高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

基于N掺杂Ti_3C_2 MXene量子点的荧光探针用于Hg^{2+}和S^{2-}的传感检测

张慧莲[1], 杨新杰[1], 李　军[1], 李　泉[1], 张福娟[1], 张艳丽[1], 王红斌[1], 杨文荣[1,2], 庞鹏飞[1]

(1. 云南民族大学, 云南省教育厅功能纳米材料基化学生物传感科技创新团队, 昆明 650504;
2. 迪肯大学生命与环境科学学院, 吉朗 3217, 澳大利亚)

摘要　基于N掺杂Ti_3C_2 MXene量子点(N-Ti_3C_2 MQDs)荧光探针和配位相互作用, 构建了一种检测Hg^{2+}和S^{2-}的"开-关-开"型荧光传感新方法. 研究发现, 制备的N-Ti_3C_2 MQDs发射蓝色荧光(λ_{em}=440 nm), 荧光量子产率为15.7%. Hg^{2+}与N-Ti_3C_2 MQDs表面的—NH_2, —COOH, —OH等官能团产生选择性配位作用, 导致N-Ti_3C_2 MQDs体系荧光猝灭. 当加入S^{2-}后, 由于S^{2-}与Hg^{2+}之间强的结合力, 形成HgS沉淀, 从而使N-Ti_3C_2 MQDs体系荧光恢复. 基于该原理, 构建了一种"开-关-开"型荧光传感方法, 实现了对Hg^{2+}和S^{2-}的定量检测. N-Ti_3C_2 MQDs探针的荧光强度与Hg^{2+}浓度在0.02~200 μmol/L范围内呈良好线性关系, 检出限为10 nmol/L(S/N=3); 与S^{2-}浓度在0.07~150 μmol/L范围内呈良好线性关系, 检出限为30 nmol/L(S/N=3). 该方法具有成本低、操作简单、灵敏度高和选择性好等特点, 并可用于水样中Hg^{2+}和S^{2-}的检测.

关键词　汞离子; 硫离子; N掺杂Ti_3C_2 MXene; 量子点; 荧光探针

中图分类号　O657.1　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20230504

Fluorescent Probe for Detection of Hg^{2+} and S^{2-} Based on N-Doped Ti_3C_2 MXene Quantum Dots

ZHANG Huilian[1], YANG Xinjie[1], LI Jun[1], LI Quan[1], ZHANG Fujuan[1], ZHANG Yanli[1*], WANG Hongbin[1], YANG Wenrong[1,2], PANG Pengfei[1*]

(*1. Functional Nanomaterial-based Chemical and Biological Sensing Technology Innovation Team of Department of Education of Yunnan Province, Yunnan Minzu University, Kunming* 650504, *China*;
2. School of Life and Environmental Sciences, Deakin University, Geelong 3217, *Australia*)

Abstract　A novel fluorescent "on-off-on" method for the detection of Hg^{2+} and S^{2-} was developed based on N-doped Ti_3C_2 MXene quantum dots(N-Ti_3C_2 MQDs) and complexation. The prepared N-Ti_3C_2 MQDs emitted blue fluorescence (λ_{em}=440 nm) with a fluorescence quantum yield of 15.7%. Hg^{2+} can selectively coordinate with functional groups of —NH_2, —COOH, and —OH on the surface of N-Ti_3C_2 MQDs through electrostatic interaction, resulting in fluorescent quenching of the N-Ti_3C_2 MQDs system. After the addition of S^{2-}, HgS precipitation is formed due to the strong binding force between S^{2-} and Hg^{2+}, leading to the fluorescent recovery of the N-Ti_3C_2 MQDs. Based on this

收稿日期: 2023-12-11. 网络首发日期: 2024-03-05.

联系人简介: 张艳丽, 女, 博士, 教授, 主要从事化学与生物传感研究. E-mail: ylzhang@ymu.edu.cn
庞鹏飞, 男, 博士, 教授, 主要从事荧光及电化学生物传感研究. E-mail: pfpang@aliyun.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21565031, 21665027)、云南省科技厅应用基础研究基金项目(批准号: 202001AT070012)和云南民族大学研究生科研创新基金项目(批准号: 2023SKY028)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 21665027, 21565031), the Applied Basic Research Project of Yunnan Provincial Science and Technology Department, China(No. 202001AT070012) and the Graduate Scientific Research Foundation of Yunnan Minzu University, China(No. 2023SKY028).

principle, a fluorescent "on-off-on" sensing method was constructed to quantitatively detect Hg^{2+} and S^{2-}. The fluorescenty of the N-Ti_3C_2 MQDs probe is proportional to Hg^{2+} and S^{2-} concentrations in the range of 0.02—200 μmol/L and 0.07—150 μmol/L, with a detection limit of 10 nmol/L and 30 nmol/L(S/N=3), respectively. This proposed method has the advantages of low cost, simple operation, high sensitivity, and good selectivity, which has been used for the determination of Hg^{2+} and S^{2-} in real water samples.

Keywords Hg^{2+}; S^{2-}; N-Doped Ti_3C_2 MXene; Quantum dot; Fluorescent probe

目前，水污染已被认为是最严重和最危险的污染形式之一，导致了诸多的环境和健康问题，引起人们的高度关注[1,2]. 汞离子(Hg^{2+})和硫离子(S^{2-})是自然界中常见的两种有毒离子. Hg^{2+}广泛存在于空气、土壤和水体中，即使浓度很低，也会对人体的心脏、肝脏、肾脏、内分泌、大脑和神经系统造成严重损伤[3,4]. S^{2-}不仅对人体系统有危害，而且在酸性介质中很容易转化为H_2S，可导致结膜炎和其它相关眼疾[5,6]. 在一定浓度下，S^{2-}可与血液中的血红蛋白结合，导致中毒甚至死亡[7]. 因此，迫切需要开发更简单高效的方法实现Hg^{2+}和S^{2-}的灵敏检测. 迄今，已有多种检测Hg^{2+}的仪器分析方法，如冷蒸气原子吸收光谱法(CVAAS)[8,9]、原子荧光光谱法(AFS)[10]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)[11,12]、电感耦合等离子发射光谱法(ICP-OES)[13]和阳极溶出伏安法(ASV)[14,15]等. 另外，红外光谱法(IR)[16]、ICP-OES法[17]、紫外-荧光光谱法(UV-FL)[18]和X射线荧光光谱法[19]等也被用于S^{2-}的检测. 然而，这些方法需要较长的分析时间、精密的设备、复杂的程序和熟练的专业人员. 因此，有必要开发一种简单、灵敏、准确和常规方法用于环境水样中Hg^{2+}和S^{2-}的监测分析.

作为一种新型的二维纳米材料，过渡金属碳、氮或碳氮化物(MXene)因具有良好的光致发光、亲水性和生物相容性等性质而受到关注[20~26]. 其中，N掺杂Ti_3C_2 MXene量子点(N-Ti_3C_2 MQDs)是由MXene衍生而来的新兴材料，其不仅保留了二维MXene母相的固有特性，同时强大的尺寸效应和量子限域效应还赋予其更多独特的性能，如更大的比表面积、更丰富的活性位点、更强的光吸收能力和更好的导电性及生物相容性等，从而使得MXene量子点在光催化、传感检测、能源储存和生物医学等领域具有广阔的应用前景[27~33]. 本文制备了N-Ti_3C_2 MQDs荧光探针，用于Hg^{2+}和S^{2-}的检测(图1). 首先利用氢氟酸刻蚀法去除前驱物Ti_3AlC_2中Al原子得到二维层状Ti_3C_2 MXene纳米片，再以乙二胺为氮源，采用水热法合成了具有明亮蓝色荧光的N-Ti_3C_2 MQDs，其最大激发波长为368 nm，最大发射波长为440 nm. Hg^{2+}与N-Ti_3C_2 MQDs表面官能团—NH_2，—COOH和—OH等中的N原子和O原子之间产生选择性配位作用，特别是与N原子的高选择性配位作用[34]，使得Hg^{2+}被选择性地捕获，导致N-Ti_3C_2 MQDs体系荧光猝灭. 当加入S^{2-}后，由于S^{2-}和Hg^{2+}之间存在强结合力，形成HgS沉淀，使得N-Ti_3C_2 MQDs体系荧光恢复. 基于此原理，构建了一种“开-关-开”型荧光传感体系，并将其用于Hg^{2+}和S^{2-}的定量检测.

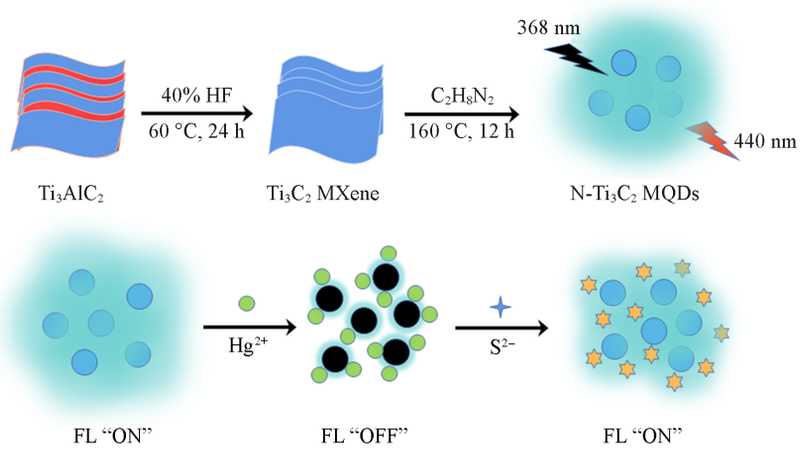


Fig. 1 Schematic illustration of fabrication process and detection principle for Hg^{2+} and S^{2-} based on N-Ti_3C_2 MQDs fluorescent probe

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛碳化铝(Ti_3AlC_2)和氢氟酸(HF，质量分数48%~51%)购自上海泰坦科技股份有限公司；乙二胺($C_2H_8N_2\cdot H_2O$)购于上海麦克林生化科技有限公司；汞标准溶液(Hg^{2+})购自济南众标科技有限公司；硫化钠($Na_2S\cdot 9H_2O$)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司；其它试剂均为分析纯，使用时未经进一步纯化，溶液采用二次去离子水配制.

F-7000型荧光光谱仪(日本株式会社日立制作所)；UV-2600i型紫外-可见分光光度计(日本岛津制作所)；JEM-2100Plus型透射电子显微镜(日本电子株式会社)；Dimension Icon型原子力显微镜(德国Bruker公司)；Bruker D8 ADVANCE A25型X射线衍射仪(德国Bruker公司)；Thermo Scientific K-Alpha型X射线光电子能谱仪和Nicolet IS10型红外光谱仪(美国默赛飞世尔科技有限公司)；Zetasizer Nano ZS90型Zeta电位分析仪(英国Malvern公司).

1.2 实验过程

1.2.1 N-Ti_3C_2 MQDs的制备 参照文献[28,35]方法，采用HF刻蚀和水热法制备N-Ti_3C_2 MQDs. 称取1.5 g Ti_3AlC_2前驱体，超声溶解于30 mL 40% HF中，于60 ℃继续搅拌24 h，用去离子水洗涤，置于60 ℃真空干燥箱中干燥过夜，得到Ti_3C_2 MXene纳米片. 称取0.15 g Ti_3C_2 MXene纳米片置于20 mL H_2O中，超声溶解5 h. 加入2.2 mL乙二胺，用涡旋振荡仪混合均匀后，转移至100 mL水热反应釜中，于160 ℃反应12 h. 自然冷却至室温后，产物经0.22 μm滤膜过滤，透析袋(1000 Da)透析10 h，离心过滤，冷冻干燥，得到N-Ti_3C_2 MQDs.

1.2.2 Hg^{2+}的检测 取500 μL 1.0 mg/mL N-Ti_3C_2 MQDs与500 μL 50 mmol/L HAc-NaAc缓冲液(pH=5.5)混合，再加入100 μL不同浓度的汞标准溶液，用涡旋振荡器振荡，室温下反应5 min后，测定体系荧光强度，检测Hg^{2+}浓度. 荧光激发波长为368 nm，扫描范围为370~600 nm，激发和发射狭缝为5 nm，光电倍增管电压为500 V，扫速为1200 nm/min.

1.2.3 S^{2-}的检测 向上述N-Ti_3C_2 MQDs和HAc-NaAc混合液中加入200 μmol/L汞标准溶液，振荡混合均匀，再加入100 μL不同浓度的硫化钠溶液，室温下反应12 min后，测定体系荧光强度，条件同上.

1.2.4 实际样品的分析 采集昆明滇池东部水样(湖泊水)和昆明盘龙江上游水样(河流水)作为实际水样进行加标回收实验. 将收集的水样以12000 r/min转速离心20 min，再用0.22 μm滤膜过滤，得到检测水样. 在最优实验条件下，采用标准加入法检测实际水样中Hg^{2+}和S^{2-}的浓度，测定条件同上.

2 结果与讨论

2.1 N-Ti_3C_2 MQDs的表征

以乙二胺为氮源，采用水热法合成了N-Ti_3C_2 MQDs，乙二胺中的N可能通过3种方式掺杂到Ti_3C_2中：表面吸附、官能团取代和晶格取代[36]. Ti_3C_2表面的—O官能团对N原子有一定的吸附作用，从而形成Ti—O—N复合键. Ti_3C_2表面的—OH官能团可能被N原子取代，进而形成—N/—NH官能团. Ti_3C_2晶格中的C原子也有可能被N原子取代. 采用透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)、X射线衍射谱(XRD)和红外光谱(FTIR)等对N-Ti_3C_2 MQDs的形貌、组成和结构进行了表征. 由图2(A)可见，采用HF刻蚀和水热法合成的N-Ti_3C_2 MQDs呈圆形均匀分散，无聚集现象，晶格条纹清晰，相邻晶面间距为0.343 nm. N-Ti_3C_2 MQDs粒径分布为2.5~4.5 nm，平均粒径为3.7 nm[图2(B)]. 此外，原子力显微镜(AFM)表征结果表明，N-Ti_3C_2 MQD的平均厚度约为2.6 nm(图S1，见本文支持信息)，为双层或少层结构，平均粗糙度为0.25 nm，与Ti_3C_2 MXene纳米片的层状结构一致.

图3(A)为N-Ti_3C_2 MQDs的XPS谱图，可见，N-Ti_3C_2 MQDs的元素组成主要为C，N，Ti，O和F，其中285.1，400.4，456.6，530.1和685.4 eV处的峰分别对应C_{1s}，N_{1s}，Ti_{2p}和O_{1s}和F_{1s}. 由高分辨率XPS谱图[图3(B)~(D)]可见，C_{1s}分裂为3个峰，分别对应C═C(284.9 eV)，C—N(286.2 eV)和C═O

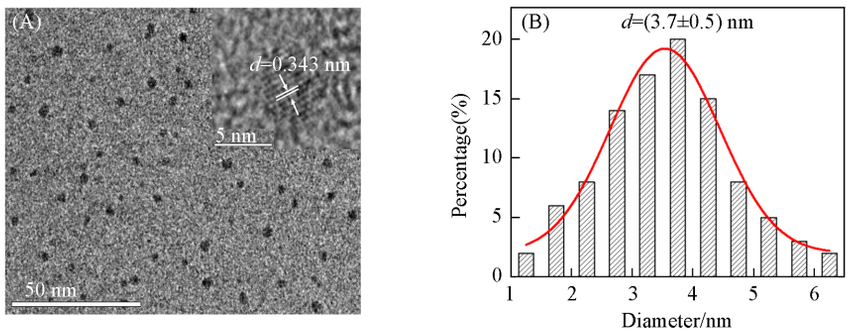


Fig. 2　TEM image(A) and size distribution(B) of N-Ti_3C_2 MQDs

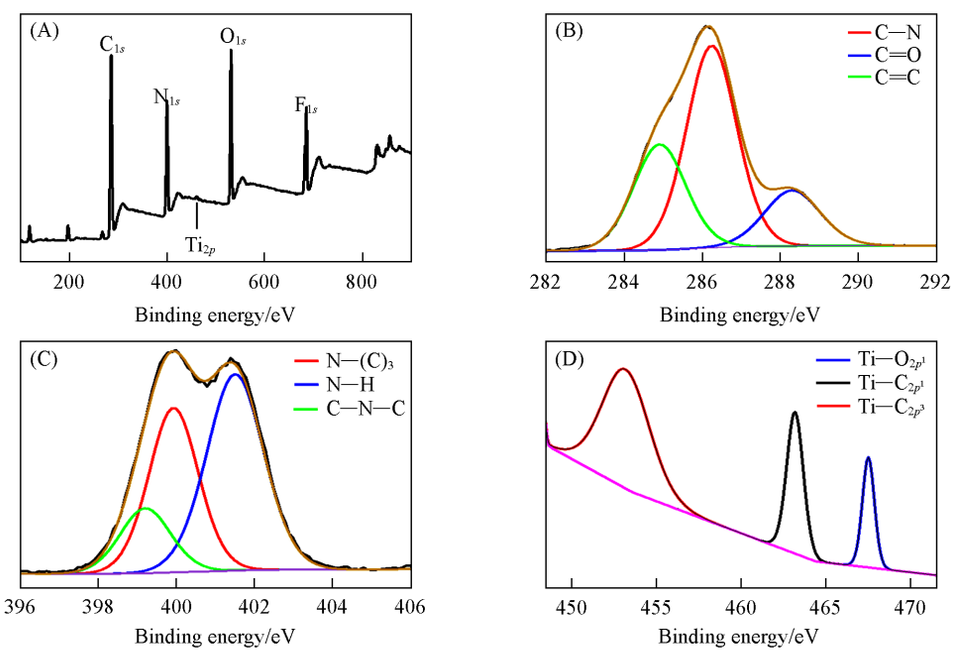


Fig. 3　Survey(A) and C_{1s}(B), N_{1s}(C), and Ti_{2p}(D) XPS spectra of N-Ti_3C_2 MQDs

(288.5 eV)；N_{1s}峰来源于乙二胺氮掺杂，分裂为C—N—C(399.1 eV)，N—$(C)_3$(399.9 eV)和N—H(401.6 eV)三重峰；Ti_{2p}三重特征峰分别为Ti—C_{2p3}(453.5 eV)，Ti—C_{2p1}(463.1 eV)和Ti—O_{2p1}(467.2 eV)，且N-Ti_3C_2 MQDs中Ti_{2p}原子占为0.36%，与文献[33,37]报道一致．此外，XPS谱图中的O_{1s}和F_{1s}峰分别来源于溶解氧和HF刻蚀残留[28].

图4(A)和(B)分别为N-Ti_3C_2 MQDs的XRD和FTIR谱图．由图4(A)可见，N-Ti_3C_2 MQDs在2θ=39°处(104)峰消失，表明前驱物Ti_3AlC_2中的Al被刻蚀，这与XPS结果一致．在2θ=25°处无吸收峰，表明Ti_3C_2未被氧化为TiO_2，而(110)特征峰基本不变，表明Ti_3C_2层内部结构未被破坏或氧化．通过FTIR测

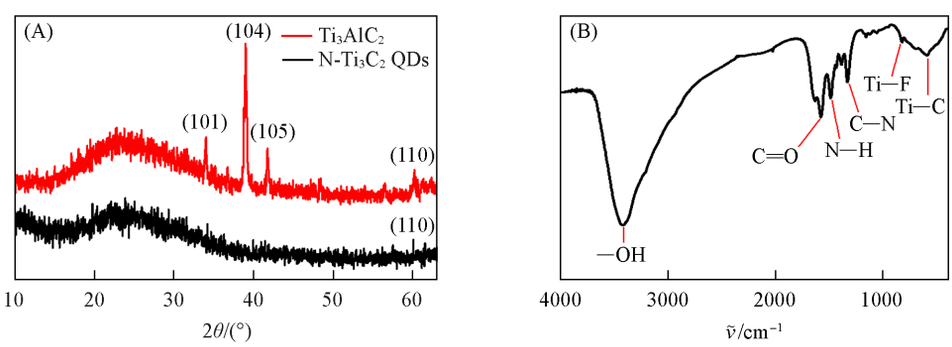


Fig. 4　XRD patterns(A) and FTIR spectrum(B) of N-Ti_3C_2 MQDs

定了N-Ti_3C_2 MQDs的表面官能团. 由图4(B)可见, 3434 cm^{-1}处的峰对应—OH的伸缩振动, 1580 cm^{-1}处的峰归属于C═O的弯曲振动, 1492 cm^{-1}处的峰归属为N—H伸缩振动, 1336 cm^{-1}处的峰归属为C—N振动, 820和585 cm^{-1}处的峰分别归属为Ti—F和Ti—C振动, 以上结果与文献[28]报道一致, 进一步表明N-Ti_3C_2 MQDs已合成.

2.2 N-Ti_3C_2 MQDs的光学性质

图5为N-Ti_3C_2 MQDs的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱, 可见, N-Ti_3C_2 MQDs在314 nm处有1个紫外特征吸收峰, 归属于羧基或C═O/C—N键的$n\rightarrow\pi^*$跃迁. 当激发波长从328 nm增加至408 nm时, N-Ti_3C_2 MQDs的荧光发射波长向长波方向移动, 体现出激发波长的依赖性, 且当激发波长为368 nm时, 该量子点表现出的荧光最大发射波长为440 nm. 图5插图为N-Ti_3C_2 MQDs在日光灯和紫外灯照射下的照片, 其在日光下呈淡黄色, 在365 nm紫外灯下呈明亮的蓝色荧光. 以硫酸奎宁为参比, 计算得到N-Ti_3C_2 MQDs的荧光量子产率为15.7%, 表明N掺氮可提高量子点的荧光强度和量子产率. 此外, 还考察了N-Ti_3C_2 MQDs的稳定性和耐盐性(图S2, 见本文支持信息), 将N-Ti_3C_2 MQDs在4 ℃下储存30 d后, 其荧光发射强度仍保持在初始值的95%以上. 在不同浓度NaCl溶液中探究了N-Ti_3C_2 MQDs的耐盐性, 当NaCl浓度从0增加至1.0 mol/L时, 其荧光强度未观察到明显变化, 表明制备的量子点具有良好的耐盐性. 以上结果表明, N-Ti_3C_2 MQDs可用于荧光传感分析领域.

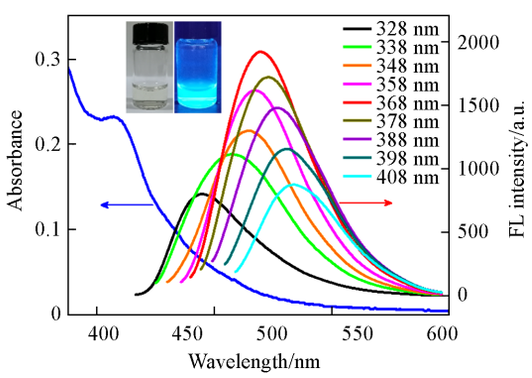


Fig. 5 UV-Vis and fluorescent spectra of N-Ti_3C_2 MQDs
Insets are the photos of N-Ti_3C_2 MQDs under visible and ultraviolet light, respectively.

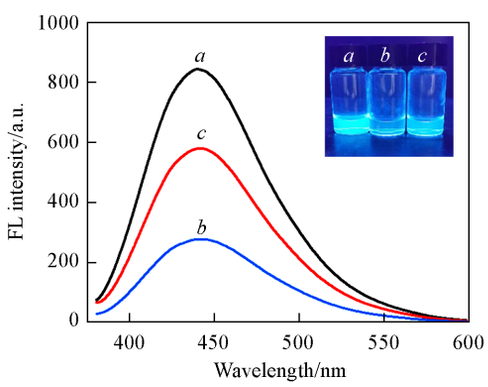


Fig. 6 Fluorescent spectra before(*a*) and after adding 100 μmol/L Hg^{2+} (*b*) or S^{2-} (*c*) in 50 mmol/L PBS with 1.0 mg/mL N-Ti_3C_2 MQDs
Insets are the relative photographs.

2.3 荧光探针的可行性

为了验证所设计N-Ti_3C_2 MQDs荧光探针的可行性, 测试了该探针在目标物Hg^{2+}和S^{2-}存在时的荧光强度. 如图6所示, 在50 mmol/L HAc-NaAc缓冲液(pH=5.5)中加入1.0 mg/mL N-Ti_3C_2 MQDs, 探针呈现出较强的荧光(谱线*a*); 加入100 μmol/L Hg^{2+}标准溶液后, 探针的荧光强度显著降低(谱线*b*), 在365 nm紫外灯下的蓝色荧光也明显减弱, 表明Hg^{2+}与N-Ti_3C_2 MQDs表面—NH_2和—COOH等结合, 导致探针的荧光猝灭; 当加入100 μmol/L S^{2-}后, 探针的荧光强度明显恢复(谱线*c*), 紫外灯下的蓝色荧光也显著增强, 且在器皿底部可观察到少量沉淀, 表明S^{2-}与Hg^{2+}结合形成HgS不溶物, 导致探针荧光恢复. 因此, 基于N-Ti_3C_2 MQDs构建的"开-关-开"型荧光传感方法用于检测Hg^{2+}和S^{2-}是可行的.

此外, 测试了N-Ti_3C_2 MQDs探针与Hg^{2+}和S^{2-}作用前后其Zeta电位值的变化(图S3, 见本文支持信息), N-Ti_3C_2 MQDs的Zeta值为−3.5 mV, 由于Hg^{2+}与N-Ti_3C_2 MQDs表面负电荷基团的静电作用, 导致Zeta值增加至−1.4 mV, 而S^{2-}与Hg^{2+}结合后, Zeta值减小至−2.2 mV, 表明该荧光探针用于Hg^{2+}和S^{2-}检测是可行的.

2.4 实验条件的优化

为了获得最佳的荧光检测性能, 对N-Ti_3C_2 MQDs荧光探针的测试条件(缓冲液种类和pH值、探针浓度、探针与Hg^{2+}和S^{2-}反应时间)进行了优化, 结果见本文支持信息图S4. 首先, 测试了N-Ti_3C_2 MQDs

在磷酸盐(PBS)、乙酸-乙酸钠(HAc-NaAc)、三羟甲基氨基甲烷盐酸盐(Tris-HCl)和Britton-Robison(B-R)4种缓冲液中的荧光猝灭性能[图S4(A),见本文支持信息],发现在HAc-NaAc缓冲液中荧光强度变化最大.而后,考察了HAc-NaAc缓冲液pH值对体系荧光性能的影响,缓冲液pH值从3.5增加至9.5时,体系荧光猝灭增强,当pH=5.5时,荧光猝灭趋于饱和[图S4(B),见本文支持信息].然后,探索了N-Ti_3C_2 MQDs浓度对荧光猝灭的影响,当量子点浓度为1.0 mg/mL时,体系荧光猝灭和恢复程度达最大值[图S4(C),见本文支持信息].最后,优化了荧光探针与Hg^{2+}和S^{2-}的反应时间,当反应时间分别为5 min和12 min时,体系的荧光猝灭和恢复达到饱和及稳定[图S4(D)和(E),见本文支持信息].

2.5 Hg^{2+}和S^{2-}的定量检测

在最优实验条件下,测试了N-Ti_3C_2 MQDs荧光探针对不同浓度Hg^{2+}的荧光光谱,如图7(A)所示.可见,随着Hg^{2+}浓度的增加(0~200 μmol/L),探针的荧光强度逐渐减小,且荧光强度与Hg^{2+}浓度在0.02~7 μmol/L和7~200 μmol/L范围内呈现良好的线性关系[图7(B)],其线性方程分别为$(F_0-F)/F_0$=0.0925lg$c_{Hg^{2+}}$(μmol/L)+0.2069(R^2=0.9910)、$(F_0-F)/F_0$=0.3212 lg$c_{Hg^{2+}}$(μmol/L)+0.0183(R^2=0.9940),检出限为0.01 μmol/L(S/N=3).其中,F_0和F分别为加入Hg^{2+}前、后N-Ti_3C_2 MQDs体系的荧光强度.

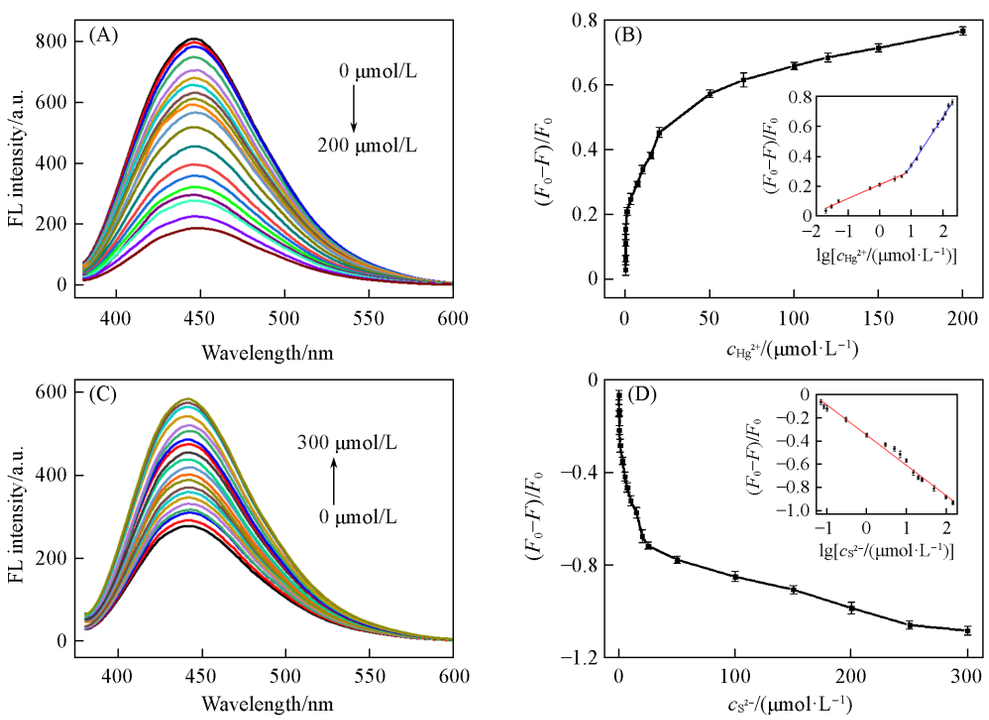


Fig. 7 Fluorescent response curves and calibration curve

(A) Fluorescent spectra of N-Ti_3C_2 MQDs probe incubation with different concentrations of Hg^{2+} and (B) relationship between fluorescent intensity and Hg^{2+} concentrations (inset is plot of FL intensity *vs.* logarithm of Hg^{2+} concentration); (C) fluorescent spectra of N-Ti_3C_2 MQDs probe incubation with different concentrations of S^{2-} and (D) relationship between fluorescent intensity and S^{2-} concentrations (inset is plot of FL intensity *vs.* logarithm of S^{2-} concentration).

在Hg^{2+}猝灭N-Ti_3C_2 MQDs体系荧光后,在优化实验条件下,加入不同浓度的S^{2-},荧光强度得到恢复.由图7(C)可见,随着S^{2-}浓度的增加,探针的荧光强度逐渐增强,探针荧光强度与S^{2-}浓度在0.07~150 μmol/L范围内呈现良好的线性关系[图7(D)],其线性方程为$(F_0-F)/F_0$=−0.2573lg$c_{S^{2-}}$(μmol/L)−0.3551(R^2=0.9840),检出限为0.03 μmol/L(S/N=3).本文支持信息中表S1对比了本工作与已报道方法检测Hg^{2+}和S^{2-}的分析效能,结果表明,所构建的传感器具有线性范围宽和检出限低的优点,可见本工作为Hg^{2+}和S^{2-}的检测分析提供了一种新的传感分析平台.

2.6 荧光探针的选择性和实际样品检测

为了评价N-Ti_3C_2 MQDs荧光探针的选择性和抗干扰能力,考察了荧光探针对不同阳离子(Fe^{3+},

Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Cd^{2+}, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}和Ag^+)和阴离子(HCO_3^-, CO_3^{2-}, Br^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-和PO_4^{3-})的荧光响应性能. 当Hg^{2+}和S^{2-}浓度均为100 μmol/L时, 加入2倍过量的不同阳离子[图8(A)]和阴离子[图8(B)]时, 探针的荧光强度相对于背景信号未表现出明显变化. 仅当存在目标物Hg^{2+}和S^{2-}时, 才会导致探针的荧光强度出现显著改变. 实验结果表明, 该荧光探针具有良好的选择性, 可用于实际水样中Hg^{2+}和S^{2-}的分析.

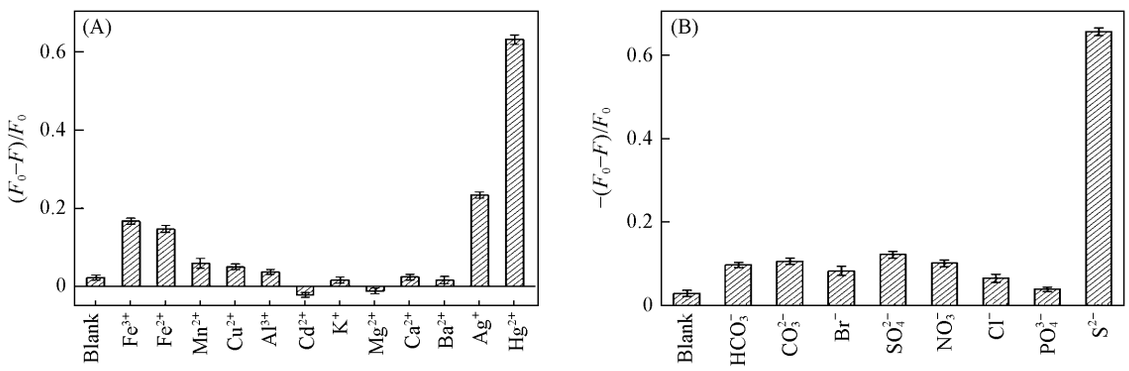


Fig. 8 Selectivity of N-Ti_3C_2 MQDs fluorescent probe for detection of Hg^{2+}(A) and S^{2-}(B)

2.7 实际样品检测

为了验证该荧光探针检测实际水体中Hg^{2+}和S^{2-}的可行性, 选取河流水和湖水作为实际水样. 将水样高速离心分离后, 用0.22 μm滤膜过滤, 采用与上述定量检测Hg^{2+}和S^{2-}相同的步骤, 采用加标回收法测定荧光响应和回收率, 结果列于表1中. 可见, N-Ti_3C_2 MQDs荧光探针对实际水样中Hg^{2+}和S^{2-}测定的回收率分别为95.5%~107.0%和94.5%~100.0%, 相对标准偏差(RSD)分别为2.08%~4.65%和2.64%~4.72%. 实验结果表明, 该荧光探针可用于实际水体中Hg^{2+}和S^{2-}的定量分析.

Table 1 Determined results of Hg^{2+} and S^{2-} using N-Ti_3C_2 MQD probe in real water samples(n=3)

Samples	Hg^{2+}				S^{2-}			
	Added/(μmol·L^{-1})	Found/(μmol·L^{-1})	Recovery(%)	RSD(%)	Added/(μmol·L^{-1})	Found/(μmol·L^{-1})	Recovery(%)	RSD(%)
River water	0	—	—	—	—	—	—	—
	10	9.8	98.7	2.08	15	14.2	94.5	2.64
	50	48.9	97.7	4.51	50	48.1	96.2	3.49
	100	106.0	106.0	4.04	100	98.9	98.9	4.50
Lake water	0	—	—	—	—	—	—	—
	10	10.2	102.0	2.75	15	15.1	100.0	3.61
	50	47.8	95.5	4.65	50	47.9	95.7	4.72
	100	107.0	107.0	3.62	100	99.3	99.3	3.25

3 结 论

采用水热法制备了N掺杂Ti_3C_2 MXene量子点(N-Ti_3C_2 MQDs), 该量子点呈现蓝色荧光, 荧光量子产率较高. 基于N-Ti_3C_2 MQDs和配位相互作用构建了一种"开-关-开"型荧光探针, 用于Hg^{2+}和S^{2-}的同时定量检测. Hg^{2+}通过配位作用吸附于N-Ti_3C_2 MQDs表面后, 导致体系荧光猝灭. 当加入S^{2-}后, 因形成HgS沉淀, 使得体系荧光恢复. 基于该原理, 构建的"开-关-开"型荧光传感方法可实现对Hg^{2+}和S^{2-}的定量分析, 为水体中Hg^{2+}和S^{2-}的同时检测提供了一种新的传感方法.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20230504

参 考 文 献

[1] Chen S. Z., Wu D. S., *Environ. Res.*, **2018**, *164*, 85—92

[2] Chen Z., Kahn M. E., Liu Y., Wang Z., *J. Environ. Econ. Manag.*, **2018**, *88*, 468—485
[3] Xun Y., Feng L., Li Y. D., Dong H. C., *Chemosphere*, **2017**, *189*, 161—170
[4] Aaseth J., Hilt B., Bjørklund G., *Environ. Res.*, **2018**, *164*, 65—69
[5] Hancock J. T., *Environ. Exp. Bot.*, **2019**, *161*, 50—56
[6] Godoi A. F. L., Grasel A. M., Polezer G., Brown A., Potgieter-Vermaak S., Scremim D. C., Yamamoto C. I., Godoi R. H. M., *Sci. Total Environ.*, **2018**, *610—611*, 583—590
[7] Paul B. D., Snyder S. H., *Biochem. Pharm.*, **2018**, *149*, 101—109
[8] Dressler V. L., Flores É. M. M., Pozebon D., Kaercher L. E., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2002**, *17*, 790—793
[9] Fernández Z. H., Rojas L. A. V., Álvarez A. M., Álvarez J. R. E., dos Santos J. A., González I. P., González M. R., Macias N. A., Sánchez D. L., Torres D. H., *Food Control*, **2015**, *48*, 37—42
[10] Da Silva D. L. F., Da Costa M. A. P., Silva L. O. B., dos Santos W. N. L., *Food Chem.*, **2019**, *273*, 24—30
[11] Jamila N., Khan N., Hwang I. M., Park Y. M., Lee G. H., Choi J. Y., Cho M. J., Park K. S., Kim K. S., *Anal. Lett.*, **2022**, *55*(1), 159—173
[12] Silva J. S., Heidrich G. M., Poletto B. O., Paniz J. N. G., Dressler V. L., Flores E. M. M., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2023**, *38*, 1000—1006
[13] Cai Z. Q., Zou H. J., Chen Y. R., Wang Z., *Chinese Chem. Lett.*, **2022**, *33*(5), 2692—2696
[14] Nguyen T. T. K., Luu H. T., Vu L. D., Ta T. T., Le G. T. H., *J. Chem.*, **2021**, *2021*, 8888879
[15] Xiao H. B., Wang W. L., Pi S. F., Cheng Y., Xie Q. J., *Sens. Actuators B: Chem.*, **2020**, *317*, 128202
[16] Larsen E. S., Hong W. W., Spartz M. L., *Appl. Spectrosc.*, **1997**, *51*(11), 1656—1667
[17] Čmelík J., Machát J., Otruba V., Kanický V., *Talanta*, **2010**, *80*(5), 1777—1781
[18] Wang Y. W., Li Y., Yang G. X., Yang X. F., Yan C. L., Peng H. Q., Wang H. Y., Du J., Zheng B. Z., Guo Y., *Chinese Chem. Lett.*, **2024**, *35*(1), 108277
[19] Zhao W. Z., Lu B., Yu J. B., Zhang B. B., Zhang Y., *Microchem. J.*, **2020**, *156*, 104840
[20] Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., Lu J., Niu J. J., Heon M., Hultman L., Gogotsi Y., Barsoum M. W., *Adv. Mater.*, **2011**, *23*(37), 4248—4253
[21] Gogotsi Y., Anasori B., *ACS Nano*, **2019**, *13*, 8491—8494
[22] Sajid M., *Anal. Chim. Acta*, **2021**, *1143*, 267—280
[23] Kalambate P.K., Gadhari N. S., Li X., Rao Z. X., Navale S. T., Shen Y., Patil V. R., Huang Y. H., *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2019**, *120*, 115643
[24] Alwarappan S., Nesakumar N., Sun D. L., Hu T. Y., Li C. Z., *Biosens. Bioelectron.*, **2022**, *205*, 113943
[25] Zahra Q. A., Ullah S., Shahzad F., Qiu B. S., Fang X. N., Ammar A., Luo Z. F., Zaidi S. A., *Prog. Mater. Sci.*, **2022**, *129*, 100967
[26] Tareen A. K., Khan K., Iqbal M., Golovynskyi S., Zhang Y., Mahmood A., Mahmood N., Long J., Al-Ghamdi A., Li C., Zhang H., *Mater. Today Chem.*, **2022**, *26*, 101205
[27] Sun T. D., Tang M. L., Shi Y. T., Li B., *Chem. Record*, **2022**, *22*(6), e202200019
[28] Xue Q., Zhang H. J., Zhu M. S., Pei Z. X., Li H. F., Wang Z. F., Huang Y., Huang Y., Deng Q. H., Zhou J., Huang Q., Zhi C. Y., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(15)1604847
[29] Yang X. J., Yin X. H., Zhang H. L., Li Y. F., Pang P. F., Wang H. B., Yang W. R., Zhang Y. L., *J. Yunnan University*(*Nat. Sci. Ed.*), **2023**, *45*(5), 1105—1112(杨新杰, 尹学虎, 张慧莲, 李尹飞, 庞鹏飞, 王红斌, 杨文荣, 张艳丽. 云南大学学报(自然科学版), **2023**, *45*(5), 1105—1112)
[30] Zhou X., Zhang J. R., Huang D. Y., Yi Y. H., Wu K. C., Zhu G. B., *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2023**, *293*, 122484
[31] Jiang X. Y., Wang H. J., Shen Y., Hu N. N., Shi W. B., *Sens. Actuators B: Chem.*, **2022**, *350*, 130891
[32] Ding L., Zeng S. W., Zhang W. Y., Guo C., Chen X. Y., Peng B., Lv Z. P., Zhou H. J., Xu Q., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, *5*, 11540—11552
[33] Lu Q. Y., Wang J., Li B. Z., Weng C. Y., Li X. Y., Yang W., Yan X. Q., Hong J. L., Zhu W. Y., Zhou X. M., *Anal. Chem.*, **2020**, *92*, 7770—7777
[34] Li H. Z., Lu W. W., Zhao G. L., Song B., Zhou J., Dong W. X., Han G. R., *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 38965—38973
[35] Xu Q., Ding L., Wen Y. Y., Yang W. J., Zhou H. J., Chen X. Z., Street J., Zhou A. G., Ong W. J., Li N., *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*(24)6360—6369
[36] Lu C. J., Yang L., Yan B. Z., Sun L. B., Zhang P. G., Zhang W., Sun Z. M., *Adv. Func. Mater.*, **2020**, *30*(47), 2000852
[37] Guan Q. W., Ma J. F., Yang W. J., Zhang R., Zhang X. J., Dong X. X., Fan Y. T., Cai L. L., Cao Y., Zhang Y. L., Li N., Xu Q., *Nanoscale*, **2019**, *11*, 14123—14133

(Ed.: N, K)