

文章编号: 1000-7032(2026)04-0704-10

红蓝草基比率型荧光传感碳点制备及其在 pH 检测中的应用

袁西霞^{1†}, 邓俊龙^{1†}, 江建芬¹, 沈佳妮¹, 王 琴^{1*}, 黄彩艳^{1*}, 汪正良^{2*}

(1. 云南师范大学 化学化工学院, 云南省现代分离分析与物质转化重点实验室, 云南 昆明 650500;

2. 云南民族大学 化学与环境学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 以天然生物质红蓝草为碳源, 通过热解法制备了具有双发射特性的生物质衍生碳点(HCDs), 并系统探究了其在宽域 pH 检测场景中的荧光响应性能。HCDs 在 440 nm 激发下呈现 510 nm (绿光) 和 610 nm (红光) 双发射特性, 在覆盖 pH 0~14 全量程的宽域范围内, pH 0~3 与 pH 4~14 两个区间的双发射峰强度比 (F_{610}/F_{510}) 均与 pH 值呈现高度线性关系, 相关系数 (R^2) 分别高达 0.998 9 和 0.992 8, 检测限分别低至 0.08 pH 单位和 0.48 pH 单位, 展现出优异的灵敏度与选择性。该比率型探针具备出色的自校准能力, 可有效克服传统单发射探针易受环境干扰的局限性, 凭借宽域检测核心优势在环境监测、生物成像等领域具有广阔应用前景。

关键词: 碳点; 红蓝草; pH 检测; 双发射

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250261

CSTR: 32170.14.CJL.20250261

Preparation of *Peristrophe baphica* Bremk-based Ratio-type Fluorescent Sensing Carbon Dots and Their Application in pH Detection

YUAN Xixia^{1†}, DENG Junlong^{1†}, JIANG Jianfen¹, SHEN Jiani¹,

WANG Qin^{1*}, HUANG Caiyan^{1*}, WANG Zhengliang^{2*}

(1. Yunnan Key Laboratory of Modern Separation Analysis and Substance Transformation,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;

2. School of Chemistry & Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

* Corresponding Authors, E-mail: wqin@foxmail.com; 1441545062@qq.com; wangzhengliang@foxmail.com

Abstract: In this study, natural biomass *Peristrophe baphica* Bremk was used as the carbon source, and biomass-derived carbon dots (HCDs) with dual-emission properties were prepared *via* pyrolysis. Their fluorescent response performance in wide-range pH detection scenarios was systematically investigated. Under excitation at 440 nm, HCDs exhibit dual emission at 510 nm (green light) and 610 nm (red light). Within the wide range covering the full pH scale of 0–14, the intensity ratio of the dual emission peaks (F_{610}/F_{510}) shows a high linear relationship with pH value in both pH 0–3 and pH 4–14 ranges. The correlation coefficients (R^2) are as high as 0.998 9 and 0.992 8, respectively, and the detection limits are as low as 0.08 pH unit and 0.48 pH unit, respectively, demonstrating excellent sensitivity and selectivity. This radiometric probe has excellent self-calibration ability, which can effectively overcome the limitation that traditional single-emission probes are susceptible to environmental interference. With the core advantage of wide-range detection, it has broad application prospects in environmental monitoring, bioimaging and other fields.

Keywords: carbon dots; *Peristrophe baphica* Bremk; pH detection; dual emission

收稿日期: 2025-12-02; 修订日期: 2025-12-18

基金项目: 云南省基础研究计划面上项目(202501AT070006); 昆明市“春城计划”高层次人才项目(2022SCP005); 云南省现代分离分析与物质转化重点实验室(202449CE340001); 大学生创新创业训练计划项目

Supported by Yunnan Fundamental Research Projects (202501AT070006); The Spring City Plan: the High-level Talent Promotion and Training Project of Kunming (2022SCP005); Yunnan Key Laboratory of Modern Separation Analysis and Substance Transformation (202449CE340001); The College Students' Innovative Entrepreneurial Training Plan Program

†: 共同贡献作者

1 引言

pH值作为化学、生物学、环境科学及医学等多领域的核心理化参数^[1],其精准快速检测对基础研究与实际应用均具有关键意义。研制兼具快速响应、高灵敏度与良好稳定性的pH检测技术^[2]一直是相关领域的研究重点,其中荧光探针法凭借其可视化潜力与信号易读性脱颖而出。然而,传统单发射荧光探针的检测信号依赖单一荧光强度变化,易受探针浓度不均、环境散射干扰及仪器性能波动等因素影响,导致检测精度与抗干扰能力受限^[3]。相比之下,比率型荧光探针通过同步采集两个或多个特征发射波长的信号强度,以其比值与目标分析物浓度建立定量关系,可实现自校准功能,显著提升检测的准确性与可靠性^[4],已成为荧光传感领域的研究热点。

碳点(Carbon dots)作为一类新型零维碳基荧光纳米材料,具有光稳定性优异、生物相容性良好、表面易功能化修饰及发光性能可调等独特优势^[5],在生物成像^[6]、化学传感^[7]、光电器件等领域展现出广阔应用前景。近年来,基于碳点的比率型pH探针已取得一定研究进展,但多数探针仍存在检测pH区间狭窄^[8]、灵敏度不足^[9]或合成工艺复杂等问题,限制了其实际应用场景。

生物质材料具有可再生、储量丰富、成本低廉、结构多样且自带杂原子(如N、O、S)等独特优势。以生物质为前驱体,不仅可以实现废弃资源的高值化利用,而且所制备的碳点往往因其天然组成而具备良好的生物相容性和低环境风险,为其在生物医学及环境友好型器件中的应用奠定了基础^[10]。然而,目前多数生物质基碳点的研究仍面临荧光量子产率偏低、发光机理不明确、功能性单一(如多局限于短波长发射)以及固态下严重的聚集诱导荧光猝灭(ACQ)效应等挑战^[11]。特别是能够实现宽光谱范围(尤其是红光)发射且兼具高固态发光效率的生物质碳点仍较为稀缺,这限制了其在固态光电器件及高性能比率型传感等领域的应用。

红蓝草是我国南方地区常见的天然植物资源,富含多酚类、黄酮类及含氮化合物等复杂有机组分,这些天然活性分子在碳化过程中有望形成丰富的sp²共轭结构及表面官能团(如—OH、—COOH、—NH₂)^[12],为调控碳点的光学性能(特别是实现长波长发射)和表面反应活性提供了内在

的结构基础,其潜在的药用价值提示了所衍生碳点可能具备良好的生物相容性。

基于上述研究现状,本研究选取天然生物质红蓝草作为碳源,通过热解法制备了一种具有双发射特性的新型碳点(HCDs)。该碳点在440 nm激发光照射下,在510 nm和610 nm处呈现两个特征明显的发射峰,其荧光强度比(F_{610}/F_{510})在pH 0~3(强酸区间)和4~14(宽pH区间)两个跨度较大的范围内,均与pH值表现出优异的线性相关性。

研究表明,HCDs的比率型pH响应行为源于其表面官能团介导的激发态分子内质子转移(ESIPT)与分子内电荷转移(ICT)过程的协同作用。本研究不仅为高性能比率型pH探针的研制提供了一种绿色可持续的碳基材料选择,还进一步深化了对碳点发光调控机制的理解,为推动碳点在环境监测、生物医学检测等领域的应用提供了理论支撑与技术参考。

2 实验

2.1 红蓝草碳点制备与结构解析

将1.0 g粉碎后的红蓝草(产自广西)粉末平铺于陶瓷坩埚中,置于烘箱中,在160 °C下热解15 min,反应结束后自然冷却至室温。将得到的粗产物分散于蒸馏水中,经超声、离心、过滤和透析纯化后,冷冻干燥得到红蓝草碳点固体粉末,将红蓝草碳点固态粉末直接用于结构、性能等表征。

2.2 光致发光性能测定

本研究采用F98型荧光分光光度计对碳点样品的光致发光光谱及光致发光激发光谱进行测试分析;同时借助OmniFluo960SP型积分球对碳点样品开展荧光量子产率的测定工作。

2.3 pH传感性能测试

首先配制pH值范围为0~14的系列缓冲溶液。取10 mg HCDs粉末,分别加入10 mL上述不同pH值的缓冲液中,经超声分散处理,制备得到分散均匀的探针溶液。以440 nm为激发波长,记录各探针溶液在500~700 nm范围内的荧光发射光谱,重点提取510 nm和610 nm处的荧光发射强度,并计算其比值 F_{610}/F_{510} 。

2.4 色调提取

在暗箱内,用固定光源435 nm照射荧光比色皿,选取比色皿中心5 mm×10 mm区域读取CIE数值,经转换计算得sRGB。

3 结果与讨论

3.1 红蓝草碳点基本结构表征

图 1 为 HCDs 的形貌、晶体结构及粒径分布综合表征图,系统揭示了该碳点的微观结构特征与纯度信息,为其后续光学性能及传感机制研究提供了结构层面的支撑。如图 1(a)所示,HCDs 的

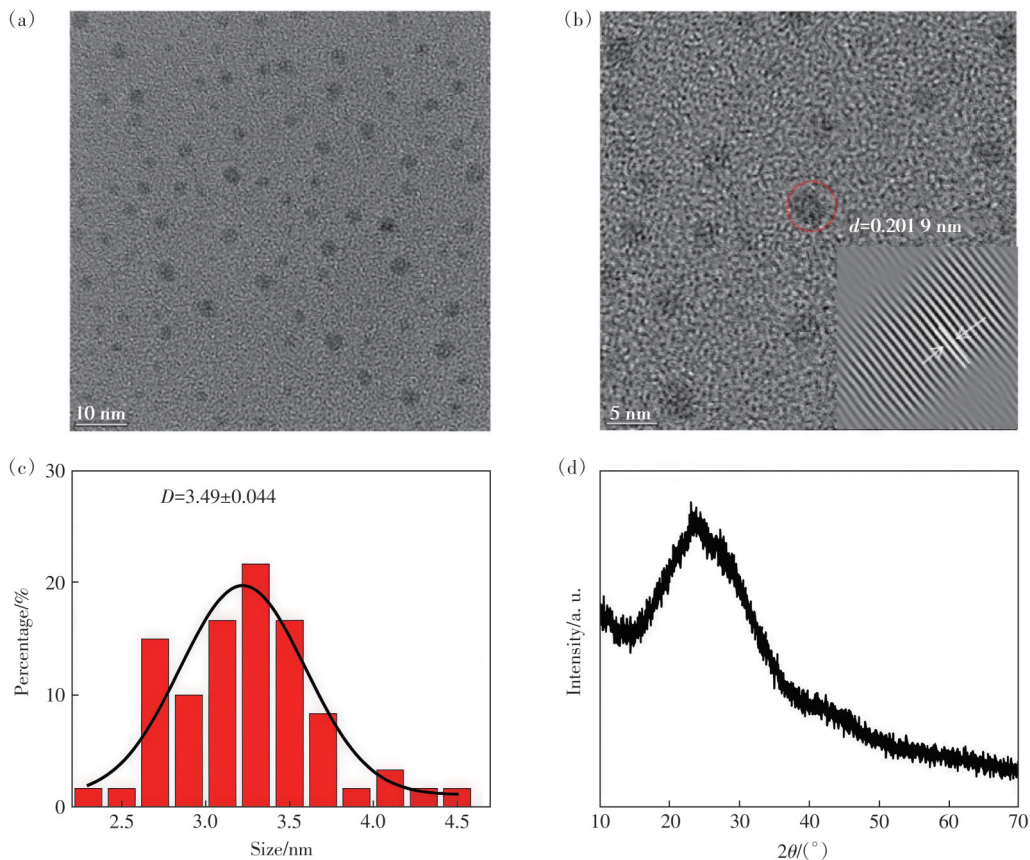


图 1 HCDs 的形貌图。(a)TEM 图像;(b)高分辨率 TEM 图像;(c)粒径分布图;(d)XRD 衍射图

Fig.1 Morphology of HCDs. (a)TEM image. (b)High-resolution TEM image. (c)Particle size distribution. (d)XRD diffraction pattern

进一步通过高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)对 HCDs 的晶体结构进行表征(图 1(b))。从放大的 HR-TEM 图像中可观察到清晰的晶格条纹,经测量其晶格间距为 0.2019 nm,该数值与石墨烯(100)晶面^[15-16]的标准晶格间距(约 0.203 nm)高度吻合,表明 HCDs 内部存在局部有序的一类石墨烯晶体结构,证实了碳点的石墨化特征,这一结晶结构也是其优异光学性能的重要结构根源。

图 1(c)为 HCDs 的粒径分布直方图,该数据通过统计 TEM 图像中随机选取的 200 个碳点颗粒的尺寸得到,以确保统计结果的可靠性。粒径分布曲线呈现出窄而对称的单峰特征,表明 HCDs 的尺寸均一性良好,其粒径主要集中在 2.8~4.2 nm

透射电子显微镜(TEM)图像清晰呈现出类球形纳米结构特征,颗粒轮廓规整、边界清晰,且无明显团聚现象,表现出良好的分散性^[13],这一形貌特征与多数高性能碳点的微观结构相符。良好的分散性得益于碳点表面丰富的官能团之间的静电排斥作用,有助于其在溶液中形成稳定分散体系^[14],为后续传感应用中的信号稳定性奠定了结构基础。

范围内,计算得到平均直径为 3.49 nm。这种窄分布的小尺寸特征不仅有利于提升碳点的比表面积,增强其与外界环境(如 pH 变化)的相互作用,还能进一步优化其荧光发射效率。

图 1(d)为 HCDs 的 X 射线衍射(XRD)图谱。由图中可见,在 $2\theta \approx 23^\circ$ 处出现一个明显的宽化衍射峰,该衍射峰对应于类石墨烯结构的(002)晶面衍射^[17],宽化特征源于碳点尺寸较小且晶体结构存在一定的无序性,这是碳基纳米材料的典型 XRD 特征。值得注意的是,整个 XRD 图谱中未观察到任何明显的杂质衍射峰,表明所制备的 HCDs 高纯度且无其他杂质存在。

根据上述实验方法,对碳点的荧光量子产率

以及产率进行了测试,在 160 °C、15 min 下,该碳点的荧光量子产率可达 11.29%,产率达到 25%。

综合上述表征结果,可充分确认本研究通过热解法成功制备出形貌均一、分散性良好、具有类石墨烯局部结晶结构且纯度较高的碳点(HCDs),其微观结构与尺寸特征为后续实现优异的比率型 pH 传感性能提供了可靠的结构保障。

3.2 红蓝草碳点结构表征与分析

图 2 展示了 HCDs 的结构表征,图 2(a)呈现了样品的红外光谱,其中 3 430 cm^{-1} 、1 622 cm^{-1} 和 1 135 cm^{-1} 的吸收峰分别对应于 O—H/N—H、C=O 和 C—O 键的伸缩振动。而 3 085 cm^{-1} 、1 503 cm^{-1} 和 1 420 cm^{-1} 处的吸收峰则分别归因于 C—H、C=C 和 C—N 键的伸缩振动。2 025 cm^{-1} 处有 C≡C 的

特征吸收峰,由此,表明该碳点的碳核主要由 C=C 和 C≡C 键构成。进一步地,为了深入分析 HCDs 的结构特征,对其进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试,结果如图 2(b)~(e)所示。XPS 全谱(图 2(b))揭示了 HCDs 主要由 C、N 和 O 三种元素组成。其中,HCDs 的 C 1s 光谱(图 2(c))进一步证实了 C—C 键(283.6 eV)、C=C 键(285.5 eV)、C—N/C—O 键(286.6 eV)和 C=O 键(287.1 eV)的存在。此外,HCDs 的 O 1s 光谱(图 2(d))证实 HCDs 含有 C=O 键(529.8 eV)和 C—O 键(531.7 eV)。N 1s 光谱(图 2(e))包含了 C—N 键(399.6 eV)和 N—H 键(398.3 eV)。总之,这些表征数据结果表明该样品具有丰富的表面官能团,如常见的官能团—OH、—NH₂、—COOH 等。

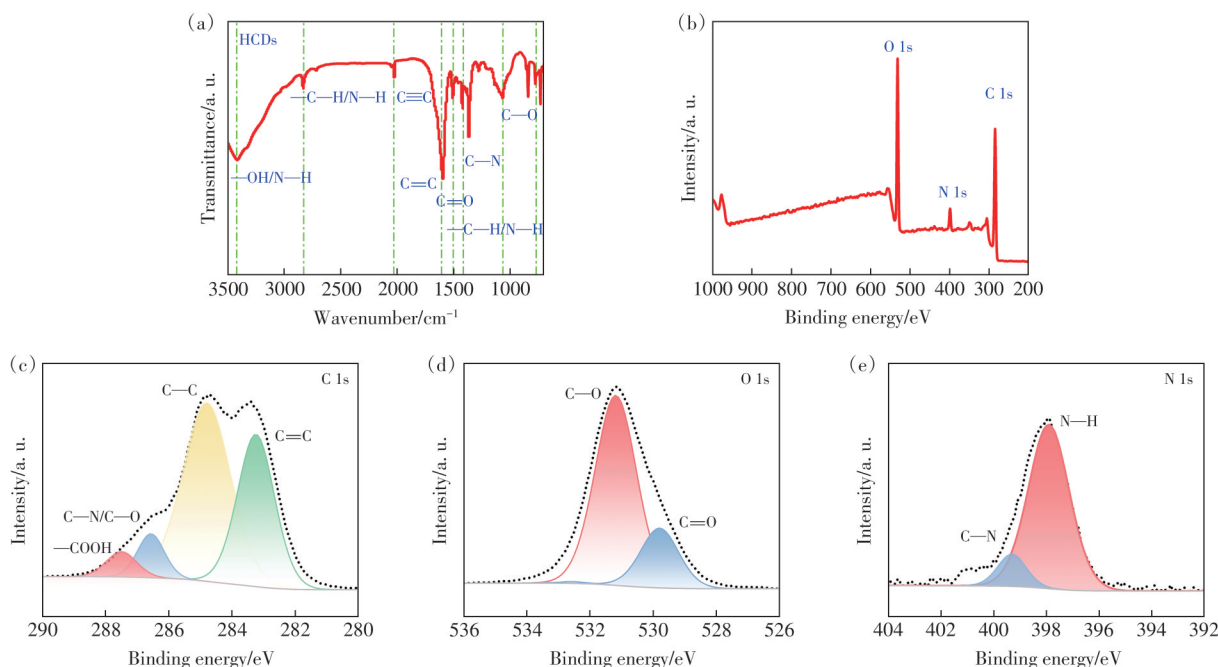


图 2 HCDs 的结构表征。(a)FT-IR 光谱;(b)XPS 光谱;(c)C 1s 高分辨率光谱;(d)O 1s 高分辨率光谱;(e)N 1s 高分辨率光谱

Fig.2 Structural characterization of HCDs. (a)FT-IR spectrum. (b)XPS spectrum. (c)High-resolution C 1s spectrum. (d)High-resolution O 1s spectrum. (e)High-resolution N 1s spectrum

3.3 红蓝草碳点的宽域 pH 传感特性

图 3 系统表征了红蓝草基碳点(HCDs)作为比率型 pH 荧光探针的优异传感性能。在强酸性区间(pH 0~3),HCDs 呈现显著的荧光增强效应(图 3(a)):510 nm 和 610 nm 处的特征发射峰强度均随 pH 值的升高呈梯度增强趋势,其中 610 nm 处发射峰的增幅更为突出。这种差异化增强特性使荧光强度比 F_{610}/F_{510} 与 pH 值呈现出极佳的线性正相关关系($R^2=0.9989$,图 3(b)),证实该探针在强

酸区间具有超高检测灵敏度。在更宽泛的 pH 范围(4~14)内,HCDs 的荧光响应行为发生明显转变(图 3(c)):两个特征发射峰强度随 pH 值的升高呈系统性递减趋势,且 610 nm 处发射峰的衰减速率更为显著。该差异化衰减模式使 F_{610}/F_{510} 比值在长达 11 个 pH 单位的宽区间内与 pH 值保持良好的线性负相关关系($R^2=0.9928$,图 3(d))。

510 nm 发射可能源于碳核的 sp^2 域 $\pi-\pi^*$ 跃迁,而 610 nm 发射更可能与表面/边缘的含氧官能团

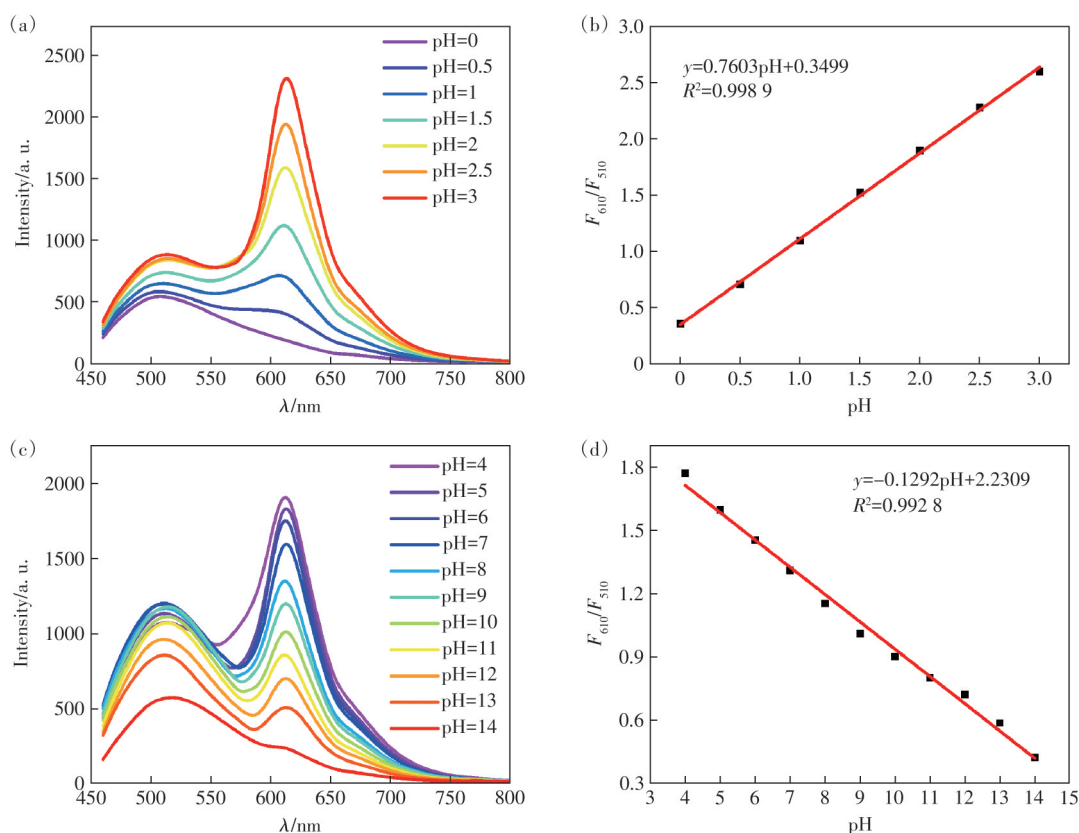


图3 (a)、(c)HCDs溶液在pH值为0~3和4~14的发射光谱(激发波长为440 nm);(b)、(d) F_{610}/F_{510} 比值随pH值变化趋势

Fig.3 (a), (c) Emission spectra of the HCDs solutions at pH 0~3 and 4~14 (excitation wavelength of 440 nm). (b), (d) Variation trend of F_{610}/F_{510} ratio with pH value

(—COOH/—OH)介导的电荷转移态有关。pH变化通过影响这些官能团的质子化状态,差异化调控两个发射峰。

值得一提的是,两个pH区间的线性响应曲线呈现明显不同的斜率特征,这一现象反映了HCDs表面不同发光中心在差异化酸碱环境中的特异性响应机制:强酸条件下的荧光增强可能源于表面官能团的质子化过程对发光中心的活化作用,而宽pH范围的荧光衰减则与表面活性基团的逐步去质子化过程密切相关,体现了ESIPT与ICT机制在不同酸碱环境下的协同调控效应^[18]。

红蓝草基碳点(HCDs)在不同pH区间呈现出独特的双发射比率响应行为,为其构建高性能比率型pH荧光探针奠定了坚实的实验基础。在强酸性区间(pH 0~3),荧光光谱特征与定量数据均证实了显著的荧光增强效应:随着pH值从0升至3,510 nm和610 nm处的特征发射强度分别从541.25 a. u.和192.52 a. u.增至880.69 a. u.和2281.13 a. u.(表1),在荧光光谱上体现为曲线的整体上移趋势(图3(a))。这一协同增强现象

表1 在pH值为0~3的溶液中,HCDs对应的 F_{610}/F_{510} 比值
Tab.1 In a solution with a pH value of 0 to 3, the F_{610}/F_{510} ratio corresponding to HCDs

pH值	F_{510}	F_{610}	F_{610}/F_{510}
0	541.25	192.52	0.356
0.5	580.57	408.93	0.704
1	648.41	709.12	1.094
1.5	736.61	1119.77	1.520
2	835.68	1582.73	1.894
2.5	846.62	1926.11	2.275
3	880.69	2281.13	2.590

表明,强酸性环境对HCDs的发光中心存在显著猝灭效应,而pH值升高可有效解除该抑制效应^[19],使发光中心的荧光辐射效率得以恢复。关键的是,在610 nm处发射峰的增强幅度(约11.06倍)显著高于510 nm处(约1.63倍),导致荧光强度比 F_{610}/F_{510} 从0.356急剧上升至2.590(表1),变化幅度达7.27倍。这种差异化增强效应直接赋予了该区间高达0.7603的线性响应斜率(图3(b)),充分体现了HCDs探针在强酸环境下的超高检测灵敏度。在宽pH区间(pH 4~14),HCDs的荧光响应机制发生明显转变,具体表现为双特征发射峰

的差异化衰减行为(图3(c)):510 nm发射峰在pH 4~7区间保持相对稳定,随后呈缓慢下降趋势;而610 nm发射峰则从1 897.53 a. u.持续衰减至241.57 a. u.(表2),衰减幅度达87.3%,在荧光光谱上表现为曲线强度的系统性衰减。这种独特的“一稳一变”响应模式使得 F_{610}/F_{510} 比值从1.770 8平滑下降至0.426 1(表2),并在长达11个pH单位的宽区间内维持了优异的线性相关关系($R^2=0.992\ 8$,图3(d)),成功实现了从弱酸到强碱环境的全覆盖pH检测。

表2 在pH值为4~14的溶液中,HCDs对应的 F_{610}/F_{510} 比值
Tab.2 In solutions with a pH value ranging from 4 to 14, the F_{610}/F_{510} ratio corresponding to HCDs

pH值	F_{510}	F_{610}	F_{610}/F_{510}
4	1 071.99	1 897.53	1.770 8
5	1 133.66	1 810.57	1.597 8
6	1 196.21	1 739.14	1.454 6
7	1 202.48	1 574.77	1.310 3
8	1 166.60	1 344.85	1.154 0
9	1 174.82	1 188.94	1.012 5
10	1 110.07	1 001.57	0.903 2
11	1 068.38	856.25	0.801 9
12	962.01	696.63	0.724 5
13	856.62	504.34	0.589 1
14	567.04	241.57	0.426 1

上述不同pH区间的响应行为差异充分揭示了HCDs表面存在至少两个对质子浓度敏感性各异的发光中心,这些发光中心的协同作用机制成功地将复杂的荧光强度变化转化为稳定可靠的比率传感信号,为HCDs探针兼具高灵敏度与宽检测范围的优异性能提供了核心保障,也进一步印证了其在实际pH检测场景中的应用潜力。

图4系统表征了红蓝草基碳点(HCDs)在可视化pH检测中的双重模式响应特性。在自然光照射条件下(图4(a)、(b)),HCDs溶液呈现出

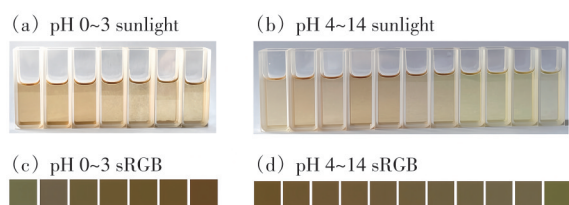


图4 (a)~(b)pH值范围为0~3及4~14的日光照射下的溶液颜色图;(c)~(d)pH值范围为0~3和4~14的sRGB转换图

Fig.4 (a)~(b)The solution color diagrams under sunlight irradiation within pH ranges of 0~3 and 4~14, respectively. (c)~(d)The sRGB conversion diagrams for pH ranges of 0~3 and 4~14, respectively

显的颜色变化:在强酸区间(pH 0~3),溶液颜色随pH值的升高从浅橙色向深橙色呈梯度加深趋势;而在宽pH区间(pH 4~14),则展现出从深橙色逐步过渡至淡黄色的连续变化规律。这一pH响应型颜色变化源于HCDs表面羟基、羧基等官能团在不同酸碱环境中的质子化/去质子化过程^[20],导致其基态电子结构与可见光吸收特性发生规律性改变。

红蓝草基碳点(HCDs)兼具高精度比率定量检测与直观可视化响应的双重核心优势,为构建多模式pH传感平台提供了全面的实验支撑。图4的可视化现象及对应的色度学定量数据(表3~4)凸显了该探针在快速检测场景中的独特价值:在自然光照射下,HCDs溶液的颜色随pH值变化呈现出规律性渐变——从pH为0的浅黄色(sRGB:116,111,68)逐步过渡至pH为3的深黄色(sRGB:113,73,31),而在pH 4~14区间则呈现从深黄色向淡黄色的连续渐变趋势,裸眼即可清晰分辨。通过CIE 1931色度坐标分析发现,这种颜色变化

表3 在pH值为0~3的溶液中,HCDs对应(x,y,z)转换为sRGB数值

Tab.3 In solutions with pH values ranging from 0 to 3, the corresponding (x, y, z) values of HCDs are converted to sRGB numerical values

pH值	(x, y, z)	sRGB
0	(0.306, 0.496, 0.198)	(116, 111, 68)
0.5	(0.361, 0.476, 0.163)	(117, 97, 60)
1	(0.401, 0.465, 0.134)	(115, 93, 51)
1.5	(0.430, 0.455, 0.115)	(115, 89, 44)
2	(0.449, 0.448, 0.103)	(114, 85, 39)
2.5	(0.465, 0.439, 0.096)	(114, 81, 35)
3	(0.478, 0.430, 0.092)	(113, 73, 31)

表4 在pH值为4~14的溶液中,HCDs对应(x,y,z)转换为sRGB数值

Tab.4 In solutions with pH values ranging from 4 to 14, the corresponding (x, y, z) values of HCDs are converted to sRGB numerical values

pH值	(x, y, z)	sRGB
4	(0.443, 0.447, 0.110)	(116, 84, 35)
5	(0.430, 0.444, 0.126)	(119, 87, 44)
6	(0.417, 0.447, 0.136)	(115, 89, 49)
7	(0.407, 0.451, 0.142)	(120, 90, 51)
8	(0.394, 0.457, 0.149)	(120, 92, 53)
9	(0.383, 0.465, 0.151)	(118, 93, 55)
10	(0.372, 0.470, 0.157)	(117, 95, 57)
11	(0.361, 0.476, 0.162)	(116, 96, 59)
12	(0.351, 0.478, 0.171)	(117, 99, 61)
13	(0.334, 0.480, 0.186)	(118, 103, 66)
14	(0.332, 0.510, 0.167)	(112, 106, 55)

对应着明确的色度参数迁移:在 pH 0~3 区间,色度坐标 x 值从 0.306 单调递增至 0.478, y 值从 0.496 同步递减至 0.430;在 pH 4~14 区间, x 值从 0.443 逐步降至 0.332, y 值从 0.447 增至 0.510, 形成两条特征鲜明、无重叠的色度移动轨迹,为色度学定量分析提供了客观依据。

在 pH 3~4 之间, $-\text{COOH}$ 与 $-\text{NH}_2$ 的酸碱解离常数重叠,表面电荷由正转负,ESIPT 与 ICT 效率同时发生反向突变;在该窄段,510 nm 峰因去质子化后 $\pi-\pi^*$ 跃迁概率略升而小幅增强,610 nm 峰则因氢键网络解体、电荷转移态失稳而急剧减弱;一升一降使比值对 pH 几乎零斜率,形成非线性过渡平台。排除该过渡带后,两端线性决定系数 $R^2 > 0.99$, 误差显著降低,从而证实双发射中心各自拥有独立的质子响应通道,探针具备可区分的双工作区。

HCDs 的光谱响应特性与色度参数之间的强关联性,使其突破了单一检测模式的局限:既能够借助精密仪器实现 pH 值的精准定量分析,满足科

研与高端检测场景的精度需求^[21];又可通过裸眼颜色识别或简易色度学分析完成快速半定量检测,适配现场筛查、应急监测等无需复杂设备的场景。这种精准定量与快速筛查并行协同检测的优势,为构建多功能集成的 pH 传感平台奠定了坚实基础,进一步拓展了碳点基探针在环境监测、生物医学现场检测等复杂场景中的应用价值。

图 5 与表 5 为红蓝草基碳点 (HCDs) pH 探针的检测精密密度与检出限表征结果。为验证方法可靠性,在宽 pH 区间线性范围中间点 (pH=7.05) 进行 11 次平行重复性测试,结果显示,荧光强度比 F_{610}/F_{510} 的平均值为 1.262 5, 标准偏差 $\sigma=0.062 36$ (表 5)。基于优化后的 $3\sigma/K$ 公式^[22] 计算得到两个 pH 区间的检出限:强酸区间 (pH 0~3) $\text{LOD}_1=0.08$ pH 单位,宽 pH 区间 (pH 4~14) $\text{LOD}_2=0.48$ pH 单位。两者的显著差异源于标准曲线斜率的固有差异 ($K_1=0.760 3, K_2=0.129 2$)——强酸区间更大的斜率意味着探针对 pH 变化的响应更灵敏,这与该区间 0.08 pH 单位的超低检出限高度吻合,证实 HCDs

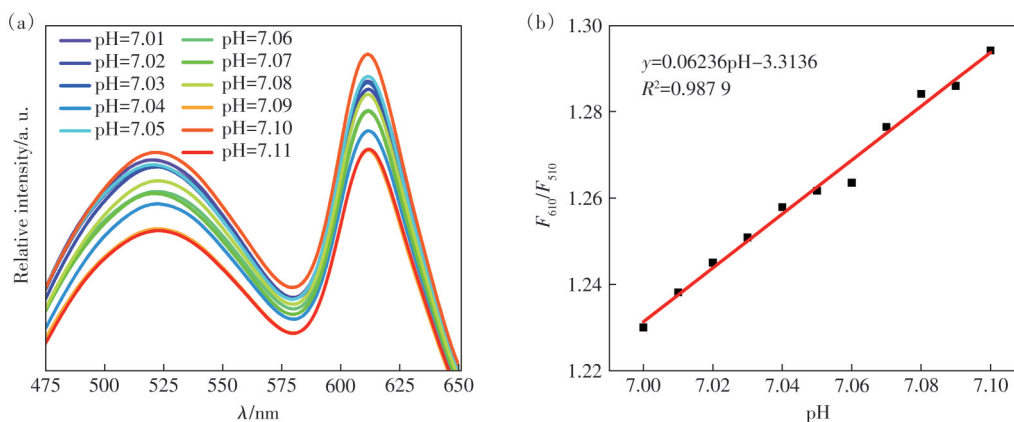


图 5 (a) 探针 σ 的线性范围中间值的 11 次荧光测量结果; (b) 相同中间值的 11 次测量的线性关系
Fig.5 (a)The result is from 11 fluorescence measurements at the median value of probe σ . (b)The linear relationship of 11 measurements at the same median value

表 5 线性范围中间值进行 11 次测量值,其对应的 F_{610}/F_{510} 比值

Tab. 5 Perform 11 measurements for the median value within the linear range, corresponding to the F_{610}/F_{510} ratio

pH 值	F_{510}	F_{610}	F_{610}/F_{510}	F_{610}/F_{510} 平均值	三倍标准偏差 3σ
7.00	866.70	1066.00	1.2300		
7.01	844.67	1045.82	1.2381		
7.02	853.36	1062.47	1.2450		
7.03	759.14	949.56	1.2508		
7.04	855.61	1076.14	1.2578		
7.05	790.49	997.31	1.2616	1.2625	0.06236
7.06	787.43	994.92	1.2635		
7.07	810.53	1034.34	1.2764		
7.08	704.70	904.83	1.2840		
7.09	877.03	1127.76	1.2859		
7.10	700.37	906.32	1.2941		

对微小pH波动具有极强的分辨能力。

进一步验证了11次平行测量的荧光发射光谱(图5(a))呈现高度重叠特征,对应的 F_{610}/F_{510} 比值在重复测试中保持稳定(图5(b)),直观印证了探针的优良重现性。本研究通过精密统计学方法确立的检出限参数,不仅从定量角度证实了HCDs探针的高灵敏度核心特性,更为其实际样品检测的可靠性提供了坚实的方法学支撑,尤其在强酸性环境监测、高精度pH溯源等对检测精度要求严苛的场景中,该探针的超低检出限优势使其展现出独特的应用潜力,进一步拓宽了碳点基pH探针的技术应用边界。

为验证HCDs pH探针对目标pH响应的特异性、评估共存干扰物质对其荧光响应信号稳定性

的影响,本文选取浓度均为10 mmol/L的 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 及葡萄糖为干扰物质,在pH为2,6,11条件下开展测试,各干扰实验组的相对偏差(RD)均小于3.0%(其结果依次为:pH=2时,1.1%、1.5%、0.5%、1.5%、1.7%;pH=6时,2.3%、1.2%、1.5%、1.2%、2.3%;pH=11时,2.6%、1.2%、1.1%、1.2%、2.2%)。证实所选共存干扰物质对HCDs pH探针的pH响应信号无显著干扰,该探针具备良好的选择性。

从表6可以看出,以红蓝草为原料,160 °C热解15 min即得高结晶双发射碳点,单探针全量程覆盖pH 0~14,强酸区检出限低至0.08 pH单位;比率信号自校准,同步满足高精度与现场快检,综合性能领先。

表6 前驱体、检测范围、检测限、应用性能四个方面对比

Tab. 6 Comparison from four aspects: precursor, detection range, detection limit, and application performance

序号	前驱体	检测范围	检测限	应用性能
1	红蓝草(生物质)	0~14	0.08/0.48	便携式sRGB色卡定量;自校准比率信号,抗基质干扰;未做细胞成像,但材料低毒,具备生物成像潜力
2 ^[9]	柠檬酸+乙二醇	4~10	0.15	仅缓冲液验证,未报道实际样品或成像
3 ^[8]	香蕉皮(生物质)	2~12	0.32	湖水、饮料比色检测,回收率96%~104%;无光毒性,但未做细胞成像
4 ^[19]	尿素+柠檬酸	3~11	0.21	缓冲液+细胞内pH成像(HeLa),比率成像精度 ± 0.06 pH
5 ^[21]	葡萄糖+谷胱甘肽	4~10	0.18	仅限PBS缓冲液,未报道实际样品或成像
6 ^[20]	橘子皮(生物质)	3~12	0.25	湖水、自来水比色检测,回收率98%~103%;无光毒性,但未做细胞成像
7 ^[23]	对苯二胺+柠檬酸	1~13	0.10	细胞内比率成像(HEK293),pH精度 ± 0.05
8 ^[15]	茶叶渣(生物质)	2~11	0.30	湖水、河水比色检测,回收率95%~105%;无光毒性,但未做细胞成像
9 ^[22]	PEI+葡萄糖	4~10	0.20	缓冲液+细胞内成像(MCF-7),比率成像精度 ± 0.07 pH
10 ^[14]	柠檬酸+半胱氨酸	3~11	0.22	缓冲液+纸基微阵列,pH精度 ± 0.1

本研究研制的HCDs基于pH比率荧光探针,其传感行为源于ESIPT与ICT双机制的协同调控,具体表现为:(1)结构特性与光物理机制的关联:通过红外光谱(FT-IR)与X射线光电子能谱(XPS)表征(图2),HCDs表面官能团分布明确可知,HCDs具有共轭碳骨架($\text{C}=\text{C}/\text{C}\equiv\text{C}$)构成刚性 sp^2/sp 杂化碳核,为光激发后的电荷转移提供稳定载体;极性功能基团:包括羟基/氨基($-\text{OH}/-\text{NH}_2$)、羰基($\text{C}=\text{O}$)、碳氮键($\text{C}-\text{N}$)及碳碳三键($\text{C}\equiv\text{C}$),兼具质子传递与电荷调控功能。(2)pH比率荧光依赖的ESIPT-ICT耦合效应:ESIPT主导双发射特性:①酸性条件(pH 0~3)。羧基($-\text{COOH}$)质子化促进激发态质子迁移,形成酮式(K,610 nm)与烯醇式(E,510 nm)互变异构体,双峰强度同步增强, F_{610}/F_{510} 比值随pH升高呈线性增长($R^2=0.9989$);其次,在弱酸性、中性和碱性条件(pH 4~14):羧基去质子化($-\text{COO}^-$)引发表面电荷排斥,抑制

质子转移路径,双峰强度衰减且比值降低($R^2=0.9928$);②ICT增强检测灵敏度:供体-受体体系中:共轭碳核与羰基($\text{C}=\text{O}$)、氨基($-\text{NH}_2$)形成电荷转移通道,激发态下发生电子重排;pH调控电子分布:酸性环境中质子化氨基($-\text{NH}_3^+$)增强供体能力,羰基作为受体强化ICT效应;碱性条件下一 COO^- 的高电子密度削弱供体-受体相互作用,导致荧光响应减弱;③双机制协同作用:ESIPT与ICT的耦合通过以下途径实现高精度pH检测:信号放大:ESIPT通过质子转移调控双发射强度比,ICT通过电荷重排放大pH诱导的电子扰动;抗干扰能力:双发射比值(F_{610}/F_{510})的自校准特性有效消除环境噪声,提升检测可靠性。本研究通过官能团定向修饰与双机制协同设计,突破了传统单机制探针的局限性,为宽范围(pH 0~14)、高精度pH传感提供了新策略,同时为碳点在多功能荧光器件中的应用奠定了理论基础。

4 结 论

本研究成功研制了一种基于红蓝草生物质碳点(HCDs)的高性能比率型pH荧光探针,该探针在440 nm单波长激发下于510 nm和610 nm处呈现稳定双发射峰,其荧光强度比值(F_{610}/F_{510})在pH 0~3和4~14区间均表现出优异的线性响应($R^2 > 0.99$),检出限分别低至0.08 pH单位和0.48 pH单位,可实现从强酸到强碱的全范围、高灵敏度pH检测;经CIE色度坐标转换后,该探针还具备可视化检测能力,为便携式检测设备的开发奠定了技术基础,而其优异传感性能源于表面官能团

调控下激发态分子内质子转移(ESIPT)与分子内电荷转移(ICT)的协同效应^[23]。该红蓝草基比率型荧光碳点(HCDs)具有优异的实际应用潜力:可实现全pH范围线性响应,适配极端酸碱环境;双发射自校准赋予强抗干扰性;生物质基特性使其绿色环保、生物相容性好,未来该探针可向集成化传感芯片、多参数环境监测仪及便携式医学检测设备转化,产业化前景良好。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250261>

参 考 文 献:

- [1] XIONG X L, MA Y P, LIU H, *et al.* Efficient and accurate pH determination with pH test strips based on machine learning [J]. *Anal. Chem.*, 2024, 96(28): 11498-11507.
- [2] 许盼英, 李天依, 王小卉, 等. 一种新型比率荧光毛细管pH传感器的制备及性能 [J]. *发光学报*, 2024, 45(1): 177-183.
XU P Y, LI T Y, WANG X H, *et al.* Preparation of a novel ratiometric fluorescent capillary-based pH sensor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(1): 177-183. (in Chinese)
- [3] CHUNG S, BRESHEARS L E, GONZALES A, *et al.* Norovirus detection in water samples at the level of single virus copies per microliter using a smartphone-based fluorescence microscope [J]. *Nat. Protoc.*, 2021, 16(3): 1452-1475.
- [4] LI M F, FANG H B, JI Y F, *et al.* Rational design of ratiometric Fe^{3+} fluorescent probes based on FRET mechanism [J]. *Chem. Res. Chin. Univ.*, 2022, 38(1): 67-74.
- [5] JING H H, BARDAKCI F, AKGÖL S, *et al.* Green carbon dots: synthesis, characterization, properties and biomedical applications [J]. *J. Funct. Biomater.*, 2023, 14(1): 27.
- [6] ZHENG X T, ANANTHANARAYANAN A, LUO K Q, *et al.* Glowing graphene quantum dots and carbon dots: properties, syntheses, and biological applications [J]. *Small*, 2015, 11(14): 1620-1636.
- [7] 安玉龙, 刘灿, 徐开蒙, 等. 生物质碳点荧光材料在生物医药领域中的应用 [J]. *材料导报*, 2022, 36(22): 20100133.
AN Y L, LIU C, XU K M, *et al.* Application of biomass carbon dot fluorescence materials in biomedical field [J]. *Mater. Rep.*, 2022, 36(22): 20100133. (in Chinese)
- [8] SHANGGUAN J F, HE D G, HE X X, *et al.* Label-free carbon-dots-based ratiometric fluorescence pH nanoprobes for intracellular pH sensing [J]. *Anal. Chem.*, 2016, 88(15): 7837-7843.
- [9] RAVISHANKAR S, KALAI T, MACHINA A, *et al.* Elongated carbon dots with ratiometric fluorescence for biomedical pH sensing [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2025, 8(40): 19483-19496.
- [10] LIU Q F, CHEN H, MI R Y, *et al.* Biomass-derived carbon dots: preparation, properties, and applications [J]. *Nanomaterials*, 2025, 15(16): 1279.
- [11] WANG Y F, HU A G. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(34): 6921-6939.
- [12] ZHU S J, SONG Y B, ZHAO X H, *et al.* The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective [J]. *Nano Res.*, 2015, 8(2): 355-381.
- [13] GEORGAKILAS V, PERMAN J A, TUCEK J, *et al.* Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(11): 4744-4822.
- [14] 刘子江, 苗润泽, 任卫杰, 等. 氮和硼元素共掺杂对碳点荧光的调控机制 [J]. *发光学报*, 2023, 44(11): 1981-1989.

- LIU Z J, MIAO R Z, REN W J, *et al.* Regulations of N and B co-doping on carbon dots fluorescence [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(11): 1981-1989. (in Chinese)
- [15] HE C, XU P, ZHANG X H, *et al.* The synthetic strategies, photoluminescence mechanisms and promising applications of carbon dots: current state and future perspective [J]. *Carbon*, 2022, 186: 91-127.
- [16] WANG H, SUN C, CHEN X R, *et al.* Excitation wavelength independent visible color emission of carbon dots [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(5): 1909-1915.
- [17] TEYMOURINIA H, SALAVATI-NIASARI M, AMIRI O, *et al.* Synthesis of graphene quantum dots from corn powder and their application in reduce charge recombination and increase free charge carriers [J]. *J. Mol. Liq.*, 2017, 242: 447-455.
- [18] 何松杰, 张清梅, 张路鹏, 等. pH响应型碳点的荧光机制和生物医学应用 [J]. *发光学报*, 2022, 43(1): 137-151.
HE S J, ZHANG Q M, ZHANG L P, *et al.* Fluorescence mechanism and biomedical applications of pH-responsive carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(1): 137-151. (in Chinese)
- [19] MENG Y T, LIU Y, GUO Q Z, *et al.* Strategy to synthesize dual-emission carbon dots and their application for pH variation and hydrogen sulfide sensing and bioimaging [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2023, 293: 122483.
- [20] ZHOU Y J, YE C Y, ZHANG J C, *et al.* Mechanistic insights into pH-sensitive photoluminescence of carbon dots: the role of carboxyl group [J]. *J. Chem. Phys.*, 2024, 161(23): 234704.
- [21] ZHU J T, CHU H Y, SHEN J W, *et al.* Carbon quantum dots with pH-responsive orange-/red-light emission for fluorescence imaging of intracellular pH [J]. *Microchim. Acta*, 2023, 190(1): 21.
- [22] ZHANG M, YU H M, TANG X D, *et al.* Multifunctional carbon dots-based fluorescence detection for Sudan I, Sudan IV and tetracycline hydrochloride in foods [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(23): 4166.
- [23] LI H X, SU D D, GAO H, *et al.* Design of red emissive carbon dots: robust performance for analytical applications in pesticide monitoring [J]. *Anal. Chem.*, 2020, 92(4): 3198-3205.



袁西霞(2003-),女,云南曲靖人,硕士研究生,2025年于长治学院获得学士学位,主要从事碳基纳米材料研制与应用研究。

E-mail: 3048164645@qq.com



黄彩艳(1999-),女,广西巴马人,硕士,2025年于云南师范大学获得硕士学位,主要从事碳基纳米材料研发与应用研究。

E-mail: 1441545062@qq.com



邓俊龙(1999-),男,贵州遵义人,硕士研究生,2023年于黔南民族师范学院获得学士学位,主要从事碳基纳米材料研制与应用研究。

E-mail: 1614462873@qq.com



汪正良(1977-),男,安徽东至人,博士,教授,博士生导师,2006年于中山大学获得博士学位,主要从事无机发光材料与器件研究。

E-mail: wangzhengliang@foxmail.com



王琴(1985-),女,重庆人,博士,高级实验师,硕士生导师,2024年于云南师范大学获得博士学位,主要从事低维材料、光电材料的研制与应用研究。

E-mail: wqin@foxmail.com