

Determination of p-Nitrophenol in Environmental Water Samples Based on MoS₂ Quantum Dots by Fluorescence Inner Filter Effect

Keke Ning, Guoqiang Xiang*, Xiaohong Qiao, Xin Wang, Qi Wang, Wenjie Xiao, Jinzhi Liu, Lanlan Zhang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan
Email: *xianggq@126.com

Received: Jul. 26th, 2019; accepted: Aug. 15th, 2019; published: Aug. 22nd, 2019

Abstract

Molybdenum disulfide quantum dots (MoS₂ QDs) were successfully prepared by one-step hydrothermal reaction using sodium molybdate and L-cysteine as raw materials and poly (4-styrenesulfonate) as a modifier. The prepared MoS₂QDs have a strong fluorescence emission at 390 nm (excitation wavelength is 300 nm); p-NP is observed at 390 nm under alkaline conditions. Therefore, p-NP has a strong inner filter effect (IFE) on the fluorescence of MoS₂ QD and a new analytical method for p-NP is established based on this IFE. The detection limit (3 σ) of this method was 0.13 μ M, and the relative standard deviation RSD is 1.2% ($c = 15 \mu$ M, $n = 11$). The linear range is 1 - 20 μ M. This method is successfully applied to the determination of p-NP in environmental water samples.

Keywords

Molybdenum Disulfide Quantum Dots, p-Nitrophenol, Inner Filter Effect

基于MoS₂量子点荧光内滤作用测定环境水样中对硝基苯酚

宁可可, 向国强*, 乔晓红, 王鑫, 王琪, 肖温洁, 柳金枝, 张兰兰

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州
Email: *xianggq@126.com

*通讯作者。

收稿日期: 2019年7月26日; 录用日期: 2019年8月15日; 发布日期: 2019年8月22日

摘要

以钼酸钠和L-半胱氨酸为原料, 聚(4-苯乙烯磺酸钠)为修饰剂, 通过一步水热反应法成功制备了二硫化钼量子点(MoS₂ QDs)。所制备的MoS₂ QDs在390 nm处有较强荧光发射(激发波长300 nm), 由于在碱性条件下, 对硝基苯酚(p-NP)在390 nm处有明显吸收峰, 因此p-NP对MoS₂ QDs荧光具有较强内滤作用(IFE), 基于这种内滤作用建立了p-NP的分析新方法。该方法检出限(3 σ)为0.13 μ M, 相对标准偏差RSD为1.2% ($c = 15 \mu$ M, $n = 11$)。线性范围为1~20 μ M。该方法成功应用于环境水样中p-NP的测定。

关键词

二硫化钼量子点, 对硝基苯酚, 内滤作用

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

对硝基苯酚(p-NP)是一种常见且重要的硝基芳香化合物, 已广泛用于农药, 炸药, 染料和制药工业[1] [2]。然而, p-NP也是一种难降解的环境有害污染物, 由于其高稳定性和污染性, 从污染的废水和土壤中去除了p-NP生物降解性差[3]。因此, 开发简单的, 快速有效的选择性检测饮用水和环境水样中p-NP水平的方法具有重要意义。

目前, 常用于检测p-NP的分析方法有液相色谱—质谱法[4], 电化学[5] [6] [7], 光电化学[8], 高效液相色谱[9], 以及基于电化学传感平台[10] [11]。但是这些方法通常需要庞大且昂贵仪器, 复杂的样品预处理或电极改性, 耗时的检测过程, 荧光光谱法作为一种高灵敏度的分析技术, 具有选择性, 分析速度快, 可实时分析等特点, 已经广泛应用于分析化学[12] [13]。最近已有用于检测p-NP的荧光传感体系[14] [15] [16] [17]。

本文通过水热法制备了荧光MoS₂ QDs量子点, 构建了基于IFE机理的p-NP分析新方法, 该方法成功用于环境水样中p-NP的测定。

2. 实验部分

2.1. 实验仪器及试剂

电热鼓风干燥箱(北京市永光明医疗仪器有限公司, 101-OAS)

高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司, H1650-W)

荧光分光光度计(Shimadzu, F-6000), (岛津企业管理中国有限公司)

紫外分光光度计(Shimadzu, UV-2450), (岛津企业管理中国有限公司)

傅里叶变换红外(FT-IR, 北京瑞利分析仪器责任有限公司)

荧光分光光度计(FL-TCSPC, Horiba Jobin Yvon, 法国)

透射电镜(Tecnai G2 F20 S-TWIN (200 KV), FEI, American)

2.2. 试剂及溶液配制

对硝基苯酚(p-NP)、聚(4-苯乙烯磺酸钠)(PSS)、胆酸钠和钼酸钠购于上海阿拉丁科技股份有限公司(www.aladdin-e.com, 中国)。L-半胱氨酸和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 购于天津市科密欧化学试剂有限公司, 其他金属盐试剂购于 Sinopharm (中国上海市)。Britton-Robinson (B-R)缓冲溶液用于控制溶液的酸度。实验其它化学试剂均为分析纯, 使用前未进行纯化处理。超纯水($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)用于所有实验。

2.3. 二硫化钼量子点(MoS_2 QDs)的制备

参考文献报道方法制备 MoS_2 QDs [18], 具体方法如下: 将钼酸钠(0.25 g)、L-半胱氨酸(0.5 g)和 PSS (0.25 g)溶于 75 mL 超纯水中, 调节溶液 pH 为 6.5。将上述溶液转移至 Teflon 高压反应釜中(100 mL), 在 200°C 条件下反应 30 h。反应结束后, 待高压釜自然冷却到室温, 反应釜中所得溶液高速离心(5000 rpm, 10 min)除去不溶物后得到浅黄色溶液, 所得溶液用分子截留量为 100 Da 的透析袋中透析 2 h, 将所得溶液 4°C 下保存以供后续实验使用。

2.4. 实验方法

在 10 mL 比色管中依次加入 0.5 mL 的 MoS_2 QDs 溶液, 5.0 mL 缓冲液(pH10)和一定量的 p-NP 标准溶液(或样品溶液), 定容, 摇匀后测定激发波长 Ex 310 nm 条件下发射峰(Em 390 nm)的荧光强度(I), 同时做空白实验(不加 p-NP), 空白溶液荧光强度为 I_0 , 计算两者的差值 $\Delta I = I_0 - I$ 。

3. 结果与讨论

3.1. MoS_2 QDs 的表征

图 1(a)是 MoS_2 QDs 的 TEM 图。 MoS_2 QDs 呈现较好球形, 其粒径约为 10 nm。

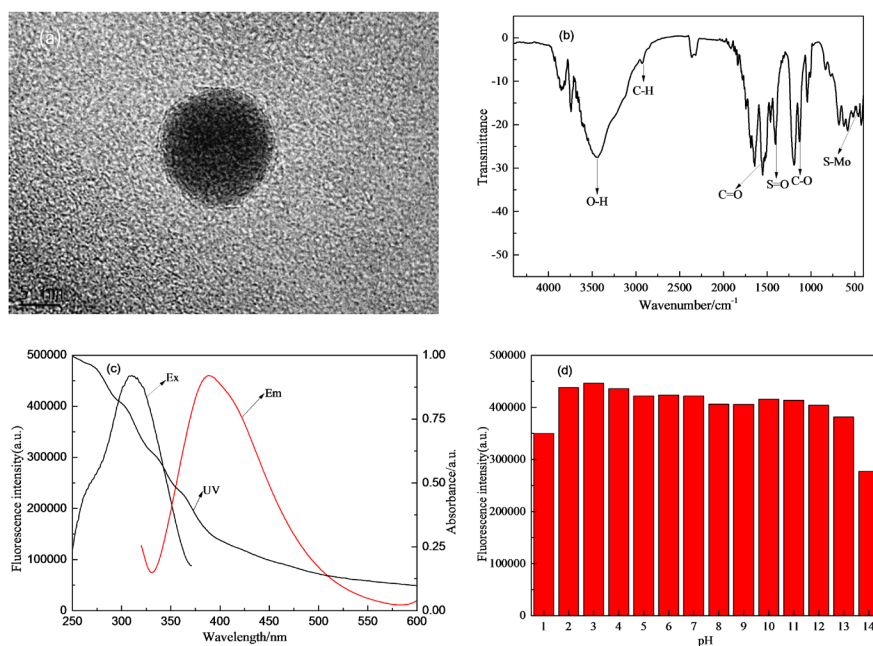


Figure 1. (a) Typical TEM; (b) FT-IR spectra; (c) UV-vis absorption spectra, the excitation and emission spectra; (d) Effects of pH on fluorescence intensity of the prepared MoS_2 QDs

图 1. (a) MoS_2 QDs 的 TEM 图; (b) MoS_2 QDs 的 FT-IR 光谱; (c) MoS_2 QDs 的紫外 - 可见吸收, 激发 - 发射光谱图; (d) pH 对 MoS_2 QDs 荧光的影响

图 1(b)是 MoS₂ QDs 的 FT-IR 光谱。在 550 cm⁻¹ 附近有吸收峰是 Mo-S 的伸缩振动峰。920 cm⁻¹ 附近有吸收峰说明有成键的 O-H 面外弯曲振动。1129 cm⁻¹、1557 cm⁻¹ 和 1399 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 C-O, C=O 和 S=O 的伸缩振动峰。2900 cm⁻¹ 和 3442 cm⁻¹ 处的吸收峰是 C-H 和 O-H 伸缩振动峰。

图 1(c)显示了 MoS₂ QDs 的紫外-可见吸收和荧光激发、发射光谱图,紫外-可见吸收光谱显示 MoS₂ QDs 具有较宽的吸收峰。荧光激发光谱和发射光谱表明 MoS₂ QDs 的最佳激发波长和发射波长分别为 310 nm 和 390 nm。

图 1(d)表明 MoS₂ QDs 量子点的荧光发射具有良好的 pH 稳定性,在 pH 2~13 范围内,MoS₂ QDs 的荧光强度变化较小,表明其具有较好的 pH 稳定性。

3.2. MoS₂ QDs 测定 p-NP 的机理

所制备的 MoS₂ QDs 对 p-NP 的高选择性和高灵敏度响应具有重要意义。图 2(a)所示,在 p-NP 存在的条件下,MoS₂ QDs 在发射波长为 390 nm 处的荧光强度可以被有效的猝灭。在 p-NP 浓度为 1~20 μM 的范围内(图 2(b)),MoS₂ QDs 荧光强度降低的程度(ΔI)与 p-NP 浓度呈线性关系,根据 IUPAC (3σ)规定,该方法的检测极限计算为 0.13 μM。此外,使用 Stern-Volmer 方程分析荧光猝灭[b]: $\Delta I = K_{sv}[P-NP] + I_0$ 。其中 I₀ 和 I 分别是没有添加 p-NP 和添加 p-NP 时测得的荧光强度, [p-NP]是 p-NP 的摩尔浓度, K_{sv} 是猝灭常数(M)。拟合曲线得到的 K_{sv} 值为 14957.1 L·mol⁻¹。如图 3(b)所示, ΔI 和 p-NP 浓度(符号 C, 单位 μM)之间的线性方程是 $\Delta I = 14957.1C + 29933$ 。相对标准偏差(RSD)为 1.6% (c = 15 μM)。

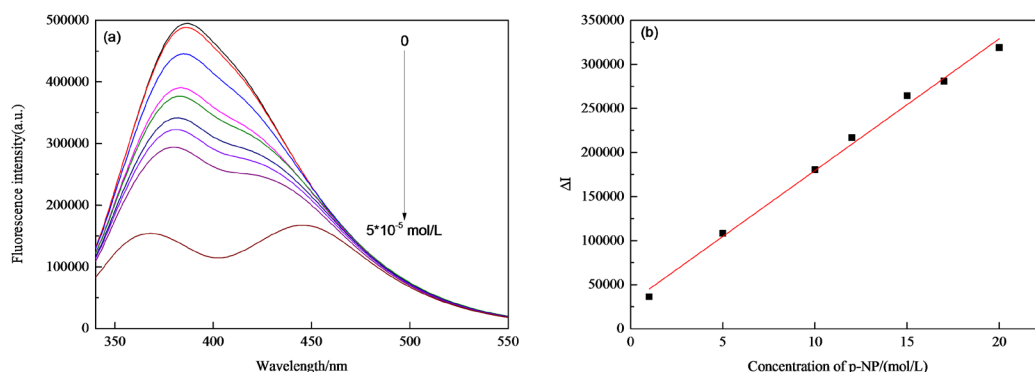


Figure 2. Fluorescence quenching of MoS₂ QDs by p-NP. (a) Fluorescence responses of the MoS₂ QDs in the presence of different concentrations of p-NP (0, 1, 5, 10, 12, 15, 17, 20, and 50 μM); (b) Dependence of I₀-I on the concentration of p-NP. 图 2. 二硫化钼量子点被 p-NP 猝灭(a)二硫化钼量子点被 p-NP (0, 1, 5, 10, 12, 15, 17, 20 和 50 μM)猝灭; 图(b)不同浓度的 p-NP 与二硫化钼量子点荧光强度 ΔI 和浓度 c 的线性关系

p-NP 能有效猝灭 MoS₂ QDs 荧光猝灭机理是 MoS₂ QDs 和 p-NP 之间的强内滤效应(IFE)。在碱性介质中(pH 10)p-NP 在 390 nm 处(图 3(a))具有强烈的特征吸收($A_{390nm} = 0.41$, $\epsilon = 4.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$), p-NP 的吸收峰与 MoS₂ QDs 的荧光发射峰有较大重叠。则 MoS₂ QDs 与 p-NP 之间可能产生荧光共振能量转移(FRET)或内滤作用。通过对 MoS₂ QDs 和 MoS₂ QDs+p-NP 体系中 MoS₂ QDs 荧光寿命的测定(图 3(b)),表明 MoS₂ QDs 与 p-NP 作用前后其平均荧光寿命不变,则说明 MoS₂ QDs 与 p-NP 之间没有能量共振转移。

通过在存在干扰物质的情况下测定 p-NP 来评估分析方法 p-NP 的选择性。如图 4(a)所示,选择 10 μMp-NP 和其他有机物(硝基苯(NB)、对苯二酚(HQ)、对硝基甲苯(p-NT)、对氯苯酚(p-CT)、2,4,6-三氯苯酚(TCP)、2,4-二氯苯酚(DCP)、2,4-二硝基苯酚(DNP)、乳果糖(Lac)、葡萄糖(Glu)、甲硫氨酸(Met)和组氨酸(His))在 pH 10 条件下来研究 MoS₂ QDs 的荧光性能。与对照组相比,在竞争性化合物(10 μM, 对于 DNP

10 μM)存在下, MoS_2 QDs 对 p-NP 的荧光猝灭行为保持相似, 这表明传感器检测 p-NP 的高特异性。金属离子也用于研究 p-NP 检测的选择性。如图 4(b)所示在 pH 10 时在存在 p-NP 和不存在 p-NP 的条件下, 大多数金属离子(100 μM , Hg 和 Cu 为 10 μM , Fe 和 Ag 为 1 μM)对 MoS_2 QDs 的荧光强度没有明显的影响。因此由于金属离子较高的耐受浓度可能是检测水样中 p-NP 的基础。

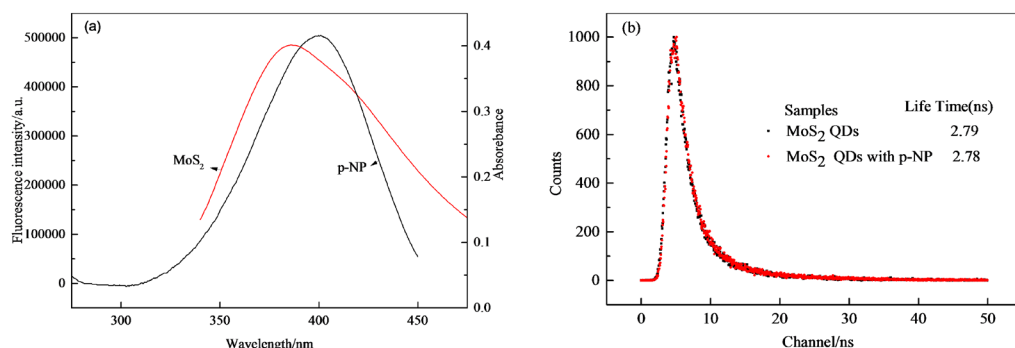


Figure 3. Detection mechanism of p-NP. (a) UV-vis absorption spectra of p-NP and emission Spectra of MoS_2 QDs. (b) Fluorescence decay profiles of MoS_2 QDs in the absence and presence of p-NP

图 3. p-NP 猝灭 MoS_2 QDs 的机理研究(a) p-NP 的紫外 - 可见吸收光谱及 MoS_2 QDs 的发射光谱。(b) MoS_2 QDs 与 p-NP 共存下的荧光寿命

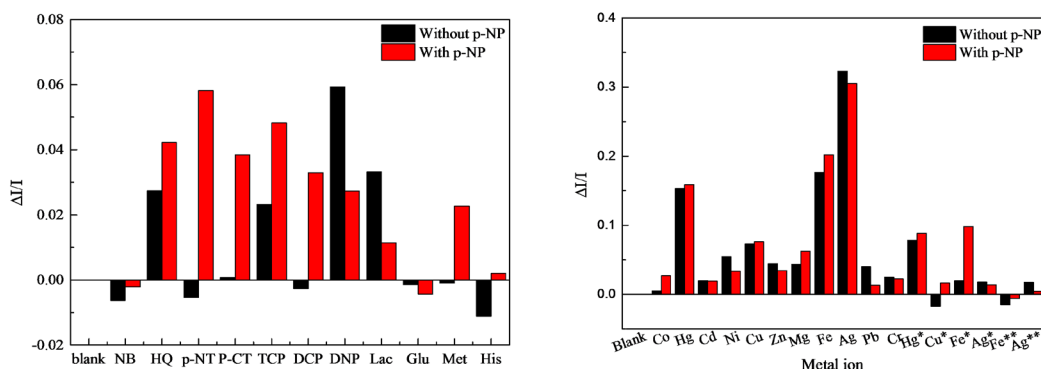


Figure 4. Interferences of (a) other organic compound and (b) mental ions in BR buffer (pH 10). Concentrations of p-NP and organic compound are 10 μM , metal ions are 100 μM (10 μM for substances indicated with*, 1 μM for substances indicated with**)

图 4. (a) 在 pH 10 的 B-R 缓冲溶液存在体系下加入有机化合物干扰物(p-NP、有机化合物干扰物的浓度均为 10 μM)。 (b) 在 pH 10 的 B-R 缓冲溶液存在体系下加入金属离子干扰物(p-NP 浓度为 10 μM , 金属离子为 100 μM , 带有*的为 10 μM , 带有**的为 1 μM)

3.3. 样品测定

分析水样为合成水样(在蒸馏水中加入一定量的 p-NP 溶液), 然后将一定量的合成水样加入 MoS_2 QDs 与 B-R 的缓冲溶液体系中然后进行荧光测定。分析结果如表 1 所示, 加标回收率为 94%~105%。

Table 1. Determination of p-NP in real samples ($n = 3$, mean \pm SD, 1 μM)

表 1. 实际样品中 p-NP 的测定($n = 3$, mean \pm SD, 1 μM)

样品	加标量	检测值	回收率(%)
	0	1.0 \pm 0.05	-
合成水样 1	1	2.0 \pm 0.08	100%

Continued

	4	4.9 ± 0.2	98%
	0	7.5 ± 0.2	-
合成水样 2	4	11.5 ± 0.1	100%
	8	15.9 ± 0.6	105%
	0	11.5 ± 0.2	-
合成水样 3	10	20.9 ± 0.6	94%
	12	23.5 ± 0.3	100%

4. 结论

采用一步水热法成功制备 PSS 修饰 MoS₂ QDs, 基于 p-NP 对 MoS₂ QDs 的荧光内滤作用建立了 p-NP 的分析新方法, 该方法检出限为 0.13 μM, 相对标准偏差为 1.2%, 线性范围为 1~20 μM, 该方法具有简便、快速、灵敏的特点, 为快速检测 p-NP 提供了参考。

参考文献

- [1] Yue, W., Chen, M., Cheng, Z., Xie, L. and Li, M. (2018) Bioaugmentation of Strain *Methylobacterium* sp. C1 towards p-Nitrophenol Removal with Broad Spectrum Coaggregating Bacteria in Sequencing Batch Biofilm Reactors. *Journal of Hazardous Materials*, **344**, 431-440.
- [2] 杨春燕. 纳米 ZnO/PVDF 超滤膜制备及光催化降解水中对硝基苯酚性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [3] Silva, P.S., Gasparini, B.C., Magosso, H.A. and Spinelli, A. (2014) Gold Nanoparticles Hosted in a Water-Soluble Silsesquioxane Polymer Applied as a Catalytic Material onto an Electrochemical Sensor for Detection of Nitrophenol Isomers. *Journal of Hazardous Materials*, **273**, 70-77.
- [4] 张清, 任何军, 王显胜, 等. 一株对硝基苯酚降解菌的筛选鉴定及其降解特性[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(2): 17-21.
- [5] 胡海霞, 董培辉, 唐元军, 洪可俊, 王松华, 等. 新型氧化锌纳米材料在电化学检测对硝基苯酚中的应用[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(7): 1171-1177.
- [6] Li, J., Kuang, D., Feng, Y., Zhang, F., Xu, Z. and Liu, M. (2012) A Graphene Oxide-Based Electrochemical Sensor for Sensitive Determination of 4-Nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*, **201-202**, 250-259. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.076>
- [7] Vilian, A.T.E., Choe, S.R., Giribabu, K., Jang, S.C., Roh, C., Huh, Y.S. and Han, Y.K. (2017) Pd Nanospheres Decorated Reduced Graphene Oxide with Multi-Functions: Highly Efficient Catalytic Reduction and Ultrasensitive Sensing of Hazardous 4-Nitrophenol Pollutant. *Journal of Hazardous Materials*, **333**, 54-62.
- [8] 马小芳, Samrat Devaramani, 张彩中, 牛琦霞, 卢小泉, 等. 基于 GO-COOH/AuNPs/ZnAPTPP 构建的对硝基苯酚光电化学传感器[C]//中国化学会. 第十三届全国电分析化学学术会议论文摘要集. 南昌, 2017.
- [9] 张再峰, 陆亮, 等. 在线富集固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定地表水中对硝基苯酚[J]. 环境监控与预警, 2019, 11(2): 35-37.
- [10] 冯辉. 基于聚硫堇与纳米复合材料的电化学生物传感器的研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2006.
- [11] Yan, K., Yang, Y., Zhu, Y. and Zhang, J. (2017) Highly Selective Self-Powered Sensing Platform for p-Nitrophenol Detection Constructed with a Photocathode-Based Photocatalytic Fuel Cell. *Analytical Chemistry*, **89**, 8599-8603. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02402>
- [12] Zhang, J., Cheng, F., Li, J., Zhu, J.J. and Lu, Y. (2016) Fluorescent Nanoprobes for Sensing and Imaging of Metal Ions: Recent Advances and Future Perspectives. *Nano Today*, **11**, 309-329.
- [13] Lin, L., Rong, M., Lu, S., Song, X., Zhong, Y., Yan, J., Wang, Y. and Chen, X. (2015) A Facile Synthesis of Highly Luminescent Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots for the Detection of 2,4,6-Trinitrophenol in Aqueous Solution.

Nanoscale, **7**, 1872-1878. <https://doi.org/10.1039/C4NR06365A>

- [14] 郑炎飞. 荧光碳量子点的合成及在对硝基苯酚检测中的应用[J]. 山东化工, 2017, 46(21): 44-48+51.
- [15] 徐婉珍, 邱春孝, 黄卫红, 闫永胜, 刘鸿, 杨文. 磁性碲化镉掺杂荧光传感器的分子动力学模拟、合成及其检测对硝基苯酚的应用研究[J]. 分析化学, 2018, 46(8): 1222-1230.
- [16] Geng, S., Lin, S.M., Liu, S.G., Li, N.B. and Luo, H.Q. (2016) A New Fluorescent Sensor for Detecting p-Nitrophenol Based on β -Cyclodextrin-Capped ZnO Quantum Dots. *RSC Advances*, **6**, 86061-86067. <https://doi.org/10.1039/C6RA17378K>
- [17] Hao, T., Wei, X., Nie, Y., Xu, Y., Yan, Y. and Zhou, Z. (2016) An Eco-Friendly Molecularly Imprinted Fluorescence Composite Material Based on Carbon Dots for Fluorescent Detection of 4-Nitrophenol. *Microchimica Acta*, **183**, 2197-2203. <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1851-2>
- [18] Swaminathan, H. and Balasubramanian, K. (2018) Förster Resonance Energy Transfer between MoS₂ Quantum Dots and Polyaniline for Turn-on Bovine Serum Albumin Sensing. *Sensors Actuators B: Chemical*, **264**, 337-343. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.182>

Hans 汉斯

知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询;
或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-1557, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aac@hanspub.org