

荧光素/层状钇氢氧化物复合体的发光性能及对 Hg^{2+} 的识别

李 建¹ 苏飞飞² 国 荣² 梁足培^{*1} 马淑兰^{*2}

(¹ 潍坊学院化学化工与环境工程学院, 潍坊 261061)

(² 北京师范大学化学学院, 北京 100875)

摘要: 合成了层状钇氢氧化物(LYH)复合体 FN/OS-LYH(FN 为荧光素, OS 为 1-辛烷磺酸钠), 研究了复合体的光致发光性能及剥离态胶体对 Hg^{2+} 的荧光识别性能。固态下, FN 的钠盐不发光, FN/OS-LYH 复合体发射黄绿光(564 nm); 甲酰胺中, 剥离为胶体悬浮液后, 复合体发射绿光(540 nm, 即剥离后蓝移 24 nm), 比 FN 阴离子的发射(572 nm)蓝移 32 nm。复合体对高毒性 Hg^{2+} 具有很好的荧光识别能力, 优于其他离子(Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} 和 Cd^{2+})。复合体加入 Hg^{2+} 后发生荧光淬灭, Hg^{2+} 检测限为 $2.73 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 淬灭常数(K_{sv})为 $4.82 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词: LRH 复合体; 荧光; 剥离; 离子检测; 荧光识别

中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)10-1826-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.226

Photoluminescence and Detection of $\text{Hg}(\text{II})$ Ions of Layered Yttrium Hydroxide Composite with Fluorescein

LI Jian¹ SU Fei-Fei² GUO Rong² LIANG Zu-Pei^{*1} MA Shu-Lan^{*2}

(¹ Chemistry & Chemical and Environmental Engineering College, Weifang University, Weifang, Shandong 261061, China)

(² College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The layered yttrium hydroxide (LYH) composite (FN/OS-LYH, where FN is fluorescein, 2-(6-hydroxy-3-oxo-(3H)-xanthen-9-yl)benzoic acid, and OS is the anionic surfactant of 1-octane sulfonic acid sodium) is synthesized. The photoluminescence property of the FN/OS-LYH and the application on detection of $\text{Hg}(\text{II})$ ions of the delaminated FN/OS-LYH is studied. In solid state, pure FN salt shows no any emission, while the FN/OS-LYH composite displays yellow-green emission at 564 nm, and at delaminated state in formamide (FM), it displays a green emission at 540 nm (with 24 nm blue shift), in contrast to the 572 nm emission of free FN anions with a 32 nm blue shift. The delaminated FN/OS-LYH colloidal suspension exhibits high selectivity for Hg^{2+} over other ions (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+}) with fluorescence quenching. The detection limit of Hg^{2+} is determined to be $2.73 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and the quenching constant (K_{sv}) is $4.82 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Keywords: LRH composite; luminescence; delamination; ion detection; fluorescence recognition

0 引 言

近年来,以无机层状化合物为主体、有机物为客体的有机-无机杂化材料,由于在催化、离子交换、

传感和光化学等方面的广泛应用^[1-2],成为研究热点。无机层状化合物具有独特的结构和性能,且种类众多,如金属硫化物^[3],金属磷酸盐和磷酸盐^[4],以及层间客体可交换且层电荷密度高的层状金属氧化

收稿日期:2018-05-17。收修改稿日期:2018-06-28。

山东省自然科学基金(No.ZR2013BL017, ZR2015BL024)和北京市自然科学基金(No.2182029)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zupeiliang@163.com, mashulan@bnu.edu.cn

物^[5]。层状稀土金属氢氧化物(LRHs)是一种新型的二维材料,其化学式为 $\text{RE}_2(\text{OH})_{6-m}\text{A}_{m/x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (RE: 稀土离子; A: 层间客体阴离子), 由带正电荷的稀土氢氧化物主体层板和层间客体阴离子构成^[6], 在离子交换^[7]、催化^[8]、光致发光^[9]等方面有广泛应用。由于层间客体种类可变, 层板结构可调, 可制得多样化、多功能的复合材料, 在光学领域具有重要应用^[10-11]。研究人员将有机物插入 LRHs 以制备性能优良的光功能性材料^[12-13]。我们研究组将多种苯多羧酸类化合物插入 LRHs^[14-17], 但工作重心均围绕复合材料在固态下的荧光性能。近期, 我们研究组发现阴离子表面活性剂 1-辛烷磺酸钠(OS)可加速 LRH 材料的剥离, 并且剥离后复合体的发光性能与固态下的差异很大^[18-21], 扩展了 LRH 材料的应用范围。

在环境和生理等方面, 化学传感器对过渡金属及重金属离子的检测具有重要意义^[22-23]。在化学传感器中, 荧光传感具有操作简单, 响应速度快, 成本低及可对金属离子实时监测等优异特性, 受到研究者广泛关注^[24-25]。但 LRHs 材料作为荧光传感器检测金属离子的报道很少。Byeon 研究组^[26]报道了利用 Tb 掺杂 LYH 检测 Cr^{4+} , 由于 $\text{LYH}:x\text{Tb}$ 激发态能级与 Cr^{4+} 的吸收波长重叠, 形成一内部能量传递体系。他们还研究了 $\text{Eu}:\text{LGdH}$ ^[27]对钼酸根离子的检测。以上工作大部分是利用层板 RE^{3+} 的发光性能变化来实现离子检测的目的, 且都是有关阴离子识别的报道, 未见金属阳离子识别的研究。基于 LRHs 层间客体的荧光传感性质的研究则更少。最近, 我们课题组^[28]研究了荧光素/OS-LYH 复合体对 Fe^{3+} 的识别性能, 是首次利用 LRHs 层间客体的发光性能检测金属阳离子的报道。

由于 Hg^{2+} 的高毒性, 近年来引起人们极大关注^[29]。然而, Hg^{2+} 应用于许多领域, 例如农业、食物保鲜、牙科及报纸等行业^[30]。汞离子被认为是所有金属离子中毒性最强的污染物之一^[31-33]。在金属阳离子中, 汞离子存在形式最丰富, Hg^{2+} 具有很强致癌性和急性细胞毒性, 对人体中枢神经系统的危害极大。 Hg^{2+} 易通过皮肤, 呼吸系统, 细胞膜和胃肠组织侵入人体, 导致神经疾病如肢体疼痛症、亨-罗二氏征、水俣病等^[34-35]。天然存在的甲基汞(通过水生系统中汞离子的生物甲基化形成), 即有机形式的汞离子被普遍认为是造成各种神经疾病的主要原因。这种甲基汞积聚在食物链中, 人体摄入后可轻易穿过血脑屏障, 对人体健康造成致命影响^[36-38]。无机汞离子

Hg^{2+} 比有机形式的 MeHg^+ 肾毒性更强, 因为它们积累在肾近端小管细胞中^[39]。因此, 对汞离子的有效检测非常重要^[40-42]。

荧光素(fluorescein, 缩写 FN)是一种光活性有机化合物, 结构如图 1 所示。将其和 OS 作为有机客体共同插入 LYH 层间, LYH 层板的限域作用和 OS 的协同效应, 可带来特殊的发光性能, 利用此发光性能, 可用作荧光传感识别金属离子。研究发现所得 FN/OS-LYH 复合体在甲酰胺中剥离所得胶体与固态时呈现不同的发光性能。更重要的是, FN/OS-LYH 对 Hg^{2+} 显示出优异的识别特性。此工作为 LRH 复合体应用于离子识别的荧光化学传感研究提供了重要数据。

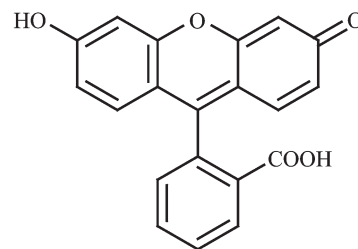


图 1 荧光素(fluorescein, FN)的结构图

Fig.1 Structure of the fluorescein (FN)

1 实验部分

1.1 NO_3 -LYH 前体的制备

以 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, HMT 为水解试剂^[21], 通过水热反应合成 NO_3 -LYH 前体。具体反应过程: 将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), HMT (1 mmol) 和 NaNO_3 (13 mmol) 溶于 80 mL 去离子水, 90 °C 下在 Teflon 水热釜中加热 12 h。过滤得产物, 用去离子水洗涤, 40 °C 真空干燥 24 h。

1.2 FN 钠盐的制备

取 0.06 mmol (0.021 g) FN, 加入等物质的量的 NaOH (0.06 mmol, 0.002 4 g), 溶于 50 mL 水, 然后蒸干溶剂, 得粉末状固体, 为 FN 的钠盐。

1.3 OS-LYH 和 FN/OS-LYH 的制备

复合体通过离子交换法合成。为合成 OS-LYH, 首先将 3 mmol (0.649 g) OS 溶解在 80 mL 去离子水中, 然后将 0.43 mmol (~0.078 g) NO_3 -LYH 粉末分散到上述溶液中, 70 °C 下在 Teflon 釜中反应 24 h, 过滤得产物, 用去离子水洗涤, 40 °C 真空干燥 24 h。对 FN/OS-LYH 复合体, 首先将 0.06 mmol (0.021 g) FN 和 0.06 mmol (0.002 4 g) NaOH 溶于 80 mL 去离子水, 得到淡黄色溶液, 然后加入 2.94 mmol (0.635 g) OS,

保持有机物(FN+OS)物质的量的总和为 3 mmol。此时 FN 与 OS 物质的量之比为 1:49。之后,将 0.43 mmol(0.078 g)的 $\text{NO}_3\text{-LYH}$ 粉末分散到上述溶液中。70 $^\circ\text{C}$ 下 Teflon 釜中反应 24 h,过滤收集固体,去离子水洗涤,40 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h。

1.4 复合体对金属离子的识别实验

将 0.03 g FN/OS-LYH 粉末分散到 30 mL 甲酰胺中,机械振荡 2 h,获得半透明胶体悬浮液。向 3 mL 胶态悬浮液中加入 1 mL 浓度为 70 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Hg^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的水溶液(采用相应硝酸盐配置溶液)。测定溶液的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=350\text{ nm}$)。

1.5 不同浓度 Hg^{2+} 的识别实验

将 0.03 g FN/OS-LYH 复合体粉末分散到 30 mL 甲酰胺中,机械振荡 2 h,获得半透明胶体悬浮液。向 3 mL 胶体悬浮液中加入 1 mL 不同浓度 Hg^{2+} 水溶液。测定溶液的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=350\text{ nm}$)

1.6 样品表征所用的仪器和工作条件

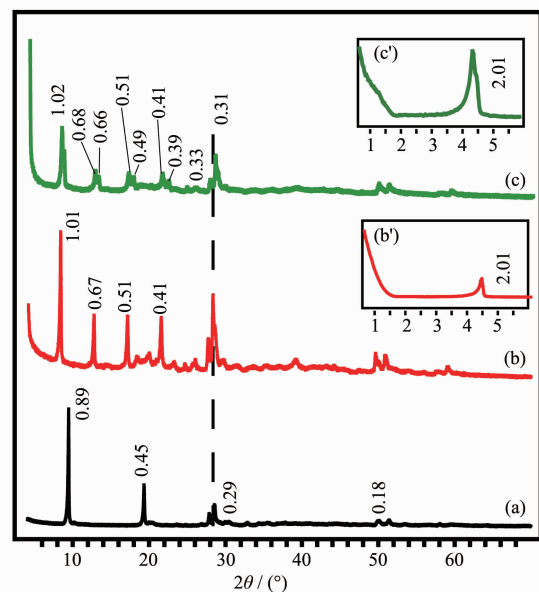
X 射线粉末衍射仪分析(XRD, X'PertPRO MPD 衍射仪,荷兰 PANalytical 公司, $\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 扫描管压、管流分别为 40 mA 和 40 kV, 步长 0.2° , 扫描范围大角为 $4.5^\circ\sim70^\circ$, 小角为 $0.8^\circ\sim6^\circ$); 傅里叶红外光谱(FT-IR, Nicolet-360 红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司, 扫描范围 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$); 扫描电子显微镜(SEM, HITACHI-4800), 日本日立公司, 操作电压 10.0 kV, 工作距离 6 mm; 荧光光谱(PL)分析(固体荧光采用 RF-5301 PC 荧光分光光度计, 日本岛津公司; 液体荧光采用 Cary Eclipse 荧光分光光度计, 澳大利亚 VARIAN 公司); CHN 元素分析测试(Vario EL 元素分析仪, 德国 Elementar 公司); 等离子电感耦合原子发射光谱(ICP-AES, Jarrel-ASH ICAP-9000, 德国斯派克分析仪器公司)。

2 结果与讨论

2.1 复合体的结构与组成

利用 X 射线衍射仪(XRD)对 $\text{NO}_3\text{-LYH}$ 前体和复合体的结构进行表征。图 2 为 $\text{NO}_3\text{-LYH}$, OS-LYH 和 FN/OS-LYH 复合体的 XRD 图。图 2a 为 $\text{NO}_3\text{-LYH}$ 的 XRD 图^[43], 衍射峰的峰型尖锐, 说明样品结晶度很好。在 0.89、0.45 和 0.29 nm 处观察到一系列(00 l)衍射峰, 为层状化合物的特征衍射, 层间距为 0.89 nm。单纯 OS 插层的复合体, 即 OS-LYH 复合体的层间距为 2.01 nm (图 2b)。FN 和 OS 共插层的复合体

FN/OS-LYH 的 XRD 图(图 2c)中, 层间距仍为 2.01 nm, 与单纯 OS 插层复合体的层间距相近, 说明 LYH 层间主要由 OS 支撑。除 2.01 nm 主相外, 还存在一个层间距稍小的相, 可能是 FN 插层相对应的衍射。所有样品在 0.31 nm 处出现衍射峰, 为 LRH 层板的(200)晶面衍射^[43]。



d-values are given in nanometer

图 2 $\text{NO}_3\text{-LYH}$ 前体(a)和复合体 OS-LYH (b, b'), FN/OS-LYH (c, c') 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of $\text{NO}_3\text{-LYH}$ precursor (a) and composites of OS-LYH (b, b') and FN/OS-LYH (c, c')

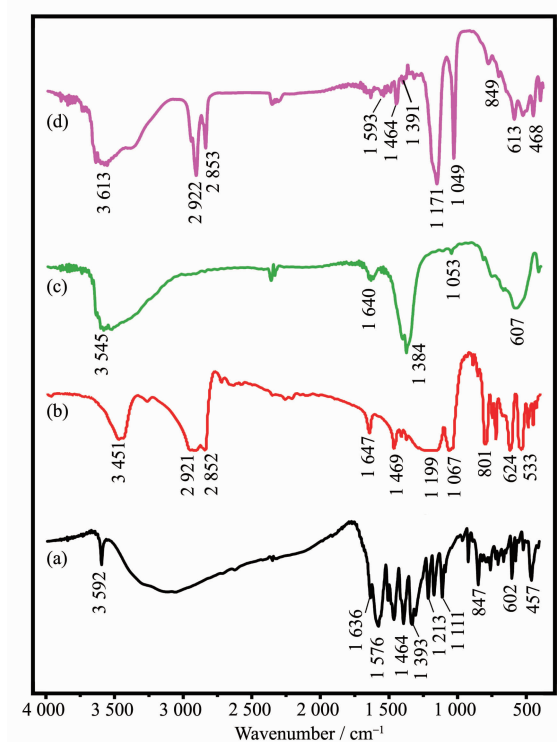
图 3 为样品的 FT-IR 谱图。FN 钠盐(FN-Na)的 IR 谱如图 3a 所示, 1 636 cm^{-1} 为 C=O 的特征吸收峰, 1 576 和 1 464 cm^{-1} 处的吸收分别属于 COO^- 的 C=O 和 C-O 的吸收^[44]。对 OS(图 3b), 1 199 和 1 068 cm^{-1} 为 SO_3^- 的特征吸收, 2 852~2 921 cm^{-1} 对应 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 基团的伸缩振动。 $\text{NO}_3\text{-LYH}$ 的 IR 谱如图 3c 所示, 1 384 cm^{-1} 处尖锐及强的吸收峰为 NO_3^- 的 ν_3 振动吸收。复合体的 IR 如图 3d 所示, 复合体中 NO_3^- 吸收几乎完全消失, 表明 NO_3^- 被交换。此外, 2 922 和 2 853 cm^{-1} 处脂肪族 C-H 的伸缩振动, 以及 1 171 和 1 049 cm^{-1} 处 SO_3^- 的特征吸收, 表明 OS 引入层间。同时, 1 593 和 1 464 cm^{-1} 处观察到 C=O 和 C-O 伸缩振动, 表明 FN 阴离子进入层间。以上证据说明复合体的成功合成。

基于 ICP, CHN 和电荷平衡等方面综合分析, LYH 前体和复合体的估算组成如表 1 所示。在制备

表 1 NO_3 -LYH 前体和 FN/OS-LYH 复合体的化学组成式Table 1 Chemical compositions of NO_3 -LYH and FN/OS-LYH composite

Sample	Chemical formula	Found (Calcd.) / %			
		Y	C	H	N
NO_3 -LYH	$Y(OH)_{2.5}(NO_3)_{0.46}(CO_3)_{0.02} \cdot 1.1H_2O$	49.21(49.07)	0.12(0.13)	2.63(2.61)	3.57(3.55)
$FN_{0.02}OS_{0.98}$ -LYH	$Y(OH)_{2.5}(C_{20}H_{11}O_5)_{0.025}(C_8H_{17}O_5S)_{0.475} \cdot 0.4H_2O$	38.76(37.24)	20.03(21.61)	5.39(4.89)	—

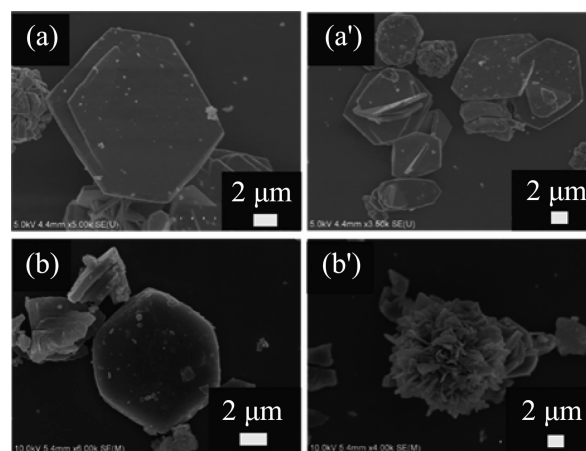
的复合体中发现,分析得到的 FN 与 OS 物质的量之比与实验起始加入的 FN 与 OS 物质的量之比一致,计算所得理论元素含量与实验测定值符合良好,说明 2 种有机物基本按比例插入 LYH 层间形成复合体。

图 3 FN-Na (a), OS (b), NO_3 -LYH (c) 和 FN/OS-LYH 复合体(d)的 IR 谱图Fig.3 FT-IR spectra of FN-Na (a), OS (b), NO_3 -LYH (c) and FN/OS-LYH composite (d)

2.2 样品的形貌分析

为进一步研究样品的结构与形貌,采用扫描电镜(SEM)进行观察,如图 4 所示。可看出,样品呈现表面粗糙的片状形貌。 NO_3 -LYH 晶体(图 4a, a')主要生长为正六面体的片状结构,其中部分晶体生长为柱状或花状聚集体。与已报道的拉长的六边形形貌的 NO_3 -LGdH^[15]相比,本文合成的 NO_3 -LYH 样品更倾向于较短边长的结晶。复合体 FN/OS-LYH(图 4b, b')呈现出与前体 NO_3 -LYH 相似的形貌,此形貌的保持表

明复合体合成过程为拓扑结构插层。

图 4 NO_3 -LYH 前体(a, a')和复合体 FN/OS-LYH (b, b') 的 SEM 照片Fig.4 SEM images of NO_3 -LYH (a, a') and FN/OS-LYH (b, b')

2.3 固态发光性能

图 5 为 FN-Na 盐和复合体 FN/OS-LYH 的固态发射光谱。对 FN-Na(图 5a),不论使用何种激发波长,都未观察到任何发射峰,可能是由于 FN-Na 浓度聚集造成的荧光淬灭^[18]。复合体 FN/OS-LYH(图 5b),在 564 nm 呈现明显的黄绿光发射($\lambda_{ex}=480$ nm),该发射光为 FN 阴离子的特征发射。

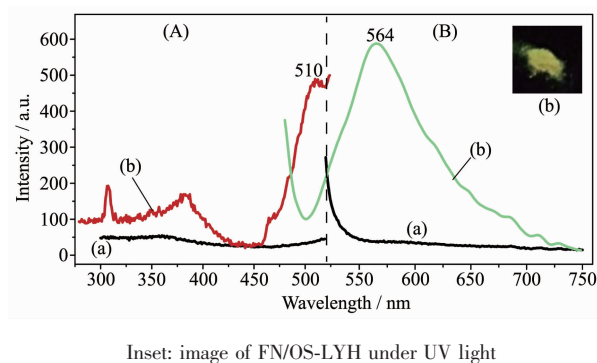


图 5 FN-Na (a)和复合体FN/OS-LYH (b)的固态荧光激发 (A)和发射 (B)谱图

Fig.5 Excitation (A) and emission (B) spectra of FN-Na (a) and FN/OS-LYH composite (b) in solid state

2.4 胶体态的发光性能

研究了 FN-Na 盐在甲酰胺溶液和复合体在甲酰胺中剥离所得胶体的发光性能。甲酰胺中, FN-Na 呈黄绿光发射(572 nm, 图 6A-a), 相比于 FN 在碱性水溶液^[45-46]中的发射波长(约 500 nm)发生红移。分析发射波长不同的原因, 甲酰胺的 -NH₂ 可能与 FN 阴离子的 -OH 发生作用, 可能导致 FN 的 -OH 去质子

以及结构转换。剥离后复合体 FN/OS-LYH 呈现 540 nm 绿光发射(图 6A-b)。FN/OS-LYH 的发射相对于自由的 FN 阴离子发生显著蓝移(32 nm), 这可能是由于 FN 阴离子所处的微环境发生变化, 大量 OS 阴离子及正电性 LRH 层板与 FN 阴离子间存在相互作用。图 6B 为复合体对应的 CIE1931 色度图, 发射坐标所在区域与发射光颜色一致。

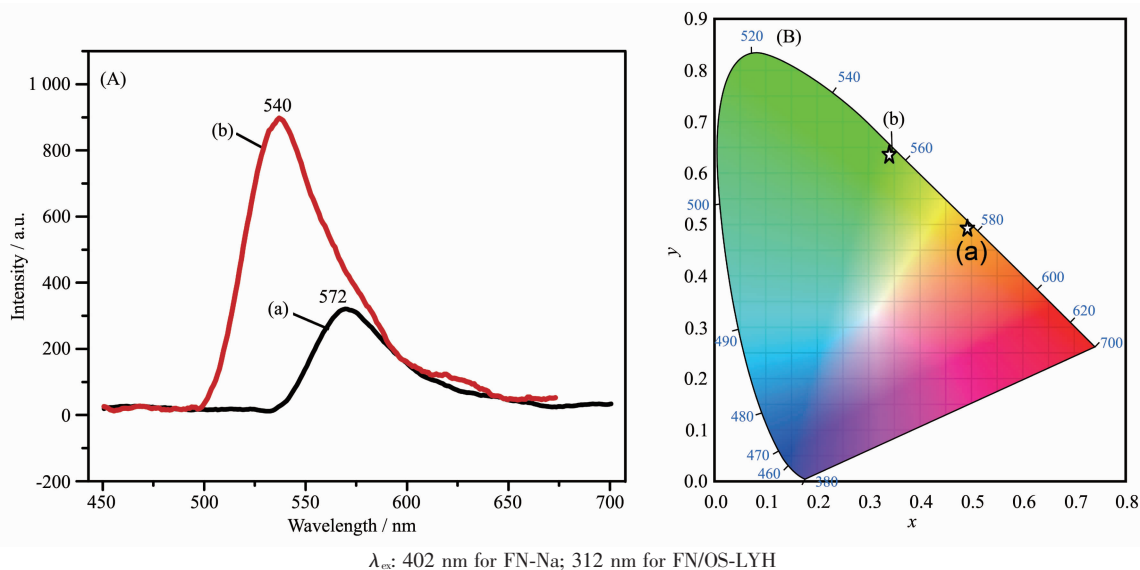


图 6 (A)甲酰胺中 FN-Na(a)和 FN/OS-LYH(b)的发射谱; (B) 样品的 CIE1931 色度图

Fig.6 (A) Emission spectra of FN-Na (a) and FN/OS-LYH composite (b) in formamide;

(B) CIE 1931 chromaticity diagram of the samples

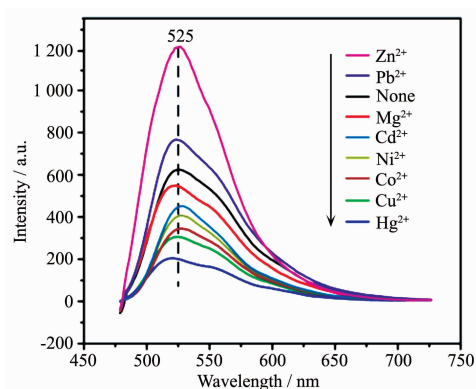
2.5 发光机理分析

从以上发光性质分析可见, 复合体中 FN 和 OS 对发光波长均有影响, 此处的发光中心是荧光素 FN 离子, 呈现绿光发射。与 FN-Na 盐(572 nm)相比, 复合体的发射峰位置发生蓝移(540 nm), 且发射强度增强。这可能归因于 OS 的稀释效应以及 LYH 层板的限域效应。据 Ogawa 和 Kuroda 报道, 表面活性剂可在一定程度上减缓光敏物质的分子间团聚^[47], 改善发光性能。本实验中, 表面活性剂(OS)可起到稀释有机物 FN 的作用, 避免其团聚, 增强发光强度^[48-49]。LYH 层板元素为 Y, 为不发光的稀土元素, 与其他发荧光的稀土元素相比价格较低, 可节约成本^[50]。在本实验体系中, 阴离子表面活性剂 OS 既影响发射强度又改变发射峰位置, 与已报道结果有所不同^[51]。发射峰位置的变化可能是因为 OS 与 FN 阴离子和带正电 LYH 层板作用时, FN 所处微环境改变。刚性分子 FN 和柔性分子 OS 发生超分子作用, 可能导致 FN 构型变化, 进而改变 FN 的能级, 使其发射峰位置移动。

2.6 复合体的离子识别性能

研究了复合体 FN/OS-LYH 对于金属离子的识别能力。图 7 为加入不同金属离子后, FN/OS-LYH 的荧光光谱。当激发波长为 350 nm 时, 发射光谱在 525 nm 处有最强峰。当复合体分散于甲酰胺+H₂O 混合液中, 相较于分散在纯甲酰胺溶液而言, 发射波长发生蓝移, 由 538 nm 移动至 525 nm, 可能是由于 H₂O 存在产生的影响^[28]。在离子识别过程中, 不同金属离子导致发光强度不同。添加 Zn²⁺和 Pb²⁺时发光强度增强。而其他离子如 Mg²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺和 Hg²⁺等均减弱发光强度。值得注意的是, Hg²⁺减弱复合体荧光发射的程度最大。

图 8 为加入金属离子前后复合体在 525 nm 处的荧光强度。相比于其他离子, Hg²⁺具有明显的淬灭效果, 可能是由于 Hg²⁺与 FN 阴离子(羧基 O 和羟基 O 原子)间具有较强的配位能力; 此时, Hg²⁺与 LYH 正电性层板可进行阳离子交换, 进而与有机物 FN⁻作用, 影响由 LYH 层板限域导致的发光增强, 最终导致发光减弱或淬灭。同时, Hg²⁺与 OS⁻、FN⁻的静电



$\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$; 'None' case is a control experiment, for which 3 mL composite colloid was mixed with 1 mL pure water

图 7 不同金属离子与FN/OS-LYH 混合的发射光谱

Fig.7 Emission spectra of FN/OS-LYH colloid mixed with various metal ions

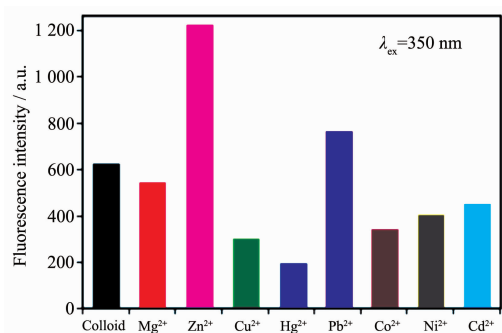


图 8 FN/OS-LYH 加入不同金属离子后在发射波长 525 nm 处的荧光强度

Fig.8 Fluorescence intensity of FN/OS-LYH at 525 nm when mixed with different metal ions

吸引,也会拉近 FN^- ,导致其浓度聚集效应使荧光减弱。FN/OS-LYH 复合体可望用于识别 Hg^{2+} 的荧光化学传感。

进一步研究了 Hg^{2+} 浓度对发光强度的影响。随 Hg^{2+} 浓度增加,复合体的发射强度逐渐减弱(图 9)。 Hg^{2+} 可能与 FN 离子的氧配位,导致发光淬灭。如图 10 所示,以悬浮液的相对荧光强度为纵坐标, Hg^{2+} 浓度为横坐标,绘制 Stern-Volmer 图。淬灭效应可用 Stern-Volmer 方程解释, $I_0/I=1+K_{\text{sv}}c_{\text{M}}$, 其中 I_0 和 I 分别是加入 Hg^{2+} 前后的荧光强度, c_{M} 为金属离子的浓度。由图可知,低浓度范围内所得淬灭常数(K_{sv})为 $4.82 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相对强度与离子浓度的线性相关系数为 0.997, 检出限 ($3\sigma/\text{slope}^{[27]}$) 为 $2.73 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与文献值对比,如银三角形纳米片多层薄膜^[52]对 Hg^{2+} 的检测限为 $2.24 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 本 FN/OS-LYH 复合体的检测限更低,表明该复合体对 Hg^{2+} 的

识别能力更强,识别选择性高。

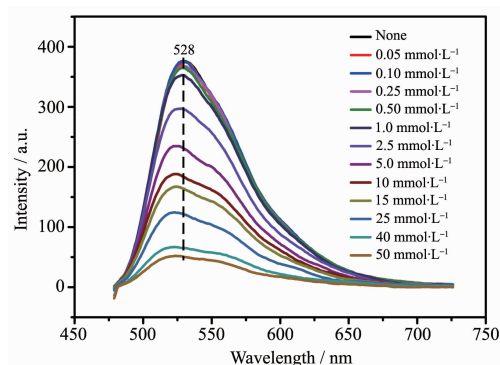


图 9 FN/OS-LYH 与不同浓度 Hg^{2+} 混合后的发射谱

Fig.9 Emission spectra of FN/OS-LYH in formamide with the addition of various concentrations of Hg^{2+} (0~50 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) in formamide

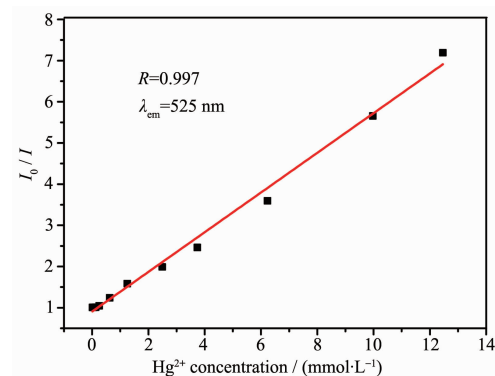


图 10 FN/OS-LYH 的相对荧光强度 I_0/I 与 Hg^{2+} 浓度 (0~14 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的关系曲线

Fig.10 Plot of Hg^{2+} concentration dependence (0~14 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) on I_0/I of FN/OS-LYH

3 结 论

通过离子交换反应,将荧光素(FN)和表面活性剂 1-辛烷磺酸根阴离子(OS)共插入 LYH 层间,得到 FN/OS-LYH 复合体。固态下,有机物 FN 不发光,LYH 层板增强了 FN 的发光,呈现黄绿光(564 nm);甲酰胺中,由于 OS 的共插层,所得复合体很容易剥离。剥离后所得胶体发射绿光(540 nm),与单纯有机物 FN 的甲酰胺溶液发射的黄绿光(572 nm)相比也发生蓝移。表面活性剂 OS 和 LYH 层板对发光均有重要影响。剥离的 FN/OS-LYH 复合体对 Hg^{2+} 具有很好的识别选择性,淬灭常数为 $4.82 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 检测限 $2.73 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可用于 Hg^{2+} 识别的荧光化学传感器。此工作可拓展 LRH 类材料作为荧光传感进行金属离子识别方面的应用,为新型 LRH 复合材料的开发及应用提供了新方向。

参考文献:

- [1] Sideris P J, Nielsen U G, Gan Z H, et al. *Science*, **2008**,**321**: 113-117
- [2] Ma R Z, Sasaki T. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**:5082-5104
- [3] Manos M J, Kanatzidis M G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**: 16441-16446
- [4] Yamamoto N, Okuhara T, Nakato T. *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**:1858-1863
- [5] Nazar L F, Liblong S W, Yin X T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**:5889-5890
- [6] McIntyre L J, Jackson L K, Fogg A M. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**:335-340
- [7] Bae Y J, Lee Y H, Byeon S H. *J. Lumin.*, **2009**,**129**:81-85
- [8] Gandara F, Perles J, Snejko N, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**:7998-8001
- [9] Zhu Q, Li J G, Zhi C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:6903-6908
- [10] Geng F X, Matsushita Y, Mat R Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:16344-16350
- [11] Liang J B, Ma R Z, Geng F X, et al. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**:6001-6007
- [12] Gao X R, Hu M, Lei L X, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**: 2104-2106
- [13] Liu L L, Wang Q, Xia D, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2013**,**24**: 93-95
- [14] Gu Q Y, Sun Y H, Chu N K, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**:4407-4412
- [15] Li W L, Gu Q Y, Su F F, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**:14010-14017
- [16] Su F F, Liu C Y, Yang Y, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2017**,**88**: 301-307
- [17] Chu N K, Sun Y H, Zhao Y S, et al. *Dalton Trans.*, **2012**, **41**:7409-7414
- [18] Gu Q Y, Su F F, Ma S L, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**: 2514-2517
- [19] Gu Q Y, Su F F, Ma L J, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**,**3**: 4742-4750
- [20] Su F F, Gu Q Y, Ma S L, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**,**3**: 7143-7152
- [21] Su F F, Liu C Y, Yang Y, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**,**496**:353-363
- [22] Hu S L, Zhang S S, Hu Y, et al. *Dyes Pigm.*, **2013**,**96**:509-515
- [23] Duong T Q, Kim J S. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**:6280-6301
- [24] Liu M Q, Hu M S, Jiang Q, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**:15778-15783
- [25] Chen F J, Hou F P, Huang L, et al. *Dyes Pigm.*, **2013**,**98**: 146-152
- [26] Kim H, Lee B I, Byeon S H. *Chem. Commun.*, **2015**,**5**:725-728
- [27] Jeong H, Lee B I, Byeon S H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:10946-10953
- [28] Su F F, Guo R, Yu Z H, et al. *Dalton Trans.*, **2018**,**47**:5380-5389
- [29] Tan L L, Chen Z B, Zhao Y, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2016**,**85**:414-421
- [30] Dantzig P I. *J. Am. Acad. Dermatol.*, **2003**,**49**:1109-1111
- [31] Velmurugan K, Nandhakumar R. *J. Lumin.*, **2015**,**162**:8-13
- [32] Chemate S, Sekar N. *Sens. Actuator B*, **2015**,**220**:1196-1204
- [33] Singh A, Raj T, Aree T, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**:13830-13832
- [34] Pu S Z, Jia H J, Fan C B, et al. *Tetrahedron*, **2015**,**71**:3463-3471
- [35] Hennrich G, Walther W, Resch-Genger U, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:641-644
- [36] EL-Safty S A, Prabhakaran D, Kiyozumi Y, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**,**18**:1739-1750
- [37] Nolan E M, Lippard S J. *Chem. Rev.*, **2008**,**108**:3443-3480
- [38] Harris H H, Pickering I J, George G N. *Science*, **2003**,**301**: 1203
- [39] Stacchiotti A, Morandini F, Bettoni F, et al. *Toxicology*, **2009**, **264**:215-224
- [40] Ramesh G V, Radhakrishnan T P. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**,**3**:988-994
- [41] Bhalla V, Tejpal R, Kumar M, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**: 11677-11684
- [42] Kaur N, Singh J, Raj P, et al. *New J. Chem.*, **2016**,**40**:1529-1534
- [43] Wang L, Yan D P, Qin S H, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**: 11781-11787
- [44] LEI Si-Dong(雷思东), CAO Xue-Wei(曹学伟), FENG Min(冯敏), et al. *Journal of Light Scattering(光散射学报)*, **2007**, **19**:290-295
- [45] Ali M, Dutta P, Pandey S. *J. Phys. Chem. B*, **2010**,**114**:15042-15051
- [46] Bhagi A, Pandey S, Pandey A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2013**,**117**:5230-5240
- [47] Ogawa M, Kuroda K. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**:399-438
- [48] Dong J, Solntsev K M, Tolbert L M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:662-670
- [49] Kwon M S, Gierschner J, Yoon S J, et al. *Adv. Mater.*, **2012**, **24**:5487-5492
- [50] Li S D, Lu J, Wei M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**,**20**: 2848-2856
- [51] Barnadas-Rodriguez R, Estelrich J. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, **113**:1972-1982
- [52] Detsri E. *Chin. Chem. Lett.*, **2016**,**27**:1635-1640