

文章编号: 1000-7032(2026)07-1302-14

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

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 0.2–300 $\mu\text{mol/L}$, 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 0.1–200 $\mu\text{mol/L}$, 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

收稿日期: 2026-03-06; 修订日期: 2026-03-16

基金项目: 2025 年度辽宁省教育厅高校基本科研项目(LJ212510146005); 辽宁科技大学 2026 年大创计划项目

Supported by 2025 Annual Basic Research Project of Liaoning Provincial Department of Education for Colleges and Universities (LJ212510146005); 2026 Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program Project of University of Science and Technology Liaoning

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、肾脏及神经系统的严重损害等健康问题^[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^[17,17-18]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^[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 μmol/L。Ma等^[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 μmol/L,检出限为0.17 μmol/L。Li等^[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、K₂Cr₂O₇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 MΩ·cm的超纯水,磷酸盐缓冲溶液按分析化学手册配制^[22]。

实验仪器: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 0.200 0 g 葡萄糖与 0.100 0 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 °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,配制成浓度为 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 表征

通过透射电镜对 N-CDs 的形貌进行表征。如图 1(a)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 1(b))。图 1(c)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 的表面官能团进行了分析,结果

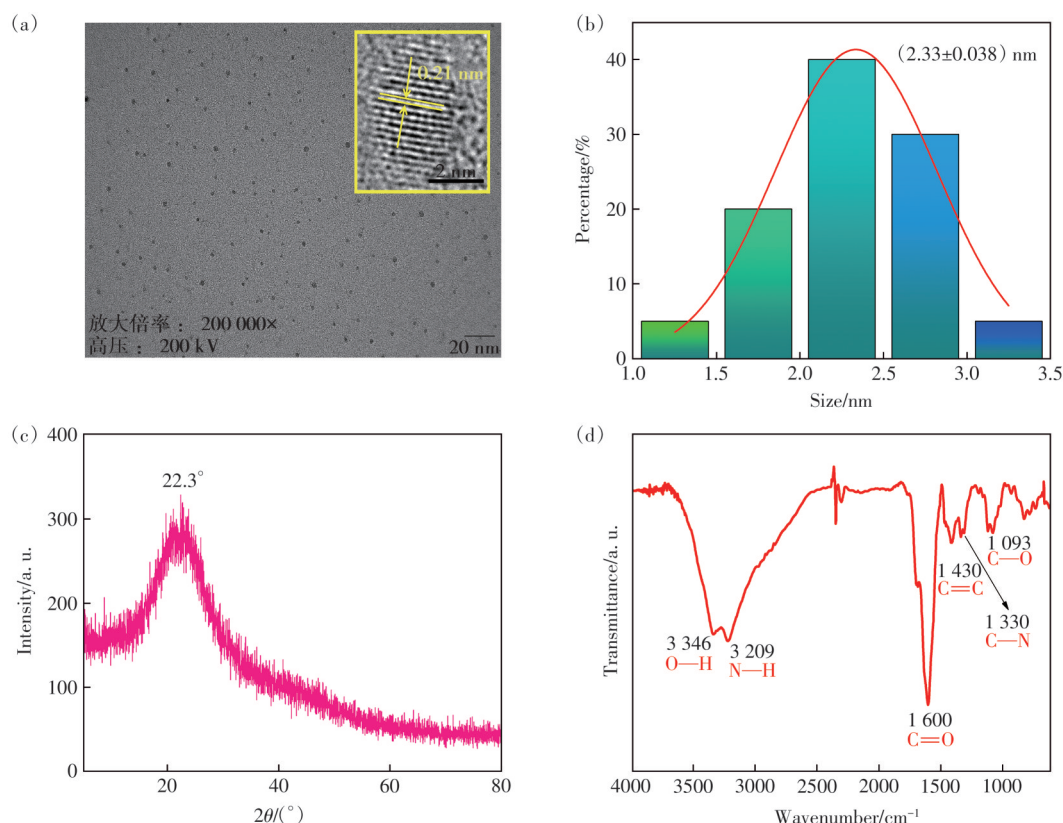


图1 N-CDs的TEM图(a)(插图:HRTEM图)、粒径分布图(b)、XRD图(c)和FTIR图(d)

Fig.1 TEM image(a) (Inset: HRTEM image), particle size distribution(b), XRD pattern(c), FTIR spectrum(d) of N-CDs

如图1(d)所示。 $3\,346\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,209\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别由O—H和N—H的伸缩振动产生^[6], $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,430\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应C=O和C=C键的伸缩振动^[5], $1\,330\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,093\text{ cm}^{-1}$ 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2(a)中显示了3个明显的峰位,分别对应C 1s(284.12 eV)、O 1s(531.26 eV)和N 1s(399.38 eV),其占比分别为67.59%、25.79%和6.61%。图2(b)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2(c)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2(d)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。

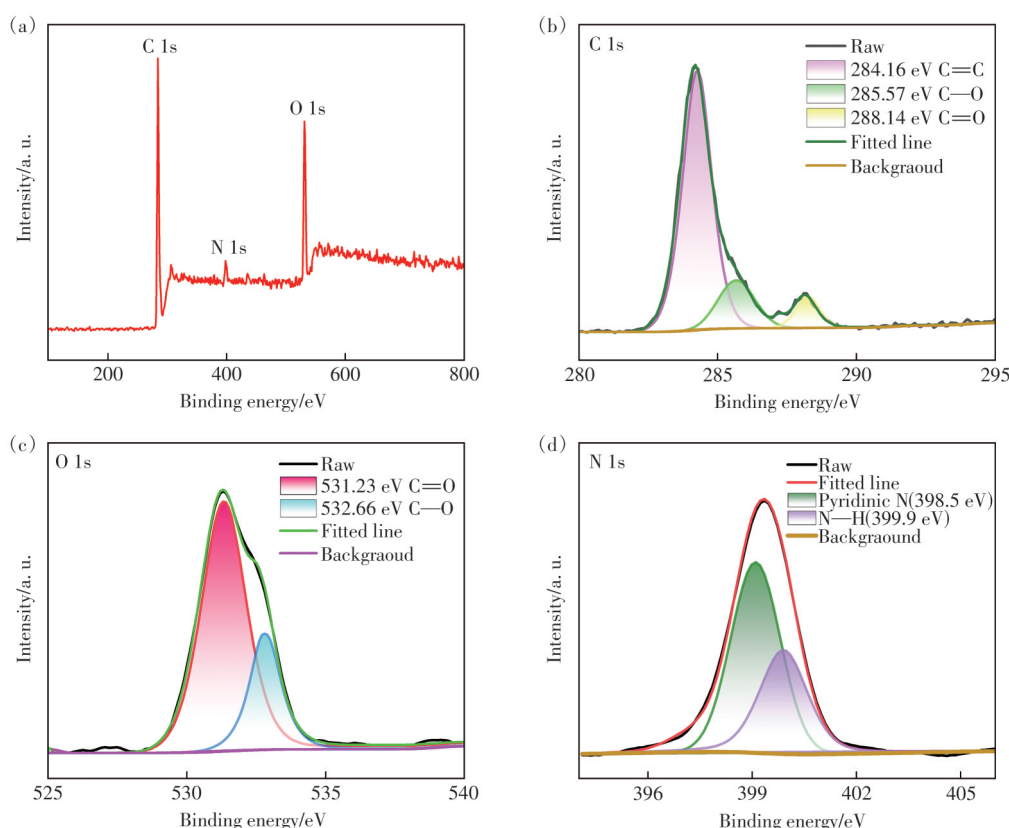


图2 N-CDs的XPS图(a)、C 1s分峰拟合图(b)、O 1s分峰拟合图(c)和N 1s分峰拟合图(d)

Fig.2 XPS spectrum(a), C 1s peak fitting(b), O 1s peak fitting(c), and N 1s peak fitting(d) of N-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3(a)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 π - π^* 跃迁^[7]。此外, 312 nm 处的吸收峰对应于C=O/C—O键的 n - π^* 能级跃迁^[5]。由图3(a)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位移有助于规避激发光与发射光的信号干扰,有效增强了检测体系的灵敏度与准确性^[23],并且N-CDs在 365 nm 紫外灯照射下能够发出明亮的绿色荧光

(图3(a)插图)。由图3(b)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]。以硫酸奎宁为参比标准^[2,26],计算得出N-CDs的相对荧光量子产率为27.3%。

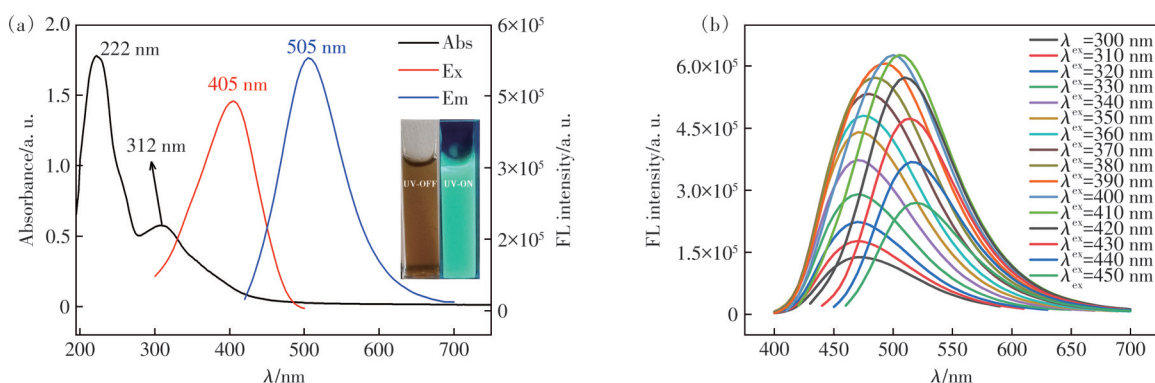


图3 (a) N-CDs的UV-Vis吸收光谱、荧光激发与发射光谱(插图:日光与紫外灯照射下N-CDs的实物照片);(b)不同激发波长下N-CDs的荧光发射光谱

Fig.3 (a) UV-Vis absorption, fluorescence excitation and emission spectra of N-CDs (Inset: photographs of N-CDs under sun-light and UV irradiation). (b) Fluorescence emission spectra of N-CDs at various excitation wavelengths

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4(a)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4(b)显示,在紫外灯和氙灯下照射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范围内(图4(c)), 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4(d))。这些优异的稳定性特性使N-CDs在实际应用中具备更高的可靠性。

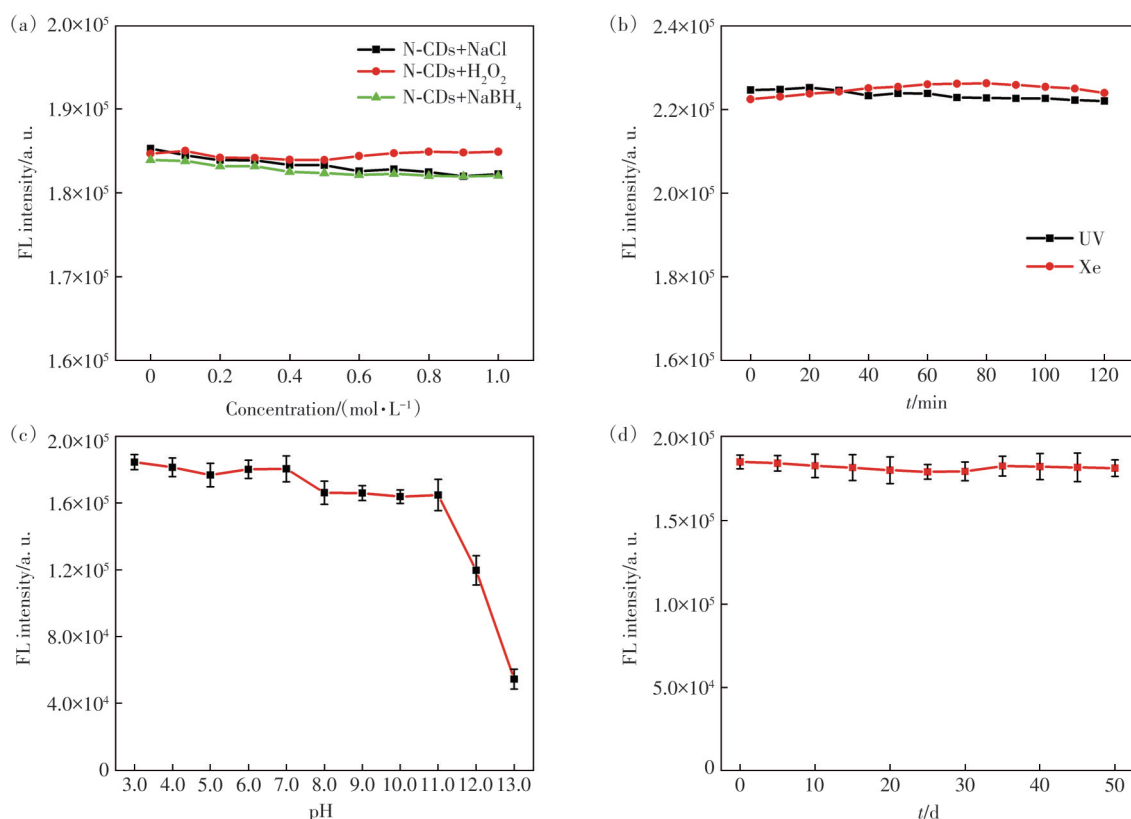


图4 不同浓度的NaCl、H₂O₂、NaBH₄(a),紫外灯和氙灯照射时间(b), pH值(c),储存时间(d)对N-CDs荧光强度的影响
Fig.4 Influences of various concentrations of NaCl, H₂O₂, NaBH₄(a), irradiation time under UV and Xe lamp(b), pH values (c), storage duration(d) on the fluorescence intensity of N-CDs

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5(a)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 5(b)), 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 5(c) 所示, 随着 Cr(VI) 浓度升高, N-CDs 的荧光强度逐渐降低。图 5(d) 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 0.993 1。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。

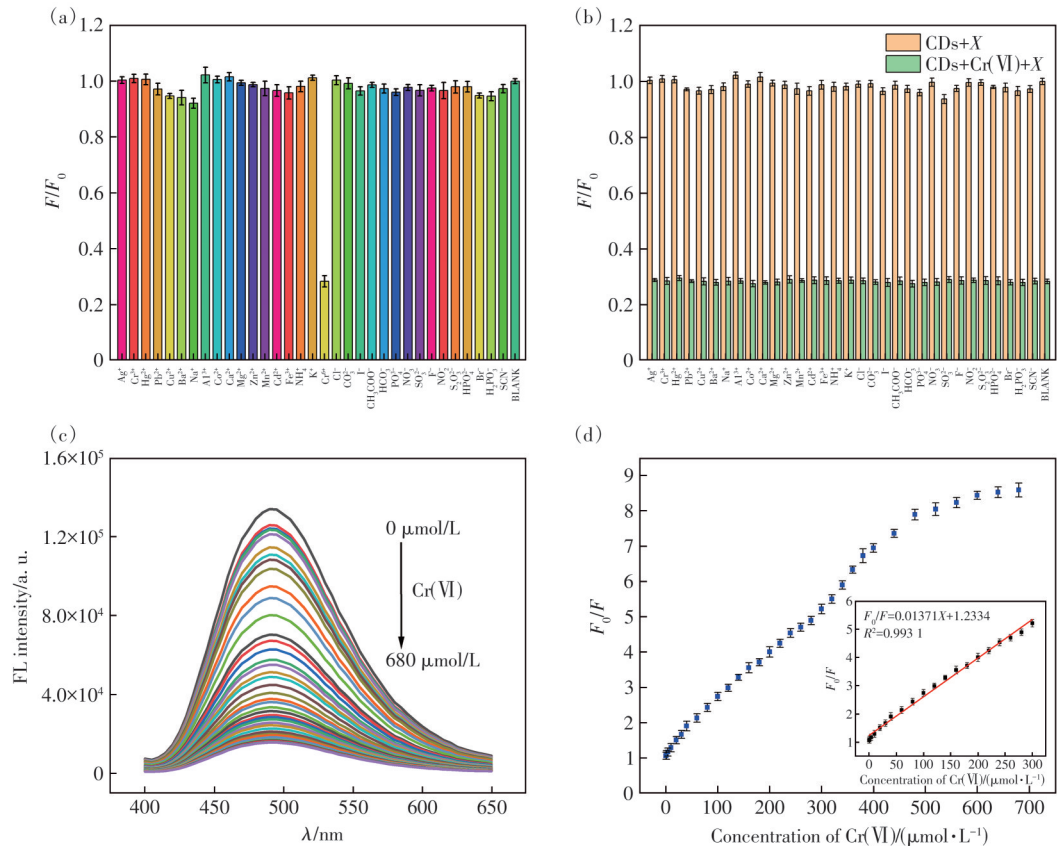


图 5 (a)N-CDs 对不同阴阳离子的选择性(100 μmol/L);(b)N-CDs 的抗干扰性能(Cr(VI):100 μmol/L,其他离子:100 μmol/L);(c)N-CDs 检测 Cr(VI) 的荧光滴定光谱;(d) F_0/F 随 Cr(VI) 浓度变化曲线(插图: F_0/F 与 Cr(VI) 浓度的线性关系)

Fig.5 (a)Selectivity of N-CDs toward various anions and cations(100 μmol/L). (b)Anti-interference performance of N-CDs (Cr(VI): 100 μmol/L, other ions: 100 μmol/L). (c)Fluorescence titration spectra of N-CDs for Cr(VI) detection. (d)Plot of F_0/F versus Cr(VI) concentration (Inset: linear correlation between F_0/F and Cr(VI) concentration)

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/(μmol·L ⁻¹)	LOD/(nmol·L ⁻¹)	Reference
N-CQDs	5~100	704	[1]
CQDs	1.5~78	1 370	[2]
N,S-CQDs	7.5~33	110	[4]
CDs	1~125	600	[15]
CQDs	0.2~19	164	[27]
N-CQDs	10~100	2 100	[14]
CQDs	20~90	3 860	[28]
N-CDs	0.2~300	35.7	This work

进一步探究了 N-CDs 检测 Cr(VI) 的荧光猝灭机理。如图 6(a) 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 6(b)

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 6(c)),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 Stern-Volmer 方程(公式(1))^[30],绘制 293, 303, 313 K 温度下 F_0/F 对 Cr(VI) 浓度的拟合曲线(图 6(d))来进行验证:

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

其中 K_{SV} 为猝灭常数, Q 为 Cr(VI) 的浓度。

实验结果表明,随着温度升高, K_{SV} 从 $1.69 \times 10^4\text{ L/mol}$ 降至 $1.01 \times 10^4\text{ L/mol}$,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]。通过荧光寿命

测试(图 6(e))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,这可能是由于激发态 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:

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

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

如图 6(f)电子转移机理图所示, N-CDs 的 LUMO 能级高于 Cr(VI) ,因此电子可自发地从 N-CDs 向 Cr(VI) 转移。综上, N-CDs 的荧光猝灭主要由静态猝灭所主导,并且协同电子转移和内滤效应加剧了 N-CDs 荧光猝灭。

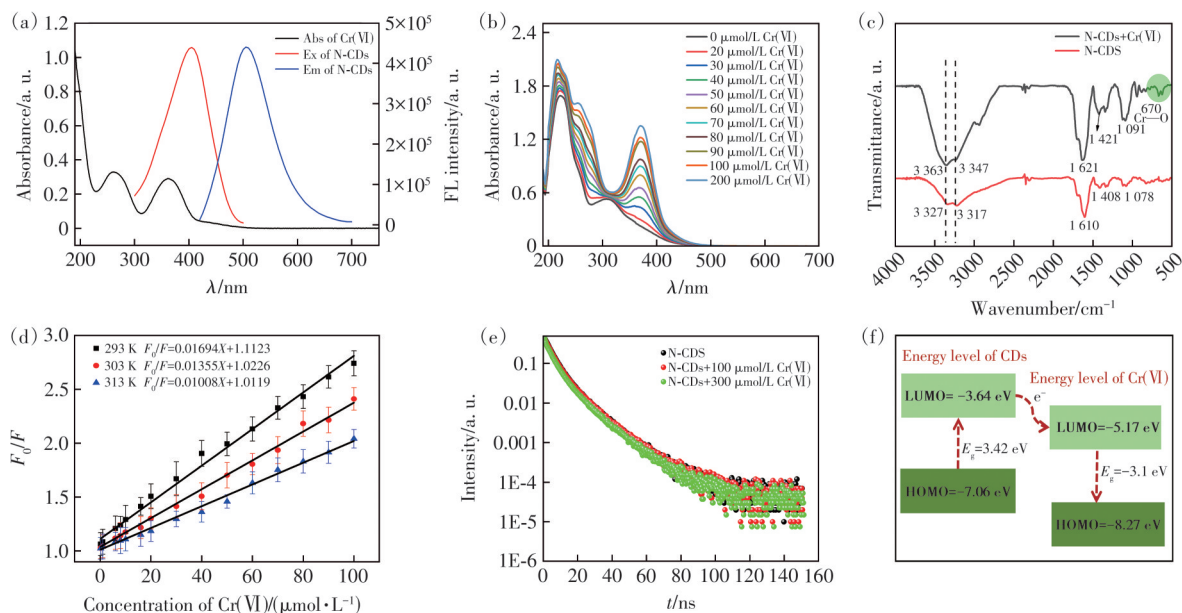


图 6 (a) Cr(VI) 的 UV-Vis 吸收光谱与 N-CDs 的荧光光谱; (b) 不同浓度 Cr(VI) 下 N-CDs 的 UV-Vis 吸收光谱; (c) 添加 Cr(VI) 前后 N-CDs 的 FTIR; (d) 不同温度下 N-CDs- Cr(VI) 体系的 Stern-Volmer 拟合曲线; (e) 有无 Cr(VI) 时 N-CDs 的荧光寿命曲线; (f) 电子转移机理图

Fig.6 (a) UV-Vis absorption spectrum of Cr(VI) and fluorescence spectrum of N-CDs. (b) UV-Vis absorption spectra of N-CDs at different concentrations of Cr(VI) . (c) FTIR of N-CDs before and after addition of Cr(VI) . (d) Stern-Volmer fitting curves of the N-CDs- Cr(VI) system at different temperatures. (e) Fluorescence lifetime curves of N-CDs with and without Cr(VI) . (f) Schematic diagram of electron transfer mechanism

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 7(a))。如图 7(b)

所示,以 B/G 值作为响应信号时,其与 Cr(VI) 浓度在 $0\sim 200\ \mu\text{mol/L}$ 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。

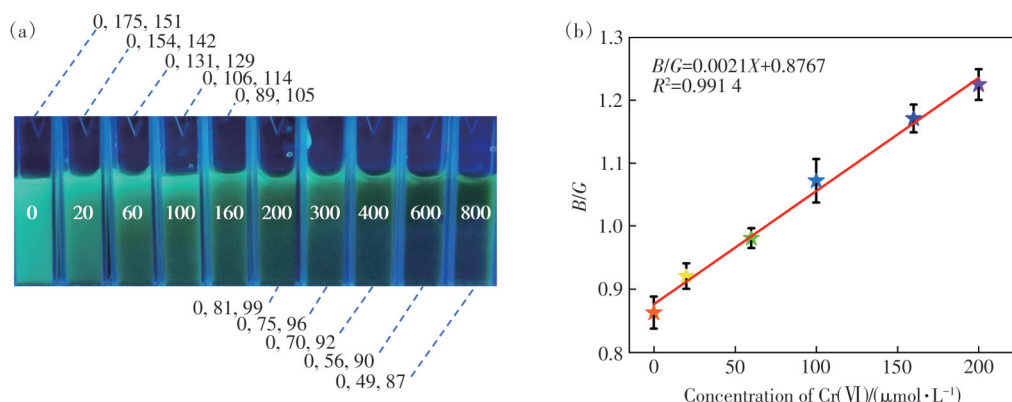


图 7 (a) N-CDs 溶液加入不同浓度 Cr(VI) 后在紫外光照射下的实物照片; (b) B/G 值与 Cr(VI) 浓度的线性关系曲线
Fig.7 (a) Photographs of N-CDs solutions under UV light irradiation after adding various concentrations of Cr(VI) . (b) Linear relationship curve between B/G value and Cr(VI) concentration

3.5 荧光检测 CTC 和猝灭机理探究

实验还考察了 N-CDs 对氨基酸及药物的选择

性识别能力。图 8(a) 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

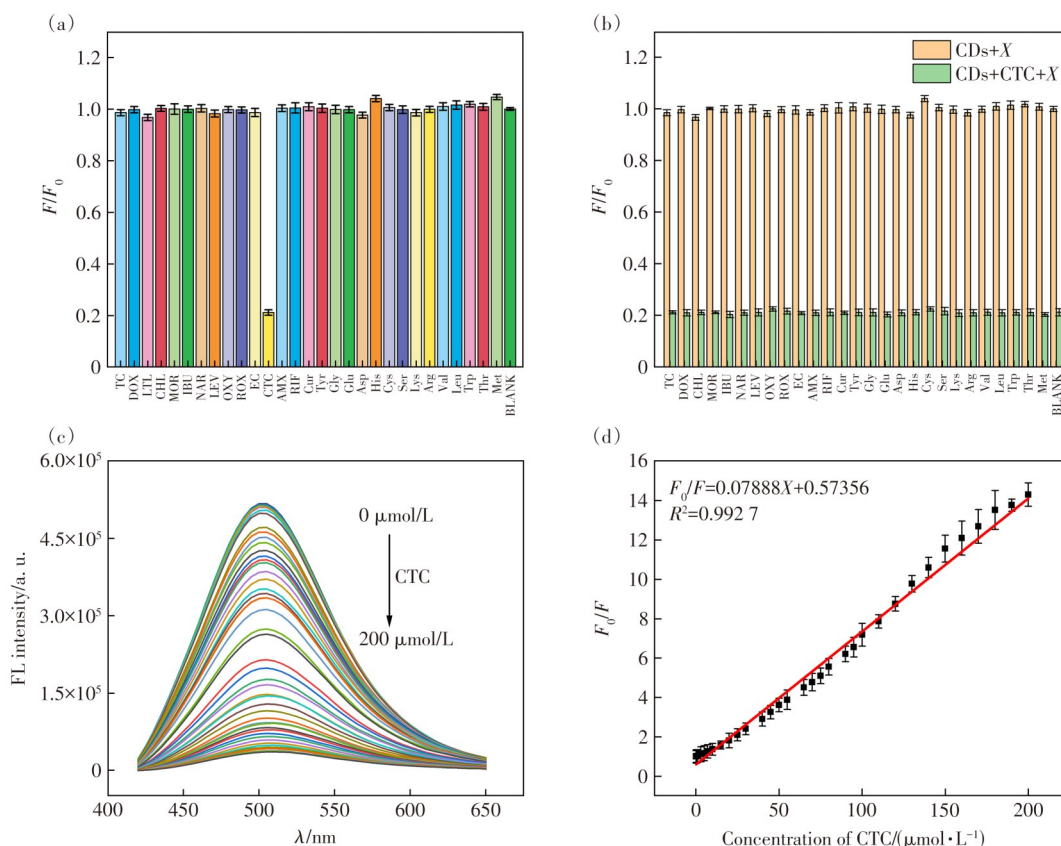


图 8 (a) N-CDs 对氨基酸及药物分子的选择性 ($50\ \mu\text{mol/L}$); (b) N-CDs 的抗干扰性能 (CTC: $50\ \mu\text{mol/L}$, 其他氨基酸及药物: $50\ \mu\text{mol/L}$); (c) N-CDs 检测 CTC 的荧光滴定光谱; (d) F_0/F 随 CTC 浓度的变化曲线

Fig.8 (a) Selectivity of N-CDs toward amino acids and drug molecules ($50\ \mu\text{mol/L}$). (b) Anti-interference performance of N-CDs (CTC: $50\ \mu\text{mol/L}$, other amino acids and drugs: $50\ \mu\text{mol/L}$). (c) Fluorescence titration spectra of N-CDs for CTC detection. (d) Curve of F_0/F varying with CTC concentration

无明显影响,表明 N-CDs 对 CTC 具有识别作用。由图 8(b)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 8(c))。图 8(d)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 0.992 7, 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 9(a)所示,N-CDs 的荧光激发光谱与 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]。由图 9(b)可以看出,

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/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOD/ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	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

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 9(c)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

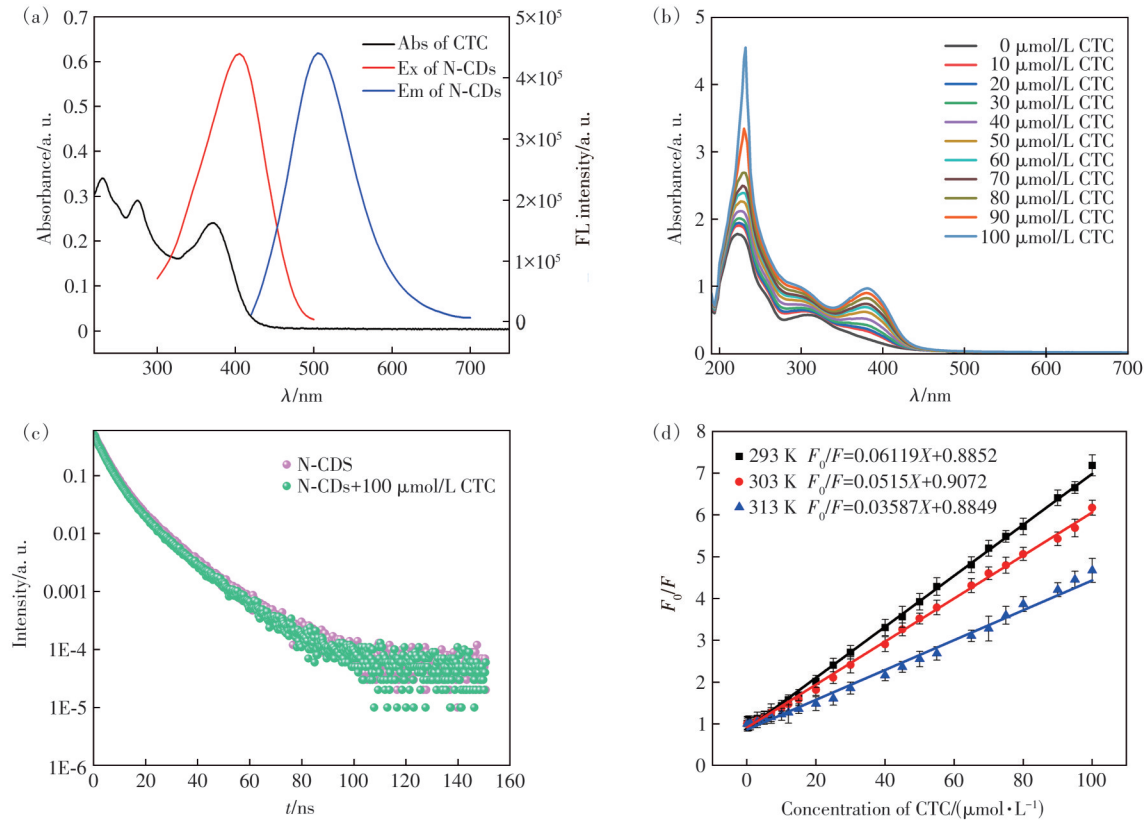


图 9 (a) CTC 的紫外-可见吸收光谱与 N-CDs 的荧光光谱; (b) 不同浓度 CTC 存在下 N-CDs 的 UV-Vis 吸收光谱; (c) 有无 CTC 时 N-CDs 的荧光寿命曲线; (d) 不同温度下 N-CDs-CTC 体系的 Stern-Volmer 拟合曲线

Fig.9 (a) UV-Vis absorption spectrum of CTC and fluorescence spectrum of N-CDs. (b) UV-Vis absorption spectra of N-CDs with various concentrations of CTC. (c) Fluorescence lifetime curves of N-CDs in the absence and presence of CTC. (d) Stern-Volmer fitting plots of N-CDs-CTC system at different temperatures

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(293,303,313 K)下 F_0/F 和CTC浓度的拟合曲线。图9(d)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10(a))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10(b)),C 1s、N 1s和O 1s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10(c)~(e))显示O 1s和N 1s的拟合峰面积发生变化,这表明CTC可能与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。

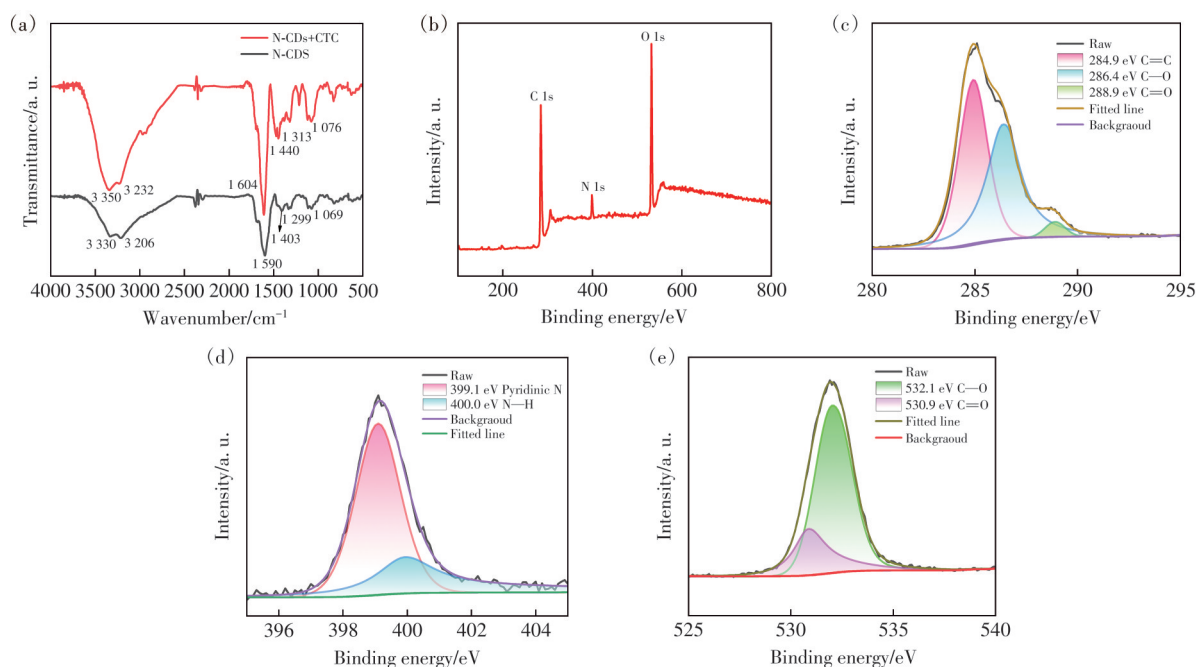


图10 (a)添加CTC前后N-CDs的FTIR对比图;(b)含有CTC的N-CDs的XPS谱图;(c)C 1s分峰拟合图;(d)N 1s分峰拟合图;(e)O 1s分峰拟合图

Fig.10 (a)FTIR comparison diagram of N-CDs before and after adding CTC. (b)XPS spectra of N-CDs containing CTC. (c)C 1s peak-fitting diagram. (d)N 1s peak-fitting diagram. (e)O 1s peak-fitting diagram

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。

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%。上述结果表明,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 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
Na ⁺	110
K ⁺	110
NH ₄ ⁺	100
Mg ²⁺	70
Ca ²⁺	50
Ba ²⁺	40
Al ³⁺	40
Cr ³⁺	20
Ni ²⁺	20
Cu ²⁺	15
Mn ²⁺	20
Zn ²⁺	20
Cd ²⁺	20
Fe ³⁺	10
Pb ²⁺	10
Ag ⁺	20
Co ²⁺	10
Cl ⁻	110
NO ₃ ⁻	110
ClO ⁻	100
HCO ₃ ⁻	110
CH ₃ COO ⁻	110
SO ₄ ²⁻	60
CO ₃ ²⁻	50
F ⁻	20
PO ₄ ³⁻	40
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
Tetracycline hydrochloride	30
Doxycycline	20
Chloramphenicol	10
Morin	5
Ibuprofen	25
Naringin	30
Levofloxacin	40
Oxytetracycline	5
Roxithromycin	20
Amoxicillin	20
Rifampicin	10
Curcumin	15
Epicatechin	20
Glu	30
Asp	20
Gly	25
His	30
Cys	15
Arg	25
Val	30
Leu	20
Trp	40
Thr	35
Met	30
Ser	50
Lys	20
Tyr	30

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/	Found/	RSD/	Recovery/	Added/	Found/	RSD/	Recovery/
	(μmol · L ⁻¹)	(μmol · L ⁻¹)	%	%	(μmol · L ⁻¹)	(μmol · L ⁻¹)	%	%
Electroplating wastewater sample 1	0	2. 32±0. 09	1. 52	—	0	2. 39±0. 10	1. 33	—
	2. 0	4. 40±0. 23	2. 11	104. 0	2. 0	4. 37±0. 12	2. 75	99. 0
Electroplating wastewater sample 2	0	2. 54±0. 19	3. 02	—	0	2. 58±0. 05	2. 24	—
	2. 0	4. 48±0. 28	2. 56	97. 0	2. 0	4. 61±0. 08	1. 74	101. 5
Electroplating wastewater sample 3	0	3. 04±0. 15	1. 97	—	0	3. 31±0. 19	2. 42	—
	4. 0	7. 14±0. 43	2. 42	102. 5	4. 0	7. 22±0. 11	1. 75	97. 6

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/(μmol · L ⁻¹)	Found/(μmol · L ⁻¹)	RSD/%	Recovery/%
Electroplating wastewater sample 1	0	2. 7±0. 21	3. 15	—
	10	12. 1±1. 34	2. 40	94. 0
Electroplating wastewater sample 2	0	3. 5±0. 13	1. 52	—
	10	13. 1±1. 38	2. 40	96. 0
Electroplating wastewater sample 3	0	4. 1±0. 32	3. 10	—
	10	13. 4±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/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Found/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/ %	Recovery/ %	Added/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Found/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/ %	Recovery/ %
Chlortetracycline	0	1.06±0.06	2.08	—	0	1.33±0.35	3.05	—
hydrochloride ointment	1.0	2.10±0.13	2.52	104.0	1.0	2.25±0.16	2.71	91.3
	0	Not found	—	—	0	Not found	—	—
Milk	1.0	0.99±0.08	3.11	99.0	1.0	0.95±0.07	2.12	95.0
	2.0	2.08±0.11	1.52	104.0	2.0	2.10±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,验证了 N-CDs 实际检测应用的可靠性。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。

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.20260070>

参 考 文 献:

[1] ZHANG R Y, ZHENG Y, ZHANG Q Y, *et al.* Nitrogen-doped carbon quantum dots based on deep eutectic solvents precursors to detect Cr^{6+} in environmental water [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2024, 12(3): 112391.

[2] SHEN J L, GU H B, HE Z, *et al.* Wattle-bark-tannin-derived carbon quantum dots as multi-functional nanomaterials for intelligent detection of Cr^{6+} ions, bio-imaging, and fluorescent ink applications [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2023, 62(8): 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 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and cell imaging [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2022, 283: 121656.

[4] HU Q, CUI Y X, XU H, *et al.* Self-assembly-derived fluorescent N, S-co-doped carbon quantum dots as sensitive probes for $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ detection [J]. *ChemistrySelect*, 2024, 9(36): e202403924.

[5] LONG M L, WU S G. 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 X, MA W S, HUANG X Y, *et al.* Rapeseed oil residue-based fluorescent probes for bifunctional detection of Hg^{2+} and aureomycin hydrochloride [J]. *Microchem. J.*, 2025, 215: 114165.

[7] MA L P, LIU J W, 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 L, CHENG C H, *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(5): 325.

[10] SIKORSKI Ł, BEŚ A, KARETKO-SIKORSKA 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-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of six tetracyclines in honey [J]. *Eur. Food Res. Technol.*, 2021, 247(11): 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 X, ZHONG X, PAN Q, *et al.* A review of carbon dots in synthesis strategy [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2024, 498: 215468.
- [14] WANG G Q, ZHANG S R, CUI J Z, *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(6): 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: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2025, 329: 125564.
- [18] LI Z, LI S Y, 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(7): 1147-1163.
ZHANG L P, ZHANG Q M, HE S J, *et al.* Progress on functionalization of carbon dots [J]. *Chin. J Lumin.*, 2022, 43(7): 1147-1163. (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. Aspects*, 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(22): 5597-5604.
- [22] 田桦, 郎红旗, 任慧敏. 分析化学手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 339-342.
TIAN H, LANG H Q, REN H M. *Handbook of Analytical Chemistry* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997: 339-342. (in Chinese)
- [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, WENG 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(28): 19173-19194.
- [25] DANG H P, THUY V T N, DIEM B T, *et al.* Enhancement of carbon quantum dot luminescence efficiency through N, S co-doping for rapid ion Fe^{3+} detection [J]. *Opt. Quant. Electron.*, 2025, 57(5): 291.
- [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): 1.
- [28] LIU S Y, WU 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(7): 449.
- [29] SHI C T, LUO J X, WANG Y J, *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: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 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(25): 19696-19703.
- [31] WU B, SHI X F, 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(55): 31793-31802.
- [32] LI S Y, LI H H, LI Y, *et al.* Selective ratiometric fluorescent detection of chlortetracycline in environmental water based on hydrolysis-induced emission [J]. *Microchim. Acta*, 2025, 192(8): 512.

- [33] VIJI S, SRIMATHI P L, DINESH A, *et al.* Fluorescence-based dual detection of chlortetracycline and Pb^{2+} using nitrogen/phosphorus co-doped carbon quantum dots [J]. *RSC Adv.*, 2025, 15(50): 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(3): 107413.
- [35] ZHANG H F, 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: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, 255: 119736.
- [36] LIU J, YANG B, NIU S Y, *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,硕士,2026年于辽宁科技大学获得硕士学位,主要从事发光纳米材料的制备及其传感探测研究。

E-mail: 18241669913@163.com



于洪梅(1971-),女,辽宁鞍山人,博士,教授,2011年于东北大学获得博士学位,主要从事纳米材料的制备及其应用研究。

E-mail: seesea0304@163.com