文章编号: 1004-4353(2019)04-0303-05

甘薯荧光碳点的合成及其对 Fe^{3+} 的灵敏检测

孙颖, 金东日*
(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 以甘薯为碳源,采用水热法制备了蓝色荧光水溶性碳点(CDs),并通过傅里叶变换红外光谱、紫外可见光谱和荧光光谱法对该碳点的性质进行了研究. 研究结果显示,碳点溶液具有良好的稳定性,CDs 表面存在羟基、羧基等亲水性官能团. 碳点的最大激发波长和发射波长分别为 390 nm 和 486 nm,且碳点具有典型的激发波长依赖性. 考察 pH 对 CDs 荧光强度的影响显示,CDs 荧光强度在 pH 为 2.0～6.8 范围内无明显变化. 基于 Fe^{3+} 能够选择性地猝灭 CDs 荧光的特性,建立了一种利用 CDs 检测实际水样品中 Fe^{3+} 的方法. 该方法的线性范围为 10～1 670 μmol/L,相关系数(R^2)为 0.994 4,检出限为 5.64 μmol/L;在加标样品中,Fe^{3+} 的加标回收率为 94%～104%,RSD<2.4%.

关键词: 碳点; 甘薯; 水热法; 荧光猝灭; Fe^{3+} 检测
中图分类号: O613.71; O655　　**文献标志码:** A

Synthesis of sweet potato fluorescent carbon dots and its sensitive detection of Fe^{3+}

SUN Ying, JIN Dongri*
(*College of Science*, *Yanbian University*, *Yanji* 133002, *China*)

Abstract: Blue fluorescent water-soluble carbon dots (CDs) were prepared by hydrothermal method using sweet potato as carbon source. The properties of the carbon dots were studied by Fourier transform infrared spectroscopy, ultraviolet visible spectroscopy and fluorescence spectroscopy. The results show that the carbon dots solution has good stability, and hydrophilic functional groups such as hydroxyl groups and carboxyl groups existed on the surface of CDs. The maximum excitation and emission wavelengths of the carbon dots are 390 nm and 486 nm, respectively, and the carbon dots have a typical excitation wavelength dependence. The effect of pH on the fluorescence intensity of CDs was observed. The fluorescence intensity of CDs showed no significant change in the range of pH 2.0-6.8. Based on the ability of Fe^{3+} to selectively quench the fluorescence of CDs, a method for detecting Fe^{3+} in actual water samples using CDs was established. The linear range of the method is 10-1 670 μmol/L, the correlation coefficient (R^2) is 0.994 4, and the detection limit is 5.64 μmol/L. In the spiked samples, the recoveries of Fe^{3+} are 94%-104%, RSD<2.4%.

Keywords: carbon dots; sweet potato; hrdrothermal method; fluorescence quenching; Fe^{3+} detection

0 引言

铁作为人体中必不可少的微量元素,当其含量异常时可导致机体障碍. 例如缺乏 Fe^{3+} 会导致贫血,影响机体生长,严重者会导致阿尔兹海默症;过量摄入 Fe^{3+} 则会损伤肝脏和肾脏[1]. 目前,检测 Fe^{3+} 的常用方法有原子吸收法[2]、电感耦合等离子体光谱法[3]、EDTA 滴定法[4] 等,但这些

收稿日期: 2019-06-19　　**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(21565027)
* **通信作者:** 金东日(1965—),男,博士,教授,研究方向为药物分析研究.

方法耗时长、操作复杂,而且所需设备较为昂贵,所以需要建立一种快速、简单且低成本的检测方法.

近年来,荧光碳点(CDs)因具有良好的荧光特性以及毒性低和生物相容性好等优点受到学者们的广泛关注[5].目前,CDs的合成方法有电化学法[6]、化学氧化法[7]、激光烧蚀法[8]、水热法[9]、热解法[10]等,其中水热法因具有绿色环保、易于大批量合成的优点而被广泛使用.合成CDs的材料主要分为天然材料(如生物质等)和有机分子(如柠檬酸等)两类,其中生物质由于资源丰富且易于碳化而被广泛用作合成CDs的碳源.研究表明,基于CDs建立的荧光(FL)检测方法具有响应快、操作简单等优点.本文以甘薯为原料,采用一种简单、环境友好的方法合成得到CDs,并利用红外光谱、荧光光谱、紫外吸收光谱对CDs的性质进行表征,而且考察CDs在实际水样中检测Fe^{3+}的能力.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电子分析天平(先行者CP114),奥豪斯仪器(上海)有限公司;高压反应釜(聚四氟乙烯内衬),西安常仪仪器设备有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-型),绍兴市苏珀仪器有限公司;高速离心机(TGL-15B),上海安亭科学仪器厂;紫外可见分光光度计(V-630),日本分光株式会社;手提紫外灯(WFH-204B),上海驰唐电子有限公司;荧光分光光度计(FP-8200),日本分光株式会社;塑料荧光比色皿(10 mm),宜兴市谱析光学元件有限公司;石英紫外比色皿(10 mm),SHIMADZU;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR-650),天津港东科技发展股份有限公司;微孔滤膜过滤器(0.22 μm),天津市腾达过滤器件厂;超低温冰箱(TF-86-158-LA),上海拓纷机械设备有限公司;真空冷冻干燥机(FD-1D-50),上海比朗仪器制造有限公司;实验室pH计(ST3100),奥豪斯仪器(常州)有限公司.

HCl(分析纯),北京北化精细化学品有限责任公司生产;$AgNO_3$(分析纯),国药集团化学试剂有限公司生产;$MnSO_4$(分析纯),沈阳化学试剂厂生产;$CuSO_4$、$MgSO_4$、KCl、$ZnSO_4$,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;$FeCl_3$(纯度为99%),上海艾览化工科技有限公司生产;$NiCl_2$为实验室自制,纯度>99%;$CaCl_2$(分析纯),上海阿拉丁试剂有限公司生产;实验用水为超纯水.

1.2 制备步骤

称取10 g洗净切碎的甘薯放入100 mL高压反应釜中,加入30 mL超纯水,在200 ℃下反应12 h.反应液自然冷却至室温后,将其液移入50 mL离心管,用超纯水将反应釜内壁洗涤3次.将洗涤液并入离心管,用高速离心机(9 000 r/min)离心30 min反应液,清液用0.22 μm滤膜过滤,过滤液即为CDs溶液.将CDs溶液移入反应烧瓶中,并置于−76 ℃超低温冷冻箱中冷冻,然后利用冷冻干燥机冻干45 h后放入4 ℃冰箱内保存备用.

1.3 CDs表征

取CDs溶液并稀释到一定浓度后测定其紫外光谱.扫描波长设置为200~700 nm,狭缝设置为1.5 nm,采样间距设置为1 nm.使用激发波长为365 nm的手提紫外灯在黑暗环境下照射CDs溶液,并观察荧光颜色.

取CDs溶液,测试其荧光激发和发射光谱.狭缝宽度设置为5 nm,仪器响应时间设置为20 ms,采样间距设置为0.5 nm.

将KBr晶体和冻干的CDs均匀混合,用玛瑙研钵将其研磨成粉末后放入100 ℃鼓风干燥箱中干燥1 h,然后使用傅里叶变换红外光谱分析仪表征CDs的表面官能团.

1.4 考察酸度对CDs荧光强度的影响

配制pH分别为1、2、3、4、5、6的HCl溶液,然后在比色管中加入2 mL不同浓度的HCl溶液.将溶液和2 mL CDs溶液在室温下混合均匀后反应5 min.反应结束后利用荧光分光光度计测试荧光光谱,仪器参数为:激发波长为390 nm,激发和发射的狭缝宽度为5 nm.

1.5 选择性实验

配制Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ag^{+}、Ni^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Mn^{2+}、K^{+}、Zn^{2+}的盐溶液,浓度均为0.01 mol/L.在比色管中加入2 mL不同的金属离子盐溶液和2 mL的CDs溶液,在室温下混合均匀后反应5 min.反应结束后利用荧光分光光度计测试荧光

光谱，仪器参数设置同上.

1.6　Fe^{3+} 检测

在比色管中加入 2 mL 不同浓度的 Fe^{3+} 溶液（Fe^{3+} 溶液的浓度范围为 0～1 000 μmol/L），再加入 2 mL CDs 溶液，在室温下充分混合后反应 5 min. 反应结束后利用荧光分光光度计测试荧光光谱，仪器参数设置同上.

1.7　实际样品检测

实际水样取自延边大学理工实训教学楼内的自来水. 水样先用 0.22 μm 滤膜过滤（除去杂质），然后利用荧光分光光度计测试荧光光谱（仪器参数设置同上），最后利用上述 1.6 中的方法绘制标准曲线并计算水样中的 Fe^{3+} 浓度.

2　结果与分析

2.1　CDs 的紫外-可见光谱和荧光光谱

图 1 为 CDs 溶液的紫外可见光谱图. 由图 1 可以看出，CDs 典型的紫外可见吸收光谱的特征峰位于 283 nm，该峰归因于芳香族 C═C 双键发生的 π-π* 跃迁，表明 CDs 溶液中存在芳香杂环[11]. 图 2 为 CDs 溶液在不同激发波长下激发的荧光光谱图. 由图 2 可以看出，当激发波长从 330 nm 增加到 400 nm 时，CDs 溶液的发射峰发生红移，荧光强度先升高后降低，这表明所制备的 CDs 具有激发波长依赖性的特征. CDs 具有激发波长依赖性可能与溶液中的 CDs 存在的不同表面态和不同的粒径有关[12]. CDs 的最大激发波长为 390 nm，最大发射波长为 486 nm. 另外，CDs 溶液在 365 nm 紫外光激发下发出蓝光.

2.2　CDs 的红外光谱

图 3 为 CDs 的傅里叶变换红外光谱. 由图 3 可以看出：3 350.75 cm^{-1} 处的宽峰和 2 933.81 cm^{-1} 处的峰分别是由 OH 和 C—H 键的伸缩振动形成的，1 770.75 cm^{-1} 处的峰是由 C═O 键的伸缩振动形成的，由此可确定 CDs 表面可能存在 COOH 基团；1 671.34 cm^{-1} 处的峰归属于 C═C 键的伸缩振动，1 609.63 cm^{-1} 和 1 523.32 cm^{-1} 处的峰归属于苯环的骨架振动，这与紫外光谱的结果一致；1 400.12 cm^{-1} 处的峰归属于 OH 键的弯曲振动；1 200～1 000 cm^{-1} 范围内的峰归属于 C—O键的伸缩振动，这表明在水热碳化过程中 CDs 表面发生了部分氧化. 上述结果表明，CDs 表面存在较多亲水性官能团，这些官能团不仅能够增强 CDs 在水溶液中的溶解性，而且可以促进 CDs 在水溶液中的稳定性.

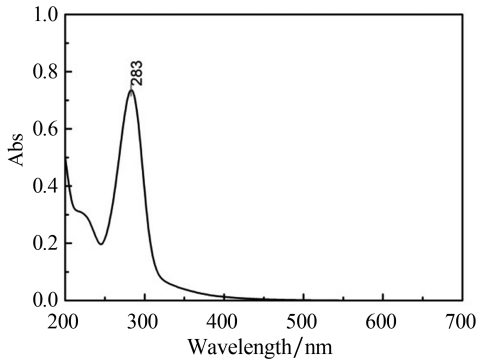

图 1　CDs 溶液的紫外可见光谱

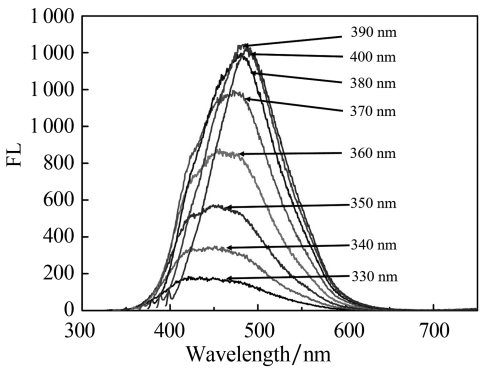

图 2　CDs 溶液在不同激发波长下所激发的荧光光谱

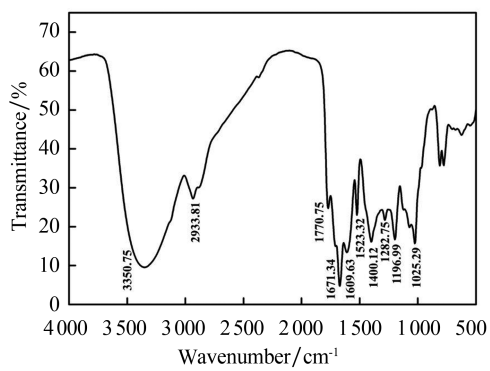

图 3　CDs 的傅里叶变换红外光谱

2.3　CDs 的荧光稳定性

在 4 ℃下储存 CDs 溶液 30 d 后，CDs 溶液仍澄清透明，且荧光强度变化很小. 图 4 是溶液 pH 对 CDs 溶液荧光强度的影响. 由图 4 可以看出，当 pH 在 2.0～6.8 范围内时，CDs 溶液的荧光强度变化不大；当 pH＝1 时，CDs 溶液荧光强度明显降低. 其原因是在强酸条件下（pH＝1）CDs 会

大量聚集进而使荧光猝灭[13].

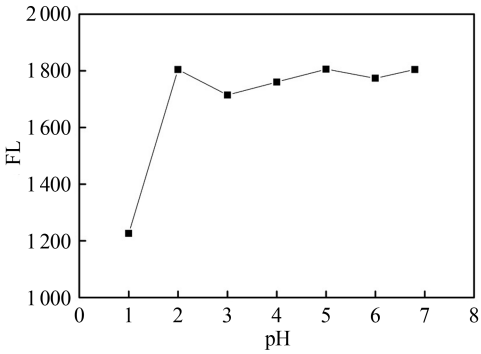

图 4 pH 对 CDs 荧光强度的影响

2.4 CDs 的金属离子选择性

图 5 为不同金属离子对 CDs 荧光强度的影响. 由图 5 可以看出,Fe^{3+} 可显著降低 CDs 溶液的荧光强度(荧光猝灭效应达到 73.82%);Cu^{2+}、Ni^{2+}、Ag^{+}、Mn^{2+} 也均可不同程度地降低 CDs 溶液的荧光强度,但均低于 Fe^{3+};Ca^{2+}、K^{+}、Mg^{2+}、Zn^{2+} 对 CDs 溶液的荧光强度影响较小. 这表明,CDs 对 Fe^{3+} 检测具有良好的选择性. 这是由于 CDs 表面的亲水性官能团(如 OH、COOH 等)与 Fe^{3+} 发生了较强的络合等作用,进而引起了荧光猝灭[14-15].

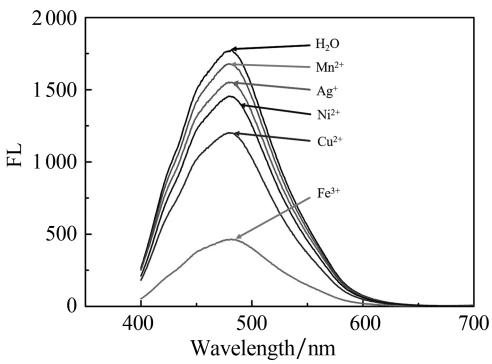

图 5 不同金属离子对 CDs 荧光强度的影响

图 6 为加入不同浓度 Fe^{3+} 时 CDs 溶液的荧光光谱. 由图 6 可以看出,初始时随着 Fe^{3+} 浓度的增加,CDs 荧光强度逐渐减弱;当 Fe^{3+} 浓度达到 10 mmol/L 时,CDs 荧光几乎完全猝灭. CDs 荧光几乎完全猝灭的原因可能是,Fe^{3+} 与 CDs 表面的 COOH 基之间的相互作用使得 CDs 间彼此更为接近,进而通过电子转移大幅降低了 CDs 荧光强度[15].

因 CDs 荧光猝灭程度随 Fe^{3+} 浓度的增加而增大,因此此过程符合 Stern-Volmer 动力学方程. CDs 荧光猝灭的动力学方程为 $F_0/F=1+K_{sv}C$,其中 F_0 为没有加入 Fe^{3+} 的 CDs 溶液的荧光强度,F 为加入等体积不同浓度 Fe^{3+} 的 CDs 溶液的荧光强度,C 为 Fe^{3+} 的浓度,K_{sv} 为 Stern-Volmer 猝灭常数. 图 7 为检测 Fe^{3+} 的线性关系曲线. 由图 7 可以看出,在 10～1 670 μmol/L 线性范围内,$(F_0/F-1)$ 与 Fe^{3+} 浓度显示出良好的线性关系,线性方程为 $F_0/F-1=0.000\,781C-0.007\,1$ ($R^2=0.994\,4$),检出限为 5.64 μmol/L. 表 1 为不同碳源检测 Fe^{3+} 的结果. 由表 1 可以看出,本文碳源的线性范围较宽,检出限较低.

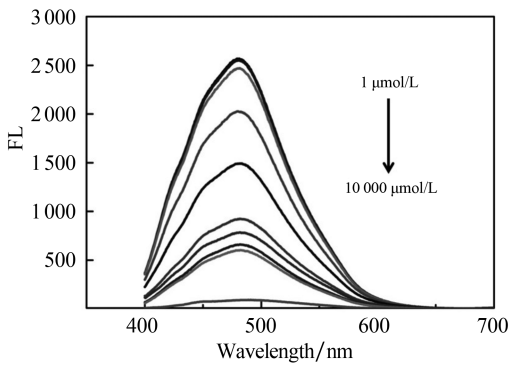

图 6 加入不同浓度 Fe^{3+} 时 CDs 溶液的荧光光谱

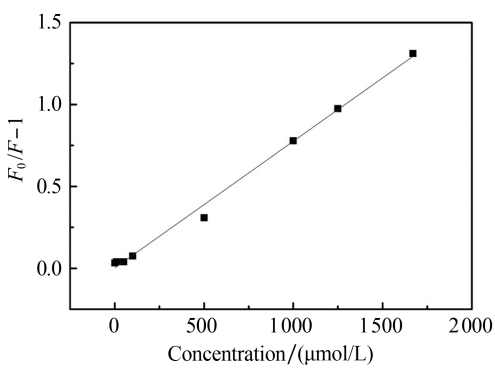

图 7 Fe^{3+} 的线性关系曲线

表 1 不同碳源的 Fe^{3+} 检测结果 μmol/L

方法	碳源	线性范围	检出限
文献[5]方法	木兰	1～1 000	1.20
文献[15]方法	枸杞	1～50	0.23
文献[16]方法	蓝莓	12.5～100	9.97
本文方法	甘薯	10～1 670	5.64

2.5 实际样品中 Fe^{3+} 的检测

利用上述 2.4 中的检测方法检测自来水样中的 Fe^{3+},结果未检出 Fe^{3+} 离子. 为了进一步评估本文方法的准确性,对实际水样进行 Fe^{3+} 加标实

验(加标浓度分别为 50、500、1 500 μmol/L)，实验结果见表 2. 由表 2 可见，加标实验的回收率为 94%～104%，RSD<2.4%.

表 2　加标实验结果(n=3)

加标量/(μmol/L)	检出量/(μmol/L)	回收率/%	RSD/%
50	51.92	103.8	2.3
500	472.11	94.4	2.4
1 500	1 505.02	100.3	1.1

3　结论

本文以甘薯为碳源，利用环保、简便的一步水热法制备了一种水溶性好、稳定性强、抗酸能力优良的荧光 CDs. 并根据 Fe^{3+} 的猝灭效应，建立了一种基于 CDs 的简单、快速检测 Fe^{3+} 的方法. 该方法的 Fe^{3+} 检出限为 5.64 μmol/L，回收率为 94%～104%，RSD<2.4%. 该方法在检测实际水样中的 Fe^{3+} 具有较好的应用前景.

参考文献：

[1] GUO Y M, ZHANG L F, ZHANG S S, et al. Fluorescent carbon nanoparticles for the fluorescent detection of metal ions[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015,63:61-71.

[2] OHASHI A, ITO H, KANAI C, et al. Cloud point extraction of iron(III) and vanadium(V) using 8-quinolinol derivatives and Triton X-100 and determination of 10^{-7} mol dm^{-3} level iron(III) in riverine water reference by a graphite furnace atomic absorption spectroscopy[J]. Talanta, 2005,65(2):525-530.

[3] MORENO I M, GONZÁLEZ-WELLER D, GUTIERREZ V, et al. Determination of Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn in red wine samples by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy: Evaluation of preliminary sample treatments[J]. Microchemical Journal, 2008,88(1):56-61.

[4] 王勇，张远琴，但娟，等. EDTA 络合滴定法测量高炉渣中铁(Ⅲ)和铁(Ⅱ)[J]. 冶金分析，2017,37(8):49-53.

[5] ATCHUDAN R, EDISON T, ASEER K, et al. Hydrothermal conversion of *Magnolia liliiflora* into nitrogen-doped carbon dots as an effective turn-off fluorescence sensing, multi-colour cell imaging and fluorescent ink[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018,169:321-328.

[6] ZHOU J, BOOKER C, LI R, et al. An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)[J]. J Amer Chem Soc, 2007,129(4):744-745.

[7] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. J Amer Chem Soc, 2006,128(24):7756-7757.

[8] LI X, WANG H, SHIMIZU Y, et al. Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents[J]. Chem Commun, 2011,47(3):932-934.

[9] 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.

[10] LIU R, WU D, FENG X, et al. Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology[J]. J Amer Chem Soc, 2011,133(39):15221-15223.

[11] CHITRE S A, LOBO G A M, RATHOD S M, et al. Bromide-sulfur interchange: Ion chromatographic determination of total reduced thiol levels in plasma[J]. Journal of Chromatography B, 2008,864(1/2):173-177.

[12] PAN L, SUN S, ZHANG A, et al. Truly fluorescent excitation-dependent carbon dots and their applications in multicolor cellular imaging and multidimensional sensing[J]. Advanced Materials, 2015,27(47):7782-7787.

[13] 孙英祥，丁晓莹，何志伟，等. 甘蔗水热法一步合成水溶性荧光碳点[J]. 化工新型材料，2015,43(2):187-190.

[14] 廖秀芬，曾秋莲，易忠胜，等. 荧光碳点的合成及其在绿麦隆检测中的应用研究[J]. 分析测试学报，2018,37(9):1040-1045.

[15] 刘红英，黄成，戴大响，等. 一步法水热合成枸杞荧光碳点及对 Fe^{3+} 的灵敏检测[J]. 分析化学，2018,46(10):1610-1617.

[16] ASLANDS A M, BALCI N, ARIK M, et al. Liquid nitrogen-assisted synthesis of fluorescent carbon dots from blueberry and their performance in Fe^{3+} detection[J]. Appl Surf Sci, 2015,356:747-752.