

# DMF/AgNCs 荧光探针检测苦味酸

戴兴露,代蕊,邓文清,胡平越,黄科,熊小莉\*

(四川师范大学化学与材料科学学院,四川成都610068)

**摘要:**以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)作还原剂和稳定剂,采用回流方法简便合成了非常稳定的荧光银纳米簇(DMF/AgNCs),量子产率为23.5%。通过高分辨透射电镜(HRTEM)及荧光光谱(FL)对DMF/AgNCs进行了表征。当加入苦味酸(PA)后,DMF/AgNCs与PA的苯环之间发生电荷转移,从而猝灭DMF/AgNCs的荧光。基于此,建立了一种快速、灵敏检测PA的新方法。在选定的实验条件下,该方法的线性范围为 $3.3 \times 10^{-9} \sim 4.5 \times 10^{-8}$  mol/L,检测限为 $1.0 \times 10^{-9}$  mol/L,线性相关系数为0.993 8,对PA的检测具有较高的选择性,可用于环境水样中PA的检测。

**关键词:**DMF;荧光;银纳米簇;探针;苦味酸(PA)

中图分类号:O657.39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)11-0243-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.053

## DMF/Ag nanoclusters fluorescent probe for detection of picric acid

DAI Xing-lu, DAI Rui, DENG Wen-qing, HU Ping-yue, HUANG Ke, XIONG Xiao-li\*

(College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

**Abstract:** A highly stable fluorescent Ag nanoclusters (DMF/AgNCs) is prepared simply through reflux method with *N,N*-dimethylformamide (DMF) as reducer and stabilizer, and the quantum yield is 23.5%. The prepared DMF/AgNCs samples are characterized by HRTEM and fluorescence spectroscopy. The results indicate that small size AgNCs emits strong blue fluorescence possessing excellent water-solubility and photostability. After the addition of picric acid (PA), the charge transfer happens between the benzene ring of PA and DMF/AgNCs, which enables the fluorescence of DMF/AgNCs be efficiently quenched by PA. Therefore, a new, simple method for rapid and sensitive detection of PA is established. Under the optimized experimental conditions, this method shows a good linear relationship within the concentration range of  $3.3 \times 10^{-9} \sim 4.5 \times 10^{-8}$  mol · L<sup>-1</sup>, the detection limit is  $1.0 \times 10^{-9}$  mol · L<sup>-1</sup> and the correlation coefficient  $R^2 = 0.9938$ . This method has good selectivity for the detection of PA, which can be used for the detection of PA in environmental water samples.

**Key words:** DMF; fluorescence; Ag nanoclusters; probe; picric acid

贵金属纳米簇(NMNCs)因其优良的荧光性质、较大的 Stokes 位移、生物毒性小、发射波长可调等优点<sup>[1-5]</sup>,在生物化学传感、荧光标记、细胞成像、催化等方面越来越受到人们的关注。其中,AuNCs的化学稳定性高于 AgNCs,制备方法相对成熟,但是在水溶液中,AgNCs却表现出比 AuNCs 更强的荧光发射强度<sup>[6]</sup>,由于 AgNCs 的高表面活性使其容易发生聚集,故在水溶液中合成 AgNCs 时,要使用保护剂或模板剂<sup>[7]</sup>,不同的保护基团以及实验条件对 AgNCs 的合成有很大影响。大量文献报道,采用巯基化合物为配体<sup>[8-11]</sup>,以蛋白质和 DNA<sup>[12-16]</sup>、大分子高聚物和其他聚合物为模板<sup>[17-21]</sup>合成 AgNCs,但还是存在稳定性差、量子产率低等缺点。

苦味酸(2,4,6-三硝基苯酚,PA)广泛应用于医药、染料、农药、炸药等领域,具有致癌、致畸、致突

变作用。工业的高度发展导致自然环境中 PA 的排放量也增大,所以探索水体中 PA 残留量的检测方法具有重要的意义。PA 的测定方法有电化学方法<sup>[22-23]</sup>、色谱法<sup>[24-25]</sup>等,但电化学方法灵敏度都较低,色谱法复杂、仪器昂贵,而荧光传感器因具有简便、低廉、灵敏度高、选择性好等优点而备受青睐。笔者采用回流方法,以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)作还原剂和稳定剂,简便合成了非常稳定的高量子产率的荧光银纳米簇(DMF/AgNCs)。基于 PA 能有效地猝灭 DMF/AgNCs 的荧光,构建了一种高效准确检测 PA 的传感方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

实验仪器:F-7000 型荧光分光光度计,日本日

收稿日期:2018-05-16;修回日期:2018-09-05

基金项目:国家自然科学基金(21605108);四川省科技厅重点项目基金(2017FZ0079)

作者简介:戴兴露(1998-),女,本科生,研究方向为环境分析,1004069578@qq.com;熊小莉(1970-),女,硕士,副教授,主要从事化学与生物传感器的研究,通讯联系人,xiongxiaoli2000@163.com。

立公司生产;JEM-2100 高分辨率透射电子显微镜,日本电子公司生产;DZF-300 数显真空干燥箱,郑州长城科工贸有限公司生产;85-1 恒温磁力搅拌器,常州国华电器有限公司生产;ZF3 紫外分析仪,巩义市昙花仪器有限公司生产;pHS-23 计,上海弘仪器有限公司生产。

实验试剂:苦味酸(2,4,6-三硝基苯酚)、硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )、磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸奎宁苯酚、2,4-二硝基苯酚、对硝基苯酚、邻硝基苯酚、硝基苯、硝基甲烷、苯甲醛、苯胺等有机试剂,成都科龙试剂公司生产。

### 1.2 DMF/AgNCs 的合成

在文献[26-27]和课题组之前的研究基础上,用 DMF 作还原剂和稳定剂,高温回流合成荧光 DMF-AgNCs。具体合成方法如下:三颈烧瓶中加入 150 mL DMF 溶液,油浴预热到  $140^\circ\text{C}$ ,再加入  $150 \mu\text{L}$  ( $0.1 \text{ mol/L}$ )  $\text{AgNO}_3$  溶液,于  $140^\circ\text{C}$  油浴搅拌反应 6 h,搅拌冷却到室温,得到淡黄色 DMF-AgNCs 溶液,暗处放置以备用。

### 1.3 苦味酸 PA 的检测

将一定体积的 DMF/AgNCs 溶液稀释 10 倍,取 5 mL 离心管,分别加入稀释的 DMF/AgNCs 溶液、PA 溶液 1 mL (不同浓度),用  $\text{pH} = 7.0$  的 PB 缓冲溶液稀释定容到 5 mL,混合均匀。室温下反应 10 min,测量荧光强度  $F$ ,同时做空白实验得荧光强度  $F_0$ 。

### 1.4 实际水样中苦味酸的检测

由于采用的是河水水样,需要用滤膜进行过滤

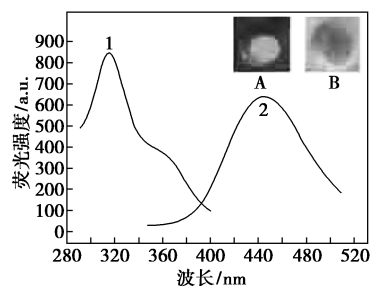
处理,以除去一些颗粒或微生物。取 1 mL 稀释 10 倍的 DMF/AgNCs 原溶液加入到 5 mL 的离心管中,加入 1 mL 水样,再分别加入不同浓度的 PA 溶液,用  $\text{pH} = 7.0$  的 PB 缓冲溶液稀释定容到 4 mL,混合均匀,室温下反应 10 min,测其荧光强度  $F$ ,同时做空白实验得荧光强度  $F_0$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 银纳米簇的表征

用 DMF 作还原剂和稳定剂,高温回流合成了 DMF/AgNCs。DMF 中含有疏水性甲基( $-\text{CH}_3$ )以及与  $\text{Ag}^+$  有着高亲和性的羧基( $-\text{COOH}$ ),可以稳定银纳米簇,防止团聚形成大的银纳米颗粒,从而制得荧光 DMF/AgNCs<sup>[27]</sup>。在加热过程中,DMF 首先将  $\text{AgNO}_3$  还原成  $\text{Ag(I)}$ ,继而逐步还原成  $\text{Ag(0)}$ ,最后再慢慢形成 DMF/AgNCs,与此同时,溶液颜色也由无色变为浅黄色继而变为黄色<sup>[28]</sup>。

稀释 10 倍的 DMF/AgNCs 样品的荧光激发光谱和发射光谱如图 1 所示。由图 1 可以看出, $\lambda_{\text{EX}} = 315 \text{ nm}$ , $\lambda_{\text{EM}} = 443 \text{ nm}$ 。制备的 DMF/AgNCs 溶液



1—激发光谱;2—发射光谱

图 1 DMF/AgNCs 的荧光激发光谱和发射光谱

(上接第 242 页)

- [3] 黄炎,耿德勤,张勇,等.长春西汀治疗脑梗死伴脑微出血的临床效果观察[J].临床和实验医学杂志,2016,15(23):2307-2310.
- [4] 殷昊.长春西汀治疗椎基底动脉供血不足性眩晕的疗效[J].当代临床医刊,2017,30(2):2933-2934.
- [5] 张秀丽.长春西汀治疗脑梗死伴脑微出血的临床效果分析[J].数理医药学杂志,2018,(2):262-263.
- [6] 王彦君,刘佳,陈雅琴.长春西汀注射液处方及工艺研究[J].辽宁中医药大学学报,2015,(1):71-74.
- [7] The United States Pharmacopoeial Convention. Vinpocetine; USP, 407245-7247[P].2017-05-02.
- [8] British Pharmacopoeia Commission. Vinpocetine; BP, 2017. 2139 [P].2017-01-01.
- [9] European Pharmacopoeia Commission. Vinpocetine; EP, 9.0.3914-3915[P].2017-01-01.

- [10] Tamas S,Erzseber V,Robert I,*et al.*Eparation of vinca alkaloid enantiomers by capillary electrophoresis applying cyclodextrin derivatives and characterization of cyclodextrin complexes by nuclear magnetic resonance spectroscopy[J].J Pharmaceut Biomed,2010,(53):1258-1266.
- [11] Bulsu H,Sandor G.Hiral high-performance liquid chromatographic separations on an al-acid glycoprotein column[J].J Chromatogr,1992,(592):297-299.
- [12] Lőrincz C,Szász K,Kisfaludy L.The synthesis of ethyl apovincaminic acid ester[J].Arzneimittel-Forschung,1976,26(10a):1907.
- [13] Fernando Montoro,Jose calatayud,Angel vilar.Spain.Apovincaminic acid ester prepn[P].ES8400746.1983-11-01.
- [14] 赵允凤,宋佳新,孙嘉仪,等.纤维素键合手性固定相拆分 6 种萜满酮衍生物对映体[J].色谱,2014,32(8):832-836.
- [15] 马思佳,贾欣,孙慧斌,等.纤维素手性固定相对联萜酚对映体的拆分[J].郑州大学学报(医学版),2013,48(1):120-123.■

为淡黄色(B),但在紫外灯(365 nm)下却发射出强烈的蓝色荧光(A),因为 AgNCs 的颗粒大小已减小至费米波长,表现出与尺寸较大的金属纳米颗粒不同的光学性质,即发射出具有较强尺寸依赖性的荧光。

合成的 DMF/AgNCs 的 HRTEM 表征图片如图 2 所示。从图 2 中可以看出,银的晶格线、分散性良好,形貌均一,尺寸在 4~10 nm 之间,易溶于水、甲醇等溶剂。DMF/AgNCs 在不同 pH 缓冲溶液中的稳定性如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在 pH=6~8 时荧光强度比较稳定,实验中采用 PB 缓冲溶液来控制溶液 pH。另外,该方法制备的 DMF/AgNCs 不需要 4℃ 冰箱保存,常温暗处放置即可,放置 3 年仍显示很强的蓝色荧光<sup>[27]</sup>。同时,DMF/AgNCs 被紫外连续照射 1.5 h,没有明显的光漂白现象,表明用 DMF 做稳定剂比用其他保护剂或模板制备的 AgNCs 更稳定<sup>[29]</sup>。同时,用硫酸奎宁作参比测量荧光量子产率(QY%=23.5%)。

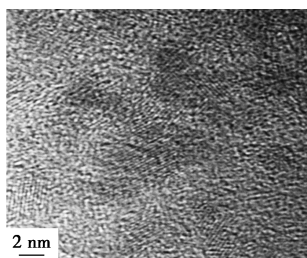


图 2 DMF/AgNCs 的 HRTEM 图片

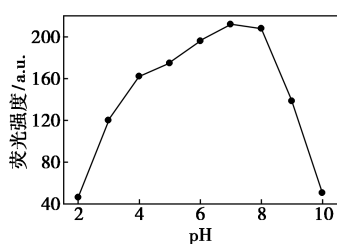
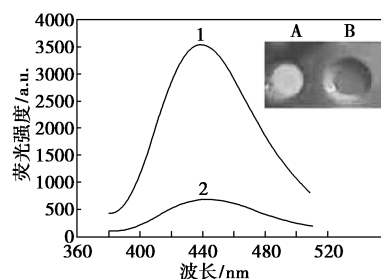


图 3 DMF/AgNCs 在不同 pH 缓冲溶液中的稳定性  
(PB 缓冲溶液 pH=7.0, 反应时间为 15 min)

## 2.2 DMF/AgNCs 对苦味酸的响应

DMF/AgNCs 对 PA 的荧光响应如图 4 所示。图 4 中的曲线 1 是稀释的 DMF/AgNCs 荧光发射光谱( $\lambda_{EM} = 443 \text{ nm}$ )。稀释的 DMF/AgNCs 一旦加入一定的苦味酸 PA, 荧光就明显猝灭(如图 4 中曲线 2)。从图 4 右上角的插图中也可以看出,加入 PA 后,在 365 nm 紫外灯照射下,原本显示很强蓝色荧光的 DMF/AgNCs (A) 的荧光基本消失 (B)。结果

表明,DMF/AgNCs 对 PA 具有特异性响应。产生此荧光猝灭的机理是:苦味酸上的 -OH 通过与 DMF/AgNCs 上 -NH<sub>2</sub> 上 N 原子通过氢键或静电作用靠近 AgNCs 形成复合物,AgNCs 作为优异的电子供体,转移电荷至苦味酸缺电子的苯环,从而导致 AgNCs 的荧光猝灭<sup>[30]</sup>。



1—PA 加入之前的荧光发射光谱;  
2—PA 加入之后的荧光发射光谱

图 4 DMF/AgNCs 对 PA 的荧光响应

## 2.3 实验条件的优化

### 2.3.1 DMF/AgNCs 的浓度优化

DMF/AgNCs 的浓度决定了其荧光强度的强弱,浓度太低,体系的荧光较弱,影响检测 PA 的线性范围;荧光太强,PA 又不容易猝灭 AgNCs 的荧光,猝灭效率反而会降低。综合考虑,DMF/AgNCs 溶液的浓度为原溶液稀释 10 倍。

### 2.3.2 反应时间的影响

室温下,PA 与 DMF/AgNCs 作用时间的长短直接影响检测到的荧光强度。因此,考察了作用时间(0~18 min)对 DMF/AgNCs 荧光猝灭的影响,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,加入 PA 5 min 后,荧光强度显著下降,随着时间的延长,荧光强度 15 min 后趋于稳定。所以考虑到准确度,将 PA 与 DMF/AgNCs 摇匀后反应 15 min 再进行体系荧光强度的测定。

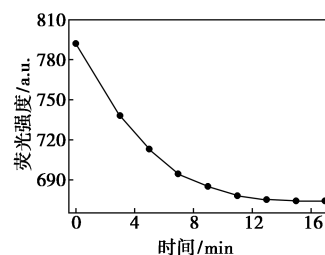


图 5 反应时间对 PA 猝灭 DMF/AgNCs 荧光的影响

### 2.3.3 反应 pH 的影响

DMF/AgNCs 的荧光与 pH 有关,在酸性较强和

碱性较强的溶液中荧光均不太稳定,一方面要保证 DMF/AgNCs 的稳定性,同时还考虑 pH 对 PA 猝灭 DMF/AgNCs 荧光的猝灭效果的影响。为此,考察了 pH 对反应的影响,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,pH 从 7 到 12 之间变化,荧光猝灭先比较稳定然后再有所增大,综合考虑到 DMF/AgNCs 的稳定性和性质,选择 pH 为 7.0 的弱碱性环境作为传感系统检测 PA 的最佳酸度条件。

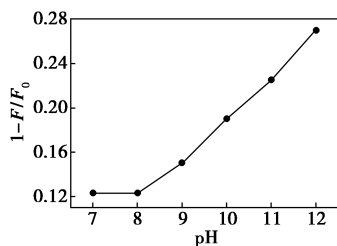
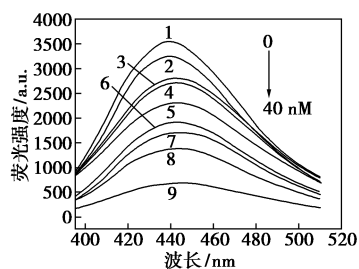


图 6 反应 pH 的影响

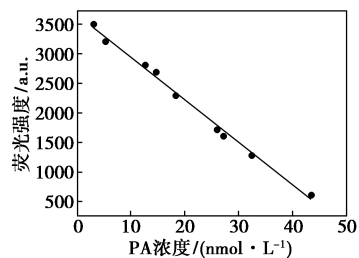
### 2.4 PA 检测的标准曲线

DMF/AgNCs 与一系列 PA 溶液反应后的荧光光谱图如图 7 所示。由图 7 可以看出,DMF/AgNCs 的荧光强度( $\lambda_{EM} = 443 \text{ nm}$ )随着 PA 浓度的增加而降低,在  $3.3 \times 10^{-9} \sim 4.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$  范围内有着良好的线性关系; $I_F = -72.441C(\text{PA}) + 3674.797$ ,且线性相关系数  $R^2 = 0.99383$ 。PA 的理论检测限是  $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$  ( $S/N = 3$ ),与文献[30]的检测限一致,但



1—0 mol/L; 2— $3.3 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ; 3— $5.5 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ;  
4— $1.28 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ; 5— $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ; 6— $2.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ;  
7— $2.7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ; 8— $3.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ; 9— $4.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

(a) 荧光发射图



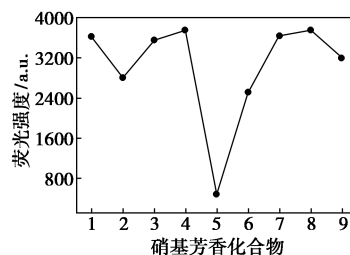
(b) 标准曲线

图 7 PA 与 DMF/AgNCs 作用后的  
荧光发射图和标准曲线

比文献[31-32]报道的更低。同时,对体系的精密度也进行了考察,对加入  $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$  PA 的 DMF/AgNCs 的荧光强度平行测定 5 次,结果发现相对标准偏差(RSD)为 4.7%,显示了该方法的可靠性。

### 2.5 方法的选择性

为了研究所建立方法的选择性,考察了一些常见的含有硝基或酚羟基的芳香化合物对该方法的影响,在与检测苦味酸相同的实验条件下,检测了  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  的苦味酸、苯酚、2,4-二硝基苯酚、对硝基苯酚、邻硝基苯酚、硝基苯、硝基甲烷、苯甲醛、苯胺等对银纳米簇荧光的影响,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,除 PA 外,其他硝基芳香化合物基本不影响 DMF/AgNCs 的荧光,表明该检测方法对 PA 有着良好的选择性。



1—苯酚; 2—2,4-二硝基苯酚; 3—对硝基苯酚; 4—邻硝基苯酚;  
5—苦味酸 PA; 6—硝基苯; 7—硝基甲烷; 8—苯甲醛; 9—苯胺

图 8 DMF/AgNCs 对浓度为  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  的不同硝基芳香化合物的选择性

### 2.6 实际样品分析

采用标准加入法对 3 个水样(蒸馏水、河水、自来水)进行加标试验,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,回收率在 96.30%~105.13%之间,相对标准偏差(RSD)为 1.2%~5.1%。表明该方法可以运用于实际样品的检测。

表 1 实际水样中 PA 的检测结果

样品	加入 PA 的浓度/ ( $\times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	测得 PA 的浓度/ ( $\times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	相对标准偏差/ %(n=3)
蒸馏水	5	4.91	98.20	2.3
	10	10.02	100.20	1.2
河水	20	19.26	96.30	1.7
	30	31.54	105.13	4.8
自来水	40	38.93	97.30	3.3
	30	31.16	103.87	5.1

## 3 结论

利用 DMF 作保护剂和还原剂制备了一种高稳

定性的新型荧光银纳米簇(DMF/AgNCs),建立了一种快速灵敏可靠检测水体中PA的新方法。结果表明,DMF/AgNCs 稀释10倍,反应15 min, pH = 7.0为检测PA的最佳条件,线性范围为 $3.3 \times 10^{-9} \sim 4.5 \times 10^{-8}$  mol/L,检测限为 $1.0 \times 10^{-9}$  mol/L。同时该方法成功地用于实际水样的检测。

### 参考文献

- [1] Demchenko A P. Advanced fluorescence reporters in chemistry and biology II [M]. Berlin; Springer, 2010; 307-332.
- [2] Lin C, Lee C, Hsieh J, et al. Synthesis of fluorescent metallic nanoclusters toward biomedical application: Recent progress and present challenges [J]. J Med Biol Eng, 2009, 29(6): 276-283.
- [3] Guo W W, Yuan J P, Wang E. Oligonucleotide-stabilized Ag nanoclusters as novel fluorescence probes for the highly selective and sensitive detection of the  $Hg^{2+}$  ion [J]. Am Heart Journal, 1982, 104(2): 289-302.
- [4] Xiong X L, Tang Y, Zhang L L, et al. A label-free fluorescent assay for free chlorine in drinking water based on protein-stabilized gold nanoclusters [J]. Talanta, 2015, 132(132): 790-795.
- [5] Vosch T, Antoku Y, Hsiang J C, et al. Strongly emissive individual DNA-encapsulated Ag nanoclusters as single-molecule fluorophores [J]. P Natl Acad Sci USA, 2007, 104(31): 12616-12621.
- [6] Yu J, Choi S, Richards C I, et al. Live cell surface labeling with fluorescent Ag nanocluster conjugates [J]. Photochem Photobiol, 2008, 84(6): 1435-1439.
- [7] Diezi, Ras R H A. Fluorescent silver nanoclusters [J]. Nanoscale, 2011, 3(5): 1963-1970.
- [8] Xavier L G, Spies C, Damn N, et al. Highly fluorescent silver nanoclusters stabilized by glutathione: A promising fluorescent label for bioimaging [J]. Nano Res, 2012, 5(6): 379-387.
- [9] Muhammed M A H, Aideek F, Palui G, et al. Growth of in situ functionalized luminescent silver nanoclusters by direct reduction and size focusing [J]. ACS Nano, 2012, 6: 8950-8961.
- [10] Roy S, Baral A, Banejee A. Tuning of silver cluster emission from blue to red using a bio-active peptide in water [J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6(6): 4050-4056.
- [11] Yuan X, Tay Y Q, Dou X Y, et al. Glutathione-protected silver nanoclusters as cysteine-selective fluorometric and colorimetric probe [J]. Anal Chem, 2013, 85(3): 1913-1919.
- [12] Liu X Q, Wang R, Niazov-Eikan A, et al. Probing biocatalytic transformations with luminescent DNA/silver nanoclusters [J]. Nano Lett, 2013, 13(1): 309-314.
- [13] Yang X, Gan L F, Han L, et al. High-yield synthesis of silver nanoclusters protected by DNA monomers and DFT prediction of their photoluminescence properties [J]. Angew Chem Int Edit, 2013, 52(7): 2076-2080.
- [14] Holler R P M, Dulle M, Thoma S, et al. Protein-assisted assembly of modular 3D plasmonic raspberry-like core/satellite nanoclusters: Correlation of structure and optical properties [J]. ACS Nano, 2016, 10(6): 5740-5750.
- [15] Fang W, Dong Y, Liu F, et al. Horseradish peroxidase functionalized fluorescent gold nanoclusters for hydrogen peroxide sensing [J]. Anal Chem, 2011, 83(4): 1193-1196.
- [16] Borghesi Y S, Hosseini M, Ganjali M R. Fluorescence based turn-on strategy for determination of microRNA-155 using DNA-templated copper nanoclusters [J]. Microchim Acta, 2017, 184(8): 2671-2677.
- [17] Apama R S, Anjali Devi J S, Sachidanandan P, et al. Polyethylene imine capped copper nanoclusters-fluorescent and colorimetric onsite sensor for the trace level detection of TNT [J]. Sensor Actuat B, 2018, 254: 811-819.
- [18] Liu S H, Lu R, Zhu J J. Highly fluorescent Ag nanoclusters: Microwave-assisted green synthesis and sensing [J]. Chem Commun, 2011, 47(9): 2661-2663.
- [19] Qu R, Li N B, Luo H Q. Polyethyleneimine-templated Ag nanoclusters: A new fluorescent and colorimetric platform for sensitive and selective sensing halide ions and high disturbance-tolerant recognitions of iodide and bromide in coexistence with chloride under condition of high ionic strength [J]. Anal Chem, 2012, 84(23): 10373-10379.
- [20] Lan J, Zhang P, Wang T T, et al. One-pot hydrothermal synthesis of orange fluorescent silver nanoclusters as a general probe for sulfides [J]. Analyst, 2014, 139(13): 3441-3445.
- [21] Wen T, Qu F, Li N B, et al. Polyethyleneimine-capped silver nanoclusters as a fluorescence probe for sensitive detection of hydrogen peroxide and glucose [J]. Anal Chim Acta, 2012, 749(20): 56-62.
- [22] Moghimi M, Arvand M, Javandel R, et al. Picrate ion determination using a potentiometric sensor immobilized in a graphite matrix [J]. Sensor Actuat B, 2005, 107(1): 296-302.
- [23] Vyskocil V, Navratil T, Danhel A, et al. Voltammetric determination of selected nitro compounds at a polished silver solid amalgam composite electrode [J]. Electroanalysis, 2011, 23(1): 129-139.
- [24] Steuckart C, Bergerpreiss E, Levsen K. Determination of explosives and their biodegradation products in contaminated soil and water from former ammunition plants by automated multiple development high-performance thin-layer chromatography [J]. Anal Chem, 1994, 66(15): 2570-2577.
- [25] Astratov M, Preiss A, Levsen K, et al. Identification of pollutants in ammunition hazardous waste sites by thermospray HPLC/MS [J]. Int J Mass Spectrom, 1997, 167-168(6): 481-502.
- [26] Kawasaki H, Yamamoto H, Fujimori H, et al. Stability of the DMF-protected Au nanoclusters: Photochemical, dispersion, and thermal properties [J]. Langmuir, 2010, 26(8): 5926-5933.
- [27] 熊小莉, 唐艳, 薛康, 等. DMF保护的荧光银纳米簇的制备及其对  $Hg^{2+}$  浓度的检测 [J]. 发光学报, 2016, 37(1): 117-123.
- [28] Kumar S, Bolan M D, Bigioni T P. Glutathione-stabilized magic-number silver cluster compounds [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(38): 13141-13143.
- [29] Liu J, Ren X G, Meng X W, et al. Sensitive and selective detection of  $Hg^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions by fluorescent Ag nanoclusters synthesized via a hydrothermal method [J]. Nanoscale, 2013, 5(20): 10022-10028.
- [30] Zhang J R, Wang Z L, Qu F, et al. Polyethyleneimine-capped silver nanoclusters as a fluorescence probe for highly sensitive detection of folic acid through a two-step electron-transfer process [J]. J Agric Food Chem, 2014; 62(28): 6592-6599.
- [31] Hemmateenejad B, Shakerizadeh-Shirazi F, Samari F. BSA-modified gold nanoclusters for sensing of folic acid [J]. Sen Actuat B, 2014, 199(6): 42-46.
- [32] Yan X, Li H, Cao B, et al. A highly sensitive dual-readout assay based on gold nanoclusters for folic acid detection [J]. Microchim Acta, 2015, 182(7-8): 1281-1288. ■