

橘色荧光碳点用于检测亚硝酸盐

贾 晶¹ 路雯婧¹ 李 林¹ 焦 媛² 高艺芳² 双少敏^{*1}

(山西大学 化学化工学院¹, 环境科学研究所², 太原 030006)

摘 要 以对苯二胺和柠檬酸为原料,采用一步水热法合成了氮掺杂的橘色荧光碳点(N-CDs)。通过透射电子显微镜、红外光谱、紫外-可见吸收光谱及荧光光谱对其形貌、结构和光学性质进行表征。结果表明,合成的 N-CDs 具有极小的尺寸($(1.62 \pm 0.35) \text{ nm}$),以及良好的水溶性和优异的光稳定性。亚硝酸盐(NO_2^-)可使 N-CDs 的荧光增强。基于此,建立了一种检测 NO_2^- 的荧光分析新方法。本方法对 NO_2^- 具有良好的选择性和较高的灵敏度,测定 NO_2^- 的线性范围为 $8 \sim 100 \text{ }\mu\text{mol/L}$,检出限为 $0.65 \text{ }\mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$)。对可能的荧光增强的机理进行了推测,并进一步将构建的荧光传感系统应用于火腿肠、袋装咸菜和自来水样品中 NO_2^- 的检测,结果令人满意。

关键词 碳点; 橘色荧光; 增强型荧光探针; 亚硝酸盐

1 引言

亚硝酸盐常用作肉类加工的添加剂,具有抑制肉毒梭状芽孢杆菌、使肉品发色以及增强风味的作用^[1]。然而,过量的亚硝酸盐可与胺类食物反应并转化为有毒的 N-亚硝胺,这可能导致畸形和癌症^[2]。此外,亚硝酸盐可与人血液中的血红蛋白结合形成高铁血红蛋白,这种化合物会降低血液的氧运输能力,从而引起组织缺氧^[3]。目前,用于检测亚硝酸盐的方法包括分光光度法^[4]、电化学法^[5]、化学发光法^[6]和色谱法^[7]等。其中,荧光光谱法因具有简便、灵敏等优点而备受关注。许多荧光探针,包括小分子探针^[8]、半导体量子点^[9]、金属纳米簇^[10]已被用于检测亚硝酸盐。然而,这些探针的制备通常需要专门的合成技术和复杂的纯化程序,或探针本身水溶性差、毒性高、检测反应时间长,不同程度限制了其在环境和生物学相关领域的应用。因此,发展简单、灵敏、生物相容性好的荧光探针非常必要。

碳点(CDs)作为一种新型的碳基零维纳米材料,由于其优异的光学性能、易于表面功能化、较低的毒性、良好的生物相容性等,已被广泛应用在光学传感^[11]、生物成像^[12]、医学诊断等领域^[13],特别是基于 CDs 构筑的荧光纳米传感体系已被用于检测金属离子^[14,15]、阴离子^[16]和生物分子^[17,18]。目前,关于荧光 CDs 对 NO_2^- 的研究还处于初始阶段。Zhang 等^[19]合成了一种蓝色荧光 N-CNDs,基于荧光猝灭机理对 NO_2^- 进行检测。此后,文献相继报道了一些可用于直接、快速、简单检测亚硝酸盐的碳点^[20,21]。然而,这些碳点都呈现蓝绿色荧光,限制了它们进一步应用。特别是在生物医学领域,因为生物基质具有蓝色自发荧光性,且生物组织在紫外激发光下易受光损伤^[22]。Xiang 等^[1]尝试将检测亚硝酸盐的波长延伸至长波长区,他们将碳点和罗丹明 B 共同连接到二氧化硅纳米粒子上,构建了一个可在黄色发光区检测亚硝酸盐的双发射比例型荧光探针。值得注意的是,上述研究是基于荧光猝灭原理检测亚硝酸盐。相较猝灭型探针,增强型荧光探针具有诸多优点,如干扰相对较少、检出限相对较低、能减少假阳性信号的产生并降低暗背景的干扰^[23]。最近,文献报道了一种新颖的测定 NO_2^- 的方法,将碳点作为供体,中性红作为受体,构筑了一个比色荧光双模的传感体系,并基于荧光的增强效应检测 NO_2^- ^[24]。然而,到目前为止,基于碳点荧光增强效应检测亚硝酸盐的研究还鲜有报道。因此,开发具有长波长荧光发射并能通过荧光增强原理检测亚硝酸盐的新型碳点是一种挑战。

本研究采用对苯二胺和柠檬酸为前驱体,一步水热合成氮掺杂的橘色荧光碳点(N-CDs)。所制备

2018-12-19 收稿; 2019-01-24 接受

本文系山西省归国留学人员科研基金项目(No. 2017-key 1)和国家自然科学基金项目(Nos. 21575084, 21874087)资助

* E-mail: smshuang@sxu.edu.cn

的 N-CDs 具有极小的尺寸、优异的光稳定性和良好的水溶性,且 NO_2^- 的加入会增强 N-CDs 的荧光强度,基于此构建了检测 NO_2^- 的新方法。本方法测定 NO_2^- 的线性范围为 $8 \sim 100 \mu\text{mol/L}$,检出限为 $0.65 \mu\text{mol/L}$ 。将所合成的 N-CDs 用于火腿肠、袋装咸菜和自来水中 NO_2^- 的检测,表现出良好的实用性。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

JEM-2100 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司); Bruker Tensor II 傅里叶红外光谱仪(德国 Bremen 公司); AXIS ULTRA DLD 型 X-射线光电子能谱仪(英国 Kratos 公司); UV-2910 紫外分光光度计、F-4500 荧光分光光度计(日本日立公司); vario E CUBE 元素分析仪(德国 Elementar 公司); FE20 pH 计(瑞士 Mettler Toledo 公司); Zetasizer Nano ZS90 仪器(英国 elementar 公司)。

对苯二胺(纯度 $\geq 97\%$) 购自阿拉丁试剂有限公司; 柠檬酸(纯度 $\geq 99.8\%$) 和亚硝酸钠(纯度 $\geq 99.0\%$) 购自北京红星化工厂; 罗丹明 B(纯度 $\geq 99.0\%$)、亚铁氰化钾(纯度 $\geq 99.0\%$)、乙酸锌(纯度 $\geq 99.8\%$) 和硼砂(纯度 $\geq 99.0\%$) 购自天津津北精细化工有限公司; 其它试剂均为国产分析纯; 实验用水为去离子水。

2.2 N-CDs 的合成

以对苯二胺、柠檬酸为原料,采用水热法合成橘色荧光碳点。将 0.42 g 柠檬酸和 0.16 g 对苯二胺溶解在 5 mL 去离子水中。然后,将溶液转移到 25 mL 含有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,在 180°C 下反应 4 h 。将获得的 N-CDs 溶液以 10000 r/min 离心 10 min ,弃沉淀,通过连续透析(透析袋截留分子量 500 Da) 24 h 进一步纯化 N-CDs 水溶液,以除去其它小分子。透析后的 N-CDs 水溶液冷冻干燥,获得粉末状 N-CDs。

2.3 荧光量子产率的测定

N-CDs 的荧光量子产率采用乙醇中的罗丹明 B($QY=0.89$) 作为参照,按照下式计算:

$$\Phi = \Phi_R (n/n_R) (A_R/A) (\eta/\eta_R)^2 \quad (1)$$

其中, Φ 为量子产率, n 指积分荧光强度, A 表示吸光度, η 是溶剂的折射率。下标 R 代表参比罗丹明 B。为防止再吸收效应,在 520 nm 的激发波长(λ_{ex}) 下, N-CDs 和罗丹明 B 溶液的吸光度控制在 0.10 以下。

2.4 N-CDs 探针对 NO_2^- 的选择性及荧光检测

在 1 mL 的 N-CDs 溶液(0.30 mg/mL) 中加入 $10 \mu\text{L}$ 不同浓度的 NO_2^- ,在室温下混匀。放置 3 min 后,测量发射光谱。以 $10 \mu\text{L}$ 其它阴离子(10 mmol/L) 代替 NO_2^- ,研究 N-CDs 对 NO_2^- 的选择性。

2.5 实际样品分析

火腿肠和袋装咸菜样品购于本地超市,水样为实验室自来水。取火腿肠 20 g ,绞碎,置于 500 mL 烧杯中,加入 12.5 mL 饱和硼砂溶液和 300 mL 70°C 水。将混合物于沸水浴中加热 15 min ,冷却至室温后,边振荡边加入 5 mL 亚铁氰化钾和 5 mL 乙酸锌溶液,沉淀蛋白质。最后,加水定容至 500 mL 。用滤纸过滤,收集滤液,于 4°C 储存,待测。袋装咸菜在测定前先制成匀浆,称取 20 g 匀浆于 500 mL 烧杯中,采用与上述火腿肠样品相同的方法处理咸菜样品。自来水样品在测定前煮沸 30 min ,用 $0.22 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜进行过滤,待测。

3 结果与讨论

3.1 N-CDs 的表征

采用透射电子显微镜(TEM) 观察 N-CDs 的形态和尺寸分布。如图 1A 所示, N-CDs 呈现较规则球形,粒径分布均匀,平均粒径约为 $(1.62 \pm 0.35) \text{ nm}$ 。元素分析结果表明, N-CDs 主要由质量比 $48.03\% \text{ C}$ 、 $4.89\% \text{ H}$ 、 $7.79\% \text{ N}$ 和 $39.29\% \text{ O}$ (计算值) 组成。红外光谱如图 1B 所示, 3449 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 O—H 或 N—H 的伸缩振动, 2980 和 2932 cm^{-1} 处微弱的吸收峰是由 C—H 的伸缩振动引起的, 1712 cm^{-1} 处的吸收峰表明存在 C=O , 1516 cm^{-1} 的吸收峰对应 N—H , 1400 cm^{-1} 的吸收峰归

因于 C—N 键的伸缩振动, 1209 cm^{-1} 处有吸收峰表明存在 C—O 键。N-CDs 的 X 射线光电子能谱图(图 1C)中, 在 283.7、398.2 和 530.1 eV 处的峰, 分别对应于 $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{N}1\text{s}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 。N-CDs $\text{C}1\text{s}$ 的分峰光谱(图 1D)表明存在 C=C (284.7 eV)、C—N (285.9 eV) 和 C=O (288.5 eV)。如图 1E 所示, $\text{O}1\text{s}$ 可分为 531.8 和 532.8 eV 的两个峰, 分别对应于 C=O 和 C—OH/C—O—C。N1s 光谱(图 1F)显示了以 400.0 和 401.2 eV 为中心的两个峰, 归因于 C—N—C 和 O=C—N。XPS 鉴定的 N-CDs 表面组分与 FTIR 结果一致。综上, 合成的 N-CDs 表面含有羧基、羟基、酰胺和氨基。

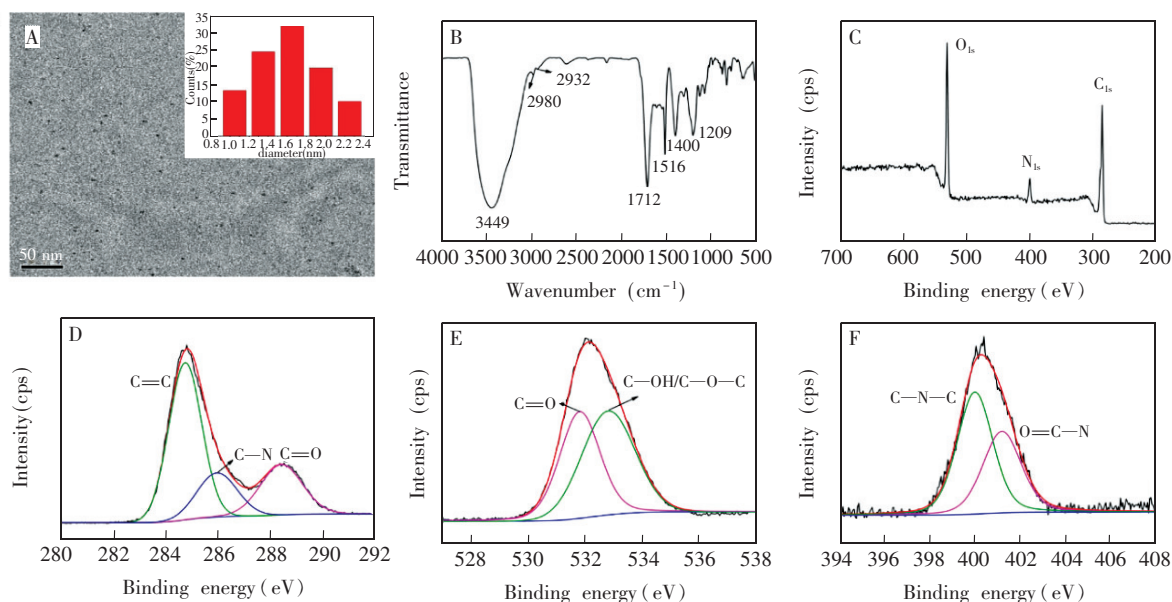


图 1 N-CDs 的 (A) 透射电子显微镜图 (插图为粒径统计分布)、(B) 红外光谱和 (C) X 射线光电子能谱; 高分辨率 $\text{C}1\text{s}$ (D)、 $\text{O}1\text{s}$ (E) 和 $\text{N}1\text{s}$ (F) X 射线光电子能谱

Fig. 1 (A) Transmission electron microscopy (TEM) image, (B) Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and (C) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the synthesized nitrogen doped carbon dots (N-CDs). (D) $\text{C}1\text{s}$, (E) $\text{O}1\text{s}$ and (F) $\text{N}1\text{s}$ high-resolution XPS patterns of N-CDs. Inset in A is size distribution histogram

3.2 N-CDs 的光学性能

由 N-CDs 的紫外-可见吸收光谱和最大荧光激发光谱和发射光谱(图 2A)可见, N-CDs 在 520 nm 处有明显吸收峰, 这可能归因于 N-CDs 表面官能团的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。N-CDs 的最大激发和发射峰分别位于 520 和 600 nm。N-CDs 溶液在 365 nm 紫外光下显示橘色荧光。

考察了不同因素对 N-CDs 荧光强度的影响。如图 2B 所示, 在 pH 3 ~ 12 的范围内, N-CDs 溶液的荧光强度几乎不变。NaCl 浓度对 N-CDs 荧光强度的影响实验表明, 即使在高达 1 mol/L 的离子浓度下, N-CDs 荧光强度也未发生明显改变(图 2C)。此外, 用 500 W 氙灯连续照射 120 min, N-CDs 表现出优异的光稳定性(图 2D)。以罗丹明 B 为参照物, 计算得到所合成的 N-CDs 在 520 nm 激发波长下的量子产率(QY)为 4.8%。

3.3 基于 N-CDs 检测 NO_2^-

图 3A 为 18 种不同阴离子对所得 N-CDs 荧光强度的影响。结果表明, 除了 NO_2^- 可以增强 N-CDs 的荧光外, 其它阴离子均未使 N-CDs 的荧光发生明显的改变, 说明所合成的 N-CDs 对 NO_2^- 具有较高的选择性。进一步研究了 N-CDs 对 NO_2^- 响应时间。向 N-CDs 溶液(0.30 mg/mL)中加入 10 μL 10 mmol/L NO_2^- , 随着孵育时间的延长, N-CDs 荧光强度逐渐增强, 并在 3 min 后达到稳定(图 3B)。如图 3C 所示, 随着 NO_2^- 的浓度从 0 $\mu\text{mol/L}$ 增大至 100 $\mu\text{mol/L}$, N-CDs 溶液的荧光强度逐渐增强。图 3C 插图显示了在 365 nm 的紫外灯下加入 NO_2^- 前后 N-CDs 水溶液的荧光强度, NO_2^- 的加入使得 N-CDs 的橘色发光明

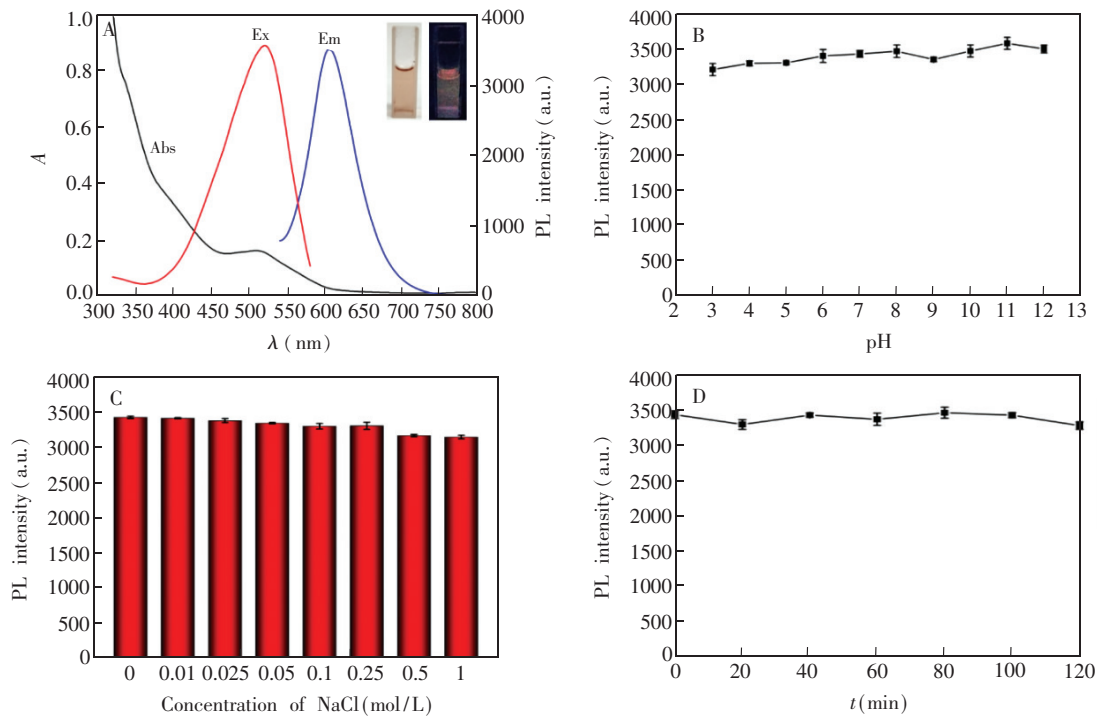


图2 (A) N-CDs 的紫外-可见吸收光谱、激发光谱和发射光谱; (B) pH 值、(C) 离子强度和 (D) 氙灯照射对 N-CDs 荧光强度的影响

Fig.2 (A) Absorption, excitation and emission spectra of N-CDs; Effects of (B) pH value, (C) ionic strength and (D) irradiation time with xenon arc light on fluorescence intensity of N-CDs

显增强。如图 3D 所示,增强效率 $(F-F_0)/F_0$ 与 NO_2^- 浓度在 $8 \sim 100 \mu\text{mol/L}$ 范围内具有良好线性关系 ($R^2=0.997$),检出限为 $0.65 \mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$)。不同方法对 NO_2^- 的检测性能对比见表 1,合成的 N-CDs 对 NO_2^- 的响应时间短,检出限低,显著低于世界卫生组织规定的饮用水中 NO_2^- 的最高限量 $65 \mu\text{mol/L}$ 。此外,相较于表 1 中其它猝灭型荧光探针, N-CDs 为荧光增强型探针,能减少假阳性信号的产生并降低暗背景的干扰;并且 N-CDs 可在长波长区 ($\lambda_m=600 \text{ nm}$) 检测 NO_2^- ,而其它荧光探针仅限于在较短波长的蓝绿色发光区进行检测。

表 1 不同方法对亚硝酸盐检测性能的比较

Table 1 Comparison of performance of different methods for dection of nitrite

材料 Materials	检测方法 Detection method	检测波长 Detection wavelength (nm)	响应时间 Response time (min)	检测范围 Linear range ($\mu\text{mol/L}$)	检出限 LOD ($\mu\text{mol/L}$)	参考文献 Ref.
-	色谱法 Chromatography	-	3	$2.89 \times 10^3 \sim 2.89 \times 10^5$	6.25	[7]
Carbon nanofibers	电化学法 Electrochemistry	-	-	5 ~ 300	3	[2]
Paper-based analytical devices	比色法 Colorimetry	-	15	0 ~ 100	11.3	[25]
Carbon dots	化学发光法 Chemiluminescence	-	-	0.1 ~ 10	0.053	[6]
Copper nanoclusters	荧光法(猝灭) Fluorometry (quenching)	422	3	10 ~ 225	3.4	[10]
CNDs	荧光法(猝灭) Fluorometry (quenching)	390	-	15 ~ 1110	13.5	[26]
N-CDs	荧光法(增强) Fluorometry (enhancement)	600	3	8 ~ 100	0.65	本工作 This work

-: 无需材料, 无检测波长或没有提到响应时间。

-: No material required, No detection wavelength or not mentioned response time.

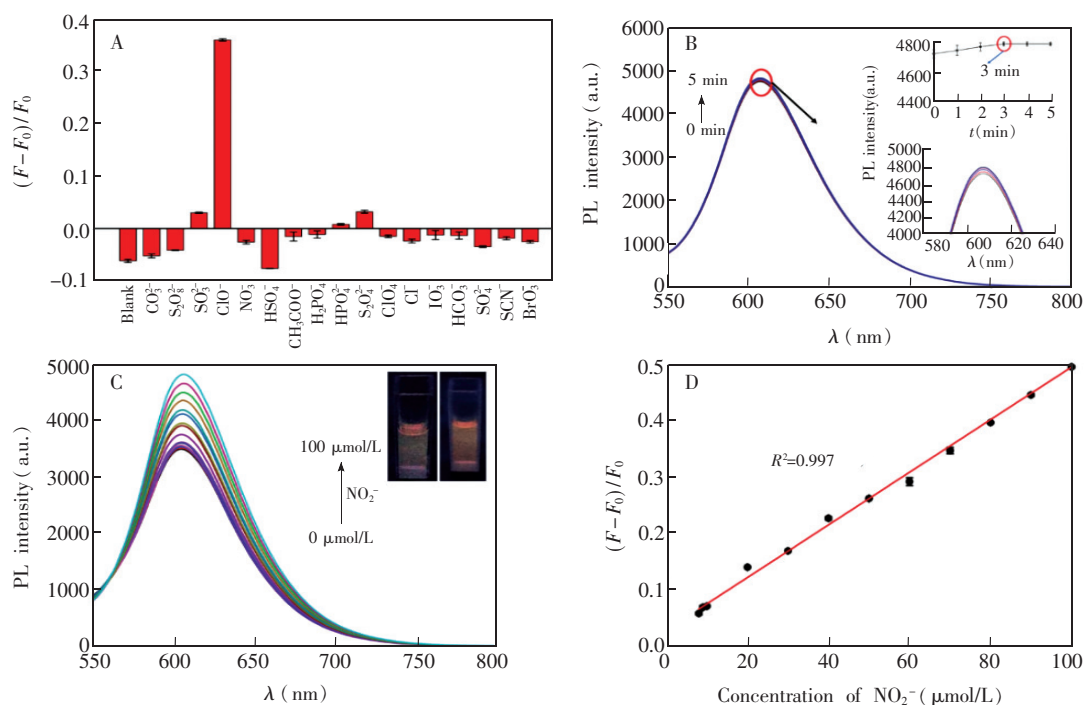


图3 (A) N-CDs 对 NO_2^- 的选择性; (B) N-CDs 对 NO_2^- 的响应时间; (C) 在不同浓度的 NO_2^- 存在下 N-CDs 溶液的荧光光谱; (D) $(F-F_0)/F_0$ 和 NO_2^- 浓度之间的线性关系曲线

Fig. 3 (A) Selectivity of N-CDs towards NO_2^- ; (B) Response time of N-CDs towards NO_2^- ; (C) Fluorescence spectra of N-CDs solution in the presence of different concentrations of NO_2^- ; (D) Linear relationship between $(F-F_0)/F_0$ and NO_2^- concentration

3.4 荧光增强机理的推测

N-CDs、 NO_2^- 和 N-CDs+ NO_2^- 的加和的理论曲线与实验曲线的吸收光谱见图 4A。N-CDs+ NO_2^- 的实验曲线和理论曲线的吸收光谱并不重叠,表明 N-CDs 与 NO_2^- 之间发生了化学反应,可能形成了新的配合物。采用红外光谱、zeta 电位及水合粒径测量辅证这一推测。如图 4B 所示,加入 NO_2^- 后,N-CDs 的红外光谱在 1633 cm^{-1} 处出现一个新峰。虽然 NO_2^- 在 1633 cm^{-1} 也有微小的吸收,但 N-CDs+ NO_2^- 在此处的吸收峰明显增强,这可能是由于 NO_2^- 与 N-CDs 表面的含氮官能团进行了结合。在加入 NO_2^- 后,zeta 电位从 $(5.69 \pm 0.09)\text{ mV}$ 变为 $(-1.17 \pm 0.06)\text{ mV}$,表明 NO_2^- 与 N-CDs 表面的氨基结合,氨基的正电荷被屏蔽,使电位变负。此外,进一步研究了加入 NO_2^- 前后 N-CDs 水合粒径的变化。如图 4D 所示,N-CDs+ NO_2^- 的平均水合粒径为 $(446 \pm 35)\text{ nm}$,远高于 N-CDs $((33 \pm 7)\text{ nm})$ 的平均粒径(图 4C),表明在 N-CDs 和 NO_2^- 之间发生了聚集,从而诱导了荧光增强^[16]。

3.5 实际样品中 NO_2^- 的检测

取本地市售的火腿肠、袋装咸菜及实验室自来水样品,按 2.5 节中的方法处理后,用所建立的实验方法进行 NO_2^- 检测,结果如表 2 所示。回收率在 $97.2\% \sim 104.3\%$ 之间,相对标准偏差(RSD)在 $1.1\% \sim 3.5\%$ 之间,表明基于 N-CDs 的传感方法可用于检测实际样品中的 NO_2^- ,方法准确、可靠。

4 结论

通过一步水热法制得具有橘色发光的碳点,所得 N-CDs 具有小的尺寸、良好的水溶性和优异的光稳定性。基于 NO_2^- 对 N-CDs 荧光具有增强作用,建立了检测 NO_2^- 的传感新方法。本方法对 NO_2^- 的检测灵敏度高、选择性好,将其应用于火腿肠、袋装咸菜和自来水中 NO_2^- 的检测,结果令人满意。

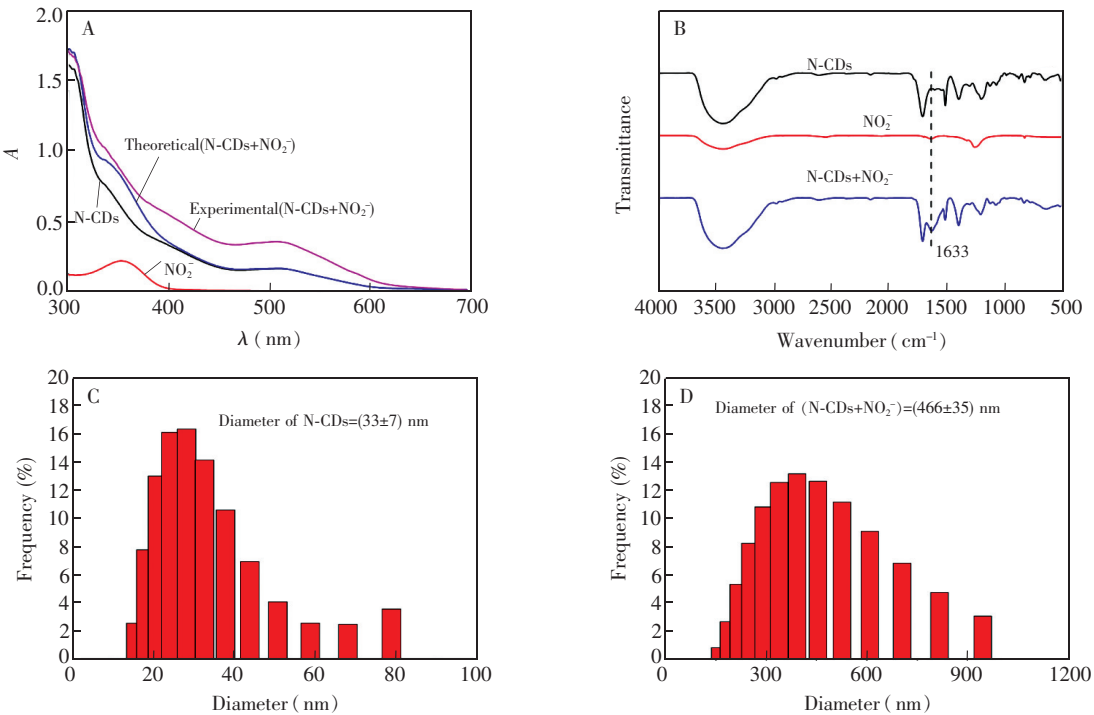


图 4 (A) N-CDs (0.30 mg/mL)、NO₂⁻ (100 μmol/L)、N-CDs + NO₂⁻ 理论和实验的紫外-可见吸收光谱；
(B) N-CDs、NO₂⁻ 和 N-CDs + NO₂⁻ 的 FT-IR 光谱；(C) N-CDs、(D) N-CDs + NO₂⁻ 的水合粒径图

Fig. 4 (A) UV-vis absorption spectra of N-CDs (0.30 mg/mL), NO₂⁻ (100 μmol/L), N-CDs+NO₂⁻ (the theoretical curve) and N-CDs+NO₂⁻ (the experimental curve); (B) FT-IR spectra of N-CDs, NO₂⁻ and N-CDs+NO₂⁻. Dynamic light scattering (DLS) measurements of (C) N-CDs and (D) N-CDs+NO₂⁻

表 2 火腿肠、咸菜和自来水样品中亚硝酸盐的检测结果

Table 2 Detection results of nitrite in sausage, pickle and tap water samples

样品 Sample	初始值 Found	加入值 Added (mg/kg)	测定值 Total found (mg/kg)	回收率 Recovery (%, n=6)	相对标准偏差 RSD (%, n=6)
火腿 Sausage	16.4 (mg/kg)	34.9	52.6	103.7	3.2
		69.7	87.0	101.3	3.3
		104.6	118.9	98.0	2.8
咸菜 Pickle	66.7 (mg/kg)	34.9	100.6	97.1	2.8
		69.7	135.0	98.0	1.4
		104.6	172.7	101.3	3.5
自来水 Tap water	未检出 Not detected	20.0 *	20.9 *	104.5	1.1
		40.0 *	39.0 *	97.5	2.5
		60.0 *	61.7 *	102.8	2.0

* : (μmol/L).

References

1 Xiang G Q, Wang Y L, Zhang H, Fan H H, Fan L, He L J, Jiang X M, Zhao W J. *Food Chem.*, **2018**, 260: 13–18

2 Li L B, Liu D, Wang K, Mao H P, You T Y. *Sens. Actuators B*, **2017**, 252: 17–23

3 Zan M H, Rao L, Huang H M, Xie W, Zhu D M, Li L, Qie X W, Guo S S, Zhao X Z, Liu W, Dong W F. *Sens. Actuators B*, **2018**, 262: 555–561

4 Xu J C, B J H, Wang X B, Wang Y B. *Asian J. Chem.*, **2009**, 21(8): 6483–6490

5 Yin X X, Chen Q F, Song H L, Yang M, Wang H Y. *Electrochem. Commun.*, **2013**, 34: 81–85

6 Lin Z, Xue W, Chen H, Lin J M. *Anal. Chem.*, **2011**, 83(21): 8245–8251

7 Moshoeshe M N, Obuseng V. S. *Afr. J. Chem.*, **2018**, 71: 79–85

- 8 Zhang F Y, Zhu X Y, Jiao Z J, Liu X Y, Zhang H X. *Spectrochim. Acta A*, **2018**, 200: 275–280
- 9 Ren H H, Fan Y, Wang B, Yu L P. *J. Agric. Food Chem.*, **2018**, 66: 8851–8858
- 10 Zhou D L, Huang H, Wang Y. *Anal. Methods*, **2017**, 9: 5668–5673
- 11 Dong Y Q, Wang R X, Li G Li, Chen C Q, Chi Y W, Chen G N. *Anal. Chem.*, **2012**, 84(14): 6220–6224
- 12 Wen X P, SHI L H, Wen G M, Li Y Y, Dong C, Yang J, Shuang S M. *Sens. Actuators B*, **2015**, 221: 769–776
- 13 Zhang M, Li Y, Liu S, Wang W Q, Xie Z G, Jing X B. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8: 23533–23541
- 14 Gu D, Shang S M, Yu Q, Shen J. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, 390: 38–42
- 15 LIU Hong-Ying, HUANG Cheng, DAI Da-Xiang, JIAO Ming-Ru, ZHANG Ming-Zhen, GU Chun-Chuan. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2018**, 46(10): 1610–1617
刘红英, 黄成, 戴大响, 焦明儒, 张名镇, 顾春川. *分析化学*, **2018**, 46(10): 1610–1617
- 16 Zhang G M, Wang R R, Shi L H, Zhang C H, Zhang Y, Zhou Y, Dong C, Li G, Shuang S M. *Sens. Actuators B*, **2019**, 279: 361–368
- 17 Lu W J, Jiao Y, Gao Y F, Qiao J, Maedeh M, Shuang S M, Dong C, Li C Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10: 42915–42924
- 18 ZOU Xiao-Bo, SHI Yong-Qiang, ZHENG Yue, SHI Ji-Yong, HU Xue-Tao, JIANG Cai-Ping, HUANG Xiao-Wei, XU Yi-Wei. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2018**, 46(6): 960–968
邹小波, 史永强, 郑悦, 石吉勇, 胡雪桃, 蒋彩萍, 黄晓玮, 徐艺伟. *分析化学*, **2018**, 46(6): 960–968
- 19 Zhang H M, Kang S H, Wang G Z, Zhang Y X, Zhao H J. *ACS Sens.*, **2016**, 1: 875–881
- 20 Doroodmand M M, Askari M. *Anal. Chim. Acta*, **2017**, 968: 74–84
- 21 Feng Z B, Li Z L, Zhang X W, Shi Y P, Zhou N. *Molecules*, **2017**, 22(12): 2061
- 22 Gao Y F, Jiao Y, Lu W J, Liu Y, Han H, Gong X J, Xian M, Shuang S M, Dong C. *J. Mater. Chem. B*, **2018**, 6: 6099–6107
- 23 Purbia R, Paria S. *Biosens. Bioelectron.*, **2016**, 79: 467–475
- 24 Hua X T, Shi J Y, Shi Y Q, Zou X B, Tahira H E, Holmes M, Zhang W, Huang X W, Li Z H, Xu Y W. *Meat Sci.*, **2019**, 147: 127–134
- 25 Cardoso T M G, Garcia P T, Coltro W K T. *Anal. Methods*, **2015**, 7: 7311–7317
- 26 Karalia K K, Sygellou L, Stalikasa C D. *Talanta*, **2018**, 189: 480–488

Orange Luminescent Carbon Dots as Fluorescent Probe for Detection of Nitrite

JIA Jing¹, LU Wen-Jing¹, LI Lin¹, JIAO Yuan², GAO Yi-Fang², SHUANG Shao-Min^{*1}

(¹*School of Chemistry and Chemical Engineering*, ²*Institute of Environmental Science*, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract Orange luminescent nitrogen doped carbon dots (N-CDs) were prepared via one-step hydrothermal treatment by using *p*-phenylenediamine and citric acid as precursors. The morphology and optical properties of the N-CDs were characterized by transmission electron microscopy, fourier transform infrared spectra, ultraviolet-visible absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy. The results showed that the synthesized N-CDs had an extreme small size ((1.62±0.35) nm), good water solubility and excellent fluorescent stability. The addition of nitrite (NO₂⁻) caused a fluorescence increase of N-CDs. Based on this phenomenon, a new fluorescence analysis method for detecting NO₂⁻ was established. The linear range for detection of nitrite was 8–100 μmol/L, and the detection limit was 0.65 μmol/L. The possible fluorescence enhancement mechanism was presented. Furthermore, the constructed fluorescence sensing system was applied to the detection of NO₂⁻ in sausage, pickle and tap water samples with satisfactory results.

Keywords Carbon dots; Orange fluorescence; Enhanced fluorescent probe; Nitrite

(Received 19 December 2018; accepted 24 January 2019)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21575084, 21874087).