

碳纳米点荧光探针对有机溶剂中水含量的检测

潘鹏涛*, 邹凡雨, 殷俊磊

新乡学院医学院, 河南 新乡 453003

摘要 以无水柠檬酸和邻苯二胺为碳源,采用一步溶剂热法制备出了溶剂依赖发光的碳纳米点,通过原子力显微镜对所制备的碳点进行形貌及结构表征,发现碳量子点高度在 1.5 nm 左右,其是由 2~3 层类石墨烯片层堆叠而成的。通过荧光光谱(PL)和紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱对碳量子点的光学性质进行测定,发现碳量子点的吸收主要与内部碳核和表面态有关,最大吸收对应的波长分别为 285 nm 和 430 nm。有机溶剂中最大发射波长为表面缺陷态发光波长,荧光峰位在 515 nm 处。随着体系中水含量的增加,最大发射峰强度降低,发射峰的位置发生红移,水含量(体积百分数)为 10%~100%时,荧光信号强度与水含量呈线性关系,最优条件下水含量的检测极限为 0.1%。实验结果证实,该碳量子点有望成为实时定量检测有机溶剂中水含量的荧光探针和传感器。研究结论不仅拓宽了碳纳米点的应用范围,还提供了一种简单有效检测有机溶剂水含量的方法。

关键词 材料; 碳量子点; 荧光探针; 水分检测

中图分类号 O436 文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.231602

Carbon Nanodots as Fluorescent Probe for Detection of Water Content in Organic Solvents

Pan Pengtao*, Zou Fanyu, Yin Junlei

Medical College, Xinxiang University, Xinxiang, Henan 453003, China

Abstract With anhydrous citric acid and o-phenylenediamine as carbon sources, solvent-dependent emitting carbon nanodots are prepared by the one-step solvothermal method. The morphology and structure of the prepared carbon dots are characterized using atomic force microscope. It is found that the carbon quantum dots have a uniform height around 1.5 nm, and are mainly consist of few layers of graphene. The optical features of as-prepared carbon quantum dots are further confirmed by photoluminescence (PL) spectra and UV-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy. It is found that the main absorbance is attributed to the carbon core and the surface states, and the maximum absorption occurs at wavelengths of 285 nm and 430 nm. In addition, the fluorescent emission in organic solvents peaks at 515 nm and its corresponding emission wavelength is the luminescence wavelength of surface defect state. With the increase of water content in the system, the emission peak red-shifts and the maximum emission intensity gradually decreases. When the water content (volume fraction) is in the range from 10% to 100%, the fluorescence signal intensity is linearly proportional to water content, and the detection limit of water content is 0.1% under the optimal condition. The experimental results confirm that these novel carbon quantum dots have a potential application as a probe and a sensor for the real-time quantitative detection of water content in various organic solvents. The results obtained here not only broaden the application range of carbon nanodots, but also provide a simple and effective method to detect water content in organic solvents.

Key words materials; carbon quantum dot; fluorescence probe; water detection

OCIS codes 160.2540; 260.1560; 350.5130

收稿日期: 2020-02-11; 修回日期: 2020-03-26; 录用日期: 2020-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(81702074)、新乡学院引进人才科研启动项目(33010187)

* E-mail: panpengtao126@163.com

1 引言

作为碳纳米材料家族中的一颗新星,碳量子点(CDs)由于其优异的物理化学性质而引起了人们的广泛关注。与传统的半导体量子点^[1-3]及有机染料分子相比,碳量子点不仅具有原料廉价和制备方法简单等特点,还具有低毒、生物相容性好、光学性质稳定、激发和发射波长可调以及表面易于进行功能化修饰等独特的优势^[4-5],已经在光催化^[6]、生物成像^[7]、照明器件^[8]、荧光探针和生物传感^[9-11]等领域具有广泛的应用。目前,碳点的合成原料主要是一些小分子,不同方法和不同碳源所制备的碳点的发光机理还没有得到清晰的阐释。碳点的光致发光性质可通过调节碳化程度和表面态数量来进行调控,大多数报道的碳点是以蓝光发射为主,其量子产率可达95%^[12]。通过简单方法制备高产率的红光碳点和多色碳点仍存在一定的困难。

此前,碳点在蓝光区被证实为本征发光^[12],利用被表面缺陷态捕获的光激发载流子离域迁移可实现表面态控制发光,碳点的长波发射与碳点表面的缺陷态及分子态密切相关。本文以柠檬酸(CA)和邻苯二胺(OPD)为前驱体来制备碳点,其中柠檬酸有利于形成具有石墨晶型结构的sp²碳核,在碳核表面的邻苯二胺钝化有利于实现表面态控制发光。除此之外,溶剂化显色效应也是一种调节碳点发射波长的简便有效的手段,但目前关于碳点的溶剂化效应的研究鲜有报道^[13-15]。

有机溶剂中的水含量对化学反应的影响很大,有时甚至影响反应产物的生成,因此快速灵敏地检测出有机溶剂中的水含量对环境监测及药物合成等具有极为重要的意义。碳点表面经咪唑基团修饰后,光诱导电子转移使碳点荧光淬灭,而水分子的加入可抑制该转移过程,基于此可制备出能够检测水的荧光传感器^[16]。将氮、硫共掺杂的蓝光碳点嵌入红光发射的镧基金属有机骨架(Eu-MOF)腔内,可得到双发射纳米复合材料(Eu-MOFs/N, S-CDs)。该材料不含水时发射红光,水分子存在时对金属骨架的荧光有强烈的淬灭效果,而碳点分散在水中并发射蓝光,基于此该纳米复合材料可制备检测水含量的荧光探针^[17]。

本文利用一步溶剂热法制备出具有明显溶剂化效应的碳点,碳点的荧光峰位和强度对有机溶剂中的水含量很敏感。因此,此碳点可成为定量检测有机溶剂中水含量的荧光探针和传感器。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

CA和OPD均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮(acetone)、二氯甲烷(EG)和乙醇(EtOH)均为优级纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。NT-MDT Solver P47型原子力显微镜(AFM)用于碳点的形貌表征; Cary5000型紫外-可见-近红外分光光度计用于测定样品的吸收光谱; Perkinelmer LS55型荧光分光光度计用于测定样品的激光和发射光谱。

2.2 碳点的制备

称取0.5 g CA与0.5 g OPD并进行混合,加入10 mL DMF,在超声作用下使其溶解,然后将得到的黄色溶液加入到20 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中。将反应釜放置于烘箱内升温至180 °C,保温12 h,然后自然冷却至室温,得到棕黄色碳量子点溶液。在12000 r/min转速下高速离心15 min,并用0.22 μm微孔滤膜过滤掉大颗粒样品,并用旋转蒸发仪将溶剂蒸干,最后在真空冷冻干燥箱中干燥24 h得到粉末备用。图1所示为碳点的合成流程图及在不同极性溶剂中紫外灯照射下的荧光照片。

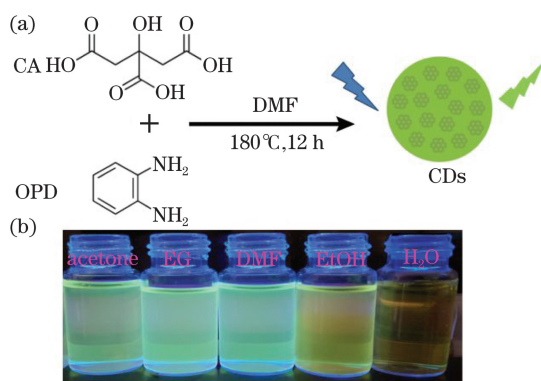


图1 碳点的合成方法及溶剂依赖效应。(a)荧光碳纳米点的制备流程图示意图;(b)分散于不同溶剂中的碳点的荧光照片

Fig. 1 Method for preparation of carbon dots and solvent-dependent effect. (a) Illustration of preparation process of fluorescent carbon nanodots; (b) fluorescent photos of carbon dots dispersed in different solvents

2.3 碳点的形貌表征

在室温大气环境下采用轻敲模式对得到的碳点进行AFM表征,针尖型号为NSG11。将0.2 mg/mL的碳点溶液滴加到新揭的云母表面,采用匀胶机旋

涂和直接在基底表面沉积两种方法,最终得到单分散的纳米颗粒,两种方法得到的结果一致。

2.4 样品的吸收-荧光检测

实验中以 DMF、丙酮、二氯甲烷和乙醇为有机溶剂,碳点分散到各溶剂中。水含量确定以体积百分数进行计算。碳点的纯水溶液 pH 值测定范围为 2~7。利用 Perkinelmer LS55 型荧光分光光度计在 420 nm 激发波长下测量碳点溶液的荧光发射谱,激发狭缝和发射狭缝宽度分别为 10 nm 和 5 nm,每个样品溶液测量两次取平均。样品荧光照片均是在 365 nm 紫外灯照射下拍摄的。

3 分析与讨论

当 CA 和 OPD 的质量比为 1:1 时,反应制备出的碳点粒径较小。图 2 所示为所制备的碳点的 AFM 图,可以看出,碳点的高度大约为 1.5 nm,而且柠檬酸碳化后可形成石墨烯量子点以及氧化石墨烯^[18],说明所合成的碳量子点是由 2~3 层类石墨烯片层堆叠而成的。

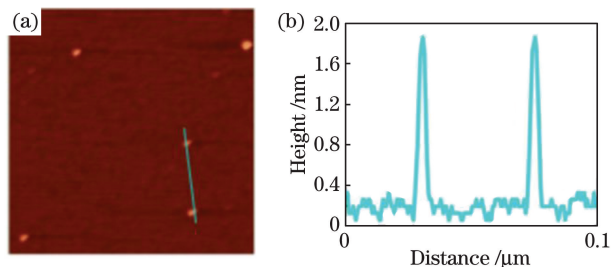


图 2 碳量子点的表征图。(a)碳量子点的 AFM 图;
(b)图 2(a)标注线段的高度分布图

Fig. 2 Characterization of carbon quantum dots. (a) AFM image of carbon quantum dots; (b) height profile along line indicated in Fig. 2 (a)

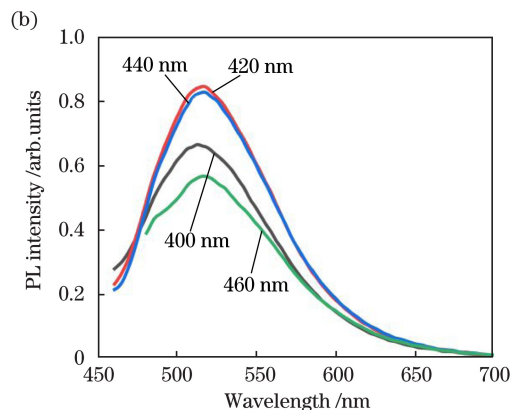
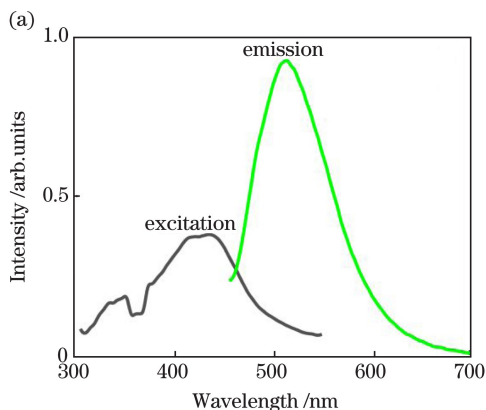


图 3 碳量子点的光谱。(a)激发和发射光谱;(b)在不同激发波长下的荧光光谱

Fig. 3 Spectra of carbon quantum dots. (a) Excitation and emission spectra;
(b) fluorescence spectra under different excitation wavelengths

为了考察所合成的碳点的光学性质,将碳点分散在 DMF 溶液中并进行荧光光谱及紫外-可见吸收光谱测量。图 3 所示为碳量子点的光谱。碳点的紫外-可见吸收光谱图显示,在 285 nm 附近有明显的吸收带,这是由碳量子点内核 sp^2/sp^3 共轭结构的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的。除此之外,碳点溶液的激发峰位在 420~440 nm 之间,发射峰位在 515 nm 处,说明当碳点在有机溶剂 DMF 中时,其内部的共轭结构并不是最有效的荧光发射中心,而与发射中心对应的 420 nm 处的激发带与碳量子点的表面缺陷态有关,说明碳点的发光主要来自于表面缺陷态或者分子态。从另一个侧面也解释了其明显的溶剂化效应是由表面态分子与溶剂分子的相互作用所导致的。除此以外,由图 3(b) 可以看到,当激发波长在 420 nm 和 460 nm 之间变换时,碳点发射峰位没有明显的波长依赖特性,说明碳点表面形成了性质相对一致的与荧光发射有关的表面态。

传统的卡尔·费歇尔滴定法虽然被广泛用于检测有机物中的微量水,但是该方法的实施需要专业的技能和相对复杂的流程,大大限制了其进一步的实际应用。而本文所合成的碳点具有明显的溶剂依赖效应且可以分散在具有不同极性的溶剂(DMF, 丙酮,乙醇和二氯甲烷等)中。为了通过简单、快速和有效的方法检测有机溶剂中的水含量,本文进一步考察了碳点在检测有机溶剂中水含量方面的应用。图 4(a)给出了溶解在 DMF 中的碳点的紫外-可见吸收谱与水含量之间的关系,图 4(b)给出了碳点溶液的荧光发射谱与水含量之间的关系及其在 365 nm 紫外灯照射下的照片。由吸收光谱可知,430 nm 处的吸收峰并没有随着水含量的增加而发

生明显的移动。固定激发光波长为 420 nm, 由图 4(c) 发射谱可以看出, 荧光强度和荧光峰值所对应的波长均随水含量的增加而出现明显变化, 峰值

强度变小, 峰值所对应的波长发生红移; 随着水含量的增加, 紫外灯照射下碳点溶液的荧光颜色由绿色向黄色渐变。

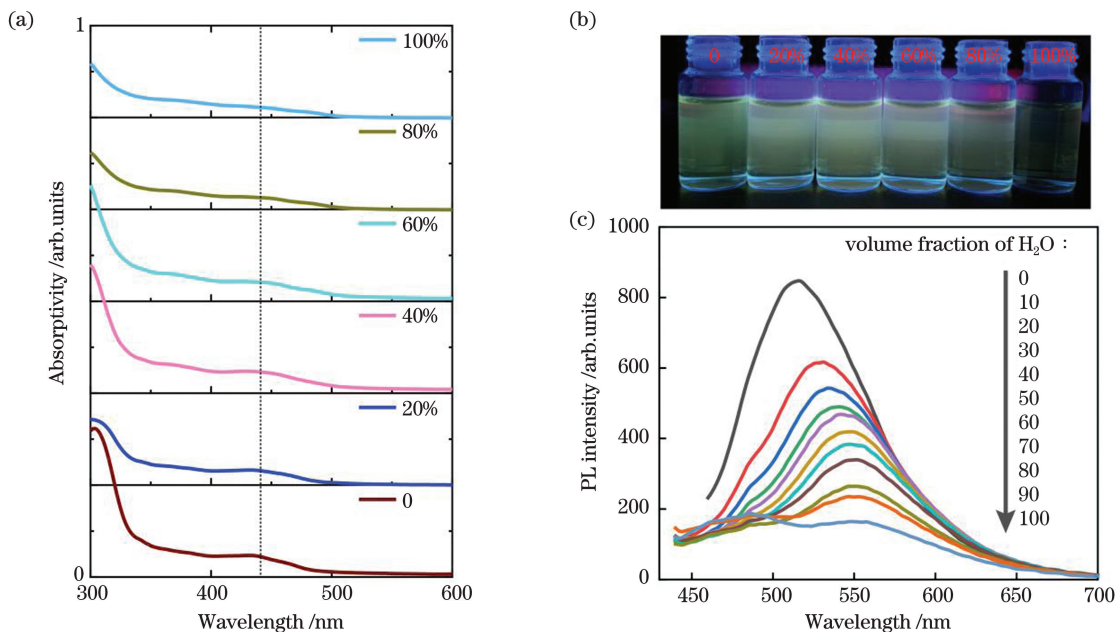


图 4 不同水含量下碳点的光谱。(a) 在 DMF 中的吸收光谱; (b) 在 DMF 中的荧光照片; (c) 420 nm 激发下在 DMF 中的荧光光谱

Fig. 4 Spectra of carbon dots with different water contents. (a) Absorption spectra in DMF; (b) fluorescent photos in DMF; (c) fluorescence spectra in DMF excited at 420 nm

图 5 所示为水含量对碳点荧光峰位和荧光强度的影响, 其中 F_0 是无水情况下的荧光强度, F 是加入水后的荧光强度。可以看出, 当水含量低于 10% 时, 发射峰位置和发射峰强度对水含量非常敏感。痕量水的增加会导致发光颜色和发光强度发生变化, 碳点溶液颜色的变化可以用于定性地判断有机溶剂中的水含量。当水含量为 10%~60% 时, 发光峰位置的红移程度和水含量呈线性关系; 当水含

量超过 70% 时, 发光峰位置基本保持不变。当水含量 x 为 10%~100% 时, 峰值强度 y 与水含量呈线性关系: $y = 20 + 0.61x$, 拟合优度 $R^2 = 0.9876$, 水含量的检测极限为 0.1% (体积百分数)。在有机合成中, 痕量水的存在会影响反应产物的生成甚至带来危险, 因此设计出能快速、有效和简便地检测出有机反应中水含量的探针和传感器具有重要的实际应用价值。

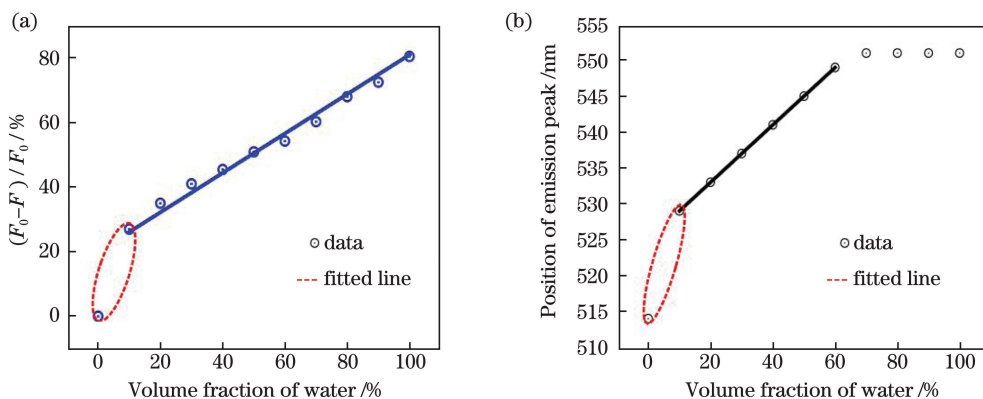


图 5 水含量对碳点荧光峰位和荧光强度的影响。(a) $(F_0 - F)/F_0$ 与水含量的关系; (b) 发射峰位置与水含量的关系

Fig. 5 Effect of water content on position of emission peak and fluorescence intensity of carbon dots.

(a) Relationship between $(F_0 - F)/F_0$ and water content; (b) relationship between position of emission peak and water content

为了更进一步说明所制备碳点的发光机理及检测水含量的机制,本文比较了不同 pH 值下碳量子点水溶液的发射谱。由图 6(a)可知,当激发光波长为 420 nm, pH=7 时,碳点水溶液的发射谱出现明显的双发射峰。其中,551 nm 处的荧光峰来自前述碳点的溶剂化效应,表面态发光峰红移至此,而 475 nm 处的荧光与具有碳点 sp²/sp³ 共轭结构的碳核有关。当溶剂中不含水时,表面态发光量子产率较高,掩盖了 475 nm 处的荧光峰。随着水含量的增加,表面态发光减弱,碳核态发光所占的比重逐渐凸显。通过改变溶液的 pH 值发现,碳量子点表面官能团在酸性条件下发生质子化,最终导致荧光淬灭现象的发生^[19],而碳核内部与溶液不直接接触,因此碳核态发光受 pH 值的影响较小。推测这些表面官能团主要是一些含氮/含氧的官能团,因为在碱性条件下 551 nm 的荧光仍存在,而且碳点溶液经双氧水处理后荧光强度会下降约 60%,说明含氧缺陷态增加了碳点表面的非辐射复合中心强度,降低了辐射复合的几率。

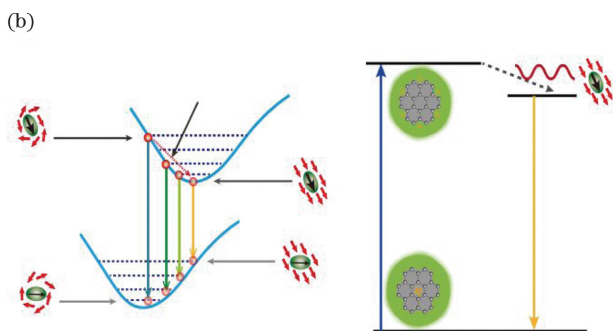
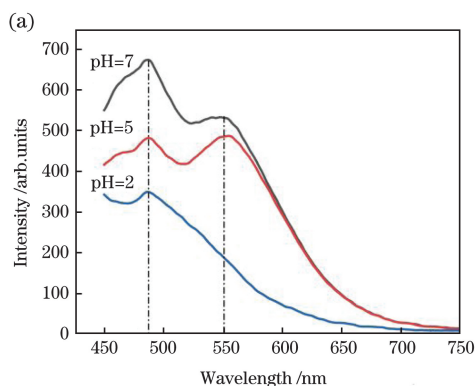


图 6 碳点的发光机制。(a) pH 值对碳点水溶液荧光光谱的影响;(b)碳点溶剂化效应示意图

Fig. 6 Luminescence mechanism of carbon dots. (a) Effect of pH value on fluorescence spectra of aqueous solution of carbon dots; (b) illustration of solvent effect of carbon dots

4 结 论

以无水柠檬酸和邻苯二胺为碳源,按照质量比 1:1 经一步溶剂热法制备出具有溶剂依赖发光的碳量子点,所制备的碳点粒径较小,高度在 1.5 nm 左右。在紫外灯照射下,碳点在不同溶剂中呈现不同的肉眼可观测的荧光。基于此原理进一步发现,该碳点对有机溶剂中的痕量水敏感,而且碳点可溶解在二氯甲烷、丙酮、甲酰胺和醇类等各种有机溶剂中。后期可通过调节无水柠檬酸和邻苯二胺的反应比例来控制制备碳点的发光波长,根据碳点溶液的发光颜色定性判断体系中的水含量。最后比较了碳点在不同 pH

碳点检测有机溶剂中的水含量的机制可通过图 6(b)所示的示意图进行解释。光激发后,在碳核中的共轭 π 电子离域,热化载流子被表面的缺陷能级捕获,之后经过内转换过程,载流子回到第一激发态的最低能级,弛豫时间在皮秒(ps)量级^[20],然后通过辐射复合和非辐射复合的方式回到基态。热化载流子在内转换的过程中会形成偶极,并与周围的溶剂分子偶极发生相互作用,碳点周围的溶剂分子偶极会快速地转动以适应碳点中偶极的变化,从而维持体系的能量稳定。当碳点溶剂的极性较低时,溶剂分子偶极重排的动力学过程很快,为飞秒量级,此时碳点的热化载流子几乎不损失能量。当溶剂中的水含量增加时,水分子氢键网络重排的时间为 ps 量级^[21],与碳点的热化载流子弛豫到带边的时间接近;载流子在弛豫过程中会将一部分能量传递给周围的水分子,从而导致电子能量降低,最终引起发光峰位红移,红移幅度在一定程度上与体系中的水含量呈正相关,而整个溶液中引入的氢离子和氧分子可进一步导致荧光淬灭。

值下的发射谱,并对碳点的发光机理和检测水含量的机制进行了初步的讨论。总之,该碳点有望成为检测有机溶剂中痕量水的荧光探针和传感器。

参 考 文 献

- [1] Geng Y, Wang H L. Reflective fluorescence temperature sensor based on dual-granularity CdSe/ZnS doped quantum dots thin films [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(5): 0514003. 耿琰, 王河林. 双粒度 CdSe/ZnS 掺杂量子点薄膜的反射式荧光温度传感器 [J]. 中国激光, 2016, 43(5): 0514003.
- [2] Wan J N, Lin Y, Zhong Y, et al. Effect of gold

- nanoparticles on fluorescence spontaneous emission of quantum dots[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(7): 071601.
- 万佳宁, 林雨, 钟莹, 等. 金纳米颗粒对量子点荧光自发辐射的影响[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 44(7): 071601.
- [3] Zhang Y, Bai Z C, Huang Z L, et al. Influence of distance between CdSe quantum dot and gold nanoparticle on system fluorescence [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(7): 072601.
- 张莹, 白忠臣, 黄兆岭, 等. 金纳米粒子与 CdSe 量子点间的距离对体系荧光的影响[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(7): 072601.
- [4] Bottini M, Mustelin T. Nanosynthesis by candlelight [J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(10): 599-600.
- [5] Baker S, Baker G. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(38): 6726-6744.
- [6] Jiang J J, Ye G, Wang Z, et al. Heteroatom-doped carbon dots (CDs) as a class of metal-free photocatalysts for PET-RAFT polymerization under visible light and sunlight[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(37): 12213-12218.
- [7] Chizhik A M, Stein S C, Dekaliuk M O, et al. Super-resolution optical fluctuation bio-imaging with dual-color carbon nanodots[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1): 237-242.
- [8] Yuan F L, Wang Z B, Li X H, et al. Bright multicolor bandgap fluorescent carbon quantum dots for electroluminescent light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(3): 1604436.
- [9] Song Y, Zhu C Z, Song J H, et al. Drug-derived bright and color-tunable N-doped carbon dots for cell imaging and sensitive detection of Fe³⁺ in living cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(8): 7399-7405.
- [10] Cui X B, Wang Y L, Liu J, et al. Dual functional N- and S-co-doped carbon dots as the sensor for temperature and Fe³⁺ ions[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 242: 1272-1280.
- [11] Huang X M, Deng X. Preparation of fluorescent carbon quantum dots and its application as probe for detection of nitrate ions[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(7): 072601.
- 黄小梅, 邓祥. 荧光碳量子点制备及其作为荧光探针对于 NO₃⁻ 的检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(7): 072601.
- [12] Mondal S, Yucknovsky A, Akulov K, et al. Efficient photosensitizing capabilities and ultrafast carrier dynamics of doped carbon dots [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(38): 15413-15422.
- [13] Zhang T X, Zhu J Y, Zhai Y, et al. A novel mechanism for red emission carbon dots: hydrogen bond dominated molecular states emission [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(35): 13042-13051.
- [14] Chao D Y, Lyu W, Liu Y B, et al. Solvent-dependent carbon dots and their applications in the detection of water in organic solvents[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(28): 7527-7532.
- [15] Ye C L, Qin Y J, Huang P C, et al. Facile synthesis of carbon nanodots with surface state-modulated fluorescence for highly sensitive and real-time detection of water in organic solvents[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1034: 144-152.
- [16] Wang X D, Wang D, Guo Y L, et al. Imidazole derivative-functionalized carbon dots: using as a fluorescent probe for detecting water and imaging of live cells [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(12): 5547-5554.
- [17] Dong Y Q, Cai J H, Fang Q Q, et al. Dual-emission of lanthanide metal-organic frameworks encapsulating carbon-based dots for ratiometric detection of water in organic solvents[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(3): 1748-1752.
- [18] Dong Y Q, Shao J W, Chen C Q, et al. Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid[J]. *Carbon*, 2012, 50(12): 4738-4743.
- [19] Xia C, Cao M M, Xia J F, et al. An ultrafast responsive and sensitive ratiometric fluorescent pH nanoprobe based on label-free dual-emission carbon dots [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(9): 2563-2569.
- [20] Sui L Z, Jin W W, Li S Y, et al. Ultrafast carrier dynamics of carbon nanodots in different pH environments [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(5): 3838-3845.
- [21] Jing P T, Han D, Li D, et al. Origin of anisotropic photoluminescence in heteroatom-doped carbon nanodots [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(8): 1601049.