doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2026.09.038

基于$CsPbBr_3$ QDs 薄膜荧光传感器的三文鱼新鲜度检测

吴　建[1]　孙振乾[1,2]　欧阳爱国[1,3]　刘燕德[1,3]　姜小刚[1]　史　策[2]

(1. 华东交通大学机电与车辆工程学院, 南昌 330013; 2. 北京市农林科学院信息技术研究中心, 北京 100097;
3. 厦门理工学院机电与汽车工程学院, 厦门 361024)

摘要: 针对当前三文鱼新鲜度检测效率低、缺乏快速检测手段等问题,提出了一种基于钙钛矿量子点($CsPbBr_3$ QDs)荧光检测技术的薄膜荧光传感器,基于该传感器开发了便携式三文鱼新鲜度实时检测系统。首先制备高性能 $CsPbBr_3$ QDs 荧光纳米材料,以油胺为配体,采用热注入法制备,经乙醇离心纯化得到 $CsPbBr_3$ QDs。基于 $CsPbBr_3$ QDs 荧光材料设计便携式检测传感器,集成荧光激发且检测、温湿度监测、无线传输、阈值报警等功能,可实时上传数据至手机 App 及上位机。$CsPbBr_3$ QDs 荧光薄膜材料对 NH_3 灵敏度和选择性高,接触后静态猝灭,荧光强度稳定,NH_3 响应性能优良($R^2=0.97$),稳定性和重复性好;4℃冷藏及 25℃室温下,检测结果与 TVB-N 含量线性关系良好(R^2 分别为 0.93、0.94)。

关键词: 三文鱼; 新鲜度; 钙钛矿量子点; 薄膜荧光材料; 传感器; 实时检测

中图分类号: TS254.7　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-1298(2026)09-0395-11　　**OSID**:

Design of Thin-film Fluorescent Sensor Based on $CsPbBr_3$ Quantum Dots and Its Application in Salmon Freshness Detection

WU Jian[1]　SUN Zhenqian[1,2]　OUYANG Aiguo[1,3]　LIU Yande[1,3]　JIANG Xiaogang[1]　SHI Ce[2]

(1. *School of Mechatronics and Vehicle Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang* 330013, *China*
2. *Information Technology Research Center, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing* 100097, *China*
3. *College of Mechanical-Electronic and Automotive Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen* 361024, *China*)

Abstract: In view of the shortage of portable, nondestructive and real-time monitoring equipment for salmon freshness in the current market, a portable detection system based on perovskite quantum dots ($CsPbBr_3$ QDs) fluorescence detection technology was developed, which mainly included two parts: preparation of high-performance $CsPbBr_3$ QDs fluorescent nanomaterials and integration of portable fluorescence detection devices. For QD synthesis, oleic acid and oleylamine were used as ligands. Cesium oleate precursor was hot-injected into an oleylamine (OLA)-bromobutyric acid (BBA) mixture, followed by ethanol centrifugation and purification to obtain $CsPbBr_3$ QDs. Characterization confirmed successful synthesis, with the QDs exhibiting high sensitivity and selectivity toward NH_3 and undergoing static quenching upon contact with NH_3. The QD-based fluorescent film retained the quantum dots' fluorescence intensity, showing favorable ammonia response ($R^2=0.97$) as well as good stability and repeatability. Through hardware-software co-design, a multifunctional portable device was constructed, featuring fluorescence excitation/detection, temperature-humidity monitoring, wireless data transmission, and threshold alarm functions. Real-time detection data were uploaded to a mobile App and upper computer for visualized display and storage. Field tests on salmon samples using the $CsPbBr_3$ QDs film on the self-built portable platform revealed good linear correlations between the detection signal and TVB-N content at 4℃ ($R^2=0.93$) and 25℃ ($R^2=0.94$). This method can provide a convenient, efficient, and visual rapid detection approach for food quality assessment, and offer a reliable tool for fresh food supply chain management.

收稿日期: 2025-11-15　修回日期: 2025-12-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(32572656)、北京市高层次创新创业人才支持计划科技新星计划项目(20250484881)、北京市农林科学院优秀青年科学家培养计划项目(YKPY2025001)和江西省教育厅科技项目(GJJ2400503)

作者简介: 吴建(1992—),男,讲师,博士,主要从事农产品无损检测研究,E-mail: wujian@ecjtu.edu.cn

通信作者: 史策(1989—),女,副研究员,博士,主要从事农产品质量安全智能控制研究,E-mail: shice001@163.com

Key words: salmon; freshness; perovskite quantum dots; thin-film fluorescent materials; sensors; real-time detection

0 引言

全球三文鱼年产量超 3×10^6 t,中国年进口量突破 8×10^5 t,市场规模超 5×10^{10} 元[1],消费场景已从高端餐饮拓展至家庭日常、即时零售等领域。三文鱼属于高易腐性水产品,在储运中易因蛋白质与脂肪酸分解而变质,导致营养价值下降,微生物分解含氮成分产生的氨气,还会对人体健康构成潜在威胁[2-3]。因此,三文鱼新鲜度的实时、准确监测,对于其在流通与消费环节的质量控制与安全保障至关重要。水产品新鲜度的传统检测方法有感官评价法、K 值法[4]、微生物指标法[5]和总挥发性盐基氮法[6]。此外,与食品新鲜度相关的挥发性胺类气体浓度,也能通过仪器进行精准检测,如使用气相色谱法[7]、高效液相-质谱法[8]、比色阵列[9]和电子鼻技术[10]等。

电子鼻多依赖离线取样及复杂装置,难实现低成本原位监测[10],比色传感肉眼判读误差大、易受干扰[9],虽是食品新鲜度检测常用技术,但均有局限。荧光探针法因便捷、低成本、高灵敏度,适配现场快速无损检测,广泛应用于食品安全等领域[11-14]。但现有探针存在便携性不足或需接触样品等问题[15]。因此,开发一种便携式荧光传感器,实现对三文鱼新鲜度的无损检测,成为食品安全检测领域的研究重点。

钙钛矿量子点($CsPbBr_3$ QDs)为 ABX_3 型结构(A 为 Cs^+ 等一价阳离子,B 为 Pb^{2+} 等二价金属离子,X 为 Br^- 等卤素离子),兼具半峰宽窄、缺陷容忍度高、合成简便等优势,是一类优良新型量子点材料[16],在食品安全检测方面有广泛的应用前景[17]。文献[18]制备的 $CsPbBr_3$ QDs 氨气传感器,室温下可逆性良好,检测范围 25 ~ 350 μL/L、检出限 8.85 μL/L,响应/恢复时间约 10 s/30 s。凭借高灵敏度、优良特异性及低成本等特性,$CsPbBr_3$ QDs 纳米荧光系统近年来备受生物、食品领域研究者关注。

本文基于 $CsPbBr_3$ QDs 优异的荧光特性,合成 $CsPbBr_3$ QDs/PVA 薄膜荧光材料,构建可快速实时检测与存储三文鱼新鲜度的荧光传感器系统。

1 材料与方法

1.1 试剂及原料

实验所用试剂甲基红、乙醇、PVA(聚乙烯醇)等购于美国圣路易斯有限公司。CO_2、NO、NO_2 气体购自北京信阳光普化工有限公司,蒸馏水(电导率 1.37 μS/cm,电阻率 0.73 MΩ·cm)由屈臣氏公司提供。合成 $CsPbBr_3$ QDs 的 $PbBr_2$(99.0%)、CsBr(99.9%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,99.5%)、油胺(OLA,80% ~90%)及 4-溴丁酸(BBA,98%),均采购自上海源叶生物科技有限公司。所有化学品均直接使用,未经进一步纯化。

1.2 制备方法

1.2.1 $CsPbBr_3$ QDs 制备

将 0.4 mmol $PbBr_2$ 与 0.4 mmol CsBr 加入至含 10 mL DMF 的烧瓶中,60℃磁力搅拌 45 min。随后快速注入 2 mmol OLA 与 2 mmol BBA 溶液,60℃持续搅拌 10 min 以充分反应。取 2 mL 前驱体迅速注入 5 mL 95% 乙醇中,混合液经 10 000 r/min 离心 15 min,弃去上清液,沉淀物于 50℃真空干燥 3 h,制得 $CsPbBr_3$ QDs 粉末。本研究以 BBA 等为配体制备水溶性 $CsPbBr_3$ QDs,较 CdSe/ZnS 等油溶性量子点,该材料不仅提升与亲水聚合物 PVA 的兼容性,利于形成致密复合薄膜,为高性能荧光传感器奠定基础;还可促进极性 NH_3 分子靠近量子点核心活性位点 Pb^{2+},此为其高灵敏度的重要原因之一。

1.2.2 $CsPbBr_3$ QDs 合成条件优化

本实验 $CsPbBr_3$ QDs 的合成条件中温度选择是基于预实验及钙钛矿量子点经典热注入法[19]确定的。温度是控制量子点成核与生长的关键。温度过低(<50℃)时,前驱体反应活性不足,易导致生成尺寸不均、结晶度差,温度过高(>80℃)则会导致生长过快,量子点尺寸分布变宽,且高温可能加剧配体分解,影响稳定性。60℃在常用溶剂 DMF 中能提供适宜的反应动力学,有利于单分散、小尺寸 $CsPbBr_3$ QDs 的形成。在 60℃最佳温度下,进一步研究了反应时间(30、45、60 min)对量子点合成条件的影响,通过测定荧光强度来确定最佳反应时间。

1.2.3 $CsPbBr_3$ QDs 形貌表征

为揭示 $CsPbBr_3$ QDs 的微观结构与化学特性,采用多种表征方式探讨 $CsPbBr_3$ QDs 的结构和组成特点。通过透射电子显微镜(TEM)表征获得量子点的微观形貌,并统计其粒径分布及晶格间距。运用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析表面官能团组成、各种化学键信息。利用 X 射线衍射(XRD)图谱解析出材料晶体结构特征,利用 X 射线光电子能谱(XPS)检测样品元素成分以及各种元素信息。

1.2.4　荧光特性测定

为系统研究 $CsPbBr_3$ QDs 荧光探针的光学性质，实验中将荧光光谱仪的激发与发射狭缝宽度统一设置为 5 nm，对其在 300～400 nm 波段内的荧光激发光谱进行系统分析。

1.2.5　检测条件优化

为优化 $CsPbBr_3$ QDs 荧光探针检测氨气的性能，依次开展 3 项优化实验：取定量该量子点溶液加入 pH 值范围为 2～9 的溶液中，各体系加 20 μL 0.1 mol/L 氨水静置 1 min 后，记录荧光强度并计算变化率以优化 pH 值条件；向探针中加 20 μL 0.1 mol/L 氨水，以 15 s 间隔采集荧光信号并记录稳定时间点以优化响应时间；配制 200～1 600 mg/L 系列质量浓度量子点溶液，检测不同氨气浓度下的荧光强度以优化量子点浓度。

1.2.6　氨气选择性测试

对 $CsPbBr_3$ QDs 荧光探针的选择性和重复性进行测定。向探针中分别引入 100 μL/L 的 CO_2、NO、NO_2、乙醇、醋酸、DMA、TMA 及 NH_3 等不同待测物质，再对荧光强度进行检测。

1.2.7　$CsPbBr_3$ QDs/PVA 复合增强膜制备

先将 $CsPbBr_3$ QDs 分散于水中，再与 4% 的 PVA 水溶液（由 4 g PVA 在 100 mL 水中经 100℃ 搅拌 30 min 制得）混合，经 50℃、36 h 干燥成型。

（1）薄膜荧光电极表征。利用傅里叶变换红外光谱和 X 射线衍射对薄膜进行化学结构与晶体表征，证实其分子组成与晶相。

（2）薄膜稳定性与可逆性。分别在不同温湿度组合下，基于荧光强度的衰减来研究 $CsPbBr_3$ QDs/PVA 荧光电极的稳定性。通过多次重复实验，借助荧光光谱仪监测 NH_3 多次添加前后荧光强度的变化，进而确定 $CsPbBr_3$ QDs/PVA 荧光电极的可逆性。

（3）薄膜荧光响应。通过测定薄膜对不同浓度（体积比）氨气（0～500 μL/L）的荧光响应，建立了定量校准曲线。

（4）薄膜力学性能分析与机械耐久性分析。通过对薄膜厚度、断裂伸长率、拉伸强度、含水率及等机械特性的综合分析，评估其在实际应用中的机械性能与耐久性。

1.3　三文鱼 TVB-N 测量

TVB-N 定量采用标准盐酸滴定法，以蛋白质降解产生的挥发性含氮物质为检测对象。操作时先使样品中 TVB-N 以气态形式释放，再用标准盐酸溶液滴定释放的气态 TVB-N，通过盐酸与游离氨的中和反应，依据滴定终点的盐酸用量计算氨含量，进而推导样品中 TVB-N 的含量水平。

2　便携式荧光传感器系统设计

2.1　工作原理

基于 320 nm 大功率紫外 LED 构筑了激发光路系统，为薄膜荧光电极提供了稳定的激发条件。

光线在电极内部经历吸收与反射过程后，产生的反射光信号通过 517 nm 滤光片进行滤波处理，设备通过光敏元件感知光线，并将其转换为电信号，信号经过放大和数字化处理，由核心处理器分析后，将最终读数直观地显示在屏幕上，通过无线传输模块将数据同步传输至手机 App 与上位机，确保多终端可实时共享数据。工作原理示意图如图 1 所示。

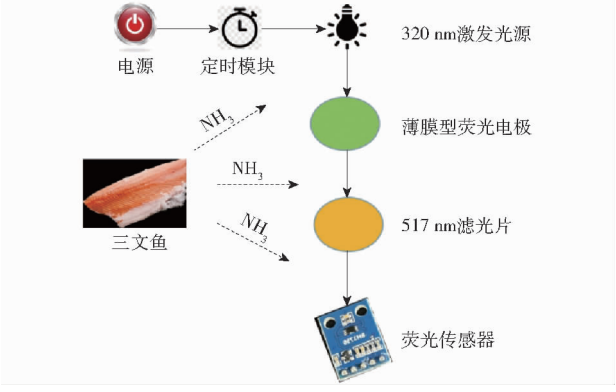


图 1　荧光传感器检测装置工作原理图

Fig. 1　Working principle of fluorescent sensor detection device

2.2　硬件设计

选用 STC89C52RC 作为荧光传感系统的核心处理器，其他硬件系统还包括激发光源、荧光检测传感器、温湿度传感器、无线通信、智能报警电路以及 OLED 显示屏等单元。

（1）光源激发模块

本系统采用光谱 320～325 nm、3.7 V/700 mA 的紫色大功率 LED 为激发光源，为避免电源波动及 LED 温升导致信号失真，以 WD3100 恒流驱动芯片搭建精密驱动电路，通过 48 kΩ 高精度电阻 R1 锁定工作电流，如图 2 所示，该芯片集成基准源、误差放大器及功率 MOSFET（金属-氧化物-半导体晶体管），经负反馈闭环控制实时输出，保障光源电流稳定。光源老化可能会引发发射光谱偏移，偏离量子点最佳激发波长区间，导致激发效率下降、荧光信号衰减，破坏荧光强度与三文鱼 TVB-N 含量等新鲜度指标的校准关系并引入系统误差。

（2）荧光检测模块

采用 BH1750 芯片构成荧光检测模块，该芯片集成了光敏传感、信号放大、模数转换和时钟控制功

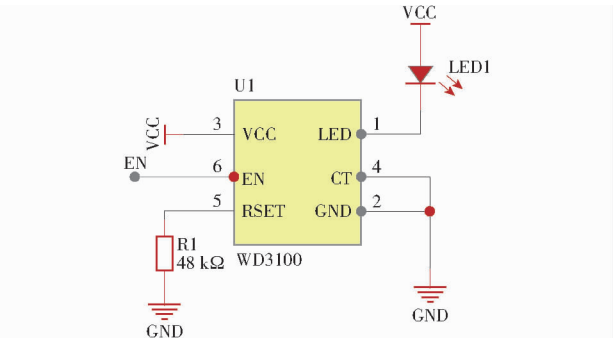


图 2 恒流驱动电路

Fig. 2 Constant current driving circuit

能。芯片工作时,光敏二极管通过光生伏特效应将外界的光信号转变为微弱的电信号。电信号进入到内置的运算放大电路内,对其信号进行放大处理,再将放大后的电压信号发送到 ADC 中,进行电压信号的采集与量化。通过逻辑控制电路将量化后的信号转换成 16 位的二进制数据,并将此数据暂存于器件内部的专用寄存器内。

(3)温湿度检测模块

选用精度高、功耗低、封装小的 AHT20 作为主要的温湿度检测模块,并采用 I^2C 通信,以适用于多场景环境参数采集。

(4)OLED 显示模块

系统采用功耗低、对比度高、体积轻薄、响应快的 0.96 inch OLED 显示模块,可清晰直观地实时显示气体含量、温湿度等数据。

(5)无线通讯模块

采用高性能 4G 模块作为通信核心,检测终端所获数据经通讯模块实时传输至云端,用户可通过手机 App 或上位机软件远程查看实时监测数据。

(6)阈值报警模块

系统实时采集的温湿度数据及荧光强度信号达到预设阈值时,将触发蜂鸣器发出报警信号,实现异常状态的及时预警。该阈值可依据实际生产场景的需求进行灵活调整与设置。

2.3 软件设计

本研究采用 C 语言编写单片机程序,以 Keil C51 完成软件开发与编译,通过 STC-ISP 软件实现串口程序下载。系统启动流程为:先初始化硬件外设与 LCD 显示,再判定是否进入正常监测模式;该模式下同步采集荧光强度、温湿度等参数,将数据实时上传至云平台进行阈值判定,异常则触发蜂鸣器报警。系统设置模式下持续扫描按键状态,检测到有效操作即跳转至功能设置界面(图 3)。

数据采集时,微控制器以 1 Hz 的固定频率从 BH1750 芯片读取原始光强数据。为保证数据可靠性,通过计算多次测量的平均值来表示每个检测时间点的荧光强度。

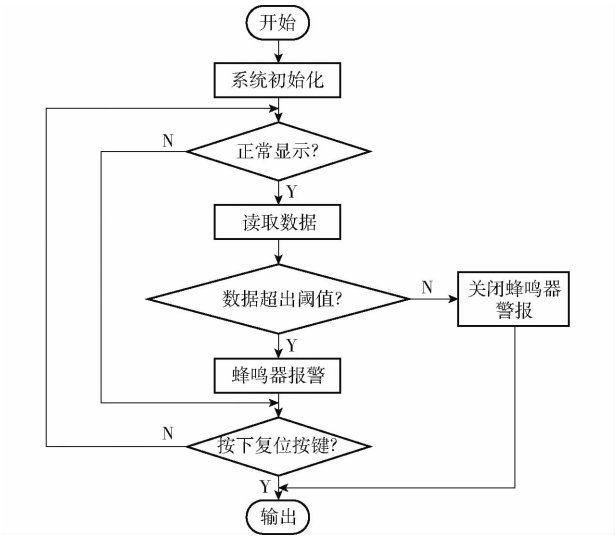


图 3 程序设计流程图

Fig. 3 Program design flowchart

3 结果与讨论

3.1 $CsPbBr_3$ QDs 结构表征与性能分析

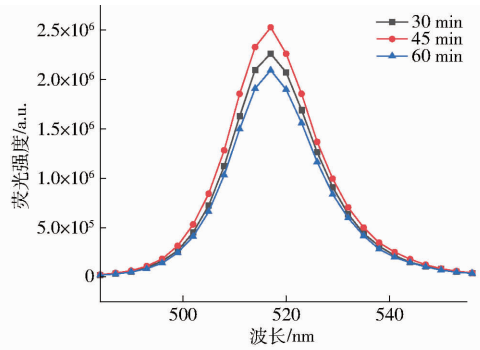
3.1.1 $CsPbBr_3$ QDs 溶液的合成条件优化与光学特性

在 60℃最佳温度下,进一步研究了反应时间(30、45、60 min)对量子点荧光强度的影响,结果表明获得最高荧光强度的最佳反应时间为 45 min,图 4a 所示。通过分析 $CsPbBr_3$ QDs 溶液在 300 ~ 400 nm 的荧光激发光谱,得出荧光特性。从图 4b 中可知,$CsPbBr_3$ QDs 在波长 320 nm 荧光激发下可达到最优荧光强度,其发射谱峰位于 517 nm。

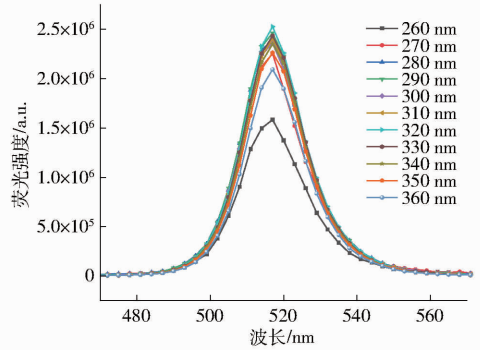
3.1.2 $CsPbBr_3$ QDs 结构特性表征

采用 TEM 表征制备的 $CsPbBr_3$ QDs 微观形貌。图 5a 显示其为不规则块状结构,尺寸一致性良好,分布在 2 ~ 4 nm 范围内,分散性良好且无明显团聚。图 5b 的 HRTEM 图像呈现规则晶格条纹,测得晶面间距 $d = 0.29$ nm,与 $CsPbBr_3$ 晶体(210)晶面匹配,且与后续 XRD 结果一致,证实其晶体结构完好。

采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对 $CsPbBr_3$ QDs 的表面化学特性进行分析。如图 6a 所示,在 2 924.13 cm^{-1}处的强吸收带对应于亚甲基(—CH_2)不对称伸缩振动,2 359.69 cm^{-1}与 2 341.97 cm^{-1}两处特征峰则对应油胺分子中亚甲基(—CH_2—)的伸缩振动峰,其二者共同构成了长链烷烃油胺的典型特征,确证了有机配体层的成功包覆。FT-IR 谱图中 1 627.18 cm^{-1}处的吸收峰可归属为 C═C 键的伸缩振动,特指油胺分子中不饱和烯烃链的存在,证实了油胺结构的完整性。证明配体(OAm)成功结合在 $CsPbBr_3$ QDs 表面[20]。采用 XRD 表征 $CsPbBr_3$



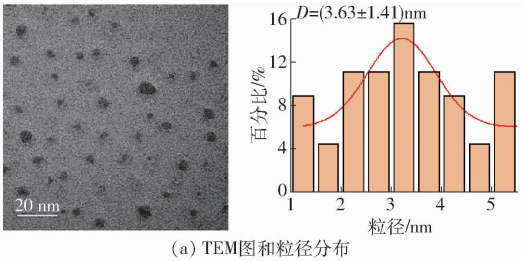
(a) 反应时间优化



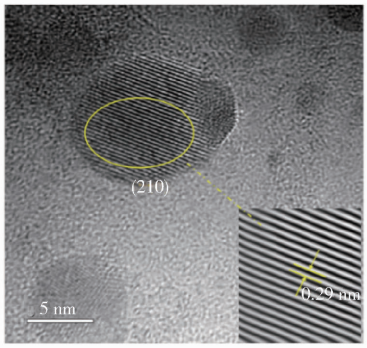
(b) 发射光谱

图 4　$CsPbBr_3$ QDs 制备时间条件优化与不同激发波长下的发射光谱

Fig. 4　Optimization of preparation time conditions of $CsPbBr_3$ QDs and emission spectra at different excitation wavelengths



(a) TEM图和粒径分布



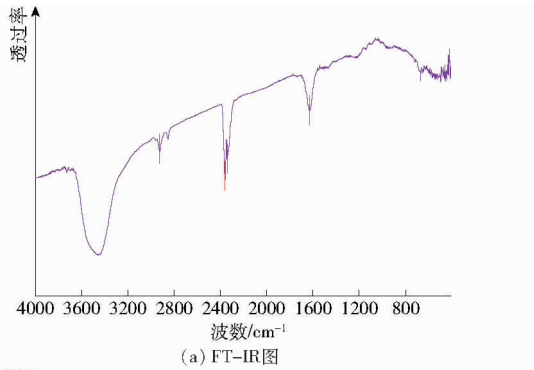
(b) HR-TEM图像

图 5　$CsPbBr_3$ QDs 溶液的 TEM 和 HR－TEM 表征

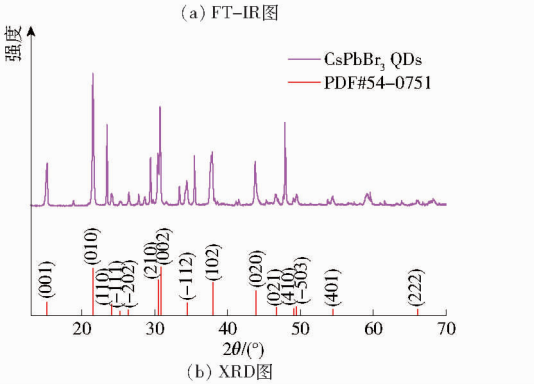
Fig. 5　TEM and HR－TEM characterization of $CsPbBr_3$ QDs solution

QDs 晶体结构，如图 6b 所示，其(001)、(010)、(210)、(002)、(－112)、(102)和(020)等晶面衍射峰与标准卡一致[20]，表明 $CsPbBr_3$ QDs 符合立方晶体结构。

采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析 $CsPbBr_3$



(a) FT-IR图



(b) XRD图

图 6　$CsPbBr_3$ QDs 溶液的 FT－IR 和 XRD 表征

Fig. 6　FT－IR and XRD characterization of $CsPbBr_3$ QDs solution

QDs 的元素组成，如图 7 所示。图 7a 全谱中发现 Cs、Br、Pb、C、O 元素[18]。所有图谱均以 C 1s 峰(284.8 eV)荷电校正。如图 7b 所示，143.08 eV 和 138.08 eV 处的特征峰对应 Pb $4f_{5/2}$ 和 Pb $4f_{7/2}$ 能级。相较于标准 $PbBr_2$ 中 Pb $4f_{7/2}$ 的结合能(约 138.9 eV)，样品出现约 0.8 eV 的负向位移，这是配体(如油胺氨基)与 Pb^{2+} 配位、电子由配体向 Pb^{2+} 转移所致，可直接证明配体成功键合并显著调控量子点表面电子结构。如图 7c 所示，68.9 eV 和 67.9 eV 处的特征峰对应 Br $3d_{3/2}$ 和 Br $3d_{5/2}$ 能级；如图 7d 所示，738.36 eV 和 724.39 eV 处的特征峰对应 Cs $3d_{3/2}$ 和 Cs $3d_{5/2}$ 能级。二者结合能均与标准晶格环境一致，表明框架结构完整[18]。XPS 表征证实，制备的量子点含 Cs、Pb、Br 3 种目标元素，价态与标准一致且无显著杂质[20]，与前述结构表征结论吻合，证实 $CsPbBr_3$ QDs 成功制备。

3.1.3　NH_3 检测条件优化

以 NH_3 作为标准气体，系统优化了检测体系的 pH 值环境、荧光响应时间及量子点探针浓度等因素[21]。图 8a 显示，pH 值在 2～9 范围内，pH 值为 5 时，$CsPbBr_3$ QDs 的荧光强度及氨水诱导的变化率均达最大值，故确定为最佳酸碱度条件。图 8b 表明，200～1 600 mg/L 范围内，荧光强度随 $CsPbBr_3$ QDs 浓度升高而递增，1 000 mg/L 时达峰值，该浓度被选为实验用浓度。图 8c 显示，量子点溶液添加氨水

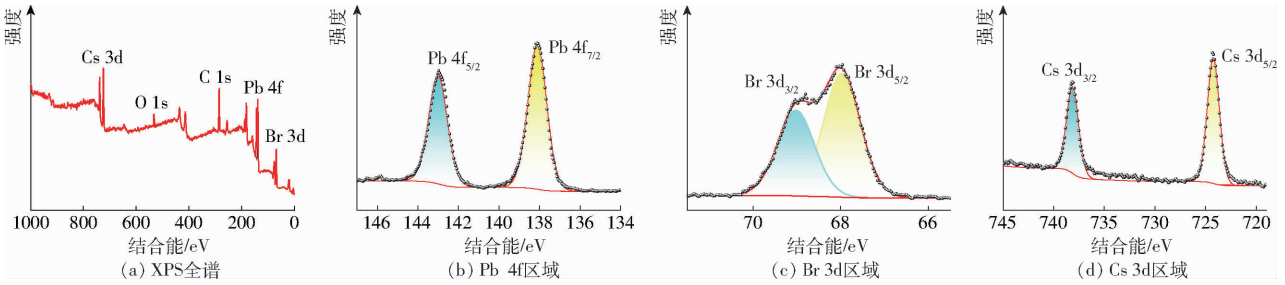


图 7 $CsPbBr_3$ QDs 的 XPS 全谱及单个元素光谱

Fig. 7 XPS full spectrum and single element spectrum of $CsPbBr_3$ QDs

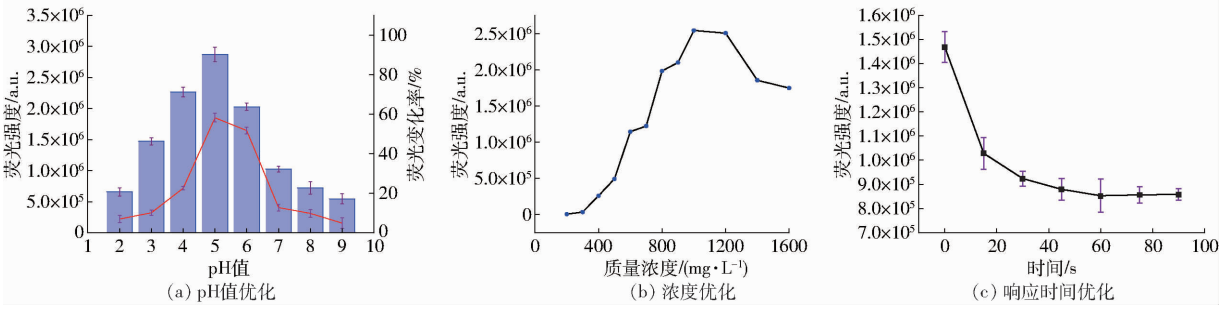


图 8 NH_3 检测条件优化

Fig. 8 Optimization of NH_3 detection conditions

后,荧光强度 1 min 内即可趋于稳定,因此将最佳响应时间设定为 1 min。

3.1.4 对 NH_3 选择性测试

室温(20℃)下对 $CsPbBr_3$ QDs 的气体选择性进行评估,选取 CO_2、NO、NO_2、乙酸、乙醇、DMA、TMA、H_2S、C_3H_6O 及 NH_3 等气体通入检测系统。图 9 显示,该量子点对 NH_3 的响应最显著,荧光变化率达 57%;对 DMA、TMA、H_2S 和 C_3H_6O 的荧光变化率分别为 30%、29%、31% 和 21%,远低于 NH_3;其余气体引发的荧光变化可忽略。

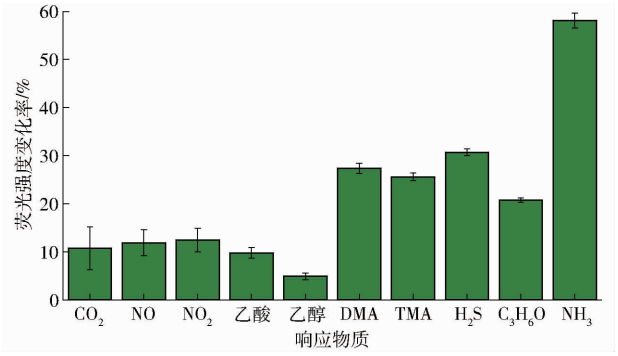


图 9 $CsPbBr_3$ QDs 选择性测试

Fig. 9 Selection test of $CsPbBr_3$ QDs solution

XPS 分析显示,Pb 4f 结合能位移至 138.08 eV,表明配体修饰使表面 Pb^{2+} 成为特异性活性位点,可与 NH_3 孤对电子发生强配位并引发静态猝灭;FT-IR 证实的长链烷基特征峰(2 924 cm^{-1})构成分子筛分屏障,优先允许小极性 NH_3 分子通过,限制大分子气体扩散。

实际三文鱼储运场景存在高湿度与多挥发性有机物(VOCs)干扰,本研究虽未测试混合气体或极端湿度下的交叉响应,但现有数据可支撑抗干扰能力评估,传感器对 DMA、TMA 等主要腐败特征气体的响应值约为 NH_3 的 1/2,即使在复杂体系中,NH_3 信号仍占主导,且其对乙醇、乙酸等常见 VOCs 响应微弱,降低了非胺类物质的干扰风险。

3.1.5 荧光猝灭响应机理分析

荧光猝灭机制主要包括动态猝灭与静态猝灭两种类型。在动态猝灭过程中[22],猝灭剂与荧光团发生碰撞相互作用,显著降低荧光寿命,静态猝灭则通过形成基态复合物抑制荧光发射,不改变荧光团激发态寿命。如图 10a 显示,$CsPbBr_3$ QDs 荧光探针的荧光衰减寿命为 155.66 ns 与 141.29 ns,二者几乎无差异,表明其与 NH_3 之间未发生动态猝灭。图 10b 为 FT-IR 谱图对比,含 NH_3 与不含 NH_3 的 $CsPbBr_3$ QDs 探针曲线存在细微差异,这可能是 NH_3 与 Pb^{2+} 络合导致 Pb-Br 键振动峰减弱或位移,或 NH_3 与量子点表面原子形成氢键引发振动频率改变,而该谱图差异也与静态猝灭的特征相符。

图 11 为 $CsPbBr_3$ QDs 荧光强度对 NH_3 浓度的 Stern-Volmer 曲线,0 ~ 500 μL/L 范围内 I_0/I 与 NH_3 浓度线性关系良好(I_0 为 $CsPbBr_3$ QDs 的初始荧光强度,I 为添加了 NH_3 以后的 $CsPbBr_3$ QDs 的荧光强度),拟合方程为 $I_0/I = 0.005Q + 0.906$ ($R^2 = 0.98$),对应 Stern-Volmer 猝灭常数 $K_{sv} = 0.005$ L/μL(约 85 L/mol)。该线性范围覆盖三文鱼新鲜至腐败的 NH_3 释放区间,可为全周期监测提

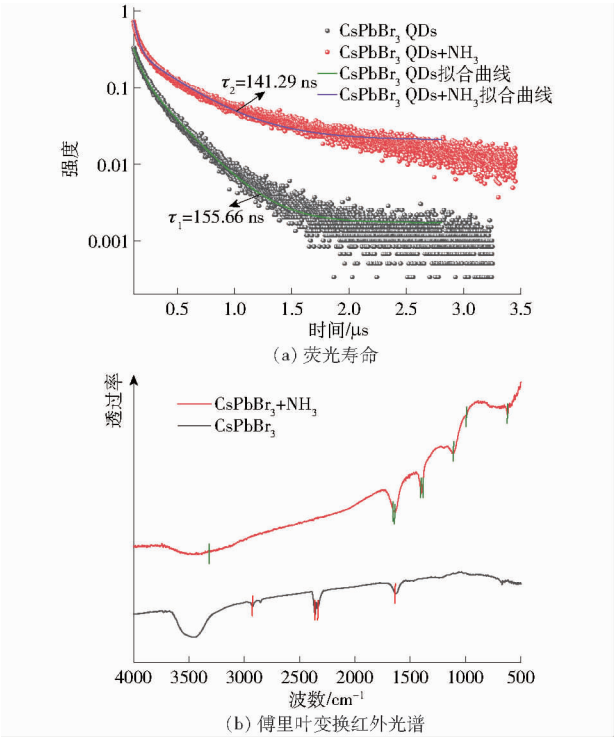


图 10　$CsPbBr_3$ QDs 与 $CsPbBr_3$ QDs + NH_3 的荧光寿命对比与傅里叶变换光谱对比

Fig. 10　Comparison of fluorescence lifetime and Fourier transform spectrum between $CsPbBr_3$ QDs and $CsPbBr_3$ QDs + NH_3

供支撑。拟合曲线截距接近 1，且时间分辨荧光光谱显示荧光寿命无变化，证实猝灭机理为静态猝灭，排除动态碰撞猝灭主导的可能。受实验条件限制，未开展变温猝灭动力学研究，但现有证据已充分支持该结论。经 $3\sigma/k$（其中 σ 为空白探针样品测量的标准偏差，k 为线性校准曲线的斜率）计算，该荧光探针对 NH_3 的检测限（LOD）为 9 μL/L。

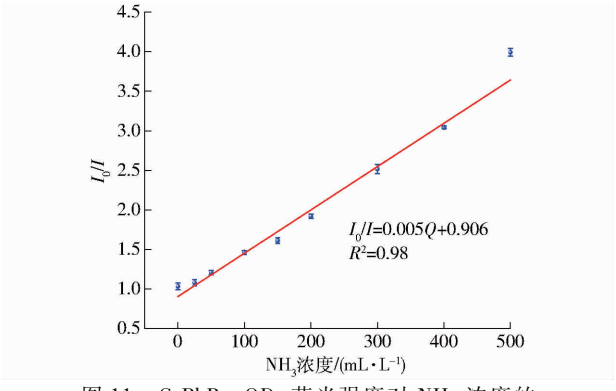


图 11　$CsPbBr_3$ QDs 荧光强度对 NH_3 浓度的 Stern－Volmer 曲线

Fig. 11　Stern－Volmer plot of $CsPbBr_3$ QDs fluorescence intensity versus NH_3 concentration

3.2　钙钛矿量子点薄膜性能分析

3.2.1　薄膜结构表征

为探究复合薄膜化学结构差异，重点分析 $CsPbBr_3$ QDs/PVA 荧光电极的关键官能团组成。如图 12a 所示，复合薄膜在 3 273.75 cm^{-1}（—OH 伸缩）、2 918.56 cm^{-1}（C—H 不对称伸缩）、2 849.76 cm^{-1}（C—H 对称伸缩）、1 732.96 cm^{-1}（C ═O 伸缩）、1 419.88 cm^{-1}（C—H 弯曲）、1 374.19 cm^{-1}（—OH 弯曲）、1 352.91 cm^{-1} 及 1 085.21 cm^{-1}（C—O 伸缩）处的特征峰，主要源于 PVA 的—OH 与—CH_2—基团[21]，其特征峰位与纯 PVA 一致，证实 $CsPbBr_3$ QDs 成功嵌入 PVA 且兼容性良好。图 12b 表明，PVA 在 $2\theta = 21°$ 处有标志性衍射峰，复合薄膜的 XRD 特征峰位与 $CsPbBr_3$ QDs 完全吻合，说明二者未发生显著化学反应，在复合体系中保持相对独立的晶体结构。

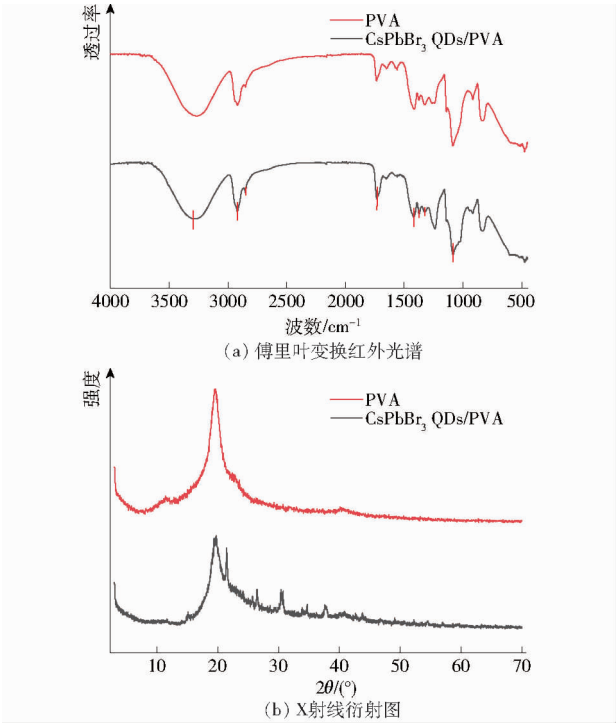


图 12　$CsPbBr_3$ QDs/PVA 和纯 PVA 傅里叶变换红外光谱 X 射线衍射图对比

Fig. 12　Comparison of X-ray diffraction patterns of Fourier transform infrared spectrum between $CsPbBr_3$ QDs/PVA and pure PVA

为探究 $CsPbBr_3$ QDs 与 PVA 基质的相互作用机制，对复合薄膜开展 FT－IR 与 XRD 分析。FT－IR 光谱表明，复合薄膜的—OH 和 C ═O 伸缩振动峰相较纯 PVA 分别从 3 265 cm^{-1} 红移至 3 273 cm^{-1}、从 1 734 cm^{-1} 红移至 1 732 cm^{-1}，这是分子间氢键形成的典型特征[23]，说明 PVA 的羟基与 QDs 表面油胺配体或溴离子形成强氢键作用。XRD 图谱显示复合薄膜保留 PVA 特征衍射峰且峰位无偏移，证实二者晶体结构完整、未发生化学反应，主要通过物理包覆结合[24]。这种作用可将 QDs 稳定禁锢于 PVA

网络,防止其团聚泄漏,同时维持其本征荧光结构,是复合薄膜兼具良好稳定性与荧光响应的关键。

3.2.2 薄膜的稳定性与可逆性分析

图 13a 显示了 $CsPbBr_3$ QDs/PVA 薄膜在不同温湿度组合下的稳定性测试结果,7d 的测试中其荧光强度仅有轻微下降,证明制备的量子点薄膜具有优异的长期使用稳定性。图 13b 为 $CsPbBr_3$ QDs/PVA 薄膜型荧光电极的可逆性测试结果,实验数据显示该电极的荧光强度未出现可察觉的变化,且第 3 次重复测试时的荧光强度仍保持为首次测试的 92.5%,由此可证实该薄膜型荧光电极具有良好的重复性。

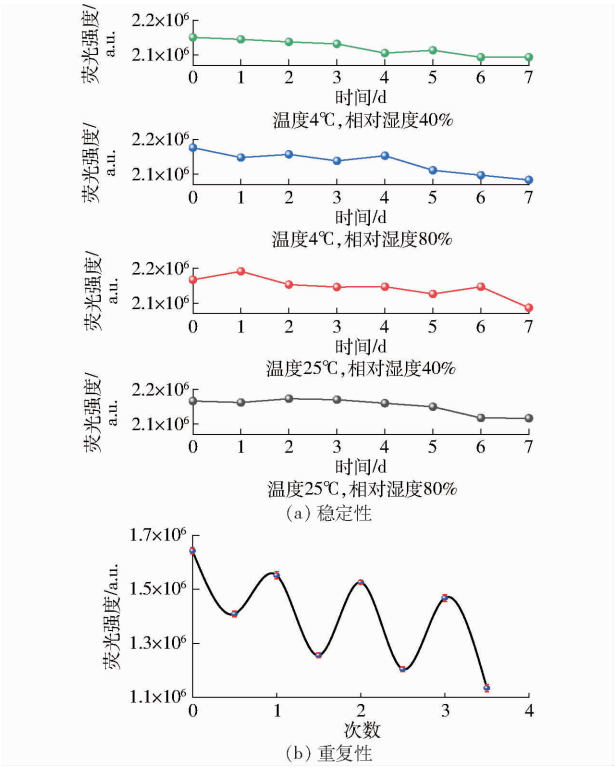


图 13 薄膜的稳定性与重复性分析

Fig. 13 Stability and repeatability analysis of film

3.2.3 薄膜对氨气的响应分析

图 14a 显示,随着氨气浓度升高,$CsPbBr_3$ QDs/PVA 薄膜在 520 nm 处的荧光强度逐渐降低,且浓度越高衰减越显著。图 14b 中 F_0/F(F_0 为 $CsPbBr_3$ QDs/PVA 薄膜的初始荧光强度,F 为添加了氨气以后的 $CsPbBr_3$ QDs/PVA 薄膜的荧光强度)与氨气浓度在 0~500 μL/L 范围内线性关系良好,$R^2=0.97$,可实现氨气浓度定值测量。对比量子点与量子点薄膜的氨气响应性能,二者无明显差异,说明成膜未对量子点的氨气荧光响应特性产生显著影响。

3.2.4 薄膜力学性能分析

PVA 以及 $CsPbBr_3$ QDs/PVA 复合薄膜的主要性能参数包括厚度、拉伸强度、断裂伸长率和含水

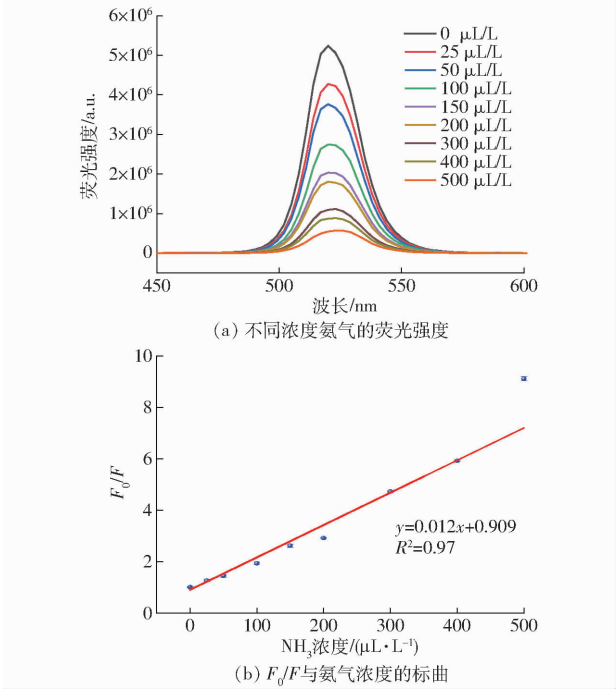


图 14 $CsPbBr_3$ QDs/PVA 薄膜对不同浓度氨气的响应

Fig. 14 Response of $CsPbBr_3$ QDs/PVA film to different concentrations of ammonia gas

率[21]。$CsPbBr_3$ QDs 嵌入 PVA 基质,导致复合薄膜厚度增加,且量子点表面长链配体分子间的空隙可结合水分子,使其亲水性与含水率提升。力学性能测试显示(表 1),$CsPbBr_3$ QDs/PVA 薄膜拉伸强度为 40.60 MPa、断裂伸长率为 1.39%,纯 PVA 薄膜则为 45.77 MPa、1.26%;复合薄膜拉伸强度略降,但断裂伸长率提升,韧性增强。这种力学特性的优化与薄膜荧光稳定性直接相关,高韧性可增强薄膜抗机械形变能力,避免微裂纹与脆性断裂,减少量子点因基质损伤出现的聚集、暴露或脱落,从而保障荧光信号稳定。

表 1 $CsPbBr_3$ QDs/PVA 荧光薄膜的机械特性

Tab. 1 Mechanical properties of $CsPbBr_3$ QDs/PVA fluorescent film

样品	厚度/μm	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	含水率/%
PVA	54.62	1.268 9	45.77	2.012
$CsPbBr_3$ QDs/PVA	76.35	1.398 5	40.60	5.859

3.2.5 薄膜机械耐久性分析

为评估 $CsPbBr_3$ QDs/PVA 薄膜在实际应用中的机械耐久性,对其进行循环弯曲测试。

如图 15 所示,经过 200 次循环弯曲后,薄膜的荧光强度保留率仍高于 90%。这表明该复合薄膜具有良好的柔韧性和机械耐久性,能够承受多次的物理形变而保持其荧光功能的基本稳定。测试结果与力学性能测试中断裂伸长率的提升相互印证,进

一步证实了该薄膜材料在食品领域应用中的可靠性。

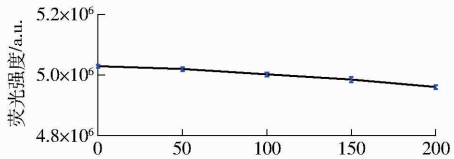


图 15　薄膜机械耐久性分析

Fig. 15　Analysis of mechanical durability

3.3　三文鱼 TVB-N 含量变化分析

图 16 为国标法测得的三文鱼 TVB-N 含量随贮藏时间的变化曲线。25℃贮藏时，TVB-N 含量随时间递增：贮藏 24 h 达 15.62 mg/(100 g)，仍属新鲜范围；50 h 后超 30 mg/(100 g)，鱼肉腐败。4℃冷藏下 TVB-N 含量增长更缓，贮藏 4 d 达 15.56 mg/(100 g)，仍在可接受新鲜区间，且达到 30 mg/(100 g)限值的时间更长，该结果与钟克利等[25]测定结果高度一致。此外，两种温度下 TVB-N 含量均在贮藏后期增长加快，原因是贮藏时间延长使细菌数量增多，蛋白质分解能力增强，进而加速 TVB-N 生成。

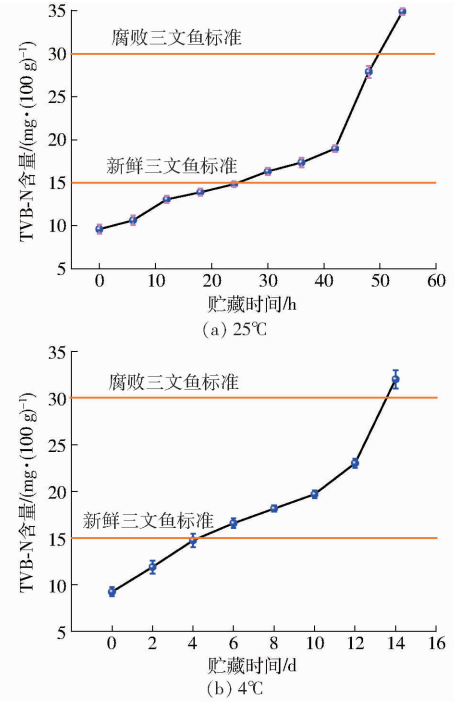


图 16　三文鱼在两种不同贮藏条件下 TVB-N 含量变化曲线

Fig. 16　Changes of TVB-N content in salmon under two different storage conditions

3.4　三文鱼 TVB-N 含量与荧光传感器的响应关系

为进一步验证薄膜型荧光传感器荧光强度与三文鱼 TVB-N 含量的线性关系，研究构建了 4℃与 25℃贮藏环境中便携式荧光传感器荧光强度与三文鱼 TVB-N 含量响应关系的拟合曲线(图 17)。结果表明，在三文鱼整个贮藏期间，传感器荧光强度与 TVB-N 含量均保持良好线性关系，25℃时的决定系数 $R^2=0.94$，4℃冷藏时的决定系数 $R^2=0.93$，充分验证了该传感器对三文鱼新鲜度检测的可靠性。

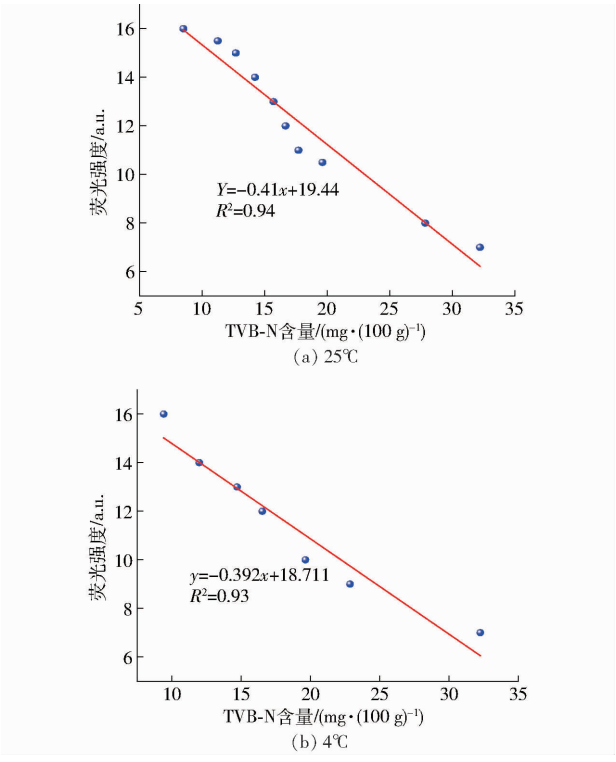


图 17　不同贮藏环境下三文鱼 TVB-N 值与荧光强度的拟合曲线

Fig. 17　Fitting curves between TVB-N and fluorescence intensity of salmon in different storage environments

3.5　便携式荧光传感器应用测试

为了检验研制的便携式荧光检测系统的实际应用准确性，对三文鱼新鲜度进行应用测试。本研究选取同一供应商 3 个捕捞批次的三文鱼，每批次 6 块，共 18 块。将其均质分装后，随机分配至 4℃冷藏组与 25℃室温组进行储存实验。虽样本量仅作初步验证，但已能清晰展示腐败趋势与传感器响应规律。后续研究将进一步扩大样本量与批次以提升结论普适性。如图 18a 所示，将三文鱼样品与检测装置置于密闭保温箱内，冷藏组连续储藏 14 d、每 2 d 采集 1 次数据，室温组连续储藏 50 h、每 6 h 采集1 次数据，监测期间，系统通过 4G 无线传输模块，将实时荧光检测数据同步上传至手机 App 端(图 18b)与上位机端(图 18c)，实现数据的可视化展示与存储。

本研究通过 4℃和 25℃恒温实验验证了传感器性能，初步证实其静态储存应用潜力。但实际生鲜物流存在温度波动，会改变微生物群落与代谢途径，导致 TVB-N 生成规律异于恒温环境，对传感器稳定性提出更高要求。后续将开展模拟变温物流循环实验，测试传感器动态适应性与可靠性，并扩大样本范



(a) 实际应用测试 (b) 手机App显示 (c) 上位机界面显示

图 18 荧光传感器应用测试

Fig. 18 Practical application of fluorescence sensor

围以建立普适性预测规律。

为验证传感器检测可靠性,分析其测量值与国标法的误差。4℃ 和 25℃ 下,TVB-N 含量检测值的均方根误差(RMSE)分别为 2.20、2.42 mg/(100 g),平均相对误差(MRE)为 10.69%、8.25%,均低于 15% 的新鲜度等级临界误差值。结果表明,该传感器检测精度与国标法高度一致,可满足三文鱼新鲜度快速检测需求。

3.6 与现有检测技术对比分析

表 2 对比了本传感器系统与现有食品新鲜度检测技术的关键指标。结果显示,该系统在响应时间、便携性及实时检测能力上均优于比色传感[9]与电子鼻[10]技术,可实现国标法的无损、快速现场替代,虽在气体检测限能力上不及电子鼻和比色传感器,但凭借对 NH_3 的高特异性与低成本优势,更适用于供应链现场快速筛查场景。

表 2 与现有检测技术对比

Tab. 2 Comparison with existing detection technology

性能指标	本研究传感器	电子鼻技术	比色传感器	国标法
响应时间	1 min	数分钟	3 min	>2 h
便携性	高	低	中	低
是否无损	是	是(需采样)	否(接触式)	否(破坏性)
检测限	9 μL/L	0.1 μL/L	0.78 μL/L	1~2 mg/(100 g)
单次成本	低	高	中	高
能否实时在线	能	通常不能	不能	不能

4 结论

(1)制备的 $CsPbBr_3$ QDs 荧光纳米材料在 pH 值为 5、质量浓度 1 mg/mL、响应时间 1 min 的最优条件下,该量子点对 NH_3 响应良好,检测范围 0~500 μL/L,线性相关系数达 0.98,检测限为 9 μL/L。基于该材料制备的荧光薄膜既保留量子点荧光强度特性,又对氨气表现出优异响应性能(R^2 = 0.97),且稳定性与重复性良好。

(2)$CsPbBr_3$ QDs 薄膜荧光材料的荧光响应与三文鱼标准 TVB-N 含量具有较好相关性,在 4℃ 冷藏条件下,系统检测结果与 TVB-N 含量的决定系数 R^2 = 0.93,在 25℃ 环境条件下,决定系数 R^2 = 0.94。

(3)基于 $CsPbBr_3$ QDs 薄膜构建的便携式荧光传感器系统,在实验室恒温条件下可准确快速检测三文鱼新鲜度。4℃ 和 25℃ 时,系统检测 TVB-N 含量与国标法均方根误差为 2.20、2.42 mg/(100 g),平均相对误差为 10.69%、8.25%,满足三文鱼新鲜度快速检测的实际需求。

参 考 文 献

[1] 孙晓梅, 宋华玉, 王建辉, 等. 大西洋鲑鱼鳔特点及营养成分分析研究[J]. 科学养鱼, 2023(6): 81-82.
SUN Xiaomei, SONG Huayu, WANG Jianhui, et al. Characteristics and nutritional composition analysis of swim bladder in Atlantic salmon[J]. Scientific Fish Farmin, 2023(6): 81-82. (in Chinese)

[2] 陈士豪. 基于 QCM 气敏响应的三文鱼新鲜度快速判别方法的研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2024.
CHEN Shihao. Rapid identification of salmon freshness based on QCM gas sensor[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2024. (in Chinese)

[3] ZHAO X, CHEN J, LI H, et al. Innovative packaging materials and methods for flavor regulation of prepared aquatic products: mechanism, classification and future prospective[J]. Food Innovation and Advances, 2023, 2(2): 145-155.

[4] 田继源, 杨永安, 吴子健, 等. 冻藏期间温度波动对三文鱼品质的影响[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(11): 81-84.
TIAN Jiyuan, YANG Yongan, WU Zijian, et al. Effect of temperature fluctuation on salmon quality during freezing storage[J]. Food Research and Development, 2020, 41(11): 81-84. (in Chinese)

[5] DAS J, MISHRA H N. A comprehensive review of the spoilage of shrimp and advances in various indicators/sensors for shrimp spoilage monitoring[J]. Food Research International, 2023, 173: 113230.

[6] 但利, 何丽, 刁尚鹏, 等. 基于挥发性盐基氮的动力学模型预测板鸭干货架期[J]. 食品科学, 2025, 46(11):302-309.
DAN Li, HE Li, DIAO Shangpeng, et al. Kinetic modeling for shelf-life prediction of dry salted duck based on total volatile

basic nitrogen[J]. Food Science, 2025, 46(11):302 – 309. (in Chinese)
[7] XIAO L, LIN H, YANG M, et al. The first instance of HPR-deleted ISAV detection in eviscerated, fresh salmon at a Chinese entry-exit port[J]. Aquaculture, 2018, 485: 220 – 224.
[8] VIEIRA C P, DA COSTA M P, SILVA V L M, et al. Development and validation of RP – HPLC – DAD method for biogenic amines determination in probiotic yogurts[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2017, 13(1):1582 – 1597.
[9] CHO H H, DUTTA R, JANG K, et al. Digital colorimetric sensing for real-time gas monitoring for smart green energy system [J]. EcoMat, 2023, 5(9):e12389.
[10] MAHATA B, GIRI S, BANERJI P, et al. Cactus-like niO nanostructure-based ppb level trimethylamine gas sensor for monitoring saltwater fish freshness[J]. ACS Food Science & Technology, 2025, 5(1):284 – 291.
[11] 姚鑫,刘晓宇. 量子点荧光探针在食品安全检测中的应用[J]. 农产品加工学刊,2009(5): 76 – 79.
YAO Xin, LIU Xiaoyu. Application of quantum dots as fluoresent probes in the food safety inspection[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2009(5): 76 – 79. (in Chinese)
[12] 史策, 侯梦园, 杨信廷, 等. 基于氮掺杂石墨烯量子点的便携式猪肉新鲜度实时荧光检测系统研究[J]. 农业机械学报, 2025, 56(4): 512 – 521.
SHI Ce, HOU Mengyuan, YANG Xinting, et al. Fluorescence sensor based on nitrogen-doped graphene quantum dot nanomaterials for pork freshness detection[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2025, 56(4): 512 – 521. (in Chinese)
[13] 李娟. 有机胺荧光探针的合成及其在监测三文鱼新鲜度中的应用[D]. 锦州: 渤海大学, 2024.
LI Juan. Synthesis of organic amine fluorescent probes and their application in monitoring of salmon freshness[D]. Jinzhou: Bohai University, 2024. (in Chinese)
[14] SUN X, JIANG X, ZHAO X, et al. Colorimetric and fluorescent probe assisted by smartphone app for monitoring fish freshness [J]. Food Chem., 2025, 473:143013.
[15] RUAN M, ZHANG B, WANG J, et al. A resorufin-based fluorescent probe for hydrazine detection and its application in environmental analysis and bioimaging[J]. Analytical Methods, 2023, 15(46): 6412 – 6416.
[16] LE Q V, HONG K, JANG H W, et al. Halide perovskite quantum dots for light-emitting diodes: properties, synthesis, applications, and outlooks[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(24): 1800335.
[17] ZHANG Y J, LIU Y S, LI C Y, et al. Controlled synthesis of Ag_2s quantum dots and experimental determination of the exciton bohr radius[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(9): 4918 – 4923.
[18] 郝明伟. 钙钛矿量子点的制备及其在食品腐败气体检测中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2021.
HAO Mingwei. Preparation of perovskite quantum dots and its application in food spoilage gas detection[D]. Changchun: Jilin University, 2021. (in Chinese)
[19] LI F, LIU Y, WANG H, et al. 4-bromo-butyric acid-assisted in situ passivation strategy for superstable all-inorganic halide perovskite $CsPbX_3$ quantum dots in polar media[J]. Small, 2020, 16(42):5239 – 5246.
[20] 梅金宇. 水溶性钙钛矿量子点的制备及对环境污染物的检测应用[D]. 南宁: 广西民族大学, 2024.
MEI Jinyu. Preparation of water-soluble perovskite quantum dots and their application in the detection of environmental pollutants[D]. Nanning: Guangxi Minzu University, 2024. (in Chinese)
[21] 侯梦园. 基于量子点荧光技术的便携式猪肉新鲜度检测传感器的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2024.
HOU Mengyuan. Research on portable pork freshness detection sensor based on quantum dot fluorescence technology[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2024. (in Chinese)
[22] 邓祥,黄小梅,邓子禾,等.基于碳量子点共振能量转移荧光猝灭法检测苦味酸[J].环境化学,2024,43(9):3174 – 3182.
DENG Xiang, HUANG Xiaomei, DENG Zihe, et al. Detection of picric acid by fluorescence resonance energy transfer quenching method on carbon nanodots[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43(9): 3174 – 3182. (in Chinese)
[23] 李雨峰, 井艺霏, 冯海飞, 等. 阿魏酸–烟酰胺共晶的氢键作用及紫外光照稳定性[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2024, 50(6): 817 – 822.
LI Yufeng, JING Yifei, FENG Haifei, et al. Hydrogen bonding interactions and UV light stability of ferulic acid-nicotinamide cocrystals[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2024, 50(6):817 – 822. (in Chinese)
[24] LIU Y, WANG Z, LIANG F, et al. In-situ fabricated anisotropic halide perovskite nanocrystals in polyvinylalcohol nanofibers: shape tuning and polarized emission[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(12): 14398 – 14403.
[25] 钟克利, 刘琳, 田利, 等. 比色/荧光双响应标签结合智能手机三文鱼新鲜度[J]. 中国食品学报, 2025,25(7):307 – 316.
ZHONG Keli, LIU Lin, TIAN Li, et al. Smartphone-integrated colorimetric/fluorometric dual-responsive label for real-time salmon freshness monitoring[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2025, 25(7):307 – 316. (in Chinese)