

基于氮、磷共掺杂碳点的荧光传感器构筑及对汞离子的高效分析

高燕哺¹, 黄亚¹, 刘永丽², 金甜苗², 刘恒嘉², 朱桂芬², 罗晨诗², 王雨欣²

(1.河南省地质研究院 自然资源部黄河流域中下游水土资源保护与修复重点实验室,
郑州 450016; 2.河南师范大学 环境学院, 河南 新乡 453007)

摘要:以柠檬酸铵和磷酸胍为前驱体,利用简便的一步水热法制备了氮、磷共掺杂荧光碳点(N,P-CDs).采用傅里叶变换红外光谱、X射线光电子能谱、X射线衍射仪、透射电子显微镜、紫外-可见吸收光谱和荧光光谱对其结构、形貌和光学性质进行了表征.N,P-CDs碳点分散性好,平均粒径为2.5 nm,表面含有氨基、羟基、羧基等官能团,荧光稳定性好.基于静态猝灭机制,建立了灵敏检测黄河流域河南段环境中汞离子(Hg^{2+})的新方法. Hg^{2+} 浓度在0.05~12.50 $\mu\text{mol/L}$ 范围内与其荧光猝灭率呈现良好的线性关系,方法的检出限为9.50 nmol/L;该方法成功用于黄河流域河南段水样和土样中 Hg^{2+} 的分析,样品的加标回收率为96.8%~104.8%.所构筑的荧光传感器为环境中 Hg^{2+} 的高效分析提供了一个简便快速的新方法.

关键词:氮、磷共掺杂碳点;荧光传感器;汞离子;静态猝灭

中图分类号:O657

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2026)05-0031-08

黄河流域河南段人口密集、经济活动频繁,其区域内环境质量对人体健康至关重要.在众多黄河流域河南段的环境问题中,重金属离子尤其是汞离子(Hg^{2+})引起的污染一直备受关注. Hg^{2+} 具有生物累积性和直接毒性,即使痕量存在,也会导致严重的环境污染,并引起动物和人类的肾脏疾病、免疫系统疾病和其他疾病^[1-2].因此,高灵敏度地检测黄河流域河南段样品中的 Hg^{2+} 对人体健康和区域生态环境具有重要意义.然而,传统的检测方法存在着成本高、操作复杂、耗时长等缺点^[3].因此,亟须开发快速、经济、灵敏的黄河流域河南段 Hg^{2+} 检测新方法.

近年来,荧光分析方法因其成本低、技术简单、选择性和灵敏度高而备受关注^[4].用作荧光传感器的材料主要有有机染料、半导体量子点、贵金属纳米团簇和碳点(CDs)^[5]等.但其中一些荧光材料存在发射谱斯托克斯位移小、毒性强、成本高等缺点.近年来,CDs作为一种以碳为骨架、富含多种官能团的新型纳米材料,在荧光传感领域崭露头角.CDs一般为球形或近球形,水溶性好、荧光稳定性强、生物相容性好,具有毒性低、制备方便、碳源广泛等优势;同时,CDs表面含有大量的官能团,有利于检测污染物^[6].基于CDs的荧光传感器具有简单、快速、经济、稳定性好和选择性高的特点^[7].Hu等^[8]制备的CDs可实现四环素的灵敏检测,并已成功用于实际水体分析.Guo等^[9]合成的CDs对 Fe^{3+} 表现出明显的荧光响应,且具有较宽的检测线性范围.

收稿日期:2025-09-25;**修回日期:**2025-11-12.

基金项目:国家自然科学基金(22106039);河南省高等学校青年骨干教师培养计划(2025GGJS032).

作者简介:高燕哺(1983—),女,河南平顶山人,河南省地质研究院高级工程师,研究方向为环境污染防治,E-mail: gaoyanbu2006@163.com.

通信作者:刘永丽,E-mail: liuyongli@htu.edu.cn.

引用本文:高燕哺,黄亚,刘永丽,等.基于氮、磷共掺杂碳点的荧光传感器构筑及对汞离子的高效分析[J].河南师范大学学报(自然科学版),2026,54(5):31-38.(Gao Yanbu, Huang Ya, Liu Yongli, et al. Construction of fluorescence sensor based on nitrogen and phosphorus co-doped carbon dots and the efficient analysis of mercury ion[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2026, 54(5): 31-38. DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2025.09.25.0001.)

文献[10]构建了检测 Cu^{2+} 的 CDs 荧光传感器,且 Cu^{2+} 浓度在 $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ 到 $33.3\text{ }\mu\text{mol/L}$ 之间时,猝灭效应与 Cu^{2+} 浓度之间表现出良好的线性关系.综上所述,CDs 作为荧光传感材料在环境污染物尤其是重金属离子检测方面具有较大的应用潜力.开发一种基于 CDs 的荧光传感器用于快速、经济、灵敏检测实际样品中的 Hg^{2+} 含量,具有重要的理论意义和现实价值.

基于此,本文以柠檬酸铵和磷酸胍为碳源和钝化剂,利用简便的一步水热法成功合成了氮、磷共掺杂荧光碳点(N,P-CDs),通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-vis)和荧光光谱对其结构、形貌和光学特性进行了表征;所得 N,P-CDs 具有良好的荧光稳定性,最大激发和发射波长分别为 347 nm 和 443 nm .此外,当 Hg^{2+} 存在时,N,P-CDs 在 443 nm 处的荧光出现明显猝灭现象.利用 Hg^{2+} 与 N,P-CDs 之间的静态猝灭作用,构建了一种基于 N,P-CDs 的荧光传感器(图 1),继而开发了一种简便、快速、灵敏检测 Hg^{2+} 的新方法,其检出限为 9.50 nmol/L .该方法选择性好,可用于黄河流域河南段水样、土样中痕量 Hg^{2+} 的高效分析.

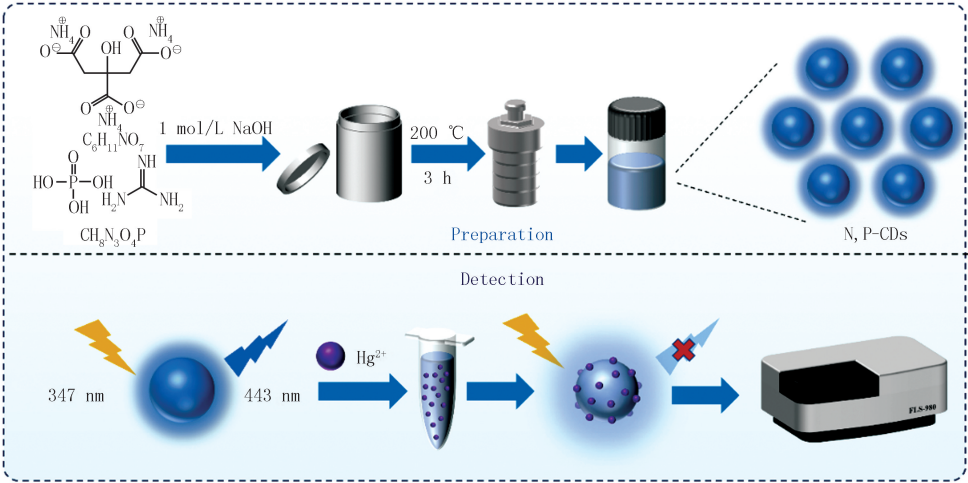


图1 N,P-CDs的制备及对 Hg^{2+} 的荧光检测示意图
Fig.1 Illustration of the preparation of the N,P-CDs and the fluorescence detection of Hg^{2+}

1 实验部分

1.1 主要仪器

美国尼高力 NEXUS 红外拉曼光谱仪,美国赛默飞 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪,荷兰 XPert3 Powder X 射线粉末衍射仪,英国 Zetasizer Pro 纳米粒度仪,日本 JEOL JEM-2010 透射电子显微镜,北京普析通用 T6 紫外-可见分光光度计,美国瓦里安荧光分光光度计,英国爱丁堡 FLS-980 荧光光谱仪.

1.2 N,P-CDs 的合成

分别称取 1 g 柠檬酸铵和磷酸胍于烧杯中,加入 20 mL 浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液.搅拌混匀后移至聚四氟乙烯内衬中.在 $200\text{ }\text{C}$ 下反应 3 h ,待反应结束冷却后,采用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤反应釜中的溶液.将得到的 N,P-CDs 溶液在室温下透析 3 h ,收集内液,干燥后配制成溶液于 $4\text{ }\text{C}$ 下储存备用.

1.3 Hg^{2+} 的测定

先取 $30\text{ }\mu\text{L}$ N,P-CDs 溶液于离心管中,随后分别加入 $50,100,150,200\text{ }\mu\text{L}$ $1\text{ }\mu\text{mol/L}$ 或 $50,100,150,200,400\text{ }\mu\text{L}$ $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ 或 $60,80,100,120,140,160,180,200,250\text{ }\mu\text{L}$ $100\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的 Hg^{2+} 溶液,采用去离子水稀释至 2 mL .将混合液混匀后于比色皿中进行检测,在 347 nm 的激发波长下,于 443 nm 发射波长处依次测定各溶液的荧光强度.

1.4 Hg^{2+} 选择性分析

在 $30\text{ }\mu\text{L}$ N,P-CDs 溶液中加入 $50\text{ }\mu\text{L}$ $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的 Hg^{2+} 或 $200\text{ }\mu\text{L}$ $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的其他干扰离子包括 $\text{Co}^{2+},\text{Mg}^{2+},\text{Cu}^{2+},\text{Fe}^{2+},\text{Cr}^{3+},\text{Cd}^{2+},\text{Pb}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Ni}^{2+},\text{Ca}^{2+},\text{Mn}^{2+},\text{Zn}^{2+},\text{Ba}^{2+},\text{Na}^{+},\text{K}^{+},\text{Cr}^{6+}$,充分反应后分别测其荧光强度.接着考察了 Hg^{2+} 和其他金属离子共存时的选择性,在 $30\text{ }\mu\text{L}$ N,P-CDs 溶液中先加入

50 μL 10 $\mu\text{mol/L}$ 浓度的 Hg^{2+} 溶液,再分别加入 200 μL 10 $\mu\text{mol/L}$ 上述干扰离子混匀后,测其荧光强度,探究 N,P-CDs 检测 Hg^{2+} 时的选择性。

1.5 实际样品的处理和检测

将 N,P-CDs 用于黄河流域河南段实际环境样品中 Hg^{2+} 的检测.检测前水样先通过 0.22 μm 滤膜过滤;土样经过消解后用水定容备用.而后在最优条件下,测定其空白和加标样品的荧光强度,实际样品中的加标浓度分别为 0.075、0.250、0.750 $\mu\text{mol/L}$.

2 结果与讨论

2.1 N,P-CDs 的表征与光学性质

N,P-CDs 的 TEM 形貌如图 2(a)所示,由柠檬酸铵和磷酸胍通过一步水热法制备的 N,P-CDs 呈近球形、尺寸较为均一且具有良好的分散性.由图 2(b)知,其平均粒径约为 2.3 nm.XRD 图 2(c)表明 N,P-CDs 在 $2\theta = 21.7^\circ$ 处具有宽衍射峰,对应于(002)晶面,突出其无定形性质^[11].由红外光谱图 2(d)知,N-H 或 O-H 的伸缩振动峰位于 3 193 cm^{-1} ,而位于 2 927 和 2 860 cm^{-1} 的两个峰是 C-H 的伸缩振动峰,C=O 的伸缩振动峰位于 1 683 cm^{-1} ,1 543 和 1 417 cm^{-1} 分别是 N-H 和 C-N 的弯曲振动峰,另外,在 1 210 cm^{-1} 处观察到 P-O 的伸缩振动^[12-13].上述结果表明,N,P-CDs 含有大量的氨基(-NH₂)、羟基(-OH)、羧基(-COOH)等亲水性基团,其具有优异的水溶性;同时,氮、磷共掺杂可显著提升其荧光性能^[14].通过 XPS 进一步研究了 N,P-CDs 的化学组成.图 2(e)显示其在 284.8、286.2 和 288.3 eV 有 3 个峰,分别对应 C=C、C-O/C-N 和 C=O.图 2(f)中,N 1s 高分辨 XPS 光谱显示其在 399.7 eV 处有一个峰,表明 N-H 的存在.由图 2(g)知,O 1s 光谱显示在 531.1、532.3 和 535.7 eV 处有 3 个峰,分别与 C=O、C-O/O-H 和 P-O 相关.图 2(h)中 P 2p 光谱中位于 132.6 和 133.4 eV 处的峰分别对应 P-C 和 P-O^[13, 15].此外,XPS 分析显示 N,P-CDs 含有约 1.83% 的 N 和 3.55% 的 P.这些结果与上述的红外光谱结果一致。

由图 3(a)知 N,P-CDs 在紫外可见区域存在位于 231 和 343 nm 处的两个明显吸收峰.这是 C=C 和 C=O 两种结构产生的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁所致^[3].由图 3(b)知,N,P-CDs 的最大激发波长位于 347 nm,最大发射波长为 443 nm.从图 3(c)知,当激发波长从 297 nm 逐渐增大到 387 nm 时,N,P-CDs 的荧光发射峰强度发生了一些变化,但其发生峰的位置并未随着激发波长的改变而有明显的移动,其发射峰依旧保持在 443 nm,表明 N,P-CDs 具有非激发波长依赖性特性,这可能和其粒径均一有关^[16].

图 3(d)显示了 pH 值对 N,P-CDs 荧光强度的影响.制备的 N,P-CDs 荧光在 pH 4~10 范围内基本保持一致,无明显变化.而在 pH 小于 4 和大于 10 时呈反向变化,这一现象与 N,P-CDs 表面的 -NH₂、-OH 及 -COOH 密切相关:当 pH 小于 4 时,强酸性环境促使 -COO 完全质子化为 -COOH,-NH₂ 完全质子化为 -NH₃⁺,过高的正电荷密度引发 N,P-CDs 团聚,同时大量 H⁺ 会破坏共轭结构,双重作用导致荧光猝灭;而 pH 大于 10 时,强碱性条件使 -NH₃⁺ 完全去质子化为 -NH₂,-OH 解离为 -OH⁻,由负电荷引起的团聚效应进一步导致 N,P-CDs 的荧光强度下降^[14].图 3(e)表明了 N,P-CDs 在不同离子强度下的荧光稳定性(F_0 是初始荧光强度, F 是加入不同浓度氯化钠后的荧光强度).其荧光未随着氯化钠浓度的增加发生显著改变,且在浓度为 4.5 mol/L 时依旧未变,表明该 N,P-CDs 具备高离子强度耐受性和光稳定性,离子强度不会影响其实际应用^[13],即制备的 N,P-CDs 在生理条件下作为荧光传感器具有良好的应用前景.从图 3(f)可看出,当 N,P-CDs 溶液在 4 $^\circ\text{C}$ 保存 20 d 时,其荧光强度稳定且在 N,P-CDs 溶液中并未观察到悬浮颗粒,表明制备的 N,P-CDs 荧光稳定性好.此外,进一步测试了 N,P-CDs 在不同时长紫外灯连续照射下荧光强度的变化,以 F/F_0 (F_0 是初始荧光强度, F 是不同照射时长下的荧光强度)表示.由图 3(g)知,在紫外灯连续照射 60 min 后,N,P-CDs 的荧光只发生了稍许下降,表明其具有优异的抗光漂白性能.综上所述,制备的 N,P-CDs 具有优异的光稳定性,有利于其作为传感器进行检测应用。

2.2 选择性

对于荧光传感器,除有较高的灵敏度外,仍需具备优异的选择性.进一步选取 16 种阳离子,包括 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cr^{6+} 对其选择性进行

了研究.首先在 N,P-CDs 溶液中分别加入 Hg^{2+} 和其他干扰物,由图 4(橙色)可知,加入 Hg^{2+} 后,传感器的荧光有明显猝灭,而加入其他干扰物,传感器的荧光强度并未发生明显改变.之后考察了上述干扰物分别与 Hg^{2+} 共存时传感器的荧光响应,图 4(蓝色)显示这些阳离子的存在并未影响 Hg^{2+} 的猝灭效果,这些结果均说明了该荧光传感器可以实现 Hg^{2+} 的高选择性检测.

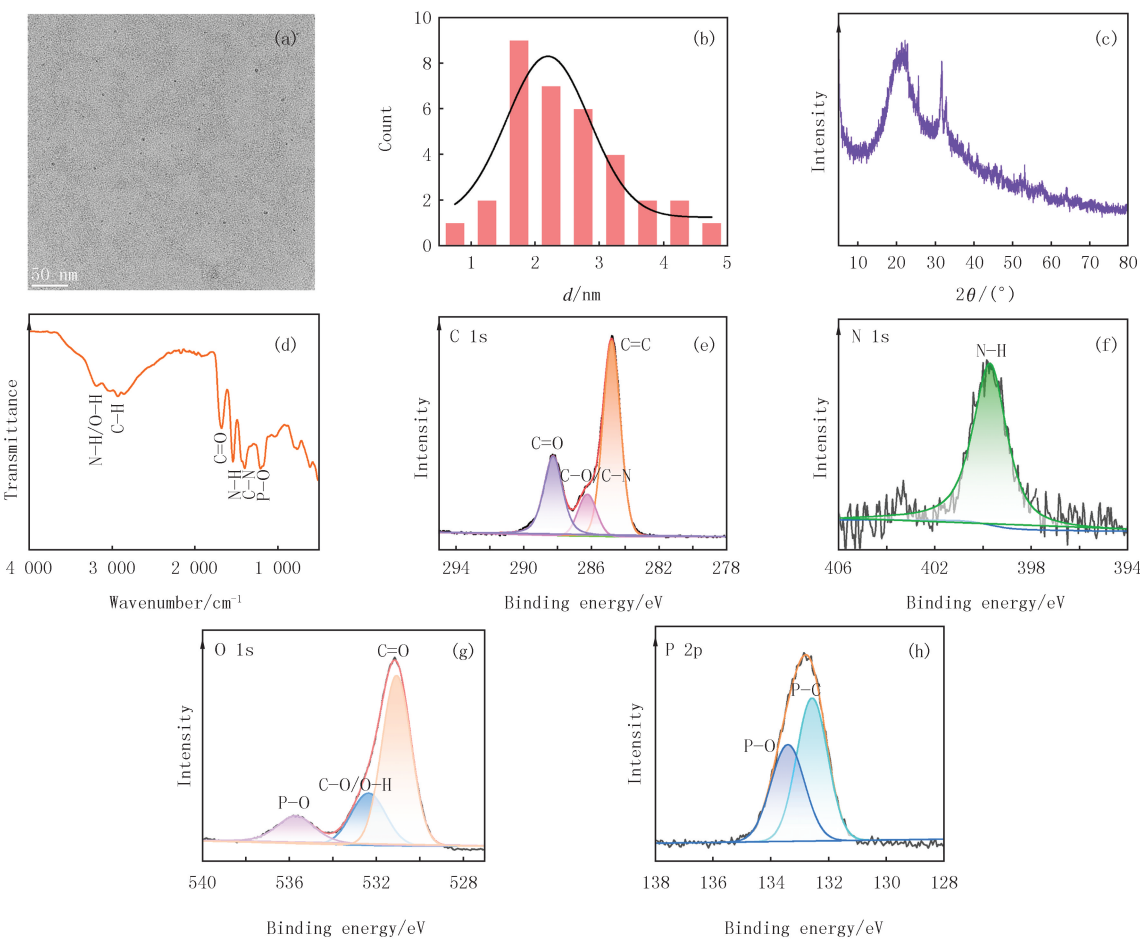


图2 N,P-CDs的TEM图像(a),尺寸分布直方图(b),XRD图(c),FTIR光谱(d)和高分辨率C 1s XPS光谱(e),N 1s XPS光谱(f),O 1s XPS光谱(g),P 2p XPS光谱(h)

Fig.2 TEM image(a),size distribution histogram(b),XRD pattern(c),FTIR spectrum(d) and high-resolution C 1s XPS spectrum(e),N 1s XPS spectrum(f),O 1s XPS spectrum(g),P 2p XPS spectrum(h) of N,P-CDs

2.3 检测条件的优化及灵敏度

上述实验表明,N,P-CDs 具有良好的荧光稳定性,且 Hg^{2+} 能显著猝灭 N,P-CDs 的荧光,为 N,P-CDs 作为荧光传感器灵敏分析 Hg^{2+} 提供了有效前提.为获得更好的分析效果,如图 5 所示(ΔF 为加入 Hg^{2+} 前后,N,P-CDs溶液的荧光强度差值),对 N,P-CDs 的质量浓度、溶液 pH 和反应时间 3 个关键性因素进行了系列优化.一般来说,较低的 CDs 浓度可获得较好的检测性能和较高的灵敏度,而较高的浓度可能会产生较宽的线性范围^[17],因此在检测过程中需要确定合适的 CDs 质量浓度.由图 5(a)知, Hg^{2+} 的测定受 N,P-CDs 质量浓度的影响较大, ΔF 值先随着 N,P-CDs 质量浓度增大而升高,后随着 N,P-CDs 质量浓度的继续增加而逐渐降低,这是由于优化过程中 Hg^{2+} 的量是固定的,而高质量浓度的 N,P-CDs 需要与更多的 Hg^{2+} 参与反应.实验结果表明,当 N,P-CDs 质量浓度为 15.00 $\mu\text{g/L}$ 时, ΔF 达到最大值.因此,15.00 $\mu\text{g/L}$ 为 N,P-CDs 检测 Hg^{2+} 的合适质量浓度.图 5(b)表明了 pH 的影响. ΔF 值随 pH 值从 5~7 的变化而显著升高,而后随 pH 值的进一步升高而降低.在酸性较强的条件下,某些氢离子可能会与 N,P-CDs 表面的氨基发生反应,导致 Hg^{2+} 与 N,P-CDs 之间的相互作用减弱,进一步降低了猝灭效果.在强碱环境下, Hg^{2+} 易水解并与氢氧根离子结合,进一步减弱了 Hg^{2+} 与 N,P-CDs 的反应,减弱了猝灭效应^[14].实验结果表明,pH=7 为后续实验

的适宜 pH.反应时间也是检测 Hg^{2+} 的重要影响因素.图 5(c)表明, ΔF 值并未随反应时间的持续延长而发生明显改变,说明 N,P-CDs 可以实现对 Hg^{2+} 的快速、稳定检测.因此,为使测定结果更为准确,选择最佳反应时间为 2 min.

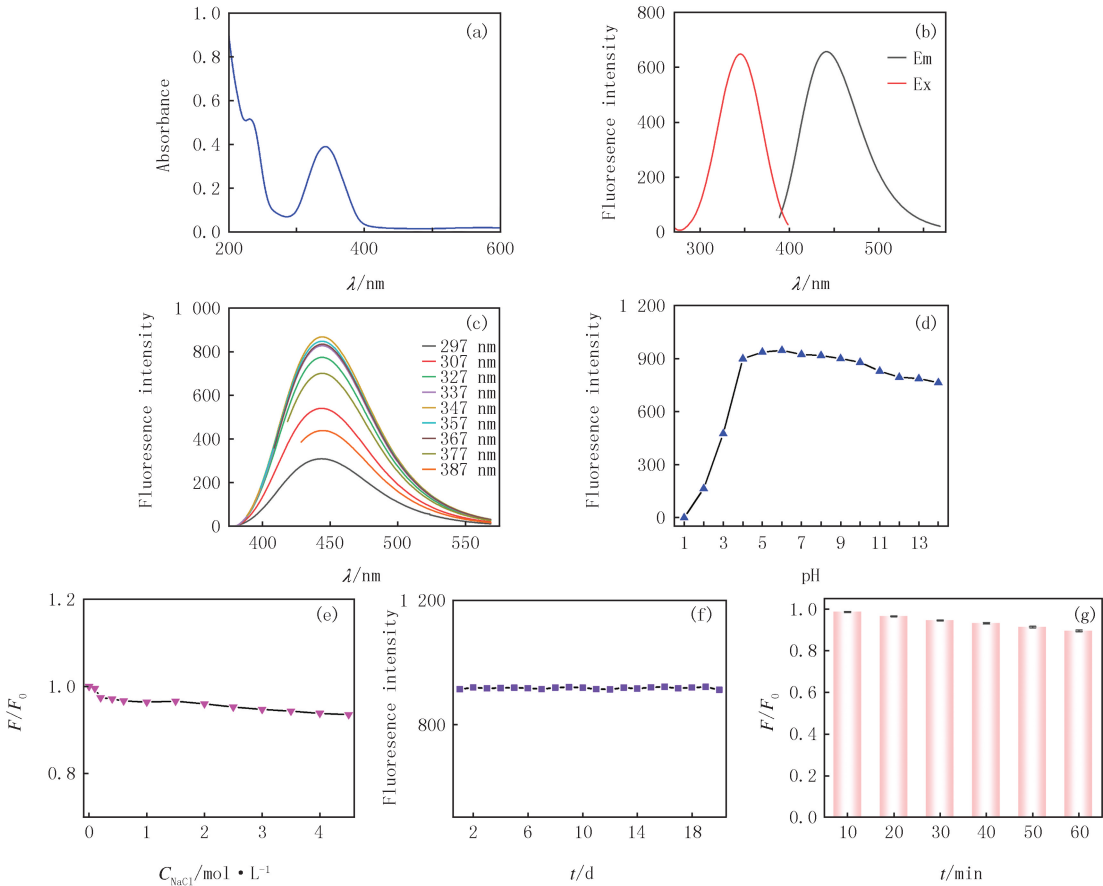


图3 N,P-CDs的紫外吸收光谱(a),激发、发射光谱(b),不同激发波长下的荧光光谱(c),不同pH值时的荧光强度(d);离子强度对N,P-CDs荧光的影响(e);N,P-CDs的稳定性(f)和连续紫外灯照射对N,P-CDs稳定性的影响(g)

Fig.3 The UV-vis absorption spectrum(a), the fluorescence excitation and emission spectra(b), fluorescence spectra at various excitation wavelengths(c) and fluorescence intensity at different solution pH(d); effect of ion intensity on fluorescences(e); stability of N,P-CDs(f) and effect of continuous UV lamp irradiation on the stability of N,P-CDs(g)

基于 Hg^{2+} 对 N,P-CDs 荧光的显著猝灭,构建了一个简便、快速、高效检测 Hg^{2+} 的新方法.在最佳检测条件下,考察了 Hg^{2+} 对 N,P-CDs 荧光的猝灭能力.由图 5(d)知, $\Delta F/F_0$ 与 Hg^{2+} 浓度在 $0.05 \sim 12.50 \mu\text{mol/L}$ 范围内有一个很好的线性关系,其线性方程为 $y = 0.073 \ 3C + 0.007 \ 7$ (其中 C 为 Hg^{2+} 的浓度),相关系数 $R^2 = 0.999 \ 6$.根据 $3\sigma/s$,得到该方法的检出限为 9.5 nmol/L .

2.4 检测机理

为探究 Hg^{2+} 对 N,P-CDs 的荧光猝灭机理,对 N,P-CDs 和 N,P-CDs + Hg^{2+} 的荧光寿命进行了测试.N,P-CDs 的荧光寿命为 6.47 ns ,加入 Hg^{2+} 后,N,P-CDs 的荧光寿命为 6.21 ns ,仅降低 4.1% .此外,结合图 6(a)中N,P-CDs和 N,P-CDs + Hg^{2+} 的荧光衰减曲线,可知 Hg^{2+} 的加入并未明显降低

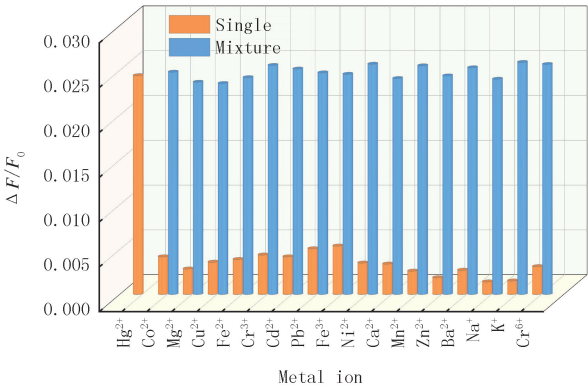


图4 荧光传感器检测 Hg^{2+} 的选择性
Fig.4 Selectivity of the fluorescent sensor for sensing Hg^{2+}

荧光寿命进行了测试.N,P-CDs 的荧光寿命为 6.47 ns ,加入 Hg^{2+} 后,N,P-CDs 的荧光寿命为 6.21 ns ,仅降低 4.1% .此外,结合图 6(a)中N,P-CDs和 N,P-CDs + Hg^{2+} 的荧光衰减曲线,可知 Hg^{2+} 的加入并未明显降低

N,P-CDs 的荧光寿命,由此排除 Hg^{2+} 与 N,P-CDs 之间发生动态猝灭的可能性,表明其猝灭机理可能与静态猝灭有关^[18-19].进一步对 N,P-CDs、 Hg^{2+} 和 N,P-CDs+ Hg^{2+} 的紫外可见光谱进行分析,结果如图 6(b)所示,N,P-CDs 溶液中加入 Hg^{2+} 后,其谱图发生了显著的改变,位于 231 nm 处的吸收峰消失,同时位于 343 nm 处的吸收峰出现了显著的蓝移现象,从 343 nm 移动到 325 nm,表明 Hg^{2+} 与 N,P-CDs 表面官能团通过络合作用形成了新的复合物,导致了 N,P-CDs 的荧光猝灭^[20].综上所述,N,P-CDs 检测的猝灭机理为静态猝灭,为了清楚地确定机理,还研究了不同条件下的 Zeta 电位.图 6(c)显示了 N,P-CDs 的 Zeta 电位随着 Hg^{2+} 的加入从 -4.70 mV 移动到 -2.66 mV ,这也表明 Hg^{2+} 与 N,P-CDs 表面的羧酸根和有机氮基团之间存在相互作用^[20].因此,猝灭机制主要归因于静态猝灭.

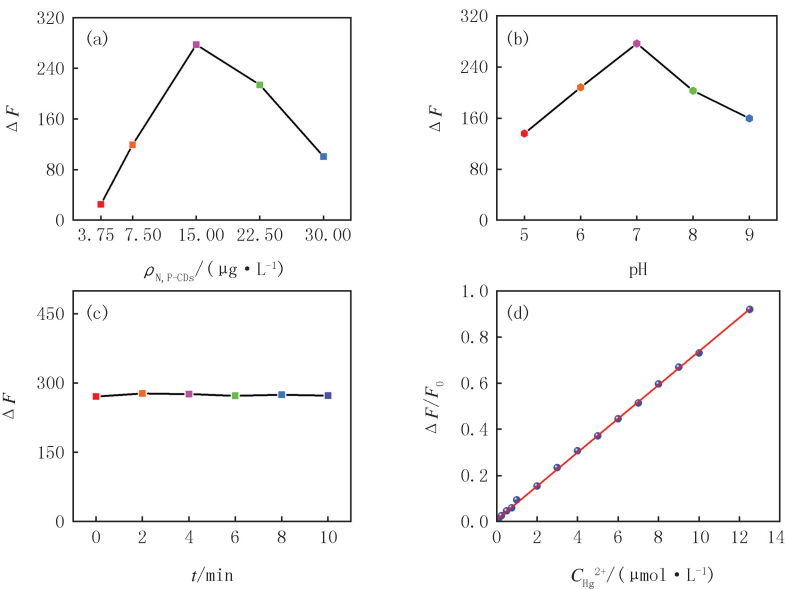


图5 N,P-CDs质量浓度的优化(a), pH的优化(b), 反应时间的优化(c)及 $\Delta F/F_0$ 值与 Hg^{2+} 浓度之间的线性关系(d)

Fig. 5 The optimization of the concentration(a), the pH(b), the reaction time(c) of N,P-CDs and a linear relationship between the $\Delta F/F_0$ values and Hg^{2+} concentrations(d)

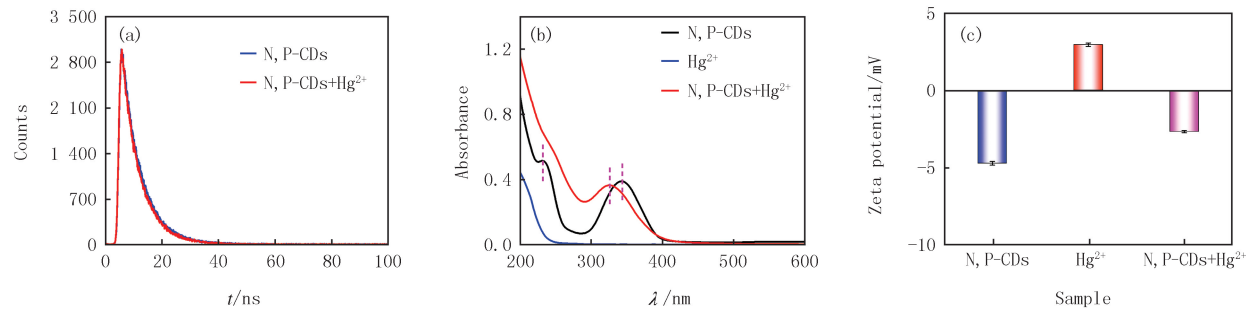


图6 N,P-CDs和N,P-CDs+ Hg^{2+} 的荧光衰减曲线(a); N,P-CDs, Hg^{2+} 和N,P-CDs+ Hg^{2+} 的紫外-可见吸收光谱(b)和Zeta电位(c)

Fig. 6 Fluorescence decay curves of N,P-CDs and N,P-CDs+ Hg^{2+} (a); UV-vis absorption spectra(b) and Zeta potentials(c) of N,P-CDs, Hg^{2+} and N,P-CDs+ Hg^{2+}

2.5 实际样品检测

将此传感器用于测定黄河流域河南段实际样品(河水、湖水、土样)中的 Hg^{2+} ,结果如表 1 所示, Hg^{2+} 在河水、湖水、土样的空白样品中没有检出,后续加标样品中 Hg^{2+} 的加标回收率为 $96.8\% \sim 104.8\%$,相对标准偏差均小于 4.8% .结果表明,实际样品的复杂环境并没有影响荧光传感器对 Hg^{2+} 的检测.N,P-CDs 作为荧光传感器建立的 Hg^{2+} 检测方法可成功应用于黄河流域河南段实际环境样品中 Hg^{2+} 的灵敏检测.

3 结论

以柠檬酸铵和磷酸胍为原料,采用一步水热法制备了一种可用于灵敏检测 Hg^{2+} 的荧光传感器 N,P-CDs,其具有优异的光稳定性.基于 N,P-CDs 和 Hg^{2+} 之间发生的静态猝灭,成功建立了一种简便、快速、高效检测 Hg^{2+} 的新方法,检出限低至 9.50 nmol/L .该方法可用于实际样品检测,为环境样品中 Hg^{2+} 的检测

提供了新思路.

表 1 实际环境样品中 Hg^{2+} 的测定
Tab. 1 Determination of Hg^{2+} in real environmental samples

实际样品	加标浓度/ $(\mu\text{mo} \cdot \text{L}^{-1})$	测得浓度/ $(\mu\text{mo} \cdot \text{L}^{-1})$	加标回收率/%	相对标准偏差($n=6$)/%
河水 1	0.075	0.073 5	98.0	4.8
	0.250	0.251 0	100.4	4.5
	0.750	0.767 0	102.3	3.2
河水 2	0.075	0.072 6	96.8	4.8
	0.250	0.262 0	104.8	4.4
	0.750	0.737 0	98.3	3.2
湖水	0.075	0.076 4	101.9	4.7
	0.250	0.243 0	97.2	4.2
	0.750	0.770 0	102.7	3.4
土样	0.075	0.074 6	99.5	4.2
	0.250	0.250 0	100.0	2.8
	0.750	0.773 0	103.1	3.1

参 考 文 献

[1] Thara C R, Mathew B. Microwave synthesized N-doped carbon dots for dual mode detection of $\text{Hg}(\text{II})$ ion and degradation of malachite green dye[J]. *Talanta*, 2024, 268: 125278.

[2] Zhou Q X, Liu Y L, Wu Y L, et al. Measurement of mercury with highly selective fluorescent chemoprobe by carbon dots and silver nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2021, 274: 129959.

[3] Liu Y L, Su X Y, Chen L T, et al. Green preparation of carbon dots from *Momordica charantia* L. for rapid and effective sensing of p-amin-oazobenzene in environmental samples[J]. *Environmental Research*, 2021, 198: 111279.

[4] Nethaji P, Revathi P, Kumar P S, et al. Fluorescence enhancing and quenching signal based on new approach for selective detection of mul-tiple organochlorine pesticides using blue emissive-carbon dot[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 345: 123418.

[5] Liu Y L, Ge G B, Liu H J, et al. A red-emissive carbon dots-based fluorescence and colorimetric dual-mode probe for rapid and sensitive de-tection of perfluorooctanoic acid in environmental samples[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2026, 164: 464-472.

[6] 孙雪花, 马敏, 田锐, 等. 基于花生壳碳点快速检测饮料中日落黄和柠檬黄[J]. *分析试验室*, 2023(7): 860-865.
Sun X H, Ma M, Tian R, et al. Rapid detection of sunset yellow and lemon yellow in beverage based on carbon dots from peanut shell[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2023(7): 860-865.

[7] Kailasa S K, Koduru J R. Perspectives of magnetic nature carbon dots in analytical chemistry: From separation to detection and bioimaging [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2022, 33: e00153.

[8] Hu J, Liao S H, Bai Y F, et al. Carbon dots derived from green jujube as chemosensor for tetracycline detection[J]. *Journal of Environmen-tal Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112595.

[9] Guo Z Y, Zheng L Y, Guo K, et al. A highly efficient synthesis method of carbon dots for Fe^{3+} detection[J]. *Microchemical Journal*, 2025, 208: 112362.

[10] K Algethami F, Abdelhamid H N. Heteroatoms-doped carbon dots as dual probes for heavy metal detection[J]. *Talanta*, 2024, 273: 125893.

[11] Salimi Shahraki H, Ahmad A, Qurtulen, et al. Biomass derived carbon dots for enhanced wastewater remediation: ANN-optimized synthe-sis and cellular imaging applications[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 166: 112690.

[12] Pan Y T, Wei Z R, Ma M D, et al. Broadened optical absorption, enhanced photoelectric conversion and ultrafast carrier dynamics of N,P Co-doped carbon dots[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(15): 5794-5803.

[13] Chu Q K, Liu Z X, Feng F, et al. A novel bio-based fluorescent N,P-CDs@CMC/PEI composite hydrogel for sensitive detection and effi-cient capture of toxic heavy metal ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 474: 134757.

[14] Liu Y L, Su X Y, Liu H J, et al. Construction of eco-friendly dual carbon dots ratiometric fluorescence probe for highly selective and effi-cient sensing mercury ion[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, 148: 1-12.

[15] Huang X Y, Liu S B, Liu X M, et al. Doped carbon dots affect heavy metal speciation in mining soil: changes of dissimilated iron reduction

processes and microbial communities[J].Environmental Science:Nano,2024,11(4):1724-1739.

[16] Liu Y L,Zhou P H,Wu Y L,et al.Fast and efficient "on-off-on" fluorescent sensor from N-doped carbon dots for detection of mercury and iodine ions in environmental water[J].Science of the Total Environment,2022,827:154357.

[17] 柴艳,刘永丽,焦亚,等.基于氮掺杂的碳点快速检测环境样品中 2,4-二硝基苯酚[J].河南师范大学学报(自然科学版),2024,52(4):142-148.

Chai Y,Liu Y L,Jiao Y,et al.Rapid detection of 2,4-dinitrophenol in environmental samples based on N-doped carbon dots[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2024,52(4):142-148.

[18] Zu F L,Yan F Y,Bai Z J,et al.The quenching of the fluorescence of carbon dots;a review on mechanisms and applications[J].Microchimica Acta,2017,184(7):1899-1914.

[19] Yan F Y,Wang X L,Wang Y,et al.Sensing performance and mechanism of carbon dots encapsulated into metal-organic frameworks[J].Microchimica Acta,2022,189(10):379.

[20] Yuan L L,Shao C Y,Zhang Q,et al.Biomass-derived carbon dots as emerging visual platforms for fluorescent sensing[J].Environmental Research,2024,251:118610.

Construction of fluorescence sensor based on nitrogen and phosphorus co-doped carbon dots and the efficient analysis of mercury ion

Gao Yanbu¹, Huang Ya¹, Liu Yongli², Jin Tianmiao², Liu Huanjia², Zhu Guifen², Luo Chenshi², Wang Yuxin²

(1. Key Laboratory of Water and Soil Resources Protection and Restoration in the Middle and Lower Reaches of the Yellow River, Ministry of Natural Resources, Henan Academy of Geology, Zhengzhou 450016, China; 2. School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Nitrogen and phosphorus co-doped fluorescent carbon dots(N,P-CDs) were prepared by using ammonium citrate and guanidine phosphate as the precursors through a simple one-step hydrothermal method. The structure, morphology and optical properties of N,P-CDs were well characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffractometer, transmission electron microscopy, Ultraviolet-visible(UV-vis) absorption spectroscopy, and fluorescence spectroscopy. The mean particle diameter of N,P-CDs was 2.5 nm with good dispersion. There were amino, hydroxyl, carboxyl groups on the N,P-CDs surface and the N,P-CDs possessed excellent fluorescence stability. A novel approach was constructed for sensitive detection of mercury ion in environment based on the static quenching mechanism. There was a good linear relationship between the quenching effect of the N,P-CDs and the concentration of Hg^{2+} in the range of 0.05-12.50 $\mu\text{mol/L}$, and the detection limit was 9.50 nmol/L. The method had been successfully employed to measure Hg^{2+} in environmental water and soil samples from the Henan section of the Yellow River Basin, and the recoveries ranged from 96.8% to 104.8%. The constructed fluorescent sensor offered a simple and rapid method for efficiently sensing Hg^{2+} in environmental samples.

Keywords: nitrogen and phosphorus co-doped carbon dots; fluorescent sensor; Hg^{2+} ; static quenching

[责任编辑 赵晓华 刘洋]