



## 近红外长余辉纳米探针 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 的制备及 $\text{Fe}^{3+}$ 含量的时间分辨检测

林静, 邵康, 王锴, 张聪, 滕渊洁, 潘再法, 余远斌

引用本文:

林静, 邵康, 王锴, 等. 近红外长余辉纳米探针 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 的制备及 $\text{Fe}^{3+}$ 含量的时间分辨检测[J]. *发光学报*, 2020, 41(6): 734–743.

LIN Jing, SHAO Kang, WANG Kai, et al. Synthesis of Near-infrared Persistent Luminescent Nanoprobe  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$  and Detection of  $\text{Fe}^{3+}$  with Time-resolved Spectra Technique[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(6): 734–743.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204106.0734>

### 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

#### 新型近红外超长余辉材料 $\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ 的发光性能

Luminescent Properties of A Novel Near-infrared Super-long Afterglow Material  $\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$   
*发光学报*. 2014, 35(3): 300–305 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143503.0300>

#### 绿光 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 到近红外光 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ 的余辉能量传递及近红外余辉增强

Enhancement of Near-infrared Afterglow by The Persistent Energy Transfer from  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  to  $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$   
*发光学报*. 2018, 39(11): 1496–1504 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183911.1496>

#### $\text{Li}^+$ 掺杂 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料的发光性能

Luminescent Properties of  $\text{Li}^+$  doped  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  Phosphors  
*发光学报*. 2017, 38(9): 1143–1148 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173809.1143>

#### 近红外发光材料 $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Cr}^{3+}$ 的制备及发光性质

Preparation and Luminescence Properties of Near Infrared Luminescent Material  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Cr}^{3+}$   
*发光学报*. 2019, 40(12): 1505–1513 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194012.1505>

#### $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}@ \text{CQDs}$ 磁性荧光复合材料的制备及表征

Preparation and Characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}@ \text{CQDs}$  Magnetic-fluorescent Composite  
*发光学报*. 2019, 40(4): 453–458 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194004.0453>

文章编号: 1000-7032(2020)06-0734-10

# 近红外长余辉纳米探针 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Sn}^{4+}$ 的制备及 $\text{Fe}^{3+}$ 含量的时间分辨检测

林 静, 邵 康, 王 锴, 张 聪, 滕渊洁, 潘再法\*, 余远斌\*

(浙江工业大学 化学工程学院, 浙江 杭州 310000)

**摘要:** 鉴于长余辉材料免实时激发特性可有效消除激发光源及复杂样品自体荧光的干扰,近红外长余辉材料在生物成像领域受到了广泛关注。但其在荧光传感应用方面的报道相对较少,尤其是利用长余辉纳米粒子来检测金属阳离子鲜有报道。本文采用水热法制备了  $\text{Sn}^{4+}$  共掺的近红外长余辉纳米材料  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Sn}^{4+}$  (ZGSC),再以包硅处理得到在水溶液中分散性良好的荧光探针  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Sn}^{4+}@\text{SiO}_2$  (ZGSC@ $\text{SiO}_2$ )。基于  $\text{Fe}^{3+}$  对长余辉材料 ZGSC@ $\text{SiO}_2$  的荧光猝灭效应,构建了一种选择性好、无背景干扰的近红外长余辉荧光探针 ZGSC@ $\text{SiO}_2$ ,用于  $\text{Fe}^{3+}$  的定量检测。采用时间分辨光谱可有效地消除背景干扰,实现了高信噪比检测,其线性范围为 50~800  $\mu\text{mol/L}$ ,检出限为 25.12  $\mu\text{mol/L}$ 。选取了3种补铁口服液作为实际样品,对其总铁含量以及  $\text{Fe}^{3+}$  的含量进行检测,并进行了加标实验。实验结果表明,测定结果中总铁含量与标示值吻合;3种样品中总铁含量的加标回收率为 99.00%~99.79%,相对标准偏差(RSD)为 2.416%~3.808%; $\text{Fe}^{3+}$  含量的加标回收率为 99.90%~102.69%,RSD 为 3.263%~4.296%,满足测定要求。根据样品中总铁含量和  $\text{Fe}^{3+}$  含量,可计算得出  $\text{Fe}^{2+}$  含量,因此该荧光传感体系具有可同时检测  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的优点,可以用于补铁口服液中有效价态  $\text{Fe}^{2+}$  的质量控制检测。

**关键词:** 近红外长余辉材料;  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Sn}^{4+}$ ; 铁离子; 时间分辨光谱

中图分类号: O482.31; O65

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20204106.0734

## Synthesis of Near-infrared Persistent Luminescent Nanoprobe $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Sn}^{4+}$ and Detection of $\text{Fe}^{3+}$ with Time-resolved Spectra Technique

LIN Jing, SHAO Kang, WANG Kai, ZHANG Cong, TENG Yuan-Jie, PAN Zai-fa\*, SHE Yuan-bin\*

(Chemical and Engineering College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310000, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: panzaiifa@zjut.edu.cn; sheyb@zjut.edu.cn

**Abstract:** Since persistent luminescent materials are free from real time excitation, which can effectively eliminate the interference of excitation light source and auto-fluorescence from complex sample, near infrared persistent luminescent materials attract wide attentions in the field of biological imaging. However, there are relatively few reports on its application in fluorescence sensing, especially in metal cations detection. The near-infrared persistent luminescent nanophosphor  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Sn}^{4+}$  (ZGSC) was synthesized by hydrothermal method, and worked as fluorescent probe after coating with silicon  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Sn}^{4+}@\text{SiO}_2$  (ZGSC@ $\text{SiO}_2$ ), which is well dispersed in an aqueous solution. Based on the phenomenon that the fluorescence of ZGSC@ $\text{SiO}_2$  can be quenched by  $\text{Fe}^{3+}$ , a fluorescence sensing method with good selectivity and interference free was established

收稿日期: 2020-04-12; 修订日期: 2020-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(10804099,21804119); 浙江省自然科学基金重点项目(LZ18B050002)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(10804099,21804119); Key Projects of Natural Science Foundation of Zhejiang Province(LZ18B050002)

for detecting  $\text{Fe}^{3+}$ . The background interference can be effectively eliminated by using time-resolved spectrum, and high signal-to-noise ratio detection can be realized. The detection linear range is 50–800  $\mu\text{mol/L}$ , and the detection limit is 25.12  $\mu\text{mol/L}$ . Three kinds of iron supplement oral liquid were selected as the real samples, and the content of total iron and  $\text{Fe}^{3+}$  were detected. The results show that the total iron contents in the three samples are matched well with the contents claimed in the labels. The average recoveries of total iron content in the three samples were 99.00%–99.79%, and the average recoveries of  $\text{Fe}^{3+}$  content were 99.90%–102.69%. The RSDs of the total iron content are 2.416%–3.808% and the RSDs of the  $\text{Fe}^{3+}$  content are 3.263%–4.296%, respectively. The  $\text{Fe}^{2+}$  content can be obtained by subtracting  $\text{Fe}^{3+}$  content from the total iron content in the sample. Therefore, the fluorescence sensing system can simultaneously detect  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ , and can be used for quality control of the effective valence state  $\text{Fe}^{2+}$  in iron supplement oral liquid.

**Key words:** near-infrared persistent luminescence;  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Sn}^{4+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ; time-resolved spectra technique

## 1 引言

铁是人体必需的微量元素之一<sup>[1]</sup>,作为人体中重要的生命要素<sup>[2]</sup>,在人体的新陈代谢过程中具有重要作用<sup>[3]</sup>。缺铁会导致人体的免疫力降低,出现缺铁性贫血。通常情况下,摄入铁的主要方式有食补和补铁保健品,其中服用补铁口服液是最为常见的方法。补铁口服液具有补气补血的效果,可有效增强人体中的含氧量,改善气血循环。但是过度摄入铁则会导致组织损伤、器官衰竭甚至死亡<sup>[4]</sup>,因此测定补铁口服液中铁元素的含量具有非常重要的意义。

常见铁的测定方法有分光光度法<sup>[5]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[6]</sup>、比色法<sup>[7]</sup>、荧光光谱法<sup>[8]</sup>等。相比于其他检测方法,荧光光谱法具有操作简便、重复性好、灵敏度高等优点<sup>[9–11]</sup>,可实现  $\text{Fe}^{3+}$  含量的简便快速检测。至今为止,已有研究人员采用多种荧光材料构建荧光探针用于检测  $\text{Fe}^{3+}$  的含量,但是大多检测  $\text{Fe}^{3+}$  含量的探针尚存在一些缺点,如背景干扰大、选择性不强或随 pH 值变化影响等<sup>[12–14]</sup>。2017年,Jiang等合成一种星形三苯并噻唑基苯(TBB)作为荧光探针检测水中的  $\text{Fe}^{3+}$ ,TBB的荧光性能受到 pH 的影响较大,在强碱性环境下具有良好的耐受性,但在强酸的条件下会发生质子化,导致电荷转移引起荧光变化,对  $\text{Fe}^{3+}$  的测定会产生干扰<sup>[15]</sup>。2019年,Jayaweera等<sup>[16]</sup>采用榴莲壳为原料制备荧光碳点,用于检测水体中的  $\text{Fe}^{3+}$ ,采用 365 nm 作为最佳激发波长,可产生蓝色荧光,但无法实现免实时激发检

测,未能有效避免激发光产生的背景干扰。Ye等<sup>[17]</sup>采用掺杂镧系配位聚合物制备碳点构建比率型荧光传感用于自来水中  $\text{Fe}^{3+}$  的定量检测。目前检测  $\text{Fe}^{3+}$  含量的荧光探针大多无法避免激发光和复杂样品自体荧光的干扰,常应用于水样或其他简单样品的实际测定,在复杂样品的  $\text{Fe}^{3+}$  检测方面仍需进一步探究。因此,开发新型荧光探针用于复杂样品中  $\text{Fe}^{3+}$  的快速准确检测具有重要意义<sup>[18]</sup>。

长余辉材料又称为夜光材料,在经过外界光源激发之后,可将能量储存在陷阱中,在停止激发后仍可持续发光,在安全显示、光电储存、仪表显示以及生物成像等领域具有广泛的应用<sup>[19]</sup>。由于长余辉材料在停止激发后,仍具有较强荧光,因此可做到免实时激发检测,有利于消除激发光源及复杂样品自体荧光的干扰。另外,由于长余辉材料具有独特的余辉特性,不需要采用具有荧光时间分辨功能的昂贵仪器,就可实现磷光的时间分辨测定,可有效消除复杂样品的自体荧光的干扰,实现无背景干扰下的高信噪比检测<sup>[20–21]</sup>。2010年,严秀平等<sup>[22]</sup>首次利用  $\text{Ca}_{1.86}\text{Mg}_{0.14}\text{Zn-Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  与金纳米粒子结合,根据荧光共振能量转移(FRET)机理构建绿光长余辉荧光探针,并成功应用于血清样品中甲胎蛋白(AFP)的检测,有效地避免了血清样品的自体荧光和激发光的干扰,检出限低至 0.41  $\mu\text{g/L}$ 。2018年,Hu等<sup>[23]</sup>采用绿光长余辉材料  $\text{Sr}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  构建荧光传感用于抗生素和 2,4,6-三硝基酚(TNP)的检测,该生物传感器有效地避免了背景

干扰并成功地应用于牛奶、水样中污染物的检测。陈学元等<sup>[24]</sup>制备了近红外长余辉材料  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ , 将其进行生物矿化后用于构建荧光传感体系, 有效地避免了蛋白质自体荧光的影响, 可在白光激发下实现重复激发, 实现了亲和素蛋白的异构测定。

在长余辉材料中, 采用  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂的镓酸盐长余辉材料具有良好的化学稳定性, 可在强酸强碱等环境下保持良好的发光性能, 并在近红外区域具有较强的荧光发射。由于  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂的镓酸盐长余辉材料具有良好的余辉性能、化学稳定性和组织透过性等优点<sup>[25]</sup>, 在生物成像和荧光传感领域具有广泛的应用前景, 受到了广大研究者的密切关注。因此本文采用水热法合成  $\text{Sn}^{4+}$  共掺的近红外长余辉材料  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$  (ZGSC), 并进一步进行包硅处理, 以获得良好的水中分散性。利用  $\text{Fe}^{3+}$  对所合成的长余辉纳米探针的猝灭效应, 建立了操作简便、选择性强、干扰小的荧光传感方法, 实现补铁口服液中  $\text{Fe}^{3+}$  的含量高选择性检测。并且采用时间分辨光谱可有效地消除背景干扰, 获得高信噪比。市面上大多补铁口服液的有效价态是二价铁<sup>[26]</sup>, 但目前报道的通常是测定补铁口服液中的总铁含量。本文可以分别测定补铁口服液中的总铁含量和  $\text{Fe}^{3+}$  的含量, 并根据总铁含量和  $\text{Fe}^{3+}$  的含量计算出二价铁的含量, 具有分别检测  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的优点。

## 2 实 验

### 2.1 长余辉材料的合成

按照化学计量比称取 1 mmol  $\text{Zn}(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、2 mmol  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、0.002 mmol  $\text{Cr}(\text{CHCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及 0.004 mmol  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 20 mL 去离子水中, 搅拌 1 h。加入 NaOH (2 mol/L) 调节  $\text{pH} = 11$ , 继续搅拌 2 h 后, 将反应物转移至 25 mL 的水热反应釜中, 反应釜于 200 °C 下反应 18 h, 待冷却后离心, 并用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次, 沉淀物置于烘箱中在 60 °C 下干燥 12 h, 得到水热后的长余辉纳米材料。再将产物转移至刚玉坩埚中, 设置升温速率为 10 °C/min, 于 1 000 °C 煅烧 4 h, 冷却至室温后, 用研钵研磨, 得到产物 ZGSC。

称取 30 mg 煅烧后的 ZGSC, 加入 24 mL 无水乙醇、0.1 mL 硅酸四乙酯及 1.44 mL 氨水, 搅拌

反应 4 h。再转移至离心管中离心, 采用去离子水与无水乙醇各洗涤 3 次, 沉淀物置于烘箱中于 60 °C 下干燥 12 h, 得到在表面包覆上硅壳的长余辉纳米材料 ZGSC@ $\text{SiO}_2$ 。

### 2.2 测定条件优化及选择性实验

采用 HCl 溶液 (0.1 mol/L) 和 NaOH 溶液 (0.1 mol/L) 配制  $\text{pH}$  为 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 的溶液, 备用。分别取 200  $\mu\text{L}$  不同  $\text{pH}$  的溶液与 100  $\mu\text{L}$  ZGSC@ $\text{SiO}_2$  混合均匀, 测定混合溶液的荧光光谱, 考察  $\text{pH}$  值对长余辉探针荧光强度的影响。

配制浓度为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 2, 3, 4, 5 mg/mL 的 ZGSC@ $\text{SiO}_2$  水分散液, 测定不同浓度 ZGSC@ $\text{SiO}_2$  水分散液的荧光光谱, 考察 ZGSC@ $\text{SiO}_2$  水分散液浓度对长余辉探针荧光强度的影响。

配制浓度为  $10^{-2}$  mol/L 的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  等金属离子溶液备用。分别取 200  $\mu\text{L}$  的金属离子溶液与 100  $\mu\text{L}$  ZGSC@ $\text{SiO}_2$  混合均匀, 测定混合溶液的荧光光谱, 考察不同金属离子对长余辉探针荧光强度的影响。

### 2.3 $\text{Fe}^{3+}$ 的定量测定及标准曲线制作

配制不同浓度的  $\text{Fe}^{3+}$  溶液, 分别取 100  $\mu\text{L}$  ZGSC@ $\text{SiO}_2$  与 200  $\mu\text{L}$   $\text{Fe}^{3+}$  溶液混合, 搅拌 1 min 后, 选择 254 nm 为激发波长, 测定混合物的发射光谱。以最大发射波长 695 nm 处的荧光强度对  $\text{Fe}^{3+}$  浓度作图, 得到  $\text{Fe}^{3+}$  的标准曲线, 用于实际样品中的  $\text{Fe}^{3+}$  浓度定量测定。

### 2.4 实际样品检测

选择 3 种不同的市售补铁口服液 (10 mL/支) 作为实际样品, 取适量体积的补铁口服液样品稀释至 50 mL 使得待测样品的浓度在  $\text{Fe}^{3+}$  的线性范围内, 定容备用。分别取 100  $\mu\text{L}$  ZGSC@ $\text{SiO}_2$ 、100  $\mu\text{L}$  双氧水与 100  $\mu\text{L}$  待测样品于比色皿中, 超声 1 min 混合均匀。其中补铁口服液中的  $\text{Fe}^{2+}$  可被双氧水氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 故可测定样品中的总铁含量。测定混合物的发射光谱, 计算总铁含量。取 100  $\mu\text{L}$  ZGSC@ $\text{SiO}_2$ 、100  $\mu\text{L}$  去离子水与 100  $\mu\text{L}$  待测样品混合均匀, 超声 1 min, 测量混合物的发射光谱, 测定样品中  $\text{Fe}^{3+}$  的含量。计算总铁含量和三价铁含量的差值, 可得样品中  $\text{Fe}^{2+}$  的含量。

## 2.5 仪器与测试

采用 Fluoromax-4P 荧光光谱仪(法国 HORIBA Jobin Yvon 公司)测定长余辉材料的发射光谱,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$  的激发波长为 254 nm, 发射光谱的监测波长为 695 nm。X'pert PRO X 射线衍射仪(荷兰 PANalytical 公司)用于测定样品的 X 射线衍射谱。采用高分辨透射电子显微镜(荷兰 Tecnai G2 F30)分析样品的形貌, 加速电压 300 kV。

## 3 结果与讨论

### 3.1 长余辉材料的结构表征

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  晶体具有立方尖晶石结构(空间组  $Fd\bar{3}m$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  占据四面体格位( $T_d$ ),  $\text{Ga}^{3+}$  占据八面体格位( $D_{3d}$ )。由于掺杂的  $\text{Cr}^{3+}$  离子与  $\text{Ga}^{3+}$  具有相同的原子价和相似的离子半径(0.061 5 nm vs. 0.062 nm), 因此它们优先占据晶体  $\text{Ga}^{3+}$  位置<sup>[27]</sup>。同时掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Sn}^{4+}$  可有效地提升  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的余辉性能。采用 X 射线衍射仪(XRD)以及高分辨透射电子显微镜(TEM)对长余辉材料的晶体结构和尺寸形貌进行表征分析。分别对 1 000 °C 高温煅烧后的 ZGSC 以及包硅之后的  $\text{ZGSC}@ \text{SiO}_2$  两种样品进行了 XRD 表征, 如图 1 所示。两种不同阶段长余辉材料的 XRD 图谱均与  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的标准卡片相符。从图 1 中可看出, 经过煅烧之后 ZGSC 的峰尖且窄, 说明经过煅烧后样品结晶性完好, 包硅处理均未改变长余辉材料的晶体结构。图 2 分别为水热处理、高温煅烧及包硅处理之后的 ZGSC 的 TEM 图。

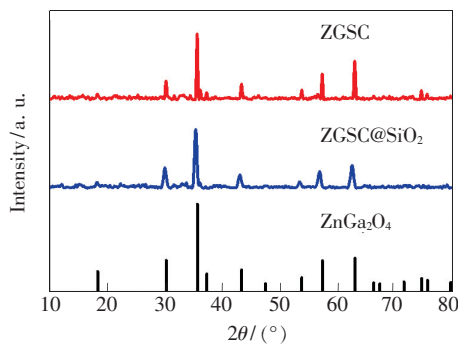


图 1 ZGSC 和  $\text{ZGSC}@ \text{SiO}_2$  的 XRD 图,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的标准卡片为 PDF#86-0413。

Fig. 1 XRD of ZGSC and  $\text{ZGSC}@ \text{SiO}_2$ . The standard card of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  is PDF#86-0413.

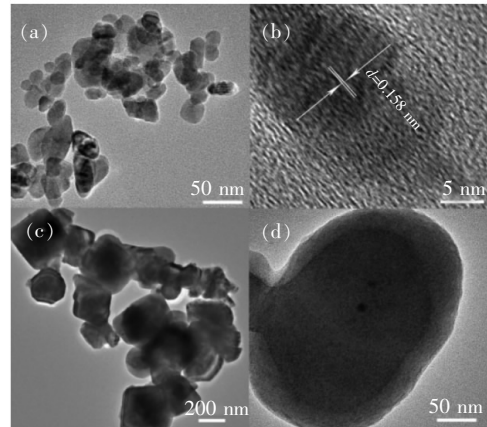


图 2 (a)~(b) ZGSC 的透射电镜图; (c) 1 000 °C 煅烧后 ZGSC 的透射电镜图; (d) 包硅处理后  $\text{ZGSC}@ \text{SiO}_2$  的透射电镜图。

Fig. 2 (a)~(b) TEM and HRTEM images of ZGSC. (c) TEM of ZGSC after 1 000 °C calcination. (d) TEM of  $\text{ZGSC}@ \text{SiO}_2$ .

图 2(a)、(b) 均为水热处理之后长余辉材料的 TEM 图。从图 2(a) 中可观察到水热反应获得的 ZGSC 粒径较小, 其平均粒径均小于 50 nm, 且晶体粒径较为均一。从图 2(b) 中可观察到水热制得的 ZGSC 具有清晰的晶格条纹, 其间距为 0.158 nm, 由此可说明水热反应制得的 ZGSC 结晶性良好。图 2(c) 为 1 000 °C 煅烧后 ZGSC 的 TEM 图, 从图中可观察到, 其晶体大小较为均匀, 经过煅烧后晶体粒径有所增大, 但其平均粒径均小于 200 nm。图 2(d) 为包硅处理后  $\text{ZGSC}@ \text{SiO}_2$  的 TEM 图, 从图中可观察到在 ZGSC 表面包覆了一层明显的硅层, 经过包硅之后, ZGSC 表面修饰上大量的硅羟基  $\text{Si}-\text{OH}$ , 因此 ZGSC 的亲水性得到有效地提高, 从而提升了 ZGSC 在水相中的分散性。并且经过包硅处理,  $\text{ZGSC}@ \text{SiO}_2$  可在水相中稳定分散 1 h 以上, 由此说明包硅效果良好。

### 3.2 荧光性能表征

长余辉材料的激发发射光谱如图 3 所示, 从激发光谱图中可观察到, 通过监测 695 nm 处的发射, 在紫外-可见区存在以 254, 369, 497 nm 为中心的 3 个宽激发带。其中在 254 nm 处有一强的激发带可归因于带间跃迁( $\text{CB} \rightarrow \text{VB}$ )及  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$  跃迁, 在 369 nm 和 497 nm 处的两个峰分别是由于  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$  和  ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$  的跃迁产生。从发射光谱图中可看出, 在 254 nm 激发下, 可观察到 600 ~

800 nm 的近红外区有一个宽的发射带,其峰值位于 695 nm,可归因于 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  跃迁。

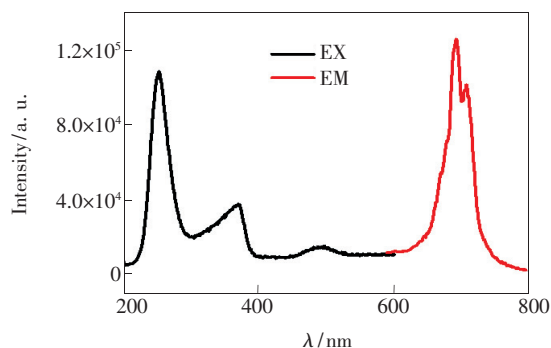


图 3 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 的激发和发射光谱

Fig. 3 Excitation and emission spectra of ZGSC@SiO<sub>2</sub>

除了激发光谱和发射光谱之外,还测定了 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 的衰减曲线和时间分辨光谱(TR)。如图 4 所示,采用 254 nm 作为激发光源,对长余辉材料进行充能,5 min 之后关闭激发光源,300 ~ 600 s 为衰减过程。首先是快速衰减过程,激发停止之后产生快速衰减的原因是被较浅的陷阱所捕获的电子快速释放;随后是慢速衰减过程,慢速衰减是由于较深陷阱中的电子被缓慢释放所导致。从图 4 中可看出,经过包硅处理后,ZGSC@SiO<sub>2</sub> 在激发后所存储的能量增大,且衰减速度没有变快。由此可看出,包硅处理可有效地提高 ZGSC 的余辉性能。

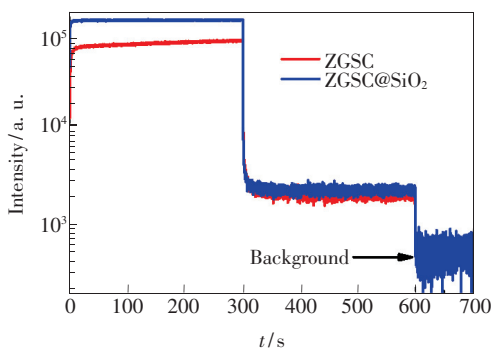


图 4 ZGSC 和 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 的衰减曲线

Fig. 4 Decay curves of ZGSC and ZGSC@SiO<sub>2</sub>

为了消除背景荧光的干扰,本文还测定了 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 在  $I = I_0/e$  时(取 300 μs)的时间分辨光谱(TR),结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在 600 ~ 650 nm 处,稳态光谱基线明显比时间分辨光谱的基线高,这是由于激发光源存在下的背景干扰。以 695 nm 处的荧光信号强度除以 600 nm 处的背景噪音强度,通过计算可得到稳态

下信噪比为 5.9,时间分辨光谱中信噪比为 42.7。可见利用时间分辨光谱,信噪比大幅提高,可有效地消除背景干扰,在时间分辨生物传感等领域具有广泛的应用前景。

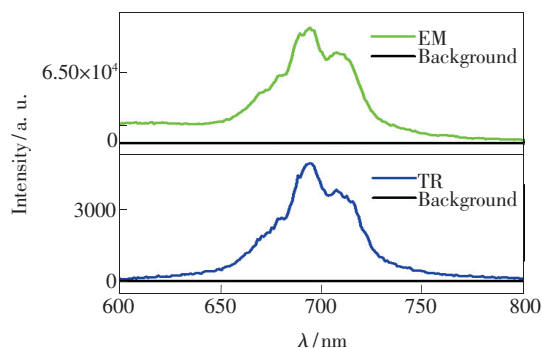


图 5 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 在稳态和时间分辨的发射光谱

Fig. 5 Steady state and time resolved emission spectra of ZGSC@SiO<sub>2</sub>

### 3.3 测定条件优化及选择性实验

使用长余辉材料 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 作为荧光探针,其荧光强度会受到环境中 pH 值以及 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 在水分散液中浓度的影响,故需对以上两种因素进行考察优化。为探究环境中不同 pH 值是

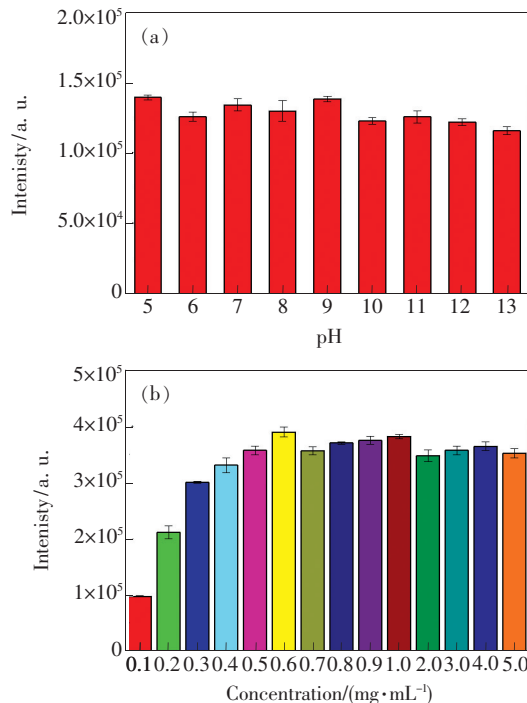


图 6 (a) ZGSC@SiO<sub>2</sub> 在不同 pH 值环境中的荧光强度; (b) 不同浓度 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 水分散液的荧光强度。

Fig. 6 (a) Fluorescence intensity diagram of ZGSC@SiO<sub>2</sub> in different pH. (b) Fluorescence intensity of ZGSC@SiO<sub>2</sub> water dispersion with different concentrations.

否会对 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 荧光强度产生影响,本文分别测定了 pH = 5 ~ 13 的环境下 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 的荧光强度,结果如图 6(a) 所示。在不同的 pH 环境中,ZGSC@SiO<sub>2</sub> 的荧光强度基本保持不变,不同 pH 值并不会对 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 的荧光性能产生较大影响,说明 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 具有良好的 pH 稳定性,因此 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 可用于广泛 pH 范围内的检测。

为探究分散在水溶液中长余辉材料的浓度对荧光强度的影响,我们测定了不同浓度 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 的荧光发射光谱,取 695 nm 处的荧光强度进行对比,结果如图 6(b) 所示。随着 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 浓度的不断增大,其荧光强度呈现先增大后稳定的趋势。当浓度为 0.6 mg/mL 时,ZGSC@SiO<sub>2</sub> 的荧光强度达到最大值;当浓度大于 0.6 mg/mL 时,ZGSC@SiO<sub>2</sub> 的荧光强度逐渐趋于稳定。因此,选择 0.6 mg/mL 作为 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 测定的最佳浓度。

除此之外,为探究近红外长余辉材料 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 检测 Fe<sup>3+</sup> 的可行性,我们考察了本传感系统的选择性。分别配制了浓度为 10<sup>-2</sup> mol/L 的不同金属离子溶液,加入一定量的 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 水分散液中混合,测定其荧光强度,从而探究常见阳离子 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 对 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 荧光性能的影响,实验结果如图 7 所示。从图 7 中可看出,加入其他常见阳离子后,ZGSC@SiO<sub>2</sub> 荧光强度没有变化或变化不大,仅有 Fe<sup>3+</sup> 可使 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 荧光强度产生大幅猝灭的现象。加入浓度为 10<sup>-2</sup> mol/L 的 Fe<sup>3+</sup> 之后,长余辉材料 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 的荧光被大幅猝灭,其猝灭效率达到

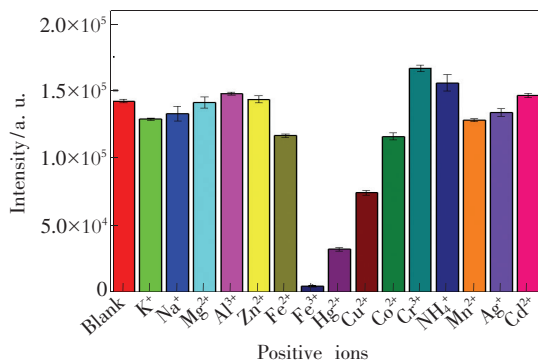


图 7 加入不同阳离子后 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 的荧光强度图  
Fig. 7 Fluorescence intensity of ZGSC@SiO<sub>2</sub> in the presence of various ions

了 96.72%。

由此表明,长余辉材料 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 对 Fe<sup>3+</sup> 具有良好的选择性,可用于实际样品中 Fe<sup>3+</sup> 含量的选择性检测。Fe<sup>3+</sup> 可使 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 产生荧光猝灭的原因可能是由于长余辉材料与 Fe<sup>3+</sup> 之间产生了光电子转移。即由于 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 的表面含有大量的羟基,加入 Fe<sup>3+</sup> 后,ZGSC@SiO<sub>2</sub> 表面的羟基与 Fe<sup>3+</sup> 发生配位反应,可能导致激子的非辐射复合概率增加,从而产生猝灭效应<sup>[28-31]</sup>。

### 3.4 Fe<sup>3+</sup> 的定量测定及标准曲线制作

基于 Fe<sup>3+</sup> 可使 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 产生荧光猝灭的现象,本研究建立了一种快速检测 Fe<sup>3+</sup> 的传感方法。为了探究 Fe<sup>3+</sup> 溶液的浓度与 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 荧光强度之间的关系,向 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 中加入浓度为 0 ~ 10<sup>-2</sup> mol/L 的 Fe<sup>3+</sup> 溶液后,测定了 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 在 254 nm 激发时的发射光谱,如图 8(a) 所示。从图中可以看出,随着 Fe<sup>3+</sup> 的浓度在 0 ~ 10<sup>-2</sup> mol/L 之间不断地增大,ZGSC@SiO<sub>2</sub> 的荧光强度逐渐减弱,猝灭程度逐渐增大。选取 695 nm

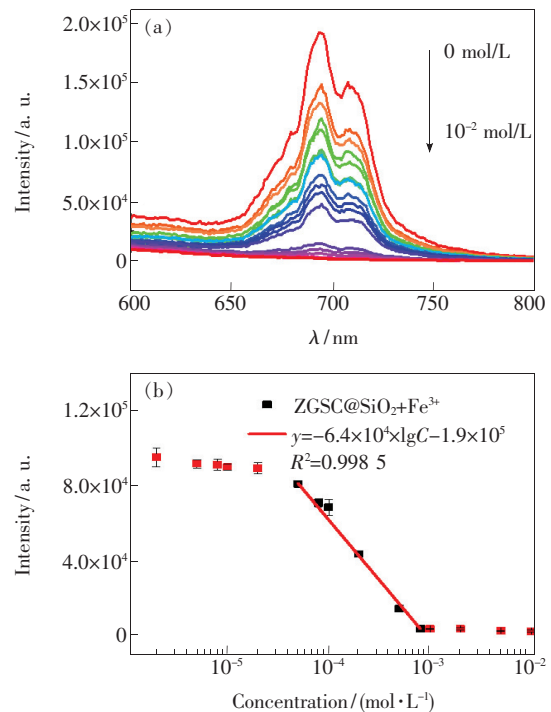


图 8 (a) 与不同浓度 Fe<sup>3+</sup> 溶液混合后 ZGSC@SiO<sub>2</sub> 的发射光谱;(b) 检测 Fe<sup>3+</sup> 的标准曲线。

Fig. 8 (a) Fluorescence emission spectra of ZGSC@SiO<sub>2</sub> in the presence of Fe<sup>3+</sup> with different concentration. (b) Relationship between the fluorescence intensity of ZGSC@SiO<sub>2</sub> and concentration of Fe<sup>3+</sup>.

处的荧光强度与  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度绘制标准曲线,结果如图 8(b) 所示。在  $50 \sim 800 \mu\text{mol/L}$  之间,荧光强度与  $\text{Fe}^{3+}$  之间具有良好的线性关系,线性方程为  $y = -6.4 \times 10^4 \times \lg C - 1.9 \times 10^5$  ( $R^2 = 0.9985$ ),其中  $y$  为 ZGSC@ $\text{SiO}_2$  的荧光强度, $\lg C$  为  $\text{Fe}^{3+}$  浓度的对数。重复测定 3 次以上, $200 \mu\text{mol/L}$   $\text{Fe}^{3+}$  的相对标准偏差 (RSD) 为 2.18%,检出限为  $25.12 \mu\text{mol/L}$ 。因此,本文构建的荧光传感体系可用于  $\text{Fe}^{3+}$  的检测。

### 3.5 实际样品的测定

为验证采用长余辉材料 ZGSC@ $\text{SiO}_2$  用于检测  $\text{Fe}^{3+}$  含量的可行性,本文选用了市面上 3 种常见市售补铁口服液作为实际样品,样品为 1 种乳酸亚铁口服液和 2 种钙铁锌口服液。分别测定了与不同实际样品混合之后,ZGSC@ $\text{SiO}_2$  的稳态发射光谱以及关闭激发光源后  $I = I_0/e$  (取  $300 \mu\text{s}$ ) 时的时间分辨光谱,结果如图 9(a)、(b) 所示。从图 9(a)、(b) 中可看出,随着样品中  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度增加,ZGSC@ $\text{SiO}_2$  的荧光猝灭程度均逐渐增

大。分别对两种光谱的信噪比进行计算,稳态下的信噪比为 5.3,时间分辨光谱中的信噪比为 33.4,说明采用时间分辨技术检测铁含量的信噪比明显提高。通过图 9(a) 与 (b) 的对比可看出,时间分辨光谱有效地消除了背景干扰,实现了免实时激发检测。

为了验证所构建的传感体系的实用性,本研究利用 ZGSC@ $\text{SiO}_2/\text{Fe}^{3+}$  传感体系检测了 3 种实际样品中的总铁含量和  $\text{Fe}^{3+}$  含量,并进行了加标实验。实验结果如表 1、表 2 所示。表 1 为实际样品中的总铁含量和  $\text{Fe}^{3+}$  含量的测定结果。从表 1 中可看出,本方法测得的实际样品中总铁含量与标注的总铁含量较为相符,且实验结果表明实际样品中  $\text{Fe}^{3+}$  的含量较高,均大于总铁含量的 60%。实际样品中总铁含量的 RSD 为 2.416%~3.808%, $\text{Fe}^{3+}$  含量的 RSD 为 3.263%~4.296%。实验结果证明,采用本研究构建的荧光探针检测实际样品中  $\text{Fe}^{3+}$  含量具有良好的重现性。

对实际样品中的总铁含量以及  $\text{Fe}^{3+}$  含量分别进行了加标实验,实验结果如表 2 所示。从表 2 中可看出,3 种实际样品中总铁含量的平均加标回收率为 99.00%~99.79%, $\text{Fe}^{3+}$  含量的平均加标回收率为 99.90%~102.69%,测定结果符合测定要求,说明采用 ZGSC@ $\text{SiO}_2/\text{Fe}^{3+}$  传感体系检测  $\text{Fe}^{3+}$  的含量是可行的。除此之外,还可根据所测得的总铁含量以及  $\text{Fe}^{3+}$  的含量计算出实际样品中的有效组分  $\text{Fe}^{2+}$  含量,且实际样品中  $\text{Fe}^{2+}$  的含量较少,因此可说明在补铁口服液的生产、运输及储存过程中, $\text{Fe}^{2+}$  被大量氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ 。可见本方法也可用于补铁口服液中有有效价态  $\text{Fe}^{2+}$  的质量控制检测。

通常大多数采用荧光分析法检测  $\text{Fe}^{3+}$  都需要实时激发,而常见的补铁口服液的成分较为复杂,测定时存在强本底干扰,无法避免激发光和自体荧光的干扰<sup>[8]</sup>。与常见的补铁试剂中  $\text{Fe}^{3+}$  含量的检测方法相比,本方法的优势是可同时检测  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  含量,操作简单,简化了前处理过程。并且由于长余辉材料具有独特的余辉性能,可采用时间分辨技术实现免实时激发检测,避免激发光造成的干扰,对于成分复杂的补铁药品采用时间分辨技术可有效避免其本底干扰,有利于补铁药品中铁含量的检测。

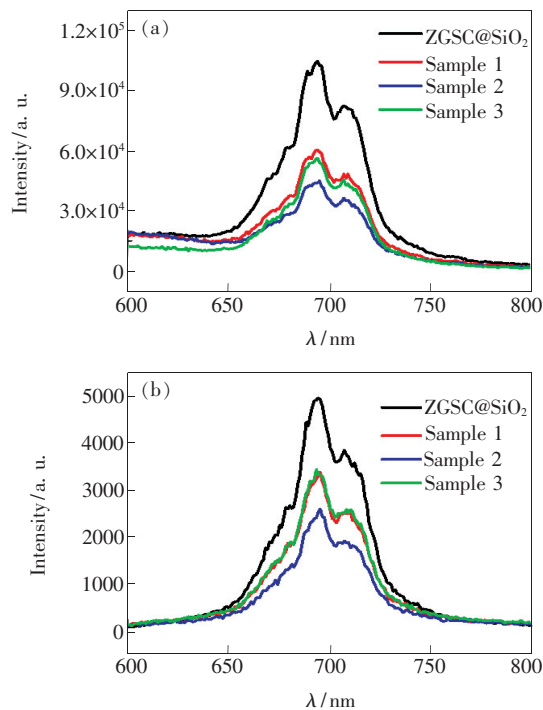


图 9 (a)加入不同样品时的 ZGSC@ $\text{SiO}_2$  的稳态发射光谱;(b)与不同样品混合后的 ZGSC@ $\text{SiO}_2$  的时间分辨光谱。

Fig. 9 (a) Emission spectra of ZGSC@ $\text{SiO}_2$  in different samples. (b) Time-resolved spectra of ZGSC@ $\text{SiO}_2$  in different samples.



表1 样品中总铁含量和  $\text{Fe}^{3+}$  含量的测定结果Tab.1 Determination results of total iron content and  $\text{Fe}^{3+}$  in the samples

样品名称	标注的含铁量/ ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	总铁测定值/ ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	平均值/ ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	RSD/ %	$\text{Fe}^{3+}$ 测定值/ ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	平均值/ ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	RSD/ %
1	0.462 0	0.474 5	0.459 8	2.908	0.308 4	0.297 6	3.263
		0.456 4			0.294 8		
		0.448 4			0.289 6		
2	0.190 0	0.184 8	0.188 7	2.416	0.132 4	0.133 1	3.599
		0.188 4			0.138 2		
		0.193 4			0.128 7		
3	0.139 0	0.135 4	0.134 2	3.808	0.105 4	0.109 6	4.296
		0.138 6			0.108 8		
		0.128 6			0.114 7		

表2 样品中总铁含量和  $\text{Fe}^{3+}$  含量加标回收的测定结果Tab.2 Recovery test results of total iron content and  $\text{Fe}^{3+}$  in the sample

样品名称	标注的含铁量/ ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	铁标液加入量/ ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	总铁测定值/ ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收率/ %	平均回收率/%	$\text{Fe}^{3+}$ 测定值/ ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收率/ %	平均回收率/%
1	0.462 0	0.231 0	0.683 3	95.80	99.79	0.537 6	103.90	102.50
		0.462 0	0.933 8	102.12		0.768 6	101.95	
		0.693 0	1.164 1	101.46		1.002 1	101.66	
2	0.190 0	0.095 0	0.284 5	99.47	99.08	0.230 3	102.32	102.69
		0.190 0	0.374 5	97.11		0.328 7	102.95	
		0.285 0	0.476 9	100.67		0.426 1	102.81	
3	0.139 0	0.069 5	0.209 3	101.15	99.00	0.181 7	103.74	99.90
		0.139 0	0.273 7	96.91		0.248 7	100.07	
		0.208 5	0.345 3	98.94		0.309 5	95.88	

## 4 结 论

本研究采用水热法合成了纳米级的近红外长余辉材料  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Sn}^{4+}$ , 并对其进行了表面包硅处理得到  $\text{ZGSC}@\text{SiO}_2$ , 有效提高了长余辉材料在水中的分散性。对长余辉材料的晶体结构和余辉性能进行表征分析, 考察了其余辉特性。基于  $\text{Fe}^{3+}$  可使长余辉材料  $\text{ZGSC}@\text{SiO}_2$  发生荧光猝灭现象, 本文构建了新型荧光传感体系用于  $\text{Fe}^{3+}$  含量的检测, 并实现了对 3 种补铁口服液样

品中总铁含量的检测以及  $\text{Fe}^{3+}$  含量的检测。与其他检测方法相比, 本方法可通过测定实际样品中的总铁含量以及  $\text{Fe}^{3+}$  含量, 实现  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的同时检测, 可应用于补铁口服液中有有效价态  $\text{Fe}^{2+}$  的质量控制。本方法具有信噪比高、无背景干扰、操作简便等优点。并且采用时间分辨技术测定实际样品中的铁含量, 有效地避免了激发光的背景干扰以及复杂样品中的本底干扰, 在保健品及复杂的生物样品中铁含量的检测方面都具有广泛的应用前景。

## 参 考 文 献:

[ 1 ] ZHANG W, WANG R X, LI P, *et al.*. Fluorescence biosensor for  $\text{Fe}(\text{III})$  in cells based on  $\text{Fe}(\text{III})$  catalyze Au-nanocom-

- posites release Au NPs [J]. *Sens. Actuators B*, 2019,286:16-21.
- [ 2 ] 林焯,李跃海,杨辉,等. 大肠杆菌一步水热法制备氮掺杂碳量子点及其在铁离子检测中应用 [J]. *分析化学*, 2019,47(5):748-755.  
LIN Y,LI Y H,YANG H,*et al.*. One-step hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots with *Escherichia coli* for selective detection of ferric ion [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2019,47(5):748-755. (in Chinese)
- [ 3 ] XU D D,LEI F,CHEN H H,*et al.*. One-step hydrothermal synthesis and optical properties of self-quenching-resistant carbon dots towards fluorescent ink and as nanosensors for  $\text{Fe}^{3+}$  detection [J]. *RSC Adv.*, 2019,9(15):8290-8299.
- [ 4 ] GAO G,JIANG Y W,JIA H R,*et al.*. On-off-on fluorescent nanosensor for  $\text{Fe}^{3+}$  detection and cancer/normal cell differentiation *via* silicon-doped carbon quantum dots [J]. *Carbon*, 2018,134:232-243.
- [ 5 ] 刘雪萍,杨娟,白燕. 碳量子点荧光猝灭法检测铁离子 [J]. *分析化学*, 2016,44(5):804-808.  
LIU X P,YANG J,BAI Y. Determination of ferric ions based on fluorescence quenching of carbon dots [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2016,44(5):804-808. (in Chinese)
- [ 6 ] 林观样,蔡文选. 原子吸收分光光度法测定血红素口服液中铁的含量 [J]. *海峡药学*, 2006,18(6):52-53.  
LIN G X,CAI W X. Determination of iron in hemin oral solution by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Strait Pharm. J.*, 2006,18(6):52-53. (in Chinese)
- [ 7 ] CHEN X M,ZHAO Q C,ZOU W S,*et al.*. A colorimetric  $\text{Fe}^{3+}$  sensor based on an anionic poly(3,4-propylenedioxythiophene) derivative [J]. *Sens. Actuators B*, 2017,244:891-896.
- [ 8 ] 刘红英,黄成,戴大响,等. 一步法水热合成枸杞荧光碳点及对  $\text{Fe}^{3+}$  的灵敏检测 [J]. *分析化学*, 2018,46(10):1610-1617.  
LIU H Y,HUANG C,DAI D X,*et al.*. Green synthesis of fluorescent carbon nanodots from Chinese wolfberry for selective and sensitive detection of ferric iron [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2018,46(10):1610-1617. (in Chinese)
- [ 9 ] MA T T,ZHAO X,MATSUO Y,*et al.*. Fluorescein-based fluorescent porous aromatic framework for  $\text{Fe}^{3+}$  detection with high sensitivity [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(8):2327-2332.
- [ 10 ] DIAO Q P,GUO H,YANG Z W,*et al.*. A rhodamine-6G-based “turn-on” fluorescent probe for selective detection of  $\text{Fe}^{3+}$  in living cells [J]. *Anal. Methods*, 2019,11(6):794-799.
- [ 11 ] ZHANG Y M,YANG X Y,ZHOU H C. Direct synthesis of functionalized PCN-333 *via* linker design for  $\text{Fe}^{3+}$  detection in aqueous media [J]. *Dalton Trans.*, 2018,47(34):11806-11811.
- [ 12 ] ZHAO W B,LIU K K,SONG S Y,*et al.*. Fluorescent nano-biomass dots:ultrasonic-assisted extraction and their application as nanoprobe for  $\text{Fe}^{3+}$  detection [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2019,14(1):130-1-9.
- [ 13 ] GUJAR V,SANGALE V,OTTOOR D. A selective turn off fluorescence sensor based on propranolol-SDS assemblies for  $\text{Fe}^{3+}$  detection [J]. *J. Fluoresc.*, 2019,29(1):91-100.
- [ 14 ] ZHANG J Q,YAN J P,WANG Y T,*et al.*. One-step hydrothermal approach to synthesis carbon dots from d-sorbitol for detection of iron(III) and cell imaging [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2018,18(7):4457-4463.
- [ 15 ] JIANG K,WU Y C,WU H Q,*et al.*. A highly selective,pH-tolerable and fast-response fluorescent probe for  $\text{Fe}^{3+}$  based on star-shape benzothiazole derivative [J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2018,350:52-58.
- [ 16 ] JAYAWEERA S,YIN K,HU X,*et al.*. Facile preparation of fluorescent carbon dots for label-free detection of  $\text{Fe}^{3+}$  [J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2019,370:156-163.
- [ 17 ] XU Y Y,ZHANG Z Z,LV P Y,*et al.*. Ratiometric fluorescence sensing of  $\text{Fe}^{2+}/^{3+}$  by carbon dots doped lanthanide coordination polymers [J]. *J. Lumin.*, 2019,205:519-524.
- [ 18 ] LIU Y Y,LIU J M,ZHANG D D,*et al.*. Persistent luminescence nanophosphor involved near-infrared optical bioimaging for investigation of foodborne probiotics biodistribution *in vivo*: a proof-of-concept study [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2017,65(37):8229-8240.
- [ 19 ] 潘再法,金可燃,严丽萍,等. 绿光  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  到近红外光  $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  的余辉能量传递及近红外余辉增强 [J]. *发光学报*, 2018,39(11):1496-1504.  
PAN Z F,JIN K R,YAN L P,*et al.*. Enhancement of near-infrared afterglow by the persistent energy transfer from  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  to  $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018,39(11):1496-1504. (in Chinese)
- [ 20 ] SRIVASTAVA B B,KUANG A X,MAO Y B. Persistent luminescent sub-10 nm Cr doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  nanoparticles by a

- biphasic synthesis route [J]. *Chem. Commun.*, 2015, 51(34):7372-7375.
- [21] BESSIÈRE A, BENHAMOU R A, WALLEZ G, *et al.*. Site occupancy and mechanisms of thermally stimulated luminescence in  $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide) [J]. *Acta Mater.*, 2012, 60(19):6641-6649.
- [22] WU B Y, WANG H F, CHEN J T, *et al.*. Fluorescence resonance energy transfer inhibition assay for  $\alpha$ -fetoprotein excreted during cancer cell growth using functionalized persistent luminescence nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(4):686-688.
- [23] ZHANG X, XU N Y, RUAN Q, *et al.*. A label-free and sensitive photoluminescence sensing platform based on long persistent luminescence nanoparticles for the determination of antibiotics and 2,4,6-trinitrophenol [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(11):5714-5720.
- [24] ZHOU Z H, ZHENG W, KONG J T, *et al.*. Rechargeable and LED-activated  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  near-infrared persistent luminescence nanoprobe for background-free biodetection [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(20):6846-6853.
- [25] WU S Q, CHI C W, YANG C X, *et al.*. Penetrating peptide-bioconjugated persistent nanophosphors for long-term tracking of adipose-derived stem cells with superior signal-to-noise ratio [J]. *Anal. Chem.*, 2016, 88(7):4114-4121.
- [26] 蒋云霞, 钟国清. 补铁剂的制备方法研究现状 [J]. *化工中间体*, 2009, 5(8):5-9.  
JIANG Y X, ZHONG G Q. Investigating status on preparation of iron supplement agents [J]. *Chem. Intermed.*, 2009, 5(8):5-9. (in Chinese)
- [27] LI Y, LI Y Y, CHEN R C, *et al.*. Tailoring of the trap distribution and crystal field in  $\text{Cr}^{3+}$ -doped non-gallate phosphors with near-infrared long-persistence phosphorescence [J]. *NPG Asia Mater.*, 2015, 7(5):e180-1-11.
- [28] GAO X X, ZHOU X, MA Y F, *et al.*. Facile and cost-effective preparation of carbon quantum dots for  $\text{Fe}^{3+}$  ion and ascorbic acid detection in living cells based on the “on-off-on” fluorescence principle [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 469:911-916.
- [29] DONG Y Q, CAI J H, YOU X, *et al.*. Sensing applications of luminescent carbon based dots [J]. *Analyst*, 2015, 140(22):7468-7486.
- [30] GE X Q, SUN L N, MA B B, *et al.*. Simultaneous realization of  $\text{Hg}^{2+}$  sensing, magnetic resonance imaging and upconversion luminescence *in vitro* and *in vivo* bioimaging based on hollow mesoporous silica coated UCNPs and ruthenium complex [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(33):13877-13887.
- [31] WEI R Y, WEI Z W, SUN L N, *et al.*. Nile red derivative-modified nanostructure for upconversion luminescence sensing and intracellular detection of  $\text{Fe}^{3+}$  and MR imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(1):400-410.



林静(1994 -),女,江西上饶人,硕士,2020年于浙江工业大学获得硕士学位,主要从事发光材料及可视化分析等的研究。

E-mail: 1637038096@qq.com



余远斌(1965 -),男,湖北松滋人,博士,教授,博士研究生导师,1997年于大连理工大学获得博士学位,主要从事金属卟啉类及有机金属化合物分子设计、合成及应用、化学计量学方法结合谱学分析技术在复杂体系中的应用等方面的研究。

E-mail: sheyb@zjut.edu.cn



潘再法(1976 -),男,浙江温岭人,博士,副教授,硕士研究生导师,2007年于中国香港城市大学获得博士学位,主要从事发光材料及可视化分析等的研究。

E-mail: panzaifa@zjut.edu.cn