

云杉碳点的制备及其在甲醛检测中的应用

李影, 刘凯, 胡妙言, 徐丽, 张温清, 徐长妍
(南京林业大学 材料科学与工程学院, 南京 210037)

摘要: **目的** 为云杉木包装箱废弃物的二次利用提供新的途径。**方法** 将废弃的云杉木包装作为碳源, 采用高温高压水热法, 在 180 °C 下反应 10 h, 制得云杉碳点 (Spruce carbon dots, S-CDs), 并将其应用于甲醛检测。通过透射电镜 (HRTEM)、原子力显微镜 (AFM)、X 射线衍射仪 (XRD) 等仪器对 S-CDs 的形貌、晶型结构、化学组成和光学性能进行表征。**结果** S-CDs 呈类球状, 平均粒径为 3.49 nm, 量子产率为 0.45%, 其表面含有 C-O、C=O、N-H 等基团, 水溶性较好, 在 365 nm 紫外灯下会发出蓝色的荧光。采用比值荧光法将 S-CDs 应用于甲醛检测, S-CDs 对甲醛表现出较好的响应性, 在甲醛浓度为 0~1 mmol/L 内, 其溶液的荧光强度 F_{427}/F_{490} 与甲醛浓度之间呈现良好的线性关系 ($R^2=0.968$), 检出极限值 (LOD) 达到 0.045 mmol/L。**结论** 以云杉废弃木包装为单一碳源, 成功地制备出可应用于甲醛检测的 S-CDs, 实现了废弃云杉木包装的二次利用和功能化。

关键词: 废弃云杉木包装; 水热法; 碳点; 甲醛检测

中图分类号: TQ127.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)17-0011-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.17.002

Preparation of Carbon Dots from Spruce Wood and Its Application in Detection of Formaldehyde

LI Ying, LIU Kai, HU Miao-yan, XU Li, ZHANG Wen-qing, XU Chang-yan

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The work aims to provide a new way for the secondary utilization of waste spruce wood packaging. Waste spruce wood packaging was used as carbon source. Then, spruce carbon dots (S-CDs) were derived from carbon source by the hydrothermal method (180 °C, 10 h) and applied to detection of formaldehyde. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), atomic force microscopy (AFM) X-ray diffraction (XRD) and other instruments were used to investigate the morphology, crystallinity, chemical composition and optical properties of the S-CDs. In brief, S-CDs were spheroid with an average particle size of 3.49 nm, and the quantum yield was 0.45%. The surface contained C-O, C=O, N-H and other groups, which could be evenly dispersed in water. S-CDs were fluorescent blue excited at 365 nm. In addition, ratio fluorescence method was used to apply S-CDs in detection of formaldehyde. S-CDs showed a good response to formaldehyde. In the range of 0-1 mmol/L, the values of F_{427}/F_{490} showed a good linear relationship with formaldehyde concentration ($R^2=0.968$). The detection limit (LOD) was 0.045 mmol/L. Waste spruce wood packaging can be used as a single carbon source to prepare S-CDs which can be used for formaldehyde detection, thus realizing the secondary utilization and functionalization of waste spruce wood packaging.

收稿日期: 2022-01-11

基金项目: 国家自然科学基金 (32071703); 教育部青年人文社会科学研究基金 (19YJC760132)

作者简介: 李影 (1997—), 男, 硕士, 主要研究方向为生物质碳量子点的制备。

通信作者: 徐长妍 (1967—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为生物质基碳量子点的绿色制备及其应用。

KEY WORDS: waste spruce wood packaging; hydrothermal method; carbon dots; detection of formaldehyde

目前,我国物流的飞速发展给包装行业带来了机遇^[1]。包装作为物流中的一个重要环节,其需求量随着物流规模的增长而增加。随着包装需求量的增加,包装废弃物的量也随之增加。云杉具有材质轻、结构细致均匀和易加工等优点,常用于木质包装的制造,如木包装箱和木托盘。这类木质包装在回收后的处理方法一般为再生和焚烧,或者采用其他附加值较低的方法^[2],这不符合当前绿色环保的理念,如何进行云杉木材包装废弃物的二次利用十分关键。

甲醛是一种有害物质,其主要来源为室内家具等装饰材料。由于甲醛具有良好的水溶性,因此甲醛也会存在于饮用水、工业废水和雨水中。由于长期接触甲醛会对人体的中枢神经系统、免疫系统和呼吸系统造成很大的伤害,因此对于甲醛的检测显得十分必要。在众多甲醛的检测方法中,纳米荧光探针因其响应快、检测方便、成本低等优点成为众多研究者的研究方向,它包括碳点纳米荧光探针。碳点是一种直径小于 10 nm 的球状新型碳纳米材料^[3]。碳点具有良好的水溶性^[4]、良好的生物相容性^[5]、可调谐的荧光^[6]及原料选择广泛等优点,迅速成为研究热点。碳点的原料选择较丰富,包括有机小分子^[7]、生物质原料^[8]等,生物质原料又因价格便宜,逐渐成为科研工作者的选择。洪碧云等^[9]以碱木质素为原料,以聚乙烯亚胺为氮源,制备了蓝色荧光碳点,并将其应用于 pH 值的检测。Zhao 等^[10]以松木为碳源,制备了可应用于检测 Fe^{3+} 的碳点。Xu 等^[11]以橡碗为原料,制备了 2 种碳点,并将其与聚乙烯醇复合制成可防紫外的复合薄膜。此外,碳点常被应用于荧光探针领域,包括甲醛检测。Li 等^[12]报道了一种由氧化还原引发的碳点,并将其应用于甲醛的检测。Liu 等^[13]将木质素基碳点与透明木材复合,制备了可检测甲醛的建筑材料。Liu 等^[14]、Qu 等^[15]和 Wang 等^[16]均将制备的碳点应用于生物体内甲醛的检测。综上可知,虽然生物质碳点在甲醛检测上的应用已有一些报道,但仍处于起步阶段,且都存在一个问题:必须在碳点中添加掺杂剂,进行功能化处理,才能应用于甲醛检测,往往这些掺杂剂具有一定的毒性,且价格昂贵。根据 Liu 等^[17]的研究可知,在碳点中引入氨基可实现甲醛的检测。在云杉木材中除了含有大量的 C、H、O 外,还含有质量分数为 0.1%~1% 的 N 元素,因此若可将云杉木材中极少量的 N 元素成功地以氨基的形式引入碳点,则可将云杉木质基碳点应用于甲醛的检测,且无需添加掺杂剂,在真正意义上实现绿色环保。为此,文中以废弃云杉木包装为碳源,采用高温高压水热法制备云杉木基碳点,并将其应用于甲醛检测。

1 实验

1.1 材料和仪器设备

主要材料:废弃云杉木包装,靖江国林木业有限公司;去离子水,实验室自制;福尔马林溶液(14.4 mol/L),分析纯,南京化学试剂股份有限公司;不同浓度的甲醛溶液,由福尔马林溶液配制。

主要仪器设备:电热鼓风干燥箱,101-1A/B,秋佐科技;多功能粉碎机,XT-500A,永康红太阳机电有限公司;三用紫外分析仪,ZF-1,杭州奇威仪器有限公司;透射电子显微镜,JEM-2100,日本电子株式会社;紫外可见分光光度计,U-3900,日本株式会社那珂事业所;荧光分光光度计,F-2700,日本株式会社那珂事业所;X 射线衍射仪,XRD Ultima IV,日本株式会社理学;原子力显微镜,Dimesion Edge,德国布鲁克公司;X 射线光电子能谱仪,AXIS-Ultra DLD,日本 Shimadzu 公司;激光拉曼光谱仪,DXR532,赛默飞世尔科技公司;冷冻干燥箱,Xianou-12D,南京先欧仪器制造有限公司;电子天平,BS 223 S,北京赛多利斯仪器系统有限公司;傅里叶红外光谱仪,VERTEX 80 V,德国 Bruker 公司。

1.2 废弃云杉木碳点的制备

首先将从工厂回收的云杉木包装箱进行拆解、裁切、清洗和粉碎,接着利用 60 目和 80 目分子筛筛选得到 60~80 目的云杉木粉,最后将其放入 60 °C 烘箱中烘至绝干。实验采用水热法制备 S-CDs,将 0.4 g 烘至绝干的云杉木粉和 60 mL 去离子水置于 150 mL 烧杯中,将烧杯置于 60 °C 水浴锅中搅拌,待木粉与水混合均匀后,将混合液倒入 100 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,接着将反应釜放入 180 °C 烘箱中反应 10 h。待反应结束后,将反应釜取出,并自然冷却至室温,将反应后的混合液倒出,并用孔径为 0.22 μm 的微孔滤膜过滤,得到 S-CDs 混合溶液。混合溶液需要进一步地进行纯化处理,具体步骤:将混合溶液放入离心机中以 1 000 r/min 离心 10 min,再将其放入 1 000 u 的透析袋中透析 48 h,即得到纯化后的 S-CDs 溶液,质量浓度为 500 mg/L。将 S-CDs 溶液在冷冻干燥机中冻干 48 h,得到 S-CDs 固体粉末,产率为 0.45%。

1.3 甲醛检测

采用 S-CDs 检测甲醛的方案见表 1。具体操作步骤:利用福尔马林溶液配制不同浓度的甲醛溶液备用;量取 0.5 mL 纯化后的 S-CDs 溶液;量取 1.5 mL 步骤 1

中配制的不同浓度的甲醛溶液, 并加入步骤 2 配制的 S-CDs 溶液中; 向混合溶液中加入去离子水至 10 mL, 得到用于后续表征用的 S-CDs/甲醛混合溶液。

表 1 S-CDs 检测甲醛的方案
Tab.1 Scheme of FA detection with S-CDs

S-CDs 溶液体积/ mL	甲醛溶液体积/ mL	甲醛浓度/ (mmol·L ⁻¹)	水的体积/ mL
0.5	0	0	9.5
0.5	1.5	0.02	8
0.5	1.5	0.2	8
0.5	1.5	0.6	8
0.5	1.5	1	8
0.5	1.5	2	8
0.5	1.5	3	8
0.5	1.5	4	8
0.5	1.5	5	8

1.4 样品表征

通过高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 和原子力显微镜 (AFM) 表征 S-CDs 的粒径, 以及它在水中的分散情况。通过 X 射线衍射仪 (XRD) 和激光拉曼光谱仪 (Raman) 表征 S-CDs 的晶型结构。通过 X 射线电子能谱仪 (XPS) 表征木粉和 S-CDs 的化学组成及结构。通过傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 对 S-CDs 的表面官能团进行表征, 扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹。采用三用紫外分析仪分析 S-CDs 在 365 nm 紫外激发下的荧光颜色。通过荧光分光光度计 (FL) 和紫外分光光度计 (Uv-vis) 进一步分析 S-CDs 的光学性能。荧光分光光度计的具体参数: 激发狭缝宽度为 10 nm、发射狭缝宽度为 2.5 nm、扫描速度为 300 nm/min。紫外分光光度计的具体参数: 扫描速率为 300 nm/min, 扫描范围为 200~800 nm。S-CDs 的荧光量子产率 (Q) 的计算方法参考文献[18], 如

式 (1) 所示。将吸光度小于 0.05 的硫酸奎宁 (激发波长为 360 nm, 荧光量子产率为 54%) 作为荧光参比物质, 将激发波长设置为 360 nm。

$$Q_X = \frac{Q_R \cdot S_X \cdot A_R \cdot \eta_X^2}{S_R \cdot A_X \cdot \eta_R^2} \quad (1)$$

式中: 下标 X 和 R 分别表示 S-CDs 和参比物; Q 为荧光量子产率; S 为在 360 nm 紫外光激发下的发射光谱积分面积; A 为在 360 nm 紫外光激发下的吸光度; η 为溶剂的折射率。

采用比值荧光法测定 S-CDs 应用于甲醛检测的灵敏度, 其方法参考文献[15]。通过荧光分光光度计测试 S-CDs/甲醛混合溶液在 365 nm 激发下的荧光发射光谱, 并记录 S-CDs/甲醛混合溶液在 427 nm 和 490 nm 处的荧光发射强度, 分别记作 F_{427} 和 F_{490} 。通过计算 F_{427} 与 F_{490} 的比值, 得到 S-CDs 应用于甲醛检测的灵敏度。利用式 (2) 计算得到 S-CDs 检测甲醛的检测极限值 (Limit of detection, L) [16]。

$$L = 3\sigma / s \quad (2)$$

式中: σ 为 S-CDs/甲醛混合溶液空白样荧光强度的标准偏差; s 为 F_{427}/F_{490} 与甲醛浓度的拟合曲线的斜率。

2 结果与分析

2.1 S-CDs 的光学性能

如图 1a 所示, S-CDs 溶液在日光下呈现淡黄色且清澈透明, 在 365 nm 紫外灯的照射下发出明亮的蓝色荧光。为了进一步了解 S-CDs 的光学性能, 采用荧光分光光度计和紫外分光光度计对 S-CDs 进行了表征。S-CDs 在不同激发波长下的发射光谱见图 1b, 可知 S-CDs 的最佳激发波长为 365 nm, 最佳发射波长为 456 nm。此外, 从图 1b 中还可看出, S-CDs 的发射峰较宽, 且最佳发射波长会随着激发波长的变化而改变, 因而表现出轻微的激发波长依赖性, 这 2 个特性为后续的甲醛检测提供了可能。S-CDs 在 360 nm 激发下的吸收光谱图见图 1c, 可见 S-CDs 的吸收光谱

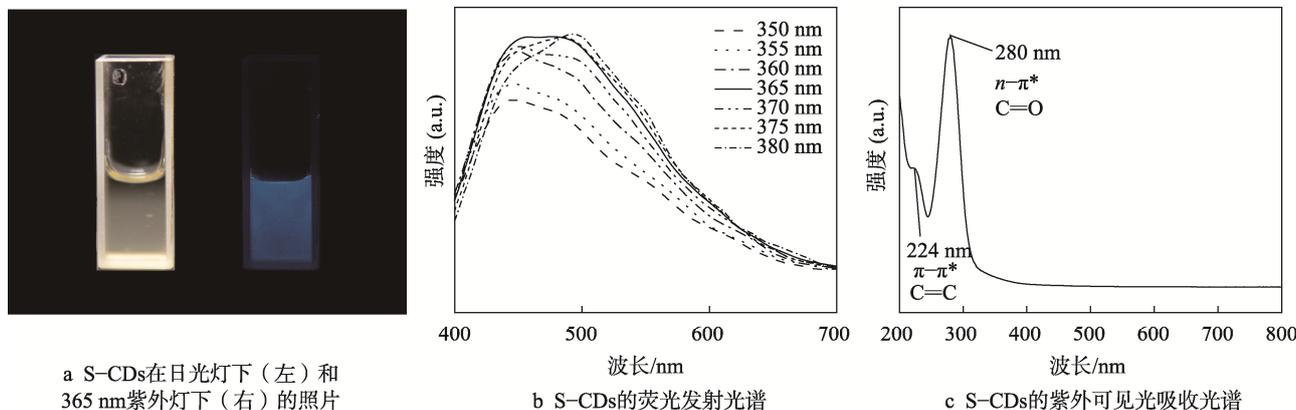


图 1 S-CDs 的光学性能表征结果
Fig.1 Characterization result of optical properties of S-CDs

有2个明显的峰: 224 nm 和 280 nm; 在 224 nm 处的峰是由 C=C 的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁引起的, 而在 280 nm 处的峰则是由 C=O 的 $n-\pi^*$ 电子跃迁引起的。这说明 S-CDs 的化学结构中存在 C=C 和 C=O。此外, 根据式 (1) 计算得出 S-CDs 的荧光量子产率为 8.03%。

2.2 S-CDs 的形貌和粒径

通过 HRTEM 和 AFM 表征 S-CDs 的形貌和粒径, 由图 2a 可以看出, S-CDs 呈现类球状, 且分散均匀。图 2b 清晰地展示了单颗 S-CDs 的形貌, 可以看出 S-CDs 的一半具有明显的晶格条纹, 且晶格间距为 0.21 nm, 这对应于石墨的 (100) 晶面^[19], 说明 S-CDs 具有一定的石墨化结构 (sp^2 结构); S-CDs 的另一半不具有明显的晶格条纹, 表明 S-CDs 还具有一定的无定形结构。如图 2c 所示, S-CDs 的平均粒径为 3.49 nm, 粒径分布为 1.92~4.94 nm。S-CDs 的 AFM 图见图 2d, 同样可以看出, S-CDs 呈类球状且分散均匀, 这与 HRTEM 的结果一致。

通过 XRD 和 Raman 表征 S-CDs 的结晶性, 如图 3 所示。由图 3a 可知, 在 $19^\circ\sim 21^\circ$ 之间有一个较宽的 XRD 峰。 $19^\circ\sim 21^\circ$ 对应石墨 (100) 晶面^[19], 表明 S-CDs

结构中存在一定的 sp^2 结构, 这与透射电镜的分析结果一致。然而, 在 $19^\circ\sim 21^\circ$ 处的峰并不尖锐, 说明 S-CDs 的结晶性并不是很好, 即 S-CDs 的结构中存在一定的无定形 sp^3 结构^[5], 这一结果与透射电镜的分析结果相符。

此外, 拉曼光谱 (图 3b) 进一步表明了 S-CDs 的结构。如图 3b 所示, 在 1327 cm^{-1} 附近的峰是 D 带, 这是由无定形 sp^3 结构引起的^[20]; 在 1636 cm^{-1} 附近的峰是 G 带, 表示石墨化结构, 这是由 sp^2 结构引起的^[21]。D 带的强度明显高于 G 带, 这表明在 S-CDs 的结构中, 无定形 sp^3 结构占据主导地位。

通过以上分析可知, S-CDs 是一种由无定形 sp^3 结构和石墨化 sp^2 结构组成的类球状碳点。

2.3 S-CDs 的元素组成分析

采用 XPS 表征分析 S-CDs 的元素组成。如图 4a 和表 2 所示, 在 285、399、532 eV 处有 3 个峰, 分别表示 S-CDs 的 C 1s、N 1s 和 O 1s。这表明 S-CDs 由 C、N、O 等 3 种元素组成, 并且 C 元素的质量分数为 74.54%, O 元素的质量分数为 24.49%, N 元素的质量分数为 0.97%。由表 2 可知, 云杉木粉中 N 元素含量远低于 C 元素和 O 元素的含量, 仅有 0.42%。对比 S-CDs 和云杉木粉中的 N 元素含量可以发现,

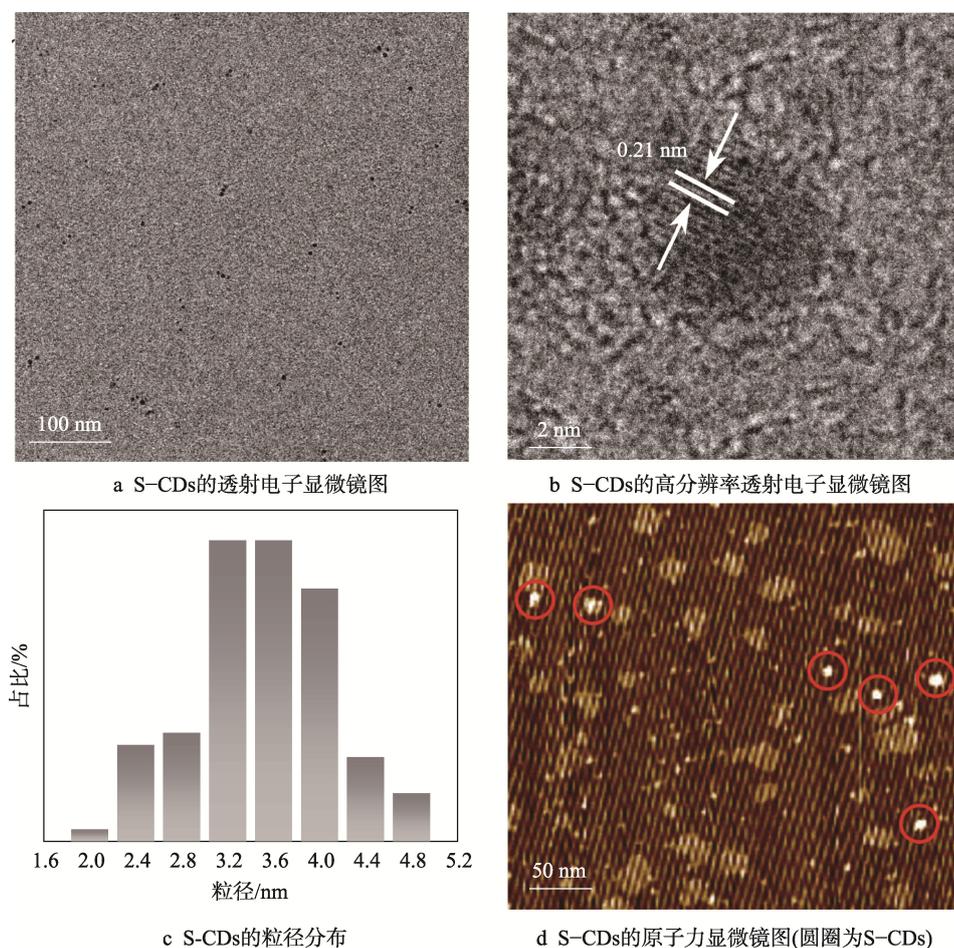


图 2 S-CDs 的形貌和粒径表征结果

Fig.2 Characterization result of morphology and particle size of S-CDs

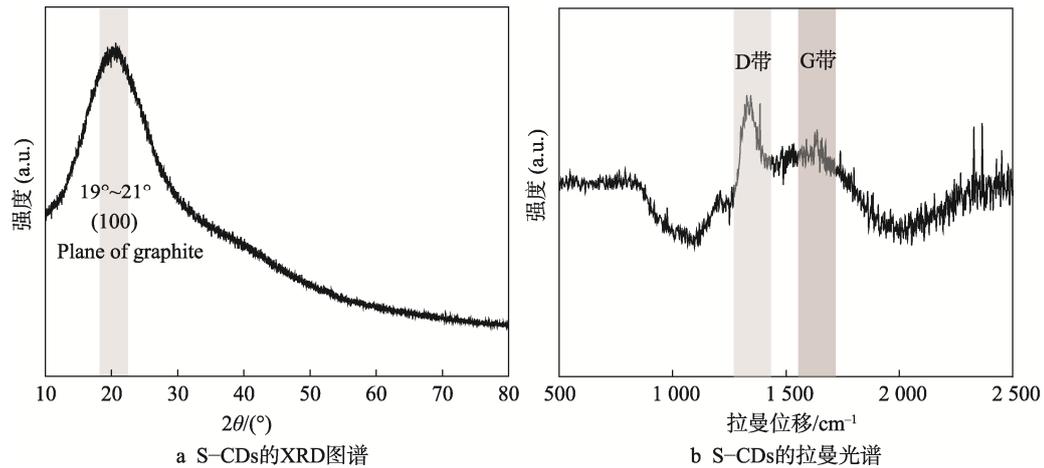


图 3 S-CDs 的结晶性表征结果
Fig.3 Characterization result of crystallinity of S-CDs

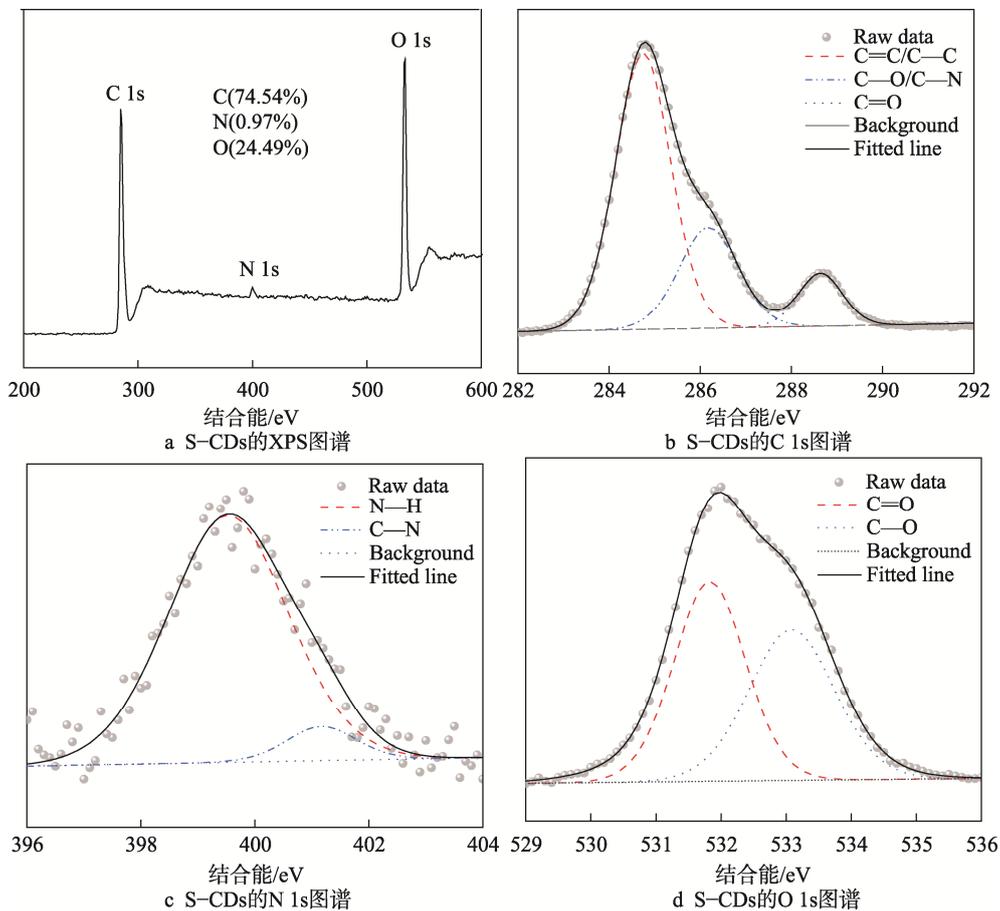


图 4 S-CDs 的 XPS 结果
Fig.4 XPS results of S-CDs

表 2 S-CDs 和云杉木粉的元素分析
Tab.2 Elemental analysis of S-CDs and spruce wood powder

样品	质量分数/%		
	C 1s	O 1s	N 1s
S-CDs	74.54	24.49	0.97
云杉木粉	68.56	31.01	0.42

S-CDs 中的 N 元素含量明显高于云杉木粉中的 N 元素含量。这说明通过水热法可以将云杉木粉中的 N 元素转移至所制备的 S-CDs 中, 这也为 S-CDs 成功应用于甲醛检测提供了可能。图 4b-d 具体展现了 S-CDs 各原子之间的化学键和官能团。从 S-CDs 的 C 1s 图谱(图 4b)可以看出, 在 284.6、286.2、288.8 eV 处有 3 个峰, 分别对应 C=C/C-C、C-O/C-N、

C=O^[19]。其中, C=C/C—C (284.6 eV) 的峰明显高于其他 2 个峰, 说明 S-CDs 中的 C=C/C—C 占据主导, 即 S-CDs 存在明显的碳骨架。S-CDs 的 N 1s 图谱见图 4c, 在 399.8、401.2 eV 处有 2 个峰, 分别对应 N—H 和 C—N^[22]。这表示 S-CDs 的 N 元素以 N—H 和 C—N 的形式存在, 并且 N—H 的含量明显高于 C—N 的含量。其中, N—H 的存在进一步提升了 S-CDs 应用于甲醛检测的可能性。S-CDs 中 O 元素的 XPS 图谱如图 4d 所示, O 1s 图谱存在 2 个明显的峰, 分别位于 531.8 eV(C=O)^[23]和 533.2 eV(C—O)^[19], 说明 S-CDs 中 O 元素主要以 C=O 和 C—O 的形式存在, 并且 C=O 的含量高于 C—O 的含量。通过以上有关 XPS 的分析可知, S-CDs 主要由 C=C/C—C、C—O、C=O、C—N 和 N—H 组成, 并且 C=C 和 C—C 的含量较高, 即 S-CDs 以 C 为骨架。此外, N—H 的存在为后续的甲醛检测提供了基础。

通过 FT-IR 进一步分析了 S-CDs 的表面官能团。由图 5 可知, 在 3 319 cm⁻¹ 处的吸收峰由 O—H/N—H 的伸缩振动引起, 在 2 939 cm⁻¹ 和 2 880 cm⁻¹ 处的吸收峰分别表示 C—H 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动^[7]。在 1 768 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 C=O^[18], 在 1 594 cm⁻¹ 和 1 518 cm⁻¹ 处的吸收峰分别来源于半纤维素中的 C=C 和木质素中的 C=C^[18]。在 1 412 cm⁻¹ 和 1 032 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 C—N 和 C—O^[24]。综上所述可知, FT-IR 的分析结果与 XPS 的分析结果相一致, 即 S-CDs 含有 C=C、C—C、C—O、C=O、C—N、N—H 等。

2.4 S-CDs 的合成机理分析

为了分析 S-CDs 的合成机理, 除了对 S-CDs 进行 FT-IR 表征, 还对云杉木粉和反应残渣进行了 FT-IR 表征分析。由图 5 可以看出, 云杉木粉和残渣都具有 O—H/N—H(3 319 cm⁻¹)、C—H(2 880 cm⁻¹)、C=C(1 594、1 518 cm⁻¹)、C—N(1 412 cm⁻¹)、C—O(1 032 cm⁻¹) 等, 这说明残渣与木粉的结构相似, 即木粉经过水热反应后保留了一些基本的结构。值得注意的是, 云杉木粉和 S-CDs 的红外光谱在 1 768 cm⁻¹ 处都有一个 C=O 的吸收峰, 而残渣的红外光谱在 1 768 cm⁻¹ 处不存在吸收峰, 另外在 1 768 cm⁻¹ 处

的 C=O 是木材中半纤维素的特征峰, 故推测木粉中的半纤维素经历了水热反应后彻底降解, 而纤维素和木质素则并未完全降解。

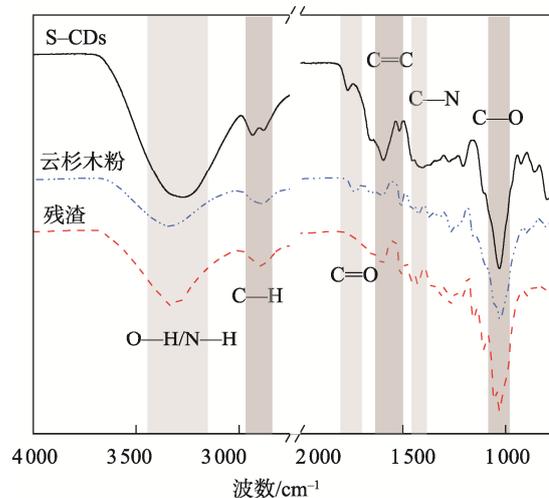


图 5 S-CDs、云杉木粉和残渣的 FT-IR 图谱
Fig.5 FT-IR spectra of S-CDs, spruce powder and residue

根据以上分析, 再结合已报道的文献, 推测得出了 S-CDs 的合成机理。S-CDs 的合成大致可分为 3 步: 随着水热反应温度的升高(逐渐升至 180 °C), 云杉木粉中的半纤维素率先降解成小分子, 纤维素和木质素则只有小部分降解, 随着时间的增加, 半纤维素完全降解; 由半纤维素降解形成的小分子在水热反应的高温、高压下开始重新脱水聚合, 形成各种聚合物; 随着反应时间的增加, 这些聚合物逐渐被碳化, 形成碳骨架, 最终形成具有荧光结构的 S-CDs。

2.5 不同木质基碳点的对比

除了利用云杉作为制备碳源的碳点, 还有利用其他种类木材制备碳点的相关研究。采用水热法, 以木材为碳源制备碳点的基本数据见表 3。通过对比发现, 在不添加助剂的情况下, 以云杉为碳源制备的碳点的荧光量子产率明显低于以辐射松、松木、杨木、落叶松为碳源制备的碳点的荧光量子产率。此外, 在不同木材制备的碳点中, 云杉碳点的最佳发射波长相对最长。这表明相较于其他种类的木材, 云杉更适合采用水热法制备更长波长的碳点。

表 3 不同木质基碳点对比

Tab.3 Comparison of different wood-based CDs

碳源	制备方法	助剂	荧光量子产率/%	最佳发射波长/nm	参考文献
云杉	水热法		0.45	456	文中
辐射松	水热法		1.60	423	[25]
松木	水热法		4.69	447	[10]
杨木	水热法	柠檬酸		400	[26]
杨木	水热法	柠檬酸、乙二胺	47.4	430	[27]
落叶松	水热法			440	[28]

2.6 S-CDs 应用于甲醛检测

通过以上的分析可知, S-CDs 含有一定量的—NH₂ 基团, 这使得它有可能会与甲醛发生反应。为此, 这里将 0.5 mL 的福尔马林溶液 (甲醛溶液, FA) 添加到 0.5 mL 的 S-CDs 溶液中, 并在 365 nm 紫外分析仪中观察甲醛添加前后 S-CDs 荧光的变化情况, 结果如图 6 所示。由图 6 可以看出, S-CDs 溶液在 365 nm 紫外灯下发出蓝色荧光, 而在添加甲醛溶液后, 其蓝色荧光的强度得到非常明显的提升。这证明甲醛可以增强 S-CDs 在 365 nm 紫外光激发下的荧光强度, 因此这里制定了甲醛检测方案, 表征 S-CDs 对甲醛的响应性。

按照表 1 的方案, 将不同浓度的甲醛 (0.02、0.2、0.6、1、2、3、4、5 mmol/L) 添加到 S-CDs 溶液中, 在反应 10 s 后, 利用荧光分光光度计对 S-CDs/FA 混合溶液进行表征, 表征结果如图 7 所示。如图 7a 所示, 在 365 nm 紫外光激发下, 不同浓度的甲醛对 S-CDs 溶液的荧光强度有着不同程度的增强。随着甲醛浓度的增加, S-CDs 的荧光强度逐渐增加。由图 7b 可知,

在 0~1 mmol/L 内, S-CDs 的荧光强度显著增强; 在 1~5 mmol/L 内, S-CDs 的荧光强度缓慢增加。如图 7c 所示, 在 0~1 mmol/L 内, F_{427}/F_{490} 与甲醛浓度之间有一个良好的线性关系, 拟合后的直线方程: $y=0.088x+1.417, R^2=0.968$; 在 1~5 mmol/L 内, F_{427}/F_{490}

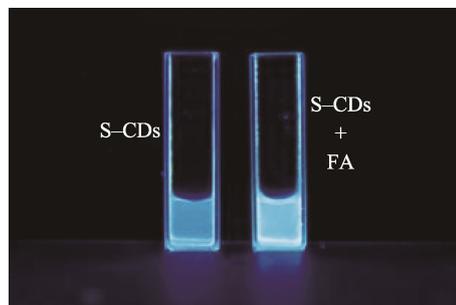
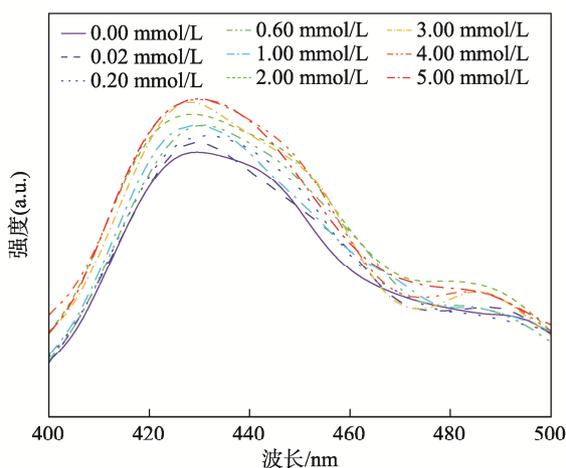
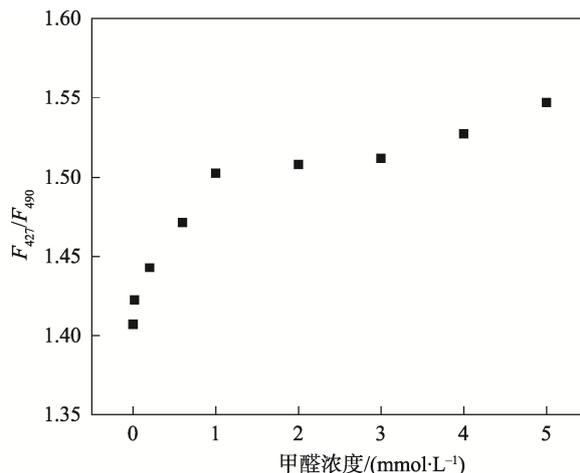


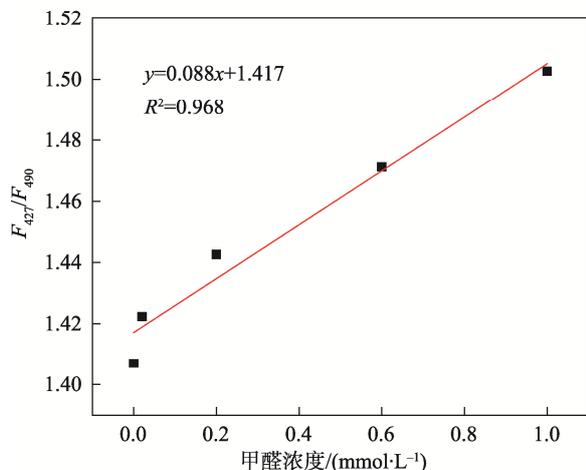
图 6 S-CDs 和 S-CDs+FA 在 365 nm 紫外灯下的照片
Fig.6 Images of S-CDs and S-CDs+FA under the 365 nm UV light



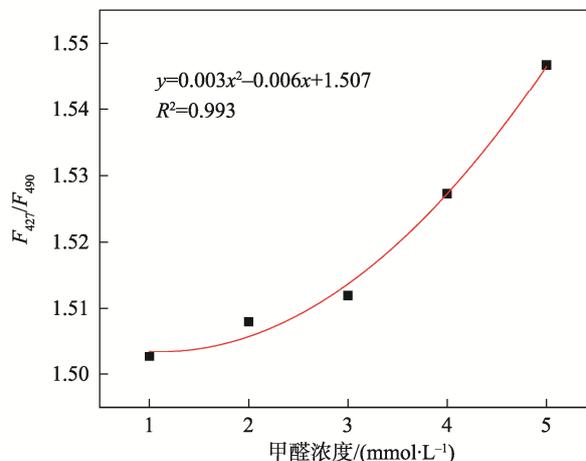
a 在 365 nm 紫外光激发下的 S-CDs/FA 混合溶液的荧光发射光谱



b F_{427}/F_{490} 与甲醛浓度的关系



c 在甲醛浓度为 0~1 mmol/L 时 F_{427}/F_{490} 与甲醛浓度的拟合直线



d 在甲醛浓度为 1~5 mmol/L 时 F_{427}/F_{490} 与甲醛浓度的拟合直线

图 7 S-CDs 甲醛检测性能结果
Fig.7 Formaldehyde detection performance of S-CDs

与甲醛浓度之间的关系则可以用方程 $y=0.003x^2-0.006x+1.507$ 表示, $R^2=0.993$ 。通过式(2)计算得到 S-CDs 检测甲醛的检测限值为 0.045 mmol/L, 这远低于《污水综合排放标准》^[29]中规定的甲醛最高允许排放浓度(0.17 mmol/L), 同时也非常接近于中国《生活饮用水标准》^[30]规定的饮用水中甲醛含量不能超过的值(0.030 mmol/L)。由此可见, S-CDs 有望作为甲醛荧光探针应用于检测污水和饮用水中的甲醛。

为了探究 S-CDs 检测甲醛的机理, 这里对 S-CDs 溶液和 S-CDs/FA 溶液进行了紫外可见光光谱分析。如图 8 所示, S-CDs 溶液和 S-CDs/FA 溶液的紫外可见光吸收光谱相似, 均在 224 nm 和 280 nm 处有 2 个吸收峰, 分别对应于 C=C 的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁和 C=O 的 $n-\pi^*$ 电子跃迁。这表明将甲醛加入 S-CDs 中后, 并没有产生新的荧光物质。结合已有文献^[31], 可以推测引入的甲醛与 S-CDs 表面的 $-\text{NH}_2$ 结合, 破坏了 S-CDs 与水之间的氢键, 使得 S-CDs 在水中更加分散, 从而导致 S-CDs 的荧光强度增加。

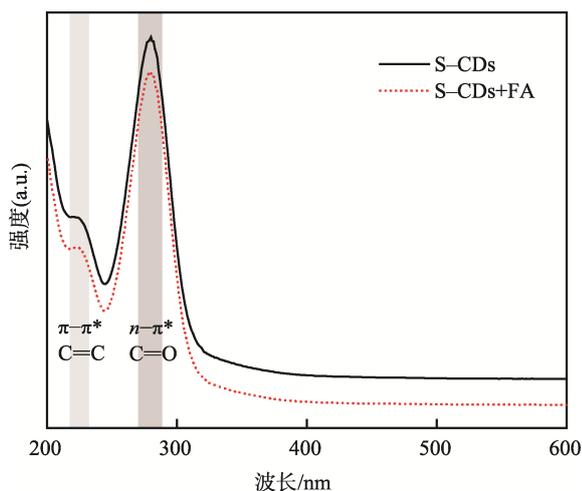


图 8 S-CDs 和 S-CDs/FA 在 365 nm 下的紫外可见光吸收光谱

Fig.8 UV-vis absorption spectra of S-CDs and S-CDs/FA excited by 365 nm

3 结语

以废弃的云杉木包装为原料, 采用水热法, 在 180 °C 下反应 10 h, 制备得到荧光量子产率为 0.45% 的 S-CDs。S-CDs 呈类球状, 以 C 为骨架, 且同时具有 sp^2 结构和无定形 sp^3 结构, 平均粒径为 3.49 nm, 表面含有氨基等官能团, 水溶性较好, 在 365 nm 激发下发出蓝色荧光。此外, S-CDs 表现出良好的甲醛响应性, 且 LOD 值达到 0.045 mmol/L, 可作为荧光探针应用于污水和生活饮用水中甲醛的检测。S-CDs 的制备和应用为废弃云杉木包装的处理提供了一种

有效且有价值的途径。

参考文献:

- [1] 吴婷. 区块链赋能智慧物流平台化发展的挑战与应对策略[J]. 商业经济研究, 2022(1): 105-108.
WU Ting. Blockchain Empowers the Challenges and Countermeasures of the Development of Intelligent Logistics Platform[J]. Journal of Commercial Economics, 2022(1): 105-108.
- [2] 彭国勋, 许晓光. 包装废弃物的回收[J]. 包装工程, 2005, 26(5): 10-13.
PENG Guo-xun, XU Xiao-guang. Recycling of Packaging Waste[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(5): 10-13.
- [3] 徐冀健, 曲丹, 安丽, 等. 红光/近红外发射碳点制备、光学调控与应用[J]. 发光学报, 2021, 42(12): 1837-1851.
XU Ji-jian, QU Dan, AN Li, et al. Preparation, Optical Control and Application of Red/Near Infrared Emitting Carbon Dots[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2021, 42(12): 1837-1851.
- [4] SHI Yi-xin, LIU Xin, WANG Meng, et al. Synthesis of N-Doped Carbon Quantum Dots from Bio-Waste Lignin for Selective Irons Detection and Cellular Imaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 128: 537-545.
- [5] CHANG Qian-yang, ZHOU Xian-ju, XIANG Guo-tao, et al. Full Color Fluorescent Carbon Quantum Dots Synthesized from Triammonium Citrate for Cell Imaging and White LEDs[J]. Dyes and Pigments, 2021, 193: 1-11.
- [6] NGUYEN H A, SRIVASTAVA I, PAN D, et al. Unraveling the Fluorescence Mechanism of Carbon Dots with Sub-Single-Particle Resolution[J]. ACS Nano, 2020, 14(5): 6127-6137.
- [7] ZHENG YUXIN, ARKIN K, HAO JIAWEI, et al. Multi-color Carbon Dots Prepared by Single-Factor Control of Graphitization and Surface Oxidation for High-Quality White Light-Emitting Diodes[J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(19): 1-11.
- [8] ZHU Ling-li, SHEN De-kui, LIU Qian, et al. Sustainable Synthesis of Bright Green Fluorescent Carbon Quantum Dots from Lignin for Highly Sensitive Detection of Fe^{3+} Ions[J]. Applied Surface Science, 2021, 565: 150526.
- [9] 洪碧云, 唐丽荣, 陈伟香, 等. 碱木质素/聚乙烯亚胺碳点的制备及其对 pH 敏感性[J]. 化工进展, 2019, 38(4): 1970-1977.
HONG Bi-yun, TANG Li-rong, CHEN Wei-xiang, et al. Preparation of Alkali Lignin/Polyethyleneimine Carbon Dots and Their pH Sensitivity[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(4): 1970-1977.

- [10] ZHAO Si-yu, SONG Xue-ping, CHAI Xin-yu, et al. Green Production of Fluorescent Carbon Quantum Dots Based on Pine Wood and Its Application in the Detection of Fe^{3+} [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 263: 121561.
- [11] XU Nan, GAO Shi-yu, XU Chang-yan, et al. Carbon Quantum Dots Derived from Waste Acorn Cups and Its Application as an Ultraviolet Absorbent for Polyvinyl Alcohol Film[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 556: 149774.
- [12] LI Hui-jun, SUN Xiong, XUE Feng-feng, et al. Redox Induced Fluorescence On-Off Switching Based on Nitrogen Enriched Graphene Quantum Dots for Formaldehyde Detection and Bioimaging[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2): 1708-1716.
- [13] LIU Yu-shan, YANG Hai-yue, MA Chun-hui, et al. Luminescent Transparent Wood Based on Lignin-Derived Carbon Dots as a Building Material for Dual-Channel, Real-Time, and Visual Detection of Formaldehyde Gas[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(32): 36628-36638.
- [14] LIU Hai-fang, SUN Yuan-qiang, LI Zhao-hui, et al. Lysosome-Targeted Carbon Dots for Ratiometric Imaging of Formaldehyde in Living Cells[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(17): 8458-8463.
- [15] QU Jian, ZHANG Xin, LIU Yi-fan, et al. N, P-Co-Doped Carbon Dots as a Dual-Mode Colorimetric/Ratiometric Fluorescent Sensor for Formaldehyde and Cell Imaging via an Amino Reaction-Induced Aggregation Process[J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187(6): 355.
- [16] WANG Hong, WEI Jing, ZHANG Chong-hua, et al. Red Carbon Dots as Label-Free Two-Photon Fluorescent Nanoprobes for Imaging of Formaldehyde in Living Cells and Zebrafishes[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(3): 759-763.
- [17] LIU Xiang, LI Ning, LI Meng, et al. Recent Progress in Fluorescent Probes for Detection of Carbonyl Species: Formaldehyde, Carbon Monoxide and Phosgene[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 404: 213109.
- [18] GAO Shi-yu, WANG Xi, XU Nan, et al. From Coconut Petiole Residues to Fluorescent Carbon Dots via a Green Hydrothermal Method for Fe^{3+} Detection[J]. *Cellulose*, 2021, 28(3): 1647-1661.
- [19] ZHAO Ying-nan, OU Cai-ling, YU Jing-kun, et al. Facile Synthesis of Water-Stable Multicolor Carbonized Polymer Dots from a Single Unconjugated Glucose for Engineering White Light-Emitting Diodes with a High Color Rendering Index[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(25): 30098-30105.
- [20] ATCHUDAN R, EDISON T N J I, PERUMAL S, et al. Hydrophilic Nitrogen-Doped Carbon Dots from Biowaste Using Dwarf Banana Peel for Environmental and Biological Applications[J]. *Fuel*, 2020, 275: 117821.
- [21] ATCHUDAN R, JEBAKUMAR IMMANUEL EDISON T N, PERUMAL S, et al. Indian Gooseberry-Derived Tunable Fluorescent Carbon Dots as a Promise for in Vitro/in Vivo Multicolor Bioimaging and Fluorescent Ink[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(12): 17590-17601.
- [22] LI Yan-peng, REN Jun-li, SUN Run-cang, et al. Fluorescent Lignin Carbon Dots for Reversible Responses to High-Valence Metal Ions and Its Bioapplications[J]. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2018, 14(9): 1543-1555.
- [23] WANG Jun, WANG Jian-ying, XIAO Wen-xin, et al. Lignin-Derived Red-Emitting Carbon Dots for Colorimetric and Sensitive Fluorometric Detection of Water in Organic Solvents[J]. *Analytical Methods: Advancing Methods and Applications*, 2020, 12(25): 3218-3224.
- [24] WANG Z, SHEN J, XU B, et al. Thermally Driven Amorphous-Crystalline Phase Transition of Carbonized Polymer Dots for Multicolor Room-Temperature Phosphorescence[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(16): 1-7.
- [25] XU Li, ZHANG Yu-shu, PAN Hai-qing, et al. Preparation and Performance of Radiata-Pine-Derived Polyvinyl Alcohol/Carbon Quantum Dots Fluorescent Films[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2019, 13(1): 67.
- [26] ZHANG Hua-dong, GONG Xin-chao, SONG Zi-hui, et al. Wood-Based Carbon Quantum Dots for Enhanced Photocatalysis of MIL-88B(Fe)[J]. *Optical Materials*, 2021, 113: 110865.
- [27] GONG Xin-chao, GAO Xing, DU Wen-xin, et al. Wood Powder-Derived Quantum Dots for CeO_2 Photocatalytic and Anti-Counterfeit Applications[J]. *Optical Materials*, 2019, 96: 109302.
- [28] 郭璇, 莫文轩, 刘旭亮, 等. 落叶松木粉水热炭化制备碳量子点及其性能研究[J]. *林产化学与工业*, 2017, 37(1): 109-115.
- GUO Xuan, MO Wen-xuan, LIU Xu-liang, et al. Synthesis and Properties of Carbon Quantum Dots from Larch via Hydrothermal Carbonization[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2017, 37(1): 109-115.
- [29] GB 8978—1996, 污水综合排放标准[S].
- GB 8978—1996, Integrated Wastewater Discharge Standard[S].
- [30] GB 5749—2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- GB 5749—2006, Standards for Drinking Water Quality[S].
- [31] WANG Ying, LIU Yu-shan, ZHOU Jin, et al. Hydrothermal Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots from Lignin for Formaldehyde Determination[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(47): 29178-29185.