

豌豆荚碳量子点的合成及其性能研究

吴玉娟,宗洪凤,斯杭璐,李彤彤,高妍,高云*

(辽宁科技大学化学工程学院,辽宁鞍山114051)

摘要:以豌豆荚为原料,通过水热法绿色合成蓝色荧光碳量子点(CQDs),利用透射电镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、X射线光电子能谱仪(XPS)和X射线衍射仪(XRD)对制备的CQDs的形貌及表面结构进行表征;并对Cu²⁺和EDTA进行连续定量检测。结果表明,Cu²⁺可以特异性猝灭豌豆荚CQDs荧光,Cu²⁺浓度在20~200 μmol/L范围内与荧光强度呈现线性响应,检出限为5.35 μmol/L;加入EDTA可恢复已猝灭的CQDs荧光,线性范围为20~120 μmol/L,检出限为6.29 μmol/L;根据这一特性可以构建CQDs荧光“on-off-on”模式连续识别Cu²⁺和EDTA,并应用于食品及自来水的检测。

关键词:碳量子点;Cu²⁺;EDTA;连续检测;豌豆荚

中图分类号:X832;X52

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)08-0156-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.030

Synthesis and performance of pea pods-based carbon quantum dots

WU Yu-juan, ZONG Hong-feng, SI Hang-lu, LI Tong-tong, GAO Yan, GAO Yun*

(College of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: Blue fluorescent carbon quantum dots (CQDs) are synthesized from pea pods via a hydrothermal method, and characterized by means of transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD). The synthesized CQDs are used for continuous quantitative detection of Cu²⁺ and EDTA. It is shown that Cu²⁺ can specifically quench the fluorescence of pea pods-based CQDs, and the concentration of Cu²⁺ has linear response with fluorescence intensity in the range of 20–200 μM, and the detection limit is 5.35 μM. The addition of EDTA can restore the quenched CQDs fluorescence, with a linear range of 20–120 μM and a detection limit of 6.29 μM. According to this characteristic, CQDs fluorescence “on-off-on” pattern can be constructed to continuously identify Cu²⁺ and EDTA, which can be applied to the detection of food and tap water.

Key words: carbon quantum dots; Cu²⁺; EDTA; continuous detection; pea pods

碳量子点(CQDs)简称碳点(CDs),是粒径小于10 nm的近似圆球状的碳纳米颗粒,是一种新型荧光纳米材料^[1-2],碳量子点具有原料易得、操作简便、检测准确等优点,已成为最有前途的荧光纳米材料之一^[3-4]。近年来,CQDs无论是合成还是应用等方面均取得了一定的进展,尤其在光催化^[5]、生物成像^[6]、化学^[7]和生物传感器^[8]及药物传输^[9]等方面极具发展潜力。

豌豆别名青豆、寒豆、荷兰豆等,富含丰富的蛋白质、维生素和钾等常量元素^[10],营养价值高,作为世界上第四大可食用豆类食物,在我国种植面积大、应用广泛^[11],但其加工副产物豌豆荚一般用作动物饲料或作为餐厨垃圾被直接扔掉,并未得到充分利用。随着社会可持续发展理念的推行和人们环保意识的提高,提高植物资源的利用率已成为研究热点。

铜是人体必需的微量元素之一^[12],在细胞代谢

和线粒体呼吸等生命活动过程中具有重要作用^[13-14],但摄入过量铜离子会导致人体急性中毒,影响肝脏和肾脏的功能,因此快速便捷地检测Cu²⁺显得尤为重要。乙二胺四乙酸(EDTA)属于食品添加剂,能有效防止氧化和腐败,但过量的EDTA会在人体内产生大量的自由基,不仅导致身体肥胖,还会增加对肾脏器官的负荷^[15]。目前关于Cu²⁺和EDTA的检测方法有很多,如利用金纳米棒(GNRs)^[16]、金纳米团簇荧光^[17]、生物识别元素^[18]等方法检测Cu²⁺;利用锌粉^[19]、测试条^[20]、UiO-66(Zr)框架^[21]等方法检测EDTA,与这些方法相比,利用荧光CQDs检测Cu²⁺和EDTA具有合成方法简单、价格低廉、检测结果准确等优点。笔者以豌豆荚为碳源合成CQDs,并应用到自来水中Cu²⁺和食品中EDTA的检测,为豌豆荚荧光CQDs的广泛应用提供有力依据。

收稿日期:2022-05-25;修回日期:2023-06-04

基金项目:国家自然科学基金项目(U1910215);辽宁省研究生教育教学改革研究项目(LNYJG2022141);国家级大学生创新创业训练计划项目(202210146039);辽宁省大学生创新创业训练计划项目(S202210146079);辽宁科技大学大学生创新创业训练计划项目(202310146128)

作者简介:吴玉娟(1999-),女,硕士研究生,研究方向为食品生物技术,wyj199902food@163.com;高云(1969-),女,硕士,教授,硕士生导师,研究方向为食品生物技术,通讯联系人,yuner9111@163.com。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

豌豆购于辽宁省鞍山市农贸市场;去离子水;无水乙醇、EDTA、盐酸,均为分析纯,北京北化精细化学药品有限责任公司生产。

FA-1004 电子分析天平,上海精密仪器仪表有限公司生产;KQ250B 超声振荡器,上海福玛实验设备有限公司生产;202-20A 电热恒温干燥箱,江苏省常州市华普达数学仪器有限公司生产;CBT-1500CN 破壁机,泉州雅物贸易有限公司生产;AIF1300L 型 LED 倒置荧光显微镜,湖南安道科技有限公司生产;紫外-可见光分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司生产;F-2700 型荧光分光光度计,美国 PE 公司生产;PHS-3DW 微机型酸度计,杭州齐威仪器有限公司生产;TCI-16G 台式离心机,上海安亭科学仪器厂生产。

1.2 样品制备

将购买的豌豆剥去豌豆粒,用去离子水洗净,去掉老筋,剪成小块,放入粉碎机中打碎成碎末状,再转移到研钵中进行充分研磨至泥状。于内衬为聚四氟乙烯的 50 mL 的反应釜中放置 0.6 g 豌豆荚泥、20 mL 去离子水,在超声振荡器中超声 10 min,将反应釜放入已经提前加热至 200℃ 的电热恒温干燥箱中,反应时间为 90 min。反应结束后,将反应釜拿出冷却至室温,将反应釜内溶液过滤,得上层清液。再将上清液装入提前在水中软化好的截留分子质量为 3 kD 的透析袋,于 1 500 r/min 的磁力搅拌器中透析 36 h,每隔 6 h 更换 1 次去离子水。最后将透析好的 CQDs 溶液置于真空冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h,即可得到豌豆荚荧光 CQDs 固体。

1.3 实验方法

1.3.1 Cu^{2+} 的检测

将 1 mL 的 CQDs 置于 9 mL 的 PBS 缓冲液中,加入不同浓度的 Cu^{2+} ,在室温下静置 30 min,测定其荧光强度^[22]。

1.3.2 EDTA 检测

在 CQDs- Cu^{2+} 的混合溶液中加入不同浓度的 EDTA,利用超声振荡器超声振荡 10 min,室温条件下静置 30 min,在最适激发波长下测定其荧光强度^[23]。

1.3.3 样品处理

利用 0.22 μm 的微孔滤膜对采集的自来水水样进行过滤,取滤液作为待测水样,同样分为 9 份装入 10 mL 的容量瓶中,备用。

将饼干样品先放入破壁机中进行粉碎,打成碎渣后,再移至研钵中研磨成细腻的粉末状,加入适量去离子水,在超声振荡器中超声 30 min,使其充分溶解,然后经滤纸过滤,弃去滤渣,得到的滤液分别装入 9 个容量瓶中,备用。

2 结果与讨论

2.1 豌豆荚 CQDs 的形貌和结构表征

2.1.1 CQDs 的 TEM 分析

豌豆荚 CQDs 的 TEM 图如图 1 所示,其粒径分布如表 1 所示。

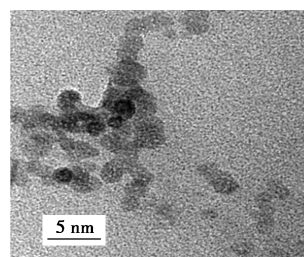


图 1 CQDs 的 TEM 图

表 1 CQDs 的粒径分布频率表

粒径/nm	1.05	1.50	1.67	1.89	2.08	2.25	2.50	2.75	3.05
频率/%	1.1	9.5	5.0	2.1	5.0	4.1	1.0	2.1	1.0

由图 1 可知,豌豆荚 CQDs 与球形近似,有分布较为均匀的粒子团聚现象。由表 1 中可以看出,荧光 CQDs 的粒径大小分布具有一定的分散性,分布较均匀,平均尺寸为 (1.9 ± 0.45) nm。

2.1.2 CQDs 的 FT-IR 分析

利用 FT-IR 对豌豆荚 CQDs 的官能团进行了表征,结果如图 2 所示。

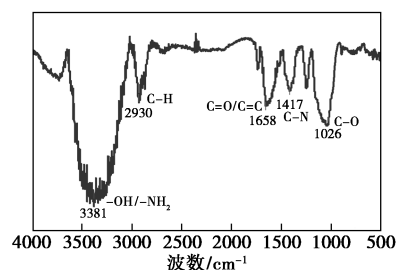


图 2 CQDs 的 FT-IR 谱图

从图 2 中可以看出,1 026 cm^{-1} 和 1 417 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 C—O 和 C—N 的伸缩振动峰;1 658 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为 C=C 或 C=O 的伸缩振动;2 930 cm^{-1} 处的吸收峰为饱和 C—H 的伸缩振动峰;3 381 cm^{-1} 处的吸收峰为—OH 或—NH₂ 的伸缩振动峰,以上官能团可以在 XPS 谱图中得到验证。

利用 X 射线光电子能谱对 CQDs 的精细结构进

行分析,结果如图 3 所示。

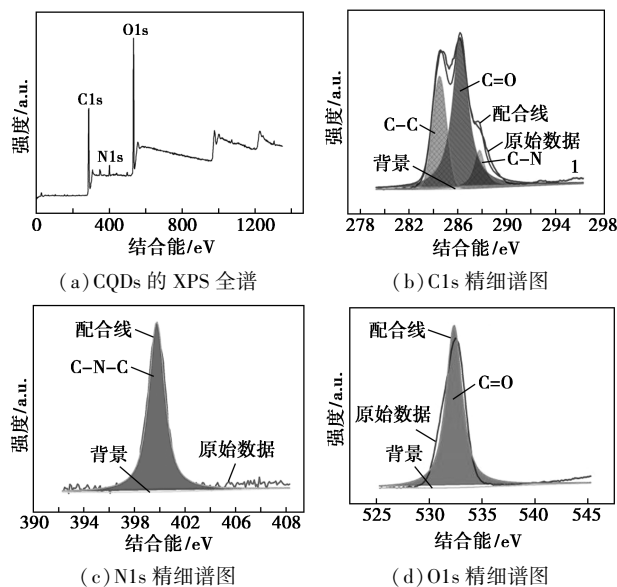


图 3 CQDs 的 XPS 谱图

由图 3(a)可知,CQDs 主要是由 C、N、O 三种元素构成;由图 3(b)可知,拟合后位于 284.50、286.80 eV 和 287.70 eV 处的突出峰分别归属于 C—C、C=O 和 C—N,证明 CQDs 存在 C=O 官能团;由图 3(c)可知,分峰拟合后只有 1 个位于 400.20 eV 的峰,说明 C—N—C 的存在;由图 3(d)可知,分峰拟合后只有 1 个位于 532.40 eV 的 C=O 峰,进一步证明 CQDs 含有羰基(C=O)官能团。

通过 XPS 总图和 FT-IR 分析结果的互相印证,证明豌豆荚荧光 CQDs 主要由 C、N、O 元素组成,具有 C=O、OH 或 NH₂ 等官能团。由于 N、O 等杂原子与阳离子有较强的配位能力,杂原子的引入可提高 CQDs 对金属离子的响应能力,OH 或 NH₂ 官能团的存在也会增加其亲水性能。

2.1.3 CQDs 的 XRD 分析

CQDs 的 XRD 光谱分析结果如图 4 所示。

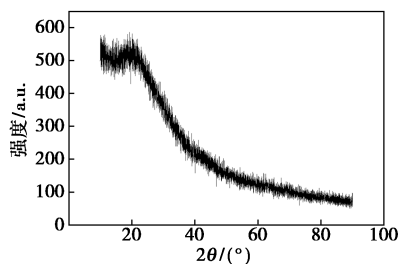
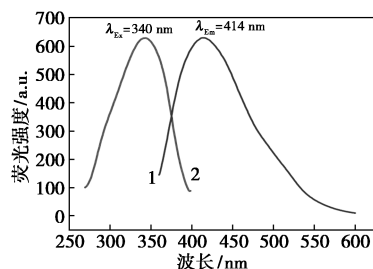


图 4 CQDs 的 XRD 谱图

由图 4 可知,2θ=20° 时存在衍射峰,其峰高过小,峰宽过宽,角度很低,是典型的对应非周期性排列的豌豆荚 CQDs 的 XRD 峰,由此可证明实验所制备的豌豆荚 CQDs 是非晶态的碳材料。

2.2 豌豆荚 CQDs 的荧光特性

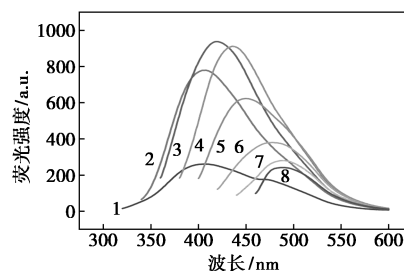
CQDs 的紫外吸收光谱和荧光发射光谱如图 5 所示。由图 5 可知,当激发波长为 340 nm 时,CQDs 发出强烈的蓝色荧光,最大发光波长为 414 nm。



1—紫外吸收光谱;2—荧光发射光谱

图 5 CQDs 紫外吸收光谱和荧光发射光谱

豌豆荚 CQDs 在不同激发波长下的荧光发射光谱如图 6 所示。

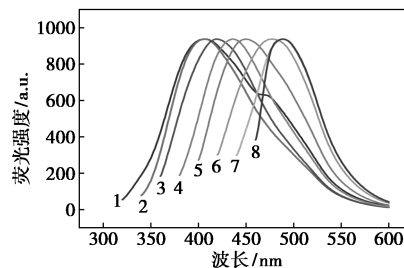


1—300 nm;2—320 nm;3—340 nm;4—360 nm;5—380 nm;
6—400 nm;7—420 nm;8—440 nm

图 6 CQDs 在不同激发波长下的荧光光谱

从图 6 中可以看出,在波长 300~440 nm 检测范围内,随着激发波长的增加,CQDs 的荧光强度先增强后减弱,当激发波长从 300 nm 逐渐增加到 340 nm 时,CQDs 的荧光强度开始逐步上升,由 290 达到最大值 925,但激发波长从 340 nm 逐渐增加至 440 nm 时,CQDs 的荧光强度又逐步下降,由最大值 925 降到 280,从而可以确定荧光 CQDs 的最佳激发波长为 340 nm。

CQDs 的荧光光谱归一化谱图如图 7 所示。



1—300 nm;2—320 nm;3—340 nm;4—360 nm;5—380 nm;
6—400 nm;7—420 nm;8—440 nm

图 7 CQDs 的荧光光谱归一化谱图

从图7中可以看出,在波长300~440 nm范围内,随着激发波长的逐渐变大,CQDs的荧光发射波长出现明显的红移现象,有明显的激发波长依赖性,这与文献[24]中报道的CQDs性质相符合。

采用色度图数学模型对碳量子点的颜色进行准确计算和度量,得到豌豆荚荧光CQDs的CIE图,如图8所示。

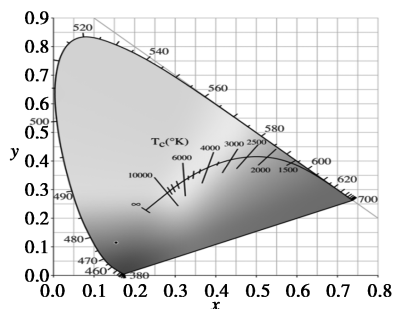


图8 CQDs的CIE图

由图8可以看出,代表CQDs颜色的坐标点($x=0.1552, y=0.1553$)在蓝、绿、红三基色中更加贴近于蓝色,制备的豌豆荚荧光CQDs为蓝色荧光。

2.3 Cu^{2+} 的检测

2.3.1 选择性和竞争性

利用荧光分光光度计测定16种金属阳离子(Al^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Cd^{2+} 、 K^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Zn^{2+})和 NH_4^+ 对豌豆荚CQDs荧光强度的影响,结果如表2所示。

表2 阳离子对CQDs荧光强度的影响

阳离子	CQDs	Al^{3+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Hg^{2+}	
荧光强度/a. u.	325	315	319	200	305	275	
阳离子	CQDs	Mn^{2+}	Ni^{3+}	Pb^{2+}	Ag^+	Ba^{2+}	Cd^{2+}
荧光强度/a. u.	310	279	260	302	316	296	
阳离子	CQDs	K^+	Li^+	Mg^{2+}	Na^+	NH_4^+	Zn^{2+}
荧光强度/a. u.	301	283	299	290	305	291	

从表2中可以看出,加入 Cu^{2+} 后,豌豆荚CQDs的荧光明显猝灭,其他金属阳离子和 NH_4^+ 的加入对CQDs的荧光没有任何影响,说明豌豆荚CQDs的荧光可以通过荧光猝灭效应选择性识别 Cu^{2+} 。

以CQDs纯溶液和CQDs对 Cu^{2+} 荧光响应值为参比,向含有16种共存竞争离子如 Al^{3+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Cd^{2+} 、 K^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Zn^{2+} 和 NH_4^+ 的CQDs溶液中加入 Cu^{2+} ,考查共存的竞争离子对CQDs识别 Cu^{2+} 的干扰,结果如表3

所示,CQDs和阳离子溶液的荧光强度比记为 F_0/F ,CQDs- Cu^{2+} 及阳离子溶液的荧光强度比记为 F_0/F_1 。

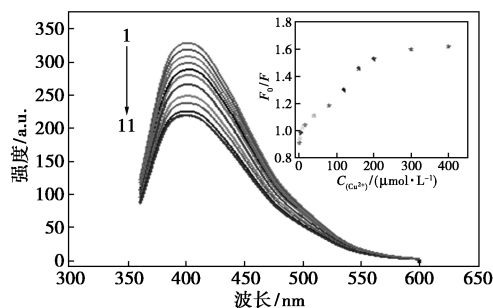
表3 竞争离子的加入(20 $\mu\text{mol/L}$)对CQDs识别 Cu^{2+} (20 $\mu\text{mol/L}$)的影响($\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}$)

荧光恢复试剂	CDs	Cu	Al	Co	Fe	Hg
F_0/F	1.02	1.691	0.985	1.023	1.124	0.897
F_0/F_1	1.023	1.689	1.677	1.679	1.795	1.674
荧光恢复试剂	Mn	Ni	Pb	Ag	Ba	Cd
F_0/F	0.999	1.021	0.874	1.035	0.952	1.058
F_0/F_1	1.753	1.681	1.701	1.705	1.608	1.749
荧光恢复试剂	K	Li	Mg	Na	Zn	NH_4
F_0/F	0.877	1.088	1.064	0.884	0.857	1.108
F_0/F_1	1.754	1.651	1.748	1.649	1.652	1.739

由表3可以看出,共存竞争阳离子并没有对CQDs识别 Cu^{2+} 造成任何干扰,证明CQDs的荧光可以被 Cu^{2+} 特异性猝灭。

2.3.2 工作曲线及检测限测定

Cu^{2+} 浓度对CQDs荧光猝灭的影响如图9所示。



1—0 $\mu\text{mol/L}$;2—40 $\mu\text{mol/L}$;3—80 $\mu\text{mol/L}$;4—120 $\mu\text{mol/L}$;
5—160 $\mu\text{mol/L}$;6—200 $\mu\text{mol/L}$;7—240 $\mu\text{mol/L}$;8—280 $\mu\text{mol/L}$;
9—320 $\mu\text{mol/L}$;10—360 $\mu\text{mol/L}$;11—420 $\mu\text{mol/L}$

图9 Cu^{2+} 浓度对CQDs荧光猝灭的影响
(插图为 F_0/F 随 Cu^{2+} 浓度的变化趋势)

从图9中可以看出,在340 nm的激发波长下,当 Cu^{2+} 浓度从0 $\mu\text{mol/L}$ 增加至200 $\mu\text{mol/L}$ 时,CQDs的荧光强度呈现快速的下降趋势,当 Cu^{2+} 浓度从200 $\mu\text{mol/L}$ 增加至420 $\mu\text{mol/L}$ 时,CQDs的荧光强度下降速度缓慢,最后趋于平稳,此时的猝灭效果最好。由图9中插图可以看出,在20~200 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, F_0/F 和 Cu^{2+} 浓度变化具有良好的线性关系(其中 F_0 为不加入 Cu^{2+} 溶液时CQDs的荧光强度; F 为加入一定浓度 Cu^{2+} 溶液时CQDs的荧光强度)。

CQDs识别 Cu^{2+} 检测限拟合曲线如图10所示。

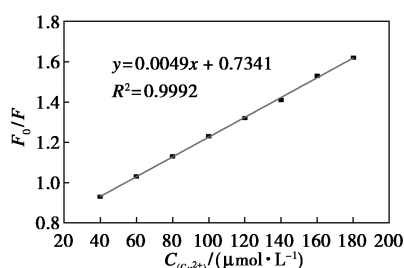


图 10 CQDs 识别 Cu²⁺ 检测限拟合曲线

从图 10 可知, CQDs 的荧光强度随 Cu²⁺ 浓度的增加呈线性变化, 其拟合方程为 $y = 0.0049x + 0.7341$, $R^2 = 0.9992$, 经计算可得到 Cu²⁺ 的检测限为 5.35 μmol/L。

2.4 EDTA 检测

2.4.1 选择性和竞争性

CQDs-Cu²⁺ 荧光恢复试剂选择性识别结果如表 4 所示。

表 4 CQDs-Cu²⁺ 荧光恢复试剂选择

荧光恢复试剂	CQDs	Cu ²⁺	Urea	L-Suc	L-Glu
归一化荧光强度/a. u.	1.097	0.215	0.193	0.162	0.201
荧光恢复试剂	L-Fru	Thr	Pro	Lys	EDTA
归一化荧光强度/a. u.	0.206	0.208	0.199	0.213	0.987
荧光恢复试剂	Arg	Glu	Ala	Asp	
归一化荧光强度/a. u.	0.197	0.186	0.194	0.201	

从表 4 中可以看出, CQDs 溶液具有相对很高的荧光强度, CQDs 溶液中加入 Cu²⁺, 荧光强度减弱, 发生猝灭, 再向 CQDs-Cu²⁺ 溶液加入生物活性小分子后, 仅加入 EDTA 的 CQDs-Cu²⁺ 溶液的荧光得到恢复, 其他生物活性小分子的加入对 CQDs-Cu²⁺ 溶液的荧光没有影响, 说明 CQDs-Cu²⁺ 对 EDTA 具有良好的选择性识别效果。

生物小分子 (20 μmol/L) 对 EDTA (20 μmol/L) 恢复 CQDs 荧光强度的影响 ($\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$) 如表 5 所示, F/F_0 为 CQDs-Cu²⁺ 只加入生物小分子, F_1/F_0 为 CQDs-Cu²⁺ 及生物小分子溶液加入 EDTA。

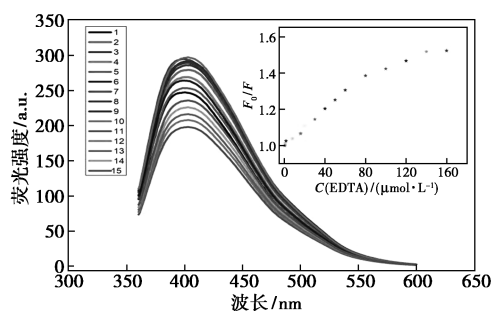
表 5 生物小分子 (20 μmol/L) 对 EDTA (20 μmol/L) 恢复 CQDs 荧光强度的影响 ($\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$)

荧光恢复试剂	EDTA	Urea	L-Suc	L-Glu	L-Fru	Thr
F/F_0	1.510	0.992	0.989	0.995	0.999	0.758
F_1/F_0	1.513	1.511	1.490	1.489	1.491	1.508
荧光恢复试剂	Pro	Lys	Arg	Glu	Ala	Asp
F/F_0	0.998	1.001	1.012	0.895	0.976	1.143
F_1/F_0	1.513	1.488	1.507	1.498	1.503	1.495

由表 5 可知, 11 种共存的生物小分子对 CQDs-Cu²⁺ 识别 EDTA 没有产生明显影响, 说明 CQDs-Cu²⁺ 对 EDTA 识别有很好的抗干扰能力。

2.4.2 工作曲线及检测限

EDTA 浓度对 CQDs 荧光恢复的影响如图 11 所示。



1—160 μmol/L; 2—140 μmol/L; 3—120 μmol/L; 4—100 μmol/L; 5—80 μmol/L; 6—60 μmol/L; 7—50 μmol/L; 8—40 μmol/L; 9—30 μmol/L; 10—25 μmol/L; 11—20 μmol/L; 12—15 μmol/L; 13—10 μmol/L; 14—5 μmol/L; 15—0 μmol/L

图 11 EDTA 浓度对 CQDs 荧光恢复的影响 (插图为 F/F_0 随 EDTA 浓度的变化趋势)

从图 11 中可以看出, CQDs 溶液中加入 Cu²⁺ 猝灭的荧光强度随 EDTA 浓度的增加而逐渐恢复。由图 11 的插图可以看出, 在 EDTA 浓度为 20 ~ 120 μmol/L 范围内, F/F_0 和 EDTA 浓度变化具有良好的线性关系 (其中 F 为加入 EDTA 溶液时 CQDs 的荧光强度; F_0 为未加入 EDTA 溶液时 CQDs-Cu²⁺ 的荧光强度)。

CQDs-Cu²⁺ 溶液识别 EDTA 最低检测限拟合曲线如图 12 所示。

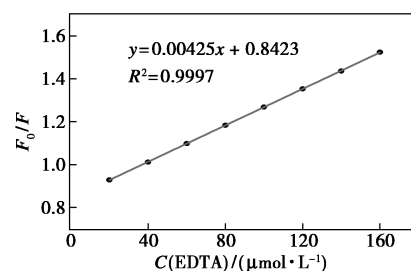


图 12 CQDs-Cu²⁺ 溶液识别 EDTA 最低检测限拟合曲线

由图 12 中可以看出, CQDs-Cu²⁺ 的荧光强度随 EDTA 浓度增加呈线性变化, 其拟合方程为 $y = 0.00425x + 0.8423$, $R^2 = 0.9997$, 经计算可得到 CQDs-Cu²⁺ 溶液识别 EDTA 的最低检测限为 6.29 μmol/L。

2.5 样品测定

取适量处理过的自来水和饼干样品按实验方法分别检测 Cu^{2+} 和 EDTA 的含量,并对样品进行了加标回收实验,结果如表 6 所示。

表 6 实际样品中 Cu^{2+} 的检测结果 ($n=3$)

	峰值浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	总数/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/% $N=3$	相对标准偏差/% $N=3$
	自来水	16	16.10	100.63
	24	23.89	99.54	0.64
	32	31.92	99.75	0.58
饼干	30	29.62	98.73	0.79
	40	39.56	98.90	0.47
	50	49.61	99.22	0.43

从表 5 中可以看出,豌豆荚荧光 CQDs 对 Cu^{2+} 的回收率在 98.81%~100.63% 范围内,相对标准偏差值 (RSD) 较小,在 0.55%~1.33% 范围内;CQDs- Cu^{2+} 对 EDTA 的回收率在 98.73%~99.40% 范围内,相对标准偏差值 (RSD) 均低于 1,在 0.43%~0.79% 范围内,说明该方法可用于 Cu^{2+} 和 EDTA 的检测。

3 结论

以豌豆荚为前驱体,利用水热法绿色合成 CQDs,研究发现 Cu^{2+} 能特异性淬灭 CQDs 的荧光,线性范围为 20~200 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 5.35 $\mu\text{mol/L}$;而 EDTA 可使已淬灭的 CQDs 荧光恢复,线性范围为 20~120 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 6.29 $\mu\text{mol/L}$,具有高选择性和高灵敏性;因此可利用 CQDs 的荧光特性连续识别 Cu^{2+} 和 EDTA, Cu^{2+} 回收率在 98.81%~100.63% 范围内,EDTA 的回收率在 98.73%~99.40% 范围内。

参考文献

- [1] 王亚玲,张峰,赵永强,等.温度对荧光碳点的影响及其光学性质的研究:第十一次全国热处理大会[C].中国山西太原,2015.
- [2] Chen D,Zhao J,Zhang L,et al.Capsicum-derived biomass quantum dots coupled with alizarin red S as an inner-filter-mediated illuminant nanosystem for imaging of intracellular calcium ions[J].Analytical Chemistry,2018,90(21):13059-13064.
- [3] 梁国熙,潘常刚,卢庆,等.荧光碳量子点的制备及其在 Cu^{2+} 检测中的应用[J].江苏大学学报(自然科学版),2020,41(4):440-445.
- [4] 孟铁宏,钟婷,姜艳萍,等.微波一步法制备氮掺杂碳量子点及其对蛇莓中 Cu^{2+} 的检测[J].化学研究与应用,2019,31(10):1732-1738.
- [5] Khan U A,Liu J,Pan J,et al.Fabrication of highly efficient and hierarchical CdS QDs/CQDs/H-TiO₂ ternary heterojunction; Surpassable photocatalysis under sun-like illumination[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2019,58(1):79-91.
- [6] Zhou J,Ge M,Han Y,et al.Preparation of biomass-based carbon dots with aggregation luminescence enhancement from hydrogenated rosin for biological imaging and detection of Fe^{3+} [J].ACS Omega,2020,5(20):11842-11848.
- [7] Qian Z,Shan X,Chal L,et al.Si-doped carbon quantum dots:A facile and general preparation strategy, bioimaging application, and multifunctional sensor[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2014,6(9):6797-6805.
- [8] Zhong Q,Liang J,Zhao L,et al.Synthesis of novel fluorescent carbon quantum dots from rosa roxburghii for rapid and highly selective detection of o-nitrophenol and cellular imaging[J].Frontiers in Chemistry,2020,7(8):665-666.
- [9] Singh A K,Singh V K,Singh M,et al.One pot hydrothermal synthesis of fluorescent NP-carbon dots derived from Dunaliella salina biomass and its application in on-off sensing of $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{VI})$ and live cell imaging[J].Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry,2019,376:63-72.
- [10] 潘宇豪.营养丰富的“豆家族”[J].农村百事通,2019,(9):57.
- [11] 崔再兴,李玲.豌豆的特征特性及开发利用价值[J].杂粮作物,2010,30(2):154-155.
- [12] 刘振平,姜蓉,庞珂靖.还原型谷胱甘肽修饰的金纳米团簇荧光传感器对铜离子的高灵敏检测[J].激光与光电子学进展,2021,58(14):112-120.
- [13] 吴茂江,涂长信.铜与人体健康[J].微量元素与健康研究,2005,22(5):64-65.
- [14] Lina M,Erik L,Yancing R,et al.Non-cytotoxic copper overload boosts mitochondrial energy metabolism to modulate cell proliferation and differentiation in the human erythroleukemic cell line K562[J].Mitochondrion,2016,29:18-30.
- [15] Barton C. EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)-science direct[J].Encyclopedia of Toxicology (Third Edition),2014,32(8):310-311.
- [16] Zhang Z,Chen Z,Qu C,et al.Highly sensitive visual detection of copper ions based on the shape-dependent LSPR spectroscopy of gold nanorods[J].Langmuir,2014,30(12):3625-3630.
- [17] Luo M,Di J,Li L,et al.Copper ion detection with improved sensitivity through catalytic quenching of gold nanocluster fluorescence[J].Talanta,2018,187:231-236.
- [18] Yin K,Wu Y,Wang S,et al.A sensitive fluorescent biosensor for the detection of copper ion inspired by biological recognition element pyoverdine[J].Sensors and Actuators B: Chemical,2016,232:257-263.
- [19] He F,Deng X,Chen M.Evaluation of $\text{Fe}(\text{II})$ EDTA-NO reduction by zinc powder in wet flue gas denitrification technology with $\text{Fe}(\text{II})$ EDTA[J].Fuel,2017,199:523-531.
- [20] Scholes K L,Ence A T,Strathmann F G,et al.Identification and characterization of EDTA test strip interfering substances using a digital color detector[J].Clinical Laboratory,2015,61(7):785-791.
- [21] Lou X,Wu Y,Kabtam D M,et al.Exploring UiO-66(Zr) frameworks as nanotraps for highly efficient removal of EDTA-complexed heavy metals from water[J].Journal of Environmental Chemical Engineering,2021,9(1):104932.
- [22] 杜鹏,刘洁,曹丰.碳点的合成方法及其用于重金属离子检测的研究进展[J].化工新型材料,2021,50(6):1-11.
- [23] 赵纯希.生物质基碳量子点荧光探针的制备及在小分子检测中的应用研究[D].昆明:昆明理工大学,2019.
- [24] Lecroy G E,Messina F,Sciortino A,et al.Characteristic excitation wavelength dependence of fluorescence emissions in carbon “quantum” dots[J].The Journal of Physical Chemistry C,2017,121(50):28180-28186. ■