

气流辅助熔融态聚合法制备荧光碳点检测医疗废水中四环素

刘紫薇^{1,2}, 倪兰秀¹, 迟杰^{1,3}, 覃迎喜^{1,4}, 石振家⁵,

王昱^{1*}, 卫皇墨^{1*}, 冯亮¹, 孙承林¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819; 4. 桂林理工大学, 广西 桂林 541004;

5. 博识(大连)信息技术有限公司, 辽宁 大连 116023)

摘要:对环境水样中四环素(TC)污染物的控制措施和环保管理均需要精确获得环境介质中TC污染物的浓度。碳点(CDs)是一种新兴的荧光材料,它具有易制备、低成本、低毒性及良好的生物相容性等优点,在TC检测领域广受关注。本文以丙三酸(tricarboxylic acid)与乙二胺(ethylenediamine)为前驱物,采用气流辅助熔融态聚合法合成了具有蓝色荧光的TE-CDs,并建立了基于TE-CDs的TC检测方法。对所制备的TE-CDs形貌及结构进行表征,透射电镜结果表明TE-CDs分散较好,平均直径为(2.43±0.48) nm。X射线衍射结果显示TE-CDs具有无定形碳结构。红外光谱及X射线光电子能谱结果表明TE-CDs表面富含氨基、羟基和羧基等亲水基团,说明TE-CDs具有良好的水溶性,有利于实现对医疗废水中TC的检测。TE-CDs具有激发依赖性,最大激发波长和发射波长分别为368 nm和448 nm。TC可有效地将TE-CDs的蓝色荧光淬灭,利用此性质可实现对TC的检测。另外,TE-CDs对TC响应灵敏,在较宽的pH范围内荧光强度稳定。在TC质量浓度从2 mg/L增加到200 mg/L时,TE-CDs的荧光强度呈现不同程度的降低,直至完全淬灭,淬灭机制为动态淬灭。在4~20 mg/L范围内,TC质量浓度与TE-CDs荧光淬灭程度呈现良好的线性关系($R^2=0.9978$),检出限为0.2 mg/L。所制备TE-CDs响应灵敏,荧光稳定性较优,选择性较好,采用该方法对医疗废水中的TC定量检测,回收率为96.5%~119.8%,相对标准偏差(RSD)为0.8%~2.6%,该方法省时简易,重复性好,具有良好的实际应用价值。

关键词:碳点;荧光法;四环素;医疗废水

中图分类号:O658 文献标识码:A

Preparation of fluorescent carbon dots by flow-assisted melt polymerization for tetracycline detection in medical wastewater

LIU Ziwei^{1,2}, NI Lanxiu¹, CHI Jie^{1,3}, QIN Yingxi^{1,4}, SHI Zhenjia⁵,

WANG Yu^{1*}, WEI Huangzhao^{1*}, FENG Liang¹, SUN Chenglin¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Northeastern University, Shenyang 110819, China;

4. Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 5. Boshi (Dalian) Information Technology Co., Ltd., Dalian 116023, China)

Abstract: Tetracycline (TC) is one of the most important therapeutic drugs that is widely used in hospitals. However, its harmful effects on human health and various ecosystems cannot be ignored. Owing to its poor metabolic activity and low biodegradability, TC commonly discharges as the parent compound and accumulates readily in sludges and soils by precipitation from

收稿日期:2024-03-01

* 通讯联系人.Tel:(0411)84379825,E-mail:whzhdicpwtg@dicp.ac.cn(卫皇墨);Tel:(0411)84379411,E-mail:ywang@dicp.ac.cn(王昱).

基金项目:中国科学院大连化学物理研究所创新研究基金(DICP I202320);国家重点研发计划项目(2023YFE0101000);CAS青年创新促进会基金(2020185).

Foundation item: Innovation Research Fund of Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences (No. DICP I202320); National Key R&D Program Project (No. 2023YFE0101000); Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (No. 2020185).

wastewater, which can induce the evolution of antibiotic-resistant bacteria; therefore, it has been listed as one of the new pollutants with potential ecotoxicological risk. The control measures and environmental management of TC pollutants in environmental water samples require precise determination of TC pollutant concentrations. Carbon dots (CDs) are an emerging type of fluorescent material with numerous advantages such as easy preparation, low cost, low toxicity, and good biocompatibility. Consequently, they have attracted widespread attention in the field of TC detection. Herein, we synthesized TE-CDs with good blue-fluorescence performance via flow-assisted melt polymerization using tricarboxylic acid and ethylenediamine as raw precursors. The morphology and structure of the prepared TE-CDs were characterized. The transmission electron microscopy (TEM) results showed that the prepared TE-CDs were well dispersed, with an average diameter of (2.43 ± 0.48) nm. The X-ray diffraction (XRD) results showed that the TE-CDs had an amorphous carbon structure. Infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterizations showed that the surface of the TE-CDs was rich in hydrophilic groups, such as amino, hydroxyl, and carboxyl groups, which indicated that TE-CDs had good water solubility and were advantageous for detecting TC in medical wastewater. Subsequently, the optical properties of the TE-CDs were investigated. The fluorescence emission spectra of the TE-CDs were recorded at various excitation wavelengths. The emission spectra of the TE-CDs exhibited excitation wavelength dependence and when the excitation wavelength changes from 300 nm to 400 nm, their fluorescence intensity decreased to varying degrees. The TE-CDs exhibited optimal fluorescence intensity at an excitation wavelength of 368 nm, while the emission wavelength was 448 nm.

TC could effectively quench the blue fluorescence of the CDs, and by utilizing this property, the detection of TC concentration could be achieved. After the addition of TC, the fluorescence of the system immediately reached an extreme value, and no significant change was observed within 10 min. An incubation time of 20 s was selected to obtain precise results. Additionally, the TE-CDs exhibited stable fluorescence intensity over a wide pH range. The fluorescence stability of the TE-CDs was investigated, and no significant change in fluorescence intensity was observed after standing for 10 d, indicating that the prepared TE-CDs had excellent fluorescence stability. The fluorescence intensity of the TE-CDs decreased to varying degrees within the range of 2–200 mg/L TC until complete quenching occurred. TC mass concentration in the range of 4–20 mg/L showed a good linear relationship ($R^2 = 0.9978$) with the fluorescence quenching intensity of the TE-CDs. The limit of detection was 0.2 mg/L. A preliminary investigation was undertaken to explore the quenching mechanism of the TE-CDs fluorescence by TC. Upon addition of TC, a significant reduction in the fluorescence lifetime of the TE-CDs was observed. During the quenching process, no new substances were observed by UV absorption spectroscopy. Additionally, no significant changes in the ^1H NMR spectra of the TE-CDs were noted before and after the addition of TC, indicating the absence of an interaction between the TE-CDs and TC. Therefore, the quenching mechanism may involve dynamic quenching. The

引用本文:刘紫薇,倪兰秀,迟杰,覃迎喜,石振家,王昱,卫皇翌,冯亮,孙承林. 气流辅助熔融态聚合法制备荧光碳点检测医疗废水中四环素. 色谱, 2024, 42(11):1068–1076.

LIU Ziwei, NI Lanxiu, CHI Jie, QIN Yingxi, SHI Zhenjia, WANG Yu, WEI Huangzhao, FENG Liang, SUN Chenglin. Preparation of fluorescent carbon dots by flow-assisted melt polymerization for tetracycline detection in medical wastewater. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(11):1068–1076.

selectivity and anti-interference ability of the developed method were evaluated; in the presence of interfering substances, TC quenched the fluorescence of the TE-CDs, indicating that the TE-CDs had good selectivity and anti-interference performance towards TC. The method was applied to the quantitative detection of TC in medical wastewater, with recoveries of 96.5% – 119.8% and relative standard deviations of 0.8% – 2.6%. In conclusion, the analytical performance of the proposed method is comparable with that of previously reported detection methods; moreover, the method has the advantages of low operational cost, simple preparation process, time-saving, and good repeatability. Therefore, the TE-CDs can be used as chemical sensors for the detection of TC in medical wastewater and have good practical applications.

Key words: carbon dots (CDs); fluorescence; tetracycline; medical wastewater

四环素 (tetracycline, TC) 作为一种广谱抗生素药物,常用于治疗人类和动物的革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌感染^[1,2],是目前使用最广泛的治疗药物之一^[3]。但是,TC 进入人体后,仅有少部分能被机体代谢或吸收,高达 75% 的 TC 以母体化合物形式通过代谢排出体外,释放到自然环境中,经水循环最终在各类水体或水生生物中积累、富集^[4]。当人类饮用或食用含有 TC 的水或食物时,会产生胃肠道紊乱、肝脏损伤、牙齿发育不良等危害^[5,6]。此外,自然界中 TC 的残留还会引起耐药菌产生等诸多问题。抗生素是医院使用的最重要的治疗药物之一。当前,由于缺乏 TC 等相关抗生素的排放标准,经过污水处理系统排放的废水中仍存在抗生素残留,因此,为了防止 TC 过量进入自然界,对医疗废水中 TC 的浓度变化进行密切监测十分关键^[7]。目前,已建立了多种检测 TC 的方法,如高效液相色谱法^[8]、高效液相色谱-质谱法^[9,10]、电化学法^[11]、酶联免疫吸附法^[12]、表面增强拉曼光谱法^[13]等。虽然这些方法具有较高的灵敏度和准确性,但由于检测成本高、周期长、操作复杂等问题导致难以建立广泛的 TC 监测网络。为了解决这一问题,首要任务是开发一种高效、快速且简便的 TC 检测方法。

荧光测定法 (fluorometry) 作为一种新型检测方法,在过去 20 年中引起了广泛关注。由于荧光测定法具有灵敏度高、预处理简单、成本低等优点,在分析检测领域得到了快速发展^[14]。在众多荧光传感材料中,碳点 (carbon dots, CDs) 是一种新兴的纳米荧光材料,它具有易制备、低成本、低毒性、高抗光漂白性、良好的生物相容性和可分散性等优点,因此,在基于荧光测定法的抗生素检测中崭露头角。到目前为止,基于 CDs 的抗生素荧光传感器多有报道^[5,15-19],例如 Wang 等^[5]以葡萄糖和乙二胺为原

料通过水热法制备高发光氮掺杂 CDs,用以检测 3 种四环素类抗生素,检出限为 0.117 ~ 0.344 $\mu\text{mol/L}$;将此方法应用于血清和牛奶样品中 3 种四环素类抗生素的检测,回收率为 96.5% ~ 119.8%。再如 Yan 等^[18]在室温下以乙二胺为碳源,邻苯二胺为碳氮源简便合成了发黄绿色荧光的 CDs,该方法已成功用于测定四环素片中 TC 的含量。此外,Nie 等^[19]合成了荧光 CDs 并将其与铕离子 (Eu^{3+}) 螯合,实现了对 TC 的定量分析,检出限低至 16.4 nmol/L,将该 CDs 用于实际环境水样中 TC 的分析,其回收率为 95.7% ~ 109.8%。然而,大多数报道中 CDs 制备过程相对复杂,产率低,不利于 CDs 作为荧光传感器在实际工作中的大范围应用。

本文以丙三酸 (tricarboxylic acid) 与乙二胺 (ethylenediamine) 为前驱物,采用一步气流辅助熔融态聚合合法合成了具有蓝色荧光的 TE-CDs。通过分散与反相沉淀,便可实现 TE-CDs 与杂质的快速分离与纯化。制备过程操作简单,周期短,所制备的 TE-CDs 具有良好的水溶性与荧光稳定性。因 TE-CDs 对 TC 响应灵敏,将此方法用于检测医疗废水中 TC 的残留,结果表明该方法具有实用性,在辅助构建大范围 TC 监测网络领域具有较大潜力。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SRJK-2-13 高温燃烧管式炉 (天津市泰斯特仪器有限公司); ME104 电子天平 (梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司); DZF-6020 真空干燥箱 (昆山一恒仪器有限公司); SK250H 超声波清洗器 (上海科导超声仪器有限公司); F-4600 荧光分光光度计 (日本日立高新技术公司); TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公

司); FEI Tecnai F20 透射电子显微镜(美国 FEI 公司); INVENIO S 红外光谱仪(德国布鲁克公司); X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司); X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Scientific K-Alpha 公司)。

丙三酸、四环素、磺胺噻唑(STZ)、磺胺多辛(SD)、磺胺甲噁唑(SMZ)、利奈唑胺(LZ)、氯霉素(CPL)(上海麦克林生化科技股份有限公司), 乙二胺(国药集团化学试剂有限公司), 甲醇、二氯甲烷(广东光华科技股份有限公司), 碳酸氢钠、硫酸钠、氯化铵、氯化钙、氯化钾、葡萄糖(天津市科密欧化学试剂有限公司), 乙二胺四乙酸(EDTA)、氯化钠、氯化锌(上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 氯化镁(上海迈瑞尔生化科技有限公司), 氯化铝、氯化铜、甘氨酸、组氨酸(阿法埃莎(中国)化学有限公司), 所有试剂均为分析纯, 使用前不进行任何处理。

1.2 TE-CDs 制备

TE-CDs 采用气流辅助熔融态聚合法合成。首先, 称取 1.76 g 丙三酸, 加入 0.72 g 乙二胺, 搅拌研磨混合, 将混合物转移至石英舟中, 随后放入高温管式炉, 以 $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ 的流速通入高纯 N_2 , 保持 15 min 后开始升温。在 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h, 冷却后得到固体块状的产物。将所得固体块状产物研磨成粉末, 依次加入 5 mL 甲醇并搅拌 30 min、加入 5 mL 二氯甲烷并搅拌 30 min, 过滤, 使用 5 mL 二氯甲烷将沉淀物洗涤 3 次。最后在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 6 h, 即可得到纯化后的 TE-CDs 固体粉末(约 1.73 g), 产率约为 70%。

1.3 TE-CDs 检测 TC

移取 1 mL TE-CDs 溶液(1 mg/mL)至比色皿中, 分别添加质量浓度为 0~200 mg/L 的 TC 溶液 1 mL, 反应 20 s 后, 测其发射光谱(激发波长为 368 nm), 荧光强度记作 F , 不添加 TC 时记为 F_0 , 平行测定 3 次取平均值, 依据 F/F_0 与 TC 浓度的线性关系绘制标准曲线。

1.4 样品的收集与处理

医疗废水取自大连医科大学附属第二医院, 收集后, 采用定性滤纸过滤 3 L 废水样品以去除颗粒物, 并加入 15 g NaCl, 利用钨钛电极在 15 V 的恒定电势下进行电催化氧化。取电解后的 1 L 废水, 加入 2.020 2 g Na_2SO_3 中和余氯。处理后的水样均在室温下储存。考虑到医疗废水中存在的金属离子会与目标抗生素螯合^[20,21], 在水样中加入 0.5 g/L

EDTA 释放目标抗生素。

2 结果与讨论

2.1 TE-CDs 的制备及表征

目前, CDs 的合成方法主要为自下而上的水热/溶剂热法等, 如 Jia 等^[22]采用一锅水热法制备 N-CDs 的过程中, 首先在高压反应釜中进行反应, 随后经过过滤、透析、冷冻干燥处理最终得到 N-CDs 固体粉末, 制备过程繁琐耗时。本研究所制备的 TE-CDs 采用气流辅助熔融态聚合法, 即在持续通入 N_2 的环境中对前驱物进行熔融态聚合, 即可获得 TE-CDs 粗产物。经过简单的共分散与沉淀, 即可实现 TE-CDs 与杂质的快速分离纯化。TE-CDs 的产率达到了 70%。整个制备过程操作简单、周期短、能耗低、产率高, 有利于使用 TE-CDs 荧光传感器建立大范围 TC 监测网络。

TE-CDs 的透射电镜(TEM)如图 1a 所示, 分散性较好, 无明显晶格条纹, 尺寸分布范围为 1.6~3.2 nm, 平均直径为 $(2.43 \pm 0.48) \text{ nm}$ (图 1b)。TE-CDs 的 X 射线衍射(XRD)如图 2a 所示, 在 $2\theta = 19.7^\circ$ 左右出现一个宽的衍射峰, 表明所制备的 TE-CDs 具有无定形碳的结构^[23]。

红外光谱(IR)显示(图 2b), TE-CDs 在 3368 cm^{-1} 处呈现 O-H 和 N-H 伸缩振动峰, 2934 cm^{-1} 、 3073 cm^{-1} 处的峰值归因于 C-H 的振动, 1705 cm^{-1} 处的强峰归属于 C=O 键的伸缩振动, 1676 cm^{-1} 处的吸收峰是由 C=C 键的伸缩振动引起, 1182 cm^{-1} 、 1105 cm^{-1} 处分别为 C-O、C-N 的伸缩振动峰^[24]。

为了进一步探究 TE-CDs 的化学构成和表面化学性质, 对 TE-CDs 进行 X 射线光电子能谱(XPS)表征。如图 3a 所示, TE-CDs 全谱图中, C 1s、N 1s 和 O 1s 含量分别为 67.96%、12.58%、19.46%。对 XPS 全谱图进行分峰, TE-CDs 的 C 1s 分峰拟合图如图 3b 所示, 键能分别为 284.80、285.79 和 288.04 eV, 分别对应 C-C/C=C、C-N/C-O 及 C=O/C=N。N 1s 的分峰拟合图如图 3c 所示, 键能分别为 399.49、400.22 eV, 分别对应 C-N、N-H。O 1s 的分峰拟合图如图 3d 所示, 键能分别为 531.19、532.51 eV, 分别对应 C-O、C=O^[25-27]。

IR 与 XPS 结果表明, TE-CDs 表面富含氨基、羟基和羧基等亲水基团, 说明 TE-CDs 具有良好的水溶性, 有利于实现对医疗废水中 TC 的检测。

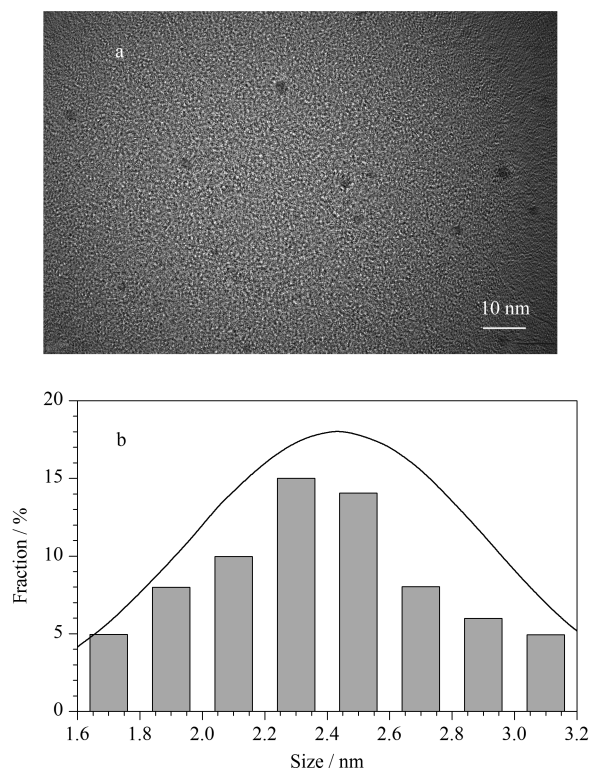


图 1 TE-CDs 的 (a) TEM 图和 (b) 直径分布

Fig. 1 (a) TEM image and (b) diameter distribution of the TE-CDs

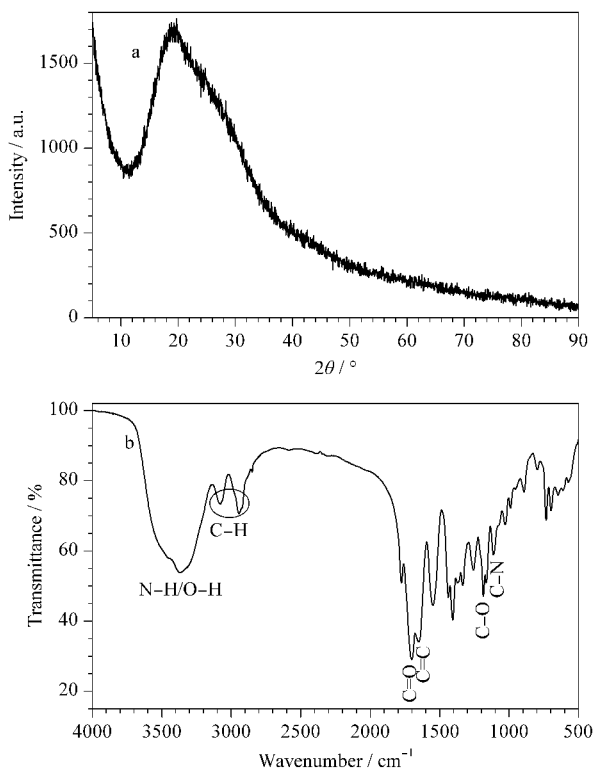


图 2 TE-CDs 的 (a) XRD 图和 (b) 红外光谱图

Fig. 2 (a) XRD curve and (b) IR spectrum of the TE-CDs

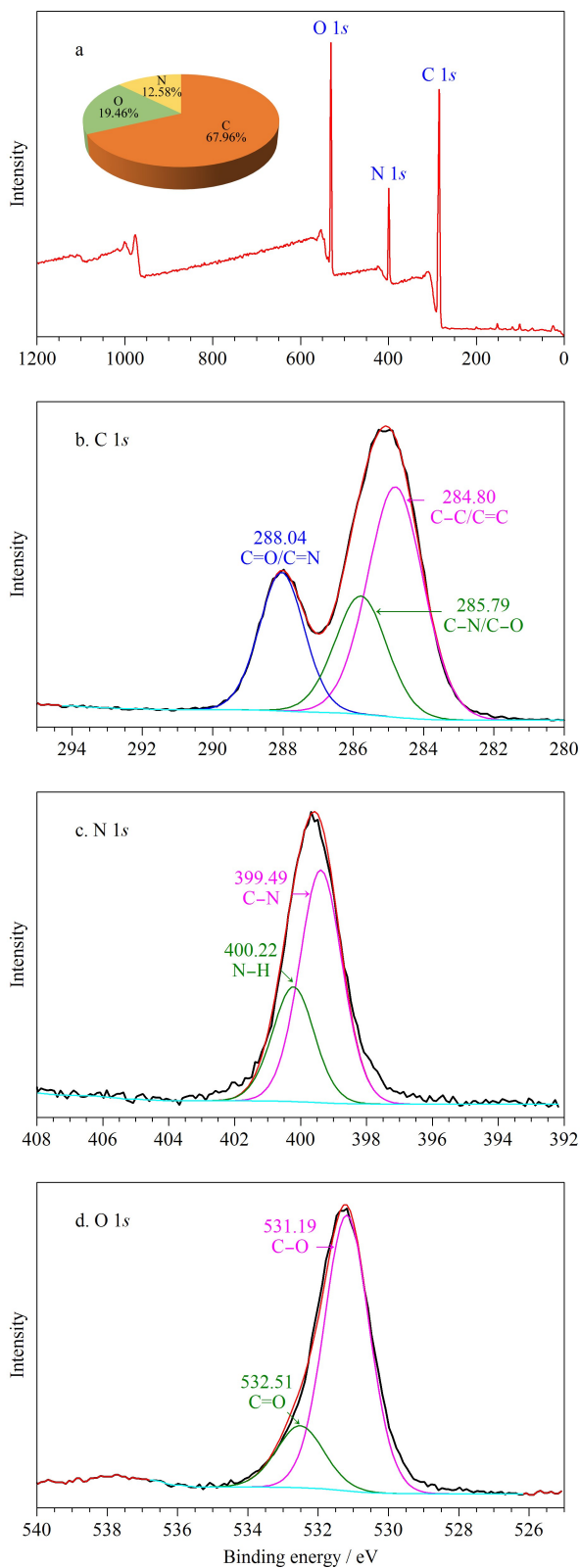


图 3 TE-CDs 的 (a) XPS 全谱图和 (b) C 1s、(c) N 1s、(d) O 1s 峰拟合图

Fig. 3 (a) XPS full spectrum and deconvoluted (b) C 1s, (c) N 1s, and (d) O 1s XPS spectra of the TE-CDs

2.2 TE-CDs 的光学性质

为探究所制备 TE-CDs 的光学性质,分别测定了 TE-CDs 的紫外可见吸收光谱和荧光光谱。如图 4a 插图所示,TE-CDs 溶液呈无色透明态,在 365 nm 紫外灯照射下呈现明亮的蓝色荧光。如图 4a 所示,质量浓度为 500 mg/L 的 TE-CDs 在紫外吸收区呈现出明显吸收峰,可归因于 TE-CDs 内部的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[5,13,28,29]。当激发波长由 300 nm 增加至 400 nm 时,与大多数已报道文献类似^[1,29,30], TE-

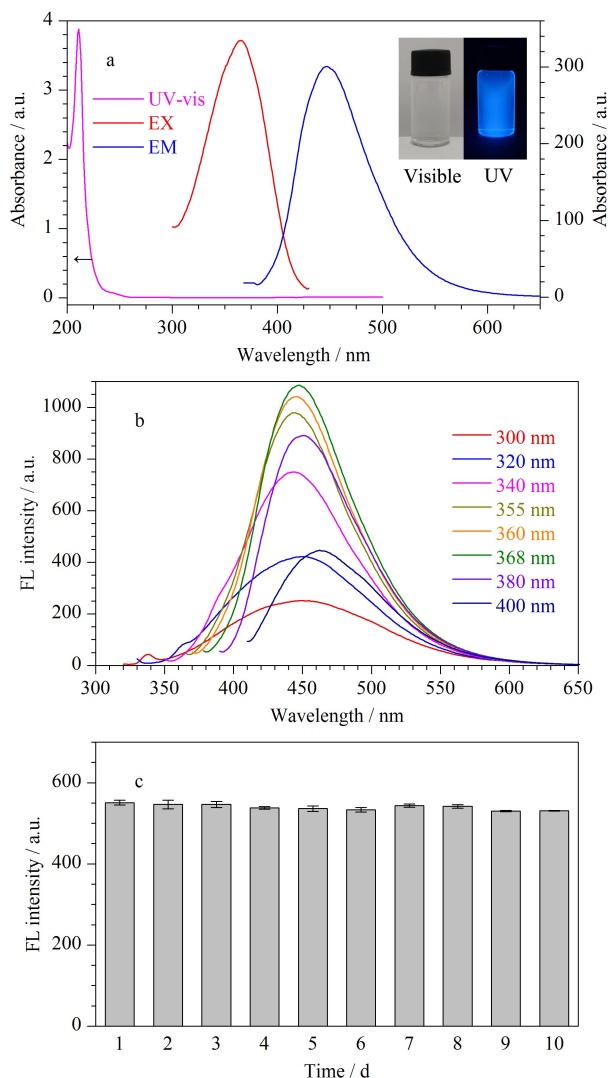


图 4 (a) TE-CDs 的紫外-可见吸收光谱、荧光激发和发射光谱 (插图:可见光和紫外灯照射), (b) 不同激发波长下 TE-CDs 的荧光强度, (c) TE-CDs 的荧光稳定性 ($n=3$)

Fig. 4 (a) UV absorption, fluorescence excitation and emission spectra of the TE-CDs (Inset: photographs of the TE-CDs under visible and UV light), (b) fluorescence (FL) intensity of the TE-CDs at different excitation wavelengths, and (c) fluorescence stability of the TE-CDs ($n=3$)

CDs 发射光谱表现出激发波长依赖性。发射峰出现蓝移和红移现象且荧光强度呈现不同程度的降低,在激发波长为 368 nm 处荧光强度最大,发射波长为 448 nm,如图 4b 所示,可能是由于表面缺陷及纳米颗粒尺寸变化所致^[31,32]。因此本研究选取激发波长为 368 nm、发射波长为 448 nm 进行后续实验。此外,考察了存储时间对 TE-CDs 荧光稳定性的影响,如图 4c 所示,在室温条件下储存 10 天内,TE-CDs 荧光强度无明显变化,显示出较优的稳定性。

2.3 TC 的荧光响应

考察了响应时间与 pH 对 TE-CDs 荧光响应的影响。首先测定了 TE-CDs 对 TC 的响应时间,如图 5a 所示。在添加 5、20、50、70 mg/L 4 个水平的 TC 后,TE-CDs (500 mg/L) 的荧光立即表现出明显淬灭,并在之后 10 min 内荧光强度保持稳定。为了保证检测体系的稳定性,选用 20 s 作为响应时间。随后考察了 pH 对 TE-CDs 荧光强度的影响,如图 5b 所示,在 pH 3~11 范围内,TE-CDs 荧光强度变化较小,因此,选用 pH=7 进行实验。如图 5c 所示,在 TE-CDs 水溶液 (500 mg/L) 中加入不同质量浓度的 TC (2~200 mg/L), TE-CDs 荧光强度逐渐下降至完全淬灭。图 5d 考察了 F/F_0 比值与 TC 质量浓度的线性关系,在 4~20 mg/L 的 TC 质量浓度范围内, F/F_0 比值与 TC 质量浓度 ($[TC]$) 呈良好线性,如图 5d 插图所示,两者的线性方程为 $F/F_0 = -0.0199 [TC] + 0.9565$, 相关系数 (R^2) = 0.9978。同时,基于 $3\sigma/S$ (σ 是空白样品的标准偏差, S 是工作曲线的斜率) 计算,TE-CDs 作为荧光传感器时 TC 的检出限为 0.2 mg/L。

为了测试 TE-CDs 是否可以用于医疗废水中 TC 的测定,选取实际水样中可能存在的潜在干扰物,包括 SD、SMZ、STZ、LZ、CPL 以及医疗废水中可能共存的 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Na^+ 、葡萄糖、组氨酸、甘氨酸。如图 6 所示,在 TE-CDs 的水溶液中加入 100 mg/L 的干扰物质,TE-CDs 荧光强度没有发生明显变化。但在干扰物与 TC 共存条件下,TE-CDs 的荧光明显淬灭。这一结果表明,TE-CDs 作为 TC 检测的荧光传感器具有良好的选择性和抗干扰性。

另外,如表 1 所示,本方法的分析性能与已报道的检测方法相当,且具有制备材料成本低、制备过程

简便、省时等优点,表现出应用于检测实际环境水样中 TC 含量的潜力。

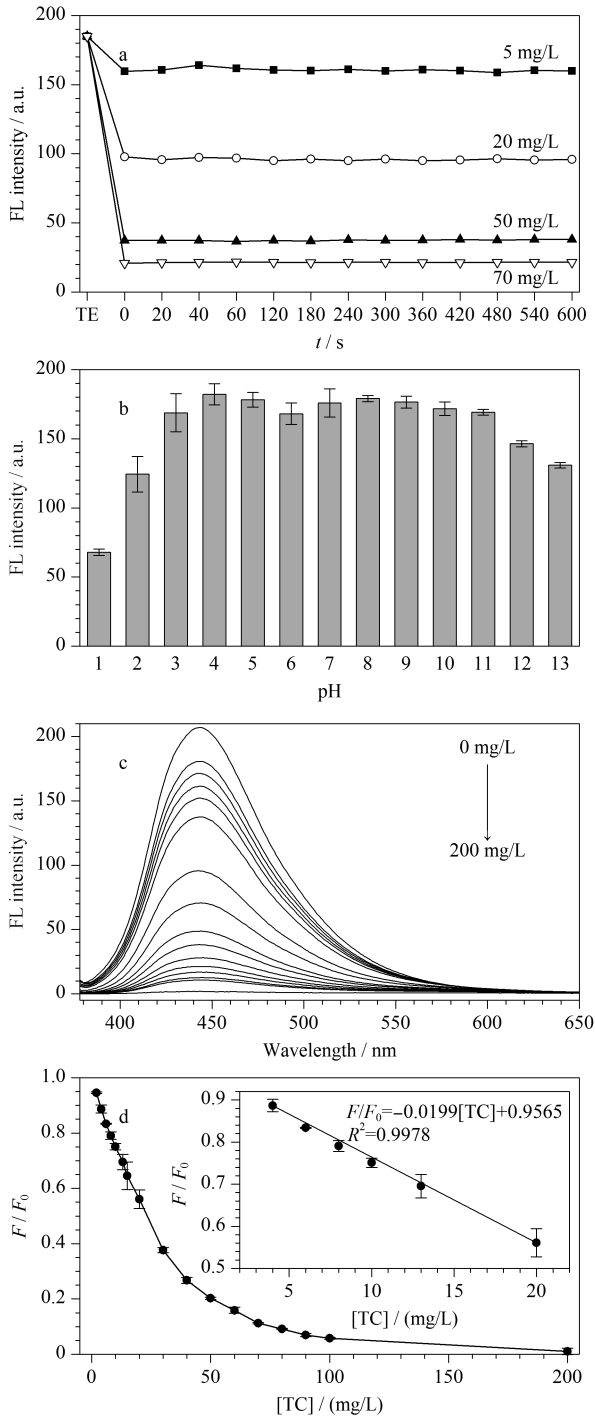


图 5 (a) TE-CDs 孵化时间及 (b) pH 对 TE-CDs 荧光强度 ($n=3$) 的影响, (c) TC 与 TE-CDs 淬灭关系图, (d) 相对荧光强度与 TC 质量浓度线性关系 ($n=3$)
 Fig. 5 Effects of (a) incubation time of the TE-CDs and (b) pH value on FL intensities of the TE-CDs ($n=3$), (c) quenching relationship of TC and TE-CDs, and (d) linear relationship between relative FL intensity and TC mass concentration ($n=3$)

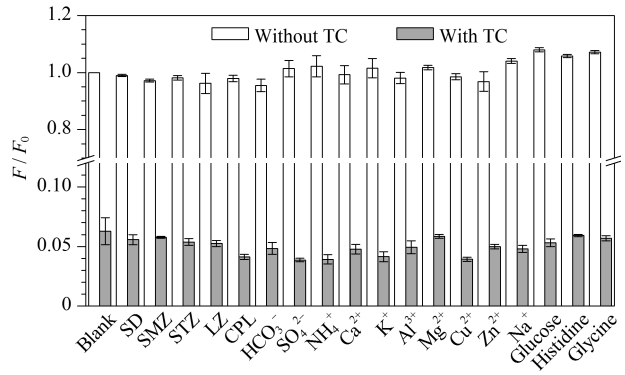


图 6 不同干扰物质对 TC 淬灭 TE-CDs 的影响 ($n=3$)
 Fig. 6 Influence of different interfering substances on the quenching of TE-CDs with TC ($n=3$)
 SD: sulfadoxine; SMZ: sulfamethoxazole; STZ: sulfathiazole; LZ: linezolid; CPL: chloramphenicol.

表 1 采用不同碳点的荧光分析法对 TC 检测效果的对比
 Table 1 Comparison of fluorescence analysis methods with different CDs for TC detection

CDs	Preparation method and time	Linear range/ (mg/L)	LOD/ (mg/L)	Ref.
N-CQDs	hydrothermal, 52 h	0-44	0.2	[5]
N-CQDs	hydrothermal, 6 h	0.2-222	0.07	[6]
Cu-CDs	solvothermal, 27 h	0.9-14	0.08	[33]
N,S-CDs	hydrothermal, 8 h	0.04-28	0.02	[34]
TE-CDs	flow-assisted melt polymerization, 2 h	4-20	0.2	this work

N-CQDs; nitrogen-doped carbon quantum dots; Cu-CDs; copper-doped carbon quantum dots; N,S-CDs; nitrogen and sulfur co-doped carbon dots.

2.4 TE-CDs 对 TC 响应的机制

为了明确 TE-CDs 对 TC 的响应机制,对加入 TC 前后 TE-CDs 的紫外可见吸收光谱、荧光寿命及液体核磁共振变化情况进行分析。如图 7a 所示, TE-CDs 与 TC 吸收峰位置没有发生变化,仅为吸光度值叠加,表明并无新物质生成。此外,通过测量加入 TC 前后 TE-CDs 的荧光寿命,如图 7b 所示, TE-CDs 及 TE-CDs+TC 的荧光寿命分别为 12.60 ns 和 11.11 ns,表明荧光寿命发生了衰减,推测淬灭机制可能为动态淬灭。为了进一步证明这一推论,利用 ^1H NMR 分析了 TC 加入前后 TE-CDs 中质子峰的变化情况。如图 7c 所示, TE-CDs 中的质子信号并没有因为 TC 的存在而发生移动,表明 TE-CDs 与 TC 没有发生相互作用,证明 TC 对 TE-CDs 的荧光淬灭机制为动态淬灭^[6,35,36]。

2.5 实际医疗废水中 TC 的检测

为了评估所建立方法的可行性,对医疗废水中的 TC 进行检测,结果表明在实际医疗废水中并未

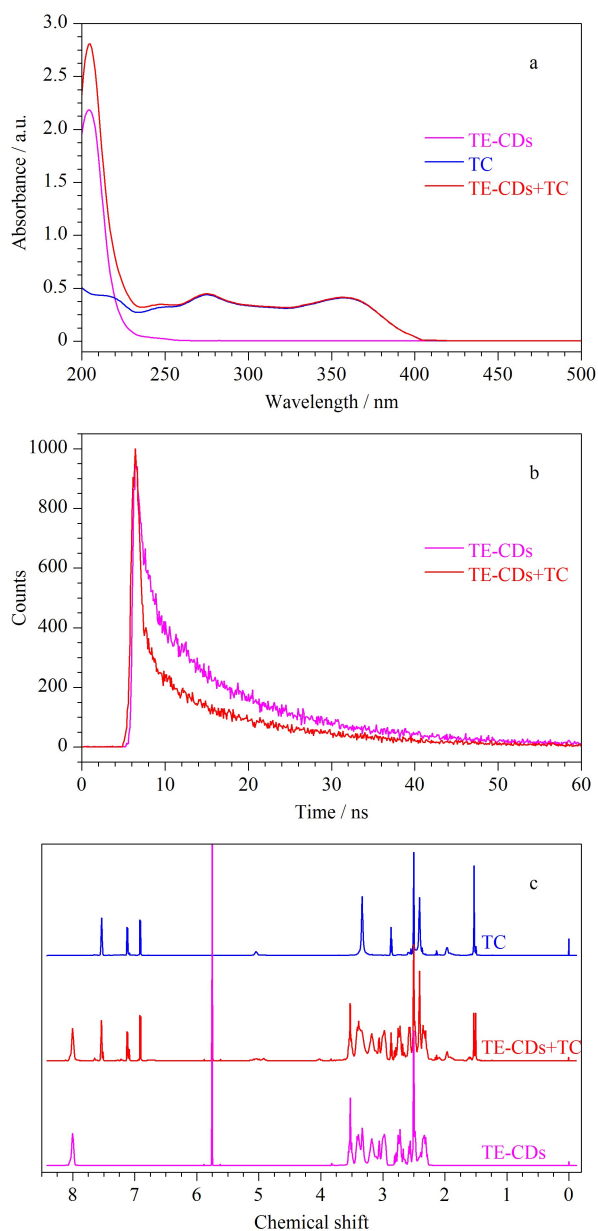


图 7 (a)加入 TC 前后 TE-CDs 的紫外吸收光谱、(b) 荧光寿命与 (c) ^1H NMR 对比图

Fig. 7 Comparison of the (a) UV absorption spectra, (b) fluorescence lifetimes, and (c) ^1H NMR spectra of the TE-CDs before and after TC addition

检测到 TC。向水样中分别加入 5、10、15 mg/L 的 TC 进行加标回收测试。检测结果如表 2 所示,使用基于 TE-CDs 的荧光测定法得到的 TC 加标回收率为 96.5%~119.8%,相对标准偏差(RSD)为 0.8%~2.6%。结果表明,TE-CDs 可以作为荧光传感器用于医疗废水中 TC 的检测,具有良好的实际应用价值。

表 2 TC 在医疗废水中的加标回收率和相对标准偏差 ($n=3$)
Table 2 Recoveries and relative standard deviations of TC spiked in medical wastewater ($n=3$)

Spiked/ (mg/L)	Found/ (mg/L)	Recovery/%	RSD/%
0	0	—	—
5	4.8	96.5	1.1
10	11.3	113.2	2.6
15	18.0	119.8	0.8

3 结论

本文建立了基于 TE-CDs 的 TC 检测方法。以丙三酸与乙二胺为前驱物,采用气流辅助熔融态聚合法高效合成了具有蓝色荧光的 TE-CDs。通过实验证明了 TE-CDs 作为荧光传感器对 TC 具有良好的选择性和传感检测能力。将该方法应用于实际医疗废水中 TC 的检测,结果表明所建立的 TC 检测方法具有简便、快速及成本低等优点,可为开发大范围 TC 监测体系提供新思路。

参考文献:

- [1] Feng Y J, Zhong D, Miao H, et al. *Talanta*, 2015, 140: 128
- [2] Zhang N, Ning X F, Chen J, et al. *Micropor Mesopor Mat*, 2022, 338: 111958
- [3] Leichtweis J, Vieira Y, Welter N, et al. *Process Saf Environ*, 2022, 160: 25
- [4] Song J L, Lin X H, Jiang N, et al. *Food Chem*, 2022, 367: 130564
- [5] Wang C J, Sun Q, Yang M, et al. *Colloid Surface A*, 2022, 653: 129982
- [6] Yan W, Wang X C, Gao X, et al. *JPPA: Chem*, 2024, 447: 115217
- [7] Hamjinda N S, Chiemchaisri W, Watanabe T, et al. *Environ Sci Pollut Res*, 2018, 25: 7271
- [8] Shalaby A R, Salama N A, Abou-Raya S H, et al. *Food Chem*, 2011, 124(4): 1660
- [9] Zhang Z W, Li X W, Ding S Y, et al. *Food Chem*, 2016, 204: 252
- [10] Pang Y H, Lv Z Y, Sun J C, et al. *Food Chem*, 2021, 355: 129411
- [11] Dong W X, Wen H X, Du X Y, et al. *J Electroanal Chem*, 2022, 923: 116807
- [12] Jeon M, Kim J, Paeng K-J, et al. *Microchem J*, 2008, 88(1): 26
- [13] Muhammad M, Yan B, Yao G H, et al. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(7): 7066
- [14] Wei X, Zhang Z D, Wang Z H. *Microchem J*, 2019, 145: 55
- [15] Hu F J, Fu Q B, Li Y J, et al. *Food Chem*, 2024, 431: 137097
- [16] Qu X Q, Gao C X, Fu L, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(15): 18608

- [17] Chen J, Qiu H D. *Chinese Journal of Chromatography*, 2023, 41(10): 825
陈佳, 邱洪灯. *色谱*, 2023, 41(10): 825
- [18] Yan Y, Liu J H, Li R S, et al. *Anal Chim Acta*, 2019, 1063: 144
- [19] Nie Q, Deng J J, Zhou T S. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(3): 109900
- [20] Jafari Ozumchelouei E, Hamidian A H, Zhang Y, et al. *Water Environ Res*, 2020, 92(2): 177
- [21] Seifrtova M, Novakova L, Lino C, et al. *Anal Chim Acta*, 2009, 649(2): 158
- [22] Jia Y C, Cheng Z, Wang G H, et al. *Food Chem*, 2023, 402: 134245
- [23] Luo F B, Zhu M J, Liu Y Z, et al. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2023, 295: 122574
- [24] Weng S F, Xu Y Z. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis*. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2016
翁诗甫, 徐怡庄. *傅里叶变换红外光谱分析*. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2016
- [25] Song L, Cui Y Y, Zhang C F, et al. *RSC Adv*, 2016, 6(21): 17704
- [26] Wu L, Pan W Y, Ye H, et al. *Colloid Surface A*, 2022, 638: 128330
- [27] Mathew S, John B K, Mathew J, et al. *J Mol Struct*, 2023, 1294: 136422
- [28] Zhai X Y, Zhang P, Liu C J, et al. *Chem Comm*, 2012, 48(64): 7955
- [29] Zhao S Y, Song X P, Chai X Y, et al. *J Clean Prod*, 2020, 263: 121561
- [30] Song J P, Li J, Guo Z Y, et al. *RSC Adv*, 2017, 7(21): 12827
- [31] Fan Y Z, Zhang Y, Li N, et al. *Sensor Actuat B-Chem*, 2017, 240: 949
- [32] Zhang W J, Liu S G, Han L, et al. *Sensor Actuat B-Chem*, 2019, 283: 215
- [33] Guo J H, Lu W J, Zhang H L, et al. *Sensor Actuat B-Chem*, 2021, 330: 129360
- [34] Zhao C X, Jiao Y, Gao Z, et al. *JPPA*, 2018, 367: 137
- [35] Zu F L, Yan F Y, Bai Z J, et al. *Microchim Acta*, 2017, 184(7): 1899
- [36] Liu H C, Ding J, Zhang k, et al. *TrAC-Trends Anal Chem*, 2019, 118: 315