

doi: 10.12452/j.fxcxb.24041702

多发射荧光纳米量子点用于卷烟油污溯源鉴别的编码方法构建

李自娟^{1*}, 林洁², 解民², 吕萱¹, 王佳¹, 马燕玲¹, 陈娇娇¹,
赵海洋¹, 高杨¹, 孙朔¹, 彭墨¹

(1. 张家口卷烟厂有限责任公司, 河北 张家口 075000; 2. 河北中烟工业有限责任公司, 河北 石家庄 052165)

摘要: 卷烟生产中的油烟污染会导致烟支产生面积大小不一, 形状不同的油性斑点, 影响烟支质量。卷烟生产线用油点位多, 工段流程长, 难以对漏油点位精确定位, 影响生产效率。针对上述问题, 该文基于多发射荧光纳米量子点构建了编码系统用于卷烟油污溯源鉴别。通过控制Se添加量、改变配体环境制备了发射峰在636 nm的CdSe量子点及发射峰分别在553、568、595 nm的CdSe/ZnS量子点。将4种量子点进行排列组合, 实现了对同一油品15个不同用油点位的编码标记, 通过提取烟支上的油污并测定其发射光谱即可对漏油点位进行快速定位。该文构建的编码系统具有较好的稳定性, 量子点在油品中储存1 224 h后仍有突出的检测信号, 且油斑面积为0.136 cm²时, 检测信噪比可达3.36以上。所制备的量子点在抗磨液压油、齿轮油以及润滑油中的时效稳定性均较好。

关键词: 纳米量子点; 编码; 油污溯源; 荧光标记; 快速检测; 卷烟

中图分类号: O657.3; TS452 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2024)12-1893-09

Development of Coding Method for Traceability Identification of Cigarette Oil Pollution Based on Multi Emission Fluorescent Nanoquantum Dots

LI Zi-juan^{1*}, LIN Jie², XIE Min², LÜ Xuan¹, WANG Jia¹, MA Yan-ling¹, CHEN Jiao-jiao¹,
ZHAO Hai-yang¹, GAO Yang¹, SUN Shuo¹, PENG Zhao¹

(1. Zhangjiakou Cigarette Factory Co., Ltd, Zhangjiakou 075000, China; 2. Hebei Zhongyan Industry Co., Ltd, Shijiazhuang 052165, China)

Abstract: The oil-smoke pollution generated in cigarette production will cause oily spots with different sizes and shapes, which will affect the sensory quality of the cigarettes. To address the problems, this paper constructs a coding system based on multi-emission fluorescent nano-quantum dots with four independent emission peaks (553, 568, 595 and 636 nm) for cigarette oil traceability and identification. The four quantum dots can be combined and coded to mark 15 different oil points of the same oil product, and the emission spectra measured by fluorescence spectrometer can be used to locate the oil leakage point quickly after extracting the oil on the cigarette. The coding system constructed in this paper demonstrates robust stability, with the quantum dots retaining a pronounced detection signal after 1 224 hours of storage in the oil. In particular, the detection signal-to-noise ratio can reach a value exceeding 3.36 at an oil spot area of 0.136 cm². In addition, quantum dots have good aging stability in anti-wear hydraulic oil, gear oil and lubricating oil.

Key words: nano-quantum dot; coding; oil pollution traceability; fluorescent labeling; rapid detection; cigarette

半导体量子点(QDs)具有独特的光物理特性, 如尺寸可调、对称发射、优异的光吸收率和高光致发光量子产率^[1-3]。与有机染料不同的是, 量子点可以通过调整尺寸大小来调控发射波长, 这是因为不同粒径量子点的带隙宽度不同, 尺寸小的量子点带隙较大^[4], 而“量子限域效应”使得将激子限制在量子点内部所需的能量更高^[5], 故尺寸小的量子点的发射波长更趋向于波长短的蓝光方向。因此, 半

收稿日期: 2024-04-17; 修回日期: 2024-05-10

基金项目: 河北中烟科技项目(HBZY2023A024)

* 通讯作者: 李自娟, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 制丝工艺, E-mail: 38100443@qq.com

导体量子点由于其尺寸效应在多色标记领域被广泛应用。量子点作为荧光标记大多被用于与其他分子构建荧光探针,用于物质的靶向检测^[6-11]、蛋白标记^[12-14]、细胞标记^[15-18]、组织成像^[19-21]以及肿瘤识别^[22-23]等领域。Aquiles等^[24]将CdSe量子点作为柴油标记物跟踪分销链及检测燃料的掺假问题,可以在柴油中检测到低至1 mg/kg的量子点标记物,同时该团队发现多色CdSe作为汽油的标记物具有较好的灵敏度^[25]。目前,有关CdSe量子点在繁杂机械用油标记跟踪方面的报道较少。

卷烟生产中的漏油问题是烟草行业中普遍存在的技术难题^[26],烟支的油烟污染会严重影响烟支外观,改变烟气中的香味成分,进而影响抽吸品质。卷烟生产包括投料、叶片处理、切烤段、掺配加香段、制梗丝、储丝、风力送丝、卷接、包装等流程,风险隐患漏油点位多,一旦出现油烟污染现象需停产并对各个工段进行全流程排查,排查周期较长,严重影响生产效率,且难以精确定位,易发生第二次油烟污染现象。

对于油烟污染问题,目前主要采用近红外光谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱法等技术手段对油烟上的油污进行分析,鉴别油污所属油品,缩小对漏油点位的排查范围,进而逐一排查。如钟碧环^[27]采用气相色谱法对卷烟油烟进行分析,比较准确地定位了油污所属油品;郭书裴^[28]基于气相色谱-质谱法建立了卷烟生产中油品源物质的特征图谱,通过在相同的分析条件下测定卷烟油烟的图谱,并与油品源物质的特征图谱进行比对,即可确定导致油烟的油品源物质,从而确定产生油烟的具体生产环节和原因。杨蓝等^[29]采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)及气相色谱-质谱(GC-MS)联合分析法对油烟上的污染物进行分析,实现了油污的有效鉴别。当下基于先进大型仪器建立的分析方法,具有可靠性好、灵敏度高优点,但也存在同一油品不同用油点无法鉴别、样本处理复杂、仪器需要专业人员操作、耗时费力等问题,不便于卷烟油污的快速鉴别。

本研究通过调整前驱体添加量、改善制备工艺获得了4种不同荧光颜色的CdSe量子点,并通过不同的排列组合方式,实现了对同一油品不同用油点位的同时标记,如图1所示。将量子点以10%添加量与46#抗磨液压油等油品混合,通过4种发射峰可区分的量子点排列组合编码对15个用油点位进行标记,当发现油污污染的烟支时,用正己烷对油污烟支进行油品和量子点混合物的提取,采用分子荧光光谱仪测量其发射光谱确定油污的荧光发射,与标样发射光谱进行比对,即可确定漏油点位,实现油污的快速溯源。

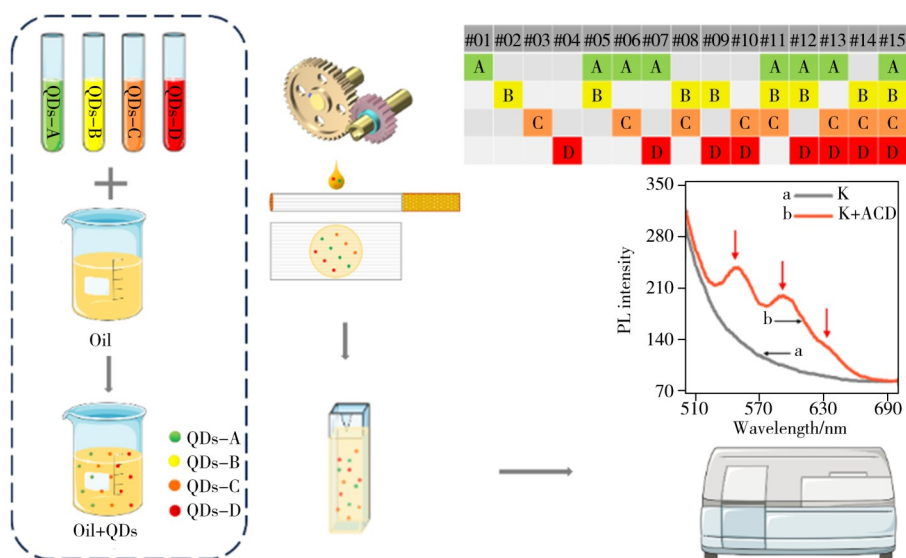


图1 量子点排列组合编码及工艺检测流程图

Fig. 1 Quantum dot permutation coding and process inspection flowchart

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

FLUORO9分子荧光光谱仪(天津市能谱科技有限公司); U-2910紫外可见分光光度计(日立公司);

超声波细胞粉碎机(宁波新芝生物科技股份有限公司)。

硒粉(Se, 99.9%)、硬脂酸镉(Cd(St)₂, ≥98%)、1-十八烯(1-Octadecene, ODE, ≥90%)、辛胺(C₈H₁₉N, 99%)、三丁基磷(TBP, 98%)和罗丹明6G(Rhodamine 6G, 95%)购自上海麦克林生化科技有限公司;正己烷(C₆H₁₄, 分析纯)和甲醇(CH₃O, 分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司;油酸(OA, 90%)、油胺(OLA, 90%)和十二烷(C₁₂H₂₆, 99%)购自上海泰坦科技股份有限公司;二乙基二硫代氨基甲酸锌(C₁₀H₂₀N₂S₄Zn, 99%)购自上海毕得医药科技有限公司;无水乙醇(C₂H₆O, ≥99.7%)购自天津市致远化学试剂有限公司;46#抗磨液压油和220#润滑油购自埃克森美孚(天津)石油有限公司;90#齿轮油购自中国石油天然气股份有限公司。以上所有化学品均直接使用,未经任何净化。

1.2 实验方法

1.2.1 CdSe的制备 采用将Se在ODE中悬浮^[30]以及OA和OLA调控晶体生长行为的方法合成CdSe量子点。将0.0473g的硒粉于6mL ODE中超声(800W)5min至均匀分散,得到0.1mol·L⁻¹的Se悬浮液。将0.136g Cd(St)₂和6mL ODE装入25mL三颈烧瓶中,得到Cd前驱体溶液。将Cd前驱体溶液以氩气鼓泡5min,并加热至250℃。将超声分散后的0.8mL Se悬浮液快速注入到三颈烧瓶中,并于250℃下继续生长10min,随后自然冷却至50℃后进行原位纯化得到CdSe-A。按照CdSe-A的制备步骤,将上述三颈烧瓶中Se悬浮液的加入量更改为1.0mL,其余操作不变,得到CdSe-B。

将0.0473g的硒粉在4mL ODE和2mL OLA的混合物中超声(800W)5min至均匀分散,得到0.1mol·L⁻¹的Se-OLA悬浮液。随后按照CdSe-B的制备方法得到CdSe-C。

将0.68g Cd(St)₂和6mL ODE装入25mL三颈烧瓶中,得到Cd前驱体溶液。将Cd前驱体溶液以氩气鼓泡5min,并加热至250℃。将CdSe-A制备时得到的1.0mL Se悬浮液快速注入到三颈烧瓶中,并在250℃下继续生长10min。将1mL OA加入到Se悬浮液中得到Se-OA悬浮液,将1.2mL Se-OA悬浮液快速注入到上述250℃的三颈烧瓶中并生长10min,随后继续向其中快速注入1.4mL Se-OA悬浮液并生长10min。最后向三颈烧瓶中加入1mL OLA并在260℃下继续反应10min,自然冷却至50℃后进行原位纯化得到CdSe-D。

CdSe量子点原位纯化步骤:50℃下,将TBP(0.4mL)、辛胺(0.4mL)、正己烷(8mL)、甲醇(16mL)加入到制备的CdSe量子点粗溶液中,搅拌3min,静置,待无色甲醇层与ODE-正己烷层分层后,用注射器抽除下层甲醇层。重复上述操作4次,纯化过程中仅在第1次以及第3次添加TBP和辛胺。

1.2.2 CdSe/ZnS的制备 对CdSe-A、CdSe-B、CdSe-C进行ZnS壳层的外延生长^[31]。将0.3619g二乙基二硫代氨基甲酸锌溶解在7.5mL十二烷和2.5mL油胺的混合溶液中,得到浓度为0.1mol/L的二乙基二硫代氨基甲酸锌储液。将1.19mL十二烷、3.81mL OLA和1mL原位纯化后的CdSe量子点加入三颈烧瓶中,加热至80℃,加入0.1mL二乙基二硫代氨基甲酸锌溶液并在80℃保存5min,随后加热至160℃反应20min,得到CdSe/ZnS量子点。由CdSe-A、CdSe-B、CdSe-C生长ZnS壳层得到的核壳量子点分别记为CdSe/ZnS-A、CdSe/ZnS-B、CdSe/ZnS-C。

1.2.3 光学性能表征 采用分子荧光光谱仪测量量子点的发射光谱,CdSe和CdSe/ZnS量子点以正己烷稀释,PTM电压设置为700V,激发和发射狭缝宽度为2.5nm,激发波长为365nm。采用分子荧光光谱仪进行光漂白稳定性测定时,以365nm的蓝光对量子点连续激发45min,观察荧光强度的变化情况。以荧光染料罗丹明6G作为参比物质进行量子产率测定,在相同激发条件下分别测量不同浓度量子点和罗丹明6G的吸光度和荧光强度,其中量子点用正己烷稀释,罗丹明6G用乙醇稀释。以积分荧光强度对吸光度进行直线拟合得到量子点和罗丹明6G的斜率分别为Grad_{QD}和Grad_{R6G},CdSe/ZnS量子点的荧光量子产率 Φ_{QD} 按照公式(1)进行计算。

$$\Phi_{QD} = \Phi_{R6G} \left(\frac{\text{Grad}_{QD}}{\text{Grad}_{R6G}} \right) \left(\frac{\eta_{QD}^2}{\eta_{R6G}^2} \right) \quad (1)$$

其中, Φ_{R6G} 代表荧光染料罗丹明6G的量子产率,以95%计算; η_{QD} 和 η_{R6G} 分别为量子点和荧光染料罗丹明6G溶液的折射率,其值分别为1.381和1.361。

2 结果与讨论

2.1 量子点光学性能表征

图 2A 为 CdSe 量子点和 CdSe/ZnS 核壳量子点的发射光谱, CdSe-A 的发射峰位于 525 nm 处, CdSe-B 位于 544 nm 处。研究发现胺配体会与 Cd^{2+} 发生络合, 引起的空间效应可导致成核过程中发生空间位阻效应^[32], 使得初始成核阶段的晶体浓度较低, 更多的前体参与晶体的生长, 从而得到尺寸更大的 CdSe 量子点, 因此在 CdSe-B 的制备工艺基础上引入 OLA 促进 CdSe 量子点的生长, 得到发射峰在 566 nm 的 CdSe-C 量子点。经两次逐步生长后得到的 CdSe-D 量子点的发射峰位于 636 nm。为减小油品在发射光谱短波长处的干扰, 将 CdSe-A、CdSe-B 和 CdSe-C 进行 ZnS 壳层外延生长, 使量子点发射峰向长波长方向移动, 外延壳层生长后得到发射峰分别位于 553、568、595 nm 的 CdSe/ZnS-A、CdSe/ZnS-B 和 CdSe/ZnS-C 量子点。由图 2B 可以看出, 随着 ZnS 壳层的外延生长, CdSe/ZnS 核壳量子点的量子产率较 CdSe 量子点有了一定的提高。

采用光漂白实验对量子点的光稳定性进行测试。采用 365 nm 的蓝光对量子点连续激发 45 min, 如图 2C 所示, 随着时间的延长, 各量子点的荧光强度发生不同程度的降低, 根据荧光强度的降低百分比, 通过指数方程 $I = I_0 \cdot 2^{-t/\tau}$ (其中, I_0 为量子点初始荧光强度; I 为光漂白后量子点的荧光强度; t 为光漂白时间; τ 为光漂白半衰期) 计算其光漂白半衰期, 得到 CdSe/ZnS-A、CdSe/ZnS-B、CdSe/ZnS-C 和 CdSe-D 量子点的光漂白半衰期分别为 20.96、26.06、16.7、10.7 h, 可以看出制备的量子点具有较好的光稳定性。

2.2 量子点的排列组合编码

CdSe 量子点和 CdSe/ZnS 核壳量子点的浓度采用紫外-可见吸收法进行测量^[33]。将量子点稀释到一定浓度, 使稀释后样品的吸光度为 0.1~0.8, 记录量子点第一激子吸收峰 λ 的吸光度 A , 稀释后的样品量子点浓度用公式(2)~(4)进行计算:

$$D = 1.6122 \times 10^{-9} \cdot \lambda^4 - 2.6575 \times 10^{-6} \cdot \lambda^3 + 1.6242 \times 10^{-3} \cdot \lambda^2 - 0.4277 \lambda + 41.57 \quad (2)$$

$$\varepsilon = 5857D^{2.65} \quad (3)$$

$$A = \varepsilon cL \quad (4)$$

式中, $D(\text{nm})$ 为量子点尺寸大小, $\lambda(\text{nm})$ 为量子点第一激子吸收峰波长, $\varepsilon(\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1})$ 为量子点的摩尔吸光系数, A 为量子点第一激子吸收峰的吸光度值, $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 为量子点浓度, $L(\text{cm})$ 为光路长度。

通过紫外-可见吸收法得到添加到油品中的 CdSe/ZnS-A、CdSe/ZnS-B、CdSe/ZnS-C 和 CdSe-D (分别标记为 QDs-A、QDs-B、QDs-C 和 QDs-D) 的浓度分别为 6.12×10^{-6} 、 4.98×10^{-6} 、 2.56×10^{-6} 、 $2.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

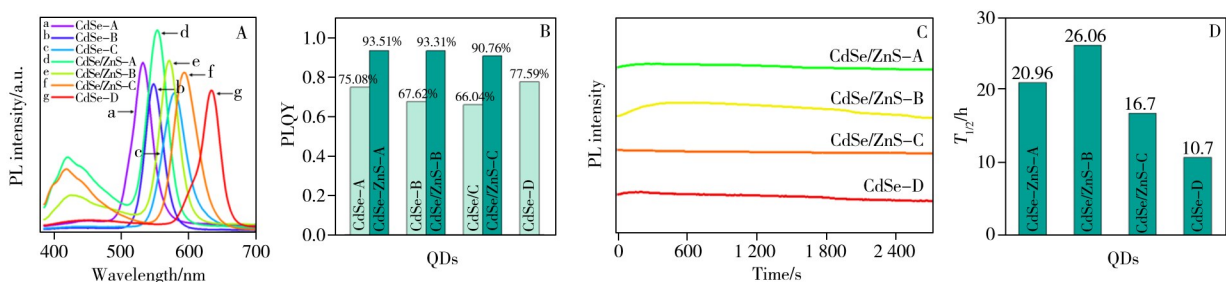


图 2 不同量子点和核壳量子点的发射光谱(A)、量子产率(B)、漂白曲线(C)和光漂白半衰期(D)

Fig. 2 Emission spectra(A), quantum yields(B), photobleaching curves(C) and photobleaching half-lives(D) of different quantum dots and core-shell quantum dots

对所制备的 QDs-A、QDs-B、QDs-C 和 QDs-D 量子点进行排列组合, 共有 A、B、C、D、AB、AC、AD、BC、BD、CD、ABC、ABD、ACD、BCD 以及 ABCD 15 种排列方式, 如图 1 所示, 其编码系统对应编号依次为 #01、#02、#03、#04、#05、#06、#07、#08、#09、#10、#11、#12、#13、#14 和 #15。图 3 的 A、B、C 和 D 图分别为 1 种量子点、2 种量子点、3 种量子点和 4 种量子点与抗磨液压油混合, 取 0.5 mL 混合物用 1 mL 正己烷稀释后测得的发射光谱, 以其作为实际检测信号对比的标卡。可

以看出，抗磨液压油在 500~700 nm 波段没有发射峰，用量子点标记后在特定波长位置出现了量子点的特征发射峰，说明量子点对油品起到了非常好的标记效果。在同一油品的不同用油点位采用不同的量子点排列组合方式进行标记，即可对漏油点位进行精确溯源鉴别。

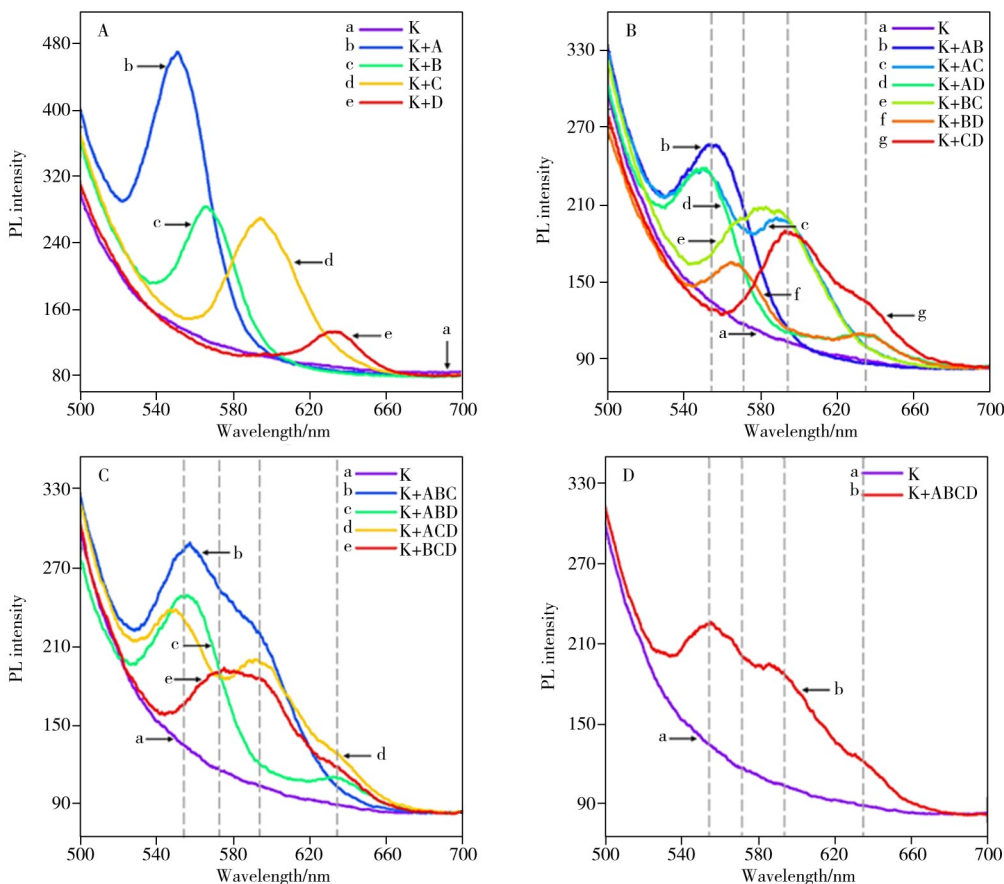


图 3 抗磨液压油与量子点混合后的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of anti-wear hydraulic fluid blended with different quantum dots

- A. blended with one type of quantum dots which added at 10%; B. blended with two types of quantum dots with each type added at 5%;
- C. blended with three types of quantum dots with each type added at 3.3%; D. blended with four types quantum dots with each quantum dot added at 2.5%; K. antiwear hydraulic fluid; A. CdSe/ZnS-A; B. CdSe/ZnS-B; C. CdSe/ZnS-C; D. CdSe-D

2.3 编码系统对实际样品的响应

对图 4A 所示的被量子点和抗磨液压油混合物污染的烟支进行裁剪，将裁剪后的油污烟纸以 1 mL 正己烷进行提取(图 4B)，测定其发射光谱(图 4C)。可以看出，相对于未标记的油污提取物，采用编码系统标记的油污提取物在 553 nm 处有一个非常明显的发射峰，说明该编码系统对实际样品的响应效果较好。

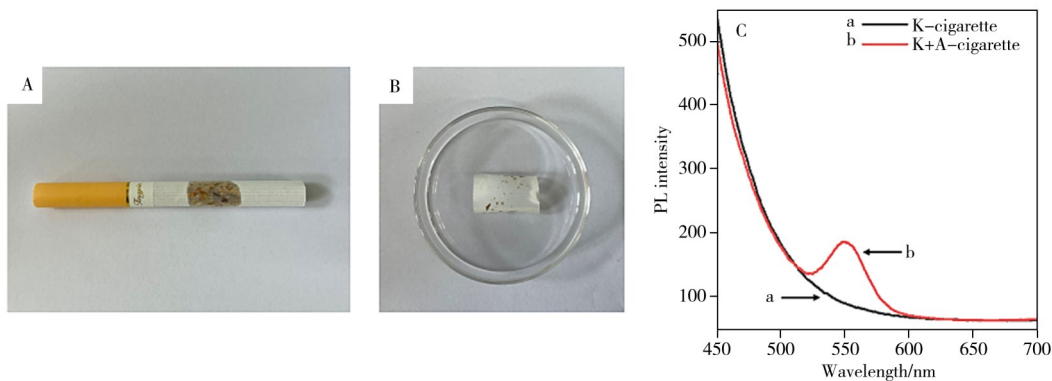


图 4 油污烟支(A)、烟纸油污提取(B)、提取物的发射光谱(C)

Fig. 4 Image of oil-contaminated cigarette(A), oil extraction from cigarette paper(B), emission spectra of extract(C)
K and A were the same as those in Fig.3

2.4 编码系统对双漏油点位油烟样品的响应

对实际卷烟生产工段中出现两个用油点位同时漏油的情况进行考察。两个用油点位同时漏油会出现以下两种情况：当检测信号峰强比与标卡峰强比不一致时，如图 5 所示的 AAC 现象，#01 和#06 编码点位同时污染烟支，此情况可根据 QDs-A 和 QDs-C 的特征峰强度比进行确认。AAC 曲线 QDs-A 和 QDs-C 的特征峰强度比值为 1.6，明显高于 AC 曲线的 1.18，由此可以确定曲线 AC 的漏油点位为#06 编码点位，而曲线 AAC 的漏油点位为#01 和#06 编码点位。当检测信号峰强比与标卡峰强比差别不明显时，如污染烟支油污提取物发射光谱同时显示 QDs-A、QDs-B 和 QDs-C 信号，且光谱信号和编码系统 #11 编码信号高度相似，此时可能出现以下 3 种情况，#01 和#08，#02 和#06 及#03 和#05 编码点位同时漏油。针对此问题，研究设计了如图 6 所示的检测流程，通过检测 3 个用油点位即可完成对漏油点位的排查工作，显著提高了排查效率。

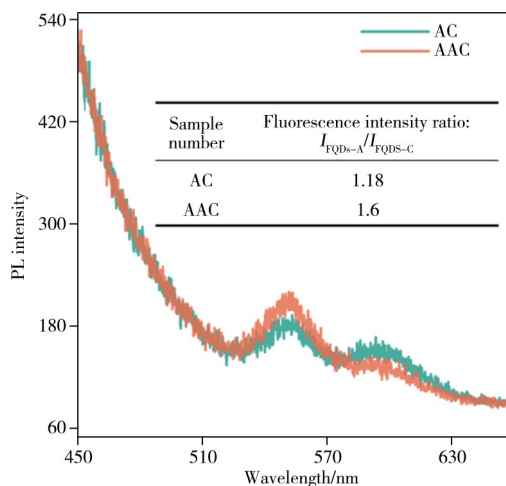


图 5 单漏油点位和双漏油点位污染烟支油污提取物的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of oil extracts from contaminated cigarettes with single and double leakage sites



图 6 污染烟支油污提取物发射光谱同时显示 QDs-A、QDs-B 和 QDs-C 信号且和编码系统#11 编码信号相近时的检测流程图

Fig. 6 Flowchart of the detection process when the emission spectra of cigarette oil extracts show QDs-A, QDs-B and QDs-C signals at the same time and are similar to the coded signal of coding system #11

2.5 编码系统稳定性

考虑到卷烟厂各用油点位换油周期约为 6 个月，本文对该编码系统的稳定性进行考察，研究了量子点在抗磨液压油中特征发射峰的荧光强度随储存时间的变化情况，如图 7 所示。可以看出储存 1 224 h 后仍可清晰观察到量子点的特征发射峰。从图 8 量子点特征发射峰荧光强度随储存时间的变化曲线也可以看出，在 1 224 h 内荧光强度仅出现了较小程度的下降，说明该编码系统稳定性较好。

文献表明，氧气环境下量子点可能会发生荧光猝灭现象，引入光照甚至可能会出现光刻蚀现象，而在量子点表面外延生长 ZnS 壳层可有效抑制光刻蚀现象^[34]。考虑到油品滴落到烟支上并不会立刻进行检测，大多在空气中暴露较长时间，因此，本研究考察了油滴滴落到烟纸上并在空气气氛下存放不同时间时量子点特征发射峰荧光强度的变化情况。由图 9 可以看出，油品污染烟纸在空气中存放 5 天后依然可以清晰地观察到量子点的特征发射峰，且 CdSe/ZnS-A、CdSe/ZnS-B 和 CdSe/ZnS-C 核壳量子点的特征峰荧光强度仅出现小幅下降，只 CdSe-D 量子点的特征峰强度出现了一定程度的下降，但仍可明显观察到特征发射峰，且信噪比达 16.44，进一步说明该编码系统具有较好的稳定性。

2.6 编码系统灵敏度

由于卷烟流程中各用油点位的漏油情况不同，滴落到烟支上的油污斑点大小面积不同。为了模拟油斑大小，将一滴抗磨液压油和量子点(CdSe/ZnS-A)混合物(约 0.5 mL)滴在直径为 2.5 cm 的烟纸上，以油滴滴落点为中心，剪取不同角度的烟纸(图 10 插图)进行油污提取并检测，其中，当剪取角度为 180°、90°、60°、40°、20°、10°时，对应油斑面积分别为 2.454、1.227、0.818、0.545、0.273、0.136 cm²。对编码系统的灵敏度进行考察，提取方法为将油污烟纸浸泡在 1 mL 正己烷中搅拌 30 s。由图 10A 和图 10B 可以看出，随着油污烟纸剪取角度的减小，量子点的特征发射峰荧光强度逐渐降低，

当剪取角度为 10° 时, 得到 CdSe/ZnS-A 的浓度为 $4.25 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 信噪比为 3.36。

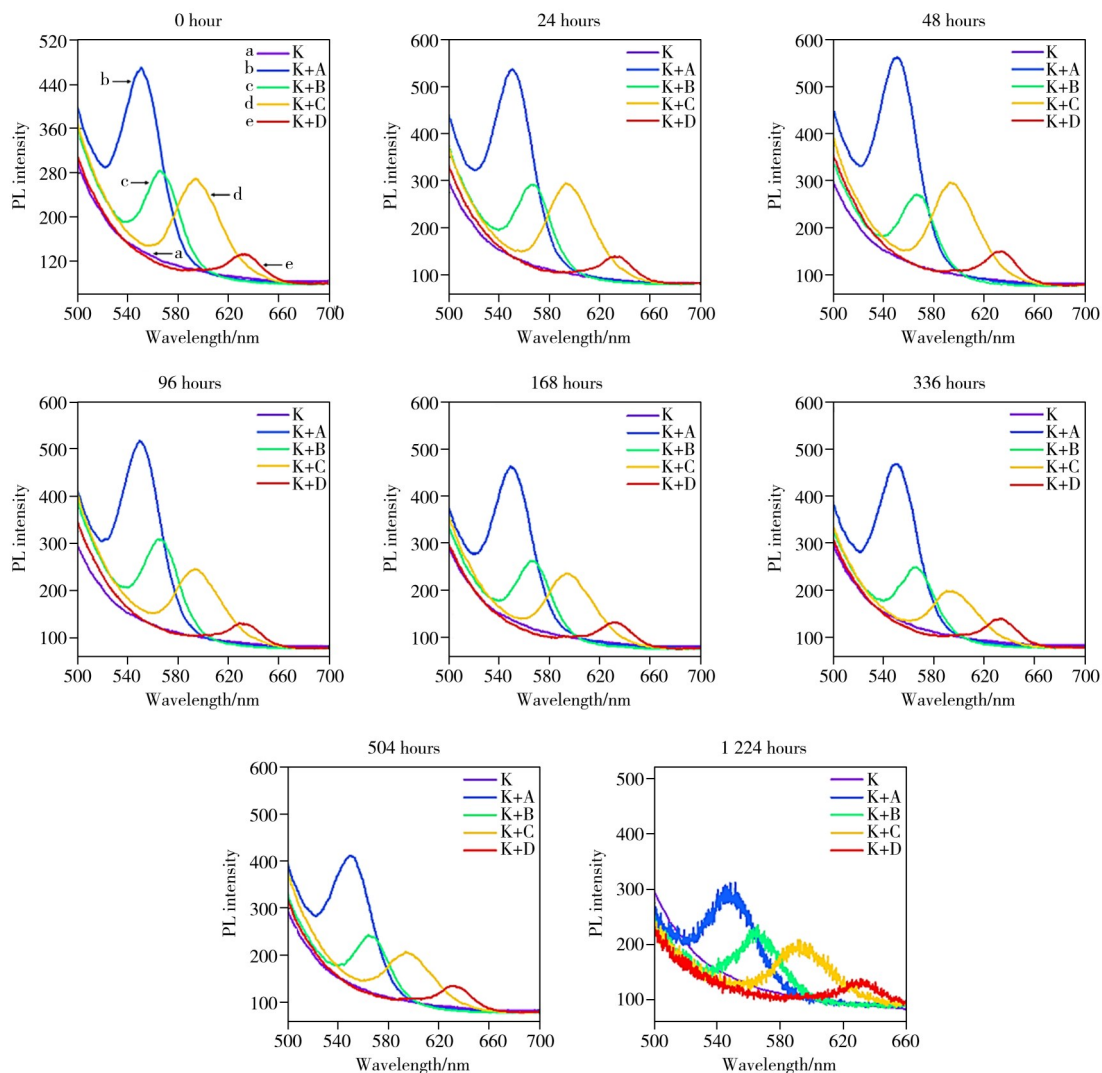


图7 抗磨液液压油和一种量子点混合物不同储存时间的发射光谱

Fig. 7 Emission spectra of antiwear hydraulic fluids and a quantum dot mixture for different storage times

同时, 考察了 CdSe/ZnS-B、CdSe/ZnS-C、CdSe-D 量子点在抗磨液压油中标记的灵敏度(图 11)。当剪取角度为 10° 时, 得到 CdSe/ZnS-B 的浓度为 $3.46 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 信噪比为 9.84; CdSe/ZnS-C 的浓度为 $5.92 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 信噪比为 9.17; CdSe-D 的浓度为 $5.1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 信噪比为 3.36。

2.7 编码系统对其它油品的响应效果

考察了所构建的编码系统对齿轮油和润滑油的标记效果, 结果显示, 齿轮油和量子点混合物的特征发射峰明显, 但润滑油对量子点的干扰较强, 其特征发射峰不如在抗磨液压油和齿轮油中突出。量子点在齿轮油和润滑油中储存 1 224 h 后未出现明显的荧光强度下降现象, 说明量子点在齿轮油和润滑油中具有较好的储存稳定性。

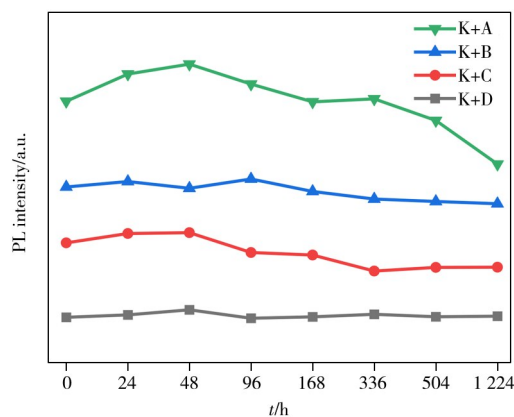


图8 抗磨液液压油和一种量子点混合物的发射光谱特征发射峰荧光强度随储存时间变化曲线

Fig. 8 Variation curves of the fluorescence intensity of the characteristic emission peaks of the emission spectra of an antiwear hydraulic fluid and a quantum dot mixture with storage time

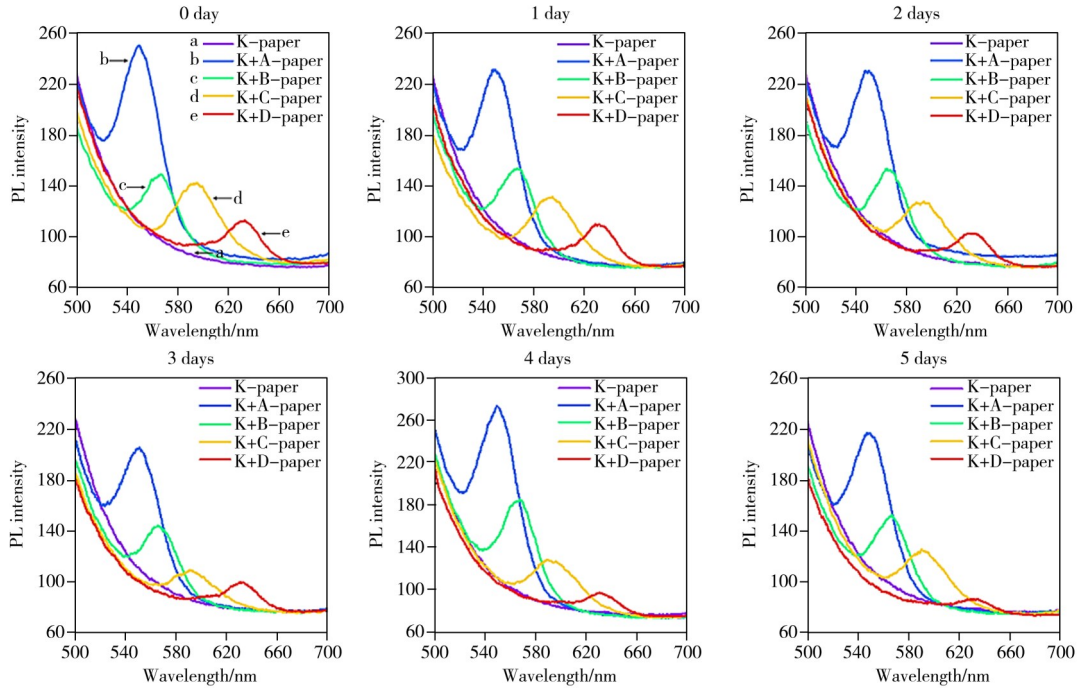


图9 油污污染烟纸于不同存放时间的发射光谱

Fig. 9 Emission spectra of a contaminated cigarette paper for different storage times

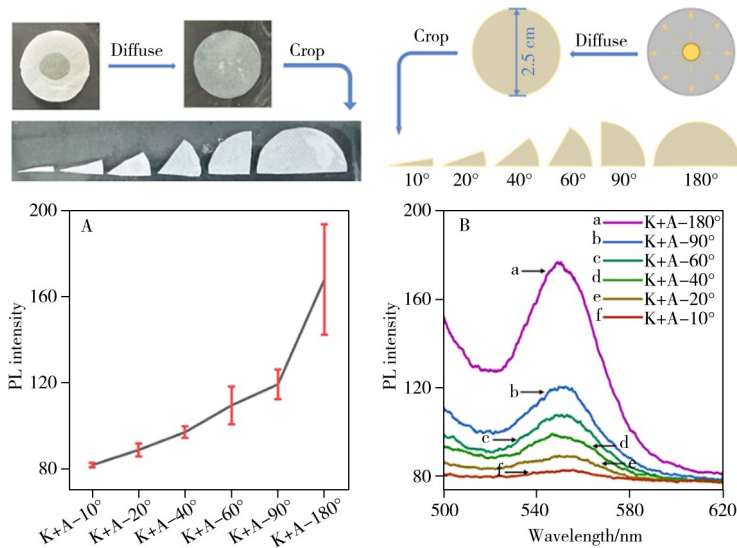


图 10 不同角度大小油污污染烟纸的特征发射峰荧光强度(A)和发射光谱(B)

Fig. 10 Fluorescence intensity(A) and emission spectra(B) of the characteristic emission peaks of oil-contaminated cigarette papers of different angles

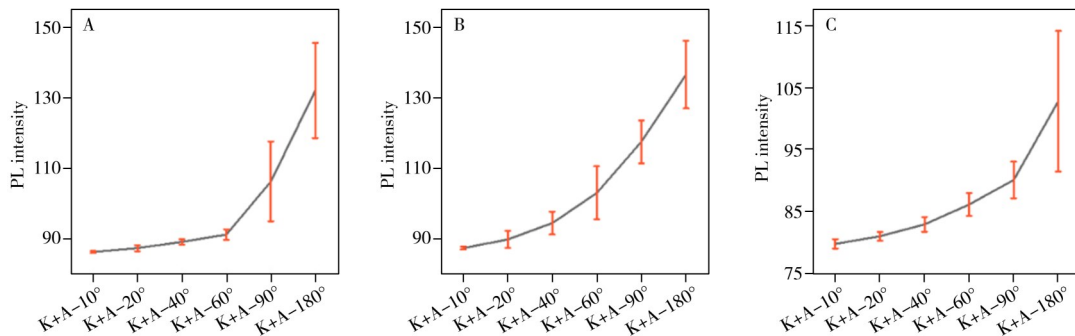


图 11 抗磨液压油和 CdSe/ZnS-B (A)、CdSe/ZnS-C (B)、CdSe-D (C) 的混合物分别滴落到烟纸上时不同角度大小油污污染烟纸特征发射峰的荧光强度

Fig. 11 The characteristic emission peak fluorescence intensities of antiwear hydraulic oil and CdSe/ZnS-B (A), CdSe/ZnS-C (B), and CdSe-D (C) mixtures dripping onto cigarette paper at different angles

3 结 论

本文采用配体调控法和逐步生长法制备了4种具有不同发射峰的CdSe量子点,并对部分CdSe量子点进行了ZnS壳层的外延生长。以荧光纳米量子点为油品标记物,基于4种量子点排列组合编码构建了15种编码方式,对同一油品不同用油点位进行标记,并通过检测烟支油污的发射光谱信号确定漏油点位,实现了卷烟工段同种油不同用油点位可能漏油点的溯源排查。该编码系统标记方法的检测信号突出,可区别分辨不同用油隐患点位,且适用于多种油品。油斑面积为0.136 cm²时检测信噪比可达3.36以上。本研究为卷烟行业解决因用油点位的漏油现象而导致的烟支污染问题提供了一种检测简单、信号突出、标记方案可多选的油污溯源鉴别检测方法和技术手段。

参考文献:

- [1] Khan Z G, Patil P O. *Microchem J.*, **2020**, 157: 105011.
- [2] Iso Y, Isobe T. *Ecs J. Solid State Sci. Technol.*, **2019**, 9: 016005.
- [3] Kamat P V, Kuno M. *Acc. Chem. Res.*, **2021**, 54: 520–531.
- [4] Zhu H, Song N, Lian T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132: 15038–15045.
- [5] Kong D, Jia Y, Ren Y, Xie Z, Wu K, Lian T. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122: 14091.
- [6] Li J, Yang X J, Luo Y, Li Q, Zong Y H, Zhang Y L, Wang H B, Yang W R, Pang P F. *J. Instrum. Anal.* (李军, 杨新杰, 罗焰, 李泉, 宗玉红, 张艳丽, 王红斌, 杨文荣, 庞鹏飞. 分析测试学报), **2024**, 43(5): 674–681.
- [7] Romana M, Aniqs S, Wang H, Xiang R, Li Y Y, Wu D, Wei Q. *Talanta*, **2024**, 267: 125160.
- [8] Li Z F, Zhou Q X, Palanivel S, Peng L, Wang Q F, Gu F L. *J. Lumin.*, **2023**, 257: 119694.
- [9] Li C Y, Zhao Z J, Bai W Q, Gao L J. *J. Instrum. Anal.* (李春雨, 赵卓君, 白万乔, 高楼军. 分析测试学报), **2024**, 43(4): 600–606.
- [10] Zhai Y H, Wang T T, Tang J X, Zhang H Y, Cao X D, Ye Y K, Zheng H S, Li Y F. *J. Instrum. Anal.* (翟应惠, 王婷婷, 唐家璇, 张鸿雁, 操小栋, 叶永康, 郑海松, 李云飞. 分析测试学报), **2023**, 42(5): 550–558.
- [11] Qiu Z L, Shu J, He Y, Lin Z Z, Zhang K Y, Lv S Z, Tang D P. *Biosens. Bioelectron.*, **2017**, 87: 18–24.
- [12] Sara M W, Victor R M, Alexander S P, Maya A S, Mustafa M, Jigar N B, Mark A D, Xavier D, Ahmet Y, Bruce E C. *ACS Nano*, **2017**, 11(7): 6773–6781.
- [13] Yao H C, Su L, Zeng M, Cao L, Zhao W W. *Int J. Nanomed.*, **2016**, 11: 4423–4438.
- [14] Qu S H, Sun F Y, Qiao Z H, Li J M, Shang L. *Small*, **2020**, 16(21): 1907633.
- [15] Chen F G, Yao Y, Lin H, Hu Z P, Hu W, Zang Z G. *Ceram. Int.*, **2018**, 44(1): S34–S37.
- [16] Thomas P, Sophie B, Vincent L, Nicolas L, Sophie P, Alexandra F. *ACS Nano*, **2019**, 13(3): 3125–3131.
- [17] Qi S Y, Chen J, Bai X W, Miao Y H, Yang S H, Qian C, Wu B R, Li Y J, Xin B P. *RSC Adv.*, **2021**, 11: 21813–21823.
- [18] Zhao Y Y, Liu Q, Qin Y J, Cao Y, Zhao J, Zhang K, Cao Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(5): 6411–6419.
- [19] Ravindran G A, Yasuhiko Y, Maekawa T, Sakthi K D. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, 397: 1417–1435.
- [20] Sung J L, Mohammad U Z, Phuong L, Liang M, David E, Allison S H, John C, Andrew M S. *Nat. Commun.*, **2015**, 6: 8210.
- [21] Zhang M X, Yue J Y, Cui R, Ma Z R, Wan H, Wang F F, Zhu S J, Zhou Y, Kuang Y, Zhong Y T, Pang D W, Dai H J. *PNAS*, **2018**, 115(26): 6590–6595.
- [22] Luo G P, Long J, Zhang B, Liu C, Ji S R, Xu J, Yu X J, Ni Q X. *Expert Opin. Drug Deliv.*, **2012**, 9(1): 47–58.
- [23] Kishan D, Neelima B, Ajith M P, Kajal K, Raj K, Kamla R, Paulraj R, Himadri B B, Ahmed N, Saravanan M, Ramovatar M. *J. Funct. Biomater.*, **2023**, 14(9): 448.
- [24] Aquiles S N, Paulo E C F, Adriana F, Beate S S, Florival R C, Luiz S, Elisa S L. *Fuel*, **2019**, 239: 1055–1060.
- [25] Aquiles S N, Nadson H C F, Vitor D M, Adriana F, Beate S S, Luiz S, Elisa S L. *Braz. J. Chem. Eng.*, **2024**, <https://doi.org/10.1007/s43153-023-00426-8>.
- [26] Luo Q. *Sci. Technol. Innovation Herald* (罗启. 科技创新导报), **2019**, 16(6): 102–103.
- [27] Zhong B H. *Chem. Eng. Equip.* (钟碧环. 化学工程与装备), **2015**, (4): 201–202.
- [28] Guo S P. *Guangxi J. Light Ind.* (郭书裴. 轻工科技), **2015**, 31(3): 101–102.
- [29] Yang L, Zhou Y Z, Liu Z, Qiu C G, Yang Y T, Li G Z, Long Y J. *Guizhou Agric. Sci.* (杨蓝, 周沅楨, 刘泽, 邱昌桂, 羊一涛, 李国智, 龙雨蛟. 贵州农业科学), **2019**, 47(5): 132–137.
- [30] Zhou J H, Pu C D, Jiao T Y, Hou X Q, Peng X G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138: 6475–6483.
- [31] Cao H J, Ma J L, Huang L, Qin H Y, Meng R Y, Li Y, Peng X G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(48): 15727–15735.
- [32] Huang X, Parashar V K, Gijis M A M. *RSC Adv.*, **2016**, 6(91): 88911–88915.
- [33] Yu W W, Qu L H, Guo W Z, Peng X G. *Chem. Mater.*, **2003**, 15(14): 2854–2860.
- [34] Zhang J K, Li J Z, Cui J T, Peng X G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(25): 13938–13949.