

污泥基碳量子点在 Cu^{2+} 检测中的应用

杨继亮^{1*}, 岳贤田², 张双洋¹

(1.巢湖学院化学与材料工程学院, 安徽 合肥 238024;

2.巢湖学院生物与环境工程学院, 安徽 合肥 238024)

摘要:以污泥为原料,通过一步水热法合成蓝绿色荧光碳量子点(CQDs),并以此构建荧光探针应用于水环境中 Cu^{2+} 的检测。结果表明,CQDs呈近球形,表面含有O—H、N—H、C=C/C=N、C—O等官能团,具有良好的亲水性、抗光漂白性和稳定性。在pH=7.2的 KH_2PO_4 -NaOH缓冲体系中, Cu^{2+} 对CQDs的猝灭效应在反应15 min时达到峰值。在此条件下,该方法在15~90 mg/L浓度范围内表现出良好的线性关系($R^2=0.9909$),检出限为11.98 mg/L。实际自来水样品检测显示,加标回收率为98.0%~106.3%,相对标准偏差为1.1%~2.9%。本方法可为铜矿开采、金属冶炼及加工、工业废水排放等高铜污染场景的快速筛查提供简便、低成本工具,为污泥资源化利用提供新思路。

关键词:污泥;碳量子点; Cu^{2+} ;检测

中图分类号:TQ127.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)10-0239-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.039

Sludge-based carbon quantum dots for the detection of Cu^{2+}

YANG Ji-liang^{1*}, YUE Xian-tian², ZHANG Shuang-yang¹

(1.School of Chemistry and Material Engineering, Chaohu University, Hefei 238024, China;

2.School of Biological and Environmental Engineering, Chaohu University, Hefei 238024, China)

Abstract:Blue-green fluorescent carbon quantum dots (CQDs) were synthesized from sludge via a one-step hydrothermal method and employed as a fluorescent probe for Cu^{2+} detection in water. The results indicate that the CQDs are nearly spherical and their surface contains functional groups such as O—H, N—H, C=C/C=N, and C—O, endowing them with good hydrophilicity, photobleaching resistance, and stability. Under KH_2PO_4 -NaOH buffer conditions at pH 7.2 and with a 15-minute reaction time, the quenching effect of Cu^{2+} reached its maximum. Under these conditions, the method exhibited a good linear relationship in the concentration range of 15–90 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($R^2=0.9909$), with a detection limit of 11.98 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Tests on actual tap water samples demonstrated spike recovery rates of 98.0%–106.3% and relative standard deviations of 1.1%–2.9%. This method provides a simple and low-cost tool for rapid screening in high-copper pollution scenarios such as copper mining, metal smelting and processing, and industrial wastewater discharge, while also offering a new approach for the resource utilization of sludge.

Key words: sludge; carbon quantum dots; Cu^{2+} ; detection

污泥是一种固体、半固体的污水处理后废弃物,内部组成复杂,含有大量的有机分子、重金属离子、致病菌、病原体等^[1-2]。传统焚烧处置方法不仅易产生大量含重金属、硫化物、氮氧化物等有毒物质烟气从而对环境造成污染,而且烟气处理难度大、设备成本高;若采用填埋法则会导致土地资源紧张和致病菌的传播,并对土壤、农作物、地下水等造成污染,对人类的生活环境和身体健康构成威胁^[3]。因此,满足环境和经济双重效益的环保化、无害化、资源化的污泥处置方式是当前环保领域的重要课题。

自2004年碳量子点被发现以来,凭借化学稳定

性好、载流子迁移率高、光学性质稳定、表面易于功能性修饰、抗光漂白性和生物相容性等诸多优点^[4-5],被广泛应用于光催化^[6-8]、生物传感^[9-10]、离子检测^[11-12]、生物医学^[13]、荧光墨水^[14-15]等领域。然而,传统前驱体(如葡萄糖、柠檬酸等)价格持续攀升,原料成本与规模化生产需求之间的矛盾日益凸显。据住建部统计,2022年中国城镇湿污泥总量突破8 000万t,其中市政污泥占比85%以上。这些污泥富含有机质、能量和营养元素,具有显著的资源化利用潜力^[3]。通过高温水热法将污泥中的有机质转化为碳量子点,可在不增加化学品投入的前提下获得高附加值荧光材料,为污泥的减量与碳量子

收稿日期:2025-11-27;修回日期:2026-07-31

基金项目:安徽省高校自然科学基金项目(2023AH052094,2024AH051333)

作者简介:杨继亮(1984-),女,博士,副教授,研究方向为生物质能源及碳材料,通讯联系人,yangjiliang1984@126.com。

点的原料来源提供双赢路径。

铜是人体必需的微量元素,但当 Cu^{2+} 浓度超出细胞活动所需水平时,将影响生理机能并引发关节疼痛、胃肠功能紊乱、门克斯综合症等症状^[16]。正常情况下,人体内的铜含量一般为 100~200 mg,中国营养协会在 2000 年制定了铜的摄入量标准为成人每日 2~8 mg^[17]。环境中过量的 Cu^{2+} 将影响生态系统平衡并对人体健康构成潜在危害,对于金属冶炼、加工等工业高铜污染场所的监测尤为重要。因此,开发兼具经济性、操作简单和便捷性的 Cu^{2+} 检测方法,对于维护水环境安全和人体健康具有重要意义^[18-20]。本工作以污泥为原料,利用一步水热法制备碳量子点并应用于 Cu^{2+} 检测,为污泥的资源化利用提供一定的数据依据。

1 材料与试剂

1.1 材料

污泥取自巢湖今辰药业有限公司,烘干至恒重过 120 目筛,得到污泥粉末备用。

1.2 仪器及试剂

双光束紫外-可见分光光度计(T9CS,北京普析通用仪器有限责任公司);荧光分光光度计(F970PRO,上海陵光有限公司);傅里叶红外光谱仪(FTIR-650,天津港东科技发展股份有限公司);透射电镜(JEM-F200,日本日立);纳米粒度电位仪(Malvern Zetasizer Pro,英国马尔文)。

本实验所用试剂均为分析纯。聚乙二醇、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、盐酸、氢氧化钠、磷酸、氯化钠均来自西陇科学股份有限公司;硫酸亚铁来自天津市巴斯夫化工股份有限公司;三羟甲基氨基甲烷、硫酸锌、硫酸银、硫酸铜、氯化镁、氯化钾、氯化锰、柠檬酸、硝酸铅来自天津化学试剂有限公司;硫酸镉、硝酸铝来自国药集团化学试剂有限公司。实验用水为去离子水。

2 实验方法

2.1 CQDs 的制备

将 2 g 污泥粉末、0.7 mol/L 的磷酸溶液 50 mL、聚乙二醇 0.3 g 混合物充分搅拌,超声 40 min 后置于 160℃ 反应釜中反应 8 h,样品取出后自然冷却,经 0.22 μm 滤膜过滤,再在 5 000 r/min 下离心分离 10 min,最终得到褐色的 CQDs 溶液。

2.2 Cu^{2+} 的测定

在 10 mL 比色管中依次加入 2 mL CQDs 溶液

和 2 mL 一定浓度的 Cu^{2+} 溶液,用 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$ 缓冲溶液($\text{pH} = 7.2$)定容至 10 mL,室温下反应 15 min,在激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ 下进行荧光扫描并记录荧光强度 F 。空白样品以去离子水作为参照,荧光强度为 F_0 。所有数据测定 3 次,取均值。

3 结果与分析

3.1 CQDs 的表征和光谱特性

3.1.1 形貌分析

CQDs 的形貌表征如图 1 所示,由图可知 CQDs 为大小分布均匀的近球形纳米颗粒,没有明显的聚集,并且具有良好的水溶性,平均粒径为 8.46 nm。

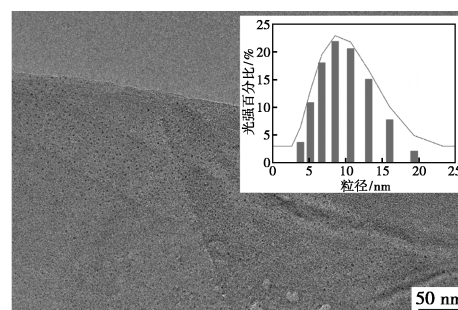


图 1 CQDs 的透射电镜图(插图为粒径分布图)

3.1.2 FT-IR 分析

采用 FT-IR 对 CQDs 表面官能团进行分析表征,结果如图 2 所示。3 430 cm^{-1} 处出现的宽峰为 O—H 和 N—H 的伸缩振动峰,2 920 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动峰^[21]。位于 1 640 cm^{-1} 附近的特征吸收峰可能归因于碳核中 sp^2 杂化域内 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动^[22],1 455 cm^{-1} 处出现酰胺 III 吸收带^[23],在 1 100 cm^{-1} 处出现的特征峰为 C—O 的伸缩振动峰。

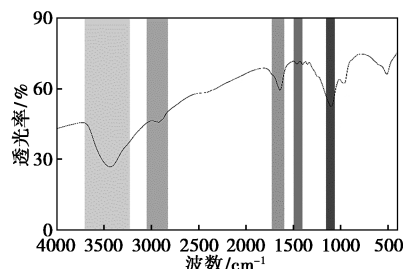


图 2 CQDs 的红外光谱图

3.1.3 紫外及荧光分析

图 3(a)所示 CQDs 的紫外-可见吸收光谱图中在 280 nm 左右出现较明显紫外吸收峰,这主要归因于 $\text{C}=\text{C}$ 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[21]。CQDs 溶液在可见光下呈淡褐色,在 365 nm 紫外光照下发出蓝绿色荧光。

在荧光光谱图 3(b)中可以观察到:当激发波长由 295 nm 逐渐增加至 470 nm 时,发射峰位置随激发波长的增加而红移。当激发波长为 435 nm 时,在 513 nm 位置出现最强发射峰。当激发波长大于 435 nm 时,发射峰荧光强度减弱,表现出激发波长依赖性。

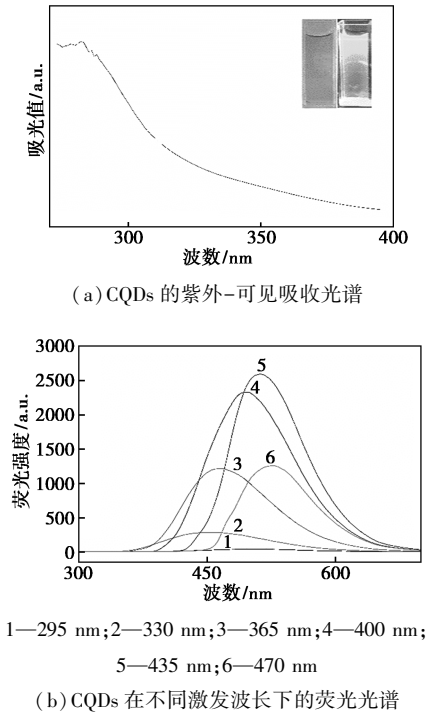


图 3 CQDs 的紫外-可见吸收光谱及荧光发射光谱

3.2 Cu^{2+} 检测条件优化

3.2.1 检测体系稳定性分析

为了考察检测体系的稳定性和反应时间对检测结果的影响,首先对 CQDs 的光学稳定性进行了研究。实验测定了 CQDs 在氙灯下分别照射 2、4、6、8、10 h 的荧光强度变化,结果如图 4(a)所示。随着光照时间的增加,CQDs 的荧光强度并未发生明显变化,表现出较好的耐光漂白性和光学稳定性。

为了进一步考察反应时间对检测结果的影响,对 CQDs- Cu^{2+} 体系进行了稳定性研究。在 10 mL 比色管中依次加入 2 mL CQDs 溶液和 2 mL 一定浓度的 Cu^{2+} 溶液,用 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液 ($\text{pH} = 7.2$) 定容至 10 mL,分别在室温下反应 5、10、15、20、40、60、90、120 min 并记录荧光猝灭强度变化。图 4(b)显示 CQDs- Cu^{2+} 体系在 20 min 内荧光猝灭强度稳定且猝灭强度最大,随后降低,因此选择反应时间为 15 min。

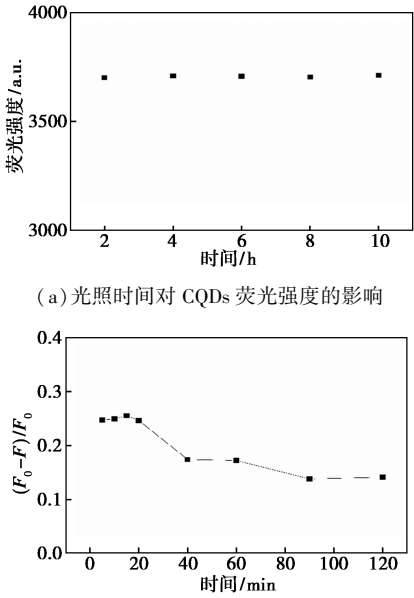


图 4 检测体系的稳定性

3.2.2 检测体系 pH 及缓冲体系的优化

为了探究环境 pH 对 CQDs 荧光猝灭强度的影响,采用 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲体系构建不同的 pH 环境并分别记录荧光猝灭强度变化。如图 5 所示, Cu^{2+} 对 CQDs 的荧光猝灭能力在 $\text{pH} = 7.2$ 时最佳。随后又探究了 $\text{pH} = 7.2$ 的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-柠檬酸}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ 、 Tris-HCl 和 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$ 缓冲体系对荧光猝灭强度的影响。由表 1 可知, $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$ 缓冲体系荧光猝灭强度最大。因此选择 $\text{pH} = 7.2$ 的 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$ 缓冲体系构建检测体系。

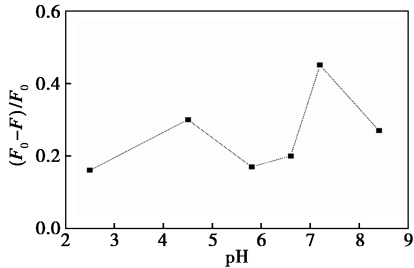


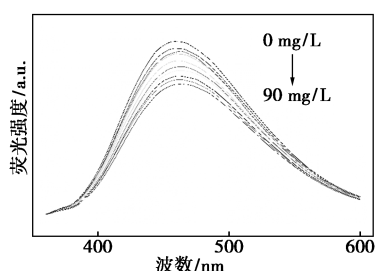
图 5 pH 对荧光猝灭强度的影响

表 1 缓冲液体系对荧光猝灭强度的影响

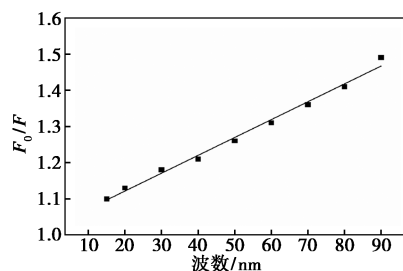
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-柠檬酸}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$	Tris-HCl	$\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$
$(F_0 - F)/F_0$	0.052	0.075	0.046	0.160

3.2.3 Cu^{2+} 检测

由图 6(a)可知,随着 Cu^{2+} 浓度的增加 CQDs 的



(a) CQDs 在不同 Cu^{2+} 浓度溶液中的荧光光谱



(b) CQDs 的荧光强度与 Cu^{2+} 浓度的线性关系

图 6 CQDs 荧光检测 Cu^{2+} 的光谱变化及线性关系

表 2 碳量子点荧光探针 Cu^{2+} 检测性能及方法特点比较

前驱体	9-羟基苯-1-酮	石油焦碳	花生壳	污泥
制备方法	微波法 ^[25]	微波辅助化学氧化法 ^[26]	炭化预处理 热解改性法 ^[27]	水热法(本文)
线性范围/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0~0.15	0.25~10	0.25~10	等效于 240~1400
检出限/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	4.8×10^{-3}	0.0295	2.7×10^{-3}	等效于 189
特点	灵敏度高,选择性好;原料成本较高且具有一定的毒性;适用于低浓度样本的检测,高浓度样品需稀释	原料经济易得,工艺简单,检测灵敏度高,响应快速;反应时间较长,使用大量高浓度强酸,纯化步骤烦琐;适用于低浓度样本的检测	原料经济易得,检测灵敏度高;制备方法较烦琐,耗时长;适用于低浓度样本的检测	原料经济易得,设备简单便宜,一步合成无需后续处理;检测灵敏性一般;适用于高浓度样品检测

为了进一步考察 CQDs 对 Cu^{2+} 的选择性以及抗干扰能力,选取 Pb^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^{+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 10 种金属离子为干扰离子,将待测液替换为 100 mg/L 的干扰离子溶液,观察荧光猝灭强度的变化。由表 3 可知, Cu^{2+} 对 CQDs 的荧光猝灭强度最大, Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^{+} 、 Al^{3+} 均未对 CQDs 荧光强度产生显著猝灭效应,表明 CQDs 作为荧光探针检测水环境中 Cu^{2+} 浓度具有相对较好的抗干扰能力和选择性。

表 3 干扰离子的影响

	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Mn^{2+}
$(F_0-F)/F_0$	0.402	0.165	0.052	0.144	0.228	0.043
	Zn^{2+}	Cl^{2+}	Ag^{+}	Al^{3+}	Fe^{2+}	
$(F_0-F)/F_0$	0.187	0.012	0.022	0.039	0.167	

3.2.4 实际样品测定

为验证污泥基 CQDs 作为荧光探针的实用性,

荧光强度随之降低。这可能是由于 Cu^{2+} 与 CQDs 表面氨基络合从而导致发生静态猝灭^[24-28]。如图 6 (b) 所示,在 15~90 mg/L 范围内 CQDs 的荧光强度与 Cu^{2+} 浓度呈现良好的线性关系,线性回归方程为 $F_0/F=0.004\ 930x+1.022\ 8$,相关系数为 $R^2=0.990\ 9$,检出限为 11.98 mg/L。

表 2 列出了碳量子点制备方法及其用于 Cu^{2+} 检测的荧光探针性能比较。由对比结果可以看出,本工作以污泥为原料通过一步水热法即可得 CQDs,在原料与设备成本方面显著低于文献值。传统检测方法难以满足工业场景中 Cu^{2+} 的快速测定需求,其他研究碳量子点荧光探针在检测高铜污染废水时往往需要稀释处理,而本方法特别适用于矿冶、电镀、污泥滤液等高铜污染场景(>20 mg/L)的快速筛查需求。

本研究采用该方法检测自来水中的 Cu^{2+} 含量,结果如表 4 所示。实验结果表明,在自来水样品中未检出 Cu^{2+} 。随后通过加标实验进一步评估其准确性,在自来水中分别加入 15、40、90 mg/L 的 Cu^{2+} 标准溶液,重复测定 5 次,结果表明自来水样品中 Cu^{2+} 回收率在 98.0%~106.3%,相对标准偏差在 1.1%~2.9%。

表 4 自来水中 Cu^{2+} 浓度检测分析结果 ($n=5$)

样品	含量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	加标量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	加标测定量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/ %	相对标准 偏差/%
自来水	未检出	15	15.18	101.2	2.9
		40	39.19	98.0	1.1
		90	95.70	106.3	1.2

4 结论

本工作以污泥为碳源,采用一步水热法制备了

CQDs。CQDs 表面含有 O—H 、 N—H 、 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ 、 C—O 等丰富的官能团,表现出良好的亲水性、抗光漂白性和稳定性。 Cu^{2+} 对 CQDs 具有较好的猝灭能力,在 $15\sim 90\text{ mg/L}$ 范围内表现出良好的线性关系,检出限为 11.98 mg/L 。与传统检测方法相比,本研究建立的 Cu^{2+} 定量检测体系方法具有操作简单、响应快速、成本低廉的优点,在高铜污染场景的快速筛查方面具有一定的可行性,在污泥的资源化利用方面具有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] 李方玉.污泥资源化利用的前景分析[J].中国资源综合利用,2021,39(6):86–88.
- [2] 彭航宇,李田,齐悦,等.基于污水厂污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶水质控制效果[J].环境科学,2019,40(8):3612–3617.
- [3] 马丽.上海市污水处理厂污泥处置利用现状及未来发展方向分析[J].四川环境,2025,44(1):84–87.
- [4] 未然,燕永利,贺炳成,等.碳量子点在油气田开发中的多功能应用研究进展[J].日用化学工业:中英文,2025,55(2):216–224.
- [5] 尹丽,胡甜甜,童真艺,等.海洋生物来源碳量子点的应用研究进展[J].海洋科学,2024,48(10):76–84.
- [6] 李世杰,戎珂,王晓琴,等.一种新型 Carbon Quantum Dots/CdS/ Ta_3N_5 S 型异质结纤维光催化材料用于高效降解抗生素[J].物理化学学报,2024,40(12):17–18.
- [7] 叶杞宏,黄汉源,杨婧玲.CQDs/ C_3N_4 复合催化剂光催化氧化去除 NO [J].化工环保,2024,44(6):859–867.
- [8] Rana S, Kumar A, Tong T W, et al. A review of carbon material-based Z-scheme and S-scheme hetero-junction for photocatalytic clean energy generation[J]. New Carbon Materials, 2024, 39(3): 458–482.
- [9] Molaei M J. A review on nanostructured carbon quantum dots and their applications in biotechnology, sensors, and chemiluminescence[J]. Talanta, 2019, 196: 456–478.
- [10] Sun X, Yu L. Fluorescent carbon dots and their sensing applications[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2017, 89: 163–180.
- [11] 张丽珍,张利娜,杨冬业,等.小茴香荧光碳点的制备及水中 Cr^{6+} 的检测[J].化工新型材料,2025,53(2):247–251,257.
- [12] 张晓君,武佳龙,乔楠,等.氮掺杂木质素基碳量子点在次氯酸根离子检测中的应用[J].材料导报,2024,38(24):88–92.
- [13] 姚敏慧,马骞.碳量子点的抗菌机制与促成骨效能研究进展[J].口腔医学研究,2024,40(7):573–577.
- [14] 孙天懿,胡妙言,刘凯,等.巴沙木碳量子点的性能及其在荧光油墨中的应用[J].林业工程学报,2024,9(3):110–118.
- [15] Thakurta B, Hazra S, Samanta A, et al. 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.
- [16] Kang H, Geng H, Shi S, et al. $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ QDs-based fluorescent probe for detection of Cu^{2+} [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2023, 33(4): 495–500.
- [17] 汤大山.水质重金属分析检测技术的应用[J].化工设计通讯,2021,47(9):178–179.
- [18] Du X, Guo N, Xu G, et al. SERS sensor for Cu^{2+} detection based on etching reactions[J]. Plasmonics, 2024, 19: 2119–2128.
- [19] Shang J Y, Li Y, Chen K, et al. Synthesis and properties of an AIE fluorescent probe for Cu^{2+} detection based on ESIPT system[J]. Chemical Papers, 2021, 75: 1851–1859.
- [20] Qi D, Zhang H, Zhou Z, et al. Preparation of CdTe quantum dots for detecting $\text{Cu}(\text{II})$ ions[J]. Optical Materials, 2023, 142: 114048.
- [21] Xue J, Gan M, Lu Y, et al. Fluorescence color tuning of dual-emission carbon quantum dots produced from biomass and their use in Fe^{3+} and Cu^{2+} detection[J]. New Carbon Materials, 2024, 39(6): 1213–1226.
- [22] Lawrence R T, Lu C, Croxall M P, et al. Facile oxidation reaction to produce monolayered highly crystalline nitrogen-doped graphene quantum dots[J]. Applied Surface Science, 2022, 578: 151919.
- [23] 杨继亮,蒋倩倩,岳贤田.高荧光量子产率掺氮碳量子点的制备及表征[J].化工新型材料,2021,49(12):133–136.
- [24] 梁国熙,潘常刚,卢庆,等.荧光碳量子点的制备及其在 Cu^{2+} 检测中的应用[J].江苏大学学报:自然科学版,2020,41(4):440–445.
- [25] Zhao Z, Zhang X, Song X, et al. Fluorescence quenching mechanism of 9-hydroxyphenal-1-one carbon quantum dots by Cu^{2+} ions: An experimental and computational investigation[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 2021, 408: 113103.
- [26] Wang Y, Wu W, Wu M, et al. Yellow-visual fluorescent carbon quantum dots from petroleum coke for the efficient detection of Cu^{2+} ions[J]. New Carbon Materials, 2015, 20(6): 550–559.
- [27] Javeria H, Abbas M Q, Chen S H, et al. Peanut shell carbon quantum dots modified with citric acid: Amplifying visual detection of fluorescence sensitivity for Cu^{2+} [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12: 16098.
- [28] 江苏庆,信建豪.碳量子点荧光法测定食品营养强化剂葡萄糖酸亚铁的含量[J].化学研究与应用,2025,37(4):1034–1038.■