

文章编号:1671-6833(2022)06-0064-06

# 氮硫掺杂碳量子点荧光探针检测 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Hg}^{2+}$

刘华东, 徐浩轩, 李合伟, 王定标

(郑州大学 机械与动力工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 为了实现水溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  的快速简便检测, 以柠檬酸和硫脲为前驱体, 采用一步水热法合成硫、氮共掺杂碳量子点荧光探针。通过透射电镜、傅里叶红外光谱、X 射线光电子能谱、荧光分光光度计和紫外-可见吸收光谱分析合成碳点的形貌特征及荧光性能。结果表明: N—S—CDs 的平均粒径为 8 nm, 分布均匀; 表面富有各种官能团, 具有良好的水溶性; 在紫外灯照射下发出强烈的蓝色荧光, 荧光量子产率高达 36.8%; 随激发波长增大, N—S—CDs 发射峰荧光强度先增大后减小, 在 440 nm 处荧光强度达到最高, 并且其发射峰随着激发波长发生明显红移。N—S—CDs 对  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  具有较高选择性;  $\text{Fe}^{3+}$  浓度在 40~130  $\mu\text{mol/L}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  浓度 40~80  $\mu\text{mol/L}$ , 荧光强度与 2 种离子呈良好线性关系, 线性回归方程分别为  $F_0/F = 0.021\ 32c_{\text{Fe}^{3+}} + 0.349\ 45$  和  $F_0/F = 0.186\ 11c_{\text{Hg}^{2+}} - 6.271\ 14$ ; 最低检出限分别为 1.4、0.16  $\mu\text{mol/L}$ ; 将 N—S—CDs 用于自来水和湖水的实样分析, 可有效检测自来水和湖水中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$ 。 $\text{Fe}^{3+}$  的定量回收率为 97.16%~103.62%,  $\text{Hg}^{2+}$  的定量回收率为 93.58%~101.22%。

**关键词:** CDs; 检测金属离子; 荧光探针; 荧光猝灭; 选择性和灵敏度

**中图分类号:** O613.71; O622.6

**文献标志码:** A

**doi:** 10.13705/j.issn.1671-6833.2022.03.019

## 0 引言

随着工业发展, 生活用水中的重金属离子对人类健康和环境造成严重威胁。 $\text{Hg}^{2+}$  是最具毒性的重金属离子之一。 $\text{Fe}^{3+}$  在人体中虽然含量少但发挥着重要作用。因此, 对水溶液中  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的测定很重要。传统的原子吸收法<sup>[1]</sup>、电化学法、原子发射光谱法等金属离子检测方法需要复杂的操作过程, 而利用碳量子点 (CDs) 检测金属离子具有操作简单、灵敏度高等优点<sup>[2]</sup>。

碳量子点具有低毒性、良好的化学稳定性、环境友好和耐光漂白等特性。通过对 CDs 进行表面钝化和功能化不仅可以提高 CDs 的荧光量子产率 (FLQY) 还可以增加其表面官能团数量<sup>[3]</sup>。当使用 S 和 N 元素掺入碳点时, 其荧光量子产率和性能都有明显提高。Liu 等<sup>[4]</sup>以蛋氨酸和柠檬酸为原料, 制备了 N、S 共掺杂的碳量子点, 具有

良好的稳定性和抗光漂白性能, 由于其表面具有羟基、羧基、氨基而具有良好水溶性和抗强酸强碱能力。

近些年, 因碳点具备的特性可用来检测各种金属离子和官能团<sup>[5]</sup>, 在传感和生物成像等领域的应用中表现出巨大优势。Ma 等<sup>[6]</sup>使用红叶作为碳源, 用水热法制备碳量子点可用于  $\text{Fe}^{3+}$  的检测和细胞成像。Liu 等<sup>[7]</sup>用草鱼鳞片为原材料, 用微波法合成了硫掺杂的碳量子点, 实现了对  $\text{Hg}^{2+}$  的检测。

目前, 多数碳量子点作为荧光探针都只能检测 1 种金属离子, 而检测 2 种金属离子可以拓宽碳点在传感器方面的应用。本文以柠檬酸和硫脲为前驱体, 通过水热法一步合成 S、N 共掺的碳量子点 (N—S—CDs), 用于  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的检测。通过透射电镜 (TEM)、傅里叶红外光谱 (FTIR) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 观察碳点形貌和分析表面官能团, 检测其对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的选择性和灵敏度,

**收稿日期:** 2022-02-12; **修订日期:** 2022-06-05

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (21576245); 河南省高等学校重点科研项目 (21A470005); 河南省自然科学基金资助项目 (202300410422)

**作者简介:** 刘华东 (1984—), 男, 山东莒县人, 郑州大学讲师, 博士, 主要从事碳纳米材料合成及应用、喷射制冷、压力容器失效机理分析等方面的研究, E-mail: hdlui1984@zzu.edu.cn。

**通信作者:** 王定标 (1967—), 男, 浙江杭州人, 郑州大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事工业装备及系统节能技术、纳米材料传感器等方面的研究, E-mail: dbwang@zzu.edu.cn。

并将 N—S—CDs 用于自来水和湖水中  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的检测。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

柠檬酸、硫脲、二氯甲烷、环己烷、二甲基甲酰胺 (DMF)、无水乙醇、氯化钠、氢氧化钠、盐酸、浓硫酸 (98%) 购自天津永大公司。氯化钡、无水氯化钙、硫酸铜、氯化镁、三氯化铁、乙酸锌、乙酸锰、硝酸镉、硝酸铬、氯化亚铁、硝酸铅、硝酸汞购自麦克林公司。所用药品均为分析纯级。实验用水均为超纯水。

碳点在 WGL-45B 电热鼓风干燥箱中合成;合成碳点微观形貌通过 FEI TalosF200s 透射电子显微镜观察;傅里叶红外光谱由 Nicolet 670 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 测得;荧光光谱和吸收光谱通过 F-2700 分光光度计和 TU-1810 紫外可见分光光度计分析;表面能谱通过 K-Alpha Plus 电子能谱仪分析。

### 1.2 N—S—CDs 的制备

称取 0.25 g 柠檬酸和 0.25 g 硫脲溶解于 20 mL 超纯水中,超声处理 30 min。将上述混合溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯反应釜,置于干燥箱,80 °C 加热 8 h,自然冷却到室温。反应后原液在 8 000 r/min 的转速下离心 10 min,收集离心上清液用 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,然后用 1 000 da 的透析袋透析 2 次,透析后的溶液即为合成碳点溶液。合成碳点溶液在 4 °C 下储存备用。

### 1.3 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 检测

将 1 mL 浓度为 100  $\mu\text{mol/L}$  各种金属离子溶液 ( $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ ) 与 1 mL 稀释后的 N—S—CDs 溶液充分融合,静置 20 min,然后用荧光分光光度计测量各溶液在激发波长为 350 nm 时的荧光

强度。

将稀释后的 N—S—CDs 溶液中分别加入不同浓度的  $\text{Fe}^{3+}$  溶液 (0、5、10、30、60、90、100、120、180、210、270、330、400、500、600  $\mu\text{mol/L}$ ) 和不同浓度的  $\text{Hg}^{2+}$  溶液 (0、5、10、30、60、90、100、120  $\mu\text{mol/L}$ ),测量混合溶液在 350 nm 激发光下的荧光强度。

### 1.4 荧光量子产率的计算

以硫酸奎宁 ( $QY=0.54$ , 0.1  $\mu\text{mol/L}$ ) 为标准样品,计算碳点的  $QY^{[2]}$ :

$$\phi_s = \phi_{st} (A_{st}/I_{st}) (I_s/A_s) (\eta_s/\eta_{st})^2 \quad (1)$$

式中: $\phi$  为荧光量子产率; $I$  和  $A$  分别为积分发射强度和光学密度; $\eta$  为溶剂的折射率;下标 s 和 st 分别表示样品和标准样品。

## 2 结果分析

### 2.1 N—S—CDs 的表征

图 1(a) 为合成碳点的透射电镜 (TEM) 图像,合成碳点呈圆球状,分散均匀且粒径均一,其平均粒径为 8 nm,见图 1(b),红外光谱见图 1(c)。通过与标准图谱<sup>[8]</sup>对比可知,在 3 220~3 360  $\text{cm}^{-1}$  的峰应为 O—H 谱带与 N—H 谱带重叠伸缩振动的特征峰;1 636  $\text{cm}^{-1}$  强吸收峰是 C=O 的伸缩振动峰;1 394  $\text{cm}^{-1}$  处的峰值属于 C—N 的伸缩振动;1 340  $\text{cm}^{-1}$  归功于 C—N 的伸缩振动;1 064  $\text{cm}^{-1}$  属于 C=S 的伸缩振动。结果说明,合成碳点表面具有 O—H、羰基、氨基、羟基、羰基等官能团,证明 N、S 元素成功掺杂到合成碳点中,同时 O—H 的存在使其具有较好的水溶性。

N—S—CDs 能谱扫描结果如图 2 所示。全扫描谱表明,N—S—CDs 表面含有大量的 C、O、N 和 S,其质量分数分别为 50.63%、31.12%、11.88% 和 6.36%;在 531.58、401.07、284.82 eV 峰值,分别对应  $\text{O}_{1s}$ 、 $\text{N}_{1s}$  和  $\text{C}_{1s}$ ;227.08 eV 和

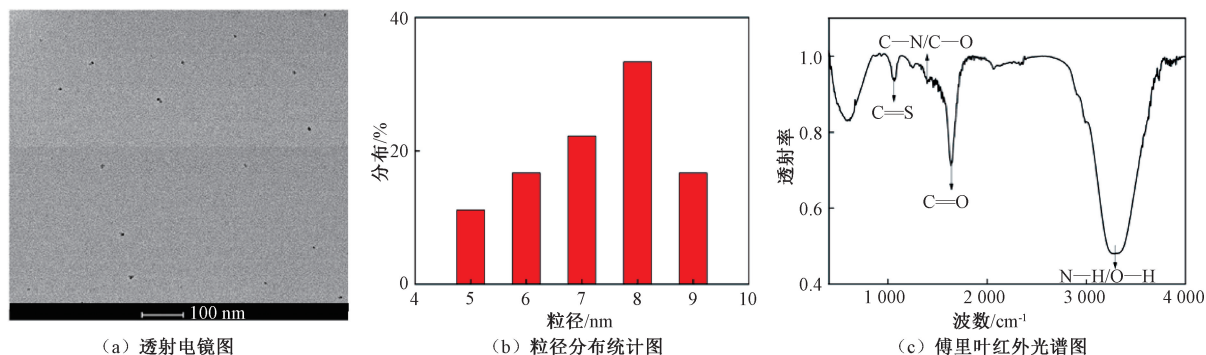


图 1 N—S—CDs 的透射电镜图及红外光谱图

Figure 1 TEM and FTIR images of N—S—CDs

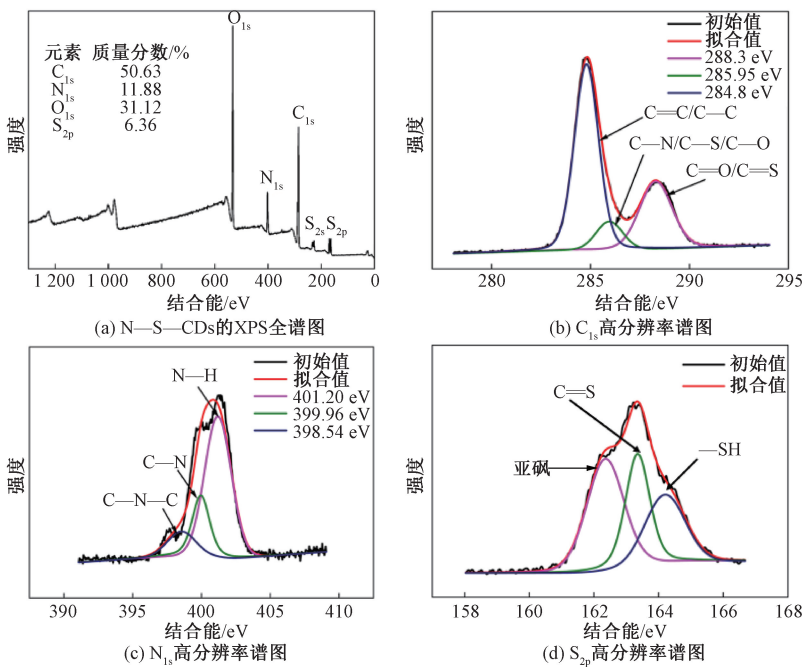


图 2 N—S—CDs 的 XPS 能谱

Figure 2 XPS spectrum of N—S—CDs

163.21 eV 处峰值是由  $S_{2s}$  和  $S_{2p}$  引起的,见图 2(a)。该结果再次证实合成碳点表面含有 N 和 S 元素。其中, $C_{1s}$  的 XPS 光谱拟合波峰分别对应  $C=C/C-C$ 、 $C-N/C-S/C-O$  和  $C=O/C=S$  基团,见图 2(b); $N_{1s}$  的拟合波峰分别对应  $N-H$ 、 $C-N-C$  和  $C-N$  基团,见图 2(c); $S_{2p}$  的拟合波峰分别对应亚砷、 $C=S$  和  $-SH$  基团,见图 2(d)。

2.2 N—S—CDs 的荧光性能

N—S—CDs 的紫外-可见吸收光谱显示在 232 nm 与 330 nm 处存在 2 个吸收峰,其中 232 nm 处吸收峰较弱,330 nm 处吸收峰较强,见图 3(a)。分析认为较弱吸收峰是由合成碳点中  $C=C$  的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收形成,而较强吸收峰则是  $C=O$  的  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁所形成的<sup>[9]</sup>。紫外-可见

吸收光谱结果进一步证实了合成的 N—S—CDs 中存在  $C=C$  和  $C=O$  基团。

N—S—CDs 溶液在紫外灯照射下发出很强的蓝色荧光,在自然光照下呈淡黄色。荧光光谱显示该 N—S—CDs 的最大激发波长为 350 nm,荧光量子产率为 36.8%,最大发射波长为 440 nm (荧光强度最高),见图 3(b);随激发波长从 300 nm 增大到 390 nm,N—S—CDs 的发射峰发生红移,呈现出先增强后减小的特征,在 350 nm 的激发波长下发射峰最强,见图 3(c)。结果表明,合成碳点具有显著的激发波长依赖性,该依赖性是因为碳量子点表面发光位点不同或者不同粒径的碳量子点的尺寸效应<sup>[10]</sup>。

2.3 选择性研究

加入不同金属离子后 N—S—CDs 在 350 nm

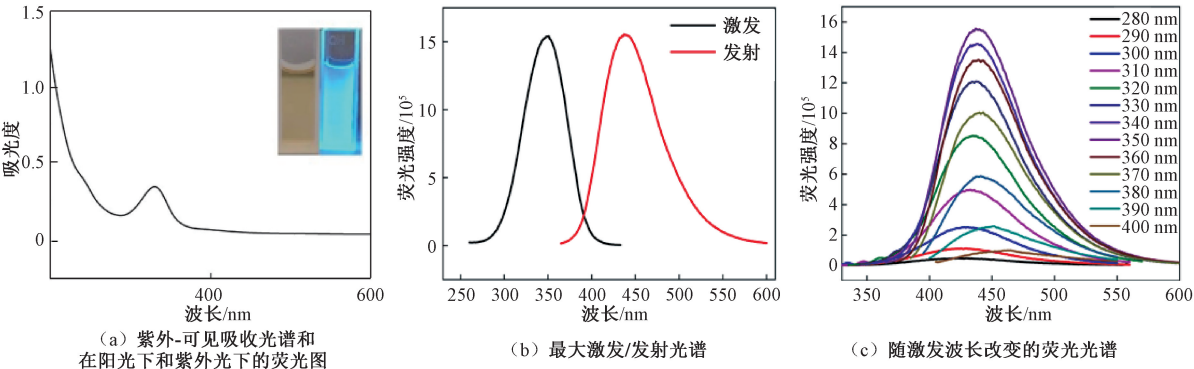


图 3 N—S—CDs 的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱

Figure 3 UV-visible absorption and fluorescence spectra of N—S—CDs

激发光下的荧光强度见图 4。从统计直方图中观察到,Hg<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>对 N—S—CDs 有明显的荧光猝灭现象,其他金属离子猝灭程度很小。多数 CDs 发射荧光源于表面缺陷而捕获激子发生辐射复合,这些激子可以在 CDs 和金属离子之间进行非辐射电子转移而导致 CDs 荧光猝灭<sup>[11]</sup>。对于 N—S—CDs,其表面含有大量官能团,与 Hg<sup>2+</sup>或 Fe<sup>3+</sup>配位形成络合物,引入更多缺陷作为激发能陷阱,导致电子从 N—S—CDs 向 Hg<sup>2+</sup>或 Fe<sup>3+</sup>转移发生荧光猝灭现象<sup>[7]</sup>。其中,Hg<sup>2+</sup>易与 N—S—CDs 中 C—S 结合,同时 S 原子的掺杂可以有效促进碳点和金属离子之间电子转移<sup>[12]</sup>;Fe<sup>3+</sup>与 N—S—CDs 表面的一OH 等含氧基团之间有良好的结合亲和力,促进碳点和金属离子之间的电子转移<sup>[13]</sup>。

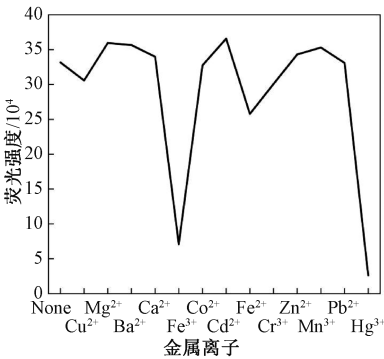


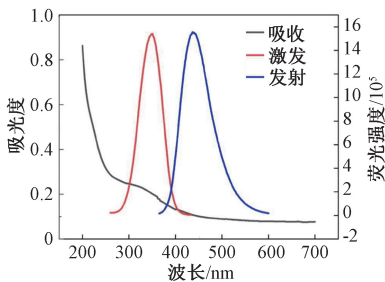
图 4 N—S—CDs 选择性测试

Figure 4 N—S—CDs selectivity test

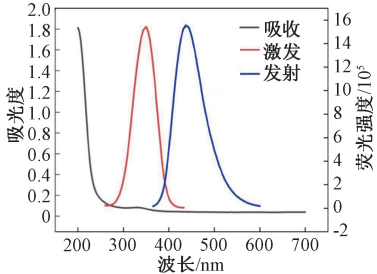
当被吸附猝灭剂的吸收光谱与荧光碳点的激发和发射光谱有一定重叠时,会发生荧光共振能量转移(FRET)<sup>[14]</sup>。对比 Hg<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>的紫外-可见吸收光谱与 N—S—CDs 的激发、发射光谱,结果显示,Fe<sup>3+</sup>的吸收光谱与 N—S—CDs 的激发或发射光谱存在重叠,而 Hg<sup>2+</sup>的吸收光谱与 N—S—CDs 的激发或发射光谱无重叠,见图 5。

2.4 Hg<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>灵敏度的检测

图 6(a)是 N—S—CDs 荧光强度随 Fe<sup>3+</sup>浓度增加的变化趋势图。当 Fe<sup>3+</sup>浓度从 0 μmol/L 增加到 600 μmol/L,荧光强度不断变弱,当 Fe<sup>3+</sup>浓度达到 180 μmol/L,猝灭程度达到了 80%。当 Fe<sup>3+</sup>浓度为 40~130 μmol/L,N—S—CDs 的荧光强度与 Fe<sup>3+</sup>浓度呈线性关系,见图 6(b),其线性拟合回归方程为  $F_0/F=0.021\ 32c_{Fe^{3+}}+0.349\ 45$ , $R^2=0.995$ , $F_0$ 和  $F$ 分别为 Fe<sup>3+</sup>加入前后的荧光强度。检出限使用公式  $3Sd/k$ ( $Sd$ 为 21 个平行测量的校正空白信号的标准偏差, $k$ 为校准曲线的斜率)<sup>[2]</sup>计算,估算 Fe<sup>3+</sup>最低检出限为 1.4 μmol/L。



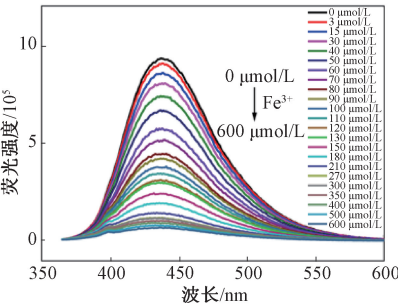
(a) 最大激发光谱、发射光谱、Fe<sup>3+</sup>吸收光谱



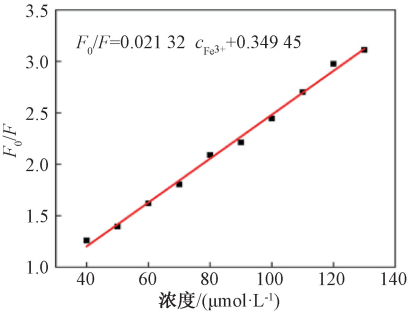
(b) 最大激发光谱、发射光谱、Hg<sup>2+</sup>吸收光谱

图 5 N—S—CDs 的荧光光谱与金属离子的吸收光谱

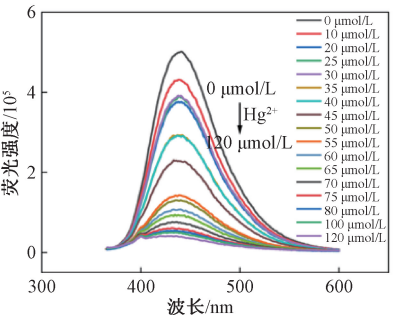
Figure 5 Fluorescence spectra of N—S—CDs and absorption spectra of metal ions



(a) 荧光强度随 Fe<sup>3+</sup>浓度变化



(b) Fe<sup>3+</sup>的线性方程



(c) 荧光强度随 Hg<sup>2+</sup>浓度变化



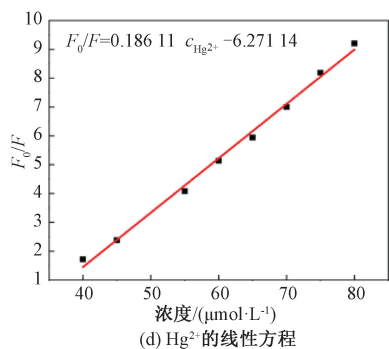


图 6 N—S—CDs 灵敏度测试

Figure 6 N—S—CDs sensitivity test

随  $\text{Hg}^{2+}$  浓度增加, N—S—CDs 荧光强度变化趋势见图 6(c),  $\text{Hg}^{2+}$  浓度从 0 增加到  $120\text{ }\mu\text{mol/L}$ , 荧光强度不断变弱。其中, 在  $40\sim 80\text{ }\mu\text{mol/L}$  间, 荧光强度与  $\text{Hg}^{2+}$  浓度呈线性关系, 线性拟合回归方程为  $F_0/F = 0.186\ 11c_{\text{Hg}^{2+}} - 6.271\ 14$ ,  $R^2 = 0.994$ , 估算  $\text{Hg}^{2+}$  的最低检出限为  $0.16\text{ }\mu\text{mol/L}$ 。

### 2.5 实际水样检测

将 N—S—CDs 用于实际水样检测, 所用自来水为郑州市自来水, 湖水取自郑州大学眉湖。实际水样用  $0.22\text{ }\mu\text{m}$  注射过滤器进行过滤。用标准浓度的  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  ( $45$ 、 $50$ 、 $55\text{ }\mu\text{mol/L}$ ) 进行回归实验(实验重复 3 次, 取平均值), 结果见表 1。 $\text{Fe}^{3+}$  的定量回收率为  $97.16\%\sim 103.62\%$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  的定量回收率为  $93.58\%\sim 101.22\%$ 。

表 1 自来水和湖水中  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的回收率测试

Table 1 Recovery tests for determination of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in tap water and lake water

离子	来源	添加值/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收值/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	RSD/ %
$\text{Fe}^{3+}$	自来水	45	44.23	98.28	1.65
		50	50.91	101.82	1.83
		55	53.44	97.16	1.32
$\text{Fe}^{3+}$	湖水	45	46.63	103.62	2.15
		50	51.27	102.54	2.67
		55	55.82	101.49	2.89
$\text{Hg}^{2+}$	自来水	45	42.11	93.58	1.02
		50	48.64	97.28	1.89
		55	53.64	97.53	1.69
$\text{Hg}^{2+}$	湖水	45	44.32	100.72	2.23
		50	50.61	101.22	1.94
		55	54.92	99.85	2.11

### 3 结论

本文采用一步水热法, 以柠檬酸和硫脲为前驱体, 合成了一种氮、硫共掺杂的碳量子点(N—S—CDs)。N—S—CDs 平均粒径为  $8\text{ nm}$ ; 在

$350\text{ nm}$  激发波长下发出蓝色荧光, 荧光量子产率为  $36.8\%$ ; 在中性和碱性的水溶液中能保持荧光稳定。可选择性检测  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$ , 线性方程为  $F_0/F = 0.021\ 32c_{\text{Fe}^{3+}} + 0.349\ 45$  和  $F_0/F = 0.186\ 11c_{\text{Hg}^{2+}} - 6.271\ 14$ ; 灵敏度高, 最低检出限分别为  $1.4\text{ }\mu\text{mol/L}$  和  $0.16\text{ }\mu\text{mol/L}$ 。通过实际样品检测, N—S—CDs 可以准确检测自来水和湖水中的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  的定量回收率为  $97.16\%\sim 103.62\%$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  的定量回收率为  $93.58\%\sim 101.22\%$ 。

### 参考文献:

[1] 杨智灵. 原子吸收法快速测定汽油中的铅、锰和铁[J]. 郑州大学学报(工学版), 2013, 34(4): 107-109, 114.  
YANG Z L. Rapid determination of lead, manganese, and iron in gasoline with atomic absorption spectrophotometry[J]. Journal of Zhengzhou university (engineering science), 2013, 34(4): 107-109, 114.  
[2] QIE X W, ZAN M H, MIAO P, et al. One-step synthesis of nitrogen, sulfur co-doped carbon nanodots and application for  $\text{Fe}^{3+}$  detection[J]. Journal of materials chemistry B, 2018, 6(21): 3549-3554.  
[3] ZHU S J, MENG Q N, WANG L, et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging[J]. Angewandte chemie (international ed in english), 2013, 52(14): 3953-3957.  
[4] LIU H, ZHANG Y, HUANG C Z. Development of nitrogen and sulfur-doped carbon dots for cellular imaging[J]. Journal of pharmaceutical analysis, 2019, 9(2): 127-132.  
[5] 李庆芝, 周奕华, 陈袁, 等. 比率型碳点荧光传感器检测机理与应用研究进展[J]. 发光学报, 2020, 41(5): 579-591.  
LI Q Z, ZHOU Y H, CHEN Y, et al. Research progress on detection mechanism and application of carbon dots-based ratiometric fluorescence sensor[J]. Chinese journal of luminescence, 2020, 41(5): 579-591.  
[6] MA H P, SUN C C, XUE G, et al. Facile synthesis of fluorescent carbon dots from Prunus cerasifera fruits for fluorescent ink,  $\text{Fe}^{3+}$  ion detection and cell imaging[J]. Spectrochimica acta part A: molecular and bio-molecular spectroscopy, 2019, 213: 281-287.  
[7] LIU G H, JIA H S, LI N, et al. High-fluorescent carbon dots (CDs) originated from China grass carp scales (CGCS) for effective detection of  $\text{Hg(II)}$  ions[J]. Microchemical journal, 2019, 145: 718-728.

- [8] LAI T T, ZHENG E H, CHEN L X, et al. Hybrid carbon source for producing nitrogen-doped polymer nanodots; one-pot hydrothermal synthesis, fluorescence enhancement and highly selective detection of  $\text{Fe}(\text{III})$  [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(17): 8015–8021.
- [9] YAN F Y, KONG D P, LUO Y M, et al. Carbon dots serve as an effective probe for the quantitative determination and for intracellular imaging of mercury (II) [J]. *Microchimica acta*, 2016, 183 (5): 1611–1618.
- [10] ZHAI X, ZHANG P, LIU C, et al. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis [J]. *Chemical communications*, 2012, 48 (64): 7955–7957.
- [11] GUO Y M, ZHANG L F, ZHANG S S, et al. Fluorescent carbon nanoparticles for the fluorescent detection of metal ions [J]. *Biosensors and bioelectronics*, 2015, 63: 61–71.
- [12] LATIEF U, UL ISLAM S, KHAN Z M S H, et al. A facile green synthesis of functionalized carbon quantum dots as fluorescent probes for a highly selective and sensitive detection of  $\text{Fe}^{3+}$  ions [J]. *Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, 2021, 262: 120132.
- [13] LI S H, LI Y C, CAO J, et al. Sulfur-doped graphene quantum dots as a novel fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of  $\text{Fe}^{3+}$  [J]. *Analytical chemistry*, 2014, 86(20): 10201–10207.
- [14] ZOU W S, KONG W L, ZHAO Q C, et al. A composite consisting of bromine-doped carbon dots and ferric ions as a fluorescent probe for determination and intracellular imaging of phosphate [J]. *Microchimica acta*, 2019, 186(8): 576.

## Detection of $\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Hg}^{2+}$ by N and S Doped CDs Fluorescence Probe

LIU Huadong, XU Haoxuan, LI Hewei, WANG Dingbiao

(School of Mechanical and Power Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** In order to realize the rapid and simple detection of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  in aqueous solution, sulfur and nitrogen co-doped carbon quantum dots fluorescent probes were synthesized by one-step hydrothermal method using citric acid and thiourea as precursors. The morphology and fluorescence properties of the N—S—CDs were analyzed by transmission electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, fluorescence spectrophotometer, and ultraviolet-visible absorption spectroscopy. The results showed that the average particle size of N—S—CDs was 8 nm, which was uniformly distributed. The surface was rich in various functional groups and has good water solubility. The strong blue fluorescence was emitted from N—S—CDs under the irradiation of ultraviolet lamp, and the fluorescence quantum yield was as high as 36.8%. With the increase of excitation wavelength, the fluorescence intensity of N—S—CDs emission peak increased at first and then decreased, and the fluorescence intensity reached the highest at 440 nm, and the emission peak was obviously red-shifted with the excitation wavelength. N—S—CDs had high selectivity for  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$ . There was a good linear relationship between the fluorescence intensity and the two ions when the concentration of  $\text{Fe}^{3+}$  was in the range of 40—130  $\mu\text{mol/L}$  and the concentration of  $\text{Hg}^{2+}$  was in the range of 40—80  $\mu\text{mol/L}$ . The linear regression equations are  $F_0/F = 0.021\ 32c_{\text{Fe}^{3+}} + 0.349\ 45$  and  $F_0/F = 0.186\ 11c_{\text{Hg}^{2+}} - 6.271\ 14$ , and the lowest detection limits were 1.4  $\mu\text{mol/L}$  and 0.16  $\mu\text{mol/L}$ , respectively. The application of N—S—CDs to the real sample analysis of tap water and lake water could effectively detect  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$ . The quantitative recovery of  $\text{Fe}^{3+}$  was between 97.16% and 103.62%, and that of  $\text{Hg}^{2+}$  was between 93.58% and 101.22%.

**Keywords:** CDs; detection of metal ions; fluorescence probe; fluorescence quenching; selectivity and sensitivity