

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.10.001

Ce³⁺ 增强的铜纳米团簇用于水样中 对硝基苯酚的检测

林 健, 杨丽娜, 张梦婷

(合肥工业大学 食品与生物工程学院, 安徽 合肥 230601)

摘 要:水中危害物的快速检测分析至关重要,文章以 3-巯基丙酸(MPA)作为配体合成铜纳米团簇,通过引入稀土金属铈离子(Ce³⁺),可提高荧光强度约 100 倍。由于该团簇对对硝基苯酚具有选择性,以此构建 Ce³⁺ 增强的铜纳米团簇(Ce³⁺/MPA-Cu NCs),实现对硝基苯酚的特异性检测,检测限为 0.13 μmol/L。通过加标回收试验,验证其在自来水和湖水实际样品中对对硝基苯酚的检测能力,加标回收率在 95.7%~109.3% 之间,相对标准偏差值均低于 5%,表明该荧光探针对于水样中的对硝基苯酚具有良好的检测前景。

关键词:荧光;铜纳米团簇;对硝基苯酚;水;检测

中图分类号:X132

文献标志码:A

文章编号:1003-5060(2025)10-1297-06

Ce³⁺-enhanced copper nanoclusters for the detection of *p*-nitrophenol in water samples

LIN Jian, YANG Lina, ZHANG Mengting

(School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China)

Abstract: The rapid detection and analysis of hazardous substances in water is essential. This paper reports the synthesis of copper nanoclusters using 3-Mercaptopropionic acid(MPA) as a ligand, which can significantly increase the fluorescence intensity(about 100 times) by introducing rare earth metal cerium ions(Ce³⁺). Due to the selectivity of the cluster for *p*-nitrophenol(*p*-NP), Ce³⁺-enhanced copper nanoclusters(Ce³⁺/MPA-Cu NCs) were constructed to achieve the specific detection of *p*-NP with a detection limit of 0.13 μmol/L. The ability to detect *p*-NP in actual samples of tap water and lake water was verified by spiked recovery tests, and the spiked recoveries ranged from 95.7% to 109.3% with the relative standard deviation value below 5%, indicating that the fluorescent probe is promising for the detection of *p*-NP in water samples.

Key words: fluorescence; copper nanoclusters; *p*-nitrophenol(*p*-NP); water; detection

0 引 言

对硝基苯酚(*p*-NP)又名 4-硝基苯酚,是一种重要的有机化合物,通常用于生物医药与农药的合成^[1]。然而,对硝基苯酚具有一定的生物毒性,其在自然环境中的残留富集会严重影响水质、土

壤和空气^[2],进而对人体的生命健康带来威胁。美国环境保护局规定了饮用水中 *p*-NP 的允许限值为 60 ng/mL(约为 0.43 μmol/L)^[3]。目前已有高效液相色谱法^[4]、电化学^[5]等方法实现了对对硝基苯酚的检测。

近年来,荧光分析法因其具有操作简单、检测

收稿日期:2023-06-20;修回日期:2023-09-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21874034;21922403;22274034)

作者简介:林 健(1997—),男,安徽池州人,合肥工业大学硕士生;

杨丽娜(1989—),女,安徽阜阳人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者,E-mail:1172949608@qq.com.

快速、灵敏度高、成本低等优势,广泛应用于自然环境和生命科学领域的众多检测工作中,包括水样中对硝基苯酚的检测^[6-8]。

荧光金属纳米团簇是一种由几个至几百个金属原子的聚集体,其尺寸大小与电子的费米波长相当,在这个尺寸范围内,自由电子的强量子限制导致了离散电子态,因此表现出类似分子的性质^[9-11]。此外,荧光金属纳米团簇具有水溶性、低毒性、生物相容性^[12]等特点。通常情况下,荧光金属纳米团簇包括金纳米团簇、银纳米团簇、铜纳米团簇、铂纳米团簇和一些合金团簇等^[13],铜纳米团簇因其制备简单、成本较低等特点在分析检测中展现出巨大潜力,但铜纳米团簇的合成效果并不理想,如何提高其稳定性与光致发光强度一直是学者们研究的方向。

基于文献[14]提出的聚集诱导发光现象,荧光材料的发展突飞猛进,这为提高团簇的光致发光强度提供了一个全新思路。金属纳米团簇一般由金核与其外部的配体构成,配体一方面起到保护作用,另一方面也赋予了团簇独特的性质^[15]。文献[16]以巯基己酸为配体,通过引入锌离子合成了高发光的金纳米团簇;文献[17]研究发现一些稀土金属离子(如 Sm^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+})可以诱导以谷胱甘肽为配体的金纳米团簇的聚集诱导发射,与一般的金属离子相比,稀土金属更为安全,对环境更加友好。

本文以 3-巯基丙酸(MPA)为配体合成了微弱荧光发射的铜纳米团簇,通过引入稀土金属铈离子(Ce^{3+})使其荧光强度增强约 100 倍。当 *p*-NP 出现时,荧光强度又会显著下降。基于此,本文构建了一个特异性检测对硝基苯酚的荧光分析平台,其具有制备简单、反应迅速、灵敏度高等特点,主要用于实际样品中对硝基苯酚的检测。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

CuCl_2 、 NaOH 、 HCl 均为分析纯,均购于国药集团化学试剂有限公司;3-巯基丙酸、对硝基苯酚均购于上海阿拉丁生化科技有限公司;六水合硝酸铈购于上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 仪器与设备

所用仪器有:UV-2600 型紫外可见分光光度计(岛津仪器有限公司);H1650 型离心机(湖南湘仪有限公司);F98 型荧光分光光度计(上海棱光技术有限公司);FA1004 型电子天平(上海舜

宇恒平公司);HORIBA FluoroMax-4P 型全稳态瞬态荧光光谱仪(美国 HORIBA 公司);MX-F 型振荡器(北京科博赛尔科技有限公司);DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司);JEOL-2010 型高分辨率透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)(日本电子株式会社);DHG-9030AG 型电热恒温鼓风干燥箱(上海三发科学仪器有限公司);Thermo Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)(美国赛默飞世尔公司)。

1.3 Ce^{3+} 增强的铜纳米团簇的制备

本实验采用一锅法合成制备由 Ce^{3+} 增强的荧光铜纳米团簇,具体的合成步骤为:首先选取 16 μL 现配制的 0.25 mol/L CuCl_2 溶液加入到 1 mL 的超纯水中,随后加入 15 μL 的配体 MPA,在室温下搅拌 10 min,再加入 180 μL 1 mol/L NaOH 溶液,此时反应体系中溶液由浑浊变成澄清,随后加入 40 μL 现配置的 0.1 mol/L 硝酸铈,在室温下反应 3 h,离心纯化后即得到最终产物 Ce^{3+} /MPA-Cu NCs,并在 4 $^\circ\text{C}$ 的黑暗环境中保存,以备进一步使用。

1.4 *p*-NP 检测标准曲线的绘制

将纯化后的 Ce^{3+} /MPA-Cu NCs 用超纯水稀释 5 倍至 990 μL ,然后加入 10 μL 的已知不同浓度的 *p*-NP 标准溶液,使其最终浓度分别为 2、4、6、8、10 $\mu\text{mol/L}$ 。固定激发波长为合成团簇的最佳激发波长 370 nm,在最大发射波长 617 nm 处测定荧光值,每个浓度重复 3 次测量,得到探针检测 *p*-NP 的标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 Ce^{3+} /MPA-Cu NCs 合成条件的优化

首先对荧光探针的合成条件进行优化,提高检测效果。本文探究了配体 MPA 的量、 Ce^{3+} 浓度以及反应时间的最佳条件,结果如图 1 所示。

从图 1a、图 1d 可以看出,当添加 MPA 的量为 15 μL 时,团簇的荧光强度高于其他组。由图 1b、图 1c 可知,当 Ce^{3+} 浓度为 4 mmol/L 时荧光强度最大,过低或过高浓度的 Ce^{3+} 都不利于团簇的合成。

从图 1d、图 1e 可以看出,当反应时间为 2 h 时团簇的荧光基本达到饱和,此后延长反应时间,团簇的荧光强度基本保持不变。因此,最终优化后的合成条件为添加 MPA 的量为 15 μL ,添加的 Ce^{3+} 浓度为 4 mmol/L,反应时间为 2 h。

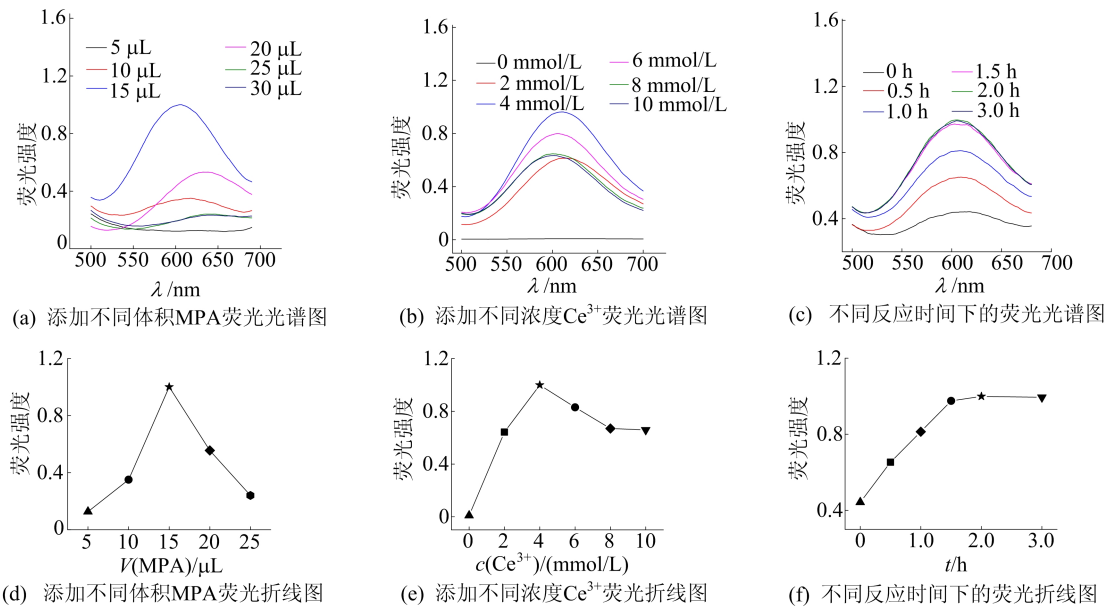


图 1 Ce³⁺/MPA-Cu NCs 合成条件优化

2.2 Ce³⁺/MPA-Cu NCs 荧光性能表征

对合成的荧光探针 Ce³⁺/MPA-Cu NCs 的荧光性能进行了表征,结果如图 2 所示。

由图 2a 可知,560 nm 处未观察到等离子体共振峰,说明实验过程中成功合成了铜纳米团簇而不是大的铜纳米颗粒^[18]。此外,与加入 Ce³⁺前相比,加入 Ce³⁺后的 Cu NCs 在低于 400 nm 左右的吸收值有所增大,这是由于溶液从无色变为白色浑浊引起的背景散射。荧光光谱表明引入 Ce³⁺后荧光强度显著增强,增强倍数可达 100 倍

(图 2b)。由图 2c 可知,激发波长从 330 nm 增加到 370 nm 时,探针在发射波长为 617 nm 处的荧光强度逐渐增大,再增加激发波长,荧光强度开始下降,因此得到 Ce³⁺/MPA-Cu NCs 的最佳激发波长为 370 nm,发射波长为 617 nm,这种较大的斯托克斯位移在实际检测中可避免激发峰对发射峰产生干扰,从而得到更准确的分析结果。由图 2d 可知,配体在 2 580 cm⁻¹ 处的—SH 伸缩振动峰在团簇中消失,表明在团簇合成过程中,配体通过 Cu—S 键连接在团簇表面。

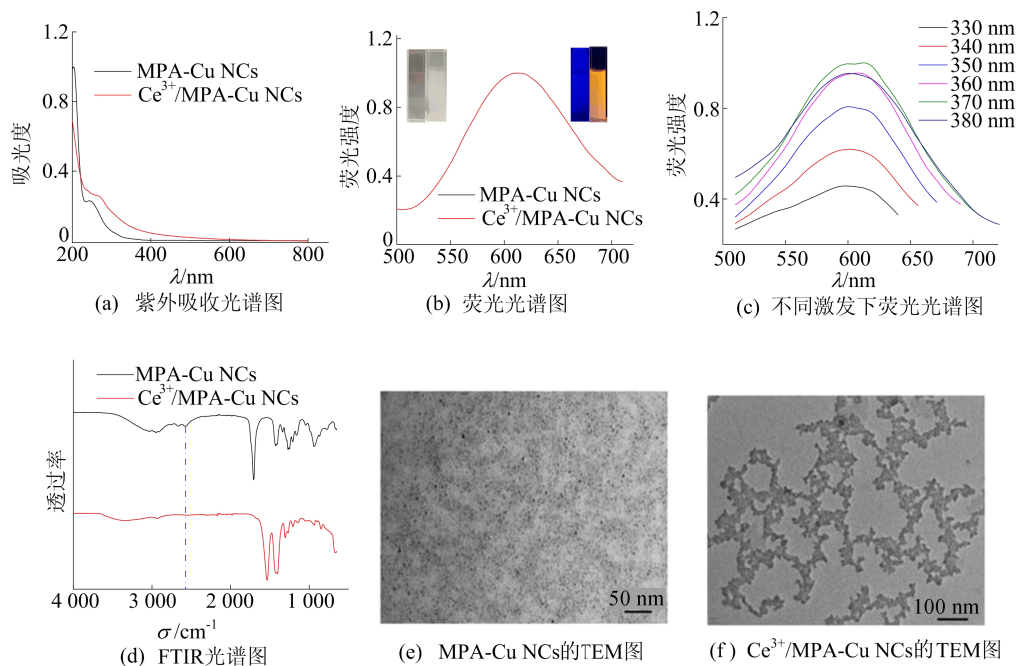


图 2 Ce³⁺/MPA-Cu NCs 荧光性能表征图

通过 TEM 进一步探究该探针的荧光增强机理。本文采用的配体是 MPA, 其自身具有还原性。由图 2e 可知, 反应开始时所生成的有限的零价铜核与部分一价铜配体复合物在亲金属相互作用下形成配合物以及 MPA-Cu NCs, 此时荧光较弱, 团簇呈单分散状态。由图 2f 可知, 添加适当的 Ce^{3+} 后, 由于 MPA-Cu NCs 带有大量的羧酸基团, Ce^{3+} 与之紧密结合配位, 造成化学环境的固化, 抑制了配体分子的旋转和振动, 团簇由原来的单分散状态变成聚集状态, 进一步证明了 Ce^{3+}

所带来的聚集诱导荧光增强现象。

另外, 时间分辨荧光光谱测定 Ce^{3+} /MPA-Cu NCs 的荧光寿命为 $17.14 \mu\text{s}$, 表明其可能是基于配体到金属电荷转移 (ligand-to-metal charge transfer, LMCT) 或配体到金属-金属电荷转移 (ligand-to-metal-metal charge transfer, LM-MCT) 的磷光发射机制。

2.3 探针检测机理分析

荧光探针 Ce^{3+} /MPA-Cu NCs 对于 *p*-NP 的检测机理分析如图 3 所示。

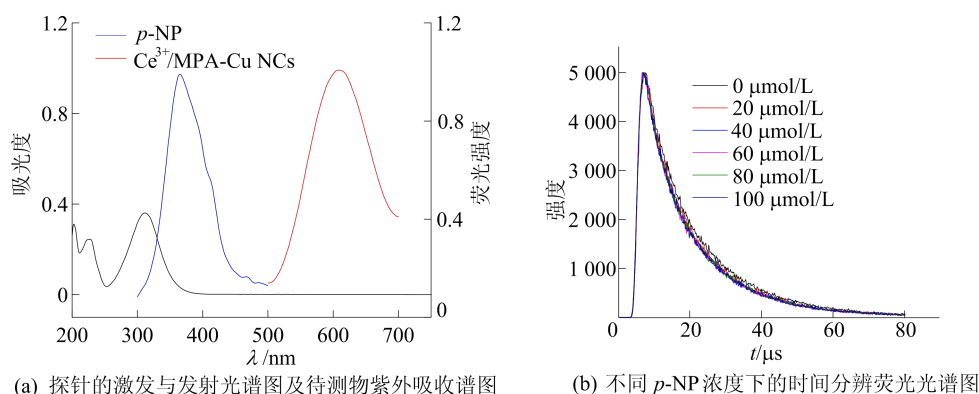


图 3 探针检测机理分析

由图 3a 可知, *p*-NP 的紫外吸收与 Ce^{3+} /MPA-Cu NCs 的激发光谱具有一定的重叠。此外, 本文通过检测 Ce^{3+} /MPA-Cu NCs 在不同 *p*-NP 浓度下的时间分辨荧光光谱, 进一步揭示了该探针的猝灭机制。

由图 3b 可知, 添加 20、40、60、80、100 $\mu\text{mol/L}$ *p*-NP 时, 拟合计算出 Ce^{3+} /MPA-Cu NCs 的平均荧光寿命分别为 17.18、16.84、17.06、16.88、16.80 μs 。数据表明, 加入 *p*-NP 后, Ce^{3+} /MPA-Cu NCs 的平均荧光寿命 (约 17 μs) 几乎没有变化, 这是由于形成稳定的基态配合物。

综上所述 Ce^{3+} /MPA-Cu NCs 与 *p*-NP 之间发生了静态猝灭过程。这些发现排除了 Ce^{3+} /MPA-Cu NCs 与 *p*-NP 之间存在荧光共振能量转移 (fluorescence resonance energy transfer, FRET) 过程的可能性, 有效的 FRET 过程会大大改变荧光寿命。

2.4 探针对于 *p*-NP 的特异性灵敏响应

探针对 *p*-NP 荧光响应情况如图 4 所示。

由图 4a 可知, 当 *p*-NP 浓度在 0~200 $\mu\text{mol/L}$ 范围内增加时, Ce^{3+} /MPA-Cu NCs 在 617 nm 处的荧光强度逐渐降低。

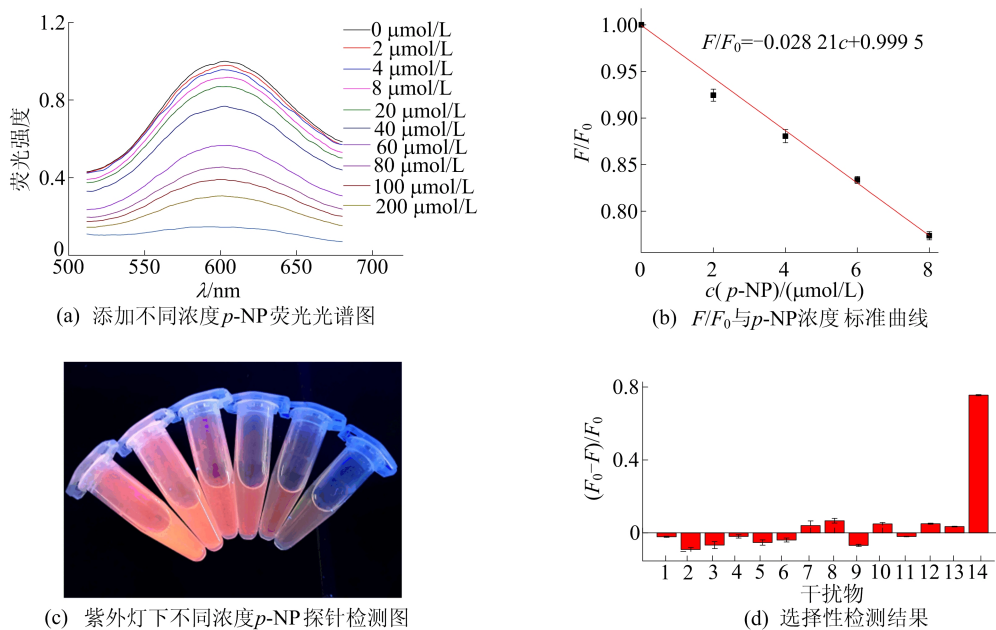
由图 4b 可知, 在 0~8 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内

F/F_0 (F 和 F_0 分别代表加入和未加入 *p*-NP 时的荧光强度) 与 *p*-NP 的浓度间呈现出良好线性关系, 即 $F/F_0 = -0.02821c + 0.9995$ (c 为 *p*-NP 的浓度) ($R^2 = 0.99682$), 其中 *p*-NP 的检测限为 0.13 $\mu\text{mol/L}$ 。

由图 4c 可知, 紫外灯光下荧光强度与测得的荧光光谱变化保持一致, 表明该探针可以实现紫外灯下 *p*-NP 的快速检测分析。

此外, 考虑到实际样品检测时待测体系的复杂性, 其中可能存在大量的干扰离子及其他干扰物质。本文探究了荧光探针 Ce^{3+} /MPA-Cu NCs 检测 *p*-NP 的特异性与灵敏度。通过向团簇中加入常见的金属离子和待测物类似物 (图 4d 中 1~14 分别代表 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、对苯二酚、对氨基苯酚 (*p*-AP)、2,6-二叔丁基对甲酚 (BHT)、邻硝基苯酚 (*o*-NP)、间硝基苯酚 (*m*-NP)、*p*-NP), 其中检测体系内干扰离子的浓度均为 200 $\mu\text{mol/L}$, *p*-NP 的浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$, 每种离子及待测物类似物做 3 组平行实验。

由图 4d 可知, Ce^{3+} /MPA-Cu NCs 探针具备在复杂环境中特异性检测 *p*-NP 的能力。

图 4 探针对于 p -NP 的荧光响应分析

2.5 探针对于实际样品中 p -NP 的检测

为了验证荧光探针分析检测的实用性,该研究将其用于实际体系水样品中 p -NP 的检测,其中:自来水来自实验室;湖水来自合肥工业大学翡翠湖校区的俪人湖。首先对水样品进行预处理,通过过滤除去大颗粒杂质,随后操作同标准样品,

即在检测中将超纯水换成实际水样配置成已知浓度的加标实际样品,通过荧光强度变化得到各测量浓度,做 3 组平行回收。实际样品的加标回收率见表 1 所列,在 95.67%~109.33%之间,相对标准偏差值小于 5%,表明 Ce³⁺/MPA-Cu NCs 可以实现实际样品中 p -NP 的检测。

表 1 Ce³⁺/MPA-Cu NCs 用于实际样品中 p -NP 的加标回收率结果

样品	加标浓度/($\mu\text{mol/L}$)	测量浓度/($\mu\text{mol/L}$)	相对标准偏差值/%	加标回收率/%
自来水	3	3.28	3.92	109.33
自来水	6	5.81	4.82	96.83
湖水	3	2.87	4.12	95.67
湖水	6	6.27	4.76	104.50

3 结 论

本文以 MPA 为配体合成了微弱荧光发射的铜纳米团簇,通过引入铈离子(Ce³⁺)使其荧光强度增强约 100 倍。

本文构建了一个特异性检测对硝基苯酚的荧光探针 Ce³⁺/MPA-Cu NCs 平台,其具有制备简单、反应迅速、灵敏度高等特点。本文对该探针的合成条件进行了优化,并阐释其荧光性质和检测机理。该探针浓度在 0~8 $\mu\text{mol/L}$ 范围内荧光强度与 p -NP 浓度呈良好的线性关系,其检测限为 0.13 $\mu\text{mol/L}$ 。

将荧光探针用于实际水样品中的分析检测,加标回收率在 95.67%~109.33%之间,相对标准偏差值小于 5%,表明该探针可用于实际样品中 p -NP 的分析检测。

[参 考 文 献]

- [1] LAROUS S, MENIAI A H J D. Elimination of organic pollutants from wastewater. Application to p -nitrophenol[J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 51 (25/26/27): 5014-5020.
- [2] KADAM V V, SHANMUGAM S D, ETTIYAPPAN J P, et al. Photocatalytic degradation of p -nitrophenol using biologically synthesized ZnO nanoparticles[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(10): 12119-12130.
- [3] LI W, ZHANG H, CHEN S, et al. Synthesis of molecularly imprinted carbon dot grafted YVO₄:Eu³⁺ for the ratiometric fluorescent determination of parantitrophenol[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 86: 706-713.
- [4] BREGA A, PRANDINI P, AMAGLIO C, et al. Determination of phenol, m -, o - and p -cresol, p -aminophenol and p -nitrophenol in urine by high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1990, 535: 311-316.

(下转第 1324 页)

5 结 论

1) 本文在对换道行为分析的基础上,设计了考虑路面附着系数的博弈论换道决策模型,考虑换道过程中的行车安全性、舒适性及行车效率,设计其收益函数,并基于纳什均衡进行求解。

2) 基于五次多项式进行了车辆换道时的路径规划,并设计了基于 MPC 的轨迹跟踪控制器。基于 CarSim 和 MATLAB 进行联合仿真,结果表明,相较于基于模糊逻辑的决策方法,本文所提方法可以有效提高自动驾驶车辆在换道过程中的安全性、舒适性及行车效率。

3) 本文只考虑了目标车辆的收益-风险博弈,后续将对自动驾驶车辆换道博弈决策行为进一步研究,考虑周围车辆的多对象复杂博弈,以提高其对复杂交通环境的适应性。

[参 考 文 献]

- [1] 李克强,戴一凡,李升波,等. 智能网联汽车(ICV)技术的发展现状及趋势[J]. 汽车安全与节能学报,2017,8(1):1-14.
- [2] 曲大义,黑凯先,郭海兵,等. 车联网环境下车辆换道博弈行为及模型[J]. 吉林大学学报(工学版),2022,52(1):101-109.

- [3] BALAL E, CHEU R L, SARKODIE-GYAN T. A binary decision model for discretionary lane changing move based on fuzzy inference system[J]. Transportation Research Part C: Emerging Technologies, 2016, 67: 47-61.
- [4] LIU Y, WANG X, LI L, et al. A novel lane change decision-making model of autonomous vehicle based on support vector machine[J]. IEEE Access, 2019: 26543-26550.
- [5] 金立生,韩广德,谢宪毅,等. 基于强化学习的自动驾驶决策研究综述[J]. 汽车工程,2023,45(4):527-540.
- [6] TOLEDO T, KOUTSOPOULOS H N, BEN-AKIVA M. Estimation of an integrated driving behavior model [J]. Transportation Research Part C: Emerging Technologies, 2009, 17(4): 365-380.
- [7] 陈华. 基于博弈论的自动驾驶车辆协同换道分析[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版),2025,49(1):42-46.
- [8] 黑凯先,曲大义,郭海兵,等. 网联混合车流车辆换道博弈行为及模型[J]. 科学技术与工程,2021,21(6):2495-2501.
- [9] 李雨涵. 基于博弈论的智能车辆换道行为决策研究[D]. 重庆:重庆理工大学,2022.
- [10] 牛国臣,李文帅,魏洪旭. 基于双五次多项式的智能汽车换道轨迹规划[J]. 汽车工程,2021,43(7):978-986.
- [11] 龚建伟. 无人驾驶车辆模型预测控制[M]. 北京:北京理工大学出版社,2014:27.

(责任编辑 胡亚敏)

(上接第 1301 页)

- [5] LI Y, MA Y, LICHTFOUSE E, et al. In situ electrochemical synthesis of graphene-poly (arginine) composite for *p*-nitrophenol monitoring[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 421: 126718.
- [6] GENG S, LIN S M, LIU S G, et al. A new fluorescent sensor for detecting *p*-nitrophenol based on β -cyclodextrin-capped ZnO quantum dots [J]. RSC advances, 2016, 6(89): 86061-86067.
- [7] FANG J, ZHUO S, ZHU C. Fluorescent sensing platform for the detection of *p*-nitrophenol based on Cu-doped carbon dots [J]. Optical Materials, 2019, 97: 109396.
- [8] XIONG S, MARIN L, DUAN L, et al. Fluorescent chitosan hydrogel for highly and selectively sensing of *p*-nitrophenol and 2,4,6-trinitrophenol[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 225: 115253.
- [9] LI J, ZHU J J, XU K. Fluorescent metal nanoclusters: from synthesis to applications [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014, 58: 90-98.
- [10] CHEN L Y, WANG C W, YUAN Z, et al. Fluorescent gold nanoclusters: recent advances in sensing and imaging [J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(1): 216-229.
- [11] SHANG L, XU J, NIENHAUS G U. Recent advances in synthesizing metal nanocluster-based nanocomposites for application in sensing, imaging and catalysis [J]. Nanotoday, 2019, 28: 100767.

- [12] SHANG L, DONG S, NIENHAUS G U. Ultra-small fluorescent metal nanoclusters: synthesis and biological applications [J]. Nanotoday, 2011, 6(4): 401-418.
- [13] ZHANG L, WANG E. Metal nanoclusters: new fluorescent probes for sensors and bioimaging [J]. Nanotoday, 2014, 9(1): 132-157.
- [14] MEI J, LEUNG N L, KWOK R T, et al. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar! [J]. Chemical Reviews, 2015, 115(21): 11718-11940.
- [15] ZHANG B, CHEN J, CAO Y, et al. Ligand design in ligand-protected gold nanoclusters [J]. Small, 2021, 17(27): 2004381.
- [16] CHANG H, KARAN N S, SHIN K, et al. Highly fluorescent gold cluster assembly [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 143(1): 326-334.
- [17] HALAWA M I, LI B S, XU G J, et al. Novel synthesis of thiolated gold nanoclusters induced by lanthanides for ultrasensitive and luminescent detection of the potential anthrax spores' biomarker [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(29): 32888-32897.
- [18] HILDEBRANDT N, SPILLMANN C M, ALGAR W R, et al. Energy transfer with semiconductor quantum dot bioconjugates: a versatile platform for biosensing, energy harvesting, and other developing applications [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(2): 536-711.

(责任编辑 吴亮)