

氧化石墨烯铽配合物电致化学发光体 合成及四环素的灵敏检测

杨延梅¹, 冉雨晴¹, 王 存^{1,2}

(1. 重庆交通大学河海学院, 重庆 400074;
2. 重庆第二师范学院生物与化学工程学院, 重庆 400067)

摘要 在镧系配合物的制备过程中引入导电性好、比表面积高的氧化石墨烯, 合成了一种导电性好的氧化石墨烯铽配合物(GO-Tb-COP)电致化学发光(ECL)阴极发光体. 相对于传统配合物(如Tb-COP), GO-Tb-COP具有更高的ECL强度、更强的导电性和更大的比表面积, 其原因是GO增加了GO-Tb-COP的导电性和比表面积, 进而加速内部电荷传输, 提高其自身的电化学活性, 最终实现强的ECL发光信号. 以环境污染物四环素(TC)为信号猝灭靶分子, GO-Tb-COP为ECL发光体, 立方体二氧化铈(CeO_2)为共反应促进剂和信号稳定剂, 过硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)为共反应试剂, 构建了用于TC检测的三元ECL传感器, 其检出限低至0.44 pmol/L ($S/N=3$). 此外, 该传感器具有高的选择性、良好的稳定性和重现性, 可用于实际样品TC的检测. 通过增强配合物的导电性和比表面积提高镧系配合物ECL性能的策略, 为合成高效镧系配合物ECL发光体提供了新的机遇.

关键词 氧化石墨烯; 镧系配合物; 电致化学发光; 四环素; 传感器

中图分类号 O657 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240361

Synthesis of Graphene Oxide Terbium Complex Electrochemiluminescence Material and Sensitive Detection of Tetracycline

YANG Yanmei¹, RAN Yuqing¹, WANG Cun^{2*}

(1. Hehai College, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;
2. College of Biological and Chemical Engineering, Chongqing University of Education, Chongqing 400067, China)

Abstract Graphene oxide with good electrical conductivity and high specific surface area was introduced into the preparation of lanthanide complexes, and a well-conductive graphene terbium complex (GO-Tb-COP) electrochemiluminescence (ECL) cathodoluminescent was synthesized. GO-Tb-COP has higher ECL intensity, stronger conductivity, and larger specific surface area than traditional complexes (such as Tb-COP) because GO increases the conductivity and specific surface area of GO-Tb-COP, which further accelerates its internal charge transport, improves its electrochemical activity, and ultimately achieves strong ECL emission signals. A ternary ECL sensor for sensitive detection of tetracycline (TC) was constructed with TC as signal quenching target molecule, GO-Tb-COP as ECL emitter, cubic ceria dioxide (CeO_2) as co-reaction promoter and signal stabilizer, and persulfate ion ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) as co-reaction

收稿日期: 2024-07-22. 网络首发日期: 2024-09-12.

联系人简介: 王 存, 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米材料及电化学生物传感器方面的研究. E-mail: wangcun5224@126.com

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(批准号: 22204010)、重庆市自然科学基金(批准号: CSTB2022NSCQ-MSX0967)、重庆市博士后基金项目(批准号: 2022CQBSHTB3005)和重庆市教委科技研究项目(批准号: KJQN202201631)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22204010), the Natural Science Foundation of Chongqing, China (No. CSTB2022NSCQ-MSX0967), the Chongqing Postdoctoral Research Project Special Support, China (No. 2022CQBSHTB3005) and the Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission of China (No. KJQN202201631)

reagent, and the detection limit of the sensor was as low as 0.44 pmol/L ($S/N=3$). In addition, the sensor has high selectivity, good stability and reproducibility, and has been successfully applied to the detection of TC in real samples. In conclusion, the strategy of improving the ECL performance of lanthanide complexes by enhancing the conductivity and specific surface area of the complexes provides new opportunities for the synthesis of high-efficiency lanthanide complex ECL emitter.

Keywords Graphene oxide; Lanthanide complexes; Electrochemiluminescence; Tetracycline; Sensor

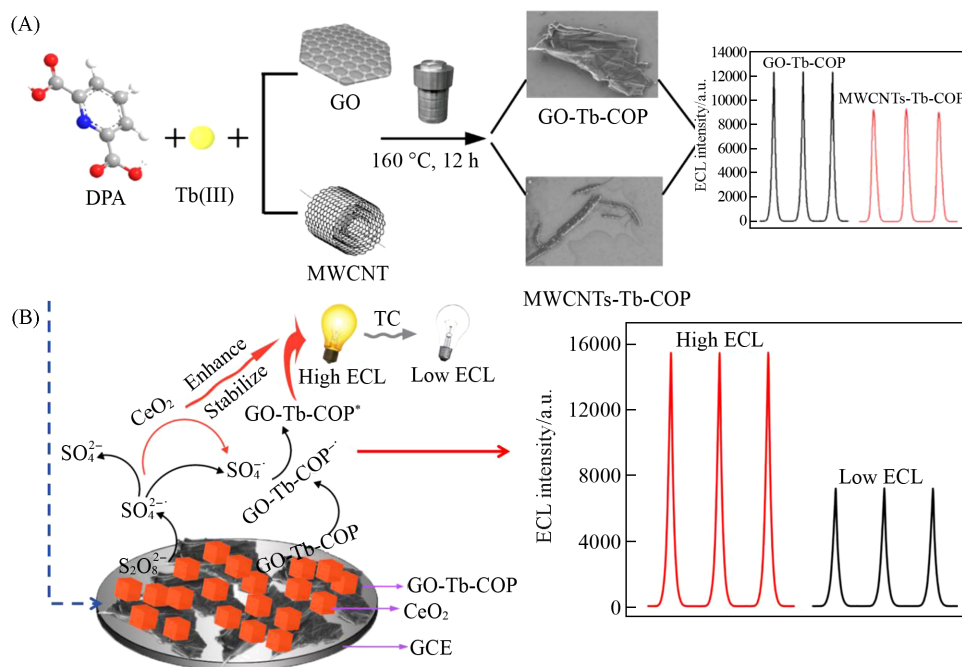
四环素(TC)作为一种抗生素,对革兰氏阳性和阴性细菌都具有一定的抑制性,主要通过阻断细菌蛋白质的合成来发挥作用^[1,2],在疾病治疗、畜禽及水产养殖中具有重要作用^[3]。然而,TC不容易降解,过度使用会导致TC残留。研究表明,TC残留会抑制土壤中某些酶的活性,进而影响农业的可持续发展,对土壤、水质和生态系统都有危害^[4]。此外,TC的过度使用还可能诱发耐药细菌产生抗性基因,这些基因可能通过食物链对人类健康构成长远威胁^[5]。目前采用的TC检测方法主要包括分光光度法^[6]、高效液相色谱法(HPLC)^[7]、毛细管电泳(CE)^[8]和液相色谱-串联质谱法(LC-MS)^[9]等。其中,LC-MS, HPLC及CE的分离效果和灵敏度好,但费用昂贵,样品处理时间长,操作复杂,需具备专业技术,故应用受限。分光光度法操作便捷、反应快速,但背景信号高,准确性稍显不足。因此,研发一种简单、准确、高效的方法,从定性和定量两方面实现食品或环境中TC的灵敏检测具有重要意义。

电致化学发光(ECL)传感器具有简单、快速、稳定,背景信号可忽略和灵敏度高等优点^[10-12],已被认为是一项具有广泛应用前景的检测技术,在环境监测和药物检测等领域展现出巨大潜力,同时也是一种很有前景的TC检测新方法。如Zhong等^[13]设计了分子印迹聚合物包覆的复合ECL材料用于TC高灵敏检测。Kuang等^[14]采用溶剂热法合成了一系列过渡金属离子掺杂镧系双核配位聚合物(Tb-Zn-CPs)新型ECL阴极发光体,并构建了用于TC检测的ECL传感器。上述两种方法新颖独特,已成功用于乳制品中的TC检测,回收率良好,但仍存在传感器灵敏度低的问题。Li等^[15]合成了钷金属有机凝胶(TOG)ECL阴极发光体,并构建了用于TC检测的ECL传感器。该方法简单、方便,但传感器存在稳定性较低的问题。因此,提升ECL传感器检测TC的灵敏度和稳定性仍是目前的研究热点。

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的氧化产物,具有表面积较大、水溶性好、导热性好等优点^[16]。尽管GO的导电性比石墨烯稍差,但其表面含有大量羟基、羧基等基团,使GO具有出色的化学活性,已被用于制备导电薄膜^[17]、高导电质子交换膜^[18]、镧系元素分离的异质结构膜^[19]、分离膜^[20]及荧光探针^[21]等。其中,镧系配位聚合物(Ln-COP)因其固有的发光特性($4f-4f$ 跃迁),如有较长的发光寿命和较高的发光效率,逐渐成为一种备受关注的新型ECL材料。迄今,Tb金属有机凝胶、TbRu金属有机凝胶、Ce/Tb双金属配位聚合物及Eu簇配位聚合物等系列配合物已被合成并应用于ECL传感检测。上述Ln-COP发光体的合成拓宽了ECL传感的应用,但大多数配合物的导电性差(一般 $<10^{-8}$ S/m),有些甚至为绝缘体^[22]。配合物导电性差在一定程度上会抑制发光体的电化学反应活性,从而影响发光体的ECL性能。考虑到GO具有良好的导电性和大的表面积,在Ln-COP的合成过程中引入GO不仅能够进一步提高Ln-COP的负载能力,还能加快配合物框架内的电荷运输,提高稳定性,进一步提升Ln-COP的ECL发光性能和稳定性。如Liang等^[19]将GO引入到Ln-COP的合成中,制备了导电性好的复合荧光探针,实现了2,4-二硝基甲苯和二吡啶酸的高效荧光检测。目前,将GO引入到ECL发光体的制备鲜有报道。

基于此,本文将导电性好、表面积大的GO引入到钷配合物ECL发光体的制备中,合成了一种导电性好、发光信号高且稳定的氧化石墨烯钷配合物(GO-Tb-COP)阴极ECL发光体。GO-Tb-COP与多壁碳纳米管钷配合物MWCNTs-Tb-COP相比,ECL信号明显增加[Scheme 1(A)]。此外,GO-Tb-COP与传统配合物[如钷配合物(Tb-COP)]相比,导电性明显增加,其阻抗半圆直径(电子转移电阻)减少约317 Ω , ECL信号强度增加约11814 a.u. 以TC为信号猝灭靶分子,GO-Tb-COP为ECL发光体,立方体二氧化铈(CeO_2)为共反应促进剂和信号稳定剂,过硫酸根($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)为共反应试剂,构建了用于TC灵敏检测的三元ECL传感器[Scheme 1(B)]。 CeO_2 附着在GO-Tb-COP表面,实现GO-Tb-COP ECL信号的外源性激发;GO由于其良好的导电性和较大的比表面积,不仅加速了电子转移,还实现了GO-Tb-COP ECL

信号的内源性激发. 最后, 将该ECL传感器用于自来水中TC的检测, 回收率为100.5%~107.2%, 实验结果表明, 所构建传感器具备较准确的性能, 为环境中TC的灵敏、快速、精准检测提供了可能.



Scheme 1 Synthesis of GO-Tb-COP and MWCNTs-Tb-COP(A), the ECL mechanism of CeO₂/GO-Tb-COP/GCE and the proposed ECL sensor for TC detection(B)

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化石墨烯(GO, 纯度>99%)、四环素[TC, CP(中国药典)]、六水合硝酸铽[Tb(NO₃)₃·6H₂O, 纯度99%]、六水合硝酸铈[Ce(NO₃)₃·6H₂O, 纯度99.5%]、2,6-吡啶-二羧酸(DPA, 纯度99%)、无水乙醇(纯度≥99.7%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 纯度99.5%)、过硫酸钾(K₂S₂O₈, 纯度≥99.7%)、氢氧化钠(NaOH, 纯度≥97%)、氯化钾(KCl, 纯度99.5%)、抗坏血酸(AA, 纯度99%)、尿酸(UA, 纯度99%)、碳酸钠(Na₂CO₃, 纯度99.5%)、硫酸镁(MgSO₄·7H₂O, 纯度99%)、硫酸铜(CuSO₄·5H₂O, 纯度99.8%)均为分析纯, 购于美国Sigma-Aldrich公司.

MPI-EII型电致化学发光分析仪(西安瑞迈电子科学技术有限公司)和CHI 660E型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)用于电化学表征; PE-Frontier型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 美国Perkin Elmer公司); TU-1950型紫外-可见光谱仪(UV-Vis, 北京普析通用仪器有限责任公司, 中国)、X射线光电子能谱仪(XPS, 美国Thermo Fisher Scientific公司)用于材料组成表征. S-4800型扫描电子显微镜(SEM, 日本日立仪器有限公司)和Tecnai G2 F20型透射电子显微镜(TEM, 美国FEI公司)用于材料形貌表征. 三电极系统: 修饰玻碳电极(GCE, $\Phi=4$ mm)为工作电极, 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极. 电压扫描范围0~-1.8 V, 光电倍增管电压700 V, 扫描速率200 mV/s, ECL的测试底液为含有0.1 mol/L K₂S₂O₈的0.1 mol/L磷酸缓冲溶液(PBS, pH=7.0).

1.2 实验过程

1.2.1 GO-Tb-COP的制备 将1 mg GO超声分散到2 mL DMF中, 然后, 加入5 mL Tb(NO₃)₃·6H₂O溶液(0.04 mol/L, 无水乙醇为溶剂), 搅拌12 h后离心, 用DMF洗涤, 将得到的固体分散到2 mL DMF中. 再将0.01337 mg/mL 2,6-吡啶-二羧酸[DPA, 溶剂为DMF和无水乙醇(1:1)]加入到上述GO分散液中, 于160 °C水热反应12 h, 反应结束后, 离心并用无水乙醇和水洗涤产物, 记为GO-Tb-COP. 最后, 将

GO-Tb-COP重新分散到1 mL水中, 室温下储存备用.

1.2.2 CeO_2 的制备 采用水热法制备二氧化铈(CeO_2)^[23]. 首先, 将6.9475 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于5 mL水中, 得到均一透明溶液, 随后将其缓慢滴入35 mL NaOH (14 mol/L)中, 搅拌30 min后, 于160 °C水热反应24 h, 得到立方体状 CeO_2 .

1.2.3 修饰电极的制备 首先, 用0.3和0.05 μm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末将裸玻碳电极(GCE)抛光处理, 超声清洗至镜面. 随后, 将10 μL 发光混合物(由0.5 mg/mL GO-Tb-COP和36.8 mg/mL CeO_2 按体积比1:1混合组成)滴涂至GCE表面, 室温下干燥, 得到 $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$. 以不同浓度的TC为信号猝灭剂, 实现高灵敏检测TC.

2 结果与讨论

2.1 GO-Tb-COP和 CeO_2 的表征

采用SEM和TEM对GO-Tb-COP的形貌进行了表征. 如图1(A)和(B)所示, GO-Tb-COP尺寸达微米级别, GO表面被均匀包裹, 表明GO被成功引入到镧系配合物的合成中. 选区电子衍射(SAED)结果表明, GO-Tb-COP具有典型石墨烯蜂窝形晶格[图1(C)]. 能量色散X射线(EDX)分析表明, GO-Tb-COP由C, O, N和Tb元素组成, 且各元素在GO-Tb-COP中分布均匀[图1(D)]. 采用SEM表征了 CeO_2 [图1(E)]和 $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}$ 复合材料[图1(F)]的形貌及尺寸, 结果表明, CeO_2 为纳米立方体, 尺寸约100~400 nm. 在 $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}$ 复合材料中, CeO_2 附着在GO-Tb-COP表面, 起到稳定GO-Tb-COP ECL信号的目的.

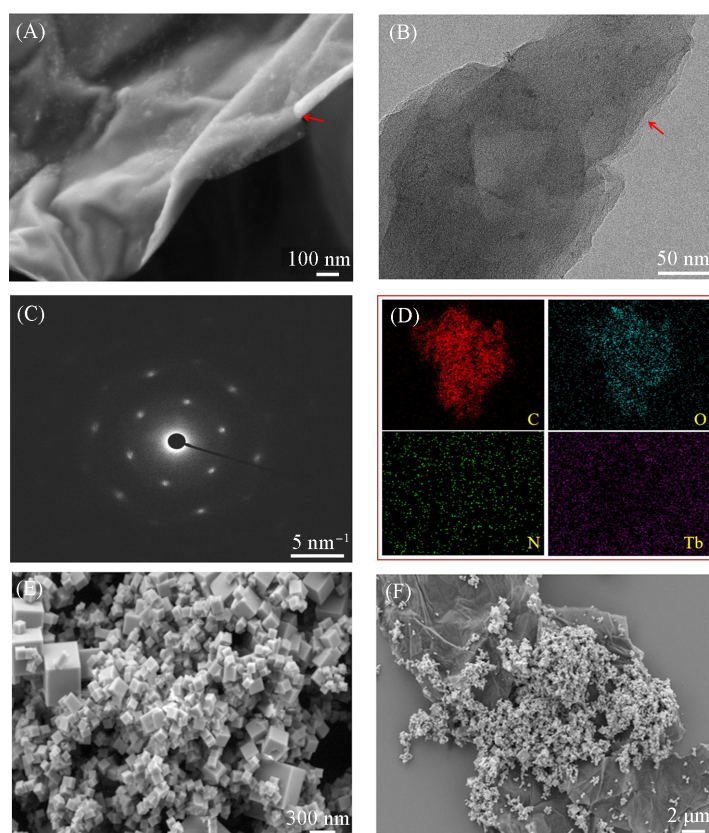


Fig. 1 SEM(A) and TEM(B) images, SAED image(C) and relative elemental mappings(D) of GO-Tb-COP, SEM images of CeO_2 (E) and $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}$ (F)

采用FTIR, UV-Vis和XPS表征了GO-Tb-COP的组成. 如图2(A)所示, 配体2,6-吡啶-二羧酸(DPA)谱线上1700和1419 cm^{-1} 处的吸收峰为 -COOH 和 C=O 的伸缩振动(谱线a); 配体GO(谱线b)谱线上3400, 1730, 1220和1050 cm^{-1} 的吸收峰分别为 O-H , C=O , C-O-C 和 C-O 的伸缩振动; 当

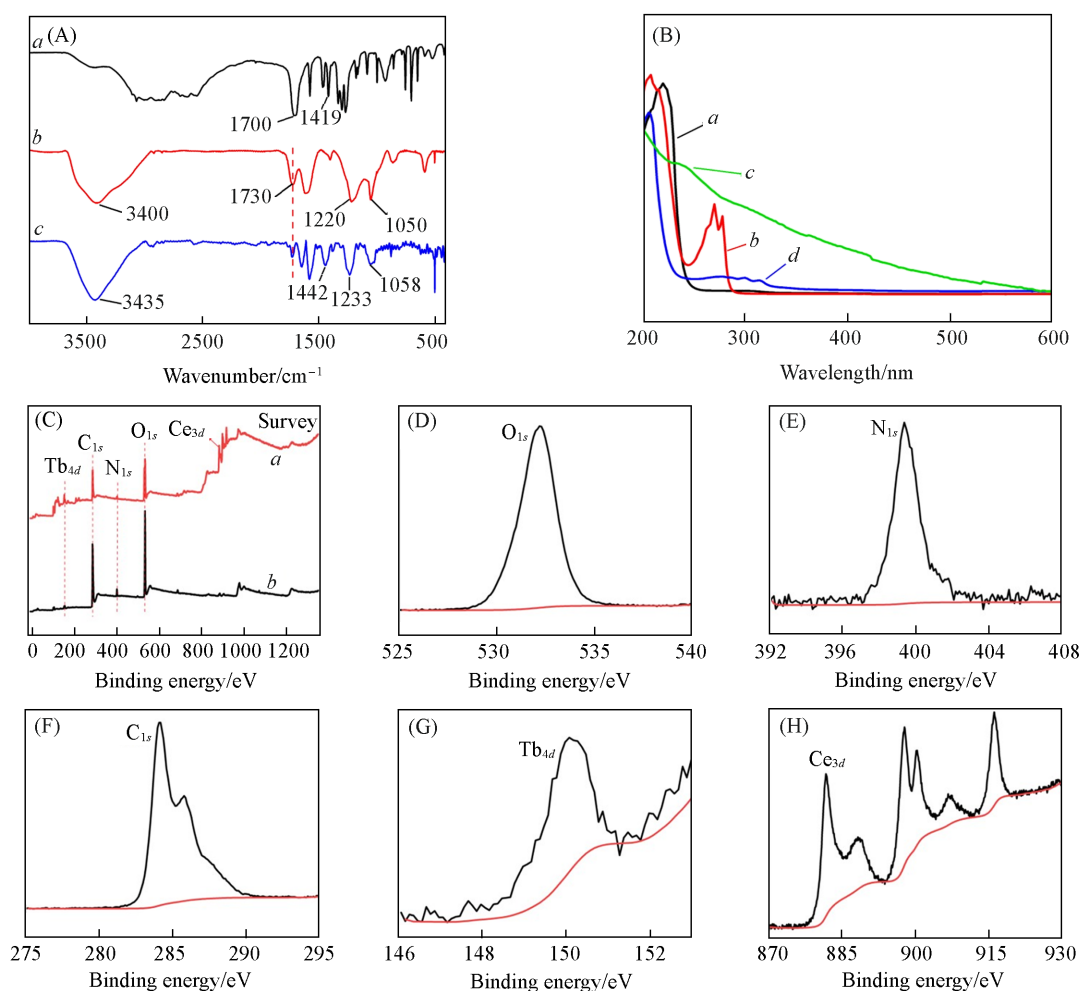


Fig. 2 FTIR spectra(A) of DPA(*a*), GO(*b*) and GO-Tb-COP(*c*), UV-Vis absorption spectra(B) of $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*a*), DPA(*b*), GO(*c*) and GO-Tb-COP(*d*), survey XPS spectra of $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}$ (*a*) and GO-Tb-COP(*b*)(C) and XPS spectra of O_{1s} (D), N_{1s} (E), C_{1s} (F), Tb_{4d} (G) and Ce_{3d} (H) in $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}$

GO, DPA 与 Tb^{3+} 形成 GO-Tb-COP 后 (谱线 *c*), 3400, 1220 和 1050 cm^{-1} 处的峰红移至 3435, 1233 和 1058 cm^{-1} 处, 说明 GO 与 Tb^{3+} 发生配位. GO-Tb-COP 与 DPA 相比, 吸收峰分别移至 1730 和 1442 cm^{-1} 处, 证实 DPA 与 Tb^{3+} 配位. 图 2(B) 中, 300 nm 处的峰为 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 中 Tb^{3+} 的电子跃迁 (谱线 *a*), 270 和 275 nm 处的峰为 DPA 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[24] (谱线 *b*), 236 nm 处特征吸收峰为 GO 的芳环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (谱线 *c*); 当 GO, DPA 与 Tb^{3+} 配位形成 GO-Tb-COP 后 (谱线 *d*), 236 nm 处的特征峰红移至 280 nm, 270 和 275 nm 处的特征峰红移至 300 nm, 300 nm 处的特征峰红移至 314 nm, 原因是配合物的共轭效应加强, 能级差变小, 使其吸收峰红移^[25]. 采用 XPS 对 GO-Tb-COP 和 $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}$ 复合纳米材料的组成进行了研究 [图 2(C)~(H)]. 284.18, 532.28, 399.38, 150.08 eV 处的特征峰分别对应 C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} 和 Tb_{4d} . Ce_{3d} 的特征峰位于 881.94, 888.48, 897.94, 900.35, 907.01, 916.21 eV^[26]. GO-Tb-COP 主要由 C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} 和 Tb_{4d} 组成 (谱线 *b*). $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}$ 主要由 C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} , Tb_{4d} 和 Ce_{3d} 组成 (谱线 *a*). 以上结果表明, GO-Tb-COP 和 $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}$ 复合材料成功制备.

利用 ECL 光谱研究了 GO-Tb-COP 的光学性质. 如图 3(A) 所示, GO-Tb-COP/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系的最大 ECL 发射波长为 716 nm (曲线 *b*), 与传统 $\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系的最大发射波长 567 nm (曲线 *a*) 相比红移了 149 nm, 表明本实验的发光体为 GO-Tb-COP, 且具有红光发射特性. 采用电化学阻抗 (EIS) 及 ECL 表征了 GO-Tb-COP 的导电性和 ECL 发光性能. 结果表明, 与传统配合物 (如 Tb-COP) 相比, GO-Tb-COP 的电化学阻抗值减小约 317Ω [图 3(B)], 但其 ECL 信号强度增加约 11814 a.u. [图 3(C)]. 根据 Randles-Sevcik

方程^[27], $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ 和 $\text{CeO}_2/\text{Tb-COP}/\text{GCE}$ 传感器的比表面积分别为 0.1148 和 0.1091 cm^2 . 表明当配合物中引入GO后, GO-Tb-COP的比表面积明显增大, 导致其导电性增强, 促进了配合物内电荷的运输, 从而增强了GO-Tb-COP的ECL信号强度^[22].

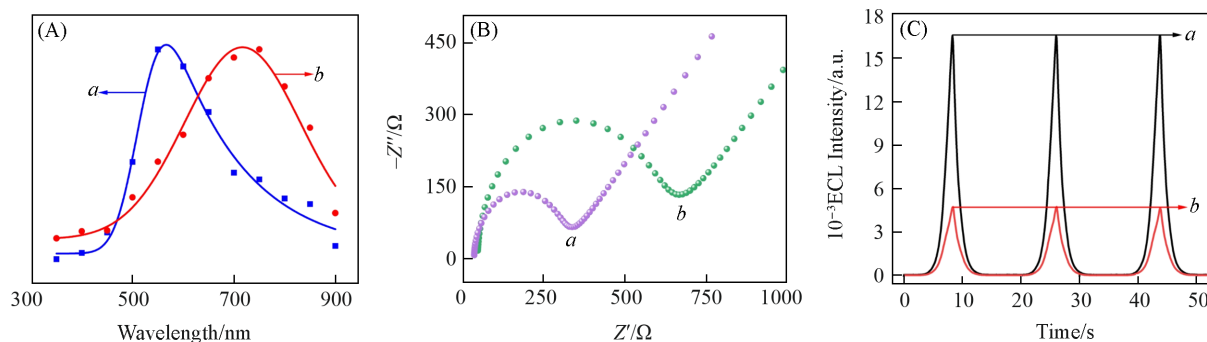


Fig. 3 ECL spectra (A) of $\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system(a) and $\text{GO-Tb-COP}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system(b), electrochemical impedance spectroscopy(B) of GO-Tb-COP (a) and Tb-COP (b), ECL signals(C) of GO-Tb-COP (a) and Tb-COP (b) in $0.1 \text{ mol/L K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solution

为探究传感器的发光机理, 测试了不同修饰电极的ECL信号. 如图4(A)所示, 在 0.1 mol/L 的PBS缓冲溶液中, 裸GCE(曲线a)的ECL信号基本为零, $\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ (曲线b)存在微弱的ECL信号, 表明GO-Tb-COP可以获得电子生成自由基离子 $(\text{GO-Tb-COP})^{\cdot-}$. 在含有 $0.1 \text{ mol/L K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的 0.1 mol/L PBS缓冲溶液($\text{pH}=7.0$)中, 裸GCE存在弱ECL信号(曲线c), 这是 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在阴极电位处获得电子生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$; 相反 $\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ 的ECL信号明显增加(曲线e), 表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\text{GO-Tb-COP}^{\cdot-}$ 反应生成了高能激发态 GO-Tb-COP^* , GO-Tb-COP^* 返回基态产生相对较强的ECL信号. 此外, 在含有 $0.1 \text{ mol/L K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的PBS缓冲溶液中, 与裸GCE(曲线c)和 $\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ (曲线e)相比, CeO_2/GCE (曲线d)和 $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ (曲线f)分别具有更高的ECL信号强度, 这是由于 CeO_2 可作为共反应加速剂, 提高 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的还原速率, 进而生成更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[28]. CeO_2 在体系中发挥了多重效用, 既可作为共反应加速剂增强ECL发光, 又可以作为信号稳定剂稳定ECL发光. 如图4(B)所示, $\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ 扫描300 s后, ECL信号不稳定(曲线a), 而 $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ 扫描300 s的ECL信号基本不发生变化(曲线b), 相对标准偏差(RSD)仅为 0.65% . 实验结果表明, 所构建传感器的稳定性较好.

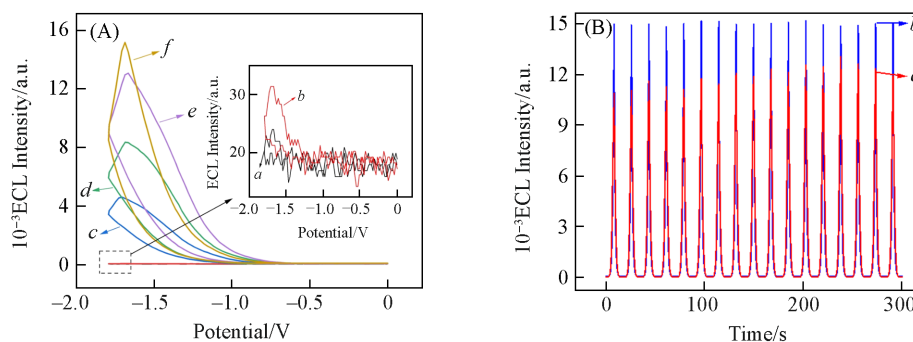
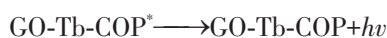
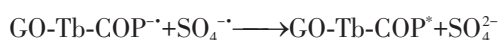
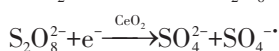


Fig. 4 ECL behavior(inset) of bare GCE(a) and $\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ (b) in 0.1 mol/L PBS ($\text{pH} 7.0$) solution, ECL behavior of bare GCE(c), CeO_2/GCE (d), $\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ (e) and $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ (f) in $0.1 \text{ mol/L K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solution(A), ECL response(B) of $\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ (a) and $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ (b) scans for 300 s

$\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系可能的ECL反应机理如下:



2.2 电极修饰过程表征及实验条件优化

对不同修饰电极进行了电化学循环伏安法(CV)、电化学阻抗谱(EIS)和ECL表征. 如图5(A)所示, 与裸GCE(谱线*a*)相比, $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ (谱线*b*)的峰电流值减小, 这主要是由于 CeO_2 差的导电性所致. 当测试底液中含有 1 mmol/L TC时, 传感器的峰电流值因生物分子的非导电性而持续下降(谱线*c*). 如图5(B)所示, 电子传递电阻(R_s)由阻抗谱中的半圆直径决定, 其测定结果与CV结果一致. 此外, 通过ECL强度-时间曲线对传感器的构建过程进行了进一步表征, 如图5(C)所示, $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ (谱线*b*)的ECL信号明显高于裸GCE(谱线*a*), 当加入 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ TC后, 由于TC猝灭ECL信号, 因此传感器的ECL信号急剧下降(谱线*c*). CV, EIS和ECL表征结果表明传感器的成功制备.

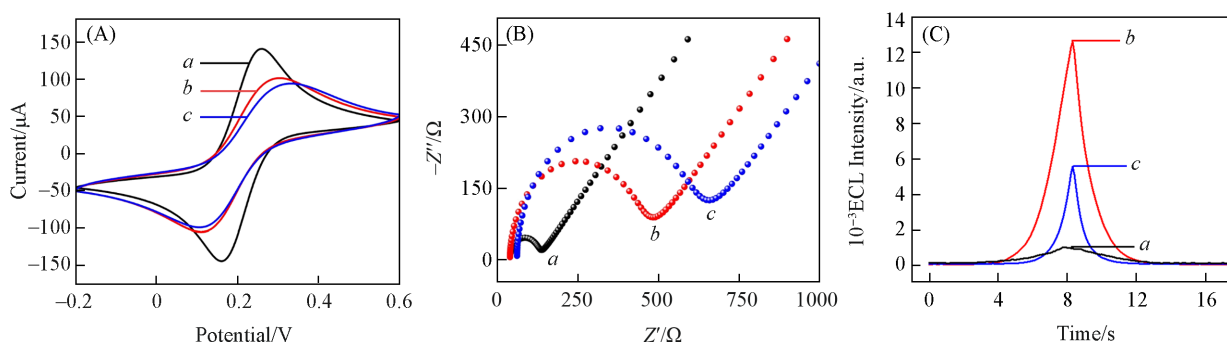


Fig. 5 CV curves(A), EIS diagrams(B) and ECL responses(C) of GCE(*a*), $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ (*b*) and $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}/\text{TC}/\text{GCE}$ (TC: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)(*c*)

为获得最佳的ECL性能, 探究了测试底液pH值、发光体体积、GO-Tb-COP合成的反应时间和温度对ECL信号的影响. 如图6(A)所示, 传感器的ECL信号强度随pH值的增加先增强后下降, 在 $\text{pH}=7.0$ 处达到最强. 发光体浓度对ECL信号强度也有影响, 如图6(B)所示, ECL强度随发光体体积的增大而

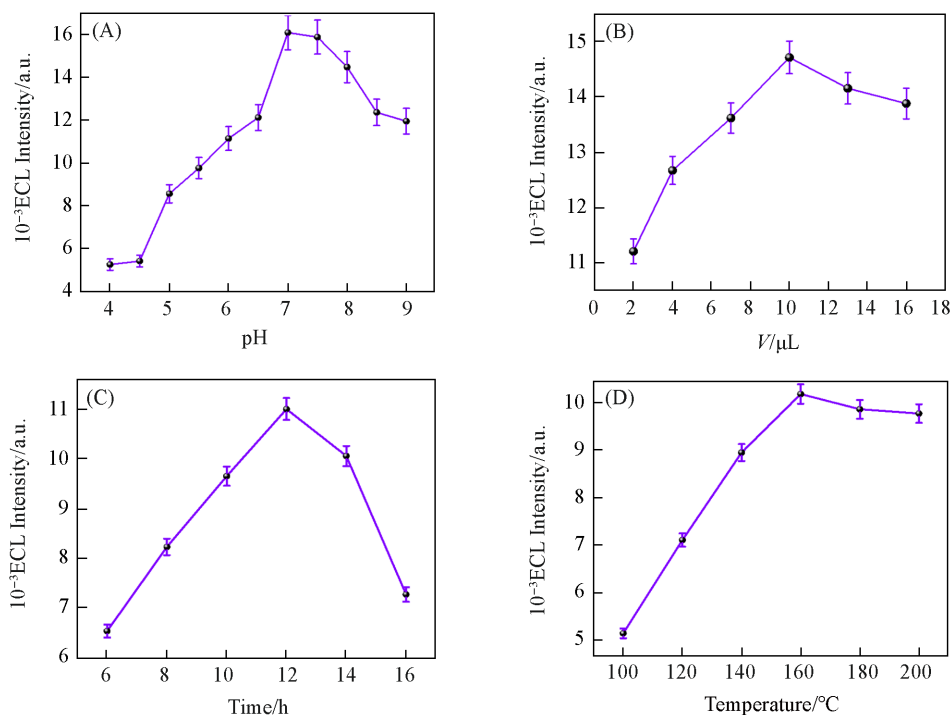


Fig. 6 Effects of pH of co-reactant $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (A), volume of $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}$ (B) on electrochemiluminescence intensity, reaction time(C) and reaction temperature(D)

增强,当发光试剂用量超过 10 μL 时, ECL 信号强度出现轻微降低趋势,可能因为发光体体积继续增加时,增加了发光体堆积厚度,不利于电子交换^[29]. 因此,选择 10 μL $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}$ 发光体用量及 $\text{pH}=7.0$ 的测试底液用于后续实验. 此外,还考察了 GO-Tb-COP 合成中反应时间和温度对 ECL 信号的影响. 在 GO-Tb-COP 合成过程中,当反应时间由 6 h 增加 16 h, ECL 信号值由强变弱,在 12 h 时信号值达到最大[图 6(C)]. GO-Tb-COP 合成过程中反应温度对 ECL 信号的影响如图 6(D)所示, ECL 信号随反应温度的增加先增强,在 160 $^\circ\text{C}$ 后稍微下降并逐渐趋于平衡. 因此,在合成 GO-Tb-COP 时,选择水热反应温度为 160 $^\circ\text{C}$,时间为 12 h.

2.3 TC 的传感检测

为测试传感器的定量检测范围,将该传感器用于检测不同浓度 TC 的 ECL 响应. 结果如图 7(A)所示, ECL 信号随 TC 浓度的增加逐渐降低,其 ECL 信号变化差值 ΔI ($\Delta I = I_0 - I$, I_0 和 I 分别代表空白和不同 TC 浓度下传感器的 ECL 强度)随着 TC 浓度增加而增大[图 7(B)],在 $1.0 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 的线性范围内, ΔI 与 TC 浓度的对数呈线性关系. 线性方程为 $\Delta I = 896.51 \lg c + 12289.5$ ($R^2 = 0.990$),检测限 (LOD) 为 0.44 pmol/L ($S/N=3$). 与其他多种检测方法相比(表 1), $\text{CeO}_2/\text{GO-Tb-COP}/\text{GCE}$ 具有相对较低的 LOD、更宽的线性范围,在环境监测领域具备巨大的潜力.

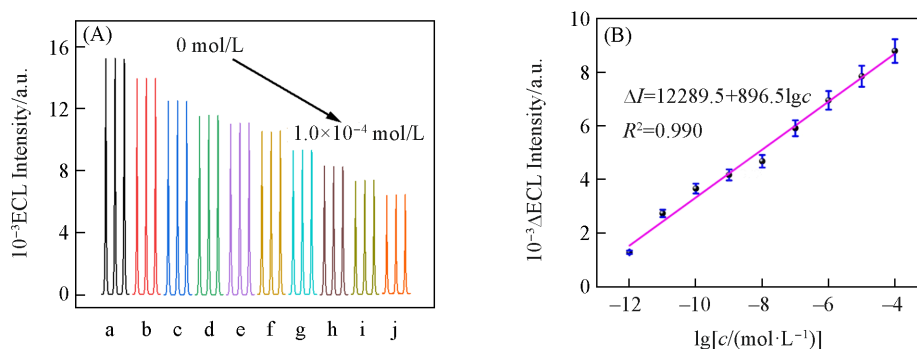


Fig. 7 ECL responses of TC modified electrodes with different concentrations(A) and linear relationship curve(B)

(A) TC concentration/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), a—j: 0, 1.0×10^{-12} , 1.0×10^{-11} , 1.0×10^{-10} , 1.0×10^{-9} , 1.0×10^{-8} , 1.0×10^{-7} , 1.0×10^{-6} , 1.0×10^{-5} , 1.0×10^{-4} .

Table 1 Comparison of different TC detection methods

Method	Linear range/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	LOD/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ref.
Fluorescence	$1.0 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-5}$	1.3×10^{-8}	[30]
Colorimetric	$3.0 \times 10^{-7} \sim 6.0 \times 10^{-6}$	5.0×10^{-9}	[31]
Chemoluminescence	$2.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-6}$	6.0×10^{-8}	[32]
Electrochemistry	$5.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-6}$	1.8×10^{-8}	[33]
Photoelectrochemistry	$1.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-8}$	3.0×10^{-12}	[34]
ECL	$1.0 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-4}$	4.4×10^{-13}	This work

2.4 传感器的检测性能分析

如图 8(A)所示,选取多种潜在干扰物,包括抗坏血酸(AA), Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} 和尿酸(UA)评估了传感器的选择性. 当向 1.0×10^{-11} mol/L 的 TC 中分别加入 100 倍干扰物质后,检测所得 ECL 信号无显著变化,证明构建的传感器具有相对较好的选择性. 为评估传感器的稳定性,连续扫描同一支电极 15 圈 (1.0×10^{-4} mol/L, TC), 其 ECL 信号基本稳定, RSD 为 0.4% [图 8(B)]. 将修饰电极于室温下避光储存 3, 5, 7 和 9 天后, 其 ECL 强度分别下降 4.6%, 7.6%, 9.4%, 11.5%. 此外,还考察了传感器的批间稳定性,如图 8(C)所示,对于相同条件下制备的 6 批电极,其 ECL 信号值接近, RSD 为 1.9%. 以上结果表明,该传感器具有优异的稳定性.

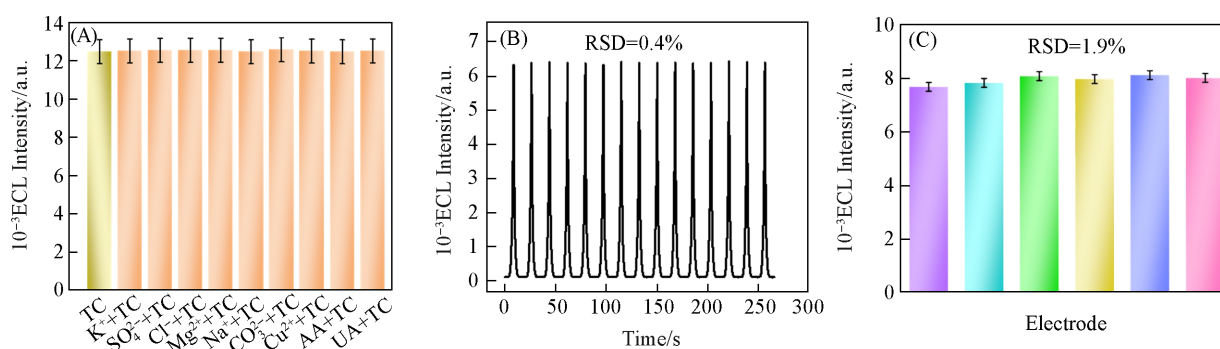


Fig. 8 Effect of interferences on the ECL response of TC(A), ECL response of the sensor with 15 consecutive scanning circles(B), and reproducibility of TC detection by the sensor(C)

2.5 实际样品的分析

为了研究该传感器的适用性,采用加标回收实验测定了自来水样品中TC的浓度.首先,取10 mL水样,离心取上层清液用0.45 μm滤膜过滤,随后将滤液用0.1 mol/L K₂S₂O₈(pH=7)稀释100倍,然后分别加入不同浓度的TC,测定ECL强度.结果如表2所示,TC的回收率为100.5%~107.2%,RSD为1.4%~2.8%,实验结果表明,所构建的ECL传感器能相对准确地测定自来水中TC,具有潜在的实际应用能力.

Table 2 Determination results of TC in tap water samples

Sample	Added/(mol·L ⁻¹)	Found/(mol·L ⁻¹)	Recovery(%)	RSD(%) (n=3)
Tap water	1×10 ⁻⁸	1.047×10 ⁻⁸	104.7	2.8
		1.072×10 ⁻⁸	107.2	
		1.005×10 ⁻⁸	100.5	
	1×10 ⁻⁹	1.054×10 ⁻⁹	105.4	1.4
		1.028×10 ⁻⁹	102.8	
		1.021×10 ⁻⁹	102.1	
	1×10 ⁻¹⁰	1.023×10 ⁻¹⁰	104.8	1.5
		1.016×10 ⁻¹⁰	102.3	
		1.050×10 ⁻¹⁰	101.6	
	1×10 ⁻¹¹	1.023×10 ⁻¹¹	102.3	1.5
		1.047×10 ⁻¹¹	104.7	
		1.059×10 ⁻¹¹	105.9	

3 结 论

利用简单的水热法合成了一种导电性好、比表面积高、发光信号强的GO-Tb-COP电致化学发光体.其中,导电GO的引入弥补了传统配合物导电性能差的缺点,并加速了配合物内电荷的输运,促进发光体的电化学反应,实现了GO-Tb-COP强的ECL发光.此外,CeO₂附着在GO-Tb-COP表面,实现了GO-Tb-COP ECL信号的外源性激发;GO由于具有良好的导电性和较大的比表面积,实现了GO-Tb-COP ECL信号的内源性激发.基于此,将CeO₂/GO-Tb-COP复合材料修饰到电极表面,利用CeO₂作为信号稳定剂和共反应加速剂,构建了可用于高灵敏检测TC的传感器.本研究在环境污染物TC的检测中展示出独特的优势,有望为环境监测提供更高效的新方法.

参 考 文 献

- [1] Park J., Gasparri A. J., Reck M. R., Symister C. T., Elliott J. L., Vogel J. P., Wenczewicz T. A., Dantas G., Tolia N. H., *Nat. Chem. Biol.*, **2017**, *13*(7), 730—736
- [2] Rusu A., Buta E. L., *Pharmaceutics*, **2021**, *13*(12), 30
- [3] Li C. H., Yang W. X., Zhang X. S., Han Y., Tang W. Z., Yue T. L., Li Z. H., *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*(6), 2054—2064

- [4] Fernández R., Ruiz A. I., García-Delgado C., González-Santamaría D. E., Antón-Herrero R., Yunta F., Poyo C., Hernández A., Eymar E., Cuevas J., *Science of the Total Environment*, **2018**, 645, 146—155
- [5] Antón-Herrero R., García-Delgado C., Alonso-Izquierdo M., García-Rodríguez G., Cuevas J., Eymar E., *Applied Clay Science*, **2018**, 160, 162—172
- [6] Supharook S. A., Ponghong K., Weerasuk B., Siringkhawut W., Grudpan K., *J. Iran Chem. Soc.*, **2020**, 17(9), 2385—2395
- [7] Yang C. Y., Bie J. X., Zhang X. M., Yan C. Y., Li H. J., Zhang M. H., Su R. F., Zhang X. G., Sun C. Y., *Spectroc. Acta Pt. A: Molec. Biomolec. Spectr.*, **2018**, 202, 382—388
- [8] Zhou J. J., Xu Z. Q., *Anal. Methods*, **2022**, 14(2), 174—179
- [9] Nunes M. J., Paz V., Cordas C. M., Noronha J. P., Branco L. C., *Anal. Methods*, **2022**, 14(9), 935—948
- [10] Hu L. Z., Xu G. B., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39(8), 3275—3304
- [11] Zhu D., Zhang Y., Bao S. S., Wang N. N., Yu S. Q., Luo R. G., Ma J., Ju H. X., Lei J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(8), 3049—3053
- [12] Nie Y. M., Tao X. L., Zhou Y., Yuan X. D., Zhuo Y., Chai Y. Q., Yuan R., *Anal. Chem.*, **2021**, 93(2), 1120—1125
- [13] Zhong Z. Y., Tang Y., Chen Y. R., Wang C. F., Zhao F. Q., Zeng B. Z., *Microchem J.*, **2023**, 195, 8
- [14] Kuang G. R., Wang C., Song L., Zhang G., Yang Y. Q., Fu Y. Z., *Food Chem.*, **2023**, 403, 8
- [15] Li Y., Jiang Z. W., Xiao S. Y., Huang C. Z., Li Y. F., *Anal. Chem.*, **2018**, 90(20), 12191—12197
- [16] Tang X. Y., *Controllable Preparation of Nano-graphene Oxide and its Applications in Chemical Separation and Energy Storage*, Xiamen University, Xiamen, **2018**(汤兴艳. 纳米氧化石墨烯的可控制备及其在物质分离和能源储存中的应用, 厦门: 厦门大学, **2018**)
- [17] Ho K. C., Teow Y. H., Mohammad A. W., Ang W. L., Lee P. H., *J. Membr. Sci.*, **2018**, 552, 189—201
- [18] Shi B. B., Wu H., Shen J. L., Cao L., He X. Y., Ma Y., Li Y., Li J. Z., Xu M. Z., Mao X. L., Qiu M., Geng H. B., Yang P. F., Jiang Z. Y., *ACS Nano*, **2019**, 13(9), 10366—10375
- [19] Liang J., Liu T. Q., Li Y. F., Liang W. B., Zhang X., Qian L. J., Li Z., Chen X. M., *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2022**, 3(3), 15
- [20] Li B. J., Tang W. J., Sun D., Li B. B., Ge Y. X., Ye X., Fang W., *J. Membr. Sci.*, **2021**, 640, 13
- [21] Tong Y. J., Yu L. D., Zheng J. T., Liu G. F., Ye Y. X., Huang S. M., Chen G. S., Yang H. S., Wen C., Wei S. B., Xu J. Q., Zhu F., Pawliszyn J., Ouyang G. F., *Anal. Chem.*, **2020**, 92(23), 15550—15557
- [22] Yang Y., Zhang J. L., Liang W. B., Zhang J. L., Xu X. L., Zhang Y. J., Yuan R., Xiao D. R., *Sens. Actuator B: Chem.*, **2022**, 362, 7
- [23] Li M., Zhang K., Ao L., Wu J., Li J. W., *Environmental Impact Assessment.*, **2023**, 45(1), 100—104(李勉, 张可, 敖亮, 吴进, 李嘉雯. 环境影响评价, **2023**, 45(1), 100—104)
- [24] Fan R. Q., Wang P., Ren J. Y., Zhou G. P., Yang Y. L., *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2011**, 31(7), 1734—1738(范瑞清, 王平, 任锦宇, 周广鹏, 杨玉林. 光谱学与光谱分析, **2011**, 31(7), 1734—1738)
- [25] Yu H., Cheng N. N., Xu D. F., Lin J. R., He Q. Z., *J. Chinese Society of Rare Earths*, **2014**, 32(3), 328—337(郁慧, 程宁宁, 许东芳, 林静容, 何其庄. 中国稀土学报, **2014**, 32(3), 328—337)
- [26] Meng F. M., Wang L. N., Cui J. B., *J. Alloy. Compd.*, **2013**, 556, 102—108
- [27] Shi J., Claussen J. C., McLamore E. S., ul Haque A., Jaroch D., Diggs A. R., Calvo-Marzal P., Rickus J. L., Porterfield D. M., *Nanotechnology*, **2011**, 22(35), 355502
- [28] Han Q., Wang C., Liu P. K., Zhang G., Song L., Fu Y. Z., *Biosens. Bioelectron.*, **2021**, 191, 8
- [29] Liu X. N., *Electrochemical Sensor Based on Copper Nitrogen-doped Carbon Derived Materials for the Detection of Nitrite in Food*, Shandong Agricultural University, Taian, **2022**(刘校男. 基于铜氮掺杂碳衍生材料的电化学传感器检测食品中的亚硝酸盐, 泰安: 山东农业大学, **2022**)
- [30] Yuan M., *Application of Fluorescent Sensors for the Detection of Anthrax Biomarkers and Tetracycline*, Huazhong Agricultural University, Wuhan, **2023**(袁密. 荧光传感器在炭疽生物标志物和四环素检测中的应用, 武汉: 华中农业大学, **2023**)
- [31] Liu D. M., *Application of Aptamer-functionalized Gold and Silver Nanomaterials in the Colorimetric Detection of Tetracycline*, Nanchang University, Nanchang, **2022**(刘丁闽. 基于适配体功能化金银纳米材料比色法检测四环素, 南昌: 南昌大学, **2022**)
- [32] Lau C., Lu J., Kai M., *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 503(2), 235—239
- [33] Besharati M., Hamed J., Hosseinkhani S., Saber R., *Bioelectrochemistry*, **2019**, 128, 66—73
- [34] Jiang K. T., *Portable Photoelectrochemical Aptasensor for Detection of Tetracycline Residue in Fish Based on Bi₂S₃/g-C₃N₄ Heterojunction*, Jiangsu University, Zhenjiang, **2022**(蒋开拓. 基于Bi₂S₃/g-C₃N₄异质结的便携式光电化学适配体传感方法检测鱼肉四环素残留研究, 镇江: 江苏大学, **2022**)

(Ed.: N, K)