

文章编号: 1000-7032(2022)06-0952-09

高荧光效率硫量子点的简单制备及其在 对硝基苯酚检测中的应用

黄铮钰, 黄泽明, 周立*

(桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西桂林 541004)

摘要: 以单质硫-乙二胺混合液作为前驱体, 采用简单的一步溶剂热法制备了高荧光效率的硫量子点(SQDs)。制得的SQDs具有优异的水溶性, 其粒径范围为1.6~3.8 nm, 呈现近单分散尺寸分布。SQDs的发射峰不随激发波长的改变而变化, 当激发波长为340 nm时其显示出最强的荧光, 荧光量子产率可达87%。同时, 该SQDs还具有良好的荧光稳定性, 改变溶液的pH或室温静置1个月, 其荧光强度都没有明显降低。进一步的性能研究发现, 该SQDs可以作为一种高灵敏度和高选择性的荧光探针来检测对硝基苯酚(4-NP), 这是由于4-NP与SQDs之间存在内滤效应, 4-NP能够有效猝灭SQDs的荧光。当4-NP浓度在2~85 $\mu\text{mol/L}$ 范围内时, SQDs的相对荧光强度(I/I_0)与4-NP的浓度呈现良好的线性关系, 检测限达到了73.4 nmol/L。真实水样检测结果也证实该SQDs可以有效检测环境中的4-NP。

关键词: 硫量子点; 荧光探针; 检测; 对硝基苯酚; 内滤效应

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220073

Facile Synthesis of Highly Fluorescent Sulfur Quantum Dots for Detection of 4-Nitrophenol

HUANG Zheng-yu, HUANG Ze-ming, ZHOU Li*

(College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhouli@glut.edu.cn

Abstract: As a new class of metal-free fluorescent nanomaterials, sulfur quantum dots (SQDs) have attracted increasing attention because of their unique composition, excellent optical properties and low toxicity. However, the SQDs usually suffer from the drawbacks of low fluorescence quantum yield (QY) and long preparation time, which significantly limit the practical application of SQDs. In this paper, we report a simple and viable method to prepare SQDs with high QY based on the one-step solvothermal treatment of elemental sulfur-ethylenediamine (EDA) precursor at 175 °C for 4 h. The prepared SQDs exhibited excellent water solubility and nearly monodisperse size distribution with size in the range of 1.6–3.8 nm. Different from other reported SQDs, the obtained SQDs showed excitation-independent emission behavior. The emission peak of the SQDs did not change with the variation of excitation wavelength. The maximum emission intensity was achieved when the excitation wavelength was 340 nm. Moreover, the fluorescence QY of SQDs was determined to be as high as 87%, which is much higher than other reported SQDs. The SQDs also displayed good fluorescence stability. When the solution pH was changed in the range of 4–9 or the SQDs solution was

收稿日期: 2022-03-05; 修订日期: 2022-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(U21A2097); 广西自然科学基金(2017GXNSFFA198002); 广西八桂学者计划资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (U21A2097); Natural Science Foundation of Guangxi Province (2017GXNSFFA198002); Bagui Scholar Program of Guangxi Province

stored at room temperature for one month, the fluorescence intensity of SQDs did not change significantly. Furthermore, the SQDs can be used as an effective fluorescent probe for highly sensitive and selective detection of 4-nitrophenol(4-NP). Owing to the presence of inner filter effect, the 4-NP can effectively quench the fluorescence of SQDs. When the concentration of 4-NP was in the range of 2–85 $\mu\text{mol/L}$, there was a good linear relationship between the relative fluorescence intensity (I/I_0) of SQDs and the concentration of 4-NP. The limit of detection was calculated to be as low as 73.4 nmol/L. In addition, the SQDs were also successfully employed to sense 4-NP in tap water and river water with satisfactory performance.

Key words: sulfur quantum dots; fluorescent probe; detection; 4-nitrophenol; inner filter effect

1 引言

荧光硫量子点(SQDs)是一种不含金属离子的荧光纳米材料。2014年,李顺兴团队率先报道了SQDs的合成^[1]。他们利用金属硫化物量子点为原料,采用界面刻蚀氧化的方法合成了荧光量子产率为0.549%的SQDs。2018年,申丽华等报道了可以直接利用廉价易得的单质硫来制备SQDs^[2],为SQDs的低成本制备打开了一扇大门。与其他荧光纳米材料相比,SQDs由于其独特的组成,显示出了优良的光学性能、低毒性、良好的抗菌性能等特点。目前,SQDs已经在荧光检测、细胞成像、光催化、发光二极管、发光聚合物复合材料等多个领域展现出良好的应用前景^[3-8]。在过去的四年里,SQDs的制备取得了较大的进步,已经发展了不同的合成方法如双氧水刻蚀法^[9]、氧气加速法^[10-12]、超声法^[13]、微波法^[14]、水热法^[15]等来制备不同性能的SQDs。然而,现有制备方法仍然存在一些问题,如制备过程繁琐、耗时太长、制得的SQDs的荧光量子产率低等,严重影响了SQDs的实际应用。因此,迫切需要开发一种简单有效的制备方法,以求能实现高荧光量子产率SQDs的简单和快速制备。

对硝基苯酚(4-NP)是一类含有硝基的芳香族酚类化合物。作为常用的工业原料,4-NP已被广泛应用于纺织品、皮革、橡胶、医药、染料等的制造^[16-17],然而,在工业生产过程中4-NP会不可避免地泄露到水体环境和土壤中。由于具有毒性高、生物降解性差、水溶性强等特点,4-NP会对生物体和水体环境造成不可逆转的危害。美国环境保护署(US EPA)认为水中4-NP的最大安全浓度值应低于0.413 $\mu\text{mol/L}$ ^[18]。为了检测水中的4-NP含

量,已经开发了多种分析技术如毛细管电泳、电化学、高效液相色谱等^[19-21],但这些技术仍然存在设备昂贵、操作复杂、样品制备耗时长、检测成本高等缺点,难以满足4-NP的快速和低成本检测要求。相比之下,荧光检测技术具有简单、快速、灵敏度高等优点,已在分析检测领域中展现出了独特的魅力。近年来,已有多种荧光纳米材料如半导体量子点、金属纳米簇、荧光碳点等被用作荧光探针来检测4-NP^[22-24]。然而,这些探针在实际检测应用过程中存在毒性较大、制备成本高、选择性差等问题。因此,亟待发展一种生物相容性好且制备过程简单的荧光纳米探针材料,以实现4-NP的高灵敏度和高选择性检测。

本文报道了一种简单快速的一步溶剂热法来制备高荧光效率的SQDs。以单质硫和乙二胺的混合液作为前驱体,在水热反应釜中于175 $^{\circ}\text{C}$ 溶剂热反应4 h即可制得具有高荧光量子产率的SQDs。该SQDs的荧光对4-NP非常敏感。本文还详细研究了SQDs作为荧光探针检测4-NP的性能。

2 实验

2.1 试剂和仪器

主要试剂:硫粉、乙二胺(EDA)、对硝基苯酚(4-NP)、间硝基苯酚(3-NP)、邻硝基苯酚(2-NP)、硝基苯(Nit)、双酚A(Bpa)、甲苯(Tol)、苯酚(Phe)、乙二胺四乙酸(EDTA)、各种无机盐等均为分析纯级别,购自北京伊诺凯科技有限公司。

主要测试仪器:透射电子显微镜(TEM)(型号:JEOL-2010)、傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)(型号:Thermo Nexus470)、拉曼光谱仪(型号:LabRam-1B)、X射线光电子能谱(XPS)(型号:Kratos Axis UltraDLD)、紫外-可见光分光光度计

(型号: Shimadzu UV-3600)、X 射线衍射仪 (XRD)(型号: Holland PANalytical X'Pert PRO)、荧光光谱仪(型号: HORIBA FluoroMax-4)。SQDs 的绝对荧光量子产率采用配置有积分球的 FluoroMax-4(HORIBA)荧光光谱仪测得,测试的激发波长为 340 nm^[11]。

2.2 硫量子点合成

如图 1 所示,0.9 g 硫粉加入到 10 mL 乙二醇中搅拌溶解后,将得到的混合液倒入体积为 50 mL 的水热反应釜中,然后加热至 175 °C 反应 4 h。反应结束后,自然冷却至室温,将得到的棕黑色液体缓慢滴加到冰乙醇中沉淀并离心分离。最后,将离心收集到的固体置于真空烘箱中于 45 °C 真空干燥 12 h,即制得了干燥的 SQDs

粉末。

2.3 荧光检测 4-NP

先将 400 μ L 的 SQDs 水溶液(0.4 mg/mL)加入到 3.5 mL 的石英皿中,然后分别加入不同体积的 4-NP(2 mmol/L)混合,最后往上述石英皿中加入去离子水稀释至 3 mL。上述混合液在室温下震荡 2 min 后,用荧光光谱仪测定混合液的荧光光谱。

2.4 选择性检测

先将 400 μ L 的 SQDs 水溶液(0.4 mg/mL)分别与 75 μ L 浓度为 2 mmol/L 的待测物(如无机盐和酚类物质)的水溶液混合,然后用去离子水稀释混合液体积至 3 mL。混合液在室温下震荡 2 min 后,用荧光光谱仪测定混合液的荧光光谱。

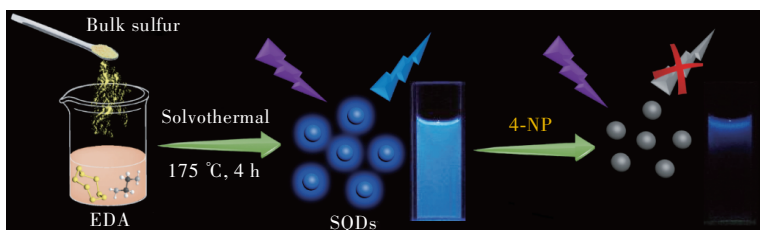


图 1 高荧光效率 SQDs 的制备及其作为荧光探针检测 4-NP 示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of highly fluorescent SQDs for detection of 4-NP

3 结果与讨论

3.1 SQDs 表征

用 TEM 观察了 SQDs 的形貌(图 2(a)),结果

表明制得的 SQDs 为球形,尺寸均一,呈近单分散的粒径分布(1.6~3.8 nm)。高分辨 TEM 照片中可以清楚地观察到 SQDs 的晶格条纹,晶格间距为 0.210 nm,这与已经报道的 SQDs 的结果相

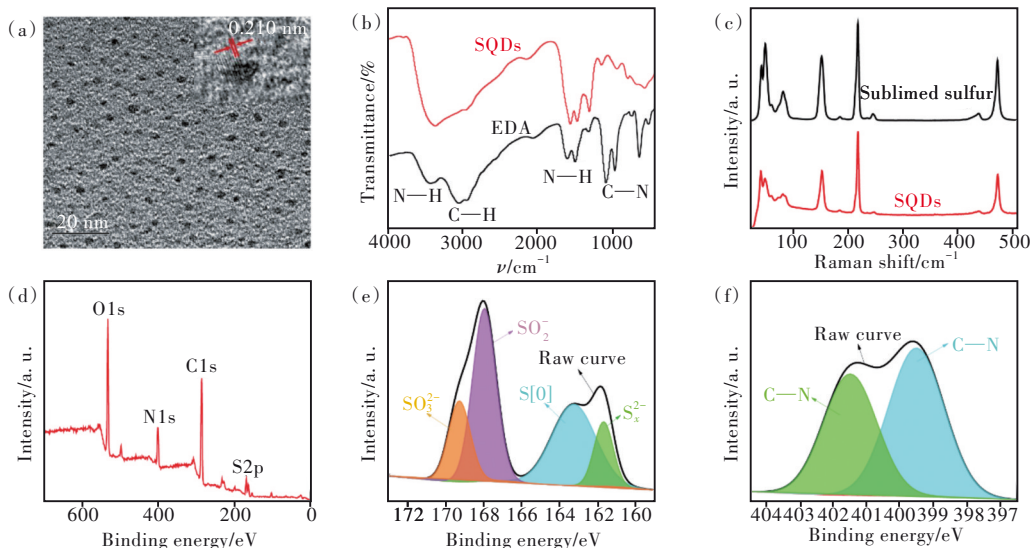


图 2 (a)SQDs 的透射电子显微镜(TEM)照片,插图为 SQDs 的高分辨率 TEM 照片;(b)SQDs 和乙二醇的红外光谱;(c)SQDs 和升华硫的拉曼光谱。SQDs 的 XPS 全谱(d)、S_{2p} 谱(e)和 N_{1s} 谱(f)。

Fig. 2 (a)TEM and high-resolution TEM images of SQDs. (b)FTIR spectra of SQDs and EDA. (c)Raman spectra of SQDs and sublimed sulfur. XPS survey(d), S_{2p}(e), and N_{1s}(f) spectra of SQDs.

吻合^[10,25]。用 FTIR、拉曼光谱、XPS 等测定了 SQDs 的结构和组成。SQDs 与 EDA 的 FTIR 谱图非常相似(图 2(b)), 位于 $3\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 950\ \text{cm}^{-1}$ 附近的特征吸收峰分别为 N—H 和 C—H 的伸缩振动峰, 在 $1\ 510\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰来自于 N—H 的弯曲振动峰, 表明 SQDs 的表面覆盖有 EDA 分子, 这不仅可以赋予 SQDs 优良的溶解性, 而且还能为 SQDs 的进一步化学改性提供氨基基团。拉曼光谱结果表明(图 2(c)), SQDs 位于 $150.88, 217.41, 407.52\ \text{cm}^{-1}$ 的拉曼特征峰与升华硫粉的拉曼特征峰一致, 证实了制得的纳米颗粒是 SQDs。XPS 全谱图表明(图 2(d)), SQDs 样品中含有 S、C、N、O 等元素, 其中 C 和 N 元素来自 EDA 分子, 而 O 元素的存在可能是由于 SQDs 表面的部分 S 原子被氧化了。为了进一步研究 S 元素的存在形式, 测定了 SQDs 的 S2p 谱图(图 2(e))。结果表明, SQDs 表面的 S 元素主要以零价态 S(S[0])、多硫根(S_x^{2-})、 SO_2^- 、 SO_3^{2-}

等形式存在。另外, SQDs 的 N1s 谱图(图 2(f)) 中清楚地显示了属于 N—H 和 C—N 键的特征峰, 这与 EDA 的分子结构和 FTIR 谱图结果一致。这一结果也说明了 EDA 与 SQDs 之间没有化学键生成, 主要是以物理作用包覆在 SQDs 的表面。值得一提的是, 在相同反应条件下, 直接利用乙二醇为原料进行溶剂热处理只能得到少量可以发出较弱荧光的粘稠状物质。由于该粘稠状物质可以很好地溶于乙醇中, 而 SQDs 难溶于乙醇, 因而在 SQDs 的后处理过程中选用乙醇作为沉淀剂来除去这些副产物。

3.2 SQDs 的光学性质

制得的 SQDs 显示出优异的水溶性和胶体稳定性, 其水溶液即使放置 3 个月也没有出现明显的沉淀物(图 3(a))。SQDs 水溶液的紫外-可见光谱(UV-Vis)如图 3(a)所示, 其在 $214\ \text{nm}$ 和 $265\ \text{nm}$ 处出现了明显的特征吸收峰, 分别归属于 S 原子的 $n \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁^[2,10]。值得

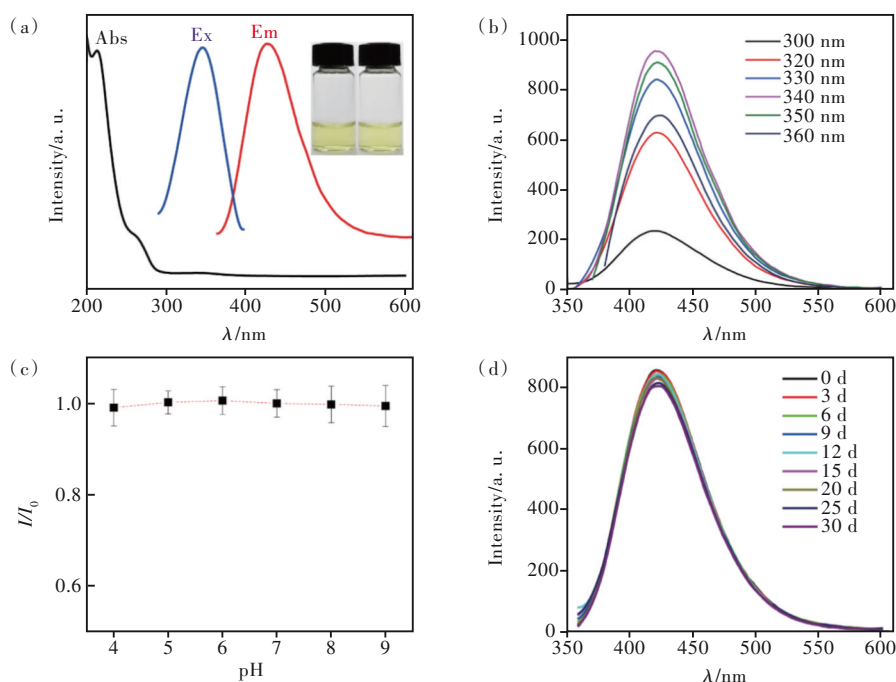


图 3 (a)SQDs 水溶液的紫外-可见光吸收光谱(Abs)、激发光谱(Ex)和发射光谱(Em), 插图: SQDs 水溶液在室温下放置 90 d 前(左图)、后(右图)的照片; (b)不同激发波长下 SQDs 的发射光谱; (c)pH 对 SQDs 荧光强度的影响, I_0 和 I 分别代表 SQDs 溶液在 pH 为 7 和其他 pH 时的荧光强度; (d)SQDs 水溶液放置不同时间后的发射光谱(激发波长为 $340\ \text{nm}$)。

Fig. 3 (a) UV-Vis absorption (Abs), excitation (Ex) and emission (Em) spectra of aqueous solution of SQDs. Inset: photographs of aqueous solution of SQDs before (left) and after (right) being stored at room temperature for 90 d. (b) Emission spectra of SQDs solution with different excitation wavelengths. (c) Effect of solution pH on the fluorescence intensity of SQDs. I_0 and I represent the fluorescence intensity of SQDs solution at pH 7 and other pH values, respectively. (d) Emission spectra of SQDs solution after being stored for different time ($\lambda_{\text{ex}} = 340\ \text{nm}$).

一提的是,与以往报道的SQDs具有激发波长依赖的发射峰不同^[9-13],该SQDs的荧光发射峰位置不会随激发波长的改变而变化(图3(b))。当激发波长在280~400 nm范围内变化时,SQDs的发射峰位置基本不变,均位于423 nm左右,仅荧光强度发生变化。当激发波长为340 nm时,SQDs的荧光强度最大,这与SQDs的激发谱结果一致(图3(a))。经测定,SQDs的绝对荧光量子产率(QY)达到了87%,大大高于已经报道的SQDs^[8-13]。此外,该SQDs还展现出了良好的荧光稳定性。如图3(c)所示,当pH在4~9范围内,改变SQDs水溶液的pH对SQDs的荧光强度没有明显影响。同时,即使在室温下避光保存一个月,SQDs水溶液的发射光谱也基本没有发生变化(图3(d))。SQDs良好的荧光稳定性为其作为荧光探针应用于复杂环境中的荧光检测奠定了良好的基础。

3.3 SQDs荧光检测4-NP

SQDs的荧光对4-NP表现出特异性的猝灭响应,当向SQDs水溶液中滴加4-NP溶液时,SQDs的荧光强度显著下降(图4(a))。为了获得4-NP对SQDs荧光的最佳猝灭条件,考察了4-

NP与SQDs的接触时间(图4(b))、SQDs溶液的加入量(图4(c))、溶液pH(图4(d))等对SQDs/4-NP体系的荧光猝灭效果的影响。结果表明,当SQDs与4-NP接触时间达到120 s时,猝灭反应即达到了平衡;SQDs溶液的最佳加入量为400 μL (0.4 mg/mL);最佳溶液pH为7。在最佳猝灭条件下,随着SQDs/4-NP体系中4-NP浓度不断增加,SQDs的荧光强度逐渐下降(图5(a))。当4-NP的浓度为300 $\mu\text{mol/L}$ 时,SQDs溶液的荧光几乎被完全猝灭。进一步研究发现,当4-NP的浓度在2~20 $\mu\text{mol/L}$ 和20~85 $\mu\text{mol/L}$ 范围时,SQDs溶液的相对荧光强度(I/I_0)(I_0 为SQDs溶液的初始荧光强度, I 为加入4-NP后SQDs溶液的荧光强度)与4-NP的浓度呈现出良好的线性关系(图5(b)),相关系数(R^2)分别达到0.998和0.993。在信噪比为3的条件下,SQDs对4-NP的检测限为73.4 nmol/L,远低于水中4-NP允许的最低浓度(0.413 $\mu\text{mol/L}$),也优于已报道的其他荧光探针如 β 环糊精包覆的ZnO量子点($\beta\text{-CD@ZnO QDs}$)^[26]、碳点(CD)^[27]、氮掺杂碳点(N-CD)^[28]等。通过测定4-NP水溶液的紫外-可见吸收光谱,发现4-NP在200~460 nm

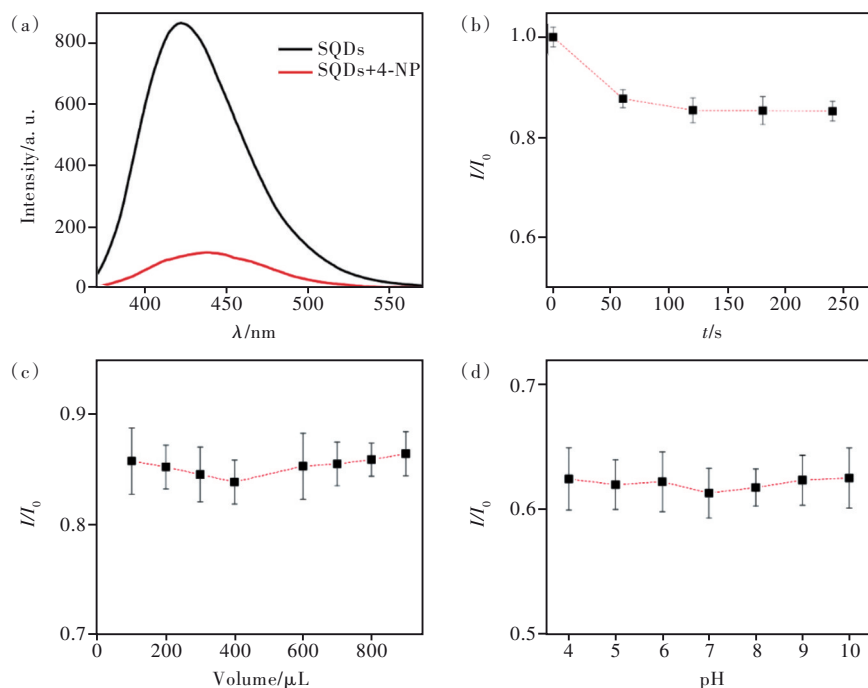


图4 (a)加入4-NP前后SQDs的发射光谱(激发波长为340 nm),4-NP的浓度为200 $\mu\text{mol/L}$;SQDs和4-NP的接触时间(b)、SQDs溶液的加入量(c)、溶液pH(d)等对SQDs/4-NP体系荧光猝灭效果的影响。

Fig. 4 (a) Emission spectra of SQDs solution before and after mixing 4-NP ($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$). The concentration of 4-NP is 200 $\mu\text{mol/L}$. Effects of contact time (b), volume of added SQDs solution (c), and solution pH (d) on the fluorescence quenching efficiency of SQDs/4-NP system.

范围内有明显的吸收峰。其吸收峰位置与SQDs的激发和发射谱有大面积重叠(图5(c)), 这会导致SQDs的激发光和发射光被4-NP屏蔽和吸收, 产生荧光猝灭现象。通常来说, 这种光谱重叠导致的荧光猝灭现象可能归因于内滤效应(IFE)或荧光共振能量转移(FRET)效应。为了进一步研究SQDs/4-NP体系的荧光猝灭机制,

测定了SQDs溶液加入4-NP前后的时间分辨荧光衰减曲线。如图5(d)所示, 4-NP的加入对SQDs的荧光衰减曲线影响不大。加入4-NP前后, SQDs的荧光寿命分别为9.26 ns和9.13 ns, 没有明显变化。这一结果表明, SQDs/4-NP体系荧光猝灭的主要原因是由于SQDs与4-NP之间存在IFE^[11-12]。

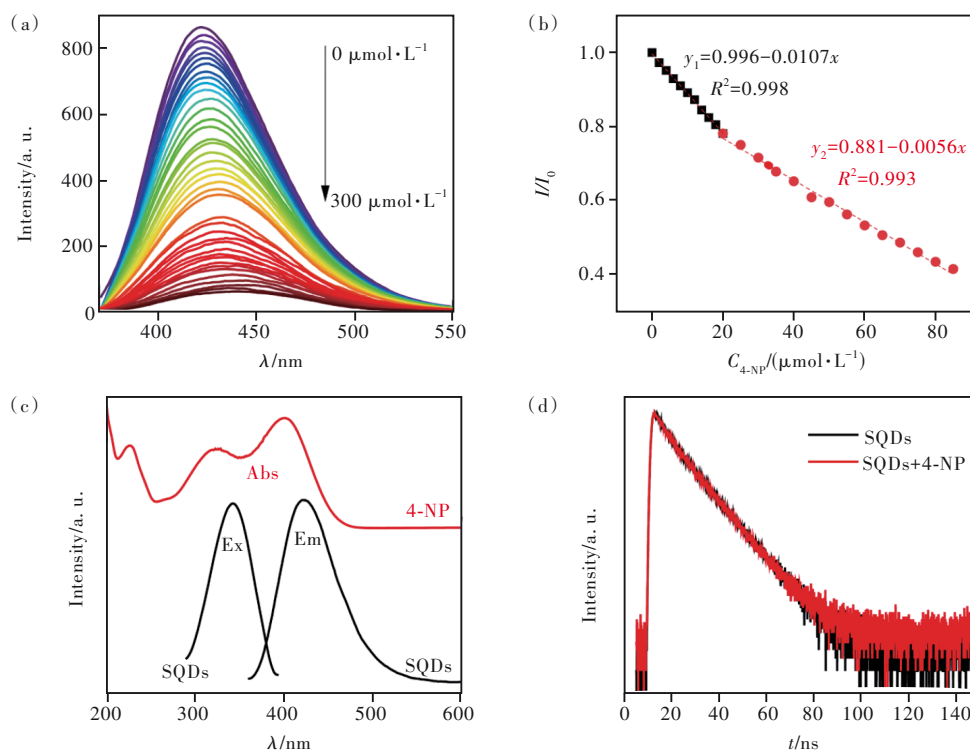


图5 (a)SQDs与不同浓度4-NP混合后的发射光谱(激发波长为340 nm);(b)4-NP浓度在0~85 μmol/L范围内,其浓度与SQDs溶液的相对荧光强度(I/I_0)之间的关系;(c)4-NP水溶液的紫外-可见光吸收光谱和SQDs水溶液的最大激发和发射光谱;(d)SQDs溶液与4-NP(浓度为300 μmol/L)混合前后的时间分辨荧光衰减曲线。

Fig. 5 (a)Emission spectra of SQDs solution after adding different concentrations of 4-NP(λ_{ex} =340 nm). (b) I/I_0 value of SQDs solution in response to the concentration of 4-NP in the range of 0–85 μmol/L. (c)UV-Vis absorption spectrum of aqueous solution of 4-NP, and the maximum excitation and emission spectra of SQDs. (d)Time-resolved fluorescence-decay curves of SQDs solution before and after mixing 300 μmol/L of 4-NP.

3.4 选择性检测

由于在实际的检测环境中可能会存在一些干扰性的物质, 本文考察了多种与4-NP结构类似的酚类物质以及水环境中常存在的离子对SQDs荧光的影响。如图6(a)所示, 虽然2-NP和3-NP也能使SQDs的荧光产生猝灭, 但与同浓度的4-NP相比, 它们的猝灭效果甚微。当金属离子和4-NP浓度均为50 μmol/L时(图6(b)), 大部分的金属离子对SQDs荧光的猝灭效应可以忽略, 只有 Fe^{3+} 显示出了一定的猝灭效果, 但仍远低于4-NP。此外, 其他的酚类或芳香类分子

对SQDs的荧光基本没有猝灭效果(图6(c))。不仅如此, 即使往SQDs溶液中同时加入4-NP和其他金属离子或阴离子, 这些共存离子对SQDs/4-NP体系的猝灭效果都没有明显的影响(图6(d))。从上述结果可知, SQDs对4-NP具有特异性的荧光响应, 这主要是因为4-NP与SQDs之间存在强的IFE。因此, SQDs有望作为一种荧光纳米探针来实现对4-NP的高选择性检测。

3.5 实际水样中的4-NP检测

为了进一步验证SQDs对4-NP的实际检测能力, 本文选择实验室的自来水和广西桂林漓江的江水作

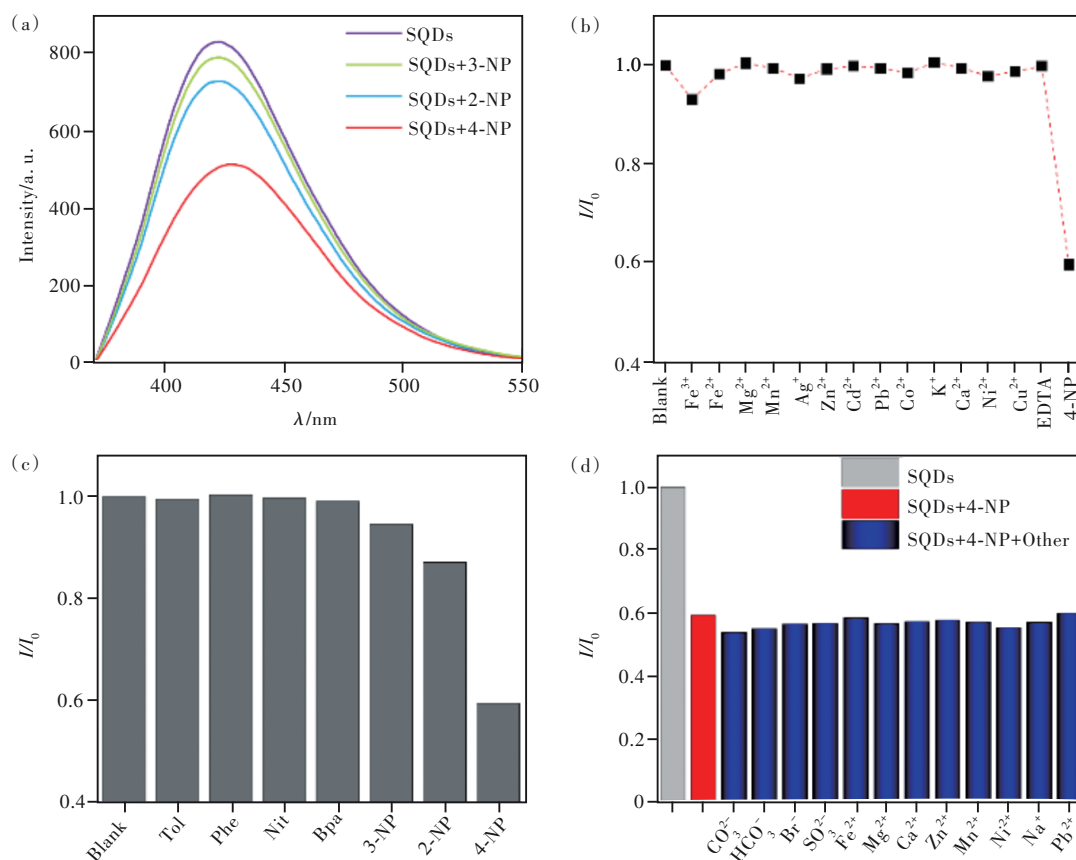


图 6 (a)SQDs 分别与 2-NP、3-NP 和 4-NP 混合后的发射光谱(激发波长为 340 nm), 酚类物质的浓度均为 50 $\mu\text{mol/L}$; SQDs 与不同金属离子(b)和不同酚类物质(c)混合后的 I/I_0 值, 金属离子与酚类物质的浓度均为 50 $\mu\text{mol/L}$; (d) 共存离子对 SQDs/4-NP 体系荧光猝灭效果的影响。 I_0 和 I 分别代表 SQDs 溶液中加入不同物质前后的荧光强度。

Fig. 6 (a)Emission spectra of SQDs after mixing 50 $\mu\text{mol/L}$ of 2-NP, 3-NP, and 4-NP($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$). I/I_0 value of SQDs solution before and after mixing 50 $\mu\text{mol/L}$ of different metal ions(b) and phenols(c). (d)Effect of coexisting ions on the fluorescence quenching efficiency of SQDs/4-NP system. I_0 and I represent the fluorescence intensity of SQDs solution before and after adding different substances, respectively.

为实际水样,采用标准加入法来评价真实水样中 SQDs 对 4-NP 检测的回收率。结果如表 1 所示,实际测得的 4-NP 浓度与理论值很接近,4-NP 的回收率在 97.74%~102.90% 范围内。同时,每一组 5 次重复实验的相对

标准偏差(RSD)在 0.55%~3.34% 范围内。这些结果表明, SQDs 在实际检测过程中能够抵抗水样中微量杂质所产生的干扰,有潜力作为荧光探针应用于实际水样中的 4-NP 检测。

表 1 实际水样中 4-NP 的检测结果

Tab. 1 Monitoring of 4-NP in real water samples($n = 5$)

Water sample	Added/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Found/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Recovery/%	RSD/%
Tap water	10.00	10.29	102.90	2.29
	20.00	19.67	98.35	0.55
	50.00	49.42	98.84	2.43
Lijiang River water	10.00	10.24	102.40	1.43
	20.00	19.69	98.45	1.51
	50.00	48.87	97.74	3.34

4 结 论

本文以硫粉和乙二胺的混合液为前驱体,

通过简单的一步溶剂热反应制备了具有高荧光量子产率的 SQDs。与之前报道的合成方法相比,该方法具有反应时间短、产物后处理过程简

单、SQDs 荧光量子产率高等显著优点。同时,制得的 SQDs 还具有小且均一的尺寸、优异的水溶性、良好的胶体稳定性和荧光稳定性等特点,其发射峰不随激发波长的变化而改变。另外,由于该 SQDs 与 4-NP 之间存在强的 IFE,其荧光对 4-NP 具有非常灵敏的特异性响应。当 4-NP 的浓度在 2~85 $\mu\text{mol/L}$ 范围内时,SQDs 的荧光强度变化与 4-NP 的浓度呈现良好的线性关系,对

应的检测限达到了 73.4 nmol/L,可以满足实际检测的需求。不仅如此,SQDs 对实际水样中的 4-NP 检测也获得了满意的检测效果,因而其有望作为荧光探针应用于 4-NP 的实际检测。

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.20220073>.

参 考 文 献:

- [1] LI S X, CHEN D J, ZHENG F Y, *et al.* Water-soluble and lowly toxic sulphur quantum dots [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24(45): 7133-7138.
- [2] SHEN L H, WANG H N, LIU S N, *et al.* Assembling of sulfur quantum dots in fission of sublimed sulfur [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(25): 7878-7884.
- [3] GAO P X, WANG G, ZHOU L. Luminescent sulfur quantum dots: synthesis, properties and potential applications [J]. *ChemPhotoChem*, 2020, 4(11): 5235-5244.
- [4] SHI Y E, ZHANG P, YANG D Q, *et al.* Synthesis, photoluminescence properties and sensing applications of luminescent sulfur nanodots [J]. *Chem. Commun.*, 2020, 56(75): 10982-10988.
- [5] PAL A, ARSHAD F, SK P. Emergence of sulfur quantum dots: unfolding their synthesis, properties, and applications [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2020, 285: 102274.
- [6] 马金珠, 张森, 史玉娥, 等. 发光硫纳米点的合成、光学性质与应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1627-1637.
MA J Z, ZHANG M, SHI Y E, *et al.* Synthesis, optical properties and applications of luminescent sulfur nanodots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(12): 1627-1637. (in Chinese)
- [7] LU C F, WANG Y, XU B Y, *et al.* A colorimetric and fluorescence dual-signal determination for iron (II) and H_2O_2 in food based on sulfur quantum dots [J]. *Food Chem.*, 2022, 366: 130613.
- [8] WANG Y M, MA H C, LIU J J, *et al.* Superior ultra-thin nanoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst embedded with S quantum dots: a non-metal Z-scheme visible-light composite [J]. *J. Mater. Sci.*, 2022, 57(1): 274-284.
- [9] WANG H G, WANG Z G, XIONG Y, *et al.* Hydrogen peroxide assisted synthesis of highly luminescent sulfur quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 131(21): 7114-7118.
- [10] SONG Y H, TAN J S, WANG G, *et al.* Oxygen accelerated scalable synthesis of highly fluorescent sulfur quantum dots [J]. *Chem. Sci.*, 2020, 11(3): 772-777.
- [11] DUAN Y X, TAN J S, HUANG Z M, *et al.* Facile synthesis of carboxymethyl cellulose sulfur quantum dots for live cell imaging and sensitive detection of Cr(VI) and ascorbic acid [J]. *Carbohydr. Polym.*, 2020, 249: 116882-1-9.
- [12] HUANG Z M, LEI J H, RUAN H, *et al.* One-pot synthesis of hydroxypropyl- β -cyclodextrin capped fluorescent sulfur quantum dots for highly sensitive and selective recognition of tartrazine [J]. *Microchem. J.*, 2021, 164: 106031.
- [13] ZHANG C C, ZHANG P, JI X J, *et al.* Ultrasonication-promoted synthesis of luminescent sulfur nano-dots for cellular imaging applications [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(86): 13004-13007.
- [14] HU Z, DAI H Q, WEI X, *et al.* 49.25% efficient cyan emissive sulfur dots *via* a microwave-assisted route [J]. *RSC Adv.*, 2020, 10(29): 17266-17269.
- [15] XIAO L, DU Q C, HUANG Y, *et al.* Rapid synthesis of sulfur nanodots by one-step hydrothermal reaction for luminescence-based applications [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, 2(10): 6622-6628.
- [16] QIN K H, ZHANG D F, DING Y F, *et al.* Applications of hydrothermal synthesis of *Escherichia coli* derived carbon dots in *in vitro* and *in vivo* imaging and *p*-nitrophenol detection [J]. *Analyst*, 2020, 145(1): 177-183.
- [17] HU Y P, GAO Z J. Sewage sludge in microwave oven: a sustainable synthetic approach toward carbon dots for fluorescent sensing of para-nitrophenol [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2020, 382: 121048-1-7.

- [18] RANA A, KAWDE A N, IBRAHIM M. Simple and sensitive detection of 4-nitrophenol in real water samples using gold nanoparticles modified pretreated graphite pencil electrode [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2018, 820: 24-31.
- [19] DU F Y, FUNG Y S. Dual-opposite multi-walled carbon nanotube modified carbon fiber microelectrode for microfluidic chip-capillary electrophoresis determination of methyl parathion metabolites in human urine [J]. *Electrophoresis*, 2018, 39 (11): 1375-1381.
- [20] ZHANG C, GOVINDARAJU S, GIRIBABU K, *et al.* AgNWs-PANI nanocomposite based electrochemical sensor for detection of 4-nitrophenol [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2017, 252: 616-623.
- [21] NIAZI A, YAZDANIPOUR A. Spectrophotometric simultaneous determination of nitrophenol isomers by orthogonal signal correction and partial least squares [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 146(1-2): 421-427.
- [22] FU J L, ZHOU S, ZHAO P F, *et al.* A dual-response ratiometric fluorescence imprinted sensor based on metal-organic frameworks for ultrasensitive visual detection of 4-nitrophenol in environments [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2022, 198: 113848.
- [23] YANG H X, JI Z G, ZENG Y B, *et al.* Aggregation-induced emission monomer-based fluorescent molecularly imprinted poly (ionic liquid) synthesized by a one-pot method for sensitively detecting 4-nitrophenol [J]. *Anal. Methods*, 2022, 14 (10): 1023-1030.
- [24] ZHANG Q, MEI H, ZHOU W T, *et al.* Cerium ion(III)-triggered aggregation-induced emission of copper nanoclusters for trace-level *p*-nitrophenol detection in water [J]. *Microchem. J.*, 2021, 162: 105842.
- [25] SHENG Y L, HUANG Z N, ZHONG Q, *et al.* Size-focusing results in highly photoluminescent sulfur quantum dots with a stable emission wavelength [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(4): 2519-2526.
- [26] GENG S, LIN S M, Liu S G, *et al.* A new fluorescent sensor for detecting *p*-nitrophenol based on β -cyclodextrin-capped ZnO quantum dots [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(89): 86061-86067.
- [27] LI W, ZHANG H R, CHEN S, *et al.* Synthesis of molecularly imprinted carbon dot grafted YVO₄:Eu³⁺ for the ratiometric fluorescent determination of paranitrophenol [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2016, 86: 706-713.
- [28] YUAN H, YU J, FENG S L, *et al.* Highly photoluminescent pH-independent nitrogen-doped carbon dots for sensitive and selective sensing of *p*-nitrophenol [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(18): 15192-15200.



黄铮钰(1996-),女,四川眉山人,硕士研究生,2019年于桂林理工大学获得学士学位,主要从事纳米材料的研究。

E-mail: Huangzhengyu0304@163.com



周立(1983-),男,湖南益阳人,博士,教授,博士生导师,2010年于湖南大学获得博士学位,主要从事纳米材料与天然多糖的研究。

E-mail: zhouli@glut.edu.cn