

## 基于磺胺掺杂氮硫的碳点制备及对 $\text{Hg}^{2+}$ 的光化学识别

杨磊, 林彬彬, 郑旗伟, 吴淑兰, 郑炳云, 朱智飞, 胡文英

莆田学院环境与生物工程学院, 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室, 福建 莆田 351100

**摘要** 为提高碳点对汞离子光化学识别的选择性及检测方法的可行性,以柠檬酸和磺胺为原材料采用热解法制备一种新型氮、硫共掺杂碳点(NS-CDs)。用红外光谱仪、紫外-可见光吸收光谱仪、透射电镜、元素分析仪和荧光光谱仪等对其结构和光学性能进行表征。结果表明:该量子点水溶性和分散性高,平均粒径4.78 nm左右,具有类石墨结构;其在3446和3261  $\text{cm}^{-1}$ 处存在N—C和O—H键振动吸收峰;2966和2923  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—H键振动吸收带;1630和1570  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰归属于苯环骨架C=C双键振动;1388  $\text{cm}^{-1}$ 处为—CH<sub>3</sub>剪式振动峰;1268, 1192, 1146及1071  $\text{cm}^{-1}$ 处的振动吸收峰表明存在为C—N, C—S, C—O, C—O—C及—SO<sub>3</sub><sup>-</sup>键,912  $\text{cm}^{-1}$ 处为环氧基的特征吸收峰,739  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收带归属于N—H键变形振动,可见,该碳点不仅含有苯环骨架结构,还有N和S等元素参与的成键结构存在。其在21.4°处出现一个明显且宽的(002)晶面衍射特征峰,晶格间距为0.41 nm,稍大于石墨晶格间距(0.34 nm)。NS-CDs的C, N, S和O元素含量分别为68.72%, 7.37%, 6.24%及17.67%,与红外分析结果吻合。NS-CDs在309 nm处有一个由C=C键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁产生的较强吸收峰,且在可见光区域内有一个很长的拖尾;同时在335 nm处出现了一个由C=O键的 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁而产生的吸收肩峰。当激发波长小于390 nm时,NS-CDs原液荧光发射峰值随激发波长增大而逐渐增大,且在390 nm时,荧光强度最强;大于390 nm时,随激发波长增大而逐渐减弱。同时发现随激发波长增加,发射峰逐渐红移。当NS-CDs溶液逐渐稀释时,其最佳激发峰也由390 nm蓝移至360 nm;当pH值<11.0时,NS-CDs的荧光强度变化很小,在pH值为7.0时荧光峰最强;在pH>12.0时,荧光强度急剧下降,故选用PBS缓冲溶液(pH 7)进行金属离子检测实验。在16种金属离子中只有 $\text{Hg}^{2+}$ 对NS-CDs荧光强度具有极其显著的影响,使碳点荧光完全猝灭,基于NS-CDs对 $\text{Hg}^{2+}$ 具有高选择性及 $\text{Hg}^{2+}$ 对NS-CDs强荧光猝灭作用,建立了其对 $\text{Hg}^{2+}$ 的荧光化学识别方法。该识别方法的线性方程为 $y=5.559\ 02x-13.860\ 39$ ,其线性范围为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , $R^2$ 为0.9947,检出限为 $7.11 \times 10^{-3} \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,相对标准偏差小于2.5%,对实际样品检测精度和回收率高,可用于实际水样中 $\text{Hg}^{2+}$ 的检测,在生物和环境分析领域具有良好的应用前景。

**关键词** 磺胺;氮硫共掺杂;碳点;汞离子;光化学识别

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)11-3388-07

### 引言

随物质需求不断丰富发展,自然界对污染物的吸收和消纳严重不足,如汞作为重金属的污染源之一,毒性强而且危害持久,尤其在自然界中不断富集累积,最终通过食物链危害生态平衡和人类健康,故对环境中汞离子实时检测具有重

要意义<sup>[1]</sup>。汞离子检测方法较多,其中荧光光谱法<sup>[2]</sup>较紫外分光光度法<sup>[3]</sup>、电化学法<sup>[4]</sup>、原子吸收光谱法等具有快捷简便、选择性好、灵敏度高等优点。而基于荧光量子点构建的 $\text{Hg}^{2+}$ 荧光传感法<sup>[5]</sup>具有光学稳定性好,灵敏度高等特点,其中荧光碳点(CDs)因量子产率与光稳定性高、生物相容性好、毒性低、制备简便等优点,倍受分析工作者关注<sup>[6]</sup>。CDs制备方法有:热处理、激光灼蚀、电化学氧化、电弧放电、超声

**收稿日期:** 2018-08-19, **修订日期:** 2018-12-30

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(31400318, 21206079),福建省科技厅高校产学研合作项目(2015H6017),福建省自然科学基金项目(14171056),莆田学院基金项目(2016080, PY16012),莆田市科技计划项目(2017G2012, 2017R4001, 2015G2012),大学生创新创业训练计划项目(201711498007, 201711498033, 201711498053, 201611498015)资助

**作者简介:** 杨磊, 1979年生,莆田学院环境与生物工程学院副教授 e-mail: yanglei7867245@163.com

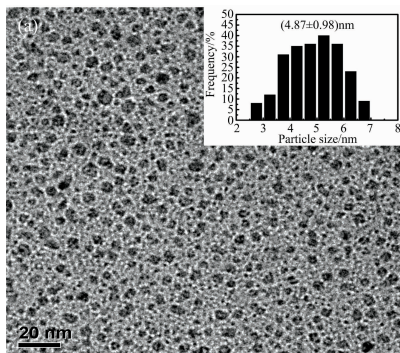
及微波处理等<sup>[7-8]</sup>, 其中热处理法较常见, 如 Miao<sup>[9]</sup> 等通过热解柠檬酸和尿素制备一种可发射多色光的 CDs; Karakoçak 等<sup>[10]</sup> 用柠檬酸和乙二胺作原料采用微波辅助热解法制备了一种可用于生物标记的发红光的氮掺杂 CDs; So. R C 等<sup>[11]</sup> 以柠檬酸和 5-氨基-1,10-邻菲罗啉作试剂采用一步水热法设计出新颖的氮掺杂多层核/壳结构能发出红、绿及蓝三色光的 AC-CDs。关于 CDs 用于汞离子的测定已有文献报道<sup>[12-15]</sup>, 如 Yu 等<sup>[12]</sup> 以柠檬酸和 N-(2-羟乙基)乙二胺为原料采用微波辅助溶剂热法制备了荧光 N 掺杂碳点(N-CDs), 并制备了其接枝聚苯乙烯胶/聚丙烯酰胺荧光水凝胶膜, 该膜可检测  $\text{Hg}^{2+}$ , 其检出限为  $0.089 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; Sadeghinejad 等<sup>[13]</sup> 以柠檬酸、尿素及硫脲为原料制备了可用  $\text{Hg}^{2+}$  荧光传感器检测的 CDs, 其线性检测浓度为  $0.1 \sim 20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 检出限为  $62 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; Li 等<sup>[14]</sup> 采用微波辅助法制备了一种可用作  $\text{Hg}^{2+}$  无标记荧光探针的氮硫共掺杂碳点(检出限为  $2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 其也可用作活体细胞成像; Iqbal 等<sup>[15]</sup> 以柠檬酸和三聚氰胺为原料固相法制备了 N-CDs, 基于其和  $\text{Hg}(\text{II})$  间强静电作用和电子转移, 当加入谷胱甘肽(GSH)后可制备出开-关-开光化学传感器, 对  $\text{Hg}^{2+}$  和谷胱甘肽具有显著的高选择识别性能, 相应检出限分别为  $20$  和  $40 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。尽管此类荧光碳点在  $\text{Hg}^{2+}$  传感应用方面取得良好效果, 但构建一个选择性和灵敏度高、检出限低的  $\text{Hg}^{2+}$  传感器, 仍是人们所渴求的。

本研究以柠檬酸为前驱体、磺胺作为氮和硫源, 通过热解法制备了一种新型氮、硫共掺杂碳点(NS-CDs)。基于该碳点具有良好的水溶分散性、对  $\text{Hg}^{2+}$  的高选择性及  $\text{Hg}^{2+}$  对 NS-CDs 的荧光猝灭作用, 建立了一种测定  $\text{Hg}^{2+}$  的新型光化学传感方法, 相比上述文献  $\text{Hg}^{2+}$  检测方法具有高选择性、检测线性浓度范围广和检出限低等优点。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

Cary Eclipse 分子荧光光谱仪, 美国瓦里安; TECNAI F30 场发射透射电镜, 荷兰 Philips 公司; TENSOR27 傅里叶型红外光谱仪, 德国 BRUKER; UV2250 紫外/可见分光光度计, 岛津制作所; XRD-6100 X-射线衍射仪, 岛津制作所; Vario EI III 元素分析仪, 德国 Elementar。



### 1.2 试剂与材料

磺胺、柠檬酸、氢氧化钠、氯化钙、氯化镁、氯化铜、氯化钡、氯化铬、硝酸银、氯化镍、氯化锰、硝酸铅、氯化铁、醋酸汞及汞离子标准溶液等均购自国药试剂, 均为分析纯; 3 500 Da 透析袋购自上海源叶生物科技有限公司;  $0.22 \mu\text{m}$  水性滤膜由海宁市郭店桃园膜分离设备厂提供。

### 1.3 氮、硫共掺杂 CDs 的制备

于烧瓶中称  $2 \text{ g}$  柠檬酸与  $1 \text{ g}$  磺胺放入  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  油浴中加热熔融, 由黄色变为橘黄色时停止加热反应后取出, 将其溶解于  $250 \text{ mL}$   $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  氢氧化钠溶液中, 用玻璃棒搅拌  $30 \text{ min}$ , 再用水系  $0.22 \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤悬浮小颗粒, 将滤液用  $3 500 \text{ Da}$  透析袋透析, 每  $8 \text{ h}$  换  $1$  次水, 直至该系统稳定且外液面  $\text{pH}$  7 后, 将袋内浅棕黄色溶液倒入干净试剂瓶中, 即得氮、硫共掺杂碳点(NS-CDs)原液。将其置于  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  冰箱中保存备用。并取适量 NS-CDs 溶液进行离心操作后冷冻干燥  $48 \text{ h}$ , 得到固态样品, 研磨备用。

### 1.4 性能测试

用红外光谱仪在  $4 000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$  测定 NS-CDs 的红外光谱; 用紫外-可见光谱仪在  $190 \sim 800 \text{ nm}$  测其 UV-Vis 吸收光谱; 通过 TEM 在  $300 \text{ kV}$  下对其进行微观形貌分析, 并用 SigmaScan Pro4 软件统计其粒径; 用 Vario EI III 元素分析仪对其进行元素分析; 使用 X-射线衍射仪分析其结构, 其中  $\text{CuK}\alpha$  射线( $\lambda=0.154 2 \text{ nm}$ ), 电压  $40 \text{ kV}$ , 电流  $30 \text{ mA}$ ; 将 NS-CDs 原液、稀释液及用于离子选择测定和  $\text{Hg}^{2+}$  测定的待测液(用  $\text{pH}$  为  $7.0$  的 PBS 缓冲溶液调整  $\text{pH}$  至  $7.0$ )进行分子荧光光谱测定。

### 1.5 离子荧光猝灭分析

将  $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  等 16 种金属离子, 各取  $2 \text{ mL}$ , 再加入  $2 \text{ mL}$  NS-CDs 原液, 摇匀放置  $10 \text{ min}$  后, 在  $390 \text{ nm}$  激发光和  $5 \text{ nm}$  狭缝下, 测其荧光光谱, 并考察离子对 NS-CDs 荧光猝灭行为。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NS-CDs 的表征

图 1(a) 是氮、硫共掺杂碳点的透射电镜图及其粒径统计

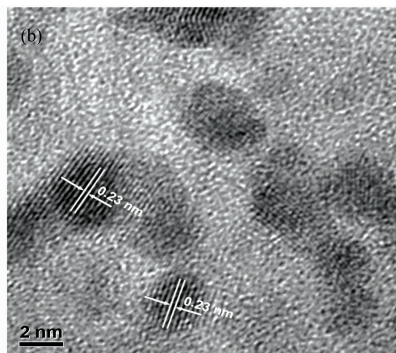


图 1 NS-CDs 的 TEM 图(a)和其高分辨 TEM 图(b); 插图: 粒径分布图

Fig. 1 TEM image (a) and high resolution TEM image (b) of NS-CDs; Inset: particle size distribution diagram

分布图(图 1 右上角的插图),由图 1(a)可见,采用脱水缩合碳化法制备的 NS-CDs 具有量子点属性,其平均粒径为  $(4.78 \pm 0.98)$  nm,并具有良好的分散性。图 1(b)为其高分辨透射电镜图,该图表明 NS-CDs 呈现出间距为 0.23 nm 晶格结构,该值与石墨的 100 衍射面接近<sup>[16]</sup>,可见所制备的 NS-CDs 具有类石墨的结构。

表 1 NS-CDs 的元素组成

Table 1 The elemental composition of NS-CDs

样品	C/%	N/%	S/%	O/%
NS-CDs	68.72	7.37	6.24	17.67

采用红外、XRD 及元素分析表征 NS-CDs 的结构及组成。由图 2(a)知 3 446 和 3 261  $\text{cm}^{-1}$  处对应 N—C 和 O—H 键振动吸收峰; 2 966 和 2 923  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—H 键振动吸收

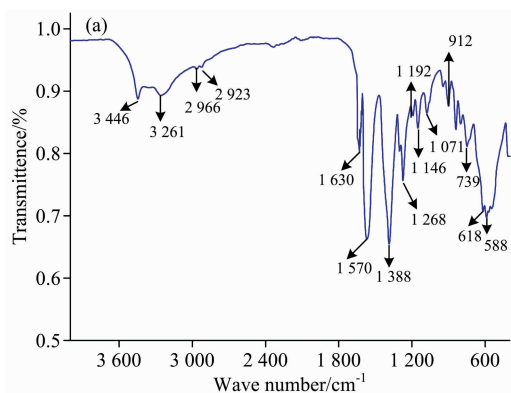
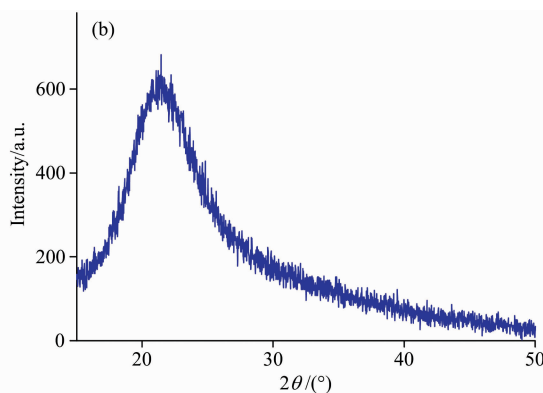


图 2 NS-CDs 的红外光谱 (a) 和 XRD 衍射图 (b)

Fig. 2 Infrared spectrum (a) and XRD diffraction pattern (b) of NS-CDs

带; 在 1 630  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰,为官能团苯环骨架 C=C 双键振动峰及 C=O 双键振动吸收峰<sup>[17]</sup>; 1 570  $\text{cm}^{-1}$  处对应苯环 C=C 键振动吸收峰; 1 388  $\text{cm}^{-1}$  分别为—CH<sub>3</sub> 剪式振动峰; 1 268, 1 192, 1 146 及 1 071  $\text{cm}^{-1}$  处的振动吸收峰表明存在为 C—N, C—S, C—O, C—O—C 及—SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 键<sup>[17-18]</sup>, 912  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰为环氧基特征峰, 739  $\text{cm}^{-1}$  处归属于 N—H 键变形振动<sup>[19]</sup>。可见,该碳点不仅含有苯环骨架结构,还有 N 和 S 等元素参与的成键结构。图 2(b)为 NS-CDs 的 X-射线衍射图谱,其在 21.4° 处出现一个明显且宽的衍射特征峰,可得(002)衍射峰的晶格间距为 0.41 nm,稍大于石墨晶格间距(0.34 nm),可能为在碳点中引入 N, S 及含氧基团所致<sup>[20-21]</sup>。对 NS-CDs 的元素分析表明,其 C, N, S 和 O 含量分别为 68.72%, 7.37%, 6.24% 及 17.67%,可见该碳点不仅含氮和硫,也含氧元素。这与红外分析的结果较吻合。



## 2.2 NS-CDs 的 UV-Vis 和荧光分析

图 3 是 NS-CDs 的 UV-Vis 吸收光谱图。由图 3 中起始溶液吸收曲线可见,在 309 nm 处有一个较强的吸收峰,这是由 C=C 键的  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁产生的,且在可见光区域内有一个很长的拖尾<sup>[11]</sup>。同时在 335 nm 处出现了一个吸收肩峰,其为 C=O 键的  $n \rightarrow \pi^*$  电子跃迁而产生<sup>[22]</sup>。研究中发现氮、硫共掺杂 CDs 紫外-可见吸收光谱中  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁形成

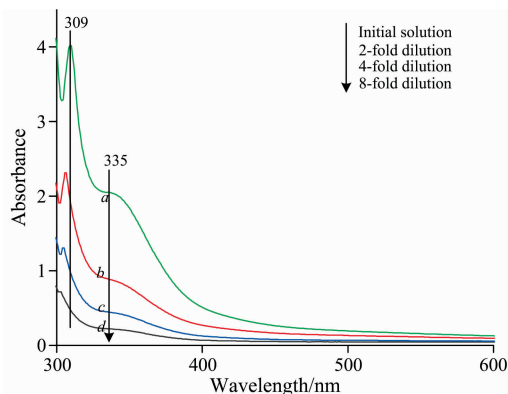


图 3 NS-CDs 的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of NS-CDs

的吸收峰随溶液稀释倍数增大发生蓝移。

在狭缝狭缝宽度为 5 nm 时,对氮、硫共掺杂碳点的荧光光谱研究发现,当激发波长为 390 nm, NS-CDs 原液荧光发射峰最强,为 280.1 a. u. [图 4(a)]; 当激发波长 < 390 nm 时,其峰值随激发波长增大而逐渐增大,且在 390 nm 时,其荧光强度最强;当激发波长 > 390 nm 时,荧光强度随激发波长增大而逐渐减弱。同时发现随激发波长增加,发射峰逐渐红移[图 4(b)]。这种依赖激发波长的荧光发射行为与炭点类文献报道的现象一致<sup>[23-24]</sup>。当 NS-CDs 原液逐渐稀释时,其荧光峰值逐渐减弱,且相应最佳激发峰也由 390 nm 蓝移至 360 nm [图 4(c)]。配制 pH 值为 3~13 共计 11 个 NS-CDs 溶液并测其荧光强度,结果如图 4(d)所示。图中  $F_0$  为 pH 7.0 时样品的荧光强度,  $F$  为不同 pH 值样品的荧光强度。由图可知,当 pH 值 < 11.0 时, NS-CDs 的荧光强度变化很小,在 pH 值为 7.0 时最强;在 pH > 12.0 时,荧光强度急剧下降。这可能因强碱性碳点表面的某些基团去质子化而引起<sup>[25]</sup>。在金属离子检测应用中,由于金属离子在溶液中水解,使溶液 pH 值下降,所以在实际检测中应控制好溶液 pH 值,因此选用 PBS 缓冲溶液(pH 7, 10 mmol · L<sup>-1</sup>)进行金属离子检测实验。

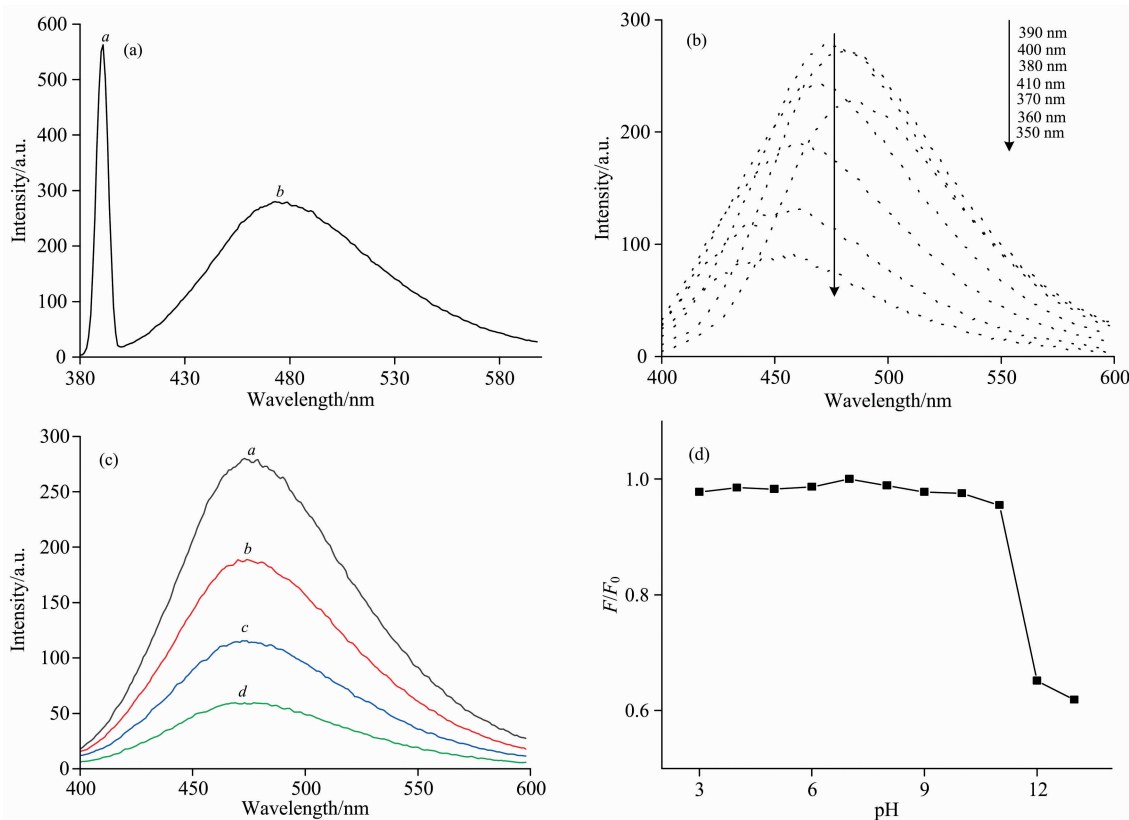


图 4 (a) NS-CDs 的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b); (b) 不同激发波长下 NS-CDs 原溶液的荧光光谱; (c) 不同浓度的 NS-CDs 溶液的荧光光谱 (a: 原液, b, c, d: 稀释 2, 4, 8 倍) 及 (d) pH 对 NS-CDs 荧光强度的影响

Fig. 4 (a) Excitation spectrum (a) and emission spectrum (b) of NS-CDs; (b) Fluorescence spectrum of NS-CDs initial solution at different excitation wavelengths; (c) Fluorescence spectrum of NS-CDs solution with different concentration (a: original solution, b, c, d: 2, 4, 8-fold dilution) and (d) Effect of pH on fluorescence intensity of NS-CDs

### 2.3 NS-CDs 对金属离子选择性

在任意一种离子检测实验中, 均会存在干扰离子对检测体系的影响。因此, 为了考查 NS-CDs 对 Hg<sup>2+</sup> 的选择性, 实验选择了 Ca<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 等 15 种离

子对 NS-CDs 体系进行检测, 结果见图 5(a)。16 种离子中只有 Hg<sup>2+</sup> 对 NS-CDs 荧光强度具有极其显著的影响, 使碳点荧光完全猝灭, 而另外 15 种离子中仅 Al<sup>3+</sup> 使 NS-CDs 荧光略有增强, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> 及 Fe<sup>3+</sup> 四种离子使其荧光稍有降低, 而其余离子对碳点荧光强度几乎无影响。

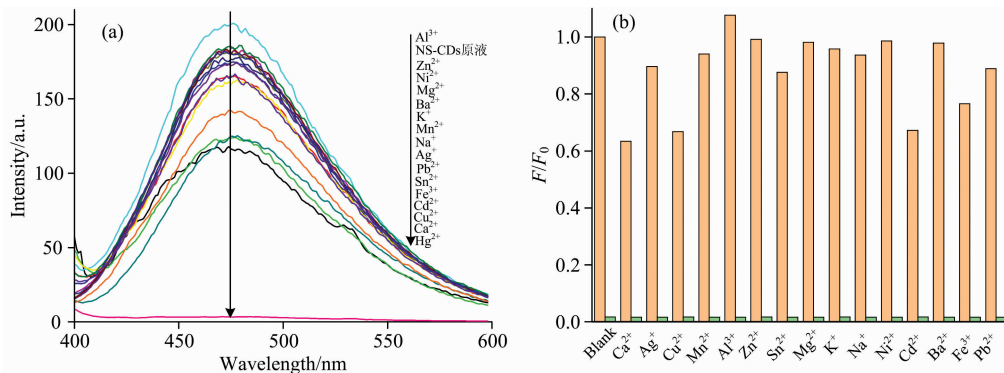


图 5 金属离子对 NS-CDs 荧光光谱的影响 (a) 及在 Hg<sup>2+</sup> 检测时干扰离子对 NS-CDs 荧光强度影响 (b)

Fig. 5 Influence of metal ions on NS-CDs fluorescence Spectrum (a) and Influence of interfering ion on NS-CEs fluorescence intensity during Hg<sup>2+</sup> detection (b)

在相同浓度  $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  干扰离子存在下, 以  $F/F_0$  为纵坐标 (其中  $F_0$  空白样品的荧光强度,  $F$  为干扰离子

存在下的荧光强度), 作干扰离子对 NS-CDs 检测汞离子荧光强度影响柱状图 [图 5(b)]。由图 5(b) 可知, 除 Ca<sup>2+</sup>,

$\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  对  $\text{Hg}^{2+}$  测定有微弱的影响外, 其余离子不存在干扰。可见, 本实验所制备的 NS-CDs 对  $\text{Hg}^{2+}$  具有良好的选择性。同时考察了不同阴离子的钠盐对  $\text{Hg}^{2+}$  测定的影响, 发现所有阴离子对荧光均无影响, 进一步证明 NS-CDs 仅对  $\text{Hg}^{2+}$  有选择性<sup>[26]</sup>。

#### 2.4 NS-CDs 对 $\text{Hg}^{2+}$ 的识别

分别取 1 mL NS-CDs 原液和 1 mL 的不同浓度的  $\text{Hg}^{2+}$  溶液定容至 10 mL, 配制出系列浓度  $\text{Hg}^{2+}$ -NS-CDs 溶液体系, 放置 10 min 待其反应充分后, 在 390 nm 激发光和 5 nm 狭缝下测其荧光光谱图, 见图 6(a)。由图 6(a)可见, NS-CDs

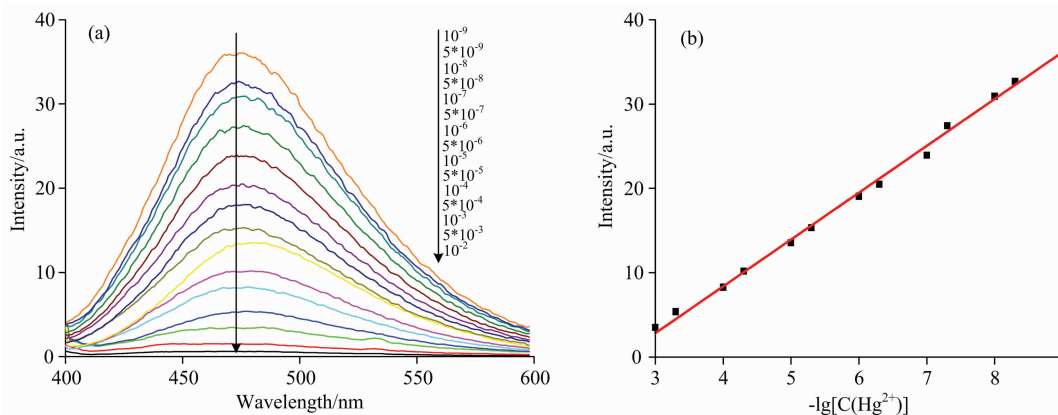


图 6  $\text{Hg}^{2+}$  浓度对 NS-CDs 荧光强度的影响 (a) 及  $\text{Hg}^{2+}$  浓度与 NS-CDs 峰值曲线图 (b)

Fig. 6 Influence of  $\text{Hg}^{2+}$  concentration on NS-CDs fluorescence intensity (a) and curve graph of between  $\text{Hg}^{2+}$  concentration and NS-CDs peak value (b)

根据图 6(a)作出  $\text{Hg}^{2+}$  浓度与相应 NS-CDs 峰值曲线图 [图 6(b)],  $\text{Hg}^{2+}$  浓度在  $10^{-3} \sim 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 其浓度负对数与碳量子点荧光峰值呈线性关系 [图 6(b)], 其线性方程为  $y = 5.559 02x - 13.860 39$ ,  $R^2$  为 0.994 7, 其中,  $y$  为荧光强度,  $x$  为  $\lg[C(\text{Hg}^{2+})]$ 。标准偏差  $SD$  为  $1.317 \times 10^{-10}$ , 检出限的计算公式  $D = 3SD/K = 7.11 \times 10^{-2} \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本实验构建的  $\text{Hg}^{2+}$  传感器与有关文献<sup>[28-29]</sup>报道的  $\text{Hg}^{2+}$  的荧光碳点传感器相比, 具有检出限低和线性范围宽等优点。

#### 2.5 NS-CDs 对未知浓度汞离子检测

为了考察本实验所建立的 NS-CDs 对  $\text{Hg}^{2+}$  浓度检测方

表 2 水样中  $\text{Hg}^{2+}$  的分析结果

Table 2 Analytical results of  $\text{Hg}^{2+}$  in water samples

样品	实际浓度/ ( $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	添加量/ ( $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	测得总量/ ( $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收率/% ( $n=5$ )	RSD/% ( $n=5$ )
矿泉水	0.00	10.00	9.94	99.4	1.27
芳名湖水	0.00	10.00	10.10	101.0	2.12
自来水	0.00	10.00	9.83	98.3	1.89

荧光峰值随  $\text{Hg}^{2+}$  浓度降低而升高, 表明杂化碳点与  $\text{Hg}^{2+}$  结合, 且  $\text{Hg}^{2+}$  浓度越高, 猝灭效果越明显。NS-CDs 发生荧光猝灭的原理是由于  $\text{Hg}^{2+}$  易与碳点表面的羧基、氨基、磺酸基等螯合形成复合物, 改变了碳点的电子结构及激子分布, 即通过有效的电子转移, 加速了导带的激发态电子和价带的空穴的无辐射重组, 导致碳点表面处于激发态的电子转移到了  $\text{Hg}^{2+}$  的最低空轨道, 并以非辐射转移的方式在碳点表面返回到基态, 导致 NS-CDs 荧光强度急剧降低<sup>[27]</sup>。鉴于 NS-CDs 对  $\text{Hg}^{2+}$  具有高选择性及  $\text{Hg}^{2+}$  对 NS-CDs 强荧光猝灭作用, 建立了其对  $\text{Hg}^{2+}$  的荧光化学识别方法。

法的可行性, 先用  $0.22 \mu\text{m}$  微孔滤膜对自来水、矿泉水及芳名湖水先进行过滤, 再在  $5 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下离心 1 h 除去水样中悬浮小颗粒, 发现水样中并无  $\text{Hg}^{2+}$  存在。对样品进行加标处理, 检测结果详见表 2。加标回收率和相对标准偏差分别在  $98.3\% \sim 101.0\%$  和  $1.27\% \sim 2.12\%$  之间, 表明水样中存在的离子和杂质不干扰  $\text{Hg}^{2+}$  测定。可见此方法可用于实际水样中  $\text{Hg}^{2+}$  的测定。

### 3 结 论

以磺胺作为氮源和硫源, 成功制备了氮、硫共掺杂碳点 (NS-CDs)。该 NS-CDs 具有类石墨结构及良好的分散性, 平均粒径为  $(4.78 \pm 0.98) \text{ nm}$ 。该碳点对  $\text{Hg}^{2+}$  具有良好的选择性。实验依据  $\text{Hg}^{2+}$  对 NS-CDs 的荧光猝灭作用建立了一种新型光化学检测  $\text{Hg}^{2+}$  离子的新方法, 其线性方程为  $y = 5.559 02x - 13.860 39$ , 具有识别线性浓度范围广和检出限低的优点。该碳点制备方法简单, 可用于实际水样中  $\text{Hg}^{2+}$  的检测, 在生物和环境分析领域具有良好的应用前景。

### References

- [1] Tepanosyan G, Sahakyan L, Belyaeva O, et al. Chemosphere, 2017, 184: 1230.
- [2] Liu Y C, Wang X Q, Wu H. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 87: 129.
- [3] Chen J L, Yang P C, Wu T, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 199: 301.

- [ 4 ] Li S, Zhan F H, Chen L S, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 257: 9.
- [ 5 ] Liu Y, Xiao N, Gong N Q, et al. *Carbon*, 2014, 68: 258.
- [ 6 ] Hong G S, Diao S, Antaris A L, et al. *Chemical Reviews*, 2015, 115(19): 10816.
- [ 7 ] Georgakilas V, Perman J A, Tucek J, et al. *Chemical Reviews*, 2015, 115(11): 4744.
- [ 8 ] Zhang T Y, Zhao F F, Li L, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(23): 19796.
- [ 9 ] Miao X, Qu D, Yang D X, et al. *Advanced Materials*, 2017, 30(1): 1.
- [10] Karakoçak B B, Liang J, Kavadiya S, et al. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(7): 3682.
- [11] So R C, Sanggo J E, Jin L, et al. *ACS Omega*, 2017, 2(8): 5196.
- [12] Yu S J, Chen K, Wang F, et al. *Luminescence*, 2017, 32(6): 970.
- [13] Sadeghinejad N, Tabaraki R. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 153: 101.
- [14] Li L B, Yu B, You T Y. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 74: 263.
- [15] Iqbal A, Iqbal K, Xu L G, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255(1): 1130.
- [16] Gu J, Hu D, Wang W, et al. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 68: 27.
- [17] Sun D, Ban R, Zhang P H, et al. *Carbon*, 2013, 64: 424.
- [18] Wang C F, Sun D, Zhuo K L, et al. *RSC Advances*, 2014, 4(96): 54060.
- [19] Wang J, Wang C F, Chen S. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(37): 9297.
- [20] Hou J, Dong J, Zhu H, et al. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 68: 20.
- [21] Huang H, Lv J J, Zhou D L, et al. *RSC Advances*, 2013, 3(44): 21691.
- [22] Yang Z, Xu M H, Liu Y, et al. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1890.
- [23] Fang Y, Guo S, Li D, et al. *ACS Nano*, 2011, 6(1): 400.
- [24] Li Y, Hu Y, Zhao Y, et al. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 776.
- [25] Wu Z L, Zhang P, Gao M X, et al. *Journal of Materials Chemistry B: Materials for Biology and Medicine*, 2013, 1(22): 2868.
- [26] Venkateswarlusa S, Viswanathb B, Seshadri R A, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 258: 172.
- [27] Guo Y M, Wang Z, Shao H W, et al. *Carbon*, 2013, 52: 583.
- [28] Tang Y, Rao L S, Li Z T, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 258: 637.
- [29] Wang W T, Kim T, Yan Z F, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 437: 28.

## Its Photochemical Recognition to $\text{Hg}^{2+}$ and Preparation of Nitrogen and Sulfur-Codoped Carbon Dots by Sulfanilamide

YANG Lei, LIN Bin-bin, ZHENG Qi-wei, WU Shu-lan, ZHENG Bing-yun, ZHU Zhi-fei, HU Wen-ying

College of Environmental and Biological Engineering, Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants, Putian University, Putian 351100, China

**Abstract** To improve the selectivity of carbon dots to the photochemical recognition of mercury ions and the feasibility of its detection methods, a new kind of Nitrogen-Sulfur codoped carbon dots(NS-CDs)material with high fluorescence was prepared by thermal decomposition method and using citric acid and sulfanilamide as raw materials. Its structure and optical properties were characterized by infrared spectrometer, UV-Vis absorption spectrometer, transmission electron microscope, elemental analyzer, fluorescence spectrometer, etc. The results showed the quantum dot had graphite like structure, high water solubility and dispersibility, and its average particle size was about 4.78 nm. There are the following absorption peaks in the infrared spectra of NS-CDs: N—C and O—H bond vibrational absorption peaks at 3 446 and 3 261  $\text{cm}^{-1}$ , C—H bond vibrational absorption bands at 2 966 and 2 923  $\text{cm}^{-1}$ , the C=C double bond vibrational absorption peak of the benzene ring skeleton at 1 630 and 1 570  $\text{cm}^{-1}$ , shear vibration peak of —CH<sub>3</sub> at 1 388  $\text{cm}^{-1}$ , the vibrational absorption peaks of C—N, C—S, C—O, C—O—C and —SO<sub>3</sub><sup>-</sup> bonds at 1 268, 1 192, 1 146 and 1 071  $\text{cm}^{-1}$ , characteristic absorption peak of epoxy group at 912  $\text{cm}^{-1}$  and the absorption band of N—H bond deformed vibration absorption band at 739  $\text{cm}^{-1}$ . It can be seen that the carbon dot contains not only the skeleton structure of benzene ring, but also the bonding structure in which N, S and other elements participate. An obvious and wide diffraction characteristic peak of (002) crystal plane appeared at 21.4° in NS-CDs. Its lattice distance (0.41 nm) was slightly larger than that of graphite (0.34 nm). The C, N, S and O element content of NS-CDs is 68.72%, 7.37%, 6.24% and 17.67%, respectively, which are consistent with the results of IR analysis. NS-CDs has a strong absorption peak at 309 nm, due to  $\pi \rightarrow \pi^*$  electron transition of C=C bond, and a long tail in the visible region, and an absorption shoulder peak caused by

the  $n \rightarrow \pi^*$  electron transition of the C=O bond at 335 nm. When the excitation wavelength is less than 390 nm, the fluorescence emission peak of NS-CDs increases gradually with the increase of excitation wavelength, and the fluorescence intensity is the strongest at 390 nm, and weakens with the increase of excitation wavelength when the excitation wavelength is greater than 390 nm. At the same time, it is found that the emission peak gradually shifts red with the increase of excitation wavelength. When NS-CDs solution is diluted gradually, the optimal excitation peak shifts blue from 390 to 360 nm. When  $\text{pH} < 11.0$ , the fluorescence intensity of NS-CDs varies very little, and it is the strongest at pH value 7.0. When  $\text{pH} > 12.0$ , the fluorescence intensity of NS-CDs decreases sharply, so PBS buffer solution ( $\text{pH} 7$ ) was used to detect metal ions. Of the 16 metal ions, only  $\text{Hg}^{2+}$  has an extremely significant effect on the fluorescence intensity of NS-CDs, which completely quenches its fluorescence. Due to the high selectivity of NS-CDs to  $\text{Hg}^{2+}$  and the strong fluorescence quenching effect of NS-CDs by  $\text{Hg}^{2+}$ , a new fluorescent chemical recognition method for  $\text{Hg}^{2+}$  by NS-CDs was established. The linear equation of the recognition method is  $y = 5.559\ 02x - 13.860\ 39$ , with a linear concentration range of  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $R^2$  of 0.994 7 and the detection limit of  $7.11 \times 10^{-3} \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Its relative standard deviation is less than 9%, and it has high detection precision and recovery rate for practical samples, so it can be used for the detection of  $\text{Hg}^{2+}$  in real water samples with a good application prospect in the field of biological and environmental analysis.

**Keywords** Sulfanilamide; Nitrogen and sulfur-codoped; Carbon dots; Mercury ion; Photochemical recognition

(Received Aug. 19, 2018; accepted Dec. 30, 2018)

## 《光谱学与光谱分析》期刊社决定采用 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统

《光谱学与光谱分析》期刊社与汤森路透集团签约,自 2010 年 12 月 1 日起《光谱学与光谱分析》决定采用 Thomson Reuters 旗下的 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统。

- ScholarOne Manuscripts, 该系统不仅能轻松处理稿件,而且能提速科技交流。
- 全球已有 360 多家学会和出版社的 3 800 多种期刊选用了 ScholarOne Manuscripts 系统作为在线投稿、审稿平台,全球拥有超过 1 350 万的注册用户,代表着全球学术期刊在线投审稿的一流水平。
- ScholarOne Manuscripts 与 EndNote, Web of Science 无缝链接和整合;使科研探索、论文评阅和信息传播效率大为提高。
- ScholarOne Manuscripts 是汤森路透科技集团的一个业务部门,拥有丰富的学术期刊业务经验,为学术期刊提供综合管理工作流程系统,使期刊更有效管理投稿、同行评审、加工和发表过程,提高作者心中的专业形象,缩短论文发表时间,削减管理成本,帮助期刊提高科研绩效和实现学术创新。

《光谱学与光谱分析》采用“全球学术期刊首选的在线投稿审稿系统—ScholarOne Manuscripts”,势必对 2010 年 11 月 30 日以前向本刊投稿的作者在查阅稿件信息时,会带来某些不便,在此深表歉意!为了推进本刊的网络化、数字化、国际化进程,以实现与国际先进出版系统对接;为了不断提高期刊质量,加快网络化、数字化建设,加快与国际接轨的进程,希望能得到广大作者、读者们的支持与理解,对您的理解和配合深表感激。这是一件新事物,肯定有不周全、不完善的地方,让我们共同努力,不断改进和完善起来。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日