

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2022.06.014

水中痕量重金属离子的碳量子点荧光传感器检测法 研究新进展

谭 琰¹, 贺李琼¹, 李 乐¹, 廖力夫², 肖锡林^{1,2*}

(1. 南华大学 衡阳医学院公共卫生学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001)

摘 要:碳量子点具有优良的荧光特性、制备简单、成本低廉、毒性低、性能稳定和生物相容性好等优点,在荧光传感器方面展现出良好的应用前景,在金属离子检测和生化分析等领域引起了广泛关注。本文综述了碳量子点的制备方法及其近5年碳量子点荧光传感器在检测水中痕量重金属离子方面的最新进展,并对碳量子点荧光传感器目前面临的挑战和今后的发展趋势进行了展望,以期为该领域的深入研究提供参考和借鉴。

关键词:碳量子点; 荧光传感器; 重金属离子; 放射性金属离子

中图分类号: O613.71 **文献标志码:** A

文章编号: 1673-0062(2022)06-0088-11

New Research Progress of Carbon Quantum Dots Fluorescence Sensors for Detection of Trace Heavy Metal Ions in Water

TAN Yan¹, HE Liqiong¹, LI Le¹, LIAO Lifu², XIAO Xilin^{1,2*}

(1. School of Public Health, Hengyang Medical School, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: Carbon quantum dots represent a good application prospect in fluorescent sensors due to their advantages of excellent fluorescence properties, simple preparation, low cost, low toxicity, stable performance and good biocompatibility. And it has attracted wide attention in the fields of metal ions detection and biochemical analysis. This paper reviews the synthesis of carbon quantum dots and their latest research progress in recent 5 years on detection of trace heavy metal ions as fluorescence sensors. The current challenges and fu-

收稿日期: 2022-06-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(11475079); 湖南省自然科学基金项目(2021JJ30576)

作者简介: 谭 琰(1981—), 女, 实验师, 博士, 主要从事于环境污染物检测和处理方面的研究。E-mail: tanyan007@163.com。* 通信作者: 肖锡林(1978—), 男, 教授, 博士, 主要从事环境与生化分析方面的研究。E-mail: xiaoxl2001@163.com

ture development trends of carbon quantum dots fluorescence sensors are also prospected, in order to provide reference for further research in this field.

key words: carbon quantum dots; fluorescence sensor; heavy metal ions; radioactive metal ions

0 引言

随着工业化和城市化进程的加速,水体重金属污染已经成为威胁生态系统和人类健康的严重问题^[1]。重金属具有毒性、难降解性等特点,容易在生物体内积累^[2],当这些有毒金属在细胞内的含量超过允许水平时,会导致中毒、癌症和其他疾病^[3]。目前金属离子的检测方法有紫外可见分光光度法^[4]、原子吸收法^[5]、原子荧光法^[6]、电感耦合等离子体法^[7]、电化学法^[8]等。但是这些方法前处理过程复杂,所用仪器设备昂贵,检测耗时较长,不利于推广运用。荧光传感器^[9]具有检测灵敏度高、选择性好、仪器设备易于操作等特点,已被广泛地应用于环境监测、生化分析等领域。

碳量子点(carbon quantum dots, CQDs)是2004年用电弧放电法制备单壁碳纳米管的过程中首次发现的^[10]。碳量子点是一种粒径小于10 nm、表面带有大量含氧基团、具有荧光性质的准球形碳纳米颗粒,具有低毒性、化学惰性、较好的生物相容性、光诱导的电子转移和高度可调的光致发光特性^[11]。碳量子点具有很强的荧光性质和生物相容性,经过表面钝化、功能化或掺杂后,金属离子对碳量子点的荧光有增强或猝灭作用。与传统的荧光物质相比,碳量子点作为荧光传感器具有较好的水溶性、稳定的光学性质、较好的抗光漂白能力以及易于功能化等特点,在金属离子检测、生物成像、光催化等领域具有广泛的应用前景。

本文对碳量子点的制备方法以及碳量子点荧光传感器检测水体中痕量重金属离子的应用进展进行综述,以期对碳量子点荧光传感器的进一步深入发展提供思路 and 方向。

1 碳量子点的合成方法

目前碳量子点的合成方法主要有两类:自上而下(top-down)法和自下而上(bottom-up)法^[12]。自上而下法是将尺寸较大的碳源切割成尺寸较小的碳量子点,主要包括电化学法^[11]、激光刻蚀

法^[13]、电弧放电法^[10]等,其碳源主要有碳纳米管^[14]、活性炭^[15]、氧化石墨^[16]等。自上而下法合成的碳量子点杂质多、碳量子点产率低且成本较高。而自下而上法是将小分子的前驱体通过碳化处理合成更大分子量的碳量子点,主要包括热解法^[17]、微波法^[18]、水热法^[19]、燃烧法^[20]等,其碳源主要有柠檬酸^[21]、葡萄糖^[22]、氨基酸^[23]等。自下而上法操作比较简单、碳量子点产率相对较高,应用广泛。下面将具体介绍这两种方法。

1.1 自上而下法

1.1.1 电化学法

电化学法以石墨棒、碳纳米管等碳源作为工作电极,利用电化学法进行处理,从碳工作电极上剥离得到碳量子点。M. L. Liu等^[11]以石墨为工作电极,铂箔为对电极,Ag/AgCl为参比电极,碱性乙醇溶液为电解质,在5 V电压下制备了碳量子点(CQDs),其粒径大小为 (4.0 ± 0.2) nm,结晶度高。初形成的CQDs是无色的,但在室温条件下表面物质氧化,CQDs逐渐变为亮黄色。CQDs可用于检测自来水中的 Fe^{3+} ,也可应用于细胞成像。李腾飞等^[24]通过在碱性条件下将石墨棒电解制备碳量子点,其粒径约为19 nm。碳量子点在400 nm和525 nm处有两个荧光发射峰,这可归因于碳量子点的 π - π 共轭体系和含氧官能团的n- π 共轭体系。电化学法制备的碳量子点比较均匀,但后续分离纯化步骤繁琐,且量子产率低,不适合大规模生产,目前应用较少。

1.1.2 激光刻蚀法

激光刻蚀法是利用激光作为能源来烧蚀目标材料以合成碳量子点。S. Kang等^[25]以多壁碳纳米管为碳源,以高纯度乙醇为溶剂,采用波长分别为355 nm和532 nm的Nd:YAG激光制备两种碳量子点(GQD和GOQD),其粒径大小范围为1~5 nm。原子力显微镜结果显示制备的碳量子点厚度为0.5~1.5 nm,表明其具有单层或几层结构。实验表明,改变激光波长可以制备出含氧官能团可控的GQD和GOQD。当采用较短波长的激光脉冲时,富氧官能团更容易从溶剂(即乙醇)中衍生出来。因此,可以通过该方法选择性地制备GQD和GOQD,这在光学器件和生物成像等光电

应用中具有潜在的应用价值。激光烧蚀法很难控制纳米粒子的粒径大小、团聚和晶体结构^[10],而且对设备要求高,不适合工业化生产。

1.1.3 电弧放电法

电弧放电法是制备碳量子点的传统方法,但该方法很难获得高产量的碳量子点。Y. J. Su等^[26]利用电弧合成单壁碳纳米管中的碳副产物制备碳量子点。制备的碳量子点的粒径大小范围为3.2~8.0 nm,平均粒径为5.6 nm,荧光量子产率为3.31%。合成的碳量子点水分散性较好,在365 nm波长照射下有明显的绿色发光。荧光图谱表明,当激发波长为360 nm时,其最大发射波长为502 nm。而与其他大多数碳量子点不同的是,该方法合成的碳量子点表现出与激发无关的荧光发射性质,这可能是碳量子点的少量官能团相对均匀地分布在其表面所致。

1.2 自下而上法

1.2.1 热解法

热解法主要是以有机物作为碳源,在高温条件下热解碳源制备碳量子点。P. Supchocksoonthorn等^[27]将马来酸酐和三乙烯四胺在250℃下热解4 h制备量子产率为11.4%的碳量子点,其平均粒径为5.9 nm。紫外光谱显示在285 nm处有一个强吸收峰,这归因于C=C键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。Y. Y. Li等^[28]以柠檬酸和乙二胺为原料,于120℃加热无色溶液至其转变为橙黄色的固体从而制得碳量子点(NCDs)。NCDs的量子产率为65.5%,其粒径大小范围为5~25 nm,平均粒径为12.13 nm。X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)和傅里叶变换红外吸收光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)结果表明NCDs表面存在—NH—、—COOH、—OH和芳香环等官能团。碳量子点在240 nm和350 nm处分别有一荧光发射峰,可归因于芳香族sp²结构域的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和C=N或C=O的n- π^* 跃迁。NCDs在450 nm处的最大发射峰不随激发波长的增加而移动,表现出与激发无关的发射性质,这与大多数碳量子点表现出的激发依赖性质不同。该体系可用于检测Fe³⁺,其线性检测范围为0.703~400 $\mu\text{mol/L}$,检测限为0.703 $\mu\text{mol/L}$ 。热解法操作简单,碳量子点产率相对较高,但其表面一般不含有功能基团,且对设备要求较高。

1.2.2 微波法

微波法通过微波加热的方式使碳源脱水、聚合、碳化形成碳量子点。高量子产率以及合成快

速是微波法制备碳点的主要优势。

X. Y. Wang等^[29]以柠檬酸三钠为碳源,尿素为氮源,将其超声溶解在水中形成透明溶液后微波加热制备氮掺杂碳点(CDUN),其平均粒径为30 nm。当激发波长为370 nm时,CDUN在450 nm处有一个荧光峰,在375 nm处有一个共振瑞利散射(resonance rayleigh scattering, RRS)峰。其原理可能是氮原子是给电子原子,它将适量的电子对引入碳源,掺杂氮后,碳点表面上的电子增加。当CDUN被入射光激发时,有更多的表面电子跃迁到激发态,并跃迁到能隙态从而产生更强的荧光,而且氮掺杂碳点具有高稳定性。将核酸适配体(Apt)加入体系后,CDUN被Apt包裹,其荧光强度和RRS强度降低。加入K⁺后,K⁺与Apt反应形成稳定的G-四链体和游离的CDUN。随着K⁺浓度的增加,游离的CDUN越多,其荧光强度和RRS强度呈线性增强(图1)。微波法对设备的要求低,操作简单,合成时间短,但产物粒径大小分布不均匀,需要进行进一步分离纯化。

1.2.3 水热法

目前大多数碳量子点通过水热法合成。水热法是将碳源与水均匀混合,在反应釜内密闭恒温加热后,碳源脱水碳化形成碳量子点。水热法的碳源来源丰富,H. Eskalen等^[30]以废棉绒为碳源,在石英管中将其与水混合,在150℃条件下于衬有聚四氟乙烯的反应釜中加热制备荧光碳量子点(CDs),其粒径大小范围为1.8~22 nm,平均粒径为10.14 nm。当激发波长为376 nm时,CDs在420 nm处有一个荧光发射峰。CDs可应用于细胞成像。S. Karami等^[31]以葡萄糖和3-硝基苯胺为原料,采用水热法合成双发射碳量子点(CDs),其平均粒径为5 nm。所制备的CDs在300 nm激发波长下,在400 nm和610 nm分别有一荧光发射峰,其发射强度基本相等。Cu²⁺可以选择性地猝灭400 nm的荧光,而天冬氨酸可以恢复CDs-Cu²⁺体系的荧光。该体系可应用于河水中Cu²⁺的检测以及人血清样品中天冬氨酸氨基转移酶的检测。水热法量子产率相对较高,粒径分布均匀,碳源来源丰富,应用广泛。

1.2.4 燃烧法

燃烧法通过高温燃烧碳前驱体,再经过分离提纯后制备碳量子点。M. C. Rong等^[32]将氨基苯基硼酸加入到乙醇中,将混合溶液倒入酒精燃烧器中,将玻璃烧杯倒置在酒精燃烧器上方,点燃酒

精燃烧器后形成的黑烟会附着在玻璃烧杯的内壁上。刮取玻璃烧杯内壁的附着物后将其加入混合酸,80℃回流12 h后透析过夜得到碳量子点(B, N-CD)溶液,其产率为18.7%。B, N-CD的粒径大小范围为1.5~40 nm,平均粒径为2.5 nm。荧

光图谱表明,B, N-CD最大荧光激发和发射波长分别为310 nm和520 nm。该体系可用于检测天然水样中的 Cu^{2+} ,其检测范围为1~25 mmol/L,检测限为0.3 mmol/L。燃烧法操作比较简单,但是碳量子点的粒径难以控制。

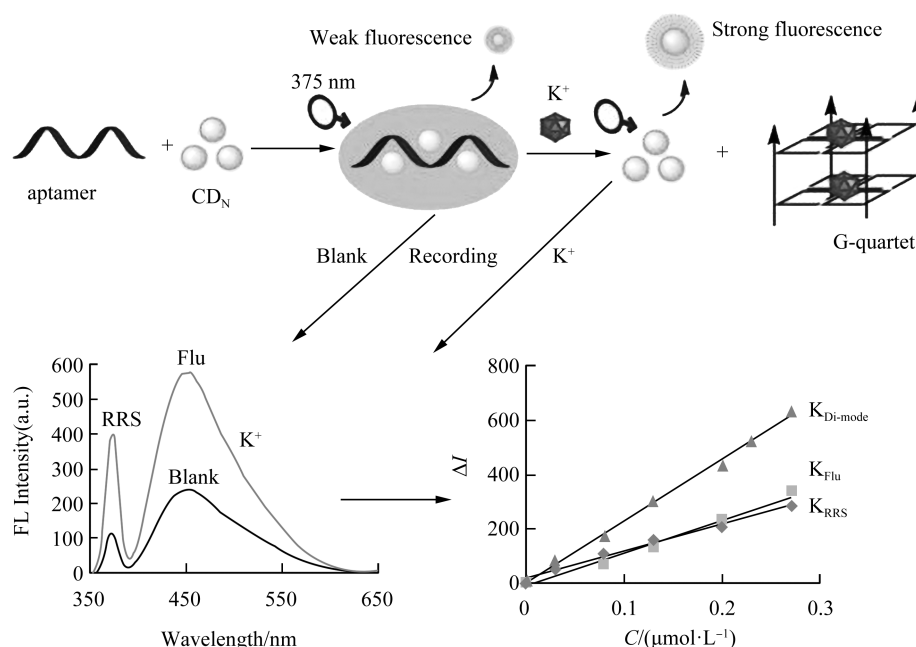


图1 荧光/RRS双模式分析检测痕量 K^+ [29]

Fig. 1 Analysis principle of detecting trace K^+ by fluorescence/RRS dual-mode analysis method

2 碳量子点荧光传感器在检测重金属离子中的应用

重金属不可降解,容易沿着食物链通过富集作用在生物体中累积,在人体中累积达到一定程度后会对脏器和神经系统产生毒性,损害人体健康。碳量子点具有较好的水溶性,其荧光可在与金属离子相互作用时被猝灭或增强。这一特性使碳量子点可成为荧光传感器用于检测水体中痕量重金属离子(表1)。目前对金属离子猝灭碳量子点荧光的机制尚无统一的说法,主要的猝灭机制有聚集猝灭、内滤效应、光诱导电子转移等。基于这些主要猝灭机制,下面将介绍一下碳量子点荧光传感器在检测重金属离子中的应用。

2.1 铁离子荧光传感器

铁离子可与碳量子点表面的氨基、羧基、羟基等基团配位,引起碳量子点聚集,从而猝灭其荧光。F. J. Liu等[33]以三聚氰胺为原料,采用中和热反应一步法合成了水溶性的氮掺杂碳量子点(N-Cdots)。 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 能特异地猝灭N-Cdots的

亮蓝绿荧光,同时使溶液颜色改变。荧光猝灭机制可能是 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 与N-Cdots的氨基和酰胺基之间的配位相互作用引起N-Cdots聚集。除了铁离子引起碳量子点聚集造成其荧光猝灭外,铁离子也可通过与碳量子点表面的含氧基团配位从而猝灭其荧光。该体系对自来水中 Fe^{3+} 的检测线性范围为0.025~10.0 $\mu\text{mol/L}$,检出限约为15 nmol/L。H. Shah等[34]以N-(2-羟乙基)乙二胺三乙酸(HEDTA)为碳源和氮源,采用水热法制备了蓝色荧光的碳量子点(N-CDs)。与其他金属离子相比,N-CDs对 Fe^{3+} 的选择性较高,这是因为 Fe^{3+} 与其他金属离子相比具有缺电子特性。当N-CDs的表面官能团(如羧基、氨基、羟基等)的氧原子和碳原子之间自由转移电子时,N-CDs有较高的荧光强度。当N-CDs的氧原子与 Fe^{3+} 之间形成配位键时抑制了N-CDs上的表面官能团的电荷转移,导致N-CDs的荧光猝灭。其中N-CDs是电子对的供体,而 Fe^{3+} 是电子对的受体。N-CDs的检测线性范围为0.76~400 $\mu\text{mol/L}$,检测限为0.16 $\mu\text{mol/L}$ 。内滤效应也是铁离子猝灭碳量子点荧光的常

见机制。X. B. Sun 等^[35]研究了比色/荧光双模式检测 Fe^{2+} 的方法,以间苯二胺和聚乙二醇 1500 为原料制备相对量子产率为 74.13% 的绿色荧光碳点(mPD-CDs)。以绿色发光 mPD-CDs 为荧光传感器,1,10-邻菲咯啉为显色剂,实现了 Fe^{2+} 的比色和荧光双模式检测。在 mPD-CDs 存在下, Fe^{2+} 与 1,10-邻菲咯啉形成络合物($\text{Fe}(\text{II})$ -菲咯啉),其吸收峰位于 512 nm,在过量邻菲咯啉存在下,

其吸光度对 Fe^{2+} 的浓度很敏感,且不受 mPD-CDs 的干扰,据此建立了检测 Fe^{2+} 的比色分析方法,检出限为 2.98 $\mu\text{mol/L}$ 。 $\text{Fe}(\text{II})$ -邻菲咯啉配合物的吸收光谱与 mPD-CDs 的激发光谱和发射光谱有重叠,猝灭机制为内滤效应,由此建立了检测 Fe^{2+} 的荧光分析方法,检出限低至 0.59 $\mu\text{mol/L}$,实现了碳量子点/邻菲咯啉体系对水中 Fe^{2+} 的比色和荧光双模式检测。

表1 碳量子点荧光传感器对不同重金属离子的检测方法比较

Table 1 Comparison of detection methods for various heavy metal ions by fluorescent carbon quantum dots

制备方法	前驱体	粒径/nm	量子产率/%	待测物	检出限	文献参考
水热法	三聚氰胺	3.5	12.8	Fe^{3+}	5 nmol/L	[33]
水热法	乙二醇四乙酸和间苯二胺	1.8~3.0	31.2	Cu^{2+}	21 nmol/L	[36]
水热法	石墨烯薄片	2.9±0.3	7.43	Hg^{2+}	0.08 nmol/L	[37]
水热法	叶酸	11	NA	Hg^{2+}	63 pmol/L	[38]
水热法	邻苯二胺和硫酸铵	5	NA	Cu^{2+}	200 nmol/L	[39]
水热法	阿仑膦酸钠	5	35.3	UO_2^{2+}	4.5 nmol/L	[40]
水热法	没食子酸	24	NA	Fe^{3+}	1 nmol/L	[41]
水热法	榴莲壳	10	28.7	Mn^{7+}	46.8 nmol/L	[42]
微波法	谷胱甘肽、PEG400、磷酸	4.5	15	Cr^{6+}	4 nmol/L	[43]
微波法	盐酸葡萄糖胺和醋酸锌	3.5	74	Fe^{3+}	0.15 $\mu\text{mol/L}$	[44]
微波法	柠檬酸和尿素	6.6	74.39	Fe^{3+}	0.29 $\mu\text{mol/L}$	[45]
微波法	柠檬酸、尿素和三氟乙酸	10	11.7	Hg^{2+}	38 nmol/L	[46]
微波法	鹰嘴豆	8.7	1.8	Fe^{3+}	2.74 $\mu\text{mol/L}$	[47]
热解法	柠檬酸	6.1	25	Cu^{2+}	5.3 $\mu\text{mol/L}$	[48]
热解法	一水柠檬酸	12.13	65.5	Fe^{3+}	0.797 $\mu\text{mol/L}$	[28]
热解法	$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{EDTA})]$	5	NA	Cr^{3+}	0.12 $\mu\text{mol/L}$	[49]

注:NA: Not Available,未提供。

2.2 铜离子荧光传感器

碳量子点检测铜离子的机制主要是铜离子与碳量子点表面的氨基形成配位络合物,引起碳量子点聚集,发生荧光猝灭现象。N. Chaudhary 等^[50]以香蕉为碳源,采用水热法制备了氮、硫掺杂的碳量子点(NS-CQDs)。加入 Cu^{2+} 后 NS-CQDs 的发射峰出现明显的红移,表明 NS-CQDs 与 Cu^{2+} 相互作用并发生聚集。同时, Cu^{2+} 可以猝灭 NS-CQDs 的荧光,其猝灭机理可能是带负电荷的 NS-CQDs 及其表面活跃的官能团(如羟基、羧基、羰基等)与 Cu^{2+} 通过配位键形成络合物,使得 NS-CQDs 在 Cu^{2+} 周围聚集,同时 NS-CQDs 与 Cu^{2+} 之间发生电荷转移,二者都为非辐射复合,其共同

作用导致 NS-CQDs 发生荧光猝灭。与其他离子相比, Cu^{2+} 可极大地猝灭 NS-CQDs 的荧光,并且可以消除其他金属离子的影响。X. Y. Wang 等^[51]以雏菊叶为碳源制备了氮掺杂碳量子点(N-CD),其具有丰富的表面官能团,如羟基、羧基和氨基。 Cu^{2+} 对 N-CD 的荧光猝灭机制可能是 Cu^{2+} 与 N-CD 表面的羧基和氨基之间的络合作用。络合作用影响了 N-CD 的芳环结构和非辐射复合,所形成的 Cu-N-CD 络合物使 N-CD 聚集,从而猝灭其荧光。实验表明,不含氮掺杂剂的碳量子点对 Cu^{2+} 等金属离子没有明显的荧光猝灭作用。因此,N-CD 中的氮在 Cu^{2+} 的检测中发挥了重要作用。N-CD 对 Cu^{2+} 的浓度检测线性范围为 10.0 ~

120.0 nmol/L,检测限为1.0 nmol/L。R. Bisauriya等^[39]采用水热法制备氮和硫共掺杂碳点(NS-CDs),在溶液中加入 Cu^{2+} 会在660 nm处产生明显的吸收带,这可能是由于 Cu^{2+} 与NS-CDs氨基官能团配位形成铜氨络合物。在1~100 $\mu\text{mol/L}$ 范围内,体系吸光度随 Cu^{2+} 浓度增高而线性增加,检测限为200 nmol/L。由于氨基与 Cu^{2+} 的亲合力强,且碳量子点富含氨基,因此碳量子点检测 Cu^{2+} 大多基于氨基与 Cu^{2+} 形成铜氨络合物的原理。

2.3 汞离子荧光传感器

碳量子点表面的羧基、羟基、氨基等基团可通过与汞离子形成非荧光络合物猝灭碳量子点的荧光。Q. Q. Duan等^[37]以焦磷酸盐修饰碳量子点(PP-CDs)用于 Hg^{2+} 检测(图2)。荧光图谱显示, Hg^{2+} 使PP-CDs在513 nm处的荧光发生猝灭,其猝灭机制可能是 Hg^{2+} 与PP-CDs表面的焦磷酸基团反应形成非荧光络合物使PP-CDs荧光猝灭。而在PP-CDs- Hg^{2+} 体系中加入谷胱甘肽后,紫外图谱显示在212 nm处出现新的吸收峰,其余吸收峰与PP-CDs的吸收峰一致。这可能是由于谷胱

甘肽具有强还原性,与 Hg^{2+} 反应后形成复合物,恢复了PP-CDs的荧光。PP-CDs的检测线性范围为0.1~1.4 $\mu\text{mol/L}$,检测限为2 nmol/L。S. M. Du等^[52]以氮掺杂石墨烯量子点(N-GQDs)为发光剂,谷胱甘肽为掩蔽剂,用于检测自来水中的 Hg^{2+} 。氮掺杂有利于GQD的发光红移和发光强度的提高。随着 Hg^{2+} 的加入,N-GQDs的荧光强度降低,归因于N-GQDs与 Hg^{2+} 之间的络合。FTIR和XPS表征表明,N-GQDs为氮掺杂,表面富含羟基、羰基、羧基等含氧官能团,这些官能团都能与金属离子发生络合反应,诱导N-GQDs聚集,导致相应荧光强度降低。XPS结果表明所制备的N-GQDs上含有丰富的含氧基团和嘧啶结构,说明N-GQDs表面存在胸腺嘧啶(T)衍生物,而 Hg^{2+} 能够与T碱基特异性结合,形成稳定的T- Hg^{2+} -T络合物。这些结果表明,所构建的N-GQDs/谷胱甘肽体系对 Hg^{2+} 具有较好的选择性,其检测线性范围为0.5~110 nmol/L,检测下限为0.08 nmol/L。

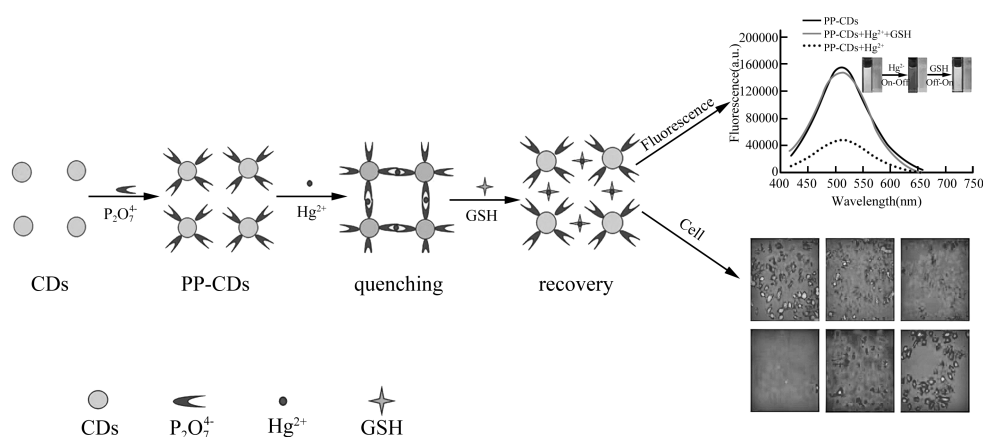


图2 PP-CDs的检测机理^[37]

Fig. 2 Schematic illustration of detection of PP-CDs

2.4 铅离子荧光传感器

Z. S. Sun等^[53]以盐酸甜菜碱和磺胺嘧啶分别作为碳源和氮源,通过水热法合成了绿色发射碳点(G-CDs)。 Pb^{2+} 对G-CDs有较好的荧光猝灭作用,其猝灭机理可能是 Pb^{2+} 与G-CDs表面的基团配位形成非荧光络合物,从而猝灭G-CDs的荧光。G-CDs的检测线性范围为0~200 $\mu\text{mol/L}$,检测限为3.017 4 $\mu\text{mol/L}$ 。而R. Bandi等^[54]以马缨丹果为碳源制备氮掺杂碳量子点(NCDs),通过研究其猝灭机制发现其猝灭常数与温度成正比,

而碰撞频率随温度而增加,这说明 Pb^{2+} 与NCDs之间的碰撞次数增加。因此,猝灭常数随温度升高而增加可归因于其碰撞/动力学性质。在添加 Pb^{2+} 之后NCDs的吸收峰位置没有明显变化,这表明在NCDs和 Pb^{2+} 之间没有形成静态中间产物。因此, Pb^{2+} 对NCDs的猝灭机制可能是NCDs表面官能团的高亲和力使其可选择性地与 Pb^{2+} 相互作用,促进非辐射电子从NCDs的激发态转移到 Pb^{2+} 从而导致NCDs荧光猝灭。NCDs量子产率为33.15%,在0~200 nmol/L浓度范围内对

Pb^{2+} 有较好的线性响应,检测限为 9.64 nmol/L。H. Q. Wang 等^[55] 开发了一种比色荧光检测水中 Pb^{2+} 的方法,并通过荧光纸条和智能手机应用程序实现了可视化、实时和半定量检测。由蓝色碳点(BCDs)和红色碳点(RCDs)以固定的荧光强度比混合制备比色荧光传感器。BCDs 的蓝色荧光可以被 Pb^{2+} 猝灭,RCDs 的红色荧光作为背景值 Pb^{2+} 对其无影响。随着 Pb^{2+} 含量的增加,蓝色荧光强度的降低使得溶液颜色从蓝色变为红色,在紫外灯下使用智能手机可以进行区分,检测限分别为 2.89 nmol/L 和 35.26 nmol/L。该体系可应用于自来水、湖水等实际样品的目视检测。

2.5 铬离子荧光传感器

对于铬离子猝灭碳量子点荧光的机制探讨较为丰富,其中内滤效应是荧光猝灭的主要机制。

Y. Y. Ji 等^[56] 制备硫、氮共掺杂碳点(S, N-CDs)用于铬(VI)和抗坏血酸(ascorbic acid, AA)的检测。铬(VI)通过内滤效应猝灭 S, N-CDs 在 445 nm 处的荧光。加入抗坏血酸后体系的荧光恢复,这可能是由于抗坏血酸与铬(VI)螯合从而恢复 S, N-CDs 的荧光,其次,抗坏血酸将铬(VI)还原成低价态,消除铬(VI)对 S, N-CDs 的内滤效应,恢复体系的荧光。铬(VI)对 S, N-CDs 的检测范围为 0.03 ~ 50 $\mu\text{mol/L}$,检测限为 21.14 nmol/L。Y. Y. Wang 等^[57] 采用水热法制备了硼氮共掺杂碳量子点(B, N-CDs),荧光量子产率达 59.01%。B, N-CDs 可以作为荧光传感器检测 Cr(VI),其荧光猝灭机制为静态猝灭和内滤效应。该体系检测线性范围为 0.3 ~ 500 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 0.24 $\mu\text{mol/L}$,该体系可应用于实际水样中的 Cr(VI)检测。F. P. Mutuyimana 等^[58] 以 4-乙酰氨基苯甲醛和 4-氨基乙酰苯胺盐酸盐为原料,采用水热法制备碳量子点(CD),Cr(VI)对其有较好的荧光猝灭作用。荧光图谱显示 Cr(VI)的吸收光谱和 CD 的激发和发射光谱之间没有重叠,故可以排除内滤效应导致 CD 荧光猝灭这一原因。在添加各种浓度的 Cr(VI)前后,CD 的荧光寿命几乎保持不变,这表明 Cr(VI)对 CD 的荧光猝灭是由静态猝灭引起。CD 可用于检测水中 Cr(VI),其线性检测范围为 1 ~ 400 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 0.13 $\mu\text{mol/L}$ 。

2.6 放射性金属离子荧光传感器

放射性重金属是指可以放射出 α 、 β 和 γ 射线的天然金属和合成金属。天然放射性重金属包括钋(Po)、钫(Fr)、镭(Ra)、锕(Ac)、钍(Th)、镤(Pa)、铀(U)。放射性重金属元素通过生物富集

作用进入人体后可引起内照射放射病,严重危害人体健康。因此对环境中的放射性重金属的检测尤为重要。目前碳量子点作为放射性重金属离子荧光传感器方面的研究主要用于对铀离子的检测,猝灭机制主要有非荧光络合物的形成、聚集、内滤效应等。

M. Shamsipur 等^[40] 以阿伦磷酸钠为单一碳源,采用水热法合成了氮磷共掺杂碳量子点(N, P-CDs),其中氨基提高了碳量子点的荧光量子产率,双磷酸盐基团提高了碳量子点对 UO_2^{2+} 的选择性。N, P-CDs 具有良好的水溶性和生物相容性,在 420 nm 处有较强的绿色荧光发射($\lambda_{\text{em}} = 330 \text{ nm}$)。N, P-CDs 可与 UO_2^{2+} 形成络合物,导致 N, P-CDs 的荧光猝灭。猝灭机理主要是通过 UO_2^{2+} 与 N, P-CDs 表面的双磷酸盐和氨基配位引起静态猝灭,而螯合作用则导致 UO_2^{2+} 和双磷酸盐之间发生更多的配位作用。紫外吸收图谱表明 UO_2^{2+} 改变了 N, P-CDs 的吸收光谱,表明 N, P-CDs- UO_2^{2+} 络合物的形成,说明猝灭机制是静态猝灭作用。N, P-CDs 对 UO_2^{2+} 的检测线性范围为 0.01 ~ 2.5 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 4.5 nmol/L,该体系可用于水和头发样品中痕量铀酰离子检测。

X. F. Chen 等^[59] 将碳量子点和 CdTe 量子点(MPA@CdTe 量子点)杂交得到比率荧光探针,结合智能手机实现了 UO_2^{2+} 的现场快速检测(图3)。MPA@CdTe 量子点在 640 nm 处呈现红色荧光,碳量子点在 525 nm 处呈现深绿色荧光,将 MPA@CdTe 量子点与碳量子点混合得到在 365 nm 紫外光下呈粉红色荧光的比率荧光探针。 UO_2^{2+} 可以猝灭 MPA@CdTe 量子点的红色荧光,而碳量子点的绿色荧光保持不变,导致了明显的颜色变化。猝灭机制可能是 UO_2^{2+} 与 MPA 的表面官能团形成络合物,通过光诱导电子转移进一步猝灭 MPA@CdTe 量子点的荧光。作者在智能手机上开发了一款 App 和一个 3D 打印附件,可以根据在试纸上固定的探针捕获荧光信号来分析和计算 UO_2^{2+} 的含量。该体系的检测线性范围为 1 ~ 150 $\mu\text{mol/L}$,可以实现对环境中的 UO_2^{2+} 浓度的定点监测。

2.7 其他离子荧光传感器

X. Q. Jiang 等^[60] 以半纤维素作为碳源,氯化胆碱/尿素的富氮共晶溶剂作为溶剂和掺杂剂,采用水热法制备半纤维素基氮掺杂碳量子点(N-H-CQDs)。 Ag^+ 与其形成 N-H-CQDs- Ag^+ 络合物,使

N-H-CQDs的荧光猝灭。再加入L-半胱氨酸,由于L-半胱氨酸与 Ag^+ 的络合作用比N-H-CQDs更强,因此N-H-CQDs的荧光恢复。该探针能够选择性地检测 Ag^+ ,其检测限为21 nmol/L。S. Jayaweera等^[42]以榴莲壳为碳源,采用一锅水热碳化法合成了氮、铝共掺杂碳点(N/Al-CDs),其荧光量子产率为28.7%。当激发波长为345 nm时,在415 nm处有最大发射。溶液中的 Mn^{7+} 能特异性猝灭N/Al-CDs的荧光。FTIR图谱表明N/Al-CDs含有 $\text{C}=\text{C}$ 键,猝灭机制可能是 Mn^{7+} 与烯烃配位,光激发时激发态电子发生氧化还原反应,将 Mn^{7+} 还原为 Mn^{4+} 。该体系可用于实际水样的检测,其检测线性范围为0~100 $\mu\text{mol/L}$,检测限为46.8 nmol/L。

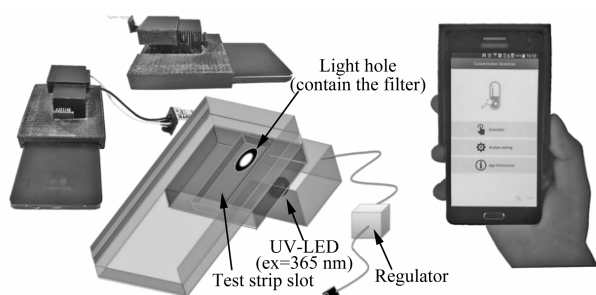


图3 基于智能手机快速检测铀酰离子设备的结构^[59]

Fig.3 Photograph and structure of smartphone based platform device for uranyl detection^[59]

碳量子点同时检测多种金属离子的研究较少。P. Chauhan等^[61]以废椰壳为碳源制备碳量子点(C-dots),具有“开-关”荧光效应,可用于检测水中的 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} ,其检测限分别为0.18 nmol/L和0.28 nmol/L。在 Cu^{2+} 存在的情况下会引起C-dots荧光猝灭,其原因主要是 Cu^{2+} 与C-dots表面上的羟基、羧基和氨基的配位导致C-dots聚集。 Cd^{2+} 存在的情况下会引起C-dots荧光增强,其一可能是由于 Cd^{2+} 的存在使得C-dots的激发速率增加,其二可能是C-dots表面的局部表面等离子共振与 Cd^{2+} 之间的相互作用导致C-dots的发射峰增强。

3 总结与展望

综上,碳量子点具有粒径小、比表面积大、水溶性好、化学结构稳定、易于制备、无毒无害等优点,在金属离子检测和生化分析等领域展现出较好的应用前景。虽然对碳量子点的研究在近几年来取得了较大的进展,但还存在以下问题需要进

一步解决:

1)目前对于碳量子点的荧光发光机理仍没有统一的说法,在很大程度上限制了碳量子点的应用与发展。

2)虽然制备碳量子点的方法有很多,但不同原料和制备方法所得到的碳量子点在物理化学等性质方面存在很大差异,给定量分析带来了困难。因此需要实现碳量子点的标准化,进一步拓展其应用。

3)碳量子点检测重金属离子大多基于络合作用,可以引入对重金属离子敏感的特异性官能团来加强其对重金属离子的选择性。

4)目前碳量子点主要是检测单一的重金属离子,缺少碳量子点对多种重金属离子同时检测的方法,需要进一步探索。

5)目前碳量子点对放射性金属离子的检测研究较少,主要是对铀酰离子的检测,缺少对其他放射性金属离子的检测研究,需要进一步探索。

6)相信随着对碳量子点荧光传感器的不断探索和研究,上述问题能够得到较好解决。同时,碳量子点的新性质将不断被开发,有望更广泛地应用于各个领域。

参考文献:

- [1] ZHANG H S, HU X, LI T X, et al. MIL series of metal organic frameworks (MOFs) as novel adsorbents for heavy metals in water: A review[J]. Journal of hazardous materials, 2022, 429: 128271.
- [2] 于帅兵,王召璐,庞绪良,等.多肽基金属离子传感器[J].化学进展,2021,33(3):380-393.
- [3] SHEN L, WANG J J, LI Z F, et al. A high-efficiency Fe_2O_3 @Microalgae composite for heavy metal removal from aqueous solution[J]. Journal of water process engineering, 2020, 33: 101026.
- [4] KUNDU S, TRUONG K N, SAHA S, et al. A handy and accessible tool for identification of Sn(II) in toothpaste[J]. Scientific reports, 2022, 12(1): 2305.
- [5] YU X X, ZHU C X, WANG H, et al. Waste toner-derived micro-materials as low-cost magnetic solid-phase extraction adsorbent for the analysis of trace Pb in environmental and biological samples[J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2022, 414(7): 2409-2418.
- [6] 白露.原子荧光法同时测定生活饮用水中的砷、镉[J].云南化工,2020,47(3):105-106.
- [7] XING G W, SARDAR M, LIN B X, et al. Analysis of trace metals in water samples using NOBIAS chelate resins by HPLC and ICP-MS[J]. Talanta, 2019, 204:

- 50-56.
- [8] WANG Z M, ZHANG D, XIAO X L, et al. A highly sensitive and selective sensor for trace uranyl (VI) ion based on a graphene-coated carbon paste electrode modified with ion imprinted polymer[J]. *Microchemical journal*, 2020, 155:104767.
- [9] SHEN Y J, RONG M C, QU X D, et al. Graphene oxide-assisted synthesis of N,S Co-doped carbon quantum dots for fluorescence detection of multiple heavy metal ions[J]. *Talanta*, 2022, 241:123224.
- [10] SOLOMON P, THANGARAJ B, SRINIVASAN R. Synthesis of carbon quantum dots with special reference to biomass as a source-a review[J]. *Current pharmaceutical design*, 2019, 25(13):1455-1476.
- [11] LIU M L, XU Y H, NIU F S, et al. Carbon quantum dots directly generated from electrochemical oxidation of graphite electrodes in alkaline alcohols and the applications for specific ferric ion detection and cell imaging[J]. *Analyst*, 2016, 141(9):2657-2664.
- [12] NAIK V M, BHOSALE S V, KOLEKAR G B. A brief review on the synthesis, characterisation and analytical applications of nitrogen doped carbon dots[J]. *Analytical methods*, 2022, 14(9):877-891.
- [13] HU S L, LIU J, YANG J L, et al. Laser synthesis and size tailor of carbon quantum dots[J]. *Journal of nanoparticle research*, 2011, 13(12):7247-7252.
- [14] HE Z Y, HUANG H Y, JIANG R M, et al. Click multi-walled carbon nanotubes: A novel method for preparation of carboxyl groups functionalized carbon quantum dots[J]. *Materials science & engineering c-materials for biological applications*, 2019, 108:110376.
- [15] ZHONG Q M, CHEN Y Y, SU A M, et al. Synthesis of catalytically active carbon quantum dots and its application for colorimetric detection of glutathione[J]. *Sensors and actuators B: Chemical*, 2018, 273:1098-1102.
- [16] TIAN L, WANG X R, WU K X, et al. Ultrasensitive electrochemiluminescence biosensor for dopamine based on ZnSe, graphene oxide@ multi walled carbon nanotube and Ru(bpy)₃²⁺[J]. *Sensors and actuators B: Chemical*, 2019, 286:266-271.
- [17] GAO X, SUN M J, LIU X Y, et al. A ratiometric fluorescence platform based on carbon dots for visual and rapid detection of copper(II) and fluoroquinolones[J]. *Microchimica acta*, 2022, 189(4):144.
- [18] TANG H, TANG Y R, ZHU H, et al. Nitrogen-doped carbon dots based on arginine and maleic acid for fabrication of PVA composite films and iron fluorescence probes[J]. *Journal of molecular structure*, 2022, 1251:132034.
- [19] WU Q, WANG L, YAN Y, et al. Chitosan-derived carbon dots with room-temperature phosphorescence and energy storage enhancement properties[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2022, 10(9):3027-3036.
- [20] ZHANG S W, ZHANG L X, HUANG L S, et al. Study on the fluorescence properties of carbon dots prepared via combustion process[J]. *Journal of luminescence*, 2019, 206:608-612.
- [21] 张语嫣, 李永生. 基于柠檬酸/乙二胺-碳量子点制备荧光传感器[J]. *应用化工*, 2021, 50(1):87-89;93.
- [22] ARROYAVE M, SPRINGER V, CENTURIÓN M E. Novel synthesis without separation and purification processes of carbon dots and silver/carbon hybrid nanoparticles[J]. *Journal of inorganic and organometallic polymers and materials*, 2020, 30(4):1352-1359.
- [23] ZHANG M L, MA Y R, WANG H B, et al. Chiral control of carbon dots via surface modification for tuning the enzymatic activity of glucose oxidase[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2021, 13(4):5877-5886.
- [24] 李腾飞, 李昶玮, 肖璐, 等. 荧光可调控的碳量子点的电化学制备及性质研究[J]. *化学学报*, 2014, 72(2):227-232.
- [25] KANG S, RYU J H, LEE B, et al. Laser wavelength modulated pulsed laser ablation for selective and efficient production of graphene quantum dots[J]. *RSC advances*, 2019, 9:13658-13663.
- [26] SU Y J, XIE M M, LU X N, et al. Facile synthesis and photoelectric properties of carbon dots with upconversion fluorescence using arc-synthesized carbon by-products[J]. *RSC advances*, 2014, 4(10):4839-4842.
- [27] SUPCHOCKSOONTHORN P, HANCHAINA R, SINOY M C A, et al. Novel solution-and paper-based sensors based on label-free fluorescent carbon dots for the selective detection of pyrimethanil[J]. *Applied surface science*, 2021, 564:150372.
- [28] LI Y Y, CHEN J J, WANG Y P, et al. Large-scale direct pyrolysis synthesis of excitation-independent carbon dots and analysis of ferric (III) ion sensing mechanism[J]. *Applied surface science*, 2021, 538:148151.
- [29] WANG X Y, JIANG X, ZHANG Z H, et al. A fluorescence and resonance Rayleigh scattering di-model probe was developed for trace K⁺ coupled N-doped carbon dot and aptamer[J]. *Journal of luminescence*, 2019, 214:116559.
- [30] ESKALEN H, URUŞ S, CÖMERTPAY S, et al. Microwave-assisted ultra-fast synthesis of carbon quantum dots from linter: Fluorescence cancer imaging and human cell growth inhibition properties[J]. *Industrial crops and products*, 2020, 147:112209.
- [31] KARAMI S, SHAMSIPUR M, BARATI A. Intrinsic dual-emissive carbon dots for efficient ratiometric detection of

- Cu^{2+} and aspartic acid[J]. *Analytica chimica acta*, 2021, 1144:26-33.
- [32] RONG M C, ZHANG K X, WANG Y R, et al. The synthesis of B,N-carbon dots by a combustion method and the application of fluorescence detection for Cu^{2+} [J]. *Chinese chemical letters*, 2017, 28(5):1119-1124.
- [33] LIU F J, JIANG Y, FAN C, et al. Fluorimetric and colorimetric analysis of total iron ions in blood or tap water using nitrogen-doped carbon dots with tunable fluorescence[J]. *New journal of chemistry*, 2018, 42(12):9676-9683.
- [34] SHAH H, XIN Q, JIA X, et al. Single precursor-based luminescent nitrogen-doped carbon dots and their application for iron (III) sensing[J]. *Arabian journal of chemistry*, 2019, 12(7):1083-1091.
- [35] SUN X B, ZHANG J L, WANG X Y, et al. Colorimetric and fluorimetric dual mode detection of Fe^{2+} in aqueous solution based on a carbon dots/phenanthroline system [J]. *Arabian journal of chemistry*, 2020, 13(4):5075-5083.
- [36] YANG S H, WANG K, WANG X, et al. Organic acid participation strategy for the synthesis of highly fluorescent carbon dots and their application in dual-mode determination of copper ions[J]. *Applied surface science*, 2020, 505:144567.
- [37] DUAN Q Q, WANG X Y, ZHANG B Y, et al. A fluorimetric method for mercury(II) detection based on the use of pyrophosphate-modified carbon quantum dots [J]. *Mikrochimica acta*, 2019, 186(11):736.
- [38] LIU J H, XUE H Y, LIU Y N, et al. Visual and fluorescent detection of mercury ions using a dual-emission ratiometric fluorescence nanomixture of carbon dots cooperating with gold nanoclusters[J]. *Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2019, 223:117364.
- [39] BISAURIYA R, ANTONAROLI S, ARDINI M, et al. Tuning the sensing properties of n and s co-doped carbon dots for colorimetric detection of copper and cobalt in water[J]. *Sensors*, 2022, 22(7):2487.
- [40] SHAMSIPUR M, MOLAEI K, MOLAABASI F, et al. One-step synthesis and characterization of highly luminescent nitrogen and phosphorus co-doped carbon dots and their application as highly selective and sensitive nanoprobes for low level detection of uranyl ion in hair and water samples and application to cellular imaging [J]. *Sensors and actuators B: Chemical*, 2018, 257:772-782.
- [41] XU L N, YAO N, DING H Y, et al. Facile synthesis of carbon dots from biomass material and multi-purpose applications[J]. *Journal of fluorescence*, 2022, 32(2):783-789.
- [42] JAYAWEEERA S, YIN K, HU X, et al. Fluorescent N/Al co-doped carbon dots from cellulose biomass for sensitive detection of manganese (VII) [J]. *Journal of fluorescence*, 2019, 29(6):1291-1300.
- [43] LADDHA H, YADAV P, JAIN Y, et al. One-pot microwave-assisted synthesis of blue emissive multifunctional N-S-P co-doped carbon dots as a nanoprobes for sequential detection of Cr(VI) and ascorbic acid in real samples, fluorescent ink and logic gate operation [J]. *Journal of molecular liquids*, 2022, 346:117088.
- [44] TAMMINA S K, WAN Y, LI Y Y, et al. Synthesis of N, Zn-doped carbon dots for the detection of Fe^{3+} ions and bactericidal activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* [J]. *Journal of photochemistry and photobiology B: Biology*, 2020, 202:111734.
- [45] ALKIAN I, SUTANTO H, HADIYANTO. Quantum yield optimization of carbon dots using response surface methodology and its application as control of Fe^{3+} ion levels in drinking water[J]. *Materials research express*, 2022, 9(1):015702.
- [46] TABARAKI R, RAHMATINYA Z. Bifunctional nitrogen and fluorine co-doped carbon dots as fluorescence probe for silicon and mercury by pH switching[J]. *Journal of fluorescence*, 2021, 31(3):881-887.
- [47] BAŞOĞLU A, OCAK Ü, GÜMRÜKÇÜOĞLU A. Synthesis of microwave-assisted fluorescence carbon quantum dots using roasted-chickpeas and its applications for sensitive and selective detection of Fe^{3+} ions[J]. *Journal of fluorescence*, 2020, 30(42):10895.
- [48] ZHENG X C, LIU W J, GAI Q X, et al. A Carbon-dot-based fluorescent probe for the sensitive and selective detection of copper(II) ions[J]. *Chemistry select*, 2019, 4(8):2392-2397.
- [49] LI Q L, YANG D Z, YANG Y L. Spectrofluorimetric determination of Cr(VI) and Cr(III) by quenching effect of Cr(III) based on the Cu-CDs with peroxidase-mimicking activity[J]. *Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2021, 244:118882.
- [50] CHAUDHARY N, GUPTA P K, EREMIN S, et al. One-step green approach to synthesize highly fluorescent carbon quantum dots from banana juice for selective detection of copper ions [J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2020, 8(3):103720.
- [51] WANG X Y, HU X Y, WANG T Q, et al. Crown daisy leaf waste-derived carbon dots: A simple and green fluorescent probe for copper ion[J]. *Surface and interface analysis*, 2020, 52(4):148-155.

- [52] DU S M, SHANG B B, ZHANG X R, et al. A Facile Hg^{2+} -related quenching photoluminescence sensor based on nitrogen-doped graphene quantum dots[J]. Bulletin of the Korean chemical society, 2020, 41: 12095.
- [53] SUN Z S, ZHOU Y P, ZHOU W Y, et al. Pb(II) detection and versatile bio-imaging of green-emitting carbon dots with excellent stability and bright fluorescence[J]. Nanoscale, 2021, 13(4): 2472-2480.
- [54] BANDI R, DADIGALA R, GANGAPURAM B R, et al. Green synthesis of highly fluorescent nitrogen-Doped carbon dots from Lantana camara berries for effective detection of lead(II) and bioimaging[J]. Journal of photochemistry and photobiology B: Biology, 2018, 178: 330-338.
- [55] WANG H Q, YANG L, CHU S Y, et al. Semi-quantitative visual detection of lead ions with smartphone via colorimetric paper-based analytical device[J]. Analytical chemistry, 2019, 91(14): 1-8.
- [56] JI Y Y, ZOU X, WANG W J, et al. Co-doped S, N-carbon dots and its fluorescent film sensors for rapid detection of Cr(VI) and ascorbic acid[J]. Microchemical journal, 2021, 167: 106284.
- [57] WANG Y Y, HU X T, LI W T, et al. Preparation of boron nitrogen co-doped carbon quantum dots for rapid detection of Cr(VI)[J]. Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 2020, 243: 118807.
- [58] MUTUYIMANA F P, LIU J, NSANZAMAHORO S, et al. Yellow-emissive carbon dots as a fluorescent probe for chromium(VI)[J]. Microchimica acta, 2019, 186(3): 163.
- [59] CHEN X F, MEI Q S, YU L, et al. Rapid and on-site detection of uranyl ions via ratiometric fluorescence signals based on a smartphone platform[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(49): 42225-42232.
- [60] JIANG X Q, HUANG J B, CHEN T Y, et al. Synthesis of hemicellulose/deep eutectic solvent based carbon quantum dots for ultrasensitive detection of Ag^+ and L-cysteine with "off-on" pattern[J]. International journal of biological macromolecules, 2020, 153: 412-420.
- [61] CHAUHAN P, DOGRA S, CHAUDHARY S, et al. Usage of coconut coir for sustainable production of high-valued carbon dots with discriminatory sensing aptitude toward metal ions[J]. Materials today chemistry, 2020, 16: 100247.
-
- (上接第28页)
- [9] SHAHZAD T, CHENU C, REPINRAY C, et al. Plant clipping decelerates the mineralization of recalcitrant soil organic matter under multiple grassland species[J]. Soil biology and biochemistry, 2012(51): 73-80.
- [10] 陈涛, 孔德芳, 梁亦欣. 冬季强化水平潜流人工湿地微污染水体脱氮研究[J]. 环境科技, 2019, 32(3): 8-11.
- [11] MISHRA S S, MARKANDE A R, KELUSKAR R P, et al. Simultaneous nitrification and denitrification by novel heterotrophs in remediation of fish processing effluent[J]. Journal of basic microbiology, 2015, 55(6): 772-779.
- [12] LIU R, SUTER H, HE J, et al. Influence of temperature and moisture on the relative contributions of heterotrophic and autotrophic nitrification to gross nitrification in an acid cropping soil[J]. Journal of soils and sediments, 2015, 15(11): 2304-2309.
- [13] MARCHANT H K, HOLTAPPELS M, LAVIK G, et al. Coupled nitrification-denitrification leads to extensive N loss in subtidal permeable sediments[J]. Limnology and oceanography, 2016, 61(3): 1033-1048.