

RGB阵列式荧光传感技术用于检测高原湖泊中多种重金属离子

马璐瑶, 张钧富, 陈怡潼, 杨通*

云南师范大学化学化工学院, 昆明 650500

摘要: 众所周知, 重金属离子难在自然界中降解, 一定量的重金属离子会在生物体中发生富集, 严重威胁生命体健康。云南省拥有丰富的高原湖泊淡水资源, 开展对高原湖泊重金属污染的研究, 有助于深入了解高原湖泊重金属污染的现状, 为其治理提供依据。荧光探针在重金属离子检测方面具有灵敏度高、选择性好、操作简单等优点。本新创实验将合成三种不同荧光发射的纳米材料: 碳点(CDs, 蓝色)、量子点(CdTe QDs, 绿色)、金纳米簇(Au NCs, 红色)。在96孔板中, 分别加入以上三种荧光纳米探针以及CDs和Au NCs的混合式比率型探针, 形成 5×12 的阵列形式, 通过荧光猝灭及比率荧光的方式实现对高原湖泊水样中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的检测。本实验还在紫外灯下, 借助智能手机APP——Colorimeter X读取溶液的R、G、B值, 基于此可实现金属离子的便捷式检测。本新创实验仪器小型化、高通量检测、视觉效果好, 在应用于高校综合性实验开展方面, 可解决部分高校实验仪器短缺、本科实验枯燥、与科研前沿相脱轨的问题。

关键词: RGB阵列式分析; 纳米荧光探针; 手机检测; 高原湖泊; 重金属离子

中图分类号: G64; O6

RGB Array Fluorescent Sensing Technology for the Detection of Multiple Heavy Metal Ions in Plateau Lakes

Luyao Ma, Junfu Zhang, Yitong Chen, Tong Yang *

College of Chemical and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China.

Abstract: As we all know, heavy metal ions are difficult to degrade in nature, and a certain amount of heavy metal ions will be enriched in living organisms, which seriously threatens the health of life. Yunnan Province has abundant freshwater resources in plateau lakes. The research on heavy metal pollution in plateau lakes is conducive to in-depth understanding of the current situation of heavy metal pollution in plateau lakes, which can provide a basis for its comprehensive control. Fluorescent nanoprobes exhibit advantages such as high sensitivity, good selectivity and simple operation in the detection of heavy metal ions. Three nanomaterials with different fluorescence-emission including carbon dots (CDs, blue), quantum dots (CdTe QDs, green), and gold nanoclusters (Au NCs, red) were successfully synthesized. Then, the above three fluorescent nanoprobes and the mixed ratiometric probes of CDs and Au NCs were added into the 96-well plate to form a 5×12 array which was used to detect Pb^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} in the plateau lake water sample based on the fluorescence quenching and ratiometric fluorescence. In addition, the RGB values of the above solution in 96-well plate were recorded by APP-Colorimeter X in smartphone under the ultraviolet lamp. This proposed method exhibited superior testing performances toward Pb^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} , including portability, high-throughput, sensitivity, good visual effect, miniaturization, and small volume. Finally, this newly created experiment can solve the shortage problems of experimental instruments in some universities, boring undergraduate experiments, and derailment with the frontier of scientific research, which can facilitate the development of comprehensive experiments in universities.

收稿: 2022-11-15; 录用: 2022-12-20; 网络发表: 2023-03-17

*通讯作者, Email: yangtong2018@ynnu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金项目(21904114); 云南省基础研究计划项目(202001AU070067, 202201AT070028)

Key Words: RGB array analysis; Fluorescent nanoprobe; Smartphone detection; Plateau lake; Heavy metal ions

1 引言

重金属(如 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+})的毒性、持久性、不可生物降解特性,对生态环境和人类健康产生了严重的负面影响^[1]。云南省拥有丰富的高原淡水湖泊资源,对高原湖泊水的保护和治理是可持续发展及维持生态平衡的关键环节^[2]。因此,把检测高原湖泊水样中的重金属离子纳入本科化学实验教学中有利于学生了解当前本省高原湖泊水重金属污染现状,培养学生社会责任感,提升环保意识,正确引导学生形成人与自然和谐发展的观念。

荧光纳米材料具有较高的荧光强度和良好的光稳定性^[3],将其应用于离子检测还具有灵敏度高、选择性好、操作简单、成本低、可视化效果好等特点^[4]。目前,研究较多的荧光纳米材料主要包括金属纳米簇、半导体量子点、碳点等。凌洁等^[5]制备了以半胱氨酸为稳定剂的金纳米簇作为检测水中 Cu^{2+} 的荧光探针。Zhang等^[6]制备了金纳米簇作为检测 Ag^+ 和 Hg^{2+} 的双功能荧光探针。Zhang等^[7]构建了一种基于量子点的比率荧光探针(G-QDs和R-QDs)对水样中的 Cu^{2+} 进行检测。Xu等^[8]构建了Arg/Glu-CQDs荧光探针用于对水样中 Fe^{3+} 的检测。Wang等^[9]合成了FA-CQDs用于检测水溶液中的 Hg^{2+} 。研究得知,荧光纳米探针对水样中的重金属离子的检测可操作性强,实验结果可观。但多数研究的检测对象单一,无法实现对多种重金属离子进行高通量检测。故本实验采用纳米荧光探针检测水样中重金属离子的方法,结合阵列式传感技术,实现检测对象由单靶物到多靶物的转变。

目前大学本科实验教学存在教学内容陈旧、重复,实验仪器大型化且维修费用昂贵,检测对象单一,检测方法多用于常量分析等问题。为此本实验引入与课程理论知识联系密切的科研热点及前沿科学技术来解决实际问题,借助智能手机实现对水样中重金属离子的检测。

综合以上几个方面,设计了“RGB阵列式荧光传感技术用于检测高原湖泊中多种重金属离子”实验。实验以柠檬酸钠和聚丙烯酰胺为原料合成蓝色荧光CDs(对 Pb^{2+} 具有选择性识别),以巯基丙酸为稳定剂合成绿色荧光CdTe QDs(对 Cu^{2+} 具有选择性识别),以BSA为稳定剂合成红色荧光Au NCs(对 Hg^{2+} 具有选择性识别)。考虑到实验结果的可视化及准确性,本实验设计了两种不同体积比混合的CDs/BSA-Au NCs比率型荧光纳米探针,用于对 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的检测。在96孔板中,加入以上荧光探针形成 5×12 的阵列形式,并分别与不同种重金属离子发生荧光猝灭反应。因溶液的荧光颜色与RGB值有较好的线性关系。故使用智能手机APP——Colorimeter X在365 nm紫外灯照射下识别溶液的RGB。绘制RGB值与 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 浓度的标准曲线。最后,将预处理后的某高原湖泊水样进行加标回收实验。

该实验为综合性实验,实验涵盖了材料化学、分析化学、环境科学等学科领域的课程理论知识、实验技能和方法,实现学科交叉融合。学生通过完成该实验可以学习RGB多色纳米荧光探针检测重金属离子的知识、技能和方法,深刻领悟分析化学方法所体现出的“4S + 3A”(简单(Simplicity)、快速(Speediness)、选择性(Selectivity)、灵敏度(Sensitivity)、准确度(Accuracy)、自动化(Automatization)、应用(Application))的本质特点,提升综合分析能力、动手操作能力、团队协作能力、创新能力,体会到该实验方法对环境治理具有指导意义以及感受到学科交叉的运用价值,激发学生对化学学习和科学研究的热情。

2 实验部分

2.1 实验原理

在365 nm紫外灯照射条件下,三种荧光探针Au NCs、CdTe QDs、CDs分别显示蓝色、绿色和红色,对应不同的R、G、B值。CDs、CdTe QDs、Au NCs可通过荧光猝灭的形式,分别对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 有选择性的响应。随着重金属离子浓度的增大,它们的荧光强度均呈现降低的趋势。荧

光探针与重金属离子混合液的R、G、B值也会因荧光强度的改变而改变。据此,在365 nm紫外灯照射下,可以通过手机检测混合液R、G、B值的变化,如图1A–C,分别建立重金属离子浓度与R值、G值、B值的线性关系,实现对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的单色荧光检测。

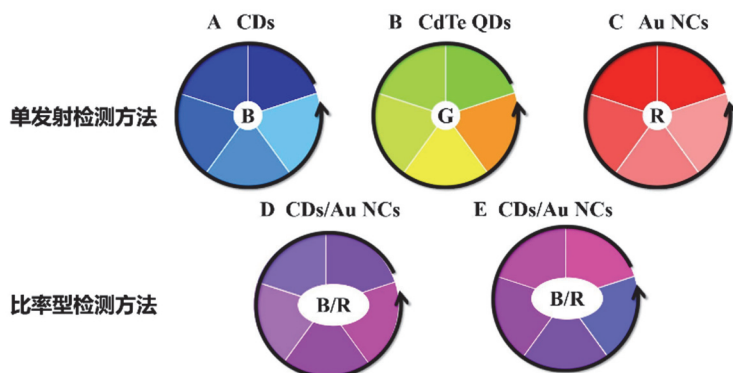


图1 单发射、双发射比率型探针颜色范围变化

CDs/Au NCs比率型荧光探针检测 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 原理分别是CDs对 Pb^{2+} 有响应发生荧光猝灭, Au NCs对 Pb^{2+} 无响应不会发生荧光猝灭,将CDs与Au NCs按相应体积比构建比率型荧光探针,将Au NCs作为参比探针,CDs作为响应探针。如图1D所示,随着 Pb^{2+} 浓度的增加,体系发生从蓝色到粉色的显著颜色变化。Au NCs对 Hg^{2+} 有响应发生荧光猝灭,CDs对 Hg^{2+} 无响应不会发生荧光猝灭,将CDs与Au NCs按相应体积比构建比率型荧光探针,将CDs作为参比探针, Au NCs作为响应探针。如图1E所示,随着 Hg^{2+} 浓度的增加,体系发生从粉色到蓝色的显著颜色变化。通过手机检测混合液在365 nm紫外灯照射下所得荧光的R、G、B值的变化,分别建立 $C(\text{Pb}^{2+})$ 、 $C(\text{Hg}^{2+})$ 与B/R值的线性关系实现对 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的比率型荧光检测。

测试方法:如图2所示,在ZF-7A便携式紫外灯(365 nm)下,用智能手机检测对应的装有荧光探针溶液96孔板孔道,记录RGB值。

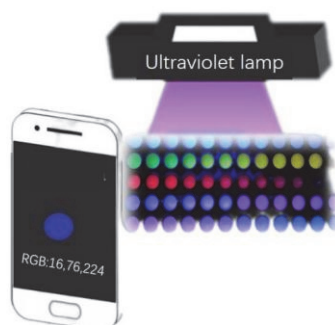


图2 在365 nm紫外灯照射下手机检测溶液RGB值

2.2 试剂或材料

本次实验所需主要试剂或材料见表1。

2.3 仪器和表征方法

本次实验所需主要仪器见表2。

表征方法:利用透射电子显微镜(TEM)表征所合成CDs、CdTe QDs、Au NCs的形貌。

表1 所需主要实验试剂

试剂或材料名称	纯度或规格	生产厂家
柠檬酸钠	AR	上海公私合营新中化学厂
聚丙烯酰胺(分子量200万~1400万)	AR	阿拉丁试剂(上海)有限公司
牛血清蛋白(Bovine serum albumin, BSA)	AR	广州赛国生物科技有限公司
氯化金(III)三水合物	AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	AR	天津市风船化学试剂科技有限公司
氯化镉半(五水合物)	AR	阿拉丁试剂(上海)有限公司
3-巯基丙酸	AR	阿拉丁试剂(上海)有限公司
亚砷酸钾	AR	上海麦克林生化科技有限公司
硼氢化钠	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
无水乙醇	AR	广东光华科技股份有限公司
PBS (Phosphate buffered saline, PBS)磷酸盐缓冲液	AR	北京索莱宝科技有限公司

表2 所需主要实验仪器

仪器名称	型号	制造商
电子天平	FA2204N	上海靖海仪器有限公司
磁力搅拌器	MS-S	上海洪纪仪器设备有限公司
反应釜	RNKF01	南京瑞尼克科技开发有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-系列	上海一恒科学仪器有限公司
pH复合电极	Starter 3C	奥豪斯仪器(上海)有限公司
数显智能控温磁力搅拌器	SZCL-3A	巩义市予华仪器有限责任公司
高速冷冻离心机	TGL-20M	湖南湘仪实验室仪器开发有限公司
96孔细胞培养板	BS-MP-96B	北京兰杰柯科技有限公司
手提紫外检测灯	ZF-7A	上海宝山顾村电光仪器厂
透射电子显微镜	FEI Tecnai G2 F30	美国FEI公司

2.4 实验步骤/方法

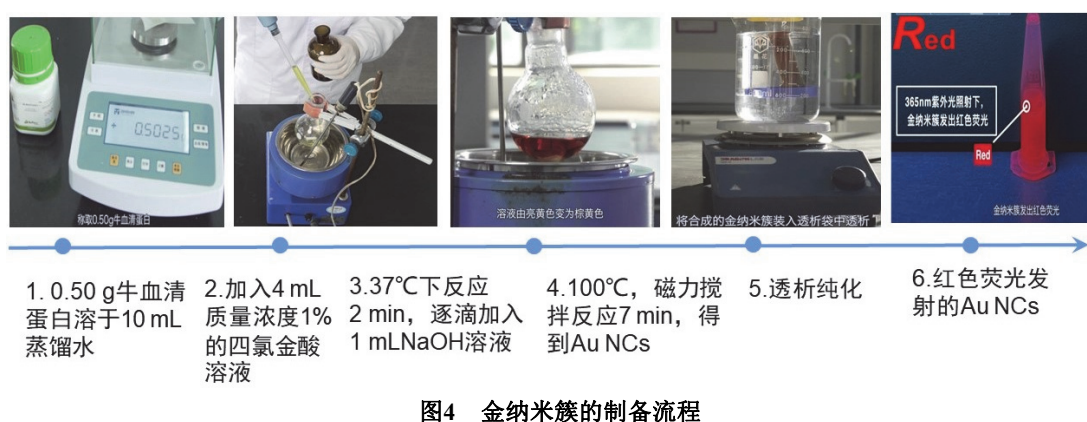
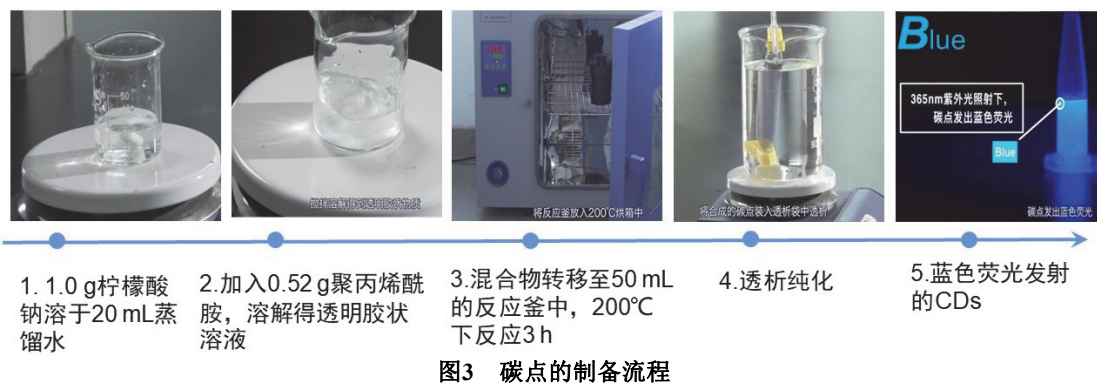
2.4.1 三种纳米材料的合成

(1) 蓝色碳点(BCDs)的合成。

参考合成CDs的相关文献^[9], 并进行简单修改。依次向50 mL烧杯中加入1.0 g柠檬酸钠、20 mL蒸馏水, 磁力搅拌使固体完全溶解, 再加入0.52 g聚丙烯酰胺, 磁力搅拌溶解得透明胶状溶液。将混合物转移至50 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 加热至200 °C 3 h。反应结束后, 待反应釜冷却至室温, 将含有CDs的溶液透析(1000 Da) 3 h进行纯化。将纯化后的CDs置于4 °C冰箱待用。制备流程见图3。

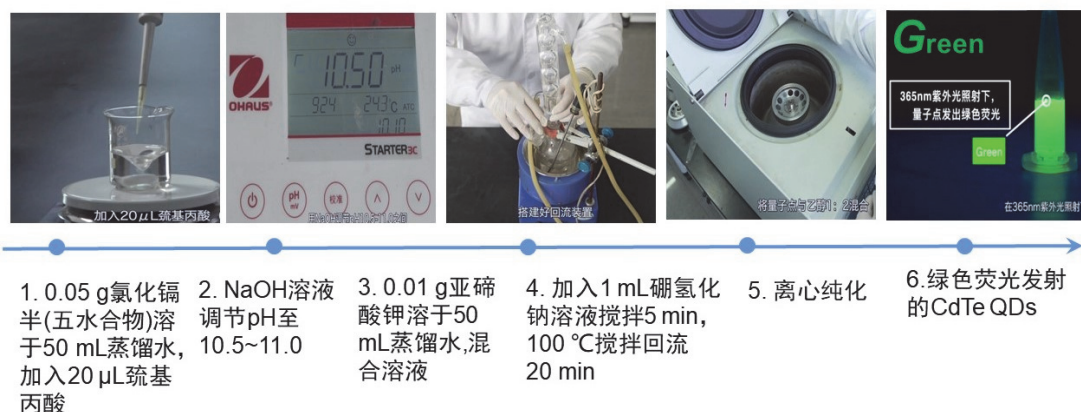
(2) 红色金纳米簇(Au NCs)的合成。

参考文献^[10]的做法, 并略作改进。称取0.5 g牛血清蛋白, 溶于10 mL蒸馏水中, 磁力搅拌溶解, 将溶液转移至100 mL圆底烧瓶。接着加入10 mL四氯金酸溶液(10 mmol·L⁻¹)。在37 °C下磁力搅拌2 min, 逐滴加入1 mL氢氧化钠溶液(1 mol·L⁻¹), 随后加热至100 °C, 磁力搅拌下反应7 min, 得到Au NCs。透析纯化3 h, 将纯化后的金纳米簇保存在4 °C冰箱待用。制备流程见图4。



(3) 绿色碲化镉量子点(CdTe QDs)的合成。

参照文献^[11-13]的方法, 并进行一定的改进。依次向100 mL烧杯中加入0.05 g氯化镉半(五水合物)、50 mL蒸馏水, 搅拌使固体完全溶解。再加入20 μL 巯基丙酸, 剧烈搅拌, 并用1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液调节pH至10.5–11.0, 将混合液转移至250 mL三颈烧瓶。将0.01 g亚碲酸钾溶于50 mL蒸馏水中, 搅拌使固体完全溶解, 将溶液转移至上述混合液中。接着加入1 mL 85 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 硼氢化钠溶液并搅拌5 min, 在100 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌回流20 min, 得到绿色碲化镉量子点。最后, 将碲化镉量子点与无水乙醇以体积比1:2混合、离心(转速为10000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 离心10 min), 取下层沉淀物分散在蒸馏水中, 避光保存在4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱待用。制备流程见图5。



2.4.2 不同浓度重金属检测离子的标准溶液配制

实验室所提供的重金属离子溶液浓度分别为： $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 溶液、 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ HgCl_2 溶液。

按照梯度稀释，分别配制 0.8 、 8 、 20 、 40 、 80 、 500 、 800 、 1000 、 2000 、 4000 、 $8000\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液；配制 0.8 、 8 、 40 、 80 、 100 、 200 、 400 、 600 、 800 、 1000 、 $2000\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 溶液；配制 8 、 80 、 300 、 350 、 400 、 450 、 500 、 550 、 600 、 800 、 $1000\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HgCl_2 溶液，保存待用。

2.4.3 智能手机检测三种纳米材料与不同种重金属离子反应的荧光RGB值(暗室)

依次向黑色96细胞培养板中加入 $70\text{ }\mu\text{L}$ 蒸馏水、 $70\text{ }\mu\text{L}$ PBS ($\text{pH} = 7.4$)、 $175\text{ }\mu\text{L}$ 荧光探针溶液、 $35\text{ }\mu\text{L}$ 不同浓度的金属离子溶液。将混合液混匀，避光反应 15 min 。在 365 nm 紫外灯照射下，用智能手机APP (Android系统可用“相机颜色识别器”软件，iOS系统可使用“Colormeter X”软件)对荧光探针溶液的RGB值进行识别和记录。将RGB值与金属离子浓度之间进行线性拟合，得到标准曲线。手机检测流程见图6。

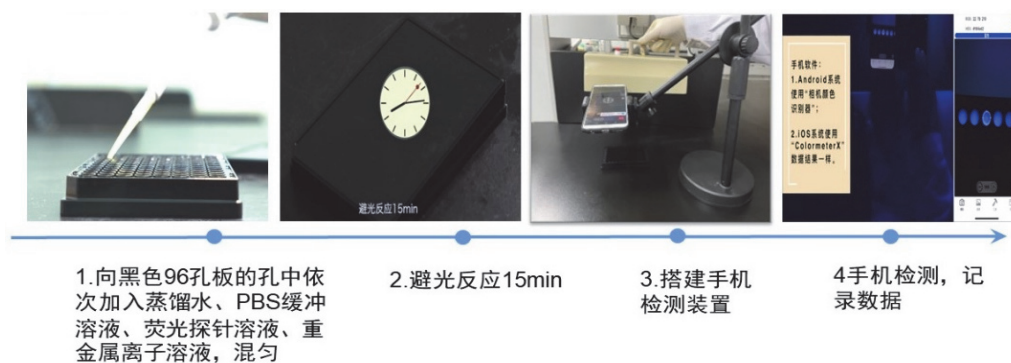


图6 手机检测流程

2.4.4 实际高原湖泊水样中重金属离子的检测

取 100 mL 高原湖泊水样于 250 mL 烧杯中，滴加 1 滴浓硝酸，在磁力搅拌器上加热浓缩至约 2 mL 溶液时，冷却至室温，用比色管定容至 10 mL ，过滤，滤液摇匀， pH 调至中性，待测。实际水样前处理流程见图7。对水样进行加标回收实验，根据实验结果计算加标回收率。

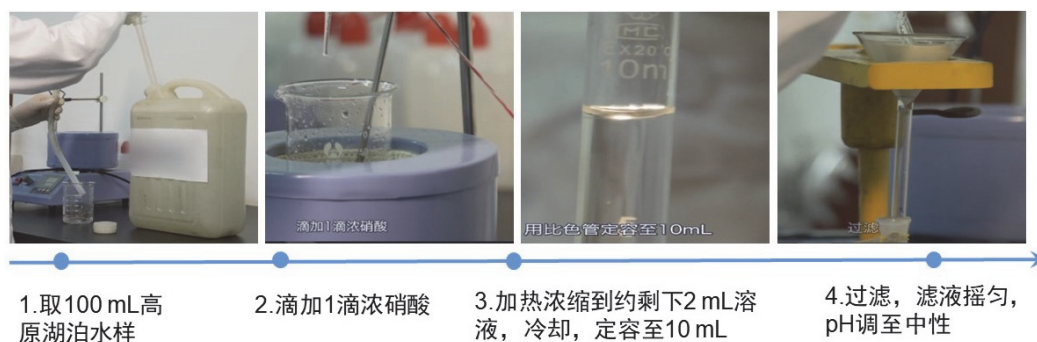


图7 实际水样前处理流程

3 结果与讨论

3.1 三种荧光探针的微观形貌表征

如图8所示为所制备CDs、CdTe QDs、Au NCs的透射电镜照片，呈现出了纳米尺寸的形貌特征。课前通过向学生展示纳米材料的微观形貌图片，可以从微观层次加深学生对纳米材料的了解。

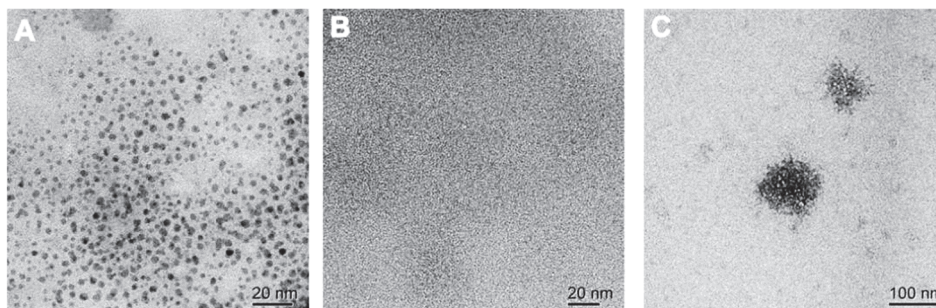


图8 CDs (A)、CdTe QDs (B)和Au NCs (C)的TEM照片

3.2 三种荧光纳米探针对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 分析性能研究

如图9A所示,在CDs溶液中,分别加入不同浓度的 Pb^{2+} 溶液,避光反应10 min后,用荧光分光光度计,在激发波长为350 nm、起始波长为380 nm、终止波长为550 nm、电压为450 V的条件下进行扫描,记录其荧光强度和最大发射波长;如图9B所示,将 Cu^{2+} 加入CdTe QDs溶液中,用荧光分光光度计,在激发波长为365 nm、起始波长为450 nm、终止波长为600 nm、电压为550 V的条件下进行扫描,记录其荧光强度和最大发射波长;如图9C所示,将 Hg^{2+} 加入Au NCs溶液中,用荧光分光光度计,在激发波长为365 nm、起始波长为550 nm、终止波长为720 nm、电压为700 V的条件下进行扫描,记录其荧光强度和最大发射波长。

根据荧光光谱可知,随着重金属离子溶液 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 浓度的增加,三种纳米材料的荧光强度逐渐降低,荧光逐渐猝灭。为此,该方式是实现后续智能手机检测的依据。

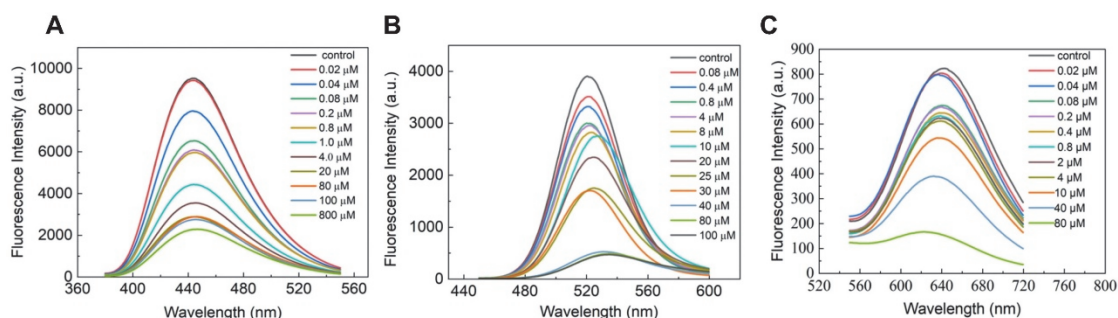


图9 基于CDs (A)、CdTe QDs (B)和Au NCs (C)的荧光光谱曲线分别实现对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的检测

1 M = 1 mol·L⁻¹, 下同

3.3 线性回归方程及检出限

如图10所示,黑色96孔板第A–C行中,分别加入CDs、CdTe QDs、Au NCs单发射荧光探针溶液,在第D、E行分别加入 $V(\text{CDs}) : V(\text{Au NCs}) = 2 : 1$ 、 $V(\text{CDs}) : V(\text{Au NCs}) = 1 : 1$ 的双发射比率型荧光探针溶液,加入对应浓度的重金属离子溶液后,荧光探针的颜色发生改变。在365 nm紫外灯照射下,通过手机APP检测混合液RGB值的变化,分别建立 $C(\text{Pb}^{2+})$ 、 $C(\text{Cu}^{2+})$ 、 $C(\text{Hg}^{2+})$ 与R/G/B值的线性关系,以及 $C(\text{Pb}^{2+})$ 、 $C(\text{Hg}^{2+})$ 与B/R值的线性关系,实现对重金属离子的定量分析检测。

如图11A所示,随着 Pb^{2+} 浓度增加,CDs溶液的B值减小, Pb^{2+} 浓度在2.0–1000 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈现良好线性关系,相关系数 $R^2 = 0.9966$,检出限为7.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,略高于地表水环境质量标准^[14]要求;如图11B所示,随着 Cu^{2+} 浓度增加,CdTe QDs溶液的G值减小, Cu^{2+} 浓度在10–100 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好线性关系,相关系数 $R^2 = 0.9902$,检出限为3.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,符合地表水环境质量标准^[14]规定。可见,本方法可用于水体中的 Cu^{2+} 含量的测定;如图11C所示,随着 Hg^{2+} 浓度增加,Au NCs溶

液的R值减小, Hg^{2+} 浓度在 $30\text{--}80\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好线性关系, 相关系数 $R^2 = 0.9655$, 检出限为 $21.3\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 高于地表水环境质量标准^[13]要求。为了提高分析的灵敏度和降低方法的检出限, 利用单色信号检测 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 还不能满足当前环境水样的分析需求, 为此, 继续开发比率型的荧光检测技术实现 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 的检测。

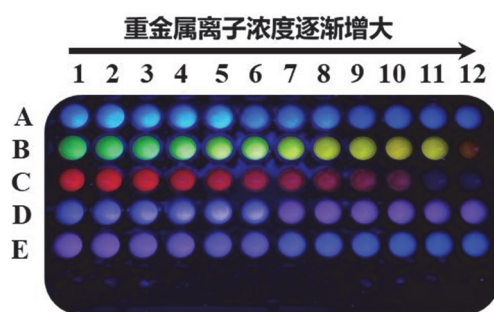


图10 基于96孔板的RGB阵列式(5×12)金属离子荧光检测方法

单发射检测: (A) CDs, (B) CdTe QDs, (C) Au NCs; 比率型检测: (D) CDs/Au NCs, (E) CDs/Au NCs

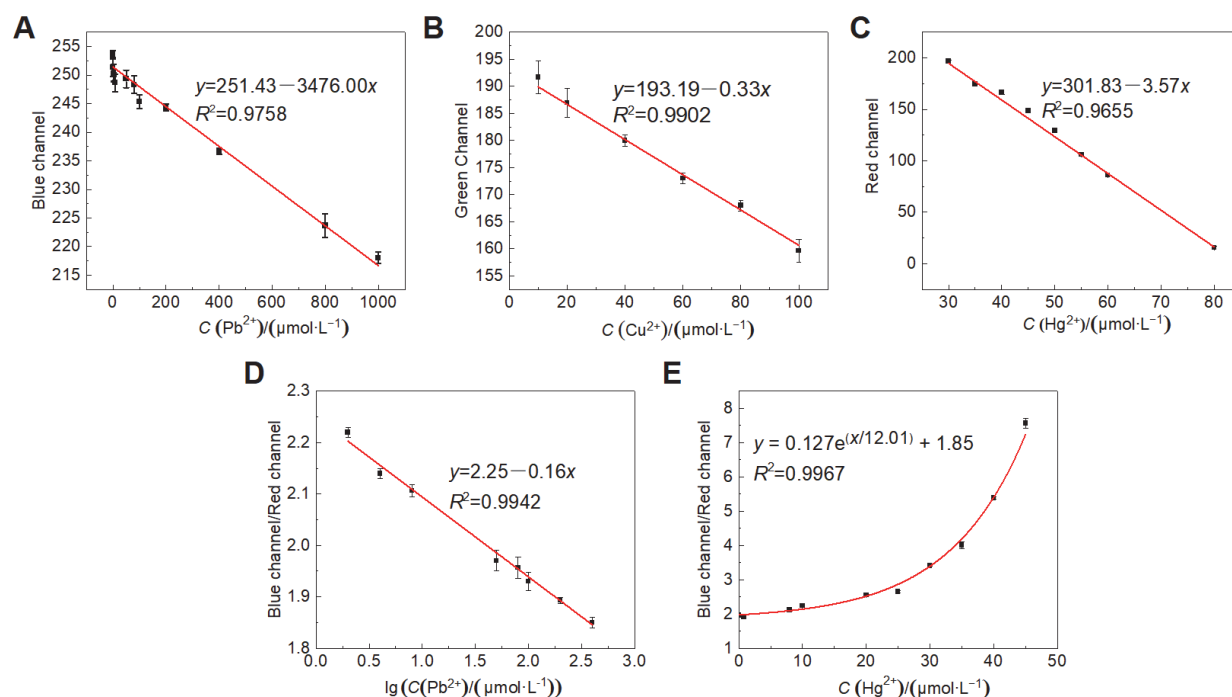


图11 单色型和比率型荧光分析法检测重金属离子的线性曲线

单色型: (A) $C(\text{Pb}^{2+})$ 与B值, (B) $C(\text{Cu}^{2+})$ 与G值, (C) $C(\text{Hg}^{2+})$ 与R值; 比率型:

(D) $\lg(c(\text{Pb}^{2+})/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}))$ 与B/R值, (E) $C(\text{Hg}^{2+})$ 与B/R值

如图11D、11E所示, 在96孔板第4–5排比率荧光通道分别检测 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 时, 随着金属离子浓度的增加, B/R值分别呈现出降低和升高的趋势, 这主要的原因是, 检测过程中, Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 分别选择性地作用于CDs和Au NCs。用B/R值对 $C(\text{Pb}^{2+})$ 作图, 得线性回归方程, 线性范围 $2.0\text{--}800\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 相关系数 $R^2 = 0.9942$, 检出限为 $0.02\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于地表水环境质量标准 $0.1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (即 $0.48\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)^[14]; 用B/R对 $C(\text{Pb}^{2+})$ 作图, 得线性回归方程, 线性范围 $0.8\text{--}45\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 相关系数 $R^2 = 0.9967$, 检出限为 $0.004\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于地表水环境质量标准^[14] $0.001\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (即 $0.00499\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),

说明本方法具有较高的灵敏度和较低的检出限,则可实现对环境水样中 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的检测。

实验发现:单色型的检出限高、灵敏度低,比率型的检出限低、灵敏度高,原因是:比率型的荧光检测可减小检测环境的干扰;并且,比率型的检测模式具有良好的内参比校正关系。为此,在后续实际应用过程中,本方法选用绿色荧光CdTe QDs来检测 Cu^{2+} ,利用比率型的探针检测 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 。

本实验中检出限是平行做7个空白样品,将空白信号标准偏差(3σ , $n = 7$)的3倍代入线性方程进行计算,根据IUPAC的标准, σ 代表空白实验组的标准偏差。如表3所示,本研究涉及到单色型和比率型对金属离子的检测,对比了单色型和比率型检测同种金属离子时的检出限,比率型表现出更低的检出限,灵敏度更高。比率型检测方式最低检出限均低于地表水环境质量标准。

表3 方法考察结果

检测对象	线性范围($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	相关系数	检出限($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	标准($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
Pb^{2+} (单发射)	2.0–1000	$R^2 = 0.9966$	7.8	0.48
Cu^{2+} (单发射)	10.0–100	$R^2 = 0.9902$	3.1	15.6
Hg^{2+} (单发射)	30.0–80.0	$R^2 = 0.9655$	21.3	0.005
Pb^{2+} (双发射)	2.0–800	$R^2 = 0.9942$	0.02	0.48
Hg^{2+} (双发射)	0.8–45.0	$R^2 = 0.9967$	0.004	0.005

3.4 高原湖泊中实际水样的检测

本实验选用高原湖泊水样(以某高原湖泊水样为例),采用回收加标的方法实现对水样中重金属离子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的测定,如表4所示,得到 Cu^{2+} 的回收率在92.0%–106.1%之间,得到 Pb^{2+} 的回收率在96.6%–106.3%之间, Hg^{2+} 的回收率在105.8%–108.5%之间。回收率均在90%–110%之间,表明该实验方法在实际样的应用方面可行。

表4 重金属离子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 在环境水样中的回收率实验

检测方法	纳米材料	待测样品	加标浓度($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	手机检测浓度 ($n = 3$, $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD (%)	回收率(%)
单发射检测	CdTe QDs	Cu^{2+}	20.00	18.40 ± 0.20	1.10	92.00
			40.00	42.43 ± 0.19	0.45	106.1
双发射检测	CDs/Au NCs	Pb^{2+}	25.00	24.15 ± 0.20	0.83	96.60
			50.00	53.15 ± 0.46	0.87	106.3
	Au NCs/CDs	Hg^{2+}	25.00	27.13 ± 0.30	1.10	108.5
			45.00	47.60 ± 0.71	1.50	105.8

4 结语

本实验合成不同荧光发射的三种纳米材料来实现对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的检测。在黑色96孔板中,基于手机APP——Colorimeter X读取溶液的RGB值,构建阵列式的高通量检测重金属离子的方法,并应用于测定高原湖泊水样的重金属离子。

本实验设计具有一定的创新性和前沿性,引入基础和应用研究的新进展,有利于拓宽学生知识面,进一步感受到前沿技术给教学科研带来的变革。同时本实验切合化学实验教学实际,涉及分析化学、材料化学、环境科学等多个化学二级学科,在实验中培养学生的多学科交叉观念与视角。在应用于高校本科综合实验的开展方面,可解决部分高校实验仪器短缺、本科实验枯燥、与科研前沿相脱轨的问题。

5 创新性/特点/特色声明

- (1) 选用纳米材料, 践行“科教融合”, 让本科生体会走进纳米微世界的乐趣。
- (2) 基于96孔板RGB阵列式的高通量检测方法, 体现分析化学方法的“4S + 3A”特性。
- (3) 多学科交叉、操作便捷、手机检测、可视化分析, 体现“两度一性”。

参 考 文 献

- [1] Li, M.; Kuang, S. P.; Kang, Y.; Ma, H. Q.; Dong, J. H.; Guo, Z. Z. *Sci. Total Environ.* **2022**, *819*, 153157.
- [2] 王丽华. 生产力研究, **2020**, No. 6, 92.
- [3] 纪雪峰, 单斌, 王莎莎, 马继平. 青岛理工大学学报, **2021**, *42* (1), 109.
- [4] 王孟珂, 苏星光. 分析测试学报, **2021**, *40* (6), 805.
- [5] 凌洁, 李瑞琪, 吴晗. 现代化工, **2021**, *41* (10), 238.
- [6] Zhang, Y. Y.; Jiang, H.; Wang, X. M. *Anal. Chim. Acta* **2015**, *870*, 1.
- [7] 张贺伟. 离子印迹聚合物和CdTe量子点的制备及其用于镉、铜离子检测[硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [8] Xu, Z. J.; Liu, J.; Wang, K. J.; Yan, B. W.; Hu, S. W.; Ren, X. Q.; Gao, Z. D. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, *28*, 19878.
- [9] Wang, H. Q.; Yang, L. A.; Chu, S. Y.; Liu, B. H.; Zhang, Q. K.; Zou, L. M.; Yu, S. M.; Jiang, C. L. *Anal. Chem.* **2019**, *91* (14), 9292.
- [10] Guo, C.; Irudayaraj, J. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (8), 2883.
- [11] Yang, T.; Li, C. M.; He, J. H.; Chen, B.; Li, Y. F.; Huang, C. Z. *Anal. Chem.* **2018**, *90* (16), 9966.
- [12] 杨通. 纳米晶/静电纺复合纤维的制备及其在生化传感中的应用[博士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2018.
- [13] 李夏楚秦, 杨通, 王健, 黄承志. 分析化学, **2021**, *49* (2), 207.
- [14] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 3838—2002 地表水环境质量标准. 北京: 中国标准出版社, 2022.