

文章编号: 1000-7032(2026)01-0164-11

基于铜/氮共掺杂碳量子点的柳氮磺吡啶荧光探针 构建及其应用

刘键婷, 孙雪花*, 任艺萌, 柴红梅, 田 锐, 崔华莉

(延安大学 化学化工学院, 延安市绿色合成材料与化学安全检测重点实验室, 陕西 延安 716000)

摘要: 以柠檬酸为碳源、组氨酸为氮源、硫酸铜为辅助试剂, 采用一步水热合成法成功合成了铜/氮共掺杂碳量子点(Cu/N-CQDs)。Cu/N 共掺杂丰富了碳量子点表面的官能团, 有效调控了碳量子点的表面态, 使 Cu/N-CQDs 的荧光量子产率显著提升到了 30%。研究发现, 药物柳氮磺吡啶(SSZ)能有效猝灭 Cu/N-CQDs 的强荧光性能, 并在 0.5~45 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内呈现良好的线性响应关系, 检出限低至 1.7 nmol/L。该检测机理可能是基于 SSZ 分子与 Cu/N-CQDs 形成了不发光的复合物产生的静态猝灭过程。将该方法应用于市售 SSZ 片剂的含量测定, 并进行样品和血清中 SSZ 的回收实验, 回收率可达 95.13%~103.2%, 相对标准偏差小于 5%, 表明该方法准确、灵敏、选择性好。

关键词: 共掺杂碳量子点; 荧光探针; 柳氮磺吡啶

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250208

CSTR: 32170.14.CJL.20250208

Construction and Application of Sulfasalazine Fluorescent Probes Based on Copper/Nitrogen Co-doped Carbon Quantum Dots

LIU Jianting, SUN Xuehua*, REN Yimeng, CHAI Hongmei, TIAN Rui, CUI Huali

(Yan'an Key Laboratory of Green Synthetic Materials and Chemical Safety Testing, College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

* Corresponding Author, E-mail: happyxh908080@163.com

Abstract: In this study, with citric acid as the carbon source, histidine as the nitrogen source, and copper sulfate as the auxiliary reagent, copper/nitrogen co-doped carbon quantum dots (Cu/N-CQDs) with high fluorescence performance were successfully prepared by a one-step hydrothermal method. The co-doping of Cu/N enriches the functional groups on the surface of CQDs, effectively regulates the surface state of CQDs, and significantly increases the fluorescence quantum yield of Cu/N-CQDs to 30%. The research found that sulfasalazine (SSZ) can effectively quench the strong fluorescence performance of Cu/N-CQDs and shows a good linear response relationship within the concentration range of 0.5~45 $\mu\text{mol/L}$, with a detection limit as low as 1.7 nmol/L. This detection mechanism may be based on the static quenching process generated by the formation of non-luminescent complexes between SSZ molecules and Cu/N-CQDs. This method was applied to the content determination of commercially available SSZ tablets, and experiments on the recovery of SSZ in samples and serum were conducted. The recovery rate could reach 95.13% to 103.2%, with a relative standard deviation of less than 5%. It indicates that this method is accurate, sensitive and has good selectivity.

Keywords: co-doped carbon quantum dots; fluorescent probe; sulfasalazine

收稿日期: 2025-08-29; 修订日期: 2025-09-09

基金项目: 国家自然科学基金(22063010); 陕西省科技厅自然科学基金(2025SF-YBXM-277); 延安市科技计划项目(2023-CYL-193, 2024-CYL-078); 延安大学研究生科研创新计划项目(YKY2025068)

Supported by National Natural Science Foundation of China(22063010); Natural Science Special Project of Shaanxi Province(2025SF-YBXM-277); Yan'an Science and Technology Plan Project(2023-CYL-193, 2024-CYL-078); Research and Innovation Program for Postgraduate Students of Yan'an University(YKY2025068)

1 引言

碳量子点(CQDs)作为一种新型碳基纳米材料,因其优异的光学性能、良好的生物相容性、低廉的成本和简易的制备方法,在生物医学、环境监测及能源催化等跨学科领域展现出重要的应用潜力^[1-4]。然而,单碳量子点通常存在荧光强度弱、量子产率低等问题。文献显示,通过杂原子掺杂或表面功能化等方式对碳量子点进行修饰,可以显著提高其发光效率和光学性能,增强其在传感和检测等领域的应用^[5-6]。常见的非金属掺杂通过引入N、B、P、S等杂原子来调控材料性能。氮因其电负性高且尺寸与碳相近而成为常用的掺杂剂,掺杂后会引发碳量子点局部电荷分布的变化,增加光致发光时的辐射复合概率,从而增强发光强度。例如,显示蓝色荧光的S、N-CQDs荧光探针检测水环境中的汞^[7]。P作为电子给体,提高了碳量子点^[8]的荧光量子产率。B由于键长不同而引起晶格畸变,从而提高了量子产率^[9]。S提供光激发捕获位点,使S-CQDs同时具有光声成像和光热转换特性^[10]。随后,金属掺杂碳量子点出现,主要基于金属原子的多电子、空轨道、大半径等特点,可以调控碳量子点的电子结构,引入更多的电子活性位点,从而调节光学性质。例如,Ag⁺的掺杂可以显著增强光致发光强度^[11],稀土金属Gd³⁺和Yb³⁺^[12]的4f电子跃迁能可以形成独特的能量转移路径。继而金属和非金属的共掺杂可以通过改变表面状态来显著改善碳量子点的光学性能。这是因为金属的空轨道配位能力与非金属的电荷调节效应相辅相成,两者的协同效应可以有效地提高量子产率。例如,Gd/Yb/N共掺杂碳量子点结合稀土发光和氮表面钝化,量子产率为(66±7)%,具有较低的细胞毒性^[13];在Mg/N双掺杂中^[14],Mg²⁺稳定插入碳框架,氮钝化表面缺陷,协同将量子产率提高到33%,用于以解磷脒为接头的对氧磷的猝灭测定,检出限达0.87 nmol/L。Ce/N-CQDs用于检测药物利福平的荧光传感中^[15],其量子产率达32%,基于内滤效应对利福平的检测检出限为0.096 μmol/L。Su等^[16]制备的Co/N-CQDs在非酸性条件下表现出类过氧化物酶活性,采用比荧光法检测H₂O₂,检出限为0.13 μmol/L。金属与非金属共掺杂碳量子点在药物的分析中发挥了重要的作用。

目前,药物柳氮磺吡啶(sulfasalazine,SSZ)广泛用于类风湿性关节炎、溃疡性结肠炎等自身免疫性

疾病的治疗^[17],药剂量过大可引起肝损伤、肾功能衰竭等,而剂量不足则会影响治疗效果^[18]。因此,只有合理用药,密切监测,才能显著降低用药风险。现有检测方法有电化学^[19]、高效液相色谱^[20]等。然而,利用荧光碳量子点对该药物的研究较少。

基于此,本研究以柠檬酸为碳源,组氨酸为氮源,硫酸铜为金属源,采用一步水热法制备了Cu/N共掺杂碳量子点(Cu/N-CQDs),构建了对药物SSZ的荧光传感检测。表征分析显示,相对于单N的掺杂碳量子点(N-CQDs, QY=3%),Cu/N-CQDs的荧光量子产率(QY=30%)显著提高,这说明Cu与N的共存协同促进了超小尺寸、高石墨化度碳核的形成,为优异荧光性能奠定了基础。这里N元素确保碳量子点良好的分散性和初步的分子捕获能力,而Cu位点则提供了对SSZ分子关键官能团的特异性识别位点。对SSZ药物的检测分析显示,Cu/N-CQDs荧光探针也明显优于N-CQDs,线性范围较宽,检出限较低(1.7 nmol/L)。相比于上述其他金属与非金属共掺杂碳量子点在药物中的应用,也具有较好的检测性能。本方法的制备工艺及反应机理见图1。

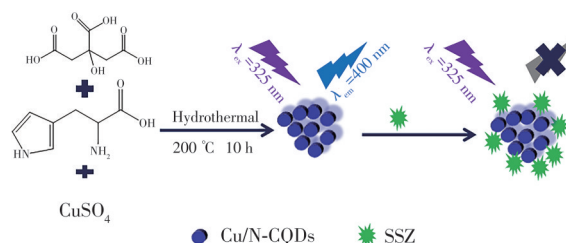


图1 Cu/N-CQDs制备和检测SSZ机理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the mechanism of preparation and detection of SSZ by Cu/N-CQDs

2 实验

2.1 试剂和仪器

试剂:所用柠檬酸、组氨酸、硫酸铜购自中国天津北联精细化工有限公司。所有试剂均分析纯,实验使用水为去离子水(电阻率:18.25 MΩ·cm)。SSZ标准品(纯度96%)购自中国上海麦克林生化有限公司。药物试样为中国上海信义太平药业股份有限公司(样品1)和中国山西通达药业股份有限公司(样品2)市售的柳氮磺吡啶片(每片0.25 g)。

仪器:采用多种分析技术表征合成的Cu/N-CQDs的结构和性质。通过UV-2550紫外可见分光光度计(Shimadzu, Japan)和LS-55荧光分光光度计(Perkin-Elmer, USA)研究光学性质;通过IR Prestige-21傅里叶变

换红外光谱 (FTIR, Shimadzu, Japan) 和 ESCALAB 250XI X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher Scientific, USA) 研究表面化学; 采用 XRD-7000 X 射线衍射 (Shimadzu, Japan) 检测晶体结构。

2.2 N-CQDs 和 Cu/N-CQDs 的制备

准确称取 2.00 g 柠檬酸、0.78 g 组氨酸、0.15 g 硫酸铜与 20.00 mL 去离子水混合均匀, 超声 10 min 后, 于 200 °C 恒温干燥箱反应 10 h; 将该溶液冷却后, 以 8 000 r/min 离心 10 min, 取上清液经 0.22 μm 滤膜过滤得 Cu/N-CQDs 水溶液, 4 °C 保存。同法制备 N-CQDs。表征时将它们的水溶液干燥为棕黑色固体粉末使用, 实验所用 N-CQDs 与 Cu/N-CQDs 均是原液稀释 800 倍溶液。

2.3 荧光量子产率测定

采用硫酸奎宁标准参照物法^[21]对 N-CQDs 和 Cu/N-CQDs 的荧光量子产率进行了分析。通过测定 N-CQDs、Cu/N-CQDs 及硫酸奎宁的吸光度值和最佳激发波长下的荧光发射光谱积分面积, 依据公式(1)计算得出两种掺杂 CQDs 的荧光量子产率:

$$Y_1 = Y_2 \frac{S_1 A_2}{S_2 A_1}, \quad (1)$$

其中, Y 代表荧光量子产率, S 为荧光峰积分面积, A 为吸光度, 下标 1 与 2 分别对应被测物质和参考物质。

2.4 SSZ 的荧光感应研究

为了检测 SSZ, 取 1.70 mL Cu/N-CQDs 溶液、0.70 mL pH=4.00 的 B-R 缓冲溶液至 10 mL 比色管, 再加入不同浓度的 SSZ 标准溶液, 以超纯水定容至

刻度线, 充分混匀后静置 10 min。在最佳激发波长 325 nm、最佳发射波长 400 nm、激发狭缝与发射狭缝宽度均是 5 nm 的条件下记录荧光强度。数据显示, 体系荧光强度变化值 ($\Delta F = F_0 - F$, F_0 为空白荧光信号, F 为猝灭荧光信号) 和 SSZ 浓度之间存在良好的线性关系, 该方法适用于 SSZ 的定量分析。

3 结果与讨论

3.1 Cu/N-CQDs 的表征

采用透射电子显微镜 (TEM) 对 Cu/N-CQDs 和 N-CQDs 的形貌和结构进行了表征。如图 2(a) 所示, Cu/N-CQDs 表现出优异的单分散性, 其平均粒径为 2.3 nm, 显著小于图 2(b) 中 N-CQDs 的粒径 (3.4 nm)。而且, HRTEM 图像 (图 2(a) 插图) 显示 Cu/N-CQDs 在局部区域存在间距约为 0.25 nm 的清晰晶格条纹, 这可归属于石墨烯的 (100) 晶面^[22-23], 但 N-CQDs 中则未观察到类似有序结构。这表明, 铜在合成过程中可能起到了催化作用, 不仅有效控制了成核速率、减小了颗粒尺寸, 还促进了 sp^2 碳域的石墨化有序排列, 从而在碳点内部形成了微小的类石墨烯晶核。然而, XRD 图谱 (图 2(c)) 显示两者均在 20.8° 处呈现一个宽化的衍射峰, 这是典型非晶碳材料的特征, 表明 Cu/N-CQDs 以无定形碳为主。这也证实了纳米级 sp^2 -碳微晶体在非晶基体中共存, 其中晶格膨胀源于 Cu/N 掺杂引起的结构应变^[24]。这种长程无序、近程有序的层次结构是杂原子掺杂 CQDs^[25] 的特点, 有利于增强表面活性位点, 促进电荷转移。

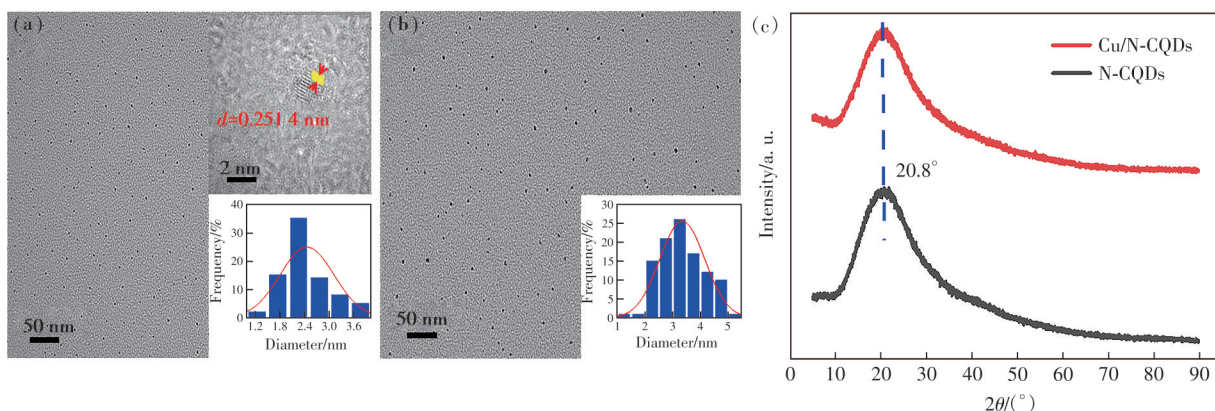


图2 (a) Cu/N-CQDs 的 TEM 图像 (插图: 尺寸分布和 HRTEM 图像); (b) N-CQDs 的 TEM 图像 (插图: 尺寸分布); (c) Cu/N-CQDs 和 N-CQDs 的 XRD 谱图

Fig.2 (a) TEM image of Cu/N-CQDs (Insets: size distribution and HRTEM image). (b) TEM image of N-CQDs (Insets: size distribution). (c) XRD spectra of Cu/N-CQDs and N-CQDs

FTIR 分析 (图 3(a)) 表明, 由于 Cu 的掺杂作用, Cu/N-CQDs 与 N-CQDs 有一定的差异。在

3 140 cm^{-1} 处, O—H 键和 N—H 键的伸缩振动峰出现了轻微的红移, 说明 Cu 与 —OH/—NH₂ 配位形成

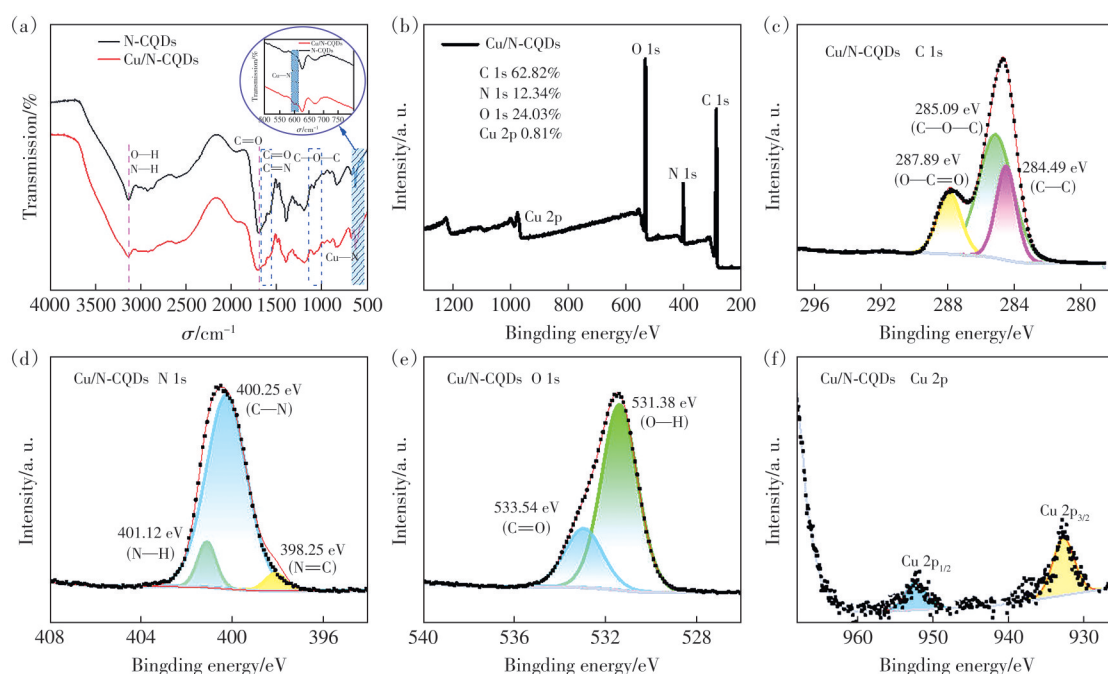


图3 Cu/N-CQDs的FTIR图谱(a)、XPS全谱(b)、C 1s谱(c)、N 1s谱(d)、O 1s谱(e)、Cu 2p谱(f)

Fig.3 FTIR spectra (a), full XPS spectrum(b), C 1s spectra(c), N 1s spectra(d), O 1s spectra(e), and Cu 2p spectra(f) of Cu/N-CQDs

了Cu—O—H和Cu—N—H。1 700 cm^{-1} 处的C=O伸缩振动峰也发生了红移,表明羧酸氧与 Cu^{2+} 配位形成Cu—O—C=O^[26]。在1 630~1 650 cm^{-1} 处,应为C=O/C=N的拉伸振动峰,出现了一个新的峰,这可能是由于 Cu^{2+} 与咪唑配合形成Cu—N所致。C—O—C/C—O—Cu的拉伸振动峰值在1 100~1 150 cm^{-1} ,这里出现一个新峰可能是由于Cu掺杂导致形成醚键或Cu—O—C。在低波数区域620 cm^{-1} 处出现的新峰应为Cu—N金属配位振动峰,进一步证实了Cu掺杂^[27]。铜的引入通过配位效应优化了表面官能团的分布,增强了亲水性和电子传递效率,从而提高了荧光性能。此外,铜/氮共掺杂通过协同作用调节表面化学环境和配位结构,显著提高了Cu/N-CQDs的稳定性和光学性能。

利用X射线光电子能谱(XPS)表征N-CQDs和Cu/N-CQDs的化学态与表面组成。Cu/N-CQDs的全谱分析(图3(b))显示,样品含C(284 eV, C 1s)、N(400 eV, N 1s)、O(531 eV, O 1s)及Cu(885 eV和904 eV附近, Cu 2p)元素,证实了Cu(0.81%)、C(62.82%)、N(12.34%)和O(24.03%)元素的共存。C 1s高分辨谱(图3(c))拟合为284.15 eV的C—C(sp^2 碳骨架)、285.60 eV的C—O(羟基/醚键)、287.60 eV的C=O(羰基),表明碳以 sp^2 杂化为核心,表面修饰含氧官能团,具有亲水性与电子离域能力^[28]。N 1s高分辨谱(图3(d))分解为

397.98 eV的C=N(吡啶氮)、399.88 eV的C—N(胺基/吡啶型氮)、401.68 eV的N—H(氨基),显示氮以掺杂形式改变碳材料电子结构,提升光电活性^[29]。O 1s高分辨谱(图3(e))拟合为530.42 eV的O—H(羟基)、531.5 eV的C—O(醚键/酯基)、532.83 eV的C=O(羰基),富含氧官能团增强亲水性并调控表面电子密度^[30]。

图3(f)所示的Cu 2p高分辨XPS谱中,Cu 2p_{3/2}(~932.5 eV)与Cu 2p_{1/2}(~952.3 eV)峰间距约20 eV,符合Cu特征分裂,且无明显卫星峰(通常对应 Cu^{2+} 的942~944 eV峰),表明Cu主要以低价态 Cu^+ 存在^[31]。这种价态源于铜与氮掺杂碳基体(Cu—N键)^[32]之间的配位。与标准 Cu_2O (932.7 eV)相比,其结合能略低,这可能与纳米尺寸效应和给电子环境^[33]有关。

综上所述,Cu/N-CQDs具有 sp^2 杂化碳核掺杂氮(吡啶氮/胺氮)和铜以 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的形式存在,并被羟基和羰基修饰。尽管Cu的存在对整体元素组成变化不大,但 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 对N-CQDs表面的精准修饰可能促进了光生电子-空穴对的分离,防止它们过早地复合(尤其是非辐射复合),从而为辐射复合创造了更有利的条件。Cu掺杂通过与C、N和O的相互作用调节电子结构和表面性能,为传感应用奠定了基础。

3.2 荧光量子产率

根据荧光量子产率测量方法,发现Cu掺杂的Cu/N-CQDs的量子产率比N-CQDs高27%(见表1)。

这种增强表明,Cu 掺杂可能通过调节电子结构促进辐射跃迁、钝化表面缺陷以及与氮掺杂^[34]形成协同发光中心来提高 N-CQDs 的荧光效率。

表 1 N-CQDs 和 Cu/N-CQDs 的荧光量子产率测定
Tab. 1 Determination of fluorescence quantum yield of N-CQDs and Cu/N-CQDs

Samples	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	A	S	Y/%
硫酸奎宁	340/324	440/455	0.003/0.005	59 864/19 816	0.55
N-CQDs	340	414	0.040	34 430	0.03
Cu/N-CQDs	325	400	0.039	83 960	0.30

3.3 光学性质和荧光传感机理

如图 4(a) 所示,Cu/N-CQDs 表现出与激发无

关性,无论激发波长如何,其发射位置始终集中在 400 nm 处,只是发光强度随着激发波长的增大而逐渐增强,但大于 325 nm 后又逐渐降低。这可能是由于 Cu/N-CQDs 具有均匀的表面态和良好的电子结构。然而,图 4(b) 表明,与 N-CQDs($\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}/\lambda_{\text{em}}=420\text{ nm}$)相比,Cu/N-CQDs 在激发波长($\lambda_{\text{ex}}=325\text{ nm}$)和发射波长($\lambda_{\text{em}}=400\text{ nm}$)上都表现出明显的蓝移。这种蓝移可能是由于 Cu 加入的协同效应引起的 Cu 与 N/C 骨架的配位调节了电子结构,扩大了 HOMO-LUMO 间隙,也可能是由于 N-CQDs 的量子尺寸效应,其有效尺寸减小导致量子限域效应增强。此外,Cu 掺杂钝化了表面缺陷,抑制了非辐射复合,提高了发射的能量阈值^[35]。

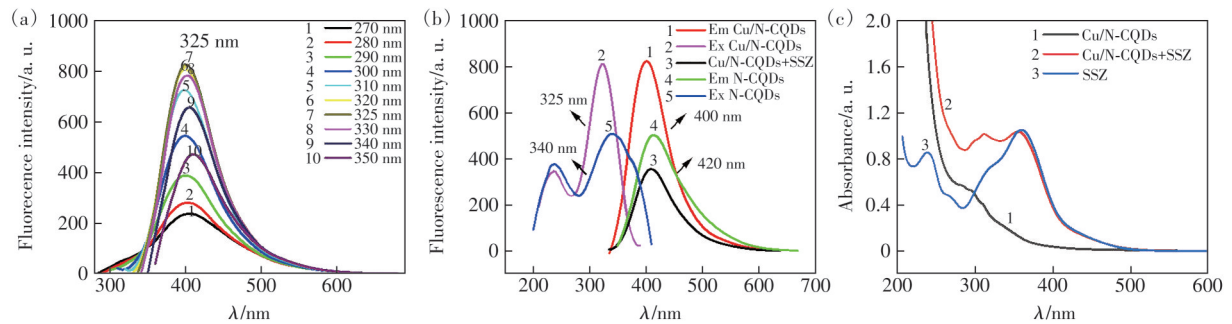


图 4 (a) 不同激发波长下 Cu/N-CQDs 的荧光发射光谱;(b) Cu/N-CQDs 与 N-CQDs 的荧光光谱;(c) SSZ、Cu/N-CQDs 及其混合物的紫外-可见吸收光谱

Fig.4 (a) Fluorescence emission spectra of Cu/N-CQDs under different excitation wavelengths. (b) Comparison of fluorescence emission spectra between Cu/N-CQDs and N-CQDs. (c) UV-Vis absorption spectra of SSZ, Cu/N-CQDs and their mixture

进一步研究了 Cu/N-CQDs 作为 SSZ 荧光探针的潜力。发现当药物 SSZ 加入该体系后,Cu/N-CQDs 出现了强烈的荧光猝灭效应(图 4(b))。为了阐明猝灭机理,分析了紫外-可见吸收光谱(图 4(c))。Cu/N-CQDs 表现出以 293 nm 为中心的宽吸收带,这归因于 C=C 键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁或芳香 sp² 结构,证实了它们的共轭结构。另一方面,SSZ 在 237 nm 和 360 nm 处有特征吸收峰。但当 SSZ 与 Cu/N-CQDs 混合时,SSZ 的 360 nm 峰仍然存在,而在 310 nm 处出现了新的吸收带。这种光谱变化表明 SSZ 和 Cu/N-CQDs 之间存在基态相互作用,可能通过形成电荷转移配合物或配位键,从而改变电子跃迁并导致静态猝灭。

为了进一步验证静态猝灭机制,研究了 Cu/N-CQDs/SSZ 体系在 20 ℃、30 ℃ 和 40 ℃ 下的温度依赖性荧光响应(图 5(a),表 2)。猝灭常数随温度的升高而减小,符合静态猝灭的特点。图 5(b) 与表 3 的荧光寿命分析显示,Cu/N-CQDs 在加入 SSZ 前后的荧光寿命分别为 6.20 ns 和 6.40 ns, $\tau_0/$

$\tau \approx 1$, 同样与静态猝灭机理吻合。这一趋势证实了荧光猝灭是由于 Cu/N-CQDs 和 SSZ 在基态下形成非荧光配合物,而不是动态碰撞引起的。

3.4 体系条件优化

考察了 pH、缓冲液类型和用量对检测体系的影响。如图 6(a) 所示,在 pH 为 3.00~9.00 范围内,体系的荧光强度保持相对稳定。因此,进一步研究了 pH 为 4.00 时的 HAc-NaAc、B-R、Na₂HPO₄-柠檬酸、柠檬酸-NaOH-HCl、柠檬酸-柠檬酸钠及邻苯二甲酸-HCl 不同缓冲溶液对体系性能的影响。实验选择在 pH 为 4.00 的条件下,加入 0.70 mL B-R 缓冲液为最佳条件。在该条件下,SSZ 标准溶液浓度为 30 μmol/L,考察了 Cu/N-CQDs 用量、反应温度及反应时间对体系荧光强度的影响。实验结果表明,选择 Cu/N-CQDs 用量为 1.70 mL 时(图 6(b)),在室温条件下(图 6(c)),反应 10 min 后进行测量,体系的猝灭效应最为显著,且至少可以稳定 4 h(图 6(d))。

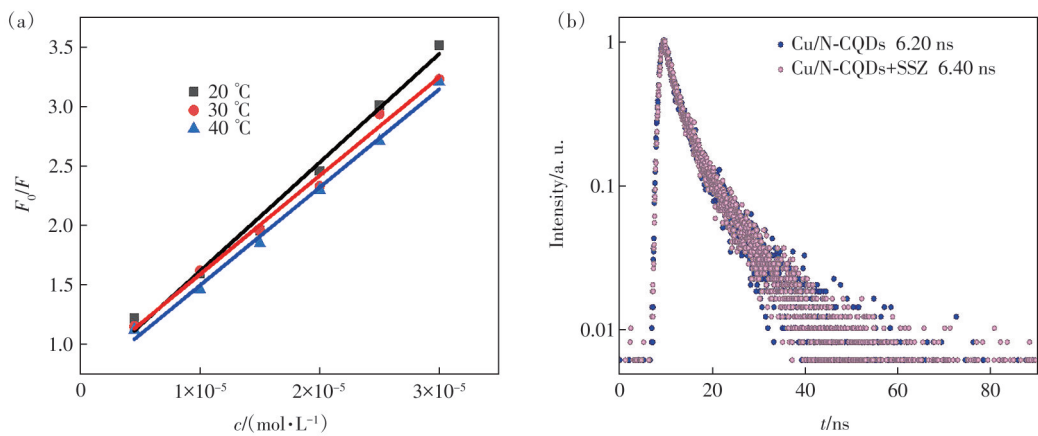


图5 (a)SSZ的 K_{SV} 曲线;(b)Cu/N-CQDs和Cu/N-CQDs+SSZ的荧光衰减曲线

Fig.5 (a) K_{SV} curves of RFP. (b)Fluorescence attenuation curves of Cu/N-CQDs and Cu/N-CQDs+SSZ

表 2 Stern-Volmer猝灭常数(K_{SV})计算及方程拟合结果

Tab.2 Calculation of Stern-Volmer quenching constant (K_{SV}) and equation fitting results

$T/^{\circ}\text{C}$	Linear regression equation	$K_{SV}/10^{-4}$	R
20	$\Delta F=9.13\times10^4c+0.70$	9.13	0.990 6
30	$\Delta F=8.30\times10^4c+0.76$	8.30	0.992 7
40	$\Delta F=8.20\times10^4c+0.67$	8.20	0.994 9

表 3 Cu/N-CQDs和Cu/N-CQDs+SSZ的荧光寿命

Tab.3 Fluorescence lifetime of Cu/N-CQDs and Cu/N-CQDs+SSZ

Sample	τ_1/ns	τ_2/ns	τ/ns	χ^2
Cu/N-CQDs	2.29(36.67%)	8.47(63.33%)	6.20	0.862 2
Cu/N-CQDs+SSZ	2.40(36.93%)	8.76(66.07%)	6.40	0.828 9

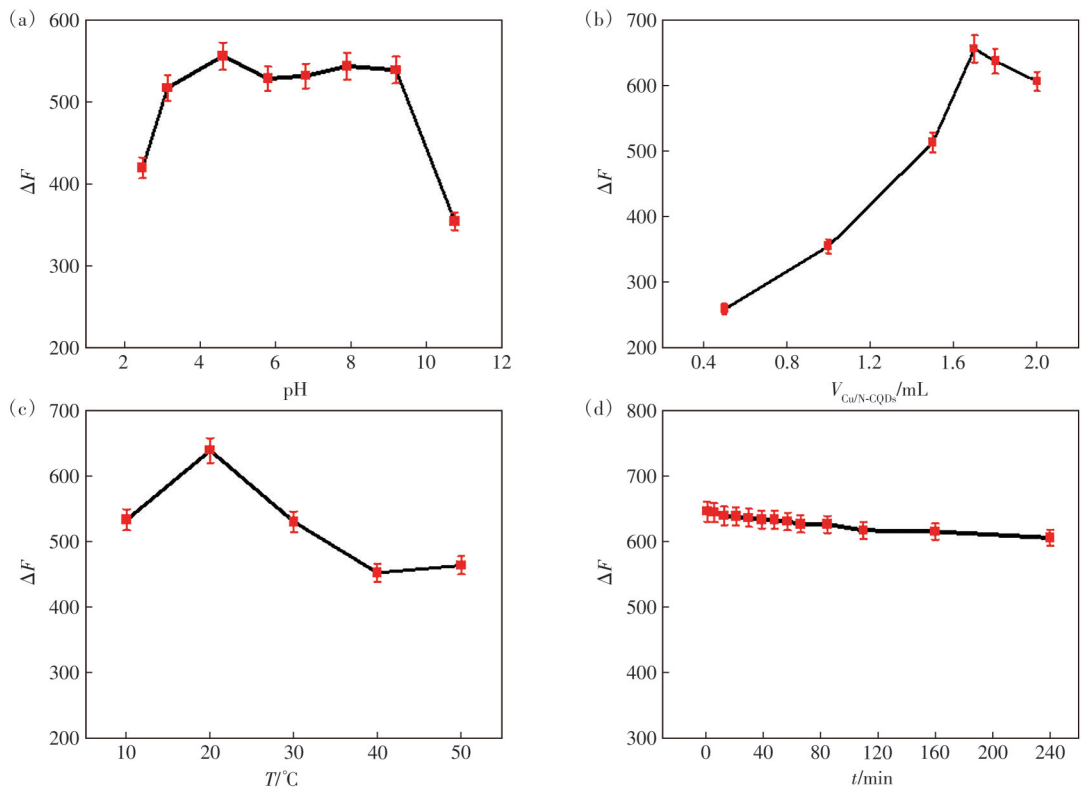


图6 pH(a)、Cu/N-CQDs浓度(b)、反应温度(c)、反应时间及稳定性(d)对测定体系的影响

Fig.6 The influences of pH(a), Cu/N-CQDs concentration(b), reaction temperature(c), reaction time and stability(d) on the determination system

3.5 选择性和干扰测定

在最佳实验条件下,研究了30.0 μmol/L常用磺胺类药物磺胺嘧啶(SG)、磺胺乙酰胺(SA)、磺胺噻唑(ST)、磺胺吡啶(SP)、磺胺嘧啶(SD)、磺胺噻

(SM1)、磺胺乙噻(SM2)、磺胺甲恶唑(SMZ)、磺胺二甲氧嘧啶(SDM)、磺胺甲噻(SSZ)对Cu/N-CQDs的影响。如图7(a)所示,SSZ对Cu/N-CQDs表现出显著的猝灭效应,表明探针对SSZ具有优异的选择

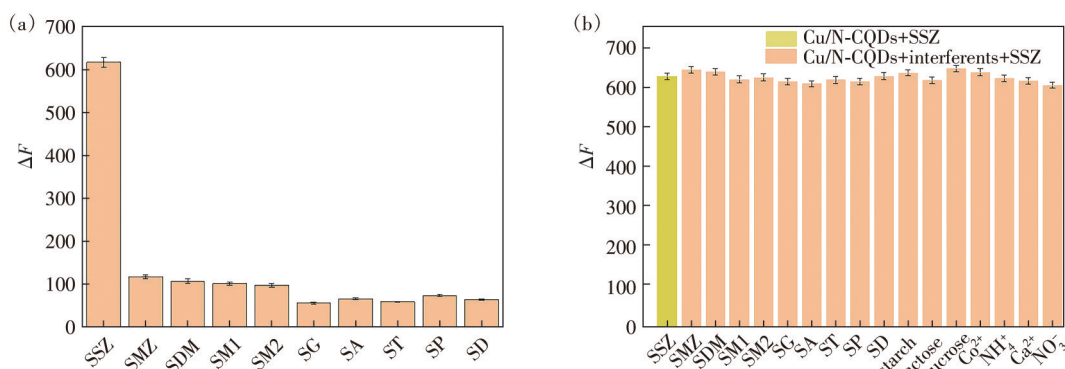


图 7 (a) Cu/N-CQDs 的选择性分析; (b) 探针 Cu/N-CQDs 测定 SSZ 的干扰分析

Fig.7 (a) The selective analysis of Cu/N-CQD. (b) Interference analysis of SSZ determination by probe Cu/N-CQDs

性。并进行了干扰试验,评价这些同浓度的磺胺类药物、辅料及各种离子在 $30.0 \mu\text{mol/L}$ SSZ 溶液中的潜在作用(图 7(b))。结果表明,这些磺胺类药物、蔗糖(sucrose)、乳糖(lactose)、淀粉(starch)、 Co^{2+} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 等测试物质对体系荧光强度均无明显干扰。这些结果表明,所制备的 Cu/N-CQDs

对 SSZ 的测定具有良好的抗干扰能力和选择性。

3.6 工作曲线

在优化条件后对 Cu/N-CQDs 作为荧光探针的传感特性进行评估。如图 8(a)所示,随着 SSZ 浓度的增加,400 nm 处的荧光强度逐渐降低。其猝灭强度($\Delta F = F_0 - F$)与 SSZ 浓度在 $0.50 \sim 45 \mu\text{mol/L}$

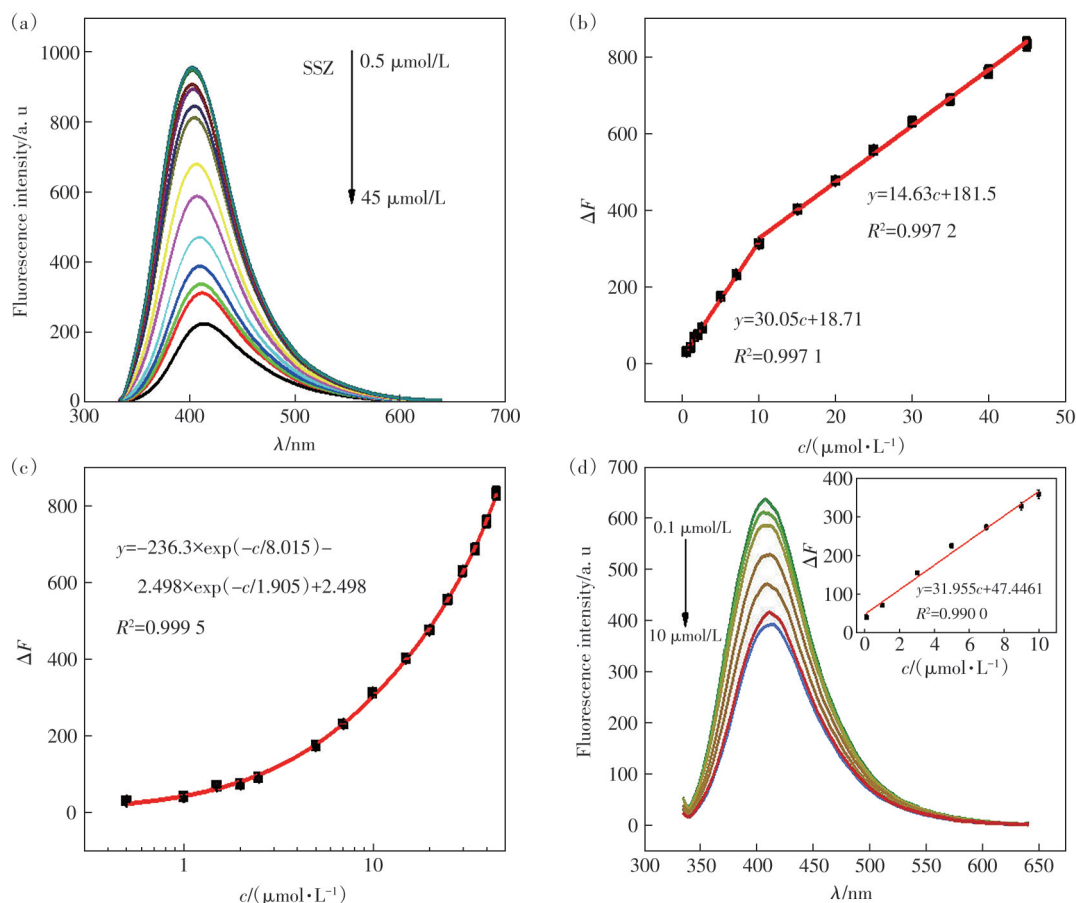


图 8 (a) 加入不同浓度 SSZ 下的 Cu/N-CQDs 的荧光光谱; (b) 加入不同浓度 SSZ 下的 Cu/N-CQDs 的工作曲线; (c) SSZ 对 Cu/N-CQDs 的荧光猝灭非线性对数拟合; (d) 加入不同浓度 SSZ 下的 N-CQDs 的工作曲线

Fig.8 (a) Add the fluorescence spectra of Cu/N-CQDs under different concentrations of SSZ. (b) The working curves of Cu/N-CQDs under different concentration of SSZ. (c) Nonlinear logarithmic fitting curve of SSZ-induced fluorescence quenching in Cu/N-CQDs. (d) The working curves of Cu/N-CQDs under different concentration of SSZ

范围内有良好的线性相关性,对应的线性回归方程分别为 $\Delta F=14.62c+181.47$ ($R^2=0.997\ 2$) 和 $\Delta F=29.59c+18.32$ ($R^2=0.998\ 0$) (图 8(b))。根据公式 ($D=3\sigma/s$), 检出限为 1.7 nmol/L。同时, 对该浓度范围内 SSZ 对 Cu/N-CQDs 的荧光猝灭进行了非线性对数拟合 (图 8(c)), 方程为 $y=-236.3\times\exp(-c/8.015)-2.498\times\exp(-c/1.905)+2.498$, 相关性达 0.999 5, 表明在高浓度区间动态猝灭也可能对体系荧光猝灭具有一定的贡献^[36]。在相同条件

下, 进一步比较了 N-CQDs 荧光探针的传感性能 (图 8(d)), 发现 SSZ 浓度在 0.10~10 $\mu\text{mol/L}$ 范围内对 N-CQDs 的猝灭强度呈现良好的线性相关性, 线性回归方程为 $\Delta F=31.95c+47.44$ ($R^2=0.990\ 0$), 检出限为 0.6 $\mu\text{mol/L}$ 。这一结果表明, Cu/N-CQDs 作为荧光探针检测 SSZ 具有更高的灵敏度。与其他 SSZ 传感器的性能相比 (表 4), 该方法具有较宽的线性范围和更低的检出限, 显示出良好的应用潜力。

表 4 SSZ 检测方法比较
Tab. 4 Comparison of SSZ detection methods

检测方法	线性范围/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限/($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	文献
MWCNTCOOH/BA-SPCE 电化学法	1.0~70	30	[37]
Tb-DPA 配合物荧光探针	0.08~6, 1~100	60	[38]
Nd,N-CDs 荧光探针	0.1~50	50	[39]
比色法	25~125	828	[40]
色谱法	30~360	—	[41]
Cu/N-CQDs 荧光探针	0.5~45	1.7	本文

3.7 实际样品检测

按照实验方法, 对两个厂家的 SSZ 药片进行了检测。按国标方法^[42]对样品进行处理, 并进行分析和加标回收实验, 同时做了血清样品中的加标回收实验。测量时, 将 0.05 mL 处理后的样品

溶液加入 10 mL 的测试体系中。从表 5 可以看出, 该方法的回收率为 95.13%~103.2%, 相对标准偏差 (RSD) 均小于 5%。结果表明, 该方法简便、快速、灵敏度高、选择性好, 具有较好的实际应用价值。

表 5 样品中 SSZ 含量测定及回收率测定 ($n=5$)
Tab. 5 Determination of SSZ content and recovery rate in tablets ($n=5$)

Samples	Labeled quantity/ ($\text{mg}\cdot\text{tablet}^{-1}$)	Determination result/ ($\text{mg}\cdot\text{tablet}^{-1}$)	Add/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	The measured value of add/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery/%	RSD/%
Tablet 1	250	241	2.00	1.94	97.00	1.25
			6.00	5.59	96.53	0.51
			12.0	11.4	95.13	0.51
Tablet 2	250	247	2.00	1.93	96.29	0.40
			6.00	5.89	98.10	0.14
			12.0	12.1	100.8	1.52
Serum	0	0	1.00	1.01	101.0	1.41
			5.00	5.16	103.2	3.64
			10.0	9.82	98.20	2.84

4 结 论

本研究通过一步水热法成功制备出 Cu/N-CQDs。相较于 N-CQDs, Cu/N-CQDs 因 Cu 与 N 的协同作用, 荧光量子产率显著提升至 30%, 且粒径更小、石墨化程度更高。以 Cu/N-CQDs 构建的 SSZ 荧光探针, 基于静态猝灭机理实现了 SSZ 的检测, 方法的线性范围较宽, 检出限低至 1.7 nmol/L, 优于 N-CQDs 的检测。该探针抗干

扰能力强, 且在市售 SSZ 片剂含量测定与血清样品加标回收实验中, 回收率较好, 充分证明其在 SSZ 实际检测中具有准确、灵敏、选择性好的优势, 为 SSZ 的精准监测提供了可靠的新方法。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250208>

参 考 文 献:

- [1] 王琦, 司亚鑫, 杨田, 等. 碳点-二氧化锰纳米复合材料的制备及硫普罗宁的荧光传感 [J]. 无机化学学报, 2021, 37(6): 995-1003.
WANG Q, SI Y X, YANG T, *et al.* Synthesis of carbon dots-manganese dioxide nanocomposite and fluorescent sensing of tiopronin [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2021, 37(6): 995-1003. (in Chinese)
- [2] 刘慧, 刘梦丽, 侯鹏, 等. 异元素掺杂碳点的制备及其在生物成像中的应用 [J]. 分析化学, 2017, 45(12): 1845-1856.
LIU H, LIU M L, HOU P, *et al.* Preparation of element-doped fluorescent carbon dots and their applications in biological imaging [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2017, 45(12): 1845-1856. (in Chinese)
- [3] CHAI X Y, HE H, FAN H H, *et al.* A hydrothermal-carbonization process for simultaneously production of sugars, graphene quantum dots, and porous carbon from sugarcane bagasse [J]. *Bioresour. Technol.*, 2019, 282: 142-147.
- [4] SU W, GUO R H, YUAN F L, *et al.* Correction to “red-emissive carbon quantum dots for nuclear drug delivery in cancer stem cells” [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(11): 4345.
- [5] JOHN V L, NAIR Y, VINOD T P. Doping and surface modification of carbon quantum dots for enhanced functionalities and related applications [J]. *Part. Part. Syst. Char.*, 2021, 38(11): 2100170.
- [6] FARSHBAF M, DAVARAN S, RAHIMI F, *et al.* Carbon quantum dots: recent progresses on synthesis, surface modification and applications [J]. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.*, 2018, 46(7): 1331-1348.
- [7] REN H T, LABIDI A, SUN J H, *et al.* Facile synthesis of nitrogen, sulfur co-doped carbon quantum dots for selective detection of mercury (II) [J]. *Environ. Chem. Lett.*, 2024, 22(1): 35-41.
- [8] KALAIYARASAN G, JOSEPH J, KUMAR P. Phosphorus-doped carbon quantum dots as fluorometric probes for iron detection [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(35): 22278-22288.
- [9] FU Q, SUN S H, LU K Z, *et al.* Boron-doped carbon dots: doping strategies, performance effects, and applications [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2024, 35(7): 109136.
- [10] CAI Z F, MENG G Y, LI Y N, *et al.* Sulfur-doped carbon dots derived from cabbage leaves for the determination of alizarin [J]. *J. Mol. Struct.*, 2025, 1327: 141247.
- [11] KINDRAT I I, PADLYAK B V, LISIECKI R, *et al.* Spectroscopic and luminescent properties of the lithium tetraborate glass co-doped with Nd and Ag [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 853: 157321.
- [12] SHU G, JIANG T T, ZHANG X N, *et al.* Gadolinium and ytterbium-doped carbon dots for fluorescence/magnetic resonance/computed tomography multimodal imaging [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 494: 153086.
- [13] BOUZAS-RAMOS D, CIGALES CANGA J, MAYO J C, *et al.* Carbon quantum dots codoped with nitrogen and lanthanides for multimodal imaging [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(38): 1903884.
- [14] PENG J, YIN W Q, SHI J, *et al.* Magnesium and nitrogen co-doped carbon dots as fluorescent probes for quenchometric determination of paraoxon using pralidoxime as a linker [J]. *Mikrochim. Acta*, 2019, 186(1): 24.
- [15] SUN X H, MA M, TIAN R, *et al.* One-pot hydrothermal method preparation of cerium-nitrogen-codoped carbon quantum dots from waste Longan nucleus as a fluorescent sensor for sensing drug rifampicin [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(38): 34859-34867.
- [16] SU L, QIN S N, CAI Y X, *et al.* Co, N-doped carbon dot nanozymes with acid pH-independence and substrate selectivity for biosensing and bioimaging [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2022, 353: 131150.
- [17] LIU W, CUI H L, ZHOU J, *et al.* Synthesis of a Cd-MOF fluorescence sensor and its detection of Fe^{3+} , fluazinam, TNP, and sulfasalazine enteric-coated tablets in aqueous solution [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(27): 24635-24643.
- [18] NIKNAHAD H, HEIDARI R, MOHAMMADZADEH R, *et al.* Sulfasalazine induces mitochondrial dysfunction and renal injury [J]. *Ren. Fail.*, 2017, 39(1): 745-753.
- [19] SADEGHI S, MOTAHARIAN A, MOGHADDAM A Z. Electroanalytical determination of sulfasalazine in pharmaceutical and biological samples using molecularly imprinted polymer modified carbon paste electrode [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2012, 168: 336-344.
- [20] BALAKRISHNAN V K, TERRY K A, TOITO J. Determination of sulfonamide antibiotics in wastewater: a comparison of solid phase microextraction and solid phase extraction methods [J]. *J. Chromatogr. A*, 2006, 1131(1-2): 1-10.

- [21] 王娜, 杨洪, 王良臣, 等. 荧光量子效率测定的综合实验设计 [J]. 实验科学与技术, 2020, 18(3): 109-113.
WANG N, YANG H, WANG L C, *et al.* Comprehensive experimental design for fluorescence quantum efficiency measurement [J]. *Exp. Sci. Technol.*, 2020, 18(3): 109-113. (in Chinese)
- [22] BHATTACHARYA T, JOSHI R, TUFA L T, *et al.* L-cysteine-modified carbon dots derived from *Hibiscus rosa-sinensis* for thiram pesticides identification on edible perilla leaves [J]. *ACS Omega*, 2024, 9(48): 47647-47660.
- [23] DENG X Y, FENG Y L, LI H R, *et al.* N-doped carbon quantum dots as fluorescent probes for highly selective and sensitive detection of Fe^{3+} ions [J]. *Particuology*, 2018, 41: 94-100.
- [24] NUÑEZ J, BOERSMA A, GRAND J, *et al.* Thin functional zeolite layer supported on infrared resonant nano-antennas for the detection of benzene traces [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(24): 2101623.
- [25] DING H, ZHOU X X, WEI J S, *et al.* Carbon dots with red/near-infrared emissions and their intrinsic merits for biomedical applications [J]. *Carbon*, 2020, 167: 322-344.
- [26] BEDEKOVIĆ N, STILINOVIĆ V. Morpholine-N-carboxylate as a ligand in coordination chemistry-syntheses and structures of three heteroleptic copper(II) and zinc complexes [J]. *J. Mol. Struct.*, 2020, 1205: 127627.
- [27] LIU Y F, LIU W, DU M Z, *et al.* HOFs structured CN template enables the dual regulation of Cu-O and Cu-N active sites in porous Cu-g-CN for synergistic photo-Fenton process [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2024, 12(2): 112291.
- [28] AI L, XIANG W J, XIAO J P, *et al.* Tailored fabrication of full-color ultrastable room-temperature phosphorescence carbon dots composites with unexpected thermally activated delayed fluorescence [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(27): 2401220.
- [29] DING Y F, WANG X L, TANG M, *et al.* Tailored fabrication of carbon dot composites with full-color ultralong room-temperature phosphorescence for multidimensional encryption [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(3): 2103833.
- [30] YAO Q, WANG Y, WANG M Q, *et al.* Regulation of molecular conjugation to realize multi-color room temperature phosphorescence of carbon dots in urea and ammonium pentaborate precursor matrices [J]. *Mater. Today Chem.*, 2024, 40: 102199.
- [31] YI W, STOLLENWERK A J, NARAYANAMURTI V. Ballistic electron microscopy and spectroscopy of metal and semiconductor nanostructures [J]. *Surf. Sci. Rep.*, 2009, 64(5): 169-190.
- [32] LIU Z H, SUN G, CHEN Z J, *et al.* Anchoring Cu-N active sites on functionalized polyacrylonitrile fibers for highly selective $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ separation [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2023, 450: 131084.
- [33] NAG A, CHAKRABORTY P, THACHARON A, *et al.* Atomically precise noble metal cluster-assembled superstructures in water: luminescence enhancement and sensing [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124(40): 22298-22303.
- [34] LIU Y, XU L, ZHANG N, *et al.* A promoted charge separation/transfer and surface plasmon resonance effect synergistically enhanced photocatalytic performance in Cu nanoparticles and single-atom Cu supported attapulgite/polymer carbon nitride photocatalyst [J]. *Mater. Today Chem.*, 2022, 26: 101250.
- [35] ZHU C, YANG S W, WANG G, *et al.* Negative induction effect of graphite N on graphene quantum dots: tunable band gap photoluminescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(34): 8810-8816.
- [36] WU R X, CHEN R Y, ZHOU H T, *et al.* Detection of ultra-low oxygen concentration based on the fluorescence blinking dynamics of single molecules [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, 112(5): 053101.
- [37] SADEGHI S, GARMROODI A. Sensitive detection of sulfasalazine at screen printed carbon electrode modified with functionalized multiwalled carbon nanotubes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2014, 727: 171-178.
- [38] YAN J H, YU Y L, KONG B Y, *et al.* Highly sensitive detection of sulfasalazine based on the fluorescence quenching of a terbium complex probe [J]. *Microchem. J.*, 2020, 154: 104553.
- [39] 宋金萍, 马琦, 梁晓敏, 等. 高荧光量子产率钆、氮双掺杂碳点用于柳氮磺吡啶检测及Hela细胞成像 [J]. 应用化学, 2022, 39(11): 1726-1734.
SONG J P, MA Q, LIANG X M, *et al.* Neodymium and nitrogen co-doped carbon dots with high fluorescence quantum yield for detection of sulfasalazine and Hela cell imaging [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2022, 39(11): 1726-1734. (in Chinese)
- [40] ERRAYESS SAIT, IDRIS L, AMINE A. Smartphone-based colorimetric determination of sulfadiazine and sulfasalazine in pharmaceutical and veterinary formulations [J]. *Instrum. Sci. Technol.*, 2018, 46(6): 656-675.
- [41] 孙宁云, 常靓. 柳氮磺吡啶肠溶片耐酸力和溶出度检测方法的建立与研究 [J]. 中国现代药物应用, 2015,

9(17): 273-276.

SUN N Y, CHANG L. Establishment and research of detection methods for acid tolerance and dissolution rate in sulfasalazine enteric-coated tablet [J]. *Chin. J. Mod. Drug Appl.*, 2015, 9(17): 273-276. (in Chinese)

[42] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(二部) [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010.

Chinese Pharmacopoeia Commission. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China (Part II)* [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2010. (in Chinese)



刘键婷(2001-),女,河北衡水人,硕士研究生,2023年于唐山师范学院获得学士学位,主要从事光谱分析方面的研究。

E-mail: 799431239@qq.com



孙雪花(1975-),女,陕西延安人,硕士,副教授,硕士生导师,2010年于延安大学获得硕士学位,主要从事光谱分析方面的研究。

E-mail: happyxh908080@163.com