

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019091701

祝艳, 鲁应光, 母昭, 等. 硅掺杂碳点荧光猝灭法检测废水中钴离子[J]. 环境化学, 2020, 39(12): 3517-3523.

ZHU Yan, LU Yingguang, MU Zhao, et al. Determination of cobalt by silicon doped carbon dots fluorescence spectrophotometer[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(12): 3517-3523.

硅掺杂碳点荧光猝灭法检测废水中钴离子

祝 艳¹ 鲁应光² 母 昭³ 杨亚玲^{3*}

(1. 昆明市环境监测中心, 昆明, 650028; 2. 云南健牛生物科技有限公司, 昆明, 650033;
3. 昆明理工大学生命科学与技术学院, 昆明, 650500)

摘 要 以二乙烯三胺基丙基三甲氧基硅烷与甘油混合前驱物, 采用水热一步法合成高荧光产率(25%)硅掺杂碳点(Si-CDs), 通过透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)对Si-CDs进行了表征, 通过荧光光谱、紫外可见光谱对Si-CDs光学性能进行研究. 基于Co²⁺对Si-CDs荧光猝灭效应, 将其作为荧光探针检测Co²⁺, 在Co²⁺浓度为0.1—50 μmol·L⁻¹范围内Si-CDs的荧光猝灭强度与其浓度呈现良好的线性关系, 相关系数为0.9915, 检出限为74 nmol·L⁻¹. 方法用于环境水样中Co²⁺测定, 回收率在97.18%—102.3%.

关键词 硅掺杂碳点, 钴离子, 荧光猝灭, 废水.

Determination of cobalt by silicon doped carbon dots fluorescence spectrophotometer

ZHU Yan¹ LU Yingguang² MU Zhao³ YANG Yaling^{3*}

(1. Central monitoring center of Kunming City, Kunming, 650028, China; 2. Yunnan Jianniu Bio Technology Co., Ltd, Kunming, 650033, China; 3. Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China)

Abstract: A method for preparation of the silicon doped carbon dots (Si-CDs) was established via hydrothermal method by using diethylenetriaminopropyltrimethylsilane and glycerin as precursors. The as-prepared Si-CDs were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X Ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), fluorescence spectrophotometer and UV-vis absorption spectra. The detection of cobalt(II) ion(Co²⁺) was set up based on the fluorescence quenching of Si-CDs. A good linear range from 0.1—50 μmol·L⁻¹ was obtained between fluorescence quenching and concentration of Co²⁺ with detection limit of 74 nmol·L⁻¹, and the correlation coefficient was 0.9915. Finally, this method was applied in the analysis of waste water samples with the recoveries of 97.18%—102.3%.

Keywords: silicon doped carbon dots, Co²⁺, fluorescence quenching, waste water samples.

钴作为维生素 B12 的重要组成成分同时也是人体必需的微量元素. 其不仅能刺激红细胞的产生, 也可以调节酶或辅因子的催化活性^[1-3]. 过多或过少的钴都会引起人体产生各种疾病, 如低血压、腹泻、哮喘、皮肤炎等^[4]. 由于优异的物理化学性能, 钴被用于包括矿物、电池、催化剂、涂料、颜料等诸多领域^[5-6]. 钴的广泛应用使其对环境带来了污染, 从而影响人类健康, 因此环境中钴的监测非常必要. 目前,

2019 年 9 月 17 日收稿 (Received: September 17, 2019).

* 通讯联系人, Tel: 13888316388, E-mail: yilyil8@163.com

Corresponding author, Tel: 13888316388, E-mail: yilyil8@163.com

钴的检测方法包括原子吸收光谱法(AAS)^[7]、光度法^[8]、荧光光谱法^[9]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[10]等.利用荧光探针测定重金属的方法具有灵敏、简便、快速等优点^[11-12],深受国内外研究者的青睐,并已成为分析研究中的重要方法.

碳点(carbon dots, CDs)是一种新型零维荧光碳纳米材料,作为荧光探针用于检测具有低毒、水溶性好、荧光强度高、光稳定性优异、耐光漂白、发射波长和激发波长可调控等优点^[13],被广泛应用于检测、药物的传递、生物成像等领域^[14-17].碳点已经广泛的应用于钴的检测,如:孙雪花等^[18]以葡萄糖为碳源,通过微波法制备了L-赖氨酸修饰的碳量子点,利用其与钴的荧光猝灭作用实现了水样中钴的检测.罗道成等^[19]同样以葡萄糖为碳源,在聚乙二醇和水的混合溶液中通过水热法合成碳点,利用钴对于碳点的良好荧光猝灭效果实现了粉煤灰中痕量钴的检测.碳点荧光检测具有高灵敏度、高选择性、实用性强等优点已经作为一种有效检测方法用于不同物质中钴含量的测定中.而对于碳点的检测方法的优化以使得对于钴含量的检测更有意义.

本研究采用水热一步法以二乙烯三胺基丙基三甲氧基硅烷与甘油混合前驱物,合成高荧光产率硅掺杂碳点(Si-CDs),合成的Si-CDs被作荧光探针,基于 Co^{2+} 与Si-CDs表面的端氨基烷基链的氨基、亚氨基有强烈亲和作用形成络合物,而产生的荧光猝灭作用,建立的一种快速测定 Co^{2+} 的荧光光度法.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 材料与试剂

二乙烯三胺基丙基三甲氧基硅烷,甘油,硫酸奎宁:阿拉丁试剂有限公司.所有试剂均为分析纯,使用前未经任何处理.定量称取 CrCl_3 、 CuCl_2 、 CdCl_2 、 MnCl_2 、 MgCl_2 、 NiSO_4 、 FeCl_3 、 HgCl_2 、 AlCl_3 、 BaCl_2 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 FeCl_3 (天津化学试剂有限公司),分别配制成浓度为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的金属阳离子标准溶液.

1.2 仪器与设备

Tecna G2 型透射电子显微镜 美国 FEI 公司;EDX-3600B 型能谱分析仪 江苏天瑞公司;D8-advance X 射线衍射仪 德国 Bruker 公司;UV-2500 型紫外可见分光光度计 日本岛津公司;G9800A 型荧光分光光度计 美国安捷伦公司;TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪 德国布鲁克公司.

1.3 方法

1.3.1 Si-CDs 的合成

1.5 mL 二乙烯三胺基丙基三甲氧基硅烷加入到 10 mL 甘油中,转移至聚四氟乙烯罐中,放入马弗炉中 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h.冷却至室温后加入 20 mL 去离子水混匀.转移至离心管中在 $10000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下离心 15 min,接着用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜抽滤.所得溶液即为合成的硅掺杂碳点(Si-CDs),合成好的 Si-CDs 在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 下保存备用(Si-CDs 的浓度为 $23\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).

1.3.2 荧光产率测定

Si-CDs 的荧光产率测定以硫酸奎宁($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 为溶剂; $Q_R=0.54$)作为参比物质,并参照下面的公式计算:

$$Q=Q_R\times(I_S/I_R)\times(A_R/A_S)\times(\eta_S^2/\eta_R^2)$$

其中, Q 表示量子产率, I 表示荧光强度, A 表示吸光度, η 表示溶剂的折射系数(其中 $\eta_S^2/\eta_R^2=1$),下角标 R 和 S 分别表示参比硫酸奎宁和样品碳量子点.

1.3.3 Co^{2+} 的检测

量取 8 mL 合成的 Si-CDs 加入纯水定容至 115 mL,得到稀释后浓度为 $1.6\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 Si-CDs 稀释溶液,以便于进行荧光强度检测.量取 2.5 mL Si-CDs 稀释溶液,然后加入 0.5 mL 磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液($\text{pH}=7$),最后加入不同浓度的 Co^{2+} 标准溶液并用纯水定容至 4 mL.涡旋混合 1 min 后,室温下放置反应 5 min 后在激发波长为 346 nm,发射波长为 440 nm 下测定荧光强度.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 Si-CDs 的表征以及光学性质

Si-CDs 的形貌及尺寸通过透射电子显微镜(TEM)进行分析.将合成的 Si-CDs 稀释后滴于铜网表

面,待干燥后置于透射电子显微镜(TEM)中,在不同的倍数下进行分析,结果见图1.从图1中可以看出,合成的 Si-CDs 呈球形,且粒径均匀,分散性较好,对应柱状图表明 Si-CDs 平均尺寸为 4.2 nm,高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)显示 Si-CDs 有一个石墨 SP^2 碳原子,晶面间距 0.28 nm,表明有石墨晶格结构;利用真空干燥得到的 Si-CDs 粉末置于 X 射线衍射仪中进行分析,图2为 X 射线衍射(XRD)图,表征了晶体结构和粒径大小.在 $2\theta = 22^\circ$ 左右有一个较窄的峰,这个峰是带 SP^2 碳结构的无定形态的特征峰.采用 FT-IR 和 XPS 来表征 Si-CDs 表面结构和基团.利用极少量干燥的 Si-CDs 粉末制样后置于红外光谱仪中进行分析,图3为 Si-CDs 的 FT-IR 图.图中 3400 cm^{-1} 处左右的宽峰对应 O—H/N—H 的伸缩振动;在 2943 cm^{-1} 和 1601 cm^{-1} 处的峰对应 C—H 和 C=O 的伸缩振动;在 1426 、 1318 、 1110 、 1039 cm^{-1} 处的峰对应 C—O, O—H, Si—O 和 Si—C 的伸缩振动.同样利用 Si-CDs 的干燥粉末置于 X 射线光电子能谱仪中进行分析,图4(a)为 Si-CDs 的 XPS 的全谱图,在 531.9 、 395.5 、 284.3 、 100.3 eV 处有 4 个峰,分别对应于 O1s, N1s, C1s 和 Si2p.图4(b)为 C1s 能谱图,在 287.1 、 283.6 、 282.4 eV 的峰为 C=O, C—N/C—O 和 C—C/C=C/C—Si 的特征峰.图4(c)为 O1s 能谱图,在 530.4 、 529.8 、 528.7 eV 的峰为 C=O, Si—O 和 C—O 的特征峰.图4(d)为 N1s 能谱图,在 398.3 eV 和 396.7 eV 的 2 个峰为 C—N 和 C—N—C 的特征峰.图4(e)为 Si2p 能谱图,在 100.4 eV 和 99.6 eV 的 2 个峰为 Si—O 和 Si—C 的特征峰.XPS 的分析结果基本与 FT-IR 的一致,因此,所合成的 N, S-CDs 含有羧基、氨基、羟基、巯基等官能团,具有良好的水溶性.

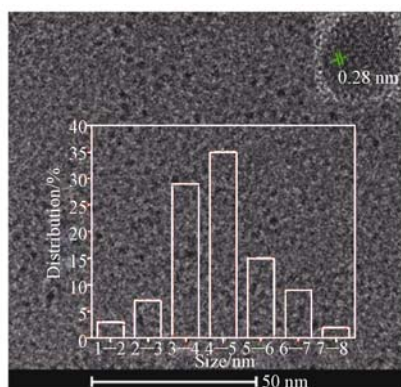


图1 Si-CDs 的 TEM 图

Fig.1 The TEM of Si-CDs

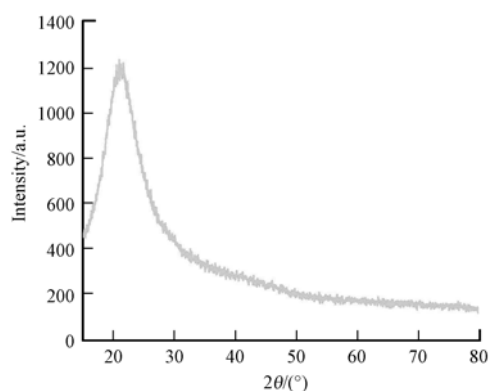


图2 Si-CDs 的 XRD 图

Fig.2 The XRD of Si-CDs

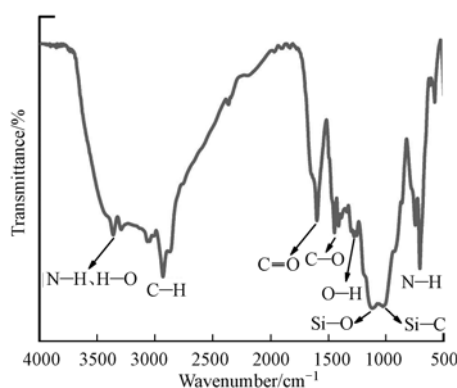


图3 Si-CDs 的 FTIR 图

Fig.3 The FTIR of Si-CDs

图5a为体现 Si-CDs 光学性质的紫外吸收光谱和荧光激发发射光谱.从图中可以看出 Si-CDs 的紫外吸收在 216 nm 和 303 nm 两个位置有吸收峰, Si-CDs 的荧光最大激发波长为 346 nm, 最大发射波长为 440 nm.图5b展示的为 Si-CDs 在不同激发波长下对应的发射光谱图,当激发波长逐渐增大时发射波长位置发生红移并且有相应的荧光强度变化,可以发现激发波长为 346 nm 处荧光强度最强.因此以激发位置进行后续试验.荧光产率以硫酸奎宁 (54% , $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$) 为参考物质,最后测得该 Si-CDs 的

荧光产率为 25%.

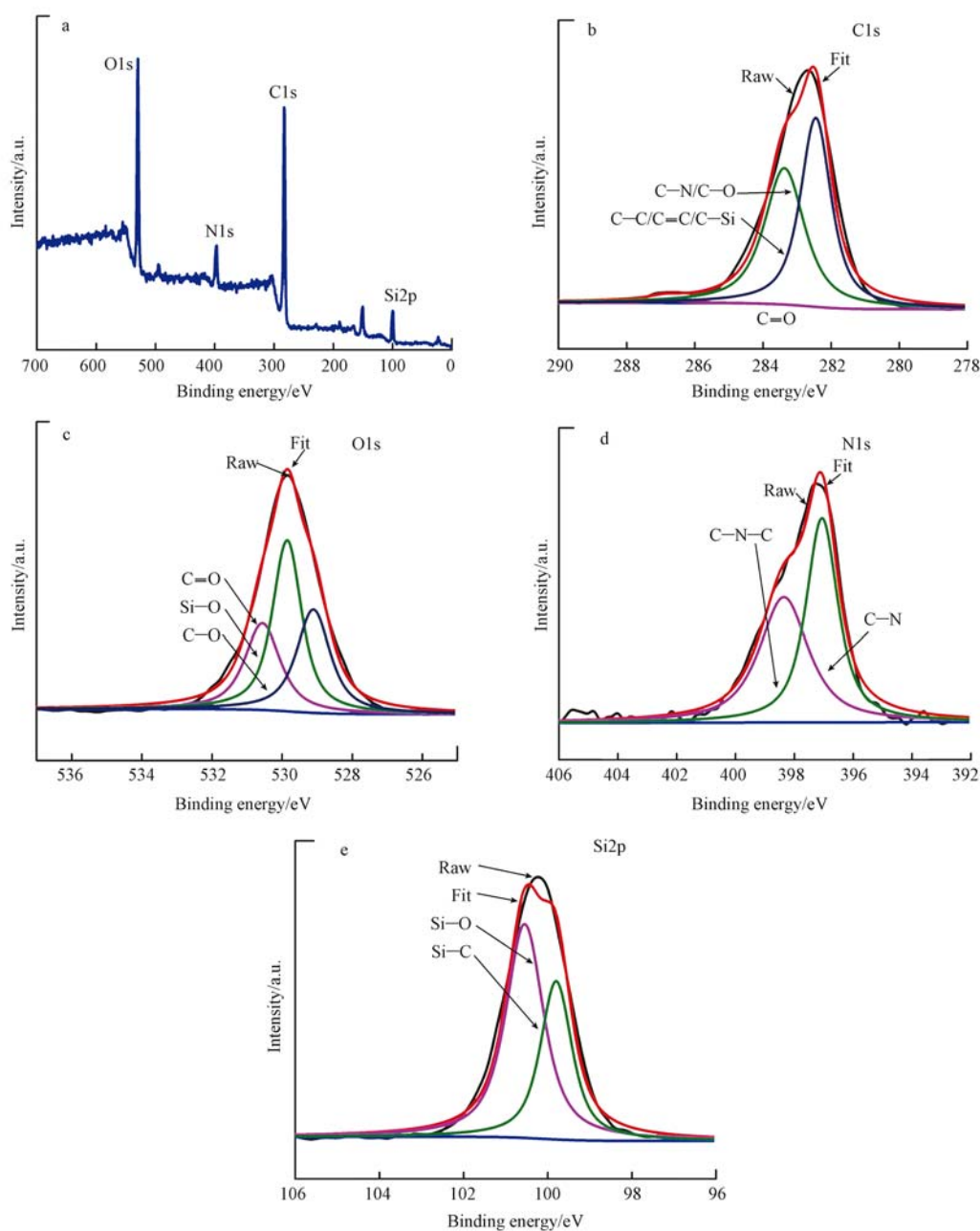


图 4 Si-CDs 的 XPS 全谱图(a)、C1s 谱图(b)、O1s 谱图(c)、N1s 谱图(d) 及 Si2p 谱图(e)

Fig.4 XPS spectrum(a), C1s region(b), O1s Si region(c), N1s region(d) and Si2p region(e) Si-CDs

2.2 Si-CDs 荧光猝灭测定 Co^{2+} 的反应条件优化

实验考查了 pH 和反应时间对 Si-CDs 测定 Co^{2+} 的影响.结果表明,在 pH 值为 3—8 范围, Si-CDs 的荧光强度基本不变.而加入 Co^{2+} 后, pH 对体系的荧光也基本没有影响,所以,选择 pH=7 为体系的 pH.同时考察反应时间对体系荧光强度影响结果表明,加入 Co^{2+} 后, Si-CDs 的荧光发生猝灭,并且 5 min 后体系的影响强度几乎保持不变,所以反应时间为 5 min.

2.3 Si-CDs 荧光猝灭测定 Co^{2+}

如图 6a 所示,随着 Co^{2+} 浓度的增加, Si-CDs 的荧光强度逐渐减弱,并成线性猝灭.图 6b 中显示的是 Co^{2+} 浓度与体系荧光强度变化的线性关系. Co^{2+} 浓度为 $0.1\text{—}50\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,线性方程为 $F_0 - F/F_0 = 0.0057C + 0.0134$, 相关系数为 0.9915. Co^{2+} 浓度为 $50\text{—}200\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,线性方程为 $F_0 - F/F_0 = 0.0016C + 0.2245$, 相关系数为 0.9842.其中 F 和 F_0 分别表示体系加入 Co^{2+} 前后 Si-CDs 的荧光强度值, C 表示 Co^{2+}

的浓度.限根据 $3\delta/S$ 计算为 $74 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (δ 为空白样品的标准偏差, S 为线性校准曲线的斜率).

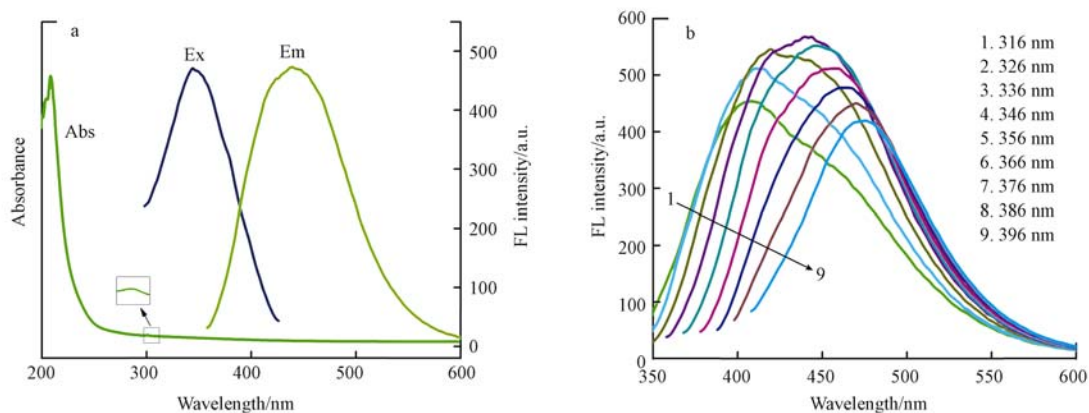


图5 荧光光谱图

(a) 激发波长为 346 nm 时荧光发射光谱; (b) 不同激发波长下的荧光发射光谱

Fig.5 Fluorescence spectra

(a) The fluorescence emission spectrum when the excitation wavelength is 345 nm;

(b) Fluorescence emission spectra under different excitation wavelengths

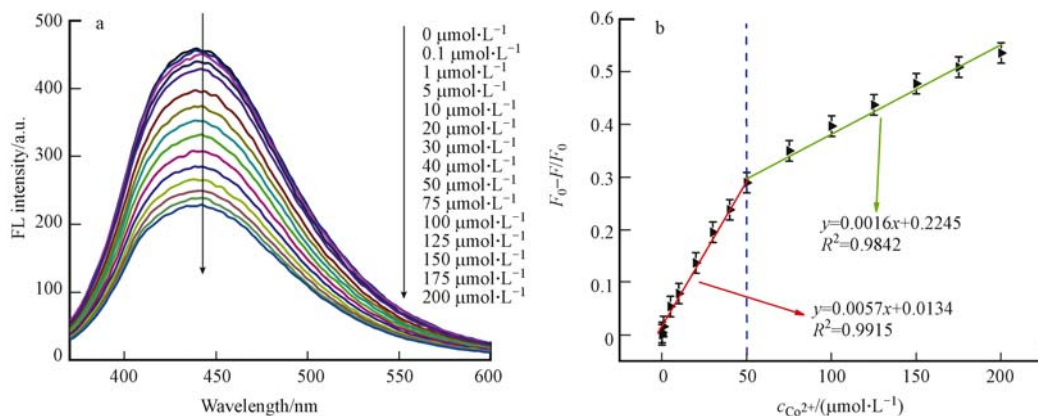


图6 不同浓度的 Co^{2+} 与 Si-CDs 的相互作用荧光谱图和线性关系图

Fig.6 (a) Fluorescence spectra of Si-CDs with different concentrations of Co^{2+} in range of 0—200 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. (b) The linear region (0—200 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) of Stern-Volmer plot

2.4 Si-CDs 荧光猝灭测定 Co^{2+} 的可行性

考查了合成的 Si-CDs 测定 Co^{2+} 的可行性. 如图 7 所示, 在相同实验条件下, 相同浓度为 $200 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 对 Si-CDs 的荧光无猝灭现象, 荧光强度基本保持不变, 对于 Co^{2+} 的检测基本无明显干扰, 因此所制备的 Si-CDs 对 Co^{2+} 有较好的选择性, 不易受其它可能共存物质的干扰, Si-CDs 荧光猝灭测定 Co^{2+} 具有可行性.

2.5 Si-CDs 的荧光猝灭机理

由于二乙烯三胺基丙基三甲氧基硅烷作为 Si-CDs 的合成前体, 使得 Si-CDs 表面存在图中红色基团部分, 这部分中存在大量的氨基, 氨基的存在作为提高碳点荧光产率的理论已被国内外文献大量报道. 因此红色基团部分有提高荧光产率的作用. Si-CDs 体系中加入 Co^{2+} 后, 使得 Si-CDs 本身的荧光发生了明显的猝灭现象, 主要可能的机理如下: 根据 Si-CDs 的合成原料可知合成的 Si-CDs 表面存在端氨基硅烷基链, Co^{2+} 与 Si-CDs 表面的氨基、亚氨基之间有强烈的亲和作用, 使得 Co^{2+} 与 Si-CDs 紧密的连接在一起发生络合反应而形成络合物, Co^{2+} 的光物理活性较低, 其大量覆盖连接于 Si-CDs 表面最终导致 Si-CDs 的荧光发生猝灭现象^[18]. 如图 8 所示.

3 结论 (Conclusion)

本研究用二乙烯三胺基丙基三甲氧基硅烷与甘油合成硅掺杂的荧光碳点 (Si-CDs), 该 Si-CDs 具有良好的荧光特性. 将其与 Co^{2+} 构成荧光络合体系, 使 Si-CDs 的荧光发生猝灭, 用于 Co^{2+} 的测定, 建立一种新的检测 Co^{2+} 的方法, 此方法具有良好的应用前景.

参考文献 (References)

- [1] BARCELOUX D G. Cobalt [J]. Journal of Toxicology-Clinical Toxicology, 1999, 37(2): 201-216.
- [2] AWUAL M R, ISMAEL M, YAITA T. Efficient detection and extraction of cobalt (II) from lithium ion batteries and wastewater by novel composite adsorbent [J]. Sensors & Actuators B-Chemical, 2014, 191: 9-18.
- [3] LIAO S, ZHU F, ZHAO X, et al. A reusable P, N-doped carbon quantum dot fluorescent sensor for cobalt ion [J]. Sensors & Actuators B-Chemical, 2018, 260: 156-164.
- [4] 张秀清, 彭君, 凌剑, 等. 基于银纳米三角片与罗丹明 6G 的荧光共振能量转移法检测钴离子 [J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(4): 951-955.
ZHANG X Q, PENG J, LING J, et al. Fluorescence resonance energy transfer detection of cobalt ions by silver triangular nanoplates and rhodamine 6G [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(4): 951-955 (in Chinese).
- [5] MANOHAR D M, NOELINE B F, ANIRUDHAN T S. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase [J]. Applied Clay Science, 2006, 31(3/4): 194-206.
- [6] RAFIGHI P, YAFTIAN M R, NOSHIRANZADEH N. Solvent extraction of cobalt (II) ions; cooperation of oximes and neutral donors [J]. Separation & Purification Technology, 2010, 75(1): 32-38.
- [7] 朱国忠, 徐艳燕, 庞燕. 连续光源火焰原子吸收光谱法测定氧化镍中钴铜锌铁钙镁 [J]. 冶金分析, 2017, 37(3): 48-52.
ZHU G Y, XU Y Y, PANG Y. Determination of cobalt, copper, zinc, iron, calcium and magnesium in nickel oxide by continuum source flame atomic absorption spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(3): 48-52 (in Chinese).
- [8] 张皓爽, 姬泓巍, 宰敬喆, 等. 过氧化氢-茜素红 s 体系催化动力学分光光度法测量痕量钴 (II) [J]. 中国海洋大学学报, 2017, 47(11): 61-69.
ZHANG H S, JI H W, ZAI J Z, et al. Catalytic kinetic determination of trace cobalt (II) based on oxidation of alizarin red s by hydrogen peroxide [J]. Periodical of Ocean University of China, 2017, 47(11): 61-69 (in Chinese).
- [9] 王妍, 贾红霞, 曹雨虹, 等. 基于硫化镉量子点的荧光猝灭效应测定微量钴离子 [J]. 理化检验: 化学分册, 2016, 52(10): 1123-1126.
WANG Y, JIA H X, CAO Y H, et al. Determination of trace amount of Co^{2+} based on the fluorescence quenching effect of CdS quantum dots [J], PTCA (PART B; CHEM. ANAL.), 2016, 52(10): 1123-1126 (in Chinese).
- [10] 黄间珍. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝合金中硼铋镉钴镓锂 [J]. 冶金分析, 2017, 37(6): 80-84.
HUANG J Z. Determination of boron, bismuth, cadmium, cobalt, gallium, lithium in aluminum alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(6): 80-84 (in Chinese).
- [11] 徐基贵, 张俊俊, 陈志兵, 等. CdTe 量子点荧光猝灭法测定痕量铬 (III) [J]. 分析实验室, 2011, 30(1): 26-28.
XU J G, ZHANG J J, CHEN Z B, et al. Determination of chromium (III) by its quenching effect on the fluorescence intensity of CdTe quantum dots [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2011, 30(1): 26-28 (in Chinese).
- [12] 陶慧林, 黎舒怀, 徐铭泽, 等. 基于 CdTe 量子点荧光探针测定水样中痕量 Cd^{2+} [J]. 分析科学学报, 2013, 29(5): 639-642.
TAO H L, LI S H, XU M Z, et al. Determination of trace cadmium in water samples based on CdTe quantum dot fluorescent probes [J]. Journal of Analytical Science, 2013, 29(5): 639-642 (in Chinese).
- [13] BERNARDI M, LOHRMAN J, KUMAR P V, et al. Nanocarbon-based photovoltaics [J]. ACS Nano, 2012, 6(10): 8896-8903.
- [14] RAMUZ M P, VOSGUERITCHIAN M, WEI P, et al. Evaluation of solution processable carbon-based electrodes for all carbon solar cells [J]. ACS Nano, 2012, 6(11): 10384-10395.
- [15] ZHU S J, MENG Q N, WANG L, et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2013, 52(14): 3953-3957.
- [16] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(24): 7756-7757.
- [17] 宋兴良, 胡雪萍, 刘洁, 等. 掺氮碳量子点的制备及对偶氮类色素的荧光检测 [J]. 环境化学, 2019, 38(3): 522-530.
SONG X L, HU X P, LIU J, et al. Preparation of nitrogen-doped carbon quantum dots and application to fluorescent detection of azo dyes [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(3): 522-530 (in Chinese).
- [18] 孙雪花, 尹惠, 柴红梅等. L-赖氨酸修饰的荧光碳量子点的制备及在钴测定中的应用. 冶金分析, 2018, 38(11): 75-80.
YIN H, CHAI H M, et al. Preparation of L-lysine modified fluorescent carbon quantum dots and its application in determination of cobalt [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(11): 75-80 (in Chinese).
- [19] 罗道成, 罗铸. 碳点荧光猝灭法测定粉煤灰中痕量钴 [J]. 冶金分析, 2015, 35(9): 62-67.
LUO D C, LUO Z. Determination of trace cobalt in fly ash by carbon dots fluorescence quenching method [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(9): 62-67 (in Chinese).