

文章编号: 1004-4353(2020)03-0247-05

兴安杜鹃花瓣碳点的合成及其 对三价铁离子的可视化检测

张淑敏, 金智银, 金东日*

(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 以兴安杜鹃(*Rhododendron dauricum* L.)花为碳源,采用一步水热法合成了蓝色荧光水溶性兴安杜鹃花碳点(*Rhododendron* carbon dots, R-CDs),并通过紫外-可见吸收光谱(UV-vis)、荧光发射光谱(FL)和傅里叶变换-红外光谱(FT-IR)等对其进行了表征.表征显示:合成的 R-CDs 表面存在氨基、羟基、羰基等官能团;最大激发波长和发射波长分别为 335 nm 和 414 nm,具有典型的激发波长依赖性;R-CDs 的荧光可被 Fe^{3+} 离子有效猝灭,同时可对 Fe^{3+} 离子实现“裸眼”识别.基于 R-CDs 与 Fe^{3+} 离子的显色反应特性,制备了一种用于快速检测水中 Fe^{3+} 离子的试纸,测试结果显示该试纸对 Fe^{3+} 离子的检测范围为 0.5~10 mmol/L,检出限为 2.5 nmol,因此本文方法制备的 Fe^{3+} 离子试纸具有较好的应用前景.

关键词: 荧光碳点; 水热碳化法; 三价铁离子; 碳点试纸

中图分类号: O613.71; O655

文献标识码: A

Synthesis of carbon dots from *Rhododendron dauricum* L. petal for visual detection of ferric iron

ZHANG Shumin, JIN Zhiyin, JIN Dongri*

(College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: The water-soluble *Rhododendron* carbon dots (R-CDs) with blue fluorescence were synthesized in one step by hydrothermal method using *Rhododendron dauricum* L.. The synthesized R-CDs were characterized by ultraviolet-visible absorption spectra (UV-Vis), fluorescence emission spectroscopy (FL) and fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR), respectively. Several groups such as amine, hydroxyl and carbon-yl, etc, were linked on the surface of the synthesized R-CDs, which showed typical excitation-dependent photoluminescent behavior with the maximum excitation and emission wavelengths of 335 nm and 414 nm, respectively. The fluorescence of R-CDs can be effectively quenched by ferric iron. Simultaneously, the R-CDs can achieve “naked eye” recognition of ferric iron in aqueous solution. Based on the color reaction characteristics of R-CDs and ferric irons, a test paper for rapid detection of ferric irons in water was prepared. The test paper for rapid detection of ferric irons in water is constructed. The test results show that the detection range of the test paper for ferric irons is 0.5~10 mmol/L, and the detection limit is 2.5 nmol, indicating that the test paper can be used for rapid detection of ferric irons application prospects.

Keywords: fluorescent carbon dots; hydrothermal carbonization method; ferric iron; carbon dots test paper

收稿日期: 2020-06-18

* 通信作者: 金东日(1965—),男,博士,教授,研究方向为药物分析.

0 引言

碳点(Carbon dots, CDs)是一种粒径小于 10 nm 且具有一定水溶性的类球形碳纳米颗粒. 与传统的半导体量子点相比, CDs 除了具有传统半导体量子点所具有的发光性能和纳米尺寸特性外, 还具有低毒性、易功能化以及良好的生物相容性等特点, 因而在化学物种识别、生物成像、药物载体等领域获得了广泛关注与应用^[1]. 目前, CDs 的合成方法主要有电化学法^[2]、化学氧化法^[3]、激光烧蚀法^[4]、水热法^[5]、热解法^[6]等, 其中水热法因具有绿色环保、易于合成的优点而被广泛使用. 合成荧光 CDs 的碳源来源较广, 如一些有机试剂、自然界的花草树木以及生活废弃物质等均可以作为碳源^[7-9].

研究表明, CDs 在紫外-可见光区有连续的光吸收, 并且具有较大的激发波长范围. 除此, CDs 表面具有大量的活性基团, 可与多种物质发生配位反应, 使其荧光强度发生改变. 因此, 许多学者利用上述 CDs 的性能将其应用于荧光检测领域^[10-11]. 目前基于纸基的 CDs 传感器的应用报道的较少, 相关研究只是制备了以纸基为基础的荧光试纸, 实现了对一些金属离子的检测, 但检测时仍需要借助其他分析仪器^[12-13]. 为此, 本文以兴安杜鹃(*Rhododendron dauricum* L.)花瓣为碳源, 采用水热法合成得到兴安杜鹃花瓣碳点(*Rhododendron carbon dots*, R-CDs), 然后利用 UV-vis、FL 和 FT-IR 对 R-CDs 的光学性质和表面官能团进行表征, 并根据 R-CDs 与 Fe^{3+} 离子可发生显示反应的特性构建了一种基于纸基的 Fe^{3+} 离子可视化检测方法.

1 实验部分

1.1 实验材料

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; 紫外可见分光光度计(V-630), 日本分光株式会社; 荧光分光光度计(FP-8200), 日本分光株式会社; 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; 手提紫外灯(WFH-204B), 上海驰唐电子有限公司; 爱普生 ME-10 打印机, 爱普生(中国)有限公司; 微孔滤膜过滤器($0.22\ \mu\text{m}$), 天津市腾达过滤器件厂; 真空冷冻干燥机(FD-1D-50), 上海比朗仪器制造有限公司; 塑料荧光比色皿(1 cm), 宜兴市谱析光学元件有限公司; 石英紫外比色皿(1 cm), 日本岛津公司.

HCl(分析纯), 北京北化精细化学品有限责任公司; AgNO_3 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; MnSO_4 (分析纯), 沈阳化学试剂厂; KCl 、 MgSO_4 、 ZnSO_4 、 CuSO_4 均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; FeCl_3 (分析纯, 99%), 艾览(上海)化工科技有限公司; CaCl_2 (分析纯), 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 实验室用水为超纯水, 由延边大学理学院化学实验楼的超纯水制造系统制备. 兴安杜鹃花采集于吉林省通化市集安, 经延边大学药学院生药学教研部鉴定确认.

1.2 R-CDs 的制备

参考文献[14]中的方法并适当改变条件制备碳点, 具体制备方法如下: 取兴安杜鹃花花瓣, 洗净, 在阴凉干燥处自然晾干; 称取 1 g 晾干后的花瓣, 与 20 mL 超纯水一并加入 100 mL 高压反应釜中, 室温下浸泡 1 h 后, 在 $200\ ^\circ\text{C}$ 下反应 10 h; 将反应液冷却至室温后用滤纸过滤, 然后再用 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜抽滤即得 R-CDs, 备用(放置冰箱($4\ ^\circ\text{C}$)中储存).

1.3 R-CDs 试纸的制作

以 Whatman 1 级色谱纸(斯克内克塔迪(纽约)通用电气公司生产)为纸基, 采用图形软件设计如图 1 所示的样品点样及通道, 然后使用打印机将其打印到 Whatman 1 级色谱纸上. 取 15 mL R-CDs 置于 25 mL 烧杯中, 然后将打印好的色谱纸放入 R-CDs 中; 在避光条件下将色谱纸浸泡 72 h 后取出, 自然晾干后放入塑料袋中避光保存.

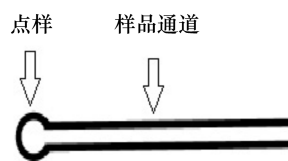


图 1 R-CDs 试纸的点样和样品通道示意图

1.4 R-CDs 的表征

将 R-CDs 稀释 300 倍,然后用紫外可见分光光度计测定其紫外光谱,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.用激发波长为 365 nm 的手提紫外灯照射 R-CDs,并观察其荧光颜色.

取 R-CDs,用荧光分光光度计测量其荧光光谱.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 1 nm.所用比色皿为塑料荧光比色皿,使用前用超纯水洗净并吹干.

取少量冻干的 R-CDs,与 KBr 晶体均匀混合,研磨成粉末,置 100 °C 鼓风干燥箱中干燥 1 h;压成片剂,在 4 000~400 cm^{-1} 的范围内用傅里叶变换红外光谱分析仪对其表面官能团进行表征.

1.5 R-CDs 对不同金属离子的传感性能

在荧光比色皿中加入 2 mL 的 R-CDs,然后再分别加入 2 mL 0.01 mol/L 的 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ag^{+} 、 K^{+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 金属盐溶液并混合均匀,静置 10 min 后测定荧光强度(设置激发波长为 335 nm).

1.6 基于 R-CDs 试纸的 Fe^{3+} 离子检测

取 5 μL Fe^{3+} 离子溶液(Fe^{3+} 溶液的浓度为 0.001~0.1 mol/L)滴加到 R-CDs 试纸上(图 1 中的点样位置),室温下晾干后用肉眼观察试纸的颜色变化,以此对 Fe^{3+} 离子进行定性、定量分析.

2 结果与讨论

2.1 R-CDs 的紫外-可见光光谱和荧光光谱

图 2 为 R-CDs 的紫外-可见光光谱图.由图 2 可知,将 R-CDs 用超纯水稀释 300 倍后,R-CDs 在紫外光区有很强的吸收带,且吸收带一直延伸至可见光区,同时在 281 nm 处有明显的吸收峰.上述现象可归因于芳香族 $\text{C}=\text{C}$ 双键发生的 $\pi-\pi^*$ 跃迁,并表明 R-CDs 中存在芳香杂环^[15].图 3 为不同激发波长下的 R-CDs 荧光光谱图.由图 3 可以看出,R-CDs 的最大激发波长为 335 nm,最大发射波长为 414 nm.当激发波长从 310 nm 增加到 370 nm 时,R-CDs 的最大发射波长由 404 nm 红移至 450 nm,并呈现多元激发、多元发射的

光谱特性,且荧光强度出现先增加后降低的趋势.上述现象可能是由于 R-CDs 的尺寸粒径不同或表面发射位点的数量、位置不同所致^[16].

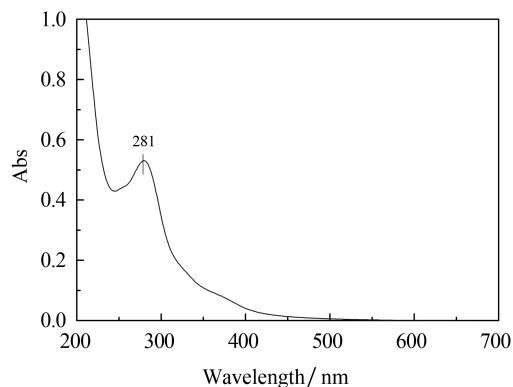


图 2 R-CDs 的紫外-可见光光谱图

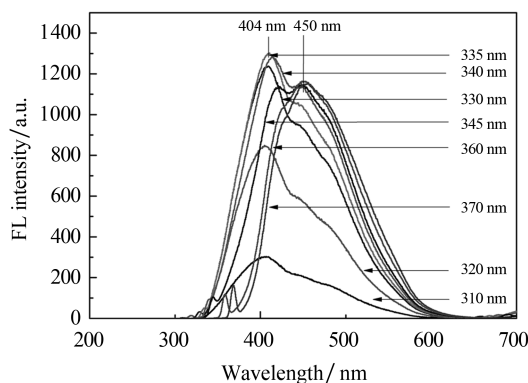


图 3 不同激发波长下的 R-CDs 荧光光谱

2.2 R-CDs 的红外光谱

R-CDs 的红外光谱如图 4 所示.由图 4 可知,R-CDs 中存在以下官能团吸收峰:OH/NH ($3\,400\text{ cm}^{-1}$)、CH ($2\,934\text{ cm}^{-1}$)、 $\text{C}=\text{O}$ ($1\,613\text{ cm}^{-1}$)、 $\text{C}-\text{N}$ ($1\,402\text{ cm}^{-1}$)和 $\text{C}-\text{OH}$ ($1\,255\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,059\text{ cm}^{-1}$).因 R-CDs 表面存在羟基、羰基和氨基等亲水性基团,因此 R-CDs 可与多种物质发生配位反应,进而使 R-CDs 的荧光强度发生改变.

2.3 Fe^{3+} 离子对 R-CDs 的荧光猝灭及显色

为了考察 R-CDs 检测 Fe^{3+} 离子的可行性,对加入 Fe^{3+} 离子后的 R-CDs 荧光强度的变化进行考察,结果如图 5 所示.由图 5 可知,0.01 mol/L Fe^{3+} 离子几乎完全可以猝灭 R-CDs 的荧光.其原因是 R-CDs 表面的官能团可与 Fe^{3+} 离子发生很

强的相互作用^[10]. 进一步考察 R-CDs 的选择性显示, 常见的金属阳离子 (Cu^{2+} 、 Ag^{+} 、 Ni^{2+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+}) 不能使 R-CDs 的荧光强度发生显著改变. 另外, 在实验中还发现, 当把 Fe^{3+} 离子加入到 R-CDs 溶液时, 溶液的颜色从浅黄色变成黑色(图 6), 且放置 48 h 后其颜色仍未发生明显变化. 这表明 R-CDs 可与 Fe^{3+} 离子发生显色反应, 且所生成的产物具有一定的稳定性.

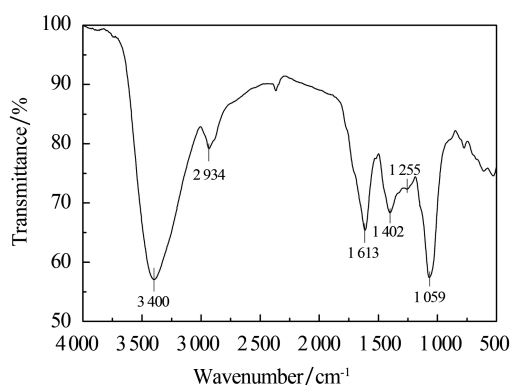


图 4 R-CDs 的傅里叶变换红外光谱

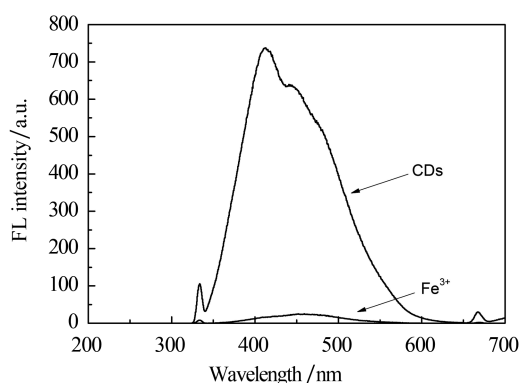


图 5 加入 0.01 mol/L Fe^{3+} 离子前后的 R-CDs 的荧光强度变化

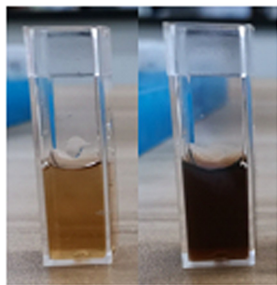


图 6 加入 0.01 mol/L Fe^{3+} 离子前(左)和后(右) R-CDs 溶液的颜色

2.4 基于 R-CDs 试纸的 Fe^{3+} 离子可视化检测

利用 Fe^{3+} 离子和 R-CDs 发生显色反应的特性, 设计一种基于 R-CDs 试纸的 Fe^{3+} 离子可视化检测方法. 在制作 R-CDs 试纸时发现, 滤纸被 R-CDs 溶液浸泡后易发生变性, 而色谱纸不易变性, 且能把 R-CDs 均匀地固定在纸质基底上; 因此, 本文选用色谱纸作为纸基制作 R-CDs 试纸.

将 5 μL 不同浓度 (0、0.5、1.0、10 mmol/L) 的 Fe^{3+} 离子滴加到 R-CDs 试纸的点样点时, 圆圈部分由淡黄色快速变为黑色, 且颜色随 Fe^{3+} 离子浓度的增加而加深(图 7), 这表明在该试纸上 R-CDs 和 Fe^{3+} 离子可发生显色反应. 经计算, 该方法的检测限为 2.5 nmol, 并且肉眼可见.

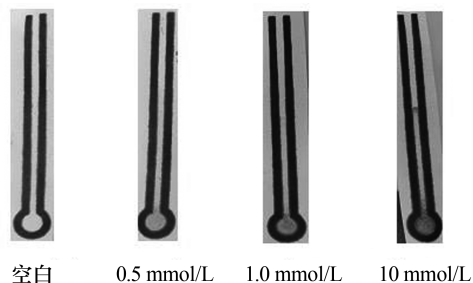


图 7 不同浓度的 Fe^{3+} 在 R-CDs 试纸上的显色

3 结论

本文采用水热法制备了以兴安杜鹃花瓣为碳源的荧光碳点, 并对该碳点的光学性质及表面结构进行了表征. 结果表明 Fe^{3+} 离子不仅可以猝灭该碳点的蓝色荧光, 而且能够与碳点发生显色反应. 基于该显色反应制备的碳点试纸可简单、快速地检测 Fe^{3+} 离子. 本文制备的碳点试纸可望在环境监测、食品分析、生物化学等领域中具有良好的应用.

参考文献:

- [1] 木合塔尔·吐尔洪, 徐阳, 尹学博, 等. 碳点的研究进展[J]. 分析化学, 2017, 45(1): 139-150.
- [2] ZHOU J, BOOKER C, LI R, et al. An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(4): 744-745.

- [3] 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):7756-7757.
- [4] 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]. Chemical Communications, 2011, 47 (3):932-934.
- [5] QU K G, WANG J S, REN J S, 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.
- [6] LIU R, WU D, FENG X, et al. Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133 (39): 15221-15223.
- [7] 康玉,任国栋,侯笑雨,等. 发绿色荧光碳点的制备并用于 Pb^{2+} 的灵敏检测和细胞成像[J]. 化学研究与应用,2020,32(1):32-39.
- [8] LIU S, TIAN J Q, 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.
- [9] SARSWAT P K, FREE M L. Light emitting diodes based on carbon dots derived from food, beverage, and combustion wastes[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015,17(41):27642-27652.
- [10] BHAMORE J R, JHA S, SINGHAL R K, et al. Synthesis of water dispersible fluorescent carbon nanocrystals from *syzygium cumini* fruits for the detection of Fe^{3+} ion in water and biological samples and imaging of *fusarium avenaceum* cells[J]. Journal of Fluorescence, 2017,27(1):125-134.
- [11] 陆婷婷,王金龙,詹相强,等. 基于碳点的适配体荧光传感器检测农药乐果[J]. 分析化学,2020,48 (1):74-82.
- [12] TIAN X K, PING H, LI Y. Highly sensitive and selective paper sensor based on carbon quantum dots for visual detection of TNT residues in groundwater[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017,243:1002-1009.
- [13] LIU C, NING D H, ZHANG C, et al. Dual-colored carbon dot ratiometric fluorescent test paper based on a specific spectral energy transfer for semiquantitative assay of copper ions[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2017,9(22):18897-18903.
- [14] SHI L, LI Y, LI X, et al. Facile and eco-friendly synthesis of green fluorescent carbon nanodots for applications in bioimaging, patterning and staining [J]. Nanoscale, 2015,7:7394-7401.
- [15] BAKER S N, BAKER G A. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010,49(38):6726-6744.
- [16] GONG X J, LI Z B, HU Q, et al. N,S,P co-doped carbon nanodot fabricated from waste micro-organism and its application for label-free recognition of manganese (VII) and L-ascorbic acid and AND logic gate operation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017,9(44):38761-38772.