

基于金纳米簇探针的荧光猝灭 检测铁离子

刘千榕^{1,2}, 蔡会武¹, 关明^{2,3}, 乔娟^{2,3}, 齐莉^{2,3}

- (1. 西安科技大学化学与化工学院, 西安 710054;
2. 中国科学院化学研究所活体分析化学学院重点实验室,
北京分子科学国家研究中心, 北京 100190;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 以 *D*-色氨酸为保护剂和还原剂, 采用水热法快速制备了具有强荧光的金纳米簇 (*D*-Trp@ AuNCs); 以其作为荧光探针, 建立了基于荧光猝灭的选择性高灵敏检测 Fe^{3+} 的传感方法. 利用透射电子显微镜 (TEM)、紫外-可见光谱 (UV-Vis) 和红外光谱 (IR) 等手段对制备的金纳米簇进行了表征, 并利用荧光光谱研究了 *D*-Trp@ AuNCs 的荧光性能. 结果表明, *D*-Trp@ AuNCs 具有较好的生物相容性, 其最大激发波长为 370 nm, 最大发射波长为 460 nm; 向金纳米簇溶液中加入 Fe^{3+} 后, *D*-Trp@ AuNCs 的荧光发生明显猝灭, 其猝灭程度与 Fe^{3+} 的浓度在 0.3~500.0 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈现良好的线性关系, 检出限为 33.1 nmol/L (S/N=3). 将该荧光探针用于实际水样中 Fe^{3+} 的检测, 回收率为 86.6%~106.5%.

关键词 金纳米簇; *D*-色氨酸; 荧光猝灭; 铁离子

中图分类号 O657.8 **文献标志码** A

铁是自然界中最常见的金属之一, 广泛存在于矿石、植物、动物及人体中. 铁不仅在维持动植物正常生命体征中扮演着重要角色, 而且在维护自然生态系统的平衡中也起到重要作用^[1]. 在环境质量评估中, Fe^{3+} 含量是评判水质优劣的一个重要指标^[2], 在中国, 饮用水中 Fe^{3+} 含量不得超过 300.0 $\mu\text{g/L}$ (5.4 $\mu\text{mol/L}$)^[3]. 若过量的 Fe^{3+} 进入人体^[4], 会引发冠心病^[5]、癌症^[6] 及免疫系统功能障碍^[7] 等疾病. 因此, 检测环境水样中 Fe^{3+} 的含量具有重要意义和实用价值.

目前, Fe^{3+} 的检测方法主要有原子吸收光谱法^[8]、分光光度法^[9] 和电感耦合等离子体原子发射光谱法^[10] 等, 这些方法通常需要昂贵的仪器或检测过程较繁琐^[11]. 荧光光谱法^[12] 因具有灵敏度高^[13]、荧光探针较易制备和操作简便快速^[14] 等优点而被广泛应用于 Fe^{3+} 的检测.

贵金属纳米簇^[15,16] 作为一种近年发展起来的生物相容性好^[17] 及灵敏度高^[18] 的荧光纳米传感探针^[19], 在荧光检测分析领域备受关注^[20]. 虽然已有研究小组分别以 *L*-组氨酸为稳定剂^[2] 及以 *L*-3,4-二羟苯丙氨酸为保护剂^[20] 制备了贵金属纳米簇, 并用于 Fe^{3+} 的检测分析^[21], 但其制备时间长达 24 h^[2,20], 且迄今尚无采用 *D*-氨基酸来制备贵金属纳米簇并用于 Fe^{3+} 分析检测的相关报道. 因此, 以 *D*-氨基酸为保护剂或稳定剂来制备新型贵金属纳米簇荧光探针, 并将其用于构建 Fe^{3+} 的分析新方法极具研究价值和应用潜力.

本文采用一锅法简便快速合成了 *D*-色氨酸 (*D*-Trp) 保护的纳米金团簇 (*D*-Trp@ AuNCs), 将其作为新型荧光探针, 发展了 Fe^{3+} 选择性响应的荧光检测方法. 所建立的 Fe^{3+} 检测方法灵敏度高, 可用于实际水样中 Fe^{3+} 的分析检测.

收稿日期: 2018-05-18. 网络出版日期: 2018-11-09.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 21727809, 21635008, 21621062) 和中国科学院前沿科学重点研究项目 (批准号: QYZDJ-SSW-SLH034) 资助.

联系人简介: 蔡会武, 男, 博士, 教授, 主要从事纳米材料合成方面的研究. E-mail: caihuiwu@126.com

齐莉, 女, 博士, 研究员, 主要从事生化分析应用方面的研究. E-mail: qili@iccas.ac.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

D-色氨酸(*D*-Trp)购于中国惠兴生化试剂有限公司; 氯金酸(HAuCl_4)购于沈阳市金科试剂厂; 三氯化铁(FeCl_3)购于西陇化工股份有限公司; 醋酸钠及醋酸购于北京化工厂; 硝酸银、硫酸锰、氯化亚铁、硝酸钴、硝酸镍、氯化锌、氯化镉及氯化铬购于美国 Sigma-Aldrich 公司; 氯化钠、氯化钾、氯化镁、氯化钙、氯化铝、乙二胺四乙酸二钠盐和其它试剂均购于上海阿拉丁化学公司; 溶液均用美国 Mili-Q 纯水仪制备的超纯水配制。

F-4500 型荧光分光光度计(日本日立公司); TENSOR-27 傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司); TU-1900 型双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用有限公司); JEM-2010 型透射电子显微镜(日本电子株式会社); 动态光散射仪(英国马尔文仪器公司); Bruker SolariX 质谱分析仪(德国不莱梅公司)。

1.2 实验过程

所用玻璃器皿均以新配制的王水[$V(\text{盐酸}):V(\text{硝酸})=3:1$]浸泡, 再用超纯水清洗。

采用“一锅水热法”制备 *D*-Trp@ AuNCs。首先, 称取适量 *D*-Trp 及 HAuCl_4 , 分别溶解于超纯水中; 然后, 取 10.0 mL *D*-Trp (10.0 mmol/L) 溶液加入圆底烧瓶中, 在油浴锅中煮沸, 再将 5.0 mL HAuCl_4 (10.0 mmol/L) 迅速加入 *D*-Trp 沸液中, 剧烈搅拌 1 h 后, 将沸液从油浴锅中取出, 冷却至室温; 最后, 将冷却后的溶液(以 10000 r/min 转速)离心 10 min, 取上层清液, 即得到产物 *D*-Trp@ AuNCs。将产物于 4 °C 保存, 备用。

称取适量三氯化铁等金属盐, 将其溶解于乙酸-乙酸钠 (50.0 mmol/L, pH=5.0) 缓冲溶液中; 取 400.0 μL 金属盐溶液 (10.0 mmol/L), 加入至 400.0 μL *D*-Trp@ AuNCs 溶液中, 室温下反应 5 min 测定其荧光强度。

湖水、池塘水及自来水 3 种水样各取 8.0 mL 煮沸后离心除去杂质, 取上层清液旋转蒸干, 加入 8.0 mL 乙酸-乙酸钠 (50.0 mmol/L, pH=5.0) 缓冲溶液。取 400.0 μL 处理后的水样, 加入 400.0 μL *D*-Trp@ AuNCs 溶液中, 室温下反应 5 min 后测定其荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 *D*-Trp@ AuNCs 的表征

在金纳米簇的合成过程中, *D*-Trp 扮演着稳定剂和还原剂的双重角色, 其氨基可将 Au^{3+} 还原成 Au^0 , 同时其羧基可作为 Au^0 的稳定剂使用^[22,23], 故在此反应体系中不需添加其它还原剂。而且, 水热合成法可加速 Au^{3+} 的还原并显著缩短反应时间^[24]。*D*-Trp@ AuNCs 的 FTIR 光谱如图 1(A) 所示, C—H 的弯曲振动吸收峰及 C=O 的伸缩振动吸收峰分别位于 745 及 1667 cm^{-1} 处, O—H 及 N—H 的伸缩振动吸收峰则分别位于 3045 及 3406 cm^{-1} 处。与 *D*-Trp 相比, *D*-Trp@ AuNCs 在 3406 cm^{-1} 的透过率明显降

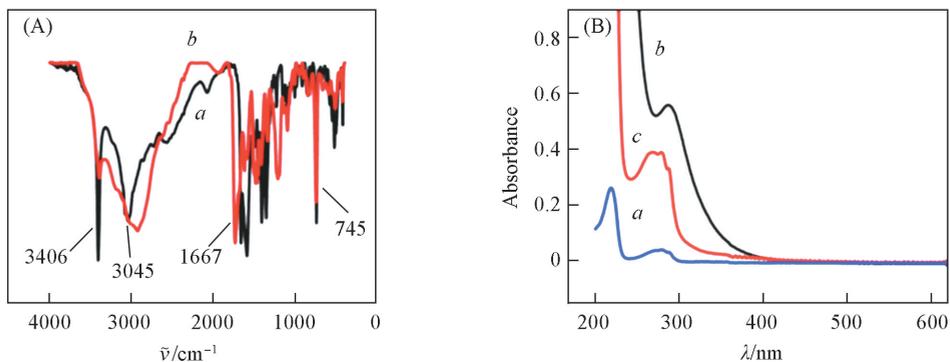


Fig.1 FTIR spectra of *D*-Trp(a) and *D*-Trp@ AuNCs(b) (A) and UV-Vis absorption spectra of *D*-Trp(a), HAuCl_4 (b) and *D*-Trp@ AuNCs(c) (B)

低, 由此可知, $D\text{-Trp}$ 与 Au^{3+} 是通过 N—H 键结合, Au 原子的空轨道和 N 原子的孤对电子结合形成了稳定的配位共价键, 表明 $D\text{-Trp@AuNCs}$ 制备成功. $D\text{-Trp@AuNCs}$ 的紫外-可见吸收光谱如图 1(B) 所示, 可见, $D\text{-Trp@AuNCs}$ 对 240~300 nm 波长的紫外光有吸收, 但 $D\text{-Trp}$ 对此波长的吸收强度远小于金纳米簇, 而 HAuCl_4 对此波长的吸收强度则高于金纳米簇, 进一步表明合成了 $D\text{-Trp@AuNCs}$.

$D\text{-Trp@AuNCs}$ 的水溶液在日光下呈淡黄色, 在紫外灯照射下产生亮蓝色强荧光[图 2(A)插图], 其最大激发波长为 370 nm[图 2(A)谱线 a], 发射波长为 460 nm[图 2(A)谱线 b]. $D\text{-Trp@AuNCs}$ 产生荧光的原因在于: 富含羧基及氨基的 $D\text{-Trp}$ 配体可有效转移电荷到 Au 原子表面, 基于量子尺寸效应, Au^0 在受到特定波长激发时, 金纳米簇吸收能量后会发生电子跃迁并迅速辐射出荧光返回基态^[25~27]. 图 2(B) 为 $D\text{-Trp@AuNCs}$ 的透射电子显微(TEM)照片, 可知所制备的金纳米簇分散性良好, 其平均粒径为 3.5 nm. 值得一提的是, $D\text{-Trp@AuNC}$ 溶液放置 1 个月未见团聚沉淀产生, 其荧光强度亦未发生显著变化[图 2(A)谱线 b 和 c], 表明 $D\text{-Trp}$ 配体确实起到了对金簇的保护和稳定作用. 图 2(C) 为金纳米簇的动态光散射粒径分布图, 测得其粒径为 4.5 nm, 与 TEM 表征结果吻合.

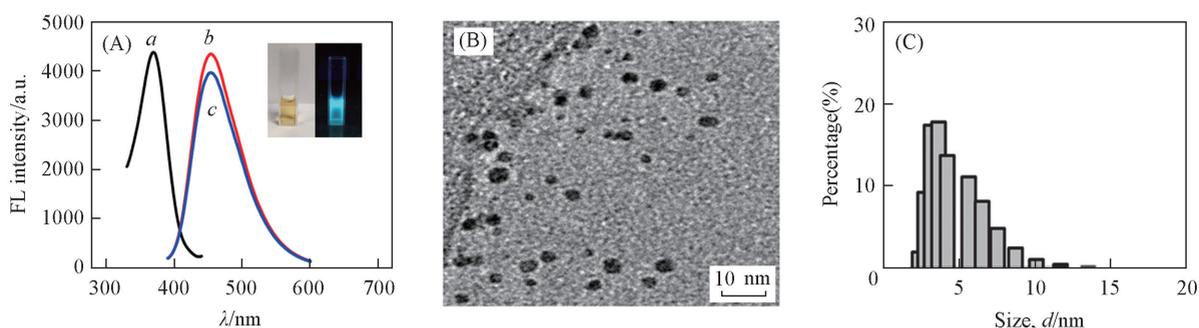


Fig.2 Fluorescence excitation(a), emission spectra of fresh $D\text{-Trp@AuNCs}$ (b) and stored for a month(c) (A), TEM image (B) and DLS analysis(C) of $D\text{-Trp@AuNCs}$

Inset of (A): photographs of $D\text{-Trp@AuNCs}$ under irradiation of daylight(left) and UV light(right).

为了获得 $D\text{-Trp@AuNCs}$ 的化学组成信息, 对其进行了质谱表征. 图 3(A) 及 (B) 分别示出了 m/z 820~850 范围内 $D\text{-Trp@AuNCs}$ 的质谱峰及其同位素质谱峰. 由于体系中含有较多的 Na^+ 和 K^+ , 且三簇质谱峰的 m/z 值相差约为 16, 所以这是由 Na^+ 和 K^+ 互换导致的; 基于此可推断, m/z 833.3598 的峰是 $D\text{-Trp@AuNCs}$ 的质谱峰, 其结构式为 $[\text{Au}_3\text{Y}_4+\text{Na}_{10}+\text{K}-\text{H}_9]^{2+}$. 质谱结果表明, $D\text{-Trp@AuNCs}$ 含有 3 个金原子及 4 个 $D\text{-Trp}$ 配体.

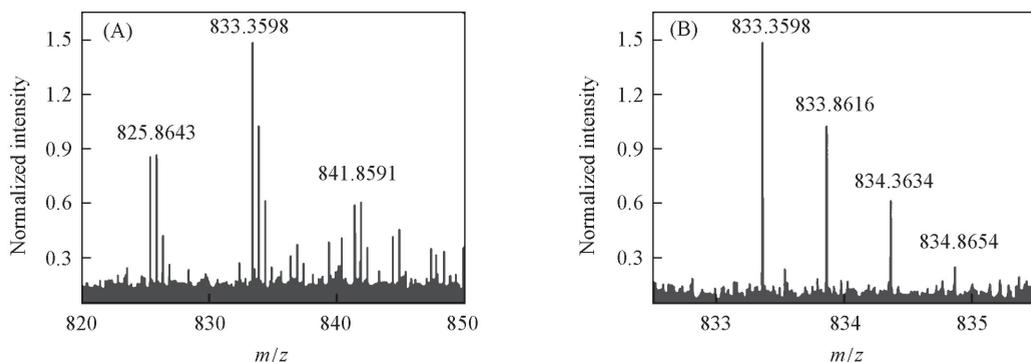


Fig.3 Enlarged ESI mass spectra of $D\text{-Trp@AuNCs}$ from m/z 820—850(A) and the expanded views of the peaks originated from $[\text{Au}_3\text{Y}_4+\text{Na}_{10}+\text{K}-\text{H}_9]^{2+}$ (m/z 833.5245) (B)

由图 4(A) 可见, 当合成时间从 0 min 增长至 60 min, $D\text{-Trp@AuNCs}$ 的荧光强度先呈现上升趋势, 之后趋于稳定. 进一步考察了 $D\text{-Trp}$ 及 HAuCl_4 的浓度对 $D\text{-Trp@AuNCs}$ 荧光强度的影响, 由图 4(B) 和 (C) 结果可知, 当 $D\text{-Trp}$ 或 HAuCl_4 的浓度从 5.0 mmol/L 增加至 10.0 mmol/L 时, 金纳米簇的荧光强度先增强后略下降. 基于此, 采用 10.0 mmol/L 的 $D\text{-Trp}$ 与 HAuCl_4 反应 60 min 来制备 $D\text{-Trp@AuNCs}$. 与

文献[2,20]相比,本方法的合成时间显著缩短.

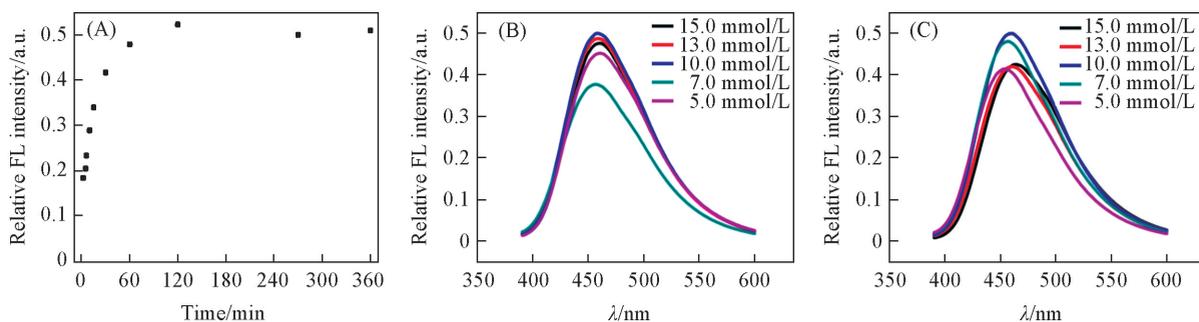


Fig.4 Effects of reaction time(A), concentrations of *D*-Trp(B) and HAuCl_4 (C) on fluorescent intensity of *D*-Trp@AuNCs

2.2 Fe^{3+} 的选择性传感检测

AuNCs 可作为荧光探针用于探测不同的金属离子^[25]. 图 5(A) 所示的荧光光谱表明, 在 365 nm 紫外光照射下, *D*-Trp@AuNCs 溶液呈现强蓝色荧光; 而加入 Fe^{3+} (10.0 mmol/L) 后, 其荧光强度显著减弱, 图 5(A) 插图进一步证明 Fe^{3+} 对 *D*-Trp@AuNCs 具有荧光猝灭特性. 图 5(B) 为 Fe^{3+} -*D*-Trp@AuNCs 的 TEM 照片, 可观察到加入 Fe^{3+} (10.0 mmol/L) 后 *D*-Trp@AuNCs 溶液发生了团聚现象, 聚集体的平均粒径为 25.0 nm, 比未加入 Fe^{3+} 时增大了 7 倍. 图 5(C) 为 Fe^{3+} -*D*-Trp@AuNCs 聚集体的动态光散射粒径分布图, 测得其粒径为 37.9 nm.

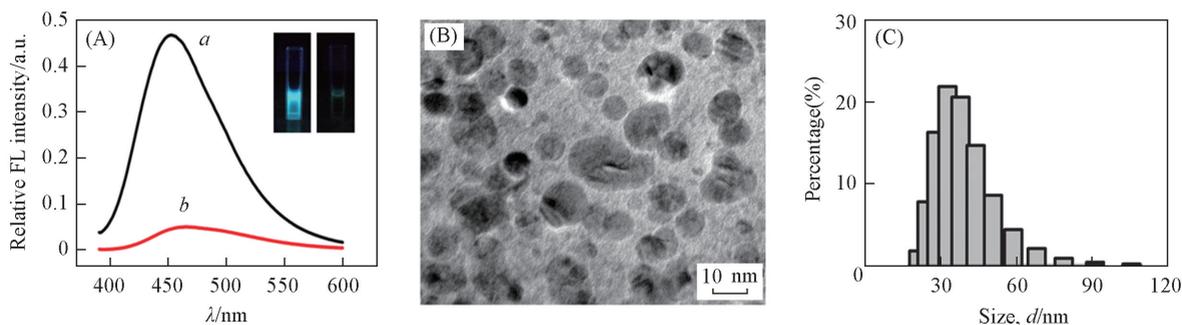
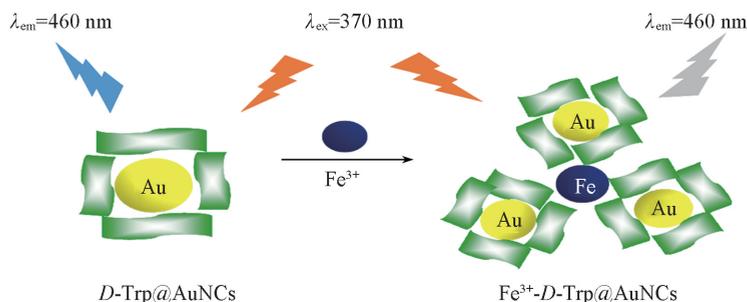


Fig.5 Fluorescence spectra of *D*-Trp@AuNCs (a) and *D*-Trp@AuNCs+ Fe^{3+} (b) (A), TEM image of *D*-Trp@AuNCs+ Fe^{3+} (B) and DLS analysis of *D*-Trp@AuNCs+ Fe^{3+} (C)

Inset of (A): under irradiation of UV light, photographs of *D*-Trp@AuNCs (left) and *D*-Trp@AuNCs + Fe^{3+} (right).

Fe^{3+} 与 *D*-Trp@AuNCs 的表面羧基具有较强的配位作用^[26], 两者形成的配位键易于电子从金纳米簇表面转移到 Fe^{3+} , 因此会阻碍金纳米簇表面 Au—N 键之间的电子输运, 进而导致 *D*-Trp@AuNCs 荧光强度减弱^[27]. 为了探讨 Fe^{3+} 所引发的 *D*-Trp@AuNCs 荧光猝灭的机理 (如 Scheme 1 所示), 在形成 Fe^{3+} -*D*-Trp@AuNCs 聚集体后, 再加入 EDTA 络合剂, 测定了体系的荧光光谱. 如图 6 所示, 加入 EDTA 后, 体系的荧光可快速“点亮”, 这是由于 EDTA 与 Fe^{3+} 具有更强的作用力, 可优先与 Fe^{3+} 形成比



Scheme 1 Schematic illustration of Fe^{3+} -mediated fluorescence quenching of *D*-Trp@AuNCs

Fe^{3+} - D -Trp@ AuNCs更稳定的络合物, 从而将部分裸露于金纳米簇表面的 Fe^{3+} 去除, 使得 D -Trp@ AuNCs 的荧光得以部分恢复. 由此可知, Fe^{3+} 可使 D -Trp@ AuNCs 的荧光发生明显猝灭, 此金纳米簇传感探针可用于 Fe^{3+} 的高灵敏检测.

实验考察了孵育时间对 Fe^{3+} - D -Trp@ AuNCs 荧光强度的影响. 结果表明, 体系的荧光强度在 5 min 内显著下降, 之后缓慢下降[图 7(A)]. 基于此, 将金簇荧光传感探针用于 Fe^{3+} 的检测时, 选择 Fe^{3+} 加入 D -Trp@ AuNCs 溶液后的孵育时间为 5 min. 进一步考察了缓冲溶液 pH 值对 Fe^{3+} - D -Trp@ AuNCs 荧光猝灭的影响. 如图 7(B) 所示, 当缓冲溶液的 pH 值从 3.5 增加到 5.0 时, 体系的荧光强度显著下降; 当缓冲溶液的 pH 值从 5.0 继续增加至 5.5 时, 体系的荧光强度基本保持不变. 因此, 选择 pH = 5.0 的缓冲溶液用于 Fe^{3+} 的检测.

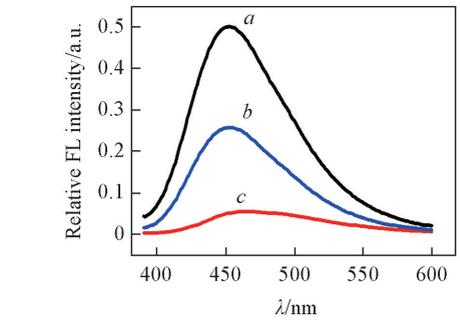
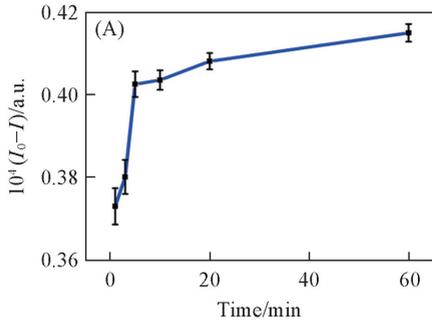


Fig.6 Fluorescence spectra of D -Trp@ AuNCs (a), D -Trp@ AuNCs+ Fe^{3+} (10.0 mmol/L) in the presence of 10.0 mmol/L EDTA (b) and D -Trp@ AuNCs in the presence of 10.0 mmol/L Fe^{3+} (c)

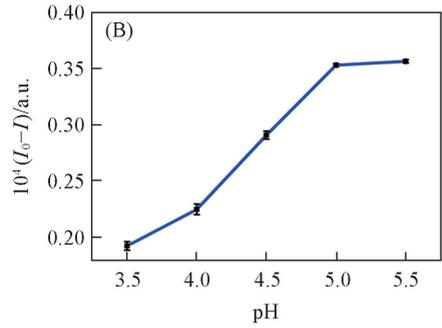


Fig.7 Effects of incubation time(A) and buffer pH values(B) on relative fluorescent intensity of Fe^{3+} - D -Trp@ AuNCs

由于实际样品中所含的多种金属离子可能会对 Fe^{3+} 的检测产生干扰, 因此, 需要评估所制备的金簇荧光传感探针的选择性. 金属离子的竞争性选择的检测结果如图 8 所示, 当 15 种常见金属离子与 Fe^{3+} 的混合物加入 D -Trp@ AuNCs 后, 体系荧光强度的变化值与仅加入 Fe^{3+} 后的荧光猝灭程度相差无几, 表明 D -Trp@ AuNCs 对 Fe^{3+} 有良好的选择性.

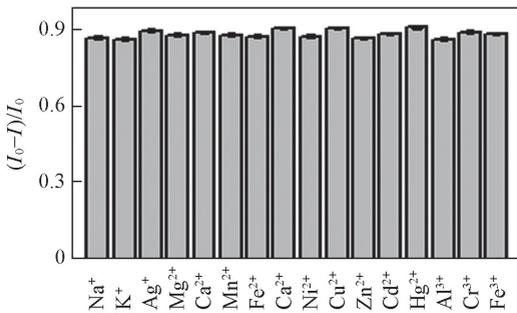


Fig.8 Competitive selectivity of D -Trp@ AuNCs based sensing probe for Fe^{3+} over other cations (10.0 mmol/L cations + 10.0 mmol/L Fe^{3+})

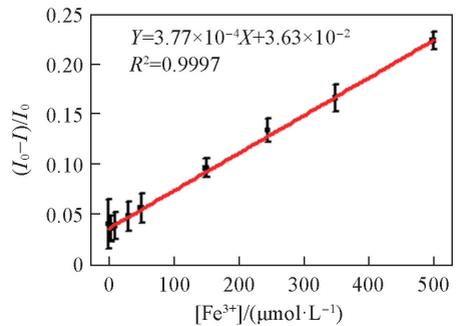


Fig.9 Dose-response graph revealing the fluorescence quenching of D -Trp@ AuNCs by Fe^{3+}

随着 Fe^{3+} 浓度的增加, Fe^{3+} - D -Trp@ AuNCs 体系的荧光强度逐渐下降. 如图 9 所示, 当 Fe^{3+} 浓度介于 0.3~500.0 $\mu\text{mol/L}$ 之间时, 体系的荧光猝灭程度与 Fe^{3+} 浓度呈现良好的线性关系, 相关系数 $R^2 = 0.9997$, 方法的检出限为 33.1 nmol/L ($S/N=3$).

2.3 实际水样中 Fe³⁺ 的检测

采用制备的金纳米簇荧光传感探针及加标回收法检测了环境水样中的 Fe³⁺, 结果列于表 1. 可见, 在 3 种环境水样中均未检测出 Fe³⁺; 本方法对实际水样中 Fe³⁺ 的加标回收率为 86.6%~106.5%, 相对标准偏差 RSD<5.6%, 可用于实际水样中 Fe³⁺ 的检测分析.

Table 1 Determination of Fe³⁺ in real water samples (*n*=6) *

Sample	Detected/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Spiked/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Found/($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery(%)	RSD(%)
Lake water	—	50.0	48.8	97.6	5.4
	—	70.0	68.9	98.4	2.3
	—	120.0	112.6	93.8	3.5
Pond water	—	50.0	43.3	86.6	4.5
	—	70.0	63.8	91.1	5.6
	—	120.0	105.4	87.8	2.6
Tap water	—	50.0	49.3	98.6	3.8
	—	70.0	69.9	99.8	4.5
	—	120.0	127.8	106.5	5.6

* —: not detected.

3 结 论

以 *D*-Trp 作为保护剂和还原剂, 采用一锅法反应 1 h 制备了具有强荧光特性的 *D*-Trp@ AuNCs. 构建了基于 *D*-Trp@ AuNCs 荧光猝灭的 Fe³⁺ 传感检测探针. 此探针检测 Fe³⁺ 具有选择性好、灵敏度高及操作简单等优点, 可用于实际水样中 Fe³⁺ 的检测. 本文提供了一种新型金纳米簇荧光探针的制备方法, 并拓展了其在环境分析领域中的应用.

参 考 文 献

- [1] Bindhu M. R., Umadevi M., *J. Cluster Sci.*, **2014**, 25, 969—978
- [2] Lin S. M., Geng S., Li N., Liu S. G., Li N. B., Luo H. Q., *Sens. Actuator B: Chem.*, **2017**, 252, 912—918
- [3] Ministry of Health and National Committee for Standardization, *GB5749-2006, Standards for Drinking Water Quality*, Standards Press of China, Beijing, 2006-12-29(卫生部和国家标准化委员会, GB5749-2006, 生活饮用水卫生标准, 北京: 中国标准出版社, 2006-12-29)
- [4] Kang J. O., *Clin. Lab. Sci.*, **2001**, 14, 208—219
- [5] Dungier Y., *Alcohol.*, **2003**, 145—150
- [6] Knobel Y., Gleit M., Osswald K., Pool-Zobel B. L., *Toxicol. Vitro.*, **2006**, 20, 793—800
- [7] Fargion S., Mattioli M., Fracanzani A. L., Fiorelli G., *Can. J. Gastroenterol.*, **2000**, 89D—92D
- [8] Walker E., Walker S., *Clin. Lab. Sci.*, **2000**, 330—354
- [9] Pomazal K., Prohaska C., Stean I., Reich G., Huber J. F. K., *Analyst*, **1999**, 124, 657—663
- [10] Andersen J. E. T., *Analyst*, **2005**, 130, 385—390
- [11] Cao H. Y., Chen Z. H., Zheng H. Z., Huang Y. M., *Biosens. Bioelectron.*, **2014**, 62, 189—195
- [12] Wang R., Yu F. B., Liu P., Chen L. X., *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5310—5312
- [13] Xiang Y., Tong A. J., *Org. Lett.*, **2006**, 8, 1549—1552
- [14] Lee D. Y., Singh N., Jang D. O., *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 1368—1371
- [15] Zhao Q., Chen S. N., Huang H. W., Zhang L. Y., Wang L. Q., Liu F. P., Chen J., Zeng Y. L., Chu P. K., *Analyst*, **2014**, 139, 1498—1503
- [16] Zhang M. M., Qiao J., Zhang S. F., Qi L., *Talanta*, **2018**, 182, 595—599
- [17] Cui K., Lu X. M., Cui W., Wu J., Chen X. M., Lu Q. H., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 920—922
- [18] Selvaprakash K., Chen Y. C., *Biosens. Bioelectron.*, **2014**, 61, 88—94
- [19] Tao Y., Li M. Q., Rena J. S., Qu X. G., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 8636—8663
- [20] Devi J. S. A., Salini S., Anulekshmi A. H., Praveen G. L., Sony G., *Sens. Actuator B: Chem.*, **2017**, 246, 943—951
- [21] Ho J. A., Chang H. C., Su W. T., *Anal. Chem.*, **2012**, 84, 3246—3253
- [22] Liu X. F., Li C. H., Xun J. L., Lv J., Zhu M., Guo Y. B., Cui S., Liu H. B., Wang S., Li Y. L., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 10778—10783

- [23] Qu W. G., Wang S. M., Hu Z. J., Cheang T. Y., Xing Z. H., Zhang X. J., Xu A. W., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 13010—13016
- [24] Mu X. Y., Qi L., Dong P., Qiao J., Hou J., Nie Z. X., Ma H. M., *Biosens. Bioelectron.*, **2013**, *49*, 249—255
- [25] Li H. W., Yue Y., Liu T. Y., Li D., Wu Y. Q., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 16159—16165
- [26] Su Y., Qi L., Mu X. Y., Wang M. L., *Anal. Methods*, **2015**, *7*, 684—689
- [27] Cademartiri, Kitaev V., *Nanoscale*, **2011**, *3*, 3435—3446

Turn-off Fluorescence of Gold Nanoclusters for Sensing of Ferric Ion[†]

LIU Qianrong^{1,2}, CAI Huiwu^{1*}, GUAN Ming^{2,3}, QIAO Juan^{2,3}, QI Li^{2,3*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

2. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Analytical Chemistry for Living Biosystems, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract *D*-Tryptophan-stabilized gold nanoclusters (*D*-Trp@ AuNCs) were prepared by a simple one-pot synthesis protocol and displayed a specific response to Fe³⁺. The resultant AuNCs exhibited a strong blue fluorescence with the maximum emission at 440 nm wavelength. Due to the aggregation-induced fluorescence quenching mechanism, appearance of Fe³⁺ led dramatic fluorescent intensity decrease of AuNCs rather than other cations. Detection limit of the proposed assay for Fe³⁺ was 33.1 nmol/L, with a good linear range of 0.3—500.0 μmol/L ($R^2 = 0.9997$). *D*-Trp@ AuNCs were further applied in monitoring Fe³⁺ in real water samples, providing a new way for fabrication of AuNCs based fluorescent probes and showing great potential in environmental analysis.

Keywords Gold nanoclusters; *D*-Tryptophan; Fluorescence quenching; Ferric ion

(Ed.: N, Y, K)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.21727809, 21635008, 21621062) and the Key Programs of the Chinese Academy of Sciences, China(No.QYZDJJ-SSW-SLH034).