

文章编号: 1000-7032(2023)12-2265-12

煤基碳量子点制备及对环境水中Cr(VI)的测定

闫立东¹, 胡朝帅^{1,2}, 程俊霞¹, 朱亚明^{1*}, 赵雪飞^{1*}

(1. 辽宁科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 河北工业职业技术大学, 河北 石家庄 050091)

摘要: 以海拉尔褐煤热解萃取物为碳源, HNO₃为氮源, 通过一步水热法合成了氮掺杂煤基碳量子点(N-CQDs), 将N-CQDs作为荧光探针, 通过荧光猝灭法可选择性识别环境水中的Cr(VI)。利用透射电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、荧光分光光度计等手段对N-CQDs的形貌、结构、组成和光学性质进行表征。结果表明, 该N-CQDs在水中具有良好的分散性, 平均粒径为2.01 nm, 表面含有丰富的羟基、羧基、环氧基和硝基等含氧、含氮官能团。N-CQD的量子产率(QY)为1.36%, 在340 nm激发光照射下发出黄绿色荧光(556 nm), 且发射波长不依赖于激发波长(280~440 nm)。N-CQDs的pH值在4~11之间、低氯化钠浓度及长时间存放情况下, 仍表现出优异的化学稳定性。分析多种阴离子对其荧光强度的猝灭影响, 当Cr(VI)在0~200 μmol/L时, N-CQD荧光强度(F_0/F)与Cr(VI)浓度呈现良好的线性关系, 检测限为0.56 μmol/L, 实际水样的检测结果与ICP-OES检测结果一致。

关键词: 碳量子点; Cr(VI); 离子检测

中图分类号: O482.31; TQ536

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230244

Preparation of Coal-based Carbon Quantum Dots and Determination of Cr(VI) in Environmental Water

YAN Lidong¹, HU Chaoshuai^{1,2}, CHENG Junxia¹, ZHU Yaming^{1*}, ZHAO Xuefei^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;

2. Hebei Vocational University of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, China)

* Corresponding Authors, E-mail: zhuyaming0504@163.com; zhao_xuefei@163.com

Abstract: Nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CQDs) were synthesized by a one-step hydrothermal method using Hailaer brown coal pyrolytic extract and nitric acid as carbon, nitrogen sources. The fluorescent probe based on N-CQDs was developed for the recognition of Cr(VI). The morphology, structure, composition and optical properties of N-CQDs were characterized by TEM, FT-IR, Raman, XPS analysis, fluorescence spectra, and UV-Vis absorption spectra, respectively. The results show that the N-CQDs exhibits a good dispersion with the particle size of about 2.01 nm in water. Lots of nitrogen- and oxygen-containing groups of hydroxyl, epoxy, carboxyl and nitro groups were found on the surface. The as-prepared N-CQDs emits yellow-green photoluminescence under 340 nm UV light with an absolute quantum yield of 1.26%. The fluorescence spectra show that the maximum excitation wavelength of N-CQDs is 340 nm and the maximum emission wavelength is 556 nm. The fluorescence emission is non-excitation dependent (280–440 nm). In addition, N-CQDs exhibit excellent optical properties in the pH range between 4 and 11 as well as at a low concentration of NaCl and KCl. The quenching effect of various anions on their fluorescence intensity was analyzed. The linear relationship between Cr(VI) and N-CQDs (F_0/F) fluorescence quenching was found at range of 0–200 μmol/L with the detection limit of 0.56 μmol/L, and the detection results are consistent with the ICP-OES method.

Key words: carbon quantum dots; Cr(VI); ion detection

收稿日期: 2023-10-18; 修订日期: 2023-10-24

基金项目: 国家自然科学基金(22208138)

Supported by National Natural Science Foundation of China(22208138)

1 引 言

铬是现代工农业中应用最广泛的金属元素之一,在自然界中,通常以铬(III)和铬(VI)的形式稳定存在。铬(III)毒性较低,能调节人体糖和脂肪代谢功能,是人体正常生长发育的重要元素。Cr(VI)具有强烈的致癌性和致畸性,危害人类健康和生态系统^[1-2]。因此,环境水中Cr(VI)的准确识别和测定对环境保护和人类安全至关重要。目前已开发出多种检测Cr(VI)的方法,如原子吸收光谱法^[3]、电感耦合等离子体发射光谱法^[4]、分光光度法^[5]等。但昂贵的仪器或繁琐的样品预处理过程限制了它们在各领域的实际应用。相比之下,碳量子点荧光性能猝灭技术因其响应快速、制备成本低、操作简单等特点,被广泛应用于化学传感技术中^[5-8]。

碳量子点(Carbon quantum dots, CQDs)是2004年Xu等^[9]在分离和纯化单壁碳纳米管时发现的近球形颗粒,其粒径小于10 nm,具有光致发光性能。2006年,Sun等^[10]通过表面钝化合成了具有增强荧光发射效应的纳米颗粒,并命名为碳量子点。与传统含有过渡金属的半导体量子点相比,碳量子点不仅具有类似于传统量子点的发光性能与纳米尺寸特性,而且具有卓越的光学稳定性和水溶性、优异的化学惰性和低毒性、良好的生物相容性等,被广泛应用于光催化^[11-12]、荧光探针^[13-14]、吸附剂^[15-16]、复合膜材料^[17-18]和生物成像^[19-21]领域。

荧光探针被认为是一种有效、快速、经济的离子检测方法^[22]。鲁等^[23]以间苯二胺和磷酸为原料,通过优化反应时间和温度合成了一种在365 nm紫外光激发下发出亮绿色荧光的氮、磷掺杂碳量子点(N, P-CDs),将N, P-CDs应用于金属离子检测中,发现其对Pd²⁺具有良好的选择性,检出限为0.995 μmol/L。Li等^[24]以山梨酸为碳源,以脯氨酸为氮掺杂剂,合成水溶性碳量子点(ACDs)并用于Cr(VI)的识别,检出限为34 nmol/L,该方法已成功用于校园实际水样中Cr(VI)离子检测。Fang^[25]等以苯并噁嗪为原料,制备出发射绿色荧光的碳纳米颗粒(G-CNPs),G-CNPs对Cr(VI)有良好的选择性和快速响应能力,检出限为0.58 μmol/L(S/N=3)。CHEN^[26]以柠檬酸和1,6-二氨基己烷为前驱体,采用水热法制备了氮、硫共掺杂碳

量子点(N, S/C-dots),该N, S/C-dots对Cr(VI)表现出良好的选择性和敏感性,检出限为0.86 μmol/L。传统的碳量子点多采用昂贵的有机小分子为原料制得,近年来,以廉价、易得的木质素^[27]、柿子叶^[28]、无烟煤^[29]、褐煤^[30]和煤沥青^[31-32]等为原料制备碳量子点的报道层出不穷。Liu等^[33]以O₃氧化褐煤成功得到平均粒径约2.8 nm且具有良好的水溶性和光学性能的碳量子点(CQDs),该CQDs对Fe³⁺具有高灵敏度和选择性猝灭效果,在10~150 μmol/L范围内,碳量子点的荧光强度与Fe³⁺浓度具有良好的线性关系,检出限为0.26 μmol/L。然而,原煤及生物质中含有大量的金属离子,这或多或少会影响碳量子点在离子检测方面的应用。而煤经过热萃取后所得萃取物中Na、Mg、Al含量较萃取前原煤降低80%,微量元素Be、Sr、Ba、Cd、V等较原煤减少99%^[34]。鉴于此,本文以海拉尔褐煤热解萃取物(Hailaer brown coal pyrolytic extract, CPE)为碳源制备碳量子点,并将其作为荧光探针,可最大程度减少原料带来的金属离子干扰,对扩大碳量子点应用领域具有重要意义。

2 实 验

2.1 煤基碳量子点的合成方法

以海拉尔褐煤热解萃取物为碳源(采用鞍钢工业洗油400 °C热解萃取海拉尔褐煤得到热溶物,表1是褐煤热解萃取物的元素分析),HNO₃为氮源,通过一步水热法合成氮掺杂煤基碳量子点。将萃取物充分研磨过200目筛,称取1.0 g左右萃取物加入到50 mL硝酸溶液(5 mol/L)中,常温超声20 min;超声后将混合液转移到100 mL聚四氟乙烯内胆高压反应釜内密封,将釜置于鼓风干燥箱中,以5 °C/min升温至180 °C恒温7 h;然后取出自然降至室温,抽滤得到棕黄色液体,并以0.1 mol/L的NaOH溶液调至pH为7;随后将溶液旋蒸(温度50 °C,真空度0.1 MPa)剩余至40 mL左右。将旋蒸后溶液离心(10 000 r/min) 20 min以除去大颗粒和悬浮物,然后透析(MW:1 000 u)72 h,期间每6~8 h换一次水;透析结束后收集透析袋内溶液并定容到100 mL,即得到淡黄色煤基氮掺杂

表1 CPE的元素分析

样品名	C/%	H/%	N/%	S/%	O/%
CPE	84.18	4.53	1.57	0.41	9.31

碳量子点母液(绝对量子产率为 1.36%)。N-CQDs 的合成及应用流程图如图 1 所示。取 20 mL N-CQDs 溶液置于称量瓶中进行恒重实验,

100 °C 干燥 8 h, 得到固体碳量子点。经计算, 上述 N-CQDs 溶液浓度为 0.54 mg/mL, 将 N-CQDs 固体与溶液储存, 备用。

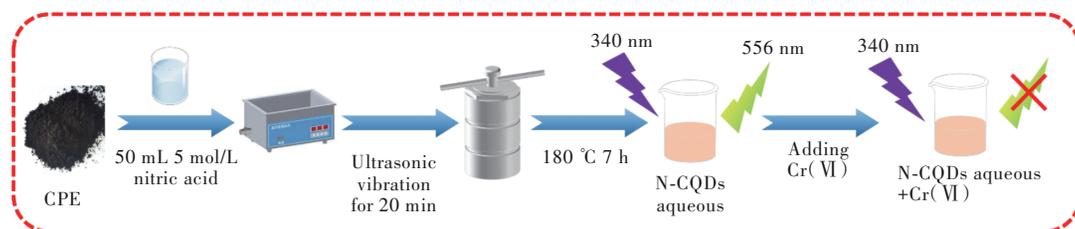


图 1 N-CQDs 的合成及应用流程图

Fig.1 Flowchart synthesis and application of N-CQDs

2.2 碳量子点阴离子溶液的配制及荧光猝灭实验

准确移取 3 mL 0.10 mg/mL 的 N-CQDs 水溶液注入荧光比色皿中。分别各自加入 3 μ L 0.10 mol/L 人体或环境中常见的 15 种阴离子溶液 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 ClO^- 、 SeO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 MnO_4^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、 I^-)。室温 (20 °C) 下搅拌均匀并静置 60 s, 在 340 nm 激发波长下测量各混合液的荧光光谱。

3 结果与讨论

3.1 煤基碳量子点的表征

透射电子显微镜 (TEM) 具有表征和分析碳量子点形貌的功能, 图 2(a)、(b) 分别为 N-CQDs 溶液的透射电镜和粒径分布统计结果。TEM 结果显示, 所合成的 N-CQDs 呈类球形颗粒, 溶液未发现明显团聚现象。高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 显示 N-CQDs 具有清晰、规则的晶格条纹, 说明其具有结晶特性或有序结构。晶格间距

0.35 nm, 对应于石墨烯 (002) 晶面, 表明 N-CQDs 存在类似石墨烯的晶态结构; 粒径统计结果表明, N-CQDs 颗粒直径较小, 大致分布在 1.2 ~ 3.3 nm 之间, 平均粒径约为 2.01 nm。

拉曼光谱 (Raman) 和红外光谱 (FT-IR) 可用于表征 N-CQDs 的碳质结构和官能团信息。从图 3(a) N-CQDs 的 FT-IR 谱可以得出, 3 420 cm^{-1} 附近出现的强吸收归因于 O—H 和 N—H 的伸缩振动, 2 800~3 000 cm^{-1} 之间微弱的振动是甲基的特征振动, 1 718 cm^{-1} 处的特征峰归属于羰基的伸缩振动峰, 1 596 cm^{-1} 和 1 450 cm^{-1} 附近的振动归因于苯环中 C=C 键的伸缩振动, 而 1 350 cm^{-1} 和 1 250 cm^{-1} 附近的特征吸收分别对应于 C—N 和 C—O 键的伸缩振动^[35-37]。图 3(b) 是 N-CQDs 的拉曼光谱, 可以看出, 在 1 343 cm^{-1} 和 1 579 cm^{-1} 处有明显的拉曼特征峰存在 (D 峰和 G 峰), D 峰代表材料中碳原子晶的缺陷程度, G 峰由碳原子 sp^2 杂化面内伸缩振动引起, 代表材料中较为完整的石墨微晶片层结构, 两峰的相对强度之比 I_D/I_G 为 1.21, 表明

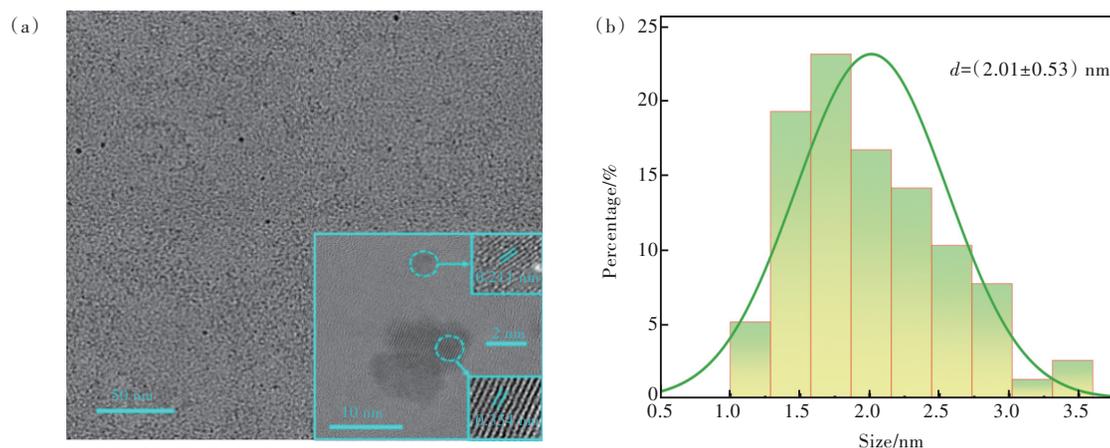


图 2 N-CQDs 的 TEM(a) 及粒径统计(b) 图

Fig.2 TEM, HRTEM images(a) and particle size distribution(b) of N-CQDs.

N-CQDs是包含 sp^2 碳团簇并具有部分缺陷的碳原

子晶格结构^[38]。

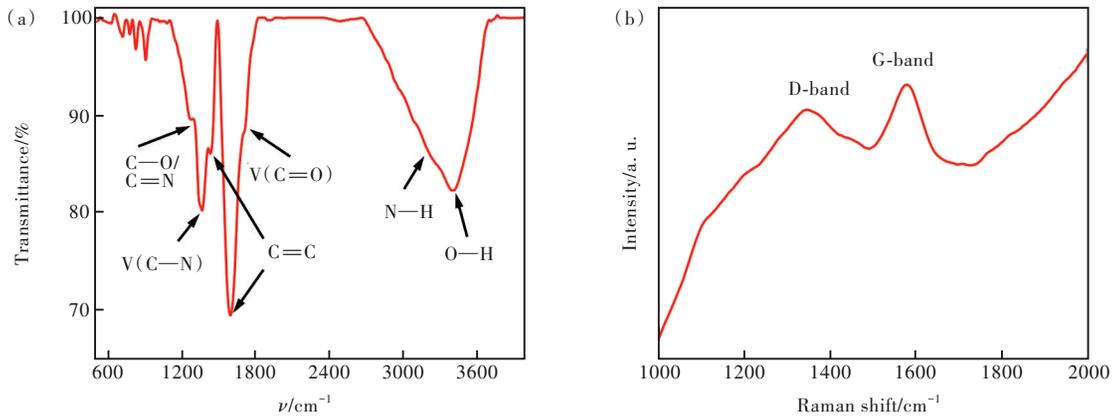


图3 N-CQDs的FTIR谱(a)和Raman光谱(b)

Fig.3 FT-IR (a) and Raman (b) spectra of N-CQDs

X射线光电子能谱仪(XPS)通常用来表征N-CQDs表面的元素类型和含量及原子所处化学环境等信息。图4(a)中N-CQDs的XPS全谱图有三个强峰,位置分别在532.0,400.0,285.0 eV附近,表明N-CQDs中主要含有O、N和C元素,通过计算每种元素的积分面积,得到C(61.23%)、N(6.48%)和O(31.69%)三种元素含量。图4(b)为N-CQDs的C1s高分辨谱图,可以看出C元素处

在C=C/C—C(284.28 eV)、C—N/C—O(286.24 eV)和C=O(288.08 eV)四种不同化学态^[39-40]。图4(c)是N-CQDs的N1s高分辨谱图,可以得出N元素分别以吡啶氮(399.28 eV)、吡咯氮(401.38 eV)和硝基芳烃氮(405.58 eV)三种化学态存在^[41-42]。图4(d)为N-CQDs的O1s谱图,O元素分别处在C=O(531.08 eV)、C—O/OH(532.58 eV)和—NO₂(534.98 eV)三种化学环境^[43]。结合

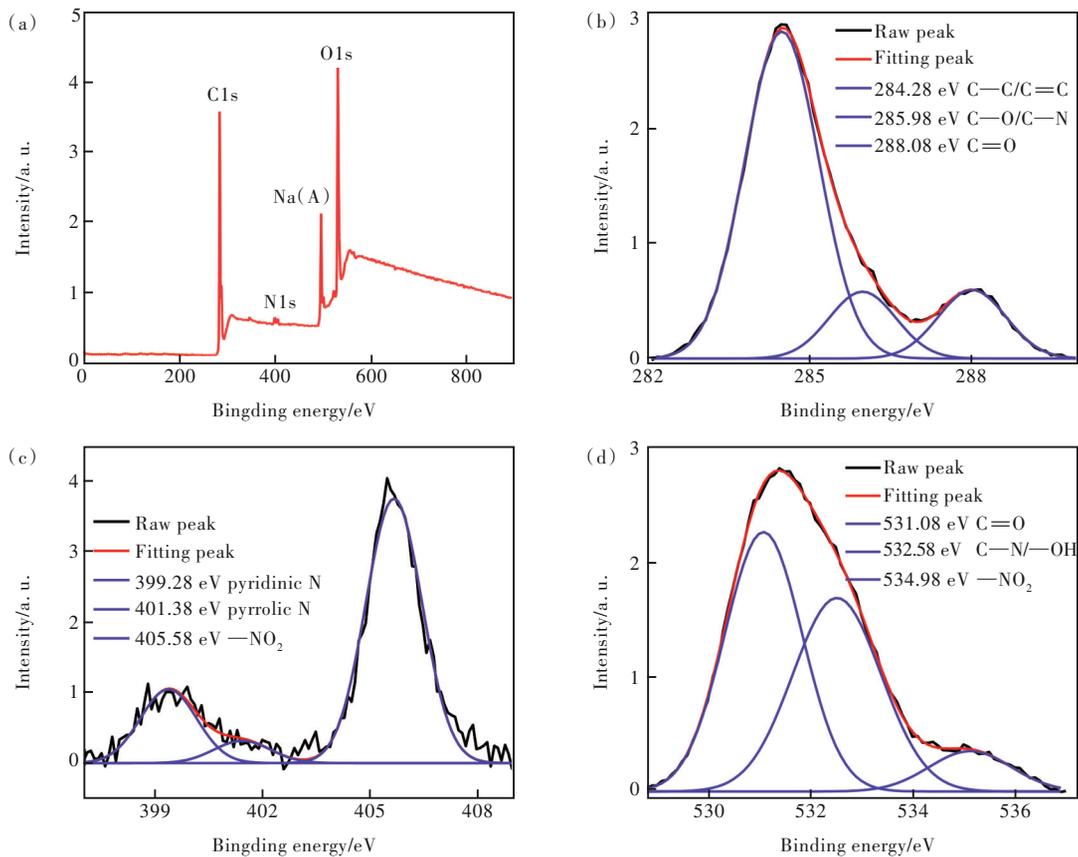


图4 N-CQDs的XPS全谱(a)、C1s谱(b)、N1s谱(c)、O1s谱(d)。

Fig.4 XPS wide energy spectrum(a), C1s(b), N1s(c), O1s(d) and their fitting curves of N-CQDs.

FT-IR 分析, XPS 结果表明, 该 N-CQDs 是以 C 元素为基本骨架, 并连有丰富的 O、N 元素, 主要以 C=C、C=O、C—O 和 $-\text{NO}_2$ 等官能团形式存在, C—O、 $-\text{NO}_2$ 等含氧官能团存在于 N-CQDs 表面, 使其具有良好的亲水性, 能够分散在水中长期不聚沉^[44]。N-CQDs 中氮含量明显高于 CPE, 这说明 CPE 经硝酸刻蚀后, N 元素被成功掺入 N-CQDs 中。N 元素的引入有效地调节了 N-CQDs 电子结构, 改善其物理化学性质, 优化 N-CQDs 多方面性能^[45-47]。

3.2 煤基碳量子点的光学性质

采用荧光光谱和紫外-可见吸收分光光度法分析了 N-CQDs 的光学特性。图 5(a) 是 N-CQDs

水溶液的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和荧光光谱, 从 UV-Vis 可以看出, N-CQDs 在紫外区出现很强的吸收峰, 且在可见光区有长拖尾现象, 287 nm 处特征吸收峰归于芳香族 C=C 键产生的 $\pi-\pi^*$ 跃迁以及 C=O 键的 $n-\pi^*$ 跃迁^[48-49]。N-CQDs 的荧光光谱在 340 nm 处有强激发峰出现, 以该波长进行激发, N-CQDs 在 556 nm 处出现最大荧光发射峰。图 5(a) 中插图显示 N-CQDs 溶液在 340 nm 紫外光辐照下发出黄绿色荧光, 在自然光下呈透明棕黄色。另外, N-CQDs 的吸收光谱和荧光发射光谱之间的重合非常小, 二者有较大的斯托克斯位移(Stokes), 材料的自吸收小, 可有效消除因自吸收导致的荧光猝灭, 从而提高检测精度^[50]。

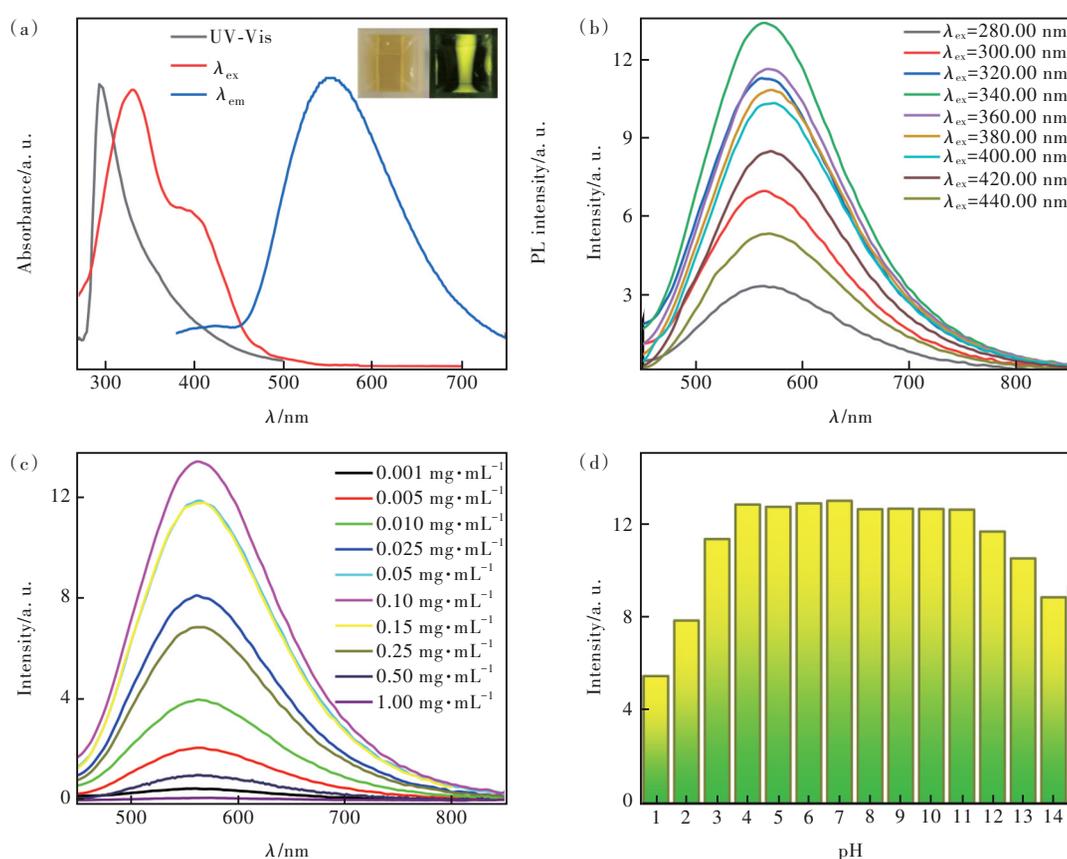


图 5 N-CQDs 溶液的紫外-可见吸收光谱、荧光激发和发射光谱(a), 不同激发波长下的荧光光谱(b), 不同浓度的荧光光谱(c), 340 nm 激发下不同 pH 的荧光光谱(d)。 (a) 中插图分别为自然光和 340 nm 紫外光下的照片。

Fig.5 (a) UV-Vis, fluorescence excitation, and emission spectra of the N-CQDs. (b) Fluorescence spectra with different excitation wavelengths. (c) Fluorescence spectra ($\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}$) at different concentrations. (d) Influence of pH on the fluorescence intensity ($\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}$). Insets in (a) are the photographs taken under daylight (left) and 340 nm UV light (right).

图 5(b) 是 N-CQDs 在 280~440 nm 激发波长下的荧光光谱。可以看出, N-CQDs 的发射峰强度随激发波长增加出现先增大后减小趋势, 340 nm 激发时荧光强度达到最大值。N-CQDs 的发射峰位置不随激发波长变化而改变, 说明 N-CQDs 发射

峰不具有激发波长依赖性。分析认为, 这是由于 N-CQDs 具有较均匀的粒径和相同的表面结构所致, 这与粒径具有较小的波动范围相吻合^[51]。图 5(c) 是 N-CQDs 溶液浓度为 0.001~1.00 mg/mL 的荧光光谱, 可以看出, 随着 N-CQDs 溶液浓度增

加,荧光发射峰的位置不变,但荧光强度出现先增加后减小的趋势,N-CQDs溶液浓度为0.10 mg/mL时荧光强度最大(以下离子检测实验中,均以该浓度进行实验)。这种现象一方面归因于N-CQDs溶液荧光发射光谱的短波长端与其吸收光谱的长波长端有部分重叠,当N-CQDs溶液浓度较大时,N-CQDs分子的荧光发射光谱被另一些分子吸收,导致N-CQDs溶液荧光强度降低,浓度越大荧光强度降低越显著。另一方面,N-CQDs溶液浓度较低时,荧光物质分子间相互作用较弱,荧光强度较高,随着浓度的增加,分子间的相互作用增强,这使得荧光物质更容易发生非辐射跃迁,从而导致荧光强度降低^[52-54]。图5(d)是不同pH值对N-CQDs溶液荧光强度的影响。可以看出,N-CQDs溶液荧光强度在 $4 \leq \text{pH} \leq 11$ 时基本保持不变。当 $1 \leq \text{pH} \leq 4$ 和 $11 \leq \text{pH} \leq 14$ 时,N-CQDs溶液的荧光强度随着酸性和碱性的增强急剧下降,酸碱浓度相同的情况下,酸性条件影响强于碱性。推

测认为,在 $\text{pH} \leq 4$ 时,N-CQDs表面的一COOH、一OH与 H^+ 形成氢键,N-CQDs表面的羧基质子化会诱导碳量子点聚集,导致N-CQDs的荧光强度下降。在较高的OH⁻存在下,N-CQDs表面的COOH被OH⁻中和,破坏N-CQDs表面官能团,导致荧光强度下降^[55]。

图6(a)为N-CQDs在不同浓度的NaCl和KCl溶液中荧光强度(F/F_0)变化情况。可以看出,NaCl和KCl浓度从0%增加到1%,N-CQDs溶液的荧光强度仍保持相对稳定,说明N-CQDs溶液具有较好的抗盐性;图6(b)为N-CQDs溶液在常温下储存0天、2个月、5个月和6个月时的荧光光谱,结果显示,不同存放时间的N-CQDs溶液荧光强度无明显改变,说明N-CQDs具有很好的稳定性。综上所述,采用硝酸氧化刻蚀CPE制备的N-CQDs具有较好的稳定性及抗盐性,这些特性表明其在离子识别、生物成像及传感器等领域具有很好的应用潜力。

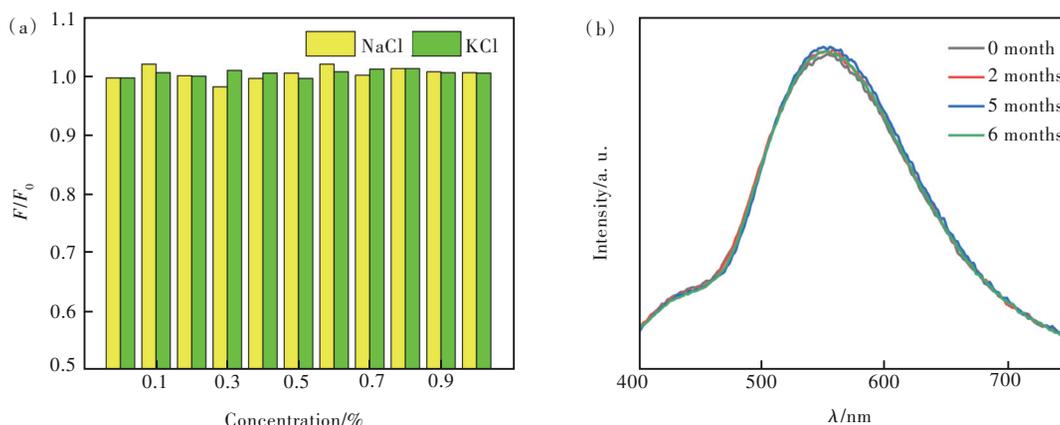


图6 (a)N-CQDs溶液在不同浓度NaCl和KCl溶液中的荧光光谱;(b)存放不同时长N-CQDs溶液的荧光光谱。

Fig.6 (a) Fluorescence intensity of different concentrations of NaCl and KCl solution of N-CQDS. (b) Fluorescence intensity of N-CQDs for different time.

3.3 碳量子点在离子识别上的应用

离子识别是碳量子点常见的应用领域之一。因N-CQDs溶液荧光强度在 $4 \leq \text{pH} \leq 11$ 变化很小,在进行离子识别过程中,调节天然水体至中性条件下进行。图7(a)为100 $\mu\text{mol/L}$ 不同类型阴离子(Cr(VI) 、 ClO^- 、 SeO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 MnO_4^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、 I^-)的N-CQDs溶液荧光强度 F/F_0 与空白样柱状图。可以看出,当 Cr(VI) 加入量为100 $\mu\text{mol/L}$ 时,N-CQDs溶液的荧光强度降为原来的76.56%,而其他离子则不具备使N-CQDs溶液荧光有效猝灭的性能,表明N-CQDs对 Cr(VI) 具有选择识别性。

在N-CQDs实际应用中,通常要考虑常见阴离子与 Cr(VI) 共存下对N-CQDs溶液荧光强度的影响。图7(b)是14种不同阴离子与 Cr(VI) 共存下的荧光强度 F/F_0 与空白样柱状图。可以看出,阴离子加入对N-CQDs溶液荧光强度无明显干扰,与之前的报道相比(表2),该N-CQDs溶液受其他阴离子干扰较小,且对 Cr(VI) 具有良好的选择识别能力,可以作为荧光传感器识别环境水中的 Cr(VI) 。

为了进一步评估N-CQDs溶液识别 Cr(VI) 的潜质,实验考察不同 Cr(VI) 浓度对N-CQDs溶液荧光猝灭的影响。图8(a)是不同浓度的 Cr(VI)

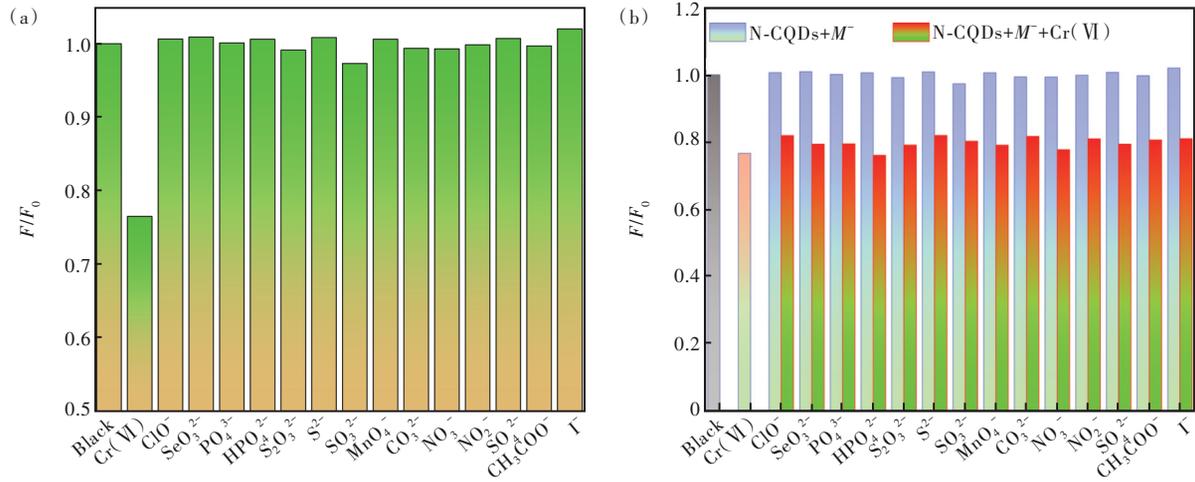


图 7 (a)不同阴离子存在下 N-CQDs 溶液的荧光强度;(b)不同阴离子与 Cr(VI)共存下 N-CQDs 溶液的荧光强度。
Fig.7 (a) Relative fluorescence intensity of N-CQDs in the presence of different anions(100 $\mu\text{mol/L}$). (b) Relative fluorescence intensity of N-CQDs for Cr(VI) coexisting with 100 $\mu\text{mol/L}$ of other anions.

表 2 不同方法检测 Cr(VI) 的比较

Tab. 2 Comparison of different methods for Cr(VI) detection

碳点类型	激发波长/nm	发射波长/nm	检测范围/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献
CDs	350	434	2~40	0.25	[1]
ACDs	350	430	0.5~100	0.034	[24]
N,S/C-dots	350	443	1~80	0.86	[26]
CG-CDs	340	420	5~200	4.16	[36]
N,S-CDs	378	468	2~100	0.068	[47]
N-CQDs	340	566	100~330	0.21	
N-CQDs	340	566	0~200	0.56	本研究

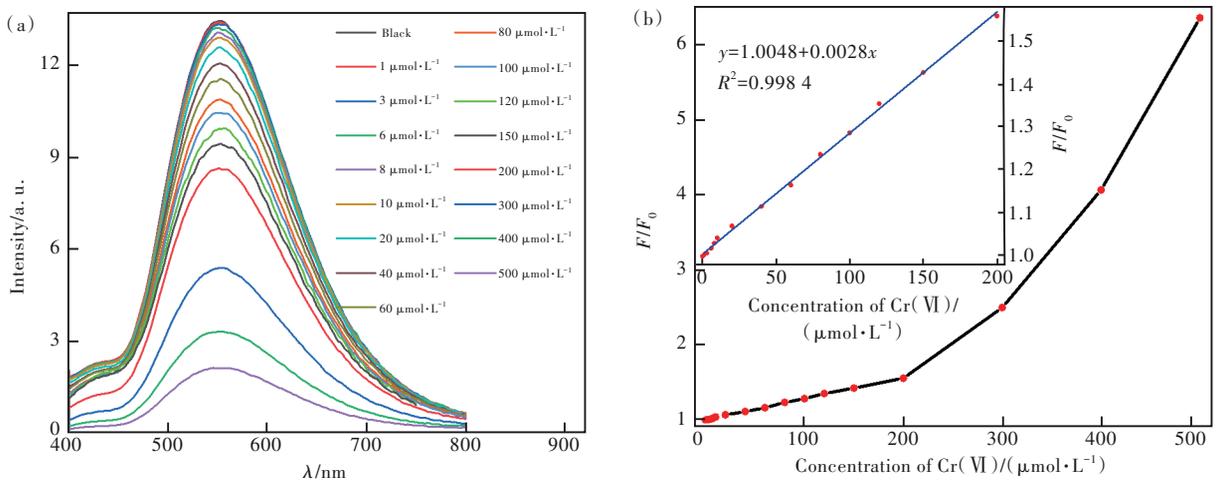


图 8 (a)不同 Cr(VI)浓度的 N-CQDs 溶液荧光光谱;(b) F_0/F 与 Cr(VI)浓度关系曲线,插图为 Cr(VI)浓度在 0~200 $\mu\text{mol/L}$ 范围内的线性拟合图。

Fig.8 (a) Fluorescence emission spectra of N-CQDs solution at different concentrations of Cr(VI) by 340 nm excitation wavelength. (b) Relationship between F_0/F and the concentration of Cr(VI), insets show a linear relationship within the range of 0~200 $\mu\text{mol/L}$.

溶液对 N-CQDs 溶液荧光强度的影响结果。可以看出,随着 N-CQDs 溶液中 Cr(VI)浓度的增加,荧

光强度逐渐降低,但 N-CQDs 溶液发射光谱位置和形状没有变化,说明 Cr(VI)对 N-CQDs 溶液荧

光有猝灭作用。图 8(b) 是 N-CQDs 溶液加入 Cr(VI) 离子前后 F_0/F 比值与 Cr(VI) 浓度关系曲线。添加 Cr(VI) 前后的相对荧光强度 F_0/F 与 Cr(VI) 浓度关系以 Stern-Volmer 方程表示:

$$F_0/F = 1 + K_s [Q], \quad (1)$$

其中 F_0 和 F 分别是 N-CQDs 溶液加入 Cr(VI) 前后的荧光强度, K_s 是 Stern-Volmer 方程猝灭常数, $[Q]$ 为猝灭剂 Cr(VI) 的浓度。

从图 8(b) 可以看出, N-CQDs 溶液的相对荧光强度比值随着 Cr(VI) 浓度增加而增大, 且在 $0 \sim 200 \mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系, 线性方程为 $y = 1.0048 + 0.0028x$, R^2 为 0.998 4, 其中 x 为 Cr(VI) 浓度。根据检出限(DOL)的计算式 $D = 3\delta/k$ (δ : N-CQDs 的空白标准偏差, k : 拟合曲线的斜率) 计算得到检出限为 $D = 0.56 \mu\text{mol/L}$, 低于 WHO 规定的限量值 $0.96 \mu\text{mol/L}$, 结果表明该碳量子点对 Cr(VI) 识别在较宽的浓度范围内都表现出较高的灵敏度。推测认为, 当 Cr(VI) 浓度在 $0 \sim 200 \mu\text{mol/L}$ 时, 可与 N-CQDs 表面的一COOH、一OH 或一NO₂ 等官能团发生稳定的配位关系; 当 Cr(VI) 浓度超过 $200 \mu\text{mol/L}$ 时, N-CQDs 表面官能团与 Cr(VI) 配位数发生改变, 导致曲线无法呈现出良好

的线性关系^[56-57]。

3.4 实际水样中 Cr(VI) 的识别

鉴于 N-CQDs 对 Cr(VI) 优异的识别性和抗干扰能力, 本研究以 N-CQDs 为荧光探针对春季海城河(HCH)水样与岫岩大洋河(DYH)水样中 Cr(VI) 含量进行定量研究。两种水样前处理方式相同, 均采用高速离心 ($10\ 000 \text{ r/min}$, 20 min) 及滤膜 ($0.22 \mu\text{m}$) 过滤。分别用 HCH 水与 DYH 水配置 0.10 mg/mL 的 N-CQDs 溶液, 荧光测试结果表明, 两种水样中 Cr(VI) 的含量低于荧光探针的检出限, 因此进行模拟添加检测实验。实验条件为: HCH 水样配置的 N-CQDs 溶液 Cr(VI) 浓度分别为 $40, 80, 120 \mu\text{mol/L}$, DYH 水样配置的 N-CQDs 溶液 Cr(VI) 浓度分别为 $60, 90, 120 \mu\text{mol/L}$ 。在 340 nm 激发波长下测定荧光光谱, 每组样品做 5 次平行分析, 计算加标回收率。经计算, 获得 HCH 水样加标回收率为 $96.08\% \sim 98.33\%$, DYH 水样的加标回收率为 $98.63\% \sim 104.47\%$, 二者的 RSDs 均小于 5% , 检测结果与电感耦合等离子体发射(ICP-OES)测量结果相近, 说明该检测方法具有良好精密度和准确度, 能够用于实际水样中 Cr(VI) 检测(浓度 $0 \sim 200 \mu\text{mol/L}$)。

表 3 N-CQDs 识别实际水样中 Cr(VI) ($n=5$, 置信度 95%)

Tab. 3 Determination of Cr(VI) in actual samples by N-CQDs ($n=5$, 95% confidence level)

Sample	Added/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Found/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	RSDs/%	Recovery/%	ICP-OES/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
HCH	40	38.43 ± 0.89	1.87	96.08	39.71
	80	78.41 ± 1.36	1.39	98.01	81.04
	120	117.99 ± 1.05	0.72	98.33	124.31
DYH	60	62.68 ± 1.24	1.59	104.47	63.83
	90	88.77 ± 1.05	0.96	98.63	87.92
	140	141.95 ± 1.31	0.74	101.39	144.85

3.5 碳量子点荧光猝灭机理探索

荧光猝灭是荧光分子表面基团与猝灭物质发生反应, 导致荧光强度降低或猝灭, 通常分为静态猝灭和动态猝灭。动态猝灭通常会降低碳量子点的荧光寿命, 而静态猝灭则不会导致碳量子点的荧光寿命发生明显变化。图 9 是 N-CQDs 溶液中加入 Cr(VI) 前后的荧光衰减曲线。经拟合计算后得到, 加入 Cr(VI) 前后的荧光寿命分别是 1.09 ns 和 1.10 ns , Cr(VI) 的加入对 N-CQDs 荧光寿命影响不大, 从而推断该猝灭过程属于静态猝灭^[26,58-61]。荧光猝灭的原因可能是 N-CQDs 表面一OH 和一COOH 等官能团与 Cr(VI) 形成不发光基

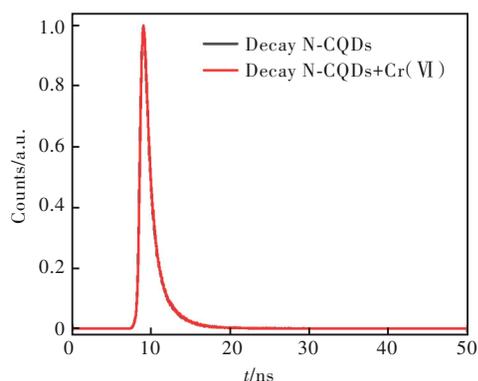


图 9 N-CQDs 溶液添加 Cr(VI) 前后的荧光衰减曲线
Fig.9 Fluorescence decay curves of N-CQDs before and after mixed with Cr(VI)

态复合物, 电子复合体在没有光子的情况下回到基态所致^[33]。

4 结 论

本文采用海拉尔褐煤热解萃取物为碳源, 5 mol/L 的 HNO₃ 为氮源, 采用一步水热法合成识别环境水中 Cr(VI) 的碳量子点材料。该 N-CQDs 发出明亮的黄色荧光, 并具有不依赖激发波长的发光特性。通过 TEM、XPS 和 FT-IR 表征, 发现 N-CQDs 分散均匀, 平均粒径为 2.01 nm, 表面含有碳、氮和氧三种元素, 并表现出良好的水溶性、稳定性和高荧光强度。基于 Cr(VI) 能够有效猝灭

N-CQDs 溶液荧光性能, 在 Cr(VI) 浓度为 0~200 μmol/L 时, 可建立了一种高灵敏度和选择性的 Cr(VI) 识别方法, 检出限为 0.56 μmol/L。HCH 与 DYH 河水加标回收实验表明, N-CQDs 能够用于实际水样中 Cr(VI) 的检测, 加标回收率 RSDs 为 96.08%~104.47%, 可以作为一种简单、快速、灵敏地识别 Cr(VI) 的新方法, 同时为褐煤的高附加值利用提供了新的应用方向。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230244>。

参 考 文 献:

- [1] WANG B G, LIN Y, TAN H, *et al.* One-pot synthesis of N-doped carbon dots by pyrolyzing the gel composed of ethanolamine and 1-carboxyethyl-3-methylimidazolium chloride and their selective fluorescence sensing for Cr(VI) ions [J]. *Analyst*, 2018, 143(8): 1906-1915.
- [2] GUO H, WU N, XUE R, *et al.* An Eu(III)-functionalized Sr-based metal-organic framework for fluorometric determination of Cr(III) and Cr(VI) ions [J]. *Microchim. Acta*, 2020, 187(7): 374.
- [3] KHAZAELI S, NEZAMABADI N, RABANI M, *et al.* A new functionalized resin and its application in flame atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction in water samples [J]. *Microchem. J.*, 2013, 106: 147-153.
- [4] SPANU D, MONTICELLI D, BINDA G, *et al.* One-minute highly selective Cr(VI) determination at ultra-trace levels: an ICP-MS method based on the on-line trapping of Cr(III) [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, 412: 125280.
- [5] AGRAWAL K, PATEL K S, SHRIVAS K, *et al.* On-site determination of tin in geological and water samples using novel organic reagent with iodide [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 164(1): 95-98.
- [6] ZHENG X C, REN S T, GAI Q X, *et al.* Carbon dot/carbon nitride composites fluorescent probe for the highly selective detection of Cr(VI) ions [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2020, 400: 112711.
- [7] HU C S, ZHU Y M, ZHAO X F, *et al.* On-off-on nanosensors of carbon quantum dots derived from coal tar pitch for the detection of Cu²⁺, Fe³⁺, and L-ascorbic acid [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, 250: 119325.
- [8] SONG S M, LIANG F, LI M L, *et al.* A label-free nano-probe for sequential and quantitative determination of Cr(VI) and ascorbic acid in real samples based on S and N dual-doped carbon dots [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2019, 215: 58-68.
- [9] XU X Y, RAY R, GU Y L, *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [10] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(24): 7756-7757.
- [11] WANG Q J, WANG G L, LIANG X F, *et al.* Supporting carbon quantum dots on NH₂-MIL-125 for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants under a broad spectrum irradiation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 467-468: 320-327.
- [12] ZHAO C, LIAO Z Z, LIU W, *et al.* Carbon quantum dots modified tubular g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic activity for carbamazepine elimination: mechanisms, degradation pathway and DFT calculation [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2020, 381: 120957.
- [13] 张艺, 邢晶晶, 孙思佳, 等. 绿色方法合成纳米碳点及对 Fe³⁺ 的特异性荧光检测 [J]. *发光学报*, 2020, 41(10): 1249-1254.

- ZHANG Y, XING J J, SUN S J, *et al.* Green synthesis of carbon nanodots and their application in specific fluorescence detection of Fe³⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(10): 1249-1254. (in Chinese)
- [14] POURREZA N, GHOMI M. Green synthesized carbon quantum dots from *Prosopis juliflora* leaves as a dual off-on fluorescence probe for sensing mercury (II) and chemet drug [J]. *Mater. Sci. Eng. : C*, 2019, 98: 887-896.
- [15] SABET M, MAHDAVI K. Green synthesis of high photoluminescence nitrogen-doped carbon quantum dots from grass *via* a simple hydrothermal method for removing organic and inorganic water pollutions [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 463: 283-291.
- [16] DOU J B, GAN D F, HUANG Q, *et al.* Functionalization of carbon nanotubes with chitosan based on MALI multicomponent reaction for Cu²⁺ removal [J]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, 136: 476-485.
- [17] SUN H Z, WU P Y. Tuning the functional groups of carbon quantum dots in thin film nanocomposite membranes for nanofiltration [J]. *J. Membr. Sci.*, 2018, 564: 394-403.
- [18] ZHAO D L, CHUNG T S. Applications of carbon quantum dots (CQDs) in membrane technologies: a review [J]. *Water Res.*, 2018, 147: 43-49.
- [19] 郭振振, 唐玉国, 孟凡渝, 等. 荧光碳量子点的制备与生物医学应用研究进展 [J]. *中国光学*, 2018, 11(3): 431-443.
- GUO Z Z, TANG Y G, MENG F Y, *et al.* Advances in preparation and biomedical applications of fluorescent carbon quantum dots [J]. *Chin. Opt.*, 2018, 11(3): 431-443. (in Chinese)
- [20] 何松杰, 张清梅, 张路鹏, 等. pH响应型碳点的荧光机制和生物医学应用 [J]. *发光学报*, 2022, 43(1): 137-151.
- HE S J, ZHANG Q M, ZHANG L P, *et al.* Fluorescence mechanism and biomedical applications of pH-responsive carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(1): 137-151. (in Chinese)
- [21] LIU Y S, LI W, WU P, *et al.* Hydrothermal synthesis of nitrogen and boron co-doped carbon quantum dots for application in acetone and dopamine sensors and multicolor cellular imaging [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2019, 281: 34-43.
- [22] BALAMURUGAN R, LIU J H, LIU B T. A review of recent developments in fluorescent sensors for the selective detection of palladium ions [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2018, 376: 196-224.
- [23] 鲁诗言, 于淑娟, 陈国全, 等. 氮、磷掺杂碳点的合成及在Pd²⁺传感中的应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(1): 53-60.
- LU S Y, YU S J, CHEN G Q, *et al.* Synthesis of nitrogen and phosphorus doped carbon dots and their application in Pd²⁺ sensing [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(1): 53-60. (in Chinese)
- [24] LI J F, LI P X, WANG D X, *et al.* One-pot synthesis of aqueous soluble and organic soluble carbon dots and their multifunctional applications [J]. *Talanta*, 2019, 202: 375-383.
- [25] FANG B, WANG P, ZHU Y J, *et al.* Basophilic green fluorescent carbon nanoparticles derived from benzoxazine for the detection of Cr(VI) in a strongly alkaline environment [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(14): 7377-7382.
- [26] CHEN J C, LIU J H, LI J Z, *et al.* One-pot synthesis of nitrogen and sulfur co-doped carbon dots and its application for sensor and multicolor cellular imaging [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, 485: 167-174.
- [27] QUANG N K, HIEU N N, BAO V V Q, *et al.* Hydrothermal synthesis of carbon nanodots from waste wine cork and their use in biocompatible fluorescence imaging [J]. *New Carbon Mater.*, 2022, 37(3): 595-602.
- [28] 许怡飞, 刘璐, 石士考, 等. 柿子叶制备碳量子点的光谱性质及对Fe³⁺的荧光探针 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(8): 2418-2422.
- XU Y F, LIU L, SHI S K, *et al.* Spectroscopic properties of carbon quantum dots prepared from persimmon leaves and fluorescent probe to Fe³⁺ ions [J]. *Spectrosc. Spectral Anal.*, 2022, 42(8): 2418-2422. (in Chinese)
- [29] 张睿哲, 李可可, 张凯博, 等. 煤基碳量子点/氮化碳复合材料制备及其光催化还原CO₂性能 [J]. *化工学报*, 2020, 71(6): 2788-2794.
- ZHANG R Z, LI K K, ZHANG K B, *et al.* Coal-based carbon quantum dots/carbon nitride composites for photocatalytic CO₂ reduction [J]. *CIESC J.*, 2020, 71(6): 2788-2794. (in Chinese)
- [30] THIYAGARAJAN S K, RAGHUPATHY S, PALANIVEL D, *et al.* Fluorescent carbon nano dots from lignite: unveiling the impeccable evidence for quantum confinement [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(17): 12065-12073.
- [31] LI Y H, SHI Y T, SONG X D, *et al.* Pitch-derived carbon quantum dots as fluorescent probe for selective and sensitive detection of ferric ions and bioimaging [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2021, 412: 113253.
- [32] ZHANG J J, LIU Q R, HE H, *et al.* Coal tar pitch as natural carbon quantum dots decorated on TiO₂ for visible light

- photodegradation of rhodamine B [J]. *Carbon*, 2019, 152: 284-294.
- [33] LIU X X, HAO J Y, LIU J H, *et al.* Green synthesis of carbon quantum dots from lignite coal and the application in Fe³⁺ detection [J]. *IOP Conf. Ser. : Earth Environ. Sci.*, 2018, 113: 012063.
- [34] SHARMA D K, DHAWAN H. Separative refining of coals through solvolytic extraction under milder conditions: a review [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, 57(25): 8361-8380.
- [35] SHEN T Y, JIA P Y, CHEN D S, *et al.* Hydrothermal synthesis of N-doped carbon quantum dots and their application in ion-detection and cell-imaging [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, 248: 119282.
- [36] WANG H T, LIU S, XIE Y S, *et al.* Facile one-step synthesis of highly luminescent N-doped carbon dots as an efficient fluorescent probe for chromium(VI) detection based on the inner filter effect [J]. *New J. Chem.*, 2018, 42(5): 3729-3735.
- [37] IANNAZZO D, PISTONE A, SALAMÒ M, *et al.* Graphene quantum dots for cancer targeted drug delivery [J]. *Int. J. Pharm.*, 2017, 518(1-2): 185-192.
- [38] 徐艳梅, 潘志彦, 胡浩权. 利用拉曼光谱研究大柳塔煤热解焦结构及其燃烧性能 [J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(11): 1656-1666.
- XU Y M, PAN Z Y, HU H Q. Study on structure and combustion performance of Daliuta coal pyrolysis char by Raman spectroscopy [J]. *J. Fuel Chem. Technol.*, 2021, 49(11): 1656-1666. (in Chinese)
- [39] DING H, ZHOU X X, QIN B T, *et al.* Highly fluorescent near-infrared emitting carbon dots derived from lemon juice and its bioimaging application [J]. *J. Lumin.*, 2019, 211: 298-304.
- [40] KURNIAWAN D, CHIANG W H. Microplasma-enabled colloidal nitrogen-doped graphene quantum dots for broad-range fluorescent pH sensors [J]. *Carbon*, 2020, 167: 675-684.
- [41] KUMAR S, AZIZ S T, GIRSHEVITZ O, *et al.* One-step synthesis of N-doped graphene quantum dots from chitosan as a sole precursor using chemical vapor deposition [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(4): 2343-2349.
- [42] LIU F J, WEI X Y, GUI J, *et al.* Characterization of organonitrogen species in Xianfeng lignite by sequential extraction and ruthenium ion-catalyzed oxidation [J]. *Fuel Process. Technol.*, 2014, 126: 199-206.
- [43] NIE H, LI M J, LI Q S, *et al.* Carbon dots with continuously tunable full-color emission and their application in ratiometric pH sensing [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(10): 3104-3112.
- [44] HAN Y, SHI L M, LUO X L, *et al.* A signal-on fluorescent sensor for ultra-trace detection of Hg²⁺ via Ag⁺ mediated sulfhydryl functionalized carbon dots [J]. *Carbon*, 2019, 149: 355-363.
- [45] OU S F, ZHENG Y Y, LEE S J, *et al.* N-doped carbon quantum dots as fluorescent bioimaging agents [J]. *Crystals*, 2021, 11(7): 789.
- [46] GUO Q, FENG J G, LIU H Y, *et al.* Underlying electrochemical activity mechanisms on tunable electronic structures of graphene quantum dots doped with nitrogen and sulfur heteroatoms [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, 167(16): 166518.
- [47] 周叶红, 刘竞, 刘洋, 等. N、S共掺杂碳点的制备及其对 Cr⁶⁺ 的检测 [J]. *实验室研究与探索*, 2022, 41(7): 11-17.
- ZHOU Y H, LIU J, LIU Y, *et al.* Preparation of N and S co-doped carbon dots and its detection of Cr⁶⁺ [J]. *Res. Explor. Lab.*, 2022, 41(7): 11-17. (in Chinese)
- [48] ANAND S R, BHATI A, SAINI D, *et al.* Antibacterial nitrogen-doped carbon dots as a reversible “Fluorescent Nano-switch” and fluorescent ink [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(1): 1581-1591.
- [49] 黄贺, 李春光, 施展, 等. 酪氨酸微波水热法制备碳点及其在 Fe³⁺ 检测和荧光标记方面的应用 [J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(8): 1579-1585.
- HUANG H, LI C G, SHI Z, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of carbon dots based on tyrosine and their application in ion detection and bioimaging [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2019, 40(8): 1579-1585. (in Chinese)
- [50] 郝梓帆, 袁方龙, 王子飞, 等. 基于碳量子点的稳定高效全色随机激光 [J]. *化学学报*, 2018, 76(6): 460-466.
- XI Z F, YUAN F L, WANG Z F, *et al.* Highly efficient and stable full-color random lasing emission based on carbon quantum dots [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2018, 76(6): 460-466. (in Chinese)
- [51] 郭颖, 李午戌, 刘洋. 碳点的性质及其在化学发光分析中的研究进展 [J]. *应用化学*, 2016, 33(6): 624-632
- GUO Y, LI W W, LIU Y. Carbon dots and their research progress in chemiluminescence analysis [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2016, 33(6): 624-632. (in Chinese)
- [52] 高春波, 景晓霞, 彭邦华. 分析化学分析方法的原理及应用研究 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2018.

- GAO C B, JING X X, PENG B H. *Fengxi Huaxue Fenxi Fangfa de Yuanli Ji Yingyong Yanjiu* [M]. Beijing: China Textile Press, 2018. (in Chinese)
- [53] 郝丽娟, 王婷, 董国华, 等. 基于玉米淀粉制备绿色碳量子点及氢离子/氢氧根离子调节荧光开关性能 [J]. 应用化学, 2021, 38(2): 202-211.
- HAO L J, WANG T, DONG G H, *et al.* Preparation of green carbon quantum dots from corn starch and hydrogen ion/hydroxyl ion regulated fluorescent switch performance [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2021, 38(2): 202-211. (in Chinese)
- [54] 乔荫颇, 张攀, 殷海荣, 等. Dy³⁺掺杂硼酸盐玻璃的制备、表征及发光特性 [J]. 发光学报, 2016, 37(8): 948-954.
- QIAO Y P, ZHANG P, YIN H R, *et al.* Preparation, characterization and luminescence properties of Dy³⁺ doped borate glasses [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(8): 948-954. (in Chinese)
- [55] PANG S B, ZHANG Y, WU C K, *et al.* Fluorescent carbon dots sensor for highly sensitive detection of guanine [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2016, 222: 857-863.
- [56] 任世明, 郑祖阳, 韩春晖, 等. 碱木质素碳点的制备及对 Fe³⁺检测性能研究 [J]. 中国造纸, 2022, 41(4): 38-46.
- REN S M, ZHENG Z Y, HAN C H, *et al.* Preparation of alkali lignin carbon dots and study on Fe³⁺ detection performance [J]. *China Pulp Paper*, 2022, 41(4): 38-46. (in Chinese)
- [57] 曲可琪, 尤月, 程扬, 等. 香菇碳量子点的制备及其对 Fe³⁺的响应 [J]. 功能材料, 2019, 50(9): 09215-09220.
- QU K Q, YOU Y, CHENG Y, *et al.* Preparation of carbon quantum dots derived from mushroom and their response to Fe³⁺ [J]. *J. Funct. Mater.*, 2019, 50(9): 09215-09220. (in Chinese)
- [58] SHAH H, XIN Q, JIA X R, *et al.* Single precursor-based luminescent nitrogen-doped carbon dots and their application for iron (III) sensing [J]. *Arabian J. Chem.*, 2019, 12(7): 1083-1091.
- [59] 李庆芝, 周奕华, 陈袁, 等. 比率型碳点荧光传感器检测机理与应用研究进展 [J]. 发光学报, 2020, 41(5): 579-591.
- LI Q Z, ZHOU Y H, CHEN Y, *et al.* Research progress on detection mechanism and application of carbon dots-based ratiometric fluorescence sensor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(5): 579-591. (in Chinese)
- [60] CHEN Q, ZHU P P, XIONG J, *et al.* A new dual-recognition strategy for hybrid ratiometric and ratiometric sensing perfluorooctane sulfonic acid based on high fluorescent carbon dots with ethidium bromide [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2020, 224: 117362.
- [61] 杨振华, 孙宣森, 张月霞, 等. 氮硫共掺杂碳点的制备及其对牛奶中土霉素的检测 [J]. 应用化学, 2022, 39(9): 1382-1390.
- YANG Z H, SUN X S, ZHANG Y X, *et al.* Preparation of nitrogen sulfur co-doped carbon dots with nitrogen sulfur and the application for detection of oxytetracycline in milk [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2022, 39(9): 1382-1390. (in Chinese)



闫立东(1980-),男,辽宁鞍山人,博士,讲师,2023年于辽宁科技大学获得博士学位,主要从事洁净煤技术、煤基碳量子点合成与应用研究。
E-mail: Ustl.cn@163.com



赵雪飞(1956-),男,辽宁鞍山人,博士,教授,博士生导师,2011年于大连理工大学获得博士学位,主要从事煤焦油深加工及煤基新型炭材料的制备与应用研究。
E-mail: zhao_xuefei@163.com



朱亚明(1989-),男,安徽安庆人,博士,副教授,博士生导师,2017年于辽宁科技大学获得博士学位,主要从事煤沥青基炭微观结构的调控、沥青基炭功能材料和复合材料的制备与应用研究。
E-mail: zhuyaming0504@163.com