

分类号: O611

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210610104

题 目 基于荧光纳米复合材料的组装及 FRET 传感
研究

题 目 Assembly of Fluorescent Nanocomposites and
FRET - based Sensing

学生姓名: 施彩

指导教师: 丁玉洁 (教授)

专 业: 化学

研究方向: 洁净能源材料及光电转化化学

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：施彩

日期：2024年6月1日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：施彩

日期：2024年6月1日

指导教师签名：丁玉洁

日期：2024年6月1日

基于荧光纳米复合材料的组装及 FRET 传感研究

摘要

荧光纳米复合材料作为一个新兴的研究领域，处于快速发展的纳米技术领域前沿。荧光纳米复合材料由于其尺寸和形状的多样性，在传感和生物成像方面受到越来越多的关注。基于荧光共振能量转移(FRET)的荧光检测具有灵敏度高、响应快、便携性好等优点，在分析中发挥着重要的作用。因此，本文基于 FRET 机理设计并合成了三种荧光探针，分别用于检测化妆品中的香豆素、环境水样中的 Cu^{2+} 以及食品中的多菌灵，其主要研究内容如下：

(1) CdTe QDs 充当能量供体，Rh6G 充当能量受体，Rh6G 可以通过主客体相互作用被 β -环糊精(β -CD)包裹，使 CdTe 与 Rh6G 之间的距离足够近，FRET 过程发生，导致能量从 CdTe 转移到 Rh6G，CdTe 的荧光发生猝灭。在体系中加入香豆素后，由于香豆素与 β -CD 的结合系数大于 Rh6G 与 β -CD 的结合系数，香豆素取代了 Rh6G，FRET 过程被阻断，CdTe 荧光发生恢复。因此，一种直接检测香豆素的传感平台被构建。该传感器对香豆素具有较高的灵敏度和选择性，线性响应范围为 5-25 μM ，检出限为 0.64 μM 。更重要的是，该量子点荧光传感平台已成功应用于检测化妆品中的香豆素，显示了探针在实际应用中的潜力。本文的研究结果为 FRET 纳米探针的实际设计和应用提供了新的视角。

(2) $\text{CsPbBr}_3@/\text{SiO}_2$ 作为能量供体，罗丹明酰肼(RBH)作为能量受

体，二者通过静电相互作用结合在一起。在 Cu^{2+} 存在下，RBH 与 Cu^{2+} 发生配位反应，导致 RBH 在 580 nm 处出现一个荧光发射峰，在 550 nm 附近出现了一个紫外吸收峰。RBH 的紫外吸收光谱与 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的荧光发射光谱产生重叠，FRET 过程发生，能量从 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 转移到 RBH， $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的荧光强度降低，RBH 荧光强度增强。随着 Cu^{2+} 浓度的增加，二者之间的重叠面积不断增大，FRET 效率不断增强。因此，构建了一种直接检测 Cu^{2+} 的生物传感平台。该传感器对 Cu^{2+} 具有较高的灵敏度和选择性，线性响应范围为 0-23.5 μM ，检出限低至 1.26 μM 。更重要的是，该荧光传感平台已成功应用于环境水样中 Cu^{2+} 的检测。

(3) $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 作为能量供体，RhB 作为能量受体， $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的发射峰大约在 522 nm、540 nm 和 655 nm 处，RhB 在 550 nm 左右有一个宽的紫外吸收区，与 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的荧光发射光谱有重叠， γ -环糊精(γ -CD)作为连接体可以缩短 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 与 RhB 之间的距离，导致 FRET 过程发生，能量从 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 转移到 RhB， $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的荧光猝灭。在体系中加入多菌灵后，由于多菌灵与 γ -CD 的结合系数大于 RhB 与 γ -CD 的结合系数，RhB 被多菌灵所取代，因此 FRET 过程被阻断， $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的荧光得以恢复，因此可以实现对多菌灵的检测。该传感器对多菌灵显示出了极高的灵敏度和选择性，线性响应范围为 0-35 μM ，检出限低至 0.92 μM 。该方法被应用于食品中多菌灵的检测，获得了可靠的结果。由于该方法具有灵敏度高、速度快、选择性好等优点，在多菌灵的检测中具有较高的

应用潜力。

关键词：纳米材料，FRET，CdTe 量子点，钙钛矿量子点，上转换，
荧光传感，复合材料

ASSEMBLY OF FLUORESCENT NANOCOMPOSITES AND FRET-BASED SENSING

ABSTRACT

As an emerging research field, fluorescent nanocomposites are at the forefront of the rapidly developing field of nanotechnology, and fluorescent nanocomposites are attracting more and more attention in sensing or bioimaging due to their diversity of size and shape. Fluorescence detection based on fluorescence resonance energy transfer (FRET) plays a crucial role in analysis due to its high sensitivity, fast response time and portability. Therefore, based on the FRET mechanism, three fluorescent probes were designed to detect coumarin in cosmetics, Cu^{2+} in environmental water samples and carbendazim in food, respectively, and their main tasks are as follows:

(1) We constructed a FRET nanoprobe for direct assay of coumarin. In this system, CdTe QDs act as energy donors and Rh6G acts as an energy acceptor. β -CD serves as a linker was used to bring the donor and receptor into FRET proximity through specific host-guest interaction, thus shortening the distance between CdTe QDs and Rh6G. Energy is transferred from CdTe to Rh6G by FRET process, leading to the fluorescence quenching of CdTe QDs. When coumarin was added into the

system, it replaced Rh6G because the binding coefficient of coumarin with β -CD is larger than that of Rh6G. Since coumarin is not an energy acceptor, the FRET process is blocked and the fluorescence of CdTe recovers. Therefore, we established a biosensor platform for direct detection of coumarin. The sensor has high sensitivity and selectivity for coumarin with a linear response range of 5-25 μM and a detection limit of 0.64 μM . More importantly, our quantum fluorescence sensing platform has been successfully applied to the detection of coumarin in cosmetics, showing the potential of the probe in practical applications. The results of this study provide a new perspective for the practical design and application of FRET nanoprobe.

(2) $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ acts as an energy donor and rhodamine hydrazide (RBH) acts as an energy acceptor, which are bound together by electrostatic interactions. In the presence of Cu^{2+} , RBH undergoes a coordination reaction with Cu^{2+} , resulting in a fluorescence emission peak of RBH at 580 nm and a UV absorption peak near 550 nm. The UV absorption spectrum of RBH overlaps with that of $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$, and the FRET process occurs, with the energy transfer from $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ to RBH, the fluorescence intensity of $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ decreases and RBH fluorescence enhances. With the increase of Cu^{2+} concentration, the overlap area between the two increased continuously and the FRET efficiency was enhanced. Therefore, a biosensing platform for Cu^{2+} direct

detection was constructed. The sensor has high sensitivity and selectivity for Cu^{2+} with a linear response range of 0-23.5 μM and a detection limit of only 1.26 μM . More importantly, the fluorescence sensing platform has been successfully applied to the detection of Cu^{2+} in environmental water samples.

(3) The emission peaks of $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ modified by $\gamma\text{-CD}$ as the energy donor, RhB as the energy acceptor. $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ emission peaks are about 522 nm, 540 nm and 655 nm, and RhB has a wide ultraviolet absorption region at about 550 nm, which overlaps with the fluorescence emission spectra of $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$, and $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ can be effectively encapsulated by $\gamma\text{-CD}$ through host-guest interaction. Thus, the distance between $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ and RhB is shortened, and the energy is transferred from $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ to RhB, resulting in the FRET process and the fluorescence quenching of $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$. After adding carbendazim to the system, the binding coefficient of carbendazim to $\gamma\text{-CD}$ was greater than that of RhB to $\gamma\text{-CD}$. RhB was replaced by carbendazim, so the FRET process was blocked, and the fluorescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ was restored, so that the detection of carbendazim could be realized. The sensor has high sensitivity and selectivity for carbendazim with a linear response range of 0-35 μM and a detection limit as low as 0.92 μM . We applied this method to the detection of food samples and obtained reliable results. This method has the advantages of high sensitivity, fast speed and good selectivity, and

has high application potential in the detection of carbendazim in food.

Shi Cai (Chemistry)

Supervised by Ding Yujie

KEY WORDS: nanomaterials, FRET, CdTe quantum dots, perovskite quantum dots, upconversion, fluorescence sensing, composite materials

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 荧光纳米复合材料的概述.....	1
1.2 荧光纳米复合材料的制备方法.....	1
1.2.1 一锅法.....	1
1.2.2 水/溶剂热合成法.....	2
1.2.3 溶胶凝胶法.....	2
1.2.4 微乳液法.....	3
1.2.5 微波法.....	4
1.3 荧光纳米复合材料的应用.....	5
1.3.1 荧光检测.....	5
1.3.2 药物的靶向运输.....	6
1.3.3 癌症的治疗.....	7
1.3.4 细胞成像.....	7
1.4 关于荧光纳米复合材料的分类及其基于 FRET 的荧光传感.....	8
1.4.1 荧光碳点复合材料.....	8
1.4.2 贵金属纳米簇复合材料.....	9
1.4.3 石墨烯量子点复合材料.....	10
1.4.4 半导体量子点复合材料.....	10
1.4.5 钙钛矿量子点复合材料.....	11
1.4.6 上转换纳米粒子复合材料.....	12
1.5 本论文选题思路及主要工作.....	13
第 2 章 CdTe@ β -CD@Rh6G 复合材料的组装及香豆素检测.....	15
2.1 引言.....	15
2.2 实验部分.....	16
2.2.1 实验试剂.....	16

2.2.2 实验仪器.....	17
2.2.3 复合材料的制备.....	17
2.3 结果与讨论.....	18
2.3.1 TEM 和 XRD 表征.....	18
2.3.2 红外光谱表征.....	19
2.4 荧光检测.....	20
2.4.1 FRET 机制.....	20
2.4.2 材料制备与传感时间的优化.....	21
2.4.3 传感过程.....	22
2.4.4 干扰试验.....	23
2.5 实际样品检测.....	24
2.5.1 复合材料对化妆品中香豆素的检测.....	24
2.5.2 与其他文献的对比.....	25
2.6 结论.....	25
第 3 章 CsPbBr ₃ @SiO ₂ @RBH 复合材料的组装及 Cu ²⁺ 检测	26
3.1 引言.....	26
3.2 实验部分.....	28
3.2.1 实验试剂.....	28
3.2.2 实验仪器.....	28
3.2.3 复合材料的制备.....	28
3.3 合成表征.....	30
3.3.1 TEM 和 XRD 相关表征.....	30
3.3.2 XPS 表征.....	31
3.3.3 核磁表征.....	32
3.3.4 红外光谱表征.....	32
3.3.5 N ₂ 吸附-脱附测试及 Zeta 电位表征.....	33
3.4 荧光检测.....	34
3.4.1 发生 FRET 的机理.....	34
3.4.2 CsPbBr ₃ 和 CsPbBr ₃ @SiO ₂ 的光学性质.....	35

3.4.3 实验条件的优化.....	36
3.4.4 传感过程.....	37
3.4.5 干扰试验.....	38
3.5 实际样品检测.....	40
3.5.1 复合材料对环境水样中 Cu^{2+} 的检测	40
3.5.2 与其他文献的对比.....	40
3.6 结论.....	41
第 4 章 UCNPs@ γ -CD@RhB 复合材料的组装及多菌灵检测	42
4.1 引言.....	42
4.2 实验部分.....	44
4.2.1 实验试剂.....	44
4.2.2 实验仪器.....	44
4.2.3 复合材料的制备.....	44
4.3 合成表征.....	46
4.3.1 TEM 及 XRD 的相关表征	46
4.3.2 EDS 表征	47
4.3.3 XPS 的相关表征	48
4.3.4 红外光谱表征.....	49
4.4 荧光检测.....	50
4.4.1 发生 FRET 的机理	50
4.4.2 实验条件的优化.....	51
4.4.3 传感过程.....	52
4.4.5 干扰试验.....	53
4.5 实际样品检测.....	54
4.5.1 复合材料对实际样品中多菌灵的检测.....	54
4.5.2 与其他文献的对比.....	54
4.6 结论.....	55
第 5 章 全文总结与展望.....	56
5.1 全文总结.....	56

5.2 展望.....	57
参考文献.....	58
攻读学位期间发表的论文.....	69
致谢.....	70

第 1 章 绪论

1.1 荧光纳米复合材料的概述

复合材料是一种多相材料，具有不同的性能和不同的形态组分，在复合过程中，既保留了原组分材料的基本特性，同时又表现了原材料所不具备的新特性。目前已有大量的无机材料被广泛地使用，其使用价值也被证明是可行的。在航空和交通等多领域中，复合材料展现出了巨大的发展潜力，而纳米复合材料是其最具魅力的部分。纳米复合材料为复合材料的研究和应用开创了一个全新的方向。荧光纳米复合材料是一种极具发展潜力的新型功能荧光材料，该材料兼具了传统材料的特点和荧光性能，使其在保留各自特点的基础上，发挥其独特的功能，增强其应用价值^[1]。

1.2 荧光纳米复合材料的制备方法

荧光纳米复合材料的制备方法多种多样，主要有一锅法、水/溶剂热合成法、溶胶凝胶法、微乳液法、微波法等。

1.2.1 一锅法

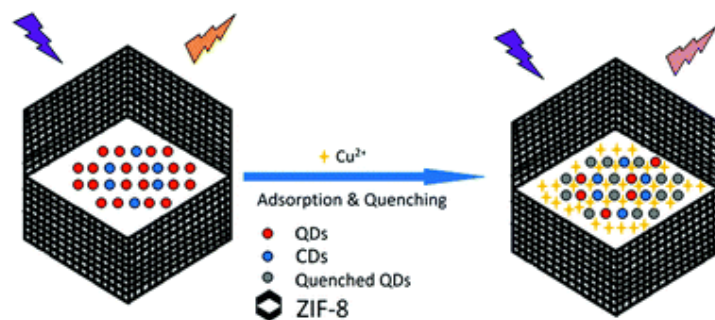


图 1-1 QDs/CDs@ZIF-8 合成示意图^[2]

Fig. 1-1 Illustration of the synthesis process of QDs/CDs@ZIF-8

一锅法是一种简便的合成工艺，具有广泛的应用前景。大部分的反应都可以从比较容易得到的原料开始，无需中间物的分离，即可得到具有复杂结构的产物，因此这种合成方法对环境的污染大大降低。一锅法因其具有绿色简便、后处理容易、成本低等优点受到了研究者的广泛关注。Ma 等人^[2]使用一锅法合成了 QDs/CDs@ZIF-8 荧光纳米复合材料，如图 1-1 所示。所合成的 QDs/CDs@ZIF-8 复合材料不仅具有比例荧光传感器的优点，而且由于 MOFs 的

存在，对目标分析物具有很强的吸附能力。这为未来的传感材料和传感器的研发提供了新的思路。

1.2.2 水/溶剂热合成法

水热法是将水溶液作为反应体系，置于一个特殊的密闭反应容器中，通过加热和加压来创造一个高温高压的反应环境，从而使难溶或不溶的物质溶解并重新结晶^[3]。溶剂热法是在水热法的基础上发展起来的，指密闭体系如高压釜内，以有机物或非水溶媒为溶剂，在一定的温度和溶液的自生压力下，原始混合物进行反应的一种合成方法。用有机溶剂代替水不仅拓宽了水热法的使用范围，还能达到传统工艺难以达到的效果。

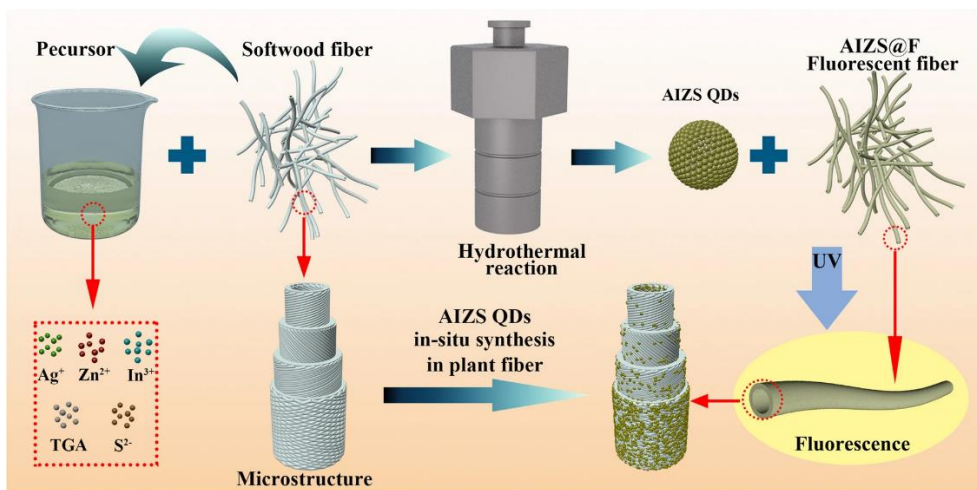


图 1-2 一步水热法制备多色 AgInZnS@F 示意图^[4]

Fig. 1-2 Schematic diagram of preparation of polychromatic AgInZnS@F by one-step hydrothermal method

Shi^[4]等通过一步水热法制备了采用漂白针叶木纤维(F)结合 AgInZnS QDs 的多色荧光纤维，合成方法如图 1-2 所示。在荧光光纤表面和内部都合成了 AgInZnS QDs，温和的水热条件没有对光纤结构造成明显破坏。所合成的 AIZS@F 荧光纳米复合材料表现出优异的荧光性能，这种稳定的、多色的、亲水的和可降解的荧光纤维在防伪应用方面具有巨大的潜力。

1.2.3 溶胶凝胶法

溶胶-凝胶法是合成纳米复合材料最简单技术之一。1968 年，Stöber、Fink 和 Bohn 开发了一种高效的溶胶-凝胶技术，俗称用于合成胶体二氧化硅颗粒的 Stöber 方法^[5]，Stöber 法是一种典型的溶胶-凝胶法，其原理是将正硅酸乙酯

(TEOS)引入到乙醇和氨水的混合溶液中,通过改变氨水浓度和 TEOS/H₂O 比例,以达到调节 SiO₂ 层厚度的目的^[6]。用此方法制备的产品纯度高,粒度小和均一性好,然而,这种方法在将反应物水解和聚合成凝胶的过程中所需的时间较长,操作步骤复杂,合成所需的时间也相对较长,因此生产成本也相对较高,这就使某些纳米复合物在制备过程中受到限制。

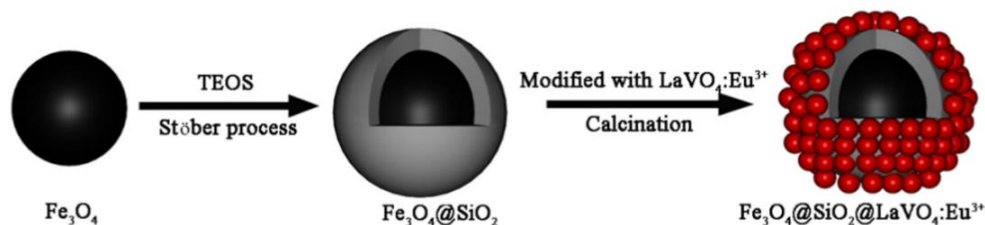


图 1-3 Fe₃O₄@SiO₂@LaVO₄:Eu³⁺的合成示意图^[7]

Fig. 1-3 Illustration for the synthesis of the spherical Fe₃O₄@SiO₂@LaVO₄:Eu³⁺

Yang^[7]等采用简单的溶胶-凝胶工艺合成了 Fe₃O₄@SiO₂@LaVO₄:Eu³⁺纳米复合材料,如图 1-3 所示。首先采用 Stöber 法制备 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子,并以此为模板对其进行包覆,获得了 Fe₃O₄@SiO₂@LaVO₄:Eu³⁺。

1.2.4 微乳液法

微乳液法采用双亲分子作为表面活性剂,将两种不相容溶剂分离,组成微型反应器。在这一特殊微环境中,大面积交界面很有可能成为化学反应进行的理想之地。从某种程度上看,反相微乳液技术具有很多优点,如所制备的磁性纳米粒子具有均一的粒度分布和丰富的物理化学活性。

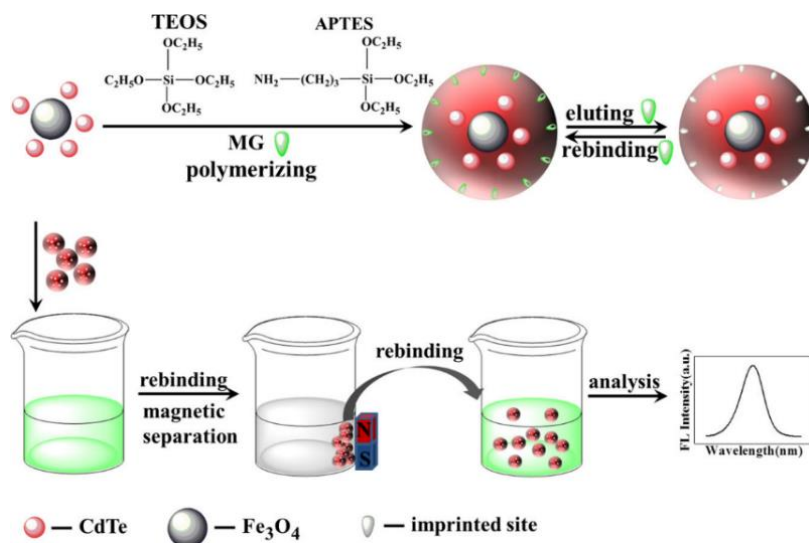


图 1-4 CdTe QDs/nano-Fe₃O₄@MIPs 的合成路线^[8]

Fig. 1-4 Synthesis route of dTe QDs/nano-Fe₃O₄@MIPs

Wu 等人^[8]利用反向微乳液法将 CdTe QDs、Fe₃O₄ 纳米粒子和分子印迹聚合物(MIPs)组装起来, 成功制备了 CdTe QDs/nano-Fe₃O₄@MIPs 的磁性荧光探针。CdTe QDs/nano-Fe₃O₄@MIPs 的制备过程如图 1-4 所示。

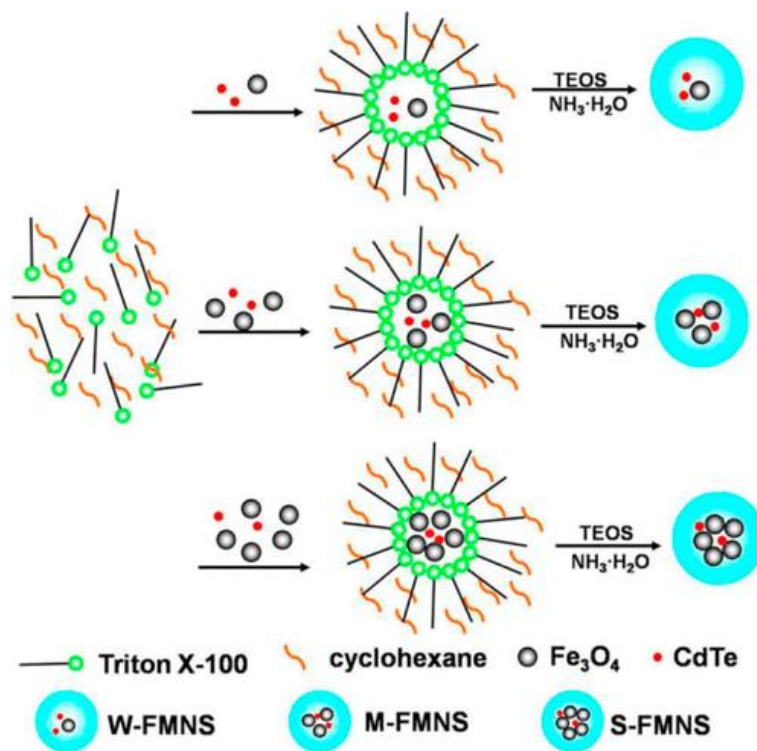


图 1-5 CdTe/Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子合成示意图^[9]

Fig. 1-5 Schematic diagram of CdTe/Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticle synthesis

Song^[9]等基于反向微乳液法合成了磁编码荧光(CdTe/Fe₃O₄)@SiO₂ 多功能纳米球, 如图 1-5 所示。将 CdTe 量子点与 Fe₃O₄ 纳米粒子同时包封于 SiO₂ 壳中, 利用氨催化条件下正硅酸乙酯(TEOS)水解缩合过程制备了荧光磁性纳米球。另外, FMNS 不同磁化程度可通过简单调节初添加 Fe₃O₄ 浓度来实现调控, 所得多功能纳米球荧光特性优异, 梯度磁化率高, 并兼具生物功能化能力。

1.2.5 微波法

相较于传统的生产工艺, 微波辐射技术展现出了更为温和的反应条件、更快的反应速度、更高的产物纯度和更均匀的形态, 这使其非常适合工业化生产, 因此在纳米材料的制备领域, 微波辐射技术得到了广泛的应用和发展。

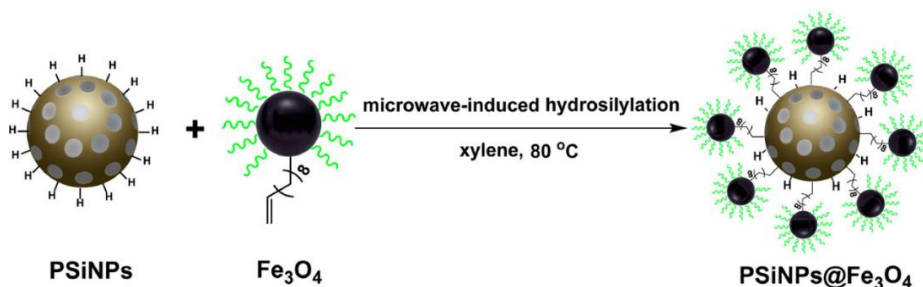


图 1-6 微波辐射法合成 PSiNPs@Fe₃O₄ 荧光纳米复合材料过程示意图^[10]

Fig. 1-6 Schematic diagram of the synthesis of PSiNPs@Fe₃O₄ fluorescent nanocomposites by microwave irradiation

Xia 等人^[10]通过微波法在发光多孔硅纳米颗粒(PSiNPs)中掺入 Fe₃O₄ 纳米粒子, 成功制备出 PSiNPs@Fe₃O₄ 荧光纳米复合材料, 如图 1-6 所示。所制备的荧光纳米复合材料具有优异的生物相容性和生物降解性, 可以进一步应用于磁靶向药物递送、磁热疗和影像引导联合治疗领域。

1.3 荧光纳米复合材料的应用

1.3.1 荧光检测

随着科技的不断发展, 环境问题日益突出, 其中有机污染物、重金属污染问题越来越引起人们的普遍重视, 有必要对污染物进行监测与治理。为了能够准确识别出这些污染物, X 射线吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)已经被用来对这些污染物进行定量分析。但这些仪器价格昂贵、耗费时间、测试繁琐。近年来, 以荧光纳米材料为载体的检测方法由于设计简单, 操作方便, 稳定性强而备受关注。

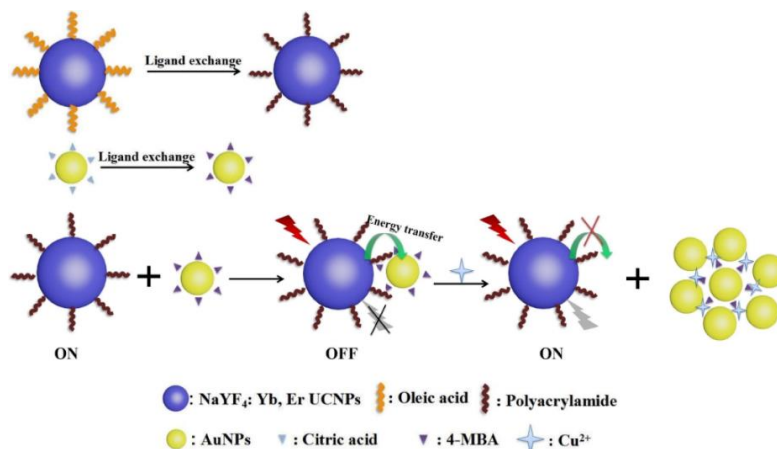


图 1-7 “off-on”型 UFRET 探针的制备示意图及 Cu²⁺ 的检测^[12]

Fig. 1-7 The preparation of “off-on” typed UFRET probe for the determination of Cu²⁺

工业的快速发展会产生很多的污染物和废物，严重影响人类健康和公共安全^[11]。Shao 等人^[12]先设计一种“off-on”的荧光纳米探针用于检测 Cu^{2+} ，如图 1-7 所示。该研究成果为开发高灵敏度和高选择性的“off-on”型超灵敏荧光探针奠定了理论与技术基础。

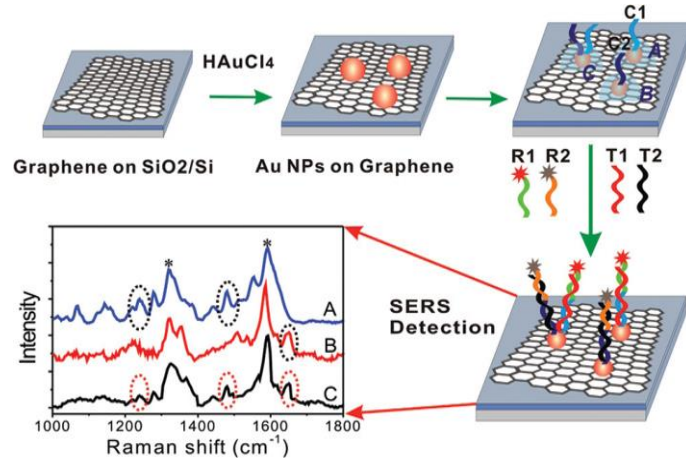


图 1-8 采用 AuNPs-GQDs 复合材料检测目标 DNA 示意图^[13]

Fig. 1-8 Schematic representation of target DNA detection using AuNPs-GQDs composites

当 Au、Ag、Cu 等金属与石墨烯结合时，可以合成同时具有金属和石墨烯双重优点的荧光纳米复合材料，并将其应用于生物化学物质的检测与分析。如图 1-8 所示，Li 等人^[13]利用金纳米粒子和石墨烯，合成了 AuNPs-GQDs 荧光纳米复合材料，可以用于 DNA 的定量检测。

1.3.2 药物的靶向运输

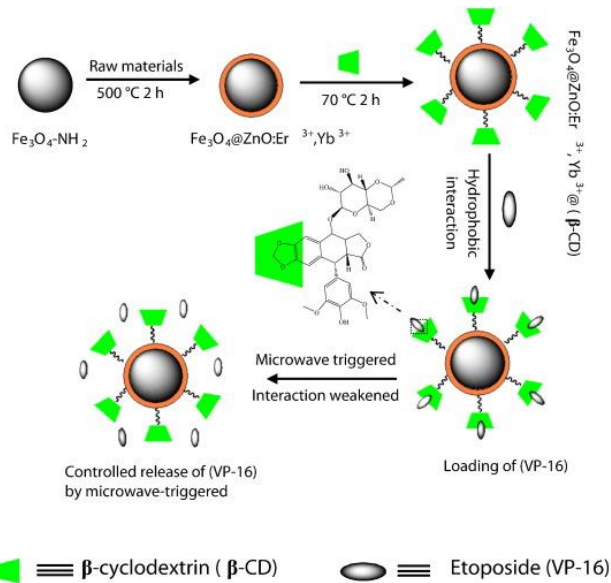


图 1-9 Fe₃O₄@ZnO:Er³⁺, Yb³⁺@β-CD 纳米复合材料的制备示意图^[14]

Fig. 1-9 Schematic illustration of creating Fe₃O₄@ZnO:Er³⁺, Yb³⁺@β-CD nanocomposites.

这些纳米复合材料不仅可以作为药物的载体，还可以在体内实现靶向运输，有效地将药物输送到病灶部位，实现药物在体内的精准释放。Peng 等人^[14]构建了一种新型核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}@\beta\text{-CD}$ 纳米粒子，并以此作为药物载体研究了化学治疗药的负载和可控释放特性，其合成及微波控制药物释放过程如图 1-9 所示。

1.3.3 癌症的治疗



图 1-10 纳米药物载体的构造和工作机理示意图^[15]

Fig. 1-10 Illustration of the construction and working mechanism of the nano drug carrier.

复合纳米粒子还具有光动力学治疗(PDT)和磁热疗等双重功能，是除药物治疗以外的一种辅助治疗手段，能够更好地抑制肿瘤生长，然而，光动力疗法的效率受到肿瘤缺氧环境的极大限制。基于此，Niu 等人^[15]用上转换纳米颗粒(UCNPs)和氧化金(Au_2O_3)在缺氧环境下制备了高效、自支撑的制氧纳米平台，如图 1-10 所示。这种光控、自支撑的制氧系统在近红外照射下有效地为 PDT 中的负载光敏剂 Ce6 提供了氧气，从而增强了肿瘤细胞在体外和体内实验中的抑制作用。

1.3.4 细胞成像

近年来，利用功能纳米荧光复合材料进行细胞成像已经成为一个热门课题。量子点在光漂白、荧光稳定性方面优于荧光染料。这些特点使得荧光量子点成为了生物细胞图像研究的热点。Rahman 等人^[16]合成了一种由两种 BODIPY 衍生物和金纳米颗粒组成的新型荧光纳米复合材料。该纳米复合材料的发光源于附着在金纳米颗粒上的两种 BODIPY 衍生物之间的 FRET 过程，而单线态氧的产生是 BODIPY 和金纳米颗粒之间热电子转移过程的结果。在金纳米颗粒上同时

实现 FRET 和等离子体-分子相互作用的方法是独一无二的，这使得纳米复合材料成为光动力疗法和细胞成像的潜在候选者。

1.4 关于荧光纳米复合材料的分类及其基于 FRET 的荧光传感

FRET 是通过供体与受体长距离偶极-偶极作用实现非辐射能量转移。在光激发过程中，供体激发态的能量可以转移到基态受体上。在供体与受体均为荧光团的情况下，FRET 一般称为荧光共振能量转移^[17]。

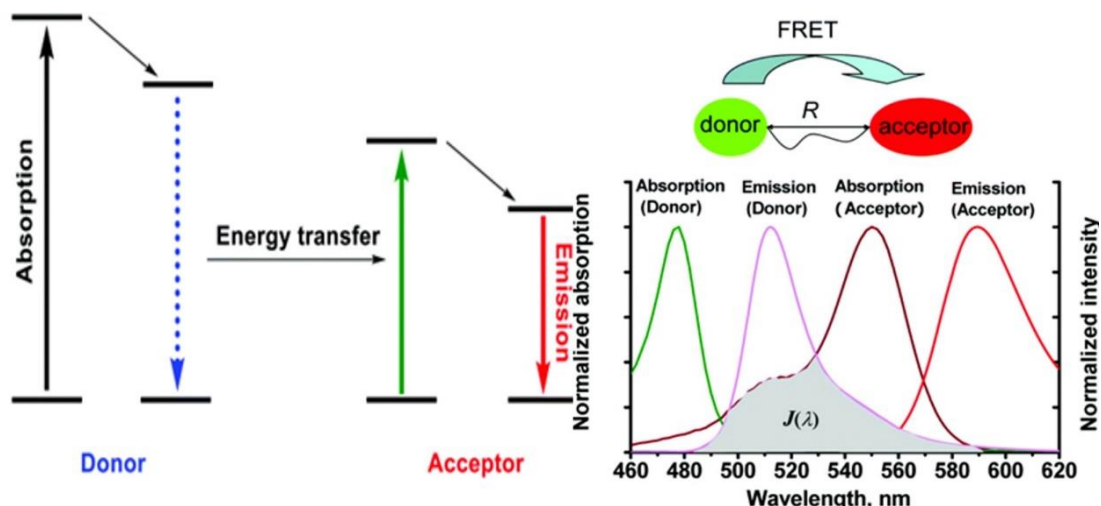


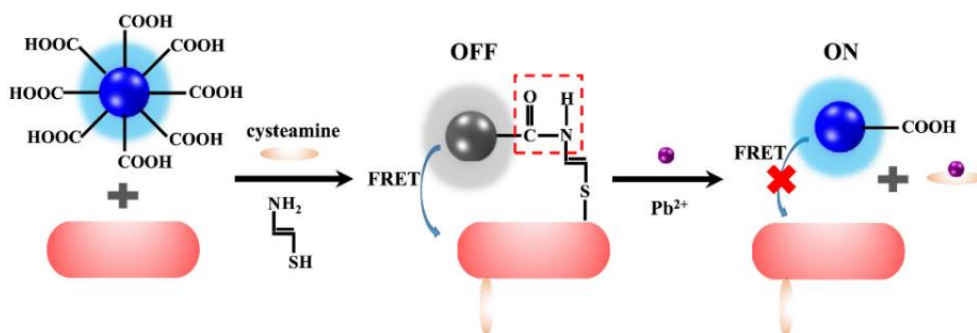
图 1-11 FRET 机理示意图^[17]

Fig. 1-11 Schematic diagram of FRET mechanism

FRET 产生需要满足如下的条件：(1) 能量供体与能量受体之间的距离必须接近；(2) 供体与受体荧光团的排列方式应该满足 FRET 的要求；(3) 供体的荧光发射光谱与受体的紫外吸收光谱必须有重叠^[18]。当 FRET 系统或分子接触到特定的目标分析物时，FRET 过程被触发或阻断，引起荧光信号的改变，从而达到检测被测物质的目的。

1.4.1 荧光碳点复合材料

碳点(CDs)属于零维碳纳米材料，一般是粒径在 10 nm 以下的碳纳米颗粒。CDs 由于具有显着的光稳定性、在水中的高溶解度、无毒、良好的生物相容性、化学惰性和高抗光漂白性等优点，被广泛用于生物医学和医药的研究^[19]。此外 CDs 还可与药物、功能染料、蛋白质等分子以共价键或非共价结合的方式组装成纳米复合物。

图 1-12 碳点和金纳米棒 FRET 系统的构建及其对 Pb^{2+} 的检测^[20]Fig. 1-12 Construction of Carbon Dots and Gold Nanorod FRET System and Detection of Pb^{2+}

Liu 等人^[20]提出了一种新的基于 FRET 的无标记检测方法，用于检测环境污染物重金属 Pb^{2+} ，如图 1-12 所示。该探针使用 CDs 作为能量供体，AuNRs 作为能量受体，半胱胺为 CDs 和 AuNRs 之间的桥梁，用于构建有效的 FRET 系统。实验结果表明，以半胱胺为桥接，CDs 和 AuNRs 之间发生 FRET 效应，CDs 荧光发生猝灭，当加入 Pb^{2+} 时， Pb^{2+} 从 CDs-cysteamine-AuNRs 复合物中去除了半胱胺分子，阻碍了 FRET 过程，从而打开了生物传感器的荧光信号。基于这些现象，将基于 FRET 的组装作为荧光探针进行 Pb^{2+} 检测。

1.4.2 贵金属纳米簇复合材料

荧光金属纳米团簇材料是一类新型的零维纳米材料。在金属纳米团簇的尺寸与费米尔波长相近的情况下，金属纳米团簇的连续态密度可被拆分为多个离散的能级，呈现出大斯托克斯位移、可调控发光、类分子带隙等特征^[21, 22]。与传统的纳米颗粒相比，金属纳米团簇展现出更强的发光能力、更出色的光稳定性、更易于调节的荧光特性以及更优越的生物兼容性。金属纳米团簇由于其独特的性质，在传感分析、生物成像等领域，它都展现出了极大的应用前景^[22]。

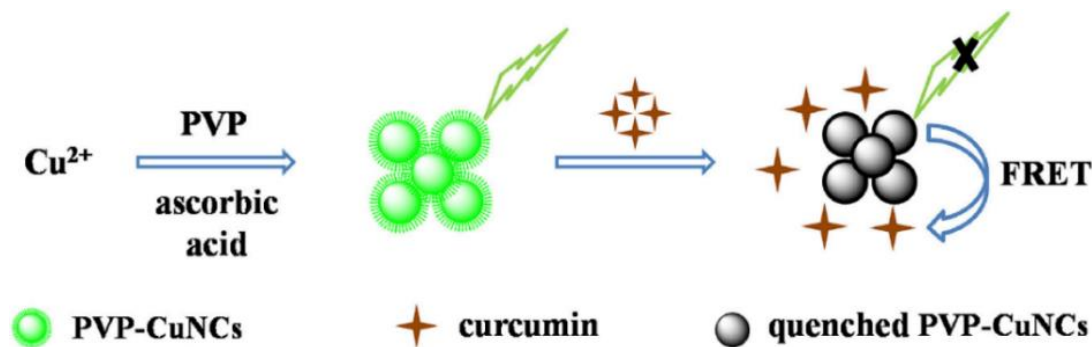
图 1-13 PVP-Cu NCs 检测姜黄素示意图^[23]

Fig. 1-13 Schematic illustration of the detection principle for curcumin based on PVP-CuNCs

Yao 等人^[23]提出了一种新的荧光策略，用通过聚乙烯吡咯烷酮模板的 CuNCs (PVP-CuNCs) 作为荧光探针检测姜黄素，如图 1-13 所示。PVP-CuNCs 的荧光发射光谱与姜黄素的紫外-可见光谱有明显的重叠，二者可以发生 FRET 效应，加入姜黄素后，由于 FRET 导致 PVP-CuNCs 的荧光猝灭。这种荧光测定方法不仅有助于未来建立更方便、更有效的姜黄素检测平台，而且还可能为改善姜黄素生物利用度的生物检测方法提供新的思路。

1.4.3 石墨烯量子点复合材料

石墨烯量子点(GQDs)是由单层或多层石墨烯组成的晶体结构，呈圆形或椭圆形。GQDs 因其结构的稳定性、良好的水溶性和低毒性等特点，广泛应用于能源和生物等多个领域^[24]。

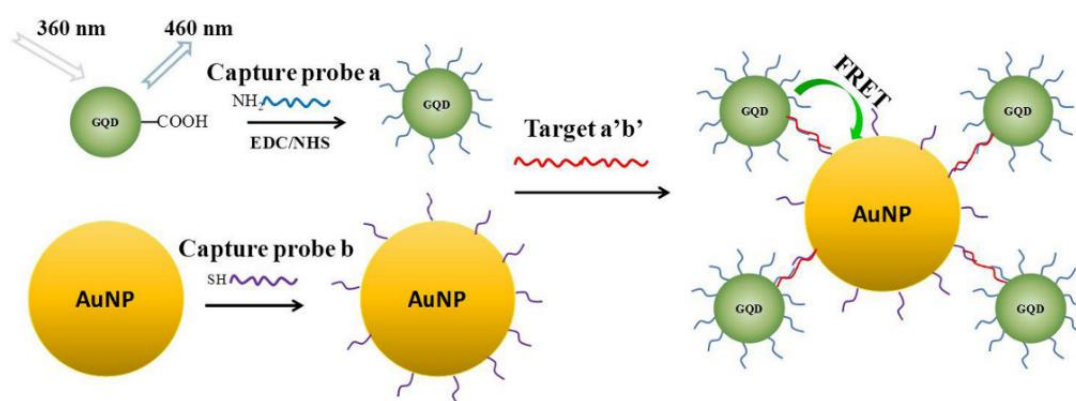


图 1-14 GQDs-AuNPs 传感器基因检测机理图^[25]

Fig. 1-14 Mechanism diagram of gene detection by GQDs-AuNPs sensor

Shi 等人^[25]将 GQDs 和 AuNPs 相结合，构建了一种新型的 FRET 生物传感器，可以用于葡萄球菌特异性基因序列检测，如图 1-14 所示。该 GQDs-AuNPs 生物传感器未来将适用于金黄色葡萄球菌的全基因组检测，有望作为食品安全和环境筛查中食源性致病菌检测的简单、灵敏、便携的平台。

1.4.4 半导体量子点复合材料

半导体量子点主要由II-IV族或III-V族元素组成，它具有斯托克斯位移大、半峰宽窄和稳定性好等优点。通过表面改性，可以使其从油溶性变为水溶性，从而成为一种非常重要的生物材料^[24]。因此，半导体量子点在生物体成像，药物输送，靶向治疗等多个方面都得到了广泛的应用。

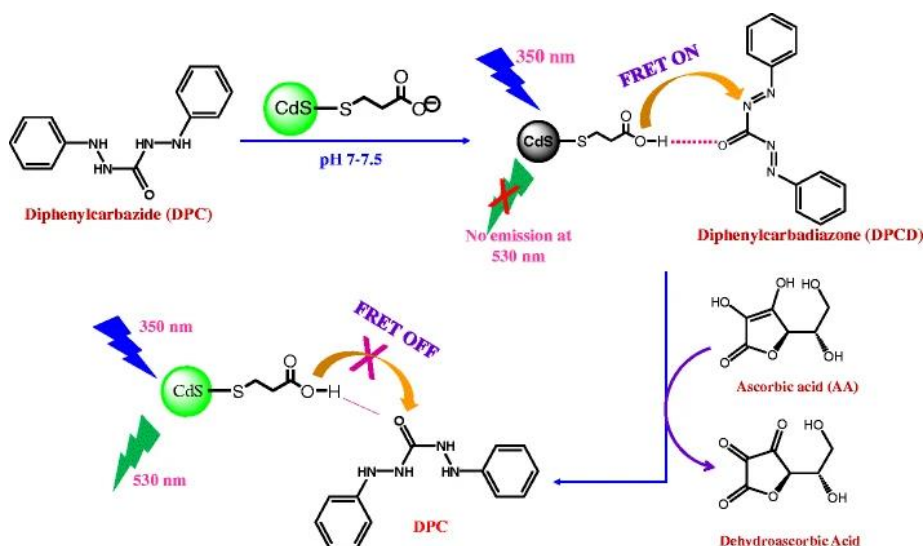
图 1-15 AA 的检测机理图^[26]

Fig. 1-15 Mechanism of AA detection

Ganiga^[26]等人基于 FRET 提出了一种用于检测维生素 C 的荧光传感器，检测机理如图 1-15 所示。二苯卡巴肼(DPC)在 QDs 的存在下转化为二苯基卡巴二氮(DPCD)以形成 QDs-DPCD 体系，可以有效地对维生素 C 进行检测。

1.4.5 钙钛矿量子点复合材料

钙钛矿量子点(PQDs)具有许多理想的光学性能，例如光致发光(PL)在整个可见光谱区域内容易调谐、量子产率高等，由于这些优势，与传统量子点相比，PQDs 作为供体会提供更高的 FRET 效率和更好的分析性能。

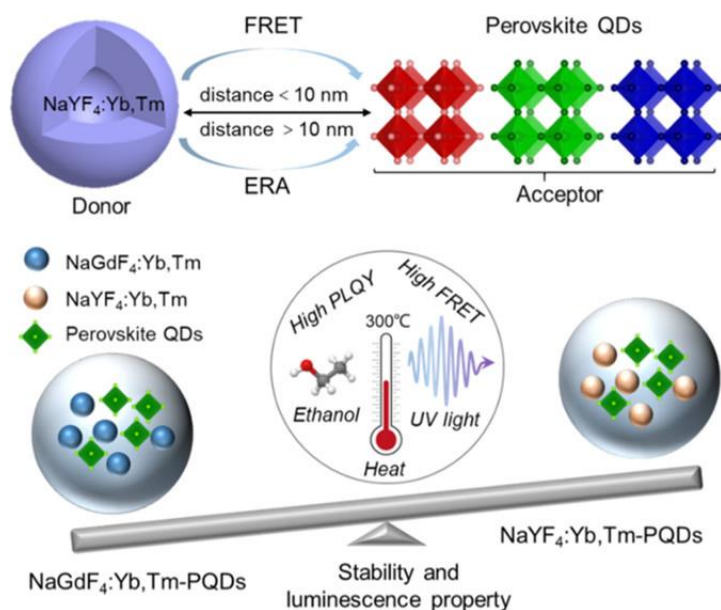
图 1-16 UCNPs 到 PQDs 的能量转移^[27]

Fig. 1-16 Energy transfer from UCNPs to PQDs

Ruan 等人^[27]基于相位匹配设计了 PQDs-UCNPs 纳米复合材料, 如图 1-16 所示。将 UCNPs 和 PQDs 结合在一个纳米晶体中形成异质结构纳米晶体。当能量供体 UCNPs 和能量受体 PQDs 在同一纳米晶体中彼此足够接近, 二者可以发生 FRET 效应。将具有不同晶体结构的 PQDs 和 UCNPs 结合以通过减少晶格失配来形成异质结构纳米晶体, 这可以增强两者之间的 FRET 效率和稳定性。

1.4.6 上转换纳米粒子复合材料

稀土元素掺杂的上转换纳米粒子(UCNPs)作为一种新型荧光材料, 因其具有较大的反斯托克斯位移、较长的激发态寿命和优异的光稳定性等出色的性能而备受关注^[28]。UCNPs 是一种结构坚固的材料, 因其在高温和极性溶剂等环境中的长期稳定性而备受推崇^[29]。镧系元素掺杂材料展现出独特的上转换发光特性, 已经被广泛的应用于激光、防伪应用和光学器件^[30]中。目前, 该材料在生物成像、生化传感器等光学领域具有重要的应用前景^[29]。

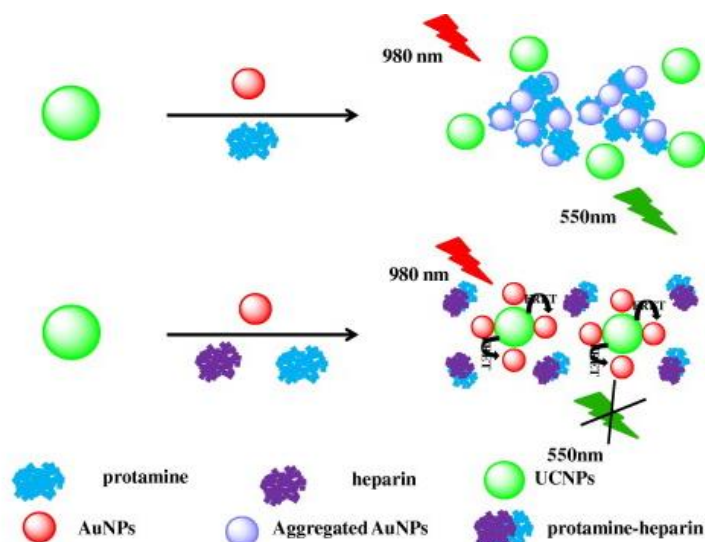


图 1-17 UCNPs-AuNPs 检测鱼精蛋白和肝素的示意图^[31]

Fig. 1-17 Schematic diagram for fluorescent detection of protamine and heparin using UCNPs-AuNPs

Qian 等人^[31]构建了一种基于 UCNPs 和 AuNPs 的荧光探针, 用于鱼精蛋白和肝素的传感, 如图 1-17 所示。该传感系统具有结构简单、线性范围宽、稳定性高、抗干扰能力强等优点, 可用于血清中肝素和鱼精蛋白的检测。这为临床诊断和治疗带来了新的可能性, 预示着在未来生物医学领域的巨大突破。

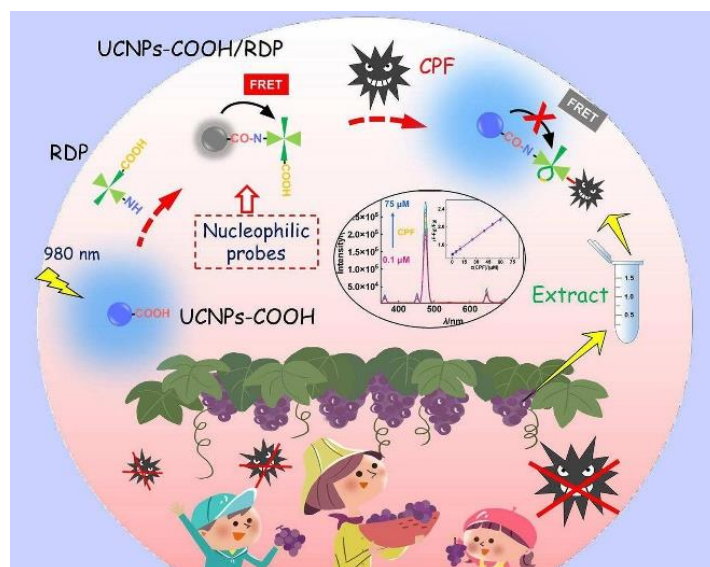
图 1-18 荧光探针的制备及毒死蜱的传感检测^[32]

Fig. 1-18 Preparation of fluorescent probes and sensing detection of chlorpyrifos

Wu 等人^[32]制备了一种基于 UCNPs 和共价偶联罗丹明衍生物(RDP)的酚类功能纳米荧光探针，用于毒死蜱的痕量检测，如图 1-18 所示。该探针以 UCNPs 为能量供体，以 RDP 为能量受体，由于二者之间的 FRET 效应，UCNPs 的荧光被 RDP 猝灭。RDP 在捕获毒死蜱时转化为螺内酯形式，这种结构转变可以阻止系统中的 FRET 效应，并使得 UCNPs 的荧光发生恢复。这项研究在选择性和灵敏度上都展现出了显著的优越性，它可以被广泛地用于食品中毒死蜱残留的迅速检测。

1.5 本论文选题思路及主要工作

基于 FRET 的荧光检测具有灵敏度高、响应快、便携性好等优点，因此在分析中发挥着重要的作用。本论文基于 FRET 机理设计了三种荧光纳米探针用于荧光检测，具体内容如下：

(1) 构建了 CdTe@ β -CD@Rh6G 复合探针用于化妆品中香豆素的检测，该体系采用 β -CD 修饰的 CdTe 作为能量供体，Rh6G 作为能量受体，Rh6G 可以通过主客体相互作用有效的被 β -CD 包封，能量从 CdTe 向 Rh6G 转移，导致 FRET 过程的发生，CdTe 荧光猝灭。加入香豆素后，FRET 过程被阻断，CdTe 的荧光恢复。该荧光传感平台可以应用于实际样品中香豆素的检测。

(2) 构建了 CsPbBr₃@SiO₂@RBH 探针用于环境水样中 Cu²⁺ 的检测，该探针采用 CsPbBr₃@SiO₂ 作为能量供体，罗丹明酰肼(RBH)作为能量受体。当激发波

长为 360 nm 时, CsPbBr₃@SiO₂@RBH 在 524 nm 处具有较强的荧光发射。加入 Cu²⁺ 后, RBH 在 550 nm 附近出现了一个紫外吸收峰, 在 580 nm 处出现荧光发射峰。随着 Cu²⁺ 浓度的增加, CsPbBr₃@SiO₂ 量子点的荧光发射光谱与 RBH 的紫外吸收光谱的重叠区域不断变大, FRET 效率不断增强。该纳米探针可以作为环境水样中 Cu²⁺ 的有效传感荧光平台。

(3) 构建了 UCNP@ γ -CD@RhB 复合探针用于多菌灵的检测, 该探针以 γ -CD 修饰的 UCNP 作为能量供体, RhB 作为能量受体, RhB 可以通过主客体相互作用有效的被 γ -CD 包封, 能量从 UCNP 转移到 RhB, 加入多菌灵后, 多菌灵(CBZ)可以通过与 RhB 竞争并与 γ -CD 结合来阻碍 FRET 效应, 致使 FRET 减弱, 上转换荧光恢复, 实现了对多菌灵的检测。

第 2 章 CdTe@ β -CD@Rh6G 复合材料的组装及香豆素检测

2.1 引言

香豆素是一种多酚类植物化学物质，在植物界有着广泛的分布^[33]。作为一种重要的香料成分，经常被用作香料和化妆品中的除臭剂^[34]。但由于其对人体具有潜在的致癌性，香豆素在这些产品中的浓度应该受到严格的限制^[35]，因此，对香豆素的浓度进行监测显得尤为重要。常用的香豆素检测方法包括高效液相色谱法(HPLC)^[36]和气相色谱法(GC)^[37]。传统的荧光分析技术由于其固有的特点，存在着需要大量的有害有机溶剂和繁琐的前处理等缺陷^[38]，荧光分析技术以其灵敏度高、响应快和便携性好等优点在分析中发挥着重要的作用。目前，已经开发出几种用于传感的荧光物质，如金属有机骨架^[39]、量子点^[40, 41]、碳点^[42, 43]和金属纳米团簇^[44]等。

半导体量子点作为一种无机纳米材料，由于其固有的电学和光学性质，在太阳能转换、光学成像、标记等领域得到了广泛的关注^[45-47]。作为荧光传感器，半导体量子点具有反应迅速、操作简单、价格低廉以及生物相容性好等优点^[48]。

量子点荧光复合材料是一种不同于纯量子点的组装材料，它既具有传统化合物的特性，又具有荧光量子点的性质。在这类复合材料中，各个部分仍然保持各自的特性，还可以产生协同效应，提高实用性^[49-51]。目前，量子点复合材料已广泛应用于药物传递^[52]、细胞成像^[53]、太阳能电池^[54]和传感^[55-57]等领域。

FRET 是一个非辐射的偶极子-偶极子配对过程。FRET 机理具有很高的选择性和灵敏度，广泛应用于各种物质的分析^[58, 59]。FRET 过程对供体和受体之间的距离具有很高的要求，通常要求距离小于 10 nm^[17]。为了获得更好的 FRET 效率和分析性能，必须通过主客体相互作用^[60]、层层组装^[61]、静电吸附^[62]等连接方式使受体与供体的距离足够接近。

目前，量子点荧光纳米材料与分子识别单元之间关系的研究对新的诊断和传感方法产生了重大影响^[63]。在此基础上，Feng 等人^[64]基于 FRET 效应设计并合成了 g-CNQDs@Zn-MOF 荧光探针，用于牛奶和维生素 B₂ 中核黄素定量检测。Ganiga 等人^[26]利用 CdS QDs 和二苯卡巴腓设计了一种用于维生素 C 荧光检测的

FRET 探针。Zhu 等人^[65]制备了基于半胱胺稳定的 CdTe QDs 和柠檬酸钠稳定的金纳米粒子的 FRET 探针，用于真实人体血浆样品中谷胱甘肽的检测。Zhang 等人^[66]采用反相微乳液法合成了 CdTe:Zn/SiO₂，它作为荧光能量供体与荧光能量受体(罗丹明 B 衍生物)构成荧光传感器，用于检测 Hg²⁺。然而，目前还没有关于基于量子点荧光纳米材料的香豆素选择性检测荧光探针的研究报道。

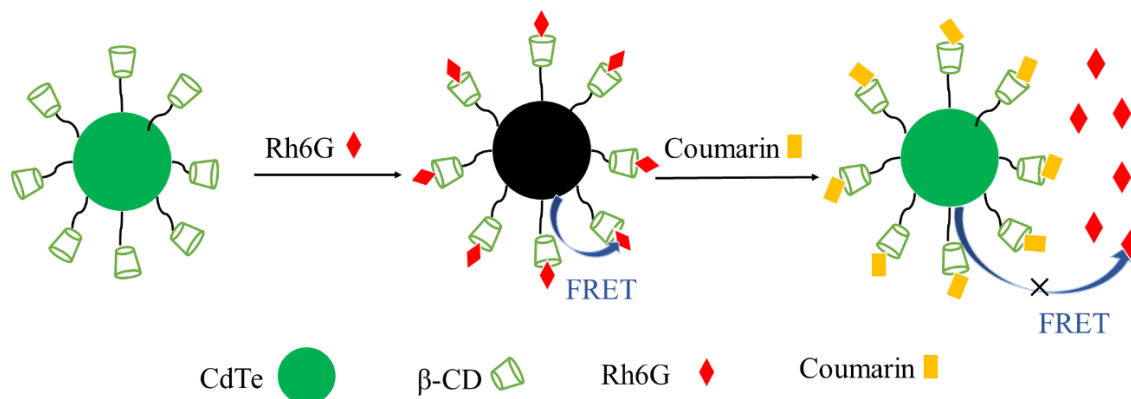


图 2-1 香豆素传感器组装过程示意图

Fig. 2-1 The Schematic illustration of the assembly process for the coumarin sensor.

为此，我们构建了一种直接测定香豆素的 FRET 纳米探针，如图 2-1 所示。该探针以 β -环糊精(β -CD)修饰的 CdTe (QDs)为能量供体，在 554 nm 处有较强的荧光发射峰。罗丹明 6G (Rh6G)作为能量受体在 525 nm 处具有紫外吸收峰，Rh6G 可以通过主客体相互作用被 β -CD 包封，从而使得 QDs 和 Rh6G 之间的距离足够接近。由于 QDs 的荧光发射光谱与 Rh6G 的紫外吸收光谱有重叠，这可能使 FRET 效应发生，能量从 QDs 转移到 Rh6G，QDs 荧光发生猝灭。由于香豆素与 β -CD 的结合系数大于 Rh6G 与 β -CD 的结合系数，当香豆素被加入到体系中，它将取代 Rh6G，FRET 过程被破坏，QDs 的荧光得以恢复。为此，基于 FRET 效应构建了直接检测香豆素的生物传感平台。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂

所有的化学物质都是最高纯度的。主要试剂有氯化镉 (CdCl₂·2.5H₂O, 99%)、巯基乙酸 (TGA, 95%)、硼氢化钠 (NaBH₄, 99%)、亚碲酸钠 (Na₂TeO₃, 99.9%)、 β -环糊精 (β -CD, 98%)、罗丹明 6G (Rh6G, 95%)、香豆素 (99%)、EDTA (C₁₀H₁₆N₂O₈, 99%)、苯甲酸钠 (C₇H₅NaO₂, 99%)、甘氨酸 (C₂H₅NO₂, 99%)、

甘露醇 ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, 99%)、甘油 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, 99.7%)、海藻酸钠 ($(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na})_n$)、尿素 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 99%)、柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99%)和柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$, 98+%), 均直接从探索试剂平台上购买并使用。所有其他分析试剂在使用前也无需进一步提纯。

2.2.2 实验仪器

用岛津仪器技术公司的 XRD-6100 型衍射仪进行了 XRD 表征。用美国 FEI 公司的透射电镜(TEM)对其形态特征进行了表征。用德国 Bruker 公司的红外光谱仪进行了红外表征。采用上海精科 LS5 UV-Vis 光谱仪对样品进行了 UV-Vis 吸收谱的测定。荧光光谱用日立 F-7100 荧光分光光度计测定。用爱丁堡 FLS1000 荧光光谱仪, 以 360 nm 激光为激发源, 获得了时间分辨荧光衰减。

2.2.3 复合材料的制备

2.2.3.1 CdTe 量子点的合成

根据文献, 合成了 CdTe 量子点^[67]。将 0.4110 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ 溶于 90 mL 蒸馏水中并置于三口烧瓶中, 通过不断搅拌使新加入的 0.277 mL TGA 全部溶解, 用 1.0 mol/L NaOH 将 pH 调至 10.5, 在 N_2 环境中驱除溶液中的溶解氧。在 N_2 下加入 0.1 g NaBH_4 和 0.0222 g Na_2TeO_3 , 并在 100 °C 下加热回流 2 h。得到水溶性 CdTe QDs。

2.2.3.2 CdTe@ β -CD@Rh6G 的组装

根据文献, 合成了 β -CD 功能化 CdTe QDs ($\text{CdTe}@\beta\text{-CD}$)^[67]。将 1g β -CD 溶于 50 mL 水中, 加入到制备好的 CdTe QDs 溶液中, 在 100 °C 回流 2 小时, 得到 $\text{CdTe}@\beta\text{-CD}$ 。将 $\text{CdTe}@\beta\text{-CD}$ 与 Rh6G 以 1:1 的质量比混合, 搅拌 24 小时。通过离心干燥得到了所需的复合材料。

2.2.3.3 香豆素的检测及选择性测试

将 5 mg $\text{CdTe}@\beta\text{-CD}@\text{Rh6G}$ 溶于 10 mL 去离子水中。100 μL 探针溶液中加入不同浓度的香豆素。充分摇晃后, 将试管置于室温下 60 分钟。用荧光光谱仪在 400~700 nm 波长范围内记录了混合物的荧光发射强度。

将复合材料 $\text{CdTe}@\beta\text{-CD}@\text{Rh6G}$ 分别与干扰物(柠檬酸钠、甘油、聚乙烯吡咯烷酮、EDTA、海藻酸钠、甘氨酸、苯甲酸钠、尿素、甘露醇和柠檬酸)混合

对香豆素的选择性进行测试。所加入的香豆素浓度为 $20\ \mu\text{M}$ ，其它物质浓度为 $800\ \mu\text{M}$ (40 倍)，测定了它们的荧光发射光谱。

2.2.3.4 化妆品样品中香豆素的测定

用上述方法测定了各种化妆品中香豆素的浓度。将含有 $1\ \text{g}$ 样品(防晒霜、喷雾剂、乳剂)的 $10\ \text{mL}$ 甲醇溶液超声波 $30\ \text{min}$ ，然后向混合溶液中加入 $10\ \text{mL}$ 去离子水，离心后将 $1\ \text{mL}$ 上清液加入 $\text{CdTe}@\beta\text{-CD}@\text{Rh6G}$ 溶液中，测定荧光发射光谱。

2.3 结果与讨论

2.3.1 TEM 和 XRD 表征

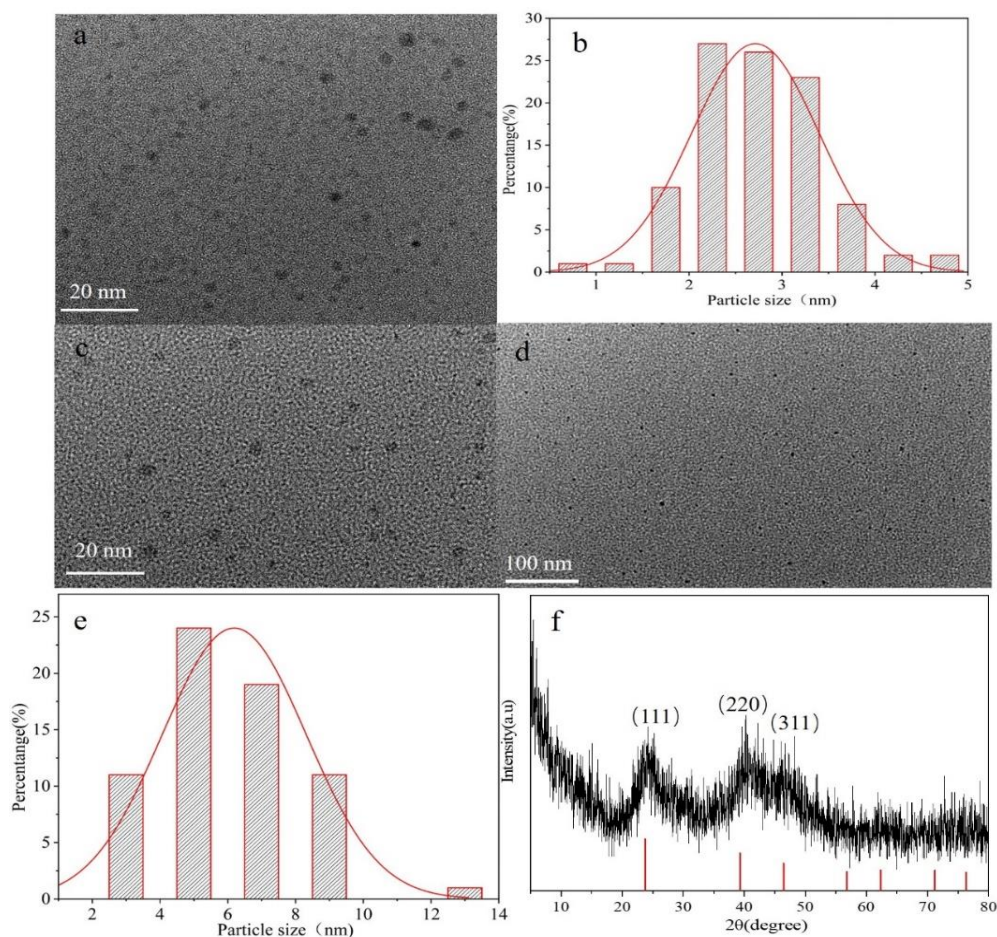


图 2-2 CdTe 的 TEM 图(a)及粒径分布图(b); $\text{CdTe}@\beta\text{-CD}@\text{Rh6G}$ 的 TEM 图(c,d)及粒径分布图(e); (f) CdTe 量子点的 XRD 表征, 红线为 CdTe 的标准数据图(JCPDS15-0770)

Fig. 2-2 TEM image (a) and particle size distribution (b) of CdTe; TEM image (c,d) and particle size distribution (e) of $\text{CdTe}@\beta\text{-CD}@\text{Rh6G}$; XRD characterization of CdTe QDs (The red line is the standard data graph of CdTe (JCPDS15-0770)) (f).

为了更好的确定所制备纳米粒子的形貌和尺寸,进行了 TEM 表征。如图 2-2a 所示, CdTe 量子点大部分呈球形, 从图 2-2b 可以看出, CdTe 量子点的平均尺寸约为 3.2 nm。图 2-2c、d 为 CdTe@ β -CD@Rh6G 组装材料的透射电镜图像。从图 2-2e 可以观察到, 复合材料的直径约为 6.0 nm, 由于其改性, 所合成的组装材料尺寸变大, 并且分散性良好。在图 2-2f 中为 CdTe 量子点的 XRD 衍射图, 从该图可以看出, 样品在 23.8°、39.8° 和 46.4° 处有三个特征峰, 这些峰的位置与 JCPDS 15-0770 标准卡片上的位置完全吻合, 并且三个的衍射峰分别与(111)、(220)和(311)晶面对应, 上述结果证实了 CdTe 量子点的成功制备。

2.3.2 红外光谱表征

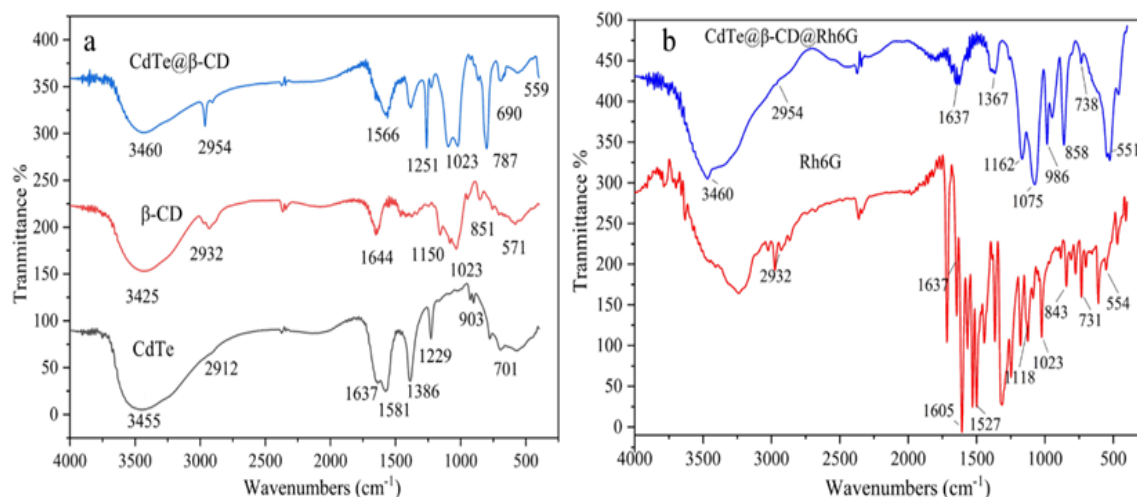


图 2-3 (a)分别为 CdTe QDs, β -CD 和 CdTe@ β -CD 的 FT-IR 光谱; (b)分别为 Rh6G 和 CdTe@ β -CD@Rh6G 的 FT-IR 光谱

Fig. 2-3 FT-IR spectra of CD (red), CdTe QDs(black), CdTe@CD(blue) (a) and Rh6G (red), CdTe@CD@ Rh6G (blue) (b)

各组装材料的红外光谱表征如图 2-3 所示。在图 2-3(a)中, CdTe 量子点在 1386 和 1581 cm^{-1} 处的吸收峰是羰基的伸缩振动峰, 而在 2500-2600 cm^{-1} 处无吸收峰, 这表明了 TGA 分子已经和量子点发生了配位, 这是用来稳定纳米颗粒和防止纳米颗粒团聚的^[68]。在 1023 cm^{-1} 处的吸收峰为 CdTe@ β -CD 的 C-C/C-O 耦合拉伸振动, 表明 β -CD 可能已经连接到量子点表面。同时, 在图 2-3(b)中, 1637 cm^{-1} 是 Rh6G 的 C=O 伸缩振动, CdTe@ β -CD@Rh6G 中包含 CdTe@ β -CD 和 Rh6G 的特征峰, 表明 CdTe@ β -CD@Rh6G 纳米探针已经成功合成。

2.4 荧光检测

2.4.1 FRET 机制

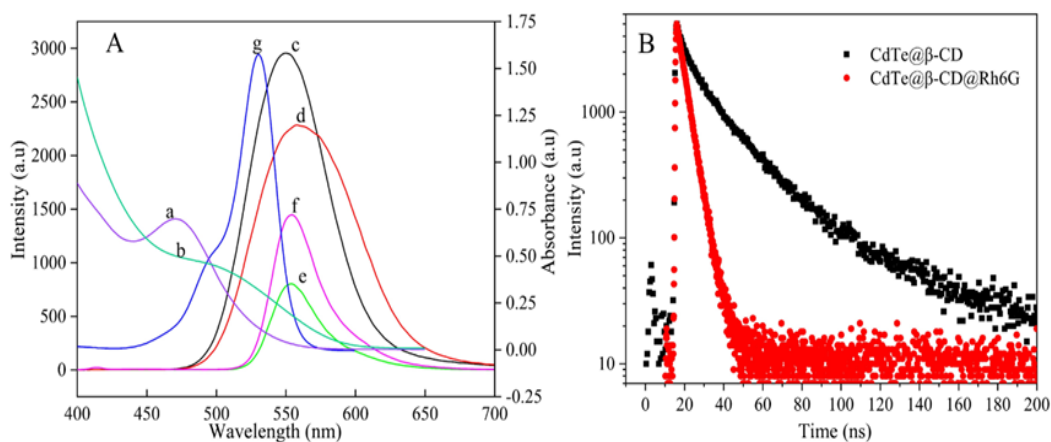


图 2-4 (A) CdTe QDs (a)、CdTe@β-CD (b) 和 Rh6G (g) 的吸收光谱, CdTe QDs(c)、CdTe@β-CD (d)、CdTe@β-CD@Rh6G(e) 和 CdTe@β-CD@Rh6G+coumarin (f)在 360 nm 激发下的荧光发射光谱; (B)分别为 CdTe@β-CD 和 CdTe@β-CD@Rh6G 在 554 nm 处的荧光寿命

Fig. 2-4 (A) The absorption spectra of 0.5 mg mL^{-1} CdTe QDs solution (a), CdTe@β-CD (b) and Rh6G (g); Fluorescence spectra of 0.5 mg mL^{-1} solution of CdTe QDs (c), CdTe@β-CD (d), CdTe@β-CD@Rh6G (e) and CdTe@β-CD@Rh6G + 25 μM coumarin (f) at 360 nm light; (B) Fluorescence decay spectra for CdTe@β-CD and CdTe@β-CD@Rh6G at 554 nm emission wavelength.

CdTe QDs、CdTe@β-CD 和 Rh6G 在 400-650 nm 之间的吸收光谱如图 2-4A(a、b 和 g)所示。结果表明,在 525 nm 处, Rh6G 有一个明显的吸收峰,而 CdTe QDs、CdTe@β-CD 在 525 nm 处没有吸收峰。在 360 nm 激发光源下,记录了 CdTe QDs(c)、CdTe@β-CD (d)、CdTe@β-CD@Rh6G(e)和 CdTe@β-CD@Rh6G 的荧光发射光谱,如图 2-4a(c、d、e 和 f)所示。QDs 在 554 nm 处有较强的发光,但组装后荧光强度下降。其原因是有机化合物的振动频率会抑制组装材料的发射^[69],在 Rh6G 进一步复合后发射强度有所降低。根据 FRET 理论,从供体到受体的能量传递与距离有关^[70]。由于 QDs(供体)的发射光谱和 Rh6G(受体)的吸收光谱之间的光谱重叠,使得 FRET 效应发生,导致量子点的荧光猝灭。但由于香豆素与 β-CD 的结合系数大于 Rh6G 与 β-CD 的结合系数,因此加入香豆素后,香豆素可以取代 Rh6G, FRET 过程被阻断, QDs 的荧光发生恢复。综合以上分析可知,本探针可以实现对香豆素的传感。

为了进一步验证 QDs 与 Rh6G 之间的 FRET 行为，以 360 nm 激光为激发源，在 554 nm 处测量了 CdTe@ β -CD 和 CdTe@ β -CD@Rh6G 溶液的荧光寿命。如图 2-4B 所示，CdTe@ β -CD 呈现三个指数衰减过程，最长荧光寿命为 28.9 ns。而 CdTe@ β -CD@Rh6G 的荧光寿命下降到 12.4 ns，并有两次指数衰减，进一步表明了从 QDs 到 Rh6G 的 FRET 效应^[71]。

2.4.2 材料制备与传感时间的优化

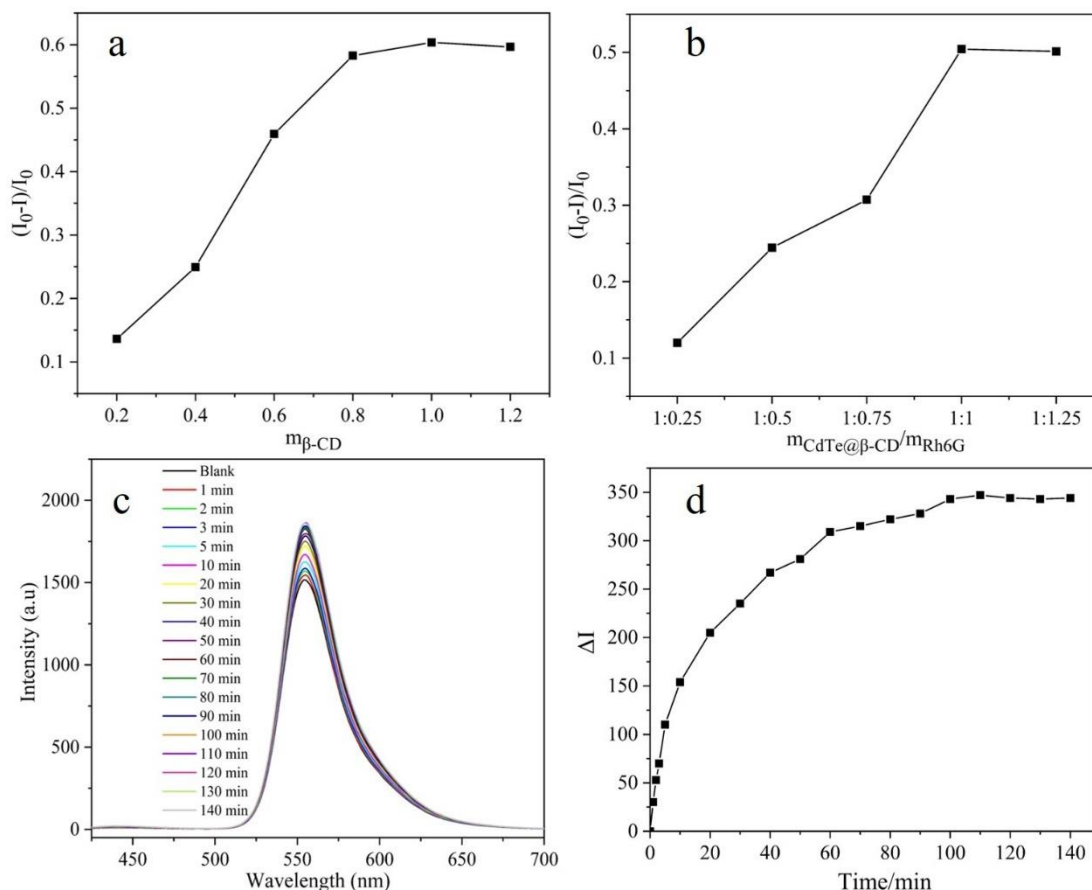


图 2-5 β -CD 质量(a)和 Rh6G 用量(b)对复合材料荧光猝灭度的影响(I_0 为 CdTe@ β -CD 的初始荧光强度, I 为随条件变化后的荧光强度); (c) CdTe@ β -CD@Rh6G 与香豆素在 360 nm 激发下不同反应时间的荧光发射光谱; (d) 不同反应时间荧光强度的猝灭度($\Delta I = I_0 - I$); (CdTe@ β -CD@Rh6G: 0.5 mg mL^{-1} , 香豆素: $10 \mu\text{M}$)

Fig. 2-5 The effect of the β -CD mass (a) and Rh6G amount (b) on the relative fluorescence quenching degree of the composites (I_0 is the original intensity of CdTe@ β -CD, I is the fluorescence intensity as a function of the conditions); (c) Fluorescence emission spectra of CdTe@ β -CD@Rh6G with coumarin at different reaction times excited at 360 nm light source; (d) The quenching degree

($\Delta I = I_0 - I$) of emission intensity in various react times; (CdTe@ β -CD@Rh6G: 0.5 mg mL⁻¹, coumarin: 10 μ M)

β -CD 的用量是影响 FRET 效应的一个重要因素, 因为只有 Rh6G 进入到 β -CD 中才能诱导 FRET 过程。因此研究了 β -CD 用量对 FRET 过程的影响。在 CdTe@ β -CD@Rh6G 的制备过程中, 改变 β -CD 的质量, 得到不同的 CdTe@ β -CD@Rh6G, 分别测试 554 nm 处的荧光猝灭度($I_0 - I$)/ I_0 , 如图 2-5a 所示。结果表明, ($I_0 - I$)/ I_0 随 β -CD 量的增大而增大, 这可能是由于 β -CD 含量的增加可以容纳更多的 Rh6G, 使得 FRET 效率增强。当 β -CD 添加量大于 1.0 g 时, ($I_0 - I$)/ I_0 变化不大。因此, 选择 1.0 g 的 β -CD 用量进行进一步实验。

用 Rh6G 对 CdTe@ β -CD 的荧光猝灭过程进行了表征, 荧光光谱如图 2-5b 所示。在 CdTe@ β -CD 溶液加入 Rh6G 后, CdTe@ β -CD 的荧光发射强度逐渐降低。当 CdTe@ β -CD 与 Rh6G 的质量比增加到 1:1 时, 猝灭效率保持不变。这是 CdTe@ β -CD 与 Rh6G 的最佳质量比为 1:1 的原因, 而过量的 Rh6G 被洗掉。因此, 最优的质量比为 1:1 进行合成实验。

为了确定最佳反应时间, 测量了 CdTe@ β -CD@Rh6G 与香豆素在不同反应时间下的荧光发射光谱(图 2-5c)并绘制了其变化程度曲线(图 2-5d)。结果表明, 在 100 min 内, 荧光猝灭度随反应时间的增加而增加。因此, 选择 100 min 的最佳响应时间进行进一步的传感实验。

2.4.3 传感过程

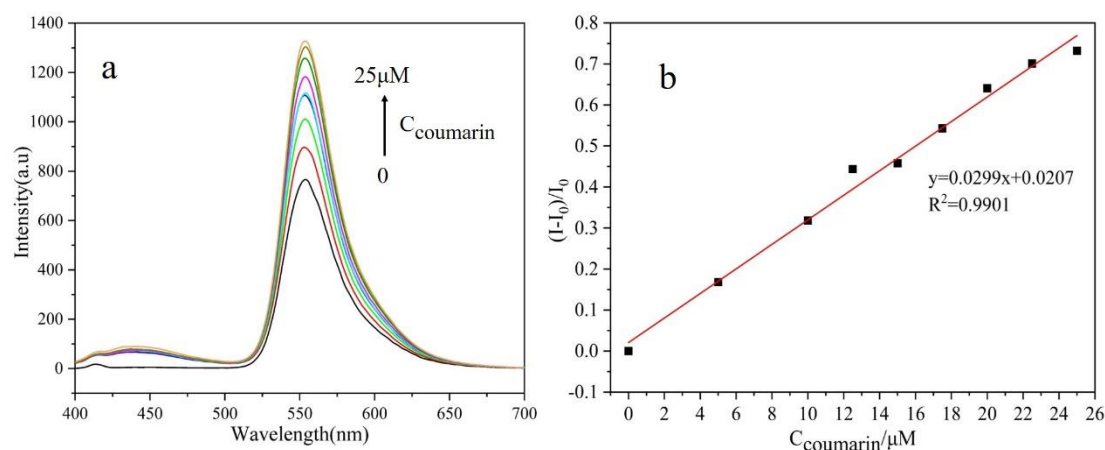


图 2-6 (a) 0.5 mg mL⁻¹ 的 CdTe@ β -CD@Rh6G 水溶液与 0-25 μ M 香豆素在 360 nm 激发下的荧光光谱; (b) 554 nm 处的荧光恢复度与香豆素浓度线性关系图, I_0 为初始荧光发射强度, I 为不同浓度香豆素的荧光发射强度

Fig. 2-6 (a) the fluorescence spectra of 0.5 mg mL^{-1} CdTe@ β -CD@Rh6G added with 0-25 μM coumarin at 360 nm excited light source; (b) Linear plot of fluorescence recovery and coumarin concentration at 554 nm, I_0 is the initial fluorescence emission intensity and I is the fluorescence emission intensity at different coumarin concentrations.

为了显示纳米探针的灵敏度, 还研究了香豆素浓度对 CdTe@ β -CD@Rh6G 荧光强度的影响(图 2-6a)。在 0~25 μM 范围内, 随着香豆素浓度的增加, 体系在 554 nm 处的荧光强度逐渐增强。在 554 nm 处, 荧光峰位置没有明显变化, 表明在不同浓度的香豆素存在下, 量子点分散较为均匀, 这是由于 β -CD 配体作为一种保护性的基团在避免 QDs 聚集方面起着重要作用。这些结果表明, CdTe@ β -CD@Rh6G 可作为检测香豆素的灵敏性传感器。

为了实现对香豆素的定量检测, 图 2-6b 描述了在 554 nm 处的荧光恢复程度与香豆素浓度之间的线性关系。由于越来越多的香豆素取代了 Rh6G, FRET 过程受到阻碍, 在 0~25 μM 范围内, 荧光恢复程度呈线性增加, 其线性方程为 $(I-I_0)/I_0=0.0207+0.0299 C_{\text{coumarin}}$ ($R^2=0.9901$)

根据该探针荧光光谱在 554 nm 处的荧光恢复趋势, 在添加不同量香豆素的情况下, 用公式($\text{LOD}=K\text{Sd}/m$)计算其检出限(LOD)^[72]。其中 Sd 为空白测量值的标准差; m 是荧光恢复度与香豆素浓度的斜率, K 是可信水平, 通常设置为 3, 根据前述方程计算出的 LOD 为 0.64 μM 。

2.4.4 干扰试验

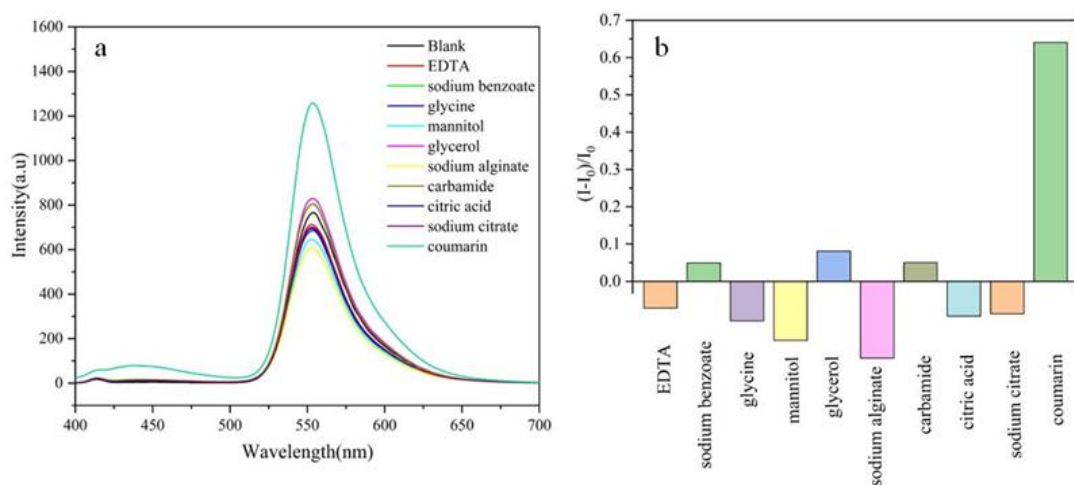


图 2-7(a)在 360 nm 激发下, 0.5 mg mL^{-1} CdTe@ β -CD@Rh6G 溶液中加入 20 μM 的香豆素以及 800 μM 各种常见物质(EDTA、苯甲酸钠、甘氨酸、甘露醇、甘油、海藻酸钠、尿素、

柠檬酸和柠檬酸钠)的荧光发射光谱；(b)荧光纳米探针在 554 nm 处加入香豆素或其他干扰物质的荧光恢复度直方图(I_0 和 I 分别为加入香豆素或干扰物质前后的荧光强度)

Fig. 2-7 (a) The fluorescence emission graphs of 0.5 mg mL^{-1} CdTe@ β -CD@Rh6G added with $20 \text{ }\mu\text{M}$ coumarin or $800 \text{ }\mu\text{M}$ common substances (such as EDTA, sodium benzoate, glycine, mannitol, glycerol, sodium alginate, carbamide, citric acid, and sodium citrate) at 360 nm excitation. (b) The bar graph of the fluorescence recovery degree for the materials at 554 nm added with interfering reagents or not (I_0 is the original intensity and I is the intensity with coumarin or other interfering substances)

本项研究在引入多种干扰性物质后，我们对所构建的 FRET 传感平台在香豆素检测方面的选择性进行了深入研究。在评价抗干扰性能时，香豆素浓度为 $20 \text{ }\mu\text{M}$ ，而所有干扰物质为 $800 \text{ }\mu\text{M}$ (40 倍)。苯甲酸钠、甘氨酸、甘露醇、甘油、海藻酸钠、尿素、柠檬酸和柠檬酸钠等干扰物质常存在于化妆品样品中。从图 2-7 可以看出，加入香豆素后强度明显增加，而引入其他常见共存物质则无明显变化。结果表明，该传感器对香豆素具有较好的选择性，且灵敏度较高，可以满足对实际样品分析的需求。因此，CdTe@ β -CD@Rh6G 纳米探针可用于化妆品中香豆素的直接检测。

2.5 实际样品检测

2.5.1 复合材料对化妆品中香豆素的检测

表 2-1 化妆品样品中香豆素的测定结果

Table 2-1 Spiked recovery results for coumarin sensing employing the assembly materials in cosmetic samples

样本	添加香豆素 (μM)	检测香豆素 (μM)	恢复率 (%)	RSD (%, n=5)
防晒霜	5.0	4.8	96	1.89
喷雾	5.0	4.92	98.4	3.6
乳液	5.0	5.28	105.6	2.9

为了评价本方法的准确性、重复性和选择性，使用该探针对化妆品中的香豆素进行检测，结果见表 2-1。添加香豆素的回收率为 96%~105.6%，RSD 为 1.89%~3.6%。结果表明，所合成的探针可以用于化妆品中香豆素的检测。

2.5.2 与其他文献的对比

参考其他文献，对各探针的检测性能进行比较，对比结果如表 2-2 所示。

表 2-2 与其他文献的对比

Table 2-2 Comparison of the performance of different methods for coumarin detection

方法	检测限(μM)	线性范围(μM)	文献
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs-RB}$	0.11	3.4-171	Yang et al. (2022) ^[73]
NaYF-cit-CD-Rh6G	0.74	2.5-32.5	Yang et al. (2019) ^[74]
荧光光谱法	6.9	13.7-82.1	Poláček et al. (2015) ^[75]
GC	84.8	170-3420	Rahim et al. (2011) ^[76]
HPLC	1.37	3.4-684.3	Hrobonova et al. (2020) ^[36]
$\text{CdTe}@ \beta\text{-CD}@ \text{Rh6G}$	0.64	0-25	本文工作

此外，表 2-2 给出了该探针与在过去几年中其他探针检测香豆素的对比。从表中可以看出，所建立的方法与其他已报道的方法相比，具有合适的线性范围和检测限。

2.6 结论

基于 FRET 机理，建立了一种高灵敏度、高选择性检测化妆品中香豆素的 FRET 探针。该纳米探针以 CdTe QDs 作为能量供体，Rh6G 作为能量受体。Rh6G 的紫外-可见吸收光谱与 CdTe QDs 的荧光光谱有很好的重叠，因此 QDs 的荧光强度降低。在香豆素存在下，由于香豆素与 $\beta\text{-CD}$ 的结合系数大于 Rh6G 与 $\beta\text{-CD}$ 的结合系数，Rh6G 被香豆素取代，从而使 QDs 的荧光发射强度恢复。结果表明， $\text{CdTe}@ \beta\text{-CD}@ \text{Rh6G}$ 纳米探针可以作为化妆品中香豆素的有效传感荧光平台。

第 3 章 CsPbBr₃@SiO₂@RBH 复合材料的组装及 Cu²⁺ 检测

3.1 引言

铜离子(Cu²⁺)作为人体生理学中不可或缺的微量元素之一, 在生物过程中扮演着至关重要的角色^[77]。Cu²⁺ 作为生理功能中的一种神经递质, 可以帮助产生红细胞, 此外, 也是各种酶的辅助因子^[78,79]。然而, Cu²⁺ 在人体内的过度累计会导致多种严重的疾病, 如阿尔茨海默症^[80]、帕金森病^[80]、门克斯氏症^[81]和威尔逊病^[82]。此外, 铜在工业中的广泛使用导致了对水环境的巨大破坏^[83]。因此设计一种准确而灵敏的方法来检测环境中的 Cu²⁺ 浓度是非常有必要的。传统的 Cu²⁺ 检测技术有: 火焰原子吸收光谱法^[84]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[85]和激光烧蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICPMS)^[86]等。尽管这些方法在准确性和选择性上都表现得相当出色, 但它们的不足之处在于样本的预处理过程复杂、操作步骤繁琐, 以及分析所需的时间较长^[87], 限制了其进一步应用。荧光分析法因其高度的灵敏性和简便的操作方式而逐渐成为研究领域的焦点^[88]。

FRET 是一种非辐射能量转移过程, 供体的激发态能量通过分子间电偶极子的相互作用传递给基态受体^[89, 90]。在 FRET 系统中, 要求供体的荧光发射光谱和受体的紫外吸收光谱有重叠, 供体和受体之间的距离要足够接近^[91,92]。FRET 传感技术因其高度的灵敏性和出色的选择性, 已经成为离子检测领域的理想选择。

全无机卤化物钙钛矿量子点(PQDs)在过去几年中得到了蓬勃的发展^[93]。PQDs 具有许多理想的光学性能, 例如光致发光(PL)在 410-700 nm 的整个可见光谱区域内容易调谐、量子产率(QY)超过 90%^[93, 94]等。由于这些优势, 与传统量子点相比, PQDs 作为供体会提供更高的 FRET 效率和更好的分析性能。然而, PQDs 很容易受到环境中 H₂O 和 O₂ 的影响, 限制了其在其他领域的应用^[95]。为了解决这个问题, 之前的研究人员已经报道了一些解决方案, 如配体交换^[95]、二氧化硅壳^[96]、聚合物封装^[97]等, 这些方案可以很好的提高 PQDs 的水稳定性。

迄今为止, 基于钙钛矿量子点的 FRET 探针已被开发用于检测生物分子、金属离子和小分子^[98]。Lu 等人^[99]开发了一种基于 FRET 的荧光纳米传感器, 该传感器采用了二氧化硅和磷脂共封装的水稳定的全无机 CsPbBr_3 量子点作为能量供体, 用于检测食品、水和生物样品中的罗丹明 6G, 这为水稳钙钛矿量子点在水相传感应用中开辟了一条新途径。Ahmed 等人^[100]通过原位一步技术将 CsPbBr_3 量子点与沸石咪唑框架(ZIF-8)连接在一起, 实现了对 4-硝基苯胺和罗丹明蓝染料分子的痕量检测。

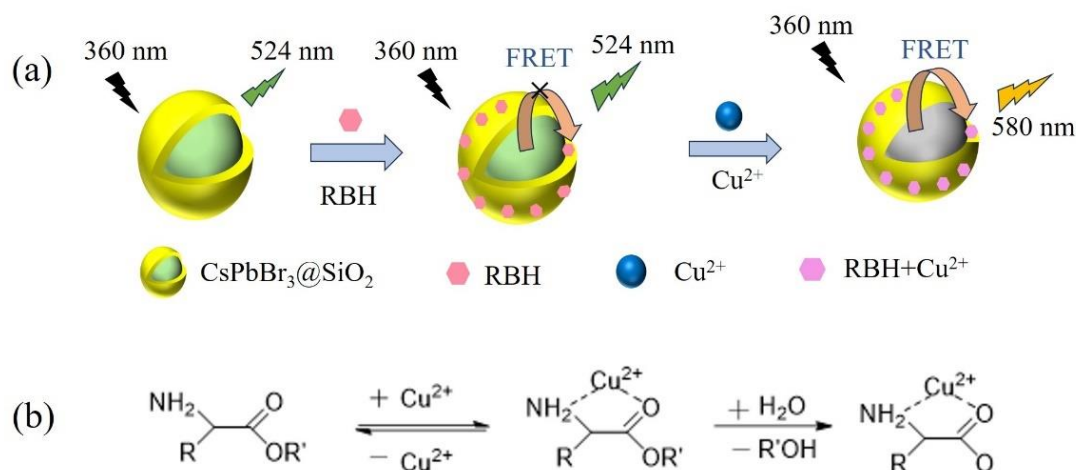


图 3-1 (a) $\text{CsPbBr}_3@SiO_2@RBH$ 检测 Cu^{2+} 机理图; (b) RBH 与 Cu^{2+} 的反应机理

Fig. 3-1(a) Mechanism of Cu^{2+} detection by $\text{CsPbBr}_3@SiO_2@RBH$; (b) Mechanism of RBH reaction with Cu^{2+}

基于此, 我们构建了一种直接测定 Cu^{2+} 的 FRET 纳米探针, 如图 3-1 所示。在该系统中, $\text{CsPbBr}_3@SiO_2$ 作为能量供体, 罗丹明酰肼(RBH)作为能量受体, 二者通过静电相互作用结合在一起。在 Cu^{2+} 存在下, RBH 与 Cu^{2+} 发生配位反应, 导致 RBH 在 580 nm 处出现一个荧光发射峰, 在 550 nm 附近出现了一个紫外吸收峰, RBH 的紫外吸收光谱与 $\text{CsPbBr}_3@SiO_2$ 的荧光发射光谱产生重叠, FRET 过程发生, 能量从 $\text{CsPbBr}_3@SiO_2$ 转移到 RBH。随着 Cu^{2+} 浓度的增加, $\text{CsPbBr}_3@SiO_2$ 的荧光强度不断降低, RBH 荧光强度不断增强。因此, 基于 FRET 效应构建了直接检测 Cu^{2+} 的生物传感平台。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂

所有的化学物质都是最高纯度的。主要试剂有溴化铯(CsBr, 99.9%)、油胺(OAm, 90%)、油酸(OA, AR)、正硅酸甲酯(TMOS, 99%)、二溴化铅(PbBr₂, 99%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, AR)、水合肼(N₂H₄·H₂O, 85%)、硫酸镁(MgSO₄, 98%)、罗丹明 B (RhB, 98%)、氯化钾(KCl, 99%)、氯化钴(CoCl₂, 99%)、氯化锰(MnCl₂, 99%)、氯化钙(CaCl₂, 99%)、氯化铝(AlCl₃, 99%)、氯化铜(CuCl₂, 99%)和氯化钡(BaCl₂, 99%)，直接从探索试剂平台上购买并使用。乙醇、甲苯购自国药控股(中国上海)。

3.2.2 实验仪器

用美国 FEI 公司的透射电镜(TEM)对其形态特征进行了表征，用岛津仪器技术公司的 XRD-6100 型衍射仪(CuK α 辐射)进行 XRD 表征。用 Escalab 250XI 光电子能谱仪进行了 XPS 表征，使用德国 Bruker 公司的红外光谱仪对其红外光谱进行表征，N₂ 吸附-脱附测试在 Micromeritics 3Flex 全功能型多用吸附仪进行，Zeta 电位测试在 ZETASIZER+PRO 型纳米粒度及电位分析仪上进行，用上海精科的 LS5 UV-Vis 光谱仪进行 UV-Vis 光谱测试，采用日立公司提供的 F-7100 荧光分光光度计进行荧光光谱测定。

3.2.3 复合材料的制备

3.2.3.1 CsPbBr₃@SiO₂ 的制备

通过改进文献方法，合成了 CsPbBr₃@SiO₂ 量子点^[101]。42.6 mg 的 CsBr 和 73.4 mg 的 PbBr₂ 在 5 mL DMF 中搅拌 30 min 使其溶解。然后分别注射 0.5 mL OA 和 0.2 mL OAm。澄清溶液后，将 1 mL 的反应物加入到 10 mL 的甲苯中。8000 rpm 离心 5 min，弃上清液。沉淀物用甲苯清洗两次，最后再溶于 20 mL 甲苯中。在 CsPbBr₃ 甲苯溶液中加入 1.6 mL TMOS，40 °C 反应 12 h，0.5 h 后加入 100 μ L 的去离子水，最后得到黄色的 CsPbBr₃@SiO₂ 量子点。用甲苯清洗两次后，反应物在 50 °C 真空干燥箱中干燥 5 小时，可得到 CsPbBr₃@SiO₂ 量子点。

3.2.3.2 RBH 的合成

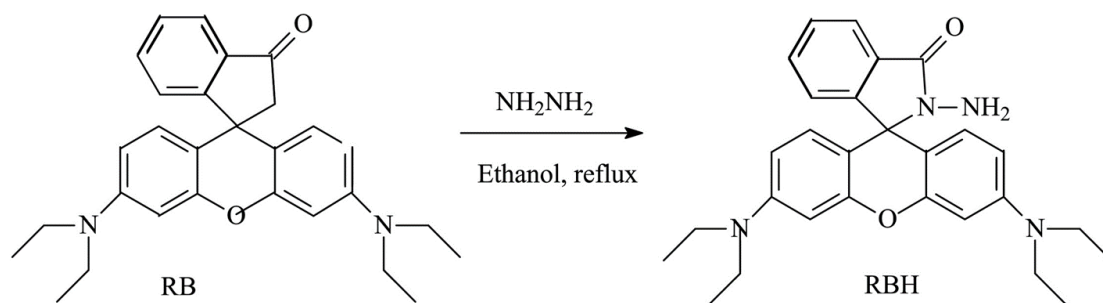


图 3-2 RBH 的合成

Fig. 3-2 Synthesis of RBH

通过文献方法，合成了 RBH^[102]，合成路线如图 3-2 所示。首先，将 1.92 g 的罗丹明 B 溶于 30 mL 无水乙醇后置于三颈烧瓶中，室温下剧烈搅拌，形成均匀的溶液；然后，将 6 mL 水合肼(80%)缓慢加入到混合溶液中。加完后，将搅拌好的混合物在 85℃ 油浴中回流 12 h，然后冷却至室温。旋转蒸发后得到固体产物，将其溶于 60 mL 盐酸溶液(1 mol·L⁻¹)中；随后，在不断搅拌下将 70 mL 的 NaOH 溶液(1 mol·L⁻¹)滴加到上述溶液中，得到白色沉淀。将沉淀用去离子水洗涤几次后将反应混合物在室温下干燥 24 小时，即可得到 RBH 固体产物。

3.2.3.3 CsPbBr₃@SiO₂@RBH 的合成及对 Cu²⁺ 的检测

将 CsPbBr₃@SiO₂ 量子点与 RBH 在磷酸盐缓冲溶液中搅拌过夜，最后离心干燥可得到最终产物。在 5 mg mL⁻¹ 的探针溶液中加入不同浓度的 Cu²⁺ 溶液，然后对其进行了荧光发射光谱和紫外吸收光谱测试。

3.2.3.4 Cu²⁺ 的选择性测试及对环境水样中 Cu²⁺ 进行检测

将 5 mg mL⁻¹ 的 CsPbBr₃@SiO₂@RBH 探针分别与干扰离子混合(Ca²⁺、Al³⁺、K⁺、Ba²⁺、Co²⁺、Mg²⁺、Mn²⁺)对 Cu²⁺ 的选择性进行研究。所加入的 Cu²⁺ 浓度为 15 μM，干扰离子浓度为 300 μM (20 倍)，测定了它们的荧光光谱。最后对环境水样中的 Cu²⁺ 进行了测试，将同等量的待测样品加入到 CsPbBr₃@SiO₂@RBH 和 Cu²⁺ 的混合溶液中，测量其荧光光谱。

3.3 合成表征

3.3.1 TEM 和 XRD 相关表征

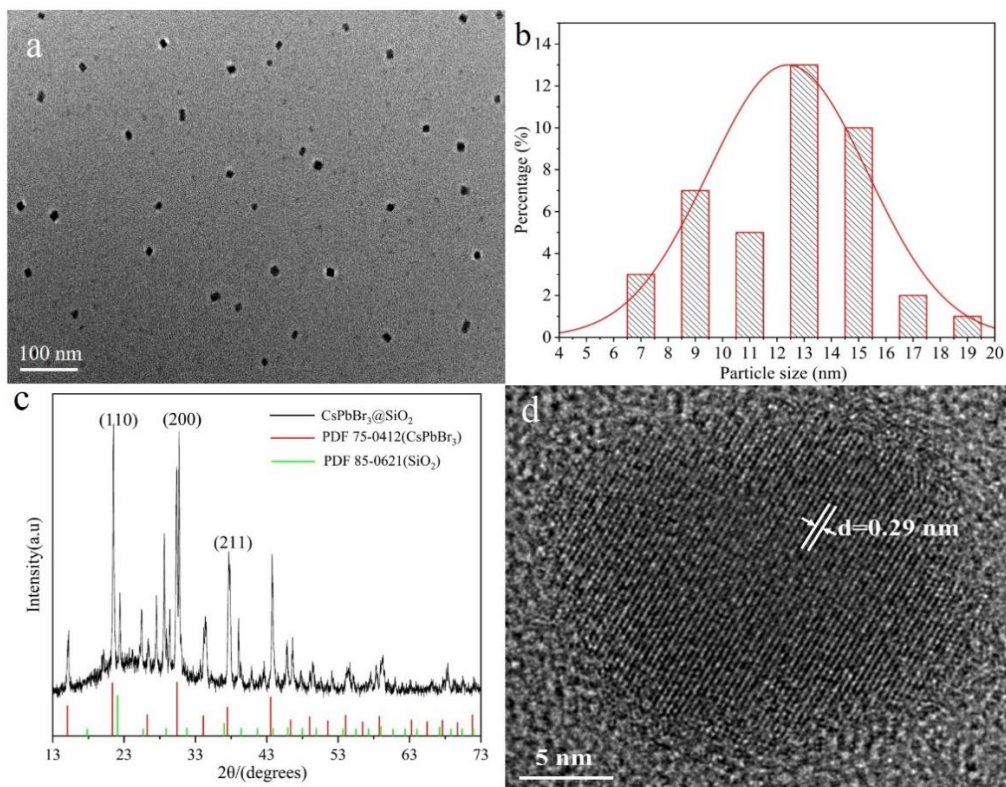


图 3-3 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的 TEM 图(a)、 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的粒径分布图(b)、 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的 XRD 表征(c)、 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的 HR-TEM 图(d)

Fig. 3-3 TEM plot of $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ (a), particle size distribution of $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ (b), XRD characterization of $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ (c), HR-TEM plot of $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ (d)

为了更好的确定所制备材料的形貌和尺寸，进行了 TEM 表征。图 3-3(a)清楚地看出 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 分布较为均匀，呈现边界不清晰的立方形态，这是由于 TMOS 水解产生的二氧化硅吸附在 CsPbBr_3 表面。从图 3-3(b)可以看出， $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的平均粒径为 12.4 nm。使用 XRD，对 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的晶体结构进行了表征，如图 3-3(c)所示。在 $2\theta = 21.375^\circ$ ， 30.409° ， 37.422° 有三个明显的衍射峰，各峰的位置与 CsPbBr_3 标准卡片(PDF 75-0412)对应的(110)、(200)和(211)晶面对应，这表明 CsPbBr_3 晶体形成了立方相，在 $2\theta = 21.478^\circ$ 处的特征衍射峰验证了硅涂层结构的存在^[101]。此外，图 3-3(d)中的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像表明 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的晶格间距为 0.29 nm，对应于 CsPbBr_3 的(110)晶面。

3.3.2 XPS 表征

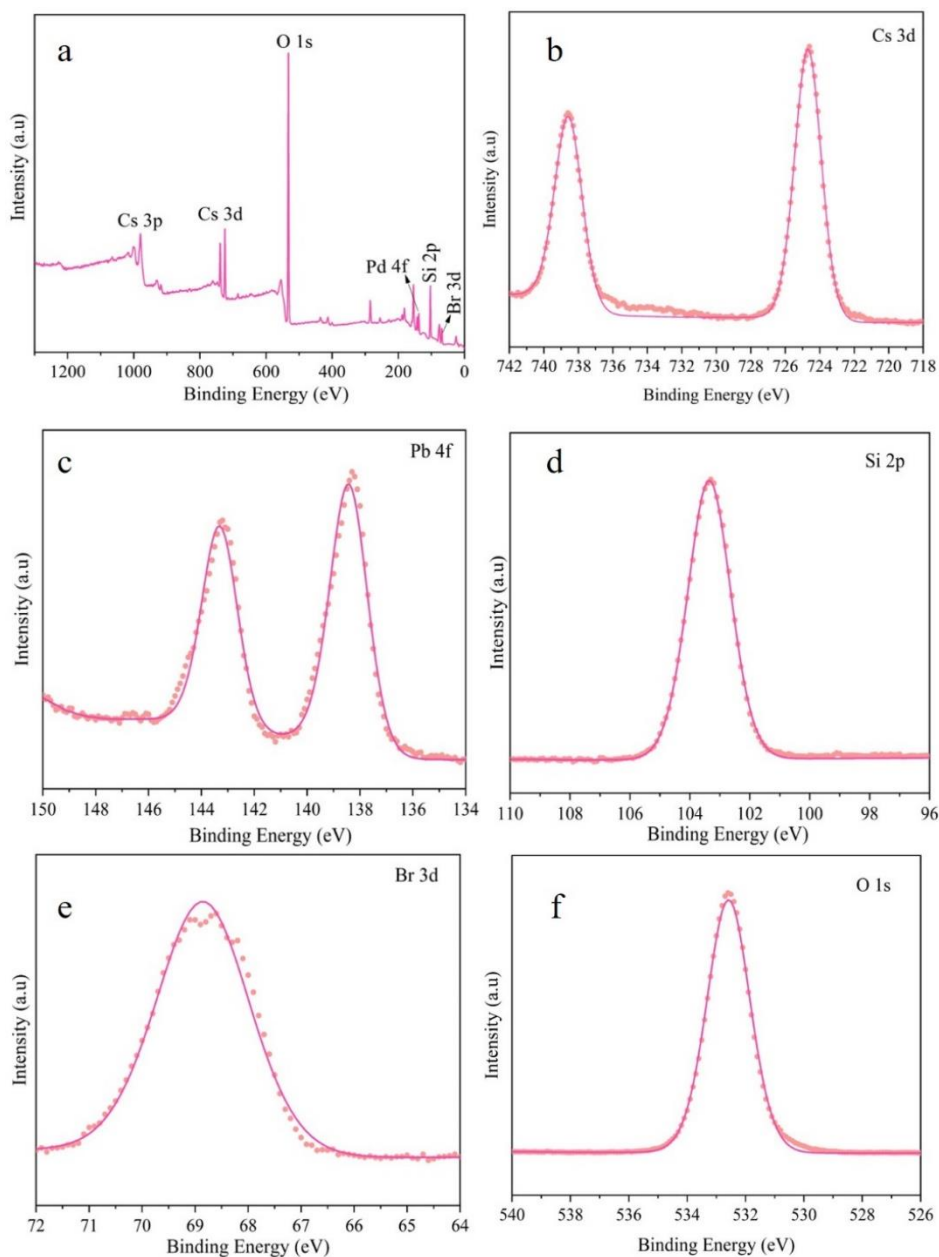


图 3-4 (a) $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的 XPS 谱图, (b) Cs 3d、(c) Pb 4f、(d) Si 2p、(e) Br 3d、(f) O 1s 元素的 XPS 谱图

Fig. 3-4 (a) $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ XPS spectride, (b) Cs 3d, (c) Pb 4f, (d) Si 2p, (e) Br 3d and (f) O 1s elementide XPS spectride.

利用 X 射线光电子能谱(XPS)技术, 对 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的元素组成进行了分析, 如图 3-4 所示。从图中可以看出 Pb、Cs、Br、O、Si 元素同时存在于 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 中, 这与文献中所描述的结构相一致, 说明了 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的被成功合成^[103]。

各组装材料的红外光谱如图 3-6 所示。与 CsPbBr_3 的红外光谱相比， $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 在 1081 cm^{-1} 处出现了一个吸收峰，这是 Si-O-Si 的反对称拉伸振动，证实了被硅层包裹^[101]。在 RBH 的红外光谱中， 3736 cm^{-1} 处的吸收峰可能是氨基在此处出现的吸收峰，在 1121 和 1222 cm^{-1} 处的吸收峰分别是 C-N 键和醚氧键的吸收峰，结合 RBH 的核磁共振氢谱证明了 RBH 已经被成功合成了出来。在 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 中既出现了 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 峰，又出现了 RBH 的峰，表明 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 的成功合成。

3.3.5 N_2 吸附-脱附测试及 Zeta 电位表征

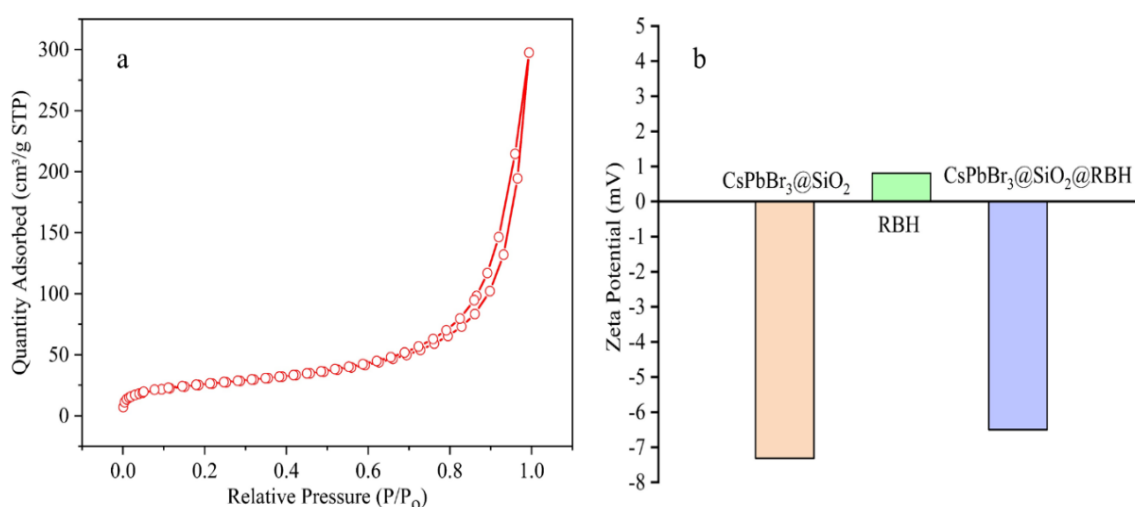


图 3-7 (a) $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的氮吸附-脱附曲线，(b) $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 、RBH 以及 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 的 Zeta 电位图

Fig. 3-7 Nitrogen adsorption-desorption curves of (a) $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$, and (b) Zeta potential plots of $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$, RBH, and $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$.

为了进一步确定 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 和 RBH 之间的结合方式，进行了氮吸附-脱附以及 Zeta 电位测试。图 3-7(a)为 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的氮吸附-脱附曲线，可以看出该曲线属于 III 型等温曲线，说明 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 没有孔^[104]。从图 3-7(b)可以看出， $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 和 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 的 Zeta 电位值分别为 -7.32 mV 、 -6.5 mV ，与 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的电位相比， $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 的电位增加了 0.82 mV ，这归因于 RBH 所带的正电荷，这表明了 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 和 RBH 是通过正电荷与负电荷之间的静电相互作用结合在了一起。

3.4 荧光检测

3.4.1 发生 FRET 的机理

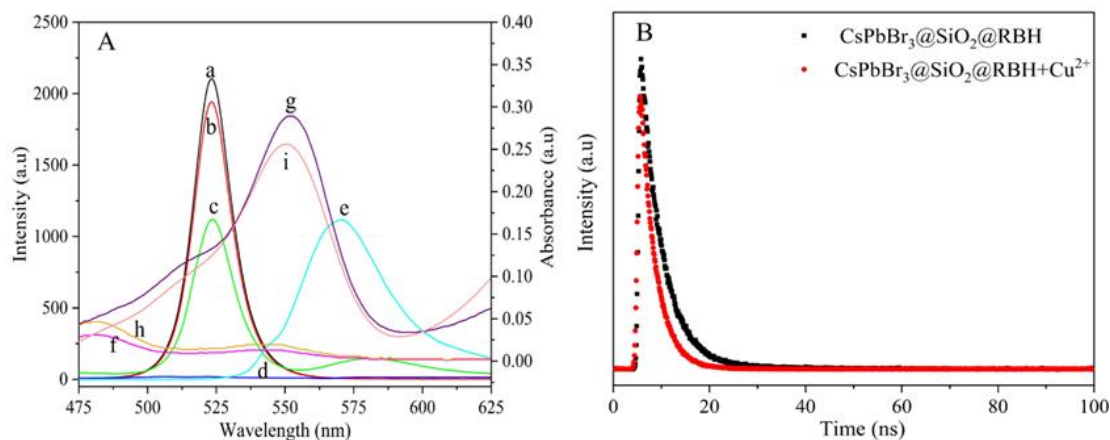


图 3-8 (A) 360 nm 激发波长下, CsPbBr₃@SiO₂ (a)、CsPbBr₃@SiO₂@RBH (b)、CsPbBr₃@SiO₂@RBH + Cu²⁺ (c)、RBH (d)和 RBH + Cu²⁺ (e) 的荧光发射光谱, RBH (f)、RBH + Cu²⁺ (g)、CsPbBr₃@SiO₂@RBH (h)、CsPbBr₃@SiO₂@RBH + Cu²⁺ (i)的紫外吸收光谱; (B) CsPbBr₃@SiO₂@RBH 和 CsPbBr₃@SiO₂@RBH + Cu²⁺ 在 524 nm 处的荧光寿命

Fig. 3-8 (A) Fluorescence emission spectrum of CsPbBr₃@SiO₂ (a), CsPbBr₃@SiO₂@RBH (b), CsPbBr₃@SiO₂@RBH + Cu²⁺ (c), RBH (d), and RBH + Cu²⁺ (e) at 360 nm excitation wavelengths, RBH (f), RBH + Cu²⁺ (g), CsPbBr₃@SiO₂@RBH (h), CsPbBr₃@SiO₂@RBH + Cu²⁺ (i) ultraviolet absorption spectrum; (B) Fluorescence lifetime of CsPbBr₃@SiO₂@RBH and CsPbBr₃@SiO₂@RBH + Cu²⁺ at 524 nm emission wavelength.

RBH 对 Cu²⁺ 具有高度选择性。图 3-8A(d、e)和图 3-8A(b、c)分别给出了加入 Cu²⁺ 前后 RBH 和 CsPbBr₃@SiO₂@RBH 的荧光发射光谱,可以看出 RBH 和 CsPbBr₃@SiO₂@RBH 在未加入 Cu²⁺ 时,几乎不发荧光,在 Cu²⁺ 存在下, RBH 与 Cu²⁺ 发生配位, RBH 开螺环,产生了强烈的荧光发射。图 3-8A(f、g)和图 3-8A(h、i)分别给出了加入 Cu²⁺ 前后 RBH 和 CsPbBr₃@SiO₂@RBH 的紫外吸收图, RBH 和 CsPbBr₃@SiO₂@RBH 在未加入 Cu²⁺ 时,没有出现紫外吸收峰,而在 Cu²⁺ 存在下,在 550 nm 处出现了一个明显的紫外吸收峰,这也是因为 RBH 与 Cu²⁺ 之间发生了配位反应^[96]。图 3-8A(a)给出了 360 nm 激发波长下 CsPbBr₃@SiO₂ 的荧光发射光谱,可以看出在 524 nm 处有一个 CsPbBr₃@SiO₂ 的荧光发射峰,与 RBH 在 550 nm 处的紫外吸收峰有较大的重叠面积。由于

$\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 带负电, RBH 带正电, 二者可以通过静电相互作用吸附在一起。因此, 所制备的荧光纳米复合材料满足 FRET 发生的基本条件。

为了进一步验证 CsPbBr_3 与 RBH 之间的 FRET 效应, 以 360 nm 的激发波长下, 测量并比较了 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 在有和没有 Cu^{2+} 的情况下在 524 nm 处的荧光寿命。如图 3-8B 所示, 在没有 Cu^{2+} 存在时, $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 荧光寿命呈现二次指数衰减, 最长荧光寿命为 6.15 ns。而当 Cu^{2+} 存在时, $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 的荧光寿命下降到 3.23 ns, 呈两次指数衰减, 进一步证明了从 CsPbBr_3 到 RBH 的 FRET 效应^[71]。

3.4.2 CsPbBr_3 和 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的光学性质

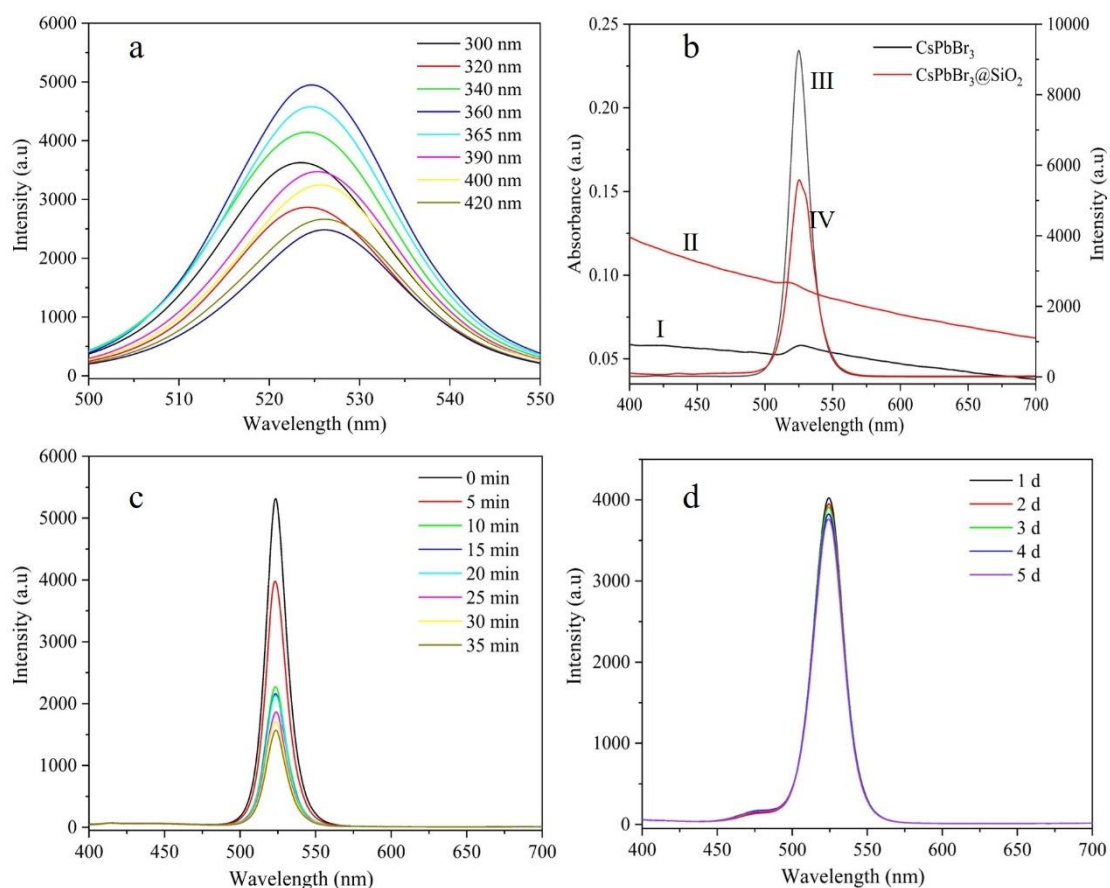


图 3-9 (a)不同激发波长下 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的荧光发射光谱, (b) $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 和 CsPbBr_3 的紫外吸收光谱(I、II)和荧光发射光谱(III、IV), (c)不同时间下 CsPbBr_3 溶液的荧光光谱, (d)不同时间下 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 溶液的荧光光谱

Fig. 3-9 (a) Fluorescence emission spectra of $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ at different excitation wavelengths. (b) UV absorption spectra (I, II) and fluorescence emission spectra (III, IV) of

CsPbBr₃ and CsPbBr₃@SiO₂, (c) fluorescence spectra of CsPbBr₃ solution at different times, (d) fluorescence spectra of CsPbBr₃@SiO₂ solution at different times

为了确定 CsPbBr₃@SiO₂ 的最佳激发波长, 测定了 CsPbBr₃@SiO₂ 在不同激发波长下的荧光强度, 如图 3-9(a)所示。从图中可以看出, 随着激发波长的增加, CsPbBr₃@SiO₂ 在 524 nm 处的荧光强度逐渐增加, 当激发波长达到 360 nm 时, 荧光强度最强。而当激发波长超过 360 nm 时, CsPbBr₃@SiO₂ 在 524 nm 处的荧光强度随着激发波长的增加而逐渐减弱。因此, 我们选择 360 nm 作为最佳激发波长, 在后续实验过程中均以该波长作为激发波长。如图 3-9(b)所示, CsPbBr₃@SiO₂ 的吸收光谱与 CsPbBr₃ 基本相同, 并且 CsPbBr₃@SiO₂ 在 524 nm 处的荧光特征峰与 CsPbBr₃ 相比强度有所下降。

此外, 我们还比较了 CsPbBr₃ 和 CsPbBr₃@SiO₂ 的稳定性。如图 3-9(c、d)所示, CsPbBr₃ 在水溶液中 35 min 之内, 荧光强度急剧下降, 而 CsPbBr₃@SiO₂ 溶液在五天之内荧光强度几乎保持不变, 这是由于硅涂层的存在大大增强了钙钛矿量子点的稳定性^[101]。

3.4.3 实验条件的优化

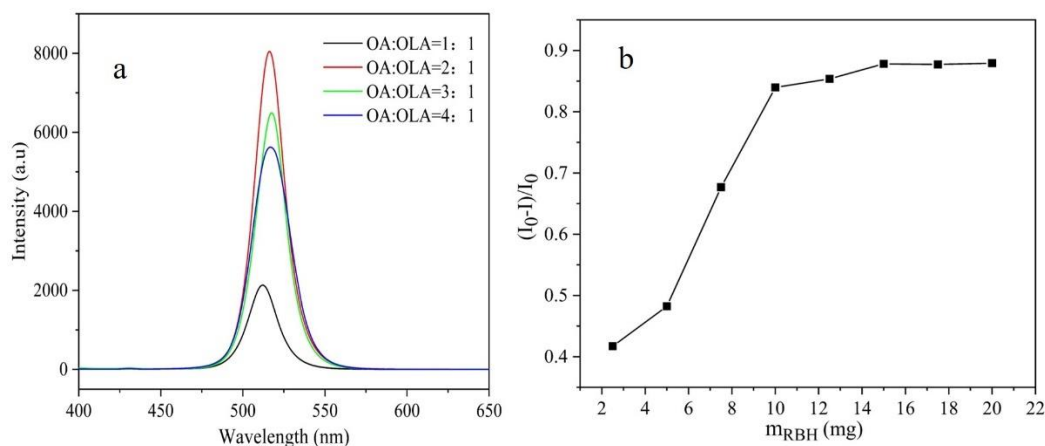


图 3-10 (a) 油酸和油胺的比例对 CsPbBr₃@SiO₂ 荧光强度的影响; (b) RBH 的用量对复合材料荧光猝灭度的影响(I_0 为 CsPbBr₃@SiO₂ 的初始荧光强度, I 为加入相应量 RBH 的荧光强度)

Fig. 3-10 (a) Effect of the ratio of oleic acid and oleamine on the fluorescence intensity of CsPbBr₃@SiO₂; (b) Effect of the amount of RBH on the fluorescence quenching degree of the composite (I_0 is the fluorescence intensity of CsPbBr₃@SiO₂ and I is the fluorescence intensity after the addition of the corresponding amount of RBH)

通过控制变量，探究了油酸和油胺的比例对 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 荧光强度的影响，如图 3-10(a)所示。从图中可以看出当加入油酸和油胺的体积比为 2:1 时， $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的荧光强度最强，因此，我们选择体积比 2:1 作为加入油酸和油胺的最佳比例。此外，用 RBH 对 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的荧光猝灭过程进行了研究，改变 RBH 的量，得到不同的 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ ，分别测试 524 nm 处的荧光猝灭度 $(I_0-I)/I_0$ ，如图 3-10(b)所示。在 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 溶液中加入 RBH 后， $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的荧光发射强度逐渐降低，当 RBH 加入的质量为 10 mg 后， $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的荧光猝灭程度基本保持不变，因此选择 10 mg 的 RBH 用量进行进一步实验。

3.4.4 传感过程

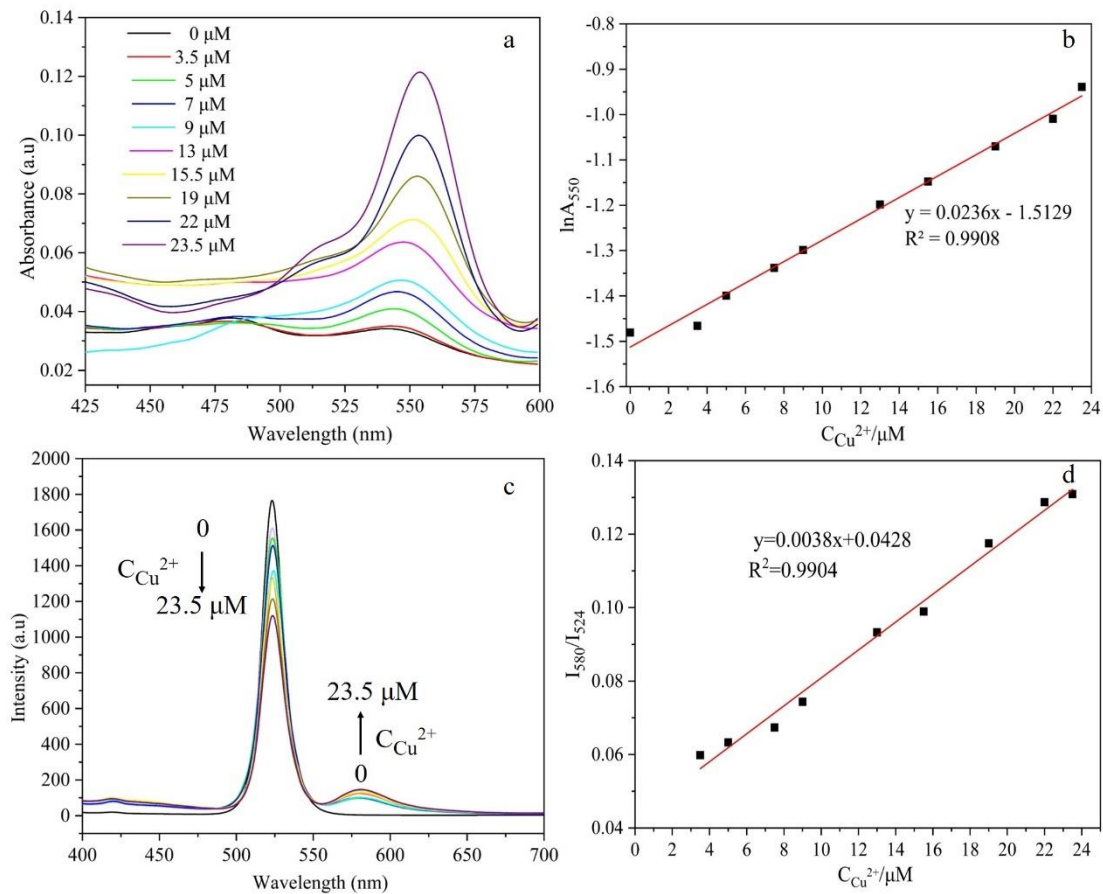


图 3-11 (a) 加入 0-23.5 μM 的 Cu^{2+} 时 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 的紫外吸收光谱；(b) $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 在 550 nm 处的吸收强度与 Cu^{2+} 浓度的线性关系图；(c) $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 在加入 0-23.5 μM 的 Cu^{2+} 在 360 nm 激发下的荧光光谱；(d) I_{580}/I_{524} 与 Cu^{2+} 浓度的线性关系图

Fig. 3-11 (a) UV absorption spectra of CsPbBr₃@SiO₂@RBH when 0-23.5 μM Cu²⁺ is added; (b) Linear plot of CsPbBr₃@SiO₂@RBH absorption intensity at 550 nm versus Cu²⁺ concentration; (c) Fluorescence spectra of CsPbBr₃@SiO₂@RBH with the addition of 0-23.5 μM Cu²⁺ at 360 nm excitation; (d) Linear plot of I₅₈₀/I₅₂₄ versus Cu²⁺ concentration.

为了显示纳米探针的灵敏度, 还研究了 Cu²⁺ 浓度对 CsPbBr₃@SiO₂@RBH 吸收强度和荧光强度的影响。如图 3-11(a)所示, 在 0-23.5 μM 范围内, 随着 Cu²⁺ 浓度的增加, 越来越多的 RBH 与 Cu²⁺ 发生配位反应, 这导致 RBH 在 550 nm 处的紫外吸收强度不断增大, 因此 CsPbBr₃@SiO₂ 的荧光发射光谱与 RBH 的紫外吸收光谱之间的重叠面积不断变大, 从而使得二者之间的 FRET 效率不断增强。如图 3-10(b)所示, CsPbBr₃@SiO₂@RBH 在 550 nm 处的吸收强度与 Cu²⁺ 浓度具有一定的线性关系, 其线性方程为 $\ln A_{550} = 0.0236 C_{\text{Cu}^{2+}} - 1.5129$ ($R^2 = 0.9908$)。

从图 3-11(c)可以看出, 在 360 nm 的激发波长下, 随着 Cu²⁺ 浓度的不断上升, 体系在 580 nm 处 RBH 的荧光发射强度逐渐增强, 在 524 nm 处 CsPbBr₃@SiO₂ 的荧光发射强度逐渐降低。图 3-10(d)表明, I₅₈₀/I₅₂₄ 与 Cu²⁺ 浓度具有一定的线性关系, 其线性方程为 $I_{580}/I_{524} = 0.0428 + 0.0038 C_{\text{Cu}^{2+}}$ ($R^2 = 0.9904$)。用公式 $\text{LOD} = K\text{Sd}/m$ 计算其检出限(LOD)^[105], 其中 Sd 为空白测量值的标准差, m 是荧光恢复度与香豆素浓度的斜率, K 是可信水平, 通常设置为 3, 根据上述方程计算出的 LOD 为 1.26 μM 。

3.4.5 干扰试验

本研究在加入多种干扰离子的情况下, 进一步评价了所建立的 FRET 体系对检测 Cu²⁺ 的选择性。在评价抗干扰性能时, Cu²⁺ 浓度为 15 μM , 所有干扰离子为 300 μM (20 倍)。干扰离子通常存在于环境水样中, 如 Ca²⁺、Al³⁺、K⁺、Ba²⁺、Co²⁺、Mg²⁺和 Mn²⁺。从图 3-13(a、b)中可以看出, 加入 Cu²⁺ 后吸收强度明显增加, 而引入其他常见干扰离子则无明显变化, 这是由于 RBH 与 Cu²⁺发生了配位反应而其他干扰离子不与 RBH 配位所致。从图 3-13(c、d)中可以看出加入 Cu²⁺ 后, 荧光纳米复合材料在 580 nm 和 524 nm 处的荧光强度比(I₅₈₀/I₅₂₄)明显变大, 而在无 Cu²⁺ 或者其他干扰离子加入时, 荧光纳米复合材料在 580 nm 和 524 nm 处的荧光强度比(I₅₈₀/I₅₂₄)变化不大。研究结果表明, 该传感器对 Cu²⁺ 具

有较好的选择性。因此， $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 纳米探针可用于环境水样中 Cu^{2+} 的直接检测。

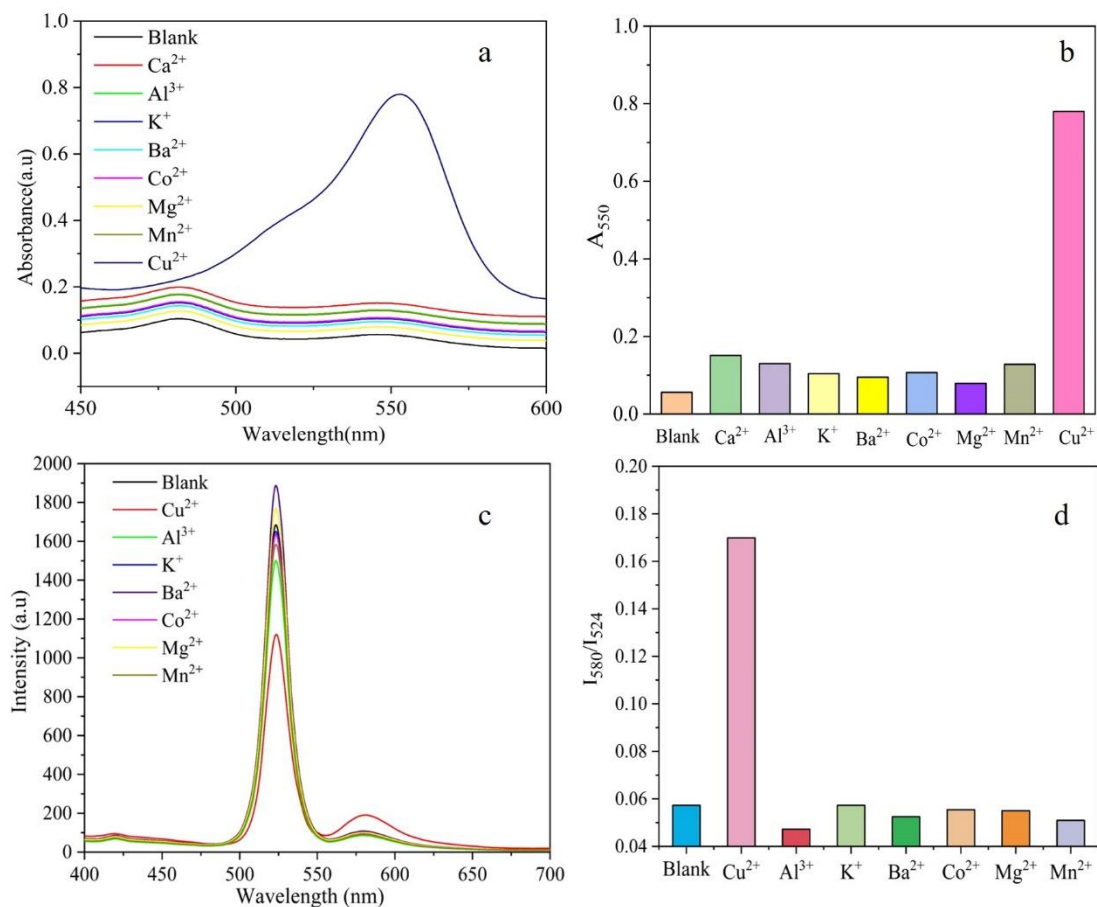


图 3-12 (a) 0.5 mg mL^{-1} $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 加入 $15 \text{ }\mu\text{M}$ 的 Cu^{2+} 和 $300 \text{ }\mu\text{M}$ 干扰离子 (Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 K^+ 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+}) 的紫外-可见吸收光谱, (b) 加入 $15 \text{ }\mu\text{M}$ 的 Cu^{2+} 及 $300 \text{ }\mu\text{M}$ 其他干扰离子的紫外吸收强度(550 nm)柱状图, (c) 在 360 nm 激发下, $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 加入 $15 \text{ }\mu\text{M}$ 的 Cu^{2+} 及 $300 \text{ }\mu\text{M}$ 其他干扰离子的荧光光谱, (d) 加入 $15 \text{ }\mu\text{M}$ 的 Cu^{2+} 及 $300 \text{ }\mu\text{M}$ 其他干扰离子的荧光强度(I_{580}/I_{524})柱状图

Fig. 3-12 (a) UV-Vis absorption spectra of 0.5 mg mL^{-1} $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ with $15 \text{ }\mu\text{M}$ of Cu^{2+} and $300 \text{ }\mu\text{M}$ of other interfering ions (Ca^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ba^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}), (b) UV absorption (550 nm) with $15 \text{ }\mu\text{M}$ of Cu^{2+} and $300 \text{ }\mu\text{M}$ of other interfering ions, (c) Fluorescence spectra of $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ with $15 \text{ }\mu\text{M}$ of Cu^{2+} and $300 \text{ }\mu\text{M}$ of other interfering ions at 360 nm excitation, and (d) histogram of fluorescence intensity (I_{580}/I_{524}) with $15 \text{ }\mu\text{M}$ of Cu^{2+} and $300 \text{ }\mu\text{M}$ of other interfering ions

3.5 实际样品检测

3.5.1 复合材料对环境水样中 Cu^{2+} 的检测

表 3-1 复合材料对环境水样中 Cu^{2+} 的检测结果

Table 3-1 Detection of Cu^{2+} in environmental water samples by composite materials

样本	添加 Cu^{2+} (μM)	检测 Cu^{2+} (μM)	恢复率 (%)	RSD (%, n=5)
水	5.0	5.2	104	2.57
	15.5	14.8	95.5	2.95
	23.5	24.54	104.4	1.61

为了评价本方法的准确性、重复性和选择性，使用该探针测定了环境水样中 Cu^{2+} ，结果见表 3-1。添加 Cu^{2+} 的回收率为 95.5%~104.4%，检测结果的相对误差 RSD 为 1.61%~2.95%。结果表明，所合成的探针可用于环境水样中 Cu^{2+} 的检测。

3.5.2 与其他文献的对比

参考其他文献，对各探针的检测性能进行比较，对比结果如表 3-2 所示。

表 3-2 与其他文献的对比

Table 3-2 A comparison of the proposed sensor with previous reference for Cu^{2+} detection

探针	线性范围(μM)	检测限(μM)	文献
DNS-Cl/CopC	0.04-11	7	Zhao et al. (2019) ^[106]
UCNPs/Au NPs	0.02-1	18.2	Shao et al. (2022) ^[12]
Au NPs/RB-PEG ₄ -N ₃	0-108	5.8	Lin et al. (2021) ^[107]
Flu@Mea-CdS	4-14	0.17	Wang et al. (2022) ^[108]
PEG-UCNPs	0-1.57	0.11	Shi et al. (2022) ^[109]
CDs/OPD	0-10	0.019	Zhang et al. (2022) ^[110]
CsPbBr ₃ @SiO ₂ @RBH	0-23.5	1.26	本文工作

此外，表 3-2 给出了该探针与在过去几年中其他探针检测 Cu^{2+} 的对比。从表中可以看出，所建立的方法与其他已报道的方法相比，具有合适的线性范围和检测限。

3.6 结论

建立了一种高灵敏度、高选择性检测环境水样中 Cu^{2+} 的 FRET 探针。该纳米探针以 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 作为能量供体, RBH 作为能量受体, 二者通过静电相互作用结合在一起。在 Cu^{2+} 存在下, RBH 与 Cu^{2+} 发生配位反应, 导致 RBH 在 580 nm 处出现一个荧光发射峰, 在 550 nm 附近出现了一个紫外吸收峰。RBH 的紫外吸收光谱与 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的荧光发射光谱产生重叠, FRET 过程发生, 能量从 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 转移到 RBH。随着 Cu^{2+} 浓度的增加, $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的荧光强度不断降低, RBH 荧光强度不断增强。 I_{580}/I_{524} 与 Cu^{2+} 的浓度线性关系良好, 因此该纳米探针可以作为环境水样中 Cu^{2+} 的有效传感荧光平台。

第 4 章 UCNPs@ γ -CD@RhB 复合材料的组装及多菌灵检测

4.1 引言

多菌灵(CBZ)是一种高效低毒的广谱杀菌剂,可以有效地预防由真菌引起的农作物、果蔬病害^[111]。它具有杀菌谱广、成本低、杀菌效果好等优点,已成为常用的杀菌剂之一^[112]。然而,作为一种有毒物质,多菌灵即使在低剂量下也可能诱发健康危害^[113],一些动物实验表明,多菌灵与男性不育有关^[114]。很多国家和地区对农产品和食品中的多菌灵农药残留实施了控制,中国果蔬中多菌灵的最大残留限量(MRL)为 5 mg/kg^[115]。由于它具有良好的化学稳定性,可以长期存在于土壤中^[116],通过食物摄入多菌灵残留可能会对人类造成各种健康风险^[117],因此,开发一种简便的食品中多菌灵残留检测方法具有重要意义。对于监测食品中多菌灵的残留量,存在多种检测方法,常用的多菌灵检测方法有气相色谱法(GC)^[118]、高效液相色谱法(HPLC)^[119]、液相色谱-质谱法(LC-MS)^[120]和毛细管电泳(CE)^[121]等。然而,这些技术往往需要大量的时间、高昂的成本,并且依赖于高精度的设备^[122],这极大地限制了它们在实际农药残留检测中的应用。荧光检测技术因其具有灵敏度高、操作简便、背景信号低、检测速度快等特点,受到研究者的广泛关注。

FRET 技术因其具有选择性好和灵敏度高等优点,在生物物质的分析和检测中得到了广泛的应用^[123,124]。为了增强 FRET 的效率和性能,必须通过主客体相互作用^[60]、层层组装^[61]、静电吸附^[62]等连接方式使受体与供体的距离足够接近。

传统下转换荧光材料存在发光效率低、自发荧光强以及背景干扰大的缺点,这使得它们在实际应用中受到很大限制,然而上转换荧光材料(UCNPs)则具有更好的性能,可以克服传统下转换荧光材料的缺点^[125]。上转换发光材料因其化学稳定性好、信噪比低、无背景荧光干扰等优点,在生物检测、生物成像等方面显示出其独特的优势^[126]。至今,NaYF₄:Yb,Er 被认为是最高效的上转换纳米材料之一,在生物检测领域展现出了巨大的应用潜力^[127]。

迄今为止, 基于上转换纳米材料的 FRET 探针已经被开发用于检测生物分子^[128]、金属离子^[129]和小分子^[32]。Wang 等人^[130]以 UCNP 为能量供体, 以金纳米粒子(Au NPs)作为能量受体, 设计了一种新的 FRET 荧光传感器, 可以用于 Pb^{2+} 的检测。Li 等人^[131]采用 UCNP 和四甲基罗丹明设计并合成了一种用于痕量检测双酚 A 的超灵敏 FRET 荧光探针。Wu 等人^[132]设计了一种基于 $NaYF_4:Yb,Er,Gd@NaYF_4$ 和 MoS 的新型双 FRET 传感器, 用于 miRNA 检测, 该系统可以同时检测一个样品中的两个 miRNA, 灵敏度极高。

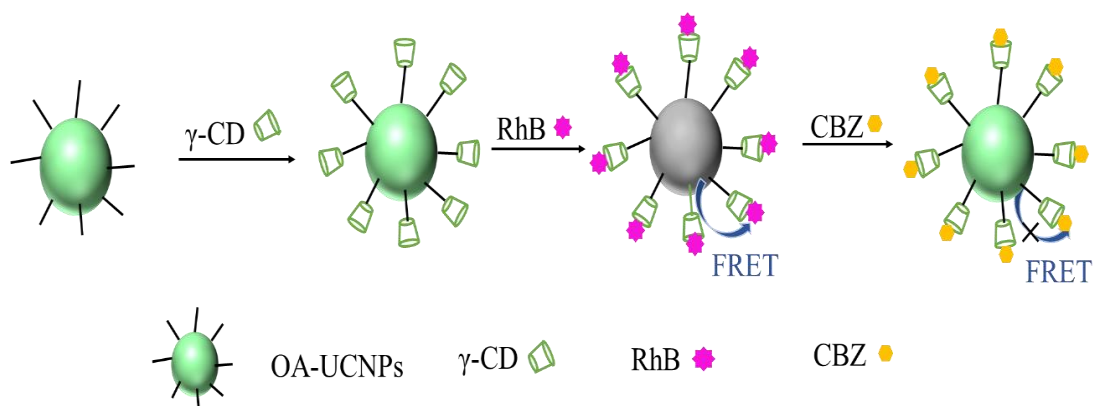


图 4-1 RhB-CD-UCNPs 检测 CBZ 的机理图

Fig. 4-1 Mechanism diagram of the detection of CBZ by RhB-CD-UCNPs

基于此, 我们构建了一种直接检测多菌灵的 FRET 纳米探针, 如图 4-1 所示。在该系统中, γ -CD 修饰的 $NaYF_4:Yb,Er$ 作为能量供体在 540 nm 处有一个很强的荧光发射峰, 罗丹明 B(RhB)作为能量受体在 550 nm 左右有紫外吸收峰, γ -CD 作为连接体可以缩短 $NaYF_4:Yb,Er$ 与 RhB 之间的距离^[133]。由于供体的荧光发射光谱与受体的紫外吸收光谱之间存在良好的重叠关系, 这使得 FRET 效应发生, 能量从 $NaYF_4:Yb,Er$ 转移到 RhB, $NaYF_4:Yb,Er$ 的荧光猝灭。在体系中加入多菌灵后, 由于多菌灵与 γ -CD 的结合系数大于 RhB 与 γ -CD 的结合系数^[134], RhB 被多菌灵所取代, FRET 过程被阻断, $NaYF_4:Yb,Er$ 的荧光得以恢复, 以此可以实现对多菌灵的检测。我们将该方法应用于食品样品的检测, 获得了可靠的结果。该方法具有灵敏度高、速度快、选择性好等优点, 在食品中多菌灵的检测中具有较高的应用潜力。

4.2 实验部分

4.2.1 实验试剂

所有的化学物质都是最高纯度的。醋酸铒($\text{Er}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, 99.9%)、乙酸镱($\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, 99.9%)、醋酸钇($\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, 99.9%)、氟化铵(NH_4F , 96%)、油酸钠($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$)、油酸(OA, AR)、十八烯($\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, 90%)均从阿拉丁试剂有限公司购买, 甲醇(CH_3OH , 99.9%)、环己烷(C_6H_{12} , AR)由国药控股有限公司提供, γ -环糊精(γ -CD, 98%)、罗丹明 B(RhB, 98%)、多菌灵($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$)、阿特拉津、呋喃、乐果、毒死蜱、吡虫啉、百菌清均从泰坦科技探索平台直接购买。

4.2.2 实验仪器

用岛津仪器技术公司的 XRD-6100 型衍射仪进行了 XRD 表征。用美国 FEI 公司的透射电镜(TEM)对其形态特征进行了表征。用美国赛默飞世尔科技公司的 Escalab 250XI 光电子能谱仪进行了 XPS 表征。用德国 Bruker 公司的红外光谱仪进行了红外光谱测试。由上海精科的 LS5 型的紫外-可见光谱分析仪进行了紫外-可见吸收光谱测试。采用爱丁堡公司提供的上转换荧光仪进行荧光光谱测定。

4.2.3 复合材料的制备

4.2.3.1 OA-UCNPs 的制备

OA-UCNPs 根据文献方法制备^[135, 136]。将 0.2075 g $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ 、0.0844 g $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ 、0.0083 g $\text{Er}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ 、7 mL 油酸和 15 mL 十八烯置于 100 mL 烧瓶中, 将混合物在 N_2 氛围下加热到 150 °C, 并在此温度下保持 40 min, 可以形成透明的黄色溶液。冷却至 50 °C 后, 加入 10 mL 含 0.1482 g NH_4F 和 0.7611 g 油酸钠的甲醇溶液, 将混合物再搅拌 40 min, 然后加热到 100 °C, 以除去低沸点溶剂。随后, 将溶液在 N_2 下加热至 290 °C 反应 1.5 h, 然后冷却至室温。将得到的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 用乙醇沉淀, 用乙醇洗涤两次, 然后分散在 5 mL 的环己烷中。

4.2.3.2 γ -CD-UCNPs 的制备

γ -CD-UCNPs 由文献方法制备^[136]。将含 60 mg OA-UCNPs 的 12 mL 乙醇-水 (2:1, v/v) 溶液与等体积的 20 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 γ -CD 水溶液混合。将混合物在室温下剧烈搅拌, 得到透明的溶液。搅拌 20 h 后, 收集溶液并离心, 然后用去离子水和乙醇交替洗涤三次。得到的样品可以分散在去离子水或其他极性溶剂中。

4.2.3.3 UCNPs@ γ -CD@RhB 的组装及对多菌灵的检测

将 30 mg γ -CD-UCNPs 与 RhB 在磷酸盐缓冲溶液中搅拌过夜, 经过离心、洗涤、干燥后可得到最终产物, 在 $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的探针溶液中加入不同浓度的多菌灵溶液, 然后对其进行了荧光发射光谱和紫外吸收光谱测试。

4.2.3.4 多菌灵的选择性测试

将复合材料 UCNPs@ γ -CD@RhB 分别与干扰物质(阿特拉津、呋喃、乐果、毒死蜱、吡虫啉、百菌清)对多菌灵的选择性进行测试。所加入的多菌灵浓度为 $20 \text{ } \mu\text{M}$, 干扰物质浓度为 $400 \text{ } \mu\text{M}$ (20 倍), 测定了它们的荧光光谱。

4.2.3.5 对水果样品中多菌灵的进行检测

根据文献对草莓和番茄样品进行预处理^[117]。简单地说, 在草莓和番茄表面均喷洒一定浓度的多菌灵标准溶液。将约 5 g 粉碎样品加入 10 mL 二氯甲烷中。除去不溶性杂质后, 将混合物溶液在 $50 \text{ } ^\circ\text{C}$ 下用水浴处理 5 min。最后, 将获得的溶液加入 2 mL DMF 中, 然后用 10 mL 超纯水稀释。将 1 mL 上清液加入 UCNPs@ γ -CD@RhB 溶液中, 测定荧光发射光谱。

4.3 合成表征

4.3.1 TEM 及 XRD 的相关表征

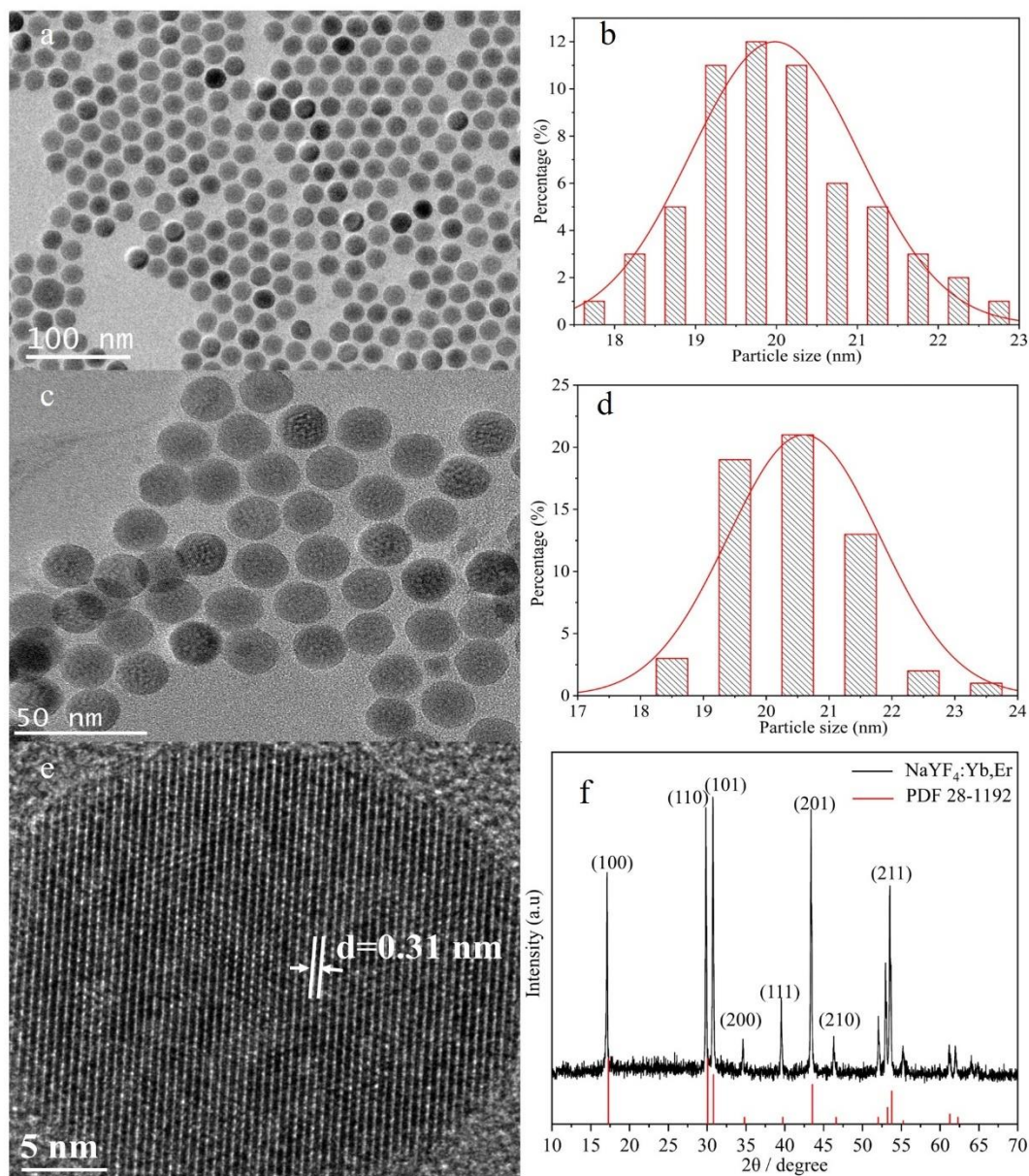


图 4-2 NaYF₄:Yb,Er 的 TEM 图(a); NaYF₄:Yb,Er 的粒径分布图(b); UCNPs@γ-CD@RhB 的 TEM 图(c); UCNPs@γ-CD@RhB 的粒径分布图(d); NaYF₄:Yb,Er 的 HR-TEM 图(e); NaYF₄:Yb,Er 的 XRD 图, 其中红线为 NaYF₄:Yb,Er 的标准数据图(f)

Fig. 4-2 TEM diagram of NaYF₄:Yb,Er (a); Particle size distribution of NaYF₄:Yb,Er (b); TEM plot of UCNPs@γ-CD@RhB (c); Particle size distribution of UCNPs@γ-CD@RhB (d); HR-TEM plot of NaYF₄:Yb,Er (e), XRD plot of NaYF₄:Yb,Er, the red line is the standard data graph of NaYF₄:Yb,Er (f)

为了更好的确定纳米粒子的形貌和尺寸,进行了 TEM 表征。从图 4-2(a)可以清楚地看出 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 表现出均匀的球形和高单分散性。从图 4-2(b)可以看出, $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的平均粒径为 19.98 nm。图 4-2(c)为 $\text{UCNPs}@ \gamma\text{-CD}@ \text{RhB}$ 复合材料的 TEM 图,从图中可以看出复合材料分散较为均匀。从图 4-2(d) $\text{UCNPs}@ \gamma\text{-CD}@ \text{RhB}$ 的粒径分布图可以看出,该纳米复合材料的平均粒径为 20.6 nm,较复合前有所增大。

用 XRD 对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的晶体结构进行了研究。图 4-2(f)为 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的 XRD 图,从图中可以看出,该材料的每个衍射峰的晶面都和标准卡片(PDF 28-1192)相一致,没有杂峰出现,晶胞参数为 $a=b=0.596 \text{ nm}$, $c=0.351 \text{ nm}$,说明了所制备的材料是纯的六方相的。此外,从图 4-2(e)中的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像可以看出, $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的晶格间距为 0.31 nm,这与 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的(110)晶面对应。

4.3.2 EDS 表征

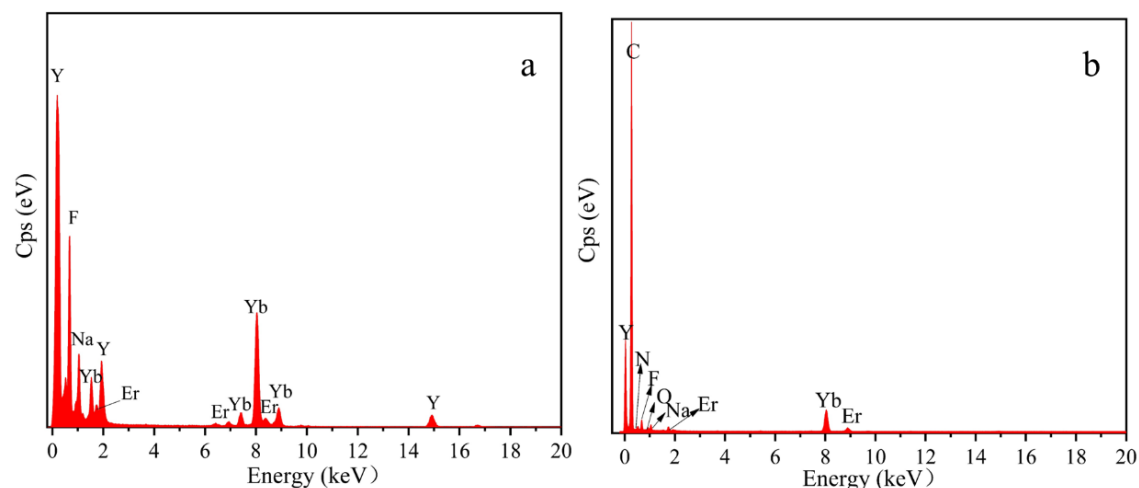


图 4-3 (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的 EDS 表征; (b) $\text{UCNPs}@ \gamma\text{-CD}@ \text{RhB}$ 的 EDS 表征

Fig. 4-3 EDS characterization of $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ (a) and $\text{UCNPs}@ \gamma\text{-CD}@ \text{RhB}$ (b)

为了确定所合成上转换材料的元素组成,我们对所合成的材料进行了 EDS 分析,如图 4-3 所示。从图 4-3 (a)中可以看出,该材料中含有 Na、Y、F、Yb、Er 元素,与文献中所显示的结构相一致^[137],再次表明了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的成功合成。从图 4-3 (b)中可以看出,该材料同时含有 C、N、O、Na、Y、F、Yb、Er 元素,进一步证明了 $\text{UCNPs}@ \gamma\text{-CD}@ \text{RhB}$ 的成功合成。

4.3.3 XPS 的相关表征

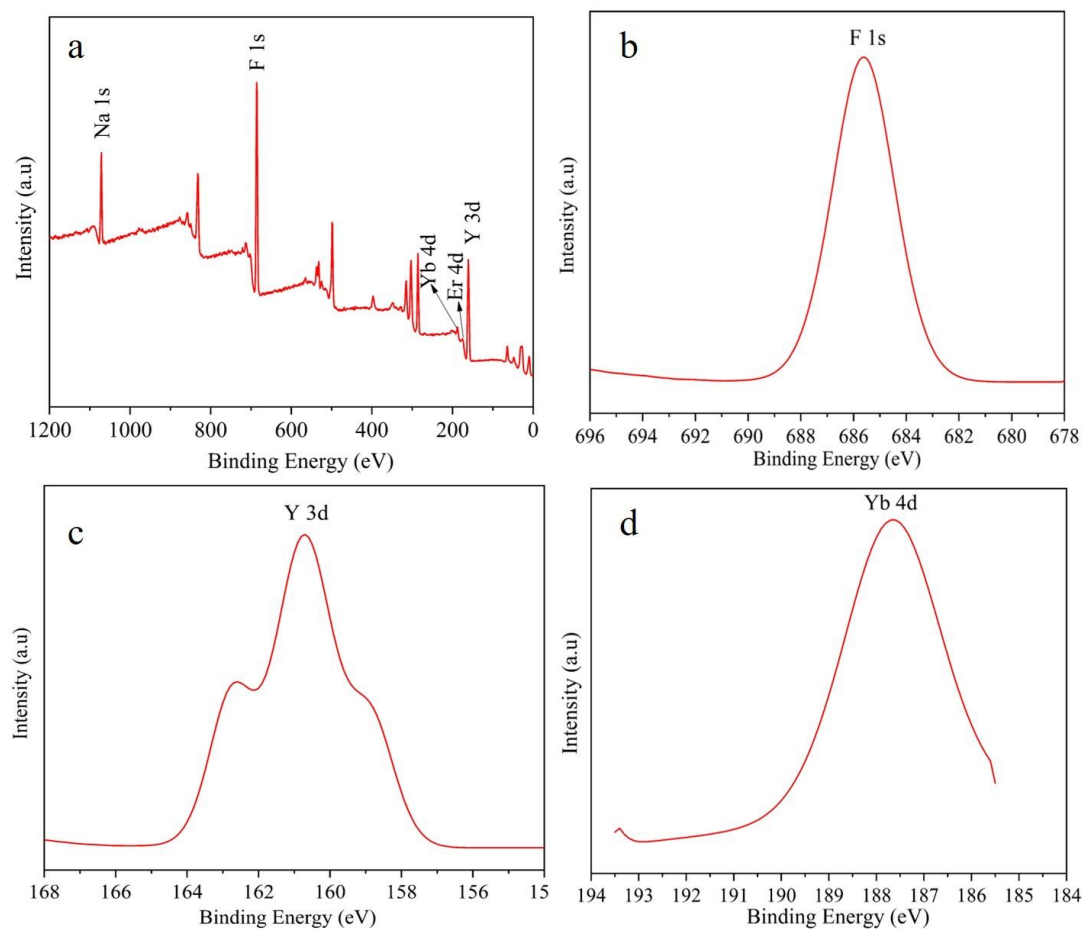
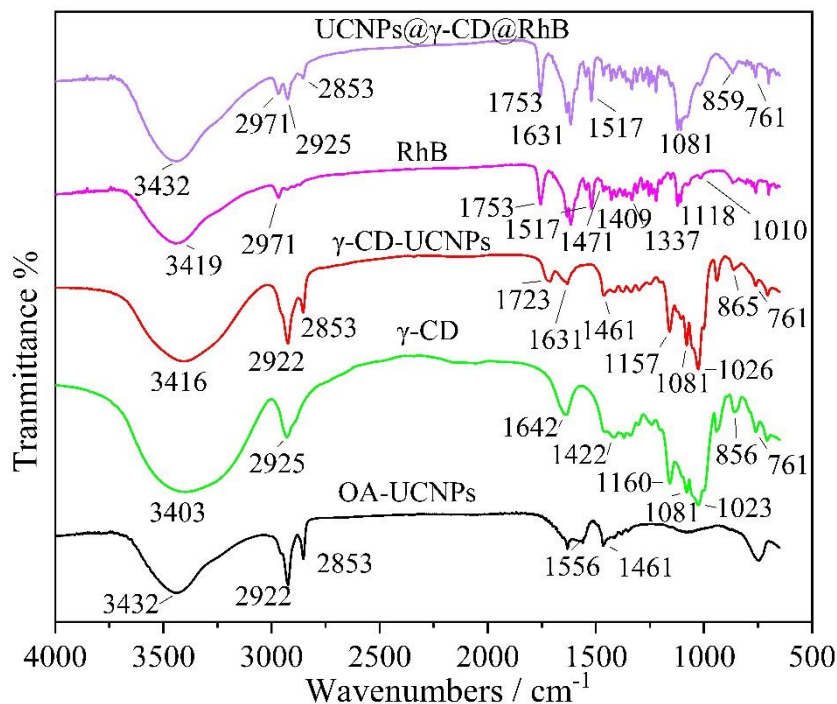


图 4-4 (a) NaYF₄:Yb,Er 的 XPS 谱图, (b) F 1s、(c) Y 3d、(d) Yb 4d 元素的 XPS 谱图

Fig. 4-4 (a) XPS spectra of (a) NaYF₄:Yb,Er, (b) F 1s, (c) Y 3d, (d) Yb 4d elements

利用 XPS 技术, 进一步研究了 NaYF₄:Yb,Er 的元素组成, 如图 4-4 所示。从图 4-4(a) NaYF₄:Yb,Er 的全谱中可以看出在合成的材料中同时存在 Na、Y、F、Yb、Er 元素, 其中 Na 的峰值位于 1071 eV, Y 的峰值位于 159.7 eV, Yb 的峰值位于 187.7 eV, Er 的峰值位于 174 eV, F 的峰值位于 685.6 eV, 与文献中所显示的结构相一致^[138], 表明了上转换纳米材料的成功合成。

4.3.4 红外光谱表征

图 4-5 OA-UCNPs、 γ -CD、 γ -CD-UCNPs、RhB、UCNPs@ γ -CD@RhB 的红外光谱Fig. 4-5 Infrared spectra of OA-UCNPs, γ -CD, γ -CD-UCNPs, RhB, and UCNPs@ γ -CD@RhB

各组装材料的红外光谱如图 4-5 所示，在 OA-UCNPs 光谱中， 2853 cm^{-1} 和 2922 cm^{-1} 的峰可以分别归属于亚甲基的对称和不对称伸缩振动，在 1556 cm^{-1} 和 1461 cm^{-1} 处的峰分别归属于羧基的不对称和对称伸缩振动。在 γ -CD 的光谱中， 1023 cm^{-1} 处的峰为 C-O/C-C 的耦合拉伸振动， 2925 cm^{-1} 为 -CH 的伸缩振动。

γ -CD-UCNPs 的红外光谱中出现了 γ -CD 的特征峰，表明了 γ -CD 成功的包裹到了上转换材料上。在 RhB 的红外光谱中， 1753 cm^{-1} 为 C=O 的伸缩振动， 1517 cm^{-1} 为 C=C 的不对称伸缩振动， 1010 cm^{-1} 为 C-O-C 的对称伸缩振动。在 UCNPs@ γ -CD@RhB 中既出现了 γ -CD-UCNPs 的特征峰又包含了 RhB 的特征峰，表明了 UCNPs@ γ -CD@RhB 的成功合成。

4.4 荧光检测

4.4.1 发生 FRET 的机理

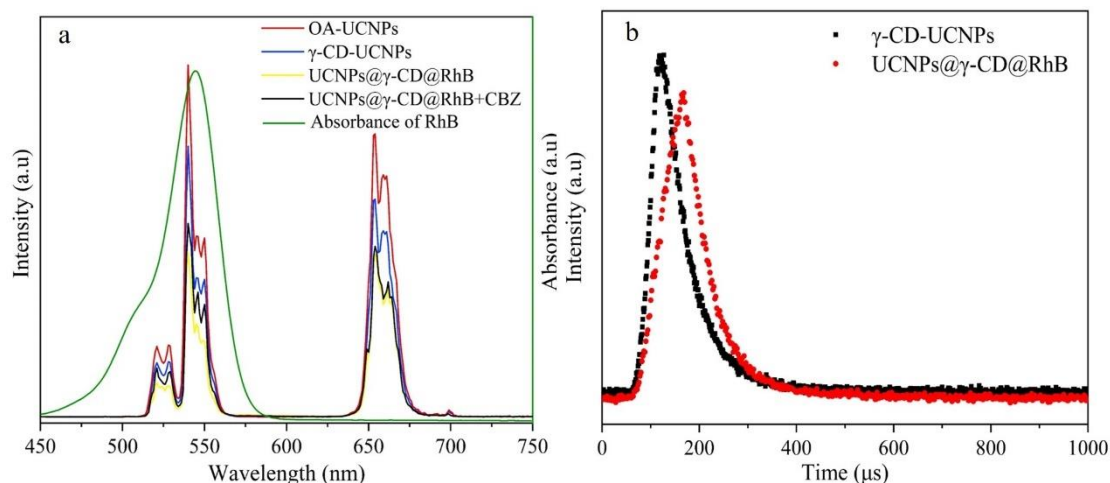


图 4-6 (a)OA-UCNPs、 γ -CD-UCNPs、UCNPs@ γ -CD@RhB、UCNPs@ γ -CD@RhB+CBZ 的荧光发射光谱以及 RhB 的紫外吸收光谱；(b) 在 980 nm 激发下， γ -CD-UCNPs 和 UCNPs@ γ -CD@RhB 在 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁处的荧光寿命

Fig.4-6(a) Fluorescence emission spectra of OA-UCNPs, γ -CD-UCNPs, UCNPs@ γ -CD@RhB, UCNPs@ γ -CD@RhB+CBZ, and UV absorption spectrum of RhB; (b) Fluorescence lifetimes of γ -CD-UCNPs and UCNPs@ γ -CD@RhB at the $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ jump under 980 nm excitation wavelength.

在 980 nm 的激发波长下，OA-UCNPs、 γ -CD-UCNPs、UCNPs@ γ -CD@RhB 以及 UCNPs@ γ -CD@RhB+CBZ 的荧光发射光谱和 RhB 的紫外吸收光谱，如图 4-6(a)所示。从图中可以看出，OA-UCNPs 的发射峰大约在 522 nm、540 nm 和 655 nm 处，分别归属于 Er^{3+} 的 $^2H_{11/2} \rightarrow ^2H_{15/2}$ 、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁^[139]，RhB 在 550 nm 左右有一个宽的紫外吸收区，与 OA-UCNPs 的荧光发射光谱有重叠，此外由于 γ -CD 的存在，OA-UCNPs 和 RhB 的距离足够接近，因此，所制备的荧光复合材料满足发生 FRET 发生的条件。

此外，从图 4-6(a)可以看出，在 γ -CD 复合之后，由于有机体的振动能对稀土离子的荧光有一定的淬灭作用，所以上转换材料的荧光发射强度有所降低^[131]。由于发生 FRET 效应， γ -CD-UCNPs 与 RhB 复合后，荧光发生猝灭，当加入 CBZ 后，由于 CBZ 与 γ -CD 的结合系数大于 RhB 与 γ -CD 的结合系数，CBZ 可以取

代 RhB, FRET 过程被阻断, UCNPs 的荧光发生了恢复。综合以上分析可知, 本系统可以实现对多菌灵的传感。

为了进一步证明从 UCNPs 到 RhB 的 FRET 过程, 测量并比较了 γ -CD-UCNPs 和 UCNPs@ γ -CD@RhB 的荧光寿命, 如图 4-6(c)所示。从图中可以观察到, 在 980 nm 激发下, γ -CD-UCNPs 在 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁处的荧光寿命呈现二次指数衰减, 最长荧光寿命为 270.3 μ s, UCNPs@ γ -CD@RhB 的荧光寿命也呈现二次指数衰减, 最长荧光寿命下降到 157 μ s, 进一步证明了从 UCNPs 到 RhB 的 FRET 效应^[71]。

4.4.2 实验条件的优化

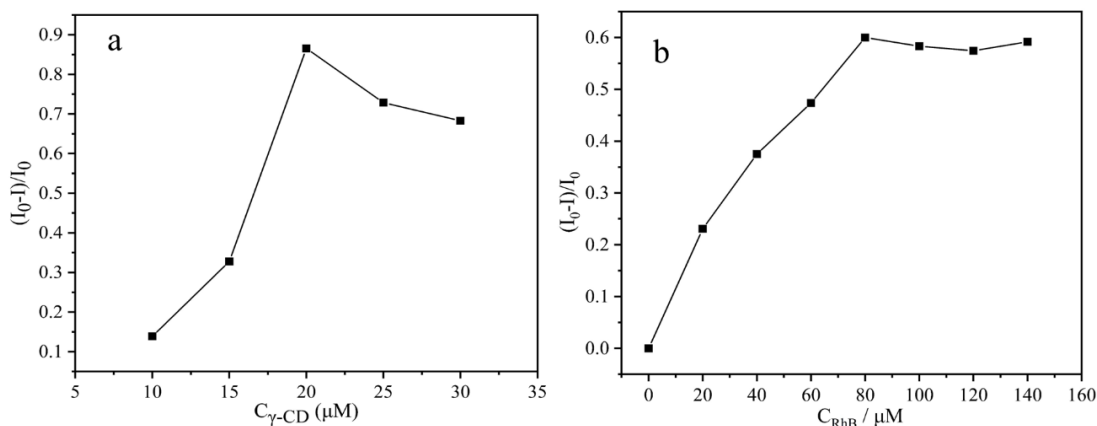


图 4-7 γ -CD (a) 和 RhB (b) 的浓度对 0.5 mg mL⁻¹ UCNPs@ γ -CD@RhB 复合材料在 540 nm 处荧光猝灭度 $(I_0 - I) / I_0$ 的影响, (I_0 为初始荧光强度, I 为加入不同浓度的 γ -CD 和 RhB 后的荧光强度)

Fig. 4-7 Effect of the concentration of γ -CD (a) and RhB (b) on the fluorescence quenching $(I_0 - I) / I_0$ of 0.5 mg mL⁻¹ UCNPs@ γ -CD@RhB composites at 540 nm (I_0 is the UCNPs@ γ -CD@RhB fluorescence intensity, I is the fluorescence intensity after adding different concentrations of γ -CD and RhB)

γ -CD 的用量是影响 FRET 效应的一个重要因素, 因为只有 RhB 负载到 γ -CD 中才能诱导 FRET 过程。研究了 γ -CD 浓度对 FRET 过程的影响, 如图 4-7(a)所示。在 UCNPs@ γ -CD@RhB 制备过程中, 保持其他条件不变, 改变 γ -CD 的浓度, 得到不同的 UCNPs@ γ -CD@RhB, 分别测试 540 nm 处的荧光猝灭度 $(I_0 - I) / I_0$, 从图中可以看出, $(I_0 - I) / I_0$ 随着 γ -CD 的增加而增加, 最高可达 20 μ M。这可能归因于 γ -CD 浓度的增加可以容纳更多的 RhB, 从而在 UCNPs 和 RhB 之间的 FRET

效率增强。当 γ -CD 的浓度高于 $20\ \mu\text{M}$ 时, $(I_0-I)/I_0$ 下降。这种现象可能是由于当溶液中存在过量的 γ -CD 时, 一部分自由的 RhB 分子可以通过疏水作用进入游离的 γ -CD 的空腔, 因此进入 OA-UCNPs 空腔的 RhB 量会减少, 导致 UCNPs 和 RhB 之间的 FRET 效率减弱。因此, 选择 $20\ \mu\text{M}$ 的 γ -CD 浓度进行进一步的实验。

以同样的方式, 我们研究了加入 RhB 的最佳用量。在 UCNPs@ γ -CD@RhB 的制备过程中, 保持其他物质的用量不变, 改变 RhB 的浓度, 得到不同的 UCNPs@ γ -CD@RhB 复合材料, 如图 4-7(b)所示。结果表明, $(I_0-I)/I_0$ 随着 RhB 的浓度增加而增加, 直至 $80\ \mu\text{M}$ 。这可能是由于随着实验中添加的 RhB 的增加, 复合材料中 RhB 的量也随之增加, 这会导致 UCNPs 和 RhB 之间 FRET 效应增强。当 RhB 用量高于 $80\ \mu\text{M}$ 时, $(I_0-I)/I_0$ 变化不大, 这是因为加入 RhB 的最佳浓度为 $80\ \mu\text{M}$, 过量的 RhB 通过纯化被洗掉。因此, 选择 RhB 浓度为 $80\ \mu\text{M}$ 进行实验。

4.4.3 传感过程

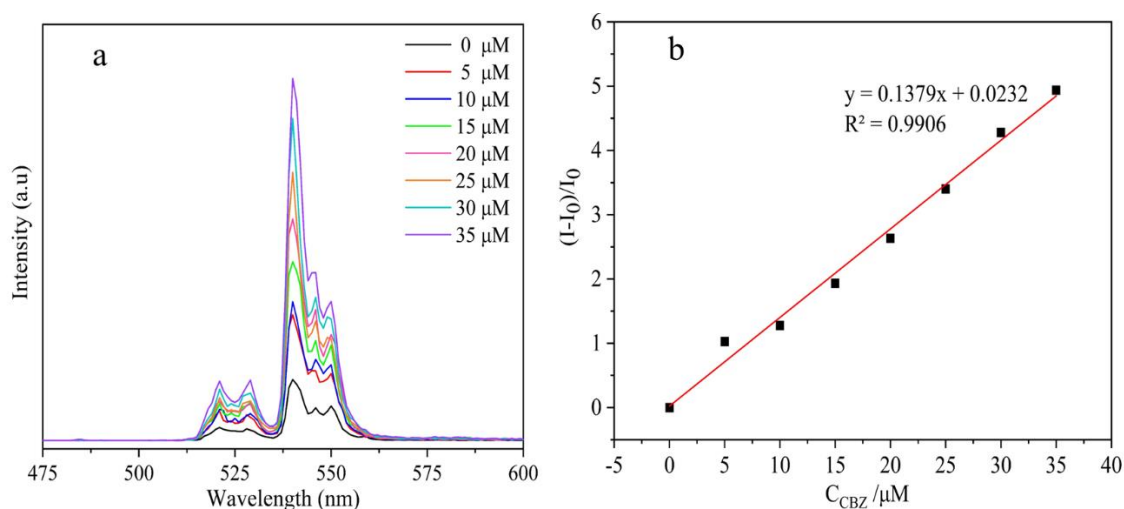


图 4-8 (a) $0.5\ \text{mg mL}^{-1}$ 的 UCNPs@ γ -CD@RhB 水溶液在加入 $0\text{--}35\ \mu\text{M}$ 的荧光光谱; (b) $540\ \text{nm}$ 处的荧光恢复度 $(I_0-I)/I_0$ 与 CBZ 浓度的线性图, I_0 为加入 CBZ 前的荧光发射强度, I 为加入不同浓度 CBZ 的荧光发射强度

Fig. 4-8 (a) Fluorescence spectra of $0.5\ \text{mg mL}^{-1}$ of UCNPs@ γ -CD@RhB in water with the addition of $0\text{--}35\ \mu\text{M}$; (b) Linear plot of fluorescence recovery at $540\ \text{nm}$ $(I_0-I)/I_0$ versus CBZ concentration, I_0 is the fluorescence emission intensity before the addition of CBZ, and I is the fluorescence emission intensity with the addition of different concentrations of CBZ.

如图 4-8a 所示, 在 $0\sim 35\ \mu\text{M}$ 范围内, 当 CBZ 浓度不断增大时, 该荧光探针在 $540\ \text{nm}$ 处的荧光发射强度逐渐增强。这主要是由于 CBZ 与 $\gamma\text{-CD}$ 的结合系数大于 RhB 与 $\gamma\text{-CD}$ 的结合系数, CBZ 可以取代 RhB, 从而阻断了 FRET 过程, UCNPs 荧光发生恢复。在 $540\ \text{nm}$ 处荧光峰位置未发生显著改变, 表明在不同浓度的多菌灵作用下, UCNPs 保持了单分散和均匀的性质。这表明 $\gamma\text{-CD}$ 的存在避免 UCNPs 聚集方面起着重要作用。这些结果表明, $\text{UCNPs}@ \gamma\text{-CD} @ \text{RhB}$ 可作为检测多菌灵的灵敏性传感器。

为了实现多菌灵的定量检测, 图 4-8b 描述了在 $540\ \text{nm}$ 处的荧光恢复程度与多菌灵浓度之间的线性关系。由于越来越多的多菌灵取代了 RhB, FRET 过程受到阻碍, 在 $0\sim 35\ \mu\text{M}$ 范围内, $\text{UCNPs}@ \gamma\text{-CD} @ \text{RhB}$ 在 $540\ \text{nm}$ 处的荧光强度变化率 $(I-I_0)/I_0$ 和多菌灵的浓度存在一定的线性关系, 其线性方程为 $(I-I_0)/I_0=0.0232+0.1379\ C_{\text{CBZ}}$ ($R^2=0.9906$)。根据该探针荧光光谱在 $540\ \text{nm}$ 处的荧光恢复趋势, 在添加不同浓度多菌灵的情况下, 用公式 $(\text{LOD}=K\text{Sd}/m)$ 计算其检出限 (LOD)^[72]。其中 Sd 为空白测量值的标准差, m 是荧光恢复度与香豆素浓度的斜率, K 是可信水平, 通常设置为 3, 根据上述方程计算出的 LOD 为 $0.92\ \mu\text{M}$ 。

4.4.5 干扰试验

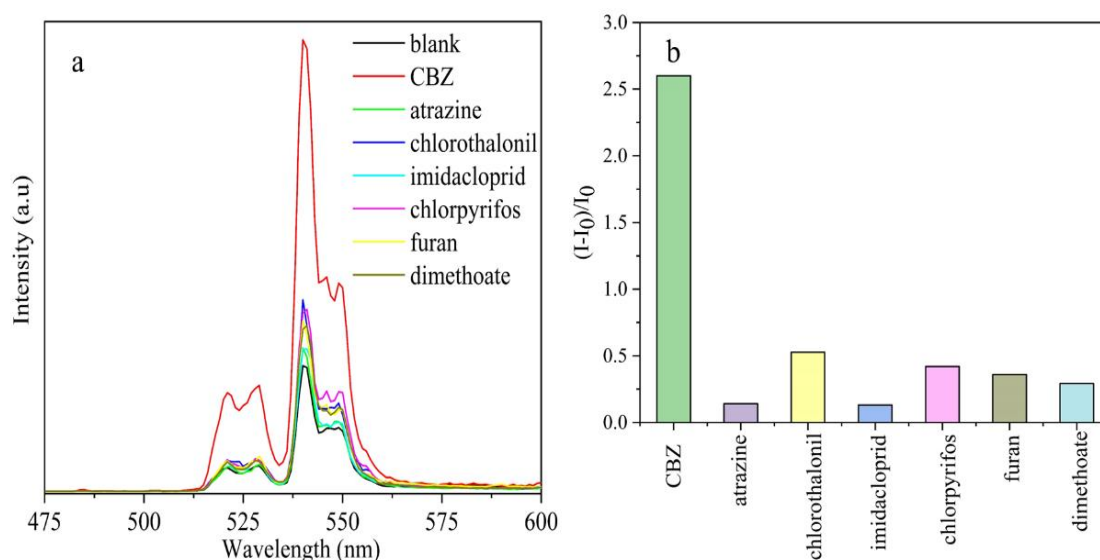


图 4-9 (a) 在 $980\ \text{nm}$ 激发下, $0.5\ \text{mg mL}^{-1}$ $\text{UCNPs}@ \gamma\text{-CD} @ \text{RhB}$ 溶液中加入 $20\ \mu\text{M}$ 的 CBZ 以及 $400\ \mu\text{M}$ 各种干扰物质 (阿特拉津、呋喃、乐果、毒死蜱、吡虫啉、百菌清) 的荧光发射光谱; (b) 纳米探针在 $540\ \text{nm}$ 处有无 CBZ 或其他干扰物质的荧光恢复度直方图 (I 为有 CBZ 或干扰物质的荧光发射强度, I_0 为初始荧光发射强度)

Fig. 4-9 (a) Fluorescence emission spectra of 20 μM CBZ and 400 μM of various interfering substances (atrazine, furan, dimethoate, chlorpyrifos, imidacloprid and chlorothalonil) added to 0.5 mg mL^{-1} UCNPs@ γ -CD@RhB solution at 980 nm excitation; (b) Histogram of the fluorescence recovery of the nanoprobe with or without CBZ or other interfering substances at 540 nm (I is the fluorescence emission intensity with CBZ or interfering substances, I_0 is the initial fluorescence emission intensity).

本研究在加入多种干扰物质的情况下,进一步评价了所建立的 FRET 体系对多菌灵检测的选择性。在评价抗干扰性能时,多菌灵浓度为 20 μM ,所有干扰物质(阿特拉津、呋喃、乐果、毒死蜱、吡虫啉、百菌清)为 400 μM (20 倍)。从图 4-9 可以看出,加入多菌灵后强度明显增加,而其他常见干扰物质对探针荧光强度的影响比较弱。结果表明,该传感器对多菌灵具有较好的选择性。因此,UCNPs@ γ -CD@RhB 纳米探针可用于食品中多菌灵的直接检测。

4.5 实际样品检测

4.5.1 复合材料对实际样品中多菌灵的检测

表 4-1 加标样品中多菌灵的荧光检测

Table 4-1. Fluorescent detection of carbendazim in spiked samples

样本	添加 CBZ (μM)	检测 CBZ (μM)	恢复率 (%)	RSD (%, n=5)
草莓	5	5.15	103	2.83
	10	11.15	111.5	3.71
番茄	5	4.45	89	5.78
	10	11.74	117.5	2.64

为了评价本方法的准确性、重复性和选择性,使用该探针对番茄和草莓中的多菌灵进行检测,结果见表 4-1。添加多菌灵的回收率为 89%~117.5%,检测结果的相对误差 RSD 为 2.64%~5.78%。所得的结果表明,所合成的探针可用于食品中多菌灵的检测。

4.5.2 与其他文献的对比

参考其他文献,对各探针的检测性能进行比较,对比结果如表 4-2 所示。

表 4-2 与其他文献的对比

Table 4-2 A comparison of the proposed sensor with previous reference for CBZ detection

探针	线性范围(μM)	检测限(μM)	文献
MOB/CPE	0.29-6	0.12	Silva et al. (2024) ^[140]
N-CQDs/AuNCs	1-100	0.83	Yang et al. (2020) ^[141]
Cu/UIO-66@aptamer	0-22	0.022	Wang et al. (2022) ^[142]
ABT-Ag NPs	10-100	1.04	Patel et al. (2015) ^[143]
Pt-RGO/GCE	25-115	2.96	Pham et al. (2022) ^[144]
Ir-probe	3-40	0.5	Ding et al. (2022) ^[145]
UCNPs@ γ -CD@RhB	0-35	0.92	本文工作

此外，表 4-2 给出了该探针与在过去几年中其他探针检测 CBZ 的对比。从表中可以看出，所建立的方法与其他已报道的方法相比，具有合适的线性范围和检测限。

4.6 结论

我们设计并构建了一种用来检测多菌灵的 FRET 荧光传感器。在该探针中， γ -CD 修饰的 NaYF₄:Yb,Er 用作能量供体，RhB 作为一种能量受体，可以通过主客体相互作用被 γ -CD 有效包裹，从而缩短 NaYF₄:Yb,Er 和 RhB 之间的距离，能量从 NaYF₄:Yb,Er 转移到 RhB，导致了 NaYF₄:Yb,Er 的荧光发生猝灭。当体系中添加多菌灵时，RhB 被多菌灵取代，FRET 过程被中断，NaYF₄:Yb,Er 的荧光恢复。本文构建的荧光传感平台，可以直接用于多菌灵的检测。

第 5 章 全文总结与展望

5.1 全文总结

本文以 FRET 机理为基础, 设计了三种不同的荧光纳米探针, 并研究了它们的传感特性。

1、合成了 $\text{CdTe}@\beta\text{-CD}@\text{Rh6G}$ 纳米探针, 建立了一种高灵敏度、高选择性检测化妆品中香豆素的 FRET 传感平台。该纳米探针以 CdTe QDs 作为能量供体, Rh6G 作为能量受体。 Rh6G 的紫外-可见吸收光谱与 CdTe QDs 的荧光发射光谱有很好的重叠, 因此 CdTe QDs 的荧光强度降低。在香豆素存在下, 由于香豆素与 $\beta\text{-CD}$ 的结合系数大于 Rh6G 与 $\beta\text{-CD}$ 的结合系数, Rh6G 被香豆素取代, 从而使 QDs 的荧光发射强度恢复。该传感器的线性响应范围为 $5\text{-}25\ \mu\text{M}$, 检出限低至 $0.64\ \mu\text{M}$ 。结果表明, $\text{CdTe}@\beta\text{-CD}@\text{Rh6G}$ 纳米探针可以作为化妆品中香豆素的有效传感平台。

2、合成了 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2@\text{RBH}$ 纳米探针, 实现了对环境水样中 Cu^{2+} 的检测。该纳米探针以 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 作为能量供体, RBH 作为能量受体, 二者通过静电相互作用结合在一起。在 Cu^{2+} 存在下, RBH 的紫外吸收光谱与 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的荧光发射光谱产生重叠, FRET 过程发生, 能量从 $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 转移到 RBH 。随着 Cu^{2+} 浓度的增加, $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ 的荧光强度不断降低, RBH 荧光强度不断增强。 I_{580}/I_{524} 与 Cu^{2+} 的浓度线性关系良好。该传感器对 Cu^{2+} 有较高的特异性和灵敏度, 线性响应范围为 $0\text{-}23.5\ \mu\text{M}$, 检出限低至 $1.26\ \mu\text{M}$ 。因此该纳米探针可以作为环境水样中 Cu^{2+} 的有效传感平台。

3、合成了 $\text{UCNPs}@\gamma\text{-CD}@\text{RhB}$ 纳米探针, 构建了一种用来检测多菌灵 FRET 传感器。在该探针中, $\gamma\text{-CD}$ 修饰的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 作为能量供体, RhB 作为能量受体, $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 可以通过主客体相互作用被 $\gamma\text{-CD}$ 有效包裹, 从而使得 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 和 RhB 之间的距离足够接近, 能量从 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 转移到 RhB , 从而导致 FRET 过程的发生, $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的荧光发生猝灭。当体系中添加多菌灵时, RhB 被多菌灵取代, FRET 过程被中断, $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的荧光恢复。该传感器对多菌灵表现出了较高的灵敏度和选择性, 线性响应范围为 $0\text{-}35\ \mu\text{M}$, 检出

限低至 $0.92\ \mu\text{M}$ 。我们将该方法应用于食品中多菌灵的检测，获得了可靠的结果。本文构建的荧光传感平台，可以直接用于多菌灵的检测。

5.2 展望

基于 FRET 的荧光检测由于具有灵敏度高、响应快、便携性好等优点，在分析中发挥着重要的作用，它不但可以提高诊断的准确性，还可以改善治疗的疗效，促进了生物医药产业的发展。

本文以 FRET 机理为基础，设计了三种不同的荧光纳米探针，所合成的材料虽然已成功地对待测物进行了检测，但仍然存在一些缺点和挑战，例如对钙钛矿量子点和上转换纳米颗粒的表面改性还存在一定的困难、上转换纳米材料的尺寸难以把控、量子点和上转换材料难以宏量制备等。

近年来，对上转换纳米材料的研究得到了越来越多研究人员的重视，与传统的量子点相比，上转换材料可以避免传统荧光纳米材料自发荧光和高背景干扰的缺点，也因其化学稳定性好，毒性小，信噪比低，无背景荧光干扰等优点而备受关注。随着科学技术的发展，上转换材料作为能量供体在生物分析和生物成像等领域等领域具有巨大的发展潜能。迄今为止，这方面的研究报告已经有很多，尽管在制备方法、生物医用和表面改性等领域都有很大的发展，但是仍然有很多问题需要解决。随着科学技术的不断进步，这一领域定会有突破性的进展。

参考文献

- [1] 赵亚飞. 荧光纳米复合材料的合成及性能研究[D]. 上海: 上海大学, 2017.
- [2] Ma Y J, Xu G H, Wei F D, et al. A dual-emissive fluorescent sensor fabricated by encapsulating quantum dots and carbon dots into metal-organic frameworks for the ratiometric detection of Cu^{2+} in tap water [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5 (33): 8566-8571.
- [3] 谢君铨. 水热法制备仿生 TiO_2 及其光催化性能研究[J]. *化工新型材料*, 2023, 51 (S1): 69-75.
- [4] Shi L S, Chen J J, Hu Z H, et al. Preparation of polychromatic AIZS QDs @ plant-based fluorescent fiber (AIZS@F) by one-step hydrothermal method [J]. *Cellulose*, 2024, 31: 4177–4188.
- [5] Ghimire P P, Jaroniec M. Renaissance of stöber method for synthesis of colloidal particles: new developments and opportunities [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 584: 838-865.
- [6] 付绒, 杨春林, 胡燕燕, 等. 核壳型磁性荧光纳米复合材料的制备及其应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2019, 38 (08): 3742-3755.
- [7] Yang Y, Fan H, Xie J, et al. Facile preparation of multifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanocomposites as potential drug carriers [J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (16): 19445-19449.
- [8] Wu L, Lin Z Z, Zeng J, et al. Detection of malachite green in fish based on magnetic fluorescent probe of CdTe QDs/nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIPs}$ [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 196: 117-122.
- [9] Song E, Han W, Li J, et al. Magnetic encoded fluorescent multifunctional nanospheres for simultaneous multicomponent analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86 (19): 9434-9442.
- [10] Xia B, Li J, Shi J, et al. Biodegradable and magnetic-fluorescent porous silicon@iron oxide nanocomposites for fluorescence/magnetic resonance bimodal imaging of tumor in vivo [J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2017, 3 (10): 2579-2587.
- [11] Zhang C, Zhang S, Yang Y, et al. Highly sensitive H_2S sensors based on metal-organic framework driven $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on reduced graphene oxide composites at room temperature [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 325: 128804-128815.
- [12] Shao H, Ma Q, Yu W, et al. “Off-On” typed upconversion fluorescence resonance energy transfer probe for the determination of Cu^{2+} in tap water [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 271: 120920-120929.
- [13] He S, Liu K K, Su S, et al. Graphene-based high-efficiency surface-enhanced raman scattering-active platform for sensitive and multiplex DNA detection [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84 (10): 4622-4627.
- [14] Peng H, Cui B, Li G, et al. A multifunctional $\beta\text{-CD}$ -modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanocarrier for antitumor drug delivery and microwave-

- triggered drug release [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, 46: 253-263.
- [15] Niu N, Zhang Z, Gao X, et al. Photodynamic therapy in hypoxia: near-infrared-sensitive, self-supported, oxygen generation nano-platform enabled by upconverting nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 818-827.
- [16] Rahman A, Yadav P, Goswami T, et al. Gold-BODIPY nanoparticles with luminescence and photosensitization properties for photodynamic therapy and cell imaging [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5 (5): 6532-6542.
- [17] Wu L L, Huang C S, Emery B, et al. Forster resonance energy transfer (FRET)-based small-molecule sensors and imaging agents [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49 (15): 5110-5139.
- [18] 孙琬雪. 以 FRET 原理为基础的新型 SO_2 衍生物荧光探针的合成与应用[D]. 济南: 山东大学, 2021.
- [19] Cheng C, Shi Y, Li M, et al. Carbon quantum dots from carbonized walnut shells: structural evolution, fluorescence characteristics, and intracellular bioimaging [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 79: 473-480.
- [20] Liu G, Feng D Q, Qian Y, et al. Construction of FRET biosensor for off-on detection of lead ions based on carbon dots and gold nanorods [J]. *Talanta*, 2019, 201: 90-95.
- [21] Chen P C, Periasamy A P, Harroun S G, et al. Photoluminescence sensing systems based on copper, gold and silver nanomaterials [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 320: 129-138.
- [22] 王生旭. 贵金属纳米簇基荧光复合材料的制备与研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2021.
- [23] Yao Z, Liu H, Liu Y, et al. FRET-based fluorometry assay for curcumin detecting using PVP-templated Cu NCs [J]. *Talanta*, 2021, 223: 121741-121748.
- [24] 陈珂. 新型荧光纳米复合材料的制备、性能及应用研究[D]. 开封: 河南大学, 2019.
- [25] Shi J, Chan C, Pang Y, et al. A fluorescence resonance energy transfer (FRET) biosensor based on graphene quantum dots (GQDs) and gold nanoparticles (AuNPs) for the detection of mecA gene sequence of staphylococcus aureus [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 67: 595-600.
- [26] Ganiga M, Cyriac J. An ascorbic acid sensor based on cadmium sulphide quantum dots [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408 (14): 3699-3706.
- [27] Ruan L, Zhang Y. Upconversion perovskite nanocrystal heterostructures with enhanced luminescence and stability by lattice matching [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (43): 51362-51372.
- [28] Zhou B, Shi B, Jin D, et al. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10 (11): 924-936.
- [29] Zhou J, Liu Q, Feng W, et al. Upconversion luminescent materials: advances and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115 (1): 395-465.
- [30] Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d Ions in Solids [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104 (1): 139-174.

- [31] Long Q, Zhao J, Yin B, et al. A novel label-free upconversion fluorescence resonance energy transfer-nanosensor for ultrasensitive detection of protamine and heparin [J]. *Analytical Biochemistry*, 2015, 477: 28-34.
- [32] Wu M, Yi J, Yin C, et al. An upconversion nanosensor with phenolic-like functionality for accurate identification of chlorpyrifos in grapes [J]. *Food Chemistry*, 2023, 416: 135859-135867.
- [33] Cao D X, Liu Z Q, Verwilt P, et al. Coumarin-based small-molecule fluorescent chemosensors [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119 (18): 10403-10519.
- [34] Stiefel C, Schubert T, Morlock G E. Bioprofiling of cosmetics with focus on streamlined coumarin analysis [J]. *ACS Omega* 2017, 2 (8): 5242-5250.
- [35] Ma Q, Xi H W, Ma H J, et al. Simultaneous separation and determination of 22 coumarin derivatives in cosmetics by UPLC-MS/MS [J]. *Chromatographia*, 2015, 78 (3-4): 241-249.
- [36] Hrobonova K, Sadecka J. Coumarins content in wine: application of HPLC, fluorescence spectrometry, and chemometric approach [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2020, 57 (1): 200-209.
- [37] Zhao G, Peng C, Du W, et al. Pharmacokinetic study of eight coumarins of radix angelicae dahuricae in rats by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Fitoterapia*, 2013, 89: 250-256.
- [38] Nie J F, Wu H L, Zhu S H, et al. Simultaneous determination of 6-methylcoumarin and 7-methoxycoumarin in cosmetics using three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence coupled with second-order calibration methods [J]. *Talanta*, 2008, 75 (5): 1260-1269.
- [39] Song D, Xu X, Huang X, et al. Nitrogen and fluoride co-doped graphdiyne with metal-organic framework (MOF)-derived $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ nanocages as sensing layers for ultra-sensitive pesticide detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2023, 1252: 341012.
- [40] Li P, Luo C, Chen X X, et al. An off-on fluorescence aptasensor for trace thrombin detection based on FRET between CdS QDs and AuNPs [J]. *Rsc Advances*, 2022, 12 (55): 35763-35769.
- [41] Yu W D, Hao A Y, Mei Y Z, et al. A turn-on fluorescent aptasensor for ampicillin detection based on gold nanoparticles and CdTe QDs [J]. *Microchemical Journal* 2022, 179: 107454-107461.
- [42] Zhou Y, Chen G, Ma C, et al. Nitrogen-doped carbon dots with bright fluorescence for highly sensitive detection of Fe^{3+} in environmental waters [J]. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, 293: 122414-122423.
- [43] Zhang J, Li Y, Teng L, et al. A molecularly imprinted fluorescence sensor for sensitive detection of tetracycline using nitrogen-doped carbon dots-embedded zinc-based metal-organic frameworks as signal-amplifying tags [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2023, 1251: 341032-341041.
- [44] Shamsipur M, Molaabasi F, Hosseinkhani S, et al. Detection of early stage apoptotic cells Based on label-free cytochrome c assay using bioconjugated metal nanoclusters as fluorescent probes [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88 (4): 2188-

- 2197.
- [45] Zheng X, Shi Z, Fu C, et al. A novel fluorescent nanoprobe based on potassium permanganate-functionalized Ti_3C_2 QDs for the unique "turn-on" dual detection of Cr^{3+} and Hg^{2+} ions [J]. *Mikrochimica Acta*, 2023, 190 (4): 153-164.
 - [46] Chen J Y, Wang G N, Su X G. Fabrication of red-emissive ZIF-8@QDs nanoprobe with improved fluorescence based on assembly strategy for enhanced biosensing [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2022, 368: 132188-132197.
 - [47] Liu Y B, Jiang X, Wang W, et al. Multifunctional probe based on modified Ag&Mn:ZnInS QDs for dual-mode fluorescence and magnetic resonance imaging of intracellular glutathione [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1221: 340172-340181.
 - [48] Shu Y, Ye Q, Dai T, et al. Encapsulation of luminescent guests to construct luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing [J]. *ACS Sensors*, 2021, 6 (3): 641-658.
 - [49] Yang W K, Zheng X Y, Gao F, et al. CdTe QDs@ZIF-8 composite-based recyclable ratiometric fluorescent sensor for rapid and sensitive detection of chlortetracycline [J]. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 270: 120785-120793.
 - [50] Yuan X L, Wu X Y, He M, et al. A ratiometric fiber optic sensor based on CdTe QDs functionalized with glutathione and mercaptopropionic acid for on-site monitoring of antibiotic ciprofloxacin in aquaculture water [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12 (5): 829-844.
 - [51] Yang J J, Zhang Z F, Pang W T, et al. Graphene oxide based fluorescence super-quencher@QDs composite aptasensor for detection of ricin b-chain [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2019, 301: 127014-127023.
 - [52] Zahra R N, Fathi M, Abdolahinia E D, et al. MUC-1 aptamer conjugated InP/ZnS quantum dots/nanohydrogel fluorescent composite for mitochondria-mediated apoptosis in MCF-7 cells [J]. *Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications*, 2021, 118: 111469-111479.
 - [53] Lim Y T, Cho M Y, Kang J H, et al. Perfluorodecalin/ InGaP/ZnS quantum dots nanoemulsions as F-19 MR/optical imaging nanoprobe for the labeling of phagocytic and nonphagocytic immune cells [J]. *Biomaterials*, 2010, 31 (18): 4964-4971.
 - [54] Gao F, Liu K, Cheng R Z, et al. Efficiency enhancement of perovskite solar cells based on graphene-CuInS₂ quantum dots composite: The roles for fast electron injection and light harvests [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 528: 146560-146568.
 - [55] Wang C X, Chen J, Zhang L, et al. An ultra-sensitive dopamine photoelectrochemical sensing platform based on two-dimensional Zn carbon nanosheets, hollow Cu₂O and CdTe QDs composite films [J]. *Carbon*, 2022, 198: 101-109.
 - [56] Hassanzadeh J, Moghadam B R. Specific fluorometric assay for direct determination of amikacin by molecularly imprinting polymer on high fluorescent g-C₃N₄ quantum dots [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and*

- Biomolecular Spectroscopy, 2019, 214: 451-458.
- [57] Sun X K, Li C G, Zhu Q Y, et al. A novel ultrasensitive sandwich-type photoelectrochemical immunoassay for PSA detection based on dual inhibition effect of Au/MWCNTs nanohybrids on N-GQDs/CdS QDs dual sensitized urchin-like TiO₂ [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 333: 135480-135488.
- [58] Zhao L, Cheng M, Liu G, et al. A fluorescent biosensor based on molybdenum disulfide nanosheets and protein aptamer for sensitive detection of carcinoembryonic antigen [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 273: 185-190.
- [59] Ding Y, Jia Q, Wen Y, et al. New detection method for nucleoside triphosphates based on carbon dots: The distance-dependent singlet oxygen trapping [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1031: 145-151.
- [60] Yang H, Chen X N, Wu J S, et al. A novel up-conversion fluorescence resonance energy transfer sensor for the high sensitivity detection of coumarin in cosmetics [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2019, 290: 656-665.
- [61] Yang Y, Liu H L, Han M J, et al. Multilayer microcapsules for FRET analysis and two-photon-activated photodynamic therapy [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55 (43): 13538-13543.
- [62] Yan G J, Kong B, Zhao J Q, et al. Fluorescence turn-on Cu₂-xSe@HA-rhodamine 6G FRET nanoprobe for hyaluronidase detection and imaging [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 2022, 233: 112496-112503.
- [63] Chang L, He X, Chen L, et al. A novel fluorescent turn-on biosensor based on QDs@GSH-GO fluorescence resonance energy transfer for sensitive glutathione S-transferase sensing and cellular imaging [J]. *Nanoscale*, 2017, 9 (11): 3881-3888.
- [64] Feng S, Pei F, Wu Y, et al. A ratiometric fluorescent sensor based on g-CNQDs@Zn-MOF for the sensitive detection of riboflavin via FRET [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 246: 119004-119011.
- [65] Zhu Q Q, Du J J, Feng S X, et al. Highly selective and sensitive detection of glutathione over cysteine and homocysteine with a turn-on fluorescent biosensor based on cysteamine-stabilized CdTe quantum dots [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 267: 120492-120499.
- [66] Zhang K, Zhang J M. A fluorescent probe for the detection of Hg²⁺ based on rhodamine derivative and modified CdTe quantum dots [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2020, 46 (2): 987-997.
- [67] 严梅敏, 李丽娜. 基于 2-羟丙基-β-环糊精修饰的 CdTe 荧光探针定量分析结晶紫及机理探讨[J]. *分析测试学报*, 2020, 39 (02): 252-257.
- [68] Gupta J, Das K, Tanwar A, et al. An electrochemical study of the binding interaction between chitosan and MPA-CdSe QDs for the development of biocompatible theranostic nanoprobe [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 358: 119193-119205.
- [69] Kang X J, Cheng Z Y, Li C X, et al. Core-shell structured up-conversion luminescent and mesoporous NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺@nSiO₂@mSiO₂ nanospheres as carriers for drug delivery [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (32):

- 15801-15811.
- [70] Tripathy U, Bisht P B. Effect of donor-acceptor interaction strength on excitation energy migration and diffusion at high donor concentrations [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125 (14): 144502.
- [71] Fu Y Z, Huang L, Zhao S J, et al. A carbon dot-based fluorometric probe for oxytetracycline detection utilizing a Forster resonance energy transfer mechanism [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 246: 118947-118953.
- [72] Safari S, Amiri A, Badiei A. FRET probe for selective and sensitive detection of vitamin A by cadmium free quantum dots (ZnS) [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 231: 118062- 118070.
- [73] Yang W, Weng C, Li X, et al. An “on-off” ratio photoluminescence sensor based on catalytically induced PET effect by Fe₃O₄ NPs for the determination of coumarin [J]. *Food Chemistry*, 2022, 368: 130838- 130844.
- [74] Yang H, Chen X, Wu J, et al. A novel up-conversion fluorescence resonance energy transfer sensor for the high sensitivity detection of coumarin in cosmetics [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 290: 656-665.
- [75] Poláček R, Májek P, Hrobonová K, et al. Fluorescence spectroscopy as a tool for determination of coumarins by multivariate calibration [J]. *Journal of Fluorescence*, 2015, 25 (2): 297-303.
- [76] Rahim A A, Saad B, Osman H, et al. Simultaneous determination of diethylene glycol, diethylene glycol monoethyl ether, coumarin and caffeine in food items by gas chromatography [J]. *Food Chemistry*, 2011, 126 (3): 1412-1416.
- [77] Zhu D, Ren A, He X, et al. A novel ratiometric fluorescent probe for selective and sensitive detection of Cu²⁺ in complete aqueous solution [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 252: 134-141.
- [78] Gao J, Yin J, Tao Z, et al. An ultrasensitive fluorescence sensor with simple operation for Cu²⁺ specific detection in drinking water [J]. *ACS Omega*, 2018, 3 (3): 3045-3050.
- [79] Prohaska J R. Impact of copper limitation on expression and function of multicopper oxidases (ferroxidases) [J]. *Advances in Nutrition*, 2011, 2 (2): 89-95.
- [80] Kozłowski H, Luczkowski M, Remelli M, et al. Copper, zinc and iron in neurodegenerative diseases (alzheimer's, parkinson's and prion diseases) [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, 256 (19): 2129-2141.
- [81] Vulpe C, Levinson B, Whitney S, et al. Isolation of a candidate gene for menkes disease and evidence that it encodes a copper-transporting ATPase [J]. *Nature Genetics*, 1993, 3 (1): 7-13.
- [82] Braiterman L T, Murthy A, Jayakanthan S, et al. Distinct phenotype of a wilson disease mutation reveals a novel trafficking determinant in the copper transporter ATP7B [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111 (14): E1364-E1373.
- [83] Liu C, Bai R, San Ly Q. Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: Behaviors and mechanisms [J]. *Water Research*, 2008, 42 (6): 1511-1522.

- [84] Khorshidi N, Niazi A. Analytical approaches for the determination of cobalt, nickel and copper by aeration-assisted homogeneous liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry [J]. *Separation Science and Technology*, 2016, 51 (10): 1675-1683.
- [85] Mikula B, Puzio B. The determination of Cu, Cd, Pb, Co and Ni in material with the use of the ICB-AES method [J]. *Roczniki Panstwowego Zakladu Higieny*, 2001, 52 (3): 219-224.
- [86] Wagner B, Czajka A. Non-invasive approximation of elemental composition of historic inks by LA-ICP-MS measurements of bathophenanthroline indicators [J]. *Talanta*, 2021, 222: 121520- 121530.
- [87] Behera K C, Patra B N, Bag B. Dual mode detection of water in an organic solvent with a rhodamine-6G derivative [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 338: 129861- 129870.
- [88] Pichardo M, Cardoso A, Flores V. et al. Fluorescent carbon nanoparticles synthesized from bovine serum albumin nanoparticles [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 142, 724-731.
- [89] Okamoto K, Sako Y. Recent advances in FRET for the study of protein interactions and dynamics [J]. *Current Opinion in Structural Biology*, 2017, 46: 16-23.
- [90] Chou K F, Dennis A M. Förster resonance energy transfer between quantum dot donors and quantum dot acceptors [J] *Sensors*, 2015, 15(6): 13288-13325.
- [91] Dacres H, Wang J, Dumancic M M, et al. Experimental determination of the förster distance for two commonly used bioluminescent resonance energy transfer pairs [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82 (1): 432-435.
- [92] Yu X, Zhang C X, Zhang L, et al. The construction of a FRET assembly by using gold nanoclusters and carbon dots and their application as a ratiometric probe for cysteine detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 263: 327-335.
- [93] Nedelcu G, Protesescu L, Yakunin S, et al. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, I) [J]. *Nano Letters*, 2015, 15 (8): 5635-5640.
- [94] Song J, Li J, Li X, et al. Nanocrystals: quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX_3) [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (44): 7161-7161.
- [95] Huang S, Li Z, Wang B, et al. Morphology evolution and degradation of CsPbBr_3 nanocrystals under blue light-emitting diode illumination [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (8): 7249-7258.
- [96] Sanjayan C G, Jyothi M S, Balakrishna R G. Stabilization of CsPbBr_3 quantum dots for photocatalysis, imaging and optical sensing in water and biological medium: a review [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10 (18): 6935-6956.
- [97] Lee S M, Jung H, Park W I, et al. Preparation of water-soluble CsPbBr_3 perovskite quantum dot nanocomposites via encapsulation into amphiphilic copolymers [J]. *Chemistry Select*, 2018, 3 (40): 11320-11325.
- [98] Wang Y W, Zhu Y H, Huang J F, et al. Perovskite quantum dots encapsulated in electrospun fiber membranes as multifunctional supersensitive sensors for biomolecules, metal ions and pH [J]. *Nanoscale Horizons*, 2017, 2 (4): 225-232.

- [99] Chan K K, Yap S H, Giovanni D , et al. Water-stable perovskite quantum dots-based FRET nanosensor for the detection of rhodamine 6G in water, food, and biological samples [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 180: 107624-107633.
- [100] Ahmed S, Mohanta D, Baruah K, et al. CsPbBr₃ perovskite quantum dot decorated ZIF-8 MOF: a selective dual recognition fluorometric visual probe for 4-nitroaniline and rhodamine blue [J]. *Analytical Methods*, 2023, 15(46): 6394-6403.
- [101] Gao M C, Li J W, Qiu L, et al. Glucose and pH responsive fluorescence detection system based on simple synthesis of silicon-coated perovskite quantum dots [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, 289: 122212- 122220.
- [102] Liu X Y, Ding N, Wang J, et al. Rhodamine B derivative-modified up-conversion nanoparticle probes based on fluorescence resonance energy transfer (FRET) for the solid-based detection of copper ions [J]. *RSC Advances*, 2019, 9 (53): 202330917-30924.
- [103] Liu X, Chen W, Yang J, et al. Stable CsPbBr₃ nanocrystals embedded in SiO₂ for backlight display applications [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2023, 5 (4): 2309-2317.
- [104] Yamada S, Nishikawa M, Tagaya M. Mesoporous silica formation on hydroxyapatite nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2018, 211: 220-224.
- [105] Afshani J, Badii A, Jafari M, et al. A single optical sensor with high sensitivity for detection of Fe³⁺ and CN⁻ ions [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 179: 463-468.
- [106] Zhao Y, Chen D, Yang J, et al. Visual and fast detection of trace copper ions using biosensor based on FRET [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 217: 101-106.
- [107] Lin S, Liu S, Dai G, et al. A click-induced fluorescence-quenching sensor based on gold nanoparticles for detection of copper(II) ion and ascorbic acid [J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 195: 109726-109732.
- [108] Wang K, Dong E F, Fang M, et al. Construction of hybrid fluorescent sensor for Cu²⁺ detection using fluorescein-functionalized CdS quantum dots via FRET [J]. *Journal of Fluorescence*, 2022, 32 (3): 1099-1107.
- [109] Shi L, Zhang X, Chen M, et al. NaGdF₄: Yb, Er @NaYF₄ core/shell upconversion nanoparticles for sensitive detecting Cu²⁺ ions [J]. *Optical Materials*, 2022, 134: 113212-113218.
- [110] Zhang W, Zhang Y, Liu X, et al. Ratiometric fluorescence and colorimetric dual-mode sensing platform based on carbon dots for detecting copper(II) ions and D-penicillamine [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, 414 (4): 1651-1662.
- [111] Xu X, Chen J, Li B, et al. Carbendazim residues in vegetables in China between 2014 and 2016 and a chronic carbendazim exposure risk assessment [J]. *Food Control*, 2018, 91: 20-25.
- [112] Zhou L, Jiang Y P, Lin Q, et al. Residue transfer and risk assessment of carbendazim in tea [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2018, 98

- (14): 5329-5334.
- [113] Muthuviveganandavel V, Muthuraman P, Muthu S, et al. Toxic effects of carbendazim at low dose levels in male rats [J]. *The Journal of Toxicological Sciences*, 2008, 33 (1): 25-30.
- [114] Pisani C, Voisin S, Arafah K, et al. Ex vivo assessment of testicular toxicity induced by carbendazim and iprodione, alone or in a mixture [J]. *ALTEX-Alternatives to Animal Experimentation*, 2016, 33 (4): 393-413.
- [115] Wang S Y, Shi X C, Liu F Q, et al. Chromatographic methods for detection and quantification of carbendazim in food [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68 (43): 11880-11894.
- [116] Zhu C, Liu D, Chen Z, et al. An ultra-sensitive aptasensor based on carbon nanohorns/gold nanoparticles composites for impedimetric detection of carbendazim at picogram levels [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 546: 92-100.
- [117] Yang Y, Huo D, Wu H, et al. N, P-doped carbon quantum dots as a fluorescent sensing platform for carbendazim detection based on fluorescence resonance energy transfer [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 274: 296-303.
- [118] Lesueur C, Gartner M, Mentler A, et al. Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2008, 75 (1): 284-293.
- [119] Li P L, Sun P Y, Dong X L, et al. Residue analysis and kinetics modeling of thiophanate-methyl, carbendazim, tebuconazole and pyraclostrobin in apple tree bark using QuEChERS/HPLC-VWD [J]. *Biomedical Chromatography*, 2020, 34 (9): e4851- e4877.
- [120] Campillo N, Viñas P. Dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of three cytokinin compounds in fruits and vegetables by liquid chromatography with time-of-flight mass spectrometry [J]. *Talanta*. 2013, 116: 376-381.
- [121] Takeda S, Fukushi K, Chayama K, et al. Simultaneous separation and on-line concentration of amitrole and benzimidazole pesticides by capillary electrophoresis with a volatile migration buffer applicable to mass spectrometric detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1051 (1): 297-301.
- [122] Zeng H, Tang Y, Zou W, et al. V_6O_{13} nanobelts for simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) in Water [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4 (5): 4654-4664.
- [123] Yuan J, Cen Y, Kong X J, et al. MnO_2 -nanosheet-modified upconversion nanosystem for sensitive turn-on fluorescence detection of H_2O_2 and glucose in blood [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7 (19): 10548-10555.
- [124] Beljonne D, Curutchet C, Scholes G D, et al. Beyond förster resonance energy transfer in biological and nanoscale systems [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113 (19): 6583-6599.
- [125] Gai S L, Yang P P, Li C X, et al. Synthesis of magnetic, up-conversion luminescent, and mesoporous core-shell-structured nanocomposites as drug

- carriers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20 (7): 1166-1172.
- [126] Zhu S J, Zhang J H, Tang S J, et al. Surface chemistry routes to modulate the photoluminescence of graphene quantum dots: from fluorescence mechanism to up-conversion bioimaging applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22 (22): 4732-4740.
- [127] Wang F, Liu X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38 (4): 976-89.
- [128] Guo T, Deng Q, Fang G, et al. A double responsive smart upconversion fluorescence sensing material for glycoprotein [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 85: 596-602.
- [129] Wei R, Wei Z, Sun L, et al. Nile red derivative-modified nanostructure for upconversion luminescence sensing and intracellular detection of Fe^{3+} and MR imaging [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (1): 400-410.
- [130] Wang Y, Lv M H, Chen Z H, et al. A fluorescence resonance energy transfer probe based on DNA-modified upconversion and gold nanoparticles for detection of lead ions [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8:238-246.
- [131] Li Q F, Bai J L, Ren S Y, et al. An ultrasensitive sensor based on quantitatively modified upconversion particles for trace bisphenol a detection [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411 (1): 171-179.
- [132] Wu X, Li Y, Yang M Y, et al. Simultaneous ultrasensitive detection of two breast cancer microRNA biomarkers by using a dual nanoparticle/nanosheet fluorescence resonance energy transfer sensor [J]. *Materials Today Advances*, 2021, 12: 100163-100172.
- [133] 杨豪.基于上转换荧光材料的三种荧光共振能量转移型传感器的构建[D].深圳: 深圳大学, 2021.
- [134] Chen X, Li G, Yue X, et al. Ratiometric fluorescent detection of carbendazim in foods based on metallic nanoclusters self-assembled nanocomplex [J]. *Food Chemistry*, 2023, 424: 136478-136484.
- [135] Yang L, Zhang K, Bi S, et al. Dual-acceptor-based upconversion luminescence nanosensor with enhanced quenching efficiency for in situ imaging and quantification of microRNA in living cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (42): 38459-38466.
- [136] 丁玉洁.上转换纳米材料的制备、组装及荧光传感[D].南京: 南京大学, 2013.
- [137] Zhang X, Qin X, Zhang W. $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ with N-GQDs mixture: one-pot hydrothermal synthesis and its luminescent film [J]. *Optical Materials*, 2021, 114: 110910-110916.
- [138] Zhang M, Zhai X, Lei P, et al. Selective enhancement of green upconversion luminescence from $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ microparticles through Ga^{3+} doping for sensitive temperature sensing [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 215: 116632-116639.
- [139] Kang X, Cheng Z, Li C, et al. Core-shell structured up-conversion luminescent and mesoporous $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ nanospheres as carriers for drug delivery [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (32): 15801-15811.
- [140] Silva J, Santos J F, Granja H S, et al. Simultaneous determination of carbendazim

- and carbaryl pesticides in water bodies samples using a new voltammetric sensor based on moringa oleifera biochar [J]. *Chemosphere*, 2024, 347: 140707-140719.
- [141] Yang Y, Xing X, Zou T, et al. A novel and sensitive ratiometric fluorescence assay for carbendazim based on N-doped carbon quantum dots and gold nanocluster nanohybrid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 386: 121958-121968.
- [142] Wang P, Li W H, Lu Z J, et al. One-step simultaneous quantitative detection of three pesticides based on bimetallic organic framework nanomaterials and aptamers [J]. *Analytical Sciences*, 2022, 38 (2): 299-305.
- [143] Patel G M, Rohit J V, Singhal R K, et al. Recognition of carbendazim fungicide in environmental samples by using 4-aminobenzenethiol functionalized silver nanoparticles as a colorimetric sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 206: 684-691.
- [144] Pham T S, Hasegawa S, Mahon P, et al. Graphene nanocomposites based electrochemical sensing platform for simultaneous detection of multi-drugs [J]. *Electroanalysis*, 2022, 34 (3): 435-444.
- [145] Ding Y, Dong J, Li L, et al. Iridium solvent complex as a new sensitive probe to detect benzimidazole pesticides based on photoluminescent signals “switch-on” via coordination mechanism [J]. *Food Chemistry*, 2022, 390: 133186-133193.

攻读学位期间发表的论文

1. Cai Shi, Yiming Zhao, Ruoqian Xu and Yujie Ding*. An off-on fluorescent nanoprobe for L-cysteine sensing based on the FRET effect. *Analyst*, 2023, 148, 4762 - 4767.
2. Yujie Ding, Zhongfei Hu, Yiming Zhao, Cai Shi, Shijie Zhang and Zongrui Zhang*. Self-assembled nanoplatfoms with ZIF-8 as a framework for FRET-based glutathione sensing in biological samples. *Analyst*, 2022, 147 (24), 5775-5784.
3. Wenlu Wu, Zhongfei Hu, Cai Shi, Ruoqian Xu, Yiming Zhao, Yujie Ding*. Construction of CdTe@ γ -CD@RBD nanoprobe for Fe³⁺-sensing based on FRET mechanism in human serum. *Spectrochim. Acta A*, 2023, 296.
4. 施彩, 许若倩, 丁玉洁*. 基于FRET的新型荧光纳米探针检测化妆品中的香豆素[C].中国化学会第33届学术年会, 中国化学会第33届学术年会论文集. 山东青岛, 2023:06-17.
5. 许若倩, 施彩, 董雪梅, 肖璇, 丁玉洁*. 关于UCNPs@TPyP的off-on探针对有机磷农药的传感研究[C]. 2024武汉分析+ 国际峰会, 2024武汉分析+ 国际峰会论文集. 湖北武汉, 2024:03-22.

致谢

总觉得来日方长，却不知岁月清浅，时节如流。当在键盘上缓缓敲下致谢这两个字时，我知道是时候和我的学生时代做一个具有仪式感的道别了。始于2021年红叶漫天的金秋，终于2024年鸟语蝉鸣的盛夏，回首在安工程的这三年，感恩每个在我身边出现的人，正是有你们的善意和陪伴，才拼凑出我对这段旅程的不舍与热爱，祝福你们的未来如鲜花般灿烂，回首过往，也不忘曾全力以赴的自己。

或词不达意，仍想向我拥有的一切都致以感谢。

感谢我的导师丁玉洁教授对我的帮助和指导，从选题、开题、论文修改、到最终完成论文，一次又一次不辞辛劳地帮我修改论文，指出我的问题，让我的论文得以顺利完成。丁老师的严格要求和一丝不苟的精神是我以后工作和学习中的楷模。我自认不算出众，很幸运，在求学路上得遇良师，感谢一路以来丁老师的帮助，在此，也祝愿丁老师工作顺利、身体健康。

感谢我的父母，在我三年的读研生涯里给我无微不至的关怀与照顾，他们是我人生最重要的导师，教我做人做事，父母对我的支持，一直都是我完成学业的最大动力！你们在的地方，永远是最温暖的港湾，是我在遇到困难与压力的时候最想要回到的地方，从蹒跚学步到远行深思，二十几年的养育之恩，不是一朝一夕，惟愿父母平安喜乐，幸福安康！

感谢我的师兄胡钟飞和赵轶鸣在实验上对我的帮助，我会永远记得并感恩师兄们慷慨分享着自己的见闻学识、科研心得以及求职经验。感谢许若倩、肖璇、董雪梅三个小师妹，你们是我读研生活中的快乐源泉，是我枯燥的研究生生活里有趣的存在，因为有你们的陪伴，让我的研究生生活充满欢声笑语，快乐而精彩。感谢我的小伙伴李思琪、祝子媚、刘田菊，我们朝夕相处、互帮互助，让求学之路不再孤单，留下很多美好且珍贵的回忆。还要感谢我每一个阶段的好朋友们，我们各自有各自的人生，但我们知道彼此的世界一直有对方的身影，我们见证着彼此的成长，我们之间互相拯救。前路漫漫，愿我们有前程可奔赴，亦有岁月可回首。

最后，感谢走的很慢但一直在向前的自己。回首二十余载求学路，也算

是“潺潺流水终于穿过了群山一座座”。这一路有遗憾也算不上优秀，但只有自己知道这背后的辛酸。所幸，从未放弃。我期许自己要活得更真实，也更坦然，花更多时间，看看沿途的风景，接纳真实的自己，然后爱自己，拥抱已经确定的，让自己感到舒适和幸福的生活圈，在短暂的人生里做自己喜欢的事。未来山高路远，先不着急做更好的自己，先更好的做自己。请继续前行吧，下一段旅程，一定要更加的幸福快乐。

最后的最后，感谢我的党和祖国，作为一名年轻党员，感谢党对我的栽培。何其有幸，生在一个和平强大的国家，不经战乱，不缺衣食，我们可以平安长大，安静读书。祝愿我的祖国海晏河清，万象升平。

追风赶月莫停留，平芜尽处是春山。感谢这三年所有的相遇和经历，祝我们在自己的人生选择中都渐入佳境。

谨以此篇，献给仅此一次的青春岁月以及真诚且热烈的自己！