

功能材料

氮磷共掺杂甘蔗渣基碳量子点的制备及 Fe(III)检测

靳玉辉¹, 张东辉¹, 李 媚^{1,2*}, 林国友^{3*}, 孙守祥², 孙国梁¹, 方 燕¹

(1. 广西民族大学 化学化工学院 广西多糖材料与改性重点实验室, 广西 南宁 530008; 2. 广西高校化学与生物转化过程新技术重点实验室, 广西 南宁 530008; 3. 广西科学技术情报研究所, 广西 南宁 530022)

摘要: 以生物质甘蔗渣为碳源、磷酸氢二铵为 N 源和 P 源, 经一步水热法制备了原位 N、P 共掺杂甘蔗渣基碳量子点 (N/P-CDs)。以 N/P-CDs 的相对荧光强度为指标, 采用单因素实验得到 N/P-CDs 的最佳制备条件, 通过荧光分光光度计、XRD、UV-Vis、FTIR、AFM 和瞬态/稳态荧光光谱仪表征了 N/P-CDs 的形貌结构和荧光性质, 并将其应用于水溶液中 Fe³⁺ [Fe(III)] 的检测。结果表明, 在 $m(\text{磷酸氢二铵})/m(\text{甘蔗渣})=0.8$ 、反应温度 260 °C、反应时间 12 h、投料量 (磷酸氢二铵和甘蔗渣总质量, 下同) 2.16 g 的条件下, 制备的 N/P-CDs 相对荧光强度最高; N/P-CDs 粒子高度主要分布在 0.2~0.7 nm, 宽度约为 9.7 nm; N/P-CDs 的绝对量子产率达 14.6%, 平均荧光寿命约为 12.02 ns; N/P-CDs 表现出良好的荧光性能, 在波长 365 nm 紫外灯照射下呈现蓝色荧光, 其最大激发波长为 330 nm, 发射波长为 407 nm, N/P-CDs 在 Fe³⁺ 存在时表现出较强的特异性荧光猝灭效果, 可用于水溶液中 Fe³⁺ 的选择性检测。

关键词: 碳量子点; 甘蔗渣; 掺杂; 离子检测; 生物质; 功能材料

中图分类号: TQ127.1; TB383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 12-2616-06

Preparation and application in Fe(III) detection of nitrogen phosphorus co-doped sugarcane bagasse carbon quantum dots

JIN Yuhui¹, ZHANG Donghui¹, LI Mei^{1,2*}, LIN Guoyou^{3*}, SUN Shouxiang²,
SUN Guoliang¹, FANG Yan¹

(1. Guangxi Key Laboratory for Polysaccharide Materials and Modifications, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning 530008, Guangxi, China; 2. Key Laboratory of Chemical and Biological Transformation Process of Guangxi Higher Education Institutes, Nanning 530008, Guangxi, China; 3. Guangxi Institute of Science and Technology Information, Nanning 530022, Guangxi, China)

Abstract: *In situ* N and P co-doped carbon quantum dots (N/P-CDs) were prepared by a one-step hydrothermal method using biomass sugarcane bagasse as carbon source and diammonium dihydrogen phosphate as N and P sources. The optimal preparation conditions for N/P-CDs were obtained through single factor experiments with the relative fluorescence intensity of N/P-CDs as an indicator. The N/P-CDs were characterized by fluorescence spectrophotometer, XRD, UV-Vis, FTIR, AFM, and transient/steady-state fluorescence spectrometer for analyses on morphology, structure and fluorescence properties, and then applied for aqueous Fe³⁺ [Fe(III)] detection. The results showed that, under the conditions of $m(\text{diammonium dihydrogen phosphate})/m(\text{sugarcane bagasse})=0.8$, reaction temperature 260 °C, reaction time 12 h, and feed amount (total mass of diammonium dihydrogen phosphate and sugarcane bagasse, the same below) 2.16 g, the N/P-CDs obtained exhibited the highest relative fluorescence intensity, with the particle height mainly distributed between 0.2~0.7 nm, width approximately 9.7 nm, the absolute quantum yield reaching

收稿日期: 2023-12-15; 定用日期: 2024-03-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231080

基金项目: 广西科技基地和人才资助项目 (桂科 AD20238036); 广西重点研发计划项目 (桂科 AB1850036); 广西生物多糖分离纯化及改性研究平台建设项目 (桂科 ZY18076005); 广西研究生教育创新计划项目 (YCSW2021155)

作者简介: 靳玉辉 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1175063261@qq.com。联系人: 李 媚 (1972—), 女, 教授, E-mail: 406575948@qq.com; 林国友 (1978—), 男, 高级工程师, E-mail: 39718915@qq.com。

14.6%, and the average fluorescence lifetime about 12.02 ns. The N/P-CDs displayed excellent fluorescence performance, exhibiting blue fluorescence under UV irradiation at a wavelength of 365 nm, with maximum excitation wavelength of 330 nm and emission wavelength of 407 nm. The N/P-CDs displayed strong specific fluorescence quenching effect in the presence of Fe^{3+} , indicating selective aqueous Fe^{3+} detection.

Key words: carbon quantum dots; bagasse; doping; ion detection; biomass; functional materials

Fe(III) (Fe^{3+}) 在动植物的生命进程中, 主要参与动植物体细胞代谢、酶催化、血红蛋白氧运输以及酶基反应的关键过程, 血液内 Fe(III) 浓度的异常会造成人体贫血、关节炎、智力下降、心力衰竭、糖尿病和癌症等健康问题^[1-3]。人们日常饮水中的 Fe(III) 浓度与上述健康问题息息相关, 因此, Fe(III) 浓度成为评价水质的一个重要指标, 其快速有效监测显得尤为重要。

目前, Fe(III) 常用的检测方法有分光光度法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法和伏安法等^[4], 这些方法因需要精密设备、预处理步骤多、检测成本高等因素, 很难做到快速原位检测。因此, 开发操作简单、成本低、便于快速原位检测 Fe(III) 的方法非常重要。荧光法常用于废水中重金属离子的检测, 具有操作简单且成本低、响应快速而灵敏等优点, 因此备受关注^[5]。在荧光法检测中, 荧光材料对检测对象的荧光特性、在环境中的生物相容性是研究者关注的重点^[3]。碳量子点 (CDs) 作为一种低毒、光稳定性好、生物相容性优良以及表面功能可调节的荧光纳米材料成为研究热点^[6], 其在荧光成像、荧光探针、细胞成像、药物递送、光催化和防伪等领域得到了应用^[7-12]。合成 CDs 的碳源可分为无机碳源和有机碳源^[13]。其中, 无机碳源有碳纳米管、碳纤维等^[14-15], 有机碳源包括有机化合物、有机天然产物、生物质材料 (包括生物质废弃物) 等。生物质材料因其可再生、无毒、来源丰富且价格低廉而备受青睐, 其中生物质废弃物, 如甘蔗渣、烟叶、柚子皮^[16-18]等, 如果能回收利用, 便可变废为宝。甘蔗渣的碳元素含量较高, 是制备 CDs 较为理想的生物质废弃物^[19], 而且在“双碳”背景下, 甘蔗渣高质化利用也是实现甘蔗资源循环利用的良好策略。但生物质 CDs 量子产率不高、稳定性差等弊端制约了其广泛应用, 可通过杂原子掺杂来改善 CDs 荧光性能。目前, 常采用的掺杂元素有 N、P、S、B 等, 掺杂方式既可以采用单原子掺杂, 也可以采用多元原子共掺杂^[20]。N 原子半径和表面状态与 C 原子相似, 可以进入 CDs 的固有结构^[21], 从而提高其量子产率; P 原子比 C 原子有更多的核外电子, 可以给 CDs 提供过量的电子, 从而增加辐射弛豫途径, 诱导高衰减时间和高量子产率^[22]。TU 等^[23]制备的 N 和 P 共掺杂 CDs 具有良好的荧光性能。

本课题组前期采用单原子 N 掺杂并成功地提高了甘蔗渣基 CDs 的量子产率^[24], 但仍低于其他非生物物质碳源制备的 CDs 量子产率。本文拟通过探索使用 N、P 原位共掺杂改善 CDs 的荧光性能, 并进一步提高其量子产率, 同时基于对 Fe(III) 的选择性检测, 优化 N、P 共掺杂制备 CDs 工艺条件。以期开发一种快速原位检测水体中 Fe(III) 技术提供实验基础, 为甘蔗渣的高值化利用探索一种有效策略。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

甘蔗渣, 广西壮族自治区某糖企; 聚偏氟乙烯透析袋 [截留相对分子质量 (M_w) 为 500], 美国联合碳化物公司; 硝酸铅, AR, 西陇化工股份有限公司; 磷酸氢二铵、氯化锰、氯化亚铁、氯化钡、氯化钾、氯化钠、硝酸镍、硝酸镉、硝酸汞、硫酸铜, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 氯化铝, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 硝酸银, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 硫酸铁, AR, 上海埃比化学试剂有限公司; 实验用水为去离子水, 自制。

Multi Mode8 型原子力显微镜 (AFM), 德国 Bruker 公司; FLS1000 型稳态/瞬态荧光光谱仪, 英国 Edinburgh Instruments 公司; FD-1000 型冷冻干燥机, 北京博医康实验仪器有限公司; F-7000 型荧光分光光度计, 日本 Hitachi 公司; UV-2600 型紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司。

1.2 N、P 共掺杂甘蔗渣基 CDs 的制备

采用原位一步水热法制备 N、P 共掺杂甘蔗渣基 CDs。首先, 将约 1 kg 甘蔗渣用去离子水洗净、在 60 °C 下烘干 12 h, 经粉碎机粉碎后过筛 (80 目) 得到预处理甘蔗渣, 备用; 然后, 称取 1.20 g 预处理甘蔗渣、0.96 g 磷酸氢二铵、30 mL 蒸馏水倒入具有聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 置于马弗炉中, 控制反应温度为 260 °C, 反应 12 h。反应结束后, 取出反应釜, 冷却至室温, 将反应混合液超声分散 30 min 后, 经 10000 r/min 高速离心 10 min; 将上清液用 0.2 μm 有机滤膜过滤, 收集滤液, 用透析袋在纯水中透析 12 h; 最后, 将透析液在 -50 °C 冷冻干燥 72 h, 获得 N、P 共掺杂甘蔗渣基 CDs, 记为 N/P-CDs。其制备流程示意图如图 1 所示。

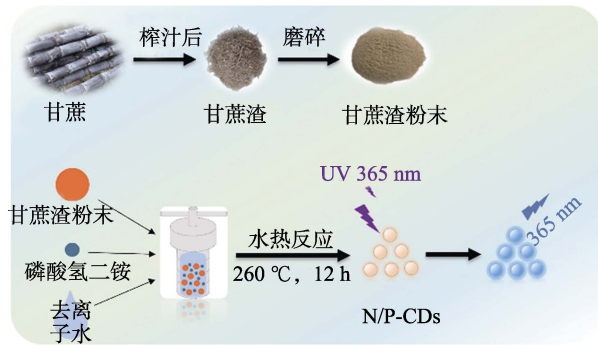


图 1 N/P-CDs 的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of N/P-CDs

1.3 单因素实验

分别将 1.0 g 甘蔗渣和不同质量的磷酸氢二铵 (0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 g) 倒入盛有 30 mL 蒸馏水的聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在马弗炉中加热至反应温度 220 °C 反应 4 h。其他步骤同 1.2 节, 考察 $m(\text{磷酸氢二铵}) : m(\text{甘蔗渣})$ 对 N/P-CDs 相对荧光强度的影响。

将 0.8 g 磷酸氢二铵和 1.0 g 甘蔗渣倒入盛有 30 mL 蒸馏水的聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 分别在 180、200、220、240、260 °C 下反应 4 h, 其他步骤同 1.2 节, 考察反应温度对 N/P-CDs 相对荧光强度的影响。

将 0.8 g 磷酸氢二铵和 1.0 g 甘蔗渣倒入盛有 30 mL 蒸馏水的聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在 260 °C 下分别反应 4、6、8、10、12、14 h, 其他步骤同 1.2 节, 考察反应时间对 N/P-CDs 相对荧光强度的影响。

将磷酸氢二铵和甘蔗 (两者总质量分别为 0.72、1.08、1.44、1.80、2.16、2.52 g) 按照 $m(\text{磷酸氢二铵}) : m(\text{甘蔗渣}) = 0.8 : 1$ 投加到盛有 30 mL 蒸馏水的聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在马弗炉中加热至 260 °C, 反应 12 h, 其他步骤同 1.2 节, 探究不同投料量对 N/P-CDs 相对荧光强度的影响。

1.4 结构表征与性能测试

荧光光谱测试: 将 N/P-CDs 倒入水中配成质量浓度为 100 mg/L 的水溶液, 采用荧光分光光度计测定 N/P-CDs 的荧光光谱, 狭缝宽度为 5 nm。UV-Vis 测试: N/P-CDs 水溶液质量浓度为 100 mg/L, 波长范围 200~800 nm。XRD 测试: 扫描速率 8.0 (°)/min, 步宽 0.02°, 电压 40 kV, 电流 15 mA, 扫描角度 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ 。AFM 测试: N/P-CDs 质量浓度为 10 $\mu\text{g/L}$, 取 5 μL 样品滴在云母片上晾干后测定。FTIR 测试: N/P-CDs 与溴化钾按质量比 1 : 100 混合压片进行 FTIR 表征, 波数范围 4000~500 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} 。稳态/瞬态荧光光谱测定: N/P-CDs 水溶液质量浓度为 100 mg/L, 激发波长 (E_x) 为 330 nm, 发射波长 (E_m) 为 408 nm。

1.5 荧光寿命测试

使用稳态/瞬态荧光光谱仪测量 N/P-CDs 的绝对量子产率与荧光寿命相关参数, 波长为 N/P-CDs 的最佳激发波长 (330 nm), 狭缝宽度 5 nm。根据公式 (1) 计算荧光寿命 (τ , ns)。

$$\tau = (B_1\tau_1^2 + B_2\tau_2^2 + B_3\tau_3^2) / (B_1\tau_1 + B_2\tau_2 + B_3\tau_3) \quad (1)$$

式中: τ 为荧光寿命, ns; τ_1 、 τ_2 、 τ_3 分别为荧光强度衰减到初始强度的 1/e 时所需要的时间, ns; B_1 、 B_2 、 B_3 为各指数项的振幅, nm。

根据公式 (2) 计算相对荧光强度 (I), 对得到的振幅和衰减时间进行双指数二阶拟合。

$$I = B_1 \times \exp(-\chi/\tau_1) + B_2 \times \exp(-\chi/\tau_2) \quad (2)$$

式中: I 为激发后 χ 时的荧光强度, a.u.; B_1 、 B_2 为各指数项的振幅, nm; τ_1 、 τ_2 为衰减时间, ns; χ 为时间, ns。

1.6 N/P-CDs 对 Fe(III) 的检测

通过荧光光谱法测定在 N/P-CDs 水溶液 (质量浓度为 100 mg/L) 中加入不同金属离子溶液 (硝酸铅、氯化锰、氯化亚铁、氯化钡、氯化钾、氯化钠、硝酸镍、氯化铝、硝酸银、硝酸镉、硫酸铁、硝酸汞、硫酸铜, 浓度均为 500 $\mu\text{mol/L}$) 后的相对荧光强度 (F); 测定未加入金属离子溶液的 N/P-CDs 溶液 (100 mg/L) 的荧光强度 (F_0), 最后计算荧光强度比 (F/F_0)。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果与分析

图 2 为 $m(\text{磷酸氢二铵})/m(\text{甘蔗渣})$ 、反应温度、反应时间以及投料量对合成 N/P-CDs 相对荧光强度的影响。

从图 2a 可以看出, $m(\text{磷酸氢二铵})/m(\text{甘蔗渣})$ 对合成 N/P-CDs 相对荧光强度有较大的影响。随着 $m(\text{磷酸氢二铵})/m(\text{甘蔗渣})$ 逐渐增大, 合成 N/P-CDs 的相对荧光强度表现出先增高后降低的趋势。这是因为, 少量元素掺杂无法有效地改善 CDs 的荧光性能, 而过多元素掺杂会引入非辐射跃迁^[25] 导致荧光量子产率下降。当 $m(\text{磷酸氢二铵})/m(\text{甘蔗渣}) = 0.8$ 时, N/P-CDs 的相对荧光强度达到最大值。因此, 选择 $m(\text{磷酸氢二铵})/m(\text{甘蔗渣}) = 0.8$ 。

从图 2b 可以看出, 反应温度对合成 N/P-CDs 的相对荧光强度有很大影响。N/P-CDs 的相对荧光强度随着反应温度的升高表现出持续升高的趋势。这是因为, 温度过低可能导致 N/P-CDs 的炭化程度不完全, 因此, 需要提高反应温度使 N/P-CDs 完全炭化^[26]。当反应温度为 260 °C 时, N/P-CDs 相对荧光强度最高。因此, N/P-CDs 的最佳反应温度选择 260 °C。

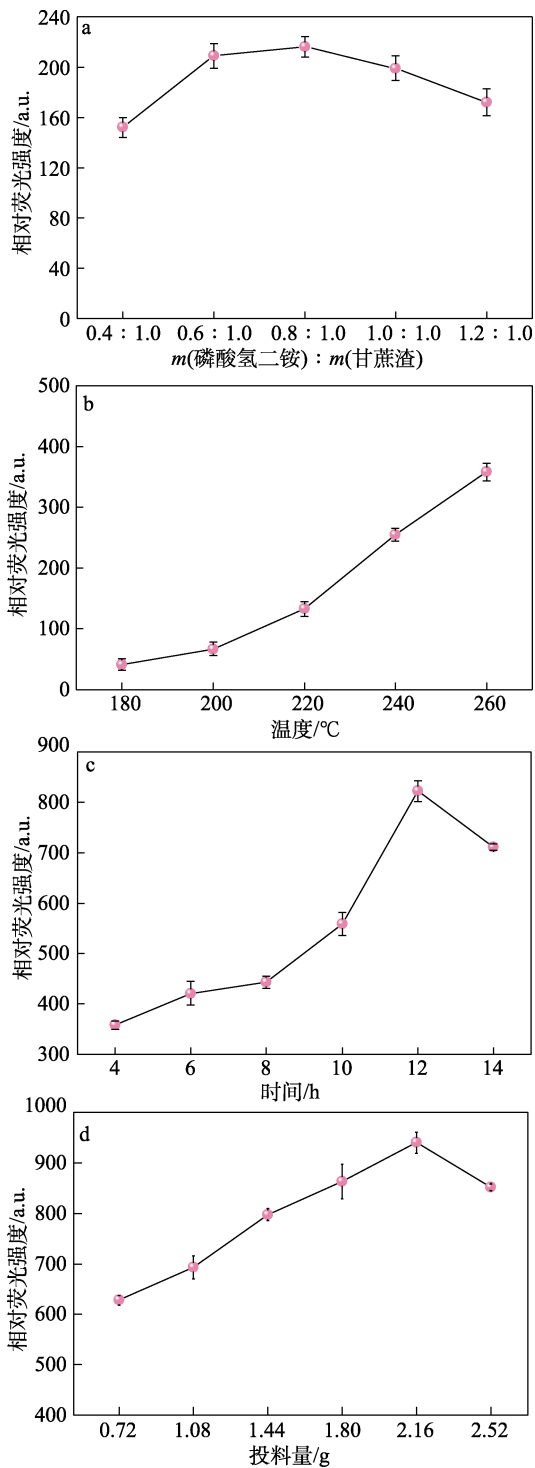


图 2 $m(\text{磷酸氢二铵}) : m(\text{甘蔗渣})$ (a)、反应温度 (b)、反应时间 (c) 及投料量 (d) 对 N/P-CDs 相对荧光强度的影响

Fig. 2 Effects of $m(\text{diammonium dihydrogen phosphate}) : m(\text{bagasse})$ (a), reaction temperature (b), reaction time (c) and feed amount (d) on relative fluorescence intensity of N/P-CDs

从图 2c 可以看出, 水热反应时间对合成 N/P-CDs 的相对荧光强度有很大的影响, 随着反应时间的增加, 其相对荧光强度呈先增加后降低的趋势。这是因为, 反应时间过短也会导致 N/P-CDs 的炭化程

度不完全, 反应时间过长会造成 N/P-CDs 的碳核进一步生长, 并且伴随着其他副产品的出现, 影响 N/P-CDs 的量子产率^[26]。当反应时间为 12 h 时, N/P-CDs 的相对荧光强度达到最高。因此, N/P-CDs 的反应时间选定为 12 h。

从图 2d 可以看出, 投料量对合成 N/P-CDs 的相对荧光强度有很大影响, 随着反应投料量的增加, N/P-CDs 相对荧光强度呈先增加后降低的趋势。这是因为, 原料量过少制备出的 CDs 浓度较低, 投料量过多制备出的 CDs 浓度偏高, 从而导致 CDs 的荧光自猝灭^[27]。当投料量为 2.16 g 时, N/P-CDs 相对荧光强度达到最高。因此, N/P-CDs 的最佳反应投料量为 2.16 g。

综合单因素实验结果, 得到制备 N/P-CDs 的最优条件为: $m(\text{磷酸氢二铵})/m(\text{甘蔗渣}) = 0.8$, 反应温度 260 °C, 反应时间 12 h, 投料量 2.16 g。后续表征均为最佳条件制备的 N/P-CDs。

2.2 N/P-CDs 表征分析

2.2.1 AFM 分析

图 3 为 N/P-CDs 的 AFM 图。

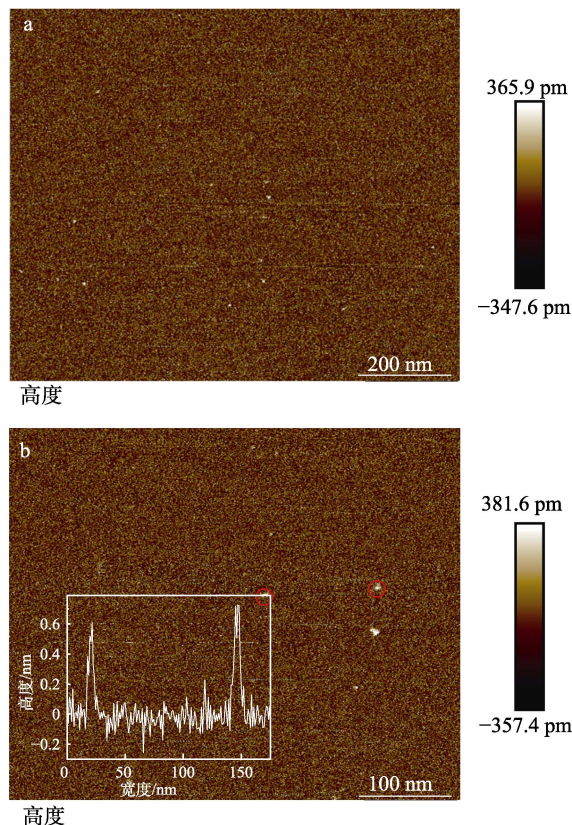


图 3 N/P-CDs 在不同放大倍数下的 AFM 图 (插图为高度统计图)

Fig. 3 AFM images of N/P-CDs at different magnifications (The illustration is a height statistical map)

从图 3 可以看出, N/P-CDs 的高度主要分布在 0.2~0.7 nm, 从插图可以看出, N/P-CDs 的宽度约为

9.7 nm, 其高度远小于 CDs 和 N-CDs。SUN 等^[28]制备的甘蔗渣 CDs 的高度主要分布在 2 nm, 宽度分布较广, 其团聚现象较为严重; 制备的 N-CDs 的高度主要分布在 1.5~2.0 nm, 团聚现象有所减弱。结果表明, N 和 P 共掺杂可以使甘蔗渣基 CDs 拥有更小的尺寸, 并且进一步减弱甘蔗渣基 CDs 的团聚现象。

2.2.2 FTIR 分析

图 4 为 N/P-CDs 的 FTIR 谱图。

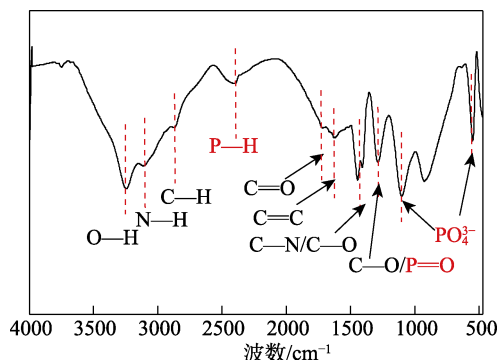


图 4 N/P-CDs 的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectrum of N/P-CDs

从图 4 可以看出, N/P-CDs 在 3500~3000 cm^{-1} 处峰对应于 O—H 或 N—H 键的伸缩振动; 3000~2500 cm^{-1} 处峰对应于 C—H 键的伸缩振动; 2397 cm^{-1} 处峰对应于 P—H 键的伸缩振动; 1750~1700 cm^{-1} 处峰对应于 C=O 键的伸缩振动; 1600~1500 cm^{-1} 处峰对应于 C=C 键的伸缩振动; 1400 cm^{-1} 处峰对应于 C—O 键和 C—N 键的弯曲振动; 1259 cm^{-1} 处峰对应于 C—O 键和 P=O 键的伸缩振动; 1100 和 544 cm^{-1} 处峰是 PO_4^{3-} 的伸缩振动。结果表明, N/P-CDs 的表面拥有丰富的羟基、羧基、氨基和磷酸基团, 可能具有优异的水溶性。

2.2.3 XRD 分析

图 5 为 N/P-CDs 的 XRD 谱图。

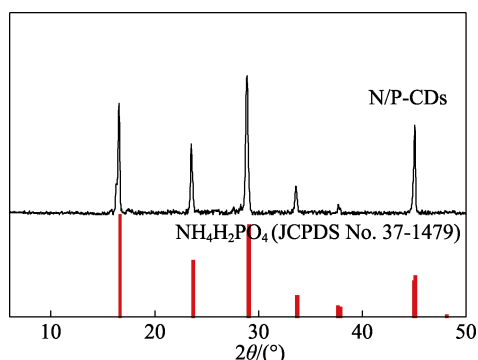


图 5 N/P-CDs 的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD pattern of N/P-CDs

可以看出, N/P-CDs 在 $2\theta=17^\circ$ 、 23° 、 29° 、 33° 、 37° 、 45° 处峰对应于磷酸二氢铵的晶体结构 (JCPDS

No. 37-1479), 尖峰则表明了 CDs 晶型的完整。

2.3 N/P-CDs 的光学性质

图 6 为 N/P-CDs 的 UV-Vis 吸收光谱 (ABS) 和荧光光谱图。

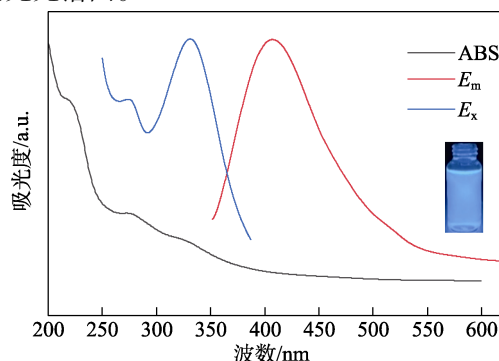


图 6 N/P-CDs 的 UV-Vis 吸收光谱和荧光光谱 (插图为在 365 nm 紫外灯照射下的 N/P-CDs 溶液)

Fig. 6 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of N/P-CDs (The inset is carbon quantum dots solution under UV lamp illumination)

从图 6 可以看出, N/P-CDs 的紫外-可见光谱中 270 nm 处峰归属于 C=C 双键, N/P-CDs 内部也有不饱和化合物存在。其最佳激发波长 (E_x) 为 330 nm, 最佳发射波长 (E_m) 为 407 nm。与 SUN 等^[28]制备的甘蔗渣 CDs 和 N-CDs 相比, N/P-CDs 的 E_x 、 E_m 都有一定程度的蓝移 (表 1)。

表 1 N/P-CDs 和 CDs 的紫外吸收波长和最佳激发、发射波长

Table 1 Ultraviolet absorption wavelength and optimal excitation and emission wavelengths of N/P-CDs and CDs

样品	紫外-吸收 波长/nm	荧光激发 波长/nm	荧光发射 波长/nm	斯托克斯 位移/nm	参考 文献
CDs	270	344	430	86	[25]
N/P-CDs	270	330	407	77	本文

图 7 为 N/P-CDs 在不同激发波长下的荧光发射光谱。

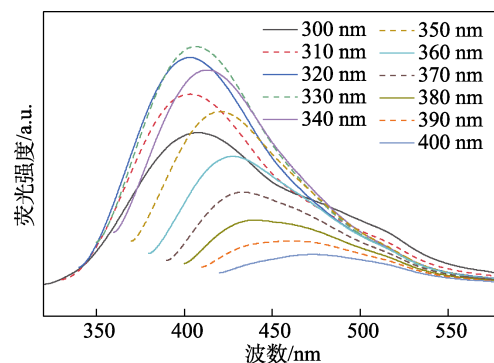


图 7 N/P-CDs 在不同激发波长下的荧光发射光谱
Fig. 7 Fluorescence emission spectra of N/P-CDs at different excitation wavelengths

可以看出, 随着激发波长的增加, N/P-CDs 的荧光强度先增加后降低, 并且荧光发射光谱逐渐向长波长方向移动, 显示出对激发光的依赖性。

2.4 N/P-CDs 的荧光猝灭

图 8 为 N/P-CDs 在不同金属离子存在下的荧光强度比。

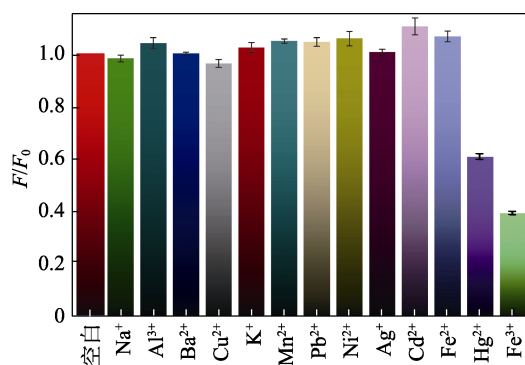


图 8 N/P-CDs 在金属离子存在下的荧光强度比
Fig. 8 Ratio fluorescence intensity comparison of N/P-CDs in the presence of metal ions

从图 8 可以看出, 当向 N/P-CDs 溶液中分别加入金属离子时, 绝大多数金属离子对 N/P-CDs 溶液的荧光强度没有太大影响。而含有 Fe^{3+} 和 Hg^{2+} 的 N/P-CDs 溶液的荧光强度比仅为空白对照组的 60% 和 39%, 表明 Fe^{3+} 对 N/P-CDs 具有显著的荧光猝灭效果。这可能是因为, Fe^{3+} 加入 N/P-CDs 溶液后, 处于激发态的 CDs 的电子转移到 Fe^{3+} 上, 导致 N/P-CDs 发生荧光猝灭。由此证实, N/P-CDs 在一定条件下可以选择性地检测水中的 Fe^{3+} 。

2.5 N/P-CDs 的绝对量子产率和荧光寿命

经稳态/瞬态荧光光谱仪测定 N/P-CDs 的绝对量子产率为 14.6%, 与文献[25]制备的 N-CDs 的绝对量子产率 (1.69%) 相比, 提高了 7.6 倍。

图 9 为 N/P-CDs 的荧光寿命拟合图。可以看出, N/P-CDs 的平均荧光寿命 (τ_0) 约为 12.02 ns。

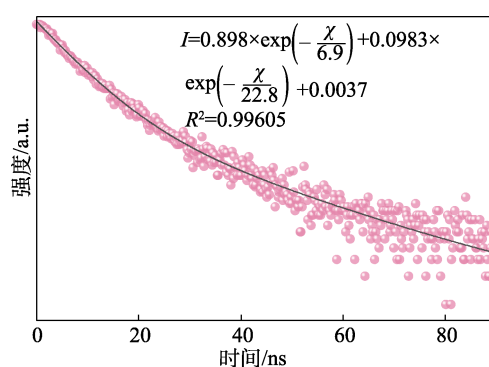


图 9 N/P-CDs 的荧光寿命拟合图

Fig. 9 Fluorescence lifetime fitting diagram of N/P-CDs

3 结论

以甘蔗渣为唯一碳源, 通过 N、P 共掺杂制备了具有蓝色荧光的 N/P-CDs。在 $m(\text{磷酸氢二铵})/m(\text{甘蔗渣})=0.8$ 、反应温度 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 12 h、投料量 2.16 g 条件下制备的 N/P-CDs 相对荧光强度最高。N/P-CDs 的绝对量子产率为 14.6%, 平均荧光寿命约为 12.02 ns。N/P-CDs 可以对水溶液中的 Fe^{3+} 进行选择性的检测, 因为 Fe^{3+} 的存在, N/P-CDs 表现出较强的特异性荧光猝灭。

与单独 N 掺杂 CDs 相比, N、P 共掺杂不仅使量子产率提高了 7.6 倍, 同时减小了粒子尺寸, 宽度约为 9.7 nm, 减弱了团聚现象, 这为后续对 Fe^{3+} 灵敏度检测以及检测机理的研究奠定了一定的基础。

参考文献:

- [1] SENOL A M, ONGANER Y. A novel "turn-off" fluorescent sensor based on cranberry derived carbon dots to detect iron(III) and hypochlorite ions[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2022, 424: 113655.
- [2] HOU J, GAO X, LI G J, *et al.* Carbon dots/layered zirconium phosphate composites for the adsorption-detection integration of iron ions[J]. New Journal of Chemistry, 2023, 47(38): 17649-17656.
- [3] SIAHCHESHM P, HEIDEN P. High quantum yield carbon quantum dots as selective fluorescent turn-off probes for dual detection of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ions[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2023, 435: 114284.
- [4] KRISHNAIAH P, ATCHUDAN R, PERUMAL S, *et al.* Utilization of waste biomass of *Poa pratensis* for green synthesis of N-doped carbon dots and its application in detection of Mn^{2+} and Fe^{3+} [J]. Chemosphere, 2022, 286: 131764.
- [5] LIN L P, WANG Y H, XIAO Y L, *et al.* Hydrothermal synthesis of carbon dots codoped with nitrogen and phosphorus as a turn-on fluorescent probe for cadmium(II)[J]. Microchimica Acta, 2019, 186(3): 147.
- [6] GEORGE H S, SELVARAJ H, ILANGOVA A, *et al.* Green synthesis of biomass derived carbon dots via microwave-assisted method for selective detection of Fe^{3+} ions in an aqueous medium[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2023, 157: 111348.
- [7] HUANG C X, DONG H L, SU Y, *et al.* Synthesis of carbon quantum dot nanoparticles derived from byproducts in bio-refinery process for cell imaging and *in vivo* bioimaging[J]. Nanomaterials (Basel), 2019, 9(3): 387.
- [8] ZHANG X Y, LI Y, WANG Y Y, *et al.* Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots with bright fluorescence for intracellular detection of iron ion and thiol[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 611: 255-264.
- [9] JIANG K, SUN S, ZHANG L, *et al.* Red, green, and blue luminescence by carbon dots: Full-color emission tuning and multicolor cellular imaging[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(18): 5360-5363.
- [10] SOUMYA K, MORE N, CHOPPADANDI M, *et al.* A comprehensive review on carbon quantum dots as an effective photosensitizer and drug delivery system for cancer treatment[J]. Biomedical Technology, 2023, 4: 11-20.
- [11] WANG F L, WANG Y F, FENG Y P, *et al.* Novel ternary photocatalyst of single atom-dispersed silver and carbon quantum dots co-loaded with ultrathin $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for broad spectrum photocatalytic degradation of naproxen[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 510-520.
- [12] CHEN L Z (陈良哲), JIANG X Y (江欣怡), ZHANG Q (张强), *et al.* Preparation and anti-counterfeiting of water-soluble carbon quantum dots[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(2): 317-322.