



# 荧光碳点基多通道传感器阵列快速鉴别金属离子

高洁, 廖俊宇, 朱效华\*, 刘美玲\*, 张友玉, 姚守拙

湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081

\*通讯作者, E-mail: zhuxiaohua@hunnu.edu.cn; liuml@hunnu.edu.cn

收稿日期: 2023-12-29; 接受日期: 2024-02-02; 网络版发表日期: 2024-07-05

国家自然科学基金(编号: 22274048, 22274045, 22274047, 21904039)资助项目

**摘要** 传感器阵列也称为“电子鼻”, 是模拟哺乳动物的嗅/味觉系统发展的一种传感体系, 可以同时获取多维信息, 在混合物鉴定中表现出明显的优势, 显著提高分析效率. 本文利用三色荧光碳点同时作为识别单元和信号报告单元, 开发了一种多通道传感器阵列用于区分复杂体系中金属离子. 分别以柠檬酸为碳源, 通过改变合成方法与功能单体合成三种荧光碳点, 三种碳点表现出互不干扰的荧光, 并且三种碳点表面含有不同的官能团, 与金属离子发生不同的相互作用, 进而产生不同的荧光响应. 通过多元统计技术识别数据集, 可成功区分14种金属离子. 此外, 构建的传感器阵列可成功区分二元、三元、四元金属离子混合物, 并且可用于区分血清、唾液以及环境水样中金属离子.

**关键词** 传感器阵列, 多通道, 碳点, 金属离子

## 1 引言

随着工业化的发展, 生产过程中产生的金属离子不可避免地排放到环境中<sup>[1,2]</sup>. 例如, 电池中的重金属离子, 如铬、镍、铅等会进入到环境中; 机械制造过程中产生的含有重金属离子的废水也会被排放到环境中<sup>[3-5]</sup>. 重金属离子难以降解, 会通过食物链不断富集, 即使在微量浓度下也会对人体免疫系统、生殖系统以及中枢神经产生不利影响<sup>[6]</sup>. 稀土金属在工业中的应用也越来越广泛, 这些元素会增加患癌风险, 对人类和生态系统造成严重威胁<sup>[7]</sup>. 因此, 准确检测复杂体系中的金属离子对改善公众健康和控制环境污染至关重要<sup>[8,9]</sup>.

近年来原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子

体-质谱(ICP-MS)、原子发射光谱法(AES)等被广泛用于多种金属离子的检测<sup>[10-12]</sup>. 然而, 这些方法存在检测成本高、设备昂贵、需专业操作人员等问题, 使其应用受限. 而荧光传感法具有简便、快速、成本低等优点, 已成为检测金属离子的有效工具. 但是, 传统的基于“锁-钥匙”的特异性传感器难以检测复杂样品中的多种金属离子<sup>[13-15]</sup>. 受哺乳动物嗅/味觉系统启发, 基于交叉响应的传感器阵列可有效区分复杂样品中的多种目标物. 目前, 已有用于检测金属离子的传感器阵列报道, 其传感单元包括有机染料及其衍生物、半导体量子点、贵金属纳米团簇、铜系化合物、碳点等<sup>[16-20]</sup>. 其中, 有机染料及其衍生物的溶解性限制了其在水溶液中的应用; 量子点光学性质稳定, 可与氨基酸等组装构建阵列, 但量子点一般有毒, 对环境危

引用格式: Gao J, Liao J, Zhu X, Liu M, Zhang Y, Yao S. Multicolor fluorescent carbon dots based sensor array for rapid identification of multiple metal ions. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2608-2615, doi: 10.1360/SSC-2023-0254

害较大; 贵金属团簇会增加检测成本; 镧系化合物则需要添加蛋白质或者DNA进行敏化<sup>[21-24]</sup>。因此, 构建简单、便捷、低成本的传感器阵列仍然具有十分重要的意义。

由于荧光碳点具有良好的光学性质、丰富的表面官能团、易于制备等优点, 已被用于构建传感器阵列<sup>[25]</sup>。例如, Wang等人<sup>[26]</sup>以柠檬酸为碳源, 甘氨酸、丝氨酸、赖氨酸为氮源, 通过水热法合成了三种对金属离子响应的蓝光碳点, 以此构建了检测多种金属离子的单通道荧光传感器阵列, 可同时区分6种金属离子。Fu等人<sup>[27]</sup>通过水热处理猪骨、牛骨、羊骨得到了氮、氧、硫、钙等元素掺杂的碳点。制备的三种碳点可与重金属离子相互作用, 产生不同程度的荧光猝灭, 以此构建的传感器阵列可区分5种重金属离子。尽管上述方法可以区分金属离子, 但上述方法为单通道传感器阵列, 需要对每个通道分别测量, 存在样品需求量大、操作复杂等问题。相对而言, 多通道传感器阵列能够从同一个模块上收集各种响应机理的多维数据, 显著提高传感器阵列的识别能力, 可以实现多组分快速区分。

本文以柠檬酸为碳源, 硫脲、半胱氨酸、尿素为氮源合成了三种荧光(蓝光、绿光、红光)碳点, 并且其荧光发射波长不随激发波长的改变而改变, 均为激发不依赖型碳点, 最大发射波长相距50 nm以上, 可独立获取荧光信号。此外, 由于合成原料与合成方法的不同, 三种碳点表面含有不同的官能团, 可与不同的金属离子发生相互作用并产生不同程度的荧光变化, 以此构建模式识别的传感器阵列。使用线性判别分析(LDA)、层次聚类分析(HCA)等统计技术分析荧光响应数据, 结果显示构建的传感器阵列可成功区分14种金属离子。此外, 该阵列还可成功区分环境水样及生物样品中的金属离子。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

柠檬酸、半胱氨酸、尿素和硫脲购自Macklin(中国上海), *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和4-(2-羟乙基)-1-哌嗪基乙磺酸购自Sigma-Aldrich(中国上海), 硫酸铝( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )、硝酸铅( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )、氯化镧( $\text{LaCl}_3$ )、氯化铱( $\text{IrCl}_3$ )、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ )、

硝酸镁( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ), 氢氧化钠和透析袋(500 Da、1000 Da)从国药化学试剂有限公司(中国上海)购买。本研究中所使用的化学试剂均为分析纯。

UV-2450分光光度计(Shimadzu)购自日本岛津, 傅立叶变换光谱仪(NEXUS)购自美国尼力高公司, 全波长多功能酶标仪(M1000)购自瑞士TECAN。荧光分光光度计(F7000)购自日本日立。X射线光电子能谱(XPS)使用K-Alpha 1063(英国, 赛默飞世尔科技公司)获得。透射电子显微镜(TEM)由JEOL电子显微镜(JEC-3010, 日本)拍摄。

## 2.2 实验方法

### 2.2.1 碳点的制备

蓝光碳点(B-CDs)制备方法如下: 将1.0 g柠檬酸和0.8 g半胱氨酸溶解在10 mL水中, 然后将溶液转移至微波炉中, 并在700 W功率下加热5 min。冷却至室温后, 用超纯水分散并用500 Da透析袋在超纯水中透析, 通过冷冻干燥获得B-CDs粉末<sup>[28]</sup>。绿光碳点(G-CDs)的制备方法如下: 将1.0 g柠檬酸、1.0 g尿素和1.0 g硫脲溶于10 mL水中, 将溶液在微波炉中以700 W功率加热5 min, 将获得的棕色固体, 分散于超纯水中, 并以12000 r/min离心10 min, 然后, 用500 Da透析袋将溶液在超纯水中透析24 h以去除杂质, 通过冷冻干燥获得G-CDs粉末<sup>[29]</sup>。红光碳点(R-CDs)的制备方法如下: 将1.0 g柠檬酸和2.0 g尿素溶解在10 mL DMF中, 然后将混合物转移至高压反应釜中, 并在180°C下处理6 h。冷却至室温后, 将所得的溶液与NaOH (1 mol/L)溶液混合5 min。然后用1000 Da透析袋在超纯水中透析24 h, 将溶液以10000 r/min离心10 min, 并用水洗涤沉淀物两次, 最后, 通过冷冻干燥获得了纯净的R-CDs粉末<sup>[30]</sup>。准确称量得到的碳点, 利用超纯水分散得到100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 分散液, 存于4°C冰箱中备用。

### 2.2.2 传感器阵列的构建

B-CDs、G-CDs和R-CDs分散液用10 mM HEPES溶液(pH = 5.5)稀释至90  $\mu\text{L}$ , 然后将金属离子溶液加入碳点的混合溶液中, 使总体积为100  $\mu\text{L}$ , 最终每种碳点的浓度为10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 将上述溶液添加至96孔板中, 14种样品  $\times$  每个样品重复5次。孵育10 min后, 在酶标仪上记录加入金属离子前后的荧光强度, B-CDs、G-

CDs和R-CDs的激发和发射波长分别为350/450 nm、400/520 nm和540/600 nm. 最后, 在Anaconda Prompt中使用LDA、HCA对获得的数据进行处理.

### 2.2.3 复杂体系中金属离子的鉴别

将血清和唾液以12000 r/min离心20 min, 移取10  $\mu$ L上清液至96孔板中, 随后, 加入90  $\mu$ L HEPES, 然后加入金属离子溶液. 使用50 mL无菌管分别从湘江(长沙, 湖南)和桃子湖(湖南师范大学)采集水样, 以12000 r/min离心20 min以去除不溶性杂质, 与上述步骤相同, 取10  $\mu$ L环境水样于96孔板的孔中, 获得10% (v/v)的环境水样, 加入金属离子溶液, 并使用多通道传感器阵列区分金属离子.

## 3 结果与讨论

### 3.1 碳点的合成与表征

利用TEM对三种碳点的形貌进行表征, 结果如图1a~c所示, 三种碳点均为单分散的球形, 其平均粒径分别为 $4.7 \pm 0.97$  nm,  $8.2 \pm 1.5$  nm,  $5.2 \pm 1.2$  nm. 随后, 利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征了三种碳点的表面官能团, 结果发现, 碳点在 $3440$   $\text{cm}^{-1}$ 有O-H的吸收带, 在 $3189$   $\text{cm}^{-1}$ 的吸收带归因于表面的 $\text{NH}_2$ , 证明三种碳点均含有丰富的-OH, - $\text{NH}_2$ 等亲水性官能团. 另外, 在 $1700$   $\text{cm}^{-1}$ 和 $1400$   $\text{cm}^{-1}$ 的峰证明碳点表面存在C=O, C-N (图1d), 其含量由B-CDs, R-CDs, 到R-CDs逐渐降低. 上述结果表明, 合成的碳点含有大量的亲水性官能团, 但三种碳点之间的官能团又有显著的区别. 为了进一步验证三种碳点的表面组成, 对其进行了XPS表征. 结果显示, 三种碳点均含有碳、氮、氧元素(图1e). C 1s和O 1s光谱表明, 合成的碳点表面存在大量的羰基、羧基、羟基、酰胺基团等官能团(图S1). 另外, N 1s光谱进一步表明氮元素已成功掺杂(图1f), 上述结果与FTIR结果一致, 进一步证明了三种碳点表面含有大量的官能团, 且存在显著区别.

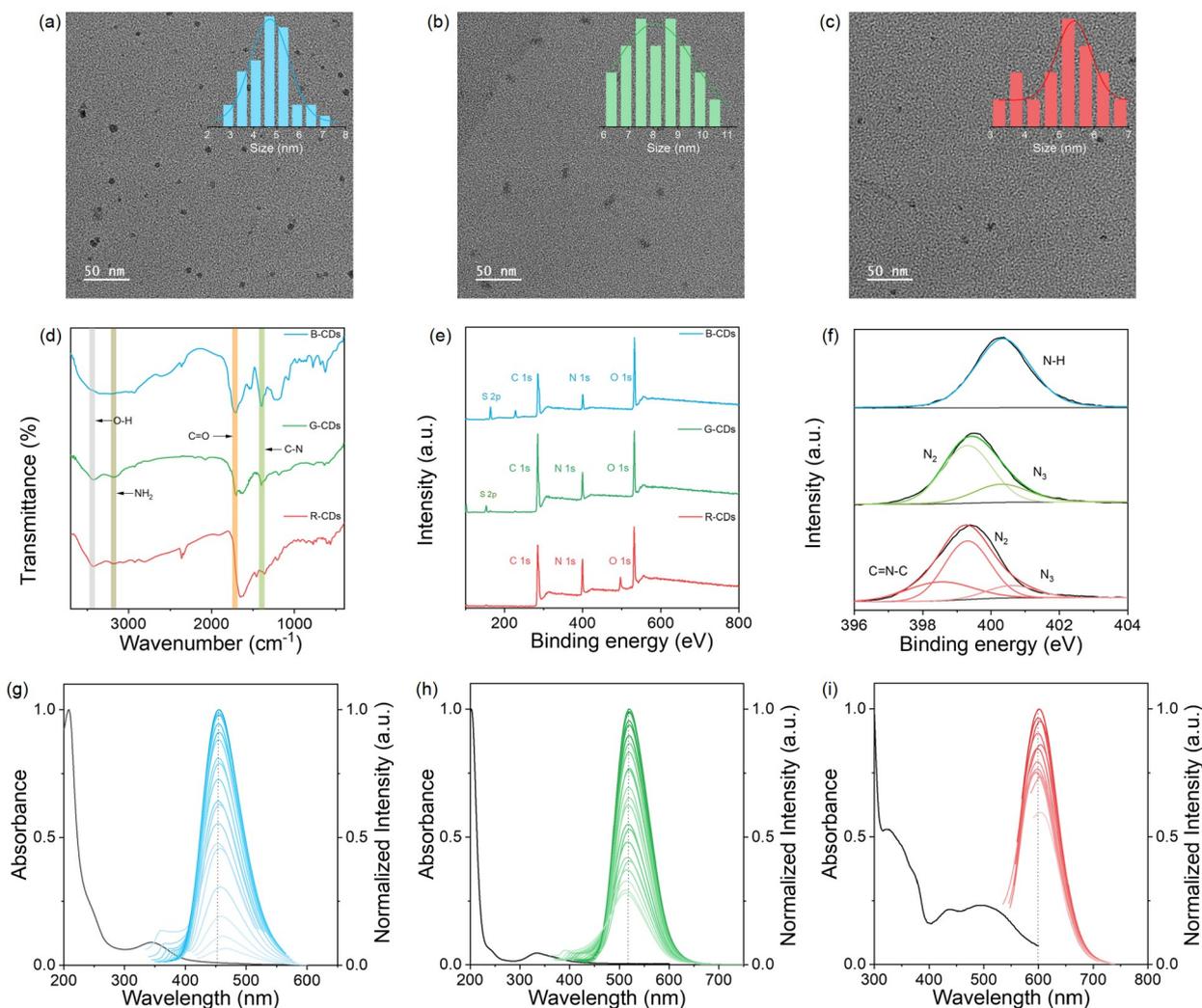
随后, 利用UV-vis和荧光光谱法研究了三种碳点的光学性质. 由图1g~i可以看出, B-CDs在340 nm处具有明显的吸收峰, 对应于碳点中 $n-\pi^*$ 电子跃迁, 最大发射波长为450 nm. 对于G-CDs, 其在342 nm处有特征吸收峰, 最大发射波长位于520 nm处. R-CDs在~500 nm处有一典型的吸收带, 表明碳点中有大尺寸 $\text{sp}^2$ 共轭结

构域, 发射峰位于600 nm. 另外, 三种碳点的最大发射波长并不随激发波长的改变而发生移动, 证明三种碳点粒径及表面态比较一致, 并且每个发射通道有独立的响应. 如图S2所示, 以荧光素为参比, 测得三种碳点的荧光量子产率(QY)分别为58.2%, 17.1%, 38.2%.

### 3.2 金属离子的区分检测

为了验证传感器阵列区分金属离子的可行性, 首先考察了缓冲溶液的pH值对传感器阵列性能的影响, 结果如图S3所示, 该传感器阵列在 $\text{pH} = 5.5$ 的HEPES缓冲溶液中识别能力最佳. 因此后续实验均在 $\text{pH} = 5.5$ 的缓冲溶液里进行. 随后, 考察了三种碳点对不同金属离子的响应情况. 结果如图S4所示, 随着金属离子的加入, 三种碳点的荧光均有不同程度的猝灭, 这一结果表明三种碳点有望用于构建传感器阵列用于区分不同金属离子. 为了进一步验证传感器阵列对金属离子的区分能力, 选择了对环境和健康有不良影响的14种金属离子作为研究对象. 结果如图2a所示, 大部分金属离子均可以使碳点的荧光猝灭, 并且不同金属离子有不同的猝灭效果. 这可能是由于不同的碳点含有不同的官能团, 从而使其与不同金属离子之间存在不同的相互作用. 另外, 不同金属离子的荧光猝灭效果也存在显著差异<sup>[31,32]</sup>. 因此, 可以产生特定的响应模式. 利用LDA将荧光响应模型转换为二维散点图, 如图2b所示, 14种不同的金属离子(20  $\mu$ M)分布在14个不重叠的团簇中, 五个重复实验彼此接近, 表明这14种金属离子在该阵列中可完全区分, 证实了传感阵列优越的区分能力. 层次聚类分析进一步表明该传感器阵列可以成功区分14种金属离子(图2c). 此外, 该传感器阵列还可以有效区分不同浓度的金属离子(40, 70, 90, 150, 200  $\mu$ M), 表明该传感器阵列对金属离子有良好的区分能力(图S5). 为了验证传感器阵列的稳定性, 我们比较了传感器阵列一周后的响应情况, 如图S6所示, 该传感器阵列响应较稳定, 一周内无需重新标定.

为了进一步验证该传感器阵列的区分能力, 选择了 $\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 两种人体必需的微量元素, 对不同浓度 $\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 的响应情况进行了测试. 如图3a所示, 不同浓度的 $\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 引起阵列传感不同的荧光响应, 随着的 $\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 的浓度逐渐增加(30~200  $\mu$ M), 荧光响应逐渐增加. LDA显示每种浓度都可以完全区分开, 并且由图3b所示, 随着浓度的增加, 金属离子的团簇呈



**图 1** (a~c) B-CDs、G-CDs、R-CDs的TEM图, 插图为对应的粒径分布图; (d) 三种碳点的FTIR光谱图; (e) 三种碳点的XPS全光谱图; (f) 三种碳点的N 1s 高分辨光谱图; (g~i) B-CDs、G-CDs、R-CDs的UV-vis和不同激发波长下的荧光光谱图。B-CDs的激发波长为315 nm到400 nm, 最佳激发波长为350 nm, G-CDs的激发波长为340 nm到440 nm, 最佳激发波长为400 nm, R-CDs的激发波长为500 nm到570 nm, 最佳激发波长为540 nm(网络版彩图)

**Figure 1** (a~c) Typical TEM images and the corresponding size distribution histograms (inset) of the B-CDs, G-CDs and R-CDs, respectively. (d) FTIR spectra of the carbon dot. (e) The XPS full spectra of the carbon dot. (f) the N 1s high-resolution spectra of carbon dot. (g~i) The UV-vis spectra and fluorescence emission spectra of B-CDs, G-CDs and R-CDs recorded at different excitation wavelengths, respectively. The excitation wavelength of B-CDs ranges from 315 to 400 nm, with an optimal excitation wavelength of 350 nm. The excitation wavelength of G-CDs ranges from 340 to 440 nm, with an optimal excitation wavelength of 400 nm. The excitation wavelength of R-CDs ranges from 500 to 570 nm, with an optimal excitation wavelength of 540 nm (color online).

现规律性的右移。由于因子1超过90%, 因此可以使用因子1关联 $\text{Co}^{2+}$ 与 $\text{Cr}^{3+}$ 的浓度, 得到因子1与不同浓度金属离子的相关性。结果如图S7所示, 因子1与两种金属离子的浓度在30~200  $\mu\text{M}$ 的浓度范围内呈良好的线性关系( $R^2 = 0.998$ ), 基于三倍信噪比的条件下, 对于 $\text{Co}^{2+}$ 与 $\text{Cr}^{3+}$ 的检出限分别为4.1  $\mu\text{M}$ 和3.0  $\mu\text{M}$ , 表明我们构建

的传感器阵列具有良好的定量分析能力。

### 3.3 多元混合物的区分

为了进一步评估该传感器阵列的鉴别能力, 测试了传感器阵列对二元、三元、四元金属离子混合物的响应。结果如图4所示, 总浓度为50  $\mu\text{M}$ 的二元

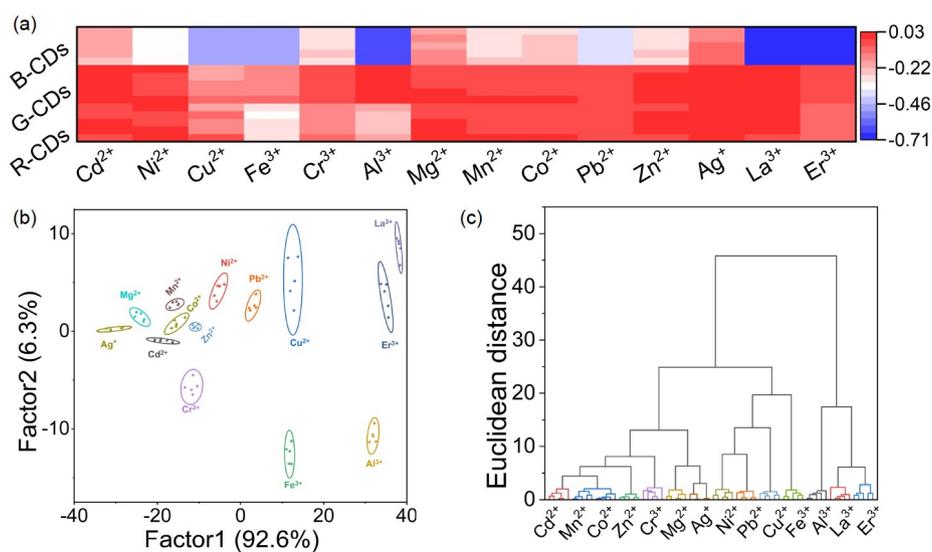


图 2 (a) 多通道传感器阵列对金属离子响应的热图。数值代表响应值的大小, 通过 $(F-F_0)/F_0$ 计算得出, 其中 $F_0$ 和 $F$ 分别代表向传感器阵列添加金属离子之前和之后的荧光强度。(b) 区分金属离子的LDA图。(c) 区分金属离子的HCA图(网络版彩图)

Figure 2 (a) Heat map derived from the fluorescence response for metal ions with the multichannel sensor array. The value represents the response value, which is calculated using  $(F-F_0)/F_0$ , where  $F_0$  and  $F$  are the fluorescence intensity before and after the addition of metal ions to the sensor array, respectively. (b) LDA plot for the discrimination of the metal ions. (c) HCA plot for the discrimination of the metal ions (color online).

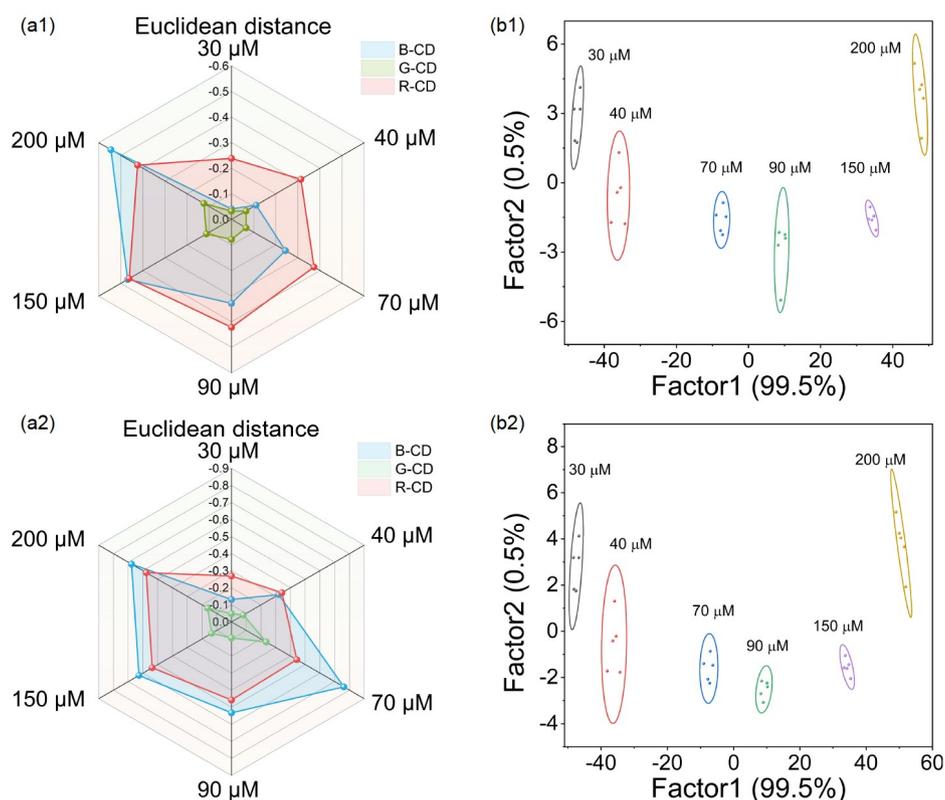


图 3 Co<sup>2+</sup>和Cr<sup>3+</sup>在不同浓度下的鉴别。(a) 不同浓度Co<sup>2+</sup>和Cr<sup>3+</sup>的雷达图。(b) 不同浓度Co<sup>2+</sup>和Cr<sup>3+</sup>的LDA图(网络版彩图)

Figure 3 Discrimination of Co<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> at different concentrations. (a) Radar plots, and (b) LDA plots (color online).

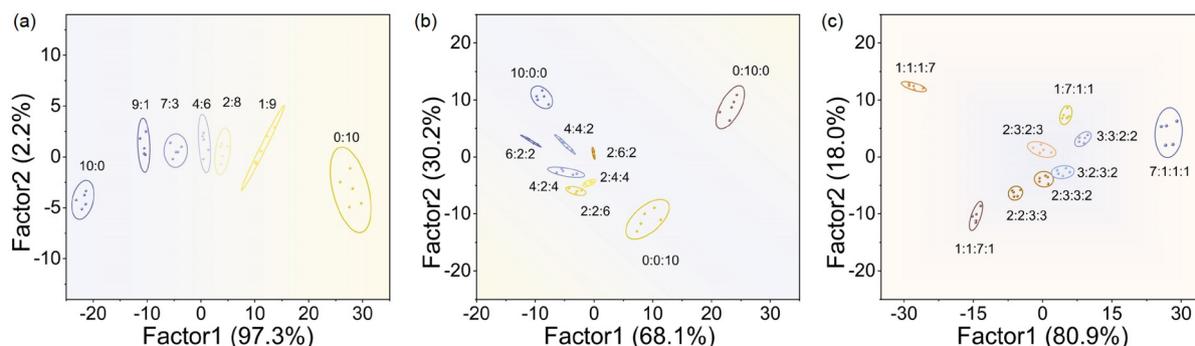


图4 (a)二元混合物 $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ , (b) 三元混合物 $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ , (c) 四元混合物 $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Ag}^{+}$ 的LDA图. 混合物总浓度为 $50\ \mu\text{M}$ (网络版彩图)

Figure 4 LDA plots for the (a) mixtures of  $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ , (b) mixtures of  $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ , and (c) mixtures of  $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Ag}^{+}$  (at  $50\ \mu\text{M}$ ) (color online).

( $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ )、三元( $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ )、四元( $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Ag}^{+}$ )金属离子分布在完全不重叠的团簇中, 表明该传感器阵列可以有效区分不同比例的混合物. 在二元混合体系中, 5种比例的二元混合物分布在单独 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{2+}$ 之间, 表明团簇位置与金属离子比例存在一定的关联性. 在三元混合物中, 6种比例的混合物团簇分布在单独的 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 团簇之间. 同样地, 在四元混合物中也观察到类似的规律. 所测试的不同比例的混合物在LDA图上可以清晰的区分开, 表明构建的阵列对混合物也有良好的区分检测能力. 该传感阵列优异的区分检测性能, 使其有望用于复杂体系中金属离子的检测.

### 3.4 复杂体系中的应用

此外, 还研究了该多通道阵列传感的抗干扰能力. 测试了实际应用中可能存在的干扰物质的响应, 包括常见的阴离子如: 亚硫酸根、硫酸根、硝酸根、氟离子、氯离子( $10\ \text{mM}$ ), 常见的阳离子如: 钠离子( $50\ \text{mM}$ )和钙离子( $1\ \text{mM}$ ), 生物小分子谷胱甘肽、半胱氨酸、同型半胱氨酸、抗坏血酸、多巴胺、葡萄糖、尿素( $10\ \mu\text{M}$ ), 以及常见的蛋白质牛血清白蛋白( $10\ \mu\text{M}$ ). 如图S8所示, 银离子的响应与干扰物质相似, 因而其团簇与干扰物质相距较近, 但所有测试的干扰物质与金属离子都可成功的区分开, 表明该传感器有实际应用的潜力. 接着进行了盲样测试, 如图S9和Table S1所示, 可以成功区分50个未知样本, 准确率高达100%. 上述结果证明我们构建的阵列传感可成功区分14种金属离子.

随后, 利用该传感器阵列对实际样本进行了区分检测. 首先选取环境水样进行测试, 选用湘江水(长沙, 湖南)和桃子湖水(湖南师范大学)作为实际样品. 将不同的金属离子( $30\ \mu\text{M}$ )添加到掺有实际水样的缓冲液中( $10\% \text{ v/v}$ ), 记录其荧光变化, 并用LDA分析数据. 如图5a, b所示, 14种金属离子在实际水样中可以成功区分. 另外, 为了进一步验证传感器阵列区分能力, 我们选取成分更为复杂的生物样品进行测试, 结果如图5c, d所示, 在血清和唾液 $10\% \text{ (v/v)}$ 的基质中, 仍可有效区分金属离子. 此外, 如图S10所示, 在 $10\% \text{ (v/v)}$ 血清基质

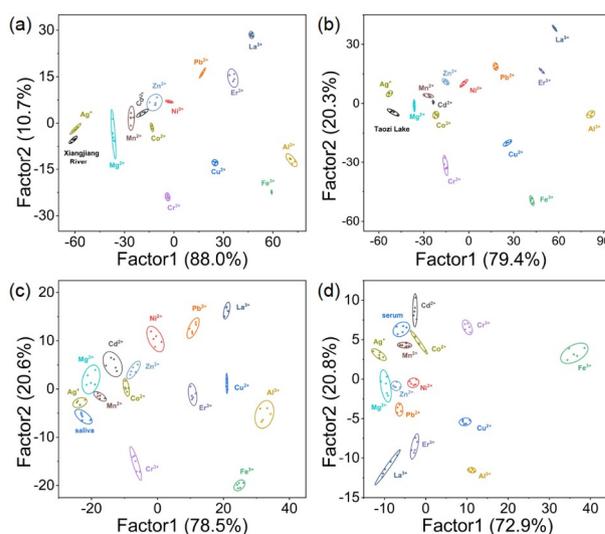


图5 传感器阵列识别(a)湘江水, (b)桃子湖水, (c)唾液, 和(d)血清中金属离子( $30\ \mu\text{M}$ )的LDA图(网络版彩图)

Figure 5 LDA score plots of the sensor array identification of metal ions ( $30\ \mu\text{M}$ ) in (a) Xiangjiang River, (b) Taozi Lake, (c) saliva, and (d) serum (color online).

中, 该阵列对不同浓度的钴离子、铬离子仍有较好的线性关系, 表明构建的传感器阵列在复杂体系中仍有一定的定量分析能力。

## 4 结论

本文制备了三种荧光碳点, 并对其进行了详细表征。三种碳点表面含有大量但不同的官能团, 其光致发光性能均为激发不依赖型, 并且最大发射波长相距

50 nm以上, 可获得互不干扰的发射通道。以此构建了一种简便的多通道传感器阵列, 成功用于区分14种金属离子及二元、三元、四元金属离子混合物。此外, 该传感器阵列还表现出良好的识别性能, 可用于鉴别实际样品(环境水样、血清、唾液)中金属离子。该传感器阵列中, 荧光碳点同时作为识别单元和响应单元, 提供了一种免标记、简单、快速检测金属离子的方法, 在环境监控、临床诊断等方面具有良好的应用前景。

## 补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com。补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

## 参考文献

- 1 Yan Z, Cai Y, Zhang J, Zhao Y. *Measurement*, 2022, 187: 110355
- 2 Zhang M, Guo W. *Food Chem*, 2023, 406: 135034
- 3 Zhou X, Nie J, Du B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 20913–20921
- 4 Qin T, Wang J, Liu Y, Guo S. *Molecules*, 2022, 27: 3843
- 5 Pihlasalo S, Montoya Perez I, Hollo N, Hokkanen E, Pahikkala T, Härmä H. *Anal Chem*, 2016, 88: 5271–5280
- 6 Veerakumar P, Veeramani V, Chen SM, Madhu R, Liu SB. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 1319–1326
- 7 Zhang T, Zhuo X, Shi G, Zhang M. *Analyst*, 2021, 146: 4441–4445
- 8 Li H, Jiang W, Tian X, Wu P, Huangfu M, Wang J. *Sci Sin-Chim*, 2022, 52: 1005–1019 (in Chinese) [李涵书, 蒋维维, 田雪琴, 武鹏彦, 皇甫梦洁, 王健. 中国科学: 化学, 2022, 52: 1005–1019]
- 9 Jiao Z, Zhang P, Chen H, Li C, Chen L, Fan H, Cheng F. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 295: 110–116
- 10 Li L, CiRen D, Chen Z. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5: 18270–18275
- 11 Cao Z, Li W, Wan H, Zhou J, Jia X, Ding Y. *Anal Chem*, 2021, 93: 14256–14262
- 12 Wu M, Yang B, Shi L, Tang Q, Wang J, Liu W, Li B, Jin Y. *Anal Chem*, 2023, 95: 3486–3492
- 13 Meng H, Wang Y, Wu R, Li Y, Wei D, Li M, Zhu N, Zhu F, Zhang Z, Zhao H. *J Hazard Mater*, 2023, 455: 131546
- 14 Cang J, Chang HT. *Sci Sin-Chim*, 2022, 52: 1453–1461 (in Chinese) [仓金顺, 张焕宗. 中国科学: 化学, 2022, 52: 1453–1461]
- 15 He W, Luo L, Liu Q, Chen Z. *Anal Chem*, 2018, 90: 4770–4775
- 16 Cao N, Xu J, Zhou H, Zhao Y, Xu J, Li J, Zhang S. *Microchem J*, 2020, 159: 105406
- 17 Zhou X, Wang T, Zhao M, Wang P, Hao Z, Lin X, Wang S, Liu Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2021, 343: 130107
- 18 Jing W, Lu Y, Yang G, Wang F, He L, Liu Y. *Anal Chim Acta*, 2017, 985: 175–182
- 19 Sasaki Y, Lyu X, Zhang Z, Minami T. *Front Chem Sci Eng*, 2021, 16: 72–80
- 20 Noreldeen HAA, Yang L, Guo XY, He SB, Peng HP, Deng HH, Chen W. *Analyst*, 2022, 147: 101–108
- 21 Mallet AM, Davis AB, Davis DR, Panella J, Wallace KJ, Bonizzoni M. *Chem Commun*, 2015, 51: 16948–16951
- 22 Wang Q, Wei KN, Huang SZ, Tang Q, Tao Z, Huang Y. *ACS Omega*, 2021, 6: 31229–31235
- 23 Kang H, Lin L, Rong M, Chen X. *Talanta*, 2014, 129: 296–302
- 24 Liu Y, Chen J, Xu Z, Liu H, Yuan T, Wang X, Wei J, Shi Q. *Environ Chem Lett*, 2022, 20: 3415–3420
- 25 Sun X, Lei Y. *TrAC Trends Anal Chem*, 2017, 89: 163–180
- 26 Wang Z, Xu C, Lu Y, Chen X, Yuan H, Wei G, Ye G, Chen J. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 241: 1324–1330
- 27 Fu L, Liu T, Yang F, Wu M, Yin C, Chen L, Niu N. *J Photochem*, 2022, 424: 113638
- 28 Chen S, Xu CH, Yu YL, Wang JH. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 266: 553–560

- 29 Tabaraki R, Sadeghinejad N. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2018, 153: 101–106
- 30 Fang Y, Zhou L, Zhao J, Zhang Y, Yang M, Yi C. *Carbon*, 2020, 166: 265–272
- 31 Mandal S, Paul D, Saha S, Das P. *Environ Sci-Nano*, 2022, 9: 2596–2606
- 32 Huang J, Liu X, Li L, Chen S, Yang J, Yan J, Xu F, Zhang X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 15190–15201

## Multicolor fluorescent carbon dots based sensor array for rapid identification of multiple metal ions

Jie Gao, Junyu Liao, Xiaohua Zhu<sup>\*</sup>, Meiling Liu<sup>\*</sup>, Youyu Zhang, Shouzhuo Yao

College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China

<sup>\*</sup>Corresponding authors (email: [zhuxiaohua@hunnu.edu.cn](mailto:zhuxiaohua@hunnu.edu.cn); [liuml@hunnu.edu.cn](mailto:liuml@hunnu.edu.cn))

**Abstract:** Array-based sensor “chemical nose/tongue” platforms are inspired by the mammalian olfactory. It can obtain multidimensional information showing significant advantages in mixture identification and significantly improving analytical efficiency. Herein, we developed a multichannel sensor array for distinguish metal ions in complex systems based on three color fluorescent carbon dots (CDs) as both recognition units and signal reporting units, simultaneously. Three color fluorescent CDs were synthesized by using citric acid as carbon source with changing the synthesis method and functional monomers. The emission wavelength of the three CDs is independent of the excitation wavelength, and their surfaces contain different functional groups that interacted with metal ions to varying degrees, resulting in different fluorescence responses. By using multivariate statistical techniques to identify the dataset, 14 types of metal ions can be distinguished. In addition, the array sensor can successfully distinguish binary, ternary, and quaternary metal ion mixtures, and can also successfully distinguish 14 metal ions in complex systems such as serum, saliva, and environmental water samples.

**Keywords:** sensor array, multichannel, carbon dots, metal ions

**doi:** [10.1360/SSC-2023-0254](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0254)