

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 Weiying, 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 Weiyi, 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 °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+} 的检出限低至 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 Weiyi, 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、茶叶深精加工, 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)是一类粒径小于激发波长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 $t\text{-Se}$ 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 $t\text{-Se}$ ^[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; HITACHIU-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 Na₂SeO₃ 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 ℃、6000 r/min 离心 10 min,分别收集上清和沉淀,上清液过 0.22 μm 聚醚砜(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 ℃ 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 ℃,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 ℃ 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 针,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 HITACHIU-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]。

$$\Phi_x = \Phi_s \times \frac{I_x}{I_s} \times \frac{A_s}{A_x} \times \frac{(\eta_x)^2}{(\eta_s)^2} \quad \text{式 (1)}$$

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; η : 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、Mg Cl₂、NiCl₂、BaCl₂、CoCl₂、CdCl₂、SrCl₂、ZnCl₂、Fe Cl₃、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 μmol/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 μmol/L, 充分混匀后, 将混合溶液分别于 21、31、41 ℃ 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加标 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。

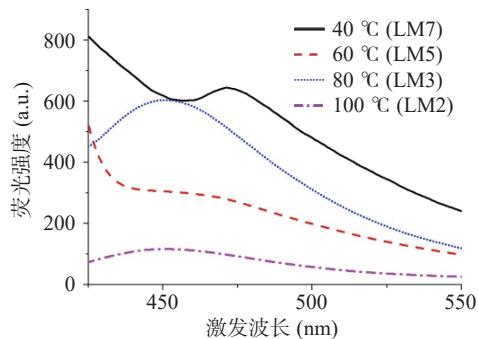


图 1 不同加热温度下普洱茶-硒掺杂碳量子点的荧光光谱

Fig.1 Fluorescence spectra of Pu-erh tea nano-selenium doped carbon quantum dots at different reaction temperatures

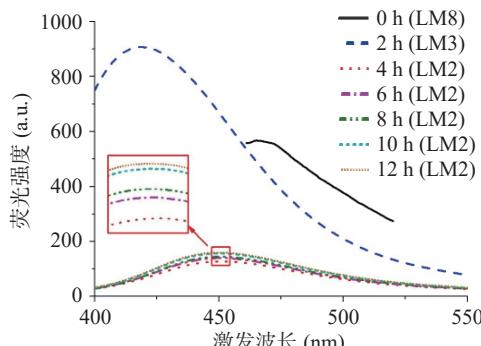


图 2 不同加热时间下普洱茶-硒掺杂碳量子点的荧光光谱

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],

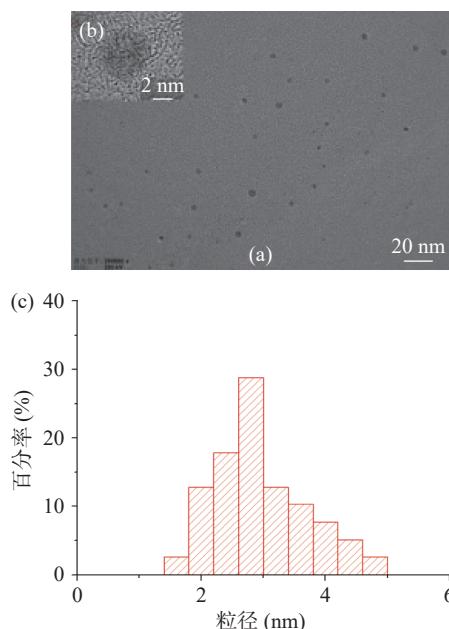


图 3 PT-Se-CQDs 透射电镜扫描图

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。

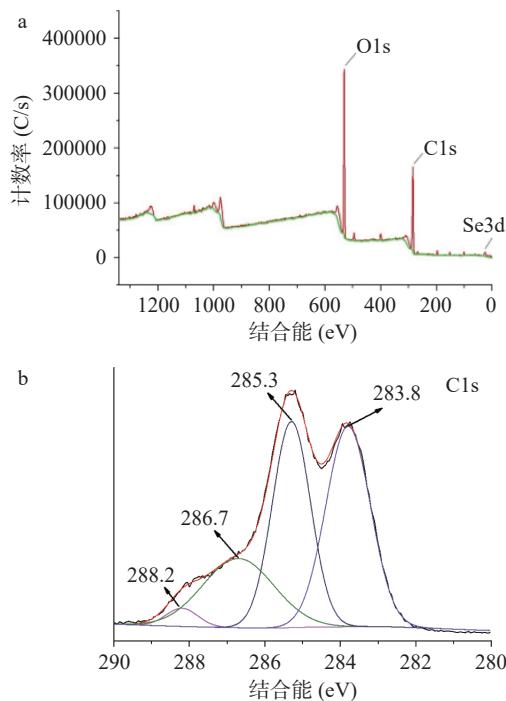


图4 PT-Se-CQDs的XPS全谱图(a)和C1s高分辨图(b)
Fig.4 XPS full-spectrum (a) and C1s high-resolution spectrum (b) of PT-Se-CQDs

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]。

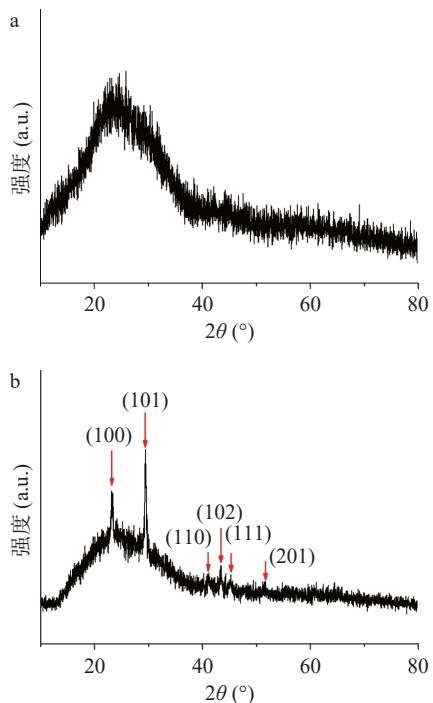


图5 PT-Se-CQDs(a)及单质硒(b)的XRD图
Fig.5 XRD spectrum of PT-Se-CQDs (a) and elemental selenium (b)

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。

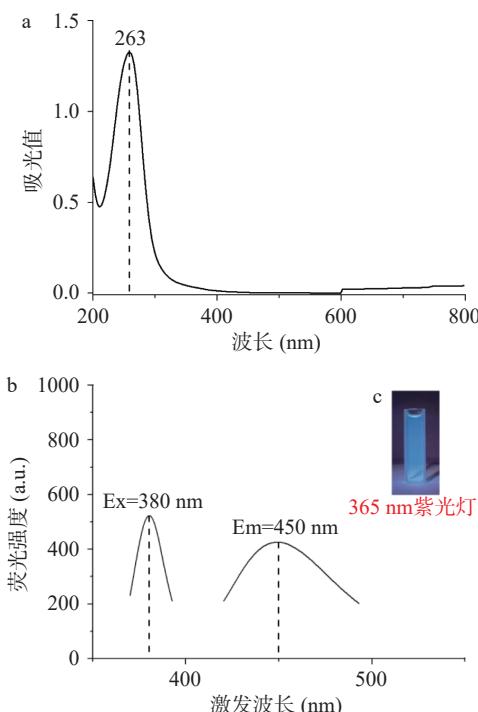


图6 PT-Se-CQDs紫外-可见吸收光谱图(a)、荧光光谱图(b)和荧光发光图(c)
Fig.6 Ultraviolet-visible spectra (a), fluorescence spectrum (b) and 365 nm illumination under violet light (c) of PT-Se-CQDs

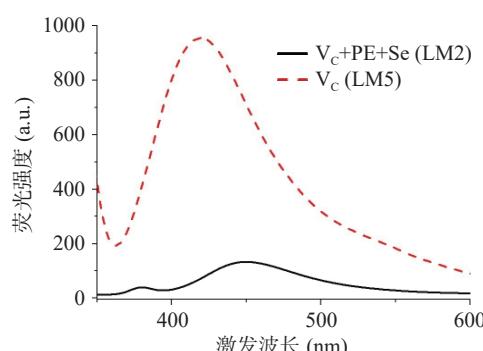


图7 CQDs和PT-Se-CQDs的荧光光谱图
Fig.7 Fluorescence spectrum of CQDs and PT-Se-CQDs

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 表面官能团发生鳌合作用, 导致其荧光发生猝灭^[33]。

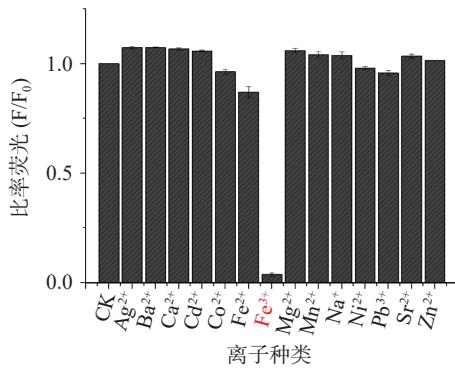


图 8 添加不同种类金属离子后 PT-Se-CQDs 的比率荧光

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) 猥灭 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。

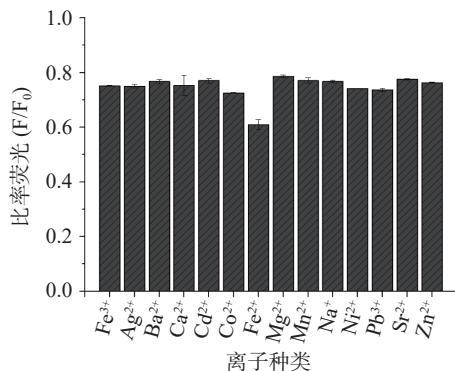


图 9 不同金属离子与 Fe^{3+} 作用于 PT-Se-CQDs 后的比率荧光

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]。

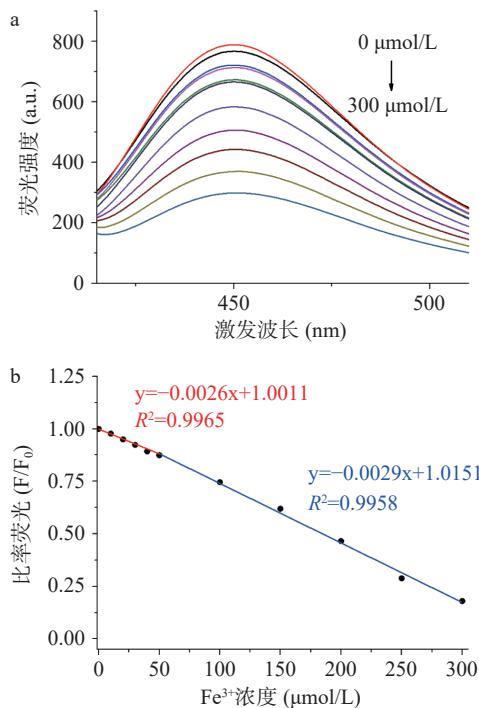


图 10 PT-Se-CQDs 荧光强度随 Fe^{3+} 浓度变化的荧光光谱图 (a) 及线性关系图(b)

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 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。

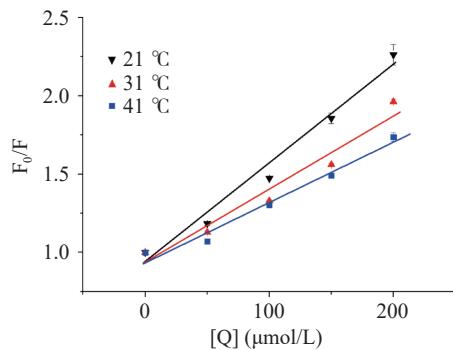


图 11 不同温度下 Fe^{3+} 和 PT-Se-CQDs 相互作用的斯特恩-沃尔默图

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 ± 0.8423	0.9795
31	4.7116 ± 0.7454	0.9569
41	3.7915 ± 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 -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 biosensoring 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] 张建花. 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质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^{3+} 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 azore b and amido black 10b by decorating it on CuO nanorods [J]. *Chemistry Select*, 2021, 6(33): 8566-8580.
- [31] 牛一凡, 杨瀛, 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 nanosstructures [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 32(12): 2129–2135.]
- [32] HOLA K, SUDOLSKA M, KALYTCZUK 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. 一步合成氯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] 王婧蕊, 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.]