

发光金纳米簇高选择性可视化检测氧化剂过硫酸钾^{*}

王 焱¹, 滕小银¹, 段佩莹², 孔海霞², 王 翼²

(1. 重庆师范大学 化学学院, 重庆 401331; 2. 重庆医科大学 药学院, 重庆 400016)

摘要:过硫酸钾($K_2S_2O_8$)作为工业领域中应用广泛的无机含硫过氧化物,主要用作漂白剂、树脂和橡胶合成引发剂等,还用于胶片洗印。然而目前缺乏高效的方法在多种价态含硫无机化合物中将 $K_2S_2O_8$ 区分出来。本研究以牛血清白蛋白稳定的金纳米簇(BSA-Au NCs)为发光探针,实现了在各种含硫无机化合物中对 $K_2S_2O_8$ 进行高选择性区分和高灵敏度检测,即BSA-Au NCs的荧光强度随着 $K_2S_2O_8$ 浓度增加而不断猝灭,在 $5\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}\sim 10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内呈现良好的线性关系,检测限低至 $1.3\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。进一步将BSA-Au NCs制作成凝胶固相器件,实现了 $K_2S_2O_8$ 的高选择性可视化传感,这种凝胶固相器件在现场快速检测中具有广泛的应用潜力。

关键词:金纳米簇;固相传感器;可视化检测;过硫酸钾

中图分类号:O657.3

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2025)05-0001-07

过硫酸钾($K_2S_2O_8$)作为一种无机含硫过氧化物,在传统的化学氧化反应、树脂和橡胶合成、环境污染物处理等多个领域发挥着重要作用^[1-3]。值得注意的是, $K_2S_2O_8$ 的浓度是影响受污染土壤和水中有机污染物降解的重要因素。监测 $K_2S_2O_8$ 的浓度不仅有助于优化反应条件,提高对它的利用率,还能防止氧化剂的浪费以及过量强氧化剂被释放到环境水体中^[4-5]。因此,在环境中高灵敏度和高选择性检测 $K_2S_2O_8$ 至关重要。

目前,检测过硫酸盐的主要方法包括碘量法^[6]、铁量法^[7]、电化学发光法^[8]和荧光法^[9]等。其中,荧光法因具有高灵敏度、操作简便、抗干扰性强等优点而受到广泛关注^[10]。发展具备优异特性的荧光探针是实现高灵敏荧光检测的基础。水溶性有机荧光团具有良好的生物相容性,但存在量子产率低、光稳定性差、斯托克斯位移小等缺点;无机荧光量子点具有高量子产率和抗光漂白等特性,但较差的水溶性和生物相容性限制了它在水体系中的传感、成像等应用。相比之下,发光金纳米簇(Au NCs)可以克服上述缺点,它们由几个到大约100个金原子组成,尺寸接近Fermi波长(约2 nm),通过最高占据分子轨道(HUMO)与最低占据分子轨道(LUMO)之间的电子跃迁发出荧光^[11-12]。Au NCs具有超小尺寸、高荧光量子产率、长荧光寿命和抗光漂白性,在构建高灵敏分析传感器方面表现出优异性能。目前,Au NCs已被用于检测重金属离子、DNA、酶、蛋白质、药物和生物小分子等^[13-17]。长波长处发射荧光的Au NCs通过增强灵敏度和减少噪声来进一步提高检测的灵敏度,特别是在近红外光区发射荧光的Au NCs^[18-19]。

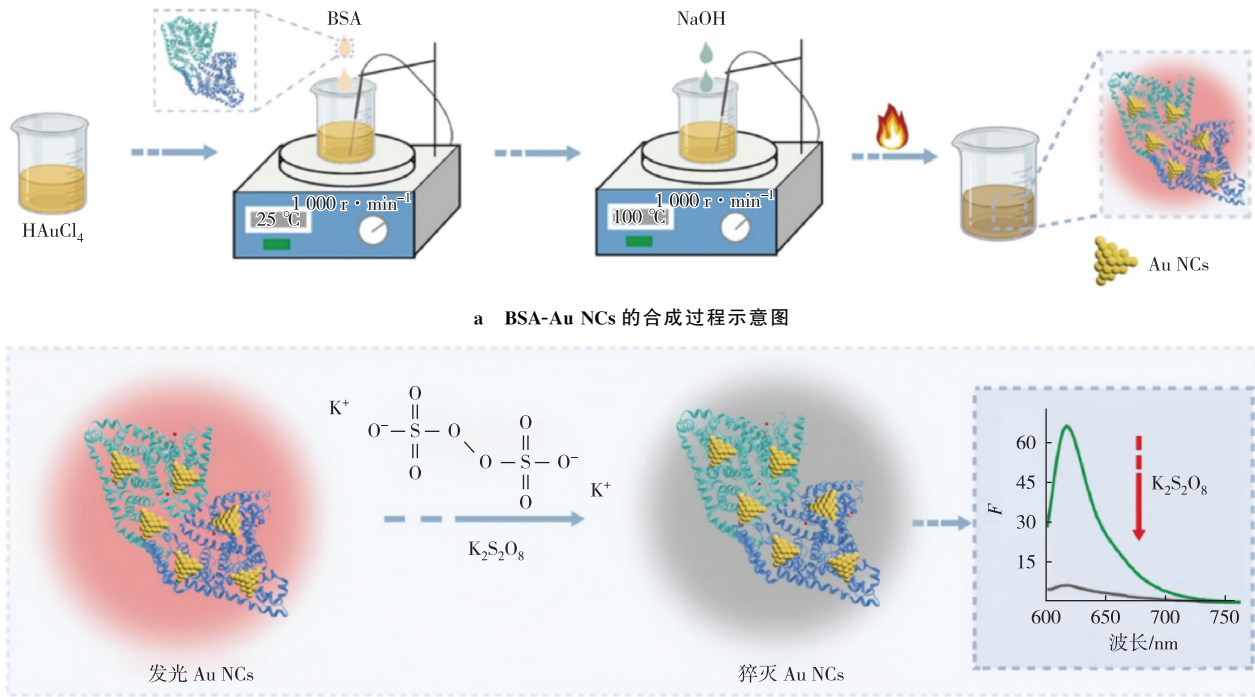
本研究制备了一种牛血清白蛋白(BSA)稳定的金纳米簇(BSA-Au NCs)荧光探针,并基于荧光猝灭的方法实现了对强氧化剂 $K_2S_2O_8$ 的高灵敏度检测(图1)。首先,通过在碱性和高温环境下搅拌氯金酸($HAuCl_4$)与BSA获得BSA-Au NCs(图1a)。借助BSA的模板作用,有效稳定了Au NCs的结构和荧光性能。所得的BSA-Au NCs具有良好的稳定性、高发光效率、长荧光寿命、较大的Stokes位移以及抗光漂白等特性。有趣的是,BSA-Au NCs能够选择性地区分 $K_2S_2O_8$ 和其他不同价态的含硫化合物。因为在酸性条件下 $S_2O_8^{2-}$ 中的过氧键断裂形成 1O_2 ,进一步导致BSA-Au NCs转化为BSA-Au⁺复合物,从而引起BSA-Au NCs的荧光猝灭(图1b)。基于这一原理,本研究构建的方法成功实现了 $S_2O_8^{2-}$ 的选择性定量检测,线性范围为 $5\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}\sim 10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,检测限(LOD)低至 $1.3\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外,为了进一步提高荧光探针的稳定性并增强检测方法的便捷性,将BSA-Au NCs掺入琼脂溶液中,制备了凝胶固相器件,为 $K_2S_2O_8$ 的可视化快速检测提供了一种新方案。

* 收稿日期:2025-04-13 修回日期:2025-05-20 网络出版时间:2025-05-23T15:27

资助项目:国家自然科学基金面上项目(No. 21775014);重庆师范大学博望学者领军人才项目(No. BWLJ2023009)

第一作者简介:王焱,男,教授,博士,研究方向为光谱分析化学,E-mail:ywang@cqnu.edu.cn

网络出版地址:https://link.cnki.net/urlid/50.1165.N.20250507.1635.027

b 基于 BSA-Au NCs 荧光猝灭检测 $K_2S_2O_8$ 的示意图图 1 强氧化剂 $K_2S_2O_8$ 的高灵敏检测Fig. 1 Highly sensitive detection of strong oxidant $K_2S_2O_8$

1 研究方法

1.1 试剂与仪器

在本研究所用的主要试剂中, $HAuCl_4$ 购于上海国药集团化学试剂有限公司, BSA 和琼脂粉购于北京鼎盛生物科技有限公司, $NaOH$ 购于上海阿拉丁试剂有限公司, $K_2S_2O_8$ 购于重庆川东化学试剂公司, 硫脲、维生素 C(Vc)、叠氮化钠(NaN_3)和超氧化物歧化酶(SOD)购于重庆化学试剂公司。本研究所用的主要仪器有: 日本日立公司 F-2500 型荧光分光光度计、日本岛津公司 UV-Vis-NIR3600 型分光光度计、美国 Thermo 公司 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪和法国 Horiba JobinYvonInc 公司 FL-TCSPC 荧光分光光度计。

1.2 BSA-Au NCs 的合成

参照文献[20]的方法合成 BSA-Au NCs。取 $1.97 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 $HAuCl_4$ 溶液 1.25 mL 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 BSA 溶液 1 mL 混合并用磁力搅拌器剧烈搅拌 2 min, 然后向混合液中滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $NaOH$ 溶液直到 pH 调节至 10 左右, 加入蒸馏水定容至 4 mL。将混合液转移至陶瓷坩埚中, 盖上盖子(不完全密封), 置于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中孵育 1 h, 得到的 BSA-Au NCs 溶液加入蒸馏水定容至 4 mL 并保存于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中备用。

1.3 固相器件制备

将 0.1 g 琼脂粉末溶解于 16 mL 煮沸的蒸馏水中, 随后加入 4 mL 上述合成的 BSA-Au NCs, 通过磁力搅拌使之充分混合。将混合液转移到 24 孔细胞培养板中进行成型, 每孔加入 0.5 mL 液体。冷却至室温后, 形成 BSA-Au NCs 琼脂凝胶。随后将该产物在 $37 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥脱水约 3 h, 以获得 BSA-Au NCs 琼脂凝胶膜。

1.4 $K_2S_2O_8$ 定量检测

将不同浓度(0、0.005、0.01、0.05、0.1、0.25、0.5、0.75、1.0、2.5、5 和 $10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的 $K_2S_2O_8$ 溶液加入到含 BSA-Au NCs ($c(\text{BSA-Au NCs}) = 20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲溶液($c(\text{柠檬酸-磷酸氢二钠}) = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 2.8)的混合液中, 用超纯水定容至 $500 \text{ } \mu\text{L}$, 充分混匀后于室温下静置 10 min。使用 F-2500 型荧光分光光度计测定荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 BSA-Au NCs 的尺寸与荧光性能表征

如图 2a 所示, 本研究制备的 BSA-Au NCs 分散性好、尺寸为 $2 \sim 3 \text{ nm}$ 。该 BSA-Au NCs 表现出优异的发光

性能,在溶液中高度分散,并在波长为 365 nm 紫外灯照射下展示出强烈的红色荧光(图 2b),BSA-Au NCs 的最大激发波长位于 370 和 470 nm,最大发射波长位于 620 nm(图 2c)。基于 BSA-Au NCs 优异的荧光性能,可被进一步用于 $K_2S_2O_8$ 的高灵敏度和高选择性检测。

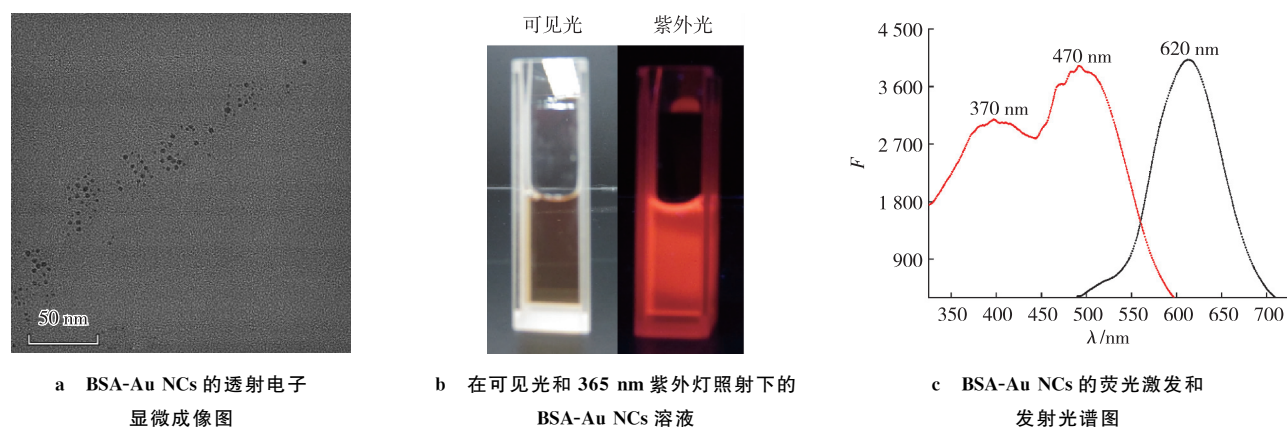


图 2 BSA-Au NCs 的形貌与光学性能表征

Fig. 2 Morphological and optical performance characterization of BSA-Au NCs

2.2 基于 BSA-Au NCs 荧光猝灭检测 $K_2S_2O_8$

对该检测体系的 pH 和反应温度进行了优化。实验发现,当 pH 为 2.8 时, $K_2S_2O_8$ 对 BSA-Au NCs 的猝灭效果最好(图 3a)。这主要是因为,在酸性条件下 $K_2S_2O_8$ 的过氧键更容易断裂而形成新生态氧原子,从而表现出更强的氧化性,对 BSA-Au NCs 的发光性能影响更大。此外,实验发现当温度在 $0\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 之间变化时,反应系统的荧光信号变化相对较小(图 3b)。因此选择在 pH 为 2.8 的酸性溶液和室温 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下进行后续实验。

实验所得的 BSA-Au NCs 在水溶液中高度分散,并在波长为 365 nm 的紫外灯照射下展示出强烈的红色荧光,随着 $K_2S_2O_8$ 浓度的增加,BSA-Au NCs 的荧光不断下降,最大猝灭程度可达 99%(图 3c,d)。如图 3e 所示,以 $F_0/F(y)$ 为纵坐标, $K_2S_2O_8$ 浓度(x)为横坐标,在 $5\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}\sim 10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈现良好的线性关系,线性方程为 $y=1.86x+0.96(r=0.99)$ 。按 3σ 方法计算得到本方法的 LOD 为 $1.3\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由此可见,本方法测定 $K_2S_2O_8$ 灵敏度高、线性范围均较宽。为了进一步考察方法的选择性,对多种不同价态的含硫无机化合物与 BSA-Au NCs 的相互作用进行了研究(图 3f,g)。实验发现在多种价态含硫的无机化合物中,只有 $K_2S_2O_8$ (+7 价)可以高选择性地猝灭 BSA-Au NCs 的荧光,其余价态含硫的无机化合物 Na_2S (-2 价)、 $NaHS$ (-2 价)、 $Na_2S_2O_3$ (-2 价)、 Na_2SO_3 (+4 价)和 Na_2SO_4 (+6 价)在相同实验条件下均不会猝灭 BSA-Au NCs 的荧光,因此不会干扰对 $K_2S_2O_8$ 的检测。同样条件下,本研究用 $(NH_4)_2S_2O_8$ (+7 价)代替 $K_2S_2O_8$ (+7 价)进行验证,结果显示 $(NH_4)_2S_2O_8$ 也能高效猝灭 BSA-Au NCs 的荧光,且相同浓度下的荧光猝灭程度与 $K_2S_2O_8$ 相当,即证明了该反应确实是通过 $S_2O_8^{2-}$ (+7 价)高选择性地与 BSA-Au NCs 发生反应从而导致荧光猝灭。因此,本方法可以高选择性、高灵敏度地将 +7 价态的含硫无机化合物与其他价态的含硫无机化合物(从 -2 价到 +6 价)进行区分。

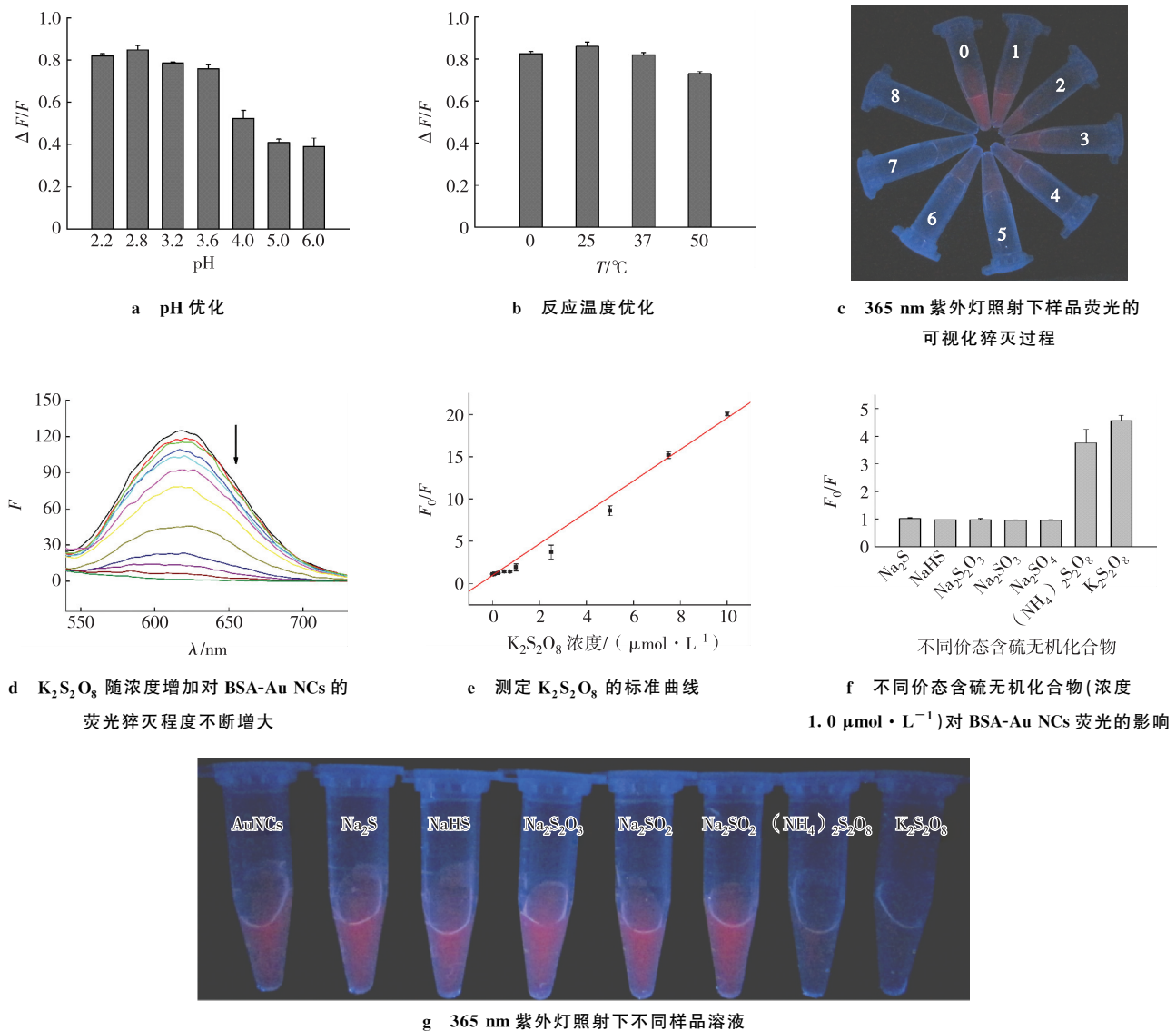
综上所述,此方法简单、快速、易操作,并且能够实现高选择性和高灵敏度检测 $S_2O_8^{2-}$,为水样中 $S_2O_8^{2-}$ 的分析提供了一种新方法。

2.3 反应机制研究

为了阐明反应机制,本研究测量了 $K_2S_2O_8$ 与 BSA-Au NCs 反应前后的荧光寿命变化。通过对荧光衰减曲线进行拟合,结果显示二者反应前后荧光寿命发生了明显的变化,由 334.8 ns 降至 245.7 ns,说明 $K_2S_2O_8$ 对 BSA-Au NCs 的猝灭过程遵循动态猝灭机制(表 1)。

下面进一步探究 $K_2S_2O_8$ 对 BSA-Au NCs 的荧光猝灭机制(图 4a)。通过 XPS 光谱的表征,发现位于 84.01 和 87.81 eV 的结合能分别对应于 Au^0 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 。而与 $K_2S_2O_8$ 相互作用之后,2 个峰均发生了红移,位移到 84.29 和 88.02 eV,表明生成了 Au^+ 。这一转变,加上 BSA- Au^+ 复合物的产生,使得 BSA-Au NCs 的荧光性质发生了变化。图 4b 显示 BSA-Au NCs 的平均 ζ 电位为 31.0 mV,表明 BSA-Au NCs 表面带有大量的正电荷,这归因于 BSA 的等电点为 4.7,而本实验所选择的 pH 为 2.8,低于 BSA 的等电点。不论加入低浓度

($0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 还是高浓度 ($5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 体系的 ζ 电位均并未发生明显变化, 说明 BSA-Au NCs 中大部分 Au^0 变成了 BSA- Au^+ 复合物而非 Au^{3+} 。



注: 图 c 中数字 0~8 分别表示 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液浓度分别为 0.0、0.1、0.25、0.5、0.75、1.0、2.5、5.0 和 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 图 d 的曲线从上到下依次表示 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液浓度为 0、0.005、0.01、0.05、0.1、0.25、0.5、0.75、1.0、2.5、5 和 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 3 基于 BSA-Au NCs 荧光猝灭定量测定 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Fig. 3 Quantitative determination of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ based on fluorescence quenching of BSA-Au NCs

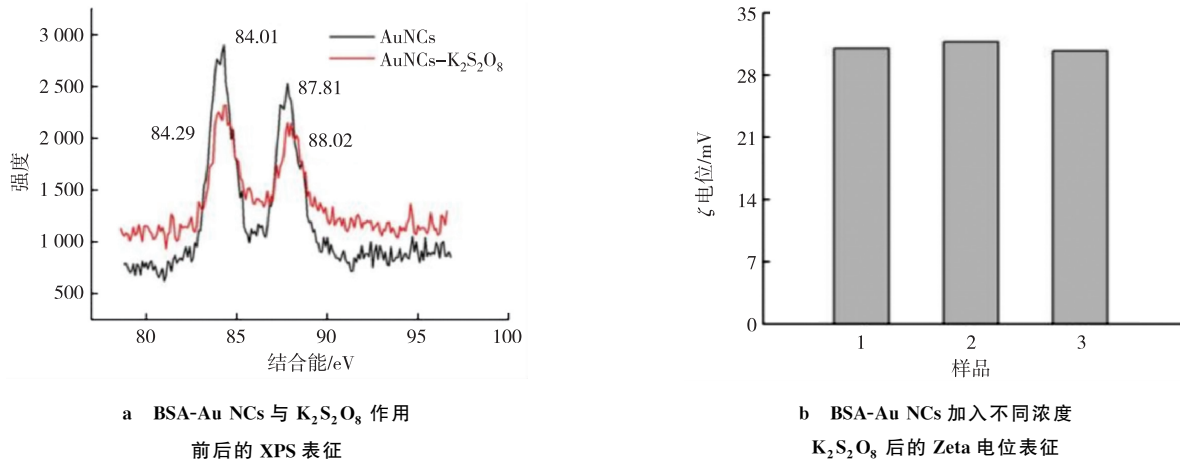
表 1 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 BSA-Au NCs 反应前后的荧光寿命测定

Tab. 1 Fluorescence lifetime (τ) of BSA-Au NCs before and after adding $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

样品	荧光寿命 1		荧光寿命 2		荧光寿命 3	
	τ_1/ns	百分比	τ_2/ns	百分比	τ_3/ns	百分比
BSA-Au NCs	7.6	1.24%	0.93	1.76%	345	97.00%
BSA-Au NCs + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	5.0	3.67%	0.81	6.06%	272	90.27%

图 5 显示了 4 种强还原剂 (Vc、 NaN_3 、硫脲和 SOD)^[21-24] 对 BSA-Au NCs 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 反应过程的影响。Vc 是一种有效的活性氧自由基抑制剂。随着 Vc 浓度增加, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对 BSA-Au NCs 荧光的猝灭作用逐渐被抑制 (图 5a), 表明荧光猝灭过程中产生了活性氧自由基。 NaN_3 是单线态氧 $^1\text{O}_2$ 的特异性抑制剂, 随着 NaN_3 浓度的升高猝灭作用逐渐也被抑制 (图 5b), 表明荧光猝灭过程中产生的活性氧自由基极有可能是 $^1\text{O}_2$ 。硫脲是 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂, SOD 是 $\cdot\text{O}_2^-$ 抑制剂, 从图 5c 和 5d 可以看出这 2 种抑制剂对猝灭过程没有明显影响, 表明荧光猝灭过

程中几乎没有 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 产生。由此可推测 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对 BSA-Au NCs 的荧光猝灭机理是:在酸性条件下, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的过氧键断裂形成 $^1\text{O}_2$, 具有较强氧化性的 $^1\text{O}_2$ 使 BSA-Au NCs 转变成 BSA-Au⁺ 复合物, 最终导致 BSA-Au NCs 的荧光猝灭。



注:图 b 中 1 为 BSA-Au NCs, 2 为 1 加入 $0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 3 为 1 加入 $5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。

图 4 BSA-Au NCs 与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的作用机制研究

Fig. 4 Study on the mechanism of interaction between BSA-Au NCs and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

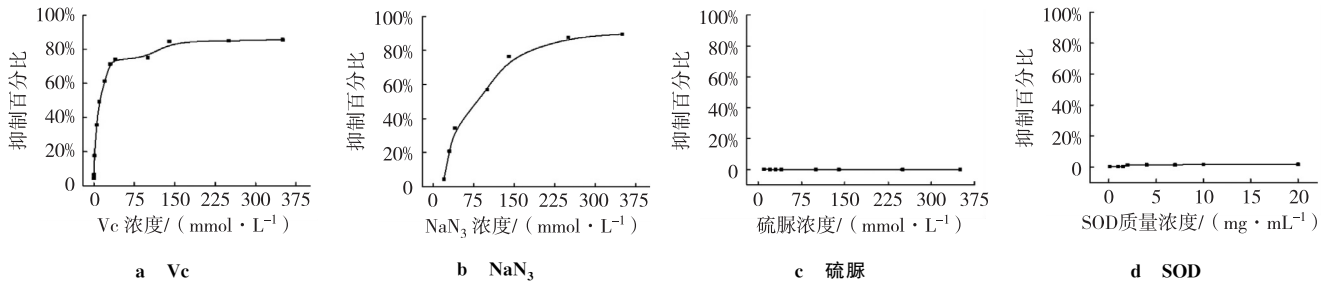
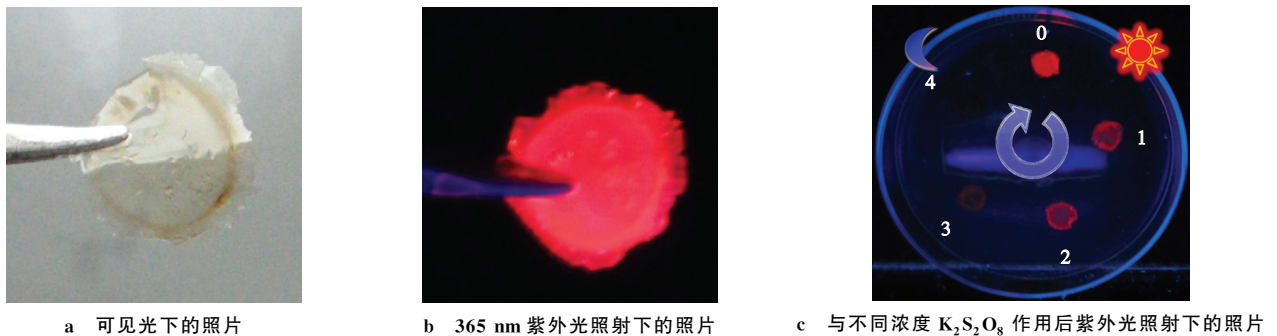


图 5 不同自由基捕获剂对 BSA-Au NCs 与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作用过程的影响

Fig. 5 Different radical scavengers on the interaction between BSA-Au NCs and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

2.4 可视化固相传感

水凝胶用于构建可视化检测平台时, 具有低背景和形状可控的优势, 从而在分析传感中备受青睐^[25-26]。由于大多数金属纳米簇表面活性高导致发光易受周围环境的影响, 因此进一步将 BSA-Au NCs 用凝胶进行固相器件化处理, 这样既能保持高反应活性, 又能保持优异的荧光性能。本研究将它成功用于 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的可视化半定量检测(图 6)。实验结果显示, 随着加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度的增大, BSA-Au NCs 琼脂凝胶膜在波长为 365 nm 紫外灯下的红色荧光逐渐被猝灭, 成功实现了对氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的可视化传感。



注:图 c 中 0~4 表示 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度分别为 0, 0.1, 1, 5 和 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 6 BSA-Au NCs 琼脂凝胶膜与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作用前后的照片

Fig. 6 Photos of BSA-Au NCs agar gel membrane before and after reaction with $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

3 结论

通过 $K_2S_2O_8$ 对 BSA-Au NCs 的荧光猝灭作用,建立了一种高选择性和高灵敏度检测 $K_2S_2O_8$ 的新方法。该方法检测范围为 $5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, LOD 低至 $1.3 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$,且可以在各种不同价态的含硫无机化合物中对过硫酸盐进行高选择区分。机理探究揭示: $S_2O_8^{2-}$ 在酸性条件下生成了强氧化性的 1O_2 使 BSA-Au NCs 转变成 BSA-Au⁺ 复合物,最终导致 BSA-Au NCs 的荧光猝灭。此外,本文还进一步构建了 Au NCs 凝胶固相器件,实现了 $K_2S_2O_8$ 的荧光可视化传感。本研究为 $K_2S_2O_8$ 检测提供了新策略,基于纳米簇的凝胶固相器件有望在现场快速检测方面得到广泛应用。

参考文献:

- [1] MANDAL S, BERA T, DUBEY G, et al. Uses of $K_2S_2O_8$ in metal-catalyzed and metal-free oxidative transformations[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 5085-5144.
- [2] GAO N, ZENG H, WANG X F, et al. Graphdiyne: a new carbon allotrope for electrochemiluminescence[J]. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, 2022, 61(28): e202204485.
- [3] 王云飞, 李一兵, 王彦斌, 等. 过硫酸钾氧化去除 $Cu(CN)_3^{2-}$ 中的氰污染物[J]. *环境科学*, 2017, 38(3): 1061-1066.
WANG Y F, LI Y B, WANG Y B, et al. Oxidation destruction of $Cu(CN)_3^{2-}$ by persulfate[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(3): 1061-1066.
- [4] MOUSSAVI G, POURAKBAR M, AGHAYANI E, et al. Comparing the efficacy of VUV and UVC/ $S_2O_8^{2-}$ advanced oxidation processes for degradation and mineralization of cyanide in wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294: 273-280.
- [5] JORGE N, TEIXEIRA A R, LUCAS M S, et al. Combined organic coagulants and photocatalytic processes for winery wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 326: 116819.
- [6] WU X H, DENG J, YE J W, et al. Simultaneous determination of peroxydisulfate and bisulfite concentrations with quenching-agent-assisted iodometry[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, 154: 153-162.
- [7] LIU Y J, WANG L L, DONG Y X, et al. Current analytical methods for the determination of persulfate in aqueous solutions: a historical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129143.
- [8] WHITE H S, BARD A J. Electrogenenerated chemiluminescence. 41. Electrogenenerated chemiluminescence and chemiluminescence of the $Ru(2,2'-bpy)_3^{2+}$ - $S_2O_8^{2-}$ system in acetonitrile-water solutions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104(25): 6891-6895.
- [9] GOKULAKRISHNAN S, MOHAMMED A, PRAKASH H. Determination of persulphates using N,N-diethyl-p-phenylenediamine as colorimetric reagent: oxidative coloration and degradation of the reagent without bactericidal effect in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 223-231.
- [10] LU H Z, XU S F. Visualizing BPA by molecularly imprinted ratiometric fluorescence sensor based on dual emission nanoparticles[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 92: 147-153.
- [11] SHANG L, DONG S J, NIENHAUS G U. Ultra-small fluorescent metal nanoclusters: synthesis and biological applications[J]. *Nano Today*, 2011, 6(4): 401-418.
- [12] HAO D Z, ZHANG X L, SU R X, et al. Biomolecule-protected gold nanoclusters: synthesis and biomedical applications[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2023, 11(23): 5051-5070.
- [13] 薛晨怡, 刘林佳, 王婷, 等. 荧光法检测重金属铅离子的研究进展[J]. *应用化学*, 2022, 39(7): 1039-1051.
XUE C Y, LIU L J, WANG T, et al. Research progress on fluorescence detection of heavy metal lead ion[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2022, 39(7): 1039-1051.
- [14] WANG H B, LI Y, BAI H Y, et al. DNA-templated Au nanoclusters and MnO_2 sheets: a label-free and universal fluorescence biosensing platform[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 259: 204-210.
- [15] TANG Z R, CHEN F J, WANG D, et al. Fabrication of avidin-stabilized gold nanoclusters with dual emissions and their application in biosensing[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2022, 20(1): 306.
- [16] TAN K X, MA H Z, MU X Y, et al. Application of gold nanoclusters in fluorescence sensing and biological detection[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2024, 416(27): 5871-5891.
- [17] 欧丽娟, 陈兰兰, 罗建新, 等. 基于聚 A 金纳米簇探针的荧光猝灭法检测半胱氨酸[J]. *分析实验室*, 2020, 39(10): 1170-1173.
OU L J, CHEN L L, LUO J X, et al. Poly(adenine)-templated fluorescent gold nanoclusters for "turn-off" detection of cysteine

- [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2020, 39(10): 1170-1173.
- [18] WU Z K, JIN R C. On the ligand's role in the fluorescence of gold nanoclusters[J]. Nano Letters, 2010, 10(7): 2568-2573.
- [19] SU J X, FENG C C, WU Y, et al. A novel gold-nanocluster-based fluorescent sensor for detection of sodium 2-mercaptoethanesulfonate[J]. RSC Advances, 2019, 9(33): 18949-18953.
- [20] ZHANG P, WANG Y, YIN Y B. Facile fabrication of a gold nanocluster-based membrane for the detection of hydrogen peroxide [J]. Sensors, 2016, 16(7): 1124.
- [21] HAYYAN M, ALI HASHIM M, ALNASHEF I M. Superoxide ion: generation and chemical implications [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(5): 3029-3085.
- [22] WANG D M, ZHANG Y, ZHENG L L, et al. Singlet oxygen involved luminol chemiluminescence catalyzed by graphene oxide [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(40): 21622-21628.
- [23] WANG D M, GAO M X, GAO P F, et al. Carbon nanodots-catalyzed chemiluminescence of luminol: a singlet oxygen-induced mechanism [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(37): 19219-19225.
- [24] HE L, JIANG Z W, LI W, et al. In situ synthesis of gold nanoparticles/metal-organic gels hybrids with excellent peroxidase-like activity for sensitive chemiluminescence detection of organophosphorus pesticides [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(34): 28868-28876.
- [25] CHENG Q H, HAO A Y, XING P Y. Stimulus-responsive luminescent hydrogels: design and applications [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 286: 102301.
- [26] DAVE N, CHAN M Y, HUANG P J, et al. Regenerable DNA-functionalized hydrogels for ultrasensitive, instrument-free mercury(II) detection and removal in water [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(36): 12668-12673.

Special Contribution

Highly Selective and Visual Detection of Potassium Persulfate Based on the Luminescent Gold Nanoclusters

WANG Yi¹, TENG Xiaoyin¹, DUAN Peiying², KONG Haixia², WANG Yi²

(1. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 401331;

2. College of Pharmacy, Chongqing Medical University, Chongqing 400016, China)

Abstract: Potassium persulfate ($K_2S_2O_8$), as a widely used inorganic sulfur-containing peroxide in industrial fields, serves primarily as a bleaching agent, in film processing, and as an initiator for resin and rubber synthesis. However, there is currently a lack of efficient methods to distinguish it among various sulfur-containing inorganic compounds with multiple valence states. Bovine serum albumin-stabilized gold nanoclusters (BSA-Au NCs) were employed as a luminescent probe to achieve highly selective discrimination and sensitive detection of $K_2S_2O_8$ in the presence of diverse sulfur-containing inorganic compounds. The fluorescence intensity of BSA-Au NCs exhibited continuous quenching with increasing $K_2S_2O_8$ concentration, showing a good linear relationship within the concentration range of $5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, with a detection limit as low as $1.3 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Furthermore, a gel-based solid-phase device fabricated using BSA-Au NCs enabled highly selective visual sensing of $K_2S_2O_8$. This gel-phase device demonstrates broad application potential for on-site rapid detection in practical scenarios.

Keywords: gold nanoclusters; solid-phase sensing; visual detection; potassium persulfate

(责任编辑 黄颖)