

基于锰掺杂碳点的橘红色荧光纳米开关 检测 Cu^{2+} 和 Arg 的研究

陈修阳¹, 潘立志¹, 盛同范^{1*}, 周兴平², 张 晖^{2*}

(1. 上海外高桥造船有限公司涂装部, 上海 200137;

2. 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620)

摘要:以邻苯二胺和无水氯化锰为原料, 水热法合成发射橘红色荧光的锰掺杂碳点(Mn-CDs), 对其进行形貌表征、官能团和表面分析以及光学性能表征。结果显示, Mn-CDs 呈现为尺寸范围在 3.0~8.0 nm 的球形形状, 且粒径均匀, 平均粒径为 6.75 nm; 该碳点表面含有丰富的—COOH 和—NH₂ 等水溶性官能团, 使得该碳点在水中有很好的分散性。在最佳激发波长为 440 nm 的照射下, 最佳发射波长为 599 nm, 且荧光很稳定。在 pH=7.4 的磷酸盐溶液中测定不同离子对 Mn-CDs 的荧光影响发现, 只有 Cu^{2+} 能够对 Mn-CDs 荧光进行明显猝灭, 而精氨酸(Arg)能够对猝灭荧光进行明显恢复。以上荧光猝灭与恢复的强度与 Cu^{2+} 及 Arg 的浓度存在较好的线性关系, 表明合成的 Mn-CDs 可以作为检测 Cu^{2+} 和 Arg 的分析平台, Cu^{2+} 和 Arg 的最低检出限分别为 0.234、0.650 $\mu\text{mol/L}$ 。

关键词: 锰掺杂; 碳点; 猝灭与恢复; 铜离子; 精氨酸

中图分类号: TQ110

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)11-0249-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.047

Detection of Cu^{2+} and arginine by orange-red fluorescent nano-switch based on Mn-doped carbon dots

CHEN Xiu-yang¹, PAN Li-zhi¹, SHENG Tong-fan^{1*}, ZHOU Xing-ping², ZHANG Hui^{2*}

(1. Coating-Division, Shanghai Waigaoqiao Shipbuilding Co., Ltd., Shanghai 200137, China;

2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Manganese-doped carbon dots (Mn-CDs) that emitting orange fluorescence are synthesized by a one-step hydrothermal method with o-phenylenediamine and anhydrous manganese chloride as precursors, and their morphology, functional groups, surface and optical properties are characterized. The results show that Mn-CDs presents a spherical shape with an average particle size of 6.75 nm in the range of 3.0–8.0 nm and a narrow size-distribution. In addition, the surface of Mn-CDs is rich in water-soluble functional groups such as —COOH and —NH₂, making them have a good dispersion in water. Under the irradiation with the optimized excitation wavelength of 440 nm, the best emission wavelength of Mn-CDs is 599 nm, and the fluorescence is very stable. Effects of different ions on the fluorescence of Mn-CDs are measured in phosphate solution with a pH of 7.4, and it is found that only Cu^{2+} can significantly quench the fluorescence of Mn-CDs, while arginine can significantly recover the quenched fluorescence. There are good linear relationships between the quenching and the concentration of Cu^{2+} , and between the recovering and the concentration of arginine, indicating that the synthesized Mn-CDs can be used as a platform for detecting Cu^{2+} and arginine, with the lowest detection limits of 0.234 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and 0.65 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively.

Key words: Mn-doping; carbon dots; quench and restore; Cu^{2+} ; Arginine

铜是人体很重要的微量元素之一^[1], 可以帮助许多酶完成它们应该起的作用, 对生理或者病理事件有很重要的恢复作用。然而, 铜离子的使用量要保持适度, 如果铜离子在体内含量过高, 会影响发育的情况^[2], 而铜离子不足时会诱发贫血与神经系统失调等疾病^[3]。因此建立简单快捷的铜离子检测方法非常重要。在所有氨基酸中, 精氨酸(Arg)在

细胞分裂、伤口愈合、免疫功能、血管扩张和激素释放等许多生物进程中发挥关键性作用^[4]。如果 Arg 及其衍生物的含量水平异常, 会导致许多疾病的发生甚至影响生命的延续^[5]。例如, 过量的 Arg 会增加胃酸水平, 特别是一些人会出现过敏反应。但如果缺乏 Arg, 也会导致血氨含量失衡, 甚至昏迷^[6]。由此, Arg 可以作为某些疾病的诊断指标。以上事

收稿日期: 2021-12-31; 修回日期: 2022-09-19

作者简介: 陈修阳(1979-), 男, 硕士, 高级工程师, 从事粉体微纳米材料的基础与应用研究, xychen2598@126.com; 盛同范(1975-), 男, 本科, 高级工程师, 从事无机/有机微纳米复合材料及其应用的研究, 通讯联系人, shengsheng185@163.com; 张晖(1997-), 女, 硕士生, 研究方向为有机/无机微纳米复合材料的合成及应用, 通讯联系人, zhanghuimg2021@163.com。

实表明,在临床疾病诊断中开发一种灵敏度高的铜离子和 Arg 的检测方法具有重要意义。

跟以往的半导体量子点相比,碳点(CDs)具有生物相容性佳、稳定性好及亲水性等优点而成为替代它们的研究选择^[7]。CDs 还是一种新型的可以发射荧光的纳米材料,尺寸一般在 10 nm 以下。碳点具有广泛的应用,包括光催化降解染料、生物成像和药物传递等^[8]。许多研究表明,掺杂 CDs 具有更高的荧光量子产率^[9],除了一般含有 C、N 及 O 元素的 CDs 外,金属掺杂的 CDs 由于可提升荧光碳点的性能而逐渐成为研究热点^[10]。金属掺杂可改变吸收光位置、发光位置、发光范围以及发光强度,而且能够影响碳点表面氧化态,进而影响碳点表面缺陷态和表面官能团的种类和形式,之后改变碳点的发光性质,可以与某些物质发生作用产生淬灭从而起到检测物质的作用。目前,金属掺杂尤其是锰掺杂碳点还未被深入研究,应该对其进行尝试。

本研究以邻苯二胺和无水氯化锰为前驱体,使用简单环保绿色的水热法^[11-12]制备出了开关型橘红色荧光发射的荧光探针碳点,用于灵敏检测铜离子和精氨酸。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

F-4500 荧光仪,日立公司;V-530 紫外分光光度计,日本分光株式会社;透析袋 3500Da,美国 Viskase 有限公司;Avatar380 红外光谱仪,美国热电集团;D/max-2550PC X 射线粉晶衍射光谱仪,日本 Rigaku。

邻苯二胺、无水氯化锰、氯化铜、氯化锌、六水合氯化铁、六水合氯化铝、氯化钾、氯化钠、氯化亚铁、氯化钡、氯化镁、氯化钙、氯化银及六水合三氯化铬,甘氨酸、丙氨酸、丝氨酸、酪氨酸、精氨酸、半胱氨酸、谷氨酸、赖氨酸、组氨酸、天冬氨酸及色氨酸(Gly、Ala、Ser、Tyr、Arg、Cys、Glu、Lys、His、Asp 及 Trp)。其他试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;去离子水为实验室自备。

1.2 实验方法

1.2.1 碳点的制备

将 0.864 g 邻苯二胺和 0.504 g 无水氯化锰加入烧杯中,之后加入 50 mL 去离子水于上述混合物中,搅拌使反应物质均匀分散后放入封闭反应釜中。将反应釜放置于 180℃ 条件下的烘箱中,使上述物

质反应 6 h。反应结束后,将反应釜取出,冷却至室温。将反应完全后所得的深棕色溶液从反应釜中转移至离心管中,后使用离心机并以 10 000 r/min 的转速离心 20 min。离心结束后将离心管从离心机中取出,然后将离心管中的清液与杂质分离,并使用 0.22 μm 微孔滤膜对上清液进一步过滤。这样,便可以将较大颗粒物除去,将过滤后的悬浮液进行冷冻干燥后得到棕色 CDs 粉末。

为探索温度、时间及浓度等因素对所得产物性能的影响,以上述制备过程为基础,将以上诸因素在一定范围内进行了调节。

1.2.2 Mn-CDs 对 Cu²⁺ 和 Arg 检测实验

Mn-CDs 对 Cu²⁺ 和 Arg 的选择性实验:以 pH = 7.4 的磷酸盐溶液为溶剂,将各为 1.0 mL 90 μmol/L 的 Ca²⁺、Na⁺、Zn²⁺、Ba²⁺、Cu²⁺、Cr³⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Al³⁺、Ag⁺ 及 K⁺ 标准溶液分别转移至多组 4.0 mL 0.3 mg/mL Mn-CDs 体系中,充分振荡混合 10 min,在 440 nm 激发波长下记录荧光发射光谱。再将 Gly、Ala、Ser、Tyr、Arg、Cys、Glu、Lys、His、Asp 及 Trp 配置为 115 μmol/L 的标准溶液,在 Mn-CDs 和 Cu²⁺ 混合体系中,分别加入 1 mL 上述氨基酸溶液,以相同的过程测试荧光光谱。

Mn-CDs 对 Cu²⁺ 和 Arg 的敏感性实验:在 4.0 mL 0.3 mg/mL Mn-CDs 体系中加入不同浓度(0、10、20、30、40、50、60、70、80、85、90 μmol/L) Cu²⁺ 标准溶液,振荡混合 10 min 后,在 440 nm 激发波长下记录荧光发射光谱;在 Mn-CDs 和 Cu²⁺ 混合体系中,分别加入不同浓度(0、5、15、25、35、45、55、65、75、85、95、105、115 μmol/L) Arg 标准溶液,以同样的方法测试该组每个样品的荧光强度。最后用 Stern-Volmer 方程 $F_0/F = k_{sv}[c] + 1$ 对 2 组荧光强度进行拟合,其中 F_0 和 F 分别为空白对照和加入离子时的荧光强度, k_{sv} 为斯特恩-沃尔默猝灭系数, $[c]$ 为 Cu²⁺ 或 Arg 的浓度。检出限使用 3 倍标准偏差法则 $LOD = 3\sigma/s$ 进行测试,其中 σ 表示 10 次空白组测试的标准偏差, s 代表校准曲线的斜率。

2 结果与讨论

2.1 Mn-CDs 最佳制备条件探索

如图 1(a)所示,荧光强度先与反应温度呈正相关关系,水热温度逐渐升高,所得到的荧光碳点在 440 nm 波长激发下发出的橘红色(由图可得发射波长在 599 nm 处,为橘红色荧光发射)荧光强度也随

之增强。橘红色荧光发射碳点荧光强度达到最强的时候对应的温度为 180°C 。然而当水热温度达到 200°C 时,橘红色荧光碳点的荧光强度开始下降了。由此,该水热合成橘红色荧光碳点过程的最佳水热温度是 180°C 。可以认为当使用比较低的水热温度时,温度的升高促进水热反应速度的升高,因而导致荧光发射强度的上升。而当达到并超过一定温度后,在反应速度提高的同时,碳点表面的官能团或者其他结构就会被破坏,从而导致荧光强度下降^[13]。

图 1(b) 所示描述了反应物摩尔比对荧光碳点发光性能的影响。当摩尔比(邻苯二胺:无水氯化锰)从 5:1 变化到 2:1 时,合成的橘红色荧光碳点的荧光强度逐渐增强,之后随着比例的进一步变化,荧光不再增强,甚至出现下降的趋势,但发射峰对应的波长没有变化。根据原料性质及反应过程等分析,这应是邻苯二胺的反应位点受限引起的,反应前期随着反应物氯化锰添加量的增加,逐渐占据反应位点,之后反应位点可能达到了饱和,最佳摩尔比为 2:1;增加无水氯化锰的量时,反应机会减少,便会导致水热反应不充分,合成的碳点浓度不会随之增加,反而会减少,造成荧光强度随之下降。

探究完温度和反应摩尔比对碳点荧光性能的影响后,再探索水热反应时间对所制备碳点的影响。固定前 2 个反应条件,反应时间为 2~10 h,均衡时间反应 5 次,所得结果如图 1(c) 所示。可见,在反应时间延长的情况下,起初所得产物在 440 nm 波长光照下荧光强度随之升高,而在 6 h 时达到最强。当继续延长反应时间时,荧光强度反而随之下降。对于上述现象,认为在加热反应时间较短时,反应物之间未完全反应或者部分反应物未反应完全,荧光强度因此不强。然而,当水热反应时间过长时,碳表面发生碳化,并且随着增加反应时间,碳化程度呈正相关,碳点表面会受到严重破坏,导致荧光强度降低。

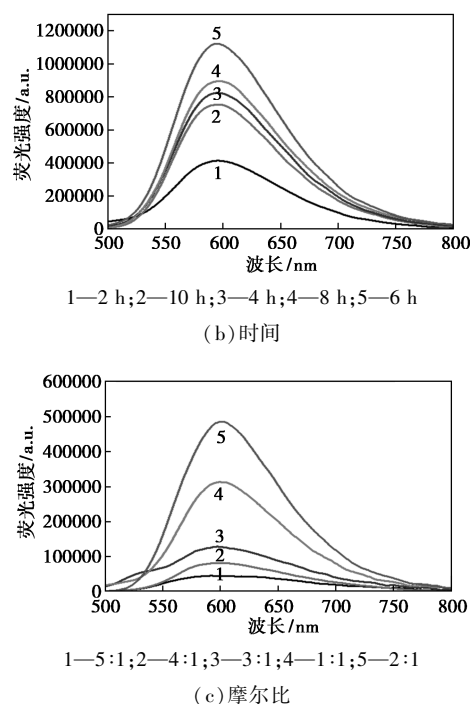
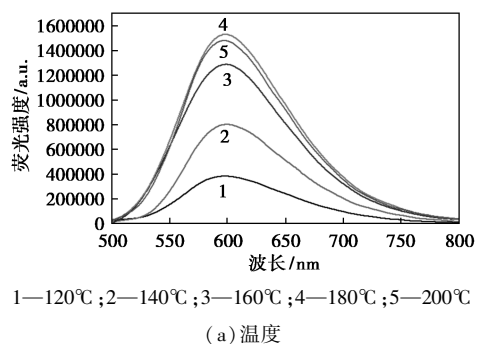


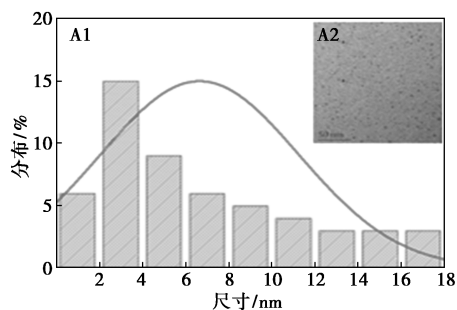
图 1 Mn-CDs 的最佳制备条件探索

2.2 表征

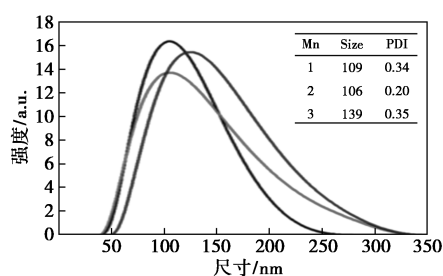
图 2(a) 显示的是 Mn-CDs 粒径分布统计图,所得平均粒径为 6.75 nm。从图 2(a) 的插图中可以明显看到所制备的 Mn-CDs 颗粒尺寸均匀,呈准球形,未出现明显的团聚现象,说明该方法所制备的碳点在水溶液中具有较好的分散性。如图 2(b) 所示,在水溶液中 Mn-CDs 的水合粒径明显变大,这是由于纳米颗粒具有较大的表面张力,在溶液中很容易发生团聚。每批次产物的 PDI 值较小,说明该合成方法具有良好的稳定性。

其次,利用 FT-IR 和 XPS 对 Mn-CDs 进行了表面官能团和表面化学组成的分析,结果如图 2(c) 和 (d) 所示。由 FT-IR 图分析可知, 1480 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动; 1260 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{N}$ 键伸缩振动; 818 cm^{-1} 为苯环的平面弯曲; 740 cm^{-1} 为苯环邻位取代; 3390 cm^{-1} 和 3180 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 伸缩振动; 3030 cm^{-1} 为 $\text{Ar}-\text{H}$ 伸缩振动^[14]。Mn-CDs 的 XPS 结果显示 C 元素含量为 57.12%, N 含量为 9.93%, O 含量为 17.93%, Mn 含量为 4.56%。C1s 元素的 XPS 分析结果图显示 C 元素在 284.6 eV 有特征峰,对应的成键结构为 $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{C}$; N 元素在 N1s 光谱中 399.1 eV 处的特征峰归属于氨基 N; O 元素的成键主要有一 $-\text{OH}$ (531.6 eV) 1 种形式。Mn2p 的 XPS 光谱分析图显示,通过分峰得到 Mn2p_{3/2} (640.3 eV) 和 Mn2p_{1/2}

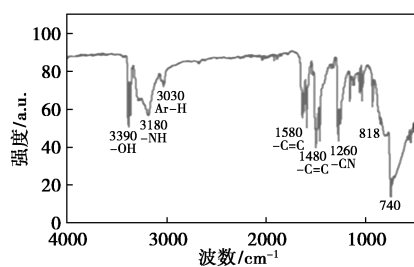
(652.6 eV) 2 种特征峰, 类似于 MnO 中的 Mn^{2+} 。上述分析证明了 Mn 元素已经被成功地掺进了碳点结构中并形成了化学官能团。综合上述, XPS 光谱与



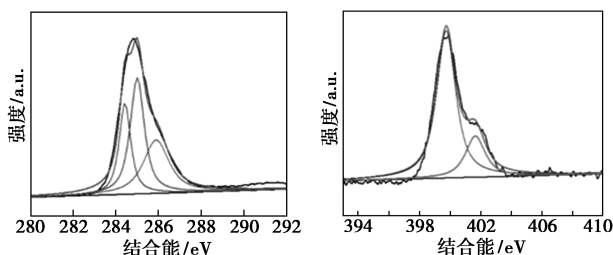
(a) 粒径分布图, TEM (插图)



(b) 水合粒径图

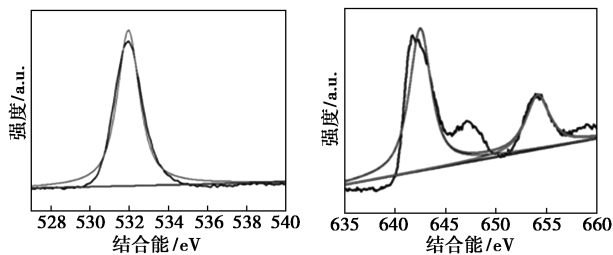


(c) FTIR 图谱



(d1) C1s

(d2) N1s



(d3) O1s

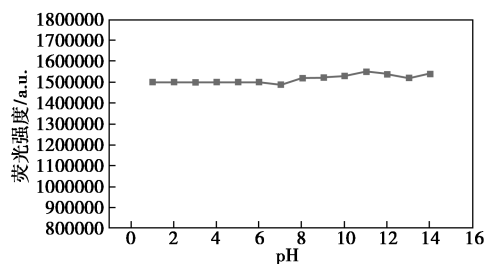
(d4) Mn2p

(d) XPS 光谱

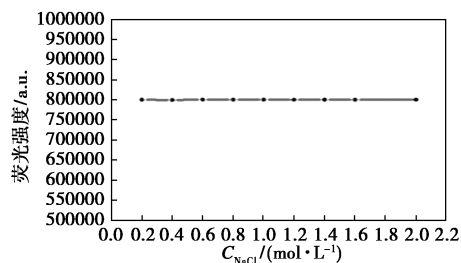
图 2 Mn-CDs 的各类表征图

红外光谱具有良好的一致性, 进一步证明了 Mn-CDs 表面有各种含氧和含氮相关结构。

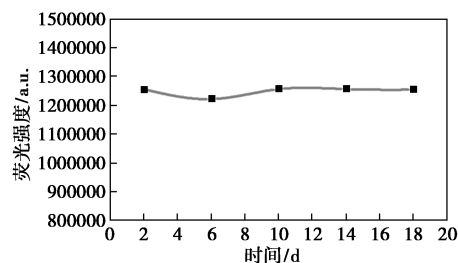
在碳点的实际应用过程中可能会遇到强酸或强碱、光照等不同的环境情况, 因此, 稳定性是评估碳点的重要指标。图 3(a) 是 pH 对 Mn-CDs 的影响。可以看出, 该碳点的 pH 稳定性佳。图 3(b) 为荧光强度随 NaCl 溶液浓度的变化情况, 可以发现碳点的荧光基本保持稳定, 即使在高达 2 mol/mL 的 NaCl 溶液中, 荧光强度依旧保持在 98% 以上, 表明碳点具有很好耐盐能力。图 3(c) 为 Mn-CDs 在紫外灯 (15 W) 下照射不同时间的荧光强度变化。可见, 在紫外灯照射 19 d 内, 图像中的纵坐标几乎没什么变化, 证明 Mn-CDs 的荧光很稳定。由此, Mn-CDs 良好的 pH 稳定性、耐盐能力和光稳定性使得碳点具有很好的实际应用潜力。



(a) pH



(b) [NaCl]



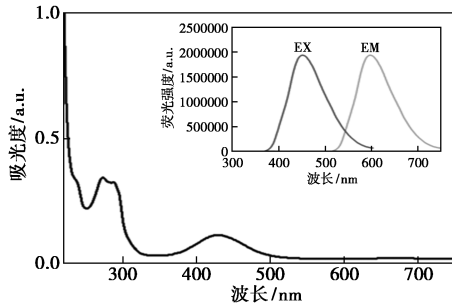
(c) 时间

图 3 pH、NaCl 浓度及时间对碳点稳定性的影响

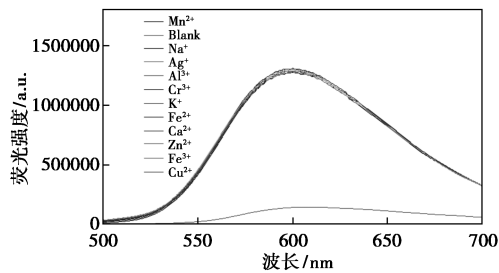
2.3 光学性质及 Mn-CDs 对 Cu^{2+} 的选择性

图 4(a) 中 Mn-CDs 在 260、295、440 nm 附近均有一较强吸收峰。260 nm 处吸收峰对应结构中的碳碳双键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 295 nm 吸收峰是由于含氮

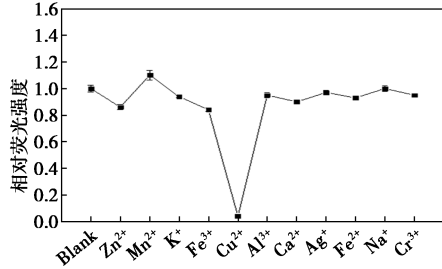
结构缺陷态引起的,而 440 nm 对应杂原子基团 C—N 发生的 $n-\pi^*$ 跃迁^[15-17]。插图中 2 条实线对应了 Mn-CDs 的最佳激发波长 (a) 和最佳发射波长 (b), 分别为 440、599 nm。



(a) Mn-CDs 的 UV-Vis 光谱、最佳荧光激发与发射光谱 (插图)



(b) 加入不同金属离子后 Mn-CDs 的荧光发射图谱



(c) 在 599 nm 处的荧光强度变化

图 4 Cu^{2+} 等对 Mn-CDs 光学性能的影响

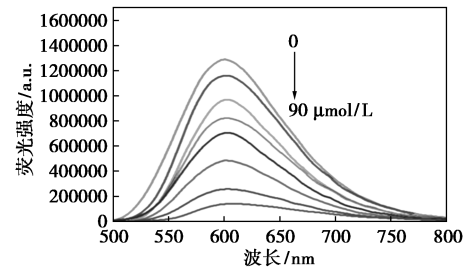
Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 Fe^{3+} 等 11 种金属阳离子对 Mn-CDs 的响应如图 4(b) 所示。可以发现,绝大多数金属离子加入后, Mn-CDs 的荧光强度基本保持不变。有趣的是,只有在加入 Cu^{2+} 后,荧光强度值明显降低, Mn-CDs 发生了显著的荧光猝灭现象。

2.4 Mn-CDs 对 Cu^{2+} 的灵敏性

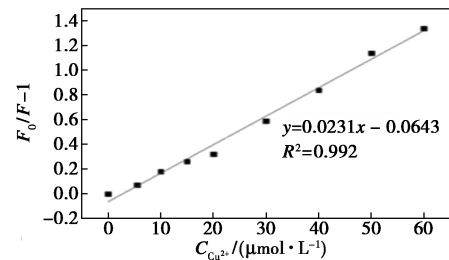
如图 5(a) 所示,随着 Cu^{2+} 浓度的逐渐升高, Mn-CDs 在最大发射波长 599 nm 处的荧光强度逐渐减弱。当体系中 Cu^{2+} 的浓度达到 90 $\mu\text{mol/L}$ 时, Mn-CDs 的荧光强度约下降到原始强度的 16%。

利用 Stern-Volmer 方程对所得数据进行拟合,如图 5(b) 所示, Cu^{2+} 的浓度为 0~60 $\mu\text{mol/L}$ 时, $F_0/F-1$ 和 Cu^{2+} 的浓度之间表现出良好的线性关系, R^2 为 0.992。根据拟合的线性方程 $F_0/F =$

$0.0231[\text{Cu}^{2+}] + 0.9357$ 和 3 倍标准偏差法则,计算出 Cu^{2+} 的检出限为 0.23 $\mu\text{mol/L}$ 。



(a) 荧光发射图谱

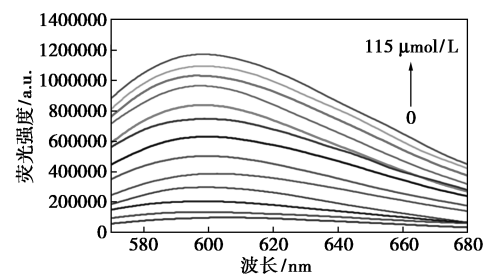


(b) 拟合曲线

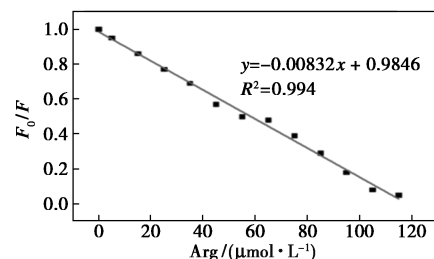
图 5 不同浓度 Cu^{2+} 下 Mn-CDs 荧光光谱及强度变化

2.5 Mn-CDs 对 Arg 的选择性和灵敏性

实验发现, Mn-CDs- Cu^{2+} 体系的荧光可以被 Arg 恢复。图 6(a) 为 Mn-CDs- Cu^{2+} 体系的荧光强度随 Arg 的浓度增加而变化情况。缓慢加入 Arg 后,体系荧光强度可以恢复到原来的 89%。图 6(b) 显示,在 Arg 浓度为 0~115 $\mu\text{mol/L}$ 下,表现出良好的线性关系,最低检出限约为 0.65 $\mu\text{mol/L}$ 。



(a) 对碳点荧光强度的影响



(b) 线性关系

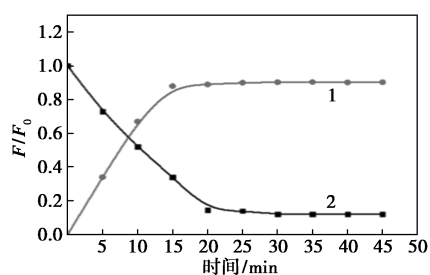
图 6 Arg 浓度对 Mn-CDs- Cu^{2+} 体系荧光强度的影响和相应的线性关系

2.6 淬灭机理探索

综合上述, Mn-CDs 对检测 Cu^{2+} 和 Arg 具很高的选择性和灵敏度。进一步地, 考察时间对检测 Cu^{2+} 和 Arg 的影响, 结果如图 7(a) 所示。在 Cu^{2+} 加入到 Mn-CDs 中 20 min 后, 被减弱的荧光趋于稳定, 说明荧光猝灭已基本完成; 而 Arg 对荧光恢复是在 Arg 加入 15 min 后达到平衡, 荧光基本得以恢复。由此, 该方法在较短时间内即可完成对 Cu^{2+} 和 Arg 的检测^[18]。

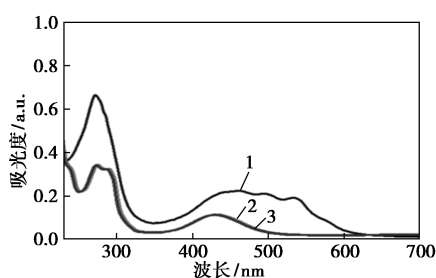
测试了 Mn-CDs+ Cu^{2+} 和 Mn-CDs+ Cu^{2+} +Arg 的紫外吸收情况, 结果如图 7(b) 所示。加入 Cu^{2+} 后, 在 459、493、534 nm 处均产生了较弱的吸收峰, 260 nm 附近的吸收峰强度增强, 并伴随着 293 nm 附近的吸收峰减弱至消失。这可能是因为 Cu^{2+} 和铵根发生配合作用使得含氮结构发生变化。因此可推测该淬灭过程属于静态淬灭^[19-20]。加入 Arg 后竞争性结合 Cu^{2+} , Mn-CDs 恢复至原来的紫外吸收。

进一步测试了 Mn-CDs、Mn-CDs+ Cu^{2+} 和 Mn-CDs+ Cu^{2+} +Arg 3 种体系下的水合粒径, 其中维持 Cu^{2+} 和 Arg 相同的浓度, 改变 3 次, 浓度依次为 15、65、115 $\mu\text{mol/L}$, 结果如图 7(c) 所示。可以看出, 加入 Cu^{2+} 后, 体系的水合粒径明显增大, 接着又加入 Arg, 水合粒径减小, 表明 Cu^{2+} 是在 Mn-CDs 表面进行络合反应。加入 Arg 后, 表面的 Cu^{2+} 又被 Arg 拉去, 从而体系的荧光恢复; 然后溶液中多种粒子发生聚集, 从而形成了比之前 Mn-CDs 水动力学尺寸更大的颗粒, 导致最后体系的荧光并未完全恢复。



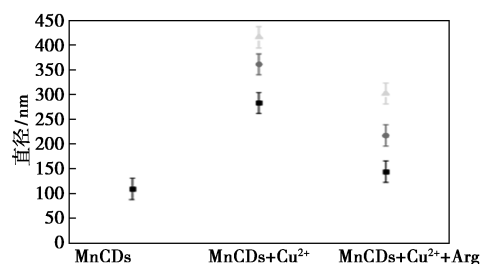
1—Mn-CDs+ Cu^{2+} +Arg; 2—Mn-CDs+ Cu^{2+}

(a) 随时间变化情况



1—Mn-CDs+ Cu^{2+} ; 2—Mn-CDs; 3—Mn-CDs+ Cu^{2+} +Arg

(b) 紫外-可见吸收图谱



(c) 水合粒径对比

图 7 Mn-CDs+ Cu^{2+} 体系和 Mn-CDs+ Cu^{2+} +Arg 体系的荧光强度随时间的变化情况, 紫外-可见吸收图谱和水合粒径对比

3 结论

本实验利用绿色方便的水热法以邻苯二胺和无水氯化锰为前驱体, 构筑了一种基于 Mn-CDs 双模式传感器用于对 Cu^{2+} 和 Arg 的识别和检测, 并展现出优异的选择性和灵敏度, 为检测 Cu^{2+} 提供了一种新型绿色的检测平台。此外, 在 Arg 存在的情况下, 由于 Arg 的竞争作用, 造成 Mn-CDs- Cu^{2+} 复合物分解, 使得 Mn-CDs 的荧光得以恢复。Mn-CDs 体系的荧光强度与 Cu^{2+} 及 Arg 浓度分别在 0~60 $\mu\text{mol/L}$ 和 0~115 $\mu\text{mol/L}$ 之间存在良好的线性关系 ($R^2 = 0.992, 0.994$)。并且, Mn-CDs 对 Cu^{2+} 和 Arg 的最低检出限分别为 0.234、0.650 $\mu\text{mol/L}$ 。这种现象同时可以通过可视化的颜色变化生动地显现出来。由此, 本文中成功地构建出一种高灵敏度、高选择性的新型纳米荧光开关探针, 用来定量检测 Cu^{2+} 和 Arg 浓度。

参考文献

- [1] Chen D, Xu M, Wu W, *et al.* Multi-color fluorescent carbon dots for wavelength-selective and ultrasensitive Cu^{2+} sensing [J]. *Journal of Compounds and Alloys*, 2017, 701: 75-81.
- [2] Wu Xinran, Wu Lina, Cao Xizhong, *et al.* Nitrogen-doped carbon quantum dots for fluorescence detection of Cu^{2+} and electrochemical monitoring of bisphenol A [J]. *RSC Advances*, 2018, 36 (8): 20000-20006.
- [3] Ning Z, Jianqiang S, Zheng H, *et al.* Ratiometric fluorescence probe of Cu^{2+} and biothiols by using carbon dots and copper nanoclusters [J]. *RSC Advances*, 2021, 53 (11): 33662-33674.
- [4] Xiangning B, Yongxin F, Hui J, *et al.* Self-assembly of DNA-templated copper nanoclusters and carbon dots for ratiometric fluorometric and visual determination of arginine and acetaminophen with a logic-gate operation [J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187 (3): 254-264.

- [5] Zeng X, Zhang L, Yang J, *et al.* A novel carbon dots derived from reduced L-glutathione as fluorescent probe for the detection of the L-/D-arginine [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 10 (41): 15216–15228.
- [6] Yueyue L, Yanan Ban, Ruihui Wang, *et al.* FRET-based ratiometric fluorescent detection of arginine in mitochondrion with a hybrid nanoprobe [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31 (2): 443–446.
- [7] Jin G, Zhu M, Hui H, *et al.* Advances, challenges and promises of carbon dots [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, 4: 1963–1986.
- [8] Chao H, Li M, Qiu J, *et al.* Design and fabrication of carbon dots for energy conversion and storage [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48 (8): 2315–2337.
- [9] Tai D, Liu C, Liu J. Facile synthesis of fluorescent carbon dots from shrimp shells and using the carbon dots to detect chromium (VI) [J]. *Spectroscopy Letters*, 2019, 52 (3): 1–6.
- [10] Chen B B, Liu M L, Li C M, *et al.* Fluorescent carbon dots functionalization [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 270: 165–190.
- [11] Lin H, Ding L, Zhang B, *et al.* Detection of nitrite based on fluorescent carbon dots by the hydrothermal method with folic acid [J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5 (5): 172149.
- [12] Lv X, Du Y, Li Z, *et al.* High photocatalytic property and crystal growth of spindle-like ZnO microparticles synthesized by one-step hydrothermal method [J]. *Vacuum*, 2017, 144: 229–236.
- [13] 汪亦凡, 陈建彬, 随磊. 红色荧光碳点的制备与发光性能研究 [J]. *安徽化工*, 2020, 46 (1): 46–49.
- [14] Zhao J, Li F, Zhang S, *et al.* Preparation of N-doped yellow carbon dots and N, P co-doped red carbon dots for bioimaging and photodynamic therapy of tumors [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43: 6332–6342.
- [15] Ding H, Yu S B, Wei J S, *et al.* Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism [J]. *ACS Nano*, 2015, 10 (1): 484–491.
- [16] Jaidev, Ramaprabhu S. Poly (p-phenylenediamine) / graphene nanocomposites for supercapacitor applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (36): 18775–18783.
- [17] Min Y L, Wang T, Zhang Y G, *et al.* The synthesis of poly (p-phenylenediamine) microstructures without oxidant and their effective adsorption of lead ions [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (18): 6683–6689.
- [18] 柳絮紫, 邓虹, 金秀. 基于碳点的绿色荧光纳米开关检测 Fe^{3+} 和 F^{-} 的研究 [J]. *应用化工*, 2021, 50 (50): 143–148.
- [19] 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 (7): 1899–1914.
- [20] Yang L, Lei Y, Wen J, *et al.* Carbon quantum dots: Comprehensively understanding of the internal quenching mechanism and application for catechol detection [J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2021, 333: 129557. ■

(上接第 248 页)

- [4] Stephens C P, Blackall P J, Wade L K, *et al.* In-vitro antibacterial properties of tilmicosin against Australian isolates of *Pasteurella multocida* and *Pasteurella haemolytica* from cattle [J]. *Australian Veterinary Journal*, 2010, 70 (10): 391–392.
- [5] 罗晓琴, 万宇平, 孙震, 等. 牛奶中泰乐菌素和替米考星的胶体金免疫层析法测定 [J]. *中国乳品工业*, 2012, 40 (10): 42–45.
- [6] 刘永涛, 艾晓辉, 邹世平, 等. 水产品中螺旋霉素、替米考星、泰乐菌素与北里霉素残留量的超高效液相色谱-紫外检测法同时测定 [J]. *分析测试学报*, 2010, 29 (3): 316–320.
- [7] Dai G H, Wang B, Huang J, *et al.* Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1033–1039.
- [8] 余立, 王俊秋, 王国兰, 等. 薄层色谱法检测阿奇霉素及其有关物质 [J]. *中国抗生素杂志*, 2001, 26 (3): 227–229.
- [9] Chris R, Clark, Patricia M, *et al.* Development and validation of a method for determination of tilmicosin residues in equine plasma and tissue using HPLC [J]. *Journal of Liquid Chromatography Related Technologies*, 2009, 32: 2839–2856.
- [10] Herrera M, Ding H Q, McClanahan R, *et al.* Quantitative determination of tilmicosin in canine serum by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography B*, 2007, 857: 9–14.
- [11] Bicer E, Ozdemir S. Electrochemical behaviour of tilmicosin at the hanging mercury drop electrode [J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011, 47 (2): 161–170.
- [12] 顾玲, 石爱华, 刘彦平. 聚中性红膜修饰碳糊电极的电化学研究及其对维生素 K3 的检测 [J]. *分析科学学报*, 2015, 31 (1): 80–84.
- [13] 宋伟, 陈禹, 陈亮, 等. 聚合物修饰电极对多巴胺的电化学测定进展 [J]. *化学研究与应用*, 2010, 22 (6): 665–669.
- [14] 顾玲, 石爱华, 刘彦平. 多巴胺在聚澳甲酚绿修饰碳糊电极上的电化学行为 [J]. *分析实验室*, 2014, 33 (7): 839–843.
- [15] Bukkittar S D, Shetti N P. Electrochemical behavior of theophylline at methylene blue dye modified electrode and its analytical application [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5 (10): 21474–21481.
- [16] Shetti N P, Malode S J, Nandibewoor S T. Electrochemical behavior of an antiviral drug acyclovir at fullerene-C (60)-modified glassy carbon electrode [J]. *Bioelectrochemistry*, 2012, 88: 76–83.
- [17] Talebpour Z, Maesum S, Jalali-Heravi M, *et al.* Simultaneous determination of theophylline and caffeine by proton magnetic resonance spectroscopy using partial least squares regression techniques [J]. *Analytical Sciences the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 2003, 19 (7): 1079–1082.
- [18] Laviron E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1974, 52 (3): 355–393. ■