

水热法合成荧光纳米碳点用于选择性测定 Bi^{3+}

崔凤灵,蔡林,刘彩,杨莹杰,王蒙

(河南师范大学 化学化工学院,河南 新乡 453007)

摘要:以 L-蛋氨酸和乙二胺为前体,利用一锅水热法合成平均粒径约为 4.98 nm 的碳纳米点,其表现出良好的发光性质,最佳激发波长为 380 nm,最佳发射波长为 454 nm,在 200~450 nm 处具有紫外吸收.合成的碳纳米点荧光性能稳定,在 1 mol/L 的 NaCl 溶液和常见金属离子溶液中荧光性能较为稳定,对 Bi^{3+} 具有很强敏感性,其荧光强度与 Bi^{3+} 浓度在 0~30 $\mu\text{mol/L}$ 内具有良好的线性关系,可以在此范围内用来选择性检测 Bi^{3+} ,检测限为 47.6 nmol.

关键词:碳纳米点;水热法;荧光; Bi^{3+} 检测

中图分类号:O657.3

文献标志码:A

碳纳米材料由于其丰富的光学特性以及在生物传感、生物成像、药物传递^[1-4]等方面的大量应用,引起了人们越来越多的关注.碳纳米材料包括碳纳米管、富勒烯、石墨烯、碳纳米点等^[5-8].其中,碳纳米点的尺寸通常小于 10 nm,形状近似球形,具有独特的光学特性,如激发波长依赖性、荧光可调发射颜色、高光稳定性等,同时还具有良好的生物相容性、化学惰性以及很低的细胞毒性,因此它们比传统的半导体量子点更受关注^[9].碳纳米点的独特性质使其在诸多方面有良好的应用,如用于 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} 等离子的检测,细胞及生物成像、光催化和药物负载等^[10-13].有关碳纳米点的合成方法概括起来主要包括两类,即自上而下的方法和自下而上的方法^[14-17].这些方法多需要复杂的过程与后处理,水热法的出现解决了这一问题,不仅过程简单环保,而且易于操作.

少量的铋元素(Bi^{3+})可以作为药物治疗胃病,处理创伤,但被人体吸收过量就会引起组织坏死,引起高铁血红蛋白血症,引起肾炎等,对人体造成极大的危害.随着现代工业的发展,铋元素的广泛应用,需要更加方便、快速、准确的方法来检测 Bi^{3+} .目前,用于 Bi^{3+} 检测的方法有络合滴定法、电化学方法和色谱分析法^[18-20]等,但是这些方法实验步骤繁琐,预处理麻烦.

本文通过一锅水热法合成具有良好发光性质的碳纳米点,过程简单,操作方便,易于处理.合成的碳纳米点发光性能优越,与传统的金属量子点和半导体量子点相比具有更好的生物相容性,更符合绿色环保可持续发展的观念.该碳纳米点在 200~450 nm 处有紫外吸收,最佳激发波长为 380 nm,最佳发射波长为 454 nm.其荧光性能不受离子强度的影响,在多数金属离子中荧光性能稳定,在 Bi^{3+} 存在的情况下荧光发生猝灭,可以用来选择性检测 Bi^{3+} ,检测限低至 47.6 nmol.与传统方法相比,本检测方法更加简便,成本低廉.

1 实验部分

1.1 碳纳米点的制备

称取 0.050 0 g 的 L-蛋氨酸,溶于 20 mL 超纯水中,向其中加入 0.25 mL 的乙二胺,之后将混合液倒入 50 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中,于烘箱中不同温度下反应一定时间.随后自然冷却至室温,使用离心机在 12 000 r/min 的转速下离心 20 min,得到的上清液使用 0.22 μm 的微孔滤膜进行过滤,得到碳点(CDs)放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中备用.

收稿日期:2018-11-09;修回日期:2019-01-03.

基金项目:国家自然科学基金(U1704170);河南省科技攻关重点项目(182102310103).

作者简介(通信作者):崔凤灵(1963-),女,山东郓城人,河南师范大学教授,博士生导师,研究方向为荧光纳米材料,
E-mail:fenglingcui@hotmail.com.

1.2 Bi³⁺ 离子的检测

移取 1 mL 的 CDs 溶液,加入至 10 mL 的比色管中,向其中分别加入不同体积 1 mmol/L 的 Bi³⁺ 溶液,定容至刻度线,反应 30 min,在 LS-55 型荧光光谱仪(PerkinElmer,美国)测其荧光强度值 F .

2 结果与讨论

2.1 合成条件的优化

2.1.1 反应温度的优化

图 1(a)是在激发电压为 650 V,狭缝宽度为 4.0 nm 的条件下测得的不同反应温度下合成碳点的荧光强度变化图.随着反应温度的升高,合成 CDs 的荧光强度逐渐增大,在 200 °C 时达到最大,超过 200 °C 后,CDs 的荧光强度开始下降.这是由于温度太高,部分 CDs 发生严重碳化,影响 CDs 发光性能.因此,选择 200 °C 为最佳反应温度.

2.1.2 反应时间的优化

图 1(b)是在 650 V 的激发电压,4.0 nm 的狭缝宽度下,200 °C 反应温度时不同反应时间得到的碳点的荧光强度变化图.从图中可以看出随着反应时间的增长,CDs 的荧光强度也在逐渐增强,到达 14 h 后,再增加反应时间,荧光强度开始下降.因此 14 h 为最佳反应时间.

根据上述实验结果,选择 200 °C,14 h 为反应最佳条件.



图 1 反应温度 (a) 和反应时间 (b) 对 CDs 荧光强度影响

Fig.1 The influence of reaction temperature(a) and reaction time(b) on CDs fluorescence intensity

2.2 CDs 的表征

图 2 是 CDs 的透射电镜图(TEM)和粒径分布图(计算 100 个碳点得出),从图 2(a)中可以明显看出 CDs 的形状近似于球形,分布均匀,插图为 CDs 的超分辨透射电镜图,可以清晰地看到 CDs 的晶格结构.图 2(b)是碳点的粒径分布图,其粒径分布在 3.5~6.0 nm,经过计算得出 CDs 的平均粒径约为 4.98 nm.

2.3 CDs 的光学性质

为了探究合成 CDs 的光学性质,通过紫外光谱,荧光光谱对 CDs 进行了表征.图 3(a)为 CDs 的紫外吸收和荧光发射光谱图,从图中可以明显看出 CDs 在波长 200~450 nm 之间具有明显的紫外吸收,在 260 nm 处的吸收峰是由于 C=O 双键在 $n-\pi^*$ 之间的跃迁形成,在 CDs 的荧光发射光谱图中得到其最佳发射波长为 454 nm.另外,还探究了 CDs 的三维荧光发射光谱,结果如图 3(b)所示,当激发波长为 320~380 nm 时,CDs 荧光强度逐渐上升,随着激发波长大于 380 nm,荧光强度开始下降,380 nm 为合成 CDs 的最佳激发波长.从图 3(b)中还可以看出随着激发波长的增大,CDs 的荧光发射峰的峰位逐渐发生红移,这种现象与 CDs 表面的能量阱有关,不同粒径大小的 CDs 表面具有不同的能量阱,随着激发波长的变化,不同粒径大小的 CDs 被激发,导致产生不同的发射峰位置^[20].

2.4 离子强度对 CDs 荧光强度的影响

为了探究合成 CDs 在不同离子强度中荧光性质的稳定性,分别选取不同浓度的 NaCl 溶液进行测试.分别取相同体积的 CDs 溶液加入到不同浓度的 NaCl 溶液中,在其他条件都相同的情况下分别测试其荧光强

度.测试结果如图 4 所示, F_0 为不加入 NaCl 时溶液的荧光强度, F 为溶液中加入不同浓度 NaCl 时的荧光强度.从图 4 中可以明显看出随着 NaCl 的浓度从 0.2 mol/L 增加至 0.8 mol/L, F/F_0 的值始终在 1 左右无显著变化,说明在离子强度逐渐增大的情况下,CDs 的荧光强度并没有发生明显变化,CDs 荧光性质不受离子强度影响.

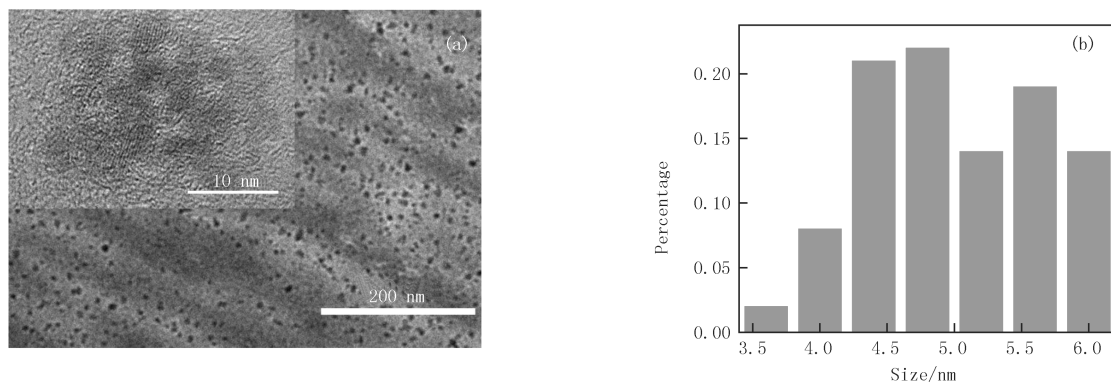


图 2 CDs 的透射电镜图 (a) 和粒径分布图 (b)

Fig.2 The TEM image(a) and particle size distribution diagram(b) of CDs

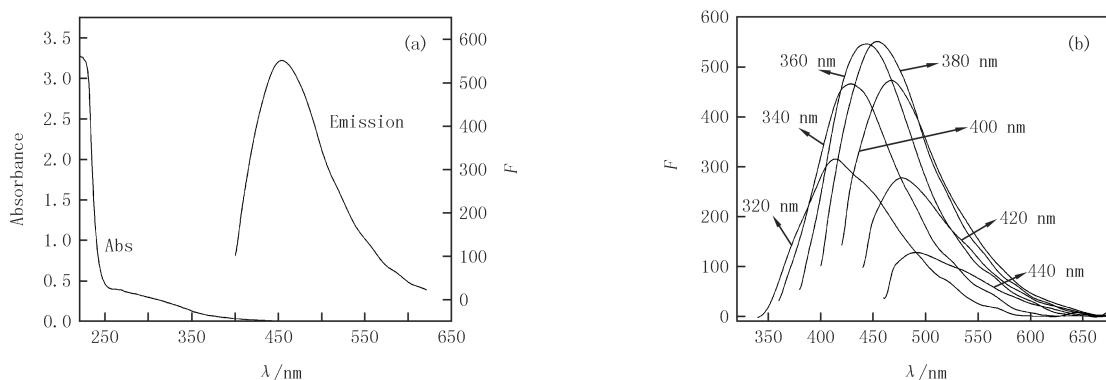


图 3 CDs 紫外吸收和荧光发射光谱图 (a) 和不同激发波长下 CDs 的发射光谱 (b)

Fig.3 Absorbance and emission spectra of CDs(a) and the emission spectra of CDs under different excitation wavelengths(b)

2.5 部分金属离子对 CDs 荧光强度的影响

为了进一步探究合成 CDs 荧光性质的稳定性和敏感性,选取相同体积 CDs 溶液加入到分别含有 $50 \mu\text{mol/L}$ 的 Zn^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , K^+ , Co^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 溶液中,在其他条件都相同的情况下分别测其荧光强度,实验设置空白对照.结果如图 5 所示,横坐标为加入的不同金属离子,纵坐标为加入金属离子与不加金属离子的 CDs 荧光强度比值(F/F_0).从图 5 中可以明显看出除 Bi^{3+} 外,其他金属离子对 CDs 的荧光性质影响都不大.而 Bi^{3+} 离子加入 CDs 后,荧光发生猝灭,其荧光保留值(F/F_0)仅在 20%.因此,合成的 CDs 对 Bi^{3+} 敏感,且具有良好的选择性,可以用来对 Bi^{3+} 进行特异性检测.

2.6 CDs 对 Bi^{3+} 的敏感性测试

通过上述实验可以发现合成的 CDs 荧光性质比较稳定,对 Bi^{3+} 具有很好的选择性,因此为了进一步探究对 Bi^{3+} 的检测,进行了系列实验.将不同浓度的 Bi^{3+} 溶液加入相同体积的 CDs 溶液中,在其他条件都相同的情况下,分别测其荧光强度,实验设置空白对照.如图 6(a)所示,随着 Bi^{3+} 浓度的逐渐增大,CDs 的荧光发生猝灭,在 $0 \sim 30 \mu\text{mol/L}$ 中具有良好的线性关系.

分析 Bi^{3+} 浓度为 $0 \sim 30 \mu\text{mol/L}$ 的数据,得到 Bi^{3+} 的离子浓度与 F/F_0 的线性关系图,结果如图 6(b)所示,在此浓度范围内 $[\text{Bi}^{3+}]$ 与 F/F_0 线性关系良好, $R^2 = 0.995$,分析得到 Stern-Volmer 方程为 $F/F_0 =$

1.011 87-0.020 25[Bi³⁺].最后分别测得 11 个空白样品的荧光强度,计算得到检测限为 47.6 nmol/L.

2.7 实际样品中的 Bi³⁺ 的检测

为了评估本方法的可行性,本实验选取自来水(来自实验室),雨水(下雨收集)作为研究对象,自来水和雨水在测定前分别使用 0.22 μm 的微孔滤膜过滤,然后采用本方法和原子吸收光谱法(FAAS)测定其中 Bi³⁺ 的含量,实验结果显示(表 1)自来水和雨水中都不含有 Bi³⁺,因此在样品中分别加入不同浓度的 Bi³⁺ 进行加标回收实验,回收率都在 100%附近(RSD<0.009 4,n=6).实验证明该方法具有一定的可行性.

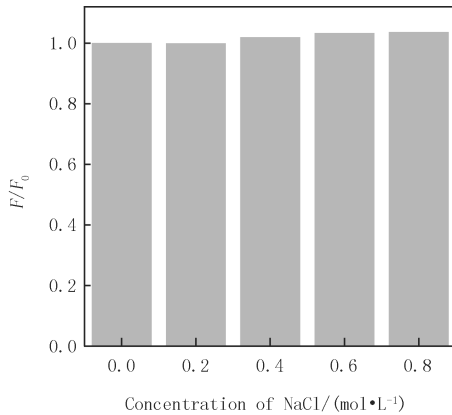


图4 NaCl 浓度对 CDs 荧光强度影响

Fig.4 Influence of NaCl concentration on CDs fluorescence

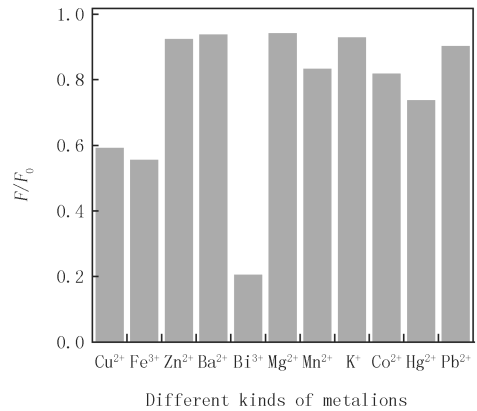


图5 不同金属离子对 CDs 荧光强度的影响

Fig.5 Influence of different kinds of metalions on CDs fluorescence

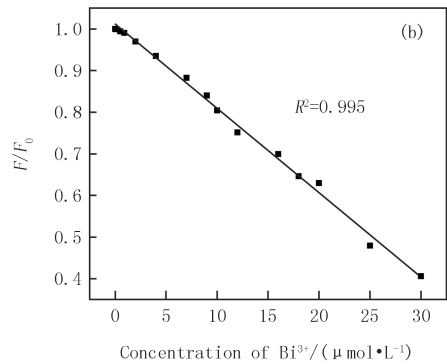
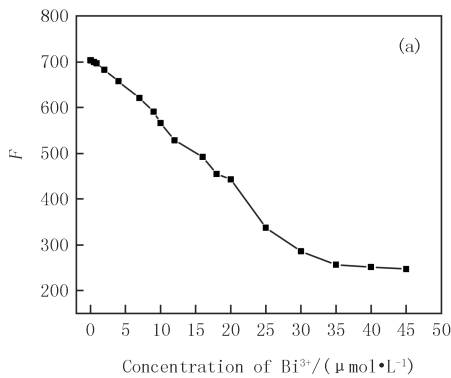


图6 不同 Bi³⁺ 浓度下的 CDs 溶液荧光强度变化 (a) 及 [Bi³⁺] 与 F/F₀ 的线性关系 (b)

Fig.6 The changes of CDs fluorescence in different Bi³⁺ concentration (a) and the liner relation image of Bi³⁺ concentration and F/F₀ (b)

表 1 不同水样中 Bi³⁺ 的检测及加标回收实验 (n=6)

Tab.1 The Bi³⁺ detection and recovery in different kinds of water (n=6)

样品	Bi ³⁺ 浓度/ (μmol·L ⁻¹)(本方法)	Bi ³⁺ 浓度/ (μmol·L ⁻¹)(FAAS)	加入 Bi ³⁺ 浓度/ (μmol·L ⁻¹)	Bi ³⁺ 浓度/ (μmol·L ⁻¹)(本方法)	回收率/%
自来水	—	—	5.00	5.03±0.003 3	100.6
	—	—	15.00	15.00±0.002 9	100.0
雨水	—	—	5.00	5.09±0.000 5	101.8
	—	—	15.00	15.02±0.007 8	100.1

3 结 论

使用 L-蛋氨酸和乙二胺为前体,利用一锅水热法在 200 °C 条件下反应 14 h 合成平均粒径为 4.98 nm 的荧光碳纳米点.使用荧光光谱法、紫外光谱法对碳纳米点进行表征,实验数据表明合成碳纳米点荧光性质稳定,在 200~450 nm 波长之间有紫外吸收,最佳激发波长为 380 nm,最佳发射波长为 454 nm.三维荧光光谱表明合成碳纳米点具有激发波长依赖性.此外,实验证明合成碳纳米点对 Bi^{3+} 具有选择性,在 Bi^{3+} 浓度为 0~30 $\mu\text{mol/L}$ 的条件下 $[\text{Bi}^{3+}]$ 与 F/F_0 具有良好线性关系, Stern-Volmer 方程为 $F/F_0 = 1.01187 - 0.02025[\text{Bi}^{3+}]$,在自来水和雨水中的加标回收实验表明合成碳纳米点可以作为检测 Bi^{3+} 的一种良好荧光纳米材料.

参 考 文 献

- [1] Qu Z, Zhou X, Li G, et al. Boronic acid Functionalized Graphene Quantum dots as a Fluorescent Probe for Selective and Sensitive Glucose Determination in Microdialysate[J]. Chemical Communications, 2013, 49(84): 9830-9832.
- [2] Huang S, Wang L, Zhu F, et al. A Ratiometric Nanosensor Based on Fluorescent Carbon dots for Label-free and Highly Selective Recognition of DNA[J]. Rsc Advances, 2015, 5(55): 44587-44597.
- [3] Sun X, He J, Yang S, et al. Green Synthesis of Carbon Dots Originated From Lycii Fructus for Effective Fluorescent Sensing of Ferric Ion and Multicolor Cell Imaging[J]. Journal of Photochem Photobiol B, 2017, 175: 219-225.
- [4] Zeng Q, Shao D, He X, et al. Carbon Dots as a Trackable Drug Delivery Carrier for Localized Cancer Therapy in vivo[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2016, 4(30): 5119-5126.
- [5] 郑华, 张晨, 王兆旭, 等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯共价接枝多壁碳纳米管及其表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(8): 138-140.
- [6] 文丽君. 富勒烯及其衍生物在医药领域的应用研究进展[J]. 中国新技术新产品, 2011(19): 30-31.
- [7] 傅强, 包信和. 石墨烯的化学研究进展[J]. 科学通报, 2009, 54(18): 2657-2666.
- [8] Guo Y, Wang Z, Shao H, et al. Hydrothermal Synthesis of Highly Fluorescent Carbon nanoparticles from Sodium Citrate and Their Use for The Detection of Mercury ions[J]. Carbon, 2013, 52(2): 583-589.
- [9] Wu Y, Liu X, Wu Q, et al. Carbon Nanodots-Based Fluorescent Turn-On Sensor Array for Biothiols[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(13): 7084-7089.
- [10] Niu X, Liu G, Li L, et al. Green and economical synthesis of nitrogen-doped carbon dots from vegetables for sensing and imaging applications[J]. RSC Advances, 2015, 5(115): 95223-95229.
- [11] Fu Z, Yao M, Niu X, et al. Facile synthesis of highly luminescent co-doped carbon nanodots for rapid, sensitive, and label-free detection of Hg^{2+} [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2016, 226: 486-494.
- [12] Qu K, Wang J, Ren J, et al. Carbon Dots Prepared by Hydrothermal Treatment of Dopamine as an Effective Fluorescent Sensing Platform for the Label-Free Detection of Iron(III) Ions and Dopamine[J]. Chemistry-A European Journal, 2013, 19(22): 7243-7249.
- [13] Duarah R, Karak N. Facile and Ultrafast Green Approach to Synthesize Biobased Luminescent Reduced Carbon Nanodot; An Efficient Photocatalyst[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(10): 9454-9466.
- [14] 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, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [15] Dong X, Shi Y, Huang W, et al. Electrical Detection of DNA Hybridization with Single-Base Specificity Using Transistors Based on CVD-Grown Graphene Sheets[J]. Advanced Materials, 2010, 22(14): 1649-1653.
- [16] Sun Y, 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] Zhang M, Zhao X, Fang Z, et al. Fabrication of HA/PEI-Functionalized Carbon dots for Tumor Targeting, Intracellular Imaging and Gene Delivery[J]. Rsc Advances, 2017, 7(6): 3369-3375.
- [18] 鄂雷, 辛红. 分析化学实验中 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 含量测定实验的绿色化[J]. 科技资讯, 2013(16): 174-174.
- [19] 刘赵荣, 弓巧娟, 张稳婵, 等. 电分析法检测药物中铋(III)的含量[J]. 运城学院学报, 2011(5): 39-41.
- [20] Li L, Wu G, Yang G, et al. Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives[J]. Nanoscale, 2013, 5(10): 4015-4039.

Synthesis of fluorescence carbon nanodots using one-pot hydrothermal treatment for Bi^{3+} detection

Cui Fengling, Cai Lin, Liu Cai, Yang Yingjie, Wang Meng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Using L-methionine and ethylenediamine as precursors, one pot hydrothermal synthesis of carbon nanodots has been carried out. The average size of synthesized carbon nanodots was 4.98 nm and the carbon nanodots exhibit good luminescent property. The optimum excitation wavelength is 380 nm, the optimum emission wavelength is 454 nm, and the ultraviolet absorption occurs at 200–450 nm. The fluorescence property of the synthesized carbon nanodots is stable. The fluorescence property of the synthesized carbon nanodots is stable in 1 mol/L NaCl solution and common metal ions, but they are sensitive to Bi^{3+} . After a lot of experiments, it is found that the fluorescence intensity of the synthesized carbon nanodots has a good linear relationship with the concentration of Bi^{3+} within 0–30 $\mu\text{mol/L}$. Above all, we consider that it can be used to selectively detect Bi^{3+} and the detection limit is 47.6 nmol/L.

Keywords: carbon nanodots; hydrothermal treatment; fluorescence; Bi^{3+} detection

[责任编辑 赵晓华]