

水溶性荧光硅纳米颗粒的简易制备及在胭脂红检测中的应用

王晓霞, 马素黛*, 年芳

(甘肃农业大学理学院, 甘肃兰州 730070)

摘要:以 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 和腐殖酸为原料, 通过一步水热法快速制备了发射墨绿色荧光的 Si NPs, 并对其形貌和性质进行了考察。基于胭脂红 (CRM) 可以有效猝灭 Si NPs 荧光强度的现象, 建立了快速、准确的荧光检测胭脂红新方法, 在最优的条件下, 该方法的线性检测范围为 0.1~90 $\mu\text{mol/L}$, 检测限为 0.056 $\mu\text{mol/L}$; 应用于糖果和饮料中 CRM 的测定, 回收率为 99.1%~100.8%。

关键词: 荧光硅纳米颗粒; 胭脂红; 食品安全

中图分类号: O657.39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)11-0250-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.045

Facile preparation of water-soluble fluorescent silicon nanoparticles and their application in carmine detection

WANG Xiao-xia, MA Su-dai*, NIAN Fang

(College of Science, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Silicon nanoparticles emitting dark green fluorescence are rapidly prepared via a one-step hydrothermal method using 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and humic acid as raw materials, and their morphology and properties are evaluated. Based on the phenomenon that carmine can effectively quench the fluorescence intensity of Si nanoparticles, a new method is established for the rapid and accurate fluorescence detection of carmine. Under the optimal conditions, the linear detection range of the method is 0.1–90 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the limit of detection is 0.056 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. As the method is applied to the determination of carmine in confectionery and beverages, the recoveries are in the range of 99.1%–100.8%.

Key words: fluorescent silicon nanoparticles; carmine; food safety

胭脂红 (CRM), 又称为洋红或卡红, 呈颗粒状或粉末状, 是一种可溶于水的化合物, 其水溶液呈红色。CRM 属于偶氮类合成色素, 常用于食品和食品包装材料的着色。据报道 CRM 具有一定的致癌和致突变作用, 会对细胞 DNA 产生氧化损伤, 且具有一定的遗传毒性。长期过量摄入含有 CRM 的食品对身体健康具有很大的危害, 可能会导致胃肠道反应、过敏症状、精神症状^[1-4]等。因此, 很多国家对食品中 CRM 的使用量和范围均有严格的规定。我国、欧盟、日本等国家允许在食品中添加 CRM, 如根据国家食品安全标准《食品添加剂: 胭脂红》(GB 2760—2014), CRM 的最大使用量为 0.1 g/kg^[5]; 而美国、加拿大等国家则规定禁止使用。目前, 已有几种方法用于 CRM 的检测, 包括毛细管电泳法^[6]、高效液相色谱法 (HPLC)^[7]、伏安法^[8]、分光光度法^[9]等。虽然这些方法都可以检测 CRM, 但它们也有局

限性。例如, HPLC 法虽然实现食品中 CRM 含量的快速准确检测, 但其分析时间长、仪器昂贵且操作复杂; 分光光度法虽然应用广泛、操作简单, 但准确度和灵敏度不高; 毛细管电泳虽然要求进样量少, 但灵敏度较低。因此, 发展快速、准确检测食品中 CRM 含量的新方法对食品质量监控是十分重要的。

荧光硅纳米颗粒 (Si NPs) 作为新型的荧光纳米材料, 由于具有成本低廉、制备简单、表面易修饰、稳定性强、水溶性好等特性, 已引起广泛的关注。与传统的荧光材料相比, Si NPs 表现出较低的毒性、良好的生物可降解性和生物相容性, 有望替代有机染料和有毒的重金属量子点, 被广泛认为是一种理想的荧光探针^[10-12]。如祝宝雅^[13]采用叶酸和 3-氨丙基三甲氧基硅烷为原料制备了发射蓝色荧光的 Si NPs, 并用于 Hg^{2+} 和 Ag^+ 的检测; 梁家豪^[14]采用柠檬酸钠和 N -[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺

收稿日期: 2024-01-22; 修回日期: 2024-09-04

基金项目: 甘肃农业大学公招博士科研启动基金项目 (GAU-KYQD-2018-13)

作者简介: 王晓霞 (1993-), 女, 硕士, 助理工程师, 研究方向为荧光纳米材料的制备及应用, 2206849605@qq.com; 马素黛 (1989-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为荧光纳米材料的制备及其在生命分析化学和食品化学中的应用, 通讯联系人, masudai09@163.com。

(DAMO)为原料制备了发射蓝色荧光的 Si NPs,并用于其传感检测;漆樟玉^[15]采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)和抗坏血酸钠为原料制备了荧光 Si NPs,并用于细胞成像。迄今为止,基于 Si NPs 优异的性质建立的荧光分析法备受关注,但是在食品质量监控中的应用十分有限,关于 CRM 的检测方面未见报道。

基于此,本文中采用一步水热法在室温常压下以 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)和腐殖酸为原料制备得到发射墨绿色荧光的 Si NPs。该方法制备简单、快速,避免了高温高压、多步反应以及复杂仪器的使用。并对所制备的 Si NPs 进行了形貌和光学性质的研究。实验发现,将 CRM 加入 Si NPs 溶液时其荧光被猝灭。基于此现象,建立了以 Si NPs 为荧光探针检测 CRM 的新方法,该方法以高灵敏、简单快速为 CRM 的检测提供了新的选择。

1 材料与仪器

1.1 材料

3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;胭脂红,上海源叶生物科技有限公司;腐殖酸,天津市光复精细化工研究所;氯化钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠,天津市百世化工有限公司;实验用超纯水由净水系统制备。

1.2 仪器

AE-224 电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;TG16-WS 台式离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;TU-19 双光束紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;XD3 X 射线多晶衍射仪,北京普析通用仪器有限责任公司;PB-10 酸度计,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;RF-5301PC 荧光分光光度计,日本岛津公司;S-3400N 透射电子显微镜,日本日立公司;WQF-510A/520A 傅里叶变换红外光谱仪,天恒科学仪器设备有限公司。

2 实验方法

2.1 Si NPs 的制备

将 0.8 mL APTES、1.5 mL 10 mmol/L 腐殖酸加入到含有 2.7 mL 超纯水的烧瓶中,混合均匀后在磁力搅拌器中于 1 000 r/min 在室温常压下反应 30 min。反应结束后,将所制备的 Si NPs 溶液于 4℃ 储存备用。

2.2 CRM 的检测

将 70 μ L Si NPs 溶液、不同体积 1 mmol/L 的 CRM 溶液加入到磷酸盐缓冲溶液(10 mmol/L, pH 8.0)中混匀,溶液总体积为 3 mL。在室温下反应 5 min 后,以 446 nm 为激发波长,在 504 nm 处检测溶液的荧光强度 F 。根据 $F_0 - F$ 与 CRM 的浓度绘制标准曲线, F_0 为 Si NPs 溶液未加入 CRM 的荧光强度。

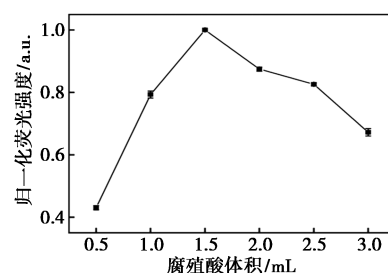
2.3 实际样品的处理和 CRM 含量测定

基于 Si NPs 检测系统对实际样品(饮料、糖果)的检测,所需的实际样品均购自兰州当地超市。关于固体样品,首先将糖果砸碎再将其研磨,称取 0.7 g 研磨后的糖果,溶解于 10.0 mL 超纯水中,在超声条件下处理 20 min,然后置于离心机中离心 10 min,收集上清液,最后将上清液用 0.45 μ m 的滤膜过滤,得到样品提取液。取 5.0 mL 饮料,在超声条件下处理 20 min,除去样品中气泡,稀释至 25.0 mL,将待测样品用 0.45 μ m 的滤膜过滤,得到样品提取液。将 CRM 加入到处理后的实际样品中,按照 2.2 的方法测量 CRM 的含量。

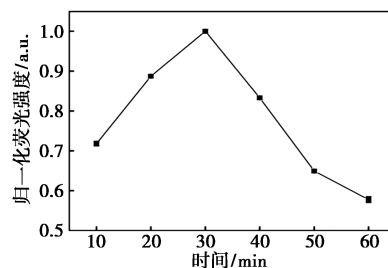
3 结果与分析

3.1 Si NPs 制备条件的优化

为了获得具有最强发射荧光的 Si NPs,本实验考察了反应时间、还原剂腐殖酸体积对 Si NPs 荧光强度的影响。如图 1(a)所示,当加入腐殖酸的体积



(a) 腐殖酸体积



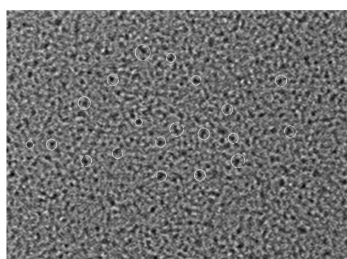
(b) 反应时间

图1 腐殖酸体积、反应时间对 Si NPs 荧光强度的影响

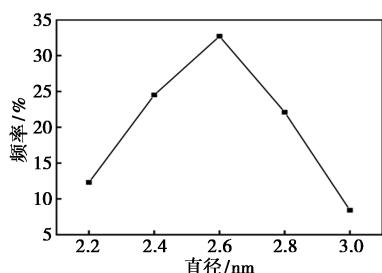
为 1.5 mL,所制备的 Si NPs 荧光强度最高;如图 1 (b)所示,随着反应时间增加至 30 min, Si NPs 的荧光强度不断增大并达到最大值,当反应时间大于 30 min 时, Si NPs 的荧光强度反而减小。因此,选用腐殖酸用量为 1.5 mL,反应时间为 30 min 是最佳制备条件。

3.2 Si NPs 的表征

采用 TEM 对 Si NPs 的形貌和尺寸进行了表征。如图 2(a)所示,从 TEM 图中可以明显观察到所制备 Si NPs 是均一的球形颗粒,具有良好的分散性。如图 2(b)所示,对图 2(a)中大约 100 个颗粒进行了粒径的统计,得到 Si NPs 的粒径范围为 2.2~3.0 nm,平均粒径尺寸大约为 2.6 nm。



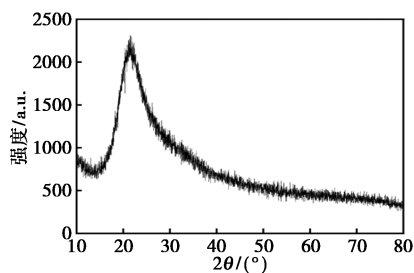
(a) Si NPs 的 TEM 图



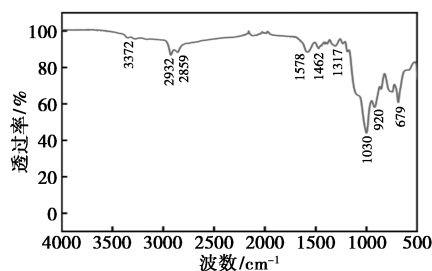
(b) Si NPs 的尺寸分布直方图

图 2 Si NPs 形貌和尺寸的表征

采用 XRD 对其结构进行测定,如图 3(a)所示,结果证明 Si NPs 为非晶形相结构。如图 3(b)所示,可以看到,679 cm^{-1} 处的吸收峰代表伯胺的伸缩振动,920 cm^{-1} 处的吸收峰由 Si—O 键的伸缩振动产生,在 1 030 cm^{-1} 处的吸收峰由 Si—C 键的非对称变形产生,1 317、1 578、2 932、3 372 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 C—N 键的伸缩振动、N—H 的弯曲振



(a) Si NPs 的 XRD 图



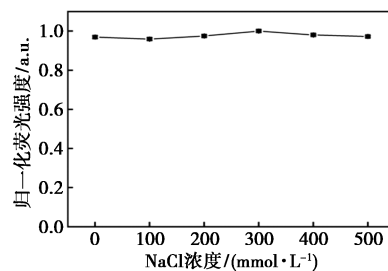
(b) Si NPs 的 FT-IR 图

图 3 Si NPs 结构和成分的表征

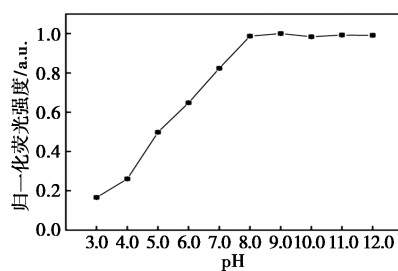
动、C—H 键的不饱和和伸缩振动、O—H 键的伸缩振动。表明 Si NPs 表面具有大量羧基和氨基,有利于增加其水分散性^[16]。

3.3 Si NPs 的稳定性

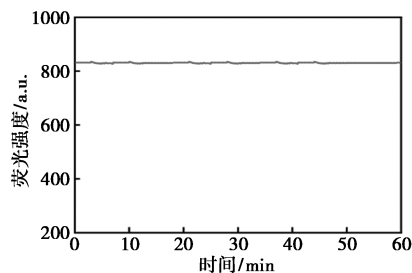
为了将 Si NPs 作为荧光探针用于 CRM 的检测, Si NPs 须具有良好的稳定性,因此实验考察了离子强度、不同 pH 和光照时间对 Si NPs 荧光强度的影响。如图 4(a)所示,将不同浓度(0~500 mmol/L)的 NaCl 溶液加入到 Si NPs 溶液中, Si NPs 的荧光强度没有明显的变化,表明高离子强度对 Si NPs 荧光影



(a) 离子强度



(b) pH



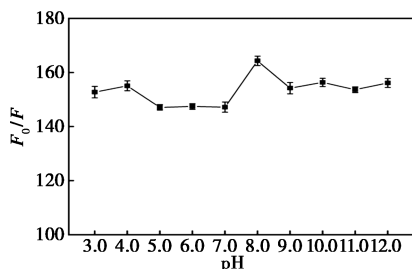
(c) 光照时间

图 4 离子强度、pH、光照时间对 Si NPs 稳定性的影响

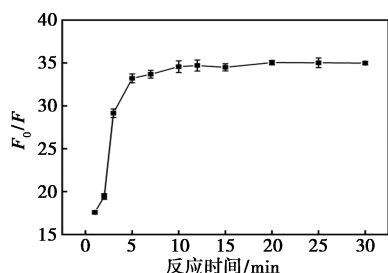
响并不大。如图4(b)所示,在 pH 3.0~7.0 的磷酸盐缓冲溶液中 Si NPs 荧光强度增加,而在 pH 7.0~12.0 的磷酸盐缓冲溶液中荧光强度较强且稳定,表明其在碱性环境中非常稳定。如图4(c)所示,将 Si NPs 溶液置于 446 nm 的紫外灯下连续照射 60 min, Si NPs 的荧光强度比较稳定,表明 Si NPs 具有较强的光稳定性。上述结果表明 Si NPs 具有优异的稳定性和光稳定性,可在复杂环境下使用。

3.4 检测条件优化

反应时间和缓冲溶液的 pH 与检测方法的灵敏度密切相关,因此,优化了 CRM 的检测条件。实验考察了在 pH 3.0~12.0 的磷酸盐缓冲溶液中 CRM 对 Si NPs 荧光强度的猝灭程度。如图5(a)所示,在 pH=8.0 时,等浓度 CRM 的加入使得荧光强度差 F_0-F 达到最大值。 F_0 和 F 分别表示在 Si NPs 溶液中加入 CRM 前后 Si NPs 溶液在 504 nm 处的荧光强度。如图5(b)所示,在室温下向 Si NPs 溶液中加入 CRM,5 min 时荧光猝灭程度达到最大,并随着时间的延长荧光猝灭程度并没有发生明显的变化。因此,选择 pH=8.0 和 5 min 分别作为最佳 pH 和反应时间。



(a) pH



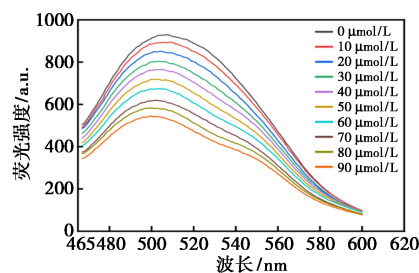
(b) 反应时间

图5 pH、反应时间对 Si NPs 检测 CRM 的影响

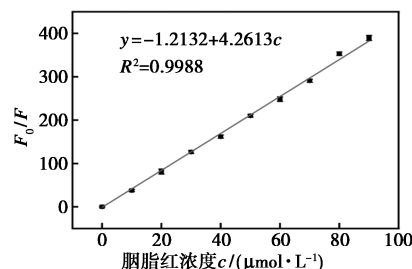
3.5 方法性能

如图6(a)所示,在 Si NPs 溶液中加入 CRM, Si NPs 的荧光强度发生了明显的猝灭。随着加入 CRM 浓度的不断增加, Si NPs 的荧光强度不断降低。基于这一现象,建立了一种新的荧光检测 CRM 的方法。如图6(b)所示,当 CRM 的浓度在 0.1~

90 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, F_0-F 和 CRM 浓度 c 之间存在较好的线性关系,且线性拟合方程为 $F_0-F = -1.2132 + 4.2613c$ ($\mu\text{mol/L}$), 相关系数 $R^2 = 0.9988$, 最低检测限(LOD)为 0.056 $\mu\text{mol/L}$, 此检测限远远低于国家规定的允许添加量(0.1 g/kg)。与其他已报道的方法相比(见表1),该方法具有较高的灵敏度。



(a) Si NPs 溶液在加入不同浓度的 CRM 后的荧光发射光谱图



(b) F_0-F 和 CRM 浓度的线性关系相关图

图6 Si NPs 检测的 CRM 的线性范围与线性关系

表1 不同 CRM 检测方法的比较

检测方法	线性范围/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	检测限
紫外-可见分光光度法 ^[17]	—	2.2 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$
离子迁移谱法 ^[18]	—	10.15 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$
N-CD _s 探针 ^[19]	0.01~10	11.20 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$
N,S,Cl-CD _s 探针 ^[20]	0.01~15	5.68 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$
本方法	0.1~90	0.056 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

3.6 选择性

在实际样品中,除 CRM 外还存在多种干扰物质,如各种离子(Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-})、氨基酸如色氨酸(Trp)、赖氨酸(Lys)、精氨酸(Arg)、甘氨酸(Gly)、半胱氨酸(Cys),及一些小分子物质维生素 C(VC)、谷胱甘肽(GSH)、葡萄糖(Glu)等。实验采用检测 CRM 的方法研究了这些物质对 Si NPs 溶液荧光的影响。如图7(a)所示,等浓度的这些干扰物质对 Si NPs 的荧光强度几乎没有影响,只有 CRM 可以显著性地猝灭 Si NPs 的荧光强度。此外,如图7(b)所示,当这些潜在干扰物和 CRM 共存时,对 CRM 的测定均无干扰,表明该方法具有较好的选择性和抗干扰能力。

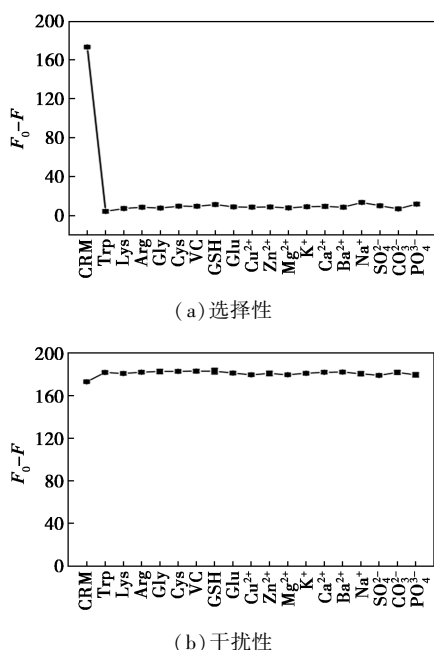
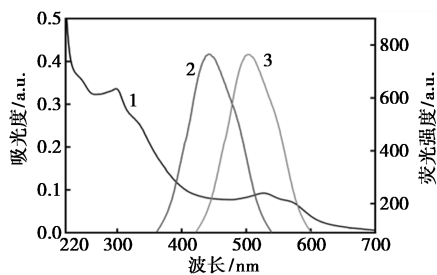


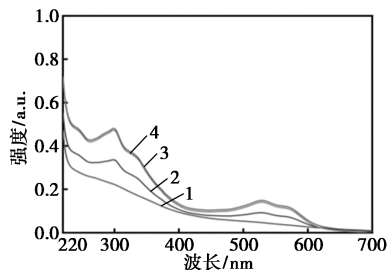
图 7 Si NPs 选择性及抗干扰性的测试

3.7 检测机理

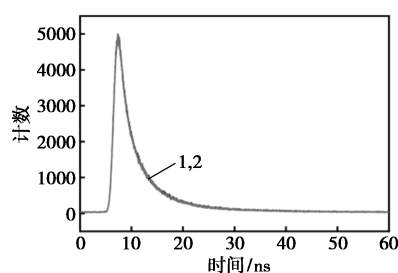
为了考察该方法的荧光猝灭机理,实验研究了 Si NPs 的荧光光谱与 CRM 的紫外吸收光谱,如图 8 (a) 所示, Si NPs 的荧光激发和发射光谱与 CRM 的紫外吸收光谱有较大面积的重叠; 随后又测定了 CRM、Si NPs 及它们的混合溶液的紫外吸收光谱, 如



1—CRM 的 UV-Vis 光谱; 2—Si NPs 溶液的荧光激发光谱;
3—Si NPs 溶液的荧光发射光谱
(a) CRM 的 UV-Vis 光谱和 Si NPs 溶液的荧光光谱



1—Si NPs 溶液的 UV-Vis 光谱; 2—CRM 的 UV-Vis 光谱;
3—Si NPs 和 UV-Vis 混合溶液的实验 UV-Vis 光谱;
4—Si NPs 和 UV-Vis 混合溶液的理论 UV-Vis 光谱
(b) Si NPs 和 CRM 的 UV-Vis 以及它们的混合溶液的理论 and 实验光谱



1—Si NPs 溶液的时间分辨衰减曲线;
2—Si NPs 和 CRM 混合溶液的时间分辨衰减曲线
(c) Si NPs 溶液中加入和不加 CRM (10 μmol/L) 时的时间分辨衰减曲线

图 8 Si NPs 对 CRM 检测机理的研究

图 8(b) 所示, Si NPs 和 CRM 混合溶液的紫外吸收光谱的实验值和理论值大体一致, 说明在该体系中没有生成任何新的物质; 之后又测定了在 Si NPs 溶液中加入不同浓度的 CRM 时, Si NPs 荧光寿命的变化, 如图 8(c) 和表 2 所示, 加入 CRM 前后 Si NPs 的荧光寿命几乎没有变化。综上所述, 猝灭机理可能是内过滤 (IFE) [16]。

表 2 不同浓度的 CRM 对 Si NPs 荧光寿命的影响

CRM 的浓度 / (μmol·L ⁻¹)	0	10	20	30
荧光寿命 / ns	7.76	7.57	7.47	7.45

鉴于此, 对该机理又运用了吸收池几何学修正理论进行了研究。如图 9 所示, s ($s = 0.10$ cm) 为激发光束的厚度; d ($d = 1.00$ cm) 为比色池的宽度; g ($g = 0.40$ cm) 为比色池与激发光束之间的距离。

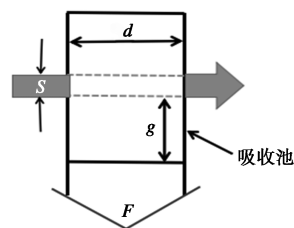


图 9 与方程 1 相关的参数

根据方程 (1) [16] 计算修正因子 (CF)。

$$[2.3dA_{ex}/(1 - 10^{-dA_{ex}})] 10^{gA_{em}} [2.3sA_{em}/(1 - 10^{-sA_{em}})] = F_{cor}/F_{obsd} \quad (1)$$

式中, A_{ex} 为 Si NPs 在激发波长 $\lambda = 446$ nm 时的吸光度, A_{em} 为 Si NPs 在发射波长 $\lambda = 504$ nm 时的吸光度; F_{obsd} 为实际测得的荧光强度, F_{cor} 为从 IFE 中减去 F_{obsd} 后的荧光强度; E_{cor} 和 E_{obsd} 分别表示加入不同浓度 CRM 后 Si NPs 溶液中的荧光猝灭效率的修正值和实际值。

如表 3 数据所示,通过计算,猝灭效率达到 87%,结果表明荧光猝灭机理主要为 IFE。

表 3 计算 IFE 的相关参数

CRM 的浓度/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	A_{ex}	A_{em}	CF	F_{obsd}	F_{cor}	E_{obsd}	E_{cor}
0	0.0674	0.0523	1.145	809.693	927.099	0.000	0.000
10	0.0795	0.0838	1.184	753.108	891.680	0.070	0.038
20	0.1039	0.1265	1.261	675.450	851.754	0.166	0.081
30	0.1228	0.1696	1.342	599.224	804.159	0.260	0.133
40	0.1463	0.2069	1.424	536.640	764.175	0.337	0.176

综上所述, Si NPs 检测 CRM 的机理主要是 IEF。

3.8 实际样品分析

本实验考察了该方法在实际样品中测定 CRM 含量的可行性。选择糖果、饮料为实际样品,对 CRM 的含量进行测定,结果如表 4 所示。进一步对糖果、饮料样品进行了加标回收率实验,加标回收率是 99.1%~100.8%,RSD 小于 3%。上述结果表明,该方法的具有潜在的实际应用性。

表 4 实际样品中 CRM 含量的测定

样品名称	提取液中检测到的浓度/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	加标量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	加标后检测到的浓度/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
糖果	0.17	20	20.19	100.1	0.91
		30	30.31	100.5	1.40
		50	49.85	99.4	1.10
饮料	0.15	20	19.96	99.1	1.80
		30	30.39	100.8	0.97
		50	49.74	99.2	2.40

4 结论

发展了一种以 APTES 和腐殖酸为原料在室温常压下制备 Si NPs 的新方法,该方法操作简单快速,避免了材料的多步合成及大型仪器的使用。所制得的 Si NPs 有良好的盐稳定性、pH 稳定性及光稳定性。并对所制得的 Si NPs 进行表征,结果显示 Si NPs 的粒径均一,具有良好的分散性和水溶性。基于加入 CRM 使 Si NPs 荧光强度猝灭的现象,建立了快速、简单荧光检测 CRM 的新方法。该方法以高灵敏度、高选择性及较低检测限为实际样品中检测 CRM 提供了一种新的选择。

参考文献

- [1] Natsuko K, Nobuko F, Takuto K, et al. Vasopressor effect of indigo carmine in the management of refractory neurogenic shock[J]. *Cureus*, 2023, 15(6):41004-41004.
- [2] Eva G, Toon I, Glynis F, et al. Diagnosis of carmine allergy using carminic acid solves interference of house dust mite and crustacean cross-reactivity[J]. *Clinical and Experimental Allergy: Journal of the British Society for Allergy and Clinical Immunology*, 2022, 52(10):1225-1229.
- [3] 卢静,郭文秀,张劲康,等.细胞毒理学技术在食品安全方面的应用[J]. *食品工业科技*, 2009, 30(8):356-358.
- [4] Ahlawat A, Avijeet S J, Saroj M. Proposed pathway of degradation of indigo carmine and its co-metabolism by white-rot fungus *Cyathus bulleri*[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2022, 172:105424.
- [5] GB 2760—2014. 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S]. 北京:中国标准出版社, 2014.
- [6] 谭凤玉,王姗姗,谢天尧. 搅拌棒膜萃取-毛细管电泳分离检测果酱中合成色素胭脂红和苋菜红[J]. *食品科技*, 2022, 47(4):322-328.
- [7] Chuntao N, Rongtian L, Limei C, et al. HPLC using capillary monolithic column molecularly imprinted with composite metal organic frame for enrichment and detection of Ponceau 4R in Carthami flos[J]. *Journal of Southern Medical University*, 2020, 40(2):203-210.
- [8] 石文秀. 应用石墨烯修饰电极电化学检测胭脂红[J]. *科技视界*, 2019, (20):228-229.
- [9] Shestopalova N B, Fomina Y A, Chernova R K. Spectrophotometric determination of azorubine and ponceau 4R in pharmaceutical preparations using micellar extraction[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 77(9):1073-1081.
- [10] Zhang X, Liu W, Yang M, et al. The Fabrication and mechanism of a crystalline organic fluorescent probe based on photoinduced electron transfer[J]. *Molecules*, 2023, 28(19):6774.
- [11] Ma Y X, Chen Y L, Na M, et al. Preparation of zinc and boron co-doped carbon dots and their application in the detection of sulfites[J]. *Journal of Wuhan University*, 2021, 67(1):33-40.
- [12] Zhang D, Jia D, Fang Z, et al. The detection of anthrax biomarker DPA by ratiometric fluorescence probe of carbon quantum dots and europium hybrid material based on poly(ionic)-liquid[J]. *Molecules*, 2023, 28(18):6557.
- [13] 祝宝雅. 硅纳米颗粒的设计制备及检测重金属和显现潜指纹的应用[D]. 哈尔滨:哈尔滨师范大学, 2019.
- [14] 梁家豪. 荧光有机氧化硅纳米颗粒的制备及其应用研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2023.
- [15] 漆樟玉. 基于硅纳米粒子新型荧光探针的制备及在生化分析中的应用[D]. 桂林:广西师范大学, 2022.
- [16] 韩羊霞. 新型荧光硅纳米颗粒的合成及其在检测硝基芳香化合物和结晶紫中的应用[D]. 兰州:兰州大学, 2018.
- [17] 关文碧, 杨晓静, 黄晓浚. 壳聚糖负载纳米四氧化三铁快速吸附检测饮料中的胭脂红[J]. *肇庆学院学报*, 2023, 44(2):28-33.
- [18] 高延甲, 韩莹, 孙利民, 等. 西红花药材中胭脂红和赤藓红的离子迁移谱快检方法研究[J]. *中国药业*, 2022, 31(24):75-78.
- [19] 龚诗芸, 孙慧娟, 陈梓萱, 等. 浅析氮硫氧掺杂碳点探针的制备及其在胭脂红检测中的应用[J]. *现代食品*, 2023, 29(18):185-187.
- [20] 钱敏捷, 孙慧娟, 何海林, 等. 氮硫磷氧共掺杂荧光碳点探针用于食品中胭脂红的快速检测[J]. *现代食品科技*, 2022, 38(6):288-295, 36. ■