

比率荧光碳点对部分水解聚丙烯酰胺精准识别与降解

施伟光^{1*}, 孙晓静¹, 邵丹阳², 李昌升¹, 董彪^{2*}

(1. 东北石油大学 多资源协同陆相页岩油绿色开采全国重点实验室 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318;

2. 吉林大学 集成光电子学国家重点实验室 电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 以L-色氨酸、叶酸和氯化铜为原料,采用自下而上的方法水热合成了特异性识别部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)的铜掺杂碳点(Cu-CDs)。采用透射电子显微镜、X射线光电子能谱和稳态瞬态荧光光谱等表征方法对碳点结构、HPAM识别机制与降解性能进行了研究。结果表明,Cu-CDs的量子产率为60%,具有抗离子干扰特性,特异性识别水中的HPAM。在1~1000 mg/L范围内,Cu-CDs的比率荧光强度(I_{360}/I_{450})和HPAM浓度呈现良好的线性关系,最低检测限为0.27 mg/L。经365 nm紫外光照射2 h,Cu-CDs催化HPAM的降解率为78%,而且经过5个降解循环后,仍保持较高的降解率(67%),展现出优异的光催化稳定性。本研究为精准识别与降解HPAM,实现高效的污染物处理提供了一种可行策略。

关键词: 比率荧光碳点; 部分水解聚丙烯酰胺; 特异性识别; 光催化降解

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240311 CSTR: 32170.14.CJL.20240311

Radiometric fluorescent carbon dots for detection and degradation of partially hydrolyzed polyacrylamide

SHI Wei-guang^{1*}, SUN Xiao-jing¹, SHAO Dan-yang², LI Chang-sheng¹, DONG Biao^{2*}

(1. State Key Laboratory of Continental Shale Oil, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Authors, E-mail: sswugg2003@126.com; dongb@jlu.edu.cn

Abstract: Copper-doped carbon dots (Cu-CDs) were fabricated through bottom-up hydrothermal method based on L-tryptophan, folic acid and copper chloride. Characterization of the carbon dots' structure, HPAM recognition mechanism, and degradation performance were conducted using transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and steady-state transient fluorescence spectroscopy. As a result, Cu-CDs exhibited a high quantum yield of 60%, proving capable of anti-ion interference and specific recognition of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) in water. The fluorescence intensity ratio (I_{360}/I_{450}) of Cu-CDs displayed a strong linear correlation with HPAM concentration from 1 to 1000 mg/L, with a remarkable detection limit of 0.27 mg/L. The degradation of HPAM achieved a rate of 78% within 2 hours under 365 nm ultraviolet irradiation, showcasing the efficacy of Cu-CDs. Even after 5 cycles, Cu-CDs retained their high degradation efficiency (67%), underscoring their exceptional photocatalytic stability. This study presents a practical approach for the precise detection and degradation of HPAM, offering promise for the effective treatment of pollutants.

Key words: radiometric fluorescent carbon dots; HPAM; specific recognition; photocatalytic degradation

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 黑龙江省省属本科高校优秀青年教师基础研究支持计划重点项目(YQJH2024036); 吉林省卫生厅项目(ZYX-WST2021061)资助

Supported by Program for Young Talents of Basic Research in Universities of Heilongjiang Province (YQJH2024036); Project of Jilin Provincial Department of Health (ZYXWST2021061)

1 引 言

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)作为一种线型水溶性高分子化合物,不仅在污水处理方面得到广泛应用^[1],还在油田聚合物驱油提高采收率中发挥至关重要的作用^[2]。然而,HPAM自然降解产生有毒的丙烯酰胺单体,具有致癌性、诱变性和致畸性,对人类健康构成威胁并危害生态系统^[3]。HPAM也会造成油田采出水净化困难,影响水质^[4]。因此,研究既能高效、准确地检测识别HPAM,又能去除HPAM残留的综合体系,对有效解决环境污染问题至关重要。

通常,采用色谱分离、比浊法、淀粉-碘化镉比色法和测试总有机碳法来确定水中HPAM的浓度^[5]。然而,HPAM溶液的粘度、均匀性和色度都会受到离子强度的影响,降低测试的精度。在处理环境中残留的HPAM方面,铁和乙二胺四乙酸,8 h去除率达到66%^[6];ZnO纳米棒对HPAM采出水实现光催化降解,6 h内去除51%^[7]。但上述方法只能单一的检测或降解HPAM,在实际检测或去除污染物的过程中会受到环境的物理、化学因素的限制。因此,如何兼顾检测和降解水环境中HPAM的研究是具有学术和应用价值的挑战。

碳量子点(CDs)具有可调谐发射光学特性,成本低,环境友好等特点^[8]。近年来,研究CDs的两个或多个发射波长的荧光强度比,可有效消除温度、浓度等影响,获得可靠、灵敏的信号,在化学传感方面大放异彩^[9]。Yan设计了氮掺杂碳点/银纳米簇荧光探针检测Cu²⁺,在0~60 μM范围内,荧光强度比(I₆₆₅/I₄₅₅)与Cu²⁺浓度呈线性关系,最低检测限0.13 μM^[10]。比率荧光碳点还可实现在体内和体外选择性检测L-赖氨酸和pH^[11]。同时,碳点直接吸收光能产生电子和空穴,发生化学转化降解有机污染物^[12]。例如,Aggarwal发现光活性碳点电子空穴可用于光降解有机染料结晶紫^[13]。然而,利用比率荧光碳点用于精准识别并光催化降解HPAM方面的研究尚无任何报道。

本文以L-色氨酸、叶酸和氯化铜为原料,采用自下而上的方法水热合成了具有双荧光发射特性的铜掺杂碳点(Cu-CDs),荧光量子产率为60%。随着HPAM的浓度上升,该荧光探针的发射波长在360 nm处的荧光强度略有降低,450 nm处的荧光强度稳定降低,形成一种比率型的荧光响应,且具有抗离子干扰能力。荧光寿命和紫外

吸收光谱结果证明该比率荧光探针以静态猝灭的方式实现对HPAM的传感。同时Cu-CDs具有光催化降解HPAM的性能,2 h降解率可达78%,经过5次循环后,Cu-CDs仍具有良好的催化性能。该比率荧光碳点具备光学稳定性、抗离子干扰能力,可高效检测与降解HPAM,在解决其残留物环境污染方面具有潜在的应用价值。

2 实 验

2.1 实验仪器和试剂

实验仪器:透射电子显微镜(TEM):Tecni-aiG2F20S-Twin,美国FEI公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):TENSOR27,德国布鲁克公司;荧光分光光度计:LS55,美国Perkin-Elmer公司;紫外可见吸收光谱仪(UV-Vis)0:UV-2700i,日本岛津公司;X射线光电子能谱仪(XPS):ESCALAB 250,赛默飞世尔科技公司;稳态瞬态荧光光谱仪:Quanta Master 8000,加拿大HORIBA公司;光化学反应仪:ZQ-GHX-V,上海争巧科学仪器有限公司。

实验试剂:L-色氨酸(L-Trp, AR)、氯化铜(AR)、叶酸(FA, AR)、二氯化镍(AR)、氯化钙(AR)、二氯化镉(AR)、氯化汞(AR)、三氯化铁(AR)、氯化铝(AR)、三氯化铬(AR)、二氯化钴(AR)、二氯化锰(AR)、氯化钠(AR)、硫酸钠(AR)、碳酸钠(AR)、碳酸氢钠(AR)、硅酸钠(AR)均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。部分水解聚丙烯酰胺(重均分子量2000万,水解度为22%)来自大庆油田。

2.2 Cu-CDs比率荧光探针的制备

将0.1 g L-色氨酸、0.05 g叶酸和0.05 g氯化铜溶解于15 mL去离子水中。将混合溶液置于高压反应釜中,在180 °C下反应8 h。将所得溶液置于离心机离心10 min(10000 r/min),收集上清液,通过截留分子量为1000 Da的透析膜纯化24 h,得到碳点溶液。将碳点溶液冷冻干燥,得到淡黄色固体粉末,置于4 °C冰箱中保存。采用相同的方法合成了未掺杂铜CDs,为对比实验备用。

2.3 HPAM检测

采用10 mg/L的Cu-CDs溶液与不同浓度(1-1000 mg/L)的HPAM溶液同体积充分混合,测定溶液在300 nm激发波长下的荧光发射强度。

2.4 光催化降解HPAM

暗室条件下,利用玻璃材质的光化学反应仪

研究 HPAM 的紫外光催化降解过程。取 10 mL Cu-CDs 溶液 (1000 mg/L), 与 90 mL HPAM 溶液 (1000 mg/L) 混合, 置于 25 °C 恒温水浴中搅拌 20 min。再将溶液置于光化学反应仪, 采用 200 W, 365 nm 紫外光催化降解反应 2 h, 每隔 10 min 取 5 mL 溶液, 离心 10 min 后进行 UV-Vis 光谱测试, 与反应前溶液的光谱结果对比, 并通过测试 HPAM 粘度进一步检验 HPAM 降解率。降解率 D 是采用 HPAM 溶液光照前后, 在 210 nm 处所测吸光度计算得到:

$$D = \left[1 - \left(\frac{A_t}{A_0} \right) \right] \times 100\%$$

式中 A_t 是在光照过程中 HPAM 溶液的吸光度; A_0 是 HPAM 溶液的初始吸光度。

循环降解实验共 5 次, 每次降解实验结束后, 通过离心干燥回收碳点, 进行下一次降解实验。

3 结果与讨论

3.1 Cu-CDs 的结构表征

TEM 图片显示 Cu-CDs 为无明显界限的球形纳米颗粒, 粒径范围为 2~6 nm, 平均粒径 4.49 nm。高分辨插图说明 Cu-CDs 内部存在晶格衍射条纹, 间距约为 0.20 nm, 与石墨化碳核的 (100) 晶面一致 (图 1)。

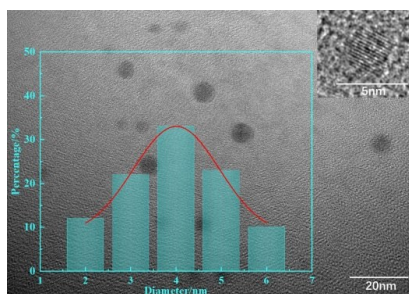


图 1 Cu-CDs 透射电子显微镜图片

Fig.1 TEM image for Cu-CDs

FT-IR 结果表明 Cu-CDs 表面存在特征官能团。1660 cm^{-1} 和 1616 cm^{-1} 的吸收峰分别属于酰胺基团的 C=O 和石墨烯化 C=C 的伸缩振动峰, 1581 cm^{-1} 特征峰归为 N-H 的弯曲振动峰, 表明 Cu-CDs 表面存在酰胺基团; 740 cm^{-1} 特征峰为铜与羰基氧络合键的伸缩振动。因此, Cu-CDs 表面的氨基、羧基与铜的络合作用促进了掺杂^[14]; 同时, 与未掺杂 CDs 相比, Cu-CDs 在 1118 cm^{-1} 处 C-O 基团的吸收峰降低, 也证明是铜和氧络合作用的结果 (图 2)。

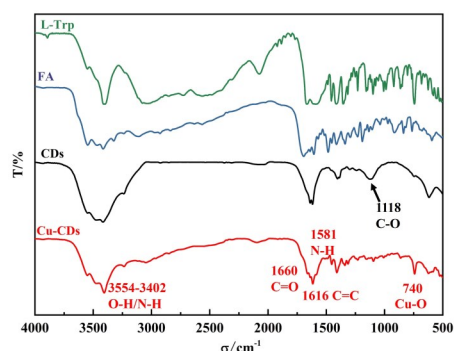


图 2 L-Trp, FA, CDs 和 Cu-CDs 红外光谱图

Fig.2 FT-IR images of L-Trp, FA, CDs and Cu-CDs

如图 3 所示, 未掺杂 CDs 的 O1s 谱中存在 C-O/C-OH (530.90 eV) 和 C=O (532.40 eV) 的两种结合方式, 而掺杂后的碳点中氧发生失电子倾向, 与铜络合成键, 导致 Cu-CDs 的 O1s 谱中 C-O (532.09 eV) 和 C=O (533.89 eV) 两个峰的结合能升高, 证明铜是通过与氧成键的方式进行掺杂的。同时, $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu}^+ 2p_{1/2}$ 的结合能分别约为 932.5 eV 和 952.7 eV, 表明掺杂的 Cu 离子存在两种氧化态。位于 944 eV 和 968 eV 的结合能分别代表两种氧化态 Cu 离子的卫星峰^[15]。 Cu^{2+} 和 Cu^+ 分别赋予了 Cu-CDs 的络合能力和活性位点, 增强其电子转移能力, 是 Cu-CDs 识别 HPAM 和光催化性能的动力源泉。

3.2 Cu-CDs 的荧光性质

UV-Vis 光谱可知, Cu-CDs 有两处特征吸收峰 (300 nm, 330 nm), 分别属于碳化内核共轭 C=C 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和碳点表面胺基交联和羰基聚集 C=O/C=N 的 $n-\pi^*$ 跃迁。因此, Cu-CDs 呈现 300 nm 和 350 nm 双激发波长的特性, 300 nm 处的最强激发波长对应的双发射波长 (360 nm, 450 nm), 最佳发射波长为 450 nm (图 4, 图 S1)。

将 Cu-CDs 与用不同原料合成的碳点进行荧光强度比较, Cu 掺杂使 CDs 在 450 nm 处的荧光强度明显升高 (图 5), 可能是 Cu 掺杂改变了原有的能级结构, 增强了两种价态 Cu 离子的电子转移能力, 从而提高了荧光发射强度^[16]。硫酸奎宁作为参比物, 计算 Cu-CDs 在 300 nm 激发下的量子产率为 60%^[17]。同时, 我们研究了 pH 值对 Cu-CDs 稳定性的影响。结果表明, Cu-CDs 在 pH = 4 时荧光强度最大, 在 pH ≥ 10 或 pH ≤ 2 时, Cu-CDs 表面酰胺基团可能会发生水解, 表面态破坏, 荧光强度大幅度下降。因此, Cu-CDs 的 pH 适用范围为 4 ~ 8 (图 S2)。

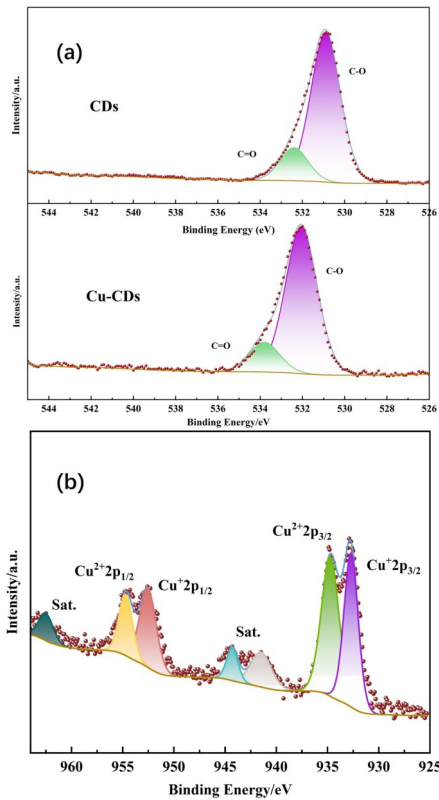


图3 (a) Cu-CDs和CDs的O1s高分辨XPS谱图

Fig.3 (a) O1s XPS spectra of Cu-CDs and CDs

(b) Cu-CDs的Cu2p高分辨XPS谱图

(b) Cu2p XPS spectra of Cu-CDs

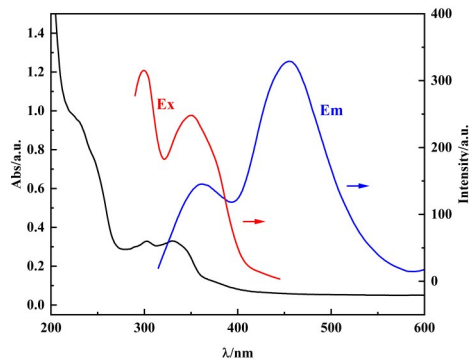


图4 Cu-CDs的紫外吸收光谱、荧光激发和发射光谱

Fig.4 UV-Vis spectra, fluorescence excitation spectra and emission spectra of Cu-CDs

3.3 Cu-CDs对HPAM的特异性识别

HPAM水溶液为弱碱性,因此选择pH=8测试Cu-CDs对HPAM的传感识别能力。如图6所示,随着 $c_{(\text{HPAM})}$ 升高,Cu-CDs在360 nm处的荧光强度略有降低,在450 nm处的荧光强度逐渐降低,这说明Cu-CDs是适合检测识别HPAM的比率荧光探针。结果表明,在1-1000 mg/L范围内, I_{360}/I_{450} 与 $c_{(\text{HPAM})}$ 呈现线性关系($R^2=0.9927$),线性拟合方程

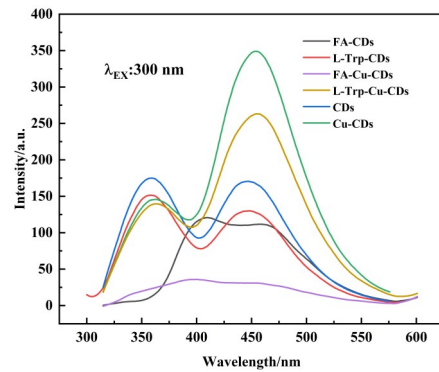
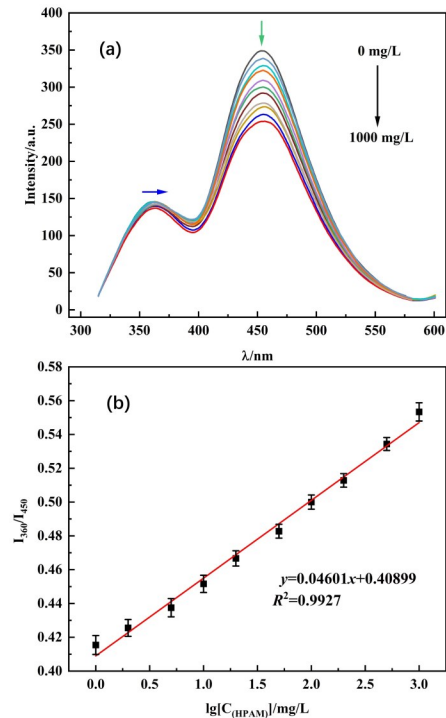


图5 Cu-CDs与对比物的荧光发射光谱

Fig.5 Fluorescence emission spectra of Cu-CDs and controls

为: $I_{360}/I_{450}=0.04601x+0.40899$,最低检测限为0.27 mg/L(信噪比 $S/N=3$, σ 标准差为0.1267, s 为校准曲线的斜率)(图6b)。同时,Cu-CDs结合HPAM后,在24 h内,比率荧光强度几乎不变,证明该碳点对HPAM的识别稳定性非常好(图S3)。

图6 (a) Cu-CDs随HPAM浓度变化的荧光光谱;(b) I_{360}/I_{450} 与HPAM浓度变化的线性关系Fig.6 (a) Fluorescence spectra of Cu-CDs V.S. HPAM concentration; (b) Linear relationship between I_{360}/I_{450} and HPAM concentration

为了验证Cu-CDs的实用性,本文研究了500 μM 不同金属阳离子(Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+})和阴离子(Cl^- 、 HCO_3^- 、

CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 SiO_3^{2-})的检测干扰性。结果表明Cu-CDs本身的荧光强度没有明显变化,在加入HPAM后,Cu-CDs的荧光强度稳步下降,具有良好的抗离子干扰能力(图7)。同时,我们验证了Cu-CDs对含有酰胺基团的聚酰胺胺(0.5代、1.0代、2.0代)和含有胺基的聚乙烯亚胺作为干扰物质的识别能力(图S4,图S5)。结果表明,上述物质在200-300 nm范围有较宽的紫外吸收带,与Cu-CDs在300 nm处的最大激发波长有重叠区间,存在屏蔽效应,识别后碳点再370 nm和460 nm处荧光强度均大幅度降低。与HPAM相比,其荧光发射波长分别发生了10 nm红移,双峰下降比率与较大,这说明即使具有相同的氨基基团,分子结构上存在差别,比率荧光探针Cu-CDs对HPAM的识别仍然特是异性的。

另外,将比率荧光Cu-CDs与其他检测HPAM的方法(总有机碳法、氮消解法、淀粉-碘化镉法、比浊法、比浊法、凝胶渗透色谱法)进行比较(表S1),Cu-CDs具有更宽的检测范围(1-1000 mg/L)和更低的检测限(0.27 mg/L),证明Cu-CDs是当前检测HPAM的最佳传感器。

3.4 Cu-CDs对HPAM的传感机理

荧光寿命变化可以判断碳点的猝灭方式和HPAM传感机制。Cu-CDs荧光寿命为17.61 ns,Cu-CDs + HPAM荧光寿命为17.64 ns,HPAM没有引起荧光寿命变化,属于静态猝灭^[18](图8a)。UV-Vis光谱表明,HPAM导致碳点在300 nm处C=C吸收峰强度上升且蓝移,在330 nm处C=O/C=N的吸收峰强度明显下降(图8b)。此外,Cu-CDs的Zeta电位为+20.6 mV,HPAM的Zeta电位为-27.9 mV,二者混合体系Zeta电位变为-8.6 mV,说明HPAM与Cu-CDs发生了静电中和作用。因此,体系形成了新的非荧光络合物,荧光强度降低,进一

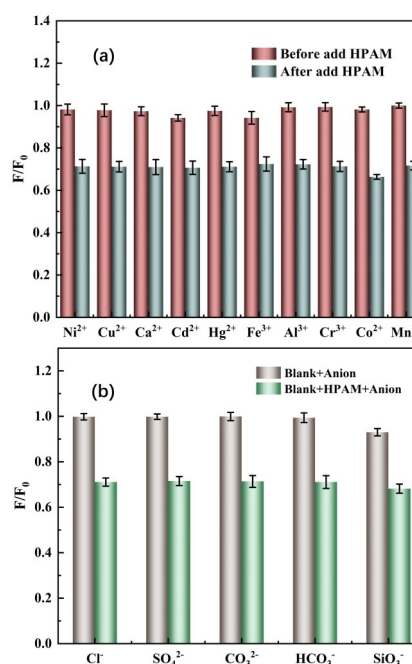


图7 抗干扰性能测试(a)金属阳离子和(b)阴离子
Fig.7 Anti-interference test (a) metal ions, and (b) anions
步证实了静态猝灭的传感机制^[19]。

3.5 真实水样检测

采用标准加入法(HPAM浓度5,10和30 mg/L)对大庆市自来水和黎明湖水进行荧光识别检测。结果表明,HPAM的回收率为99.83%~102.8%,相对标准偏差范围0.95%~1.65%(表1)。Cu-CDs作为一种新型的纳米传感器,可应用于真实水样中HPAM的检测。

3.6 Cu-CDs对HPAM的光催化降解

采用UV-Vis光谱,检测 $C_{(\text{HPAM})}$ 随时间的变化来研究催化降解过程及降解率。如图9所示,Cu-CDs催化HPAM的降解率比空白样显著增加,HPAM在2小时内降解率为78%,这可归因于石墨/吡啶N和 Cu^{2+} 的快速电子转移的协同效应^[20]。此外,同时采用UV-Vis光谱和溶液粘度法监测催

表1 真实水样检测

Tab. 1 Real water sample testing

水样	添加量 (mg/L)	检测结果 (mg/L)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%, n=5)
自来水	0	-	-	-
	5	5.14	102.8	1.65
	10	10.08	100.8	1.21
	30	29.95	99.83	0.98
黎明湖水 ^a	0	-	-	-
	5	5.11	102.2	1.36
	10	10.05	100.5	1.08
	30	30.06	100.2	0.95

^a取自大庆市黎明湖未经处理天然湖泊水,水质信息见表S2。

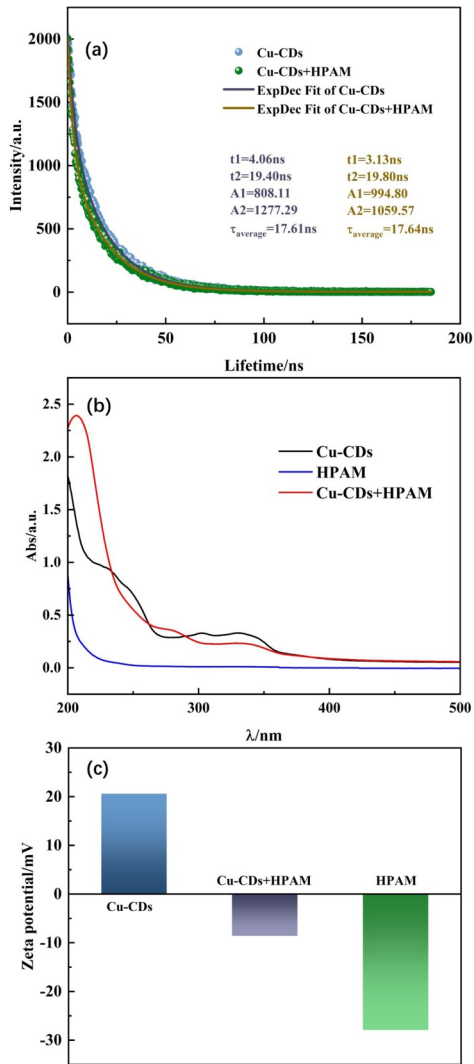


图8 (a) 荧光寿命, (b) UV-Vis 光谱, (c) Zeta 电位
Fig.8 (a) Fluorescence lifetime, (b) UV-Vis spectra, (c) Zeta potential

化降解过程(图 S6, S7)。结果表明,在相同时间内,即使经过 5 次降解循环, Cu-CDs 对 HPAM 的降解率仍可保持在 67%, 说明 Cu-CDs 对 HPAM 的催化降解性能具有良好的可重复性(图 10)。但是,在光催化过程中, Cu-CDs 荧光强度出现衰减的现象(图 S8), 这可能是碳点自身参与了反应的结果, 所以我们提高了碳点的浓度来保证降解效果。

以 Cu-CDs + HPAM 为对比样品, 添加对苯醌(BZQ)、甲醇(MeOH)和叔丁醇(TBA)分别作为超氧自由基、电子空穴和羟基自由基的捕获剂(图 11)来研究 HPAM 的降解机理。三种捕获剂加入后, 对应的 HPAM 降解率由 78% 分别下降至 35%、40% 和 67%, 说明 Cu-CDs 催化 HPAM 产生的超氧自由基和电子空穴被 BZQ 和 MeOH 捕获,

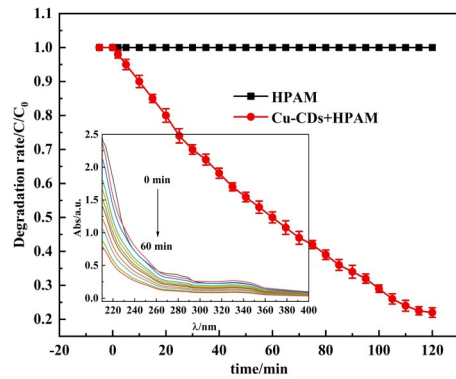


图9 HPAM 降解率(插图:HPAM 降解过程的紫外吸收光谱)
Fig.9 Degradation rate of HPAM (Inset: UV-Vis spectra)

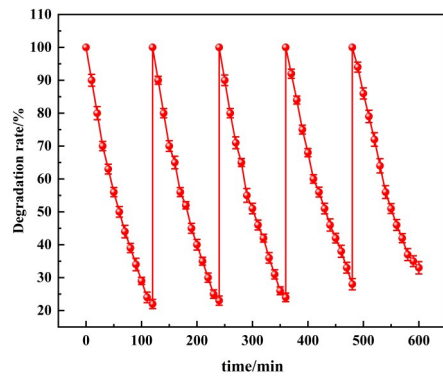


图 10 HPAM 降解循环

Fig.10 Cycling performance of HPAM degradation

导致 HPAM 的降解率下降, 从而证明超氧自由基和电子空穴是导致 HPAM 降解的主要原因。

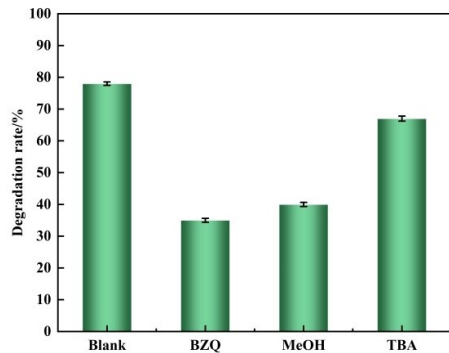


图 11 自由基捕获剂对光催化进程的影响

Fig.11 Effect of free radical scavengers on photocatalysis

4 结 论

本文成功制备了 Cu-CDs 比率荧光探针, 用于精准识别和光催化降解部分水解聚丙烯酰胺。Cu-CDs 荧光量子产率为 60%, 与 HPAM 相互作用过程中, 利用 360 nm 处的荧光强度略有下降, 450 nm 处的荧光强度逐渐降低的现象, 将二者比例作为检测 HPAM 的方法, 不仅能够抗各种离子对

HPAM 的识别干扰,还能在复杂环境中保持最低检测限为 0.27 mg/L。两种氧化态铜离子使碳点电子转移能力增强,提高量子产率,同时表面呈现正电荷,与电负性 HPAM 的作用增强,实现精确传感,静态猝灭。同时,Cu-CDs 紫外光催化 HPAM

产生超氧自由基和电子空穴,2 h 降解率 78%,并展现出重复使用的性能。因此,设计特殊结构金属掺杂碳量子点能够对污染物进行特异性识别与催化降解,在水环境污染物的高效处理方面具有潜在的应用价值。

参 考 文 献:

- [1] YAN W L, WANG Y L, CHEN Y J. Effect of conditioning by PAM polymers with different charges on the structural and characteristic evolutions of water treatment residuals[J]. *Water Res.*, 2013, 47(17): 6445-6456.
- [2] CANCELA B R, PALERMO L C M, DE OLIVEIRA P F, *et al.* Rheological study of polymeric fluids based on HPAM and fillers for application in EOR[J]. *Fuel*, 2022, 330: 125647.
- [3] TEPE Y, ÇEBİ A. Acrylamide in environmental water: a review on sources, exposure, and public health risks[J]. *Expos. Health*, 2019, 11: 3-12.
- [4] AL-KINDI S, AL-BAHRY S, AL-WAHAIBI Y, *et al.* Partially hydrolyzed polyacrylamide: enhanced oil recovery applications, oil-field produced water pollution, and possible solutions[J]. *Environ. Monit. Assess.*, 2022, 194(12): 875.
- [5] HOU J, HAN M, WANG J. Comparison of effective methods to determine concentrations of acrylamide-based polymers [C]. *Proceedings of the International Petroleum and Petrochemical Technology Conference 2020, Singapore*, 2021: 389-400.
- [6] LU M, WEI X. Treatment of oilfield wastewater containing polymer by the batch activated sludge reactor combined with a zerovalent iron/EDTA/air system[J]. *Bioresource Technol.*, 2011, 102(3): 2555-2562.
- [7] AL-SABAHI J, BORA T, CLAEREBOUDT M, *et al.* Visible light photocatalytic degradation of HPAM polymer in oil produced water using supported zinc oxide nanorods[J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, 351: 56-64.
- [8] 李迪, 孟李, 曲松楠. 氮掺杂碳纳米点的研究进展[J]. *中国光学*, 2020, 13(5): 899-918.
LI D, MENG L, QU S N. Research progress on nitrogen-doped carbon nanodots[J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(5): 899-918. (in Chinese)
- [9] PARK S H, KWON N, LEE J H, *et al.* Synthetic ratiometric fluorescent probes for detection of ions[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(1): 143-179.
- [10] YAN L, LI J, CAI H, *et al.* Carbon dots/Ag nanoclusters-based fluorescent probe for ratiometric and visual detection of Cu²⁺[J]. *J. Alloy. Compd.*, 2023, 945: 169227.
- [11] CHANG D, ZHAO Z, SHI H, *et al.* Ratiometric fluorescent carbon dots for enantioselective sensing of L-lysine and pH discrimination in vivo and in vitro[J]. *Sensors. Actuat. B-Chem*, 2022, 362: 131792.
- [12] AKBAR K, MORETTI E, VOMIER A. Carbon dots for photocatalytic degradation of aqueous pollutants: recent advancements[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(17): 2100532.
- [13] AGGARWAL R, SAINI D, SINGH B, *et al.* Bitter apple peel derived photoactive carbon dots for the sunlight induced photocatalytic degradation of crystal violet dye[J]. *Sol. Energy*, 2020, 197: 326-331.
- [14] LIU Y, WU P, WU X, *et al.* Nitrogen and copper (II) co-doped carbon dots for applications in ascorbic acid determination by non-oxidation reduction strategy and cellular imaging[J]. *Talanta*, 2020, 210: 120649.
- [15] SHI M, WU S, HAN Z D, *et al.* Utilization of electroless plating to prepare Cu-coated cotton cloth electrode for flexible Li-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2021, 40: 400-408.
- [16] LIN L, LUO Y, TSAI P, *et al.* Metal ions doped carbon quantum dots: Synthesis, physicochemical properties, and their applications[J]. *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, 2018, 103: 87-101.
- [17] LU X, ZHANG S, SHI W, *et al.* Tunable photoluminescence emission from surface-state to carbon core-state of PAMAM carbonized polymer dots and its high-sensitive detection of copper (II)[J]. *Colloid Surface A*, 2022, 648: 129441.
- [18] ZU F, YAN F, BAI Z, *et al.* The quenching of the fluorescence of carbon dots: a review on mechanisms and applications [J]. *Microchim. Acta*, 2017, 184: 1899-1914.
- [19] 梁倩, 王玉林, 郑梅琴, 等. 基于碳点的荧光探针“关-开”测定卡托普利(英文)[J]. *发光学报*, 2022, 43(3):

430-439.

LIANF Q, WANG Y, Zheng M, *et al.* Sensitive detection of captopril based on Off-On” carbon dots as fluorescent probe [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2022, 43(3): 430-439. (in English)

- [20] SMITH L M, AITKEN H M, COOTE M L. The fate of the peroxy radical in autoxidation: how does polymer degradation really occur?[J]. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51, 9, 2006 – 2013.



施伟光(1979—),男,吉林市人,博士研究生,副教授,2010年于吉林大学获得博士学位,从事多功能纳米材料研究。

E-mail: sswgg2003@126.com



董彪(1978—),男,吉林市人,博士研究生,教授,2008年于中科院长春光机所获得博士学位,主要从事光电材料及其生物应用研究。

E-mail: dongb@jlu.edu.cn