文章编号：1000-7032(2021)08-1267-11

基于硫、氮双掺型碳点的稀土荧光信号驱动式汞离子传感器

吴楚侨，林　鑫，蒋腊生，王前明*
（华南师范大学 化学学院，广东 广州　510006）

摘要： 由于离子检测中荧光信号的单向变化经常受到光漂白、光散射、光源的不稳定性等因素的影响，导致了识别系统的可靠性极大降低。因此本文设计了一种由稀土铽配位引导的纳米级复合材料（S，N-CQDs@GMP/Tb），实验在硫、氮双掺型碳量子点基础上组装了铽离子（Tb^{3+}）和鸟苷单磷酸（GMP）。材料在 305 nm 的激发波长激发下，能呈现出稀土离子 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$（$J=6,5,4,3$）4 个跃迁信号和碳点自身蓝光发射并存的结果。汞离子的引入使得稀土的绿光减弱，碳点的蓝光增强；荧光滴定实验表明绿/蓝光比值与汞离子浓度呈线性对应关系，检测限低至 7.04 nmol · L^{-1}，线性范围 10 ~ 110 nmol · L^{-1}（$R^2=0.982\ 9$）。为了解决粉末材料取用困难的问题，实验采用滤纸为基底，得到了一种简易的固相检测器件，为实现污染离子的特异性识别提供了新思路。

关　键　词： 鸟苷单磷酸；铽离子；比率荧光探针；汞离子
中图分类号： O482.31　　**文献标识码：** A　　**DOI：** 10.37188/CJL.20210149

A Rare Earth Fluorescent Signal Driven Sensor for Mercury Based on Sulfur and Nitrogen Co-doped Carbon Dots

WU Chu-qiao, LIN Xin, JIANG La-sheng, WANG Qian-ming*
(*School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou* 510006, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: qmwang@scnu.edu.cn*

Abstract: Since the signal change of the fluorescence in ion detection has always been affected by factors such as photobleaching, light scattering and instability of the light source, the reliability of the sensing system is significantly reduced. Therefore, a nano-scale composite material (S, N-CQDs@GMP/Tb) guided by rare earth terbium coordination has been designed in this paper. The experiment is to assemble terbium ions (Tb^{3+}) and guanosine monohydrate (GMP) on the basis of sulfur and nitrogen co-doped carbon quantum dots. The material can show the coexistence of four transition signals of rare earth ions $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) and the blue light emission of the carbon dots when excited by an excitation wavelength of 305 nm. The introduction of mercury ions suppresses the green light of rare earth and increases the blue light of carbon dots. Fluorescence titration experiments show that the ratio of green/blue light has a linear relationship with the concentration of mercury ions. The detection limit is as low as 7.04 nmol · L^{-1} and the linear range is 10 – 110 nmol · L^{-1} ($R^2 = 0.982\ 9$). In order to solve the problem of difficult access to powder materials, the experiment uses filter paper as a substrate to obtain a simple solid-phase detection device, which provides a new way for the specific identification of pollutant ions.

收稿日期： 2021-04-28；**修订日期：** 2021-05-14
基金项目： 国家自然科学基金（21371063）；广东省国际科技合作项目（2020A0505100055）；广东省自然科学基金（2021A1515010324）资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China (21371063); International Science and Technology Cooperation Project of Guangdong Province (2020A0505100055); Natural Science Foundation of Guangdong (2021A1515010324)

Key words: guanosine monophosphate; terbium ion; ratio fluorescent probe; mercury ion

1 引 言

近年来,Hg^{2+}污染环境已成为全球关注的问题。在各种形式中,二价汞离子(Hg^{2+})被广泛认为是水生生态系统中最危险和最有毒的阳离子之一[1-2]。长期摄入汞会对人类造成毒害,因为Hg^{2+}与含S的配体具有很强的亲和力,可以破坏蛋白质或酶中的S—S或S—H键,甚至在极低水平下导致大脑、中枢神经系统和肾脏出现各种疾病,对人类健康造成极其严重的损害[3-5]。为保护环境和人类的健康,美国环境保护署(EPA)规定饮用水中允许Hg^{2+}的最高浓度为10 nmol·L^{-1}[2,6]。因此,有必要开发一种合成步骤简单的材料,以高度敏感和高选择性检测水样中的汞离子。

传统的分析技术普遍存在预处理时间过长、实验仪器昂贵和检测过程复杂的问题[7-9],无法实现方便快捷的在线Hg^{2+}监控。而荧光探针具有节能、低成本、较高选择性和灵敏度等优势,引起了许多研究者的高度关注。迄今为止,研究人员已经报道了多种对Hg^{2+}具有特异性识别功能的荧光探针[10-15]。然而,大多数荧光探针在与Hg^{2+}的特定结合时仅仅显示出简单的荧光"开启"或"关闭"反应。这种荧光强度的单一变化很容易受到与仪器和环境相关的各种因素的影响,从而阻碍了它们在实际检测中的广泛应用。与传统的单强度荧光传感器不同,比率荧光传感器是基于测量相同激发波长下两种不同发射波长的荧光强度的相对变化,这在很大程度上消除了仪器和环境引起的波动,从而使其在实际应用中具有较大的应用潜力。

与传统荧光传感器相比,稀土荧光传感器具有优越的光谱特性,包括大斯托克斯位移、长荧光寿命和锐线发射谱带,这些优点使其适合用于时间分辨荧光检测[16-17]。Nishiyabu等[18]报道鸟苷单磷酸(GMP)可以与Tb^{3+}自组装,形成超分子镧系配位聚合物(Tb-GMP),由于自组装过程中GMP中部分氧原子和氮原子与Tb^{3+}离子发生配位,能量从鸟嘌呤G基转移到Tb^{3+}的发射$^5D_4$组态,因而Tb-GMP可以释放Tb^{3+}强烈的绿色发光[19-20]。受此启发,我们计划基于Tb-GMP来设计和制备一种新型双发射荧光探针。

在这项工作中,我们研制出一种基于硫、氮双掺型碳量子点(CQD)的稀土荧光信号驱动式双发射传感器并用于检测Hg^{2+}。由于鸟苷单磷酸(GMP)对铽离子具有优异的生物相容性和选择性敏化作用[18,21-22],因此采用GMP作为中间配体构建GMP/Tb超分子网络。S,N-CQDs既作为载体,又在GMP和Tb^{3+}的自组装中协助构筑双发射比率荧光传感器S,N-CQDs@GMP/Tb。S,N-CQDs@GMP/Tb在UV灯激发下发出蓝偏绿色荧光,这是由于GMP的有效能量传递给Tb^{3+}产生的绿色荧光峰和S,N-CQDs本身的蓝色荧光峰两个强特征发射峰形成的。而Hg^{2+}的加入可以与鸟苷分子相互作用,鸟嘌呤部分氨基和GMP的磷酸基与汞离子产生配位结合形成新的复合物,这将导致GMP能传递给Tb^{3+}的有效能量急剧减少,从而导致发光强度相应降低[20,23],这就为Hg^{2+}的荧光检测提供了可能性。基于此,我们得到了一种基于S,N-CQDs@GMP/Tb的低成本荧光活性Hg^{2+}检测途径,并为此设计出识别Hg^{2+}的纸质可视化传感器。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

柠檬酸(Citric acid)、半胱氨酸(L-cysteine)、N-2-Hydroxyethylpiperazine-N′-2-ethanesulfonic acid(HEPES)、鸟苷单磷酸(GMP)和硝酸铽六水合物($(Tb(NO_3)_3\cdot 6H_2O)$)购自阿拉丁公司(中国上海)。将碱和碱土金属阳离子以氯酸盐的形式作为吸收和荧光试剂加入到溶液中,其他金属阳离子以金属硝酸盐的形式加入。所有试剂和溶剂均从商业供应商购买且不经任何处理直接使用。

采用紫外-2700分光光度计(日本岛津)测定了紫外相对吸收光谱。采用F-4600分光荧光计(日本日立)在室温下测试了荧光光谱。采用FLS-920荧光分光光度计(英国爱丁堡)测定荧光寿命。采用JEM-2100HR(日本电子有限公司)透射电子显微镜(TEM)观察了样品的形貌。通过X射线能谱(EDS)分析了其表面元素组成和含量。采用日本Prestige-21光谱仪(日本岛津),以溴化钾压片法记录了傅里叶变换红外光谱

(FT-IR)。采用 phs-3C pH 计(中国上海)调整水溶液的 pH 值。所有测试均是在室温下进行。所有实验重复 3 次或以上并计算均值及标准差。

2.2　S,N-CQDs 制备

采用溶剂热法制备硫、氮双掺杂的碳点(S,N-CQDs)。将 1.5 g 柠檬酸和 0.8 g L-半胱氨酸溶解在 15 mL 去离子水中,搅拌使其混合溶解后转移到有聚四氟乙烯内衬的反应釜(50 mL)中,升温至 180 ℃反应 12 h 后冷却至室温,转移到截留分子量(MWCO)为 1 000 u 的透析袋中,在去离子水中透析 36 h,期间换三次水,以去除未反应的物质。然后在冷冻干燥器中干燥,获得目标产物 S,N-CQDs 粉末。随后,将 S,N-CQDs 固体粉末分散在超纯水中作为储备溶液(浓度为 1.0 mg · mL^{-1})用于后续所有测试。目前采用相对方法计算了碳点的量子产率(QY),详细信息见补充材料的实验部分。最终测得的相对量子产率为 28%。

2.3　S,N-CQDs@GMP/Tb 制备

将 S,N-CQDs 组装到 GMP/Tb 纳米颗粒中以形成 S,N-CQDs@GMP/Tb 复合物。用 HEPES 缓冲溶液(0.1 mol · L^{-1}, pH 7.4, 10 mL)配制的 GMP (50 mmol · L^{-1}) 加入到 10 mL 1 mg/mL S,N-CQDs 水溶液中,室温下搅拌 30 min。随后在剧烈搅拌下将 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (50 mmol · L^{-1}, 10 mL)水溶液加入到上述 S,N-CQDs@GMP 溶液中。30 min 内,该溶液在室温下形成白色沉淀物。最后,通过离心收集、洗涤干燥得到 S,N-CQDs@GMP/Tb,待进一步使用。S,N-CQDs@GMP/Tb 的合成路线如图 1 所示。

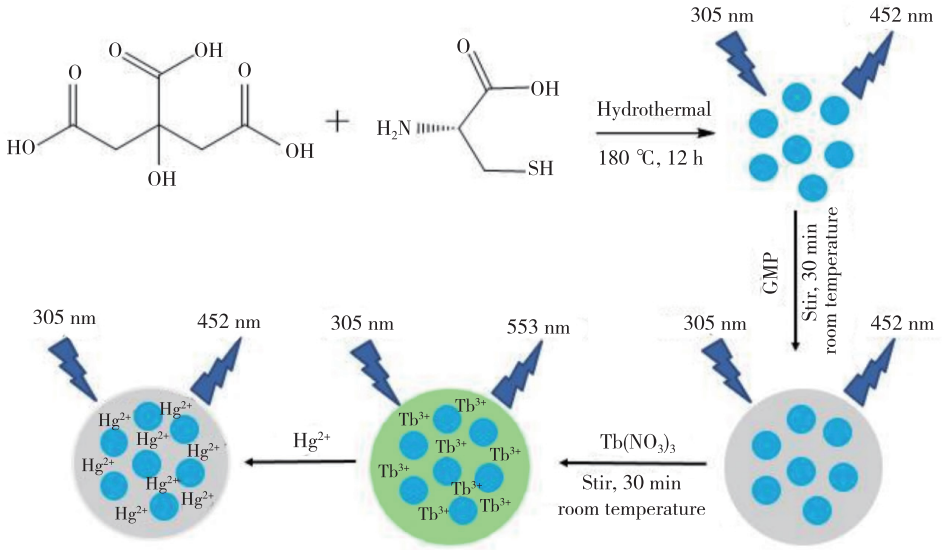

图 1　S,N-CQDs@GMP/Tb 合成策略及 Hg^{2+} 传感机制示意图

Fig. 1　Schematic representation of the synthetic strategy for the preparation of S,N-CQDs@GMP/Tb and the sensing mechanism to Hg^{2+}

2.4　溶液中 Hg^{2+} 滴定的荧光光谱测定

首先,用 HEPES (0.1 mol · L^{-1}, pH 7.4)将 S,N-CQDs@GMP/Tb 溶液 (1.0 mg · mL^{-1}) 稀释至 50 mL,并测量在发射波长位于 497,551,593,628,457 nm 的荧光峰强度。通过加入不同浓度的 Hg^{2+}(10^{-9} ~ 10^{-8} mol · L^{-1}) 配制 S,N-CQDs@GMP/Tb 溶液(0.1 mol · L^{-1} HEPES 中 20 μg · mL^{-1} S,N-CQDs@GMP/Tb,pH 7.4),振荡摇匀 5 min 后进行荧光光度测定。在 10^{-8} mol · L^{-1} Hg^{2+} 浓度下加入其他阳离子(10^{-8} mol · L^{-1}),重复上述滴定实验。所有的荧光光谱都是在 400 ~ 650 nm 的波长范围以 305 nm 最佳激发波长下获得。

2.5　S,N-CQDs@GMP/Tb 对金属离子的选择性

通过测试 S,N-CQDs@GMP/Tb 传感器对 15 种金属阳离子的响应,评估了该传感器的选择性。金属阳离子包括 K^+、Na^+、Al^{3+}、Ba^{2+}、Be^{2+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Pd^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Hg^{2+}(10^{-8} mol · L^{-1})被分别加入到 S,N-CQDs@GMP/Tb 溶液中,分别记录波长位于 497,551,593,628,457 nm 的荧光发射峰强度的变化。

2.6 基于纸质的可视化传感器制备

本研究中,我们利用普通纤维滤纸制造纸质传感器用于 Hg^{2+} 浓度的检测。基底材料可以采用相同的大小和厚度进行一次性切割。本研究用尺寸为 3 cm 圆型滤纸检测 Hg^{2+},用 S,N-CQDs@GMP/Tb 溶液浸泡圆形滤纸,孵化 10 min 后,把圆形滤纸取出在空气中自然风干。干燥后,S,N-CQDs@GMP/Tb 固定化的滤纸片即可作为 Hg^{2+} 检测的纸质视觉传感器。将不同浓度的 Hg^{2+}(0,2,4,6,10 nmol·L^{-1})滴加到已经制做好的圆形滤纸上,立即用波长为 254 nm 的紫外灯照射,肉眼即可观察到荧光颜色的变化。

3 结果与讨论

3.1 S,N@GMP/Tb 的形貌与结构组成

采用透射电镜图研究了 S,N-CQDs@GMP/Tb 的微观结构和尺寸特征,图 2(a)为 S,N-CQDs 的 TEM 图像,显示合成的 S,N-CQDs 呈球形且处于单分散状态,粒径为 4 nm 左右,晶格间距为 0.21 nm,说明该量子点材料具有较好的结晶性能。图 2(b)为 S,N-CQDs@GMP/Tb 的 HRTEM 图,发现 S,N-CQDs 的周围形成网络状的交联结构,这使材料的刚性大大增强,说明鸟苷单磷酸在复合结构中对铽离子产生有效的配位结合作用,并引导碳量子点融入并形成延伸的枝状形貌,因此 S,N-CQDs@GMP/Tb 纳米结构复合物得以顺利组装。此外,还对材料进行了元素分析,图 S2 为能谱分析数据,C、N、O、P、S 和 Tb 元素峰的存在证实 S,N-CQDs、Tb^{3+} 和 GMP 均参与 S,N-CQDs@GMP/Tb 的构筑。

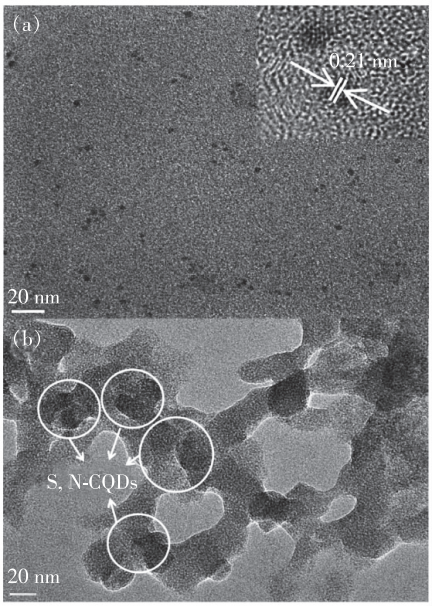

图 2 (a)S,N-CQDs 的 TEM 图像,插图:S,N-CQDs 的 HRTEM 图像;(b)S,N-CQDs@GMP/Tb 纳米复合材料的 HRTEM 图像。

Fig. 2 (a) TEM image of S,N-CQDs. Insert: HRTEM image of S,N-CQDs. (b) HRTEM image of S,N-CQDs@GMP/Tb nanocomposites.

为了进一步研究 S,N-CQDs@GMP/Tb 纳米粒子复合物的结构信息,图 3(a)显示了 S,N-CQDs、S,N-CQDs@GMP 和 S,N-CQDs@GMP/Tb 纳米复合材料的 FTIR 光谱。S,N-CQDs 的 FTIR 光谱表明,约 3 406 cm^{-1} 的峰被归因为 O—H 的伸缩振动,约 3 149 cm^{-1} 和 3 054 cm^{-1} 处的两个吸收带对应于 N—H 的伸缩振动信号,在 1 716 cm^{-1}、1 232 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 C═O 和 C—O 的贡献[26]。以上结果证实了 S,N-CQDs 表面富含羧基和氨基等官能团。此外,在 1 047 cm^{-1} 处的吸收峰证明 C—S 键的存在[27],说明碳

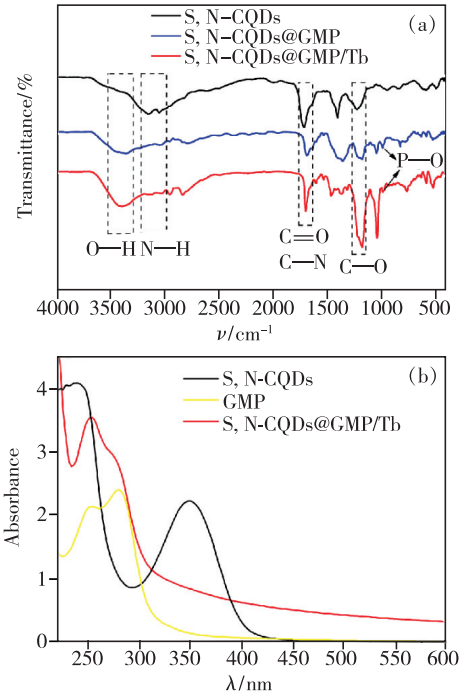

图 3 (a)S,N-CQDs(黑线)、S,N-CQDs@GMP(蓝线)和 S,N-CQDs@GMP/Tb(红线)的 FT-IR 光谱图;(b)S,N-CQDs(黑线)、GMP(黄线)和 S,N-CQDs@GMP/Tb(红线)的紫外-可见吸收光谱。

Fig. 3 (a) FT-IR spectra of S,N-CQDs(black line), S,N-CQDs@GMP(blue line) and S,N-CQDs@GMP/Tb (red line). (b) UV-Vis absorption spectra of S,N-CQDs(black line), GMP(yellow line) and S,N-CQDs@GMP/Tb(red line).

量子点中被引入了硫和氮等杂原子成分。S,N-CQDs@GMP 中位于 1 686,1 637,991 cm^{-1} 的峰分别归属于 C═O、N—C 和 P—O 键的 3 个特征吸收峰,在螯合了 Tb^{3+} 后这组信号移动到1 698,1 600,982 cm^{-1},表明鸟苷单磷酸中的鸟嘌呤和磷酸盐基团确实与 Tb^{3+} 产生了有效配位[28]。同时,由于材料表面丰富的羧基中除了 C═O 之外,C—O 中的氧原子本身具有的孤对电子也可能协同参与部分配位,因此 CQDs 中的部分 C—O 在与 Tb^{3+} 结合后,位于 ~1 350 cm^{-1} 的吸收峰发生位移。

图 3(b)为 S,N-CQDs 和 S,N-CQDs@GMP/Tb 的紫外吸收光谱。S,N-CQDs 在 348 nm 处表现出很强的吸收峰,该信号对应的是 n-π* 跃迁。加入稀土和鸟苷单磷酸之后,348 nm 处的吸收峰消失,表明稀土发光中心的引入干扰了非键电子的轨道跃迁。同时,原始碳点位于 242 nm 处的 π-π* 跃迁峰移动到 254 nm,说明碳点表面的多重羧基有可能参与了稀土离子的配位,并且材料产生了部分聚集效应(从图 2(b)电镜图也可得到印证),因而谱峰发生了明显的红移现象。以上结果证实 S,N-CQDs 与 GMP/Tb 发光中心产生了相互作用和微观结构的变化,S,N-CQDs@GMP/Tb 纳米复合材料被成功合成。

3.2　S,N-CQDs@GMP 荧光光谱分析

为了研究 S,N-CQDs 被组装到 GMP/Tb 中的光物理行为,我们基于 S,N-CQDs@GMP/Tb 开展稳态荧光测试。如图 4 所示,S,N-CQDs@GMP 发射的荧光略低于 S,N-CQDs 在 457 nm 发射的荧光,在加入 Tb^{3+} 之后,得到 S,N-CQDs@GMP/Tb 的荧光光谱在 457 nm 的发射峰进一步降低,同时得到了除上述峰以外在 497,551,593,628 nm 处的 4 个 Tb^{3+} 的特征发射信号[2,29],这主要是 Tb^{3+} 的 f-f 轨道上的电子跃迁导致的,4 个 Tb^{3+} 特征信号可归因于 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$、$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$、$^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ 和 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ 组态的跃迁。因此,将镧系 Tb^{3+} 掺入 S,N-CQDs@GMP 中,使材料在 Tb^{3+} 离子的绿光区域得到了增强。当被 254 nm 的 UV 灯激发时,S,N-CQDs@GMP/Tb 发出蓝绿复合的荧光,而不是由纯 S,N-CQDs 发出的蓝色荧光。鸟苷单磷酸配体的引入使得有机结构与稀土离子之间的分子内能量传递效率提升,紫外区富集的能量被转移到铽离子的最低激发态,从而实现了荧光信号从蓝区向绿区移动的趋势。

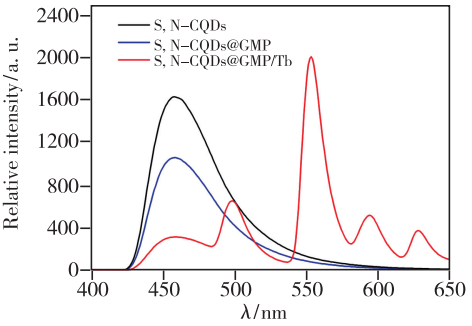

图 4　S,N-CQDs(黑线)、S,N-CQDs@GMP(蓝线)和 S,N-CQDs@GMP/Tb(红线)的荧光发射谱。

Fig. 4　PL emission spectra of S,N-CQDs(black line), S,N-CQDs@GMP(blue line), and S,N-CQDs@GMP/Tb(red line).

3.3　S,N-CQDs@GMP/Tb 传感系统的最佳 pH 水平

检测环境中的 pH 变化是离子检测系统中一个重要的影响因素,为此,实验在不同的 pH 条件下,测试了 S,N-CQDs@GMP/Tb 传感器的荧光强度对 Hg^{2+} 响应的影响。在 Hg^{2+} 存在下不同的 pH 水平的体系中监测荧光发射强度,选取稀土 Tb^{3+} 最强特征荧光峰(发射波长位于 551 nm)归一化作图得到图 S3,显示在 pH = 7 ~ 8 范围内荧光强度较强,说明在中性环境中该传感器具有较好的光学性质。因此,后续所有操作均在中性环境中进行检测。

3.4　S,N-CQDs@GMP/Tb 在液相中的传感

如图 5(a)、(b)所示,结果发现除 Hg^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+} 外,大多数金属离子对 S,N-CQDs@GMP/Tb 没有明显的荧光猝灭作用。虽然在加入 Cu^{2+}、Fe^{3+} 后,荧光强度均有降低,但对 Tb^{3+} 特征峰的猝灭效果不及 Hg^{2+} 对 Tb^{3+} 特征荧光的猝灭,从图中仍可获得 Cu^{2+}、Fe^{3+} 滴定之后清晰的铽离子 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$、$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 跃迁信号。此外,加入 Hg^{2+} 后位于 457 nm 的荧光峰增强效应也比其他离子更为突出。由此可以看出,除了 Hg^{2+} 之外,其他金属离子的加入并不会导致荧光强度比的显著变化,这表明 S,N-CQDs@GMP/Tb 能够对 Hg^{2+} 产生“绿-蓝”的信号转化,有望基于比率荧光的概念开发出用于汞离子识别的探针材料。

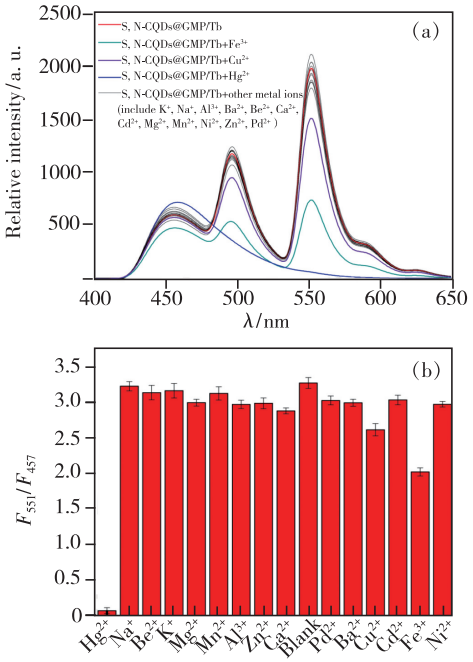

图 5 (a) S, N-CQDs@ GMP/Tb 在 HEPES 缓冲液(0.1 mol·L^{-1}, pH 7.4)中存在和不存在各种物种时(10^{-8} mol·L^{-1})的荧光光谱;(b)条形图表示存在各种阳离子(10^{-8} mol·L^{-1})时 S, N-CQDs@ GMP/Tb 的特征发射峰强度比 F_{551}/F_{457}。

Fig. 5 (a) Fluorescence spectra of S, N-CQDs@ GMP/Tb nanoscale coordination polymers in the absence and presence of various species (10^{-8} mol·L^{-1}) in HEPES buffer(0.1 mol·L^{-1}, pH 7.4). (b) Bars represent the characteristic emission peak intensity ratios(F_{551}/F_{457}) of S, N-CQDs@ GMP/Tb in the presence of various cation ions(10^{-8} mol·L^{-1}) in HEPES buffer(0.1 mol·L^{-1}, pH 7.4).

3.5 S, N-CQDs@GMP/Tb 对 Hg^{2+} 浓度的定量测定

如图 6(b), S, N-CQDs@ GMP/Tb 溶液中稀土锐线窄带发射信号很强,表明在极性溶液体系中能保持稀土的稳定发光。但在 Hg^{2+} 存在的情况下, S, N-CQDs@ GMP/Tb 的荧光发生明显变化(示意图 6(a))。因此,在 S, N-CQDs@ GMP/Tb 中逐步滴加 Hg^{2+} (0 ~ 10^{-8} mol·L^{-1}) 进行梯度实验来证实 S, N-CQDs@ GMP/Tb 对 Hg^{2+} 浓度测定的可行性。

图 7(a)显示了S, N-CQDs@ GMP/Tb在 HEPES 缓冲液中(0.1 mol·L^{-1}, pH 7.4),通过加入不同浓度的 Hg^{2+} 进行滴定实验的情况, Hg^{2+} 离子浓度从 0 增加到 10^{-8} mol·L^{-1},记录了在 305 nm 激发下的光致发光光谱。如图 7 所示,随着逐渐加

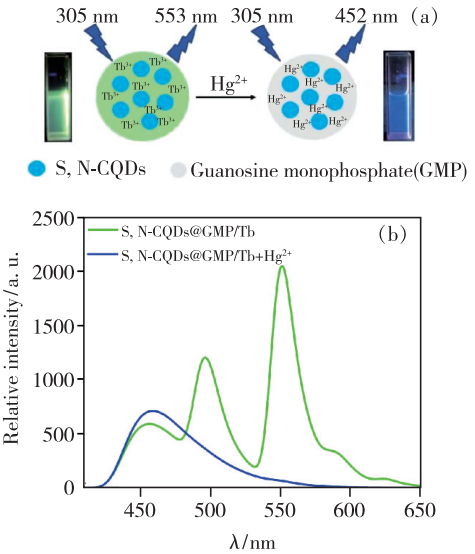

图 6 (a)加入 Hg^{2+} 后, S, N-CQDs@ GMP/Tb 的荧光颜色变化示意图;(b) S, N-CQDs@ GMP/Tb(绿线)和 S, N-CQDs@ GMP/Tb + Hg^{2+} (蓝线)的发射光谱。

Fig. 6 (a) Schematic illustration of fluorescence color change of S, N-CQDs@ GMP/Tb after adding Hg^{2+}. (b) PL emission spectra of S, N-CQDs @ GMP/Tb (green line) and S, N-CQDs@ GMP/Tb + Hg^{2+} (blue line).

入 Hg^{2+},位于 457 nm 的 S, N-CQDs 特征荧光峰逐渐增强, Tb^{3+} 的 4 个特征峰则循序下降, S, N-CQDs@ GMP/Tb 在 497, 551, 592, 628 nm 的荧光峰下降程度与 0 ~ 10^{-8} mol·L^{-1} 范围内的 Hg^{2+} 浓度成正比。随着 Hg^{2+} 浓度的增加, S, N-CQDs@ GMP/Tb 的绿色荧光逐渐减弱的同时,蓝色荧光逐渐增强,这正好为 Hg^{2+} 提供了稀土荧光信号驱动的比率荧光传感检测的可能。F_{551}/F_{457} 的发射强度与浓度的变化遵循简单线性方程 $Y = 3.70114 - 0.03124X$ ($R^2 = 0.9829$)(图 7(b))。根据 $\sigma_{DL} = 3\sigma_{SD}/K$ (σ_{SD} 为空白样品的标准偏差, K 为斜率)[30] 确定检测限为 7.04 nmol/L,低于美国环境保护署(EPA) 规定饮用水中允许 Hg^{2+} 的最大浓度 10 nmol/L。除此之外,我们在 S, N-CQDs@ GMP/Tb 制备过程中,分别加入不同浓度的 GMP 前驱体(25, 50, 75 mmol·L^{-1}),得到的 3 种材料微观结构上有较大变化(图 S4),低浓度(25 mmol·L^{-1})时还有较为明显的球状准聚集体,高浓度(75 mmol·L^{-1})时枝状形貌消失,聚集加剧。三者用于检测 Hg^{2+},发现不同 GMP 浓度下的 S, N-CQDs@ GMP/Tb 的发射峰强度比 F_{551}/F_{457} 与 Hg^{2+} 浓度呈线性关系(图 S5),依次计算得

到检测限分别为 12.2，7.04，16.78 nmol · L^{-1}，以 50 mmol · L^{-1} 合成的 S，N-CQDs@ GMP/Tb 具有最低的检测限（表 S1），因此实验选择 50 mmol · L^{-1} 为合成预设条件。

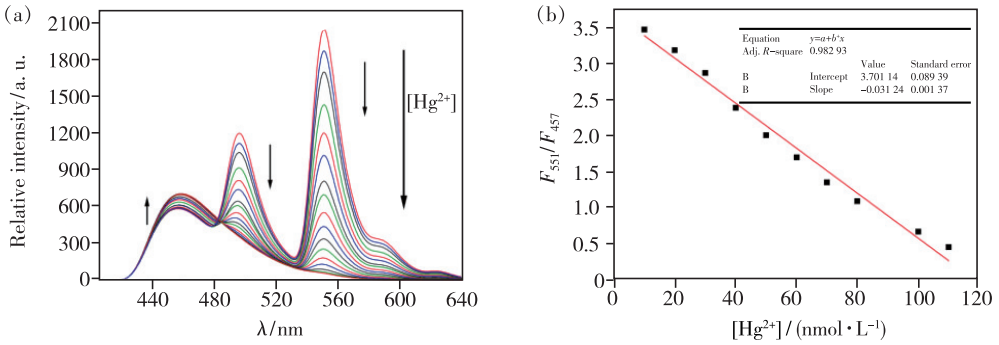

图 7　（a）在 HEPES 缓冲液（0.1 mol · L^{-1}，pH 7.4）中，不同浓度的 Hg^{2+}（10^{-9} ~ 10^{-8} mol · L^{-1}）存在下，S，N-CQDs@ GMP/Tb 的发光响应曲线；（b）S，N-CQDs@ GMP/Tb 的发射峰强度比 F_{551}/F_{457} 与 Hg^{2+} 浓度的线性关系。

Fig. 7　（a）At different concentrations of Hg^{2+}（10^{-9} – 10^{-8} mol · L^{-1}）in HEPES buffer（0.1 mol · L^{-1}，pH 7.4），luminescence response curves of S，N-CQDs@ GMP/Tb.（b）Linear relationship between the emission peak intensity ratio at F_{551}/F_{457} of S，N-CQDs@ GMP/Tb and Hg^{2+} concentration.

3.6　选择性测试

除了灵敏度，干扰实验也是评估传感系统的一个重要手段。为了进一步考察 S，N-CQDs@ GMP/Tb 材料对 Hg^{2+} 的特定靶向性，实验在相同温度和操作条件下，分别加入 K^+、Na^+、Al^{3+}、Ba^{2+}、Be^{2+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Pd^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}（10^{-8} mol · L^{-1}），研究其影响结果。如图 8，当在 10^{-8} mol · L^{-1} Hg^{2+} 存在时，该材料受到与环境相关的金属离子的共存对 Hg^{2+} 的传感产生的干扰影响可以忽略不计。由此说明，检测 Hg^{2+} 的既定策略具有较高的选择性。在干扰离子存在时传感器对 Hg^{2+} 的定向选择性可归因于鸟苷单磷酸对 Hg^{2+} 的特异性识别和高亲和力。

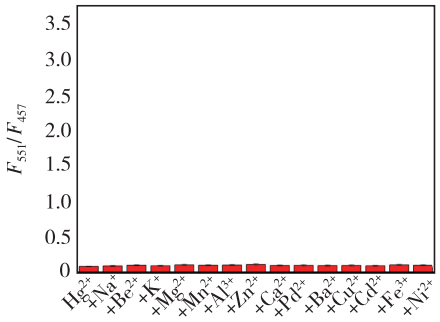

图 8　条形图表示在 HEPES 缓冲液（0.1 mol · L^{-1}，pH 7.4）中，10^{-8} mol · L^{-1} Hg^{2+} 与 10^{-8} mol · L^{-1} 几种阳离子混合存在的情况下，S，N-CQDs@ GMP/Tb 的特征发射峰强度比 F_{551}/F_{457}。

Fig. 8　Bars represent characteristic emission peak intensity ratios（F_{551}/F_{457}）of S，N-CQDs@ GMP/Tb in the presence of 10^{-8} mol · L^{-1} Hg^{2+} mixed with 10^{-8} mol · L^{-1} several cation ions in HEPES buffer（0.1 mol · L^{-1}，pH 7.4）

3.7　Hg^{2+} 的检测机制

为了解 Hg^{2+} 与 S，N-CQDs@ GMP/Tb 纳米级复合材料的相互作用，我们研究了在 Hg^{2+} 不存在和存在下 S，N-CQDs@ GMP/Tb 发射寿命的变化。如图 9（a）所示，S，N-CQDs@ GMP/Tb 纳米复合物的寿命为 0.632 8 ms；加入 Hg^{2+}（10^{-8} mol · L^{-1}）后，寿命为 0.662 3 ms。加入 Hg^{2+} 前后复合物的荧光寿命变化甚小，可以忽略不计，由此说明 Hg^{2+} 的加入并未导致传感系统中激发态发生改变[31]。此外，我们进一步通过紫外吸收光谱研究荧光猝灭机制，如图 9（b），由于每次加入的 Hg^{2+} 浓度比 S，N-CQDs@ GMP/Tb 浓度少了两个数量级，因此在少量的 Hg^{2+} 存在下，难以观察到 S，N-CQDs@ GMP/Tb 吸收的变化。然而，在 Hg^{2+}、S，N-CQDs@ GMP/Tb 共存条件下，随着 Hg^{2+} 的滴加，S，N-CQDs@ GMP/Tb 在 254 nm 的紫外吸收峰强度依次增加，说明 Hg^{2+} 与鸟苷单磷酸产生了竞争性配位形成新的复合物，因而对其 π-π* 跃迁造成了影响。由此说明传感器的检测机制是 Hg^{2+} 的介入取代了 Tb^{3+} 与 GMP 发生基态改变，生成了新的基态复合物导致荧光静态猝灭。

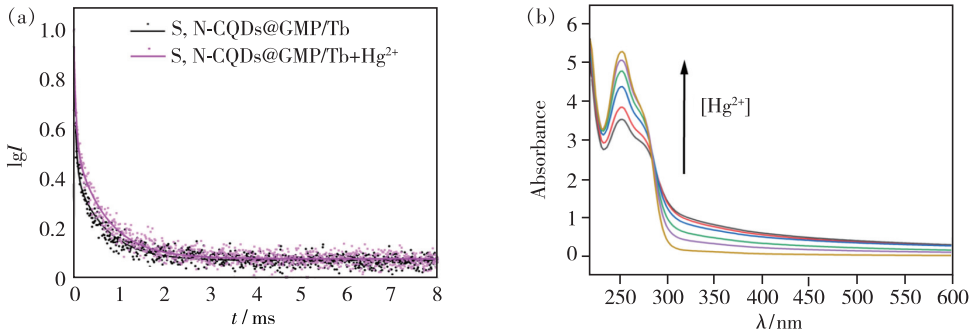

图9 (a)S,N-CQDs@GMP/Tb的荧光寿命(黑线)与S,N-CQDs @ GMP/Tb + Hg^{2+}的荧光寿命(紫线);(b)不同浓度Hg^{2+}(10^{-9}~10^{-8} mol·L^{-1})存在下S,N-CQDs@GMP/Tb的紫外-可见吸收光谱。

Fig. 9 (a) Fluorescence lifetime of S,N-CQDs@GMP/Tb(black line), fluorescence lifetime of S,N-CQDs@GMP/Tb + Hg^{2+} (violet line). (b) UV-Vis absorption spectra of S,N-CQDs@GMP/Tb in the presence of different concentrations of Hg^{2+} (10^{-9} – 10^{-8} mol·L^{-1}).

3.8 真实样品中的Hg^{2+}检测

为研究定量荧光传感器在真实样品中检测Hg^{2+}的可行性,在纯饮用水、自来水和河水等水样中检测Hg^{2+}(表1)。由于浓度非常低,水样中无法检测到Hg^{2+},于是我们采用标准的加标法测定汞含量。纯饮用水样品中,汞的回收率为95.83%~103.75%,相对标准偏差(RSD)为1.4%~3.3%。自来水样中的汞回收率为95%~102.67%,RSD为2.9%~4.1%。河水水样中的汞回收率为98.25%~106%,RSD为2.3%~2.8%。可接受的回收结果和令人满意的RSD值表明S,N-CQDs@GMP/Tb测定实际水样中汞含量的准确性和可靠性,稀土信号驱动式比率荧光传感器对环境水样中Hg^{2+}的检测具有很大的潜力。

表1 水样中Hg^{2+}检测的回收率

Tab. 1 Recovery rate of detection of Hg^{2+} in water samples

样品	Hg^{2+}/(nmol·L^{-1})	加入量/(nmol·L^{-1})	回收量/(nmol·L^{-1})	回收率/%	RSD/(%, n=3)
纯饮用水	0	4	4.06	101.5	1.4
	0	8	8.3	103.75	2.7
	0	12	11.5	95.83	3.3
自来水	0	4	3.8	95	2.9
	0	8	8.09	101.125	4.1
	0	12	12.32	102.67	3.4
河水	0	4	4.24	106	2.8
	0	8	7.86	98.25	2.3
	0	12	12.11	100.92	2.56

3.9 利用纸质传感器对Hg^{2+}的可视化分析

传统检测材料一般是以粉末形式存在,称量、取用尤其是手执式操作极为不便,因此开发针对客体检测的固体器件,尤其是不需要通过特殊物理方法构筑的简易装置,对后期应用具有现实意义。本实验采用的是普通纤维滤纸用作承载发光活性组分的基底材料。滤纸被裁剪成平均尺寸为3 cm的圆形,再使用S,N-CQDs@GMP/Tb溶液(10 mg·mL^{-1})浸泡10 min,然后把样品取出在空气中室温条件下风干,即可作为便携式的离子检测材料。

如图10所示,在不同浓度的Hg^{2+}中,肉眼即可观察到Hg^{2+}指示的纸质视觉传感器在254 nm紫外线灯下发生了从绿色到蓝色的明显荧光颜色转换。该固相检测手段响应时间迅速,可在30 s内完成。由S,N-CQDs@GMP/Tb衍生的器件具

有成本低廉、方便携带、取用等优点，具有较好的应用前景，有望满足药物监测、临床分析和食品加工等领域对 Hg^{2+} 含量测定的需求。

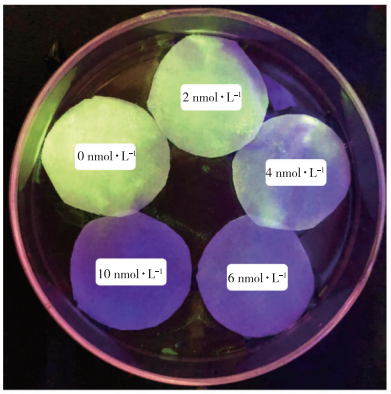

图 10　在 254 nm 紫外光激发下，滴加 50 μL 不同浓度（0，2，4，6，10 nmol · L^{-1}）的 Hg^{2+} 溶液后，Hg^{2+} 指示的纸质视觉传感器的荧光彩色图像。

Fig. 10　Fluorescence color image of the Hg^{2+}-indicating paper-based visual sensor after dropping 50 μL Hg^{2+} solution at different concentrations (0, 2, 4, 6, 10 nmol · L^{-1}) under 254 nm UV light excitation

4　结　　论

本文在碳量子点基础上，以稀土荧光信号变化构筑了一种 S，N-CQDs@ GMP/Tb 的 Hg^{2+} 比率荧光传感器。实验分别采用高分辨透射电镜、能谱分析、红外吸收和紫外光谱证实了材料的结构。光物理分析表明稀土铽离子可以在碳基质材料中呈现出禁阻跃迁的特征信号，并得到蓝-绿混合发光。该材料对 Hg^{2+} 的浓度具有较高选择性和灵敏度，线性范围为 10 ~ 110 nmol · L^{-1}，检测限为 7.04 nmol · L^{-1}。此外，利用 S，N-CQDs@ GMP/Tb 沉积形成的滤纸，有效设计并获取了一种建立在固相基底上的光学传感器件，在手持紫外灯下肉眼可区分荧光颜色从绿色变化到蓝色。该项研究有机地把碳量子点和稀土荧光结合在一起，利用两个信号的比率荧光变化完成了对污染离子的检测，这对于生物医学、环境保护等领域实现快速检测和诊断具有较为重要的参考价值。同时，所提出的方法对检测 Hg^{2+} 也具有可靠、准确、简便的优点，为后期开发具有巨大应用潜力的柔性传感策略开辟了新的途径。

本文补充文件、专家审稿意见及作者回复内容的下载地址：http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210149.

参　考　文　献：

[1] MOHAN A, NEEROLI KIZHAKAYIL R. Graphene-rhodamine nanoprobe for colorimetric and fluorimetric Hg^{2+} ion assay [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(22): 14125-14132.

[2] ZHU Q Q, MAO H C, LI J J, *et al*. A glycine-functionalized graphene quantum dots synthesized by a facile post-modification strategy for a sensitive and selective fluorescence sensor of mercury ions [J]. *Spectrochim. Acta Part* A: *Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, 247: 119090.

[3] 黄小梅，邓祥. 新型荧光碳点的制备及其在 Hg^{2+} 检测中的应用 [J]. 应用化学, 2019, 36(5): 603-610.
HUANG X M, DENG X. Preparation of newphotoluminescent carbon dots and its application in Hg^{2+} detection [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2019, 36(5): 603-610. (in Chinese)

[4] DONG J X, SONG X F, SHI Y, *et al*. A potential fluorescent probe: Maillard reaction product from glutathione and ascorbic acid for rapid and label-free dual detection of Hg^{2+} and biothiols [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2016, 81: 473-479.

[5] SHE M Y, WU S P, WANG Z H, *et al*. Exploration of congeneric Hg(Ⅱ)-mediated chemosensors driven by S-Hg affinity and their application in living system [J]. *Sens. Actuators* B: *Chem.*, 2017, 247: 129-138.

[6] HOU Y X, LU Q J, DENG J H, *et al*. One-pot electrochemical synthesis of functionalized fluorescent carbon dots and their selective sensing for mercury ion [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2015, 866: 69-74.

[7] ZHOU X Y, LI Z Y, LI Z J. Fabrication of valine-functionalized graphene quantum dots and its use as a novel optical probe for sensitive and selective detection of Hg^{2+} [J]. *Spectrochim. Acta Part* A: *Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2017, 171: 415-424.

[8] YIN H, TRUSKEWYCZ A, COLE I S. Quantum dot (QD)-based probes for multiplexed determination of heavy metal ions

[J]. *Microchim. Acta*, 2020,187(6):336-1-25.

[9] HAO X L,PAN X H,GAO Y,*et al*. Facile synthesis of nitrogen-doped green-emission carbon dots as fluorescent off-on probes for the highly selective sensing mercury and iodine ions [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2020,20(4):2045-2054.

[10] GUO X R,HUANG J Z,WEI Y B,*et al*. Fast and selective detection of mercury ions in environmental water by paper-based fluorescent sensor using boronic acid functionalized MoS_2 quantum dots [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2020, 381:120969.

[11] PENG D,ZHANG L,LIANG R P,*et al*. Rapid detection of mercury ions based on nitrogen-doped graphene quantum dots accelerating formation of manganese porphyrin [J]. *ACS Sens.*, 2018,3(5):1040-1047.

[12] LU L Q,TAN T,TIAN X K,*et al*. Visual and sensitive fluorescent sensing for ultratrace mercury ions by perovskite quantum dots [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2017,986:109-114.

[13] QIAO G X,LIU L,HAO X X,*et al*. Signal transduction from small particles:sulfur nanodots featuring mercury sensing,cell entry mechanism and *in vitro* tracking performance [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,382:122907.

[14] GU W,PEI X Y,CHENG Y X,*et al*. Black phosphorus quantum dots as the ratiometric fluorescence probe for trace mercury ion detection based on inner filter effect [J]. *ACS Sens.*, 2017,2(4):576-582.

[15] LI Y X,HOU J Z,ZHOU H P,*et al*. A fluorescence sensor array based on perylene probe monomer-excimer emission transition for the highly efficient differential sensing of metal ions and drinking waters [J]. *Sens. Actuators* B: *Chem.*, 2020, 319:128212-1-12.

[16] ZHENG Y H,ZHANG C C,WANG Q M. Prevailing paradigms in novel lanthanide optical probes from molecular complexes to hybrid materials [J]. *Sens. Actuators* B: *Chem.*, 2017,245:622-640.

[17] LU Y Q,ZHAO J B,ZHANG R,*et al*. Tunable lifetime multiplexing using luminescent nanocrystals [J]. *Nat. Photonics*, 2014,8(1):32-36.

[18] NISHIYABU R,HASHIMOTO N,CHO T,*et al*. Nanoparticles of adaptive supramolecular networks self-assembled from nucleotides and lanthanide ions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009,131(6):2151-2158.

[19] SHEN H S,LIU B X,LIU D S,*et al*. Lanthanide coordination polymer-based biosensor for citrate detection in urine [J]. *Anal. Methods*, 2019,11(10):1405-1409.

[20] ZHANG M,QU Z B,HAN C M,*et al*. Time-resolved probes and oxidase-based biosensors using terbium(Ⅲ)-guanosine monophosphate-mercury(Ⅱ) coordination polymer nanoparticles [J]. *Chem. Commun.*, 2014,50(85):12855-12858.

[21] TONG Y J,YU L D,WU L L,*et al*. Aggregation-induced emission of luminol:a novel strategy for fluorescence ratiometric detection of ALP and As(Ⅴ) with high sensitivity and selectivity [J]. *Chem. Commun.*, 2018,54(54):7487-7490.

[22] DENG J J,YU P,WANG Y X,*et al*. Real-time ratiometric fluorescent assay for alkaline phosphatase activity with stimulus responsive infinite coordination polymer nanoparticles [J]. *Anal. Chem.*, 2015,87(5):3080-3086.

[23] HAN L,LIU S G,YANG Y Z,*et al*. A lanthanide coordination polymer as a ratiometric fluorescent probe for rapid and visual sensing of phosphate based on the target-triggered competitive effect [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2020,8(37): 13063-13071.

[24] DU Y R,LI X Q,LV X J,*et al*. Highly sensitive and selective sensing of free bilirubin using metal-organic frameworks-based energy transfer process [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017,9(36):30925-30932.

[25] CHEN L L,HUANG P H,TAN H L,*et al*. A terbium(Ⅲ)-based coordination polymer for time-resolved determination of hydrogen sulfide in human serum *via* displacement of copper(Ⅱ) [J]. *Anal. Methods*, 2017,9(6):1004-1010.

[26] HUANG Y K,LIU B X,SHEN Q,*et al*. Lanthanide coordination polymer probe for time-gated luminescence sensing of pH in undiluted human serum [J]. *Talanta*, 2017,164:427-431.

[27] DONG Y Q,PANG H C,YANG H B,*et al*. Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013,52(30):7800-7804.

[28] SINGHA S,KIM D,SEO H,*et al*. Fluorescence sensing systems for gold and silver species [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(13):4367-4399.

[29] XUE S F,LU L F,WANG Q X,*et al*. An integrated logic system for time-resolved fluorescent "turn-on" detection of cysteine and histidine base on terbium (Ⅲ) coordination polymer-copper (Ⅱ) ensemble [J]. *Talanta*, 2016,158:208-213.

[30] CHEN J,LI Y,LV K,*et al*. Cyclam-functionalized carbon dots sensor for sensitive and selective detection of copper(Ⅱ)

ion and sulfide anion in aqueous media and its imaging in live cells [J]. *Sens. Actuators* B: *Chem.*, 2016,224:298-306.

[31] 鲁诗言,于淑娟,陈国全,等. 氮、磷掺杂碳点的合成及在 Pd^{2+} 传感中的应用 [J]. 发光学报, 2021,42(1):53-60.
LU S Y, YU S J, CHEN G Q, *et al*. Synthesis of nitrogen and phosphorus doped carbon dots and their application in Pd^{2+} sensing [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021,42(1):53-60. (in Chinese)

吴楚侨(1996 -),女,广东潮州人,硕士研究生,2020 年于广州大学获得学士学位,主要从事量子点及其复合材料光学性能调控的研究。
E-mail: 1340542360@qq.com

王前明(1978 -),男,湖南长沙人,博士,研究员,博士研究生导师,2007 年于同济大学获得博士学位,主要从事稀土光电功能材料及其在客体检测领域的应用、碳/硫点材料的研制、多种光学传感材料的分子设计与性能的研究。
E-mail: qmwang@scnu.edu.cn