

文章编号: 1000-7032(2023)04-0729-09

环境水样中 S^{2-} 的CQDs双发射比率荧光测定

张越诚^{1†}, 王清清^{1†}, 马 静¹, 胡渭平², 孙凌波³, 马红燕^{1*}

(1. 延安大学 化学与化工学院, 延安市分析技术与检测重点实验室, 陕西 延安 716000;

2. 中材地质工程勘察研究院有限公司, 北京 100102; 3. 延安大学 医学院, 陕西 延安 716000)

摘要: 以葡萄糖为碳源、对苯二胺为氮源, 一步水热法合成了新型双发射荧光碳量子点(GP-CQDs), 对该GP-CQDs的形貌及光谱特性进行了研究。实验发现, 在单一波长 $\lambda_{ex}=300$ nm激发下, 该GP-CQDs于348 nm和452 nm处有双发射荧光信号。将 MnO_4^- 加入GP-CQDs溶液, GP-CQDs于452 nm处的荧光信号完全猝灭, 而348 nm处的信号基本不变。于上述猝灭体系中继续加入 S^{2-} , 其于425 nm处产生新的荧光发射峰, 相较于GP-CQDs原452 nm处的荧光信号, 发射峰位置发生蓝移, 且发射峰强度随 S^{2-} 的浓度增加线性增强, 而348 nm处的信号无增敏现象。根据该现象, 以425 nm处的荧光峰为响应信号、348 nm荧光峰为参比信号, 可直接构建基于 S^{2-} 测定的比率荧光传感探针。实验对该探针的构建条件及分析性能进行了优化, 当 S^{2-} 浓度在 $3.1\times 10^{-8} \sim 8.0\times 10^{-6}$ mol/L范围内时, 与348 nm和425 nm两处的荧光强度比值(I_{425}/I_{348})呈现良好的线性关系, 检出限为 9.41×10^{-9} mol/L ($3\sigma/k$)。对 MnO_4^- 及 S^{2-} 与GP-CQDs的作用机理进行了探讨。该方法简单、快速、灵敏度高, 用于环境水样中 S^{2-} 的测定, 结果满意。

关键词: 硫离子(S^{2-}); 双发射荧光碳量子点; 比率荧光传感器

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220339

Determination of S^{2-} in Environmental Water Samples Using Dual-emission CQDs as Ratio Fluorescent Probe

ZHANG Yuecheng^{1†}, WANG Qingqing^{1†}, MA Jing¹, HU Weiping², SUN Lingbo³, MA Hongyan^{1*}

(1. Yan'an Key Laboratory of Analytical Technology and Detection, College of Chemistry and Chemical Engineering,

Yan'an University, Yan'an 716000, China;

2. Sinoma Geological Engineering Exploration Academy Limited Company, Beijing 100102, China;

3. Medical College, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

* Corresponding Author, E-mail: Mahy6614@163.com

Abstract: Dual-emission fluorescence carbon quantum dots (GP-CQDs) were synthesized by a one-step hydrothermal method using glucose and p-phenylenediamine as carbon sources. The morphology and spectral properties of GP-CQDs were studied. It was found that the GP-CQDs have dual emission fluorescence signals at 348 nm and 452 nm under a single excitation wavelength at 300 nm. When MnO_4^- was added to the GP-CQDs solution, the fluorescence signal of GP-CQDs at 452 nm was completely quenched; however, the signals at 348 nm kept stable. When S^{2-} was added to the quenching system above, a new fluorescence emission peak was generated at 425 nm. Compared with the original fluorescence peak at 452 nm, the peak was blue-shifted, and the fluorescence intensity at 425 nm was linearly enhanced with the S^{2-} concentration. With the fluorescence peak at 425 nm as the response signal and the 348 nm fluorescence peak as the reference signal, a ratiometric fluorescence sensing probe for S^{2-} determination can

收稿日期: 2022-09-22; 修订日期: 2022-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(22264023); 陕西省教育厅科研计划(22JK0614); 延安大学博士科研启动基金(YDBK2022-15, YDBK2020-30); 陕西省卫健委科研基金(2022E019)

Supported by National Natural Science Foundation of China(22264023); Scientific Research Projects of Education Department of Shaanxi Provincial Government(22JK0614); PhD Start-up Fund of Yan'an University(YDBK2022-15, YDBK2020-30); Health Research Project of Shaanxi Province(2022E019)

†: 共同贡献作者

be directly constructed. Under the optimal condition, this method showed a good linear relationship in the range of 3.1×10^{-8} – 8.0×10^{-6} mol/L and the detection limit was calculated to be 9.41×10^{-9} mol/L ($3\sigma/k$). The basic mechanism of the proposed method was further discussed. Moreover, this method can be applied to detect S^{2-} in environmental water samples with satisfactory results.

Key words: sulfur ion; dual-emission carbon quantum dots; ratio fluorescence probe

1 引 言

碳量子点 (Carbon quantum dots, CQDs) 为球形零维碳纳米材料^[1], 具有良好的生物相容性、低毒性、高的水分散性、低制造成本和优良的光稳定性等优点^[2], 在生物成像^[3]、光电子技术^[4]、纳米肿瘤治疗^[5]、改性膜技术^[6]和抗菌活性^[7]等领域具有广阔的应用前景。CQDs 良好的发光性能使其可作为荧光探针用于分析领域^[8]。但基于单发射信号的探针有来自背景噪声、仪器操作、局部环境变化和传感器浓度变化的干扰; 而比率荧光探针具有内在的校正功能, 两峰处荧光强度的比值可以避免仪器操作、环境变化等因素的干扰, 可修正测试结果^[9], 从而提高测定的准确度和灵敏度^[10], 得到更可靠的数据。但基于 CQDs 的比率荧光探针大多需要与其他基团通过偶联、复合进行构建, 过程繁琐^[11]。通过实验设计及原料选取, 如可一步合成具有双发射峰^[12]的荧光碳点, 通过双峰荧光信号的变化直接构建比率型探针, 无疑可使探针的构建更加简便快捷、准确^[13-14]。

S^{2-} 是一种天然水体和废水中有毒的污染源, 存在于火山喷发、石油和温泉中, 对生物具有极高的毒性, 可参与许多生理过程, 如血管生成、血管舒张、炎症调节、神经调节和凋亡等, 阿尔茨海默病、唐氏综合征和肝硬化等疾病都与饮用水中 S^{2-} 的异常水平有关^[15]。因此, 建立一种简单、快速、准确检测 S^{2-} 的方法非常有意义。目前, 测定 S^{2-} 的方法有 IC-MS^[16]、分光光度法^[17]、液相微萃取-光学探针法^[18]、化学发光法^[19]、电化学法^[20]和荧光法等, 荧光分析法具有灵敏、操作简便、结果准确等优势。其中根据 CQDs 测定 S^{2-} 的荧光分析方法有以葡萄汁合成荧光碳点“开-关”型方法检测 S^{2-} ^[21]、基于碳点与银纳米团簇的比率和视觉检测方法^[22]以及以玉米 CQDs 为荧光探针直接检测 S^{2-} ^[23]。但尚未见一步水热法合成双发射荧光 CQDs、直接通过双发射信号构建比率型荧光探针测定 S^{2-} 的研究。

本文以葡萄糖和对苯二胺为原料, 一步水热

法即可合成稳定的发光 GP-CQDs, 在单一激发 $\lambda_{ex}=300$ nm 时, 该 GP-CQDs 于 348 nm 和 452 nm 处有双发射荧光信号。实验发现, MnO_4^- 的加入可使 GP-CQDs 于 452 nm 处的荧光信号基本被完全猝灭, 而 348 nm 处的信号不变; 在体系中加入 S^{2-} 后, 于 425 nm 处产生新的强荧光发射峰, 相较于 452 nm 处的原荧光发射峰, 发射峰位置蓝移, 但发射峰强度随 S^{2-} 的浓度增加线性增强。据此提出了以 GP-CQDs/ MnO_4^- 为荧光探针, 双发射比率型荧光分析直接测定 S^{2-} 的新方法。与文献[19]-[22]相比(见表 S1), 该方法测定 S^{2-} 的检出限较低, 灵敏度高。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

测试仪器: 荧光光谱仪 (F-2700, 日本日立); 透射电镜 (JEM-F200, JEOL 日本电子); XRD 衍射仪 (XRD-7000, 日本岛津); IR 光谱仪 (IR Prestige-21, 日本岛津); UV-Vis 光度计 (Agilent 8453, 美国安捷伦); 瞬态荧光仪 (FLSP920, 英国爱丁堡)。

Na_2S 标准溶液配制: 取一定量结晶状硫化钠 ($Na_2S \cdot 9H_2O$) 溶解并定容至 100 mL 棕色容量瓶, 摇匀, 用碘量法标定其准确浓度后, 确定 Na_2S 母液的浓度。冷藏 (4 °C) 避光保存, 使用时逐级稀释 Na_2S 母液, 配制不同浓度的 S^{2-} 。 $KMnO_4$ 溶液: 1.0×10^{-5} mol/L。 Britton-Robison (BR) 缓冲溶液 (pH=5.00)。阳离子交换树脂 (732 钠型) 预处理: 取一定量阳离子交换树脂, 用水多次清洗, 直至试样中无可见杂质, 出水澄清; 之后, 用 1 mol/L HCl 浸泡 8 h, 使用时用水冲洗至中性。实验所用化学药品均为分析纯, 实验用水为超纯水。

2.2 实验方法

2.2.1 GP-CQDs 合成

将 1.4863 g 葡萄糖和 1.6223 g 对苯二胺 (n 约为 1:2) 称量至烧杯中, 加入 25 mL 水, 溶解后转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 放入恒温干燥箱, 180 °C 下反应 20 h。冷却至室温, 使用滤纸除去大颗粒杂质; 然后使用 0.22 μm 滤膜过

滤,除去较小的颗粒杂质;再通过透析袋(3 000 u)除去合成中的前驱物。随后,纯化后的GP-CQDs定容至100 mL容量瓶,得GP-CQDs原液,稀释100倍得GP-CQDs工作液,于4 °C储存。

2.2.2 S^{2-} 检测

取0.30 mL GP-CQDs工作液、1.50 mL pH=5.00的BR缓冲溶液、0.20 mL 1.0×10^{-5} mol/L MnO_4^- 溶液和一定量 Na_2S 溶液于10 mL比色管中,加水定容,室温下反应20 min后,测定其在单一激发 $\lambda_{ex}=300$ nm下, $\lambda_{em}=348$ nm与 $\lambda_{em}=425$ nm处的荧光强度,并计算加入 S^{2-} 后的荧光强度比(I_{425}/I_{348})。

2.2.3 水样处理

将所得水样依次过滤3次,样品澄清无杂质,

然后通过阳离子交换树脂,除去阳离子。随后,移取处理后的水样适量,依据2.2.2方法,对实际样品水样中的 S^{2-} 进行检测。

3 结果与讨论

3.1 GP-CQDs的表征与光谱特性

3.1.1 GP-CQDs的形貌与结构

图1(a)为GP-CQDs的透射电子显微镜(TEM)表征,观察形貌及大小,发现其为准球或类球形,且分布较为均匀,粒径为8 nm左右。图1(b)为GP-CQDs的XRD表征, $2\theta=20.22^\circ$ 处的峰可归因于无定形态碳,因此GP-CQDs的晶型为无定形碳^[24],属于高度无序的碳颗粒。

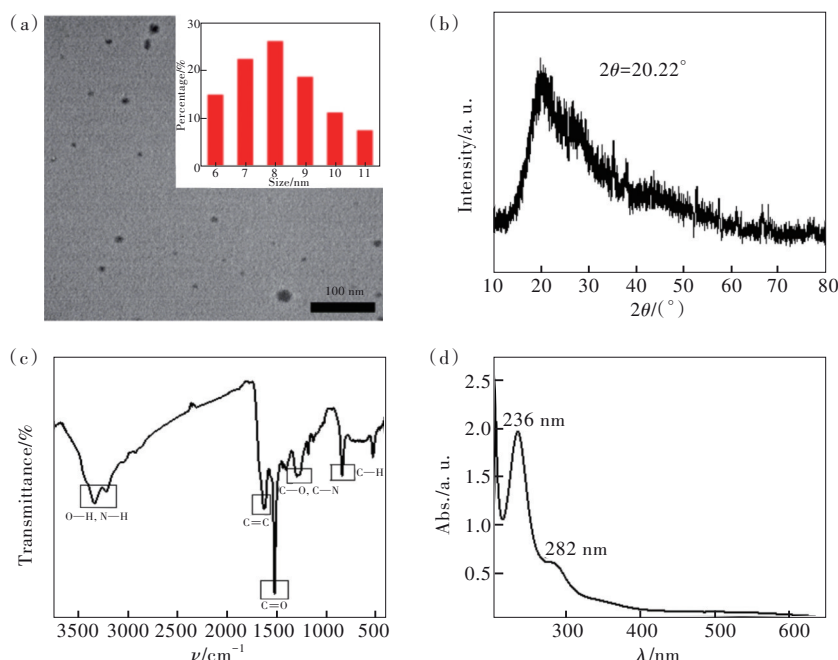


图1 GP-CQDs的TEM图(a)(插图:粒径分布图)、XRD谱(b)、FTIR(c)和UV-Vis(d)图。

Fig.1 TEM image(a)(illustration: particle diameter distribution chart), XRD pattern(b), the infrared spectra(c) and UV-Vis absorption spectra of GP-CQDs(d).

图1(c)为GP-CQDs的傅立叶变换红外光谱(FT-IR),由图可知, $3\ 338\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动吸收峰表明CQDs表面存在大量的O—H/N—H, $1\ 621\text{ cm}^{-1}$ 可能为—C=C的特征吸收峰, $1\ 516\text{ cm}^{-1}$ 处可能为—C=O的伸缩振动峰, $1\ 272\text{ cm}^{-1}$ 为C—O/C—N的伸缩振动吸收峰, 831 cm^{-1} 归因于芳环上—C—H键弯曲振动^[25]。该结果表明,CQDs的表面含—C=O、—OH、—NH₂等亲水性基团,使GP-CQDs有良好的水溶性和稳定性。

图1(d)为GP-CQDs的UV-Vis光谱,观察到两个明显的吸收峰,分别位于236,282,236 nm处

的吸收峰可能归因于C=C键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[26],而282 nm处的这一弱吸收峰,可能是由于GP-CQD结构中C=O的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[27]。

3.1.2 GP-CQDs的发光性质

如图2(a)所示,当激发波长 $\lambda_{ex}=280\sim 304$ nm时,GP-CQDs显示两个荧光发射峰,峰位置位于348 nm和452 nm处。随着激发波长的增大,发射峰的位置未见变化,452 nm处荧光强度基本不变,而348 nm处荧光强度随激发波长的增加有所降低,表明GP-CQDs荧光发射峰位置不依赖激发波长的变化而移动,不具有激发波长依赖性。图2(b)为GP-CQDs的

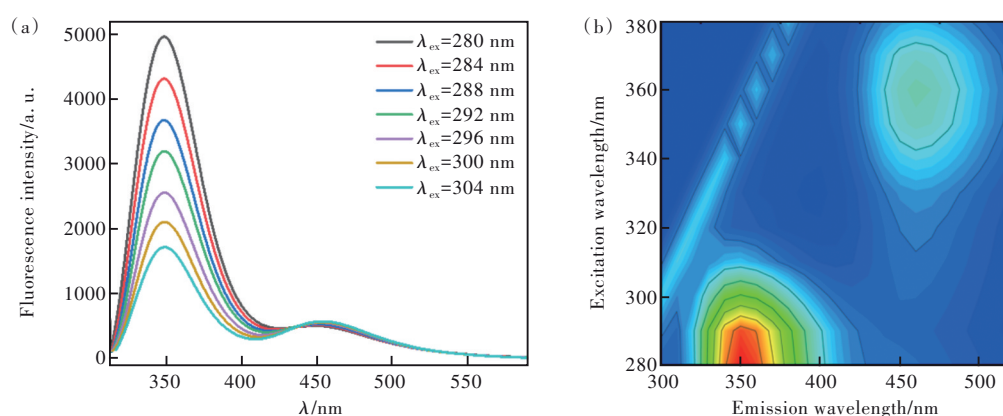


图2 GP-CQDs于不同激发波长的荧光光谱与3D激发-发射谱

Fig.2 Fluorescence spectra and three-dimensional spectrum with different excitation wavelengths and excitation-emission map of GP-CQDs

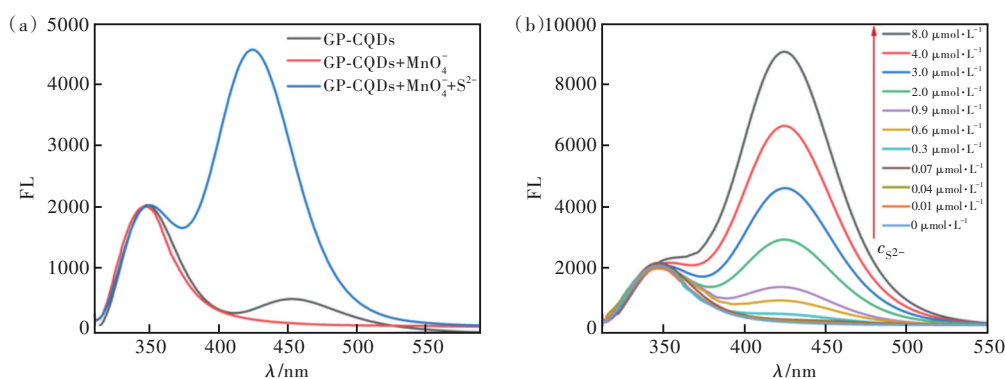
3D荧光激发-发射图,更加清楚地表现出该CQDs可以在350 nm及450 nm附近进行荧光发射。

3.2 S²⁻测定原理

选择激发波长 $\lambda_{ex}=300$ nm,如图3(a)所示,该GP-CQDs于348 nm和452 nm处具有双发射峰, MnO_4^- 的加入使GP-CQDs于 $\lambda_{em}=452$ nm处荧光信号基本被完全猝灭,而 $\lambda_{em}=348$ nm处荧光信号基本保持不变。于上述体系中继而加入 S^{2-} ,实验表明,GP-CQDs/ MnO_4^- 体系于 $\lambda_{em}=425$ nm处出现了

新的强荧光发射峰。

改变 S^{2-} 浓度,将不同浓度的 S^{2-} 加入到GP-CQDs/ MnO_4^- 体系后,如图3(b)所示, $\lambda_{em}=348$ nm处的荧光强度基本不变,而 $\lambda_{em}=425$ nm处的荧光强度随着 S^{2-} 浓度的增加呈现有规律的线性增强。据此,可以 $\lambda_{em}=348$ nm荧光为参比信号,以 $\lambda_{em}=425$ nm处荧光为响应信号,基于 I_{425}/I_{348} 与不同浓度 S^{2-} 之间的线性关系,构建比率型荧光探针,实现对 S^{2-} 的高灵敏度、高选择性检测。

图3 GP-CQDs/ MnO_4^- 体系对 S^{2-} 的响应(a)及与不同浓度 S^{2-} 溶液作用(b)的荧光光谱Fig.3 Fluorescence spectra of GP-CQDS/ MnO_4^- system response to S^{2-} (a) and interaction with different concentrations of S^{2-} solutions(b)

在以上相同的实验条件下,讨论了 S^{2-} 分别与GP-CQDs及与 MnO_4^- 的相互作用,如图4所示。结果显示,GP-CQDs+ S^{2-} 与GP-CQDs的荧光峰基本完全重合,荧光信号无明显变化; MnO_4^- 与 S^{2-} 二者间荧光信号也无明显变化。说明在 S^{2-} 测定荧光探针的构建中,GP-CQDs、猝灭剂 MnO_4^- 和 S^{2-} 三者缺一不可。

3.3 测定 S^{2-} 条件的选择

为得到最佳的测定效果,对该体系中用到的

激发波长(图S1)、酸度(图S2(a))、缓冲种类(图S2(b))、缓冲溶液用量(图S2(c))、GP-CQDs用量(图S3)、 MnO_4^- 用量(图S4)、反应时间以及离子强度进行了优化。实验结果表明,该体系最佳激发波长为300 nm;体系酸度选择加入pH=5.00的BR缓冲溶液1.50 mL控制;GP-CQDs工作液用量为0.30 mL;猝灭剂 MnO_4^- 加入量为0.20 mL时,该体系 I_{425}/I_{348} 达到最大,达到最佳测定条件。室温下,该体系 I_{425}/I_{348} 于20 min后达到最大,且在8

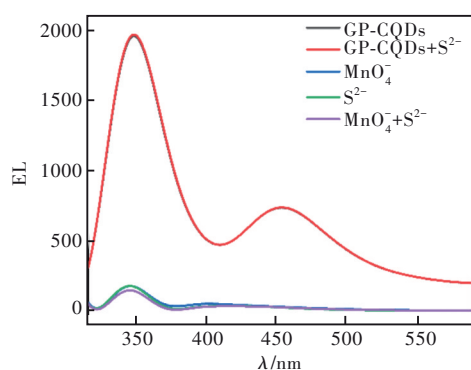


图4 不同物质结合的荧光光谱

Fig.4 Fluorescence spectra of different substances combined

h内基本保持稳定;离子强度对检测S²⁻的影响不大。

3.4 检出限和线性方程

在最佳实验条件下,S²⁻的浓度在 $3.1 \times 10^{-8} \sim 8.0 \times 10^{-6}$ mol/L范围内与体系加入S²⁻后的荧光强度比(I_{425}/I_{348})呈良好的线性关系。如图5,线性方程为 $I_{425}/I_{348} = 0.59135c (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) + 0.10541$ ($R^2 = 0.9974$)。方法精密度RSD为1.8% ($n=11, c=3.0 \times 10^{-6}$ mol/L),检出限LOD为 $9.41 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$

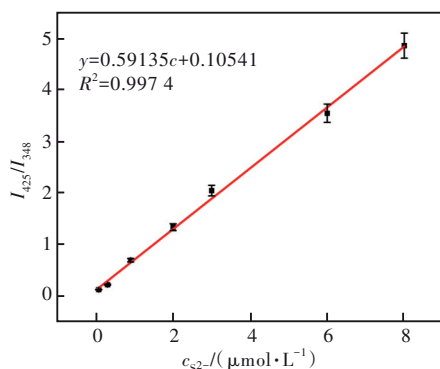


图5 体系的线性回归方程

Fig.5 Linear regression equation of the system

($3\sigma/k$)。

3.5 体系对S²⁻的选择性

实验考察了体系对S²⁻的选择性,试验了浓度为 $3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的S²⁻、Ni²⁺、Mg²⁺、K⁺、Ca²⁺、Co²⁺、Hg²⁺、Al³⁺、Mn²⁺、Ba²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Zn²⁺、Ag⁺、Cr⁶⁺、Cu²⁺、Ce⁴⁺、Sr²⁺、Bi³⁺、F⁻、CO₃²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、Br⁻和ClO⁻对GP-CQDs/MnO₄⁻体系的响应。如图6所示,除S²⁻的加入对体系于425 nm处的荧光信号产生影响,其余离子的荧光信号强度的比值均与空白信号相似,几乎不会使荧光强度发生改变。结果表明,相对于其他离子,该比率测定方法对S²⁻具有高选择性。

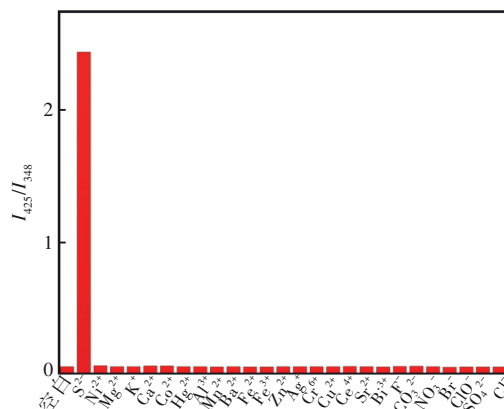


图6 不同离子对体系的响应

Fig.6 The response of different ions to the system

3.6 实际样品测定

为了测试探针的实用性,用该方法对延河水 and 泉水中的S²⁻含量进行测定。移取经“2.2.3水样处理”后水样适量,按照“2.2.2 S²⁻检测方法”进行测定,结果见表1,泉水中S²⁻含量低于方法检出限。同时进行加标回收实验,样品回收率在97.7%~102.9%。

表1 水样中S²⁻的测定(n=5)

Tab.1 Determination of S²⁻ in water samples(n=5)

Sample	Content/(nmol·L ⁻¹)	Added/(μmol·L ⁻¹)	Found/(μmol·L ⁻¹)	Recovery/%	RSD/%
River1	371.15	1.00	1.010	101.0	3.3
		3.00	2.930	97.7	1.9
River2	448.05	1.00	1.020	102.0	1.3
		3.00	3.050	101.7	2.6
River3	412.64	1.00	1.010	101.0	1.4
		3.00	2.940	98.0	1.0
Spring water	0	0.05	0.049	98.0	2.6
		0.07	0.072	102.9	2.0

3.7 反应机理初探

首先,对 GP-CQDs-MnO₄⁻体系进行了荧光寿命测定,并与未加 MnO₄⁻之前的 GP-CQDs 进行了对比,如图 7,二者的荧光寿命衰减曲线发生了明显的变化。对荧光寿命进行拟合计算,如表 2,加权平均荧光寿命计算公式可表示为 $\tau_{f,\lambda} = \sum_{i=1}^n f_{i,\lambda} \times \tau_i$, 计算其加权平均荧光寿命^[28]分别为 11.08 ns 和 5.11 ns,由于 τ/τ_0 不等于 1,且加入猝灭剂后使荧光寿命减小,表明 MnO₄⁻与 GP-CQDs 体系之间是以动态猝灭^[29]的方式相互作用的。加入 S²⁻离子以后,荧光寿命缩短至 2.51 ns(表 2),说明 S²⁻离子与 GP-CQDs-MnO₄⁻体系发生了反应,改变了 GP-

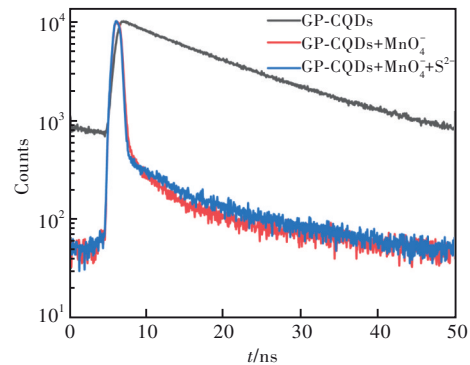


图 7 体系的荧光衰减曲线

Fig.7 The fluorescence decay curves of the system

CQDs 荧光发射缺陷结构,从而改变了 GP-CQDs 的荧光寿命。

表 2 荧光寿命对比表

Tab. 2 The comparison table of fluorescence lifetime

Sample	λ_{em}/nm	τ_1/ns	$\omega_1/\%$	τ_2/ns	$\omega_2/\%$	τ_3/ns	$\omega_3/\%$	$\bar{\tau}/ns$	χ^2
GP-CQDs	452	0.10	21.69	4.44	4.21	14.67	74.10	11.08	1.436
GP-CQDs+KMnO ₄	452	0.08	74.72	3.39	7.23	26.61	18.06	5.11	1.500
GP-CQDs+KMnO ₄ +S ²⁻	425	0.13	79.45	2.58	2.07	12.76	18.48	2.51	1.173

其次,对体系的 UV-Vis 吸收光谱进行了研究。如图 8(a)所示,实验首先测定了 GP-CQDs (黑线)、MnO₄⁻(红线)以及 GP-CQDs-MnO₄⁻(蓝线)体系的紫外可见吸收。绿线 GP-CQDs+MnO₄⁻是通过 GP-CQDs(黑线)与 MnO₄⁻(红线)的吸收光谱进行简单的加和计算得出的。实验发现,GP-

CQDs-MnO₄⁻体系(蓝线)较 GP-CQDs 与 MnO₄⁻加和 GP-CQDs+MnO₄⁻(绿线)相比,虽吸收峰的位置没有发生明显变化,但吸光度有所增强,光谱发生了变化。静态猝灭会改变物质的 UV-Vis 谱^[30],故 GP-CQDs 与 MnO₄⁻之间有静态猝灭作用发生。结合荧光寿命曲线,MnO₄⁻与 GP-CQDs 之间的猝灭

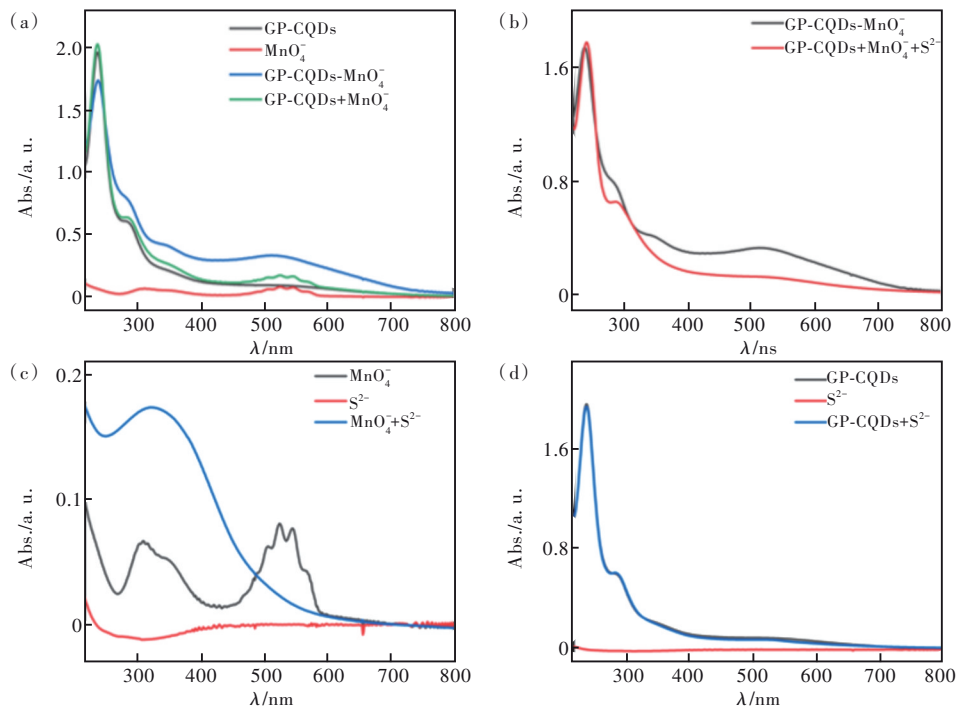


图 8 GP-CQDs/MnO₄⁻/S²⁻体系紫外-可见吸收光谱

Fig.8 The UV-Vis absorption spectra of GP-CQDs/MnO₄⁻/S²⁻ systems

方式可能是动态与静态方式同时存在的。图8(b)为GP-CQDs- MnO_4^- 体系加入 S^{2-} 前后的UV-Vis谱。由图可知,加入 S^{2-} 后,GP-CQDs- MnO_4^- - S^{2-} 体系于285 nm处的吸收峰与GP-CQDs- MnO_4^- 体系在285 nm的吸收峰形有所不同,发生了变化;GP-CQDs- MnO_4^- 体系位于525 nm处的特征吸收峰基本消失,且236 nm处吸收峰的吸光强度有变化,吸收光谱发生了明显变化,说明 S^{2-} 与GP-CQDs- MnO_4^- 体系之间有相互作用发生。图8(c)为 MnO_4^- 、 S^{2-} 及 $MnO_4^-+S^{2-}$ 体系的UV-Vis谱,向 MnO_4^- 溶液中加入 S^{2-} 后, MnO_4^- 的吸收峰消失;而相较于 S^{2-} , $MnO_4^-+S^{2-}$ 位于340 nm处出现了新的吸收峰,表明 S^{2-} 与 MnO_4^- 之间发生了相互作用。图8(d)为GP-CQDs与 S^{2-} 之间的UV-Vis吸收光谱,GP-CQDs+ S^{2-} 与GP-CQDs的吸收谱基本重合,可见GP-CQDs与 S^{2-} 之间不发生相互作用。

综上,推测该体系机理可能如下:GP-CQDs表面存在大量的-COOH、-C=O和-NH₂基团,且呈负电荷性,因此该GP-CQDs具有良好的水溶性与较好的稳定性^[31]。如图9所示,于GP-CQDs溶液中加入 MnO_4^- 后,因 MnO_4^- 易得电子,激发态的GP-CQDs与猝灭剂 MnO_4^- 发生电子转移反应^[32], MnO_4^- 可以有效地猝灭GP-CQDs在452 nm处的发射。向被猝灭的GP-CQDs- MnO_4^- 体系中加入 Na_2S , S^{2-} 离子与GP-CQDs- MnO_4^- 发生反应,改变了GP-CQDs- MnO_4^- 体系的表面结构。这种结构改变不仅增大了GP-CQDs- MnO_4^- 体系电子由高能态回到基态的能量差,使荧光发射峰蓝移;而且,由于杂原子S的引入,使GP-CQDs- MnO_4^- - S^{2-} 体系在425 nm处的发射强度显著增加。因此,可构建GP-CQDs/ MnO_4^- 比率荧光探针,实现对 S^{2-} 的高灵敏荧光检测。

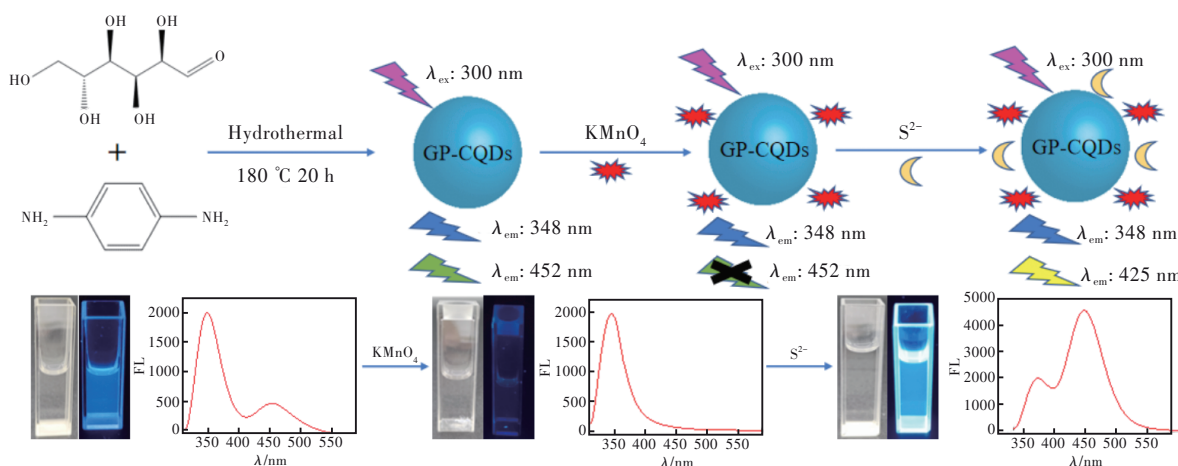


图9 反应机理图

Fig.9 Reaction mechanism diagram

4 结 论

本文以葡萄糖为碳源、对苯二胺为氮源,一步制备了新型发光GP-CQDs,其在348 nm和452 nm处有双发射荧光信号。一定量 MnO_4^- 的加入可使GP-CQDs于452 nm处的荧光完全猝灭,而 S^{2-} 的加入使GP-CQDs/ MnO_4^- 体系于425 nm处产生新的荧光发射峰,该峰强度随 S^{2-} 的浓度增加线性增强、而348 nm处的信号无增敏现象。根据该现

象,以425 nm处的荧光峰为响应信号、348 nm荧光峰为参比信号,构建了GP-CQDs/ MnO_4^- 比率型荧光探针,可对 S^{2-} 进行高灵敏检测。该方法简便、灵敏、准确。该研究为比率型荧光探针的构建提供了新思路,为 S^{2-} 的荧光测定提供了新方法。

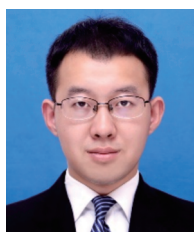
本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220339>。

参 考 文 献:

- [1] RASAL A S, YADAV S, YADAV A, *et al.* Carbon quantum dots for energy applications: a review [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, 4(7): 6515-6541.

- [2] 张路鹏, 张清梅, 何松杰, 等. 碳点的功能化研究进展 [J]. 发光学报, 2022, 43(7): 1147-1163.
ZHANG L P, ZHANG Q M, HE S J, *et al.* Progress on functionalization of carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(7): 1147-1163. (in Chinese)
- [3] 赵沛, 曹娟娟, 张琴, 等. 基于碳量子点的绿色合成及生物成像研究进展 [J]. 分析实验室, 2022, 41(7): 861-868.
ZHAO P, CAO J J, ZHANG Q, *et al.* Advances in green synthesis and bioimaging based on carbon quantum dots [J]. *Chin. J. Anal. Lab.*, 2022, 41(7): 861-868. (in Chinese)
- [4] YUAN T, MENG T, HE P, *et al.* Carbon quantum dots: an emerging material for optoelectronic applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(23): 6820-6835.
- [5] DESMOND L J, PHAN A N, GENTILE P. Critical overview on the green synthesis of carbon quantum dots and their application for cancer therapy [J]. *Environ. Sci. : Nano*, 2021, 8(4): 848-862.
- [6] ZHAO D L, CHUNG T S. Applications of carbon quantum dots(CQDs) in membrane technologies: a review [J]. *Water Res.*, 2018, 147: 43-49.
- [7] HARROUN S G, LAI J Y, HUANG C C, *et al.* Reborn from the ashes: turning organic molecules to antimicrobial carbon quantum dots [J]. *ACS Infect. Dis.*, 2017, 3(11): 777-779.
- [8] ZHANG J J, CHENG F F, LI J J, *et al.* Fluorescent nanoprobe for sensing and imaging of metal ions: recent advances and future perspectives [J]. *Nano Today*, 2016, 11(3): 309-329.
- [9] YAN F Y, BAI Z J, LIU F, *et al.* Ratiometric fluorescence probes based on carbon dots [J]. *Curr. Org. Chem.*, 2018, 22(1): 57-66.
- [10] HU Y, YANG Z B, LU X, *et al.* Facile synthesis of red dual-emissive carbon dots for ratiometric fluorescence sensing and cellular imaging [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(9): 5494-5500.
- [11] GUI R J, JIN H, BU X N, *et al.* Recent advances in dual-emission ratiometric fluorescence probes for chemo/biosensing and bioimaging of biomarkers [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 383: 82-103.
- [12] GUAN Q W, SU R G, ZHANG M R, *et al.* Highly fluorescent dual-emission red carbon dots and their applications in optoelectronic devices and water detection [J]. *New J. Chem.*, 2019, 43(7): 3050-3058.
- [13] LI Y, WANG Y Q, LIU D, *et al.* Dual-emission ratiometric fluorescent probe based on lanthanide-functionalized carbon quantum dots for white light emission and chemical sensing [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(22): 14629-14638.
- [14] MU H R, YU M, WANG L, *et al.* Catching S²⁻ and Cu²⁺ by a highly sensitive and efficient salamo-like fluorescence-ultra-violet dual channel chemosensor [J]. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 2020, 195(9): 730-739.
- [15] LUO T, WANG X B, QIAN Y T, *et al.* Direct and sensitive detection of sulfide ions based on one-step synthesis of ionic liquid functionalized fluorescent carbon nanoribbons [J]. *RSC Adv.*, 2019, 9(64): 37484-37490.
- [16] MESKO M F, PEREIRA R M, SCAGLIONI P T, *et al.* Single analysis of human hair for determining halogens and sulfur after sample preparation based on combustion reaction [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2019, 411(19): 4873-4881.
- [17] SUGAHARA S, SUZUKI M, KAMIYA H, *et al.* Colorimetric determination of sulfide in microsamples [J]. *Anal. Sci.*, 2016, 32(10): 1129-1131.
- [18] SKOK A, VISHNIKIN A, BAZELA Y. Online determination of sulfide using an optical immersion probe combined with headspace liquid-phase microextraction [J]. *RSC Adv.*, 2022, 12(28): 17675-17681.
- [19] WANG Z X, ZHENG C L, LI Q L, *et al.* Electrochemiluminescence of a nanoAg-carbon nanodot composite and its application to detect sulfide ions [J]. *Analyst*, 2014, 139(7): 1751-1755.
- [20] LAWRENCE N S, DEO R P, WANG J. Electrochemical determination of hydrogen sulfide at carbon nanotube modified electrodes [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2004, 517(1-2): 131-137.
- [21] ALI H R H, HASSAN A I, HASSAN Y F, *et al.* Development of dual function polyamine-functionalized carbon dots derived from one step green synthesis for quantitation of Cu²⁺ and S²⁻ ions in complicated matrices with high selectivity [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2020, 412(6): 1353-1363.
- [22] YANG J, HUANG Y, CUI H Y, *et al.* A FRET fluorescent sensor for ratiometric and visual detection of sulfide based on carbon dots and silver nanoclusters [J]. *J. Fluoresc.*, 2022, 32(5): 1815-1823.
- [23] RAJENDRAN K, RAJENDRAN G, KASTHURI J, *et al.* Sweet corn (*Zea mays L. var. rugosa*) derived fluorescent carbon quantum dots for selective detection of hydrogen sulfide and bioimaging applications [J]. *ChemistrySelect*, 2019,

- 4(46): 13668-13676.
- [24] 湛志华, 陈莞而, 莫大幸, 等. 单激发双发射近红外荧光碳量子点制备、荧光性能与细胞成像 [J]. 发光学报, 2021, 42(8): 1307-1313.
- ZHAN Z H, CHEN C E, MO D X, *et al.* Preparation, fluorescent properties and cell imaging of near infrared fluorescent carbon quantum dots with single excited double emission [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8): 1307-1313. (in Chinese)
- [25] MIAO C F, GUO X Z, ZHANG X T, *et al.* Ratiometric fluorescence assay based on carbon dots and Cu²⁺-catalyzed oxidation of *O*-phenylenediamine for the effective detection of deferasirox [J]. *RSC Adv.*, 2021, 11(55): 34525-34532.
- [26] ZHU S J, SONG Y B, ZHAO X H, *et al.* The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective [J]. *Nano Res.*, 2015, 8(2): 355-381.
- [27] PANDIYAN S, ARUMUGAM L, SRIRENGAN S P, *et al.* Biocompatible carbon quantum dots derived from sugarcane industrial wastes for effective nonlinear optical behavior and antimicrobial activity applications [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(47): 30363-30372.
- [28] QI C, WANG H D, YANG A L, *et al.* Facile fabrication of highly fluorescent N-doped carbon quantum dots using an ultrasonic-assisted hydrothermal method: optical properties and cell imaging [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(48): 32904-32916.
- [29] 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.
- LI Q Z, ZHOU Y H, CHEN Y, *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)
- [30] WU P, LI W, WU Q, *et al.* Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots from microcrystalline cellulose for the detection of Fe³⁺ ions in an acidic environment [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(70): 44144-44153.
- [31] CHOWDHURY S, ROOJ B, DUTTA A, *et al.* Review on recent advances in metal ions sensing using different fluorescent probes [J]. *J. Fluoresc.*, 2018, 28(4): 999-1021.
- [32] SAHA S. Anion-induced electron transfer [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51(9): 2225-2236.



张越诚(1990-),男,陕西西安人,博士,讲师,硕士生导师,2021年于瑞典Malmö University获得博士学位,主要从事生化分析与分子诊断方面的研究。
E-mail: YuechengZhang@outlook.com



马红燕(1966-),女,陕西延安人,硕士,教授,硕士生导师,2004年于陕西师范大学获得硕士学位,主要从事发光分析的研究。
E-mail: Mahy6614@163.com



王清清(1998-),女,陕西西安人,硕士研究生,2019年于宝鸡文理学院获得学士学位,主要从事发光分析的研究。
E-mail: qqwangcrystal@163.com