

荧光碳量子点制备及其作为荧光探针对 NO_3^- 的检测

黄小梅^{1,2*}, 邓祥^{1,2}

¹四川文理学院化学化工学院, 四川 达州 635000;

²“特色植物开发研究”四川省高校重点实验室, 四川 达州 635000

摘要 以中药材-玄参原药为碳源,通过高温煅烧法制备得到荧光碳量子点。碳量子点水溶液在 270 nm 波长的激发下,其荧光的最大发射波长位于 418 nm 处。向荧光碳量子点溶液中加入硝酸根离子(NO_3^-),将猝灭其荧光强度,基于此建立了碳量子点作为荧光探针测定 NO_3^- 的一种新方法。在最优实验条件下,当 NO_3^- 摩尔浓度为 0.4~80 $\mu\text{mol/L}$ 时,信号与 NO_3^- 的浓度成良好的线性关系,检出限为 65 nmol/L。添加 5.0 $\mu\text{mol/L}$ 和 50.0 $\mu\text{mol/L}$ 的 NO_3^- 溶液到实际水样进行加标回收实验时,回收率为 98.0%~104.0%。

关键词 材料; 荧光碳量子点; 荧光探针; 猝灭; 硝酸根离子

中图分类号 O436 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.071602

Preparation of Fluorescent Carbon Quantum Dots and Its Application as Probe for Detection of Nitrate Ions

Huang Xiaomei^{1,2*}, Deng Xiang^{1,2}

¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou, Sichuan 635000, China;

²Sichuan Key Laboratory of Characteristic Plant Development Research, Dazhou, Sichuan 635000, China

Abstract With the Chinese medicinal material Radix Scrophulariae as a carbon source, the fluorescent carbon quantum dots are prepared by the high temperature calcination method. The carbon quantum dots solution under the excitation at 270 nm wavelength has the maximal fluorescent light emission wavelength at 418 nm. The fluorescent light intensity of the carbon quantum dots solution can be effectively quenched by the introduction of the nitrate ions (NO_3^-). Based on this, a novel method for detecting NO_3^- is developed using carbon quantum dots as the fluorescent probes. Under the optimal experimental conditions, the signal shows a good linear relationship with the concentration of NO_3^- when this concentration is in the range from 0.4 $\mu\text{mol/L}$ to 80 $\mu\text{mol/L}$. The limit of detection is 65 nmol/L. When the 5.0 $\mu\text{mol/L}$ or 50.0 $\mu\text{mol/L}$ NO_3^- solution is added to the real water samples for the standard adding recovery experiment, the recovery rate is in the range from 98.0% to 104.0%.

Key words materials; fluorescent carbon quantum dots; fluorescent probes; quenching; nitrate ion

OCIS codes 160.2540; 260.1560; 260.2510

1 引言

随着经济的迅猛发展,自然环境中营养元素氮的含量逐渐升高,氮平衡遭到破坏,从而对人类健康和生态环境造成巨大危害^[1-2]。硝酸盐作为自然界中氮元素的主要贡献物之一,被认为是地下水、河水

和湖泊水中的主要污染物^[3],其来源于动物排泄、植物腐殖、农业施肥、工业废水和生活污水等。饮用水中微量的硝酸盐会危害人体健康,硝酸盐中硝酸根离子(NO_3^-)通过饮用水进入人体后,会在肠道中微生物的作用下转化为亚硝酸根离子(NO_2^-),将血红蛋白氧化为高铁血红蛋白,从而引起高铁血红蛋白

收稿日期: 2018-10-08; 修回日期: 2018-10-28; 录用日期: 2018-10-30

基金项目: 四川省教育厅重点项目(18ZA0414)、绿色催化四川省高校重点实验室项目(LYJ1802)、四川文理学院水处理研究专项项目(2018SCL002Y)

* E-mail: huangxm917@163.com

症,甚至导致窒息而死亡^[4]。过量摄入 NO_3^- 还会导致甲状腺肿大,影响身体的正常发育。水体环境中过量的硝酸盐还会导致水体富营养化,引起藻类的大量繁殖,而造成生态环境的进一步恶化和破坏^[5]。目前已报道检测 NO_3^- 的主要方法有:比色法^[6-7]、紫外分光光度法^[8]、离子色谱法^[9-10]、电化学法^[11-12]和传感检测方法^[13-14]等。这些方法大都具有方法复杂、灵敏度低、抗干扰能力差和成本高等缺点。因此,提出一种简便、快速、灵敏、高效和高选择性的检测 NO_3^- 的方法具有十分重要的意义。

量子点作为一种重要的半导体纳米材料,具有良好的荧光性能,已广泛应用于生物化学检测^[15]、半导体元器件^[16-17]、超分辨成像^[18]等领域。碳量子点是近几年发展起来的一种新型荧光纳米材料。目前,制备碳量子点的碳源包括含碳无机物和有机化合物两类,含碳无机物碳源制备碳量子点的方法主要有水热法、化学氧化法、电化学氧化法、激光刻蚀法和电弧放电法等^[19-20];有机化合物碳源制备碳量子点的方法主要有燃烧法、热分解法、溶液化学法和微波法等^[21-22]。碳量子点与传统的有机荧光材料和重金属无机盐量子点相比,具有制备成本低、绿色环保和生物兼容性好等特点,以及高荧光强度、耐光漂白和发射稳定等优良的荧光性能^[23-24],使其开始应用于生物标记^[25]、荧光探针^[26]、细胞成像^[27]和光催化^[28]等领域。因此,研发无毒的新型荧光碳量子点代替传统有机荧光材料和重金属无机盐量子点是十分必要的。

本文选用中药材-玄参原药为碳源,采用氮气保护作用下加热碳化技术,通过过滤和离心,制备得到具有良好水溶性和荧光稳定性的碳量子点。研究发现,此量子点在痕量 NO_3^- 存在下,能够选择性的发生荧光猝灭。基于 NO_3^- 对荧光碳量子点的猝灭效应,建立了以玄参荧光碳量子点为探针的快速检测 NO_3^- 新方法。

2 实验

2.1 仪器与试剂

实验用仪器主要有:场发射透射电子显微镜(Tecna G2 F20型,FEI公司,美国)、X射线光电子能谱仪(Thermo escalab 250Xi型,美国热电公司,美国)、荧光分光光度计(F-2700型,日本日立公司,日本)、真空管式炉(GR.TF80/17型,上海贵尔机械设备有限公司,上海)、酸度计(PHS-3C型,上海雷磁仪器有限公司,上海)、台式高速离心机(TG20-WS,长沙湘仪离

心仪器有限公司,长沙)、分析天平(FA2104N型,杭州汇尔仪器设备有限公司,杭州)。

试剂主要有:玄参(重庆南川产);0.2 mol/L 磷酸盐($\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$)缓冲溶液;NaF、NaCl、NaBr、NaI、NaCN、NaSCN、 NaNO_3 、 NaNO_2 、 CH_3COONa 、 NaH_2PO_4 、 Na_2S 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 、 NH_4Cl 、KCl、 CuSO_4 、 CoCl_2 、 CrCl_3 均购于阿拉丁试剂有限公司;所有试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

2.2 实验方法

2.2.1 荧光碳量子点的制备

荧光碳量子点是以中药材-玄参原药为碳源,采用高温煅烧的方法制备得到。将玄参恒温干燥,粉碎过筛后,在氮气环境的真空管式炉中进行煅烧,再在氮气保护下冷却到室温,分散于30 mL蒸馏水中,通过过滤和离心去除大颗粒部分,即得淡黄色的碳量子点分散液。实验过程中,分别对玄参用量、煅烧温度和煅烧时间进行了条件优化,实验结果表明,当玄参用量为2 g、煅烧温度为300 °C和煅烧时间为2 h时,得到荧光碳量子点的荧光发射强度最大,因此,选此作为实验条件。

2.2.2 NO_3^- 的检测

取5 mL塑料离心管,分别依次加入200 μL 荧光碳量子点溶液(0.40 g/L),1 mL、pH=7.0的磷酸缓冲盐溶液(PBS)缓冲溶液和一定量含不同浓度的 NO_3^- 溶液,再用蒸馏水补充至总体积4 mL,涡旋混匀,超声分散均匀,室温(约25 °C)反应2 min后进行荧光强度测定。根据荧光碳量子点270 nm最大激发波长,得到最大发射波长418 nm处的荧光强度,通过空白和样品荧光强度的变化实现 NO_3^- 的检测。

3 结果与讨论

3.1 荧光碳量子点的表征

将2.2.1中得到的荧光碳量子点,进行了荧光光谱、元素组成分析和透射电镜表征,如图1所示。在荧光光谱图中,荧光碳量子点的最大激发波长为270 nm,如图1(a)所示,最大发射波长位于418 nm处,如图1(b)所示,在不同激发波长下,荧光碳量子点发射峰的位置会随着激发波长移动,这是因为碳量子点的荧光发射源自于碳量子点表面缺陷,碳量子点受到激发光激发时发生电子-空穴重组,造成能带结构由连续的向分立结构转变,受激发后辐射重组,表现出碳量子点的发射波长对激发波长具有依赖性特点和荧光转换性质^[29-30]。在元素组成分析

中,通过 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试,荧光碳量子点主要含有碳元素和氧元素,如图 1(c)所示。通过场发射透射电子显微镜(TEM)图看出荧光碳

量子点分散性好,呈球形或类球形,粒径分布相对均匀,在 20 nm 粒子计数下,粒径分布范围为 8~12 nm,平均粒径为 10 nm,如图 1(d)所示。

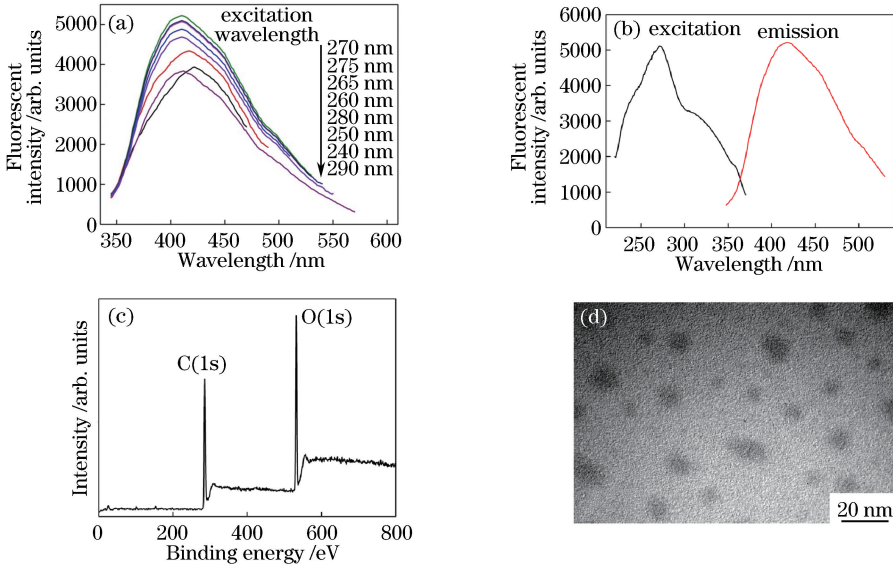


图 1 荧光碳量子点表征。(a)碳量子点不同激发波长下的荧光光谱图;(b)碳量子点的最大激发和发射光谱;(c)碳量子点 XPS 图;(d)碳量子点 TEM 图

Fig. 1 Characterization of fluorescent carbon quantum dots. (a) Fluorescence spectra of carbon quantum dots under different excitation wavelengths; (b) maximum excitation and emission spectra of carbon quantum dots; (c) XPS image of carbon quantum dots; (d) TEM image of carbon quantum dots

3.2 pH 值条件优化

实验过程中首先考察了 pH 值对空白体系荧光强度 I_0 、含 NO_3^- 样品体系荧光强度 I 和样品体系相对于空白体系的荧光猝灭率 $(I_0 - I)/I_0$ 的影响,每组数据分别测定 3 次,实验结果如图 2 所示。在所测定的 pH 值范围内,空白体系和样品体系的荧光强度值变化不大,说明碳量子点比较稳定,并且碳量子点和 NO_3^- 受 pH 值影响较小。对荧光猝灭率进行分析,当 pH 值为 7.0 时, $(I_0 - I)/I_0$ 最大,因此后续所有实验均采用 1 mL、pH 7.0 的 PBS 调节体系的酸度。

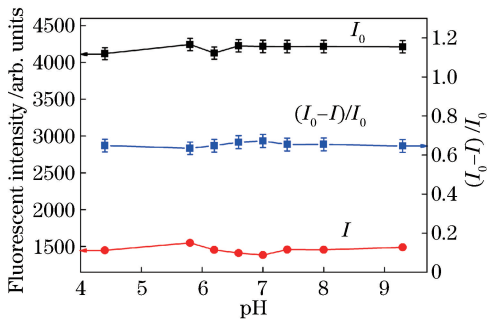


图 2 pH 条件优化

Fig. 2 Condition optimization of pH

3.3 反应时间条件优化

为了考察不同反应时间 NO_3^- 对碳量子点荧光强度猝灭的影响,按 2.2.2 节方法分别检测 60 min 内不同反应时间条件下,空白体系和含 NO_3^- 样品体系的荧光强度和样品体系相对于空白体系的荧光猝灭率,实验结果如图 3 所示。在反应时间 0~2 min 内,空白体系和样品体系的荧光强度值均存在一定的波动,但波动范围相对有限,之后荧光强度值几乎没有变化,说明碳量子点比较稳定,并且碳量子点和 NO_3^- 受反应时间变化的影响较小。对荧光猝灭率进行分析,在检测的 60 min 反应时间内,碳量子点和 NO_3^- 反应时间达 2 min 后, $(I_0 - I)/I_0$ 几乎没有变化,因此碳量子点检测 NO_3^- 体系的反应时间确定为 2 min。

3.4 选择性分析

为了检验该方法对 NO_3^- 的选择性,按实验方法考察了其他常见非金属阴离子和部分阳离子(相同浓度)对碳量子点荧光猝灭率 $(I_0 - I)/I_0$ 的影响,实验结果如图 4 所示。当体系中加入除 NO_3^- 外的其他阴离子和阳离子时, $(I_0 - I)/I_0$ 非常小,说明其他物质对碳量子点的荧光强度几乎没有猝灭作用。当体系中加入 NO_3^- 后, $(I_0 - I)/I_0$ 明显变

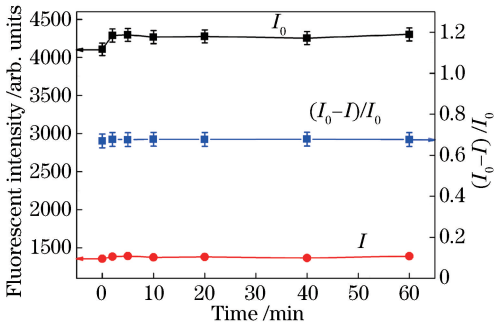


图3 反应时间优化

Fig. 3 Optimization of reaction time

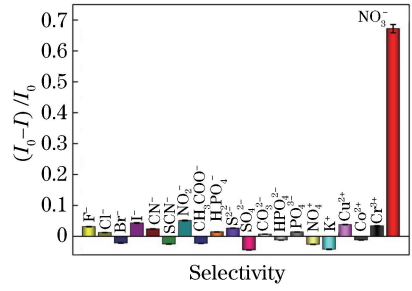


图4 选择性分析

Fig. 4 Selective analysis

大,说明 NO_3^- 有效的猝灭了碳量子点的荧光强度,可见,该方法检测 NO_3^- 具有较好的选择性。这是因为碳量子点的荧光特性受其表面态的影响^[31-32], NO_3^- 存在下碳量子点荧光强度的变化可归因于 NO_3^- 的吸附引起的表面修饰, NO_3^- 在碳量子点表面的吸附可能影响其电子结构,从而导致荧光的猝灭。 NO_3^- 比其他离子对碳量子点有更强的亲和力, NO_3^- 与碳量子点结合后将有利于电子和空穴的非辐射结合和促进电荷转移,从而产生明显的荧光猝灭效应。碳量子点的荧光猝灭机理相对复杂,目前

尚未形成统一的认识,还有待进一步研究。

3.5 干扰离子的影响

为了检验共存物对该方法检测 NO_3^- 的影响,选取部分常见阴离子和阳离子对 NO_3^- 进行干扰测定,实验结果如表 1 所示。 NO_3^- 溶液浓度相当于 25 倍的 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} , 50 倍的 Br^- 、 CN^- 、 CO_3^{2-} , 100 倍的 I^- 、 NO_2^- 、 SCN^- 、 PO_4^{3-} 、 NH_4^+ 、 Cr^{3+} 溶液,其 $(I_0 - I)/I_0$ 都接近 NO_3^- 对碳量子点的荧光猝灭率 67.7%,可见这些共存离子均未对实验产生明显的干扰,说明碳量子点对 NO_3^- 具有稳定的荧光响应,可用于溶液中微量 NO_3^- 的定量检测。

表 1 干扰离子的影响实验

Table 1 Influence experiments of interference ions

Interference ion	Concentration / (mmol·L ⁻¹)	(I ₀ -I)/I ₀ / %	Relative standard deviation / %	Interference ion	Concentration / (mmol·L ⁻¹)	(I ₀ -I)/I ₀ / %	Relative standard deviation / %
Cl ⁻	2	68.2	2.2	I ⁻	8	68.8	1.8
F ⁻	2	67.9	1.4	NO ₂ ⁻	8	69.2	2.1
SO ₄ ²⁻	2	66.4	1.6	SCN ⁻	8	67.3	0.9
Br ⁻	4	67.0	2.8	PO ₄ ³⁻	8	65.5	2.3
CN ⁻	4	68.7	0.8	NH ₄ ⁺	8	65.4	0.5
CO ₃ ²⁻	4	66.3	2.1	Cr ³⁺	8	67.6	1.7

3.6 定量分析

在最优实验条件下,分析不同浓度 NO_3^- 对碳量子点荧光强度的影响,实验结果如图 5 所示。随

着 NO_3^- 浓度的减小,碳量子点荧光强度值不断增大,如图 5(a)所示。当 NO_3^- 的摩尔浓度在 0.4~80 $\mu\text{mol/L}$ 之间时, $\lg(I_0/I)$ 与 NO_3^- 的摩尔浓度

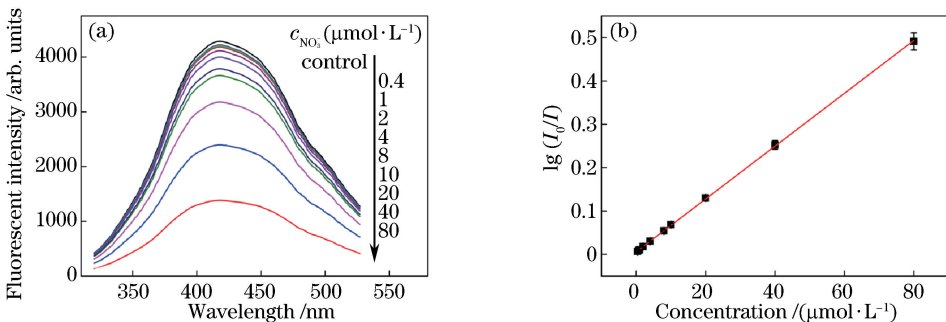


图 5 不同 NO_3^- 浓度下的探测结果。(a) 荧光光谱;(b) 线性曲线

Fig. 5 Detection results under different concentrations of NO_3^- . (a) Fluorescence spectra; (b) linear curve

(c , $\mu\text{mol/L}$)具有良好的线性关系,如图 5(b)所示,线性方程为 $\lg(I_0/I)=0.00579+0.00609c$,相关系数为 0.9998,检出限($3s/k$,空白样品测定次数 $n=11$)为 65 nmol/L。

3.7 实际样品分析

分别取当地降雨和河水两种水样(样品 1~2),经过必要的去除沉淀处理后,按本文方法进行荧光

检测,同时添加 5.0 $\mu\text{mol/L}$ 和 50.0 $\mu\text{mol/L}$ 的 NO_3^- 溶液进行加标回收实验,如表 2 所示。添加 NO_3^- 溶液后,回收率和相对标准偏差(RSD)分别为 98.0%~104.0%和 1.3%~2.5%,结果表明,本文方法具有可行性,以及较高的准确度和精密密度,在实际样品分析检测中具有很好的应用前景。

表 2 实际水样品中 NO_3^- 检测

Table 2 Detection of NO_3^- in real water samples

Sample	Found / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Added NO_3^- / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Total found / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Relative standard deviation /%	Recovery /%
1	6.7	5.0	11.9, 11.5, 11.4	2.3	98.0
		50.0	55.8, 56.9, 57.2	1.3	99.9
2	9.2	5.0	14.7, 14.5, 14.0	2.5	104.0
		50.0	60.4, 59.2, 58.7	1.5	100.4

4 结 论

以中药材-玄参原药为碳源,采用真空管式炉高温煅烧的方法制备得到具有良好光学性能的荧光碳量子点,碳量子点主要含有碳元素和氧元素,平均粒径为 10 nm,最大激发波长为 270 nm,最大发射波长位于 418 nm 处。基于 NO_3^- 对碳量子点荧光强度的猝灭作用,建立了碳量子点作为荧光探针检测 NO_3^- 的新方法。该方法对常见金属阳离子和非金属阴离子都具有较好的选择性和较强的抗干扰能力,响应速度快(<2 min),对 NO_3^- 的检测范围宽、灵敏度高、检出限低。当进行实际样品分析和加标回收实验时,得到较高的回收率和较低的 RSD,完全能够满足分析研究的准确度和精密密度,该方法可用于实际样品的分析检测。更重要的是通过中药材-玄参制备得到的碳量子点成本低、毒性小,可进一步表面修饰,其激发波长和发射波长可调,从而扩大其光学应用范围,在电子元器件、生物成像、分析检测等方面具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Rajeshwar K, Ibanez J G. Environmental electrochemistry[M]. San Diego: Academic Press, 1997: 29.
- [2] Zhang J, Chen C X, Xu X W, *et al.* Use of fluorescent gold nanoclusters for the construction of a NAND logic gate for nitrite [J]. Chemical Communications, 2013, 49(26): 2691-2693.
- [3] Khajuria A, Kanae S. Potential and use of nitrate in agricultural purposes[J]. Journal of Water Resource

and Protection, 2013, 5(5): 529-533.

- [4] Fu L, Yu S H, Thompson L, *et al.* Development of a novel nitrite electrochemical sensor by stepwise in situ formation of palladium and reduced graphene oxide nanocomposites [J]. RSC Advances, 2015, 5(50): 40111-40116.
- [5] Can F, Ozoner S K, Ergenekon P, *et al.* Amperometric nitrate biosensor based on carbon nanotube/polypyrrole/nitrate reductase biofilm electrode[J]. Materials Science and Engineering: C, 2012, 32(1): 18-23.
- [6] Filik H, Giray D, Ceylan B, *et al.* A novel fiber optic spectrophotometric determination of nitrite using safranin O and cloud point extraction [J]. Talanta, 2011, 85: 1818-1824.
- [7] Patey M D, Rijkenberg M J A, Statham P J, *et al.* Determination of nitrate and phosphate in seawater at nanomolar concentrations [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2008, 27(2): 169-182.
- [8] Ma Y H, Zhang Z A, Xu Y L, *et al.* A bright carbon-dot-based fluorescent probe for selective and sensitive detection of mercury ions [J]. Talanta, 2016, 161: 476-481.
- [9] Khan M R, Wabaidur S M, Alothman Z A, *et al.* Method for the fast determination of bromate, nitrate and nitrite by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry and their monitoring in Saudi Arabian drinking water with chemometric data treatment[J]. Talanta, 2016, 152: 513-520.
- [10] Wang R Q, Wang N N, Ye M L, *et al.* Determination of low-level anions in seawater by ion chromatography with cycling-column-switching [J].

- Journal of Chromatography A, 2012, 1265(22): 186-190.
- [11] Cuartero M, Crespo G A, Bakker E. Tandem electrochemical desalination-potentiometric nitrate sensing for seawater analysis [J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(16): 8084-8089.
- [12] Wang T T, Schlueter K T, Riehl B L, *et al.* Simplified nitrate-reductase-based nitrate detection by a hybrid thin-layer controlled potential coulometry/spectroscopy technique [J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(20): 9486-9492.
- [13] Zan M H, Rao L, Huang H M, *et al.* A strong green fluorescent nanoprobe for highly sensitive and selective detection of nitrite ions based on phosphorus and nitrogen co-doped carbon quantum dots [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 262: 555-561.
- [14] Correa-Duarte M A, PazosPerez N, Guerrini L, *et al.* Boosting the quantitative inorganic surface-enhanced raman scattering sensing to the limit: the case of nitrite/nitrate detection [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(5): 868-874.
- [15] Liu T, Wang W Q, Liu Z Q, *et al.* Optical fiber sensor for mercury ion detection based on quantum dots and evanescent wave sensing [J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(6): 1006008.
刘婷, 王文琪, 刘志群, 等. 基于量子点和倏逝波的光纤汞离子传感器 [J]. 光学学报, 2018, 38(6): 1006008.
- [16] Tan H, Ni Z Y, Pi X D, *et al.* Research progress in application of silicon quantum dots in optoelectronic devices [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(3): 030006.
谭华, 倪朕伊, 皮孝东, 等. 硅量子点在光电器件中的应用研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(3): 030006.
- [17] Yang W H, Wang H L, Wang Z X, *et al.* Wavelength conversion efficiency of quantum dot semiconductor optical amplifier [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(4): 0406005.
杨文华, 王海龙, 王兆翔, 等. 量子点半导体光放大器的波长转换效率 [J]. 光学学报, 2017, 37(4): 0406005.
- [18] Zhu X M, Wang X M, Feng G, *et al.* Quantum dot conjugated RGD for targeted in vivo imaging of laryngocarcinoma vessel [J]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(5): 0504002.
朱小妹, 王晓梅, 冯刚, 等. 量子点偶联 RGD 用于
- 喉癌血管的靶向活体成像 [J]. 中国激光, 2014, 41(5): 0504002.
- [19] Li X Y, Wang H Q, Shimizu Y, *et al.* Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents [J]. Chemical Communications, 2011, 47(3): 932-934.
- [20] Zhao Q L, Zhang Z L, Huang B H, *et al.* Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite [J]. Chemical Communications, 2008, 41: 5116-5118.
- [21] Wang Q, Liu X, Zhang L C, *et al.* Microwave-assisted synthesis of carbon nanodots through an eggshell membrane and their fluorescent application [J]. Analyst, 2012, 137(22): 5392-5397.
- [22] Niu Q Y, Gao K Z, Lin Z H, *et al.* Amine-capped carbon dots as a nanosensor for sensitive and selective detection of picric acid in aqueous solution via electrostatic interaction [J]. Analytical Methods, 2013, 5(21): 6228-6233.
- [23] Wan J N, Lin Y, Zhong Y, *et al.* Effect of gold nanoparticles on fluorescence spontaneous emission of quantum dots [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(7): 071601.
万佳宁, 林雨, 钟莹, 等. 金纳米颗粒对量子点荧光自发辐射的影响 [J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(7): 071601.
- [24] Zhang Y, Bai Z C, Huang Z L, *et al.* Influence of distance between CdSe quantum dot and gold nanoparticle on system fluorescence [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(7): 072601.
张莹, 白忠臣, 黄兆岭, 等. 金纳米粒子与 CdSe 量子点间的距离对体系荧光的影响 [J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(7): 072601.
- [25] Zheng M, Li Y, Liu S, *et al.* One-pot to synthesize multifunctional carbon dots for near infrared fluorescence imaging and photothermal cancer therapy [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(36): 23533-23541.
- [26] Deng X, Wu D. Highly sensitive photoluminescence energy transfer detection for 2, 4, 6-trinitrophenol using photoluminescent carbon nanodots [J]. Rsc Advances, 2014, 4(79): 42066-42070.
- [27] Zhu S J, Zhang J H, Qiao C Y, *et al.* Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications [J]. Chemical Communications, 2011, 47(24): 6858-6860.
- [28] Xiu Y, Zhou Y, Gao Q, *et al.* Facile preparation and

- cellular imaging of photoluminescent carbogenic nanoparticles derived from defoliations [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2013, 29(1): 189-192.
- [29] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(24): 7756-7757.
- [30] Li H T, Kang Z H, Liu Y, *et al.* Carbon nanodots: synthesis, properties and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(46): 24230-24253.
- [31] Shen J H, Zhu Y H, Yang X L, *et al.* Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(31): 3686-3699.
- [32] Li L L, Ji J, Fei R, *et al.* A facile microwave avenue to electrochemiluminescent two-color graphene quantum dots [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(14): 2971-2979.