

豆渣基掺氮碳量子点的制备及对水中对硝基苯酚的光学检测

杨钰钰, 卫潇, 李雅倩, 刘欣妮, 王凤杰, 何红珠, 高月

引用本文:

杨钰钰, 卫潇, 李雅倩, 刘欣妮, 王凤杰, 何红珠, 高月. 豆渣基掺氮碳量子点的制备及对水中对硝基苯酚的光学检测[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(4): 955-962.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0773>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于双荧光基团分子信标对水体中铅离子(II)的检测

熊威威, 张应坤, 鲁子敬, 汪鹏, 翟琨, 向东山

农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2895-2902 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0581>

生物质改性吸附材料的制备工艺优化及对氨氮的吸附特性

平巍, 李波, 董建丰, 杨槟榕, 闫晨宇, 吴彦

农业环境科学学报. 2017, 36(12): 2521-2526 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0731>

农田水样中微囊藻毒素-LR拉曼检测方法的研究

黄珊, 孟辉, 曾昆, 黄哲

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1862-1868 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0341>

CO₂-N₂气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附Cd²⁺的影响

周红卫, 陈振焱, 胡超, 张亚平, 顾东清

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1605-1612 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1406>

球磨法合成钒基催化剂及其催化生物质制备甲酸

覃潇雅, 李佳璐, 丁永祯, 申锋

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 211-218 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0863>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

杨钰钰, 卫潇, 李雅倩, 等. 豆渣基掺氮碳量子点的制备及对水中对硝基苯酚的光学检测[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(4): 955-962.

YANG Y Y, WEI X, LI Y Q, et al. Preparation of nitrogen-doped carbon quantum dots based on bean residue and fluorescence detection of p-nitrophenol in water[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(4): 955-962.



开放科学 OSID

豆渣基掺氮碳量子点的制备及对水中对硝基苯酚的光学检测

杨钰钰^{1,2,3}, 卫潇^{1,2,3*}, 李雅倩^{1,2,3}, 刘欣妮^{1,2,3}, 王凤杰^{1,2,3}, 何红珠^{1,2,3}, 高月^{1,2,3}

(1. 长安大学水利与环境学院, 西安 710054; 2. 旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 西安 710054; 3. 水利部旱区生态水文与水安全重点实验室, 西安 710054)

摘要: 为利用废弃豆渣, 开发废弃生物质能源的有效利用方式, 实现“以废治废”, 本研究以水为溶剂、以富氮废弃豆渣为碳源和氮源, 采用一步水热法合成豆渣基氮掺杂的碳量子点(N-CQDs), 进而基于N-CQDs构建了一种用于水环境中痕量对硝基苯酚(PNP)的快速高效检测新方法。N-CQDs制备过程绿色、简单, 同时采用自身供氮、供碳的豆渣制备碳量子点实现了对废弃生物质能源的开发和再利用。通过透射电镜、红外光谱、紫外-可见吸收光谱、荧光光谱等表征了N-CQDs的形貌和光学特征; 并探究了N-CQDs荧光传感器对PNP的最佳检测条件和检测性能。在最佳检测条件下, N-CQDs的荧光猝灭程度与PNP的浓度呈良好线性关系。此外, 通过图谱重叠分析、荧光寿命衰减曲线测定与解析以及双指数模型拟合, 揭示了其检测机理为内滤效应。该传感器已成功应用于自来水样品中的PNP定量检测, 且具有良好抗干扰能力, 为废弃豆渣再利用提供了一种思路。

关键词: 碳量子点; 对硝基苯酚; 豆渣; 荧光检测

中图分类号: O657.3; X832 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2024)04-0955-08 doi:10.11654/jaes.2023-0773

Preparation of nitrogen-doped carbon quantum dots based on bean residue and fluorescence detection of p-nitrophenol in water

YANG Yuyu^{1,2,3}, WEI Xiao^{1,2,3*}, LI Yaqian^{1,2,3}, LIU Xinni^{1,2,3}, WANG Fengjie^{1,2,3}, HE Hongzhu^{1,2,3}, GAO Yue^{1,2,3}

(1. School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effect in Arid Region of the Ministry of Education, Xi'an 710054, China; 3. Key Laboratory of Eco-hydrology and Water Security in Arid and Semi-arid Regions of Ministry of Water Resources, Xi'an 710054, China)

Abstract: In order to utilize the current agricultural by-product waste bean residue, develop the effective utilization method of waste biomass energy, and realize the "waste treatment by waste", soybean dreg-based carbon quantum dots with self-doped nitrogen (N-CQDs) were synthesized in a one-step hydrothermal method using only water as a solvent and nitrogen-rich waste bean residue as carbon and nitrogen sources. A fast and efficient detection mechanism for trace p-nitrophenol (PNP) in water environment was established. The preparation was eco-friendly and simple. At the same time, the development and reuse of waste biomass energy could be accomplished by preparing carbon quantum dots from bean residue with its own nitrogen and carbon supply. Transmission electron microscopy, infrared spectroscopy, UV-visible absorption spectroscopy, and fluorescence spectroscopy were used to examine the morphology and optical properties of N-CQDs. The optimum detection conditions and detection performance of N-CQDs fluorescence sensor for PNP were also

收稿日期: 2023-09-18 录用日期: 2023-11-23

作者简介: 杨钰钰(1999—), 女, 山西朔州人, 硕士研究生, 研究方向为环境污染物的分离与监测。E-mail: yy225518@163.com

*通信作者: 卫潇 E-mail: chdwx@chd.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(42207101); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(300102293208)

Project supported: Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(42207101); Fundamental Research Funds for the Central Universities(300102293208)

studied. Under the best detection conditions, the fluorescence quenching degree of N-CQDs had a good linear relationship with the concentration of PNP. In addition, the detection mechanism was investigated and verified by spectrum overlap analysis, fluorescence lifetime decay curve determination and analysis, and double exponential model fitting, and the detection mechanism was revealed to be the internal filtering effect. The sensor had been successfully applied to the quantitative detection of PNP in tap water samples, which had good anti-interference ability and provided an idea for the reuse of waste bean residue.

Keywords: carbon quantum dots; p-nitrophenol; waste bean residue; fluorescence detection

对硝基苯酚(p-nitrophenol, PNP)是一种苯酚类化合物,常作为重要的化工原料中间体,广泛应用于农药、染料、杀虫剂、药物等领域^[1-3]。PNP具有致癌、致突变、致畸和高毒性,对人体健康造成威胁^[4-6]。免疫学法^[7]、电化学分析法^[8-9]、色谱分析法^[10]和毛细管电泳法^[11]等是目前常用的检测PNP的方法,然而这些传统方法普遍存在预处理复杂、需要大型仪器、成本高以及流程繁琐等缺陷^[12-13]。

荧光分析法是通过荧光物质经紫外灯照射后产生的荧光信号变化,建立目标物浓度与荧光强度之间的线性关系而进行分析测定的一种方法^[14]。目前,荧光分析法所用的发光材料主要有3类,即有机染料^[15]、稀土材料^[16]和量子点^[17],其中碳量子点(Carbon quantum dots, CQDs)因具有易功能化、低毒性、生物相容性和制备廉价等优点,可作为有机染料分子和传统半导体材料的替代物,而成为研究热点^[18-19]。制备荧光CQDs的材料主要分为天然生物质碳源和人工合成试剂,其中天然生物质碳源丰富、可重复再生、环境友好、价格低廉且来源广泛,在材料领域炙手可热^[20-21],而天然生物质碳源在制备CQDs过程中常需掺杂其他元素来满足检测要求。豆渣是豆腐和豆浆制作过程中的副产物,具有含水量高、易变质等特点,因此不可直接作为动物饲料而常被废弃。据农村农业部统计与预测,2022年度我国豆渣的产量约为2 000万t,产量大且多被直接丢弃。利用豆渣进行的相关研究相对较少。豆渣主要成分为蛋白质、脂质等含碳化合物,通过一定的物理化学方法可将其制备成尺寸小、成分单一的CQDs;豆渣所含的杂原子和其他微量元素可以在制备过程中形成大量官能团,并且自掺杂氮元素。因此,使用废弃豆渣作为天然生物质碳源和氮源制备CQDs不仅可以降低成本、减少能耗,还可以减少对环境的破坏,同时实现对可再生资源的再利用,做到“以废治废”,符合可持续发展的目标与要求。

本研究采用一步水热法,以低纤维素、低木质素、高含水量、高氮元素含量的豆渣为碳源,在水热过程

中实现自掺杂,同时优化水热温度、水热时间、豆渣用量等合成条件,制备稳定性好、荧光产率高的环境友好荧光碳量子点,建立针对环境中痕量PNP灵敏而高效的检测方法。并结合荧光猝灭实验、抗干扰实验等研究所构建的传感器性能,探究PNP引起豆渣基氮掺杂碳量子点(N-CQDs)荧光猝灭行为的机理。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂

对硝基苯酚、邻苯二酚、对苯二酚、间苯二酚、间苯二胺、对苯二胺购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硫酸奎宁、浓硫酸(H_2SO_4)、浓盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl)、二氯苯酚购于天津市大茂化学试剂厂;过氧化氢(H_2O_2)购于国药集团化学有限公司。各试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器

离心机(TG16-WS);电子分析天平(FA-2104);真空干燥箱(DZF-6020MBE);电热鼓风干燥箱(101-0AB);磁力搅拌器(HJ-2A);水浴恒温振荡箱(SHA-2);透射电镜(Tecna G2 F20);瞬态稳态荧光光谱仪(Edinburgh FLS9);紫外可见分光光度计(Evolution 220);荧光分光光度计(F97XP);傅里叶变换红外吸收光谱仪(Spectrum TWO)。

1.2 自含氮豆渣CQDs的制备

将豆渣在60℃条件下进行干燥,干燥后的豆渣进行研磨得到尺寸不超过2.0 mm的小颗粒,称取0.06 g研磨后的干豆渣并将其均匀分散至10 mL超纯水中。将上述混合物转移至50 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,200℃加热反应10 h。反应结束后,待反应釜冷却至室温,加入超纯水稀释至30 mL,过滤,并通过3 000 Da的透析膜进一步透析48 h,得到纯净的母液N-CQDs。

1.3 荧光检测过程

配制0.1 mol·L⁻¹的PNP溶液作为标准溶液,在10 mL标准比色管中加入0.1 mL的母液N-CQDs,并

加入不同浓度的PNP标准溶液,用超纯水定容至10 mL,均匀混合后测定其荧光强度。检测过程中荧光分光光度计的检测条件均设置为:激发波长为340 nm,激发波长和发射波长的狭缝宽度均为10 nm,光电倍增管电压为800 V,记录的发射波长范围为360~550 nm,所有实验重复3次,结果取平均值。本研究以富含氮元素的豆渣为碳源,仅以超纯水为溶剂,采用一步法在200 ℃下对豆渣碳化10 h,合成具有蓝色荧光的N-CQDs,具体的合成路径如图1所示。

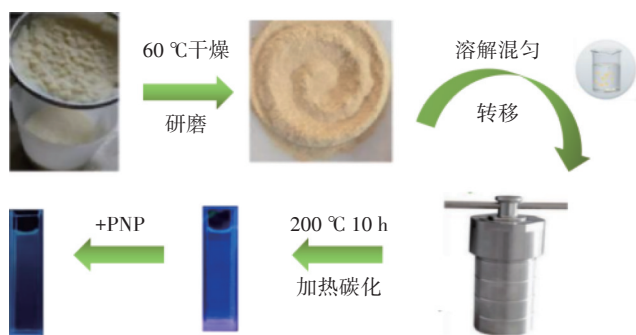


图1 N-CQDs的合成路径

Figure 1 Synthetic route of N-CQDs

2 结果与讨论

2.1 N-CQDs制备及合成条件的优化

由于合成条件对碳量子点的荧光强度和表面官能团数量及种类起决定性作用,从而影响对PNP的检测效果,因此为获得具有最佳检测性能的N-CQDs,对其合成条件包括碳源含量、合成温度、合成时间等进行优化。

研究发现,反应温度、反应时间、碳源用量等条件会影响碳量子点荧光量子产率的大小(图2)。含氮豆渣的有机质成分在水热过程中进行水解、聚合及碳化过程,碳源的量会影响其转化过程。通过单因素实验发现,加入含氮豆渣0.06 g时,制备的N-CQDs的荧光量子产率(Fluorescence quantum yield, FQY)最高,因此确定最佳含氮豆渣的加入量为0.06 g。此外,单因素实验表明,反应温度越高(含氮豆渣加入量为0.06 g、反应时间为10 h)、时间越长(含氮豆渣加入量为0.06 g、反应温度为200 ℃),所得N-CQDs的FQY就越高。高温环境的续航时间长有利于含氮豆渣充分碳化,但温度过高及时间过长对N-CQDs的FQY的影响逐渐变小,因此考虑到能耗成本与绿色工艺,选择200 ℃、10 h为水热反应制备N-CQDs的最佳反应温度和反应时间。此外,豆渣用量的条件优化与反应釜体系无关,实验制备过程中统一采用50 mL反应釜,所加

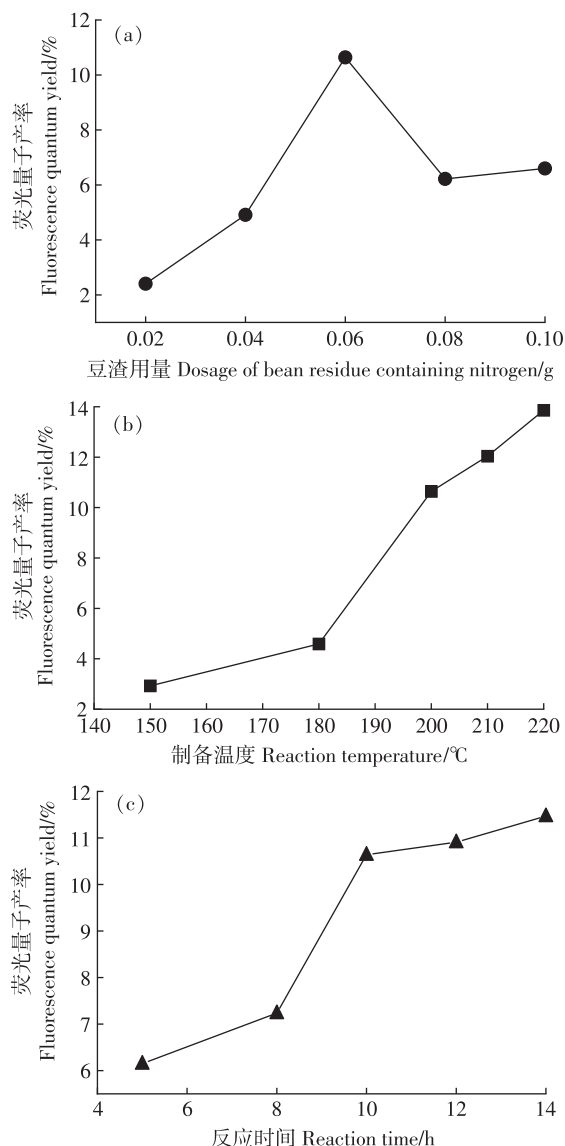


图2 含氮豆渣用量、反应温度、反应时间对N-CQDs荧光量子产率的影响

Figure 2 Effects of the dosage of bean residue containing nitrogen, reaction temperature and time on the fluorescence quantum yield of N-CQDs

超纯水的体积一致,均为10 mL。

2.2 N-CQDs的透射电镜分析

所制备的N-CQDs的高分辨率透射电镜(TEM)图谱如图3所示,N-CQDs呈球形,尺寸为纳米级,粒径约为4.8 nm,出现轻微团聚现象,晶格间距约为0.317 nm。上述微观形貌符合碳量子点的定义,证明碳量子点已成功制备。

2.3 N-CQDs的红外光谱分析

利用红外光谱仪对N-CQDs的表面官能团进行分析,图谱如图4所示。3 265 cm^{-1} 处的峰属于N—H的伸缩振动,2 119 cm^{-1} 处的弱吸收峰是由C≡C引起

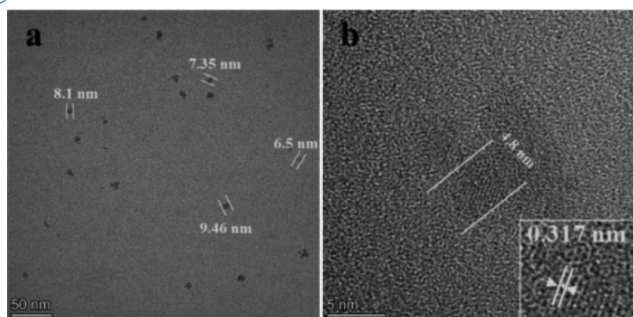


图3 N-CQDs的TEM图谱
Figure 3 TEM image of N-CQDs

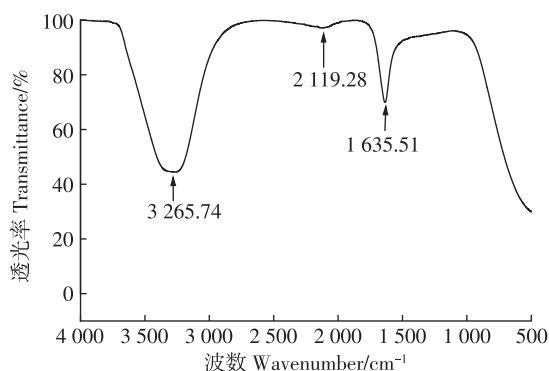


图4 N-CQDs的红外光谱图
Figure 4 Infrared spectrum of N-CQDs

的, $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰是由烯烃的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动引起的。上述结果表明在合成过程中, 含氮豆渣在其表面形成官能团, 完成了氮元素的自掺杂过程。

2.4 N-CQDs 的荧光稳定性分析

荧光检测结果是否具有可靠性与碳量子点的荧光稳定性息息相关。因此, 本研究探究了所制备的 N-CQDs 水溶液在 H_2O_2 溶液、生理盐水、氙灯照射和紫外光照射等条件下的荧光稳定性。在实验的 120 min 内多次测量 N-CQDs 的荧光强度并观察其变化情况。如图 5 所示, 从开始至 120 min, 水溶液中 N-CQDs 的荧光值虽有下降, 但波动幅度不大, 说明其在水中稳定分散且传感器荧光稳定性良好。图 6(a) 表明, N-CQDs 的荧光强度随着 H_2O_2 浓度的增加而持续降低, 当 H_2O_2 浓度为 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, N-CQDs 的荧光强度降到 80% 左右; 图 6(b) 表明, 在浓度为 $0\sim 2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中 N-CQDs 的荧光强度波动较小, 表明其基本不受溶液中金属离子和阳离子干扰; 图 6(c) 表明, N-CQDs 经过 210 min 氙灯连续照射, 其荧光强度保持在 90% 以上, 光漂白现象较小; 图 6(d) 表明, N-CQDs 的荧光强度随紫外灯照射时间增加而降低, 但依旧保持在 80% 以上。上述实验结果验证了 N-CQDs 优异的荧光稳定性, 表明其对实际样品进行

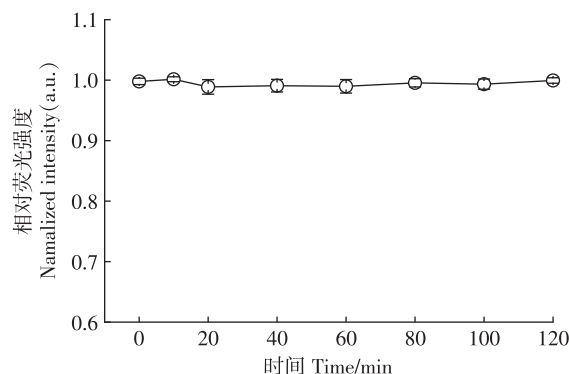


图5 120 min 内水溶液中 N-CQDs 的荧光稳定性
Figure 5 Fluorescence stability of N-CQDs in aqueous solution within 120 min

检测应用具有一定的可行性。

2.5 N-CQDs 的荧光特性分析

碳量子点的典型特征之一是光致发光, 如图 7 (a) 所示, 所制备的 N-CQDs 显示出的光致发光特性与传统半导体量子点不同, 其发射光谱依赖于激发, 且发射光谱较宽, 波长随荧光强度的降低而发生扩展, 这种激发依赖波长的荧光行为可能是由于 N-CQDs 表面官能团的 $\pi^*\rightarrow n$ 跃迁。如图 7(b) 所示, N-CQDs 的最佳激发波长和发射波长分别位于 340 nm 和 415 nm 处, 此时荧光强度最高。

2.6 N-CQDs 检测条件的优化

2.6.1 pH 对检测体系的影响

一般大多数碳量子点对环境酸碱度较为敏感, pH 对荧光传感器的检测性能也有较大影响, 因此, 本研究对 N-CQDs 在不同 pH 溶液中的荧光强度进行检测, 结果如图 8 所示。N-CQDs 在强酸和强碱环境中荧光值均下降, 仅为原来的 80%, 当 pH 为 7 时, N-CQDs 的荧光强度最高, 因此选择 pH 为 7 作为最佳检测条件。

2.6.2 溶液浓度对传感器检测效果的影响

除 pH 外, N-CQDs 的浓度也会影响传感器的荧光性质及猝灭率, 进而影响其检测效果。本研究通过检测不同浓度 N-CQDs 的荧光强度及加入 $30\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP 后的猝灭率, 确定 N-CQDs 的最佳检测浓度, 结果如图 9 所示。随 N-CQDs 浓度增大, 其荧光强度也增大, 但其猝灭率降低, 这是因为单位体积内的量子点个数随浓度的增加而增加, 传感器的荧光强度也增加, 但一定量的 PNP 所猝灭的量子点个数是一定的, 因此单位体积内量子点个数越多, 猝灭率越低。为同时兼顾荧光传感器的荧光性质和猝灭率, 本研究将 10 mL 母液溶于 1 L 超纯水中作为 N-CQDs 检测的最佳浓度。

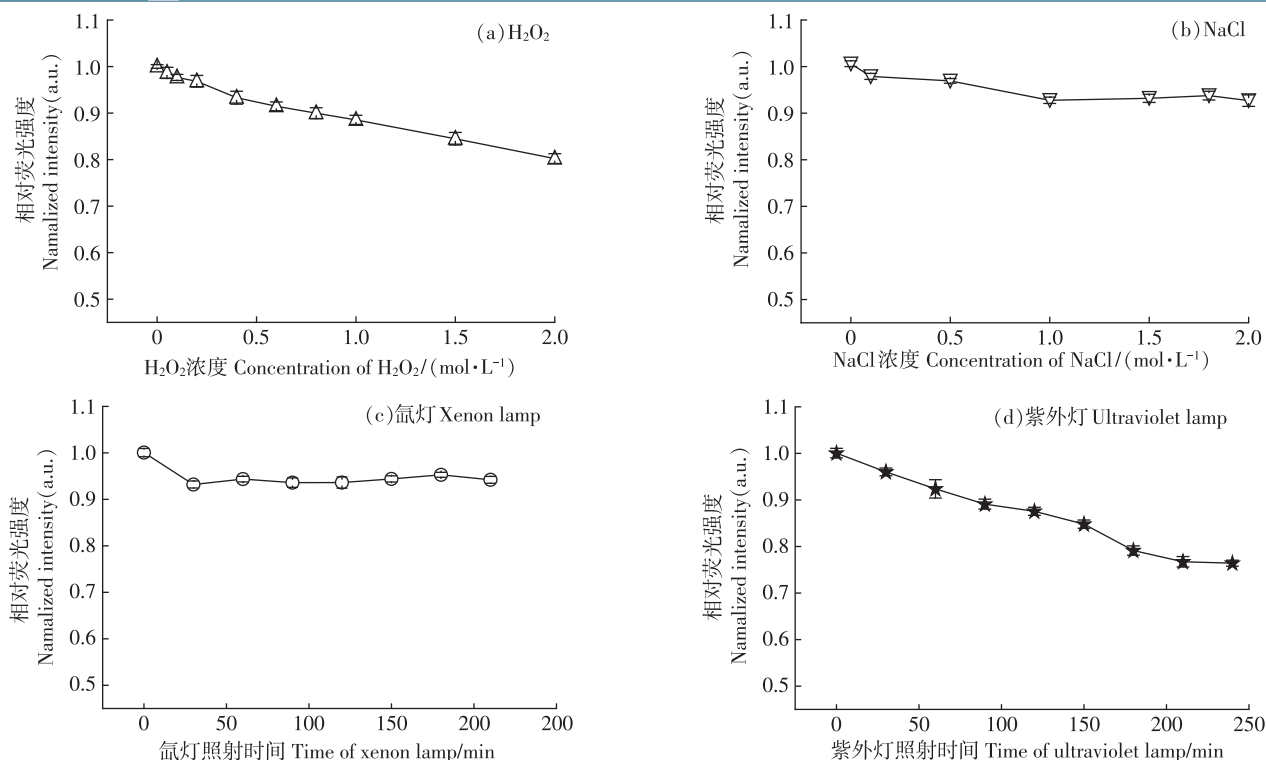
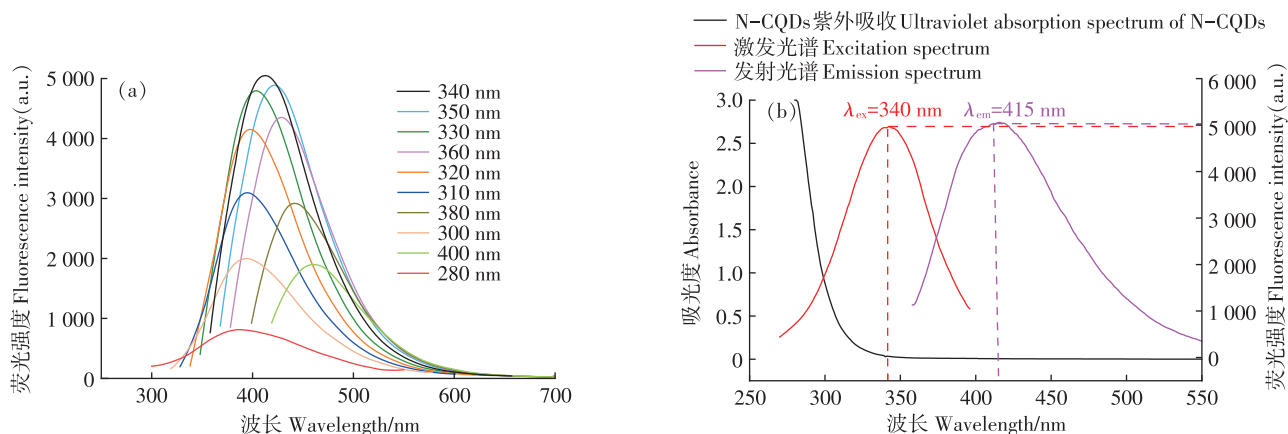
图6 在H₂O₂、NaCl、氙灯、紫外灯影响下N-CQDs荧光强度的变化Figure 6 Changes in fluorescence intensity of N-CQDs under the effect of H₂O₂, NaCl, xenon lamp and ultraviolet lamp

图7 不同激发波长下N-CQDs的荧光发射光谱(a)和N-CQDs的紫外吸收图谱及最佳激发波长、发射波长(b)

Figure 7 Fluorescence emission spectra of N-CQDs under different excitation wavelengths (a); ultraviolet absorption spectrum and optimal excitation emission wavelength of N-CQDs (b)

2.6.3 响应时间对检测体系的影响

在检测过程中,目标物与荧光传感器接触后需要一段时间才能达到稳定,因此检测时间的确定对检测结果的准确性至关重要。本研究记录了将 $30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PNP加入传感器溶液后不同时刻的荧光强度变化情况。如图10所示,将PNP加入到检测体系后,N-CQDs的荧光强度持续下降,在15 s时趋于稳定,因此选择15 s为最佳检测时间。

2.7 N-CQDs对PNP的定量检测

为评估荧光传感器对目标物PNP的实际检测性能,在最佳检测条件下,研究不同浓度PNP对N-CQDs检测体系的猝灭效果,结果如图11(a)所示。N-CQDs在365 nm紫外光下的蓝色荧光随PNP的加入而发生猝灭,且检测体系的荧光强度随所加入PNP的浓度增大而减小。当PNP浓度在 $0.4 \sim 40 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时,其浓度与N-CQDs检测体系的荧光强度呈现良好的

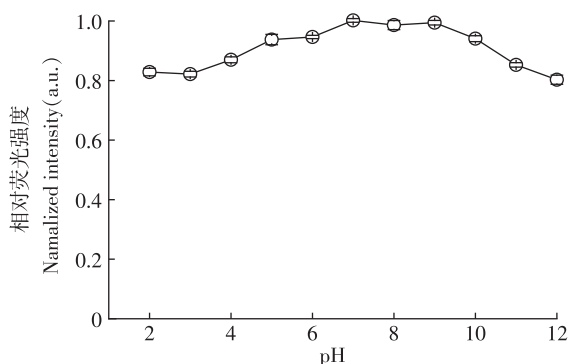


图8 pH对N-CQDs荧光强度的影响

Figure 8 Effects of pH on fluorescence intensity of N-CQDs

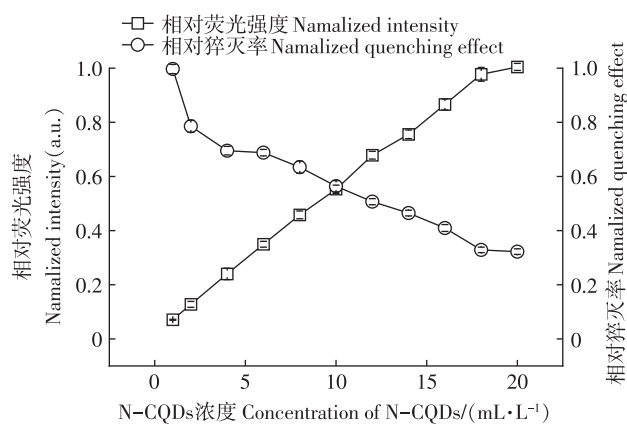


图9 N-CQDs浓度对荧光强度、猝灭效果的影响

Figure 9 Effects of N-CQDs concentration on fluorescence intensity and quenching effect

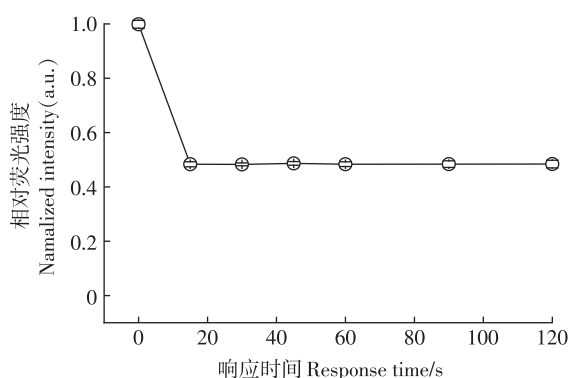


图10 检测体系对PNP的响应时间

Figure 10 Response time of the detection system to the PNP

线性关系,其线性拟合方程为 $F_0/F=0.025\ 05\ C_{\text{PNP}}+1.028\ 48$ (F_0 表示未加PNP的N-CQDs检测体系的荧光强度; F 表示加入不同浓度PNP后N-CQDs检测体系的荧光强度; C_{PNP} 表示所加入的PNP的浓度),相关系数 $R^2=0.998\ 01$,按照 $3\sigma/k$ 法 [σ 代表空白测量的标准偏差($n=10$); k 代表拟合方程的斜率]计算得出其检测限为 $132\ \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

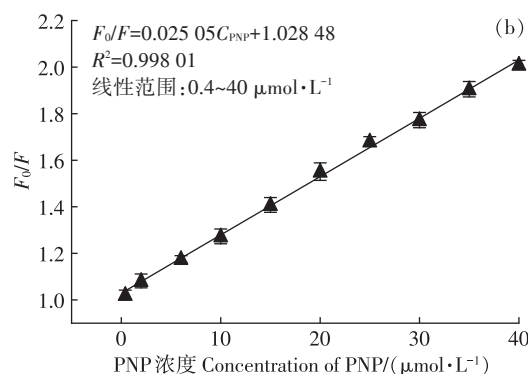
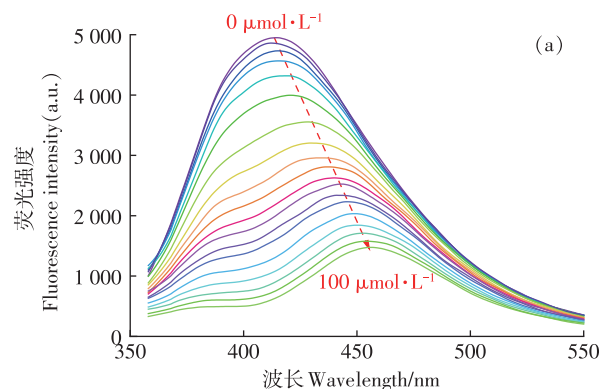


图11 N-CQDs定量检测PNP的荧光光谱图(a)和线性拟合曲线(b)

Figure 11 Fluorescence spectra(a) and linear fitting curve(b) of quantitative detection of PNP by N-CQDs

2.8 检测体系抗干扰能力分析

为探究实际水环境中可能存在的干扰物质对N-CQDs检测体系应用时产生的影响,本研究选用结构相似的6种干扰物包括邻苯二酚(Catechol, CT)、间苯二酚(Resorcinol)、对苯二酚(Hydroquinone, HQ)、间苯二胺(m-Phenylenediamine, MPD)、对苯二胺(p-Phenylenediamine, PPD)、二氯苯酚(Dichlorophenol, DCP)各 $30\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,对N-CQDs传感器的抗干扰能力进行分析,结果如图12所示。在最佳检测条件下,各干扰物质的加入并未使原N-CQDs检测体系的荧光强度发生明显变化,但加入 $30\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP后,荧光强度明显降低,表明所构建的N-CQDs检测体系具有良好的抗干扰能力。

2.9 实际样品的检测

为了评价N-CQDs检测体系在实际环境应用中的可行性,将其应用于检测自来水样品中的PNP。由于自来水水样中未检测到PNP,因此通过向水样中加入不同浓度的PNP进行加标回收实验,并对PNP的浓度进行测定和分析。如表1所示,PNP的加标回收率为96.1%~106.4%,相对标准偏差为1.9%~5.5%,表明N-CQDs应用于实际水样中PNP分析的检测体系

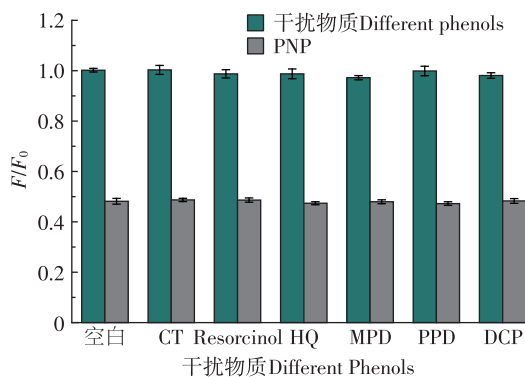


图12 其他物质对N-CQDs检测PNP的干扰

Figure 12 Interference of other substances on detection of PNP by N-CQDs

表1 自来水水样中PNP回收实验分析

Table 1 Analysis of recovery of PNP in tap water samples

加标浓度 Concentration taken/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检测浓度 Found/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery/%	相对标准 偏差 RSD/%
2	1.921 9	96.1	2.3
3	2.921 9	97.4	2.9
5	5.321 9	106.4	1.9
10	10.105 8	101.1	5.5
15	14.636 5	97.6	3.1

可行性良好。

2.10 荧光机理探究

荧光猝灭机制主要包括光诱导电子转移(PET)、内滤效应(IFE)、荧光共振能量转移(FRET)、分子内电荷转移(ICT)以及动态或静态猝灭等。首先,由图13可知,PNP的紫外发射光谱与N-CQDs的激发、发射光谱存在很大程度的重叠,这表明PNP猝灭N-CQDs的机制可能是IFE或FRET。而IFE和FRET机制区别在于IFE是由于辐射能量的传递,其供体的能量变化发生在基态,而FRET过程受分子邻近距离的控制。IFE过程只会使量子点荧光强度降低而不改变其荧光寿命。本研究使用与时间相关的单光子计数法记录加入PNP前后的N-CQDs荧光寿命衰减曲线,从而进一步确定PNP的猝灭机理。如图14所示,PNP加入前后N-CQDs荧光寿命衰减曲线几乎重叠,表明PNP加入后并不会改变量子点的荧光寿命。因此FRET不是PNP猝灭N-CQDs的荧光猝灭机理,真

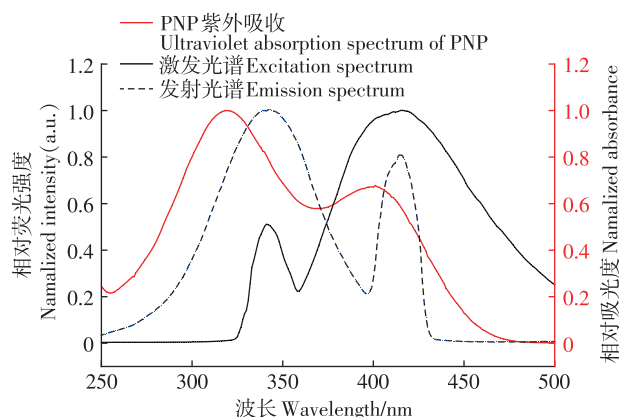


图13 PNP的紫外吸收图谱和N-CQDs的激发、发射光谱

Figure 13 Ultraviolet absorption spectrum of PNP and fluorescence excitation, emission spectrum of N-CQDs

正的猝灭机理为内滤效应。

通过双指数模型(式1)对荧光寿命衰减曲线进行拟合:

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad (1)$$

简化后为:

$$\tau_{\text{ave}} = \tau_1 \text{Rel}_1\% + \tau_2 \text{Rel}_2\% \quad (2)$$

式中: A 为振幅; τ 为荧光寿命。通过上述模型拟合,瞬态荧光寿命参数如表2所示,其中 χ^2 代表置信因子,其值越靠近1,结果置信度越高。当体系中未加入PNP时,N-CQDs的平均荧光寿命为20.69 ns;加入PNP后,平均寿命为19.14 ns,基本保持不变。上述实验结果表明,PNP猝灭N-CQDs的机理可能为IFE过程。

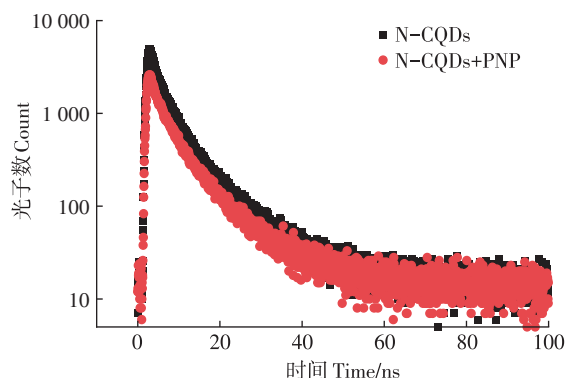


图14 PNP猝灭N-CQDs前后的荧光寿命衰减曲线

Figure 14 Fluorescence lifetime decay curves before and after PNP quenching the N-CQDs

表2 荧光衰减曲线的相关参数

Table 2 Related parameters of fluorescence attenuation curves

项目 Item	荧光寿命1 τ_1 /ns	荧光寿命2 τ_2 /ns	相关系数1 $\text{Rel}_1\%$	相关系数2 $\text{Rel}_2\%$	平均荧光寿命 τ_{ave} /ns	置信度 χ^2
未加PNP	1.85	6.86	3 102.94	2 087.31	20.69	0.998 8
加入30 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP	1.86	6.74	1 179.46	1 323.49	19.14	0.998 1

3 结论

(1)本研究以废弃含氮豆渣为碳源经一步水热法制备了一种绿色、环保、合成简单的生物质荧光传感器,该传感器检测条件温和,无需复杂的预处理过程,无需再掺杂过程,不仅可以实现对实际环境水样中痕量对硝基苯酚(PNP)的检测,而且为废弃生物质资源进行再利用提供了一种可行的方案,符合绿色环保理念,可实现“以废治废”。

(2)当所制备的掺氮碳量子点(N-CQDs)稀释100倍,响应时间为15 s, pH为7时检测效果最佳,且在最优检测条件下,PNP浓度为0.4~40 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, N-CQDs检测体系的荧光猝灭比值(F_0/F)与PNP浓度有良好的线性关系,决定系数(R^2)为0.998 01,检出限为132 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$,可较准确地定量检测PNP。且该传感器受其他酚类物质影响较低,表明该传感器具有良好的抗干扰能力。

(3)通过光谱表征、荧光衰减寿命曲线测定和排除分析等手段对检测机理进行充分研究,表明PNP对N-CQDs的猝灭机理是基于内滤效应。

参考文献:

- [1] JIMENEZ-LOPEZ C, FRAGA-CORRAL M, CARPENA M, et al. Agriculture waste valorisation as a source of antioxidant phenolic compounds within a circular and sustainable bioeconomy[J]. *Food & Function*, 2020, 11(6):4853–4877.
- [2] NAGARAJAN S, NAGARAJAN R, KUMAR J, et al. Antioxidant activity of synthetic polymers of phenolic compounds[J]. *Polymers*, 2020, 12(8):1646.
- [3] MAI V C, LI D, DUAN H W. Phenolic-compound-based functional coatings: versatile surface chemistry and biomedical applications[J]. *Langmuir*, 2023, 39(5):1709–1718.
- [4] 李方芳, 鞠勇明, 邓东阳, 等. 海绵铁三金属降解对硝基苯酚的影响因素及催化机理[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(10):4670–4676. LI F F, JU Y M, DENG D Y, et al. Study on influencing factors and catalytic mechanism of p-nitrophenol degradation with sponge iron-based tri-metals[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(10):4670–4676.
- [5] CHAUDHARY G R, SINGH P, KAUR G, et al. Multifaceted approach for the fabrication of metal-organic frameworks and metallic nanoparticles using solvophobic bis(dodecylamine)palladium(II) chloride as precursor[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(18):9002–9012.
- [6] KEITH L H. The source of U. S. EPA's sixteen PAH priority pollutants[J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2015, 35(2):147–160.
- [7] LIU B Q, TANG D P, TANG J, et al. A graphene-based Au(III) platform for electrochemical biosensing based catalytic recycling of products on gold nanoflowers[J]. *Analyst*, 2011, 136(11):2218–2220.
- [8] MOHANTA D, MAHANTA A, MISHRA S R, et al. Novel $\text{SnO}_2/\text{ZIF}-8/g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanohybrids for excellent electrochemical performance towards sensing of p-nitrophenol[J]. *Environmental Research*, 2021, 197:111077.
- [9] WANG R, ZU M, YANG S, et al. Visible-light-driven photoelectrochemical determination of Cu^{2+} based on CdS sensitized hydrogenated TiO_2 nanorod arrays[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2018, 270:270–276.
- [10] XING L H, LENG K L, SUN W H, et al. Determination of nitrophenolate sodium in aquatic products by HPLC-MS/MS with atmospheric pressure chemical ionization[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 71(8):786–793.
- [11] BEUTNER A, CUNHA R R, RICHTER E M, et al. Combining C4D and MS as a dual detection approach for capillary electrophoresis[J]. *Electrophoresis*, 2016, 37:931–935.
- [12] WEI W, YANG S L, HU H H, et al. Hierarchically grown ZnFe_2O_4 -decorated polyaniline-coupled-graphene nanosheets as a novel electrocatalyst for selective detecting p-nitrophenol[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 160:105777.
- [13] 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]. *Microchemical Journal*, 2021, 162:105842.
- [14] 冯婷婷. 纳米荧光生物传感器研究进展及应用[J]. *生物化工*, 2017, 3(6):78–81. FENG T T. Research progress and application of nanometer fluorescence biosensor[J]. *Biological Chemical Engineering*, 2017, 3(6):78–81.
- [15] TRAVEN V F, CHEPTSOV D A. Sensory effects of fluorescent organic dyes[J]. *Russian Chemical Reviews*, 2020, 89(7):713–749.
- [16] 沈雷军, 乔鑫, 王忠志. 稀土发光材料技术现状及展望[J]. *稀土信息*, 2019(4):10–14. SHEN L J, QIAO X, WANG Z Z. Technical status and prospects of rare earth luminescent materials[J]. *Rare Earth Information*, 2019(4):10–14.
- [17] ALI H, GHOSH S, JANA N R. Fluorescent carbon dots as intracellular imaging probes[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2020, 12(4):e1617.
- [18] LI N X, LEI F, XU D D, et al. One-step synthesis of N, P, Co-doped orange carbon quantum dots with novel optical properties for bio-imaging[J]. *Optical Materials*, 2021, 111:110618.
- [19] IVANOV I, HU Y B, OSELLA S, et al. Role of edge engineering in photoconductivity of graphene nanoribbons[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(23):7982–7988.
- [20] WANG W X, CHEN J, WANG D K, et al. Facile synthesis of biomass waste-derived fluorescent N, S, P co-doped carbon dots for detection of Fe^{3+} ions in solutions and living cells[J]. *Analytical Methods*, 2021, 13(6):789–795.
- [21] SHARMA V, SINGH S K, MOBIN S M. Bioinspired carbon dots: from rose petals to tunable emissive nanodots[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(4):1290–1296.

(责任编辑:李丹)