

文章编号: 1000-7032(2021)11-1818-10

猪骨氮掺杂碳量子点制备及其用于检测 Co^{2+}

钱 玟, 何 利*, 潘无双, 陈燕华, 王 惠, 刘书亮, 陈姝娟, 刘爱平

(四川农业大学 食品学院, 四川 雅安 625014)

摘要: 以猪骨和乙二胺为碳源和氮源,通过一步水热法合成了氮掺杂碳量子点(N-CQDs),并优化其制备条件。通过透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线衍射图(XRD)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和X射线光电子能谱(XPS)技术,研究了N-CQDs的结构和光学性质及元素组成。所制备的N-CQDs具有较高的量子产率(26.4%),平均粒径为2.34 nm,在365 nm紫外光照射下呈现出明亮的蓝色荧光。研究发现 Co^{2+} 对N-CQDs有良好的猝灭作用,从而建立了一种快速检测 Co^{2+} 的新方法。N-CQDs荧光猝灭强度与 Co^{2+} 浓度在0~15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和30~80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 呈良好的线性关系,检出限为20 $\mu\text{g}/\text{L}$,加标回收率为97.26%~109.14%,RSD<3.24%,能够应用于实际水样中 Co^{2+} 含量的测定。

关键词: 氮掺杂碳量子点;猪骨;荧光检测; Co^{2+}

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210260

Preparation of Pig Bone Nitrogen-doped Carbon Quantum Dots and Application in Detection of Co^{2+}

QIAN Wen, HE Li*, PAN Wu-shuang, CHEN Yan-hua, WANG Hui,

LIU Shu-liang, CHEN Shu-juan, LIU Ai-ping

(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Yaan 625014, China)

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

Abstract: Nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CQDs) were successfully synthesized using pig bone and ethylenediamine as carbon and nitrogen sources by one-step hydrothermal method. Structure, optical properties and element composition of N-CQDs have been studied by transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffractometer patterns (XRD), UV-Vis absorption spectroscopy (UV-Vis) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technologies. The synthesized N-CQDs have a high quantum yield (26.4%), an average particle size of 2.34 nm, showing bright blue fluorescence under a 365 nm UV lamp. The study found that Co^{2+} had a good quenching effect on N-CQDs, so as to establish a new method for rapid detection of Co^{2+} . The fluorescence quenching intensity of N-CQDs has a good linear relationship with the concentration of Co^{2+} at 0–15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 30–80 $\mu\text{g}/\text{mL}$, the detection limit is 20 $\mu\text{g}/\text{L}$, and the recovery rate of standard addition is 97.26%–109.14%, RSD < 3.24%, which can be applied to the determination of Co^{2+} content in actual water samples.

Key words: nitrogen-doped carbon quantum dots; pig bone; fluorescence detection; Co^{2+}

收稿日期: 2021-08-04; 修订日期: 2021-08-11

基金项目: 国家重点研发计划子课题(2019YFC1605302-3)资助项目

Supported by Sub-projects of the National Key Research and development Program(2019YFC1605302-3)

1 引 言

碳量子点(Carbon quantum dots, CQDs)是一类尺寸小于 10 nm 具有量子限域效应的新型零维碳纳米材料^[1],与金属纳米团簇和传统的半导体量子点相比,CQDs 由于其低毒性^[2]、更宽的光致发光光谱^[3]和高荧光稳定性^[4]等独特优势,可被开发为具有快速、选择性好、灵敏度高和低毒性等出色性能的荧光探针,用于选择性检测有害物质。

钴离子(Co^{2+})是人体必需的一种微量元素,可以促使红细胞和部分酶的合成、调节酶和辅助因子的催化活性,在人体中起着重要作用^[5-6]。但是,过量摄入 Co^{2+} 会使机体内的自由基过剩,导致细胞凋亡,进而使人患上哮喘、鼻炎、过敏性皮炎和心肌病等疾病^[7]。考虑到 Co^{2+} 引起的毒性作用,世界卫生组织(WHO)规定饮用水中 Co^{2+} 的限量为 40 $\mu\text{g/L}$ ^[8]。现有的 CQDs 检测 Co^{2+} 方法大多以化学物质为前体,对环境及人体健康造成一定的危害,且量子产率较低。田等^[9]以化学物质对苯二胺和天冬酰胺为原料,通过一步水热法合成了绿色荧光的 N-CQDs,用于检测 Co^{2+} 及生物成像,但量子产率仅为 15.5%。京等^[10]以丙烯酸碳源,乙二胺为氮源,采用水热法制备了 N-CQDs,量子产率为 22.7%。因此,以生物质材料为碳源,采用简单、快速、可控的水热法合成高荧光 CQDs,成为了分析检测研究的热点。

我国是世界上禽、畜产量最多的国家之一,2018 年中国猪肉总产量为 5 400 万吨,约占全球产量的 50%,若以猪骨占猪肉的 9%~14% 计算^[11],我国年均产生 486~756 万吨猪骨。然而,除排骨和腔骨可直接用于饮食而被大量需求外,其他骨头的利用率均不高,造成了极大的资源浪费和环境危害。由于猪骨富含脂肪与蛋白质等物质,可作为制备碳量子点的良好碳源,因此本文以生物质废弃物猪骨(棒子骨)、乙二胺为前驱体,采用绿色经济的水热法合成猪骨氮掺杂碳量子点(N-CQDs),通过各种表征技术研究了 N-CQDs 的结构和光学性质,探究了 N-CQDs 的稳定性,建立了一种快速检测 Co^{2+} 的碳量子点荧光分析方法,并用于实际样品中 Co^{2+} 的检测。

2 实 验

2.1 实验试剂与仪器

试剂:猪骨(棒子骨)收集于中国雅安苍坪山

农贸市场(将猪骨剔除碎肉洗净后,置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干,然后用粉碎机研磨成粉末状,100 目过筛保存备用)。乙二胺、 CoCl_2 、 KCl 、 ZnCl_2 、 BaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 、 CdCl_2 、 CaCl_2 、 NiCl_2 、 FeCl_3 、 CuCl_2 、 HgCl_2 、 AlCl_3 、 MnCl_2 、 CrCl_3 、硝酸溶液均购于成都市科隆化学品有限公司(中国成都)。硫酸奎宁购自迈坤化工有限公司(中国上海)。其他化学药品和溶剂均购自万科试剂有限公司(中国雅安),所有试剂均为分析纯。

仪器:Varioskan Flash 全波长扫描式酶标仪(美国赛默飞世尔科技有限公司);Lumina 荧光分光光度计(美国赛默飞世尔科技有限公司);NICOLETiS10 型傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司);TEM-2100 透射电子显微镜(日本 LJEMOC);Milli-Q Gradient 超纯水系统(美国密理博公司);Shimadzu D/Max-2500 X 射线衍射仪(日本岛津公司)等。

2.2 N-CQDs 制备

本实验采用水热法制备绿色生物质猪骨氮掺杂碳量子点。制备方法如下:将骨粉与乙二胺混合在 60 mL 去离子水中搅拌均匀,然后将混合物转移到 100 mL 四氟乙烯内胆 Teflon 反应釜中,并在烘箱中恒温加热,待反应液冷却得到黄褐色溶液。离心(4 000 r/20 min)后用 0.22 μm 滤膜过滤除去大颗粒杂质得到 N-CQDs 溶液,在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存。考察反应温度(160, 180, 200, 220, 240 $^{\circ}\text{C}$)、反应时间(8, 10, 12, 14, 16 h)、骨粉量(4, 5, 6, 7, 8 g)和乙二胺量(0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1 mL)对 N-CQDs 荧光强度的影响,确定最佳制备条件。

2.3 N-CQDs 表征

TEM-2100 透射电子显微镜进行形貌特征分析;Lumina 荧光分光光度计测量 N-CQDs 的荧光光谱;NICOLETiS10 型傅里叶变换红外光谱仪测定 N-CQDs 表面官能团;XRD-6000X 射线衍射光谱仪测定 XRD 谱图;Shimadzu D/Max-2500 X 射线衍射仪测定 XPS 谱图;MAZ2012 马尔文粒度仪测定 Zeta 电位。

2.4 量子产率(QY)测定

使用硫酸奎宁(在 350 nm 的 0.1 mol/L H_2SO_4 中 $\text{QY} = 54\%$)为参比物质,分别测试 N-CQDs 和硫酸奎宁的紫外-可见吸收光谱及荧光光谱,代入公式(1):

$$\eta = \eta_R \frac{I_S A_R (n_S)^2}{I_R A_S (n_R)^2}, \quad (1)$$

其中 η 为量子产率, I 表示荧光发射强度, n 表示溶剂的折射率, A 表示吸光度。下标 R 和 S 分别表示已知的荧光标准样品和实验样品^[10]。

2.5 N-CQDs 稳定性测定

将制备得到的 N-CQDs 溶液每隔 7 d 记录荧光发射光谱, 考察 N-CQDs 储藏时间稳定性。将 N-CQDs 溶液置于 365 nm 紫外光下, 分别照射 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 min, 考察 N-CQDs 光漂白稳定性。用 0.5 mol/L 的盐酸和氢氧化钠溶液调节 N-CQDs 溶液的 pH 值, 考察 N-CQDs 的 pH 稳定性。在 N-CQDs 溶液中加入 50 μ L NaCl 溶液, 其浓度分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1 mol/L, 考察 N-CQDs 的离子稳定性。上述所有测试均是在 417 nm 激发波长下记录荧光发射光谱, 平行测定 3 次。

2.6 N-CQDs 检测 Co^{2+}

在荧光比色皿中, 加入 1 mL 100 倍分散体 N-CQDs 溶液、1 mL PBS (pH = 7) 以及分别加入浓度为 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 μ g/mL 的 Co^{2+} 溶液, 混合均匀后 20 $^{\circ}\text{C}$ 反应 10 min。417 nm 激发波长下记录荧光发射光谱, 以荧光猝灭率 F/F_0 为指标 (F 是加入 Co^{2+} 溶液时的荧光强度, F_0 是不加入 Co^{2+} 溶液时的荧光强度)。

在 N-CQDs 溶液中, 分别加入 1 mL 浓度为 100 μ g/mL 的金属离子水溶液 (Co^{2+} 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+}), 检测存在不同代表性离子的荧光强度, 考察其选择性。

在 N-CQDs 溶液中, 加入 1 mL 浓度为 100 μ g/mL 的 Co^{2+} 溶液后, 再分别加入不同倍数潜在

干扰物离子溶液 (Co^{2+} 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 H_2PO_4^- 、 NO_2^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、Lys、Asp、Cys、Trp、Thr、Gly、Phe) 与体系混合, 检测存在潜在干扰性离子条件下, 体系的荧光强度变化, 考察其抗干扰性。上述所有测试均是平行测定 3 次。

2.7 实际样品测定

分别以来自实验室的自来水和青衣江 (中国雅安) 的河水作为实际检测样品, 评估 N-CQDs 检测 Co^{2+} 的实际适用性。根据 HJ/T 91-2002 采集样品后, 将两种样品都分为两份。一份经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤, 用硫酸溶液调节水样 pH 小于 2, 用于分光光度法检测 (HJ 550-2015); 另一份经 0.22 μ m 微孔滤膜过滤, 用硫酸溶液调节水样 pH 至中性, 用于 N-CQDs 检测。

3 结果与讨论

3.1 N-CQDs 制备条件优化

为了获得高荧光性能的 N-CQDs, 考察了水热反应温度、水热反应时间、骨粉量和乙二胺量对 N-CQDs 荧光强度的影响。由图 2 (a) 可知, 水热反应温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 时 (6 g 骨粉, 0.8 mL 乙二胺, 12 h), N-CQDs 荧光强度最高。当水热反应温度开始升高, N-CQDs 荧光强度也随之增加, 可能是由于在碳化过程中合成了更多的 N-CQDs 颗粒; 但随着温度进一步升高, N-CQDs 荧光强度下降, 这可能是由于 N-CQDs 颗粒发生了团聚^[12]。由图 2 (b) 可知, 当水热反应时间为 12 h 时 (6 g 骨粉, 0.8 mL 乙二胺, 200 $^{\circ}\text{C}$), N-CQDs 荧光强度达到最高值。由图 2 (c) 可知, 在骨粉量为 6 g 时 (0.8 mL 乙二胺, 水热 12 h, 200 $^{\circ}\text{C}$) N-CQDs 荧光最强。由 2 (d) 可知, 在乙二胺量为 0.8 mL 时 (6 g

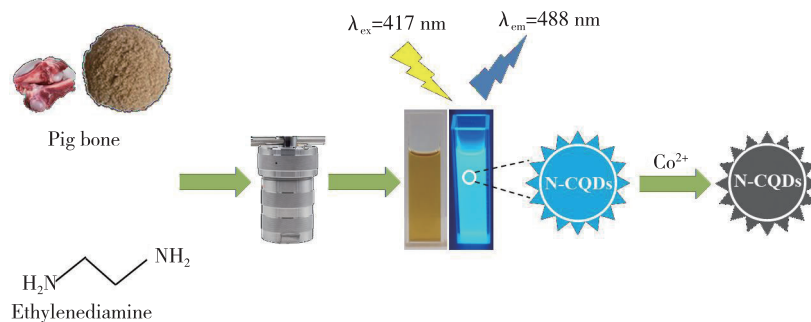


图 1 N-CQDs 的制备及检测 Co^{2+} 示意图

Fig. 1 Schematic representation of N-CQDs preparation and detection of Co^{2+}

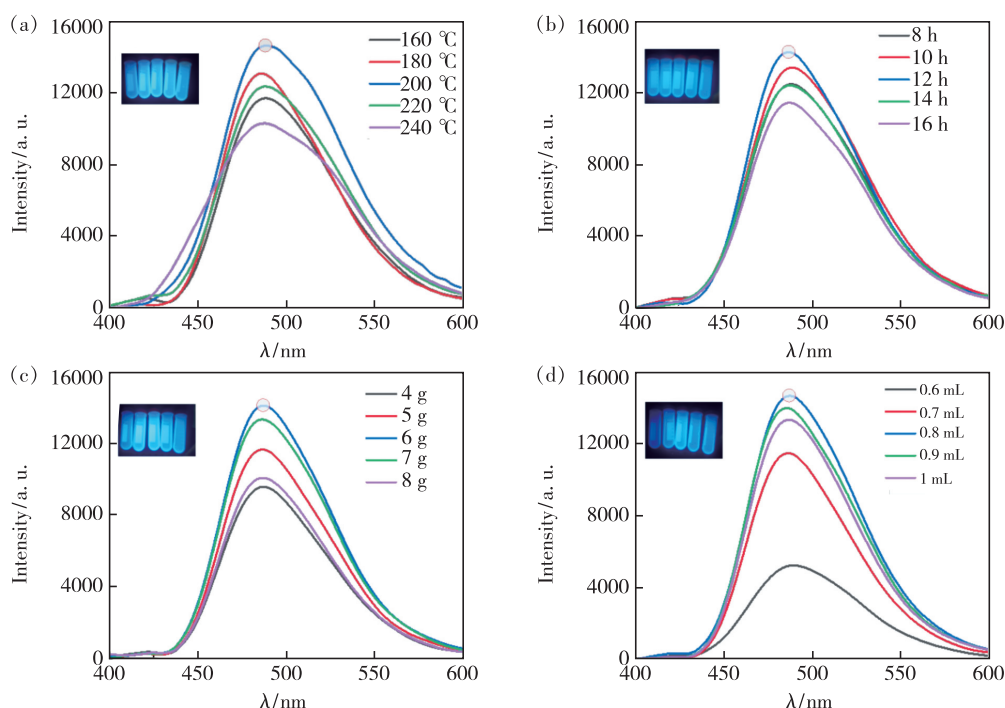


图 2 水热反应温度(a)、水热反应时间(b)、骨粉量(c)、乙二胺量(d)对 N-CQDs 荧光强度的影响。插图: N-CQDs 在紫外暗箱中的图片。

Fig. 2 Influence of hydrothermal reaction temperature(a), hydrothermal reaction time(b), bone meal amount(c), ethylenediamine amount(d) on the fluorescence intensity of N-CQDs. Illustration: picture of N-CQDs in a UV dark box.

骨粉, 0.8 mL 乙二胺, 12 h), N-CQDs 荧光强度最高, 随着乙二胺用量继续增加, N-CQDs 荧光强度降低, 可能是由于表面氨基数量增加, 更易导致碳量子点聚合, 产生自猝灭^[13]。

3.2 N-CQDs 表征

图 3(a) 显示, 所制备的 N-CQDs 呈圆球形, 分散性好, 且尺寸均一, 插图表明, N-CQDs 晶格条纹的晶面间距为 0.21 nm, 与石墨碳相符^[14]。图 3(b) 是 N-CQDs 的粒径分布图, 可以得到 N-CQDs 的平均粒径大小为 2.34 nm。图 3(c) 是 N-CQDs 的 XRD 谱图, N-CQDs 在 $2\theta = 22.2^\circ$ 出现宽峰, 对应于石墨碳的 (002) 晶面, 证实了 N-CQDs 的无定形结构^[15-16]。为了了解 N-CQDs 的表面官能团, 对掺杂与不掺杂碳量子点 (CQDs) 进行了傅里叶变换红外光谱分析, 如图 3(d) 所示。3 440 cm^{-1} 处的峰归属于 O—H 和 N—H 的伸缩振动^[17], 2 962 cm^{-1} 处的峰是由于 C—H 的伸缩振动^[18], 1 655 cm^{-1} 和 1 510 cm^{-1} 处的峰是 C=O 和 C=C 基团不对称拉伸振动的结果^[19], 1 460 cm^{-1} 处的峰归因于 C—N 的拉伸振动^[20], 1 041 cm^{-1} 处的峰归因于 C—O 的伸缩振动^[21]。CQDs 的 FT-IR 谱图不含 C—N 的拉伸振动吸收峰, 说

明氮原子成功掺杂, 并且 N-CQDs 表面含有氨基、羧基等官能团。N-CQDs 水溶液的 Zeta 电位值为 -31.3 mV, N-CQDs 粒子带负电, 并具有一定的稳定性。

N-CQDs 的光学性质通过紫外-可见吸收光谱和荧光光谱进行分析。图 4(a) 显示, N-CQDs 在紫外吸收区表现出强烈的吸收, 紫外吸收光谱在 272 nm 和 332 nm 处存在两个特征峰, 在 272 nm 处的峰归因于 C=C 的 $\pi-\pi^*$ 轨道跃迁^[22], 332 nm 处的峰归因于 C=O 的 $n-\pi^*$ 轨道跃迁^[23]。荧光光谱表明, N-CQDs 的最大发射峰位于 488 nm, 最大激发波长为 417 nm。图 4(a) 插图显示, N-CQDs 的水溶液在日光下呈黄褐色, 在 365 nm 紫外光下呈蓝色。图 4(b) 显示, 在 340 ~ 460 nm 的激发波长以 20 nm 的增量得到的 N-CQDs 发射光谱, 随着激发波长的增加, 最大发射峰发生红移, 表明 N-CQDs 具有激发波长依赖性, 这种现象可能与 N-CQD 表面不均匀的化学结构、分子状态及量子限域效应有关^[24-25]。以硫酸奎宁 (0.1 mol/L H_2SO_4 , QY = 54%) 为标准物质, 测得的 N-CQDs 的量子产率为 26.4%。

采用 XPS 分析了 N-CQDs 表面的化学元素及

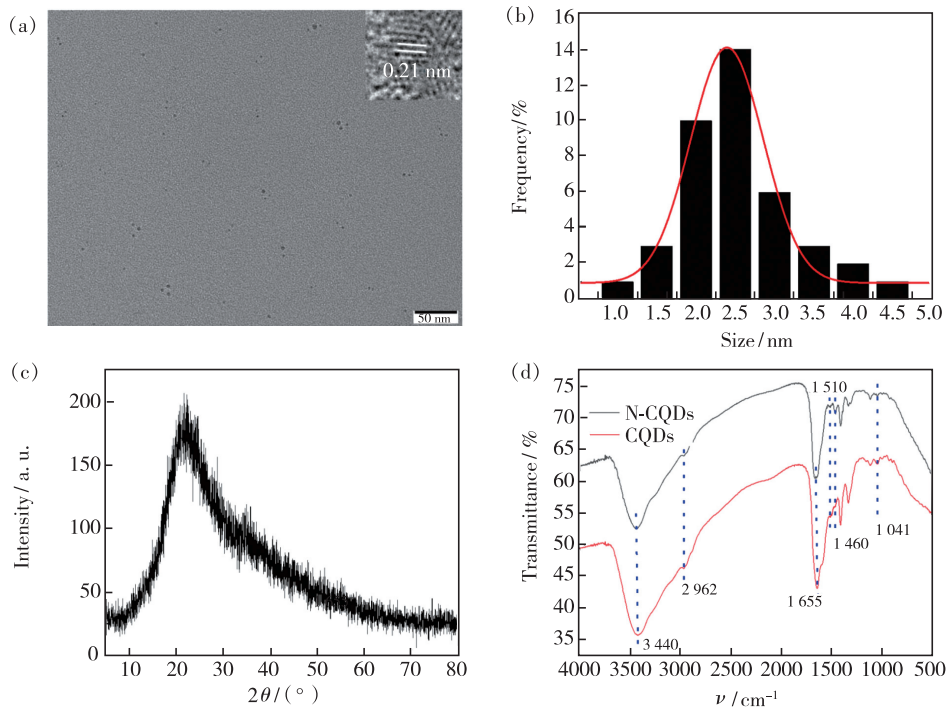


图 3 N-CQDs 的 TEM 图(a)、粒径分布图(b)、XRD 谱图(c)、FT-IR 谱图(d)。插图:N-CQDs 的 HRTEM 图。

Fig. 3 TEM image(a), particle size distribution(b), XRD spectrum(c), FT-IR spectra(d) of N-CQDs. Inset: HRTEM image of N-CQDs.

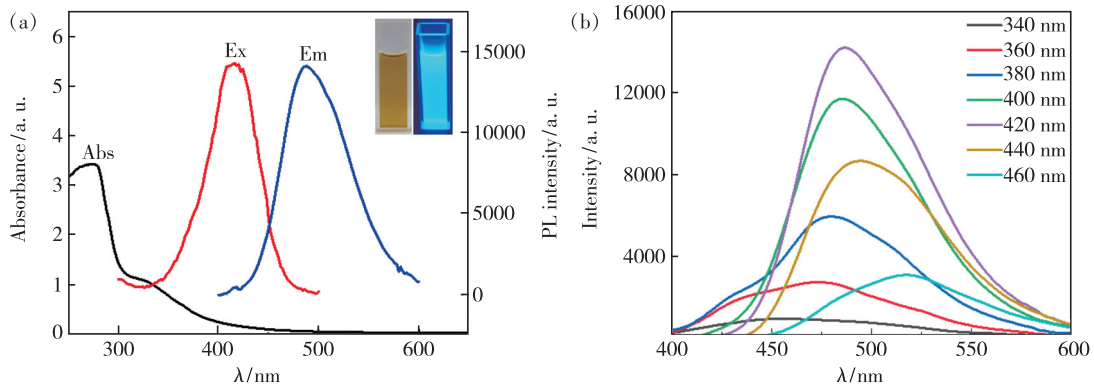


图 4 (a) N-CQDs 的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱,插图:N-CQDs 水溶液在可见光(左)和紫外光(365 nm,右)下的照片;(b)不同激发波长下 N-CQDs 的发射光谱。

Fig. 4 (a) UV-Vis absorption spectra and fluorescence spectra of N-CQDs. Inset: photograph of N-CQDs aqueous solution under visible light(left) and ultraviolet light(365 nm, right). (b) Emission spectra of N-CQDs at different excitation wavelengths.

化学键,如图 5(a)所示,3 个吸收峰分别对应 C1s、N1s、O1s,键能分别为 285.08,400.08,532.08 eV,3 种元素的含量分别为 64.41%、8.6%、26.98%。对 XPS 全谱图进行分峰,结果如图 5(b)~(d)。图 5(b)是 C1s 的分峰图,对应的键能分别为 284.69,285.69,288.03 eV,分别对应 C—C、C—N、C=O/C=N^[26]。图 5(c)是 N1s 的分峰图,对应的键能分别为 399.05,399.9,401.16 eV,分别

对应 O=C—N、C—N—C、N—H^[27-28]。图 5(d)是 O1s 的分峰图,对应的键能分别为 531.1,532.08,532.64 eV,分别对应 C=O、C—O、C—OH/C—O—C^[29-30]。这些结果与 FT-IR 结果一致,表明 N-CQDs 表面具有含氧和含氮基团,赋予了 N-CQDs 良好的水溶性。由图 6 可知,N-CQDs 在 4℃ 条件下保存 60 d 后荧光强度下降,可能是由于 N-CQDs 间产生团聚,造成荧光强度减弱。在紫外

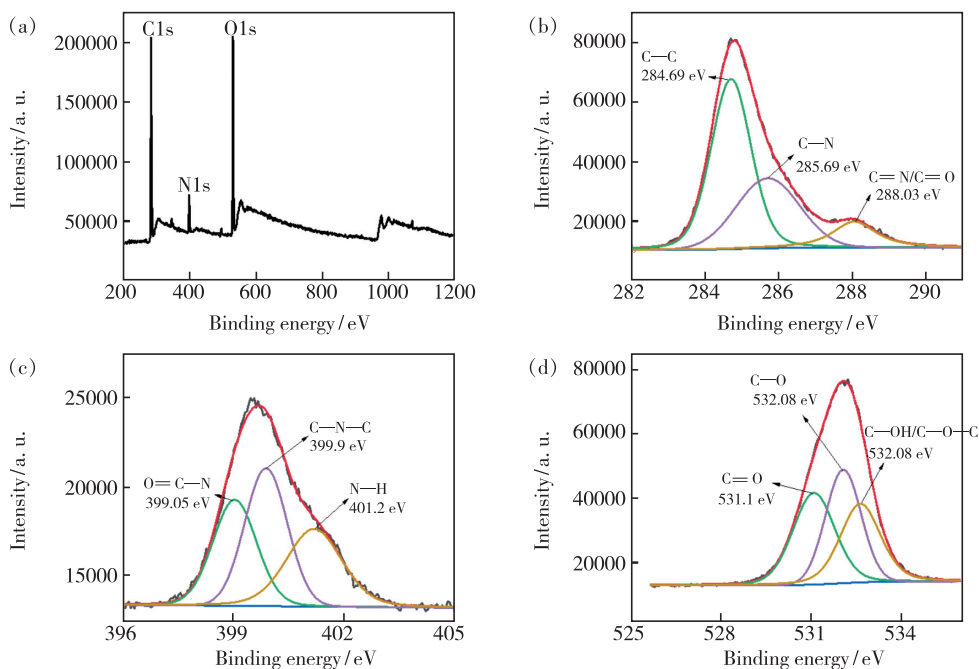


图 5 (a) N-CQDs 的 XPS 谱图; (b) C1s 的高分辨率 XPS 谱图; (c) N1s 的高分辨率谱图; (d) O1s 的高分辨率 XPS 谱图。

Fig. 5 XPS of the N-CQDs (a) and C1s (b). N1s (c) and O1s (d) spectra of the CDs.

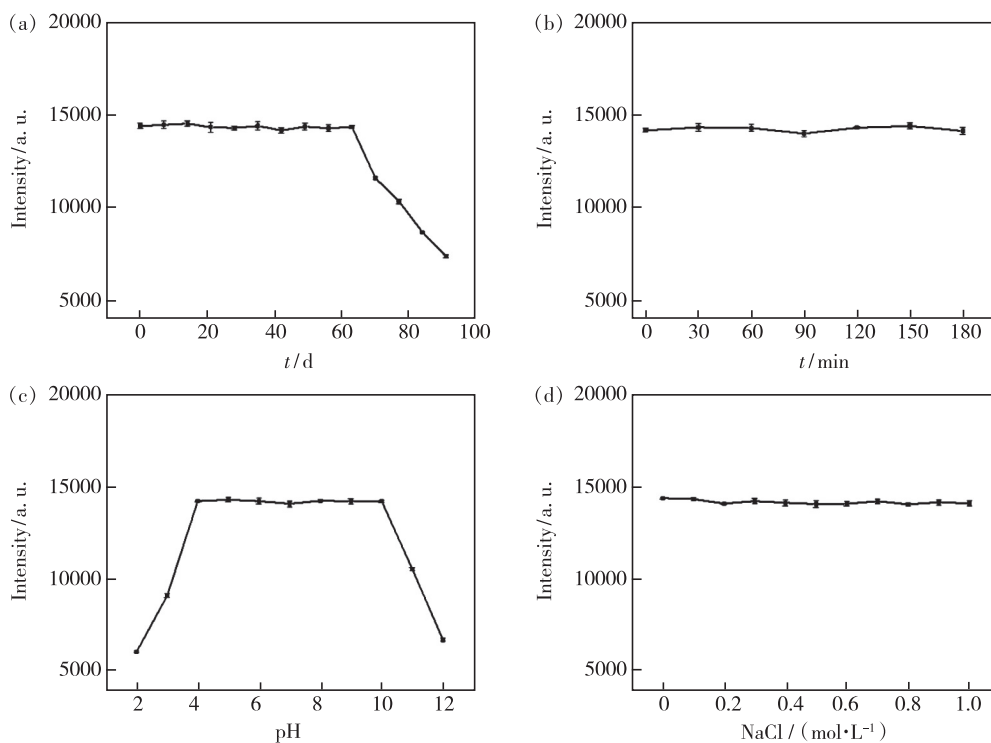


图 6 储藏时间 (a)、紫外照射时间 (b)、pH (c)、NaCl 浓度 (d) 对 N-CQDs 荧光强度的影响。

Fig. 6 Influence of storage time (a), ultraviolet irradiation time (b), pH (c), NaCl concentration (d) on the fluorescence intensity of N-CQDs.

照射 180 min、不同浓度 NaCl 条件和较宽的 pH 范围内, N-CQDs 依然显示出强荧光、良好的稳定性和抗漂白性。

3.3 N-CQDs 检测 Co^{2+}

如图 7 (a) 所示, 研究了 N-CQDs 对不同金属离子的选择性, 将各种金属离子分别添加到 N-

CQDs 的水溶液中,包括 Co^{2+} 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} ,金属离子的浓度均为 $100 \mu\text{g}/\text{mL}$,仅 Co^{2+} 具有猝灭 N-CQDs 荧光强度的能力,而其他金属离子几乎没有猝灭作用。图 7(b) 显示,在 N-CQDs/ Co^{2+} 溶液中加入其他干扰物质

后,溶液的荧光强度无明显变化,表明这些干扰物质对 Co^{2+} 的测定基本无干扰,这可能是由于 Co^{2+} 与 N-CQDs 表面的某些官能团 ($-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}$) 反应形成复合物,促使电子从 N-CQDs 的激发态转移到 Co^{2+} 的 3d 轨道,导致荧光猝灭^[38]。如图 7(c)、(d) 所示,随着 Co^{2+} 浓度的

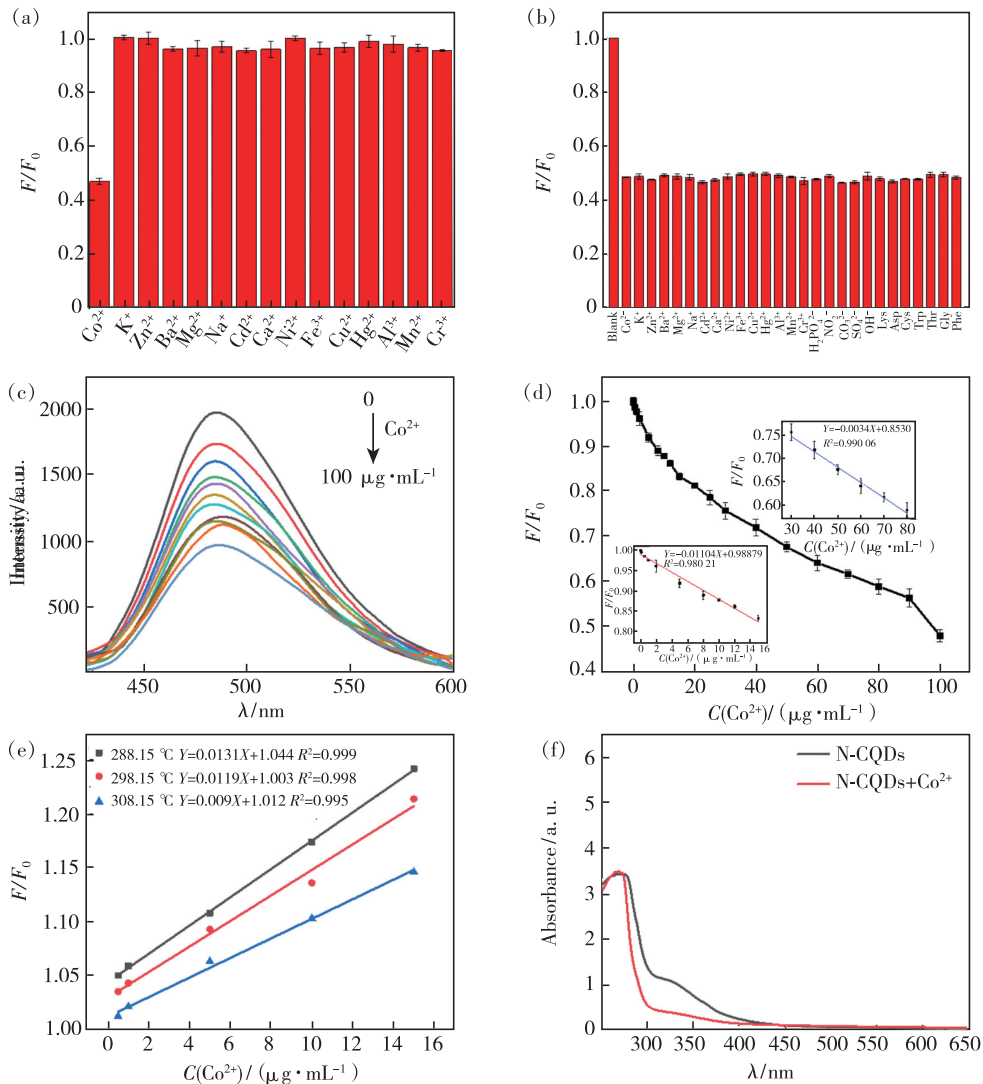


图 7 (a) 不同金属离子对 N-CQDs 荧光强度的影响; (b) 其他物质存在时 Co^{2+} 的测定; (c) 不同 Co^{2+} 浓度对 N-CQDs 荧光强度的影响; (d) F/F_0 与 Co^{2+} 浓度在 $0 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的关系曲线 (F 是加入 Co^{2+} 溶液时 N-CQDs 的荧光强度, F_0 是不加入 Co^{2+} 溶液时 N-CQDs 的荧光强度), 插图: F/F_0 与 Co^{2+} 浓度的线性关系 (红色曲线: $0 \sim 15 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 蓝色曲线: $30 \sim 80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$); (e) 在不同温度下 Co^{2+} 猝灭的 N-CQDs 的 Stern-Volmer 曲线; (f) 不存在和存在 Co^{2+} 时 N-CQDs 的紫外-可见吸收光谱。

Fig. 7 (a) Influence of different metal ions on the fluorescence intensity of N-CQDs. (b) Determination of Co^{2+} in the presence of other substances. (c) Influence of different Co^{2+} concentrations on the fluorescence intensity of N-CQDs. (d) Relationship curve between F/F_0 and Co^{2+} concentration (F is the fluorescence intensity of N-CQDs when Co^{2+} solution is added, and F_0 is the fluorescence intensity of N-CQDs when Co^{2+} solution is not added). Inset: linear relationship between F/F_0 and Co^{2+} concentration (red curve: $0 \sim 15 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; blue curve: $30 \sim 80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$). (e) Stern-Volmer curves of Co^{2+} quenched N-CQDs at different temperature. (f) UV-Vis absorption spectra of N-CQDs in the absence and presence of Co^{2+} .

表 1 Co^{2+} 检测方法比较Tab. 1 Comparison of Co^{2+} detection methods

方法	材料	线性范围	检出限	参考文献
荧光	N-CQDs	$0 \sim 15 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $30 \sim 80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0.34 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	本方法
比色分析	硫化锌量子点	$10 \sim 1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	[31]
荧光	N-CQDs	$0 \sim 90 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	[32]
荧光	CQDs	$0.1 \sim 30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.052 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	[33]
荧光	N-CQDs	$5 \sim 30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.43 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	[34]
荧光	CQDs	$0 \sim 40 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.45 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	[35]
吸光度	金纳米粒子	$1\ 000 \sim 15\ 000 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$14 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	[36]
荧光	N,S-CQDs	$0.08 \sim 100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.08 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	[37]

增加, N-CQDs 在 488 nm 处的荧光强度逐渐降低。 Co^{2+} 浓度为 $0 \sim 15 \mu\text{g}/\text{mL}$ ($Y = -0.01104X + 0.98879$, $R^2 = 0.980\ 21$) 和 $30 \sim 80 \mu\text{g}/\text{mL}$ ($Y = -0.0034X + 0.85301$, $R^2 = 0.990\ 06$) 时与 N-CQDs 猝灭程度呈线性关系, 检出限 ($S/N = 3$) 达到 $20 \mu\text{g}/\text{L}$, 低于 WHO 规定的限量值。与表 1 中 Co^{2+} 检测方法相比较, 本方法具有检出限较低、线性范围宽、成本低等优点。

荧光猝灭是荧光分子的表面基团与猝灭物质发生反应, 导致荧光强度降低, 通常分为静态猝灭和动态猝灭。静态猝灭的荧光猝灭常数随温度升高而减小, 动态猝灭的荧光猝灭常数随温度升高而增大^[29]。为了研究 Co^{2+} 对 N-CQDs 荧光猝灭的机理, 本文考察了不同温度下 Co^{2+} 对 N-CQDs 的猝灭作用, 并用 Stern-Volmer 方程来判断猝灭机理。Stern-Volmer 方程为:

$$F_0/F = 1 + K_{\text{SV}}C(\text{Co}^{2+}), \quad (2)$$

其中 F_0 是不加入 Co^{2+} 溶液时 N-CQDs 的荧光强

度, F 是加入 Co^{2+} 溶液时 N-CQDs 的荧光强度, K_{SV} 是 Stern-Volmer 猝灭常数, C 为加入 Co^{2+} 的浓度, 曲线如图 7(e) 所示。在 15, 25, 35 $^{\circ}\text{C}$ 下, 猝灭常数 K_{SV} 分别为 0.013 1, 0.011 9, 0.009, 即随着温度升高, 猝灭常数 K_{SV} 减小, 表明 Co^{2+} 是通过静态猝灭使得 N-CQDs 的荧光发生猝灭。此外, 图 7(f) 显示, 在 N-CQDs 溶液中加入 Co^{2+} 后, 其紫外吸收峰发生了变化, 这可能是 Co^{2+} 与 N-CQDs 的表面官能团形成了非荧光的基态复合物, 并没有在 N-CQDs 的激发态发生反应。以上结果充分证明 Co^{2+} 对 N-CQDs 的荧光猝灭类型为静态猝灭。

3.4 实际样品中 Co^{2+} 的检测

选择自来水和河水为实际样品, 然后采用加标回收法检测水样中的 Co^{2+} , 结果如表 2 所示。该方法的回收率为 97.26% ~ 109.14%, $\text{RSD} < 3.24\%$, 回收率的准确度优于分光光度法分析结果 96.15% ~ 117.05%, 表明 N-CQDs 能够用于实际水样中 Co^{2+} 的检测。

表 2 自来水和河水中 Co^{2+} 的检测结果Tab. 2 Test results of Co^{2+} in tap water and river water

Sample	Found/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Added/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	N-CQDs			HJ 550-2015		
			Total found/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recover/ %	RSD/ %	Total found/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recover/ %	RSD/ %
River water	0	20	21.83	109.14	1.63	23.41	117.05	2.32
	0	40	39.25	98.13	3.24	44.70	111.75	5.71
	0	80	77.81	97.26	3.19	78.24	97.80	4.36
Tap water	0	20	19.57	97.85	1.91	19.23	96.15	4.60
	0	40	41.14	102.85	0.90	44.15	110.38	4.05
	0	80	79.26	99.08	1.25	84.17	105.21	2.83

4 结 论

本文以生物质废弃物猪骨为碳源,通过一步水热法合成了 N-CQDs。XPS 和 FT-IR 表征分析表明氮元素成功掺杂到碳量子点的结构中。N-CQDs 的平均粒径为 2.34 nm,颗粒分散均匀,表现出良好的溶解度、高稳定性和高荧光强度。基于 Co^{2+} 能够有效猝灭 N-CQDs 的荧光,建立了一种高灵敏性和选

择性的 Co^{2+} 的检测方法,检测线性范围为 0 ~ 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 30 ~ 80 $\mu\text{g}/\text{mL}$,检出限为 20 $\mu\text{g}/\text{L}$,并能够用于实际样品中 Co^{2+} 的检测,为环境分析提供了一种简单、快速、灵敏的检测 Co^{2+} 的新方法。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210260>.

参 考 文 献:

- [1] TRUFFAULT L, TA M T, DEVERS T, *et al.* On the curve-fitting of XPS Ce(3d) spectra of cerium oxides by E. Parazzo, *Materials Research Bulletin* 46(2011) 323-326 [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2012, 47(11):3941-3942.
- [2] WANG C, ZHOU J D, RAN G X, *et al.* Bi-functional fluorescent polymer dots: a one-step synthesis *via* controlled hydrothermal treatment and application as probes for the detection of temperature and Fe^{3+} [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(2):434-443.
- [3] ZHANG H J, CHEN Y L, LIANG M J, *et al.* Solid-phase synthesis of highly fluorescent nitrogen-doped carbon dots for sensitive and selective probing ferric ions in living cells [J]. *Anal. Chem.*, 2014, 86(19):9846-9852.
- [4] ZHU X H, ZHAO T B, NIE Z, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanoparticle modulated turn-on fluorescent probes for histidine detection and its imaging in living cells [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(4):2205-2211.
- [5] AWUAL M R, ISMAEL M, YAITA T. Efficient detection and extraction of cobalt(II) from lithium ion batteries and wastewater by novel composite adsorbent [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2014, 191:9-18.
- [6] LIAO S, ZHU F W, ZHAO X Y, *et al.* A reusable P, N-doped carbon quantum dot fluorescent sensor for cobalt ion [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2018, 260:156-164.
- [7] STOICA A I, PELTEA M, BAIULESCU G E, *et al.* Determination of cobalt in pharmaceutical products [J]. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2004, 36(3):653-656.
- [8] SIMONSEN L O, HARBAK H, BENNEKOU P. Cobalt metabolism and toxicology—a brief update [J]. *Sci. Total Environ.*, 2012, 432:210-215.
- [9] TIAN M, ZHANG J Q, LIU Y M, *et al.* One-pot synthesis of nitrogen-doped carbon dots for highly sensitive determination of cobalt ions and biological imaging [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, 252:119541.
- [10] JING N, TIAN M, WANG Y T, *et al.* Nitrogen-doped carbon dots synthesized from acrylic acid and ethylenediamine for simple and selective determination of cobalt ions in aqueous media [J]. *J. Lumin.*, 2019, 206:169-175.
- [11] 张峯, 卓勇贤, 张佳敏, 等. 猪骨利用的研究进展 [J]. *农产品加工·学刊*, 2010(11):83-86.
ZHANG Y, ZHUO Y X, ZHANG J M, *et al.* Researches on application of pig bone [J]. *Acad. Periodical Farm Products Process.*, 2010(11):83-86. (in Chinese)
- [12] 张正伟, 彭可睿, 陈建秋, 等. 生物质基碳量子点的制备及其光谱性质研究 [J]. *生物质化学工程*, 2014, 48(3):30-35.
ZHANG Z W, PENG K R, CHEN J Q, *et al.* Preparation of carbon quantum dots by biologic matters and its spectrum properties [J]. *Bio. Chem. Eng.*, 2014, 48(3):30-35. (in Chinese)
- [13] LU M C, DUAN Y X, SONG Y H, *et al.* Green preparation of versatile nitrogen-doped carbon quantum dots from watermelon juice for cell imaging, detection of Fe^{3+} ions and cysteine, and optical thermometry [J]. *J. Mol. Liq.*, 2018, 269:766-774.
- [14] WANG C J, SHI H X, YANG M, *et al.* Facile synthesis of novel carbon quantum dots from biomass waste for highly sensitive detection of iron ions [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2020, 124:110730-1-8.
- [15] LIN L P, RONG M C, LU S S, *et al.* A facile synthesis of highly luminescent nitrogen-doped graphene quantum dots for the detection of 2,4,6-trinitrophenol in aqueous solution [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(5):1872-1878.
- [16] HSU P C, CHANG H T. Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: role of functional groups [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(33):3984-3986.
- [17] SHEN T Y, JIA P Y, CHEN D S, *et al.* Hydrothermal synthesis of N-doped carbon quantum dots and their application in ion-detection and cell-imaging [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, 248:119282.
- [18] JOSEPH J, ANAPPARA A A. Ellagic acid-functionalized fluorescent carbon dots for ultrasensitive and selective detection of mercuric ions *via* quenching [J]. *J. Lumin.*, 2017, 192:761-766.

- [19] WU Z L, GAO M X, WANG T T, *et al.* A general quantitative pH sensor developed with dicyandiamide N-doped high quantum yield graphene quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(7):3868-3874.
- [20] SUN D, BAN R, ZHANG P H, *et al.* Hair fiber as a precursor for synthesizing of sulfur- and nitrogen-co-doped carbon dots with tunable luminescence properties [J]. *Carbon*, 2013, 64:424-434.
- [21] LIU W F, JIA H S, ZHANG J, *et al.* Preparation of nitrogen-doped carbon quantum dots (NCQDs) and application for non-enzymatic detection of glucose [J]. *Microchem. J.*, 2020, 158:105187.
- [22] GUO Y M, ZHANG L F, CAO F P, *et al.* Thermal treatment of hair for the synthesis of sustainable carbon quantum dots and the applications for sensing Hg^{2+} [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6:35795-1-7.
- [23] QI H J, TENG M, LIU M, *et al.* Biomass-derived nitrogen-doped carbon quantum dots: highly selective fluorescent probe for detecting Fe^{3+} ions and tetracyclines [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, 539:332-341.
- [24] TANG Y, RAO L S, LI Z T, *et al.* Rapid synthesis of highly photoluminescent nitrogen-doped carbon quantum dots *via* a microreactor with foamy copper for the detection of Hg^{2+} ions [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2018, 258:637-647.
- [25] LU D, TANG Y P, GAO J W, *et al.* Concentrated solar irradiation protocols for the efficient synthesis of tri-color emissive carbon dots and photophysical studies [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(47):13013-13022.
- [26] NIU W J, LI Y, ZHU R H, *et al.* Ethylenediamine-assisted hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots as fluorescent probes for sensitive biosensing and bioimaging [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2015, 218:229-236.
- [27] HU X T, LI Y X, XU Y W, *et al.* Green one-step synthesis of carbon quantum dots from orange peel for fluorescent detection of *Escherichia coli* in milk [J]. *Food Chem.*, 2021, 339:127775.
- [28] LIU W, DIAO H P, CHANG H H, *et al.* Green synthesis of carbon dots from rose-heart radish and application for Fe^{3+} detection and cell imaging [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2017, 241:190-198.
- [29] ZHAO C X, JIAO Y, HU F, *et al.* Green synthesis of carbon dots from pork and application as nanosensors for uric acid detection [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2018, 190:360-367.
- [30] RAMEZANI Z, QORBANPOUR M, RAHBAR N. Green synthesis of carbon quantum dots using quince fruit (*Cydonia oblonga*) powder as carbon precursor: application in cell imaging and As^{3+} determination [J]. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects*, 2018, 549:58-66.
- [31] LIU X, YANG Y, LI Q, *et al.* Portably colorimetric paper sensor based on ZnS quantum dots for semi-quantitative detection of Co^{2+} through the measurement of grey level [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2018, 260:1068-1075.
- [32] LIU X, WEI S G, DIAO Q P, *et al.* Hydrothermal synthesis of N-doped carbon dots for selective fluorescent sensing and cellular imaging of cobalt(II) [J]. *Microchim. Acta*, 2017, 184(10):3825-3831.
- [33] TIAN M, LIU Y M, WANG Y T, *et al.* Facile synthesis of yellow fluorescent carbon dots for highly sensitive sensing of cobalt ions and biological imaging [J]. *Anal. Methods*, 2019, 11(32):4077-4083.
- [34] ATCHUDAN R, EDISON T N J I, PERUMAL S, *et al.* Betel-derived nitrogen-doped multicolor carbon dots for environmental and biological applications [J]. *J. Mol. Liq.*, 2019, 296:111817.
- [35] KONG D P, YAN F Y, HAN Z Y, *et al.* Cobalt(II) ions detection using carbon dots as a sensitive and selective fluorescent probe [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(72):67481-67487.
- [36] ZHANG M, LIU Y Q, YE B C. Colorimetric assay for parallel detection of Cd^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} using peptide-modified gold nanoparticles [J]. *Analyst*, 2012, 137(3):601-607.
- [37] CHEN Y M, SHANG P X, DONG Y Q, *et al.* Regulating the overlap between the absorption spectrum of metal ion-chromogenic agent and the emission spectrum of carbon-based dots to improve the sensing performance for metal ions [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2017, 242:1210-1215.
- [38] SUN L L, LIU Y Y, WANG Y S, *et al.* Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots as selective and visual sensors for monitoring cobalt ions [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 112:110787.



钱玫(1997-),男,四川巴中人,硕士研究生,2019年于四川农业大学获得学士学位,主要从事食品检测荧光探针技术的研究。

E-mail: 1980385367@qq.com



何利(1984-),女,重庆人,博士,副教授,硕士研究生导师,2011年于四川大学获得博士学位,主要从事食品资源综合利用、食品安全检测技术的研究。

E-mail: helifood@163.com