

文章编号 1672-6634(2023)06-0035-06

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023040005

SrF₂:Tb³⁺的水热合成及其对Fe³⁺离子检测研究

王智毅,王冬梅,胡珊珊,杨 骏

(西南大学 化学化工学院,重庆 北碚 400715)

摘 要 采用水热法一步合成了一系列SrF₂:Tb³⁺荧光粉,对其物相结构以及发光性质进行了表征。发现在Fe³⁺的存在下Tb³⁺的荧光会明显猝灭,因此SrF₂:Tb³⁺可作为荧光探针检测Fe³⁺离子。通过检测1×10⁻⁵~6×10⁻⁵ mol/L浓度范围的Fe³⁺溶液,确定了荧光探针荧光强度与Fe³⁺浓度之间的线性关系,计算得到了检出限为1.73×10⁻⁷ mol/L。此外,SrF₂:Tb³⁺荧光探针在检测Fe³⁺时具有较好的选择性与抗干扰性,最后对实际水样进行了检测,测得湖水与自来水中Fe³⁺的浓度分别为9.15 μmol/L和11.80 μmol/L。

关键词 荧光探针;Fe³⁺检测;氟化物;水热合成;荧光猝灭

中图分类号 O644.1

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Hydrothermal Synthesis of SrF₂:Tb³⁺ for Selective Detection of Fe³⁺ Ions

WANG Zhiyi, WANG Dongmei, HU Shanshan, YANG Jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract A series of SrF₂:Tb³⁺ phosphors were synthesized in one step by hydrothermal method, and their physical structure and luminescence properties were characterized. The fluorescence of Tb³⁺ in the presence of Fe³⁺ was found to be significantly burst, and thus SrF₂:Tb³⁺ could be used as a fluorescent probe for the detection of Fe³⁺. The linear relationship between the fluorescence intensity of the fluorescent probe and Fe³⁺ concentration was determined in the concentration range of 1×10⁻⁵~6×10⁻⁵ mol/L, and the detection limit was calculated to be 1.73×10⁻⁷ mol/L. In addition, the fluorescent probe was found to have good selectivity and interference resistance in the detection of Fe³⁺. Finally, the detection was carried out on actual water samples, and the concentrations of Fe³⁺ in the lake water and tap water were measured to be 9.15 μmol/L and 11.80 μmol/L, respectively.

Key words fluorescent probe; detection of Fe³⁺; fluoride; hydrothermal synthesis; fluorescence quenching

1 引言

目前,重金属离子的检测已成为检测领域的研究热点,其中铁是人体内一种不可缺少的微量元素,在人体内能够起到参与氧的储存与转运、维持正常的造血功能、参与电子转移和氧化酶活性以及能量代谢等关键

收稿日期:2023-04-17

基金项目:国家自然科学基金项目(52172154)资助

通讯作者:杨骏,男,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:稀土发光材料,E-mail:jyang@swu.edu.cn.

作用^[1-3]。正常情况下,人体中铁元素含量处于相对稳定的范围,如果体内的铁含量过高则会出现铁超载,导致器官损伤甚至器官衰竭;若体内的铁含量过低则会出现缺铁性贫血,临床上主要表现为食欲低下、疲乏、头晕以及儿童的智力发育迟缓^[4-6]。

如今,大多数 Fe^{3+} 的检测方法仍然存在着一些缺点,例如电感耦合等离子体法运行成本高昂,分光光度法的准确度不高,原子吸收光谱法容易受到干扰^[7-9]。然而,稀土离子具有能级丰富、化学稳定性良好和激发态电子寿命长等优异特性^[10-12],使得稀土离子在离子检测领域有着广阔的应用前景。将稀土离子用于构建无机荧光探针,具有制备方法简单、灵敏度高和检测响应速度快等优点^[13],因此受到了广泛关注。

采用简便的水热法一步合成了一系列 $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉,研究了其物相结构,深入研究了其作为 Fe^{3+} 荧光探针检测的选择性、灵敏度以及抗干扰能力,最后对实际水样中的 Fe^{3+} 进行了检测。

2 实验部分

2.1 实验试剂

Tb_4O_7 (质量分数大于 99.99%) 购于赣州市广利高新技术材料有限公司;其他试剂均购于重庆市钛新化工有限公司,纯度为分析纯; SrCl_2 溶液、 NH_4F 、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液以及去离子水均为自制。

2.2 实验过程

2.2.1 $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的水热制备。首先配制稀土硝酸盐溶液。称取一定质量的 Tb_4O_7 加入浓硝酸中,加热搅拌至溶液完全澄清,继续加热搅拌除去余酸,转移至容量瓶中定容,即可得到 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。以 $\text{SrF}_2:1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的制备为例,称取 0.10 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)于 25 mL 去离子水中,依次加入 SrCl_2 (0.985 mmol)、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ (0.015 mmol) 以及 NH_4F (4 mmol),在搅拌的条件下反应 30 min,得到均匀的白色悬浊溶液,转移至 50 mL 反应釜中,在 200 °C 的条件下反应 24 h。待反应结束并冷却至室温后,使用去离子水和无水乙醇离心洗涤沉淀。最后,在 60 °C 下烘干 12 h 即得到白色的 $\text{SrF}_2:1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉。

2.2.2 Fe^{3+} 检测溶液的制备。称取 0.10 g $\text{SrF}_2:1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 样品放入 10 mL 去离子水中,超声分散 30 min,得到白色悬浊液,即 Fe^{3+} 检测溶液。 Fe^{3+} 检测溶液即配即用。

2.2.3 样品表征。使用 X-射线粉末衍射仪(MSALXD3,北京普析通用仪器公司)测试样品的物相组成;使用荧光光谱仪(FS5,英国爱丁堡仪器公司)测试样品发光性能,激发波长为 253 nm,检测波长范围为 450~650 nm;使用透射电子显微镜(TEM, Talos F200X, 美国 FEI 公司)测试样品的微观形貌,电压为 200 kV;使用电感耦合等离子发射光谱仪(iCAP7000, 美国热电公司)测试实际水样中 Fe^{3+} 的浓度,分析波长为 259.9 nm。所有表征均在室温下进行。

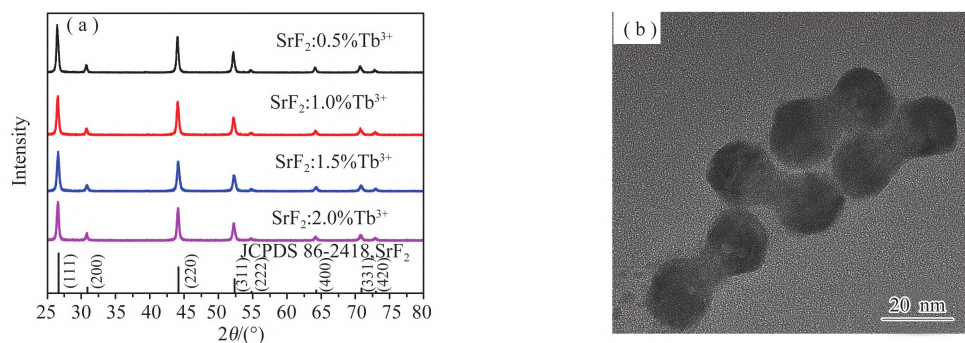


图1 (a) $\text{SrF}_2:x\%\text{Tb}^{3+}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 样品的 XRD 谱图; (b) $\text{SrF}_2:1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 样品的 TEM 图

3 实验结果

3.1 物相表征

$\text{SrF}_2:x\%\text{Tb}^{3+}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 样品的 X-射线粉末衍射(XRD)谱图如图 1(a)所示,其衍射峰与 SrF_2 标准 PDF 卡片(JCPDS No. 86-2418)的衍射峰一致,没有出现杂相峰,这表明制备得到了纯相的

SrF_2 晶体。同时,样品衍射峰半峰宽较窄,表示具有较高的结晶度。为了解荧光粉的形貌特征,进一步对 $\text{SrF}_2:1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉进行透射电子显微镜(TEM)测试,如图 1(b)所示。可以观察到, $\text{SrF}_2:1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶粒的平均粒径约为 39 nm,样品呈哑铃状,粒径大小均匀,具有较好的分散性。

3.2 下转换发光性质

图 2(a)为 $\text{SrF}_2:1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱与发射光谱。从激发光谱可以看出, $\text{SrF}_2:1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的最大激发波长在 253 nm 左右,其发射光谱由一个浅蓝色发射峰(488 nm)、一个强绿色发射峰(541 nm)和两个相对较弱的红色发射峰(582 nm 和 621 nm)组成,分别对应于 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 能级辐射跃迁。其中 Tb^{3+} 最强的发射峰出现在 541 nm,因此 Tb^{3+} 单掺杂的 SrF_2 样品呈现出绿光发射。同时,对比了四个样品的发射光谱,如图 2(b)所示。可以看出随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增加, Tb^{3+} 的四个发射峰呈现出先增强后急剧下降的趋势,从而确定 Tb^{3+} 的最佳掺杂浓度为 1.5%。进一步分析可知, Tb^{3+} 离子的浓度猝灭表明 SrF_2 中主晶格与 Tb^{3+} 离子之间存在一定的相互作用,由于 Tb^{3+} 掺杂的浓度过大发生浓度猝灭,从而出现了 Tb^{3+} 的发射强度先增加后急剧降低的现象^[14]。

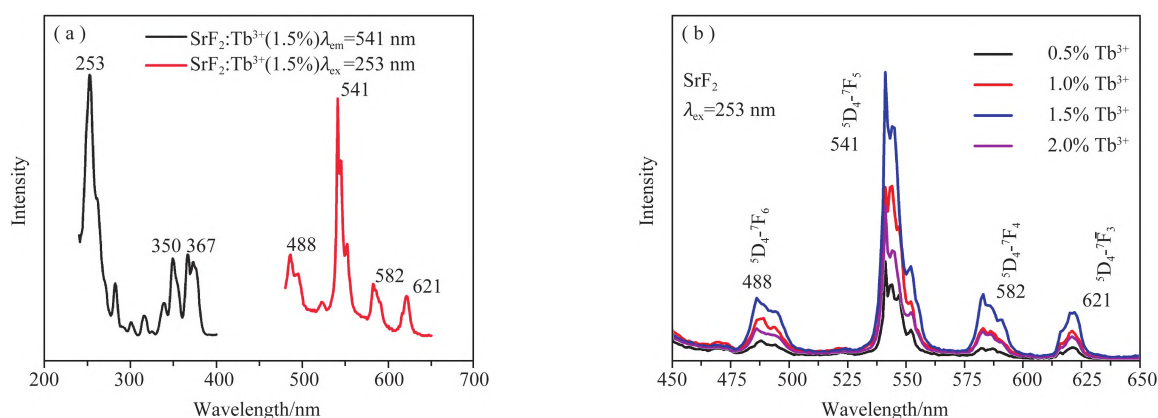


图 2 (a) $\text{SrF}_2:1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 样品的激发光谱和发射光谱图; (b) $\text{SrF}_2:x\%\text{Tb}^{3+}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 样品的发射光谱图

3.3 选择性研究

首先,对荧光探针的选择性进行了研究。图 3(a)为将 500 μL 浓度为 0.1 mol/L 的不同金属离子溶液(Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Na^+ , Li^+ , Cr^{3+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})加入到 10 mL 检测溶液后的发射光谱图。可以观察到,只有在 Fe^{3+} 的存在下检测溶液的荧光才出现明显的猝灭现象,而其他金属离子并未对 Tb^{3+} 的特征荧光产生猝灭,说明荧光探针对 Fe^{3+} 有较好的选择性,而对其他离子的选择性较低。从图 3(b)可以看出,加入 Fe^{3+} 后检测溶液中 $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 在 541 nm 处的荧光强度减弱到了空白样品的 33.39%,出现了非常明显的荧光猝灭,而加入其它金属离子后除了 Fe^{2+} 的猝灭略强(减弱至 74.40%),其它大部分金属离子对 $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光强度的猝灭程度并不明显,其荧光强度基本上都为空白样品荧光强度的 89% 以上,从而直观地说明了 $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 作为荧光探针对于 Fe^{3+} 的良好选择性。

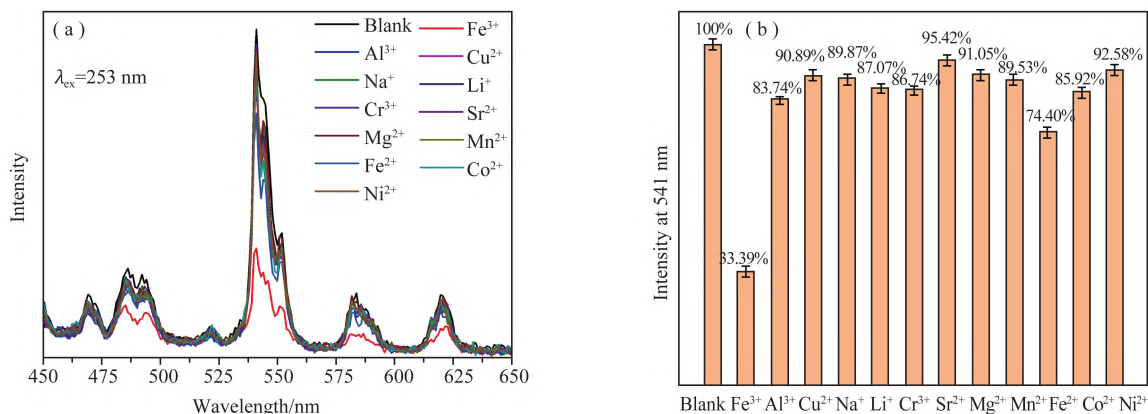


图 3 (a) 加入不同金属离子后检测溶液的发射光谱图; (b) 检测溶液荧光在 541 nm 处猝灭程度的柱状图

3.4 对不同浓度 Fe^{3+} 的响应

通过研究在检测溶液中加入不同浓度 Fe^{3+} 后的荧光发射光谱,确定了检测溶液对 Fe^{3+} 的工作曲线。图 4(a)为 Fe^{3+} 浓度为 $1 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时检测溶液的发射光谱图,可以发现检测溶液的荧光强度随 Fe^{3+} 浓度的增加而降低。将加入 Fe^{3+} 的浓度与 541 nm 处的荧光强度进行线性拟合,如图 4(b)所示。根据 Stern-Volmer 公式^[15]

$$I_0/I = C + K_{sv} \times c(\text{Fe}^{3+}), \quad (1)$$

式中 I_0 为空白样品的荧光强度, I 为测试样品的荧光强度, K_{sv} 为拟合曲线的斜率, C 为常数,得到检测溶液对 Fe^{3+} 的工作曲线: $I_0/I = 0.9819 + 0.01406 \times c(\text{Fe}^{3+})$, 相关系数 $R^2 = 0.9868$, 数据显示出良好的线性关系。根据检出限计算公式^[16]

$$\eta_{\text{LOD}} = 3\sigma/S, \quad (2)$$

式中 η_{LOD} 代表检出限, σ 为空白样品的标准偏差, S 为根据 Stern-Volmer 公式作图曲线的斜率, 计算得到了检测溶液的检出限为 $0.1734 \mu\text{mol/L}$ 。

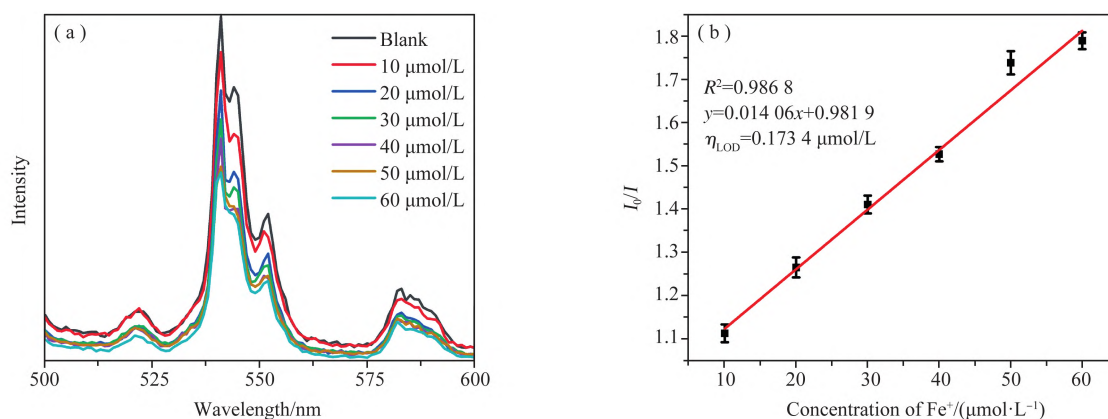


图 4 (a) 加入不同浓度 Fe^{3+} 溶液后检测溶液的发射光谱图; (b) 检测溶液荧光强度与 Fe^{3+} 浓度之间的线性拟合图

3.5 抗干扰能力研究

为了探究其他金属离子对 Fe^{3+} 离子检测的干扰,选择了废水中常见的金属离子(Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Na^+ , Li^+ , Cr^{3+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})进行干扰实验。将 $500 \mu\text{L}$ 浓度为 0.1 mol/L 的不同金属离子水溶液与 $500 \mu\text{L}$ 相同浓度的 Fe^{3+} 水溶液加入检测溶液,结果如图 5(a)与图 5(b)所示。结果表明,在含有 Fe^{3+} 的检测溶液中加入其他离子的水溶液,并不影响对 Fe^{3+} 的检测,说明检测溶液对 Fe^{3+} 的检测具有特异性。同时,由于 SrF_2 几乎不溶于水,在加入少量含金属离子的水溶液后,合成的 SrF_2 晶体的结构几乎不会被破坏。基于以上分析,可以得出 $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 可以用于检测水中的 Fe^{3+} 。

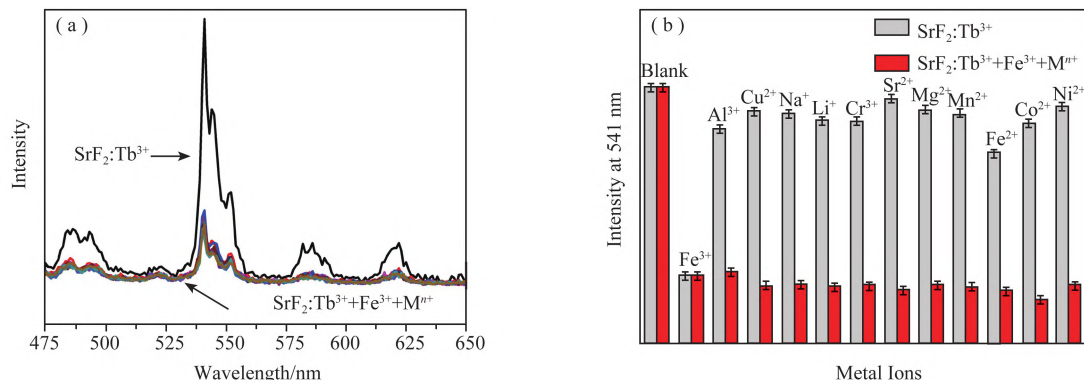


图 5 (a) 加入 Fe^{3+} 溶液与干扰离子后检测溶液的发射光谱图; (b) 检测溶液荧光在 541 nm 处猝灭程度的柱状图

3.6 荧光猝灭机理研究

对 Fe^{3+} 猝灭 $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 检测溶液荧光的机理进行了分析。首先,将 $\text{SrF}_2:1.5\% \text{ Tb}^{3+}$ 在 0.1 mol/L 的

Fe^{3+} 水溶液中浸泡 12 h 后,离心、烘干后进行 XRD 测试,结果如图 6(a)所示,可以发现在 Fe^{3+} 水溶液中的浸泡并没有使 $\text{SrF}_2:1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 样品的结构坍塌,从而排除了结构塌陷引起淬灭的可能性。一个比较合理的原因是 Fe^{3+} 的紫外-可见吸收光谱与 Tb^{3+} 的激发光谱相似,两者都位于 200~400 nm 的范围内,这导致 Fe^{3+} 与 Tb^{3+} 之间存在竞争吸收关系。当使用氙灯光源激发检测溶液时,能量会从光源直接转移到 Fe^{3+} ,而不是 Tb^{3+} ,从而导致 Tb^{3+} 的荧光发生动态淬灭。图 6(b)给出了 $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 中 Tb^{3+} 的激发光谱和 Fe^{3+} 水溶液的紫外-可见吸收光谱,可以看出, Tb^{3+} 的激发光谱和 Fe^{3+} 水溶液的紫外吸收光谱有明显的重叠,从而验证了我们提出竞争吸收机理的合理性^[17]。进一步,测试了不同金属离子(Fe^{3+} , Cu^{2+} , Li^+ , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}) 在 200~500 nm 范围内的紫外-可见吸收光谱,如图 6(c)所示,只有 Fe^{3+} 在 200~500 nm 范围内具有强烈的吸收,其他金属离子的吸收相对较弱,这也解释了 $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 检测溶液对 Fe^{3+} 的优异选择性和抗干扰性的原因。

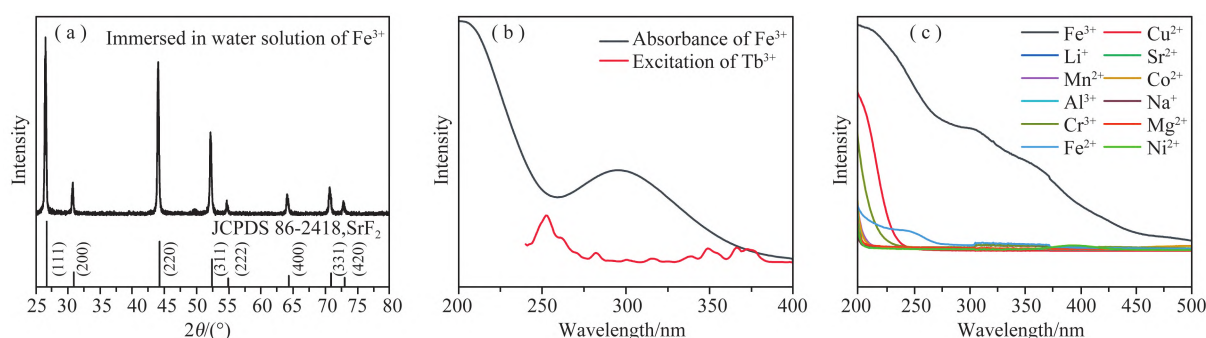


图 6 (a) $\text{SrF}_2:1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 在 0.1 mol/L 的 Fe^{3+} 水溶液中浸泡 12 h 后的 XRD 谱图; (b) $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 中 Tb^{3+} 的激发光谱和 Fe^{3+} 水溶液的紫外-可见吸收光谱; (c) 不同金属离子的紫外-可见吸收光谱

3.7 实际水样检测

使用检测溶液分别对西南大学崇德湖湖水与自来水进行检测,其荧光发射光谱图如图 7 所示。根据上述得到的 Stern-Volmer 公式计算得到湖水中 $c(\text{Fe}^{3+})=9.15 \mu\text{mol/L}$,自来水中 $c(\text{Fe}^{3+})=11.80 \mu\text{mol/L}$ 。为了验证检测结果的准确性,使用电感耦合等离子体方法对湖水和自来水水样中的铁离子浓度进行了检测,检测结果为湖水中 $c(\text{Fe}^{3+})=10.40 \mu\text{mol/L}$,自来水中 $c(\text{Fe}^{3+})=10.46 \mu\text{mol/L}$,与荧光淬灭法的结果相近,这验证了本方法能够用于实际水样中 Fe^{3+} 的检测。

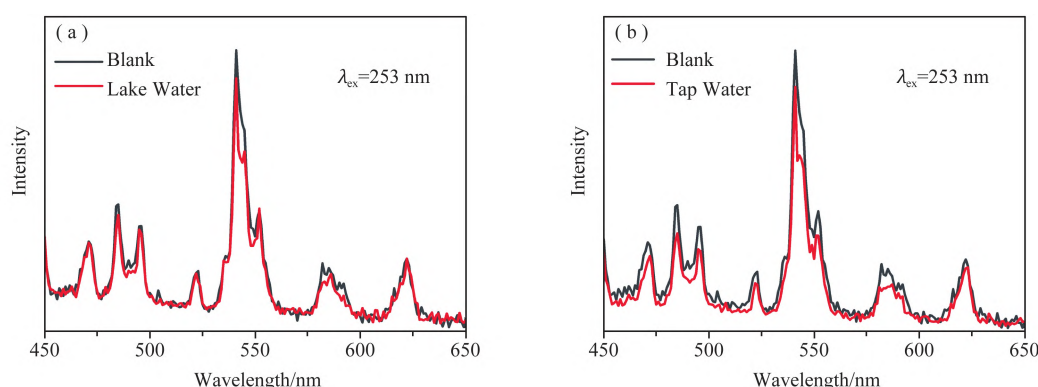


图 7 (a) 加入湖水和 (b) 加入自来水后检测溶液的发射光谱图

4 结论

通过一步水热法合成了一系列 $\text{SrF}_2:x\%\text{Tb}^{3+}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 荧光粉,确定了 Tb^{3+} 的最佳掺杂浓度为 1.5%,对其进行了物相、形貌以及发光性质表征。由于在 Fe^{3+} 的存在下 $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 的荧光会出现明显的淬灭,所以 $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 可以作为检测 Fe^{3+} 的荧光探针。将 $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉在超声波分散法的辅

助下均匀分散至去离子水中,制备得到 Fe^{3+} 检测溶液,在 $1 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 浓度范围的 Fe^{3+} 开展检测,确定了荧光探针荧光强度与 Fe^{3+} 浓度之间的线性关系 $I_0/I = 0.9819 + 0.01406 \times c(\text{Fe}^{3+})$,并计算得到最低检出限为 $0.1734 \mu\text{mol/L}$ 。此外,发现荧光探针在检测 Fe^{3+} 时具有较好的选择性与抗干扰性,并对实际水样展开了检测。因此,本方法有望成为检测 Fe^{3+} 的一种有力的方法。

参 考 文 献

- [1] 李岩,霍军生. 微量元素铁与人体健康[J]. 肥料与健康, 2022, 49(6): 25-27.
- [2] 路慧哲,杜凤沛,李向东. 保护人体健康的金属元素——铁、锌、钒[J]. 大学化学, 2010, 25(S1): 85-89.
- [3] 王懿. 浅谈人体必需矿物质元素钙、铁、锌、硒及其强化剂[J]. 食品安全导刊, 2021, 318(25): 33-34.
- [4] BRISSOT P, TROADEC M B, LOREAL O, et al. Pathophysiology and classification of iron overload diseases[J]. Transfusion Clinique et Biologique, 2019, 26(1): 80-88.
- [5] 申海明. 儿童缺铁性贫血不容忽视[J]. 人口与健康, 2022, 301(9): 91-94.
- [6] 宋颖,王晓丹,陈立侨. 微量元素铁——动物健康与疾病的重要调控者[J]. 生物学教学, 2023, 48(2): 2-4.
- [7] KARASEV A V, INOUE R, SUITO H. Quantitative analysis of total and insoluble elements and inclusion composition in metal by laser ablation ICP-MS method[J]. ISIJ International, 2001, 41(7): 757-765.
- [8] 耿巧红,焦培福,魏丽娟,等. 分光光度法和等离子体发射光谱法测定茶叶中铝[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(3): 175-178.
- [9] 邱才升,赖秋祥,廖彬玲. 原子吸收光谱法及其应用[J]. 世界有色金属, 2018(15): 230-231.
- [10] 王冬梅,杨骏,胡珊珊. TbCl_3 对水中 Fe^{3+} 的检测[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2022, 35(5): 31-35.
- [11] 卢小送,王慈,高志刚,等. 稀土上转换发光氟硅酸盐微晶玻璃研究进展[J]. 发光学报, 2022, 43(11): 1758-1778.
- [12] 毛旖旎,杨骏. 水热合成 $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的形貌及其上转换发光性能的探究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2020, 33(2): 68-72.
- [13] 种瑶,刘金彦,王佳,等. 稀土 Tb^{3+} 为荧光探针定量分析色氨酸[J]. 内蒙古科技大学学报, 2022, 41(4): 313-316.
- [14] HE W X, DU H L, FU J, et al. Efficient energy transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} in BaF_2 : green-emitting phosphors for potential applications in the detection of Cu^{2+} ions[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(3): 1446-1455.
- [15] CHEN C L, LI J X, LI C G, et al. Facile synthesis of water-soluble $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ nanoparticles for Cu^{2+} detection in aqueous solution[J]. ChemistrySelect, 2016, 1(7): 1417-1420.
- [16] WANG D M, LIANG Y H, WANG Z Y, et al. Hydrothermal synthesis of Eu^{3+} -doped BaMoO_4 fluorescent probe for the selective detection of Fe^{3+} ions[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(35): 16951-16958.
- [17] ZHOU A M, WEI H, GAO W, et al. Two 2D multiresponsive luminescence coordination polymers for selective sensing of Fe^{3+} , Cr^{VI} anions and TNP in aqueous medium[J]. CrystEngComm, 2019, 21(34): 5185-5194.

(责任编辑:蒲锡鹏)