2022年6月

文章编号:1000-7032(2022)06-0986-09

一种比色/荧光增强型碳点基纳米探针用于环境中 苯硫酚的高选择性检测

王 芹,刘智峰,李利华,黄 佩,孙艳丽,葛 举,张晟瑞^{*} (陕西理工大学化学与环境科学学院,陕西省催化基础与应用重点实验室,陕西汉中 723000)

摘要:苯硫酚(Thiophenol,PhSH)是一种剧毒物质,对环境和健康危害极大,因此,对环境中PhSH的快速检测 具有重要意义。本工作中,碳点基纳米探针(CD-DNS)以2,4-二硝基苯磺酰胺为识别基团,实现了环境样品 中PhSH的高选择性检测。探针CD-DNS溶液本身的荧光强度较弱,加入PhSH后,CD-DNS与其发生亲核取代 反应,2,4-二硝基苯磺酰胺键断裂,释放出荧光团,导致探针的荧光强度和吸光度显著增强。进一步研究表 明,CD-DNS在520 nm处的荧光强度和440 nm处的吸光度随着PhSH浓度的增加呈线性增加,线性范围为0~5 µmol/L。该探针对PhSH的检测具有反应速度快(4 min)、选择性好等特点。此外,CD-DNS可用于环境水样中 PhSH的检测,且可制备成试纸条实现PhSH的半定量可视化检测。实验结果表明,碳点基纳米探针CD-DNS 在环境领域具有广阔的潜在应用前景。

关键词:碳点;纳米探针;比色/荧光增强型;苯硫酚;环境样品
 中图分类号:0657.3 文献标识码:A DOI: 10.37188/CJL.20220044

A Colorimetric/Fluorescent-enhanced Carbon Dots Based Nanoprobe for Highly Selective Detection of Thiophenol in Environmental Sample

WANG Qin, LIU Zhi-feng, LI Li-hua, HUANG Pei, SUN Yan-li, GE Ju, ZHANG Sheng-rui*

(Shaanxi Key Laboratory of Catalysis, School of Chemistry and Environment Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China) * Corresponding Author, E-mail; zhangshr09@sina.com

Abstract: Thiophenol (PhSH) is a highly toxic substance, which does great harm to environment and health. Therefore, the rapid detection of PHSH in the environment is of great significance. In this work, the carbon dot(CD)-based nanoprobe CD-DNS used 2, 4-dinitrobenzenesulfonyl as the recognition group was performed to achieve a highly selective detection of PhSH in the environmental samples. The CD-based nanoprobe CD-DNS solution exhibited very weak fluorescence and absorbance. After adding PhSH, the 2, 4-dinitrobenesulfonamide moiety of CD-DNS could be readily cleaved *via* nucleophilic substitution reaction, leading to a dramatic increase of fluorescence intensity and absorbance of the probe. Further studies showed that the fluorescence intensity at 520 nm and absorbance at 440 nm of the probe showed a good linear relationship with the PhSH concentration, with a linear range of $0-5 \mu$ mol/L. The established detection probe displayed fast reaction (4 min) and high selectivity towards PhSH. In addition, CD-DNS could be used for the detection of

收稿日期: 2022-02-10;修订日期: 2022-03-08

基金项目: 国家自然科学基金(22177066); 陕西省创新能力支撑计划(2021KJXX-51); 陕西省教育厅科学研究计划(20JK0575); 陕西省自然科学基础研究计划(2021JQ-751); 秦巴生物资源与生态环境国家重点实验室(培育)"市校共建"科研专项 (SXJ-2103, SXJ-2105)资助项目

Support by National Natural Science Foundation of China(22177066); Innovation Capability Support Program of Shaanxi (2021KJXX-51); Scientific Research Program Funded by Education Department of Shaanxi Provincial Government(20JK0575); Natural Science Basic Research Program of Shaanxi(2021JQ-751); Co-construction Project of Hanzhong City and Shaanxi University of Technology(SXJ-2103, SXJ-2105)

987

PhSH in environmental water samples, and also could be prepared into a strip to realize the semiquantitative visual detection of PhSH. The experimental results show that the CD-based nanoprobe **CD-DNS** has a potential application prospect in the environmental field.

Key words: carbon dots; nanoprobe; colorimetric/fluorescent turn-on; thiophenol; environmental samples

1引言

作为一种重要的工业原料,苯硫酚(Thiophenol, PhSH)可用于化学中间体、染料和农药的制 备。然而,长期接触PhSH对人体健康的危害很 大,可能会引起中枢神经系统损伤、恶心、肌肉无 力、头痛、昏迷甚至死亡^[1]。此外,环境中过量的 PhSH会对其他动物和水生生物造成危害。鉴于 此,PhSH已被美国环境保护署列为最重要的环境 污染物之一。传统检测PhSH的方法,如气相色 谱-质谱联用^[2]和高效液相色谱^[3],具有良好的准确 性和重现性,但具有成本高、检测时间长等问题, 制约了它们在环境样品中快速检测的实际应用。 因此,开发一种简单、快速、高选择性检测PhSH 的方法在环境科学领域具有重要意义。

荧光探针具有选择性和灵敏度高、操作方便 等优点^[4-5],在PhSH的检测中具有广阔的应用前 景。然而,由于 PhSH 和生物硫醇具有相似的物 理和化学性质,开发可区分PhSH和生物硫醇的 荧光探针极具挑战性⁶⁶。Wang课题组以2,4-二硝 基苯磺酰胺(2,4-dinitrobenzenesulfonyl, DNS)为识 别基团开发了首个可特异性区分 PhSH 和生物硫 醇的荧光探针¹⁷¹。此后,科研工作者以2,4-二硝基 苯磺酰胺作为识别基团、半花菁¹⁸或罗丹明¹⁹等染 料作为报告基团,开发了许多荧光增强型探针。 然而,它们的荧光团大多数为有机小分子,光稳定 性较差。因此,寻找较好的荧光团是一项长久且 关键的工作。荧光碳点(Carbon dots,CDs)具有合 成步骤简单、光稳定性高、毒性低等特点[10-14]。近 年来,很多课题组以CDs为荧光团,开发了很多基 于CDs的荧光探针[15-17]。然而,可检测环境样品中 PhSH的 CDs 基荧光纳米探针的开发还处于初级 阶段。因此,开发一种高选择性、快速响应的CDs 基纳米荧光探针用于环境中 PhSH 的检测是一个 亟待解决的问题。

在前期工作中,我们以黄绿色荧光CDs(Y-G-CDs)(量子产率为28.6%)为荧光团、DNS为识别 基团,成功构建了一个检测生物体内硒代半胱氨 酸 (Selenocysteine, Sec) 的 CDs 基纳米探针 (CD-DNS)^[18]。在该工作中,我们并未探讨CD-DNS检 测环境中 PhSH 的应用潜力。考虑到 PhSH 和 Sec 具有相似的物理化学性质(PhSH和Sec的pKa值 分别为6.5和5.2,分子结构中均含有巯基),我们 设想将 CD-DNS 应用于环境中 PhSH 的检测。结 果表明探针 CD-DNS 对 PhSH 表现出明显的比色/ 荧光增强反应,且反应速度非常快(反应时间为4 min)。CD-DNS 溶液本身几乎没有荧光,加入 PhSH后,荧光强度增强,且颜色发生显著变化(从 无色变成黄色),很容易用肉眼观察到,这意味着 CD-DNS可用于 PhSH 的比色/荧光双模式检测。 该纳米荧光探针对 PhSH 的检测不受其他干扰物 质的影响,具有良好的选择性。此外,CD-DNS可 用于环境水样中PhSH的测定(回收率为94.0%~ 101.8%),并可制备成试纸条实现PhSH的半定量 可视化检测,结果令人满意。

2 实 验

2.1 材料和仪器

间氨基酚(*m*-aminophenol,*m*AP)、PhSH、2,4-二硝基苯磺酰氯、L-半胱氨酸(L-cysteine,L-Cys)、 高半胱氨酸(Homocysteine,Hcy)、谷胱甘肽(Glutathione,GSH)购自阿拉丁有限公司(上海,中国),其 他所有试剂均为分析纯。

傳立叶变换红外(Fourier transform infrared, FT-IR)光谱在Vertex 70 FT-IR光谱仪(Bruker,德 国)上进行采集。X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)在ESCALAB 250Xi上 得到。使用日立FL-4600荧光分光光度计和岛津 UV-2600紫外分光光度计分别测量荧光光谱和紫 外-可见吸收光谱。溶液 pH 值通过 Sartorius PB-10 pH 计测量。

2.2 Y-G-CDs制备

向 0.1 g mAP 的 10 mL C₂H₅OH 溶液中加入 15 μL浓盐酸及 5 μL浓硝酸,然后将溶液转移到

第6期

25 mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中。首 先,180 ℃下加热12 h,得到红褐色悬浮液。然后, 以 CH₂Cl₂/ CH₃OH(5:1, V/V)作为洗脱剂,柱色谱 纯化粗产物,最终得到纯化的Y-G-CDs样品。

2.3 CD-DNS 制备

将 20 mg Y-G-CDs 加入到含有 100 μL 三乙胺 和 2 mL DMF 的 30 mL CH₂Cl₂溶液中,逐滴加入 2, 4-二硝基苯磺酰氯溶液(200 mg 溶于 6 mL 无水 CH₂Cl₂中),室温下反应 2 h。随后,水洗、无水 Mg-SO₄干燥、过滤并进行低压蒸馏。粗产物利用柱色 谱分离,洗脱剂为 CH₂Cl₂/CH₃OH(10:1,*V/V*),旋干 后得到深棕色固体 CD-DNS。

2.4 不同 pH 值缓冲溶液配制

pH值在4.9~9.2范围内的缓冲溶液分别由 磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲液(pH值范围为2.2~ 8.0)和甘氨酸-氢氧化钠缓冲液(pH值范围为 8.5~9.2)制备得到。

2.5 探针 CD-DNS 对分析物的光谱响应

准确称取 10 mg 的探针,用丙酮溶解,并定容 至 10 mL,得到 1 mg/mL CD-DNS 储备液。将 CD-DNS 溶液(100 μ L,1 mg/mL)、约 4 mL 磷酸盐缓冲 溶液(PBS)和不同体积的 PhSH 原液(1 mmol/L)加 入到 10 mL 比色管中,最后用 PBS 稀释至 5 mL。 充分混合后,记录荧光和紫外-可见吸收光谱。 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ =450/520 nm,激发和发射光的狭缝宽度均 为 5 nm。

2.6 CD-DNS法测定环境水样中的PhSH

(a) 1400-

intensity / a . u.

FL

1200

1000

800

600

400

200

0 500

采用标准添加法验证 CD-DNS 对环境水样中

PhSH的检测能力。以自来水(本实验室)、湖水 (陕西理工大学校园湖水)和河水(汉江汉中段)3 个实际环境样品为研究对象,分别采集了3个50 mL的样品。水样在试验前利用孔径为0.22 μm 的水相微孔滤膜进行过滤,用PBS缓冲液调节pH 值为7.8。将探针和不同浓度(0,1,2,4 μmol/L) 的PhSH原液加入等分水样中,室温孵育4 min,记 录溶液的荧光强度。λ_{ex}/λ_{em}=450/520 nm,激发和 发射光的狭缝宽度均为5 nm。

3 结果与讨论

3.1 CD-DNS对PhSH响应的可行性

首先,我们利用加入PhSH前后 CD-DNS的荧 光和紫外-可见吸收光谱的变化来验证 CD-DNS 检测 PhSH 的可行性。如图 1 所示,游离的 CD-DNS 几乎没有荧光,且 440 nm 处的紫外吸收强度 很弱。加入 PhSH 后,探针 CD-DNS 溶液在 520 nm 处的荧光强度随着 PhSH 的加入而增加(365 nm 紫外灯照射下,溶液颜色由无色变为黄绿色), 而且,探针在 440 nm 波长下的紫外吸收强度也显 著增强(日光灯照射下,溶液颜色由无色变为黄 色)。实验结果表明 CD-DNS 具有比色/荧光双信 号检测 PhSH 的能力。此外,室温下,CD-DNS 储 备液具有很好的稳定性,36 h 内其荧光强度不会 发生变化(图 S1),而且 CD-DNS 溶液放置较长时 间后,其对 PhSH 的响应效果和发光颜色没有明 显改变(图 S2)。



接下来,我们分析了探针与PhSH的响应机

图1 探针(20 μg/mL)与PhSH(0,5 μmol/L)在 20 mmol/L缓冲液(pH=7.4,25 ℃, λ_{ex}=450 nm)中反应后的荧光发射光谱
 (a)和紫外-可见吸收光谱(b),插图分别为探针(i)与探针+PhSH(ii)的荧光图像((a)中插图)和可见光图像((b) 中插图)。

Fig. 1 Fluorescence emission spectra(a) and UV-Vis absorption spectra(b) of the probe(20 μ g/mL) reacted with PhSH(0, 5 μ mol/L) in 20 mmol/L buffer solution(pH=7.4, 25 °C, λ_{ex} =450 nm). Insets are fluorescent images(inset in (a)) and visible light images(inset in (b)) of probe(\dot{i}) and probe +PhSH(\dot{i}) respectively.

理。根据前人的报道结果可知当识别基团为 DNS时,该探针可选择性区分PhSH和生物硫 醇^[7]。因此,本工作拟利用缩合反应,将识别基 团 2,4-二硝基苯磺酰氯键合在Y-G-CDs表面得 到可选择性检测PhSH的探针CD-DNS。运用 XPS和FT-IR对Y-G-CDs的表面组成和化学状 态进行表征,说明Y-G-CDs的表面含有一OH和 一NH₂官能团(图 S3)^[18]。同时,利用XPS和FT-IR对探针CD-DNS的元素组成进行表征^[18]。与 Y-G-CDs相比,CD-DNS包含一个新元素(S2p, 164 eV)。在高分辨谱中,N1s的XPS数据分析 显示硝基N的含量显著增加。此外,CD-DNS的 FT-IR光谱表明CD-DNS含有一NO,(1 539 cm⁻¹ 和 1 345 cm⁻¹)和一SO₂一(1 386 cm⁻¹和 1 193 cm⁻¹)(图 S4)。综上所述,DNS被成功连接到了 Y-G-CDs表面,得到 CDs基纳米探针 CD-DNS。 由于 Y-G-CDs的表面状态发生变化,CD-DNS自 身几乎没有荧光,最大吸收波长为 355 nm,与 Y-G-CDs相比蓝移了 85 nm(图 1)。加入 PhSH 后,探针在 520 nm和 440 nm处分别出现新的荧 光发射峰和紫外-可见吸收峰,且位置与 Y-G-CDs的相一致。实验结果表明,CD-DNS可与 PhSH发生亲核取代反应,2,4-二硝基苯磺酰胺 键断裂,释放出荧光团(图 2)。因此 Y-G-CDs的 荧光发射和紫外吸收恢复,最终实现 PhSH的高 选择性检测。

989



图 2 CD-DNS 检测 PhSH 机理示意图 Fig. 2 Schematic diagram of mechanism for sensing of PhSH by CD-DNS

3.2 检测条件优化

为获得检测 PhSH 的最佳条件,本文采用单因素试验法考察了 pH 值对反应的影响。如图 3(a)所示,当添加 PhSH 时,在4.9~9.2 的 pH 范围内,探针溶液在 520 nm 处的荧光强度先增大后减小,pH=7.8 时达到最大值,这是由于强酸条件

不利于探针与 PhSH 间的亲核取代反应, 而碱性 条件下 Y-G-CDs 的荧光强度较弱的原因^[18]。因 此, 我们选择 7.8为最佳反应 pH 值。此外, 我们 测定了 CD-DNS 在加入 PhSH 后, 探针在 440 nm 处吸光度随时间的变化。如图 3(b)所示, CD-DNS 与 PhSH 反应迅速, 当反应时间为 4 min 时,



图 3 在缓冲溶液(20 mmol/L, λ_{ex}=450 nm)中, CD-DNS(20 μg/mL)对 PhSH(5 μmol/L)的 pH依赖性荧光响应(a)和随时间 变化的吸收响应(b)。

Fig.3 pH-dependent fluorescence (a) and time-coursed absorption responses (b) of CD-DNS (20 μ g/mL) towards PhSH (5 μ mol/L) in buffer solution(20 mmol/L, λ_{w} =450 nm)

反应基本结束,反应速度快,可降低氧化,提高 PhSH检测的准确性。因此,CD-DNS对PhSH的 响应时间控制在4min。

3.3 CD-DNS对PhSH的响应

在最佳条件下,我们测定了探针与不同浓度的 PhSH反应后的荧光光谱和紫外-可见吸收光 谱。如图4(a)所示,CD-DNS的荧光强度随PhSH 浓度增加而增大,且它们之间呈良好的线性关 系,线性范围为0~5 μmol/L,检测限为5.9 nmol/L。 线性回归方程为:Y=196.95X+63.34(r=0.9970), Y为CD-DNS的荧光强度,X为PhSH的浓度(图 4(b))。此外,CD-DNS在440 nm处的紫外吸收 随浓度的增加而逐渐增大(图 S5A),线性回归 方程为:Y=0.0574X+0.0888(r=0.9973),Y为CD-DNS的吸光度,X为PhSH的浓度(图 S5(b)),检 测限为105 nmol/L。这些结果表明,CD-DNS可 实现PhSH含量的比色/荧光双模式检测。





Fig. 4 (a) Fluorescence emission spectra of CD-DNS with different concentrations (0-5 μmol/L) of PhSH. (b) The linear relationship between fluorescence intensity of CD-DNS at 520 nm and PhSH at different concentrations.

3.4 探针对 PhSH 的选择性

在复杂的生物和环境样品中,一种新型荧光 探针对分析物的选择性响应非常关键。因此,我 们通过观察 CD-DNS 对不同阳离子(Mg²⁺、Ca²⁺、 Cu²⁺、Fe³⁺、Fe²⁺、Al³⁺、Mn²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Ag⁺、Ba²⁺、Cd²⁺, 浓度均为 500 μ mol/L)、阴离子(NO₃⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻、 SO₃²⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、SCN⁻,浓度均为 500 μ mol/L)、氨 基酸(Ala、Trp、Leu、Phe、Thr,浓度均为 500 μ mol/ L)、生物硫醇(Cys、Hcy、GSH,浓度均为 500 μ mol/ L)和 PhSH(5 μ mol/L)的荧光强度和吸光度响应 来评价其对 PhSH的选择性。如图 5 所示,除 Cys、 Hcy和 GSH 引起探针较弱的比色/荧光强度增强 外,其他分析物没有引起探针任何比色/荧光信号 的变化。相比之下,CD-DNS在 PhSH存在下表现 出明显的比色/荧光增强。结果表明,CD-DNS可 用于样品中 PhSH的高选择性检测。



 图 5 在缓冲溶液(20 mmol/L, pH=7.8, λ_{ex}=450 nm)中,
 CD-DNS(20 μg/mL)在不同离子、氨基酸、PhSH存 在下的荧光强度(a)和吸光度(b)。

Fig.5 Fluorescence intensity(a) and absorbance(b) of CD-DNS(20 μ g/mL) in the presence of different ions, amino acids and PhSH in buffer solution(20 mmol/L, pH=7.8, λ_{ex} =450 nm).

3.5 环境水样中PhSH的检测

由于 PhSH 对环境具有很高的毒性,因此对 环境水样中的 PhSH 进行监测是必不可少的。本 文采用标准添加法验证 CD-DNS 测定环境自来 水、湖水和汉江水样中PhSH浓度的能力,证实其 在环境科学中的实用价值。所有的水样都先过 滤,调节pH值至7.8。向这些水样中添加不同浓 度的PhSH(0,1,2,4 µmol/L),然后加入CD-DNS, 反应4 min后进行检测。如表1所示,回收率在 94.0%~101.8%之间。为了进一步考察这个方 法的实用性,我们运用试纸条来检测水样中的 PhSH。首先,将滤纸浸泡在含有1 mg/mL CD-DNS 的丙酮溶液中,在空气中干燥之后,形成试纸条。 然后,在室温下,将该试纸条放入不同浓度的PhSH 溶液中,反应4min后,取出在空气中干燥,观察颜 色变化。如图6所示,随着PhSH溶液浓度的增加, 在日光灯下,试纸条的颜色从浅黄色逐渐变化到 深黄色;而在365nm紫外光照射下,试纸条颜色由 无色逐渐变成亮黄绿色。以上结果表明CD-DNS 拥有检测实际环境样品中PhSH的能力。

长日	加入量/	测得量 ^ª ± SD ^b /	नि । कि के 101	DCD/0/	
件前	$(\mu mol \cdot L^{-1})$	$(\mu mol \cdot L^{-1})$	凹收平/%	RSD/%	
	0	未检测到	—	—	
白本水	1.00	0.96±0.03	96.0	2.8	
日米小	2.00	1.97±0.05	98.5	2.5	
	4.00	4.07±0.13	101.8	3.2	
	0	未检测到	—	—	
治미그난	1.00	0.94±0.03	94.0	3.1	
砌水	2.00	2.01±0.05	100. 5	2.6	
	4.00	3.95±0.08	98.8	2.1	
	0	未检测到	—	—	
र्भेग र्भेग नह	1.00	0.97±0.03	97.0	2.7	
汉江水	2.00	1.95±0.04	97.5	2.2	
	4 00	3 99+0 13	99.8	3 3	

	表1	CD-DNS检测环境水样中的PhSH(n=3)	
Tab. 1	Detection o	f PhSH in environmental water samples by CD-DNS (<i>n</i> =3)

"三次测量平均值;^b标准偏差。



图6 用CD-DNS制作的试纸检测PhSH的颜色变化

Fig. 6 Color alteration of CD-DNS-coated filter paper after immersing into different concentrations of PhSH

最后,将CD-DNS检测PhSH的特性与其他 已发表的PhSH荧光探针相比较。结果表明, CDs基纳米探针CD-DNS具有合成步骤简单、选 择性高、水溶性好、检出限低的优点(表S1)^[19-22], 但该方法的线性范围还需在后续的工作中继续 改进。

4 结 论

本工作成功地将CDs基纳米探针CD-DNS应 用于环境样品中PhSH的比色/荧光双模式检测。 加入PhSH后,该探针表现出显著的显色反应和 荧光"开启"响应,具有反应速度快(4 min)、选择 性好的特点。此外,探针 CD-DNS 可成功用于监 测环境水中 PhSH 的含量,回收率较好(94.0%~ 101.8%),且可制备成试纸条实现 PhSH 的半定量 可视化检测。该实验方法为设计构建新型 CDs 基 纳米探针提供了新思路,拓宽了纳米探针在环境 样品中的应用前景。

本文补充文件及专家审稿意见和作者回复信下 载地址:http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10. 37188/CJL.20220044.

参考文献:

- [1] SUN Q, YANG S H, WU L, et al. A highly sensitive and selective fluorescent probe for thiophenol designed via a twistblockage strategy [J]. Anal. Chem., 2016,88(4):2266-2272.
- [2] WANG T W, CHAMBERLAIN E, SHI H L, et al. Identification of hydrolytic metabolites of dyfonate in alkaline aqueous solutions by using high performance liquid chromatography-UV detection and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Int. J. Environ. Anal. Chem., 2010,90(12):948-961.
- [3] HE J X, AKAO T, TANI T. Development of a simple HPLC method for determination of paeoniflorin-metabolizing activity of intestinal bacteria in rat feces [J]. Chem. Pharm. Bull., 2002,50(9):1233-1237.
- [4] 刘红文,朱隆民,娄霄峰,等.用于细胞和组织中弗林蛋白酶特异性成像的双光子荧光探针研究[J]. 化学学报, 2020,78(11):1240-1245.

LIU H W, ZHU L M, LOU X F, *et al.* A two-photon fluorescent probe for specific imaging of furin activity in living cells and tissues [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2020,78(11):1240-1245. (in Chinese)

- [5]罗凡,郑东滨,阳志强,等.新型姜黄素衍生物荧光探针的合成及对半胱氨酸的选择性识别[J].发光学报,2021,42(11):1810-1817.
 LUO F, ZHENG D B, YANG Z Q, et al. A novel curcumin derivatives fluorescent probe for selective recognition of cyste-ine[J]. Chin. J. Lumin., 2021,42(11):1810-1817. (in Chinese)
- [6] SHAO X M, KANG R X, ZHANG Y L, et al. Highly selective and sensitive 1-amino BODIPY-based red fluorescent probe for thiophenols with high off-to-on contrast ratio [J]. Anal. Chem., 2015,87(1):399-405.
- [7] JIANG W, FU Q Q, FAN H Y, et al. A highly selective fluorescent probe for thiophenols [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46(44):8445-8448.
- [8] ZHANG S R, WANG Q, WU F F, et al. Merocyanine-based turn-on fluorescent probe for the sensitive and selective determination of thiophenols via a pKa shift mechanism [J]. Talanta, 2020, 216:120965-1-7.
- [9] WUJJ,YEZ,WUF, et al. A rhodamine-based fluorescent probe for colorimetric and fluorescence lighting-up determination of toxic thiophenols in environmental water and living cells [J]. Talanta, 2018, 181:239-247.
- [10] PERUMAL S, ATCHUDAN R, EDISON T N J I, et al. Sustainable synthesis of multifunctional carbon dots using biomass and their applications: a mini-review [J]. J. Environ. Chem. Eng., 2021,9(4):105802.
- [11] WAREING T C, GENTILE P, PHAN A N. Biomass-based carbon dots: current development and future perspectives [J]. ACS Nano, 2021, 15(10): 15471-15501.
- [12] 陈丽娟,刘仁勇,赵丹,等. 聚乙烯亚胺修饰的碳点荧光探针用于检测汞离子 [J]. 分析化学, 2020,48(8):1067-1074.

CHEN L J, LIU R Y, ZHAO D, et al. A novel fluorescent probe for mercury ion detection based on polyethyleneimine modified carbon dots [J]. Chin. J. Anal. Chem., 2020, 48(8):1067-1074. (in Chinese)

- [13] 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. LIU J, ZHANG X R, XIONG H M. Application of fluorescent carbon dots in fingerprint detection [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021,42(8):1095-1113. (in Chinese)
- [14] 宋金萍,马琦,梁晓敏,等. 高量子产率P,N掺杂碳点用于苦味酸检测及荧光上染研究[J]. 分析试验室, 2021,40 (11):1265-1268.
 SONG J P, MA Q, LIANG X M, et al. P, N-doped carbon dots with high quantum yield for the detection of picric acid and

SONG J P, MA Q, LIANG X M, et al. P, N-doped carbon dots with high quantum yield for the detection of picric acid and fluorescent dying study [J]. Chin. J. Anal. Lab., 2021,40(11):1265-1268. (in Chinese)

- [15] 李庆芝,周奕华,陈袁,等.比率型碳点荧光传感器检测机理与应用研究进展[J].发光学报,2020,41(5):579-591.
 LIQZ,ZHOUYH,CHENY,et al. Research progress on detection mechanism and application of carbon dots-based ratiometric fluorescence sensor [J]. Chin. J. Lumin., 2020,41(5):579-591. (in Chinese)
- [16]张震,曲丹,安丽,等. 荧光碳点的制备、发光机理及应用[J]. 发光学报, 2021,42(8):1125-1140.
 ZHANG Z, QU D, AN L, et al. Preparation, luminescence mechanism and application of fluorescent carbon dots [J].
 Chin. J. Lumin., 2021,42(8):1125-1140. (in Chinese)
- [17] 南福春,薛小矿,葛介超,等. 红光/近红外光响应碳点在肿瘤治疗中的应用进展[J]. 发光学报, 2021,42(8):1155-1171.

NAN F C, XUE X K, GE J C, et al. Recent advances of red/near infrared light responsive carbon dots for tumor therapy [J]. Chin. J. Lumin., 2021,42(8):1155-1171. (in Chinese)

- [18] WANG Q, ZHANG S R, ZHONG Y G, et al. Preparation of yellow-green-emissive carbon dots and their application in constructing a fluorescent turn-on nanoprobe for imaging of selenol in living cells [J]. Anal. Chem., 2017, 89(3): 1734-1741.
- [19] WU Y Q, SHI A P, LIU H Y, et al. A novel near-infrared xanthene-based fluorescent probe for detection of thiophenol in vitro and in vivo [J]. New J. Chem., 2020,44(40):17360-17367.
- [20] WU Q Q, WANG J B, LIANG W L. A red-to-near-infrared fluorescent probe for the detection of thiophenol based on a novel hydroxylflavone-quinoline-amino molecular system with large Stokes shift [J]. *Dyes Pigm.*, 2021, 190:109289-1-8.
- [21] XU T, ZHAO S J, WU X L, et al. β-cyclodextrin-promoted colorimetric and fluorescence turn-on probe for discriminating highly toxic thiophenol from biothiols [J]. ACS Sustainable Chem. Eng., 2020,8(16):6413-6421.
- [22] 张改清, 阴彩霞. 基于二氰基异佛尔酮的荧光探针在检测苯硫酚中的应用 [J]. 无机化学学报, 2021, 37(7):1245-1250.

ZHANG G Q, YIN C X. Application of fluorescent probe based on dicyanoisophorone in detection of thiophenol [J]. Chin. J. Inorg. Chem., 2021, 37(7):1245-1250. (in Chinese)



王芹(1985-),女,安徽阜阳人,博士, 副教授,2012年于兰州大学获得博士 学位,主要从事纳米荧光探针的设计 合成及其性能的研究。 E-mail: qincaimuxu009@sina.cn



张晟瑞(1985-),男,甘肃平凉人,博 士,教授,2018年于西北大学获得博 士学位,主要从事荧光探针的设计合 成及其性能的研究。

E-mail: zhangshr09@sina.com

《发光学报》第13届编辑委员会委员名单

The 13th Editorial Committee of Chinese Journal of Luminescence

(2019-2023)

名誉主编

徐叙瑢 范希武 王立军

顾 问

MELTZER Richard

主 编

申德振

副主编

江风益 刘益春 汤子康 徐春祥 张洪杰 郝振东(常务)

编 委

程 亚 何大伟 林 君 吕有明 彭俊彪 单崇新 申泽骧 宋宏伟 佟存柱 王启明 王晓华 王笑军 王永生 王育华 夏建白 严纯华 尹 民 印寿根 张保平 张 宏 张家骅 郑海荣

青年编委(按拼音排序)

安众福	白雪	蔡格梅	陈 聪	陈大钦	陈冠英	陈海杰	陈洪敏	陈江山	陈 力
陈 萍	陈 伟	陈旖勃	程 刚	丛春晓	丛日红	崔艳霞	代云路	戴能利	邓人仁
丁彬彬	丁栋舟	董 彪	董国平	董 浩	杜 鹃	杜亚平	段羽	冯 婧	冯美鑫
冯 涛	冯 玮	付喜宏	付作岭	郭崇峰	郭 海	郭海涛	郭 旺	郭艳艳	郭志前
侯智尧	黄 慧	黄小勇	纪文宇	贾庆岩	贾世杰	贾志泰	姜本学	蒋大勇	解荣军
金一政	雷炳富	李春霞	李福山	李国岗	李会利	李 江	李金钗	李恺	李 林
李盼来	李淑星	李 炜	李晓明	李 旭	李 杨	梁延杰	林常规	林 航	林恒伟
林进义	林群哲	刘德明	刘建平	刘凯凯	刘可为	刘荣辉	刘绍宏	刘 威	刘小峰
刘永福	卢思宇	罗家俊	吕 滨	吕 伟	吕 营	马崇庚	马平安	牛泉	潘 军
潘 梅	潘明艳	潘勤鹤	庞 然	彭登峰	彭航宇	彭继迎	彭宇杰	齐建起	乔旭升
秦冠仕	曲 丹	曲松楠	任 晶	尚蒙蒙	邵起越	邵世洋	申怀彬	石 云	史志锋
宋恩海	宋 振	苏良碧	苏子生	宿世臣	孙洪涛	孙剑锋	孙丽宁	孙 钱	孙晓娟
谭占鳌	唐爱伟	唐建新	唐孝生	田颖	涂兵田	涂大涛	涂 东	汪 莱	汪正良
王得印	王 东	王 华	王 蓟	王建国	王 静	王 凯	王 恺	王 亮	王娜娜
王前明	王帅华	王双鹏	王晓君	王晓明	王训四	王 燕	王樱蕙	魏同波	吴绍航
吴云涛	吴占超	夏志国	相国涛	肖文戈	谢国华	谢文法	谢小吉	徐 斌	徐坚
徐 林	徐 文	徐旭辉	许福军	许银生	宣曈曈	薛竣文	杨高岭	杨 杰	杨韬
杨艳民	杨正文	杨志华	叶建东	叶 柿	叶信宇	于春雷	禹德朝	曾惠丹	曾泽兵
张兵波	张博	张东东	张洪武	张加驰	张建伟	张锦川	张君诚	张 乐	张亮亮
张沛雄	张 青	张学杰	张 宇	张志军	张紫辉	郑丽和	郑 伟	钟家松	仲 莉
周博	周鼎	周东磊	周亮	周天亮	周文理	周智	朱浩淼	朱 琦	邾强强
庄健乐	庄逸熙								