

基于氮掺杂的碳点快速检测环境样品中 2,4-二硝基苯酚

柴艳¹, 刘永丽², 焦亚², 马聪¹, 刘桓嘉², 葛国蓓²

(1.新乡市环境保护科学设计研究院,河南 新乡 453000;2.河南师范大学 环境学院,河南 新乡 453007)

摘要:为快速灵敏检测 2,4-二硝基苯酚(2,4-DNP),以丙二酸和聚丙烯酰胺为前驱体,通过绿色简便的一步水热法合成氮掺杂碳点(N-CDs).通过透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和荧光光谱对氮掺杂碳点的结构和光学性能进行了表征;并利用氮掺杂碳点构筑新型荧光探针检测环境样品中 2,4-DNP,考察其检测效果和淬灭机理.结果表明,2,4-DNP 可特异性识别并淬灭碳点的荧光,淬灭机理为内滤效应;探针的淬灭度与 2,4-DNP 质量浓度在 0.050~10.000 mg/L 范围内有良好的线性响应,检测限为 0.015 mg/L;加标回收试验表明构建的方法能成功用于实际水样和土样中 2,4-DNP 的检测.

关键词:碳点;荧光检测;2,4-二硝基苯酚;内滤效应

中图分类号:O657

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2024)04-0142-07

2,4-二硝基苯酚(2,4-dinitrophenol, 2,4-DNP)广泛用于制备炸药、杀虫剂、森林和木材防腐剂,是威胁公共安全和人体健康的二次爆炸品和环境污染物质^[1].2,4-DNP 在工业和农业生产中会通过直接或间接途径进入环境介质中,经空气传播或皮肤接触后易对人体健康产生影响,会引起身体发热、白内障、心血管和骨质疏松等疾病,严重时会导致神经系统瘫痪甚至死亡^[2].因此,高效测定环境样品中 2,4-DNP 含量对生态环境和人体健康具有重要意义.目前,2,4-DNP 的分析方法有分光光度法、电化学法、气-质联用法、液-质联用法等^[3-6].多数方法具有灵敏度高的优点,但其仪器昂贵、操作复杂、检测周期长.因此,亟须开发更为简便、快速检测 2,4-DNP 的新方法.

荧光分析法因其成本低廉、操作简便、选择性好的优势引起了研究者的广泛关注,并在污染物分析检测中发挥着重要作用.目前,常用的荧光材料有有机染料、半导体量子点、贵金属纳米颗粒、稀土元素和碳点等^[7],其中有机染料易光漂白,半导体量子点毒性较大,贵金属纳米颗粒和稀土元素价格昂贵.碳点(carbon dots, CDs)因具备荧光稳定性好、环境友好、成本低廉、制备简单的优势而备受关注,已广泛应用于污染物检测、药物运输、光催化、生物成像、光学器件等多个领域^[8].CDs 多用于检测重金属离子、无机离子及有机污染物,如 Hg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Al^{3+} 、 $P_2O_7^{4-}$ 、 F^- 、 CN^- 、食品添加剂、抗生素、有机磷农药等^[9-11].CHEN 等^[12]以丙二酸和 1-烯丙基-3-乙烯基咪唑四氟硼酸盐离子液体为碳源制备了氮、硼、氟共掺杂的 CDs,并开发了一种快速分析磺胺噻唑的新方法.该 CDs 具有良好的光学稳定性,可在 pH 值 3.0~10.0 之间保持稳定,并且一个月内荧光强度基本保持不变.在最佳条件下,该方法检测磺胺噻唑的线性范围为 0.008~10.000 mg/L 和 10~45 mg/L,检出限低至 0.006 mg/L,在 6 种磺胺噻唑结构类似物中表现出对磺胺噻唑的高度选择性识别检测,

收稿日期:2023-07-25;**修回日期:**2023-09-13.

基金项目:国家自然科学基金(22106039);河南师范大学国家级科研项目培育基金(2021PL23).

作者简介:柴艳(1983-),女,河南开封人,新乡市环境保护科学设计研究院工程师,研究方向为环境污染防治,E-mail:xxshky@163.com.

通信作者:刘永丽(1986-),女,河南师范大学副教授,博士,研究方向为荧光探针的设计构筑及痕量环境污染物的分析检测,E-mail:liuyongli@htu.edu.cn.

引用本文: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 Yan,Liu Yongli,Jiao Ya,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.DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.07.25.0003.)

并成功应用于河水、土壤、牛奶和鸡蛋4种环境样品中磺胺噻唑的高效分析。DU等^[13]报道了以农作物秸秆为碳源,利用微波法制备了表面富含羧基和氨基的CDs,并用于 Fe^{3+} 的高灵敏分析,其检测限为60 nmol/L。SHEN等^[14]基于水热法以柠檬皮和过硫酸铵为原料得到了氮、硫共掺杂CDs,并建立了环境水样中 Cr^{6+} 的检测新方法,其检测范围为1~40 $\mu\text{mol/L}$,检测限低至0.500 $\mu\text{mol/L}$ 。综上所述,以CDs作为荧光探针有望实现2,4-DNP的简便、快速检测。

丙二酸和聚丙烯酰胺富含羧基和氨基官能团,可为合成的碳点提供丰富的官能团,且制得碳点的发射波长发生明显蓝移,可以和2,4-二硝基苯酚的吸收光谱有更好的重叠,为二者之间发生内滤效应提供条件。因此,本文以丙二酸和聚丙烯酰胺为碳源和氮源,利用水热法制备了氮掺杂的CDs(N-CDs),通过TEM、FT-IR、UV-Vis和荧光光谱对N-CDs的形貌、结构和光学特性进行了表征;2,4-DNP通过与N-CDs之间发生的内滤效应淬灭了N-CDs的荧光。基于此开发了一种灵敏、快速检测2,4-DNP的新方法,其检测限为0.015 mg/L。该方法选择性好,且能用于实际水样和土样中2,4-DNP的高效分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

JEOL JEM-2010透射电子显微镜(日本JEOL公司),NEXUS红外拉曼光谱仪(美国尼高力仪器公司),T6紫外-可见分光光度计(北京普析通用有限公司),Cary Eclipse荧光分光光度计(美国瓦里安有限公司),FLS-980荧光光谱仪(英国爱丁堡仪器公司)。

丙二酸(99%)、聚丙烯酰胺(相对分子质量:200万~1400万)、2,4-DNP(98%)、2,4,6-三硝基苯酚(98%)、3-硝基苯酚(99%)、邻硝基苯酚(99%)、2,4,6-三氯苯酚(98%)、2,4-二氯苯酚(>98%)、间苯二酚(99%)、间二硝基苯(>99%)和双酚A(>99%)购于阿拉丁试剂有限公司,氯化钠(99%)来自天津市德恩化学试剂有限公司,氢氧化钠(97%)购于天津市天力化学试剂有限公司,盐酸(37%)来自烟台市双双化工有限公司。

1.2 N-CDs的合成

采用简便的一步水热法制备N-CDs。准确称取2 g丙二酸和1 g聚丙烯酰胺溶于20 mL去离子水中,将其混匀移至反应釜中于200 $^{\circ}\text{C}$ 反应3 h后,用0.22 μm 滤头过滤除去杂质,而后将滤液用500 Da的透析袋透析3 h得到纯化的N-CDs溶液,并于烘箱中70 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后配制成5 mg/mL的N-CDs溶液备用。

1.3 2,4-DNP的测定

在室温条件下,取50 μL N-CDs溶液加入到2 mL离心管中,再向其中加入不同质量浓度的2,4-DNP溶液,并用去离子水稀释至2 mL。充分混匀后,于荧光比色皿中,设定激发、发射狭缝均为10 nm,光电电压为750 V,激发波长318 nm,在发射波长384 nm处测定各个溶液的荧光强度。

1.4 选择性分析

取50 μL N-CDs溶液并分别加入2,4-DNP、2,4,6-三氯苯酚、间苯二酚、3-硝基酚、邻硝基酚、2,4,6-三硝基苯酚、2,4-二氯酚、间二硝基苯、双酚A,在最优条件下测定其荧光强度;然后取50 μL N-CDs溶液,加入2,4-DNP后并分别加入上述干扰物,在同样条件下测定其荧光强度,探讨干扰物单独存在和与2,4-DNP共存时对N-CDs荧光的影响。

1.5 实际样品分析

为了评估该方法的适用性和可靠性,选取来自河南省新乡市的湖水、河水和土样进行了验证。水样使用前先用0.22 μm 微孔滤膜进行过滤处理。准确称取5 g土样,加入100 mL乙腈搅拌1 h后,于8 000 r/min的速度下离心3 min,将离心后的上清液烘干后用水复溶备用。在最佳检测条件下,分别对实际样品进行空白和加标分析,加标质量浓度为0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 N-CDs的表征与光学性质

N-CDs的TEM形貌表征结果(图1(a))显示,由丙二酸和聚丙烯酰胺通过一步水热法制备的N-CDs呈

类球形结构并且具有良好的分散性,平均粒径为 2.94 nm.由红外光谱图 1(b)知,N—H 或 O—H 的伸缩振动峰位于 $3\ 421\ \text{cm}^{-1}$ 、C=O 的伸缩振动峰位于 $1\ 680\ \text{cm}^{-1}$,位于 $846\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 058\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 385\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 572\ \text{cm}^{-1}$ 的峰显示 N-CDs 的表面存在 C—H、C—O、C—N、 COO^- 官能团,说明 N-CDs 表面存在大量的羧基、氨基等亲水性基团,这些基团也进一步增强了其水溶性^[15-16].

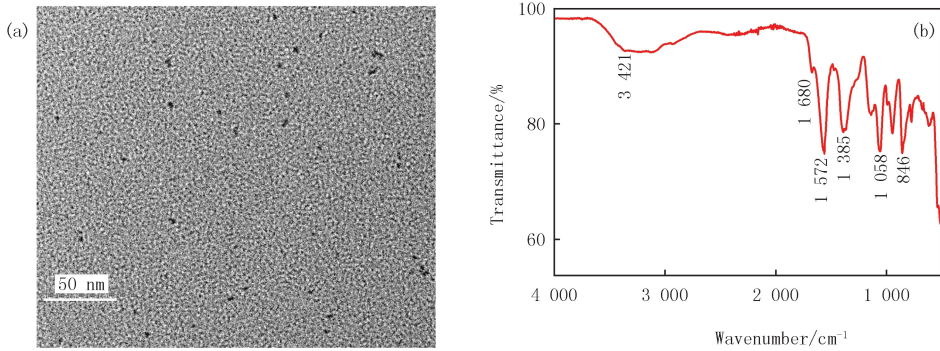


图1 N-CDs的透射电镜图(a)和红外光谱图(b)

Fig.1 The TEM image(a) and the FTIR spectrum(b) of N-CDs

从图 2(a)中可以看出 N-CDs 在紫外可见区域无明显的吸收峰,在激发波长为 318 nm 时,N-CDs 的最大发射峰位于 384 nm.图 2(b)中激发波长从 278 nm 增大到 358 nm 时,N-CDs 的荧光发射峰强度和位置均随着激发波长的改变发生了明显的变化,表明 N-CDs 具有激发波长依赖性特征,这可能与其粒径不均一有关^[12].

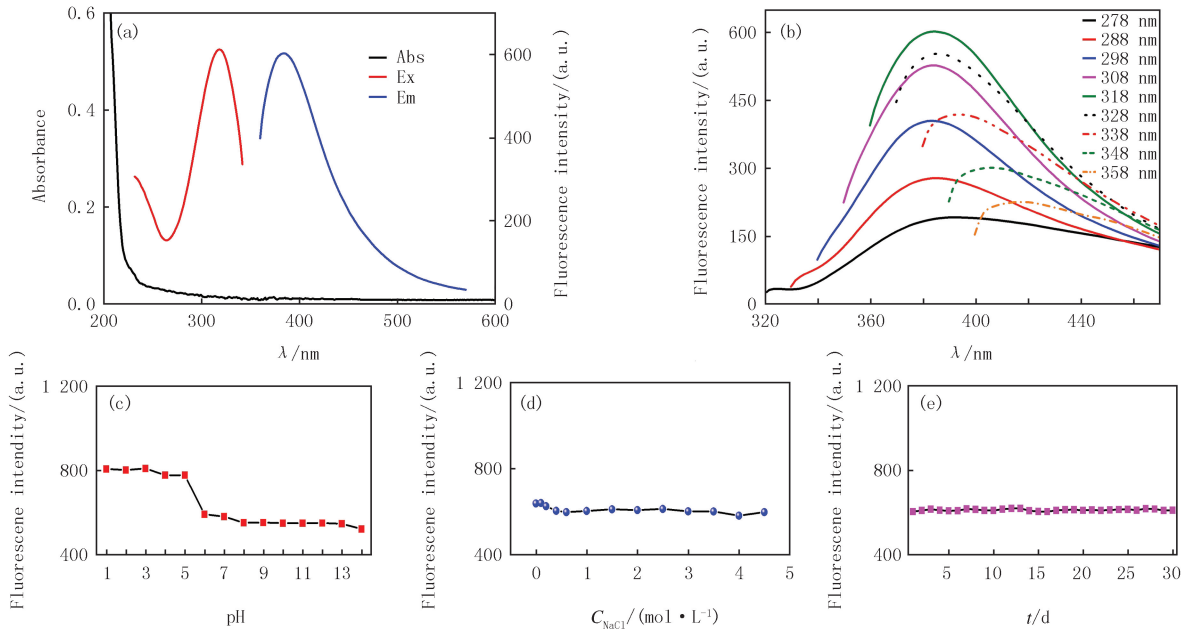


图2 N-CDs的紫外吸收光谱和荧光光谱(a),不同激发波长下N-CDs的荧光光谱(b),pH对N-CDs荧光的影响(c),离子强度对N-CDs荧光的影响(d),N-CDs的稳定性(e)

Fig.2 The UV-Vis absorption and fluorescence spectra of N-CDs(a),the fluorescence spectra of N-CDs with different excitation wavelengths(b),effect of the solution pH on the fluorescence intensity of the N-CDs(c),effect of the ion strength on the fluorescence intensity of the N-CDs(d),the stability of N-CDs(e)

图 2(c)和 2(d)分别表示 pH 和离子强度对 N-CDs 荧光稳定性的影响.如图 2(c)所示,在 pH 为 1~5 时,N-CDs 的荧光基本保持一致,当 $\text{pH} > 5$ 时,N-CDs 的荧光减弱,但在 pH 为 6~14 时变化较小,表明 N-CDs 具有很好的 pH 适用性.众所周知,氯化钠是一种强电解质,可以完全电离成钠离子和氯离子,同时具有阳离子和阴离子且分布广泛,常用作为离子强度实验的代表^[12,17],故本实验选用氯化钠调节离子强度.由图 2(d)知,随着氯化钠浓度的增加,N-CDs 的荧光并没有明显的改变,即使氯化钠浓度高达 $4.5\ \text{mol/L}$ 时,

N-CDs 的荧光依旧保持稳定,表明该 N-CDs 具有很好的离子强度耐受性,其应用不会受到离子强度的影响^[17].此外,即使保存一月后也未在 N-CDs 溶液中观察到悬浮颗粒且其荧光强度基本不变,表明制备的 N-CDs 具有良好的荧光稳定性.

2.2 检测条件的优化

实验表明,N-CDs 具有良好的荧光稳定性,且 2,4-DNP 可以显著淬灭 N-CDs 的荧光,为 N-CDs 作为荧光探针灵敏分析 2,4-DNP 提供了前提.为获得更好的检测效果,进一步对关键的检测条件如 N-CDs 的质量浓度、溶液 pH 和反应时间进行了优化,其结果如图 3 所示(F_0 为 N-CDs 溶液的荧光强度, F 为加入 2,4-DNP 后 N-CDs 溶液的荧光强度).对于一定质量浓度的 2,4-DNP,较低质量浓度的 N-CDs 具有较好的灵敏度;而较高质量浓度的 N-CDs 会有较宽的检测范围^[18].为得到较好的检测效果,首先对 N-CDs 质量浓度进行了优化.由图 3(a) 知,N-CDs 质量浓度显著影响 2,4-DNP 的检测结果, (F_0-F) 值随着 N-CDs 质量浓度的增加先升高而后降低,并在 N-CDs 质量浓度为 0.125 mg/mL 时达到最大值.因此,在后续实验中,N-CDs 质量浓度为 0.125 mg/mL. N-CDs 溶液 pH 的影响结果如图 3(b) 所示, (F_0-F) 值在 pH 为 5 时达到最大而后逐渐下降,表明弱酸性条件利于 2,4-DNP 的检测,后续实验中,选用 pH=5 为检测 2,4-DNP 的最佳 pH 值.图 3(c) 显示了反应时间对检测效果的影响,加入 2,4-DNP 后, (F_0-F) 值随着时间的延长并未有明显改变,表明该 N-CDs 与 2,4-DNP 之间发生的内滤效应快速且稳定, N-CDs 可作为荧光探针实现 2,4-DNP 的快速检测.因此,后续实验加入 2,4-DNP 后直接进行测定.

2.3 灵敏度

利用 2,4-DNP 对 N-CDs 荧光的淬灭作用,开发了新型快速检测 2,4-DNP 的方法.如图 4(a) 所示,随着 2,4-DNP 质量浓度(0~70 mg/L) 的增加,N-CDs 的荧光也随之下落,这表明其可作为荧光探针灵敏性检测 2,4-DNP.如图 4(b) 所示, (F_0-F)/ F 与 2,4-DNP 质量浓度在 0.050~10.000 mg/L 范围内有一个很好的线性关系,其线性方程为 $y = 0.034 1\rho + 0.050 8$ (其中 ρ 为 2,4-DNP 的质量浓度),相关系数 $R^2 = 0.999 0$.根据 $3\sigma/s$ (其中, σ 为 20 个空白样品的标准偏差, s 为线性方程的斜率),得到该方法的检测限为 0.015 mg/L,明显低于水体中允许量 0.030 mg/L^[19].

2.4 选择性

对于荧光探针,除了需有较高的灵敏度外,还需具备优异的选择性.进一步选取 8 种常见的类似物为干扰物,包括 2,4,6-三氯苯酚、间苯二酚、3-硝基酚、邻硝基酚、2,4,6-三硝基苯酚、2,4-二氯酚、间二硝基苯、双酚 A 对其选择性进行了研究.首先在 N-CDs 溶液中分别加入 0.500 mg/L 的 2,4-DNP、2.000 mg/L 的 2,4,6-三氯苯酚、间苯二酚、3-硝基酚、邻硝基酚、2,4-二氯酚、间二硝基苯、双酚 A 和 1.500 mg/L 的 2,4,6-三硝基苯酚,结果如图 5(橙色) 所示,加入其他干扰物后,探针荧光强度并未呈现明显改变,只有加入 2,4-DNP

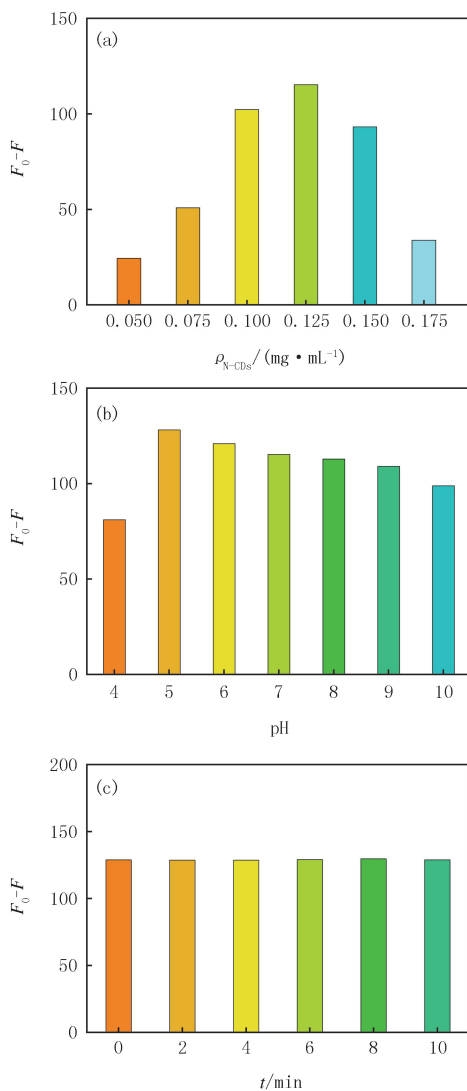


图3 N-CDs质量浓度的优化(a), pH的优化(b), 反应时间的优化(c)
Fig.3 The optimization of the mass concentration of N-CDs(a), the optimization of pH(b), the optimization of the reaction time(c)

后,其荧光发生了明显淬灭,继续考察了干扰物分别与 2,4-DNP 共存时探针的荧光响应,由图 5(绿色)知,干扰物的存在对 2,4-DNP 的淬灭效果没有明显影响,说明了该荧光探针对 2,4-DNP 的检测具有良好的选择性。

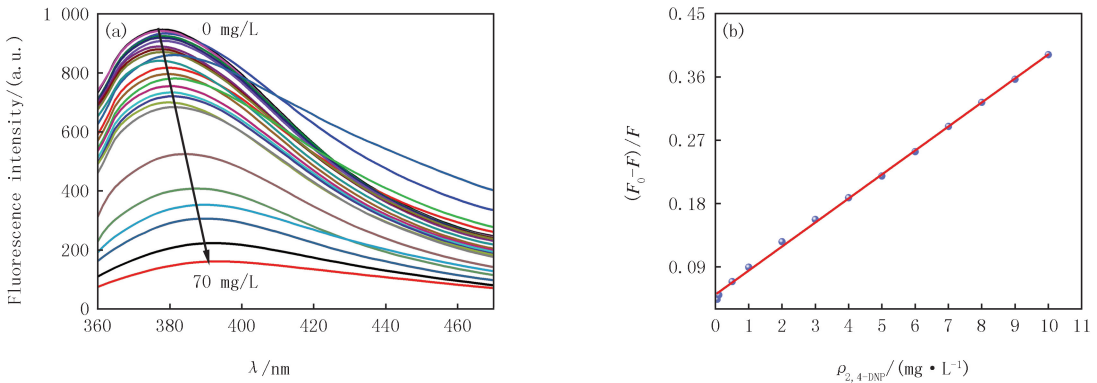


图4 加入不同2,4-DNP质量浓度时N-CDs的荧光响应(a), $(F_0-F)/F$ 值与2,4-DNP质量浓度在0.050~10.000 mg/L范围内的线性关系(b)
Fig. 4 The fluorescence responses of the N-CDs upon the addition of different concentrations of 2,4-DNP (a), a linear correlation of $(F_0-F)/F$ values versus the concentrations of 2,4-DNP over the range from 0.050 to 10.000 mg/L (b)

2.5 检测机理

为探究 2,4-DNP 对 N-CDs 的荧光淬灭机理,对 N-CDs、2,4-DNP 和(CDs+2,4-DNP)的紫外可见光谱进行了分析.由图 6(a)知,N-CDs 溶液中加入 2,4-DNP 后,其紫外吸收谱并没有出现新的吸收峰.2,4-DNP 加入前后,其紫外可见光谱没有发生明显变化,表明没有新的化合物生成,排除了 CDs 和 2,4-DNP 二者之间发生静态淬灭作用^[20].图 6(b)中 2,4-DNP 的紫外吸收光谱与 N-CDs 的激发光谱和发射光谱均有很大的重叠,表明荧光淬灭可能和内滤效应或荧光共振能量转移有关^[21-23].为深入探究淬灭机理,又进一步研究了加入 2,4-DNP 前后 N-CDs 的荧光寿命.N-CDs 的荧光寿命为 3.14 ns,加入 2,4-DNP 后,N-CDs 的荧光寿命为 3.07 ns,仅降低 2.2%,说明 2,4-DNP 并未使 N-CDs 的寿命明显减弱,即在 2,4-DNP 的存在下,N-CDs 的荧光寿命无显著变化.若发生荧光共振能量转移,其荧光寿命会发生明显变化,这也进一步排除了 N-CDs 和 2,4-DNP 之间发生荧光共振能量转移的可能性^[24-25].因此,淬灭机理应为内滤效应.

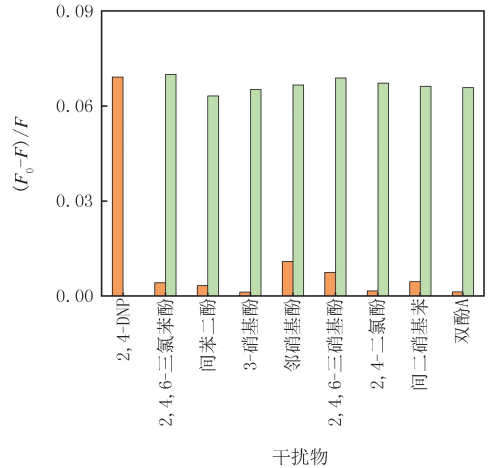


图5 荧光探针检测2,4-DNP的选择性

Fig. 5 Selectivity of the fluorescent probe for sensing 2,4-DNP

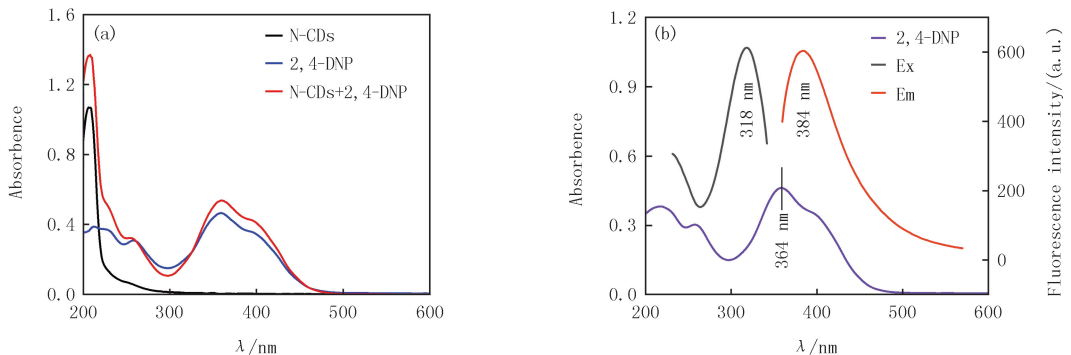


图6 CDs、2,4-DNP、CDs+2,4-DNP的紫外可见光谱(a), 2,4-DNP的紫外可见光谱和N-CDs的激发、发射光谱(b)

Fig. 6 The UV-Vis absorption spectra of N-CDs, 2,4-DNP, and N-CDs+2,4-DNP (a), the UV-Vis absorption spectrum of 2,4-DNP, excitation spectrum and emission spectrum of N-CDs (b)

2.6 实际样品检测

为评估方法在实际样品检测中的可行性,以 4 个实际样品为例,验证了该方法的可靠性,结果如表 1 所示.在空白的实际样品中没有检出 2,4-DNP,继而又对加标的样品进行了分析,其加标回收率为 95.6%~102.9%,同时,检测结果的相对标准偏差均低于 3.4%.这表明环境样品中的复杂基质对 2,4-DNP 的检测没有影响,建立的新方法可用于环境样品中 2,4-DNP 的简便、快速分析.

表 1 实际样品中 2,4-DNP 的测定

Tab. 1 Detection of 2,4-DNP in real samples

实际样品	加标质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	测得质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	加标回收率/%	相对标准偏差/(%,n=6)	实际样品	加标质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	测得质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	加标回收率/%	相对标准偏差/(%,n=6)
定国湖水	0.1	0.095 6	95.6	3.1	卫河水	0.1	0.099 7	99.7	3.2
	0.5	0.502 0	100.4	2.8		0.5	0.493 0	98.6	2.8
	1.0	1.026 0	102.6	2.1		1.0	1.021 0	102.1	2.5
赵定河水	0.1	0.099 8	99.8	3.1	土样	0.1	0.102 5	102.5	3.4
	0.5	0.505 0	101.0	2.7		0.5	0.485 0	97.0	2.8
	1.0	1.026 0	102.6	2.3		1.0	1.029 0	102.9	2.2

3 结 论

利用绿色简便的一步水热法以丙二酸和聚丙烯酰胺为碳源和氮源合成了一种新型的蓝色荧光 N-CDs,该 N-CDs 具有的优异光稳定性,为其构建荧光探针提供了保障.基于 N-CDs 和 2,4-DNP 之间的内滤效应,成功建立了一种简便、快速检测 2,4-DNP 的新方法,检出限为 0.015 mg/L.通过对环境水样、土样的分析发现,该方法具有良好的实际应用前景,也为环境样品中 2,4-DNP 的有效分析提供了一种新思路.

参 考 文 献

- [1] ARICI M. Multifunctional luminescent coordination polymers based on tricarboxylic acid for the detection of 2,4-dinitrophenol and iron (iii) and aluminum (iii) ions[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(9): 3690-3697.
- [2] ZHOU X X, LAI C, HUANG D L, et al. Preparation of water-compatible molecularly imprinted thiol-functionalized activated titanium dioxide; selective adsorption and efficient photodegradation of 2,4-dinitrophenol in aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 346: 113-123.
- [3] SHORMANOV V K. Extraction-photometric determination of nitrophenols in biological fluids[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2002, 57(2): 104-109.
- [4] GUPTA V K, ALI I. Removal of 2,4-dinitrophenol from wastewater by adsorption technology: a batch and column study[J]. *International Journal of Environment and Pollution*, 2006, 27(1/2/3): 104.
- [5] GERALDO DE CAMPOS E, FOGARTY M, SPINOSA DE MARTINIS B, et al. Analysis of 2,4-dinitrophenol in postmortem blood and urine by gas chromatography-mass spectrometry: method development and validation and report of three fatalities in the United States [J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2020, 65(1): 183-188.
- [6] KAZAKOVA J, VILLAR-NAVARRO M, PÉREZ-BERNAL J L, et al. Urine and saliva biomonitoring by HF-LPME-LC/MS to assess dinitrophenols exposure[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 166: 106193.
- [7] WANG X, LIU Y L, ZHOU Q X, et al. A reliable and facile fluorescent sensor from carbon dots for sensing 2,4,6-trinitrophenol based on inner filter effect[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137680.
- [8] 崔凤灵, 冯慧慧, 蔡林, 等. 绿色荧光碳点的合成及其对 CrO₄²⁻ 的检测[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 48(4): 51-57.
- [9] CUI F L, FENG H H, CAI L, et al. Synthesis of green fluorescent carbon dots and their application in the detection of CrO₄²⁻ [J]. *Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition)*, 2020, 48(4): 51-57.
- [10] BATOOL M, JUNAID H M, TABASSUM S, et al. Metal ion detection by carbon dots-a review[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2022, 52(4): 756-767.
- [11] SUN X C, LEI Y. Fluorescent carbon dots and their sensing applications[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2017, 89: 163-180.
- [12] KAUR I, BATRA V, KUMAR REDDY BOGIREDDY N, et al. Detection of organic pollutants, food additives and antibiotics using sustainable carbon dots[J]. *Food Chemistry*, 2023, 406: 135029.

- [12] CHEN L T, LIU Y L, CHENG G H, et al. A novel fluorescent probe based on N, B, F Co-doped carbon dots for highly selective and sensitive determination of sulfathiazole[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 759: 143432.
- [13] DU Y C, LI Y X, LIU Y L, et al. Stalk-derived carbon dots as nanosensors for Fe³⁺ ions detection and biological cell imaging[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2023, 11: 1187632.
- [14] SHEN J, SHANG S M, CHEN X Y, et al. Highly fluorescent N, S-co-doped carbon dots and their potential applications as antioxidants and sensitive probes for Cr(VI) detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 248: 92-100.
- [15] ZENG H Y, LI L, DING Y P, et al. Simple and selective determination of 6-thioguanine by using polyethylenimine(PEI) functionalized carbon dots[J]. *Talanta*, 2018, 178: 879-885.
- [16] 李影影, 李俊, 李雪, 等. 胰蛋白胨量子点荧光探针高灵敏检测 2,4-二硝基苯酚[J]. *分析试验室*, 2021, 40(11): 1289-1293.
LI Y Y, LI J, LI X, et al. Highly sensitive detection of 2,4-dinitrophenol by using carbon quantum dots from tryptone as fluorescent probes[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2021, 40(11): 1289-1293.
- [17] 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.
- [18] LIU Y L, ZHOU Q X, YUAN Y Y, et al. Hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from sodium citrate and polyacrylamide and their highly selective detection of lead and pyrophosphate[J]. *Carbon*, 2017, 115: 550-560.
- [19] 吉林省图书馆. 国外环境标准选编[M]. 北京: 中国标准出版社, 1984: 19-20.
- [20] 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.
- [21] 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 paminoozobenzene in environmental samples[J]. *Environmental Research*, 2021, 198: 111279.
- [22] ZHONG Y J, CHEN A L, YIN X H, et al. Red emission carbon dots for mitoxantrone detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 382: 133535.
- [23] YUAN X T, TU Y J, CHEN W, et al. Facile synthesis of carbon dots derived from ampicillin sodium for live/dead microbe differentiation, bioimaging and high selectivity detection of 2,4-dinitrophenol and Hg(II)[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 175: 108187.
- [24] LIU B, CAI M J, FENG X L, et al. Enzyme-free carbon dots@MgO nanocomposite as an efficient sensor for on-site detection and degradation of paraoxon toxins[J]. *Carbon*, 2023, 209: 118003.
- [25] HE Y Y, WANG Y B, WANG S J. Carbon dot and silver nanoparticle-based fluorescent probe for the determination of sulfite and bisulfite via inner-filter effect and competitive redox reactions[J]. *Microchimica Acta*, 2023, 190(5): 190.

Rapid detection of 2,4-dinitrophenol in environmental samples based on N-doped carbon dots

Chai Yan¹, Liu Yongli², Jiao Ya², Ma Cong¹, Liu Huanjia², Ge Guobei²

(1. Xinxiang Environmental Protection Science Design and Research Institute, Xinxiang 453000, China;

2. College of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: N-doped fluorescent carbon dots(N-CDs) were prepared by using malonic acid and polyacrylamide as the precursors via a green simple one-step hydrothermal method to rapidly and sensitively detect 2,4-dinitrophenol(2,4-DNP). The structure and optical properties of N-CDs were characterized by transmission electron microscopy(TEM), fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), ultraviolet-visible absorption spectroscopy(UV-Vis) and fluorescence spectroscopy. A novel fluorescent probe was constructed based on N-CDs to detect 2,4-DNP in environmental samples, and the sensitivity and quenching mechanism were further investigated. The results indicated that the fluorescence of N-CDs was specifically quenched by 2,4-DNP with the quenching mechanism of static quenching. There was a good linear relationship between the quenching effect of the probe and the 2,4-DNP concentration in the range of 0.050-10.000 mg/L, and the detection limit was 0.015 mg/L. The recovery experiments dedicated that the constructed method can be successfully utilized to analyze 2,4-DNP in actual water samples and soil samples.

Keywords: carbon dots; fluorescent detection; 2,4-dinitrophenol; inner filter effect