

碳点的绿色合成及其在 Cu^{2+} 检测中的应用

喻秋人 徐 溢^{通讯作者} (重庆大学化学化工学院, 重庆 400030)

摘要: 碳点 (Carbon Dots, CDs) 作为一种新型荧光纳米材料, 因其独特的结构和优异的性能而备受关注。本文以葡萄糖和尿素为原料, 采用一锅水热合成法一步合成功能化荧光碳点 (CDs)。采用 TEM 对该 CDs 进行结构表征, 结果表明所制备的 CDs 是单分散且均匀的球形结构, 粒径分布在 1-2nm 之间。CDs 的 FTIR 图谱表明所制备的 CDs 含有丰富的氧、氮官能团。该 CDs 荧光量子产率高达 38.3%, 基于该 CDs 荧光可被 Cu^{2+} 淬灭的现象设计了选择性检测水中 Cu^{2+} 含量的荧光定量方法, 检测限低至 0.39 μM , 线性范围为 5 μM -180 μM , 结果表明该 CDs 有望成为检测水环境中 Cu^{2+} 的荧光探针。

关键词: CDs; 水热合成; Cu^{2+} ; 荧光检测

1 引言

碳点 (CDs) 是一种粒径小于 10nm 的零维碳纳米材料, CDs 具有激发波长依赖性的光致发光特性、荧光强度高、生物相容性较好、抗光漂白性、细胞毒性较低等优势, 同时由于荧光碳点合成方法简单、成本低、原料来源广等特点吸引越来越多的研究。CDs 首先是由美国南卡罗来纳大学科学家于 2004 年通过使用凝胶电泳, 从电弧放电产生的碳灰中分离单壁碳纳米管时偶然获得的^[1]。美国克莱姆森大学 Sun 等人于 2006 年通过激光烧蚀碳靶制备了纳米碳颗粒, 并采用 PEG 对其进行表面钝化, 得到了荧光碳纳米材料, 首次将其命名为 CDs^[2]。目前在碳纳米材料中荧光碳点已经成为科学家们深入研究的热门, 它在生物成像、药物传递、光电器件、光催化和离子检测等领域有重要的应用价值, 为未来开发新材料提供了广阔的前景^[3-5]。

自从碳点被发现至今, 已经开发出了各式各样制备碳点的方法。这些合成方法主要分为两大类, 即“自上而下”和“自下而上”^[6]。碳点在自上而下的工艺中, 以灯黑或蜡烛灰、石墨为前驱体, 通过电氧化^[7]、酸辅助化学氧化^[8]、激光烧蚀^[9]等方法合成了它们。这些策略需要复杂、低产率、较少的选择性和最高的合成条件^[10]。然而, 采用自下而上的方法, 可以通过小分子前驱体 (柠檬酸、葡萄糖和树脂等) 的聚合形成碳纳米颗粒。自下而上的方法包括超声处理、微波处理、热分解或者水热处理等。其中, 基于水体系的水热合成法以其操作简单、成本低、高效性等独特的优点得到了广泛的应用^[11]。

在这项工作中, 我们以葡萄糖和尿素为原料, 采用一锅水热合成法一步合成功能化 CDs, 在制备过程中不需要使用强酸、氧化剂或其他有毒的化学试剂, 这意味着我们的合成方法是一种相对简单和环境友好的方法。所制备的 CDs 具有优异的水分散性和蓝色发光性能。该 CDs 在选择性识别 Cu^{2+} 后, 荧光强度有明显衰减, 当 Cu^{2+} 浓度在 5 μM -180 μM 范围内, CDs 荧光变化与 Cu^{2+} 浓度呈良好的线性关系, 检出限为 0.39 μM , 实验结果表明该 CDs 在 Cu^{2+} 检测中的潜在应用前景。

2 实验

2.1 碳点的合成

按图 1 所示的方法对 CDs 进行合成。以葡萄糖和尿素为原料, 采用水热法制备了 CDs。具体来说, 分别称取 0.2000g 葡萄糖和 0.4000g 尿素均匀分散于 10mL 超纯水中,

将分散均匀的水溶液置于聚四氟乙烯内胆的反应釜中, 将反应釜放入 200℃ 烘箱中反应 2h, 自然冷却至室温, 得棕褐色液态产物, 将产物用 0.22 微米微孔滤膜过滤后放入 60℃ 鼓风干燥箱中干燥过夜, 得深褐色 CDs 固体。

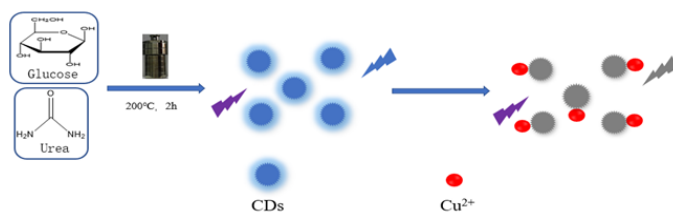
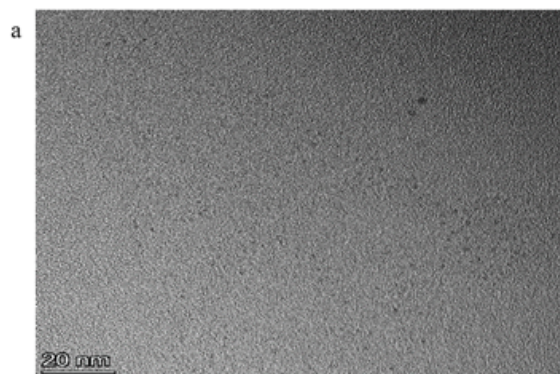
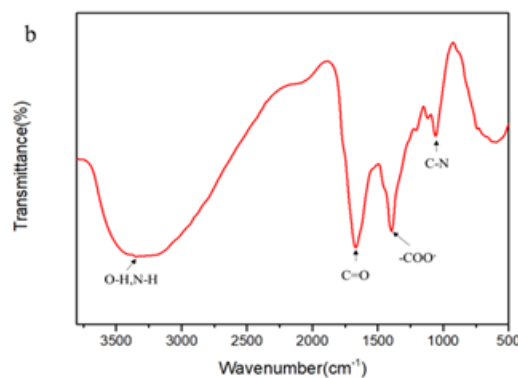


图 1 碳点的合成原理及其在铜离子传感中的应用

2.2 仪器和表征



(a) CDs 的 TEM 图像



(b) CDs 的傅里叶变换红外吸收光谱

图 2

透射电子显微镜 (TEM) 采用 Thermo Fisher Scientific FEI Talos F200S G2 透射电子显微镜。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 在 Nicolet 550 型红外光谱仪上进行。所有的荧光光谱都记录在上海棱光 F97pro 荧光分光光度计上, 用

紫外可见分光光度计 (UV-1800UV-Vis) 获得了紫外可见 (UV-Vis) 吸收光谱。

3 结果和讨论

3.1 碳点的结构表征

用透射电子显微镜 (TEM) 对 CDs 样品的形貌、微观结构进行了表征。如图 2 所示, TEM 图像表明所制备的 CDs 是单分散且均匀的球形结构, 粒径分布在 1-2nm 之间。CDs 的 FTIR 光谱如图 2b 所示。3347 cm^{-1} 处的宽峰对应 -OH 和 -NH₂ 的伸缩振动^[12]。1664 cm^{-1} 处出现的峰归于 C=O 的伸缩振动^[13]。1401 cm^{-1} 处的峰被指定为羧基的对称伸缩振动^[14]。1059 cm^{-1} 处的峰代表 C-N 的伸缩振动^[15]。由红外光谱可以看出所制备的 CDs 具有丰富的氮和氧官能团。

3.2 碳点的光学性质

测定了 CDs 在水溶液中的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱, 以确定其光学性质。如图 3 所示 CDs 在水溶液中的 UV-Vis 光谱吸收峰在 347nm 处这是由于激发的载流子被局部表面态俘获而产生的吸收峰^[16], 这可能会产生强烈的荧光发射。如图 4 所示 CDs 的最大激发波长和发射波长分别为 383nm 和 455nm, 插图 of CDs 水溶液在 365nm 紫外灯照射下发出的明亮蓝色荧光。

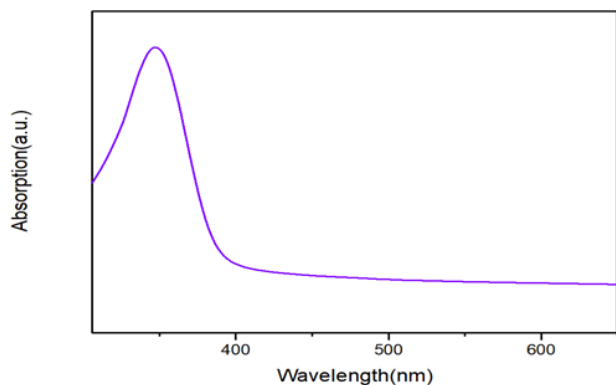


图 3 CDs 的紫外-可见吸收光谱

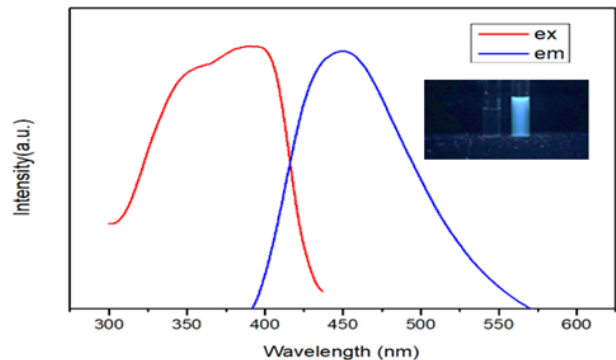


图 4 CDs 的荧光光谱

3.3 CDs 在铜离子检测中的应用

3.3.1 CDs 对金属离子的选择性测试

CDs 表面丰富的官能团使其成为一种潜在的检测金属离子的荧光探针, 因为 CDs 可以与金属离子形成络合物^[17, 18]。所以我们考察了 CDs 对同等浓度下 (500 μM) 不同金属离子的选择性, 包括 Al^{3+} 、 Ag^+ 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 。如图 5 所示, 我们可以清楚地观察到, 向 CDs 水溶液中加入不同金属离子时, 只有 Cu^{2+} 对 CDs 的荧光有明显的淬灭作用。 F_0 和 F 分别是 CDs 在无金属离子和有不同金属离子存在时的荧光强度。这种

选择性识别可能由于 Cu^{2+} 对碳点中含氮和氧的官能团有更高的亲和力, 淬灭了 CDs 的荧光^[19]。

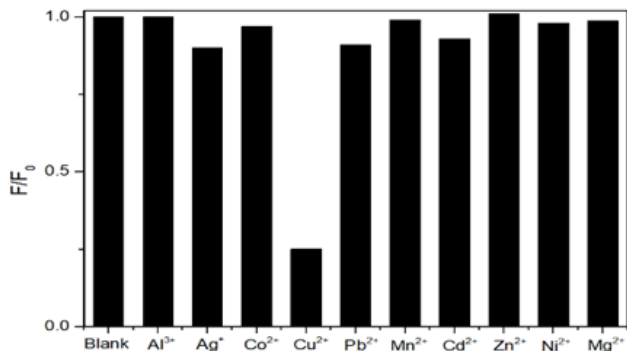
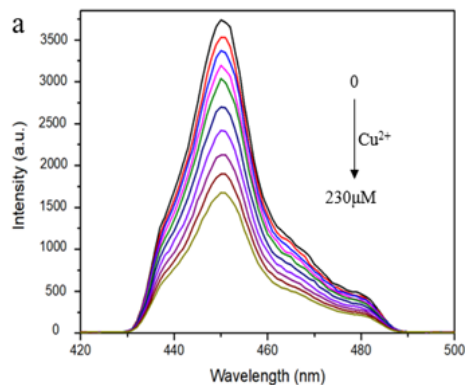


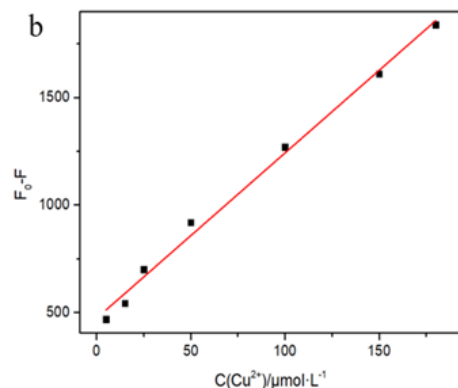
图 5 不同金属离子存在时, CDs 水溶液的荧光变化 (F/F_0)

3.3.2 CDs 对铜离子的检测

最后, 我们探索了 CDs 检测水溶液中 Cu^{2+} 的可行性, 研究了不同浓度 Cu^{2+} 存在下 CDs 的荧光光谱。如图 6a 所示, 随着 Cu^{2+} 浓度的增加, CDs 在 450nm 处的荧光强度逐渐降低 ($\lambda_{\text{ex}}=365\text{nm}$)。如图 6b 所示, 当 Cu^{2+} 浓度在 5 μM -180 μM 范围内, 探针荧光强度变化与 Cu^{2+} 浓度呈现良好的线性关系, 关系式为 $F-F_0=7.687C+473.103$, 线性相关系数 $R^2=0.993$, F 和 F_0 分别代表有无 Cu^{2+} 存在时 CDs 在 450nm 处的荧光强度。检测限为 0.39 μM ($S/N=3$), 检测限远小于地表水 II 类标准中的限值 15 μM , 表明 CDs 可做检测水溶液中 Cu^{2+} 的荧光探针。



(a) CDs 在不同浓度 Cu^{2+} 存在下的荧光发射光谱



(b) Cu^{2+} 浓度与荧光强度 $F-F_0$ 呈线性关系

图 6

4 结论

综上所述, 以葡萄糖和尿素为原料, 采用对环境无害的一锅水热法制备了蓝色荧光碳量子点。该 CDs 由于表面含有丰富的含氮和氧的官能团, 且具有优异的光学性能和良好的水溶性。该 CDs 对 Cu^{2+} 的检测限低至 0.39 μM , 可

作为一种高选择性、高灵敏度的荧光探针用于检测水环境中 Cu^{2+} 。

参考文献:

- [1] Xu X, Ray R, Gu Y, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 126(40):12736-7.
- [2] 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):p.7756-7757.
- [3] Wang Y, Hu A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications[J]. Journal of Materials Chemistry, C. materials for optical and electronic devices, 2014.
- [4] Ju J, Chen W. In Situ Growth of Surfactant-Free Gold Nanoparticles on Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots for Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide in Biological Environments[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(3):1903.
- [5] Wang W, Li Y, Cheng L, et al. Water-soluble and phosphorus-containing carbon dots with strong green fluorescence for cell labeling[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 2.
- [6] Dr. Sheila N. Baker, Dr. Gary A. Baker. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010.
- [7] Kong W, Liu J, Liu R, et al. Quantitative and real-time effects of carbon quantum dots on single living HeLa cell membrane permeability[J]. Nanoscale, 2014, 6(10):5116-5120.
- [8] Liu H, Ye T, Mao C. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2007, 46(34):6473-6475.
- [9] Anilkumar P, Wang X, Cao L, et al. Toward quantitatively fluorescent carbon-based "quantum" dots[J]. Nanoscale, 2011, 3(5):2023-2027.
- [10] Huang J, Rong M Z, Zhang M Q. Preparation of graphene oxide and polymer-like quantum dots and their one- and two-photon induced fluorescence properties[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(6):4800-4806.
- [11] Liu S, Tian J, Wang L, et al. Hydrothermal Treatment of Grass: A Low-Cost, Green Route to Nitrogen-Doped, Carbon-Rich, Photoluminescent Polymer Nanodots as an Effective Fluorescent Sensing Platform for Label-Free Detection of Cu(II) Ions[J]. Advanced Materials, 2012, 24(15):2037-2041.
- [12] Wang C, Shi H, Yang M, et al. A novel nitrogen-doped carbon quantum dots as effective fluorescent probes for detecting dopamine[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2020, 391:112374.
- [13] Qin W, Zhang S, Ge H, et al. A fluorescent turn-off/on method based on carbon dots as fluorescent probes for the sensitive determination of Pb^{2+} and pyrophosphate in an aqueous solution[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2015, 207(2):25-33.
- [14] Liu, YS, Zhao, et al. One-step green synthesized fluorescent carbon nanodots from bamboo leaves for copper(II) ion detection[J]. SENSOR ACTUAT B-CHEM, 2014, 2014,196(-):647-652.
- [15] Zhou, Qingxiang, Yuan, et al. Hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from sodium citrate and polyacrylamide and their highly selective detection of lead and pyrophosphate[J]. Carbon An International Journal Sponsored by the American Carbon Society, 2017.
- [16] Hu Y, Yang J, Tian J, et al. Waste frying oil as a precursor for one-step synthesis of sulfur-doped carbon dots with pH-sensitive photoluminescence[J]. Carbon, 2014, 77:775-782.
- [17] Edison T, Atchudan R, Shim J J, et al. Turn-off fluorescence sensor for the detection of ferric ion in water using green synthesized N-doped carbon dots and its bio-imaging[J]. J Photochem Photobiol B, 2016:235-242.
- [18] Xg A, Wl A, Man C, et al. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon dots for Fe^{3+} sensing and cellular imaging[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 861:74-84.
- [19] Sensitive and selective detection of copper ions using low cost nitrogen doped carbon quantum dots as a fluorescent sensing platform[J]. Isss Journal of Micro & Smart Systems, 2017.

(上接第 108 页)一定程度上对施工过程中出现的偏差问题进行纠正处理,同时避免相应问题持续恶化,以此保障天然气管道顶进施工效果和工程项目整体建设质量。确保天然气管道顶进施工可以满足相应工程实际建设要求,继而为推进天然气管道工程施工顺利开展提供有力支持。不仅如此,应用泥水平衡顶管技术控制天然气管道顶进施工受到渗水问题的干扰,保障相应施工质量效果和安全水平,落实当地天然气行业稳步发展目标。

4 结语

为保障天然气管道施工质量,就应在合理技术支持下开展相应施工。而且在天然气管道顶管施工时可能会出现泥水失衡现象,这对于天然气管道顶进效果和综合施工质量也会产生很大影响。基于此,就应在考虑各项基础要求

强化泥水平衡顶管技术在天然气管道工程中的应用力度,确保有关部门可以在现场泥水平衡条件下对天然气管道进行顶进施工。严防相应施工出现问题,使得泥水平衡顶管技术在天然气管道工程中发挥最大作用。

参考文献:

- [1] 张森. 泥水平衡顶管技术在过河污水管道中的应用[J]. 中国水能及电气化, 2020(01):12-16.
- [2] 张金刚. 泥水平衡顶管施工工艺关键技术解析[J]. 河南水利与南水北调, 2020, 49(10):57-58.
- [3] 韩旭. 顶管施工技术在城镇燃气管道建设中的应用研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2018.
- [4] 徐敬林, 宁海程. 石油天然气管道地下工程施工工艺综合分析[J]. 焊管, 2008(04):81-84+96.