

## 基于逻辑门调控的碳点荧光传感体系对银离子和 L-半胱氨酸的高灵敏检测

汪 慧<sup>1#</sup>, 李承谦<sup>1,2#</sup>, 罗晓羽<sup>1,2</sup>, 韩 雍<sup>1\*</sup>

(1. 陇东学院农业与生物工程学院, 甘肃 庆阳 745000;

2. 兰州理工大学生命科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 本研究以对苯二胺和邻苯二胺为前体, 采用溶剂热法合成蓝色荧光碳点(B-CDs), 荧光量子产率(QY)高达73.63%, 构建了荧光传感器用于水体中Ag<sup>+</sup>和畜禽肉中L-半胱氨酸(L-Cysteine, L-Cys)的快速检测。在370 nm的最佳激发波长下, 随着Ag<sup>+</sup>浓度在20.00~120.00 μM范围内的增加, 450 nm处荧光信号猝灭, 604 nm处信号略微增强且红移, 以此构建的比率荧光(F<sub>450</sub>/F<sub>604</sub>)与Ag<sup>+</sup>浓度有良好的线性响应。当在B-CDs/Ag<sup>+</sup>体系中加入浓度在0~200.00 μM的L-Cys时450 nm和604 nm处发射峰收缩至500 nm处并且该处荧光信号增强。B-CDs/Ag<sup>+</sup>体系与L-Cys浓度有良好的线性响应, 并借助智能手机辅助设计了对L-Cys的可视化检测平台。在实际样品检测时, 传感器具有优异的抗干扰性和重复性。该方法具有操作简便、成本低廉、灵敏度高及可靠性好, 荧光先关后开的响应现象提供了高选择性和信号可控性, 使得该双目标物检测在环境监测、食品安全及相关领域具有广阔的应用前景。

**关键词:** 碳点; 荧光传感; Ag<sup>+</sup>; L-半胱氨酸

中图分类号: O657.39TB383

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260083

CSTR: 32170.14.CJL.20260083

## High-sensitivity Detection of Silver Ions and L-cysteine by Carbon Dot Fluorescence Sensing System Based on Logic Gate Regulation

WANG Hui<sup>1#</sup>, LI Chengqian<sup>1,2#</sup>, LUO Xiaoyu<sup>1,2</sup>, HAN Yong<sup>1\*</sup>

(1. School of Agriculture and Bioengineering, Longdong University, Qingyang, 745000, P. R. China;

2. College of Life Sciences and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, 730050, P. R. China)

\* Corresponding Author, E-mail: hy0850@qq.com

**Abstract:** In this study, blue fluorescent carbon dots (B-CDs) were synthesized via a solvothermal method using p-phenylenediamine and o-phenylenediamine as precursors, with a fluorescence quantum yield (QY) as high as 73.63%. A fluorescent sensor was constructed for the rapid detection of Ag<sup>+</sup> in aqueous samples and L-cysteine (L-Cys) in livestock meat. At the optimal excitation wavelength of 370 nm, the fluorescence at 450 nm was quenched, while the signal at 604 nm was slightly enhanced and red-shifted with increasing Ag<sup>+</sup> concentration in the range of 20.00-120.00 μM. A good linear response was obtained between the ratiometric fluorescence (F<sub>450</sub>/F<sub>604</sub>) and the Ag<sup>+</sup> concentration. When L-Cys at concentrations ranging from 0 to 200.00 μM was added to the B-CDs/Ag<sup>+</sup> system, the emission peaks at 450 nm and 604 nm converged to 500 nm, and the fluorescence intensity at this position was enhanced. A favorable linear response was achieved between the B-CDs/Ag<sup>+</sup> system and L-Cys concentration. A smartphone-assisted visual detection platform for L-Cys was further developed. The sensor exhibited excellent anti-interference ability and reproducibility in real sample analy-

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(32060571); 甘肃省重点人才项目(2025RCXM013); 甘肃省高校产业支撑项目(2025CYZC-063); 庆阳市科技局项目(2025LZ1012)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (32060571); Key Talent Program of Gansu Province (2025RCXM013); Department of Education of Gansu Province (2025CYZC-063); Qingyang Municipal Bureau of Science and Technology (2025LZ1012)

sis. The proposed method was characterized by simple operation, low cost, high sensitivity and good reliability. The fluorescence off-on response provided high selectivity and signal controllability, indicating promising application prospects of the dual-target detection in environmental monitoring, food safety and related fields.

**Keywords:** Carbon dots; Fluorescence sensing;  $\text{Ag}^+$ ; *L*-cysteine

## 1 引 言

食品安全直接关系到人民健康与社会稳定,其中重金属污染与食品添加剂残留超标问题尤为突出<sup>[1]</sup>。银离子(Silver ions,  $\text{Ag}^+$ )作为一种常见重金属污染物,可通过工业排放等途径进入食物链,长期摄入超标会损害人体健康<sup>[2]</sup>,我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)明确规定饮用水中  $\text{Ag}^+$  的浓度限值为  $0.464 \mu\text{M}$ ,因此实现其快速监测至关重要。另一方面,*L*-半胱氨酸(*L*-Cysteine, *L*-Cys)在食品工业中应用广泛,但其在体内的异常积累与多种疾病相关,实现对其快速检测同样具有重要意义<sup>[3]</sup>。

目前采用的检测主要依靠色谱法<sup>[4-5]</sup>、电化学<sup>[6]</sup>、光谱法<sup>[7-8]</sup>及纳米检测技术<sup>[9-10]</sup>等传统方法,这些技术虽准确可靠,但普遍存在操作复杂、成本高、耗时久等问题,难以满足现场快速筛查的需求。因此,发展简便、灵敏且低成本的新型检测技术成为重要方向。在荧光纳米传感材料<sup>[11]</sup>中尤其是基于碳点(Carbon dots, CDs)的传感平台,因其高灵敏度与良好选择性而备受关注<sup>[12]</sup>。然而,现

有 CDs 传感器大多依赖单一荧光信号,易受环境与仪器因素干扰,且功能单一<sup>[13]</sup>与现场可视化分析<sup>[14]</sup>,限制了其在复杂实际样品中的应用。

本研究以对苯二胺和邻苯二胺为前驱体,通过溶剂热法合成了一种蓝色荧光 CDs(B-CDs)。B-CDs 在与  $\text{Ag}^+$  作用后呈现出独特的双发射峰响应,450 nm 处的荧光峰被选择性猝灭,而 604 nm 处的荧光峰略有增强并伴随红移。利用此双信号变化构建了比率型荧光传感平台,有效克服了单信号易受干扰的局限性,实现了对  $\text{Ag}^+$  的高灵敏、高选择性检测。进一步发现,*L*-Cys 可通过竞争性配位使  $\text{Ag}^+$  从 B-CDs 表面脱离,触发荧光由“关”到“开”的恢复。基于这一可逆过程,成功建立了能够顺序检测  $\text{Ag}^+$  与 *L*-Cys 的双响应传感方法。此外,体系伴随明显的荧光颜色变化,结合智能手机颜色识别技术,实现了对 *L*-Cys 的可视化半定量检测,并且基于此种变化构建了响应型的“与门”逻辑门类型。本研究不仅为  $\text{Ag}^+$  和 *L*-Cys 的检测提供了新方法,也为开发抗干扰、多目标、便携式的荧光传感平台提供了有益思路。

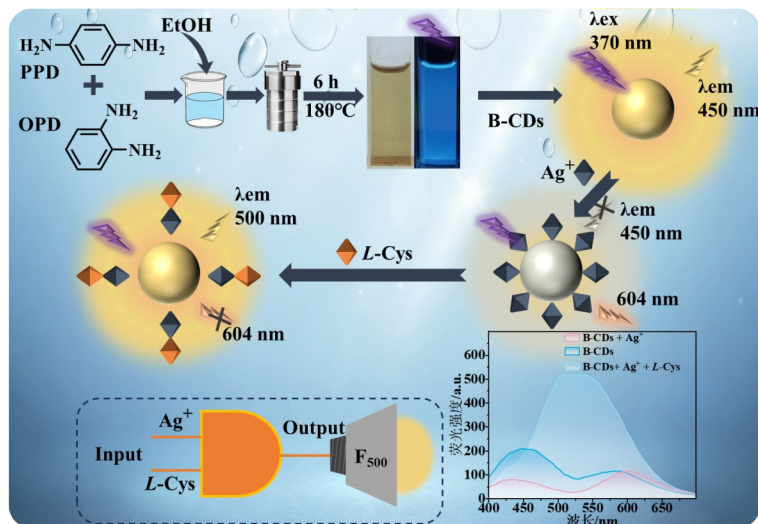


图1 B-CDs的制备及其构建的比率传感器检测  $\text{Ag}^+$ , B-CDs/ $\text{Ag}^+$ 复合体系传感平台检测 *L*-Cys,并基于“关-开”型响应构建了响应型“与门”逻辑门

Fig. 1 Preparation of B-CDs and the ratiometric sensor constructed therefrom for detecting  $\text{Ag}^+$ , the B-CDs/ $\text{Ag}^+$  composite system sensing platform for detecting *L*-Cys, and the construction of a responsive “and gate” logic gate based on the “on-off” type response

## 2 材料与方 法

### 2.1 材料与试剂

对苯二胺(p-Phenylenediamine, PPD)、邻苯二胺(o-Phenylenediamine, OPD)、硫酸银、氯化钠、硫酸铁、硫酸亚铁、硝酸铝、硫酸铜、硫酸镁、硫酸锌、氯化钾、氯化锰、L-半胱氨酸(L-Cysteine, L-Cys)、谷氨酸、柠檬酸、谷胱甘肽、抗坏血酸、蔗糖、丙氨酸、高半胱氨酸、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠(上海麦克林生化科技股份有限公司); 无水乙醇、氢氧化钠、硼酸(天津市天力化学试剂有限公司); 冰乙酸(天津市大茂化学试剂厂); 磷酸(烟台市双双化工有限公司); 硫酸奎宁(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)先溶解于稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中, 再配制成 100.00 μM 硫酸奎宁储备溶液。再将其用 50.00 μM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 稀释定容, 所得溶液的初始吸光度要尽量接近或小于 0.05; 试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

### 2.2 仪器与设备

透射电子显微镜(日本 JEOL 公司, JEM-2100, Transmission electron microscope, TEM); X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司, Rigaku Smart Lab SE, X-ray diffractometer, XRD); 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Scientific 公司, Nicolet iS20, Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR); X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Scientific 公司, K-Alpha, X-ray photoelectron spectroscopy, XPS); 紫外可见分光光度计(上海天美科学仪器有限公司, UV-2300 II, Ultraviolet and visible spectrophotometer, UV-vis); 荧光分光光度计(上海棱光技术有限公司, F97Pro, Fluorescence spectrophotometer, FL); Zeta sizer Nano(英国马尔文仪器有限公司); 电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司, DGG-9030B); 离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司, H1850); 聚四氟乙烯内衬(上海志泽生物科技发展有限公司); pH 计(常州奥豪斯仪器有限公司, ST2100)。

### 2.3 方法

#### 2.3.1 B-CDs 的制备

称取 0.20 g 的 PPD 和 0.20 g 的 OPD 于 20.00 mL 乙醇中混合, 35℃ 下超声处理, 直至完全溶解后, 将溶液转移到反应釜中的聚四氟乙烯内衬, 将反应釜置于电热恒温鼓风干燥箱中, 设定温度 180℃ 后恒温反应 6 h。待反应结束之后, 取出反

应釜自然冷却至室温, 得到了 B-CDs 粗溶液。选择 8000 r/min 的高转速离心 15 min 将 B-CDs 粗溶液中可能残留未完全反应的前驱体颗粒杂质沉淀去除, 随后将上清液用 0.22 μm 的微孔过滤膜对上清液进行过滤, 最后将得到的 B-CDs 溶液在低温(4℃)保存备用。

#### 2.3.2 荧光量子产率

采用相对法测定 B-CDs 的荧光量子产率(Quantum yield, QY), 选用硫酸奎宁作为标准对照品(100.00 μM, 量子产率为 54.00%)。分别测定 B-CDs 溶液与硫酸奎宁标准品溶液的 UV-vis 光谱及荧光光谱(激发波长为 370 nm), 为减小重吸收效应、保证测量准确性, 控制两者初始的吸光度相近且均小于 0.05。将荧光光谱积分面积(*F*)与对应吸光度(*A*)代入如下公式(1)中进行计算:

$$\phi_x(\%) = \phi_s \left( \frac{n_x^2}{n_s} \right) \frac{A_s F_x}{A_x F_s} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $\phi_x$  为测试样品 B-CDs 的荧光量子产率(%);  $\phi_s$  为标准物硫酸奎宁的荧光量子产率(54.00%); *n* 为溶剂的折光率(在本体系中硫酸奎宁溶于稀硫酸中, B-CDs 溶于去离子水中,  $n_x/n_s \approx 1$ )。

#### 2.3.3 B-CDs 的表征

采用 TEM 对 B-CDs 的形貌进行观察, 并通过 Image J 软件统计分析其粒径分布。利用 FL 表征 B-CDs 的光学性质, 将 B-CDs 原液稀释后, 涡旋混匀后取 3.00 mL 置于比色皿中, 在 360~380 nm 激发波长范围内进行全波段扫描, 采集 300~700 nm 发射波长区间的荧光光谱, 据此确定最佳激发波长与特征发射峰, 并记录相应荧光强度。进一步使用 UV-vis 对稀释后的 B-CDs 进行光谱测定, 以去离子水作为参比, 在 200~350 nm 波长范围内扫描吸收光谱, 设置参数(扫描间隔 1 nm, 狭缝宽度 2 nm), 扫描速度为中速, 结合 FL 光谱数据综合分析其光致发光特性。接着采用 FT-IR, XPS 两种方式分别对 B-CDs、B-CDs/Ag<sup>+</sup>、B-CDs/Ag<sup>+</sup>/L-Cys 三体系溶液中存在的化学结构和元素进行分析表征, 为进一步分析检测体系的响应机制。

#### 2.3.4 B-CDs 的检测条件优化

为优化检测性能, 系统考察了稀释倍数与 pH 对 B-CDs 荧光稳定性的影响。首先, 为避免原液浓度过高引起的信号降低, 将 B-CDs 溶液进行梯度稀释并测定荧光强度, 据此选取荧光信号强且稳定的稀释倍数用于后续实验。同时, 将 400.00 μM 的磷酸、硼酸、醋酸按照体积比为 1:1:1 混合,

再经 200.00  $\mu\text{M}$  的 NaOH 溶液调节 pH 的范围为 2.73~12.00 的 BR 缓冲液,测试不同酸碱性条件下 B-CDs 的荧光强度变化。通过对比光谱响应,确定 B-CDs 的最佳检测 pH 条件,为后续传感分析提供适宜的反应环境。

### 2.3.5 构建 B-CDs 检测 $\text{Ag}^+$ 比率传感器

将 1.00 mL 适宜倍数的 B-CDs 与 1.00 mL 的 BR 缓冲溶液组成最佳检测体系,分别加入 1.00 mL 不同浓度的  $\text{Ag}^+$  (20.00~120.00  $\mu\text{M}$ ),各混合体系经涡旋混匀后,在室温下孵育 10 min,随后在优化后的激发波长下扫描获得荧光光谱,发现随着体系中  $\text{Ag}^+$  的加入,会在原有 450 nm 发射峰之后 604 nm 处产生新的发射峰,记录 450 nm 和 604 nm 处的特征荧光强度值,形成荧光强度比值  $F_{450}/F_{604}$ ,所有操作均进行三次平行。基于所得数据,利用分析软件建立比值  $F_{450}/F_{604}$  与  $\text{Ag}^+$  浓度之间的标准曲线,得到线性回归方程及相关系数 ( $R^2$ ),检出限 (Limit of detection, LOD) 是依据公式  $\text{LOD} = 3\sigma/k$  计算,定量限 (Limit of quantitative, LOQ) 是依据公式  $\text{LOQ} = 10\sigma/k$  计算,其中  $\sigma$  为 9 组空白实验荧光强度的标准偏差, $k$  为标准曲线的斜率<sup>[15,16]</sup>。通过以上分析评估该 B-CDs 比率荧光传感器定量检测  $\text{Ag}^+$  的灵敏度与可行性。

### 2.3.6 构建 B-CDs/ $\text{Ag}^+$ 检测 *L*-Cys 传感平台

在证实  $\text{Ag}^+$  可显著猝灭 Y-CDs 荧光的基础上,进一步研究了 *L*-Cys 对该体系的荧光恢复作用。先构建由 Y-CDs (最适稀释倍数)、BR 缓冲液 (最适 pH) 和  $\text{Ag}^+$  (10.00  $\mu\text{M}$ ) 各 1.00 mL 组成的检测体系,再分别加入不同浓度的 *L*-Cys 溶液 (0~200.00  $\mu\text{M}$ )。混合体系反应后,测定其在 370 nm 的激发下,500 nm 处的荧光强度 ( $F_{500}$ ),每个浓度平行测定三次。

### 2.3.7 构建 B-CDs/ $\text{Ag}^+$ 可视化检测 *L*-Cys 传感平台

将上述反应后的待测溶液置于配备 365 nm 紫外光源的暗箱中,在紫外光激发下,使用智能手机配合颜色识别软件采集各浓度 *L*-Cys 对应溶液的荧光图像,并通过软件提取其对应的 R、G、B 三个通道的数值。每个浓度点重复测定三次。基于所获得的颜色数据,以 *L*-Cys 浓度为横坐标,以荧光颜色响应值  $(R+G)/B$  的平均值为纵坐标,通过线性回归建立标准曲线。

### 2.3.8 传感平台对 $\text{Ag}^+$ 和 *L*-Cys 的选择性

为评估 B-CDs 对重金属  $\text{Ag}^+$  的选择性,选取了  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  (浓度均为 10.00  $\mu\text{M}$ ) 进行荧光响应筛选。将 B-CDs 稀释液、BR 缓冲液与各重金属离子溶液按体积比 1:1:1 混合,室温孵育 10 min 后测定荧光强度,通过对比确定对荧光具有显著变化影响的离子。接着评估 B-CDs 对  $\text{Ag}^+$  的抗干扰性能,将 B-CDs 稀释液、 $\text{Ag}^+$  溶液 (浓度为 1.00  $\mu\text{M}$ )、BR 缓冲液与各干扰重金属离子溶液 (浓度均为 10.00  $\mu\text{M}$ ,为  $\text{Ag}^+$  浓度的 10 倍) 按体积比 1:1:1:1 混合,室温孵育 10 min 后测定 450 nm 处的荧光强度。

进一步考察 B-CDs/ $\text{Ag}^+$  体系对 *L*-Cys 的选择性,选取 *L*-Cys、谷氨酸、丙氨酸、柠檬酸、蔗糖、抗坏血酸、谷胱甘肽、高半胱氨酸、亚硫酸钠及亚硫酸氢钠等多种潜在干扰物 (浓度均为 10.00  $\mu\text{M}$ ),在相同条件下测试其荧光响应。将 B-CDs 稀释液、 $\text{Ag}^+$  溶液 (浓度为 0.50  $\mu\text{M}$ )、BR 缓冲液与各添加剂溶液按体积比 1:1:1 混合,室温孵育 10 min 后测定荧光强度,通过对比确定对荧光具有显著变化影响的添加剂。最后评估 B-CDs/ $\text{Ag}^+$  对 *L*-Cys 的抗干扰性能,将 B-CDs 稀释液、 $\text{Ag}^+$  溶液、BR 缓冲液、*L*-Cys 溶液 (浓度为 1.00  $\mu\text{M}$ ) 与各干扰添加剂溶液 (浓度均为 10.00  $\mu\text{M}$ ,为 *L*-Cys 浓度的 10 倍) 按体积比 1:1:1:1:1 混合,室温孵育 10 min 后测定 500 nm 处的荧光强度。

### 2.3.9 传感平台对实际样品的检测

为评估 B-CDs 比率荧光传感器对  $\text{Ag}^+$  的实际检测性能,本研究选取湖水和自来水作为实际水样基质。水样首先在 10000 r/min 条件下离心 10 min,去除不溶性杂质及大颗粒悬浮物,取上清液经 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,制得待测样品溶液。分别向处理后的水样中加入 1.00 mL 浓度为 0、50.00 及 100.00  $\mu\text{M}$  的  $\text{Ag}^+$  溶液,并加入 1.00 mL BR 缓冲溶液,充分混匀后设置激发波长为 370 nm 进行荧光光谱测定。使用荧光光谱仪测定含有各加标样品体系在 450 nm 和 604 nm 处的荧光响应情况,记录两处发射波长的荧光值做比,根据线性拟合方程计算样品中  $\text{Ag}^+$  的实测浓度,进而计算加标回收率与相对标准偏差 (Relative standard deviation, RSD),以此系统评估该传感器在实际水样中对  $\text{Ag}^+$  残留的检测准确度、精密度与实际适用性。

为考察B-CDs/Ag<sup>+</sup>复合传感体系在复杂食品基质中对L-Cys的检测能力,选取市售牛肉与猪肉样品各5.00 g,经均质处理后分散于25.00 mL乙腈中,转入50 mL离心管。混合物经振荡处理10 min,超声提取30 min,随后在11000 r/min下离心15 min。收集上清液,过0.22 μm滤膜,所得滤液密封并于4℃保存,供后续分析使用。为评价该传感方法在实际样品中的可靠性,进一步配制一系列L-Cys溶液(0.50、100.00 μM)取1.00 mL加入到1.00 mL的样品均质液中,并加入1.00 mL BR缓冲溶液,1.00 mL Ag<sup>+</sup>溶液(100.00 μM),充分混匀后设置激发波长为370 nm进行荧光光谱测定。使用荧光光谱仪测定含有各加标样品体系在500 nm处的荧光响应情况,记录此处发射波长的荧光值,根据线性拟合方程计算样品中L-Cys的实测浓度,进而计算加标回收率与RSD,所有测定均执行三次平行实验。

$$\text{加标回收率}(\%) = \frac{N_1 - N_2}{N_3} \times 100 \quad (2)$$

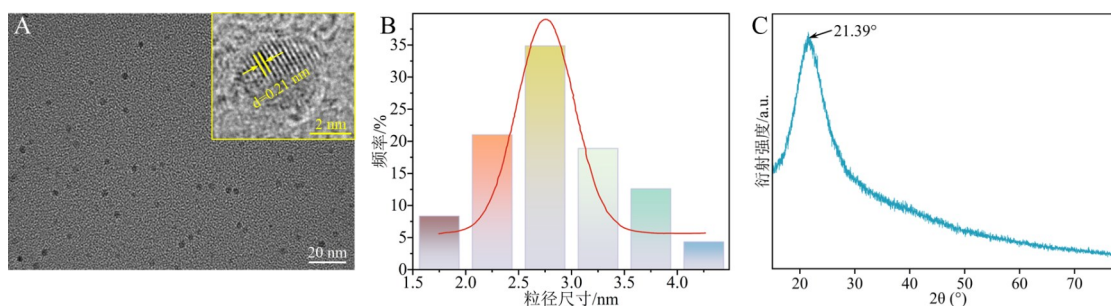


图2 (A)B-CDs的TEM图像(插图为HR-TEM图像);(B)B-CDs的粒度分布直方图;(C)B-CDs的XRD图

Fig. 2 (A) TEM image of B-CDs (inset is HR-TEM image); (B) The granularity distribution histogram of B-CDs; (C) XRD pattern of B-CDs

### 3.2 光学性能表征

B-CDs的UV-vis光谱在233 nm和263 nm处显示出两个明显的特征吸收峰(图3A),233 nm处的吸收峰通常归属于C核中芳香结构或C=C键的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,反映出B-CDs核心的 $sp^2$ 杂化碳结构,263 nm处的吸收峰则可能与表面或边缘的含O/含N官能团引起的 $n-\pi^*$ 跃迁有关<sup>[18]</sup>,说明B-CDs表面存在一定的杂原子修饰或官能团。在日光下,B-CDs溶液呈现黄褐色(图3A插图左),而在365 nm紫外灯激发下则发出蓝色荧光(图3A插图右)。尤为重要的是,当选用波长为370 nm,以硫酸奎宁为参比(硫酸奎宁的QY为54%)<sup>[19]</sup>, $A_x$ 约为0.077 a. u., $A_s$ 约为0.38 a. u., $F_x$ 大约为 $F_s$ 的0.27倍,求得B-CDs的QY高达73.63%。B-CDs的荧光光谱在激发波长为370 nm时,于450 nm处

式中: $N_1$ 为加标样品测定值所求浓度; $N_2$ 为样品测定值初始浓度; $N_3$ 为加标浓度。

## 3 结果与分析

### 3.1 B-CDs的表征

B-CDs的TEM图像如图2A所示,B-CDs颗粒分散均匀,无明显团聚,呈现典型的类球形形貌。B-CDs内部存在晶格衍射条纹,间距约为0.21 nm,对应石墨的(100)平面(图2A插图)。通过Image J软件统计并绘制了粒径分布直方图(图2B),发现B-CDs的粒径主要集中于1.75~4.25 nm之间,平均粒径约为2.75 nm,符合CDs常见的纳米尺度特征。XRD图谱在 $2\theta = 21.39^\circ$ 处有一个明显的衍射峰(图2C),属于碳材料(002)晶面,表明B-CDs具有短程有序类石墨微晶结构,同时峰形也说明材料整体以无定形结构为主,与CDs材料的典型结构特征一致<sup>[17]</sup>。

出现最佳发射峰,并且B-CDs发射峰的位置不会随着激发波改变而偏移,不存在激发依赖性(图3B)。

### 3.3 表面官能团及元素表征

FT-IR光谱表明Y-CDs表面富含芳香结构及含氧官能团,其特征吸收峰对应芳香C—H、C—O及O—H等振动(图4A)。加入Ag<sup>+</sup>后,谱图显著简化,特征峰主要集中于1639.96  $cm^{-1}$ (C=C/C=O)和3250.88  $cm^{-1}$ (不饱和C—H)<sup>[20]</sup>,表明Ag<sup>+</sup>配位引起表面化学环境重组。

XPS元素分析进一步揭示了表面化学状态的变化。XPS全谱图(图4B)显示,B-CDs由C、N、O、S四种元素构成。在C1s谱图中(图4C),B-CDs在284.15 eV处的主峰对应C—C/C=C键,加入Ag<sup>+</sup>后,峰位移动至285.07 eV,表明形成了C-N或C

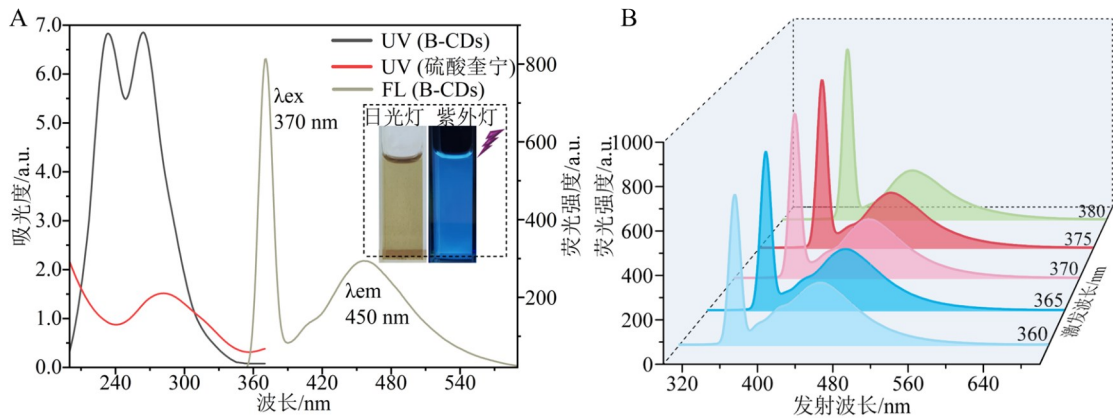


图3 (A) B-CDs和硫酸奎宁的UV-vis吸收光谱和B-CDs的FL光谱(插图为B-CDs在日光灯和365 nm紫外灯下的照片); (B)不同激发波长下B-CDs的荧光发射光谱图

Fig. 3 (A) The UV-vis absorption spectra of B-CDs and quinine sulfate and the FL spectrum of B-CDs (the inset shows photos of B-CDs under daylight and 365 nm UV lamp); (B) Fluorescence emission spectra of B-CDs under different excitation wavelengths

—O—Ag等键合,而当L-Cys加入后,在284.47 eV、285.88 eV和287.07 eV处出现三个分峰,分别对应C—C/C=C、C—N/C—O及C=O键,反映了L-Cys分子中多种C原子的引入。N1s谱图显示(图4D),B-CDs中的吡啶氮在加入Ag<sup>+</sup>后转变为酰胺氮,表明Ag<sup>+</sup>可能与含N基团发生了配位,而在L-Cys加入后,图谱中同时出现了吡啶氮和石墨氮,说明体系中N原子的化学环境变得复杂<sup>[21]</sup>。O1s谱图显示(图4E),B-CDs在531.94 eV处归属于表面丰富的C=O键,当Ag<sup>+</sup>引入后,峰位显著移动至532.75 eV,表明部分含O基团(可能是一COOH或酚羟基中的C—O<sup>-</sup>)与Ag<sup>+</sup>发生了直接的配位作用,O原子周围电子向Ag<sup>+</sup>偏移而导致结合能升高,而随着L-Cys的加入,O1s结合能回移至531.96 eV,由于L-Cys中的巯基与Ag<sup>+</sup>形成了更强、更稳定的Ag-S配位键,竞争性地使Ag<sup>+</sup>从B-CDs表面的O配位点结合出来,从而使得原本被Ag<sup>+</sup>扰动的含氧官能团的电子环境得以部分恢复,再次证实了竞争配位是荧光“猝灭-恢复”循环的核心驱动力<sup>[22]</sup>。S2p谱图显示(图4F),在B-CDs/Ag<sup>+</sup>体系中于168.53 eV处出现的峰归属于—SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>可能来自前驱体或杂质,而在加入L-Cys后,该峰分裂为163.52 eV和167.48 eV两个峰,分别对应多硫化物和S—O阴离子,这证实了L-Cys分子中巯基与Ag<sup>+</sup>发生了特异性、强烈的配位作用,形成了Ag—S键。

### 3.4 检测条件优化

为优化B-CDs的荧光检测性能,考察了稀释

倍数与pH值的影响。实验表明,当稀释至80倍时,B-CDs在维持良好荧光强度的同时,有效避免了浓度过高引起的聚集猝灭(图5A),故后续实验均采用此浓度。pH影响研究显示,在酸性至中性条件(pH 2.73~7.00)下,B-CDs荧光强度基本保持稳定,而在碱性环境(pH 7.00~10.00)中荧光强度急剧上升(图5B,C),但是在pH 10.00之后荧光强度增长幅度明显减弱,因此选择pH 10.00作为最佳检测条件。

### 3.5 灵敏度分析

在pH 10.0条件下,构建了B-CDs比率荧光传感器用于Ag<sup>+</sup>检测。随着Ag<sup>+</sup>浓度(20.00~120.00 μM)增加,在图6A中,原有450 nm处发射峰的荧光强度降低,3D瀑布图的色阶从红色逐渐过渡为蓝色,新产生604 nm处发射峰有略微荧光增强并伴有红移(可作为参考峰位),这可能跟Ag<sup>+</sup>浓度跨度有关,瀑布图的色阶基本为蓝色,变化不明显,但双峰比值的变化程度极为显著,并与浓度呈良好线性关系( $y = -0.01102x + 1.754$ ,  $R^2 = 0.9976$ )(图6B)。溶液颜色及荧光均随浓度发生明显变化,在日光灯下由浅红色变为暗红色,在紫外灯下由浅蓝色变为暗黄色,可能是Ag<sup>+</sup>在607 nm处的发射峰所产生的颜色变化,表明该方法适用于Ag<sup>+</sup>的快速灵敏检测(图6C)。进一步基于B-CDs/Ag<sup>+</sup>体系实现了对L-Cys的“开启”式检测。随着L-Cys浓度(0~200.00 μM)增加,450 nm和604 nm两处发射峰向500 nm处收缩并降低,导致体系在500 nm处荧光强度增大,体系的荧光逐

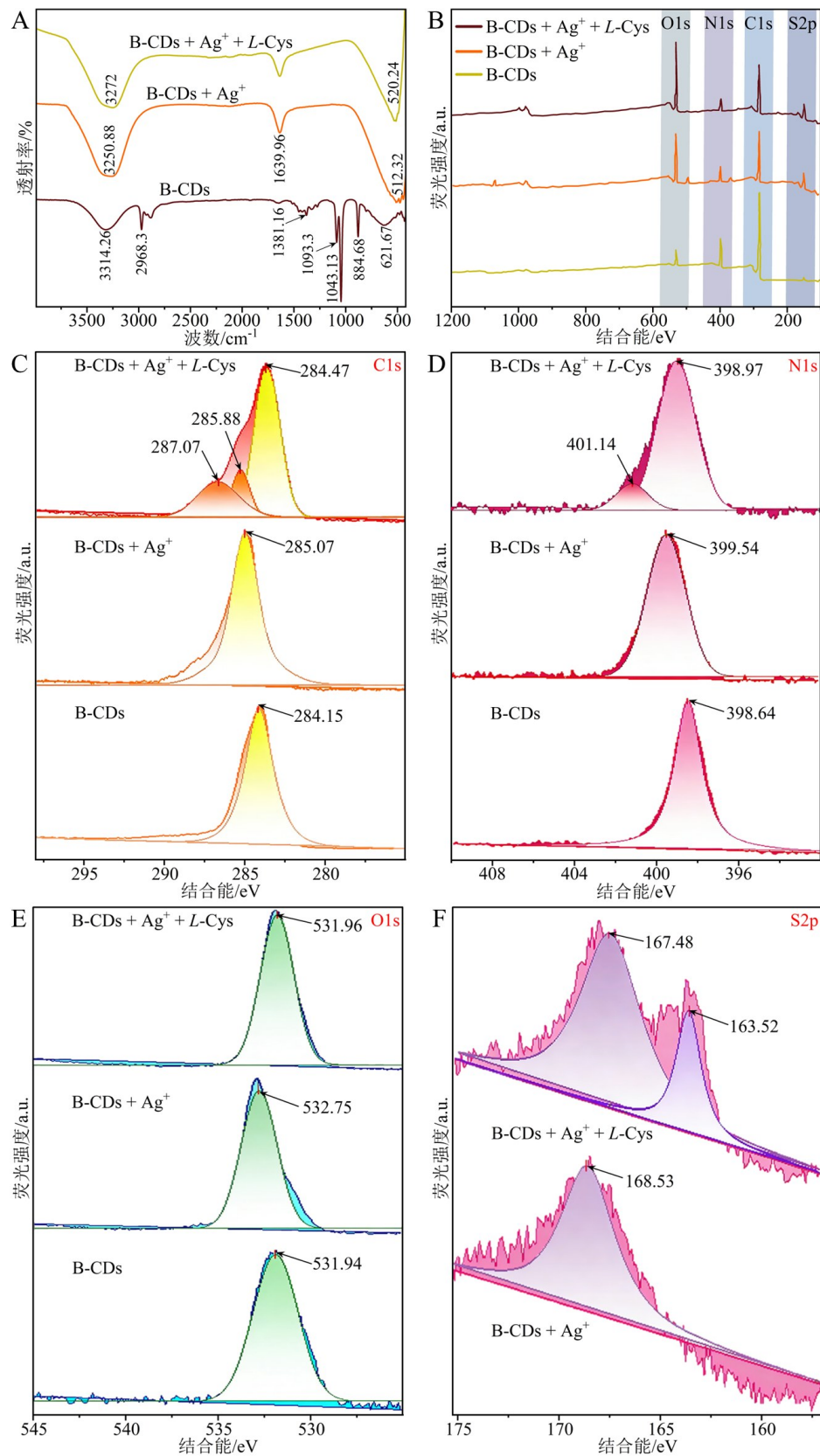


图4 (A) B-CDs、B-CDs + Ag<sup>+</sup>和B-CDs + Ag<sup>+</sup> + L-Cys的FT-IR光谱图;(B)高分辨率XPS光谱图;(C) C1s;(D) N1s;(E) O1s;(F) S2p

Fig. 4 (A) FT-IR spectra of B-CDs, B-CDs + Ag<sup>+</sup>, and B-CDs + Ag<sup>+</sup> + L-Cys; (B) High-resolution XPS spectra; (C) C1s; (D) N1s; (E) O1s; (F) S2p

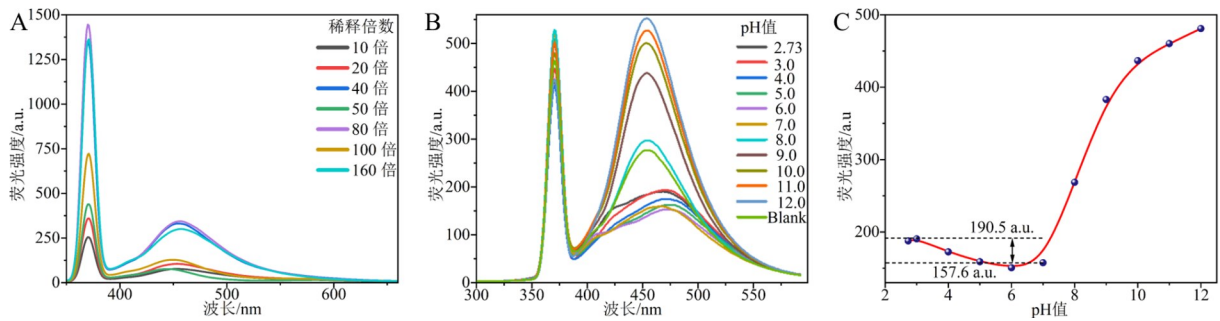


图5 (A) B-CDs溶液稀释不同倍数的荧光光谱图;(B,C) BR缓冲液的pH对B-CDs的荧光稳定性的影响

Fig. 5 (A) Fluorescence spectra of B-CDs solution with different dilution factors; (B, C) Effect of pH of BR buffer on the fluorescence stability of B-CDs

渐增强(图6D),荧光强度与浓度线性相关( $Y = 7.7129X + 131.299, R^2 = 0.9964$ )(图6E)。随着B-CDs/Ag<sup>+</sup>体系中L-Cys的浓度增大,混合溶液在紫外灯下的颜色由淡黄色变为橙色,结合智能手机颜色识别技术(图6F),建立了颜色参数与浓度的线性方程( $(R+G)/B = -0.00729C + 2.12973, R^2 = 0.9988$ )(图6H),且CIE色度图坐标随浓度向深黄色区域移动(图6G),证实了该体系在半定量可视化检测中的应用潜力。

本研究构建的B-CDs比率传感器在20.00~120.00 μM范围内对Ag<sup>+</sup>表现出良好线性响应,LOD与LOQ分别为0.19 μM和0.63 μM(表1),灵敏度优于多数同类荧光方法。基于B-CDs/Ag<sup>+</sup>复合传感平台,在0~200.00 μM范围内对L-Cys的荧光法检测LOD与LOQ分别为0.54 μM和1.64 μM,而可视化方法的LOD与LOQ进一步提升至0.28 μM和0.86 μM。虽然该数值略高于国家标准方法(NY/T 3947-2021)国家标准方法,但在荧光快速检测体系中已表现出良好性能,为现场筛查提供了可行路径。

### 3.6 选择性评价

为评估B-CDs对Ag<sup>+</sup>的选择性,测定了多种重金属离子共存下B-CDs的荧光响应。如图7A所示,在相同浓度条件下,仅Ag<sup>+</sup>能够引起B-CDs荧光强度的显著猝灭,而其他金属离子的影响则非常微弱或几乎不产生响应。这一结果表明,B-CDs对Ag<sup>+</sup>具有优异的选择性识别能力。进一步考察B-CDs在Ag<sup>+</sup>与其他干扰离子共存时的抗干扰性能,结果如图7B所示,当体系中同时存在Ag<sup>+</sup>及其他多种干扰离子时,B-CDs的荧光强度依然出现明显降低,表明Ag<sup>+</sup>的存在主导了荧光猝灭响应,其他离子并未对检测产生明显干扰,证明B-CDs对Ag<sup>+</sup>具有良好的抗干扰能力。

在上述基础上,进一步研究了多种食品添加剂共存条件下,B-CDs/Ag<sup>+</sup>体系对L-Cys的识别性能。如图7C所示,仅在含有L-Cys的体系中,荧光恢复程度最高,其光谱曲线明显高于其他添加剂体系,说明B-CDs/Ag<sup>+</sup>体系对L-Cys具有极强的特异性识别能力(图7D)。最后,在B-CDs、Ag<sup>+</sup>、L-Cys及其他多种干扰物共存的情况下,由于L-Cys的存在,体系的荧光强度显著增大。这一对比结果进一步验证了B-CDs/Ag<sup>+</sup>体系对L-Cys具有良好的抗干扰性能(图7E)。

### 3.7 响应机理分析及逻辑门设计

B-CDs与Ag<sup>+</sup>的响应机理主要基于特异性配位化学反应。B-CDs表面富含含氧(—COOH、C=O)和含氮(吡啶氮)官能团,在中性条件下呈现强负电性(Zeta电位为-28.02 mV)。当Ag<sup>+</sup>加入后,其与B-CDs表面的羧基氧或酚羟基氧形成O—Ag配位键<sup>[29]</sup>,同时可能与吡啶氮形成N—Ag配位<sup>[30]</sup>,这一过程通过XPS得到证实,其中的O1s结合能从531.94 eV移至532.75 eV,N1s峰由吡啶氮转变为酰胺氮特征。配位作用使Ag<sup>+</sup>在界面富集,中和了表面负电荷,Zeta电位显著正向偏移至-2.51 mV。这种表面化学变化改变了B-CDs的电子能态,通过高效电子或能量转移途径猝灭了其本征的450 nm蓝色荧光,同时配位可能诱导产生新的表面缺陷态,在604 nm处出现新的发射峰。当向B-CDs/Ag<sup>+</sup>体系中加入L-Cys时,其分子中的巯基(—SH)对Ag<sup>+</sup>的亲合力远强于B-CDs表面的O/N官能团,通过竞争性配位将Ag<sup>+</sup>从B-CDs表面剥离,形成极其稳定的Ag—S配位键。XPS的S2p谱图中出现归属于Ag—S配位及硫氧化物新峰(163.52 eV和167.48 eV),证实了该过程;同时O1s结合能从532.75 eV回移至531.96 eV,Zeta电位恢复至-26.09 eV,表明B-CDs表面含氧官能

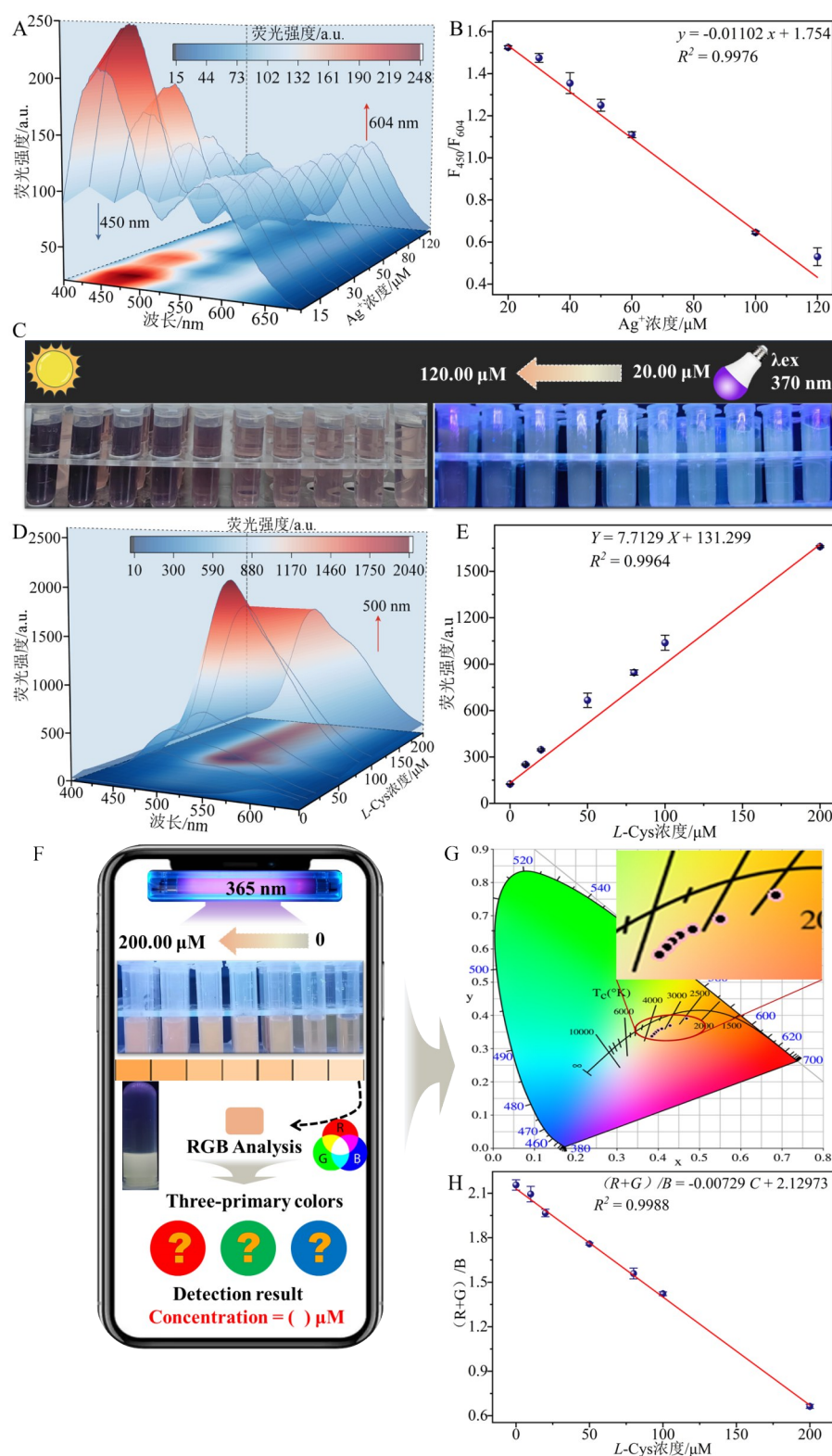


图6 (A,B)B-CDs的比率荧光传感器检测  $\text{Ag}^+$  的光谱与标准曲线;(C)日光与紫外光下检测体系的颜色变化;(D,E)B-CDs/ $\text{Ag}^+$ 体系检测  $L\text{-Cys}$  的光谱与标准曲线;(F)智能手机辅助可视化检测  $L\text{-Cys}$  的示意图;(G)检测体系的CIE色度图;(H)可视化检测  $L\text{-Cys}$  的标准曲线

Fig. 6 (A, B) Fluorescence ratio sensing spectra and standard curves of B-CDs for detecting  $\text{Ag}^+$ ; (C) Color changes of the detection system under sunlight and UV light; (D, E) Fluorescence spectra and standard curves of the B-CDs/ $\text{Ag}^+$  system for detecting  $L\text{-Cys}$ ; (F) Schematic diagram of smartphone-assisted visual detection of  $L\text{-Cys}$ ; (G) CIE chromaticity diagram of the detection system; (H) Standard curve for visual detection of  $L\text{-Cys}$

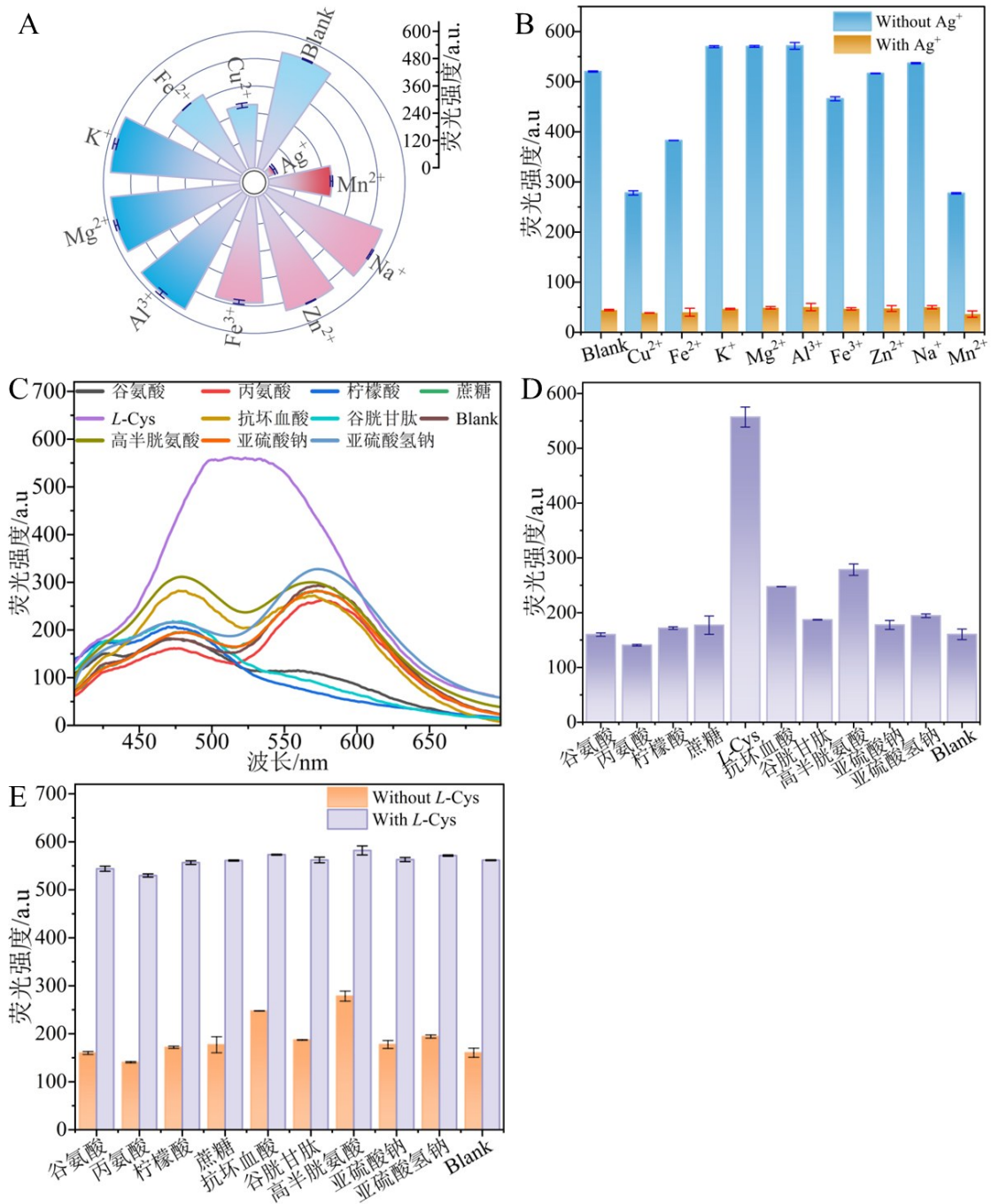


图7 (A) B-CDs的比率荧光传感器对Ag<sup>+</sup>的特异性选择;(B)不同重金属离子的抗干扰性;(C, D) B-CDs/Ag<sup>+</sup>体系对L-Cys的特异性选择;(E)不同食品添加剂的抗干扰性

Fig. 7 (A) Specific selectivity of the ratio fluorescent sensor of B-CDs for Ag<sup>+</sup>; (B) Anti-interference ability against different heavy metal ions; (C, D) Specific selectivity of the B-CDs/Ag<sup>+</sup> system for L-Cys; (E) Anti-interference ability against different food additives

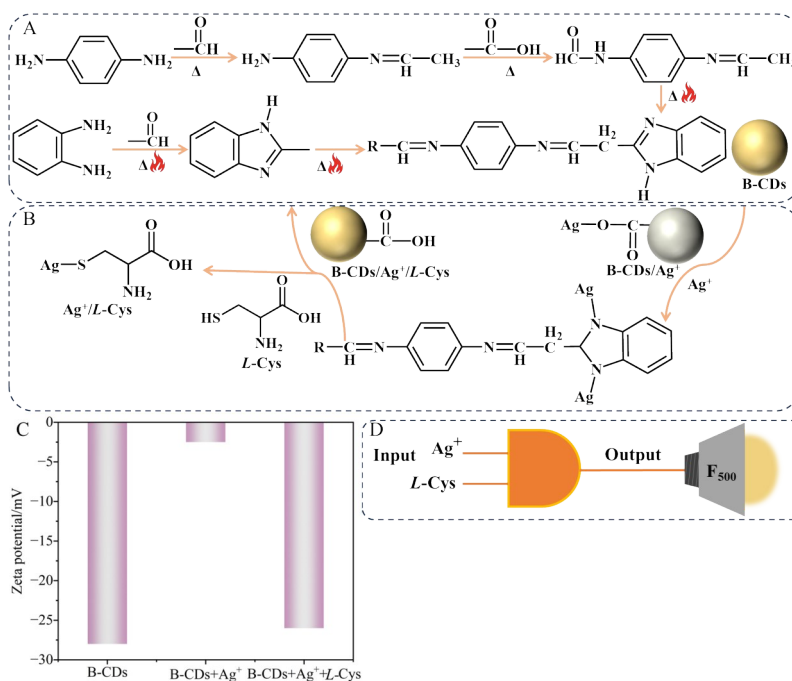
团的电子环境与负电性得以重建<sup>[31]</sup>。随着Ag<sup>+</sup>的脱离, B-CDs的本征发光中心被重新激活, 500 nm处荧光增强。因此B-CDs与Ag<sup>+</sup>的配位反应实现了信号的“关闭”与比率输出, 而L-Cys与Ag<sup>+</sup>更强的配位反应则实现了信号的竞争性“开启”。这种基于配位化学竞争的可逆机制, 从分子层面合理









解释了荧光猝灭与恢复的原因, 构成了该传感体系高选择性与可视化的理论基础。

本研究基于体系前后荧光颜色的变化, 构建了一种响应型“与门”逻辑门<sup>[32]</sup>。如表2所示, 以L-Cys和Ag<sup>+</sup>作为输入信号, 荧光状态伴随“on”和“off”的切换, 并以500 nm处荧光恢复的信号作为

表 1 基于B-CDs的传感检测体系与一些检测Ag<sup>+</sup>和L-Cys的方法比较Tab. 1 Comparison of B-CDs-based sensing detection system with some methods for detecting Ag<sup>+</sup> and L-Cys

检测物	检测方法	材料	线性范围/ $\mu\text{M}$	LOD/ $\mu\text{M}$	LOQ/ $\mu\text{M}$	参考文献
Ag <sup>+</sup>	荧光法	NR-EDA-CDs	0~220.00	1.94	6.46	[23]
		N/S-CDs	0~50.00	2.15	7.15	[24]
		PP-CDs	2.00~18.00	7.80	25.97	[25]
		B-CDs	20.00~120.00	0.19	0.63	本研究
L-Cys	荧光法	Asn-CDs-Co <sup>2+</sup>	1.82~625.00	0.61	2.03	[26]
		d-M-CDs	0.10~0.70	0.71	2.36	[27]
		<b>R-fluorogenic probe</b>	—	5.00	16.65	[28]
	可视化法	B-CDs/Ag <sup>+</sup>	0~200.00	0.54 0.28	1.64 0.86	本研究

图 8 (A) B-CDs 的合成过程; (B) B-CDs 构建的比率传感器与 Ag<sup>+</sup>, B-CDs/Ag<sup>+</sup> 复合体系传感平台与 L-Cys 的响应机制; (C) Zeta 电位; (D) 基于检测过程的“关-开”型响应构建的响应型逻辑门Fig. 8 (A) The synthesis process of B-CDs; (B) The response mechanism of the ratiometric sensor constructed by B-CDs with Ag<sup>+</sup>, and the sensing platform of B-CDs/Ag<sup>+</sup> composite system with L-Cys; (C) Zeta potential; (D) The responsive logic gate constructed based on the “on-off” response during the detection process表 2 基于B-CDs对Ag<sup>+</sup>和L-Cys构建逻辑门的真值表及实际样品荧光颜色变化Tab. 2 Shows the truth table of logic gates constructed based on B-CDs for Ag<sup>+</sup> and L-Cys and the actual fluorescence color changes of the samples

输入 Input		输出 Output	开关变化 Switch changes	实际样品变化 Actual sample changes
Ag <sup>+</sup>	L-Cys	F <sub>500</sub>		
0	0	0		
1	0	0		
0	1	0		
1	1	1		

输出。输入信号中, $L$ -Cys与 $Ag^+$ 的存在分别定义为“1”和“0”;输出信号中,将荧光恢复定义为“1”,荧光猝灭定义为“0”。根据各输入模式对应的结果及其真值表所示:当无 $Ag^+$ 也无 $L$ -Cys输入(0, 0)、仅有 $Ag^+$ 输入(1, 0)或仅有 $L$ -Cys输入(0, 1)时,输出均为“0”;仅当 $Ag^+$ 和 $L$ -Cys同时输入(1, 1)时,该逻辑门被激活,输出信号为“1”。之后,将该逻辑门应用于牛肉的实际检测中。首先,将2.00 g牛肉切块后置于烧杯中,然后将B-CDs稀释液与BR缓冲液按体积比1:1混合倒入烧杯中,浸泡2 min,过滤后得到滤液。向滤液中分别加入 $Ag^+$ 溶液(浓度为1.00  $\mu$ M)和 $L$ -Cys溶液(浓度为















1.00  $\mu$ M),观察在不加或加入 $Ag^+$ 、 $L$ -Cys及 $Ag^+$ @ $L$ -Cys时逻辑门的荧光颜色变化。结果显示,当体系中未加入 $Ag^+$ 和 $L$ -Cys时,牛肉上的荧光颜色为淡蓝色,逻辑门输出为“0”;仅加入 $Ag^+$ 时,颜色变为褐色,输出为“0”;仅加入 $L$ -Cys时,颜色仍为淡蓝色,输出为“0”;同时加入 $Ag^+$ @ $L$ -Cys后,颜色转变为橙色,输出为“1”。由此可见,该逻辑门具有良好的响应性和重复性。

### 3.8 实际样品检测

为评估B-CDs比率传感器在实际样品中的准确性,采用湖水与自来水中 $Ag^+$ 进行加标回收实验。结果显示(表3), $Ag^+$ 的加标回收率范围为

表3 B-CDs传感平台检测加标实际样品中的目标物(n=3,%)

Tab. 3 B-CDs sensing platform for detecting target substances in spiked actual samples (n=3, %)

目标物 Target object	方法 Method	样品 Sample	加标量 Added/ $\mu$ M	检测量 Found/ $\mu$ M	回收率 Recovery/%	相对标准偏差 RSD/(%, n=3)	现象 Phenomenon
$Ag^+$	荧光法	湖水 Lake water	0	0.01	—	—	
			50.00	50.31 $\pm$ 0.023	100.60	3.20	
			100.00	95.74 $\pm$ 0.036	95.72	2.91	
		自来水 Tap water	0	0.02	—	—	
			50.00	49.67 $\pm$ 0.014	99.30	2.10	
			100.00	97.86 $\pm$ 0.077	97.84	2.25	
$L$ -Cys	荧光法	牛肉 Beef	0	0.01	—	—	
			50.00	51.20 $\pm$ 0.011	102.40	1.20	
			100.00	98.84 $\pm$ 0.018	98.83	1.14	
	可视化法	猪肉 Pork	0	0.01	—	—	
			50.00	50.31 $\pm$ 0.024	100.42	2.88	
			100.00	96.88 $\pm$ 0.015	96.87	2.75	
$Ag^+$	可视化法	牛肉 Beef	0	0.02	—	—	
			50.00	53.47 $\pm$ 0.084	106.90	1.73	
			100.00	102.34 $\pm$ 0.041	102.32	1.28	
$L$ -Cys	可视化法	猪肉 Pork	0	0.01	—	—	
			50.00	49.91 $\pm$ 0.052	99.80	3.16	
			100.00	97.73 $\pm$ 0.067	97.72	2.98	

95.72%~100.60%, RSD 的范围为 2.10%~3.20%, 表明该方法准确可靠, 适用于实际水样中  $\text{Ag}^+$  的检测。进一步以牛肉和猪肉为食品样品对 *L*-Cys 进行验证, 其中荧光法检测 *L*-Cys 的加标回收率范围为 96.87%~102.40%, RSD 的范围为 1.14%~2.88%, 可视化法检测 *L*-Cys 的加标回收率范围为 97.72%~106.90%, RSD 的范围为 1.28%~3.16%, 牛肉和猪肉在紫外灯下的颜色由无色变为淡黄色再变为橙色。

## 4 结 论

本研究成功以 PPD 和 OPD 为前体, 无水乙醇为溶剂, 通过溶剂热法合成 B-CDs。B-CDs 表面富含芳香环、含 O 和含 N 等功能性官能团, 具备良好的亲水性, B-CDs 与  $\text{Ag}^+$  的配位反应实现了信号的“关闭”与比率输出, 而 *L*-Cys 与  $\text{Ag}^+$  更强的配位反应则实现了荧光信号的竞争性“开启”。在优化条

件下, B-CDs 比率传感器对  $\text{Ag}^+$  在 20.00~120.00  $\mu\text{M}$  范围内呈现良好线性关系, 其 LOD 与 LOQ 分别为 0.19  $\mu\text{M}$  与 0.63  $\mu\text{M}$ , B-CDs/ $\text{Ag}^+$  复合传感平台在 0~200.00  $\mu\text{M}$  范围内对 *L*-Cys 具有良好线性, LOD 与 LOQ 分别为 0.54  $\mu\text{M}$  与 1.64  $\mu\text{M}$ , 可视化方法检测 *L*-Cys, LOD 与 LOQ 可达 0.28  $\mu\text{M}$  与 0.86  $\mu\text{M}$ , 灵敏度优于其他已报道的荧光检测法。在复杂样品基质中, 方法均能表现出强特异性与抗干扰能力。该方法实现了  $\text{Ag}^+$  与 *L*-Cys 的双目标、可视化检测, 兼具高灵敏度、良好选择性及操作简便的特点, 在未来可进一步拓展该传感平台在复杂环境与食品基质中多污染物同步监测的应用。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容下载地址: [http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024\\*\\*\\*\\*\(2024\\*\\*\\*\\*为文章稿号\)](http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****(2024****为文章稿号))。

## 参 考 文 献:

- [1] TANG K L, SHEN H R, WANG H B, *et al.* Metal-organic framework-based nanozymes: From fundamental catalytic mechanisms to rational design of optical sensors for food safety [J]. *Microchem. J.*, 2026, 224: 117600.
- [2] 白金娜, 王亮, 王明慧, 等. 青霉胺稳定的铜/银双金属纳米簇制备及其在银离子检测中的应用[J]. *发光学报*, 2022, 43(2): 285-295.  
BAI J N, WANG L, WANG M H, *et al.* Preparation of penicillamine-stabilized Cu/Ag bimetallic nanoclusters and its application in silver ion detection [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(2): 285-295. (in Chinese)
- [3] 罗凡, 郑东滨, 阳志强, 等. 新型姜黄素衍生物荧光探针的合成及对半胱氨酸的选择性识别[J]. *发光学报*, 2021, 42(11): 1810-1817.  
LUO F, ZHENG D B, YANG Z Q, *et al.* Synthesis of novel curcumin derivative fluorescent probe and selective recognition of cysteine [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11): 1810-1817. (in Chinese)
- [4] 李佩珊. 高效液相色谱法在食品中有害重金属离子检测中的应用[J]. *现代食品*, 2025, (18): 188-190.  
LI P S. Application of high performance liquid chromatography in detection of harmful heavy metal ions in food [J]. *Mod. Food*, 2025, (18): 188-190. (in Chinese)
- [5] GIULIA G, BABAK H, LIBORIO D V, *et al.* Association of long-term exposure to air pollution and dementia risk: the role of homocysteine, methionine, and cardiovascular burden [J]. *Neurology*, 2023, 101(12): e1231-e1240.
- [6] 史轻舟, 邵高笋, 许焯, 等. 电化学方法检测食品添加剂研究进展[J]. *食品科技*, 2023, 48(9): 239-246.  
SHI Q Z, SHAO G S, XU Z, *et al.* Research progress in detection of food additives by electrochemical methods [J]. *Food Sci. Technol.*, 2023, 48(9): 239-246. (in Chinese)
- [7] 王书涛, 郑亚南, 王志芳, 等. 荧光光谱法和 ABC-RBF 神经网络在多环芳烃浓度检测中的应用[J]. *发光学报*, 2017, 38(6): 807-813.  
WANG S T, ZHENG Y N, WANG Z F, *et al.* Application of fluorescence spectrometry and ABC-RBF neural network in detection of polycyclic aromatic hydrocarbons concentration [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(6): 807-813. (in Chinese)
- [8] SILVA S G J, CARAMES D T E, PALLONE L A J, *et al.* Additives and soy detection in powder rice beverage by vibrational spectroscopy as alternative to quality and safety control [J]. *LWT*, 2020: 110331.
- [9] 张震, 曲丹, 安丽, 等. 荧光碳点的制备、发光机理及应用[J]. *发光学报*, 2021, 42(8): 1125-1140.

- ZHANG Z, QU D, AN L, *et al.* Preparation, luminescent mechanism and application of fluorescent carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8): 1125-1140. (in Chinese)
- [ 10 ] 曲松楠, 孙铭鸿, 田震, 等. 氮掺杂碳点的合成与应用[J]. 发光学报, 2019, 40(5): 557-580.  
QU S N, SUN M H, TIAN Z, *et al.* Synthesis and application of nitrogen-doped carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(5): 557-580. (in Chinese)
- [ 11 ] 黄黔豫, 温伊洁, 胡帅, 等. 基于 LiYbF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup> 纳米晶的上转换荧光温度传感特性[J]. 发光学报, 2025, 46(12): 2362-2372.  
HUANG Q Y, WEN Y J, HU S, *et al.* Upconversion fluorescence temperature sensing properties based on LiYbF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup> nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(12): 2362-2372. (in Chinese)
- [ 12 ] 邹宇, 唐明宇, 曲姚姚, 等. 蓝光碳量子点作为荧光探针检测 4-硝基苯酚和 2-硝基苯酚[J]. 发光学报, 2021, 42(8): 1297-1306.  
ZOU Y, TANG M Y, QU Y Y, *et al.* Blue light carbon quantum dots as fluorescent probes for detection of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8): 1297-1306. (in Chinese)
- [ 13 ] TENG Y, WANG R, YANG W X, *et al.* Pumpkin seed-derived carbon dots as a highly selective fluorescent probe for simultaneous detection of Fe<sup>3+</sup> and tetracycline [J]. *Microchem. J.*, 2025, 218: 115537.
- [ 14 ] 朱云霄, 南欣茹, 黄悦, 等. 基于锌掺杂碳点比色传感器的构建及其在硫脲可视化检测中的应用[J]. 发光学报, 2026, 47(2): 357-366.  
ZHU Y X, NAN X R, HUANG Y, *et al.* Construction of colorimetric sensor based on zinc-doped carbon dots and its application in visual detection of thiourea [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026, 47(2): 357-366. (in Chinese)
- [ 15 ] NAKASHIMA S, HAYASHI Y. Determination of detection limits and quantitation limits for compounds in a database of GC/MS by FUMI theory [J]. *Mass Spectrom.*, 2016, 5(1): A0043.
- [ 16 ] LAMBARKI Z L, JHILAL F, SLIMANI L, *et al.* Comparison of approaches for assessing detection and quantitation limits in bioanalytical methods using HPLC for sotalol in plasma [J]. *Sci. Rep.*, 2025, 15(1): 5472.
- [ 17 ] 任卫杰, 刘子江, 王庆凯, 等. 硅基碳点/PVA 复合材料中光热效应对形状记忆性能增强机制研究[J]. 发光学报, 2025, 46(8): 1517-1525.  
REN W J, LIU Z J, WANG Q K, *et al.* Study on the enhancement mechanism of photothermal effect on shape memory properties in silicon-based carbon dots/PVA composites [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(8): 1517-1525. (in Chinese)
- [ 18 ] 滕潇, 周奕华, 钱俊, 等. 以醇溶剂为碳源制备碳点的荧光性能[J]. 发光学报, 2018, 39(9): 1246-1251.  
TENG X, ZHOU Y H, QIAN J, *et al.* Fluorescent properties of carbon dots prepared with alcohol solvent as carbon source [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(9): 1246-1251. (in Chinese)
- [ 19 ] 王惠英, 陈丁龙, 张绍岩, 等. 一种简单的高量子产率氮掺杂荧光碳点的光谱研究及量子产率计算[J]. 分析科学学报, 2021, 37(3): 346-350.  
WANG H Y, CHEN D L, ZHANG S Y, *et al.* Spectroscopic study and quantum yield calculation of a simple high quantum yield nitrogen-doped fluorescent carbon dots [J]. *J. Anal. Sci.*, 2021, 37(3): 346-350. (in Chinese)
- [ 20 ] 董淑玲, 王胜男, 王秀玲, 等. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CA@CQDs 磁性荧光复合材料的制备及表征[J]. 发光学报, 2019, 40(4): 453-458.  
DONG S L, WANG S N, WANG X L, *et al.* Preparation and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CA@CQDs magnetic fluorescent composites [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(4): 453-458. (in Chinese)
- [ 21 ] KUMARI P, KESHAR K, MEHTA K R, *et al.* Synthesis of novel carbon dots as efficient green corrosion inhibitor for mild steel in an acidic environment: Electrochemical, gravimetric, and XPS analysis [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2025, 209: 109561.
- [ 22 ] WANG J, LI D Q, Qiu Y, *et al.* Synergistic effect of fluorescence recovery and enhancement on ultrasensitive visual assay of cyanide anions based on N-Acetyl-L-Cysteine-Capped CdTe quantum dots and carbon dots [J]. *Sens. Actuat. B-Chem.*, 2019, 301: 126984.
- [ 23 ] MUNIYANDI M, HAFIZ M M, STALIN T, *et al.* On-Off-On fluorescence sequential sensor for silver ions, thiamine and anti-counterfeiting application using mannitol derived carbon dots [J]. *Nano-Struct. Nano-Objects*, 2022, 30: 100868.
- [ 24 ] 白静静, 胡国胜, 张静婷, 等. 水热法制备 S、N 共掺杂碳点及其银离子的荧光检测[J]. 光子学报, 2019, 48(4): 93-101.

- BAI J J, HU G S, ZHANG J T, *et al.* Hydrothermal synthesis of S, N co-doped carbon dots and their fluorescent detection of silver ions [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(4): 93-101. (in Chinese)
- [ 25 ] 铁德金. 多功能荧光碳点检测 pH, Ag<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 和水的研究 [D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2021.  
TIE D J. *Study on multifunctional fluorescent carbon dots for detection of pH, Ag<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and water* [D]. Anshan: Liaoning University of Science and Technology, 2021. (in Chinese)
- [ 26 ] 陈安丽. 功能化碳点以金属离子为介质测定肌酐、加替沙星及L-半胱氨酸的机制及应用研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2023.  
CHEN A L. *Mechanism and application of functionalized carbon dots for determination of creatinine, gatifloxacin and L-cysteine mediated by metal ions* [D]. Chongqing: Southwest University, 2023. (in Chinese)
- [ 27 ] ABRAHAM K M, R R J, MADANAN S A, *et al.* A comparative study of Fe (II) doped chiral L/D-methionine carbon dots (MCDs) as a “Turn-on” fluorescent probe for the sensitive detection of L-cysteine [J]. *J. Mol. Struct.*, 2024, 1311: 138333.
- [ 28 ] SANAY N, SIVAN V. A fluorescence turn “on-off” imaging probe for sequential detection of Al<sup>3+</sup> and L-cysteine in HeLa cells [J]. *Methods*, 2023, 221: 27-34.
- [ 29 ] 白金娜, 王亮, 王明慧, 等. 青霉素稳定的铜/银双金属纳米簇制备及其在银离子检测中的应用 [J]. *发光学报*, 2022, 43(2): 285-295.  
BAI J N, WANG L, WANG M H, *et al.* Preparation of penicillamine-stabilized Cu/Ag bimetallic nanoclusters and its application in silver ion detection [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(2): 285-295. (in Chinese)
- [ 30 ] KORUSENKO P, KHARISOVA K, KNYAZEV E, *et al.* Surface engineering of multi-walled carbon Nanotubes via ion-beam doping: pyridinic and pyrrolic nitrogen defect formation [J]. *Appl. Sci.*, 2023, 13(19).
- [ 31 ] KRISHNA H S, SUDHAKAR P, SUHAS Y, *et al.* Boron-doped carbon dots with surface oxygen functional groups as a highly sensitive and label-free photoluminescence probe for the enhanced detection of Mg<sup>2+</sup> ions [J]. *Chem. Select*, 2022, 7(22).
- [ 32 ] ARKIN K, ZHENG Y X, MA X S, *et al.* Dual-channel intelligent logic gate combined with smartphone RGB for detecting glutathione based on ultra-sensitive ratio fluorescence sensing platform using food waste carbon dots [J]. *Microchem. J.*, 2025, 208: 112567.



汪慧(1985-),女,安徽桐城人,硕士,副教授,主要从事食品安全快速检测技术与食品安全控制方面的研究。  
E-mail: whui0850@qq.com



韩雍(1980-),男,甘肃白银人,博士,教授,主要从事食品安全快速检测技术、功能食品开发和农产品深加工方面的研究  
E-mail: hy0850@qq.com



李承谦(2000-),男,甘肃庆阳人,硕士研究生在读,2019年获得学士学位,主要从事碳点及其应用于食品安全检测的研究  
E-mail: 3169752914@qq.com