

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.05.005

## 铕修饰硅纳米颗粒可视化检测铜离子

王文一, 张学文, 闫旭焕, 杨秀颖, 赵晨楠, 田佳伟  
(天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

**摘要:** 为了实现对水中铜离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 的检测, 设计开发了比率荧光探针铕修饰硅纳米颗粒 (Eu-DPA@SiNPs)。在探针中, SiNPs 作为参比信号,  $\text{Eu}^{3+}$  为响应信号, 而 2,6-吡啶二羧酸 (DPA) 作为“天线”敏化  $\text{Eu}^{3+}$ 。采用透射电子显微镜 (TEM)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射图谱 (XRD)、紫外可见吸收光谱 (UV-Vis) 对探针进行形貌和结构的表征, 用荧光光谱测试其检测性能。结果表明: 当 DPA 与  $\text{Eu}^{3+}$  的摩尔比为 0.5:1 时, 探针具有最大淬灭效率; 探针为均匀分散的球形颗粒, 平均直径为 26.15 nm; 探针中加入  $\text{Cu}^{2+}$  后, 10 s 即反应完全, 在 0.2~13.0  $\mu\text{mol/L}$  范围呈现良好的线性关系, 检出限 (LOD) 为 0.41  $\mu\text{mol/L}$ , 远低于美国环境保护署所规定的饮用水中  $\text{Cu}^{2+}$  含量最大允许限值, 并成功将探针应用到实际水样中检测  $\text{Cu}^{2+}$ ; 进一步制备了荧光检测试纸, 实现了对  $\text{Cu}^{2+}$  的便携、可视化和半定量检测。

**关键词:** 铕修饰; 硅纳米颗粒; 荧光检测; 铜离子

中图分类号: TP212.2; O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)05-0031-07

### Europium-modified silicon nanoparticles for visual detection of copper ions

WANG Wenyi, ZHANG Xuewen, YAN Xuhuan, YANG Xiuying, ZHAO Chennan, TIAN Jiawei  
(School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** A ratiometric fluorescent probe based on europium modified silicon nanoparticles (Eu-DPA@SiNPs) was designed and developed for the detection of copper ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ) in water. In the probe, SiNPs act as the reference signal,  $\text{Eu}^{3+}$  is the response signal, and 2,6-pyridinedicarboxylic acid (DPA) acts as the "antenna" to sensitize  $\text{Eu}^{3+}$ . The morphology and structure of the probe were characterized by transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction spectroscopy (XRD) and UV-Vis absorption spectroscopy, and the detection performance was tested by fluorescence spectroscopy. The results showed that the probe had a maximum quenching efficiency when the molar ratio of DPA to  $\text{Eu}^{3+}$  was 0.5:1; the probe was homogeneously dispersed spherical with an average diameter of 26.15 nm; the reaction was complete in 10 s after the addition of  $\text{Cu}^{2+}$  to the probe, with good linearity in the range of 0.2–13  $\mu\text{mol/L}$ . The limit of detection (LOD) was 0.41  $\mu\text{mol/L}$ , which was much lower than the  $\text{Cu}^{2+}$  content in water specified by the U.S. Environmental Protection Agency, and the probe was successfully applied in the detection of  $\text{Cu}^{2+}$  in real water samples; further the fluorescence detection test strips is prepared, achieving portable and visual semi-quantitative detection of  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Key words:** europium-modified; silicon nanoparticles; fluorescent detection; copper ions

铜是人体健康必需的微量元素之一。然而, 暴露于高浓度的铜会导致细胞内稳态的紊乱, 从而导致严重疾病<sup>[1]</sup>。因此, 美国环境保护署 (EPA) 将饮用水中铜最大允许限值设定为 ~20  $\mu\text{mol/L}$ <sup>[2]</sup>。然而, 由于  $\text{Cu}^{2+}$  在农业和工业中的广泛使用, 铜污染和检测仍然是具有

挑战性的问题。目前报道的检测  $\text{Cu}^{2+}$  的方法通常复杂、耗时且昂贵<sup>[3-4]</sup>。因此, 开发一种简单快速地检测  $\text{Cu}^{2+}$  的荧光探针具有重要意义。与其他方法相比, 荧光检测法具有简单、快速、高灵敏度、低成本和不易被破坏的优点<sup>[5]</sup>。

收稿日期: 2023-01-02

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目 (18JQNJC72400); 天津市高等教育委员会科技发展基金资助项目 (2018ZD14)

第一作者: 王文一 (1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为膜材料及新型分离膜结构与性能。E-mail: wangwenyi@tiangong.edu.cn

硅纳米颗粒(SiNPs)是一种新型的光致发光纳米粒子,一般认为量子限制效应导致的硅纳米颗粒能带结构的改变是其发出可见光的根本原因;硅纳米颗粒内由于杂质或缺陷等因素的存在而引起的能带结构的改变也对其发光有着重要影响,硅纳米颗粒的结构特征决定了其发光特性。由于其优异的光学性能、生物相容性、低细胞毒性、储存稳定性、表面可剪裁性和简便的合成路线、低成本等优点,硅纳米颗粒在化学和生物领域引起了广泛关注<sup>[6-7]</sup>。以上特点使 SiNPs 优于经典的荧光分子和有毒的含重金属量子点如镉化镉(CdTe)量子点<sup>[8]</sup>。近年来,基于硅纳米颗粒的荧光纳米探针的研究主要集中在荧光检测和成像方面<sup>[9-10]</sup>。Wang 等<sup>[11]</sup>以 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)和抗坏血酸钠(AS)为反应前驱体,通过“一锅法”常温常压 30 min 合成 SiNPs,并用于活细胞荧光寿命成像。Li 等<sup>[12]</sup>报道了一种用于选择性检测  $Zn^{2+}$  的水溶性硅量子点。Chen 等<sup>[13]</sup>提出了一种基于 SiNPs 的双响应比率探针,用于选择性识别次氯酸盐和细胞成像。因此, SiNPs 在新型光学传感器的开发中被高度利用。

单一的荧光检测容易受到微环境和仪器的影响,导致荧光探针针对目标检测物的灵敏度降低,而比率荧光探针不仅可以避免背景荧光的干扰,同时可以提高检测灵敏度。目前,很多比率荧光探针是基于稀土元素构建的,这是由于稀土元素具有发射带窄、荧光寿命长、斯托克斯位移大等独特的光学和光谱性质。目前基于稀土离子的比率探针的合成策略相对复杂,还需要多步骤、耗时的后修饰,而后修饰可能会对荧光纳米材料的理化性质产生负面影响,并使其聚集。因此,探索新的策略,以构建高质量的比率荧光探针检测铜离子具有重要的意义。稀土离子本身会发光但发光效率较低,需要引入能级匹配的有机发色团吸收能量并将能量传递给稀土离子,进而增强稀土离子发光(称为“天线效应”)<sup>[14-16]</sup>。2,6-吡啶二羧酸(DPA)与稀土离子的能级相匹配,可以作为“天线”基团敏化稀土离子使其发射特征荧光<sup>[17]</sup>。

本文采用水热法制备比率荧光探针铕修饰硅纳米颗粒(Eu-DPA@SiNPs),表征探针的结构和组成,探究探针检测  $Cu^{2+}$  的灵敏度和选择性,实现了对实际水样中  $Cu^{2+}$  的检测以及可视化的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

#### 1.1.1 实验原料

3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)、L-抗坏血酸

(AA)、六水氯化铕( $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ )、2,6-吡啶二羧酸(DPA)、硼砂,天津希恩思生化科技有限公司;硼酸,天津市北联精细化学品开发有限公司;三水硝酸铜( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ),天津市光复科技发展有限公司;超纯水,实验室自制。

#### 1.1.2 实验仪器

FA2004 型电子天平,上海上平仪器有限公司;ZNCL-BS140\*140 型智能磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;TG16-WS 型离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;WFH-203B 型三用紫外分析仪,上海驰唐实业有限公司;SCIENTZ-10N 型真空冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司;JEM-F200 型场发射高分辨透射电镜,日本电子株式会社;Hitachi H7650 型透射电子显微镜,日本日立公司;D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪、VERTEX80 型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克公司;Lambda 35 型紫外可见分光光度计,美国珀金埃尔默仪器有限公司;F-380 型荧光分光光度计,天津港东科技股份有限公司。

## 1.2 探针 Eu-DPA@SiNPs 及其试纸的制备

### 1.2.1 SiNPs 的合成

在 40 °C 水浴搅拌下,将 1.00 mL APTES 和 1.25 mL 0.1 mol/L AA 溶液加入到 4.00 mL 水溶液中,反应 30 min,得到橙黄色 SiNPs 溶液,将其储存在 4 °C 以下,备用。

### 1.2.2 Eu-DPA@SiNPs 的合成

烧杯中加入 6.5 mL 制备的 SiNPs 溶液和 36.6 mg  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ ,搅拌 10 min,向混合溶液中加入 8.3 mg DPA,将混合物转入 25 mL 水热反应釜,于 130 °C 反应 10 h;待其冷却至室温后,以 10 000 r/min 离心 10 min,得到橙黄色透明溶液,通过透析袋(截留分子量 3.5 ku)在超纯水中纯化 5 h,得到 Eu-DPA@SiNPs。将部分产物放入冰箱于 4 °C 储存,取剩余部分冷冻干燥 12 h,得到 Eu-DPA@SiNPs 固体,将固体均匀分散在超纯水中,得到 0.1 mg/mL Eu-DPA@SiNPs 悬浮液,以备后面测试使用。

### 1.2.3 荧光探针 Eu-DPA@SiNPs 试纸条的制备

将滤纸浸泡在 Eu-DPA@SiNPs 溶液中 5 min,后从溶液中取出自然晾干,裁剪成圆形,分别滴加不同浓度的  $Cu^{2+}$  溶液,待自然晾干后,用紫外灯观察。

## 1.3 结构表征

### 1.3.1 透射电子显微镜(TEM)分析

使用 JEM-F200 型场发射高分辨透射电镜观察 SiNPs 的形貌和粒径;使用 Hitachi H7650 型透射电子显微镜直接观测探针 Eu-DPA@SiNPs 的形貌和粒径,

测试前将 Eu-DPA@SiNPs 分散液滴于铜网上,干燥后观察,以便能更准确地获得探针的微观形貌。

### 1.3.2 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

采用溴化钾压片,使用 VERTEX80 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪表征探针 Eu-DPA@SiNPs 的官能团。

### 1.3.3 X 射线衍射(XRD)分析

采用 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪(Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ ,扫描范围为  $5^\circ\sim 45^\circ$ ),进行常规粉末衍射分析,确定材料中存在的物相。

### 1.3.4 紫外可见吸收(UV-Vis)分析

通过 Lambda 35 型紫外可见分光光度计对样品的紫外吸收光谱进行测试。将需要测试的样品稀释到一定浓度后放入比色皿中,设定好参数校零后得到样品在 200~400 nm 范围内的紫外可见吸收光谱。

## 1.4 荧光探针 Eu-DPA@SiNPs 对 Cu<sup>2+</sup>的测定

采用 F-380 型荧光分光光度计分析 SiNPs 和 Eu-DPA@SiNPs 样品的荧光光谱。向 800  $\mu\text{L}$  硼酸-硼砂缓冲溶液(10 mmol/L, pH=7.5)中加入 100  $\mu\text{L}$  0.1 mg/mL Eu-DPA@SiNPs 和 100  $\mu\text{L}$  不同浓度的 Cu<sup>2+</sup>溶液,将混合物充分振荡 30 s。280 nm 激发光下,采用荧光分光光度计分别记录荧光探针在 300~700 nm 范围内的荧光光谱。选取 440 nm 和 617 nm 处的荧光发射强度比( $F_{440}/F_{617}$ )分析探针在不同条件下的稳定性和对 Cu<sup>2+</sup>检测的灵敏度、选择性和抗干扰性。所有实验均在室温下进行。Cu<sup>2+</sup>对荧光探针的淬灭效率计算公式为:

$$\text{淬灭效率} = (F_0 - F)/F_0$$

式中: $F_0$ 为未加入 Cu<sup>2+</sup>时探针的荧光强度; $F$ 为加入 Cu<sup>2+</sup>时探针的荧光强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DPA 和 Eu<sup>3+</sup>摩尔比对探针淬灭效率的影响

荧光探针 Eu-DPA@SiNPs 中,SiNPs 作为参比信号,加入 Cu<sup>2+</sup>后,其荧光强度基本不发生改变,Eu<sup>3+</sup>作为响应信号,探针中 Eu<sup>3+</sup>与 DPA 的配比直接影响探针的灵敏度。10  $\mu\text{mol/L}$  的 Cu<sup>2+</sup>对不同 DPA 和 Eu<sup>3+</sup>摩尔比所制备的 Eu-DPA@SiNPs 荧光探针的淬灭效率如图 1 所示。

由图 1 可以看出,当 DPA 和 Eu<sup>3+</sup>的摩尔比从 0.3:1 变化到 2.0:1 时,对应的淬灭效率先增大后减小,当 DPA 和 Eu<sup>3+</sup>的摩尔比等于 0.5:1 时探针的淬灭效率达到最大值,对 Cu<sup>2+</sup>的检测最灵敏,所以选择 DPA 和 Eu<sup>3+</sup>的摩尔比为 0.5:1 作为 Eu-DPA@SiNPs 合成中的最优配比。

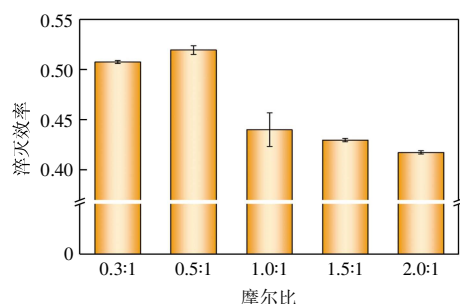


图 1 DPA 与 Eu<sup>3+</sup>的摩尔比对 Eu-DPA@SiNPs 淬灭效率的影响

Fig.1 Effect of molar ratio of DPA to Eu<sup>3+</sup> on quenching efficiency of Eu-DPA@SiNPs

### 2.2 荧光探针 Eu-DPA@SiNPs 的结构表征结果

#### 2.2.1 TEM 分析

图 2 所示 SiNPs 和 Eu-DPA@SiNPs 的 TEM 图像及其粒径分布。

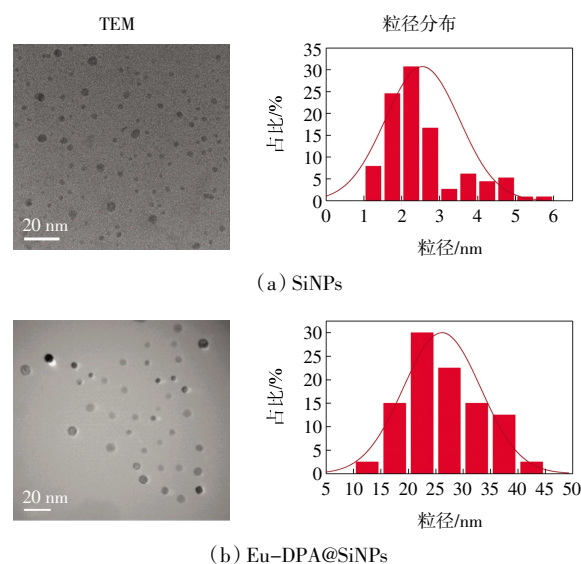


图 2 SiNPs 和 Eu-DPA@SiNPs 的 TEM 图像和粒径分布

Fig.2 TEM image and particle size distributions of SiNPs and Eu-DPA@SiNPs

由图 2(a)可见,SiNPs 呈球形,分散均匀,平均直径为 2.54 nm。由图 2(b)可见,以 SiNPs 为原料,水热合成的荧光探针 Eu-DPA@SiNPs 为均匀球形,平均直径增加到 26.15 nm。

#### 2.2.2 FTIR 分析

通过傅里叶变换红外(FTIR)光谱,探究了 Eu-DPA@SiNPs 中的主要官能团结构,如图 3 所示。

由图 3 可见,在 Eu-DPA@SiNPs 光谱中,3 415 cm<sup>-1</sup> 和 1 000~1 200 cm<sup>-1</sup> 处的峰分别归因于 SiNPs 中的 O—H/N—H 拉伸振动和—Si—O—伸缩振动,在 1 573 cm<sup>-1</sup> 处峰的出现归因于 SiNPs 中 N—H 的变形振动,表明 SiNPs 表面含有丰富的—NH<sub>2</sub>。与 DPA 相

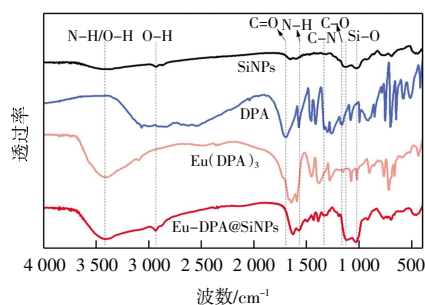


图 3 SiNPs、DPA、Eu(DPA)<sub>3</sub> 和 Eu-DPA@SiNPs 的 FTIR 图谱

Fig.3 FTIR spectra of SiNPs, DPA, Eu(DPA)<sub>3</sub> and Eu-DPA@SiNPs

比, Eu-DPA@SiNPs 中 DPA 的 C=O 的拉伸振动峰在 1 698 cm<sup>-1</sup> 处消失, 而在 1 627 cm<sup>-1</sup> 处出现一个新的峰, 归属于 DPA 中吡啶氮与 Eu<sup>3+</sup> 的配位<sup>[18]</sup>。红外图谱数据表明, 荧光探针 Eu-DPA@SiNPs 成功合成。

### 2.2.3 XRD 分析

通过 XRD 图谱进一步表征 Eu-DPA@SiNPs, 如图 4 所示。由图 4 可见, SiNPs 在 2θ = 22° 处有一个宽的特征衍射峰, 与文献[8]所述基本一致, 这表明 SiNPs 为无定型结构。通过对比 SiNPs、Eu(DPA)<sub>3</sub>、Eu-DPA@SiNPs 的 XRD 图谱, Eu-DPA@SiNPs 中同时含有 SiNPs 和 Eu(DPA)<sub>3</sub> 的特征衍射峰, 进一步证明 Eu-DPA@SiNPs 成功合成。

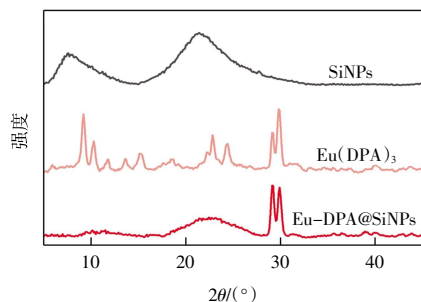


图 4 SiNPs、Eu(DPA)<sub>3</sub> 和 Eu-DPA@SiNPs 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD spectra of SiNPs, Eu(DPA)<sub>3</sub> and Eu-DPA@SiNPs

### 2.2.4 UV-Vis 分析

在溶液中记录原料和探针 Eu-DPA@SiNPs 在 200 至 400 nm 之间的紫外光谱, 如图 5 所示。

由图 5 可知, 对 DPA 的吸收行为的记录表明存在位于 273 nm 处的峰, 这与 DPA 的 π-π\* 吸收相吻合, 主要涉及吡啶环和羰基官能团上的轨道。此外, Eu-DPA@SiNPs 在 260 nm 和 290 nm 之间的两个肩峰表明 DPA 与 Eu<sup>3+</sup> 有协同作用<sup>[19]</sup>。Eu-DPA@SiNPs 的吸收峰之一在 280 nm 处经历轻微的红移, 这是由于配体与 Eu<sup>3+</sup> 配位时形成了较大的共轭环<sup>[20]</sup>。

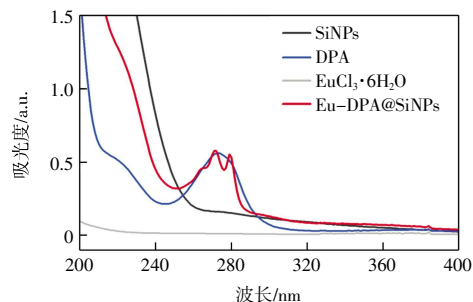
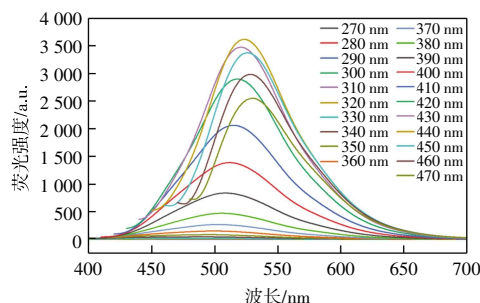


图 5 SiNPs、DPA、EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Eu-DPA@SiNPs 的 UV-Vis 图谱

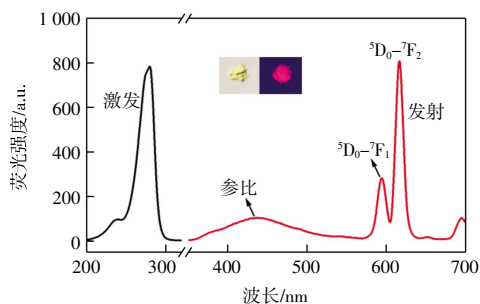
Fig.5 UV-Vis spectra of SiNPs, DPA, EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and Eu-DPA@SiNPs

### 2.3 SiNPs 和 Eu-DPA@SiNPs 的荧光光谱

SiNPs 在不同激发波长下的荧光发射光谱和 Eu-DPA@SiNPs 的荧光激发、发射光谱如图 6 所示, 其中插图分别为 Eu-DPA@SiNPs 粉末在日光(左)和在紫外分析仪 254 nm 紫外灯下的照片。



(a) SiNPs 在不同激发波长下的荧光发射光谱



(b) Eu-DPA@SiNPs 的激发和发射光谱图

图 6 SiNPs 和 Eu-DPA@SiNPs 的荧光光谱

Fig.6 Fluorescent Spectra of SiNPs and Eu-DPA@SiNPs

由图 6(a)可知, 激发波长从 270 nm 到 470 nm 时, SiNPs 显示出可调谐的荧光发射波长和荧光强度, 随着激发波长的增加, 荧光强度先增强, 后逐渐减弱。由图 6(b)可知, 本文所制得的探针 Eu-DPA@SiNPs 在日光灯下为淡黄色粉末, 而在 254 nm 的紫外灯下则为红色。在激发波长为 280 nm 时, Eu-DPA@SiNPs 探针在 440 nm 处出现 SiNPs 的发射峰, 而在 617 nm 处发出作为响应信号的 Eu<sup>3+</sup> 的特征发射。

## 2.4 荧光探针 Eu-DPA@SiNPs 对 Cu<sup>2+</sup>的检测性能

### 2.4.1 荧光探针 Eu-DPA@SiNPs 检测条件优化

为了获得高灵敏度的荧光探针,对缓冲溶液的 pH 值和反应时间进行了条件优化,优化结果如图 7 所示。

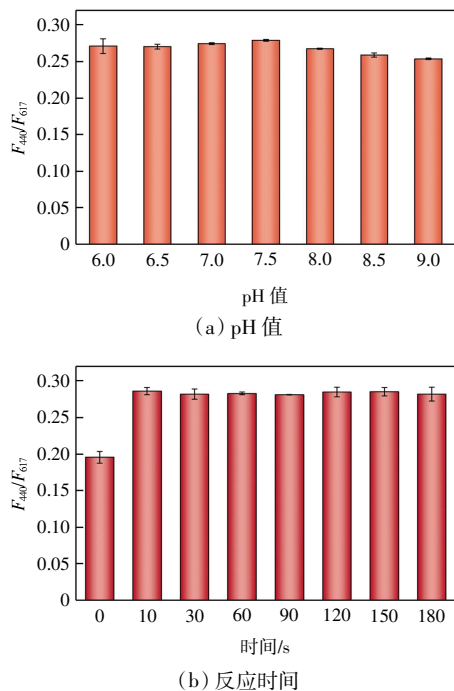


图 7 Eu-DPA@SiNPs 的检测条件优化

Fig.7 Detection condition optimization of Eu-DPA@SiNPs

由图 7(a)可知,当缓冲溶液的 pH 值从 6.0 变化到 9.0 时, $F_{440}/F_{617}$  的值变化不大,在 pH 值为 7.5 时,荧光响应最灵敏,因此本文选择与生理 pH 值相近的 7.5 为最优条件。由图 7(b)可知,当向探针缓冲液中加入 Cu<sup>2+</sup> 10 s 后,即可达到最大淬灭程度,反应速度极快,且在 3 min 内保持不变,为了使得反应完全,本文选择 30 s 为最佳的反应时间。

### 2.4.2 Cu<sup>2+</sup>对荧光探针 Eu-DPA@SiNPs 的淬灭

在最佳测试条件下,加入不同浓度的 Cu<sup>2+</sup> 溶液后,荧光探针 Eu-DPA@SiNPs 的荧光发射光谱强度变化和荧光响应颜色变化 CIE 色度图如图 8 所示。

由图 8 可知:在 280 nm 激发下,探针 Eu-DPA@SiNPs 在 440 nm 处有一源自 SiNPs 的发射峰,在 592、617 和 694 nm 处出现了 Eu<sup>3+</sup> 的特征发射。随着 Cu<sup>2+</sup> 浓度的增加,Eu-DPA@SiNPs 中 617 nm 处 Eu<sup>3+</sup> 的荧光被淬灭,440 nm 处的荧光强度几乎不变。表现在 CIE 色度图上,即为随着 Cu<sup>2+</sup> 浓度从 0 增加到 20  $\mu\text{mol/L}$ ,CIE 色度从红色变浅。Eu-DPA@SiNPs 的  $F_{440}/F_{617}$  与 Cu<sup>2+</sup> 浓度之间存在线性相关性 ( $F_{440}/F_{617} = 0.02053C + 0.12041$ ,  $R^2 = 0.994$ ),Cu<sup>2+</sup> 的浓度(C)范围为 0.2~13  $\mu\text{mol/L}$ ,检

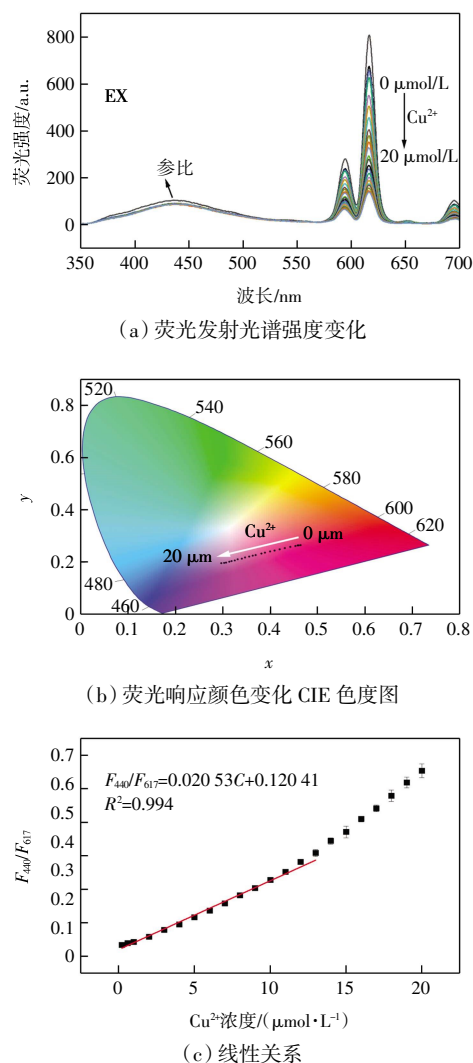


图 8 加入不同浓度 Cu<sup>2+</sup>后 Eu-DPA@SiNPs 的荧光变化  
Fig.8 Fluorescence changes of Eu-DPA@SiNPs After adding Cu<sup>2+</sup> at different concentrations

测限 LOD 为 0.41  $\mu\text{mol/L}$  (基于  $\text{LOD} = 3\sigma/k$  ( $\sigma$  是空白样品的标准偏差, $k$  是校准曲线的斜率)),这远低于美国环境保护署所规定饮用水中 Cu<sup>2+</sup> 最大允许限值 ( $\sim 20 \mu\text{mol/L}$ )<sup>[2]</sup>。

Eu<sup>3+</sup> 的特征峰相比于本身,在探针中增强,是由于 DPA 中氮原子和羧基与 Eu<sup>3+</sup> 发生配位,通过“天线效应”将能量从 DPA 转移到 Eu<sup>3+</sup>,敏化 Eu<sup>3+</sup> 发光<sup>[21]</sup>。加入 Cu<sup>2+</sup> 后,相比于 Eu<sup>3+</sup> 与 DPA,Cu<sup>2+</sup> 与 DPA 有较高的结合常数<sup>[22]</sup>。Cu<sup>2+</sup> 与 DPA 的配位能力比 Eu<sup>3+</sup> 强,Cu<sup>2+</sup> 将取代 Eu<sup>3+</sup> 与 DPA 配位,因此 Cu<sup>2+</sup> 大大淬灭了 617 nm 处的荧光,反应机理如图 9 所示。SiNPs 在加入 Cu<sup>2+</sup> 前后,其荧光强度基本没有发生变化,可以作为参比信号。基于以上分析,可以利用 Eu-DPA@SiNPs 在 440 nm 和 617 nm 处的荧光强度比 ( $F_{440}/F_{617}$ ) 来构建用于 Cu<sup>2+</sup> 检测的比率荧光传感器。

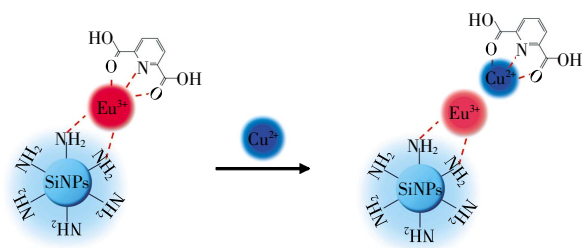


图9 铜离子对荧光探针的淬灭机理

Fig.9 Quenching mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$  on Eu-DPA@SiNPs-based fluorescent probes

#### 2.4.3 Eu-DPA@SiNPs 检测 $\text{Cu}^{2+}$ 的选择性

为了研究这种比率荧光方法对复杂生物系统中  $\text{Cu}^{2+}$  的选择性,在 Eu-DPA@SiNPs 溶液中添加  $100 \mu\text{L}$   $20 \mu\text{mol/L}$  的  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等常见阳离子干扰物,测定荧光强度比  $F_{440}/F_{617}$ ,然后在上述溶液中进一步添加  $20 \mu\text{mol/L}$  的  $\text{Cu}^{2+}$ ,研究了在  $\text{Cu}^{2+}$  是否存在情况下潜在干扰物质对 Eu-DPA@SiNPs 的  $F_{440}/F_{617}$  的影响,如图 10 所示。

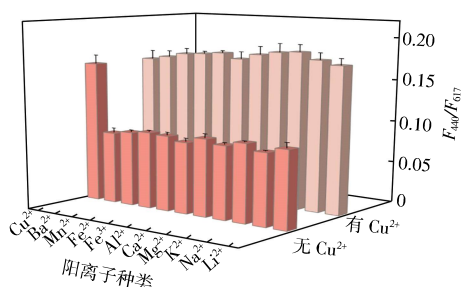


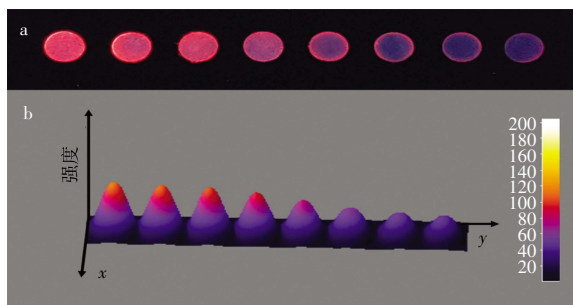
图10 Eu-DPA@SiNPs 探针选择性和抗干扰性

Fig.10 Selectivity and anti-interference of Eu-DPA@SiNPs-based probe

由图 10 可以看出,各种潜在的干扰物几乎不会影响 Eu-DPA@SiNPs 的荧光,表明本文设计合成的比率荧光探针对于  $\text{Cu}^{2+}$  具有优异的特异性、选择性。

#### 2.5 Eu-DPA@SiNPs 荧光检测试纸可视化检测 $\text{Cu}^{2+}$

为了实现快速、方便、经济地检测  $\text{Cu}^{2+}$ ,本文开发了一种简便、直观的测试方法,即 Eu-DPA@SiNPs 荧光检测试纸,检测效果如图 11 所示。

图11 Eu-DPA@SiNPs 可视化检测  $\text{Cu}^{2+}$ Fig.11 Visual detection of  $\text{Cu}^{2+}$  by Eu-DPA@SiNPs

由图 11 中 a 可以看出,在三用紫外分析仪  $254 \text{ nm}$  的紫外灯照射下,整个试纸显示出较强的红色荧光。在  $\text{Cu}^{2+}$  浓度范围从 0 变化到  $1000$  (即  $10$ 、 $50$ 、 $100$ 、 $200$ 、 $400$ 、 $600$ 、 $800$ 、 $1000$ )  $\mu\text{mol/L}$  时,试纸的颜色从红色变为蓝色。同时,使用响应场的三维 (3D) 模型,通过 ImageJ 软件所获得的定量荧光强度结果如图 11 中 b 所示,也符合预期。因此,基于 Eu-DPA@SiNPs 的检测试纸有望用于快速、直观地检测  $\text{Cu}^{2+}$ 。

#### 2.6 实际水样分析

基于 Eu-DPA@SiNPs 测定  $\text{Cu}^{2+}$  具有优异的选择性和灵敏度,本文将其直接用于测定水样中的  $\text{Cu}^{2+}$ 。通过计算加标一系列不同浓度  $\text{Cu}^{2+}$  后的回收率,研究了该比率荧光方法对 2 种水样中  $\text{Cu}^{2+}$  的荧光响应,结果如表 1 所示。

表1 对实际水样中  $\text{Cu}^{2+}$  的分析结果Tab.1 Analysis result of  $\text{Cu}^{2+}$  in actual water samples

水样	加标浓度/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	检测浓度/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/% ( $n=3$ )	相对标准偏差/% ( $n=3$ )
水样 1	5	5.12	102.43	0.39
	7	6.93	99.06	0.88
	10	10.09	100.88	3.21
水样 2	5	5.05	100.91	2.87
	7	6.93	99.04	0.15
	10	10.71	107.08	1.60

由表 1 可知,回收率为  $99.04\% \sim 107.08\%$ ,相对标准偏差 (RSD) 小于  $4.00\%$  ( $n=3$ ,  $n$  为平行实验数量)。以上结果进一步表明,本文所建立的荧光检测方法在实际复杂样品中具有很高的重现性和测定的可行性,说明了其在实际样品中测定  $\text{Cu}^{2+}$  的适用性。

### 3 结论

本文以 SiNPs、 $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 DPA 为原料,采用水热法合成了荧光探针 Eu-DPA@SiNPs,并制备了荧光检测试纸。对探针结构和性能进行了探究,得到以下结论:

(1) 本文成功合成了荧光探针 Eu-DPA@SiNPs。SiNPs 平均直径为  $2.54 \text{ nm}$ ,荧光探针 Eu-DPA@SiNPs 平均直径较 SiNPs 有所增加,为  $26.15 \text{ nm}$ ,且两者均为均匀分散的球形颗粒。

(2) 在  $280 \text{ nm}$  的激发波长下,比率荧光探针 Eu-DPA@SiNPs 的  $F_{440}/F_{617}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  浓度 ( $C$ ) 在  $0.2 \sim 13.0 \mu\text{mol/L}$  范围内有较好的线性关系,其线性方程表示为  $F_{440}/F_{617} = 0.02053C + 0.12041$ ,  $R^2 = 0.994$ ,检测限为  $0.41 \mu\text{mol/L}$ ,有较高的灵敏度。同时,具有优异的选择性和

抗干扰性。在实际水样中进行  $\text{Cu}^{2+}$  检测,回收率为 99.04%~107.08%,相对标准偏差小于 4.00%。

(3)  $\text{Eu-DPA@SiNPs}$  荧光检测试纸在紫外灯下发出强烈的红色荧光,随着加入  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增大,红色荧光逐渐发生淬灭,可实现对  $\text{Cu}^{2+}$  的可视化和半定量检测。

#### 参考文献:

- [1] YOU J, LEE S, TARK H J, et al. Optical detection of copper ions via structural dissociation of plasmonic sugar nanoparticles[J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(14):5521-5529.
- [2] LIU J W, LU Y. A DNzyme catalytic beacon sensor for paramagnetic  $\text{Cu}^{2+}$  ions in aqueous solution with high sensitivity and selectivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(32):9838-9839.
- [3] KIM A, CHAE J B, RHA C J, et al. A colorimetric chemosensor for selective detection of copper ions[J]. *Coloration Technology*, 2020, 136(6): 459-467.
- [4] WANG S, YU J, ZHAO P N, et al. Preparation and mechanism investigation of CdS quantum dots applied for copper ion rapid detection[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 854: 157195.
- [5] BHALLA P, TOMER N, BHAGAT P, et al. Chromone functionalized pyridine chemosensor for cupric ions detection[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 264: 120279.
- [6] LI Q Y, WANG Y Q, JIANG M, et al. Hydrophilic silicon nanoparticles as a turn-off and colorimetric fluorescent probe for curcuminoids detection in food samples and cell imaging[J]. *Food Chemistry*, 2022, 366: 130629.
- [7] LUO L, SONG Y, ZHU C Z, et al. Fluorescent silicon nanoparticles-based ratiometric fluorescence immunoassay for sensitive detection of ethyl carbamate in red wine[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 2742-2749.
- [8] DOU Y K, SHANG Y, HE X W, et al. Preparation of a ruthenium-complex-functionalized two-photon-excited red fluorescence silicon nanoparticle composite for targeted fluorescence imaging and photodynamic therapy in vitro[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(15):13954-13963.
- [9] PHAN L M T, BAEK S H, NGUYEN T P, et al. Synthesis of fluorescent silicon quantum dots for ultra-rapid and selective sensing of Cr(VI) ion and biomonitoring of cancer cells[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 93(1): 429-436.
- [10] ZHANG Y N, NING X P, MAO G, B et al. Fluorescence turn-on detection of target sequence DNA based on silicon nanodot-mediated quenching[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410(13): 3209-3216.
- [11] WANG J, YE D X, LIANG G H, et al. One-step synthesis of water-dispersible silicon nanoparticles and their use in fluorescence lifetime imaging of living cells[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 27(2): 4338-4345.
- [12] LI X Q, ZHOU Z, ZHANG C C, et al. Ratiometric fluorescence platform based on modified silicon quantum dots and its logic gate performance[J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(15): 8866-8873.
- [13] CHEN J, ZHANG C H, LYU K, et al. A silica nanoparticle-based dual-responsive ratiometric probe for visualizing hypochlorite and temperature with distinct fluorescence signals[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 251: 533-541.
- [14] SINGH A K. Multifunctionality of lanthanide-based luminescent hybrid materials[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 455: 214365.
- [15] KUPCHO K R, STAFSLIEN D K, DEROSIER T, et al. Simultaneous monitoring of discrete binding events using dual-acceptor terbium-based LRET[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(44):13372-13373.
- [16] CHEN B B, LIU M L, ZHAN L, et al. Terbium(III) modified fluorescent carbon dots for highly selective and sensitive ratiometry of stringent[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(6): 4003-4009.
- [17] CABLE M L, KIRBY J P, SORASAENEE K, et al. Bacterial spore detection by  $[\text{Tb}^{3+}(\text{macrocycle})(\text{dipicolinate})]$  luminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(6): 1474-1475.
- [18] LI Q F, YUE D, LU W, et al. Hybrid luminescence materials assembled by  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$  and mesoporous host through ion-pairing interactions with high quantum efficiencies and long lifetimes[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8385.
- [19] ZHAO J H, WANG S, LU S S, et al. A luminescent europium-dipicolinic acid nanohybrid for the rapid and selective sensing of pyrophosphate and alkaline phosphatase activity[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(15): 7163-7170.
- [20] DENG L, DU Y, XU J J, et al. An off-on-off electrochemiluminescence approach for ultrasensitive detection of thrombin[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 59: 58-63.
- [21] SONG Y H, HU D Q, LIU F F, et al. Fabrication of fluorescent  $\text{SiO}_2@$ zeolitic imidazolate framework-8 nanosensor for  $\text{Cu}^{2+}$  detection[J]. *Analyst*, 2015, 140(2): 623-629.
- [22] CHUNG L, RAJAN K S, MERDINGER E, et al. Coordinative binding of divalent cations with ligands related to bacterial spores[J]. *Biophysical Journal*, 1971, 11(6):469-482.

#### 本文引文格式:

王文一,张学文,闫旭焕,等. 钨修饰硅纳米颗粒可视化检测铜离子[J]. 天津工业大学学报, 2024, 43(5): 31-37.

WANG W Y, ZHANG X W, YAN X H, et al. Europium-modified silicon nanoparticles for visual detection of copper ions[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(5): 31-37 (in Chinese).