

天津科技大学学报 Journal of Tianjin University of Science & Technology ISSN 1672-6510,CN 12-1355/N

《天津科技大学学报》网络首发论文

题目:	用于硫离子检测的荧光银纳米簇的制备
作者:	李巧玉,曾媛,何红鹏
DOI:	10.13364/j.issn.1672-6510.20250006
收稿日期:	2025-01-08
网络首发日期:	2025-06-23
引用格式:	李巧玉,曾媛,何红鹏.用于硫离子检测的荧光银纳米簇的制备[J/OL].天津
	科技大学学报.https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20250006



www.cnki.net

网络首发:在编辑部工作流程中,稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶 段。录用定稿指内容已经确定,且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期 刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件,可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出 版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出 版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定;学术研究成果具有创新性、科学性和先进性,符合编 辑部对刊文的录用要求,不存在学术不端行为及其他侵权行为;稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、 出版的技术标准,正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。 为确保录用定稿网络首发的严肃性,录用定稿一经发布,不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认:纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约,在《中国 学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版,以单篇或整期出版形式,在印刷 出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出 版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z),所以签约期刊的网络版上网络首 发论文视为正式出版。 2025年



天津科技大学学报 Journal of Tianjin University of Science and Technology

DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250006

用于硫离子检测的荧光银纳米簇的制备

李巧玉¹,曾媛²,何红鹏¹

(1. 天津科技大学生物工程学院, 天津 300457; 2. 河南大学生命科学院, 开封 475004)

摘 要:随着工业化进程的快速发展,硫化物污染日益加剧,严重威胁环境和人体健康。当前硫离子(S²⁻)检测方 法普遍存在操作复杂、设备昂贵、检测周期长等不足之处。为解决这些问题,研究采用硝酸银(AgNO3)为原料、 硫辛酸(LA)为稳定配体、硼氢化钠(NaBH4)为还原剂,通过室温一步还原法并结合系统的条件优化,制备出发 光性能良好的荧光银纳米簇(AgNCs),并通过荧光淬灭效应实现了对 S²的检测和分析。从多个维度对合成的 AgNCs进行表征,深入了解其结构、光学性能和化学特性。当进行 S²检测时, AgNCs 的荧光强度随着 S²⁻浓度增加 而显著降低,二者在 5~160 umol/L 范围内呈现良好线性关系,检测限低至 0.6 umol/L,且表现出较高特异性。当将 其应用于实际自来水样品中S2的加标回收检测时,回收率达99%~110%,具有良好的准确性和稳定性。这为环境监 测和水质分析提供了一种潜在的检测方案。

关键词: 银纳米簇; 硫离子; 荧光淬灭效应; 环境监测 中图分类号: TB383 文献标志码: A

Preparation of Fluorescent Silver Nanoclusters for Sulfide Ion Detection

LI Qiaoyu¹, ZENG Yuan², HE Hongpeng¹

(1. College of Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. School of Life Sciences, Henan University, Kaifeng, 475004, China)

Abstract: With the rapid development of industrialization, sulfur contamination has become increasingly severe, posing a significant threat to both the environment and human health. Current methods for detecting sulfur ions generally suffer from issues such as complex operations, expensive equipment, and long detection cycles. To address these issues, silver nitrate (AgNO₃) was used as the raw material, lipoic acid (LA) as the stabilizing ligand, and sodium borohydride (NaBH₄) as the reducing agent. Fluorescent silver nanoclusters (AgNCs) with excellent luminescent properties were prepared via a one-step reduction method at room temperature, accompanied by systematic optimization of the conditions. Systematic optimization of synthesis conditions was conducted. The detection and analysis of sulfide ions (S2-) were achieved through fluorescence quenching effects. The synthesized AgNCs were comprehensively characterized from multiple dimensions to understand their structure, optical properties, and chemical characteristics. During S²⁻ detection, the fluorescence intensity of AgNCs significantly decreased with increasing S²⁻ concentration, exhibiting a good linear relationship within the range of 5-160 µmol/L and a low detection limit of 0.6 µmol/L. The AgNCs also demonstrated high specificity towards sulfide ions. When applied to the detection of sulfide ions in real tap water samples with spiked recovery experiments, the recovery rates ranged from 99% to 110%, indicating good stability and accuracy. These results suggest that the proposed method offers a promising approach for environmental monitoring and water quality analysis.

Key words: silver nanoclusters; sulfide ions; fluorescent quenching effect; environmental monitoring

硫离子(S²⁻)作为硫的一种还原性存在形态, 广泛存在于制革、食品加工、纸浆制造等多个工业

收稿日期: 2025-01-08; 修回日期: 2025-04-16

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFA0901702)

作者简介:李巧玉(2000一),女(汉族),天津宝坻人,硕士研究生,lqy_10031@163.com;通信作者:何红鹏,副教授,hehongpeng@tust.edu.cn

领域^[1-2]。随着全球工业化进程的加快,硫化物在废 水废气排放、土壤污染以及水体污染中的积累愈发 严重,逐渐成为主要污染源之一。另外,硫离子还 与多种疾病的发生、发展密切相关,如阿尔茨海默 病、肝硬化或炎症反应等^[3]。当前硫离子的检测方 法主要包括电化学发光法^[4-5]、电感耦合等离子体质 谱^[6-7]和拉曼散射法^[8,9]等。这些方法的优势在于出 色的检测灵敏度和特异性,但普遍存在操作复杂、 设备昂贵、检测周期长等问题^[10-12],极大限制了它 们在大规模监测中的推广和应用,无法满足快速响 应和实时动态监测的需求。

近年来,银纳米簇(AgNCs)凭借其优异的发 光性能与低毒性,在生物医学检测、生物标记、细 胞成像等领域得到广泛应用^[13]。相较于传统纳米粒 子,AgNCs 尺寸更小,一般由几个至几十个银原子 (Ag)构成。良好的光学性质使 AgNCs 对周围环境 变化极为敏感^[14],常作为荧光信号源用于生物分子 的检测。当体系中存在硫离子时,硫离子会与 AgNCs 表面的 Ag 发生结合反应,二者亲和力较 强,进而生成硫化银(Ag2S)沉淀^[15]。这一反应改 变了 AgNCs 的表面性质与电子结构,最终影响其光 学性质。

目前,已有较多利用 AgNCs 检测硫离子的研究,它们在检测原理深化、检测方法创新、检测性能优化等方面均取得了显著进展。Shanmugaraj 等^[16] 以壳聚糖作稳定剂和修饰剂合成的 AgNCs,实现了对水样中 S²的可视化检测。Sun 等^{[11}以溶菌酶为模板,硼氢化钠(NaBH4)为还原剂制备 AgNCs,通过荧光淬灭效应实现了对实际水样中 S²的检测。 Zhou 等^[17]采用超声化学法,以谷胱甘肽(GSH)为稳定剂在水溶液中制备出具有蓝色荧光的 AgNCs,实现了对 S²的特异性检测。Mahapatra 等^[18]利用偶氮 食 品 染 料 为还 原 剂, 合 成 了 银 纳 米 颗粒 (AgNPs),实现了对水溶性硫化物的选择性检测。

硫辛酸(lipoic acid, LA)是天然存在的小分子物质,主要作为有氧代谢的辅酶存在于生物体内, 具有良好的抗氧化性、可再生性和生物相容性^[19], 己被广泛应用于生物医学领域。LA被还原成二氢硫 辛酸(dihydrolipoic acid, DHLA)后,生成的巯基(一 SH)基团,可与多种金属离子形成稳定的配位键, 有效地包裹和稳定纳米粒子,防止过度聚集^[20],从 而提高纳米团簇的稳定性和分散性。同时,LA的分 子结构中含有多种官能团,能够对纳米团簇进行化 学修饰,赋予纳米团簇多种性能,如靶向性、水溶 性或荧光特性等^[21],使其能够满足不同场景的应用 需求。Dzwonek等^[22]通过LA配体将叶酸(folic acid, FA)和抗癌药物阿霉素(doxorubicin, DXR)偶联至 金纳米颗粒(AuNPs)表面,构建化疗药物的靶向递 送系统,具有良好的单分散性和可溶性。此外, NaBH4 作为一种强还原剂,能够快速将金属离子还 原为金属原子,提高纳米团簇合成效率^[23],已被广 泛应用于多种纳米团簇的合成中。

基于此,本研究以硝酸银(AgNO₃)为原料、 LA为稳定配体、NaBH₄为还原剂,通过室温一步还 原法合成 AgNCs,并将其应用于 S²⁻的检测。

1 材料与方法

1.1 原料

硝酸银(AgNO₃)、硫辛酸(LA)、硫化钠 (Na₂S),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯 化钠(NaCl)、氢氧化钠(NaOH),北京索莱宝科 技有限公司;碳酸钠(Na₂CO₃),上海国药集团化 学试剂有限公司;硫酸铜(CuSO₄)、硝酸钙 (Ca(NO₃)₂),上海凌峰化学试剂有限公司;磷酸氢 钠(Na₂HPO₄)、溴化钾(KBr),生工生物工程(上 海)股份有限公司;氯化铵(NH₄Cl),中国汕头市 西隆化工有限公司;N-乙酰-L-半胱氨酸(NAC)、 Tris-HCl缓冲液,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限 公司;还原型谷胱甘肽(L-GSH)、硼氢化钠 (NaBH₄),德国默克公司。

1.2 仪器设备

5810R 型多功能低温高速冷冻离心机,德国艾本德股份公司; JEOL-F200 型透射电子显微镜,捷 欧路(北京)科贸有限公司; U-3900H 型紫外-可见 分光光度计、F-7100 型荧光分光光度计,东京日立 公司; Nicolet iS20 型傅里叶变换红外光谱仪、 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪,美国 Thermo 公 司; ZF-20D 型暗箱式紫外分析仪,上海宝山顾村电 光仪器厂; 冷冻干燥机,上海一恒科学仪器有限公 司。

1.3 实验方法

1.3.1 银纳米簇的制备与纯化

称取 7.74 mg LA 粉末,溶解于 50 μL 0.1 mol/L NaOH 溶液中,随后迅速加入 3 mg NaBH₄,并用超 纯水定容至 2500 μL,配制成终浓度为 15 mmol/L LA 溶液。取 500 μL 上述 LA 溶液,与 25 μL 100 mmol/L AgNO₃ 溶液充分混合,并使用移液枪反复 吹打 1 min,观察到溶液颜色变为黑色。混合均匀 后,再次加入 25 µL 2 mol/L NaBH₄溶液,保证溶液 中存在足量的还原剂,使两者充分反应。在室温下 振荡反应 2 h,生成 AgNCs 水溶液。反应结束后, 将 AgNCs 溶液转移至超滤管(相对分子质量 3000) 中,以10000 r/min 离心 3 min。随后用超纯水洗涤 3 次,以除去未反应的杂质或试剂,完成纯化,使用 紫外-可见分光光度计测定最终产物的紫外吸光度, 根据朗伯-比尔定律计算得到最终浓度。最后使用冷 冻干燥机干燥 12 h,得到红色固体粉末,4 ℃存储 备用。

1.3.2 银纳米簇的表征

使用紫外-可见吸收光谱仪测定 AgNCs 的吸收 光谱和特征吸收峰。将超纯水置于 2 个相同的双通 比色皿中,持比色皿毛玻璃面将其置于光路通道 中,对仪器进行基线校正。然后,将测试比色皿中 超纯水更换为待测 AgNCs 溶液,仪器模式选择全波 长扫描模式,设置扫描波长为 300~500 nm,记录紫 外-可见吸收光谱。

使用透射电子显微镜观察 AgNCs 的形貌和粒径 分布。使用电镜样品专用的镀碳膜铜网制备样品, 用镊子轻轻取出铜网,尽量避免弄破铜网,用 10 μL移液枪小心滴加 AgNCs,使液滴落于铜网上而不 坠落,用医用红外灯下照射直至溶剂完全蒸发。透 射电子显微镜的工作电压设置为 120~200 kV,放大 适当倍数,拍摄电镜照片,使用 ImageJ 等软件测定 并记录尺寸。

使用荧光分光光度计测定 AgNCs 的荧光激发与 发射光谱。用超纯水清洗比色皿后,用 AgNCs 溶液 润湿,然后加入 AgNCs 溶液测定。仪器的激发波长 设定为 430 nm,光谱扫描的波长范围设定为 600~800 nm,测定并记录荧光发射光谱。

使用傅里叶变换红外光谱仪检测 AgNCs 表面的 官能团。采用溴化钾(KBr)压片法制备压片,将 100 mg 干燥的 KBr 粉末与 2 mg AgNCs 粉末混合均 匀,在红外灯下充分研磨,转移至压片机模具中, 调节压片机放气阀压力至 0.8 MPa,压制 1~2 min, 制成薄片并放置于固体模块中进行测定,波数扫描 范围设置为 400~4000 cm⁻¹,测定并记录傅里叶红外 光谱。

使用 X 射线光电子能谱仪分析 AgNCs 的元素组成及其化学键状态。将干燥后的 AgNCs 粉末固定在样品台上,放入 X 射线光电子能谱仪的真空分析室中,关闭真空室门,启动抽真空系统,使分析腔真空度降至 10⁻⁹ mbar,扫描范围设定为 0~700 eV,进行测定。

1.3.3 银纳米簇的光稳定性考察

使用 Tris-HCl (20 mmol/L, pH 9.5)缓冲液将纯 化后 AgNCs 溶液稀释 200 倍,取 200 µL AgNCs 溶 液置于比色皿中,将荧光分光光度计设置为时间扫 描模式,设置激发波长 430 nm,发射波长 670 nm, 扫描时间 3600 s。观察并记录 AgNCs 的荧光信号强 度变化。

1.3.4 基于银纳米簇进行硫离子的检测

称取 24 mg Na₂S 固体粉末,溶解于 1 mL 超纯 水中,混合均匀后得到 100 mmol/L 的 Na₂S 母液。 使用超纯水进一步稀释母液,制备不同浓度 (0、 0.1、1、5、10、20、40、80、160 µmol/L)的 Na₂S 溶液,以进行系列浓度的分析。将 200 µL 纯化后的 AgNCs 溶液加至 EP 管内,每个管中分别加入等体 积 (20 µL)、不同浓度 (0、0.1、1、5、10、20、 40、80、160 µmol/L)的 Na₂S 溶液,确保反应体系 的准确性。混合均匀后,室温孵育 2 min,使 AgNCs与Na₂S 溶液充分反应。反应结束后,使用荧 光分光光度计测定激发波长 430 nm 处的荧光信号强 度,评估 S²对 AgNCs 荧光信号的影响。

1.3.5 选择性分析和回收率评估

使用几种干扰物质考察 AgNCs 对 S²检测的选 择性和特异性。选择 NaCl、NaH₂PO₄、Ca(NO₃)₂、 Na₂CO₃、L-GSH 和 NAC 溶液作为干扰溶液,称取 适量粉末,溶于超纯水后配制成相应母液(100 mmol/L),并使用超纯水进一步稀释,使其浓度 (800 µmol/L)为 Na₂S 溶液浓度(80 µmol/L)的 10 倍。取 20 µL 干扰溶液与 200 µL AgNCs 溶液混合均 匀,室温孵育 2 min,测定激发波长 430 nm 处的荧 光强度。

为了进行回收率评估,将不同浓度(6、10、 35、120 μmol/L)的 S²⁻加至自来水样本中。与 AgNCs溶液充分反应后,测定激发波长430 nm处的 荧光强度,根据荧光强度和 S²⁻浓度之间的线性方程 计算出 S²⁻浓度的测定值。随后,根据 S²⁻浓度测定 值与添加 S²⁻浓度的比值计算回收率。

2 结果与讨论

2.1 银纳米簇的制备及条件优化

在 AgNCs 的合成过程中,LA 和 AgNO₃ 发挥着 关键作用。LA 作为配体参与合成反应,但其自身携 带的二硫键(-S-S-)结构并不适合作为银纳米 颗粒的稳定配体,因此需要对其进行转化。通过 NaBH₄ 将 LA 还原为 DHLA,生成具有巯基(-SH) 基团的活性化合物。AgNO₃提供银离子(Ag⁺),经 NaBH₄还原后生成 Ag,与 DHLA 反应并聚集形成 AgNCs^[24]。在这一过程中,DHLA 通过配位键与 Ag⁺紧密结合,由此形成了以 Ag 原子为核心, DHLA 分子通过巯基和其他官能团在其表面包裹的 "配体-金属核"结构^[25],这种构型使 AgNCs 能够 维持较小尺寸,保持良好的单分散性,提升 AgNCs 的稳定性。

AgNO₃和 LA 的浓度对 AgNCs 的荧光性能具有 重要影响。因此,首先对这两种物质的反应浓度进 行优化,结果如图 1 和图 2 所示。

由图 1 可知:当 LA 浓度为 20 mmol/L、AgNO₃ 浓度为 100 mmol/L 时,AgNCs 在 670 nm 处产生最高的荧光信号,显著高于其他实验组;当 LA 浓度为 15 mmol/L、AgNO₃ 浓度为 100 mmol/L 时,AgNCs 在 670 nm 处产生的荧光信号达到最高值,显著高于其他实验组。



图 1 AgNO3浓度优化

Fig. 1 Optimization of AgNO₃ concentration

为了进一步提高 AgNCs 的发光性能,将 AgNO3 的浓度固定为 100 mmol/L,再次优化 LA 浓度,结 果如图 2 所示。由图 2 可知:当 LA 浓度为 15 mmol/L 时,与 100 mmol/L 的 AgNO3反应后得到的 AgNCs,在 670 nm 处产生的荧光强度显著提高,相 较于其他实验组别,荧光信号强度分别提升 206% (10 mmol/L)、56.4% (12.5 mmol/L)和 106% (17.5



Fig. 2 Optimization of LA concentration.

2.2 银纳米簇的表征

AgNCs 的紫外-可见吸收光谱如图 3 所示,插图 分别为在日光下(左)和在 365 nm 紫外光激发下(右) 的 AgNCs。在 AgNCs 合成过程中,反应液的颜色逐 渐变为红棕色,且在 365 nm 紫外光激发下观察到明 亮的红色荧光(图 3 插图)。在 328、426、497 nm 处呈现 3 个显著的吸收峰,与已有文献报道^[26-28]相 符。328 nm 处的吸收峰来源于配体-金属电荷转移 跃迁(ligand-to-metal charge-transfer,LMCT)产生 的吸收峰^[29];426 nm 处的吸收峰则对应纳米银表面 的等离子体振动(SPR)^[30];497 nm 处的吸收峰则 通常认为是银 HOMO-1到LUMO 轨道的跃迁^[31]。这 些峰的变化与 AgNCs 的形成、生长和结构演变密切 相关,证明了 AgNCs 的成功合成。



图 3 AgNCs 紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectrum of AgNCs

用透射电子显微镜(TEM)对 AgNCs 的形貌和 尺寸进行表征,结果如图 4 所示。AgNCs 呈现接近 球形的形态,分布均匀,具备良好的单分散性。经 测定 AgNCs 平均直径约为 3 nm(图 4 插图),略大 于典型 AgNCs 的尺寸(<2 nm),这一尺寸的形成 主要归因于 LA 在 Ag 核表面的结合与包裹作用^[32]。

Jellium 规则是描述金属团簇结构与荧光活性的 关键理论模型^[33],其认为当团簇中的有效自由电子 数达到特定"闭壳层"时,金属团簇将表现出较高的稳定性与发光性能;而尺寸较大的团簇因自由电子数偏离这些"魔数"状态,荧光强度则相对较低。尽管 TEM 显示 AgNCs 平均粒径约为3 nm,但该值包含配体包覆层,因此其良好的荧光性能可能源于其内部更小尺寸的实际发光单元,即配体包覆下的 Ag 核^[25]。此外,已有研究^[34]表明,金属核心和表面配体之间的相互作用同样会影响团簇的发光特性,即使 AgNCs 稍偏离 Jellium 规则中所述的金属团簇的发光性质,它也仍然可以实现稳定的荧光发射。



图 4 AgNCs 的 TEM 图像(插图为基于 TEM 的尺寸分布直 方图)

Fig. 4 TEM image of AgNCs (inset: the size distribution histogram based on TEM)

通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)对 AgNCs 表 面的化学键和元素组成进行了深入表征。AgNCs 的 红外光谱特征如图 5(a) 所示。在 3411 cm⁻¹处出现 明显的吸收峰,这属于N-H和O-H的伸缩振动模 式,可能由于极性基团间形成氢键或N和O原子孤 对电子与纳米银进行了配位导致。在 2923 cm⁻¹和 2850 cm⁻¹处的吸收峰与亚甲基(-CH₂)和 C-H 伸缩 振动模式相关;在1655 cm⁻¹处的吸收峰则源于 C=O 的伸缩振动模式; 1566 cm⁻¹处的吸收峰可能与 N-H 弯曲振动模式和 C=C 平面振动模式有关: 1410 cm⁻¹ 处的吸收峰主要来自于-CH2的弯曲振动以及 C=O 对 称伸缩振动模式; 1221 cm⁻¹和 1006 cm⁻¹处的吸收峰 为 C-O 伸缩振动模式。研究结果初步揭示了 AgNCs 表面丰富的功能基团,这些基团通过化学键相互作 用, 增强 AgNCs 的稳定性。使用 X 射线光电子能谱 (XPS)进一步分析了 AgNCs 的元素组成,结果如 图 5 (b) 所示。AgNCs 中含有 C、O、N 和 S 等元 素,来源于 LA 中存在的多种基团,如羧基和二硫 键等。这证实了 LA 与银原子发生的有效结合,促

进了 AgNCs 的形成。

使用高分辨 XPS 谱图对 AgNCs 的元素价态进行 分析,结果如图 6 所示, Ag 3ds/2和 Ag 3ds/2分别在 368.1 eV 和 374.1 eV 处出现结合能峰,这与金属态 银(Ag⁰)一致^[35],证实 AgNCs 的成功形成。S2p 光谱表明, AgNCs 中存在两种形式的硫:结合硫和 未结合硫。通过对比两者的面积,发现其比例接近 1:1,表明这两种硫的含量大致相等。由此可以推 测, —SH 基团与 Ag 金属核发生了结合,进一步验 证 AgNCs 为LA 与 Ag 金属核紧密结合后形成的"配 体-金属核"结构。



图 5 AgNCs 的 FTIR 光谱和 XPS 光谱分析 Fig. 5 FTIR and XPS spectrum of AgNCs

在 O1s XPS 光谱的高分辨率分析中,531 eV 和 532 eV 处分别出现 2 个峰,属于 C=O 和 C一O 的特 征吸收。同时,在 C1s XPS 光谱中的 284.8 eV、 286.4 eV 和 288.6 eV 处出现 3 个峰,分别属于 AgNCs 中的 C一C/C一H、C一O 和 C=O 键。这些结 果均证实 AgNCs 表面具有丰富的化学键,这对于 AgNCs 的合成、结构稳定性及与其他分子或离子的 相互作用具有重要影响。



图 6 AgNCs 的高分辨率 XPS 光谱

Fig. 6 High-resolution XPS spectra of AgNCs

2.3

评估

纳米材料的稳定性在实际应用中具有重要意 义。为了评估合成的 AgNCs 在实际应用中的适用 性,进一步分析其光学稳定性,结果如图 7 所示。 AgNCs 在以 430 nm 激发光连续光照 1 h 后,荧光强 度几乎保持不变,展现出优异的抗光漂白能力和光 学稳定性,适用于复杂环境检测^[36-37]。







2.4 银纳米簇对硫离子的选择性检测研究

选择性是评估 AgNCs 检测性能的关键指标之 一。为评估 AgNCs 对 S²的选择性,选取多种物质 (包括 Cl⁻、PO4³⁻、NO3⁻、CO3²⁻、L-GSH 和 NAC) 进行实验,分析它们对 AgNCs 荧光信号的影响。所 有干扰物质的浓度(800 µmol/L)均是 S²⁻浓度(80 µmol/L)的10倍。S²⁻检测的选择性结果如图9所示, 其中***表示组间差异显著(P<0.001),ns 表示组 间无显著差异。由图9可知,只有 S²⁻与 AgNCs 充分 反应后,才会使荧光信号出现显著下降,而其他物质则没有对 AgNCs 的荧光信号产生任何影响。这进一步验证了 AgNCs 对 S²⁻具有较强的检测特异性,能够有效区分 S²⁻与其他可能存在的干扰物质,证明其在复杂样本中准确检测 S²⁻的巨大潜力。

图 7 AgNCs 的光稳定性

Fig. 7 Photostability of AgNCs

于 S²⁻的检测,结果如图 8 所示,其中*表示组间差异

基于银纳米簇的硫离子荧光检测方法及性能

将以上合成得到具有良好光学性能的 AgNCs 用



图 9 S²⁻检测的选择性

Fig. 9 Selectivity of S²⁻ detection

2.5 银纳米簇检测自来水样本中硫离子的回收率 评估

过量存在的硫化物不仅会破坏水体生态系统, 还可能与水中的其他离子发生化学反应,降低溶解 氧含量,进而威胁水生生物的生存与繁衍。为验证 AgNCs在实际样品中检测 S²的可行性,再次将其应 用于自来水中 S²的回收率评估。通过在自来水样本 中加入已知浓度的 S²并使用 AgNCs 进行检测时, 计算得到 S²的回收率在 99%~110%之间(表 1), 相对标准偏差(RSD)不超过 6%。这一结果表明, AgNCs 在实际样品检测中表现出良好的准确性和可 重复性,验证了其在环境监测中的实际应用潜力。

	1 1	D	602.		
表1	检测	自来水样	本中的 S	2-的回收	て率评估

	Tub. I Rec	covery or b me	up water.	
样	添加量	测定值	回收率	DSD/04
本	/($\mu mol/L$)	/(µmol/L)	/%	KSD/ %
4	6.00	6.61	110.17	2.88
日	10.00	10.11	101.10	3.01
*	35.00	36.20	103.43	5.45
小	120.00	119.95	99.96	5.75

3 结 论

本研究以 AgNO₃和 LA 为原料, NaBH₄ 为还原 剂,采用室温一步还原法合成 AgNCs。LA 独特的 化学结构赋予 AgNCs 良好的稳定性和分散性,确保 AgNCs 在溶液体系中的均匀分布和稳定存在。与此 同时, NaBH₄进一步提升 AgNCs 的合成效率,使反 应能够在短时间内完成。相较于通过多步反应构建 或利用大分子模板(如 DNA、多肽、树枝状大分子 或硫醇等)合成 AgNCs 的方法,本研究操作条件较 为简便,制备过程仅需 2 h,且利用超滤管即可完成 纯化,减少了复杂操作带来的误差与时间成本。

通过调节 AgNO₃和 LA 的浓度比例,制备出发

光性能较为良好的 AgNCs, 经 TEM、UV-Vis、 FTIR、XPS 及光稳定性测试等系统表征,结合 Jellium 规则的理论分析,证实 AgNCs 良好的理化性 质。通过荧光淬灭效应实现了对 S²的检测。AgNCs 的荧光强度与 S²浓度之间具有较高的相关性,二者 在 5~160 μmol/L 的浓度范围内呈现出良好的线性响 应关系,检测限为 0.6 μmol/L。尽管在多种复杂的 干扰物质同时存在的情况下,AgNCs 对 S²⁻仍具有良 好的选择性。在对加标的自来水样本进行检测时, 回收率达 99%~110%,展现出 AgNCs 在检测实际样 本时的准确性。因此,AgNCs 对 S²⁻的检测性能良 好,在环境监测、水质分析等领域具有广泛的应用 前景。

与其他利用 AgNCs 检测 S²的方法相比,本研 究的检测效果具有一定优势。如 Sun 等^[1]以溶菌酶 为模板制备的 AgNCs,检测限为 1.1 µmol/L;而 Shanmugaraj 等^[16]以壳聚糖作稳定剂和修饰剂合成 的 AgNCs,检测限为 0.35 µmol/L,与本研究相当, 但其线性范围较窄,仅为 0.8~6.4 µmol/L。与此同 时,也有部分研究的检测性能优于本方法,如 Zhou 等^[17]利用谷胱甘肽作为稳定剂合成的 AgNCs,检测 限低至 2 nmol/L,推测其原因可能是该研究采用的 超声化学法使 AgNCs 具有更大的比表面积和更多的 活性位点,从而增强了与 S²的相互作用。

在未来的研究中,可再次对 AgNCs 合成条件进 行优化,如精准调控反应温度、pH 等参数,引入双 配体或多功能配体,进一步提高 AgNCs 的发光性能 和检测效果。此外,还可以结合 X 射线单晶衍射 (XRD)和高分辨率透射电镜(HRTEM)等仪器深 入分析 AgNCs 的内部结构,通过密度泛函理论 (DFT)模拟与质谱(ESI-MS)等方法,深入探究 其原子构型与电子结构,进一步明确 AgNCs 构型与 发光性能之间的关系。

参考文献:

- SUN H, LU D, XIAN M, et al. A lysozyme-stabilized silver nanocluster fluorescent probe for the detection of sulfide ions[J]. Analytical methods, 2016, 8(22): 4328-4333.
- [2] GHOSH S, ROY B, BANDYOPADHYAY S. Formation or cleavage of rings via sulfide-mediated reduction offers background-free detection of sulfide[J]. The journal of organic chemistry, 2019, 84(18): 12031-12039.
- [3] HUANG H, LI M, HAO M, et al. A novel selective detection method for sulfide in food systems based on the GMP-Cu nanozyme with laccase activity[J]. Talanta, 2021,

235: 122775.

- [4] MASIBI K K, FAYEMI O E, ADEKUNLE A S, et al. Electrochemical detection of endosulfan using an AONP-PANI-SWCNT modified glassy carbon electrode[J]. Materials, 2021, 14(4): 723.
- [5] KIM K R, KIM H J, HONG J I. Electrogenerated chemiluminescent chemodosimeter based on a cyclometalated iridium(III) complex for sensitive detection of thiophenol[J]. Analytical chemistry, 2018, 91(2): 1353-1359.
- [6] CHU W Y, WENG Y M, JIANG S J, et al. Coupling ion chromatography and inductively coupled plasma-mass spectrometry with ultrasonic nebulization for sulfur speciation in dry foods[J]. Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy, 2019, 157: 63-67.
- [7] BERNARDIN M, MASLE A L, BESSUEILLE-BARBIER F, et al. Comprehensive two-dimensional liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry detection for the characterization of sulfur, vanadium and nickel compounds in petroleum products[J]. Journal of chromatography A, 2020, 1611: 460605.
- [8] BARATI A, SHAMSIPUR M, ABDOLLAHI H. Metal-ion-mediated fluorescent carbon dots for indirect detection of sulfide ions[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2016, 230: 289-297.
- [9] LI J, ZHANG S, YU Y, et al. A novel universal nanoplatform for ratiometric fluorescence biosensing based on silver nanoclusters beacon[J]. Chemical engineering journal, 2020, 391: 123526.
- [10] KASAMATSU S, KAKIHANA Y, KOGA T, et al. Generation of rat monoclonal antibody to detect hydrogen sulfide and polysulfides in biological samples[J]. Antioxidants, 2020, 9(11): 1160.
- [11] XU K, PEI R, ZHANG M, et al. Iron oxide-supported gold nanoparticle electrode for simultaneous detection of arsenic and sulfide on-site[J]. Analytica chimica acta, 2024, 1288: 342120.
- [12] ABE K, SHIMOHIRA K, MIKI Y, et al. Measurement device for ambient carbonyl sulfide by means of catalytic reduction followed by wet scrubbing/fluorescence detection[J]. ACS Omega, 2020, 5(40): 25704-25711.
- [13] LI K, LI D, LI C-H, et al. Efficient *in vivo* wound healing using noble metal nanoclusters[J]. Nanoscale, 2021, 13(13): 6531-6537.

- [14] SUN Z, LI S, JIANG Y, et al. Silver nanoclusters with specific ion recognition modulated by ligand passivation toward fluorimetric and colorimetric copper analysis and biological imaging[J]. Scientific reports, 2016, 6: 20553.
- [15] CHEN W Y, LAN G Y, CHANG H T. Use of fluorescent DNA-templated gold/silver nanoclusters for the detection of sulfide ions[J]. Analytical chemistry, 2011, 83(24): 9450-9455.
- [16] SHANMUGARAJ K, ILANCHELIAN M. Colorimetric determination of sulfide using chitosan-capped silver nanoparticles[J]. Microchimica acta, 2016, 183(5): 1721-1728.
- [17] ZHOU T, RONG M, CAI Z, et al. Sonochemical synthesis of highly fluorescent glutathione-stabilized Ag nanoclusters and S²⁻ sensing[J]. Nanoscale, 2012, 4(14): 4103-4106.
- [18] MAHAPATRA N, DATTA S, HALDER M. A new spectroscopic protocol for selective detection of water soluble sulfides and cyanides: Use of Ag-nanoparticles synthesized by Ag(I)–reduction via photo-degradation of azo-food-colorants[J]. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 2014, 275: 72-80.
- [19] 刘玉操, 袁靓, 尚轲, 等. 基于硫辛酸的聚合物在生物医学中的应用[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(6): 458-468.
- [20] ADHIKARI B, BANERJEE A. Facile synthesis of water-soluble fluorescent silver nanoclusters and HgII sensing[J]. Chemistry of materials, 2010, 22(15): 4364-4371.
- [21] GHANN W, HARRIS T, KABIR D, et al. Lipoic acid decorated gold nanoparticles and their application in the detection of lead ions[J]. Journal of nanomedicine and nanotechnology, 2019, 10(6):539.
- [22] DZWONEK M, ZALUBINIAK D, PIATEK P, et al. Towards potent but less toxic nanopharmaceuticals-lipoic acid bioconjugates of ultrasmall gold nanoparticles with an anticancer drug and addressing unit[J]. RSC Advances, 2018, 8(27): 14947-14957.
- [23] VAN GORDON K, GIROD R, BEVILACQUA F, et al. Structural and optical characterization of reaction intermediates during fast chiral nanoparticle growth[J]. Nano letters, 2025, 25(7): 2887-2893.
- [24] XI L, CHEN Y, ZHANG X, et al. Less interference fluorescence analytical strategy: Bridging substance-triggered ratiometric sensor with convenient preparation and application[J]. Talanta, 2024, 275: 126102.

• 8 •

- [25] ZHANG L, WANG E. Metal nanoclusters: new fluorescent probes for sensors and bioimaging[J]. Nano today, 2014, 9(1): 132-157.
- [26] JIN J C, WU X J, XU J, et al. Ultrasmall silver nanoclusters: Highly efficient antibacterial activity and their mechanisms[J]. Biomaterials science, 2017, 5(2): 247-257.
- [27] CATHCART N, KITAEV V. Silver nanoclusters: Single-stage scaleable synthesis of monodisperse species and their chirooptical properties[J]. The journal of physical chemistry C, 2010, 114(38): 16010-16017.
- [28] LING Y, WANG L, ZHANG X Y, et al. Ratiometric fluorescence detection of dopamine based on effect of ligand on the emission of Ag nanoclusters and aggregation-induced emission enhancement[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2020, 310: 127858.
- [29] CHIRUMAMILLA P, DHARAVATH S B, TADURI S. Eco-friendly green synthesis of silver nanoparticles from leaf extract of solanum khasianum: optical properties and biological applications[J]. Applied biochemistry and biotechnology, 2022, 195(1): 353-368.
- [30] ORSUWAN A, SHANKAR S, WANG L F, et al. Preparation of antimicrobial agar/banana powder blend films reinforced with silver nanoparticles[J]. Food hydrocolloids, 2016, 60: 476-485.
- [31] JOSHI C P, BOOTHARAJU M S, ALHILALY M J, et al.
 [Ag₂₅(SR)₁₈]: the "golden" silver nanoparticle[J]. Journal of the American chemical society, 2015, 137(36):

11578-11581.

- [32] MUHAMMED M A, ALDEEK F, PALUI G, et al. Growth of *in situ* functionalized luminescent silver nanoclusters by direct reduction and size focusing[J]. ACS Nano, 2012, 6(10): 8950-8961.
- [33] ZHENG J, NICOVICH P R, DICKSON R M. Highly fluorescent noble-metal quantum dots[J]. Annual review of physical chemistry, 2007, 58: 409-431.
- [34] WU Z, JIN R. On the ligand's role in the fluorescence of gold nanoclusters[J]. Nano letters, 2010, 10(7): 2568-2573.
- [35] JIN J C, XU Z Q, DONG P, et al. One-step synthesis of silver nanoparticles using carbon dots as reducing and stabilizing agents and their antibacterial mechanisms[J]. Carbon, 2015, 94: 129-141.
- [36] QIU C, WU G, ZHAO P, et al. Intrinsic dual-emitting Si dots for high-precision and broad-range pH detection[J]. Analytica chimica acta, 2025, 1339: 343637.
- [37] MAO G, ZENG Y, DING G, et al. Dual-emission Si dots-based sensing array for identification of metal ions[J]. Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy, 2025, 329: 125500.
- [38] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.生活 饮用水卫生标准:GB 5749—2022[S].北京:中国标准出 版社,2022.