

双发射室温长余辉比率纳米探针在 Ce(IV)检测中的应用*

张越诚¹, 张诗雨¹, 张雅蓉¹, 李淼¹, 杨帆¹, 孙凌波², 马红燕¹

1. 延安大学化学与化工学院, 陕西 延安 716000

2. 延安大学延安医学院, 陕西 延安 716000

摘要: Ce作为镧系元素中丰度最高的稀土元素, 在催化、抛光和功能材料等领域具有广泛应用。然而, 过量的Ce(IV)会导致肝肾损伤和血液系统异常等毒性效应, 增加患癌风险。目前, Ce(IV)的检测主要依赖昂贵的分析仪器和复杂的样品前处理流程, 而常规荧光分析法又易受Ce(III)自身荧光信号的干扰, 严重制约了其实际应用。针对这些挑战, 本研究设计了一种基于室温长余辉发光的新颖纳米探针IPA@NP。该探针以间苯二甲酸为单一原料, 通过简便的一步水热法合成。该材料展现出独特的双发射长余辉特性: 在300 nm激发下呈现385和502 nm 2个发射峰, 且在移除紫外光源后仍维持长达6 s肉眼可见的长余辉。研究发现, Ce(IV)的引入会产生浓度依赖性的双发射长余辉发光信号猝灭。基于此现象, 本研究构建了基于双峰比率信号的自校准长余辉探针系统。与传统荧光检测相比, 该探针具有三重显著优势: (1) 双通道比率检测有效提高了定量准确性; (2) 长余辉特性完全规避了Ce(III)及其他干扰物的背景荧光; (3) 实现了“零背景”干扰下的高灵敏度检测。在优化条件下, 该方法对Ce(IV)的检测线性范围为 $8.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-4}$ mol/L, 检出限低至 1.67×10^{-6} mol/L ($3\sigma/k$)。该探针具有优异的抗干扰能力和出色的稳定性, 可应用于实际水样中Ce(IV)的精准检测, 在环境监测和水质安全评估领域展现出良好的应用前景。

关键词: 室温长余辉材料; Ce(IV); 间苯二甲酸; 比率型探针

中图分类号: O65 文献标志码: A 文章编号: 2097-0137(2025)05-0025-10

Development of dual-emission room-temperature afterglow ratiometric nanoprobes for Ce(IV) determination

ZHANG Yuecheng¹, ZHANG Shiyu¹, ZHANG Yarong¹, LI Miao¹, YANG Fan¹, SUN Lingbo², MA Hongyan¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China

2. Yan'an Medical College of Yan'an University, Yan'an 716000, China

Abstract: Cerium (Ce), the most abundant rare earth element in the lanthanide series, is widely utilized in catalysis, polishing, and functional materials. However, excess Ce(IV) could induce hepatorenal toxicity, hematological disorders, and increased carcinogenic risks. Current Ce(IV) detection methods predominantly rely on expensive analytical instruments and complex sample pretreatment procedures, while conventional fluorescence analysis suffers from severe interference by the autofluorescence of Ce(III). To address these challenges, we developed an innovative room-

* 收稿日期: 2025-04-16

录用日期: 2025-08-12

网络首发日期: 2025-09-16

基金项目: 国家自然科学基金(22264023); 陕西省科技厅科研项目(2024JC-YBQN-0150);

延安市科研项目(2023-SFGG-057); 陕西省教育厅科研项目(22JK0614);

延安大学博士科研启动基金(YDBK2022-15)

作者简介: 张越诚(1990年生), 男; 研究方向: 发光分析; E-mail: yuechengzhang@yau.edu.cn

通信作者: 孙凌波(1990年生), 女; 研究方向: 生化分析; E-mail: lingbosun@yau.edu.cn

全文阅读



ZR20250072

temperature afterglow nanoprobe (IPA@NP) using a facile one-pot hydrothermal synthesis with isophthalic acid as the sole precursor. The IPA@NP exhibits unique dual-emission afterglow characteristics, displaying two distinct peaks at 385 nm and 502 nm under 300 nm excitation, with naked-eye-visible afterglow persisting for 6 s post-UV cessation. Notably, Ce(IV) induces concentration-dependent quenching of both afterglow emissions. Leveraging this phenomenon, we established the self-calibrated ratiometric afterglow sensing platform for Ce(IV), which offers three key advantages over conventional methods: (1) Dual-channel ratiometric detection enhances quantitative accuracy; (2) Afterglow signals eliminate interference from Ce(III) and other fluorophores; (3) "Zero-background" detection achieves ultrahigh sensitivity. Under optimized conditions, the proposed method exhibits a linear detection range of 8.00×10^{-6} to 1.00×10^{-4} mol/L with the limit of detection (LOD) as low as 1.67×10^{-6} mol/L ($3\sigma/k$). The proposed assay exhibits exceptional anti-interference capability and stability, enabling accurate Ce(IV) quantification in real water samples. This work provides a promising tool for Ce(IV) analysis in real sample, opening new avenues for rare earth element detection with minimized matrix effects.

Key words: room-temperature afterglow materials; Ce(IV); isophthalic acid; ratiometric probe

Ce作为镧系元素中丰度最高的稀土元素,因其独特的4f电子构型和可变价态特性(Ce(III)/Ce(IV)),在功能材料领域具有重要应用价值(Li et al., 2022; Ren et al., 2023)。该元素在自然界中主要以Ce(III)形式存在,但在工业应用中常涉及Ce(IV)的氧化还原过程。Ce(IV)凭借其强氧化性($E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = +1.72$ V)被广泛应用于催化、抛光(Naidi et al., 2021)等领域,然而这种特性也导致其易引发设备腐蚀和环境风险(Sathasivam et al., 2025)。毒理学研究表明,Ce(IV)暴露会通过产生活性氧自由基(ROS)诱发氧化应激,进而导致肝肾损伤、血液系统异常等病理变化,其致癌性已被国际癌症研究机构(IARC)列为2B类可能致癌物。目前,已有多种分析技术可用于Ce的检测。例如X射线荧光光谱法(XFS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、原子吸收光谱法(AAS)等仪器分析方法均可实现Ce的分析检测,他们虽准确性高,但存在设备昂贵、前处理复杂等局限性(Roselli et al., 2016; Korotkova et al., 2021)。Priyadarshini et al.(2015)使用紫外-可见分光光度法,通过Ce诱导的金纳米颗粒聚集现象,实现Ce的可视化分析。但该类方法往往受限于摩尔吸光系数较低($\epsilon < 5\ 000$ L/mol/cm),难以满足痕量检测需求。荧光分析法因其分析速度快、灵敏度高独特优势,受到了广泛的关注。Wang et al.(2024a)利用Ce与Eu-MOF结合所导致Eu-MOF材料420 nm处的荧光信号增强以及620 nm处的荧光猝灭信号,从而构建出特异性检测Ce的比率型荧光探针。荧光分析法虽具有较高的

灵敏度,但仍面临Ce(III)自身荧光信号干扰(量子产率 $\phi > 0.1$)等技术瓶颈。因此,仍急需开发一种无背景或低背景干扰的Ce(IV)检测技术。

长余辉材料是一类在激发光停止后仍能持续发光的新型发光材料。基于其发光寿命长、Stock位移大、背景干扰小(无实时激发光源及背景荧光信号干扰)等光物理性质(Zhang et al. 2024; Piao et al. 2025),使其在防伪识别、信息加密、生物成像等领域的应用表现出独特优势(Li et al., 2024; Wang et al., 2024b; Zhao et al., 2025; Yuan et al., 2025)。然而,较长的激发态寿命也导致激发态分子与环境介质的碰撞频率显著增加,通过非辐射能量转移途径造成发光信号减弱甚至被完全猝灭。为维持有效的长余辉发光,现有材料体系通常采用低温环境以抑制分子热运动;严格除氧处理并搭配特殊测试装置(如液氮杜瓦瓶配合石英窗口)实现检测。这些严苛的实验要求不仅增加了操作复杂度,也限制了传统长余辉材料的广泛应用。

室温长余辉材料是一种在环境温度条件下即可实现延迟发光的特殊材料。这类材料不仅保留了传统长余辉材料的光物理特性,更重要的是其突破了低温使用的限制,拓宽了应用场景。根据材料组成的不同,室温长余辉体系目前主要可分为稀土基发光材料(Hu et al., 2018)、金属配合物(Yu et al., 2023; Mo et al., 2024)、与纯有机化合物(Ma et al., 2019; Wang et al., 2024c)。然而,这些材料仍存在显著局限性:稀土材料虽余辉性能优异,但存在原料稀缺和潜在生物毒性问题;金属配合物合成

步骤复杂,且金属的引入使得该材料合成成本高昂;纯有机材料虽然可通过结构的设计与优化,获得具有不同性能的有机室温长余辉材料,但这些材料往往具有余辉寿命短、生物毒性大、合成过程复杂等缺点,从而限制了它们进一步的应用与发展。因此,研发新型室温长余辉材料已经成为该领域当前研究的热点与重点。

本研究针对长余辉材料合成工艺复杂、制备成本高等问题,创新性地以间苯二甲酸(IPA, isophthalic acid)作为单一前驱体,通过一步水热反应(200 °C, 3 h),成功制备出一种具有独特双发射特征的室温长余辉纳米材料IPA@NP。该材料在300 nm紫外光激发后,可观察到位于385和502 nm的2个特征发射峰(图1)。在停止激发后,

IPA@NP展现出肉眼清晰可见的蓝色余辉现象,持续时长可达6 s。通过时间分辨发光衰减曲线分析,测得该材料的余辉寿命为950.57 ms。进一步研究表明,当体系中引入Ce(IV)后,2个发射峰的余辉强度均呈现浓度依赖性的显著猝灭现象。基于此,本研究创新性地构建了以双峰强度比($I_{b385}/I_{s385} + I_{b502}/I_{s502}$)为检测信号的双通道自校准长余辉发光探针。相较于传统荧光探针,该方法具有如下优势:1)通过双通道自校准策略,有效消除了环境干扰与仪器信号波动,显著提高检测的准确性;2)利用长余辉发光特性,完全避免了传统荧光检测中常见的Ce(III)及其他干扰物质的背景荧光干扰,从而实现对Ce(IV)的“零背景”高精度检测。

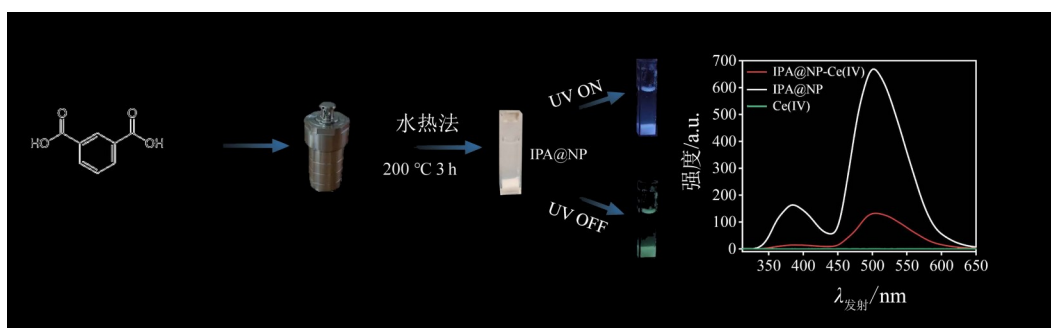


图1 IPA@NP的合成以及Ce(IV)的测定原理图

Fig. 1 The scheme for synthesis of IPA@NP and their application in the determination of Ce(IV)

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

苯甲酸(BZA, benzoic acid),邻苯二甲酸(PA, phthalic acid),对苯二甲酸(PTA, terephthalic acid)与间苯二甲酸均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。硫酸高铈[Ce(SO₄)₂·4H₂O]由西安化学试剂厂提供。实验所用化学试剂均为分析纯,所有实验均使用Milli-Q超纯水系统(电阻率18.2 MΩ·cm)制备的超纯水。此外,考虑到Ce(IV)在水溶液中的稳定性问题,所有含Ce(IV)的溶液均现用现配。

1.2 IPA@NP的合成

精准称取IPA 2.000 0 g置于100 mL洁净烧杯中,加入25.00 mL超纯水,充分搅拌直到完全溶解。随后,将上述溶液转移至50 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,并将高压釜置于恒温干燥箱中,于200 °C下加热3 h。反应结束,待高压釜自然冷却至室温后,将反应产物转移至50 mL离心管中,在8 000 r/min条件下离心10 min。小心移除上清液,收集底部白色沉

淀物。并将白色沉淀重悬于10.00 mL超纯水中,即得IPA@NP工作液,于室温条件下保存备用。

1.3 参比长余辉材料的合成

精准称取BZA、PTA与PA各2.000 0 g,分别置于3个100 mL洁净烧杯中,各加入25.0 mL超纯水,充分搅拌直到完全溶解。将3种溶液分别转移至50 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,并将其置于恒温干燥箱中,于200 °C下加热3 h。反应结束,待3个高压釜自然冷却至室温后,将反应产物分别转移至3个50 mL离心管中,在8 000 r/min条件下离心10 min。小心移除上清液,收集底部白色沉淀物,即得到相应的参比长余辉材料BZA@NP(0.051 71 g/mL),PTA@NP(0.174 2 g/mL)与PA@NP(0.148 4 g/mL)。

1.4 Ce(IV)的标准测定步骤

准确移取1.00 mL IPA@NP工作液(0.181 4 g/mL)于5 mL比色管中,分别加入1.50 mL Britton-Robinson (BR)缓冲溶液(pH 4.40)以及不同浓度的Ce(IV)标准溶液。使用超纯水定容至刻度线,混合

均匀后在室温条件下反应 30 min。待反应结束后,将反应液置于烘箱内于 55 °C 环境下烘干 10 h。随后,使用荧光分光光度计,在 300 nm 紫外光激发下,扫描 IPA@NP 长余辉发射谱图,分别记录 385 与 502 nm 处发光强度,并拟合该体系 $I_{b385}/I_{s385} + I_{b502}/I_{s502}$ 计算值与不同 Ce(IV) 浓度之间的线性关系。其中, I_{b385} 和 I_{b502} 表示空白组 385 与 502 nm 处发光强度,而 I_{s385} 和 I_{s502} 则表示 Ce(IV) 添加后 385 与 502 nm 长余辉发射强度。

2 结果与讨论

2.1 IPA@NP 的结构表征与光谱特性

首先,采用透射电子显微镜(TEM)对合成的 IPA@NP 进行了形貌表征。如图 2a~c 所示, IPA@NP 呈现均匀分布的球形形貌,统计结果显示其平均粒径为 2.75 nm。高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征显示该样品具有清晰的晶格条纹,测得其晶面间距为 0.21 nm,与石墨的(100)晶面相匹配(Ibarra-Prieto et al., 2023)。X 射线粉末衍射(XRD)测试结果(图 2d)进一步证实了 IPA@NP 的晶体结构,其在 2θ 为 15.1°、18.6° 和 28.7° 处均观察到的特征衍射峰表明该材料具有良好的结晶性,与 HRTEM 表征结果相一致。

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)进一步揭示了 IPA@NP 的表面官能团组成。如图 3a 所示,FT-IR 谱图显示 IPA@NP 的特征吸收峰位于: 2 991 cm^{-1} (O—H 伸缩振动), 2 658 cm^{-1} (C—H 伸缩振动), 1 688 cm^{-1} (C=O 伸缩振动), 1 605 cm^{-1} (C=C 骨架振动)(Wei et al., 2021), 1419 cm^{-1} (O—H 面内弯曲振动), 1 276 cm^{-1} (C—O 伸缩振动)(Nejad et al., 2023) 和 927 cm^{-1} (O—H 面外弯曲振动), 这些特征峰说明 IPA@NP 材料表面富含 C=O、—OH、C=C 和 C—O 等官能团。随后,使用 X 射线光电子能谱(XPS)对 IPA@NP 表面的化学能态进行了进一步的表征,结果如图 3b~d 所示。图 3b 显示 IPA@NP 主要由 C 和 O 元素构成,相应含量分别为 66.49% 和 32.88%。图 3c 为 C 1s 的精细能谱图,图中 284.5 与 288.9 eV 分别对应芳酸 C=C/C—C 与 COOH 的特征峰(Li et al., 2023)。在 IPA@NP 的 O1s(图 3d)能谱拟合曲线中出现 3 个化学态(531.6、532.4 和 533.4 eV),分别对应 C=O、C—O—C 和 C—O 的特征峰(Ding et al., 2018; 赵华琦, 2023)。XPS 结果与 FT-IR 分析相互印证,进一步证实了羧基和羟基等含氧官能团的存在,这些极性基团通过分子间相互作用构建了稳定的刚性结构,有效阻隔了水和氧气对余辉性能的猝灭作用。

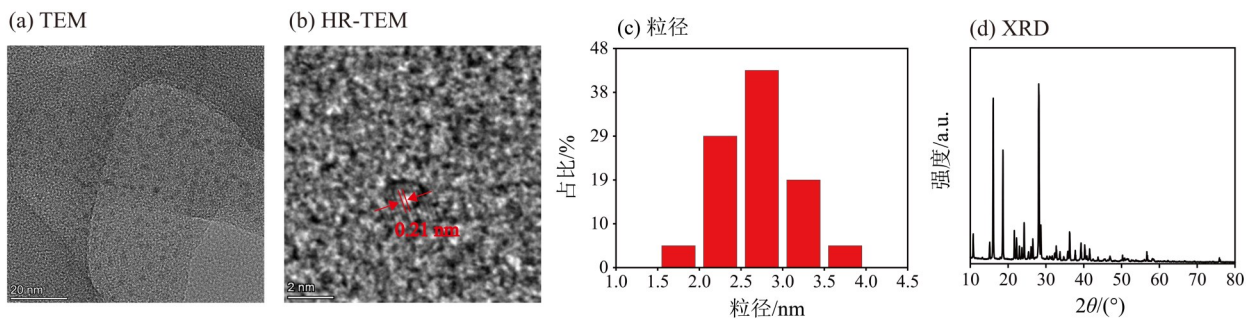


图2 IPA@NP 的 TEM 及 XRD 表征

Fig. 2 Characterize the synthesized IPA@NP with TEM and XRD

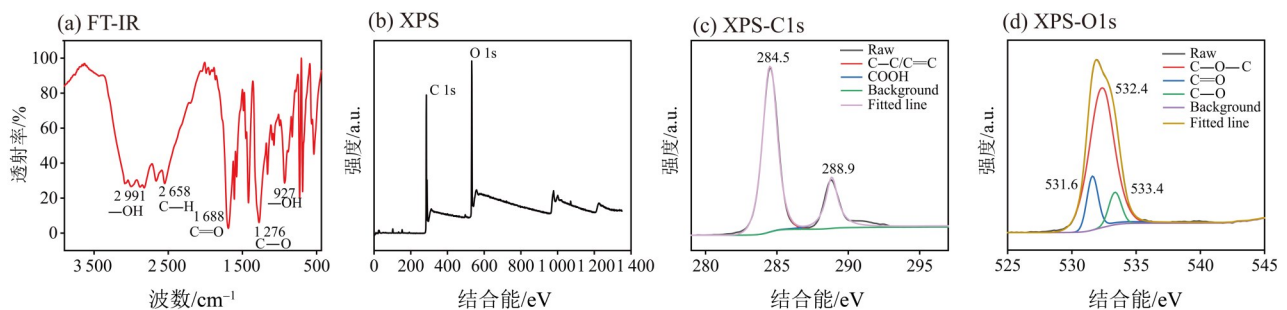


图3 IPA@NP 的 FT-IR 及 XPS 表征

Fig. 3 Characterize the synthesized IPA@NP with FT-IR and XPS

随后,对IPA@NP材料的光学性能进行了进一步表征。如图4所示,UV-Vis吸收光谱显示,IPA@NP在299 nm处存在显著的特征吸收峰,该吸收峰属于芳族C=C双键的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁。而380 nm处的肩峰可能归因于C=O官能团的 $n-\pi^*$ 电子跃迁。这一结果与FT-IR光谱中观察到的 1688 cm^{-1} (C=O伸缩振动)以及XPS O 1s精细谱中 532.4 eV (C=O特征峰)的分析结果一致,表明IPA@NP材料中存大量羰基(C=O)结构。而羰基的存在能够有效促进长余辉发光性能,这可能是IPA@NP材料具有较长室温长余辉发射的原因之一。

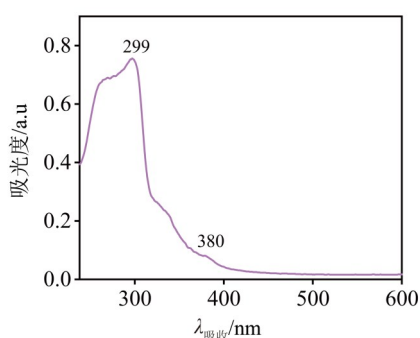


图4 IPA@NP的UV-Vis表征

Fig. 4 Characterize the synthesized IPA@NP with UV-Vis

IPA@NP的发光性能通过荧光光谱和长余辉发射光谱进一步表征(图5)。在300 nm激发波长下,IPA@NP表现出2个分辨率良好的荧光发射峰,分别位于385和502 nm;其室温长余辉发射峰位置与荧光峰基本一致(图5a)。值得注意的是,长余辉发射强度在385 nm处显著减弱,而在502 nm处明显增强。该现象可能是不饱和杂原子的 $n-\pi^*$ 跃迁所导致的,这也进一步说明羰基可通过增强体系间窜越效率,从而显著提升长余辉发射性能。此外,通过改变激发波长(图5b),IPA@NP在385和502 nm处的长余辉发射峰未出现红移现象,表明其发光行为不受激发波长影响,这可能是由于IPA@NP具有高度均一的尺寸分布所致。在302 nm紫外光照射下,IPA@NP呈现蓝色荧光;关闭紫外光源后,肉眼可观测到长达6 s的绿色长余辉现象(图5c)。经拟合计算,其长余辉发光寿命为950.57 ms(图5d)。为了进一步评价IPA@NP本身的抗酸碱性,将IPA@NP分别置于水、0.1 mol/L盐酸、0.1 mol/L硫酸、0.1 mol/L NaOH、 ϕ 均为10%的甲醇、乙醇、DMSO等不同溶剂中(图5e)。实验结果表明,IPA@NP的长余辉发光性能在上述条件下均保持稳定,证实其具有优异的

化学稳定性与抗酸/碱能力,为其实际应用提供了更广阔的场景。

基于IPA@NP优异的长余辉发光性能,本研究系统考察了该合成方法的普适性。首先分别选取BZA、PA或PTA代替IPA作为碳源前驱体,成功制备了相应的纳米材料BZA@NP、PA@NP和PTA@NP(图6)。实验结果表明,这3种材料在水相环境中均展现出显著的长余辉发光特性,其发光寿命分别为381.86、198.11和374.36 ms(表1)。作为对照实验,采用传统碳源(包括硼酸、尿素、柠檬酸和苯二胺)制备的材料均未观察到长余辉现象。这种差异可能源于苯甲酸类衍生物独特的结构特性。在高温反应过程中,苯甲酸类化合物经历脱羧反应后,其苯环结构通过分子间 $\pi-\pi$ 堆积作用形成高度刚性的三维网络结构。这种刚性框架能有效抑制分子振动和旋转,显著降低非辐射跃迁概率,从而稳定三重态激子(T1)并防止其通过碰撞猝灭。这一独特的稳定化机制使得基于苯甲酸类衍生物制备的纳米材料即使在极性水环境中仍能保持优异的长余辉发光性能。

2.2 基于IPA@NP构建Ce(IV)的比率型长余辉探针

如图7a所示,当体系中加入Ce(IV)后,IPA@NP在385 nm和502 nm处的长余辉发光强度均呈现显著降低(降低幅度>80%),这一现象为构建Ce(IV)比率型长余辉探针提供了理论基础。本研究首先系统考察了Ce(IV)对IPA@NP长余辉发光性能的影响及其猝灭机制。通过长余辉寿命衰减曲线分析发现(图7b),Ce(IV)的加入使IPA@NP的发光寿命从950.57 ms显著降低至567.85 ms(降低40.3%),这一结果初步表明体系中存在动态猝灭过程。为了深入阐明Ce(IV)对IPA@NP长余辉发光的猝灭机制,本研究通过紫外-可见吸收光谱进行了系统分析。如图7c所示,实验分别测试了IPA@NP(黑线),Ce(IV)(蓝线)以及IPA@NP-Ce(IV)(红线)的紫外-可见吸收光谱。通过理论计算获得IPA@NP与Ce(IV)吸收光谱的加和线(IPA@NP+Ce(IV),绿线),并与实际测得的复合物光谱(红线)进行对比分析,发现吸收峰位置与对应的吸光度均发生明显变化。这些光谱变化说明IPA@NP与Ce(IV)之间通过配位作用形成了新的基态复合物(Chu et al., 2020),从而导致静态猝灭。结合前期寿命衰减曲线分析,Ce(IV)与IPA@NP之间可能通过动态与静态猝灭相结合的方

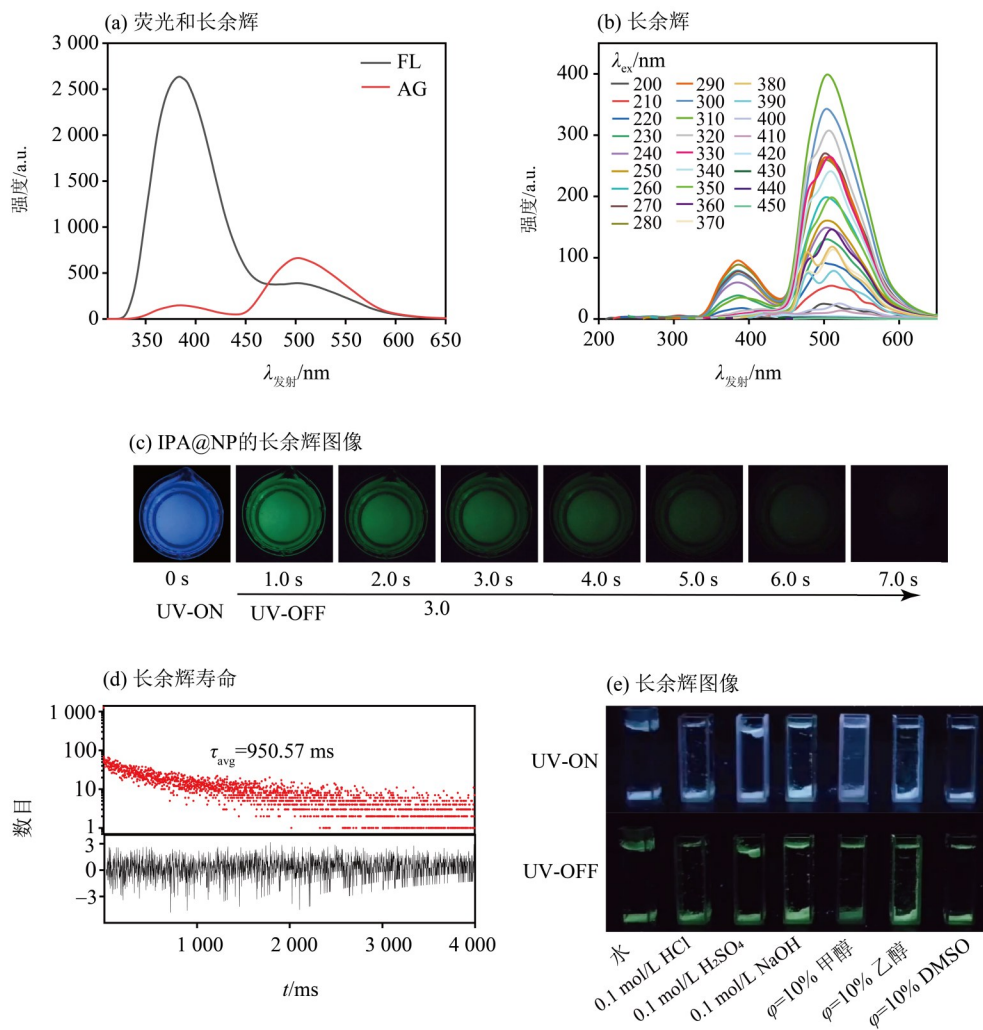


图 5 IPA@NP 的长余辉发光性能表征

Fig. 5 The afterglow (AG) properties characterization of the synthesized IPA@NP

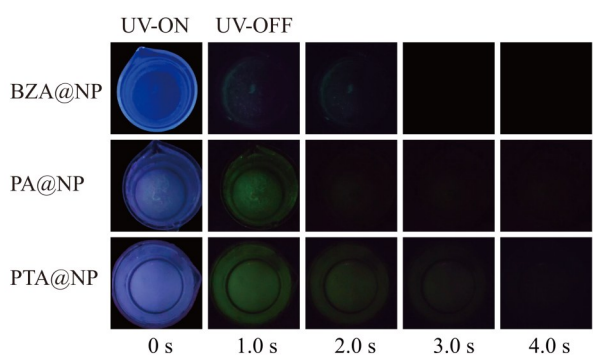


图 6 参比长余辉材料发光性能照片

Fig. 6 Photograph of control AG materials

式进行猝灭。为了验证该假设,实验进一步研究了温度对 Stem-Volmer 猝灭常数(K_{sv})的影响。结果如表 2 所示,当温度从 298 K 升高至 308 K, K_{sv} 值逐渐增大,但进一步升高温度反而导致 K_{sv} 值显著下降。这种先升高后降低的独特变化趋势可能与 Ce(IV) 对 IPA@NP 长余辉材料动态与静态相

表 1 参比长余辉材料不同苯甲酸类物质合成的长余辉材料寿命¹⁾

Table 1 The AG lifetime characterization of control AG materials

样品	τ_1 /ms	占比 1/%	τ_2 /ms	占比 2/%	$\bar{\tau}$ /ms	χ^2
BZA@NP	381.86	100.00	—	—	381.86	1.250
PA@NP	198.11	100.00	—	—	198.11	1.466
PTA@NP	36.65	13.66	427.79	86.34	374.36	1.344

1) “—”表示无此内容。

结合的猝灭方式有关。而这种独特的双模式猝灭机制不仅提高了探针对 Ce(IV) 的响应灵敏度,还通过基态复合物的形成增强了体系的选择性,为开发高性能长余辉探针提供了新的设计思路。

为实现最佳检测性能,本研究系统优化了关键实验参数。首先考察了 IPA@NP 探针用量的影响(图 8a)。实验结果表明,随着 IPA@NP 用量(0.5~

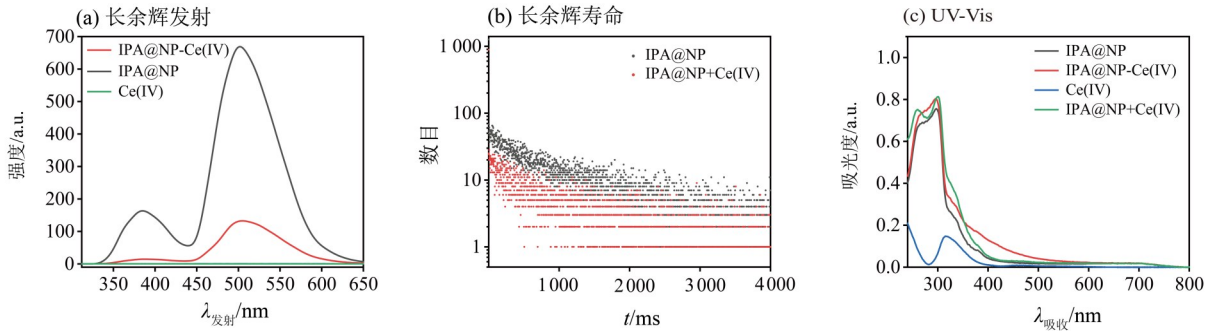


图 7 IPA@NP-Ce(IV) 反应机理探究

Fig. 7 Mechanistic exploration of the proposed IPA@NP-Ce(IV) system

表 2 温度对猝灭常数的影响

Table 2 The effect of temperature on quenching constant

温度/K	Stem-Volmer 方程	K_{sv}
298	$F_0/F_b=0.075\ 02[Q]+1.025\ 4$	0.075 02
308	$F_0/F_b=0.096\ 36[Q]+1.144\ 78$	0.096 36
318	$F_0/F_b=0.043\ 08[Q]+1.316\ 8$	0.043 08

2.5 mL) 的增加, 体系响应信号 $I_{b385}/I_{s385} + I_{b502}/I_{s502}$ 值呈现典型的“钟形”变化趋势, 在 1.0 mL 时达到最大值。这一现象表明, 探针浓度不足会导致信号响应不充分, 而过量探针可能引起分子间相互作用, 从而降低检测灵敏度。基于此, 确定 1.0 mL 为最优探针用量。随后, 对缓冲体系进行了系统优化。pH 优

化实验(图 8b)显示, 在 pH 1.61~4.40 范围内, 检测信号与 pH 值呈正相关; 当 pH 超过 4.40 后, 信号强度随 pH 升高而降低。在 pH=4.40 时获得最大响应值, 表明该 pH 条件下反应体系达到最佳平衡状态。进一步比较不同缓冲体系(包括 BR 缓冲液、柠檬酸盐缓冲液、磷酸盐缓冲液等)的性能差异, 发现 BR 缓冲液能提供最稳定的反应环境和最好的信号响应(图 8c)。缓冲液用量优化实验表明, 1.5 mL BR 缓冲液可使体系达到最佳性能(图 8d)。综上, 本研究确定的最优反应条件为: 在 1.5 mL BR 缓冲液(pH 4.40)体系中, 加入 1.0 mL IPA@NP 探针与 Ce(IV) 进行反应。该优化条件在保证高灵敏度的同时, 具有良好的体系稳定性。

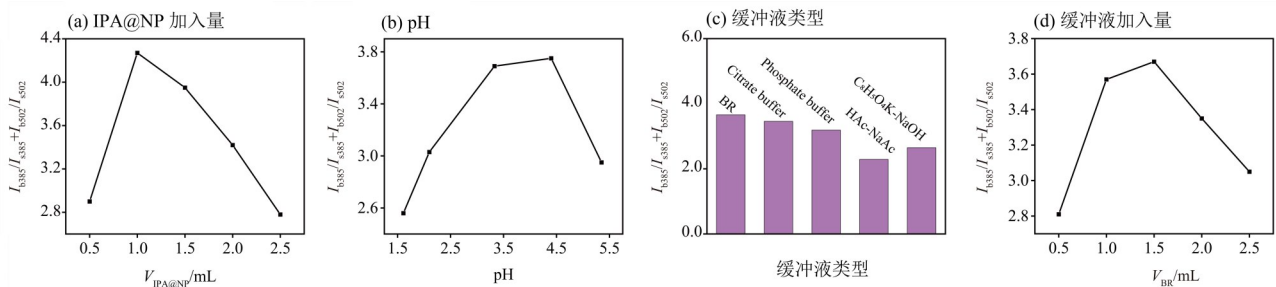


图 8 测定体系条件优化

Fig. 8 Optimization of the proposed determination system

基于优化的实验条件, 本研究系统考察了体系 Ce(IV) 的检测性能。实验表明, 当体系中 Ce(IV) 浓度梯度增加时, IPA@NP 在 385 和 502 nm 处的长余辉发光强度呈现浓度依赖性猝灭现象(图 9a)。定量分析显示, IPA@NP 的长余辉发射强度比值 $I_{b385}/I_{s385} + I_{b502}/I_{s502}$ 与 Ce(IV) 浓度在 $8.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内呈现良好的线性关系(图 9b)。经线性拟合得到回归方程为 $y = 0.097\ 95x + 2.029\ 54$ ($R^2 = 0.993\ 15$), 表明该探针对 Ce(IV) 具有优异的定量检测能力, 经 $3\sigma/k$ 准则计算得到方法的检出限

(LOD) 为 1.67×10^{-6} mol/L。值得注意的是, Ce(IV) 的加入可同时猝灭 385 和 502 nm 处的长余辉发射峰, 且 2 处发光信号变化呈现协同响应特性。这一双通道响应机制不仅提高了检测的可靠性, 还通过信号比值法有效消除了潜在的环境干扰, 实现了对 Ce(IV) 的精准检测。

精密度作为分析方法评价的一个重要指标, 是指在相同测定条件下, 试样经多次取样测定所得结果之间的接近程度。为了验证该方法的精密度, 本研究对 6.00×10^{-5} mol/L 的样品重复 11 次并进行测

定。结果如图 10 所示,11 次重复性实验显示测定结果的相对标准偏差(RSD)为 1.7%($n=11$),以上数据证实该方法具有良好的精密度。

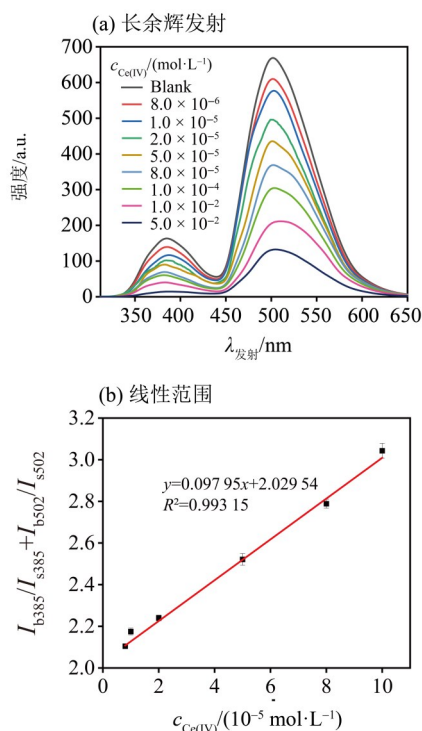


图 9 IPA@NP 对不同浓度 Ce(IV) 的响应以及线性方程
Fig. 9 IPA@NP response to different concentrations of Ce(IV) and related linear regression equation

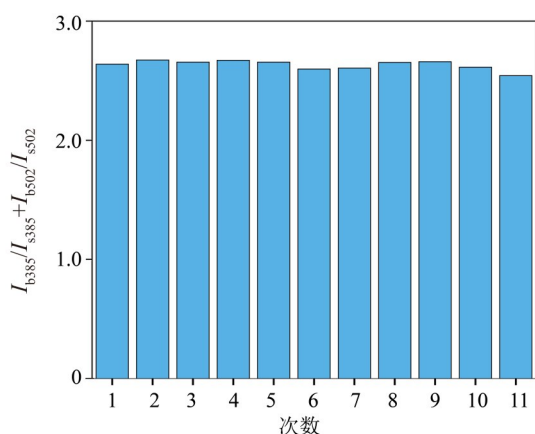


图 10 体系的精密度评价

Fig. 10 Precision evaluation of the proposed system

本研究还进一步系统考察了 IPA@NP-Ce(IV) 检测体系的稳定性与特异性。在稳定性测试中,将 Ce(IV) 加入 IPA@NP 体系放置不同时间后检测 IPA@NP-Ce(IV) 体系的发光强度。实验发现,该体系长余辉发射信号在 30 min 至 10 h 的时间范围内基本保持稳定 ($RSD < 3\%$) (图 11a), 表明该

IPA@NP-Ce(IV) 体系具有优异的稳定性。在特异性评价过程中,分别测试比较了 IPA@NP 探针对于 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ba^{2+} 、 K^+ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 Al^{3+} 、 Cl^- 、 I^- 和 NH_4^+ 等干扰物质的响应。测试结果如图 11b 所示,仅有 Ce(IV) 加入的样品 $I_{b385}/I_{s385} + I_{b502}/I_{s502}$ 值显著上升,而其他离子产生的信号与空白信号值接近,说明 IPA@NP 探针对 Ce(IV) 具有较强的特异性识别能力。

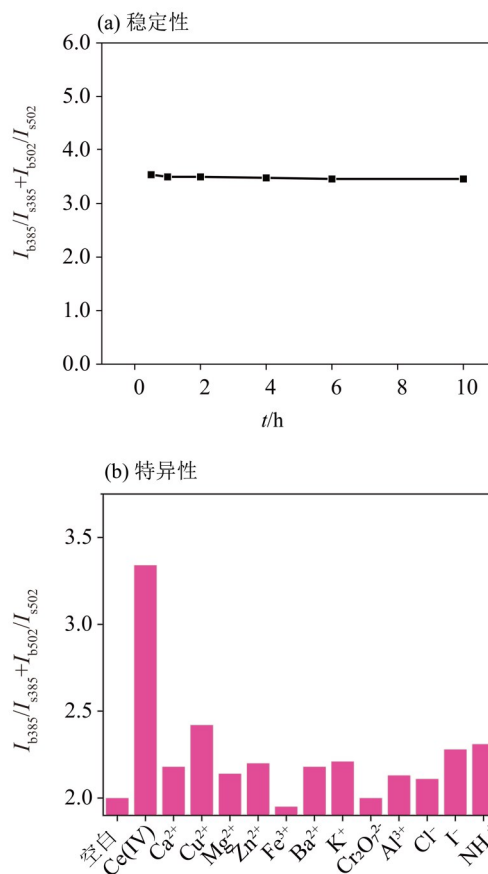


图 11 体系的稳定性及特异性评价

Fig. 11 Stability and specificity of the proposed system

为充分评估所构建方法的可靠性与实用价值,实验首先测定了 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 中 Ce(IV) 的含量,结果显示 Ce(IV) 浓度为 $9.97 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ (表 3)。为了验证该方法的准确性,实验在 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 溶液中分别加入 4.00×10^{-5} 、 6.00×10^{-5} 与 $8.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 Ce(IV) 标准溶液,结果显示回收率介于 98.5%~103.4% 之间,说明该方法具有较高的准确性。为了进一步探究该方法的实用性,本研究选取自来水和延河水两种典型环境水样进行加标回收实验。如表 3 所示,自来水与延河水中均未检出 Ce(IV) 的含量,而在 3 个不同加标浓度水平下(低、中、高),Ce(IV) 的回收

率稳定在97.0%~102.0%之间,相对标准偏差(RSD)均小于3.5%。虽然实验未直接检出2种水样中的本底Ce(IV)含量(可能低于方法检出限),但加标实验结果充分验证了该方法在实际样品分析中的可

靠性。结合该方法独特的“零背景”检测方案以及前期研究获得的高选择性和稳定性特征,该室温长余辉探针展现出良好的实际应用前景,特别适用于环境监测和水质安全评估中的Ce(IV)检测。

表3 实际样品中Ce(IV)的测定($n=5$)¹⁾Table 3 Determination of Ce(IV) in real samples ($n=5$)

样品	$c(\text{样品本底})/(10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{加标})/(10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{检出})/(10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	9.97	4.00	4.12	103.0	2.1
		6.00	5.91	98.5	2.2
		8.00	8.27	103.4	2.4
自来水	ND	4.00	3.88	97.0	2.8
		6.00	6.02	100.3	3.1
		8.00	7.96	99.5	1.6
延河水	ND	4.00	3.91	97.8	2.9
		6.00	6.12	102.0	1.7
		8.00	7.96	99.50	1.9

1) ND表示未检出; $c(\text{检出})$ 已去除样品本底值。

3 结 论

本研究通过简单高效的水热合成策略,以间苯二甲酸为单一碳源,成功制备了具有双发射特性的水相稳定室温长余辉发光材料IPA@NP。该材料在385和502 nm处呈现显著的长余辉发射特性,余辉持续时间达6 s,发光寿命长达950.57 ms。值得注意的是,该合成方法具有普适性特点,多种苯甲酸类衍生物(如邻苯二甲酸、对苯二甲酸等)均可通过该方法获得水相稳定长余辉材料。研究

发现,Ce(IV)能有效猝灭IPA@NP的双发射荧光,其猝灭程度与Ce(IV)浓度呈良好的线性关系,并基于此构建Ce(IV)的长余辉探针。得益于IPA@NP独特的长余辉比率型检测方案,该探针不仅具有灵敏度高、特异性好、稳定性强等特点,还可实现Ce(IV)的“零背景”精准检测。本研究不仅为水相长余辉材料的设计提供了新思路,也为环境水体中Ce(IV)的检测开发了一种简便、可靠的新方法,在环境监测和水质安全评估领域展现出良好的应用前景。

参考文献:

- 赵华琦, 2023. 硼酸基室温磷光碳点的合成及应用研究[D]. 西安: 西安工业大学.
- CHU X, WANG S N, CAO Y, 2020. A new fluorescence probe comprising nitrogen-doped graphene quantum dots for the selective and quantitative determination of cerium (iv)[J]. *New J Chem*, 44(3): 797-806.
- DING H, WEI J S, ZHANG P, et al, 2018. Solvent-controlled synthesis of highly luminescent carbon dots with a wide color gamut and narrowed emission peak widths[J]. *Small*, 14(22): 1800612.
- HU X W, YANG H, GUO T T, et al, 2018. Preparation and properties of Eu and Dy co-doped strontium aluminate long afterglow nanomaterials [J]. *Ceram Int*, 44 (7) : 7535-7544.
- IBARRA-PRIETO H D, GARCIA-GARCIA A, AGUILERA-GRANJA F, et al, 2023. One-pot, optimized microwave-assisted synthesis of difunctionalized and B-N Co-doped carbon dots: Structural characterization [J]. *Nanomaterials*, 13(20): 2753.
- KOROTKOVA N A, PETROVA K V, BARANOVSKAYA V B, 2021. Analysis of cerium oxide by mass spectrometry and optical emission spectrometry with inductively coupled plasma[J]. *J Anal Chem*, 76(12): 1384-1394.
- LI P F, XU J J, SHEN Z Y, et al, 2023. Synthesis of multiple emission carbon dots from dihydroxybenzoic acid via decarboxylation process[J]. *Nanomaterials*, 13(14): 2062.

- LI S C, WANG S, DU X S, et al, 2022. Waterborne polyurethane coating based on tannic acid functionalized Ce-MMT nanocomposites for the corrosion protection of carbon steel[J]. *Prog Org Coat*, 163:106613.
- LI W W, YUAN X, FENG L J, et al, 2024. Highly stable double-emission long afterglow phosphor for dynamic anti-counterfeiting [J]. *J Mater Sci*, 59 (36) : 17162–17177.
- MA H L, PENG Q, AN Z F, et al, 2019. Efficient and long-lived room-temperature organic phosphorescence: Theoretical descriptors for molecular designs[J]. *J Am Chem Soc*, 141(2):1010–1015.
- MO J T, WANG Z, 2024. Achieving tunable long persistent luminescence in metal organic halides based on pyridine solvent[J]. *Chin Chem Lett*, 35(9): 109360.
- NAIDI S N, HARUNSANI M H, TAN A L, et al, 2021. Green-synthesized CeO₂ nanoparticles for photocatalytic, antimicrobial, antioxidant and cytotoxicity activities [J]. *J Mater Chem B*, 9(28): 5599–5620.
- NEJAD A, LI X, ZHU T X, et al, 2023. Mid-infrared laser spectroscopy of jet-cooled formic acid trimer: Mode-dependent line broadening in the C—O stretching region [J]. *J Phys Chem Lett*, 14(35): 7795–7801.
- PIAO X X, WANG T Y, CHEN X F, et al, 2025. Room-temperature phosphorescent transparent wood [J]. *Nat Commun*, 16(1): 868.
- PRIYADARSHINI E, PRADHAN N, PANDA P K, et al, 2015. Biogenic unmodified gold nanoparticles for selective and quantitative detection of cerium using UV-vis spectroscopy and photon correlation spectroscopy (DLS) [J]. *Biosens Bioelectron*, 68: 598–603.
- REN Y C, NING P, QU G F, et al, 2023. Nano Biomass Material functionalized by β -CD@Ce(NO)₃ as a high performance adsorbent to removal of fluorine from wastewater[J]. *Chemosphere*, 311: 136859.
- ROSELLI C, DESIDERI D, MELI M A, et al, 2016. Essential and toxic elements in meat of wild birds[J]. *J Toxicol Environ Health Part A*, 79(21): 1008–1014.
- SATHASIVAM J, RAJARAMAN P V, NARAYANASAMY S, 2025. Assessment of cerium adsorption potential of phosphoric acid activated biochar in aqueous system: Modeling and mechanistic insights [J]. *Environ Res*, 264: 120301.
- WANG Y H, ZHENG Y, HUO F, et al, 2024a. Ratiometric fluorescence sensor based on europium-organic frameworks for selective and quantitative detection of cerium ions[J]. *Anal Chim Acta*, 1287: 342131.
- WANG Y J, YU B, CAI M Q, et al, 2024b. Multifunctional long afterglow nanoparticles with enhanced photothermal effects for in vivo imaging and tumor-targeting therapy [J]. *Talanta*, 279: 126629.
- WANG Y X, SUN H X, LUO X P, et al, 2024c. Synthesis and preparation of ultralong room-temperature phosphorescence compounds based on pure *p*-methoxybenzoic acid excluding trace impurities[J]. *Cryst Growth Des*, 24 (17): 7082–7091.
- WEI S Q, LI H Y, YIN X H, et al, 2021. Revealing graphitic nitrogen participating in p - π conjugated domain as emissive center of red carbon dots and applied to red room-temperature phosphorescence[J]. *New J Chem*, 45(47): 22335–22343.
- YU H, GONG H, HUA Z R, et al, 2023. Ultra-long room temperature phosphorescence of indium-based organic inorganic metal halides for naked-eye-visible afterglow [J]. *Sci China Chem*, 66(9): 2576–2582.
- YUAN X Y, WU L, PENG Q Y, et al, 2025. Developing color-tunable long afterglow anti-counterfeiting materials using cucurbit [6] uril and classical aggregation-caused quenching compounds through multiple non-covalent interactions[J]. *Chin Chem Lett*, 36(9): 110821.
- ZHANG Y Q, CHEN L, LIU B, et al, 2024. Multicolor afterglow carbon dots: Luminescence regulation, preparation, and application [J]. *Adv Funct Mater*, 34 (25) : 2315366.
- ZHAO Z P, DU R, FENG X D, et al, 2025. Regulating triplet excitons of organic luminophores for promoted bioimaging[J]. *Curr Med Chem*, 32(2):322–342.

(责任编辑 张 冰)