

# 菠菜基水溶红色荧光碳点的微波合成及 Pb<sup>2+</sup>荧光检测性能

江霆杰<sup>1</sup>, 曹珏然<sup>1</sup>, 姚胜峰<sup>2</sup>, 宋健<sup>3</sup>, 李娜<sup>1</sup>, 陈永颖<sup>1</sup>,  
李唯<sup>1</sup>, 张浩然<sup>1</sup>, 雷炳富<sup>1</sup>

(1. 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642; 2. 浙江百奥迈斯生物科技股份有限公司, 湖州 313000;  
3. 广东大海生物科技有限公司, 深圳 518105)

**摘要** 以菠菜粉为碳源, 通过微波法一步制备了水溶性红光碳点(R-CDs), 并研究了其光学性能、结构特征及荧光调控机理. 结果表明, R-CDs 具有均匀的粒径分布(3.62 nm)、长波长红光发射(648 nm)及窄半峰宽(30 nm), 其荧光红移源于羟基与石墨氮的协同作用. 基于 R-CDs 构建的荧光探针可实现 Pb<sup>2+</sup> 的高选择性检测, 线性范围为 0–40 nmol/L, 检测限为 4.2 nmol/L ( $R^2=0.990$ ). 研究表明, Pb<sup>2+</sup> 与 R-CDs 之间的相互作用主要由动态猝灭机制主导. 本研究为绿色合成红光碳点及其在重金属检测中的应用提供了新策略.

**关键词** 碳点; 红色荧光; 铅离子; 荧光探针

中图分类号 O657.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/ejcu20250082

## Microwave-assisted Synthesis of Water-soluble Red-emitting Carbon Dots Derived from Spinach Powder and Its Pb<sup>2+</sup> Fluorescence Detection Application

JIANG Tingjie<sup>1</sup>, CAO Jueran<sup>1</sup>, YAO Shengfeng<sup>2</sup>, SONG Jian<sup>3</sup>, LI Na<sup>1</sup>,  
CHEN Yongying<sup>1</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, ZHANG Haoran<sup>1</sup>, LEI Bingfu<sup>1\*</sup>

(1. College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;  
2. Zhejiang Biomass Solution Co., Ltd., Huzhou 313000, China;  
3. Guangdong Dahai Biotechnology Co., Ltd., Shenzhen 518105, China)

**Abstract** In this study, water-soluble red carbon dots (R-CDs) were successfully synthesized *via* a microwave-assisted method using spinach powder as the carbon precursor. The optical properties, structural characteristics, and fluorescence regulation mechanisms of R-CDs were investigated. The results demonstrated that R-CDs exhibit uniform particle size distribution (3.62 nm), long-wavelength red light emission (648 nm), and a narrow full width at half maxima (FWHM) (30 nm). The observed fluorescence redshift is attributed to the synergistic interaction between hydroxyl groups and graphitic-nitrogen. A fluorescent probe based on R-CDs was developed for highly selective detection of Pb<sup>2+</sup> ions, with a linear response range of 0–40 nmol/L and a detection limit of 4.2 nmol/L ( $R^2=0.990$ ). Further studies revealed that the interaction between Pb<sup>2+</sup> and R-CDs is primarily governed by a dynamic

收稿日期: 2025-03-24. 网络首发日期: 2025-04-16.

联系人简介: 雷炳富, 男, 博士, 教授, 主要从事光-光/电-光转换功能材料及其在设施农业领域的工程化应用、农业环境中重金属离子污染物及气体检测等复合材料合成与性能方面的研究. E-mail: tleibf@scau.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 12274144, 22361132525)和广东省自然科学基金(批准号: 2022A1515010229, 2022A1515012448)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.12274144, 22361132525) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China(Nos.2022A1515010229, 2022A1515012448).

quenching mechanism. This work provides a novel and environmentally friendly approach for the synthesis of red carbon dots and their application in heavy metal ion sensing.

**Keywords** Carbon dot; Red fluorescence; Lead ion; Fluorescent probe

随着工业化的快速发展,重金属离子污染已成为全球性的环境挑战.其中,铅离子( $\text{Pb}^{2+}$ )因其高毒性、不可降解性和生物累积性备受关注<sup>[1]</sup>.世界卫生组织规定饮用水中铅含量上限为  $10 \mu\text{g/L}$ ,而传统检测方法(如原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法)虽具有高灵敏度<sup>[2,3]</sup>,但存在设备昂贵、操作复杂及前处理繁琐等局限性.开发快速、经济且适用于现场检测的  $\text{Pb}^{2+}$  传感技术具有重要的应用价值.

碳点作为新型零维碳纳米材料( $<10 \text{ nm}$ ),兼具优异水溶性、光稳定性、低生物毒性及易功能化特性<sup>[4,5]</sup>.在药物递送<sup>[6]</sup>、细胞成像<sup>[7]</sup>、发光二极管(LED)<sup>[8]</sup>、光学传感<sup>[9]</sup>和农业<sup>[10]</sup>等领域有着潜在的应用前景.现有合成方法包括化学氧化<sup>[11]</sup>、激光烧蚀<sup>[12]</sup>、热解<sup>[13]</sup>、水热/溶剂热<sup>[14]</sup>和微波法<sup>[15]</sup>等.然而,大部分合成方法都集中在使用化学试剂、大量腐蚀性酸以及有毒有机溶剂,这不仅增加了合成成本,而且可能会造成污染.近年来,利用生物质原料制备碳点因绿色、安全、廉价可再生被广泛报道<sup>[16]</sup>.然而大部分生物质碳点的荧光发射多集中于单一的短波长蓝绿光波段<sup>[17]</sup>,而长波长红光碳点因其更强的组织穿透性和抗背景干扰能力,在光电器件、生物成像和传感领域更具优势.

在自然界中,富含叶绿素、类胡萝卜素以及含氮化合物的绿叶因具有卟啉结构,有着较强的近红外吸收和发射能力,成为制备红光碳点的首选.如Yang等<sup>[18]</sup>用红豆杉叶通过溶剂热法制备了半峰宽约  $20 \text{ nm}$  的深红色碳化聚合物点,并将其用于生物体内体外成像.Xiong等<sup>[19]</sup>从桑叶中制备了深红色发射碳点,并将其深红色荧光归因于芳环和大共轭体系.程倩团队<sup>[20]</sup>以菠菜为碳源,通过调控溶剂策略制备了多色发光碳点,并将其与纤维素纳米晶(CNC)悬浮液共组装制备成具备荧光和结构色的虹彩膜.然而,由于叶绿素的结构特性,上述研究中的绿叶基碳点的红光发射都是以乙醇等有机溶剂为反应溶剂或分散体系,而直接将绿叶源制备成水溶性红光碳点鲜有报道.

本文以菠菜粉为碳源,通过微波法一步制备了蓝光碳点(B-CDs),并通过简单的碱性环境调控制备了水溶性红光碳点(R-CDs),对材料的结构形貌进行了表征,研究了碳点的结构、成分与荧光性能之间的关系,并阐明其荧光调控机理;最后,使用R-CDs作为荧光探针,实现了铅离子的定量检测,证实了其在传感方面的潜力.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、氯化铝( $\text{AlCl}_3$ )、氯化钡( $\text{BaCl}_2$ )、氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )、氯化钴( $\text{CoCl}_2$ )、氯化铜( $\text{CuCl}_2$ )、氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )、氯化钾( $\text{KCl}$ )、氯化银( $\text{AgCl}$ )、氯化镁( $\text{MgCl}_2$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、氯化锌( $\text{ZnCl}_2$ )、氯化铅( $\text{PbCl}_2$ )和罗丹明6G,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;磷酸盐缓冲溶液( $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{pH}=7$ ,  $0.2 \text{ mol/L}$ ),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;菠菜粉,泰州味龙食品有限公司;去离子水(电阻率  $18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ).

FEI Talos F200S型透射电子显微镜(TEM)和Thermo Scientific K-Alpha型X射线光电子能谱仪(XPS),美国赛默飞公司;Shimadzu UVmini-1280型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),日本岛津公司;Nicolet IS10型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Nicolet公司;日立F7000型荧光光谱仪(PL),日本Hiachi公司;Edinburgh Instruments FLS 1000型荧光光谱仪(PL),英国爱丁堡仪器公司;TG209F1LibraTM型热重分析仪(TG),德国耐驰仪器公司.

### 1.2 B-CDs的合成

将  $1 \text{ g}$  菠菜粉均匀分散到  $50 \text{ mL}$  水中,并放入微波炉中,然后以  $700 \text{ W}$  功率加热  $10 \text{ min}$ .待水热碳化产物冷却后,加入  $50 \text{ mL}$  去离子水超声  $10 \text{ min}$ ,经  $0.22 \mu\text{m}$  微孔膜过滤后收集滤液,透析  $24 \text{ h}$  ( $500 \text{ Da}$  透析袋),冷冻干燥后即获得B-CDs粉末.

### 1.3 R-CDs的合成

将1 g 菠菜粉和0.5 g NaOH均匀分散到50 mL去离子水中,重复上述实验步骤以获得R-CDs粉末.

### 1.4 荧光检测

将300  $\mu\text{L}$  0.5 mg/mL R-CDs溶液和300  $\mu\text{L}$ 不同浓度(5, 10, 50, 100 nmol/L)的 $\text{Pb}^{2+}$ 溶液与1.4 mL  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液(pH=7, 0.2 mol/L)混合制备 $\text{Pb}^{2+}$ 的标准溶液.待系统平衡时,在400 nm激发波长下记录荧光光谱.用 $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 等金属离子(100 nmol/L)替代 $\text{Pb}^{2+}$ ,记录荧光响应.为了进一步研究 $\text{Pb}^{2+}$ 的特异性反应,在含有150  $\mu\text{L}$   $\text{Pb}^{2+}$ 溶液(5, 10, 50, 100 nmol/L)、300  $\mu\text{L}$  R-CDs溶液和1.4 mL  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液(pH=7.0, 0.2 mol/L)的混合物中加入每种金属离子溶液(150  $\mu\text{L}$ ),然后测量各自的荧光强度.

采集自来水、校园内湖水等水样作为真实样品.将样品以8000 r/min离心10 min以去除沉淀杂质,然后使用0.22  $\mu\text{m}$ 微孔滤膜去除小杂质.在样品中加入不同浓度(5, 10, 50, 100 nmol/L) $\text{Pb}^{2+}$ 溶液进行进一步的检测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 菠菜基碳点的光学性能

图1(A)给出了B-CDs和R-CDs的UV-Vis光谱,可见,二者在270 nm处存在相同的吸收峰,这归因于 $sp^2$ 杂化芳环的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁<sup>[21]</sup>.R-CDs在410 nm处存在额外的吸收峰,这可归属为 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 的 $n\text{-}\pi^*$ 跃迁<sup>[22]</sup>.图1(B)和(C)分别显示了B-CDs和R-CDs的荧光激发光谱(PLE)及在不同激发波长下的PL光谱.在340 nm激发下,B-CDs在445 nm处具有最高的荧光强度,并且具有激发依赖特性,在紫外灯下呈现明亮的蓝色荧光,这表明制备的CDs颗粒具有一定的尺寸分布.当激发波长为400 nm时,R-CDs在648 nm处出现发射峰,且相应的半峰宽(FWHM)仅为36 nm.此外,该红光发射峰与激发无关,这可能是由于其均匀的粒径和均匀的表面化学成分<sup>[23]</sup>.这一特性可以避免环境自发荧光,适用于

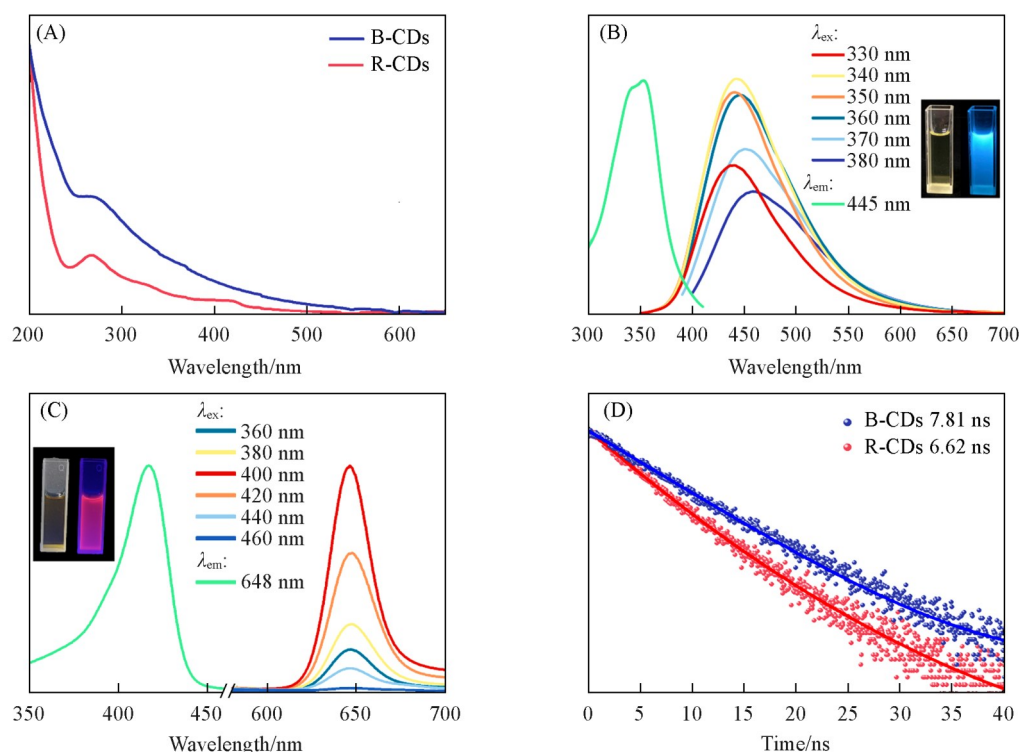


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of B-CDs and R-CDs(A), PLE and PL spectra under different excitation of B-CDs(B) and R-CDs(C), PL decay curves of B-CDs and R-CDs(D)

Insets: photographs of B-CDs(B) and R-CDs(C) under daylight and 365 nm UV lamp irradiation, respectively.

生物成像和传感应用. 以罗丹明 6G 为参考, 计算得到 B-CDs 和 R-CDs 的量子效率分别为 5.7% 和 21.5%. 图 1(D) 显示了 B-CDs 和 R-CDs 的荧光衰减曲线及其指数拟合结果. B-CDs 与 R-CDs 的荧光寿命分别为 7.81 和 6.62 ns. 其中, B-CDs 呈单指数衰减, 而 R-CDs 呈双指数衰减, 这表明 R-CDs 可能存在多个发光中心, 碳核结构和表面缺陷状态相关的辐射跃迁共同影响了 R-CDs 的 PL 红移<sup>[24]</sup>.

## 2.2 菠菜基碳点的表征

图 2(A) 和 (B) 分别为 B-CDs 和 R-CDs 的 TEM 及高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 照片 (插图). 可见, 二者的晶面间距均为 0.21 nm, 这归因于石墨烯的 (100) 晶面<sup>[25]</sup>. 两种 CDs 几乎都呈现球形形貌, 分布均匀, 具有良好的分散性, 无明显聚集. 经统计计算, 两种 CDs 的平均尺寸分别为 3.25 和 3.62 nm, 尺寸分布范围为 2.2~4.6 nm [图 2(C) 和 (D)], 这表明量子尺寸效应不是二者荧光差异的主要原因.

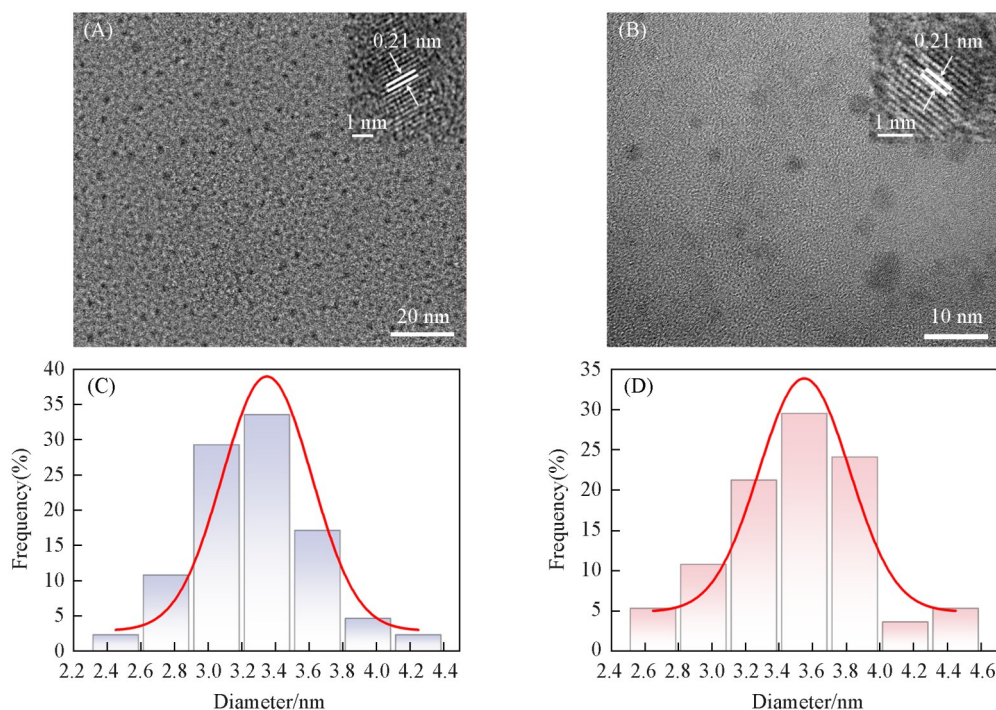


Fig. 2 TEM and HRTEM (inset) images (A, B) and size distributions (C, D) of B-CDs (A, C) and R-CDs (B, D)

图 3(A) 为 B-CDs 和 R-CDs 的 XRD 谱图, 可见, 在约  $2\theta=21^\circ$  处具有较宽的衍射峰, 表明 B-CDs 和 R-CDs 没有明显的结晶度. 这可能是由于 CDs 或官能团边缘的无序引起的无定形结构, 可归因于菠菜粉末在短时间内微波加热过程中碳化不完全所致. 图 3(B) 为 B-CDs 和 R-CDs 的 Raman 光谱, 其中, B-CDs 和 R-CDs 的  $I_D/I_G$  分别为 0.94 和 0.91. 这说明石墨化的程度也不是 R-CDs 荧光红移的关键因素. 结合 FTIR 光谱分析, 明确了碳点的表面官能团组成. 如图 3(C) 所示, CDs 表现出相似的吸收带. 在

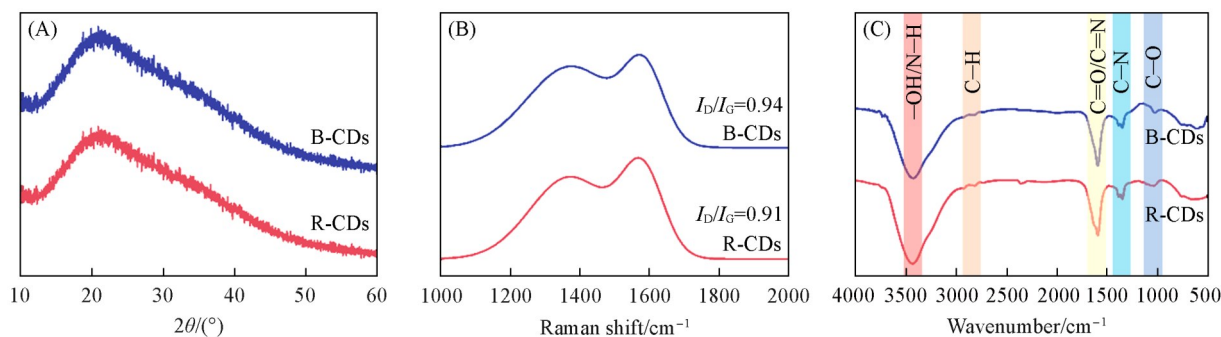


Fig. 3 XRD patterns (A), Raman (B) and FTIR (C) spectra of B-CDs and R-CDs

3430  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的宽峰归属于O—H和N—H基团的伸缩振动, 这表明CDs表面存在大量羟基<sup>[26]</sup>. 在2960  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰归属于C—H基团的拉伸振动. 1690  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于C=O键的拉伸振动<sup>[27]</sup>. 在1580和1410  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别归属于N—H和C—N键的拉伸振动. 此外, 在1030  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的峰归属于C—O伸缩振动<sup>[28]</sup>. 值得注意的是, R-CDs的C—N和C=N的拉伸振动强度相对于B-CDs更高, 这表明R-CDs具有更多的石墨氮.

图4(A)给出了B-CDs和R-CDs的XPS全扫描光谱, 可见, B-CDs的元素组成为: C(64.72%), N(4.78%), O(32.50%); 而R-CDs的元素组成为: C(65.90%), N(6.24%), O(28.04%). R-CDs的氮含量较高, 而氧含量相对较低. 这说明在相同条件下, 碱性合成环境进一步加剧CDs合成过程中的脱水缩合、交联和碳化过程, 同时使更多的自掺杂氮生成CDs. 图4(B)为 $\text{C}_{1s}$ 的XPS光谱, 结合能284.8, 286.5和288.1 eV处的峰分别归属于C—C/C=C, C—N/C—O和C=O键<sup>[29]</sup>, 表明CDs具有石墨化的核心, 其表面分布着大量的羟基和酰胺基团.  $\text{N}_{1s}$ 的XPS光谱显示3个峰, 分别归属为吡啶氮、吡咯氮和石墨氮<sup>[30]</sup> [图4(C)]. 与B-CDs相比, R-CDs中的石墨N占主导地位.  $\text{O}_{1s}$ 的XPS谱图可分为两个峰(531.7和532.6 eV), 分别对应于C=O和C—O的存在<sup>[31]</sup>, R-CDs的C—O键含量高于B-CDs [图4(D)]. 结果表明, 影响R-CDs发光红移的主要因素可能是特定的含氧官能团, 即—OH, 而不是表面氧化程度的简单增加<sup>[32]</sup>. 为了验证—OH的作用, 对CDs进行了热重分析. 由于—OH在100~300  $^{\circ}\text{C}$ 范围内会以水的形式脱去, 因此, CDs表面—OH的含量变化可以间接通过低温段CDs的失重比例来证明. 如图4(E)所示, R-CDs在100~300  $^{\circ}\text{C}$ 范围内的失重比例较B-CDs增加了14%, 这证实了表面羟基富集对荧光红移的贡献. 探究了两种CDs在不同pH缓冲溶液中的荧光强度 [图4(F)]. B-CDs呈现出较好的pH稳定性, 而R-CDs在低pH(即高质子浓度)下荧光强度显著降低, 这说明羟基的质子化削弱了其供电子能力, 进一步验证了羟基作为质子给体的作用.

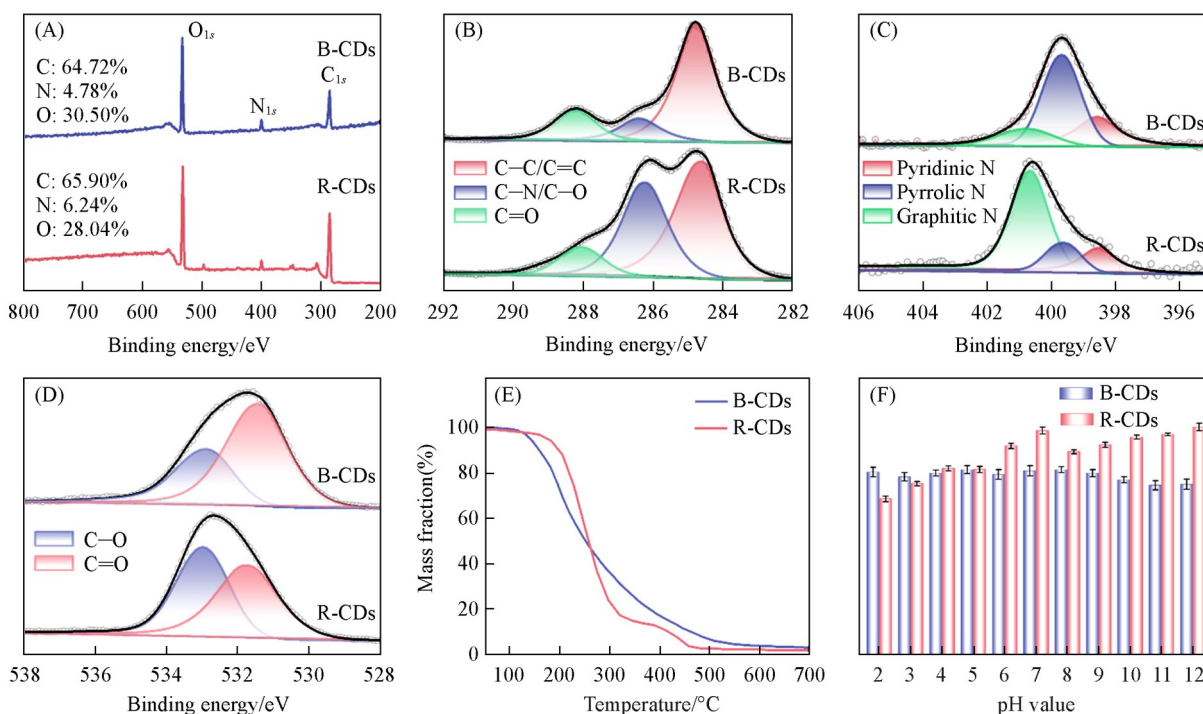


Fig. 4 Survey(A), high-resolution XPS spectra of  $\text{C}_{1s}$ (B),  $\text{N}_{1s}$ (C), and  $\text{O}_{1s}$ (D) of B-CDs and R-CDs, TGA curves(E) and effect of pH on PL intensity(F) of B-CDs and R-CDs

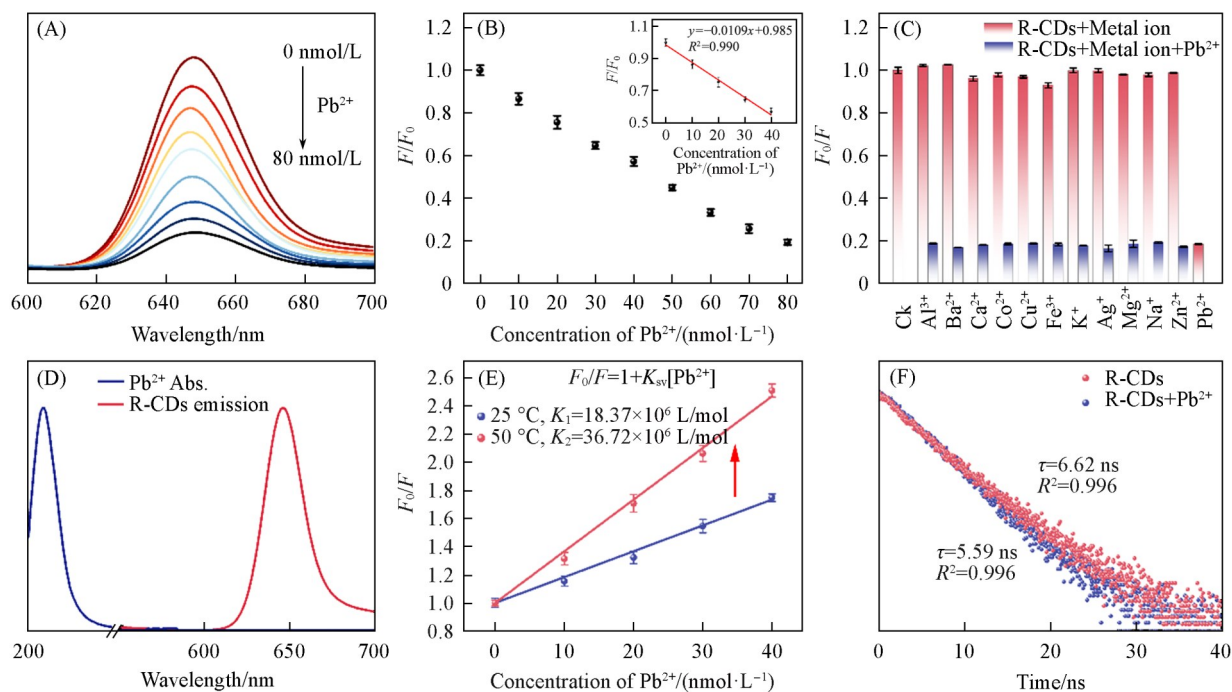
### 2.3 R-CDs的荧光机制

CDs的发光机制与共轭结构、表面状态和粒径大小等密切相关<sup>[33]</sup>. TEM, HRTEM, XRD和Raman光谱证实, 两种CDs具有相似的粒径、粒径分布和几乎均匀的石墨化水平. 因此, R-CDs的发射红移与量子尺寸效应或 $sp^2$ 共轭结构无关. 基于FTIR和 $\text{C}_{1s}$ 和 $\text{O}_{1s}$ 高分辨率XPS光谱发现, 碱性环境加剧了CDs

合成过程中的脱水缩合,并且在R-CDs表面分布了大量羟基.作为一个强大的供电子基团,—OH基团可以提高CDs的电子云密度、提高HOMO能级、减少能隙,并使荧光红移<sup>[34]</sup>.然而,碱的引入对CDs的荧光红移影响有限<sup>[35,36]</sup>,而且很少有NaOH修饰的N掺杂CDs能够红移至650 nm附近.这表明648 nm附近的发射峰不应完全由—OH基团引起.在N<sub>1s</sub>高分辨率XPS光谱中,发现吡咯N在B-CDs中起主导作用,而石墨N在R-CDs中起主导作用.这意味着碱的引入可以增加R-CDs中N的自掺杂含量,并进一步将吡咯N转化为石墨N.石墨N是一种电子供体元素,因此在取代碳原子时,它会为 $\pi^*$ 轨道提供额外的电子,而多余的电子进入共轭系统的未占用 $\pi^*$ 轨道,从而产生中间带隙<sup>[37]</sup>,这能够缩小HOMO-LUMO带隙,从而导致荧光发射红移.因此,R-CDs在648 nm处的荧光红移是羟基和石墨N协同作用的结果.

## 2.4 R-CDs荧光探针对Pb<sup>2+</sup>的检测

以R-CDs作为荧光探针,用于检测Pb<sup>2+</sup>.如图5(A)所示,在400 nm波长激发下,随着Pb<sup>2+</sup>浓度的增加,R-CDs在648 nm处的发射峰强度逐渐降低.图5(B)呈现了Pb<sup>2+</sup>浓度与R-CDs荧光强度比( $F/F_0$ )的关系.通过线性拟合计算,发现其在0~40 nmol/L范围内有良好的线性关系[图5(B)插图],相关系数 $R^2=0.990$ .利用公式 $LOD=3\sigma/k$ [其中, $\sigma$ 为空白样本( $n=11$ )的标准差, $k$ 为标准曲线的斜率]计算得到该方法的检测限( $LOD$ )=4.2 nmol/L.为了验证R-CDs的传感能力,测试了其对于Ag<sup>+</sup>,Ba<sup>2+</sup>和Ca<sup>2+</sup>等离子体的荧光响应.如图5(C)所示,在水溶液中存在各种金属离子时,只有Pb<sup>2+</sup>引起了80%以上的明显荧光猝灭,其它金属离子的影响几乎可以忽略不计.结果证实,R-CDs可作为“关闭型”传感器,选择性检测Pb<sup>2+</sup>.为了探究这种PL猝灭现象的机理,对R-CDs对Pb<sup>2+</sup>的荧光反应进行了进一步研究.荧光猝灭可能源于荧光共振能量转移(FRET)、内滤波效应(IFE)、动态或静态猝灭机制<sup>[38]</sup>.如图5(D)所示,由于Pb<sup>2+</sup>的吸收带与R-CDs的发射光谱之间几乎没有重叠,因此,可以排除FRET或者IFE的影响<sup>[39]</sup>.用Stern-Volmer方程 $F/F_0=1+K_{sv}[Pb^{2+}]$ [其中, $F$ 和 $F_0$ 分别代表R-CDs在Pb<sup>2+</sup>存在与否时的荧光强度;



**Fig. 5** Emission spectra of R-CDs at different Pb<sup>2+</sup> concentrations(A), the relationship between  $F/F_0$  and the concentration of Pb<sup>2+</sup> (B), fluorescence response of R-CDs on Pb<sup>2+</sup> and various metal ions(100 nmol/L)(C), UV-Vis spectrum of Pb<sup>2+</sup> and emission spectrum of R-CDs(D), the linear relationship between  $F_0/F$  and the concentrations of Pb<sup>2+</sup> at 25 and 50 °C(E), fluorescence decay curves of R-CDs before and after Pb<sup>2+</sup> addition(F)

(B) Inset: the linear fitting curve plot.

$K_{sv}$  (L/mol) 是反应猝灭常数;  $[Pb^{2+}]$  是系统中猝灭剂的浓度] 描述荧光猝灭行为. 如图 5(E) 所示, Stern-Volmer 图同样在 0~40 nm 范围内遵循良好的线性关系. 通过猝灭常数与温度的相关性分析, 可区分动态与静态猝灭. 当系统温度从 25 °C 上升至 50 °C 时, 反应的猝灭常数  $K_{sv}$  从  $18.37 \times 10^7$  L/mol 上升至  $36.72 \times 10^6$  L/mol. 众所周知, 随着温度升高, 分子布朗运动变得更加强烈,  $Pb^{2+}$  与 R-CDs 在系统中的碰撞更加频繁. 因此, 猝灭常数与温度呈正相关的现象可以归因于其动态特性. 进一步对添加  $Pb^{2+}$  前后的 R-CDs 进行了时间分辨荧光衰减分析. 由图 5(F) 可见, R-CDs 的平均寿命从 6.62 ns 下降到 5.59 ns, 这证实了动态猝灭所起的作用<sup>[40]</sup>. 根据上述结果, 提出一种可能的猝灭机制. 首先, R-CDs 的表面官能团通过静电吸附与  $Pb^{2+}$  形成分子接触. 接着, 在剧烈的分子碰撞过程中, 非辐射电子从 R-CDs 的激发态转移至  $Pb^{2+}$  的空  $d$  轨道, 进而导致荧光猝灭.

## 2.5 实际样品中 $Pb^{2+}$ 的检测

为了验证 R-CDs 作为传感器检测  $Pb^{2+}$  的适用性和准确性, 将 R-CDs 用于检测实际水样中的  $Pb^{2+}$ . 分别将 5, 10 和 50 nmol/L 的  $Pb^{2+}$  加入到水样中, 进行回收率和相关标准偏差测定 ( $n=5$ ). 如表 1 所示, 回收率范围超过在 92.0%~104.0% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 小于 5%, 这表明 R-CDs 可作为高精度的  $Pb^{2+}$  检测传感器.

Table 1 Detection of  $Pb^{2+}$  in actual samples

Analyte	Added/(nmol·L <sup>-1</sup> )	Measured/(nmol·L <sup>-1</sup> )	Recovery(%)	RSD(%)
Tap water	5	4.80	96.0	1.89
	10	10.40	104.0	4.26
	50	49.70	99.4	2.10
Lake water	5	4.60	92.0	2.68
	10	9.70	97.0	0.85
	50	51.60	103.2	4.20

## 3 结 论

通过微波辅助碱性水热法, 以菠菜粉为原料, 成功制备了水溶性红光碳点 (R-CDs). R-CDs 具有无定形碳核及丰富的表面官能团, 其红光发射 (648 nm) 主要归因于羟基的供电子效应与石墨氮掺杂对带隙的协同调控. 相比于传统蓝光碳点 (B-CDs), R-CDs 表现出更强的组织穿透性和抗干扰能力. 将其作为荧光探针用于  $Pb^{2+}$  检测时, R-CDs 展现出高选择性与灵敏度 (LOD=4.2 nmol/L), 并在实际样品的检测中取得了优异的结果. 结合 Stern-Volmer 方程与荧光寿命数据, 证明  $Pb^{2+}$  引发的猝灭以动态机制为主. 本文创新性地利用生物质原料实现了红光碳点的绿色合成, 解决了传统生物基红光碳点依赖有机溶剂的局限性, 为开发低成本、环境友好的重金属传感技术提供了参考.

## 参 考 文 献

- [1] Mostafa M. S., Bakr A. S. A., El Naggar A. M. A., Sultan E. S. A., *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**, *461*, 261—272
- [2] Huang L. S., Lin K. C., *Spectrochimica. Acta B*, **2001**, *56*(1), 123—128
- [3] Ebrahimi-Najafabadi H., Pasdaran A., Rezaei Bezenjani R., Bozorgzadeh E., *Food Chem.*, **2019**, *289*, 26—32
- [4] Chen J. Y., Liu W. R., Li Y. J., Zou X. K., Li W., Liang J. R., Zhang H. R., Liu Y. L., Zhang X. J., Hu C. F., Lei B. F., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *428*, 131168
- [5] Li W., Wu S. S., Zhang H. R., Zhang X. J., Zhuang J. L., Hu C. F., Liu Y. L., Lei B. F., Ma L., Wang X. J., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*(44), 1804004
- [6] Li Z. X., Li H. X., Shi C. X., Yu M. M., Wei L. H., Ni Z. H., *Spectrochimica. Acta A*, **2016**, *159*, 249—253
- [7] Nißler R., Müller A. T., Dohrman F., Kurth L., Li H., Cosio E. G., Flavel B. S., Giraldo J. P., Mithöfer A., Kruss S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(2), e202108373
- [8] Chen W. B., Li W., Zhang X. J., Ma C. G., Xia Z. G., Lei B. F., *Sci. China Mater.*, **2022**, *65*(10), 2802—2808
- [9] Zhao Y. L., Jiang X., Huang K., Xiong X. L., Yang Q., *Food Chem.*, **2025**, *463*, 141280
- [10] Li Y. D., Xu X. K., Li W., Hu C. F., Zhuang J. L., Zhang X. J., Lei B. F., Liu Y. L., *Chin. J. Lumin.*, **2021**, *42*(8), 1172—1181 (李亚东, 许晓凯, 李唯, 胡超凡, 庄健乐, 张学杰, 雷炳富, 刘应亮. 发光学报, **2021**, *42*(8), 1172—1181)

- [11] Joseph J., Anappara A. A., *ChemPhysChem*, **2017**, *18*(3), 292—298
- [12] Xu H. H., Yan L. H., Nguyen V., Yu Y., Xu Y. M., *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *414*, 238—243
- [13] Xu H., An Z. H., Zhang H. R., Li W., Yang X., Kang Y. Y., Su W., Zheng M. T., Lei B. F., *Mater. Res. Bull.*, **2024**, *170*, 112590
- [14] Xu X. H., Wang L., Lin P. C., Ma T. F., Shi L., Wang H., Lu Y. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(9), 20240251(徐小花, 王莉, 林鹏程, 马天锋, 石琳, 王欢, 芦永昌. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(9), 20240251)
- [15] Li L. L., Ji J., Fei R., Wang C. Z., Lu Q., Zhang J. R., Jiang L. P., Zhu J. J., *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*(14), 2971—2979
- [16] Liu H. X., Zhong X., Pan Q., Zhang Y., Deng W. T., Zou G. Q., Hou H. S., Ji X. B., *Coordin. Chem. Rev.*, **2024**, *498*, 215468
- [17] Fang M. Y., Wang B. Y., Qu X. L., Li S. R., Huang J. S., Li J. N., Lu S. Y., Zhou N., *Chinese Chem. Lett.*, **2024**, *35*(1), 108423
- [18] Liu J. J., Geng Y. J., Li D. W., Yao H., Huo Z. P., Li Y. F., Zhang K., Zhu S. J., Wei H. T., Xu W. Q., Jiang J. L., Yang B., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(17), 1906641
- [19] Liu J., Kong T. Y., Xiong H. M., *Adv. Mater.*, **2022**, *34*(16), 2200152
- [20] Li S. H., He Y. X., Du Y. Q., Wei Z. P., Li Y., Cheng Q., *Chin. J. Lumin.*, **2024**, *45*(9), 1478—1487(李胜慧, 何雨萱, 杜友全, 魏智鹏, 李玉, 程倩. 发光学报, **2024**, *45*(9), 1478—1487)
- [21] Lin J. J., Huang W. Y., Zhang H. R., Zhang X. J., Liu Y. L., Li W., Lei B. F., *J. Mater. Chem. C*, **2024**, *12*(15), 5480—5487
- [22] Zhang Q., Li X. F., Xu Y. Z., Xu Z. X., Xu L. H., *J. Hazard. Mater.*, **2025**, *490*, 137845
- [23] Tang L., Ai L., Song Z. Q., Sui L. Z., Yu J. K., Yang X., Song H. Q., Zhang B. W., Hu Y. S., Zhang Y. Q., Tian Y. X., Lu S. Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(34), 2303363
- [24] Zhong W. L., Yang J. Y., *Sci. Total Environ.*, **2024**, *957*, 177473
- [25] Li S., Li L., Tu H. Y., Zhang H., Silvester D. S., Banks C. E., Zou G. Q., Hou H. S., Ji X. B., *Mater. Today*, **2021**, *51*, 188—207
- [26] Kong Y. L., Cheng Q., He Y., Ge Y. L., Zhou J. G., Song G. W., *Food Chem.*, **2020**, *312*, 126089
- [27] Li S. H., Su W., Wu H., Yuan T., Yuan C., Liu J., Deng G., Gao X. C., Chen Z. M., Bao Y. M., Yuan F. L., Zhou S. X., Tan H. W., Li Y. C., Li X. H., Fan L. Z., Zhu J., Chen A. T., Liu F. Y., Zhou Y., Li M., Zhai X. C., Zhou J. B., *Nat. Biomed. Eng.*, **2020**, *4*(7), 704—716
- [28] He X., Han Y., Luo X. L., Yang W. X., Li C. H., Tang W. Z., Yue T. L., Li Z. H., *Food Chem.*, **2020**, *320*, 126624
- [29] Fu F. M., Xu M. R., Liang Z. S., Huang S. R., Li H., Zhang H. R., Li W., Zheng M. T., Lei B. F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(2), 20220464(符芳媚, 徐梦如, 梁梓珊, 黄斯锐, 李晖, 张浩然, 李唯, 郑明涛, 雷炳富. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(2), 20220464)
- [30] Gao D., Zhang Y. S., Liu A. M., Zhu Y. D., Chen S. P., Wei D., Sun J., Guo Z. Z., Fan H. S., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *388*, 124199
- [31] Gu M. H., Zheng X. C., Li C., Zheng Z. X., Song G. C., Xu L., Chen L., Zhang D. Q., *Nano Today*, **2025**, *62*, 102675
- [32] Ding H., Yu S. B., Wei J. S., Xiong H. M., *ACS Nano*, **2016**, *10*, 484—491
- [33] Gao F. C., Fu Q., Ruan Y., Li C., Wang Y. D., Li H., Li J. C., Jiang Y. Y., *Adv. Sci.*, **2025**, *12*(8), 2414895
- [34] Cao M. M., Liu Y. P., Zhu M. M., Xia J. F., Xuan T. T., Jiang D. Y., Zhou G. H., Li H. L., *J. Alloy. Compd.*, **2021**, *873*, 159819
- [35] Wei J. Y., Lou Q., Zang J. H., Liu Z. Y., Ye Y. L., Shen C. L., Zhao W. B., Dong L., Shan C. X., *Adv. Opt. Mater.*, **2020**, *8*(7), 1901938
- [36] Qu S. N., Zhou D., Li D., Ji W. Y., Jing P. T., Han D., Liu L., Zeng H. B., Shen D. Z., *Adv. Mater.*, **2016**, *28*(18), 3516—3521
- [37] Dai R. Y., Chen X. P., Ouyang N., Hu Y. P., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *431*, 134172
- [38] Lin J. J., Huang X. M., Kou E. F., Cai W. X., Zhang H. R., Zhang X. J., Liu Y. L., Li W., Zheng Y. J., Lei B. F., *Biosens. Bioelectron.*, **2023**, *219*, 114848
- [39] Zhai W. Y., Wang C. X., Yu P., Wang Y. X., Mao L. Q., *Anal. Chem.*, **2014**, *86*(24), 12206—12213
- [40] Xu Y., Chen Y. H., Ding L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, *39*(7), 1420—1426(徐源, 陈艳华, 丁兰. 高等学校化学学报, **2018**, *39*(7), 1420—1426)

(Ed.: Y, K, S)