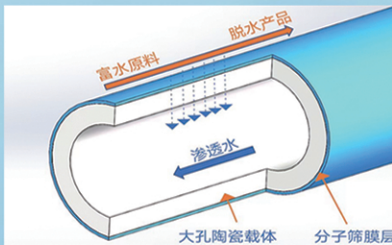
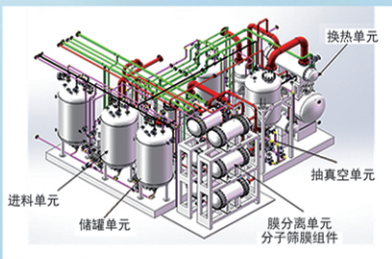




浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收  
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品  
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



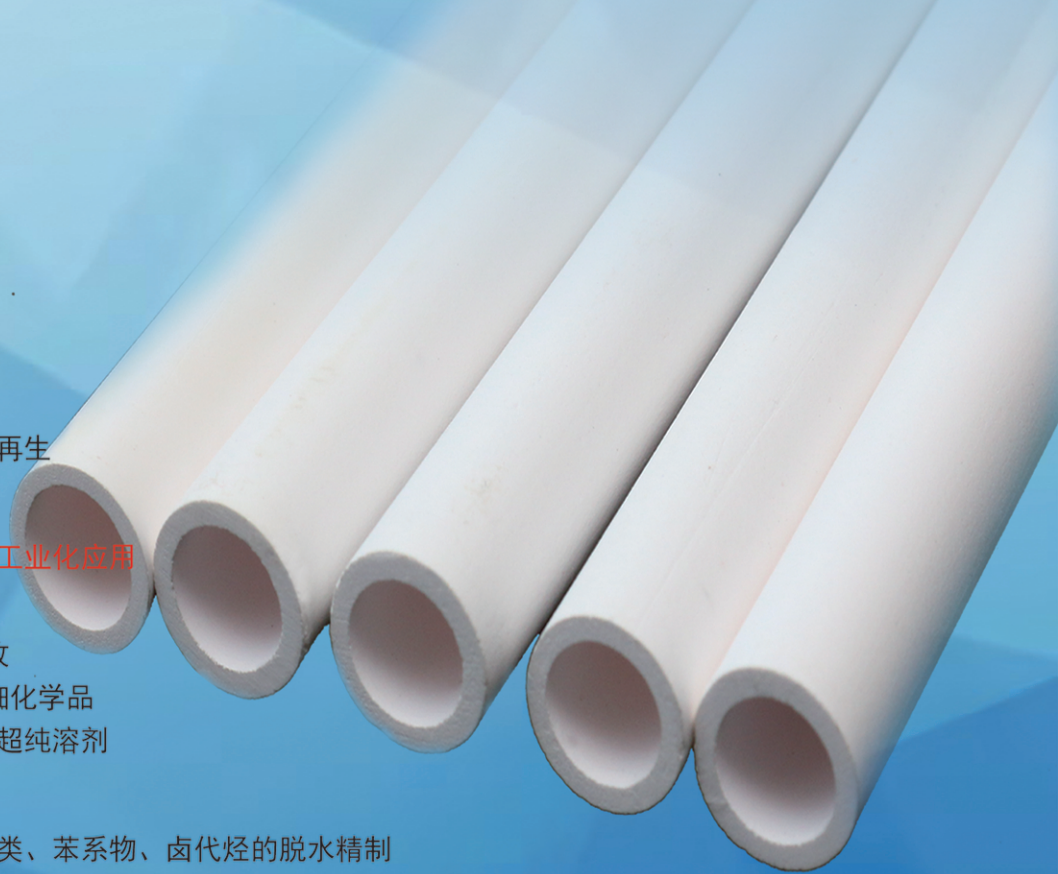
网址: [www.hymater.com](http://www.hymater.com)

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化  
IChemE全球 创新产品冠军  
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先  
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



水处理技术与环境保护

## 羟丙基壳聚糖 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ 量子点对铀酰离子的检测

高党鸽<sup>1,2,3</sup>, 张蔼琳<sup>1,2,3</sup>, 暴欣<sup>1,2,3</sup>, 陈芷欣<sup>1,2,3</sup>, 李运<sup>4</sup>, 吕斌<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 4. 烟台大学 化学化工学院, 山东 烟台 264005)

**摘要:** 以羟丙基壳聚糖 (HPCS)、 $\text{BiCl}_3$ 、 $\text{CsCl}$  为原料, 采用配体辅助再沉淀法制备了 HPCS 钝化  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  量子点 (HPCS-PQDs)。采用 TEM、XRD、PL、UV-Vis 对 HPCS-PQDs 进行了表征, 考察了 HPCS-PQDs 检测铀酰离子 ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) 的选择性、抗干扰性。将 HPCS-PQDs 负载到纤维素滤纸上构建了 HPCS-PQDs 传感器, 考察其检测  $\text{UO}_2^{2+}$  的灵敏度。结果表明, HPCS-PQDs 呈球形, 平均粒径为 3.21 nm, 发蓝色荧光, 发射峰位于 440 nm 处, 发射峰半峰宽约为 50 nm; HPCS-PQDs 对  $\text{UO}_2^{2+}$  检测具有良好的选择性和抗干扰性, 常见阳离子 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  等) 和阴离子 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等) 均不能影响  $\text{UO}_2^{2+}$  对 HPCS-PQDs 的荧光猝灭; HPCS-PQDs 传感器的猝灭效率与  $\text{UO}_2^{2+}$  浓度 (在 0~0.10 mmol/L 范围内) 具有良好的线性关系 ( $R^2=0.96002$ ), 检测限为  $2.3 \times 10^{-7}$  mmol/L。HPCS-PQDs 对  $\text{UO}_2^{2+}$  检测过程的机制为  $\text{UO}_2^{2+}$  与 HPCS-PQDs 表面的—OH 的络合作用及与— $\text{NH}_2$  的配位作用。HPCS-PQDs 可以快速检测实际水样中的  $\text{UO}_2^{2+}$ , 加标回收率为 90.00%~99.80%, 相对标准偏差 <5%。

**关键词:** 铀酰量子点; 羟丙基壳聚糖; 铀酰离子; 荧光检测; 水处理技术

**中图分类号:** X832; O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 02-0431-08

### Detection of uranyl ions by quantum dots of hydroxypropyl chitosan $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$

GAO Dange<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Ailin<sup>1,2,3</sup>, BAO Xin<sup>1,2,3</sup>, CHEN Zhixin<sup>1,2,3</sup>, LI Yun<sup>4</sup>, LYU Bin<sup>1,2,3\*</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. College of Chemistry & Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China)

**Abstract:** Hydroxypropyl chitosan (HPCS) passivated  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  quantum dots (HPCS-PQDs) were prepared by ligand assisted reprecipitation method using HPCS,  $\text{BiCl}_3$  and  $\text{CsCl}$  as raw materials, and characterized by TEM, XRD, PL, and UV-Vis. The selectivity and anti-interference of HPCS-PQDs for detecting uranyl ions ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) were evaluated. The HPCS-PQDs sensor was then constructed by loading HPCS-PQDs onto cellulose filter paper, and its sensitivity on  $\text{UO}_2^{2+}$  detection was further analyzed. The results showed that HPCS-PQDs were spherical with an average particle size of 3.21 nm, emitting blue fluorescence, with the emission peak 440 nm and the half-peak width about 50 nm. HPCS-PQDs exhibited good selectivity and anti-interference for  $\text{UO}_2^{2+}$  detection. Common cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.) and anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc.) showed no influence on the fluorescence quenching of HPCS-PQDs by  $\text{UO}_2^{2+}$ . The quenching efficiency of HPCS-PQDs sensor showed a good linear relationship ( $R^2=0.96002$ ) with the concentration of  $\text{UO}_2^{2+}$  (in the range of 0~0.10 mmol/L), and the detection limit was  $2.3 \times 10^{-7}$  mmol/L. The mechanism of  $\text{UO}_2^{2+}$  detection of by HPCS-PQDs was the complexation and coordination of  $\text{UO}_2^{2+}$  with —OH and — $\text{NH}_2$  on the surface of HPCS-PQDs. HPCS-PQDs could rapidly detect  $\text{UO}_2^{2+}$  in actual water samples with

收稿日期: 2024-01-05; 定用日期: 2024-02-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240019

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22178210); 陕西省自然科学基金基础研究计划重点项目 (特别支持) (2023JC-XJ-12); 陕西省“高层次人才特殊支持计划”青年拔尖人才项目

作者简介: 高党鸽 (1982—), 女, 教授, E-mail: dangge2000@126.com. 联系人: 吕斌 (1980—), 男, 教授, E-mail: xianyanglvbin@163.com.

recovery rates ranging from 90.00% to 99.80% and relative standard deviation <5%.

**Key words:** perovskite quantum dots; hydroxypropyl chitosan; uranyl ions; uranyl ions; fluorescence detection; water treatment technology

随着核工业的快速发展,铀作为一种主要的核原料广泛应用于军事、工业和医疗领域<sup>[1]</sup>。铀主要以六价,即铀酰阳离子( $\text{UO}_2^{2+}$ )的形式存在于溶液中<sup>[2]</sup>,广泛分布在各类环境基质(如土壤、空气、河流和海洋)中。如果人体过量摄入 $\text{UO}_2^{2+}$ ,可能会对皮肤、大脑、神经系统和血液系统等造成不可逆的伤害,导致肾脏损伤和基因毒性等疾病<sup>[3]</sup>。根据世界卫生组织规定,饮用水中铀浓度不能超过 $1.2 \times 10^{-4}$  mmol/L<sup>[4]</sup>。因此,建立一种高效灵敏的检测方法对准确测定水环境中的铀含量至关重要。

目前,铀的测定方法有电化学分析法、色谱分析法和紫外分光光度法等,这些方法存在昂贵、耗时、预处理复杂和不适宜现场分析等局限性。荧光分析法是通过荧光物质和目标物反应后产生荧光信号变化,从而建立目标物含量与荧光物质荧光强度之间的线性关系,实现对目标物可视、定量检测的一种分析方法,具有响应迅速、灵敏度高、简单便携、成本低等优点<sup>[5]</sup>,近年来引起了人们的广泛关注。传统的铀离子荧光分析法采用有机荧光分子作为探针,但其水溶性和选择性不佳,在实际水环境中的应用受到限制<sup>[6]</sup>。发光钙钛矿量子点(PQDs)材料具有优异的光物理特性<sup>[7-8]</sup>,在分析检测领域得到应用。2022年,LI等<sup>[9]</sup>报道了基于 $\text{CsCuCl}_3$ 检测 $\text{Pb}^{2+}$ 的荧光传感器。此后,PQDs作为传感器被用于检测 $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[10]</sup>、 $\text{Fe}^{3+}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{Zn}^{2+}$ <sup>[12]</sup>、 $\text{Hg}^{2+}$ <sup>[13]</sup>等金属离子。然而,基于PQDs构建的荧光探针在极性溶剂中易溶解或团聚,导致荧光猝灭,因此,通过对PQDs钝化提升其稳定性至关重要。

壳聚糖(CS)是一种天然有机高分子化合物,分子结构中含有丰富的氨基和羟基,可作为配体钝化钙钛矿。2023年,曲萌菲等<sup>[14]</sup>制备了用CS封装的钙钛矿纳米晶 $\text{CsPbBr}_3$ ( $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6@CS$ ),其可实现水中超过35 d的稳定荧光发射。羟丙基壳聚糖(HPCS)是一种油溶性CS衍生物,羟丙基的引入改变了CS分子结构,削弱了其分子间和分子内的氢键,提高了反应性<sup>[15]</sup>。与CS相比,HPCS具有更多的活性羟基,如果用于合成PQDs,其氨基和羟基可以作为配体钝化 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ 量子点,长分子链作为壳层包覆 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ 量子点,通过钝化包覆作用共同提升PQDs光学性能。同时,HPCS的羟基、氨基可以分别与金属离子络合、配位。

本文拟基于HPCS合成一种在水环境中稳定存

在的HPCS钝化 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ 量子点(HPCS-PQDs),并针对 $\text{UO}_2^{2+}$ 建立高灵敏度的可视化荧光检测体系,结合荧光猝灭实验、选择性实验和抗干扰实验评估HPCS-PQDs传感器的检测性能,以期为PQDs钝化和高效灵敏铀含量的检测研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

娃哈哈矿泉水,市售;湖水,取自陕西科技大学大湖;模拟海水(将氯化钠 24.72 g、氯化钾 0.67 g、氯化钙 1.36 g、氯化镁 4.66 g、硫酸镁 6.29 g、碳酸氢钠 0.18 g 加入到 100 mL 去离子水中,配成溶液);HPCS、 $\text{BiCl}_3$ 、 $\text{CsCl}$ , AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司;无水乙醇、二甲基亚砜(DMSO), AR, 天津市天力化学试剂有限公司;油酸(OAm), AR, 天津市富宇精细化工有限公司;硝酸铀酰, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 德国 Bruker 公司;K-Alpha 型 X 射线衍射仪(XRD)、FEI Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜(TEM), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;FS5V 型荧光光谱仪、UV1900 型紫外-可见光分光光度计, 美国 Agilent 公司;PH070A 型真空干燥箱, 上海恒一科学仪器有限公司。

### 1.2 HPCS-PQDs 乙醇溶液的制备

将 0.0500 g HPCS 加入到 5 mL DMSO 中,在 60 °C 下加热搅拌 0.5 h 后,加入 0.0631 g (3 mmol)  $\text{BiCl}_3$  和 0.0505 g (2 mmol)  $\text{CsCl}$ , 继续在 60 °C 下搅拌 1 h 后获得前驱体溶液;取 0.5 mL 前驱体溶液,缓慢滴入含 0.5 mL OAm 的 5 mL 乙醇溶液中,在 80 °C 下反应 10 min,离心取上层清液,即 HPCS-PQDs 乙醇溶液。

### 1.3 $\text{UO}_2^{2+}$ 传感器的构建

将 2 mL HPCS-PQDs 乙醇溶液滴加到 5 cm × 1 cm 的方形滤纸上,在 50 °C 真空干燥箱中干燥 10 min,重复 3 次操作,即获得 HPCS-PQDs 传感器。

### 1.4 表征方法

FTIR 测试:将 HPCS-PQDs 乙醇溶液滴加在 105 °C 下烘干 4 h 的 KBr 压片上,采用 FTIR 在 4000~400  $\text{cm}^{-1}$  的波数范围内对样品进行测试,分辨率为 1  $\text{cm}^{-1}$ 。XRD 测试:采用 X 射线衍射仪对 HPCS-PQDs 进行测试, Cu 靶  $K_\alpha$  射线,  $\lambda=0.1542$  nm, 电压为

40 kV, 电流为 40 mA, 扫描范围  $2\theta=5^\circ\sim 60^\circ$ , 扫描速率为  $2^\circ/\text{min}$ 。TEM 测试: 将 HPCS-PQDs 使用无水乙醇稀释至质量分数为 0.1%, 滴加于铜网上, 干燥后观察复合材料的形貌。

### 1.5 HPCS-PQDs 乙醇溶液及传感器稳定性测试

将 HPCS-PQDs 乙醇溶液和 HPCS-PQDs 传感器分别放置在空气(避光)、去离子水、365 nm 紫外光以及水+紫外光环境下, 考察加入每隔 24 h 的 HPCS-PQDs 的荧光强度比 ( $F_t/F_0$ ) 变化, 其中  $F_t$  为  $t$  时刻 HPCS-PQDs 的荧光强度,  $F_0$  为 HPCS-PQDs 的初始荧光强度。

### 1.6 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 检测测试

#### 1.6.1 HPCS-PQDs 乙醇溶液的选择性和抗干扰性

为检测 HPCS-PQDs 乙醇溶液对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的选择性和抗干扰性, 选取不同的金属离子作为干扰离子进行检验。配制浓度均为 1 mmol/L 的离子溶液, 干扰离子包括 K<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ni<sup>+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>。分别取 2 mL UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 溶液和其他干扰离子混合溶液加入到 2 mL HPCS-PQDs 乙醇溶液中, 测量其荧光强度, 观察 HPCS-PQDs 对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的选择性识别; 之后, 在已加入干扰离子的 HPCS-PQDs 乙醇溶液中继续加入 2 mL UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 观察 HPCS-PQDs 乙醇溶液对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的抗干扰作用。

#### 1.6.2 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 浓度对 HPCS-PQDs 乙醇溶液的影响

由于量子点自身内部结构以及目标分析物的差异性, 其对分析物的响应时间有较大差异, 为保证检测的准确性, 考察加入不同浓度 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (0.01、0.10、1.00 mmol/L) 后 5 min 内 HPCS-PQDs 乙醇溶液的荧光强度比 ( $F/F_0$ ) 变化, 其中  $F$  为加入 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 后 HPCS-PQDs 乙醇溶液的荧光强度,  $F_0$  为 HPCS-PQDs 乙醇溶液的初始荧光强度。

#### 1.6.3 灵敏度检测

取不同浓度 (0、0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mmol/L) 的 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 溶液 2 mL 滴加到 HPCS-PQDs 传感器上, 充分反应 5 min 后, 在 370 nm 的激发波长下测量 HPCS-PQDs 传感器的荧光强度变化。通过公式  $(F_0-F)/F_0 \times 100$  计算荧光猝灭效率 (%), 其中  $F_0$ 、 $F$  分别为材料的初始、滴加测定液后的荧光强度, 以此来表征传感器的响应程度。在相同条件下重复测量 5 次, 取平均值。

#### 1.6.4 实际水样中的检测

配制  $5 \times 10^{-5}$ 、 $2.5 \times 10^{-4}$  和  $5 \times 10^{-4}$  mmol/L 的 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 溶液, 分别取 2 mL 上述溶液滴加到 HPCS-PQDs 传感器上, 充分反应 5 min 后, 通过加标回收实验对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的浓度进行测定分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HPCS-PQDs 的表征

#### 2.1.1 TEM 和 HRTEM 分析

图 1 为 HPCS-PQDs 的 TEM、HRTEM 图及其粒径分布曲线。

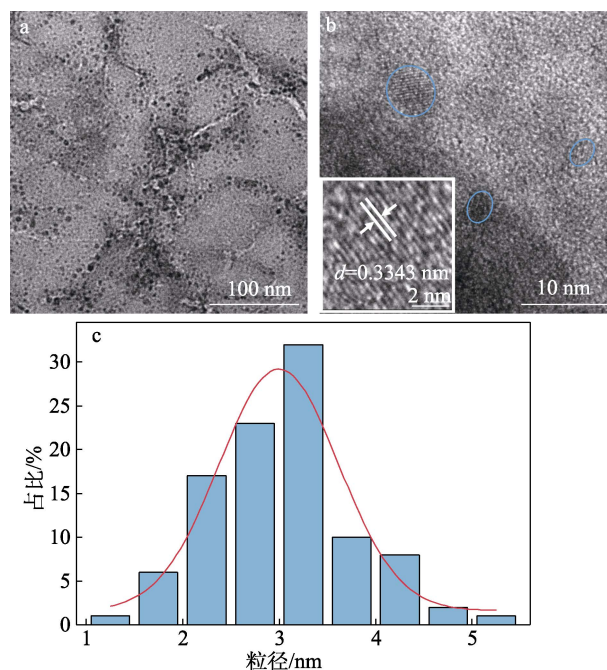


图 1 HPCS-PQDs 的 TEM (a)、HRTEM (b) 图及粒径分布曲线 (c)

Fig. 1 TEM (a) and HRTEM (b) images as well as particle size distribution curve (c) of HPCS-PQDs

由图 1 可知, HPCS-PQDs 呈球形结构, 无明显团聚, 具有良好的分散性 (图 1a); 其具有清晰的晶格条纹 (图 1b), 经计算得出其晶面间距符合 Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> 的 (305) 晶面 (0.3343 nm)。HPCS-PQDs 具有较窄的粒径分布, 主要分布在 1.25~5.00 nm 范围内, 平均粒径为 3.21 nm, 具有良好的均匀性 (图 1c)。

#### 2.1.2 XRD 分析

图 2 为 HPCS-PQDs 的 XRD 谱图。

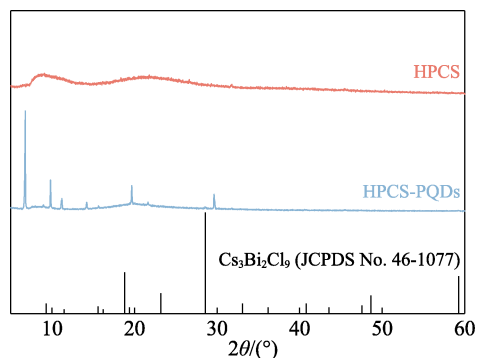


图 2 HPCS-PQDs 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of HPCS-PQDs

由图 2 可知, HPCS-PQDs 除了具有与 HPCS 相

似的宽峰外, 和标准卡片 (JCPDS No. 46-1077) 的衍射峰峰位具有较高的匹配度, 且衍射峰尖锐, 表明 HPCS-PQDs 的结晶性好。2 $\theta$ =18.06°和 27.18°处的衍射峰分别对应 Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> 的(002)和(003)晶面, 与 TEM 结果吻合, 进一步表明, HPCS-PQDs 的成功制备。

### 2.1.3 FTIR 分析

图 3 为 HPCS-PQDs 的 FTIR 谱图。

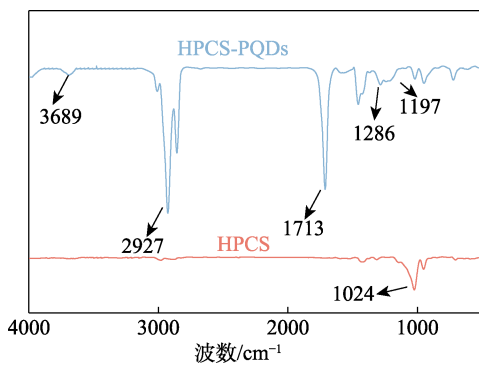
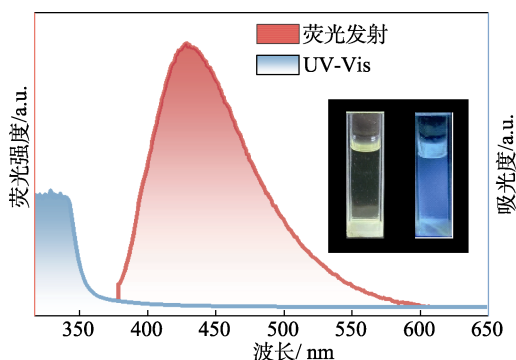


图 3 HPCS-PQDs 的 FTIR 谱图  
Fig. 3 FTIR spectrum of HPCS-PQDs

由图 3 可知, HPCS-PQDs 在 3689 cm<sup>-1</sup> 处出现—OH 的伸缩振动吸收峰, 1197 cm<sup>-1</sup> 处出现—NH<sub>2</sub> 的伸缩振动吸收峰, O—H (3689 cm<sup>-1</sup>)、C=O (1713 cm<sup>-1</sup>) 和 C—O (1286 cm<sup>-1</sup>) 的伸缩振动吸收峰没有变化, 说明 HPCS 的引入没有破坏 Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> 的结构。

### 2.1.4 荧光发射光谱及 UV-Vis 吸收光谱分析

图 4 为 HPCS-PQDs 的荧光发射光谱和 UV-Vis 吸收光谱。



插图为日光 (左) 和紫外 (右) 下的 HPCS-PQDs 乙醇溶液照片  
图 4 HPCS-PQDs 乙醇溶液的荧光发射及 UV-Vis 吸收光谱  
Fig. 4 Fluorescence emission spectrum and UV-Vis absorption spectrum of HPCS-PQDs ethanol solution

由图 4 可知, 在 380 nm 激发波长下, HPCS-PQDs 在约 440 nm 处有很强的荧光发射峰, 半峰宽约 50 nm, 表明 HPCS-PQDs 发光性能较好。从 HPCS-PQDs 分别在日光和 365 nm 的紫外灯照射下的溶液照片 (内插图) 可知, 在日光下, HPCS-PQDs

是浅黄色溶液; 在紫外灯的照射下, HPCS-PQDs 显示出明亮的蓝色荧光。

## 2.2 HPCS-PQD 性能分析

### 2.2.1 HPCS-PQDs 的稳定性

图 5 为 HPCS-PQDs 在不同环境中荧光强度比 ( $F_t/F_0$ ) 随着时间的变化曲线。

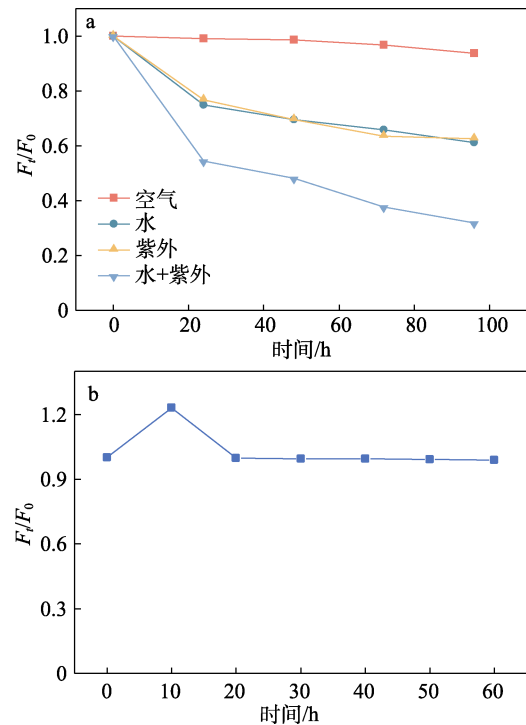


图 5 HPCS-PQDs 在不同环境中荧光强度比随着时间的变化曲线 (a) 和在水中荧光强度比随着时间的变化曲线 (b)

Fig. 5 Variation curves of fluorescence intensity ratio of HPCS-PQDs over time in different environments (a) and in water (b)

由图 5a 可知, 在空气中存储 96 h 后, HPCS-PQDs 的剩余荧光强度为初始荧光强度的 93.7%; 在水中放置 96 h 后 HPCS-PQDs 的荧光强度变为原来的 60%左右。荧光强度降低的原因在于, HPCS 上含有的活性羟基是亲水基, 虽然 HPCS 的柔性长链可以包裹量子点, 但其易与水反应, 使 PQDs 发生团聚, 导致荧光强度降低; 经过 96 h 的紫外灯照射, HPCS-PQDs 仍保有 60%以上的荧光强度, 表明 HPCS-PQDs 具有较好的耐紫外性能。这是因为, 在 CS 上引入亲水的羟丙基降低了分子间和分子内的氢键, 使更多的氨基和羟基暴露出来, 提高了 HPCS-PQDs 的抗氧化活性<sup>[16]</sup>。但在水和紫外光下暴露 96 h 后, HPCS-PQDs 发生团聚和降解的速率增加, 24 h 时损失了近 50%的初始荧光强度。

由图 5b 可知, HPCS-PQDs 在水中放置 1 h 后, 荧光强度仍保持为初始荧光强度的 98%以上, 表明

在短时间内 HPCS-PQDs 的水稳定性良好, 有利于保证 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>在水相中的检测可靠性。

### 2.2.2 HPCS-PQDs 的选择性和抗干扰性

图 6 为不同阳/阴离子 (M) 对 HPCS-PQDs 荧光强度的影响及阳/阴离子存在时 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>对 HPCS-PQDs 荧光强度的影响。

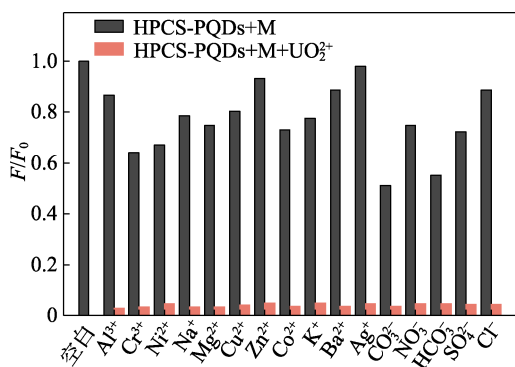


图 6 不同阳/阴离子对 HPCS-PQDs 荧光强度的影响及阳/阴离子存在时 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>对 HPCS-PQDs 荧光强度的影响

Fig. 6 Effects of different cations and anions on fluorescence intensity of HPCS-PQDs as well as effect of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> in the presence of different cations and anions on fluorescence intensity of HPCS-PQDs

由图 6 可见, 对比 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>和不同阳离子 (Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ag<sup>+</sup>) 对 HPCS-PQDs 荧光强度的影响 (HPCS-PQDs+UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>、HPCS-PQDs+阳离子), UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>对 HPCS-PQDs 的荧光猝灭效果最明显, 表明 HPCS-PQDs 对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>具有较好的特异选择性; 对比不同阴离子 (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>) 对 HPCS-PQDs 荧光强度的影响 (HPCS-PQDs+阴离子), 阴离子的存在对 HPCS-PQDs 荧光无明显猝灭效果; 而对比不同阳/阴离子存在时 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>对 HPCS-PQDs 荧光强度的影响 (HPCS-PQDs+阳/阴离子+UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>), 在其他阳/阴离子存在时, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>仍可对 HPCS-PQDs 的荧光有一定猝灭效果, 即 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>可以被明显地检测到, 且检测体系的荧光强度与阳/阴离子存在与否关系不大, 表明即使在复杂环境中, HPCS-PQDs 对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>仍具有优异的识别以及良好的抗阳/阴离子干扰能力。

### 2.2.3 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>浓度对检测体系的影响

图 7 为 HPCS-PQDs 和不同浓度 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>反应后荧光强度随着时间的变化曲线。

由图 7 可知, 在加入不同浓度 (0.01、0.10、1.00 mmol/L) UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>的 30 s 内, HPCS-PQDs 荧光猝灭迅速, 随后在加入 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>的 3~5 min 内, 荧光强度降低且趋于平稳, 表明 HPCS-PQDs 可以在短时间内迅速响应 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 并对不同浓度的 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>具有近似的响应时间。

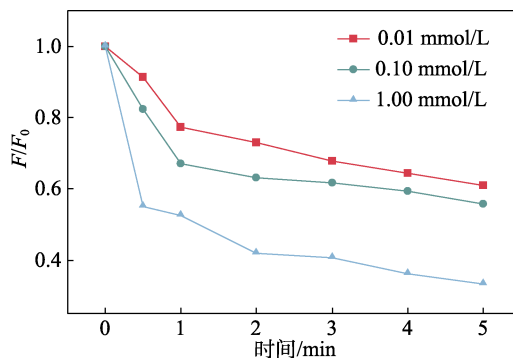


图 7 HPCS-PQDs 和不同浓度 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>反应后荧光强度随着时间的变化曲线

Fig. 7 Change curves of fluorescence intensity with time after reaction of HPCS-PQDs and different concentrations of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>

### 2.2.4 HPCS-PQDs 对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>的荧光检测

图 8 为不同浓度 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>对 HPCS-PQDs 的荧光猝灭程度和线性拟合关系曲线及其对应的反应液在紫外灯下的照片。

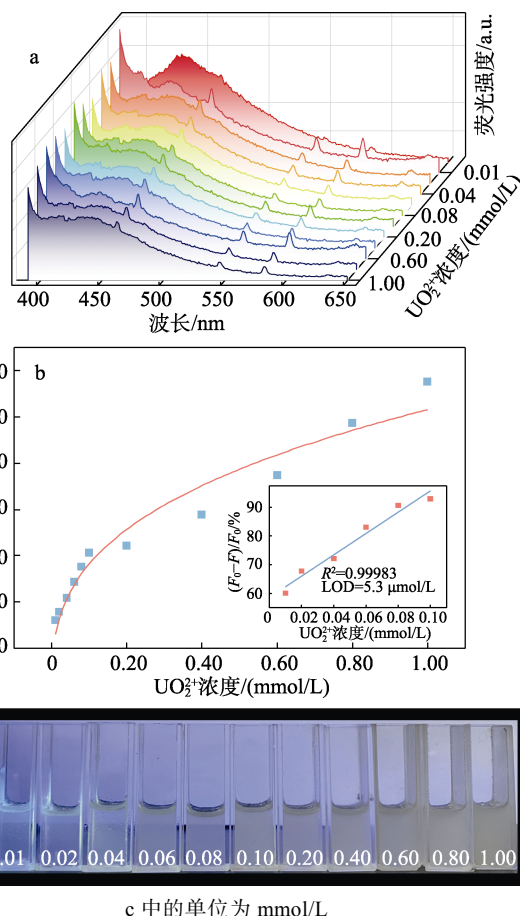


图 8 不同浓度 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>对 HPCS-PQDs 的荧光猝灭程度 (a) 和线性拟合关系曲线 (b) 及其对应的反应液在紫外灯下的照片 (c)

Fig. 8 Fluorescence quenching degree of HPCS-PQDs with different concentrations of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (a) and linear fitting relationship curve (b) as well as photos of the corresponding reacted solutions (c)

由图 8 可知,随着  $\text{UO}_2^{2+}$ 浓度的增加, HPCS-PQDs 溶液的荧光强度逐渐减弱,且 440 nm 发射峰的位置没有出现变化(图 8a)。通过测定体系在 440 nm 处荧光强度的变化来定量检测  $\text{UO}_2^{2+}$ 浓度,当  $\text{UO}_2^{2+}$ 浓度在 0~1.00 mmol/L 范围时,其浓度与 HPCS-PQDs 的荧光猝灭效率有较好的线性关系 ( $R^2=0.99983$ ,图 8b),并且由此得到的检测限(LOD)为 5.3  $\mu\text{mol/L}$ 。从图 8c 紫外灯下不同浓度  $\text{UO}_2^{2+}$ (0~1.00 mmol/L)对 HPCS-PQDs 的荧光猝灭照片也可以看出,随着  $\text{UO}_2^{2+}$ 浓度(0~1.00 mmol/L)的增加, HPCS-PQDs 在紫外灯下蓝色荧光逐渐猝灭,溶液颜色变为淡黄色。

### 2.3 HPCS-PQDs 传感器稳定性分析

#### 2.3.1 HPCS-PQDs 传感器的稳定性

图 9 为 HPCS-PQDs 传感器在不同环境中剩余荧光强度与初始荧光强度的比值 ( $F_t/F_0$ ) 随着时间的变化曲线。

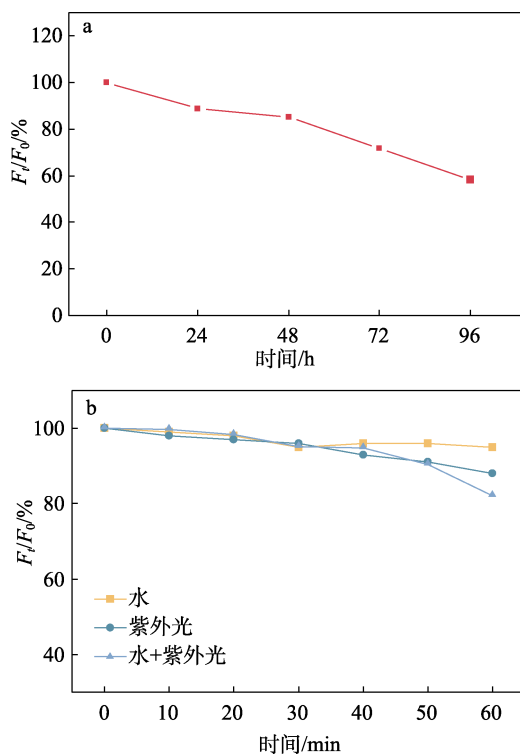


图 9 HPCS-PQDs 传感器在空气 (a) 和在水、紫外光及水+紫外光中 (b)  $F_t/F_0$  随着时间的变化曲线

Fig. 9 Change curves of  $F_t/F_0$  with time for HPCS-PQDs fluorescence sensor in air (a), as well as water, ultraviolet light, and water+ultraviolet light (b)

由图 9a 可知,在空气中储存 48 h 时, HPCS-PQDs 传感器的剩余荧光强度为初始荧光强度的 85%以上。由图 9b 可知, HPCS-PQDs 传感器在水、紫外光和水+紫外光共同作用下, 1 h 内荧光强度比的变化曲线较为一致。在水中放置 1 h, HPCS-PQDs

传感器的荧光强度产生些许波动,剩余荧光强度占初始强度的 94%,表明短时间内 HPCS 的柔性长链有效保证了 HPCS-PQDs 传感器在水中的稳定性;而经过 1 h 的紫外光照射及在水+紫外光的共同作用, HPCS-PQDs 传感器的剩余荧光强度仍然占初始强度的 82%,表明 HPCS-PQDs 传感器即使在较为恶劣的环境中仍可保持良好的稳定性,这可以极大保证 HPCS-PQDs 传感器实际应用的可靠性。

#### 2.3.2 HPCS-PQDs 传感器对 $\text{UO}_2^{2+}$ 的荧光检测

图 10 为不同浓度  $\text{UO}_2^{2+}$ 对 HPCS-PQDs 传感器荧光强度的影响。

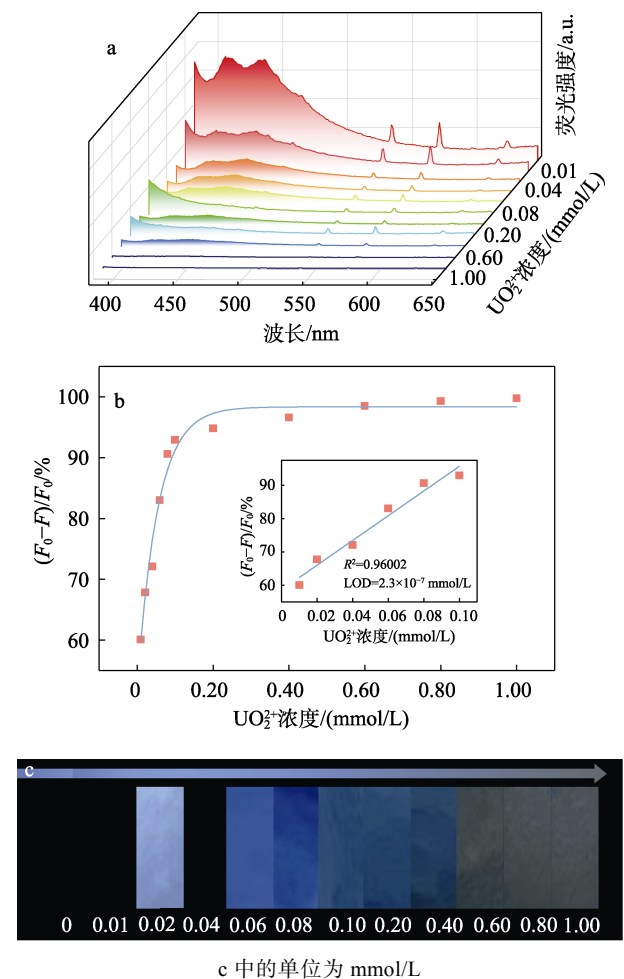


图 10 不同浓度的  $\text{UO}_2^{2+}$ 对 HPCS-PQDs 传感器的荧光猝灭程度 (a) 及线性拟合关系曲线 (b); 不同浓度  $\text{UO}_2^{2+}$ 对 HPCS-PQDs 传感器荧光猝灭在紫外灯下的照片 (c)

Fig. 10 Fluorescence quenching degree of HPCS-PQDs sensor with different concentrations of  $\text{UO}_2^{2+}$  (a) and linear fitting relationship curve (b); Photo of fluorescence quenching of HPCS-PQDs sensor with different concentrations of  $\text{UO}_2^{2+}$  under UV lamp (c)

由图 10 可知,随着  $\text{UO}_2^{2+}$ 浓度的增加, HPCS-PQDs 传感器的荧光强度逐渐下降(图 10a),  $\text{UO}_2^{2+}$ 浓度在 0.80~1.00 mmol/L 时, HPCS-PQDs 传感器的

荧光强度几乎完全猝灭,这和紫外光照下荧光的变化趋势相同(图 10c)。UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>浓度在 0~0.10 mmol/L 范围内(图 10b 插图),荧光猝灭效率与 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>浓度呈良好的线性关系( $R^2=0.96002$ ),并且由此得到的 LOD=2.3×10<sup>-7</sup> mmol/L (0.23 nmol/L)。

表 1 为 HPCS-PQDs 传感器和其他材料对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 检测性能的比较。

表 1 不同材料对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 检测性能的比较

Table 1 Comparison of detection performance of different materials for UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>

传感器	检测限/(nmol/L)	线性范围/(nmol/L)	参考文献
MPA@CdTe QDs	4	1~150	[17]
DNAzyme-2-aminopurine	9.6	5~400	[18]
TPE-BSA	39	0~00	[19]
N,P-CDs	4.5	10~2500	[20]
HPCS-PQDs	0.23	0~1×10 <sup>5</sup>	本文

注: MPA@CdTe QDs 为基于碳量子点和 CdTe 量子点的比例荧光探针; DNAzyme-2-aminopurine 为嵌入 2-氨基嘌呤的 DNA 酶探针; TPE-BSA 为基于四苯乙烯的荧光传感器; N,P-CDs 为氮和磷共掺杂的高发光碳量子点。

由表 1 可知, HPCS-PQDs 传感器比其他传感器的检出限更低,因此,灵敏度更好,使用 HPCS-PQDs 传感器在水环境检测 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 具有一定的优势。

### 2.3.3 实际水样测试

表 2 为 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 加标回收实验测定分析结果。

表 2 实际水样中 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 加标回收分析结果

Table 2 Detection of actual water samples containing UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> using HPCS-PQDs paper-based sensor

样品	加标浓度/(nmol/L)	检测浓度/(nmol/L)	回收率/%	RSD/%
矿泉水	5.00	4.89	97.80	2.71
水样	25.00	22.50	90.00	3.93
	50.00	49.90	99.80	4.25
湖水样	5.00	4.65	93.00	4.54
	25.00	24.21	96.84	2.37
	50.00	45.26	90.52	3.62
模拟海水样	5.00	4.86	97.20	1.54
	25.00	23.92	95.68	3.77
	50.00	47.43	94.86	4.62

由表 2 可知,在 3 个不同浓度的加标回收实验中, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的加标回收率为 90.00%~99.80%,相对标准偏差(RSD)为 1.54%~4.62% (<5%)。结果表明, HPCS-PQDs 作为荧光传感器构建的 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 检测方法具有较好的实际可行性。

## 2.4 检测原理

荧光猝灭机理主要包括荧光共振能量转移、静

态猝灭、动态猝灭以及内滤效应等。荧光共振能量转移必须满足荧光团的发射或激发光谱与目标分析物的吸收光谱存在一定程度的重叠<sup>[21]</sup>。图 11a 为 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的 UV-Vis 吸收光谱和 HPCS-PQDs 的荧光激发( $E_x$ )、发射( $E_m$ )光谱。

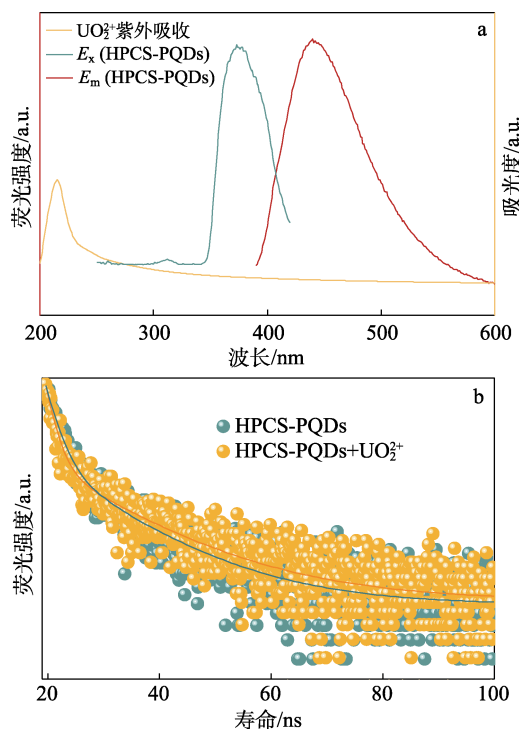


图 11 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的 UV-Vis 吸收光谱和 HPCS-PQDs 的荧光激发、发射光谱 (a), HPCS-PQDs 在加入 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 前后的荧光寿命谱图 (b)

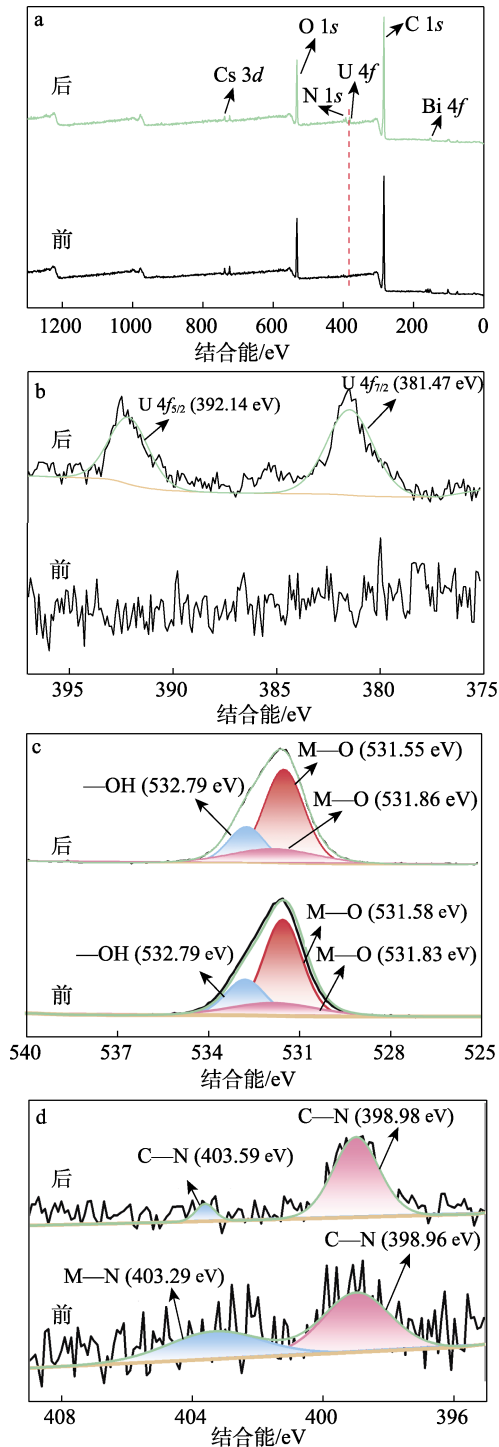
Fig. 11 UV-Vis adsorption spectrum of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> and fluorescence excitation and emission spectra of HPCS-PQDs (a), fluorescence lifetime spectra of HPCS-PQDs before and after UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> addition (b)

由图 11a 可知, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的 UV-Vis 吸收峰和 HPCS-PQDs 的激发和发射光谱无重叠,排除荧光共振能量转移这一机理的可能。静态猝灭是 PQDs 与分析物相互作用形成了非荧光基态配合物。配合物吸收光时立即返回到基态而不发射光子。这一过程只改变了荧光分子的数量,而不影响发射的寿命。从图 11b 可知,加入 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 后, HPCS-PQDs 的荧光寿命基本保持不变,因此,推断在猝灭过程中存在静态猝灭。

图 12 为加入 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 前后 HPCS-PQDs 的 XPS 谱图。

由图 12a 可知, XPS 全谱中出现 U 元素,表明 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 成功和 HPCS-PQDs 表面作用。在图 12b 中,加入 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 后,在结合能 392.14 和 381.47 eV 处出现了新峰,分别归属于 U 4f<sub>5/2</sub> 和 U 4f<sub>7/2</sub><sup>[22]</sup>,进一步证实, U 和 HPCS-PQDs 表面发生反应;在图 12c 中,与 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 作用后, O 1s 的结合能向更低值移动<sup>[22-23]</sup>,表明 HPCS-PQDs 中的—OH 和 U 结合形成表面配合物—O—U;在图 12d 中, N 1s 谱图中有 2 个独立的分

峰 (398.96、403.29 eV), HPCS-PQDs 和  $\text{UO}_2^{2+}$  作用后 N 1s 的结合能向更高值移动, 这是由于  $-\text{NH}_2$  中 N 原子上孤对电子与 U 之间形成配位键, 导致电子云密度降低, 使结合能正向移动。综合上述分析, 证实检测过程的机理为  $\text{UO}_2^{2+}$  与 HPCS-PQDs 表面的  $-\text{OH}$  的络合作用以及  $\text{UO}_2^{2+}$  与氨基的配位作用。



a—XPS 全谱; b—U 4f 高分辨 XPS 谱图; c—O 1s 高分辨 XPS 谱图; d—N 1s 高分辨 XPS 谱图

图 12 HPCS-PQDs 加入前后  $\text{UO}_2^{2+}$  的 XPS 谱图

Fig. 12 XPS spectra of  $\text{UO}_2^{2+}$  before and after HPCS-PQDs addition

### 3 结论

利用 HPCS 钝化包覆铋基钙钛矿量子点, 成功制备了环境稳定的 HPCS-PQDs, 并构建了 HPCS-PQDs 传感器。

(1) 在 0~0.10 mmol/L 的  $\text{UO}_2^{2+}$  浓度范围内, HPCS-PQDs 传感器的荧光猝灭效率及对  $\text{UO}_2^{2+}$  浓度有着良好的线性关系 ( $R^2=0.96002$ ), 检测限为  $2.3 \times 10^{-7}$  mmol/L。

(2) HPCS-PQDs 具有良好的选择性和抗干扰性对其他离子的荧光响应远低于  $\text{UO}_2^{2+}$ 。

本文实现了 PQDs 在水环境的实际应用, 可以为  $\text{UO}_2^{2+}$  的检测提供新途径。

#### 参考文献:

- [1] DING R Y, CHEONG Y H, AHAMED A, *et al.* Heavy metals detection with paper-based electrochemical sensors[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(4): 1880-1888.
- [2] BAI Z Y, LIU Q, ZHANG H S, *et al.* Mussel-inspired anti-biofouling and robust hybrid nanocomposite hydrogel for uranium extraction from seawater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120984.
- [3] GAO N, HUANG Z H, LIU H Q, *et al.* Advances on the toxicity of uranium to different organisms[J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124548.
- [4] ZHANG Z W (张振伟), E X L (鄂学礼). Research progress on the World Health Organization's guidelines for drinking-water quality[J]. *Journal of Environment and Health (环境与健康杂志)*, 2012, 29(3): 275-277.
- [5] WANG D, ZHANG L J, LIU M H, *et al.* Aggregation enhanced FRET: A simple but efficient strategy for the ratiometric detection of uranyl ion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 454: 131497.
- [6] HU J N (胡家宁), LIN N (林娜), GAO B (高博), *et al.* Progress of organic fluorescent probes in the uranyl ion detection[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry (核化学与放射化学)*, 2018, 40(6): 337-348.
- [7] LIU X K, XU W, BAI S, *et al.* Metal halide perovskites for light-emitting diodes[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(1): 10-21.
- [8] AAMIR M, SHER M, MALIK M A, *et al.* A chemodosimetric approach for the selective detection of  $\text{Pb}^{2+}$  ions using a cesium based perovskite[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(11): 9719-9724.
- [9] LI H C, YIN W P, NG C K, *et al.* Macroporous perovskite nanocrystal composites for ultrasensitive copper ion detection[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(33): 11953-11962.
- [10] GAO D G, CHEN Z X, ZHANG Y, *et al.* Selective fluorescence sensor for  $\text{Fe}^{3+}$  based on *in situ* synthesis of  $\text{CsSnCl}_3$  perovskite quantum dots with bone gelatin[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2024, 38(1): e7303.
- [11] GUO J Q, YE S, SONG J, *et al.* Large-scale synthesis of cesium lead halide perovskite nanocrystals for zinc ion detection[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2020, 153(22): 1-11.
- [12] LU L Q, TAN T, TIAN X K, *et al.* Visual and sensitive fluorescent sensing for ultratrace mercury ions by perovskite quantum dots[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 986: 109-114.
- [13] HE C L, MENG Z Q, REN S X, *et al.* Water-ultrastable perovskite  $\text{CsPbBr}_3$  nanocrystals for fluorescence-enhanced cellular imaging[J]. *Rare Metals*, 2023, 42(5): 1624-1634.