

普洱茶-硒掺杂碳量子点和单质硒的同时制备及其在 Fe^{3+} 检测中的应用

胡伟英, 叶锡光, 陈忠正, 张媛媛, 姚向荣, 林晓蓉, 李 斌

Simultaneous Preparation of Pu-erh Tea-selenium-doped Carbon Quantum Dots and Elemental Selenium and Its Application in Fe^{3+} Detection

HU Weiyang, YE Xiguang, CHEN Zhongzheng, ZHANG Yuanyuan, YAO Xiangrong, LIN Xiaorong, and LI Bin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022040270>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

酶在普洱茶膏加工工艺中的应用

Application of enzymic treatment on the process of Pu-erh tea cream

食品工业科技. 2017(19): 79-83 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.19.015>

普洱茶对大鼠肥胖的干预和保肝护肝作用

Effects of Pu-erh Tea on the Intervention of Obesity and Protection of Liver in Rats

食品工业科技. 2019, 40(1): 281-285 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.01.050>

普洱茶发酵产茶多糖菌株的筛选与鉴定

Screening and identification of a strain capable of producing tea polysaccharide from pu-erh tea fermentation

食品工业科技. 2017(07): 156-160 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.07.022>

普洱茶挥发性组分的抗癌、抗炎功能特性

Anti-cancer and Anti-inflammatory Activities of Volatile Components from Pu-erh Tea

食品工业科技. 2019, 40(3): 97-105 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.03.016>

普洱茶理化品质及特征“陈香”物质基础研究

Research of physical and chemical quality and characteristic 'Chenxiang' material basis of pu-erh Tea

食品工业科技. 2017(05): 308-314 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.05.050>

普洱茶固态发酵中转化咖啡碱为茶碱菌株的鉴定与应用

Identification and Application of Fungal Converting Caffeine to Theophylline from Pu-erh Tea Solid-state Fermentation

食品工业科技. 2018, 39(15): 119-124 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.15.022>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

胡伟英, 叶锡光, 陈忠正, 等. 普洱茶-硒掺杂碳量子点和单质硒的同时制备及其在 Fe^{3+} 检测中的应用 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(3): 316–324. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040270

HU Weiying, YE Xiguang, CHEN Zhongzheng, et al. Simultaneous Preparation of Pu-erh Tea-selenium-doped Carbon Quantum Dots and Elemental Selenium and Its Application in Fe^{3+} Detection[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(3): 316–324. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040270

· 分析检测 ·

普洱茶-硒掺杂碳量子点和单质硒的同时制备及其在 Fe^{3+} 检测中的应用

胡伟英, 叶锡光⁺, 陈忠正, 张媛媛, 姚向荣, 林晓蓉*, 李 斌*
(华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

摘 要: 目的: 为探讨普洱茶-纳米硒制备掺杂型碳量子点的可行性及其相关特性, 实现水体系中 Fe^{3+} 的快速检测。方法: 以普洱茶水提取物稳定分散的普洱茶-硒原子为掺杂原子, 采用水浴法, 通过优化反应温度和时间, 同时制备出普洱茶-硒掺杂碳量子点 (Pu-erh tea nano-selenium doped carbon quantum dots, PT-Se-CQDs) 和单质硒两种物质; 采用紫外-可见吸收光谱和荧光光谱等技术表征 PT-Se-CQDs 的紫外-可见吸收特性和荧光强度, 采用透射电子显微镜、X 射线光电子能谱及 X 射线衍射等技术表征其形态形貌、元素组成及结构特性; 并以 PT-Se-CQDs 为荧光探针构建荧光传感器, 用于水体系中 Fe^{3+} 检测。结果: 当反应温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 10 h 时, 可同时制备得量子产率为 3.41%、平均直径约为 3.1 nm 的类球形 PT-Se-CQDs 和单质硒。 Fe^{3+} 对 PT-Se-CQDs 具有强荧光静态猝灭效应, 当 Fe^{3+} 浓度为 0~300 $\mu\text{mol/L}$ 时, 比率荧光强度 (F/F_0) 与 Fe^{3+} 浓度呈良好的线性关系 ($R^2 > 0.99$), Fe^{3+} 的检测限低至 0.2621 $\mu\text{mol/L}$; 纯净水和矿泉水中 Fe^{3+} 含量测定的加标回收率分别为 90.93%~104.56% 和 84.53%~113.90%, RSD 小于 8.15% 和 4.00%。结论: 本研究制备的 PT-Se-CQDs 对 Fe^{3+} 具有高选择性和灵敏度, 以此建立的检测 Fe^{3+} 方法简单、快速, 具有良好的应用前景。

关键词: 普洱茶-纳米硒, 普洱茶-硒掺杂碳量子点, 单质硒, 荧光传感器, Fe^{3+}

中图分类号: TS272

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)03-0316-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040270

本文网刊:



Simultaneous Preparation of Pu-erh Tea-selenium-doped Carbon Quantum Dots and Elemental Selenium and Its Application in Fe^{3+} Detection

HU Weiying, YE Xiguang⁺, CHEN Zhongzheng, ZHANG Yuanyuan, YAO Xiangrong, LIN Xiaorong*, LI Bin*

(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Object: To prepare Pu-erh tea nano-selenium doped carbon quantum dots (PT-Se-CQDs) for the rapid detection of Fe^{3+} in the water system and to profile their characteristics. Method: In this study, PT-Se-CQDs and elemental selenium were prepared simultaneously in a water-bath by optimizing the reaction temperature and time. The ultraviolet-visible absorption and fluorescent intensity of PT-Se-CQDs were subsequently analyzed by the ultraviolet-visible absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy. And their morphology, elemental composition, and structural characteristics were characterized by transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray diffraction, respectively. On this basis, a novel fluorescence sensor for the detection of Fe^{3+} in the aqueous system was constructed using PT-Se-CQDs. Result: PT-Se-CQDs in a spherical shape with a quantum yield of 3.41%, an average particle size of

收稿日期: 2022-04-24 +并列第一作者

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (31901652); 现代农业产业技术体系专项资金 (CARS-19); 广州市科技计划项目 (202102020236)。

作者简介: 胡伟英 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品纳米技术, E-mail: sp_hwyi@163.com。

叶锡光 (1992-), 男, 博士研究生, 研究方向: 食品纳米技术、化学传感分析, E-mail: xiguangye@foxmail.com。

* 通信作者: 林晓蓉 (1986-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 食品纳米技术、茶叶精深加工, E-mail: xiaoronglin@scau.edu.cn。

李斌 (1960-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 茶叶精深加工、天然产物功能特性, E-mail: bli@scau.edu.cn。

about 3.1 nm as well as elemental selenium were successfully prepared simultaneously via the reaction in a boiling water bath at 100 °C for 10 h. In addition, a strong static fluorescence quenching effect on PT-Se-CQDs was observed in the presence of Fe^{3+} . Accordingly, Fe^{3+} in the range of 0~300 $\mu\text{mol/L}$ was successfully detected using PT-Se-CQDs as a fluorescence sensor with a good linear relationship between the concentration of Fe^{3+} and the ratio of fluorescence intensity (F/F_0) of PT-Se-CQDs ($R^2>0.99$) and a limit of detection of 0.2621 $\mu\text{mol/L}$. When this method was applied to detect Fe^{3+} in real water samples, satisfactory standard recovery rates of Fe^{3+} in pure water and mineral water of 90.93%~104.56% and 84.53%~113.90% with the RSD less than 8.15% and 4.00% were obtained, respectively. Conclusion: The preparation of PT-Se-CQDs with high selectivity and sensitivity to Fe^{3+} and their application as a new fluorescence sensor for the detection of Fe^{3+} in aqueous systems with simple operation and fast response were explored in the present study.

Key words: Pu-erh tea nano-selenium; Pu-erh tea nano-selenium doped carbon quantum dots (PT-Se-CQDs); elemental selenium; fluorescence sensor; Fe^{3+}

碳量子点(CQDs)是一类粒径小于激子波尔粒径的新型碳基荧光材料^[1],具有材料来源广,毒性低,水溶性和生物相容性好,荧光强度和光催化活性高等优良特性,广泛应用于半导体、生物医学和分析检测等领域^[2-5]。

纳米硒是粒径为 1~100 nm 的无定型红色零价单质硒,比无机硒和有机硒具有更高的抗氧化、抗癌活性和更低的毒性^[6-8];但受热不稳定,易转变为热力学稳定的灰黑色三方晶系 $\alpha\text{-Se}$ 而失去活性^[9]。

CQDs 的合成方法目前主要有化学氧化法、微波法和水热法等^[10-12],其中,水热法因操作简单,成本低,成为 CQDs 合成的主要方法。已有研究发现,单纯碳源合成的 CQDs,荧光强度和表面活性低,而通过杂原子掺杂或表面钝化等表面修饰^[13],不仅可调控 CQDs 的光致发光特性,更能提供 CQDs 与其他物质相互作用的活性位点,促进传感和催化过程^[14]。目前已有铜^[15]、氮^[16]、磷^[17]、硫^[18]、硒^[19]等元素掺杂成功制备出 CQDs 的报道。硒原子作为杂原子掺杂 CQDs,不仅可调控其荧光性能,提高其荧光量子产率,还可强化或赋予 CQDs 功能活性^[20-21]。

本团队前期采用软模板法,以绿茶、普洱茶等六大茶类水提取物和纳米聚集体、茶多糖、茶褐素等为软模板,成功制备出稳定性高、抗氧化和抗癌活性强的茶-纳米硒,其中以普洱茶稳定效果最佳^[22-24]。在普洱茶-纳米硒制备过程中,生成的普洱茶-硒原子具备作为杂原子、对 CQDs 进行表面修饰的巨大潜质;同时,升高水浴反应温度,可促使无定型红色纳米硒转变为晶态的灰黑色三方晶系 $\alpha\text{-Se}$ ^[25]。为此,本研究探讨在普洱茶-纳米硒制备的基础上,以过量的维生素 C(V_C)作为还原剂和碳源,以普洱茶稳定的纳米硒作为硒源,通过改变水浴加热的温度和时间,同时制备 PT-Se-CQDs 和单质硒。以 PT-Se-CQDs 为荧光探针,构建荧光传感器检测 Fe^{3+} ,应用于纯净水和矿泉水样品中 Fe^{3+} 含量测定,以建立一种高选择性和灵敏度的快速检测方法,应用于环境中 Fe^{3+} 等的快速监测。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

普洱茶 广东省茶叶进出口公司提供,按 GB/T

8303-2013《茶-磨碎试样的制备及其干物质含量测定》磨碎干茶,筛分过 20~30 目,备用;亚硒酸钠(Na_2SeO_3) Sigma-Aldrich 公司;抗坏血酸(V_C) 北京普博欣生物科技有限责任公司;硫酸奎宁 上海阿拉丁生化科技有限公司;氯化钠(NaCl)、氯化镁(MgCl_2)、硝酸铅($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)、硫酸亚铁(FeSO_4) 广东广试试剂科技有限公司;氯化钙(CaCl_2)、氯化镉(CdCl_2)、氯化钡(BaCl_2) 天津市科密欧化学试剂有限公司;氯化镍(NiCl_2)、氯化钴(CoCl_2)、氯化锶(SrCl_2)、氯化锌(ZnCl_2)、氯化铁(FeCl_3)、硝酸铬(CrNO_3) 天津大茂化学试剂厂;硫酸锰(MnSO_4) 广东台山粤侨试剂塑料有限公司;上述使用的化学试剂均为分析纯等级以上;农夫山泉矿泉水、纯悦纯净水 超市购入。

Milli-Q Integral 3 纯水机 德国 Merck-Millipore 公司;AL204 电子分析天平 梅特勒托利多仪器有限公司;HWS-24 电热恒温水浴锅 上海一恒科学仪器有限公司;Centrifuge 5804R 冷冻高速离心机 德国 Eppendorf 公司;Alpha 1-2 LD plus 冷冻干燥机 德国 Martin Christ 公司;CRT970 荧光分光光度计 上海仪电分析仪器公司;UV-2102C 紫外-可见分光光度计 上海尤尼科有限公司;HITACHI U-2900 双光束紫外分光光度计 日立高新技术公司;JEM 2100F 场发射透射电镜 日本 JEOL 公司;Thermo Scientific Escalab 250Xi X 射线光电子能谱 美国赛默飞世尔公司;Ultima IV X 射线衍射仪 日本 Rigaku 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 普洱茶-硒掺杂碳量子点和单质硒的制备

1.2.1.1 普洱茶水提取物的制备 参照叶锡光^[22]的方法:称取 4.5 g 普洱茶样品,按茶水比 1:50 g/mL 加入 100 °C 超纯水,沸水浸提 30 min,每隔 10 min 振摇一次,浸提结束后趁热抽滤,滤液转移至 250 mL 容量瓶中,冷却至室温,定容,经冷冻干燥获得普洱茶水提取物冻干粉,于 -20 °C 保存。

1.2.1.2 普洱茶-硒掺杂碳量子点和单质硒的制备 参照叶锡光^[22]的方法稍作修改:将普洱茶水提取物冻干粉用超纯水配制成浓度为 2.5 g/L 的普洱茶水

提取物溶液,吸取此溶液 5 mL,加入 7 mL 超纯水和 500 mmol/L 的 V_C 溶液 8 mL, 800 r/min 磁力搅拌 5 min, 静置反应 15 min, 再加入 100 mmol/L 的 Na_2SeO_3 溶液 5 mL, 800 r/min 磁力搅拌 5 min, 随后将混合液置于一定水浴温度中反应一定时间, 反应结束后, 冰浴冷却 10 min, 于 4 °C、6000 r/min 离心 10 min, 分别收集上清和沉淀, 上清液过 0.22 μm 聚醚枫(PES)滤膜后, 经截留分子量为 100~500 Da 纤维素透析袋搅拌透析 60 h(每 4 h 更换透析水一次), 得到 PT-Se-CQDs 溶液, 25 °C 储存备用。

按照上述实验步骤优化反应参数, 制备荧光强度高的 PT-Se-CQDs。

a. 固定加热温度为 100 °C, 探究 0、2、4、6、8、10、12 h 不同加热时间对 PT-Se-CQDs 荧光强度的影响;

b. 固定加热时间为 10 h, 探究 40、60、80、100 °C 不同加热温度对 PT-Se-CQDs 荧光强度的影响。

1.2.2 普洱茶-硒掺杂碳量子点基本特性的表征

1.2.2.1 普洱茶-硒掺杂碳量子点的颗粒大小和形态形貌观测

PT-Se-CQDs 溶液经超声分散 30 min, 取 8 μL 于超薄碳网上, 干燥器干燥后, 采用场发射透射电镜(Transmission electron microscope, TEM), 于 200 kV 工作电压下观测其颗粒大小及形态形貌^[26]。

1.2.2.2 普洱茶-硒掺杂碳量子点的元素组成及化学键分析

取适量 PT-Se-CQDs 溶液于铝箔纸上, 干燥器干燥后, 采用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测定其元素组成, 同时测定 C1s 高分辨图谱, 分析 PT-Se-CQDs 的化学键。设置 X 射线光源为 Al 靶, 测试功率 150 W, 宽谱步长 1 eV, 停留时间 50 ms, 通能为 100 eV, 扫描区域 500×500 μm 。

1.2.2.3 普洱茶-硒掺杂碳量子点和单质硒的结构特性分析

取适量 PT-Se-CQDs 溶液于石英样品槽中, 干燥器干燥后, 采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)测定其晶型结构。设置工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描范围 10~80°, 连续式步进扫描, 步长为 0.0131303, 扫描速度 12°/min^[26]。

1.2.3 普洱茶-硒掺杂碳量子点的光学特性表征

1.2.3.1 普洱茶-硒掺杂碳量子点的紫外-可见吸收特性分析

将 PT-Se-CQDs 溶液稀释 500 倍, 采用 HITACHI-2900 双光束分光光度计测定其紫外-可见吸收光谱。设置扫描速度 400 nm/min, 扫描范围 200~800 nm。

1.2.3.2 普洱茶-硒掺杂碳量子点的荧光特性分析

将 PT-Se-CQDs 溶液稀释 25 倍, 采用 CRT970 荧光分光光度计测定其荧光激发光谱和荧光发射光谱。设置扫描速度为高速, 灵敏度为 LM2~8(当样品荧光强度响应值达到峰值时, 则降低灵敏度进行测定, LM 越小, 荧光强度越大), 狭缝宽度为 10 nm,

发射光谱扫描范围为 350~550 nm。

1.2.4 普洱茶-硒掺杂碳量子点的荧光量子产率测定

称取一定量硫酸奎宁粉末溶解于 0.1 mol/L 硫酸中, 作为标准参照物($\Phi_s=54.0\%$, 365 nm)。调节硫酸奎宁溶液和 PT-Se-CQDs 溶液的浓度, 使硫酸奎宁溶液在 360 nm 波长处和 PT-Se-CQDs 溶液在 380 nm 波长处的吸光值小于 0.1。采用荧光分光光度计测定该浓度下硫酸奎宁溶液和 PT-Se-CQDs 溶液分别在激发波长为 360 和 380 nm 处的荧光发射光谱, 以荧光光谱计算荧光发射峰面积, 根据公式(1)计算荧光量子产率^[27]。

$$\Phi_x = \Phi_s \times \frac{I_x}{I_s} \times \frac{A_s}{A_x} \times \left(\frac{n_s}{n_x} \right)^2 \quad \text{式 (1)}$$

式中: Φ : 荧光量子产率, %; I : 荧光发射峰积分面积; A : 激发波长处溶液的吸光度; n : 溶剂的折射率; s : 硫酸奎宁标准物; x : PT-Se-CQDs 溶液。

1.2.5 普洱茶-硒掺杂碳量子点荧光探针检测金属离子

1.2.5.1 普洱茶-硒掺杂碳量子点对金属离子的选择性实验

吸取 15 份稀释倍数为 12.5 倍的 PT-Se-CQDs 溶液 2 mL, 分别加入 2 mL 的 NaCl、CaCl₂、MgCl₂、NiCl₂、BaCl₂、CoCl₂、CdCl₂、SrCl₂、ZnCl₂、FeCl₃、FeSO₄、MnSO₄、CrNO₃、Pb(NO₃)₂ 等 14 种金属离子溶液(2 mmol/L), 以超纯水为对照, 测定其荧光发射光谱。

1.2.5.2 金属离子对普洱茶-硒掺杂碳量子点检测 Fe³⁺的干扰性实验

吸取 14 份稀释倍数为 12.5 倍的 PT-Se-CQDs 溶液 2 mL, 分别加入 1 mL 的 FeCl₃ 溶液(0.2 mmol/L)和 NaCl、CaCl₂、MgCl₂、NiCl₂、BaCl₂、CoCl₂、CdCl₂、SrCl₂、ZnCl₂、FeSO₄、MnSO₄、CrNO₃、Pb(NO₃)₂ 共 13 种金属离子溶液(2 mmol/L), 以超纯水为对照, 测定其荧光发射光谱。

1.2.6 普洱茶-硒掺杂碳量子点荧光探针检测 Fe³⁺的灵敏度测定

吸取 11 份稀释倍数为 12.5 倍的 PT-Se-CQDs 溶液 2 mL, 分别加入 2 mL 不同浓度 FeCl₃ 溶液, 使其终浓度为 0、10、20、30、40、50、100、150、200、250、300 $\mu mol/L$, 静置反应 2 min 后, 测定其荧光发射光谱。

1.2.7 普洱茶-硒掺杂碳量子点荧光探针检测 Fe³⁺的荧光猝灭机制

吸取 18 份稀释倍数为 12.5 倍的 PT-Se-CQDs 溶液 2 mL, 加入 2 mL 不同浓度 FeCl₃ 溶液, 使其终浓度为 0、50、100、150、200 $\mu mol/L$, 充分混匀后, 将混合溶液分别于 21、31、41 °C 恒温水浴静置 0.5 h, 测定其荧光发射光谱。根据斯特恩-沃尔默(Stern-Volmer)简化方程(式 2)计算猝灭常数, 分析其荧光猝灭机理。

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{sv} \cdot [Q] \quad \text{式 (2)}$$

式中: F_0 是不存在猝灭剂时的稳态荧光强度; F 是存在猝灭剂时的稳态荧光强度; K_{sv} 是斯特恩-沃尔默猝灭常数, L/mol ; $[Q]$ 是猝灭剂的浓度, $\mu\text{mol/L}$ 。

1.2.8 矿泉水和纯净水中 Fe^{3+} 测定 按 1.2.6 方法, 测定矿泉水和纯净水中 Fe^{3+} 含量。同时, 在矿泉水和纯净水中标加 10、100 $\mu\text{mol/L}$ 的 FeCl_3 溶液, 相同条件下测定其荧光强度并计算加标回收率。

1.3 数据处理

所有实验含 3 次平行, 2 次重复, 数据结果以平均值 \pm 标准偏差表示, 图表采用 Origin Pro 9.0 64 软件绘制。

2 结果与分析

2.1 水浴加热温度和时间对普洱茶-硒掺杂碳量子点荧光强度的影响

本研究在普洱茶-纳米硒制备的基础上, 通过改变水浴加热的温度和时间, 以过量 V_C 为还原剂和碳源, 普洱茶-硒原子为杂原子, 同时制备出 PT-Se-CQDs(上清)和单质硒(沉淀)。为确定 PT-Se-CQDs 制备的最适水浴加热温度和时间, 采用荧光分光光度计测定了 40~100 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热温度、0~12 h 加热时间下制备的 PT-Se-CQDs 的荧光强度, 结果如图 1 和图 2 所示。

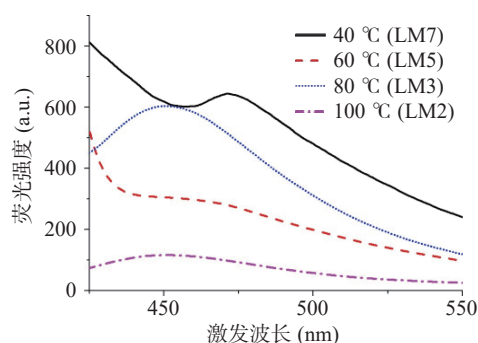


图 1 不同加热温度下普洱茶-硒掺杂碳量子点的荧光光谱
Fig.1 Fluorescence spectra of Pu-erh tea nano-selenium doped carbon quantum dots at different reaction temperatures

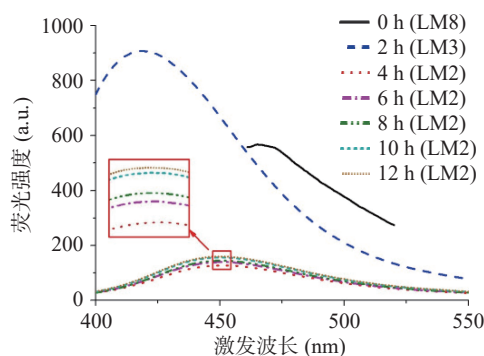


图 2 不同加热时间下普洱茶-硒掺杂碳量子点的荧光光谱
Fig.2 Fluorescence spectra of Pu-erh tea nano-selenium doped carbon quantum dots at different reaction time

图 1 结果表明, 在 40~100 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 随着加热温度的升高, PT-Se-CQDs 的荧光强度逐渐增大

(灵敏度由 7 降低至 2), 说明温度升高有利于 V_C 碳化、裂解, 单位时间内 CQDs 产率高, 荧光强度增强^[28]。固定加热温度为 100 $^{\circ}\text{C}$, 加热时间由 0 h 延长至 4 h 时, PT-Se-CQDs 的荧光强度随之增大(灵敏度由 8 降低至 2); 进一步延长加热时间至 8~10 h, PT-Se-CQDs 荧光强度增大; 当反应时间延长至 12 h, PT-Se-CQDs 荧光强度变化不明显。此结果说明, 当碳源(V_C)含量固定时, 适当延长反应时间, 有利于其碳化、裂解, 提高 CQDs 产率, 提高其荧光强度。但加热时间过长, 碳源消耗接近完全, 其荧光强度不再增强^[28]。综上结果, 在普洱茶-纳米硒制备时, 设置水浴加热温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 、加热时间 10 h, 经 4 $^{\circ}\text{C}$ 、6000 r/min 离心 10 min, 可制备得到荧光强度高的 PT-Se-CQDs(上清), 同时还可制备得到单质硒(沉淀)。

2.2 普洱茶-硒掺杂碳量子点和单质硒的表征

在同时制备了 PT-Se-CQDs 和单质硒的基础上, 本研究进而采用 TEM、XPS 表征 PT-Se-CQDs 形态形貌、表面元素组成和价态等基本特性; 采用 UV-Vis 吸收光谱和荧光光谱等表征其光学特性; 采用 XRD 表征单质硒的晶型结构。

2.2.1 普洱茶-硒掺杂碳量子点和单质硒的基本特性

PT-Se-CQDs 的形貌结构如图 3 所示。通过 TEM 观察, 其为类球形纳米颗粒, 平均直径为 3.1 nm, 表明本方法制备得到了具有量子尺寸的 PT-Se-CQDs。经 XPS 测试可知(图 4), PT-Se-CQDs 的全谱扫描中出现 O1s、C1s 和 Se3d 的 XPS 特征峰(图 4a), 表明其含有 O、C、Se 元素。根据图 4b 的 C1s 分峰拟合图谱可知, 在 288.2、286.7、285.3 及 283.8 eV 处分别出现 C=O、C-O、C-Se 及 C-C/C=C 键的特征峰^[29],

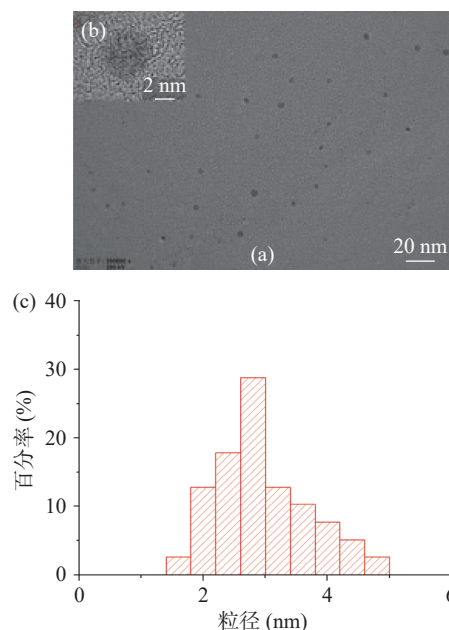


图 3 PT-Se-CQDs 透射电镜扫描图

Fig.3 TEM image of PT-Se-CQDs

注: a: 200000 倍放大的 PT-Se-CQDs 形貌; b: 1500000 倍放大的 PT-Se-CQDs 形貌; c: 粒径分布图。

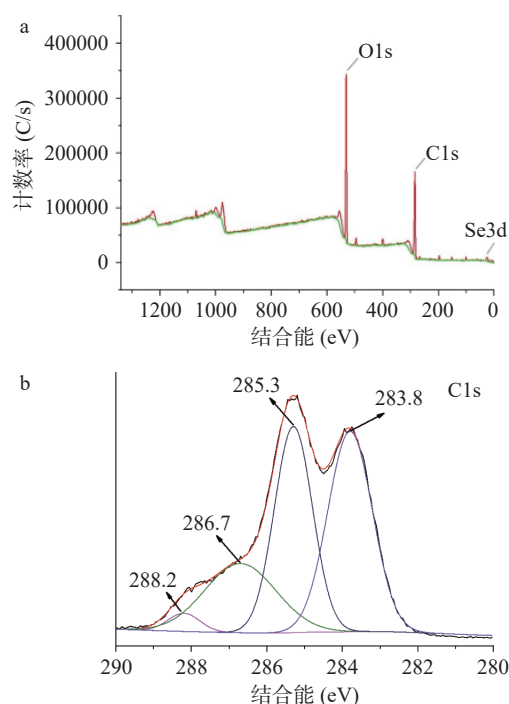


图4 PT-Se-CQDs的XPS全谱图(a)和C1s高分辨图(b)
Fig.4 XPS full-spectrum (a) and C1s high-resolution spectrum (b) of PT-Se-CQDs

表明普洱茶-硒原子成功掺杂CQDs。图5的PT-Se-CQDs和单质硒的XRD图谱表明,PT-Se-CQDs在约 25° 处显示一个范围较宽的衍射峰(图5a),这主要归因于存在的石墨(002)晶面,表明此条件下合成的PT-Se-CQDs由无序碳排列组成^[30]。对比三方晶系 t -Se的JCPDS: 06-0362卡片可知,制备得到的单质硒为三方晶系 t -Se^[31]。

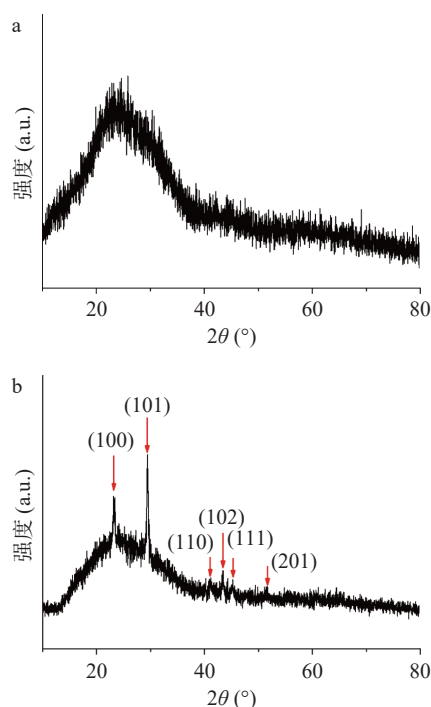


图5 PT-Se-CQDs(a)及单质硒(b)的XRD图
Fig.5 XRD spectrum of PT-Se-CQDs (a) and elemental selenium (b)

2.2.2 普洱茶-硒掺杂碳量子点的光学特性 采用UV-Vis吸收光谱和荧光光谱分析PT-Se-CQDs的光学特性。如图6a所示,PT-Se-CQDs的吸收光谱主要集中在紫外光区域,在263 nm波长处具有特征吸收峰,主要归因为碳核里C=C的 π - π^* 跃迁^[32]。图6b荧光光谱图表明,PT-Se-CQDs的最大激发波长为380 nm,最大发射波长为450 nm,在365 nm紫外光照射下发蓝色荧光(图6c内嵌图)。以硫酸奎宁作为参比,根据公式(1)计算可知,PT-Se-CQDs的量子产率为3.41%。对比相同反应条件下未掺杂CQDs的荧光光谱的LM和荧光强度值可知,普洱茶-硒原子掺杂CQDs的LM降低、荧光强度值增大(图7),表明普洱茶-硒原子的掺杂提高了CQDs的荧光强度。

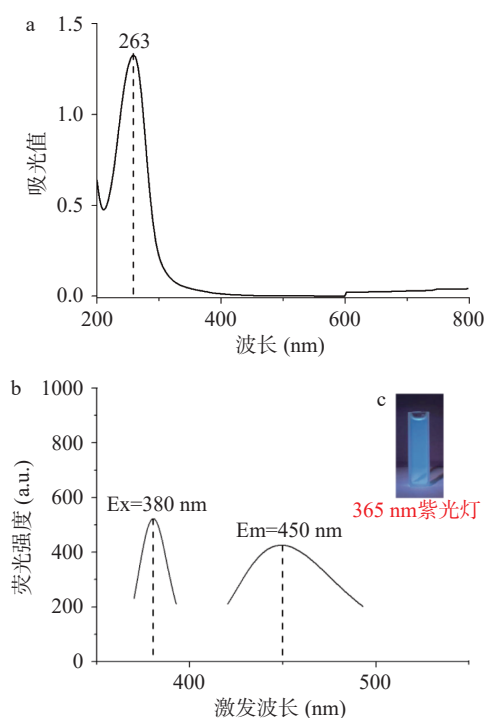


图6 PT-Se-CQDs紫外-可见吸收光谱图(a)、荧光光谱图(b)和荧光发光图(c)

Fig.6 Ultraviolet-visible spectra (a), fluorescence spectrum (b) and 365 nm illumination under violet light (c) of PT-Se-CQDs

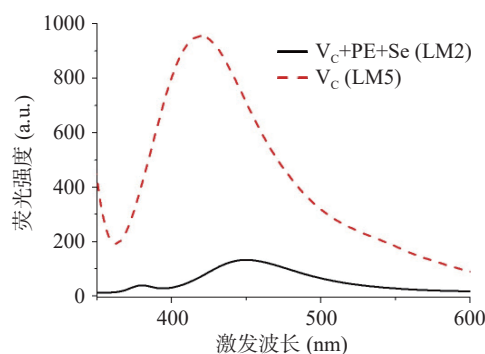


图7 CQDs和PT-Se-CQDs的荧光光谱图

Fig.7 Fluorescence spectrum of CQDs and PT-Se-CQDs

2.3 普洱茶-硒掺杂碳量子点检测金属离子

为研究PT-Se-CQDs作为荧光探针,应用于检

测金属离子的可行性,本研究探究了 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等 14 种金属离子对 PT-Se-CQDs 荧光强度的影响,结果如图 8 所示。在这 14 种金属离子中,仅 Fe^{3+} 明显猝灭 PT-Se-CQDs 的荧光,分析其可能是由于 Fe^{3+} 与 CQDs 表面官能团发生螯合作用,导致其荧光发生淬灭^[33]。

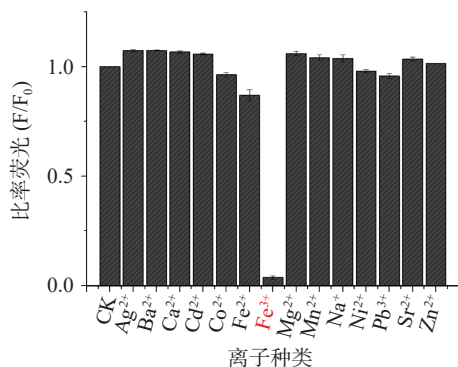


图 8 添加不同种类金属离子后 PT-Se-CQDs 的比率荧光

Fig.8 Ratio of fluorescence of PT-Se-CQDs with or without the addition of metal ions

根据上述实验结果,进一步分析 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 等 13 种金属离子(0.5 mmol/L)对 Fe^{3+} (0.05 mmol/L)猝灭 PT-Se-CQDs 荧光强度的影响,结果如图 9 所示。在高于 Fe^{3+} 浓度 10 倍的 13 种金属离子分别存在下, Fe^{3+} 作用于 PT-Se-CQDs 后,除 Fe^{2+} 的比率荧光降低到 0.6(F/F_0)外,其余金属离子的荧光强度无显著变化,推测其可能是由于水体系中的 Fe^{2+} 不稳定,可被部分氧化成 Fe^{3+} ,从而猝灭 PT-Se-CQDs 的荧光所致^[34]。此结果说明 PT-Se-CQDs 对 Fe^{3+} 具有较强的离子选择性。

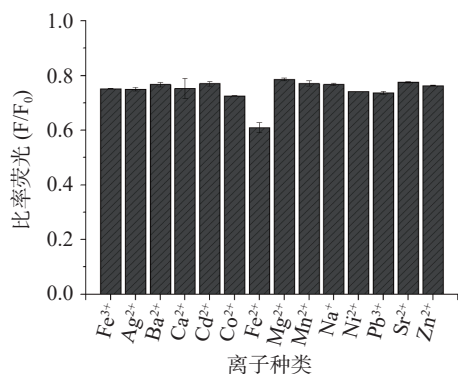


图 9 不同金属离子与 Fe^{3+} 作用于 PT-Se-CQDs 后的比率荧光

Fig.9 Ratio fluorescence of PT-Se-CQDs treated by Fe^{3+} in the presence of different metal ions

2.4 普洱茶-硒掺杂碳量子点对 Fe^{3+} 的检测

在上述实验基础上,为实现 Fe^{3+} 的定量检测,建立 Fe^{3+} 快速检测方法,本研究测定了 0~300 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内, Fe^{3+} 作用 PT-Se-CQDs 荧光探针 2 min

后,其荧光光谱及荧光强度值,结果如图 10 所示。 Fe^{3+} 浓度在 0~300 $\mu\text{mol/L}$ 范围内,PT-Se-CQDs 荧光强度随 Fe^{3+} 浓度的增加而降低(图 10a),其比率荧光与 Fe^{3+} 浓度呈现良好的线性相关,0~50 $\mu\text{mol/L}$ 的线性方程为 $y=-0.0026x+1.0011$, $R^2=0.9965$; 50~300 $\mu\text{mol/L}$ 的线性方程为 $y=-0.0029x+1.0151$, $R^2=0.9958$ 。根据线性拟合方程 $y=-0.0029x+1.0151$ ($R^2=0.9958$) 计算得到检出限为 0.2621 $\mu\text{mol/L}$, 均达到现行有效的 GB 5749-2006 及 2023.4.1 即将实施的 GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准中规定的 Fe^{3+} 水平限值 0.3 mg/L (5.36 $\mu\text{mol/L}$) 的检测要求^[35]。

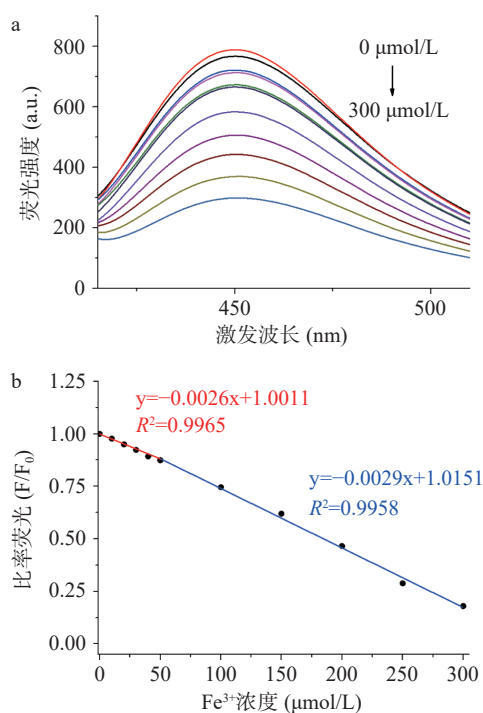


图 10 PT-Se-CQDs 荧光强度随 Fe^{3+} 浓度变化的荧光光谱图 (a) 及线性关系图 (b)

Fig.10 Fluorescence spectrogram (a) of PT-Se-CQDs and the linear relationship diagram (b) between the fluorescence intensity of PT-Se-CQDs and the Fe^{3+} concentration

从表 1 可见,PT-Se-CQDs 荧光探针与未进行掺杂的鞣花酸探针相比,虽检出限较高,但检测范围却比其宽广;与 SiQDs 及 CuNCs 相比,检出限和检测范围均优于这两类探针;与 N-CQDs 相比,PT-Se-CQDs 荧光探针检测 Fe^{3+} 的范围虽略窄,但检出限更低。

表 1 不同荧光探针对于 Fe^{3+} 的检测性能比较

Table 1 Comparison of detection performance of Fe^{3+} by different fluorescence probes

荧光探针	检测范围($\mu\text{mol/L}$)	检出限($\mu\text{mol/L}$)	参考文献
鞣花酸	0.08~1.10	0.0630	冯焕然等 ^[36]
SiQDs	2.50~250.00	0.6760	余佩林等 ^[37]
CuNCs	0~50.00	0.6900	Sabarinathan等 ^[38]
N-CQDs	0~400.00	9.2500	蒋云霞等 ^[39]
PT-Se-CQDs	0~300.00	0.2621	本研究

2.5 普洱茶-硒掺杂碳量子点对 Fe^{3+} 荧光检测的作用机制

PT-Se-CQDs 荧光探针检测 Fe^{3+} 具有高选择性和高灵敏度。为深入分析 PT-Se-CQDs 对 Fe^{3+} 荧光检测的作用机制,本研究测定了 0~200 $\mu\text{mol/L}$ 的 Fe^{3+} 在 21、31、41 $^{\circ}\text{C}$ 下猝灭 PT-Se-CQDs 的荧光强度,根据斯特恩-沃尔默方程计算猝灭常数,分析其荧光猝灭类型,结果如图 11 所示。在 21、31、41 $^{\circ}\text{C}$ 反应温度下,不同浓度 Fe^{3+} 与 PT-Se-CQDs 的荧光强度遵循斯特恩-沃尔默方程,经计算发现,随反应温度升高,荧光猝灭常数 K_{sv} 减小,呈反比变化(表 2)。王靖蕊等^[40] 以半乳甘露聚糖与人血清白蛋白的研究证明,其内源性荧光猝灭常数随温度的升高而减小,呈反比变化,即为荧光静态猝灭。综合这些研究结果可知,本研究的 Fe^{3+} 与 PT-Se-CQDs 的荧光猝灭类型亦为静态猝灭。

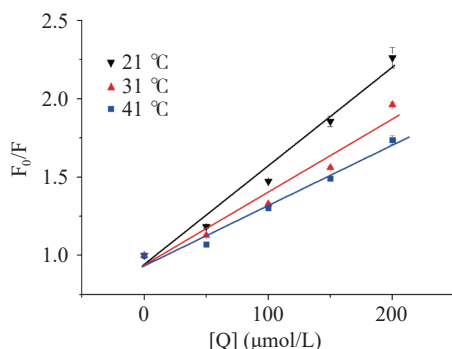


图 11 不同温度下 Fe^{3+} 和 PT-Se-CQDs 相互作用的斯特恩-沃尔默图

Fig.11 Stern-Volmer plots for the quenching of Fe^{3+} by PT-Se-CQDs at different temperatures

表 2 Fe^{3+} 与 PT-Se-CQDs 在不同温度下相互作用的猝灭常数 K_{sv}

Table 2 Quenching constants K_{sv} for the interaction of Fe^{3+} by PT-Se-CQDs at different temperatures

温度($^{\circ}\text{C}$)	$K_{\text{sv}} \cdot 10^3 (\text{L/mol})$	R^2
21	6.3928 \pm 0.8423	0.9795
31	4.7116 \pm 0.7454	0.9569
41	3.7915 \pm 0.5856	0.9754

2.6 矿泉水和纯净水样品中 Fe^{3+} 的检测

为进一步评估该检测方法的准确性和实用性,本研究以 PT-Se-CQDs 为荧光探针,检测纯净水及矿泉水样品中 Fe^{3+} 含量,通过加标 10、100 $\mu\text{mol/L}$ 的 Fe^{3+} ,测定其回收率,结果如表 3 所示,结合 Fe^{3+} 添加值为 0 时,PT-Se-CQDs 的荧光强度计算得出,纯净水中 Fe^{3+} 浓度为 0,加标回收率范围为 90.93%~104.56%,RSD 小于 8.15%。矿泉水中 Fe^{3+} 浓度为 4.24 \pm 2.66 $\mu\text{mol/L}$,加标回收率为 84.53%~113.90%,RSD 小于 4.00%,表明该检测方法满足分析要求,可实现对实际样品中 Fe^{3+} 的定量、快速检测。

表 3 PT-Se-CQDs 对实际样品中 Fe^{3+} 的检测能力
Table 3 The detection ability of PT-Se-CQDs in the detection of Fe^{3+} in real samples

样品	添加值($\mu\text{mol/L}$)	检出值($\mu\text{mol/L}$)	回收率(%)	RSD(%)
纯净水	10	10.46	104.56	8.15
	100	90.93	90.93	3.28
矿泉水	10	11.39	113.90	4.00
	100	84.53	84.53	1.14

3 结论

本研究基于普洱茶-纳米硒制备的前期研究基础得出如下结论:以普洱茶水提取物稳定分散的普洱茶-硒原子为掺杂原子,以过量的维生素 C(V_C)作为还原剂和碳源,在水浴加热温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 、加热时间为 10 h 条件下,同时制备得到 PT-Se-CQDs 和三方晶系 $t\text{-Se}$;PT-Se-CQDs 和单质硒的基本特性和光学特性表征确定,所制备的 PT-Se-CQDs 呈类球形结构、平均直径为 3.1 nm、荧光量子产率为 3.41%,普洱茶-硒掺杂提高了 CQDs 的荧光强度;基于 Fe^{3+} 显著猝灭 PT-Se-CQDs 荧光的特性,成功构建了高选择性和灵敏度的 Fe^{3+} 检测荧光传感器,建立了 Fe^{3+} 快速检测方法,检测范围为 0~300 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 0.2621 $\mu\text{mol/L}$,其猝灭机理符合静态结合猝灭;以此方法检测纯净水和矿泉水等实际样品中的 Fe^{3+} ,回收率高达 90.93%~104.56% 和 84.53%~113.90%,RSD 小于 8.15% 和 4.00%,该方法达到生活饮用水 Fe^{3+} 卫生检测要求,具有积极的应用前景。

参考文献

- [1] 张绮彤,刘天行,王宇.小身材大光芒-碳量子点的荧光应用[J].大学化学,2021,36(10):165-169. [ZHANG Q T, LIU T X, WANG Y. Small body, big light: Applications of carbon quantum dots[J]. University of Chemistry, 2021, 36(10): 165-169.]
- [2] CHUANG C, CHEN Y, KANG C, et al. Toxic or not toxic, that is the carbon quantum dot's question: A comprehensive evaluation with zebrafish embryo, eleutheroembryo and adult models[J]. Polymers, 2021, 13(10): 1598-1598.
- [3] CHEN C C, FAN T. Study on carbon quantum dots/ BiFeO_3 heterostructures and their enhanced photocatalytic activities under visible light irradiation[J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2017, 28(14): 10019-10027.
- [4] 刘文,李婷婷,张冰,等.基于绿色天然物质合成荧光碳点及其性质和应用综述[J].材料导报,2019,33(3):402-409. [LIU W, LI T T, ZHANG B, et al. Properties and applications of fluorescent carbon dots prepared by green natural substances: A review[J]. Materials Reports, 2019, 33(3): 402-409.]
- [5] 徐韶梅.新型荧光碳量子点材料的合成及其在生物传感和细胞成像中的应用[D].长春:吉林大学,2021. [XU S M. Synthesis and application of novel fluorescent carbon quantum dots in biosensing and cellular imaging[D]. Changchun: Jilin University, 2021.]
- [6] 张劲松,高学云,黄镇,等.活性红色单质硒的制备方法[P].安徽:CN1059638C,2000-12-20. [ZHANG J S, GAO X Y,

- HUANG Z, et al. Preparation method of active red elemental selenium[P]. Anhui: CN1059638C, 2000-12-20.]
- [7] 王亮, 单安山. 纳米硒在动物营养中的研究进展[J]. 中国畜牧兽医, 2011, 38(4): 38-42. [WANG L, SHAN A S. Recent advances of nano-selenium animal nutrition[J]. China Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 2011, 38(4): 38-42.]
- [8] TANG X Y, YU S J, GUO X M, et al. Betacyanins functionalized selenium nanoparticles inhibit HepG2 cells growth via mitochondria-mediated pathway[J]. *Journal of Functional Foods*, 2021, 78: 104359.
- [9] LUO L B, JIE J S, CHEN Z H, et al. Photoconductive properties of selenium nanowire photodetectors[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2009, 9(11): 6292-6298.
- [10] LUO B, YANG H, ZHUO B, et al. Facile synthesis of luffa sponge activated carbon fiber based carbon quantum dots with green fluorescence and their application in Cr (VI) determination[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(10): 5540-5547.
- [11] 王晞. 两种碳点的微波法合成及其性质[D]. 武汉: 武汉大学, 2019. [WANG X. Microwave-assisted synthesis of two kinds of carbon dots and their properties[D]. Wuhan: Wuhan University, 2019.]
- [12] GUO Z, LIU X, YU H, et al. Continuous response fluorescence sensor for three small molecules based on nitrogen-doped carbon quantum dots from prunus lannesiana and their logic gate operation[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2021, 257: 119774.
- [13] 郭涛. 氮掺杂碳量子点的制备及表面活性应用[D]. 太原: 太原理工大学, 2021. [GUO T. Preparation and surface activity application of nitrogen-doped carbon quantum dots[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021.]
- [14] WANG C J, WANG Y B, SHI H X, et al. A strong blue fluorescent nanoprobe for highly sensitive and selective detection of mercury (II) based on sulfur doped carbon quantum dots[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2019, 232: 145-151.
- [15] 司晓晶, 邓卢辰, 徐鑫, 等. 香兰素的铜掺杂碳量子点的荧光法检测[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(7): 280-285. [SI X J, DENG L C, XU X, et al. Fluorescence detection of vanillin by copper doped carbon quantum dots[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(7): 280-285.]
- [16] LI R R, ZHU Z K, PAN P, et al. One-step synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots for paper-based electrochemiluminescence detection of Cu^{2+} ions[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 174: 107057.
- [17] CHIKKILI V R, GOPI K, SELVARAJ P, et al. Phosphorous doped carbon quantum dots as an efficient solid state electrochemiluminescence platform for highly sensitive turn-on detection of Cu^{2+} ions[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 331: 135391.
- [18] JING X, WU J, WANG H H, et al. Application of deep eutectic solvent-based extraction coupled with an S-CQD fluorescent sensor for the determination of pirimicarb in cereals[J]. *Food Chemistry*, 2022, 370: 1313360.
- [19] CHAUHAN P, CHAUDHARY S. One step production of Se doped carbon dots for rapid sensing of tetracycline in real water sample[J]. *Optical Materials*, 2021, 121: 111638.
- [20] LI F, LI T, SUN C, et al. Selenium-doped carbon quantum dots for free-radical scavenging[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(33): 10042-10046.
- [21] HUANG G, LIN Y, ZHANG L, et al. Synthesis of sulfur-selenium doped carbon quantum dots for biological imaging and scavenging reactive oxygen species[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 19651.
- [22] 叶锡光. 茶-纳米硒构建、表征及其应用研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2018. [YE X G. Construction, characterization and application of tea nano-selenium stabled by tea nano-aggregates[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2018.]
- [23] 穆静静. 茶多糖—纳米硒构建、表征及抗癌特性研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2019. [MU J J. Construction, characterization and anticancer properties of tea polysaccharide-nano-selenium[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2019.]
- [24] 林晓蓉, 黄欣琪, 李斌, 等. 利用茶褐素制备纳米硒的方法及制备而成的纳米硒[P]. 广东: CN109941976A, 2019-06-28. [LIN X R, HUANG X Q, LI B, et al. Method for preparing nano-selenium by theacin and the nano-selenium prepared [P]. Guangdong: CN109941976A, 2019-06-28.]
- [25] 张建华. 不同形貌和粒度纳米硒的制备及其相变热力学性质的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018. [ZHANG J H. Researches into preparation of nano-Se with different morphologies and sizes and its thermodynamics properties transitions[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.]
- [26] 李家耀, 韩维杰, 杨周平, 等. 土豆基碳量子点的制备、Mn 掺杂及在 Ag^+ 检测中的应用[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(11): 2093-2102. [LI J Y, HAN W J, YANG Z P, et al. Synthesis of potato-based carbon quantum dots, Mn doping and their application in Ag^+ detection[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, 50(11): 2093-2102.]
- [27] 赵鸿宾, 冷天翠, 刘晓梦, 等. 微波法制备猕猴桃生物碳点及应用于金银花中 Fe^{3+} 的检测[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(3): 246-253. [ZHAO H B, LENG T C, LIU X M, et al. Preparation of kiwifruit biomass carbon dots by microwave method and application of Fe^+ detection in honeysuckle[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(3): 246-253.]
- [28] 杨继亮, 蒋倩倩, 岳贤田. 高荧光量子产率掺氮碳量子点的制备及表征[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(12): 133-136. [YANG J L, JIANG Q Q, YUE X T. Preparation and characterization of highly photoluminescent quantum yield N-CQDs[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(12): 133-136.]
- [29] 黄国杰. 硫硒掺杂碳量子点的合成及其应用的探究[D]. 广州: 广东药科大学, 2020. [HUANG G J. Study on synthesis and application of sulfur-selenium doped carbon quantum dots[D]. Guangzhou: Guangdong Pharmaceutical University, 2020.]
- [30] VYAS Y, CHUNDAWAT P, DHARMENDRA, et al. Green and facile synthesis of luminescent CQDs from pomegranate peels and its utilization in the degradation of azure b and amido black 10b by decorating it on CuO nanorods[J]. *Chemistry Select*, 2021, 6(33): 8566-8580.
- [31] 牛一凡, 杨赢, 杨文韬. 水热法合成一维硒纳米材料及其力

- 学性能分析[J]. 无机化学学报, 2016, 32(12): 2129–2135. [NIU Y F, YANG Y, YANG W T. Hydrothermal synthesis and nanomechanical performance of one-dimensional selenium nanostructures[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 32(12): 2129–2135.]
- [32] HOLA K, SUDOLSKA M, KALYTCHUK S, et al. Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(12): 12402–12410.
- [33] GAO X, ZHOU X, MA Y, et al. Facile and cost-effective preparation of carbon quantum dots for Fe^{3+} ion and ascorbic acid detection in living cells based on the "on-off-on" fluorescence principle[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 469: 911–916.
- [34] 刘昌岭, 朱志刚, 贺行良, 等. 重铬酸钾氧化-硫酸亚铁滴定法快速测定海洋沉积物中有机碳[J]. *岩矿测试*, 2007(3): 205–208. [LIU C L, ZHU Z G, HE X L, et al. Rapid determination of organic carbon in marine sediment samples by potassium dichromate oxidation-ferrous sulphate titrimetry[J]. *Rock And Mineral Analysis*, 2007(3): 205–208.]
- [35] 中国国家标准化管理委员会. GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 2006. [Standardization Administration of China. GB 5749-2006 Standards for drinking water quality[S]. 2006.]
- [36] 冯焕然, 赖家平, 孙慧, 等. 以鞣花酸为荧光探针的水体中二/三价铁离子的检测[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(5): 581–585. [FENG H R, LAI J P, SUN H, et al. Detection of ferrous/ferric ions in aqueous phase using ellagic acid as fluorescent probe[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2019, 38(5): 581–585.]
- [37] 余佩林, 陈磊, 刘军, 等. 具有荧光特性的硅量子点合成及在铁离子检测中应用[J]. *西南民族大学学报(自然科学版)*, 2021, 47(2): 149–153. [YU P L, CHEN L, LIU J, et al. Highly fluorescent silicon quantum dots: Synthesis and application in ferric ions detection[J]. *Journal of Southwest Minzu University (Natural Science Edition)*, 2021, 47(2): 149–153.]
- [38] SABARINATHAN D, SHARMA A S, AGYEKU A A, et al. *Thunnus albacares* protein-mediated synthesis of water-soluble copper nanoclusters as sensitive fluorescent probe for Ferric ion detection[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1254: 132333.
- [39] 蒋云霞, 李艳, 刘柏松, 等. 一步合成氮掺杂的碳量子点并用于对 Fe^{3+} 的检测[J]. *化工技术与开发*, 2020, 49(11): 10–14. [JIANG Y X, LI Y, LIU B S, et al. One-step synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots for Fe^{3+} detection[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2020, 49(11): 10–14.]
- [40] 王靖蕊, 彭佳敏, 代成, 等. 基于光谱和分子模拟研究半乳甘露聚糖和人血清白蛋白的相互作用[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(2): 42–49. [WANG J R, PENG J M, DAI C, et al. Study on the interaction mechanism between galactomannan and human serum albumin by spectroscopy and molecular docking[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(2): 42–49.]