

Hg²⁺@CDs 的荧光传感体系检测水质中的 I⁻

叶嘉文¹, 常晶晶^{1*}, 耿乙迦², 崔媛^{1*}, 徐抒平², 徐蔚青², 陈奇丹³

1. 长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022
2. 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012
3. 吉林大学珠海学院化工与新能源材料学院, 广东 珠海 519041

摘要 在人体内部环境中, 碘是合成甲状腺激素的关键原料之一, 而甲状腺激素主要功能是促进人体生长发育以及调节新陈代谢, 因此碘对人体内部环境正常运转起到至关重要的作用。碘在人体内主要以碘化氨基酸的形式存在于甲状腺中, 对其常用的检测手段有很多种。而这些方法虽然具有较高精度以及灵敏度高, 但检测过程较为复杂且检测周期较长。因此, 发展一种成本较低、操作简单、快速准确的 I⁻ 检测方法具有应用意义。研究设计一种简便且快速精准的 I⁻ 检测方法, 利用荧光“Off-On”传感体系对溶液中 I⁻ 进行定量检测。以柠檬酸为碳源、乙二胺为氮源, 通过水热法一步合成水溶性较好且具有良好的荧光性质的碳点(CDs)。利用荧光光谱仪以及紫外-可见光谱仪对该 CDs 的光学性能进行表征。通过分析 CDs 的光谱可知该 CDs 的激发波长为 345 nm, 发射波长为 470 nm。另外, 通过傅里叶-红外光谱仪以及高分辨紫外光电子能谱对该 CDs 表面的官能团以及元素进行分析检测。通过荧光光谱进行检测, 可以发现当 CDs 溶液中存在 Hg²⁺ 时, CDs 的荧光发生猝灭现象。其原因是 CDs 与 Hg²⁺ 的 d 轨道间非辐射电子转移或 Hg²⁺ 与 CDs 表面的氮结合形成非荧光复合物, 导致 CDs 的荧光强度下降。通过将最佳浓度的 Hg²⁺ 与 CDs 溶液进行混合, 来制备 Hg²⁺@CDs 的荧光传感体系溶液。分析 Hg²⁺@CDs 的荧光传感体系溶液的荧光光谱图可以发现, 当 Hg²⁺@CDs 的荧光传感体系溶液中存在 I⁻ 时, 体系荧光强度随着 I⁻ 浓度的上升而逐渐增强。该原因可以归源于 I⁻ 与 Hg²⁺ 之间存在较强的相互作用可将 Hg²⁺ 从 CDs 表面脱附, 使 CDs 的荧光重新恢复, 从而实现 I⁻ 的荧光“Off-On”检测。利用该方法来检测溶液中的 I⁻, 其检测范围在 5.0~75 μmol·L⁻¹, 而检测限为 0.25 μmol·L⁻¹。实验最后还利用荧光光谱仪对 Hg²⁺@CDs 的荧光传感体系的选择性以及抗干扰能力进行分析, 结果显示该荧光传感体系对 I⁻ 具有较好的选择性以及良好的离子抗干扰性能。

关键词 碳点(CDs); 相互作用力; I⁻; “关-开”; 荧光检测; 竞争

中图分类号: O661.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)11-3489-05

引言

在人体内, 碘是合成甲状腺激素的关键元素之一, 而甲状腺激素对人体的新陈代谢、生长和发育十分重要。因此碘对人体内部环境以及器官的正常生长发育起到至关重要的作用。碘缺少或过量摄入同样会对人体带来一系列不良影响。

碳点(carbon nanodots, CDs)是一种三维尺寸都是纳米级别且能发明亮荧光的球形碳颗粒, 其化学结构由 sp² 和 sp³ 的杂化碳构建形成。2004 年 Xu 课题组在电泳法纯化电

弧放电产物的过程中发现了可以放出明亮荧光的 CDs^[1]。由于 CDs 具有出众的发光特性, 易于功能化、无毒以及良好的生物相容性等优势^[2], 被广泛应用于众多的研究领域, 如生物成像^[3], 药物诊断^[4], 传感器^[5]等。CDs 的合成方法较为简便且合成所需原料来源广泛。目前, 合成 CDs 的方法有很多种, 如水热法^[6], 微波合成法^[7], 超声合成法^[8]。其中水热法合成 CDs, 具有操作简便、原料丰富的优势, 且所合成出来 CDs 量子产率高。

本研究以柠檬酸和乙二胺为原料通过水热法一步合成具有良好荧光性质的 CDs。利用荧光光谱仪和紫外光谱仪对该

收稿日期: 2019-07-21, 修订日期: 2019-11-19

基金项目: 广东省普通高校重点领域专项基金项目(2020ZDZX2036), 广东省基础与应用基础研究基金项目(2019A1515010596), 国家自然科学基金项目(21573087, 21573092, 21873039)资助

作者简介: 叶嘉文, 1994 年生, 长春理工大学化学与环境工程学院硕士研究生 e-mail: 1725619435@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: changjingjing@cust.edu.cn; cuiyuan@cust.edu.cn

CDs 进行光学性能表征。另外,通过红外光谱仪以及用高分辨紫外光电子能谱对 CDs 的表面官能团以及相关元素进行分析。实验中,是将 CDs 溶液与已知浓度的 Hg^{2+} 溶液混合制备 Hg^{2+} @CDs 荧光传感体系(已荧光猝灭的混合体系)。当体系中存在 I^- 时,由于 I^- 与 Hg^{2+} 之间存在较强的相互作用,能使 Hg^{2+} 从 CDs 表脱离,最终导致 CDs 荧光恢复。通过该方法来检测溶液中 I^- 的含量,实现了 I^- 的荧光“Off-On”检测。利用荧光光谱对该体系与不同浓度的 I^- 溶液进行混合后的荧光强度进行检测。

1 实验部分

1.1 仪器

LS-55 荧光分光光度计(PerkinElmer, USA)。UV-2550 分光光度计(Shimadzu, Japan)。Magna-IR560(Nicolet Co., USA) 傅里叶-变换红外光谱仪(FT-IR)。X 射线(XPS)高分辨紫外光电子能谱(R3000/VUV5K/MX-650)。

1.2 试剂

柠檬酸, 乙二醇, 硝酸汞, 氯化钠, 碘化钾, 磷酸二氢钠, 磷酸钠, 硫酸钠, 碳酸钠, 碳酸氢钠, 柠檬酸钠, 氟化铵, 亚硫酸钠等。上述所有化学品均购自北京化学试剂厂(北京, 中国), 分析纯, 直接使用。

1.3 CDs 的合成

通过水热合成方法制备具有良好荧光性质的 CDs, 合成的详细步骤: 常温下, 称取 3.0 g 柠檬酸溶解于 10.0 mL 去离子水中。取 2.0 mL 乙二醇滴加到柠檬酸溶液中并搅拌均匀, 将该混合溶液倒入 50 mL 的水热反应釜内。在 200 °C 温度条件下反应 5 h 即可得到具有荧光性质的 CDs 溶液。所得到的 CDs 溶液在室温条件下透析 24 h。透析袋的分子截流量为 3 500, 每 4 h 更换一次水溶液。透析结束后, 将透析袋内的 CDs 溶液转移至 50 mL 梨形瓶中进行真空旋蒸, 除去多余的水分。将 CDs 浓缩液置于冻干机中进行低温低压干燥。最终得到 CDs 的棕色粉末。

利用紫外吸收光谱, 荧光光谱以及红外光谱等对 CDs 溶液进行表征。

1.4 Hg^{2+} @CDs 荧光传感体系检测 I^-

4.0 mL 浓度为 $26.3 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 CDs 溶液滴加 $7.5 \mu\text{L}$ Hg^{2+} 溶液(Hg^{2+} 最终浓度为 $45 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。向已制备好 Hg^{2+} @CDs 溶液中滴加 $7.5 \mu\text{L}$ 不同浓度的 I^- 溶液且 I^- 最终浓度范围在 $5.0 \sim 75.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。利用荧光光谱仪对该混合体系溶液进行荧光检测, 激发波长为 350 nm。选择发射波长为 450 nm 处的荧光强度进行对比。

1.5 检测限(LOD)计算公式

根据公式

$$\text{LOD} = \frac{3\sigma}{D}$$

式中, σ 为空白标准偏差, D 为检测 I^- 的线性曲线斜率。对 Hg^{2+} @CDs 荧光传感体系的检测限进行计算。

2 结果与讨论

2.1 CDs 的表征

图 1(a) 为 CDs 紫外吸收光谱, 激发光谱以及发射光谱。由该 CDs 的紫外吸收光谱可以知道, 在波长为 346 nm 处, CDs 具有最强的吸收。从 CDs 的激发光谱以及发射光谱可以知道, CDs 对应的激发波长为 345 nm, 发射波长为 471 nm。图 1(b) 显示了 CDs 的傅里叶变换红外光谱。分析红外光谱图发现, $1\ 375 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰, 该峰归属于 C—N 的伸缩振动。 $1\ 662 \text{ cm}^{-1}$ 的峰归属于 C=O 伸缩振动。另外, 在 $3\ 251 \text{ cm}^{-1}$ 处形成的宽峰与 O—H 的弯曲振动有关, 而 $1\ 556 \text{ cm}^{-1}$ 是由酰胺基 (—C=O—NH—) 的拉伸振动引起的。在 $1\ 317 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰归因于 C=N 的典型拉伸振动模式。因此 CDs 表面具有 —NH₂, —COOH 以及 —C=O—NH— 等基团。综上所述, 由于紫外吸收光谱, 荧光光谱以及红外光谱的数据均与参考文献相近, 可判断为 CDs 已被合成^[9]。

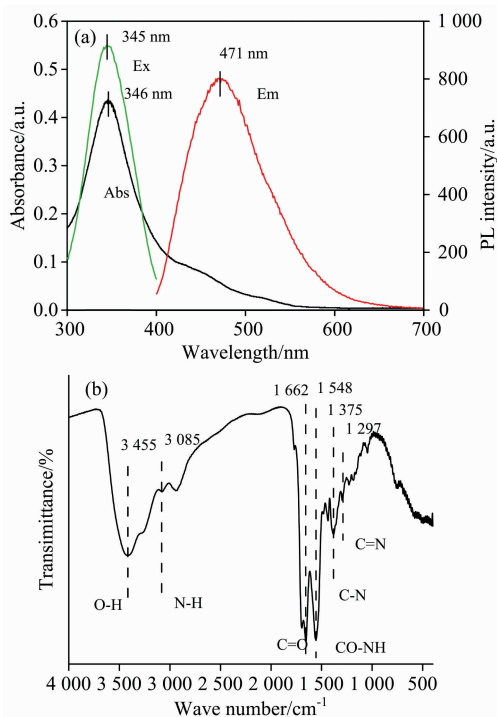


图 1 CDs 的紫外-可见光谱图激发光谱图、发射光谱图(a), CDs 的红外光谱图(b)

Fig. 1 (a) The UV-Visible spectrum, excitation and emission spectrum of CDs; (b) The FT-IR spectrum of CDs

CDs 的 XPS 全谱图如图 2 所示, 在 289.0 eV [C(1s)]、403.5 eV [N(1s)]和 533.5 eV [O(1s)]呈现有三个较强的峰。由图 2 可以知道 CDs 中的氮含量, 碳含量和氧含量分别估计为 16.2%, 49.4%和 34.4%。

2.2 Hg^{2+} @CDs 荧光传感体系对 I^- 的检测

CDs 与 Hg^{2+} 混合后发生荧光猝灭可能是由于 CDs 激发态到 Hg^{2+} 的 d 轨道的非辐射电子转移。另一种解释是由于 Hg^{2+} 的半径较大, 同时 Hg^{2+} 与氮之间存在较强的亲和力,

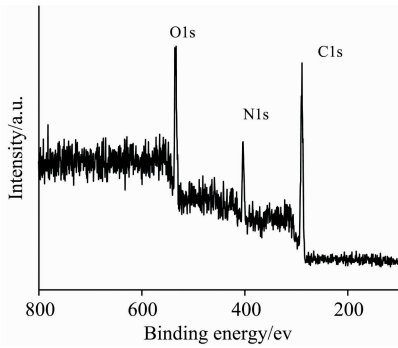


图 2 CDs 的 XPS 全谱图

Fig. 2 XPS spectrum of the CDs

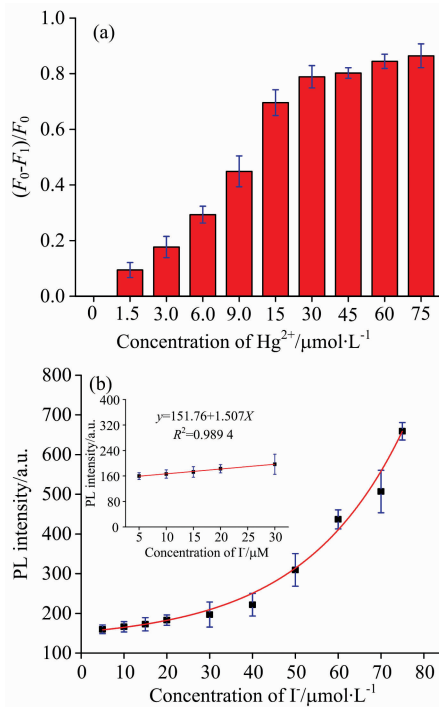


图 3 (a) 一定浓度 CDs 溶液与不同浓度的 Hg^{2+} 水溶液 ($0.0 \sim 75.0 \mu mol \cdot L^{-1}$) 混合后的变化柱状图; (b) Hg^{2+} @CDs 的混合体系与不同浓度混合后荧光强度工作曲线(发射波长为 450 nm 处的荧光强度)

Fig. 3 (a) The change of CDs solution was mixed with Hg^{2+} aqueous solution with different concentration ($0.0 \sim 75.0 \mu mol \cdot L^{-1}$); (b) Fluorescence intensities at 450 nm when the Hg^{2+} @ CDs was mixed with different concentrations of I^-

使得 Hg^{2+} 与 CDs 表面的氨基结合形成非荧光复合物, 导致 CDs 荧光变弱^[10]。图 3(a) 反映了一定浓度 CDs 溶液与不同浓度的 Hg^{2+} ($0.0 \sim 75.0 \mu mol \cdot L^{-1}$) 溶液混合后荧光强度变化情况。选取发射在 450 nm 处的荧光强度做柱状图进行分析。当 Hg^{2+} 浓度在 $0.0 \sim 30.0 \mu mol \cdot L^{-1}$ 时, CDs 的荧光强度随着 Hg^{2+} 浓度的增加而不断减弱。当 Hg^{2+} 浓度超过 $30.0 \mu mol \cdot L^{-1}$ 之后, CDs 的荧光降低的程度变弱, 逐渐趋

于稳定状态。由此, 选取 Hg^{2+} 浓度为 $45.0 \mu mol \cdot L^{-1}$ 制备 Hg^{2+} @CDs 荧光传感体系来对溶液中 I^- 进行检测。图 3(b) 为 Hg^{2+} @CDs 体系与不同浓度的 I^- 溶液混合后荧光变化情况。其中 $(F_0 - F_1)/F_0$ 为相对荧光强度, 其中 F_0 为原 CDs 溶液荧光强度, F_1 为 Hg^{2+} @CDs 混合溶液与一定浓度 I^- 溶液混合后荧光强度。当 I^- 浓度达到 $75.0 \mu mol \cdot L^{-1}$ 时, 该体系的荧光已恢复到未加入 Hg^{2+} 时的荧光强度。这是由于当存在 I^- 时, Hg^{2+} 与 I^- 之间存在较强的相互作用, 使 Hg^{2+} 从 CDs 表面脱离, 进而使 CDs 荧光恢复。随 I^- 浓度增加荧光强度在不断增强, 在 I^- 的浓度为 $5.0 \sim 30.0 \mu mol \cdot L^{-1}$ 之间呈线性增加, 其线性拟合结果 $R^2 = 0.9894$ 。

2.3 Hg^{2+} @CDs 荧光传感体系对 I^- 的选择性及抗干扰性

图 4(a) 中 Hg^{2+} @CDs 荧光传感体系与一定浓度阴离子溶液混合, 通过荧光光谱仪对其进行检测, 在同一浓度条件下 I^- 溶液与 Hg^{2+} @CDs 荧光传感体系混合后荧光强度恢复程度最大, 表现出较高的选择性。 I^- 的变化率是其他离子的 3.0 倍以上。图 4(b) 为一定浓度的 I^- 溶液与已知浓度的不同种阴离子溶液进行混合后, 与 Hg^{2+} @CDs 混合后的荧光光谱强度。通过荧光光谱仪对其进行检测选择激发波长为 350 nm, 发射波长为 450 nm 处的荧光强度作柱状图。由此可知, Hg^{2+} @CDs 荧光混合体系对 I^- 具有较强的选择性同时具有

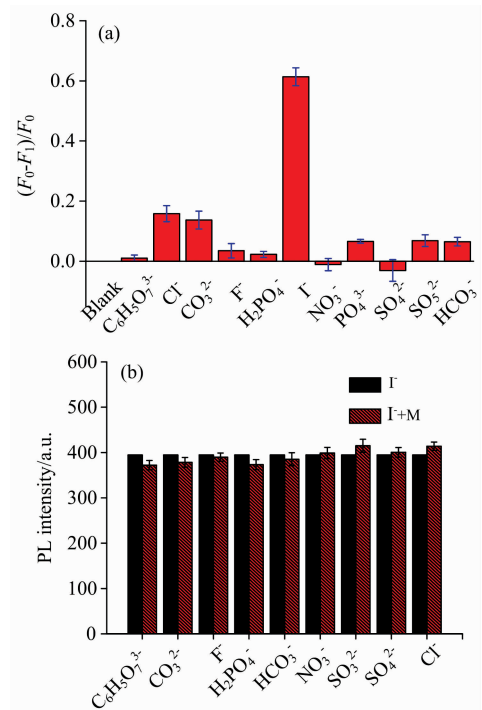


图 4 (a) 为各阴离子与 Hg^{2+} @CDs 荧光传感体系混合后荧光恢复变化量; (b) Hg^{2+} @CDs 荧光传感体系的干扰性, 一定浓度的 Hg^{2+} @CDs 加入 I^- (黑色条带) 以及一种其他阴离子 (条纹的条带)

Fig. 4 (a) The fluorescence recovery ratios after they were mixed with other anions; (b) Interference experiments of aqueous Hg^{2+} @ CDs solution towards I^- (black bars) and other anions (striated bars), the concentration of other ion was detected by fluorescence spectrometer

较好的离子抗干扰性。

3 结 论

通过水热法合成得到具有良好发光性质的 CDs。通过荧光光谱以及紫外光谱对 CDs 进行表征, 该 CDs 的紫外吸收光谱显示在 346 nm 处出现吸收带, 而 CDs 的荧光光谱图显示其激发波长为 345 nm, 发射波长为 371 nm。另外, 使用红外光谱仪以及高分辨紫外光电子能谱对 CDs 的表面官能团以及元素进行表征。红外光谱显示出柠檬酸以及乙二胺通过酰胺键的结合而形成具有荧光性质的 CDs。高分辨紫外光电子能谱则显示出, CDs 中 N, C 和 O 的含量分别为 16.2%,

49.4% 和 34.4%。由于 Hg^{2+} 与 CDs 之间混合后由于具有相互作用力, 使其相互结合导致 CDs 荧光发生猝灭。通过分析 Hg^{2+} 与 CDs 混合后的荧光光谱进行分析, 当 Hg^{2+} 浓度为 $45 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对 CDs 的荧光猝灭效果最佳。选择该浓度条件下的 Hg^{2+} 溶液来制备 Hg^{2+} @CDs 荧光传感体系。由荧光光谱图可知道, 当该体系中存在 I^- 时, CDs 的荧光开始恢复。随着 I^- 浓度的上升, 混合溶液的荧光不断增强, 该体系对 I^- 的检测范围为 $5.0 \sim 75.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而检测限为 $0.25 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。另外, 通过分析 Hg^{2+} @CDs 荧光传感体系与各种阴离子进行混合后的荧光光谱可知该混合体系对 I^- 具有较好的选择性以及抗干扰性。

References

- [1] Xu X Y, Robert R, Gu Y L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 12736.
- [2] Li H T, Kang Z H, Liu Y, et al. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22: 24230.
- [3] Ahna J B, Song Y H, Kwon J E, et al. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, 2019, 102: 106.
- [4] He L J, Zhang H, Fan H H, et al. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2018, 189: 51.
- [5] Gong P W, Sun L, Wang F, et al. *Chem. Eng. J.*, 2019, 356: 994.
- [6] Zhu S J, Meng Q N, Wang L, et al. *Angew. Chem.*, 2013, 52: 3953.
- [7] Lu L Q, Zhu Y C, Shi C, et al. *Carbon*, 2016, 109: 373.
- [8] Zhou J G, Booker C, Li R J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 744.
- [9] Hu S L, Niu K Y, Sun J, et al. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19: 484.
- [10] Chen T, Wang X, Li Y, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19: 5504.

Detection of I^- in Water by the Hg^{2+} @CDs Fluorescent Sensor

YE Jia-wen¹, CHANG Jing-jing^{1*}, GENG Yi-jia², CUI Yuan^{1*}, XU Shu-ping², XU Wei-qing², CHEN Qi-dan³

1. School of Chemical and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China
2. State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China
3. School of Chemical Industry and New Energy Materials, Zhuhai College, Jilin University, Zhuhai 519041, China

Abstract In the human body, iodine is the key raw material for thyroid hormone. Moreover, thyroid hormone had a critical role in human growth and development and regulated metabolism, so iodine was played a vital role in the normal operation of the human body. The iodine was mainly in the form of iodinated amino acids presented in the thyroid gland. Furthermore, many methods were used to detect I^- with high precision and accuracy. However, most of the approaches lie in complicated operations and high detection cost. Therefore, it is of great significance to develop a method for detecting I^- with low cost, fast, accuracy and simple operation. In this study, a simple and convenient fluorescence “Off-On” detection method was used for I^- testing in solution. The carbon nanodots (CDs) were synthesized by a simple hydrothermal method, which citric acid and ethane diamine were used as the carbon source and the nitrogen source. The optical properties of the CDs were characterized by a fluorescence spectrometer and an ultraviolet-visible spectrometer, which emitted bright blue light at an excitation wavelength of 350 nm. Additionally, the groups on the surface of the CDs were characterized by the Fourier-infrared spectroscopy and high resolution ultraviolet photoelectron spectroscopy. The fluorescence of the prepared CDs can be pre-quenched by Hg^{2+} . And the fluorescence quenching may be due to the non-radiative electron-transfer from the excited states to the d orbital of Hg^{2+} . Another possible explanation is attributed to the Hg^{2+} ions combine with a large amount of nitrogen on the surface of the CDs to form a non-fluorescent complex, which leads to fluorescence quenching of CDs. The optimal concentration condition of Hg^{2+} was selected by analyzing the fluorescence spectrum of CDs solution with different concentration Hg^{2+} . Once they meet I^- in the

solution, Hg^{2+} on the surface of the CDs will be released due to the strong interaction between Hg^{2+} and I^- , and the fluorescence of CDs can be restored. Thus, I^- in the solution can be detectable by this fluorescent “Off-On” method, and the detection range is $5.0\sim 75 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ with the detection limit of $0.25 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Finally, the selectivity and anti-interference ability of Hg^{2+} @CDs fluorescence sensing system were analyzed by fluorescence spectrum. And the results showed that the fluorescence sensing system had high selectivity to I^- and good ion anti-interference performance.

Keywords CDs; Interaction; I^- ; “Off-On”; Fluorescent detection; Competitive reaction

(Received Jul. 21, 2019; accepted Nov. 19, 2019)

* Corresponding authors