

高级氧化技术制备石油焦基碳量子点 及其对 Co^{2+} 的灵敏检测

庞卫国, 石建军

(安徽理工大学 化学工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 以石油焦为碳源, 通过高级氧化技术—超声微波 Fenton 法合成了碳量子点, 其具有优异的光致发光性能。研究发现 Co^{2+} 对碳量子点荧光有良好的猝灭作用, 从而建立了一种快速检测 Co^{2+} 的新方法。研究结果表明: 在最优化的实验条件下, 碳量子点荧光猝灭强度与 Co^{2+} 浓度在 $0\sim 1000\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系, $R^2=0.9937$, 检出限为 $0.33\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

关键词: 石油焦; 高级氧化技术; 碳量子点; 钴离子检测

中图分类号: O657.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2021)02-0168-06

石油焦作为炼油的副产品, 具有数量大, 价格低, 碳含量高且杂质(如灰分)相对较少等特点, 是制备碳质材料的优质原料^[1]。其中, 利用石油焦作为碳源制备具有稳定荧光性能的碳量子点材料是实现其高附加值的重要使用方式之一。

碳量子点(CQDs), 一般是指尺寸小于 10 nm 的零维碳纳米材料^[2], 自 2004 年被发现以来, 类球形纳米晶体的 CQDs 作为量子点家族的一颗新星, 由于其稳定的荧光性能, 低毒性, 化学惰性, 出色的生物相容性, 较好的水溶性, 光诱导的电子转移和高度可调的光致发光等特性, 已广泛应用于光催化, 电催化, 离子感测, 生物成像, 重金属检测等领域, 具有极高的研究价值^[3-4]。目前 CQDs 的制备方式多种多样, 如电弧放电法^[3], 激光消融法^[5], 水热/溶剂热法^[6], 强酸氧化法^[7], 燃烧法^[8]和模版法^[9]等。然而以上方法存在一些如污染性高、有毒、量子产率低, 尺寸控制差等缺点。在提倡绿色化学的今天, 寻找对环境友好且高效的合成方法尤为重要。与许多方法相比, 高级氧化法具有绿色环保、操作简单、实验条件温和、可制备理化性质和毒性较低的 CQDs 和掺杂 CQDs 的优点。因此, 近年来受到越来越多的关注。

在世界卫生组织公布的致癌物清单中, 钴及其化合物属于 2B 类致癌物^[10-11]。中国国家标

准规定, 饮用水中 Co^{2+} 的含量不得超过 1.0 ppm ($16.9\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)^[12-13]。环境中过量的 Co^{2+} 也会抑制微生物的代谢和生长^[14-16]。因此, 对环境中的 Co^{2+} 进行检测就显得尤为重要。目前, 常用的 Co^{2+} 检测方法有原子吸收光谱法和电化学传感器^[17-19]。但这些方法通常存在步骤繁琐、检测限过高、设备依赖性强、直观性差、应用不便等缺点^[20-23]。相比之下, 荧光探针具有灵敏度高、操作简单、实用价值高的特点^[23-26]。

本文以廉价的石油焦为碳源, 通过超声微波 Fenton 法绿色合成了碳量子点, 合成的量子点可用于 Co^{2+} 的快速检测。

1 实验部分

1.1 主要仪器

电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); XO-SM200 超声波微波组合反应系统(南京先欧仪器制造有限公司); iS50FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高乐仪器公司); 4600 荧光分光光度计(日本 Hitachi 公司); UV-2500 紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司)。

收稿日期: 2021-02-25; 修回日期: 2021-03-04

基金项目: 安徽省科技重大专项(201903a06020003)

第一作者简介: 庞卫国(1994—), 男, 安徽淮南人, 硕士研究生, 研究方向为新型碳点荧光探针的合成及应用研究。E-mail: 870710589@qq.com

通信作者简介: 石建军(1974—), 男, 安徽怀远人, 教授, 博士研究生导师, 博士, 研究方向为纳米材料分析化学。E-mail: jjshi@aust.edu.cn

1.2 实验方法

1.2.1 材料的制备

1) 石油焦预氧化

室温下将 2.5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 2.5 g P_2O_5 加入到 12 mL 浓硫酸中,搅拌均匀。然后加入 1 g 石油焦,搅拌 30 min 使混合均匀。接着缓慢升温至 80 °C 反应 4 h。然后降温至室温,用二次水反复洗涤至中性,过滤后于 60 °C 下烘干 24 h 即得预氧化产物。

2) CQDs 的合成

首先,称取 5 mg 预氧化后的石油焦,加入 10 mL 去离子水,10 mL 30% 过氧化氢溶液和 2 mL $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 溶液。然后将混合物转移至超声微波反应器中,设置 75% 功率,反应 0.5 h。反应结束后加入一定量的硼氢化钠还原碳量子点。最后将还原后的碳量子点溶液转移至截留分子量 500MW 透析袋中,透析纯化 48 h,得到纯化后的 CQDs 溶液阴凉避光保存待用。

1.2.2 CQDs 材料对 Co^{2+} 检测

1) 不同阳离子对 CQDs 荧光发射强度的影响

将 3 mL CQDs 水分散体倒入离心管中。将

0.2 mL 的 Co^{2+} 溶液或其他离子(Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+}) 加入混合溶液中。混合至少 30 s 后,在室温($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) 下测量混合物的发射光谱。

1.2.3 检测 Co^{2+}

向 5 mL 离心管中加入 3 mL CQDs 和 0.2 mL 不同浓度的 Co^{2+} 溶液。加入磷酸盐缓冲溶液调节 pH 为 7。将混合物在室温下混合 5 min 后迅速测量其荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

通过 SEM 对石油焦预氧化前后的形貌进行了表征,结果见图 1,图 1(a) 和图 1(b) 为石油焦预氧化前在不同倍率下的 SEM 图像,其具有明显的层状结构。图 1(c) 和图 1(d) 为石油焦预氧化后在不同倍率下的 SEM 图像。与未氧化之前相比,氧化后的石油焦表面钝化,层状结构消失。预氧化后石油焦激光粒度分析结果见图 2,由图 2 可看出其粒径主要分布在 60~120 μm ,分布较为均匀。X 射线衍射用于鉴定 CQDs 的结晶度,结果见图 3,

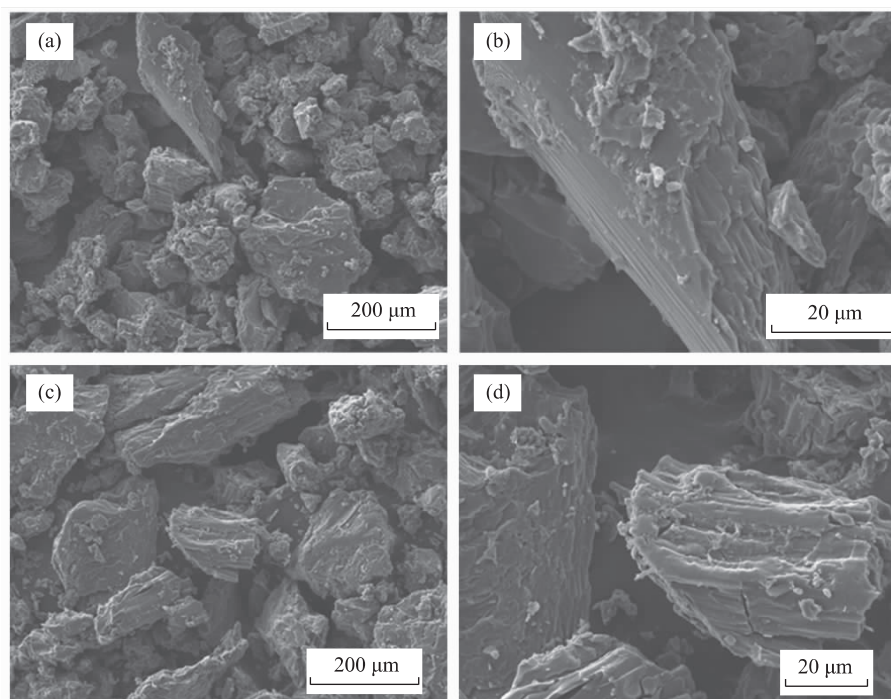


图1 石油焦预氧化前(a,b)与预氧化后(c,d)的扫描电镜图

Fig.1. SEM images of petroleum coke before (a,b) and after (c,d) preoxidation

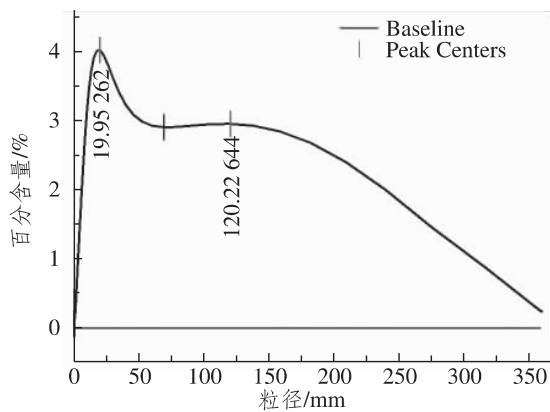


图 2 预氧化后石油焦的粒径分布

Fig.2 Particle size distribution diagram of petroleum coke after pre-oxidation

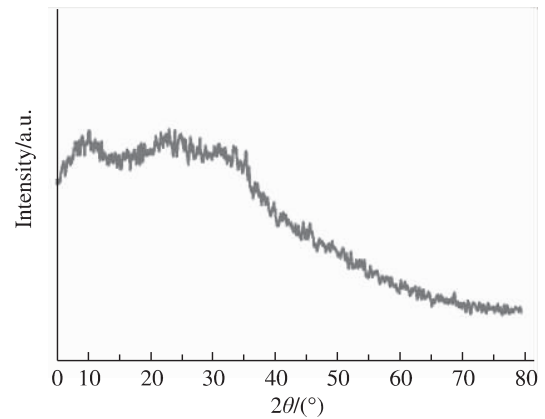


图 3 CQDs 的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of CQDs

由于高度无序的碳原子, CQDs 的 XRD 光谱显示出较宽的衍射峰。集中在 22.7° 处的宽衍射峰的出现与高度无序的碳原子有关, 这证实了合成 CQDs 的非晶性质。CQDs 的红外吸收光谱见图 4。在量子点制备过程中, 由于石油焦疏水性较强, 大量漂浮在反应液上方, 反应不充分, 利用率较低, 故先对其进行预氧化, 增加其亲水性。图 4 (a) 可以看出预氧化后其亲水基团增加。图 4 (b) 为 CQDs 的 FTIR 图, 在 3300 cm^{-1} 处的吸光度峰归因于胺基 ($-\text{NH}_2$) 和羟基 ($-\text{OH}$), 在 1700 cm^{-1} 处观察到另一个来自 $-\text{NH}$ 的吸光度带。而 1609 cm^{-1} 和 1413 cm^{-1} 的谱带分别来自 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 的弯曲振动。此外, 在 $1354\sim 947\text{ cm}^{-1}$ 之间的小峰被分配

给醇和环氧结构的单键基团。研究了不同激发波长下 CQDs 的荧光发射的荧光光谱如图 5 所示。它描述了 CQDs 的发射波长取决于激发波长。在不同激发波长下的发射荧光光谱表明, 最佳激发和发射波长分别为 350 nm 和 450 nm 。CQDs 具有强烈的蓝色荧光, 发射峰在 450 nm 左右。在 $270\sim 370\text{ nm}$ 的不同激发波长下, 发射峰表现出不明显的位移。随着激发波长 (270 、 290 、 310 、 330 、 350 和 370 nm) 的增加, 荧光强度逐渐增强。 450 nm 处的荧光强度在 350 nm 的激发波长下达到最大值。CQDs 的发射波长与激发波长无关证实了存在于 CQDs 中的那些 sp^2 簇的大小和表面状态是均匀分布的。

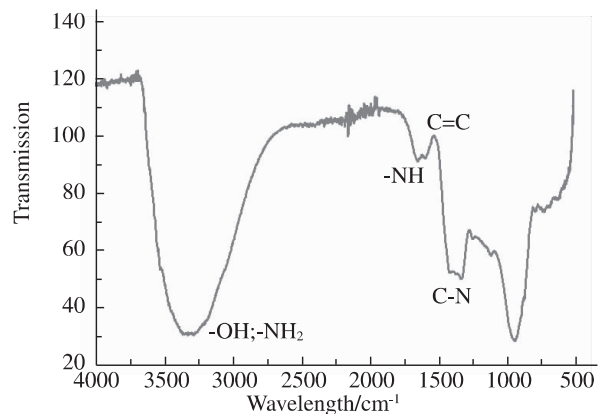
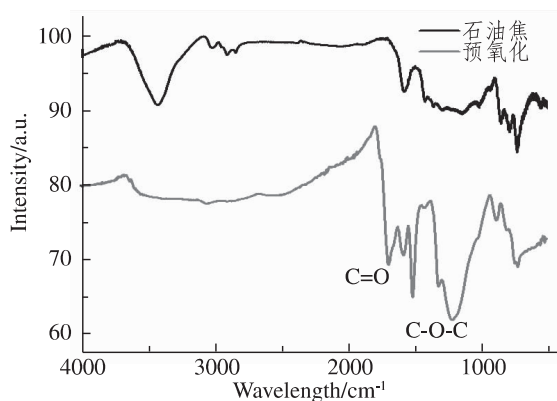
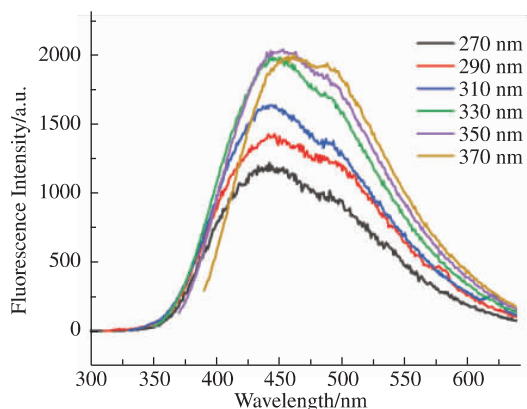


图 4 (a) 石油焦预氧化前与预氧化后的 FTIR 图; (b) CQDs 的 FTIR 图

Fig.4 (a) FTIR spectras of petroleum coke before and after peroxidation; (b) FTIR spectras of CQDs

图5 不同激发波长下CQDs的荧光发射(λ_{em})Fig.5 Fluorescence emission (λ_{em}) of CQDs at different excitation wavelength

2.2 反应条件优化

在5~9的pH值范围内对CQDs荧光强度进行研究,结果见图6(a)。用HCl和NaOH改变缓冲溶液的pH值。观察到,当pH值为7时,CQDs

显示出高发光强度。可利用检测目标物质对传感探针的荧光强度定量影响检测各种环境污染物。超声功率和超声时间对CQDs的荧光发射强度的影响,结果见图6(b)。由图6(b)可见,随着超声功率的增加,CQDs的发射强度逐渐增加。当超声功率为75%时,荧光强度达到最大值,进一步增加超声功率后,荧光强度减弱。因此,在实验中使用超声功率为75%。此外,还仔细研究了超声时间对材料发射强度的影响,结果见图6(c)。图6(c)表明,随着超声时间的增加,荧光强度先增强后减弱,这是因为碳量子点含量的增加荧光猝灭导致的。因此,本文选择pH值为7,超声功率为75%和超声时间为30 min为最优实验条件。

特异性能力对于评估探针的实用价值尤其重要。为了证明CQDs检测 Co^{2+} 的特异性,各种金属离子(Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} 和 Ni^{2+})的影响进行了分析,结果见图7。

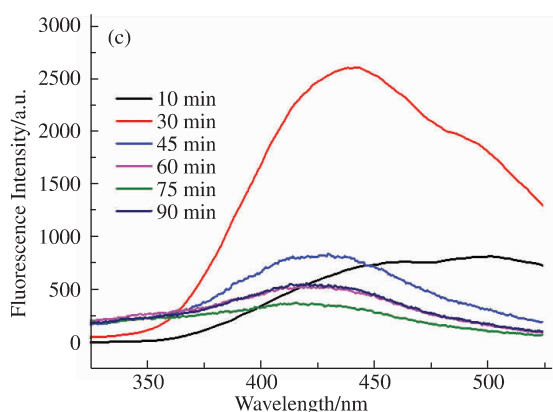
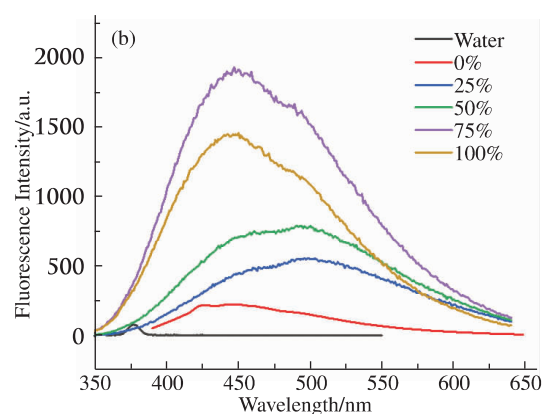
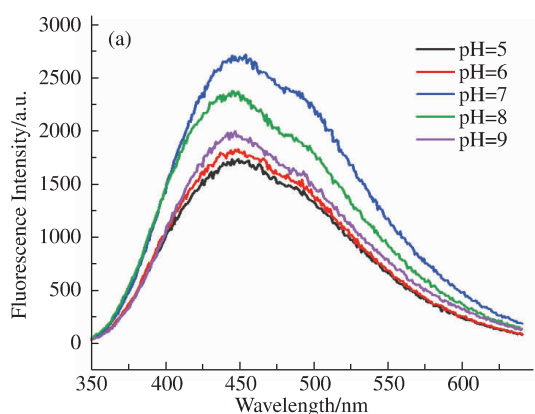
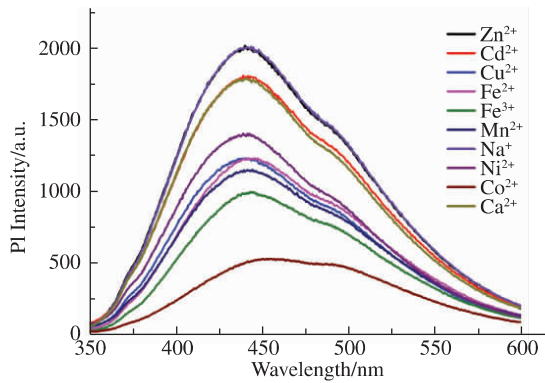


图6 不同pH值(a),超声功率(b)和超声时间(c)对CQDs荧光强度的影响

Fig.6 Effects of different pH values (a), ultrasonic power (b) and ultrasonic time (c) on fluorescence intensity of CQDs



注: Co^{2+} 离子和干扰离子 (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} 和 Ni^{2+}) 的浓度为 $1\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 7 不同金属离子进入 CQDs 溶液的荧光强度
Fig.7 Fluorescence intensity of different metal ions into the CQDs solution

图 7 表明,通过添加各种分析物,CQDs 探针

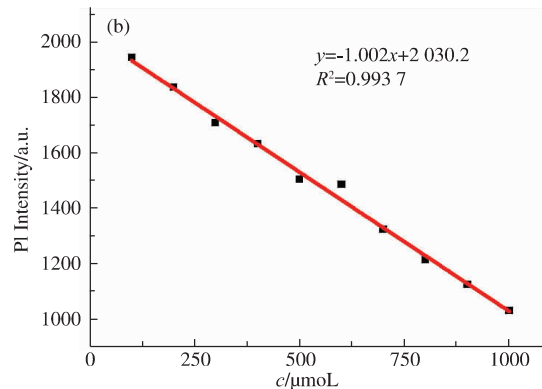
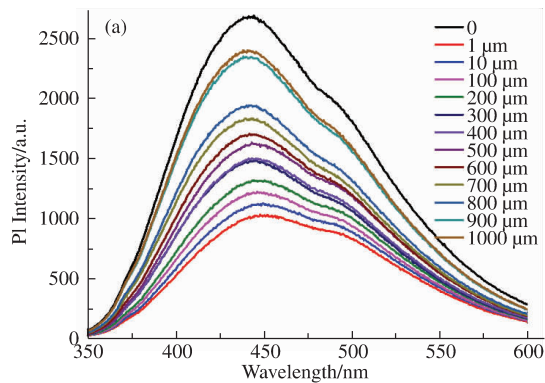


图 8 (a) 在室温下,在不同浓度的 Co^{2+} 存在下,CQDs 的荧光光谱;(b) 荧光强度与 Co^{2+} 浓度之间的线性关系
Fig.8 (a) Fluorescence spectra of CQDs at room temperature in the presence of different concentrations of Co^{2+} ;
(b) Linear relationship between fluorescence intensity and the concentrations of Co^{2+}

3 结论

本文以石油焦为原料,通过高级氧化技术—超声微波 Fenton 法合成了水溶性好荧光性能优异的碳量子点,基于痕量 Co^{2+} 对碳量子点荧光的强猝灭作用建立了一种检测 Co^{2+} 荧光探针,该探针对于 Co^{2+} 检测具有良好的选择性,检出限为 $0.33 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该方法简单、灵敏,在土壤分析、实际环境水样、食品等领域中的 Co^{2+} 检测有着广阔的应用前景。

参考文献:

[1] WU M, WANG Y, WU W, et al. Preparation of functionalized water-soluble photoluminescent carbon quantum dots

的荧光特性具有不同程度的荧光测灭。有趣的是,当向溶液中添加 Co^{2+} 时,CQDs- Co^{2+} 系统的荧光强度荧光猝灭现象最明显。以上结果表明,CQDs 探针对 Co^{2+} 检测具有良好的选择性。

3.3 CQDs 对 Co^{2+} 荧光检测

通过荧光滴定实验研究了 CQDs 的敏感性(结果见图 8)。根据荧光滴定的光谱数据,选择 Co^{2+} 的浓度范围为 $0 \sim 1000 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如图 8(a) 所示,CQDs 在 350 nm 激发的荧光强度与 Co^{2+} 的浓度之间存在良好的响应。图 8(b) 展示了荧光强度(F) 和 Co^{2+} 浓度(c) 之间的线性关系,通过拟合建立线性回归方程:

$$F = -1.002c + 2030.2 (R^2 = 0.9937),$$

检测极限为 $0.33 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

from petroleum coke [J]. Carbon, 2014: 480-489.

- [2] TAN Y, YU J, CUI Y, et al. A novel 2,6-dicarboxypyridine-based fluorescent chemosensor for Co^{2+} with high selectivity and sensitivity [J]. Analyst, 2011, 136 (24): 5283-5286.
- [3] ZHU M, WU X, SANG L, et al. A novel and effective benzo [d] thiazole-based fluorescent probe with dual recognition factors for highly sensitive and selective imaging of cysteine in vitro and in vivo [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43 (34): 13463-13470.
- [4] ZHU M, WANG L, ZHANG H, et al. Interactions between tetrahydroisindoline-1,3-dione derivatives and human serum albumin via multiple spectroscopy techniques [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25 (18): 17735-17748.
- [5] WANG Y, HU A. Carbon quantum dots: synthesis,

- properties and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(34) : 6921–6939.
- [6] XU X, RAY R, GU Y, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(40) : 12736–12737.
- [7] ZHAO X, QI T, YANG M, et al. Synthesis of dual functional procaine-derived carbon dots for bioimaging and anticancer therapy [J]. *Nanomedicine*, 2020, 15(7) : 677–689.
- [8] CHEN Y, SUN X, WANG X, et al. Carbon dots with red emission for bioimaging of fungal cells and detecting Hg^{2+} and ziram in aqueous solution [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020: 118230.
- [9] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(24) : 7756–7757.
- [10] SHAHID S, MOHIYUDDIN S, PACKIRISAMY G. Synthesis of multi-color fluorescent carbon dots from mint leaves: a robust bioimaging agent with potential antioxidant activity [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20(10) : 6305–6316.
- [11] NA Y J, CHOI Y W, YOU G R, et al. A novel selective colorimetric chemosensor for cobalt ions in a near perfect aqueous solution [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 223: 234–240.
- [12] SHREE G J, MURUGESAN S, SIVA A. A highly sensitive and selective Schiff-base probe as a colorimetric sensor for Co^{2+} and a fluorimetric sensor for F⁻ and its utility in bio-imaging, molecular logic gate and real sample analysis [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 226: 117613.
- [13] PINTO A, HERNÁNDEZ G, GAVARA R, et al. Supramolecular tripodal Au (I) assemblies in water. Interactions with a pyrene fluorescent probe [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(21) : 8279–8289.
- [14] WU Y, WEN X, FAN Z. An AIE active pyrene based fluorescent probe for selective sensing Hg^{2+} and imaging in live cells [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 223: 117315.
- [15] LIU A, YANG L, ZHANG Z, et al. A novel rhodamine-based colorimetric and fluorescent sensor for the dual-channel detection of Cu^{2+} and Fe^{3+} in aqueous solutions [J]. *Dyes and Pigments*, 2013, 99(2) : 472–479.
- [16] WANG Y, ZHU M, LIU J, et al. Comparative interactions of dihydroquinazolin derivatives with human serum albumin observed via multiple spectroscopy [J]. *Applied Sciences*, 2017, 7(2) : 200.
- [17] NA R, ZHU M, FAN S, et al. A simple and effective ratiometric fluorescent probe for the selective detection of cysteine and homocysteine in aqueous media [J]. *Molecules*, 2016, 21(8) : 1023.
- [18] HEO G, MANIVANNAN R, KIM H, et al. Developing an RGB-Arduino device for the multi-color recognition, detection and determination of Fe (III) , Co (II) , Hg (II) and Sn (II) in aqueous media by a terpyridine moiety [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 297: 126723.
- [19] LI J, HAN S. A tricorner-rhodamine fluorescent chemosensor for detection of Co^{2+} ions [J]. *Luminescence*, 2017, 32(8) : 1448–1455.
- [20] LUO Y, LI Y, LÜ B, et al. A new luminol derivative as a fluorescent probe for trace analysis of copper (II) [J]. *Microchimica Acta*, 2009, 164(3/4) : 411–417.
- [21] LIU Y L, YANG L, LI L, et al. A new fluorescent chemosensor for cobalt (II) ions in living cells based on 1, 8-naphthalimide [J]. *Molecules*, 2019, 24(17) : 3093.
- [22] JANG H J, CHAE J B, JUNG J M, et al. Colorimetric detection of Co^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} by a multifunctional chemosensor in aqueous solution [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2019, 40(7) : 650–657.
- [23] MONDAL B, KUMAR P, GHOSH P, et al. Fluorescence-based detection of nitric oxide in aqueous and methanol media using a copper (II) complex [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(10) : 2964–2966.
- [24] WANG J, LIU H B, WANG W, et al. A thiazoline-containing cobalt (II) complex based colorimetric fluorescent probe “turn-on” detection of fluoride [J]. *Dalton Transactions*, 2009, (47) : 10422–10425.
- [25] WANG Y, WANG L, ZHU M, et al. Comparative studies on biophysical interactions between gambogic acid and serum albumin via multispectroscopic approaches and molecular docking [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 205: 210–218.
- [26] GORE A H, GUNJAL D B, KOKATE M R, et al. Highly selective and sensitive recognition of cobalt (II) ions directly in aqueous solution using carboxyl-functionalized CdS quantum dots as a naked eye colorimetric probe: applications to environmental analysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(10) : 5217–5226.

(下转第192页)

hensive competitiveness of Shandong Province and the provinces and cities in the Yangtze River Economic Belt, and used the industrial gradient coefficient to determine the industrial comparative advantages of each province and city, selecting the key industries of provinces and cities based on the relative industry gradient coefficient. The results are as follows. First, there are obvious differences between Shandong Province and the provinces of the Yangtze River Economic Belt in industrial comprehensive undertaking competitiveness, which can be divided into four gradients from east to west. Second, in the Yangtze River Delta, Jiangsu and Zhejiang have a large similarity in advantageous industries. In the middle reaches of the Yangtze River, labor-intensive and technology intensive industries are more attractive, while in the upper reaches, resources intensive industries have a significant advantage. In Shandong Province, the number of advantageous industries is the largest, and half of them have a significant advantage. Finally, in the middle and upper reaches of the Yangtze River, the number of labor-intensive and resource intensive industries in Shandong Province is more than that in the Yangtze River Delta, and the number of technology intensive industries in Shandong Province is less than that in the Yangtze River Delta.

Keywords: cross-regional industrial cooperation; industrial transfer; industrial undertaking; Yangtze River Economic Belt; Shandong Province

(责任编辑 顾建忠)

(上接第173页)

Abstract ID: 1673-8020(2021)02-0168-EA

Preparation of Carbon Quantum Dots by Advanced Oxidation Technology and Their Sensitive Detection of Co^{2+}

PANG Weiguo, SHI Jianjun

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232063, China)

Abstract: The petroleum coke was used as a carbon source to synthesize carbon quantum dots through advanced oxidation technology-ultrasonic microwave Fenton method, which has excellent photoluminescence properties. It has been proved that Co^{2+} has a good quenching effect on the fluorescence of carbon quantum dots, and a new method for rapid detection of Co^{2+} has been established. Under the optimized experimental conditions, the fluorescence quenching intensity of carbon quantum dots has a good linear relationship ($R^2 = 0.9937$) with the concentration of Co^{2+} in the range of $0 \sim 1000 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and the detection limit is $0.33 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Keywords: petroleum coke; advanced oxidation technology; carbon quantum dots; cobalt ion detection

(责任编辑 刘军深)