

文章编号: 1000-7032(2013)01-0111-05

# 铅离子对碳纳米颗粒荧光发射规律的影响

李磊磊, 魏亚雄, 王新华, 徐 燃, 曾 勋, 胡胜亮\*

(中北大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 以热解石墨为原料, 利用电化学方法, 制备了荧光碳纳米颗粒。系统地研究了在不同浓度、时间、pH 值、温度等条件下,  $Pb^{2+}$  离子对碳纳米颗粒荧光发射规律的影响。实验结果表明:  $Pb^{2+}$  离子不改变光谱形状, 但可以降低荧光峰值强度;  $Pb^{2+}$  离子作用荧光碳纳米颗粒的时间越长, 猝灭效率越低; pH 值不同, 猝灭效率不同; 随着温度的升高,  $Pb^{2+}$  离子对碳纳米颗粒荧光的猝灭效率逐步提高。其猝灭机理可能为电荷转移猝灭和动态猝灭。

**关键词:** 碳纳米颗粒; 铅离子; 荧光; 检测

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133401.0111

## The Effect of Lead Ions on Luminescent Behaviors of Carbon Nanoparticles

LI Lei-lei, WEI Ya-xiong, WANG Xin-hua, XU Ran, ZENG Xun, HU Sheng-liang\*

(School of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

\* Corresponding Author, E-mail: hsliang@yeah.net

**Abstract:** Fluorescent carbon nanoparticles were prepared by electrochemical methods using pyrolytic graphite as raw materials. The effects of lead ion solutions with different concentrations on light emission of carbon nanoparticles were systematically investigated and the roles of reaction time, pH values, and temperature played were also considered in this paper. Experimental results show that lead ions can change the intensity of photoluminescence (PL) from carbon nanoparticles rather than its spectral shape. The effects of lead ions on PL of carbon nanoparticles reduce with the increase of reaction time, and change with pH values. In addition, the higher temperature can strengthen the effects of lead ions on PL intensity of carbon nanoparticles. The possible mechanism could be attributed to charge transfer and Brownian movement.

**Key words:** carbon nanoparticles; lead ion; fluorescence; detection

## 1 引 言

铅广泛存在于环境中, 当人体(尤其是儿童)通过肠道、呼吸道等吸收过量的铅时, 会对神经系统、消化系统、血液系统、心血管系统、泌尿系统等

造成严重的损害<sup>[1-2]</sup>。传统检测铅的方法主要有原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、比色法、单极谱扫描法等, 但这些方法存在干扰因素多、繁琐费时、污染环境等缺点<sup>[3-7]</sup>, 因此需要一种简便、快速、性价比高的检测方法。

收稿日期: 2012-09-23; 修订日期: 2012-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(51272301, 51172214, 50902126); 山西省普通高等学校青年学术带头人项目(2010年); 山西省大学生创新实验立项资助项目

作者简介: 李磊磊(1990-), 男, 安徽淮南人, 主要从事荧光碳纳米颗粒的研究。

新近发现的荧光碳纳米颗粒具有生物相容性好、荧光发射强且稳定、耐光漂白、无闪烁、一元激发多元发射等优点<sup>[8]</sup>。已有报道称,重金属离子可以猝灭荧光碳纳米颗粒的荧光,并在一定范围内金属离子浓度与荧光强度呈线性关系<sup>[9-10,15]</sup>,且光信号更易传递和控制,灵敏度高。基于此原理可制备灵敏度高、环境友好的检测重金属离子的光化学传感器,在环境检测领域有很大的应用前景。现已有多种制备荧光碳纳米颗粒的方法,如酸煮回流法<sup>[11]</sup>、激光刻蚀法<sup>[12]</sup>、电化学方法等<sup>[13]</sup>。与其他方法相比,电化学方法操作简单,制得的荧光碳纳米颗粒细小且粒径分布均匀,并可在制备过程中实现对其修饰等优点。

本文研究了在不同浓度、作用时间、pH 值、温度等条件下,  $\text{Pb}^{2+}$  离子对碳纳米颗粒的荧光发射规律的影响,为制备检测  $\text{Pb}^{2+}$  离子浓度的传感器提供理论依据。

## 2 实 验

### 2.1 主要仪器及试剂

恒电位/恒电流仪(上海正方电子电器有限公司);荧光分光光度计(天津港东科技发展股份有限公司);场发射透射电镜(FEI G2F20)。热解石墨(中科院金属所);乙二胺四乙酸二钠(天津市北辰方正试剂厂);硝酸铅(天津市大茂化学试剂厂);硝酸铜(天津市大茂化学试剂厂);硝酸锌(天津市科密欧化学试剂开发中心);硝酸铝(天津市北联精细化学品开发有限公司)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 实验装置

制备荧光碳纳米颗粒的实验装置如图 1 所

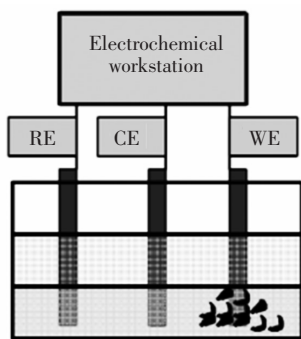


图 1 电化学刻蚀荧光碳纳米颗粒示意图

Fig. 1 The schematic of preparing fluorescent carbon nanoparticles by electrochemical etching

示,它是一个标准的三电极系统,石墨样品为工作电极(RE)、对电极(WE),工作电极和对电极中间加入一个饱和甘汞电极作为参比电极(CE)。

#### 2.2.2 实验过程

将乙二胺四乙酸二钠均匀分散到去离子水中,获得 100 mL 浓度为 0.06 mol/L 的电解质溶液,施加 3 V 恒电压,电解 18 h。电解完成后,将呈黄色的荧光碳纳米颗粒溶液过滤,然后置于超声波清洗机中分散,使荧光碳纳米颗粒在溶液中分散均匀。用场发射透射电镜进行形貌表征。荧光分析时,每组试样取 5 mL 的荧光碳纳米颗粒溶液与 5 mL 的  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液,再用蒸馏水滴定至相同的体积,使用荧光分光光度计检测样品的荧光光谱。

### 2.3 影响因素的控制

在讨论  $\text{Pb}^{2+}$  离子浓度对荧光碳纳米颗粒光谱的影响时,根据国家关于废水与人体中  $\text{Pb}^{2+}$  离子含量的标准,将  $\text{Pb}^{2+}$  离子的质量浓度梯度设置为 1 000, 100, 10, 1, 0.1, 0.01 mg/L。

在讨论  $\text{Pb}^{2+}$  离子作用时间对荧光碳纳米颗粒光谱的影响时,时间梯度设置为 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 min。

在讨论 pH 值对  $\text{Pb}^{2+}$  离子改变荧光碳纳米颗粒光谱的影响时,用  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  调节溶液 pH 值,pH 值梯度设置为 0.9, 2.1, 3.0, 3.9, 5.1, 6.3。

在讨论温度对  $\text{Pb}^{2+}$  离子改变荧光碳纳米颗粒光谱的影响时,使用保温炉改变溶液温度,温度梯度设置为 15, 20, 25, 30, 35  $^{\circ}\text{C}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 荧光碳纳米颗粒的 TEM 图

图 2 为荧光碳纳米颗粒的透射电镜图。从透

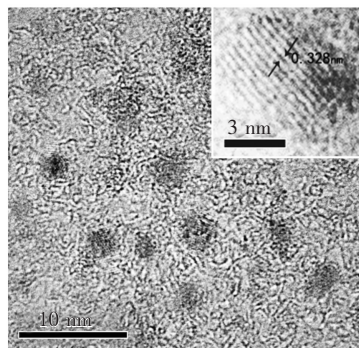


图 2 荧光碳纳米颗粒的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of fluorescent carbon nanoparticles

射电镜照片可以看出荧光碳纳米颗粒的粒径在 3~4 nm 之间。获得的荧光碳纳米颗粒的晶面间距为 0.328 nm, 与石墨的 {002} 面间距相近<sup>[14]</sup>。

### 3.2 铅离子对荧光碳颗粒荧光光谱的影响

从图 3 可以看出, Pb<sup>2+</sup> 离子不改变光谱形状, 但可以降低碳纳米颗粒的荧光强度, 由此可见 Pb<sup>2+</sup> 离子可以猝灭碳纳米颗粒的部分荧光。这是因为荧光这是由于被激发的电子回迁所致, 当溶液中存在 Pb<sup>2+</sup> 离子时, 会捕获荧光碳纳米颗粒中被激发的电子, 从而导致荧光猝灭。

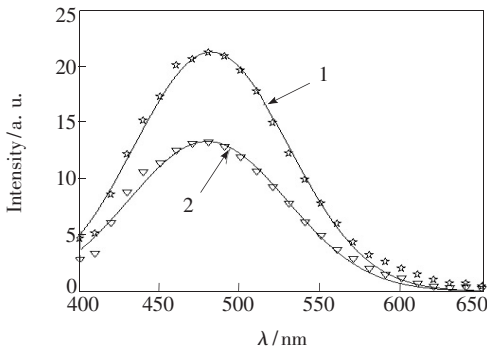


图 3 加入铅离子前后碳纳米颗粒的光谱图。1: 加入前; 2: 加入后。

Fig. 3 The spectra of carbon nanoparticles before and after the adding of lead ion. 1: Before, 2: After.

从图 4 可以看出, Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 对荧光的猝灭效率不同, 且猝灭效率随金属离子的氧化性增强而增加。由于金属离子的氧化性越强, 其捕获电子的能力越强, 被捕获电子的数目越多, 猝灭效率越高, 因此金属的氧化性越强, 其对荧光的猝灭效率越高。

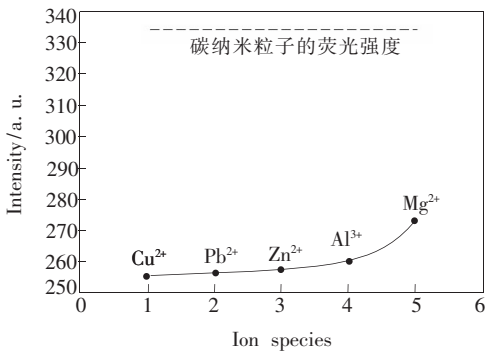


图 4 不同金属离子对荧光碳纳米颗粒荧光强度的影响  
Fig. 4 Effect of different metal ions on the luminescent intensity of fluorescent carbon nanoparticles

### 3.3 实验条件的影响及分析

#### 3.3.1 不同铅离子浓度对荧光碳纳米颗粒荧光的影响

从图 5 可以看出, Pb<sup>2+</sup> 离子浓度与荧光强度不呈单调关系。当 Pb<sup>2+</sup> 离子质量浓度大于 8 mg/L 时, 荧光强度随 Pb<sup>2+</sup> 离子质量浓度减小而减弱; 当 Pb<sup>2+</sup> 离子质量浓度为 8 mg/L 左右时, 荧光强度达到最低; 当 Pb<sup>2+</sup> 离子质量浓度介于 8~0.1 mg/L 时, 荧光强度随 Pb<sup>2+</sup> 离子质量浓度减小而增强; 当 Pb<sup>2+</sup> 离子质量浓度小于 0.1 mg/L 时, 荧光强度又随 Pb<sup>2+</sup> 离子质量浓度减小而减弱。

荧光碳纳米颗粒带负电<sup>[9,16]</sup>, 当 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 质量浓度大于 8 mg/L 时, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子浓度很大, 可能会由于静电排斥作用, 使得荧光碳纳米颗粒发生团聚, 而团聚会影响小尺寸效应, 从而使 Pb<sup>2+</sup> 离子捕获激发的电子更加困难, 进而被捕获的电子数目减少, 所以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子浓度可能会影响 Pb<sup>2+</sup> 离子的猝灭效率。随着 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 浓度的降低, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子浓度也会随之降低, 使得荧光碳纳米颗粒发生团聚的趋势减弱, Pb<sup>2+</sup> 离子的猝灭效率也会随之增加, 因此 Pb<sup>2+</sup> 离子的猝灭效率随 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 浓度的降低而增加。当 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 质量浓度小于 8 mg/L 时, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子浓度很低, 对荧光碳纳米颗粒的稳定性影响很弱, 不会使其发生团聚, 荧光碳纳米颗粒处于稳定状态, 而被捕获的电子数目会随 Pb<sup>2+</sup> 离子浓度的降低而减少, 因此 Pb<sup>2+</sup> 离子的猝灭效率随其浓度的降低而降低。Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 质量浓度小于 0.1 mg/L 时, 出现荧光增强应为实验中不确定性因素所致。理论关系如图 5 虚线所示。

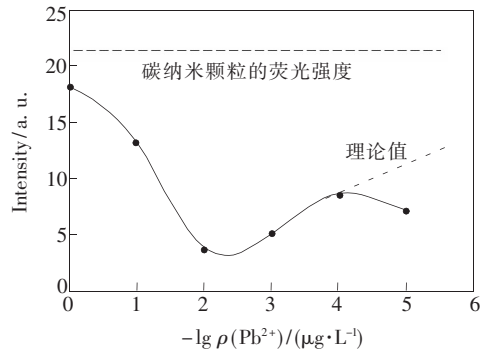


图 5 不同铅离子浓度对荧光碳纳米颗粒荧光强度的影响

Fig. 5 Effect of different Pb<sup>2+</sup> concentrations on the luminescent intensity of fluorescent carbon nanoparticles

### 3.3.2 铅离子作用时间对荧光碳纳米颗粒荧光的影响

从图 6 可以看出,随着  $\text{Pb}^{2+}$  离子对荧光碳纳米颗粒作用时间的延长,猝灭效率越来越低。当作用时间超过 90 min 时,荧光强度已基本不随作用时间的延长而变化,且荧光强度趋近于碳纳米颗粒的荧光强度。其原因可能为  $\text{Pb}^{2+}$  离子对碳纳米颗粒荧光的猝灭是由碰撞引起的,随着时间的延长,荧光碳纳米颗粒发生团聚, $\text{Pb}^{2+}$  离子捕获被激发的电子越来越困难,故时间越长,猝灭效率越低。

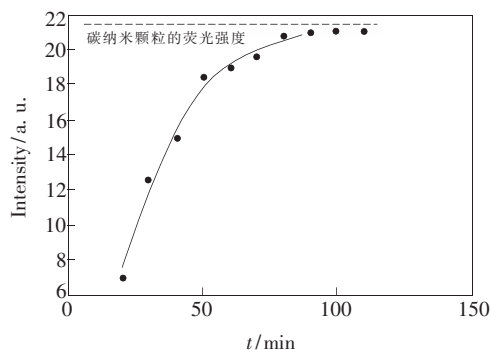


图 6 不同  $\text{Pb}^{2+}$  作用时间对荧光碳纳米颗粒荧光强度的影响

Fig. 6 Effect of different  $\text{Pb}^{2+}$  reaction time on the luminescent intensity of fluorescent carbon nanoparticles

### 3.3.3 pH 对铅离子改变荧光碳纳米颗粒荧光的影响

从图 7 可以看出,pH 值与荧光强度不呈单调关系。当  $\text{pH} < 2$  时,荧光强度随 pH 值增大而增强;当  $\text{pH} = 2$  时荧光强度达到最大值;随后荧光强度随 pH 增大而减弱;在  $\text{pH} = 5$  时荧光强度最小;其后又随 pH 增大而增强。pH 值对碳纳米颗

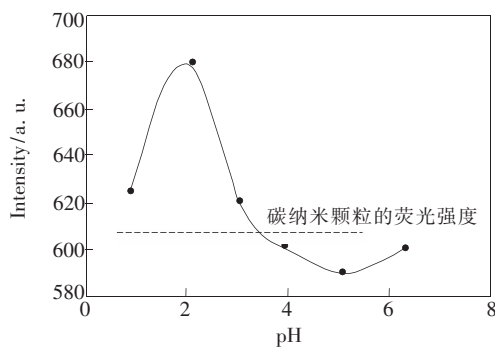


图 7 不同 pH 值对荧光碳纳米颗粒荧光强度的影响

Fig. 7 Effect of different pH values on the luminescent intensity of fluorescent carbon nanoparticles

粒荧光发射影响比较复杂,相关机制正在进行更深入研究<sup>[15]</sup>。

### 3.3.4 温度对铅离子改变荧光碳纳米颗粒荧光的影响

从图 8 可以看出,随着温度的升高,碳纳米颗粒的荧光强度逐步降低。其原因可能是温度升高导致溶液黏度的降低和  $\text{Pb}^{2+}$  离子活动能力的增强,增大了  $\text{Pb}^{2+}$  离子与荧光碳纳米颗粒的碰撞概率,增强了  $\text{Pb}^{2+}$  离子的猝灭效率。

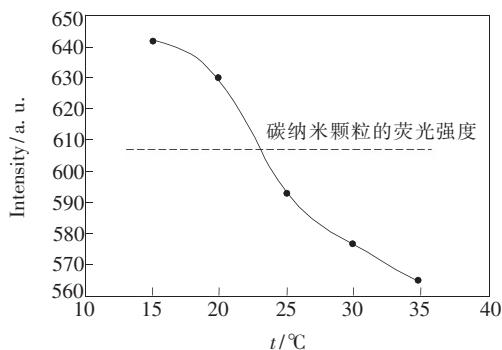


图 8 反应温度对荧光碳纳米颗粒荧光强度的影响

Fig. 8 Effect of different reaction temperatures on the luminescent intensity of fluorescent carbon nanoparticles

## 3.4 铅离子荧光检测机理

荧光碳纳米颗粒存有缺陷,当波长合适的激发光照射在荧光碳纳米颗粒上时,会激发处于基态的电子,使得荧光碳纳米颗粒处于激发态。而处于激发态的荧光碳纳米颗粒比处于基态时具有更强的还原性。当溶液中存在金属离子时,激发态荧光碳纳米颗粒比处于基态时是更强的电子供体,这样金属离子更易捕获电子,发生电荷转移,从而可以猝灭荧光。金属离子氧化性越强,捕获电子的能力越强,猝灭效率越高。

由图 4 可知, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的猝灭效率顺序为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+}$ ,而氧化性由强到弱为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+}$ 。这说明金属阳离子的猝灭效率顺序与其氧化性的减弱相关联,这些离子对荧光的猝灭效率与它们得电子的难易程度有关。由此可推知金属离子猝灭机理为电荷转移猝灭。此外,图 6 结果表明,随着  $\text{Pb}^{2+}$  离子对荧光碳纳米颗粒作用时间的延长,猝灭效率越来越低。从而可知猝灭是与时间有关的动态猝灭。在动态猝灭过程中,处于激发态的荧光碳纳米颗粒通过与  $\text{Pb}^{2+}$  离子的碰撞作用,以电荷转移的机制丧失其激发能,



而返回基态。当温度升高时,  $Pb^{2+}$  离子的活动能力增强,会增加与荧光碳纳米颗粒碰撞的概率,进而提高了猝灭效率。

## 4 结 论

以热解石墨为原料,利用电化学方法,制备了荧光碳纳米颗粒。实验结果表明: $Pb^{2+}$  离子对碳

纳米颗粒荧光的猝灭效率受  $Pb^{2+}$  离子浓度、pH 值、温度、作用时间等因素的影响。 $Pb^{2+}$  离子对荧光的猝灭机理为电荷转移猝灭,动态猝灭也对荧光强度有非常重要的影响。由此而建立的  $Pb^{2+}$  离子对碳纳米颗粒荧光的猝灭理论将有助于金属离子的检测应用。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Zheng C Y, Hu M S. The harm of lead and the role of zinc in children's growth and development [J]. *Guangdong Trace Elem. Sci.* (广东微量元素科学), 2001, 8(10):10-13 (in Chinese).
- [ 2 ] Bao M R. Harms to children in the contact with lead in low quantity [J]. *Inner Mongolia Med. J.* (内蒙古医学杂志), 2002, 34(6):567-569 (in Chinese).
- [ 3 ] Luo Z Y, Zhang S T, Zheng Z G, *et al.* Research progress in electrochemical methods for treatment of heavy metal wastewater [J]. *Chin. Water Wastewater* (中国给水排水), 2009, 25(16):6-10 (in Chinese).
- [ 4 ] Sun Q M, Qin W. Advances in determination of lead in seawater [J]. *Marine Sciences* (海洋科学), 2009, 33(6):105-111 (in Chinese).
- [ 5 ] He Z J, Dong X Z, Hu W P. Determination of trace lead(II) by EDTA potential titration using methyl violet ion selective electrode [J]. *Metall. Anal.* (冶金分析), 2005, 25(2):6-9 (in Chinese).
- [ 6 ] Pan W P. The summarization of trace detecting methods for lead [J]. *Guangdong Chem. Ind.* (广东化工), 2008, 35(4):97-98 (in Chinese).
- [ 7 ] Zhan T Y, Zhang C H, Zhou P. Research advance in detecting lead by biochemical technology [J]. *Acta Agric. Shanghai* (上海农业学报), 2010, 26(1):120-123 (in Chinese).
- [ 8 ] Hu S L, Bai P K, Sun J, *et al.* Fluorescent carbon nanoparticles recent achievements and technical challenges [J]. *Prog. Chem.* (化学进展), 2010, 32(2/3):345-351 (in Chinese).
- [ 9 ] Zheng H Z, Wang Q L, Long Y J, *et al.* Enhancing the luminescence of carbon dots with a reduction pathway [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(38):10650-10652.
- [ 10 ] Goncalves Helena. Hg(II) sensing based on functionalized carbon dots obtained by direct laser ablation [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2010, 145(2):702-707.
- [ 11 ] Pan J Y, Shao M Y. The adhesive performance and field emission performance of carbon nanotube/bentonite composite film [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(3):277-281 (in Chinese).
- [ 12 ] Hu S L, Sun J, Du X W, *et al.* The formation of multiply twinning structure and photoluminescence of well dispersed nanodiamonds produced by pulsed-laser irradiation [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2008, 17(2):142-146.
- [ 13 ] Zhao Q L, Zhang Z L, Huang B H, *et al.* Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electro-oxidation of graphite [J]. *Chem. Commun.*, 2008, 7(41):5116-5118.
- [ 14 ] Guo Y, Tian R X, Dong Y G, *et al.* Synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by electrochemistry etching [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(2):155-160 (in Chinese).
- [ 15 ] Liu L Q, Li Y F, Zhan L, *et al.* One-step synthesis of fluorescent hydroxyl-coated carbon dots with hydrothermal reaction and its application to optical sensing of metal ions [J]. *Sci. China Chem.*, 2011, 54(8):1342-1347.
- [ 16 ] Li Ha T, He X D, Kang Z H, *et al.* Watersoluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(26):4430-4434.