

双发射碳点协同智能手机构建用于 Ag⁺和 Cu²⁺的便携式荧光比色传感器

王丛丛¹, 周恒博¹, 任丽芳¹, 申世刚^{1,2}, 马会春³, 董江雪¹

(1. 河北大学化学与材料科学学院, 保定 071002;

2. 京津冀(雄安新区)生态安全与生态保护教育部工程研究中心, 保定 071002;

3. 河北省矿产资源与生态环境监测重点实验室, 保定 050081)

摘要 以柠檬酸、聚乙烯亚胺和邻苯二胺为碳源, 通过水热法制备了发射蓝色和黄色荧光的碳点(CDs), 将上述两种 CDs 通过自组装构筑成双发射探针(B/Y-CDs), 构建了用于水溶液中 Ag⁺和 Cu²⁺的可视化荧光传感器. 采用高分辨透射电子显微镜、Zeta 电位分析、X 射线衍射谱和红外光谱对 B/Y-CDs 进行了表征. 结果表明, B/Y-CDs 的激发波长为 350 nm, 发射波长为 465 和 555 nm, 将 Ag⁺引入体系后, 黄色荧光强度显著降低, 而蓝色荧光仅有少量减少; 将 Cu²⁺引入体系后, 黄色荧光强度显著增加, 而蓝色荧光强度明显降低; 进一步考察了 pH 值、时间和温度对传感器性能的影响. 在最佳实验条件下, B/Y-CDs 检测 Ag⁺的线性范围为 0.05~250 μmol/L, 检出限为 19.70 nmol/L; B/Y-CDs 检测 Cu²⁺的线性范围为 0.02~200 μmol/L, 检出限为 8.87 nmol/L. 所构建的传感器具有良好的选择性, 且可用于水环境中 Ag⁺和 Cu²⁺的检测, 样品回收率分别为 93.7%~105.7% 和 95.3%~106.6%. 此外, 结合智能手机上的颜色识别器 app, 将构建的传感器整合到智能手机平台中以记录颜色变化, 实现了对水溶液中 Ag⁺和 Cu²⁺的快速、灵敏的可视化定量检测.

关键词 碳点; 银离子; 铜离子; 荧光比率传感器; 可视化检测

中图分类号 O657.1

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240422

Dual-emission Carbon Dots Work with Smartphones to Build Portable Fluorescence Colorimetric Sensors for Ag⁺ and Cu²⁺

WANG Congcong¹, ZHOU Hengbo¹, REN Lifang¹, SHEN Shigang^{1,2},
MA Huichun^{3*}, DONG Jiangxue^{1*}

(1. School of Chemistry and Materials Science, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. Engineering Research Center of Ecological Safety and Conservation in Beijing-Tianjin-Hebei (Xiong'an New Area) of Ministry of Education, Baoding 071002, China;

3. Hebei Key Laboratory of Mineral Resources and Ecological Environment Monitoring, Baoding 050081, China)

Abstract Carbon dots (CDs) emitting blue and yellow fluorescence were synthesized *via* a hydrothermal method using citric acid, polyethyleneimine, and *o*-phenylenediamine as carbon sources. Two types of CDs were

收稿日期: 2024-09-11. 网络首发日期: 2024-10-29.

联系人简介: 董江雪, 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米传感器方面的研究. E-mail: dongjxue@163.com

马会春, 女, 学士, 高级工程师, 主要从事环境分析方面的研究. E-mail: 18931283309@163.com

基金项目: 河北大学研究与创新团队项目(批准号: IT2023A03)、河北省自然科学基金(批准号: B2024201050)和国家自然科学基金(批准号: 32401191)资助.

Supported by the Research and Innovation Team of Hebei University, China(No.IT2023A03), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China(No. B2024201050) and the National Natural Science Foundation of China(No.32401191).

self-assembled into dual-emission probes (B/Y-CDs), which were utilized to construct visualized fluorescence sensors for detecting Ag^+ and Cu^{2+} in aqueous solutions. The B/Y-CDs were characterized using high-resolution transmission electron microscopy, zeta potential analysis, X-ray diffraction spectroscopy and infrared spectroscopy. Results indicated that the excitation wavelength of B/Y-CDs is 350 nm, with emission wavelengths at 465 nm and 555 nm. Upon the introduction of Ag^+ into the system, the intensity of yellow fluorescence decreased significantly, while the blue fluorescence exhibited only a slight decrease. When Cu^{2+} was introduced, the intensity of yellow fluorescence increased significantly, while the blue fluorescence intensity decreased markedly. The effects of pH, time, and temperature on sensor performance were further examined. Under optimal experimental conditions, the linear range of B/Y-CDs for detecting Ag^+ was 0.05—250 $\mu\text{mol/L}$, the detection limit was 19.70 nmol/L; the linear range of B/Y-CDs for detecting Cu^{2+} was 0.02—200 $\mu\text{mol/L}$, the detection limit is 8.87 nmol/L. The constructed sensor demonstrated good selectivity and can be utilized for the detection of Ag^+ and Cu^{2+} in aquatic environments, achieving sample recovery rates of 93.7%—105.7% and 95.3%—106.6%, respectively. Furthermore, the research integrated the sensor with a color recognition application on smartphones, enabling the recording of color changes and facilitating rapid and sensitive visual quantitative detection of Ag^+ and Cu^{2+} in an aqueous solution.

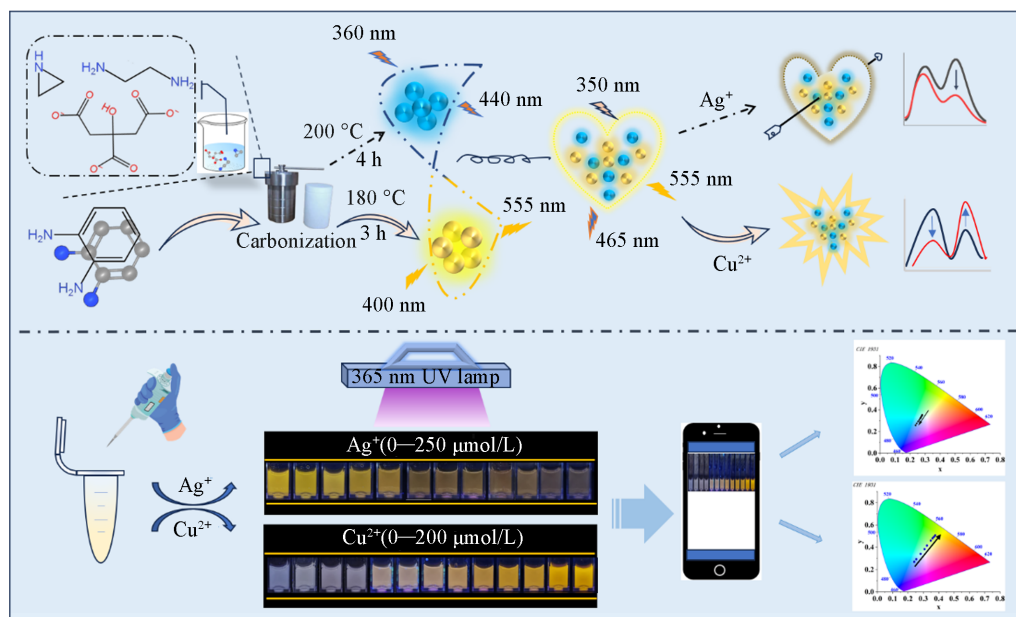
Keywords Carbon dot; Silver ion; Copper ion; Fluorescence ratio sensor; Visual detection

重金属离子因其毒性导致环境污染和多种人类疾病,引起了人们的关注^[1,2]。其中,银(Ag)是一种来自工业废气和废水的重金属,微量银对人体无害,但过量可能导致银中毒、肝损伤和肾脏损伤^[3]; Cu^{2+} 是人体必需的元素之一,但其持续暴露和积累可能会产生不良影响,破坏细胞平衡,特别是在肝脏中过量 Cu^{2+} 的积累会导致威尔逊氏病肝硬化^[4-6]。因此,开发有效、方便的 Ag^+ , Cu^{2+} 测定方法在环境监督和疾病治疗方面非常重要。目前,传统的定量分析方法包括原子吸收光谱法^[7]、原子发射光谱法^[8]、电感耦合等离子体质谱法^[9]、电化学法^[10]、离子色谱法^[11]以及其它检测技术已发展较好。这些常规技术能够满足准确性和灵敏度的要求,并可用于检测许多相关样品中的痕量金属^[12]。然而,它们也存在一些缺点,如成本高、耗时、样品制备繁琐、设备成本高以及操作人员的技术要求高等,限制了其广泛应用^[13-16]。与传统检测方法相比,荧光分析具有操作简单、检测快速及灵敏度高等优点,是解决上述问题的替代方法^[17-19]。近年来,荧光分析法因在痕量金属检测领域展现出高灵敏度、无损、快速、简单和实时视觉检测的特性^[20],受到越来越多的关注。单发射探针的荧光分析技术在实际应用中易受到多种因素的干扰,如实验条件、探针的局部浓度、样品基质引起的光散射以及仪器因素等^[21],这些因素可导致测定结果的偏差,降低方法的可靠性^[22, 23]。为了克服这些挑战,研究人员开发了双发射信号的比率荧光传感器,通过比较两个不同发射波长的荧光强度比值,显著提高了检测方法的信噪比和灵敏度^[24-26]。

碳点(CDs)是一类具有显著荧光性能的零维碳纳米材料,通常指尺寸小于10 nm的碳纳米粒子。它们具有类球形结构,与其它碳纳米材料相比,CDs具有易于制备的优点,并且展现出优异的水溶性、生物相容性、良好的稳定性以及独特的光学性质等特性^[27]。自CDs被发现以来,其合成方法一直是研究的关键。根据碳源(块状材料或者有机小分子)的不同,CDs的合成方法大致可分为“自上而下”和“自下而上”两种方法^[28]。自上而下的方法具有独特的优势,使用自然丰富且易获得的原材料,为在CDs的表面或者边缘上产生不同的官能团,提供了更多的机会和潜力。

本文构建了一个基于内部自校准的双色比例荧光传感平台,利用双发射探针实现了对 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的高选择性和灵敏检测(Scheme 1)。实验分别基于水热法合成了蓝色荧光碳点(B-CDs)和黄色荧光碳点(Y-CDs),并通过静电相互作用将两种荧光碳点自组装为双发射探针(B/Y-CDs),用于构建比率型荧光传感器。该探针在350 nm波长紫外光激发下,有465和555 nm两个发射峰,当 Ag^+ 存在时,555 nm处的黄色荧光发射峰强度被显著猝灭,而465 nm处的蓝色荧光发射峰仅有少量减弱,这主要归因于 Ag^+ 与B/Y-CDs荧光团之间的静态猝灭。当 Cu^{2+} 存在时,黄色荧光发射峰的强度显著增加,蓝色荧光发射峰强度明显降低,这是由于 Cu^{2+} 与激发的荧光分子发生碰撞,导致激发分子的非辐射衰变过程加速,缩

短了荧光发射的持续时间, 动态猝灭效应是荧光变化的重要原因. 在一定范围内, B/Y-CDs 在 465 和 555 nm 处的荧光强度值之比 (F_{465}/F_{555}) 与 Ag^+ 和 Cu^{2+} 浓度之间分别呈现良好的线性关系. 另外, 进一步结合智能手机的颜色分析平台, 通过计算捕获图像的 RGB 值来确定目标检测物的浓度, 结果显示出显著的浓度依赖性荧光颜色变化, 从而实现对 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的可视化定量检测. 该比率型检测方法有效避免了自发荧光干扰和外部干扰, 提高了检测的灵敏度和准确性, 为 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的可视化快速检测提供了新思路.



Scheme 1 Design of a portable sensor for field visual colorimetry and fluorescence

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻苯二胺(纯度 98%)和氢氧化钠(纯度 96%)购自上海麦克林生化科技股份有限公司; 柠檬酸(纯度 99.5%)、聚乙烯亚胺(纯度 99%)和氨基酸(纯度 99%)购自阿拉丁试剂有限公司; MD55-5M 透析袋(截留分子量为 1000); 阴离子为常见易溶盐, 阳离子均为硝酸盐, 购自阿拉丁试剂有限公司; 其它试剂均为分析纯, 使用时未经进一步纯化, 溶液均采用二次去离子水配制.

F-7000 型荧光分光光度计(日本株式会社日立公司); XGQ-3000 型真空干燥箱(安徽奥科试验设备有限公司); FE-28 型 pH 计(上海五相仪器仪表有限公司); Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪[柜谷科技发展(上海)有限公司]; TU-1901 型紫外-可见光谱仪(北京普析通用仪器有限责任公司); FLS1000 型稳态/瞬态荧光光谱仪(英国爱丁堡仪器公司); FEI-Themis G2 300 型高分辨透射电子显微镜(荷兰 FEI 公司); ZS90 型 Zeta 电位分析仪(英国 Malvern 公司).

1.2 B-CDs 的制备

参考文献[29,30]方法制备蓝色发射碳点(B-CDs). 首先, 称取 2 g 柠檬酸和 0.6 g 聚乙烯亚胺加入 30 mL 超纯水中混合, 超声使其完全溶解. 将该溶液转移到 50 mL 高压反应釜中, 于 180 °C 反应 3 h. 反应完毕, 于室温下自然冷却并在 10000 r/min 转速下离心 10 min. 将所得上清液使用 1000 kDa 透析袋透析 24 h, 最后冷冻干燥成粉末, 配制成 1 mg/mL 溶液, 于 4 °C 下储存, 备用.

1.3 Y-CDs 的制备

黄色发射碳点(Y-CDs)的合成参考文献[31,32]方法并做适当改进. 将 0.2160 g 邻苯二胺(OPD)溶于 30 mL 超纯水中, 超声分散均匀; 将溶液加入衬有四氟乙烯内套的反应器中, 于 200 °C 反应 4 h. 冷却至室温后, 以 9000 r/min 的转速离心 10 min 以除去沉淀物, 将所得上层清液通过 0.22 μm 微滤膜过滤,

最终将滤液冷冻干燥成粉末状, 配制成 1 mg/mL 溶液, 备用.

1.4 比率荧光传感器的构建

将制备的 B-CDs 与 Y-CDs 分别以摩尔比 1:5 和 1:2 的比例漩涡混匀后, 静置反应 15 min 形成 B/Y-CDs, 即可用于构建 Ag^+ 和 Cu^{2+} 传感器. 配制 1 mmol/L Ag^+ 和 Cu^{2+} 储备液, 并用水稀释至不同浓度. 将 150 μL PBS 缓冲溶液 (pH=9, 10 mmol/L)、60 μL B/Y-CDs 溶液 (B-CDs 与 Y-CDs 摩尔比为 1:5) 和不同浓度的 Ag^+ 溶液在 30 $^{\circ}\text{C}$ 反应 1 min; 将 150 μL PBS 缓冲溶液 (pH=8, 10 mmol/L)、60 μL B/Y-CDs 溶液 (B-CDs 与 Y-CDs 摩尔比为 1:2) 和不同浓度的 Cu^{2+} 溶液在 30 $^{\circ}\text{C}$ 反应 10 min. 然后, 使用荧光分光光度计分别记录其荧光光谱, 狭缝宽度均为 10 nm, 电压为 500 V, 激发波长为 350 nm, 双发射波长为 465 和 555 nm, 实验平行测定 3 次. 最后, 分别以 Ag^+ 和 Cu^{2+} 标准溶液的浓度作为横坐标, B/Y-CDs 的荧光强度比 (F_{465}/F_{555}) 作为纵坐标, 绘制标准曲线, 检出限 (LOD) 通过公式 $\text{LOD}=3\varepsilon/\sigma$ 进行计算, 其中 ε 与 σ 分别代表空白信号的标准偏差 ($n=11$) 和标准曲线的斜率值. 实验中还使用距离比色皿 3 cm 处的紫外光、功率为 5.0 W 的紫外光灯以及距离比色皿 4 cm 处的相机镜头, 通过智能手机上的颜色识别器 app 分别对加入不同含量 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的反应体系进行拍摄以获取比色和荧光图像.

1.5 传感器的选择性研究

为研究传感器的选择性, 分别配制 150 $\mu\text{mol/L}$ 的 Ba^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , CrO_4^- , PO_4^{3-} , F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , S^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} 和 10 $\mu\text{mol/L}$ Au^{3+} 等无机离子溶液; 150 $\mu\text{mol/L}$ 的苯丙氨酸 (Phe)、甘氨酸 (Gly)、丙氨酸 (Ala)、苏氨酸 (Thr)、缬氨酸 (Val)、天冬酰胺 (Asn)、精氨酸 (Arg)、丝氨酸 (Ser)、酪氨酸 (Tyr)、赖氨酸 (Lys)、谷氨酸 (Glu)、异亮氨酸 (Ile)、甲硫氨酸 (Met)、半胱氨酸 (Cys)、脯氨酸 (Pro)、亮氨酸 (Leu) 及色氨酸 (Trp) 等多种氨基酸溶液; 150 $\mu\text{mol/L}$ 的蔗糖和乳糖溶液; 以及 1 mg/mL 的牛血清蛋白 (BSA)、卵清白蛋白 (OVA) 及可溶性淀粉溶液. 参照 1.4 节方法考察传感器的选择性.

1.6 实际样品的检测

为了评估比率荧光传感器在实际样品检测中的可行性和实用性, 选择湖水、自来水和山泉水作为实际样品. 首先, 对水样进行过滤, 以除去不溶于水的杂质, 然后煮沸 15 min, 以除去细菌和真菌等, 经高速离心后取上层清液, 用 0.22 μm 滤膜过滤. 将滤液作为实际样品, 并配制不同浓度的 Ag^+ (0、50、100 和 200 $\mu\text{mol/L}$) 和 Cu^{2+} 标准溶液 (0、50、100 和 150 $\mu\text{mol/L}$), 参照 1.4 节实验方法分别对实际样品中的 Ag^+ 和 Cu^{2+} 进行检测和回收率实验.

2 结果与讨论

2.1 CDs 的表征

分别以柠檬酸、聚乙烯亚胺和邻苯二胺为碳源, 通过水热法制备了发射蓝色荧光和黄色荧光的碳点 (CDs), 并将上述两种 CDs 通过自组装构筑成双发射探针. 为了探究探针 B/Y-CDs 的稳定性, 研究了其荧光响应能力随储存时间的变化. 结果表明, 在 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下储存, 蓝色碳点的荧光强度 3 个月内保持基本稳定, 黄色碳点的荧光强度在 5 周内保持基本稳定, 而将二者混合后稳定性只有 5 h [图 S1(A)~(C), 见本文支持信息]. 因此, 在一定时间内, 蓝色和黄色碳点都可以维持良好的荧光响应能力, 混合碳点则需要现制现用.

采用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和 Zeta 电位分析仪对制备的 B-CDs, Y-CDs 及 B/Y-CDs 的形貌和性质进行了表征. 图 1(A)~(C) 分别为 B-CDs, Y-CDs 和 B/Y-CDs 的 HRTEM 照片, 图 1(D)~(F) 则为相应的尺寸分布图, 可见采用水热法合成的 B-CDs 和 Y-CDs 呈圆形且均匀分散, 没有明显的聚集, 在溶液中分散良好, B-CDs 的相邻晶面间距为 0.30 nm, 平均粒径为 2.80 nm, Y-CDs 相邻晶面间距为 0.23 nm, 平均粒径为 2.25 nm. 构建的 B/Y-CDs 探针表现出轻微聚集, 相邻晶面间距为 0.36 nm, 平均粒径为 3.60 nm. 由于 B-CDs 表面的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 基团具有给质子能力, 因此 CDs 表面带负电荷. 通过 Zeta 电位测量对碳点进行了评价, 图 2(A) 显示 B-CDs 的 Zeta 电位为 -22.4 mV, 而 B/Y-CDs 的 Zeta

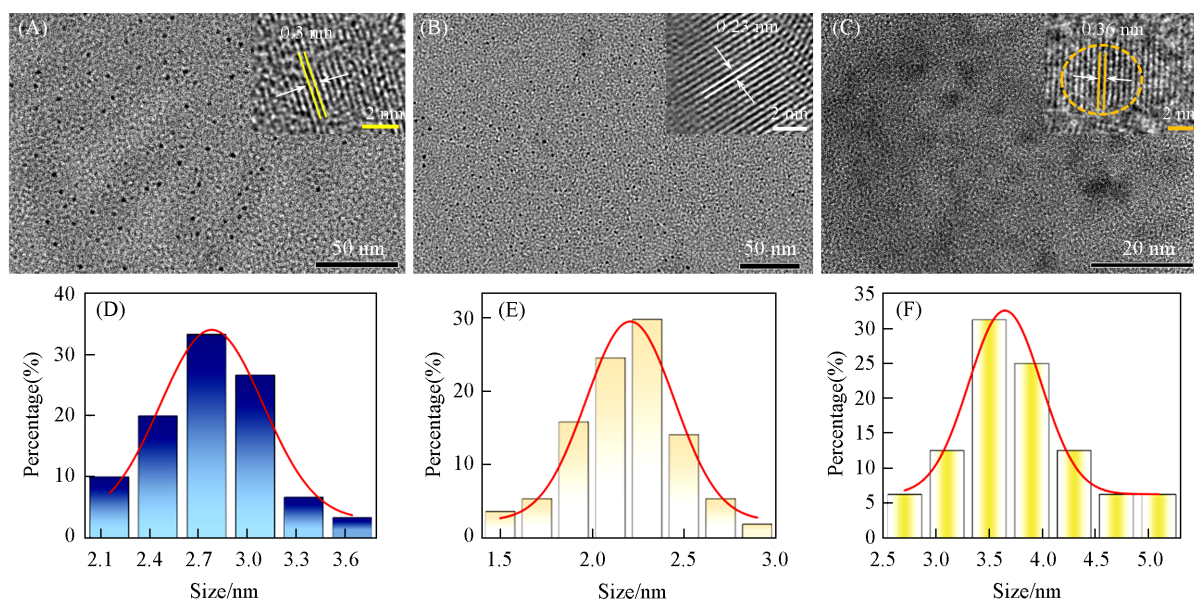


Fig. 1 HRTEM images of B-CDs, Y-CDs and B/Y-CDs(A—C), and relative size distribution diagrams(D—F)

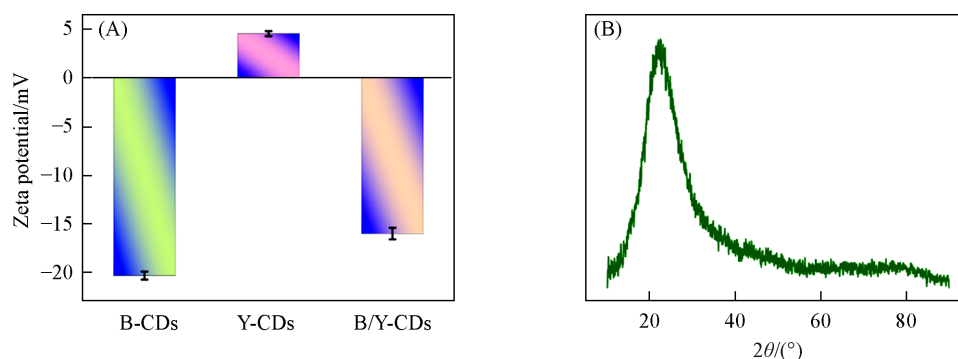


Fig. 2 Zeta potentials of B-CDs, Y-CDs, B/Y-CDs(A) and XRD pattern of B/Y-CDs(B)

电位值有所增加, 表明 B-CDs 与 Y-CDs 之间通过静电吸附完成自组装, 且具有良好的稳定性. 另外, 对 B/Y-CDs 进行了 X 射线衍射(XRD)表征, 图 2(B) 显示出以 $2\theta=21^\circ$ 为中心的宽峰, 这归因于高度无序的碳原子.

对所合成碳点的光学性质进行了表征. 如图 3(A) 所示, B-CDs 的最大激发和发射波长分别为 350 和 445 nm (插图为 B-CDs 在日光灯和紫外灯照射下的照片, 在日光灯下接近无色, 在 365 nm 紫外灯下呈明亮的蓝色); 图 3(B) 显示, Y-CDs 的最大激发和发射波长分别为 400 和 555 nm (插图为 Y-CDs 在日光灯和紫外灯照射下的照片, 在日光灯下呈黄色, 在 365 nm 紫外灯下呈明亮的黄色). 值得注意的是, 为了合成具有 B-CDs 和 Y-CDs 综合性能的 B/Y-CDs, 研究了 B/Y-CDs 探针的紫外吸收特性以及在激发波长为 330~380 nm 范围内的发射行为. 由紫外光谱图[图 3(C)]可见, B/Y-CDs 在 417 nm 处有较为明显的紫外吸收, 归属于 B/Y-CDs 结构中的羧基或 C=O 键的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁以及 C=C 键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 荧光发射谱图显示 B/Y-CDs 在 465 和 555 nm 处分别出现了 2 个发射峰, 并且在 350 nm 波长激发下获得最佳发射峰, 以上结果均说明了 B/Y-CDs 的成功自组装. 在傅里叶变换红外(FTIR)光谱[图 3(D)]中, B-CDs 在 1352 cm^{-1} 处有 C—O—C 的特征吸收峰, B-CDs, Y-CDs 及 B/Y-CDs 在 3428 cm^{-1} 处都表现出 N—H/O—H 的特征吸收峰, C=O 在 1717 cm^{-1} 处有伸缩振动峰, C=C 在 1673 cm^{-1} 处有伸缩振动峰, N—H 在 1569 cm^{-1} 处有伸缩振动峰. 此外, 与 Y-CDs 和 B-CDs 相比, 自组装的 B/Y-CDs 中 N—H 键和 O—H 键的红外吸收发生了减弱, 但仍有一 COOH, —OH 和 —NH₂ 官能团在复合探针表面, 进一步说明 B/Y-CDs 的成功自组装.

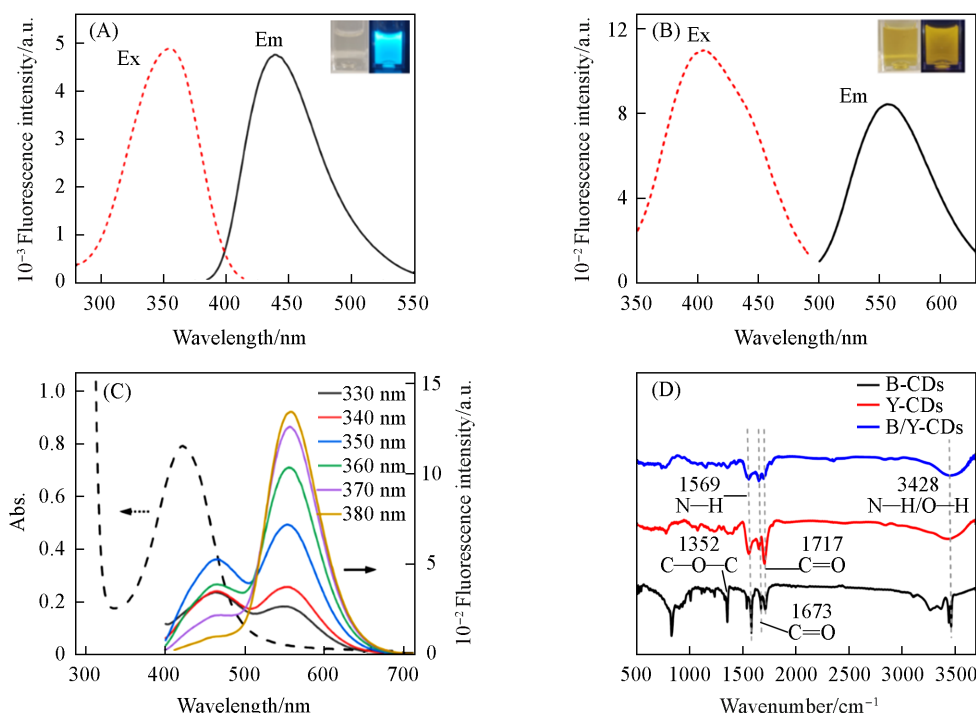


Fig. 3 Fluorescence excitation-emission spectra of B-CDs(A) and Y-CDs(B), UV-Vis absorption spectra and fluorescence emission spectra of B/Y-CDs(C), and infrared spectra(D) of B-CDs, Y-CDs and B/Y-CDs

Insets of (A) and (B) are photographs in natural and ultraviolet light, respectively.

2.2 传感器的构建

首先,对以不同摩尔比合成的探针进行了优化(图S2,见本文支持信息),结果显示,随着比率探针中Y-CDs用量的增加,探针溶液呈现出由浅蓝色到黄色的荧光颜色变化.研究发现,随着目标物 Cu^{2+} 的加入,探针的蓝色荧光降低,黄色荧光显著增加,为了使比色更加明显,呈现出从浅蓝色到黄色的颜色变化,最终选择B-CDs与Y-CDs摩尔比为1:2构建的比率探针用于检测 Cu^{2+} ;同时,因随着目标物 Ag^+ 的加入,探针的黄色荧光逐渐降低,为了使溶液能够呈现更明显的荧光颜色变化,选择B-CDs与Y-CDs摩尔比为1:5构建的比率探针用于检测 Ag^+ .如图4(A)所示,制备的B/Y-CDs探针在465和555 nm处具有明显的荧光发射,当 Ag^+ 加入到B/Y-CDs探针体系时,黄色荧光强度显著降低,而体系的蓝色荧光仅有少量减少,同时伴随紫外光下荧光颜色的变化[图4(A)插图].为了获得最佳的荧光检测性能,对检测条件(PBS缓冲溶液的pH值、探针与 Ag^+ 的反应温度、反应时间)进行了优化,最终选择PBS缓冲溶液的pH值为9,反应温度为30 °C和反应时间为1 min作为检测 Ag^+ 的最佳反应条件[图S3(A)~(C),见本文支持信息].此外,探讨了B/Y-CDs对 Ag^+ 的响应机制,并结合荧光寿命测量和Zeta电位进行了综合分析,研究了 Ag^+ 与荧光探针之间的相互作用.如图4(B)所示,向反应体系中加入 Ag^+ 后,B/Y-CDs的荧光寿命未发生显著降低,但555 nm处的荧光强度显著降低,这可能是由于B/Y-CDs荧光团的黄色发射中心向 Ag^+ 发生了电子转移,导致黄色荧光明显猝灭.此外,加入 Ag^+ 后,Zeta电位由负值变为正值,这也表明电子转移过程的发生(图S4,见本文支持信息).B/Y-CDs对 Ag^+ 的传感机制还可以用Stern-Volmer图^[33]进行解释:

$$F_0(465/555)/F(465/555)=K_{sv}C_q+1=K_q\tau_0c_q+1 \quad (1)$$

式中: $F_0(465/555)$ 和 $F(465/555)$ 分别为缺乏和存在 Ag^+ 的反应体系在465和555 nm处的荧光强度之比; c_q 为 Ag^+ 浓度; $K_q(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ 为猝灭速率常数,计算得到 $K_q=4.8\times 10^{13} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$; τ_0 为B/Y-CDs的荧光寿命; K_{sv} 为 $F_0(465/555)/F(465/555)$ 与 Ag^+ 浓度曲线方程的斜率[图4(C)],约为0.0012 $\text{L}/\mu\text{mol}$,远高于动态猝灭效应的最大值 $1.0\times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$,这表明B/Y-CDs的荧光猝灭是由静态猝灭所致^[34].

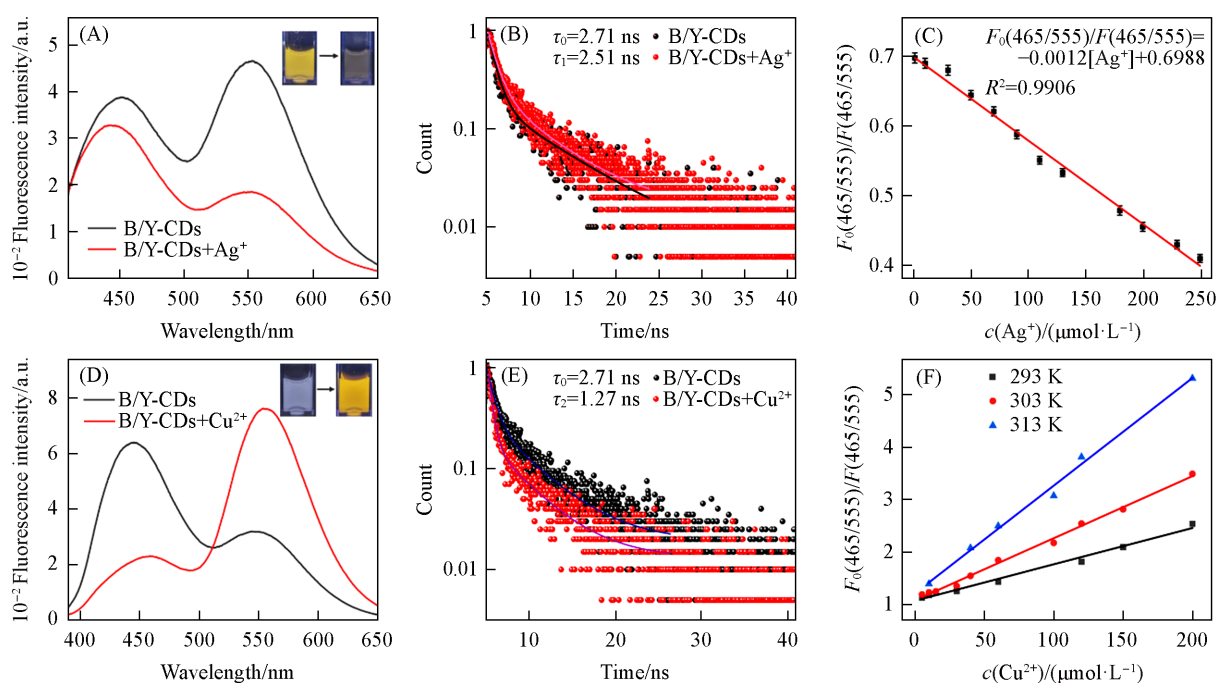


Fig. 4 Fluorescence emission spectra(A) of B/Y-CDs in the absence and presence of Ag^+ ions(inset: photograph of B/Y-CDs illuminated by Ag^+ UV lamp, with or without), fluorescence lifetime(B) of B/Y-CDs before and after Ag^+ addition, $F_0(465/555)/F(465/555)$ as a function of Ag^+ concentration(C), fluorescence emission spectra of B/Y-CDs in the absence and presence of Cu^{2+} ions(inset: photograph of B/Y-CDs illuminated by Cu^{2+} UV lamp, with or without) (D), fluorescence lifetime(E) of B/Y-CDs before and after Cu^{2+} addition, and relationship between temperature and $F_0(465/555)/F(465/555)$ (F)

如图4(D)所示, 当将 Cu^{2+} 加入 B/Y-CDs 探针体系时, B-CDs 的荧光强度逐渐降低, 而 Y-CDs 的荧光强度逐渐增加[图4(D)的插图为紫外光下的荧光颜色变化]. 分别考察了 PBS 缓冲溶液的 pH 值、反应温度及反应时间对 B/Y-CDs 与 Cu^{2+} 反应体系荧光性能的影响, 最终选定 PBS 缓冲溶液的 pH 为 8, 反应温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 及反应时间为 10 min 作为检测 Cu^{2+} 的最佳反应条件[图 S5(A)~(C), 见本文支持信息]. 进一步探究了 Cu^{2+} 导致 B/Y-CDs 荧光变化的传感机制, 如图4(E)所示, τ_0 和 τ_1 分别为添加 Cu^{2+} 前后 B/Y-CDs 的荧光寿命, 添加 Cu^{2+} 后, B/Y-CDs 的荧光寿命从 2.71 ns 明显降低至 1.27 ns, 推测 Cu^{2+} 导致的 B/Y-CDs 荧光猝灭可能是由动态猝灭所致^[35]. 由于动态猝灭与扩散有关, 因此研究了其扩散热力学过程, 溶液的黏度随温度的升高而降低, 这会导致扩散系数增大^[36]. 探讨了温度与 $F_0(465/555)/F(465/555)$ 和 Cu^{2+} 浓度之间的关系, 如图4(F)所示, 随着温度的升高, 斜率逐渐增大, 温度为 293, 303 和 313 K 时的斜率分别为 6.92×10^{-3} , 1.06×10^{-2} 和 2.05×10^{-2} , 即猝灭效率逐渐增大. 这是由于 Cu^{2+} 与激发的荧光分子碰撞加速了激发分子的非辐射衰变过程, 缩短了荧光发射的持续时间, 进一步表明此时动态猝灭效应是荧光变化的主要原因^[37].

2.3 传感器的灵敏度和选择性

在最优实验条件下, 分别测试了不同浓度的 Ag^+ 和 Cu^{2+} 加入反应体系后的荧光光谱变化. 如图5(A)所示, 随着 Ag^+ 浓度的增加 ($0 \sim 250\text{ }\mu\text{mol/L}$), 465 和 555 nm 峰值处的荧光强度逐渐减小, 且 465 与 555 nm 处荧光强度的比值与 Ag^+ 浓度在 $0.05 \sim 250\text{ }\mu\text{mol/L}$ 范围内呈现良好的线性关系[图5(B)], 其线性方程为 $F_{465}/F_{555} = 0.0023c_{\text{Ag}^+} + 0.7666$ ($r = 0.9962$), 检出限为 19.70 nmol/L . 图5(C)显示, 随着 Cu^{2+} 浓度的增加 ($0 \sim 200\text{ }\mu\text{mol/L}$), 465 nm 峰值处的荧光强度逐渐减小, 555 nm 处荧光峰的强度逐渐增强, 且 465 与 555 nm 处荧光强度的比值与 Cu^{2+} 浓度在 $0.02 \sim 200\text{ }\mu\text{mol/L}$ 范围内呈现良好的线性关系[图5(D)], 其线性方程为 $F_{465}/F_{555} = -0.0049c_{\text{Cu}^{2+}} + 1.4589$ ($r = -0.9972$), 检出限为 8.87 nmol/L .

进一步考察了所构建传感器的选择性, 结果如图6(A)和(B)所示, 19种无机离子 (Ba^{2+} , Pb^{2+} ,

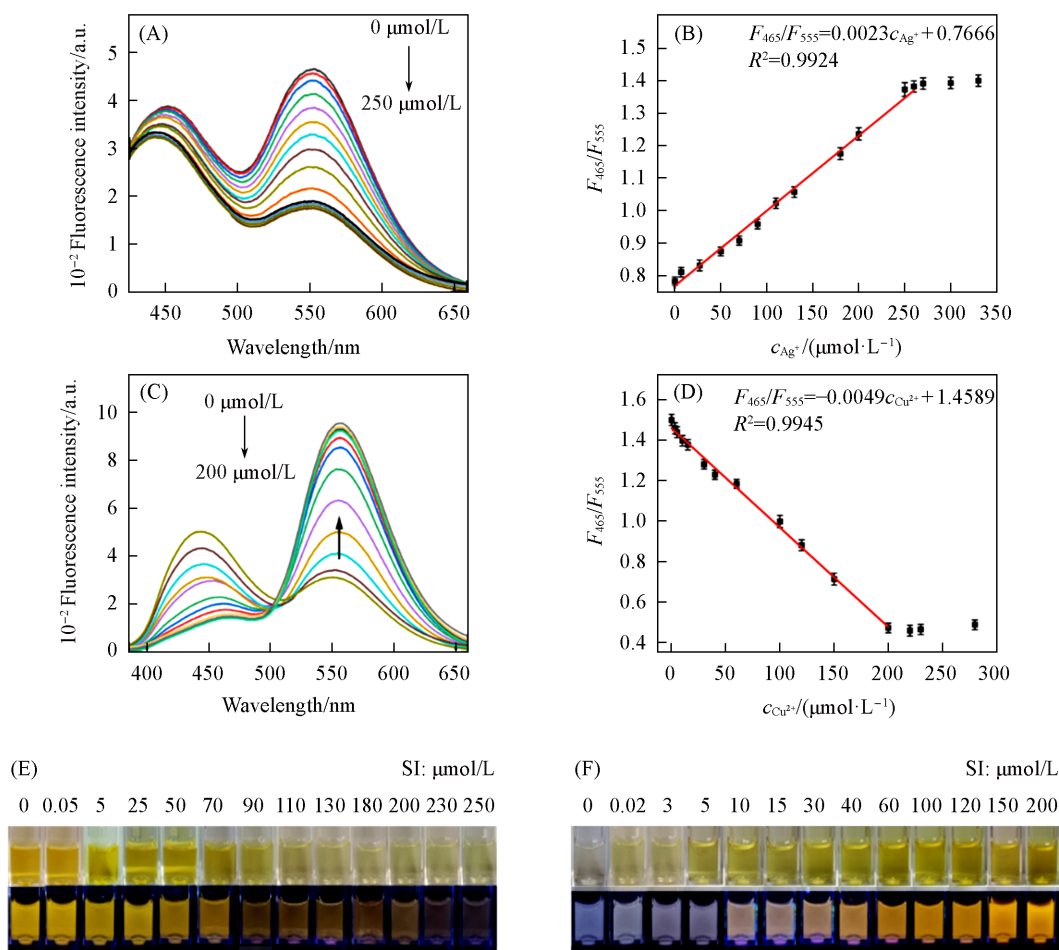


Fig. 5 Fluorescent spectra of B/Y-CDs probe incubation with different concentrations of Ag^+ (A), relationship between fluorescent intensity and Ag^+ concentrations (B), fluorescent spectra of B/Y-CDs probe incubation with different concentrations of Cu^{2+} (C), relationship between fluorescent intensity and Cu^{2+} concentrations (D), photographs under fluorescent lamp and ultraviolet lamp after adding Ag^+ (E) and photographs under fluorescent lamp and ultraviolet lamp after adding Cu^{2+} (F)

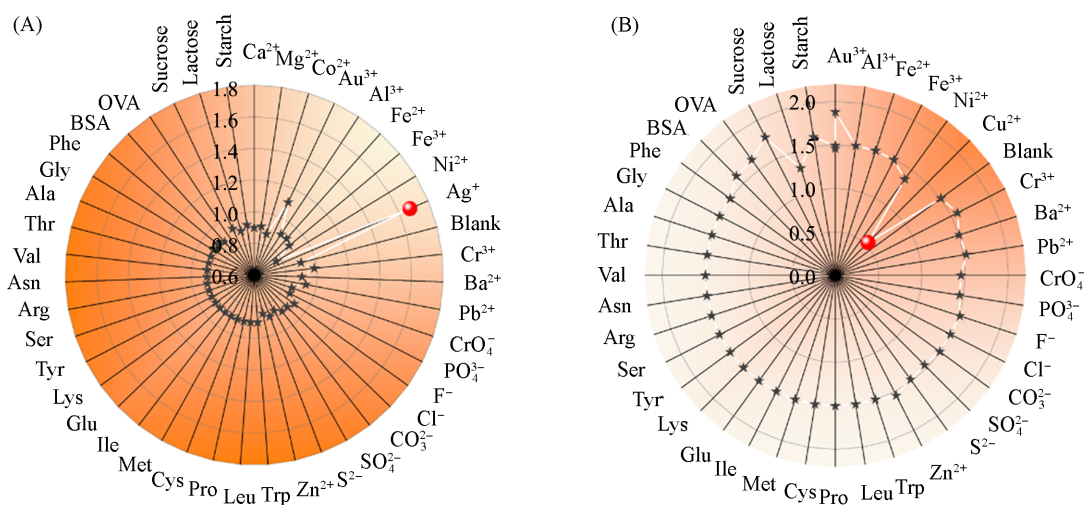


Fig. 6 Selectivity of B/Y-CDs fluorescent probe for detection of Ag^+ (A) and Cu^{2+} (B)

Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, CrO₄²⁻, PO₄³⁻, F⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, S²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Co²⁺和 Au³⁺), 氨基酸 (Phe, Gly, Ala, Thr, Val, Asn, Arg, Ser, Tyr, Lys, Glu, Ile, Met, Cys, Pro, Leu 和 Trp), 大分子物质 (BSA, OVA, 可溶性淀粉, 蔗糖和乳糖)均不会引起探针荧光强度比 F_{465}/F_{555} 的明显变化, 仅在目标物 Ag⁺或 Cu²⁺存在时, 探针的荧光强度之比才会发生显著改变, 表明该比率荧光传感器具有良好的选择性.

2.4 实际样品的检测

为了验证该荧光探针检测实际水体中 Ag⁺和 Cu²⁺的可行性, 选取自来水、山泉水和湖水作为待测水样, 采用与上述定量检测 Ag⁺和 Cu²⁺相同的步骤, 通过加标回收法测定荧光响应和回收率, 结果列于表 1. B/Y-CDs 荧光探针对于实际水样中 Ag⁺和 Cu²⁺测定的回收率分别为 93.7%~105.7% 和 95.3%~106.6%, 相对标准偏差(RSD)分别在 0.39%~1.25% 和 0.20%~1.17%. 实验结果表明, 该比率荧光传感器可用于实际水体中 Ag⁺和 Cu²⁺的定量分析.

Table 1 Determined results of Ag⁺ and Cu²⁺ using B/Y-CDs probe in real water samples(n=5)

Sample	Ag ⁺				Cu ²⁺			
	Added/ (μmol·L ⁻¹)	Found/ (μmol·L ⁻¹)	Recovery(%)	RSD(% n=5)	Added/ (μmol·L ⁻¹)	Found/ (μmol·L ⁻¹)	Recovery(%)	RSD(% n=5)
Lake water	0	4.2	—	1.16	0	2.7	—	0.72
	50	52.0	95.6	0.81	50	54.2	103.0	0.46
	100	103.4	99.2	0.63	100	105.6	96.9	0.20
	200	215.6	105.7	0.88	150	150.4	106.6	0.34
Tap-water	0	1.1	—	1.17	0	1.0	—	1.17
	50	47.9	93.7	1.25	50	52.6	103.2	0.63
	100	105.1	104.8	0.70	100	99.8	98.8	0.62
	200	197.2	97.9	0.63	150	152.5	94.3	0.60
Spring water	0	11.7	—	1.00	0	11.7	—	1.01
	50	56.6	89.8	1.17	50	59.3	95.3	0.76
	100	115.3	103.6	0.74	100	114.5	102.8	0.49
	200	199.9	94.1	0.39	150	158.5	97.8	0.54

2.5 基于智能手机的便携式 Ag⁺和 Cu²⁺传感器的构建

利用智能手机成像比色法目视定量测定目标物不仅可以克服实验室大型仪器分析的限制, 而且在检测颜色变化方面具有明显的优势. 本研究通过特定的图像处理和使用颜色识别软件实现了智能手机平台辅助捕获荧光图像并分析图像中的颜色信息(图 7).

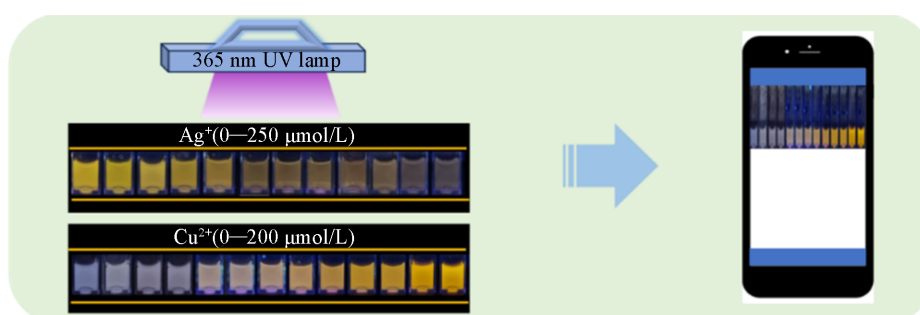


Fig. 7 Schematic diagram of Ag⁺ and Cu²⁺ detection using smart equipment

基于 CIE 图(软件版本: CIE1931xy. V. 1. 6. 0. 2a)分析了随着 Ag⁺和 Cu²⁺浓度的增加, 所构建的传感器体系荧光的颜色变化, 如图 8(A)所示, 随着传感体系中 Ag⁺浓度的增加, 体系的黄色荧光颜色变浅, B/Y-CDs 探针的红色、蓝色和绿色(R 通道、B 通道和 G 通道)发生变化, Ag⁺浓度在 0.05~250 μmol/L 范围内与 (R-B)/G 值之间存在较好的线性关系[图 8(B)], 标准曲线方程为 (R-B)/G = -0.00279 [Ag⁺] + 0.9004 (r = -0.9958), 检出限为 19.70 nmol/L. 随着 Cu²⁺浓度增加, Cu²⁺传感器的荧光颜色由浅蓝色变为

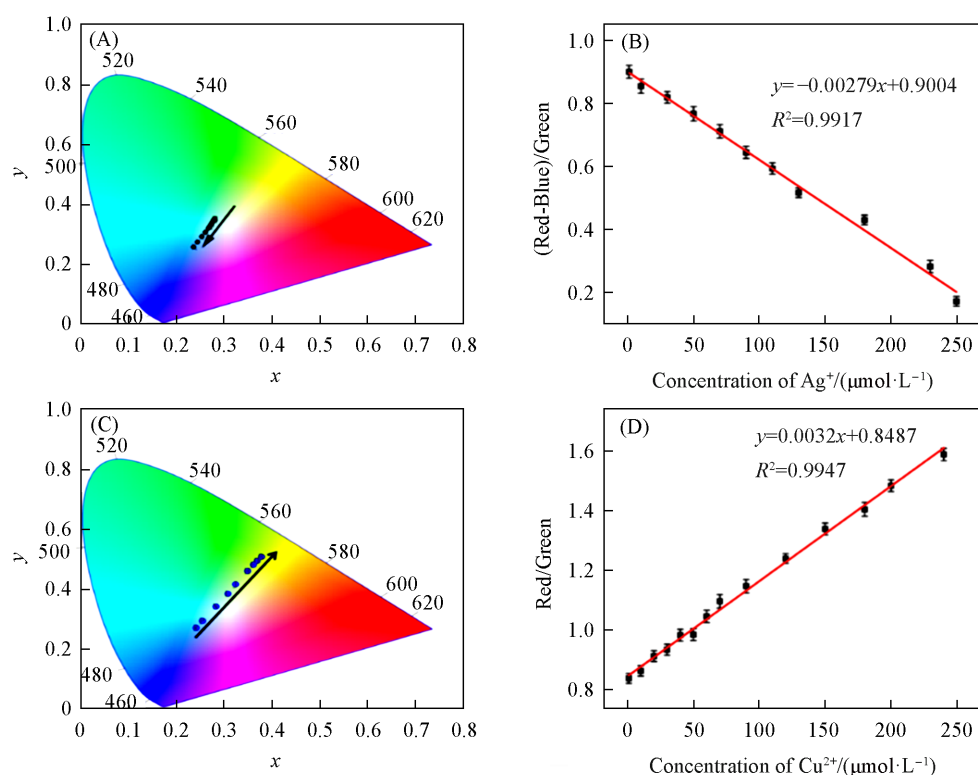


Fig. 8 CIE chromaticity coordinates(A) of B/Y-CDs in the presence of different concentrations of Ag^+ and the relationship between color information and Ag^+ concentration(B), and CIE chromaticity coordinates(C) of B/Y-CDs in the presence of different concentrations of Cu^{2+} and the relationship between color information and Cu^{2+} concentration(D)

黄色, 且 Cu^{2+} 浓度在 $0.02 \sim 200 \mu\text{mol/L}$ 范围内与 R/G 值之间存在较好的线性关系[图 8(C)], 标准曲线方程为 $R/G = 0.0032[\text{Cu}^{2+}] + 0.8487$ ($r = 0.9973$), 检出限为 8.87 nmol/L . 因此, 所构建的比率型荧光传感器可结合便携式智能手机实现对 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的可视化定量检测, 并有望实现 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的实时和现场检测.

3 结 论

构筑了一种制备方法简单、成本低廉的荧光 B/Y-CDs 探针, 通过荧光和比色法实现了对水环境中 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的灵敏和选择性检测, 二者的检测范围分别为 $0.05 \sim 250 \mu\text{mol/L}$ 和 $0.02 \sim 200 \mu\text{mol/L}$, 检出限分别为 19.70 和 8.87 nmol/L . 对目标物与探针之间的相互作用机制进行了探讨, Ag^+ 和 Cu^{2+} 的传感机制分别归因于静态猝灭和动态猝灭. 进一步将所构建的比率型荧光传感器应用于实际水样中 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的检测, 回收率分别为 $93.7\% \sim 105.7\%$ 和 $95.3\% \sim 106.6\%$. 此外, 研究结合智能手机的颜色分析软件, 实现了 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的便携式可视化定量检测. 本文方法有望应用于公共卫生和水环境中的快速可视化定量检测, 具有较大的潜在价值.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240422>.

参 考 文 献

- [1] Li P., Liang N., Liu C., Xia L., Qu F., Song Z., Kong R., *Spectrochim. Acta A*, **2022**, 282, 121682
- [2] Wu H., Tong C., *Mikrochim. Acta*, **2019**, 186(11), 723
- [3] Tang H., Gao Y., Li B., Li C., Guo Y., *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **2018**, 270, 562—569
- [4] Zhang W., Li N., Chang Q., Chen Z., Hu S., *Colloid Surface A*, **2020**, 586, 124233
- [5] He Y., Wang Y., Mao G., Liang C., Fan M., *Anal. Chim. Acta*, **2022**, 1191, 339251

- [6] Zhang M., Liu Y., Wei Y., *Dyes Pigm.*, **2024**, 226, 112143
- [7] Ajtony Z., Laczai N., Dravec G., Szoboszlai N., Marosi Á., Marlok B., Strelci C., Benes L., *Food Chem.*, **2016**, 213, 799—805
- [8] Li K., Yang H., Yuan X., Zhang M., *Microchem. J.*, **2021**, 160, 105726
- [9] Trinta V. D. O., Padilha P. D. C., Petronilho S., Santelli R. E., Braz B. F., Freire A. S., Saunders C., Rocha H. F. D., Sanz-Medel A., Fernández-Sánchez M. L., *Food Chem.*, **2020**, 326, 126978
- [10] Mourya A., Mazumdar B., Sinha S. K., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2019**, 7(6), 103459
- [11] Santoyo E., Santoyo-Gutiérrez S., Verma S. P., *J. Chromatogr. A*, **2000**, 884(1), 229—241
- [12] Ekrami E., Pouresmaeili M., Shariati P., Mahmoudifard M., *Appl. Geochem.*, **2021**, 127, 104902
- [13] Okeke E. S., Ezeorba T. P. C., Okoye C. O., Chen Y., Mao G., Feng W., Wu X., *J. Food Compos. Anal.*, **2022**, 114, 104778
- [14] Sivakumar R., Lee N. Y., *Chemosphere*, **2021**, 275, 130096
- [15] Sivakumar R., Lee N. Y., *BioChip J.*, **2021**, 15(3), 216—232
- [16] Zhang Y., Xu K., Van Tan L., Tan H., Zhang H., *Microchim. Acta*, **2024**, 191(5), 246
- [17] Park G. J., You G. R., Choi Y. W., Kim C., *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **2016**, 229, 257—271
- [18] Wang Y., Xia Y., *Microchim. Acta*, **2019**, 186(1), 50
- [19] Fan X., Lv J., Li R., Chen Y., Zhang S., Liu T., Zhou S., Shao X., Wang S., Hu G., Yue Q., *Arabian J. Chem.*, **2023**, 16(2), 104492
- [20] Wang S., Liu S., Zhang J., Ye Z., Cheng X., *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **2019**, 296, 126607
- [21] Zhang Q., Wang R., Feng B., Zhong X., Ostrikov K. K., *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 6856
- [22] Chen L., Tian X., Yang C., Li Y., Zhou Z., Wang Y., Xiang F., *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **2017**, 240, 66—75
- [23] Li X., Zhao S., Li B., Yang K., Lan M., Zeng L., *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 431, 213686
- [24] Chen B., Liu M., Gao Y., Chang S., Qian R., Li D., *Nano Res.*, **2023**, 16(1), 1064—1083
- [25] Lu C., Xu J., Song Z., Dai Z., *Dyes Pigm.*, **2024**, 224, 111994
- [26] Molla A., Lee H., Ju Y., Choi J., Kim J., *Dyes Pigm.*, **2022**, 197, 109883
- [27] Liu H., Zhong X., Pan Q., Zhang Y., Deng W., Zou G., Hou H., Ji X., *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 498, 215468
- [28] Bian Z., Wallum A., Mehmood A., Gomez E., Wang Z., Pandit S., Nie S., Link S., Levine B. G., Gruebele M., *ACS Nano*, **2023**, 17(22), 22788—22799
- [29] Singh H., Singh S., Bhardwaj S. K., Kaur G., Khatri M., Deep A., Bhardwaj N., *Food Chem.*, **2022**, 393, 133374
- [30] Singh H., Halder M., *J. Nanopart. Res.*, **2023**, 25(5), 92
- [31] Zhu Y., Bai J., Huang Z., Wu S., Wang X., Yuan G., Zhang L., Ren L., *Mater. Lett.*, **2022**, 309, 131397
- [32] Zhang S., Jin L., Liu J., Wang Q., Jiao L., *Mater. Chem. Phys.*, **2020**, 248, 122912
- [33] Zu F., Yan F., Bai Z., Xu J., Wang Y., Huang Y., Zhou X., *Microchim. Acta*, **2017**, 184(7), 1899—1914
- [34] Nan Z., Hao C., Zhang X., Liu H., Sun R., *Spectrochim Acta A*, **2020**, 228, 117717
- [35] Su J., Wu L., Zhu Y., Xiong Z., Zhao L., *Opt. Mater.*, **2024**, 155, 115800
- [36] Gharat P. M., Pal H., Dutta Choudhury S., *Spectrochim Acta A*, **2019**, 209, 14—21
- [37] Long T., Hu Z., Gao Z., Luo H., Li H., Chen Y., Liu L., Xu D., *Spectrochim Acta A*, **2023**, 301, 122947

(Ed.: N, K)