

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J2311833

# 基于碳点的小型自校正比率荧光光纤铬(VI)传感器\*

蔡 忆<sup>1,2</sup>, 姜天雨<sup>1</sup>, 张 静<sup>3</sup>, 李 意<sup>1</sup>, 赵 勇<sup>1,2</sup>

(1. 东北大学秦皇岛分校控制工程学院 秦皇岛 066004; 2. 东北大学秦皇岛分校河北省微纳精密光学  
传感与检测技术重点实验室 秦皇岛 066004; 3. 承德市应急管理局 承德 067070)

**摘要:** 荧光比率传感探针检测方法能够克服环境(如样品基质、猝灭剂等)和仪器等外部因素影响,得到更加可靠的检测结果。本文合成用于组成比率型荧光纳米探针的两种荧光碳点(CDs),在365 nm紫外光的激发下,这两种碳点分别在440 nm和570 nm处具有荧光发射峰,且对Cr(VI)具有相反响应。通过水凝胶将比率荧光探针包覆在设计的光纤尖端上,能够实现Cr(VI)浓度的在线检测。利用飞秒激光微加工系统制作的齿形光纤结构,有利于荧光探针的激发和传感器荧光的收集。为进一步降低传感器成本、缩减传感器体积,采用低成本的LED灯珠作为激发光源。采用比率荧光探针包覆,克服LED灯珠光源稳定性差的缺点,使传感器可以实现自校正。实验表明,即使光源强度波动较大,该传感器连续7次测量的相对标准偏差(RSD)仅为3.1%。在0~200  $\mu\text{M}$ 范围内,该传感器对Cr(VI)具有良好的线性关系,检出限(LOD)为0.9  $\mu\text{M}$ 。该传感器能够应用于实际样品中Cr(VI)的检测,说明该传感器的具有实用性和可靠性。

**关键词:** 比率荧光探针;碳点;光纤传感;铬(VI)在线检测;小型化装置

中图分类号: TH744

文献标识码: A

国家标准学科分类代码: 460.40

## The miniature self-correcting ratiometric fluorescence optical fiber sensor based on carbon dots for chromium (VI) detection

Cai Yi<sup>1,2</sup>, Jiang Tianyu<sup>1</sup>, Zhang Jing<sup>3</sup>, Li Yi<sup>1</sup>, Zhao Yong<sup>1,2</sup>

(1. College of Control Engineering, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China; 2. Key Laboratory of Micro-Nano Precision Optical Sensing and Detection Technology of Hebei Province, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China; 3. Bureau of Emergency Management of Chengde City, Chengde 067070, China)

**Abstract:** The influence of external factors from the environment (such as sample matrix, quenching agents, etc.) and instruments can be reduced by the employment of ratiometric fluorescent probes to obtain more reliable detection results. In this article, two kinds of carbon dots (CDs) are synthesized and used as ratiometric fluorescent nanoprobes, which emit fluorescence at 440 nm and 570 nm, respectively, with 365 nm UV light excitation. The two kinds of CDs have opposite fluorescent responses to Cr(VI). The fluorescent probes are coated on the tip of the designed fiber tip with hydrogel to accomplish the online Cr(VI) detection. The tooth-shaped structure on the fiber tip, which is processed by a femtosecond laser micromachining system, is beneficial to the excitation of fluorescent probes and the fluorescence collection of the sensor. A low-cost LED lamp is utilized as the excitation light source to save the cost and reduce the size of the sensor. The disadvantage of poor stability of the LED light is overcome due to the use of ratiometric fluorescent probes. In consequence, the miniature sensor realizes the self-correcting. It is proved that even though the intensity of the light source fluctuates greatly, the relative standard deviation (RSD) of 7 consecutive measurements is only 3.1%. In the range of 0~200  $\mu\text{M}$ , the sensor has a great linear relationship for Cr(VI) detection with a detection limit (LOD) of 0.9  $\mu\text{M}$ . The practicability and reliability of the sensor are demonstrated by the determination of Cr(VI) in real-world water samples.

**Keywords:** ratiometric fluorescent probes; carbon dots; optical fiber sensing; Cr(VI) online detection; miniature device

收稿日期: 2023-08-25 Received Date: 2023-08-25

\* 基金项目: 河北省自然科学基金(F2020501040)、河北省高等学校青年拔尖人才计划(BJK2022069)、中央高校基本科研业务费(N2223035)项目资助

## 0 引言

Cr(VI)是一种具有毒性的重金属离子,通常以铬酸根离子( $\text{CrO}_4^{2-}$ )的形式存在,研究表明,人体即使吸收较低浓度的Cr(VI)也会致癌<sup>[1-2]</sup>,被Cr(VI)污染了的地下水和灌溉水,严重威胁着人类健康<sup>[3-5]</sup>。因此,设计可靠、灵敏、小型化的在线检测装置和方法,对Cr(VI)的监测和治理具有重要意义。

根据文献报道,具有特异性的荧光探针可以实现Cr(VI)的检测<sup>[6-9]</sup>。然而,在检测时,仅具有单一发射带/发射峰的荧光探针易受环境(如样品基质、猝灭剂等)和仪器等外部因素影响,导致检测结果不准确。比率型荧光传感探针在激发波长下一般存在至少两个荧光发射带/发射峰,采用发射荧光信号强度的比值变化实现待测物的检测<sup>[10-12]</sup>。通常来说,构建的比率型荧光探针有两种类型:第一种是其中一个发射带/发射峰做内标校正,不随待测物的变化而变化,另一个发射带/发射峰对待测物敏感,其强度随着待测物浓度上升或下降。如,Zhou等<sup>[13]</sup>设计了基于CdTe量子点(QDs)的比率荧光传感探针,用于 $\text{Fe}^{3+}$ 检测。其中发射红光(628 nm)的量子点(rQDs)可以被 $\text{Fe}^{3+}$ 猝灭,而发射绿光(520 nm)的量子点(gQDs)在 $\text{Fe}^{3+}$ 存在时表现出稳定的荧光强度。随着待测物浓度的变化,628 nm和520 nm处荧光强度的比值发生变化,实现对 $\text{Fe}^{3+}$ 的定量检测。此比率传感探针在0~3.5  $\mu\text{M}$ 浓度范围内具有良好线性的荧光响应,检出限为14 nM;第二种比率型荧光探针的两个荧光发射带/发射峰对目标分析物都产生响应且荧光强度呈相反变化。例如,2019年,Jiao等<sup>[14]</sup>通过一步水热法制备了一种氮掺杂的碳点(N-CDs),在478 nm激发光照射下,此碳点在532 nm和618 nm处出现两个对 $\text{Ag}^+$ 敏感的发射峰。随着待测物浓度升高,532 nm处的发射峰荧光强度上升,而618 nm处的发射峰荧光强度下降,因此, $I_{618\text{ nm}}/I_{532\text{ nm}}$ 值随之变化,在0~140  $\mu\text{M}$ 范围内表现出良好线性关系。具有相反响应的比率荧光传感探针不仅可以有效地避免分析无关因素的干扰,还能够提高检测灵敏度。采用制备好的Y-CDs和B-CDs粉末,分别配置 $2\times 10^{-2}\%$ (w/v)Y-CDs与 $2\times 10^{-3}\%$ (w/v)B-CDs溶液。在365 nm紫外光激发下,溶液分别在570 nm和440 nm处产生强烈的荧光。当向溶液中加入Cr(VI),随着Cr(VI)浓度的增加,440 nm处荧光强度增强,570 nm处荧光降低。

然而,在检测时,荧光探针通常需要溶解到液体样品中。由于液体样品中激发光发射和荧光采集的限制,很难实现实时在线检测<sup>[15]</sup>。光纤传感技术可以实现在线

检测,它是以光纤为传输介质,不仅具有光学传感器的优点,而且抗电磁干扰、易于集成、适于遥感<sup>[16-20]</sup>。荧光光纤传感器是利用材料的荧光特性,通过分析荧光信号及其变化来实现对环境参数的测量,具有高灵敏度、快速响应、宽测量范围和特异性好等优点,展现出广阔的应用前景<sup>[21]</sup>。

本文分别以邻苯二胺和柠檬酸、还原型谷胱甘肽为原料,合成两种碳点。采用365 nm紫外光激发,这两种碳点分别在440 nm和570 nm处产生荧光,发出蓝色和黄色荧光。随着Cr(VI)浓度的升高,蓝光碳点(B-CDs)的荧光强度逐渐降低,黄光碳点(Y-CDs)的荧光强度逐渐升高,以Y-CDs与B-CDs的荧光强度的比值( $I_{570}/I_{440}$ )构建比率荧光探针;以水凝胶为基质,将荧光探针包覆在飞秒激光微加工系统制作的齿形光纤尖端上,用作光纤传感探头;为节约成本、缩减装置体积,采用LED灯珠代替昂贵的市售光源。在光源激发下,包覆在传感探头上的荧光比率传感探针能够克服LED灯珠稳定性较差的缺点,因此,传感器可以实现自校正功能。包覆在光纤尖端的比率荧光传感探针发光强度虽然与光源的强度有关,但是,由于采用 $I_{570}/I_{440}$ 的比值进行计量,即使光源波动很大,也可以克服光源波动影响,得到可靠的测定结果。最后,将构建的光纤传感器用于实际样品中Cr(VI)的检测,验证其可靠性和实用性。

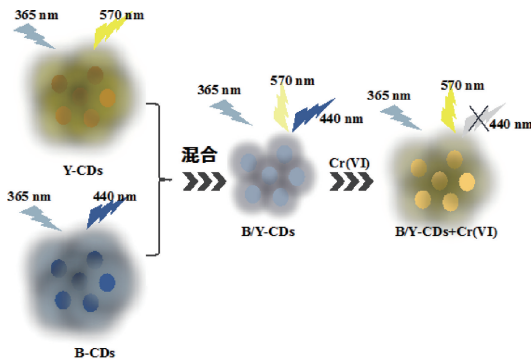
## 1 传感原理与传感器设计

### 1.1 比率荧光探针的制备与传感过程

Y-CDs的制备:将200 mg邻苯二胺溶解在20 mL去离子水中,然后转移到50 mL聚四氟乙烯衬里的反应釜中,在180℃烘箱中加热4 h,冷却至室温后,将反应得到的溶液以12 000 r/min的转速离心。上清液经0.22  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后烘干,得到棕色Y-CDs的固体粉末。

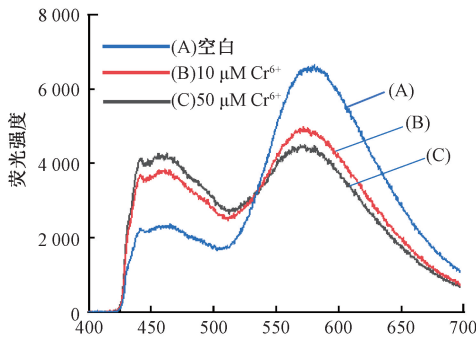
B-CDs的制备:称取300 mg柠檬酸和100 mg还原型谷胱甘肽,溶解于20 mL的去离子水中。将溶液转移到50 mL聚四氟乙烯衬里的水热反应釜中,密封后置于270℃烘箱中加热1.5 h。冷却至室温后,将溶液以9 000 r/min的转速离心。上清液经0.22  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后,得到B-CDs溶液。最后将溶液置于烘箱中烘干,得到棕色B-CDs粉末。

由以上Y-CDs和B-CDs共同制备的比例荧光探针的荧光传感的过程如图1(a)所示,图1(b)的曲线(B)和曲线(C)为10  $\mu\text{M}$ 和50  $\mu\text{M}$ Cr(VI)分别加入到比率荧光探针溶液中的荧光光谱。



(a) 荧光探针原理示意图

(a) The schematic diagram of sensing mechanism of fluorescent probes



(b) 比率型荧光探针对于 0、10 和 50 μM Cr(VI) 的荧光响应  
(b) The fluorescence response of the ratiometric fluorescent probes when 0, 10 and 50 μM Cr(VI) addition

图 1 比率型荧光传感探针的传感过程

Fig. 1 The sensing process of the ratiometric fluorescent probes

## 1.2 传感器设计

### 1) 传感器装置的搭建

传感器由 3 部分装置组成,分别为激发光源、光纤传感探头和检测器。中心发射波长为 365 nm 的 LED 灯珠用作激发光源,它具有体积小、价格低廉(约 10 RMB)的优点。光源发出的激发光经 50:50 光纤耦合器传输至传感探头,包覆在光纤尖端的比率型荧光探针被激发,产生峰值为 570 nm 和 440 nm 的荧光,经光纤耦合器传输至滤光片,过滤波长小于 420 nm 的光,避免激发光对荧光光谱的影响。图 2 插图 of 传感探头实物图,传感探头最大直径为 400 μm,适用于较狭窄空间中的监测。光谱仪和笔记本电脑作为检测器,用于光谱的收集和数据处理。

### 2) LED 灯珠光源的改装效果

通过 SMA 905 接口连接口径为 3 mm 的 LED 灯芯(中心发射波长 365 nm,功率 1.5 W)和光纤跳线,组成本实验的激发光源。改装的 LED 光源装置实物图如图 3(a)所示,其中插图 of 电路图。为了证明改装的小型的光源能够激发比率荧光探针并产生荧光,实验分别测得了市售 365 nm LED 光源(M365FP1,索雷博光电科技

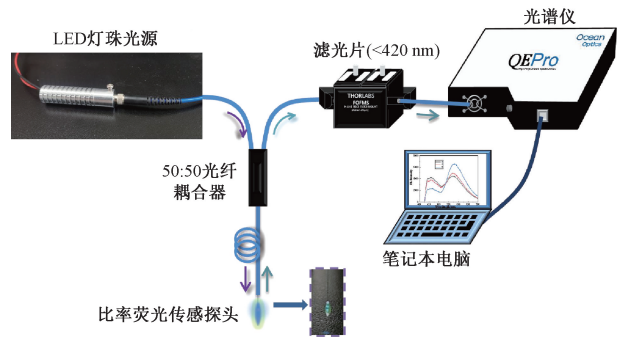
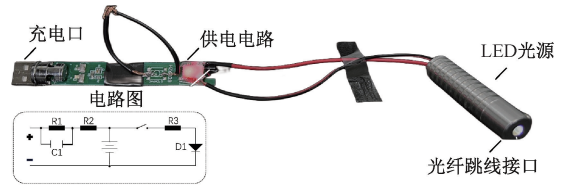


图 2 小型自校正比率荧光光纤传感器的搭建

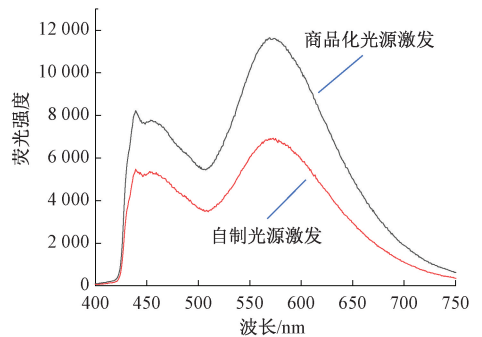
Fig. 2 The development of the miniature self-correcting ratiometric fluorescence optical fiber sensor

上海有限公司)和改装的 LED 灯珠光源激发比率荧光探针的光谱图,如图 2(b)所示。结果表明,改装的光源与市售光源都可以同时激发两种碳点,且产生荧光的峰值位置相同。虽然小型 LED 灯珠光源激发得到的荧光强度稍弱,但产生的荧光响应强度之比( $I_{570}/I_{440}$ )与市售光源几乎一致。



(a) 改装的 LED 灯珠光源照片

(a) The photograph of the adapted LED light source



(b) 商品化光源和 LED 灯珠光源激发比率型荧光探针的光谱  
(b) The spectra of the ratiometric fluorescent probes excited by commercial and adapted LED light so

图 3 改装 LED 灯珠光源的实验效果

Fig. 3 The experimental results of the adapted LED light source

### 3) 齿形光纤结构探头的设计

光纤导光机制为全反射原理,因此,需要设计光纤尖端结构,改变光的传输路径,使其与外界发生交互,实现对参量的测量。实验中利用飞秒激光微加工系统刻制直径为 105 μm/125 μm(纤芯/包层)的多模光纤



尖端,完成齿形光纤的制作。设计制作的齿形光纤最细处直径为  $85\ \mu\text{m}$ ,齿的宽度为  $60\ \mu\text{m}$ ,齿与齿之间的距离为  $1\ 000\ \mu\text{m}$ ,第一个刻蚀处距离光纤尖端的距离为  $1\ 000\ \mu\text{m}$ ,齿的数量为 3,结构示意图如图 4(a)所示。分别对采用光纤切割刀切平的光纤尖端和设计的齿形光纤尖端的结构进行光学仿真,结果如图 4(b)和(c)所示。

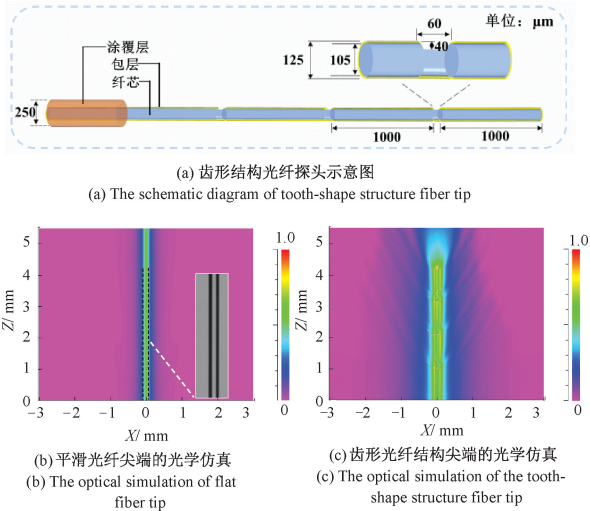


图4 齿形光纤结构探头的设计与仿真

Fig. 4 The design and simulation of the tooth-shape structure fiber tip

仿真结果表明,光在经过本实验设计的齿形光纤尖端时,将以弥散的形式发射,说明设计的光纤结构相比切平的光纤尖端,对光具有发散作用。此光纤结构制成的传感探头,使发射光与包覆在光纤上的荧光物质更易发生交互,从而增强荧光传感探针的激发效率。

## 2 传感器制作与实验验证

聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)是一种光敏型水凝胶。当一定浓度的PEGDA溶液中存在光引发剂时,采用紫外光照射,PEGDA很快发生聚合。实验中,将制作的齿形光纤结构尖端垂直插入含有40%(w/v)PEGDA、1%(w/v)2-羟基-2-甲基-苯丙酮(光引发剂)、 $2 \times 10^{-2}\%$ (w/v)Y-CDs与 $2 \times 10^{-3}\%$ (w/v)B-CDs的溶液中。光纤的另一端连接在365 nm的LED光源上。当紫外光从多模光纤的一端传输到光纤尖端时,PEGDA在齿形光纤尖端原位聚合,仅需数秒即可将两种CDs同时包覆在光纤尖端上,无需借助模具,即可快速完成传感器探头的制作。

实验分别考察了不同光聚合时间对传感器探头性能的影响。随着紫外光照时间的增加,更多的荧光探针包覆在水凝胶中,聚合在光纤尖端表面,因此,传感探头的

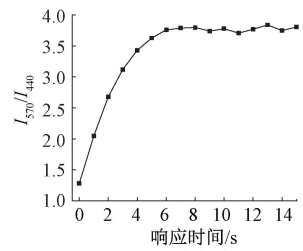
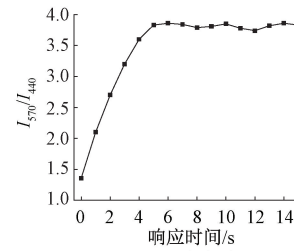
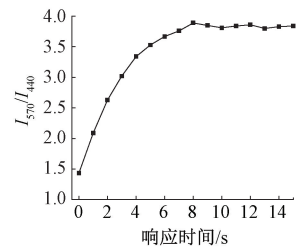
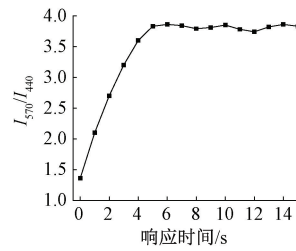
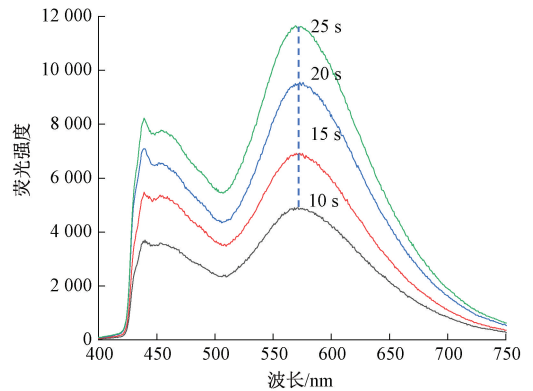


图5 不同光聚合时间对传感探头性能的影响

Fig. 5 The dependence of the performance of sensing probe on the polymerization time

荧光强度随着聚合时间的增加而逐渐增强。当聚合时间在  $10\ \text{s} \sim 25\ \text{s}$  时,将探头插入  $0\ \mu\text{M}$  的  $\text{Cr}(\text{VI})$  的 PBS 缓冲液( $\text{pH} = 7.4$ )中,光纤采集到的荧光强度有很大区别,结果如图 5(a)所示。然而,聚合时间太大会使大量水凝胶包覆在光纤上,导致传感探头体积过大。这不仅使包覆在光纤表面的水凝胶容易从光滑的光纤表面脱落,影响使用寿命,同时,也使传感探头对待测物的响应时间变长。分别将光照聚合时间为 10、15、20、25 s 制作的传感探头插入到  $100\ \mu\text{M}$  的  $\text{Cr}(\text{VI})$  中,荧光随时间变化的结果如图 5(b)~(e)所示。聚合时间为 10、15 和 20 s 制作的传感探头的荧光强度比值  $I_{570}/I_{440}$  均可在 5 s 内稳定,而经过 25 s 聚合时间制作的传感探头响应时间接近 10 s。综上,为制作荧光响应强、对待测物响应快的传感器探头,应采用 20 s 作为聚合时间。



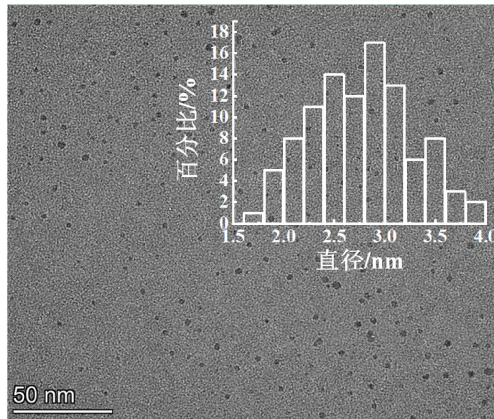
### 3 结果与讨论

#### 3.1 荧光碳量子点的表征

Y-CDs 的表征与结果:采用场发射透射电子显微镜 (TEM) 对 Y-CDs 的形貌进行表征。在 50 nm 标尺下,测量的电子显微镜图如图 6(a) 所示,Y-CDs 粒子形状近似球形,粒径分布在 1.5 到 4 nm 之间。

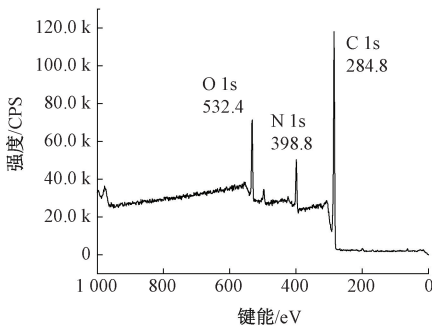
X 射线光电子能谱(XPS)表征出了 Y-CDs 的化学元素组成。如图 6(b) 所示,Y-CDs 的 XPS 能谱显示,在

532.4、398.8 和 284.8 eV 处存在 3 个峰,分别对应 O 1s、N 1s 和 C 1s。将 C 1s、N 1s、O 1s 的高分辨率能谱分峰,结果分别如图 6(c)~(e) 所示。高分辨率的 C 1s 由 4 个峰组成,键能分别为 284.8、285.8、287.2 和 289.8 eV,分别证明了 C—C/C=C、C—N&C—O、O—C=O 和 C=O 官能团的存在。将 N 1s 的高分辨率能谱分峰后,显示有两个峰,键能分别为 399.6 eV 和 400.8 eV,这是因为—NH<sub>2</sub> 和 C—N(—C)—C 官能团存在。O 1s 的高分辨率能谱分别在 533.1 eV 和 532.02 eV 出现峰,证实了 O—C 和—O=C 官能团的存在。



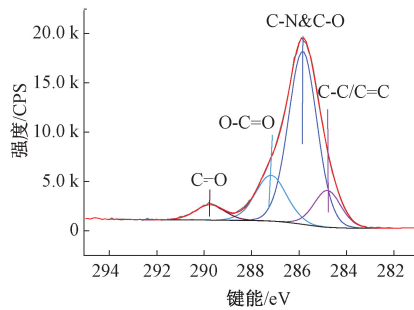
(a) Y-CDs的TEM图

(a) The TEM image of the Y-CDs



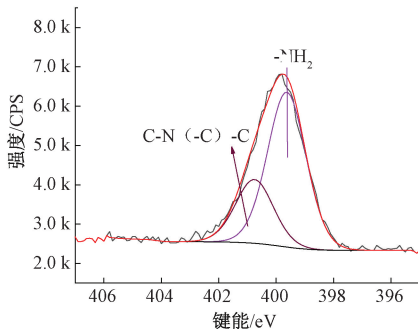
(b) Y-CDs的XPS能谱图

(b) The XPS spectrum of the Y-CDs



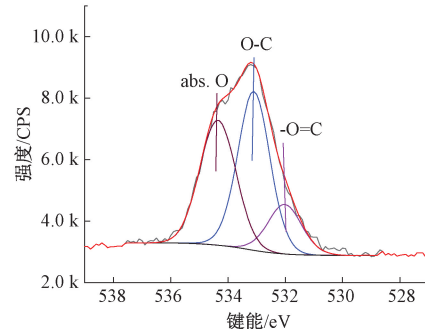
(c) C 1s的高分辨率能谱图

(c) High-resolution XPS spectrum of C 1s



(d) N 1s的高分辨率能谱图

(d) High-resolution XPS spectrum of N 1s



(e) O 1s的高分辨率能谱图

(e) High-resolution XPS spectrum of O 1s

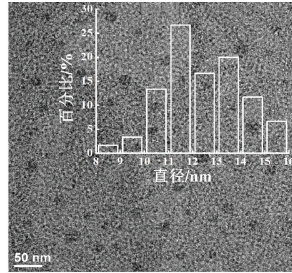
图 6 Y-CDs 的表征结果

Fig. 6 The characterization results of the Y-CDs

B-CDs 的特征与结果: B-CDs 的 TEM 电子显微镜图如图 7(a) 所示, 与 Y-CDs 类似, B-CDs 的形状也近似球形, 但尺寸在 8~16 nm 范围内。

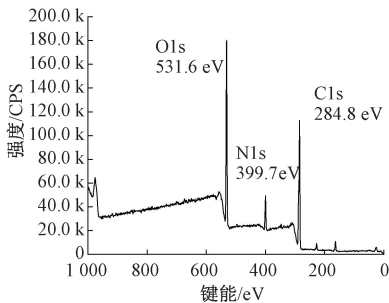
XPS 结果表明, 在 531.6、399.7 和 284.8 eV 处存在 3 个峰, 分别也对应 O 1s、N 1s 和 C 1s 3 种组成成分的峰。C 1s、N 1s、O 1s 的高分辨率光谱分别如图 7(b)~(e) 所示。其中, C 1s 的高分辨率能谱分解

为 4 个峰, 键能分别为 284.8、285.8、287.7 和 288.6 eV, 表明 C—C/C=C、C—N&C—O、C—O 和 C=O 官能团的存在。N 1s 高分辨率光谱显示有两个峰, 键能分别为 399.6 和 401.3 eV, 这是因为有 -NH<sub>2</sub> 和 C-N 官能团的存在。O 1s 的高分辨率光谱图如图 7(e) 所示, 分解为 531.7 和 533.3 eV 两个峰, 证实了 C—O 和 C=O 官能团的存在。



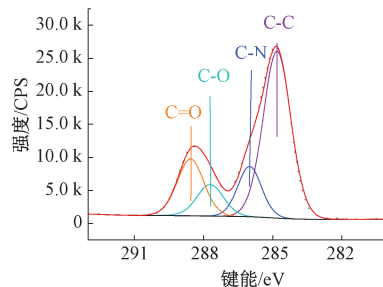
(a) B-CDs的TEM图

(a) The TEM image of the B-CDs



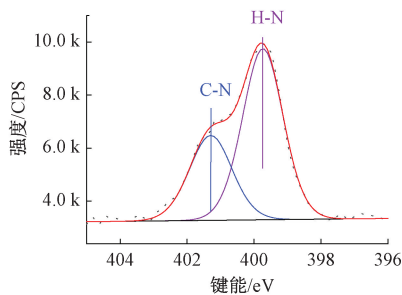
(b) B-CDs的XPS能谱图

(b) The XPS spectrum of the B-CDs



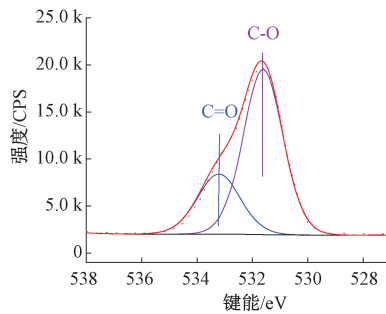
(c) C 1s 的高分辨率能谱图

(c) High-resolution XPS spectrum of the C 1s



(d) N 1s 的高分辨率能谱图

(d) High-resolution XPS spectrum of N 1s



(e) O 1s 的高分辨率能谱图

(e) High-resolution XPS spectrum of O 1s

图 7 B-CDs 的表征结果

Fig. 7 The characterization results of the B-CDs

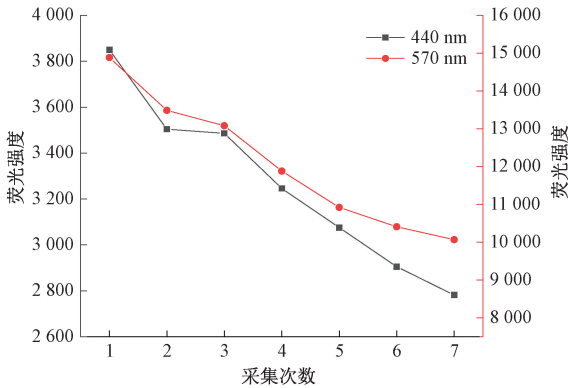
Y-CDs 和 B-CDs 的 TEM 和 XPS 的形貌表征表明, 通过水热法合成的荧光探针具有纳米级尺寸, 表面具有丰富的官能团, 且主要成分只有碳、氮、氧等, 对环境友好, 因此, 基于这两种碳点比率型的传感器基本不会在检测时对环境造成污染。

### 3.2 干扰实验

对于单发射的荧光光纤传感器, 光源的波动直接影响检测的准确性。由于采用双发射的荧光探针, 本

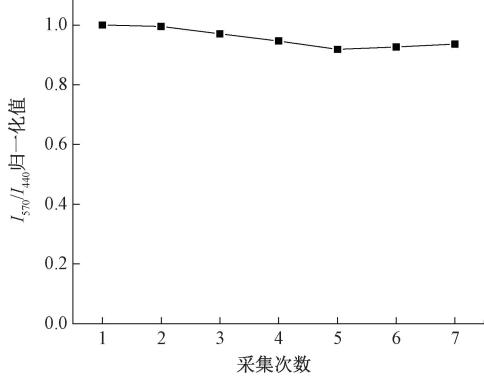
实验构建的比率荧光传感器具有自校正功能, 即使匹配的自制小型光源稳定性远不如商品化光源, 也能够得到可靠的结果。为了验证传感器的自校正功能, 将传感探头插入 100  $\mu$ M Cr(VI) 溶液中重复测量 7 次, 分别得到  $I_{570}$ 、 $I_{440}$  的发射峰强度以及  $I_{570}/I_{440}$  的比值, 如图 8 所示。结果表明, 即使由于光源波动, 荧光探针在 440 nm 和 570 nm 处的荧光强度变化很大, 但是 7 次重复测量得到的  $I_{570}/I_{440}$  值很稳定, 经过计算,

7 次重复测量得到的  $I_{570}/I_{440}$  值相对标准偏差 (RSD) 仅为 3.1%。说明了此比率传感器具有抗光源波动干扰的能力。



(a) 光源波动时传感探头采集的 440 nm 和 570 nm 处的荧光强度

(a) The fluorescence intensity at 440 nm and 570 nm collected by the sensor when light source fluctuates



(b) 对应的  $I_{570}/I_{440}$  值

(b) The corresponding  $I_{570}/I_{440}$  values

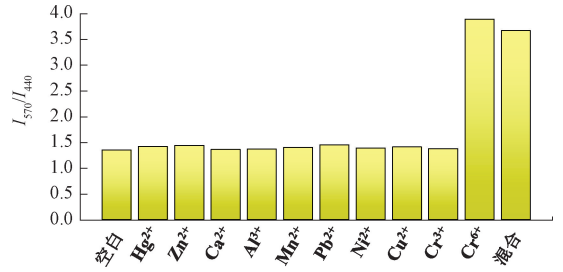
图 8 光源波动对荧光强度的影响

Fig. 8 The dependence of fluorescent intensity on fluctuation of light source

除了光源波动的干扰,本实验还验证了该传感器对 Cr(VI) 的选择性。将荧光传感探头分别插入含有不同金属离子(包括 100  $\mu\text{M}$   $\text{Cr}^{6+}$  和 1 mM  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ ) 及其混合溶液中,利用光谱仪采集光谱,得到  $I_{570}/I_{440}$  的值。结果如图 9(a) 所示,表明在这些金属离子中,只有传感探头插入含 Cr(VI) 的溶液中,  $I_{570}/I_{440}$  的值会显著增强。而当传感探头插入其他溶液中,  $I_{570}/I_{440}$  的值基本不变。而且,当传感探头插入 Cr(VI) 和其他金属离子的混合溶液中时,  $I_{570}/I_{440}$  的值大小与插入单一的 100  $\mu\text{M}$  Cr(VI) 溶液中接近,证明了此传感器对 Cr(VI) 的检测具有选择特异性。

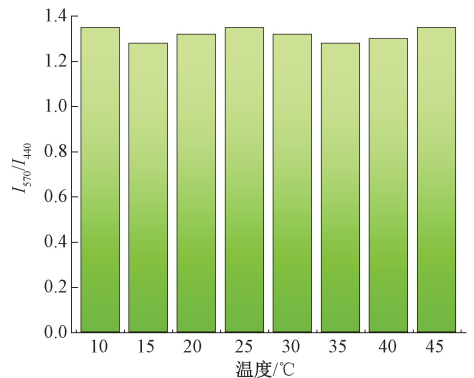
图 9(b) 展示了将制备好的传感探头放置在 0  $\mu\text{M}$  铬

离子的 PBS 缓冲液 (pH = 7.4) 中时,该传感器在不同温度下的  $I_{570}/I_{440}$  的值,可见在 10 $^{\circ}\text{C}$  ~ 45 $^{\circ}\text{C}$  范围内,荧光比值基本不发生变化,说明该传感器具有良好的温度稳定性,能够在日常温度环境中稳定工作。



(a) 不同金属离子对  $I_{570}/I_{440}$  值的影响

(a) The dependence of  $I_{570}/I_{440}$  value on different metal ions



(b) 温度对  $I_{570}/I_{440}$  值的影响

(b) The dependence of  $I_{570}/I_{440}$  value on temperature

图 9 常见金属离子和温度对荧光信号的影响

Fig. 9 The dependence of fluorescent signal on metal ions and temperature, respectively

### 3.3 铬(VI) 的检测

将 Cr(VI) 浓度与 Y-CDs 和 B-CDs 荧光峰值强度比值,即  $I_{570}/I_{440}$ ,拟合曲线方程,若拟合的曲线呈线性,则有:

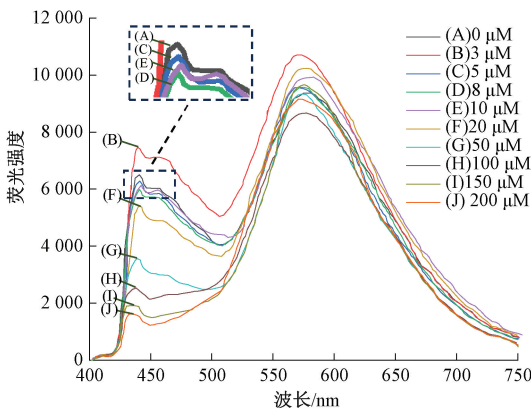
$$I_{570}/I_{440} = A[\text{Cr(VI)}] + B \quad (1)$$

式中:A 为荧光变化率常数。A 值越高,传感器的灵敏度越高, [Cr(VI)] 为 Cr(VI) 浓度, B 为常数。

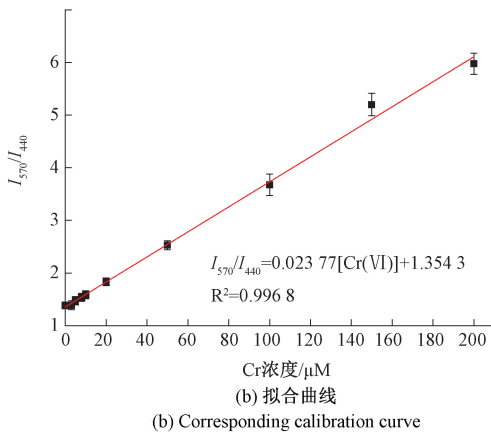
将该传感器探头分别浸入到浓度为 0、3、25、45、85、120、160 和 200  $\mu\text{M}$  的 Cr(VI) 的 PBS 缓冲液 (pH = 7.4) 中,用光谱仪记录荧光光谱,如图 10(a) 所示。根据荧光光谱强度,拟合曲线,如图 10(b) 所示。在 0~200  $\mu\text{M}$  范围内,Cr(VI) 浓度与  $I_{570}/I_{440}$  呈线性关系。拟合曲线的回归方程为  $I_{570}/I_{440} = 0.02377[\text{Cr(VI)}] + 1.3543$  ( $R^2 = 0.9968$ ),检出限 (LOD) 为 0.9  $\mu\text{M}$ 。

本文提出的小型自校正比率荧光光纤六价铬离子传感器具有较低检出限、较宽的检测范围,且能够实现在线检测,表 1 为本方法与几种常见方法的比较。





(a) 采用该传感器采集到的不同浓度Cr(VI)的荧光光谱  
(a) Fluorescence spectra obtained by the sensor with different Cr(VI) concentration



(b) 拟合曲线  
(b) Corresponding calibration curve

图10 该传感器对Cr(VI)的荧光响应及拟合曲线  
Fig. 10 The fluorescent spectra and the corresponding calibration curve obtained by the sensor

表1 本方法与其他检测Cr(VI)方法的检测指标对比  
Table 1 Comparison of the detection indexes of the present sensor with those of other methods for Cr(VI) determination

方法	检出限 / $\mu\text{M}$	检测范围 / $\mu\text{M}$	参考文献
海藻为原料的碳点荧光探针	0.52	0.01~50	[22]
硅量子点荧光探针	0.65	1.25~40	[23]
多功能碳点传感平台	2.10	2~180	[24]
AMC/MMT 荧光复合材料	5	$5 \sim 1 \times 10^5$	[25]
比色法	0.4	0.2~0.8	[26]
本方法	0.9	0~200	本研究

利用该传感器对实际样品(包括雨水和自来水)中Cr(VI)含量进行测定,结果展示在表2中。水体样品均采集于秦皇岛海港区。结果表明,采用该传感器检测,雨

水中Cr(VI)的浓度为 $3.1 \pm 0.4 \mu\text{M}$ ,自来水中未检出。将 $5.0 \mu\text{M}$  Cr(VI)加入到样品中,分别进行加标回收实验,自来水和雨水样品的回收率结果分别为106%和108%,证明该传感器具有可靠性和实用性。

表2 实际样品中Cr(VI)浓度的测定( $n=3, P=0.95$ )

Table 2 Determination of Cr(VI) in actual samples ( $n=3, P=0.95$ )

样品	测量值 / $\mu\text{M}$	加标值 / $\mu\text{M}$	检出值 / $\mu\text{M}$	加标回收率 /%
自来水	-	5.0	$5.3 \pm 0.2$	106
雨水	$3.1 \pm 0.4$	5.0	$5.4 \pm 0.3$	108

## 4 结 论

本文建立了基于碳点的荧光比率光纤传感器,并将其应用于Cr(VI)浓度检测。利用水热法合成了两种对Cr(VI)具有相反荧光响应的碳点,组成比率型荧光探针,将其包覆在光纤探头上,使传感器能够克服外界环境(如光源扰动、温度等)的影响。采用小型LED灯珠作为光源,进一步缩减传感器体积、节约成本,使其更适用于应急监测。构建的传感器具有自校正功能,能够实现稳定、准确测量。采用飞秒激光微加工技术,制作齿形光纤结构,有利于荧光探针的激发和传感器荧光的收集。在 $0 \sim 200 \mu\text{M}$ 范围内,该传感器对Cr(VI)具有良好的线性响应,检出限为 $0.9 \mu\text{M}$ 。将该传感器应用于实际样品检测,说明了传感器的实用性和可靠性。该传感器探头无污染且具有微米级尺寸,有望在未来应用于狭窄空间,如,血管、体液等的实时监测。此外,本工作也为荧光纳米材料与光纤传感技术提供了新的发展思路。

## 参考文献

- [1] AZEEZ N A, DASH S S, GUMMADI S N, et al. Nano-remediation of toxic heavy metal contamination: Hexavalent chromium Cr(VI)[J]. Chemosphere, 2021, 266: 129204.
- [2] 谢颖. 线粒体损伤拮抗剂在Cr(VI)所致肝细胞凋亡中的保护作用[D]. 长沙:中南大学, 2014.
- XIE Y. The protective effects of antagonists against mitochondrial damage on Cr(VI)-induced hepatocyte apoptosis[D]. Changsha: Central South University, 2014.

- [ 3 ] YAO C X, LIU Q R, ZHAO N, et al. Ratiometric determination of Cr ( VI ) based on a dual-emission fluorescent nanoprobe using carbon quantum dots and a smartphone app [ J ]. *Microchimica Acta*, 2021, 188(3): 89.
- [ 4 ] 郭建峰. 基于纳米金光学探针在水中 Cr( VI ) 的检测研究[ D ]. 重庆: 重庆大学, 2017.  
GUO J F. Study on the detection of Cr( VI ) in water by gold nanoparticles-based optical probes[ D ]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [ 5 ] 罗毅, 郑东升. 基于神经网络 PID 的含铬废水智能处理系统[ J ]. *仪器仪表学报*, 2006(S1): 214-216.  
LUO Y, ZHENG D SH. Intelligent handling system of the Cr-containing effluent based on neural network PID [ J ]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2006 (S1): 214-216.
- [ 6 ] 管斌斌, 李庆, 陈灵辉, 等. 基于锆-有机骨架的印染废水中 Cr( VI ) 的荧光检测[ J ]. *纺织学报*, 2021, 42(2): 122-128.  
GUAN B B, LI Q, CHEN L H, et al. Fluorescence detection of Cr( VI ) from printing and dyeing wastewater by zirconium-organic framework [ J ]. *Journal of Textile Research*, 2021, 42(2): 122-128.
- [ 7 ] ZHAO S Z, SONG X, BU X M, et al. Polydopamine dots as an ultrasensitive fluorescent probe switch for Cr( VI ) *in vitro* [ J ]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134, 44784.
- [ 8 ] WANG W, ZHANG J, TIAN P, et al. Ionic liquid-functionalized CQDs as effective "signal-off" fluorescence nanoprobe for selective and sensitive detection of Iron ( III ) and Chromium ( VI ) [ J ]. *Chemistry Select*, 2021, 6(39): 10489-10500.
- [ 9 ] JIA M Y, PENG L L, YANG M H, et al. Carbon dots with dual emission: A versatile sensing platform for rapid assay of Cr ( VI ) [ J ]. *Carbon*, 2021, 182: 42-50.
- [ 10 ] CHEN H Y, ZHANG L, HU Y, et al. Nanomaterials as optical sensors for application in rapid detection of food contaminants, quality and authenticity [ J ]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 329: 129135.
- [ 11 ] ZHANG D, JIA B, LI M, et al. A ratiometric fluorescent probe for sensitive and selective detection of chromium ( VI ) in aqueous solutions [ J ]. *Microchemical Journal*, 2020, 159: 105337.
- [ 12 ] WANG K, DONG E F, FANG M, et al. Construction of ratio fluorescence sensor based on CdTe quantum dots and benzocoumarin-3-carboxylic acid for Hg<sup>2+</sup> detection [ J ]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(4): 100070.
- [ 13 ] ZHOU M J, GUO J J, YANG C X. Ratiometric fluorescence sensor for Fe<sup>3+</sup> ions detection based on quantum dot-doped hydrogel optical fiber [ J ]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 264: 52-58.
- [ 14 ] JIAO Y, GAO Y F, MENG Y T, et al. One-step synthesis of label-free ratiometric fluorescence carbon dots for the detection of silver ions and glutathione and cellular imaging applications [ J ]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(18): 16822-16829.
- [ 15 ] CAI Y, ZHANG J, JIANG T Y, et al. Ratiometric fluorescence optical fiber sensing for on-site ferric ions detection using single-emission carbon quantum dots [ J ]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2023, 72: 9508008.
- [ 16 ] PENDAO C, SILVA I. Optical fiber sensors and sensing networks: Overview of the main principles and applications [ J ]. *Sensors*, 2022, 22(19): 7554.
- [ 17 ] LIU K, JIN X B, JIANG J F, et al. Interferometer-based distributed optical fiber sensors in long-distance vibration detection: A review [ J ]. *IEEE Sensors Journal*, 2022, 22(22): 21428-21444.
- [ 18 ] XU M J, LIU J X, ZHAO Y J, et al. Tilted long period grating inscribed in eccentric dual core fiber for highly sensitive torsion sensing [ J ]. *IEEE Sensors Journal*, 2022, 22(6): 5709-5716.
- [ 19 ] 张巍巍, 程浩, 肖慧荣, 等. 荧光式传感技术研究进展 [ J ]. *仪器仪表学报*, 2020, 41(4): 1-13.  
ZHANG W W, CHENG H, XIAO H R, et al. Advances of fluorescence-based sensing technology [ J ]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2020, 41(4): 1-13.
- [ 20 ] 周湛, 张志坤, 赵振刚, 等. 基于光纤传感的输电线路悬垂绝缘子风偏角监测研究 [ J ]. *电子测量与仪器学报*, 2020, 34(3): 81-87.  
ZHOU ZH, ZHANG ZH K, ZHAO ZH G, et al. Monitoring of wind deflection angle of suspension insulator string for power lines based on optical fiber sensing [ J ]. *Journal of Electronic Measurement and Instrumentation*, 2020, 34(3): 81-87.

- [21] XIA P K, ZHOU H Y, SUN H Z, et al. Research on a fiber optic oxygen sensor based on all-phase fast fourier transform (apFFT) phase detection[J]. *Sensors*, 2022, 22(18): 6753.
- [22] FENG S A, GAO Z, LIU H, et al. Feasibility of detection valence speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by spectrofluorimetric method with fluorescent carbon quantum dots [J]. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 212, 286-292.
- [23] PHAN L M T, BAEK S H, NGUYEN T P, et al. Synthesis of fluorescent silicon quantum dots for ultra-rapid and selective sensing of Cr(VI) ion and biomonitoring of cancer cells [J]. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Application*, 2018, 93: 429-436.
- [24] LI C, LIU W J, SUN X B, et al. Multi sensing functions integrated into one carbon-dot based platform via different types of mechanisms [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017: 544-553.
- [25] WEI Y K, MEI L F, LI R, et al. Fabrication of an AMC/MMT fluorescence composite for its detection of Cr(VI) in water[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6, 367.
- [26] WEI J Y, YANG L M, YUE G Z, et al. Nitrotriacetate-stabilized gold nanoparticles: A novel strategy for the colorimetric detection of Cr(III)/Cr(VI)

and the mechanistic aspects [J]. *Analytical Methods*, 2017: 9, 2805.

### 作者简介



蔡忆(通信作者),于2012年获得辽宁师范大学学士学位,2014年和2018年获得东北大学硕士和博士学位,现为东北大学秦皇岛分校讲师,主要研究方向为新型荧光光纤传感器和基于微等离子体的微型光谱检测装置。

E-mail:caiyi@qhd.neu.edu.cn

**Cai Yi** (Corresponding author) received her B. Sc. degree from Liaoning Normal University in 2012, received her M. Sc. degree and Ph. D. degree from Northeastern University in 2014 and 2018, respectively. She is currently a lecturer at the Northeastern University at Qinhuangdao. Her main research interests include novel fluorescent optical fiber sensor and the microplasma-based detection devices.



赵勇,分别于1996年和2001年获得哈尔滨工业大学学士和博士学位,现为东北大学教授,主要研究方向为光纤传感器、光纤光栅传感器、新型传感器材料与原理、光电检测技术。

E-mail:zhaoyong@ise.neu.edu.cn

**Zhao Yong** received his B. Sc. degree and Ph. D. degree both from Harbin Institute of Technology in 1996 and 2001, respectively. He is currently a professor at Northeastern University. His research interests include the development of fiber-optic sensors and device, fiber Bragg grating sensors, novel sensor materials and principles, and optical measurement technologies.