

文章编号: 1000-7032(2023)02-0374-13

水溶性 Sm:ZnO-NH₂ 量子点荧光探针制备及其用于选择性检测多巴胺

崔美佳^{1,2}, 黄秋梅^{1,2}, 黄文艺^{1,2*}, 崔 葆^{1,2}, 戎西林^{1,2},
张国强^{1,2}, 程 昊^{1,2}, 冯 军^{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3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTEs)封端氧化锌量子点(ZnO QDs)的方式, 制备了一种荧光性能稳定的水溶性 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针。通过透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、纳米粒度和 Zeta 电位仪(DLS)、稳瞬态荧光光谱仪(PL)等对材料进行表征。最优化条件下制备的该探针在水中具有良好的荧光性能, 在 4 °C 下贮存 10 d 后其荧光强度仍保留 92%。基于该探针的荧光可以直接被多巴胺(DA)选择性猝灭, 建立了一种选择性检测 DA 含量的荧光分析新方法, 在 50~1 600 ng/mL 浓度内, 该探针呈现良好的线性关系 ($y=0.4639x+0.008530$, $R^2=0.9963$), 检出限(LOD)为 1.08 ng/mL, 具有较好的稳定性和重现性, 并成功应用于人体尿液样品的检测, 回收率为 98.18%~107.84%。

关键词: Sm 掺杂; ZnO-NH₂ QDs; 荧光探针; 选择性猝灭; 多巴胺

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220296

Preparation of Water-soluble Sm:ZnO-NH₂ QDs Fluorescent Probe and Its Application for Selective Detection of Dopamine

CUI Meijia^{1,2}, HUANG Qiumei^{1,2}, HUANG Wenyi^{1,2*}, CUI Bao^{1,2}, RONG Xilin^{1,2},
ZHANG Guoqiang^{1,2}, CHENG Hao^{1,2}, FENG Jun^{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: hwylz18@163.com

Abstract: In this paper, a water-soluble Sm:ZnO-NH₂ QDs fluorescent probe with stable fluorescence performance was prepared by means of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTEs) terminated zinc oxide quantum dots (ZnO QDs). Materials were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), nanoparticles size and Zeta potentiometers (DLS), steady transient fluorescence spectrometer (PL), etc. The probe prepared under optimal conditions has good fluorescence performance in water, and its fluorescence intensity remains 92% after 10 d of storage at 4 °C. Based on the probe fluorescence can be directly quenched by dopamine (DA), a new method for fluorescence analysis for selective detection of DA content was established, and the probe showed a good linear relationship ($y=0.4639x+0.008530$, $R^2=0.9963$) and a detection limit of 1.08 ng/mL within a concentration of 50–1 600 ng/mL, which had good stability and reproducibility. It was successfully applied to the detection of human urine samples, and the recovery rate was 98.18% to 107.84%.

收稿日期: 2022-08-22; 修订日期: 2022-09-12

基金项目: 广西糖资源绿色加工重点实验室开放课题(GXTZY202006); 广西研究生教育创新计划项目(YCSW2022447)
Supported by Guangxi Key Laboratory of Green Processing of Sugar Resources Open Project(GXTZY202006); Guangxi Graduate Education Innovation Program Project(YCSW2022447)

Key words: Sm doped; ZnO-NH₂ QDs; fluorescence probe; selective quenching; dopamine

1 引言

ZnO QDs作为半导体量子点由于其安全无毒、生物相容性良好和成本低等优点^[1-3],已在药物输送^[4]、生物标记^[5-7]、紫外线光电检测器^[8]、气体传感器^[9-10]、太阳能电池^[11]等许多领域显示出广泛的应用前景,其突出的光电性能成为人们关注的问题之一。此外,ZnO QDs因其荧光发射强度较强,可用作生物学和化学检测的荧光探针。

大量研究表明,ZnO QDs的荧光强度与其氧空位(V_o)浓度有关^[12-13],而稀土掺杂将影响ZnO QDs的V_o浓度,从而影响ZnO QDs的荧光性能^[14]。Jaggi等^[15]研究发现,水热法制备的Sm掺杂CdSe QDs紫外吸收峰会发生红移,CdSe QDs中出现缺陷,且随着Sm的掺杂量增大,其缺陷浓度增加。Yang等^[16]采用温和的水热法成功合成了Eu³⁺掺杂ZnO纳米材料,Eu³⁺掺杂ZnO荧光强度明显增强,其原因是Eu³⁺掺杂使ZnO中V_o含量增加。

DA是重要的儿茶酚胺神经递质之一,在正常体内平衡和临床诊断中起着至关重要的作用。由于DA的异常含量可能导致多种神经系统疾病,如精神分裂症、帕金森氏病和阿尔茨海默氏病^[17-18],所以准确检测DA在体内的含量显得尤为重要。迄今为止,研究人员已经开发了许多检测DA的方法,例如电化学发光、电化学、毛细管电泳、比色法、高效液相色谱和荧光法等^[19-23]。在这些方法中,荧光法因其操作简单、灵敏度高、成本低,引起了科研人员的广泛关注。Xu等^[24]通过水热法合成了硫代乙醇酸(TGA)表面功能化的MoS₂ QDs,用于选择性检测DA,在0.05~20 μmol/L线性范围内,具有较低检出限(LOD)(27 nmol/L)。Zhao等^[25]通过溶胶凝胶法合成了ZnO QDs,并基于DA对ZnO QDs的荧光猝灭开发了一种ZnO QDs荧光探针用于检测DA,在0.05~10 μmol/L范围内呈线性关系,LOD为12 nmol/L。因此,继续开发具有更高选择性和更高灵敏度的测定DA的荧光方法仍然非常有必要。

针对裸露的ZnO QDs在水溶液中会荧光猝灭、不易储存和应用、荧光性能不稳定^[26]等问题,本文采用简单温和的方法,通过Sm掺杂提高荧光强度,再通过APTEs封端提高其在水中的荧光稳

定性,制备了一种荧光性能稳定的水溶性Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针。同时,基于Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针的荧光可以直接被DA选择性猝灭,DA的浓度与Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针的荧光猝灭程度成正比,建立了一种选择性检测DA含量的荧光分析新方法,并应用于实际样品检测。

2 实验

2.1 实验药品与仪器

二水合乙酸锌(Zn(Ac)₂·2H₂O)购于西陇化工股份有限公司,3-氨丙基三乙氧基硅烷(3-aminopropyltriethoxysilane, APTEs)、六水合硝酸钐(Sm(NO₃)₃·6H₂O)、三(羟甲基)氨基甲烷(Trimethylolaminomethane, Tris)购于阿拉丁试剂有限公司,无水乙醇购于成都市科隆化学品有限公司,氢氧化钠(NaOH)购于广州市金华大化学试剂有限公司,盐酸多巴胺(DA)购于上海柏卡化学有限公司,实验中使用的试剂规格均为分析纯。

测试仪器: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, INVENIO R),纳米粒度和Zeta电位仪(英国Malvern公司, Zetasizer NanoZS90),稳瞬态荧光光谱仪(美国HORIBA公司, FluoroMax-4)。

2.2 水溶性Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针的制备

取0.01 mol NaOH溶于100 mL无水乙醇,制成NaOH乙醇溶液。取0.01 mol的Zn(Ac)₂·2H₂O和不同Sm掺杂量(质量百分比分别为0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%)的Sm(NO₃)₃·6H₂O放置于三颈烧瓶中,加入100 mL无水乙醇,在75 °C水浴锅加热至完全溶解,再将温度降至65 °C;然后加入NaOH乙醇溶液,在65 °C、搅拌的条件下反应2 h,生成白色沉淀,离心分离、洗涤后得到Sm:ZnO QDs,放置于4 °C冰箱备用。取一部分Sm:ZnO QDs产品在50 °C下真空干燥,制成Sm:ZnO QDs粉末,用于性能表征。

称取一定量的APTEs,以无水乙醇为溶剂,采用定容法配制一系列不同浓度的APTEs乙醇溶液,静置备用。将上述制备得到的Sm:ZnO QDs分散在20.0 mL无水乙醇中,分别加入10.0 mL

不同浓度的 APTEs 乙醇溶液、0.40 mL 超纯水,室温下快速搅拌,反应 2 h,离心分离后洗涤数次,制得 Sm: ZnO-NH₂ QDs。取一部分 Sm: ZnO-NH₂ QDs 在 50 °C 下真空干燥,制成 Sm: ZnO-NH₂ QDs 粉末,用于性能表征;其余的 Sm: ZnO-NH₂ QDs 分散于超纯水中,放置 4 °C 冰箱中保存备用。

2.3 Sm: ZnO-NH₂ QDs 荧光探针表征

对所制备的 QDs 粉末样品,通过 TEM 和 XRD 表征 ZnO QDs 及 Sm: ZnO QDs 的形貌、晶体结构和物相分析;通过 XPS 表征 Sm: ZnO QDs 的表面价态和空穴浓度;利用 FT-IR 分析 Sm: ZnO QDs 和 Sm: ZnO-NH₂ QDs 的官能团。

将所制备的 QDs 样品溶液使用 DLS 进行动态光散射分析,分析所制备样品的粒径分布;使用稳态荧光光谱仪测定所制备样品的荧光性能,考察 Sm 掺杂量、APTEs 浓度对所制备的 QDs 样品溶液荧光性能的影响。

2.4 定量检测多巴胺及人体尿样中多巴胺的检测

基于 DA 对 Sm: ZnO-NH₂ QDs 的选择性荧光猝灭效应,本文以 Sm: ZnO-NH₂ QDs 为荧光传感器,根据 DA 浓度与 Sm: ZnO-NH₂ QDs 荧光强度成线性关系,建立了一种选择性检测 DA 含量的荧

光分析新方法。具体分析方法如下:将 1.00 mL Sm: ZnO-NH₂ QDs 加入 10.0 mL 离心管中,加入 5.00 mL 超纯水,利用涡旋混合器震荡 1.00 min 混合均匀,得到 Sm: ZnO-NH₂ QDs 荧光传感器;分别加入 1.00 mL 不同浓度 DA 溶液,DA 的浓度为 50~1 600 ng/mL,振荡混合 2 min。利用波长为 383 nm 的紫外光激发,对 534 nm 处的荧光强度进行检测,根据 DA 的浓度与 Sm: ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的荧光强度建立工作曲线,形成 DA 含量的荧光分析新方法并应用于实际样品检测。

DA 实际样品的测定:DA 实际样品取自成人的尿液,尿液以 10 000 r/min 离心分离 10 min,取上清液为尿液样品。取 1.00 mL 尿液样品按照上述荧光分析方法进行检测,同时,采用加标回收方法检验该方法的可行性。

3 结果与分析

3.1 QDs 的形貌、晶体结构和物相分析

通过前期研究^[27],最佳荧光性能的 Sm: ZnO QDs 的 Sm 掺杂量为 3%。图 1 为 3%Sm 掺杂前后 ZnO QDs 样品的 TEM 图,从图中可以看出,3%Sm 掺杂前后 ZnO QDs 为球型结构,粒径在 5~10 nm 之间,粒径均匀。

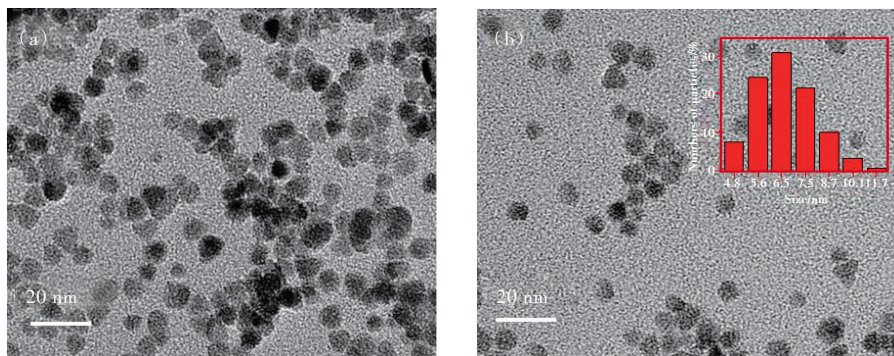


图 1 (a)ZnO QDs 的 TEM 图;(b)Sm 掺杂量为 3% 的 Sm: ZnO QDs 的 TEM 图。

Fig.1 TEM image of ZnO QDs(a) and 3%Sm: ZnO QDs(b)

为了验证 Sm 的存在,实验采用 EDS 对 3%Sm: ZnO QDs 样品进行了表征,其 EDS 能谱图见图 2。由图中可知所制备的样品存在元素 Zn、O 和 Sm 的峰,说明 ZnO QDs 成功引进了 Sm 元素。

图 3 为 Sm 掺杂前后 ZnO QDs 样品的 XRD 图谱,从图 3 可知 Sm 掺杂前后所制备的 ZnO QDs 样品的衍射峰与六方纤锌矿型 ZnO 的 XRD 标准卡片(COD 9011662)的衍射峰一致,均在 2θ 分别为 31.78°、34.42°、36.26°、47.54°、

56.61°、62.86°、67.96° 处有明显的衍射峰,分别对应 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(210)、(103)、(212)晶面。XRD 图谱中没有出现氧化钪或其他相的特征衍射峰^[28],说明所制备的样品纯度高,没有除 ZnO 外的其他物质。而且从图 3 中可以看出,Sm 掺杂前后 ZnO QDs 样品的衍射峰位置和峰型均未发生变化。结合 EDS 表征分析,表明 Sm 成功地掺杂到 ZnO 晶格中。

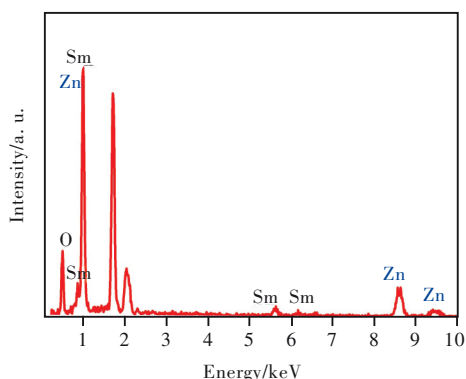


图 2 3% Sm:ZnO QDs 的 EDS 谱
Fig.2 EDS spectrum of 3% Sm:ZnO QDs

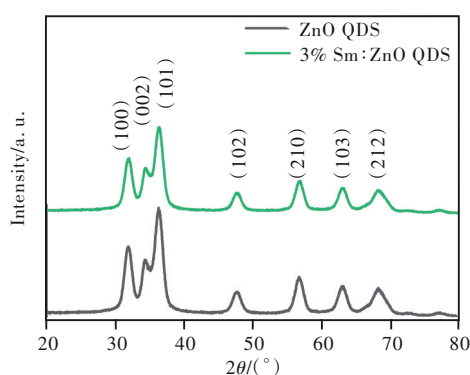


图 3 ZnO QDs 和 3%Sm:ZnO QDs 的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of ZnO QDs and 3%Sm:ZnO QDs

图 4 为 Sm 掺杂前后 ZnO QDs 的 XPS 的全谱扫描图谱, 将 285 eV 的 C 1s 峰作为参考校准结合

能标度。从图 4(a)全谱扫描中可以看出, 掺杂后 ZnO 的 XPS 全谱扫描图谱中不仅存在 Zn、O 的峰, 还出现了 Sm 的峰, 进一步表明了 Sm 成功地掺杂进 ZnO QDs 中。图 4(b)为 Zn 2p 的图谱, 其中位于 1 021.5 eV 和 1 044.5 eV 处的两个峰分别对应于 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2}, 两个峰之间的能量差为 23 eV, 接近于约 22.97 eV 的标准值, 表明 Zn 的价态为 +2 价^[29-30]。图 4(c)为 Sm 3d 的 XPS 图谱, 位于 1 083.3 eV 和 1 110.3 eV 处的两个峰分别为 Sm 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 峰。通过 Sm 3d 的 XPS 图谱上的结合能和峰位可证实 Sm 是以 Sm³⁺ 的形式存在^[31]。Sm 3d 峰的自旋轨道分裂距离为 27 eV, 与其他 Sm 掺杂基质相吻合^[32]。图 4(d)为 O 1s 的 XPS 图谱。对光谱进行高斯拟合, 得到两个峰, 其中位于 530.25 eV 处的峰是由 ZnO 的晶格氧(O_L)造成的, 而位于 531.59 eV 的峰与 ZnO 的缺陷形成的 V_O 有关^[31]。在 ZnO QDs 中 V_O 约占 47.2%, 3%Sm:ZnO QDs 中 V_O 约占 58.8%, 具有高浓度的 V_O^[32-33]。

图 5 为 Sm:ZnO QDs 与 Sm:ZnO-NH₂ QDs 的红外光谱。由图 5 可见, 3 436 cm⁻¹ 处的宽吸收峰由 O—H 键的伸缩振动产生, 1 634 cm⁻¹ 和 1 413 cm⁻¹ 处的吸收峰与 N—H 键的弯曲振动所产生的吸收峰对应, 而在 453 cm⁻¹ 处观察到一个明显的

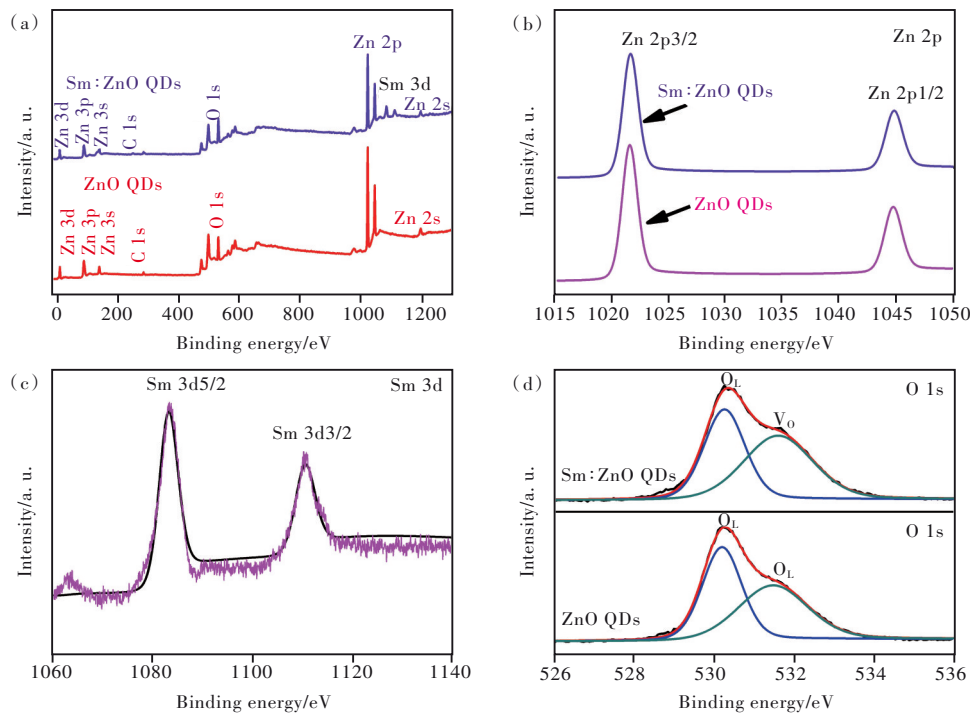


图 4 ZnO QDs 和 3%Sm:ZnO QDs 的 XPS 图谱。(a)全谱扫描;(b)Zn 2p;(c)Sm 3d;(d)O 1s。
Fig.4 XPS of ZnO QDs and 3% Sm:ZnO QDs. (a)Full spectrum scan. (b)Zn 2p. (c)Sm 3d. (d)O 1s.

吸收峰,与 ZnO 的 Zn—O 键伸缩振动相对应。根据红外光谱分析,证明经过 APTEs 功能化的 Sm:ZnO QDs 表面成功接上氨基(—NH₂)。

将 Sm 掺杂量为 3% 的 Sm:ZnO QDs 通过添加不同浓度的 APTEs 乙醇溶液,室温下搅拌反应 2 h

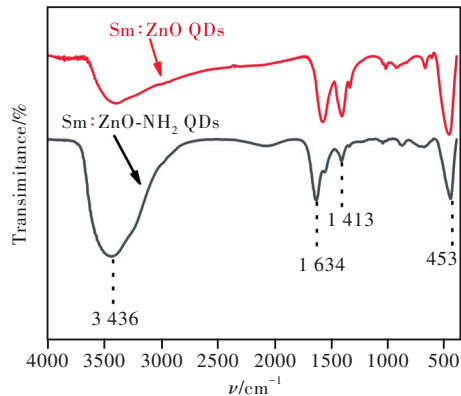


图 5 Sm:ZnO QDs 与 Sm:ZnO-NH₂ QDs 的 FT-IR 图

Fig.5 FT-IR spectra of Sm:ZnO QDs and Sm:ZnO-NH₂ QDs

对 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的制备条件进行优化,通过 DLS 表征,得到 Sm:ZnO-NH₂ QDs 分散在水溶液中的粒径分布图。图 6 是 Sm:ZnO QDs 和 APTEs 浓度分别为 0, 0.02, 0.05, 0.1 mol/L 的粒径分布图,平均粒径约为 8.62, 7.04, 5.17, 35.8 nm。由图 6 可知,未进行 APTEs 封端的裸露的 Sm:ZnO QDs 粒径比 APTEs 浓度较小时包覆的 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的粒径大,这是因为 Sm:ZnO QDs 表面存在大量晶格缺陷,晶格配位不饱和和表面活性高,导致其性能极其不稳定,容易团聚^[34-35]。随着 APTEs 浓度的逐渐增加,Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的粒径先逐渐变小,当 APTEs 浓度等于 0.05 mol/L 时,粒径最小;继续提高 APTEs 的浓度,则粒径逐渐增大。其原因可能是 APTEs 的浓度大,导致 Sm:ZnO-NH₂ QDs 团聚^[35-36]。说明 APTEs 的量对 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的分散性及粒径有影响^[36]。

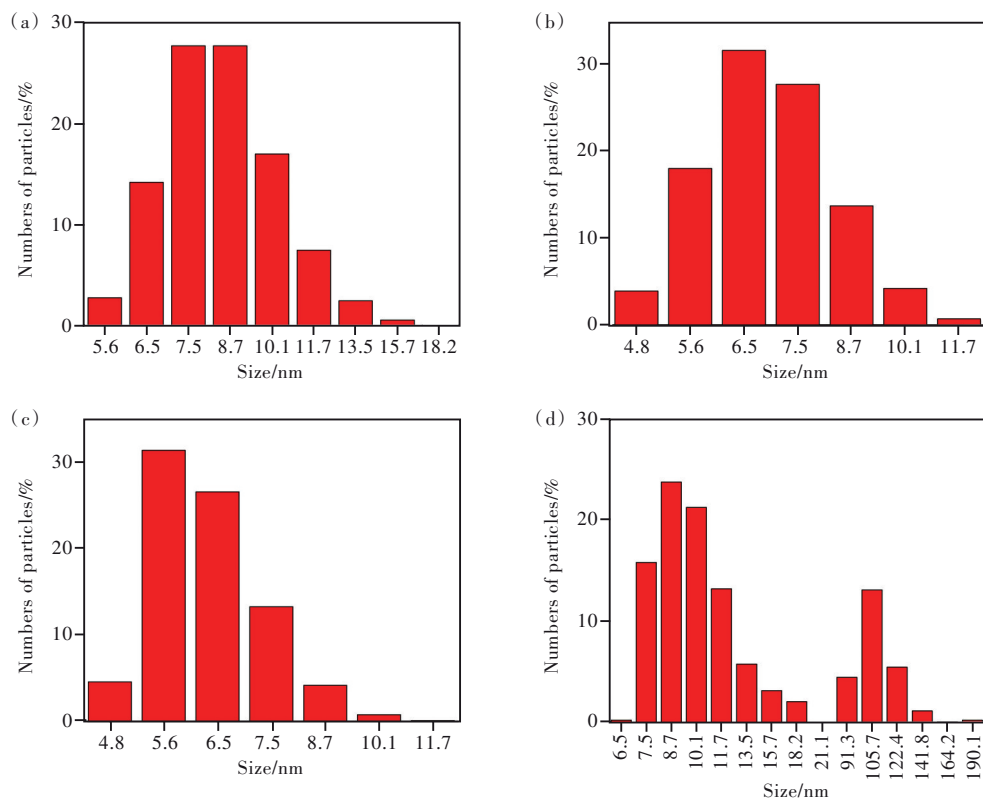


图 6 不同浓度 APTEs 制备的 Sm:ZnO-NH₂ QDs 的 DLS 粒径分布图。(a) 0 mol/L; (b) 0.02 mol/L; (c) 0.05 mol/L; (d) 0.1 mol/L。

Fig.6 DLS of Sm:ZnO-NH₂ QDs prepared with different concentrations of APTEs. (a) 0 mol/L. (b) 0.02 mol/L. (c) 0.05 mol/L. (d) 0.1 mol/L.

所制备样品 ZnO QDs、3% Sm:ZnO QDs、3% Sm:ZnO-NH₂ QDs 的量子产率分别为 3.74%、13.04%、15.94%。根据量子产率结果可知,掺杂

Sm 之后量子产率增加,这可能是因为 Sm:ZnO QDs 的可见光发射与表面缺陷和 V₀ 有关,掺杂 Sm 之后导致 Sm:ZnO QDs 的粒径减小、比表面积增

大,形成更多的V₀和缺陷,进而显著提高了Sm:ZnO QDs的量子产率^[37]。APTEs封端使Sm:ZnO QDs表面接上一NH₂可以提高其量子产率,这是因为量子点表面形成富氮基团—NH₂,形成有利的发射态,从而增大了其荧光发射强度。

所制备样品的荧光寿命由FluoroMax-4荧光光谱仪自带的TCSPC荧光寿命检测配件检测得到。图7为Sm:ZnO QDs及Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针的荧光寿命衰减曲线,通过二阶函数进行拟合,拟合公式如下:

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

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

其中, 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7所示,经过二阶指数函数拟合,得到Sm:ZnO QDs的荧光寿命为33.55 ns,而Sm:ZnO QDs表面经过APTEs封端后的Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针的荧光寿命为29.92 ns。这表明,利用APTEs对Sm:ZnO QDs表面进行封端,在一定程度上改善了Sm:ZnO QDs的辐射跃迁,减少了非辐射衰减的可能,从而改进了材料荧光的稳定性^[38-39]。结合DLS结果分析,表明Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针的尺寸越小,荧光寿命越短,这与Haranath^[40]报道的结果一致。

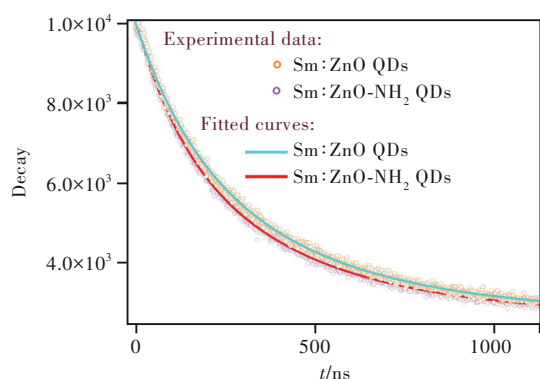


图7 Sm:ZnO QDs和Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光寿命衰减曲线

Fig.7 Fluorescence lifetime decay curves of Sm:ZnO QDs and Sm:ZnO-NH₂ QDs

3.2 荧光性能优化

为获得具有最佳荧光性能的Sm:ZnO QDs,实验考察了Sm掺杂量对ZnO QDs荧光性能的影响,其中,Sm掺杂量分别为0%、1%、2%、3%、4%、5%(见图8)。通过荧光发射光谱可以观察到,当

激发波长为383 nm时,ZnO QDs和Sm:ZnO QDs的最佳发射波长为534 nm,发射出绿色荧光;并且随着Sm掺杂量的增加,荧光最佳发射强度显著增强。由图8可知,Sm掺杂浓度为0~3%时,荧光强度随Sm掺杂量增加而增大;当Sm掺杂量为3%时,荧光强度达到最大值;继续增大Sm掺杂量,荧光强度开始逐渐下降。其原因可能是随Sm掺杂量的增加,Sm:ZnO QDs缺陷浓度增加,Sm³⁺取代ZnO中的Zn²⁺,镧系离子的尺寸可极化性主导ZnO QDs晶体的尺寸变化,其V₀浓度随之增加^[32]。这表明通过掺杂Sm可以使ZnO QDs粒径减小,比表面积增加,有利于形成更多的空位和缺陷,从而有效增强ZnO QDs的荧光发射强度^[16,37]。当Sm掺杂量继续增大时,过量的Sm³⁺会沉积在样品表面,导致表面缺陷浓度降低,从而降低了V₀的浓度^[37]。上述结果表明,Sm的掺杂导致Sm:ZnO QDs荧光发射增强,稀土离子Sm可能影响了ZnO QDs的发光机制。

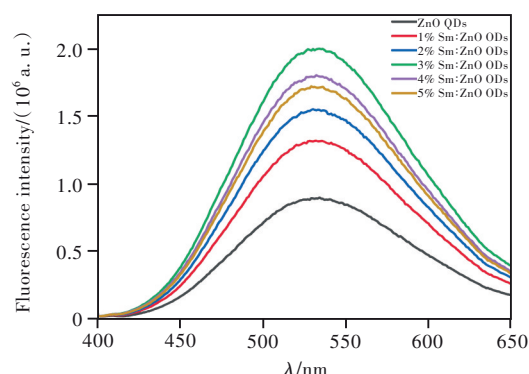


图8 Sm:ZnO QDs荧光发射光谱

Fig.8 Fluorescence emission spectra of Sm:ZnO QDs

为了考察APTEs浓度对Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光性能的影响,使用不同浓度APTEs对3% Sm:ZnO QDs进行封端,结果如图9(a)、(b)所示。从图9(a)可以看出,APTEs浓度逐渐增大时,Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针的荧光强度逐渐增强;当APTEs浓度等于0.05 mol/L时,荧光强度最强;再继续增大其浓度时,荧光强度开始下降。其原因可能是:APTEs封端对Sm:ZnO QDs表面有钝化作用,Sm:ZnO QDs表面接上一NH₂后,其表面缺陷得到钝化,不易团聚,进而增强其荧光强度;当APTEs浓度继续增大之后,APTEs浓度过量、涂层过厚会导致量子点发生自凝结团聚,其中不均匀的带壳颗粒开始彼此相互作用,形成强的团聚颗粒,Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针的粒径开始变大

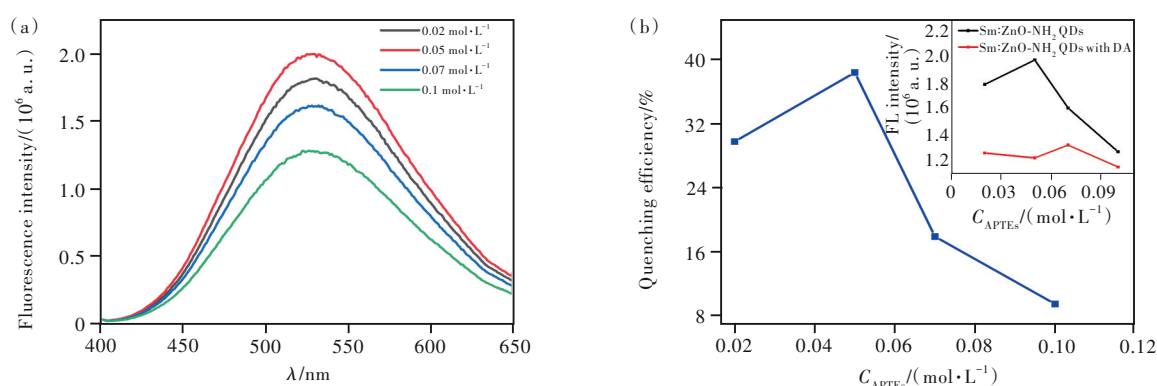


图9 不同浓度 APTes 封端 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光性能。(a)不同浓度 APTes 封端的 Sm:ZnO-NH₂ QDs 的荧光发射光谱;(b)不同浓度 APTes 封端的 Sm:ZnO-NH₂ QDs 对 0.8 μg/mL DA 荧光猝灭效果。

Fig.9 Fluorescence performance of APTes terminated Sm:ZnO-NH₂ QDs at different concentrations. (a)Fluorescence emission spectra of Sm:ZnO-NH₂ QDs terminated with different concentrations of APTes. (b) Sm:ZnO-NH₂ QDs with different concentrations of APTes on 0.8 μg/mL DA fluorescence quenching effect.

并减少胶体分散^[41],这与 DLS 的表征结果一致。同时考察了不同浓度 APTes 封端得到的 Sm:ZnO-NH₂ QDs 对 0.8 μg/mL 的 DA 溶液平行三次进行荧光猝灭效率的影响,结果见图 9(b),其中插图为不同浓度 APTes 封端的 Sm:ZnO-NH₂ QDs 及 Sm:ZnO-NH₂ QDs 加入 0.8 μg/mL DA 前后的荧光强度比较。荧光猝灭效率由公式 $(F_0 - F_{DA})/F_0$ 计算得到,其中 F_0 表示 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针在 534 nm 处的荧光强度, F_{DA} 表示加入 0.8 μg/mL 的 DA 溶液后在 534 nm 处的荧光强度。结果表明,当 APTes 浓度为 0.05 mol/L 时,其荧光猝灭效率最佳,同时,该浓度下 APTes 乙醇溶液封端得到的 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针也具有最强的荧光发射。

为了研究 pH 对 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光猝灭效果的影响,实验考察了 pH 值为 5~10 时 0.8

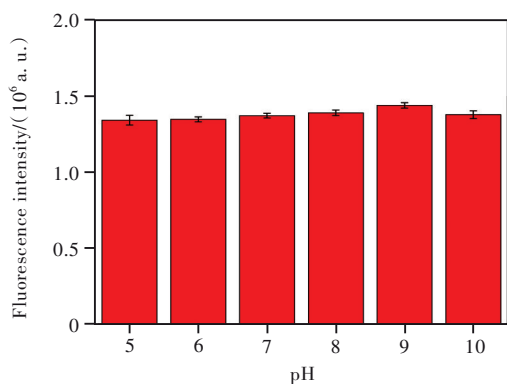


图 10 不同 pH 时 DA 对 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光猝灭效果 (pH=5~10 的 Tris 缓冲溶液,DA 浓度:0.8 μg/mL)

Fig.10 Fluorescence quenching effect of DA on Sm:ZnO-NH₂ QDs at different pH (Tris buffer solution with pH 5~10, DA concentration: 0.8 μg/mL)

μg/mL DA 对 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光猝灭情况,结果见图 10。由图 10 可知,pH 值在 5~10 范围内,加入 0.8 μg/mL DA 后 Sm:ZnO-NH₂ QDs 的荧光强度基本一致,在偏酸性时略低,在偏碱性时略强。

3.3 工作曲线建立

在优化了荧光探针的制备条件后,本实验研究了 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的荧光强度随 DA 浓度的变化规律。首先,将不同浓度的 DA 标准溶液(50~1 600 ng/mL)添加到 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针中,利用稳态荧光光谱仪进行直接检测。不同浓度 DA 溶液下对 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的荧光检测结果如图 11 所示。根据图 11 可以看出,通过添加不同标准浓度的 DA 溶液,Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的荧光强度逐渐减弱,但 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的荧光发射峰的形状和位置并没有发生改变。如图 11(b)所示,通过 $(F_0 - F)/F_0$ 对 DA 浓度进行线性回归分析,在 50~1 600 ng/mL 范围内,DA 浓度与 $(F_0 - F)/F_0$ 之间存在良好的线性关系,线性方程为 $y = 0.4639x + 0.008530$,相关系数 $R^2 = 0.9963$,在 $N/S = 3$ (N 为空白样品荧光强度的标准偏差, S 为猝灭常数)条件下,DA 的 LOD 为 1.08 ng/mL,这个结果表明 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针用于 DA 溶液的检测具有良好的灵敏度。

表 1 列出了不同检测 DA 方法的比较。由表 1 可知,除电化学发光检测方法外,本文提供的基于 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的检测方法具有较低的检出限、较高的灵敏度。

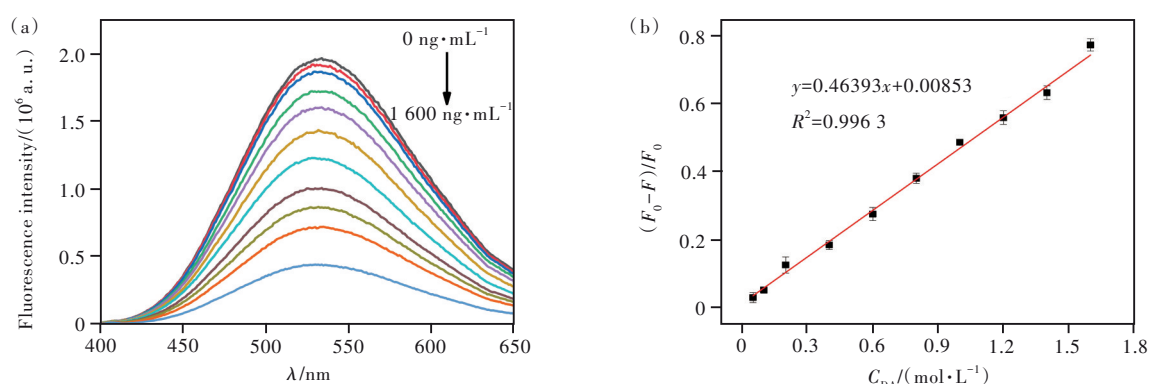


图11 Sm:ZnO-NH₂ QDs对DA的荧光检测。(a)荧光发射光谱(383 nm紫外光激发,最大发射波长 $\lambda_{em}=534$ nm);(b)DA的工作曲线(F_0 表示空白样品,即没有添加DA时Sm:ZnO-NH₂ QDs的荧光强度, F 表示加入不同浓度DA溶液测试样品的荧光强度)。

Fig.11 Fluorescence detection of DA by Sm:ZnO-NH₂ QDs. (a) Fluorescence emission spectra ($\lambda_{ex}=383$ nm, maximum $\lambda_{em}=534$ nm). (b) The standard curve of DA (F_0 represents the blank sample, namely the fluorescence intensity of Sm:ZnO-NH₂ QDs without DA addition, and F indicates the fluorescence intensity of the test sample added with different concentrations of DA solution).

表1 不同检测DA方法的比较

Tab. 1 Comparison of different detection methods of DA

方法	材料	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	LOD/($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	参考文献
电化学发光检测	Au-WS ₂	0.8~306	0.50	[42]
电化学检测	双孢菌漆酶-纳米金	7.20~65.9	4.44	[43]
毛细管电泳法	—	3.0~15	300	[44]
比色法	金纳米棒	1.23~9.20	95.0	[45]
荧光法	MoS ₂	3.06~7.66	4.14	[24]
荧光法	ZnO QDs	1.53~7.66	1.84	[25]
荧光法	Sm:ZnO-NH ₂ QDs	0.05~1.60	1.08	本文

3.4 Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针的重现性

为了确保Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针定量检测结果的准确性,考察了其检测结果的再现性。

将8个不同批次制备的Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针分别对同一浓度DA样品(1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)进行荧光检测。检测结果如图12(a),每个样品平行

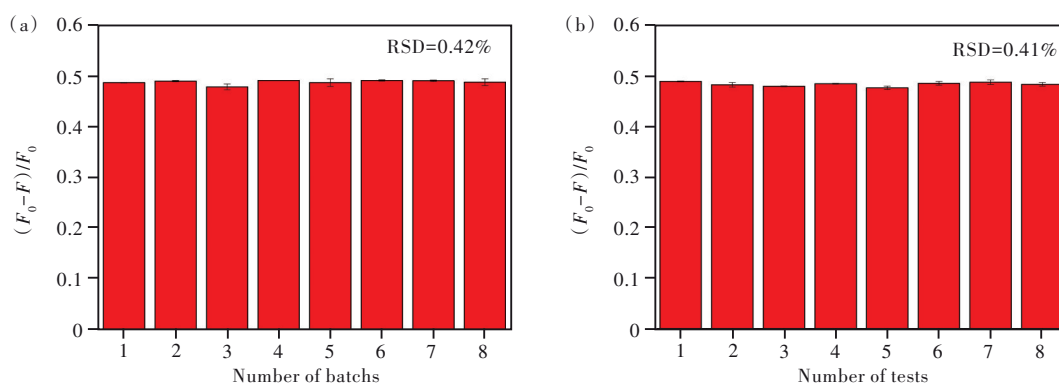


图12 Sm:ZnO-NH₂ QDs的重现性实验, F_0 表示Sm:ZnO-NH₂ QDs的荧光强度, F 表示加入1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ DA溶液测试样品的荧光强度。(a)不同批次Sm:ZnO-NH₂ QDs的重现性;(b)同一批次Sm:ZnO-NH₂ QDs的重现性。

Fig.12 Reproducibility experiment of the Sm:ZnO-NH₂ QDs, F_0 indicates the fluorescence intensity of Sm:ZnO-NH₂ QDs, and F indicates the fluorescence intensity of the test sample supplemented with 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ of DA solution. (a) The reproducibility of Sm:ZnO-NH₂ QDs between different batch. (b) The reproducibility of Sm:ZnO-NH₂ QDs within the same batch.

检测三次,相对标准偏差RSD均小于1%。将8个样品检测结果平均值计算相对标准偏差,得到RSD为0.42%。另将同一批次制备的Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针平行检测8次同一浓度DA样品(1.0 μg/mL),检测结果如图12(b)所示,得到RSD为0.41%。上述实验结果说明该荧光探针具有较好的重现性。

3.5 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的选择性

本实验采用在体系中分别添加尿酸(UA)、半胱氨酸(Cys)、赖氨酸(Lys)、精氨酸(Arg)、苯丙氨酸(Phe)、氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、葡萄糖(GLs)、尿素(Urea)、草酸(OA)、酒石酸(TA)、抗

坏血酸(AA)和组氨酸(HIS)等干扰物质,对Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针的选择性进行评估,评估结果如图13(a)所示。结果表明,上述各干扰物质均对Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针的荧光没有明显影响。上述各干扰物质分别与DA同时存在时,对Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针进行荧光检测,结果如图13(b)所示,发现干扰物质的存在对DA猝灭Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针的荧光响应值相差不大,即干扰物质的存在对Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针检测DA含量的结果不产生影响。图13充分表明,该荧光探针对DA检测具有良好的选择性。

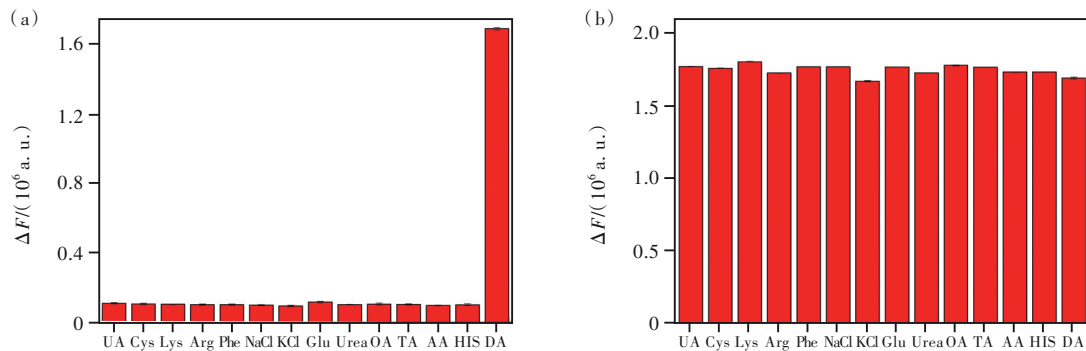


图13 Sm:ZnO-NH₂ QDs 选择性荧光猝灭实验(干扰物质浓度:200 μg/mL;DA浓度:1.0 μg/mL)。(a)Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针对于干扰物质的荧光响应,纵坐标 $\Delta F=F_0-F_1$, F_0 表示Sm:ZnO-NH₂ QDs溶液的荧光强度, F_1 表示加入不同干扰物质后Sm:ZnO-NH₂ QDs溶液的荧光强度;(b)各干扰物质存在下Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针对于DA的检测,纵坐标 $\Delta F'=F_0-F_2$, F_0 表示Sm:ZnO-NH₂ QDs溶液的荧光强度, F_2 表示不同干扰物质+Sm:ZnO-NH₂ QDs的溶液加入DA后的荧光强度。

Fig.13 Selective fluorescence quenching experiment of Sm:ZnO-NH₂ QDs (concentration of interfering substances: 200 μg/mL, concentration of DA: 1.0 μg/mL). (a) Fluorescence response of Sm:ZnO-NH₂ QDs to interfering substances, the vertical coordinate $\Delta F=F_0-F_1$, F_0 indicates the fluorescence intensity of Sm:ZnO-NH₂ QDs solution, F_1 indicates the fluorescence intensity of Sm:ZnO-NH₂ QDs solution after adding different interfering substances. (b) Detection of DA by Sm:ZnO-NH₂ QDs in the presence of various interfering substances, the vertical coordinate $\Delta F'=F_0-F_2$, F_0 represents the fluorescence intensity of Sm:ZnO-NH₂ QDs solution, F_2 represents the fluorescence intensity of different interfering substances + Sm:ZnO-NH₂ QDs solutions after DA is added.

3.6 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的稳定性

为了评估Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针在水溶液中的稳定性,实验考察了Sm:ZnO QDs、Sm:ZnO-NH₂ QDs和荧光探针Sm:ZnO-NH₂ QDs+DA分别溶于水后其荧光强度在240 min内的变化情况。由图14(a)可见,Sm:ZnO QDs的水溶液在240 min内荧光强度只剩下15%,几乎完全猝灭;Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针的水溶液在240 min内荧光强度保持不变,荧光性能稳定;Sm:ZnO-NH₂ QDs+DA溶液的荧光强度在240 min内保持不变。Sm:ZnO QDs在水中荧光猝灭的原因可能是Sm:ZnO QDs粒径小、比表面积大、表面活化能

高,其表面未经修饰时在水溶液中不稳定,容易发生团聚,随着颗粒的生长表面积和表面缺陷状态的降低,从而发生荧光猝灭^[41]。而经过APTEs封端,在Sm:ZnO QDs表面接上一NH₂之后,降低了表面活化能,钝化了其表面缺陷^[46-48],从而阻止了Sm:ZnO QDs发生团聚,所以经过APTEs表面修饰的Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针在水溶液中荧光性能较稳定。

实验还研究了Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针储存一定时间后的荧光性能及其被DA猝灭的效果(图14(b)),结果表明,储存10 d的Sm:ZnO-NH₂ QDs荧光探针的荧光强度仍保持92%,DA对Sm:

ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的荧光猝灭效果也没有发生显著变化。因此,研究表明对 Sm:ZnO QDs 表面进行 APTES 封端连接 -NH₂ 不仅有效限制了

Sm:ZnO QDs 的生长并钝化了其表面缺陷^[41],而且使得 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针在相当长的时间内具有优异的荧光性能稳定性。

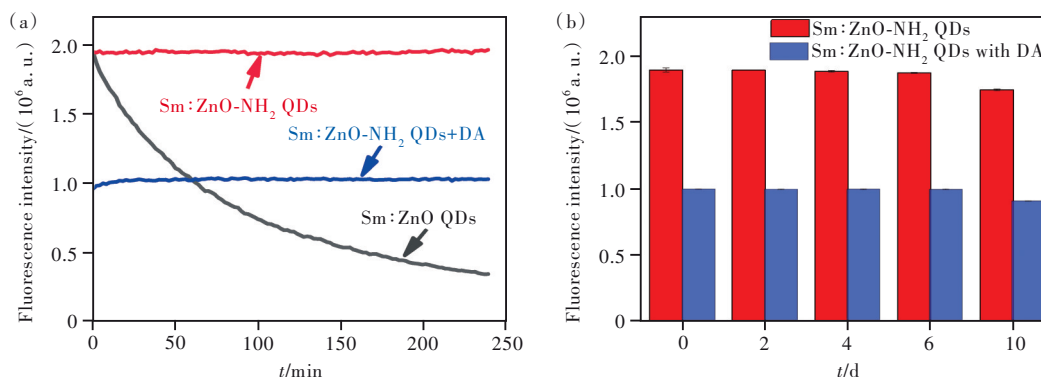


图 14 Sm:ZnO-NH₂ QDs 在水中的荧光稳定性实验(DA 浓度:1.0 μg/mL)。(a)Sm:ZnO QDs、Sm:ZnO-NH₂ QDs 和 Sm:ZnO-NH₂ QDs DA 在水中的荧光稳定性;(b)10 d 内 Sm:ZnO-NH₂ QDs 及添加 DA 后 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的荧光稳定性。

Fig. 14 Fluorescence stability experiments of Sm:ZnO-NH₂ QDs in water (concentration of DA: 1.0 μg/mL). (a) Fluorescence stability in water. (b) Fluorescence stability of Sm:ZnO-NH₂ QDs and Sm:ZnO-NH₂ QDs fluorescent probe with DA within 10 d.

3.7 实际样品检测

实验还利用所建立的荧光分析方法应用于健康志愿者的尿液中 DA 的检测,并进行加标回收实验(结果见表 2)。实验检测结果为:健康志愿者的尿液中 DA 含量分别为 73.45 ng/mL、93.17

ng/mL,通过加标回收实验,回收率在 98.18%~107.84% 范围内。健康人尿液中的 DA 浓度在 65.87~265.0 ng/mL 范围内^[45],而实验检测结果在该范围之内,表明所建立的 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针可应用于 DA 的定量检测。

表 2 采用标准添加法测定健康成人尿液中的 DA (n=3)

Tab. 2 Determination of DA in urine of healthy adults by standard addition method (n=3)

样品	检测量 $C_1/$ (μg·mL ⁻¹)	添加量 $C_3/$ (μg·mL ⁻¹)	检测值 $C_2/$ (μg·mL ⁻¹)	回收率 $P=(C_2-C_1)/$ $C_3 \times 100\%/%$	RSD/ (n=3)
尿液样本 1	0.073 45	0.1	0.171 6	98.18	0.32
		0.5	0.583 2	101.96	0.71
		1	1.069 7	99.63	0.39
尿液样本 2	0.093 17	0.1	0.198 7	105.57	0.53
		0.5	0.632 3	107.84	0.65
		1	1.079 8	98.66	0.26

4 结 论

本文针对裸露的 ZnO QDs 在水溶液中荧光性能不稳定的问题,通过 Sm 掺杂提高荧光强度,再通过 APTES 封端提高其在水中的荧光稳定性,制备了一种荧光性能稳定的水溶性 Sm:ZnO-NH₂ QDs。研究表明,(1)Sm 掺杂能提高 ZnO QDs 的 V₀ 浓度,进而增强 ZnO QDs 的荧光,当 Sm 掺杂量为 3% 时,其

荧光最强。(2)经过 APTES 封端,显著提高了 Sm:ZnO QDs 在水溶液中的荧光稳定性能。Sm:ZnO-NH₂ QDs 溶于水溶液中,在 240 min 内其荧光强度几乎不变。在 4 °C 下储存 10 d 后,其荧光强度仍保持 92%,DA 对 Sm:ZnO-NH₂ QDs 的荧光猝灭效果也没有发生显著变化。(3)基于 Sm:ZnO-NH₂ QDs 荧光探针的荧光可以直接被 DA 选择性猝灭效应,建立了一种选择性检测 DA 含量的荧光分析新方法,在

50~1 600 ng/mL 浓度内,该方法呈现良好的线性关系,且具有较好的稳定性和重现性,并成功应用于对人体尿液样品的检测。

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.20220296>.

参 考 文 献:

- [1] 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: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2019, 206: 460-465.
- [2] 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]. *Mat. Sci. Eng. : C*, 2018, 92: 477-488.
- [3] 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.
- [4] BADILLI U, MOLLARASOULI F, BAKIRHAN N K, *et al.* Role of quantum dots in pharmaceutical and biomedical analysis, and its application in drug delivery [J]. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2020, 131: 116013-1-12.
- [5] WOLSKA E, KASZEWSKI J, KIEBIK P, *et al.* Rare earth activated ZnO nanoparticles as biomarkers [J]. *Opt. Mater.*, 2014, 36(10): 1655-1659.
- [6] MATSUYAMA K, IHSAN N, IRIE K, *et al.* Bioimaging application of highly luminescent silica-coated ZnO-nanoparticle quantum dots with biotin [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, 399: 19-25.
- [7] 张佳楠, 常开文, 李琼, 等. 半导体聚合物纳米荧光探针的制备及生物应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2015, 36(7): 725-737.
ZHANG J N, CHANG K W, LI Q, *et al.* Preparation, regulation and biological application of fluorescent semiconducting polymer dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(7): 725-737. (in Chinese)
- [8] LUO C, HOU C Y, ZHANG Q H, *et al.* A noise-reduced broad-spectrum photodetector based on reagent-free electrophoretic assembled flexible ZnO/rGO films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 469: 113-117.
- [9] SUN Y J, YANG H Y, ZHAO Z T, *et al.* Fabrication of ZnO quantum dots@SnO₂ hollow nanospheres hybrid hierarchical structures for effectively detecting formaldehyde [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2020, 318: 128222-1-10.
- [10] JUNG H, CHO W, YOO R, *et al.* Highly selective real-time detection of breath acetone by using ZnO quantum dots with a miniaturized gas chromatographic column [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2018, 274: 527-532.
- [11] LI L, ZHAI T Y, BANDO Y, *et al.* Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells [J]. *Nano Energy*, 2012, 1(1): 91-106.
- [12] VANHEUSDEN K, WARREN W L, SEAGER C H, *et al.* Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, 79(10): 7983-7990.
- [13] XIONG H M, SHCHUKIN D G, MÖHWALD H, *et al.* Sonochemical synthesis of highly luminescent zinc oxide nanoparticles doped with magnesium(II) [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(15): 2727-2731.
- [14] HUANG W Y, LV X W, TAN J L, *et al.* Regulable preparation of the oxygen vacancy of ZnO QDs and their fluorescence performance [J]. *J. Mol. Struct.*, 2019, 1195: 653-658.
- [15] JAGGI N, RATHEE N. Samarium³⁺-doped CdSe quantum dots for improved electro-optical properties [J]. *Mater. Today: Proc.*, 2019, 16: 201-205.
- [16] YANG J H, LI X, LANG J H, *et al.* Effects of mineralizing agent on the morphologies and photoluminescence properties of Eu³⁺-doped ZnO nanomaterials [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, 509(41): 10025-10031.
- [17] LU G, YU G H, KONG X, *et al.* Porphyrin/MoS₂ film for ultrasensitive dopamine detection [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2019, 110: 107591-1-5.
- [18] BEREZHNOV A V, FEDOTOVA E I, SERGEEV A I, *et al.* Dopamine controls neuronal spontaneous calcium oscillations *via* astrocytic signal [J]. *Cell Calcium*, 2021, 94: 102359.
- [19] IMMANUEL S, APARNA T K, SIVASUBRAMANIAN R. A facile preparation of Au-SiO₂ nanocomposite for simultaneous electrochemical detection of dopamine and uric acid [J]. *Surf. Interfaces*, 2019, 14: 82-91.
- [20] WEI X, ZHANG Z D, WANG Z H. A simple dopamine detection method based on fluorescence analysis and dopamine

- polymerization [J]. *Microchem. J.*, 2019, 145: 55-58.
- [21] KADAM V V, BALAKRISHNAN R M, PONNAN ETTIYAPPAN J, *et al.* Sensing of *p*-nitrophenol in aqueous solution using zinc oxide quantum dots coated with APTES [J]. *Environ. Nanotechnol.*, Monit. Manage., 2021, 16: 100474.
- [22] ZHOU T, SU Z, TU Y F, *et al.* Determination of dopamine based on its enhancement of gold-silver nanocluster fluorescence [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, 252: 119519-1-6.
- [23] HANNAH S, AL-HATMI M, GRAY L, *et al.* Low-cost, thin-film, mass-manufacturable carbon electrodes for detection of the neurotransmitter dopamine [J]. *Bioelectrochemistry*, 2020, 133: 107480-1-9.
- [24] XU B B, SU Y Y, LI L, *et al.* Thiol-functionalized single-layered MoS₂ nanosheet as a photoluminescence sensing platform *via* charge transfer for dopamine detection [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2017, 246: 380-388.
- [25] ZHAO D, SONG H J, HAO L Y, *et al.* Luminescent ZnO quantum dots for sensitive and selective detection of dopamine [J]. *Talanta*, 2013, 107: 133-139.
- [26] HUANG W Y, BAI D W, LI L J, *et al.* The synthesis of ultrasmall ZnO@PEG nanoparticles and its fluorescence properties [J]. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 2015, 74(3): 718-725.
- [27] 黄秋梅, 吕晓威, 谭嘉麟, 等. Sm掺杂ZnO QDs的制备及其荧光性能研究 [J]. *无机盐工业*, 2020, 52(8): 30-35.
HUANG Q M, LÜ X W, TAN J L, *et al.* Preparation of Sm doped ZnO QDs and its fluorescence performance [J]. *Inorg. Chem. Ind.*, 2020, 52(8): 30-35. (in Chinese)
- [28] CAGLAR Y, CAGLAR M, ILICAN S. XRD, SEM, XPS studies of Sb doped ZnO films and electrical properties of its based Schottky diodes [J]. *Optik*, 2018, 164: 424-432.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] AHMED M A M, MWANKEMWA B S, CARLESCHI E, *et al.* Effect of Sm doping ZnO nanorods on structural optical and electrical properties of Schottky diodes prepared by chemical bath deposition [J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2018, 79: 53-60.
- [32] HAN N, WU X F, CHAI L Y, *et al.* Counterintuitive sensing mechanism of ZnO nanoparticle based gas sensors [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2010, 150(1): 230-238.
- [33] AHMED M A, COETSEE L, MEYER W E, *et al.* Influence (Ce and Sm) co-doping ZnO nanorods on the structural, optical and electrical properties of the fabricated Schottky diode using chemical bath deposition [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 810: 151929-1-10.
- [34] 崔葆, 黄秋梅, 戎西林, 等. 开关式氧化锌量子点荧光探针制备及其特异性检测 Cu²⁺应用 [J]. *发光学报*, 2022, 43(4): 620-632.
CUI B, HUANG Q M, RONG X L, *et al.* Preparation of switchable ZnO-NH₂ QDs fluorescent probe and its application in specific detection of Cu²⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(4): 620-632. (in Chinese)
- [35] SINGH J, SINGH R C. Enhancement of optical, dielectric and transport properties of (Sm, V) co-doped ZnO system and structure-property correlations [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(8): 10611-10627.
- [36] ZOU T, XING X X, YANG Y, *et al.* Water-soluble ZnO quantum dots modified by (3-aminopropyl)triethoxysilane: the promising fluorescent probe for the selective detection of Cu²⁺ ion in drinking water [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 825: 153904-1-11.
- [37] SUN L W, SHI H Q, LI W N, *et al.* Lanthanum-doped ZnO quantum dots with greatly enhanced fluorescent quantum yield [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(17): 8221-8227.
- [38] TALLURI B, PRASAD E, THOMAS T. Impact of solvent on the formation and optical properties of digestively ripened, ultra-small (*r*<2 nm) copper oxide quantum dots [J]. *J. Mol. Liq.*, 2018, 265: 771-778.
- [39] GHIMIRE S, BIJU V. Relations of exciton dynamics in quantum dots to photoluminescence, lasing, and energy harvesting [J]. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2018, 34: 137-151.
- [40] HARANATH D, SAHAI S, JOSHI A G, *et al.* Investigation of confinement effects in ZnO quantum dots [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(42): 425701-1-7.
- [41] MOGHADDAM E, YOUZBASHI A A, KAZEMZADEH A, *et al.* Photoluminescence investigation of ZnO quantum dots

- surface modified with silane coupling agent as a capping agent [J]. *J. Lumin.*, 2015, 168: 158-162.
- [42] WANG Z Y, WANG X Y, ZHU X S, *et al.* Fabrication of non-destructive and enhanced electrochemiluminescence interface for reusable detection of cell-released dopamine [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2019, 285: 438-444.
- [43] SHERVEDANI R K, AMINI A. Direct electrochemistry of dopamine on gold—Agaricus bisporus laccase enzyme electrode: characterization and quantitative detection [J]. *Bioelectrochemistry*, 2012, 84: 25-31.
- [44] SCHÖNING M J, JACOBS M, MUCK A, *et al.* Amperometric PDMS/glass capillary electrophoresis-based biosensor microchip for catechol and dopamine detection [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2005, 108(1-2): 688-694.
- [45] QIN X, YUAN C L, SHI R, *et al.* Colorimetric detection of dopamine based on iodine-mediated etching of gold nanorods [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2021, 49(1): 60-67.
- [46] LI F, GAO J, LI Y J, *et al.* Selective and sensitive determination of celastrol in traditional Chinese medicine based on molecularly imprinted polymers modified Mn-doped ZnS quantum dots optosensing materials [J]. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 2020, 190: 110929-1-9.
- [47] HAGHANI S K, ENSAFI A A, KAZEMIFARD N, *et al.* Development of a selective and sensitive chlorogenic acid fluorimetric sensor using molecularly imprinted polymer ZnO quantum dots [J]. *IEEE Sens. J.*, 2020, 20(11): 5691-5697.
- [48] HE K, SHEN C, ZHU Y Q, *et al.* Stable luminescent CsPbI₃ quantum dots passivated by (3-Aminopropyl)triethoxysilane [J]. *Langmuir*, 2020, 36(34): 10210-10217.



崔美佳(1998-),女,黑龙江哈尔滨人,硕士研究生,2020年于齐齐哈尔大学获得学士学位,主要从事纳米材料的研究。

E-mail: 1870574051@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