

碳点发光标记材料的制备及在水样中亚硝酸盐专一检测中的应用

王长莹^{1,2}, 张大伟^{1,2}, 陈冠吉^{1,4}, 张镇威¹, 萧卫泓¹,
王斌⁴, 陈奇丹^{1,2}, 杨柏^{2,3}

(1. 珠海科技学院生命科学学院, 珠海 519041; 2. 吉林大学珠海研究院, 珠海 519041;
3. 吉林大学化学学院, 超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012;
4. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650)

摘要 以盐酸多巴胺和邻苯二胺为原料, 通过一步水热法制备并经提纯分离后得到发射波长为 535 nm 的黄色绿色碳点($\lambda_{\text{ex}}=440$ nm), 并将其作为污染物标记材料进行了应用探索. 产物表征结果表明, 该碳点尺寸约为 3 nm, 分散性良好, 具有稳定的发光性能, 适用 pH 范围宽且抗盐性强. 饮用水中亚硝酸盐超标可导致人类高铁血红蛋白血症, 有潜在的致癌性. 应用该碳点对水样中常见污染物进行检测, 筛选实验结果表明, 该碳点作为标记材料对亚硝酸根具有高选择性专一响应, 检出限为 0.1166 $\mu\text{g/mL}$ ($S/N=3$, $n=3$), 满足我国国家标准对生活饮用水中 NO_2^- 的限定标准($\leq 1 \mu\text{g/mL}$)的要求. 在 0~60 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内符合 Stern-Volmer 方程, 其中在 0~10 $\mu\text{g/mL}$ ($y=0.02x+0.000876$, $R^2=0.9868$)和 12~60 $\mu\text{g/mL}$ 范围内($y=0.011x+0.198$, $R^2=0.9937$), 均有良好的线性响应. 此外, 通过对 3 种不同水样进行了加标实验验证, 回收率为 90.8%~100.8% ($RSD=0.03\%\sim 0.86\%$, $n=3$). 该碳点发光标记材料合成方法快速简便、成本低, 在微量亚硝酸盐污染物检测中较大的应用潜力, 可作为水源水质监测的重要补充手段.

关键词 一步水热法; 碳点; 亚硝酸根; 水质监测

中图分类号 O657.3; O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240519

Preparation of Carbon Dots Fluorescent Marker and Its Application in Highly Selective NO_2^- Detection

WANG Changying^{1,2}, ZHANG Dawei^{1,2}, CHEN Guanji^{1,4}, ZHANG Zhenwei¹,
XIAO Weihong¹, WANG Bin⁴, CHEN Qidan^{1,2*}, YANG Bai^{2,3}

(1. School of Life Sciences, College of Zhuhai Science and Technology, Zhuhai 519041, China;
2. Zhuhai Institute, Jilin University, Zhuhai 519041, China; 3. State Key Laboratory of Supramolecular
Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;
4. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract In this work, the yellow-green carbon dots ($\lambda_{\text{ex}}=440$ nm) with a fluorescence emission wavelength of 535 nm were prepared by a one-step hydrothermal method using dopamine hydrochloride and *o*-phenylenediamine as raw materials, and then used as fluorescent marker materials for NO_2^- detection in water samples after purified and

收稿日期: 2024-11-27. 网络首发日期: 2025-02-14.

联系人简介: 陈奇丹, 女, 博士, 教授, 主要从事环保发光材料及应用方面的研究. E-mail: qidanchen@jlu.edu.cn

基金项目: 广东省普通高校重点科研平台和项目(重点领域专项)基金(批准号: 2021GCZX010, 2020ZDZX2036)、珠海市基础与应用基础
课题研究项目(批准号: ZH22017003200015PWC)和珠海科技学院三个层次人才建设工程资助。

Supported by the Scientific Research Platforms and Projects(Special Foundation for the Major Program) of Guangdong Provincial Higher
Education, China(Nos. 2021GCZX010, 2020ZDZX2036), the Zhuhai Basic and Applied Basic Research Foundation, China(No.
ZH22017003200015PWC) and the Three Levels of Talent Project of Zhuhai College of Science and Technology, China.

separated. The size of the carbon dots is about 3 nm with good dispersion, excellent salt resistance, stable fluorescence under a broad pH value. However, nitrite contaminants in water sources can cause methemoglobinemia disease and has potential carcinogenic risk. The results of the selectivity of the yellow-green carbon dots prepared to detect common contaminants in water samples showed that the carbon dots had a highly specific response to nitrite, and the detection limit was 0.1166 $\mu\text{g/mL}$ ($S/N=3$, $n=3$), which meets the requirements of Chinese national standards for determination of NO_2^- in drinking water ($\leq 1 \mu\text{g/mL}$). The detection range of 0–60 $\mu\text{g/mL}$ fits the Stern-Volmer equation, and the range of 0–10 $\mu\text{g/mL}$ ($y=0.02x+0.000876$, $R^2=0.9868$) and 12–60 $\mu\text{g/mL}$ ($y=0.011x+0.198$, $R^2=0.9937$) have good linear responses. In addition, the recoveries of three spiked water samples are from 90.8% to 100.8% ($RSD=0.03\%–0.86\%$, $n=3$) for the validation test. The method of the fluorescent carbon dots marker for contaminants developed in this work is fast and simple, low-cost and has greatly potential in trace nitrite analysis and can be an effective supplementary method for the monitoring of drinking water sources quality.

Keywords One-step hydrothermal method; Carbon dots; NO_2^- ; Water quality monitoring

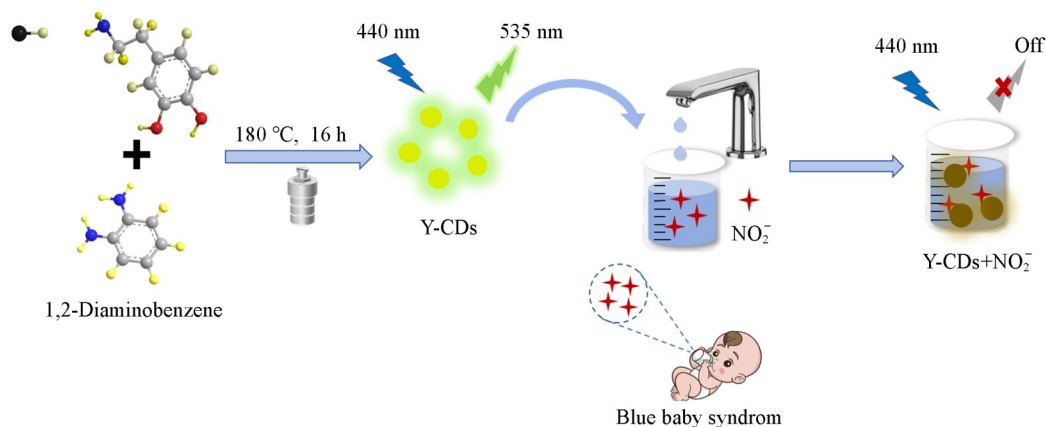
2004年, Xu等^[1]在制备碳纳米管时,在分离步骤中首次发现碳点材料,该碳点材料当时被称为碳量子点(Carbon quantum dots, CQDs).此后, Yang等^[2]把表面保留了部分聚合物链或官能团的碳点(Carbon dots, CDs)定义为碳化聚合物点(Carbonized polymer dots, CPDs),并提出了交联诱导成核碳化的形成机制. CPDs具有聚合物/碳杂化结构,综合了聚合和碳化带来的高分子链及量子点的结构与性能优势. CPDs通常以小分子或聚合物为原料进行合成,其中操作较为简单的水热/溶剂热法特别适用于制备CPDs,该方法反应条件可控性强,易实现CPDs材料的尺寸、形貌、组成及结晶度的精确控制. 碳化聚合物点(以下简称碳点)作为一种发光可调且性质稳定、抗光漂白性较强、环境安全性好以及原料来源广泛的零维碳基纳米材料,可实现传感器结构的超微化,且有望解决以往常规检测中出现的二次环境污染问题,可作为理想型污染物标记材料使用,成为痕量污染物检测、信息示踪及光诊疗等领域重要的工具^[3].

影响CDs的发光性质的结构因素一直是研究的热点.不同合成条件能够影响CDs结晶结构从而影响荧光发光波长^[4],而CDs的反应原料来源广泛,亦可通过选择反应原料对CDs的基团结构进行设计^[5].研究表明,能量/电子转移、动态碰撞以及新的复合物或络合物的形成过程都可以通过荧光猝灭现象进行观察,大部分实验结果中,CDs对污染物的检测一般可基于荧光猝灭的“on-off”模式(也有少数“on-off-on”模式)^[6,7],表面功能基团结构会影响CDs与污染物分子/离子结合的能力^[8].因此,可通过选择合适的反应原料、条件等制备CDs发光标记材料,从而实现对不同污染物离子的检测应用.

通常来讲,硝酸盐或者亚硝酸盐被摄入体内之后会经过体内的亚硝化酶转变成更低价态的氧化亚氮(也是脑突触传递的重要物质)来被吸收利用.然而,过量的亚硝酸盐摄入会和血红素结合,大大降低了血红素的携带氧气的功能出现缺氧症状,严重的会危及生命^[9].冲泡婴儿奶的饮用水中如果含有过高的亚硝酸盐,会使婴儿口唇和皮肤青紫,患上“蓝婴症”^[10].WHO 2022版饮用水标准指南建议,饮用水中亚硝酸盐含量不应超过3 $\mu\text{g/mL}$ ^[11];我国国标生活饮用水标准2022版规定,饮用水中亚硝酸盐含量不应超过1 $\mu\text{g/mL}$ ^[12].传统的检测水质方法有紫外可见分光光度法(UV-Vis)、原子火焰吸收光度法(AAS)、原子荧光分光光度法(AFS)和电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)等等^[13],这些检测方法存在灵敏度较低、操作步骤繁琐或分析成本昂贵等缺点.因此,开发快速简便的水质污染物检测方法很有必要.近年来,应用CDs实现对亚硝酸盐的标记检测多见报道.如Zan等^[14]提出一种溶剂热法制备绿色发射的磷氮共掺杂CDs,其对 NO_2^- 的检测具有高选择性,在10~90 nmol/L 范围内呈线性关系,检出限低至3.3 nmol/L . Hu等^[15]应用微波法合成CDs-中性红染料体系作为亚硝酸根响应体系对亚硝酸盐进行荧光检测,线性范围可达0.072~4.34 $\mu\text{mol/L}$ ($R^2=0.991$),检出限为0.518 nmol/L . Yue等^[16]通过一步水热法合成绿色CDs作为荧光探针,可用于对肉类样品中亚硝酸盐的可视化高灵敏检测,检出限为0.23 $\mu\text{g/mL}$,回收率为86.61%至103.22%.此外, Jia等^[17]通过水热法制备了一种新型的橙色发光氮掺杂CDs,通过 NO_2^- 诱导该CDs的荧光静态猝灭实现检测,在2~60 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈线性关系,检出限为

0.35 $\mu\text{mol/L}$. 因此,应用碳点材料开发低成本的快速简便的检测方法作为常规水质中亚硝酸盐的分析具有可行性.

综上所述,本文选择低成本的原料体系^[18],其中邻苯二胺作为主要碳源和氮源,盐酸多巴胺作为修饰物,水作为溶剂和无水乙醇作为助溶剂,采用一步水热法制备并经柱层析法提纯分离得到稳定的目标产物——黄绿色碳点(命名为Y-CDs, $\lambda_{\text{ex}}=440\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=535\text{ nm}$).该碳点易溶于乙醇,且在pH=6~12水溶液及一定的盐浓度(0~1 mol/L)条件下发光稳定.此外,应用该碳点发光材料对水样中微量污染物进行了检测,通过水中常见多种限定污染物离子的筛选实验,确定所合成Y-CDs可作为污染物标记材料用于 NO_2^- 的高灵敏快速专一性响应,并探索了实际水样中 NO_2^- 的检测应用(Scheme 1).



Scheme 1 Schematic flow chart of the preparation process of Y-CDs fluorescent marker with yellow-green emission and the application for NO_2^- sensing by quenching fluorescence in water samples

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇,分析纯,广东西陇化工股份有限公司;二氯甲烷(CH_2Cl_2)、甲醇(CH_3OH)、盐酸多巴胺($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$)和邻苯二胺($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$),分析纯,安耐吉化学有限公司;超纯水,电阻率18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$,广州新晋生物科技有限公司;磷酸二氢钠(NaH_2PO_4),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;磷酸氢二钠(Na_2HPO_4),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;金属标液,1000 $\mu\text{g/mL}$,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;亚硝酸根离子标液,1000 $\mu\text{g/mL}$,钢研纳克检测技术股份有限公司;柱层析硅胶,阿拉丁试剂有限公司;石英砂,上海国药集团化学试剂有限公司.

JEM-2100F型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;IR Prestige-21型傅里叶变红外光谱仪(FTIR)、UV-2450型紫外光谱仪和RF-5310PC型荧光光谱仪,日本岛津公司;DHG-9070A型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;MS104TS/02型电子分析天平,上海梅特勒-托利多公司;KQ-600KDE型超声清洗仪,昆山市超声仪器有限公司;FD-1A-50型真空冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 Y-CDs碳点的制备 称量0.227 g盐酸多巴胺和0.108 g邻苯二胺加入聚四氟乙烯反应釜内衬中,再加入10 g超纯水和1 g无水乙醇,超声至2种晶体完全溶解,转移至不锈钢反应釜中,于180 $^\circ\text{C}$ 反应16 h.待反应完毕,静置冷却至室温.将碳点粗产物转移至旋转蒸发仪中,于38 $^\circ\text{C}$ 真空浓缩至约1 mL,然后进行柱层析分离,用淋洗剂(二氯甲烷/无水甲醇体积比10:1)分离出目标产物黄绿色碳点(Y-CDs),最后经冷冻干燥处理至粉末状保存.

1.2.2 离子选择性实验 取75 μL 1000 $\mu\text{g/mL}$ 各离子母液,加入0.1 mL 100 $\mu\text{g/mL}$ Y-CDs乙醇溶液和2.4 mL PBS缓冲液(pH=8),使各离子最终浓度为30 $\mu\text{g/mL}$,搅拌后测定其荧光强度.

1.2.3 加标回收率实验 将饮用水样以12000 r/min转速离心3 min,然后用0.45 μm 滤膜过滤.分别取

1 mL浓度为22, 132和220 $\mu\text{g/mL}$ 的 NO_2^- 标准溶液、5 mL水样及5 mL PBS缓冲液($\text{pH}=8$)混合均匀, 取1.25 mL待测溶液与1.25 mL 100 $\mu\text{g/mL}$ Y-CDs乙醇溶液混合均匀(NO_2^- 最终浓度为1, 6和10 $\mu\text{g/mL}$), 反应4 min后进行荧光测试.

2 结果与讨论

材料制备完成后, 得到暗黄色的Y-CDs固体粉末. 该材料极易溶于乙醇, 在水中亦可快速溶解. 图1为不同浓度Y-CDs乙醇溶液的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=440\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=535\text{ nm}$)及紫外光下照片, 其中100 $\mu\text{g/mL}$ Y-CDs乙醇溶液的荧光强度相对最强.

2.1 Y-CDs合成条件的优化

探究了反应温度和时间条件的影响. 选取不同温度(160, 180和200 $^\circ\text{C}$)及反应时间(10, 12, 14, 16, 18和20 h)下合成的碳点材料进行了荧光强度检测. 结果表明, 在一定温度范围内碳点产物的荧光强度随着温度升高而增强, 超过一定温度时荧光强度反而下降, 这可能是由于高温条件下过度碳化所致. 实验结果表明, 在180 $^\circ\text{C}$ 反应16 h条件下, 荧光强度相对最高. 因此, 选择180 $^\circ\text{C}$ 和16 h为制备Y-CDs的最佳反应条件.

2.2 Y-CDs的表征

2.2.1 形貌表征 由图2(A)可见, Y-CDs为球形, 直径约为3 nm, 且具有明显的晶格条纹, 平均晶格间距为0.21 nm. 图2(B)中EDS能谱分析结果表明, 该材料主要由C, N和O 3种元素组成.

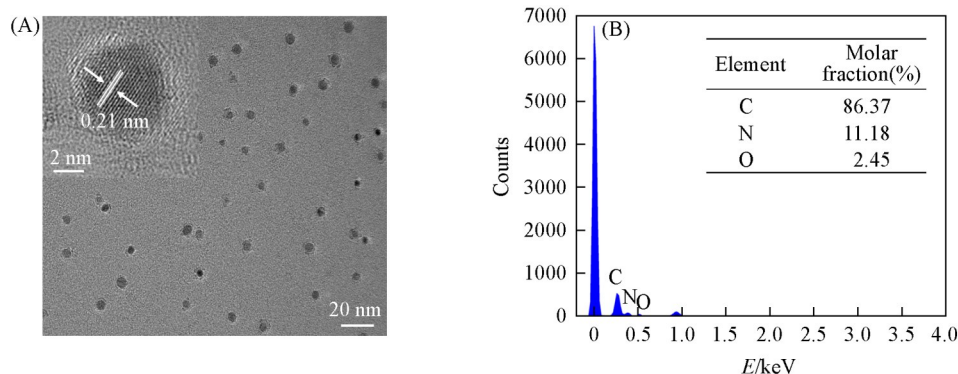


Fig. 2 TEM images and HRTEM(inset) images of Y-CDs(A) and EDS spectrum of Y-CDs(B)

2.2.2 光谱表征 图3示出了Y-CDs乙醇溶液的紫外光谱、荧光光谱及与 NO_2^- 作用前后的红外光谱图. 图3(A)中Y-CDs在400~500 nm的吸收可归因于 $\text{C}=\text{C}$ 双键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[19]; 由图3(B)可见, 该材料不具有激发波长依赖性, 且随着激发波长蓝移, 荧光强度逐渐减弱, 其中440 nm光激发的发射光谱荧光强度最强, 峰形较为对称. 因此, 实验选择440 nm作为Y-CDs的激发波长, 在此波长光激发下, Y-CDs材料发出明亮的黄绿色荧光($\lambda_{\text{em}}=535\text{ nm}$). 此外, 采用定波长测量法测得合成的Y-CDs的荧光量子产率为10.2%^[20].

在图3(C)所示红外光谱图中, 3425 cm^{-1} 处的单峰归属为N—H或O—H的伸缩振动^[21], 2885及2924 cm^{-1} 处的峰归属为C—H的伸缩振动, 1602及1560 cm^{-1} 处的峰归属为N—H面内弯曲振动, 1344及1326 cm^{-1} 处的峰归属为C—N的伸缩振动, 1232及1271 cm^{-1} 处的峰归属为C—O的伸缩振动. 此外, 通过对比Y-CDs与 NO_2^- 作用后的FTIR光谱曲线可知, 2550及2070 cm^{-1} 处出现的新峰是由于 NO_2^- 与

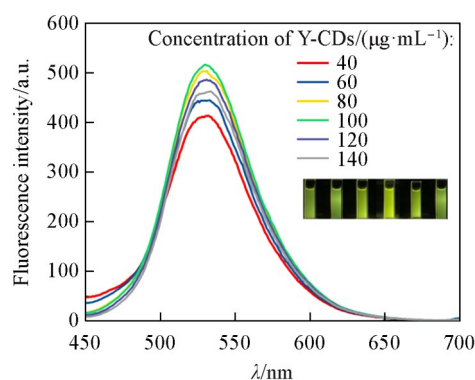


Fig. 1 Fluorescence spectra of Y-CDs ethanol solution at different concentrations under 440 nm excitation
Insets: photos of the Y-CDs in ethanol at 40—140 $\mu\text{g/mL}$ (from left to right) under UV light.

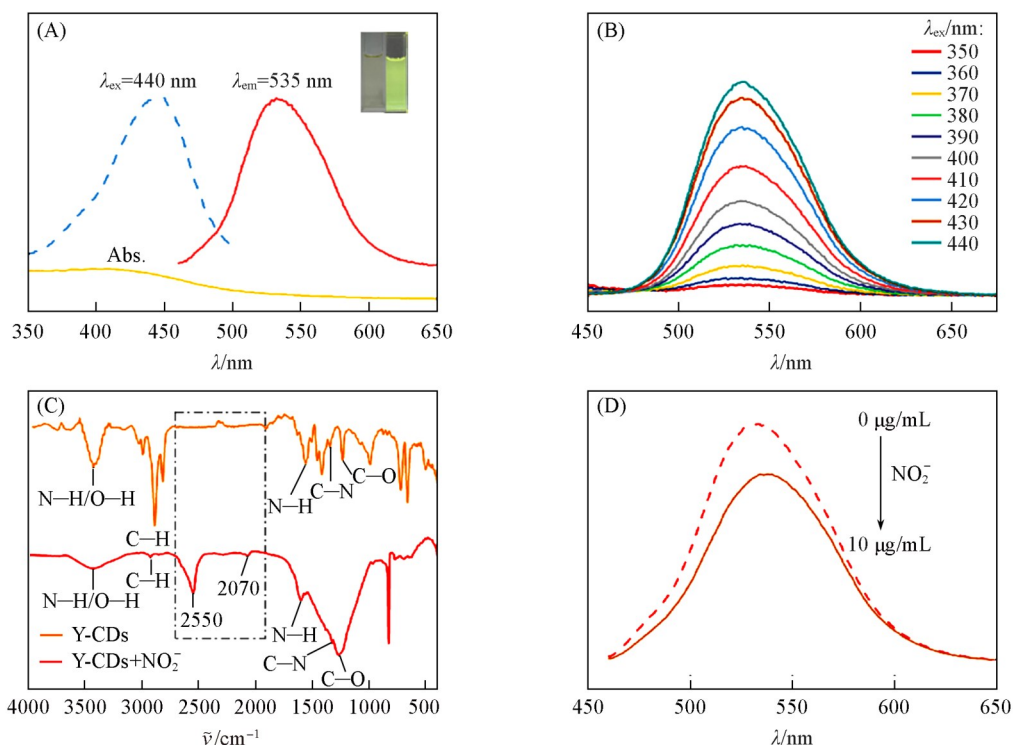


Fig. 3 UV-Vis and fluorescence spectra of Y-CDs(A), fluorescence spectra under different excitation wavelengths(B), FTIR spectra of Y-CDs and Y-CDs combined with NO_2^- (C) and fluorescence spectra of Y-CDs before and after adding NO_2^- (D)

(A) Insets: photos of the Y-CDs under visible light(left) and UV light(right), respectively.

Y-CDs 表面的含氮官能团相互作用形成了新的不饱和结构所致, 可能含 $\text{N}=\text{N}$ 双键或累积双键的伸缩振动^[22-24]. 由图 3(D) 所示荧光光谱可见, Y-CDs 因加入 NO_2^- 发生作用后结构发生改变, 其荧光被猝灭而减弱, 依此可对 NO_2^- 进行检测. 综上所述, Y-CDs 的荧光猝灭响应主要是由碳点结构中苯环表面的氨基与 NO_2^- 相互作用所致.

2.3 Y-CDs 发光的环境影响因素

分别用浓度为 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 和 1.0 mol/L 的 NaCl 溶液配制 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Y-CDs 溶液, 然后进行荧光检测($\lambda_{\text{ex}}=440 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=535 \text{ nm}$). 其中, F_0 与 F 分别为加入 NaCl 溶液前后的荧光强度. 由图 4 可知, 该 Y-CDs 溶液在 0~1.0 mol/L 浓度范围内发光稳定, 抗盐性良好.

测定了不同 pH 值 PBS 缓冲液中 Y-CDs 溶液的荧光强度($\lambda_{\text{ex}}=440 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=535 \text{ nm}$). 如图 5 所示, Y-CDs 在 pH=6~12 范围内有较好的发光稳定性, 最佳 pH 范围为 7~11.

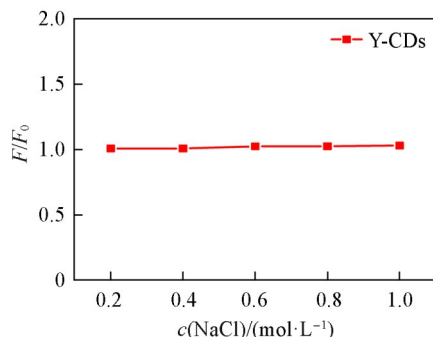


Fig. 4 Effect of concentration of NaCl on the fluorescence intensity of Y-CDs

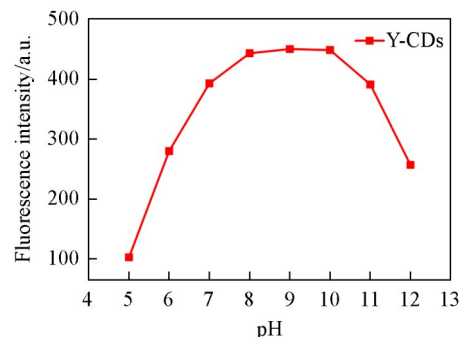


Fig. 5 Fluorescence intensity of carbon dots at different pH values

2.4 实际水样中NO₂⁻的检测应用

2.4.1 离子选择性实验及NO₂⁻专一检测 实验考察了Y-CDs对生活饮用水中常见污染离子的响应情况,包括Al³⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Hg²⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, Br⁻, H₂PO₄⁻, C₂O₄²⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻和NO₂⁻. 实验结果表明,当选取100 μg/mL Y-CDs乙醇溶液与各离子混合后,搅拌反应3 min以上,荧光强度响应信号变化趋于稳定,故选择4 min作为各离子与Y-CDs乙醇溶液的反应时间. 由图6(A)可知,Y-CDs对NO₂⁻的选择性最为显著,因此,可对NO₂⁻专一响应. 为了进一步探索Y-CDs乙醇溶液对NO₂⁻的检测效果,选取100 μg/mL Y-CDs溶液分别与不同浓度NO₂⁻的混合反应,NO₂⁻离子浓度分别为0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 20, 30, 40, 50和60 μg/mL,反应时间为4 min,并进行荧光分析. 如图6(B)所示,荧光强度与NO₂⁻浓度的关系在0~60 μg/mL范围内符合Stern-Volmer方程^[25]:

$$F_0/F-1=K[Q]$$

式中: F_0 为Y-CDs荧光强度; F 为各浓度NO₂⁻与Y-CDs结合后的荧光强度; K 为猝灭常数; Q 为猝灭剂浓度. 如图6(C)所示,在0~10 μg/mL($y=0.020x+0.000876$, $R^2=0.9868$)及12~60 μg/mL浓度范围内($y=0.011x+0.198$, $R^2=0.9937$),均有良好的线性响应. 实验测得检出限为0.1166 μg/mL(S/N=3, $n=3$),满足生活用水中亚硝酸根含量(≤1 μg/mL)的国家标准限定要求^[12].

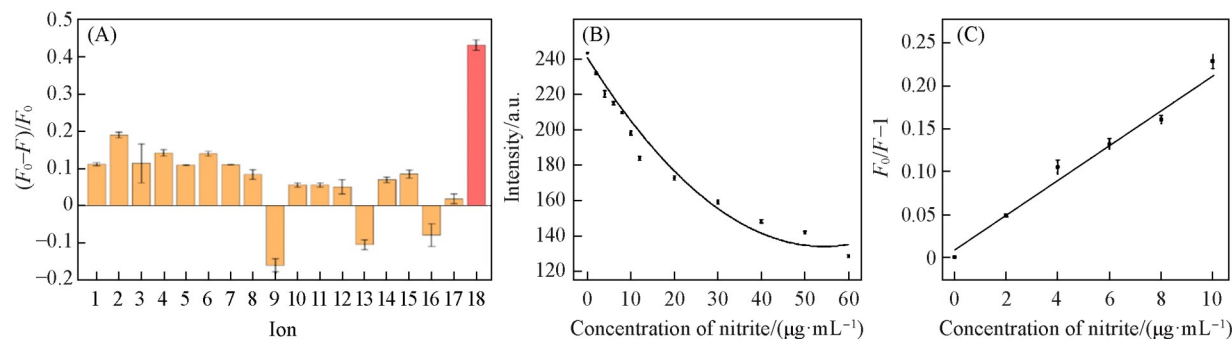


Fig. 6 Comparison of fluorescence intensities of Y-CDs after the addition of different ions(A), the calibration curve of NO₂⁻ (0—60 μg/mL)(B), the linear relationship of the relative fluorescence intensity($F_0/F-1$) and NO₂⁻ concentration(0—10 μg/mL)(C)

(A) 1. Cl⁻; 2. Br⁻; 3. H₂PO₄⁻; 4. C₂O₄²⁻; 5. NH₄⁺; 6. HCO₃⁻; 7. SO₄²⁻; 8. SO₃²⁻; 9. Al³⁺; 10. Ba²⁺; 11. Ca²⁺; 12. Cu²⁺; 13. Fe²⁺; 14. Hg²⁺; 15. Mg²⁺; 16. Pb²⁺; 17. Zn²⁺; 18. NO₂⁻ of 30 μg/mL; condition: $\lambda_{ex}=440$ nm, $\lambda_{em}=535$ nm, reaction time: 4 min; (C) F_0 and F represent the fluorescence intensities without/with NO₂⁻.

2.4.2 实际水样中NO₂⁻检测的加标回收率 分别选取实验室自来水、本地居民区自来水和超市某品牌纯净水3种水样,各加标1, 6和10 μg/mL进行加标回收率实验. 由表1结果可知,在各加标浓度下,回收率在90.8%~100.8%(RSD=0.03%~0.86%, $n=3$)之间,表明该方法重现性良好.

Table 1 Recoveries of NO₂⁻ detection from spiked water samples by Y-CDs*

Sample	Spiked/(μg·mL ⁻¹)	Detected/(μg·mL ⁻¹)	Recovery(%)	RSD(%, $n=3$)
1	1	1.0079	100.8	0.44
	6	5.7063	95.1	0.29
	10	9.6881	96.9	0.34
2	1	0.9901	99.0	0.62
	6	5.6361	93.9	0.03
	10	9.6372	96.4	0.81
3	1	0.9081	90.8	0.86
	6	5.8335	97.2	0.22
	10	9.1567	91.6	0.63

* Sample 1: laboratory room tap water; sample 2: residential domestic water (tap water for residents of Jinwan district, Zhuhai City); sample 3: purified water of certain brand from supermarket.

3 结 论

选取低成本体系邻苯二胺及盐酸多巴胺为原料,经一步水热法合成并应用柱层析法分离提纯出激发光稳定且单色发光的黄绿光碳点 Y-CDs,将其作为污染物标记材料用于 NO₂ 的检测应用.离子筛选实验结果表明, Y-CDs($\lambda_{\text{ex}}=440\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=535\text{ nm}$)可用于饮用水样中 NO₂ 的高选择性专一检测,对 NO₂ 的检测在 0~60 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内符合 Stern-Volmer 方程.其中,在 0~10 $\mu\text{g/mL}$ ($y=0.020x+0.000876$, $R^2=0.9868$)及 12~60 $\mu\text{g/mL}$ ($y=0.011x+0.198$, $R^2=0.9937$)浓度范围内,均有良好的线性响应,检出限为 0.1166 $\mu\text{g/mL}$ (S/N=3, $n=3$),满足生活用水中亚硝酸根($\leq 1\text{ }\mu\text{g/mL}$)的国家标准限定要求.综上所述,制备的低成本碳点污染物标记材料可用于水样中微量 NO₂ 的检测,作为水源地水质监测的重要补充手段.此外,该类碳点材料在微量亚硝酸盐污染物可视化智能检测中有较大的应用潜力,并可作为低成本靶向污染物检测材料的选择与应用探索提供参考.

参 考 文 献

- [1] Xu X. Y., Ray R., Gu Y. L., Ploehn, H. J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(40), 12736—12737
- [2] Xia C. L., Zhong J. D., Han X., Zhu S. J., Li Y. F., Liu H., Yang B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*(44), e202410519
- [3] Yang Z., Xu T. T., Li H., She M. Y., Chen J., Wang Z. H., Zhang S. Y., Li J. L., *Chem. Rev.*, **2023**, *123*(18), 11047—11136
- [4] Gilchrist M., Winyard P. G., Benjamin N., *Nitric Oxide-Biol. Ch.*, **2010**, *22*(2), 104—109
- [5] Khan S., Gupta A., Verma N. C., Nandi C. K., *Nano Lett.*, **2015**, *15*(12), 8300—8305
- [6] Shamsipur M., Molaee K., Molaabasi F., Alipour M., Alizadeh N., Hosseinkhani S., Hosseini M., *Talanta*, **2018**, *183*, 122—130
- [7] Huang S., Yang E. L., Yao J. D., Liu Y., Xiao Q., *Anal. Chim. Acta*, **2018**, *1035*, 192—202
- [8] Chen Q. X., Chen Q. D., Zhong X. Y., *Spectrosc. Spect. Anal.*, **2020**, *40*(10), 3086—3091(陈绮娴, 陈奇丹, 钟学沅. 光谱学与光谱分析, **2020**, *40*(10), 3086—3091)
- [9] Brandow A. M., Nimmer M., Simmons T., Casper T. C., Cook L. J., Chumpitazi C. E., Scott J. P., Panepinto J. A., Brousseau D. C., *Am. J. Hematol.*, **2016**, *91*(12), 1175—1180
- [10] Majumdar D., *Resonance*, **2003**, *8*(10), 20—30
- [11] World Health Organization, ISBN 978-92-4-004506-4, *Guidelines for Drinking-water Quality: Fourth Edition Incorporating the First and Second Addenda*, **2022**
- [12] National Health Commission of the People's Republic of China, GB 5749-2022, *Standards for Drinking Water Quality*, **2022**(中华人民共和国国家卫生健康委员会, GB 5749-2022, 中国生活饮用水标准, **2022**)
- [13] Bain R. E. S., Gundry S. W., Wright J. A., Yang H., Pedley S., Bartram J. K., *Bull. World Health Organ.*, **2012**, *90*(3), 228—235
- [14] Zan M. H., Rao L., Huang H. M., Xie W., Zhu D. M., Li L., Qie X. W., Guo S. S., Zhao X. Z., Liu W., Dong W. F., *Sens. Actuators B*, **2018**, *262*, 555—561
- [15] Hu X. T., Shi J. Y., Shi Y. Q., Zou X. B., Tahir H. E., Holmes M., Zhang W., Huang X. W., Li Z. H., Xu Y. W., *Meat Sci.*, **2019**, *147*, 127—134
- [16] Yue X. Y., Zhou Z. J., Wu Y. M., Jie M. S., Li Y., Guo H. B., Bai Y. H., *New J. Chem.*, **2020**, *44*(20), 8503—8511
- [17] Jia J., Lu W. J., Li L., Gao Y. F., Jiao Y., Han H., Dong C., Shuang S. M., *J. Mater. Chem. B*, **2020**, *8*(10), 2123—2127
- [18] Ji C. Y., Han Q. R., Zhou Y. Q., Wu J. J., Shi W. Q., Gao L. P., Leblanc R. M., Peng Z. L., *Carbon*, **2022**, *192*, 198—208
- [19] Lu S. Y., Sui L. Z., Liu J. J., Zhu S. J., Chen A. M., Jin M. X., Yang B., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(15), 1603443
- [20] Wang H. Y., Chen D. L., Zhang S. Y., Li S., Yang X., Liang L., *J. Anal. Sci.*, **2021**, *37*(3), 346—350(王惠英, 陈丁龙, 张绍岩, 李爽, 杨旭, 梁莉. 分析科学学报, **2021**, *37*(3), 346—350)
- [21] Jia J., Lu W. J., Li L., Jiao Y., Gao Y. F., Shuang S. M., *Chinese J. Anal. Chem.*, **2019**, *47*(4), 560—566(贾晶, 路雯靖, 李林, 焦媛, 高艺芳, 双少敏. 分析化学, **2019**, *47*(4), 560—566)
- [22] Tao H. H., Zhang Z., Cao Q., Li L. F., Xu S. H., Jiang C. L., Li Y. C., Liu Y. Y., *RSC Adv.*, **2022**, *12*(20), 12655—12662
- [23] Zhan Y. J., Zeng Y. B., Li L., Luo F., Qiu B., Lin Z. Y., Guo L. H., *ACS Sens.*, **2019**, *4*(5), 1252—1260
- [24] Yin X. Y., Wang C. Z., Wei S. S., Liu M., Hu K. X., Song X. W., Sun G. Y., Lu L. H., *Food Chem.*, **2025**, *463*, 141213
- [25] Ciotta E., Proposito P., Pizzoferrato R., *J. Lumin.*, **2019**, *206*, 518—522

(Ed.: L, V, K)