

分析测试

红花羊蹄甲氮掺杂碳点的制备及其对水中 Cr(III) 的光学检测

张利娜¹, 张丽珍¹, 杨冬业^{2*}, 覃生亿¹, 庞曦¹

(1. 桂林师范高等专科学校化学与药理学系, 广西 桂林 541001; 2. 桂林医学院, 广西 桂林 541004)

摘要:以红花羊蹄甲叶片和尿素为前驱体,采用一步水热法合成氮掺杂碳量子点(N-CDs),并对其形貌特征、粒径分布、结构组成和光学性质进行表征。结果表明,制备的N-CDs平均粒径约为4.9 nm,具有良好的水溶性和光学稳定性,最大激发/发射波长为370/445 nm。研究发现,Cr³⁺可以选择性猝灭N-CDs的荧光,猝灭效率和Cr³⁺浓度在0~100 μmol/L的范围内呈良好的线性关系($R^2=0.9982$),最低检出限为0.53 μmol/L。适用于水中Cr³⁺的检测,回收率好(96.8%~100.35%)。红花羊蹄甲氮掺杂碳点为实际水样中Cr³⁺检测提供了一种简单、快速、灵敏的检测方法。

关键词:红花羊蹄甲; 荧光碳点; 水热法; 荧光探针; Cr³⁺

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)02-0249-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.044

Preparation of nitrogen doped *bauhinia blakeana* carbon dots for optical detection of Cr(III) in water

ZHANG Li-na¹, ZHANG Li-zhen¹, YANG Dong-ye^{2*}, QIN Sheng-yi¹, PANG Xi¹

(1. Department of Chemistry and Pharmacy, Guilin Normal College, Guilin 541001, China;

2. Guilin Medical University, Guilin 541004, China)

Abstract: Nitrogen doped carbon dots (N-CDs) are synthesized via a one-step hydrothermal method using *bauhinia blakeana* leaves and urea as precursors. The morphology, particle size distribution, structure, composition and optical properties of N-CDs are characterized, and the results show that the prepared N-CDs have an average particle size of about 4.9 nm, the maximum excitation/emission wavelengths of 370/445 nm, a good water solubility and an excellent optical stability. It is found that Cr³⁺ can selectively quench the fluorescence of N-CDs, and the fluorescence burst degree of N-CDs shows a good linearity ($R^2=0.9982$) in the Cr³⁺ concentration range of 0 to 100 μM, with the lowest detection limit of 0.53 μM. The prepared N-CDs are suitable for the detection of Cr³⁺ in water with good recoveries (96.8%–100.35%). The nitrogen doped *bauhinia blakeana* carbon dots provide a simple, fast, and sensitive detection method for the detection of Cr³⁺ in actual water samples.

Key words: *bauhinia blakeana*; fluorescent carbon dots; hydrothermal; fluorescent probes; Cr³⁺

铬是主要的水污染物之一,广泛应用于冶金、化工、电镀、高精密器件等领域^[1]。3价铬(Cr³⁺)是足够稳定的氧化态,存在于环境中,对生物组织有毒甚至致癌,因为Cr³⁺可以与DNA结合并破坏生物的细胞结构^[2]。世界卫生组织(WHO)允许Cr³⁺的安全和充足摄入量范围为1~4 μmol/d^[1],饮用水中Cr³⁺的允许浓度为1 μmol/L。因此,环境和生物样品中Cr³⁺的痕量检测具有重要意义。基于荧光增强、荧光淬灭效应的荧光探针由于操作简单、成本低廉等优势而受到研究者的广泛关注^[3]。

碳点(CDs)是荧光纳米材料的一颗新星,因明亮的荧光、良好的分散性、优异的光稳定性、非毒性或低毒性和易于批量生产^[4]的高特性而受到人们的广泛关注。利用“自上而下”和“自下而上”方法成功合成的具有石墨、结晶或非晶态的sp²杂化碳核和二氧化碳表面的准球形纳米点(小于10 nm),可称为碳点。在“自下而上”方法中,水热法被广泛应用,将不同的碳源(特别是天然产物)分散在水或有机溶剂中,置于封闭的水热反应釜中,在高温高压下反应制备CDs^[5-6]。Chaudhary等^[7]提出了一种

收稿日期: 2024-05-10; 修回日期: 2024-12-16

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFD1600302); 广西科技重大专项(桂科AA22096020); 广西植物功能物质与资源持续利用重点实验室项目(FPRU2020-4); 桂林师范高等专科学校高层次人才项目(GCC202207)

作者简介: 张利娜(1993-),女,硕士,助教,研究方向为碳纳米材料及催化化学,745111729@qq.com; 杨冬业(1976-),男,硕士,副研究员,研究方向为细胞工程,通讯联系人,634421601@qq.com。

以小麦、水稻、珍珠粟、高粱等易生物质为碳材料制备荧光 CQDs 的合成途径,并用于 Cr^{3+} 的检测, Cr^{3+} 的检测限分别为 0.6、1.2、0.8、0.7 $\mu\text{mol/L}$ 。

红花羊蹄甲是一种典型的观赏树木,具有抗氧化性、抗炎、抗病毒等多种生物活性,具有一定的研究和开发价值^[8],可作为优质的碳源合成碳量子点。本文中红花羊蹄甲叶为原料通过一步水热法制得具有蓝色荧光的红花羊蹄甲荧光碳点(N-CDs),以此为基础研究红花羊蹄甲 N-CDs 的荧光性能及对各种金属离子的荧光响应性,探索红花羊蹄甲 N-CDs 作为荧光探针应用于 Cr^{3+} 离子检测的可行性。

1 实验材料和方法

1.1 材料

钙(Ca^{2+})、钡(Ba^{2+})、锌(Zn^{2+})、铜(Cu^{2+})、钴(Co^{2+})、锰(Mn^{2+})、镍(Ni^{2+})、镉(Cd^{2+})、铝(Al^{3+})、钠(Na^+)、镁(Mg^{2+})、银(Ag^+)、铁(Fe^{2+})、铁(Fe^{3+})、铬(Cr^{3+})离子等(均为分析纯试剂),磷酸盐缓冲溶液(pH 1~12)、红花羊蹄甲叶(桂林师范高等专科学校内绿化树木摘取)、尿素。

1.2 实验仪器

采用 FEI Tecnai F20 透射电镜表征碳点的形貌结构;采用 Thermo Kalpha X 射线光电子能谱仪分析样品的化学组成及表面状态;采用 X'Pert PRO MPD X 射线衍射仪及 LabRam HR Evolution 拉曼光谱仪分析样品的化学结构;采用 Perkin-Elmer Spectrum 傅里叶变换红外光谱仪对样品进行表面官能团或化学键分析;采用日立 F-4600 荧光分光光度计测试碳点溶液的激发与发射光谱及荧光强度之间的关系;紫外-可见光谱由德国耶拿 PECORD[®] 200 PLUS 紫外-可见分光光度计测试得出;采用 MODEL:ZF-5 手提紫外分析仪(上海金鹏分析仪器有限公司)对碳点溶液在紫外光的状态进行测试。

1.3 实验方法

1.3.1 红花羊蹄甲 N-CDs 的制备

所用红花羊蹄甲摘取于桂林师范高等专科学校绿化树木,蒸馏水清洗并阴干,将阴干的红花羊蹄甲叶粉碎,取 1.0 g 红花羊蹄甲粉末于烧杯中,加入 0.1 g 尿素和 30 mL 蒸馏水,磁力搅拌 30 min,然后转移至反应釜中,放入 260℃ 烘箱水热反应 6 h。反应完成后,用 0.22 μm 的滤膜抽滤,棕黄色滤液即为红花羊蹄甲碳量子溶液(N-CDs)。将 N-CDs 冷冻干燥制得红花羊蹄甲碳量子粉末用于检测和表

征。制备过程如图 1 所示。

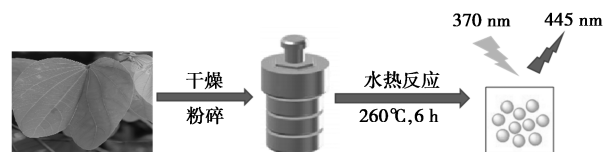


图 1 N-CDs 制备示意图

1.3.2 N-CDs 的稳定性测试

为了考察 N-CDs 溶液的耐光漂白性及酸碱稳定性,将红花羊蹄甲 N-CDs 置于氙灯下连续照射 180 min,以 370 nm 为激发波长,每隔 20 min 测定其在 445 nm 处的荧光发射强度。进一步将 N-CDs 加入一系列不同 pH (pH=1~12) 溶液中,以 370 nm 为激发波长,分别测定其在 445 nm 处的荧光发射强度,每组样品平行测试 3 次。

1.3.3 N-CDs 对离子的选择性测试

取 1 900 μL 蒸馏水置于比色皿中,加入 100 μL 、30 mg/mL 的红花羊蹄甲 N-CDs 溶液,再分别添加 5 μL 、0.1 mol/L 的 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 离子溶液,充分混合均匀,在 370 nm 最佳的激发波长下进行荧光扫描,测定其在 445 nm 处的荧光发射强度。考察 N-CDs 对金属离子的选择性响应,空白样品则加入 5 μL 蒸馏水作为参照。每组样品平行测试 3 次。

1.3.4 N-CDs 对 Cr^{3+} 的响应性测试

取 1 900 μL 蒸馏水置于比色皿中,加入 100 μL 、30 mg/mL 的红花羊蹄甲 N-CDs 溶液,分别加入不同浓度的 Cr^{3+} 溶液,充分混匀,在 370 nm 最佳的激发波长下进行荧光扫描,测定其在 445 nm 处的荧光发射强度,空白样品则加入 5 μL 蒸馏水作为参照。每组样品平行测试 3 次。

2 实验结果与讨论

2.1 N-CDs 的形貌及结构表征

通过透射电子显微镜(transmission electron microscope,TEM)、X 射线衍射仪(X-ray diffractometry,XRD)、拉曼光谱仪对红花羊蹄甲 N-CDs 进行形貌及结构的分析。TEM 如图 2(a)所示,红花羊蹄甲 N-CDs 形状大致为球形,大小均匀,分散性良好。图中插入的 HRTEM 图像 N-CDs 的晶格间距为 0.21 nm,与石墨碳的平面(002)一致^[9]。图 2(b)为 N-CDs 颗粒的粒径分布图,粒径范围为 2.0~7.5 nm,由图中高斯拟合曲线可以得出 N-CDs 的平

均粒径约为4.9 nm。图2(c)是N-CDs的XRD图,由图可见 $23.5^\circ(2\theta)$ 处有强衍射峰,该峰对应石墨的(002)晶面^[9]。图2(d)是N-CDs的拉曼光谱,图谱显示2个峰,分别在 1376 cm^{-1} (D波段)和 1545 cm^{-1} (G波段)处,这分别归因于N-CDs结构中的无序表面和 sp^2 碳网络^[10]。G带的强度大于D带,说明所制得的N-CDs具有石墨状结构^[11]。

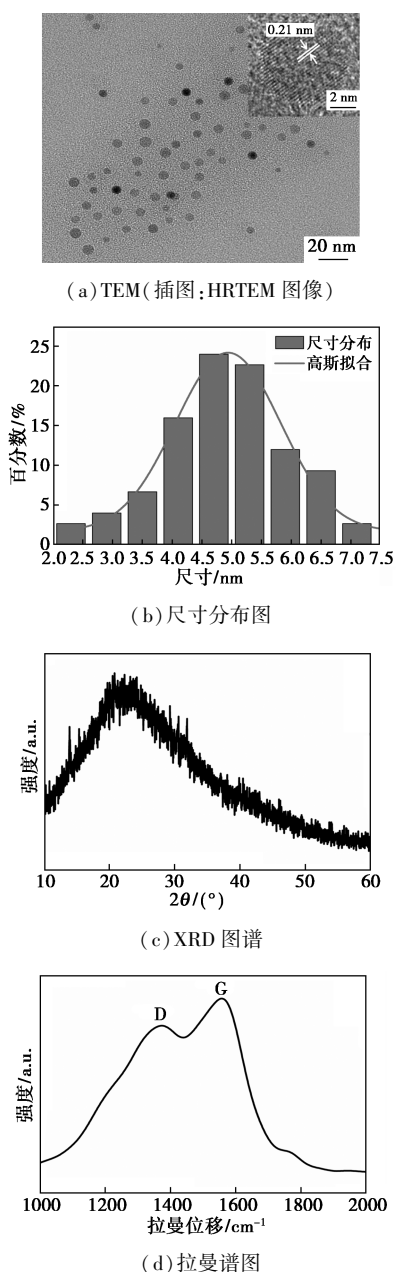


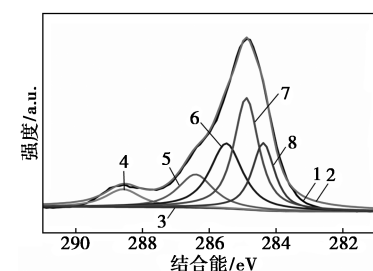
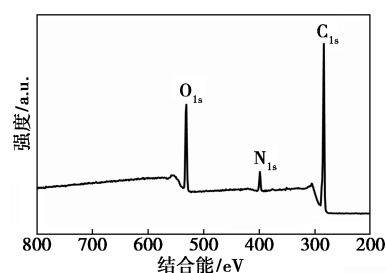
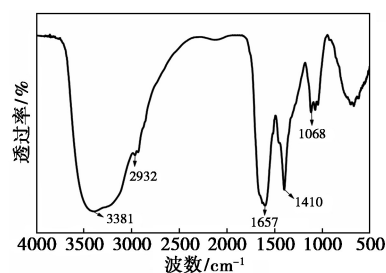
图2 N-CDs的形貌与结构表征图

2.2 N-CDs的元素组成与结构分析

采用傅里叶变换红外光谱仪(fourier transform infrared spectrometry, FT-IR)和X-射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析N-CDs的元素组成和表面官能团。FT-IR结果如3(a)所

示, 3381 cm^{-1} 处的吸收峰归因为O—H的伸缩振动; 2932 cm^{-1} 处的吸收峰为C—H的拉伸振动峰^[12]; 1657 cm^{-1} 处的吸收峰是C=O的伸缩振动峰; 1410 cm^{-1} 处的吸收峰归属于C=C的伸缩振动;在 1068 cm^{-1} 处为C—O的伸缩振动峰^[13]。通过FT-IR分析得出红花羊蹄甲N-CDs含有丰富的羧基、羟基等,这些含氧官能团使N-CDs具有水溶性。

XPS光谱图可研究分析红花羊蹄甲N-CDs的化学状态和元素组成。由N-CDs的XPS全谱图[图3(b)]可看出N-CDs在288、401、532 eV处出现3个特征峰,分别对应于 $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{N}1\text{s}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ ^[14-15],对应的C、N、O元素含量依次为75.39%、5.96%、18.65%。说明N-CDs主要由C、O、N元素组成。高分辨 $\text{C}1\text{s}$ 谱图中的284.6、285.2、285.6、286.5、288.2 eV 5个拟合峰[图3(c)]分别对应C—C、C=C、C—O、C—N、C=O/C=N官能团^[12],高分辨 $\text{N}1\text{s}$ 谱图显示出398.9、399.9、401.1 eV 3个拟合峰[图3(d)],分别对应C—N、C—N—C、N—H和键



1—测试谱;2—拟合线;3—基线;4—C=O/C=N;
5—C—N;6—C—O;7—C=C;8—C—C

(c) $\text{C}1\text{s}$ 谱图

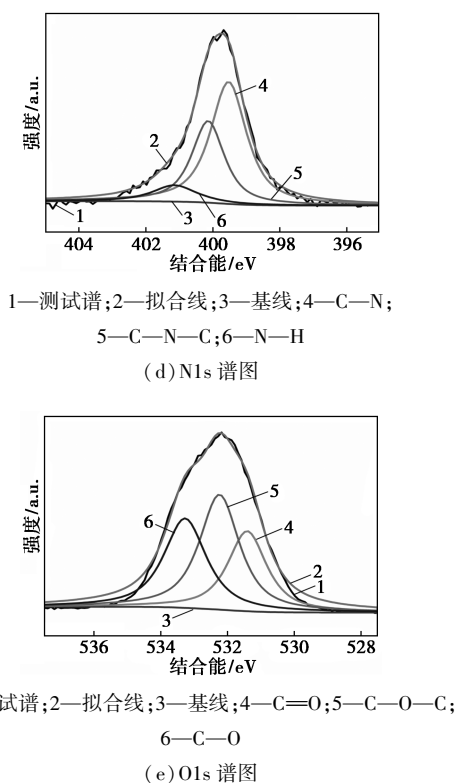


图 3 N-CDs 的组成与结构表征图

能^[14-15]; O1s 高分辨谱中含 C=O (531.4 eV)、C—O—C (532.4 eV) 和 C—O (533.9 eV) 3 个拟合峰 [图 3(e)]^[16-17]。FT-IR 光谱与 XPS 光谱结果一致,证实了 N-CDs 表面存在富氧官能团。富氧官能团有利于提高 N-CDs 在水溶液中的亲水性,这可能使获得的 N-CDs 在传感方面有巨大应用潜力。

2.3 N-CDs 的光学性质表征

通过 UV-vis 和 FL 研究 N-CDs 的光学性质。图 4(a) 为红花羊蹄甲 N-CDs 的紫外吸收光谱,由图可以看出,红花羊蹄甲 N-CDs 在紫外区有强吸收峰,一直延伸至可见光区。在 300 nm 左右的吸收峰归因于 C=O 基团的 n→π* 跃迁^[18]。如图 4(a) 插图所示,红花羊蹄甲 N-CDs 溶液在自然光下呈透明淡黄色液体,在 365 nm 的紫外灯照射下,发出明亮的蓝色荧光,由此分析红花羊蹄甲 N-CDs 具有较优异的光致发光性能。

进一步研究红花羊蹄甲 N-CDs 的激发光谱和发射光谱图,由图 4(b) 可以看出,在激发光谱图中,明显有 275~425 nm 的宽带,激发最强峰位于约 370 nm 处,在发射光谱中,出现 375~650 nm 的发射带,发射最强峰位于约 445 nm 处,表明红花羊蹄甲 N-CDs 最佳激发波长为 370 nm,最佳发射波长为 445 nm。荧光发射的强度和峰值位置由激发波长决

定,因此在不同的激发波长 (364~429 nm) 下进行了荧光研究,如图 4(c) 所示,发射波长随着激发波长的增加而增大。当激发波长在 364~429 nm 之间变化时,发射最大值逐渐向较长的波长移动,出现红移,强度峰值减小。实验结果表明,最佳激发波长为 370 nm,而受最佳激发波长照射的 N-CDs 的最大发射波长为 445 nm。因此,选择 370 nm 作为后续实验的激发波长。

2.4 N-CDs 的光学稳定性

为了考察红花羊蹄甲 N-CDs 的光学稳定性,将红花羊蹄甲 N-CDs 置于氙灯下连续照射 180 min,测试不同照射时间的荧光光谱。由图 4(d) 可知,红

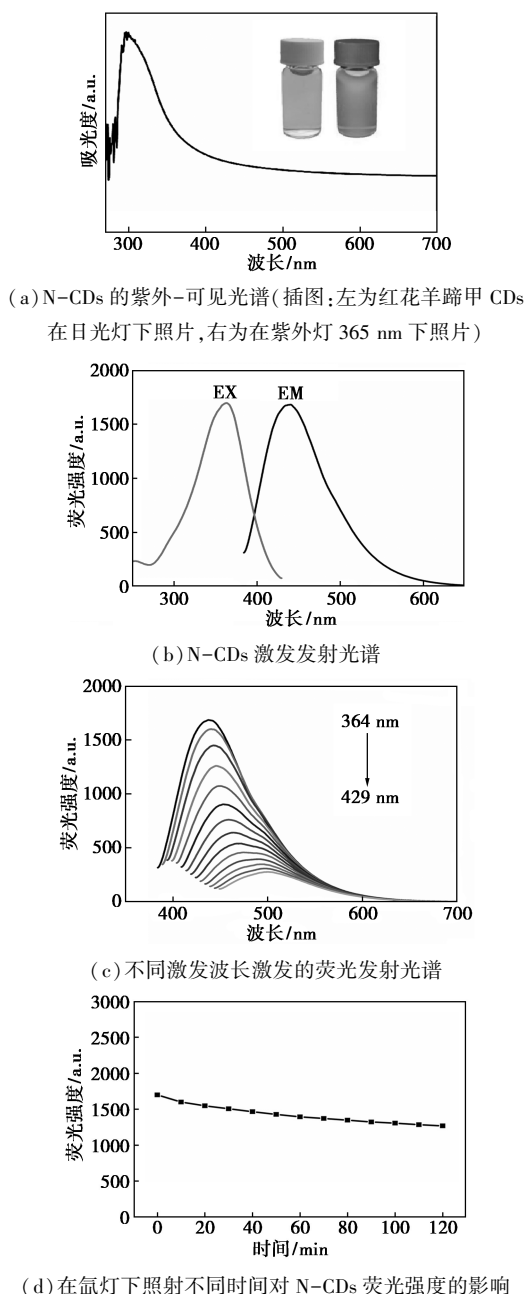
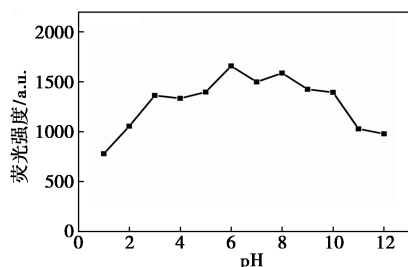


图 4 N-CDs 的光学性质表征图

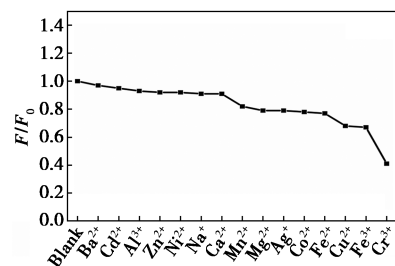
花羊蹄甲 N-CDs 的荧光强度略微减弱,实验结果表明红花羊蹄甲 N-CDs 的荧光强度不会因为照射时间的增加而有较大改变或者猝灭,因此表明具有极高的耐光漂白稳定性。

2.5 pH 对 N-CDs 荧光强度的影响

通过荧光强度研究了 N-CDs 在不同 pH 下的稳定性。为了验证 pH 对强度的影响,将 CDs 溶液调整到不同 pH 的水溶液。由图 5(a)可以看出,当 pH 处于最小和最大条件时,荧光强度降低,但在中等 pH 时荧光强度变化不大,这是因为 N-CDs 表面的羟基和羧基会被质子化或去质子化,从而导致荧光强度的降低^[19]。因此,N-CDs 具有较宽的 pH 稳定性。



(a) 不同 pH 溶液对 N-CDs 荧光强度的影响



(b) 不同金属离子对 N-CDs 荧光强度的影响

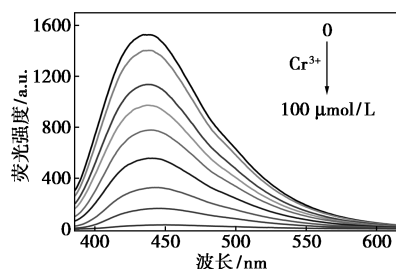
图 5 N-CDs 的光学稳定性表征图

2.6 不同离子对 N-CDs 荧光强度的影响

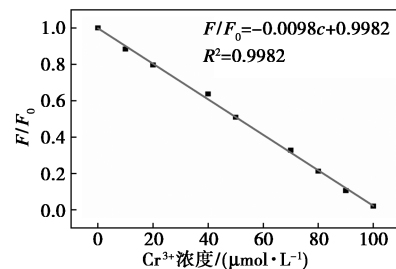
探讨了利用 N-CDs 检测 Cr^{3+} 的可行性。考虑到选择性要求,应用 N-CDs 检测水溶液中的不同的离子。在 370 nm 的波长激发下,对浓度为 0.1 mol/L 的钙 (Ca^{2+})、钡 (Ba^{2+})、锌 (Zn^{2+})、铜 (Cu^{2+})、钴 (Co^{2+})、锰 (Mn^{2+})、镍 (Ni^{2+})、镉 (Cd^{2+})、铝 (Al^{3+})、钠 (Na^+)、镁 (Mg^{2+})、银 (Ag^+)、铁 (Fe^{2+})、铁 (Fe^{3+})、铬 (Cr^{3+}) 等金属离子进行测试。如图 5(b)所示,在 Cr^{3+} 的存在下,N-CDs 的 FL 强度显著降低,而在除 Cr^{3+} 外的其他离子存在下,FL 强度的变化很小。FL 强度的变化可能与 Cr^{3+} 与 N-CDs 表面含氧官能团的络合有关^[7]。因此采用红花羊蹄甲叶制备的 N-CDs 对 Cr^{3+} 具有良好的选择性响应,可作为荧光探针检测 Cr^{3+} 。

2.7 N-CDs 对 Cr^{3+} 的选择性检测

为了评价 N-CDs 对 Cr^{3+} 痕量检测的敏感性,研究了其线性响应范围和最低检测限 (LOD)。如图 6(a)显示,随着 Cr^{3+} 浓度的增加,N-CDs 在 445 nm 处的荧光强度明显下降。N-CDs 的荧光强度降低,且峰值没有明显的偏移。图 6(b)为 F/F_0 与 Cr^{3+} 浓度之间的线性关系图,N-CDs 的相对荧光强度 F/F_0 与 Cr^{3+} 浓度在 0~100 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系 (其中 F_0 表示无 Cr^{3+} 存在时红花羊蹄甲 N-CDs 的荧光强度, F 表示 Cr^{3+} 存在时红花羊蹄甲 N-CDs 的荧光强度),线性回归方程为 $F/F_0 = -0.0098c + 0.9982$,相关系数为 $R^2 = 0.9982$,基于 $3\sigma/k$ 计算的 LOD 为 0.53 $\mu\text{mol/L}$,其中 σ 为空白信号的标准偏差, k 为线性图的斜率。LOD 远低于饮用水中 Cr^{3+} 的允许浓度 1 $\mu\text{mol/L}$ 。



(a) 不同浓度 Cr^{3+} 对 N-CDs 荧光强度的影响



(b) N-CDs 荧光强度比值 F/F_0 与 Cr^{3+} 浓度之间的线性关系图

图 6 N-CDs 的离子选择性表征图

2.8 实际水样检测

为了进一步验证 N-CDs 作为荧光探针在环境中检测的适用性,将红花羊蹄甲 N-CDs 用于实际水样检测。所用自来水为桂林市自来水,湖水取自桂林师范高等专科学校中心湖。实际水样用 0.22 μm 注射过滤器进行过滤。用标准浓度的 Cr^{3+} (20 $\mu\text{mol/L}$) 进行回归实验 (实验重复 3 次,取平均值),结果见表 1, Cr^{3+} 的定量回收率为 96.8%~100.35%。

表 1 自来水和湖水的 Cr^{3+} 回收率测试

来源	添加值/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	回收值/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%
自来水	20	19.36	96.80
湖水	20	20.07	100.35

3 结论

以红花羊蹄甲叶作为碳源,一步水热法合成简便、环保的生物基碳点。制备的红花羊蹄甲 N-CDs 在紫外光下发蓝色荧光,具有光致发光性、水溶性、激发波长依赖性、光稳定性等特点,N-CDs 可作为检测 Cr^{3+} 的高选择性和灵敏度的荧光探针,检测限为 $0.53 \mu\text{mol/L}$ 。N-CDs 作为荧光探针检测 Cr^{3+} 的灵敏度取决于表面官能团和 N-CDs 的协同效应。所得的 N-CDs 在实际样品检测中具有良好的实用性。

参考文献

- [1] Liu B, Tan H, Chen Y. Upconversion nanoparticle-based fluorescence resonance energy transfer assay for $\text{Cr}(\text{III})$ ions in urine[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 761: 178-185.
- [2] Huangfu C, Hao J, Hao C. Highly sensitive fluorescent probe for Cr^{3+} detection using carbon quantum dots[C]//2017 3rd International Forum on Energy, Environment Science and Materials (IF-EESM 2017). Atlantis Press, 2018: 871-877.
- [3] 吴玉娟,宗洪凤,斯杭珺,等.豌豆荚碳量子点的合成及其性能研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(8): 156-161.
- [4] Wang B, Lu S. The light of carbon dots: From mechanism to applications[J]. *Matter*, 2022, 5(1): 110-149.
- [5] Meng W, Bai X, Wang B, et al. Biomass-derived carbon dots and their applications[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2019, 2(3): 172-192.
- [6] Klongklaw K, Phromkaew B, Kiatsuksri P, et al. Green one-step synthesis of mushroom-derived carbon dots as fluorescent sensors for Fe^{3+} detection[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(44): 30869-30875.
- [7] Chaudhary S, Kumar S, Kaur B, et al. Potential prospects for carbon dots as a fluorescence sensing probe for metal ions[J]. *RSC Advances*, 2016, (6): 90526-90536.
- [8] 陈勇,罗树凯,郑丹菁,等.羊蹄甲属植物引种适应性、观赏性综

(上接第 248 页)

220 nm 紫外透光率平均提高值为 8.46%, 275 nm 紫外透光率平均提高值为 10.57%, 醛含量平均从 19.12×10^{-6} 降低至 4.11×10^{-6} 。液相加氢后乙二醇平均水含率为 262×10^{-6} , 甲醇平均含量为 3.4×10^{-6} , 乙醇平均含量为 17.6×10^{-6} , 均能满足聚酯级产品要求。

(5) 侧采产品液相加氢提高乙二醇产品质量更直接,效果更明显,但是工业级乙二醇在精馏系统内循环导致产品塔侧采乙二醇质量并不稳定。侧采产品液相加氢适合于已有回流液液相加氢的工艺装置,此时不仅可以将聚酯率提高至 100%,还可以替

合评价[J]. *中国城市林业*, 2021, 19(1): 42-47.

- [9] Atchudan R, Edison T N J I, Atchudan R, et al. Betel-derived nitrogen-doped multicolor carbon dots for environmental and biological applications[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 296: 111817.
- [10] Li W, Huang S, Wen H, et al. Fluorescent recognition and selective detection of nitrite ions with carbon quantum dots[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412: 993-1002.
- [11] Zu F, Yan F, Bai Z, et al. The quenching of the fluorescence of carbon dots: A review on mechanisms and applications[J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184: 1899-1914.
- [12] Guo J, Lu W, Zhang H, et al. Copper doped carbon dots as the multi-functional fluorescent sensing platform for tetracyclines and pH[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 330: 129360.
- [13] Qi H, Teng M, Liu M, et al. Biomass-derived nitrogen-doped carbon quantum dots: Highly selective fluorescent probe for detecting Fe^{3+} ions and tetracyclines[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 539: 332-341.
- [14] Zhang Y, Gao Z, Yang X, et al. Fish-scale-derived carbon dots as efficient fluorescent nanoprobes for detection of ferric ions[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(2): 940-949.
- [15] Zhang Y, Gao Z, Zhang W, et al. Fluorescent carbon dots as nanoprobes for determination of lidocaine hydrochloride[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 262: 928-937.
- [16] Huang Y, Huang X, Lin H, et al. Room temperature driven highly crystalline fluorine-doped carbon quantum dots for sensitive tetracycline sensing[J]. *Optical Materials*, 2021, 114: 110967.
- [17] Ávila J M, Ayala M R, Kumar Y, et al. Avocado seeds derived carbon dots for highly sensitive $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cr}(\text{VI})$ detection and copper(II) removal via flocculation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137171.
- [18] Ding Y, Zheng J, Wang J, et al. Direct blending of multicolor carbon quantum dots into fluorescent films for white light emitting diodes with an adjustable correlated color temperature[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(6): 1502-1509.
- [19] Wu M, Wang Y, Wu W, et al. Preparation of functionalized water-soluble photoluminescent carbon quantum dots from petroleum coke[J]. *Carbon*, 2014, 78: 480-489. ■

代脱醛树脂或延长脱醛树脂使用寿命。

参考文献

- [1] 毕利君. 煤制乙二醇技术的应用[J]. *山西化工*, 2019, 39(1): 145-146, 149.
- [2] 王宝宝, 温艳梅, 马达, 等. 提高煤制乙二醇聚酯级产品回收率及产品质量的研究[J]. *化工管理*, 2021, (28): 36-38.
- [3] 闫卫林, 窦守花, 李先旺, 等. 高效液相加氢直接提高煤或合成气制乙二醇产品质量的工艺研发[J]. *煤化工*, 2021, 49(3): 38-42.
- [4] 王建平, 崔建民, 闫卫林, 等. 一种提高煤或合成气制乙二醇产品质量的方法: CN201810844188.6[P]. 2024-03-04.
- [5] 王建平, 文婷. 一种提高乙二醇产品塔侧采乙二醇产品质量的装置及方法: CN202011042411.9[P]. 2020-09-28. ■