发光学报
CHINESE JOURNAL OF LUMINESCENCE
中文核心期刊
主管：中国科学院
主办：中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
中国物理学会发光分会
主编：申德振

氮、磷掺杂碳点的合成及在Pd^{2+}传感中的应用

鲁诗言，于淑娟，陈国全，朱永飞

引用本文:
鲁诗言, 于淑娟, 陈国全, 等. 氮、磷掺杂碳点的合成及在Pd^{2+}传感中的应用[J]. 发光学报, 2021, 42(1): 53-60.
LU Shi-yan, YU Shu-juan, CHEN Guo-quan, et al. Synthesis of Nitrogen and Phosphorus Doped Carbon Dots and Their Application in Pd^{2+} Sensing[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2021, 42(1): 53-60.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/CJL.20200309

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

壳聚糖衍生物基聚合物碳点对Pd2+的传感性能

Sensing Properties of Chitosan Derivatives-based Polymer Carbon Dots to Pd2 +

发光学报. 2019, 40(12): 1546-1553 https://doi.org/10.3788/fgxb20194012.1546

壳聚糖碳点的水热法制备及其对金属离子的选择性研究

Hydrothermal Preparation of Chitosan Carbon Dots and Their Selectivity to Metal Ions

发光学报. 2019, 40(3): 289-297 https://doi.org/10.3788/fgxb20194003.0289

氮掺杂高量子产率荧光碳点的制备及其体外生物成像研究

Preparation of N-doped Fluorescent Carbon Dots with High Quantum Yield for In-vitro Bioimaging

发光学报. 2017, 38(12): 1567-1574 https://doi.org/10.3788/fgxb20173812.1567

壳聚糖基聚合物点荧光材料的合成及其对纸张的抗紫外老化性能

Synthesis of Chitosan-based Polymer Carbon Dots Fluorescent Materials and Their UV Aging Resistance Properties for Paper

发光学报. 2017, 38(11): 1443-1449 https://doi.org/10.3788/fgxb20173811.1443

一步合成硫、氮共掺杂的碳量子点及其在Fe3+检测中的应用

One-step Synthesis of Sulfur-and Nitrogen-co-doped Carbon Quantum Dots for Fe(Ⅲ) Detection

发光学报. 2016, 37(4): 410-415 https://doi.org/10.3788/fgxb20163704.0410

文章编号：1000-7032(2021)01-0053-08

氮、磷掺杂碳点的合成及在 Pd^{2+} 传感中的应用

鲁诗言，于淑娟*，陈国全，朱永飞
（南宁师范大学 化学与材料学院，广西天然高分子化学与物理重点实验室，广西 南宁 530001）

摘要：以间苯二胺和磷酸为原料，采用水热法合成了一种高荧光量子产率(67.53%)的氮、磷掺杂碳点(N,P-CDs)，对其合成条件(反应时间和温度)进行了优化。采用红外光谱、紫外吸收光谱、荧光光谱、光电子能谱对 N,P-CDs 的结构和光学性能进行了表征，并用透射电镜对其形貌进行了观察。结果显示 N,P-CDs 呈球形，平均粒径约为 7.5 nm，在 365 nm 紫外光激发下发出亮绿色荧光，最大激发与发射波长分别为 442 nm 和 515 nm。将 N,P-CDs 应用于金属离子检测中，发现其对 Pd^{2+} 具有良好的选择性，检测限为 0.995 μmol/L。通过紫外吸收光谱、荧光寿命的测定研究了 Pd^{2+} 对 N,P-CDs 的荧光猝灭机制，结果表明猝灭机制为静态猝灭，分析是因为 Pd^{2+} 与 N,P-CDs 形成了复合物。

关 键 词：间苯二胺；荧光碳点；离子检测；Pd^{2+} 传感器
中图分类号：O613.71；TB383 **文献标识码**：A **DOI**：10.37188/CJL.20200309

Synthesis of Nitrogen and Phosphorus Doped Carbon Dots and Their Application in Pd^{2+} Sensing

LU Shi-yan, YU Shu-juan*, CHEN Guo-quan, ZHU Yong-fei
(*Guangxi Key Laboratory of Natural Polymer Chemistry and Physics, College of Chemistry and Materials, Nanning Normal University, Nanning* 530001, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: yusj@nnnu.edu.cn*

Abstract: The high fluorescence quantum yield(67.53%) nitrogen and phosphorus-doped carbon dots(N,P-CDs) were synthesized by hydrothermal method using m-phenylenediamine and phosphoric acid as the main raw materials and the synthesis conditions(reaction time and temperature) have been optimized. The structure and optical properties of N,P-CDs were characterized by FT-IR, ultraviolet absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy, and their morphology was observed by transmission electron microscopy. The results show that N,P-CDs are spherical, with an average particle size of about 7.5 nm, and emit bright green fluorescence under 365 nm ultraviolet light excitation. The maximum excitation and emission wavelengths are 442 nm and 515 nm, respectively. The application of N,P-CDs to the detection of metal ions indicated that they displayed good selectivity to Pd^{2+}, and the detection limit is 0.995 μmol/L. The fluorescence quenching mechanism of Pd^{2+} on N,P-CDs was studied by UV absorption spectroscopy and fluorescence lifetime measurement. The results showed that the quenching mechanism was static quenching, which is due to the formation of complexes between Pd^{2+} and N,P-CDs.

Key words: m-phenylenediamine; fluorescent carbon dots; ion detection; Pd^{2+} sensor

收稿日期：2020-10-17；**修订日期**：2020-11-22
基金项目：广西自然科学基金(2016GXNSFAA380203)资助项目
Supported by Natural Science Fund of Guangxi Province(2016GXNSFAA380203)

1 引 言

钯(Pb)是第五周期Ⅷ族铂系元素,广泛应用于癌症治疗、珠宝业、牙科材料和电子产品等领域[1]。然而,钯盐对人体和自然界是有害的,Pd^{2+}具有潜在的毒性,若在人体发育阶段暴露于Pd^{2+}环境中,可能会干扰能量代谢、酸碱和电解质平衡以及骨代谢等。工人职业接触钯盐,会引起严重的原发性皮肤和眼睛刺激等症状[2-3]。因此,对环境中Pd^{2+}的识别和选择性检测需要引起人们的足够重视。

荧光探针被认为是一种有效、快速、经济的离子检测方法[4]。目前常用的Pd^{2+}荧光探针有猝灭型(ON-OFF)、增强型和比率型[5]。Wang 等[6]报道了一种比率型荧光探针(cy202),Song 等[7]报道了一种增强型(OFF-ON)荧光探针。两者虽然都能有效地检测Pd^{2+},但均为有机化合物,其合成步骤相对复杂。碳点(CDs)具有毒性低、光稳定性好、生物相容性好、水分散性好、合成路线简单、廉价等优点,被认为是传统荧光探针的良好替代品[8]。CDs 广泛应用于金属离子检测、指纹识别、生物成像、药物传递、光催化等诸多领域[9]。在以往的研究中,各种工作都集中在氮掺杂 CDs 的制备上。由于杂原子掺杂具有易操作性,已成为提高 CDs 的物理化学和光化学性质并拓展其潜在应用的有力策略[10]。近年来,已经合成了一些氮、磷共掺杂 CDs 应用于不同的场合。例如,Chen 等[11]以对苯二胺和磷酸为原料合成了红色荧光 CDs,应用于指纹识别,有良好的应用效果。Song 等[12]以邻苯二胺和磷酸为原料,采用一锅水热法制备了功能性双发射碳点(dCDs),并将其用于赖氨酸的检测,检测限为 94 nmol/L。Shangguan 等[13]也合成了 N,P 共掺杂 CDs 用于Fe^{3+}的高选择性和高灵敏检测。然而,上述 N,P 共掺杂 CDs 存在量子产率低的问题,影响了它的应用效果。我们以间苯二胺和磷酸为原料,合成了一种高荧光量子产率的 N,P-掺杂碳点(N,P-CDs),并系统考察了反应条件对其荧光性能的影响。将合成的最佳 N,P-CDs 应用于金属离子检测中,结果发现该 N,P-CDs 对Pd^{2+}有良好的选择性,可用于Pd^{2+}的痕量检测。

2 实 验

2.1 实验原料及主要仪器

间苯二胺、磷酸、Mn^{2+}、Cr^{3+}、Zn^{2+}、Ni^{2+}、Ca^{2+}、Pb^{2+}标准溶液(500 mg/L)和Fe^{3+}、Hg^{2+}、Cu^{2+}、Pd^{2+}标准溶液(1 000 μg/mL)购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$、$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$、$MgSO_4$、KCl、NaCl、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$购自中国广东光华科技股份有限公司。所有试剂均为分析级,未经处理直接使用。

采用日本 JEM-2100F 型透射电子显微镜观察了 N,P-CDs 的微观结构;采用美国 Nicolet iS5 型红外光谱仪测试了 N,P-CDs 样品的红外光谱;采用美国赛默飞世尔科技有限公司 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱测试了 N,P-CDs 的元素组成;通过日本日立 F-4600 型荧光分光光度计获得了 N,P-CDs 的荧光光谱;采用日本岛津 UV-2600 型紫外分光光度计测定了 N,P-CDs 的紫外吸收光谱;采用法国 FL3-P-TCSPC 型时间分辨荧光衰减器测量了 N,P-CDs 的荧光寿命。

2.2 N,P-CDs 的合成

参考文献[12]以一锅水热法合成了 N,P-CDs,即将 0.3 g 间苯二胺与 15 mL 磷酸在聚四氟乙烯高压釜中混合均匀,然后在马弗炉中于不同条件(180 ℃下反应 6,12,24,36,48 h;200,220,240 ℃下反应 24 h)下反应。结束后,自然冷却至室温,将 N,P-CDs 溶液以 10 000 r/min 的速度离心 10 min,去除大颗粒杂质,收集上清液备用。

2.3 N,P-CDs 荧光量子产率的测定

根据文献[14]采用参比法测定了 N,P-CDs 的相对荧光量子产率,以荧光素为标准样,荧光素的乙醇溶液在 496 nm 激发下的量子产率为 95%。N,P-CDs 的相对荧光量子产率通过下列公式计算得出:

$$\phi = \phi_R \frac{I}{I_R} \times \frac{A_R}{A} \times \frac{\eta^2}{\eta_R^2}, \tag{1}$$

其中,ϕ、ϕ_R 分别为 N,P-CDs 和荧光素的荧光量子产率;下标 R 为参照样数据;I 为发射光谱的积分面积;A 为吸光度;η 为溶剂的折射率。

2.4 离子选择性及对 Pd^{2+} 离子检出限的测定

将 200 μL 稀释了 30 倍的最佳 N,P-CDs 溶液与 2 mL 100 μmol/L 的不同金属离子溶液混合,摇匀后静置 15 min,记录 442 nm 激发波长下的发射峰,研究不同金属离子对 N,P-CDs 的猝灭情况。将不同浓度的Pd^{2+}(0~500 μmol/L)加入到被稀释了 30 倍的 N,P-CDs 溶液中 200 μL,测定Pd^{2+}离子检出限。

3　结果与讨论

3.1　N,P-CDs 的最佳合成条件

考察了不同反应时间和温度对 N,P-CDs 荧光强度的影响,如图 1 所示。可以看出,随着反应时间的延长与反应温度的升高,N,P-CDs 的荧光强度均呈现先增强后趋于平稳的现象。分析原因是原料在高温及长时间条件下反应更加充分,使 N,P-CDs 的含量增加,所以荧光强度增大。我们将反应温度为 180 ℃(大部分文献常用的水热反应温度)、不同反应时间下获得的 N,P-CDs 与反应时间为 24 h、不同反应温度下获得的 N,P-CDs 溶液置于 365 nm 紫外光灯下,其数码照片分别如图 2(a)中样品 1 ~6 与样品 7 ~9 所示。可以直观地筛选出 N,P-CDs 最佳反应条件为:220 ℃下反应 24 h。本文后续所用的 N,P-CDs 均为该条件下获得的碳点。此外,为了进一步研究不同条件下 9 个 N,P-CDs 样品的发光情况,用色坐标(CIE 图)进行了分析,如图 2(b)所示。可以看出,随着反应时间的延长,N,P-CDs 的颜色由蓝色逐渐移动到绿色区域,而反应温度对其颜色变化影响不大,说明反应时间是合成碳点的最大影响因素。

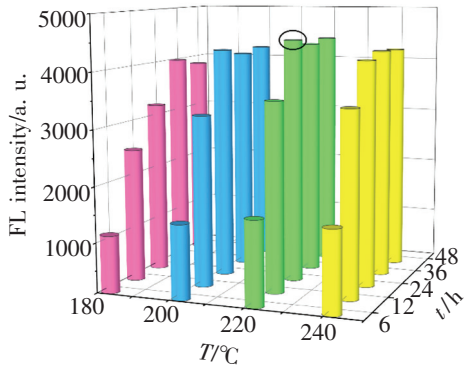

图 1　不同反应时间和温度下,N,P-CDs 的荧光强度柱状图。

Fig. 1　Fluorescence intensity histogram of N,P-CDs under different reaction time and temperature

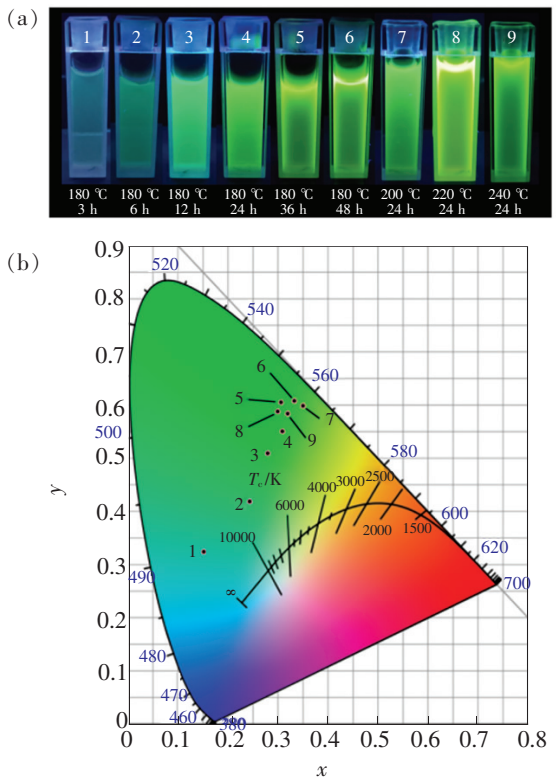

图 2　不同反应时间和温度下,N,P-CDs 在 365 nm 紫外光灯下的数码照片(a)以及对应的 CIE 图(b)。

Fig. 2　Digital photos(a) and their CIE coordinate(b) of N,P-CDs under different reaction time and temperatures

3.2　N,P-CDs 的形貌与结构组成

采用透射电镜研究了 N,P-CDs 的微观形貌和尺寸特征,如图 3 所示,图 3(a)表明 N,P-CDs 呈规则的球形。高斯分布曲线拟合结果(图 3(b))显示 N,P-CDs 的尺寸范围在 6.0 ~9.0 nm 之间,平均粒径约为 7.5 nm,平均粒径大于先前文献报道的氮,磷掺杂碳点[13],分析可能是反应时间延长所致[15]。此外,从图 3(c)中 HR-TEM 图像可以清晰地看到 N,P-CDs 的内部为晶格网状结构,其晶格间距约为 0.26 nm,表明 N,P-CDs 的内核由石墨和无定型碳结构组成[16]。

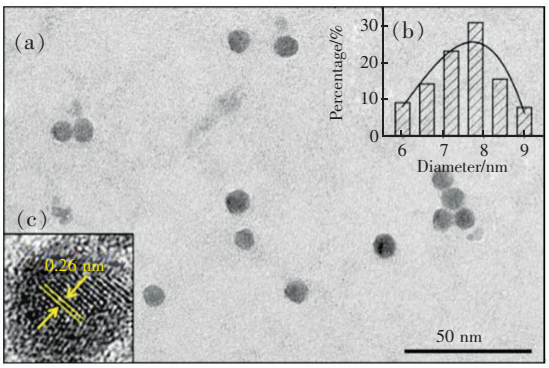

图 3　N,P-CDs 的 TEM 图像(a),插图:N,P-CDs 的粒度分布曲线(b)和 HR-TEM 图像(c)。

Fig. 3　TEM images(a) of N,P-CDs. Insert: particle size distribution curve(b) and HR-TEM image(c) of N,P-CDs.

测定了 N,P-CDs 的 FT-IR 光谱,如图 4(a)所示。在 3 150 ~3 450 cm^{-1} 处的吸收峰为 N,P-CDs 中的 O—H 和 N—H 伸缩振动,2 921 cm^{-1} 处为 C—H 伸缩振动吸收峰,1 647 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 C ═O 键的伸缩振动,1 454 cm^{-1} 处为 C ═C

伸缩振动吸收峰,1 384 cm^{-1}处为 C—N 伸缩振动吸收峰。1 120 cm^{-1}处宽峰归因于 P═O 振动峰,949 cm^{-1}处吸收峰为 P—O—*R*(*R* = 烷基)弯曲振动。此外,544 cm^{-1}处的宽峰带对应于磷酸盐的振动峰[12]。这些结果表明,N,P-CDs 表面含有-NH_2 和磷酸盐基团。通过 X 射线光电子能谱(XPS)研究了 N,P-CDs 的化学组成,XPS 全谱(图 4(b))中 133.93,284.77,399.84,531.95 eV 的峰分别为 P 2p、C 1s、N 1s 和 O 1s 的 XPS 谱,表明 N,P-CDs 的表面含有 C、N、O 和 P 4 种元素。C 1s 分峰(图 4(c))中 284.61 eV 和 285.45 eV 分别为 C—C/C═C 和 C—N/C—P═O 基团的特征峰。O 1s 分峰(图 4(d))中 534.1,532.18,532.99 eV 分别为 C═O、C—O—C/C—OH 和 P—O 基团的特征峰[12]。N 1s 分峰(图 4(e))中 399.8 eV 和 401.6 eV 归属于氨基型-N 和吡咯型-N[17]。P 2p 分峰(图 2(f))中 133.73 eV 和 134.43 eV 分别为 P—O 和 P—C 特征峰[12,18]。综上,XPS 光谱进一步证实了 N,P-CDs 表面有氨基和磷酸盐基团,与 FT-IR 分析结果一致。

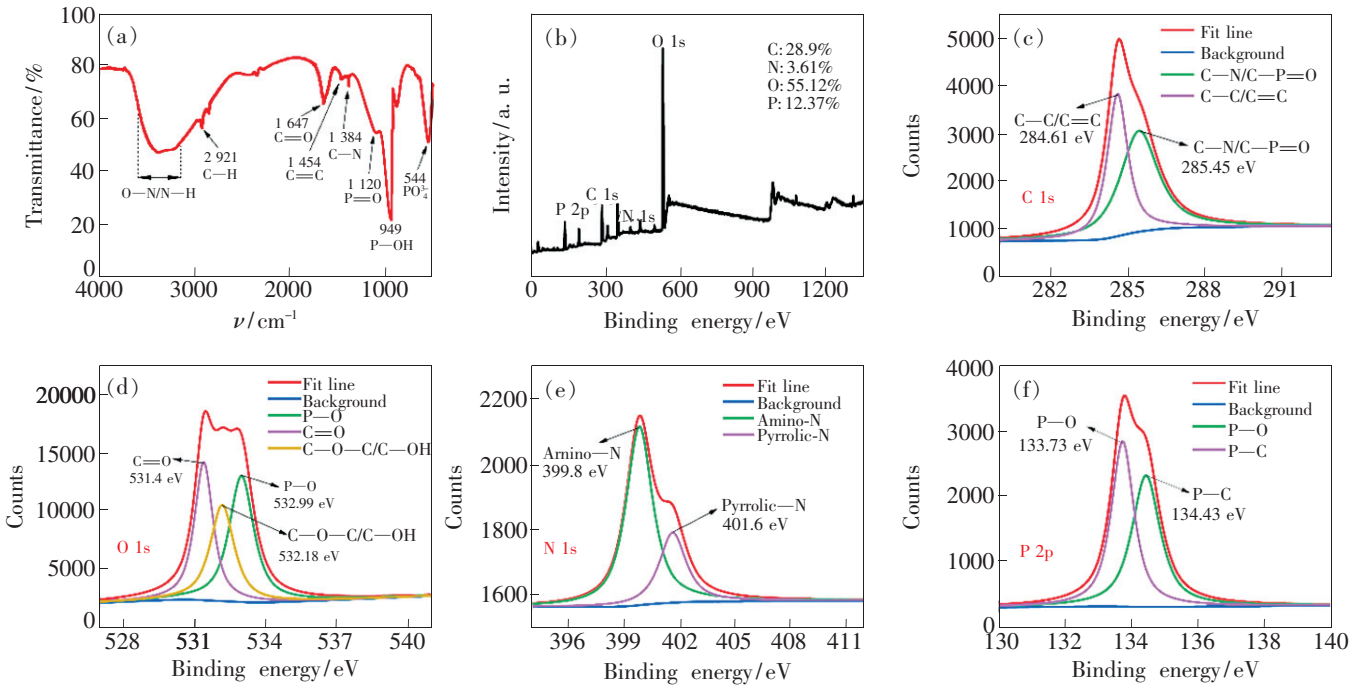

图 4 (a)N,P-CDs 的红外光谱;N,P-CDs 的 XPS(b)、C 1s(c)、O 1s(d)、N 1s(e)和 P 2p(f)分峰图。

Fig. 4 (a) FT-IR spectra of N,P-CDs. XPS(b), C 1s(c), O 1s(d), N 1s(e), and P 2p(f) spectra of N,P-CDs.

3.3 N,P-CDs 的紫外光吸收与荧光性能

N,P-CDs 的荧光光谱和紫外吸收光谱如图 5(a)所示。紫外光谱中,在 315 nm 处的吸收峰归因于 N,P-CDs 中石墨烯结构(C═C)的 π-π* 跃迁[19]。位于 380 nm 处的吸收峰为 N,P-CDs 中的羰基或氨基的 n-π* 跃迁[20]。同时,420 nm 处的

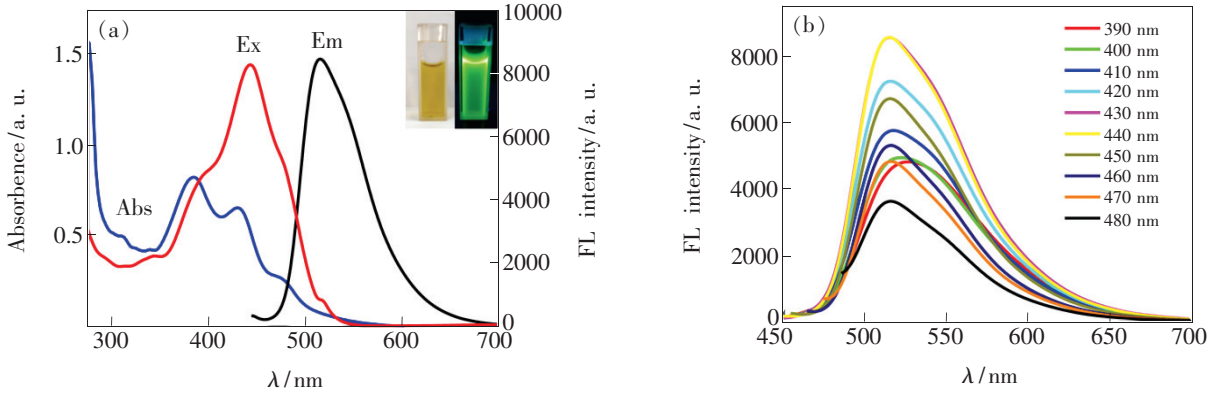

图 5 (a)N,P-CDs 的紫外吸收光谱、荧光激发和发射光谱;(b)N,P-CDs 在 390 ~ 480 nm 不同激发波长下的荧光发射光谱。

Fig. 5 (a) UV-Vis absorption, fluorescence excitation and emission spectra of the N,P-CDs. (b) Fluorescence emission spectra of N,P-CDs under different excitation wavelengths ranging from 390 to 480 nm.

吸收峰可能来自于芳香族荧光团结构的 n-π* 跃迁[21]。图 5(a)插图中显示 N,P-CDs 在 365 nm 紫外灯下发出亮绿色荧光。当激发波长从 390 nm 增加到 480 nm 时,N,P-CDs 的发射波长从 527 nm 移动到 512 nm(图 5(b)),分析是由 N,P-CDs 表面官能团(C ═O/C—NH_2)的 π*-n 跃迁引起[22],表明 N,P-CDs 呈现波长依赖性发射。N,P-CDs 的最大激发波长为 442 nm,发射波长为 515 nm。根据公式(1)计算了该 N,P-CDs 具有较高的相对荧光量子产率(67.53%),高量子产率对其在荧光传感中应用具有重要意义。

3.4　N,P-CDs 对 Pd^{2+} 的传感性能

将合成的 N,P-CDs 用于金属离子检测中,N,P-CDs 对 Pd^{2+} 的选择性测定结果如图 6(a)所示。可以明显看出 Pd^{2+} 对 N,P-CDs 的荧光猝灭最强(猝灭程度达 56%),而其他金属离子对 N,P-CDs 几乎没有猝灭作用。因此,说明 N,P-CDs 可以特异性地识别 Pd^{2+}。pH 环境是离子检测系统中一个非常重要的影响因素,为此,研究了 Pd^{2+} 存在与不存在的情况下,不同 pH 值对 N,P-CDs 荧光强度的影响,结果如图 6(b)所示。当无 Pd^{2+} 存在时,N,P-CDs 在 pH = 7 ~ 8 范围内荧光强度最大,这说明 N,P-CDs 在中性环境下具有良好的光学性质。在 pH 值为 5 ~ 8 时,Pd^{2+} 的加入使 N,P-CDs 发生了严重的猝灭现象;而在强酸(pH < 4)和强碱(pH > 9)环境中,N,P-CDs 荧光猝灭程度较小。这可能是因为 N,P-CDs 表面的胺基很好地被质子化[23],影响了胺基与 Pd^{2+} 络合物的形成。综上,N,P-CDs 在中性环境下对 Pd^{2+} 可以进行灵敏检测。

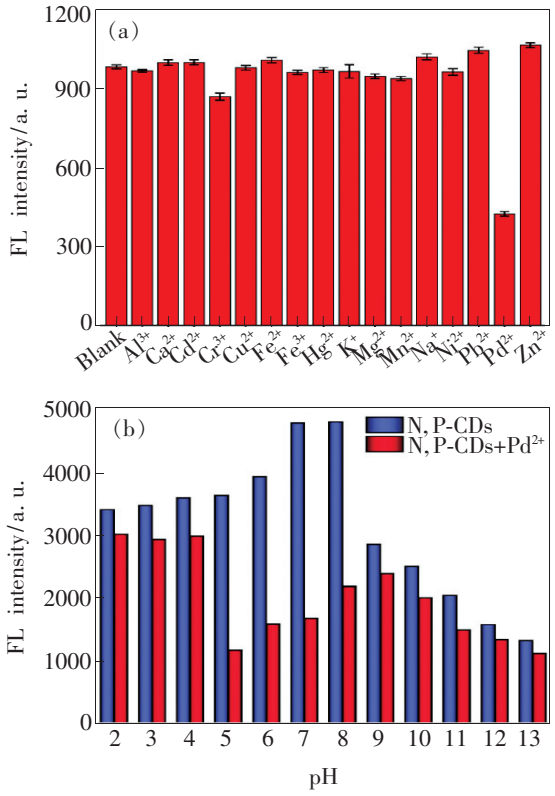

图 6　(a) N,P-CDs 对 Pd^{2+} 的选择性;(b) N,P-CDs 在 Pd^{2+} 存在(蓝色)和不存在(红色)情况下,于不同 pH 值下的荧光强度。所有金属离子浓度为 100 μmol/L。

Fig. 6　(a) Selectivity of N,P-CDs for Pd^{2+}. (b) Fluorescence intensity of N,P-CDs in the absence (blue) and presence (red) of Pd^{2+} at various pH values. The concentration of all metal ions is 100 μmol/L.

在最佳实验条件下,我们测试了 N,P-CDs 传感系统的线性响应范围、检测限,分别如图 7(a)、(b)所示。从图 7(a)可以看出,随着 Pd^{2+} 浓度的增加,荧光强度逐渐降低。Pd^{2+} 浓度在 40 ~ 100 μmol/L 范围内与 N,P-CDs 的荧光强度值($F_0/F-1$)呈良好的线性关系(相关系数 R^2 = 0.973 9),如图 7(b)所示,符合 Stern-Volmer 方程,通过线性

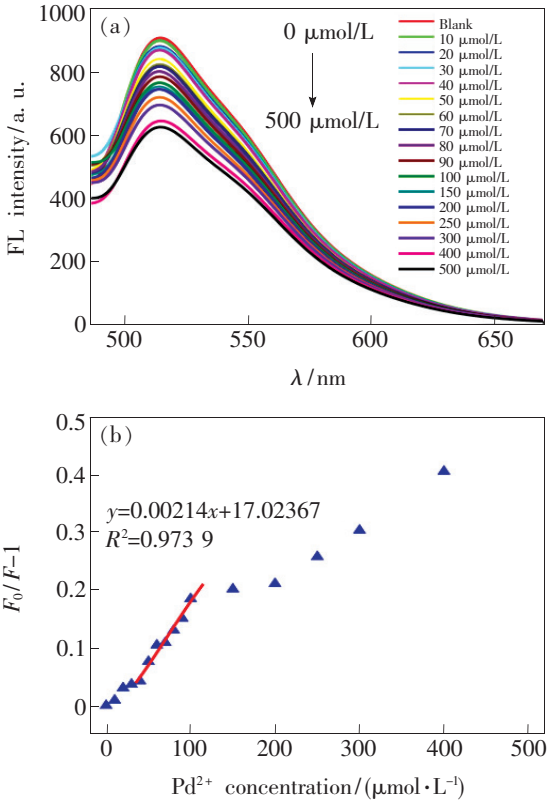

图 7　(a)不同 Pd^{2+} 浓度下的 N,P-CDs 的荧光光谱;(b)($F_0/F-1$)与 Pd^{2+} 浓度在 0 ~ 500 μmol/L 范围内的关系。

Fig. 7　(a) Fluorescent spectra of N,P-CDs with various Pd^{2+} concentrations. (b) Relationship between ($F_0/F-1$) and Pd^{2+} concentrations in the range of 0 – 500 μmol/L.

拟合获得回归方程为 $y=0.00214x+17.02367$。根据公式 $3\sigma/k$(其中 σ 是仪器的信噪比,k 是线性回归方程的斜率[17])计算 N,P-CDs 对 Pd^{2+} 的检测限为 0.995 μmol/L($\sigma=0.000\ 71$,$k=0.002\ 14$ μL/mol)。此外,我们还与最近报道的其他荧光传感器进行了对比分析,相关信息如表 1 所示。可以看出,我们合成的 N,P-CDs 对 Pd^{2+} 的检测限低于大多数其他传感器,说明 N,P-CDs 是一类性能优异的 Pd^{2+} 传感材料。

表 1 不同分析方法检测 Pd^{2+} 的性能比较

Tab. 1 Comparison of the performance of different analytical methods for the detection of Pd^{2+}

Method	System	Liner range	LOD	Reference
Fluorimetry	Fluorescent probe	10 ~ 45 μmol · L^{-1}	1.4 μmol · L^{-1}	[24]
Colorimetry	Rhodamine based "turn-on" chem-sensor	20 ~ 104 μmol · L^{-1}	11.9 μmol · L^{-1}	[25]
Fluorimetry	Fluorescent probe	(0 ~ 240) × 10^{-6}	1 × 10^{-6}	[26]
Fluorimetry	Red-emitting carbon dots	20 ~ 160 μmol · L^{-1}	3.29 μmol · L^{-1}	[27]
Colorimetry	"turn-on" chem-sensor	(5 ~ 10) × 10^{-6}	1.18 × 10^{-6}	[28]
Fluorimetry	N,P-CDs	40 ~ 100 μmol · L^{-1}	0.995 μmol · L^{-1}	This work

采用紫外吸收光谱和荧光寿命变化研究了 Pd^{2+} 对 N,P-CDs 的荧光猝灭机理。一般静态猝灭会影响荧光物质的紫外吸收光谱,而动态猝灭几乎对荧光物质的紫外吸收光谱没有影响[29]。根据这一理论说明 Pd^{2+} 对 N,P-CDs 荧光猝灭机制属于静态猝灭,因为添加 Pd^{2+} 前后 N,P-CDs 溶液的紫外光谱并不重合(图 8(a))。N,P-CDs 与 Pd^{2+} 相互作用前后的荧光寿命曲线如图 8(b)所示,荧光寿命数据列于表 2 中。从中可以看出,N,P-CDs 与 Pd^{2+} 复合前后的荧光寿命分别为 3.03 ns 和2.96 ns,两者之间的差别很小,由此可以判断 Pd^{2+} 对 N,P-CDs 的猝灭机理为静态猝灭。分析原因是 Pd^{2+} 与 N,P-CDs 表面的胺基形成了络合物(图 9)而导致 N,P-CDs 的荧光猝灭[4]。

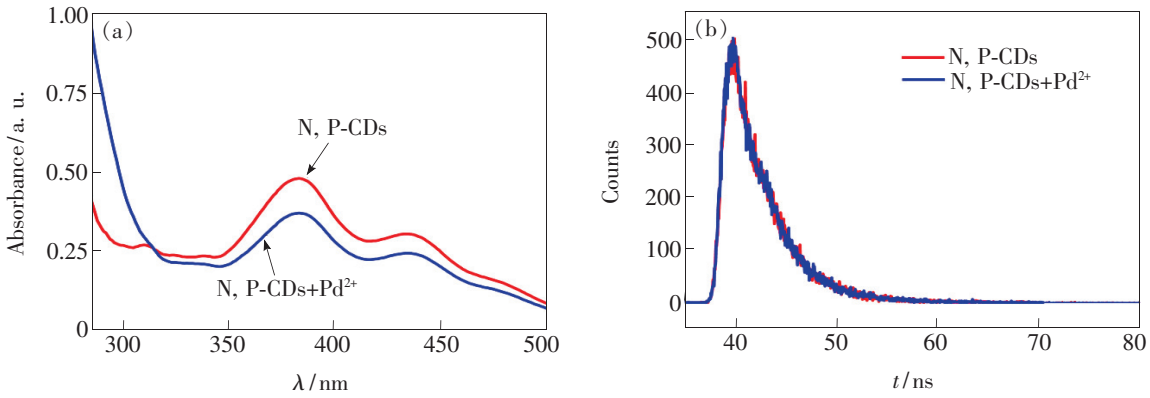

图 8 N,P-CDs 与 Pd^{2+} 作用前后的紫外-吸收光谱(a)和荧光寿命曲线(b)

Fig. 8 UV absorption spectra(a) and fluorescence lifetime curves(b) of N,P-CDs before and after interaction with Pd^{2+}

表 2 N,P-CDs 和 N,P-CDs + Pd^{2+} 的光致发光衰减数据

Tab. 2 Photoluminescence decay components of N,P-CDs and N,P-CDs + Pd^{2+}

Sample	Decay life time/ns	Relative/%	Average life times/ns
N,P-CDs	$\tau_1=1.24$	10.32	3.03
	$\tau_2=3.24$	89.68	
N,P-CDs + Pd^{2+}	$\tau_1=0.75$	10.69	2.96
	$\tau_2=3.23$	89.31	

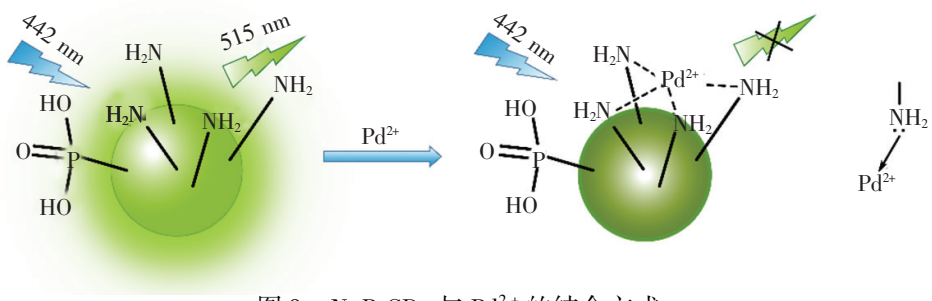

图 9　N,P-CDs 与 Pd^{2+} 的结合方式

Fig. 9　Binding mode between N,P-CDs and Pd^{2+}

4　结　　论

本文合成了一种氮、磷掺杂的碳点(N,P-CDs),在 442 nm 波长光激发下呈亮绿色荧光,通过条件优化得出最佳的 N,P-CDs 合成条件为 220 ℃下反应 24 h。采用 FT-IR、UV-Vis、XPS 以及 TEM 对 N,P-CDs 进行了表征。将 N,P-CDs 应用于金属离子检测中,发现 N,P-CDs 对 Pd^{2+} 有较高的选择性,其检测线性范围为 40 ~ 150 μmol/L,检测极限为 0.995 μmol/L。通过紫外光谱与荧光寿命测试研究了 Pd^{2+} 对 N,P-CDs 的猝灭机制,结果证明该猝灭机制为静态猝灭。本研究中 N,P-CDs 可以对 Pd^{2+} 进行痕量检测,对 Pd^{2+} 污染物的监测具有重要意义。

参　考　文　献:

[1] KEUM D,KIM S,KIM Y. A fluorescence turn-on sensor for the detection of palladium ions that operates through *in situ* generation of palladium nanoparticles [J]. *Chem. Commun.*, 2014,50(10):1268-1270.

[2] LIU T Z,LEE S D,BHATNAGAR R S. Toxicity of palladium [J]. *Toxicol. Lett.*, 1979,4(6):469-473.

[3] KIELHORN J,MELBER C,KELLER D,*et al.*. Palladium—a review of exposure and effects to human health [J]. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 2002, 205(6):417-432.

[4] BALAMURUGAN R,LIU J H,LIU B T. A review of recent developments in fluorescent sensors for the selective detection of palladium ions [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2018,376:196-224.

[5] 李海东,姚起超,樊江莉,等. 钯离子荧光探针的研究进展 [J]. 应用化学, 2016,33(10):1099-1114.
LI H D,YAO Q C,FAN J L,*et al.*. Research advance on the fluorescent probe of palladium ions [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2016,33(10):1099-1114. (in Chinese)

[6] WANG Y,HOU X F,LIU C H,*et al.*. Highly sensitive and selective ESIPT-based near-infrared fluorescent probe for detection of Pd^{2+} [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2019,101:135-141.

[7] SONG F L,GARNER A L,KOIDE K. A highly sensitive fluorescent sensor for palladium based on the allylic oxidative insertion mechanism [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007,129(41):12354-12355.

[8] YU S J,LI W,FUJII Y,*et al.*. Fluorescent spherical sponge cellulose sensors for highly selective and semiquantitative visual analysis:detection of Hg^{2+} and Cu^{2+} ions [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019,7(23):19157-19166.

[9] WANG B B,JIN J C,XU Z Q,*et al.*. Single-step synthesis of highly photoluminescent carbon dots for rapid detection of Hg^{2+} with excellent sensitivity [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019,551:101-110.

[10] HU G K,GE L,LI Y Y,*et al.*. Carbon dots derived from flax straw for highly sensitive and selective detections of cobalt, chromium,and ascorbic acid [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2020,579:96-108.

[11] CHEN J,WEI J S,ZHANG P,*et al.*. Red-emissive carbon dots for fingerprints detection by spray method:coffee ring effect and unquenched fluorescence in drying process [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017,9(22):18429-18433.

[12] SONG W,DUAN W X,LIU Y H,*et al.*. Ratiometric detection of intracellular lysine and pH with one-pot synthesized dual emissive carbon dots [J]. *Anal. Chem.*, 2017,89(24):13626-13633.

[13] SHANGGUAN J F,HUANG J,HE D G,*et al.*. Highly Fe^{3+}-selective fluorescent nanoprobe based on ultrabright N/P co-doped carbon dots and its application in biological samples [J]. *Anal. Chem.*, 2017,89(14):7477-7484.

[14] ZAN M H,LI C,LIAO F,*et al.*. One-step synthesis of green emission carbon dots for selective and sensitive detection of

nitrite ions and cellular imaging application [J]. *RSC Adv.*, 2020,10(17):10067-10075.

[15] BAO L,LIU C,ZHANG Z L,*et al.*. Photoluminescence-tunable carbon nanodots: surface-state energy-gap tuning [J]. *Adv. Mater.*, 2015,27(10):1663-1667.

[16] KIM T H,WHITE A R,SIRDAARTA J P,*et al.*. Yellow-emitting carbon nanodots and their flexible and transparent films for white LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016,8(48):33102-33111.

[17] YUE J,LI L,CAO L,*et al.*. Two-step hydrothermal preparation of carbon dots for calcium ion detection [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019,11(47):44566-44572.

[18] SHAMSIPUR M,MOLAEI K,MOLAABASI F,*et al.*. One-step synthesis and characterization of highly luminescent nitrogen and phosphorus co-doped carbon dots and their application as highly selective and sensitive nanoprobes for low level detection of uranyl ion in hair and water samples and application to cellular imaging [J]. *Sens. Actuators* B *Chem.*, 2018, 257:772-782.

[19] ZHAN J,PENG R J,WEI S X,*et al.*. Ethanol-precipitation-assisted highly efficient synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots from chitosan [J]. *ACS Omega*, 2019,4(27):22574-22580.

[20] YANG X L,ZHANG Y S,LIU W Q,*et al.*. Confined synthesis of phosphorus,nitrogen co-doped carbon dots with green luminescence and anion recognition performance [J]. *Polyhedron*, 2019,171:389-395.

[21] ZHU P P,TAN K J,CHEN Q,*et al.*. Origins of efficient multiemission luminescence in carbon dots [J]. *Chem. Mater.*, 2019,31(13):4732-4742.

[22] GONG X J,ZHANG L,LIU Y,*et al.*. Controllable fabrication,photoluminescence mechanism,and novel application of green-yellow-orange fluorescent carbon-based nanodots [J]. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2019,5(10):5060-5071.

[23] DONG Y Q,WANG R X,LI G L,*et al.*. Polyamine-functionalized carbon quantum dots as fluorescent probes for selective and sensitive detection of copper ions [J]. *Anal. Chem.*, 2012,84(14):6220-6224.

[24] LI X J,HUANG H H,ZHU Y Q,*et al.*. Highly selective fluorescence detection of $Pd^{2+/4+}$ species based on acatalyzed aromatic claisen rearrangement [J]. *RSC Adv.*, 2015,5(128):105810-105813.

[25] MONDAL S,MANNA S K,PATHAK S,*et al.*. colorimetric and "off-on" fluorescent Pd^{2+} chemosensor based on a rhodamine-ampyrone conjugate: synthesis,experimental and theoretical studies along with *in vitro* applications [J]. *New J. Chem.*, 2019,43(8):3513-3519.

[26] WANG Z F,LIAO F. Fluorescent probes for Pd^{2+} detection by poly(o-phenylenediamine) nanospheres with fluorescence enhancement [J]. *Synth. Met.*, 2012,162(5-6):444-447.

[27] GAO W L,SONG H H,WANG X,*et al.*. Carbon dots with red emission for sensing of Pt^{2+},Au^{3+},and Pd^{2+} and their bioapplications *in vitro* and *in vivo* [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018,10(1):1147-1154.

[28] KAUR P,KAUR N,KAUR M,*et al.*. "Turn-on" coordination based detection of Pd^{2+} and bioimaging applications [J]. *RSC Adv.*, 2014,4(31):16104-16108.

[29] HUANG S,YANG E L,YAO J D,*et al.*. Red emission nitrogen,boron,sulfur co-doped carbon dots for "on-off-on" fluorescent mode detection of Ag^{+} ions and L-cysteine in complex biological fluids and living cells [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2018,1035:192-202.

鲁诗言(1996 -),男,重庆人,硕士研究生,2019 年于南宁师范大学获得学士学位,主要从事光荧光纳米材料的合成及应用的研究。
E-mail: lsy530001@126.com

于淑娟(1977 -),女,吉林长春人,博士,教授,2007 年于大连理工大学获得博士学位,主要从事高分子光稳定剂与高分子荧光纳米材料方面的研究。
E-mail: yusj@nnnu.edu.cn