

基于碳量子点和罗丹明 B 的新型比率荧光试纸片检测水中 Hg(II)

闫晨周炎, 洪诚毅, 林郑忠, 黄志勇*

集美大学食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021

摘要 水环境中 Hg(II) 的污染对生态环境和人类健康危害极大, 目前 Hg(II) 的检测主要有原子光谱/质谱和电化学等方法, 但存在检测仪器昂贵、操作繁琐及前处理复杂等缺点, 难以在日常水环境中微量 Hg(II) 现场检测的应用。因此, 建立一种灵敏、准确、快捷和经济的水中 Hg(II) 检测方法具有重要意义。试纸法是将普通的化学反应从玻璃仪器转移到试纸上进行的一种快速检测方法, 利用试剂与目标物之间产生的化学反应, 通过颜色的变化可对目标物进行定性或半定量检测, 具有操作简便、快速等优点。碳量子点是一类粒径小于 10 nm 的碳基纳米材料, 具有优异的荧光性能、较低的毒性和较高的化学稳定性。利用 Hg(II) 对碳量子点的荧光具有灵敏和高效的猝灭作用, 构建了一种双色比率荧光试纸片用于快速检测水中微量 Hg(II) 的含量。其中, 采用氮掺杂水溶性碳量子点(NCDs)作为荧光响应信号、罗丹明 B(RhB)作为荧光内标信号, 在单一波长(355 nm)激发下产生位于 440 和 580 nm 的双色荧光发射峰。当体系加入不同浓度 Hg(II) 后, NCDs 表面官能团与 Hg(II) 之间的静电作用和金属配位协同作用使荧光发生猝灭, 而 RhB 的荧光信号保持不变, 利用 440 和 580 nm 双色荧光信号或其强度的比值(F_{440}/F_{580}), 可实现对微量 Hg(II) 的快速检测。实验对检测条件进行了优化, 结果表明在 HAc-NaAc 缓冲液浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 7 的条件下, F_{440}/F_{580} 值与 Hg(II) 浓度($0 \sim 3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)呈现良好的线性关系, 线性方程为 $F_{440}/F_{580} = -0.785 2c_{\text{Hg(II)}} + 3.103 8$, 相关系数 $r > 0.99$, 以 3 倍标准偏差计算的检出限为 $2.7 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($n=9$)。对湖水与自来水中 Hg(II) 进行加标回收实验, 其加标回收率在 $91.9\% \sim 117.9\%$ 之间, 说明该方法灵敏、准确, 能用于水中 Hg(II) 的检测。同时, 将 NCDs 和 RhB 浸渍于尼龙片上构建了双色比率荧光检测试纸片, 在紫外灯(365nm)照射下可观测到试纸发射淡蓝紫色荧光。而随着 Hg(II) 浓度的增加, 荧光颜色从淡蓝紫色到橙色发生变化, 每次检测时间只需 3 分钟, 肉眼可检出 Hg(II) 浓度低至 $10 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 实现了对水中微量 Hg(II) 的灵敏、快速检测。此外, 该方法对 Hg(II) 的检测表现出良好的特异性。因此, 基于碳量子点和罗丹明 B 构建的双色比率荧光试纸片具有携带方便、操作简单, 以及灵敏和快速等优点, 为水中微量 Hg(II) 的快速检测提供了新的方法和思路。

关键词 荧光试纸片; 目视比色法; 碳量子点; Hg(II)

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)11-3426-07

引言

环境中汞的污染问题备受关注, 不仅会对生态和环境本身带来严重问题^[1], 同时由于环境中的微量汞能在生物体内蓄积并通过食物链转移到人体内, 在极低浓度下便能对人体器官造成伤害, 从而导致神经系统紊乱等慢性汞中毒, 甚至引发恶性肿瘤等危害^[2-3]。因此, 环境中 Hg(II) 的检测引起了分析工作者的高度关注。目前, 汞离子的检测方法主要有

原子光谱法^[4]、X 射线荧光光谱法^[5]、电感耦合等离子体质谱法^[6]和电化学法^[7]等。但由于检测设备昂贵、操作繁琐、而且还需要复杂的前处理和专业人员操作, 且难以实现现场快速检测, 极大地限制了其在日常环境领域中微量 Hg(II) 检测的应用。因此建立灵敏、快捷、高效的 Hg(II) 检测方法具有现实意义。

碳量子点(CDs)是一类粒径小于 10 nm 的碳基纳米材料, 由于具有优异的荧光性能、较低的毒性和较高的化学稳定性^[8-9], CDs 作为荧光探针已在 Hg(II) 的检测得到应

收稿日期: 2018-09-18, 修订日期: 2019-01-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(21804050), 福建省引导性项目(2016Y0064), 福建省基金项目(2018J01432)资助

作者简介: 闫晨周炎, 女, 1992 年生, 集美大学食品与生物工程学院硕士研究生 e-mail: 249984437@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: zhyhuang@jmu.edu.cn

用^[10-13]。但 CDs 作为荧光探针是通过单一波长荧光强度的变化实现对 Hg(II) 的检测, 由于利用单色荧光信号在检测中易受干扰, 且荧光颜色变化不明显。而比率荧光探针由于采用两个不同发射波长的荧光信号构成, 当加入目标物后, 只会引起其中一个荧光信号强度增强或者降低, 而另一荧光信号不会发生变化, 可以有效克服探针的浓度变化、仪器背景干扰以及外界的干扰^[14], 可大大提高检测的选择性和灵敏度。试纸法^[15-17]是将化学反应从玻璃仪器移到试纸上进行, 通过试纸上化学反应体系的颜色变化, 借助标准色阶或微型检测装置, 可实现对目标物的定性或半定量检测, 方法快速简便。

本实验构建了一种基于氮掺杂碳量子点(NCDs)和罗丹明 B(RhB)双色比率荧光试纸片检测水中 Hg(II) 的方法。采用水溶性 NCDs 作为响应荧光信号、RhB 作为参比荧光信号, 在激发波长(355 nm)照射下产生位于 440 和 580 nm 的双色荧光发射峰, 实现了对水中微量 Hg(II) 的灵敏和快速检测。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

柠檬酸, 氯化钠, 醋酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 醋酸及氯化钾、氯化钙等金属离子化合物(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); Hg(II) 国家标准溶液(1 000 ppm, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 尼龙 66 滤膜(天津津腾实验设备有限公司); 实验室用水均为超纯水。

Ls55 型荧光分光光度计(美国 PerkinElmer Ltd 公司); UV6C18 型紫外暗箱(北京赛百奥科技有限公司); DHG-

9146A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); PE28 型 pH 计(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司); Nano ZS90 型 Zeta 电位仪(英国 Malvern 公司); Talos F200 型透射电子显微镜(美国 FEI 公司)。

1.2 双色比率荧光探针溶液的配制

NCDs 的制备参照本实验室建立的合成方法^[18]并稍加改进: 将 2.1 g 柠檬酸、1.8 g 尿素溶于 20 mL 超纯水中, 将反应液转移至聚四氟乙烯水热反应釜中, 将反应釜置于烘箱中, 在 180 °C 条件下加热 4 h, 反应结束后冷却至室温, 将所得的溶液用 0.22 μm 的滤膜过滤去除大分子不溶物, 再将过滤后的溶液用透析袋(截留分子量 MWCO=1 000)透析 48 h 以除去小分子杂质。得到的溶液即为 NCDs 溶液, 放在 4 °C 下保存作为储备液备用。取 5 μL NCDs 溶液与 20 μL RhB (0.2 mmol · L⁻¹), 用 HAc-NaAc 缓冲液(1 mmol · L⁻¹, pH 7)定容到 10 mL 即双色比率荧光探针溶液, 体系中 RhB 浓度为 0.4 μmol · L⁻¹、NCDs 浓度为 0.01 μg · mL⁻¹。

1.3 双色比率荧光试纸片的制作

以尼龙滤膜作为试纸片材质($\phi = 13$ mm), 将其放置在双色比率荧光探针溶液中 5 min, 取出在暗处晾干 5 min 即为双色比率荧光试纸片, 试纸片在 365 nm 的紫外灯下照射呈淡蓝紫色荧光。

1.4 水中 Hg(II) 的检测

水样为自来水、湖水。水样过滤膜(0.45 μm), 除去水中杂质、沉淀物和悬浮物等。取 100 μL 水样, 与 NCDs 和 RhB 比率荧光探针溶液混合并定容到 2 mL, 室温静置 5 min 后, 以 355 nm 为激发波长, 测定 440 和 580 nm 处的荧光强度, 通过 F_{440}/F_{580} 与 Hg(II) 浓度的线性关系, 测定样品中 Hg(II) 含量。取 10 μL 水样滴在试纸片上, 静置 3 分钟后在紫外灯下记录荧光的颜色, 通过对比标准色阶检测水样中

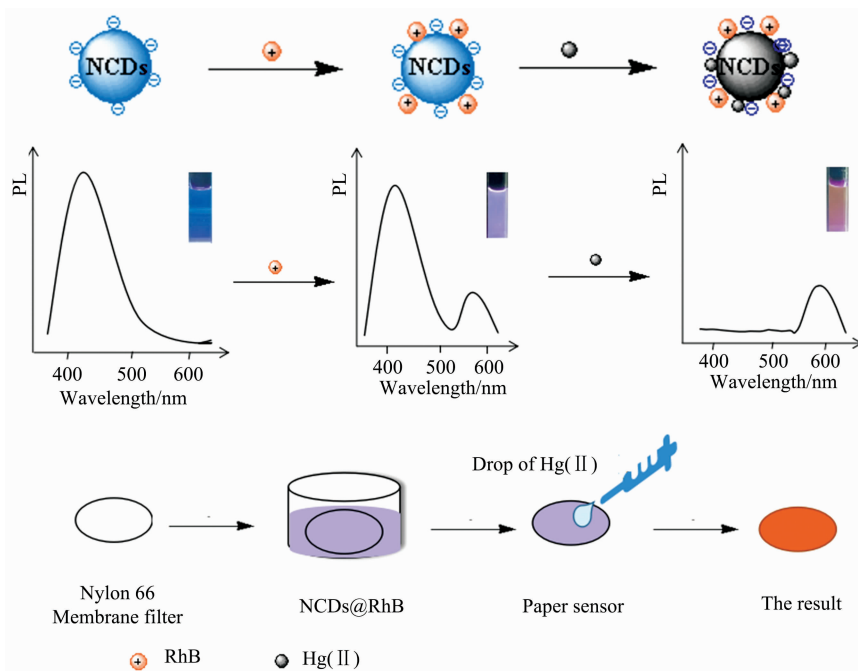


图 1 比率荧光探针检测 Hg(II) 的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ratio fluorescence probe for Hg(II) detection based on NCDs@RhB nanohybrid

Hg(II)含量。

2 结果与讨论

2.1 双色比率荧光探针检测汞离子的原理

如图 1 所示, 水溶性 NCDs 作为响应荧光信号、RhB 作为内标荧光信号, NCDs@RhB 探针在 355 nm 光激发下发射位于 440 和 580 nm 的双重荧光峰。

实验测定了 NCDs, RhB 及 NCDs@RhB 溶液的 zeta 电位。表 1 的结果表明, 构成探针的 NCDs 量子点带负电荷, 而 RhB 带正电荷, 二者混合后的 NCDs@RhB 电位为 -20.47 mV, 表明 NCDs 与 RhB 之间存在静电作用力。

由图 2 的 TEM 可以看出, NCDs 量子点呈均匀的类型球形结构, 粒径约 2.2 nm。由于 NCDs 具有良好的分散性, 当体系加入 Hg(II) 后, NCDs 表面官能团与 Hg(II) 之间发生

静电作用和金属配位作用^[19], 导致 NCDs 的荧光被猝灭, 而 RhB 的荧光信号保持不变。由于本实验采用的双色比率荧光探针的荧光强度比值(F_{440}/F_{580})约为 3.4, 因而在紫外灯下颜色为淡蓝紫色。随着 Hg(II) 浓度的加入, 可观测到试纸上荧光从蓝紫色到橙色发生变化。

表 1 NCDs, RhB, NCDs@RhB 的 zeta 电位

Table 1 Zeta potentials of NCDs, RhB, NCDs@RhB

Samples	ζ^*/mV
NCDs	-33.17 ± 1.96
RhB	9.76 ± 0.63
NCDs@RhB	-20.47 ± 2.50

*用 $X \pm SD$ 表示, 其中 X 为 3 次平行测量的平均值, SD 为标准偏差。

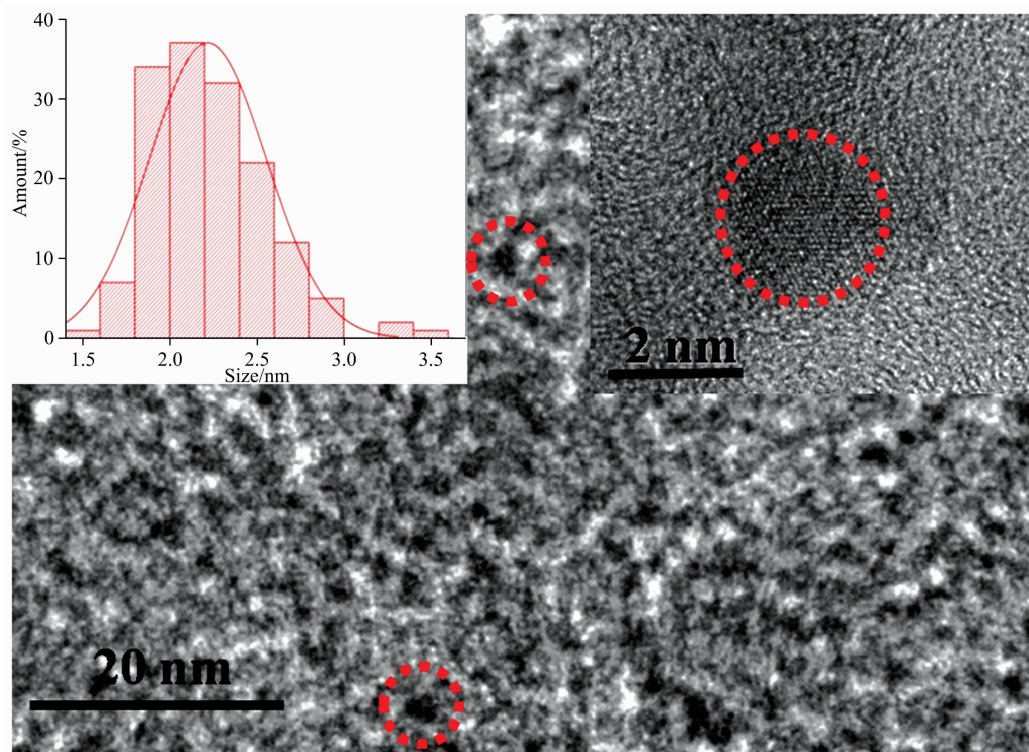


图 2 NCDs 的 HRTEM 图, 其中左插图表示粒径的分布

Fig. 2 HRTEM image of the NCDs particles, left inset shows the distribution of particle sizes

2.2 检测条件的优化

2.2.1 缓冲液浓度和 pH 值

实验考察了 HAc-NaAc 缓冲液浓度和 pH 对比率荧光探针的影响。如图 3(a) 所示, 在 pH 4~10 范围内, RhB 在 580 nm 处的荧光强度随 pH 值的变化不大, 而 NCDs 在 440 nm 处的荧光强度则会有较大的变化, 当 pH 为 7.0 时, NCDs 的荧光强度最大, 而 pH 值小于 7 或者大于 7 时 NCDs 的荧光强度都会降低, 导致这种现象的原因可能是由于 NCDs 在酸性或者碱性中其表面结构发生变化, 影响电子转移或跃迁, 从而引起荧光猝灭, 使 NCDs 的荧光强度降低^[20]。因

此, 实验选择检测溶液介质的 pH 值为 7.0, 此时 F_{440}/F_{580} 最大即 Hg(II) 对探针荧光的猝灭程度最好。如图 3(b) 所示, 随着缓冲液浓度的增大, Hg(II) 对探针荧光的猝灭程度变小。考虑到缓冲液对 pH 值的稳定作用, 实验选择用 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc-NaAc 作为缓冲体系。

2.2.2 NaCl 的影响

实验还考察了 NaCl 浓度对检测体系的影响。图 4 的结果表明, 在 NCDs@RhB 比率荧光探针溶液中 NaCl 浓度从 0 增加到 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其 F_{440}/F_{580} 值基本保持不变, 而加入 $2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Hg(II) 后, 引起的猝灭程度也基本相同, 表明 NCDs@RhB 比率荧光探针在不同 NaCl 浓度下仍能保持

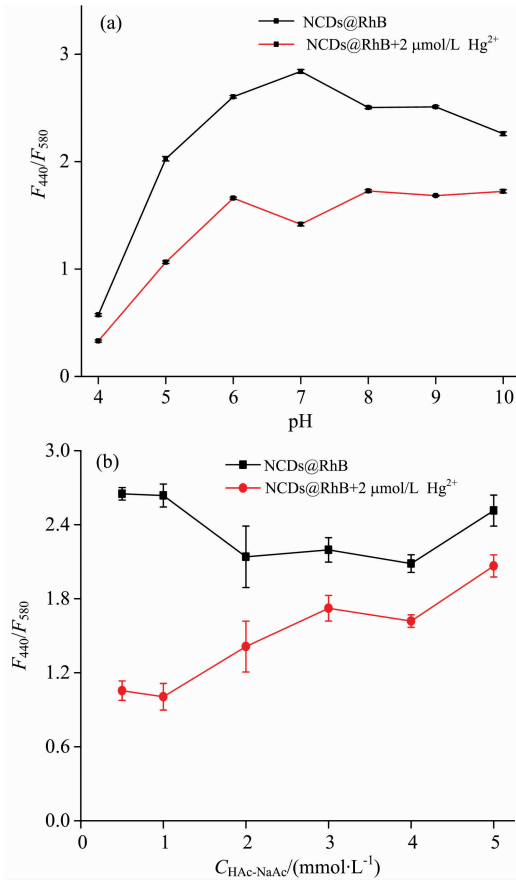


图 3 不同 pH 值 (a) 和不同缓冲液浓度 (b) 对 $\text{Hg}(\text{II})$ ($2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 加入前后 NCDs@RhB 探针 F_{440}/F_{580} 值的影响
 Fig. 3 Effects of different pH (a) and different concentrations of buffer solution (b) on F_{440}/F_{580} values of NCDs@RhB with and without adding $2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Hg}(\text{II})$

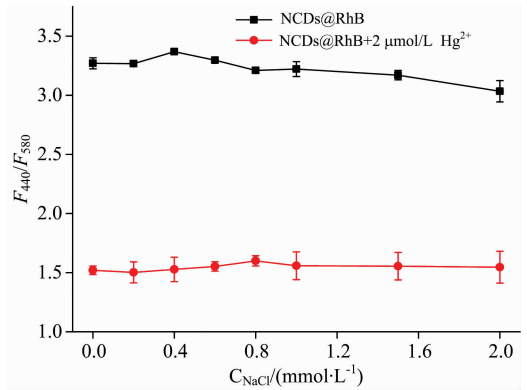


图 4 NaCl 浓度对加入 $2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Hg}(\text{II})$ 前后 NCDs@RhB F_{440}/F_{580} 比值的影响
 Fig. 4 Effects of NaCl concentrations on F_{440}/F_{580} values of NCDs@RhB with and without adding $2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Hg}(\text{II})$

一定的稳定性, 具有耐盐性。

2.3 干扰离子的影响

为了评估比率荧光探针对 $\text{Hg}(\text{II})$ 检测的选择性, 选取了水中常见的金属离子 Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 对探针的响应程度。如图 5 (a) 所示, 在 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 相同浓度下, 这 10 种金属离子对探针的荧光没有明显的猝灭, 而 $\text{Hg}(\text{II})$ 对探针的荧光产生了强烈的猝灭, 这可能是由于 NCDs 表面官能团与 $\text{Hg}(\text{II})$ 之间的静电作用和金属配位协同作用, 使 NCDs 荧光猝灭, 而其他金属离子与 NCDs 作用能力弱, 未能使其荧光发生改变^[18]。同样地, $\text{Hg}(\text{II})$ 及其他金属离子都不能使 RhB 的荧光发生变化。因此, NCDs@RhB 探针对 $\text{Hg}(\text{II})$ 响应具有较好的特异性。在试纸片上也由淡蓝紫色变成橙色荧光, 表明制备的双色比率荧光探针及其试纸片对 $\text{Hg}(\text{II})$ 检测有良好

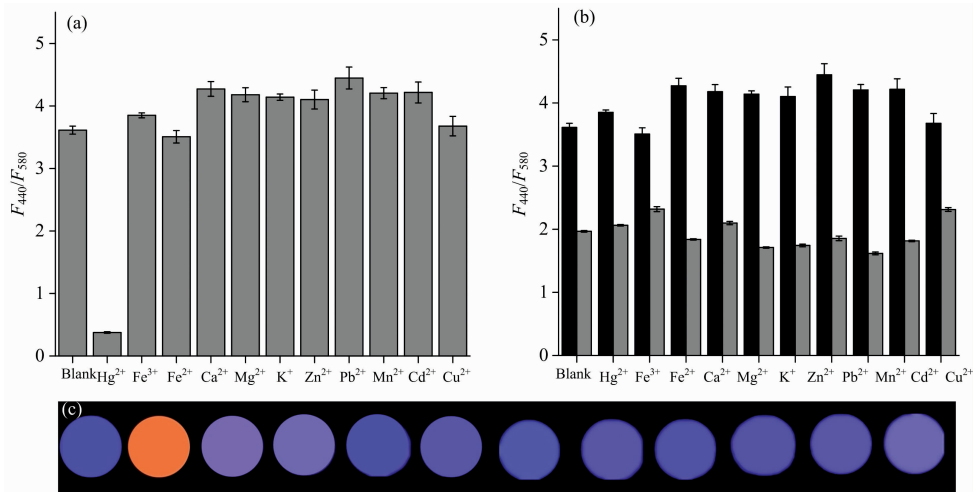


图 5 (a) NCDs@RhB 探针对不同金属离子的响应; (b) 干扰离子对 NCDs@RhB 探针检测 $\text{Hg}(\text{II})$ 的影响; (c) 荧光试纸片对不同金属离子的荧光颜色响应
 Fig. 5 (a) Responses of NCDs@RhB probe to different metal ions (The concentration of each metal in $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAC-NaAc buffer (pH 7.0) is $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); (b) Influence of coexisting metal ions on $\text{Hg}(\text{II})$ detection with NCDs@RhB probe (coexisting metal ions before (black) and after (grey) mixing with $2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Hg}(\text{II})$); (c) Fluorescence image of NCDs@RhB fluorescent test paper in different metal ions

的选择性。由图 5(b)可以看出,当干扰离子浓度高于 Hg(II) 5 倍时,比率荧光探针的 F_{440}/F_{580} 比值及颜色变化不大。说明这些共存离子对 Hg(II) 的检测没有产生明显的干扰,因而该比率荧光探针对于 Hg(II) 的检测有良好的特异性。

2.4 线性关系

实验考察了比率荧光探针在 Hg(II) 浓度 0~5 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内的响应关系。如图 6(a)所示,随着 Hg(II) 浓度增大, NCDs 在 440 nm 处的蓝色荧光被逐渐猝灭,而 RhB 于

580 nm 处的荧光保持不变,当 Hg(II) 浓度达到 3 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其 F_{440}/F_{580} 值降低了 70% 左右。图 6(b)表明,在 Hg(II) 浓度 0~3 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, F_{440}/F_{580} 值与 Hg(II) 浓度呈现良好的线性关系,线性方程为 $F_{440}/F_{580} = -0.7852C_{\text{Hg(II)}} + 3.1038$, 相关系数 r 为 0.9912, 在此范围内的双色比率荧光试纸片也呈现了由淡蓝紫色到橙色的荧光变化,以 3 倍标准偏差计算检出限为 2.7 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($n=9$)。

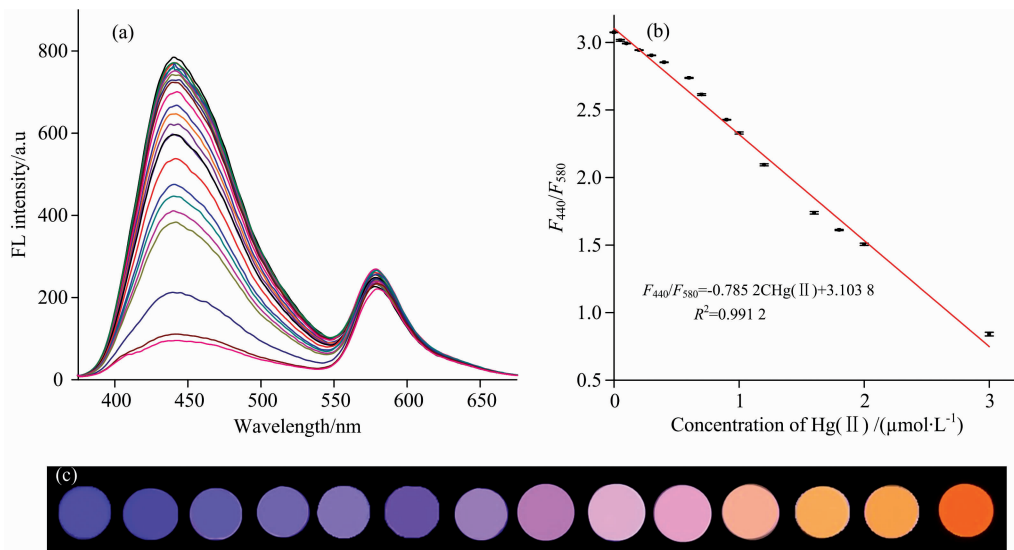


图 6 (a) NCDs@RhB 比率荧光探针对于 0~5 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内 Hg(II) 的荧光响应谱图; (b) Hg(II) 浓度与 NCDs@RhB 比率荧光探针 F_{440}/F_{580} 线性关系; (c) 双色比率荧光试纸片在 Hg(II) 线性范围内的荧光颜色变化图

Fig. 6 (a) Fluorescence responses of NCDs@RhB probe to Hg(II) ranging from 0 to 5 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) Linear relationship of F_{440}/F_{580} of NCDs@RhB versus the concentrations of Hg(II); (c) Fluorescence images of NCDs@RhB fluorescent test paper in Hg(II) ranging from 0 to 5 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.5 样品的检测

实验对湖水和自来水中 Hg(II) 进行加标回收试验。结果如表 2 所示,选取 3 个加标浓度分别为 0.2, 0.5 和 2 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 每个浓度重复检测 3 次,自来水和湖水中

Hg(II) 的回收率分别为 92.51%~117.9% 和 91.89%~108.1%, 在试纸片上也呈现出与超纯水中相同的荧光颜色变化,表明该比率荧光试纸片可用于实际水样中 Hg(II) 的检测。

表 2 自来水与湖水中的 Hg(II) 的加标回收试验

Table 2 Recovery tests of spiked Hg(II) in different water samples measured with NCDs@RhB probe

Samples	Spiked Hg(II) / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Measured values / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recoveries / %
Tap water	1	0.248	92.5
	2	0.652	117.9
	3	1.973	89.2
Lake water	1	0.307	108.1
	2	0.550	91.9
	3	2.109	95.6

3 结 论

设计了一种基于比率荧光的原理, 由碳量子点和罗丹明 B 构建的双色比率荧光试纸片, 用于检测水中 Hg(II)。在 1 mmol · L⁻¹ HAc-NaAc 缓冲液 (pH 7) 下, 利用溶液荧光强

度的检测, Hg(II) 的线性范围为 0~3 μmol · L⁻¹, 检测限为 2.7 nmol · L⁻¹, 回收率在 91.9%~117.9% 之间。通过简单的浸泡法制备可视化的双色比率荧光试纸片, 对水中 Hg(II) 的裸眼检测可低至 10 nmol · L⁻¹, 此方法为水中 Hg(II) 的快速检测提供了新方法, 对日常环境领域中微量 Hg(II) 的检测具有非常重要的现实意义。

References

- [1] Xu Qingwen, Wang Chen, Sun Zuobang, et al. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2015, 13(10): 3032.
- [2] Kim Hana, Ren Wenxiu, Kim Jongseung. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(8): 3210.
- [3] Partha B, Priyadarshi C, Bappaditya R, et al. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2014, 193(3): 349.
- [4] Namita K, Nilanjan D, Santanu B. *Analyst*, 2014, 139(10): 2370.
- [5] Wang Ting, Chirmanov V, Hang Wan, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(39): 14520.
- [6] Jeremy M, Clemence A, Arnaud B, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(34): 8534.
- [7] Ebrahimi M, Raof J B, Ojani R, et al. *Analytical Biochemistry*, 2015, 488: 12.
- [8] Gao Zhihao, Lin Zhengzhong, Huang Zhiyong, et al. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2016, 222: 965.
- [9] Hou Juan, Zhang Fengshuang, Yan Xu, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 859: 72.
- [10] Wei Wentao, Lu Yizhong, Chen Wei. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(7): 2060.
- [11] Yuan Xiuxiang, Liu Liuxia, Wang Xin, et al. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(31): 8705.
- [12] Cai Yueqing, You Junhui, You Zhengyi. *Biosensors & Bioelectronics*, 2018, 99: 332.
- [13] REN Si-chen, HAN Zi-an, SHENG Feng-tao, et al (任思琛, 韩子安, 盛风涛, 等). *Analytical Laboratory (分析实验室)*, 2017, (6): 697.
- [14] XU Hai-yan, WANG Xiang-feng, CHEN Luan (徐海燕, 王香凤, 陈 鸾). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(Suppl.): 393.
- [15] Yuan Chao, Liu Bianhua, Liu Fei, et al. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(2): 1123.
- [16] Zhang Kui, Zhou Haibo, Mei Qingsong, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(22): 8424.
- [17] Huang Xiaoyan, Zhou Yuejie, Liu Cui, et al. *Biosensors & Bioelectronics*, 2016, 86: 530.
- [18] Gao Zhihao, Lin Zhengzhong, Huang Zhiyong, et al. *Analytical Methods*, 2016, 8(10): 2297.
- [19] Lan Minhuan, Zhang Jinfeng, Chui Yingsan, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(23): 21270.
- [20] Du Fangkai, Zeng Fang, Ming Yunhao, et al. *Microchim Acta*, 2013, 180: 453.

Detection of Hg(II) in Water with Ratio Fluorescent Paper Strip Based on Carbon Dots and RhB

YANCHEN Zhou-yan, HONG Cheng-yi, LIN Zheng-zhong, HUANG Zhi-yong*

College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China

Abstract The pollution of Hg(II) in water environment is extremely harmful to the ecological environment and human health. The current methods for Hg(II) detection mainly include atomic spectrometry, mass spectrometry, electrochemistry and so on. But the traditional detection methods need expensive equipments, complicated operation processes, and complex sample preparation, which limit the applications of these methods for Hg(II) detection in real samples. It is still a great challenge to develop a sensitive, rapid, simple and cost-effective method for trace Hg(II) detection in aqueous solutions. Test paper method is a rapid detection method which transfers the chemical reactions from the glass instruments to test paper. Based on the chemical reaction between the reagents and the targets, the test paper can qualitatively or semi-quantitatively detect the targets through color changes. Carbon dots (CDs), which are the carbon-based nanomaterials with particle sizes less than 10 nm, have many excellent fluorescence properties including low toxicity and high chemical stability. Inspired by the test paper method, a two-color fluorescent test strip for Hg(II) detection in water was constructed based on the fact that the fluorescence of CDs could be effectively quenched by Hg(II). The sensor, comprised of nitrogen doped carbon dots (NCDs) and rhodamine B (RhB), exhibited dual color emissions at 437 and 575 nm respectively under a single excitation wavelength of 350 nm. When the detection system is added with different concentrations of Hg(II), the photoluminescence of the NCDs can be quenched by Hg(II) due to synergistic strong electrostatic interaction and metal-ligand coordination between the surface functional group of NCDs and Hg(II), while the fluorescence of RhB remains unchanged, and Hg(II) can be quantitatively detected based on the ratios of the dual fluorescence emissions (F_{440}/F_{580}). Under the optimized detection conditions of 1 mmol · L⁻¹ HAc-NaAc buffer solution at pH 7, the ratios of F_{440}/F_{580} were linearly corresponded to Hg(II) at the concentrations ranging from 0 to 3 μmol · L⁻¹ with a linear equation of $F_{440}/F_{580} = -0.785 2c_{\text{Hg(II)}} + 3.103 8$ ($r > 0.99$). The detection limit was 2.7 nmol · L⁻¹ (n=9) based on three standard deviations. The adding standard recoveries of Hg(II) detection in lake water and tap water ranged from 91.9% to 117.9%. A visualized two-color fluorescent test strip was prepared by a simple soaking method of NCDs and RhB under optimal conditions. Upon the addition of different concentrations of Hg(II), the color of test paper changed from light purple to orange accordingly under a UV lamp (365 nm), in which each of the detection time took only 3 minutes, and Hg(II) could be detected as low as 10 nmol · L⁻¹ by naked eyes. In addition, the detection method presented excellent specificity. Therefore, the established method has the advantages of high sensitivity and accuracy, easy operation and portability, and can be used to rapidly detect Hg(II) on-site in water environment.

Keywords Dual-emissive fluorescent paper strip; Visual colorimetry; Carbon dots; Hg(II)

(Received Sep. 18, 2018; accepted Jan. 12, 2019)

* Corresponding author