

文章编号: 1000-7032(2021)08-1297-10

蓝光碳量子点作为荧光探针检测 4-硝基苯酚和 2-硝基苯酚

邹宇¹, 唐明宇¹, 曲姚姚¹, 张芳², 柴芳^{1*}

(1. 哈尔滨师范大学化学化工学院 光化学材料与储能材料黑龙江省重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150025;

2. 北部湾海洋新材料研究院, 广西 北海 536015)

摘要: 硝基苯酚被视作严重的污染物,特别是对硝基苯酚(4-NP)和邻硝基苯酚(2-NP),作为制药工业的重要原料,它们在水中溶解性好、稳定性强,会对环境中的水体造成严重的威胁,因此,检测和监测水体中的4-NP和2-NP至关重要。利用水热法将巯基丁二酸作为碳源,制备出蓝色荧光碳点(MSA-CDs),在340 nm处激发,碳点在437 nm得到最佳发射,荧光量子产率为32%,荧光寿命为9.65 ns。在本研究中,蓝色荧光碳点可以作为荧光探针,对4-NP和2-NP有特殊的响应,使碳点的荧光强度发生明显的减弱,检测限分别为18.3 nmol/L和24.0 nmol/L。该碳点可以在实际水样中检测4-NP和2-NP并得到较理想的回收率,说明碳点具备更为广泛的应用优势及可能性。

关键词: 蓝色碳点; 荧光; 检测; 硝基苯酚

中图分类号: O482.31; O657.3

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210200

Blue Emitted Carbon Dots as Fluorescent Probes for Detection of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol

ZOU Yu¹, TANG Ming-yu¹, QU Yao-yao¹, ZHANG Fang², CHAI Fang^{1*}

(1. Key Laboratory of Photochemical Biomaterials and Energy Storage Materials, College of Chemistry and

Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China;

2. Beibu Gulf Institute of Marine Advanced Materials, Beihai 536015, China)

* Corresponding Author, E-mail: fangchai@gmail.com

Abstract: Nitrophenols are regarded as serious pollutants, especially 2-nitrophenol(2-NP) and 4-nitrophenol(4-NP), deriving from processing and manufacturing as well as being used as raw materials for pharmaceutical industry. They have been proved as a crucial threat to environmental waters due to their good solubility, strong stability, high toxicity, and carcinogenicity. Blue fluorescent carbon dots(MSA-CDs) have been prepared by hydrothermal method using mercaptosuccinic acid as carbon resource. The CDs emitted blue fluorescence emission at 437 nm excited at 340 nm, with quantum yield(QY) of 32%. In this work, the CDs exhibited specific responses to 4-NP and 2-NP. CDs can be used as a fluorescent probe, and showed clear fluorescence quenching in presence of 4-NP and 2-NP with the detection limits of 4-NP and 2-NP at 18.3 nmol/L and 24.0 nmol/L, respectively. The CDs can be used to recognize 4-NP and 2-NP in actual water with high recovery, which indicates that the CDs exhibit more extensive application advantages and possibilities.

Key words: blue carbon dots; fluorescence; detection; explosive

收稿日期: 2021-05-30; 修订日期: 2021-06-16

基金项目: 北海市科技计划项目(202082024)资助

Supported by Science and Technology Program of Beihai(202082024)

1 引 言

作为新型的零维碳纳米材料,碳点以其优异的荧光性质、物理化学稳定性、生物相容性、低毒性和可以批量生产等特点,在催化剂^[1]、发光二极管(LED)^[2]、荧光传感器^[3]、生物显像剂和纳米药物等领域^[4]具有潜在的应用价值^[5]而引起了研究者的广泛关注^[6]。其中,荧光分析探针是重要的研究方向之一。

硝基芳化合物如对硝基苯酚和邻硝基苯酚具有毒性,常用作合成染料、皮革加工、药物生产、加工指示剂等生产过程中的中间体。硝基苯酚化合物在生产生活中可能进入河流中甚至渗入土壤和地下水中,还可以通过呼吸、接触等方式进入人体刺激眼睛、呼吸、消化和代谢系统。由于其在水中良好的溶解性和稳定性,可长期存在于废水中,对环境造成严重危害,直接影响到生态环境和人类健康^[7]。目前,在现有的标准分析方法中,如荧光法^[6]、分光光度法^[8]、气相色谱法^[9-10],利用碳点作为荧光探针对爆炸物检测已有一些报道。如 Yuan 等制备了氮掺杂的蓝光碳点用于检测对硝基苯酚^[8],Ahmed 等报道了蓝光碳点作为荧光探针检测地表水中的对硝基苯酚^[9]。Dang 等利用均苯四甲酸合成出高亮荧光氮掺杂碳点用于测定对硝基苯酚^[10],Yang 等将葡萄糖胺制成氮掺杂碳点可高灵敏检测对硝基苯酚,并基于“on-off”机制检测 Cr(VI)和抗坏血酸^[11]。

本文利用简单一锅法合成了蓝色荧光碳点(MSA-CDs),通过 TEM、XPS、FT-IR、UV-Vis 和荧光光谱对制备的 MSA-CDs 进行了表征和分析。研究了 MSA-CDs 的激发、发射性质,以及 MSA-CDs 在不同 pH、离子强度和储存时间条件下的稳定性。为考察真实环境对探针的影响,探究了 MSA-CDs 在实际水样中对 2-NP 和 4-NP 的检测情况,并进一步分析了其对 MSA-CDs 荧光的猝灭机理。

2 实 验

2.1 试剂和表征

巯基丁二酸(Mercaptosuccinic acid,98%)、甲酰胺(Formamide,98%)、2,4,6-三硝基苯酚(TNP,98%)及乙醇(AR)购于阿拉丁试剂公司;邻硝基苯酚(2-NP,98%)、间硝基苯酚(3-NP,98%)、对硝基苯酚(4-NP,98%)购于国药试剂

公司;硝基苯(NB,98%)和甲苯(Toluene,98%)购于北京化学试剂公司。

表征所用的透射电镜(TEM)型号是 FEI Tecnai G2 F20 TEM,紫外-可见光谱通过日本岛津 UV-2550 紫外-可见分光光度计测得,荧光光谱由美国 PerkinElmer LS-55 荧光光谱仪测试,红外光谱采用日本 JASCOFT/IR-420 红外光谱仪测试。通过 AXIS Ultra DLD 光谱仪测试了碳点的 XPS。

2.2 荧光巯基丁二酸碳量子点制备

将 0.21 g 巯基丁二酸和 12.5 mL 甲酰胺搅拌充分混合,然后将混合溶液转移到高压反应釜中,在 160 °C 烘箱加热 1 h。待产物冷却至室温后,将得到的深棕色溶液透析(3 500 u),纯化后的溶液即为 MSA-CDs。然后取出溶液密封存放在 4 °C 冰箱中待用。为探究最佳的合成条件,在制备过程中将不同反应温度(120 ~ 200 °C)、反应时间(0.5 ~ 2 h)及两种反应物质量比(巯基丁二酸质量 0.10,0.21,0.42 g,甲酰胺的用量不变)的情况分别进行了考察。

2.3 碳点对硝基芳香化合物的选择性

将制备出来的碳点用超纯水稀释 10 倍后得到 MSA-CDs 溶液作为荧光检测探针,将 200 μ L MSA-CDs 探针中分别加入等体积浓度为 10^{-3} mol/L 的不同硝基类化合物(2-NP、3-NP、4-NP、TNP、NB、Toluene)及金属离子溶液中,反应 20 min 后,在 340 nm 激发波长下测试样品的荧光发射光谱。

2.4 邻硝基苯酚和对硝基苯酚的灵敏度

为考察 MSA-CDs 对 2-NP 的灵敏度,向 200 μ L MSA-CDs 溶液中分别加入等体积的不同浓度的 2-NP 溶液(10^{-9} ~ 10^{-3} mol/L),反应 20 min 后测试并比较样品的荧光光谱。探针对 4-NP 的检测灵敏度的研究过程与 2-NP 相同。

2.5 实际水样中的检测

为了验证 MSA-CDs 探针在真实环境中的检测性能,在实际水体中对 2-NP 和 4-NP 进行了检测。收集了查干湖水样,并用孔径为 0.22 μ m 的滤膜对收集的水样进行过滤处理。然后采用标准加入法将 2-NP 和 4-NP(浓度分别为 0.2,0.5,1.0 μ mol/L)加入到湖水样品中,最后对回收率数据进行了测试、计算和比较。

3 结果与讨论

3.1 MSA-CDs 组成和结构

图 1 是 MSA-CDs 的合成和检测过程示意图。

由于巯基丁二酸分子中有一-COOH 和-SH 基团, 甲酰胺具有一-NH₂基团, 作为碳源, 巯基丁二酸和甲酰胺合成碳点过程中, 引入了 S 和 N 掺杂元素, 这对于提高碳点的荧光量子产率十分有利。反应得到的 MSA-CDs 在紫外灯照射下发出明亮的蓝色荧光($\lambda = 365 \text{ nm}$)。由于合成的 MSA-CDs 表面富含氨基, 与 2-NP 和 4-NP 作用产生荧光猝灭现象, 因此 MSA-CDs 可以作为一种潜在的荧光检测探针识别这两种化合物。

首先讨论合成 MSA-CDs 的反应条件, 分别对反应时间、温度及反应物配比对 MSA-CDs 的荧光性质的影响进行了研究。图 2(a) 为在不同反应时间(0.5, 1, 1.5, 2 h)所制备的 MSA-CDs 的荧光光谱。通过图中的曲线观察到在 437 nm 处的发射峰为碳点的荧光发射峰, 反应时间为 1 h 的条件下 MSA-CDs 的荧光强度最高, 因此最

佳反应时间为 1 h。合成实验进一步优化了反应温度, 如图 2(b) 所示, 反应温度分别为 120, 140, 160, 180, 200 °C, 在 160 °C 条件下, 荧光强度最高, 因此探究出反应的最佳温度为 160 °C。图 2(c) 为探究反应物不同比例的荧光光谱。反应中甲酰胺均为 12.5 mL, 加入巯基丁二酸的质量分别为 0.10, 0.21, 0.42 g, 实验结果表明加入 0.21 g 的巯基丁二酸时, 荧光强度最高, 因此, 最佳条件为 0.21 g 巯基丁二酸与 12.5 mL 甲酰胺反应。插图分别为日光灯和紫外灯下不同反应条件下的样品图片, 与荧光光谱反应的结果一致。综上所述, 合成 MSA-CDs 的最佳反应条件是将 0.21 g 巯基丁二酸和 12.5 mL 甲酰胺在高压反应釜中反应, 反应时长为 1 h, 反应温度为 160 °C。后面检测实验中所用的 MSA-CDs 均为在该条件下合成。

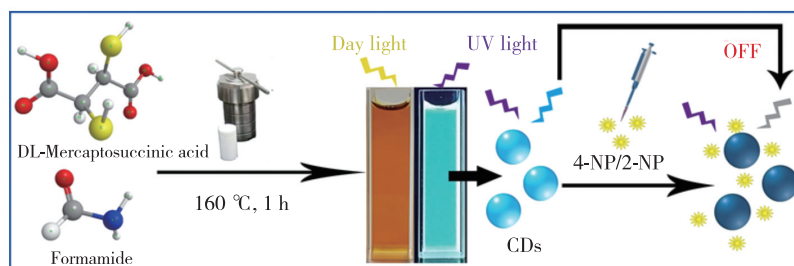


图 1 MSA-CDs 合成及作为荧光传感器用于检测 2-NP 和 4-NP 示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis and utility of MSA-CDs as a fluorescent sensor to detect 2-NP and 4-NP

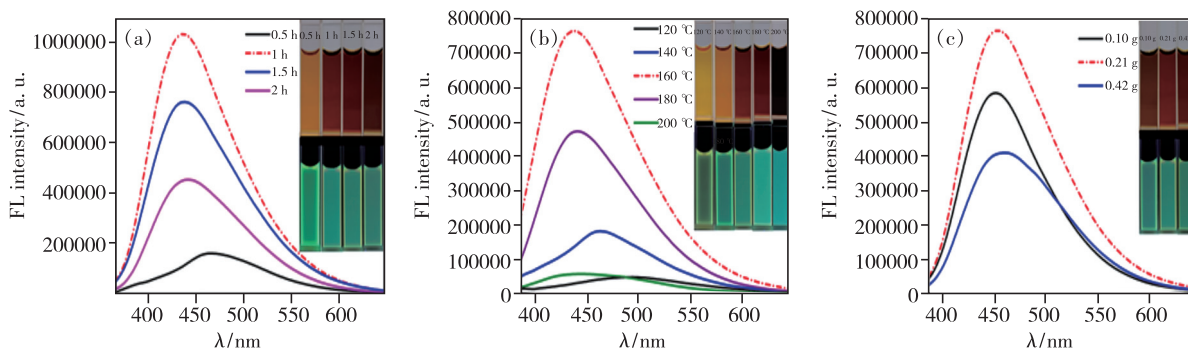


图 2 (a) 不同反应时间制备的 MSA-CDs 的荧光光谱; (b) 不同反应温度合成的 MSA-CDs 的荧光光谱; (c) 不同质量反应物合成的 MSA-CDs 的荧光光谱(插图分别为相应的样品在自然光和紫外灯下的照片)。

Fig. 2 (a) Fluorescence spectra of MSA-CDs prepared at different reaction time. (b) Fluorescence spectra of MSA-CDs synthesized at different reaction temperature. (c) Fluorescence spectra of MSA-CDs synthesized with different mass of methionine (insets are corresponding photo images under daylight and UV-light).

TEM 用来揭示碳点的尺寸和形貌, 从图 3(a) 中可以观察到 MSA-CDs 呈现大小均匀的准球形颗粒, 具有良好的分散性。通过对 100 个单独的 MSA-CDs 粒子粒径测量并进行高斯拟合后, 得出

一个较宽的粒径分布, 碳点的平均粒径为 $(3.03 \pm 0.028) \text{ nm}$ (图 3(b))。由图 3(a) 中插图 HRTEM 图像计算得到 MSA-CDs 的晶格间距为 0.21 nm, 可归属为石墨(100)晶面^[12]。

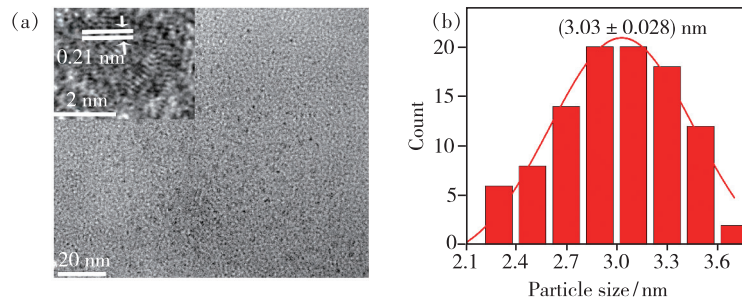


图 3 (a)MSA-CDs 的 TEM 图像,插图是单个 MSA-CDs 的 HRTEM; (b)MSA-CDs 的粒径分布。

Fig. 3 (a)TEM image of MSA-CDs, the illustration is HRTEM of single MSA-CDs. (b)Particle size distribution of MSA-CDs.

为了更好地研究 MSA-CDs 的化学组成和化学键合,进行了 XPS 表征测试。在 MSA-CDs 的 XPS 全谱图(图 4(a))中,位于 284,530,398,162 eV 处的 4 个峰分别归属于 C 1s、O 1s、N 1s 和 S 2p。在碳的 XPS 高分辨光谱(图 4(b))中揭示了位于 282.9,284.6,286.4,288.5 eV 的特征峰,表明了 C—C/C=C、C=N、C—O 和 C=N/C=O 等化学键的存在^[13]。如图 4(c)所示,在氧的高分辨图中主要有 3 个特征峰,位于 530.6,531.5,

533.5 eV,可以归属为 C—O—C/C—OH、C=O/C—O 以及 N=O 基团^[14]。在氮元素的高分辨图 4(d)中可以观察到两个主要的拟合峰,分别位于 398.2 eV 和 400.3 eV,分别归属于吡咯-N(C—N—C)和吡啶-N(N—H)。而从硫元素的高分辨图中可以观察出(图 4(e))两个主要的拟合峰位于 162.1 eV 和 163.7 eV,对应了 S 2p 的存在^[15-16]。根据图 4(f)的红外光谱可知,与 XPS 测试结果有很好的对应,位于 3414 cm^{-1} 的特征峰

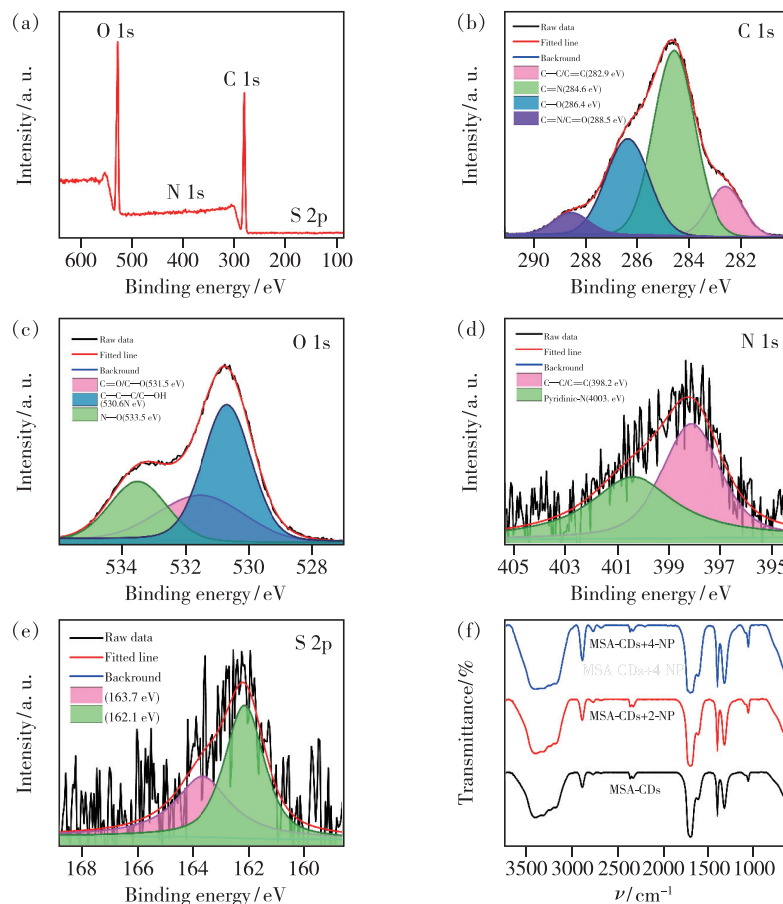


图 4 MSA-CDs 的 XPS 全谱(a)、C 1s 谱(b)、O 1s 谱(c)、N 1s 谱(d)、S 2p 谱(e)、红外光谱(f)。

Fig. 4 (a)XPS full range spectrum of MSA-CDs. High resolution XPS spectra of C 1s(b), O 1s(c), N 1s(d), S 2p(e) and FTIR spectra(f) of the MSA-CDs.

归属于—NH₂/—OH 键,位于 2 889 cm⁻¹处的特征峰提供了 C—H 基团存在的证据^[17],对应着 C=O/C=C 键的峰位于 1 693, 1 303 cm⁻¹, 1 399 cm⁻¹处的峰则对应了 C—NH 官能团^[18]。而位于 1 049 cm⁻¹处的峰则进一步证实了 C—O、C—N 和 C—S 官能团存在于碳点的表面^[19-21],为其亲水性能提供了保证,并确保了 MSA-CDs 具有可能的检测性能。对以上表征结果分析表明,在碳化过程中 N—或 S—的基团被成功地从原材料中引入 MSA-CDs 的表面,表明 MSA-CDs 为 N、S 掺杂的碳点。

3.2 MSA-CDs 的光学性质

利用紫外-可见光谱和荧光光谱研究了 MSA-CDs 的光学性质。如图 5(a)所示,碳点在 236 nm 处有强烈的尖峰吸收,这源于 C=C 键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[18]。在 280 nm 和 327 nm 处的吸收可归因于

C=O和 C=N 键的 sp² 系的 n- π^* 跃迁^[19]。MSA-CDs 的荧光激发和发射分别在 340 nm 和 437 nm。MSA-CDs 表现出明显的激发依赖性,当激发波长从 300 nm 逐渐变化到 400 nm 时,图 5(b)中对应的荧光发射峰从 428 nm 红移至 483 nm,这可能是由于钝化后,量子限域效应和不均一的表面态或发射能阱共同作用导致的结果^[22]。并且确定在 340 nm 的激发条件下,MSA-CDs 的最佳发射波长为 437 nm。在 1931 CIE 色度图中明确了其蓝色荧光特征(如图 5(c)),日光和紫外灯照射下 MSA-CDs 的照片如图 5(c)中插图所示。在图 5(c)中观察到的紫外-可见吸收光谱与最佳激发、发射光谱之间的有效重叠部分支持了 MSA-CDs 的物理结构和表面发射态^[23]。碳点荧光量子产率采用参比法测定,以硫酸奎宁为标准样品(0.1 mol/L,溶剂为稀硫酸)^[24],计算得到的量子产率为 32%。

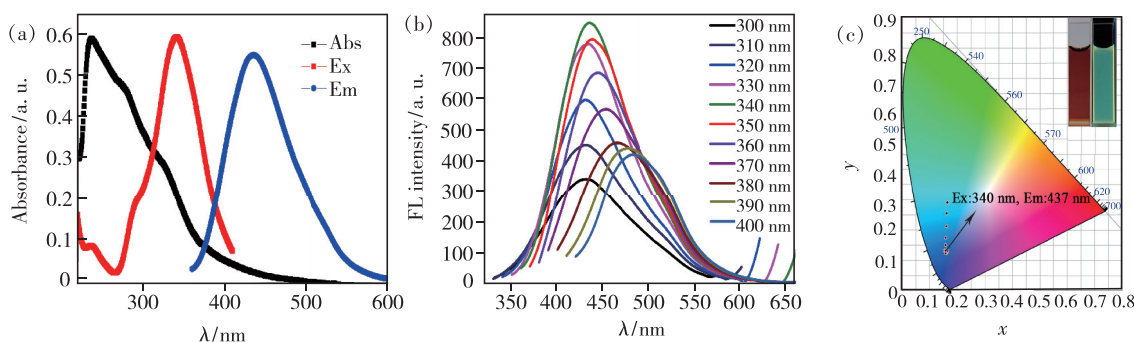


图 5 (a)MSA-CDs 的紫外-可见吸收光谱、荧光激发和发射光谱;(b)在不同激发条件下(300~400 nm)的荧光光谱;(c)1931 CIE 色度坐标,插图:自然光下和紫外灯下的照片。

Fig. 5 (a) UV absorption spectra and fluorescence dependence spectra of MSA-CDs excited. (b) Fluorescence spectra under different excitation(300–400 nm). (c) 1931 CIE chromaticity coordinates, illustration: images under sunlight and ultraviolet lamp.

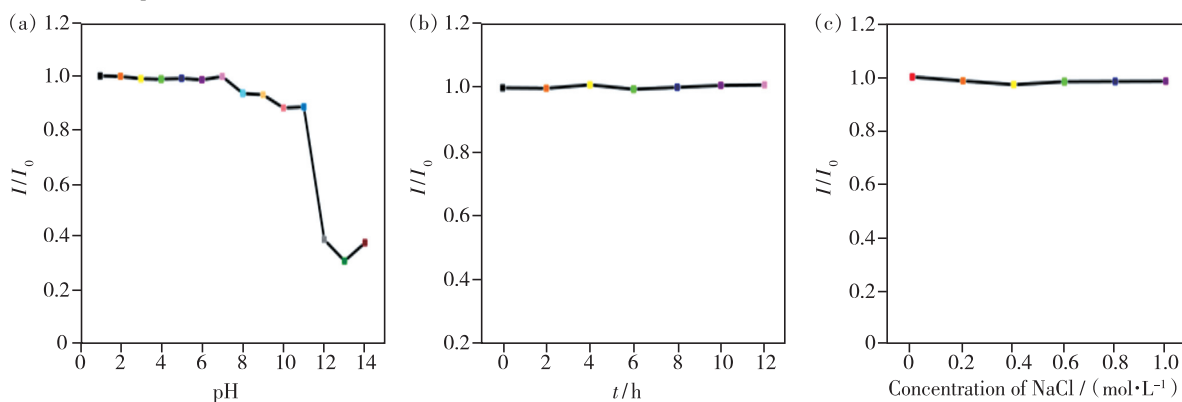


图 6 MSA-CDs 的荧光强度比率 I/I_0 (I 和 I_0 分别代表样品和空白的荧光强度)在 pH = 1~14 (a)、储存不同时间 (b) 和不同浓度的 NaCl (c) 条件下的变化曲线。

Fig. 6 (a) Fluorescence intensity I/I_0 (I and I_0 represent the FL intensity of sample and blank) of MSA-CDs under different pH conditions. (b) Stability of MSA-CDs fluorescence spectrum in 12 h. (c) Influence of salt concentration on the fluorescence intensity of MSA-CDs.

为考察 MSA-CDs 的稳定性,分别研究了 pH、离子强度和储存时间对其荧光强度的影响。首先探究了 pH 值对碳点荧光强度的影响(图 6(a))。当 pH 值在 1 ~ 11 范围时,MSA-CDs 的荧光强度几乎不变;当 pH 值在 12 ~ 14 之间时,荧光强度出现剧烈下降,这是由于 MSA-CDs 表面的一 COOH 发生离子化作用使荧光强度降低^[25]。接着探究储存时间的影响,每间隔 2 h 测试一次 MSA-CDs 的荧光光谱,发现 12 h 内 MSA-CDs 荧光强度趋于稳定(如图 6(b)所示)。我们还讨论了离子强度对碳点荧光的影响,通过模拟加入不同浓度的 NaCl 溶液来测试混合后 MSA-CDs 的荧光强度变化。如图 6(c)所示,发现即使在 1 mol/L 的高浓度 NaCl 溶液的条件下,MSA-CDs 的荧光强度也没有发生明显的变化,证明碳点的荧光不受高离子强度影响。以上实验结果说明探针对待

杂测试环境具有一定的容忍性,良好的稳定性为 MSA-CDs 应用于实际水样中奠定了基础。

3.3 MSA-CDs 对硝基芳香化合物的选择性

将 MSA-CDs 作为探针检测硝基芳香化合物,首先考察了选择性。图 7(a)为 MSA-CDs 与不同种类的硝基类化合物混合后测试的荧光光谱,可以看到混合 2-NP 和 4-NP 的样品在 437 nm 处荧光强度明显下降。其他样品的荧光发射强度几乎保持不变。这意味着 MSA-CDs 的荧光发射易受 2-NP 和 4-NP 的影响。从样品在紫外灯下的图像中可以观察到(图 7(b)),在紫外灯照射下,加入 2-NP 和 4-NP 后 MSA-CDs 的荧光强度降低,而 MSA-CDs 的荧光强度在加入其他硝基类化合物后没有发生明显变化。从图 7(c)样品的荧光强度(I)和空白样品的荧光强度(I_0)比值的柱形图中可以看出,2-NP 和 4-NP 与其他样品呈现明显对比,证明 MSA-CDs 对 2-NP 和 4-NP

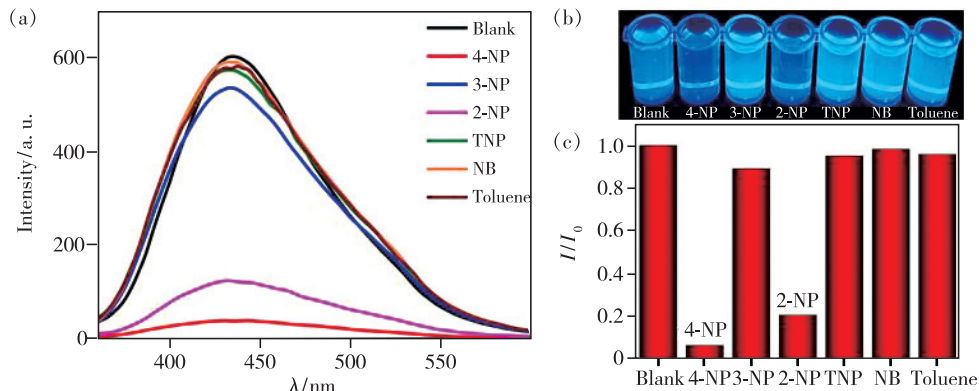


图 7 (a)MSA-CDs 与不同种类的硝基类化合物混合后的荧光光谱;(b)相应的紫外灯下的图像;(c)各样品荧光强度比(I/I_0)。

Fig. 7 (a)Fluorescence spectra of MSA-CDs mixed with different kinds of nitro compounds. (b)Corresponding images under UV lamp. (c)Corresponding fluorescence intensity ratio of samples(I/I_0).

有一定选择性,但 MSA-CDs 无法区分这两种化合物,这是该探针的缺陷。

由于硝基芳香化合物共存的情况较多,实际水体环境中可能存在各种不可避免的干扰,如金属离子,因此,考察了在其他硝基芳香化合物及金属离子共存条件下,MSA-CDs 对 2-NP 和 4-NP 的检测情况。在 2-NP 或 4-NP 存在的条件下,所有干扰硝基类化合物和分析物用量比为 1:1 ($v:v$)。样品与空白强度之比(I/I_0) (如图 8,9)显示,在其他硝基类化合物及金属离子与 2-NP 或 4-NP 共存情况下,2-NP 和 4-NP 仍能将 MSA-CDs 的荧光猝灭,表明其他硝基芳香化合物对 MSA-CDs 检测 2-NP 和 4-NP 无明显干扰。

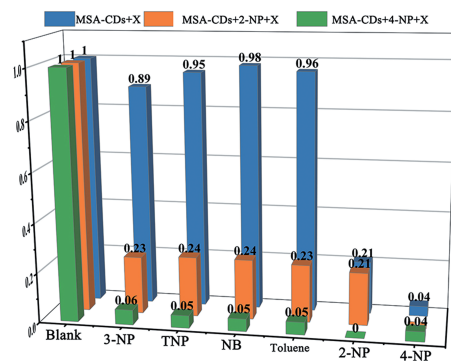


图 8 MSA-CDs 及与各种硝基芳香化合物(10^{-3} mol/L)混合后的荧光强度比(I/I_0)

Fig. 8 Bar chart of fluorescence intensity ratio(I/I_0) of MSA-CDs and with nitroaromatic compounds

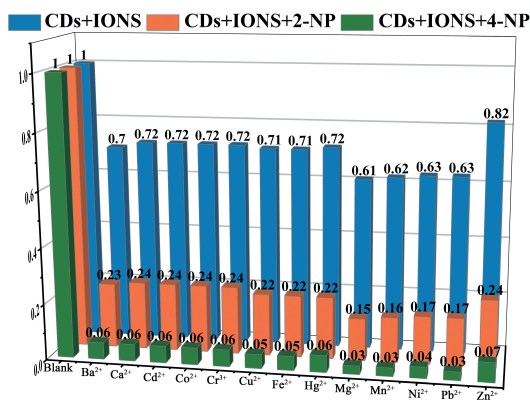


图 9 MSA-CDs 及与各种金属离子(200 μmol/L)混合后的荧光强度比(I/I₀)

Fig. 9 Bar chart of fluorescence intensity ratio (I/I₀) of MSA-CDs and with metal ions(200 μmol/L)

3.4 MSA-CDs 对 2-NP 和 4-NP 灵敏度的检测
在相同的检测条件下,探究了 MSA-CDs 对 2-NP

和 4-NP 的检测灵敏度。图 10 为探针与不同浓度 2-NP 和 4-NP 的荧光光谱,及根据荧光强度与浓度变化的线性关系,依据这些数据对 2-NP 和 4-NP 的灵敏度进行计算。如图 10(a)所示,随着加入 2-NP 的浓度(10⁻⁹ ~ 10⁻³ mol/L)逐渐升高,观察到探针位于 437 nm 处的荧光强度逐渐降低,从图 10(a)的插图中可以观察到探针荧光强度随 2-NP 的浓度升高而逐渐猝灭的现象。在 2-NP 浓度检测范围 0.01 ~ 1 mol/L 之间,MSA-CDs 与 2-NP 的浓度存在良好的线性关系(图 10(b)),得到的线性方程可以表示为 $y = -0.575x + 0.853$ ($R^2 = 0.99$),通过检测限的计算公式 $3\delta/k$ 得出检测限为 24.0 nmol/L。同样,图 10(c)中随着 4-NP 的浓度增加样品的荧光强度逐渐减弱。在紫外灯($\lambda = 365$ nm)照射下,观察到对应的样品的蓝色荧光逐渐变暗,这与荧光发射光谱变化相一致。

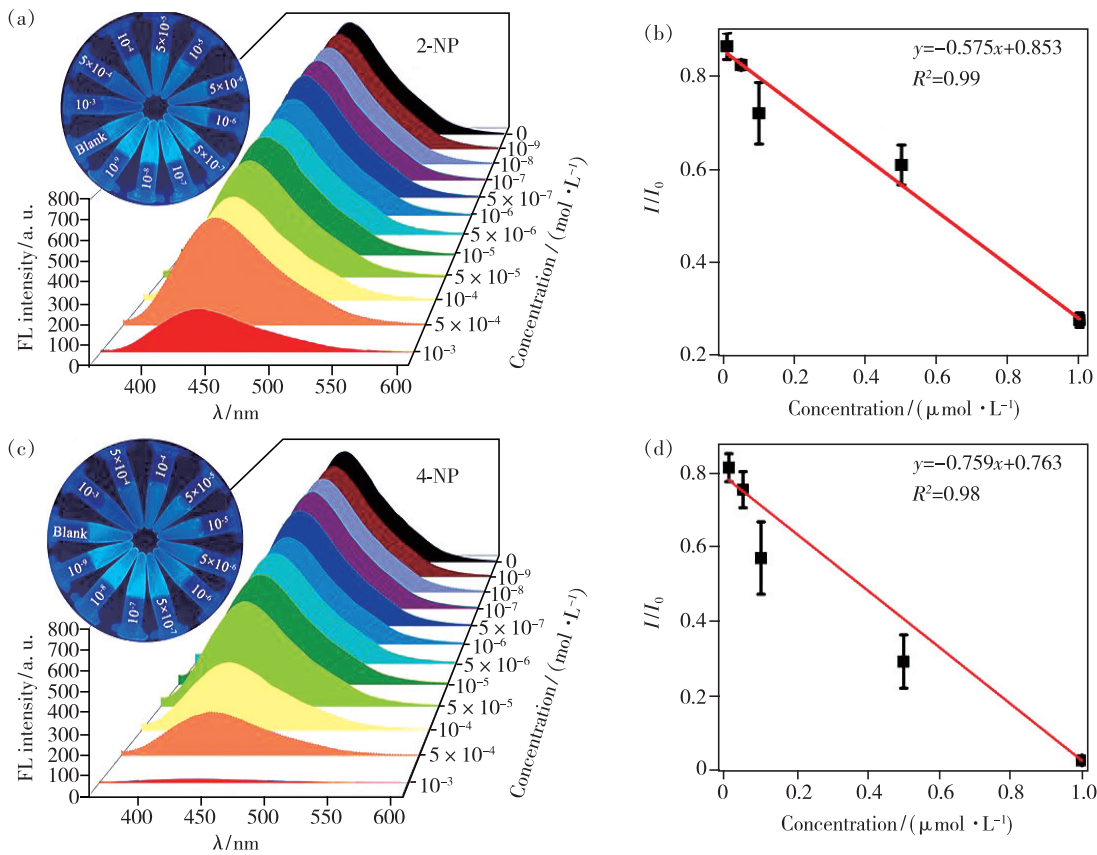


图 10 (a)不同浓度 2-NP 与 MSA-CDs 的荧光光谱(插图为样品在紫外灯下的图片);(b) MSA-CDs 的荧光强度与 2-NP 浓度的线性关系(0.01 ~ 1 mol/L);(c)不同浓度 4-NP 与 MSA-CDs 的荧光光谱(插图为样品在紫外灯下的图片);(d) MSA-CDs 的荧光强度与 4-NP 浓度的线性关系(0.01 ~ 1 mol/L)。

Fig. 10 (a) Fluorescence spectra of MSA-CDs with different concentrations of 2-NP(inset: pictures of experimental phenomena under UV lamp). (b) Relationship of fluorescence intensity with concentrations of 2-NP(0.01 ~ 1 mol/L). (c) Fluorescence spectra with different concentrations of 4-NP(inset: illustrated by the pictures of samples under UV lamp). (d) Relationship of fluorescence intensity with concentration of 4-NP(0.01 ~ 1 mol/L).

在图 10(d) 中表现出良好的线性相关性。在检测 0.01 ~ 1 mol/L 范围内相关线性方程为 $y = -0.759x + 0.763$ ($R^2 = 0.98$), 计算出检测限为 18.3 nmol/L。

为考察 MSA-CDs 在真实环境中的检测行为, 以查干湖水为实际水样, 进行了模拟环境检测应用。首先用探针对湖水样品进行了检测, 结果表明, 湖水中两种化合物的含量低于探针的检测限,

表 1 环境水样中的检测结果

Tab. 1 Analytical results for 2-NP or 4-NP detection in real samples (Chagan Lake)

Sample	Target analyte	Added/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Total found/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Recovery/%	RSD/% ($n = 3$)
Lake water	2-NP	10^{-4}	$10^{-4} \pm 5.7 \times 10^{-7}$	99	1.8
		5×10^{-5}	$5 \times 10^{-5} \pm 1.1 \times 10^{-8}$	101	2.3
		10^{-5}	$10^{-5} \pm 3.8 \times 10^{-9}$	98	2.6
Lake water	4-NP	10^{-4}	$10^{-4} \pm 2.7 \times 10^{-7}$	99	2.4
		5×10^{-5}	$5 \times 10^{-5} \pm 2.3 \times 10^{-8}$	99	2.3
		10^{-5}	$10^{-5} \pm 4.1 \times 10^{-9}$	98	1.6

3.5 碳点的响应机理

为进一步探究荧光猝灭原理, 分别测试了 MSA-CDs 及与 2-NP 和 4-NP 混合之后的荧光寿命 (图 11)。加入 2-NP 后 MSA-CDs 的荧光寿命为 6.20 ns, 混合 4-NP 后的荧光寿命为 6.22 ns。与本实验制备的 MSA-CDs 荧光寿命 9.45 ns 对比可知, 混合 2-NP 和 4-NP 后的 MSA-CDs 的荧光寿命明显缩短。经 Stern-Volmer 方程 ($F_0/F = 1 + K_{sv}[Q] =$

$1 + K_q\tau_0[Q]$) 分别计算出 $K_q = 9.8 \times 10^9$ (2-NP) 和 $K_q = 1.03 \times 10^{10}$ (4-NP)。由于动态猝灭的 K_q 通常小于 $2.0 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 因此, 加入 2-NP 和 4-NP 后 MSA-CDs 发生的荧光强度降低属于动态猝灭效应^[25]。通过图 11(c) 可以看到 MSA-CDs 的紫外-可见吸收光谱与激发光谱发生有效重叠且伴随荧光寿命降低, 推断检测过程中发生了荧光能量共振转移 (FRET) 导致碳点的荧光发生猝灭^[26]。

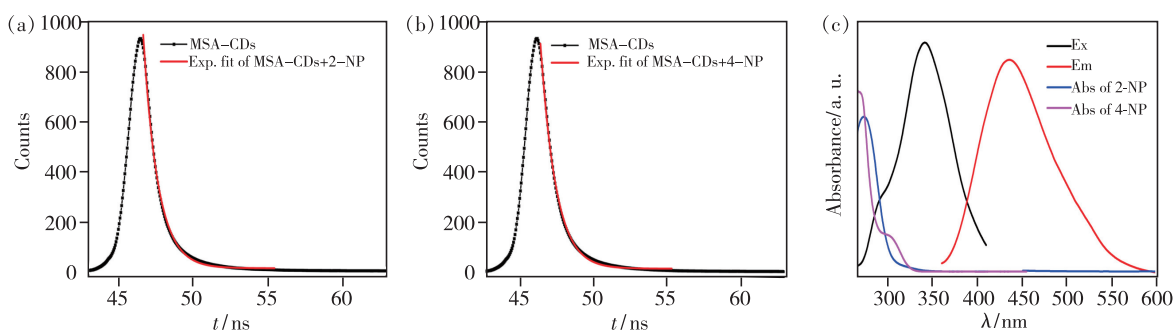


图 11 MSA-CDs 及其分别与 2-NP (a) 和 4-NP (b) 混合后的荧光衰减曲线; (c) MSA-CDs 的荧光光谱 (Ex: 激发光谱, Em: 发射光谱) 及 2-NP 和 4-NP 的吸收光谱。

Fig. 11 Fluorescence decay curves of MSA-CDs and after mixed with 2-NP (a) and 4-NP (b). Fluorescence spectra of MSA-CDs (Ex: excitation, Em: emission) and the absorption of 2-NP and 4-NP.

4 结 论

我们制备了具有蓝色荧光发射的碳点 MSA-

CDs, 荧光寿命为 9.65 ns, 量子产率为 32%。作为荧光探针, MSA-CDs 可定量检测 2-NP 和 4-NP, 最低检测限分别为 24.0 nmol/L 和 18.3 nmol/L。通过分

析发现 MSA-CDs 的响应机理是由于两种化合物通过分子间作用力和荧光团的荧光能量共振转移引起的,且通过比较荧光寿命判断荧光猝灭类型属于动态猝灭。在实际水样的检测中,对 2-NP 和 4-NP 具有较好的回收率,表明 MSA-CDs

纳米探针在环境监测中具有潜在的应用价值。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210200>.

参 考 文 献:

- [1] ANH N T N, DOONG R A. One-step synthesis of size-tunable gold@sulfur-doped graphene quantum dot nanocomposites for highly selective and sensitive detection of nanomolar 4-nitrophenol in aqueous solutions with complex matrix [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, 1(5):2153-2163.
- [2] HU L L, PENG F, XIA D H, *et al.* Carbohydrates-derived nitrogen-doped hierarchical porous carbon for ultrasensitive detection of 4-nitrophenol [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, 6(12):17391-17401.
- [3] ANH N T N, CHANG P Y, DOONG R A. Sulfur-doped graphene quantum dot-based paper sensor for highly sensitive and selective detection of 4-nitrophenol in contaminated water and wastewater [J]. *RSC Adv.*, 2019, 9(46):26588-26597.
- [4] WAN Y Y, WANG M, ZHANG K L, *et al.* Facile and green synthesis of fluorescent carbon dots from the flowers of *Abelmoschus manihot* (Linn.) Medicus for sensitive detection of 2,4,6-trinitrophenol and cellular imaging [J]. *Microchem. J.*, 2019, 148:385-396.
- [5] LI C M, ZHENG Y K, DING H W, *et al.* Chromium(III)-doped carbon dots: fluorometric detection of *p*-nitrophenol via inner filter effect quenching [J]. *Microchim. Acta*, 2019, 186(6):384-1-8.
- [6] DONG Y Q, SHAO J W, CHEN C Q, *et al.* Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid [J]. *Carbon*, 2012, 50(12):4738-4743.
- [7] ZHU H, WANG X L, LI Y L, *et al.* Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties [J]. *Chem. Commun.*, 2009, (34):5118-5120.
- [8] PENG H, TRAVAS-SEJDIC J. Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(23):5563-5565.
- [9] LI H T, HE X D, LIU Y, *et al.* One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties [J]. *Carbon*, 2011, 49(2):605-609.
- [10] YAN X, CUI X, LI L S. Synthesis of large, stable colloidal graphene quantum dots with tunable size [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(17):5944-5945.
- [11] LU J, YANG J X, WANG J Z, *et al.* One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(8):2367-2375.
- [12] HUANG J J, ZHONG Z F, RONG M Z, *et al.* An easy approach of preparing strongly luminescent carbon dots and their polymer based composites for enhancing solar cell efficiency [J]. *Carbon*, 2014, 70:190-198.
- [13] GUO F R, WANG K J, LU J H, *et al.* Activation of peroxydisulfate by magnetic carbon supported Prussian blue nanocomposite for the degradation of organic contaminants with singlet oxygen and superoxide radicals [J]. *Chemosphere*, 2019, 218:1071-1081.
- [14] YAN F Y, ZU F L, XU J X, *et al.* Fluorescent carbon dots for ratiometric detection of curcumin and ferric ion based on inner filter effect, cell imaging and PVDF membrane fouling research of iron flocculants in wastewater treatment [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2019, 287:231-240.
- [15] XU Q, KUANG T R, LIU Y, *et al.* Heteroatom-doped carbon dots: synthesis, characterization, properties, photoluminescence mechanism and biological applications [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2016, 4(45):7204-7219.
- [16] TAMMINA S K, YANG D Z, LI X, *et al.* High photoluminescent nitrogen and zinc doped carbon dots for sensing Fe^{3+} ions and temperature [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2019, 222:117141.
- [17] LI L, SHI L H, JIA J, *et al.* Dual photoluminescence emission carbon dots for ratiometric fluorescent GSH sensing and cancer cell recognition [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(16):18250-18257.

- [18] ZHAO H J, DUAN J K, XIAO Y C, *et al.* Microenvironment-driven cascaded responsive hybrid carbon dots as a multifunctional theranostic nanoplatform for imaging-traceable gene precise delivery [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(10):3438-3453.
- [19] TAO Y, JU E G, REN J S, *et al.* Polypyrrole nanoparticles as promising enzyme mimics for sensitive hydrogen peroxide detection [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50(23):3030-3032.
- [20] ZHUO K L, SUN D, XU P P, *et al.* Green synthesis of sulfur- and nitrogen-co-doped carbon dots using ionic liquid as a precursor and their application in Hg^{2+} detection [J]. *J. Lumin.*, 2017, 187:227-234.
- [21] SACHDEV A, MATAI I, GOPINATH P. Implications of surface passivation on physicochemical and bioimaging properties of carbon dots [J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(40):20915-20921.
- [22] DEMCHENKO A P. The red-edge effects:30 years of exploration [J]. *Luminescence*, 2002, 17(1):19-42.
- [23] TANG M Y, ZHU B Y, QU Y Y, *et al.* Fluorescent silicon nanoparticles as dually emissive probes for copper(II) and for visualization of latent fingerprints [J]. *Microchim. Acta*, 2019, 187(1):65-1-10.
- [24] BIAN S Y, SHEN C, QIAN Y T, *et al.* Facile synthesis of sulfur-doped graphene quantum dots as fluorescent sensing probes for Ag^+ ions detection [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2017, 242:231-237.
- [25] PANG J Y, XIE R Y, CHUA S, *et al.* Preparation of fluorescent bimetallic silver/copper nanoparticles and their utility of dual-mode fluorimetric and colorimetric probe for Hg^{2+} [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, 261:120035.
- [26] XIAO N, LIU S G, MO S, *et al.* Highly selective detection of *p*-nitrophenol using fluorescence assay based on boron, nitrogen co-doped carbon dots [J]. *Talanta*, 2018, 184:184-192.



邹宇(1994-),女,黑龙江齐齐哈尔人,硕士,2021年于哈尔滨师范大学获得硕士学位,主要从事碳点的制备及其对重金属离子和硝基酚类化合物检测的研究。

E-mail: 460717575@qq.com



柴芳(1979-),女,黑龙江东宁人,博士,教授,博士研究生导师,2010年于东北师范大学获得博士学位,主要从事金属纳米材料、荧光金属簇、碳点材料的合成及传感催化性能的研究。

E-mail: fangchai@gmail.com