

基于氮掺杂碳点的 Cr(VI)和盐酸金霉素荧光定量分析及智能手机可视化传感研究

许美佳, 张嘉新, 庞 晶, 唐晓丹, 于洪梅*

(辽宁科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 以葡萄糖为碳源、间苯二胺为氮源,通过水热法制备了氮掺杂碳点(N-CDs)。该N-CDs具有较大的Stokes位移($\Delta\lambda=100$ nm),可用于高灵敏检测Cr(VI)和盐酸金霉素(CTC)。N-CDs表面的官能团与Cr(VI)相互作用形成基态复合物,引发静态猝灭,同时协同电子转移和内滤效应加剧了荧光猝灭,在0.2~300 $\mu\text{mol/L}$ 线性范围内,检出限低至35.7 nmol/L。此外,结合手机智能成像技术,可实现Cr(VI)的可视化定量分析,检出限为0.38 $\mu\text{mol/L}$ 。基于静态猝灭和内滤效应,N-CDs也可在0.1~200 $\mu\text{mol/L}$ 范围内检测CTC,检出限为10.4 nmol/L。将该方法应用于电镀废水中Cr(VI)、牛奶及盐酸金霉素软膏中CTC的检测,加标回收率为94.0%~104.0%,相对标准偏差均小于3.3%。该方法为环境、食品及药物领域的快速检测提供了切实可行的解决方案,也为Cr(VI)的便携可视化检测提供了新思路。

关键词: 氮掺杂碳点; 可视化检测; Cr(VI); 盐酸金霉素; 猝灭机理

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260070

CSTR: 32170.14.CJL.20260070

Research on Fluorescence Quantitative Analysis of Cr(VI) and Chlortetracycline Hydrochloride Based on Nitrogen-Doped Carbon Dots and Smartphone Imaging Sensing

XU Meijia, ZHANG Jiixin, PANG Jing, TANG Xiaodan, YU Hongmei*

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

* Corresponding Author, E-mail: seesea0304@163.com

Abstract: Nitrogen-doped carbon dots (N-CDs) were prepared by the hydrothermal method using glucose as the carbon source and m-phenylenediamine as the nitrogen source. The N-CDs have a large Stokes shift ($\Delta\lambda=100$ nm) and can be used for highly sensitive detection of Cr(VI) and chlortetracycline hydrochloride (CTC). The functional groups on the surface of N-CDs interact with Cr(VI) to form a ground-state complex, causing static quenching. At the same time, the photoinduced electron transfer and internal filtering effects intensify the fluorescence quenching. Within the linear range of 0.2 to 300 $\mu\text{mol/L}$, the detection limit is as low as 35.7 nmol/L. In addition, by integrating the intelligent imaging technology of mobile phones, the visual quantitative analysis of Cr(VI) can be achieved, with a detection limit of 0.38 $\mu\text{mol/L}$. Based on static quenching and the inner filter effect, N-CDs can also be used to detect CTC within the range of 0.1 to 200 $\mu\text{mol/L}$, with a detection limit of 10.4 nmol/L. The method has been applied to the detection of Cr(VI) in electroplating wastewater, CTC in milk and chlortetracycline hydrochloride ointment. The spiked recovery rates ranged from 94.0% to 104.0%, and the relative standard deviations were all less than 3.3%. The method offers a practical and feasible solution for rapid detection in the fields of environment, food, and medicine, and also provides a new idea for portable and visual detection of Cr(VI).

Keywords: Nitrogen-doped carbon dots; Visual detection; Cr(VI); Chlortetracycline hydrochloride; Quenching mechanism

1 引 言

铬及其化合物凭借优异的耐磨性、柔韧性与着色性,在电镀、金属加工、染料合成等领域应用广泛^[1-2]。然而,生产与废物处理过程中产生的含铬污染物往往造成严重的环境污染,其中六价铬(Cr(VI))的问题尤为突出^[3]。Cr(VI)具有高毒性,过量摄入会引发肺癌、肾脏损害、神经疾病及肾功能障碍等健康问题^[4]。盐酸金霉素(Chlortetracycline hydrochloride, CTC)作为广谱抗生素,因其高效的抗菌活性,被广泛用于畜牧业的疾病防治与促进动物生长^[5-6]。但 CTC 在动物体内难以代谢,其残留物会随动物排泄物进入土壤与水体,对生态环境和人类健康构成潜在风险^[7]。目前,检测 Cr(VI)与 CTC 的方法包括石墨炉原子吸收光谱法^[8]、电感耦合等离子体质谱法^[9]、离子色谱法^[10]、高效液相色谱法^[11]等。然而,这些方法或依赖昂贵设备,或检测流程复杂,或检测条件易受环境制约,在现场分析中的适用性也相对有限。因此,开发简便、稳定、高效的 Cr(VI)与 CTC 检测方法,对环境保护和公共健康保障具有重要应用价值。

碳点(Carbon dots, CDs)作为一类新型荧光纳米材料,具有良好的水溶性、生物相容性、光学稳定性以及简单的合成工艺等优势^[12-13],已被广泛应用于重金属离子^[14-16]、抗生素^[7,17-18]等目标物的荧光传感领域。值得注意的是,CDs 表面存在不同的官能团,其化学性质与结构可通过杂原子掺杂进行调节^[19]。在各类掺杂元素中,由于 N 的原子大小与价电子特性具有良好适配性,使其成为 CDs 最常用的掺杂原子^[20]。此外,杂原子掺杂能显著改善 CDs 的光学性能,进而提升其在传感检测中的灵敏度与选择性^[21]。Wang 等人^[14]以甲基甘氨酸二乙酸三钠盐和乙二胺为原料,合成了一种氮掺杂 CDs,并将其用于 Cr(VI)的检测,检出限为 2.1 $\mu\text{mol/L}$ 。Ma 等人^[7]以氯化铵为氮源制备了氮掺杂 CDs,可以有效地定量检测 CTC,其线性范围为 5-350 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 0.17 $\mu\text{mol/L}$ 。Li 等人^[18]以茜素红和三聚氰胺为原料,通过水热法合成的氮掺杂 CDs 可用于检测 CTC,检出限为 17 nmol/L。这些研究表明,CDs 传感技术已成为分析领域的重要手段之一。但现有基于 CDs 的荧光检测方法的检测对象多集中于单一目标物,不仅效率低、成本高,也缺乏与现场快速检测的有效结合,而且灵

敏度仍有提升空间。因此,开发一种将氮掺杂 CDs 与便携智能手机成像技术相结合的检测方法,不仅可大幅度提升传感技术的灵敏度,更为现场快速检测提供了便携性与实用性。

基于此,本研究以葡萄糖为碳源、间苯二胺为氮源,采用水热法合成氮掺杂碳点(N-CDs),用于 Cr(VI)和 CTC 的高灵敏分析。对 N-CDs 的形貌结构、光学性质和稳定性进行了探究,并结合荧光光谱、紫外吸收光谱、荧光寿命、电化学测试、FTIR 和 XPS 等表征,揭示了 Cr(VI)和 CTC 导致 N-CDs 荧光猝灭的机制。此外,通过对比加入 Cr(VI)前后的 N-CDs 溶液灰度值变化实现现场可视化分析,构建了荧光法与智能手机成像检测相结合的分析方法。将 N-CDs 应用于电镀废水中 Cr(VI)、牛奶及盐酸金霉素软膏中 CTC 的检测,并通过加标回收实验验证了该方法的准确性与实际应用价值,为环境监测、食品安全及药品质量控制领域提供了新的工具。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

间苯二胺、葡萄糖、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和实验所用无机化合物均购自国药集团化学试剂有限公司;盐酸金霉素、氨基酸及相关药物购自上海阿拉丁生化科技有限公司。实验所用试剂均为分析纯,所用水为电导率大于 18.2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$ 的超纯水,磷酸盐缓冲溶液按分析化学手册配制^[22]。

JEM-ARM2100F 高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, 荷兰 Philips-FEI 公司)、X'pert Powder X 射线衍射仪(XRD, 荷兰帕纳科公司)、ESCALAB 250 Xi 光谱仪(XPS, 美国赛默飞世尔科技有限公司)、IRXross 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 日本岛津公司)、TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(UV-vis, 北京普析仪器有限责任公司)、FS5 荧光分光光度计(英国爱丁堡公司)、Series1100 高效液相色谱仪(HPLC, 美国安捷伦科技股份有限公司)、PQ9000 电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES, 德国耶拿分析仪器股份有限公司)。

2.2 N-CDs 制备

称取 0.2000 g 葡萄糖与 0.1000 g 间苯二胺,将二者溶解于 10 mL 去离子水中,随后转移至 50 mL 反应釜内,置于干燥箱中,在 200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 8 h。反应结束后,所得溶液依次经离心、过滤、透析及旋蒸处理,再经冻干干燥得到 N-CDs 粉末。

将该N-CDs粉末溶解于pH=3.0的缓冲液中, 配制浓度为2.00 mg/mL的N-CDs储备液, 于4°C冷藏环境中保存, 以备后续检测使用。

2.3 荧光检测Cr(VI)和CTC

在比色皿中加入0.20 mg/mL的N-CDs(pH=3.0)溶液, 分别向其中滴加不同浓度的Cr(VI)溶液(0-680 $\mu\text{mol/L}$)或CTC溶液(0-200 $\mu\text{mol/L}$), 保持测量体系总体积为2 mL, 孵育2 min后, 于405 nm激发波长下测定其荧光光谱。

2.4 基于智能手机成像检测Cr(VI)

在暗室环境下, 将365 nm紫外灯固定为激发光源, 保持检测角度与拍摄位置恒定, 使用智能手机(Vivo X27)记录0.20 mg/mL N-CDs溶液加入不同浓度Cr(VI)溶液后荧光颜色的变化。随后通过手机中的识色软件读取图像对应区域的R、G、B数值, 并完成后续的图像处理与分析。

2.5 样品处理

电镀废水样本取自电镀厂清水池(新东北电气集团高压开关有限公司), 伊利纯牛奶及CTC软膏分别购自当地超市与药店。电镀废水与牛奶经0.22 μm 滤膜过滤后, 滤液置于4°C冰箱冷藏保存, 以备后续分析检测。称取1 g CTC软膏, 加入10 mL超纯水, 超声振荡20 min后, 将混合均匀的溶液离心10 min, 上清液经0.22 μm 滤膜过滤后备用。

3 结果与讨论

3.1 N-CDs的表征

通过透射电镜对N-CDs的形貌进行了表征。如图1A所示, N-CDs分散性良好, 其晶格间距为0.21 nm(内插图), 对应石墨的(100)晶面^[7], N-CDs的平均粒径为 2.33 ± 0.038 nm(图1B)。图1C的XRD测试结果显示, N-CDs在 22.3° 处呈现一个宽峰, 表明其具有高度无序的碳结构^[3]。利用FTIR对N-CDs的表明官能团进行了分析, 结果如图1D所示。3346 cm^{-1} 和3209 cm^{-1} 处的吸收峰分别由O-H和N-H的伸缩振动产生^[6], 1600 cm^{-1} 和1430 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应C=O和C=C键的伸缩振动^[5], 1330 cm^{-1} 和1093 cm^{-1} 处的吸收峰则分别对应C-N和C-O键的伸缩振动^[6]。全谱XPS图2A中显示了三个明显的峰位, 分别对应C1s(284.12 eV)、O1s(531.26 eV)和N1s(399.38 eV), 其占比分别为67.59%、25.79%和6.61%。图2B中284.16 eV、285.57 eV和288.14 eV的电子结合能分别对应C=C、C-O和C=O键^[2,7]。图2C显示, 电子结合能为531.23 eV和532.66 eV的峰分别归属于C=O键和C-O键^[17]。图2D中398.5 eV和399.9 eV的结合能分别对应于吡啶N和N-H结构^[17]。XPS结果与FTIR结果一致, 表明N-CDs表面含有大量亲水基团, 使其具备良好的水溶性, 这

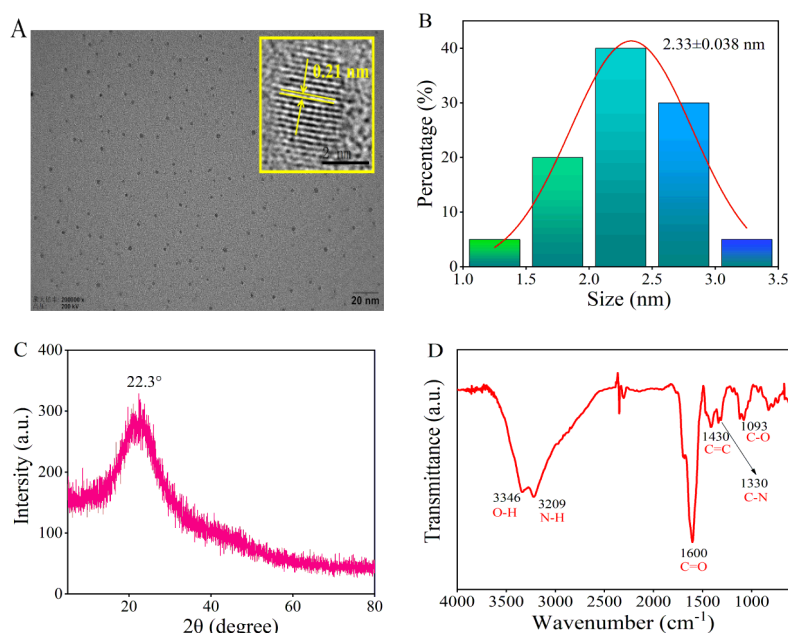


图1 N-CDs的TEM图(A)(插图:HRTEM图);粒径分布图(B);XRD图(C)和FTIR图(D)。

Fig. 1 TEM image (A) (Inset: HRTEM image), particle size distribution (B), XRD pattern (C), FTIR spectrum (D) of N-CDs.

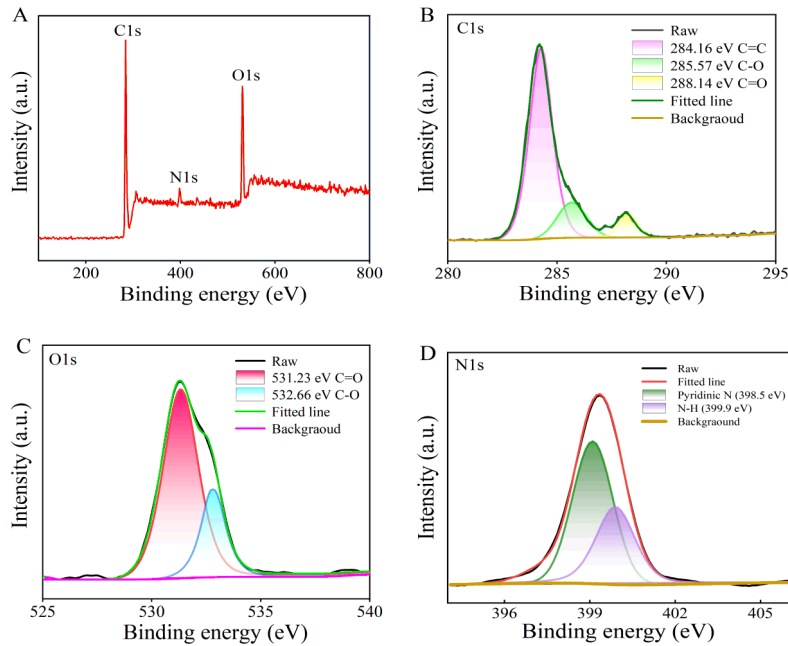


图2 N-CDs的XPS图(A);C1s分峰拟合图(B);O1s分峰拟合图(C)和N1s分峰拟合图(D)。

Fig. 2 XPS spectrum (A), C1s peak fitting (B), O1s peak fitting (C), and N1s peak fitting (D) of N-CDs.

有利于其在传感检测领域的应用。同时,光谱分析也证实N原子成功掺入碳骨架和表面,成功制备了氮掺杂CDs。

3.2 N-CDs光学性质和稳定性

通过UV-vis吸收光谱与荧光光谱,对N-CDs的光学性质及其发光机制进行了探究。图3A中N-CDs的吸收曲线显示在222 nm和312 nm处出现两个特征吸收峰。其中222 nm处的吸收峰归因于C=C的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[7]。此外,312 nm处的吸收峰对应于C=O/C-O键的 $n-\pi^*$ 能级跃迁^[5]。由图3A荧光光谱分析可知,N-CDs在405 nm处具有最佳激发波长,发射峰则位于505 nm。其较大的Stokes有助于规避激发光与发射光的信号干扰,

有效增强检测体系的灵敏度与准确性^[23],并且N-CDs在365 nm紫外灯的照射下能够发出明亮的绿色荧光(图3A插图)。由图3B可以看出,随着激发波长由300 nm增大到450 nm,N-CDs的荧光发射峰逐渐发生红移,表现出明显的激发波长依赖性。该特性不仅验证了N-CDs表面缺陷的成功引入,也进一步证实其发光机制主要由表面态主导的缺陷发光^[24]。在N-CDs的制备过程中,吡啶氮作为杂原子成功掺杂进入碳骨架,破坏了原有碳骨架的电子云分布,形成杂原子缺陷态。同时,N-H作为表面官能团与周围基团形成氢键作用,进一步调控N-CDs的表面态能级,二者共同构成了发光中心的重要组成部分^[25]。以硫酸奎宁为参

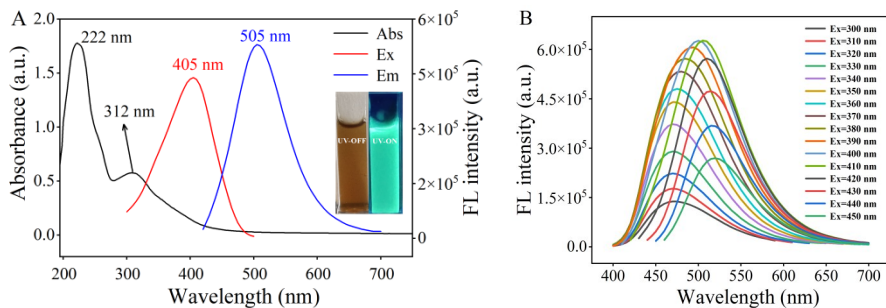


图3 N-CDs的UV-vis吸收光谱、荧光激发与发射光谱(A)(插图:日光与紫外灯照射下N-CDs的实物照片);不同激发波长下N-CDs荧光发射光谱(B)。

Fig. 3 UV-Vis absorption, fluorescence excitation and emission spectra of N-CDs (A) (Inset: photographs of N-CDs under sunlight and UV irradiation), fluorescence emission spectra of N-CDs at various excitation wavelengths (B).

比标准^[2,26], 计算得出 N-CDs 的相对荧光量子产率为 27.3%。

为探究 N-CDs 的稳定性, 考察了其在多种环境下的荧光响应。从图 4A 可见, 当 N-CDs 分散在浓度为 0.1-1.0 mol/L 的 NaCl、H₂O₂ 和 NaBH₄ 溶液中时, 其荧光强度未发生显著变化。图 4B 显示, 在紫外灯和氙灯照射 120 min, N-CDs 的荧光强度

仍保持稳定, 展现出很强的抗光漂白性。在 pH 3.0-13.0 的范围内(图 4C), N-CDs 的荧光强度在 pH 3.0-11.0 区间变化较小, 其中当 pH=3.0 时, N-CDs 的荧光强度达到最强。在长期稳定性测试中, N-CDs 溶液经 50 天放置后仍保持良好的荧光稳定性(图 4D)。这些优异的稳定性特性, 让 N-CDs 在实际应用中具备更高的可靠性。

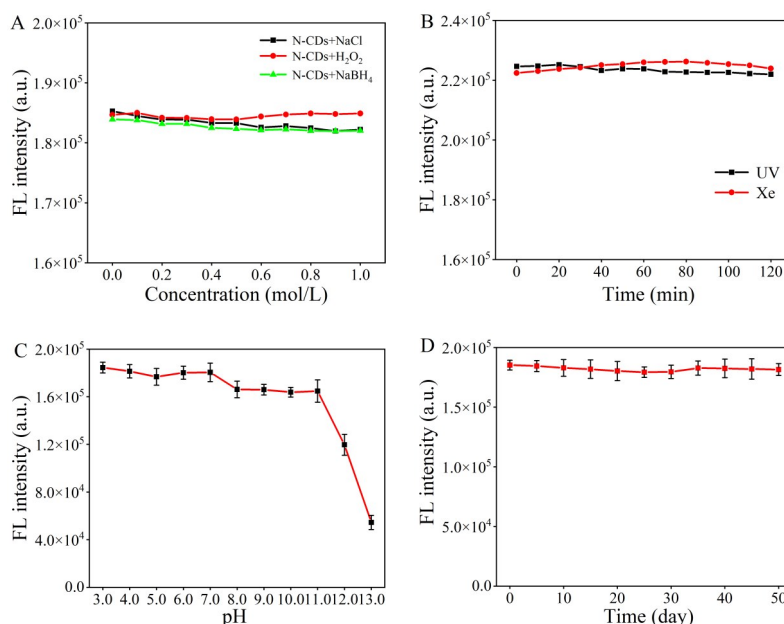


图 4 不同浓度的 NaCl、H₂O₂、NaBH₄(A); 紫外灯和氙灯照射时间(B); pH 值(C); 储存时间(D)对 N-CDs 荧光强度的影响。

Fig. 4 Influences of various concentrations of NaCl, H₂O₂, NaBH₄ (A), irradiation time under UV and Xe lamp (B), pH values (C), storage duration (D) on the fluorescence intensity of N-CDs.

3.3 荧光检测 Cr(VI) 和猝灭机理的探究

通过向 N-CDs 溶液中加入 33 种常见阴阳离子, 探究了 N-CDs 的选择性识别能力。如图 5A 所示, Cr(VI) 可强烈猝灭 N-CDs 的荧光, 而其他离子对 N-CDs 荧光的影响则相对较小。在其他离子存在的情况下, N-CDs 对 Cr(VI) 的选择性不受影响(图 5B), 说明该检测体系具有优异的抗干扰能力。通过测量含不同浓度 Cr(VI) 的 N-CDs 的荧光强度, 考察其检测灵敏度。如图 5C 所示, 随着 Cr(VI) 浓度升高, N-CDs 的荧光强度逐渐降低。图 5D 表明, 当 Cr(VI) 浓度在 0.2-300 μmol/L 范围时, 线性方程为 $F_0/F=0.01371X+1.2334$ (F_0 为 N-CDs 溶液的荧光强度, F 为滴加 Cr(VI) 后 N-CDs 溶液的荧光强度), 相关系数 (R^2) 为 0.9931。基于空白样品标准偏差 (σ) 与校准曲线斜率 (K), 根据检出限计算公式 $LOD=3\sigma/K$ ^[2], N-CDs 检测 Cr(VI) 的 LOD 为 35.7 nmol/L。如表 1 所示, 本文提出的方

法与已报道的基于 CDs 检测 Cr(VI) 的方法相比, 具有更高的灵敏度, 为实际样品中 Cr(VI) 的检测分析提供了高效解决方案。

进一步探究了 N-CDs 检测 Cr(VI) 的荧光猝灭机理。如图 6A 所示, N-CDs 的荧光发射区间与 Cr(VI) 在 300-400 nm 的吸收区间存在高度重叠, 推测该荧光猝灭现象由内滤效应^[29]所致。图 6B 显示, 在不同浓度 Cr(VI) 存在的条件下, N-CDs 的吸收光谱峰形与强度均发生明显变化, 这一现象表明 N-CDs 与 Cr(VI) 形成了基态复合物, 该过程可能由静态猝灭导致^[3]。通过比较加入 Cr(VI) 前后 N-CDs 的 FTIR 光谱(图 6C), 观察到加入 Cr(VI) 后 N-CDs 的氨基、羟基、羰基等官能团对应的吸收峰发生蓝移, 而且 670 cm⁻¹ 处的峰归属于 Cr-O 配位键的伸缩振动, 证实了 Cr(VI) 与 N-CDs 之间的确形成了基态复合物。基于公式(1) Stern-Volmer 方程^[30], 绘制 293、303、313 K 温度下 F_0/F 对 Cr(VI) 浓

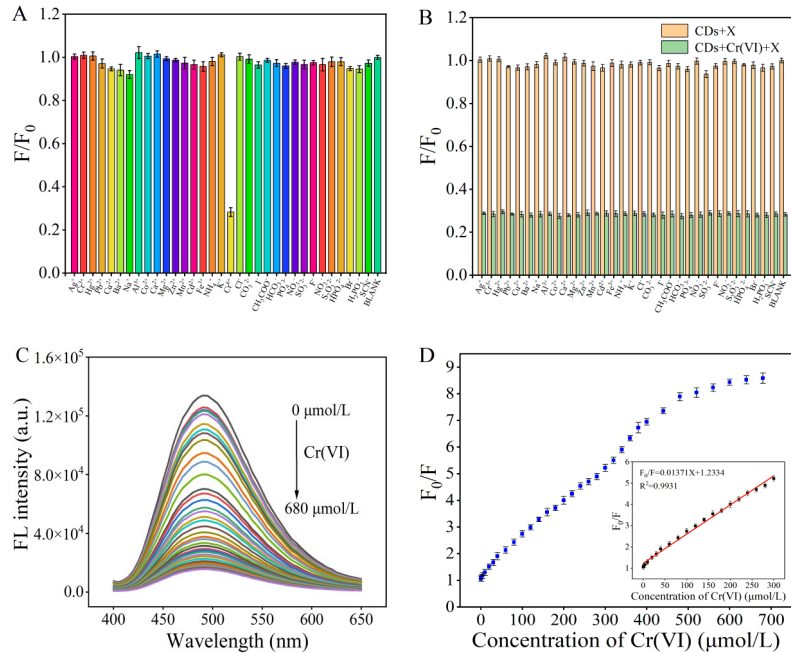


图5 N-CDs对不同阴阳离子的选择性(100 $\mu\text{mol/L}$)(A);N-CDs的抗干扰性能(Cr(VI):100 $\mu\text{mol/L}$,其他离子:100 $\mu\text{mol/L}$)(B);N-CDs检测Cr(VI)的荧光滴定光谱(C); F_0/F 随Cr(VI)浓度变化曲线(插图: F_0/F 与Cr(VI)浓度的线性关系)(D)。

Fig. 5 Selectivity of N-CDs toward various anions and cations (100 $\mu\text{mol/L}$) (A), anti-interference performance of N-CDs (Cr(VI): 100 $\mu\text{mol/L}$, other ions: 100 $\mu\text{mol/L}$) (B), fluorescence titration spectra of N-CDs for Cr(VI) detection (C), plot of F_0/F versus Cr(VI) concentration (Inset: linear correlation between F_0/F and Cr(VI) concentration) (D).

表 1 本方法与已报道基于CDs检测Cr(VI)方法的性能对比

Tab. 1 Performance comparison between the proposed method and reported CDs-based approaches for Cr(VI) detection

Fluorescence probe	Linear range/($\mu\text{mol/L}$)	LOD/(nmol/L)	Reference
N-CQDs	5~100	704	[1]
CQDs	1.5~78	1370	[2]
N,S-CQDs	7.5~33	110	[4]
CDs	1~125	600	[15]
CQDs	0.2~19	164	[27]
N-CQDs	10~100	2100	[14]
CQDs	20~90	3860	[28]
N-CDs	0.2~300	35.7	This work

度的拟合曲线(图6D)来进行验证。实验结果表明,随着温度升高, K_{SV} 从 1.69×10^4 L/mol降至 1.01×10^4 L/mol,这是由于温度升高会导致复合物发生解离,猝灭效率下降导致 K_{SV} 减小,符合静态猝灭特征^[1]。

$$F_0/F = 1 + K_{SV}[Q] \quad (1)$$

其中 K_{SV} 为猝灭常数, Q 为Cr(VI)的浓度。通过荧光寿命测试(图6E)可知,分别加入不同浓度的Cr(VI)后,N-CDs溶液的平均寿命分别为3.05 ns、2.97 ns和2.59 ns,高浓度Cr(VI)引发荧光寿命发生显著衰减,这可能由于激发态N-CDs将电子转

移至Cr(VI),导致了荧光寿命缩短。进一步通过测试N-CDs和Cr(VI)的循环伏安曲线,结合公式(2)^[31]、公式(3)^[3]及紫外光谱计算得到的能带隙 E_g ,计算了N-CDs和Cr(VI)的最低未占据分子轨道(LUMO)能级和最高占据分子轨道(HOMO)能级。

$$E_{LUMO} = -e(E_{red} + 4.4) \quad (2)$$

$$E_{HOMO} = E_{LUMO} - E_g \quad (3)$$

如图6F电子转移机理图所示,N-CDs的LUMO能级高于Cr(VI),因此电子可自发的从N-CDs向Cr(VI)转移。综上,N-CDs的荧光猝灭主要由静

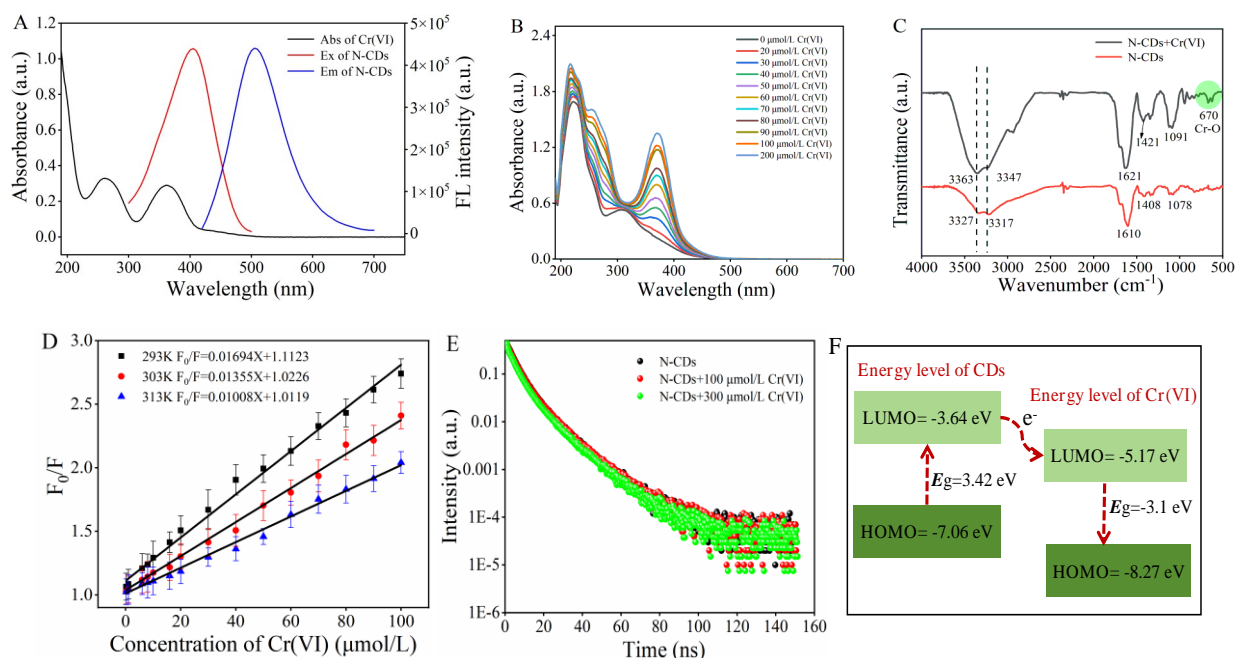


图6 Cr(VI)的UV-vis吸收光谱与N-CDs的荧光光谱(A);不同浓度Cr(VI)下N-CDs的UV-vis吸收光谱(B);添加Cr(VI)前后N-CDs的FTIR(C);不同温度下N-CDs-Cr(VI)体系的Stern-Volmer拟合曲线(D);有无Cr(VI)时N-CDs的荧光寿命曲线(E);电子转移机理图(F)

Fig. 6 UV-vis absorption spectrum of Cr(VI) and fluorescence spectrum of N-CDs (A), UV-vis absorption spectra of N-CDs at different concentrations of Cr(VI) (B), FTIR of N-CDs before and after addition of Cr(VI) (C), Stern-Volmer fitting curves of the N-CDs-Cr(VI) system at different temperatures (D), Fluorescence lifetime curves of N-CDs with and without Cr(VI) (E), Schematic diagram of electron transfer mechanism (F).

态猝灭所主导,并且协同电子转移和内滤效应加剧了N-CDs荧光猝灭。

3.4 智能手机成像检测

荧光碳点与智能手机成像检测技术相结合,借助智能手机便携通用、操作简便的优势,可实现便捷快速的现场检测。在紫外灯照射下,含有不同浓度Cr(VI)的N-CDs溶液颜色会发生变化,利用智能手机摄像头实时捕捉荧光颜色响应信号,再通过手机识色软件分析采集到的图像,将每张图像的颜色信息转化为对应的R、G、B值。随着Cr(VI)浓度增加,N-CDs在紫外灯下的亮绿色逐渐变暗(图7A)。如图7B所示,以B/G值作为响应信号时,其与Cr(VI)浓度在0-200 $\mu\text{mol/L}$ 区间内表现出良好的线性相关性,线性方程为 $B/G=0.0021X+0.8767$, $R^2=0.9914$,LOD为0.38 $\mu\text{mol/L}$ 。上述结果表明,所构建的基于N-CDs和智能手机的便携式检测平台对Cr(VI)具备优异的检测性能,具有潜在实际应用价值,可为环境水样中Cr(VI)的现场监测提供新型智能化检测工具。

3.5 荧光检测CTC和猝灭机理的探究

实验还考察了N-CDs对氨基酸及药物的选择性识别能力。图8A结果显示,CTC可猝灭N-CDs的荧光,而其他氨基酸和药物对N-CDs荧光无明显影响,表明N-CDs对CTC具有识别作用。由图8B可知,在其他物质存在的情况下,N-CDs检测CTC体系的荧光未受干扰,说明其具备优异的抗干扰能力。向N-CDs溶液中加入不同浓度的CTC后,体系的荧光强度随CTC浓度升高而逐渐降低(图8C)。向图8D结果表明,当CTC浓度处于0.1-200 $\mu\text{mol/L}$ 范围时, F_0/F 与CTC浓度呈线性关系(F 为滴加CTC后N-CDs溶液的荧光强度),线性方程为 $F_0/F=0.07888X+0.57356$, R^2 为0.9927,LOD为10.4 nmol/L。与已报道的基于CDs检测CTC的方法相比(表2),本研究建立的检测方法展现出更优异的灵敏度,为实际样品中CTC的检测分析提供了可靠的技术支撑。

通过荧光光谱、UV-vis吸收光谱、荧光寿命及电化学手段的系统研究,阐明了CTC导致N-CDs荧光猝灭的作用机理。如图9A所示,N-CDs的

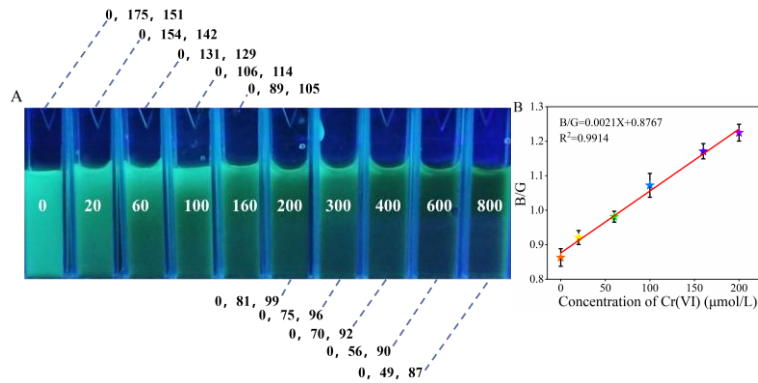


图 7 N-CDs 溶液加入不同浓度 Cr (VI) 后在紫外光照射下的实物照片(A); B/G 值与 Cr (VI) 浓度的线性关系曲线(B)。

Fig. 7 Photographs of N-CDs solutions under UV light irradiation after adding various concentrations of Cr(VI) (A), linear relationship curve between B/G value and Cr(VI) concentration (B).

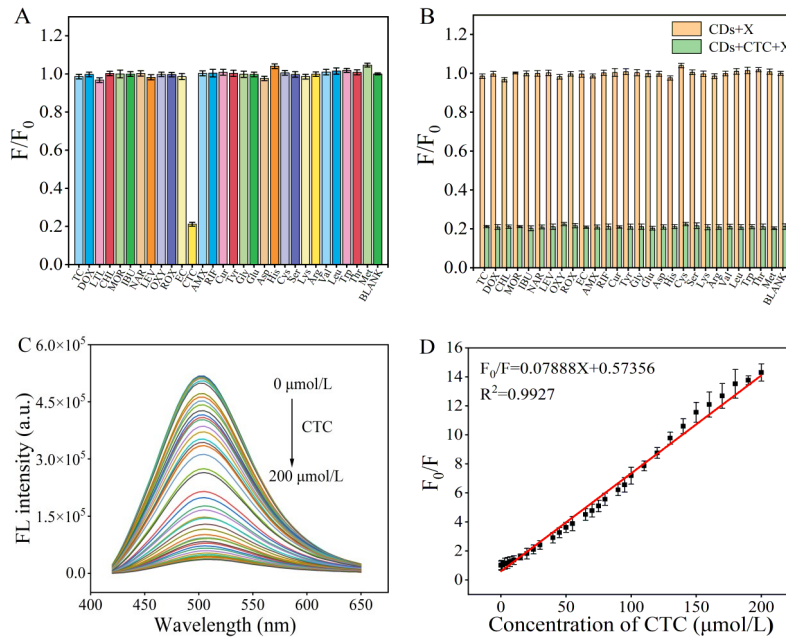


图 8 N-CDs 对氨基酸及药物分子的选择性 ($50 \mu\text{mol/L}$) (A); N-CDs 的抗干扰性能 (CTC: $50 \mu\text{mol/L}$, 其他氨基酸及药物: $50 \mu\text{mol/L}$) (B); N-CDs 检测 CTC 的荧光滴定光谱 (C); F_0/F 随 CTC 浓度的变化曲线 (D)。

Fig. 8 Selectivity of N-CDs toward amino acids and drug molecules ($50 \mu\text{mol/L}$) (A), anti-interference performance of N-CDs (CTC: $50 \mu\text{mol/L}$, other amino acids and drugs: $50 \mu\text{mol/L}$) (B), fluorescence titration spectra of N-CDs for CTC detection (C), curve of F_0/F varying with CTC concentration (D).

表 2 本方法与已报道基于 CDs 检测 CTC 方法的性能对比

Tab. 2 Performance comparison between the proposed method and reported CDs-based methods for CTC detection

Fluorescence probe	Linear range/ $(\mu\text{mol/L})$	LOD/ (nmol/L)	Reference
B-CDs	6~13	210	[5]
ROR-CDs	5~50	12.7	[6]
N-CDs	50~350	170	[7]
N-CDs	0.04~0.25	18.3	[18]
Mn-ZnSQDs	0.3~50	90	[32]
N/P-CQDs	10~100	30	[33]
CDs	0.8~10	169	[34]
N-CDs	0.1~200	10.4	This work

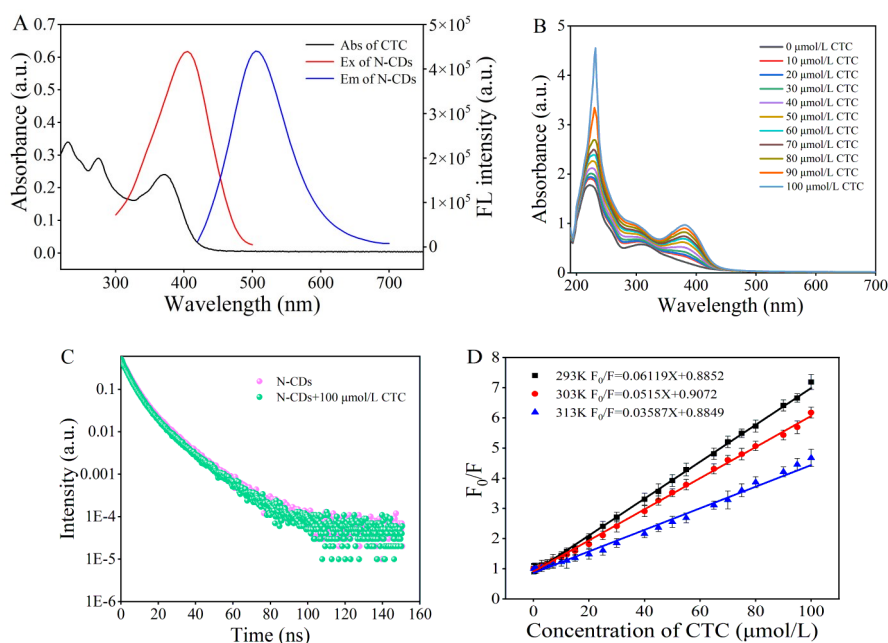


图9 CTC的紫外-可见吸收光谱与N-CDs的荧光光谱(A);不同浓度CTC存在下N-CDs的UV-vis吸收光谱(B);有无CTC时N-CDs的荧光寿命曲线(C);不同温度下N-CDs-CTC体系的Stern-Volmer拟合曲线(D)。

Fig. 9 UV-vis absorption spectrum of CTC and fluorescence spectrum of N-CDs (A), UV-vis absorption spectra of N-CDs with various concentrations of CTC (B), fluorescence lifetime curves of N-CDs in the absence and presence of CTC (C), Stern-Volmer fitting plots of N-CDs-CTC system at different temperatures (D).

光激发光谱与CTC的UV-vis吸收光谱存在一定程度的重叠,这表明内滤效应可能是引发N-CDs荧光猝灭的原因之一^[5]。图9B可以看出,N-CDs的吸收光谱发生了明显变化:随着CTC浓度的增加,N-CDs在312 nm处的吸收峰峰形逐渐趋于平缓,同时在400 nm处出现了新的吸收峰,可能形成了非荧光基态复合物,由此推测N-CDs检测CTC时的荧光猝灭现象可能存在静态猝灭机制。图9C显示,在高浓度CTC存在的情况下N-CDs的平均荧光寿命由3.05 ns变为2.89 ns,变化并不显著,荧光寿命测试结果排除了动态猝灭与荧光共振能量转移^[35]的可能性。为进一步验证猝灭机制是静态猝灭,根据公式(1)绘制了不同温度下

(293、303、313 K)下 F_0/F 和CTC浓度的拟合曲线。图9D结果表明,随着温度的升高, K_{SV} 从 6.12×10^4 L/mol减小至 3.59×10^4 L/mol,符合静态猝灭机制的特征^[36]。CTC分子含有共轭苯环、羟基、酰胺基等特征官能团,可通过氢键作用与N-CDs表面官能团结合形成稳定的复合物,加入CTC前后N-CDs的FTIR光谱(图10A)中羟基、氨基、羰基等特征峰位置发生蓝移证实了这一点。同时分析了含有CTC的XPS能谱图(图10B),C1s、N1s和O1s的原子比例分别为65.10%、6.46%和28.43%,与纯N-CDs相比,N元素原子比例相对降低,O元素比例增大。经分峰拟合结果(图10C-E)显示O1s和N1s的拟合峰面积发生变化,这表明CTC可能与

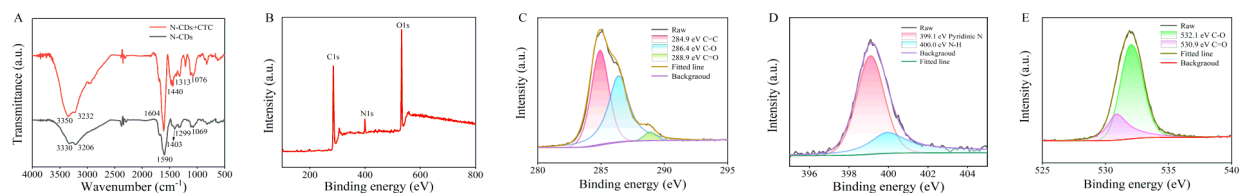


图10 添加CTC前后N-CDs的FTIR对比图(A);含有CTC的N-CDs的XPS谱图(B);C1s分峰拟合图(C);N1s分峰拟合图(D);O1s分峰拟合图(E)。

Fig. 10 FTIR comparison diagram of N-CDs before and after adding CTC (A), XPS spectra of N-CDs containing CTC (B), C1s peak-fitting diagram (C), N1s peak-fitting diagram (D), O1s peak-fitting diagram (E).

N-CDs 表面的特定元素形成了复合物,进一步证实了静态猝灭是 N-CDs 荧光猝灭的主要原因。通过循环伏安曲线测试,计算了 CTC 的 LUMO 能级和 HOMO 能级分别为 -3.61 eV 和 -6.59 eV, N-CDs 的 LUMO 能级低于 CTC,电子无法从 N-CDs 转移至 CTC,由此排除了电子转移的可能性。因此, N-CDs 检测 CTC 荧光猝灭的主要原因是静态猝灭与内滤效应的协同作用。

3.6 N-CDs 检测体系的抗干扰性能分析

当 Cr(VI) 或 CTC 浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 时, N-CDs 检测体系在 $\pm 5\%$ 的浓度误差允许范围内,对其他竞争离子、氨基酸及药物干扰的最大耐受倍数见表 3 和表 4。结果表明,所构建的 N-CDs 检测体系对常见竞争离子、氨基酸及药物具有较高的干扰耐受能力,能够有效消除实际样品中复杂基质的干扰,为 Cr(VI) 和 CTC 的精准检测提供了可靠支撑。

表 3 N-CDs 检测 Cr(VI) 时其他离子干扰的最大耐受倍数

Tab. 3 Maximum tolerance multiples of other interfering ions during Cr(VI) detection by N-CDs

Coexisting ions	Tolerance fold	Coexisting ions	Tolerance fold	Coexisting ions	Tolerance fold
Na ⁺	110	Cu ²⁺	15	NO ₃ ⁻	110
K ⁺	110	Mn ²⁺	20	ClO ⁻	100
NH ₄ ⁺	100	Zn ²⁺	20	HCO ₃ ⁻	110
Mg ²⁺	70	Cd ²⁺	20	CH ₃ COO ⁻	110
Ca ²⁺	50	Fe ³⁺	10	SO ₄ ²⁻	60
Ba ²⁺	40	Pb ²⁺	10	CO ₃ ²⁻	50
Al ³⁺	40	Ag ⁺	20	F ⁻	20
Cr ³⁺	20	Co ²⁺	10	PO ₄ ³⁻	40
Ni ²⁺	20	Cl ⁻	110	Br ⁻	25

表 4 N-CDs 检测 CTC 时其他氨基酸与药物干扰的最大耐受倍数

Tab. 4 Maximum tolerance multiples of other amino acids and drug interference during CTC detection by N-CDs

Coexisting substances	Tolerance fold	Coexisting substances	Tolerance fold	Coexisting substances	Tolerance fold
Tetracycline Hydrochloride	30	Amoxicillin	20	Arg	25
Doxycycline	20	Rifampicin	10	Val	30
Chloramphenicol	10	Curcumin	15	Leu	20
Morin	5	Epicatechin	20	Trp	40
Ibuprofen	25	Glu	30	Thr	35
Naringin	30	Asp	20	Met	30
Levofloxacin	40	Gly	25	Ser	50
Oxytetracycline	5	His	30	Lys	20
Roxithromycin	20	Cys	15	Tyr	30

3.7 样品分析

为验证 N-CDs 荧光传感方法在实际检测中的可靠性,本研究选取电镀废水、盐酸金霉素软膏及牛奶为实际样品,分别开展 Cr(VI) 与 CTC 的检测,并采用标准方法进行验证。如表 5 所示,荧光法

测定电镀废水中 Cr(VI) 的结果与 ICP-AES 检测方法一致,加标回收率为 97.0%~104.0%,证明了该方法在实际水样中 Cr(VI) 检测的准确性。智能手机成像法(表 6)检测 Cr(VI) 的回收率为 93.0%~96.0%,相对标准偏差(RSD)小于 3.3%,可满足现

表 5 基于 N-CDs 的荧光法与 ICP-AES 检测水样中的 Cr(VI) (n=3)

Tab. 5 Fluorescence method based on N-CDs and ICP-AES for the determination of Cr(VI) in water samples (n=3)

Sample	Fluorescence detection				ICP-AES			
	Added/ ($\mu\text{mol/L}$)	Found/ ($\mu\text{mol/L}$)	RSD/%	Recovery/%	Added/ ($\mu\text{mol/L}$)	Found/ ($\mu\text{mol/L}$)	RSD/%	Recovery/%
Electroplating wastewater sample 1	0	2.32 \pm 0.09	1.52	-	0	2.39 \pm 0.10	1.33	-
	2.0	4.40 \pm 0.23	2.11	104.0	2.0	4.37 \pm 0.12	2.75	99.0
Electroplating wastewater sample 2	0	2.54 \pm 0.19	3.02	-	0	2.58 \pm 0.05	2.24	-
	2.0	4.48 \pm 0.28	2.56	97.0	2.0	4.61 \pm 0.08	1.74	101.5
Electroplating wastewater sample 3	0	3.04 \pm 0.15	1.97	-	0	3.31 \pm 0.19	2.42	-
	4.0	7.14 \pm 0.43	2.42	102.5	4.0	7.22 \pm 0.11	1.75	97.6

场快速检测需求。如表 7 所示, N-CDs 检测软膏与牛奶中 CTC 的结果与 HPLC 标准方法一致, RSD 均小于 3.11%。综上, 表明 N-CDs 在水质监测以及食品、药物分析领域具有较大的应用潜力。

表 6 基于手机智能成像法检测水样中 Cr(VI) (n=3)

Tab. 6 Detection of Cr(VI) in water samples based on mobile phone intelligent imaging method (n=3)

Sample	Mobile smartphone imaging detection			
	Added/($\mu\text{mol/L}$)	Found/($\mu\text{mol/L}$)	RSD/%	Recovery/%
Electroplating wastewater sample 1	0	2.7 \pm 0.21	3.15	-
	10	12.1 \pm 1.34	2.40	94.0
Electroplating wastewater sample 2	0	3.5 \pm 0.13	1.52	-
	10	13.1 \pm 1.38	2.40	96.0
Electroplating wastewater sample 3	0	4.1 \pm 0.32	3.10	-
	10	13.4 \pm 1.92	3.30	93.0

表 7 N-CDs 和 HPLC 检测实际样品中 CTC 的分析 (n=3)

Tab. 7 Analysis of CTC in actual samples by N-CDs and HPLC (n=3)

Sample	N-CDs				HPLC			
	Added/($\mu\text{mol/L}$)	Found/($\mu\text{mol/L}$)	RSD/%	Recovery/%	Added/($\mu\text{mol/L}$)	Found/($\mu\text{mol/L}$)	RSD/%	Recovery/%
Chlortetracycline	0	1.06 \pm 0.06	2.08	-	0	1.33 \pm 0.35	3.05	-
hydrochloride ointment	1.0	2.10 \pm 0.13	2.52	104.0	1.0	2.25 \pm 0.16	2.71	91.3
milk	0	Not found	-	-	0	Not found	-	-
	1.0	0.99 \pm 0.08	3.11	99.0	1.0	0.95 \pm 0.07	2.12	95.0
	2.0	2.08 \pm 0.11	1.52	104.0	2.0	2.10 \pm 0.10	1.85	105.2

4 结 论

本文以间苯二胺和葡萄糖为前驱体, 通过水热法成功制备了 N-CDs。该 N-CDs 以表面态主导的缺陷发光为主要发光机制, 具备优异的光学性能与稳定性, 对 Cr(VI) 和 CTC 具有良好的选择性。基于 N-CDs 和智能手机成像技术, 本研究构建了荧光法及结合智能手机成像的检测方法用于 Cr(VI) 检测, LOD 分别为 35.7 nmol/L 和

0.38 $\mu\text{mol/L}$ 。基于内滤效应和静态猝灭机制, N-CDs 可灵敏检测 CTC, LOD 为 10.4 nmol/L。将 N-CDs 分别应用于电镀废水中 Cr(VI)、牛奶及盐酸金霉素样品中 CTC 的分析, 与 ICP-AES 和 HPLC 检测结果一致, 这验证了 N-CDs 检测实际应用的可靠性。本文提出的 Cr(VI) 与 CTC 荧光检测方法, 具有高效、便携且灵敏的特点, 为环境、食品及药物领域的快速筛查提供了切实可行的解决方案。

参 考 文 献:

- [1] ZHANG R, ZHENG Y, ZHANG Q, *et al.* Nitrogen-doped carbon quantum dots based on deep eutectic solvents precursors to detect Cr⁶⁺ in environmental water [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2024, 12: 112391.
- [2] SHEN J, GU H, HE Z, *et al.* Wattle-bark-tannin-derived carbon quantum dots as multi-functional nanomaterials for intelligent detection of Cr⁶⁺ ions, bio-imaging, and fluorescent ink applications [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2023, 62: 3622-3634.
- [3] LU P J, LIU B Q, DUAN J J, *et al.* Surface state dominated and carbon core coordinated red-emitting carbon dots for the detection of Cr₂O₇²⁻ and cell imaging [J]. *Spectrochim. Acta, Part A.*, 2022, 283: 121656.
- [4] HU Q, CUI Y, XU H, *et al.* Self-assembly-derived fluorescent N, S-Co-doped carbon quantum dots as sensitive probes for Cr₂O₇²⁻ detection [J]. *ChemistrySelect*, 2024, 9: e03924.
- [5] LONG M, WU S. Synthesis of high-performance hydrophilic fluorescent carbon dots derived from flowering plum and their application for trace detection of chlortetracycline [J]. *Microchem. J.*, 2025, 215: 114187.
- [6] LIU J, MA W, HUANG X, *et al.* Rapeseed oil residue-based fluorescent probes for bifunctional detection of Hg²⁺ and aureomycin hydrochloride [J]. *Microchem. J.*, 2025, 215: 114165.

- [7] MA L, LIU J, LONG X, *et al.* Green synthesis of fluorescent carbon dots from waste chicken feathers for chlortetracycline sensing [J]. *J. Mol. Struct.*, 2025, 1319: 139444
- [8] GOODARZI L, BAYATLOO M R, CHALAVI S, *et al.* Selective extraction and determination of Cr(VI) in food samples based on tandem electromembrane extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Food Chem.*, 2022, 373: 131442.
- [9] SONG G, TAN H, CHENG C, *et al.* Development of a fast method using inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with high-performance liquid chromatography and exploration of the reduction mechanism of Cr(VI) in foods [J]. *Toxics*, 2024, 12: 325.
- [10] SIKORSKI L, BES A, KARETKO S E, *et al.* Ion-exchange chromatography in the assessment of environmental pollution with chlortetracycline [J]. *Aquat. Toxicol.*, 2024, 277: 107142.
- [11] YANG Y, YIN S, WU L, *et al.* Application of ionic liquid-based air-assisted dispersive liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of six tetracyclines in honey [J]. *Eur. Food Res. Technol.*, 2021, 247: 2777-2785.
- [12] SINGH H, SAIMA, AGGARWAL V, *et al.* Carbon dots: An emerging food analysis nanoprobes for detection of contaminants [J]. *Food Chem.*, 2025, 485: 143180.
- [13] LIU H, ZHONG X, PAN Q, *et al.* A review of carbon dots in synthesis strategy [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2024, 498: 215468.
- [14] WANG G, ZHANG S, CUI J, *et al.* Preparation of nitrogen-doped carbon quantum dots from chelating agent and used as fluorescent probes for accurate detection of ClO^- and Cr(VI) [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2022, 1195: 339478.
- [15] Hahn M, Jang M, Cho Y, *et al.* Fluorometric carbon-dots nanosensor for the detection of hexavalent chromium in water [J]. *Opt. Mater.*, 2024, 147: 114642.
- [16] ZENG S H, ZHANG Y Z, LIN H. Simultaneous preparation of carbon quantum dots and hydrothermal carbon from mango peel waste for integrated detection and removal of Cr(VI) [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2025, 13: 119285.
- [17] HU J, LONG X, WU S G. High-performance nitrogen-doped green fluorescent carbon dots for applications in rapid detection of chlortetracycline and fluorescent film [J]. *Spectrochim. Acta, Part A.*, 2025, 329: 125564.
- [18] LI Z, LI SY, JIANG L S, *et al.* Construction of nitrogen-doped carbon dots-based fluorescence probe for rapid, efficient and sensitive detection of chlortetracycline [J]. *Chemosphere*, 2024, 361: 142535.
- [19] 张路鹏,张清梅,何松杰等. 碳点的功能化研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43: 1147-1164.
LU P Z, ZHANG Q M, HE S J, *et al.* Progress on Functionalization of Carbon Dots [J]. *Chin. J Lumin.*, 2022, 43: 1147-1164. (in Chinese)
- [20] CHEN Y, CUI H J, WANG M, *et al.* N and S doped carbon dots as novel probes with fluorescence enhancement for fast and sensitive detection of Cr(VI) [J]. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2022, 638: 128164.
- [21] Mohanta T, Behuria H. G., Sahu S. K., *et al.* Green synthesis of N,S-doped carbon dots for tartrazine detection and their antibacterial activities [J]. *Analyst*, 2023, 148: 5597-5604.
- [22] 任慧敏,郎红旗. 分析化学手册 I [M], 化学工业出版社, 1997:339-342.
Ren Huimin, Lang Hongqi. *Handbook of Analytical Chemistry* [M], Chemical Industry Press, 1997: 339-342.
- [23] LIU Y Y, MA Y Y, LIN W Y. Construction of a large Stokes shift fluorescent probe for dual detection of mitochondrial viscosity and ONOO^- and its application in bioimaging [J]. *Talanta*, 2023, 253: 124023.
- [24] WANG L, WEN S J, SU S, *et al.* Progress on the luminescence mechanism and application of carbon quantum dots based on biomass synthesis [J]. *RSC Adv.*, 2023, 13: 19173.
- [25] Dang H. P., VoThi N. T., Bui T. D., *et al.* Enhancement of carbon quantum dot luminescence efficiency through N, S co-doping for rapid ion Fe^{3+} detection [J]. *Opt. Quantum Electron.*, 2025, 57: 291-311.
- [26] TANG X D, WANG H Y, YU H M, *et al.* Exploration of nitrogen-doped grape peels carbon dots for baicalin detection [J]. *Mater. Today Phys.*, 2022, 22: 100576.
- [27] Meng L F, Ding P P, Ou M Y, *et al.* *Houttuynia cordata*-DES carbon quantum dots for Cr^{6+} detection and biological applications [J]. *Chem. Biol. Technol. Agric.*, 2026, 13:1-16.
- [28] LIU S Y, EU Z T, NIAN N J, *et al.* The speciation of heavy metal chromium in water environment by carbon quantum dots system [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2024, 235: 449-458.

- [29] SHI C, LUO J, WANG Y, *et al.* A water-soluble naphthalimide fluorescent probe for $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and Fe^{3+} based on inner filter effect [J]. *Spectrochim. Acta, Part A.*, 2023, 289: 122245.
- [30] GENG Y, ZHAO Z Y, ZHANG W, *et al.* Synthesis of Mo, N-doped carbon dots for the fluorescence detection of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and luteolin and their application in anti-counterfeiting [J]. *RSC Adv.*, 2025, 15: 19696-19703.
- [31] WU B, SHI X, HAN W, *et al.* A double fluorescent nanoprobe based on phosphorus/nitrogen co-doped carbon dots for detecting dichromate ions and dopamine [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8: 31793-31802.
- [32] LI S, LI H, LI Y, *et al.* Selective ratiometric fluorescent detection of chlortetracycline in environmental water based on hydrolysis-induced emission [J]. *Mikrochim. Acta*, 2025, 192: 512-520.
- [33] Viji S., Srimathi PriyaL., Dinesh A. c, *et al.* Fluorescence-based dual detection of chlortetracycline and Pb^{2+} using nitrogen/phosphorus co-doped carbon quantum dots [J]. *RSC Adv.*, 2025, 15: 42942-42955.
- [34] LEE Y S, HU C C, CHIU T C. Electrochemical synthesis of fluorescent carbon dots for the selective detection of chlortetracycline [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, 10: 107413.
- [35] ZHANG H, ZHOU Q, HAN X, *et al.* Nitrogen-doped carbon dots derived from hawthorn for the rapid determination of chlortetracycline in pork samples [J]. *Spectrochim. Acta, Part A.*, 2021, 255: 119736.
- [36] LIU J, YANG B, NIU S, *et al.* Rapid detection of chlortetracycline and metacycline in food based on the fluorescence quenching effect of ZnS@CdS quantum dots [J]. *Food Biosci.*, 2024, 59: 104031.



许美佳(2000-),女,辽宁锦州人,2023年于辽宁科技大学获得本科学位,主要从事发光纳米材料的制备及其传感探测的研究。
E-mail: 18241669913@163.com



于洪梅(1971-),女,辽宁鞍山人,博士,教授,主要从事纳米材料的制备及其应用研究。
E-mail: seesea0304@163.com