



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110699072 B

(45) 授权公告日 2022.03.15

(21) 申请号 201911076612.8

(22) 申请日 2019.11.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110699072 A

(43) 申请公布日 2020.01.17

(73) 专利权人 齐齐哈尔大学
地址 161006 黑龙江省齐齐哈尔市建华区
文化大街42号

(72) 发明人 马文辉 喻照川 问婧 吴涛
张永 王丽艳 初红涛

(74) 专利代理机构 哈尔滨市文洋专利代理事务
所(普通合伙) 23210
代理人 王艳萍

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
C07D 407/12 (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110243794 A, 2019.09.17
KR 20150047316 A, 2015.05.04
KR 101792663 B1, 2017.11.20
US 2017152344 A1, 2017.06.01
CN 107632002 A, 2018.01.26
US 2019010392 A1, 2019.01.10
CN 105568763 A, 2016.05.11
CN 109342384 A, 2019.02.15
CN 110068562 A, 2019.07.30

马文辉,等.香豆素功能化氧化石墨烯的合成及其对Cu²⁺的荧光识别和脱除.《分析试验室》.2018,第37卷(第3期),第333-337页.

马文辉,等.新型功能化石墨烯量子点及其对HSO₄⁻的荧光增强识别.《分析试验室》.2019,第38卷(第10期),第1224-1227页. (续)

审查员 李宗芯

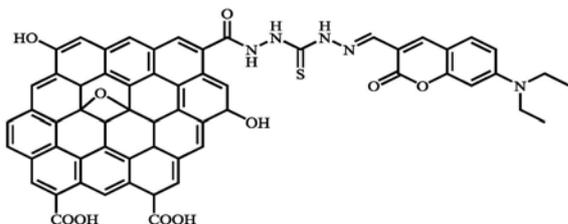
权利要求书2页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

一种香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针及其制备方法和应用

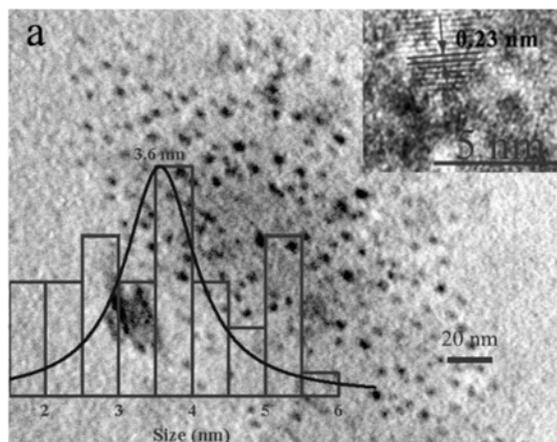
(57) 摘要

一种香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针及其制备方法和应用,它涉及荧光探针及其制备方法和应用.它是要解决现有的检测CN⁻和抗坏血酸的荧光探针的灵敏度低、生物毒性大的技术问题.本发明的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的结构式为:



制法:将氧化石墨烯加入到混酸中反应,然后透析、冷冻干燥,得到石墨烯量子点;再将石墨烯量子点分散到溶剂中,超声分散后加入EDC、NHS和

香豆素衍生物S反应,得到产物溶液透析、旋转蒸发、冷冻干燥后,得到探针;该探针用于检测CN⁻和抗坏血酸,识别CN⁻的检出限为0.41 μmol/L,识别抗坏血酸的检出限为4.84 μmol/L,可用于水体中CN⁻和抗坏血酸的检测领域。



CN 110699072 B

[接上页]

(56) 对比文件

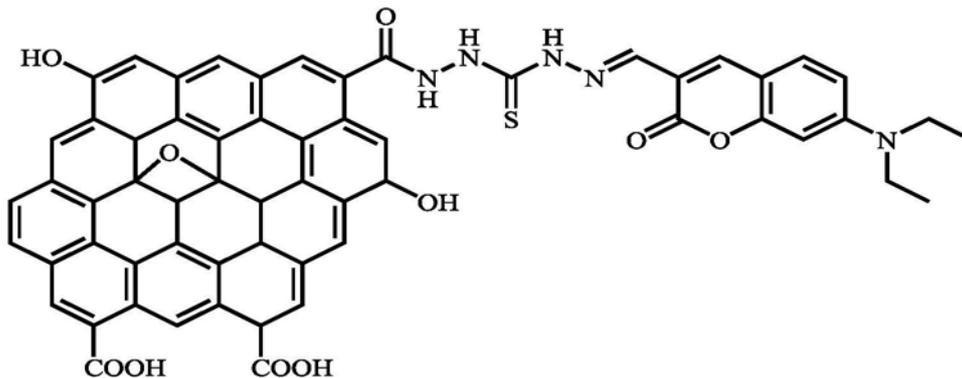
问婧,等.香豆素功能化石墨烯量子点的制备及其对F-的荧光检测.《齐齐哈尔大学学报(自然科学版)》.2020,第36卷(第6期),第1-5页.

Zhaochuan Yu,等.Coumarin-Modified Graphene Quantum Dots as a Sensing Platform for Multicomponent Detection and Its Applications in Fruits and Living Cells.《ACS Omega》.2020,第5卷(第13期),第7369-7378页.

Chung-Yan Poon,等.FRET-based modified graphene quantum dots for direct trypsin quantification in urine.《Analytica Chimica Acta》.2016,第917卷第64-70页.

Zhang, Huaihong,等.Graphene oxide-coumarin derivative conjugate as activatable nanoprobe for intracellular imaging with one- or two-photon excitation.《JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY B》.2014,第2卷(第12期),第1742-1750页.

1. 一种香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针, 其特征在于该探针的结构式为:



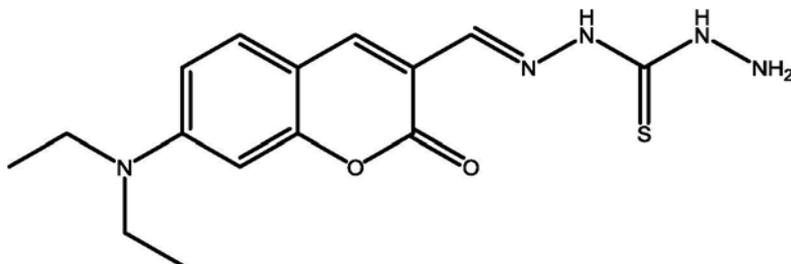
2. 合成权利要求1所述的一种香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的方法, 其特征在于该方法按以下步骤进行:

一、将质量百分浓度为98%的浓硫酸与质量百分浓度为68%的浓硝酸按体积比为(3~3.5):1的比例混合, 得到混酸;

二、将氧化石墨烯加入到混酸中, 超声分散2~3h, 然后升温至沸腾并保持回流反应24~30h, 冷却后用水稀释, 再用碱液调节pH值至6~6.5, 得到混合液;

三、将混合液用水中透析6~8天, 冷冻干燥, 得到石墨烯量子点干粉;

四、将石墨烯量子点干粉分散到溶剂中, 超声分散2~3h, 然后加入EDC, 用HCl溶液调节体系pH值为5~5.5, 在温度为25~30℃的条件下搅拌0.5h, 接着加入NHS, 用碱液调节pH值为9~9.5, 继续搅拌3~3.5h, 最后加入香豆素衍生物S溶液, 在温度为25~30℃的条件下搅拌反应48~50h, 得到产物溶液; 其中香豆素衍生物S的化学式为:



五、向产物溶液中加入水中, 再加入二氯甲烷进行洗涤萃取, 直至二氯甲烷相用TLC检测无香豆素衍生物S为止; 最后将水分散液透析24~36h; 旋转蒸发后冷冻干燥, 得到香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针。

3. 根据权利要求2所述的一种香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的合成方法, 其特征在于步骤二中所述的碱液为质量百分浓度为30%~50%的NaOH溶液。

4. 根据权利要求2或3所述的一种香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的合成方法, 其特征在于步骤二中所述的透析所用的透析袋的截留分子量为3500Da。

5. 根据权利要求2或3所述的一种香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的合成方法, 其特征在于步骤四中, 溶剂为DMF、二甲基亚砜或甲苯。

6. 根据权利要求2或3所述的一种香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的合成方法, 其特征在于步骤四中, EDC、NHS与香豆素衍生物S的摩尔比为1:(0.5~1):(0.5~1)。

7. 根据权利要求2或3所述的一种香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的合成方法, 其

特征在于步骤四中,石墨烯量子点干粉与香豆素衍生物S的质量比为1:(1~2)。

8. 权利要求1所述的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的应用,其特征在于该应用是将香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针用于检测 CN^- 和抗坏血酸。

9. 根据权利要求8所述的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的应用,其特征在于用香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针检测 CN^- 的方法,按以下步骤进行:

一、用DMF与 H_2O 的体积比为1:1的混合液为分散剂,将按香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的浓度为30mg/L加入到分散剂中,得到探针分散液;

二、将待测样品加入到探针分散液中,混合均匀,得到样品分散液;

三、用荧光分光光度计测试探针分散液在发射波长为507nm时的荧光强度 A_0 ,再测试在发射波长为507nm时样品分散液的荧光强度 A_1 ,如果 $A_1 \leq 30\% A_0$,则判定待测样品中含有 CN^- 。

10. 根据权利要求8所述的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的应用,其特征在于用香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针检测抗坏血酸的方法,按以下步骤进行:

一、按香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的浓度为30mg/L、四丁基氰化铵的浓度为600~1166 $\mu\text{mol/L}$ 、以DMF与 H_2O 的体积比为1:1的混合液为溶剂,将香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针和四丁基氰化铵加入到溶剂中,混合均匀,得到探针分散液;

二、向探针分散液中加入待测样品,混合均匀,得到样品溶液;

三、用荧光分光光度计测试探针分散液在发射波长为507nm时的荧光强度为 B_1 ,再测试发射波长为507nm时样品溶液的荧光强度为 B_2 ,如果 $B_1 \leq 30\% B_2$,则判定待测样品中含有抗坏血酸。

一种香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及荧光探针及其制备方法和应用。

背景技术

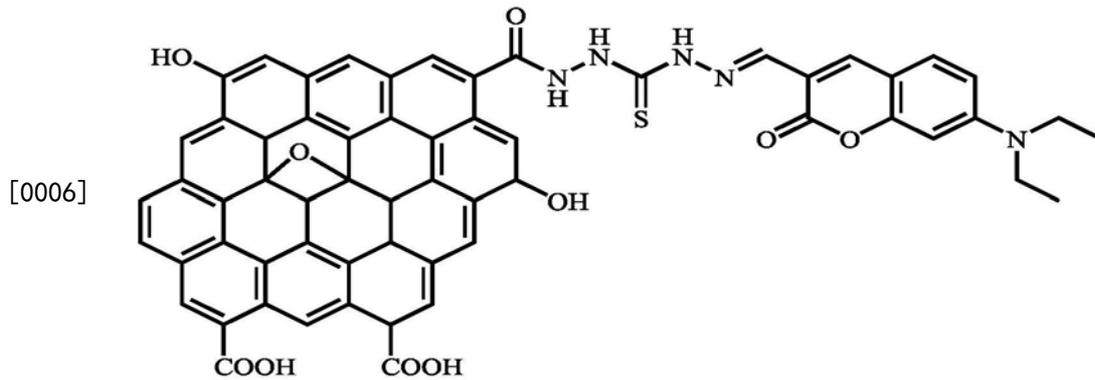
[0002] 阴离子在生命进程和生态环境中都扮演者重要的角色,对于生态维护、健康科学乃至国防建设而言离子的检测都是一个非常重要的研究课题。在众多阴离子中, CN^- 是一种毒性极大的污染物,少量即可致死,且中毒速度快,通过人体的皮肤、呼吸系统或误食等方式对人体造成危害。 CN^- 对水质和环境的污染不可避免的会对人和动物造成危害。目前,报道检测 CN^- 的荧光探针相对较多,大多以小分子荧光染料为主,而检测 CN^- 的材料探针相对较少且检测方式较为单一。2018年第37卷第7期的《分析实验室》835~838页的文章《一种苯并咪唑类荧光探针的合成及其对 CN^- 的裸眼识别》公开了一种荧光探针,但其结构复杂,灵敏度低;2017年37卷第4期的《有机化学》的889~895页的文章《一种咪唑并吩嗪内酰胺反应型识别氰离子的荧光探针》报道了一种荧光探针,但这种荧光探针的毒性较大。

[0003] 抗坏血酸(AA)又称维生素C,简称VC)是一种水溶性维生素,自然界中的Vc主要以氧化型和还原型存在,是人体生长和维持生理机能必需的营养物质,摄入量不足时易患坏血病,对癌症和肝炎等疾病具有一定的预防作用。由于抗坏血酸独特的化学性质,使其被广泛用于食品加工领域。测定抗坏血酸的方法有分光光度法、原子吸收光谱法、电化学分析、法色谱法和荧光光谱法等。目前,报道检测抗坏血酸的荧光探针相对较少,大多以荧光材料探针为主。2013年第30卷第2期的《光谱实验室》的645~648页公开的文章《芳香族氨基酸作探针荧光猝灭法测定痕量抗坏血酸》报道了一种荧光探针,该探针简单易得,但抗干扰能力较差;2017年第38卷第01期的《发光学报》124-131页公开的文章《基于石墨烯量子点的荧光探针应用于抗坏血酸检测的研究》报道了一种荧光探针,该探针的生物毒性低,但灵敏度较低。

发明内容

[0004] 本发明是要解决现有的检测 CN^- 和抗坏血酸的荧光探针的灵敏度低、生物毒性大的技术问题,而提供一种香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针及其制备方法和应用。该香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针可通过“关-开”型方式检测 CN^- 和抗坏血酸。

[0005] 本发明香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的结构式为:



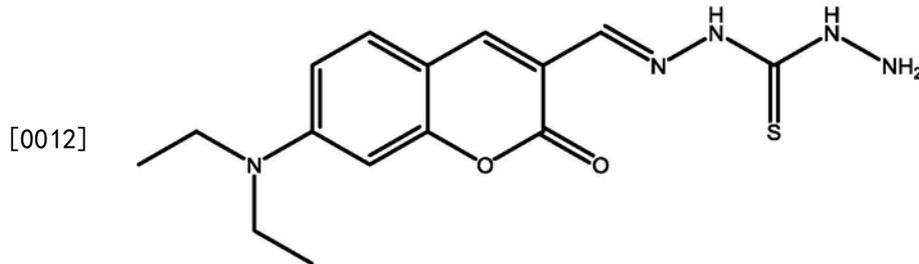
[0007] 上述的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的合成方法,按以下步骤进行:

[0008] 一、将质量百分浓度为98%的浓硫酸与质量百分浓度为68%的浓硝酸按体积比为(3~3.5):1的比例混合,得到混合酸;

[0009] 二、将氧化石墨烯(GO)加入到混合酸中,超声分散2~3h,然后升温至沸腾并保持回流反应24~30h,冷却后用水稀释,再用碱液调节pH值至6~6.5,得到混合液;

[0010] 三、将混合液用水透析6~8天,冷冻干燥,得到石墨烯量子点(GQDs)干粉;

[0011] 四、将石墨烯量子点(GQDs)干粉分散到溶剂中,超声分散2~3h,然后加入EDC,用HCl溶液调节体系pH值为5~5.5,在温度为25~30°C的条件下搅拌0.5h,接着加入NHS,用碱液调节pH值为9~9.5,继续搅拌3~3.5h,最后加入香豆素衍生物S溶液,在温度为25~30°C的条件下搅拌反应48~50h,得到产物溶液;其中香豆素衍生物S的化学式为:



[0013] 五、向产物溶液中加入水中,再加入二氯甲烷(CH_2Cl_2)进行洗涤萃取,直至二氯甲烷相用TLC检测无香豆素衍生物S为止;最后将水分散液透析24~36h;旋转蒸发后冷冻干燥,得到香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针,用S-GQDs表示,S-GQDs为黑色粉末。

[0014] 上述的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的应用,是将香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针用于检测 CN^- 和抗坏血酸。

[0015] 用香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针检测 CN^- 的方法,按以下步骤进行:

[0016] 一、用DMF与 H_2O 的体积比为1:1的混合液为分散剂,将按香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的浓度为30mg/L加入到分散剂中,得到探针分散液;

[0017] 二、将待测样品加入到探针分散液中,混合均匀,得到样品分散液;

[0018] 三、用荧光分光光度计测试探针分散液在发射波长为507nm时的荧光强度 A_0 ,再测试在发射波长为507nm时样品分散液的荧光强度 A_1 ,如果 $A_1 \leq 30\% A_0$,则判定待测样品中含有 CN^- 。

[0019] 用香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针检测抗坏血酸的方法,按以下步骤进行:

[0020] 一、按香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的浓度为30mg/L、四丁基氰化铵的浓

度为600-1166 $\mu\text{mol/L}$ 、以DMF与 H_2O 的体积比为1:1的混合液为溶剂,将香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针和四丁基氰化铵加入到溶剂中,混合均匀,得到探针分散液;

[0021] 二、向探针分散液中加入待测样品,混合均匀,得到样品溶液;

[0022] 三、用荧光分光光度计测试探针分散液在发射波长为507nm时的荧光强度为 B_1 ,再测试发射波长为507nm时样品溶液的荧光强度为 B_2 ,如果 $B_1 \leq 30\% B_2$,则判定待测样品中含有抗坏血酸。

[0023] 本发明的制备香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的反应过程如图1所示。本发明的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针具有良好的水溶性,是一种无毒且具有高选择性、高灵敏性的石墨烯量子点快速检测 CN^- 和抗坏血酸的“关-开”型荧光材料探针。该荧光材料探针在 $V_{\text{DMF}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$ 体系中对 CN^- 识别具有专一性,不受其他阴离子干扰,具有较强的抗干扰能力。该荧光材料探针能在含水环境中识别 CN^- ,检出限为0.41 $\mu\text{mol/L}$ (10.69 $\mu\text{g/L}$),远低于国家生活用水标准。

[0024] 该荧光材料探针与 CN^- 的复合物在 $V_{\text{DMF}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$ 体系中,对抗坏血酸的识别具有良好的选择性,不受溶液中其他类似物的干扰,具有较强的抗干扰能力。该荧光材料探针能在含水环境中识别抗坏血酸,检出限为4.84 $\mu\text{mol/L}$ (0.852 mg/L),具有较低的检出限。

[0025] 本发明的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针可用于水体中 CN^- 和抗坏血酸的检测领域。

附图说明

[0026] 图1是本发明香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的合成反应过程图;

[0027] 图2是实施例1制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的TEM图;

[0028] 图3是实施例1制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的FT-IR图;

[0029] 图4是实施例1制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的XPS谱图;

[0030] 图5是实施例1制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针在DMF/ H_2O (V/V,1:1)体系中,荧光发射光谱随 CN^- (0~1833 $\mu\text{mol/L}$)浓度的变化的荧光光谱图;

[0031] 图6是实施例1制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针在10~90 $\mu\text{mol/L}$ 范围内,在507nm处的荧光强度对 CN^- 浓度的线性回归曲线;

[0032] 图7是30 mg/L 的实施例1制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针在DMF/ H_2O (V/V,1:1)中,对浓度为1166 $\mu\text{mol/L}$ 的不同阴离子(F^- , Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , AcO^- 和 CN^-)的荧光响应柱状图;

[0033] 图8是实施例1制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针在DMF/ H_2O (V/V,1:1)中,加入 CN^- 后荧光强度(507nm处)随时间的变化曲线,激发波长为450nm。

[0034] 图9是实施例1制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针在DMF/ H_2O (V/V,1:1)体系中,且加入 CN^- 浓度为1166 $\mu\text{mol/L}$ 时,荧光发射光谱随抗坏血酸(0~2333 $\mu\text{mol/L}$)浓度的变化情况引起荧光光谱变化图;

[0035] 图10是实施例1制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针在33~533 $\mu\text{mol/L}$ 范围内,在507nm处的荧光强度对抗坏血酸浓度的线性回归曲线;

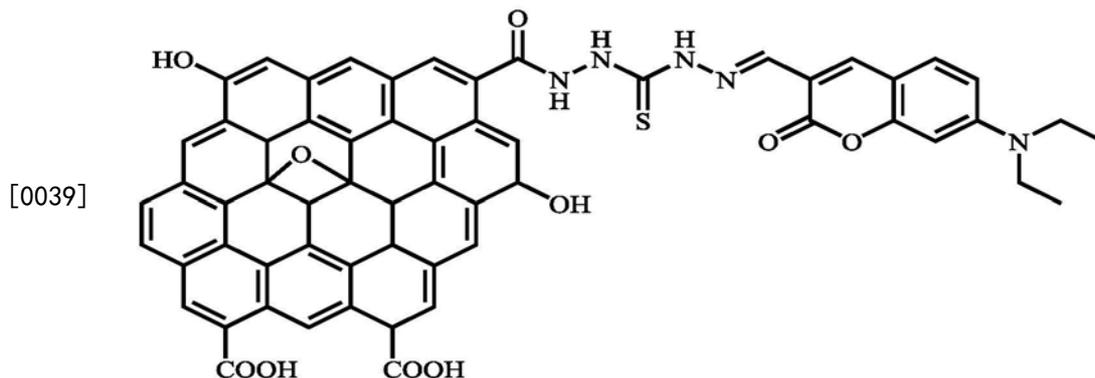
[0036] 图11是实施例1制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针在DMF/ H_2O (V/V,1:1)中,且加入 CN^- 浓度为1166 $\mu\text{mol/L}$ 时,S-GQDs对不同物质(抗坏血酸(AA)、柠檬酸(CA)、赖氨

酸(Lys)、甘氨酸(Gly)、半胱氨酸(Cys)、谷氨酸(Tyr)、葡萄糖(glucose)、果糖(fructose)、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 或 Mg^{2+})的荧光响应柱状图;

[0037] 图12是实施例1制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针在DMF/ H_2O (V/V, 1:1)中,且加入 CN^- 浓度为 $1166\mu mol/L$ 时,加入抗坏血酸后荧光强度(507nm处)随时间的变化曲线,激发波长为450nm。

具体实施方式

[0038] 具体实施方式一:本实施方式的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的结构式为:



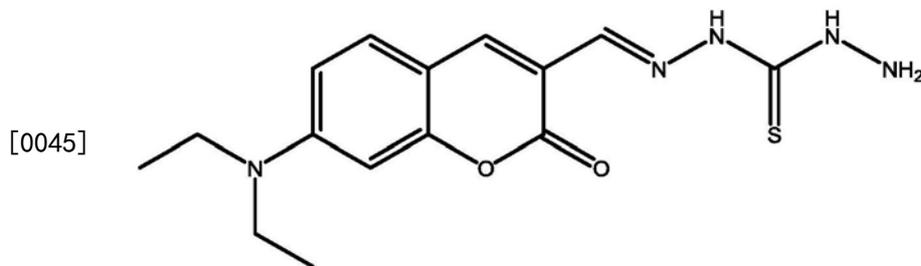
[0040] 具体实施方式二:本实施方式的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的合成方法,按以下步骤进行:

[0041] 一、将质量百分浓度为98%的浓硫酸与质量百分浓度为68%的浓硝酸按体积比为(3~3.5):1的比例混合,得到混合酸;

[0042] 二、将氧化石墨烯(GO)加入到混合酸中,超声分散2~3h,然后升温至沸腾并保持回流反应24~30h,冷却后用水稀释,再用碱液调节pH值至6~6.5,得到混合液;

[0043] 三、将混合液用水中透析6~8天,冷冻干燥,得到海绵状褐色石墨烯量子点(GQDs)干粉;

[0044] 四、将石墨烯量子点(GQDs)干粉分散到溶剂中,超声分散2~3h,然后加入EDC,用HCl溶液调节体系pH值为5~5.5,在温度为25~30°C的条件下活化0.5h,接着加入NHS,用碱液调节pH值为9~9.5,继续活化3~3.5h,最后加入香豆素衍生物S溶液,在温度为25~30°C的条件下搅拌反应48~50h,得到产物溶液;其中香豆素衍生物S的化学式为:



[0046] 五、向产物溶液中加入水中,再加入二氯甲烷(CH_2Cl_2)进行洗涤萃取,直至二氯甲烷相用TLC检测无香豆素衍生物S为止;最后将水分散液透析24~30h;旋转蒸发后冷冻干燥,得到香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针,用S-GQDs表示,S-GQDs为黑色粉末。

[0047] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式二不同的是步骤二中所述的碱液为

质量百分浓度为30%~50%的NaOH溶液;其它与具体实施方式二相同。

[0048] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式二或三不同的是步骤二中所述的透析所用的透析袋的截留分子量为3500Da;其它与具体实施方式二或三相同。

[0049] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式二至四之一不同的是步骤四中,溶剂为DMF、二甲基亚砷或甲苯;其它与具体实施方式二至四之一相同。

[0050] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式二至五之一不同的是步骤四中,HCl溶液的浓度为0.1~0.2mol/L;其它与具体实施方式二至五之一相同。

[0051] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式二至六之一不同的是步骤四中,所述的碱液为0.1mol/L的NaOH溶液;其它与具体实施方式二至六之一相同。

[0052] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式二至七之一不同的是步骤四中,EDC、NHS、香豆素衍生物S的摩尔比为1:(0.5~1):(0.5~1);其它与具体实施方式二至七之一相同。

[0053] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式二至八之一不同的是步骤四中,石墨烯量子点(GQDs)干粉与香豆素衍生物S的质量比为1:(1~2);其它与具体实施方式二至八之一相同。

[0054] 具体实施方式十:本实施方式与具体实施方式二至九之一不同的是步骤四中,将石墨烯量子点(GQDs)干粉分散到DMF中得到的石墨烯量子点分散液中,石墨烯量子点的浓度为2.5~3g/L;其它与具体实施方式二至九之一相同。

[0055] 具体实施方式十一:本实施方式与具体实施方式二至十之一不同的是步骤四中,配制香豆素衍生物S溶液的溶剂为DMF、二甲基亚砷或四氢呋喃;香豆素衍生物S的浓度为0.02~0.03mol/L;其它与具体实施方式二至十之一相同。

[0056] 具体实施方式十二:本实施方式与具体实施方式二至十一之一不同的是步骤五中,透析所用的透析袋的截留分子量为1000Da。其它与具体实施方式二至十一之一相同。

[0057] 具体实施方式十三:具体实施方式一所述的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的应用,是将香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针用于检测CN⁻和抗坏血酸。

[0058] 具体实施方式十四:本实施方式与具体实施方式十三不同的是用香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针检测CN⁻的方法,按以下步骤进行:

[0059] 一、用DMF与H₂O的体积比为1:1的混合液为分散剂,将按香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的浓度为30mg/L加入到分散剂中,得到探针分散液;

[0060] 二、将待测样品加入到探针分散液中,混合均匀,得到样品分散液;

[0061] 三、用荧光分光光度计测试探针分散液在发射波长为507nm时的荧光强度A₀,再测试在发射波长为507nm时样品分散液的荧光强度A₁,如果A₁≤30%A₀,则判定待测样品中含有CN⁻。

[0062] 具体实施方式十五:本实施方式与具体实施方式十三不同的是用香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针检测抗坏血酸的方法,按以下步骤进行:

[0063] 一、按香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的浓度为30mg/L、四丁基氰化铵的浓度为600~1166μmol/L、以DMF与H₂O的体积比为1:1的混合液为溶剂,将香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针和四丁基氰化铵加入到溶剂中,混合均匀,得到探针分散液;

[0064] 二、向探针分散液中加入待测样品,混合均匀,得到样品溶液;

[0065] 三、用荧光分光光度计测试探针分散液在发射波长为507nm时的荧光强度为 B_1 ，再测试发射波长为507nm时样品溶液的荧光强度为 B_2 ，如果 $B_1 \leq 30\% B_2$ ，则判定待测样品中含有抗坏血酸。

[0066] 用以下实施例验证本发明的有益效果：

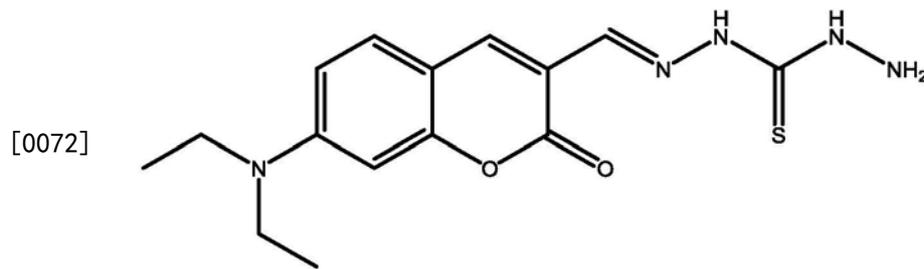
[0067] 实施例1：上述的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的合成方法，按以下步骤进行：

[0068] 一、将15mL质量百分浓度为98%的浓硫酸与5mL质量百分浓度为68%的浓硝酸混合，得到混酸；

[0069] 二、将0.1g氧化石墨烯(GO)加入到15mL混合酸中，超声分散2h，然后升温至100℃沸腾并保持回流反应24h，冷却后用水稀释，再用质量百分浓度为40%的NaOH溶液调节pH值至6，得到混合液；

[0070] 三、将混合液装入截留分子量为3500Da的透析袋中，用水中透析7天，冷冻干燥，得到海绵状褐色石墨烯量子点(GQDs)干粉；

[0071] 四、将50mg石墨烯量子点(GQDs)干粉分散到20mL的DMF中，超声分散2h，然后加入76.8mg(0.4mmol)EDC，用0.1mol/L的HCl溶液调节体系pH值为5，在温度为25℃的条件下搅拌0.5h，接着加入23mg(0.2mmol)NHS，用0.1mol/L的NaOH溶液调节pH值为9，继续搅拌3h，最后加入溶有66.6mg(0.2mmol)香豆素衍生物S的10mLDMF溶液，在温度为25℃的条件下搅拌反应48h，得到产物溶液；其中香豆素衍生物S的化学式为：



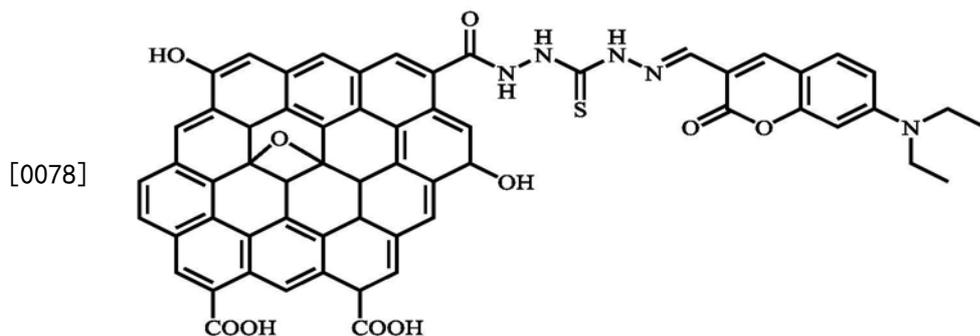
[0073] 五、向产物溶液中加入100mL水中，再加入二氯甲烷(CH_2Cl_2)反复洗涤萃取，直至二氯甲烷相用TLC检测无香豆素衍生物S为止；最后将水分散液装入截留分子量为1000Da的透析袋中透析24h；旋转蒸发后冷冻干燥，得到42mg香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针，用S-GQDs表示，S-GQDs为黑色粉末。

[0074] 本实施例1得到的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的透射电镜照片如图2所示，从图2可以看出，S-GQD具有良好的均匀性，粒径分布在2~7nm，平均粒径为3.6nm；另其晶格间距为0.23nm，与石墨烯(110)晶面相一致，表明S-GQD具有石墨烯类似的晶体结构。

[0075] 本实施例1得到的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的FT-IR图如图3所示，从图3可以看出，香豆素衍生物S与GQDs成功接连且S-GQDs中含有-OH、-CONH-等功能基团。

[0076] 本实施例1得到的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的XPS谱图如图4所示，图4的结果进一步证明香豆素衍生物S与GQDs是共价接连。

[0077] 从以上数据可以得到本实施例制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的结构如下：



[0079] 将本实施例1制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针进行光谱性能测试,步骤如下:

[0080] 主体溶液配制:以DMF与H₂O的体积比为1:1(即DMF:H₂O(V/V)=1:1)的混合液为溶剂,将香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针配制成浓度为30mg/L的主体溶液,备用。

[0081] 阴离子储备液的配制:以DMSO为溶剂,以四丁基铵盐为溶质,按四丁基铵盐的浓度为0.10mol/L配制成阴离子溶液。

[0082] 抗坏血酸类似物以及常见干扰物以H₂O为溶剂,配置成0.10mol/L的溶液,备用。

[0083] 检测本实施例制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针对CN⁻选择性的灵敏度,具体方法如下:在DMF:H₂O的体积比为(V/V,1:1)的体系中,分别向浓度为30mg/L的探针溶液中,加入0~1833μmol/L的CN⁻,利用荧光分光光度计测试出的荧光图谱变化情况如图5中的A所示,将荧光强度随CN⁻浓度的变化情况如图5的B所示,从图5(B)中可以看出,随着CN⁻的量的不断增加,507nm处的发射峰的强度不断增强,当CN⁻的浓度达到1166μmol/L时,荧光强度达到最低,继续增加CN⁻的浓度,荧光强度趋于稳定。以F/F₀为纵坐标,(其中F为荧光强度,F₀为未加CN⁻时的荧光强度)以CN⁻浓度为横坐标作图,如图6所示,从图6可以看出,当浓度在10~90μmol/L范围是,S-GQDs的荧光强度与CN⁻浓度之间呈现出良好的线性关系(R²=0.9916),其线性拟合方程为Y=0.0724X+1.0787,检出限为0.41μmol/L(10.69μg/L),远低于国家生活用水标准。

[0084] 本实施例制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针在对CN⁻检测时的抗阴离子干扰能力的测试方法如下:在DMF:H₂O的体积比为1:1的体系中,分别向浓度为30mg/L的探针溶液中加入浓度为0.10mol/L的F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、HSO₄⁻、H₂PO₄⁻、AC⁻或CN⁻阴离子,充分混合后静置24h,再分别加入0.10mol/L的CN⁻后混合均匀。在激发波长为450nm情况下,对其进行荧光发射光谱的测试,结果如图7所示,□条代表这些阴离子单独(1166μmol/L)存在时S-GQDs(30mg/L)的荧光变化,■条代表CN⁻加入到含有s-GQDs和这些阴离子体系中的荧光光发射光谱图化;从图7可以看出,CN⁻在与其他阴离子(F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、HSO₄⁻、H₂PO₄⁻或AC⁻)存在时,其荧光强度没有发生明显的变化,从而可以证明本实施例制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针在检测CN⁻时不受其他阴离子的干扰。

[0085] 将本实施例制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针检测CN⁻的响应时间的测试方法如下:在DMF:H₂O的体积比为1:1的体系中,向浓度为30mg/L的探针溶液中加入浓度为0.10mol/L的CN⁻检测不同时间的荧光强度,在激发波长为450nm时,荧光强度(507nm处)随时间的变化曲线如图8所示,结果表明,经过1min后S-GQDs的荧光强度淬灭71.2%,30min时淬灭程度最大达到90.3%,因此该探针在检测CN⁻离子的检测时间约为30min。

[0086] 检测本实施例制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针对抗坏血酸选择性的灵敏度,具体方法如下:在DMF:H₂O的体积比为1:1的体系中,分别向浓度为30mg/L的S-GQDs和CN⁻浓度为1166μmol/L的探针溶液中,加入0~2333μmol/L的抗坏血酸,利用荧光分光光度计测试出的荧光图谱变化情况如图9中的A所示;荧光强度随抗坏血酸的变化情况如图9的B所示,从图9B可以看出,随着CN⁻的量的不断增加,507nm处的发射峰的强度不断增强,当抗坏血酸的浓度达到2000μmol/L时,荧光强度达到最大值,继续增加抗坏血酸的浓度,荧光强度趋于稳定。以F/F₀为纵坐标,(其中F为荧光强度,F₀为未加抗坏血酸时的荧光强度)以抗坏血酸浓度为横坐标作图,如图10所示,从图10可知,当抗坏血酸浓度在33~533μmol/L范围时,S-GQDs-CN⁻的荧光强度与抗坏血酸浓度之间呈现出良好的线性关系(R²=0.9914),其线性拟合方程为Y=0.0062X+0.6241,检出限为4.84μmol/L(0.852mg/L)。

[0087] 将香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针在检测抗坏血酸时对抗坏血酸类似物和常见离子的抗干扰能力的测试方法如下:在DMF:H₂O的体积比为1:1的体系中,分别向浓度为30mg/L的S-GQDs和CN⁻浓度为1166μmol/L的探针溶液中加入浓度为2000μmol/L(抗坏血酸(AA)、柠檬酸(CA)、赖氨酸(Lys)、甘氨酸(Gly)、半胱氨酸(Cys)、谷氨酸(Tyr)、葡萄糖、果糖、K⁺、Ca²⁺、Na⁺或Mg²⁺)待测物质,充分混合后静置24h,再分别加入2000μmol/L的抗坏血酸后混合均匀。在激发波长为450nm情况下,对其进行荧光发射光谱的测试,结果如图11所示。□代表这些阴离子在以2000μmol/L浓度存在时S-GQDs(30mg/L)的荧光变化,■代表抗坏血酸加入到含有S-GQDs、CN⁻和这些潜在干扰物体系中的荧光光发射光谱图化,激发波长为450nm;从图11可以看出,抗坏血酸与其他阴离子(柠檬酸(CA)、赖氨酸(Lys)、甘氨酸(Gly)、半胱氨酸(Cys)、谷氨酸、葡萄糖、果糖、K⁺、Ca²⁺、Na⁺或Mg²⁺)存在时,其荧光其荧光强度没有发生明显的变化,从而可以证明该探针在检测抗坏血酸时不受其他类似物和常见阳离子的干扰。

[0088] 将本实施例制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针检测抗坏血酸响应时间的测试方法如下:在DMF:H₂O的体积比为1:1的体系中,向浓度为30mg/L的S-GQDs和CN⁻浓度为1166μmol/L的探针溶液中加入浓度为2000μmol/L的抗坏血酸检测不同时间的荧光强度,结果如图12所示,图12表明,经过1min后S-GQDs的荧光强度增强50.3%,60min时增强程度最大达到97.3%,因此本实施例制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针检测抗坏血酸的检测时间约为60min。

[0089] 实施例2:本实施例的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针的合成方法,按以下步骤进行:

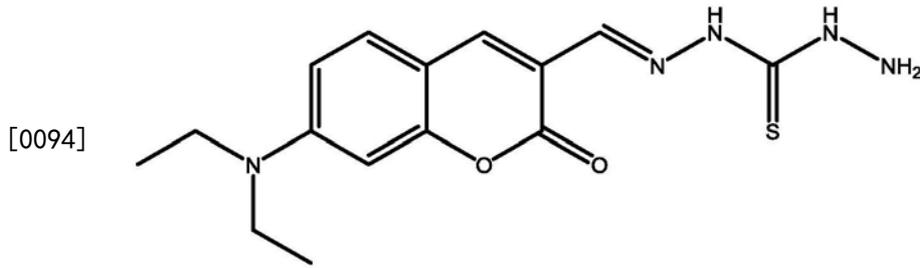
[0090] 一、将15mL质量百分浓度为98%的浓硫酸与5mL质量百分浓度为68%的浓硝酸混合,得到混酸;

[0091] 二、将0.1g氧化石墨烯(GO)加入到15mL混酸中,超声分散2h,然后升温至140℃搅拌15-45min,冷却后用水稀释,再用质量百分浓度为40%的NaHCO₃溶液调节pH值至6,得到混合液;

[0092] 三、将混合液装入截留分子量为3500Da的透析袋中,用水中透析7天,冷冻干燥,得到海绵状褐色石墨烯量子点(GQDs)干粉;

[0093] 四、将50mg石墨烯量子点(GQDs)干粉分散到30mL的DMF中,超声分散2h,然后加入76.8mg(0.4mmol)EDC、23mg(0.2mmol)NHS和66.6mg(0.2mmol)香豆素衍生物S用0.01mol/L

的NaOH溶液调节pH值为9,在温度为25℃的条件下搅拌反应48h,得到产物溶液;其中香豆素衍生物S的化学式为:



[0095] 四、向产物溶液中加入100mL水中,再加入二氯甲烷(CH₂Cl₂)反复洗涤萃取,直至二氯甲烷相用TLC检测无香豆素衍生物S为止;最后将水分散液装入截留分子量为1000Da的透析袋中透析24h;旋转蒸发后冷冻干燥,得到45mg香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针,用S-GQDs表示,S-GQDs为黑色粉末。

[0096] 本实施例制备的香豆素功能化石墨烯量子点荧光探针是一种无毒且具有高选择性、高灵敏性的石墨烯量子点快速检测CN⁻和抗坏血酸的“关-开”型荧光材料探针。该荧光材料探针在V_{DMF}:V_{H₂O}体系中对CN⁻识别具有专一性,不受其他阴离子干扰,具有较强的抗干扰能力。该荧光材料探针能在含水环境中识别CN⁻,远低于国家生活用水标准。同时该荧光材料探针与CN⁻的复合物在V_{DMF}:V_{H₂O}体系中,对抗坏血酸的识别具有良好的选择性,不受溶液中其他类似物的干扰,具有较强的抗干扰能力。能在含水环境中识别抗坏血酸。

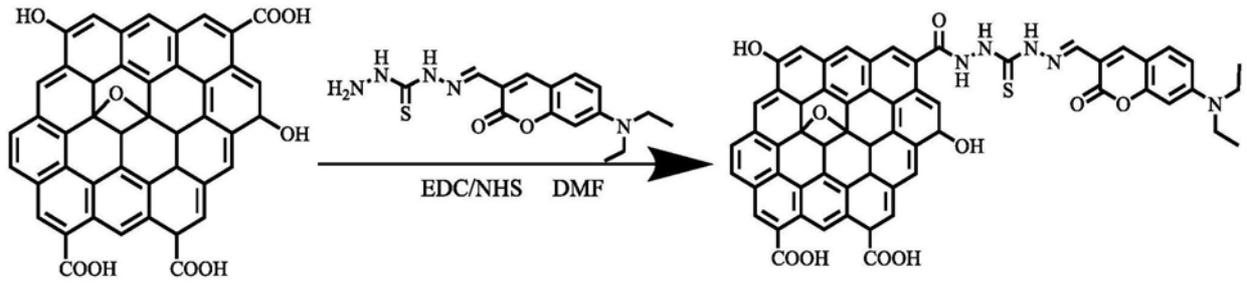


图1

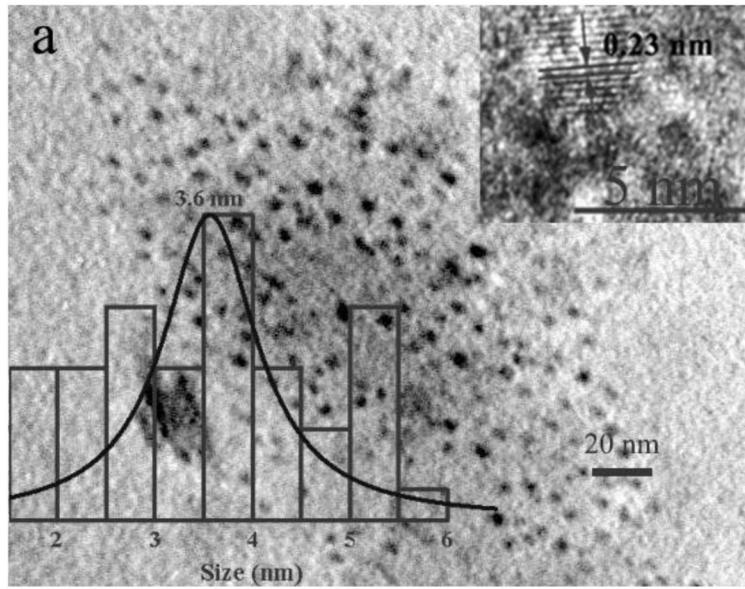


图2

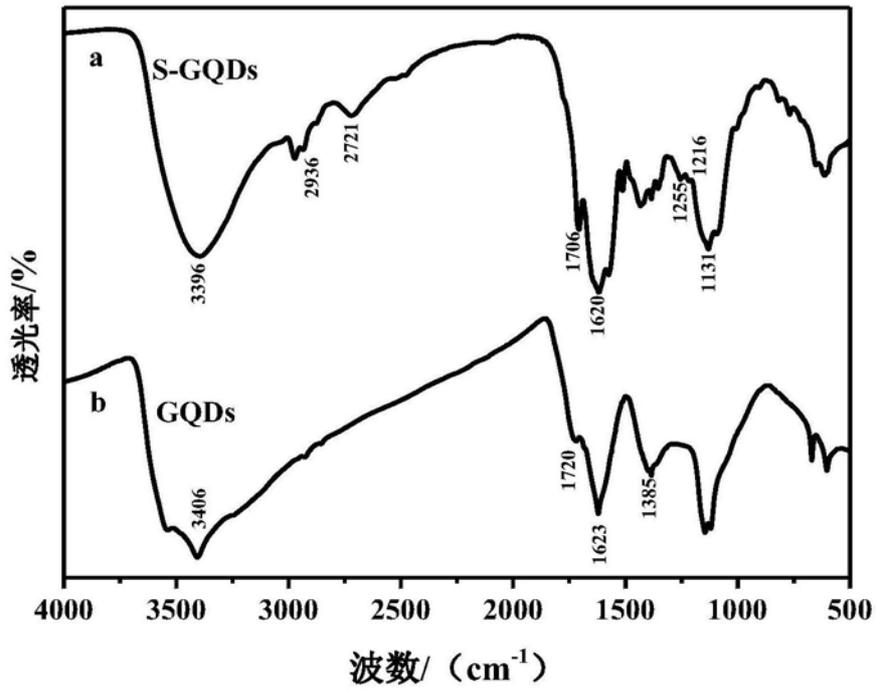


图3

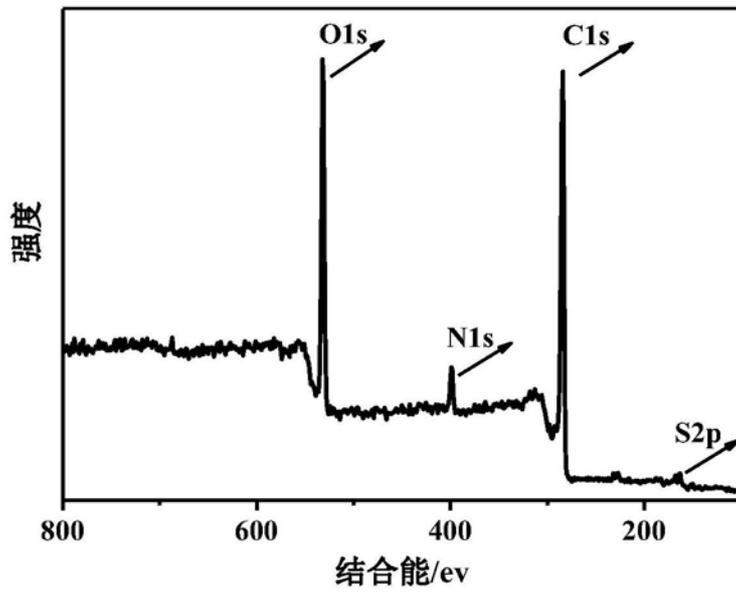


图4

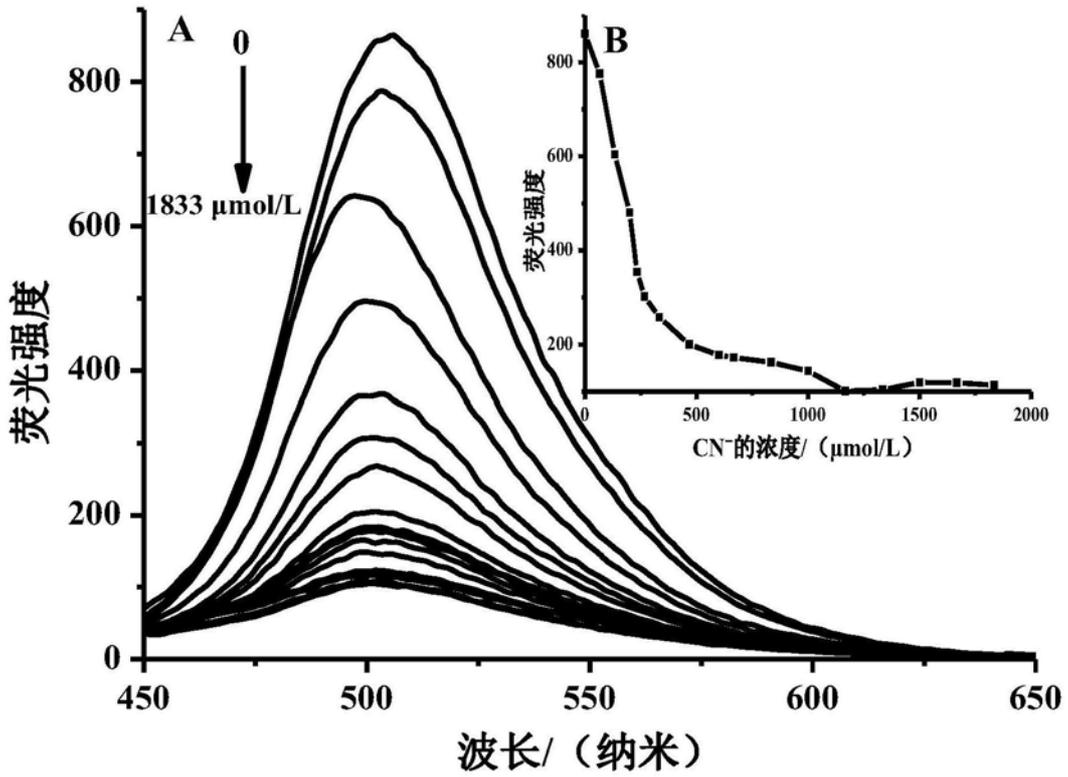


图5

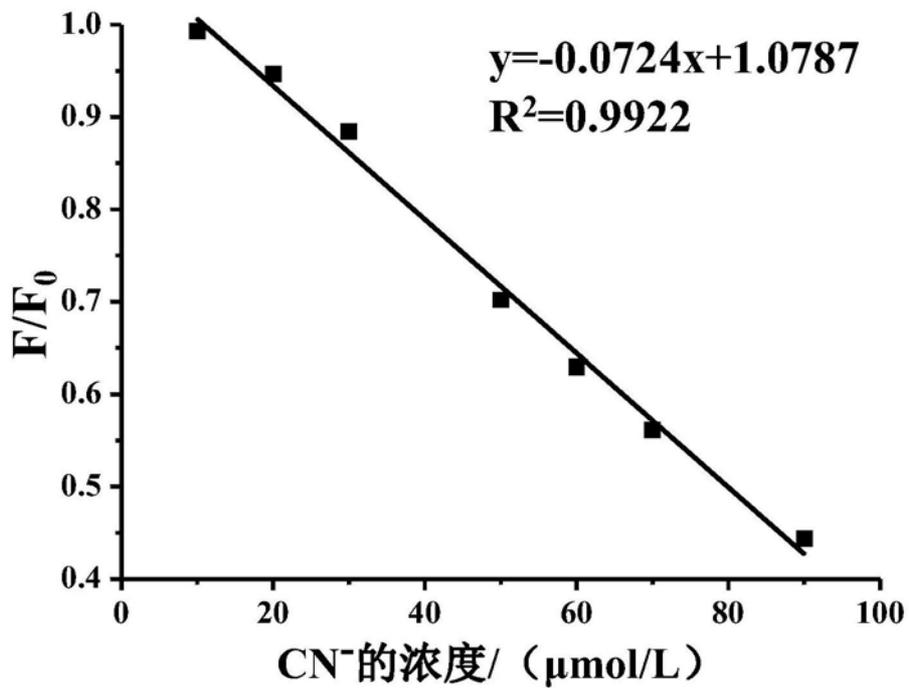


图6

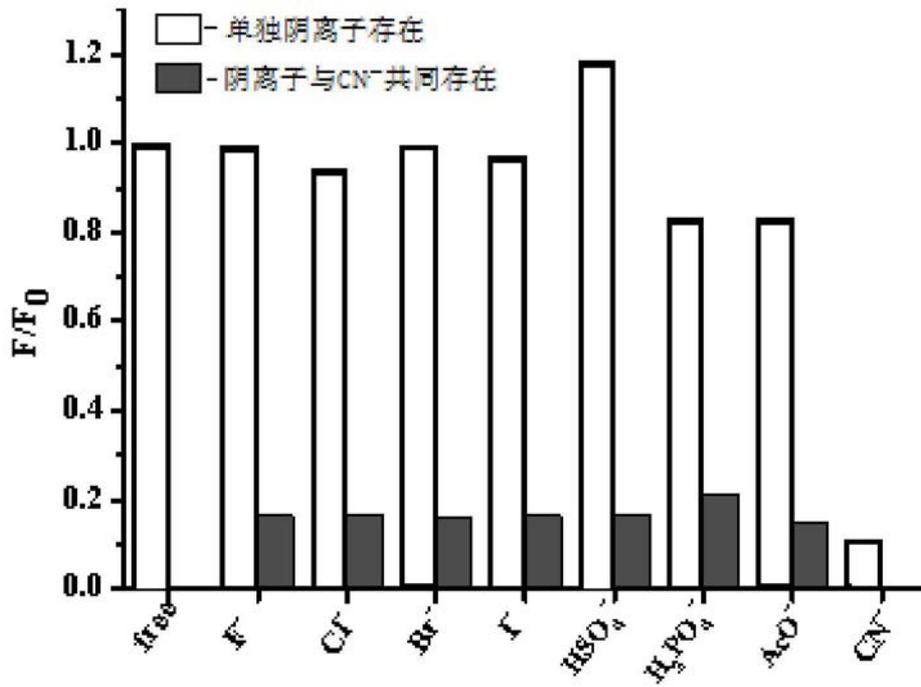


图7

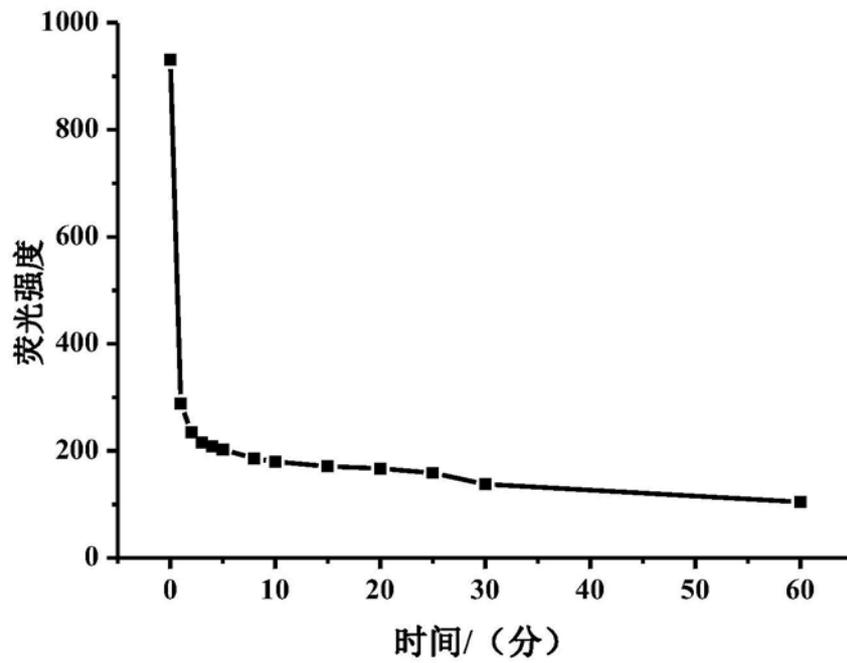


图8

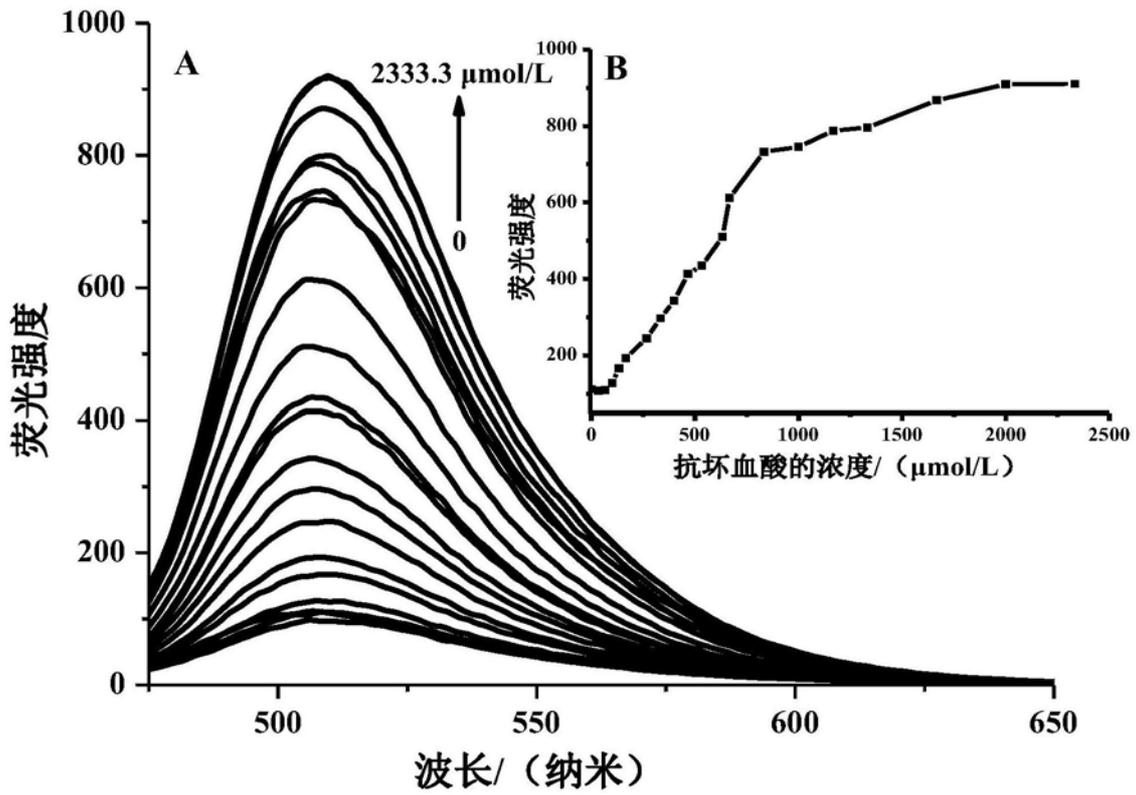


图9

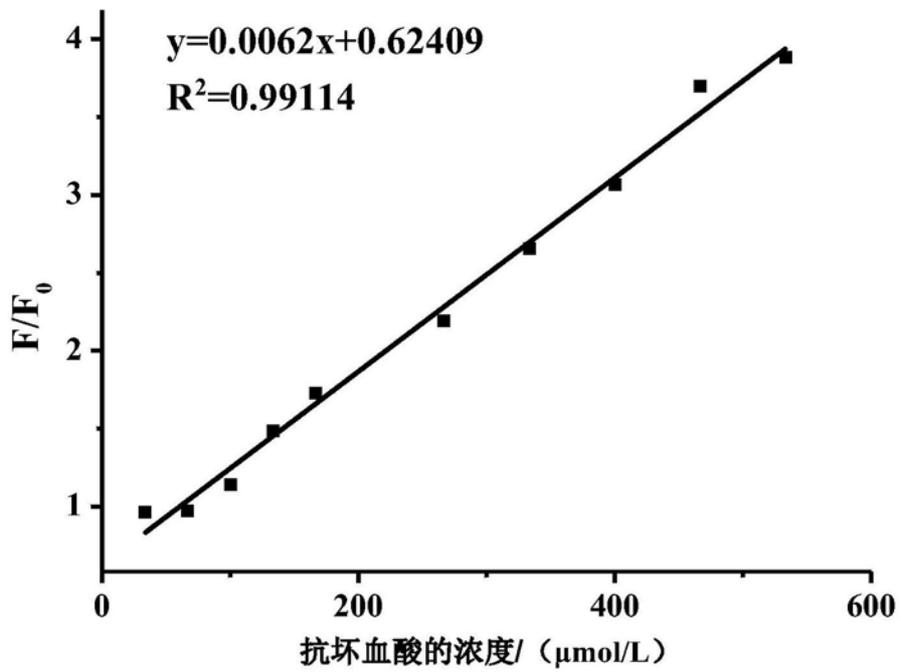


图10

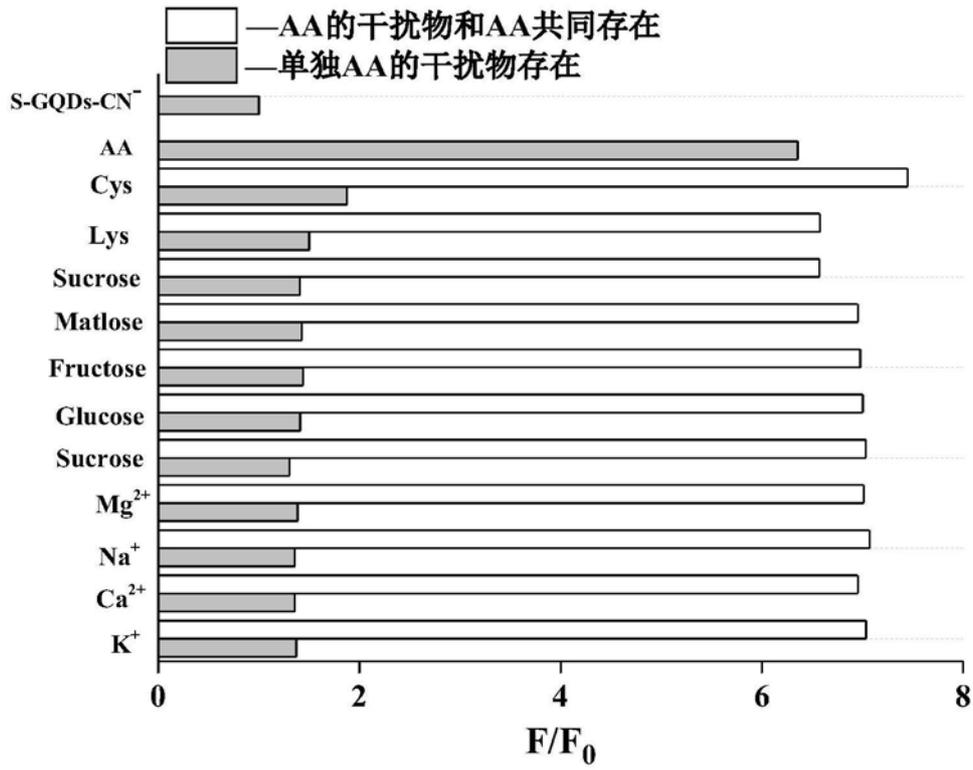


图11

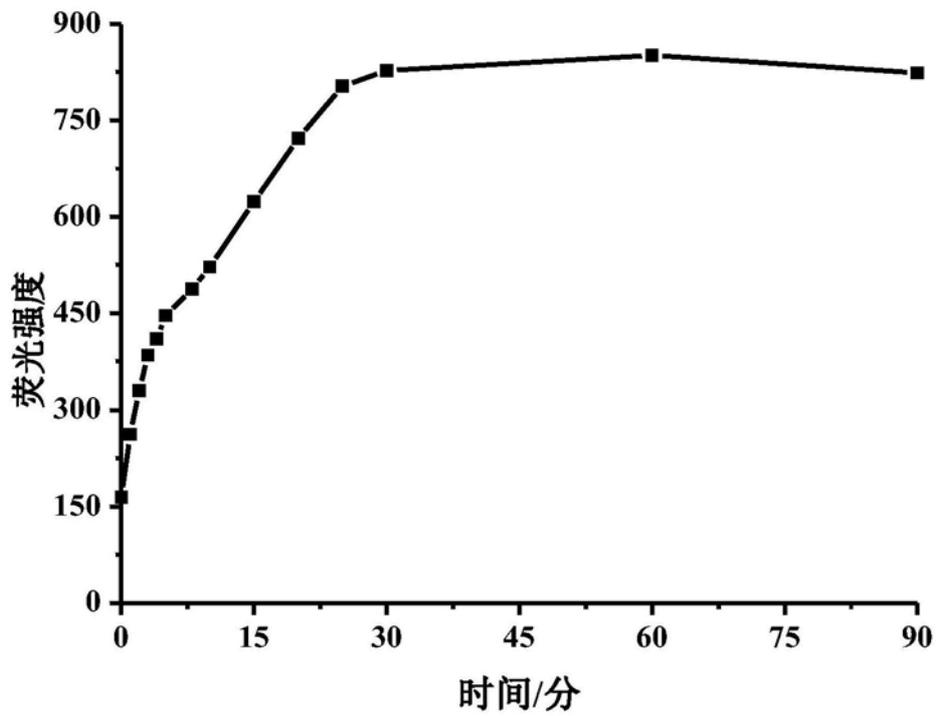


图12