

# 基于 $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$ 量子点的 ATP 近红外荧光 适配体传感器研究

王奇瑞<sup>1,2</sup> 严玉婷<sup>2</sup> 毛罕平<sup>2</sup>

(1. 常州工学院机械工程学院, 常州 213032; 2. 江苏大学现代农业装备与技术教育部重点实验室, 镇江 212013)

**摘要:** 检测农作物体内腺苷三磷酸(ATP)水平对于评估作物生长代谢、监测环境胁迫反应、开展病理生理研究以及指导农业生产实践具有重要意义。为实现快速准确地检测和定量 ATP, 开发了一种基于  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点(QDs)的近红外荧光传感器。利用热分解法制备了  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  QDs, 通过 MPA 修饰赋予其负电荷, 并与带正电荷的羧基壳聚糖形成 CHIT/ $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  纳米复合材料。ATP 的强负电荷适配体通过静电和氢键作用诱导纳米复合材料聚集, 导致荧光猝灭。当目标物 ATP 与适配体特异性结合后, 形成适配体-ATP 复合物, 从荧光探针表面解离, 导致探针的荧光信号恢复。该传感器在 5 pmol/L 至 10 nmol/L ATP 浓度范围内, 荧光强度( $I/I_0$ )与 ATP 浓度呈现良好的线性关系, 检测限为 1.67 pmol/L。该传感器能够在复杂生物样品中有效区分和检测 ATP, 展现出优异的应用前景。

**关键词:** 红外荧光传感器; 量子点; ATP 检测; 适配体

中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2026)01-0397-07

OSID:



## Near-infrared Fluorescent Aptamer Sensor for ATP Based on $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$ Quantum Dots

WANG Qirui<sup>1,2</sup> YAN Yuting<sup>2</sup> MAO Hanping<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Changzhou Institute of Technology, Changzhou 213032, China

2. Key Laboratory of Modern Agriculture Equipment and Technology, Ministry of Education, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Detecting the level of adenosine triphosphate (ATP) in plants is of significant importance for evaluating plant growth and metabolism, monitoring plants' responses to environmental stresses, conducting research on plant pathology and physiological processes, as well as guiding agricultural production practices. A near-infrared fluorescent sensor for the sensitive detection of ATP was developed based on  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  quantum dots (QDs). The  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  QDs were prepared by using the hot decomposition method. Negatively charged MPA-modified  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  QDs were able to interact with positively charged carboxymethyl chitosan, resulting in the formation of carboxymethyl chitosan-coated CHIT/ $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  nanocomposites. The aptamer of ATP, possessing a strong negative charge, induced aggregation of the positively charged nanocomposites through electrostatic and hydrogen bonding interactions, leading to fluorescence quenching. The sensor exhibited a linear relationship between the fluorescence intensity ( $I/I_0$ ) of the CHIT/ $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  nanocomposites and the logarithm of ATP concentration within the range of 5 pmol/L to 10 nmol/L. The detection limit of the sensor was determined to be 1.67 pmol/L. The research successfully established a  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  quantum dot-based near-infrared fluorescent sensor for sensitively detecting ATP. This sensor has important theoretical significance and practical value for the growth and development of plants and the judgment of their stress responses to the external environment.

**Key words:** infrared fluorescence sensor; quantum dot; ATP detection; aptamer

收稿日期: 2024-11-01 修回日期: 2024-12-16

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(62101217)

作者简介: 王奇瑞(1983—),男,高级工程师,博士,主要从事智能农业装备技术研究,E-mail: wangqirui83@126.com

通信作者: 毛罕平(1961—),男,教授,博士,主要从事现代农业装备和设施农业环境控制技术研究,E-mail: maohpujs@163.com

## 0 引言

5'-三磷酸腺苷(ATP)通过参与细胞中的物质和能量代谢生理过程,维持机体的正常生命活动。近年来的研究表明,动植物和微生物细胞可通过一定方式将细胞内的部分ATP释放到细胞外基质中,从而使得细胞外也存在着一定含量的ATP<sup>[1-2]</sup>。近期,研究者发现,植物体内细胞外的ATP对植物生长、发育和响应外界刺激的一系列生理反应具有一定的调控功能。适量的ATP是维持植物细胞活力和根毛生长所必需的,然而过高或过低浓度的ATP均会抑制植物的生长发育,甚至导致植物死亡<sup>[3-4]</sup>。当ATP被细胞外腺苷三磷酸双磷酸酶消除时,植物培养细胞或整个植株会出现死亡的情形,适当添加外源ATP则会降低ATP消耗造成的细胞死亡率。此外,细胞外ATP在植物细胞应对生物及非生物胁迫响应中也发挥重要作用<sup>[5-6]</sup>。此外,文献[3]在研究ATP利用其他应激激素介导的反应诱导植物防御能力时,发现细胞外ATP通过直接激活茉莉酸信号增强植物对病原体(如死体营养型真菌、灰霉菌)的防御能力,这些病原体常引发作物采前和采后病害。综上所述,ATP在植物生长和调节外部环境对植物影响中起关键作用,因此快速、准确地检测ATP含量至关重要。

目前,大量研究集中在设计具有高灵敏度、特异性和实时能力的荧光探针上,这些荧光探针已成为检测ATP的有价值工具。其中,半导体量子(QDs)具有较多独特的光学性质,如尺寸可控、高量子产率、优异的光稳定性和多种颜色的荧光可同时激发的能力,这些优异的性能赋予其在生物荧光成像领域的应用潜力。文献[7]将裂开的适配体序列自组装量子点,对CdTe QDs进行核酸适配体的修饰,当目标物ATP存在时,通过诱导适配体结构变化促使量子点相互靠近,触发荧光共振能量转移,导致量子点荧光发射峰红移并伴随淬灭,实现了超灵敏检测ATP的同时也实现了双信号模式下定量检测目标分子的目的。这种基于激发态共振能量转移的荧光传感器具有优异的灵敏度。然而,由于传统的量子点由重金属元素构成,细胞毒性通常较大,因此在进行细胞或活体成像时需考虑是否会产生重金属中毒。新型荧光材料和生物功能化手段的发展进一步推动了荧光成像在科学研究中的应用,近年来,研究人员发现一些新型荧光量子点如贵金属纳米簇<sup>[7-8]</sup>、碳基量子点<sup>[9-11]</sup>、无镉近红外量子点<sup>[12-13]</sup>等,在生物传感领域及活体荧光成像中展示出很好的应用前景。作为另一种新型纳米荧光材料,碳基量子点由于较低的

细胞毒性和良好的生物相容性,被应用于构建荧光生物探针,并可作为生物标记物示踪药物传输,进行细胞或活体成像,因此,碳基量子点在生物成像领域展现出巨大的应用潜力。但是碳基量子点亦存在不足之处,如荧光量子产率不如半导体量子点高,发射波长靠近蓝光区不可避免生物自发荧光的干扰等。无重金属的硫化铜铟(CuInS<sub>2</sub> QDs)作为近红外发光的量子点由于其环保和生物相容性而备受关注<sup>[12-13]</sup>。由于CuInS<sub>2</sub> QDs的窄带隙,通过调整纳米晶体的大小,其发射可以从可见光调整到近红外(NIR)光学窗口,这使得CuInS<sub>2</sub> QDs在650~900 nm的NIR光学窗口中对生物组织具有更充足的光学穿透性。文献[13]开发了一种基于NIR荧光适体的传感器,用于ATP的灵敏检测。这种NIR荧光传感器对6~1 200 mmol/L的ATP浓度范围表现出良好的线性响应,检测限为3 mmol/L。尽管如此,由于纯CuInS<sub>2</sub> QDs的稳定性较差,其光学性质通常在30 d内就会丧失<sup>[13-14]</sup>。以ZnS为壳的CuInS<sub>2</sub> QDs(CuInS<sub>2</sub>@ZnS)可以有效改善其稳定性和光学性质,这是由于表面钝化的作用<sup>[15]</sup>。与纯CuInS<sub>2</sub>相比,CuInS<sub>2</sub>@ZnS QDs具有更宽的发射光谱、更高的量子效率和更高的可靠性。此外,通过调整CuInS<sub>2</sub>核的大小和组成,可以控制CuInS<sub>2</sub>@ZnS QDs的荧光(PL)特性,从而在荧光探针、生物成像和光电子器件等领域具有广泛的应用潜力<sup>[16-23]</sup>。

因此,本文通过使用热分解方法合成具有出色水溶性和生物相容性的核壳型CuInS<sub>2</sub>@ZnS量子点,基于“开-关-开”策略,耦合适配体的高特异性,构建一种基于CuInS<sub>2</sub>@ZnS荧光探针的ATP传感器,以实现ATP高灵敏、高选择、简便迅速地识别与检测。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和材料

本实验中使用的所有的试剂均为分析纯。其中,腺苷三磷酸(ATP)及其适配体均购自生工生物工程(上海)股份有限公司,ATP适配体的具体序列为:ACC TGG GGG AGT ATT GCG GAG GAA GGT。碘化铜(CuI)、醋酸铟(In(OAc)<sub>3</sub>)、十二烷基硫醇(DDT)、巯基丙酸(MPA)和十八烯(ODE),均购自国药集团化学试剂有限公司。羧基壳聚糖(CHIT)则购自上海毕得医药科技股份有限公司。

### 1.2 仪器设备

利用多种仪器对CuInS<sub>2</sub>@ZnS量子点进行了表征。透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)使用日本日立公司的Hitachi

H800 型透射电子显微镜, X 射线衍射仪 (XRD) 使用德国 Bruker 公司的 D8 Advance X 型射线衍射仪。紫外-可见吸收光谱 (UV - Vis) 采用德国 Analytik Jena 公司的 Specord S600 型紫外-可见分光光度计, 测定了  $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  量子点的紫外-可见吸收光谱, 分析其光学吸收特性。荧光发射光谱使用日本日立公司的 Hitachi F-4500 型荧光分光光度计, 记录了  $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  量子点、CHIT/ $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  量子点及其存在 ATP 时的荧光发射光谱, 评估其荧光性能。荧光图像通过 Canon IXUS 230 HS 型数码相机, 捕捉了  $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  量子点在紫外光激发下的荧光图像, 直观展示其荧光特性。X 射线光电子能谱 (XPS): 采用英国 ESCALAB MK II X 射线光电子能谱仪, 获取了  $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  的全谱 XPS, 分析其化学组成和价态信息。

### 1.3 CHIT/ $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$ 量子点的制备

$\text{CuInS}_2$  量子点的制备: 首先, 在 1 个 50 mL 的三口烧瓶中, 将 0.1 mmol 的  $\text{CuI}$  和 0.1 mmol 的醋酸铟 ( $\text{In}(\text{OAc})_3$ ) 与 4.175 mmol (1.0 mL) 的十二烷硫醇 (DDT) 和 8 mL 的十八烯 (ODE) 混合, 然后在室温 ( $20^\circ\text{C}$ ) 下搅拌至均匀。接着, 将混合物在氮气下加热至  $70^\circ\text{C}$  并维持 1 h。之后, 温度以  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升至  $(210 \pm 5)^\circ\text{C}$  并维持 40 min。随着温度的升高, 混合物的颜色逐渐从无色变为绿色、黄色、红色、深褐色, 最后变为黑色, 这表明了  $\text{CuInS}_2$  量子点的成核和生长。反应结束后, 将混合物冷却至室温 ( $20^\circ\text{C}$ ), 并加入乙醇进行洗涤。收集到的产品通过用环己烷和乙醇连续冲洗, 然后进行离心来洗涤和分离。洗涤和离心过程重复两次, 以去除残留的副产物、未反应的材料和 ODE。最终得到的产品是  $\text{CuInS}_2$  量子点。

$\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  量子点的制备: 将 0.5 mg  $\text{CuInS}_2$  QDs 溶解到 20 mL 水中, 得到混合液 A, 将混合液 A 温度控制为  $80^\circ\text{C}$ ; 在  $60^\circ\text{C}$  下, 将 0.05 ~ 1.12 mmol/L 硬脂酸锌注入到 0.5 mL ODE/油胺 (ODE 与油胺的体积比为 4:1) 中, 得到混合液 B; 将混合液 B 加入到混合液 A 中, 搅拌均匀, 得到混合液, 将混合液温度保持在  $215^\circ\text{C}$  共 30 min, 促使  $\text{ZnS}$  外壳生长; 反应完成后, 用乙醇洗涤, 得到  $\text{ZnS}$  包裹  $\text{CuInS}_2$  的近红外量子点, 记为  $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  量子点。

CHIT/ $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  量子点的制备: 将制得的  $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  近红外量子点加入羧甲基壳聚糖 (CHIT) 的水溶液然后超声处理 10 min, 再将此混合液于室温搅拌条件下避光反应 24 h。反应结束后, 再进行离心处理以除去过量的羧甲基壳聚糖。MPA 修饰的带负电荷的  $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  近红外量子点可通

过静电作用与带正电荷的羧甲基壳聚糖结合生成羧甲基壳聚糖包裹的  $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  近红外量子点 (CHIT/ $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$ ), 原理如图 1 所示。

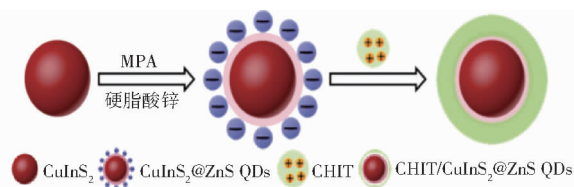


图 1 荧光探针的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic representation of preparation

### 1.4 荧光传感器的构建

适配体/ $\text{CHIT}/\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  体系的制备过程如下: 将 200  $\mu\text{L}$  质量浓度范围为 0.05 ~ 0.2 mg/mL 的  $\text{CHIT}/\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  溶液与一系列不同浓度的序列号为 ACC TGG GGG AGT ATT GCG GAG GAA GGT 的 ATP 适配体溶液 (0 ~ 900 nmol/L) 分别加入一系列不同的离心管中, 接着分别用磷酸盐缓冲溶液定容至 1.5 mL, 然后充分混匀。10 min 后, 于 330 nm 处激发, 记录在波长 650 ~ 820 nm 范围内的适配体/ $\text{CHIT}/\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  体系的荧光发射光谱。原理为 MPA 修饰的带负电荷的  $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  近红外量子点可通过静电作用与带正电荷的羧甲基壳聚糖结合生成羧甲基壳聚糖包裹的  $\text{CHIT}/\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$ ; 带有强负电荷的 ATP 适配体可以通过静电作用及氢键作用使带正电荷的  $\text{CHIT}/\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  近红外量子点发生聚集 (记为适配体 -  $\text{CHIT}/\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  体系), 进而导致其荧光淬灭。

ATP 浓度与适配体 -  $\text{CHIT} - \text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  体系荧光信号之间的对应关系: 首先将得到 200  $\mu\text{L}$  适配体/ $\text{CHIT}/\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  溶液分别加入一系列不同的离心管中, 接着分别加入一系列不同浓度 (0.2 nmol/L ~ 200  $\mu\text{mol}/\text{L}$ ) 的 ATP 溶液并充分混匀。30 min 后, 再用磷酸盐缓冲液分别定容至 1.5 mL, 然后充分混匀。在最佳实验条件下, 于 330 nm 处激发, 记录在波长 650 ~ 820 nm 范围内的  $\text{CHIT}/\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  体系的荧光发射光谱。

荧光传感器的工作原理如下: 首先, 经过 MPA 修饰的带负电  $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  近红外量子点与带正电的 CHIT 通过静电作用结合, 形成 CHIT 包覆的  $\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  量子点 ( $\text{CHIT}/\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$ )。带负电的 ATP 适体通过静电和氢键作用诱导带正电的  $\text{CHIT}/\text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  近红外量子点聚集, 导致适配体 -  $\text{CHIT} - \text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  系统的荧光猝灭。其次, ATP 浓度与适配体 -  $\text{CHIT} - \text{CuInS}_2 @ \text{ZnS}$  系统的荧光信号相关性取决于适体对 ATP 的特异性结合, 形成适配体 - ATP 复合物。这些复合物从荧光探针表

面解离,导致荧光信号恢复,实现一种“开-关-开”策略的 ATP 含量的选择性检测。因此,将 ATP 特异性识别元素(适体)与近红外荧光探针结合,构建了一种可用于 ATP 荧光传感的系统。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$ 量子点的表征

通过透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)对  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点(QDs)的形貌和晶体结构进行了分析,如图 2a 所示。TEM 图像显示, $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  QDs 具有均匀的尺寸和较好的单分散性,粒径集中在  $(2.1 \pm 0.5) \text{ nm}$ 。此外,图 2b 展示了 QDs 的晶体结构和晶格平面,实测晶格常数为  $0.288 \text{ nm}$ ,低于理论晶格常数  $0.320 \text{ nm}$ 。这种晶格常数的减小归因于在  $\text{CuInS}_2$  核周围包覆 ZnS 材料导致的涂层厚度增加。

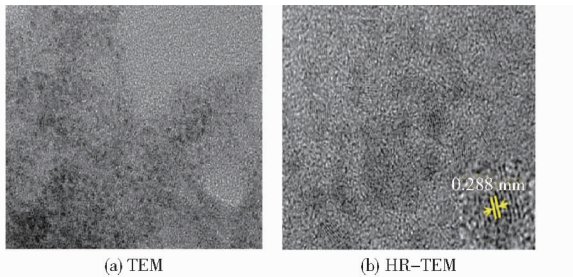


图 2 透射电子显微镜(TEM)图像和高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)图像

Fig. 2 TEM and HR-TEMs images

图 3 为  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点的吸收光谱和光致发光发射光谱,从图 3 可知  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点没有出现明显的吸收峰,在波长  $670 \text{ nm}$  左右呈现出较宽的吸收峰并且在长波处伴有吸收带尾。图 3 中的插图显示了  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点在紫外灯照射下的图像,从图中可以看到所制备的  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点发出明亮的橘红色荧光。从图 3 可以观察到  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点的最大发射波长在  $740 \text{ nm}$  左右,且  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点的荧光发射光谱较窄且对称,说明得到的  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点具有良好的单分散性。

通过 XPS 表征,研究  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点的化学组成和电子结构。图 4a 呈现的是  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点的 XPS 全谱,从图 4a 中可知  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点是由 Cu、In、Zn 和 S 这 4 种元素组成。图 4b 展示了 Zn 2p 的高分辨率 XPS 图谱,从图中看出,在  $1021.7$ 、 $1044.7 \text{ eV}$  出现的吸收峰分别归属于 Zn  $2p_{3/2}$  和 Zn  $2p_{1/2}$ ,证实了 ZnS 中  $\text{Zn}^{2+}$  的存在<sup>[23-25]</sup>。图 4c 显示 Cu 2p 的高分辨率 XPS 光谱,在  $951.5 \text{ eV}$  和  $932.1 \text{ eV}$  处有吸收峰,分别对应于

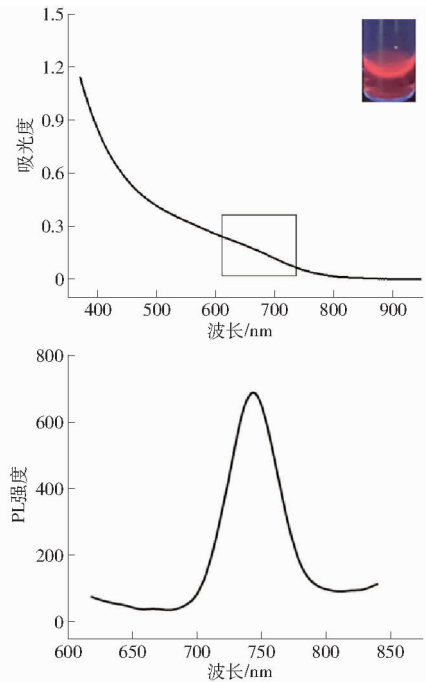


图 3 紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱

Fig. 3 Ultraviolet-visible absorption spectrum and photoluminescence emission spectrum

Cu  $2p_{1/2}$  和 Cu  $2p_{3/2}$ ,证明了  $\text{Cu}^+$  的存在。在 In 3d 光谱(图 4d)中, $451.5 \text{ eV}$  和  $444.3 \text{ eV}$  处观察到的吸收峰可以归因于 In 3d。此外,图 4e 展示了  $162.8 \text{ eV}$  和  $167.2 \text{ eV}$  处的吸收峰,分别对应于 S  $2p_{3/2}$  和 S  $2p_{1/2}$ <sup>[25-27]</sup>,表明  $\text{CuInS}_2$  表面存在巯基。综上所述,XPS 分析结果证实了所制备  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点的化学组成和电子结构。

### 2.2 基于 $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$ QDs 适配体的近红外荧光传感器的性能研究

图 5a 展示了基于 CHIT/ $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点的 ATP 传感器制备过程中观察到的荧光信号变化。曲线 a、b 和 c 分别为 CHIT/ $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点、适配体/CHIT/ $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点复合物和目标检测物 ATP-适配体修饰量子点复合物的发射光谱。结果表明,CHIT/ $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点具有最高的荧光强度。但当 ATP 适配体与之结合后,适配体/CHIT/ $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点复合物的荧光强度显著降低。随后,加入  $0.5 \text{ nmol/L}$  的 ATP 溶液,荧光强度开始逐渐增强,这是因为适配体与 ATP 发生特异性结合,形成适配体-ATP 复合物,从而从荧光探针表面解离,导致探针的荧光信号恢复。这种“开-关-开”的荧光响应策略为 ATP 浓度的选择性检测提供了基础。如图 6 所示的原理图,这种“天-关-开”的荧光响应策略为 ATP 浓度的选择性检测提供了基础。总之,该 ATP 传感器利用 CHIT/ $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  量子点作为荧光探针,结合 ATP 特异性适配体,实现了

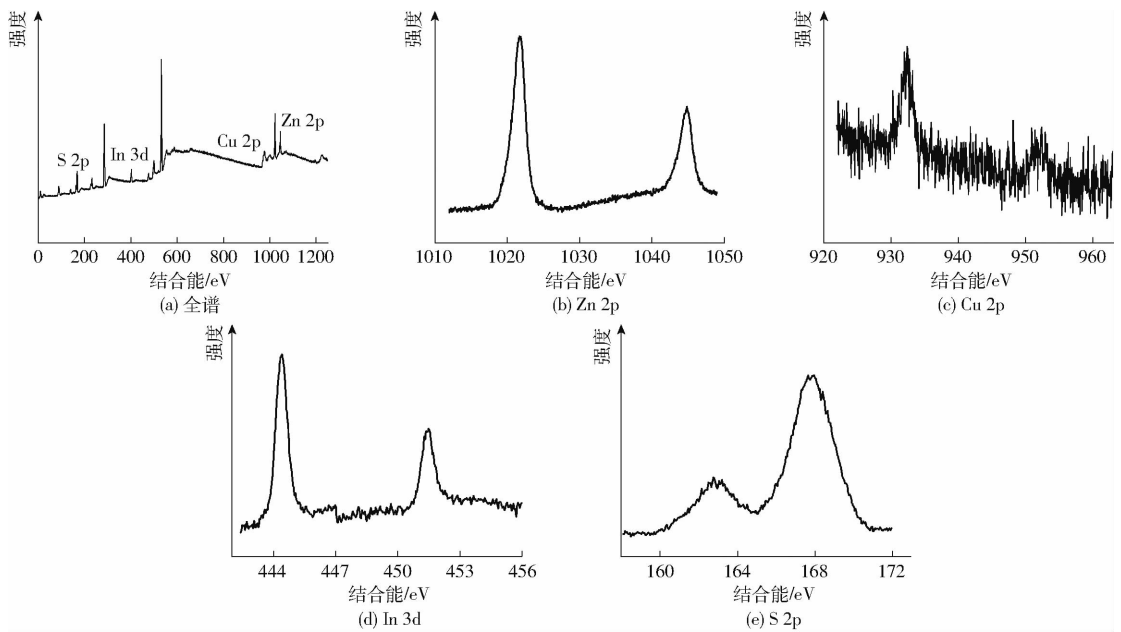


图 4 XPS 光谱

Fig. 4 XPS spectrum

高灵敏度和选择性的 ATP 检测。

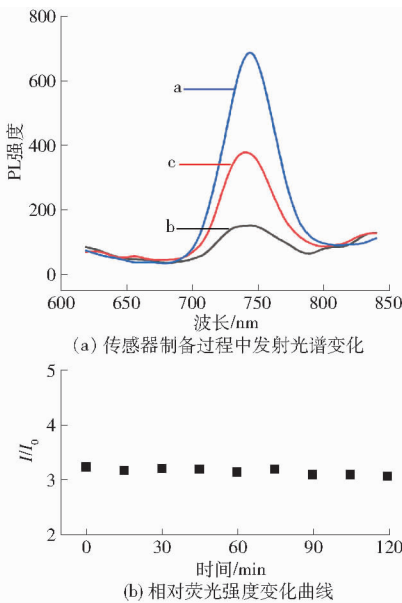


图 5 荧光特性与紫外辐照稳定性

Fig. 5 Photoluminescence properties and UV irradiation stability

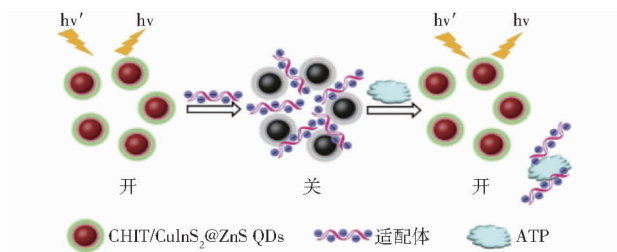


图 6 适体传感器原理图

Fig. 6 Schematic illustration of principle of aptamer-based sensor for ATP detection

长 365 nm 紫外灯下激发 2 h, 适配体/CHIT/ $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  含有在 ATP 的荧光强度  $I$  与适配体/CHIT/ $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  荧光强度  $I_0$  的比值没有显著变化, 证明其良好的稳定性。

图 7a 展示了基于适配体的传感器系统在不同浓度的 ATP 溶液中孵育后获得的荧光光谱。可以观察到, 随着 ATP 浓度的增加, CHIT/ $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  在波长 720 nm 处的荧光逐渐恢复。然而, 当 ATP

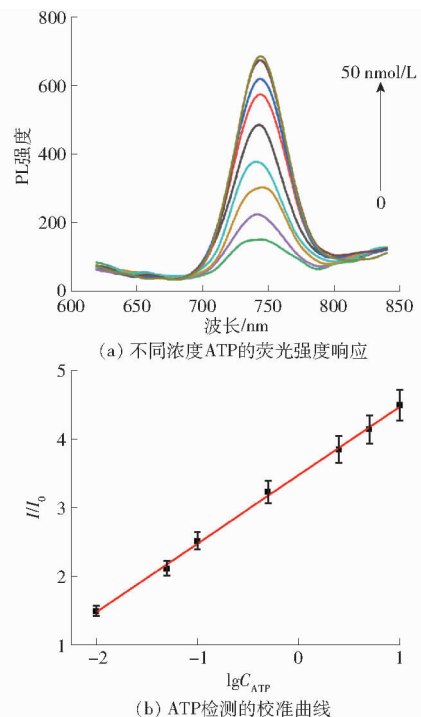


图 7 不同浓度 ATP 的荧光强度响应及其检测校准曲线

Fig. 7 Fluorescence intensity response to different concentrations of ATP and its detection calibration curves

图 5b 对所制备探针的稳定性进行了考察, 在波

浓度达到 10 nmol/L 时, CHIT/CuInS<sub>2</sub>@ ZnS 的荧光不再增加, 表明在该浓度下反应已完全饱和。图 7b 显示了 ATP 检测的线性曲线。在 5 pmol/L 至 10 nmol/L 的浓度范围内, 荧光强度比值  $I/I_0$  与 ATP 浓度的对数之间存在显著的线性关系。线性方程表示为  $I/I_0 = 0.9935 + 3.4768 \lg C_{\text{ATP}}$  (ATP 浓度以 nmol/L 为单位), 且具有高线性相关系数 ( $R^2 = 0.998$ )。最低检测限为 1.67 pmol/L。

### 2.3 传感体系的选择性和重现性

为了考察所制备的适配体传感体系的选择性, 于检测体系中加入同等质量浓度 (5 ng/mL) 的葡萄糖、Na<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 ATP 进行抗干扰实验。由实验结果可知, 仅 ATP 的加入会导致生物复合探针荧光强度的恢复, 其他物质的加入对探针荧光信号没有变化, 表明该传感体系对于 ATP 的检测具有良好的选择性。此外, 通过检测 5 ng/mL 的 ATP 对传感体系的重现性进行研究, 发现 5 组独立测量数据的相对标准偏差 (RSD) 为 4.0%, 表明该传感体系具有良好的重现性。

## 3 结论

(1) 采用 CuInS<sub>2</sub>@ ZnS 近红外量子点, 通过光学表征、XPS 以及 TEM 等表征技术, 对制备的 CuInS<sub>2</sub>@ ZnS 近红外量子点的结构组成及光学性质进行了一系列分析。

(2) 利用 CHIT/CuInS<sub>2</sub>@ ZnS 量子点, 构建了一种基于“开-关-开”策略的 ATP 选择性荧光传感器, 在 5 pmol/L ~ 10 nmol/L 浓度范围内, 荧光强度比  $I/I_0$  与 ATP 浓度的对数之间呈现良好的线性关系, 线性方程表示为  $I/I_0 = 0.9935 + 3.4768 \lg C_{\text{ATP}}$  (ATP 浓度以 nmol/L 为单位), 且具有高线性相关系数 ( $R^2 = 0.998$ ), 最低检测限为 1.67 pmol/L, 为 ATP 的荧光可视化检测提供了新方法。

(3) 该 ATP 传感器具有良好的稳定性和重现性, 能够在不同实验条件下保持稳定的检测性能, 对实际应用中的连续监测和重复测量具有重要意义。

## 参 考 文 献

- [1] HOU Qinzhen, SUN Kun, ZHANG Hui, et al. The responses of photosystem II and intracellular ATP production of Arabidopsis leaves to salt stress are affected by extracellular ATP[J]. Journal of Plant Research, 2018, 131(2):331-339.
- [2] FENG H Q, JIAO Q S, SUN K, et al. Extracellular ATP affects chlorophyll fluorescence of kidney bean (*Phaseolus vulgaris*) leaves through Ca<sup>2+</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dependent mechanism[J]. Photosynthetica, 2015, 53(2):201-206.
- [3] TRIPATHI D, ZHANG T, KOO A J, et al. Extracellular ATP acts on jasmonate signaling to reinforce plant defense[J/OL]. Plant Physiology. DOI:10.1104/pp.17.01477.
- [4] DU Jie, FENG Hanqing, SHI Zhenzhen, et al. Extracellular ATP sensing in living plant tissues with a genetically encoded, ratiometric fluorescent sensor[J]. New Phytologist, 2023, 238: 1343-1350.
- [5] KIM D, YANDERS S, STACEY G, et al. Salt stress releases extracellular ATP to activate purinergic signaling and inhibit plant growth[J]. Plant Physiology, 2023, 193: 1753-1757.
- [6] 白晶月, 冯汉青, 戎福虎, 等. 细胞外 ATP 调节 NaCl 胁迫诱导的烟草悬浮细胞死亡和呼吸抑制[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54(1):6-11.  
BAI Jingyue, FENG Hanqing, RONG Fuhu, et al. Extracellular ATP regulates NaCl stress-induced death and respiratory inhibition in tobacco suspension cells [J]. Journal of Sichuan University: Natural Science Edition, 2017, 54(1): 6-11. (in Chinese)
- [7] LIU J, LIU Y, YANG X, et al. Exciton energy transfer-based fluorescent sensing through aptamer-programmed self-assembly of quantum dots[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(22):11121-11128.
- [8] XU Jiaona, WEI Chunying. The aptamer DNA-templated fluorescence silver nanoclusters: ATP detection and preliminary mechanism investigation[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 87: 422-427.
- [9] SONG Q W, WANG R H, SUN F F, et al. A nuclease-assisted label-free aptasensor for fluorescence turn-on detection of ATP based on the in situ formation of copper nanoparticles[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 87: 760-763.
- [10] CHENG X, CEN Y, XU G H, et al. Aptamer based fluorometric determination of ATP by exploiting the FRET between carbon dots and graphene oxide[J]. Microchimica Acta, 2018, 185(2-8): 144.
- [11] ZHANG Ruyuan, SUN Jiadi, JI Jian, et al. A novel “off-on” biosensor based on nanosurface energy transfer between gold nanocrosses and graphene quantum dots for intracellular ATP sensing and tracking[J]. Sensors and Actuators: B. Chemical, 2019, 282: 910-916.
- [12] ZHANG Hongyuan, WANG Jieqiong, WEI Shanshan, et al. Nitrogen-doped graphene quantum dot-based portable fluorescent sensors for the sensitive detection of Fe<sup>3+</sup> and ATP with logic gate operation[J]. J. Mater. Chem. B, 2023, 11: 6082-6094.
- [13] HU T, Na W, YAN X, et al. Sensitive fluorescence detection of ATP based on host-guest recognition between near-infrared  $\beta$ -Cyclodextrin-CuInS<sub>2</sub> QDs and aptamer[J]. Talanta, 2017, 165:194.
- [14] ALI M, EL NADY J, EBRAHIM S, et al. Structural and optical properties of upconversion CuInS/ZnS quantum dots[J].

- Optical Materials, 2018, 86:545 – 549.
- [15] LIU Yuan, ZHAO Cong, LI Jingzhou, et al. Highly sensitive  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  core-shell quantum dot photodetectors [J]. ACS Appl. Electron. Mater., 2021, 3: 1236 – 1243.
- [16] YANG Y, LIN L, JING L, et al.  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  quantum dots conjugating Gd(III) chelates for near-infrared fluorescence and magnetic resonance bimodal imaging[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(28):23450 – 23457.
- [17] RODNEY M, SUNDARARAJAN P, OLUWATOBI O S. Preparation of graphene oxide/ $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  quantum dots nanocomposite as “TurnOn” fluorescent probe for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous medium[J]. Journal of Fluorescence, 2021, 31:1297 – 1302.
- [18] NIE C, NI W, GONG L, et al. Charge transfer dynamics and catalytic performance of a covalently linked hybrid assembly comprising a functionalized cobalt tetraazamacrocyclic catalyst and  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  quantum dots for photochemical hydrogen production[J/OL]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7. DOI:10.1039/C9TA10479H.
- [19] ISSAC A, AL-MASKARI S, SOFIN R G S, et al. Photoexcited charge trapping induced quenching of radiative recombination pathways in  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -dye nanoassemblies[J]. Journal of Luminescence, 2021, 239:118402.
- [20] TIAN Yunxin, XIN Chenqi, FANG Zhenlan, et al. Thinning shell thickness of  $\text{CuInS}_2@ \text{ZnS}$  quantum dots to boost detection sensitivity[J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1047:124 – 130.
- [21] LONG X, ZHANG F, HE Y, et al. Promising anodic electrochemiluminescence of nontoxic core/shell  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  nanocrystals in aqueous medium and its biosensing potential[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(5):3563 – 3569.
- [22] LIU Jia, ZHAO Xinyu, XU Hanyu, et al. Amino acid-capped water-soluble near-infrared region  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  quantum dots for selective cadmium ion determination and multicolor cell imaging[J]. Anal. Chem., 2019, 91: 8987 – 8993.
- [23] HUANG W T, YOON S Y, WU B H, et al. Ultra-broadband near-infrared emission  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  quantum dots with high power efficiency and stability for the theranostic applications of mini light-emitting diodes[J]. Chemical Communications, 2020, 56(59): 8285 – 8288.
- [24] AN X, ZHANG Y, WANG J, et al. The preparation of  $\text{CuInS}_2 - \text{ZnS} - \text{Glutathione}$  quantum dots and their application on the sensitive determination of cytochrome *c* and imaging of HeLa cells[J]. ACS Omega, 2021, 6(27):17501 – 17509.
- [25] DENG Bing, ZHU Yanqing, LI Jingling, et al. Low temperature synthesis of highly bright green emission  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  quantum dots and its application in light-emitting diodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 851: 155439.
- [26] LIM L J, ZHAO X, TAN ZhiKuang. Non-toxic  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  colloidal quantum dots for near-infrared light-emitting diodes[J/OL]. Advanced Materials, 2023, 35. DOI:10.1002/adma.202301887.
- [27] LI R, QI X, WU F, et al. Development of a fluorometric and colorimetric dual-mode sensing platform for acid phosphatase assay based on  $\text{Fe}^{3+}$  functionalized  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  quantum dots[J/OL]. Analytica Chimica Acta, 2024. DOI:10.1016/j.aca.2023.342121.
- [28] MORIMOTO A, ISO Y, ISOBE T. Eco-friendly electrophoretic deposition of fluorescent nanocomposite films in an aqueous dispersion of hydrophilized core/shell  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  quantum dots for optoelectronic applications [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2024, 16: 7780 – 7789.