin L H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55: 2773.

Study of Direct Fluorescence Quenching of Graphitic Carbon Nitride for the Detection of Iodine Ions

CHEN Zhu-ling, LIN Min-xiu, SONG Zhi-ping, GUO Liang-qia*, CHEN Yi-ping
College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China

Abstract Iodine is one of essential trace elements. Deficiency of iodine and excess intake of iodine both can lead to thyroid diseases. Therefore, it is of great significance to develop a highly sensitive and selective method for the detection of iodine ions. Traditional analytical methods for iodine ions are usually involved in complex sample pretreatment and precision instruments, which are unfavorable for in-situ rapid detection. Fluorescent methods have been attracted great attentions due to their high sensitivity, high selectivity and easy operation. However, the present probes for iodine ions usually need complex organic syntheses and iodine ions are detected by means of coordination with heavy metal ions, which are unfavorable to promote the use of these methods. Fluorescent graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) nanomaterial has attracted more attention due to the advantages of low-cost, easy preparation, high quantum yield, excellent photostability, and low toxicity. Furthermore, these nanomaterials can avoid complex synthesis for organic fluorophores or potential damage to environment for metal semiconductor quantum dots. These features make $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanomaterial an emerging fluorescent probe for the detection of metal ions. Recently, it was repor-

ted that Hg^{2+} ions could selectively and sensitively quench the fluorescence of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ quantum dots (QDs). The addition of iodine ions could abstract the bound Hg^{2+} ions to form HgI_2 complexes and restored the fluorescence of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ QDs. Therefore, the fluorescent sensor for iodine ions could be developed. However, heavy metal ions (Hg^{2+}) are also involved in this method, which limits its application. In this work, water-soluble $\text{g-C}_3\text{N}_4$ QDs with high fluorescence emission were prepared by using chemical oxidation of bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in nitric acid and hydro-thermal treatment. The maximal emission wavelength of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ QDs located at 368 nm and did not change with the excitation wavelength, which indicates the size of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ QDs is relatively uniform. There was a strong absorption peak at around 220 nm for iodine ions, which was overlapped with the fluorescent excitation spectrum of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ QDs. On addition of iodine ions, the fluorescence of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ QDs was quenched due to the inner filter effect. Therefore, a sensitive and selective fluorescent sensor for iodine ions was developed. Under the optimal conditions, there was a linear relationship between the fluorescence quenching (ΔF) of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ QDs and the concentration (X , $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) of iodine ions over the range of 10~400 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The linear equation is $\Delta F = 0.32579X + 6.03905$ ($R^2 = 0.9995$). The limit of detection is 5.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The detection of iodine ions can be completed by "mixing and testing" without the need of coordination with heavy metal ions. Thus, this sensor is rapid, environment-friendly, simple and convenient.

Keywords Graphitic carbon nitride; Iodide ions; Inner filter effect; Fluorescent sensor

(Received Jun. 4, 2018; accepted Nov. 15, 2018)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》期刊社决定采用 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统

《光谱学与光谱分析》期刊社与汤森路透集团签约,自 2010 年 12 月 1 日起《光谱学与光谱分析》决定采用 Thomson Reuters 旗下的 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统。

- ScholarOne Manuscripts, 该系统不仅能轻松处理稿件,而且能提速科技交流。
- 全球已有 360 多家学会和出版社的 3 800 多种期刊选用了 ScholarOne Manuscripts 系统作为在线投稿、审稿平台,全球拥有超过 1 350 万的注册用户,代表着全球学术期刊在线投审稿的一流水平。
- ScholarOne Manuscripts 与 EndNote, Web of Science 无缝链接和整合;使科研探索、论文评阅和信息传播效率大为提高。
- ScholarOne Manuscripts 是汤森路透科技集团的一个业务部门,拥有丰富的学术期刊业务经验,为学术期刊提供综合管理工作流程系统,使期刊更有效管理投稿、同行评审、加工和发表过程,提高作者心中的专业形象,缩短论文发表时间,削减管理成本,帮助期刊提高科研绩效和实现学术创新。

《光谱学与光谱分析》采用“全球学术期刊首选的在线投稿审稿系统—ScholarOne Manuscripts”,势必对 2010 年 11 月 30 日以前向本刊投稿的作者在查阅稿件信息时,会带来某些不便,在此深表歉意!为了推进本刊的网络化、数字化、国际化进程,以实现与国际先进出版系统对接;为了不断提高期刊质量,加快网络化、数字化建设,加快与国际接轨的进程,希望能得到广大作者、读者们的支持与理解,对您的理解和配合深表感激。这是一件新事物,肯定有不周全、不完善的地方,让我们共同努力,不断改进和完善起来。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日