

石墨烯量子点对对苯二酚的检测

刘鹏超, 孙向英, 杨传孝

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以柠檬酸为碳源,采用一步熔融法制备了石墨烯量子点,通过红外光谱、紫外-可见吸收光谱、荧光光谱对其光学性能进行表征,同时考察了石墨烯量子点耐光漂白能力和抗盐性.该石墨烯量子点可应用于对苯二酚的检测,其荧光强度与对苯二酚浓度成良好的线性关系($R^2=0.979$),方法的检测限为 $3.1\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$,线性范围为 $1.0\times10^{-7}\sim5.0\times10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

关键词: 石墨烯量子点;对苯二酚;柠檬酸;熔融法;荧光检测

中图分类号: O 657.3

文献标志码: A

作为一种新型荧光探针,石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs)因其低生物毒性、高发光性能、稳定的化学性质和制备简易等优点而备受关注^[1],并在生物成像^[2-3]、离子检测^[4-6]、荧光比色传感^[7-8]、免疫分析^[9]等方面得到广泛的应用.但现阶段对 GQDs 的研究,大多还是集中在新的制备方法的开发,利用其光学性质应用报道仍然不多.对苯二酚是一种重要的化工原料,应用于化妆品、食品、农药、制药,以及照片的显影剂等多个行业领域^[10].与此同时,对苯二酚会诱发癌症,并会对生物中枢神经系统产生严重影响^[11],给公众健康和环境安全带来巨大的危害.因此,开发一种简单、低成本、灵敏的分析方法来检测对苯二酚依然非常重要.本文以柠檬酸为碳源,合成了高耐盐及耐光漂白的石墨烯量子点.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1) 仪器:F-7000 型荧光分光光度计(日本 Hitachi 公司); Nicolet Magna IR560 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); UV-2800H 紫外可见光谱仪(上海 Unico 公司); UB-7 酸度计(德国 Sartorius 公司); Milli-Q 超纯水(美国 Millipore 公司).

2) 试剂:柠檬酸(citric acid, CA)、对苯二酚、氯化钠(分析纯);实验用水均为 Milli-Q 型超纯水机制备的二次去离子水.

1.2 GQDs 的合成

按照文献[12]合成 GQDs.将 2 g 的柠檬酸放入 10 mL 的小烧杯中,在 200 ℃下,油浴约 5 min.当 CA 熔融成浅黄色液体,持续加热约 30 min 后,液体变为橙色.用滴管将其逐滴滴入 100 mL 质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中,并将其置于冰箱中储存备用.

1.3 GQDs 对对苯二酚的传感

取 10 mL 比色管,依次加入 1 mL 的缓冲溶液,100 μL 的 GQDs 溶液,一定体积的对苯二酚储备液,并用二次水定容至 10 mL,摇匀后室温下放置 60 min.测定含有不同浓度对苯二酚的 GQDs 溶液的

收稿日期: 2014-04-15

通信作者: 孙向英(1965-),女,教授,主要从事超分子自组装膜的构建与界面光电传感体系的设计、环境污染物监测与分析的研究. E-mail:sunxy@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21275059, 21175049);福建省自然科学基金资助项目(2012J01044, 2011J01049)

荧光强度. 固定激发波长为 365 nm,狭缝为 2.5 nm/5.0 nm.

2 结果与讨论

2.1 GQDs 的光学性能

GQDs 的荧光光谱,如图 1 所示. 在 365 nm 的紫外光激发下,GQDs 发射蓝色的荧光,如图 1(a)所示. 图 1 (a)中:荧光发射光谱拥有尖锐的峰形,其最大荧光发射峰波长(λ)为 460 nm. 尽管现阶段无法对 GQDs 提出统一确切的发光机理,但以柠檬酸为碳源的 GQDs 的蓝色荧光被认为是来自于 GQDs 表面有序且孤立的 sp^2 簇^[12]. 这些 sp^2 簇由 sp^3 簇(sp^3 簇即为 GQDs 上包括 C—O—C,COOH 和 C—OH 在内的含氧基团)分隔孤立.

GQDs 的发射波长与激发波长无关,不同激发波长的 GQDs 荧光光谱,如图 1 (b)所示. 图 1 (b)中:尽管激发光谱从 330 nm 变化至 400 nm,GQDs 的最大发射波长却固定于 460 nm,该 GQDs 表现出的发射波长与激发光无关的光学性质,表明该 GQDs 中的 sp^2 簇具有均一的表面态和大小;GQDs 在 359 nm 处具有明显的吸收光谱,与激发光谱非常相近.

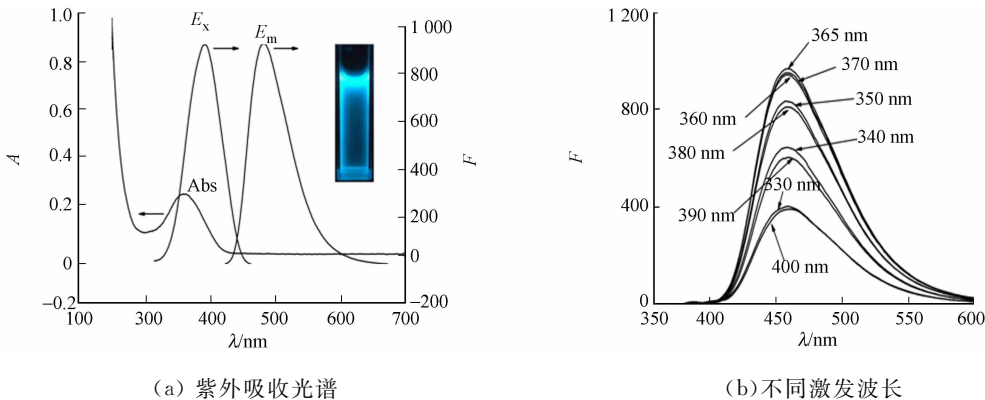


图 1 GQDs 荧光光谱
Fig. 1 Fluorescence emission spectra of GQDs

2.2 傅里叶红外吸收光谱表征

GQDs 的 FTIR 测试结果,如图 2 所示. 由图 2 可知:GQDs 具有羧基的吸收峰,表明 GQDs 上含有一COOH. 在 $3\,419\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一OH 伸缩振动吸收,并且在 $1\,392\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一OH 弯曲振动的吸收,表明 GQDs 上具有羟基;在 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收应归属于 C—O—C 的伸缩振动,说明 GQDs 上具有 C—O—C 基团;在 $2\,972\text{ cm}^{-1}$ 处出现微弱的吸收,则为—CH₂—或—CH₃ 的伸缩振动峰,即表明 GQDs 上还有未被碳化的柠檬酸^[12].

2.3 离子强度对 GQD 荧光强度的影响

GQDs 具有非常优异的抗盐能力,如图 3 所示. 由图 3 可知:在浓度范围为 $0\sim 2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中,GQDs 的荧光强度基本保持稳定.

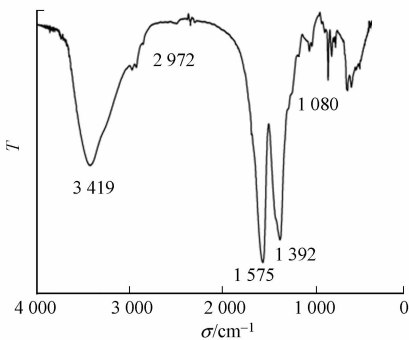


图 2 GQDs 的 FTIR 光谱
Fig. 2 FTIR spectra of GQDs

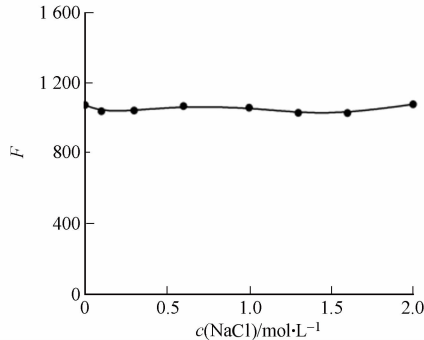


图 3 GQDs 的荧光强度
Fig. 3 Fluorescence intensity of GQDs

2.4 紫外光照时间对 GQDs 荧光强度的影响

GQDs 具有良好的抗光漂白能力. 将制备好的 GQDs 水溶液放在发光波长为 365 nm 的紫外灯下照射, 每隔一定时间记录其荧光强度, 曲线如图 4 所示. 由图 4 可知: 光照开始时, 随着时间的增加, GQDs 的发射峰荧光强度逐渐增强, 并在 20 min 后荧光强度基本趋于稳定; 随后连续的 70 min 内, GQDs 的荧光强度基本保持不变, 说明所合成的 GQDs 很稳定, 几乎没有光漂白现象.

此后, 每次使用 GQDs 作为荧光探针进行分析检测前, 都应先将 GQDs 溶液置于紫外灯下照射 20 min, 使得测试过程中荧光强度稳定, 从而提高方法的灵敏度和精确度.

2.5 标准曲线及检测限

考察了 GQDs 探针溶液对对苯二酚进行检测时的线性范围和最低检测光谱浓度, 光谱如图 5 所示. 图 5 中: GQDs 在 365 nm 激发光激发下产生蓝色荧光; 随着对苯二酚浓度不断增大, GQDs 的荧光强度不断降低. Stern-Volmer 方程为

$$F_0/F = 1 + K_{sv} C_q,$$

上式中: F_0 和 F 分别为对苯二酚加入前后所测得 GQDs 的荧光强度; K_{sv} 是猝灭常数; C_q 为猝灭剂的浓度.

GQDs 的猝灭程度与对苯二酚浓度呈现良好的线性关系, 如图 5 内插图所示. 图 5 插图中: 在最佳实验条件下, GQDs 的猝灭程度与对苯二酚浓度呈现良好的线性关系. 通过计算, 本方法的线性回归方程为

$$F_0/F = 0.991 + 0.137 6c,$$

上式中: c 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 线性范围为 $1.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以 3 倍的空白信号标准偏差除以标准曲线的斜率的方法计算出的检测限为 $3.1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

综上所述, GQDs 对对苯二酚进行检测时, 检测的灵敏度较高, 可用于对苯二酚的定量测定研究.

2.6 响应时间

考察了响应时间对 GQDs 猝灭强度的影响, 如图 6 所示. 由图 6 可知: 当溶液加入对苯二酚后, 石墨烯量子点的荧光强度随时间增加不断降低, 60 min 后, 体系的荧光逐渐趋于稳定. 同时, 为保证检测方法的灵敏和快速, 在加入对苯二酚 60 min 后进行测定.

2.7 pH 值的影响

GQDs 的荧光强度受 pH 值影响显著, 如图 7 所示. 由图 7 可知: 在酸性条件下, GQDs 上作为稳定基团的羧基发生质子化, GQDs 表面所带的负电荷数降低, 导致 GQDs 不能稳定存在于水溶液中, 荧光发生猝灭; 而在中性和碱性条件下, 羧基发生解离, 使 GQDs 表面带上大量负电荷, 能稳定存在于水环

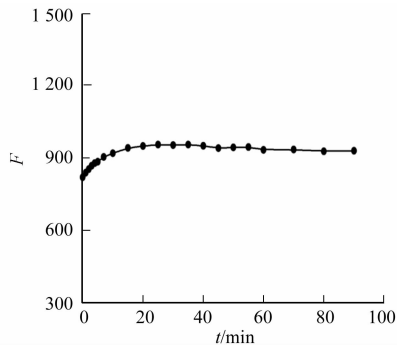


图 4 GQDs 的荧光强度随紫外光照时间变化曲线

Fig. 4 Curves of fluorescence intensity of GQDs versus irradiating time under UV lamp

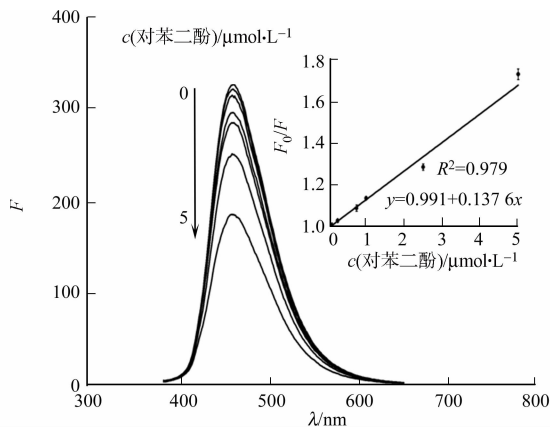


图 5 GQDs 在不同浓度对苯二酚下的荧光光谱
Fig. 5 Fluorescence emission spectra of GQDs with different concentration of hydroquinone in $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$ buffer solution

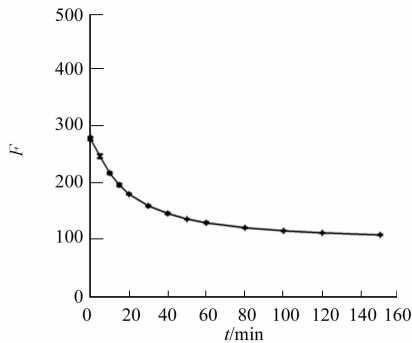


图 6 GQDs 荧光强度随时间的变化
Fig. 6 Fluorescence intensity of GQDs with changed time

境中,因而 GQDs 的荧光强度在碱性时较强,且在碱性 pH 值范围内荧光强度基本保持不变,说明中性或碱性是体系的最适环境. 为了提高体系的灵敏度和选择性,选择 pH=9 的 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$ 缓冲溶液($0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)为检测环境.

3 机理解释

对苯二酚的紫外吸收受 pH 值影响显著,这可归因于对苯二酚在不同 pH 值下的结构不同,光谱如图 8 所示. 由图 8 可知:酸性条件下,溶液中对苯二酚分子大量存在;随着 pH 值的增大,酚羟基发生电离和重排,对苯二酚变为对苯醌^[13];但当 pH 值继续增大,对苯二酚形成酚盐.

分析可知:GQDs 荧光猝灭的原因很可能是,对苯二酚在弱碱性条件下被溶解氧化化成对苯醌,对苯醌具有较强的氧化性,能与 sp^2 簇发生作用,破坏 GQDs 的表面态,进而导致了 GQDs 的荧光猝灭^[14],这是 pH 值为 9 时对苯二酚对 GQDs 的猝灭效率最高的原因.

4 结论

合成了具有优异荧光性能的 GQDs,将其作为荧光探针应用于对苯二酚的分析检测. 在选定的实验条件下,该探针的相对荧光强度比 F_0/F 与对苯二酚浓度在 $1.0\times 10^{-7}\sim 5.0\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈现良好的线性关系,检测限低至 $3.1\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 以柠檬酸(CA)为碳源合成的 GQDs 探针成本低廉,可以广泛应用,并且绿色环保,操作简便,适用于对苯二酚的微量检测.

参考文献:

[1] SHEN Jian-hua,ZHU Yi-hua,YANG Xiao-ling,et al. Graphene quantum dots: Emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices[J]. Chemical Communications,2012,48(31):3686-3699.

[2] ZHU Shou-jun,ZHANG Jun-hu,QIAO Chun-yan,et al. Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications[J]. Chemical Communications,2011,47(24):6858-6860.

[3] CHEN Shuai,HAI Xin,XIA Chang,et al. Preparation of excitation-independent photoluminescent graphene quantum dots with visible-light excitation/emission for cell imaging[J]. Chemistry-A European Journal,2013,19(47):15918-15923.

[4] SUN Han-jun,GAO Nan,WU Li,et al. Highly photoluminescent amino-functionalized graphene quantum dots used for sensing copper ions[J]. Chemistry-A European Journal,2013,19(40):13362-13368.

[5] RAN Xiang,SUN Han-jun,PU Fang,et al. Ag nanoparticle-decorated graphene quantum dots for label-free, rapid and sensitive detection of Ag^+ and biothiols[J]. Chemical Communications,2013,49(11):1079-1081.

[6] HUANG Hong-duan,LIAO Lei,XYU Xiao,et al. The electron-transfer based interaction between transition metal ions and photoluminescent graphene quantum dots (GQDs): A platform for metal ion sensing[J]. Talanta,2013,117(15):152-157.

[7] ZHU An-wei,QU Qiang,SHAO Xiang-ling,et al. Carbon-dot-based dual-emission nanohybrid produces a ratiometric fluorescent sensor for in vivo imaging of cellular copper ions[J]. Angewandte Chemie International Edition,2012,124(29):7297-7301.

[8] CAO Ben-mei,YUAN Chao,LIU Bian-hua,et al. Ratiometric fluorescence detection of mercuric ion based on the nanohybrid of fluorescence carbon dots and quantum dots[J]. Analytica Chimica Acta,2013,786:146-152.

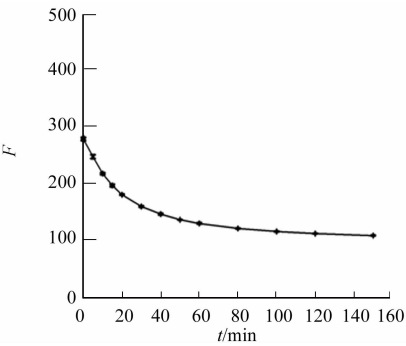


图 7 不同 pH 值下 GQDs 的荧光强度

Fig. 7 Fluorescence intensity of GQDs under different pH value

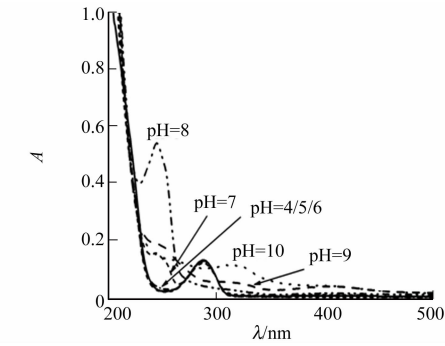


图 8 对苯二酚在不同 pH 值下的紫外-可见吸收光谱

Fig. 8 UV-vis absorption spectra of hydroquinone at different pH value

[9] ZHAO Hui-min, CHANG Yang-yang, LIU Meng, et al. A universal immunosensing strategy based on regulation of the interaction between graphene and graphene quantum dots[J]. Chemical Communications, 2013, 49(3): 234-236.

[10] WANG Hui-ying, CHEN Ding-long, WEI Yong-ju, et al. A localized surface plasmon resonance light scattering-based sensing of hydroquinone via the formed silver nanoparticles in system[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, 79(5): 2012-2016.

[11] BHANGER M I, NIAZ A, SHAH A, et al. Ultra-trace level determination of hydroquinone in waste photographic solutions by UV-vis spectrophotometry[J]. Talanta, 2007, 72(2): 546-553.

[12] DONG Yong-qiang, SHAO Jing-wei, CHEN Cong-qiang, et al. Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid[J]. Carbon, 2012, 50(12): 4738-4743.

[13] SOUCEK P, IVAN G, PAVEL S. Effect of the microsomal system on interconversions between hydroquinone, benzoquinone, oxygen activation, and lipid peroxidation[J]. Chemico-Biological Interactions, 2000, 126(1): 45-61.

[14] DONG Yong-qiang, LI Ge-li, ZHOU Na-na, et al. Graphene quantum dot as a green and facile sensor for free chlorine in drinking water[J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(19): 8378-8382.

Detection of Hydroquinone by Graphene Quantum Dots

LIU Peng-chao, SUN Xiang-ying, YANG Chuan-xiao

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

Abstract: With citric acid as carbon source, graphene quantum dots was prepared by one-step melting method. The spectral properties of the graphene quantum dots was characterized by FTIR, UV-visible absorption spectra and fluorescence spectra. In addition, its ability of light bleaching and salt resistance were investigated. Then, the graphene quantum dots was used for the detection of hydroquinone by a fluorescent sensor. The fluorescence intensity of graphene quantum dots and the concentration of hydroquinone exhibited a good linear relationship ($R^2 = 0.979$) with a wide concentrations range of $1.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ as well as the limit of detection was calculated to be $3.1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Keywords: graphene quantum dots; hydroquinone; citric acid; melting method; fluorescence detection

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 熊兴泉)