

分类号: 0657

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220620123

题 目: 荧光碳量子点的合成及其在食品添加剂检测中的应用研究

Title: Synthesis of fluorescent carbon quantum dots and their application in the detection of food additives

学 生 姓 名: 王江花

指 导 教 师: 傅应强 (教授)

专 业: 化学

研 究 方 向: 新型催化材料合成与应用

论文答辩日期: 20250510

## 大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：**王江花**

日期：2025 年 5 月 16 日

## 学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在\_\_\_\_年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：**王江花**

指导教师签名：**傅应强**

日期：2025 年 5 月 16 日

日期：2025 年 5 月 16 日

# 荧光碳量子点的合成及其在食品添加剂检测中的应用研究

## 摘 要

食品添加剂不仅可以提升食品的口感、改善食品的颜色，还可以防止食品腐败变质、满足消费者对不同食品的需求。但是，随着人们对食品添加剂需求的逐渐增大，其危险也悄然而至。目前，市面上存在着大量的不同种类的食品添加剂，这些添加剂的品质也是参差不齐。有毒、有害以及过量添加剂的加入，对人体健康有着很大的危害。因此，研发出简便、灵敏的食品中添加剂的检测方法对人类健康有着重要意义。碳量子点（Carbon Quantum Dots, CQDs），作为一种新兴的零维碳纳米材料，因其具有良好的光学稳定性、低毒性以及制备方法的多样性等特点，在荧光标记领域有着很重要的应用，常被用来构建各种荧光探针。和传统的其他探针相比，CQDs 荧光探针有着强的抗光漂白能力、良好的生物亲和性以及绿色环保等优点。所以，成为检测食品添加剂的最佳选择。

主要研究工作如下：

（1）碳量子点（N-CQDs）荧光探针的构建及其在喹啉黄（QY）检测中的应用

本项研究合成了一种量子产率高达 70%的蓝色发射的 N-CQDs。利用这种 N-CQDs 开发出一种基于荧光发射位移和荧光内滤效应的双模式荧光探针，用来测定食品着色剂 QY 含量。两种方法在 QY 浓度为 0.3-3.2  $\mu\text{M}$  范围内均有着良好的线性关系，检出限分别为 0.02

$\mu\text{M}$ 、 $0.22\ \mu\text{M}$ 。可以看出，两种检测方法对 QY 都有着出色的检测能力。此外，使用这种 N-CQDs 和滤纸设计了一种荧光试纸条，实现了对 QY 的可视化检测，这使得对 QY 的检测更加便捷。

## （2）碳量子点（N-CQDs）的合成及其在三聚磷酸钠（STPP）检测中的应用

本研究合成了一种 N-CQDs，研究发现 STPP 的加入会使得该 N-CQDs 的荧光发射峰逐渐增强，并在  $0.067\text{--}1.96\ \mu\text{M}$  的范围内有着良好的线性关系，检测限低至  $0.024\ \mu\text{M}$ 。并且， $\text{Al}^{3+}$  的加入会有效地猝灭 N-CQDs@STPP 溶液的荧光强度，在  $0.33\text{--}6.25\ \mu\text{M}$  的范围内有着很好的线性关系，检测下限为  $0.24\ \mu\text{M}$ 。基于此，建立了一种 STPP 与  $\text{Al}^{3+}$  检测的荧光探针。此外，该荧光探针还可以用来检测实际面包样品中的 STPP 含量，回收率在  $97.67\text{--}102.0\%$  之间，这表明该荧光探针具有很大的实际应用潜力，为食品分析领域 STPP 的检测提供了一种新的方法。

## （3）碳量子点（N-CQDs）的制备及其在硼砂（Bx）与磷酸二氢铵（ADP）检测中的应用

本研究采用简单的水热合成法成功制备了 N-CQDs。研究发现，Bx 的加入，会使得 N-CQDs 的荧光强度逐渐降低，并且在  $0.312\text{--}3.03\ \mu\text{M}$  区间内，二者之间呈现出良好的线性关系。通过进一步探究，发现当向 N-CQDs+Bx 体系中再加入 ADP 时，N-CQDs 的荧光得以恢复，且在  $0.294\text{--}1.739\ \mu\text{M}$  的范围内，呈现出良好的线性关系。基于此，本研究构建了一种“荧光猝灭-恢复”双响应模式的荧光探针，用来

检测 Bx 和 ADP 两种食品添加剂的含量，检测限分别为 0.33  $\mu\text{M}$ 、0.25  $\mu\text{M}$ 。

**关键词：**碳量子点， 喹啉黄， 三聚磷酸钠， 硼砂， 静态猝灭

# SYNTHESIS OF FLUORESCENT CARBON QUANTUM DOTS AND THEIR APPLICATION IN THE DETECTION OF FOOD ADDITIVES

## ABSTRACT

Food additives can not only enhance the taste of food and improve the color of food, but also prevent food from spoiling and meet the needs of consumers for different foods. However, as the demand for food additives gradually increases, so do their dangers. At present, a large number of different types of food additives exist on the market and the quality of these additives varies. The addition of toxic, harmful and excessive additives can be very harmful to human health. Therefore, the development of simple and sensitive methods for the detection of additives in food is of great importance to human health. Carbon Quantum Dots (CQDs), as an emerging zero-dimensional carbon nanomaterials, have important applications in the field of fluorescent labeling and are often used to construct various fluorescent probes due to their good optical stability, low toxicity, and versatility in preparation methods. Compared with other traditional probes, CQDs fluorescent probes have the advantages of strong resistance to photobleaching, good biophilicity, and green environmental protection. Therefore, it becomes the best choice for testing food additives.

The main research works are as follows:

(1) Construction of nitrogen doped carbon quantum dots (N-CQDs) fluorescent probes and their application in quinoline yellow (QY) detection

This study synthesized a blue emitting N-CQDs with a quantum yield of up to 70%. A fluorescence probe for detecting food coloring agent QY using both fluorescence emission displacement method and fluorescence internal filtering effect dual-mode method was developed using these N-CQDs. Both methods have a good linear relationship within the QY concentration range of 0.3-3.2  $\mu\text{M}$ , with detection limits of 0.02  $\mu\text{M}$  and 0.22  $\mu\text{M}$ , respectively. It can be seen that both detection methods have excellent detection capabilities for QY. In addition, a fluorescent test strip was designed using these N-CQDs and filter paper to achieve visual detection of QY, making the detection of QY more convenient.

(2) The synthesis of carbon quantum dots (N-CQDs) and their application in the detection of sodium tripolyphosphate (STPP)

This study synthesized a type of N-CQDs and found that the addition of STPP gradually enhanced the fluorescence emission peak of the N-CQDs, with a good linear relationship in the range of 0.067-1.96  $\mu\text{M}$  and a detection limit as low as 0.024  $\mu\text{M}$ . Moreover, the addition of  $\text{Al}^{3+}$  effectively quenches N-CQDs@STPP. The fluorescence intensity of the solution has a good linear relationship in the range of 0.33-6.25  $\mu\text{M}$ , with a detection limit of 0.24  $\mu\text{M}$ . Based on this, a fluorescent probe for

detecting STPP and  $\text{Al}^{3+}$  was established. In addition, the fluorescent probe can also be used to detect the STPP content in actual bread samples, with a recovery rate between 97.67% and 102.0%. This indicates that the fluorescent probe has great practical application potential and provides a new method for the detection of STPP in the field of food analysis.

(3) Preparation of carbon quantum dots (N-CQDs) and their application in the detection of borax (Bx) and ammonium dihydrophosphate (ADP)

This study successfully prepared N-CQDs using a simple hydrothermal synthesis method. It is found that the addition of Bx causes the fluorescence intensity of N-CQDs to decrease gradually and shows a good linear relationship between the two in the 0.312-3.03  $\mu\text{M}$  region. By further exploration, it was found that when ADP was added to the N-CQDs+Bx system, the fluorescence of N-CQDs was restored and exhibited a good linear relationship in the range of 0.294-1.739  $\mu\text{M}$ . Based on this, a fluorescent probe with “fluorescence burst-recovery” dual-response mode was constructed in this study for the detection of two food additives, Bx and ADP, with detection limits of 0.33  $\mu\text{M}$  and 0.25  $\mu\text{M}$ , respectively.

KEY WORDS: Carbon quantum dots, Quinoline yellow, Sodium tripolyphosphate, Borax, Static quenching

## 目 录

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 摘 要 .....                    | I  |
| ABSTRACT .....               | IV |
| 第 1 章 绪论 .....               | 1  |
| 1.1 引言 .....                 | 1  |
| 1.2 碳量子点的概述 .....            | 3  |
| 1.3 碳量子点的基本性质 .....          | 4  |
| 1.3.1 碳量子点的结构 .....          | 4  |
| 1.3.2 碳量子点的特性 .....          | 6  |
| 1.4 碳量子点的合成方法 .....          | 7  |
| 1.4.1 自上而下法 .....            | 7  |
| 1.4.2 自下而上法 .....            | 9  |
| 1.5 碳量子点在食品添加剂检测中的应用 .....   | 10 |
| 1.5.1 食品添加剂检测的重要性 .....      | 10 |
| 1.5.2 碳量子点在食品添加剂检测中的优势 ..... | 10 |
| 1.6 碳量子点在食品添加剂检测中的机理 .....   | 11 |
| 1.6.1 静态猝灭 .....             | 11 |
| 1.6.2 动态猝灭 .....             | 11 |
| 1.6.3 荧光共振能量转移 (FRET) .....  | 12 |
| 1.6.4 内滤效应 (IFE) .....       | 12 |
| 1.6.5 聚集诱导荧光增强 (AIE) .....   | 13 |
| 1.7 本论文的研究内容和意义 .....        | 14 |

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| 第 2 章 氮掺杂碳量子点作为双模式荧光传感器用于测定食品着色剂喹啉黄 .....                | 15 |
| 2.1 引言 .....                                             | 15 |
| 2.2 实验部分 .....                                           | 16 |
| 2.2.1 试剂和仪器 .....                                        | 16 |
| 2.2.2 QY 的检测 .....                                       | 18 |
| 2.2.3 N-CQDs 的制备 .....                                   | 19 |
| 2.2.4 实际样品中 QY 的检测 .....                                 | 19 |
| 2.2.5 荧光试纸条的制备 .....                                     | 19 |
| 2.3 结果与讨论 .....                                          | 20 |
| 2.3.1 N-CQDs 的表征 .....                                   | 20 |
| 2.3.2 N-CQDs 的光学性质 .....                                 | 22 |
| 2.3.3 双模式检测 QY 的浓度 .....                                 | 24 |
| 2.3.4 实际样品中喹啉黄含量检测 .....                                 | 26 |
| 2.3.5 N-CQDs 与 QY 之间的作用机制 .....                          | 27 |
| 2.3.6 探究 N-CQDs 对 QY 的选择性以及 N-CQDs 与 QY 混合体系的抗干扰能力 ..... | 30 |
| 2.4 本章总结 .....                                           | 31 |
| 第 3 章 基于 N-CQDs 的荧光探针：用来直接检测食品添加剂 STPP 和 $Al^{3+}$ ..... | 32 |
| 3.1 引言 .....                                             | 32 |
| 3.2 实验部分 .....                                           | 33 |
| 3.2.1 试剂和仪器 .....                                        | 33 |

|                                                |    |
|------------------------------------------------|----|
| 3.2.2 N-CQDs 的合成 .....                         | 34 |
| 3.2.3 N-CQDs 制备优化 .....                        | 35 |
| 3.2.4 STPP 和 $Al^{3+}$ 的检测 .....               | 35 |
| 3.2.5 实际样品中 STPP 的检测 .....                     | 35 |
| 3.3 结果与讨论 .....                                | 36 |
| 3.3.1 N-CQDs 的表征 .....                         | 36 |
| 3.3.2 N-CQDs 的光学性质 .....                       | 39 |
| 3.3.3 N-CQDs 对 STPP 的检测 .....                  | 40 |
| 3.3.4 N-CQDs@STPP 体系对 $Al^{3+}$ 的检测 .....      | 44 |
| 3.3.5 实际样品中 STPP 的检测 .....                     | 45 |
| 3.3.6 作用机制 .....                               | 46 |
| 3.4 本章总结 .....                                 | 50 |
| 第 4 章 N-CQDs 的合成及其在检测食品中硼砂和磷酸二氢铵中的<br>应用 ..... | 51 |
| 4.1 引言 .....                                   | 51 |
| 4.2 实验部分 .....                                 | 52 |
| 4.2.1 试剂与仪器 .....                              | 52 |
| 4.2.2 N-CQDs 的制备 .....                         | 53 |
| 4.2.3 优化 N-CQDs 制备条件 .....                     | 53 |
| 4.2.4 对 Bx 和 ADP 的检测 .....                     | 53 |
| 4.2.5 N-CQDs 选择性与抗干扰能力探究 .....                 | 54 |
| 4.2.6 实际样品的预处理 .....                           | 54 |
| 4.3 结果和讨论 .....                                | 55 |

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 4.3.1 N-CQDs 的表征 .....                | 55 |
| 4.3.2 N-CQDs 对 Bx 和 ADP 的检测.....      | 59 |
| 4.3.3 N-CQDs 与 Bx 和 ADP 之间的作用机制 ..... | 60 |
| 4.3.4 N-CQDs 选择性与抗干扰能力的研究 .....       | 62 |
| 4.3.5 实际样品中 Bx 的检测.....               | 63 |
| 4.4 本章总结 .....                        | 64 |
| 第 5 章 总结与展望 .....                     | 65 |
| 5.1 本论文总结 .....                       | 65 |
| 5.2 课题创新点 .....                       | 66 |
| 5.3 展望 .....                          | 66 |
| 参考文献 .....                            | 67 |
| 攻读学位期间发表的学术论文目录.....                  | 86 |
| 致 谢 .....                             | 87 |

## 第 1 章 绪论

### 1.1 引言

在当今的食品工业中，食品添加剂起着很重要的作用。其种类繁多，有用来延长食品存放时间的防腐剂，有可以使食品颜色变得更好看的着色剂，有提升食品口感的增稠剂还有用来调节食品味道的调味剂等等<sup>[1, 2]</sup>。食品添加剂在我们生活中的应用越来越广泛了，可谓是无处不在。食品添加剂不仅和我们的生活息息相关，还在其生产、运输、储存以及销售等环节中发挥着重要作用<sup>[3]</sup>。在全球化的时代背景之下，食品添加剂影响的不只是你、我，而是整个人类。伴随着食品添加剂使用范围的不断扩大，滥用、非法添加以及过量添加食品添加剂的报道愈发频繁，这表明其带给我们的潜在危害正在愈发加重。尤其在一些追逐低成本、大量生产速食食品的市场中，有些商家为降低原料成本，获取更高额的利润，会向其加入一些禁止作为食品添加剂使用的化学物质，给食品安全带来了很大的隐患<sup>[4]</sup>。这些违法操作可能对人体产生严重危害，轻者使人过敏、腹泻、头晕恶心，重者影响人的神经系统，尤其是对儿童的神经发育影响较大，可能会导致其智力发育迟缓、学习能力下降等危害。其次，某些食品添加剂在人体内聚集，会

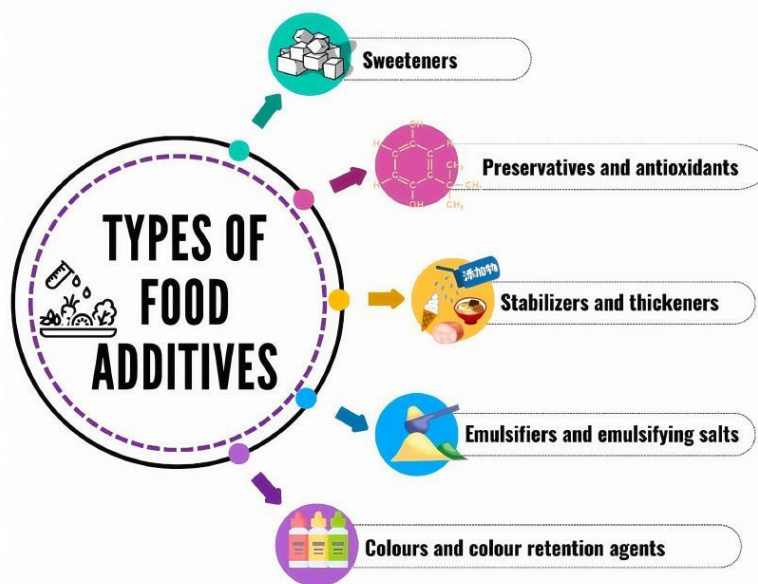


图 1-1 食品添加剂的分类<sup>[10]</sup>。

Fig. 1-1 Classification of food additives.

有致癌的风险<sup>[5-8]</sup>。面对如此严峻的挑战，迫切需要开发一种用来精准地识别食品产品中各种添加剂含量的便捷、灵敏的检测方法，来保障食品的安全性，维护消费者的健康<sup>[9, 10]</sup>。

传统的食品添加剂检测方法有紫外可见分光光度法<sup>[11, 12]</sup>、高效液相色谱法（HPLC）<sup>[13, 14]</sup>、滴定法<sup>[15]</sup>、分光光度法<sup>[16, 17]</sup>和表面等离子共振（SPR）技术<sup>[18]</sup>等，尽管这些方法在食品添加剂的检测中都具有应用价值，但它们都有着各自的缺点，难以实现大规模、实时和低成本的检测。此外，这些方法通常需要专业人员操作，并且对样品处理的要求较高，限制了其在实际食品生产、流通和消费环节中的应用。基于此，亟需研发更加简便、成本更低且适用范围更广的高灵敏度的检测方法。随着研究的不断深入，光学传感器逐渐进入科研人员的视野<sup>[19]</sup>。与此同时，量子点材料凭借其优异的光学和电子特性，如高荧光量子产率、窄的光谱带宽和可调的发射波长等优点被用于各种食品添加剂的标记物<sup>[20]</sup>，为光学检测方法提供了新的技术支持。Bambesiwe 等人，合成了一种水溶性  $\text{AgInS}_2$  (AIS) 量子点，在向其添加了抗坏血酸 (AA) 后，通过 AA 的螯合作用抑制其表面缺陷，增强 AIS 量子点的光致发光 (PL) 强度。实现了对 AA 含量的检测<sup>[21]</sup>。Niu 等人，以石墨烯量子点作为发光剂，过硫酸钾作为共反应物，构建了一种电化学发光 (ECL) 传感器。利用该传感器实现了对食品着色剂日落黄的高效检测<sup>[22]</sup>。量子点材料的出现虽然推动了光学传感技术的发展，但是由于传统的量子点含有镉、铅、汞等重金属元素，所以在其生产、使用以及废弃物处理过程中可能会导致严重的重金属污染<sup>[23-25]</sup>。此外，传统的量子点很容易受到环境变化的影响，抗氧化能力较弱并且生物相容性差，很有可能在生物体内释放有毒的金属离子，从而对生物体造成潜在危害。此外，传统量子点的制备过程比较复杂、且成本高，故而限制了它们广泛应用<sup>[26, 27]</sup>。

近些年来，随着我们对环保需求的日益增加，众多研究学者们开始转向开发绿色、环保的新型检测方法。在此背景下，CQDs 由于其良好的水溶性、易于制备和功能化以及优异的生物相容性等特点，一经问世就引起了众多学者们的关注<sup>[28-30]</sup>。利用 CQDs 所构建的荧光探针不仅可以高效、灵敏的检测生物分子、食品添加剂以及环境中的重金属离子等，还可以降低之前传统检测方法对环境所造成的负担<sup>[31]</sup>。基于此，CQDs 已成为检测食品添加剂的最理想的碳纳米材料。

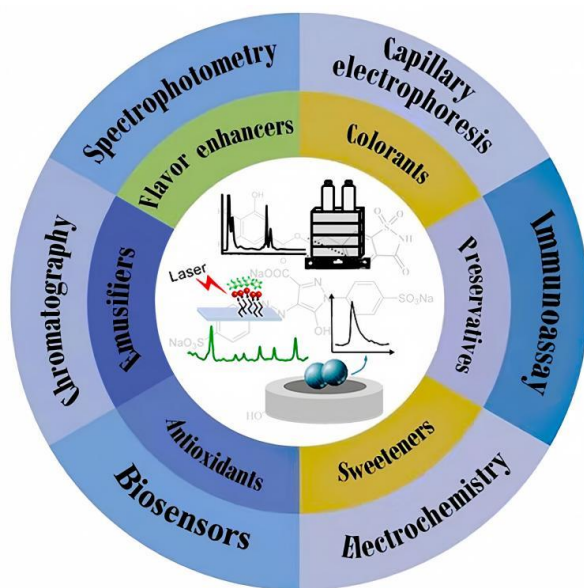
图 1-2 传统食品添加剂的检测方法<sup>[4]</sup>。

Fig. 1-2 Detection methods of traditional food additives.

## 1.2 碳量子点的概述

碳量子点 (Carbon Quantum Dots, CQDs), 是一类尺寸小于 10 nm 的新型碳纳米材料, 有着典型的量子效应和荧光特性, 其表面含有大量的含氧官能团 (如 -OH、-COOH)。CQDs 的出现相对较晚, 是 2004 年 Xu 等人在利用电弧放电法制备单壁碳纳米管并进行电泳纯化时, 意外发现的一种能发出明亮荧光的未知碳材料, 这便是 CQDs 的“雏形”<sup>[32]</sup>。此后, 在 2006 年, Sun 等人将这种发荧光的物质命名为“CQDs”<sup>[33]</sup>。传统的量子点通常是由半导体材料所制成, 虽然有着良好的光电性能, 但其生物相容性不好, 容易对细胞和组织产生毒性作用, 限制了其在生物医学等方面的应用。其次, 制备难度较大且会对环境造成污染。相较而言, CQDs 具有很多优点, 例如: 合成所用到的原料绿色环保、制备条件温和、生物相容性好以及光学性质独特。基于 CQDs 的这些优异的特性, 使得它成为了很多领域的研究热点<sup>[34, 35]</sup>, 特别是在生物医药和环境检测等领域更为突出<sup>[36-39]</sup>。早期的 CQDs 大多是通过燃烧、激光刻蚀、以及电弧放电等方法合成的。这些方法虽能制备 CQDs, 但其得到的产物纯度低、尺寸不均匀且能耗较高。之后, 随着研究的不断深入, 越来越多的合成方法开始出现, 其中以水热法、溶剂热法较为突出。合成方法的进步, 进一步促进了 CQDs 在各个领域中的应用。区

别于其他材料，CQDs 从合成到应用都有着最为显著的一个优势，就是对环境的友好性。这与我们当下绿色环保的理念高度契合<sup>[40-42]</sup>。

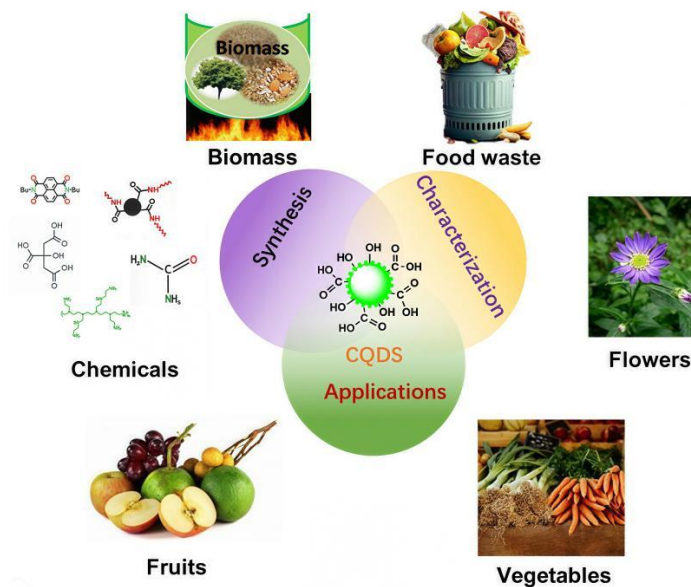


图 1-3 合成 CQDs 的不同来源<sup>[28]</sup>。

Fig. 1-3 Different sources of synthetic CQDs.

## 1.3 碳量子点的基本性质

### 1.3.1 碳量子点的结构

CQDs 主要以  $sp^2$  杂化的六元环碳结构为主，部分区域存在  $sp^3$  杂化的非晶态碳或含氧官能团。其结构特征介于无定形碳与晶体碳之间，有着独特的原子排列和表面化学特性<sup>[43]</sup>。它的尺寸通常小于 10 nm，表现出强烈量子限制效应，其光学和电子特性与尺寸较大的碳纳米管或石墨烯显著不同<sup>[44, 45]</sup>。从晶体结构角度来看，CQDs 一般为球形或者类球形的碳纳米粒子，虽然它没有传统晶体那样长程有序的结构，但在某些局部区域也有着一定的有序性。CQDs 的这种独特的结构赋予了它优异的光学性质，使其在生物成像、传感以及光催化等领域有着广泛应用<sup>[46-49]</sup>。从电子结构上来看，CQDs 具有独特的电子分布，其共轭体系中的  $\pi$  电子可以在一定范围内离域，这与它的光学性质密切相关。当受到光激发时，电子可以从基态跃迁到激发态，随后以辐射跃迁的方式返回基态并发射荧光，且不同的表面官能团和结构缺陷会影响电子跃迁过程，进而改变 CQDs 荧光的颜色

和强度等特性<sup>[50]</sup>。在结构缺陷方面, CQDs 存在多种类型的缺陷, 如空位缺陷、边缘缺陷等。这些缺陷不仅影响 CQDs 的电子结构和光学性能, 还对其化学活性有重要作用。例如, 缺陷的存在可以提供更多的活性位点, 有利于与其他物质发生化学反应, 在催化等应用中表现出独特的性能<sup>[51]</sup>。从化学结构看, 其核心是由碳元素构成的芳香共轭体系组成, 具有类似石墨的碳核结构。表面往往存在大量的官能团, 如羟基 (-OH)、氨基 (-NH<sub>2</sub>)、羧基 (-COOH) 等, 这些官能团使得 CQDs 具有良好的水溶性和化学活性, 能够进行多种化学反应来修饰和功能化<sup>[52]</sup>。比如, 带有羧基的 CQDs 能在水中良好分散, 带有氨基的 CQDs 可与生物分子结合, 用于生物传感或靶向药物递送等等。Liu 等人, 合成了一种红色发光的 CQDs, 发现该 CQDs 表面官能团位点不同, 对 CO<sub>2</sub> 还原的速度不同。因此, 提出了一种基于 CQDs 的光催化剂策略, 用来解决全球能源和环境问题<sup>[53]</sup>。Boruah 等人, 利用 CQDs 表面的各种不同官能团与囊泡进行相互作用, 将有助于生物医学研究人员设计高效的碳基纳米材料作为药物/基因传递的载体<sup>[54]</sup>。此外, CQDs 的结构还有可能受到制备方法的影响。使用不同的制备方法得到的 CQDs 在尺寸、形状、表面官能团种类和数量等方面都可能存在较大的差异。

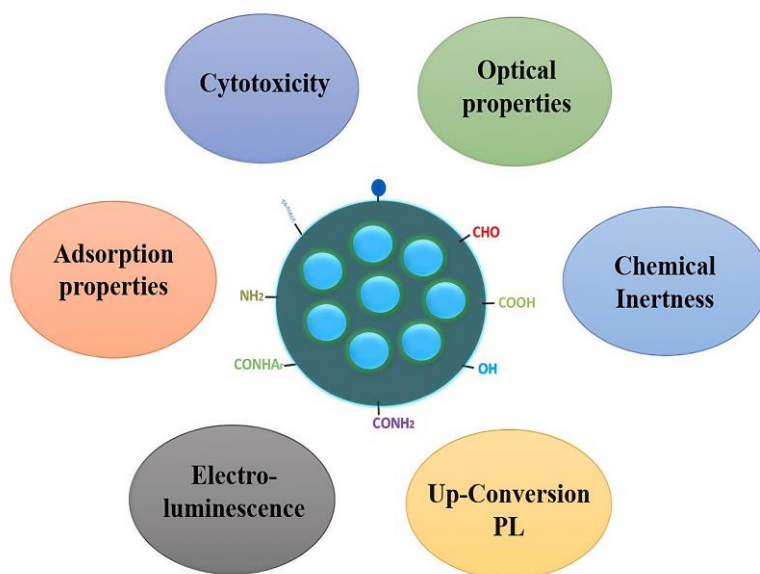


图 1-4 CQDs 的特性<sup>[39]</sup>。

Fig. 1-4 Characteristics of CQDs.

### 1.3.2 碳量子点的特性

CQDs 因其特殊的结构, 展现出一系列独特的物理化学性质。首先, 它们具有良好的光学特性, 可以通过改变制备条件和表面修饰实现荧光发射波长从可见光到近红外光的调控, 实现从蓝光到红光的多种颜色发射且荧光稳定性好, 抗漂白能力强<sup>[55]</sup>。此外, CQDs 还具有激发波长依赖性, 其表现为 CQDs 荧光发射特性随激发波长的改变而变化。其原理在于 CQDs 能级结构复杂不均一, 表面存在多种官能团和缺陷态, 表面态也会对其产生关键影响, 有着重大的研究意义<sup>[56-59]</sup>。电学特性方面, CQDs 具有良好的导电性, 尤其是在表面官能团改性或尺寸增大后, 其电导率显著提高, 展现出在传感器、超级电容器和光电设备等领域的应用潜力<sup>[60]</sup>。在化学稳定性方面, CQDs 主要由碳元素构成, 内部存在着稳定的碳-碳共价键, 这些化学键键能较高, 赋予了 CQDs 基本的结构稳定性, 使其在一般的化学环境中不易发生碳骨架的断裂。因此, CQDs 对一定范围的酸碱度具有耐受性。在弱酸性和弱碱性环境中, CQDs 表面的官能团可能会发生质子化或去质子化, 但这通常不会影响其核心结构的稳定性。即使在一些较强的酸碱环境中, 短时间内 CQDs 也能保持一定的稳定性<sup>[61]</sup>。在生物相容性方面, CQDs 相较于传统量子点, 毒性较低, 生物兼容性更好, 可在生物体内稳定存在并参与生物过程, 部分 CQDs 还具有一定的生物活性, 如抗氧化活性, 能够清除生物体内的

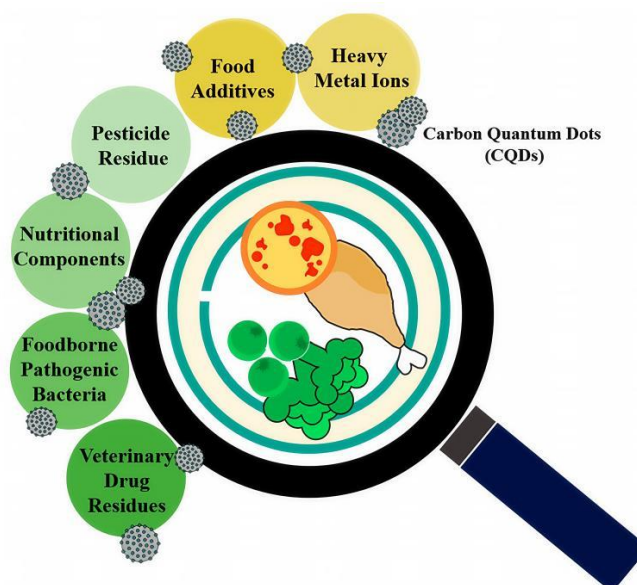


图 1-5 CQDs 荧光传感器的应用领域<sup>[67]</sup>。

Fig. 1-5 Application fields of CQDs fluorescence sensors.

自由基，对细胞起到保护作用。适用于生物成像、药物递送和细胞标记等医学领域<sup>[62-64]</sup>。上转换发光特性，在近红外光激发下可实现上转换发光，即吸收低能量的近红外光子，发射出高能量的可见光光子，这一特性在生物成像等领域具有独特优势，可减少生物组织的自发荧光干扰<sup>[65, 66]</sup>。

## 1.4 碳量子点的合成方法

CQDs 的合成方法多种多样，通常可以分为“自上而下”法和“自下而上”法两大类，这两种方法对 CQDs 的尺寸、形貌、表面性质以及荧光特性有着重要影响。“自上而下”法通过从较大的碳源物质中切割或剥离出 CQDs。“自下而上”法则是通过从小分子或前驱体逐渐合成 CQDs<sup>[68]</sup>。

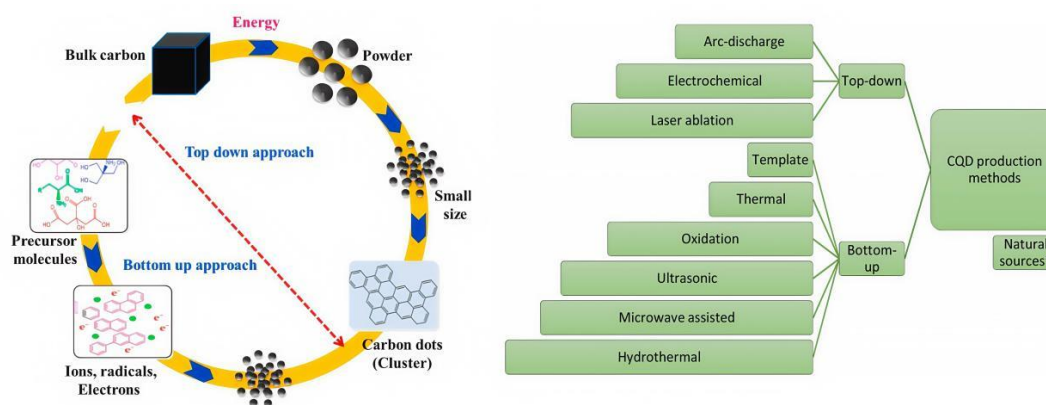


图 1-6 CQDs 的合成方法及其分类<sup>[41, 69]</sup>。

Fig. 1-6 Synthesis methods and classification of CQDs.

### 1.4.1 自上而下法

激光烧蚀法，该方法通过高功率激光照射碳源（如石墨、碳纳米管等），在激光的高温作用下发生烧蚀反应，形成纳米尺寸的 CQDs。其优势是可以精确控制 CQDs 的尺寸和形状，但由于需要高能量激光照射，能量消耗大，且设备较为昂贵，限制了其大规模生产的可行性<sup>[70, 71]</sup>。Kaczmarek 等人通过纳秒激光烧蚀石墨靶，并将其浸泡在聚乙烯亚胺（PEI）和乙二胺（EDA）溶液中，合成了荧光 CQDs，并通过透析分离了合成产物<sup>[72]</sup>。

化学氧化法，是利用强氧化剂对含碳前驱体进行氧化，使碳源在氧化作用下发生裂解、重组等反应，从而将大尺寸的碳材料剥离成 CQDs。在氧化过程中，

氧化剂夺取碳源中的电子，使碳源的化学键断裂，碳原子重新排列组合，同时引入像羟基、羧基等含氧官能团，赋予 CQDs 良好的水溶性和其他独特性质。此方法的优势在于操作简单，产率高<sup>[69]</sup>。Zhu 等人，采用化学氧化法合成了一种高量子产率的荧光 CQDs，并利用各种表征分析了该量子点的结构特征，其结果显示，在碳核表面存在许多含氧官能团<sup>[73]</sup>。

超声波剥离法，使用超声波的剪切力将大尺寸的石墨或其他碳源材料分解为纳米尺度的 CQDs。这种方法较为温和，且操作简单，但由于超声波处理时间较长，产率可能较低<sup>[69, 74]</sup>。Qi 等人，以天然氨基酸为前驱体，通过一步超声辅助水热法，在 230 °C 和 250 °C 条件下合成了两种不同形态和结构的 CQDs。这两种 CQDs 都有着良好的光学性质并都可用于 BV2 细胞成像，且均显示出良好的效果<sup>[75]</sup>。

电弧放电法，在高电压下，电极间的气体被击穿形成等离子体，产生高温和强电场。在这种极端条件下，碳源材料中的碳原子被蒸发、电离，随后在冷却的过程中，碳原子通过成核、生长等过程形成 CQDs<sup>[76]</sup>。这种方法的优点是，能够制备出结晶性较好、尺寸相对均一的 CQDs 并且制备过程相对简单，不需要复杂的步骤。但也存在着一定的局限性，例如，需要高电压设备，存在着一定安全风险；电弧放电过程难以精确控制，可能导致其尺寸不均；设备成本较高，消耗的能量较大，不利于大规模工业化生产等等。Corbella 等人，通过方波调制信号，在氦气气氛中利用阳极电弧放电成功生成了低维碳纳米颗粒。研究结果证实，脉冲阳极电弧放电是一种非常有效的获取碳纳米材料的方法<sup>[77]</sup>。

化学气相沉积法，利用气态的先驱反应物，在高温等条件下，在固体表面发生化学反应，生成固态的 CQDs 并沉积在基底上。例如以含碳的气态化合物（如甲烷、乙炔等）为碳源，在高温和催化剂的作用下，碳源分解，碳原子重新排列并成核生长，形成 CQDs。其优点是可以精确控制 CQDs 的生长位置和尺寸分布，能在不同形状和材质的基底上生长，产物结晶性好，其不足之处是反应条件比较苛刻，设备成本高，工艺复杂，对反应参数控制要求严格<sup>[78, 79]</sup>。Yan 等人，首次通过化学气相沉积法合成了具有石墨结构的荧光 CQDs，并且这些 CQDs 展现出了优异的结晶石墨特性。随后，将其作为电极缓冲层应用于聚合物太阳能电池，进一步提升了电池的性能<sup>[80]</sup>。

### 1.4.2 自下而上法

热解法,是利用含碳有机前驱体在高温条件下发生热分解反应,使有机碳源分子中的化学键断裂、重组,经过一系列复杂的物理化学过程,逐渐形成尺寸在量子点范围内的碳纳米结构,最终生成 CQDs<sup>[81-83]</sup>。此方法合成过程相对简单且成本较低,所合成的 CQDs 通常具有较好的水溶性和生物相容性,适用于生物医学和传感器应用。但部分热解反应可能需要使用有毒有害的有机溶剂,存在一定安全风险和环境问题,此外,产物还可能存在着团聚现象,需要进一步纯化处理。Chandra 等人,以柠檬酸和磷酸氢二铵为前驱体,通过单步热解法合成了氮磷共掺杂碳量子点 (N,P-CQDs)。通过对该 N,P-CQDs 光学性质、形貌和化学结构的研究,发现其有着良好的激发依赖发光特性、球形形貌以及高稳定性<sup>[84]</sup>。

水热合成法,此法通常在封闭的高压反应釜中进行,以水作为溶剂,并在较高的温度下进行反应。这种方法不仅能够促进碳前驱体的高效转化,生成粒径均匀、形貌可控的 CQDs,还可以有效的控制其尺寸和形态,改善 CQDs 的荧光性能。此外,水热合成法适用于大规模生产,且具有较高的实验可控性,因而被广泛应用于 CQDs 的合成<sup>[85-87]</sup>。Shabbir 等人,以抗坏血酸为原料,通过一步水热法合成了一种荧光 CQDs,用来快速有效地检测  $\text{Fe}^{3+}$ ,且研究发现,随着合成时间的延长,其发射光谱效率提高了 200%<sup>[88]</sup>。

溶剂热法,溶剂热法与水热法本质上比较相似,其区别在于使用的溶剂可以是水以外的其他有机溶剂(如醇类、酮类等)<sup>[89-91]</sup>。通过精确调控反应溶剂的种类和反应温度,可以在合成过程中引入不同的功能基团,从而调控 CQDs 的光学特性和表面化学性质。溶剂热法不仅能够有效促进前驱体的转化和 CQDs 的形成,还可以通过选择不同的溶剂与反应条件,合成具有特定功能的 CQDs,如用于传感器、荧光标记物等等。Dong 等人,采用溶剂热法,以玉米淀粉为原料合成了量子产量高达 76.5%的氮/磷掺杂碳量子点 (N,S-CQDs),并将该 N,S-CQDs 作为荧光探针用来高灵敏检测  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>[92]</sup>。

微波辐射法,此法利用微波产生的高频电磁场,使反应体系中的极性分子快速旋转和摩擦,从而产生热量,实现快速、均匀的加热。在 CQDs 的合成中,这种快速加热能促使碳源分子发生脱水、碳化和表面钝化等反应,进而形成 CQDs<sup>[93, 94]</sup>。这种方法具有高效、快速、节能等特点,能够在较短时间内合成具有较好的

光学特性 CQDs。其不足之处是需要专门的微波合成设备，并且可能存在局部过热等问题，导致产物质量不稳定。Gholipour 等人，利用微波法合成 CQDs，并将其作为荧光探针，实现了对双氯芬酸钠快速且准确的检测<sup>[95]</sup>。

## 1.5 碳量子点在食品添加剂检测中的应用

### 1.5.1 食品添加剂检测的重要性

为了保障食品安全，维护消费者的健康，对食品中各种添加剂的检测具有很大的意义<sup>[96]</sup>。例如：过量的亚硝酸盐可能导致人体中毒，诱发癌症。通过检测可以确保添加剂的使用量在安全的范围内，提前规避风险。Gan 等人，利用叶酸和烟酸成功合成了量子产率为 11.83% 的蓝色荧光 CQDs，在该量子点表面富含酰胺、羧基和羟基等官能团。研究发现，该 CQDs 表面的酰胺与  $\text{NO}_2^-$  之间可以相互作用，形成复合物，从而导致 CQDs 的荧光猝灭。接着，向该体系中加入抗坏血酸可以使得 CQDs 荧光进一步恢复。该研究为检测  $\text{NO}_2^-$  和抗坏血酸提供了新的方法<sup>[97]</sup>。此外，食品添加剂的检测能够提高产品的透明度，让消费者对其的安全性更加的放心。对于某些商家而言，食品添加剂的检测结果可以提高其在同行中竞争力。

### 1.5.2 碳量子点在食品添加剂检测中的优势

CQDs 是一种零维碳纳米材料，因其独特的光学性质、生物相容性和低毒性，近年来在食品添加剂的检测方面有着广泛的应用。目前，可以通过对 CQDs 表面修饰、或者向其掺杂其他元素等方法来调节其性质，使得 CQDs 对特定的某种食品添加剂有着良好的选择性，相较于传统的光谱法其灵敏度和选择性大大提升<sup>[67]</sup>。其次，CQDs 与食品添加剂的反应时间通常很短，因此可以结合便携式的荧光检测设备，实现对食品添加剂快速且可视化的检测。相较于其他检测方法，检测效率有着明显的提升。特别地，由于 CQDs 的生物相容非常好，因此在食品的检测中不会对食品的成分和性质产生影响，也不会引入新的有害物质<sup>[98]</sup>。同时，CQDs 材料相较于其他材料其稳定性更高，在不同的环境中仍能保持较好的光学性能和检测能力。最后，CQDs 荧光探针不仅可以用于单一食品添加剂的检测，

还能够构建多功能的检测体系，实现对多种添加剂的同时检测。Xu 等人，开发了一种基于智能手机的便携式荧光传感器，用来可视化检测高锰酸盐。该研究利用橙皮合成了 CQDs，并将其与智能手机相结合，制备了一种快速的现场检测工具，实现了对高锰酸盐的定量及直观检测<sup>[99]</sup>。所以，CQDs 的问世为食品添加剂的检测提供了高效、低成本且可持续的解决方案。

## 1.6 碳量子点在食品添加剂检测中的机理

### 1.6.1 静态猝灭

静态猝灭 (Static Quenching) 是 CQDs 荧光传感的核心机制之一，其本质是目标分子（如亚硝酸盐、苯甲酸）与 CQDs 表面功能基团 ( $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ ) 或电子受体位点通过化学键/范德华力结合，形成非辐射复合物，阻断激发态能量以光子形式释放<sup>[100]</sup>。该过程依赖于两者间的强亲和力（如亚硝酸盐通过氧化 CQDs 表面氨基形成 N-O 键），导致荧光强度线性降低甚至完全猝灭<sup>[101]</sup>。复合物的短暂稳定性虽不足以破坏 CQDs 结构，但可抑制其基态-激发态间的辐射跃迁，为痕量添加剂的定量检测提供高灵敏信号响应。相较于动态猝灭，该机制对温度依赖性较弱，更适用于复杂食品基质中目标分子的特异性识别。Jiang 等人，以干柚皮和 L-酪氨酸为原料，通过水热法合成了氮掺杂碳量子点 (N-CQDs)。利用该 N-CQDs 开发了一种荧光探针，用来检测食品着色剂柠檬黄。研究发现，基于静态猝灭机制，柠檬黄的加入使得该 N-CQDs 的荧光强度逐渐降低。此外，N-CQD 已成功应用于实际样品中柠檬黄的测定<sup>[102]</sup>。

### 1.6.2 动态猝灭

动态猝灭 (Dynamic Quenching) 是 CQDs 荧光检测中常见的一种猝灭机理，通常是指是目标分子（如防腐剂、甜味剂等）与 CQDs 之间通过碰撞所发生的非辐射能量转移或者电子转移，使 CQDs 荧光强度逐渐减弱<sup>[103]</sup>。和静态猝灭不同的是，动态猝灭是由于目标分子也就是猝灭剂与 CQDs 在溶液中通过扩散等方式进行相互作用，形成了一种动态的瞬态复合物，从而导致的荧光猝灭。这种作用是可逆的，而静态猝灭通常是不可逆的。此外，温度对动态猝灭的影响影响较大。

温度升高会加快分子的扩散速率,使二者之间的碰撞机会增加,从而提高猝灭效率<sup>[104]</sup>。此外,动态猝灭通常会使 CQDs 的荧光寿命降低。Yin 等人,以 L-色氨酸和 D-色氨酸作为手性源合成了两种手性 CQDs,分别命名为 L-CQDs 和 D-CQDs。研究发现,亚铁氰化钾可以通过动态猝灭机制有效地猝灭 L/D-CQDs 的荧光。该研究为分析食盐和腌制食品中的铁氰化钾提供了一种新型检测方案<sup>[105]</sup>。

### 1.6.3 荧光共振能量转移 (FRET)

荧光共振能量转移 (FRET) 也是 CQDs 荧光检测中的一种重要的荧光猝灭机制之一。通常发生在 CQDs 与目标分子之间,当处于激发态的 CQDs 遇到合适的目标分子作为受体时,如果此时 CQDs 的荧光发射光谱与目标分子(如:增稠剂、防腐剂)吸收光谱出现重叠,且二者相距在 10 nm 以内,那么 CQDs 激发态的能量会以非辐射方式转移给目标分子。在这个时候,目标分子因受到能量后被激发,而 CQDs 则回到基态。在这一过程中,由于 CQDs 能量给了目标分子,所以自身的荧光被减弱或则猝灭<sup>[106, 107]</sup>。CQDs 的发射光谱与目标分子吸收光谱的重叠程度越高, FRET 效率越高,荧光猝灭效果越明显。其次, CQDs 与目标分子之间的距离越近,能量转移的效率就越高。这也是实现 FRET 的两个必要条件。Shi 等人,以二亚乙基三胺五乙酸 (DTPA) 为碳源,通过热解法合成了 CQDs,并将该 CQDs 开发为一种荧光探针,用来检测食品着色剂姜黄素。研究发现,基于荧光共振能量转移机制,姜黄素的加入使得该 CQDs 的荧光发生猝灭。此外,该荧光探针还可应用于实际样品中姜黄素的测定,结果令人满意<sup>[108]</sup>。

### 1.6.4 内滤效应 (IFE)

内滤效应,指的是在荧光 CQDs 体系中,当待测物质(如防腐剂、色素、甜味剂等)与 CQDs 的吸收光谱重叠时,这些物质会优先吸收激发光,导致到达 CQDs 的激发光强度减弱,从而降低其荧光强度<sup>[109]</sup>。此外, CQDs 发射出的荧光在向周围环境传播的过程中,如果遇到与荧光发射光谱有重叠吸收的物质,荧光会被这些物质再次吸收,这部分被吸收的荧光无法被检测到,从而使检测到的荧光强度降低<sup>[110]</sup>。Lin 等人,以柠檬酸、酒石酸铵和氯化铜为原料,通过家用微波炉成功合成了 Cu-CQDs。研究发现,基于内滤效应 (IFE),抗坏血酸的加入可以

直接淬灭 Cu-CQDs 的荧光，检测限（LOD）低至 27 nM<sup>[111]</sup>。其影响因素有吸光物质浓度：体系中吸光物质的浓度越高，内滤效应越明显。因为高浓度的吸光物质会吸收更多的激发光和荧光，导致荧光信号的减弱程度更大。光谱重叠程度：CQDs 的吸收光谱与激发光的重叠程度以及荧光发射光谱与吸光物质吸收光谱的重叠程度越大，内滤效应越显著。CQDs 与吸光物质的距离：二者距离越近，内滤效应越容易发生。为抑制 IFE 干扰，可通过稀释样品、选用长波长发射 CQDs 或构建比率荧光探针实现自校正。

### 1.6.5 聚集诱导荧光增强（AIE）

聚集诱导荧光增强（AIE）现象指的是当 CQDs 聚集在一起时，它们的荧光发射强度会比分散状态时增强，这一现象的出现和以往传统的荧光猝灭机制相反<sup>[112]</sup>。在许多传统的荧光材料中，分子在聚集状态下往往会因为分子间的能量转移或者碰撞等相互作用，导致荧光强度下降，这种由于分子聚集而使得荧光强度降低的现象称之为聚集诱导猝灭（AIQ）<sup>[113, 114]</sup>。在 CQDs 中，AIE 现象尤为明显。其核心是 CQDs 在聚集状态下，分子内运动空间受限，减少了能量通过分子内运动耗散途径，将能量以荧光的形式发射出来，从而使得荧光增强<sup>[115]</sup>。相较

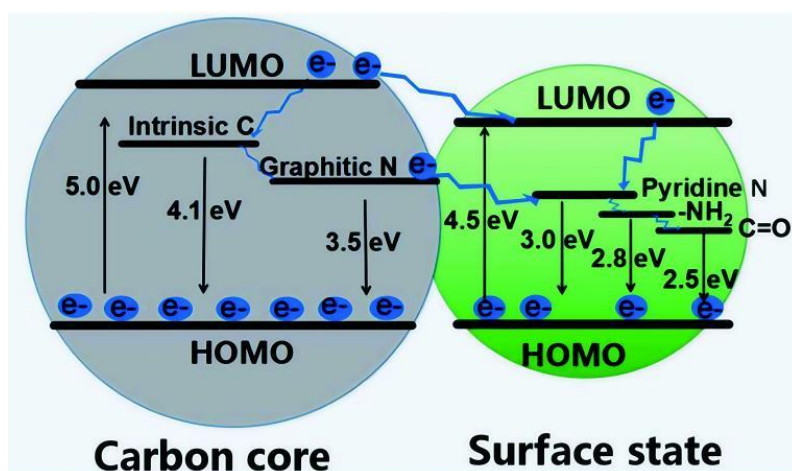


图 1-7 CQDs 的能带结构及其可能的光致发光过程<sup>[43]</sup>。

Fig. 1-7 Band structure of CQDs and their possible photoluminescence processes.

于聚集诱导猝灭（AIQ）效应，AIE 在 CQDs 中的表现与它的表面化学特性密切相关。在分散状态时，其表面功能基团（如-OH、-COOH）的自由运动加速能量热弛豫；而聚集态下，CQDs 往往可以形成更有序的结构，增强体系的稳定性，

降低非辐射跃迁概率<sup>[116,117]</sup>。Wang 等人,以柠檬酸和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为原料成功合成了氮掺杂碳量子点(N-CQDs)。研究发现,食品添加剂三聚磷酸钠(STPP)的加入会使得该 N-CQDs 发生聚集,产生 AIE 效应,使其荧光强度增强。因此,利用该 N-CQDs 开发了一种高灵敏的荧光探针,用来检测食品中 STPP 含量<sup>[118]</sup>。

## 1.7 本论文的研究内容和意义

食品添加剂的发展源远流长。古代人类就用盐、糖、香料等天然物质延长食品保质期与改善风味,开启了食品添加剂的应用先河。19 世纪末,化学工业发展使人工合成添加剂用于食品加工,推动了食品工业的进步。但到 20 世纪,食品添加剂的大量使用引发诸多食品安全问题,促使各国制定法规规范其使用。进入 21 世纪,消费者健康意识的提升让天然、无害的添加剂成为主流,绿色可持续生产方式也成为行业追求的方向,推动着食品添加剂行业不断发展变革以适应新的需求。从食品添加剂的发展历程可以看出,它在人类的发展历程中起着很重要的作用,并随着时代的发展而发展。近些年来,因为食物中毒引起的重大事故愈演愈烈,因此,对食品添加剂的检测也显得尤为重要。目前,传统食品添加剂的检测方法存在对仪器设备的要求高、检测灵敏度有限且无法进行实时检测等问题。在此背景之下,探寻绿色、便捷、高灵敏性的检测食品添加剂方法刻不容缓。

基于此,本研究将目标聚焦于具有高效、灵敏、便捷且绿色环保的 CQDs,将用其来构建荧光探针并成功的用于检测常见的食品添加剂喹啉黄(QY)、三聚磷酸钠(STPP)、硼砂(Bx)以及磷酸二氢铵(ADP)。

本课题涉及的内容如下:

(1) 采用水热法合成了一种氮掺杂碳量子点(N-CQDs),利用这种 N-CQDs 开发出一种检测食品着色剂 QY 的荧光探针。

(2) 合成了碳量子点(N-CQDs),基于荧光聚集诱导增强效应开发出了一种检测 STPP 的荧光探针。

(3) 碳量子点(N-CQDs)的制备,并用该 N-CQDs 所构建的荧光探针来检测食品添加剂硼砂(Bx)和磷酸二氢铵(ADP)。

## 第 2 章 氮掺杂碳量子点作为双模式荧光传感器用于测定食品着色剂喹啉黄

### 2.1 引言

越来越多的食品着色剂被添加进日常食品中,由于它们可以增加食品产品的颜色和吸引力,并且它们对 pH 值、微生物污染的敏感性和生产成本较低,所以比天然染料具有优势<sup>[119]</sup>。然而,摄入过量的食品着色剂会损害人们的健康,因此对食品中着色剂的检测受到越来越多人的关注。

喹啉黄(Quinoline yellow, QY)是一种人工合成的水溶性偶氮类食用色素,通常为黄色或者橙黄色的粉末,有着良好的水溶性。当其添加到食品产品中时,能够有效提升产品的外观颜色,给人视觉上带来很强的吸引力,可以增强产品在市场上的竞争力。同时,QY 生产成本低廉,这使得它在大规模生产应用中有着显著的价格优势,常常被作为一种着色剂广泛地应用在食品、药物和化妆品等多个领域<sup>[120]</sup>。在食品行业,它能让各类加工食品如糖果、饮料等呈现出诱人的颜色,激发消费者的购买欲望;在药物领域,QY 可以作为糖衣、胶囊等的着色,有利于药品的识别和区分。在化妆品行业,QY 可以使化妆产品的颜色更加丰富,满足大家对于美的追求。然而,随着科学研究的不断深入,越来越多的研究表明 QY 的添加对人体的健康有着很大的潜在风险。尤其是对于儿童而言,由于他们的免疫系统尚未发育完全,QY 很可能会导致儿童皮肤过敏,出现皮疹、瘙痒等不适症状,严重影响儿童的生活质量。此外,长期摄入 QY 还可能对呼吸系统产生刺激,引发咳嗽、气喘等呼吸道不良反应。更为严峻的是,有研究指出 QY 与儿童患上多动症等疾病存在一定的关联,这无疑给儿童的身心健康发展带来了极大的威胁<sup>[121]</sup>。鉴于 QY 对人体健康的潜在危害,出于对民众健康安全的考虑,美国、日本以及英国等国家和地区纷纷采取了严格的监管措施,明令禁止将喹啉黄用于食品着色<sup>[122]</sup>。而在中国,基于对食品添加剂使用安全性和必要性的综合评估,仅允许在预调酒这一特定的食品类别中添加 QY,并且通过明确的法规严格限定其最大使用量不得超过  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,以尽可能降低潜在风险。由此可见,设计一种快速、灵敏、有效的食品中 QY 的检测方法是十分重要的。目前,已被

报道的用于喹啉黄的检测方法有分光光度法<sup>[123]</sup>、电化学方法<sup>[124, 125]</sup>、高效液相色谱法<sup>[126]</sup>、和紫外-可见光检测<sup>[127]</sup>、虽然这些方法都可以用来检测喹啉黄，但它们都有各自的缺点。比如，高相液相色谱法操作起来非常困难、所耗的时间较长并且比较考验操作人员的技术，而分光光度法灵敏度较低并且很容易受到共存物的影响，也有用悬挂汞滴电极来进行测量喹啉黄的，但悬汞电极对环境的污染较大<sup>[128]</sup>。因此，迫切需要开发一种简单灵敏、成本低、对环境友好的方法来检测食品着色 QY。

碳量子点（carbon quantum dots, CQDs）是一类尺寸在 10 nm 以下的新型荧光碳纳米材料，通常为球形或类球形，由碳核和表面官能团组成<sup>[129]</sup>，其具有水溶性良好、光稳定性好、强的光致发光性、生物低毒性、制备成本低等优点<sup>[130]</sup>。这使得它在许多领域都得到了广泛的研究，如光催化<sup>[131]</sup>、生物成像<sup>[132]</sup>、药物输送<sup>[133]</sup>、电催化<sup>[134]</sup>等。目前，CQDs 在生物医学、荧光成像<sup>[135]</sup>、载药、肿瘤诊断、癌症治疗等领域具有重要的应用价值。

对于普通的荧光检测，多采用单模式来实现对待测物浓度的检测，其检测信号容易受到其他物质以及仪器、电压、浓度变化等不可控因素的干扰，进而限制传感器的灵敏度。本研究采用荧光发射位移法和荧光内滤效应两种模式来检测喹啉黄浓度，与单信号荧光检测相比多信号传感检测可以同时提供一种以上的输出模式，从而使检测结果更具有说服力<sup>[136]</sup>。双模式探针不仅可以提高检测喹啉黄的灵敏度和选择性，还可以起到相互验证的作用，使检测结果更加可靠。基于此，本文建立了一种测定喹啉黄浓度的双模式荧光检测方法。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 试剂和仪器

试剂:

表 2-1 主要实验试剂

Table 2-1 Main experimental reagents

| 药品名称  | 纯度 | 生产厂家            |
|-------|----|-----------------|
| 柠檬酸三钠 | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 三乙基四胺 | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 喹啉黄   | AR | 上海麦克林生化科技股份有限公司 |
| 葡萄糖   | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 亚硝酸钠  | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 甘氨酸   | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 山梨酸钾  | AR | 合肥拜尔迪化学科技有限公司   |
| 孔雀石绿  | AR | 合肥拜尔迪化学科技有限公司   |
| 抗坏血酸  | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 日落黄   | AR | 合肥拜尔迪化学科技有限公司   |
| 姜黄素   | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 三聚氰胺  | AR | 上海麦克林生化科技股份有限公司 |
| 碳酸氢钠  | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 氢氧化钡  | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 磷酸二氢钾 | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 硝酸铝   | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 乙酸锌   | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 氯化铜   | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 醋酸钠   | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 硝酸镁   | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |

仪器:

表 2-2 实验仪器和设备清单

Table 2-2 The list of experimental instruments and equipment

| 实验仪器       | 型号            | 生产厂家            |
|------------|---------------|-----------------|
| 台式鼓风干燥箱    | DHG-9101-2    | 金坛市杰瑞尔电器有限公司    |
| 电子分析天平     | FA2204B       | 上海越平科学仪器有限公司    |
| 自动双重纯水蒸馏器  | Basic-Q15     | 上海和泰仪器有限公司      |
| 离心机        | TG16MW        | 湖南赫西仪器装备有限公司    |
| 荧光分光光度计    | F98           | 上海棱光技术有限公司      |
| 双光束紫外分光光度计 | TU-1950       | 北京普析通用仪器有限公司    |
| 瞬态荧光光谱仪    | FLS1000       | 英国 Edinburgh 公司 |
| 傅里叶变换红外光谱仪 | Nicolet iS5   | 美国赛默飞世尔科技公司     |
| 高分辨透射电子显微镜 | JEM-2100F     | 日本 JEOL 公司      |
| X 射线光电子能谱仪 | EscaLab 250Xi | 美国赛默飞世尔科技公司     |
| 真空冷冻干燥机    | YW-10A-60     | 南京研沃生物科技有限公司    |
| 旋片式真空泵     | 2XZ-2         | 上海叶拓仪器仪表有限公司    |
| 冰箱         | BCD68A1280    | 浙江日普电气有限公司      |
| 超声波清洗器     | JK-300CDE     | 合肥金尼克机械制造有限公司   |
| 磁力搅拌器      | S82-1         | 上海志威电器有限公司      |

### 2.2.2 QY 的检测

对于 QY 的检测, 取 150  $\mu\text{L}$  的 N-CQDs 水溶液 ( $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 加入不同体积的 QY 溶液 ( $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和 50  $\mu\text{L}$  PBS 缓冲液 ( $0.1 \text{ M}$ ,  $\text{PH}=7$ )。用去离子水稀释至 3 mL, 以激发波长 360 nm 测量荧光光谱。

为了探究 N-CQDs 的选择性, 在与上述相同的检测条件下, 添加了一系列常见的食品添加剂 ( $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 替代 QY。为了评估所建立的检测方法的抗干扰能力, 还在体系中引入常见的几种阴阳离子, 在相同条件下进行同样的测定。

### 2.2.3 N-CQDs 的制备

W-CQD 的合成是根据之前的报道<sup>[137]</sup>, 稍作修改。采用水热法以柠檬酸(CA)为碳源, 三乙基四胺(TETA)为氮源, 制备 CQDs。具体来说, 将 2 g CA 与 1 g TETA 溶解在 20 mL 水中用磁力搅拌器搅拌混合溶液 15 min, 然后转移到聚四氟乙烯反应器(50 mL)中, 并在 180 °C 下加热 10 h。反应完成后, 将反应器冷却至室温。所得溶液在 12000 rpm 下离心 10 min, 然后用透析袋(1000 Da)透析 48 h 以去除杂质。真空冷冻干燥, 得到淡黄色 CQDs 固体。配制 0.25 mol·L<sup>-1</sup>CQDs 水溶液, 4 °C 保存备用。在进行喹啉黄的检测之前, 探究了各种实验变量对其的影响, 包括 pH 对 CQDs 荧光强度的影响、反应时间、反应温度以及储存时间等对体系荧光强度的影响。

### 2.2.4 实际样品中 QY 的检测

样品橙汁购自校内某家超市, 开瓶前将样品摇匀以确保瓶中液体均匀分布, 准确吸取 10 mL 的样品在离心机中以 12000 rpm/min 离心 20 min, 然后用 0.25 μm 滤膜过滤上清液, 收集滤液。将所收集的滤液用去离子水稀释 10 倍后在 4 °C 下进行储存。在最佳测试条件下, 采用标准添加法来测定饮料中喹啉黄的含量。

### 2.2.5 荧光试纸条的制备

首先将没有荧光的定性滤纸剪成(2×2 cm)的正方形小块, 然后将其泡在 50 mL N-CQDs 溶液(0.25 mol·L<sup>-1</sup>, 由 N-CQDs 粉末和蒸馏水所制备)中, 浸泡 5 min 后, 将滤纸块取出并在室温下进行干燥。接着制备不同浓度的喹啉黄溶液(0.5-3 μM, 20 μL), 最后, 用移液枪将不同浓度的喹啉黄滴在所制备的试纸条上, 将其放置在比较昏暗的环境下用 365 nm 的紫外灯照射并记录试纸条上的荧光颜色<sup>[138]</sup>。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 N-CQDs 的表征

经过探究得出合成 N-CQDs 的温度为 180 °C，反应时间为 8 h，如图 2-1 所示。在此条件下所合成的 N-CQDs 其荧光量子产率高达 70.73%。

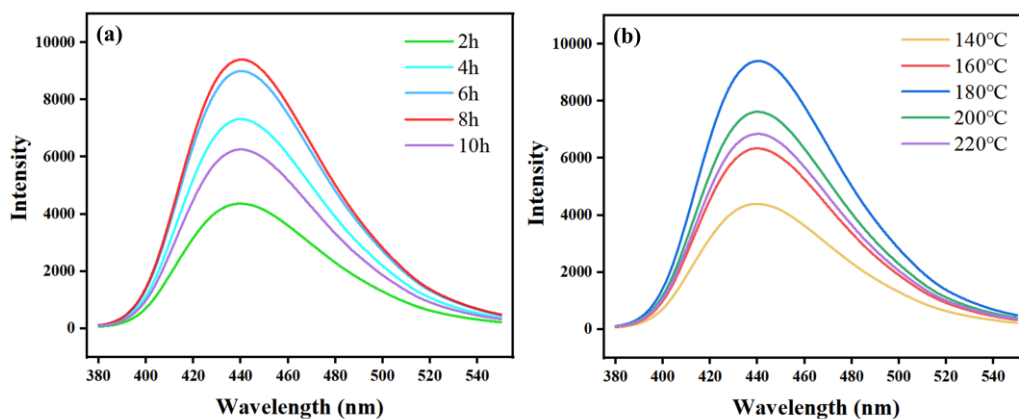


图 2-1 (A) 不同合成时间下的 N-CQDs 荧光光谱; (B) 不同合成温度下的 N-CQDs 荧光光谱。

Fig. 2-1 (A) Fluorescence spectra of N-CQDs at different times; (B) Fluorescence spectra of N-CQDs at different temperatures.

通过 TEM 对 N-CQDs 的形貌进行了研究，如图 2-2 (A) 所示，所制备的 N-CQDs 的形状为球形或类球形并且分散性良好。插图显示的是 N-CQDs 的高分

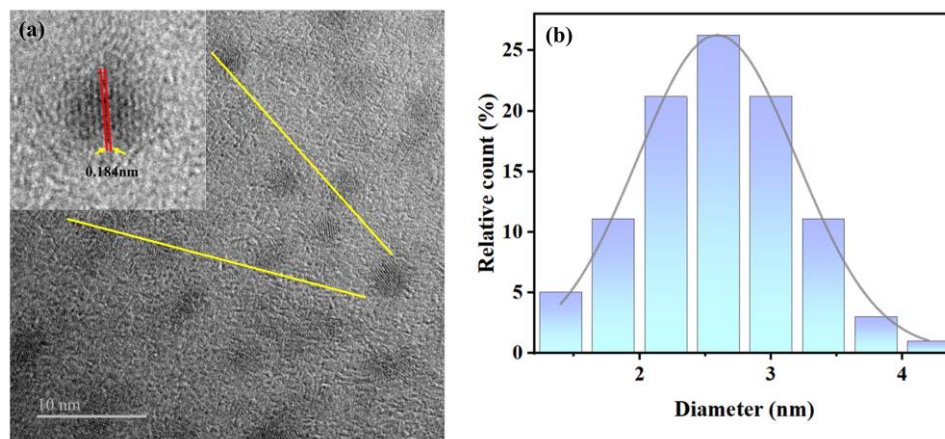


图 2-2 (A) N-CQDs 的透射电镜图，左上为 N-CQDs 的高分辨率透射电镜图，所显示的晶格间距为 0.184 nm; (B) N-CQDs 的粒径分布图，所显示的平均，粒径为 2.6 nm。

Fig. 2-2 (A) Transmission electron micrograph of N-CQDs, upper left, high-resolution transmission electron micrograph of N-CQDs, the lattice spacing shown is 0.184 nm; (B) Particle size distribution of N-CQDs, the average, particle size shown is 2.6 nm.

分辨率透射电子显微镜 (HR-TEM) 图像, 可以看出该 N-CQDs 的晶格间距为 0.184 nm, 这表明 N-CQDs 具有类石墨结构。选取图 2-2 (A) 中一百多个粒子进行统计分析, 通过计算得出 N-CQDs 的平均直径为 2.6 nm, 如图 2-2 (B) 所示。

使用红外对 N-CQDs 的官能团进行表征, 如图 2-3 (A) 所示。在  $3400\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰归因于 O-H/N-H 的伸缩振动,  $2930\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰是 C-H 的伸缩振动,  $1580\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰归因于 N-H 的弯曲振动,  $1390\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰属于 C-N 的伸缩振动,  $1270\text{ cm}^{-1}$  和  $1115\text{ cm}^{-1}$  处为含氧的特征峰, 分别为 C-O-C 和 C-O 的伸缩振动。C-O 在 N-CQDs 中的存在, 改善了 N-CQDs 的亲水性, 在食品检测中具有很大的应用前景。红外谱图表明 N-CQDs 中 N 元素掺杂的成功。图 2-3 (B) 为 N-CQDs 的 X 射线衍射 (XRD) 图, 显示出以  $2\theta = 23.7^\circ$  为中心的衍射峰, 对应于石墨晶体的 (002) 面, 表明 N-CQDs 具有类石墨结构<sup>[139]</sup>。

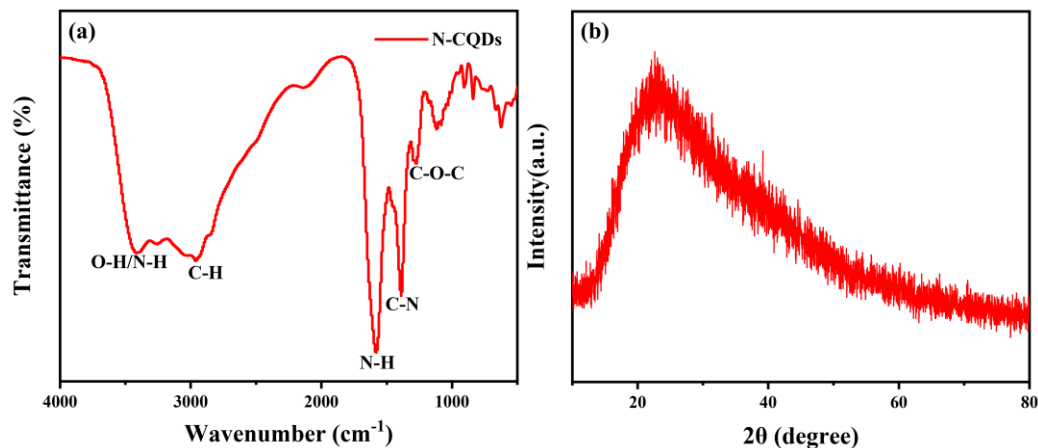


图 2-3 (A) N-CQDs 的 FT-IR 谱图; (B) N-CQDs 的 XRD 谱图。

Fig. 2-3 (A) FT-IR spectra of N-CQDs; (B) XRD spectra of N-CQDs.

通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 来确定 N-CQDs 上的表面基团和元素组成, 如图 2-4 所示。图 2-4 (A) 显示的是 XPS 的全谱, 在 285 eV、400 eV、533 eV 处有三个明显的强峰分别对应于 C1s、N1s、O1s, 这表明 N-CQDs 中包含着 C、N、O 三种元素。图 2-4 (B) 中的 C1s 光谱在 284.8 eV、286.2 eV 和 287.6 eV 处出现了三个峰, 分别对应于 C-O、C-N、C=O 基团。图 2-4 (C) 在 399.3 eV 和 401.3 eV 处出现了两个峰, 对应于 C-N 和 N-H 键。图 2-4 (D) 所对应的 O1s 光谱在 530 eV 和 532.3 eV 处存在着 C-OH 和 C=O 基团。这些结果均表明, 在 N-CQDs 的表面含有丰富的亲水基团, 表明该 N-CQDs 有着良好的水溶性, 这与红外的测试结果是相符的。

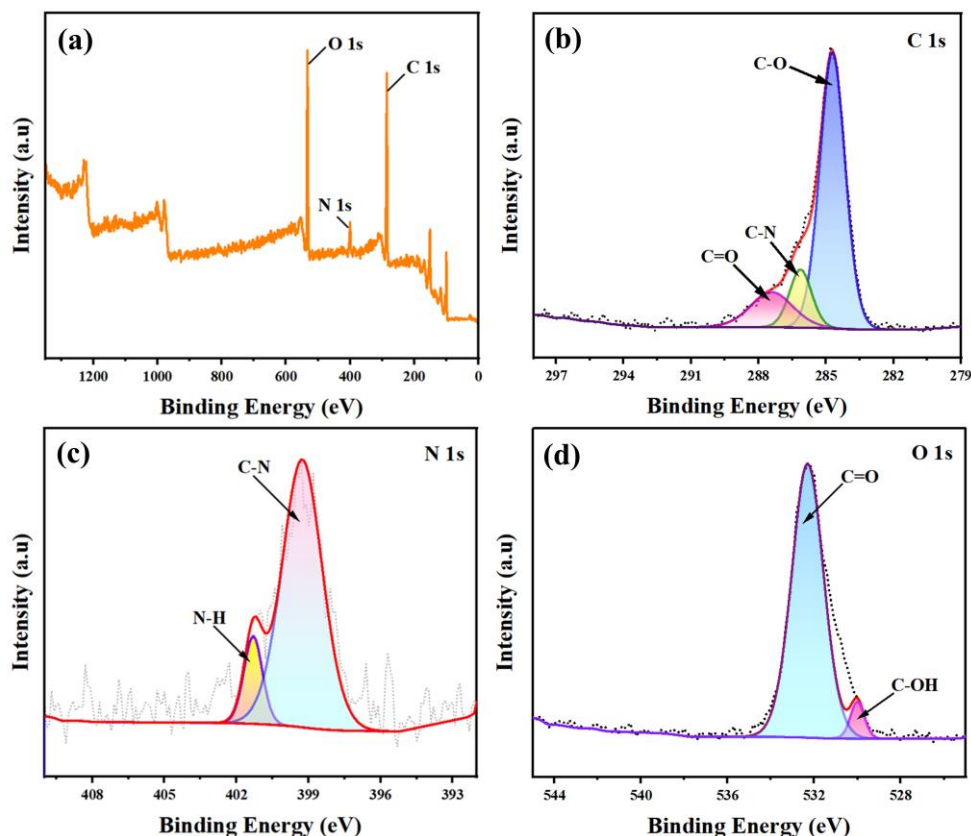


图 2-4 (A) N-CQDs 的全谱扫描 XPS; (B) 高分辨率和拟合的 O1s 光谱; (C) 高分辨率和拟合的 N1s 光谱; (D) 高分辨率和拟合的 C1s 光谱。

Fig. 2-4 (A) Full-spectrum scanning XPS of N-CQDs. (B) high-resolution and fitted O1s spectra. (C) high-resolution and fitted N1s spectra. (D) high-resolution and fitted C1s spectra.

### 2.3.2 N-CQDs 的光学性质

图 2-5(A) 显示的是所合成 N-CQDs 的最大荧光激发波长与最佳发射波长, 分别为 360 nm 和 440 nm。插图显示的是在日常光下 N-CQDs 显示无色, 在 365 nm 紫外灯照射下 N-CQDs 发出明亮的蓝光。图 2-5 (B) 显示的是, 用不同波长的光去激发 N-CQDs 所得到的发射光谱图, 在 300-400 nm, 这个范围内, 可以看出 N-CQDs 的最大发射峰位几乎没有发生移动, 这表明所合成的 N-CQDs 不具有激发依赖性。图 2-5 (C) 所显示的是 N-CQDs、QY 以及 N-CQDs 与 QY 混合溶液的红外光谱图, 图 2-5 (D) 是 N-CQDs、QY 以及 N-CQDs 与 QY 混合溶液的紫外吸收光谱图。

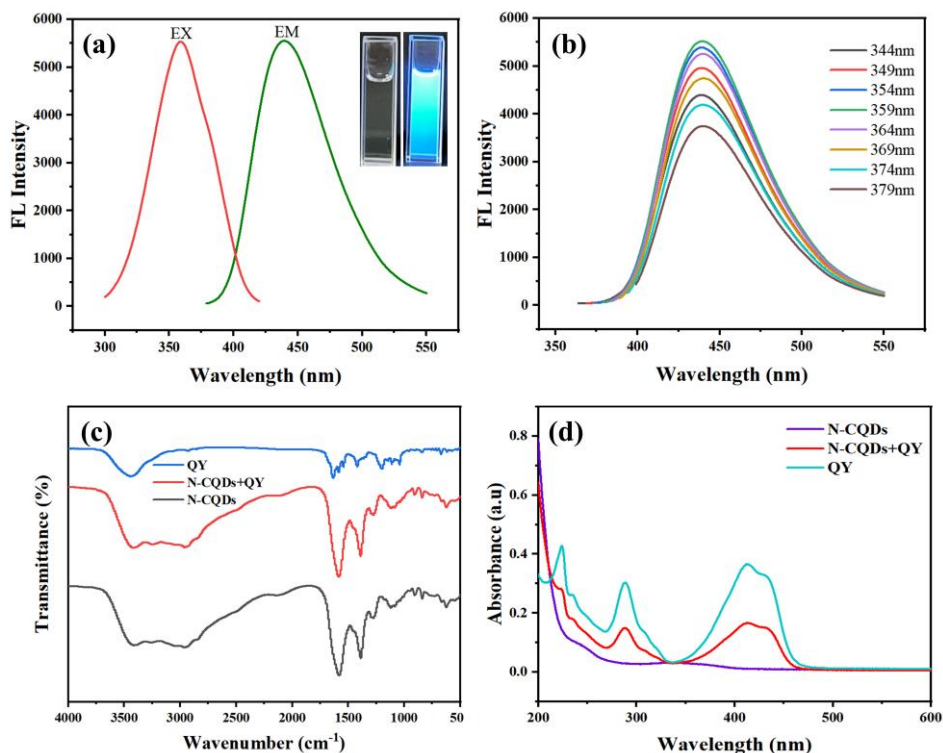


图 2-5 (A) N-CQDs 的激发与发射光谱；(B) N-CQDs 的激发依赖性光谱；(C) N-CQDs、QY 以及 N-CQDs 与 QY 混合溶液的红外光谱图；(D) N-CQDs、QY 以及 N-CQDs 与 QY 混合溶液的紫外吸收光谱图。

Fig. 2-5 (A) Excitation and emission spectra of N-CQDs. (B) Emission spectra of N-CQDs at different excitation wavelengths. (C) Infrared spectrograms of N-CQDs, QY, and the mixture of N-CQDs and QY. (D) UV absorption spectrograms of N-CQDs, QY, and the mixture of N-CQDs and QY.

此外，探究了离子浓度对 N-CQDs 荧光强度的影响，如图 2-6 (A) 所示。

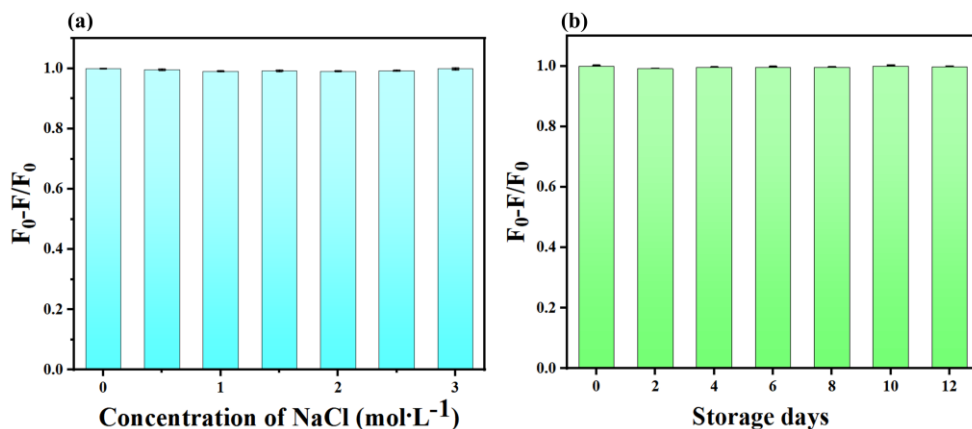


图 2-6 (A) 不同离子浓度下 N-CQDs 的相对荧光强度；(B) 将 N-CQDs 放置不同时间后的相对荧光强度。

Fig. 2-6 (A) Relative fluorescence intensity of N-CQDs at different ion concentrations. (B) Relative fluorescence intensities of N-CQDs after being placed for different times.

结果表明,随着离子浓度的增加 N-CQDs 的相对荧光强度几乎保持不变。通过探究贮存时间对 N-CQDs 荧光强度的影响如图 2-6 (B),表明本研究所制备的 N-CQDs 具有良好的光稳定性。

### 2.3.3 双模式检测 QY 的浓度

#### 2.3.3.1 荧光发射位移检测法

在检测 QY 之前探究了 pH 值对 N-CQDs 荧光强度的影响,如图 2-7 所示。结果显示,随着 pH 值的增加 N-CQDs 的荧光强度先增加后减弱,在 pH=7 时达到最大值,这表明过酸或者过碱环境都会导致 N-CQDs 的荧光猝灭。因此,在后续实验过程中将 N-CQDs 溶液的 pH 值调整为 7。

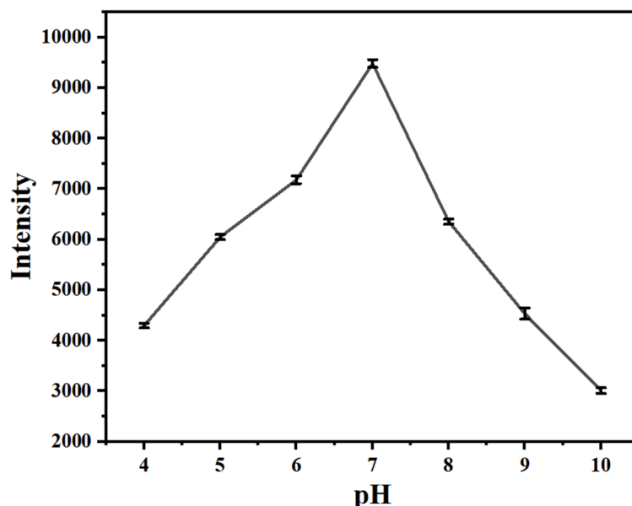


图 2-7 不同 pH 条件下 N-CQDs 的荧光强度。

Fig. 2-7 Fluorescence intensity of N-CQDs at different pH conditions.

经研究发现,在 N-CQDs 溶液中加入不同浓度的 QY 溶液后,体系的荧光发射光谱如图 2-8 (A) 所示,由图中结果可以发现随着体系中 QY 浓度的增大,荧光强度逐渐下降,最重要的是荧光发射峰随着 QY 浓度增大有明显的红移现象。这里,每次测量的荧光激发波长都是固定在 360 nm。图 2-8 (B) 是 N-CQDs 的三维荧光光谱图,图中显示了本研究所合成的 N-CQDs 的最大荧光激发波长与最佳发射波长,分别为 360 nm 和 440 nm,并且没有显示出激发依赖性,这之前的表征结果相一致。这是一个非常有趣的现象。通过计算不同浓度 QY 存在下体系的 Stokes 位移可以发现体系的 Stokes 位移和 QY 浓度存在非常好的线性关系,

如图 2-8 (C)。线性拟合得到线性回归方程为:

$$y = 6.238C_{QY} + 79.83 \quad (2-1)$$

式中,  $y$  为荧光发射峰的 Stokes 位移。线性拟合相关系数  $R^2$  达到了 0.9998。

### 2.3.3.2 荧光内滤效应检测法

此外, 通过计算加入 QY 前后荧光发射峰荧光强度的比值发现该值取对数后和 QY 浓度也存在很好的线性关系, 如图 2-8 (D) 可见。线性拟合得到线性回归方程为:

$$-\log_{10} \frac{F}{F_0} = 0.08665C_{QY} - 1.382 \times 10^{-3} \quad (2-2)$$

式中,  $F_0$  为 N-CQDs 的初始荧光强度值,  $F$  为加入 QY 后 N-CQDs 在 440 nm 处的荧光强度值。相关系数  $R^2=0.9982$ 。

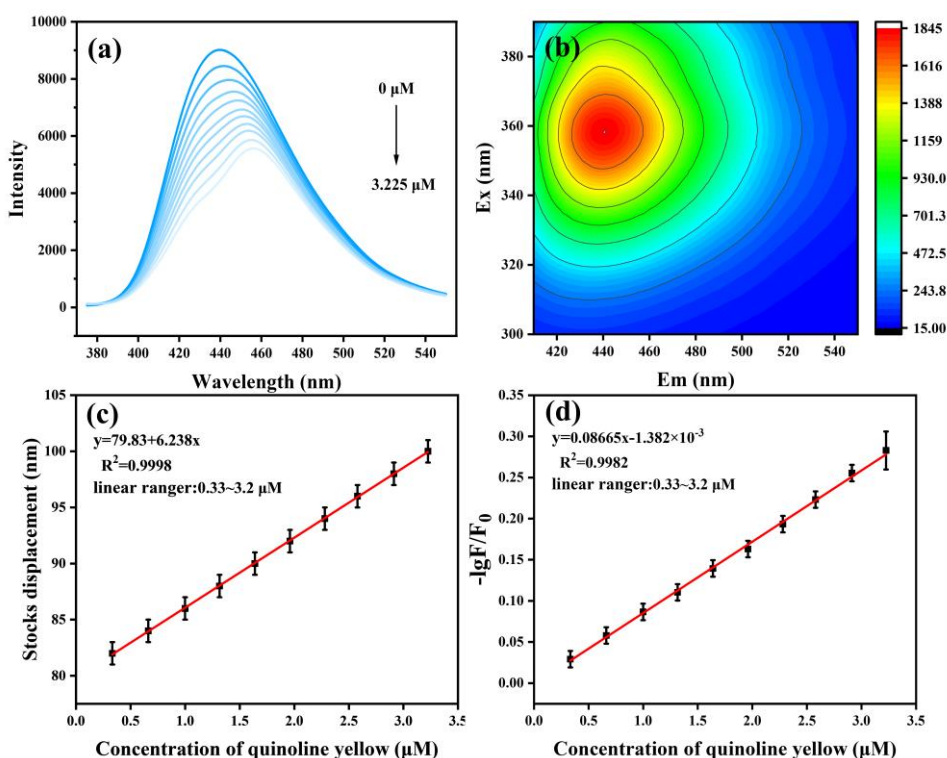


图 2-8 (A) 不同浓度喹啉黄加入 N-CQDs 溶液后的荧光光谱图; (B) N-CQDs 溶液的三维荧光光谱图; (C) Stokes 位移与喹啉黄浓度之间的线性关系; (D) 相对荧光强度与喹啉黄浓度之间的线性关系。

Fig. 2-8 (A) Fluorescence spectra of different concentrations of quinoline yellow added to N-CQDs solution. (B) three-dimensional fluorescence spectra of N-CQDs solution. (C) Linearity between Stokes displacement and quinoline yellow concentration. (D) linear relationship between the logarithm of relative fluorescence intensity and quinoline yellow concentration.

图 2-9 显示的是 Stokes 位移与相对荧光强度之间有着很好的线性关系, 相关系数  $R^2=0.9987$ 。最后, 通过计算得出内滤效应荧光分析法和 Stokes 位移分析法检测喹啉黄的检测限 (信噪比为 3), 内滤效应荧光法最低检测限为  $0.22\ \mu\text{M}$ , Stokes 位移法最低检测限为  $0.02\ \mu\text{M}$ 。由此可见, 本工作分别采用内滤效应荧光法和 Stokes 位移法对喹啉黄的检测显示出优异的检测能力。

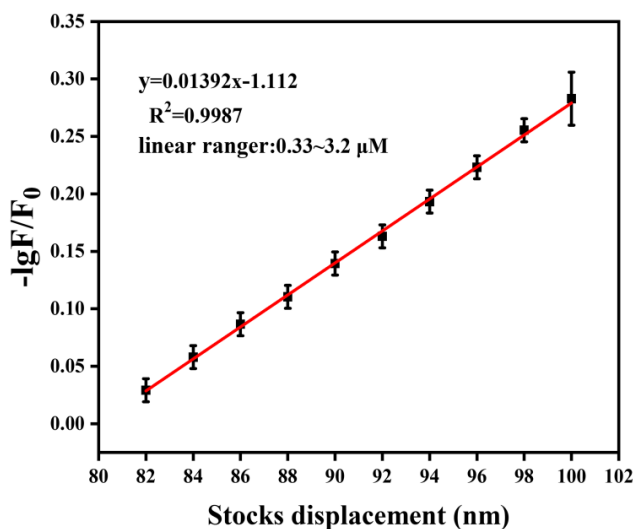


图 2-9 Stokes 位移与相对荧光强度之间的线性关系。

Fig. 2-9 Correlation between Stokes displacement and relative fluorescence intensity.

### 2.3.4 实际样品中喹啉黄含量检测

通过对橙汁样品中 QY 含量的检测来评估本文所制备的 N-CQDs 荧光传感器在实际应用中的适用性。结果表明, 在橙汁样品中没有检测出 QY, 表明该橙汁样品中 QY 的含量低于检测下限。按照标准添加回收法进行计算, 由荧光发射位移法计算出 QY 的回收率为 99.0%~102.6%, 相对标准偏差为 1.12%~2.61%。通过荧光内滤效应法计算出 QY 的回收率为 99.6%~102.4%, 相对标准偏差为 1.06%~2.02% (表 2-3)。这些数据均表明, 本研究所开发的荧光传感器有望应于实际饮料中 QY 的检测, 有着良好的应用前景。

表 2-3 使用荧光发射位移检测法和荧光内滤效应检测法计算出的回收率 (n=3)

Table 2-3 Recoveries calculated using fluorescence emission shift assay and fluorescence internal filter effect assay (n=3)

| Test method                                          | Actual concentration (C/ $\mu$ M) | Detection concentration (C/ $\mu$ M) | Recovery (%) | RSD (%) |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------|---------|
| Fluorescence emission displacement method            | 1.0                               | 0.989                                | 99.00        | 1.57    |
|                                                      | 1.5                               | 1.63                                 | 101.6        | 1.72    |
|                                                      | 2.0                               | 1.95                                 | 97.54        | 1.12    |
|                                                      | 2.5                               | 2.59                                 | 102.6        | 1.40    |
|                                                      | 3.0                               | 3.23                                 | 100.7        | 2.61    |
| Fluorescence internal filter effect detection method | 1.0                               | 1.01                                 | 99.6         | 1.75    |
|                                                      | 1.5                               | 1.66                                 | 100.5        | 1.69    |
|                                                      | 2.0                               | 2.25                                 | 102.4        | 1.85    |
|                                                      | 2.5                               | 2.59                                 | 99.7         | 2.02    |
|                                                      | 3.0                               | 3.08                                 | 101.6        | 1.06    |

### 2.3.5 N-CQDs 与 QY 之间的作用机制

为了探究 QY 和 N-CQDs 之间的作用机制, 分别测试了单独 N-CQDs 和加入 QY 后 N-CQDs 的荧光寿命(其中激发波长皆为 360 nm, 发射波长为 450 nm), 结果如图 2-10 (A) 所示。结果表明, 单独 N-CQDs 的荧光寿命为 9.06 ns, 加入 QY 后体系的荧光寿命为 9.21 ns, 两者相差很小, 图中拟合曲线也验证了这一观点。这表明在加入 QY 之后, N-CQDs 的荧光寿命基本没有变化。说明体系的荧光下降并非由动态猝灭造成。图 2-10 (B) 对比了 QY 紫外吸收光谱和 N-CQDs 的荧光发射光谱, 可以发现 QY 的吸收峰和 N-CQDs 的发射峰有较大区域的重叠, 通过计算发现 QY 在 450 nm 处的摩尔吸光系数为  $2.928 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  说明 QY 分子对 N-CQDs 发射出的荧光具有一定的吸收作用, 体系的荧光强度由于 QY 的吸收发生内滤效应而降低。通过对比 N-CQDs 和 QY 的红外光谱可以得知, QY 存在多个氢键受体, 而 N-CQDs 表面丰富的官能团可以提供氢键供体, 它们之间可以形成氢键。正是由于 QY 和 N-CQDs 表面官能团的氢键作用使得 N-CQDs 的

荧光发射峰产生了红移。由于氢键的作用 QY 分子被吸附在 N-CQDs 的表面,使得 N-CQDs 表面的 QY 浓度远高于溶液本体的浓度, QY 分子吸收了 N-CQDs 发射的部分荧光造成了体系荧光强度的下降。按公式(2)计算得出的体系中 QY 的表观摩尔吸光系数为  $0.08665 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。这进一步验证了 QY 分子会因氢键作用吸附在 N-CQDs 表面,氢键作用改变了 N-CQDs 表面的电子云分布造成了荧光发射峰的红移,同时又由于内滤效应造成体系荧光强度的下降。

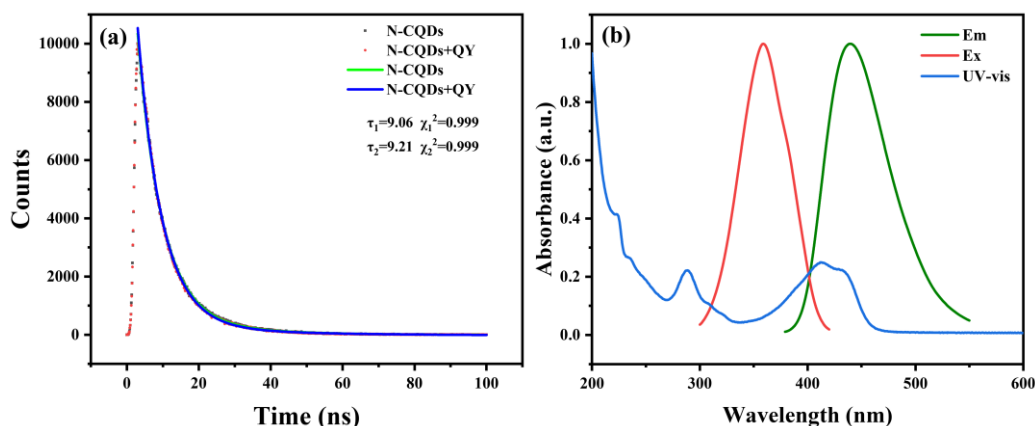


图 2-10 (A) 单独 N-CQDs 和加入 QY 后体系的荧光寿命拟合; (B) N-CQDs 荧光发射光谱以及 QY 的紫外吸收光谱。

Fig. 2-10 (A) Fluorescence lifetime fitting of the system with N-CQDs alone and with the addition of QY; (B) Fluorescence emission spectra of N-CQDs and UV absorption spectra of QY.

此外, QY、N-CQDs 以及 QY 与 N-CQDs 混合溶液的 Zeta 电位分别为 -17.6 mV、-6.36 mV、-0.3 mV 如图 2-11 所示, 这表明在 QY 与 N-CQDs 之间存在着静电排斥作用。因此, 在 N-CQDs 与 QY 之间几乎不存在电荷转移, 基于此, 在本研究中 QY 猝灭 N-CQDs 荧光的作用机制为内滤效应和基于氢键相互作用的静态荧光猝灭效应二者的共同作用<sup>[140]</sup>。这一特殊的作用机制使得采用该碳点作为 QY 分析的荧光探针具有较好的选择性, 两种模式的检测灵敏度也较高且可以相互验证结果的准确度。

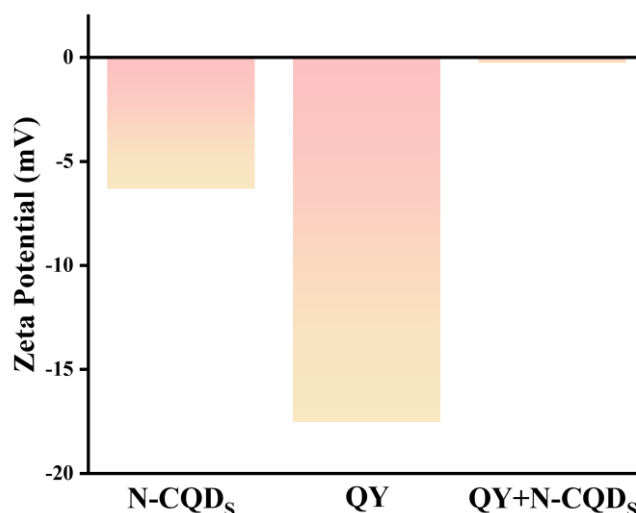


图 2-11 N-CQDs、QY 以及 N-CQDs 和 QY 混合溶液的 Zeta 电位。

Fig. 2-11 Zeta potentials of N-CQDs, QY, and mixed solutions of N-CQDs and QY.

与其他用来检测 QY 的方法相比，本研究所制备的荧光传感器性能优于现有的分析方法（表 2-4）。本研究所合成 N-CQDs 易于制备、光稳定性良好并且对环境友好。因此，本研究所开发的荧光传感器更加绿色经济。这表明本文所合成的 N-CQDs 在 QY 检测方面具有潜在的应用前景。

表 2-4 现有方法和本研究提出的 QY 测定方法的分析参数比较（n=3）

Table 2-4 Comparison of analytical parameters between existing methods and the QY measurement methods proposed in this paper (n=3)

| Number | Method                 | Linear concentration<br>range(C/ $\mu$ M) | LOD<br>(C/ $\mu$ M) | References |
|--------|------------------------|-------------------------------------------|---------------------|------------|
| 1      | RP-HPLC                | 0.5-4.7                                   | 0.17                | [141]      |
| 2      | CV                     | 1.57-41.9                                 | 1.05                | [142]      |
| 3      | Electrochemical method | $5.0 \times 10^{-1}$ - $1.0 \times 10^5$  | 40                  | [143]      |
| 4      | Electrochemical sensor | 15-60                                     | 4.5                 | [144]      |
| 5      | Spectrofluorimetry     | 0.2-5.5                                   | 0.11                | [145]      |
| 6      | Spectrofluorimetry     | 0.33-3.2                                  | 0.02                | This work  |

### 2.3.6 探究 N-CQDs 对 QY 的选择性以及 N-CQDs 与 QY 混合体系的抗干扰能力

为了探究 N-CQDs 对 QY 的选择性,本研究选取了葡萄糖 (GLU)、亚硝酸钠 (SN)、甘氨酸 (GLY)、山梨酸钾 (PS)、孔雀石绿 (MG)、抗坏血酸 (AA)、日落黄 (SY)、姜黄素 (CM)、三聚氰胺 (MPF) 以及碳酸氢钠 (SBC) 几种不同的食品添加剂进行测试,如图 2-12 (A) 所示。将加入  $10\ \mu\text{L}$  不同种类食品添加剂前后的荧光强度分别标记为  $F_0$  与  $F$ 。图中结果显示,只有 QY 能够明显的猝灭 N-CQDs 的荧光,其他食品添加剂的加入对 N-CQDs 的荧光强度几乎没有影响。这个现象说明了本研究所合成的 N-CQDs 对 QY 具有良好的选择性。图 2-12 (B) 研究的是 N-CQDs 与 QY 混合体系的抗干扰性能,我们选取了几种常见的阳离子 ( $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) 和阴离子 ( $\text{OH}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) 从图中可以看出,这些离子的存在对 N-CQDs 与 QY 体系的相对荧光强度几乎没有影响,这表明该体系具有良好的抗干扰能力。

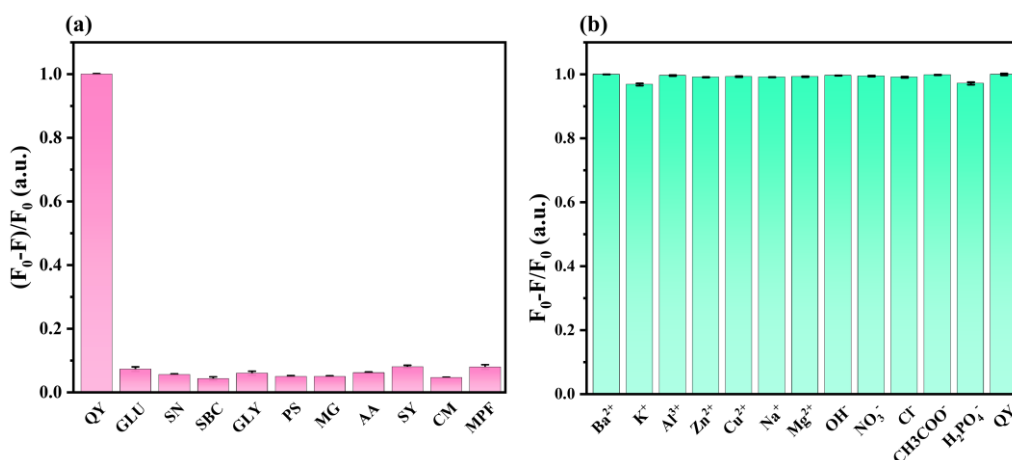


图 2-12 (A) 不同食品添加剂对 N-CQDs 相对荧光强度的影响; (B) 加入不同阴、阳离子对 N-CQDs 与 QY 体系相对荧光强度的影响。

Fig. 2-12 (A) Effect of different food additives on the relative fluorescence intensity of N-CQDs. (B) Effect of adding different anions and cations on the relative fluorescence intensity of the mixed system of N-CQDs and QY.

为了解决 N-CQDs 荧光传感器在实际检测 QY 过程中的不便。本文设计了一种可视化的试纸条,如图 2-13 所示,随着 QY 浓度的增加,试纸条的荧光逐渐变暗,同时试纸条的颜色由蓝色逐渐变为淡青色。这也进一步证明了在 N-CQDs 溶液中逐渐加入 QY 以后其荧光强度在降低的同时发射峰还逐渐产生了红移现

象，并且通过这一变化还可以实现对 QY 的可视化检测，方便大家在日常生活中的应用。因此，本文所构建的 N-CQDs 荧光传感器在可视化检测 QY 含量方面有潜在的应用价值。

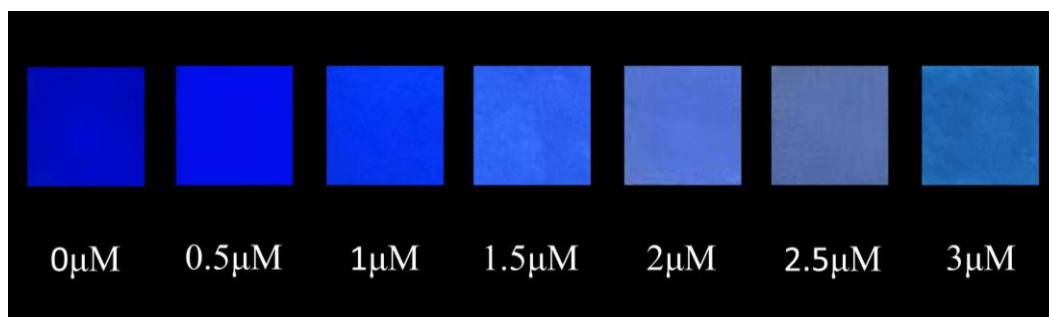


图 2-13 含有不同浓度喹啉黄的 N-CQDs 试纸条在 365 nm 紫外光照射下的图片。

Fig. 2-13 Pictures of N-CQDs test strips containing different concentrations of quinoline yellow under 365 nm UV light.

## 2.4 本章总结

本项研究采用水热法一步合成了荧光性能优良的氮掺杂碳量子点(N-CQDs)，并将其构建为一种高灵敏的荧光传感器用来检测 QY。本研究采用荧光发射位移检测法和荧光内滤效应检测法两种模式来对 QY 进行检测，并且两种方法对 QY 都有着出色的检测能力。研究发现 QY 猝灭 N-CQDs 荧光的作用机制为内滤效应和基于氢键相互作用的静态荧光猝灭效应二者的共同作用。与传统的荧光纳米传感器相比，采用双模式来检测 QY，具有更高的选择性、灵敏度和抗干扰能力。最后，为了使对 QY 的检测更加便捷，本研究成功的构建了一种新型的视觉荧光测试纸条，这表明 N-CQDs 荧光传感器在未来有着很大的应用前景。

## 第3章 基于 N-CQDs 的荧光探针：用来直接检测食品添加剂 STPP 和 $Al^{3+}$

### 3.1 引言

三聚磷酸钠 (STPP) 属于无定型水溶性线状聚磷酸盐, 是一种常见的食品添加剂。在食品中可作为水分保持剂、品质改良剂和 pH 调节剂等, 也可以达到一定的增强食品口感的效果。然而, 如果过量使用或在人体内含量累计过多会时会影响人体钙代谢<sup>[146]</sup>。这是由于 STPP 可与食物中的钙结合, 形成不能被人体吸收的磷酸钙盐影响人体对钙的吸收和利用, 进而出现人体缺钙和骨质密度降低等问题。其次长期过量摄入 STPP 可能导致磷酸钙在血管壁上沉积, 加重血管钙化, 从而增加患心血管疾病的风险, 还可能造成肠胃不适, 引起腹痛、腹泻、恶心等症状<sup>[147]</sup>。然而, STPP 在日常食品中有着广泛的应用, 其可用于面包、饼干、水果、肉制品等食物中<sup>[148]</sup>。基于此, 设计一种快速、灵敏、便捷的食品中 STPP 的检测方法是十分重要的。目前, 已被报道的用来检测 STPP 的方法有毛细管电泳法<sup>[149]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱<sup>[150]</sup>、离子色谱法<sup>[151]</sup>、核磁共振光谱法<sup>[152]</sup>、快速化学发光法<sup>[153]</sup>、分光光度法、纸上层析法<sup>[154]</sup>、容量法等, 虽然这些方法都可以用来检测 STPP, 但它们都有各自的弊端。例如: 核磁共振光谱法操作起来比较繁琐, 对分析设备的要求较多。纸上层析法和容量法的测试结果准确性和稳定性不高, 而分光光度法灵敏度较低并且很容易受到共存物的影响。因此迫切需要开发一种简单灵敏、成本低、对环境友好的方法来检测 STPP。

CQDs 是尺寸小于 10 nm 的荧光碳纳米粒子。在 2004 年首次被发现<sup>[32]</sup>, 并于 2006 年由 Sun 等人对其命名<sup>[33]</sup>。此后, 研究人员深入研究了 CQDs 的不同合成方法、性质以及应用。CQDs 具有合成简单、来源丰富、分散性好、易于功能化、低毒性、高生物相容性和光学性质可控等优点<sup>[155]</sup>。这使得它逐渐成为最受瞩目的荧光标记物, 并且在很多领域都得到了广泛的研究, 如光催化<sup>[156]</sup>、生物成像<sup>[157]</sup>、药物输送<sup>[158]</sup>、电催化<sup>[159]</sup>等。目前, CQDs 在生物医学、荧光成像<sup>[160]</sup>、重金属检测、癌症治疗、水污染处理等领域具有重要的应用价值<sup>[161]</sup>。

近年来, 荧光法因其具有高灵敏度、强选择性、实时监测、操作简单以及绿

色环保等优点受到大众的青睐。在本研究检测 STPP 之前,利用荧光法检测 STPP 的研究非常少。Zheng 等人,使用柠檬酸和乙二胺合成了 N-CQDs,并将其与钙黄绿素结合,构建了一种比率荧光探针。该探针在加入  $\text{Eu}^{3+}$  之后荧光信号会降低,但在添加 STPP 后,荧光信号逐渐恢复,以此实现了对 STPP 的间接检测<sup>[148]</sup>。目前,尚未发现使用 CQDs 作为荧光探针直接检测 STPP 的报道。

本研究以柠檬酸和 N,N-二甲基甲酰胺为原料一步合成了氮掺杂碳量子点 (N-CQDs)。基于该 N-CQDs 构建了一种高灵敏荧光探针来检测食品添加剂 STPP,最低检测限为 13.02 nM。到目前为止,这是首次使用 CQDs 来直接检测食品添加剂 STPP 的研究。同时,N-CQDs@STPP 体系还可以用来检测  $\text{Al}^{3+}$  浓度,检测限低至 0.24  $\mu\text{M}$ 。基于此,本研究构建了一种“开-开-关”荧光探针来分别检测 STPP 与  $\text{Al}^{3+}$ ,并且该方法对两种物质都有着很高的灵敏度与选择性。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 试剂和仪器

试剂:

表 3-1 主要实验试剂  
Table 3-1 Main experimental reagents

| 药品名称       | 纯度 | 生产厂家            |
|------------|----|-----------------|
| N,N-二甲基甲酰胺 | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 三聚磷酸钠      | AR | 合肥拜尔迪化学科技有限公司   |
| 阿斯巴甜       | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 脱氢乙酸钠      | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 纽甜         | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 硫氰酸钠       | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 甜蜜素        | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 甜菊糖苷       | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 焦亚硫酸钠      | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 安赛蜜        | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |

(续) 表 3-1 主要实验试剂

Table 3-1 Main experimental reagents

| 药品名称 | 纯度 | 生产厂家            |
|------|----|-----------------|
| 三氯蔗糖 | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 硼砂   | AR | 合肥拜尔迪化学科技有限公司   |
| 柠檬黄  | AR | 合肥拜尔迪化学科技有限公司   |
| 氟化钾  | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 硫酸锰  | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 碳酸钠  | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 溴化钾  | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 乙酸镉  | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |

其他本章所使用的试剂与第 2 章 2.2.1 相同

仪器:

表 3-2 实验仪器和设备清单

Table 3-2 The list of experimental instruments and equipment

| 实验仪器       | 型号         | 生产厂家          |
|------------|------------|---------------|
| X 射线光电子能谱仪 | D8-Focus   | 德国 Bruker 公司  |
| 全自动型原子力显微镜 | AFM5500M   | 日本 Hitachi 公司 |
| 循环水真空泵     | SHZ-D      | 邦西仪器科技有限公司    |
| 旋转蒸发仪      | LC-RE-52-A | 上海力辰邦西仪器有限公司  |
| 超声波清洗仪     | KH-300DE   | 昆山禾创超声仪器有限公司  |
| 荧光分光光度计    | F-7100     | 日本 Hitachi 公司 |
| 紫外-可见分光光度计 | 5500PC 型   | 上海元析仪器有限公司    |

其他本章所使用的仪器与第 2 章 2.2.1 相同。

### 3.2.2 N-CQDs 的合成

N-CQDs 的合成是根据前人的报道稍作调整所制得<sup>[162]</sup>。采用一步水热法,以柠檬酸(CA)为碳源, N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为氮源,采用水热法制得 N-CQDs。具体来讲,将 2 g CA 与 10 mL DMF 溶于 25 mL 水中,使用磁力搅拌器搅拌至溶解,然后转移到反应釜中进行反应。反应完成后,待反应釜冷却至室

温，将所得溶液在 15000 rpm 下离心 20 min，然后用透析袋（1500 Da）透析 72 h 以去除杂质。最后，将处理后的样品进行真空冷冻干燥，得到黑色 CQDs 固体。在 4 °C 下保存备用。

### 3.2.3 N-CQDs 制备优化

对于影响合成 N-CQDs 的荧光强度的探究是非常有必要的，因此，在检测 STPP 之前，研究了多种实验变量对所合成 N-CQDs 荧光强度的影响，包括 pH 值、反应时间、反应温度以及储存时间等。在进行 STPP 的检测之前，探究了各种实验变量对合成 N-CQDs 荧光强度的影响，包括 pH、反应时间、反应温度以及储存时间等对体系荧光强度的影响。

### 3.2.4 STPP 和 $\text{Al}^{3+}$ 的检测

根据荧光增强和恢复的作用机制，我们将所合成的 N-CQDs 应用于 STPP 和  $\text{Al}^{3+}$  的检测。首先，制备 1 mL N-CQDs 溶液 ( $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )，然后在常温下分别添加不同浓度的 STPP (0~100  $\mu\text{M}$ ) 溶液，再用去离子水稀释至 3 mL，搅拌混合均匀后测量其荧光光谱，激发波长为 466 nm。接着，在 N-CQDs@STPP 体系中加入不同浓度的  $\text{Al}^{3+}$  (0~100  $\mu\text{M}$ )，将其混合均匀后测量其荧光光谱。测量光谱范围为：480~650 nm。

为了研究 N-CQDs 的选择性，在相同的检测条件下添加了一系列常见的食品添加剂 ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 来代替 STPP。为了评估 N-CQDs 抗干扰的能力，我们还引入了多种常见的阴、阳离子到 N-CQDs@STPP 体系中。

### 3.2.5 实际样品中 STPP 的检测

样品面包购自当地超市（中国，安徽），为了避免食品样品的基质干扰，将面包样品根据之前的报道程序进行处理<sup>[163]</sup>。具体来讲，将 2 g 面包烘干研磨为粉末，加入 20 mL 的超纯水，超声 5 min，之后在离心机中以 10000 rpm/min 离心 10 min，然后用 0.25  $\mu\text{m}$  滤膜进行过滤，最后收集上清液。将所收集到的滤液用去离子水稀释 10 倍以后在 4 °C 下进行保存。在最佳测试条件下，采用标准添加法来测定面包样品中 STPP 的含量。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 N-CQDs 的表征

经过前期实验探索我们得出合成 N-CQDs 的时间为 10 h，温度为 200 °C，如图 3-1 所示。在该条件下合成的 N-CQDs 的荧光量子产率为 6.85。

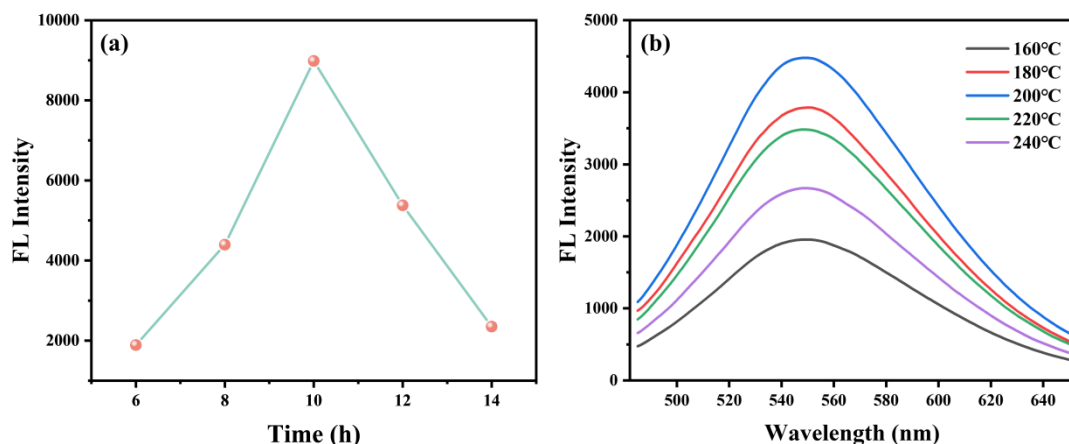


图 3-1 (A) 不同合成时间的 N-CQDs 的荧光光谱; (B) 不同合成温度下 N-CQDs 的荧光光谱。

Fig. 3-1 (A) Fluorescence spectra of N-CQDs at different synthesis times. (B) Fluorescence spectra of N-CQDs at different synthesis temperatures.

对合成的 N-CQDs 进行了特性分析，采用 TEM 和 HR-TEM 来观察其形貌。由图 3-2 (A,B) 可见，该 CQDs 呈现出分散良好的球形或类球形的碳纳米颗粒。图 3-2 (C) 展示了 N-CQDs 的晶格间距为 0.212 nm。通过对图 3-2 (B) 中的 200 个碳纳米粒子进行统计分析，得出 N-CQDs 的平均粒径约为 3.5 nm，如图 3-2(D) 所示。

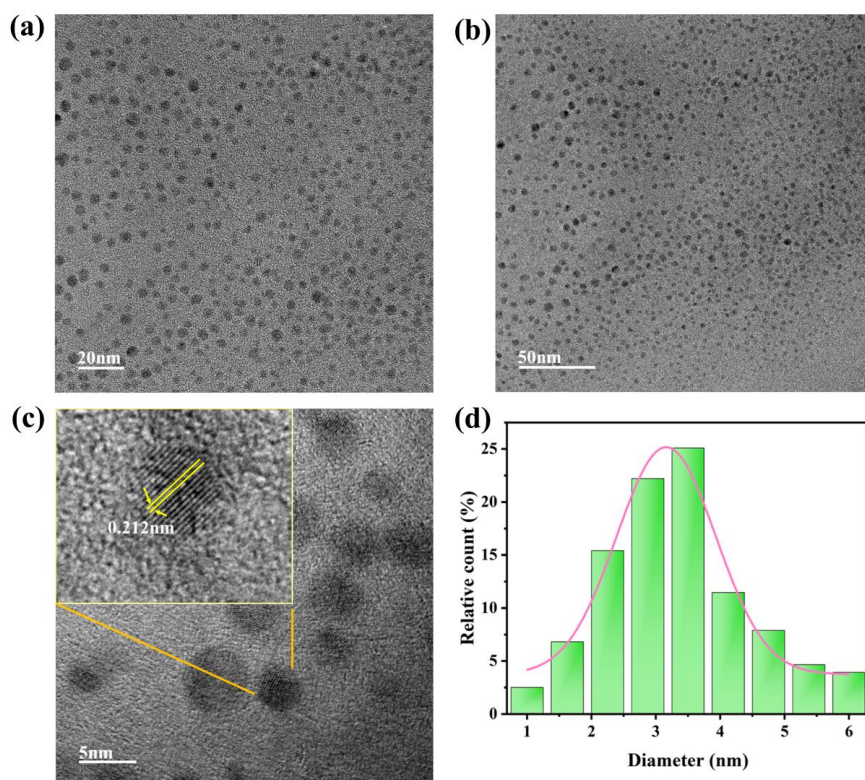


图 3-2 (A, B) 为 N-CQDs 的透射电镜图像; (C) N-CQDs 的高分辨透射电镜图像; (D) N-CQDs 的粒径分布图。

Fig. 3-2 (A, B) Transmission electron microscopy images of N-CQDs; (C) High-resolution transmission electron microscopy images of N-CQDs; (D) Particle size distribution of N-CQDs.

通过红外光谱图对 N-CQDs 的官能团进行了分析, 如图 3-3 (A) 所示。在 N-CQDs 的红外谱图中, 可观察到 O-H/N-H 伸缩振动位于  $3450\text{ cm}^{-1}$  处, C=O/C=N 的伸缩振动位于  $1630\text{ cm}^{-1}$  处, C-H 的伸缩振动特征峰出现在  $1390\text{ cm}^{-1}$  处, 而 C-N/C-O 的伸缩振动吸收峰则位于  $1080\text{ cm}^{-1}$  处。图 3-3 (B) 显示的是 N-CQDs 的 X 射线衍射图 (XRD)。图中显示出以  $2\theta=26.5^\circ$  为中心的衍射峰, 对应于石墨晶体的 (002) 面, 这表明在该了 N-CQDs 中具有类石墨结构<sup>[164]</sup>。图 3-3 (C) 为 N-CQDs 的紫外吸收光谱图。从图 3-3 (D) N-CQDs 的拉曼光谱中可以看到, 在  $1346\text{ cm}^{-1}$  和  $1573\text{ cm}^{-1}$  处有两个宽峰, 分别代表了 D 峰和 G 峰, 且两个峰的比值 ( $I_D/I_G$ ) 为 0.86 小于 1, 表明在该了 N-CQDs 中碳组分石墨化良好。拉曼结果证实了在 N-CQDs 中存在  $\text{sp}^2$  和  $\text{sp}^3$  杂化碳, 与上述 XRD 的结果相对应<sup>[165]</sup>。

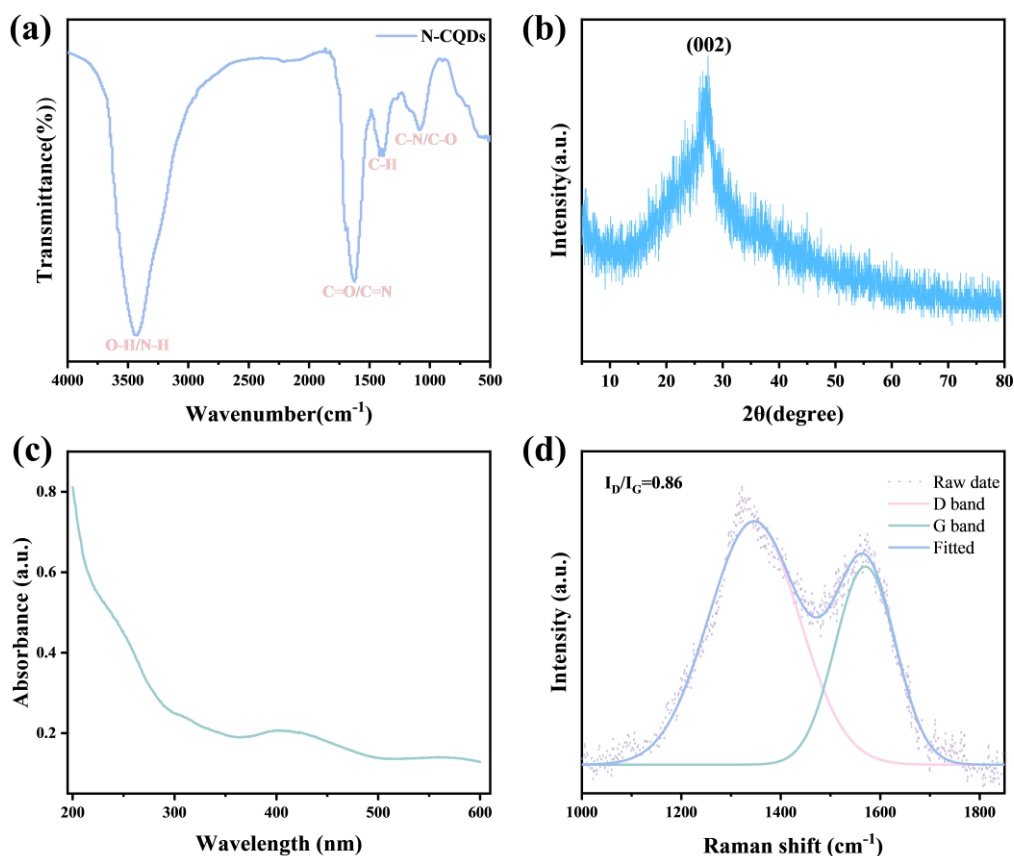


图 3-3 (A) N-CQDs 的 FT-IR 谱图; (B) N-CQDs 的 XRD 谱图; (C) N-CQDs 的紫外光谱图; (D) N-CQDs 的拉曼光谱图。

Fig. 3-3 (A) FT-IR spectra of N-CQDs; (B) XRD spectra of N-CQDs; (C) UV spectra of N-CQDs; (D) Raman spectra of N-CQDs.

采用 X 射线光电能谱 (XPS) 技术对 N-CQDs 的表面基团和元素成分进行了研究, 具体如图 3-4 所示。在图 3-4 (A) 中, XPS 全谱显示出三个明显的峰值分别位于 285.2 eV、400.3 eV 和 532.5 eV 处, 分别代表 C1s、N1s 和 O1s 光谱, 表明 N-CQDs 主要由 C、N 和 O 三种元素组成。接着, 对 C1s、N1s 和 O1s 的高分辨率 XPS 进行了进一步分析。在图 3-4 (B) 中, C1s 峰的高分辨率光谱显示出两个主要峰分别位于 284.8 eV 和 286.2 eV, 分别对应于 C-O 和 C-N 基团。O1s 峰的高分辨率光谱显示了在 531.2 eV 和 532.0 eV 处有两个明显的峰, 归因于 C-O 和 C-OH 基团, 如图 3-4 (C) 所示。图 3-4 (D) 为 N1s 的高分辨率光谱图, 图中显示在 397.2、400.2 和 401.3 处有三个特征峰, 这几个峰归因于 C-N、Amine/Amide 和 Pyridine-N-oxide 官能团<sup>[166]</sup>。这些分析结果表明 N 元素掺杂的成功, 与上述红外光谱图的分析结果一致。

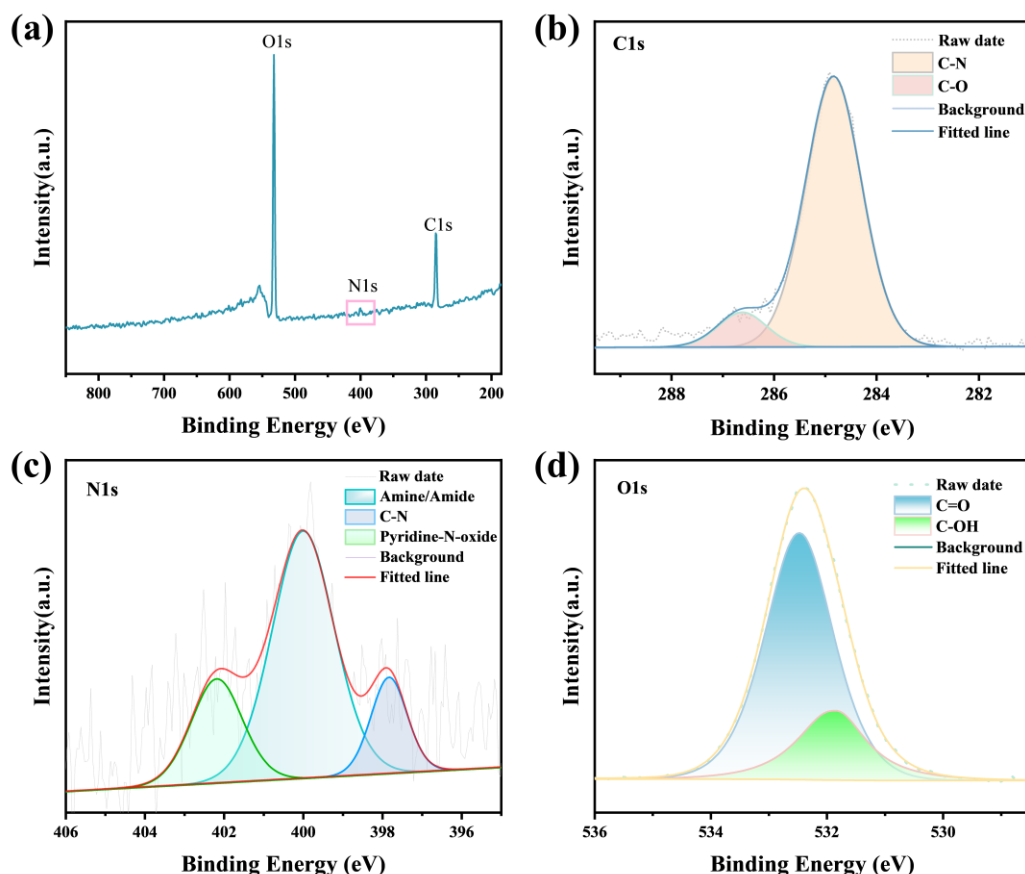


图 3-4 (A) N-CQDs 的全谱扫描 XPS; (B) 高分辨率和拟合的 C1s 光谱; (C) 高分辨率和拟合的 N1s 光谱; (D) 高分辨率和拟合的 O1s 光谱。

Fig. 3-4 (A) Full-spectrum scanning XPS of N-CQDs; (B) high-resolution and fitted C1s spectra; (C) high-resolution and fitted N1s spectra; (D) high-resolution and fitted O1s spectra.

### 3.3.2 N-CQDs 的光学性质

N-CQDs 的激发波长与发射波长分别在 466 nm 和 550 nm 处, 如图 3-5 (A) 所示。图 3-5 (B) 为不同激发波长下 N-CQDs 的发射光谱图。从图中可以看出 N-CQDs 的最大发射峰的位置随激发波长的改变发生了红移, 表明该 N-CQDs 有着激发依赖性。图 3-5 (C) 为 N-CQDs 在不同温度、466 nm 激发光下的发射光谱图。可以看出, 当测试温度从 20 °C 上升到 240 °C 时, 该 N-CQDs 发射峰的位置、形状以及强度都几乎没有太大的变化, 这表明 N-CQDs 的发射信号不具有温度依赖性, 说明该 N-CQDs 有着良好的热稳定性<sup>[167]</sup>。为了测试 N-CQDs 的光稳定性, 将其在氙灯下照射不同的时间以观察其荧光强度的变化, 如图 3-5 (D) 所

示。可以看出,随着照射时间的增加,N-CQDs 的荧光强度没有产生太大的影响,说明这个 N-CQDs 有着很不错的光稳定性。

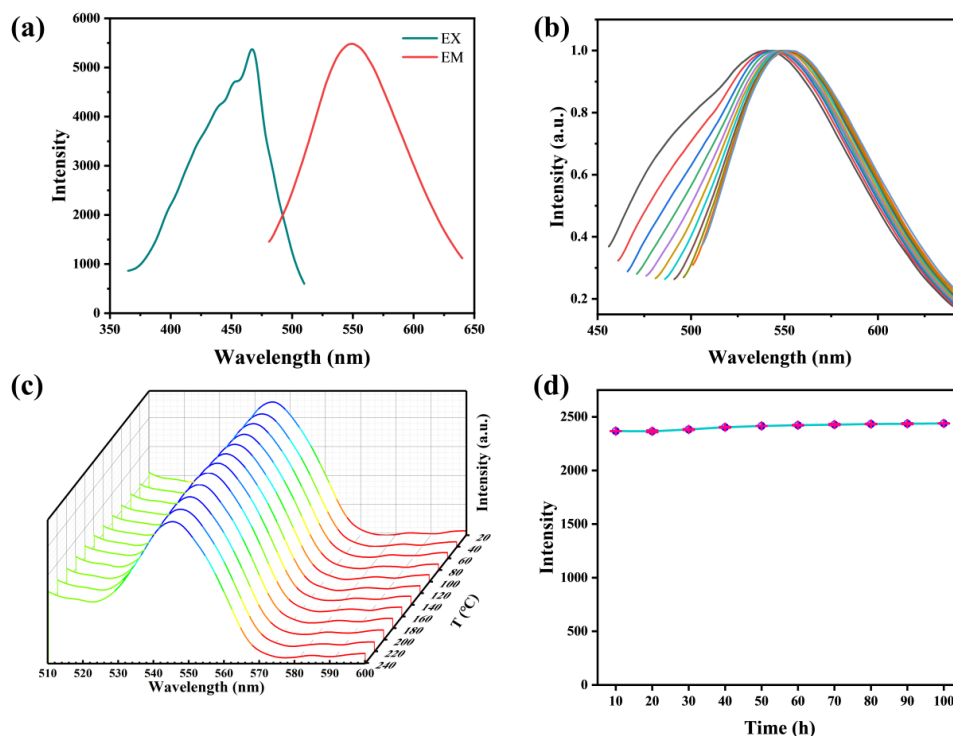


图 3-5 (A) N-CQDs 的激发和发射光谱; (B) 不同激发波长下 N-CQDs 的发射光谱; (C) N-CQDs 的变温荧光; (D) 不同照射时间对 N-CQDs 荧光强度的影响。

Fig. 3-5 (A) Excitation and emission spectra of N-CQDs; (B) Emission spectra of N-CQDs at different excitation wavelengths; (C) Variable-temperature fluorescence of N-CQDs; (D) Effect of different irradiation times on the fluorescence intensity of N-CQDs.

### 3.3.3 N-CQDs 对 STPP 的检测

在检测 STPP 之前,首先探究了不同 pH 条件下 N-CQDs 荧光强度的变化,具体结果见图 3-6。据图显示, N-CQDs 在不同 pH 条件下的荧光强度几乎没有变化,说明该 CQDs 对 pH 具有很好的耐受性,进而在之后的实验中无需调整 pH 值。

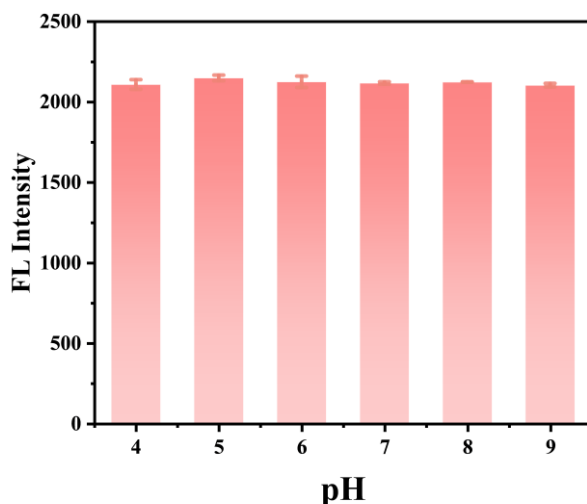


图 3-6 不同 pH 值下 N-CQDs 的荧光强度。

Fig. 3-6 Fluorescence intensity of N-CQDs at different pH values.

其次, 为了评估 N-CQDs 的稳定性, 研究了不同的存放时间对 N-CQDs 荧光强度的影响, 结果见图 3-7 (A)。可以看到, N-CQDs 的荧光强度几乎不随存放时间的增加而变化, 其说明该 CQDs 具有良好的稳定性。通过向 N-CQDs 溶液中添加不同浓度的 NaCl, 探究了离子浓度对 N-CQDs 荧光强度的影响, 结果见图 3-7 (B)。发现 N-CQDs 的荧光强度不受离子浓度影响, 这表明该 N-CQDs 表面含有少量电离基团<sup>[168]</sup>。

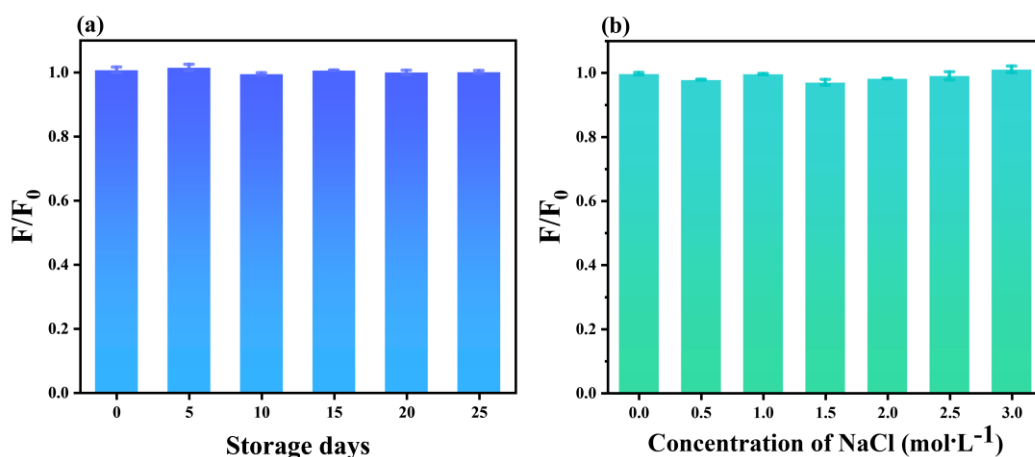


图 3-7 (A) 不同放置时间对 N-CQDs 相对荧光强度的影响; (B) 不同离子浓度下 N-CQDs 的相对荧光强度。

Fig. 3-7 (A) Effect of different time of placement on the relative fluorescence intensity of N-CQDs; (B) Relative fluorescence intensity of N-CQDs at different ion concentrations.

经研究发现, 向 N-CQDs 溶液中加入不同浓度的 STPP 溶液以后, 体系的荧

光强度如图 3-8 (A) 所示。可以发现, 随着溶液中 STPP 浓度的增加, N-CQDs 在 550 nm 处的荧光信号逐渐增强。在这个过程中, 每次测量的荧光激发波长都固定为 466 nm。此外, 计算发现加入 STPP 前后荧光发射峰的强度比值与 STPP 浓度有着很好的线性关系, 如图 3-8 (B) 所示。通过线性拟合得到的线性回归方程为:

$$y = 1.054 + 0.1729x \quad (3-1)$$

式中  $y$  为加入 STPP 后 N-CQDs 荧光强度 ( $F$ ) 与 N-CQDs 初始荧光强度值 ( $F_0$ ) 的比值,  $x$  为 STPP 的浓度, 二者之间的相关系数  $R^2=0.9982$ 。

计算了该检测方法的检测下限, 依据以下公式:

$$LOD = 3\delta/k \quad (3-2)$$

式中,  $\delta$  是空白样品的标准偏差,  $k$  是线性回归方程的斜率, 根据计算得出最低检测限为  $0.024 \mu\text{M}$ 。检测范围为  $0.067\sim 1.96 \mu\text{M}$ 。同时, 与其他已发表的 STPP 检测方法进行了对比, 结果如 (表 3-3) 所示。

表 3-3 不同 STPP 检测方法的比较

Table 3-3 Comparison of different STPP detection methods

| Number | Methods                      | Linear                                        | LOD<br>(C/ $\mu\text{M}$ ) | Refs      |
|--------|------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------|-----------|
|        |                              | concentration<br>range<br>(C/ $\mu\text{M}$ ) |                            |           |
| 1      | CL                           | 0.7~700                                       | 0.50                       | [153]     |
| 2      | Chemiluminescence            | 0~50                                          | 0.54                       | [147]     |
| 3      | RTP                          | 8~320                                         | 2.70                       | [169]     |
| 4      | Spectrofluorimetry           | 1~120                                         | 0.27                       | [170]     |
| 5      | Fluorescent nanoprobe        | 0~50                                          | 0.14                       | [171]     |
| 6      | Fluorescence probe<br>method | 0.067~1.96                                    | 0.024                      | This work |

为了进一步探究 N-CQDs 对 STPP 的选择性, 并研究 N-CQDs@STPP 体系在存在其他食品添加剂时的抗干扰性能, 本研究选取了阿斯巴甜 (ASP)、脱氢乙酸钠 (NADH)、纽甜 (NEO)、硫氰酸钠 (STC)、甜蜜素 (CYC)、甜菊糖苷 (SG)、

焦亚硫酸钠 (SMB)、安赛蜜 (ACE)、三聚氰胺 (MA)、三氯蔗糖 (SUC)、硼砂 (Bx)、日落黄 (SY)、抗坏血酸 (AA)、山梨酸钾 (PS)、姜黄素 (CM)、喹啉黄 (QY)、柠檬黄 (TZ) 以及孔雀石绿 (MG) 多种不同的食品添加剂进行了测试, 结果如图 3-8 (C) 所示。观察发现, 只有加入 STPP 才能显著增强 N-CQDs 的荧光, 而其他食品添加剂的加入几乎不会影响 N-CQDs 的荧光强度。这表明该 N-CQDs 对 STPP 有着良好的选择性。此外, 还可以从图中看出其他食品添加剂的存在对 STPP 的检测几乎没有影响, 表明 N-CQDs@STPP 体系具有着良好的抗干扰能力。

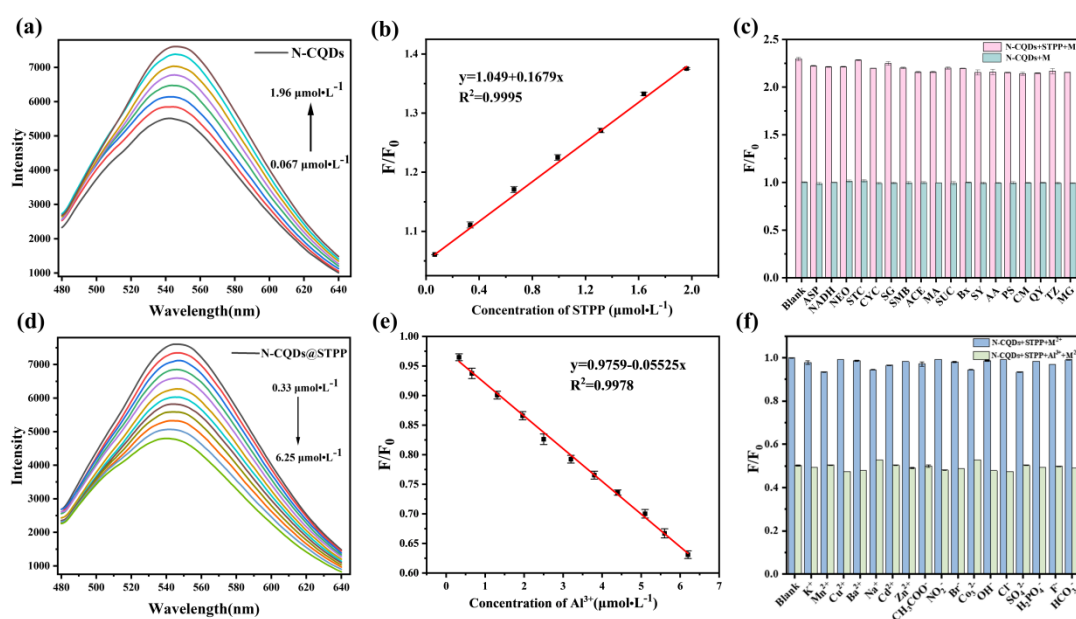


图 3-8 (A) 不同浓度 STPP 加入 N-CQDs 溶液后的荧光发射光谱图; (B) N-CQDs 荧光强度与 STPP 浓度之间的线性关系; (C) 不同食品添加剂对 N-CQDs 荧光性质影响; (D) 不同浓度  $\text{Al}^{3+}$  加入 N-CQDs@STPP 体系后的荧光发射光谱图; (E) N-CQDs@STPP 体系荧光强度与  $\text{Al}^{3+}$  浓度之间的线性关系; (F) N-CQDs@STPP 对  $\text{Al}^{3+}$  的特异性选择。

Fig. 3-8 (A) Fluorescence emission spectra of N-CQDs solution after addition of different concentrations of STPP; (B) linear relationship between fluorescence intensity of N-CQDs and STPP concentration; (C) effect of different food additives on the fluorescence properties of N-CQDs; (D) fluorescence emission spectra of different concentrations of  $\text{Al}^{3+}$  added to N-CQDs@STPP system; (E) linear relationship between fluorescence intensity and STPP concentration of N-CQDs@STPP system linear relationship between fluorescence intensity and  $\text{Al}^{3+}$  concentration; (F) specific selection of N-CQDs@STPP system for  $\text{Al}^{3+}$ .

到目前为止, 对食品添加剂 STPP 的检测鲜有报道, 本研究首次使用 N-CQDs 所构建的荧光探针来直接检测 STPP, 相较于其他检测方法而言, 本文所构建的荧光探针具有简便、灵敏并且对环境友好等优点, 表明该方法在未来 STPP 的检

测中有很大的应用潜力。

### 3.3.4 N-CQDs@STPP 体系对 $\text{Al}^{3+}$ 的检测

向 N-CQDs@STPP 溶液中加入不同浓度的  $\text{Al}^{3+}$  溶液以后，体系的荧光强度如图 3-8 (D) 所示。在此之前已经证实 N-CQDs 与  $\text{Al}^{3+}$  之间几乎没有作用。图中结果表明，随着  $\text{Al}^{3+}$  的加入 N-CQDs@STPP 体系的荧光强度逐渐降低。图 3-8 (E) 显示了  $F$  与  $F_0$  的比值与  $\text{Al}^{3+}$  之间有着良好的线性关系。通过线性拟合得到的线性回归方程为：

$$\frac{F}{F_0} = 0.9759 - 0.05525x \quad (3-3)$$

在这个公式中， $F_0$  代表 N-CQDs@STPP 系统的起始荧光强度值，而  $F$  代表加入  $\text{Al}^{3+}$  后系统的荧光强度， $x$  则表示  $\text{Al}^{3+}$  的浓度 ( $\mu\text{M}$ )，它们之间的相关系数为  $R^2 = 0.9978$ 。依据上述方法计算出该检测方法的检测限为：0.24  $\mu\text{M}$ ，检测范围为 0.33~6.25  $\mu\text{M}$ 。与其他已发表的  $\text{Al}^{3+}$  检测方法进行了对比，结果如 (表 3-4) 所示。

表 3-4 不同  $\text{Al}^{3+}$  检测方法的比较

Table 3-4 Comparison of different  $\text{Al}^{3+}$  detection methods

| Number | Methods                                                   | Linear<br>concentration range<br>(C/ $\mu\text{M}$ ) | LOD<br>(C/ $\mu\text{M}$ ) | Refs      |
|--------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------|-----------|
| 1      | Gold nanoparticles                                        | 0.5~6.0                                              | 0.20                       | [172]     |
| 2      | Naphthalimide based<br>organic nanoparticles              | 0~7.0                                                | 0.68                       | [173]     |
| 3      | Alizarin red S-<br>functionalized silver<br>nanoparticles | 1~5.3                                                | 0.12                       | [174]     |
| 4      | Spectrofluorimetric<br>method based on luteolin           | 0.65~40                                              | 0.50                       | [175]     |
| 5      | Fluorescence probe<br>method                              | 0.33~6.25                                            | 0.24                       | This work |

接着，为探究 N-CQDs@STPP 体系对  $\text{Al}^{3+}$  的选择性以及 N-CQDs@STPP@ $\text{Al}^{3+}$  整个体系的抗干扰能力，本研究选取 17 种不同阴、阳离子来进行测试，如图 3-8 (F) 所示。图中结果显示，只有  $\text{Al}^{3+}$  的加入能够明显猝灭 N-CQDs@STPP 体系的荧光，其他离子的加入对其几乎没有影响，说明了 N-CQDs@STPP 体系对  $\text{Al}^{3+}$  有着良好的选择性。此外，研究发现，N-CQDs@STPP/ $\text{Al}^{3+}$  的整个体系几乎不受添加各种阴离子和阳离子的影响，这表明 N-CQDs@STPP@ $\text{Al}^{3+}$  体系有着很好的抗干扰能力，说明该 N-CQDs@STPP 体系对  $\text{Al}^{3+}$  的检测具有实际的应用价值。

### 3.3.5 实际样品中 STPP 的检测

为了验证本研究所构建的荧光探针在实际应用中的可适性，对面包样品中的 STPP 进行了检测。结果显示，从当地超市购买的面包样品中 STPP 的浓度为  $0.05 \mu\text{M}$ 。此外，还进行了回收实验，根据标准添加回收法计算出 STPP 的回收率为 98.03~102.4%，平均回收率为 99.94%，如（表 3-5）所示。这些数据表明，本研究所开发的荧光探针可用于面包样品中 STPP 的检测，在食品分析中具有很大的应用潜力。

表 3-5 根据标准添加回收法计算的回收率 ( $n = 3$ )

Table 3-5 Recovery rate calculated according to the standard addition recovery method ( $n = 3$ )

| Number | Actual<br>Concentration<br>( $\text{C}/\mu\text{M}$ ) | Detection<br>Concentration<br>( $\text{C}/\mu\text{M}$ ) | Recovery<br>(%) | Average<br>Recovery<br>(%) |
|--------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------|
| 1      | 1.0                                                   | 1.02                                                     | 102.0           | 100.2                      |
| 2      | 1.5                                                   | 1.51                                                     | 100.7           |                            |
| 3      | 2.0                                                   | 1.99                                                     | 99.5            |                            |
| 4      | 2.5                                                   | 2.53                                                     | 101.2           |                            |
| 5      | 3.0                                                   | 2.93                                                     | 97.7            |                            |

### 3.3.6 作用机制

#### 3.3.6.1 N-CQDs 检测 STPP 的作用机制

图 3-9 (A-D) 为加入 STPP 前后 N-CQDs 的透射电镜图像, 可以看出, STPP 的加入导致 N-CQDs 发生了明显的聚集。

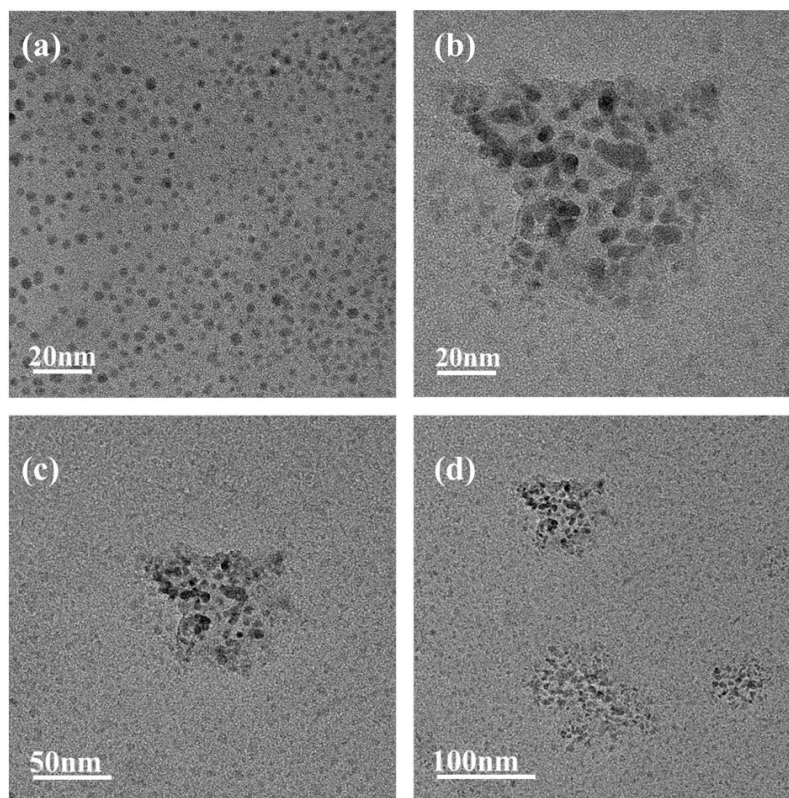


图 3-9 (A) N-CQDs 溶液的透射电子显微镜图像; (B, C, D) 分别为加入 STPP 后 N-CQDs@STPP 溶液的透射电子显微镜图像。

Fig. 3-9 (A) Transmission electron microscopy image of N-CQDs solution; (B, C, D) Transmission electron microscopy images of N-CQDs@STPP solution after addition of STPP, respectively.

为了研究其根本原因, 我们分别测试了加入 STPP 前后体系的荧光寿命, 具体结果见图 3-10 (A)。N-CQDs 的荧光寿命为 6.62 ns, N-CQDs@STPP 体系的荧光寿命为 6.27 ns 几乎没有发生变化。可以得出, STPP 是与基态 N-CQDs 表面的基团发生的作用从而不改变其荧光寿命。图 3-10 (B) 为 N-CQDs、STPP 以及 N-CQDs@STPP 溶液的红外光谱图, 从图中可以看出当 STPP 加入 N-CQDs 溶液以后, STPP 在  $900\text{ cm}^{-1}$  处的 P-O-C 键以及在  $1140\text{ cm}^{-1}$  处的 P-O 键消失了, 这

表明 STPP 与 N-CQDs 表面功能基团之间发生了相互作用。

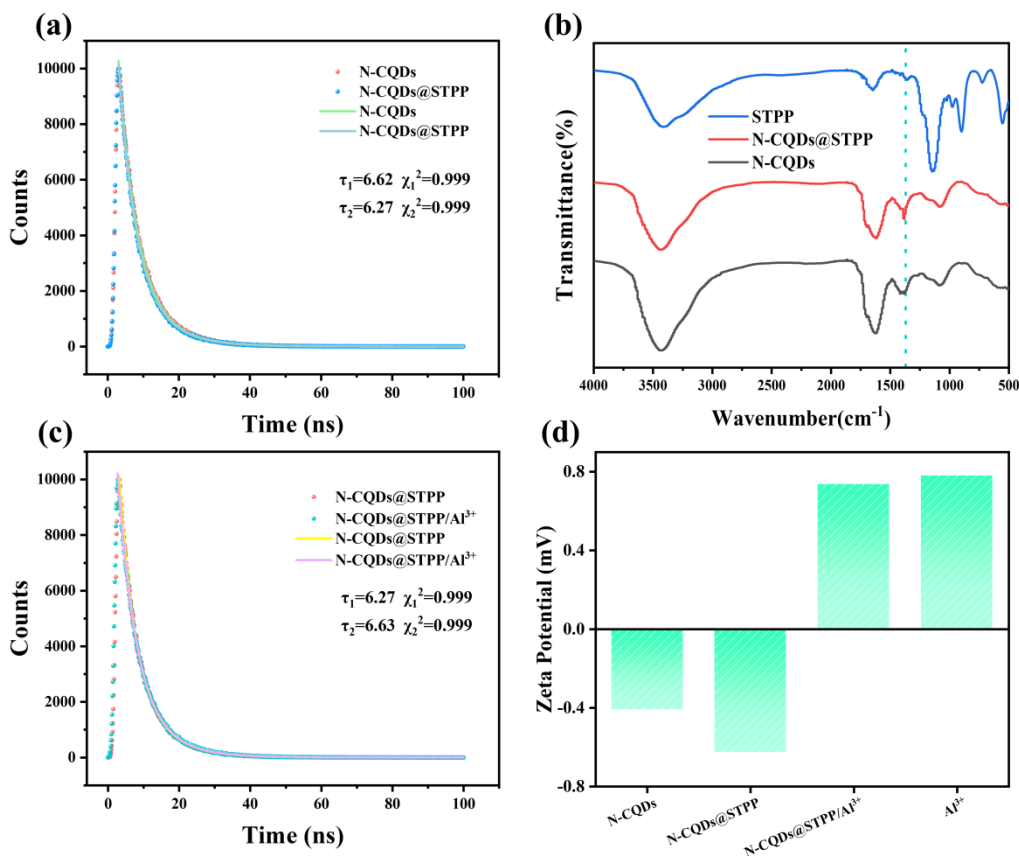


图 3-10 (A) 单独 N-CQDs 以及加入 STPP 后 N-CQDs@STPP 体系的荧光寿命对比及其拟合情况; (B) N-CQDs、STPP 和 N-CQDs@STPP 三者的红外光谱图; (C) N-CQDs@STPP 和 N-CQDs@STPP/ $\text{Al}^{3+}$  体系的荧光寿命对比及其拟合情况; (D) N-CQDs、N-CQDs@STPP、 $\text{Al}^{3+}$  以及 N-CQDs@STPP/ $\text{Al}^{3+}$  的 Zeta 电位。

Fig. 3-10 (A) Comparison of fluorescence lifetimes of N-CQDs alone and the N-CQDs@STPP system with the addition of STPP and its fitting; (B) IR spectra of N-CQDs, STPP and N-CQDs@STPP; (C) Comparison of fluorescence lifetimes of N-CQDs@STPP and N-CQDs@STPP/ $\text{Al}^{3+}$  systems and their fitting situation; (D) Zeta potentials of N-CQDs, N-CQDs@STPP,  $\text{Al}^{3+}$ , and N-CQDs@STPP/ $\text{Al}^{3+}$ .

STPP 的显著特点是其结构中含有大量含氧基团, 如图 3-11 所示。这些基团可以与 CQDs 表面的功能基团 (包括 C-H、O-H 和 N-H) 建立多个氢键。这种氢键作用不仅牢固地连接了 STPP 和 N-CQDs, 还有效地限制了 N-CQDs 表面分子的自由振动和旋转。因此, 这种分子间的相互作用导致了 N-CQDs 的聚集, 从而引发了荧光聚集诱导增强现象<sup>[176]</sup>, 这与红外光谱图所表现的结果一致。

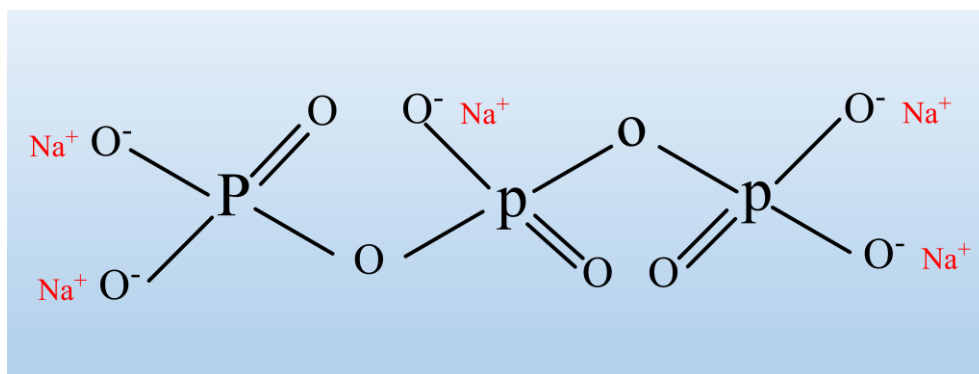


图 3-11 STPP 的结构式

Fig. 3-11 Structural formula of STPP

为了更全面地揭示这一现象，我们采用原子力显微镜拍摄了在加入 STPP 前后的 N-CQDs 表面微观结构的图像，结果见图 3-12 (A-D)。明显可见，STPP 的加入引发了 N-CQDs 的显著聚集。红外光谱谱图以及 N-CQDs 形貌的变化进一步支撑 STPP 是在基态时与 N-CQDs 表面基团发生了相互作用。这一观察结果与透射电镜的观察结果相一致，进一步加强了我们研究结果的可信度和可靠性。

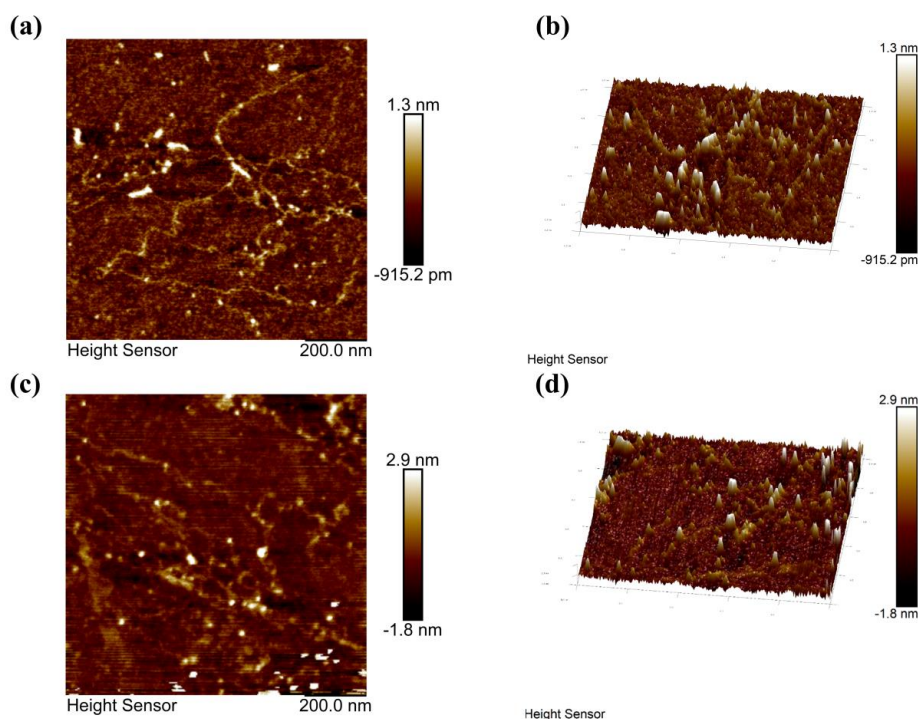


图 3-12 (A, B) N-CQDs 溶液的原子力显微镜 (AMF) 图像; (C, D) 加入 STPP 后 N-CQDs@STPP 系统的原子力显微镜 (AMF) 图像。

Fig. 3-12 (A, B) AFM images of N-CQDs solution; (C, D) AFM images of the N-CQDs@STPP system after the addition of STPP.

### 3.3.6.2 $\text{Al}^{3+}$ 加入后 N-CQDs 荧光恢复的作用机制

从图 3-13 (A-D) 中可以明显地看出, 随着  $\text{Al}^{3+}$  的加入使得原本已经发生聚集的 N-CQDs 又变得分散开来。分别测试了加入  $\text{Al}^{3+}$  前 N-CQDs@STPP 和加入  $\text{Al}^{3+}$  后 N-CQDs@STPP/ $\text{Al}^{3+}$  体系的荧光寿命, 如图 3-10 (C) 所示。结果显示, N-CQDs@STPP 的荧光寿命为 6.27 ns, N-CQDs@STPP/ $\text{Al}^{3+}$  体系的荧光寿命为 6.63 ns, 表明  $\text{Al}^{3+}$  的加入破坏了 N-CQDs 的聚集状态, 并与透射电镜图像结果相一致。为了更好说明这一现象, 本研究分别测试了 N-CQDs、N-CQDs@STPP、N-CQDs@STPP/ $\text{Al}^{3+}$  以及  $\text{Al}^{3+}$  的 Zeta 电位, 如图 3-10 (D) 所示。图中结果显示,  $\text{Al}^{3+}$  带有较强的正电荷, N-CQDs@STPP 带有明显的负电荷, 这表明两者之间存在着较强的静电相互作用, 表明  $\text{Al}^{3+}$  有靠近 N-CQDs@STPP 体系的趋势。当  $\text{Al}^{3+}$  离子靠近 N-CQDs@STPP 体系时, 由于配位作用, STPP 与  $\text{Al}^{3+}$  之间形成稳定的配合物。这种配位反应使得与 N-CQDs 结合的 STPP 减少, 导致 N-CQDs 从原先的聚集状态恢复到分散状态<sup>[177]</sup>。综合来看,  $\text{Al}^{3+}$  的加入破坏了 N-CQDs 的聚集状态, 使得 N-CQDs 重新分散, 进而导致荧光强度逐渐降低。二者透射电镜图像则更加直观地证实了这一现象。

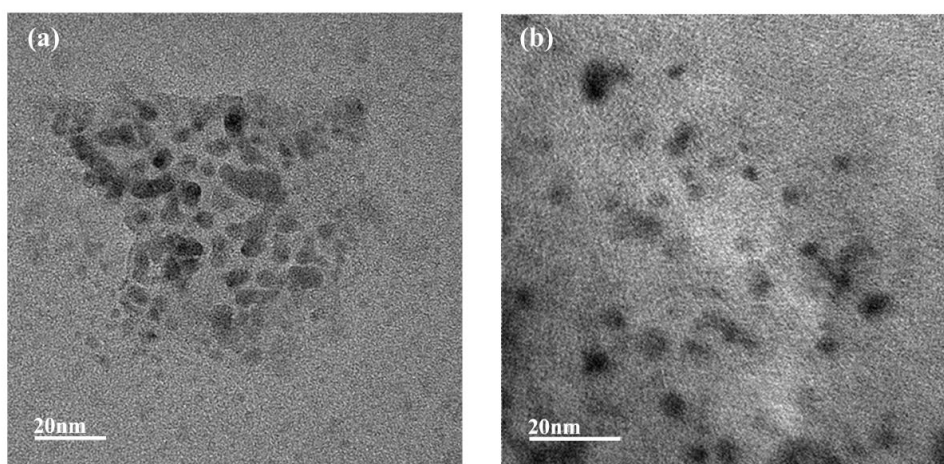


图 3-13 (A) N-CQDs@STPP 溶液的透射电子显微镜图像; (B) 加入  $\text{Al}^{3+}$  后 N-CQDs@STPP/ $\text{Al}^{3+}$  系统的透射电子显微镜图像。

Fig. 3-13 (A) Transmission electron microscopy image of N-CQDs@STPP solution; (B) Transmission electron microscopy images of the N-CQDs@STPP/ $\text{Al}^{3+}$  system after addition of  $\text{Al}^{3+}$ .

### 3.4 本章总结

本项研究使用简单的水热法制备了一种氮掺杂碳量子点 (N-CQDs)，将 N-CQDs 作为荧光探针用来检测食品添加剂 STPP 以及  $Al^{3+}$ ，研究发现，向 N-CQDs 中加入 STPP 以后 N-CQDs 的荧光强度逐渐增强，经过探究，这一现象的产生是由于 N-CQDs 表面的官能团和 STPP 之间形成了大量的氢键，氢键的形成限制了 N-CQDs 表面的振动和旋转过程，诱发了聚集诱导增强效应所致。在后面研究中，我们还发现，将  $Al^{3+}$  加入到 N-CQDs@STPP 的体系中时，N-CQDs 的荧光逐渐恢复，其原因是 STPP 与  $Al^{3+}$  之间形成稳定的配合物。这种配位反应使得与 N-CQDs 结合的 STPP 减少，使得 N-CQDs 重新分散，荧光恢复。这项研究首次利用碳点直接检测食品添加剂 STPP，不仅为今后 STPP 的检测提供了一种新颖而有效的方法，还拓展了 CQDs 在食品安全领域的应用。

## 第 4 章 N-CQDs 的合成及其在检测食品中硼砂和磷酸二氢铵中的应用

### 4.1 引言

硼砂 (Bx), 作为四硼酸钠的十水合物, 其食品安全风险源于独特的晶体结构与生物毒性机制, 对人体健康危害极大<sup>[178]</sup>。世界各国大多明令禁止将其作为食品添加剂。然而, 现实中硼砂中毒案例却屡见不鲜。在市面上, 肉类、凉皮类、面制品等食物常常成为不法商家添加硼砂的对象。这是由于添加硼砂后, 肉类外观会显得更为新鲜; 凉皮类的口感会变得更加筋道, 且在运输过程中不易破碎; 面制品则会变得色泽亮丽、韧度高且久煮不糊。如此一来, 消费者在日常生活中稍有不慎, 便可能误食含硼砂的食品。当人体摄入硼砂后, 硼砂在胃酸环境下发生水解 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaCl}$ ), 生成的三质子酸, 可引发多重病理效应: 急性毒性表现为消化道黏膜腐蚀, 引发恶心、呕吐等症状, 影响营养物质的摄取与消化。慢性暴露导致血清硼浓度升高时, 会影响骨骼健康, 增加骨质疏松等骨骼疾病的发病风险<sup>[179, 180]</sup>。而过量摄入硼砂, 还会对神经系统造成损害, 出现头痛、头晕、记忆力减退等症状。此外, 人体的心血管系统以及肝肾功能也会遭受严重损伤<sup>[181]</sup>。基于此, 开发一种用来检测食品中 Bx 的方法已刻不容缓。现已有的检测方法有离子色谱法 (IC)<sup>[182]</sup>、原子吸收光谱法 (AAS)<sup>[183]</sup>、电化学法<sup>[184, 185]</sup>、质谱法<sup>[186]</sup>以及紫外可见分光光度法 (UV-Vis)<sup>[187]</sup>, 尽管这些方法都可以用来检测 Bx, 但其都有着一定的局限性, 例如: IC 法需要专业的色谱仪器和耗材, 设备投资较高, 并且某些食品样品可能需要复杂的预处理过程才能达到良好的分离效果, 不适合需要快速检测的情况。AAS 法需要用到原子吸收光谱仪器, 不仅价格昂贵而且操作复杂, 还需要专业的操作人员在操作过程中对各种干扰因素进行控制, 非常考验操作人员的手法。UV-Vis 法容易受干扰物质的影响, 在低浓度的样品中, 检测精度较低等等。因此, 开发一种快速便捷、成本低以及高效灵敏的 Bx 检测方法显得尤为重要, 这对于保障食品安全、守护公众健康具有至关重要的意义。

作为新型零维碳基纳米材料 (尺寸<10 nm), 荧光 CQDs 凭借其独特的电子

限域效应和表面缺陷态发光机制，近年来在分析传感领域引发广泛关注<sup>[188]</sup>。与传统半导体量子点相比，CQDs 以碳为核心骨架，表面富含羧基、氨基等可修饰基团，兼具低细胞毒性、优异生物相容性及抗光漂白性<sup>[189]</sup>。其荧光特性可通过前驱体选择和合成路径可以调控等优点，已被应用于生物医学<sup>[190]</sup>、光电器件<sup>[191]</sup>、环境检测<sup>[192]</sup>、化学传感<sup>[193]</sup>、能源储存以及农业<sup>[194]</sup>等各个领域。在食品安全领域，CQDs 已成功用于重金属离子（如  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ ）和生物胺的痕量检测，其表面工程化策略（如分子印迹、适配体修饰）为复杂基质中多目标物同步识别提供了创新解决方案<sup>[195]</sup>。

本文采用无水柠檬酸、三乙基四胺和苯甲酸为原料，通过简便的水热法成功制备了氨基功能化碳量子点(N-CQDs)，并将其应用于食品中硼砂(Bx)的检测。研究发现，随着硼砂(Bx)的加入，N-CQDs 的荧光强度逐渐减弱。进一步向 N-CQDs-Bx 体系中加入食品添加剂磷酸二氢铵(ADP)，结果表明，荧光强度逐渐回升，N-CQDs 的荧光逐步恢复。基于这一现象，本研究构建了一种能够同时检测食品中硼砂(Bx)和食品添加剂磷酸二氢铵(ADP)含量的荧光探针。深入研究表明，该探针对硼砂和磷酸二氢铵均表现出较高的灵敏度和选择性。

4.2 实验部分

4.2.1 试剂与仪器

试剂：

表 4-1 主要实验试剂  
Table 4-1 Main experimental reagents

| 药品名称  | 纯度 | 生产厂家            |
|-------|----|-----------------|
| 无水柠檬酸 | AR | 合肥拜尔迪化学科技有限公司   |
| 苯甲酸   | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 脱氢乙酸钠 | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 阿斯巴甜  | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 靛蓝胭脂红 | AR | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 安赛蜜   | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |

(续) 表 4-1 主要实验试剂

Table 4-1 Main experimental reagents

| 药品名称  | 纯度 | 生产厂家            |
|-------|----|-----------------|
| 三氯蔗糖  | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 三聚磷酸钠 | AR | 合肥拜尔迪化学科技有限公司   |
| 纽甜    | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 硫氰酸钠  | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 甜蜜素   | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |

除了这些试剂外其他所用试剂与第 2 章 2.2.1 相同。

仪器：本章用到的仪器和第 2 章 2.2.1 所提及的相同。

#### 4.2.2 N-CQDs 的制备

使用简单、便捷的水热合成法，以无水柠檬酸、苯甲酸以及三乙基四胺为前驱体制备出 N-CQDs。详细步骤如下：首先，溶解无水柠檬酸和苯甲酸于去离子水中，形成前驱体溶液；然后逐滴加入三乙基四胺（TETA），并搅拌至形成透明溶液。接着，溶液转移至反应釜，进行水热反应，温度为 180 °C，反应 8 h。反应后通过离心去除大颗粒杂质，并用透析法去除小分子杂质，最后通过真空冷冻干燥或旋转蒸发浓缩得到 N-CQDs 粉末。最后，调节浓度并通过超声处理配制均匀分散液。

#### 4.2.3 优化 N-CQDs 制备条件

为了制备出性能、形貌以及各方面都比较优良的 N-CQDs，本研究对其合成条件进行了探究，确定了合成 N-CQDs 的时间、温度以及 pH，并探究了贮存时间对 N-CQDs 荧光性能的影响。

#### 4.2.4 对 Bx 和 ADP 的检测

在进行 N-CQDs 检测硼砂（Bx）及磷酸二氢铵（ADP）的实验中，先准备多支 5 mL 比色皿，向其中分别加入 10  $\mu$ L 浓度为 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 N-CQDs 水溶液，再加入不同量浓度为 10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup> 的硼砂（Bx）水溶液，用去离子水稀释定容至 3 mL，在激发波长 350 nm、测试电压 500 V 的条件下测量荧光光谱，记录 N-CQDs

荧光下降数据，之后向各比色管加入一定量同浓度（ $10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）的磷酸二氢铵（ADP）水溶液，摇匀后再次在相同条件下测量荧光光谱，记录 N-CQDs 荧光恢复数据，最后整理分析荧光强度变化与硼砂（Bx）、磷酸二氢铵（ADP）浓度的关系以实现检测。

#### 4.2.5 N-CQDs 选择性与抗干扰能力探究

为了能够全面且深入地研究 N-CQDs 在实际应用场景中的选择性表现，我们特意在保持各项检测条件完全一致的前提下，精心选取了一系列在食品工业领域中广泛使用且浓度均为  $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的常见食品添加剂，以此来替代原本实验体系中的硼砂（Bx），从而系统地观察 N-CQDs 对不同物质的响应特性。与此同时，为了能够精准且客观地评估 N-CQDs 在复杂环境下抵御外界干扰的能力，我们还向 N-CQDs 体系中引入了多种在自然环境和生物体内普遍存在的常见阴、阳离子，旨在模拟更为真实且复杂的应用环境，进而深入剖析 N-CQDs 在面对多种潜在干扰因素时的稳定性和特异性。

#### 4.2.6 实际样品的预处理

为对新鲜猪肉样品中的硼砂进行后续检测，需对其进行细致处理，具体操作步骤为：首先，准确称取 5 g 新鲜猪肉的瘦肉部分，需剔除其中可见的脂肪与筋膜。接着，使用手术剪将处理后的猪肉剪成体积约为  $2\text{mm}^3$  的小块，随后将这些小块置于冷冻干燥机中进行快速干燥处理。待干燥完成后，把样品转移至研钵内，充分研磨成细粉。之后，向研磨好的猪肉细粉末中加入 20 mL 超纯水，使粉末充分溶解于水中。将混合溶液转移至离心管，使用离心机以 10,000 rpm 的转速离心 5 min，借助离心力使上清液与沉淀分离。分离完成后，将上清液通过孔径为  $0.22\text{ }\mu\text{m}$  的水系滤膜进行过滤，收集过滤后的澄清滤液，保证其为纯净的水相。最后，将澄清滤液用去离子水稀释 10 倍，将稀释后的溶液置于  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  环境下冷藏保存。

## 4.3 结果和讨论

### 4.3.1 N-CQDs 的表征

在对 N-CQDs 进行表征前,我们通过前期一系列系统且严谨的实验探究,确定了合成 N-CQDs 的最佳条件。合成温度为 180 °C,合成时间为 7 h,体系的最适 pH 值为 6。用此条件下合成的 N-CQDs 来开展后续的研究。同时,我们重点考察了储存时间对其荧光强度的影响。检测结果显示,储存时间对 N-CQDs 荧光强度的影响微乎其微,如图 4-1 所示。这一结果充分表明, N-CQDs 具有良好的稳定性,能够在一定时间内保持其荧光性能,为在实际应用中提供了可靠的保障。

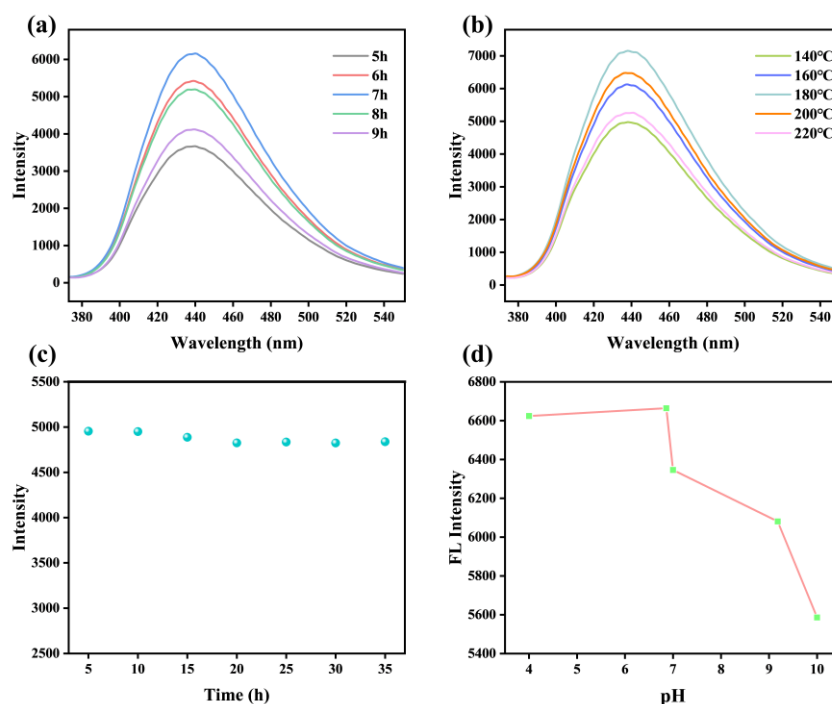


图 4-1 (A) 不同合成时间下 N-CQDs 的荧光谱图; (B) 不同合成温度下 N-CQDs 的荧光谱图; (C) 存放时间对 N-CQDs 荧光强度的影响; (D) 不同 pH 所对应的 N-CQDs 的荧光强度。

Fig. 4-1 (A) Fluorescence spectra of N-CQDs under different synthesis times; (B) Fluorescence spectra of N-CQDs at different synthesis temperatures; (C) The influence of storage time on the fluorescence intensity of N-CQDs; (D) The fluorescence intensity of N-CQDs corresponding to different pH values.

通过图 4-2 (A,B) N-CQDs 透射电镜 (TEM) 图像可以观察到, 该 N-CQDs 呈近似球形或类球形, 颗粒分散性良好, 无明显团聚现象。从图 4-2 (C) N-CQDs

的 HR-TEM 图像中可以看出, 单个 N-CQDs 颗粒中可见清晰的晶格条纹, 所测晶格间距为 0.233 nm, 表明碳核具有部分石墨化结构。通过统计 150 个 N-CQDs 颗粒作出如图 4-2 (D) 所示的粒径分布图, 图中结果显示, 该量子点的粒径主要集中于 2.0-4.5 nm 范围内, 平均粒径为 3.2 nm。

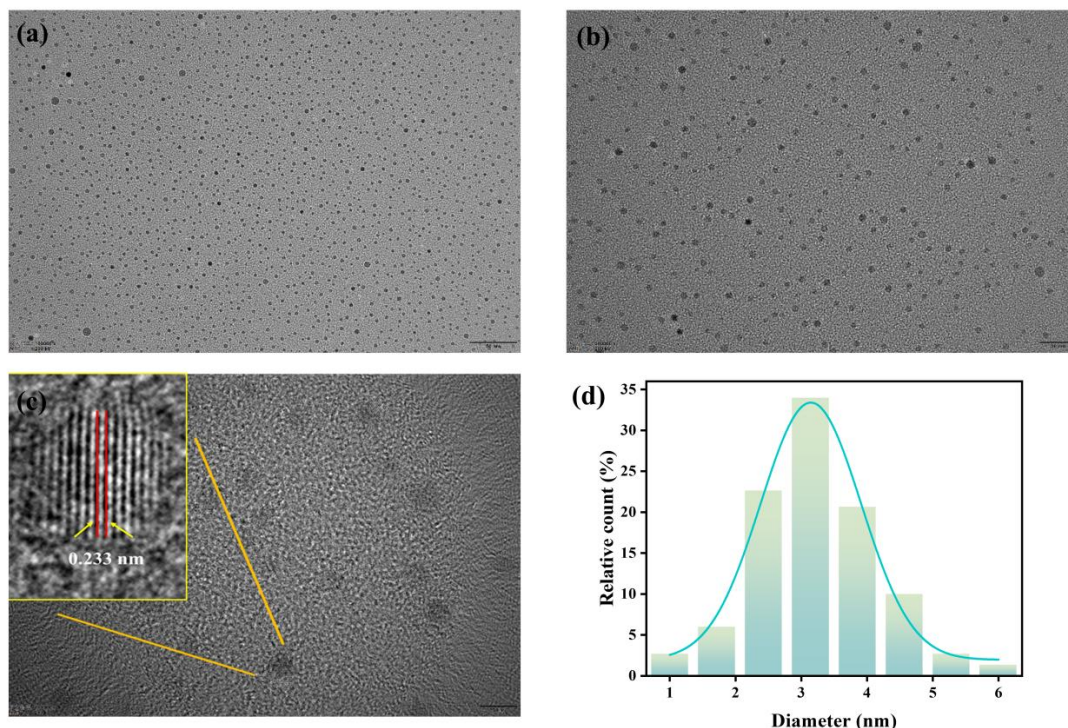


图 4-2 (A, B) N-CQDs 在不同放大倍数下的透射电镜图; (C) N-CQDs 的高分辨透射电镜图; (D) 150 个 N-CQDs 颗粒的粒径分布图。

Fig. 4-2 (A, B) show the transmission electron microscopy (TEM) images of N-CQDs at different magnifications; (C) is the high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) image of N-CQDs; (D) is the particle size distribution diagram of 150 N-CQDs particles.

图 4-3 (A) 显示的是 N-CQDs 的红外光谱图 (FTIR)。图中显示其表面富含 N-H/O-H ( $3542\text{ cm}^{-1}$ )、C=C ( $1638.72\text{ cm}^{-1}$ ) 及 C-O/C-N ( $1078.18\text{ cm}^{-1}$ ) 官能团, 表明碳核由  $\text{sp}^2$  杂化碳网络构成并包裹含氧/氮功能层; 图 4-3 (B) 为 N-CQDs 的紫外吸收光谱, 可以看出, 在 350 nm 左右有个特征吸收峰。该特征峰源于碳核  $\pi$ - $\pi$  跃迁与表面基团 n- $\pi$  跃迁的协同作用。图 4-3 (C) 显示了 N-CQDs 的 X 射线衍射谱图, 图中显示, 以  $2\theta=24.5^\circ$  为中心的衍射峰, 对应于石墨晶体的 (002) 面, 表明该 N-CQDs 中具有部分石墨化结构。图 4-3 (D) 为 N-CQDs 的拉曼光谱图, 图中在  $1344\text{ cm}^{-1}$  和  $1577\text{ cm}^{-1}$  处有两个特征峰, 分别对应于 D 峰和 G 峰, 且两个峰的比值为 0.852 小于 1, 表明在该 N-CQDs 中碳组分石墨化良好<sup>[139, 164]</sup>,

<sup>165]</sup>。拉曼结果与 XRD 结果相一致。这种核-壳结构（石墨化内核+官能化外壳）赋予 N-CQDs 优异的荧光性能及表面反应活性，为后面 Bx 的检测提供了结构基础。

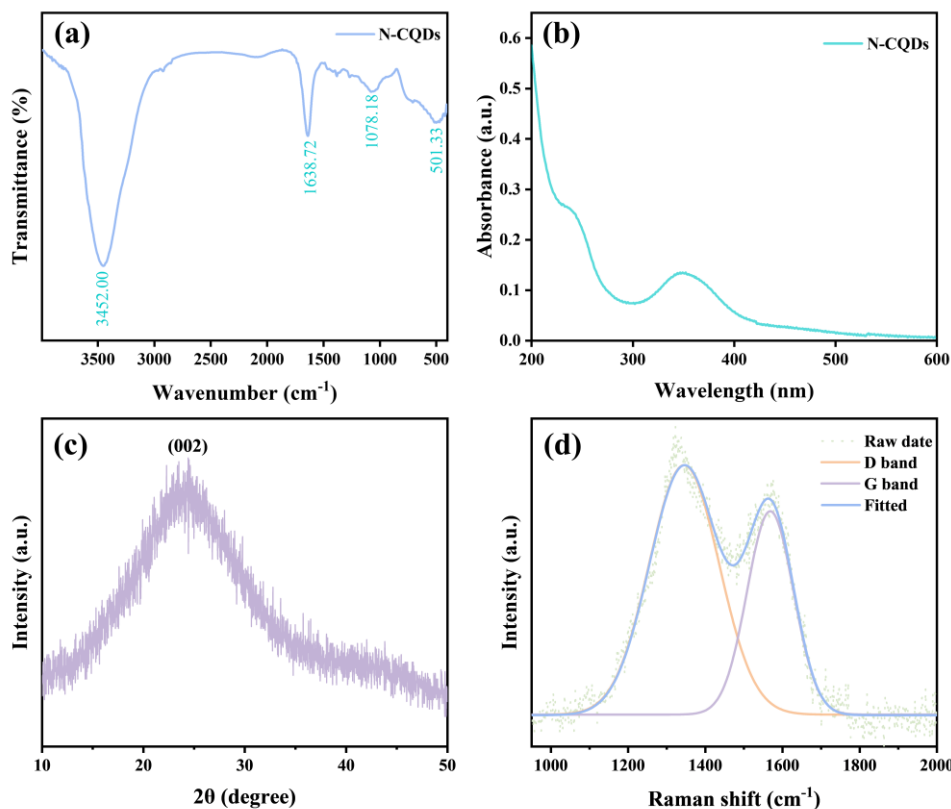


图 4-3 (A) N-CQDs 的红外光谱图；(B) N-CQDs 的紫外吸收光谱图；(C) N-CQDs 的 X 射线衍射谱图；(D) N-CQDs 的拉曼光谱图。

Fig. 4-3 (A) is the infrared spectrum of N-CQDs; (B) is the ultraviolet absorption spectrum of N-CQDs; (C) is the X-ray diffraction pattern of N-CQDs; (D) is the Raman spectrum of N-CQDs.

基于 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析 (图 4-4)，氮掺杂碳量子点 (N-CQDs) 的结构特征可系统解析如下：全谱扫描 (图 4-4 A) 证实材料由碳 (C)、氮 (N)、氧 (O) 三种元素构成，其中高分辨率 C1s 谱 (图 4-4 B) 在 284.52 eV、286.12 eV 处分别对应 C-C/C=C ( $sp^2/sp^3$  碳网络)、C-O/C-N (羟基/氨基键合) 的化学键态，表明碳骨架具有多元化学环境；N1s 谱 (图 4-4C) 通过 399.59 eV (C-N 键) 和 401.42 eV (N-H 键) 的分峰拟合，揭示氮元素通过共价键嵌入碳基体并形成表面氨基活性位点；O1s 谱 (图 4-4D) 中 531.5 eV (C=O) 和 532.92 eV (C-OH) 的特征峰进一步证实表面富含羧基和羟基官能团。这种多官能团协同修饰的界面特性，赋予 N-CQDs 优异的水分散性与化学可调性。

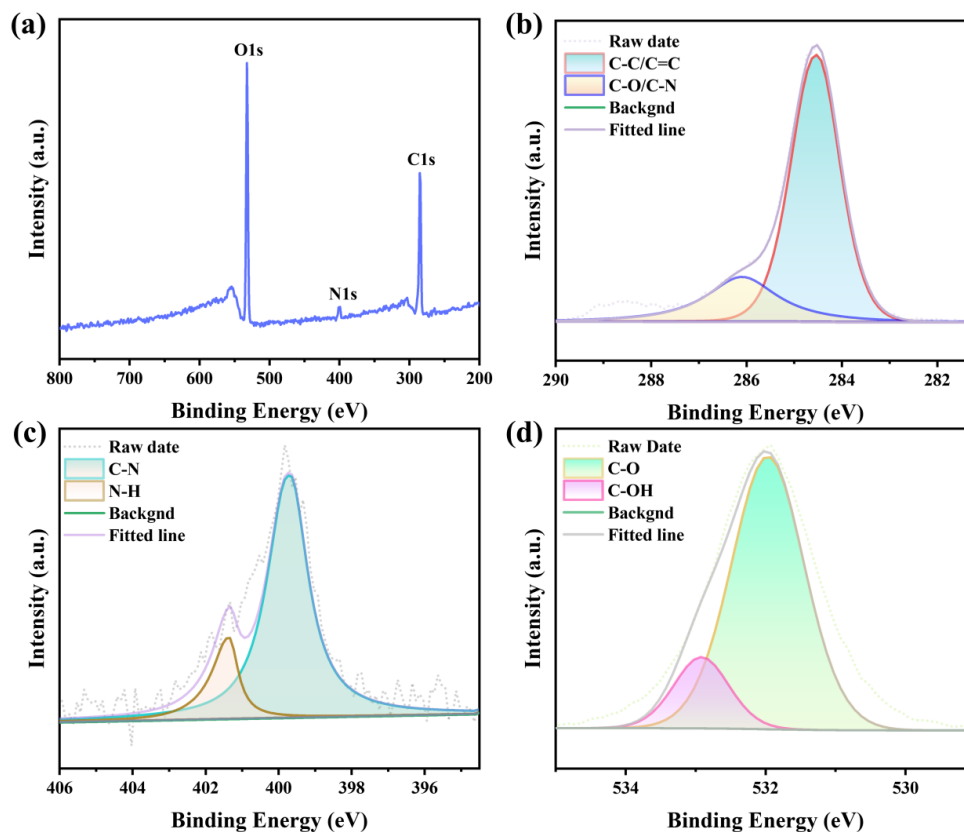


图 4-4 (A) N-CQDs 的全谱扫描 XPS; (B) N-CQDs 的 C1s 光谱; (C) N-CQDs 的 N1s 光谱; (D) N-CQDs 的 O1s 光谱。

Fig. 4-4 (A) Full-spectrum scanning X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of N-CQDs; (B) C1s spectrum of N-CQDs; (C) N1s spectrum of N-CQDs; (D) O1s spectrum of N-CQDs.

基于荧光光谱数据(图 4-5),可观察到 N-CQDs 的光学特性:激发光谱(EX, 图 4-5A 蓝色曲线)在 357 nm 处呈现特征性吸收峰,对应碳核  $sp^2$  域的  $\pi-\pi^*$  电子跃迁;发射光谱(EM, 图 4-5A 青色曲线)显示 424 nm 处存在强荧光峰,其 Stokes 移达 67 nm,表明 N-CQDs 具备优异的光稳定性和量子域。进一步分析表明(图 4-5B),当激发波长在 327-377 nm 的范围内递增时,发射峰发生微弱的红移, ( $\Delta\lambda=4$  nm) 此激发波长依赖性行为与碳核尺寸分布不均及表面官能团诱导的多发射中心相关。

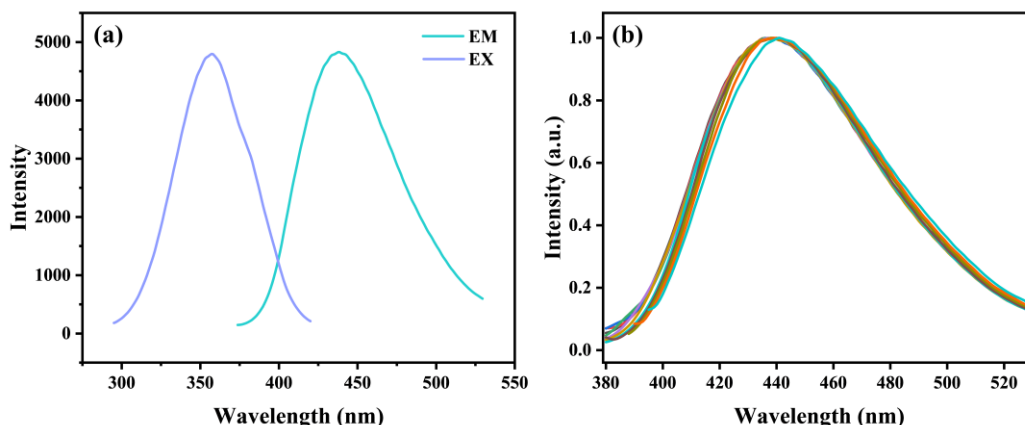


图 4-5 (A) N-CQDs 的激发与发射光谱; (B) 不同激发波长下 N-CQDs 的发射光谱图。

Fig. 4-5 (A) Excitation and emission spectra of N-CQDs; (B) Emission spectra of N-CQDs under different excitation wavelengths.

### 4.3.2 N-CQDs 对 Bx 和 ADP 的检测

图 4-6 (A) 所显示的是, 向 N-CQDs 溶液中加入 Bx 后溶液荧光强度的变化, 可以看出, 随着 Bx 浓度的增加 ( $0.312\text{--}5.604\text{ }\mu\text{M}$ ), 该 N-CQDs 的荧光强度逐渐降低并趋于稳定, 从图 4-6 (B) 中可以知道, 在 ( $0.312\text{--}3.03\text{ }\mu\text{M}$ ) 范围内, N-CQDs 相对荧光强度与 Bx 浓度有着良好的线性关系,  $R^2$  达到了 0.999。通过线性拟合得到的线性回归方程为:

$$\frac{F}{F_0} = 1.007 - 0.1442C_{BX} \quad (4-1)$$

式中,  $F_0$  为 N-CQDs 初始荧光强度值,  $F$  为加入不同浓度后 N-CQDs 的荧光强度值;  $C_{BX}$  为 Bx 的浓度。

图 4-6 (C) 是基于上面所述, 再次向 N-CQDs+Bx 的体系中加入 ADP 后整个体系荧光强度的变化。可以发现, 在 N-CQDs+Bx 的体系中逐渐加入 ADP 后 N-CQDs 的荧光强度开始恢复, 并在 ( $0.294\text{--}1.739\text{ }\mu\text{M}$ ) 范围内有着良好的线性关系, 相关系  $R^2=0.998$ 。计算拟合线性回归方程为:

$$\frac{F}{F_0} = 1.007 + 0.1893C_{ADP} \quad (4-2)$$

式中,  $F_0$  为 N-CQDs+Bx 的初始荧光强度值,  $F$  为加入不同浓度 ADP 后 N-CQDs+Bx 的荧光强度值;  $C_{ADP}$  指的是加入体系中 ADP 的浓度。

最后, 根据三倍标准差法 ( $\text{LOD}=3\delta/k$ ) 计算出, Bx 和 ADP 的检测限分别为  $0.33\text{ }\mu\text{M}$ 、 $0.25\text{ }\mu\text{M}$ 。

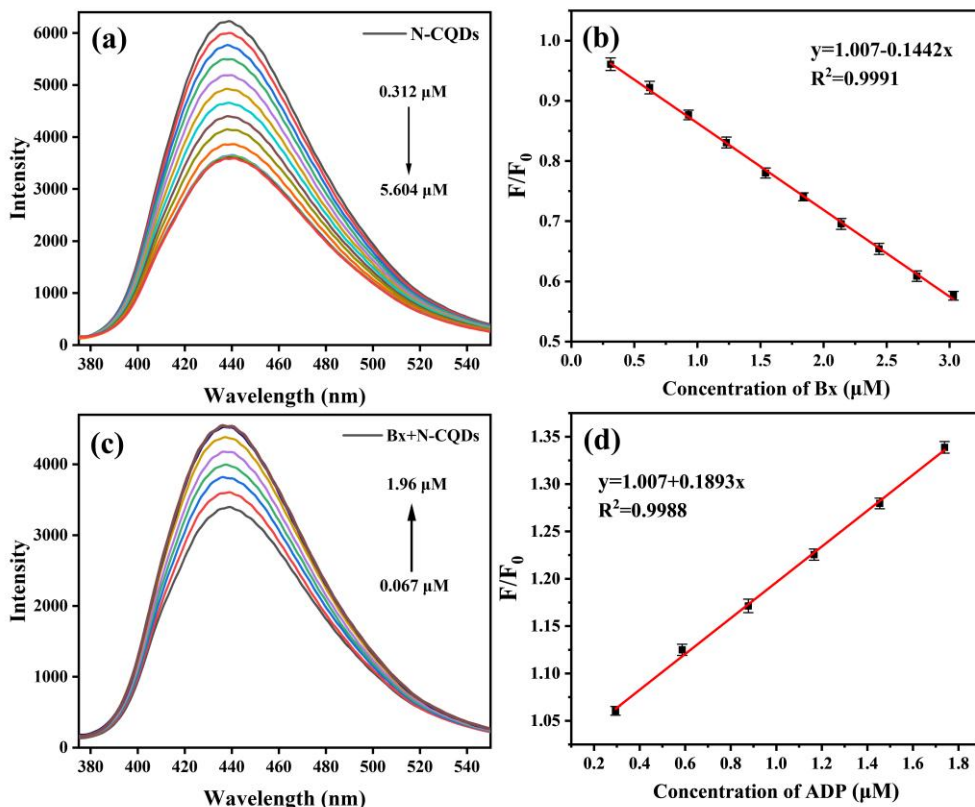


图 4-6 (A) 不同浓度 Bx 对 N-CQDs 荧光强度的影响; (B) N-CQDs 荧光强度与 Bx 浓度之间的线性关系; (C) 不同浓度 ADP 对 N-CQDs+Bx 体系荧光强度的影响; (D) N-CQDs+Bx 体系荧光强度与 ADP 浓度之间的线性关系。

Fig. 4-6 (A) The influence of Bx at different concentrations on the fluorescence intensity of N-CQDs; (B) The linear relationship between the fluorescence intensity of N-CQDs and the concentration of Bx; (C) The influence of ADP at different concentrations on the fluorescence intensity of the N-CQDs+Bx system; (D) The linear relationship between the fluorescence intensity of the N-CQDs+Bx system and the concentration of ADP.

### 4.3.3 N-CQDs 与 Bx 和 ADP 之间的作用机制

图 4-7 (A) 是加入 Bx 前后 N-CQDs 溶液的荧光寿命对比, 通过拟合计算得出, 单独 N-CQDs 的荧光寿命为 10.15 ns, 加入 Bx 后 N-CQDs+Bx 体系的荧光寿命为 10.37 ns, 可以看出, 加入前后二者的荧光寿命没有发生明显变化, 这表明 Bx 与 N-CQDs 的相互作用仅影响基态分子, 未改变激发态 N-CQDs 的辐射、非辐射跃迁速率, 因此该猝灭机制是静态猝灭所主导。图 4-7 (B) 所显示的是加入 Bx 前后 N-CQDs 溶液的紫外吸收光谱变化, 图中结果显示, 当 Bx 加入以后 N-CQDs 的紫外吸收强度有所降低。结合荧光寿命以及紫外吸收强度的变化, 表

明 N-CQDs 在基态的时候, Bx 中的  $B_4O_7^{2-}$  与 N-CQDs 表面的氨基 ( $-NH_2$ ) 或羟基 ( $-OH$ ) 通过硼酸酯键 ( $B-O/N$ ) 形成稳定的非荧光复合物<sup>[196]</sup>, 而该复合物的吸光系数低于游离 N-CQDs (如共轭体系被部分破坏), 导致相同浓度下紫外吸收强度下降。与此同时, 没有被复合的 N-CQDs 仍保持原有的激发态动力学行为 (荧光寿命不变), 而复合物本身不发光, 导致整体荧光强度降低但寿命未发生显著变化。

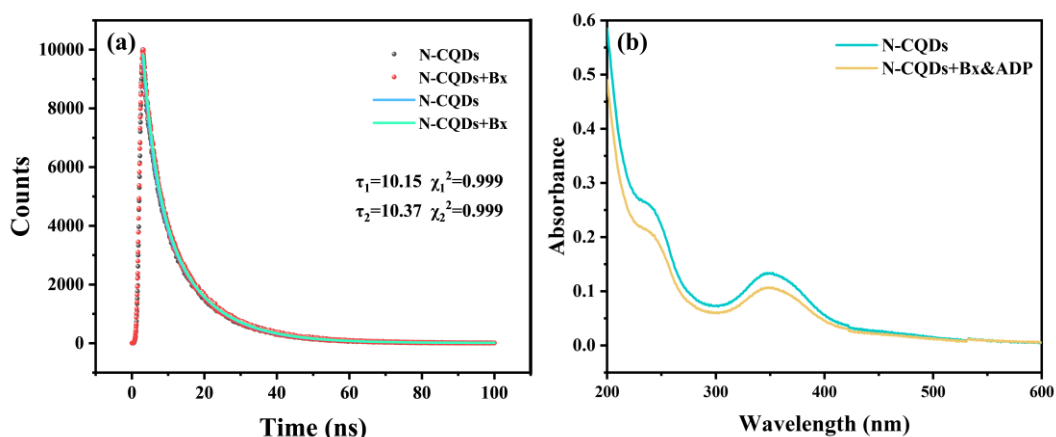


图 4-7 (A) N-CQDs 和 N-CQDs+Bx 的荧光寿命对比; (B) N-CQDs 和 N-CQDs+Bx 的紫外吸收光谱图。

Fig. 4-7 (A) Comparison of the fluorescence lifetimes of N-CQDs and N-CQDs + Bx; (B) UV absorption spectra of N-CQDs and N-CQDs + Bx.

图 4-8 (A) 为加入 ADP 前后 N-CQDs+Bx 体系的荧光寿命, 分别为 10.37 ns、10.04 ns。这表明 ADP 通过破坏之前所形成的基态复合物来恢复 N-CQDs 的浓度, 而非改变 N-CQDs 本身的激发态动力学。首先, ADP 在水溶液中会解离为  $NH_4^+$  和  $H_2PO_4^-$ 。其中  $H_2PO_4^-$  中的磷酸根 ( $PO_4^{3-}$  衍生物) 具有更强的配位能力, 可优先与 N-CQDs 表面的官能团 ( $-NH_2/-OH$ ) 结合。故而将 Bx 从 N-CQDs 的表面置换出来, 破坏原有的 Bx-N-CQDs 非荧光复合物, 使 N-CQDs 重新分散并恢复其荧光特性。图 4-8 (B) 所展现的是 N-CQDs、N-CQDs+Bx、N-CQDs+Bx&ADP 三者的 Zeta 电位, 图中结果显示, 纯 N-CQDs 的 Zeta 电位是 -6.37 mV, 说明其表面带负电, 这是由于表面含氧官能团 (如羧酸根  $-COO^-$ 、羟基  $-O^-$ ) 的去质子化。加入 Bx 后 N-CQDs+Bx 体系的 Zeta 电位降至 -8.01 mV, 绝对值增大, 表面更负。这可能是因为硼砂水解产生硼酸和  $OH^-$ , 升高了 pH, 使其表面的官能团进一步去质子化 ( $-OH$  变成  $O^-$ ), 增加了负电荷。加入 ADP 后, 电位回升到 -7.8 mV, 绝对值略有下降, 但仍比纯 N-CQDs 低。这是因为 ADP 水解

产生  $H^+$ ，降低 pH，使部分官能团重新质子化 ( $O^- \rightarrow OH$ )，减少表面负电荷。综合来看，Zeta 电位降低（更负）与荧光猝灭一致，说明硼砂通过增强表面负电荷（去质子化）形成非荧光复合物（静态猝灭）。这与之前荧光寿命未变化的结论（基态复合物形成）吻合。Zeta 电位回升（负电荷略微减少）与荧光恢复一致，表明 ADP 通过降低 pH 或竞争配位破坏复合物，释放游离 N-CQDs。但电位未完全恢复至原始值，可能因残留的硼酸-磷酸盐复合物仍吸附在表面。

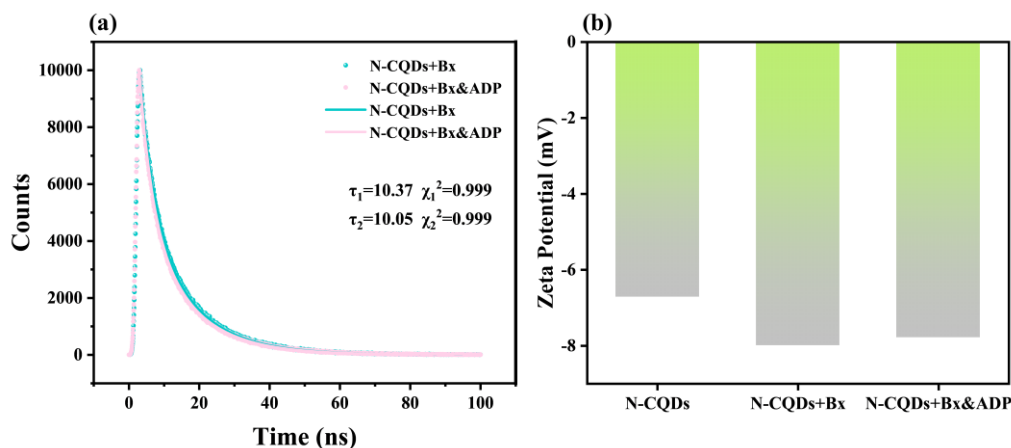


图 4-8 (A) N-CQDs+Bx 以及 N-CQDs+Bx&ADP 的荧光寿命对比；(B) N-CQDs、N-CQDs+Bx 以及 N-CQDs+Bx&ADP 三者的 Zeta 电位对比。

Fig. 4-8 (A) Comparison of the fluorescence lifetimes of N-CQDs + Bx and N-CQDs + Bx & ADP; (B) Comparison of the Zeta potentials of N-CQDs, N-CQDs + Bx, and N-CQDs + Bx & ADP.

#### 4.3.4 N-CQDs 选择性与抗干扰能力的研究

图 4-9 (A) 展示了几种常见食品添加剂，如：脱氢乙酸钠 (NADH)、阿斯巴甜 (ASP)、靛蓝胭脂红 (IC)、安赛蜜 (ACE)、三氯蔗糖 (SUC)、三聚磷酸钠 (STPP)、纽甜 (NEO)、硫氰酸钠 (STC)、甜蜜素 (CYC) 以及抗坏血酸 (AA) 对 N-CQDs 荧光强度的影响，其中纵坐标表示荧光强度比 ( $F/F_0$ )。结果显示，除 Bx 外，其他添加剂的荧光强度比值相近且较高，而 Bx 对应的荧光强度比显著低于其他物质，表明 CQDs 对 Bx 有特殊的选择性响应。具体而言，Bx 的存在显著抑制了 N-CQDs 的荧光强度，而对其他添加剂则未产生明显的荧光变化，证明 N-CQDs 对 Bx 具有优异的选择性。图 4-9 (B) 则探究了引入其他离子（如  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$  等）对 Bx+N-CQDs 体系荧光强度的影响。图中结果表明，这些常见的阴、阳离子对 CQDs 检测 Bx 时的荧光强度几乎没有干扰，从而表明 N-CQDs 在

Bx 检测中具有良好的抗干扰性能。

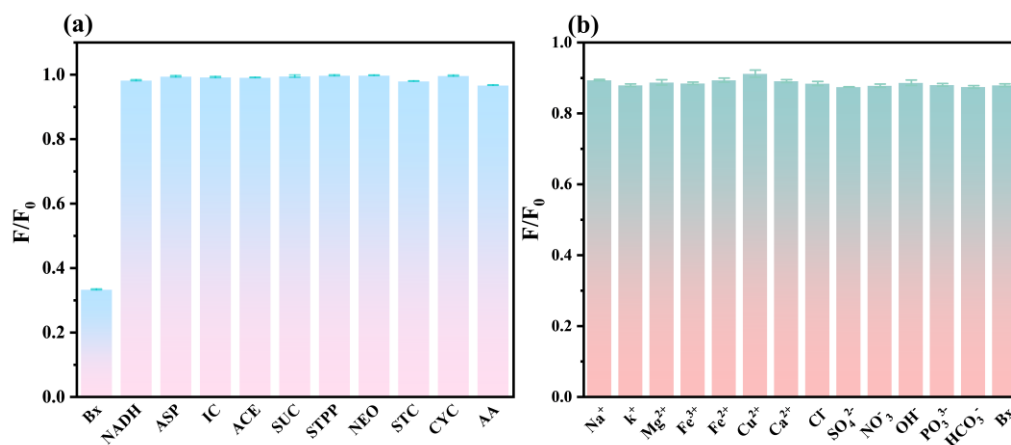


图 4-9 (A) N-CQDs 对 Bx 的选择性; (B) N-CQDs+Bx 体系的抗干扰性能。

Fig. 4-9 (A) The selectivity of N-CQDs towards Bx; (B) The anti-interference performance of the N-CQDs + Bx system.

### 4.3.5 实际样品中 Bx 的检测

为了验证我们开发的荧光探针在实际应用中的效果,我们对处理后的猪肉样品进行了检测,结果显示所有样品中均未检测到硼砂(Bx)。随后,我们开展了回收实验,采用标准添加回收法计算回收率,结果表明硼砂的回收率在 97.67% 至 104.0%之间,平均回收率为 99.95% (表 4-2)。这表明,该荧光探针在食品样品中的回收效率较高,能够准确反映出样品中硼砂的实际含量,可用来实际检测肉类、面粉等食品中的硼砂含量,在食品质量安全检测和食品分析领域展现了广阔的应用前景。

表 4-2 根据标准添加回收法计算的回收率 ( $n = 3$ )Table 4-2 Recovery rate calculated according to the standard addition recovery method ( $n = 3$ )

| Number | Actual<br>Concentration<br>(C/ $\mu$ M) | Detection<br>Concentration<br>(C/ $\mu$ M) | Recovery<br>(%) | Average<br>Recovery<br>(%) |
|--------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------|----------------------------|
| 1      | 1.0                                     | 1.04                                       | 104.0           | 99.95                      |
| 2      | 1.5                                     | 1.52                                       | 101.3           |                            |
| 3      | 2.0                                     | 1.96                                       | 98.0            |                            |
| 4      | 2.5                                     | 2.47                                       | 98.8            |                            |
| 5      | 3.0                                     | 2.93                                       | 97.7            |                            |

#### 4.4 本章总结

本研究采用水热法有效合成了氮掺杂碳量子点 (N-CQDs)，并将其用作检测 Bx 和 ADP 的荧光探针。研究发现，Bx 的加入可以有效的猝灭 N-CQDs 荧光强度。其原因是 Bx 中的  $B_4O_7^{2-}$  通过与 N-CQDs 表面官能团之间形成硼酸酯键 (B-O/N) 所引发的静态猝灭效应。当向 Bx+N-CQDs 的猝灭体系中加入 ADP 时，ADP 中的磷酸根 ( $H_2PO_4^-$ ) 可以解离之前猝灭时所形成的 Bx-N-CQDs 复合物，使 N-CQDs 荧光恢复。本研究利用 N-CQDs 来检测了两种食品添加剂，其检测限分别为 0.33 和 0.25  $\mu$ M。该研究为食品产品中非法添加硼砂及磷酸盐类添加剂的检测提供了新型解决方案。

## 第 5 章 总结与展望

### 5.1 本论文总结

荧光 CQDs 作为一种新型碳纳米材料, 凭借其优异的光学性质、低生物毒性及绿色、环保等特性, 近年来在各个领域有着广泛的应用。CQDs 的纳米级结构使得它有着良好的水分散性, 同时还可以通过表面修饰来调控其发光行为, 在食品检测领域具有显著优势。其检测机理主要基于食品添加剂与功能化 CQDs 表面基团的特异性相互作用, 通过荧光猝灭或增强效应实现对待测物的灵敏检测。基于此研究背景, 本文完成了以下工作:

(1) 以柠檬酸三钠和三乙基四胺为原料, 制备了荧光量子产率为 70% 的碳量子点 (N-CQDs)。研究发现, 向 N-CQDs 中加入 QY 时, N-CQDs 的荧光强逐渐降低并且荧光发射峰还出现的红移现象。深入探究发现, N-CQDs 的荧光强度由于 QY 的吸收发生内滤效应而降低。此外, QY 可以与 N-CQDs 表面丰富的官能团之间形成氢键。由于氢键的作用使得 N-CQDs 的荧光发射峰产生了红移。基于此, 利用 N-CQDs 构建了一种采用荧光发射位移检测法和荧光内滤效应检测法两种模式的荧光探针来检测 QY, 且两种方法对喹啉黄都有着优异的检测能力。

(2) 采用一步水热法, 以柠檬酸为碳源, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为氮源合成了具有优异性能的蓝色发射的氮掺杂碳量子点 (N-CQDs)。将 N-CQDs 构建为一种荧光探针, 用来检测食品添加剂 STPP 和  $\text{Al}^{3+}$ 。研究发现, 当向 N-CQDs 中加入 STPP 时, 其荧光强度逐渐增加。探究表明, 这是因为 STPP 可以与 N-CQDs 表面基团之间形成大量氢键, 氢键的作用进一步限制了 N-CQDs 表面的振动和旋转, 诱导其发生聚集诱导增强 (AIE) 效应。另外, 当将  $\text{Al}^{3+}$  加入 STPP@ $\text{Al}^{3+}$  体系中时, 由于  $\text{Al}^{3+}$  与 STPP 之间的结合, 使得与 N-CQDs 结合的 STPP 减少, 进而逐渐恢复 N-CQDs 的荧光强度。

(3) 使用无水柠檬酸、苯甲酸和三乙烯四胺 (TETA) 为原料, 通过一步合成法制备出性能优异的碳量子点 (N-CQDs)。研究表明, 硼砂 (Bx) 能与 N-CQDs 表面基团结合, 形成非荧光基态复合物, 发生静态猝灭效应, 导致 N-CQDs 的荧光强度降低。进一步研究发现, 当向体系中加入磷酸二氢铵 (ADP) 时, ADP

会促使之前形成的 Bx-N-CQDs 复合物发生解离，使大部分 N-CQDs 被释放出来，进而使体系的荧光强度逐渐增强。基于这一现象，我们利用 N-CQDs 构建了一种可用于检测硼砂（Bx）和磷酸二氢铵（ADP）的荧光探针。

## 5.2 课题创新点

本论文的创新点主要有以下几点：

（1）采用荧光发射位移法和荧光内滤效应两种模式来检测 QY 浓度。首次将荧光发射位移法用于食品添加剂的检测。

（2）利用 N-CQDs 荧光探针用来直接检测食品添加剂 STPP。此前尚未有利用 CQDs 荧光探针直接检测 STPP 的相关报道。

（3）利用 N-CQDs 荧光探针用来检测 Bx 与 ADP 两种食品添加剂，其检测限分别达 0.33 和 0.25  $\mu\text{M}$ ，为食品中非法添加硼砂的筛查及磷酸盐类添加剂的同步监测提供了新型解决方案。

## 5.3 展望

利用 CQDs 所构建的荧光探针在食品添加剂、重金属离子检测以及生物标记等方面已经有着广泛的应用。本论文利用功能化的 CQDs 构建了三种不同的荧光探针检测了几种食品添加剂。但是，很多荧光探针的开发都还处在理论研究阶段，在其实际应用中仍然面临着很多不足。未来 CQDs 的研究可从以下方向深入探索：

（1）CQDs 存在着激发波长依赖性，但目前的研究对这一现象的内在物理化学过程以及其本质原因尚不清楚，是后续需要继续深入研究的方向之一。

（2）CQDs 表面的化学反应非常复杂，容易受环境的影响。因此很难进行准确的控制和预测，这使得在 CQDs 的表面修饰和功能化的过程中，很难对其性能进行精准的调控。

（3）现有的 CQDs 的合成方法有较大的局限性，难以实现大规模生产，限制了其商业化发展。

## 参考文献

- [1] ETWAROO D H, GOBURDHUN D, RUGGOO A. Classes of food additives in food products sold in Mauritius [J]. *British Food Journal*, 2019, 121(5): 1125-1139.
- [2] CAO Y, LIU H, QIN N, etc. Impact of food additives on the composition and function of gut microbiota: A review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 99: 295-310.
- [3] BOYKO O, BRYGADYRENKO V. Nematicidal Activity of Organic Food Additives [J]. *Diversity*, 2022, 14(8): 615.
- [4] WU L, ZHANG C, LONG Y, etc. Food additives: From functions to analytical methods [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(30): 8497-8517.
- [5] TRASANDE L, SHAFFER R M, SATHYANARAYANA S, etc. Food Additives and Child Health [J]. *Pediatrics*, 2018, 142(2): e20181408.
- [6] LAUDISI F, STOLFI C, MONTELEONE G. Impact of Food Additives on Gut Homeostasis [J]. *Nutrients*, 2019, 11(10): 2334.
- [7] CHAUHAN S S, SACHAN D K, PARTHASARATHI R. FOCUS-DB: An Online Comprehensive Database on Food Additive Safety [J]. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2021, 61(1): 202-210.
- [8] ISMAEL O, MICHAEL H, BOJLUL B, etc. Identification of the Multifaceted Chemopreventive Activity of Curcumin Against the Carcinogenic Potential of the Food Additive,  $\text{KBrO}_3$  [J]. *Current Pharmaceutical Design*, 2018, 24(5): 595-614.
- [9] KUMAR H, KUMARI R, SINGH D, etc. Advances in nanomaterials based electrochemical sensors for rapid detection of food additives: A comprehensive review [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2024, 181: 118011.
- [10] AYDOĞDU TİĞ G, MARRAZZA G, TURAN K, etc. Recent developments in electrochemical sensors and biosensors for food additives determination: Principle and application [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2025, 183: 118127.
- [11] MUKHERJEE S, GHATI A, PAUL G. An Ultraviolet–Visible

- Spectrophotometric Approach to Establish a Method for Determining the Presence of Rhodamine B in Food Articles [J]. ACS Food Science & Technology, 2021, 1(9): 1615-1622.
- [12] SHISHOV A, KREKHOVA F, BULATOV A. Deep eutectic solvent based on thymol and menthol for microextraction and sensitive UV-Vis determination of total selenium in eggs and chicken tissue [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2024, 126: 105875.
- [13] SILVA L C R C E, BARRETO A Â M, MEDRADO H H S, etc. Determination of Psoralens in Child Food (Soups and Baby Food) from Brazil by High-performance Liquid Chromatography (HPLC) [J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(11): 3658-3665.
- [14] IMANULKHAN, SETYANINGSIH W, ROHMAN A, etc. Development and Validation of HPLC-DAD Method for Simultaneous Determination of Seven Food Additives and Caffeine in Powdered Drinks [J]. Foods, 2020, 9(8): 1119.
- [15] WU F, XU F, LIU W, etc. A High-Performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection Method Developed for the Sensitive Determination of Ascorbic Acid: Validation, Application, and Comparison with Titration, Spectrophotometric, and High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection Methods [J]. Foods, 2023, 12(16): 3100.
- [16] HASHEM E Y, SALEH M S, AL-SALAH N O A, etc. Advanced Spectrophotometric Analysis of Sunset Yellow Dye E110 in Commercial Food Samples [J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(4): 865-875.
- [17] NTRALLOU K, GIKAH, TSOCHATZIS E. Analytical and Sample Preparation Techniques for the Determination of Food Colorants in Food Matrices [J]. Foods, 2020, 9(1): 58.
- [18] ZHOU J, QI Q, WANG C, etc. Surface plasmon resonance (SPR) biosensors for food allergen detection in food matrices [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 142: 111449.
- [19] LIU S-T, ZHANG L-L, TAN S, etc. Construction of rhodamine-based fluorescent sensor for fast, on-site quantitative detection of hazardous salicylic acid in practical sample analysis [J]. Food Chemistry: X, 2024, 24: 101992.
- [20] MIAO Y, WANG R, SUN X, etc. Preparation of DNA functional phosphorescent quantum dots and application in melamine detection in milk [J].

- RSC Advances, 2019, 9(37): 21147-21154.
- [21] MAY B M M, PARANI S, OLUWAFEMI O S. Detection of ascorbic acid using green synthesized AgInS<sub>2</sub> quantum dots [J]. Materials Letters, 2019, 236: 432-435.
- [22] NIU H, YANG X, WANG Y, etc. Electrochemiluminescence Detection of Sunset Yellow by Graphene Quantum Dots [J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 505.
- [23] SHARMA V K, MCDONALD T J, SOHN M, etc. Assessment of toxicity of selenium and cadmium selenium quantum dots: A review [J]. Chemosphere, 2017, 188: 403-413.
- [24] CHIBA T, KIDO J. Lead halide perovskite quantum dots for light-emitting devices [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(44): 11868-11877.
- [25] GREEN M, MIRZAI H. Synthetic routes to mercury chalcogenide quantum dots [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(19): 5097-5112.
- [26] CAMPALANI C, MONBALIU J-C M. Towards sustainable quantum dots: Regulatory framework, toxicity and emerging strategies [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2025, 163: 100940.
- [27] OUYANG L, LI Q, RAO S, etc. Cognitive outcomes caused by low-level lead, cadmium, and mercury mixture exposure at distinct phases of brain development [J]. Food and Chemical Toxicology, 2023, 175: 113707.
- [28] REN H, LABIDI A, SIAL A, etc. Carbon quantum dots modified Z and S–Scheme heterojunctions for pharmaceutical contaminants photodegradation: State-of-the-art, benefits, and limitations [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 346: 127508.
- [29] THAKURTA B, HAZRA S, SAMANTA A, etc. One-Step Room Temperature Synthesis of Printable Carbon Quantum Dots Ink for Visual Encryption and High-Performance Photodetector [J]. Advanced Optical Materials, 2024, 12(36): 2401886.
- [30] SONG W, ZHAI X, SHI J, etc. A ratiometric fluorescence amine sensor based on carbon quantum dot-loaded electrospun polyvinylidene fluoride film for visual monitoring of food freshness [J]. Food Chemistry, 2024, 434: 137423.
- [31] WANG Y, ZHU Y, YU S, etc. Fluorescent carbon dots: rational synthesis, tunable optical properties and analytical applications [J]. RSC Advances, 2017,

- 7(65): 40973-40989.
- [32] XU X, RAY R, GU Y, etc. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [33] SUN Y-P, ZHOU B, LIN Y, etc. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(24): 7756-7757.
- [34] WANG L, WENG S, SU S, etc. Progress on the luminescence mechanism and application of carbon quantum dots based on biomass synthesis [J]. RSC Advances, 2023, 13(28): 19173-19194.
- [35] SHEN L-M, LIU J. New development in carbon quantum dots technical applications [J]. Talanta, 2016, 156-157: 245-256.
- [36] HAGIWARA K, HORIKOSHI S, SERPONE N. Luminescent monodispersed carbon quantum dots by a microwave solvothermal method toward bioimaging applications [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2021, 415: 113310.
- [37] SOUSA H B A, PRIOR J A V. The Role of Carbon Quantum Dots in Environmental Protection [J]. Advanced Materials Technologies, 2024, 9(24): 2301073.
- [38] KULIGOWSKA M, NEFFE S. Carbon dots as sensors and sorbents in environmental monitoring protection and chemical analysis [J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2024, 176: 117767.
- [39] ROOSTAEE M, RANJBAR-KARIMI R. Emerging trends in carbon quantum dots: Synthesis, characterization, and environmental photodegradation applications [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2025, 188: 109212.
- [40] OMAR N A, FEN Y W, IRMAWATI R, etc. A Review on Carbon Dots: Synthesis, Characterization and Its Application in Optical Sensor for Environmental Monitoring [J]. Nanomaterials, 2022, 12(14): 2365.
- [41] MANIKANDAN V, LEE N Y. Green synthesis of carbon quantum dots and their environmental applications [J]. Environmental Research, 2022, 212: 113283.
- [42] GANESAN S, KALIMUTHU R, KANAGARAJ T, etc. Microwave-assisted green synthesis of multi-functional carbon quantum dots as efficient

- p>fluorescence sensor for ultra-trace level monitoring of ammonia in environmental water [J].
- Environmental Research*
- , 2022, 206: 112589.
- [43] MINTZ K J, ZHOU Y, LEBLANC R M. Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(11): 4634-4652.
- [44] LIU Z, ZOU H, WANG N, etc. Photoluminescence of carbon quantum dots: coarsely adjusted by quantum confinement effects and finely by surface trap states [J]. *Science China Chemistry*, 2018, 61(4): 490-496.
- [45] ZHAO Y, YU L, DENG Y, etc. A multi-color carbon quantum dots based on the coordinated effect of quantum size and surface defects with green synthesis [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(11): 16647-16651.
- [46] GHOLIPOUR A, RAHMANI S. The Green Synthesis of Carbon Quantum Dots through One-step Hydrothermal Approach by Orange Juice for Rapid, and Accurate Detection of Dopamine [J]. *Journal of Fluorescence*, 2024, 34(6): 2665-2677.
- [47] SU W, GUO R, YUAN F, etc. Red-Emissive Carbon Quantum Dots for Nuclear Drug Delivery in Cancer Stem Cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(4): 1357-1363.
- [48] SAMIMI S, ARDESTANI M S, DORKOOSH F A. Preparation of carbon quantum dots- quinic acid for drug delivery of gemcitabine to breast cancer cells [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2021, 61: 102287.
- [49] HUA X-W, BAO Y-W, WU F-G. Fluorescent Carbon Quantum Dots with Intrinsic Nucleolus-Targeting Capability for Nucleolus Imaging and Enhanced Cytosolic and Nuclear Drug Delivery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(13): 10664-10677.
- [50] MOHAMMAD-JAFARIEH P, AKBARZADEH A, SALAMAT-AHANGARI R, etc. Solvent effect on the absorption and emission spectra of carbon dots: evaluation of ground and excited state dipole moment [J]. *BMC Chemistry*, 2021, 15(1): 53.
- [51] CHEN X, ZHANG W, WANG Q, etc. C<sub>8</sub>-structured carbon quantum dots: Synthesis, blue and green double luminescence, and origins of surface defects [J]. *Carbon*, 2014, 79: 165-173.
- [52] DU J, WANG H, WANG L, etc. Insight into the effect of functional groups on

- visible-fluorescence emissions of graphene quantum dots [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(11): 2235-2242.
- [53] LIU Z, HOU W, GUO H, etc. Functional Group Modulation in Carbon Quantum Dots for Accelerating Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(28): 33868-33877.
- [54] BORUAH J S, SANKARANARAYANAN K, CHOWDHURY D. Insight into carbon quantum dot–vesicles interactions: role of functional groups [J]. *RSC Advances*, 2022, 12(7): 4382-4394.
- [55] ZOU F, SU B, LENG H, etc. Red-emissive carbon quantum dots minimize phototoxicity for rapid and long-term lipid droplet monitoring [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(10): 109523.
- [56] KARADAG S N, USTUN O, YILMAZ A, etc. The fabrication of excitation-dependent fluorescence boron/nitrogen co-doped carbon quantum dots and their employment in bioimaging [J]. *Chemical Physics*, 2022, 562: 111678.
- [57] AYDIN S, USTUN O, GHOSIGHAREHAGHAJI A, etc. Hydrothermal Synthesis of Nitrogen-Doped and Excitation-Dependent Carbon Quantum Dots for Selective Detection of Fe<sup>3+</sup> in Blood Plasma [J]. *Coatings*, 2022, 12(9): 1311.
- [58] SIDDIQUE A B, HOSSAIN S M, PRAMANICK A K, etc. Excitation dependence and independence of photoluminescence in carbon dots and graphene quantum dots: insights into the mechanism of emission [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(39): 16662-16671.
- [59] LECROY G E, MESSINA F, SCIORTINO A, etc. Characteristic Excitation Wavelength Dependence of Fluorescence Emissions in Carbon “Quantum” Dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(50): 28180-28186.
- [60] LIM H, LEE K S, LIU Y, etc. Photovoltaic Performance of Inverted Polymer Solar Cells Using Hybrid Carbon Quantum Dots and Absorption Polymer Materials [J]. *Electronic Materials Letters*, 2018, 14(5): 581-586.
- [61] DUA S, KUMAR P, PANI B, etc. Stability of carbon quantum dots: a critical review [J]. *RSC Advances*, 2023, 13(20): 13845-13861.
- [62] TUNGARE K, BHORI M, RACHERLA K S, etc. Synthesis, characterization and biocompatibility studies of carbon quantum dots from *Phoenix dactylifera* [J]. *3 Biotech*, 2020, 10(12): 540.
- [63] KAMBLE P, MALAVEKAR D, TIWARI A P. Natural Biowaste Derived

- Fluorescent Carbon Quantum Dots: Synthesis, Characterization and Biocompatibility Study [J]. *Journal of Fluorescence*, 2024, 34(1): 191-201.
- [64] ZHANG H, WANG H, WANG Y, etc. Controlled synthesis and photocatalytic performance of biocompatible uniform carbon quantum dots with microwave absorption capacity [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 512: 145751.
- [65] HUYNH T V, ANH N T N, DARMANTO W, etc. Erbium-doped graphene quantum dots with up- and down-conversion luminescence for effective detection of ferric ions in water and human serum [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 328: 129056.
- [66] SHEN J, ZHU Y, CHEN C, etc. Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(9): 2580-2582.
- [67] TIAN J, AN M, ZHAO X, etc. Advances in Fluorescent Sensing Carbon Dots: An Account of Food Analysis [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(10): 9031-9039.
- [68] YANG W, LI X, FEI L, etc. A review on sustainable synthetic approaches toward photoluminescent quantum dots [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(2): 675-700.
- [69] CAGLAYAN M O, MINDIVAN F, ŞAHIN S. Sensor and Bioimaging Studies Based on Carbon Quantum Dots: The Green Chemistry Approach [J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2022, 52(4): 814-847.
- [70] REYES D, CAMACHO M, CAMACHO M, etc. Laser Ablated Carbon Nanodots for Light Emission [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11(1): 424.
- [71] KANG S, JEONG Y K, JUNG K H, etc. One-step synthesis of sulfur-incorporated graphene quantum dots using pulsed laser ablation for enhancing optical properties [J]. *Opt Express*, 2020, 28(15): 21659-21667.
- [72] KACZMAREK A, HOFFMAN J, MORGIEL J, etc. Luminescent Carbon Dots Synthesized by the Laser Ablation of Graphite in Polyethylenimine and Ethylenediamine [J]. *Materials*, 2021, 14(4): 729.
- [73] ZHU J, ZHU M, HE Z, etc. Chemical Oxidation Synthesized High-yield Carbon Dots for Acid Corrosion Inhibition of Q235 Steel [J]. *ChemistrySelect*, 2023, 8(7): e202204621.
- [74] WU L-L, LI X-H, LIU Y, etc. Carbon quantum dot synthesis of a Ag/PCQD composite for the visual detection of  $Hg^{2+}$  in dH<sub>2</sub>O solution and seawater

- p samples [J].
- New Journal of Chemistry*
- , 2022, 46(46): 22213-22221.
- [75] QI C, WANG H, YANG A, etc. Facile Fabrication of Highly Fluorescent N-Doped Carbon Quantum Dots Using an Ultrasonic-Assisted Hydrothermal Method: Optical Properties and Cell Imaging [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(48): 32904-32916.
- [76] CHENG Y, YU G. Application and Research Status of Long-Wavelength Fluorescent Carbon Dots [J]. *Molecules*, 2023, 28(22): 7473.
- [77] CORBELLA C, PORTAL S, ZOLOTUKHIN D B, etc. Pulsed anodic arc discharge for the synthesis of carbon nanomaterials [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2019, 28(4): 045016.
- [78] KUMAR S, AZIZ S K T, GIRSHEVITZ O, etc. One-Step Synthesis of N-Doped Graphene Quantum Dots from Chitosan as a Sole Precursor Using Chemical Vapor Deposition [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(4): 2343-2349.
- [79] HOU P-P, TAN L, LIU Z, etc. Large scale synthesis of carbon nanopearl chains by chemical vapor deposition [J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2021, 29(10): 773-778.
- [80] YAN L, YANG Y, MA C-Q, etc. Synthesis of carbon quantum dots by chemical vapor deposition approach for use in polymer solar cell as the electrode buffer layer [J]. *Carbon*, 2016, 109: 598-607.
- [81] AJI M P, SUSANTO, WIGUNAP A, etc. Facile synthesis of luminescent carbon dots from mangosteen peel by pyrolysis method [J]. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 2017, 11(2): 119-126.
- [82] ALASSAFI J E, AL-HADEETHI Y, AIDA M S, etc. Uniform blue emitting carbon nanodots synthesized from fig fruit using reverse diffusion purification [J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 29254.
- [83] TAN Q, LI X, SUN P, etc. Fluorescent carbon dots from water hyacinth as detection sensors for ferric ions: the preparation and optimisation using response surface methodology [J]. *Analytical Methods*, 2022, 14(36): 3573-3582.
- [84] CHANDRA S, CHOWDHURI A R, LAHA D, etc. Fabrication of nitrogen- and phosphorous-doped carbon dots by the pyrolysis method for iodide and iron(III) sensing [J]. *Luminescence*, 2018, 33(2): 336-344.

- [85] IWŃSKA Z, PIETRUSIEWICZ P. Synthesis of Carbon Quantum Dots from Food Products by Hydrothermal Carbonization Method [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 877(1): 012010.
- [86] LA FERLA B, VERCELLI B. Red-Emitting Carbon Quantum Dots for Biomedical Applications: Synthesis and Purification Issues of the Hydrothermal Approach [J]. Nanomaterials, 2023, 13(10): 1635.
- [87] YU W, LU Y, WEI Z, etc. A single-component sensor array to detect multiple antibiotics via dual-emission chlorophyll carbon dots [J]. Microchemical Journal, 2024, 204: 111137.
- [88] SHABBIR H, TOKARSKI T, UNGOR D, etc. Eco Friendly Synthesis of Carbon Dot by Hydrothermal Method for Metal Ions Salt Identification [J]. Materials, 2021, 14(24): 7604.
- [89] LAI X, GAO L, LI J, etc. Solvothermal Synthesis of Fluorescent Carbon Quantum Dots by Using Vanillin as Carbon Source [J]. Integrated Ferroelectrics, 2022, 228(1): 272-280.
- [90] ZHAO D, LIU X, WEI C, etc. One-step synthesis of red-emitting carbon dots via a solvothermal method and its application in the detection of methylene blue [J]. RSC Advances, 2019, 9(51): 29533-29540.
- [91] ZHENG J, XIE Y, WEI Y, etc. An Efficient Synthesis and Photoelectric Properties of Green Carbon Quantum Dots with High Fluorescent Quantum Yield [J]. Nanomaterials, 2020, 10(1): 82.
- [92] DONG G, LANG K, OUYANG H, etc. Facile synthesis of N, P-doped carbon dots from maize starch via a solvothermal approach for the highly sensitive detection of  $\text{Fe}^{3+}$  [J]. RSC Advances, 2020, 10(55): 33483-33489.
- [93] VENKATESH Y, WADEPALLI S, BANGAL PRAKRITI R, etc. Facile One-Pot Microwave-Assisted Synthesis and Ultrafast Spectroscopic Characterization of Nitrogen–Sulfur-Codoped Carbon Quantum Dots [J]. Luminescence, 2025, 40(2): e70108.
- [94] DE MEDEIROS T V, MANIOUDAKIS J, NOUN F, etc. Microwave-assisted synthesis of carbon dots and their applications [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(24): 7175-7195.
- [95] GHOLIPOUR A, JAHANSHAH M, EMADI H. Synthesis of Carbon Quantum Dots and Fe-Doped Carbon Quantum Dots as Fluorescent Probes via One-Step

- Microwave Process for Rapid and Accurate Detection of Diclofenac Sodium [J]. *Journal of Cluster Science*, 2024, 35(1): 237-251.
- [96] GONÇALVES-FILHO D, DE SOUZA D. Trends in pulse voltammetric techniques applied to foodstuffs analysis: The food additives detection [J]. *Food Chemistry*, 2024, 454: 139710.
- [97] GAN L, SU Q, CHEN Z, etc. Exploration of pH-responsive carbon dots for detecting nitrite and ascorbic acid [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 530: 147269.
- [98] KONSTANTINOS D. Carbon Quantum Dots: Surface Passivation and Functionalization [J]. *Current Organic Chemistry*, 2016, 20(6): 682-695.
- [99] XU L, ZHU C, DUAN X, etc. A portable smartphone platform based on fluorescent carbon quantum dots derived from biowaste for on-site detection of permanganate [J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48(28): 12626-12632.
- [100] LUO B, YANG H, ZHOU B, etc. Facile Synthesis of Luffa Sponge Activated Carbon Fiber Based Carbon Quantum Dots with Green Fluorescence and Their Application in Cr(VI) Determination [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(10): 5540-5547.
- [101] TANG C, ZHOU J, QIAN Z, etc. A universal fluorometric assay strategy for glycosidases based on functional carbon quantum dots:  $\beta$ -galactosidase activity detection in vitro and in living cells [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(10): 1971-1979.
- [102] JIANG X-J, MA Y, ZHOU Y, etc. Green one-step synthesis of N-doped carbon quantum dots for fluorescent detection of lemon yellow in soft drinks [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2024, 316: 124305.
- [103] HU Q, CUI Y, XU H, etc. 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.
- [104] LU Z, CHEN M, LIU T, etc. Machine Learning System To Monitor  $\text{Hg}^{2+}$  and Sulfide Using a Polychromatic Fluorescence-Colorimetric Paper Sensor [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(7): 9800-9812.
- [105] YIN X, WEI S, ZHAI C, etc. Chiral CDs-based fluorescence sensor for rapid and specific sensing  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in table salt and salted food [J]. *Food Chemistry*, 2024, 432: 137207.

- [106] SOHAL N, MAITY B, BASU S. Morphology-Dependent Performance of MnO<sub>2</sub> Nanostructure–Carbon Dot-Based Biosensors for the Detection of Glutathione [J]. ACS Applied Bio Materials, 2021, 4(6): 5158-5168.
- [107] CHU C, ZOU C, QIU Y, etc. Synthesis of two nitrogen-doped carbon quantum dots to construct fluorescence probes for sensitive Hg<sup>2+</sup> detection with dual signal output [J]. Dalton Transactions, 2023, 52(23): 7982-7991.
- [108] SHI Y, LI C, LIU S, etc. Facile synthesis of fluorescent carbon dots for determination of curcumin based on fluorescence resonance energy transfer [J]. RSC Advances, 2015, 5(79): 64790-64796.
- [109] PENG F, ZHOU X, CHENG W, etc. A Carbon Dots Probe for Specific Determination of Cysteine based on Inner Filter Effect [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2022, 77(9): 1141-1146.
- [110] ABD ELHALEEM S M, ELSEBAEI F, SHALAN S, etc. Utilization of N,S-doped carbon dots as a fluorescent nanosensor for determination of cromolyn based on inner filter effect: application to aqueous humour [J]. Luminescence, 2022, 37(5): 713-721.
- [111] LIN Y, CHEN Y, MO W, etc. An “on-off-on” fluorescent system based on the microwave-assisted preparation of copper-functionalized carbon quantum dots for sensitive detection of ascorbic acid [J]. Optical Materials, 2021, 115: 111041.
- [112] XU Y, WANG C, JIANG T, etc. Cadmium induced aggregation of orange–red emissive carbon dots with enhanced fluorescence for intracellular imaging [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 427: 128092.
- [113] ZHANG S, LI J, ZHOU J, etc. Modulating carbon dots from aggregation-caused quenching to aggregation-induced emission and applying them in sensing, imaging and anti-counterfeiting [J]. Talanta, 2025, 282: 126983.
- [114] HU J, TAN W, WANG C, etc. One-step microwave synthesis of high-efficiency solid-state luminescent carbon dots with aggregation-induced emission [J]. Optical Materials, 2024, 150: 115219.
- [115] FU L, ZHANG C, LI H, etc. Reaction Temperature-Controlled synthesis of multicolor aggregation-induced emission carbon dots and their various applications in anti-counterfeiting, fingerprint detection [J]. Microchemical Journal, 2024, 202: 110765.
- [116] ADSETTS J R, HOESTEREY S, GAO C, etc. Electrochemiluminescence and

- Photoluminescence of Carbon Quantum Dots Controlled by Aggregation-Induced Emission, Aggregation-Caused Quenching, and Interfacial Reactions [J]. *Langmuir*, 2020, 36(47): 14432-14442.
- [117] ZHANG L, YANG Y, LIANG L, etc. Lighting up of carbon dots for copper(ii) detection using an aggregation-induced enhanced strategy [J]. *Analyst*, 2022, 147(3): 417-422.
- [118] WANG J, LI Q, WANG W, etc. Fluorescent probes based on N-CQDs: For direct detection of food additives STPP and  $Al^{3+}$  [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2025, 324: 125036.
- [119] LLAMAS N E, GARRIDO M, NEZIO M S D, etc. Second order advantage in the determination of amaranth, sunset yellow FCF and tartrazine by UV-vis and multivariate curve resolution-alternating least squares [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 655(1): 38-42.
- [120] FU L, ZHENG Y, WANG A, etc. Sensitive determination of quinoline yellow using poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized reduced graphene oxide modified grassy carbon electrode [J]. *Food Chemistry*, 2015, 181: 127-132.
- [121] GAO Y, WANG M, YANG X, etc. Rapid detection of quinoline yellow in soft drinks using polypyrrole/single-walled carbon nanotubes composites modified glass carbon electrode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 735: 84-89.
- [122] SHAHABADI N, MAGHSUDI M, ROUHANI S. Study on the interaction of food colourant quinoline yellow with bovine serum albumin by spectroscopic techniques [J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(3): 1836-1841.
- [123] CAPITÁN-VALLVEY L F, VALENCIA M C, NICOLAS E A. Flow injection analysis with in-line solid phase extraction for the spectrophotometric determination of sulfonated and unsulfonated Quinoline Yellow in Cologne [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 367(7): 672-676.
- [124] GÓRSKA-RATUSZNIK A, RÓŻAŃSKA D, SMAJDOR J, etc. Highly Sensitive Voltammetric Method for Quinoline Yellow Determination on Renewable Amalgam Film Electrode [J]. *Molecules*, 2023, 28(14): 5475.
- [125] ZHANG S, SHI Z, WANG J. Sensitive and rapid determination of quinoline yellow in drinks using polyvinylpyrrolidone-modified electrode [J]. *Food*

- Chemistry, 2015, 173: 449-453.
- [126] KHANAVI M, HAJIMAHMOODI M, RANJBAR A M, etc. Development of a Green Chromatographic Method for Simultaneous Determination of Food Colorants [J]. Food Analytical Methods, 2012, 5(3): 408-415.
- [127] OKA H, HARADA K-I, SUZUKI M, etc. Purification of quinoline yellow components using high-speed counter-current chromatography by stepwise increasing the flow-rate of the mobile phase [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 989(2): 249-255.
- [128] MOHSENI-SHAHRI F S, MOEINPOUR F, VERDIAN A. A cationic surfactant-decorated liquid crystal-based sensor for sensitive detection of quinoline yellow [J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 24264.
- [129] YADAV P K, CHANDRA S, KUMAR V, etc. Carbon Quantum Dots: Synthesis, Structure, Properties, and Catalytic Applications for Organic Synthesis [J]. Catalysts, 2023, 13(2): 422.
- [130] ANKITA D, DEVASISH C. Biogenic Carbon Quantum Dots: Synthesis and Applications [J]. Current Medicinal Chemistry, 2024, 31(25): 3899-3924.
- [131] HAN W, LI D, ZHANG M, etc. Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by surface-tailored carbon quantum dots [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 395: 122695.
- [132] KARAKOÇAK B B, LARADJI A, PRIMEAU T, etc. Hyaluronan-Conjugated Carbon Quantum Dots for Bioimaging Use [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(1): 277-286.
- [133] LI W-Q, WANG Z, HAO S, etc. Mitochondria-based aircraft carrier enhances in vivo imaging of carbon quantum dots and delivery of anticancer drug [J]. Nanoscale, 2018, 10(8): 3744-3752.
- [134] TIAN L, LI Z, WANG P, etc. Carbon quantum dots for advanced electrocatalysis [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 55: 279-294.
- [135] WANG J, LI Q, ZHOU J, etc. Synthesis, characterization and cells and tissues imaging of carbon quantum dots [J]. Optical Materials, 2017, 72: 15-19.
- [136] RAO H, GE H, WANG X, etc. Colorimetric and fluorometric detection of protamine by using a dual-mode probe consisting of carbon quantum dots and gold nanoparticles [J]. Microchimica Acta, 2017, 184(8): 3017-3025.
- [137] LIANG W, WANG P, MEZIANI M J, etc. On the myth of “red/near-IR carbon

- p>quantum dots” from thermal processing of specific colorless organic precursors [J].
- Nanoscale Advances*
- , 2021, 3(14): 4186-4195.
- [138] HE L, DU H. Detection of tartrazine with fluorescence sensor from crayfish shell carbon quantum dots [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2023, 118: 105200.
- [139] ISLAM N, DIHINGIA A, MANNA P, etc. Environmental and toxicological assessment of nanodiamond-like materials derived from carbonaceous aerosols [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 679: 209-220.
- [140] PENG X, WANG Y, WANG Q, etc. Selective and sensitive detection of tartrazine in beverages by sulfur quantum dots with high fluorescence quantum yield [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 279: 121454.
- [141] ALP H, BAŞKAN D, YAŞAR A, etc. Simultaneous Determination of Sunset Yellow FCF, Allura Red AC, Quinoline Yellow WS, and Tartrazine in Food Samples by RP-HPLC [J]. *Journal of Chemistry*, 2018, 2018: 6486250.
- [142] ZHAO J, ZHANG Y, WU K, etc. Electrochemical sensor for hazardous food colourant quinoline yellow based on carbon nanotube-modified electrode [J]. *Food Chemistry*, 2011, 128(2): 569-572.
- [143] ROUHANI S, HAJI-GHASEMI T. Novel PVC-based coated graphite electrode for selective determination of quinoline yellow [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2009, 6(4): 679-685.
- [144] BLANCO E, HRISTOVA L, MARTÍNEZ-MORO R, etc. A 2D tungsten disulphide/diamond nanoparticles hybrid for an electrochemical sensor development towards the simultaneous determination of sunset yellow and quinoline yellow [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 324: 128731.
- [145] SIVASANKARAN U, RADECKI J, RADECKA H, etc. Copper nanoclusters: an efficient fluorescence sensing platform for quinoline yellow [J]. *Luminescence*, 2019, 34(2): 243-248.
- [146] WANG X, JIA W, YANG C, etc. Innovative application of sodium tripolyphosphate for the flotation separation of scheelite from calcite [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 170: 106981.
- [147] SUN F, YUAN Z, GUO P, etc. Upconversion photoluminescent Yb(III)/Er(III) doped nanoparticles interact with AuNPs for detection of Cr (III) and sodium

- tripolyphosphate based on FRET [J]. *Optical Materials*, 2022, 128: 112392.
- [148] ZHENG Y, LI C, LI Q, etc. A Ratiometric Probe Based on Carbon Dots and Calcein &  $\text{Eu}^{3+}$  for the Fluorescent Detection of Sodium Tripolyphosphate [J]. *Journal of Fluorescence*, 2023, 33(3): 965-972.
- [149] JASTRZĘBSKA A. Determination of sodium tripolyphosphate in meat samples by capillary zone electrophoresis with on-line isotachophoretic sample pre-treatment [J]. *Talanta*, 2006, 69(4): 1018-1024.
- [150] XIE H-H, GUO L, YAN A P, etc. Simultaneous determination of five phosphates in dairy products by ion chromatography [J]. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2020, 43(17-18): 770-776.
- [151] BEWSHER A D, POLYA D A, LYTHGOE P R, etc. Analysis of fountain solutions for anionic components, including alkylbenzenesulfonates, carboxylates and polyphosphates, by a combination of ion-exchange and ion-exclusion chromatography and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 920(1): 247-253.
- [152] HRYNCZYSZYN P, JASTRZĘBSKA A, SZŁYK E. Determination of phosphate compounds in meat products by  $^{31}\text{P}$ -Phosphorus Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy with methylenediphosphonic acid after alkaline extraction [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 673(1): 73-78.
- [153] DU J, HE Y. Fast detection of sodium tripolyphosphate using gold nanoflowers coated with luminol and chitosan as a chemiluminescent probe [J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184(2): 563-568.
- [154] MAKARA A, GENEROWICZ A, KOWALSKI Z. Assessment and comparison of technological variants of the sodium tripolyphosphate production with the use of multi-criteria analysis [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(4): 2069-2082.
- [155] KONG J, WEI Y, ZHOU F, etc. Carbon Quantum Dots: Properties, Preparation, and Applications [J]. *Molecules*, 2024, 29(9): 2002.
- [156] YAO Y, ZHANG H, HU K, etc. Carbon dots based photocatalysis for environmental applications [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107336.
- [157] LI L-P, REN X-F, BAI P-R, etc. Near-infrared emission carbon dots for bio-imaging applications [J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(3): 632-638.

- [158] CHAI Y, FENG Y, ZHANG K, etc. Preparation of Fluorescent Carbon Dots Composites and Their Potential Applications in Biomedicine and Drug Delivery—A Review [J]. *Pharmaceutics*, 2022, 14(11): 2482.
- [159] FENG T L, TAO S Y, YUE D, etc. Recent Advances in Energy Conversion Applications of Carbon Dots: From Optoelectronic Devices to Electrocatalysis [J]. *Small*, 2020, 16(31): 2001295.
- [160] ALI H, GHOSH S, JANAN R. Fluorescent carbon dots as intracellular imaging probes [J]. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2020, 12(4): e1617.
- [161] RANI U A, NG L Y, NG C Y, etc. A review of carbon quantum dots and their applications in wastewater treatment [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 278: 102124.
- [162] WANG J, ZHOU Z, LI Q, etc. Nitrogen-doped carbon quantum dots as dual mode fluorescence sensors for the determination of food colorant quinoline yellow [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2024, 315: 124285.
- [163] LI X, WANG C, LI P, etc. Beer-derived nitrogen, phosphorus co-doped carbon quantum dots: Highly selective on–off-on fluorescent probes for the detection of ascorbic acid in fruits [J]. *Food Chemistry*, 2023, 409: 135243.
- [164] CUI H, CAI F, XU Q. Determination of tripolyphosphate in frozen cod and scallop adductor by ion chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 884(1): 89-92.
- [165] CHEN S, LIU X, LI S, etc. Eco-friendly and efficient synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots for pH sensing applications [J]. *Applied Physics A*, 2024, 130(2): 121.
- [166] KUNDU A, BASU S, MAITY B. Upcycling Waste: Citrus limon Peel-Derived Carbon Quantum Dots for Sensitive Detection of Tetracycline in the Nanomolar Range [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(39): 36449-36459.
- [167] NELSON D J, VASIMALAI N, JOHN S A, etc. On-Off-On Fluorometric Detection of Hg(II) and L-Cysteine Using Red Emissive Nitrogen-Doped Carbon Dots for Environmental and Clinical Sample Analysis [J]. *Journal of Fluorescence*, 2024, 35: 1139-1150.
- [168] FU J, CHEN Y, LIN J, etc. Dual-emitting temperature dependent material based on  $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  co-activated  $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}$  phosphor with multicolor anti-

- p>counterfeiting [J].
- Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*
- , 2023, 297: 122754.
- [169] QIN J, LI D, MIAO Y, etc. Detection of phosphate based on phosphorescence of Mn doped ZnS quantum dots combined with cerium(iii) [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(74): 46657-46664.
- [170] LIU J, LIU Y, WANG W, etc. A ratiometric fluorescent sensor for the detection of phosphate [J]. *Luminescence*, 2023, 38(2): 152-158.
- [171] ZHANG Z, FENG J, HUANG P, etc. Ratiometric fluorescent detection of phosphate in human serum with functionalized gold nanoclusters based on chelation-enhanced fluorescence [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 298: 126891.
- [172] LI X, WANG J, SUN L, etc. Gold nanoparticle-based colorimetric assay for selective detection of aluminium cation on living cellular surfaces [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(6): 988-990.
- [173] SAINI A, SINGH J, KAUR R, etc. Naphthalimide-based organic nanoparticles for aluminium recognition in acidic soil and aqueous media [J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(9): 4580-4586.
- [174] LIU X, WU F-Y, MA L-H. Colorimetric Assay for  $Al^{3+}$  Based on Alizarin Red S-functionalized Silver Nanoparticles [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2014, 67(11): 1700-1705.
- [175] SUN J, WU Y, XIAO D, etc. Spectrofluorimetric determination of aluminum ions via complexation with luteolin in absolute ethanol [J]. *Luminescence*, 2014, 29(5): 456-461.
- [176] LI Z, ZHOU Z, WANG J, etc. Aggregation-induced emission enhancement N, S-CQDs for selective detection of CIP in the environment [J]. *Nanotechnology*, 2023, 34(39): 395503.
- [177] AIELLO D, CARDIANO P, CIGALA R M, etc. Sequestering Ability of Oligophosphate Ligands toward  $Al^{3+}$  in Aqueous Solution [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017, 62(11): 3981-3990.
- [178] PONGSAVEE M. Effect of borax on immune cell proliferation and sister chromatid exchange in human chromosomes [J]. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 2009, 4(1): 27.
- [179] HADRUP N, FREDERIKSEN M, SHARMA A K. Toxicity of boric acid, borax

- p>and other boron containing compounds: A review [J].
- Regulatory Toxicology and Pharmacology*
- , 2021, 121: 104873.
- [180] YUNianto M, PUTRI ANDARESTA D, ANWAR F, etc. Preliminary Study on the Use of Optical Fiber to Detect Borax Content in Meat [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 1825(1): 012078.
- [181] ERMAWATI F U, PRAHANI B K, DZULKIFLIH, etc. The Performance of Turmeric Paper as an Indicator of The Borax Content in Crackers [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 2110(1): 012014.
- [182] D'AMORE T, DI TARANTO A, VITA V, etc. Development and Validation of an Analytical Method for Nitrite and Nitrate Determination in Meat Products by Capillary Ion Chromatography (CIC) [J]. *Food Analytical Methods*, 2019, 12(8): 1813-1822.
- [183] ALTUNAY N, GÜRKAN R, ORHAN U. Indirect determination of the flavor enhancer maltol in foods and beverages through flame atomic absorption spectrometry after ultrasound assisted-cloud point extraction [J]. *Food Chemistry*, 2017, 235: 308-317.
- [184] YU D, YONG D, DONG S. Toxicity detection of sodium nitrite, borax and aluminum potassium sulfate using electrochemical method [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(4): 785-790.
- [185] DAISY PRISCILLAL I J, WANG S-F. Hierarchically Ordered Tungsten Antimonate Nanoflowers Anchored on Carbon Nanofibers for Electrochemical Detection of a Food Additive [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(8): 10331-10340.
- [186] GORYAINOV S V, ESPARZA C, BORISOVA A R, etc. Rapid Detection of Vegetable Fat Additives in Condensed Milk by DART Mass Spectrometry [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 76(13): 1493-1498.
- [187] BIŞGIN A T. Simultaneous Preconcentration and Determination of Brilliant Blue and Sunset Yellow in Foodstuffs by Solid-Phase Extraction Combined UV-Vis Spectrophotometry [J]. *Journal of Aoac International*, 2018, 101(6): 1850-1856.
- [188] YANG L, SUN X, LI D, etc. Facile Synthesis of Fluorescent Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots Using Scindapsus as a Carbon Source [J]. *physica status solidi (a)*, 2019, 216(4): 1800404.

- [189] HU S L. Tuning Optical Properties and Photocatalytic Activities of Carbon-based “Quantum Dots” Through their Surface Groups [J]. *The Chemical Record*, 2016, 16(1): 219-230.
- [190] LIU Y, ZHANG L, CAI H, etc. Biomass-derived carbon dots with pharmacological activity for biomedicine: Recent advances and future perspectives [J]. *Science Bulletin*, 2024, 69(19): 3127-3149.
- [191] SHIM H S, CHOI J, JEONG S, etc. Fluorophore-Dependent Optical Properties of Multicolor Carbon Dots for Bioimaging and Optoelectronic Devices [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(18): 17120-17129.
- [192] KANG C, HUANG Y, YANG H, etc. A Review of Carbon Dots Produced from Biomass Wastes [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(11): 2316.
- [193] FENG H, QIAN Z S. Functional Carbon Quantum Dots: A Versatile Platform for Chemosensing and Biosensing [J]. *The Chemical Record*, 2018, 18(5): 491-505.
- [194] NEZAFAT Z, DONG Y, NASROLLAHZADEH M, etc. Recent progress in energy conversion and storage of agricultural waste-derived (carbon/nano)materials: a review [J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(21): 10687-10717.
- [195] SUN Q, CHENG J, QI S, etc. Advances in carbon quantum dot technology for food safety: preparation, modification, applications and mechanisms [J]. *Nano Express*, 2024, 5(1): 012001.
- [196] EASMIN S, PEDIREDDI V R. Supramolecular assemblies in the molecular complexes of 4-cyanophenylboronic acid with different N-donor ligands [J]. *RSC Advances*, 2023, 13(33): 23267-23284.

## 攻读学位期间发表的学术论文目录

已发表论文:

- [1] **WANG J**, ZHOU Z, LI Q, etc. Nitrogen-doped carbon quantum dots as dual mode fluorescence sensors for the determination of food colorant quinoline yellow [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2024, 315: 124285.
- [2] **WANG J**, LI Q, WANG W, etc. Fluorescent probes based on N-CQDs: For direct detection of food additives STPP and  $Al^{3+}$  [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2025, 324: 125036.
- [3] LI Q, **WANG J**, ZHANG Z, etc. Synthesis of fluorescein modified carbon quantum dots and application of dual emission ratio fluorescent probes for highly selective detection of chlorothalonil [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2025, 339: 126278.
- [4] LI Z, ZHOU Z, **WANG J**, etc. Ratiometric fluorescence detection of doxorubicin by R-CQDs based on the inner filter effect and fluorescence resonance energy transfer [J]. New Journal of Chemistry, 2023, 47(7): 3541-3548.
- [5] LI Z, ZHOU Z, **WANG J**, etc. Aggregation-induced emission enhancement N, S-CQDs for selective detection of CIP in the environment [J]. Nanotechnology, 2023, 34(39): 395503.
- [6] ZHOU Z, LI Z, **WANG J**, etc. Solvothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots for the sensitive detection of azithromycin [J]. Nanotechnology, 2023, 34(4): 045503.
- [7] **WANG J**, LI Q, FU Y. Synthesis of fluorescent carbon quantum dots and their application in the detection of food additives (墙报)。中国化学会第十届上海国际分析化学研讨会。

已授权专利:

- [1] 傅应强, **王江花**, 李清, 周志林。碳量子点/铜钼硫量子点复合材料、制备方法及其用于比率荧光探针检测重金属离子[P]。授权公告号: CN 116948637 B
- [2] 傅应强, 李志文, 周志林, **王江花**。一种碳点/染料@金属有机骨架复合材料及其制备方法和应用[P]。授权公告号: CN 116948639 B

## 致 谢

寒来暑往，转眼间，我的硕士求学生涯即将画上句号。回首几年时光，仿佛昨天还在为入学而憧憬，今天就要为毕业而作别。行文至此，脑海中回忆涌上心头，在我的求学路上有许多人给予了我无私的帮助与支持。在此，我怀着无比感激的心情，向所有曾经帮助过我的人表达我的感谢之情。

首先，我想向我的导师傅应强老师致以最诚挚的谢意。在漫漫求学路上，傅老师不仅在学术领域给予我毫无保留的指导，更是我人生道路上的引路人。求学的这几年间，无论遇到何种困难与挑战，他始终以极大的耐心与包容引导着我。每当我萌生出新的想法，哪怕这些想法有时显得不切实际，他也会认真倾听，与我深入探讨，在一次次思维的碰撞中助力我成长蜕变。记得研一时，我常常感叹遇到老师是我的福气，无论是当时还是今后，这份感恩与幸运一直在我心中。

其次，感谢课题组的李志文、周志林师兄以及李清师妹在这段时间里在实验以及生活中对我的支持与帮助。

同时，感谢我的男朋友李一涵对我始终如一的陪伴和理解，他为我带来了许多快乐和温暖，也是我人生中最重要支持者之一。我希望在未来的日子里，我们可以携手并进、风雨同舟，继续创造属于我们的回忆。

然后，我要感谢我的父母。是他们赋予了我生命，养育了我，给了我无私的爱与关怀。他们不仅教会我坚持与努力，还教会我如何去爱与尊重他人。感谢他们在我成长的每个阶段，一直为我指引方向，鼓励我追求更好的自己。

最后，特别感谢我的祖国。作为新一代的青年，能够享受这个时代的和平与发展，拥有接受教育、实现梦想的机会，是无数先辈用血汗与奋斗换来的。未来，我将不忘初心，继续传承和发扬先辈们的精神，用奋斗与努力为祖国的明天贡献自己的微薄之力。