

文章编号: 1000-7032(2016)01-0117-07

DMF 保护的荧光银纳米簇的制备及其对 Hg^{2+} 浓度的检测

熊小莉¹, 唐艳¹, 薛康¹, 尤超¹, 郑保战^{2*}

(1. 四川师范大学 化学学院, 四川 成都 610068; 2. 四川大学 化学学院, 四川 成都 610065)

摘要: 采用 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 作为还原剂和保护剂, 在 140 °C 下回流反应, 简便合成了荧光银纳米簇 (DMF-AgNCs)。通过高分辨率透射电镜 (HRTEM)、紫外-吸收光谱、荧光光谱对 DMF-AgNCs 进行了表征。研究发现, Hg^{2+} 会使 DMF-AgNCs 聚集而猝灭荧光。基于此, 建立了一种快速、灵敏检测 Hg^{2+} 的新方法。在最佳实验条件下, Hg^{2+} 溶液浓度与 DMF-AgNCs 荧光强度在 $5.0 \times 10^{-9} \sim 1.5 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系, 检测限为 3.0×10^{-9} mol/L, 线性相关系数为 0.995 8。该方法可用于环境水样中 Hg^{2+} 的检测。

关键词: N, N-二甲基甲酰胺; 荧光; 银纳米簇; Hg^{2+}

中图分类号: O657.39

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20163701.0117

Preparation of Fluorescent Silver Nanoclusters Protected by DMF and Its Application in Hg^{2+} Detection

XIONG Xiao-li¹, TANG Yan¹, XUE Kang¹, YOU Chao¹, ZHENG Bao-zhan^{2*}

(1. College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China;

2. School of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhengbaozhan@scu.edu.cn

Abstract: A facile preparation of highly fluorescent Ag nanoclusters (AgNCs) was synthesized using a surfactant-free N,N-dimethylformamide (DMF) reduction method by reflux at 140 °C. The as-prepared samples were characterized by UV-Vis absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy and HRTEM. The results show that the AgNCs with small size emit strong blue fluorescence possessing excellent water-solubility and photostability. Moreover, the fluorescence from AgNCs can be efficiently quenched by Hg^{2+} . By virtue of the specific response, a new, simple, selective and sensitive fluorescent method for detecting Hg^{2+} has been developed based on DMF-AgNCs. This method shows a good linear relationship within the concentration range of $5.0 \times 10^{-9} \sim 1.5 \times 10^{-7}$ mol/L, the detection limit was 3.0×10^{-9} mol/L, and the correlation coefficient $R^2 = 0.9958$.

Key words: N,N-dimethylformamide (DMF); fluorescence; Ag nanoclusters (AgNCs); Hg^{2+}

1 引 言

金属纳米簇 (MNCs) 是由几个到几百个金属原子构成, 其直径一般小于 2 nm。MNCs 具有独

特的电子、光学和电学性质, 在重金属离子检测、生物传感、生物成像方面有广泛的应用^[1-4]。在不同的 MNCs 中, AuNCs 和 AgNCs 由于具有尺寸可调、生物相容性良好等优点而更受研究者青

收稿日期: 2015-09-26; 修订日期: 2015-11-11

基金项目: 国家自然科学基金(21407109); 四川省教育厅重点项目基金(14ZA0027); 四川师范大学大精设备开放基金项目(2015)资助

睐^[5-6]。但其超小的尺寸使合成单分散和强荧光的金、银纳米簇面临很大困难。为解决这一问题, 研究者们采取了很多种方法^[7-11], 其中最受欢迎的是采用不同配体作为保护剂来合成, 例如, 采用本身具有生物相容性的 DNA 来合成稳定的 AgNCs, 具有制备过程简单、荧光强且可调的优点^[12]。但是这种方法有时会产生大的金属纳米颗粒(MNPs), 尺寸不均一, 并且在高盐浓度下不稳定从而阻碍了其进一步的研究应用。因此, 探索新的配体来合成性质优良的 AgNCs 并能加以应用显得尤为重要。

本文采用 N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF)作为还原剂和保护剂, 在 140 °C 下回流反应, 简便合成了水溶性的银纳米簇(DMF-AgNCs)。所合成的 DMF-AgNCs 可以发出明亮的蓝色荧光, 稳定性良好, 不产生光漂白现象。基于 Hg²⁺ 对 DMF-AgNCs 的荧光猝灭效应, 建立了一种快速、灵敏检测 Hg²⁺ 的新方法。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

主要实验仪器: Tecnai G2 F20 S-TWIN 型高分辨率透射电子显微镜(美国 FEI 公司); Cary60 型紫外可见分光光度计(美国安捷伦公司); F-7000 型荧光分光光度计(日本日立公司); Varian700 ICP-AES 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国瓦里安公司); DZF-300 数显真空干燥箱(郑州长城科工贸有限公司); 78-1 磁力加热搅拌器(常州国华电器有限公司); PHSJ-4A 型 pH 计(上海雷磁仪器厂)。

主要实验试剂: 硝酸银(AgNO₃)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸汞(Hg(NO₃)₂)、十二水合磷酸氢二钠(Na₂HPO₄·12H₂O)、二水合磷酸二氢钠(NaH₂PO₄·2H₂O)及其他盐类均购于国药上海试剂公司。实验中所用化学试剂均为分析纯, 实验用水为 18.2 MΩ·cm 的超纯水。

2.2 DMF-AgNCs 的合成

按照参考文献[13-14], 使用 DMF 作为保护剂和还原剂, 高温回流合成荧光 DMF-AgNCs。具体步骤如下: 将 150 mL 的 DMF 溶液加入到三颈烧瓶中, 先将 DMF 油浴预热到 140 °C, 再向其中加入 150 μL 的 AgNO₃ 溶液(0.1 mol/L, 2.55 ×

10⁻³ g), 剧烈搅拌, 混合均匀。反应 6 h 后, 停止加热, 继续搅拌至溶液冷却到室温。在 12 000 r/min 的转速下离心过滤 3 次以去除大的 AgNPs, 然后在 80 °C 下真空干燥去除溶剂, 得到平均质量为 1.8 × 10⁻³ g 的 DMF-AgNCs。采用 ICP-AES 测得 DMF-AgNCs 中银的平均质量为 2.72 × 10⁻⁴ g, 一锅合成 AgNCs 的平均产率为 10.67%。测试时, 将 DMF-AgNCs 溶于水中放置于 4 °C 冰箱中备用。

2.3 汞离子的检测

荧光光谱测量: 所有的荧光强度值测量均在室温下进行, 测量电压为 750 V, 激发、发射的狭缝宽度均为 10 nm, λ_{ex} = 310 nm, λ_{em} = 418 nm, 每个浓度平行测定 3 次。

取 8 μL 浓度为 1 × 10⁻² mol/L 的 DMF-AgNCs 溶液加入到 600 μL 的离心管中, 分别加入一系列 10 μL 不同浓度的 Hg²⁺ 溶液, 使用 pH = 7.0 的 PB 缓冲溶液稀释定容到 100 μL, 混合均匀。室温下反应 10 min, 测量荧光强度 *F*, 同时做空白 *F*₀, 计算其荧光变化值 *F*₀ - *F*。

2.4 实际水样中汞离子的检测

本研究采用的是河水水样, 需要使用滤膜进行过滤处理, 以除去一些颗粒或微生物。取 8 μL 浓度为 1 × 10⁻² mol/L 的 DMF-AgNCs 溶液加入到 600 μL 的离心管中, 加入 5 μL 水样, 分别加入 5 μL 浓度为 2.0 × 10⁻⁷, 4.0 × 10⁻⁷, 6.0 × 10⁻⁷ mol/L 的 Hg²⁺ 溶液, 再加入 82 μL 的 pH = 7.0 的 PB 缓冲溶液, 混合均匀, 室温下反应 10 min, 测其荧光强度 *F*, 同时做空白 *F*₀, 计算其荧光变化值 *F*₀ - *F*。

3 结果与讨论

3.1 银纳米簇的合成及表征

采用 DMF 作还原剂和保护剂, 回流合成了 DMF-AgNCs。弱还原剂 DMF 在高温且没有任何表面活性剂的条件下, 也充当溶剂的角色^[15]。在加热过程中, 我们观察到溶液由无色变为浅黄色再变为黄色, 表明 DMF 逐步将 AgNO₃ 还原成 Ag(I), 再还原成 Ag(0), 形成 AgNCs。DMF 中含有疏水性的甲基(-CH₃) 以及具有亲水性很高的羧基(-COOH), 可以防止纳米簇进一步形成大的纳米粒子而起到保护作用, 从而制得荧光 DMF-AgNCs。

我们采用紫外-吸收光谱和荧光光谱对制备的 DMF-AgNCs 的光学性质进行了验证。如图 1 所示, 曲线 a 是 DMF-AgNCs 的紫外-吸收光谱, 在 310 nm 和 350 nm 处分别有明显的吸收峰, 310 nm 处的吸收更强, 在 380 ~ 500 nm 没有吸收, 表明没有大的 AgNPs 的表面等离子共振吸收。该吸收峰是金属中心 d 带与 sp 带的带间跃迁或金属-配体的电荷转移跃迁产生的^[13], 两吸收峰表明可能存在两种尺寸的 AgNCs^[16]。曲线 b 是 DMF-AgNCs 的荧光发射光谱, 可以看出最佳激发波长为 310 nm, 发射波长为 420 nm, 与文献报道的 DMF-AuNCs 类似, 表明已成功合成 DMF-AgNCs^[13-14]。而单独的 DMF 无荧光特性 (曲线 c), 说明荧光来自 DMF-AgNCs。同时, 从图 1 的插图也可以看出, DMF-AgNCs 的水溶液为黄色, 而在 365 nm 的紫外灯下显示出很强的蓝色荧光, 这是由于 MNCs 的量子尺寸效应产生的。

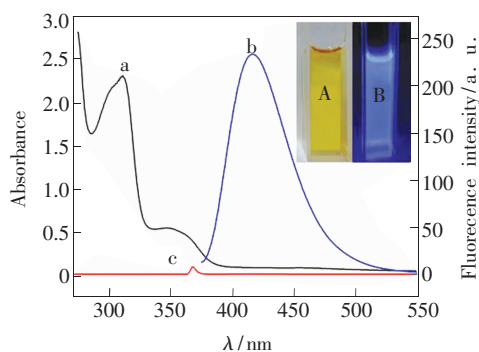


图 1 DMF-AgNCs 的光学性质表征

Fig. 1 Optical properties characteristics of DMF-AgNCs

图 2 是所制备的 DMF-AgNCs 的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图片。从图 2 中可以清晰地看到银金属中心, 样品形貌均一、分散性良好, AgNCs 未发生任何团聚, 不含 AgNPs 及其他副产物。所合成的 DMF-AgNCs 易溶于水、甲醇等溶剂。DMF-AgNCs 受 pH 影响也很小, 只有在强酸、强碱条件下不稳定, 中性条件下的荧光强度无明显变化, 如图 3 所示 (DMF-AgNCs 浓度为 1×10^{-3} mol/L)。另外, 研究还发现, 该 DMF-AgNCs 不需要使用 4 °C 保存, 在暗处、常温放置即可, 保存两年以上的样品仍显示很强的荧光, 这些均表明用 DMF 做保护剂比使用其他配体合成的 AgNCs 具有更好的稳定性^[17-18]。

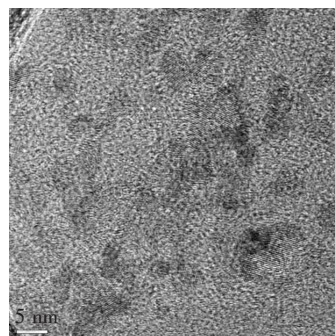


图 2 DMF-AgNCs 的 HRTEM 图

Fig. 2 HRTEM image of DMF-AgNCs

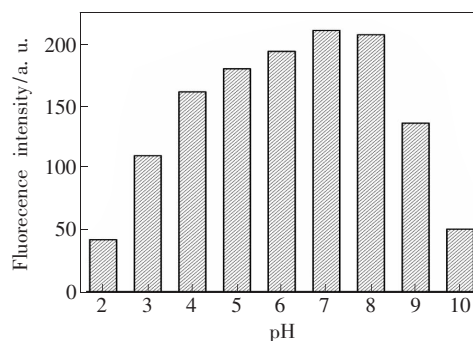


图 3 pH 对 DMF-AgNCs 稳定性的影响

Fig. 3 Effects of pH on the stability of DMF-AgNCs

3.2 DMF-AgNCs 对 Hg^{2+} 的荧光响应

如图 4 所示, DMF-AgNCs 在 420 nm 处显示出很强的荧光 (曲线 c), 当加入 Hg^{2+} 后, 荧光显著猝灭, 并且发射峰位置有些许移动 (曲线 d)。该现象也可以从图 4 的插图中看出。加入 Hg^{2+} 后, 明显看到银簇溶液发生团聚, 颜色变深, 有沉淀生成 (E、F)。而银簇原本在 365 nm 紫外灯照射下显示出的蓝光荧光在日光灯下基本消失 (C、D)。这些均表明 DMF-AgNCs 对 Hg^{2+} 具有特异性响应。产生此荧光猝灭现象主要是因为金属原

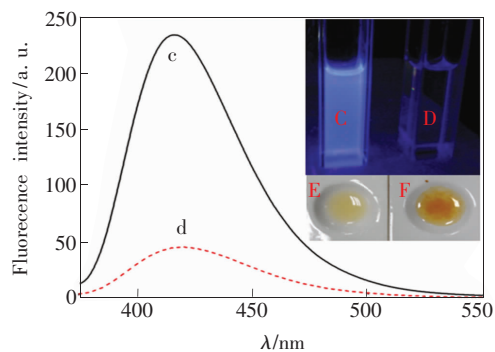


图 4 DMF-AgNCs 对 Hg^{2+} 的荧光响应

Fig. 4 Fluorescence response of DMF-AgNCs to Hg^{2+}

子的封闭壳层间的放大的色散力使 Hg^{2+} ($4f^{14}5d^{10}$) 和 Ag^+ ($4d^{10}$) 之间发生键合, 导致 DMF-AgNCs 的聚集而使荧光猝灭^[19-20]。

3.3 实验条件的优化

AgNCs 的光学性质由合成条件决定, 因此我们对反应温度、反应时间、DMF 和 AgNO_3 的量比等不同条件合成的 AgNCs 的荧光性质作了比较, 以获得良好的 DMF-AgNCs。参照文献, 我们对反应时间及 DMF 和 AgNO_3 的用量进行了优化。结果表明: 采用 15 mL DMF、150 μL AgNO_3 得到的 DMF-AgNCs 的荧光最强并且稳定性相对较好。具体反应条件为: DMF 预热时间为 15 min, 快速加入 AgNO_3 后, 加热搅拌反应 6 h, 停止加热, 继续搅拌 2 h 冷却至室温。

为了提高该荧光法应用到实际检测的灵敏度, 我们对检测 Hg^{2+} 时的 DMF-AgNCs 浓度、DMF-AgNCs 与 Hg^{2+} 反应的 pH 值、反应时间等关键因素进行了优化考察。

3.3.1 DMF-AgNCs 的用量

为了确定 DMF-AgNCs 的合适浓度, 我们考察了 DMF-AgNCs 荧光强度随其浓度的变化, 如图 5(a) 所示。DMF-AgNCs 的荧光随其浓度的增大而增强, 呈线性关系。当 DMF-AgNCs 的浓度较小时, 体系的荧光也较弱。加入 Hg^{2+} 后, 体系荧光的猝灭程度较小, 现象不明显。增加 DMF-AgNCs 的浓度, 则 Hg^{2+} 会对体系的荧光产生明显的猝灭, 检测灵敏度增高。但是, 继续增加 DMF-AgNCs 的浓度时, 由于荧光太强, Hg^{2+} 不易猝灭银簇的荧光, 猝灭效率反而会降低。综合考虑, 本实验选择 DMF-AgNCs 溶液的浓度为 8×10^{-4} mol/L。

3.3.2 反应时间

由于我们建立的方法是要应用到实际水样的检测中, 因此选取室温作为 Hg^{2+} 与 DMF-AgNCs 的反应温度, 但反应时间的长短直接影响检测到的荧光强度。为此, 我们实验考查了 0 ~ 10 min 内, 反应时间对检测灵敏度的影响, 实验结果如图 5(b) 所示, $C_{\text{Hg}} = 1.2 \times 10^{-7}$ mol/L。从图中可以看出, 反应 2 min 后, DMF-AgNCs 的荧光被显著猝灭, 猝灭程度达到 20% 左右。随着反应时间的继续延长, 荧光猝灭缓慢, 10 min 就基本趋于稳定。因此在后续实验中, 我们将所有反应时间均定为 10 min。

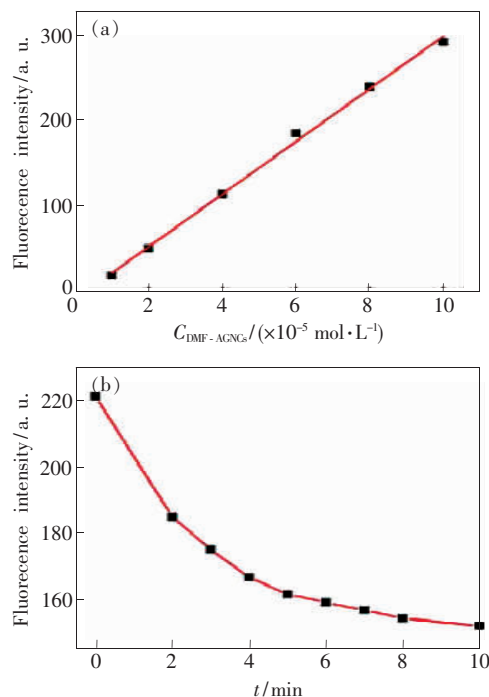


图 5 (a) DMF-AgNCs 荧光与其浓度的关系; (b) 反应时间对 Hg^{2+} 猝灭 DMF-AgNCs 荧光的影响。

Fig. 5 (a) Concentration-dependent fluorescence of DMF-AgNCs solution. (b) Time-dependent fluorescence intensity of DMF-AgNCs to Hg^{2+} .

3.3.3 反应 pH 值

pH 值可能会影响 DMF-AgNCs 的稳定性 (图 3), 也会影响 DMF-AgNCs 与 Hg^{2+} 的作用效果。图 6 为 pH 对 Hg^{2+} 猝灭 DMF-AgNCs 荧光反应的影响。从图 6 可以看出, pH 值在 5.0 ~ 8.0 之间时, DMF-AgNCs 的猝灭效率变化均不太明显。在该范围内, DMF-AgNCs 的稳定性也比较好, 说明 pH 在 5.0 ~ 8.0 时对 DMF-AgNCs 与 Hg^{2+} 反应的

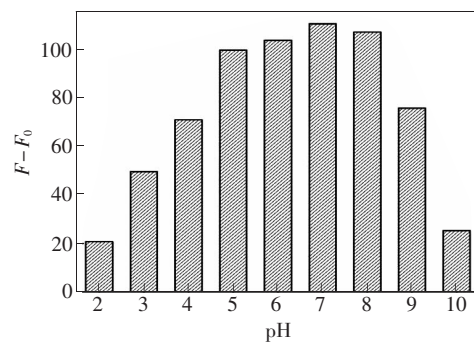


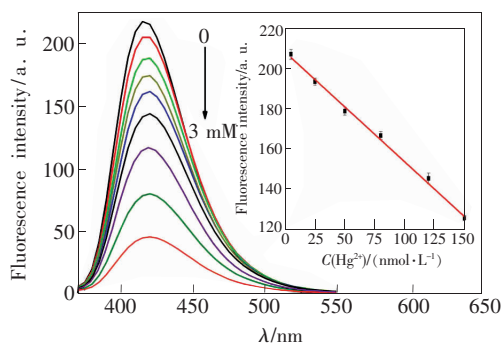
图 6 不同反应 pH 值对 Hg^{2+} 猝灭 DMF-AgNCs 荧光的影响

Fig. 6 Fluorescence intensity changes of DMF-AgNCs to Hg^{2+} at different pH values

影响不大。因此,本实验选择 pH 值为 7.0 的 PB 缓冲液作为该传感检测体系的反应介质。

3.4 Hg²⁺ 的检测

图 7 为在上述优化实验条件下, DMF-AgNCs 对不同浓度 Hg²⁺ 的定量检测荧光光谱。由图可见, AgNCs 在 420 nm 处的荧光强度随着 Hg²⁺ 浓度的增加而减小。Hg²⁺ 通过与 DMF-AgNCs 中的银原子发生作用, 引起聚集导致荧光猝灭。在最优的实验条件下, Hg²⁺ 溶液浓度与 DMF-AgNCs 荧光强度在 $5.0 \times 10^{-9} \sim 1.5 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系, 线性方程为 $F = -5.473C_{\text{Hg}} + 207.7$, 线性相关系数 $R^2 = 0.9958$ 。Hg²⁺ 的理论检测限是 3.0×10^{-9} mol/L (LOD 为 3σ , $\sigma = S_0/S$, S_0 为空白样品的标准偏差, S 为标准曲线的斜率), 与文献报道的一致^[19,21]。同时我们也对该体系的重复率作了考察, 对 1.5×10^{-7} mol/L 的 Hg²⁺ 平行测定 6 次, 其相对标准偏差 (RSD) 达到



$C_{\text{Hg}} = 0, 5.0 \times 10^{-9}, 2.5 \times 10^{-8}, 5.0 \times 10^{-8}, 8.0 \times 10^{-8}, 1.2 \times 10^{-7}, 1.5 \times 10^{-5}, 1.5 \times 10^{-4}, 3.0 \times 10^{-3}$ mol/L

图 7 不同浓度的 Hg²⁺ 与 DMF-AgNCs 作用后的荧光光谱和标准曲线

Fig. 7 Fluorescence response of DMF-AgNCs upon addition of various concentrations Hg²⁺

表 1 实际水样中 Hg²⁺ 的检测

Tab. 1 Determination of Hg²⁺ in river water and tap water

样品	加入 Hg ²⁺ 的量/ (10 ⁻⁹ mol · L ⁻¹)	测得 Hg ²⁺ 的量/ (10 ⁻⁹ mol · L ⁻¹)	回收率/ %	相对标准偏差/ % (n = 3)
河水样品 1	10	9.85	98.5	3.2
	15	15.07	100.47	5.1
河水样品 2	20	21.81	109.05	2.5
	30	32.39	107.97	5.6
自来水	50	50.13	100.26	1.8
	35	34.57	98.77	4.2

6.3%, 证明该方法的精确度也较好。

3.5 选择性考察

为了研究所建立方法的选择性, 我们考察了一些常见的与环境相关的金属离子对该方法用于检测 Hg²⁺ 的影响, 包括 2.5×10^{-3} mol/L 的 Hg²⁺ 和 2.5×10^{-3} mol/L 的 Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Cr²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Ca²⁺、Fe³⁺。实验结果如图 8 所示, 仅 Hg²⁺ 对 DMF-AgNCs 的荧光强度有显著的猝灭作用。由此可见, 该检测方法对 Hg²⁺ 有着良好的选择性。

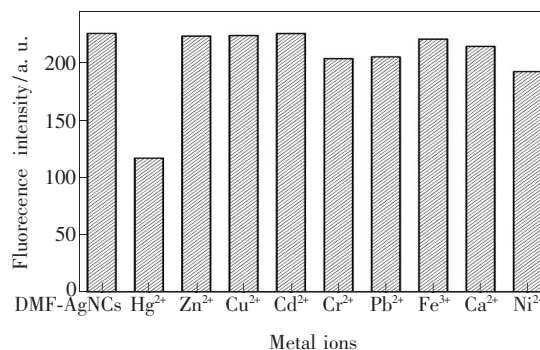


图 8 Hg²⁺ 探针的选择性考察

Fig. 8 Selectivity of fluorescence probe for Hg²⁺ over other ions

3.6 实际样品分析

为了考察本研究所建立方法的实用性, 我们对 3 个水样进行了加标试验。使用滤膜对河水样品进行前处理, 除去沙、颗粒、微生物等。采用标准加入法, 评估了方法的精确性和可信度, 实验结果如表 1 所示。从表中可以看到, 回收率在 98.5% ~ 109.05% 之间。对各个水样同时测试分析 3 次以考察该方法的精确度, 所得相对标准偏差 (RSD) 为 1.8% ~ 5.6%。证明该方法可以运用到实际检测中。

4 结 论

使用 DMF 作还原剂和保护剂,设计合成了一种新型荧光纳米簇 DMF-AgNCs,并且基于 Hg^{2+} 对其荧光猝灭构建了 Hg^{2+} 荧光探针,考察了 AgNCs 浓度、反应时间、反应 pH 值等的影响。结果表明,DMF-AgNCs 的浓度为 8×10^{-4} mol/L、反

应 10 min、pH = 7 为检测 Hg^{2+} 的最佳条件,线性范围为 $5.0 \times 10^{-9} \sim 1.5 \times 10^{-7}$ mol/L,检出限为 3.0×10^{-9} mol/L,且具有良好的选择性,可以用于实际水样的检测。该方法制备简单,所合成的 DMF-AgNCs 荧光强,水溶性及稳定性良好,在环境监测中有很好的应用前景。

参 考 文 献:

- [1] TEMPLETON A C, WUELFING M P, MURRAY R W. Monolayer-protected cluster molecules [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33:27-36.
- [2] ARAGAY G, PONS J, MERKOI A. Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection [J]. *Chem. Rev.*, 2011, 111:3433-3458.
- [3] ROSI N L, MIRKIN C A. Nanostructures in biodiagnostics [J]. *Chem. Rev.*, 2005, 105:1547-1562.
- [4] ZHANG L B, WANG E K. Metal nanoclusters: new fluorescent probes for sensors and bioimaging [J]. *Nano Today*, 2014, 9:132-157.
- [5] XU H X, SUSLICK K S. Sonochemical synthesis of highly fluorescent Ag nanoclusters [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22: 1078-1082.
- [6] TAY C, YU Y, Setyawati M, *et al.*. Presentation matters: identity of gold nanocluster capping agent governs intracellular uptake and cell metabolism [J]. *Nano Res.*, 2014, 7:805-815.
- [7] UDAYABHASKARARAO T, PRADEEP T. New protocols for the synthesis of stable Ag and Au nanocluster molecules [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4:1553-1564.
- [8] YU Y, YAO Q, LUO Z, *et al.*. Precursor engineering and controlled conversion for the synthesis of monodisperse thiolate-protected metal nanoclusters [J]. *Nanoscale*, 2013, 5:4606-4620.
- [9] ZHENG J, ZHOU C, YU M, *et al.*. Different sized luminescent gold nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2012, 4:4073-4083.
- [10] GUO W W, YUAN J P, WANG E K. Oligonucleotide-stabilized Ag nanoclusters as novel fluorescence probes for the highly selective and sensitive detection of the Hg^{2+} ion [J]. *Chem. Commun.*, 2009, 23:3395-3397.
- [11] WANG C X, XU L, WANG Y, *et al.*. Fluorescent silver nanoclusters as effective probes for highly selective detection of mercury(II) at parts-per-billion levels [J]. *Chem. Asian. J.*, 2012, 7:1652-1656.
- [12] PETTY J T, ZHENG J, HUD N V, *et al.*. DNA-templated Ag nanocluster formation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126:5207-5212.
- [13] KAWASAKI H, YAMAMOTO H, FUJIMORI H, *et al.*. Stability of the DMF-protected Au nanoclusters: photochemical, dispersion, and thermal properties [J]. *Langmuir*, 2010, 26:5926-5933.
- [14] LIU X, LI C, XU J, *et al.*. Surfactant-free synthesis and functionalization of highly fluorescent gold quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112:10778-11783.
- [15] KUMAR S, BOLAN M D, BIGIONI T P. Glutathione-stabilized magic-number silver cluster compounds [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132:13141-13143.
- [16] PARK J H, LEE J Y, BAN C G, *et al.*. An approach toward SNP detection by modulating the fluorescence of DNA-templated silver nanoclusters [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2013, 43:19-24.
- [17] LIU J, REN X G, MENG X W, *et al.*. Sensitive and selective detection of Hg^{2+} and Cu^{2+} ions by fluorescent Ag nanoclusters synthesized *via* a hydrothermal method [J]. *Nanoscale*, 2013, 5:10022-10028.
- [18] SHARMA J W, ROCHA R C, PHIPPS M L, *et al.*. A DNA-templated fluorescent silver nanocluster with enhanced stability [J]. *Nanoscale*, 2012, 4:4107-4110.
- [19] LIN Y H, TSENG W L. Ultrasensitive sensing of Hg^{2+} and CH_3Hg^+ based on the fluorescence quenching of lysozyme type VI-stabilized gold nanoclusters [J]. *Anal. Chem.*, 2010, 82:9194-9200.

- [20] TIAN D H, QIAN Z S, XIA Y S, *et al.*. Gold nanocluster-based fluorescent probes for near-infrared and turn-on sensing of glutathione in living cells [J]. *Langmuir*, 2012, 28:3945-3951.
- [21] PENG J, LING J, ZHANG X Q, *et al.*. Sensitive detection of mercury and copper ions by fluorescent DNA/Ag nanoclusters in guanine-rich DNA hybridization [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2015, 137:1250-1257.



熊小莉(1970 -),女,四川大英人,副教授,2005年于四川大学获得硕士学位,主要从事纳米材料、化学与生物传感器等方面的研究。

E-mail: xiongxiaoli2000@163.com



郑保战(1980 -),男,河南滑县人,博士,副教授,2010年于四川大学获得博士学位,主要从事纳米材料、化学与生物传感器等方面的研究。

E-mail: zhengbaozhan@scu.edu.cn