

引用格式: DENG Min, YE Manping, JIANG Xin. Detection of Water Content in Organic Solvents Using Green Fluorescent Carbon Dots[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(12): 1216001

邓敏, 叶满萍, 姜欣. 绿色荧光碳点检测有机溶剂中的水含量[J]. 光子学报, 2023, 52(12): 1216001

绿色荧光碳点检测有机溶剂中的水含量

邓敏, 叶满萍, 姜欣

(中国计量大学 光学与电子科技学院, 杭州 310018)

摘要:以柠檬酸和尿素为前驱体通过水热法制备得到绿色荧光碳点,通过透射电子显微镜、紫外可见吸收光谱、荧光光谱以及时间分辨荧光光谱对碳点进行表征和分析。碳点的粒径为 6.5 nm,在 252 nm、273 nm 和 410 nm 处存在吸收峰,最佳激发和发射波长分别为 400 nm 和 517 nm,根据已有研究推测碳点的荧光主要来源于 4-羟基-1H-吡咯并[3,4-c]吡啶-1,3,6(2H,5H)-三酮。发现不同溶剂中的碳点具有不同的发光特性,包括荧光强度、发射峰位和荧光寿命,因此将碳点作为荧光探针检测质子溶剂乙醇和非质子溶剂二甲基甲酰胺中的水含量。实验结果表明随着水含量的增加,混合溶液中碳点的荧光强度下降,发射峰位红移,发射峰轻微加宽,荧光寿命缩短。碳点的荧光强度、发射峰位以及荧光寿命三者与水含量之间均存在线性响应关系,检测范围宽至 0~100%。本方法同样适用于甲醇和乙二醇,具有普适性,该碳点有望成为快速灵敏检测有机溶剂中水含量的潜在探针。

关键词:碳点; 荧光光谱; 荧光寿命; 含水量; 有机溶剂

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20235212.1216001

0 引言

在部分工业生产中有有机溶剂内的水是需要去除的杂质,它的存在将影响反应的效率、产率和催化剂效果^[1],例如,在湿敏化学反应过程(如格氏反应)中必须严格控制水含量,不然轻则影响反应效果,重则危及实验室安全^[2]。传统的检测方法卡尔·费歇尔滴定法由于需要专业的仪器和操作人员、使用有毒试剂、不能实时快速检测等无法被广泛推行^[3]。为此,寻求一种绿色环保、灵敏简便、成本低的方法来快速测定有机溶剂中的水含量具有重要意义。荧光传感以其选择性强、灵敏度高、可快速无损检测和实时检测等特点受到广泛关注。在过去十年中,研究者们相继开发了各种荧光探针用于检测有机溶剂中的水,包括有机荧光染料^[4]、荧光共轭聚合物^[5]、金属有机框架^[6]、共价有机框架^[7]、发光纳米铜簇^[8]等,但这些材料的毒性以及复杂耗时的合成路径限制了它们的广泛应用。

碳点(Carbon Dots, CDs)是一种尺寸介于 1 到 10 nm 之间的光致发光零维碳纳米材料,与传统的荧光材料量子点和有机染料相比,CDs 具有生物相容性好、毒性低、易于表面功能化、光热稳定性强、耐光漂白等优点,被广泛应用于细胞成像与药载、离子^[9]或小分子检测^[10]、环境传感、防伪^[11]、光催化^[12]和照明^[13]等领域。近几年 CDs 的合成方法和碳源的选取都在朝着绿色环保、可再生的方向靠拢,CDs 已成为能够快速简易合成的光致发光材料。目前 CDs 的发光机制尚不明确,碳核态、表面态和分子态是三种被普遍认可的机理^[14]。由于 CDs 的发光易受溶剂影响,近五年陆续有研究者利用 CDs 快速测定有机溶剂中的水含量。WEI Jianfei 等使用柠檬酸钠、尿素和氯化钴作为前驱体,甲苯作为溶剂,通过溶剂热法制备黄色荧光 CDs,随着水含量的增加 CDs 的荧光强度降低,根据荧光强度变化实现定量检测乙醇、四氢呋喃和 1,4-二恶烷中的痕量水,检测范围为 0.01%~10%,检测限(Limit of Detection, LOD)低至 0.01%^[15]。MU Xiaowei 等使用中性红和酒石

基金项目:国家自然科学基金(No. 21103155)

第一作者:邓敏,1120173176@qq.com

通讯作者:叶满萍,276051346@qq.com

收稿日期:2023-03-27;录用日期:2023-05-05

<http://www.photon.ac.cn>

酸通过水热法得到红色荧光 CDs, 基于荧光强度变化在含水量 1.2%~35% 范围内定量检测二甲基甲酰胺 (Dimethylformamide, DMF) 中的水, LOD 为 0.36%; 由于 CDs 具有明显的溶剂化效应, 将 CDs 制备成纸基传感器, 利用视觉检测技术对试纸条的荧光颜色进行识别, 在 0%~100% 范围内定量检测 DMF 中的含水量^[16]。研究者们常利用 CDs 的荧光强度、发射峰位和肉眼可见的颜色变化中的一点或两点来实现有机溶剂内水含量的定量检测, 但是往往检测范围较窄, 还需要进一步优化^[15-21]。为了解决上述问题, 本文制备了一种绿色荧光 CDs, 发现 CDs 在不同溶剂中具有不同的发光特性, 利用 CDs 的荧光强度、发射峰位以及荧光寿命三者随体系内含水量的增加产生的变化来检测有机溶剂中的水。

1 实验

1.1 化学药品和试剂

柠檬酸 (99.5%)、尿素 (99.0%)、甲醇 (Methanol, 99.9%)、乙醇 (Ethanol, 99.7%)、乙二醇 (Ethylene glycol, EG, 99.0%)、二甲基甲酰胺 (Dimethylformamide, DMF, 99.9%)、乙酸乙酯 (Ethyl acetate, 99.5%)、二氯甲烷 (Dichloromethane, DCM, 99.5%) 均购自上海麦克林生化科技股份有限公司。所有使用的试剂和溶剂无需进一步纯化处理, 实验所用超纯水通过超纯水系统 (Heal Force, 上海) 净化。

1.2 CDs 的制备

以柠檬酸和尿素为前驱体通过水热法制备绿色荧光 CDs, 具体操作为: 称取 0.288 g 柠檬酸和 0.600 g 尿素 (摩尔比为 0.15) 于 50 mL 烧杯中, 加入 30 mL 水后搅拌、超声得到均匀混合溶液。将烧杯放入真空干燥箱在 200 °C 条件下加热 3.5 h 后取出, 冷却至室温得到黑色固体。加入乙醇重溶固体, 在 28 kHz 条件下超声 20 min, 随后在 10 000 r/min 条件下离心 20 min 去除大颗粒和不溶性杂质。取上清液过 0.22 μm 过滤器, 获得 CDs 的乙醇溶液, 溶液 4 °C 避光保存。

1.3 CDs 的表征

透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 及高分辨率透射电子显微镜 (High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM) 图像使用场发射透射电子显微镜 Tecnai G2 F20, (FEI, 美国) 获得。紫外可见吸收光谱使用紫外可见分光光度计 TU-1901 (北京普析, 中国) 获得, 扫描范围为 200~700 nm。激发和发射光谱使用荧光分光光度计 F-2700 (Hitachi, 日本) 获得, 激发和发射狭缝宽度为 5 nm, 光电倍增管 (Photomultiplier Tube, PMT) 电压为 400 V。荧光寿命使用时间分辨荧光光谱仪 TempPro-01 (Horiba, 英国) 获得, 受仪器条件限制选用 407 nm 脉冲发光二极管 (Light-Emitting Diode, LED), 设光子数为 3 000。

1.4 不同溶剂中 CDs 的检测

取 CDs 的乙醇溶液于 5 mL 试管中, 待风干后加入不同的溶剂 (包括水、甲醇、乙醇、EG、DMF、乙酸乙酯、DCM) 重溶, 使体系内 CDs 的终浓度为 32.0 μg/mL。受仪器条件限制, 选用 395 nm 紫外灯照射得到不同溶剂中 CDs 的荧光图片, 选用 407 nm 脉冲 LED 测得 CDs 在不同溶剂中的荧光寿命 (设光子数为 3 000)。设入射光波长为 407 nm, 得到 CDs 在不同溶剂中的发射光谱。

1.5 有机溶剂中水含量的检测

甲醇、乙醇、EG 中水含量检测: 取 CDs 的乙醇溶液风干并加溶剂重新溶解, 使混合溶液中 CDs 终浓度为 32.0 μg/mL, 水含量 (体积比) 分别为 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90% 和 100%。测量发射光谱时入射波长设置为 400 nm, 每种样品测量 3 次。

DMF 中水含量检测: 取 CDs 的乙醇溶液风干并加溶剂重新溶解, 使 DMF-水混合溶液中 CDs 终浓度为 6.4 μg/mL, 水含量 (体积比) 分别为 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90% 和 100%。测量发射光谱时入射波长设置为 415 nm, 每种样品测量 3 次。

2 结果和讨论

2.1 绿色荧光 CDs 的表征

对 CDs 进行表征, 结果如图 1 所示。图 1(a) 为 CDs 的 TEM 图像, 插图为 HRTEM 图像。由图可知 CDs

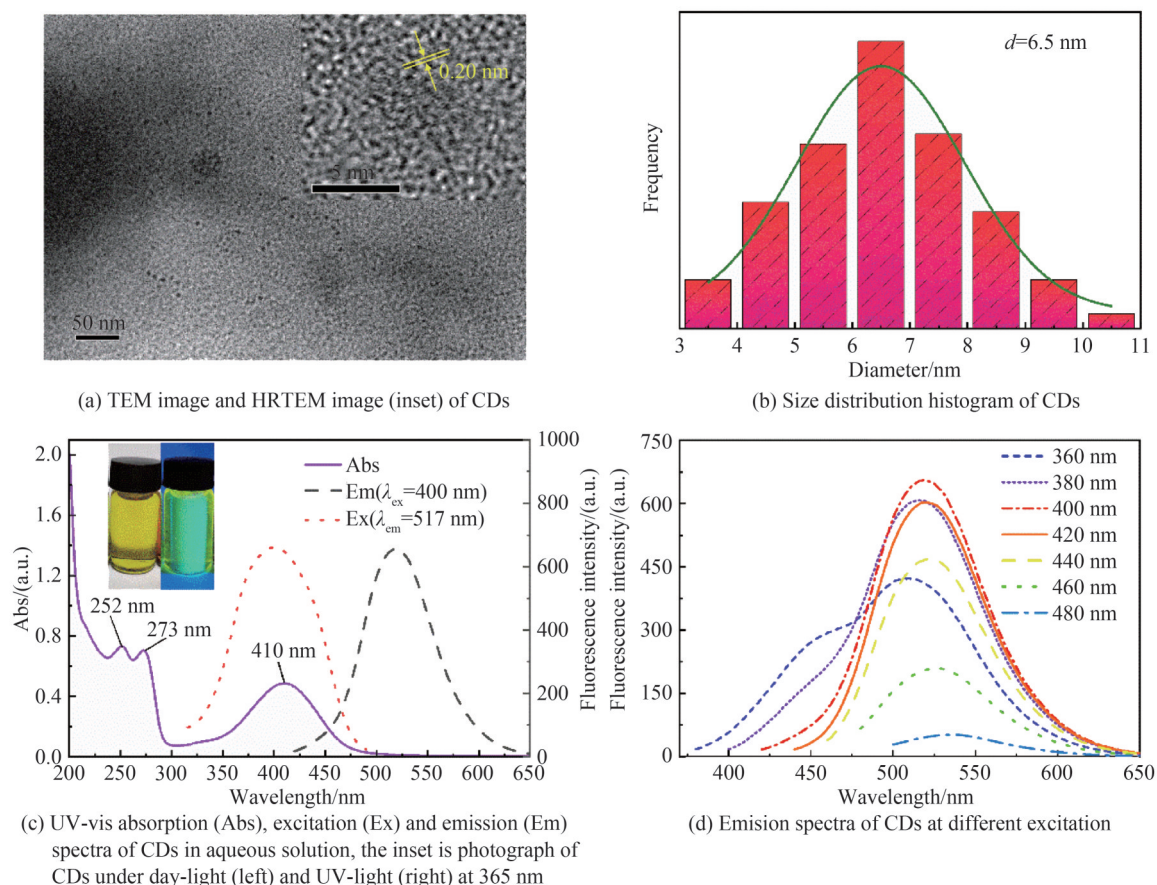


图1 CDs的形貌和光谱表征

Fig. 1 Morphological and spectroscopic characterization of CDs

的形貌均一,为类球形,分散性良好,具有清晰的晶格条纹,晶格间距为0.20 nm,这与石墨烯(100)平面的间距 d 相近,表明CDs具有石墨化结构^[22]。由图1(b)粒径分布直方图可知,CDs的粒径大小在3.4~10.6 nm范围内,平均尺寸为6.5 nm,有较宽的尺寸分布。

图1(c)为CDs水溶液的紫外可见吸收光谱、激发光谱和发射光谱,插图为CDs溶液在日光和365 nm紫外光下的照片。由图1(c)可知,CDs的水溶液在日光下为淡黄色,在紫外光照射下发出绿色荧光,最佳激发和最佳发射波长分别为400 nm和517 nm。CDs在252 nm、273 nm和410 nm处存在三个吸收峰,在252 nm、273 nm处的吸收峰归因于CDs的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,与C=C键有关;在410 nm处的吸收峰归因于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,这与CDs的C=O/C=N键或表面缺陷有关^[23]。CDs吸收光谱中吸收峰的位置与激发光谱中激发峰的位置相对应,这意味着其具有相同的吸收和发光中心。另外,将图1(c)的表征结果与前人研究进行对比,推测CDs的荧光由分子态主导,主要来源于绿色荧光分子4-羟基-1H-吡咯并[3,4-c]吡啶-1,3,6(2H,5H)-三酮(4-hydroxy-1H-pyrrolo[3,4-c]pyridine-1,3,6(2H,5H)-trione, HPPT)^[24]。图1(d)为CDs在不同波长入射光激发下的发射光谱。由图可知,CDs具有激发依赖性,当激发波长从360 nm变化到480 nm时,发射峰位也从509 nm变化到536 nm,这可能是CDs粒径不均一或者CDs具有不同的表面缺陷导致的^[23]。值得注意的是,在360 nm光激发下CDs除主荧光峰外在450 nm附近存在次荧光峰,这可能是由于分子态主导发射的CDs内存在蓝色荧光分子柠檬酸^[25]。

2.2 CDs的溶剂化效应

将CDs溶于不同溶剂(水、甲醇、乙醇、EG、DMF、乙酸乙酯和DCM)中发现CDs具有不同的发光特性,如图2所示。图2(a)为CDs在自然光和395 nm光照射下不同溶剂中CDs的图片,溶剂从左到右依次为DMF、乙醇、甲醇、EG、水、乙酸乙酯,CDs的DCM溶液由于荧光极弱没有进行比较。由图可知,所有溶液在日光下均为淡黄色,但在395 nm光照射下却发出不同颜色的荧光,CDs在DMF和乙酸乙酯中荧光为蓝绿

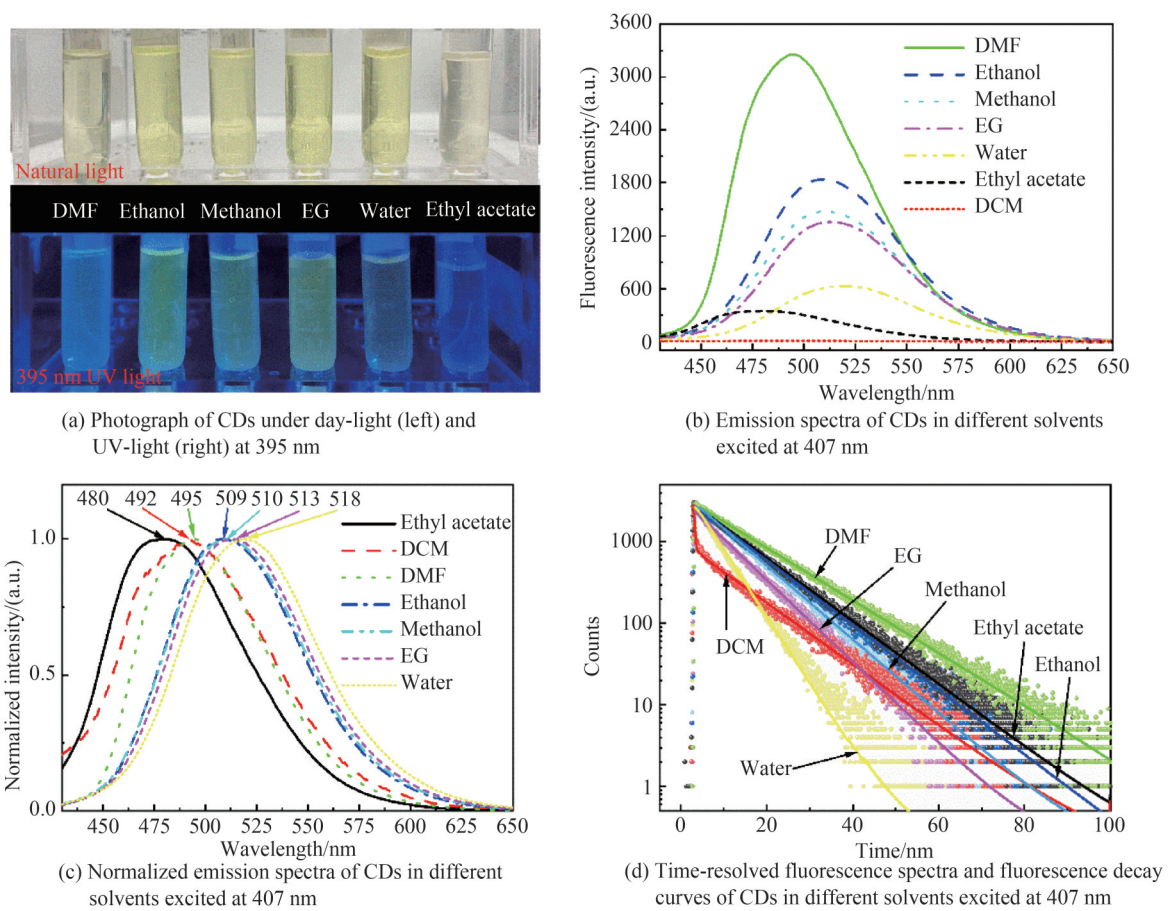


图2 不同溶剂中CDs的发光特性

Fig. 2 Luminescence characteristics of CDs in different solvents

色,在乙醇、甲醇和EG中为绿色,在水中偏黄绿色。这种溶剂致色效应类似于有机染料中的“溶剂化色度”,一般归因于溶剂的极性以及分子内的相互作用^[26]。

图2(b)为407 nm光激发下CDs在不同溶剂中的发射光谱。如图所示,CDs在DMF中的荧光强度最强,其次是乙醇、甲醇、EG、水、乙酸乙酯和DCM。将CDs风干重溶于不同溶剂时发现CDs在乙酸乙酯和DCM溶液中溶解度低,这也导致对应溶液荧光强度较低。图2(c)为归一化发射光谱,在407 nm光激发下CDs在质子溶剂(水、EG、甲醇、乙醇)、偶极溶剂(DMF)和非极性溶剂(DCM、乙酸乙酯)中的发射峰位分别为518 nm、513 nm、510 nm、509 nm、495 nm、492 nm和480 nm。CDs依赖于溶剂具有不同发光特性,这主要是由于CDs周围溶剂分子的溶剂弛豫或偶极复合导致,它们会进一步促进斯托克斯位移到更高的值^[27, 28]。根据Lippert-Mataga方程,溶剂的极性越大,红移越大^[29]。除此之外,通过检测还发现CDs在不同溶剂中的荧光寿命各不相同,受仪器条件限制,选用407 nm脉冲LED测量CDs的荧光寿命,图2(d)为407 nm入射光下CDs在不同溶剂中的时间分辨荧光光谱和对应的衰减拟合曲线。如图所示,CDs在水中的荧光衰减最快(荧光寿命为5.29 ns),其次是EG(8.64 ns)、甲醇(9.56 ns)、DCM(10.15 ns)、乙醇(10.93 ns)、乙酸乙酯(11.22 ns),CDs在DMF溶液中荧光衰减最慢,荧光寿命为13.47 ns。由表征结果可知,将CDs溶于不同溶剂中其荧光强度、发射峰位以及荧光寿命各不相同。

2.3 有机溶剂中水含量的检测

由于CDs在不同溶剂中的荧光强度、发射峰位和荧光寿命都具有特异性,具有明显的溶剂化效应,推测CDs在快速定量测定有机溶剂中水含量方面具有极大的潜力。由于乙酸乙酯和DCM微溶于水,这意味着无法进行水含量的定量检测,最终选择具有代表性的质子溶剂乙醇和非质子溶剂DMF作为实验对象,从CDs的荧光强度、发射峰位和荧光寿命三个方面进行实验来验证CDs定量检测有机溶液中水含量的可行性。

利用 CDs 检测乙醇中水含量,结果如图 3 所示。图 3(a)为 400 nm 最佳激发波长下不同含水量的乙醇-水混合溶液中 CDs (32.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 的发射光谱。如图所示,随着体系内水含量的增加,CDs 的荧光强度从 2 008 逐渐降低至 706,发射峰位从 509 nm 红移到 518 nm,发射光谱变宽,半高全宽由 76 nm 变为 79 nm。水含量的增加导致溶液体系中极性的增加,CDs 周围溶剂分子的溶剂弛豫或偶极复合会进一步促进斯托克斯位移到更高的值,导致峰位红移,与溶剂化效应的现象相一致,并且在高极性溶剂中较长的非辐射弛豫可能是发射带加宽的原因^[30]。图 3(b)为 CDs 的荧光强度与溶液中水含量的关系,可以看到在水含量 0~100% 范围内两者之间存在着良好的线性响应关系,拟合曲线为 $y=2127.54-13.74x$ ($R^2=0.984$),LOD 为 2.11%,其中 y 是荧光强度, x 是水含量(体积百分比)。再看 CDs 的发射峰位与水含量之间的关系,如图 3(c)所示,在水含量 0~100% 范围内 CDs 的发射峰位与水含量呈线性关系,拟合曲线为 $y=508.193-0.101x$ ($R^2=0.977$),LOD 为 7.01%,其中 y 是发射峰位波长, x 是水含量。有趣的是,随着水含量的增加,乙醇-水混合溶液中 CDs 的荧光衰减加快,荧光寿命从 10.70 ns 缩短至 5.11 ns。图 3(d)为 CDs 的荧光寿命与水含量之间的关系。由图可知,在水含量 10%~100% 范围内,CDs 的荧光寿命与水含量存在线性响应,拟合曲线为 $y=11.6647-0.0637x$ ($R^2=0.988$),其中 y 是 CDs 的荧光寿命, x 是水含量。

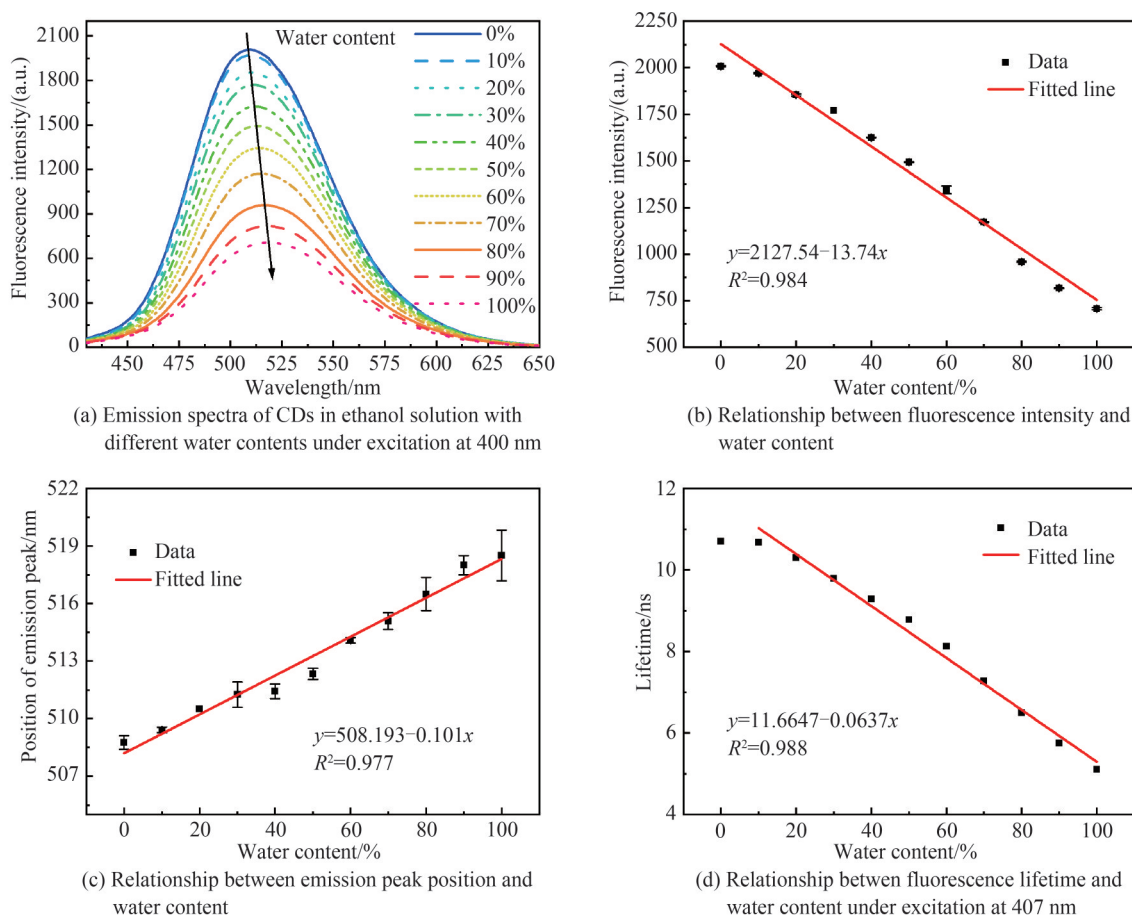


图 3 水含量对乙醇-水混合溶液中 CDs 的荧光强度、发射峰位以及荧光寿命的影响

Fig. 3 Effect of water content on fluorescence intensity, emission peak position and fluorescence lifetime of CDs in ethanol-water mixed solution

利用 CDs 检测 DMF 中水含量,结果如图 4 所示。图 4(a)为 415 nm 最佳激发波长下不同含水量的 DMF-水混合溶液中 CDs (6.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 的发射光谱。如图所示,随着体系内水含量的增加,CDs 的荧光强度从 1 099 下降到 207,发射峰位从 495 nm 红移到 519 nm,半高全宽由 73 nm 变为 78 nm。图 4(b)为 CDs 的荧光强度与水含量的关系,可以看到在水含量 0~100% 范围内两者之间存在着线性响应关系,拟合曲线为 $y=1099.74-9.57x$ ($R^2=0.992$),线性拟合良好,LOD 为 3.10%,其中 y 是荧光强度, x 是水含量。图 4(c)为

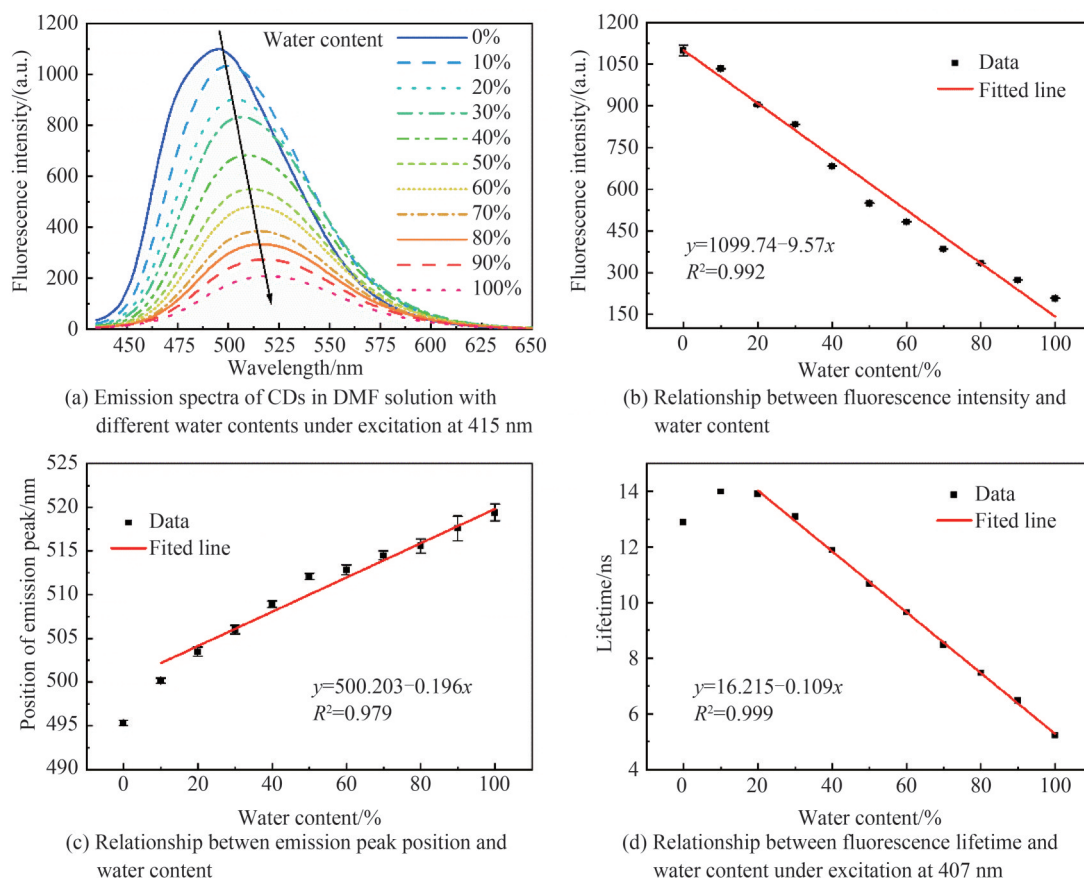


图4 水含量对DMF-水混合溶液中CDs的荧光强度、发射峰位以及荧光寿命的影响

Fig. 4 Effect of water content on fluorescence intensity, emission peak position and fluorescence lifetime of CDs in DMF-water mixed solution

CDs的发射峰位与水含量之间的关系,由图可知在水含量10%~100%范围内发射峰位与水含量呈线性关系,拟合曲线为 $y = 500.203 - 0.196x$ ($R^2 = 0.979$), LOD为2.00%,其中 y 为发射峰位波长, x 是水含量。

图4(d)为CDs的荧光寿命与水含量之间的关系。由图可知,在混合溶液水含量0~10%范围内荧光寿命从12.89 ns增加到14.00 ns;在10%~20%范围内从14.00 ns减小到13.91 ns;在20%~100%范围内,荧光寿命从13.91 ns逐渐减小到5.24 ns并与水含量呈线性关系,拟合曲线为 $y = 16.215 - 0.109x$ ($R^2 = 0.999$),其中 y 是荧光寿命, x 是水含量。

结合图3和图4可以看到,部分低含水量的CDs溶液其荧光强度、发射峰位和荧光寿命与体系内水含量并不存在线性关系,CDs的混合溶液中低含水量体系要比高含水量体系对水含量的变化更加敏感。他人研究中在水含量0~100%范围内甚至会给出两条线性拟合曲线,表明在不同范围内CDs对水含量变化的灵敏度不一^[17],这些现象可能是因为CDs会优先被二元溶剂混合物中不同的极性组分所溶剂化^[18]。上述结果都表明,水的存在导致有机溶液中CDs的荧光强度降低,发射峰位红移以及荧光寿命变短。

为了验证基于CDs检测有机溶剂中水含量的方法是否具有普适性,对甲醇和EG中的水也进行了检测,结果如图5所示。图5(a)为甲醇-水、EG-水混合溶液中CDs的荧光强度与水含量之间的关系,可以看到在含水量0~100%范围内两者存在线性响应,拟合曲线分别为 $y = 1561.38 - 9.38x$ (甲醇, $R^2 = 0.993$)、 $y = 1303.72 - 6.88x$ (EG, $R^2 = 0.984$),其中 y 是荧光强度, x 是水含量。图5(b)为发射峰位与水含量之间的关系,在含水量0~100%范围内两者存在线性响应,拟合曲线分别为 $y = 509.798 - 0.083x$ (甲醇, $R^2 = 0.997$)、 $y = 512.888 - 0.051x$ (EG, $R^2 = 0.985$),其中 y 是发射峰位波长, x 是水含量。受仪器条件限制,发射光谱中的波长间隔固定,导致发射峰位波长数据误差较大。图5(c)为荧光寿命与水含量的关系,两者之间存在线性响应,拟合曲线分别为 $y = 9.9033 - 0.0492x$ (甲醇,水含量10%~100%范围内, $R^2 = 0.993$)、 $y =$

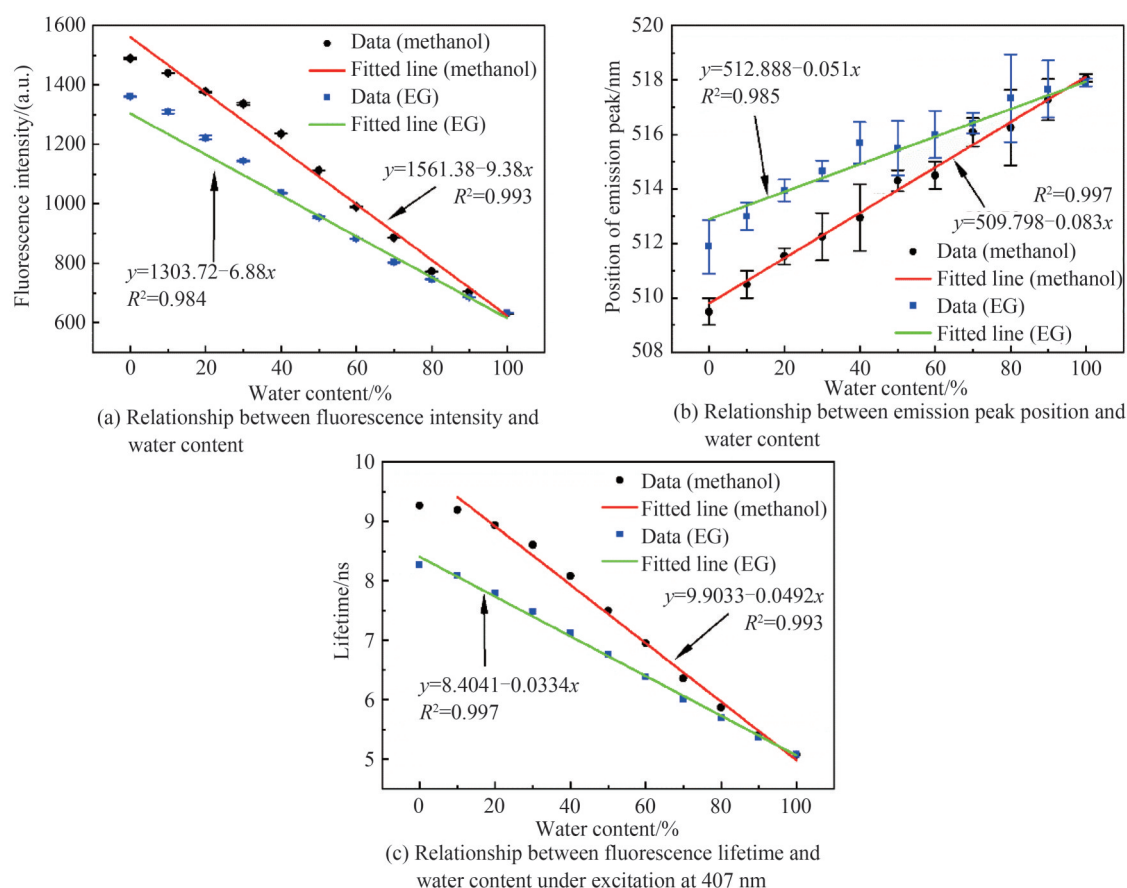


图5 水含量对甲醇-水和EG-水混合溶液中CDs的荧光强度、发射峰位以及荧光寿命的影响

Fig. 5 Effect of water content on fluorescence intensity, emission peak position and fluorescence lifetime of CDs in methanol-water and EG-water mixed solution

$8.4041 - 0.0334x$ (EG, 水含量 0~100% 范围内, $R^2=0.997$), 其中 y 是荧光寿命, x 是水含量。甲醇、乙醇、EG 和 DMF 与水的混合溶液中碳点的荧光强度、发射峰位以及荧光寿命三者与水含量之间均存在线性响应关系, 本方法具有普适性。

随着水含量的增加, 混合溶液中原溶剂组分被水取代, CDs 的荧光强度、发射峰位和荧光寿命逐渐从相应的有机溶液过渡到水, 推测溶剂的极性以及 CDs 与溶剂之间形成的氢键是造成这些变化的原因: 随着有机溶剂-水混合溶液中水含量的增加, CDs 与水之间形成的氢键逐渐取代 CDs 与有机溶剂之间形成的氢键^[19]; 由于溶剂中水的极性最高, 混合溶液的极性会随着水含量的增加而增加, 这些都会影响到 CDs 的表面基团导致 CDs 出现溶剂致色效应^[20]。此外, 还有部分研究者认为是 CDs 在水溶液中发生的聚集诱导猝灭导致了 CDs 的荧光强度降低和发射峰位红移^[21]。无论溶剂的类型是质子溶液还是非质子溶液, 混合溶液中荧光强度的增减、发射峰位的移动和荧光寿命的长短都可用于定量检测有机溶剂内的水含量, 尤其是荧光寿命与水含量之间的线性关系, 证明了该 CDs 在检测有机溶剂内水含量方面的强大潜力。

3 结论

以柠檬酸和尿素为前驱体在开放容器中通过水热法制备得到绿色荧光 CDs, CDs 的粒径尺寸为 6.5 nm, 在 252 nm、273 nm 和 410 nm 处存在吸收峰, 最佳激发和发射波长分别为 400 nm 和 517 nm, 推测 CDs 荧光主要来源于绿色荧光分子 HPPT。将 CDs 溶于水、甲醇、乙醇、EG、DMF、乙酸乙酯和 DCM 中发现 CDs 具有不同的发光特性, 据此将 CDs 用于乙醇、DMF、甲醇和 EG 中检测水含量, 发现在混合溶液中 CDs 的荧光强度、发射峰位以及荧光寿命都与水含量之间存在线性响应, 检测范围最宽为 0~100%, 推测这是由溶剂的极性以及 CDs 与溶剂之间形成的氢键变化造成的。荧光寿命与水含量之间的线性响应为有机溶剂中水含量

的确定提供了一种新的检测途径,CDs的荧光强度、发射峰位和荧光寿命三者与水含量之间的线性关系表明该CDs有望实现有机溶剂中水含量的快速灵敏检测。

参考文献

- [1] CHENG S S, YE S Y, APTE C N, et al. Improving the Kumada catalyst transfer polymerization with water-scavenging Grignard reagents[J]. *Acs Macro Letters*, 2021, 10(6): 697-701.
- [2] PAWAR S, KUMAR U, BHATTACHARYA T A, et al. Functionalized chitosan-carbon dots: a fluorescent probe for detecting trace amount of water in organic solvents[J]. *Acs Omega*, 2019, 4(6): 11301-11311.
- [3] KOSFELD M, WESTPHAL B, KWAD E A. Correct water content measuring of lithium-ion battery components and the impact of calendaring via Karl-Fischer titration[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 51: 104398.
- [4] DENG B, FENG J Y, DUAN N, et al. A novel fluorescence probe for the detection of water content in organic solvents and the distinction between deuterated and nondeuterated reagents[J]. *Luminescence*, 2022, 37(9): 1427-1435.
- [5] WU Y C, JI J Q, ZHOU Y B, et al. Ratiometric and colorimetric sensors for highly sensitive detection of water in organic solvents based on hydroxyl-containing polyimide-fluoride complexes[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1108: 37-45.
- [6] LI B B, WANG W J, HONG Z X, et al. Ratiometric fluorescence detection of trace water in an organic solvent based on bimetallic lanthanide metal-organic frameworks[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(48): 6926-6929.
- [7] CHEN Y J, ZHANG C Y, XIE J Y, et al. Covalent organic frameworks as a sensing platform for water in organic solvent over a broad concentration range[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1109: 114-121.
- [8] MO M J, WANG X S, YE L Y, et al. A simple paper-based ratiometric luminescent sensor for tetracyclines using copper nanocluster-europium hybrid nanoprobe[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1190: 339257.
- [9] QING Zhenxin, CUI Junchao, WEN Ming, et al. Synthesis of high-efficiency fluorescent carbon dots for the detection of metal ions[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(6): 0616001.
秦振兴, 崔俊超, 温明, 等. 高效荧光碳点的制备及其对金属离子的检测研究[J]. *光子学报*, 2020, 49(6): 0616001.
- [10] CUI H Y, YANG J, LU H, et al. Near-infrared carbon dots for cell imaging and detecting ciprofloxacin by label-free fluorescence sensor based on aptamer[J]. *Microchimica Acta*, 2022, 189(4): 170-179.
- [11] NI Y Y, ZHOU P Y, JIANG Q W, et al. Room-temperature phosphorescence based on chitosan carbon dots for trace water detection in organic solvents and anti-counterfeiting application[J]. *Dyes and Pigments*, 2022, 197: 109923.
- [12] WU Z Y, LI X K, ZHAO Y, et al. Organic semiconductor/carbon dot composites for highly efficient hydrogen and hydrogen peroxide coproduction from water photosplitting[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(50): 60561-60570.
- [13] 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.
- [14] ZHI B, YAO X X, CUI Y, et al. Synthesis, applications and potential photoluminescence mechanism of spectrally tunable carbon dots[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(43): 20411-20428.
- [15] WEI J F, LI H K, YUAN Y, et al. A sensitive fluorescent sensor for the detection of trace water in organic solvents based on carbon quantum dots with yellow fluorescence[J]. *Rsc Advances*, 2018, 8(65): 37028-37034.
- [16] MU X W, SONG X N, GAO D J, et al. Reversible fluorescent test strip with red fluorescent carbon dots for monitoring water in organic solvents: visual detection via a smartphone[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 276: 121195.
- [17] BAI J J, CUI J J, MA Y D, et al. Orange emissive N-doped carbon dots and their application in detection of water in organic solvents and the polyurethane composites[J]. *Optical Materials*, 2022, 123: 111927.
- [18] HUO Z P, XU W Q, WANG Z Z, et al. A carbonized polymer dot (CPD) nanosensor for trace water detection with a wide detection range[J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 196: 109805.
- [19] WANG J, WANG J Y, XIAO W X, et al. Lignin-derived red-emitting carbon dots for colorimetric and sensitive fluorometric detection of water in organic solvents[J]. *Analytical Methods*, 2020, 12(25): 3218-3224.
- [20] KUMARI R, SAHU S K. Effect of solvent-derived highly luminescent multicolor carbon dots for white-light-emitting diodes and water detection[J]. *Langmuir*, 2020, 36(19): 5287-5295.
- [21] WANG X Y, TENG X M, SUN X B, et al. Carbon dots with aggregation induced quenching effect and solvatochromism for the detection of H₂O in organic solvents[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 267(2): 120547.
- [22] XU X K, HU G Q, MO L Q, et al. Red, orange, yellow and green luminescence by carbon dots: hydrogen-bond-induced solvation effects[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(14): 6846-6856.
- [23] 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.
- [24] KASPRZYK W, SWIERGOSZ T, BEDNARZ S, et al. Luminescence phenomena of carbon dots derived from citric acid

- and urea—a molecular insight[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(29): 13889–13894.
- [25] SHARMA A, GADLY T, NEOGY S, et al. Molecular origin and self-assembly of fluorescent carbon nanodots in polar solvents[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(5): 1044–1052.
- [26] JIA J, LU W J, CUI S, et al. N, Cl-doped carbon dots for fluorescence and colorimetric dual-mode detection of water in tetrahydrofuran and development of a paper-based sensor[J]. *Microchimica Acta*, 2021, 188(10): 324–333.
- [27] WANG B Y, LU S Y. The light of carbon dots: from mechanism to applications[J]. *Matter*, 2022, 5(1): 110–149.
- [28] PAN Pengtao, ZOU Fanyu, YIN Junlei. Carbon Nanodots as fluorescent probe for detection of water content in organic solvents[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 57(23): 231602.
潘鹏涛, 邹凡雨, 殷俊磊. 碳纳米点荧光探针对于有机溶剂中水含量的检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(23): 231602.
- [29] KHAN S, GUPTA A, VERMA N C, et al. Time-resolved emission reveals ensemble of emissive states as the origin of multicolor fluorescence in carbon dots[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(12): 8300–8305.
- [30] LEE H J, JANA J, THI NGO Y L, et al. The effect of solvent polarity on emission properties of carbon dots and their uses in colorimetric sensors for water and humidity[J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 119: 110564.

Detection of Water Content in Organic Solvents Using Green Fluorescent Carbon Dots

DENG Min, YE Manping, JIANG Xin

(College of Optial and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The traditional detection method of water content testing, Karl Fischer titration, cannot be widely implemented due to the inconvenience of requiring professional instruments and operators. Carbon dots are photoluminescent zero-dimensional carbon nanomaterials with sizes between 1 and 10 nm. Since the luminescence of carbon dots is easily affected by solvents, researchers have used the fluorescence intensity, emission peak position, and visible color changes to the naked eye of the carbon dots to quantify the water content within the organic solvent, but often the detection range is narrow and sometimes segmented fitting is required. These shortcomings mean that the experiments need to be further optimized. The green fluorescent carbon dots herein were prepared by hydrothermal method using citric acid and urea as precursors, and characterized and analyzed by transmission electron microscopy, UV-vis absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy and time-resolved fluorescence spectroscopy. The particle size of carbon dots is 6.5 nm, and there are absorption peaks at 252 nm, 273 nm, and 410 nm. The optimal excitation and emission wavelengths are 400 nm and 517 nm, respectively. It is presumed that the fluorescence of carbon dots mainly originates from the green fluorescent molecule 4-hydroxy-1H-pyrrolo [3, 4-c] pyridine-1, 3, 6 (2H, 5H)-trione according to previous studies. Carbon dots were dissolved in seven solvents of water, methanol, ethanol, ethylene glycol, dimethylformamide, ethyl acetate and dichloromethane and found to have different luminescence properties including fluorescence intensity, emission peak position and fluorescence lifetime. Based on this principle, the carbon dots were used as fluorescent probes to detect the water content in the proton solvent ethanol and the non-proton solvent dimethylformamide. With the increase of water content, the fluorescence intensity of carbon dots in the ethanol-water mixture decreased, the emission peak position was red-shifted from 509 nm to 518 nm, and the fluorescence lifetime was shortened from 10.70 ns to 5.11 ns; the fluorescence intensity of carbon dots in the dimethylformamide-water mixture decreased, the emission peak position was red-shifted from 495 nm to 519 nm, and the fluorescence lifetime was shortened from 12.89 ns to 5.24 ns. The experimental results show that there is a linear response between the fluorescence intensity, emission peak position and fluorescence lifetime of carbon dots and the water content, and the detection range is as wide as 0~100%. It is speculated that these phenomena are caused by the change of polarity of the solution and the formation of hydrogen bonds between the carbon dots and the solvent. With the increase of water content in the organic solvent-water mixed solution, the hydrogen bond formed between carbon dots and water gradually replaces the hydrogen bond formed between carbon dots and organic solvent. In addition, since water has the highest polarity in the solvent, the polarity of the mixed solution increases with the increase of water

content, and these affect the surface groups of the carbon dots leading to the solvation effect of carbon dots. In order to verify the universality of the method, the carbon dots were dissolved in methanol-water and ethylene glycol-water mixed solutions with gradient concentration of water content. The results showed that the fluorescence intensities, emission peak positions and fluorescence lifetimes of the carbon dots also responded linearly to the water content of the system, and the method was universally applicable. The linear response between fluorescence lifetime and water content is rarely seen in other studies related to the detection of water content in organic solutions, providing a new detection pathway for the determination of water content. The linear response between fluorescence intensity, emission peak position and fluorescence lifetime and water content all indicate that the carbon dots are potential probes to achieve rapid and sensitive detection of water content in organic solvents.

Key words: Carbon dots; Fluorescence spectroscopy; Fluorescence lifetime; Water content; Organic solvent

OCIS Codes: 160.2540; 260.2510; 280.4788; 300.6280