高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

基于Fe-N-CDs@PVP的比色-荧光双信号传感用于姜黄素的测定

单慧毓[1]，杨　崧[1]，白　晓[2]，李光英[1]，王金玲[3]，单桂晔[3]
（1. 长春中医药大学附属医院，长春 130021；
2. 长春电子科技学院信息工程学院，长春 130114；
3. 东北师范大学物理学院，长春 130024）

摘要　构建了一种具有比色-荧光双信号响应的Fe-N-CDs@PVP复合纳米材料，实现了对抗抑郁症相关生物样品中姜黄素的高灵敏、可视化双模态测定. 首先，采用一步水热法制备了铁、氮共掺杂碳点(Fe-N-CDs)，并利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)进行表面钝化修饰. PVP的引入不仅钝化了碳点表面缺陷、提高了荧光量子产率，还提升了其在复杂体系中的分散稳定性. 基于复合材料优异的类过氧化物酶活性与荧光特性，构建了用于姜黄素检测的双模态传感平台. 基于姜黄素的自由基清除能力能够阻断TMB-H_2O_2催化显色体系，实现了对姜黄素的比色模式检测；同时，姜黄素的强还原性将复合材料中的Fe^{3+}还原为Fe^{2+}，解除了Fe^{3+}对碳点荧光的抑制，从而使荧光信号增强，并由此确定姜黄素的浓度. 该方法对姜黄素的比色与荧光检测的线性范围分别为20~80和20~70 μmol/L. 该双模态传感器实现了两种独立数据信号的相互印证与自校准，并成功应用于模拟生物体液及抗抑郁药物筛选样品中痕量姜黄素的精准定量追踪，为评估姜黄素的抗抑郁功能及推进其抑郁症靶向诊疗研究提供了有力的可视化分析工具.

关键词　姜黄素；碳点；聚乙烯吡咯烷酮；比色-荧光
中图分类号　O657　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20260268

Colorimetric and Fluorescent Dual-signal Sensing Based on Fe-N-CDs@PVP for the Determination of Curcumin

SHAN Huiyu[1], YANG Song[1], BAI Xiao[2], LI Guangying[1*], WANG Jinling[3], SHAN Guiye[3*]
(*1. The Affiliated Hospital of Changchun University of Chinese Medicine, Changchun* 130021, *China*;
2. School of Information Engineering Changchun, College of Electronic Technology, Changchun 130114, *China*;
3. School of Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024, *China*)

Abstract　A novel Fe-N-CDs@PVP composite nanomaterial with colorimetric-fluorescent dual-signal response was developed for the highly sensitive and visual dual-mode determination of curcumin in biological samples related to depression models. Firstly, iron and nitrogen co-doped carbon dots (Fe-N-CDs) were synthesized *via* a one-step hydrothermal method, followed by surface passivation using polyvinylpyrrolidone (PVP). The introduction of PVP not only passivated the surface defects of carbon dots to boost their fluorescence quantum yield, but also significantly enhanced their dispersion stability in complex biological matrices. Leveraging the excellent peroxidase-like activity and photoluminescence properties of the composite, a dual-modal sensing platform was established. The colorimetric

收稿日期：2026-07-15. 网络首发日期：2026-09-08.
联系人简介：李光英，女，博士，教授，主要从事中医药应用方面的研究. E-mail：978399297@qq.com
单桂晔，女，博士，教授，主要从事功能性纳米催化材料方面的研究. E-mail：shangy229@nenu.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：1257041767)和吉林省自然科学基金(批准号：20200201582JC)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 1257041767) and the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (No.20200201582JC).

mode relied on the strong radical-scavenging capability of curcumin to competitively inhibit the TMB-H_2O_2 catalytic chromogenic reaction, yielding a fading signal. Meanwhile, the fluorometric mode operated on a fluorescence "turn-on" mechanism, where curcumin reduced Fe^{3+} in the nanocomposite to Fe^{2+}, thereby removing the fluorescence quenching effect of Fe^{3+} and restoring the emission. The linear ranges of this method for the colorimetric and fluorescent detection of curcumin were 20—80 μmol/L and 20—70 μmol/L, respectively. Furthermore, this dual-mode sensor achieved mutual verification and self-calibration, and was successfully applied to the precise quantitative tracking of trace curcumin in simulated biological fluids and antidepressant drug screening samples. This work provides a powerful visual analytical tool for evaluating the antidepressant efficacy of curcumin and advancing research into targeted diagnosis and treatment of depression.

Keywords Curcumin; Carbon dots; Polyvinylpyrrolidone; Colorimetric-fluorescence

抑郁症是一种严重危害人类身心健康的常见精神障碍，其发病率在全球范围内逐年上升. 大量研究表明，神经炎症和氧化应激与抑郁症的病理生理过程密切相关[1,2]. 姜黄素(Curcumin cur)作为一种源于天然植物姜黄根茎的多酚类化合物，因具有良好的抗炎、抗氧化及神经保护等多重生物活性，在缓解和治疗抑郁症方面展现出巨大的应用潜力[3~6]. 然而，过量摄入姜黄素会导致对DNA的促氧化作用，并引起细胞内ATP耗竭，从而导致细胞坏死[7,8]. 因此，准确测定食品中姜黄素的含量至关重要. 因此，建立一种高灵敏、高选择性且能实现可视化追踪的姜黄素检测方法，对于深入评估其抗抑郁功能、筛选高效抗抑郁药物具有重要的意义.

目前，传统的姜黄素检测方法主要有高效液相色谱法(HPLC)、色谱-质谱联用法(LC-MS)及电化学分析法等. 尽管这些方法具有较高的准确性，但通常需要昂贵的仪器设备、繁琐的前处理过程以及专业的操作人员，难以实现对生物样品中痕量姜黄素的快速、可视化实时监测. 相比之下，基于荧光与比色响应的光学传感器因操作简便、响应迅速、灵敏度高以及可实现可视化测定等优点，在生物分析和临床诊断领域受到关注[9~14]. 特别是将比色与荧光整合于同一体系的双模态传感器，能够通过两种独立的数据信号实现相互印证，有效克服单一信号易受环境干扰的缺陷，从而显著提升检测的准确性与可靠性.

纳米酶作为连接纳米技术与酶学的重要桥梁，在分析传感、生物医学及环境检测等领域展现出广阔的应用前景[15~22]. 碳点(Carbon dots, CDs)是一种零维荧光纳米材料，凭借优异的光稳定性、低毒性、良好的生物相容性以及易于表面修饰等特点，已成为构建光学传感器的理想基质[23~27]. 通过杂原子掺杂(如铁、氮共掺杂)可以有效调节碳点的电子结构，从而赋予其独特的物化性质与更强的催化或发光性能[28~32]. 此外，利用聚合物对碳点进行表面功能化复合，不仅能引入更多的表面发光态以增强其发光效率，还能显著提升复合材料在复杂生物基质中的分散稳定性，防止纳米粒子聚集导致的荧光猝灭[33~35].

基于此，本文构建了一种具有比色-荧光双信号响应的Fe-N-CDs@PVP复合纳米传感器，并成功应用于抑郁症相关生物样品中痕量姜黄素的高灵敏、可视化双模态测定. 将该方法应用于模拟生物体液及抗抑郁药物筛选样品中姜黄素的精准定量追踪，不仅为姜黄素的体内药代动力学评估提供了可靠的可视化分析工具，也为推进天然产物在抑郁症靶向诊疗领域的研究提供了新的思路.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

L-组氨酸(His，纯度99%)和七水硫酸亚铁($FeSO_4·7H_2O$，纯度99%)，罗恩试剂(上海)有限公司；3,3,5,5-四甲基联苯胺(TMB，分析纯)和姜黄素，上海谱振生物科技有限公司；过氧化氢(质量分数30%)、三羟甲基氨基甲烷(Tris)、醋酸钠、冰乙酸和盐酸均为分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

TENSORII型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、Bruker A300型电子顺磁共振波谱仪(EPR)和D8

DISCOVER型X射线衍射仪(XRD)，德国Bruker公司；UV-2600i型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)，岛津仪器有限公司；ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)，美国赛默飞仪器公司；FEI TECNAI G2 TF20型场发射透射电子显微镜(FETEM)，美国FEI公司.

1.2 实验过程

1.2.1 Fe-N-CDs@PVP的制备 以$FeSO_4·7H_2O$，PVP和His为前驱体，通过一步水热法制备了Fe-N-CDs@PVP. 将1 g $FeSO_4·7H_2O$，0.2 g PVP和0.2 g His加入20 mL去离子水中，搅拌15 min后转移到50 mL带有特氟龙衬里的高压灭菌器中，在180 ℃下加热反应8 h得到褐色溶液，除去不溶性杂质后将溶液移入透析袋(500 Da)中纯化约5 h，冷冻干燥后得到红褐色粉末，备用.

1.2.2 Fe-N-CDs@PVP酶活性测定 以3,3′,5,5′-四甲基联苯胺(TMB)为底物，H_2O_2为电子受体，通过比色法评估了Fe-N-CDs@PVP的类过氧化物酶活性. 在pH=3.0的HAC-NaAC缓冲液(0.1 mol/L)中，依次加入适量的TMB溶液(终浓度为0.5 mmol/L)和Fe-N-CDs@PVP纳米酶溶液(终浓度为10 μg/mL)，最后加入H_2O_2溶液(终浓度为10 mmol/L)引发反应. 将混合体系于30 ℃下孵育10 min后，用紫外-可见分光光度计在200~800 nm波长范围内进行光谱扫描，记录体系在652 nm处的吸光度值(A). 同时设置不加纳米酶、不加TMB或不加H_2O_2的空白对照组. 为了探究环境因素对Fe-N-CDs@PVP酶活性的影响，分别在不同的pH环境(2.0~10.0)和不同的温度(20~70 ℃)下重复上述催化反应，以652 nm处的吸光度值或相对酶活性为指标，确定该纳米酶的最佳催化条件.

1.2.3 Fe-N-CDs@PVP荧光量子产率的探究 为了探究PVP钝化剂对CDs荧光性质的影响，采用相对法测定并对比了Fe-N-CDs与Fe-N-CDs@PVP的荧光量子产率(QY). 实验以溶于0.1 mol/L H_2SO_4溶液中的硫酸奎宁作为参比标准物，在360 nm激发波长下的量子产率QY为54%. 依据下式计算样品的荧光量子产率[36~38]：

$$\Phi_s = \Phi_r\left(\frac{\mathrm{Grad}_s}{\mathrm{Grad}_r}\right)\left(\frac{\eta^2_s}{\eta^2_r}\right) \quad (1)$$

式中：Φ为荧光量子产率；Grad为荧光发射光谱积分面积对稀释溶液吸光度(A)所绘制直线的斜率；η为测定溶剂的折射率. 下标s和r分别代表待测样品和参比标准物. 为有效消除溶液的自吸收效应，分别配置一系列不同浓度的待测样品和硫酸奎宁溶液，并控制所有溶液在360 nm处的吸光度值均低于0.05. 在相同的激发波长下，采集370~600 nm范围内的荧光发射光谱，并对各发射峰面积进行积分. 以积分面积为纵坐标、吸光度为横坐标进行线性拟合，求得对应的斜率Grad. 由于实验中待测样品与参比物均以纯水为溶剂体系，故两者的折射率相同($\eta_s=\eta_r=1.33$)，公式(1)可简化后直接计算得出样品的荧光量子产率.

1.2.4 比色-荧光双模检测姜黄素 比色检测模式：在pH=3.0的HAC-NaAC缓冲体系中，依次加入80 μL浓度为1 mg/mL的Fe-N-CDs@PVP纳米酶溶液、200 μL浓度为10 mmol/L的TMB溶液和20 μL浓度为0.01 mmol/L的H_2O_2溶液. 随后，加入不同浓度的Cur标准溶液，于30 ℃下避光反应8 min. 反应结束后，测定混合溶液在652 nm处的吸光度值(A)，通过绘制吸光度差值($\Delta A=A_0-A$，其中A_0为未加Cur时的吸光度)与Cur浓度的线性关系曲线，建立比色模式的校准方程.

荧光检测模式：在pH=3.0的HAC-NaAC缓冲体系中，加入200 μL浓度为2 mg/mL的Fe-N-CDs@PVP荧光探针溶液，随后加入不同浓度的Cur标准溶液. 于30 ℃下反应8 min后，在特定激发波长下测定混合溶液的荧光强度(I)，通过绘制荧光猝灭程度($\Delta I=I_0-I$)与Cur浓度的线性关系曲线，建立荧光模式的校准方程.

2 结果与讨论

2.1 Fe-N-CDs@PVP的结构与组分分析

Fe-N-CDs的透射电子显微镜(TEM)照片[图1(A)]显示，制备的铁、氮共掺杂碳点具有良好的分散性，形貌接近规则的球形，无明显的聚集现象. 对颗粒进行统计分析[图1(B)]可知，Fe-N-CDs的粒径

符合高斯分布，其平均粒径约为3.1 nm，表现出碳点典型的超小尺寸特征．利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析了材料表面的官能团变化．如图1(C)所示，N-CDs在3400 cm^{-1}附近表现出宽阔的—OH伸缩振动峰．而在Fe-N-CDs@PVP的谱线中，不仅保留了2900 cm^{-1}碳点特有的C—H和C═O伸缩振动峰，还在低波数区出现了与铁相关的Fe—O键特征吸收峰，这证实了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)包覆在Fe-N-CDs表面，且铁元素已引入到碳骨架中．此外，X射线衍射(XRD)图谱[图1(D)]进一步验证了材料的物相结构．3种样品在2θ=21.5处出现1个宽泛的衍射峰，对应于无定形碳的(002)晶面，表明引入铁源和PVP包覆并未破坏碳点内核的无定形结构．利用X射线光电子能谱(XPS)对材料的元素组成及价态进行了剖析．图1(E)的XPS全谱显示出对应于C_{1s}(约284.8 eV)，N_{1s}(约400 eV)，O_{1s}(约532 eV)、S_{2p}(约164 eV)及Fe_{2p}(约710 eV)的特征光电子能谱峰，证实Fe和N等元素的成功掺杂．为了进一步确定铁元素的化学价态，对Fe_{2p}轨道进行了高分辨拟合[图1(F)]．结果显示，在711.2和724.8 eV附近的峰对应于Fe^{2+}，而在715.3和728.5 eV附近的峰则归属于Fe^{3+}．Fe^{2+}与Fe^{3+}价态的共存表明材料内部存在丰富的电子转移互变特性，这为其后续在催化或生物传感应用中发挥优异的氧化还原活性奠定了坚实的化学基础．

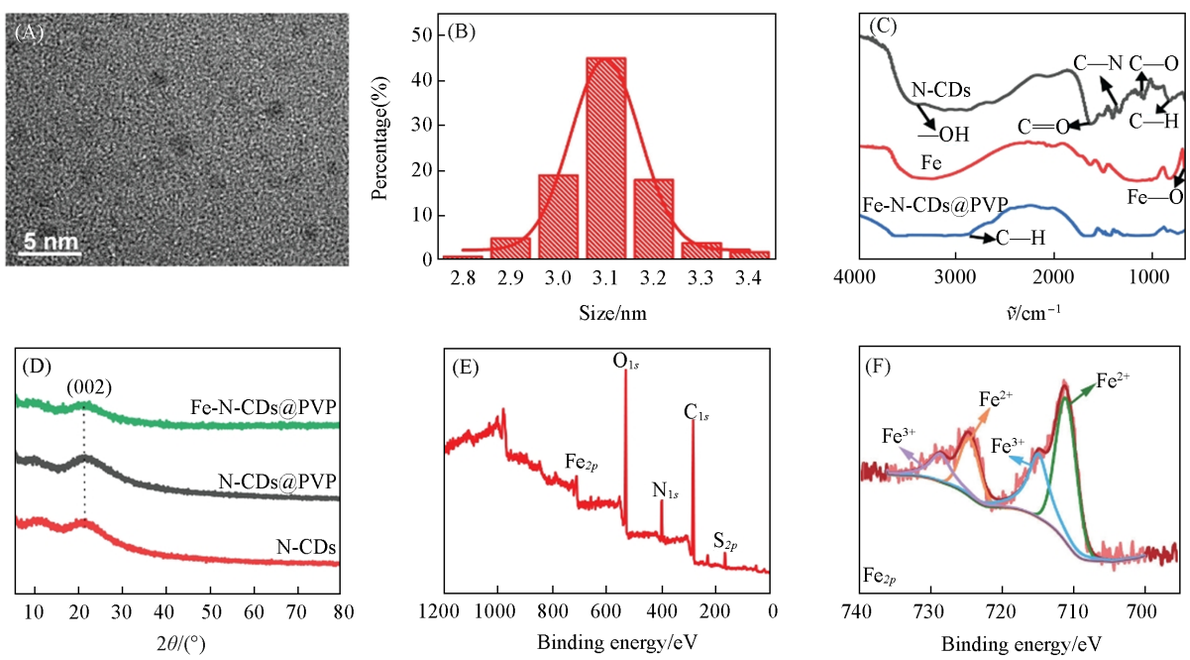


Fig. 1　Structural and chemical characterization of Fe-N-CDs@PVP

(A) TEM image of the synthesized Fe-N-CDs; (B) corresponding particle size distribution of the Fe-N-CDs; (C) FTIR spectra of N-CDs, Fe and Fe-N-CDs@PVP; (D) XRD patterns of N-CDs, N-CDs@PVP and Fe-N-CDs@PVP; (E) XPS survey spectrum of Fe-N-CDs@PVP; (F) high-resolution XPS spectrum of Fe_{2p}.

2.2　Fe-N-CDs@PVP的类过氧化物酶活性及稳态动力学

如图2(A)所示，仅在含有底物TMB+H_2O_2并加入Fe-N-CDs@PVP的完整体系(蓝色曲线)中，才在652 nm处观察到显著的特征吸收峰，同时溶液呈蓝色．而在缺少纳米材料或底物的对照组中无明显的吸收峰．这一结果表明，Fe-N-CDs@PVP具有类过氧化物酶(Peroxidase，POD)催化活性．为了进一步阐明其催化机理，利用电子顺磁共振(EPR)技术对反应中的自由基进行了捕获．如图2(B)所示，以DMPO为自旋捕获剂，在Fe-N-CDs@PVP+H_2O_2+DMPO催化体系中出现了强度比为1∶2∶2∶1的典型·OH自由基特征峰，表明该材料能够有效催化分解H_2O_2产生具有强氧化性的羟基自由基·OH．随后，研究了反应条件对该纳米酶活性的影响．随着H_2O_2浓度在0.01~0.1 mmol/L范围内逐渐增加，体系在652 nm处的吸光度呈明显的浓度依赖性规律强化，且样品的蓝色深度逐渐加深[图2(C)]．此外，环境因素的优化实验结果[图2(D)和(E)]表明，该纳米酶在温度为30 ℃，pH=3.0~4.0的弱酸性条件下表

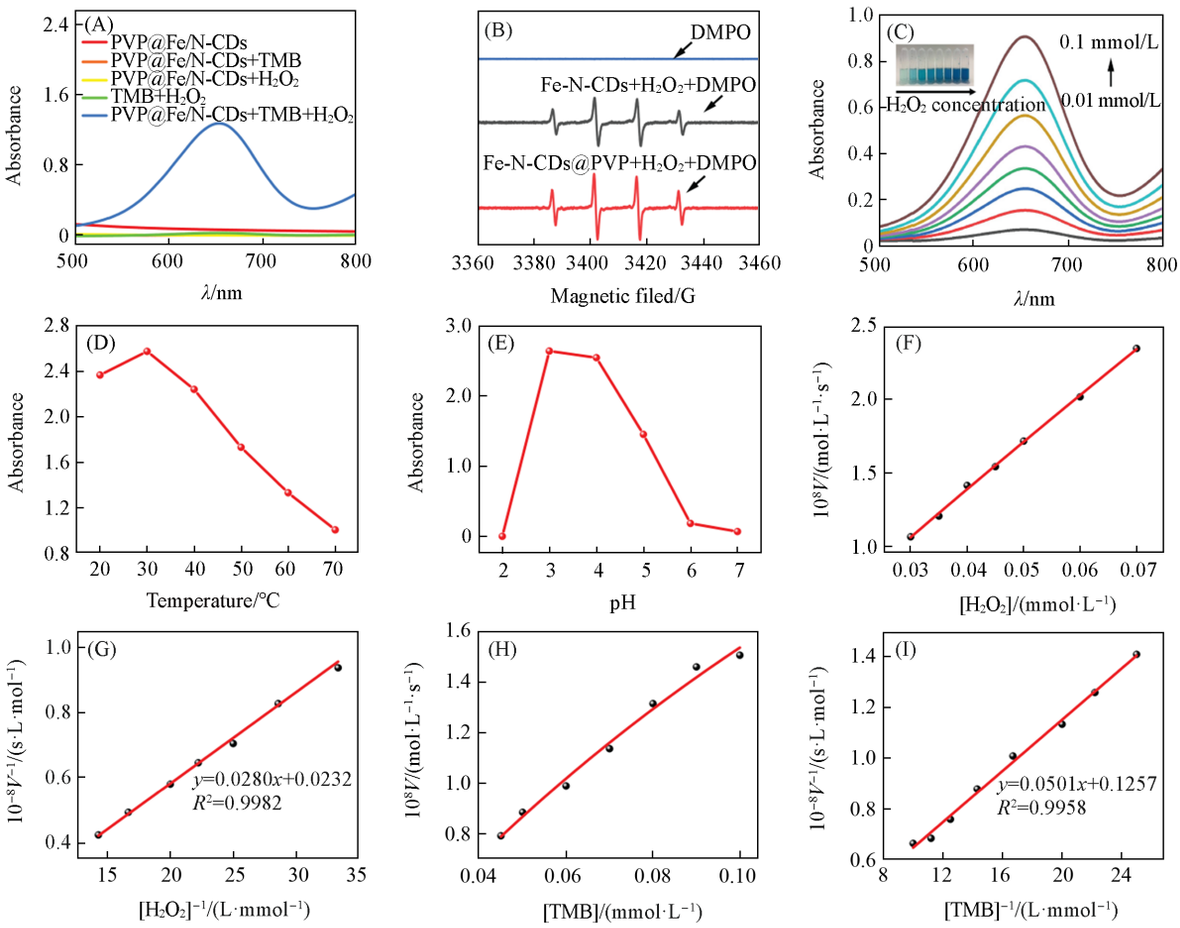


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of TMB reaction systems under different conditions(A), EPR spectra of different reaction systems using DMPO as a spin-trapping agent(B), UV-Vis absorption spectra of the TMB reaction system(C), effects of temperature on the peroxidase-like activity of Fe-N-CDs@PVP (D), effects of the pH value on the peroxidase-like activity of Fe-N-CDs@PVP(E), steady-state kinetic spectrum(Michaelis-Menten curve) for H_2O_2(F), the corresponding Lineweaver-Burk(double-reciprocal) plot for H_2O_2(G), steady-state kinetic spectrum(Michaelis-Menten curve) for TMB(H) and the corresponding Lineweaver-Burk(double-reciprocal) plot for TMB(I)

(C) H_2O_2(0.01—0.1 mmol/L)+Fe-N-CDs@PVP; inset: corresponding photos with color changes of the solution.

现出最佳的催化活性. 最后, 在最优反应条件下, 利用稳态酶促动力学方法定量评估了Fe-N-CDs@PVP与底物之间的亲和力. 分别固定TMB或H_2O_2的浓度, 测定了初速度对另一底物浓度的响应曲线. 图2(F)和(H)示出了典型的底物饱和催化特征(米氏曲线). 通过对应的双倒数(Lineweaver-Burk)曲线[图2(G)和(I)]进行了线性拟合计算, 结果显示, 对H_2O_2和TMB系统拟合得到的线性回归系数(R^2)均大于0.99, 表现出优异的拟合度. 通过截距和斜率可进一步求得该材料的米氏常数(K_m)和最大反应速率(V_{max}), 这为后续将该纳米酶应用于生物传感或环境污染物降解提供了关键的动力学参数.

2.3 Fe-N-CDs@PVP的荧光特性

图3(A)示出了材料在260~360 nm波长激发下的PL发射光谱. 随着激发波长逐渐增加, 荧光发射强度显著增强, 并在330 nm光激发下达到最大值. 当激发波长继续红移时, 发射强度开始逐渐减小. 这种激发波长依赖性的发射行为通常归因于碳点表面态的多样性或其粒径的不均匀性. 如图3(B)所示, 该碳点的最佳激发(λ_{ex})和发射(λ_{em})波长分别位于330和410 nm附近, 表现出强的蓝色荧光特征. 随后, 对比了PVP包覆前后碳点的荧光响应, 图3(C)结果表明, 修饰后的Fe-N-CDs@PVP(红线)与未修饰的Fe-N-CDs(蓝线)相比, 其荧光发射强度大幅提升, 且最大发射峰位置发生了轻微的移动(虚线

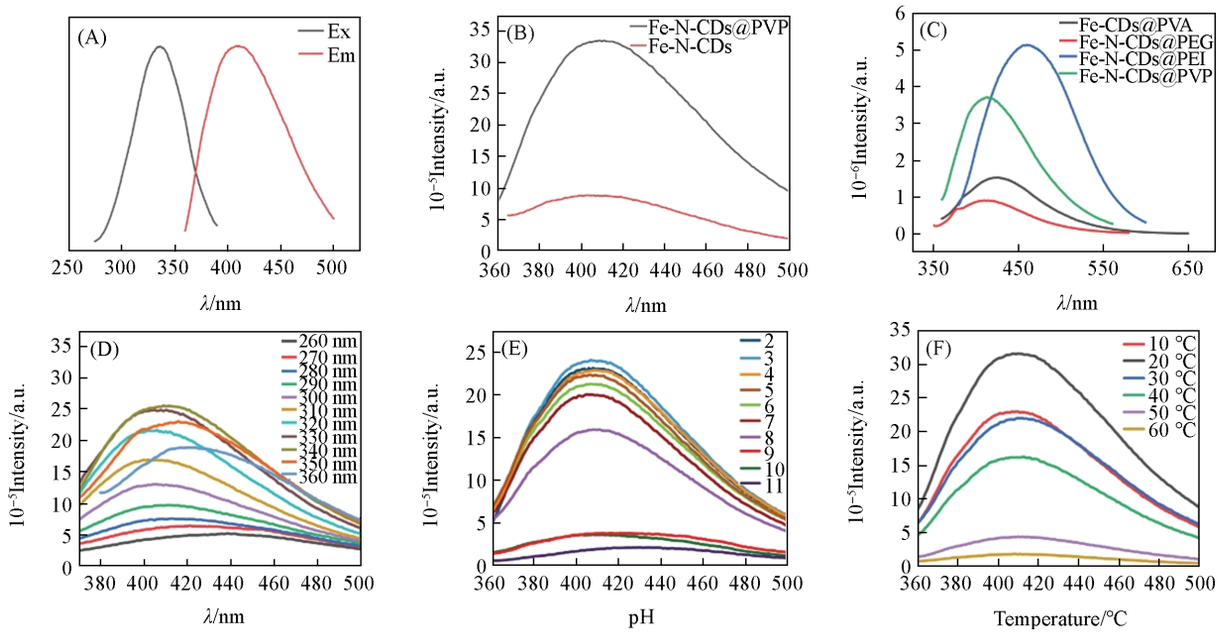


Fig. 3　Photoluminescence (PL) properties and stability investigations of the CDs

(A) PL emission spectra of the synthesized CDs under various excitation wavelengths ranging from 260 to 360 nm; (B) the optimal photoluminescence excitation (Ex) and emission (Em) spectra of the CDs; (C) comparison of PL emission intensity between Fe-N-CDs (blue line) and Fe-N-CDs@PVP (red line); (D) effect of ionic strength (NaCl concentration from 0.0 to 1.0 mol/L) on the PL intensity of the carbon dots; (E) photostability of the CDs under continuous UV light irradiation for 120 min; (F) long-term storage stability of the CDs evaluated by monitoring the relative PL intensity over a period of 60 d.

所示). 这表明PVP的包覆不仅有效地钝化了碳点表面的缺陷态，抑制了非辐射复合过程，同时改变了其表面微环境，显著提高了材料的荧光量子产率. 以0.1 mol/L硫酸奎宁溶液为参考，计算得出Fe-N-CDs@PVP的Φs=16.8%，而Fe-N-CDs的量子产率仅有5.7%，表明PVP的加入可以显著提高CDs的荧光性质. 最后，对该碳点的环境耐受性进行了全面评估，以考察其在复杂生物或化学环境中的应用稳定性. 图3(D)结果表明，在高浓度盐类环境(NaCl浓度为0~1.0 mol/L)，体系的荧光强度未发生明显波动，证实材料具有极强的抗高离子强度干扰能力. 在持续紫外光(UV)照射120 min[图3(E)]以及室温长期储存60 d[图3(F)]的过程中，样品的PL发射强度也仅表现出极微弱的衰减，保持了极佳的光稳定性和长期存储稳定性. 综上所述，Fe-N-CDs@PVP优异的光学性能以及在盐、光、时间等复杂环境下的高稳定性，为其后续作为高性能荧光探针应用于生物成像和分析检测提供了条件.

2.4　比色-荧光双模法用于姜黄素的检测

考察了Cur对Fe-N-CDs@PVP荧光性能的影响，结果如图4(A)所示，Fe-N-CDs@PVP(绿线)在410 nm处有明显的荧光发射峰，而单独的Cur(红线)基本无荧光信号；当向Fe-N-CDs@PVP溶液中加入一定量的Cur后(蓝线)，该体系在410 nm处的荧光强度显著增强. 此荧光增强行为源于Cur对Fe-N-CDs@PVP材料中Fe^{3+}的还原作用，在Fe-N-CDs@PVP结构中，由于Fe^{3+}离子的存在，易通过非辐射能量转移部分猝灭碳点的本征荧光. 而Cur的还原特性能够将Fe^{3+}还原为Fe^{2+}，从而有效解除其对荧光的抑制，使混合体系的荧光信号得到恢复. 因此，Cur的加入能够特异性地调节Fe-N-CDs@PVP的荧光发射行为. 进一步考察了不同Cur浓度对体系荧光响应的影响，发现随着Cur浓度在20~70 μmol/L范围内逐渐增加，体系的荧光发射强度呈现出上升趋势[图4(B)]. 以荧光增强量($F-F_0$)对Cur浓度进行线性拟合，如图4(C)所示，在20~70 μmol/L范围内呈现线性关系，其线性方程为y=1733x−29151(其中$y=F-F_0$，x为Cur浓度)，决定系数R^2=0.9993. 以上结果证实，通过监测410 nm处荧光强度的变化，建立了一种快速、灵敏的Cur荧光定量分析方法.

利用基于POD活性构建的比色模态，进一步评估了Fe-N-CDs@PVP纳米酶体系对天然抗氧化剂Cur的定量检测性能. 结果表明，在H_2O_2存在下，Fe-N-CDs@PVP能够高效催化H_2O_2分解释放活性氧自

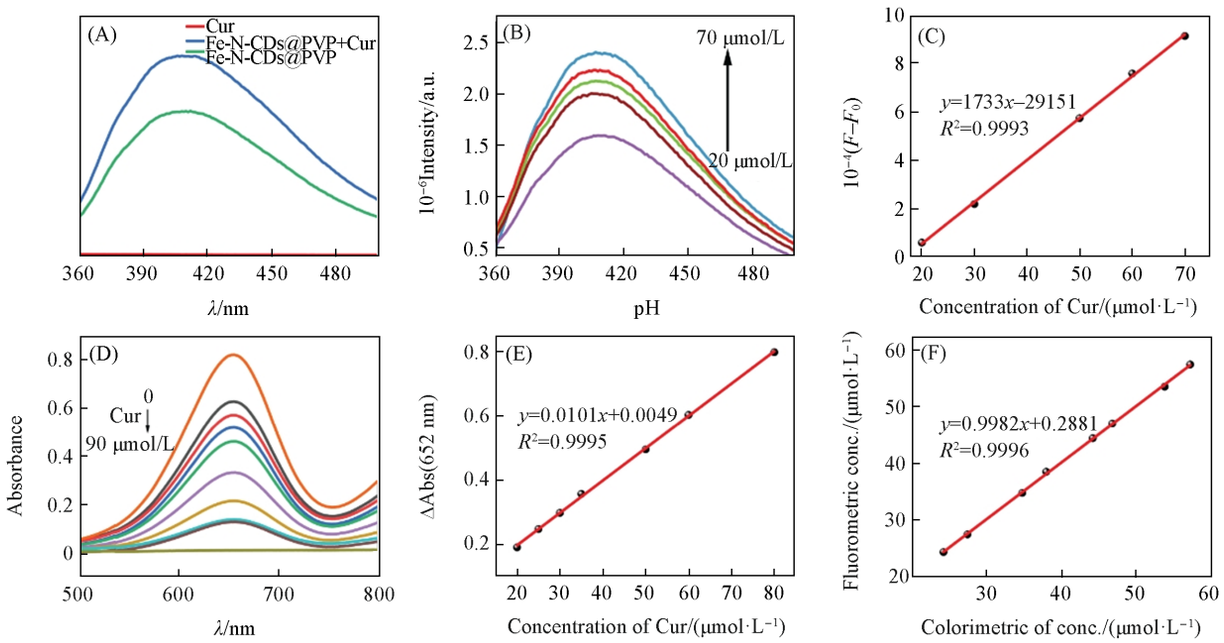


Fig. 4 PL spectra of Cur, Fe-N-CDs@PVP and the Fe-N-CDs@PVP+Cur system(A), PL emission spectra of the sensing system upon the addition of various concentrations of Cur(20—70 μmol/L)(B), linear calibration plot of the fluorescence intensity change($F-F_0$) versus Cur concentration(20—70 μmol/L)(C), UV-Vis absorption spectra of the TMB catalytic system in the presence of different concentrations of Cur(0—90 μmol/L)(D), linear relationship between the variation in absorbance(ΔAbs at 652 nm) and the concentration of curcumin(20—80 μmol/L)(E) and correlation plot between the concentrations determined by the fluorometric method and the colorimetric method(F)

由基(·OH)，进而将无色的底物TMB氧化为蓝色的氧化态TMB(oxTMB)，在652 nm处展现出特征吸收峰. 由于Cur结构中含有丰富的酚羟基，具备极强的自由基清除与抗氧化能力，其加入可竞争性捕捉体系中的活性氧自由基，或将oxTMB直接还原为TMB，从而高效抑制显色反应. 浓度依赖性响应与比色定量拟合结果如图4(D)所示，随着Cur浓度在0~90 μmol/L范围内递增，体系在652 nm处的特征吸光度呈连续且平缓的梯度下降，反应体系的颜色由深蓝色逐渐褪色至浅黄色，展现出肉眼可见的比色响应特征. 定量拟合分析[图4(E)]表明，吸光度变化量(ΔAbs)与Cur浓度在20~80 μmol/L范围内呈现线性回归关系，决定系数R^2=0.9995，证实了比色模态对类过氧化物酶抑制剂Cur具有高灵敏度与高重现性的定量响应能力. 进一步，双模态信号正交关联与自校准机制为了验证该荧光-比色双模态传感在实际分析中的准确性与协同可靠性，对同一批样品分别通过荧光模式与比色模式测得的定量数据进行了正交相关性分析[图4(F)]. 线性回归拟合结果显示，两种独立检测模式得出的浓度数据之间呈现出高度一致的线性对应关系，拟合方程为y=0.998x+0.2881(其中，y与x分别代表荧光法和比色法测得的浓度值，R^2=0.9996). 拟合曲线的斜率极度为0.996，这表明两种正交传感通道之间不存在显著的系统偏差. 这种双模态信号的契合性证明了该纳米平台在面对复杂基质样品时，能够有效克服单一通道易受背景荧光干涉或光吸收的干扰，使得传感体系具有交叉验证与自校准能力.

2.5 实际样品中Cur的加标回收与双模态测定

为进一步评估基于Fe-N-CDs@PVP构建的比色/荧光双模态传感平台在复杂基质环境中的实际应用价值及抗干扰能力，采用标准加标回收法对实际样品中的Cur进行了定量测定与准确度验证. 如表1所示，在含有1.12 μmol/L的Cur样品中分3个加标浓度梯级(0.50，1.50和3.00 μmol/L)进行比色模态测试，测得的加标回收率介于98.0%~102.0%之间，相对标准偏差(RSD，n=3)在2.1%~3.2%范围内. 在含有0.85 mmol/L的Cur样品中，分别加入上述浓度梯度浓度，进行荧光模式测定. 荧光模态测得的加标回收率介于97.3%~102.0%之间，RSD保持在1.9%~3.1%范围. 两种独立检测通道的加标回收

Table 1 Determination and recovery results of Cur in real samples using colorimetric and fluorescence detection methods(n=3)

	Original sample/(μmol·L^{-1})	Spiked/(μmol·L^{-1})	Total found/(μmol·L^{-1})	Recovery(%)	RSD(%)
Colorimetric detection for Cur	1.12	0.50	1.61	98.0	2.1
	1.12	1.50	2.65	102.0	2.8
	1.12	3.00	4.08	98.7	3.2
Fluorescence detecion for Cur	0.85	0.50	1.36	102.0	1.9
	0.85	1.50	2.31	97.3	2.5
	0.85	3.00	3.82	99.0	3.1

率均紧密贴合95.0%~105.0%的分析化学理想回收区间，且RSD均低于3.5%，符合国际分析化学规范对复杂样品分析的精密度与准确度要求. 更为重要的是，比色与荧光两种正交检测通道在不同加标浓度下的测定结果保持高度一致. 由于两种模式基于截然不同的信号转换机制，比色模态基于Cur对Fe-N-CDs@PVP类过氧化物酶催化显色反应的竞争性抑制，而荧光模态基于Cur将Fe^{3+}还原为Fe^{2+}解除荧光抑制，这种双通道正交响应能够有效克服单一检测模式易受样品背景干扰的影响，因此该传感平台具有自我交叉校验与原位校准能力. 综上所述，该双模态传感策略具备分析可靠性与防错能力，为其在生物医药质量控制、天然药物分析及食品安全监控提供了一个有效的研究平台.

3 结　论

开发了一种基于Fe-N-CDs@PVP纳米复合材料的高灵敏、高可靠“比色/荧光”双模态传感分析平台，并实现了对天然抗氧化剂姜黄素(Cur)的精准定量检测. 在荧光模式下，基于Cur强的还原性将体系中的Fe^{3+}还原为Fe^{2+}，解除了Fe^{3+}对碳点的荧光抑制，实现了荧光恢复响应，在20~70 μmol/L浓度范围内呈现优异的线性关系(R^2=0.9993)；在比色模式下，利用Cur的自由基清除能力竞争性抑制了Fe-N-CDs@PVP的POD催化显色反应，在20~80 μmol/L浓度范围内实现了吸光度定量响应(R^2=0.9995). 两种基于不同物理化学机制的检测模态展现出高度的一致性与显著的正交相关性，赋予了该平台自我校准和交叉防错能力，有效克服了单一信号通道易受复杂基质干扰的局限. 实际样品加标回收实验结果表明，两种模态的加标回收率介于97.3%~102.0%之间，相对标准偏差均低于3.5%，证实该传感平台具有极高的抗基质干扰能力与测量准确度. 综上所述，该双模态传感策略不仅为纳米酶和碳基荧光材料的功能化设计提供了新思路，也为生物医药分析、食品质量安全控制等领域中抗氧化剂的检测提供了坚实可靠的技术支撑.

参　考　文　献

[1] Shao X., Wang Y., Geng Z., Liang G., Zhu X., Liu L., Meng M, Duan L, Zhu G., *Transl. Psychiatry*, **2024**, *14*(1), 443
[2] Che F. D., Zhao X. M., Ding Q., Li X. W., Zhang W., Li P., Wang X., Tang B., *J. Mater. Chem. B*, **2024**, *12*(40), 10241—10247
[3] Wang Y. F., Yu Y., Zhang H., Peng S. F., Wang F., Li Y. L., *Chin. J. Anal. Chem.*, **2026**, *54*(4), 751—760(王玉方，于营，张浩，逄世峰，王飞，李亚丽. 分析化学, **2026**, *54*(4), 751—760)
[4] Sheng L., Wei Y. M., Pi C., Cheng J., Su Z. L., Wang Y. Y., Chen T., Wen J., Wei Y. X., Ma J. W., Tang J., Liu H. Y., Liu Z. R., Shen H. P., Zuo Y., Zheng W. W., Zhao L., *Int. J. Nanomed.*, **2023**, *18*, 7965—7983
[5] Xu T., Guo P., He Y. M., Pi C., Wang Y. Y., Feng X. H., Hou Y., Jiang Q. S., Zhao L., Wei Y. M., *Phytother. Res.*, **2020**, *34*(10), 2438—2458
[6] Ye F.Y., Lei D. D., Wang S. M., Zhao G. H., *Food Sci. Technol.*, **2017**, *75*, 87—194
[7] Alhusaini A. M., Fadda L. M., Alsharafi H., Alshamary A. F., Hasan I. H., *Dev. Neurosci.*, **2021**, *44*, 59—66
[8] Chen H., Jiang Y., Liu R., Deng J., Chen Q., Chen L., Liang G., Chen X., Xu Z., *Molecules*, **2022**, *27*(10), 3076
[9] Suhito I. R., Lee W., Baek S., Lee D., Min J., *Sens. Actuator B: Chem.*, **2019**, *288*, 527—534
[10] Porro C., Cianciulli A., Trotta T., Lofrumento D. D., *Biology*, **2019**, *8*, 51—63
[11] Tang X. D., Yua H. M., Buib B., Wang L. Y., Xing C., Wang S. Y., Chend M., Hua Z. Z., Chen W., *Bioact. Mater.*, **2021**, *6*, 1541—1554.
[12] Song H., Huo J. L., Gong X. H., Han Z. Y., Xu T. M., Chen C. X., Hu T., Lu Y. Z., *Chin. J. Anal. Chem.*, **2026**, *54*(4), 667—676(宋浩，霍加乐，龚晓慧，韩宗宇，许洮铭，陈传霞，胡涛，逯一中. 分析化学, **2026**, *54*(4), 667—676)

[13] Zhang J., Wang H., Hu J. Y., Liu S., *Chin. J. Anal. Chem.*, **2026**, *54*(1), 60—71(张晋, 汪恒, 胡家勇, 刘莎, 沈益忠. 分析化学, 2026, *54*(1), 60—71)
[14] Li F., Liu Y. H., Ge K., Yi L. C., *Chin. J. Anal. Chem.*, **2025**, *53*(11), 1931—1944(李凤, 刘亚豪, 葛琨, 易伦朝. 分析化学, **2025**, *53* (11), 1931—1944)
[15] Perwez M., Lau S. Y., Hussain D., Anboo S., Arshad M., Thakur P., *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **2023**, *225*, 113241
[16] Xue X. K., Li J., Liang H. Y., Wang Y. Y., Ge J. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *46*(6), 20250094(薛小矿, 李建, 梁焕仪, 王一颖, 葛介超. 高等学校化学学报, **2024**, *46*(6), 20250094)
[17] Fu R., Ma Z., Zhao H. B., Jin H., Tang Y., He T., Ding Y. P., Zhang J. J., Ye D. X., *Anal. Chem.*, **2023**, *95*(29), 10844—10858
[18] Feng M., Li X., Zhang X. D., Huang Y. M., *Trend. Anal. Chem.*, **2023**, *166*, 117220
[19] Borthakur P., Boruah P. K., Das M., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, ***2021***, *9*(39), 13245—13255
[20] Tang Z., Lai Y., Lu H., Xia Y. Jiang X., Xiong X.L., Xiao T., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(6), 1023—1032
[21] Wu Y., Rang J. L., Liu F., Zhong H., Chen J., *Chin. J. Anal. Chem.*, **2025**, *53*(6), 924—933(吴燕, 冉婧蕾, 刘芳, 钟欢, 陈锦. 分析化学, **2025**, *53*(6), 924—933)
[22] Liu Q., Fang Q., Wei H., Du Y., *Chin. J. Anal. Chem.*, **2025**, *53*(4), 516—524(刘全, 房琦, 魏辉, 杜衍. 分析化学, **2025**, *53*(4), 516—524)
[23] Li N., He Y. L., Lian J. J., Liu Q. Y., Zhang Y. X., Zhang X. X., *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 18384—18395
[24] Kong J. C., Wei Y. H., Zhou F., Shi L. T., Zhao S. J., Wan M. Y., Zhang X. F., *Molecules*, **2024**, *29*, 2002
[25] Xu X. Y., Ray R., Gu Y. L., Ploehn H. J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(40), 12736—12737
[26] Dong Y. Q., Li G. L., Zhou N., Wang R. X., Chi Y. W., Chen G. N., *Anal. Chem.*, **2012**, *84*(19), 8378—8382
[27] Sahu S., Behera B., Maiti T. K., Mohapatra M., *Chem. Commun.*, **2012**, *48*(70), 8835—8837
[28] Xu D. J., He L., Zeng F. D., Liu B., Ma J. L., Han D. M., Yang Q. B., Du J. S., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(6), 1050—1059
[29] Zhou X. M., Huang S. J., Cai K., Song E. P., Shang L., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2026**, *42*(2), 389—399
[30] Tan W. J, Miao X., Li Y., Zhang M., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(6), 1227—1232
[31] Zhu H., Wang X. L., Li Y., Wang Z. J., Yang F., Yang X. R., *Chem. Commun.*, **2009**, (34), 5118—5120
[32] Liu R. L., Wu D. Q., Liu S. H., Koynov K., Knoll W., Li Q., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*(25), 4598—4601
[33] Ponomarenko L. A., Schedin F., Katsnelson M. I., Yang R., Hill E. W., Novoselov K. S., Geim A. K., *Science*, **2008**, *320*(5874), 356—358
[34] He Q., Wang Y. Z., Wu Q., Han X. R., Hu T., Wang C., Shen Z., Shi L., Chen J. Y., Ma Y. W., Zhao J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e17305
[35] Jin H. L., Huang H. H., He Y. H., Feng X., Wang S., Dai L.M., Wang J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*(23), 7588—7594
[36] Eda G., Lin Y. Y., Mattevi C., Yamaguchi H., Chen H.A., Chen I. S., Chen C. W., Chhowalla M., *Adv. Mater.*, **2010**, *22*(5), 505—509
[37] Jin S. H., Kim D. H., Jun G. H., Hong S. H., Jeon S. K., *ACS Nano*, **2013**, *7*(2), 1239—1245
[38] Yan Y. B., Gong J., Chen J., Zeng Z. P., Huang W., Pu K. Y., Liu J. Y., Chen P., *Adv. Mater.*, **2019**, *31*(19), 1808283

(Ed.: F, K)