



基于碳量子点的 Cu^{2+} 检测的创新实验设计

肖雪春, 王毓德, 王莉红, 黄 强, 董成军, 管洪涛, 胡剑巧, 钱 伟

(云南大学 材料与能源学院, 昆明 650091)

摘要: 以谷氨酸为碳源, 采用一步水热法制备碳量子点并将其制成检测试纸。通过检测试纸与溶液中金属铜离子的荧光增强作用, 从而快速定性地检测出 Cu^{2+} 的浓度, 该检测试纸具有良好的抗干扰性和选择性。该实验从材料合成到应用的完整流程, 有利于材料专业相关学生对于材料合成方法、相关表征手段的认识, 有利于激发学生在实验教学活动中的学习热情, 掌握相关的专业知识。

关键词: 碳量子点; 荧光检测; Cu^{2+} 离子; 创新实验

中图分类号: G642.0

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20200003

Innovative Experimental Design of Test for Cu^{2+} Based on Carbon Quantum Dots

XIAO Xuechun, WANG Yude, WANG Lihong, HUANG Qiang, DONG Chengjun,
GUAN Hongtao, HU Jianqiao, QIAN Wei

(School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: Carbon quantum dots are prepared by one-pot hydrothermal method to make reagent paper using glutamic acid as carbon source. The fluorescence enhancement of reagent paper and metal copper ion in solution is applied to quickly and qualitatively detect the concentration of Cu^{2+} , indicating good anti-interference and selectivity of the reagent paper. From the complete process from material synthesis to application in this experiment, students majoring in materials science can enhance their understanding of material synthesis method and characterized means, stimulate their learning enthusiasm in experimental teaching activities and master the related professional knowledge.

Key words: carbon quantum dots; fluorescence detection; Cu^{2+} ions; innovative experiment

随着工业的发展, 直接或间接导致环境中重金属含量不断提升, 重金属污染的问题日渐突出。重金属通过食物链及饮用水等环节进入生物体中, 容易造成重金属元素富集, 破坏生物体内核酸、酶等物质的正常生化作用, 对生物体造成严重的损害, 引起不同程度的中毒反应^[1]。在这些重金属污染物中, 有具有毒性较强的汞及铅等元素, 也有与人体健康相关的铜及铁等重金属元素^[2]。铜无论是在人体健康或是现代工业发展中都占有举足轻重的作用, 铜离子作为一种微量元素, 参与人体多种生化作用, 对人体正常代谢平衡起着

关键作用; 但铜离子摄入过量则会造成器官组织病变、贫血等健康问题^[3]。

针对铜离子污染的危害, 国家对铜离子等重金属污染物的排放具有严格的要求, 而在铜离子等重金属污染的管控过程中, 加强对这些污染物的检测尤为重要。目前传统的检测方法有原子吸收光谱法(AAS)、电化学法及电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)等^[4-6]。这些传统的检测方法虽然在重金属离子检测领域有了大量的研究及应用, 但样品前期处理过程比较繁琐, 且检测成本高、处理过程复杂, 因而在某种意义上也限制了这些方

收稿日期: 2020-01-02; 修回日期: 2020-06-30

基金项目: 云南大学 2018 年本科优秀教学团队项目(2018JXTD014)。

作者简介: 肖雪春(1976-), 女, 博士, 高级实验师, 主要从事实验教学工作和功能材料及能源应用的研究。

通信作者: 王毓德(1970-), 男, 博士, 教授, 主要从事材料科学类理论和实验教学与管理工作, 以及纳米功能材料及器件的研究。E-mail: ydwang@ynu.edu.cn

法的大规模应用。近年,发展起来的光学法用于重金属离子检测已有了大量的研究,相比更具有操作简单、成本低及灵敏度高特点,因而受到大量的关注^[7-9]。碳量子点由于合成简单、低毒及生物相容性好,因而在重金属离子等有毒物质的光学检测领域有了大量的研究及应用^[10-11]。碳量子点用于重金属离子等有害物质的光学检测,有直接在碳量子点溶液中加入检测物质记录荧光信号变化的方法,也有将其制成检测试纸记录试纸荧光强度变化的方式^[12-13]。基于碳量子点的重金属离子检测试纸,通过记录加入检测物前后碳量子点检测试纸灰度的变化,实现对检测物质定性及定量检测。在检测过程中操作简单、成本低,对设备要求不高,并且可以实现对环境中的重金属离子污染物的快速、原位检测^[14]。

云南省作为一个有色金属大省,有色金属相关产业众多,重金属污染风险高^[15]。结合云南省的实际情况,开展基于碳量子点铜离子检测试纸的重金属检测相关的实验教学,有利于学生对学校社会责任的认知,同时也有利于学生环境意识的提高。基于碳量子点的Cu离子定性定量检测试纸实验的设备要求简单,易于普及,大部分学校都具备实验开展的条件。因此,本实验采用一步水热法合成碳量子点,并将其涂覆到滤纸上得到碳量子点试纸,用于重金属铜离子的快速定性、定量检测。通过TEM、荧光分光光度、灰度分析等技术对碳量子点及检测试纸的形貌、光学性质及检测性能进行研究。该实验从材料合成制备开始,再对制备得到的材料进行表征分析,最终制备得到铜离子检测试纸,实现其检测性能的应用。虽然本实验的碳量子点的制备时间较长,但可将本实验转变成材料科学与工程专业综合创新实验设计,从实验制备方案制定、实验实施到最后的综合创新实验报告的撰写,改变传统创新实验项目陈旧等缺点,以提高学生的创新能力、综合运用知识的能力及分析问题和解决问题能力^[16]。

1 实验过程

1.1 实验材料与表征方法

实验材料:谷氨酸(分析纯,河南思远生物科技有限公司),无水乙醇(分析纯,国药集团上海化学试剂公司),去离子水(电阻率18 MΩ·m,实验室自制)。

表征方法:透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社,JEM-2010);荧光分光光度计(上海棱光,F97Pro);傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞,Nicolet iS10型);K-Alpha⁺X射线光电子能谱仪(美国赛默飞);荧光照片利用Photoshop进行灰度转换及数值读取。

1.2 碳量子点的合成及检测试纸的制备

碳量子点合成:将2 g谷氨酸,加入55 mL去离子水中超声10 min溶解。随之将完全溶解后的谷氨酸溶液置于高压反应釜中,在230℃下水热反应12 h。待反应结束冷却至室温后,得到淡黄色的碳量子点溶液。

检测试纸的制备:将滤纸剪成1 cm×2 cm的长条备用,检测时将试纸条浸入先前制备的碳量子点溶液中浸渍24 h,随后将试纸取出在60℃下将其烘干待用。

1.3 碳量子点的荧光性能分析

量取4 mL的碳量子点溶液,在碳量子点溶液中加入100 μL不同浓度的重金属离子溶液,用超纯水定容至5 mL。将含有重金属离子的碳量子点溶液置于比色皿中,在395 nm的激发光下记录碳量子点的光致发光光谱用于重金属离子的检测。

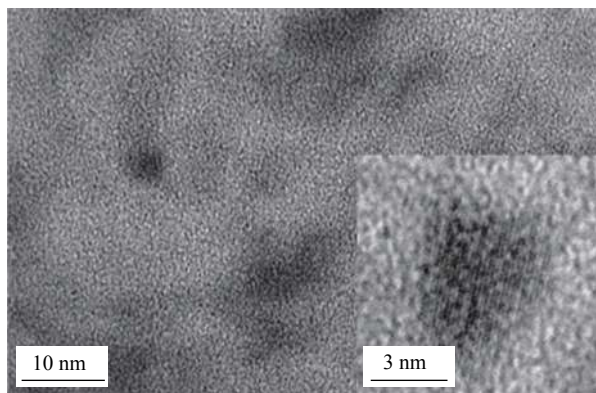
1.4 碳量子点试纸的重金属离子检测

将重金属盐溶于超纯水中配制成不同浓度的重金属离子溶液,取50 μL的浓度为 10×10^{-6} mol/L的重金属离子溶液滴加在碳量子点试纸上,15 min后在紫外灯下拍照记录碳量子点试纸的荧光变化。然后,将紫外光光照下碳量子点试纸的照片用Photoshop处理,将RGB模式照片转为灰度模式,读取滴加重金属离子的碳量子点试纸的灰度值,并与实验室的标准卡纸进行对比,用于重金属离子的检测分析。

2 结果与讨论

2.1 碳量子点的组分及形貌分析

利用透射电子显微镜(TEM)对所制备的碳量子点的形貌进行了表征,碳量子点的TEM图如图1所示。从图中可以看出制备得到的碳量子点呈近似球形,其单颗粒径约为5 nm,且从放大的高分辨透射电镜图1可以看出其具有明显的晶格条纹,说明制备得到的是结晶性好的碳量子点^[17]。图1中不规则的阴影部分可推测为未完全除去的谷氨酸。



注: 放大图为单颗碳量子点的高分辨透射电子显微镜

图1 碳量子点的 TEM 图

碳量子点的荧光性质大多取决于其表面的基团, 为探究其表面基团, 进行了红外光谱测试。碳量子点的红外光谱图如图2所示。其中, 在 $3425/\text{cm}$ 的峰为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 在 $1595/\text{cm}$ 的峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰, 位于 $1522/\text{cm}$ 的峰代表 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动峰, 在 $1334/\text{cm}$ 、 $1414/\text{cm}$ 的峰则可归结为 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰^[18]。上述结果表明, 碳量子点的表面具有大量的氨基与羧基, 因此所制得的碳量子点具有较好的水溶性。

碳量子点的 XPS 分析图谱如图3所示。由图3(a)可知, 碳量子点主要由碳、氧、氮组成。

其中氧主要来源于谷氨酸中的羧基, 氮元素主要来源于样品中的氨基。图3(b)为样品中 $\text{C}1\text{s}$ 的高分辨 XPS 谱。 $\text{C}1\text{s}$ 谱中 284.5 eV 的峰值归属于基准碳的峰, 286 eV 的峰值可归属于 $\text{C}-\text{O}$ 键的峰, 288.2 eV 的峰值对应于样品中的 $\text{C}=\text{O}$ 键。由碳量子点的 $\text{N}1\text{s}$ 图(图3(c))可看出, 在结合能为 400.3 eV 和 398.99 eV 的峰, 分别对应 $\text{N}-\text{H}$ 键和 $\text{C}-\text{N}$ 键。在碳量子点的 $\text{O}1\text{s}$ 图(图3(d))中, 530.0 eV 、 531.4 eV 的两个峰分别对应 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 键^[19]。碳量子点的 XPS 分析表明, 合成的碳量子点中除碳元素外, 还有较多的氮、氧元素, 且表面具有较多的氨基与羧基官能团。

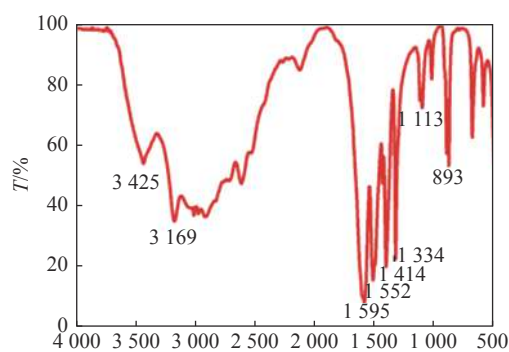
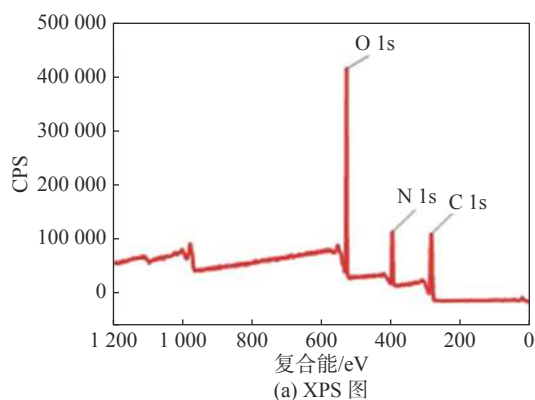
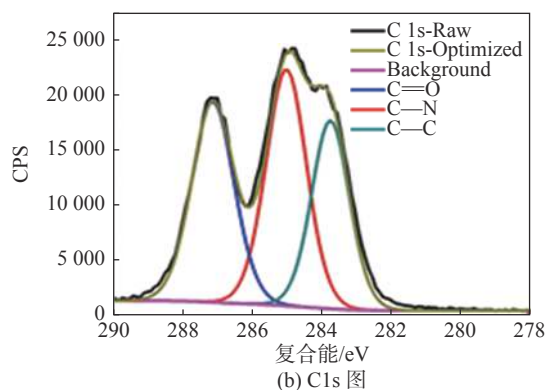


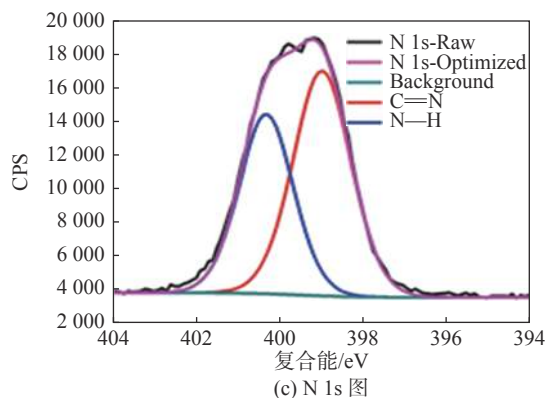
图2 碳量子点的红外光谱图



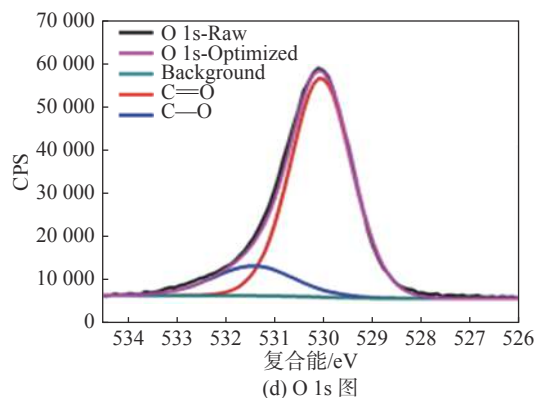
(a) XPS 图



(b) $\text{C}1\text{s}$ 图



(c) $\text{N}1\text{s}$ 图



(d) $\text{O}1\text{s}$ 图

图3 碳量子点的 XPS 图谱

2.2 碳量子点的光学性质

在对所制备的碳量子点组分及形貌表征后,对其光学性质进行了研究。如图 4 所示,碳量子点在波长 395 nm 的光激发下发射出 460 nm 的荧光。

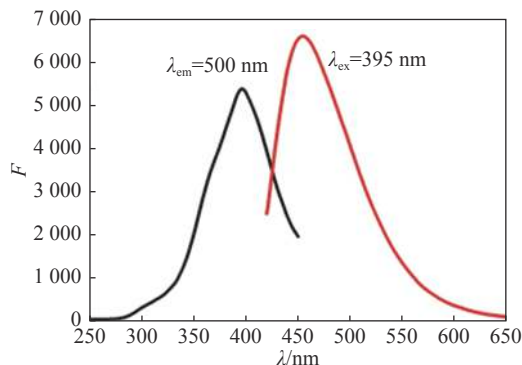


图 4 碳量子点的荧光激发光谱和发射光谱图

碳量子点试纸在紫外灯下发出明亮的蓝色荧光,在碳量子点试纸上滴加 1×10^{-6} mol/L 的 Cu^{2+} 离子溶液后,可以明显地看到试纸的荧光发生了增强,如图 5 所示。为了进一步验证碳量子与铜离子结合后发生了荧光增强作用,利用荧光分光光度计对其荧光性质做了进一步的研究。向所合成的碳量子点溶液里加入计算量的铜离子溶液,使铜离子含量分别为 10, 30, 100, 300, 1000, 3000, 10000 $\times 10^{-3}$ mol/L。在波长为 395 nm 的激发光下,测试以上含铜离子的碳量子点的光致发光光谱,测试得到的谱图如图 6 所示。

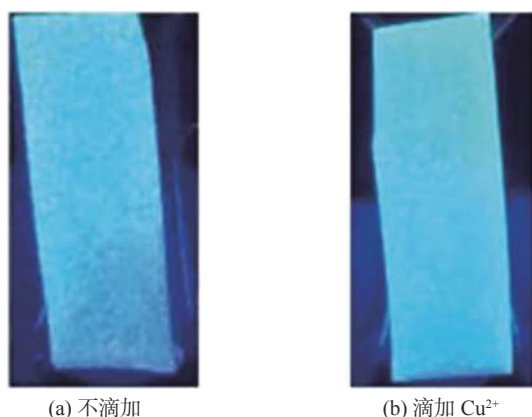


图 5 紫外灯照射下不滴加和滴加效果图

从图 6 中可以看出,当铜离子浓度达到 10×10^{-3} mol/L 后,荧光强度出现增强,当浓度达到 30×10^{-3} mol/L 后荧光强度趋于平稳,说明加入铜离子后碳量子点出现了荧光增强现象。铜离子的检测下限为 10×10^{-3} mol/L。

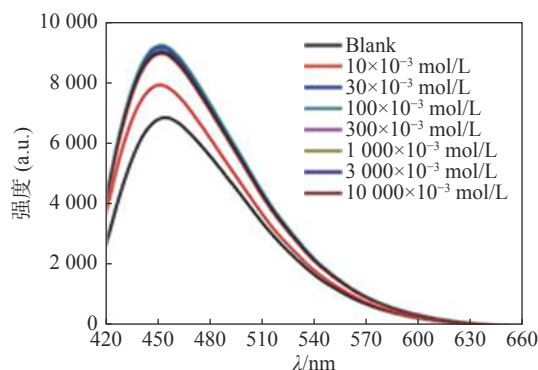


图 6 加入不同浓度铜离子后碳量子点溶液在的光致发光光谱

2.3 基于碳量子点的检测试纸对铜离子的检测

经过上述的研究分析可以看出,在滴加了 1×10^{-6} mol/L 铜离子溶液后试纸的荧光强度出现增强。为了更精确地判断滴加铜离子溶液后试纸荧光的强弱,分别配置了系列梯度浓度的 Cu^{2+} 溶液,滴加至试纸上后使用手机进行拍照,并将照片由 RGB 彩色模式转变为灰度模式。在灰度模式下,若荧光强度越强,则照片上显示结果为试纸越白。由各试纸的灰度图像如图 7(a)所示,可以看出,当溶液中的铜离子浓度达到 10×10^{-3} mol/L 后,灰度值出现了明显的提高,使用 Photoshop 软件选取试纸部分进行灰度分析,通过区域灰度的平均值得到准确的灰度值如图 7(b)所示。且 Cu^{2+} 浓度达到 10×10^{-3} mol/L 后灰度值提高比例约为 30%,此现象符合光致发光光谱的测试结果。

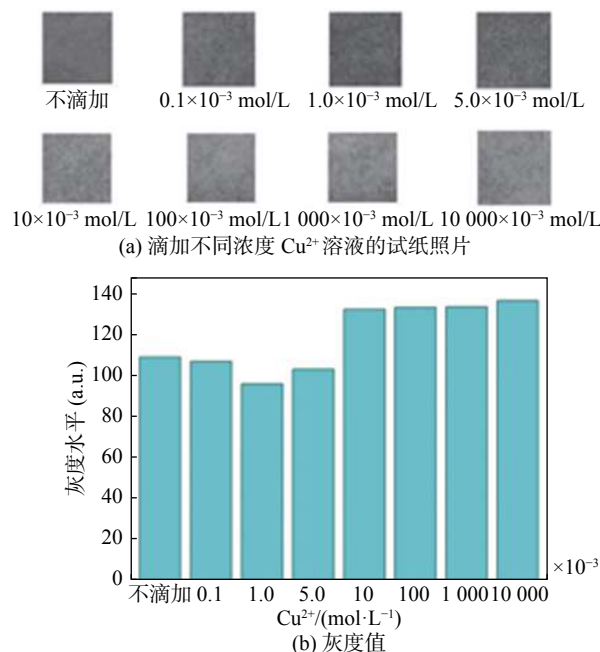


图 7 滴加不同浓度 Cu^{2+} 溶液的检测试纸灰度图像及灰度值

为了进一步验证试纸对铜离子的选择性,配置了浓度为 10×10^{-6} mol/L的不同种类离子滴加于试纸上进行验证。拍照处理后得到的结果如图8所示。

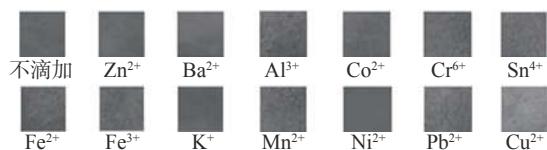


图8 滴加不同种类离子溶液的检测试纸的灰度图像

图像中仅当滴加铜离子后试纸的灰度值出现增强,使用Photoshop统计灰度值的平均值后进行对比,结果如图9所示,除Cu²⁺外其他金属离子对试纸的荧光强度几乎无影响,证明检测试纸依旧具有良好的选择性。

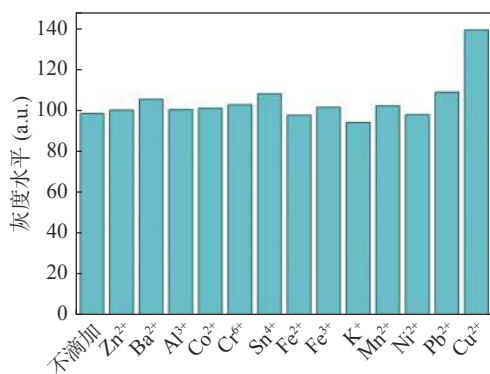


图9 滴加不同种类离子溶液的灰度值之比

3 结束语

本文采用一步水热法制备蓝色荧光碳量子点,并将其制作成Cu²⁺检测试纸。利用重金属铜离子能使碳量子点检测试纸的荧光发生增强作用,实现了对铜离子的快速检测。本实验操作简单,有利于学生对于水热法用于材料合成制备的理解。同时碳量子点的荧光特性,有利于增强实验教学环节中的趣味性,提高学生的学习热情。对于注重理论结合实践的材料学科来说,本实验从材料合成到组分结构的分析表征,最终到应用研究的完整流程,有利于加深学生对于材料合成制备与性能应用间联系的认知,有利于学生从实验教学的角度加深对材料学科的认识。

参考文献

[1] 兰敏. 土壤中重金属污染的产生及特点[J]. 世界有色金属, 2018(14): 260-262.
[2] 刘海玲, 陈皓, 肖乾芬, 等. 极地沉积物中甲基汞的

测定[J]. 实验室研究与探索, 2017, 36(11): 4-6.

- [3] 杨苗秀, 刘子迪, 许亮, 等. 离子液体改性微晶纤维素的制备及其对铜离子的吸附[J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(5): 13-19.
[4] 曾秋莲. 原子吸收光谱技术在微量元素研究方面的应用[J]. 江西化工, 2011(4): 7-9.
[5] 张春兰, 张嘉琪, 赵玉杰, 等. 土壤重金属自动一体化检测系统的构建[J]. 实验室研究与探索, 2016, 35(10): 50-55.
[6] 邹亚娟, 赖奕坚, 许实. 电感耦合等离子体质谱法测定燕窝中Pb、As、Cd和Cu含量[J]. 实验室研究与探索, 2012, 31(10): 241-242.
[7] 吴峰, 毛茅, 吕琦, 等. 重金属汞、镉离子快速检测方法建立及应用[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2019, 41(S1): 87-91.
[8] 刘峰, 夏新泉, 陈灵, 等. 基于八羧基酞菁铝近红外荧光检测铜(II)离子[J]. 湖北师范学院学报(自然科学版), 2012, 32(4): 56-60.
[9] 操江飞, 韦寿莲, 陈森鑫. 纳米银比色法快速检测三价铬离子[J]. 分析测试学报, 2019, 38(10): 1270-1274.
[10] 肖秀婵, 秦森, 李强林, 等. 碳量子点荧光材料的制备及其对金属离子检测的应用研究进展[J]. 功能材料, 2019, 50(9): 9063-9068.
[11] 宋兴良, 胡雪萍, 刘洁, 等. 掺氮碳量子点的制备及对偶氮类色素的荧光检测[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 522-530.
[12] 孟铁宏, 钟婷, 姜艳萍, 等. 微波一步法制备氮掺杂碳量子点及其对蛇莓中Cu²⁺的检测[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(10): 1732-1738.
[13] 闫晨周炎, 洪诚毅, 林邦忠, 等. 基于碳量子点和罗丹明B的新型比率荧光试纸片检测水中Hg(II)[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(11): 3426-3432.
[14] 陈定, 杜黎, 邓楠. 试纸法在食品与水质检测工作中的应用[J]. 食品安全导刊, 2019(24): 160.
[15] 顾济沧, 赵娟. 云南省土壤重金属污染现状及治理技术研究[J]. 环境科学导刊, 2010, 29(5): 68-71.
[16] 朱静, 朱忠其, 李屏, 等. 材料科学与工程专业综合创新实验设计与探索[J]. 高校实验室科学技术, 2019(8): 6-7.
[17] 周岳陵, 岳正波, 胡馥鹏. 掺氮碳量子点对光合细菌生长过程的影响[J]. 中国环境科学, 2019, 39(8): 3396-3403.
[18] 安宏乐, 于婷婷. 一步水热法合成绿色荧光碳量子点及其表征[J]. 天津化工, 2019, 33(5): 1-4.
[19] 曲可琪, 尤月, 程扬, 等. 香菇碳量子点的制备及其对Fe³⁺的响应[J]. 功能材料, 2019, 50(9): 9215-9220.

编辑 张俊