

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021020302

林秀春, 陶奥佳, 薛梅花, 等. 微波辅助法制备荧光氮化碳纳米材料及其在游离氯检测中的应用[J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3967-3974.  
LIN Xiuchun, TAO Aojia, XUE Meihua, et al. Microwave-assisted preparation of fluorescent carbon nitride nanoparticles and their application in the detection of free chlorine[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (12): 3967-3974.

## 微波辅助法制备荧光氮化碳纳米材料及其 在游离氯检测中的应用\*

林秀春<sup>1,2</sup>\*\* 陶奥佳<sup>3</sup> 薛梅花<sup>3</sup> 卢石孔<sup>3</sup> 翁羽晖<sup>3</sup> 翁文<sup>3</sup>

(1. 莆田学院环境与生物工程学院, 莆田, 351100; 2. 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室, 莆田, 351100;  
3. 闽南师范大学化学化工与环境学院, 漳州, 363000)

**摘要** 在 220 °C 下借助微波辅助溶剂热法, 利用柠檬酸和三聚氰胺制备荧光氮化碳纳米材料 (CNNPs), 通过多种分析技术表征了制备的 CNNPs。基于游离氯能快速猝灭 CNNPs 的荧光, 将 CNNPs 做为荧光探针用于游离氯的定量测定, 其荧光猝灭速度小于 1 min; 选择性响应实验和干扰实验表明该测定方法具有较好的灵敏度和选择性, 游离氯的线性响应范围为 0—80  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 检测限低至 0.22  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该方法适用于实际水样中游离氯的检测。

**关键词** 氮化碳纳米材料, 荧光猝灭, 游离氯, 三聚氰胺, 柠檬酸。

### Microwave-assisted preparation of fluorescent carbon nitride nanoparticles and their application in the detection of free chlorine

LIN Xiuchun<sup>1,2</sup>\*\* TAO Aojia<sup>3</sup> XUE Meihua<sup>3</sup> LU Shikong<sup>3</sup>  
WENG Yuhui<sup>3</sup> WENG Wen<sup>3</sup>

(1. Putian University, College of Environmental and Biological Engineering, Putian, 351100, China; 2. Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants, Putian, 351100, China; 3. Minnan Normal University, College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment, Zhangzhou, 363000, China)

**Abstract** Fluorescent carbon nitride nanoparticles (CNNPs) were prepared from citric acid and melamine by a facile microwave-assisted solvothermal method at moderate reaction temperature (220 °C). The obtained CNNPs were characterized by multiple analytical techniques. Free dissolved chlorine can quench the fluorescence of the CNNPs with excellent sensitivity and selectivity. The quenching speed was rather quick (less than 1 min), selective response experiments and interference experiments showed that this determination method had excellent sensitivity and selectivity. The linear response range of free chlorine was from 0 to 80  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . The limit of detection was as low as 0.22  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . We conclude that this method is applicable to detect free chlorine in real water samples.

**Keywords** carbon nitride nanoparticles, fluorescent quenching, free chlorine, melamine, citric acid.

2021年2月3日收稿(Received: February 3, 2021).

\* 国家自然科学基金创新研究群体项目(21621005), 福建省自然科学基金(2018J01510)和福建省科技厅引导性项目(2020Y0054)资助。

**Supported by** the National Fund of Innovation Research Group Project (21621005), Fujian Natural Science Foundation Project of China (2018J01510) and Guiding Project of Fujian Science and Technology Department of China (2020Y0054).

\*\* 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 13599854329, E-mail: 420186900@qq.com

近年来, 荧光纳米材料因在光催化、生物传感、消毒、离子检测、光电器件和污染物去除等许多领域具有广阔的应用前景而备受关注<sup>[1-4]</sup>. 荧光纳米材料包括半导体量子点、氮化碳、纳米金刚石、碳纳米管、石墨烯量子点、碳点以及各种复合材料. 含重金属的量子点具有毒性, 故环保型荧光纳米材料的制备和应用成为重要的发展趋势.

氮化碳是一种非常有前途的应用材料<sup>[5]</sup>, 目前已广泛用于水分解、太阳能传输、污染物去除和检测等领域<sup>[6-8]</sup>, 一般通过高温热解工艺由富含氮的前体(如三聚氰胺, 氰胺和双氰胺)制备, 所得的氮化碳通常具有粒径大、水溶性差、发光性能弱等特点. 近年来, 光响应性能增强的氮化碳纳米薄膜和氮化碳量子点的制备和应用受到越来越多研究者的关注<sup>[9-10]</sup>. Liu 等<sup>[11]</sup>利用有机胺制备光致发光氮化碳量子点, 将其作为新型类过氧化物酶, 运用比色法检测  $H_2O_2$  和葡萄糖. Zhang 等<sup>[12]</sup>采用水热合成法制备具有光氧化还原催化性能的富碳氮化碳纳米薄膜. 石墨相  $C_3N_4$  纳米片的制备及应用于生物成像、生物传感和离子检测也有相关报道<sup>[13-20]</sup>. Qiao 等<sup>[21]</sup>报道了硒掺杂石墨氮化碳纳米薄膜的合成方法, 并应用于过氧化氢和黄嘌呤比色法检测. Zheng 等<sup>[22]</sup>报道了磁性氮化碳纳米片的简便合成及其在食用油样品中多环芳烃磁性固相萃取中的应用. 研究利用简单的方法合成具有不同形态的氮化碳纳米材料, 拓展其应用领域是很有意义的工作.

氯( $Cl_2$ )、次氯酸(HClO)和次氯酸根离子( $ClO^-$ )具有强氧化性, 常用作水的消毒剂. 水中溶解的  $Cl_2$ 、HClO 和  $ClO^-$  的总和定义为游离氯<sup>[23]</sup>. 游离氯在水中的残留浓度不宜过高, 监测其在水中的含量很有必要. 游离氯的测定方法包括碘滴定法<sup>[24]</sup>、比色法<sup>[25]</sup>、化学发光法<sup>[26]</sup>、离子色谱法<sup>[27]</sup>、液相色谱法<sup>[28]</sup>、流动注射分析<sup>[29]</sup>等. 尽管每种方法都有其优点, 但仍普遍存在检测灵敏度低、选择性差、使用有毒试剂或应用程序复杂等缺点, 开发简便、有效和环保的游离氯测定方法显得很重要.

本研究应用简便的微波辅助溶剂热法, 以柠檬酸和三聚氰胺为前驱体制备荧光氮化碳纳米材料(CNNPs), 以 CNNPs 为荧光探针建立对游离氯的定量测定方法, 并用于真实水样中游离氯的测定.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 试剂

一水合柠檬酸(CA)、三聚氰胺和油酸均为分析纯, 购自上海国药化学试剂有限公司(中国); 硫酸奎宁, 分析纯, 购自阿拉丁工业公司(中国上海); 超纯水通过 Milli-Q 系统(Millipore, Bedford, MA, 美国)制备. 其他试剂均为分析纯试剂, 无需进一步纯化即可使用.

### 1.2 CNNPs 的制备

利用简单的一步微波辅助溶剂热法制备 CNNPs. 将 1.5 g CA 分别和 1.5、0.75、0.5、0.3 g 三聚氰胺置于 30 mL 反应管中, 加入 10 mL 油酸, 在  $1200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的磁力搅拌条件下, 将混合物置于微波合成器(Anton Paar Monowave 300, 奥地利)中在  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  下加热 15 min, 反应过程中压力保持在 2.32 MPa. 反应完成后, 反应管自然冷却至室温, 收集棕色沉淀物. 将沉淀物用正己烷充分洗涤, 分散在超纯水中, 并以  $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心 30 min 以除去大颗粒产物. 对应产物分别命名为: CNNPs-1、CNNPs-2、CNNPs-3、CNNPs-5.

### 1.3 表征

利用 TEM(Fei Tecnai G2 F20)分析 CNNPs 材料的表面形貌, 利用 Bruker DAVINCI D8 ADVANCE 衍射仪测定 X 射线衍射(XRD)光谱, 利用 Thermo ESCALAB 250XI 多功能成像电子光谱仪(Thermo Fisher)测定 X 射线光电子能谱(XPS), 利用 Magna-IR 750 傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪(Nicolet)测定 FT-IR 光谱, 利用 UV-2550 分光光度计(Shimadzu)测定紫外-可见(UV-Vis)光谱, 利用 Cary Eclipse PL 分光光度计(Varian)测定荧光光谱, 使用 Vario EL III 元素分析仪(Elementar, Germany)测定元素组成.

### 1.4 量子产率的测定

以硫酸奎宁为参比, 通过比较积分荧光强度(PL)计算 CNNPs 的量子产率. 将硫酸奎宁溶解在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸中, 并将获得的 CNNPs 溶解在超纯水中( $\eta=1.33$ ), 所测吸光度保持在 0.1 以下. CNNPs 的量子产率由以下方程式确定:

$$Q = Q_R \times \frac{I}{I_R} \times \frac{A_R}{A} \times \frac{\eta^2}{\eta_R^2}$$

式中,  $Q$  为量子产率,  $I$  为积分荧光强度,  $\eta$  为溶剂的折射率,  $A$  为吸光度, 下标  $R$  表示参比样品. 硫酸奎宁在激发波长 350 nm 下的量子产率为 0.577,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸溶液和超纯水的折射率均为 1.33.

### 1.5 游离氯对 CNNPs 材料的荧光猝灭反应

实验中, CNNPs-5 溶液的浓度均为  $2.5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . 往 CNNPs-5 溶液中加入  $50 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的次氯酸钠, 测定溶液在 0—60 min 内的荧光强度变化. 测定 CNNPs-5 溶液在添加  $30 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的次氯酸钠和未添加次氯酸钠时, 荧光强度在 pH 4—10 范围内的变化, 分别记为  $F$  和  $F_0$ . 游离氯浓度检测实验中, 往 CNNPs-5 溶液中分别添加 0、2、4、6、8、10、15、30、50、60、70、80、90、100  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的次氯酸钠, 测定 425 nm 处的发射荧光强度, 根据 3 倍标准偏差规则 ( $\text{LOD}=3\text{Sd/s}$ ) 计算检测限 (LOD).

### 1.6 干扰实验

设置两个对照实验, 在选择性响应实验中选取 16 种离子, 包括  $\text{ClO}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$ , 浓度均为  $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 分别加入到 CNNPs-5 水溶液中, 并记录 425 nm 处的荧光强度响应. 其中阴离子添加的是其对应的钠盐,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  添加的分别是  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{CuCl}_2$  和  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . 在另一个对照干扰实验中, 将  $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{ClO}^-$  溶液和  $300 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的上述离子加入 CNNPs-5 水溶液中, 未添加干扰离子的溶液作为对照组, 分别记录荧光猝灭响应.

### 1.7 实际样品检测

采集不同位置的 2 份自来水样品, 自来水样品不经处理, 添加 3 种不同浓度的游离氯溶液, 运用上述检测方法对所含游离氯浓度进行检测, 并计算相对标准偏差.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 CNNPs 的表征结果

本研究制备的 CNNPs 样品 XRD 谱图如图 1(a) 所示. 可以看出, 各样品的谱峰均集中在  $27.5^\circ$ , 与石墨相氮化碳的相关报道一致<sup>[5,30]</sup>, 表明成功制备了 CNNPs. 柠檬酸的用量越大, 所制备的 CNNPs 水溶性增加, 即相对其他 3 种合成 CNNPs 材料 (CNPps-1、CNPps-2、CNPps-3), CNNPs-5 的水溶性最佳, 后续选取 CNNPs-5 作进一步表征和实验. CNNPs-5 的微观形貌和粒径分布如图 1(b)—(d) 所示: CNNPs-5 为准球形粒子; 具有明显的晶格条纹, 测得晶格参数为 0.281 nm, 与石墨相氮化碳的 (002) 晶面一致<sup>[17]</sup>; 随机测定 TEM 视野下 CNNPs-5 材料的 50 个颗粒粒径大小, 结果显示粒径主要分布在 4.0—6.0 nm 的范围内.

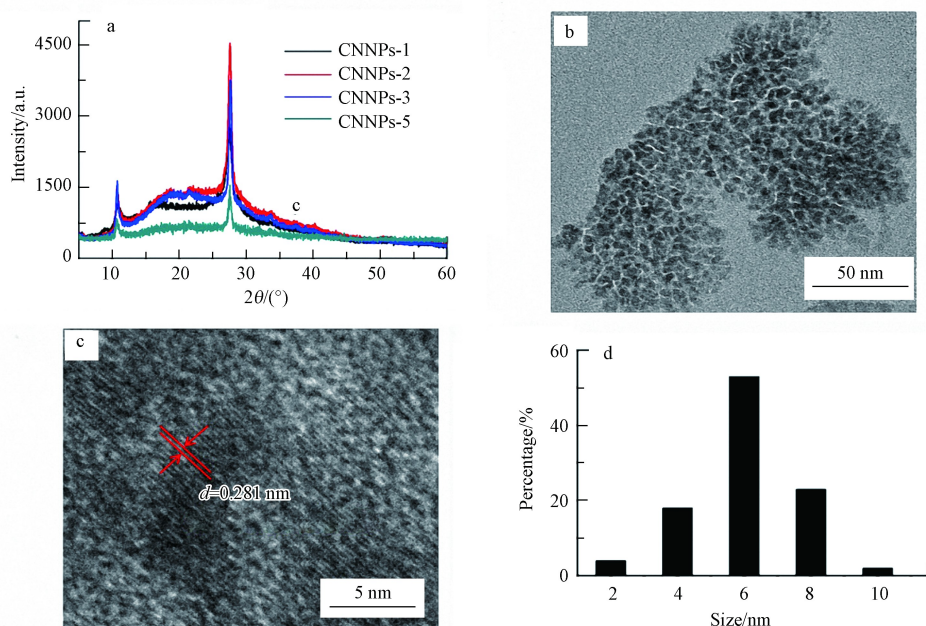


图 1 CNNPs 的 XRD(a) 谱图, CNNPs-5 的 TEM(b)、HRTEM(c) 及尺寸分布(d) 图

Fig.1 The XRD pattern (a) of the CNNPs, TEM (b) and HRTEM (c) images and the size distribution (d) of the CNNPs-5

CNNPs-5 的 XPS 谱图(图 2a) 在 285.4、398.4、531.3 eV 处有 3 个峰, 可分别归属于 C-1s、N-1s 和 O-1s。C-1s 光谱可分解为 284.53、285.38、287.95、288.52 eV 处的 4 个峰(图 2b), 表明存在 4 种类型的碳键:  $sp^2$  C=C 或  $sp^3$  C—C, C—N 或 C—O,  $sp^2$  C=N, C=O。N-1s 光谱的分解表明存在 3 种类型的氮键: C—N—C(398.66 eV)、N—(C)<sub>3</sub>(399.51 eV) 和 C—N—H(400.22 eV)(图 2c)<sup>[31]</sup>。

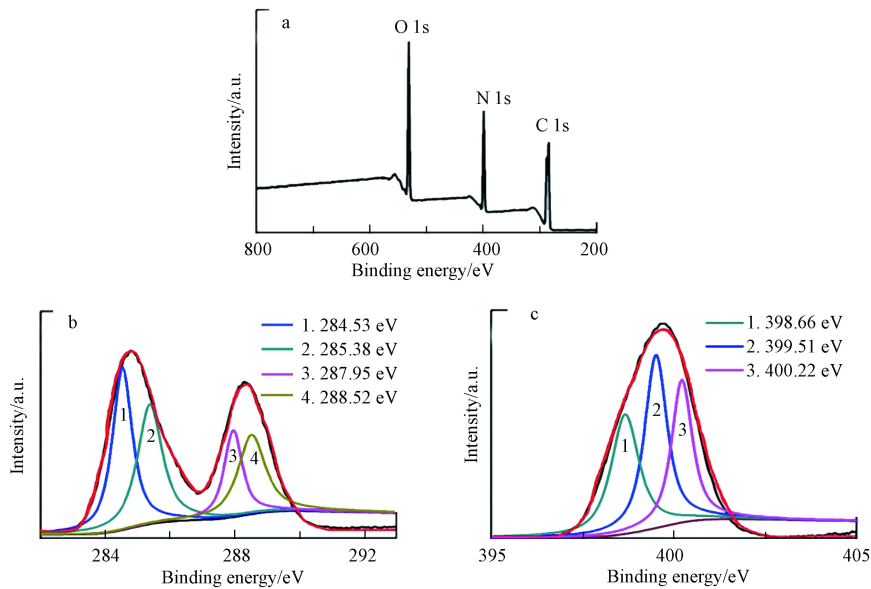


图 2 CNNP-5 的 XPS(a) 及对应的 C-1s(b) 和 N-1s(c) 光谱

Fig.2 The XPS (a) and the corresponding C-1s (b) and N-1s (c) spectra of the CNNP-5

FT-IR 光谱(图 3a) 在 1405 和 1362  $cm^{-1}$  处显示两个特征峰, 可归因于芳族 C=N 伸缩振动。指纹区域中 785  $cm^{-1}$  处的特征峰为 s-三嗪环的呼吸振动模式<sup>[32]</sup>, 1701  $cm^{-1}$  处的强峰归因于不对称的 C=O 和 C=N 的伸缩振动, 3379  $cm^{-1}$  处的宽峰归因于 N—H 和 O—H 的伸缩振动。

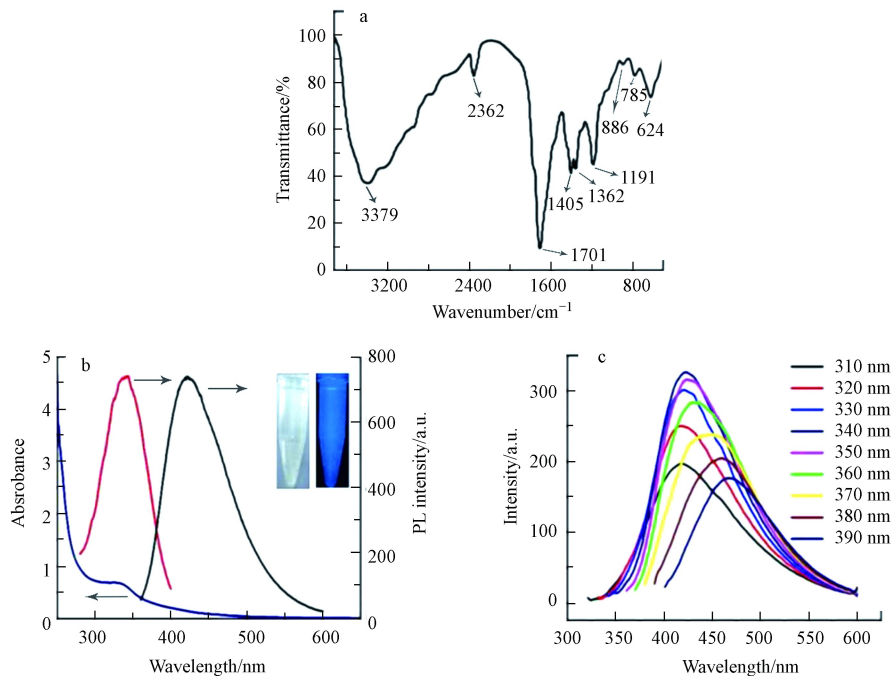


图 3 CNNPs-5 的 IR 光谱(a), UV-Vis 光谱和光致发光光谱(b), 激发依赖发射光谱(c)

(b) 中插图分别是在日光(左)和 365 nm 紫外光(右)下拍摄的照片

Fig.3 The IR spectrum (a), UV-Vis and photoluminescence spectrum (b), and excitation-dependent emission spectrum (c) of the CNNPs-5. The two illustrations in (b) were photos taken under daylight (left) and 365 nm ultraviolet light (right).

紫外可见光谱(图 3b)显示存在一个以 335 nm 为中心的特征峰,可归因于表面激发态能量的捕获<sup>[33]</sup>,吸收带延伸至 550 nm. 激发依赖荧光光谱(图 3c)显示,随激发波长在 310—350 nm 范围内增大,发射波长基本保持不变;随激发波长在 350—390 nm 范围内增大,发射波长由 425 nm 红移至 460 nm. 随激发波长的增大,荧光强度先增大后减小,在 340 nm 的激发波长下,425 nm 处可观察到最强发射峰,与氮化碳纳米粒子的 UV-vis 吸收特征相符. 使用硫酸奎宁作为参照,计算得 CNNPs-5 的量子产率为 15.1%. CNNPs-5 在 365 nm 紫外光下显示出亮蓝色的荧光(图 3b,插图).

元素分析结果表明,产物元素组成(质量分数)包含 33.11% 的碳,38.46% 的氮,4.15% 的氢和 24.28% 的氧. 可以看出, CNNPs-5 含有丰富的氧和氮,碳化程度相对较低,含氧和氮的官能团(如羟基和氨基)可能位于石墨氮化碳单元的边缘,这些官能团使产物具有良好的水溶性. Messina 等<sup>[34]</sup>认为富氮碳纳米点的荧光源于壳表面的电子态,可认为本研究所获得的 CNNPs-5 为功能性氮化碳纳米粒子.

从上述表征结果分析,本研究合成方法具有反应温度较低、操作简便、回收率高、后处理简单等优点,借助微波场的反应时间相对较短,提供了一种合成水溶性氮化碳纳米粒子的简单方法. 合成的材料既具有氮化碳的结构,同时表面丰富的官能团赋予了纳米材料很好的水溶性.

## 2.2 荧光法测定游离氯

将获得的 CNNPs-5 用于游离氯的检测,结果如图 4a 所示,在 425 nm 处,最初 1 min 内,50  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  次氯酸钠浓度下 CNNPs-5 的荧光强度猝灭率约为 86%. 在接下来的 60 min 内,荧光强度基本保持稳定. 该结果表明,游离氯对所制备的 CNNPs 的荧光猝灭非常迅速,可用于溶液中游离氯的快速测定.

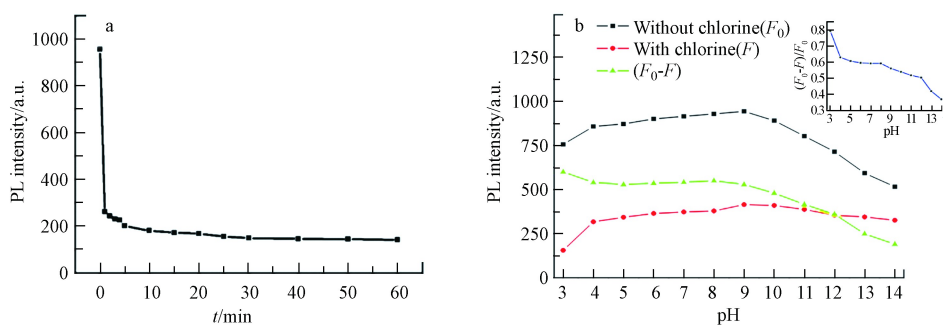


图 4 不同反应时间(a)和 pH(b)条件下 CNNPs-5 对游离氯的荧光响应

Fig.4 Fluorescence response of CNNPs-5 to free chlorine under different reaction time (a) and pH (b) conditions

图 4b 显示了次氯酸盐作用下,不同 pH 值对 CNNPs-5 荧光响应的影响. 在没有游离氯的情况下, CNNPs-5 的荧光强度在 4—10 的 pH 范围内基本保持不变,但在较高酸性(pH=3)或较大碱性(pH>10)的情况下明显降低. 在游离氯存在情况下,荧光随 pH 值变化的趋势与无游离氯时的相似,但在酸性介质中,游离氯对 CNNPs-5 荧光的猝灭程度比在碱性介质中更为显著. pH 值会影响 HClO、ClO<sup>-</sup>和 Cl<sub>2</sub> 之间的化学平衡,在酸性至弱碱性溶液(pH=3—9)中,游离氯主要为 HClO;在强碱性溶液(pH>9)中,游离氯主要以 ClO<sup>-</sup>的形式存在<sup>[35]</sup>. HClO 的氧化能力比 ClO<sup>-</sup>强,因此氧化可能是荧光猝灭的主要原因. 基于这些实验,该测定方法适用于酸性至弱碱性环境.

为了评估 CNNPs-5 测定游离氯方法的选择性,进行了两个对照实验(pH=7.0). 其中选择性响应实验分别添加 100  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  与生物和环境密切相关的离子,实验结果如图 5a 所示,在加入 ClO<sup>-</sup>的情况下可观察到明显的荧光猝灭,而其他离子的影响可忽略不计. 在另一个干扰实验中,将 ClO<sup>-</sup>和选择性响应实验离子加入 CNNPs-5 水溶液的实验结果如图 5b(红色条),未添加干扰离子的溶液作为对照组(黑色条,图 5b). 实验表明,其他共存离子对 ClO<sup>-</sup>猝灭的影响可以忽略. 这两个对照实验表明,所制备的 CNNP-5 对 ClO<sup>-</sup>具有高度选择性.

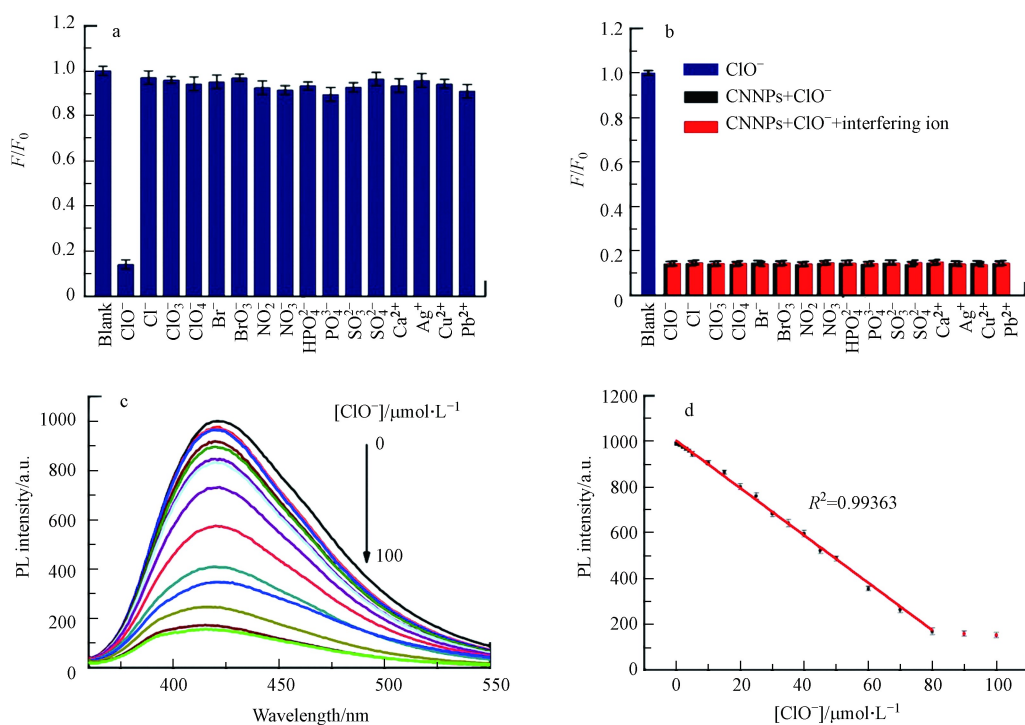


图5 CNNPs-5 对  $\text{ClO}^-$  的选择性响应(a), 干扰实验(b), 浓度响应(c)和线性关系图(d)

Fig.5 The selective response (a), interference experiment (b), concentration response (c), and linear relation of CNNPs-5 towards  $\text{ClO}^-$

基于以上 CNNPs-5 的荧光猝灭结果, 将不同浓度的  $\text{ClO}^-$  添加到 CNNPs-5 水溶液中, 随着  $\text{ClO}^-$  浓度的增加, 荧光强度逐渐降低. 图 5c 表明, 在  $0\text{--}80\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的范围内, 荧光强度与  $\text{ClO}^-$  的浓度之间存在良好的线性关系 ( $R^2=0.9936$ ). 图 5d 显示添加各种浓度  $\text{ClO}^-$  后 CNNPs-5 的荧光发射光谱. 根据 3 倍标准偏差规则 ( $\text{LOD}=3\text{Sd}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 计算得检测限 (LOD) 为  $0.22\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 如表 1 所示, 所获得的 LOD 较利用其他荧光探针的线性范围更宽, 或检测限更低<sup>[23, 36-41]</sup>. 表明该分析方法对  $\text{ClO}^-$  离子具有出色的选择性和灵敏度. 不同批次合成的 CNNPs-5 对  $\text{ClO}^-$  离子的响应一致.

表 1 不同方法检测  $\text{ClO}^-$  的性能比较

Table 1 Comparison of performance of detecting  $\text{ClO}^-$  by different methods

纳米材料Nanomaterials	线性范围/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ Linear range	检测限/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ LOD	参考文献References
CNNP	0—80	0.22	本工作
Probe TIM	0—180	0.49	[23]
PBS/MeCN	0—5	1.30	[36]
CQDs	0—60	0.15	[37]
DEACB	0—20	0.74	[38]
POC	0—20	0.89	[39]
APBN	0—36	0.47	[40]
Cl,N-Cdots	3.24—216	2.88	[41]

### 2.3 实际应用

自来水样品在未经任何预处理的情况下, 掺入不同浓度的  $\text{ClO}^-$  离子, 运用上述方法进行分析. 结果如表 2 所示, 从不同位置采集的 2 份自来水样品中的游离氯浓度分别为  $1.12$ 、 $1.09\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 样品的回收率为  $96.3\%\text{--}107.5\%$ , 相对标准偏差 (RSD) 小于  $3.70\%$  ( $n=3$ ), 表明该方法适用于天然水样品的检测.

表 2 自来水样品中游离氯的测定

Table 2 Determination of free chlorine in tap water samples

样品 Samples	添加量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ Added	总氯/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ Total found	样品值/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ Found	回收率/% Recovery	相对标准偏差/% RSD
1	0.1	1.21	1.12	96.3	3.40
	0.5	1.62		100.6	3.10
	1.0	2.10		97.6	1.61
2	0.1	1.20	1.09	107.5	2.70
	0.5	1.61		103.4	3.70
	1.0	2.06		96.8	2.05

### 3 结论(Conclusion)

本研究建立了一种简单的利用微波辅助溶剂热法,在适中的反应温度下,利用柠檬酸和三聚氰胺在油酸介质中制备获得荧光氮化碳纳米材料(CNNPs),所制备的 CNNPs 具有中等的荧光量子产率(15.1%),简单纯化处理可直接用于测定水中游离氯浓度.该方法简便、快速、低成本且环境友好,测试结果与比色法测试结果一致,可用于检测实际样品中的游离氯.

#### 参考文献 (References)

- [1] LIM SY, SHEN W, GAO Z. Carbon quantum dots and their applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44: 362-381.
- [2] 余致汐, 贺南南, 陈欢, 等. 甲壳素复合石墨相氮化碳的制备及光催化杀菌性能 [J]. *环境化学*, 2020, 39(5): 1271-1278.  
YU Z X, HE N N, CHEN H, et al. Preparation of chitin composite graphite phase carbonitride and its photocatalytic sterilization performance [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(5): 1271-1278(in Chinese).
- [3] EI-KHATIB A M, YOUSEFN S, GHATASS Z F, et al. Synthesized silver carbon nanotubes and zinc oxide nanoparticles and their ability to remove methylene blue dye [J]. *Journal of Nanoneuroscience*, 2019, 56: 1-16.
- [4] YUE L, LI H, SUN Q, et al. Red-Emissive ruthenium-containing carbon dots for bioimaging and photodynamic cancer therapy [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3: 869-876.
- [5] CHAMORRO-POSADA P, DANTE R C, VAZQUEZ-CABO J, et al. Experimental and theoretical investigations on a CVD grown thin film of polymeric carbon nitride and its structure [J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 111: 108169.
- [6] LIU J, LIU Y, LIU N, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway [J]. *Science*, 2015, 347: 970-974.
- [7] ZHU J, XIAO P, LI H, et al. Graphitic carbon nitride: synthesis, properties, and applications in catalysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 16449-16465.
- [8] 章家立, 李阳, 彭小明, 等. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在水环境污染去除和检测方面的应用研究进展 [J]. *华东交通大学学报*, 2019, 36(1): 109-116.  
ZHANG J L, LI Y, PENG X M, et al. On applications of graphitic carbon nitride in pollutant removal and detection in water environment [J]. *Journal of East China Jiaotong University*, 2019, 36(1): 109-116(in Chinese).
- [9] ZHANG J, CHEN Y, WANG X. Two-dimensional covalent carbon nitride nanosheets: synthesis, functionalization, and applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8: 3092-3108.
- [10] 马贺成, 刘建军, 于迎春, 等. 二维石墨相氮化碳纳米片的制备及其在光催化领域的研究进展 [J]. *应用化学*, 2019, 36(3): 259-268.  
MA H C, LIU J J, YU Y C, et al. Research progress in preparation and photocatalysis of two-dimensional graphitic carbon nitride nanosheets [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2019, 36(3): 259-268(in Chinese).
- [11] LIU S, TIAN J, WANG L, et al. A general strategy for the production of photoluminescent carbon nitride dots from organic amines and their application as novel peroxidase-like catalysts for colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and glucose [J]. *RSC Advances*, 2012, 2: 411-413.
- [12] ZHANG P, LI X, SHAO C, et al. Hydrothermal synthesis of carbon-rich graphitic carbon nitride nanosheets for photoredox catalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 3281-3284.
- [13] ASAITHAMBI S, SAKTHIVEL P, KARUPPAIAH M, et al. The bifunctional performance analysis of synthesized Ce doped SnO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites for asymmetric supercapacitor and visible light photocatalytic applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021: 158807.
- [14] LIU Y, WANG Q, LEI J, et al. Anodic electrochemiluminescence of graphitic-phase C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for sensitive biosensing [J].

- Talanta*, 2014, 122: 130-134.
- [15] RONG M, LIN L, SONG X, et al. Fluorescence sensing of chromium(VI) and ascorbic acid using graphitic carbon nitride nanosheets as a fluorescent “switch” [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 68: 210-217.
- [16] 陈珠灵, 林敏秀, 宋志平, 等. 基于石墨相氮化碳量子点直接荧光猝灭法检测碘离子的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(7): 2029-2033.
- CHEN Z L, LIN M X, SONG Z P, et al. Study of direct fluorescence quenching of graphitic carbon nitride for the detection of iodine ions [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(7): 2029-2033 (in Chinese).
- [17] ZHANG H, HUANG Y, HU S, et al. Fluorescent probes for “off-on” sensitive and selective detection of mercury ions and L-cysteine based on graphitic carbon nitride nanosheets [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3: 2093-2100.
- [18] ABDOLMOHAMMAD-ZADEH H, RAHIMPOUR E. A novel chemosensor based on graphitic carbon nitride quantum dots and potassium ferricyanide chemiluminescence system for Hg(II) ion detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 225: 258-266.
- [19] HAN J, ZOU HY, GAO MX, et al. A graphitic carbon nitride based fluorescence resonance energy transfer detection of riboflavin [J]. *Talanta*, 2016, 148: 279-284.
- [20] XIE H, DONG J, DUAN J, et al. Magnetic nanoparticles-based immunoassay for aflatoxin B1 using porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets as fluorescence probes [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 278: 147-152.
- [21] QIAO F, WANG J, AI S, et al. As a new peroxidase mimetics: The synthesis of selenium doped graphitic carbon nitride nanosheets and applications on colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and xanthine [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 216: 418-427.
- [22] ZHENG H B, DING J, ZHENG S J, et al. Facile synthesis of magnetic carbon nitride nanosheets and its application in magnetic solid phase extraction for polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil samples [J]. *Talanta*, 2016, 148: 46-53.
- [23] DONG Y, LI G, ZHOU N, et al. Graphene quantum dots as a green and facile sensor for free chlorine in drinking water [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84: 8378-8382.
- [24] ZHOU M, LI T, ZU M, et al. Membrane-based colorimetric flow-injection system for online free chlorine monitoring in drinking water [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 327: 128905.
- [25] MA Z, CHEN X, WANG C, et al. A novel ratiometric fluorescence probe for hypochlorite detection and its application in cell imaging [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1221: 128812.
- [26] CLAVER J B, MIRON M C V, CAPITAN-VALLVEY L F. Determination of hypochlorite in water using a chemiluminescent test strip [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 522: 267-273.
- [27] CHEN P, WEI W Z, YAO S Z. Different valency chlorine species analysis by non-suppressed ion-chromatography with double cell quartz crystal detector [J]. *Talanta*, 1999, 49: 571-576.
- [28] WATANABE T, IDEHARA T, YOSHIMURA Y, et al. Simultaneous determination of chlorine dioxide and hypochlorite in water by high-performance liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 796: 397-400.
- [29] POBOZY E, PYRZYNSKA K, SZOSTEK B, et al. Flow-injection spectrophotometric determination of free residual chlorine in waters with 3, 3'-dimethylnaphthidine [J]. *Microchemical Journal*, 1995, 51: 379-86.
- [30] ZHOU J, YANG Y, ZHANG C. A low-temperature solid-phase method to synthesize highly fluorescent carbon nitride dots with tunable emission [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 8605-8607.
- [31] LIN L, RONG M, LU 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: 1872-1878.
- [32] CAO X, MA J, LIN Y, et al. A facile microwave-assisted fabrication of fluorescent carbon nitride quantum dots and their application in the detection of mercury ions [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2015, 151: 875-880.
- [33] ANIKUMAR P, WANG X, CAO L, et al. Toward quantitatively fluorescent carbon-based “quantum” dots [J]. *Nanoscale*, 2011, 3: 2023-2027.
- [34] MESSINA F, SCIORTINO L, POPESCU R, et al. Fluorescent nitrogen-rich carbon nanodots with an unexpected  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocrystalline structure [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4: 2598-2605.
- [35] LIU J, SHANGGUAN M, ZENG X, et al. Phosphorescent iridium (III) complex for efficient sensing of hypochlorite and imaging in living cells [J]. *Analytical Biochemistry*, 2020, 592: 113573.
- [36] SHIRAIISHI Y, YAMADA C, TAKAGI S, et al. Fluorometric and colorimetric detection of hypochlorous acid and hypochlorite by a naphthalimide-dicyanoisophorone conjugate [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 406: 112997.
- [37] NING Y, CUI J, LU Y, et al. De novo design and synthesis of a novel colorimetric fluorescent probe based on naphthalenone scaffold for selective detection of hypochlorite and its application in living cells [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 269: 322-330.
- [38] WU H, ZHANG W, WU Y, et al. A 7-diethylaminocoumarin-based chemosensor with barbituric acid for hypochlorite and hydrazine [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 159: 105461.
- [39] ZHANG Y M, FANG H, ZHU W, et al. Ratiometric fluorescent sensor based oxazolo-phenazine derivatives for detect hypochlorite via oxidation reaction and its application in environmental samples [J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 172: 107765.
- [40] RHA C J, LEE H, KIM C. Development of an azo-naphthol-based probe for detecting hypochlorite (ClO<sup>-</sup>) via color change in aqueous solution [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 121: 108244.
- [41] WANG H, ZHANG L, GUO X, et al. Comparative study of Cl<sup>-</sup>, N-Cdots and N-Cdots and application for trinitrophenol and ClO<sup>-</sup> sensor and cell-imaging [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1091: 76-87.