

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2021.11.010

基于掺杂型石墨烯量子点构建关—开型电化学 发光传感器连续检测 Fe^{3+} 和 F^-

Construction of off-on electrochemiluminescence sensor based on doped graphene quantum dots for continuous determination of Fe^{3+} and F^-

张效伟

ZHANG Xiao-wei

(青岛理工大学理学院, 山东 青岛 266033)

(School of Science, Qingdao Technological University, Qingdao, Shandong 266033, China)

摘要:目的:研究石墨烯量子点的电化学发光性能。方法:制备发光强度高、性能稳定的氮硫掺杂石墨烯量子点(NS-GQDs),并构建关—开型电化学发光(ECL)传感器以实现对于 Fe^{3+} 和 F^- 的连续检测。结果:在 $0.1\sim 460.0\ \mu\text{mol/L}$ 范围内, Fe^{3+} 浓度与 ECL 猝灭值呈良好的线性关系,检出限为 $0.028\ \mu\text{mol/L}$;在 $1\sim 5\ 600\ \mu\text{mol/L}$ 范围内, F^- 浓度与 ECL 恢复值呈良好的线性关系,检出限为 $0.62\ \mu\text{mol/L}$ 。结论:NS-GQDs ECL 信号的猝灭和恢复具有较好的可逆性,可应用于饮用水中 Fe^{3+} 和 F^- 的连续检测。

关键词:石墨烯量子点;电化学发光; Fe^{3+} ; F^-

Abstract: Objective: The study focused on investigating the electrochemiluminescence properties of graphene quantum dots. **Methods:** By doping heteroatoms into graphene quantum dots (GQDs), the surface chemical reactivities and optical characteristics of GQDs could be effectively improved. Nitrogen and sulfur co-doped graphene quantum dots (NS-GQDs) were prepared using a one-step solonthermic method. Based on its excellent luminescent properties, an “off-on” electrochemiluminescence (ECL) sensor was constructed for the simultaneous determination of Fe^{3+} and F^- . **Results:** Under the optimal conditions, the quenched ECL value of NS-GQDs was linearly related with the Fe^{3+} concentration in the range $0.1\sim 460.0\ \mu\text{mol/L}$, and the detection limit was $0.028\ \mu\text{mol/L}$; Meanwhile, the restored ECL value was linearly related with the F^- concentration in the range $1\sim 5\ 600\ \mu\text{mol/L}$, and the detection limit was $0.62\ \mu\text{mol/L}$. **Conclusion:** The quenching and restoring of the ECL signal had

good reversibility. The proposed method was successfully applied to the determination of Fe^{3+} and F^- in water samples, suggesting its potential and significance in food analysis in the future.

Keywords: graphene quantum dots; electrochemiluminescence; Fe^{3+} ; F^-

石墨烯量子点(GQDs)是一类具有独特光电性能的纳米材料,由于具有比表面积大、生物相容性好、毒性低、易于化学修饰等优点,被广泛应用于生物成像、药物传输、传感器、光催化等领域^[1-3]。但由于 GQDs 具有边缘效应和量子限域效应,量子产率较低^[4]。掺入杂原子能有效改变 GQDs 的表面性质,出现更多的活性位点,提高量子产率^[5-6]。Li 等^[7]制备了硫掺杂的 GQDs 构建荧光传感器用于 Fe^{3+} 的选择性检测。Chen 等^[8]制备了硼掺杂的 GQDs 高灵敏检测 Fe^{3+} 。迄今为止,掺杂型 GQDs 主要用于荧光分析^[9],对其电化学发光(ECL)的研究和应用较少,而采用 GQDs 构建 ECL 传感器连续分析两种或两种以上物质的研究尚未见报道。

铁和氟均是人体必需的微量元素, Fe^{3+} 摄入不足会引起缺铁性贫血、免疫力降低等疾病, Fe^{3+} 摄入过多则会损害蛋白质,不利于细胞的存活; F^- 对预防龋齿和骨质疏松具有重要意义,但摄取过量会引起氟中毒。因此高灵敏地测定饮用水中 Fe^{3+} 和 F^- 具有重要意义。传统检测 Fe^{3+} 和 F^- 的方法主要有分光光度法^[10]、荧光法^[7-8,11]、核磁共振波谱法^[12]等。

试验拟制备氮硫掺杂石墨烯量子点(NS-GQDs),并将其修饰到金电极上,构建发光强度高、性能稳定的电化学发光(ECL)传感器,同时,构建关—开型 ECL 传感器连续检测 Fe^{3+} 和 F^- ,并应用于饮用水中 Fe^{3+} 和 F^- 的检测,旨在为饮用水中微量元素的快速检测提供一种新方法。

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:51975305);山东省教育厅重点项目(编号:Z2020046);山东省教育科学研究项目(编号:2020ZC289)

作者简介:张效伟(1974—),男,青岛理工大学副教授,硕士。

E-mail: xiaovzhang@126.com

收稿日期:2021-05-05

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

电化学发光检测仪:MPI-A 型,西安瑞迈分析仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱仪:PE Spectrum 100 型,美国珀金埃尔默公司;

紫外可见分光光度计:UV-3200 型,中国美谱达仪器有限公司;

X 射线光电子能谱仪:ESCALAB 250XI 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

透射电子显微镜:H7100 型,日本 Hitachi 公司;

柠檬酸、硫脲、壳聚糖、无水乙醇:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

N,N -二甲基甲酰胺(DMF):纯度 99.5%,北京百灵威科技公司;

MD55-5M 透析袋:截留分子量为 1 000,北京索莱宝科技有限公司;

硝酸铁、氟化钠、磷酸二氢钠、氢氧化钠等:分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;

试验用水为超纯水。

1.2 试验方法

1.2.1 NS-GQDs 的合成 参照文献[13]并修改。将 0.19 g 柠檬酸和 0.23 g 硫脲溶于 8.0 mL DMF 中,超声 30 min,转入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,升温至 180 °C 反应 8 h,自然冷却至室温,用乙醇离心洗涤,透析 48 h(截留分子量为 1 000),60 °C 真空干燥 24 h。

1.2.2 ECL 传感器的制备 将金电极打磨光亮,分别用乙醇、水超声洗涤,晾干。取 4 μ L 壳聚糖溶液滴涂到金电极表面,室温干燥,再取 10 μ L NS-GQDs 滴涂到金电极表面,室温干燥,即可将 NS-GQDs 修饰到金电极表面。该修饰电极作工作电极、饱和甘汞电极作参比电极、Pt 丝电极作辅助电极构成三电极系统,放入检测池,用作 ECL 传感器。

1.2.3 Fe^{3+} 和 F^{-} 的检测 检测池中加入 pH 7.5 的 Tris-

HCl 缓冲液、50 mmol/L 的 $S_2O_8^{2-}$ 共反应剂。初始电位 0 V,循环伏安扫描范围 -1.7~0.0 V,扫描速率 100 mV/s,光电倍增管高压 600 V。将待测离子 Fe^{3+} 加入检测池,反应 2 min 后测其 ECL 强度,根据 ECL 响应强度猝灭值对 Fe^{3+} 定量分析;向混合体系中加入 F^{-} ,反应 3 min 后测其 ECL 强度,根据 ECL 响应强度恢复值对 F^{-} 定量分析。

1.2.4 猝灭率计算 猝灭率为猝灭值 ΔI 在 I_0 中所占百分率,按式(1)计算猝灭值。

$$\Delta I = I_0 - I_1, \quad (1)$$

式中:

ΔI ——猝灭值;

I_0 ——NS-GQDs 的 ECL 强度;

I_1 ——加入 Fe^{3+} 后体系的 ECL 强度。

1.2.5 数据处理 采用 Origin 85 软件对试验数据进行处理分析。

2 结果与分析

2.1 NS-GQDs 的形貌及结构表征

由图 1 可知,NS-GQDs 呈球形,分散度较好,粒径为 1~8 nm,平均粒径 4.7 nm,且分布均匀,晶格间距为 0.21 nm,与石墨烯晶面结构一致^[14]。X 射线衍射(XRD)谱图中 2θ 在 23.3°附近的衍射峰对应于石墨烯结构^[15]。

利用 X 射线光电子能谱(XPS)对 NS-GQDs 的表面状态和化学环境进行研究,结果见图 2。由图 2 可知,XPS 扫描全谱在 290,400,540,225,160 eV 处出现了 5 个较强的峰,分别对应于 C1s、N1s、O1s、S2s 和 S2p,表明 NS-GQDs 由 C、N、O、S 等元素构成。高分辨 C1s XPS 谱图显示,在 284.4,284.8,287.1,288.2 eV 处出现 4 个峰,可分别归属为 C—C/C=C、C—N/C—S、C—O 和 N—C=O 键。高分辨 N1s 谱图显示,在 400.2 eV 处有一个峰,归属于 C—N—C 或 N—H 键。高分辨 S2p 谱图显示,162.4,164.0 eV 的两个峰可归属于 C=S 和 S=O 键。高分辨 O1s 谱图显示,531.4 eV 的峰归属于 O—H 键^[16-17]。XPS 分析结果表明 N、S 原子成功掺杂。

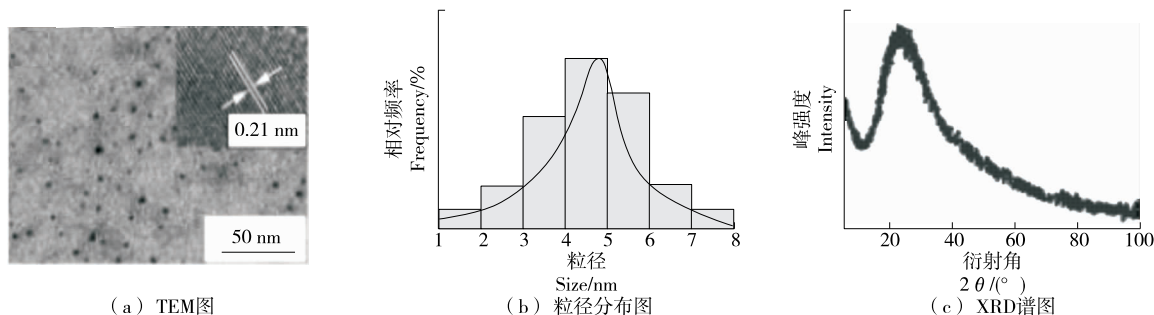


图 1 NS-GQDs 的 TEM、粒径分布和 XRD 谱图

Figure 1 TEM images, particle size distribution and XRD pattern of the as-prepared NS-GQDs

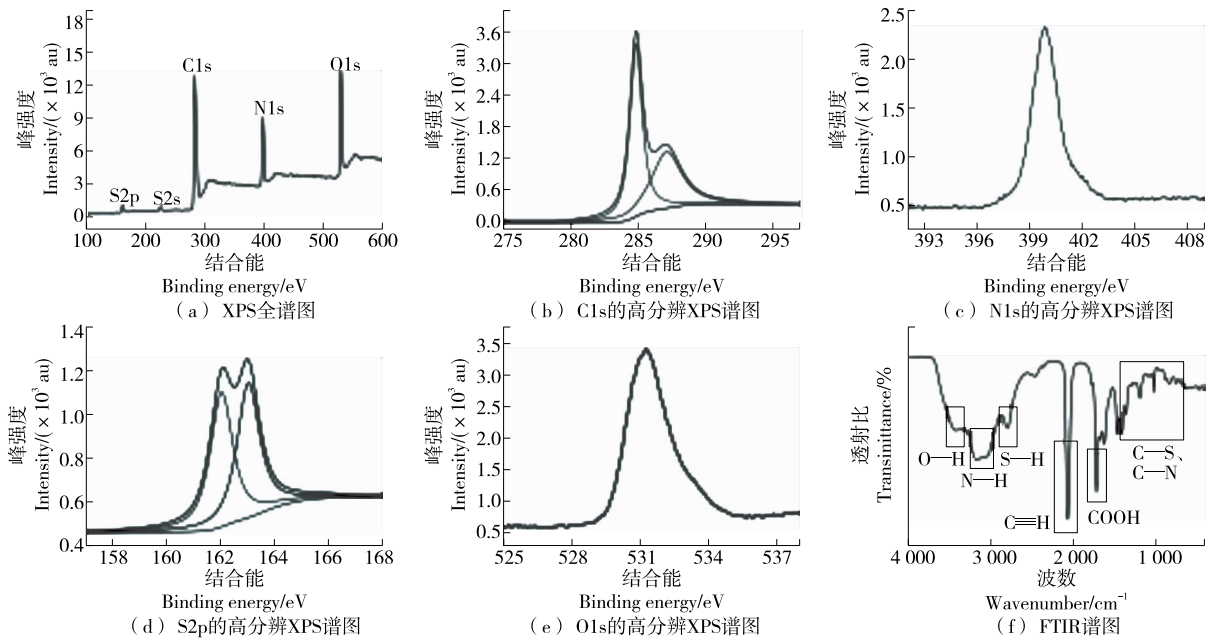


图 2 NS-GQDs 的 XPS 全谱及 FT-IR 图

Figure 2 Full range XPS spectrum of NS-GQDs

傅里叶红外光谱 (FTIR) 图中, $3\ 050\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处的宽吸收带可归属于 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动; $1\ 000\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处的宽吸收带可归属于 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{S}$ 的伸缩振动; $2\ 750, 2\ 100, 1\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰可分别属于 $\text{S}-\text{H}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰^[18-19]。FTIR 分析结果表明, N 和 S 成功接入量子点表面起官能化作用, NS-GQDs 表面存在大量的氨基、羟基和羰基等官能团, 使得 NS-GQDs 水溶性好, 易与 Fe^{3+} 等结合。

2.2 Fe^{3+} 和 F^- 对 NS-GQDs 的猝灭-恢复作用

由图 3 可知, NS-GQDs 在 $350\ \text{nm}$ 处有较强的吸收峰, 在 $460\ \text{nm}$ 处有较强的荧光发射。施加外电压时, NS-GQDs 在共反应剂的作用下发出强烈的 ECL 信号, 加入 Fe^{3+} 后, ECL 信号猝灭, 再加入 F^- , ECL 信号又明显增强。

在 ECL 传感器的检测池中加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 施加一定外电压时, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 被还原为 SO_4^- 自由基, NS-GQDs 被还

原为 NS-GQDs^- 自由基, 由于 SO_4^- 自由基可将 NS-GQDs^- 自由基氧化为激发态的 NS-GQDs^* , NS-GQDs^* 在跃迁到基态时发出 ECL 信号。改变 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度 ($20\sim 80\ \text{mmol/L}$), 随着 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度的增大, ECL 强度增大, 当 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 $50\ \text{mmol/L}$ 时, NS-GQDs 的 ECL 强度达最大值, 故选择共反应剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度为 $50\ \text{mmol/L}$ 。

2.3 NS-GQDs 对 Fe^{3+} 的识别

由图 4 可知, 向检测池中加入 Fe^{3+} , 随着 Fe^{3+} 浓度的增加, 体系 ECL 强度迅速下降, 当 Fe^{3+} 浓度达到 $900\ \mu\text{mol/L}$ 时, ECL 强度降至最低, 猝灭率为 96.2% 。当 Fe^{3+} 浓度为 $0.1\sim 460.0\ \mu\text{mol/L}$ 时, 体系的 ECL 响应强度猝灭值与 Fe^{3+} 浓度呈良好的线性关系, 线性回归方程为 $\Delta I = 11.6c + 4.8$, 线性相关系数为 $0.996\ 2$, 检出限为 $0.028\ \mu\text{mol/L}$ 。

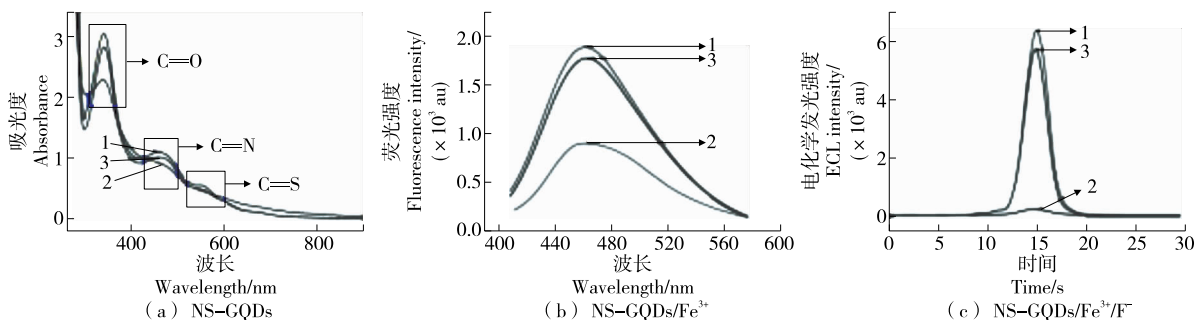
1. NS-GQDs 2. NS-GQDs/ Fe^{3+} 3. NS-GQDs/ Fe^{3+} / F^-

图 3 NS-GQDs 的紫外可见光谱、荧光光谱和 ECL 谱图

Figure 3 UV-Visible absorption spectra, fluorescence spectra and ECL spectra of NS-GQDs

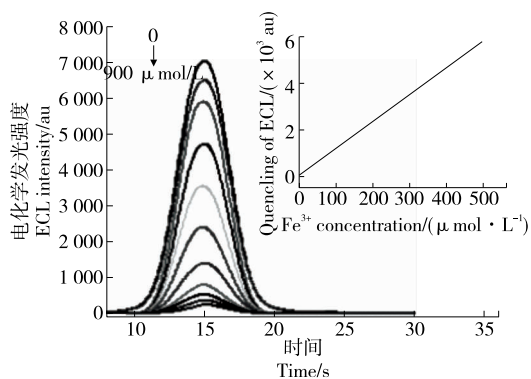


图 4 NS-GQDs 在 Fe³⁺ 溶液中的 ECL 谱图

Figure 4 ECL spectra of NS-GQDs in the presence of different concentration of Fe³⁺

当 Fe³⁺ 浓度为 20 μmol/L 时, 饮用水中可能存在的金属离子对 ECL 强度的影响见表 1。由表 1 可知, 所构建的 ECL 传感器对 Fe³⁺ 具有良好的选择性。

2.4 NS-GQDs+Fe³⁺ 体系对 F⁻ 的识别

由图 5 可知, 随着 F⁻ 浓度的增加, 体系 ECL 强度迅速恢复, 当 F⁻ 浓度为 9 600 μmol/L 时, 体系 ECL 强度接近 NS-GQDs 的初始值 I₀。当 F⁻ 浓度为 1~5 600 μmol/L 时, 体系 ECL 响应强度恢复值与 F⁻ 浓度呈良好的线性关系, 线性回归方程为 ΔI* = 1.03c + 47.3, 线性相关系数为 0.992 7, 检出限为 0.62 μmol/L。

NS-GQDs+Fe³⁺ 体系对 F⁻ 的选择性结果见表 2。由表 2 可知, 当 F⁻ 浓度为 50 μmol/L 时, 饮用水中可能存在的阴离子对 NS-GQDs+Fe³⁺ 体系的 ECL 强度无显著影响, 说明共存物质对 F⁻ 的检测无干扰。

NS-GQDs+Fe³⁺ 体系中加入 F⁻ 后 ECL 强度随时间的变化如图 6 所示。由图 6 可知, 加入 F⁻ 后, 随着时间的延长, ECL 强度增大, 3 min 时, ECL 强度达最大值, 随

表 1 金属离子对 NS-GQDs ECL 传感器的影响

Table 1 The influence of metal ions on the NS-GQDs ECL sensor

干扰物质	共存浓度/(μmol · L ⁻¹)	相对误差/%
K ⁺	1 000	1.5
Na ⁺	1 000	1.1
Ca ²⁺	1 000	1.7
Mg ²⁺	1 000	1.8
Al ³⁺	1 000	2.5
Zn ²⁺	1 000	4.1
Co ²⁺	1 000	1.5
Ni ²⁺	1 000	1.1
Ag ²⁺	1 000	5.2
Sn ²⁺	1 000	2.0

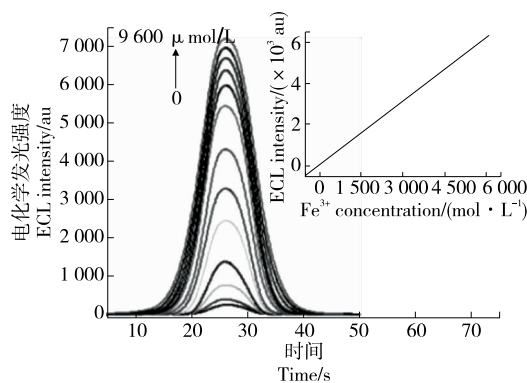


图 5 NS-GQDs+Fe³⁺ 体系在 F⁻ 溶液中的 ECL 谱图

Figure 5 ECL spectra of NS-GQDs+Fe³⁺ system in the presence of different concentration of F⁻

表 2 干扰物质对 NS-GQDs+Fe³⁺ 体系的影响

Table 2 The influence of interfering substances on the NS-GQDs + Fe³⁺ system

干扰物质	共存浓度/(μmol · L ⁻¹)	相对误差/%
Cl ⁻	200	2.1
SO ₄ ²⁻	200	4.8
NO ₃ ⁻	200	3.7
CO ₃ ²⁻	200	2.5
HCO ₃ ⁻	200	2.2
ClO ⁻	200	3.4
Br ⁻	200	2.6

后 ECL 强度保持不变。说明 F⁻ 可在 3 min 时恢复 NS-GQDs+Fe³⁺ 体系的 ECL 强度且在检测期间 ECL 信号稳定。NS-GQDs 对 Fe³⁺ 和 F⁻ 经过多次重复识别后, ECL 效率损失较小, 其识别过程具有较好的可逆性。

由表 3 可知, 试验构建的基于 N,S-GQDs 的关-开型 ECL 传感器不仅能够实现连续检测 Fe³⁺ 和 F⁻, 而且具有较低的检出限和较宽的线性范围。

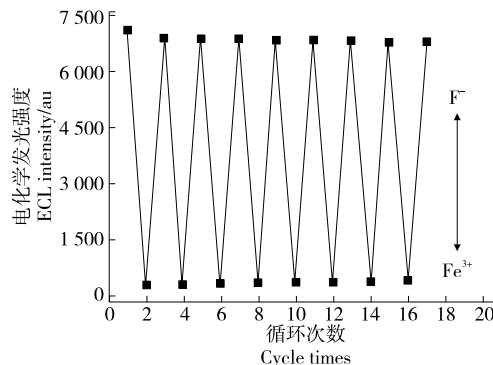


图 6 NS-GQDs ECL 传感器连续检测 Fe³⁺ 和 F⁻ 时 ECL 强度的改变

Figure 6 Change in the ECL intensity of NS-GQDs system on alternate addition of Fe³⁺ and F⁻

表 3 Fe³⁺和 F⁻的测定方法比较

Table 3 Comparison with other methods for determination of Fe³⁺ and F⁻

方法	线性范围	检出限	文献
S-GQDs 荧光检测 Fe ³⁺	0.0~0.7 μmol/L	0.004 2 μmol/L	[7]
邻菲罗啉分光光度法测 Fe ³⁺	1~5 mg/L	—	[10]
荧光猝灭法测 Fe ³⁺	0.02~4.50 μg/25 mL	0.006 μg/25 mL	[11]
核磁共振波谱法测 F ⁻	2.0~20.0 μg/mL	2.0 μg/mL	[12]
关—开型 ECL 传感器连续测定 Fe ³⁺	0.1~460.0 μmol/L(Fe ³⁺)	0.028 μmol/L(Fe ³⁺)	
和 F ⁻	1~5 600 μmol/L(F ⁻)	0.62 μmol/L(F ⁻)	

2.5 NSGQDs 对 Fe³⁺和 F⁻的识别机理

由图 7 可知,NS-GQDs 表面含有大量的氨基、磷酸基、羟基等官能团,氨基中的 N 原子含有孤对电子,可以作为电子供体与 Fe³⁺ 发生络合反应^[20],使 Fe³⁺ 结合到 NS-GQDs 表面;而磷酸基中的 S 原子具有较大的原子半径和较小的电负性,易提供电子与 Fe³⁺ 发生络合反应,促进 Fe³⁺ 与 NS-GQDs 的结合^[7]。未加入 Fe³⁺ 时,NS-GQDs 在施加外电压时转化为激发态的 NS-GQDs*,NS-GQDs* 跃迁到基态时发出 ECL 信号;加入 Fe³⁺ 后,Fe³⁺ 与 NS-GQDs 作用形成配合物,使能够转化为激发态的 NS-GQDs 减少,导致 ECL 信号猝灭。向 NS-GQDs + Fe³⁺ 体系中加入 F⁻ 后,由于 F⁻ 与 Fe³⁺ 具有更强的亲和力,可夺取 NS-GQDs-Fe³⁺ 中的 Fe³⁺ 生成 FeF₆³⁻ 配合物,使 Fe³⁺ 从 NS-GQDs 脱落,ECL 信号恢复。

2.6 饮用水中 Fe³⁺和 F⁻的检测

为了验证基于 NS-GQDs 的关—开型 ECL 传感器在实际样品中的应用效果,分别测定自来水、某品牌矿泉水和桶装水中的 Fe³⁺和 F⁻,结果见表 4 和表 5。Fe³⁺ 回收率为 90%~106%,相对标准偏差(RSD)<3%,F⁻ 回收率为 92%~110%,RSD<4%,表明试验方法准确可靠,可用于实际水样中 Fe³⁺和 F⁻的测定。

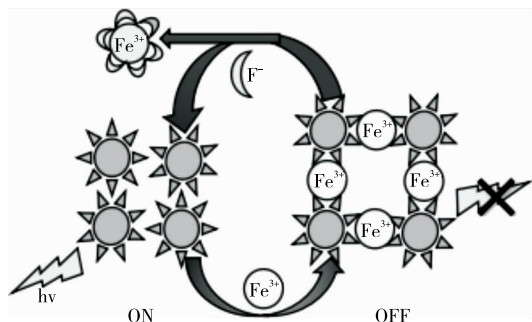


图 7 关—开型 ECL 传感器测定 Fe³⁺和 F⁻的机理

Figure 7 Schematic illustration of the detection mechanism for Fe³⁺ and F⁻ using ECL sensor by off-on method

3 结论

构建了基于掺杂型石墨烯量子点构建关—开型电化学发光传感器,基于 Fe³⁺ 可与氮硫掺杂石墨烯量子点形成配合物引起关—开型电化学发光传感器猝灭,实现对

表 4 水样中 Fe³⁺的加标回收率

Table 4 Relative recovery of Fe³⁺ in water samples (n=5)

样品	Fe ³⁺ 含量/ (mg · L ⁻¹)	加标量/ (mg · L ⁻¹)	测得量/ (mg · L ⁻¹)	回收 率/%	RSD/ %
自来水	0.32	0.1	0.41	90	1.2
	0.29	0.5	0.77	96	2.5
	0.36	1.0	1.34	98	1.7
矿泉水	0.21	0.1	0.30	90	2.1
	0.26	0.5	0.79	106	1.6
	0.25	1.0	1.28	103	1.9
桶装水	0.12	0.1	0.21	90	2.6
	0.19	0.5	0.66	94	2.8
	0.18	1.0	1.16	98	1.9

表 5 水样中 F⁻的加标回收率

Table 5 Relative recovery of F⁻ in water samples (n=5)

样品	F ⁻ 含量/ (mg · L ⁻¹)	加标量/ (mg · L ⁻¹)	测得量/ (mg · L ⁻¹)	回收 率/%	RSD/ %
自来水	0.62	0.1	0.73	110	2.2
	0.65	0.5	1.12	94	1.8
	0.61	1.0	1.56	95	3.4
矿泉水	0.51	0.1	0.60	90	2.5
	0.56	0.5	1.02	92	1.6
	0.50	1.0	1.43	93	2.7
桶装水	0.43	0.1	0.52	90	1.9
	0.48	0.5	0.95	94	3.1
	0.46	1.0	1.43	97	2.6

Fe^{3+} 的定量检测; 基于 F^- 可使氮硫掺杂石墨烯量子点被猝灭的关—开型电化学发光传感器信号重新恢复的现象, 以氮硫掺杂石墨烯量子点和 Fe^{3+} 体系作为二次探针用于关—开型电化学发光传感器增强检测 F^- ; 实现对饮用水中 Fe^{3+} 和 F^- 的连续关—开—关检测, 在食品检测领域具有良好的应用前景。后续应加大对复杂基体食品检测研究, 提高复杂基体中量子点的抗污染性能。

参考文献

- [1] KANG I, YOO J M, KIM D, et al. Graphene quantum dots alleviate impaired functions in niemann-pick disease type C in vivo[J]. *Nano Lett*, 2021, 21: 2 339-2 346.
- [2] RICCARDI E, MASSABEAU S, VALMORRA F, et al. Ultrasensitive photoresponse of graphene quantum dots in the coulomb blockade regime to THz radiation[J]. *Nano Lett*, 2020, 20: 5 408-5 414.
- [3] WANG Feng-xiang, GU Zhen-yan, WU Lei, et al. Graphene quantum dots as a fluorescent sensing platform for highly efficient detection of copper(II) ions[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2014, 190: 516-522.
- [4] KUMAWAT M K, THAKUR M, GURUNG R B, et al. Graphene quantum dots from mangifera indica: application in near-infrared bioimaging and intracellular nanothermometry [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5(2): 1 382-1 391.
- [5] ZHU Yun-yao, WU Jiang-jie-xing, HAN Li-jun, et al. Nanozyme sensor arrays based on heteroatom-doped graphene for detecting pesticides[J]. *Anal Chem*, 2020, 92: 7 444-7 452.
- [6] QIN Yun-long, WANG Ze-qian, XU Jia-nan, et al. Carbon nitride quantum dots enhancing the anodic electrochemiluminescence of ruthenium(II) tris(2,2'-bipyridyl) via inhibiting the oxygen evolution reaction[J]. *Anal Chem*, 2020, 92: 15 352-15 360.
- [7] LI Shu-hua, LI Yun-chao, CAO Jun, et al. Sulfur-doped graphene quantum dots as a novel fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of Fe^{3+} [J]. *Anal Chem*, 2014, 86, 10 201-10 208.
- [8] CHEN Li, WU Chuan-li, DU Pan, et al. Electrolyzing synthesis of boron-doped graphene quantum fluorescence determination of Fe^{3+} ions in water samples[J]. *Talanta*, 2017, 164: 100-109.
- [9] MAJUMDER T, DHAR S, CHAKRABORTY P, et al. S, N Co-doped graphene quantum dots decorated C-doped ZnO nanotaper photoanodes for solar cells applications[J]. *Nano*, 2019, 14(1): 5 530-5 542.
- [10] 胡莉, 江昌照, 张静, 等. 邻菲罗啉法测定低聚异麦芽糖铁 III 配合物铁含量及条件优化[J]. *食品与机械*, 2016, 32(10): 48-52.
HU Li, JIANG Chang-zhao, ZHANG Jing, et al. Spectrophotometric iron (III) determination and optimizing of isomaltooligosaccharide-iron complex using phenanthroline[J]. *Food & Machinery*, 2016, 32(10): 48-52.
- [11] 董文丽, 徐刚. $\text{Fe}(\text{III})$ -KI-RB 体系荧光猝灭法间接测定微量铁[J]. *食品与机械*, 2015, 31(2): 122-124.
DONG Wen-li, XU Gang. Indirect determination of trace iron (III) based on fluorescence quenching of $\text{Fe}(\text{III})$ -KI-RB system[J]. *Food & Machinery*, 2015, 31(2): 122-124.
- [12] 周密, 韩智, 朱正伟, 等. 核磁共振波谱法结合氧弹燃烧测定茶叶中的总氟[J]. *食品与机械*, 2021, 37(4): 58-62.
ZHOU Mi, HAN Zhi, ZHU Zheng-wei, et al. Determination of total fluorine in tea by nuclear magnetic resonance spectroscopy combined with oxygen bomb combustion[J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(4): 58-62.
- [13] GU S Y, HSIEH C T, TSAI Y Y, et al. Sulfur and nitrogen co-doped graphene quantum dots as a fluorescent quenching probe for highly sensitive detection toward mercury ions[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 2: 790-798.
- [14] PENG Juan, GAO Wei, GUPTA B K, et al. Graphene quantum dots derived from carbon fibers[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(2): 844-849.
- [15] HE Xiao-yun, ZHOU Lin, NESTERENKO E P, et al. Porous graphitized carbon monolith as an electrode material for probing direct bioelectrochemistry and selective detection of hydrogen peroxide[J]. *Anal Chem*, 2012, 84(5): 2 351-2 357.
- [16] MOHAPATRA S, DAS R K. Dopamine integrated B, N, S doped CQD nanoprobe for rapid and selective detection of fluoride ion[J]. *Anal Chim Acta*, 2019, 1 058: 146-154.
- [17] LAKSHMI V, RAVIKANTH M. Boron-dipyrromethene based multi-anionic sensor and a specific cationic sensor for Fe^{3+} [J]. *J Mater Chem C*, 2014(28): 5 576-5 586.
- [18] QI Hou-juan, TENG Min, LIU Miao, et al. Biomass-derived nitrogen-doped carbon quantum dots: highly selective fluorescent probe for detecting Fe^{3+} ions and tetracyclines[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2019, 539: 332-341.
- [19] CAO Li, WANG Xin, MEZIANI M J, et al. Carbon dots for multiphoton bioimaging[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 11 318-11 319.
- [20] YANG Zhi, LI Zhao-hui, XU Ming-han. Controllable synthesis of fluorescent carbon dots and their detection application as nanoprobes[J]. *Nano-Micro Lett*, 2013, 5(4): 247-259.