

CdS-Eu(Ⅲ)体系荧光恢复的 磷酸根离子可视化测定

杨海冉, 杨传孝, 孙向英

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以聚丙烯酸(PAA)为稳定剂,成功合成了水溶性的 CdS 量子点(QDs). CdS QDs 表面的羧基能与 Eu^{3+} 结合导致 QDs 聚集,有效引发 QDs 间能量的转移,致使 CdS QDs 荧光显著猝灭.当加入 PO_4^{3-} 时,由于 PO_4^{3-} 与 Eu^{3+} 的结合能力强于 CdS QDs 表面的羧基,CdS QDs 荧光强度又逐渐恢复.由此建立一种基于 CdS-Eu(Ⅲ)体系荧光恢复可视化测定磷酸根离子的新方法.该方法灵敏、简单,检测限为 $0.078 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

关键词: CdS 量子点; Eu^{3+} ; 荧光恢复; 磷酸根离子

中图分类号: O 655

文献标志码: A

磷酸根离子是水生微生物营养链的主要成分,其衍生物是生命遗传物质的重要组成部分,同时也是水体富营养化的重要来源.因此,发展一种简单、可视化检测水溶液中 PO_4^{3-} 的方法具有重要的现实意义.目前,检测 PO_4^{3-} 的方法有分光光度法^[1]、离子色谱法^[2]、电化学法^[3]、酶传感^[4]及数码成像比色法^[5]等.但是,在复杂环境体系中高灵敏度、高选择性地检测 PO_4^{3-} 仍然是一个挑战.量子点(quantum dots, QDs)是一种新型的纳米发光材料,具有激发范围宽、发光效率高、发射峰位窄且峰位可调等特点,是一种理想的可视化荧光传感材料^[6].在离子检测方面,报道较多的是 QDs 直接用于金属离子的测定^[7],而 QDs 直接用于阴离子测定的研究报道却较少.目前,研究较多的是将 QDs 进行表面修饰,制备 QDs 双荧光发射纳米复合材料^[8-9];或在 QDs 及其复合物表面包覆具有介孔结构的二氧化硅^[10-11],然后建立比率荧光传感的模式.虽然这些方法可有效提高其对金属离子的选择性,但制备过程繁琐,有的荧光颜色变化不明显.理想可视化荧光传感策略是建立在 QDs 的荧光共振能量转移体系的基础上,可充分发挥 QDs 的发光特性,提高被识别分析物的选择性^[12-13].基于此,本文用聚丙烯酸为稳定剂、硫脲为硫源合成表面富含羧基的 CdS QDs,设计建立了基于 CdS-Eu(Ⅲ)体系荧光恢复可视化测定 PO_4^{3-} 的新方法.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

F-4500 型荧光分光光度计(日本日立公司)和 UV-2102 PC 型紫外可见分光光度计(尤尼克上海仪器有限公司)分别用于 QDs 荧光强度和吸收光谱的测定;H-7650 型透射电镜(日本日立公司)用于表征纳米粒子的大小以及形态;FL-920 型荧光分光光度计测定 QDs 的荧光寿命.

氯化镉(CdCl_2),西陇化工厂有限公司;硫脲(TU),天津市福晨化学试剂厂;磷酸钠(Na_3PO_4)、聚丙烯酸(PAA)、氧化铕(Eu_2O_3),国药集团化学试剂有限公司;使用二次蒸馏水,所用试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 CdS QDs 的合成 取 1.0 mL, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CdCl_2 于三颈瓶中,加入 180 mL 二次蒸馏水,然

收稿日期: 2014-01-04

通信作者: 杨传孝(1970-),男,副教授,主要从事纳米材料及生化、环境分析的研究. E-mail: cxyang@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21275059, 21175049); 华侨大学基本科研业务费专项基金资助项目(JB-ZR1118)

后再加入 5.0 mL, 0.6% PAA, 0.3 mL, $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫脲, 用 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调 pH 值至 11.5 左右, 于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热回流 4 h.

1.2.2 CdS-Eu(Ⅲ) 测 PO_4^{3-} 取 1.0 mL CdS QDs 于 10 mL 比色管中, 加入 0.5 mL pH 值为 8.01 的 Tris 缓冲溶液, 然后加入 $0.6\text{ mL}, 1.0\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Eu^{3+} 和适量 PO_4^{3-} 标准溶液或样品溶液, 用二次蒸馏水定容至 5 mL, 1 h 后测定其荧光光谱及紫外-可见吸收光谱, 紫外灯下用数码相机成像.

2 结果与讨论

2.1 CdS QDs 的光谱特征

PAA 稳定 CdS QDs 的荧光光谱和吸收光谱, 如图 1 所示. 由图 1(a)可知: 在回流时间大于 2 h 时, CdS QDs 的荧光强度达到最大; 当反应时间在 2~4 h 内, 荧光强度基本一致, 但其发射峰发生红移, 在紫外灯照射下发出黄色荧光. 由图 1(b)可以看出: 硫脲在 235 nm 处的吸光度随着反应时间的增加逐渐下降, 而 CdS QDs 带边吸收却逐渐增加. 这充分说明: 在碱性条件下, 随着加热回流时间的延长, 硫脲释放出 S^{2-} 的量逐渐增加, CdS QDs 的量也随之增加, 因而荧光强度不断增长.

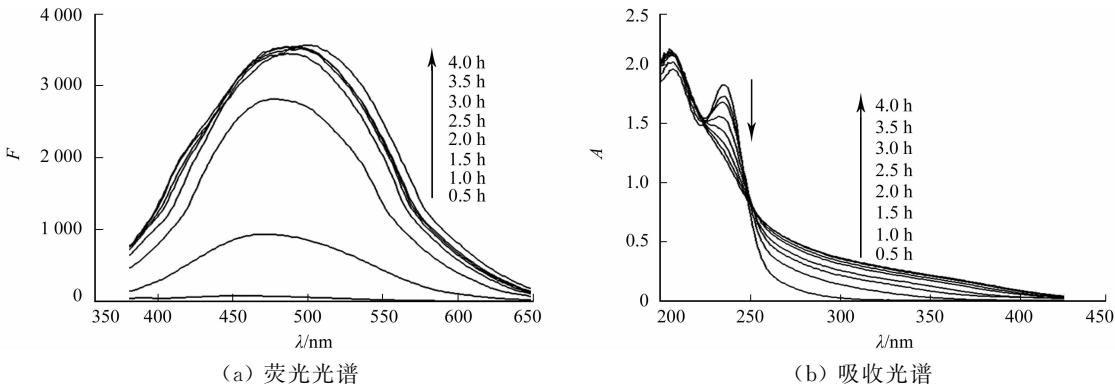


图 1 CdS QDs 的荧光和吸收光谱

Fig. 1 Fluorescence spectra and absorption spectra of CdS QDs

2.2 CdS-Eu(Ⅲ)体系测定磷酸根离子

2.2.1 CdS-Eu(Ⅲ)与 PO_4^{3-} 作用的荧光光谱 Eu^{3+} 能与 CdS QDs 表面的羧基结合, 使 CdS QDs 聚集导致其荧光强度降低, 如图 2 所示. 由图 2 可知: Eu^{3+} 浓度越大, CdS QDs 荧光强度猝灭越明显; 当 Eu^{3+} 浓度为 $16\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CdS QDs 的黄色荧光基本被猝灭. 当加入 PO_4^{3-} (phosphate anion, Pi) 时, CdS QDs 解聚, 使 CdS QDs 荧光强度及黄色荧光逐渐恢复, 最大恢复率可达 84.28%, 如图 3 所示. 图 3 中: 1 为 CdS QDs; 2 为 CdS-Eu(Ⅲ); 3~16 为 CdS-Eu(Ⅲ)- PO_4^{3-} ; E_x 为 340 nm. 由图 3 可知: 当加入 PO_4^{3-} 浓度小于 $35\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CdS QDs 荧光强度的恢复与 PO_4^{3-} 浓度呈较好线性关系.

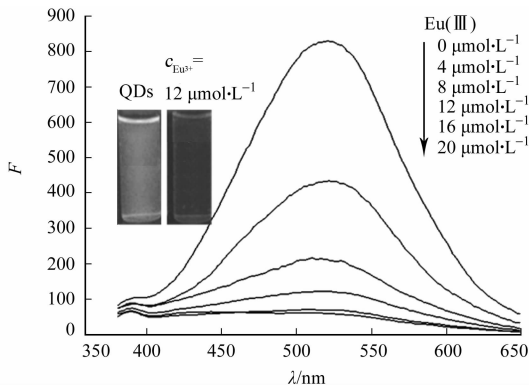


图 2 Eu^{3+} 浓度对 CdS QDs 荧光光谱的影响

Fig. 2 Effect of the concentration of Eu^{3+} on the fluorescence spectra of CdS QDs

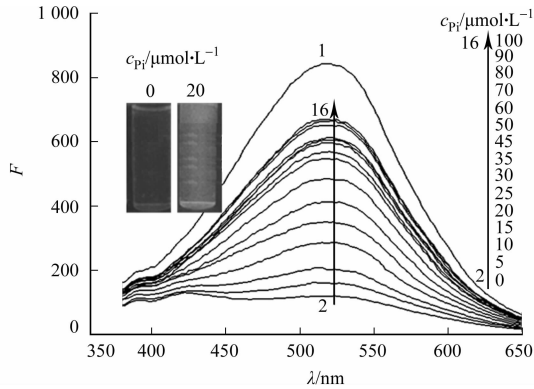


图 3 PO_4^{3-} 与 CdS-Eu(Ⅲ) 作用的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of the reaction between CdS-Eu(III) and PO_4^{3-}

2.2.2 pH 值的影响 pH 值越高, 硫脲释放出 S^{2-} 的速度快, CdS 纳米粒子的形成也较快, 如图 4 所

示.由图 4 可知:当 pH 值小于 10.53 时,合成的 CdS QDs 的荧光强度较低,随着 pH 值的增加,CdS QDs 的荧光强度也逐渐增加;当 pH 值为 11.5 时,CdS QDs 的荧光强度达到最大;若继续增加 pH 值,CdS QDs 的荧光强度反而减少.图 5 为溶液 pH 值对 CdS-Eu(Ⅲ)与 PO_4^{3-} 作用的影响.由图 5 可知:随着 pH 值的增大,CdS-Eu(Ⅲ)的荧光强度有缓慢增加的趋势(曲线 1);当 PO_4^{3-} 加入后体系荧光强度也随之增加;当溶液 pH 值为 8.01 时,荧光强度增量达到最大;pH 继续增加,体系荧光强度增加量却逐渐降低(曲线 2).因此,选用 pH 值为 8.01 的 Tris-HCl 缓冲溶液来调节溶液 pH 值.

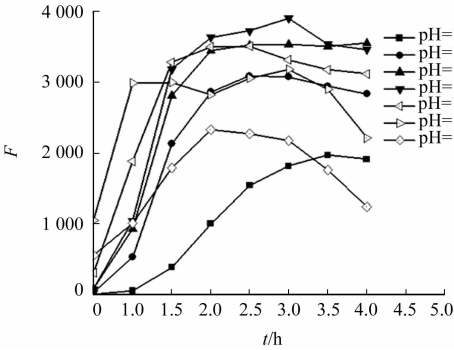


图 4 pH 值对 CdS QDs 荧光强度的影响
Fig. 4 Effect of the pH value on the fluorescence intensity of CdS QDs

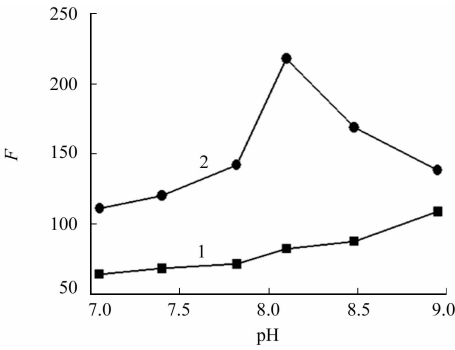


图 5 pH 值对 CdS-Eu(Ⅲ)与 PO_4^{3-} 作用的影响
Fig. 5 Effect of the pH value on the reaction between CdS-Eu(Ⅲ) and PO_4^{3-}

2.2.3 PAA 加入量的影响 PAA 表面富含羧基对 CdS QDs 具有稳定作用,如图 6 所示.由图 6 可知:PAA(0.6%)加入量越小,PAA 对 CdS QDs 的稳定作用越小,合成的 CdS QDs 的荧光强度较弱;随着 PAA 量增加,CdS QDs 的荧光强度达到最大时,所需回流时间延长,CdS QDs 的荧光强度也随之增加;当 PAA 加入量达到 5~6 mL 时,CdS QDs 的荧光强度达到最大且较为稳定.由图 7 线 1 可知:当 PAA 加入量小于 6 mL 时, Eu^{3+} 对 CdS QDs 的荧光猝灭率(η_i)约为 90.0%;当 PAA 加入量大于 6 mL 时,PAA 量越多, Eu^{3+} 对 CdS QDs 的荧光猝灭率也随之减弱.PAA 加入量对 CdS-Eu(Ⅲ)体系的荧光恢复率(η_r)也有较大的影响.当 PAA 量大于 6 mL 时,加入 PO_4^{3-} 后 CdS-Eu(Ⅲ)体系的荧光强度基本没有恢复;当 PAA 量小于 6 mL 时,加入 PO_4^{3-} 后 CdS-Eu³⁺ 体系的荧光强度有明显恢复,且 5 mL PAA 稳定的 CdS QDs 其荧光强度恢复最好.因此,选用 5 mL PAA(0.6%)作为合成 CdS QDs 稳定剂.

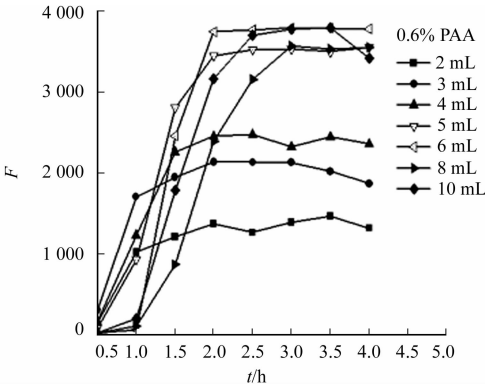


图 6 PAA 加入量对 CdS QDs 荧光强度的影响
Fig. 6 Effect of the concentration of PAA on the fluorescence intensity of CdS QDs

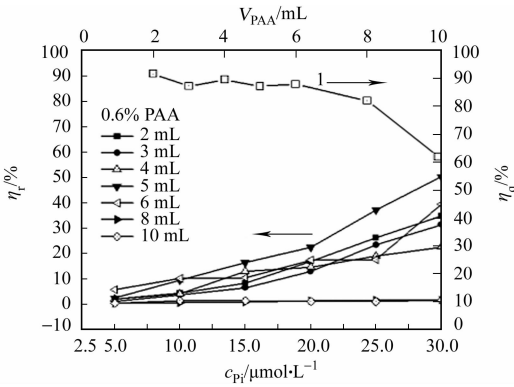


图 7 PAA 加入量对 CdS-Eu(Ⅲ)与 PO_4^{3-} 作用的影响
Fig. 7 Effect of the concentration of PAA on the reaction between CdS-Eu(Ⅲ) and PO_4^{3-}

2.2.4 TU 加入量的影响 碱性条件下,TU 分解产生的 S^{2-} 作为合成 CdS QDs 的硫源.因此,TU 加入量对 CdS QDs 的荧光强度有较大的影响,如图 8 所示.由图 8 可知:随着回流时间增加,CdS QDs 的荧光强度先增加后降低;TU($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)加入量越多,CdS QDs 的荧光强度达到时所需的时间越短,但形成 QDs 的荧光强度越低;当 TU 加入量为 0.3~0.4 mL,回流时间为 2~4 h 时,可以获得发光强度高且相对稳定的 CdS QDs.考察 PO_4^{3-} 对 CdS-Eu(Ⅲ)体系荧光恢复的影响,如图 9 所示.由图 9 可知:当 TU 加入量为 0.2~0.5 mL 时,CdS QDs 与 Eu(Ⅲ)作用后,其荧光强度随着 PO_4^{3-} 的增加均有显

著的恢复,且体系的荧光强度随着 PO_4^{3-} 浓度的增加呈线性增加;而 TU 的量太小或太高,CdS QDs 荧光强度都较低(图 8). 因此,选用 0.3 mL TU($0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)合成的 CdS QDs 用于 PO_4^{3-} 的检测.

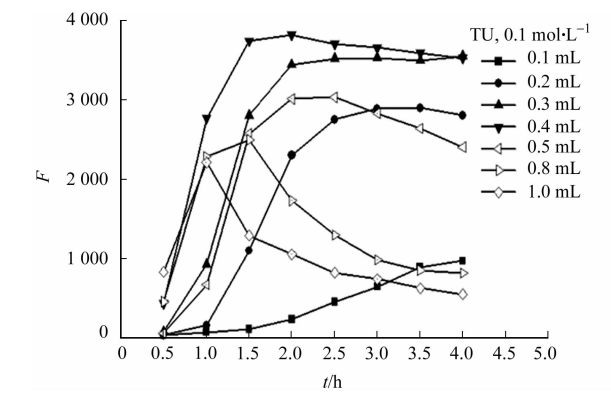


图 8 TU 加入量对 CdS QDs 荧光强度的影响
Fig. 8 Effect of the concentration of TU on the fluorescence intensity of CdS QDs

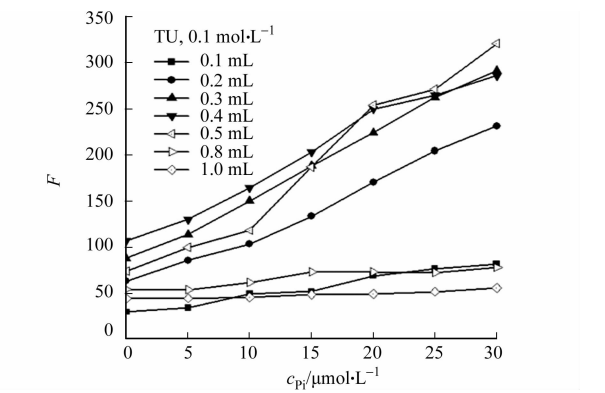


图 9 TU 加入量对 CdS-Eu(Ⅲ)与 PO_4^{3-} 作用的影响
Fig. 9 Effect of the concentration of TU on the reaction between CdS-Eu(Ⅲ) and PO_4^{3-}

2.2.5 共存物质的影响 考察了常见的金属离子、阳离子和阴离子对 CdS-Eu(Ⅲ)体系测定 PO_4^{3-} 的影响. 实验结果表明:常见的金属离子 Na^+ , K^+ , Zn^{2+} 的最大允许浓度为 $1.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} 的最大允许浓度为 $100\text{μmol}\cdot\text{L}^{-1}$; Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ 的最大允许浓度为 $20\text{μmol}\cdot\text{L}^{-1}$; Co^{2+} , Cu^{2+} 的最大允许浓度为 $2\text{μmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 虽然允许浓度相对较小,但实际样品测定中可用巯基棉除去可能共存的重金属离子^[13]. 常见的阴离子 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_2^- , SiO_3^{2-} , 卤素离子, 三聚磷酸根, 六偏磷酸根没有干扰,最大允许浓度大于 $1.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 说明 CdS-Eu(Ⅲ)体系用于 PO_4^{3-} 的测定具有较好的选择性.

2.3 标准曲线及样品测定

反应时间对 CdS-Eu(Ⅲ)与 PO_4^{3-} 作用的影响,如图 10 所示. 由图 10 可知: PO_4^{3-} 浓度较低时,CdS-Eu(Ⅲ)体系的荧光强度恢复较快;随着 PO_4^{3-} 浓度的增加,CdS-Eu(Ⅲ)体系的荧光强度恢复较慢;当 PO_4^{3-} 浓度低于 $35\text{μmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,CdS-Eu(Ⅲ)恢复的荧光强度与 PO_4^{3-} 浓度呈很好的线性关系(表 1). 表 1 中: k 为斜率; R 为线性回归系数. 由表 1 可知:随着反应时间的延长线性拟合曲线的斜率逐渐增加、线性相关系数变好,当反应 1 h 后,斜率增加变缓. 因此,选择的反应时间为 1 h,检出限(3σ)为 $0.078\text{μmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

为考察文中方法的可行性,通过标准加入法对白鹭池水样(按 GB 11893—1989《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》对水样进行处理)中, PO_4^{3-} 浓度进行测定并与分光光度法比较;结果如表 2 所示. 表 1,2 的反应条件为:1.0 mL CdS QDs; $12\text{μmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Eu}^{3+}$; pH 值为 8.01; $E_x=340\text{nm}$; $E_m=515\text{nm}$. 表 2 中: c_1 , c_2 分别为文中方法和分光光度法测得的 PO_4^{3-} 的浓度; c_a 为标准溶液的加入量; $c_{\text{PO}_4^{3-}}$ 水样中磷酸根的测得值; η 为回收率. 由表 2 可知:测定结果与分光光度测定结果相近,说明本方法有很强的实用性.

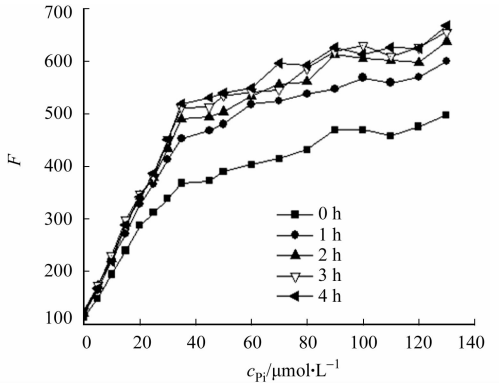


图 10 反应时间的影响
Fig. 10 Effect of the reaction time

表 1 测定 PO_4^{3-} 分析参数

Tab. 1 Analytical parameters for the determination of PO_4^{3-}

t/h	线性回归方程	线性范围/ $\text{μmol}\cdot\text{L}^{-1}$	k	R
0	$\Delta F=10.9+7.27c$	1.03~35	7.27	0.978 7
1	$\Delta F=7.5+9.56c$	0.78~35	9.56	0.995 2
2	$\Delta F=5.1+10.39c$	0.72~35	10.39	0.994 7
3	$\Delta F=-2.5+10.99c$	0.68~35	10.99	0.993 1
4	$\Delta F=-12.5+11.54c$	0.64~35	11.54	0.996 6

表 2 理想水样品测定的结果

Tab. 2 Determination results for real water samples

样品	$c_1/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_2/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_a/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_{\text{PO}_4^{3-}}/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\eta/\%$
1	0.20	0.19	6.0	6.09	101.5
2	3.91	4.01	8.0	8.12	101.5
3	2.55	2.83	10.0	10.5	105.0

2.4 机理探讨

量子点的透射电镜图,如图 11 所示.由图 11(a)可知:电镜图表明 PAA 稳定的 CdS QDs 具有较好的分散特性,紫外灯照射下发黄色荧光. Eu^{3+} 加入后, CdS QDs 发生明显聚集(图 11(b)),黄色荧光猝

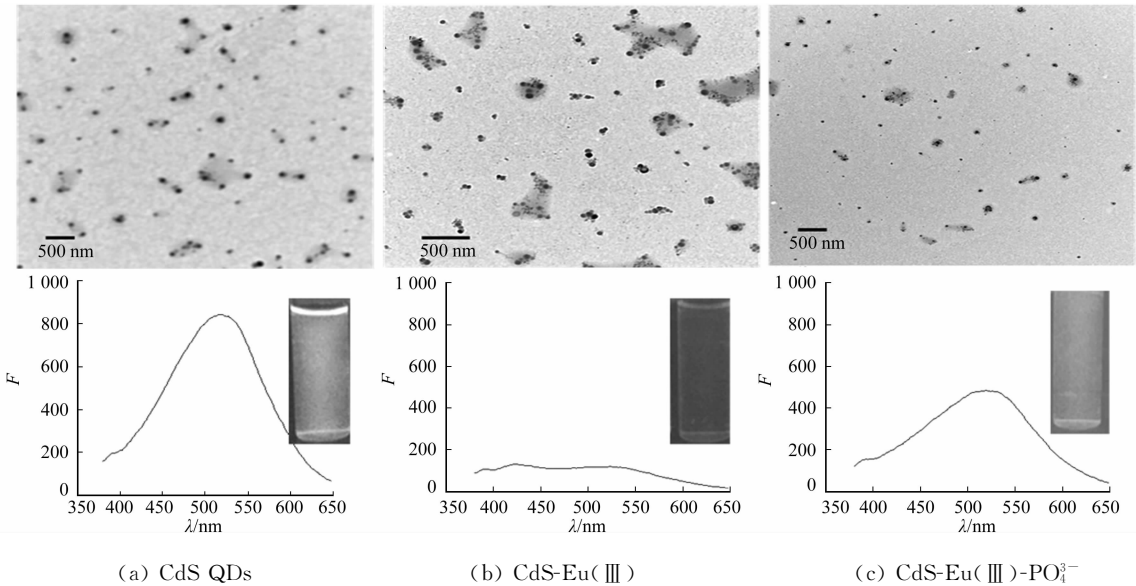


图 11 量子点的透射电镜图

Fig. 11 TEM images of QDs

灭;但是 PO_4^{3-} 加入后, CdS QDs 又重新得到分散、黄色荧光恢复(图 11(c)). 这是由于 PAA 稳定的 CdS QDs 表面富含羧基, Eu^{3+} 与 QDs 表面的羧基螯合,导致 QDs 聚集形成紧密堆集的 QDs 簇,从而增加了量子点之间能量转移的效率,导致黄色荧光猝灭. 又因为 PO_4^{3-} 与 Eu^{3+} 的结合能力远大于羧基与 Eu^{3+} 的结合能力. 因此,加入 PO_4^{3-} 后, QDs 聚集体被 PO_4^{3-} 瓦解其分散程度明显增加,从而阻断了 QDs 间的能量转移、黄色荧光得到恢复. 从荧光寿命测量可以进一步得到证实,如图 12 所示. 由图 12 可知:当 Eu^{3+} 加入后, CdS QDs 的发射寿命由 67.01 ns 减小到 57.42 ns,这是由于 QDs 聚集体作为能量接受体,提供了多个附加衰减通道所致^[13];当 PO_4^{3-} 加入后,发射寿命从 57.42 ns 恢复到 64.66 ns,证明随着 QDs 分散程度的增加,原来 QDs 聚集体中作为能量受体的粒子所提供的附加衰减通道消失、荧光恢复.

3 结束语

用 PAA 为稳定剂、硫脲为硫源成功合成了水溶性、表面富含羧基的 CdS QDs. 实验结果表明: Eu^{3+} 能与 PAA 稳定的 CdS QDs 作用形成 CdS QDs 簇,并诱导 CdS QDs 簇之间的能量转移,导致 QDs 荧光猝灭,而 PO_4^{3-} 却能把 Eu^{3+} 从 CdS QDs 间的位置竞争下来,阻断 QDs 之间的能量转移,致使 CdS-Eu(III) 体系荧光恢复. 由此发展了一种简单的荧光恢复可视化荧光测定 PO_4^{3-} 的新方法. 该法具有灵敏度高、选择性好、可视化等特点,可用于环境水样中 PO_4^{3-} 的分析测定.

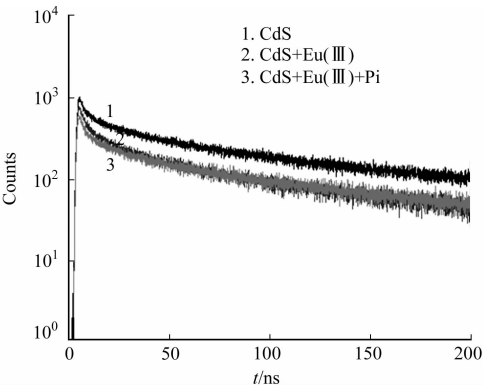


图 12 荧光衰减曲线图

Fig. 12 Fluorescence decay curves

参考文献:

- [1] 俞林. 水质监测分析方法标准实务手册[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002;1015-1019.
- [2] COLINA M,GARDINER P H E. Simultaneous determination of total nitrogen,phosphorus and sulphur by means of microwave digestion and ion chromatography[J]. J Chromatogr: A,1999,847(1/2):285-290.
- [3] CHENG Wan-ling,SUE Jun-wei,CHEN Wei-chung,et al. Activated nickel platform for electrochemical sensing of phosphate[J]. Anal Chem,2010,82(3):1157-1161.
- [4] RAHMAN M A,PARK D S,CHANG S C,et al. The biosensor based on the pyruvate oxidase modified conducting polymer for phosphate ions determinations[J]. Biosens Bioelectron,2006,21(7):1116-1124.
- [5] 杨传孝,孙向英,刘斌. 数码成像比色法测定水样中的总磷[J]. 分析化学,2007,6(6):850-853.
- [6] CHIN P T K,BUCKLE T,de MIGUEL A A,et al. Dual-emissive quantum dots for multispectral intraoperative fluorescence imaging[J]. Biomaterials,2010,31(26):6823-6832.
- [7] 杨传孝,孙向英. 三聚磷酸钠稳定硫化镉量子点荧光猝灭法测定痕量铁[J]. 华侨大学学报:自然科学版,2011,32(5):537-542.
- [8] SUN Xiang-ying,LIU Bin,XU Yi-bang. Dual-emission quantum dots nanocomposites bearing an internal standard and visual detection for Hg^{2+} [J]. Analyst,2012,137(5):1125-1129.
- [9] ZHANG Kui, ZHOU Hai-bo, MEI Qing-song, et al. Instant visual detection of trinitrotoluene particulates on various surfaces by ratiometric fluorescence of dual-emission quantum dots hybrid[J]. J Am Chem Soc,2011,133(22):8424-8427.
- [10] SONG Ying-ying,CAO Xue-bo,GUO Yang,et al. Fabrication of mesoporous CdTe/ZnO@SiO₂ core/shell nanostructures tunable dual emission and ultrasensitive fluorescence response to metal ions[J]. Chem Mater,2009,21(1):68-77.
- [11] YANG Chun-xiao,LIU Bin,SUN Xiang-ying. Visual and trap emission spectrometric detections of Ag(I) ion with mesoporous ZnO/CdS@SiO₂ core/shell nanocomposites[J]. Anal Chim Acta,2012,746:90-97.
- [12] ROGACH A L,KLAR T A,LUPTON J M,et al. Energy transfer with semiconductor nanocrystals[J]. J Mater Chem,2009,19(9):1208-1221.
- [13] 曹春,刘玫瑰,曹明. 基于自然尺寸分布的单一 CdTe 量子点样品中 Eu(Ⅲ)诱导的能量转移测定磷酸根离子[J]. 中国科学:化学,2010,40(4):379-385.

Fluorescence Recovery and Visual Detections for Phosphate Based on CdS-Eu(Ⅲ) System

YANG Hai-ran, YANG Chuan-xiao, SUN Xiang-ying

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: In this study, the water-soluble CdS quantum dots (QDs) stabilized by polyacrylic acid (PAA) were successfully synthesized. Eu^{3+} ions could efficiently induce clustering of QDs through the carboxylic acid groups on surface of CdS QDs, which resulted in apparent fluorescence quenching due to energy transfer between CdS QDs. Because the chelation ability between Eu^{3+} and PO_4^{3-} was stronger than that between Eu^{3+} and carboxyl groups, the fluorescence intensity of CdS QD gradually recovered when PO_4^{3-} were introduced to the CdS-Eu(Ⅲ) system. Thus a novel fluorescence recovery and visual method for the determination of PO_4^{3-} has been developed based on CdS-Eu(Ⅲ) system. The present novel assay with a detection limit (3σ) of $0.078 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ is very simple and sensitive.

Keywords: CdS quantum dots; Eu^{3+} ; fluorescence recovery; phosphate anion

(责任编辑:黄晓楠 英文审校:熊兴泉)