

石榴汁碳量子点的制备及其在铁离子检测和抑菌方面的应用

李 宽¹, 范文林¹, 管曼君¹, 王癸龙¹, 刘心怡¹, 李明田^{1,2*}

(1. 四川轻化工大学 材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要: 该文以石榴汁为碳源, 无水乙醇为溶剂, 采用溶剂热法制备了绿色荧光碳量子点(g-CQDs), 并采用紫外吸收光谱、荧光光谱、红外光谱、透射电镜等手段对其进行表征。实验结果表明: g-CQDs平均粒径约2.96 nm, 表面富含羟基、羧基等官能团, 具有良好的水分散性和荧光稳定性。在最佳激发波长410 nm光激发下, g-CQDs在500 nm处的荧光强度最大, 呈绿色荧光, 量子产率为15.24%; Fe³⁺和Fe²⁺可猝灭g-CQDs的荧光, 其猝灭机制主要为表面配位作用引起的光致电子转移; 作为荧光探针用于铁离子检测, g-CQDs对Fe²⁺的检出限为0.155 μmol/L(线性范围1.25~18 μmol/L)和0.221 μmol/L(线性范围18~50 μmol/L), 对Fe³⁺的检出限为0.211 μmol/L(线性范围2.5~72.5 μmol/L), 表现出较高的灵敏度。抗菌实验表明g-CQDs对霉菌生长具有一定抑制作用, 且抑菌效果随其浓度升高而增强。该研究为绿色合成多功能碳量子点及其在离子检测与抑菌领域的应用提供了参考。

关键词: 碳量子点; 石榴汁; 溶剂热; 铁离子; 抑菌

中图分类号: O657.3; O614.81 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)05-0989-12

Preparation and Applications of Pomegranate Juice CQDs for Iron Ion Detection and Antibacterial

LI Kuan¹, FAN Wen-lin¹, GUAN Man-jun¹, WANG Gui-long¹, LIU Xin-yi¹, LI Ming-tian^{1,2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. Materials Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

Abstract: Carbon quantum dots (CQDs) are a type of nanomaterial with excellent luminescent properties and have promising applications in various fields. Green fluorescent carbon quantum dots (g-CQDs) were synthesized by a solvothermal method using pomegranate juice as the carbon source and absolute ethanol as the solvent. The structure and optical properties of g-CQDs were characterized by UV-Vis absorption, fluorescence spectroscopy, FTIR and TEM. The results showed that g-CQDs had an average particle size of approximately 2.96 nm, with abundant surface functional groups such as hydroxyl and carboxyl groups, exhibiting good water dispersibility and fluorescence stability. Under excitation at 410 nm, g-CQDs emit green fluorescence at 500 nm with a quantum yield of 15.24%. The fluorescence of g-CQDs was quenched by Fe³⁺ and Fe²⁺, and the quenching mechanism mainly involves photo-induced electron transfer resulting from surface coordination. The detection limits of Fe²⁺ are 0.155 μmol/L (linear range 1.25–18 μmol/L) and 0.221 μmol/L (linear range 18–50 μmol/L), respectively. The detection limit of Fe³⁺ within the linear range of 2.5 to 72.5 μmol/L is 0.211 μmol/L. It can be concluded that g-CQDs has sensitivity for Fe³⁺ and Fe²⁺. The antibacterial experiments indicated that g-CQDs exhibited inhibitory effects on mold growth, with the antibacterial activity increasing at higher concentrations. This study provides a reference for the green synthesis of multifunctional CQDs and their applications in ion detection and antibacterial fields.

Key words: CQDs; pomegranate juice; solvothermal; iron ion; antibacterial

铁作为地壳中的元素, 广泛存在于土壤、水体等环境中。当其在自然环境中过量时, 会影响植物

收稿日期: 2025-12-17; 修回日期: 2026-01-31

基金项目: 四川轻化工大学研究生创新基金(Y2024060, Y2025003, Y2025014)

* 通讯作者: 李明田, 博士, 教授, 研究方向: 功能材料, E-mail: limingtian01@aliyun.com

网络首发日期: 2026-03-25

和动物的生长,带来生态风险。在工业环境中,过量的铁易形成沉积结垢,不仅降低热交换效率,更对设备运行与生产安全构成严重威胁^[1]。国家饮用水卫生标准规定,饮用水中的总铁含量不得超过 0.3 mg/L^[2]。铁是人体所必需的微量元素之一,在氧摄取、氧代谢、氧运输、细胞代谢、酶催化等生物过程和电子传递中起着至关重要的作用^[3]。铁稳态的失衡会对人体产生巨大影响,铁的缺乏可能会导致身体出现病理变化,从而影响其正常功能,例如影响淋巴组织的发育、抗感染能力及导致贫血和智力下降^[4-5];过量摄入铁则会损害人体的重要器官,如心脏、肝脏和肺部,引发组织炎症和癌症等疾病^[6]。因此,为了保护人体健康、预防和控制环境中的金属离子污染,准确且灵敏的铁离子检测必不可少。目前,针对铁离子的检测已发展出多种方法。原子吸收光谱法和电感耦合等离子体质谱法,虽然具有高灵敏度和高准确性,但普遍依赖大型昂贵的仪器,需要复杂的样品前处理和专业的操作人员,难以应用于现场快速检测或资源有限的场景^[7-8]。分光光度法基于显色反应,虽成本较低,但常受共存离子干扰,选择性有待提高,且灵敏度通常不如仪器方法^[9]。电化学分析法在便携性和灵敏度上具有优势,但其电极的修饰过程较为复杂,且长期稳定性和重现性有时面临挑战^[10]。相比之下,荧光分析法凭借其操作简便、响应快速、灵敏度高、成本低廉以及良好的选择性等突出优点,在铁离子检测领域得到了广泛应用^[11]。

碳量子点(CQDs)是一种尺寸在 1~10 nm 之间的荧光材料,具有光吸收、光稳定性等优异的光学性质^[12-14]。由于出色的荧光特性、稳定的物理化学性质以及良好的水分散性,CQDs 在荧光探针检测领域展现出巨大的应用潜力^[15-17]。近年来,基于金属离子对荧光碳量子点的猝灭作用,研究人员采用不同原料、方法制备了能够用于金属离子检测的 CQDs,取得了较好的效果^[18-21]。而生物质 CQDs 具有原料来源广、制备方法简单、成本低、生物相容性大等优点,可应用于医学成像、生物传感器、光学传感器、环境检测、光催化等许多领域^[22-26]。

与以维生素 C、柠檬酸为主的橙汁和以苹果酸、类黄酮、果糖为核心成分的苹果汁等常见水果汁相比,石榴汁富含多酚类化合物与天然氮源(如鞣花酸和氨基酸),可在 CQDs 合成中提供丰富的碳源与掺杂元素 N、O,从而获得荧光性能优异、生物相容性良好的碳量子点。

因此,本研究以石榴汁为碳源,无水乙醇为溶剂,采用一步溶剂热法成功制备了具有绿色荧光的 CQDs(g-CQDs)。g-CQDs 的荧光可被铁离子猝灭,基于此可实现对铁离子的灵敏检测。本研究还探索了 g-CQDs 在抑制霉菌生长方面的效果,为开发绿色、多功能纳米材料提供了新思路。

1 实验部分

1.1 材料及试剂

石榴购自四川轻化工大学汇东校区水果店。

硫酸奎宁(QS)、金属盐(HgCl_2 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 LiCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 MnCl_2 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 NaCl 、 ZnCl_2 、 KCl 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 BaCl_2 、 AgNO_3)购自上海麦克林生化有限公司。乙醇(EtOH)、甲醇(MeOH)、乙二醇(EG)、丙酮(AC)、乙酸乙酯(EAC)、甲苯(TL)、正丁醇(*n*-BuOH)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)购自成都科龙化工有限公司。所用化学试剂均为分析纯,使用时未进一步纯化。实验用水为由 AKJD-E-I-10A 系统提供的超纯水。

1.2 仪器

采用 Jeol 型 JEM-2100 PLUS 透射电镜(TEM)和高分辨率透射电镜(HTEM)观察 g-CQDs 的粒径和形貌,采用 Nicolet iS10 傅里叶红外光谱仪和 Thermo ESCALAB 250Xi x 射线光电子能谱仪对 g-CQDs 的化学组成和元素价态进行表征,光学性质用 UV-PC1800 紫外-可见分光光度计和 F-4500 荧光分光光度计测定。

1.3 g-CQDs 的制备

用榨汁机对石榴籽进行榨汁,经中性滤纸过滤后,取 10 mL 石榴汁与 40 mL 乙醇于烧杯中,混合均匀后转移至 100 mL 高压反应釜中,密封并置烘箱中于 200 °C 下反应 12 h。反应结束后,自然冷却至室温。取出反应釜,将所得产物过滤,去除大颗粒杂质。滤液经高速离心处理 2~3 次,收集上清液,经冷冻干燥获得 g-CQDs 粉末。最后,将 g-CQDs 粉末重新分散于乙醇中,配制成质量浓度为 0.5 mg/mL

的g-CQDs工作溶液。

1.4 荧光量子产率

采用参比法测定g-CQDs的相对荧光量子产率。以硫酸奎宁(QS)为参比,分别测定QS(在0.1 mol/L H₂SO₄中, QY=54%)与g-CQDs的紫外-可见吸收光谱与荧光发射光谱^[22,27-29]。以吸光度为横坐标(吸光度控制在0.1以下),对应荧光发射峰的积分面积为纵坐标,对QS和g-CQDs的数据进行线性拟合,得到斜率 k 。量子产率的计算公式^[28]为:

$$QY_x = QY_{ST} \left(\frac{k_x}{k_{ST}} \right) \left(\frac{\eta_x}{\eta_{ST}} \right) \quad (1)$$

其中, X表示目标样本, ST表示参比样本QS。 k 为斜率, η 为样本的折射率。

1.5 g-CQDs的稳定性

为了研究g-CQDs的荧光稳定性,考察了阴离子、有机溶剂、pH值、盐浓度、温度、氙灯照射时间、金属阳离子等对g-CQDs的影响。在考察各因素时,以相对荧光强度 I_x/I_0 作为评价指标,其中 I_0 为未施加处理因素的荧光强度, I_x 为施加不同处理条件后的荧光强度,通过比较 I_x/I_0 的变化来评估不同环境因素对g-CQDs荧光稳定性的影响。室温下,向2 mL g-CQDs工作溶液中加入20 μ L 5.0 mmol/L的离子溶液(此时离子溶液浓度为50 μ mol/L),以加入20 μ L水的g-CQDs工作溶液为对照组,混匀后置于荧光分光光度计记录410 nm激发波长下的荧光光谱,通过比较对照组与实验组的荧光性能判断离子对g-CQDs的影响。

取20 μ L的g-CQDs工作溶液置于5 mL离心管中,随后加入2 mL待测有机溶剂,混合均匀。将20 μ L g-CQDs工作溶液与2 mL乙醇混合作为对照组。所有样品均于410 nm激发波长下测定荧光强度。采用上述步骤,通过改变条件考察盐浓度的影响。采用酸碱溶液逐滴调节pH值以考察其影响。将g-CQDs工作溶液置于不同的温度环境中进行测定以考察温度的影响。

光稳定性测试中,使用300 W氙灯,样品处的光辐照度约为标准太阳光辐照度(100 mW/cm²),对g-CQDs溶液进行持续照射,监测其荧光强度随时间的变化。

1.6 铁离子的检测

基于铁离子对g-CQDs的荧光猝灭作用,利用g-CQDs构建新型荧光传感探针,用于铁离子浓度的检测。向g-CQDs工作溶液中分别加入Fe³⁺、Fe²⁺,混匀后测量并记录其在500 nm处的荧光强度,以离子浓度为横坐标、荧光强度与初始荧光强度的比值为纵坐标,绘制铁离子浓度对荧光强度比值的曲线图。

在室温下,取20 μ L Fe³⁺溶液与2 mL g-CQDs工作溶液均匀混合,标记为g-CQDs+Fe³⁺,测量并记录其在410 nm激发波长下的荧光发射光谱。在g-CQDs+Fe³⁺体系中添加20 μ L的其他金属离子溶液,混匀后测量并记录410 nm激发波长下的荧光光谱,以评估g-CQDs对Fe³⁺的抗干扰能力。g-CQDs对Fe²⁺的抗干扰性检测步骤同上。为确保Fe²⁺检测的准确性,Fe²⁺溶液均以蒸馏水为溶剂现配现用。

1.7 g-CQDs的抑菌作用

在室温环境下,将橘子汁均匀喷涂到大小相同的面包片表面(面包选择无防腐剂添加、且糖分与油脂含量基本一致的全麦面包),随后将面包片分成实验组与对照组,其中对照组(A组)仅喷涂橘子汁,不作其他处理。实验组在喷涂橘子汁后,分别再喷涂稀释10倍、稀释5倍以及不稀释的g-CQDs原液,稀释剂为水。所有样品置于恒温恒湿箱中,温度为25 $^{\circ}$ C、相对湿度为80%,并避免光照,以提供适宜且稳定的霉菌生长环境。相同环境条件下,定期观察并记录各组面包片表面霉变情况,以此初步评价g-CQDs对霉菌生长的抑制效果。

2 结果与讨论

2.1 g-CQDs的表征

用TEM与HRTEM表征了g-CQDs的形貌和尺寸。如图1A、B所示,g-CQDs呈球形,且分布较为均匀,其平均粒径为2.96 nm。由图1C可知g-CQDs具有高度结晶性,其晶格间距为0.21 nm,与石墨结构的(100)晶面相似^[29]。分析认为高温高压条件下,石榴汁中的有机前驱体在乙醇溶剂中经历分解、

碳化与成核,从而导致其内核形成了以 sp^2 为主的类石墨晶体结构^[12]。

g-CQDs的红外光谱如图1D所示。结果显示,3 436 cm^{-1} 与1 718 cm^{-1} 处尖而窄的峰由O—H伸缩振动引起,2 931 cm^{-1} 处的峰由C—H伸缩振动所致,而1 626 cm^{-1} 处的峰归属于N—H的弯曲振动。1 448 cm^{-1} 和1 186 cm^{-1} 处的峰为C—O的伸缩振动,1 103 cm^{-1} 处的峰归属于C—N键的伸缩振动^[30-32]。上述结果表明g-CQDs表面含有羟基、羧基及氨基官能团。这些官能团赋予了g-CQDs良好的水溶性,增加了g-CQDs与金属离子的整合活性。

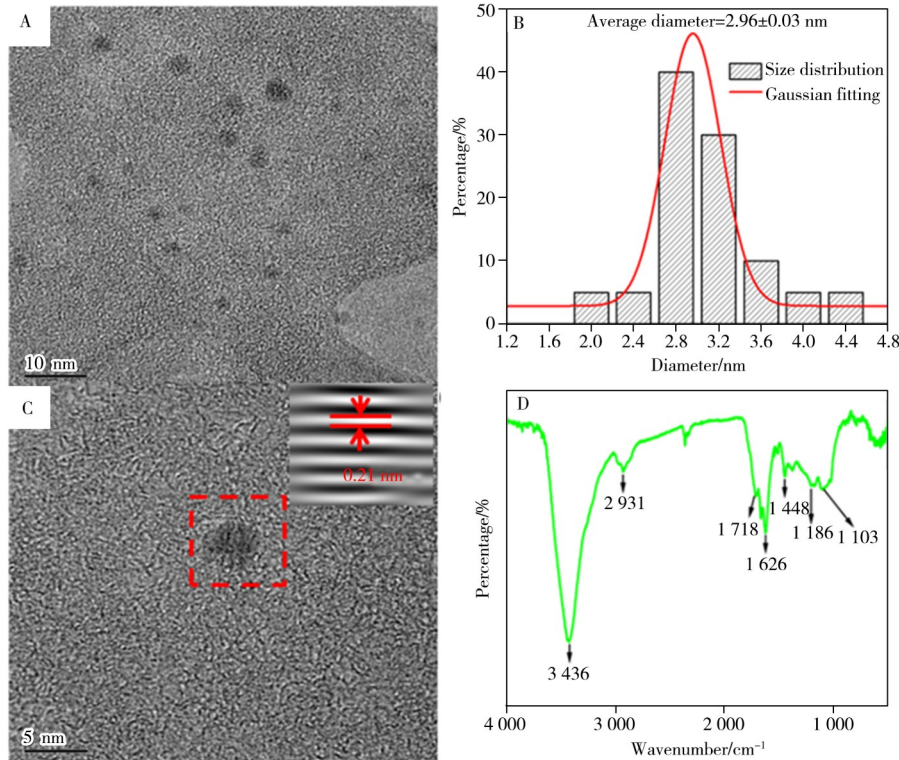


图1 g-CQDs的结构表征

Fig. 1 Structural characterization of g-CQDs

A. TEM image; B. particle size distribution; C. HRTEM image; D. FTIR spectrum

g-CQDs的XPS全光谱如图2A所示。284.80、400.02、532.58 eV处的3个峰,分别对应C 1s、N 1s和O 1s。元素分析表明,g-CQDs中C、N和O三种元素的占比分别为73.31%、0.51%和26.19%。高分辨率C 1s谱图(图2B)显示,在284.80、286.30、287.50、288.70、292.70 eV处的5个峰,分别代表C—C、C—N、C=O、C—O、—COOH^[33]。N 1s光谱(图2C)在400.02 eV处存在单一峰,归属于N—H键^[34]。如图2D所示,O 1s光谱在532.58 eV处的峰,对应C—O/O—H基团^[35]。

2.2 g-CQDs的光学性质

g-CQDs在225 nm和266 nm处的特征吸收分别归属于表面共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁与表面含氧官能团的 $n-\pi^*$ 跃迁(图3A)^[36]。由图3B可知,当激发波长从380 nm增加到440 nm时,g-CQDs的荧光发射峰从460 nm红移至525 nm,说明g-CQDs具有激发波长依赖性,主要是因为所合成的g-CQDs粒径分布在一定范围(图1B)。根据量子限域效应,不同尺寸的碳核具有不同的禁带宽度,当激发波长改变时,与其能量更匹配的某一尺寸范围的碳核被优先激发,从而导致发射峰的整体移动,宏观上表现为激发波长依赖性。当激发波长为410 nm时,g-CQDs的荧光强度最大,此时对应的最佳发射波长为500 nm,位于绿色光区,在紫外灯照射下,其荧光颜色为绿色(图3A插图),且与色度图坐标(0.24, 0.39)所处光区相符(图3C)。

以QS为参比物,以吸光度为X轴、荧光发射峰的积分面积为Y轴绘图并拟合得到图3D。根据公式(1),计算得出g-CQDs的相对荧光量子产率为15.24%。

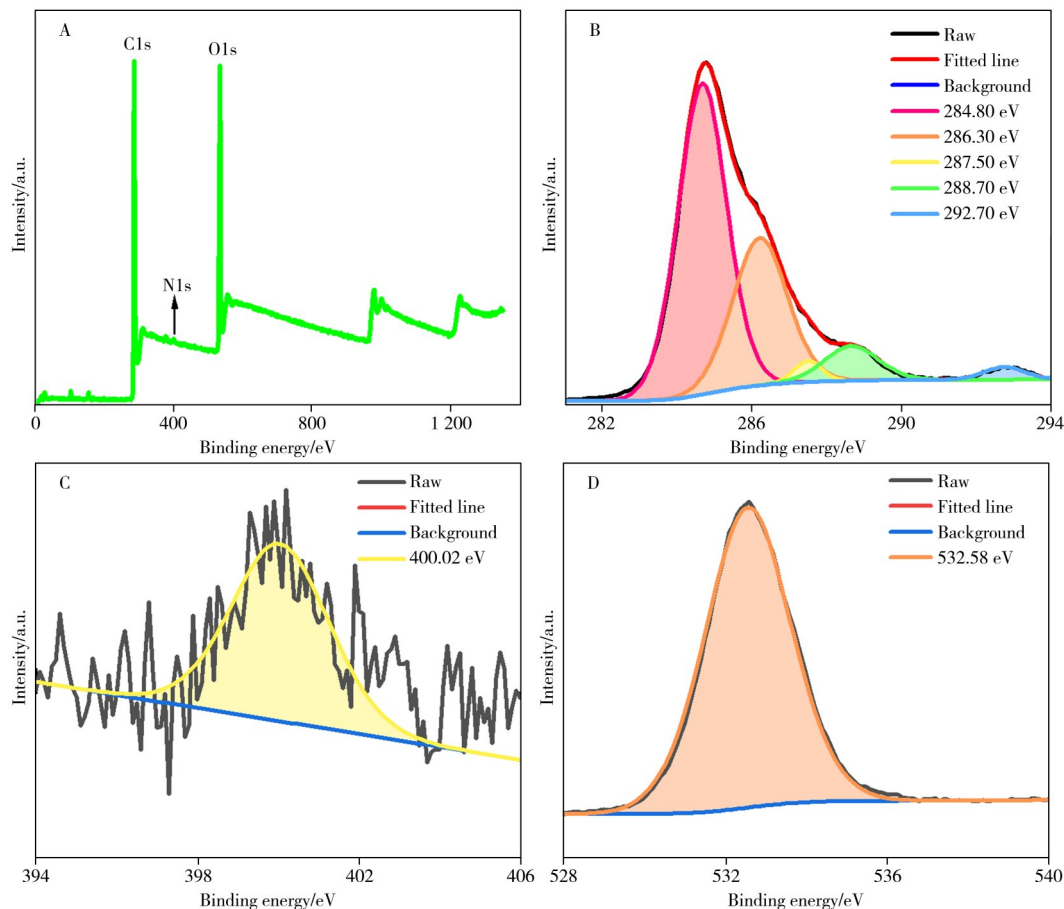


图2 g-CQDs的XPS能谱

Fig. 2 XPS spectra of g-CQDs

A. full spectrum; B. C 1s spectrum; C. N 1s spectrum; D. O 1s spectrum (A. 总能谱; B. C 1s 能谱; C. N 1s 能谱; D. O 1s 能谱)

2.3 g-CQDs的稳定性

为评估g-CQDs在复杂环境中的稳定性,系统考察了阴离子、有机溶剂、pH值、盐浓度、氙灯照射时间及温度对其荧光性能的影响。不同阴离子存在下g-CQDs的荧光光谱及其在500 nm处的 I_x/I_0 见图4A~B。可以看出,加入阴离子后,在500 nm处的 I_x/I_0 均保持在0.9以上,表明阴离子对g-CQDs荧光强度的影响很小,可以忽略不计。图4C~D为溶剂种类对g-CQDs荧光性能的影响,与乙醇相比,g-CQDs在丙酮、乙酸乙酯、N,N-二甲基甲酰胺和甲苯中的 I_x/I_0 明显增强,而水对其荧光有一定的猝灭。这主要归因于g-CQDs在不同溶剂中的分散状态及溶剂极性对激发态非辐射跃迁过程的调控^[37]。

图5A显示,在3.0~11.0的pH值范围内g-CQDs的荧光强度与初始强度的比值保持在0.8以上,证明弱酸和弱碱性溶液对g-CQDs荧光的影响不显著。当pH<3.0或pH>11.0时,比值显著降低,这可能是由于强酸或强碱条件导致了g-CQDs表面羧基等官能团的质子化或去质子化,改变了表面电荷状态与电子结构^[32]。如图5B~C所示,g-CQDs在NaCl溶液(0~0.50 mol/L)及氙灯照射120 min后荧光强度无明显衰减,荧光强度与初始强度的比值均保持在0.9以上,具备良好抗离子干扰能力与优异抗光漂白性。如图5D所示,g-CQDs的荧光强度在5~15 °C内保持稳定,然后随着温度的升高而降低(15~60 °C),而后保持不变(60~90 °C),这可能是由于温度升高加剧了分子热运动,促进了非辐射能量耗散,在达到一定温度后,由热振动主导的非辐射跃迁速率趋于上限,继续升温对其影响减弱。在整个温度范围内,g-CQDs的 I_x/I_0 总体保持稳定(>0.8),表明g-CQDs具有良好的热稳定性。

以上结果表明,g-CQDs在复杂环境中均展现出良好的荧光稳定性,为其在生物传感及环境监测等领域的实际应用奠定了基础。

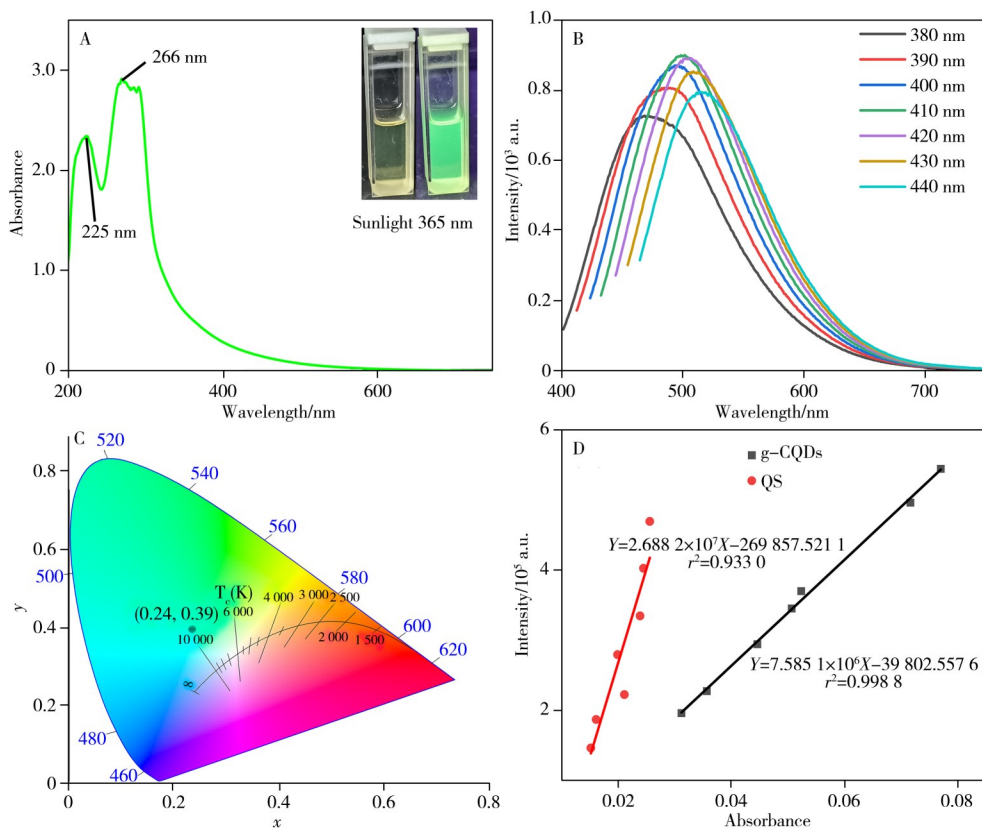


图 3 g-CQDs 的紫外-可见吸收光谱图(A)(插图为 g-CQDs 溶液在日光(左)与 365 nm 紫外光(右)照射下的照片); g-CQDs 在不同激发波长下的荧光光谱(B); g-CQD 的 CIE 色度坐标(C)及量子产率(D)
 Fig. 3 UV-Vis absorption spectra (photos of g-CQDs under sunlight (left) and 365 nm ultraviolet light (right) irradiation) (A); fluorescence spectra of g-CQDs under different excitation wavelengths (B); CIE (C) and QY (D) of g-CQDs

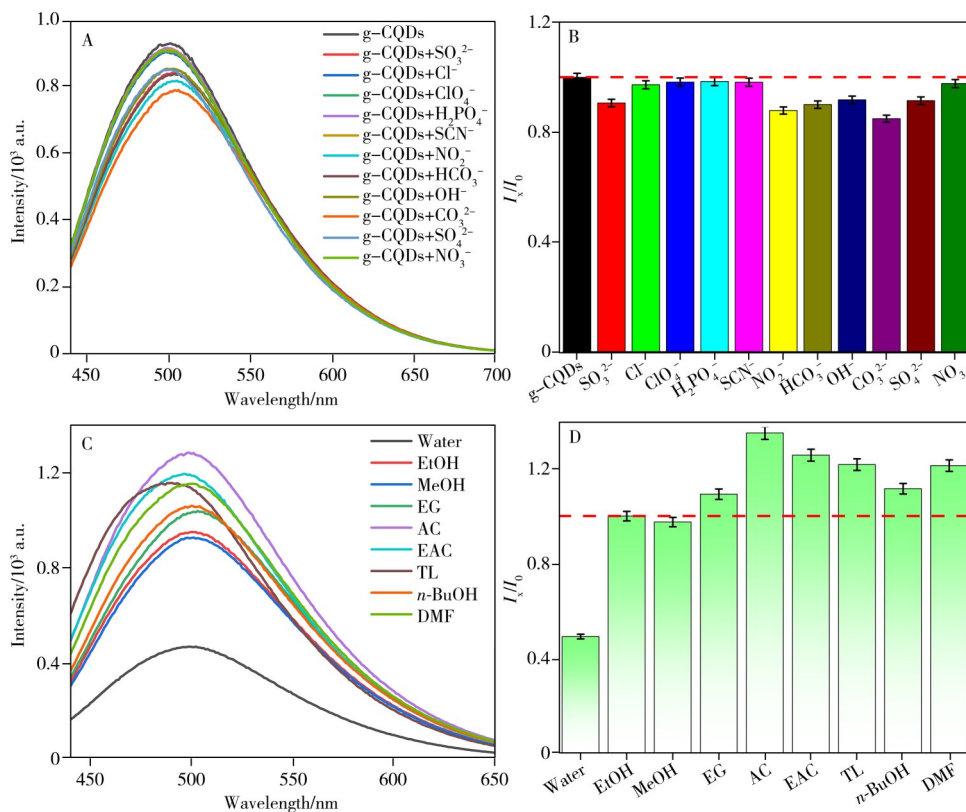


图 4 g-CQDs 加入阴离子前后的荧光光谱图(A)及其在 500 nm 处的 I_x/I_0 图(B); 加入溶剂前后的荧光光谱图(C)及其在 500 nm 处的 I_x/I_0 图(D)
 Fig. 4 Fluorescence spectra of g-CQDs before and after the addition of anions (A) and their I_x/I_0 graph at 500 nm (B); fluorescence spectra before and after the addition of the solvents (C) and their I_x/I_0 graph at 500 nm (D)

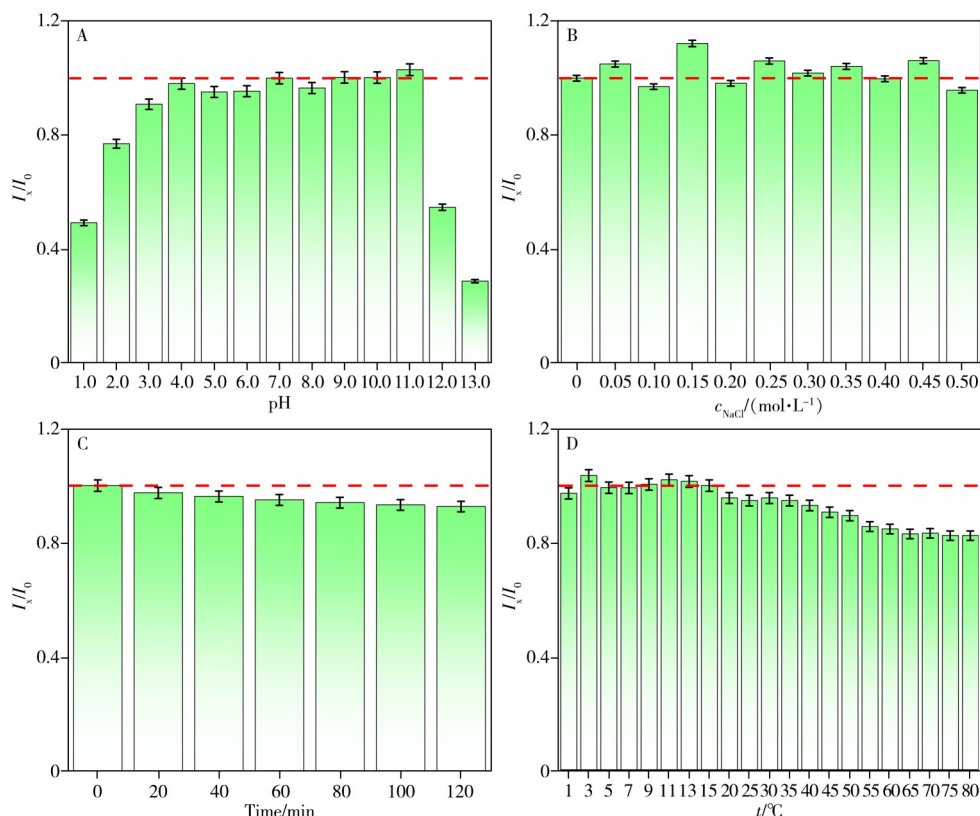


图5 环境因素对g-CQDs荧光强度的影响

Fig. 5 The influence of environmental factors on the fluorescence intensity of g-CQDs

A. pH; B. salt concentration; C. xenon lamp irradiation time; D. temperature(A. pH值; B. 盐浓度; C. 氙灯照射时间; D. 温度)

2.4 铁离子的检测

为探究金属离子对g-CQDs荧光性能的影响,向g-CQDs溶液中加入常见金属离子,测得的荧光光谱与 I_x/I_0 如图6A~B所示。由图可见,金属离子的加入仅改变g-CQDs的荧光强度,不会引起最大峰值位置的变化,大部分金属离子对其荧光强度的影响较小, I_x/I_0 均保持在0.85以上,而 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 对g-CQDs的荧光猝灭效果显著,其 I_x/I_0 值为0.75和0.3,可能的原因是g-CQDs表面的氨基、羟基和羧基等能够与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 发生螯合作用形成配合物,导致激发电子被铁离子的d轨道所捕获进而发生荧光猝灭^[30]。

基于铁离子能够使g-CQDs荧光发生猝灭的现象,将g-CQDs作为荧光探针用于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的检测。如图6C~D所示,g-CQDs荧光强度随着 Fe^{2+} 浓度的增加而降低,在1.25~18 $\mu\text{mol/L}$ 和18~50 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, I_0/I_x (Y)和 Fe^{2+} 浓度(X)存在良好的线性关系,回归方程分别为 $Y=0.0174X+1.0255$ ($r^2=0.9867$)和 $Y=0.0122X+1.10387$ ($r^2=0.9879$)。检出限(LOD)根据 $\text{LOD}=3\sigma/k$ 进行计算,其中 σ 为标准偏差($\sigma=0.0009$), k 为校准曲线的斜率。计算得到LOD分别为0.155 $\mu\text{mol/L}$ 和0.221 $\mu\text{mol/L}$ 。 Fe^{2+} 呈现两段线性关系的原因可能是低浓度 Fe^{2+} (1.25~18 $\mu\text{mol/L}$)主要与表面高亲和力位点结合,实现高效电子转移;高浓度 Fe^{2+} (18~50 $\mu\text{mol/L}$)下,高亲和力位点饱和, Fe^{2+} 与低亲和力位点结合,光致电子转移(PET)效率降低。根据图6E~F可知, I_0/I_x 和 Fe^{3+} 浓度也具有良好的线性关系,在2.5~72.5 $\mu\text{mol/L}$ 的线性方程为 $Y=0.0128X+1.1458$ ($r^2=0.9972$),LOD为0.211 $\mu\text{mol/L}$ 。图6A与图6E中加入50 $\mu\text{mol/L}$ Fe^{3+} 时对应的荧光强度存在一定差异,这主要是由于在 Fe^{3+} 缓慢加入的过程中,g-CQDs表面的结合位点趋于饱和以及 Fe^{3+} 在300~400 nm范围内的内滤效应,使得荧光强度在较高浓度区间降低较缓,因此图6A中单一高浓度下的猝灭幅度与浓度实验的整体趋势存在差异。从表1与表2可得,g-CQDs在检测 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 时,LOD相对其它针对铁离子检测的CQDs处于较好水平。

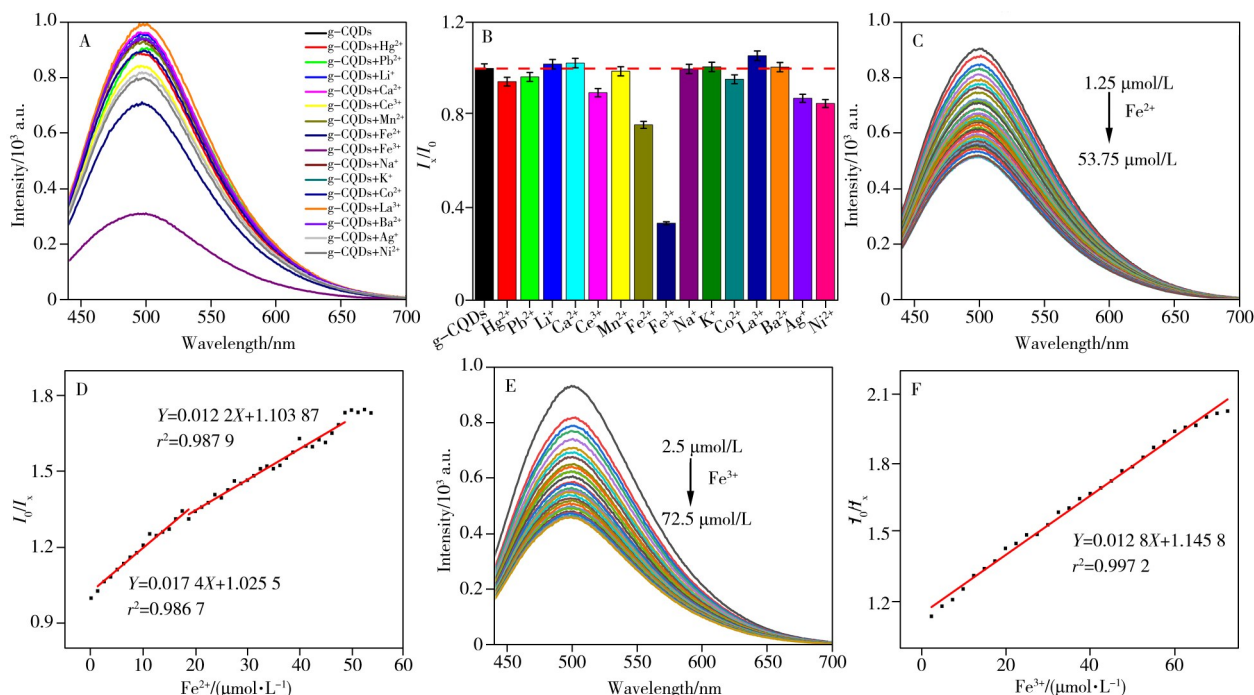


图 6 不同金属离子加入 g-CQDs 前后的荧光光谱(A) 及其在 500 nm 处的 I/I_0 图(B); 加入不同浓度 Fe^{2+} 后 g-CQDs 的荧光光谱(C); Fe^{2+} 的线性曲线(D); 加入不同浓度 Fe^{3+} 后 g-CQDs 的荧光光谱图(E); Fe^{3+} 的线性曲线(F)

Fig. 6 Fluorescence spectra of g-CQDs before and after the addition of different metal ions (A) and their I/I_0 bar charts at 500 nm (B); fluorescence spectra of g-CQDs after adding different concentrations of Fe^{2+} (C); linear calibration curve for Fe^{2+} (D); fluorescence spectra of g-CQDs after adding different concentrations of Fe^{3+} (E); linear calibration curve for Fe^{3+} (F)

表 1 g-CQDs 与其它 CQDs 荧光探针检测 Fe^{3+} 的比较

Table 1 Comparison of g-CQDs and other CQDs fluorescent probes for the detection of Fe^{3+}

Method	Probe	Range	LOD/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Ref.
溶剂热法	g-CQDs	2.5~72.5 $\mu\text{mol/L}$	0.211	本工作
溶剂热法	NQCDs	0~70 $\mu\text{mol/L}$	0.500	[1]
水热法	CQDs	0~0.06 mmol/L	0.770	[4]
水热法	S-CQDs	10~500 $\mu\text{mol/L}$	0.025	[7]
水热法	PPA@CQDs	0.5~125 $\mu\text{mol/L}$	0.124	[38]

表 2 g-CQDs 与其它 CQDs 荧光探针检测 Fe^{2+} 的比较

Table 2 Comparison of g-CQDs and other CQDs fluorescent probes for the detection of Fe^{2+}

Method	Probe	Range	LOD/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Ref.
溶剂热法	g-CQDs	0~18 $\mu\text{mol/L}$	0.155	本工作
		18~50 $\mu\text{mol/L}$	0.221	
水热法	CQDs	0~70 $\mu\text{mol/L}$	0.75	[39]
水热法	CNQDs	0~20 $\mu\text{mol/L}$	0.023	[40]
水热法	CQDs	0~30 $\mu\text{mol/L}$	0.018	[41]
水热法	CQDs-3	500~1500 nmol/L	0.017	[42]

为进一步评估 g-CQDs 的抗干扰能力, 考察了共存金属离子对检测体系的影响。结果如图 7 所示, Mn^{2+} 能够使 g-CQDs+ Fe^{2+} 和 g-CQDs+ Fe^{3+} 两个体系的荧光明显恢复, Fe^{3+} 则使 g-CQDs+ Fe^{2+} 体系的荧光继续猝灭, 而 Fe^{2+} 不会影响 g-CQDs+ Fe^{3+} 体系的荧光。原因可能是, Mn^{2+} 可凭借其较强的配位能力置换已结合在 g-CQDs 表面的铁离子, 破坏猝灭型配合物结构, 但 Mn^{2+} 的 d 轨道能级与 g-CQDs 激发态不匹配, 无法像铁离子那样捕获激发态电子, 因此在取代后有效阻断了电子转移通路, 使荧光通过辐射跃迁得以恢复; 而 Fe^{3+} 加入后可能氧化已结合的 Fe^{2+} , 生成新的猝灭中心(Fe^{3+}), 从而使荧光猝灭效果更加明显。此外, 对于 g-CQDs+ Fe^{3+} 体系, Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 也能使其荧光部分恢复, 但效果不如 Mn^{2+} 。其原因可能是这 3 种离子可通过部分置换或改变局部微环境等方式对荧光产生一定的恢复效应, 但其恢复机制与效率可能与 Mn^{2+} 有所不同。

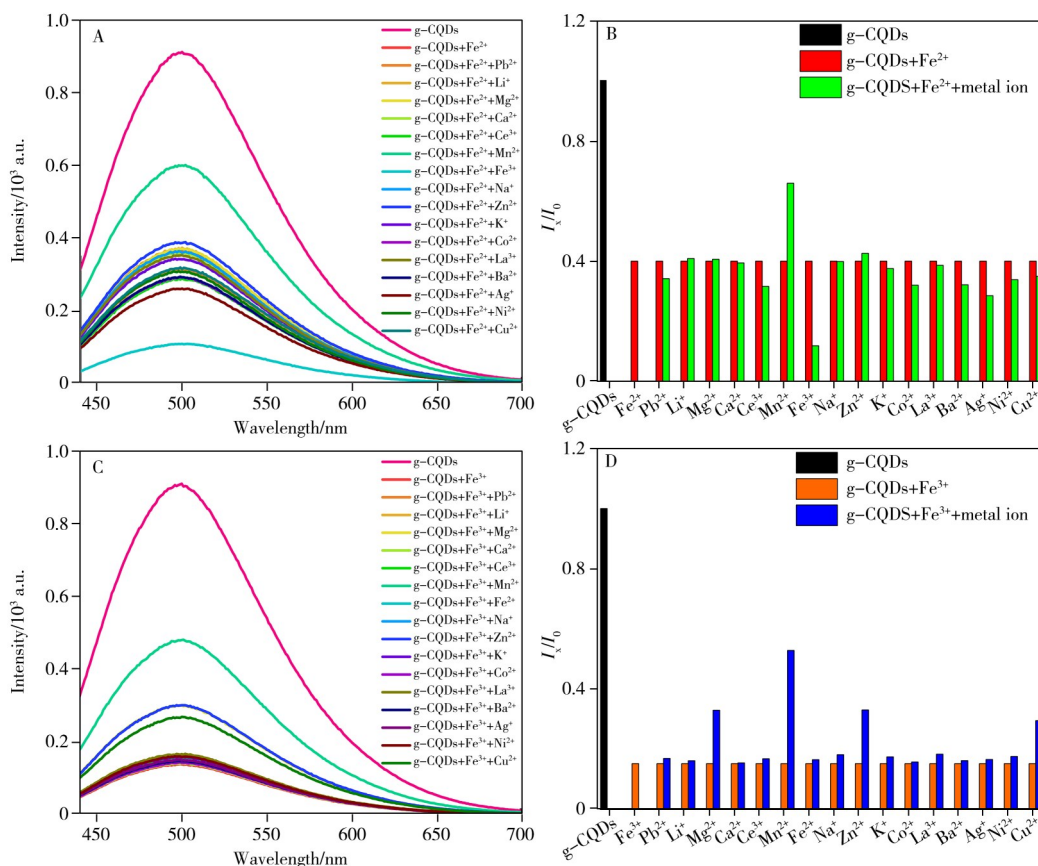


图7 不同金属离子对Fe²⁺检测的干扰(A)及其在500 nm处的 I_x/I_0 图(B); 金属离子对Fe³⁺检测的干扰(C)及其在500 nm处的 I_x/I_0 图(D)

Fig. 7 Interference of different metal ions on Fe²⁺ detection(A) and their I_x/I_0 bar charts at 500 nm(B); interference of different metal ions on Fe³⁺ detection(C) and their I_x/I_0 bar charts at 500 nm(D)

2.5 荧光猝灭及恢复的机理分析

基于上述g-CQDs荧光可被铁离子猝灭及Mn²⁺恢复的实验现象, 对其内在机理进行深入探究。

如图8所示, 加入Fe²⁺后, g-CQDs的紫外-可见吸收光谱在300~400 nm范围出现肩峰(图8A), 表明Fe²⁺与g-CQDs表面的羧基、羟基等位点发生配位, 形成了配体-金属复合物, 成为电子受体, 容易发生PET或能量转移, 表现为g-CQDs的荧光猝灭^[5]。g-CQDs的荧光寿命也从1.238 9 ns缩短至0.946 6 ns(图9A), 而g-CQDs与g-CQDs+Fe²⁺体系的电位均为0.4 mV, 无明显变化, 说明Fe²⁺与g-CQDs仅发生表面配位结合, 未改变体系电荷分布特性, 进一步印证二者结合未引发电荷重构, 仅通过配位作用搭建电子转移通道。因此对于g-CQDs+Fe²⁺体系, 其猝灭过程主要表现为配位介导的PET。

Mn²⁺的荧光恢复作用主要源于竞争配位与PET阻断效应。Mn²⁺与g-CQDs表面官能团的配位能力强于Fe²⁺, 可竞争性取代Fe²⁺并破坏g-CQDs+Fe²⁺配合物; 同时, Mn²⁺的d轨道能级与g-CQDs激发态能级不匹配, 无法接受其激发态电子, 从而阻断PET过程, 使g-CQDs的激发态电子通过辐射跃迁释放能量, 表现为g-CQDs荧光恢复。Mn²⁺引入后g-CQDs+Fe²⁺+Mn²⁺体系的Zeta电位大幅升高(图8B), 反映了g-CQDs表面电荷分布的重构, 进一步增强了其分散稳定性, 减少了聚集猝灭的干扰^[32]。

相较于g-CQDs+Fe²⁺体系, g-CQDs+Fe³⁺体系的紫外-可见吸收光谱在300~400 nm范围内有较宽吸收(图8C), g-CQDs在加入Fe³⁺后荧光寿命未发生显著衰减(荧光寿命从1.238 9 ns微降至1.210 1 ns, 图9B), 排除了动态猝灭作为主要途径的可能性^[3], 可归属为g-CQDs表面官能团与Fe³⁺之间发生配体到金属电荷的转移跃迁, 形成了基态络合物, 且内滤效应可能对荧光强度的降低产生协同贡献。Mn²⁺的加入可使荧光部分恢复, 因此Fe³⁺与g-CQDs的结合是可逆的竞争性配位过程。Zeta电位结果进一步支持了该特异性配位模式(图8D)。因此, Fe³⁺的猝灭机理可明确归结为可逆的静态猝灭为主, 并可能受内滤效应协同增强^[22]。

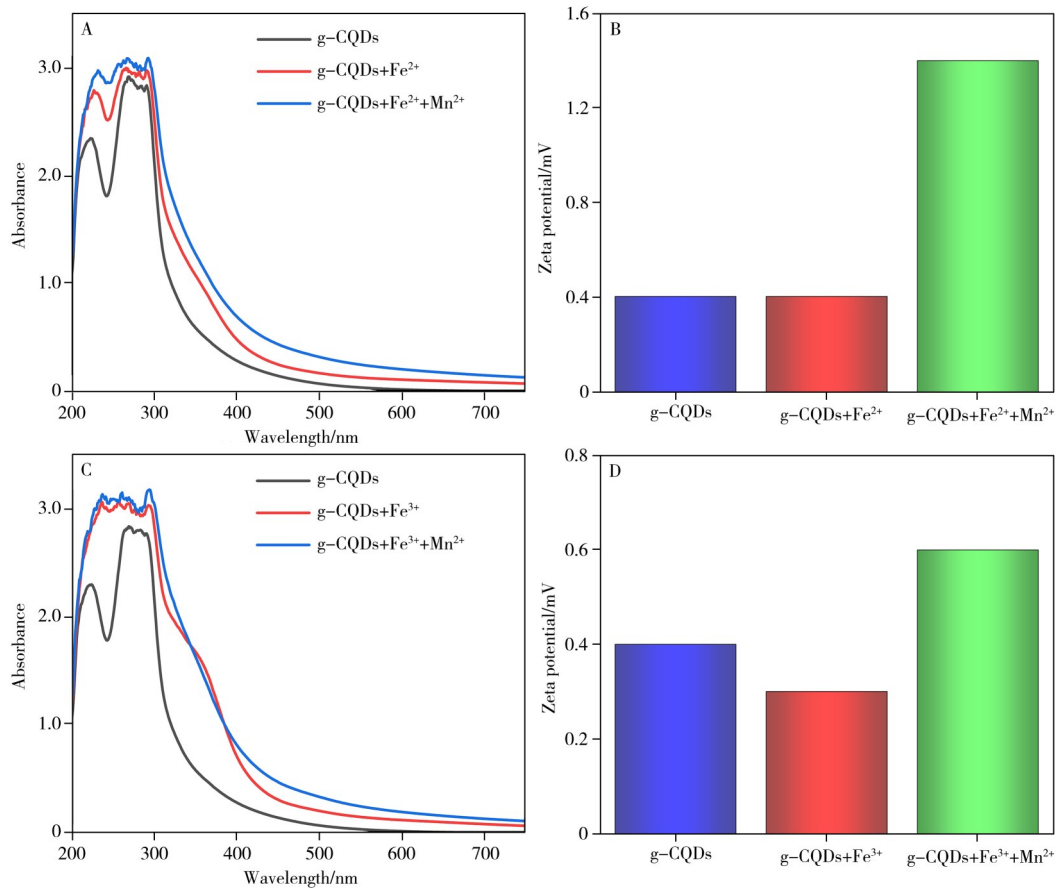


图 8 g-CQDs+Fe²⁺+Mn²⁺体系的紫外-可见吸收光谱(A)及Zeta电位(B); g-CQDs+Fe³⁺+Mn²⁺体系的紫外-可见吸收光谱(C)及Zeta电位(D)

Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of g-CQDs+Fe²⁺+Mn²⁺ system(A) and their Zeta potential(B); UV-Vis absorption spectra of g-CQDs+Fe³⁺+Mn²⁺ system(C) and their Zeta potential(D)

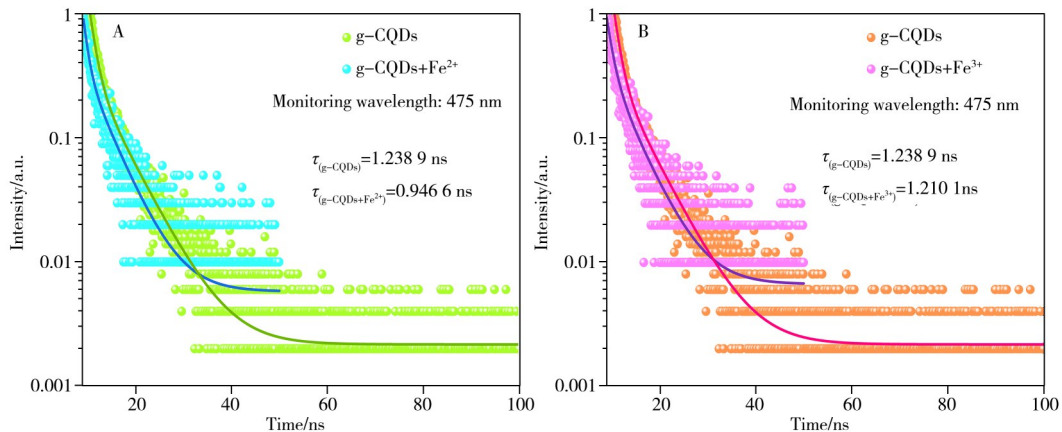


图 9 g-CQDs 与 g-CQDs+Fe²⁺体系(A)及 g-CQDs 与 g-CQDs+Fe³⁺体系(B)在 475 nm 波长下的荧光寿命
Fig. 9 Fluorescence lifetime of g-CQDs and g-CQDs + Fe²⁺ system(A) and g-CQDs and g-CQDs + Fe³⁺ system(B) at 475 nm

2.6 g-CQDs 的抗菌作用

橘子汁富含糖分、有机酸及维生素等营养成分, 能为霉菌等微生物的生长提供理想的营养基质, 以其为霉菌诱导剂, 可在实验室条件下显著加速样品腐败进程, 便于在较短的观察周期内清晰、直观评估 g-CQDs 的抑菌效果。

图 10 为 4 组样品在不同时间的变化情况。随着时间的推移, 可以清晰地观察到样品之间的差异, 不喷涂 g-CQDs 的 A 组样品表面出现霉斑的时间最早, 表明橘子汁成功诱导了霉菌快速生长; 其余喷涂样品的霉菌出现时间均迟于 A 组, 表明 g-CQDs 有一定抑制霉菌作用。B 组样品 10 d 左右开始出现霉

斑,之后霉斑快速增多、变大,有一定抑霉效果,但抑制效果弱于C组;C组与D组样品前期霉变迹象不明显,10 d开始出现少量霉斑,样品外观色泽等变化小,霉斑个数少。g-CQDs表现出的浓度依赖性抑菌效果,主要与其独特的纳米结构及表面化学性质有关。一方面,尺寸极小的g-CQDs易与微生物细胞膜发生相互作用,其表面丰富的官能团可能破坏细胞膜的完整性,干扰微生物正常生理功能。另一方面,g-CQDs在光照条件下可能发挥类光催化效应,诱导产生活性氧物种(ROS),对微生物细胞内的大分子造成氧化损伤,从而抑制其生长乃至导致死亡。浓度越高,单位面积或体积内的g-CQDs数量越多,上述物理破坏与化学氧化作用的协同效应越强,因此在实验浓度梯度内浓度越高,抑制作用越明显。其中B组霉变出现时间明显迟于A组,但初期霉斑数量较多、扩展很快,其原因可能是该浓度可能处于抑制浓度范围,足以延缓霉菌的初始生长,但不足以彻底杀灭它,反而对霉菌群落构成了选择压力,存活下来的菌株可能具有更强的耐受性或适应性,一旦适应环境或代谢调整后,其生长可能更为迅猛。

3 结 论

本研究以石榴汁为绿色原料,采用一步溶剂热法成功制备了绿色荧光g-CQDs。g-CQDs在宽pH值范围、高离子强度、不同溶剂及长时间光照等条件下均能保持良好的荧光稳定性。基于g-CQDs与铁离子的猝灭作用及 Mn^{2+} 的恢复作用,构建了一种灵敏的荧光传感器。结果表明,g-CQDs对 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 均具有荧光猝灭响应,其LOD分别为 $0.155 \mu\text{mol/L}$ (线性范围 $1.25\sim 18 \mu\text{mol/L}$)、 $0.221 \mu\text{mol/L}$ (线性范围 $18\sim 50 \mu\text{mol/L}$),与 $0.211 \mu\text{mol/L}$ (线性范围 $2.5\sim 72.5 \mu\text{mol/L}$),且 Fe^{3+} 因其更强的配位能力与氧化性表现出更显著的猝灭效果。此外,g-CQDs在模拟食品霉变实验中展现出明显的浓度依赖性抑菌效果,浓度越高,对微生物生长的抑制能力越强,初步证实了其在抑菌领域的应用潜力,为实现碳量子点的环境检测与生物材料领域的多功能应用提供了新的思路与实验依据。

参考文献:

- [1] Kailasa S K, Ha S, Baek S H, Phan L M T, Kim S, Kwak K, Park T J. *Mater. Sci. Eng. C*, **2019**, 98: 834-842.
- [2] GB 5749-2022. Standard for Drinking Water Quality. National Standards of the People's Republic of China (生活饮用水卫生标准. 中华人民共和国国家标准).
- [3] Hu J S, Yang X, Liu S Q, Yang S H. *J. Instrum. Anal.* (胡佳舜, 杨雪, 刘诗琪, 杨世海. 分析测试学报), **2022**, 41(11): 1644-1651.
- [4] Wu C Y, Xue J J, Liu Y H, Wu Q L. *New Chem. Mater.* (吴聪影, 薛佳佳, 刘玉慧, 吴琪琳. 化工新型材料), **2024**, 52(2): 206-211, 217.
- [5] Wang L L, Wang X, Shi X N, Liu W L, Long L X, Xie Y Q. *J. Instrum. Anal.* (王兰兰, 王心, 施小宁, 刘文丽, 隆罗霞, 谢永强. 分析测试学报), **2026**, 45(2): 301-310.
- [6] Siva Kumar H, Shamsudin S A, Ahmad Azian M N. *Diam. Relat. Mater.*, **2024**, 148: 111351.
- [7] Zhou Z L, Jiang L, Han M X, Ye X, Wu J X, Li P. *Chem. Eng. Equip.* (周稚伦, 江林, 韩梦鑫, 叶鑫, 吴佳欣, 李萍. 化学工程与装备), **2024**, 7: 4-7.
- [8] Hou J G, Xia B Y, Niu K P, Wang J L, Li J H, Wang N. *Anal. Chim. Acta*, **2024**, 1320: 343030.
- [9] Vashisht D, Kaur K, Jukaria R, Vashisht A, Sharma S, Mehta S K. *Sens. Actuators B*, **2019**, 280: 219-226.
- [10] Ma X M, Yu J Y, Wei L, Zhao Q, Ren L Y, Hu Z Y. *Talanta*, **2023**, 253: 123959.
- [11] Belko N, Maltanova H, Lugovski A, Ferreira R A S, Correia S F H, Shabunya P, Fatykhava S, Tabolich A, Kula-hava T, Bahdanava A, Ferreira M, Tedim J, Poznyak S, Samtsov M. *Microchem. J.*, **2023**, 191: 108744.
- [12] Zhao F X, Li X Y, Zuo M X, Liang Y S, Qin P F, Wang H, Wu Z B, Luo L, Liu C, Leng L J. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2023**, 11(2): 109487.
- [13] Neha, Singh G, Kumar S, Malik P, Supreet. *J. Mol. Liq.*, **2023**, 384: 122225.

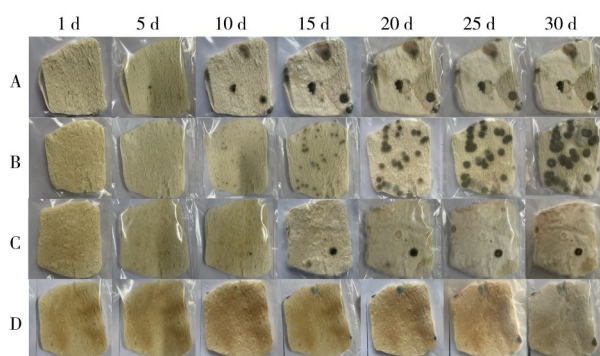


图10 g-CQDs的抗菌实验

Fig. 10 Antibacterial experiments of g-CQDs

A. blank group; B. 0.05 mg/mL; C. 0.1 mg/mL; D. 0.5 mg/mL

- [14] Dong X P. *Synthesis and Optical Properties of Multi-color Photoluminescent Carbon Quantum Dots*. Beijing: Beijing University of Chemical Technology(董锡鹏. 多色光致发光碳量子点的制备及其光学性质研究. 北京: 北京化工大学), **2024**.
- [15] Yang J L, Guo Z J, Yue X T. *Bioresources*, **2022**, 17(1): 604–615.
- [16] Lv R, Wu L Y, Tian F L, Bai H M, Huang D K, Lei Y Q, Liu F R. *J. Fluoresc.*, **2025**, 266: 120447.
- [17] Manuela P-V, Mariana Á-G, Jaime G, Diana L. *Talanta Open*, **2023**, 8: 100244.
- [18] Muhammad S A J, Kusumandari A P, Widiyandari H. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, **2022**, 18: 100681.
- [19] Zhang H Q, Li Y F, Lu H X, Gan F. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2022**, 414(7): 2471–2480.
- [20] Qi H Y, Huan D M, Yi T H, Liu L K, Liu C T. *J. Instrum. Anal.* (齐海燕, 黄德敏, 衣同辉, 刘立琨, 刘春彤. 分析测试学报), **2022**, 41(2): 204–212.
- [21] Yu Z Q, Dong R Q, Liu J M, Cheng Z Y, Wang A X, Huang Z D, Liu X, Zhao H Y, Sun W. *Shandong Chem. Ind.* (于子淇, 董荣千, 刘佳茗, 程振原, 王安心, 黄宗岱, 刘翔, 赵海洋, 孙婉. 山东化工), **2024**, 53(13): 13–16, 21.
- [22] Guan M, Wang G, Li K, Liu X Y, Guo Z Y, Li M T. *Dyes Pigm.*, **2026**, 246: 113400.
- [23] Saraswat H K, Mustafa M A, Ghadir K G, Kaur M, Lozada D F G, Alubiady M H S, Ahmed M A-A, Alshahrani M Y, Abid M K, Jumaa S S, Alhameedi D Y, Redhee A H. *Inorg. Chem. Commun.*, **2024**, 162: 112279.
- [24] Nazri N A A, Azeman N H, Luo Y H, Bakar A A A. *Opt. Laser Technol.*, **2021**, 139: 106928.
- [25] Liu L, Chen Z Z, Huang M H, Ma Y F. *Chemistry* (刘琳, 陈泽智, 黄名湖, 马艳芳. 化学通报), **2020**, 83(9): 777–784.
- [26] Zhang L, Yan M, Zhang L, Gao J W, Liu H M, Huo L. *J. Fluoresc.*, **2025**, 35(2): 319–330.
- [27] Khobrekar P P, Zalmi G A, Raiturker A P, Jadhav R W, Ganguly A, D'Costa A, Bugde S T, Bhosale S V. *J. Mol. Struct.*, **2025**, 1323: 140769.
- [28] Pirsahab M, Asadi A, Sillanpää M, Farhadian N. *J. Mol. Liq.*, **2018**, 271: 857–871.
- [29] Wang N, Lin J Y, Li Y, Li T, Chen Y M, Li J, Shuai S Y, Chen L, Chu Z Y. *J. Water Process Eng.*, **2024**, 65: 105833.
- [30] Wang Q, Wang Z Q, Pu Z, Wang Y, Li M T. *Opt. Mater.*, **2023**, 137: 113630.
- [31] Rocha J D G D, Junior M B S, Macuvele D L P, Riella H G, Ienczak J L, Padoin N, Soares C. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 505: 159364.
- [32] Pu Z X, Guan M J, Wang G L, Li K, Li M T. *Luminescence*, **2025**, 40(8): e70271.
- [33] Ai L, Wang H, Wang B, Liu S Y, Song H Q, Lu S Y. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(48): 2410094.
- [34] Yang Z, Li H, Xu T, She M Y, Chen Y, Jia X D, Liu P, Liu X R, Li J L. *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(6): 2679–2689.
- [35] Dong C, Xu M, Wang S, Ma M H, Akakuru O U, Ding H Z, Wu A G, Zha Z B, Wang X M, Bi H. *J. Nanobiotechnol.*, **2021**, 19: 1–8.
- [36] Mmelesi O K, Ammar-Merah S, Nkambule T T I, Nkosi B, Liu X Y, Kefeni K K, Kuvarega A T. *J. Water Process Eng.*, **2024**, 59: 104968.
- [37] Wang R. *Preparation of Fluorescent Carbon Quantum Dots and Its Application in Ions and Amino Acids Detection*. Lanzhou: Northwest Normal University(王蕊. 荧光碳量子点的制备及其在离子和氨基酸检测中的应用. 兰州: 西北师范大学), **2023**.
- [38] Borodina A, Kostromin S, Pankin D, Povolotskiy A, Ushakova E, Bronnikov S. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2025**, 105(17): 5451–5466.
- [39] Ahmed H E H, Soylyak M. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2024**, 180: 117939.
- [40] Li B, Zhang J, Luo Z Y, Duan K P, Huang W Q, Hu W Y, Pan A L, Liao L, Jiang L, Huang J F. *Sci. China Mater.*, **2021**, 64(12): 3037–3050.
- [41] Shi J. *Synthesis and Properties of Carbon Quantum Dots and Application in Analysis*. Yinchuan: Ningxia University(石静. 荧光碳量子点的合成、性能及分析检测应用研究. 银川: 宁夏大学), **2017**.
- [42] Gao L, Wu D T, Tan W S, Pan F, Xu J L, Tao Y X, Kong Y. *Nanoscale Adv.*, **2020**, 2: 2943–2949.

(责任编辑: 盛文彦)