

文章编号: 1000-7032(2022)04-0620-13

开关式氧化锌量子点荧光探针制备及其特异性检测 Cu^{2+} 应用

崔 葆^{1,2}, 黄秋梅^{1,2}, 戎西林^{1,2}, 崔美佳^{1,2}, 程 昊^{1,2}, 冯 军^{1,2}, 黄文艺^{1,2*}

(1. 广西科技大学 生物与化学工程学院, 广西糖资源绿色加工重点实验室, 广西 柳州 545006;

2. 蔗糖产业省部共建协同创新中心, 广西 南宁 530004)

摘要: 采用溶胶凝胶法制备出一种荧光性能稳定的氧化锌量子点(ZnO-NH₂ QDs), 并对其进行紫外-可见光谱(UV-Vis)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)、荧光(PL)表征。基于 Cu^{2+} 对 ZnO-NH₂ QDs 动态荧光猝灭且 Cu^{2+} 可与邻苯二胺(OPD, 为非荧光物质)反应生成具有黄色荧光的2,3-二氨基吩嗪(DAP)的机理, 开发了一种具有特异性识别 Cu^{2+} 的 ZnO-NH₂ QDs 荧光探针以及 ZnO-NH₂ QDs + Cu^{2+} + OPD 荧光传感系统。该探针在 40 ~ 9 000 nmol/L 的线性范围内检测 Cu^{2+} , 检测限(LOD)为 3.93 nmol/L。在自来水中的加标回收率范围为 98% ~ 100.58%, 在柳江水中 Cu^{2+} 的加标回收率范围为 97.43% ~ 101.47%。实验结果表明该探针对 Cu^{2+} 有较好的选择性和准确度, 能为金属离子 Cu^{2+} 的荧光快速检测提供一种新思路。

关键词: 氧化锌量子点; 开关式荧光探针; Cu^{2+}

中图分类号: O482.31; TQ132.41

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210408

Preparation of Switchable ZnO-NH₂ QDs Fluorescent Probe and Its Application in Specific Detection of Cu^{2+}

CUI Bao^{1,2}, HUANG Qiu-mei^{1,2}, RONG Xi-lin^{1,2}, CUI Mei-jia^{1,2},
CHENG Hao^{1,2}, FENG Jun^{1,2}, HUANG Wen-yi^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Green Processing of Sugar Resources in Guangxi/College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China;

2. Sucrose Industry Co-construction Collaborative Innovation Center, Nanning 530004, China)

* Corresponding Author, E-mail: huylz18@163.com

Abstract: In this paper, a kind of fluorescence stable ZnO-NH₂ QDs was prepared by sol-gel method. ZnO-NH₂ QDs were characterized by UV-visible spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and fluorescence (PL). Based on the dynamic fluorescence quenched of ZnO-NH₂ QDs by Cu^{2+} and the mechanism that Cu^{2+} can react with o-phenylenediamine (OPD, a non-fluorescent substance) to form 2, 3-diaminophenothiazine (DAP) with yellow fluorescence, a fluorescent probe for ZnO-NH₂ QDs with specific recognition of Cu^{2+} and a ZnO-NH₂ QDs + Cu^{2+} + OPD fluorescence sensing system were developed. The probe detected Cu^{2+} over a linear range of 40 - 9 000 nmol/L with detection limit of 3.93 nmol/L. The recovery rate of standard addition ranged from 98% to 100.58% in tap water, and that was 97.43% to 101.47% in Liuzhou water. The experimental results show that the probe has good selectivity and accuracy for Cu^{2+} ,

收稿日期: 2021-12-25; 修订日期: 2022-01-10

基金项目: 广西糖资源绿色加工重点实验室开放课题(GXTZY202006)资助项目

Supported by Guangxi Key Laboratory of Green Processing of Sugar Resources Open Project(GXTZY202006)

which can provide a new idea for the fluorescence rapid detection of Cu^{2+} metal ions.

Key words: ZnO quantum dots; switchable fluorescence probe; Cu^{2+}

1 引 言

Cu^{2+} 是维持人体健康的必需微量元素之一, 在许多正常生理过程中起着重要作用^[1]。然而摄入过多的 Cu^{2+} 会导致产生神经系统疾病^[2], 例如阿尔兹海默病^[3-4]、帕金森氏病^[5]、威尔逊氏病^[6]等。另外, 由于 Cu^{2+} 在工业、农业以及生活中的广泛应用, 其造成的环境污染问题日益突出^[7-9]。传统检测 Cu^{2+} 的方法主要有: 原子吸收光谱法^[10]、分光光度法^[11]、电化学检测技术^[12-13]、比色法^[14]等, 但是这些传统方法大多需要大量样品且检测时间较长。与这些传统检测 Cu^{2+} 的方法相比, 新型的荧光检测因省时又环保的优势引起了研究人员的极大关注。近年来, 荧光探针在 Cu^{2+} 检测方面有了长足的进展。Han 等^[15]设计合成了一种基于 8-羟基喹啉的荧光探针, 通过荧光响应信号对 Cu^{2+} 进行快速识别。Samadhan 等^[16]开发了一种基于巯基丙酸封端的硫化镉量子点, 通过分别添加 D-青霉素和 Cu^{2+} 来实现荧光定量检测 Cu^{2+} 。Zhu 等^[17]成功建立了一种基于碳量子点的 Cu^{2+} 和谷胱甘肽的比例荧光检测方法, 通过碳量子点和 2,3-二氨基吩嗪之间的荧光共振能量转移实现 Cu^{2+} 的定量检测。

目前, 检测 Cu^{2+} 的荧光探针主要包括有机染料、分子荧光以及量子点(QDs)。其中, 有机染料因易被光漂白而被限制了使用。QDs 因具有很好的光稳定性、较大的斯托克斯位移、宽激发谱和窄发射谱等性质及比传统的有机荧光团更优异的分析性能, 在光催化、太阳能电池、生物识别和检测等多种领域^[18-26]具有潜在的应用价值。在各种 QDs 中, 氧化锌量子点(ZnO QDs)具有独特的发光特性, 主要发出红色、黄色、蓝色、绿色和紫外荧光^[27]。其中, 最常见的是 500 nm 处的绿色荧光。ZnO QDs 具有较强的荧光发射强度以及稳定性, 同时还具有安全无毒、经济实用等特点。目前, ZnO QDs 已成功应用于紫外线发射器、传感器、晶体管、太阳能电池、光催化、医学、化妆品等^[28-34]领域。开发 ZnO QDs 作为荧光探针特异性检测重金属离子, 具有广泛的应用前景。

目前, 基于 ZnO QDs 的荧光探针检测方法大多是猝灭型荧光响应, 通过猝灭 ZnO QDs 的荧光强度来达到检测的目的。这种检测方法容易受周围环境的影响, 从而降低检测方法的分析性能。“开-关-开”式荧光检测是在猝灭型荧光检测的基础上再加入另一种物质使得原本已经猝灭的荧光恢复, 提高了实验结果的准确性。

本文通过溶胶凝胶法成功制备出一种荧光性能稳定的 ZnO QDs, 并用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTEs)对其进行封端处理, 成功合成出具有水溶性的 ZnO-NH₂ QDs。基于 Cu^{2+} 对 ZnO-NH₂ QDs 的动态猝灭效应, 且 Cu^{2+} 与 OPD 反应生成具有荧光的配合物 2,3-二氨基吩嗪(DAP)^[17], 设计了 ZnO-NH₂ QDs + Cu^{2+} + OPD 的“开-关-开”荧光恢复系统, 构建了一种新型荧光探针。该方法不需要对样品进行前处理, 减少了样品检测的繁琐性, 提高了检测结果的准确度和灵敏度, 可用于特异性识别 Cu^{2+} 。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

试剂: 二水合乙酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)购于西陇化工股份有限公司, 氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)购于广州市金华大化学试剂有限公司, 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTEs)购于阿拉丁试剂有限公司, Cu^{2+} 标准溶液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)购于美国 Alfa Aesar 有限公司, 三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)购于阿拉丁试剂有限公司, 邻苯二胺(OPD)购于上海麦克林生化科技有限公司, 六水合氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化钙(CaCl_2)、硫酸镉(CdSO_4)、氯化钡(BaCl_2)、氯化锌(ZnCl_2)、硫酸锰(MnSO_4)、氯化汞(HgCl_2)、三水合醋酸铅($\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铜(CuSO_4)和无水乙醇均购于成都科隆化学品有限公司。实验中所用试剂均为分析纯, 所用水为本实验室自制超纯水。

仪器: 透射电子显微镜(日本 JEOL, JEM-2100), X 射线衍射仪(德国 Bruker, D8A A25), X 射线光电子能谱(美国 THERMO, Thermo 250i),

傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司, INVENIOR), 紫外-可见分光光度计(美国 THERMO, Evolution 220), 稳瞬态荧光光谱仪(美国 HORIBA, FluoroMax-4), 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国安捷伦, Agilent ICP-OES730)。

2.2 量子点制备

取 2.195 g $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分散于 100 mL 无水乙醇中, 65 °C 搅拌溶解形成 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 乙醇溶液。另将 0.4 g NaOH 分散于 100 mL 无水乙醇中, 65 °C 搅拌溶解形成 NaOH 乙醇溶液。将 NaOH 乙醇溶液加入 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 乙醇溶液中, 在同温度下搅拌反应 2 h 生成白色沉淀, 将其离心后用无水乙醇洗涤数次后于冰箱中冷藏保存, 取一部分样品在 50 °C 下真空干燥, 得到 ZnO QDs 粉末并用于表征检测。

将上述得到的 ZnO QDs 分散在 20 mL 无水乙醇中, 加入 10 mL 0.05 mol/L APTEs 乙醇溶液、0.4 mL 超纯水, 室温下快速搅拌, 反应 2 h, 离心分离后用无水乙醇和超纯水分别洗涤 3 次, 制得 ZnO-NH_2 QDs。将部分 ZnO-NH_2 QDs 样品在 50 °C 下真空干燥, 制成 ZnO-NH_2 QDs 粉末, 用于样品的微观形貌、晶形结构和光学性能表征。其余 ZnO-NH_2 QDs 样品分散于超纯水中, 放置 4 °C 冰箱中保存备用。

2.3 量子点表征

将所制备样品烘干制成粉末, 通过紫外-可见分光光度计(UV-Vis)进行表征, 测量样品的紫外-可见吸收光谱, 检测光谱范围为 300 ~ 750 nm。用 X 射线光电子能谱(XPS)对其元素进行表征分析, 将样品固定在导电胶上进行测试。透射电子显微镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)用于表征所制备样品的形貌、晶体结构和物相分析。将样品粉末超声分散成悬浮液浸渍铜网, 室温干燥后进行 TEM 测试, 获得样品的高分辨透射电子显微镜图。将样品研磨成粉末, 放置在 X 射线衍射仪样品架上压实后检测得到 X 射线衍射图。将所制备的样品与溴化钾研磨混合压片, 利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对所制备样品进行测量, 进而分析其含有的官能团。使用稳瞬态荧光光谱仪对所制备样品的荧光发射光谱及最佳发射波长处的荧光强度进行检测。利用荧光光谱仪自带的荧光寿命检测配件对样品的荧光寿命衰减曲线进行检测, 并通过配套软件进行拟合。

2.4 Cu^{2+} 检测及其特异性识别

ZnO-NH_2 QDs 对 Cu^{2+} 检测: 取 1 mL 制备好的 ZnO-NH_2 QDs 于 10 mL 离心管中, 再加入 4 mL Tris-HCl 缓冲溶液混合均匀。依次加入 1 mL 不同浓度的 Cu^{2+} 标准溶液, 用涡旋振荡混合器混合 1 min 后, 用 383 nm 的紫外光进行激发, 通过稳瞬态荧光光谱仪检测其荧光发射光谱, 记录 400 ~ 650 nm 的光谱。以自来水为 Cu^{2+} 实际样品, 采用加标法检验 ZnO-NH_2 QDs 探针测定 Cu^{2+} 的实用性。

ZnO-NH_2 QDs 对 Cu^{2+} 的特异性识别: 在 ZnO-NH_2 QDs 中分别加入不同金属离子(K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 及 Cu^{2+}) 溶液形成 ZnO-NH_2 QDs + M^{n+} 体系(M^{n+} 为某种金属离子), 然后再加入 OPD 水溶液, 形成 ZnO-NH_2 QDs + M^{n+} + OPD 体系, 分别检测 ZnO-NH_2 QDs、 ZnO-NH_2 QDs + M^{n+} 体系、 ZnO-NH_2 QDs + M^{n+} + OPD 体系的荧光性能, 研究 ZnO-NH_2 QDs 对 Cu^{2+} 的选择性识别特性。

3 结果与讨论

3.1 表征分析

图 1 是所制备 ZnO QDs 和 ZnO-NH_2 QDs 的 XRD 图谱, 两种不同 ZnO QDs 的衍射峰位置均与六方纤锌矿型 ZnO 的 XRD 标准卡片(COD 9011662)基本相同, 位于 31.79°、34.30°、36.12°、47.56°、56.57°、62.85°、68.19° 处, 分别对应 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(210)、(103)、(212)晶面。图中未出现其他化合物的衍射峰, 说明样品纯度较高, 没有杂质或是其他副产物的产生。在引入 APTEs 之后, ZnO-NH_2 QDs 的每个

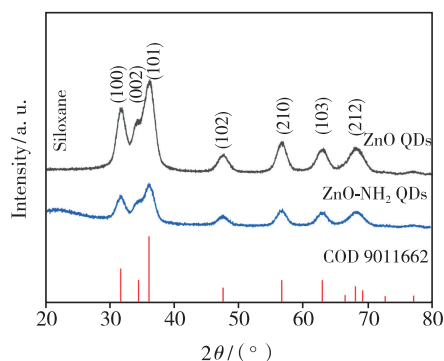


图 1 ZnO QDs 和 ZnO-NH_2 QDs 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of ZnO QDs and ZnO-NH_2 QDs

衍射峰都出现宽化且强度也有所下降, 出现了明显的尺寸效应, 说明所制备的 ZnO-NH_2 QDs 是纳米级别。 ZnO-NH_2 QDs 的谱图显示在 21.6° 处出现了氨丙基硅氧烷的衍射峰^[35], 进一步说明 APTEs 已成功引入 ZnO QDs。

图 2(a) 为所制备的 ZnO QDs 的 TEM 图, 图 2(b) 为 ZnO-NH_2 QDs 的 TEM 图, 图 2(c) 为 ZnO-NH_2 QDs 的 HRTEM 图。从图中可以看出 ZnO QDs 和 ZnO-NH_2 QDs 都是类球形的颗粒状, 粒径均一, ZnO-NH_2 QDs 较 ZnO QDs 更为分散。所制备的 ZnO-NH_2 QDs 晶体结构较为完整, 晶格条纹清晰可见, 经分析, 图中 0.26 nm 的晶格条纹对应的是 ZnO-NH_2 QDs 的 (002) 晶面^[36]。从图中大致可以判断出 ZnO-NH_2 QDs 的尺寸约为 $4 \sim 7 \text{ nm}$ 。

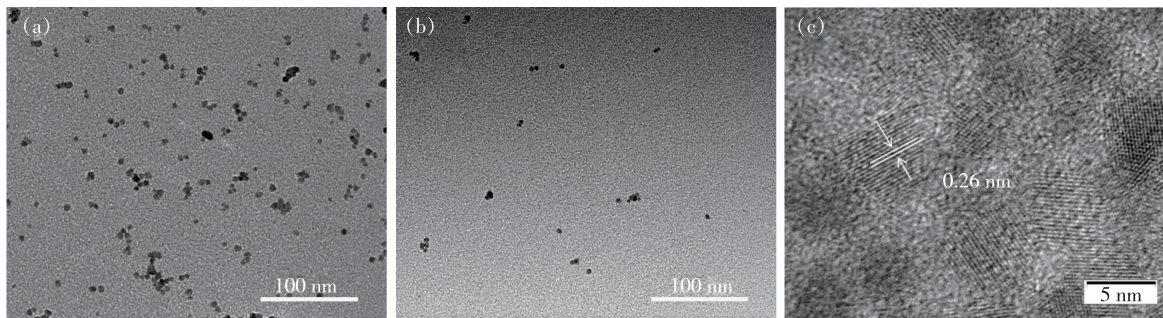


图 2 (a) ZnO QDs 的透射电镜图谱; (b) ZnO-NH_2 QDs 的透射电镜图谱; (c) ZnO-NH_2 QDs 的高分辨透射电镜图谱。

Fig. 2 (a) TEM image of ZnO QDs. (b) TEM image of ZnO-NH_2 QDs. (c) HRTEM image of ZnO-NH_2 QDs.

图 3 是 ZnO QDs 和 ZnO-NH_2 QDs 的红外光谱。由图中可见, 468 cm^{-1} 处的吸收峰来自于 ZnO 的 Zn-O 键, $881, 1404, 1568 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰可归为 ZnO 表面残留的 $-\text{COO}$ 中的 C=O 非对称和对称伸缩振动峰^[37]。 1004 cm^{-1} 处的吸收峰为 APTEs 中 Si-O 的拉伸振动, 这是由于 APTEs 在 ZnO 表面生成一层 SiO_2 壳层。

此外, 在 ZnO QDs 上, 3413 cm^{-1} 左右的宽峰对应于 ZnO QDs 表面的一 OH 的伸缩振动^[38]。对于 ZnO-NH_2 QDs, $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 区域的吸收峰可以归为 APTEs 的氨基 ($-\text{NH}_2$) 基团与 ZnO QDs 的一 OH 基团峰重叠。根据红外谱图的分析, 证明经过 APTEs 功能化的 ZnO QDs 表面成功接上一 NH_2 。

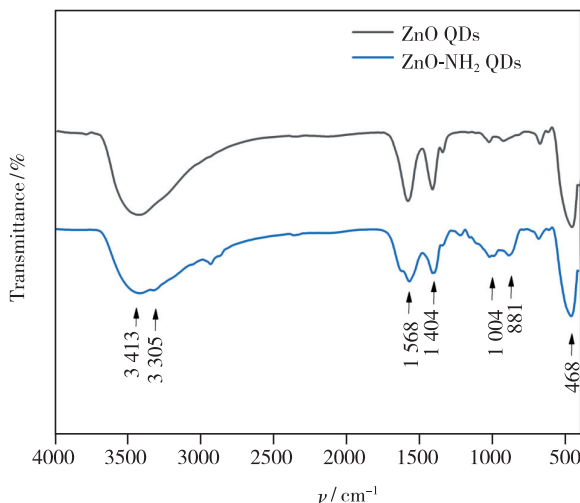


图 3 ZnO QDs 和 ZnO-NH_2 QDs 的红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of ZnO QDs and ZnO-NH_2 QDs

图 4 为 ZnO QDs-NH_2 的 XPS 图。图 4(a) 为 XPS 的全谱扫描图谱。图 4(b) 为 $\text{Zn } 2p$ 的图谱, 位于 1021.18 eV 和 1044.13 eV 处的两个峰对应

于 $\text{Zn } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Zn } 2p_{1/2}$, 两峰间的能量差为 23.05 eV , 与 22.97 eV 的标准值相近, 表明 Zn 的价态为 $+2$ 价^[39-40]。图 4(c) 为 $\text{O } 1s$ 的 XPS 图谱, 使用

XPSpeak41 分峰软件对 ZnO QDs 的 O 1s 光谱进行分峰拟合得到 3 个峰, 分别位于 530.23 eV (Zn—O)、531.63 eV (Si—O) 和 532.18 eV (C—OH/C—O—C)^[41-42]。图 4(d) 为 N 1s 的 XPS 图谱, 从中可

以观察到 3 个拟合峰, 分别是位于 399.18 eV (N—Si)、399.73 eV (N—C) 和 400.53 eV (Si—N—O)^[42]。表明 APTes 已经成功修饰在 ZnO QDs 的表面, 其结果与 XRD、FTIR 分析结果基本一致。

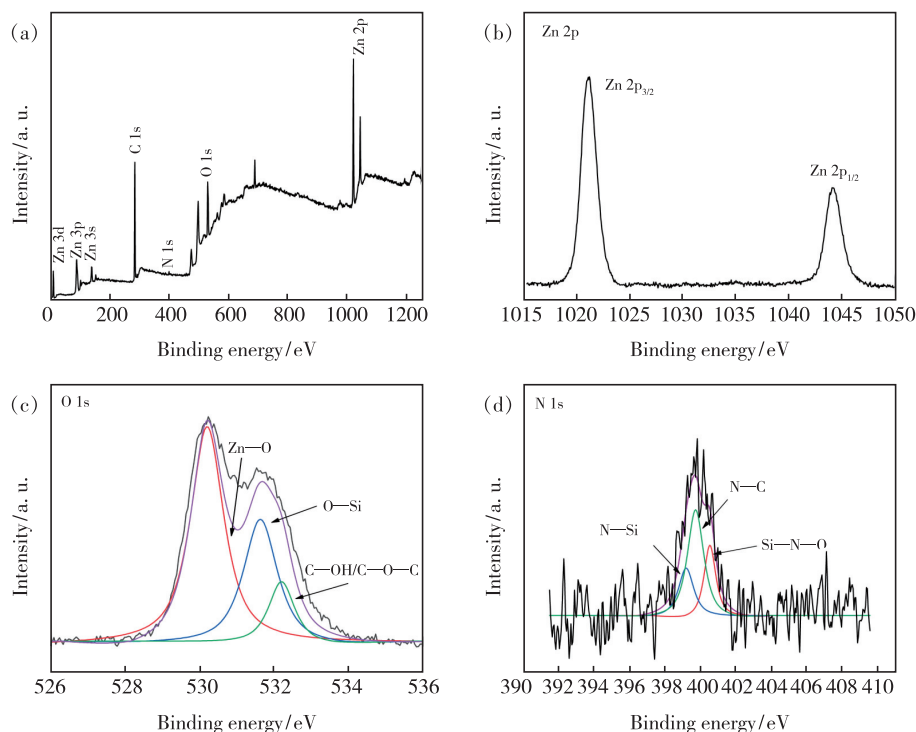


图 4 ZnO-NH₂ QDs 的 XPS 谱。(a) 全谱扫描; (b) Zn 2p; (c) O 1s; (d) N 1s。

Fig.4 XPS of ZnO-NH₂ QDs. (a) Full spectrum scan. (b) Zn 2p. (c) O 1s. (d) N 1s.

3.2 ZnO-NH₂ QDs 荧光探针检测 Cu²⁺

3.2.1 Cu²⁺ 的定量检测

将不同浓度的 Cu²⁺ 标准溶液 (0 ~ 9 000 nmol/L) 作为荧光猝灭剂, 对 ZnO-NH₂ QDs 进行荧光猝灭检测, 以发射波长为横坐标、荧光强度为纵坐标作图, 得到不同浓度下 ZnO-NH₂ QDs + Cu²⁺ 的荧光发射光谱 (图 5(a))。检测 534 nm 处荧光强度, 以

Cu²⁺ 浓度为横坐标, $(F_0 - F)/F_0$ 为纵坐标, 得到 Cu²⁺ 的工作曲线。 F_0 表示未添加 Cu²⁺ 时体系的荧光强度, F 表示添加不同 Cu²⁺ 浓度体系的荧光强度。以 $(F_0 - F)/F_0$ 对 Cu²⁺ 浓度进行线性回归分析, 在 40 ~ 9 000 nmol/L 范围内, Cu²⁺ 浓度与 $(F_0 - F)/F_0$ 呈良好的线性关系, 线性方程为 $y = 0.10456x - 0.00788$, 相关系数 $R^2 = 0.99943$, 根据 $S/N = 3$

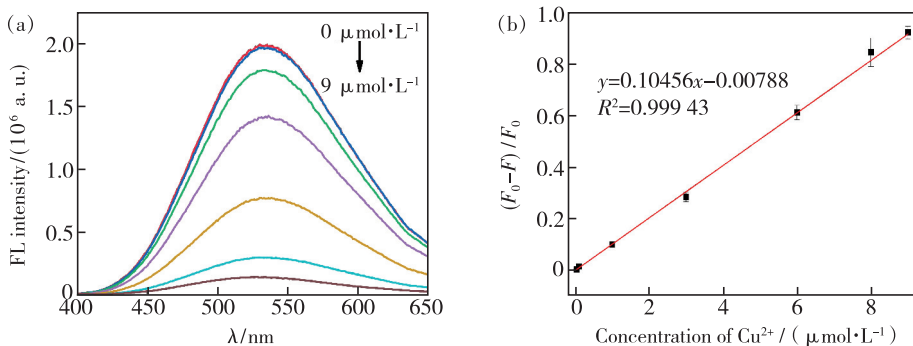


图 5 ZnO-NH₂ QDs 对 Cu²⁺ 的定量检测。(a) 荧光发射光谱; (b) Cu²⁺ 的工作曲线。

Fig.5 Quantitative detection of Cu²⁺ by ZnO-NH₂ QDs. (a) Fluorescence emission spectra. (b) The standard curve of Cu²⁺.

(N 为校准曲线的斜率, S 为空白溶液的标准差) 得到 LOD 为 3.93 nmol/L(图 5(b))。

表 1 列出了几种检测 Cu^{2+} 的不同方法与本文

方法进行比较。由表 1 可知, 虽然其他检测方法的线性范围较宽, 但检出限却远远高于本文办法的检出限, 说明本文所构建的方法灵敏度高。

表 1 检测 Cu^{2+} 的不同方法

Tab. 1 Different methods for detecting Cu^{2+}

Method	Materials	Range of linearity	LOD/(nmol · L ⁻¹)	Reference
Atomic absorption spectrometry	—	0.04 ~ 60 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	16	[10]
Spectrophotometric method	Polyaniline	—	2.62×10^3	[11]
Electrochemical testing	ZIF-8	1 ~ 100 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.1×10^2	[12]
Colorimetric method	—	2.5 ~ 50 mmol · L ⁻¹	2.5×10^4	[42]
Fluorescence method	8-hydroxyquinoline	1 ~ 10 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	27	[15]
Fluorescence method	PEI-CDs	0.08 ~ 400 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	80	[43]
Fluorescence method	Tb@ UiO-66-(COOH) ₂	0 ~ 200 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	2.3×10^2	[44]
Fluorescence method	PEG@ ZnO QDs	2 ~ 10 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	3.33	[45]
Fluorescence method	CdTe QDs	50 ~ 500 nmol · L ⁻¹	1.1	[46]
Fluorescence method	ZnO-NH ₂ QDs	0.04 ~ 9 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	3.93	This work

3.2.2 ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的重现性、选择性和干扰性

经过上述实验的优化, 选取浓度为 6 $\mu\text{mol/L}$ 的 Cu^{2+} 标准溶液作为荧光猝灭剂, 考察 ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的重现性。将同一批次制备的 ZnO-NH₂ QDs 平行检测 12 次同一浓度 Cu^{2+} 标准溶液(图 6), 检测结果的 RSD 值为 0.16%。上述结果说明, ZnO-NH₂ QDs 荧光探针用于检测 Cu^{2+} 具有优异的重现性。

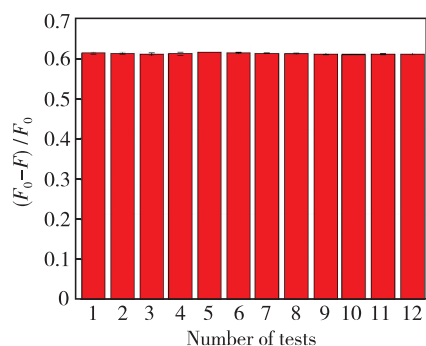


图 6 ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的重现性(加入 Cu^{2+} 浓度为 6 $\mu\text{mol/L}$)

Fig. 6 Reproducibility of ZnO-NH₂ QDs fluorescence sensor (The concentration of Cu^{2+} was 6 $\mu\text{mol/L}$)

为了评估基于 ZnO-NH₂ QDs 作为 Cu^{2+} 定量检测的选择性荧光探针的实用性, 我们对 ZnO-NH₂ QDs 荧光探针做了选择性检测实验。在相同

实验条件下将常见的金属离子 (K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 及 Cu^{2+}) 分别添加至 ZnO-NH₂ QDs 中, 测定添加金属离子前后 534 nm 处的荧光发射强度, 作荧光响应图(图 7(a))。图中 $\Delta F = F_0 - F_1$, 其中, F_0 为未添加金属离子的 ZnO-NH₂ QDs 荧光强度, F_1 为 ZnO-NH₂ QDs + M^{n+} 的荧光强度。根据图 7(a) 可以看出, 在实验条件下, Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 对 ZnO-NH₂ QDs 有显著的荧光猝灭现象, 而 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 等金属离子对 ZnO-NH₂ QDs 均无明显荧光猝灭现象。上述结果说明, 除 Fe^{3+} 外, ZnO-NH₂ QDs 作为 Cu^{2+} 定量检测的荧光探针具有良好的选择性。与此同时, 我们还在干扰实验的基础上进行了 OPD 的添加, 探究在干扰离子的存在下, OPD 对 ZnO-NH₂ QDs + M^{n+} 体系的荧光恢复响应情况, 结果如图 7(b) 所示, 图中 $\Delta F' = F_2 - F_1$ 。其中, F_2 为 ZnO-NH₂ QDs + M^{n+} + OPD 的荧光强度。由图 7(b) 可以看出, 在所有的 ZnO-NH₂ QDs + M^{n+} + OPD 体系中, 只有 ZnO-NH₂ QDs + Cu^{2+} + OPD 体系的荧光显著增强, 其他 ZnO-NH₂ QDs + M^{n+} + OPD 体系的荧光强度基本不变, 说明 OPD 只会对 ZnO-NH₂ QDs + Cu^{2+} 体系产生明显的荧光恢复, 而对于 Fe^{3+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、

Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 等离子体的 ZnO-NH_2 QDs + M^{n+} 体系不会产生荧光恢复。因此,通过 ZnO-NH_2

NH_2 QDs + Cu^{2+} + OPD 体系可以进一步排除 Fe^{3+} 对 Cu^{2+} 检测的干扰,实现对 Cu^{2+} 的特异性检测。

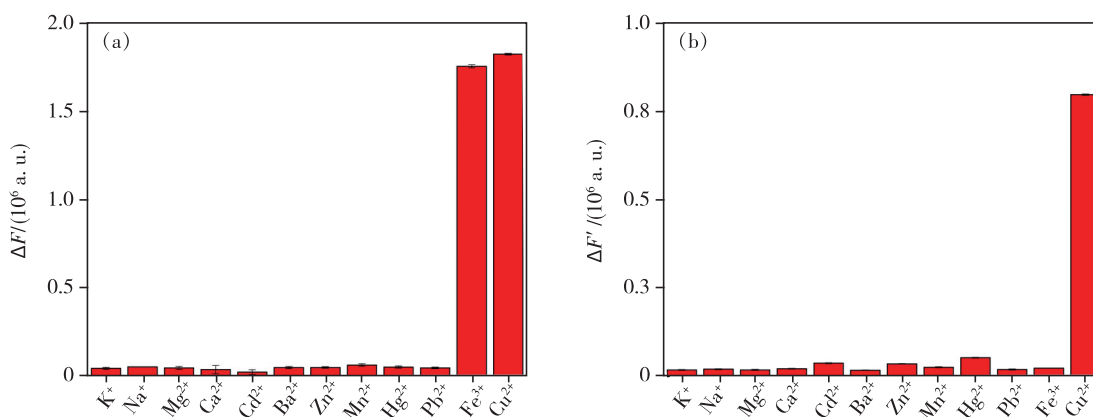


图 7 选择性(Cu^{2+} 浓度: $9 \mu\text{mol/L}$; 干扰物质浓度: $200 \mu\text{mol/L}$)。(a) ZnO-NH_2 QDs 荧光探针对于干扰物质的荧光响应; (b) 各干扰物质存在下 OPD 对 ZnO-NH_2 QDs 荧光探针的响应。

Fig. 7 Selectivity (Concentration of Cu^{2+} : $9 \mu\text{mol/L}$. Concentration of interfering substances: $200 \mu\text{mol/L}$). (a) Fluorescence response of ZnO-NH_2 QDs to interfering substances. (b) Fluorescence detection of ZnO-NH_2 QDs fluorescence sensor by OPD in the presence of various interfering substances.

3.2.3 Cu^{2+} 的特异性识别

在上述的选择性实验中,我们发现 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 均会对 ZnO-NH_2 QDs 荧光产生猝灭现象,但再加入 OPD 后, ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} 体系的荧光能明显恢复,而 ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} 体系的荧光不能恢复。为此我们设计了一种基于 ZnO-NH_2 QDs + M^{n+} + OPD 的荧光探针,用于特异性识别 Cu^{2+} 。

实验结果如图 8 所示,图 8 (a) 为 ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} + OPD 的荧光激发光谱, ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} 在添加 OPD 后,最佳激发波长由原来的 383 nm 变为 419 nm 。为验证 ZnO-NH_2 QDs 在没有 Cu^{2+} 的情况下添加 OPD 后最佳激发波长是

否会发生变化,在 ZnO-NH_2 QDs 中添加 $100 \mu\text{L}$ OPD,分别使用 383 nm 和 419 nm 作为激发波长对其进行荧光检测,结果如图 8 (b) 所示。 ZnO-NH_2 QDs + OPD 在 383 nm 作为激发波长时具有很强的荧光强度,与 ZnO-NH_2 QDs 的荧光发射没有明显变化;而使用 419 nm 作为激发波长时, ZnO-NH_2 QDs + OPD 几乎不产生荧光,这与 ZnO-NH_2 QDs 自身的激发光范围有关。

图 9 (a)、(b) 为 ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} 和 ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} + OPD 分别在激发波长为 383 nm 和 419 nm 时检测的荧光发射光谱。图 9 (c)、(d) 为 ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} 和 ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} +

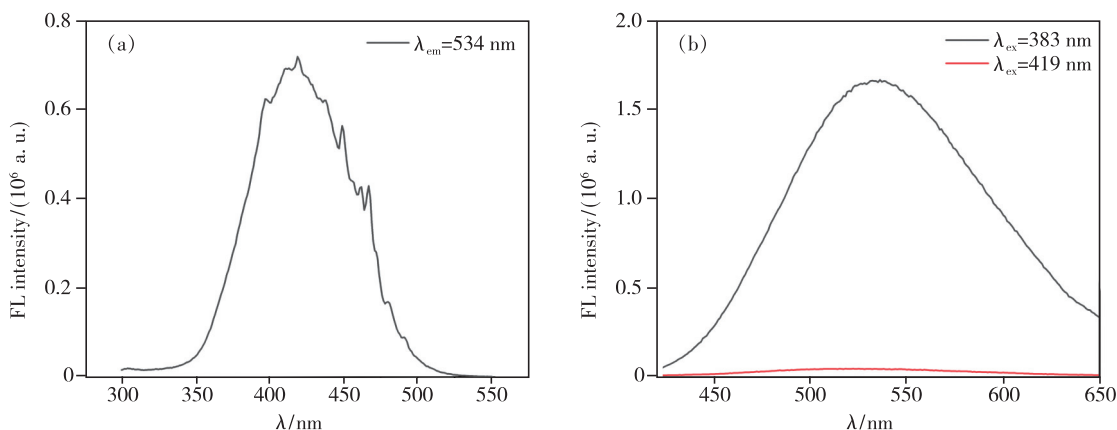


图 8 (a) ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} + OPD 激发光谱; (b) ZnO-NH_2 QDs + OPD 荧光发射光谱。

Fig. 8 (a) Excitation spectrum of ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} + OPD. (b) Fluorescence emission spectrum of ZnO-NH_2 QDs + OPD.

OPD 分别在激发波长为 383 nm 和 419 nm 时检测的荧光发射光谱。

由图 9(a)、(b)可以看出, ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} 在引入了 OPD 后, 体系发生荧光恢复现象。当激发波长为 419 nm 时, 达到最佳荧光发射强度; 而激发波长为 383 nm 时荧光发射强度明显低于前者, 这个变化规律与 ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} + OPD 的激发光谱的峰范围有关。结合图 9(a)可知 ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} + OPD 的最佳激发波长从 ZnO-NH_2 QDs 的 383 nm 变为 419 nm, 荧光发射光谱的最佳荧光发射波长也由 534 nm 变为 560 nm, 这说明 OPD 的加入使体系中生成了新物质。这是由于 Cu^{2+} 和非荧光物质 OPD

反应生成具有黄色荧光的 DAP。而图 9(c)、(d)则表明 ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} 和 ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} + OPD 在激发波长为 383 nm 时, 荧光强度几乎没有变化, 且最佳荧光发射波长依然为 534 nm, 最佳荧光发射峰位置没有发生改变。激发波长为 419 nm 时, ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} 和 ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} + OPD 几乎不产生荧光, 这是因为 419 nm 的激发光不在 ZnO-NH_2 QDs 的激发波长范围内。上述结果说明, 因为 Fe^{3+} 无法与 OPD 配位, 在 ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} + OPD 中并未生成新的物质, OPD 的存在对 ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} 系统不产生影响, 所以无法产生荧光恢复现象。

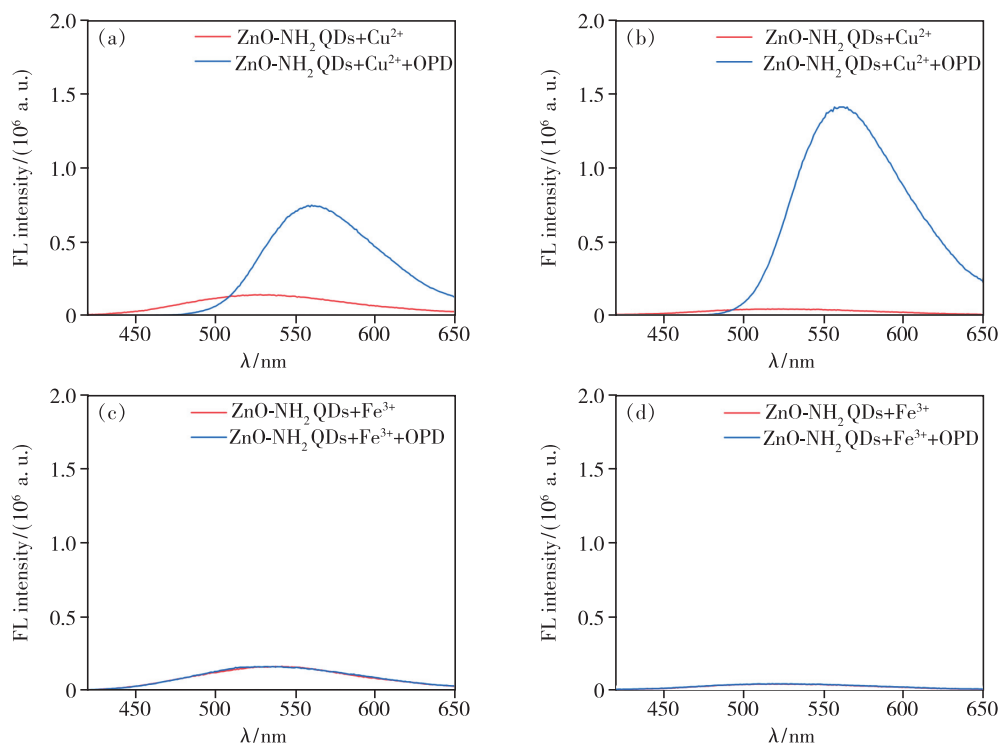


图 9 (a)激发波长为 383 nm 时, 加入 OPD 前后 ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} 的荧光发射光谱; (b) 激发波长为 419 nm 时, 加入 OPD 前后 ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} 的荧光发射光谱; (c) 激发波长为 383 nm 时, 加入 OPD 前后 ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} 的荧光发射光谱; (d) 激发波长为 419 nm 时, 加入 OPD 前后 ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} 的荧光发射光谱。

Fig. 9 (a) The fluorescence emission spectra of ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} before and after OPD were obtained on $\lambda_{\text{ex}} = 383$ nm. (b) The fluorescence emission spectra of ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} before and after OPD were obtained on $\lambda_{\text{ex}} = 419$ nm. (c) The fluorescence emission spectra of ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} before and after OPD were obtained on $\lambda_{\text{ex}} = 383$ nm. (d) The fluorescence emission spectra of ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} before and after OPD were obtained on $\lambda_{\text{ex}} = 419$ nm.

由图 10 可知, ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} 、 ZnO-NH_2 QDs + Fe^{3+} + OPD 的紫外-可见光谱基本重合, 说明没有新的物质产生(图 10(a)), ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} + OPD 的紫外-可见光谱在 419 nm 有一个

明显的峰, 与 DAP 一致, 说明生成了 DAP(图 10(b))^[17]。

为研究 ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} + OPD 系统荧光恢复的反应时间, 我们利用动力学曲线研究了

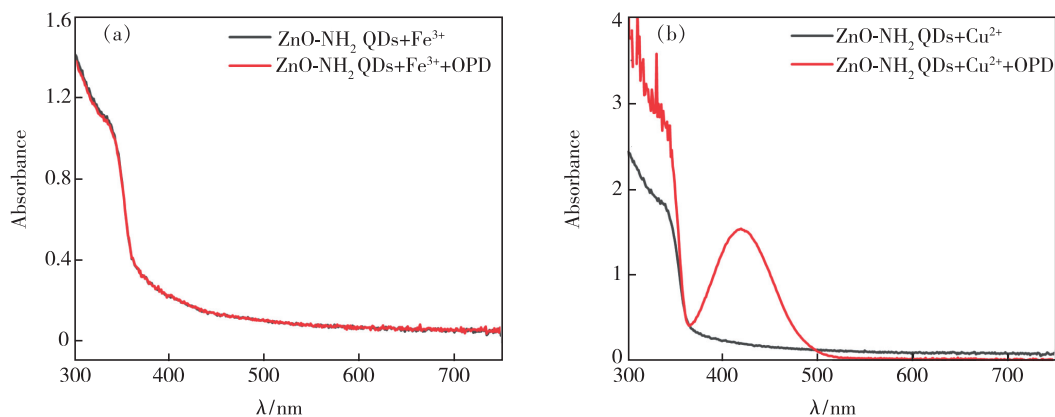


图 10 紫外-可见吸收光谱。(a) ZnO-NH₂ QDs + Fe³⁺ 与 ZnO-NH₂ QDs + Fe³⁺ + OPD; (b) ZnO-NH₂ QDs + Cu²⁺ 与 ZnO-NH₂ QDs/Cu²⁺ + OPD。

Fig. 10 UV-Vis absorption spectra. (a) ZnO-NH₂ QDs + Fe³⁺ and ZnO-NH₂ QDs + Fe³⁺ + OPD. (b) ZnO-NH₂ QDs + Cu²⁺ and ZnO-NH₂ QDs + Cu²⁺ + OPD.

ZnO-NH₂ QDs + Cu²⁺ + OPD 的荧光恢复强度随时间的变化(图 11)。如图所示,横坐标为反应时间,隔 0.5 min 自动监测荧光发射强度,总时长为 1 h,纵坐标为 419 nm 激发波长下 560 nm 处的荧光发射强度。根据动力学曲线可以发现,在反应时间 0 ~ 30 min 之间,560 nm 处荧光强度逐渐上升;在反应发生 30 min 后,ZnO-NH₂ QDs + Cu²⁺ + OPD 系统的荧光强度基本保持不变。由此可知,利用 ZnO-NH₂ QDs + Mⁿ⁺ + OPD 系统荧光恢复进行特异性识别 Cu²⁺ 的反应时长为 30 min。

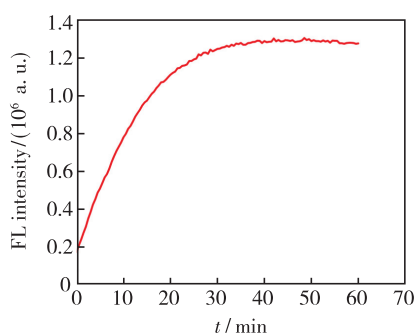


图 11 反应时间对 ZnO-NH₂ QDs + Cu²⁺ + OPD 荧光恢复的影响

Fig. 11 Effect of reaction time on fluorescence recovery of ZnO-NH₂ QDs + Cu²⁺ + OPD

3.2.4 荧光猝灭机制

常见的荧光猝灭过程主要包括静态猝灭和动态猝灭两种形式^[47]。静态猝灭是指猝灭剂与荧光材料之间生成非荧光络合物,在该过程中可以观察到紫外-可见吸收光谱增加。而动态猝灭过

程是指猝灭剂与荧光材料之间发生能量转移或电荷转移的过程。

为研究 Cu²⁺ 导致 ZnO-NH₂ QDs 荧光猝灭可能的机制,测量了 ZnO-NH₂ QDs + Cu²⁺ 体系的荧光寿命衰减曲线和紫外-可见吸收光谱。检测添加了 Cu²⁺ 的 ZnO-NH₂ QDs + Cu²⁺ 体系的荧光强度,并与 Cu²⁺ 的浓度建立线性关系。检测结果如图 12 所示。ZnO-NH₂ QDs + Cu²⁺ 体系的荧光寿命衰减曲线通过如下二阶函数进行拟合:

$$I = \frac{A_1}{\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)} + \frac{A_2}{\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)} + C, \quad (1)$$

$$\tau = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}, \quad (2)$$

其中, A_1 和 A_2 是相应的拟合参数, C 为一个常数, τ_1 和 τ_2 分别为荧光寿命的快组分和慢组分, τ 为平均寿命。如图所示,经过二阶指数函数拟合,得

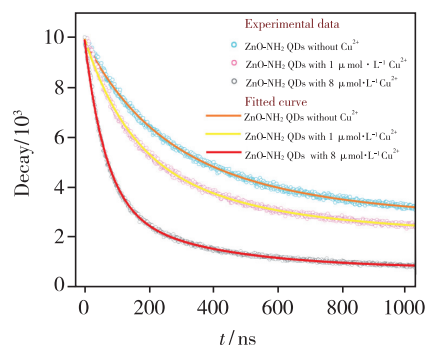


图 12 ZnO-NH₂ QDs + Cu²⁺ 系统的荧光寿命衰减曲线
Fig. 12 Fluorescence lifetime attenuation curve of ZnO-NH₂ QDs + Cu²⁺

到的 ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} 体系荧光寿命。当系统中不存在 Cu^{2+} 时, ZnO-NH_2 QDs 的荧光寿命为 35.71 ns; 当 ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} 中 Cu^{2+} 浓度为 1 $\mu\text{mol/L}$ 时, 荧光寿命为 27.21 ns; 当系统中 Cu^{2+} 浓度为 8 $\mu\text{mol/L}$ 时, 荧光寿命减弱为 13.87 ns。由此可见, 随 Cu^{2+} 浓度增加, ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} 的荧光寿命明显降低。实验结果表明, Cu^{2+} 对 ZnO-NH_2 QDs 荧光猝灭存在动态猝灭过程。

为进一步验证是否存在静态猝灭过程, 测量了在 ZnO-NH_2 QDs 中添加 0, 1, 8 $\mu\text{mol/L}$ Cu^{2+} 的紫外-可见吸收光谱。检测结果如图 13 所示, 实验结果表明, 添加 Cu^{2+} 对吸收光谱没有明显的影响, 说明 ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} 体系中没有新物质生成, 进一步证明荧光猝灭并非静态猝灭。而通过比较 Cu^{2+} 紫外-可见吸收光谱与 ZnO-NH_2 QDs 的荧光发射光谱, 发现它们之间几乎没有重叠, 证明 Cu^{2+} 对 ZnO-NH_2 QDs 的荧光猝灭作用不是内

过滤 (Inner filter effect, IFE) 效应造成的, 同时也证明了荧光共振能量转移的存在。通过检测 ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} 体系的量子产率, 也进一步证明了上述结果 (如表 2 所示)。

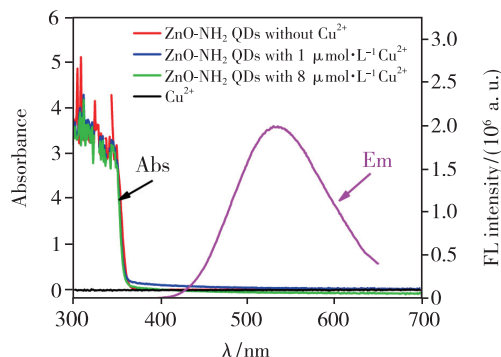


图 13 ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} 、 Cu^{2+} 的紫外-可见吸收光谱和 ZnO-NH_2 QDs 的荧光发射光谱。

Fig. 13 UV-Vis absorption spectroscopy of ZnO-NH_2 QDs and Cu^{2+} , fluorescence emission spectrum of ZnO-NH_2 QDs.

表 2 ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+} 的量子产率

Tab. 2 Quantum yield of ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+}

Test sample	Concentration of $\text{Cu}^{2+}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Quantum yield/%	Relative error
ZnO-NH_2 QDs + Cu^{2+}	0	15.94	2.3×10^{-3}
	1	10.5	3.83×10^{-3}
	8	0.5	7.01×10^{-3}

3.2.5 Cu^{2+} 实际样品检测

为评估该荧光传感系统对真实水样检测的可行性, 研究了自来水以及广西省柳州市柳江水中 Cu^{2+} 的含量。样品溶液中金属离子浓度可以从荧光强度 $(F_0 - F)/F_0$ 与金属离子浓度之间的线性关系 (图 5(b)) 获得。通过将测试值与添加的标准

浓度金属离子的测试值进行比较, 可以得出加标离子的加标回收率。测定结果如表 3 和表 4 所示, 自来水中 Cu^{2+} 的加标回收率范围为 99.37% ~ 100.58%, 柳江水中 Cu^{2+} 的加标回收率范围为 97.43% ~ 101.47%。这些实验结果表明, ZnO-NH_2 QDs 荧光探针能够定量检测实际水样中的 Cu^{2+} 。

表 3 采用标准添加法测定真实水样中的 Cu^{2+}

Tab. 3 Determination of Cu^{2+} in real water samples by standard addition method

样品	检测量/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	添加量/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	检测量/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/% ($n = 3$)
Water	0	0.5	0.49	98	0.14
		1	1.00	99.90	0.26
		2	2.01	100.35	0.72
		3	3.02	100.58	0.96
		4	3.98	99.37	3.77
		5	5.01	100.23	1.36

表 4 采用标准添加法测定柳江水中的 Cu^{2+} Tab. 4 Determination of Cu^{2+} in Liujiang River samples by standard addition method

样品	检测量/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	添加量/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	检测量/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/% ($n=3$)
Liujiang River	2.72	0.5	3.15	97.95	2.29
		1	3.69	99.37	1.72
		2	4.79	101.47	2.39
		3	5.64	98.51	2.36
		4	6.66	99.10	2.86
		5	7.52	97.43	6.40

4 结 论

本文通过溶胶凝胶法成功制备出 ZnO QDs,并用 APTES 对其进行封端处理制得 ZnO-NH₂ QDs。ZnO-NH₂ QDs 具有较高的荧光稳定性和水溶性。基于 Cu^{2+} 对 ZnO-NH₂ QDs 的动态猝灭效应原理, Cu^{2+} 与 OPD 生成具有荧光强度的配合物 DAP, 成功设计了 ZnO-NH₂ QDs + Cu^{2+} + OPD 荧光恢复系统, 构建一种用于特异性识别 Cu^{2+} 的新型荧光探针。实验结果表明, 在最优检测条件下, ZnO-NH₂ QDs 的荧光响应 $(F_0 - F)/F_0$ 与 Cu^{2+} 浓度在 40 ~ 9 000 nmol/L 范围内呈良好的线性关系, 线性方程

为 $y = 0.10456x - 0.00788$, 相关系数 $R^2 = 0.99943$, LOD 为 3.93 nmol/L。将该荧光传感器成功应用于自来水和柳江水中 Cu^{2+} 的定量检测, 通过标准样品添加法, 得到在自来水中的加标回收率在 98% ~ 100.58% 之间, 在柳江水中 Cu^{2+} 的加标回收率范围为 97.43% ~ 101.47%。结果表明该传感器对 Cu^{2+} 有较好的选择性和准确度, 能为金属离子的荧光快速检测提供一种新的方法。

本文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.20210408>。

参 考 文 献:

- [1] GHOSH P, ROZENBERG I, MAAYAN G. Sequence-function relationship within water-soluble peptoid chelators for Cu^{2+} [J]. *J. Inorg. Biochem.*, 2021, 217:111388-1-7.
- [2] GAGGELLI E, KOZLOWSKI H, VALENSIN D, et al. Copper homeostasis and neurodegenerative disorders (Alzheimer's, prion, and Parkinson's diseases and amyotrophic lateral sclerosis) [J]. *Chem. Rev.*, 2006, 106(6):1995-2044.
- [3] SU C L, CHEN Y S, CHEN K L, et al. Inhibitory potency of 4-substituted sampangine derivatives toward Cu^{2+} mediated aggregation of amyloid β -peptide, oxidative stress, and inflammation in Alzheimer's disease [J]. *Neurochem. Int.*, 2020, 139:104794.
- [4] CUI Z W, BU W B, FAN W P, et al. Sensitive imaging and effective capture of Cu^{2+} ; towards highly efficient theranostics of Alzheimer's disease [J]. *Biomaterials*, 2016, 104:158-167.
- [5] RAMIS R, ORTEGA-CASTRO J, VILANOVA B, et al. Cu^{2+} , Ca^{2+} , and methionine oxidation expose the hydrophobic α -synuclein NAC domain [J]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2021, 169:251-263.
- [6] DING L J, GAO Y, DI J W. A Sensitive plasmonic copper(II) sensor based on gold nanoparticles deposited on ITO glass substrate [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2016, 83:9-14.
- [7] ZHANG Y S, ZHAO H B, MENG X Y, et al. Mineralogical phase transformation of Fe containing sphalerite at acidic environments in the presence of Cu^{2+} [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, 403:124058-1-10.
- [8] LIU P, BORRELL P F, BOŽIČ M, et al. Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag^+ , Cu^{2+} and Fe^{3+} from industrial effluents [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2015, 294:177-185.
- [9] LIU B K, MU L L, ZHANG J T, et al. $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ nanocomposite as efficient antimicrobials for inactivation of crop pathogens in agriculture [J]. *Mater. Sci. Eng. C*, 2020, 107:110344-1-8.

- [10] ES' HAGHI Z, AZMOODEH R. Hollow fiber supported liquid membrane microextraction of Cu^{2+} followed by flame atomic absorption spectroscopy *determination* [J]. *Arab. J. Chem.*, 2010, 3(1):21-26.
- [11] KALANIDHI K, NAGARAJ P, ASWATHY C A, *et al.* A highly selective and sensitive spectroscopic method for detection of Cu^{2+} in aqueous solution using polyaniline [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2020, 739:136929-1-6.
- [12] CHU Y R, GAO F, GAO F, *et al.* Enhanced stripping voltammetric response of Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} by ZIF-8 and its electrochemical analytical application [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2019, 835:293-300.
- [13] RAMKI K, SAKTHIVEL P. A novel electrochemical platform based on indenoindole for selective detection of Cu^{2+} ions in *Punica granatum* fruit juice [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2020, 861:113936-1-8.
- [14] BEYENE B B, YIBELTAL A W, AYANA M T. Colorimetric and fluorescent on-off detection of Cu^{2+} , Sn^{2+} and Zn^{2+} by a water-soluble porphyrin: electronic absorption and emission study [J]. *Results Chem.*, 2020, 2:100058-1-20.
- [15] HAN J, TANG X, WANG Y, *et al.* A quinoline-based fluorescence "on-off-on" probe for relay identification of Cu^{2+} and Cd^{2+} ions [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2018, 205:597-602.
- [16] PAWAR S P, GORE A H, WALEKAR L S, *et al.* Quantum dots based "On-Off" fluorescence probe for the selective detection of Cu^{2+} ion: application to real sample analysis [J]. *Chem. Data Collect.*, 2019, 24:100300.
- [17] HAN Z, NAN D Y, YANG H, *et al.* Carbon quantum dots based ratiometric fluorescence probe for sensitive and selective detection of Cu^{2+} and glutathione [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2019, 298:126842-1-9.
- [18] MIRZAEI H, DARROUDI M. Zinc oxide nanoparticles: biological synthesis and biomedical applications [J]. *Ceram. Int.*, 2017, 43(1):907-914.
- [19] TERESHCHENKO A, BECHELANY M, VITER R, *et al.* Optical biosensors based on ZnO nanostructures: advantages and perspectives. A review [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2016, 229:664-677.
- [20] COSTAS-MORA I, ROMERO V, LAVILLA I, *et al.* An overview of recent advances in the application of quantum dots as luminescent probes to inorganic-trace analysis [J]. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2014, 57:64-72.
- [21] R C H, SCHIFFMAN J D, BALAKRISHNA R G. Quantum dots as fluorescent probes: synthesis, surface chemistry, energy transfer mechanisms, and applications [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2018, 258:1191-1214.
- [22] GUI R J, JIN H, BU X N, *et al.* Recent advances in dual-emission ratiometric fluorescence probes for chemo/biosensing and bioimaging of biomarkers [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 383:82-103.
- [23] ZHOU M, CHENG L, CHEN Z F, *et al.* CdSe QDs@ MoS₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity towards ceftriaxone sodium degradation under visible-light irradiation [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 869:159322-1-11.
- [24] KUANG H, ZHAO Y, MA W, *et al.* Recent developments in analytical applications of quantum dots [J]. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2011, 30(10):1620-1636.
- [25] GUO R T, LI L, WANG B W, *et al.* Functionalized carbon dots for advanced batteries [J]. *Energy Storage Mater.*, 2021, 37:8-39.
- [26] LI N X, LEI F, XU D D, *et al.* One-step synthesis of N,P co-doped orange carbon quantum dots with novel optical properties for bio-imaging [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 111:110618-1-9.
- [27] XU X Y, XU C X, WANG X M, *et al.* Control mechanism behind broad fluorescence from violet to orange in ZnO quantum dots [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(5):977-981.
- [28] ROSHINI A, JAGADEESAN S, ARIVAZHAGAN L, *et al.* pH-sensitive tangeretin-ZnO quantum dots exert apoptotic and anti-metastatic effects in metastatic lung cancer cell line [J]. *Mater. Sci. Eng. C*, 2018, 92:477-488.
- [29] ENSAFI A A, ZAKERY M, REZAEI B. An optical sensor with specific binding sites for the detection of thioridazine hydrochloride based on ZnO-QDs coated with molecularly imprinted polymer [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2019, 206:460-465.
- [30] YE Y F. Photoluminescence property adjustment of ZnO quantum dots synthesized *via* sol-gel method [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2018, 29(6):4967-4974.
- [31] LU P J, HUANG S C, CHEN Y P, *et al.* Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics [J]. *J. Food Drug Anal.*, 2015, 23(3):587-594.
- [32] ANUNTAHIRUNRAT J, SUNG Y M, POOYODYING P. Efficiency of Nb-doped ZnO nanoparticles electrode for dye-sensitized solar cells application [J]. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2017, 229:012019-1-5.

- [33] BHATIA S, VERMA N, BEDI R K. Ethanol gas sensor based upon ZnO nanoparticles prepared by different techniques [J]. *Results Phys.*, 2017, 7: 801-806.
- [34] HONG H, WANG F, ZHANG Y, *et al.* Red fluorescent zinc oxide nanoparticle: a novel platform for cancer targeting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(5): 3373-3381.
- [35] REHMAN G U, TAHIR M, GOH P S, *et al.* Enhancing the photodegradation of phenol using Fe₃O₄/SiO₂ binary nanocomposite mediated by silane agent [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2021, 153: 110022-1-11.
- [36] KADAM V V, BALAKRISHNAN R M, ETTIYAPPAN J P. Fluorometric detection of bisphenol A using β -cyclodextrin-functionalized ZnO QDs [J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, 28(10): 11882-11892.
- [37] 邹桐. 基于氧化锌量子点的金属离子荧光检测性能研究 [D]. 昆明: 云南大学, 2020.
ZOU T. *Fluorescence Detection of Metal Ions Based on Zinc Oxide Quantum Dots* [D]. Kunming: Yunnan University, 2020. (in Chinese)
- [38] ZHANG B H, LI M, SONG Z L, *et al.* Sensitive H₂S gas sensors employing colloidal zinc oxide quantum dots [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2017, 249: 558-563.
- [39] WANG D D, XING G Z, YANG J H, *et al.* Dependence of energy transfer and photoluminescence on tailored defects in Eu-doped ZnO nanosheets-based microflowers [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 504(1): 22-26.
- [40] THOOL G S, ARUNAKUMARI M, SINGH A K, *et al.* Shape tunable synthesis of Eu- and Sm-doped ZnO microstructures: a morphological evaluation [J]. *Bull. Mater. Sci.*, 2015, 38(6): 1519-1525.
- [41] NSANZAMAHORO S, WANG W F, ZHANG Y, *et al.* Synthesis of orange-emissive silicon nanoparticles as “off-on” fluorescence probe for sensitive and selective detection of l-methionine and copper [J]. *Talanta*, 2021, 231: 122369-1-9.
- [42] FANNA D J, LIMA L M P, WEI G, *et al.* A colorimetric chemosensor for quantification of exchangeable Cu²⁺ in soil [J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124664-1-7.
- [43] DENG X Y, FENG Y L, HE D S, *et al.* Synthesis of functionalized carbon quantum dots as fluorescent probes for detection of Cu²⁺ [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2020, 48(10): e20126-e20133.
- [44] PENG X X, BAO G M, ZHONG Y F, *et al.* Highly selective detection of Cu²⁺ in aqueous media based on Tb³⁺-functionalized metal-organic framework [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2020, 240: 118621-1-8.
- [45] GENG S, LIN S M, LI N B, *et al.* Polyethylene glycol capped ZnO quantum dots as a fluorescent probe for determining copper(II) ion [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2017, 253: 137-143.
- [46] YAO J L, ZHANG K, ZHU H J, *et al.* Efficient ratiometric fluorescence probe based on dual-emission quantum dots hybrid for on-site determination of copper ions [J]. *Anal. Chem.*, 2013, 85: 6461-6468.
- [47] LIU X, YANG Y, XING X X, *et al.* Grey level replaces fluorescent intensity: fluorescent paper sensor based on ZnO nanoparticles for quantitative detection of Cu²⁺ without photoluminescence spectrometer [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2018, 255: 2356-2366.



崔葆(1996 -), 女, 安徽马鞍山人, 硕士研究生, 2018 年于安徽科技学院获得学士学位, 主要从事纳米材料的研究。

E-mail: 1214391639@qq.com



黄文艺(1975 -), 男, 广西南宁人, 博士, 高级实验师, 2009 年于南京大学获得博士学位, 主要从事纳米材料方面的研究。

E-mail: hwylz18@163.com