



淀粉基碳点材料的合成及用于潜指纹提取 实验设计

李俊玲¹, 罗蓉², 苏群², 雷雨², 房川琳^{1*}

(1. 四川大学化学实验教学中心, 成都 610207; 2. 四川大学化学学院, 成都 610065)

摘要: 碳量子点(CDs)具有特殊的光学性质和良好的生物相容性, 是近几年科研领域一种热门的荧光纳米材料。该项目在科教融汇教学理念的指导下, 将科研热点与本科实验教学相结合, 探究了反应物配比、反应方式、反应时长、产物浓度、溶液 pH 等多项制备条件对碳点材料性能的影响。研究表明: 采用尿素与柠檬酸为原材料, 控制两者的配比为 1 : 3, 微波高火反应 2.5~4 min 或马弗炉 200 °C 反应 1.0 h, 均可获得荧光性能良好的碳点材料。在综合创新实验课堂中, 学生在合成的碳点材料中引入淀粉基底, 所得的淀粉基碳点荧光材料可应用于多场景的指纹提取。实验培养学生的创新与发散思维, 增强学生参与社会安全领域的参与感与责任感。

关键词: 碳量子点; 荧光材料; 指纹检测

中图分类号: O613.7

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20230416

Comprehensive Research of Synthesis and Fingerprint Detection of Starch-Based Carbon Dots Fluorescent Materials

LI Junling¹, LUO Rong², SU Qun², LEI Yu², FANG Chuanlin^{1*}

(1. Chemistry Experiment Teaching Center, Sichuan University, Chengdu 610207, China;

2. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In recent years, carbon dots (CDs) with special optical properties and excellent biocompatibility, have become a popular fluorescent nanomaterial in scientific research. Under the guidance of science education integration, the project combines scientific hot spot with undergraduate experimental teaching. Series of experiments are designed to investigate the effects of experimental conditions, such as reactant ratio, reaction mode, reaction duration, product concentration and pH value on the properties of materials. The results show that CDs with good fluorescence properties can be obtained by controlling the ratio of urea and citric acid at 1 : 3. The reaction mode is microwave high fire for 2.5~4 min or muffle furnace reaction at 200 °C for 1.0 h. In the comprehensive innovation experiment class, the starch-based CDs fluorescent powder can be obtained, by introducing starch substrate into CDs, which is adaptable for the fingerprint detection in multiple scenes. As a result, the scientific innovation which is divergent thinking of students will be cultivated and enhanced, as well as the sense of participation and social responsibility in the field of social security.

Key words: carbon dots; fluorescent material; fingerprint detection

1 淀粉基碳点材料

1.1 研究背景

安全是人的基本需求, 是人类一切活动的基础和前提^[1]。现代社会中, 安全还包含非传统安全的风险与挑战, 如何防范和化解安全问题, 人人参与建设平安中国是关乎民生的一项重大课题。在公共安全事件领域中, 刑事案件侦破至关重要。针对潜指纹的唯一性和终身不变性, 运用潜指纹识别技术侦查案件已成为常见的刑侦手段^[2]。

物理吸附法、传统化学显现法、光学显现法是指纹显现的几种传统方法^[3]。物理吸附法易受背景干扰, 传统的化学显现法易对环境不够友好, 一些课题组从光学显现法入手, 制备性能优良的荧光材料^[4]。然而, 大多可用于指纹显现的荧光材料存在反应原材料昂贵, 制备过程困难, 发光不稳定等问题。因此, 寻找经济易得、稳定环保的指纹显影荧光材料势在必行。

碳量子点(以下简称“碳点”)是一类主要由

收稿日期: 2023-09-06

基金项目: 四川大学实验技术立项资助项目(SCU1013); 四川大学高等教育教学改革工程研究项目(SCU10260)。

作者简介: 李俊玲, 博士, 实验师, 主要从事生物无机化学方面的研究。E-mail: qdt0705@126.com

* 通信作者: 房川琳, 硕士, 高级实验师, 主要从事无机化学实验教学与研究。E-mail: huaxuefang@scu.edu.cn

碳元素组成的纳米尺度的零维材料, 具有水溶性好、原料来源广泛、易大规模合成等优势。与传统的有机荧光染料和半导体量子点相比, 还因其特殊的碳核不含金属元素而表现出低毒性和良好的生物相容性, 弥补了传统指纹提取材料如金粉、银粉等金属粉末的昂贵, 碘蒸法、502 胶显法等对身体的伤害等。这些优越的特性使碳点广泛应用于生物成像、金属离子检测、化学传感、光催化、安全防伪等领域^[5-6]。

碳点和传统的有机荧光染料一样, 具有聚集诱导荧光淬灭效应(aggregation-induced fluorescence quenching effect, ACQ), 即由于粒子间相互作用会产生能量转移、表面电子跃迁和碳核间 π - π 相互作用等非辐射跃迁方式, 使得在溶液中具有荧光特性的碳点在聚集态时发生荧光淬灭^[7-9]。目前, 常用的抑制 ACQ 效应的方法是将碳点材料分散至无机盐、聚合物及金属有机框架等固态机制中^[9]。2015 年, 文献 [10] 通过在碳点粉末中混合二氧化硅、二氧化钛等得到超低浓度的固相碳点粉末, 首次将其应用到指纹显影领域; 2019 年, 文献 [11] 运用淀粉稀释抑制碳点 ACQ 效应, 并成功用于潜指纹增强。这些研究均为碳点在潜指纹提取领域的应用提供了新的思路。

1.2 研究方法思路

本文将碳点在社会安全领域的应用引入本科实验, 培养本科生的创新思维和学以致用能力。通过选用柠檬酸与尿素为原料, 探究提出最佳反应条件, 通过水热法一步合成碳点后, 选择淀粉作为固定剂, 有效抑制碳点 ACQ 效应的同时, 形成安全无毒、绿色环保的淀粉基碳点材料, 并对

不同客体环境的潜指纹进行有效提取, 以期获得可在本科实验教学中推广应用的的教学方案。

1) 根据本科实验教学耗时短、操作相对简单等特点, 通过碳点材料的红外光谱、荧光光谱等检测结果选择最佳反应物配比、反应方式、反应时间、碳点浓度和 pH 范围等, 保证在课堂有限的学时内, 合成性能优异的目标产物。

2) 根据本科实验学生受益面广、人数多等特点, 在保障实验效果的基础上, 降低原料成本, 减少源头及过程污染, 实现绿色化学的宗旨。

3) 针对碳点材料的 ACQ 效应, 选取淀粉作为碳点的吸附载体, 实现多客体表面潜指纹稳定、有效提取, 充分体现化学即生活的观念。

2 实验部分

2.1 实验原理

碳点的制备一般分为“自上而下”法和“自下而上”法^[12]。“自上而下”法是指用电解、激光刻蚀等方法, 将块状石墨、活性炭等粉碎成纳米尺寸的荧光碳点, 实验条件相对苛刻。“自下而上”法是指以有机物为前驱体, 借助微波加热、热解法及水热法等合成碳点。与“自上而下”法相比, “自下而上”法具有简单、快捷、可重复性强等优点, 适合本科实验教学。

本文选用柠檬酸与尿素为原料, 通过微波法或水热法一步合成碳点。通过荧光分析法选定最佳反应物配比、反应方式、反应时长及碳点溶液浓度。利用碳点高水溶性的优点, 运用淀粉将碳点进行稀释, 有效抑制碳点 ACQ 效应, 获得淀粉基碳点荧光材料。具体合成及应用原理如图 1 所示。

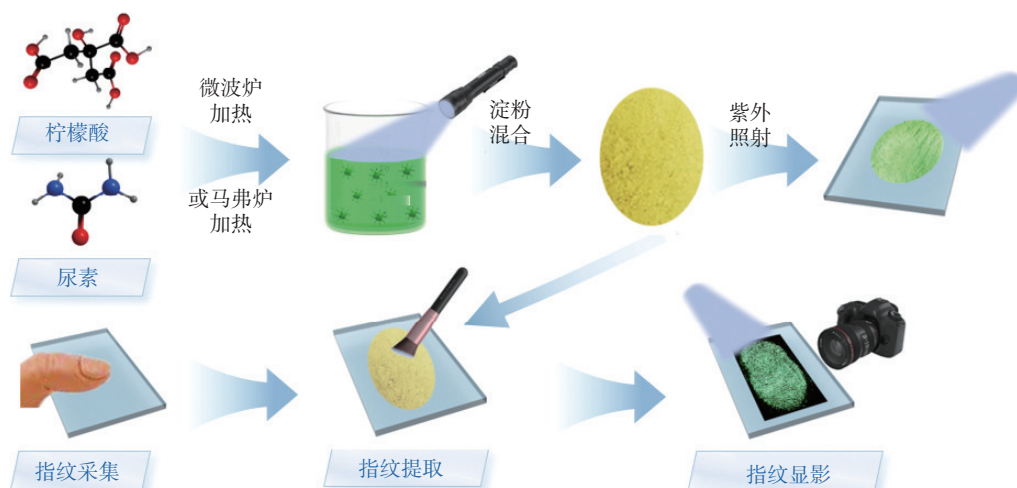


图1 淀粉基碳点荧光材料制备及应用原理图

2.2 实验试剂

本项目所用试剂如表 1 所示。

2.3 实验仪器

本项目所用仪器如表 2 所示。

表 1 实验试剂

名称	化学式	纯度	制造商
柠檬酸	$C_6H_8O_7$	分析纯	科隆化学品有限公司
尿素	$CO(NH_2)_2$	分析纯	国药集团化学品有限公司
淀粉	$(C_6H_{10}O_5)_n$	分析纯	四川彭县军乐化工有限公司
盐酸	HCl	分析纯	科隆化学品有限公司
氢氧化钠	NaOH	分析纯	科隆化学品有限公司
溴化钾	KBr	光谱纯	上海麦克林生化科技有限公司

表 2 实验仪器

名称	型号	生产商
纯水机	UPH-I-10TN	优普超纯科技
加热型磁力搅拌器	Isotem1110249sh	Fisher Scientific
电热恒温鼓风干燥箱	101-2A	北京中兴伟业仪器
微波炉	G8023CSL-K3	广东格兰仕
马弗炉	TC-5-12	北京中兴伟业
荧光光谱仪	HORIBA Duetta	堀场(中国)贸易
傅里叶红外光谱仪	IRAffinity-1S	岛津仪器
电动离心机	80-2	北京中兴伟业
真空冷冻干燥机	Xinyi-10T	宁波新艺超声
酸度计	PHSJ-3F	上海仪电科学仪器

注：各项仪器的测试与表征方法详见 2.4 节实验步骤及方法。

2.4 实验步骤及方法

2.4.1 淀粉基碳点荧光材料的制备

在合成淀粉基碳点荧光材料的研究过程中，通过荧光分析法从反应物配比、加热方式、反应时长、碳点材料浓度 4 个方面进行优化，优化条件的选择与确定详见结果与讨论部分。

1) 反应液配置

① 最佳条件

在 100 mL 的烧杯中，加入 2.10 g 柠檬酸(CA)与 1.80 g 尿素(UA)(即反应物的投料比为 1:3)，加入 10.0 mL 去离子水，常温搅拌 5 min，使其全部溶解。

② 条件优化实验

配置不同摩尔比的反应液，即反应物的投料比分别为 1:2、1:3、1:4、1:5、1:6，微波高火(800 W)反应 3 min。将产品进行荧光光谱测试，确定最佳反应物配比。

2) 碳点的制备

① 最佳条件

将反应液微波高火加热 2.5~4 min，或马弗炉

200 °C 反应 1 h，反应完成后，将产品取出置于通风橱，冷却至室温。

② 条件优化实验

固定反应物的投料比为 1:3。

微波法：微波高火，反应时长分别为 90、120、150、180、240 s。

马弗炉反应：马弗炉 200 °C，反应时长分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h。将产品进行荧光光谱测试，确定最佳反应时长。

3) 碳点溶液(CDs-溶液)配置

将反应所得固体置入研钵，充分研磨。在 50 mL 烧杯中，加入 0.10 g 碳点粉末与 10.0 mL 去离子水，常温搅拌 10 min，充分溶解后，将溶液置入离心管，设定离心机转速为 2000 r/min，离心 5 min。将上层清液(10.0 g/L)转出备用。

4) 淀粉基碳点荧光材料的制备

① 最佳条件

在 50 mL 烧杯中，加入 5.00 mL CDs-溶液与 1.00 g 可溶性淀粉，常温搅拌 20 min，减压过滤。将所得固体置入表面皿，于 90 °C 烘箱中烘干(约

40 min)。将烘干后的固体粉(未研磨)收集, 放置干燥器中备用。

② 条件优化实验

按照步骤 1~步骤 3 中的最佳条件合成碳点,

并将其配置成不同浓度的溶液(2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、20.0、30.0、40.0 g/L)进行荧光光谱测试, 确定最佳浓度。

4 个步骤的制备流程如图 2 所示。



图 2 淀粉基碳点荧光材料制备流程图

2.4.2 结构性能测试

碳点的纯化: 将离心后的 CDs-溶液装入 1 000 Da 的透析袋中, 放在去离子水中透析 24 h, 期间每 6~8 h 换一次水, 将透析后的溶液冷冻干燥(冷阱-45 ℃), 得到褐色粉末状碳点材料用于以下各项检测。

1) 红外光谱测试

分别将两种方法制备的 CDs 与溴化钾混合压片, 将压片连同压片器一同放进红外仪器样品架, 自动校正基线, 采集 400~4 000 cm^{-1} 范围的数据, 得到两种 CDs 的红外谱图。

2) 荧光光谱测试

碳点荧光待测液的配置: 用移液管量取不同条件下制备的 CDs-溶液 1.00 mL, 置入 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容、摇匀, 得待测液。取待测液于石英比色皿中, 放入样品池, 测试其荧光光谱。

3) 碳点溶液在不同 pH 环境下发光性能测试

分别用 0.10 mol/L 的 HCl 溶液和 NaOH 溶液调节最佳条件下碳点荧光待测液的 pH 值, 并测定其荧光光谱。

2.4.3 潜指纹制作与显现

1) 潜指纹制作

所有潜指纹样本都来自同一志愿者。志愿者洗净双手、自然晾干。用指尖在前额摩擦几次

后, 用力均匀地在不同客体表面按压: 表面皿、载玻片、不锈钢盆、实验室台面、纸盒等。

2) 指纹提取与采集

用动物毛刷蘸取少许淀粉基碳点荧光材料, 在手指按压过的地方轻刷, 用洗耳球轻轻吹去多余粉末。在黑暗环境下, 用紫外灯照射, 拍摄荧光显色的指纹图片。

3 研究结果与讨论

3.1 淀粉基碳点荧光材料的制备方案优化

遵循单一变量原则, 从反应物配比、加热方式、反应时长、碳点溶液浓度等方面对淀粉基碳点荧光材料的制备过程进行优化, 结合各组实验产品的荧光测试结果, 选择并确定出最佳合成条件。

3.1.1 反应物配比的选择

探究最佳配比, 反应物的投料比分别为 1:2、1:3、1:4、1:5、1:6, 其他制备步骤按最佳反应条件制得 CDs-溶液待测液, 固定激发波长为 360 nm, 分别进行荧光光谱测试, 结果如图 3 所示。

图中, 在 360 nm 激发波长下, 反应物的投料比为 1:3 时, 碳点荧光测试液的荧光发射强度最强; 随着配比的增大, 反应过程会产生较多氨气, 综合荧光性能与环境友好的考虑, 选定反应物的投料比 1:3 为最佳配比。

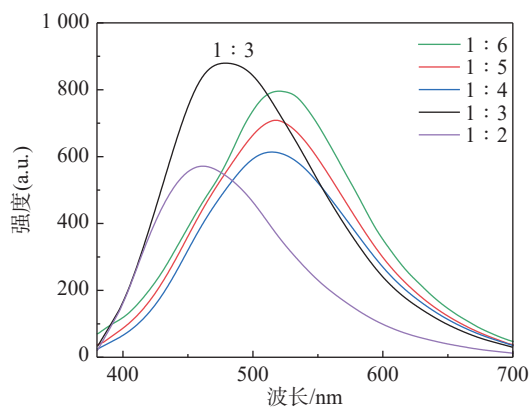


图 3 360 nm 激发波长下不同配比碳点溶液荧光发射谱图

3.1.2 反应时长的选择

固定反应物的投料比为 1 : 3。

1) 微波法

图 4(a) 中, ①~⑥号反应液高火分别反应 90、120、150、180、210、240 s。①号反应未发生, ②号烧杯底部为粘稠状液体, ③~⑥号的产物状态及荧光强度变化不大。因此, 在 360 nm 激发波长下, 150~240 s 均可获得理想产品。

2) 马弗炉法

图 4(b) 中, ①~⑥号反应液, 在 200 °C 下分别反应 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h。除①号样品外, ②~⑥号样品产物状态变化不大。比较不同时间碳点的荧光强度, ②号表现出最强的荧光发射能力, 随着反应时长的增加, 荧光发射强度逐渐下降^[13]。因此, 确定最佳反应时间为 1 h。

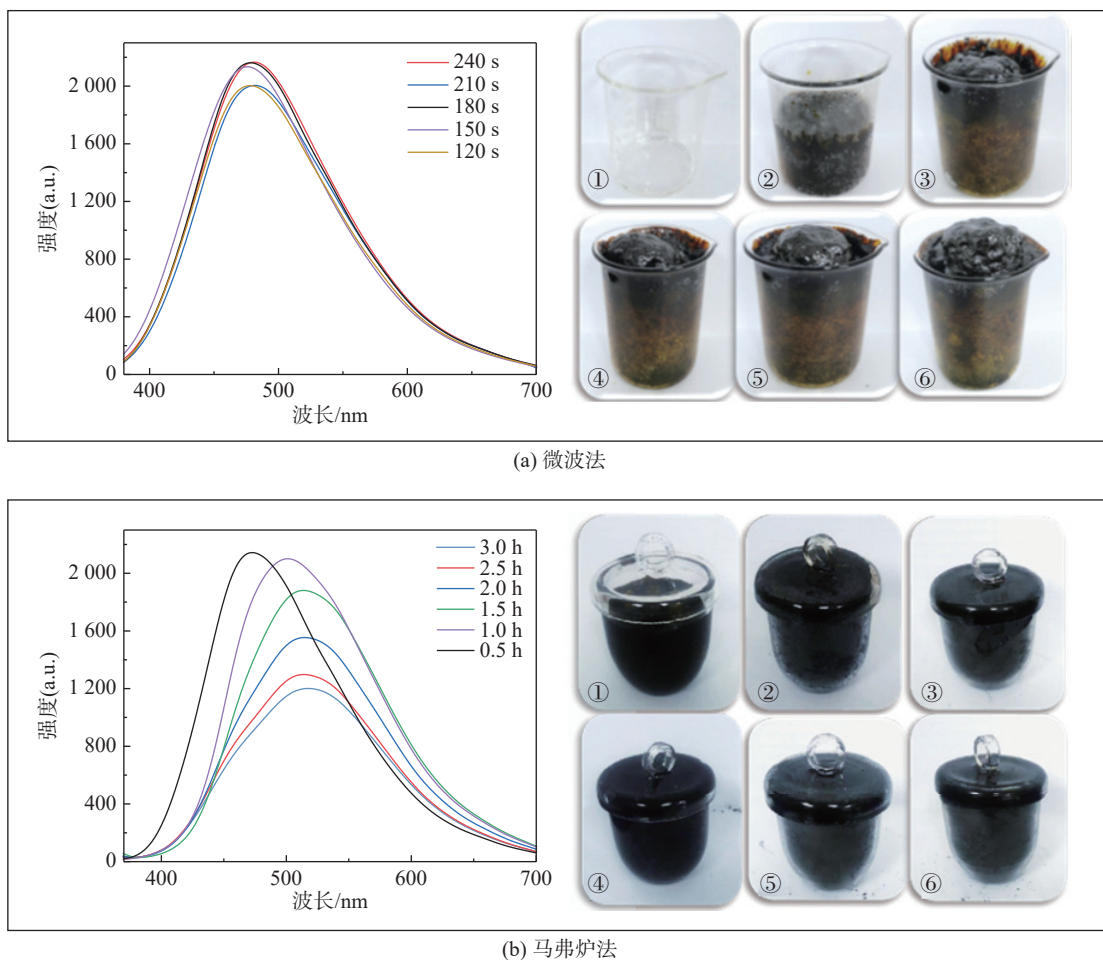


图 4 360 nm 激发波长下不同反应时长碳点溶液的荧光发射谱图及碳点材料外观图

3.1.3 加热方式的选择

固定反应物的投料比为 1 : 3, 选用两种方法的最佳制备条件, 比较产品的荧光强度。

如图 5 所示, 当激发波长由 340 nm 增加到 460 nm 时, 两种方法制备的碳点材料变化趋势呈现共性:

发射峰强度先增大后逐渐减弱, 并出现 70 nm 的红移, 与文献报道的现象类似^[11]。表明两种方法所得产品性能相近, 均具有优异的荧光效果, 利于指纹的提取。在课堂实践中, 可以根据学生不同的专业背景设计不同的实验方案, 增强项目的适应性。

在潜指纹显现的实际工作中, 可根据客体背景干扰选择适当的激发波长, 合理避开背景荧光

对显现效果的影响。因此, 具有激发波长依赖性的荧光材料对指纹显现更为有利。

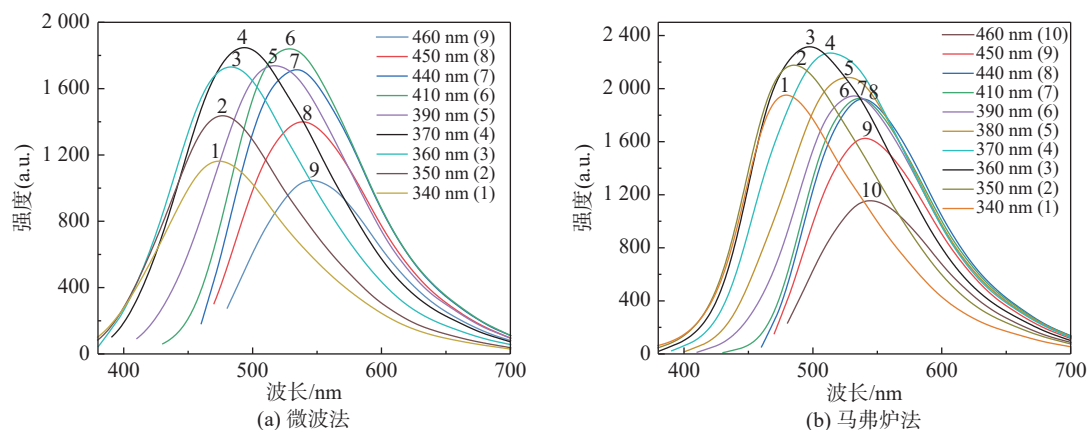


图 5 不同激发波长的荧光光谱

3.1.4 淀粉基碳点荧光材料制备的浓度选择

据文献报道^[14], 碳点溶液的荧光发射具有浓度依赖性, 探究碳点溶液最佳浓度对淀粉基碳点荧光材料的制备具有重要意义。

如图 6 所示, 碳点溶液在 2.0~10.0 g/L 范围内, 荧光强度随溶液浓度增大而增大, 发射峰出现红移, 与文献 [14] 类似。达到 10.0 g/L, 浓度增加, 荧光强度下降, 可能是由于碳点浓度增大时, 碳点粒子间距离减小, 出现 ACQ 效应^[9]。根据结果, 确定最佳碳点溶液浓度为 10.0 g/L。

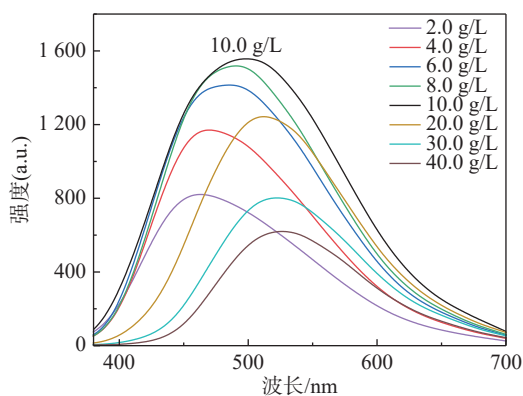


图 6 360 nm 激发波长下不同浓度碳点溶液的荧光发射谱图

3.2 结构性能测试结果与分析

3.2.1 红外光谱测试

通过红外光谱分析最佳条件下两种方法制备 CDs 的结构。

如图 7 所示, 最佳条件下, 两种方法制备 CDs 具有类似的官能团特征, 都含有 N—H 与

O—H 的伸缩振动峰 $3200\sim3400\text{ cm}^{-1}$, 1705 cm^{-1} 为 C=O 的伸缩振动峰, 1608 cm^{-1} 为 N—H 的面内弯曲振动峰, 1365 cm^{-1} 为 O—H 的面内弯曲振动峰。表明两种方式的碳点表面存在较多的羟基、羧基及含氮官能团^[15], 结合图 5 中荧光发射现象, 两种方法可得到结构相似的碳点材料。

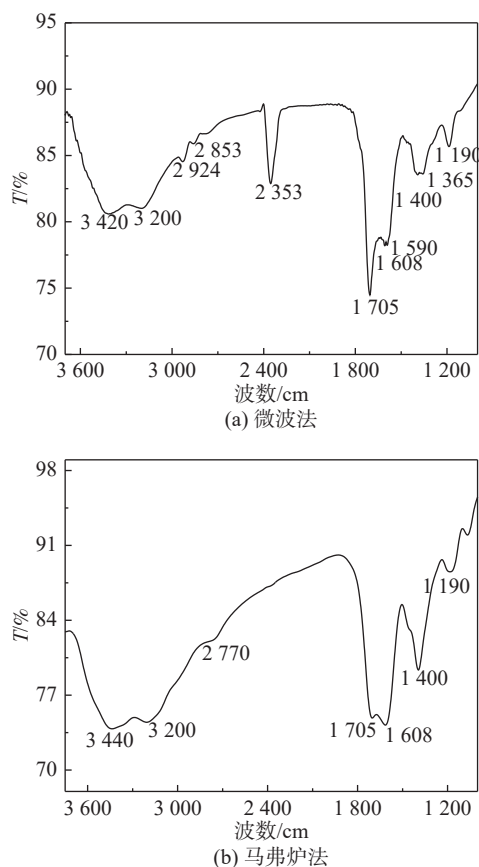


图 7 CDs 的红外光谱图

3.2.2 荧光光谱测试

pH 作为溶液的一个重要性质,对荧光发射波长和强度可能具有较大影响。因此,探究碳点溶液在不同 pH 值下的发光特性具有重要意义。如图 8 所示,碳点溶液在强酸、强碱性条件下,荧光强度下降明显。

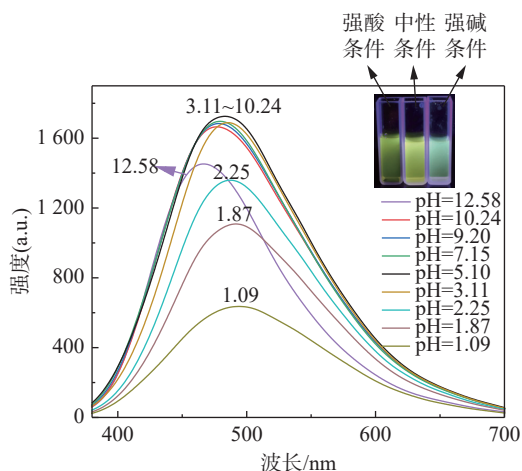


图 8 360 nm 激发波长下不同 pH 碳点溶液的荧光发射谱图

与此相应,强酸与强碱性碳点溶液在紫外灯下的颜色也出现明显变化。可能是由于碳点表面官能团的质子化作用^[16],碳点的表面态随之发生改变并影响到碳点内部和表面之间的相互作用,从而进一步引起碳点能级发生变化,最终表现为荧光发射强度和发射波长的改变。

结果表明,溶液的 pH 值在 3~10 之间时,荧光发射强度变化不大,学生实际可操作的 pH 范围较为广泛,利于在本科实验中开展。

3.3 淀粉基碳点荧光材料用于指纹显色与采集

在最佳实验条件下制备淀粉基碳点荧光材料,应用于多场景的指纹提取,如图 9 所示。

淀粉基碳点材料在实验台、玻璃器皿、试剂瓶、不锈钢、纸盒表面等均具有潜指纹增强效果,指纹乳突的纹线清晰可见。在普通手机拍照下,载玻片上可清楚地看到指纹乳突终点、起点、分歧等二级结构^[17],表现出良好的潜指纹显影能力。

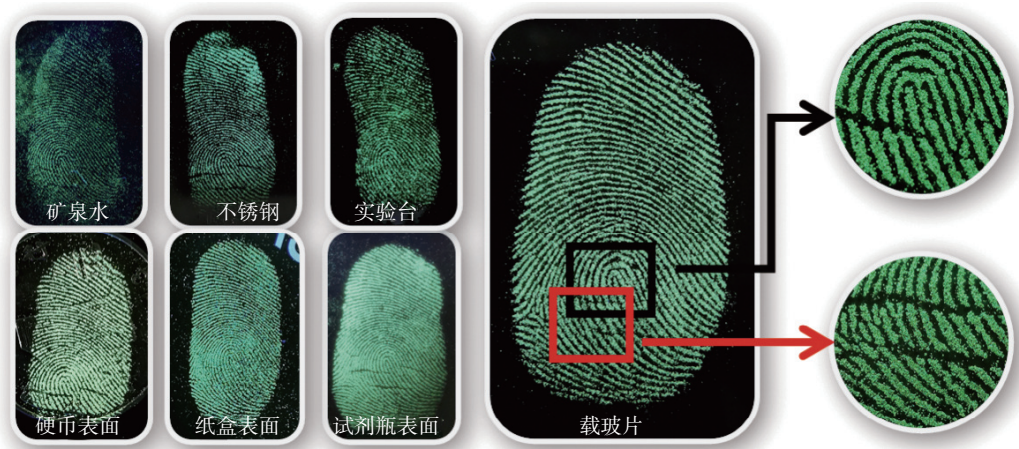


图 9 不同客体表面的潜指纹显现

4 教学设计及评价

根据学生的专业背景与课程要求,从项目内容与课程实验目的出发,本项目设计了多元化的教学模式。合理组合实验内容,设计为综合化学实验与素质拓展化学实验,满足不同专业学生的学习需求,如图 10 所示。

综合化学实验主要针对化学、理工及医学类

学生,采取小组团队式教学,即对学生的考核主要从产品制备、性能测试方面进行,并通过产品的性能测试结果分析对比制备方法。

素质拓展化学实验主要面向文科类选修课程设计,激发学生对化学的兴趣。引导学生掌握无机制备的简易方法,掌握基本操作并了解材料在实际生活中的应用,从而加深对化学的理解和认识。



图 10 实验教学设计

5 结束语

碳点作为一种制备简单, 发光效率高, 环境友好的新型荧光材料, 在诸多领域的应用都具有无限潜力。本文将科技前沿以简单、直观的方式与社会安全问题相结合, 选用简单原材料通过水热法和微波法制备了性能良好的碳点, 并通过淀粉吸附获得良好荧光性能的固体碳点材料, 淀粉基碳点材料在多个客体表现出优异的潜指纹显影能力。将本项目引入本科教学, 不仅能培养学生独立思考、发散思维的能力, 同时还能增强学生的社会责任感和对社会安全问题的关注度。

参考文献

- [1] 林雄弟. 公共安全问题界定、影响发展趋势和应对策略[J]. 公共安全, 2008, 3(1): 18-22.
- [2] 唐锐, 刘鑫. 刑事侦查工作中痕迹检验技术的应用[J]. 科技资讯, 2016, 14(30): 150-151.
- [3] 陈艳, 张春静, 高东梅, 等. 潜指纹显现方法研究进展[J]. 应用化学, 2011, 28(10): 1099-1107.
- [4] 刘俊, 张熙荣, 熊焕明. 荧光碳点在指纹检测中的应用[J]. 发光学报, 2021, 42(8): 1095-1113.
- [5] 孙海珠, 杨国夺, 杨柏. 碳点的设计合成、结构调控及应用[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(2): 349-365.
- [6] 木合塔尔·吐尔洪, 徐阳, 尹学博. 碳点的研究进展[J]. 分析化学, 2017, 45(1): 139-150.
- [7] ZHANG K Y, SHI Y A, JIA Y, et al. Tunable dual fluorescence emissions with high photoluminescence quantum yields modulated by Na ion dispersion method for purely solid state N-doped carbon dots[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2020, 397: 112548.
- [8] WANG H J, HOU W Y, HAO Y W, et al. Novel yellow solid-state fluorescent-emitting carbon dots with high quantum yield for white light-emitting diodes[J]. Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 250: 119340-1-8.
- [9] 曲彦霏, 李迪, 曲松楠. 抗聚集诱导荧光猝灭的固态发光碳纳米点: 制备、光物理性质及应用[J]. 发光学报, 2021, 42(8): 1141-1154.
- [10] FERNANDES D, KRYSMANN M J, KELARAKIS A. Carbon dot based nanopowders and their application for fingerprint recovery[J]. Chemical Communications, 2015, 51(23): 4902-4905.
- [11] FENG R Q, YUAN Z Y, REN T Z. A facile hydrothermal method for preparation of fluorescent carbon dots on application of Fe³⁺ and fingerprint detection[J]. Methods and Applications in Fluorescence, 2019, 7(3): 035001.
- [12] NAMDARI P, NEGAHDARI B, EATEMADI A. Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review[J]. Biomedicine Pharmacotherapy, 2017, 87: 209-222.
- [13] 李家耀, 韩维杰, 杨周平, 等. 土豆基碳量子点的制备、Mn 掺杂及在 Ag⁺检测中的应用[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(11): 2093-2102.
- [14] MENG T, YUAN T, LI X H, et al. Ultrabroad-band, red sufficient, solid white emission from carbon quantum dot aggregation for single component warm white light emitting diodes with a 91 high color rendering index[J]. Chemical Communications, 2019, 55: 6531-6534.
- [15] SABET M, MAHDAVI K. Green synthesis of high photoluminescence nitrogen-doped carbon quantum dots from grass via a simple hydrothermal method for removing organic and inorganic water pollutions[J]. Applied Surface Science, 2019, 463: 283-291.
- [16] 何松杰, 张清梅, 张路鹏, 等. pH 响应型碳点的荧光机制和生物医学应用[J]. 发光学报, 2022, 43(1): 137-151.
- [17] MILENKOVIC I, AIGARRA M, ALCOHOLADO C. Fingerprint imaging using N-doped carbon dots[J]. Carbon, 2019, 144: 791-797.