

生物安全性发光碳点纳米材料的制备及其在 Hg^{2+} 检测中的应用

陈绮娴^{1, 2}, 陈奇丹^{1, 2*}, 钟学沅¹

1. 吉林大学珠海学院化工与新能源材料学院, 广东 珠海 519041

2. 珠海市吉林大学超分子材料研究所, 吉林大学南方研究院, 广东 珠海 519041

摘要 环境及食品污染物种类广、含量低,因此相应的分析监测方法须具备灵敏、准确、快速、无二次污染等特点。发光碳点纳米材料是一种新型发光纳米材料,以碳为基本骨架,毒性较低、生物相容性好,能解决传统发光纳米材料的缺陷,并具有更高的发光性能及光稳定性。以盐酸多巴胺为碳源,邻苯二胺为修饰剂,通过简单水热法制备了一批低成本环保发光碳点纳米材料,发射波长在 596 nm ($\lambda_{\text{ex}}=532$ nm)。经紫外可见光谱、荧光光谱、红外光谱及透射电镜等表征的结果表明,该发光碳点纳米材料具有很好的发光性能,尺寸均一(~ 3 nm),分散性好。对该材料应用于重金属污染物检测进行了探索。水中汞元素主要以 Hg^{2+} 的形式存在,含 Hg^{2+} 的水体可以通过土壤渗透污染地下水环境,而 Hg^{2+} 在生物体内富集,会使水体中的生物群受到危害,甚至可以通过生活用水及水产品进一步间接地危害到人类的健康。 Hg^{2+} 对人体神经细胞产生不可逆转、不可修复的伤害。 Hg^{2+} 检测是重金属检测的重中之重。通过金属选择性检测实验进行筛选,结果表明,在一定条件下,发光碳点纳米材料可对 Hg^{2+} 实现专一高灵敏快速检测,检出限为 $0.0006 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($S/N=3, n=6$),满足生活用水 ($<0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 及工业废水 ($<0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 中 Hg^{2+} 检测国家标准的要求。在 $0.001 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 浓度范围内符合 Stern-Volmer 方程,且在范围为 $0 \sim 0.04 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($y=190x+0.498, R^2=0.9924$),以及 $0.6 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($y=3.2x+18.7, R^2=0.9932$),均有良好的线性响应,实际水样中 Hg^{2+} 检测的加标回收率在 $91\% \sim 106\%$ ($RSD=0.5 \sim 1.5$) 之间。进一步考察了发光碳点纳米材料的生物安全性,细胞毒性 MTT 分析实验,结果表明随着发光碳点纳米材料浓度的升高,细胞活性并没有出现明显的下降,说明该近红外发光碳点材料毒性较小且具有良好的生物相容性,可在环保监测、示踪传感、生物医学等领域广泛应用。

关键词 水热法; 生物安全; 发光碳点纳米材料; Hg^{2+}

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3086-06

引言

发光碳点纳米材料(carbon dots, CDs)制备成本低廉,具备较好的水溶性、易于表面功能化、较好的生物相容性及良好的光学性能等优点^[1-2],对环境的危害很小,弥补了传统发光纳米材料生物安全性方面的不足^[3-4],有望解决以往发光纳米材料在检测研究中的安全及环境污染问题,成为痕量污染物检测及光诊疗领域最具潜力的工具^[5-7]。值得一提的是,碳点纳米材料发光性质十分稳定,而且具有很长的荧光寿命及抗光漂白的能力。一般来讲,碳点的发光中心通常

被分为碳核态、分子态、表面态、边缘态及本征态等类型。研究表明,低温下分子态发光的发色团占主导地位,但随着碳化温度升高,CDs的发光中心通常以碳核态为主导,随着碳化程度提高,CDs抗光漂白的稳定性能力增强^[8-9]。在检测应用方面,CDs的光学性能与高性能半导体量子点相近,能承受多次的激发和光发射,它持久的光稳定性允许长时间的界面修饰和观察,有利于作为污染物标记物进行长时间的跟踪检测。总体来说,CDs的合成方法及结构特征,决定其发光效应及响应机理^[10]。研究表明,CDs的检测机理大多数是基于荧光猝灭的“on-off”模式(也有少数“on-off-on”模式)^[11-12]。能量/电子转移、动态碰撞以及新的复合物或络合

收稿日期: 2019-05-31, 修订日期: 2019-09-06

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(202013684006), 广东省基础与应用基础研究基金项目(2019A1515010596), 吉林大学珠海学院创新培育工程重点培育项目(2019XJQC004), 吉林大学珠海学院“三个层次”人才建设工程资助

作者简介: 陈绮娴, 女, 1993年生, 吉林大学南方研究院硕士研究生 e-mail: chenqx16@jlu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: qidanchen@jlu.edu.cn

物的形成过程都可以是荧光猝灭的,因此,CDs对金属离子、 π 键体系分子以及强氧化剂通常都具有比较明显的猝灭作用。不同的处理方法制备的发光碳点纳米材料对金属离子不同的选择性,在实验中表现出很强的专一性,不同的表面基团和碳源的选择都会影响CDs和金属离子结合的能力,可通过金属对CDs的荧光变化影响,建立相应的浓度-光强关系来实现金属离子的检测应用。

本文以盐酸多巴胺为碳源,邻苯二胺为修饰剂,通过低成本水热法制备了一批发射波长为596 nm的近红外发光碳点纳米材料,该碳点在中酸性($\text{pH}=4\sim 7$)水溶液中荧光强度较大,在一定的盐浓度($0\sim 0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)条件下可稳定使用,经细胞毒性MTT实验分析该材料毒性较小,具有良好的生物安全性。此外,对水样中微量重金属污染物的检测进行了应用探索,经过金属筛选实验,实现了所合成发光碳点纳米材料对水样中重金属 Hg^{2+} 的高灵敏快速专一响应。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:无水乙醇(西陇化工股份有限公司,分析纯),盐酸多巴胺(安耐吉化学有限公司,分析纯);邻苯二胺(安耐吉化学有限公司,分析纯),磷酸二氢钠(天津市大茂化学试剂厂,分析纯),磷酸氢二钠(天津市福晨化学试剂厂,分析纯),金属标液(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院, $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),MTT试剂盒(北京鼎国昌盛生物技术有限公司,Genview-JT343-250MG),培养基(美国飞世尔科学世界公司,Hyclone-RPMI-1640),PBS缓冲液(美国飞世尔科学世界公司),胎牛血清(浙江天杭生物科技股份有限公司),荧光素(天津中津化工有限公司,分析纯)。

仪器:UV-2450紫外光谱仪(日本岛津公司),RF-5310pc荧光光谱仪(日本岛津公司)IR Prestige-21傅里叶红外光谱仪(日本岛津公司),DHG-9070A电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司),MS104TS/02电子分析天平(上海梅特勒-托利多),KQ-600KDE超声清洗仪(昆山市超声仪器有限公司),JEM-2100F透射电子显微镜(日本电子株式会社),RT-6000自动酶标仪(美国雷杜RAYTO公司)。

1.2 发光碳点纳米材料合成

称取0.227 g盐酸多巴胺以及0.108 g邻苯二胺,加入10 mL去离子水,用玻璃棒搅拌至两种晶体完全溶解,转移至四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中并放置在设置好温度的电热鼓风干燥箱中,在一定温度条件下反应一定时间,待反应完成后,将反应釜放置在通风良好处,冷却至室温。加入无水乙醇超声洗涤反应釜壁。合并发光碳点纳米材料粗产物溶液转移至梨形瓶中,放入旋转蒸发器中旋蒸至 $1\sim 2\text{ mL}$,放入真空干燥箱中干燥。取出称重。将产物密封,冷冻备用。

1.3 发光碳点纳米材料合成条件及环境因素影响

1.3.1 反应温度的影响

按照上述合成方法,改变反应温度分别为:160,180和 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.2 反应时间的影响

改变反应时间,分别为:10,12,14,16,18和20 h。

1.3.3 抗盐及pH值的影响

(1)盐浓度对发光碳点纳米材料荧光强度的影响

分别配置浓度为0,0.01,0.05,0.1,0.2,0.3和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaCl溶液,作为溶剂配置成浓度为含 $20\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 发光碳点纳米材料的溶液,进行荧光检测。

(2)pH值对发光碳点纳米材料荧光强度的影响

分别配置 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以及 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸二氢钠和磷酸氢二钠,改变两者配比,配置成pH值为 $4\sim 12$ 范围的缓冲液,检测其对发光碳点纳米材料荧光强度的影响。

1.4 细胞毒性分析实验

新鲜肝脏取于健康雄性小鼠,培养于RPMI培养基,含10%胎牛血清,5%的 CO_2 ,培养温度为 $37\text{ }^\circ\text{C}$,在96孔板上每孔接种 2×10^4 个正常小鼠的肝细胞,培养24 h,分别加入浓度为10,20,40,60,80和 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 上述合成的发光碳点纳米材料,按同样条件设置空白对照组,每组6个复孔,培养24 h后,弃掉培养液并用PBS冲洗,加入新鲜培养基,每孔再加入 $20\ \mu\text{L}$ MTT溶液($5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$),孵化4 h后弃去上清液,加入 $150\ \mu\text{L}$ DMSO, $37\text{ }^\circ\text{C}$ 孵化10 min,轻轻振荡,在酶标仪下490 nm处测定各孔吸光度(OD)值。

2 结果与讨论

发光碳点干燥完毕,得到暗红褐色的固体,称量确认产物质量为0.275 g。该发光碳点纳米材料极易溶于乙醇,在水中亦可快速溶解,获得棕色透明溶液。

2.1 发光碳点纳米材料合成条件优化

选取不同温度(160,180和 $200\text{ }^\circ\text{C}$)条件及反应时间(10,12,14,16,18和20 h)下所合成的发光碳点纳米材料的荧光强度进行检测,发现并不是随着温度的升高产物的荧光强度越强,在一定温度范围内随着碳点产物的增加荧光强度逐渐增强,当温度过高时荧光强度反而降低,推测可能由于过度碳化而造成。同时,水热反应时间并不是越长越好,随着时间延长,材料过度碳化造成荧光强度降低。在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、16 h条件下,荧光强度最高,发射波长最接近于红光区域。因此,选择 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、16 h为制备碳材料的最佳条件。在此条件下合成碳纳米材料荧光激发峰在532 nm,而发射峰位于596 nm。

2.2 发光碳点纳米材料的表征

2.2.1 透射电镜表征

用无水乙醇将发光碳点纳米材料分散,并稀释成稀溶液,通过带孔碳膜的铜网重复多次捞起稀溶液中的小颗粒,室温干燥从而制备成透射电镜表征样品。图1显示了该碳点纳米材料的TEM图像,可看出所合成材料具有较好的分散性,且尺寸均一,直径为 $\sim 3\text{ nm}$ 。

2.2.2 细胞毒性分析

采用MTT法,进行了小鼠肝细胞活性检测,研究了碳点对小鼠肝细胞的毒性,如图2所示,小鼠肝细胞在不同碳点浓度($0\sim 100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)条件下处理活性值,当浓度低于

$80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,细胞活性基本都在 70%以上,说明碳点对细胞的毒性较低。以上实验说明,所制备的近红外碳点纳米材料毒性较低,生物安全性较好,作为发光标记物用于体内检测有较好的应用潜力。

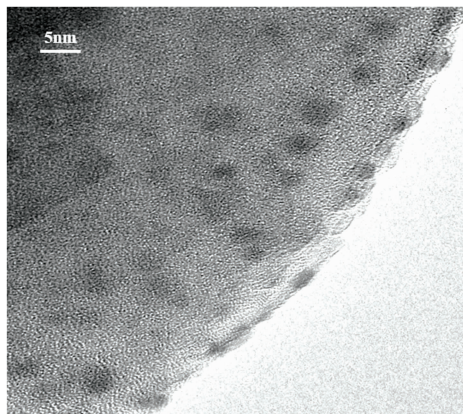


图 1 发光碳点纳米材料透射电镜图
Fig. 1 TEM images of the CDs

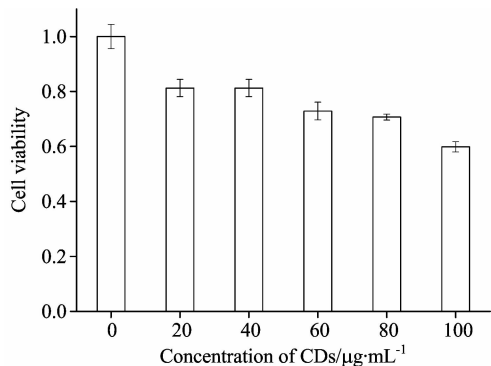


图 2 不同浓度发光碳点纳米材料对小鼠肝细胞活性的影响
Fig. 2 Viabilities of hepatocytes incubated with different concentrations of CDs by MTT assay in mice

2.2.3 光谱表征

由图 3(a)可见,发光碳点纳米材料的 UV-Vis 光谱图中,大多数吸收峰集中在 $500 \sim 600 \text{ nm}$ 的范围,而相应的荧光光谱[图 3(b)]表现出红移现象。从紫外吸收曲线可知,碳材料从 $500 \sim 600 \text{ nm}$ 之间有两个吸收峰,可以归属为羧基的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $\text{C}=\text{C}$ 键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{O}$ 键电子的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[3],如图 3(b)所示,由不同激发波长下荧光光谱可知,该发光碳点纳米材料不具有波长依赖性,随着激发波长蓝移,荧光强度逐渐变弱,激发波长 530 nm 的荧光强度较 400 nm 强,其中激发波长 532 nm 处荧光强度最强,对应发射光谱中 596 nm 处峰形对称,所以本实验选择 532 nm 作为激发波长,在此波长下发光碳点纳米材料发出明亮的橙红色荧光($\lambda_{\text{em}} = 596 \text{ nm}$)。采用定波长测量法进行测定,所合成的发光碳点荧光量子产率为 10.8%。

图 4 为所合成材料的红外光谱。不同反应温度的特征峰波数几乎一致,由此可以判断出不同的反应温度对发光碳点纳米材料的结构并无太大的影响。 $3500 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 属于羟

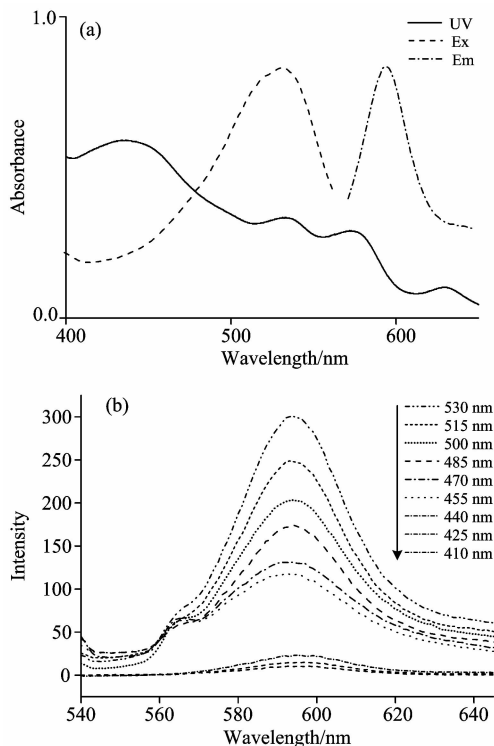


图 3 (a)发光碳点纳米材料的紫外光谱和(b)荧光激发-发射光谱图不同激发波长下发射荧光光谱图

条件:反应温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 16 h ,激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$,及发射波长 $\lambda_{\text{em}} = 596 \text{ nm}$,发光碳点纳米材料浓度: $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

Fig. 3 (a) UV-Vis spectra and Fluorescence spectra of CDs; (b) Fluorescence spectra under different excitation wavelengths

Conditions: $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 16 h , $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 596 \text{ nm}$, concentration of CDs: $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

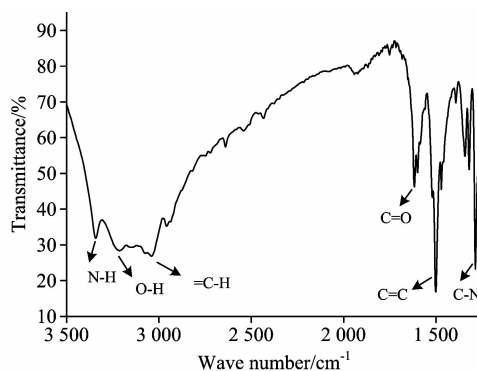


图 4 发光碳点纳米材料的红外光谱图
Fig. 4 FTIR spectra of CDs

基伸缩振动,而在 $1760 \sim 1665 \text{ cm}^{-1}$ 的羰基峰不明显, 3400 和 3250 cm^{-1} 是伯胺的对称和反对称伸缩振动,理论上这两个峰的强度应该相同,但是图中的峰强不同,有可能是羟基峰,也有可能产物中还有一个仲氨使得 3250 cm^{-1} 处的峰增强了。 3045 cm^{-1} 是苯环 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动。 $3000 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰。 2400 cm^{-1} 峰可能是空气中

CO₂ 的影响。1 600~1 450 cm⁻¹ 是 C=C 的伸缩振动。1 465 cm⁻¹ 是 CH₂ 中 C-H 的对称弯曲振动, 722 cm⁻¹ 的是 CH₂ 的面内摇摆振动。由上述分析可知, 分子中一定含有伯胺, 亚甲基和苯环, 同时可能含有羟基或者仲胺, 红外图谱证实了合成的碳点含有羟基和羧基/羰基官能团, 这些基团来源于原料以及高温碳化缩合后的产物。

2.3 饮用水样中金属检测应用

2.3.1 盐浓度及 pH 值对发光碳点纳米材料荧光强度的影响

实验中通过选取 20 μg·mL⁻¹ 发光碳点纳米材料的溶液并观察其荧光强度变化发现当钠盐浓度高于 0.3 mol·L⁻¹ 的时候荧光强度显著降低。此外, 该发光碳点纳米材料在中酸性环境下荧光强度较高 (pH 4~7), 而在 pH>8 时, 碳点荧光强度显著降低。因此, 该碳点最佳盐浓度范围为 0~0.3 mol·L⁻¹, 最佳 pH 范围为 4~7。

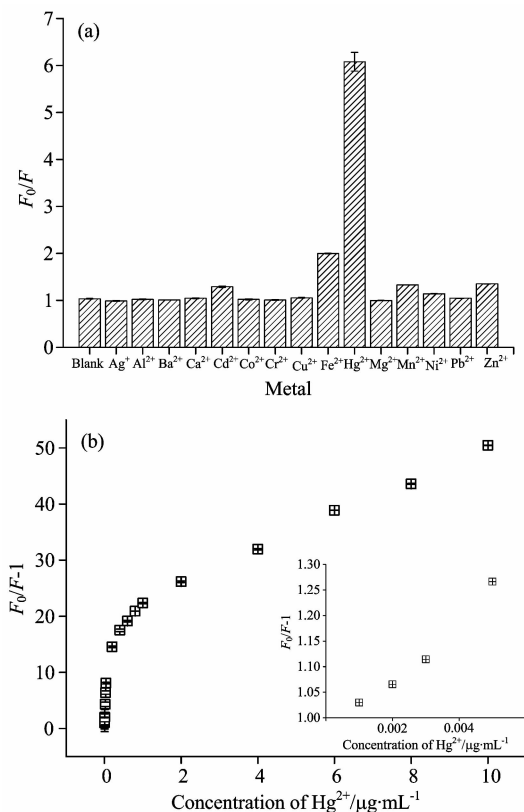


图 5 (a) 发光碳点纳米材料对金属的选择性检测实验及 (b) Hg²⁺ 检测曲线

条件: $\lambda_{\text{ex}}=532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=596 \text{ nm}$, 发光碳点纳米材料浓度: 20 μg·mL⁻¹, 各金属浓度: 0.03 μg·mL⁻¹, 反应时间: 5 min, $[\text{Hg}^{2+}]=0 \sim 10 \text{ μg} \cdot \text{mL}^{-1}$

Fig. 5 (a) Fluorescent intensities variations of CDs added in different metal ions; (b) A plot of the fluorescence intensity against Hg²⁺ concentration in a range of 0~10 μg·mL⁻¹

Insert shows the linear relationship between the relative fluorescence intensity $[(F_0 - F_1)/F_0]$ and Hg²⁺ concentration (0~0.005 μg·mL⁻¹)

2.3.2 金属选择性检测实验及 Hg²⁺ 专一检测

实验筛选了碳点对常见金属离子包括 Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb 和 Zn 的响应。取 20 μg·mL⁻¹ 的发光碳点纳米材料溶液 10 mL, 加入 0.1 mL 对应浓度的重金属溶液, 使最终金属浓度为 0.03 μg·mL⁻¹, 摇匀, 5 min 后测其荧光强度。由图 5(a) 可知, 碳点对金属 Hg²⁺ 的选择性最显著, 可对 Hg²⁺ 进行特定响应。选取 20 μg·mL⁻¹ 发光碳点纳米材料溶液与浓度为 0.2 μg·mL⁻¹ Hg²⁺ 作用, 当反应时间达 3 min 以上, 荧光强度响应信号变化趋势达稳定, 故选择 4 min 作为 Hg²⁺ 与发光碳点纳米材料的反应时间。为了进一步探索碳点对 Hg²⁺ 的响应情况, 实验配置了分别选取不同浓度 Hg²⁺ 与 20 μg·mL⁻¹ 碳点的混合溶液, 离子浓度分别为 0, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 4, 8 和 10 μg·mL⁻¹, 反应时间为 4 min, 并对其荧光性能进行检测分析。如图 5(b) (插图所示为 0~0.005 μg·mL⁻¹ 低浓度范围) 所示, 荧光强度与 Hg²⁺ 浓度的关系在 0.001~10 μg·mL⁻¹ 范围内符合 Stern-Volmer 方程^[13]

$$F_0/F - 1 = K[Q]$$

其中, F_0 与 F 分别为加入猝灭剂 (本文中为 Hg²⁺) 前后的荧光强度, K 为猝灭常数, Q 则是猝灭剂浓度。在浓度范围为 0~0.04 μg·mL⁻¹ (线性拟合方程为 $y=190x+0.498$, 线性系数 $R^2=0.9924$), 以及 0.6~10 μg·mL⁻¹ 范围内 (线性拟合方程为 $y=3.2x+18.7$, 线性系数 $R^2=0.9932$), 均有良好的荧光线性响应。经实验测得, 检出限为 0.000 6 μg·mL⁻¹ ($S/N=3$, $n=6$), 满足 Hg²⁺ 的生活用水检测^[14] ($<0.001 \text{ μg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 及工业废水检测^[15] ($<0.005 \text{ μg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的国家标准要求。

2.3.3 实际样品中的 Hg²⁺ 检测加标回收率

样品无需前处理, 取 5 mL 待检水样分别加入 1 mL 相应的 Hg²⁺ 标液与 5 mL 的磷酸盐缓冲液 (pH 6), 与 20 μg·mL⁻¹ 发光碳点纳米材料溶液等量混合 4 min 后进行荧光检测。由表 1 可知, 在各加标浓度下, 回收率在 91%~106% (RSD=0.5%~1.5%, $n=3$) 之间, 方法重现性好。

表 1 饮用水样品加标回收率实验 ($n=3$)

Table 1 Recoveries of Hg²⁺ detection from spiked drinking water samples by CDs

加标浓度/ (μg·mL ⁻¹)	检测平均值/ (μg·mL ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
0.003	0.002 8	91	1.2
0.030	0.031 9	106	0.5
1.000	1.060 0	106	1.5
2.000	2.080 0	104	0.8

3 结 论

选用盐酸多巴胺作碳源、邻苯二胺为表面修饰剂, 探索了低成本具有荧光特性的发光碳点纳米材料的制备及重金属

检测应用。该发光碳点纳米材料荧光现象明显,且肉眼可见,发射波长在 596 nm ($\lambda_{\text{ex}}=532$ nm)。实验中,水热法快速、廉价便捷的合成特点得到了体现,合成得到的发光碳点纳米材料在室温下具有良好的水溶性。此外,产物发光碳点纳米材料可用于 Hg^{2+} 的高选择性专一检测,发光碳点纳米材料对 Hg^{2+} 的检测在 $0.001 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内符合 Stern-Volmer 方程,在 $0 \sim 0.04 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 以及 $0.6 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内,表现出良好的线性响应,该碳点材料对 Hg^{2+} 检测的适用范围相对更宽,分析前景更广。而检出限为

$0.0006 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($S/N=3, n=6$), 满足生活用水 ($<0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 及工业废水 ($<0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 中 Hg^{2+} 检测国家标准的要求。综上所述,所制备的低成本发光碳点纳米材料实现了实际水样中重金属 Hg^{2+} 的快速专一检测应用,可用于水样中微量 Hg^{2+} 的检测。此外,除了在重金属污染物监测方面具有良好的前景,经细胞毒性分析验证也同样表现出其良好的生物安全性,不会带来二次污染,而且有望在示踪剂、传感器、生物医疗等应用领域提供技术支持及安全性保障。

References

- [1] Yang H, Liu Y, Guo Z, et al. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1789.
- [2] Yao B W, Huang H, Liu Y, et al. *Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 1: 235.
- [3] Lu S, Sui L, Liu J, et al. *Advanced Materials*, 2017, 29(15): 1603443.
- [4] Yuan X, Zhang X, Sun L, et al. *Particle and Fibre Toxicology*, 2019, 16: 18.
- [5] Atchudan R, Edison T N J I, Aseer K R, et al. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 99: 303.
- [6] Xu S, Che S, Ma P, et al. *Talanta*, 2019, 197: 548.
- [7] Zhou B, Guo Z, Lin Z, et al. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(5): 1116.
- [8] Zhu S J, Meng Q N, Wang L, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52: 3953.
- [9] ZHANG Xue, GENG Yi-jia, TAO Song-yuan, et al (张雪, 耿乙迦, 陶松源, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(1): 289.
- [10] Chen X, Fang G, Liu C, et al. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53: 6235.
- [11] Shamsipur M, Molaei K, Molaabasi F, et al. *Talanta*, 2018, 183: 122.
- [12] Shan H, Yang E, Yao J, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1035: 192.
- [13] Ciotta E, Proposito P, Pizzoferrato R, et al. *Journal of Luminescence*, 2019, 206: 518.
- [14] National Health Commission of the People's Republic of China (中华人民共和国国家卫生健康委员会). *GB 5749—2006 Standards for Drinking Water Quality (GB 5749—2006 中国生活饮用水标准)*, 2006.
- [15] The People's Republic of China Environmental Protection Department, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局). *GB 31573—2015 Emission Standards of Pollutants for Inorganic Chemical Industry (GB 31573—2015 无机化学工业污染物排放标准)*, 2015.

Preparation of Eco-Friendly Luminescent Carbon Dots Nanomaterial and Application of Hg^{2+} Detection

CHEN Qi-xian^{1,2}, CHEN Qi-dan^{1,2*}, ZHONG Xue-yuan¹

1. School of Chemical Engineering and New Energy Materials, Zhuhai College of Jilin University, Zhuhai 519041, China
2. Zhuhai Institute of Supramolecular Materials, Southern Institute, Jilin University, Zhuhai 519041, China

Abstract As the requirement limitation of toxic contaminants such as heavy metals in food and environmental samples is lower and lower, the detection methods developed should be simpler, sensitive and less contaminated. Luminescent carbon dots nanomaterials are a new type of nanomaterials with carbon as a basic skeleton which have been shown low toxicity and excellent fluorescence performance. In our work, low-cost, eco-friendly carbon dots nanomaterial was prepared by simple hydrothermal method using dopamine hydrochloride as carbon source and o-phenylenediamine as a modifier. The carbon dot emission wavelength was 596 nm ($\lambda_{\text{ex}}=532$ nm). The UV-Vis spectra, fluorescence spectra, infrared spectrum and TEM characterization showed that the carbon dots had good optical performance, good dispersion and uniform size (~ 3 nm). Under the same conditions, the synthesized carbon dots were found selected detection of Hg^{2+} . The detection of mercury is very important, because it is very poisonous and usually presents in the water sample as a form of Hg^{2+} ions, and has even irreversible effect on the human being from the contaminated of bio-products in the water. The Stern-Volmer plot with an upward curvature indicates a binding-induced quenching of carbon dots at the presence of Hg^{2+} ions, and the range of $0 \sim 0.04 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($R^2=0.9924$) and $0.6 \sim 10$

$\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($R^2=0.9932$) showed good linear correlation. The detection limit was achieved as $0.0006 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($S/N=3, n=6$) which meet the Chinese guidelines for both drinking water and industrial sewage. The spiked recovery of Hg^{2+} detection in domestic water samples ranged from 91% to 106% ($RSD=0.5$ to 1.5). In addition, the biosafety of the prepared carbon dots nanomaterial was further investigated, the results of the MTT for cytotoxicity testing in liver cells showed no significant decrease in cell viability by increasing the concentration of carbon dots to $40 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, indicating that the carbon dots nanomaterial were low toxic and eco-friendly. The high-performance near-infrared carbon dots nanomaterial have good potential in the application of environmental monitoring and biosensor.

Keywords Hydrothermal method; Eco-friendly; Carbon dots nanomaterial; Hg^{2+}

(Received May 31, 2019; accepted Sep. 6, 2019)

* Corresponding author

(上接 3060 页)

由于会议期间住宿相对紧张,涉及到房间预定、会议安排等因素,务请各位专家、同学在截止日期前注册,只有在收到注册费后,才会进行会议相关安排,务请体谅与协助。

五、会议组织机构

大会组委会人员组成请见如下链接: http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/extend.php?mid=24&body_id=12

学术委员会人员组成见如下链接: http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/extend.php?mid=24&body_id=13

有关会议的邀请报告、住房信息、交通路线、稿件编号等信息敬请登录会议主页查询。

六、组委会和会务组联系方式

组委会:

吴兰: 13688385033 Email: wulan@scu.edu.cn

会务组:

注册&住宿: 张亮 15902844473 Email: zhang.liang@scu.edu.cn

报告&论文: 李成辉 18980877825 Email: atcpubs@scu.edu.cn

厂商联络: 王香凤 13520034335 Email: xiangfeng@bnu.edu.cn

七、支持媒体

会议官网: 光谱网(<http://www.sinospectroscopy.org.cn>)

会议各类信息发布以光谱网信息为准。

主办单位:

中国光学学会

中国化学会

中国光学学会光谱专业委员会

承办单位:

四川大学分析测试中心

中国光学学会光谱专业委员会

四川大学分析测试中心

2019年11月18日