

## 激光与光电子学进展

## 新型荧光碳量子点的制备及其在 2,4,6-三硝基苯酚检测中的应用

邓祥<sup>1,2\*</sup>, 黄小梅<sup>1,2,3</sup>, 陈伟<sup>1</sup>, 赵华利<sup>1</sup><sup>1</sup>四川文理学院化学化工学院, 四川 达州 635000;<sup>2</sup>特色植物开发研究四川省高校重点实验室, 四川 达州 635000;<sup>3</sup>四川省高等学校绿色化学重点实验室, 四川 自贡 643000

**摘要** 以中药材厚朴为碳源,采用一步微波法制备得到新型荧光碳量子点。通过透射电子显微镜和 X 射线光电子能谱仪对荧光碳量子点进行了尺寸、形貌和元素组成表征,通过荧光光谱和吸收光谱对碳量子点进行了光学性能表征。基于 2,4,6-三硝基苯酚对碳量子点的荧光猝灭作用,建立了以碳量子点作为荧光探针检测 2,4,6-三硝基苯酚的新方法。实验结果表明:荧光碳量子点平均粒径为 5 nm,主要成分为碳元素和氧元素,最大吸收波长为 280 nm,最大激发波长为 320 nm,量子产率为 0.14。在最佳实验条件下,空白体系荧光强度与样品体系荧光强度比值的常用对数与 2,4,6-三硝基苯酚浓度呈良好的线性关系,线性范围为 0.8~80  $\mu\text{mol/L}$ ,检测限为 160 nmol/L。该结果可用于对实际样品中 2,4,6-三硝基苯酚的快速、灵敏和高效检测。

**关键词** 厚朴; 荧光碳量子点; 2,4,6-三硝基苯酚; 荧光探针

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.2130002

## Preparation Novel Fluorescent Carbon Dots and Its Application in 2,4,6-Trinitrophenol Detection

Deng Xiang<sup>1,2\*</sup>, Huang Xiaomei<sup>1,2,3</sup>, Chen Wei<sup>1</sup>, Zhao Huali<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Sichuan Key Laboratory of Characteristic Plant Development Research, Dazhou 635000, Sichuan, China;

<sup>3</sup>Key Laboratory of Green Chemistry of Sichuan Institutes of Higher Education, Zigong 643000, Sichuan, China

**Abstract** In this work, novel fluorescent carbon dots were prepared via the microwave method utilizing cortex magnoliae officinalis as a carbon source. The size, morphology, and elemental composition of the fluorescent carbon dots were characterized using transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Optical properties of the carbon dots were also characterized based on fluorescence and absorption spectra. Considering the fluorescent quenching of the carbon dots, a new method was developed for the detection of 2,4,6-trinitrophenol using the carbon dots as a fluorescent probe. Experimental results reveal that the average diameter of the fluorescent carbon dots is 5 nm, and the main components are carbon and oxygen. Further, the maximum absorption wavelength is 280 nm, and the maximum excitation wavelength is 320 nm; notably, a quantum yield of 0.14 is achieved. Under optimal experimental conditions, the logarithm of the ratio of the fluorescent intensities without and with samples and the concentration of 2,4,6-trinitrophenol exhibits a good linear relationship, with a linear range of 0.8~80  $\mu\text{mol/L}$ . Further, the limit of detection is 160 nmol/L. Those results are expected to facilitate the rapid, sensitive, and efficient detection of 2,4,6-trinitrophenol in authentic samples.

**Key words** cortex magnoliae officinalis; fluorescent carbon dots; 2,4,6-trinitrophenol; fluorescent probe

收稿日期: 2021-12-23; 修回日期: 2022-01-28; 录用日期: 2022-02-21

基金项目: 四川省科技厅应用基础研究项目(2019YJ0307)、特色植物开发研究四川省高校重点实验室项目(TSZW2004, TSZW2005)、绿色催化四川省高校重点实验室开放基金(LYJ1802)、国家级大学生创新创业训练计划项目(202110644011)、四川文理学院大学生科研项目(X2021Z020)

通信作者: \*dxw8066031@163.com

## 1 引言

2, 4, 6-三硝基苯酚(TNP)是黄色针状晶体,属硝基酚类化合物,是一种重要的化工原料和有机合成中间体<sup>[1-2]</sup>。在被发明之后的 100 多年里,由于其呈鲜艳的黄色,一直被用作染料,后因其爆炸性质被应用于炸药,其爆炸效能优于 2, 4, 6-三硝基甲苯(TNT)<sup>[3]</sup>。目前,TNP 被广泛应用于农药、医药、皮革和染料工业,主要用于制造酸性染料、炸药、火箭燃料、除雾剂、杀菌剂、收敛剂和氯化苦剂等<sup>[4-6]</sup>。TNP 具有很强的刺激性,可以通过吸食或皮肤吸收进入人体,对人的视觉系统、消化系统和呼吸系统造成较大的伤害,长期接触可引起食欲减退、头痛头晕和恶心呕吐等症状,甚至可引起出血性肾炎、末梢神经炎和膀胱刺激征等症状,对人类健康造成一定程度的危害,被认为是一种环境污染物<sup>[7-10]</sup>。因此,发展一种能够简便、快速、高效地检测 TNP 的方法具有十分重要的意义。

1948 年,Förster<sup>[11]</sup>首次提出荧光共振能量转移(FRET)理论,随后 FRET 技术作为一种有效的光物理分析方法在物理、化学、医学及生物领域得到了广泛的研究和应用。2004 年,美国南卡罗莱纳大学首先发现了荧光碳量子点<sup>[12]</sup>。荧光碳量子点(Carbon dots, C-dots)是一种新型无机纳米荧光碳材料,相对于传统半导体量子点和有机荧光染料,荧光碳量子点不仅保持了碳材料毒性小、生物相容性好等优点,而且还拥有合成方便、原料丰富、易于功能化和光学性质良好等特点,目前已开始被应用于电子元器件<sup>[13]</sup>、生物标记<sup>[14]</sup>、纳米探针<sup>[15]</sup>和分析检测<sup>[16-17]</sup>等领域。可以预测,荧光碳量子点在 FRET 方面具有广阔的应用前景<sup>[18-19]</sup>。

目前检测 TNP 的方法主要有红外和拉曼光谱法<sup>[20]</sup>、电化学法<sup>[21]</sup>和色谱-质谱法<sup>[22-23]</sup>等,国标使用的是分光光度法和气相色谱法。上述的测定方法大多需要较为昂贵的仪器设备,操作较为复杂,测定周期长,成本高,效率低,并采用现有物质作为探针试剂实现 TNP 的检测。随着碳量子点作为荧光探针技术的发展,碳量子点荧光探针表现出简便、快速和高灵敏度的分析特征,并在食品检测、药物分析、环境监测和生物测定等领域应用广泛。本文以中药材厚朴为碳源,通过微波法制备得到一种新型荧光碳量子点,基于 TNP 对荧光碳量子点的荧光猝灭作用,构建了 TNP 荧光探针,发展了一种能够快速、高效地检测 TNP 的新方法。

## 2 实验

### 2.1 仪器与试剂

使用的仪器包括:日本日立公司 F-2700 荧光分光光度计;荷兰 Philips-FEI 公司 TECNAI 10 透射电子显微镜(TEM);日本岛津公司 UV-2550 紫外-可见分光光度计;美国热电公司 Thermo escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪(XPS);KQ-50E 超声波反应器;XH-

300UL 微波反应器;PHS-3C 酸度计;FW-135 中草药粉碎机;FA2104N 分析天平;TG20-WS 台式高速离心机。

使用的试剂包括:厚朴(四川达州产);0.1 mol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$  缓冲溶液(PBS);苯酚(Phenol)、TNP、2, 4-二硝基苯酚(2, 4-DNP)、2, 6-二硝基苯酚(2, 6-DNP)、2-硝基苯酚(2-NP)、4-硝基苯酚(4-NP)、TNT、2, 4-二硝基甲苯(2, 4-DNT)、2, 6-二硝基甲苯(2, 6-DNT)、2-硝基甲苯(2-NT)、4-硝基甲苯(4-NT)、1, 3, 5-三硝基苯(TNB)、2, 4-二硝基苯(2, 4-DNB)、2, 6-二硝基苯(2, 6-DNB)、2-硝基苯(2-NB)、4-硝基苯(4-NB)、3, 5-二硝基苯甲酸(DNBA)、硝基甲烷(NM),均购于国药集团化学试剂有限公司。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 厚朴荧光碳量子点的制备

荧光碳量子点以中药材厚朴为碳源,通过微波加热反应一步制备。将厚朴在 40 °C 下恒温干燥后,粉碎过筛备用。称取 1.00 g 已准备好的厚朴粉末置于 50 mL 烧瓶中,加入 30 mL 蒸馏水,超声分散 30 min,在 900 W 的功率下,进行微波加热 10 min。随着加热时间的延长,溶液颜色逐渐变深,从无色变为黄色,最终变为深棕色。将反应物过滤,去除大颗粒杂质,再将滤液进行离心分离,最后得到深棕色厚朴荧光碳量子点溶液。

#### 2.2.2 微波加热时间的确定

选取微波加热时间分别为 4、6、8、10、12 min 进行平行实验。当微波加热时间小于 10 min 时,制备的厚朴荧光碳量子点荧光强度逐渐升高;微波加热时间大于 10 min 后,荧光强度反而降低;微波加热时间为 10 min 时,荧光强度最大,发光效率最高。故确定微波加热最佳反应时间为 10 min。

#### 2.2.3 荧光量子点产率的测量

采用相对量子产率测定法测量碳量子点的量子产率<sup>[23]</sup>,其公式为

$$\Phi_s = \Phi_R (G_s/G_R) (\eta_s/\eta_R)^2, \quad (1)$$

式中: $\Phi$ 为量子产率; $G$ 为发射积分面积与吸收值的斜率,下标 S 和 R 分别为样品和标准物质; $\eta$ 为折射率。

#### 2.2.4 荧光碳量子点与 TNP 的作用

将 400  $\mu\text{L}$  荧光碳量子点溶液(20 mg/L)和 1 mL PBS(0.1 mol/L, pH 6.6)加入到 5 mL 塑料试管中,混合均匀。再加入一定量不同浓度的 TNP 溶液,最后加蒸馏水补充至总体积 4 mL,超声分散,涡旋混匀。2 min 后,于光电倍增管电压 400 V、狭缝宽度 5 nm、室温(约 25 °C)条件下测定其荧光强度。将空白体系平行测定 3 次的荧光强度平均值记为  $I_0$ ,将含不同浓度 TNP 的样品体系平行测定 3 次的荧光强度平均值记为  $I$ , $(I_0 - I)/I_0$  为 TNP 样品体系对空白体系

荧光的猝灭效率。根据厚朴荧光碳量子点在 320 nm 波长激发下的荧光猝灭效率实现对 TNP 含量的分析检测。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 荧光碳量子点的表征

##### 3.1.1 TEM 和 XPS 表征

用 TEM 对荧光碳量子点进行了形貌和尺寸表

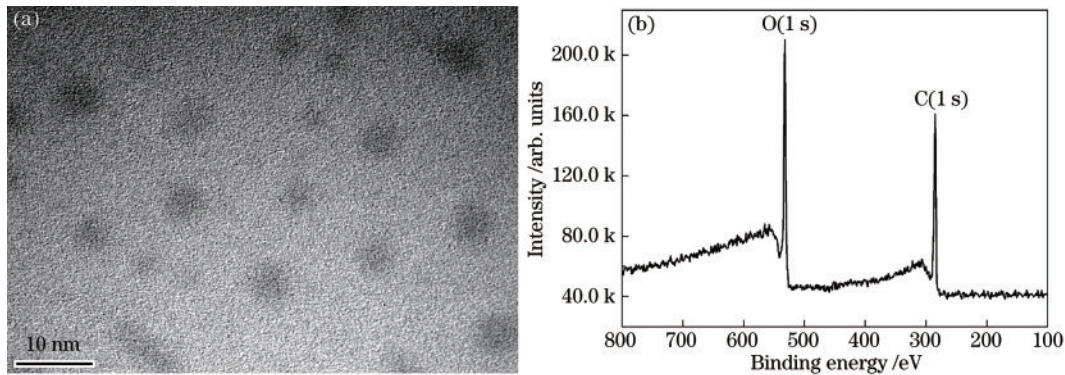


图 1 荧光碳量子点形貌及元素表征。(a) 荧光碳量子点 TEM 图; (b) 荧光碳量子点 XPS 图

Fig. 1 Fluorescent carbon dots morphology and element characterization. (a) TEM image of fluorescent carbon dots; (b) XPS image of fluorescent carbon dots

##### 3.1.2 荧光光谱和吸收光谱表征

碳量子点的光学性质通过吸收光谱和荧光光谱进行考察,其测试结果如图 2 所示,碳量子点的质量浓度为 20 mg/L, TNP 的浓度为 100  $\mu\text{mol/L}$ 。在图 2(a) 的荧光光谱图中,碳量子点的最大激发波长为 320 nm。当激发波长减小时,碳量子点表现出荧光独立性。此时,荧光强度随激发波长的增加而增大,其最大发射波长基本保持不变。当激发波长增大时,碳量子点表现

出荧光依赖性。此时,荧光强度随着激发波长的增加而减小,其最大发射波长逐渐发生红移。以硫酸奎宁为标准物质 ( $\Phi_R = 0.54, 1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ ), 在 320 nm 波长的激发下,荧光碳量子点的量子产率  $\Phi_s = 0.14$ 。在图 2(b) 中, Ex 为吸收光谱, Em 为发射光谱,从吸收光谱图可知碳量子点的最大吸收波长为 280 nm, TNP 的最大吸收波长为 355 nm, TNP 的吸收峰与碳量子点的荧光发射峰有部分重叠,符合 FRET 条件要求<sup>[24]</sup>。

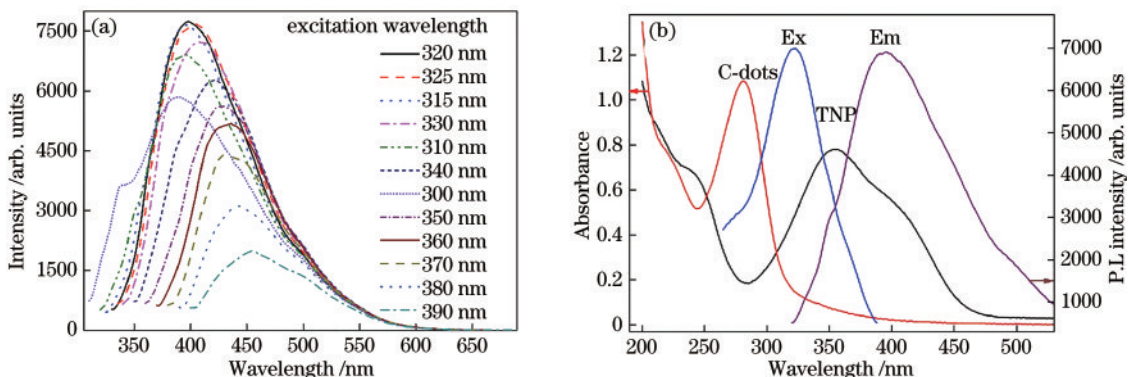


图 2 荧光碳量子点光谱图。(a) 碳量子点荧光光谱; (b) 碳量子点和 TNP 吸收光谱

Fig. 2 Fluorescent carbon dots spectrographs. (a) Fluorescent spectra of carbon dots; (b) absorption spectra of carbon dots and TNP

#### 3.2 碳量子点作为荧光探针检测 TNP

##### 3.2.1 pH 条件对检测的影响

溶液的 pH 值是影响碳量子点荧光强度的重要因素之一,因此在检测 TNP 之前需对不同 pH 值进行条件优化。实验过程中,通过加入 PBS 来调节反应体系的 pH 值,实验结果如图 3 所示,吸收光波长  $\lambda_{ex}$  为

320 nm, 碳量子点的质量浓度为 20 mg/L, TNP 的浓度为 40  $\mu\text{mol/L}$ 。在选取的 pH 值范围内 (0.1 mol/L PBS pH 值: 4.4, 5.8, 6.2, 6.6, 7.0, 7.4, 8.0, 9.3), 空白体系的荧光强度值 ( $I_0$ ) 和 TNP 样品体系的荧光强度值 ( $I$ ) 变化不大,说明碳量子点在此实验条件下荧光性能稳定,用此方法检测 TNP 受 pH 值影响较



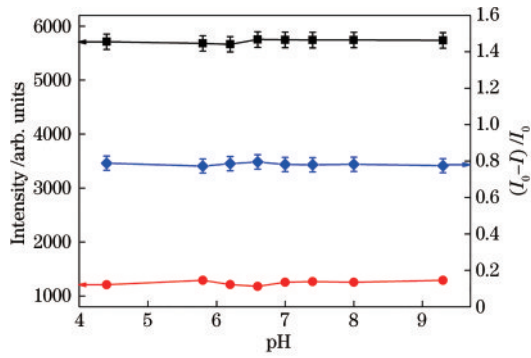


图 3 不同 pH 值对碳量子点荧光强度的影响

Fig. 3 Effect of different pH on fluorescent intensity of carbon dots

小。从荧光猝灭率来看,变化相对稳定,当 pH=6.6 时,  $(I_0 - I)/I_0$  最大,所以选择 pH=6.6 作为体系的最佳 pH 值。

### 3.2.2 反应时间对检测的影响

按 2.2.4 节中的实验方法,考察了 TNP 与碳量子点相互作用 60 min 内荧光强度的变化情况,检测结果如图 4 所示,时间选取 0、2、5、10、20、40、60 min,吸收光波长  $\lambda_{ex}$  为 320 nm,碳量子点的质量浓度为 20 mg/L, TNP 的浓度为 40  $\mu\text{mol/L}$ , pH 值取 6.6。向体系加入 TNP 相互作用,在 2 min 之前,  $I_0$ 、 $I$  和  $(I_0 - I)/I_0$  有一定的波动,相互作用 2 min 后,各项指标保持平稳,实

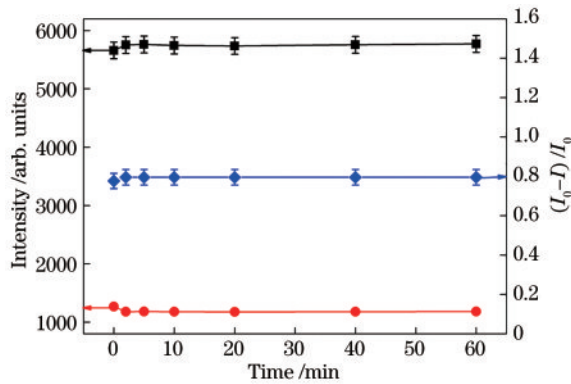


图 4 不同反应时间对碳量子点荧光强度的影响

Fig. 4 Effect of different reaction time on fluorescent intensity of carbon dots

验表明可以通过碳量子点建立稳定的 TNP 分析平台。为了实现快速检测 TNP 的目的,选择 2 min 作为 TNP 与碳量子点相互作用的最佳时间。

### 3.2.3 碳量子点对 TNP 检测的选择性影响

为了考察其他结构相似物对检测 TNP 的影响,按实验方法对一些结构相似物进行了选择性检测,实验结果如图 5 所示,吸收光波长  $\lambda_{ex}$  为 320 nm,碳量子点的质量浓度为 20 mg/L, TNP 的浓度为 40  $\mu\text{mol/L}$ , pH 值取 6.6。当样品体系中的 TNP 被相同浓度的结构相似物替换时,  $(I_0 - I)/I_0$  很小,在规定的误差范围之内,说明该方法对检测 TNP 具有高度的选择性。

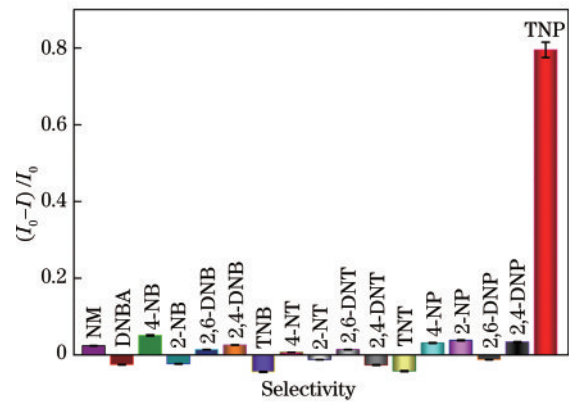


图 5 其他结构相似物对碳量子点荧光强度的影响

Fig. 5 Effect of other nitrophenols on fluorescent intensity of carbon dots

### 3.2.4 结构相似物对检测的影响

为了探究结构相似物对检测 TNP 的干扰,在 TNP 浓度为 40  $\mu\text{mol/L}$  条件下,实验考察了含 30 倍浓度的 2,4-DNP、4-NP、2,6-DNT、TNB 溶液,60 倍浓度的 2,6-DNP、TNT、2-NT、2,4-DNB、2-NB 溶液和 120 倍浓度的 2-NP、2,4-DNT、4-NT、2,6-DNB、4-NB 溶液对检测 TNP 的影响,实验结果如表 1 所示。各项中的  $(I_0 - I)/I_0$  值都接近 TNP 对碳量子点的荧光猝灭率 (79.5%),可见结构相似物均不干扰荧光碳量子点探针针对 TNP 的检测。

表 1 干扰实验结果

Table 1 Interference experiment results

Interference ion	Concentration / (mmol·L <sup>-1</sup> )	$[(I_0 - I) / I_0] / \%$	Relative standard deviation / %	Interference ion	Concentration / (mmol·L <sup>-1</sup> )	$[(I_0 - I) / I_0] / \%$	Relative standard deviation / %
2,4-DNP	1.2	80.5	1.0	2,4-DNB	2.4	79.7	2.1
4-NP	1.2	79.9	1.2	2-NB	2.4	79.4	1.2
2,6-DNT	1.2	79.6	3.0	2-NP	4.8	79.8	0.8
TNB	1.2	78.0	1.7	2,4-DNT	4.8	79.2	2.1
2,6-DNP	2.4	79.3	2.2	4-NT	4.8	79.2	1.4
TNT	2.4	79.4	1.7	2,6-DNB	4.8	79.4	0.7
2-NT	2.4	79.9	0.7	4-NB	4.8	79.6	2.0

### 3.2.5 不同浓度 TNP 的检测

在最佳实验条件(吸收光波长  $\lambda_{ex}$  为 320 nm,碳量

子点的质量浓度为 20 mg/L, pH 值取 6.6。)下,考察不同浓度 TNP 对碳量子点荧光强度的影响,如图 6 所示。

加入不同浓度的 TNP (0, 0.8, 1, 2, 4, 8, 10, 20, 40, 80  $\mu\text{mol/L}$ ) 后, 碳量子点发生不同程度的荧光猝灭 [图 6(a)], 而且  $\lg(I_0/I)$  与 TNP 的浓度呈规律性变化 [图 6(b)]. 在考察的 TNP 浓度范围内, 随着 TNP 浓度的增大, 碳量子点的荧光强度逐渐降低, 碳量子点表现出荧光依赖性; 同时  $\lg(I_0/I)$  与 TNP 在 0.8~80  $\mu\text{mol/L}$  浓度范围内呈良好的线性关系, 线性方程为

$\lg(I_0/I) = 0.01688c + 0.00986$  ( $c$  为 TNP 浓度), 相关系数  $R = 0.9997$ ; 检测限 ( $3s/\kappa$ ,  $n = 11$ ,  $s$  为空白标准偏差,  $\kappa$  为实测样品的斜率,  $n$  为测定次数) 为 160  $\text{nmol/L}$ 。与其他荧光传感器检测 TNP 文献报道进行比较 (表 2), 结果表明, 该分析方法对 TNP 的检测具有较高的灵敏度, 可在实际生活中的 TNP 检测中推广使用。

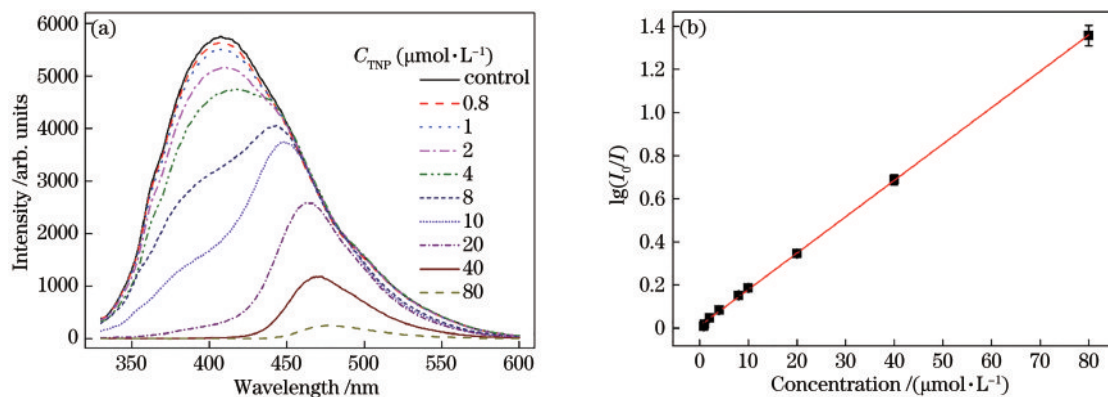


图 6 TNP 检测线性图。(a) 不同浓度 TNP 碳量子点的荧光光谱; (b) 标准曲线

Fig. 6 Linear plot of the TNP detection method. (a) Fluorescent spectra of carbon dots of different concentrations of TNP; (b) linear calibration curve

表 2 不同 TNP 荧光检测方法比较

Table 2 Comparison of different fluorescent methods for TNP detection

Detection probe	Linear range / ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Limit of detection / ( $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Reference
Silicon nanoparticles	0.1-524	29	[2]
A-cyanostilbene derivatives	0.1-5	285	[5]
Nitrogen-doped graphene quantum dots (N-GQDs)	0.2-10	1960	[10]
C-dots with malonic acid and urea	1.0-60	300	[10]
Copper nanoclusters	0.1-26.5	51	[24]
Fluorescent organic nanoparticle	0.8-100	120	[25]
Amine-capped carbon dots	2.2-35	2200	[26]
ZnSe QDs	1.0-500	1000	[27]
C-dots	2.0-250	12400	[28]
C-dots	0.8-80	160	This work

## 4 结 论

以中药材原药厚朴为原料, 采用一步微波法成功制备荧光碳量子点。碳量子点的平均粒径为 5 nm, 量子产率为 0.14, 最大吸收波长为 280 nm, 最大激发波长为 320 nm。基于碳量子点与 TNP 的荧光共振能量转移机制, 构建了以碳量子点作为荧光探针检测 TNP 的新方法。该方法对 TNP 的检测范围是 0.8~80  $\mu\text{mol/L}$ , 检测限为 160  $\text{nmol/L}$ , 同时具有响应速度快 (2 min 之内)、选择性好、无干扰等特点, 可用于实际样品中 TNP 的高选择性、快速和灵敏检测。

## 参 考 文 献

[1] Rong M C, Lin L P, Song X H, et al. A label-free fluorescence sensing approach for selective and sensitive detection of 2, 4, 6-trinitrophenol (TNP) in aqueous

solution using graphitic carbon nitride nanosheets[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(2): 1288-1296.

- [2] Han Y X, Chen Y L, Feng J, et al. One-pot synthesis of fluorescent silicon nanoparticles for sensitive and selective determination of 2, 4, 6-trinitrophenol in aqueous solution [J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(5): 3001-3008.
- [3] Venkatramaiah N, Kumar S, Patil S. Fluoranthene based fluorescent chemosensors for detection of explosive nitroaromatics[J]. Chemical Communications, 2012, 48 (41): 5007-5009.
- [4] Ma Y X, Huang S, Deng M L, et al. White upconversion luminescence nanocrystals for the simultaneous and selective detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene and 2, 4, 6-trinitrophenol[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(10): 7790-7796.
- [5] Peng Y, Zhang A J, Dong M, et al. A colorimetric and fluorescent chemosensor for the detection of an explosive: 2, 4, 6-trinitrophenol (TNP)[J]. Chemical Communications, 2011, 47(15): 4505-4507.

- [6] Ding A X, Yang L M, Zhang Y Y, et al. Complex-formation-enhanced fluorescence quenching effect for efficient detection of picric acid[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(38): 12215-12222.
- [7] Tu N N, Wang L Y. Surface plasmon resonance enhanced upconversion luminescence in aqueous media for TNT selective detection[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(56): 6319-6321.
- [8] Sun X C, Wang Y, Lei Y. Fluorescence based explosive detection: from mechanisms to sensory materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(22): 8019-8061.
- [9] Mukherjee S, Desai A V, Inamdar A I, et al. Selective detection of 2, 4, 6-trinitrophenol (TNP) by a  $\pi$ -stacked organic crystalline solid in water[J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(7): 3493-3497.
- [10] Lin L P, Rong M C, Lu S S, et al. A facile synthesis of highly luminescent nitrogen-doped graphene quantum dots for the detection of 2, 4, 6-trinitrophenol in aqueous solution[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(5): 1872-1878.
- [11] Förster T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz[J]. *Annalen Der Physik*, 1948, 437(1/2): 55-75.
- [12] Xu X Y, Ray R, Gu Y L, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [13] Li Y, Hu Y, Zhao Y, et al. An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 776-780.
- [14] 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.
- [15] Deng X, Wu D. Highly sensitive photoluminescence energy transfer detection for 2, 4, 6-trinitrophenol using fluorescent carbon nanodots[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(79): 42066-42070.
- [16] 黄小梅, 邓祥. 荧光碳量子点制备及其作为荧光探针检测  $\text{NO}_3^-$  的检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(7): 071602.  
Huang X M, Deng X. Preparation of fluorescent carbon quantum dots and its application as probe for detection of nitrate ions[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(7): 071602.
- [17] 潘鹏涛, 邹凡雨, 职丽娟, 等. 氮/铝共掺杂碳点的制备及在  $\text{H}_2\text{O}_2$  检测中的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(9): 0916002.  
Pan P T, Zou F Y, Zhi L J, et al. Synthesis of fluorescent N/Al co-doped carbon dots and its application in detection of hydrogen peroxide[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(9): 0916002.
- [18] Li W, Zhang Z H, Kong B, et al. Simple and green synthesis of nitrogen-doped fluorescent carbonaceous nanospheres for bioimaging[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 125(31): 8309-8313.
- [19] Wang C F, Wu X, Li X P, et al. Upconversion fluorescent carbon nanodots enriched with nitrogen for light harvesting[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(31): 15522-15525.
- [20] López-López M, García-Ruiz C. Infrared and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014, 54: 36-44.
- [21] Chen P C, Sukcharoenchoke S, Ryu K, et al. 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) chemical sensing based on aligned single-walled carbon nanotubes and ZnO nanowires[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(17): 1900-1904.
- [22] Barron L, Gilchrist E. Ion chromatography-mass spectrometry: a review of recent technologies and applications in forensic and environmental explosives analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 806: 27-54.
- [23] Badjagbo K, Sauvé S. High-throughput trace analysis of explosives in water by laser diode thermal desorption/atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(13): 5731-5736.
- [24] Fan Y Z, Zhang Y, Li N, et al. A facile synthesis of water-soluble carbon dots as a label-free fluorescent probe for rapid, selective and sensitive detection of picric acid[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240: 949-955.
- [25] Deng X, Huang X M, Wu D. Förster resonance-energy-transfer detection of 2, 4, 6-trinitrophenol using copper nanoclusters[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(16): 4607-4613.
- [26] Bhalla V, Gupta A, Kumar M. Fluorescent nanoaggregates of pentacenequinone derivative for selective sensing of picric acid in aqueous media[J]. *Organic Letters*, 2012, 14(12): 3112-3115.
- [27] 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.
- [28] Sharma V, Mehata M S. Rapid optical sensor for recognition of explosive 2, 4, 6-TNP traces in water through fluorescent ZnSe quantum dots[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 260: 119937.