

功能材料

碳点荧光探针的合成及其对芦丁含量的检测

丁志杰, 程禄军, 魏居孟*, 柏雷, 熊江浩, 胡祥辉

(安徽科技学院 化学与材料工程学院, 安徽 蚌埠 233000)

摘要: 以新鲜银杏叶为碳源, 采用水热法制备出水溶性好、稳定性高的银杏叶碳点 (CDs)。通过 TEM、FTIR、XRD、UV-Vis 和荧光光谱表征了银杏叶 CDs 的结构及光学特征。基于芦丁对 CDs 荧光的猝灭现象, 构建了高选择性与高灵敏度的荧光探针测试芦丁含量。结果表明, 10~80 $\mu\text{mol/L}$ 的芦丁与 CDs 的荧光猝灭程度之间呈现良好的线性关系, 线性相关系数 R^2 为 0.9995, 检测限为 1.5 $\mu\text{mol/L}$ 。另以柠檬酸为碳源, 制备了柠檬酸 CDs, 其猝灭程度与芦丁在同样的浓度范围内呈线性关系, 线性相关系数 R^2 为 0.9996, 检测限为 1.7 $\mu\text{mol/L}$ 。两种 CDs 荧光探针用于检测槐米中的芦丁含量, 检测结果一致。荧光寿命测试证明, 银杏叶 CDs、柠檬酸 CDs 与芦丁的作用机理分别为动态猝灭和静态猝灭。

关键词: 银杏叶碳点; 柠檬酸碳点; 水热法; 荧光猝灭; 芦丁; 功能材料

中图分类号: O657.3; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 04-0719-07

Synthesis of carbon dots fluorescent probe and its application in determination of rutin content

DING Zhijie, CHENG Lujun, WEI Jumeng*, BAI Lei, XIONG Jianghao, HU Xianghui

(College of Chemical and Materials Engineering, Anhui Science and Technology University, Bengbu 233000, Anhui, China)

Abstract: Fresh ginkgo leaves were used as carbon source to synthesize carbon dots (CDs) with good water solubility and high stability by hydrothermal method. The structure and optical properties of ginkgo leaves CDs were characterized by TEM, FTIR, XRD, UV-Vis and fluorescence spectra. Based on the quenching of CD fluorescence by rutin, a fluorescence probe with high selectivity and sensitivity was constructed to measure the content of rutin. The results showed that there was a good linear relationship between fluorescence quenching degree of CD and rutin from 10 $\mu\text{mol/L}$ to 80 $\mu\text{mol/L}$, the linear correlation coefficient (R^2) was 0.9995, and the detection limit was 1.5 $\mu\text{mol/L}$. Moreover, citric acid CD was synthesized using citric acid as carbon source. Likewise, the fluorescence quenching degree of citric acid CD presented a good linear relationship with rutin concentration in the same range. R^2 was 0.9996 and the detection limit was 1.7 $\mu\text{mol/L}$. These two fluorescent probes were applied to determine rutin in sophora flower bud, and a close result was obtained. The fluorescence lifetime test revealed that the interaction mechanisms of ginkgo leaf CD and citric acid CD with rutin was dynamic quenching and static quenching, respectively.

Key words: ginkgo leaf carbon dots; citric acid carbon dots; hydrothermal method; fluorescence quenching; rutin; functional materials

芦丁 (Rutin) 属多羟基黄酮类化合物, 是一种具有生物活性的天然药物, 可用于预防及治疗“三

高”、脑血栓, 对视网膜出血、紫癜和急性出血性肾炎等疾病也有疗效^[1-3]。除用作药物外, 研究者还基

收稿日期: 2021-09-29; 定用日期: 2021-12-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210995

基金项目: 安徽省自然科学基金青年基金 (1908085QE221); 安徽省高校自然科学研究项目 (KJ2020A0054); 高校优秀青年人才支持计划 (gxyq2021201); 大学生创新创业训练计划 (201910879112)

作者简介: 丁志杰 (1972—), 女, 副教授, E-mail: 569544200@qq.com。联系人: 魏居孟 (1985—), 男, 副教授, E-mail: weijm@ahstu.edu.cn。

于芦丁的强身健体、抗老化作用,开发出“槐米茶”、“芦丁茶”等系列保健茶品。由于芦丁的功效与其含量相关,因此,定量测定芦丁含量在生物制药、现代中药以及养生保健等领域均具有重要意义。

目前,检测芦丁含量的方法有:高效液相色谱法(HPLC)^[4]、高效毛细管电泳法(HPCE)^[5-6]、修饰电极法^[7-8]以及化学发光法等^[9-10]。但这些检测方法存在成本高、操作相对较复杂、样品量大时分析困难等缺点。近年来,碳点(CDs)荧光探针测试方法由于操作简便、选择性和灵敏性高而备受关注^[11-13]。荧光 CDs 是一种单分散的、类球形的零维纳米材料,是碳家族继石墨烯和碳纳米管后出现的一颗新星,具有发光性能优异、化学性质稳定、生物相容性好、制备成本低等特点,在药物传递^[14-15]、生物成像^[16-17]、有机小分子^[18-24]、金属离子^[11,25-27]等的分析检测中应用广泛。如果尝试以自然界广泛存在的绿色原料用于荧光 CDs 的合成将具有广阔的应用前景。

本文拟采用银杏叶和柠檬酸为碳源,通过操作简单的一步水热法来制备银杏叶和柠檬酸两种 CDs 溶液。基于芦丁对其荧光的猝灭,探索猝灭程度与芦丁浓度之间的定量关系,构建 CDs 荧光探针,用于微量芦丁的检测。探索绿色原料取代实验室药品,尤其是环境不友好原料^[28]的可行性,以期开发出芦丁含量测试的普适方法,进一步推进猝灭机制与 CDs 结构之间的关系研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

芦丁,标准品,阿拉丁试剂(上海)有限公司;无水甲醇、无水乙醇等常用试剂,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;实验用水为超纯水。

RF-6000 荧光光谱仪、UV-2700 紫外-可见分光光度计、6100 X 射线衍射仪,日本 Shimadzu 公司;FluoroMax-4P 全稳态瞬态荧光光谱仪,美国 Horiba 公司; Nicolet 380 傅里叶变换红外光谱仪,美国热电公司;JEM-2100F 型透射电子显微镜,日本电子公司。

1.2 CDs 的制备

银杏叶 CDs 的制备:取新鲜银杏叶,清洗晾干剪碎;将 0.04 g 尿素溶于 30 mL 超纯水中,加入 2.0 g 剪碎的银杏叶,180 °C 水热反应 6 h;以 1.0×10^4 r/min 进行离心,取棕黄色上清液,用 0.45 μm 滤膜过滤得银杏叶 CDs 原液,浓度记为 c_{Y0} ,实验中用超纯水稀释一定倍数(n)用作工作液(c_{Y0}/n);取 CDs 原液透析(截留相对分子质量 1000) 24 h 后,冷冻

干燥得固体用于结构表征。

柠檬酸 CDs 的制备参照文献^[26]的方法。将 0.10 g 柠檬酸和 0.07 g 尿素溶于 30 mL 超纯水中,180 °C 下反应 6 h,过滤,得浓度为 c_{N0} 的原液。

1.3 芦丁含量检测标准曲线的建立与 CDs 结构表征

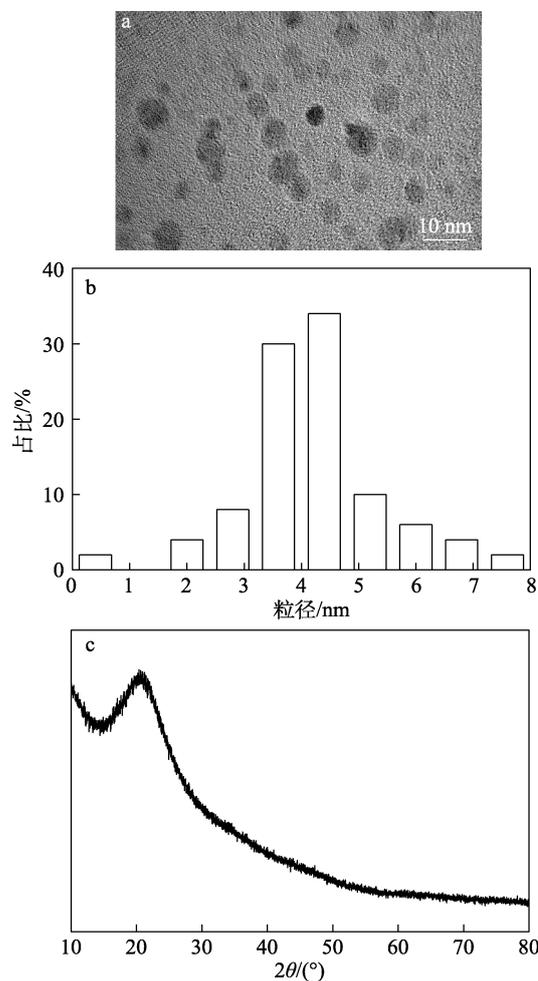
取一定浓度的芦丁与银杏叶 CDs 溶液等体积混合均匀,15 min 后于最大激发波长($\lambda_{\text{ex}}=330$ nm)下扫描荧光发射光谱,激发光带宽和发射光带宽均为 5 nm。分析光谱曲线中最大荧光强度的下降程度(F/F_0)与芦丁浓度(c)之间的关系。

于最大激发波长 $\lambda_{\text{ex}}=310$ nm 处,以同样测试步骤得柠檬酸 CDs 的 F/F_0 与芦丁浓度的关系曲线。采取 Cu K α 射线($\lambda=0.15418$ nm,电压为 40 kV,电流为 30 mA),扫描速度为 20 (°)/min,测得银杏叶 CDs 的 XRD 谱图。采用 KBr 压片法对样品进行 FTIR 测试。在 373 nm 激发波长下测得两种 CDs 荧光寿命,相应最大激发波长下测得绝对荧光量子产率。

2 结果与讨论

2.1 银杏叶 CDs 的形貌和结构表征

对银杏叶 CDs 进行了表征,结果见图 1。



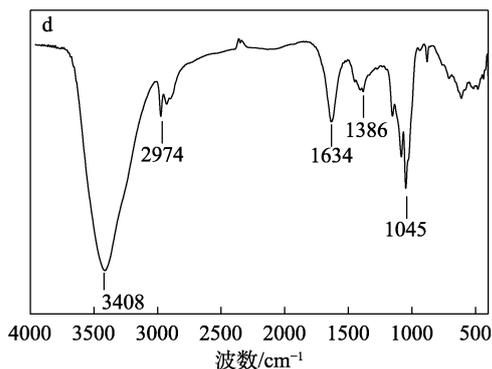


图1 银杏叶 CDs 的 TEM 图 (a)、粒径分布 (b)、XRD 谱图 (c) 及 FTIR 谱图 (d)

Fig. 1 TEM image (a), particle distribution (b), XRD pattern (c) and FTIR spectrum (d) of ginkgo leaf CDs

由图 1a 可见, CDs 为类球形颗粒, 分布较为均匀。由图 1b 可知, 银杏叶 CDs 粒径主要分布在 2.5~6.5 nm 范围内, 平均粒径约 4.2 nm。由图 1c 可见, CDs 粉末在 $2\theta=18^\circ\sim 28^\circ$ 处出现一个较宽的弥散峰, 表明该 CDs 的晶型为无定型碳, 这归因于高度无序的碳颗粒。从图 1d 可知, 3408 cm^{-1} 处归属于 CDs 表面缔合—OH 的伸缩振动吸收峰, 1045 cm^{-1} 处强的吸收峰为伯醇上的 C—O 键的面内弯曲振动, 2974 和 1386 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于=C—H 键的伸缩振动和面内弯曲振动, 1634 cm^{-1} 处的较宽尖峰对应顺式 C=C 键的特征吸收峰。这说明该 CDs 的表面富含羟基、双键等基团, 因此, 具有强荧光性和良好的水溶性。这些证明了 CDs 是以碳核为中心, 表面富含活性基团的纳米粒子。

2.2 银杏叶 CDs 的光学特性

2.2.1 银杏叶 CDs 的荧光特征

变化激发波长, 扫描银杏叶 CDs ($c_{Y0}/30$) 的荧光光谱, 结果如图 2 所示。

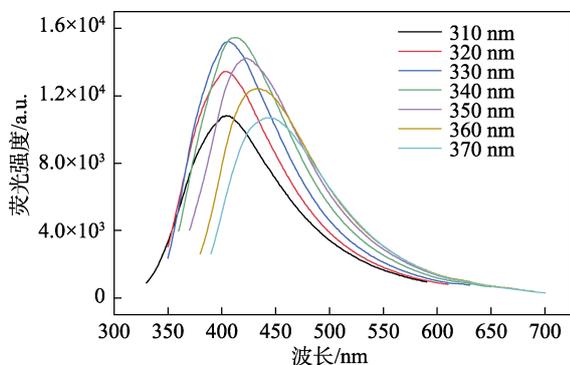


图2 不同激发波长下银杏叶 CDs 的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of ginkgo leaf CDs under different excitation wavelengths

由图 2 可见, CDs 的发射峰位置和强度表现出对激发波长的明显依赖性。当激发波长由 310 nm 增加到 370 nm 时, 发射波长由 402 nm 红移至 445 nm,

荧光强度呈现先升高后下降的趋势, 激发波长为 330 nm 时, 荧光强度达到最大。推测发射依赖激发波长现象的原因为不同尺寸的 CDs 纳米粒子对光的选择性存在差异^[25]。将 CDs 溶液置于氙灯下照射 60 min, 荧光强度几乎没有变化, 表现出良好的抗光漂白性。CDs 溶液在空气和低温下储存 1 年后, 其荧光性质未发生明显变化, 这说明银杏叶 CDs 还具有良好的储存稳定性。实验测得 CDs 的绝对荧光量子产率为 1.90%。

2.2.2 银杏叶 CDs 溶液浓度及 pH 对其荧光强度的影响

考察了 CDs 溶液浓度对荧光强度的影响, 结果如图 3 所示。

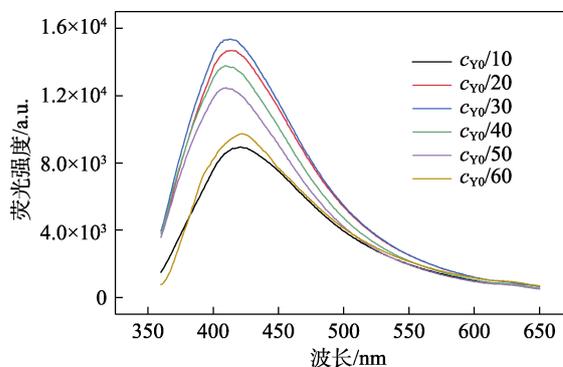


图3 银杏叶 CDs 荧光强度随溶液浓度的变化

Fig. 3 Change of fluorescence intensity of ginkgo leaf CDs with solution concentration

由图 3 可知, CDs 溶液的浓度对其荧光强度存在显著影响, 随着浓度由 $c_{Y0}/10$ 降到 $c_{Y0}/60$ 时, 荧光强度先升高后下降, 当浓度为 $c_{Y0}/30$ 时, 荧光强度最高。这是因为, CDs 浓度大时, 由于自吸收或者不发光二聚体的产生, 从而出现荧光的自猝灭。所以, 选择下降段浓度 ($c_{Y0}/60$) 为工作溶液浓度。

采用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节体系 pH, 考察 pH 对 CDs F/F_0 的影响, 结果如图 4 所示。

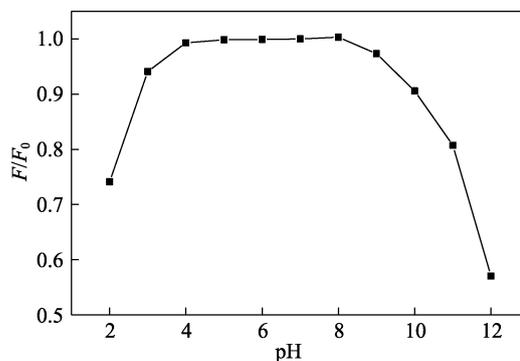


图4 不同 pH 下银杏叶 CDs 的 F/F_0

Fig. 4 F/F_0 of ginkgo leaf CDs at different pH

由图 4 可知, 较强的酸性 ($\text{pH}<2$) 或较强的碱

性 (pH>11) 条件下, CDs 的荧光猝灭现象明显, pH 在 4~8 之间时, F/F_0 基本不变。推测原因为酸性较强时 CDs 表面基团的质子化、碱性较强时的去质子化导致了荧光猝灭作用。

2.2.3 UV-Vis 谱图分析

银杏叶 CDs、芦丁、银杏叶 CDs+芦丁混合液的 UV-Vis 谱图如图 5 所示, 插图为银杏叶 CDs 在不同光照下的对比 (均以超纯水为参照) 照片。由图 5 可知, 日常光照下 CDs 呈黄色, 而在 360 nm 的紫外灯下发出淡蓝色的荧光。银杏叶 CDs 在 270 nm 处出现较强吸收峰, 这是由共轭碳碳双键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所形成的^[25], 芦丁在 256、353 nm 处有吸收, 表现出典型的芳香族的 π 体系吸收。当 CDs 体系中加入芦丁后, CDs+芦丁体系吸收峰的位置均未发生改变, 由此可推测两物质混合后, 没有新物质生成。

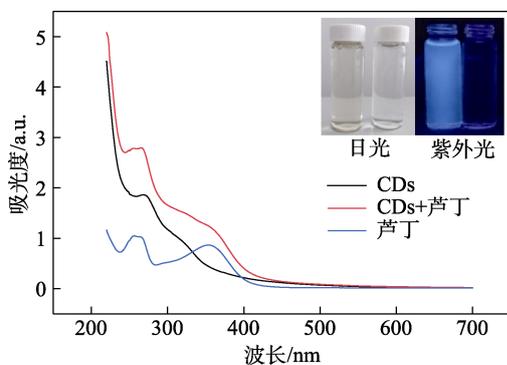
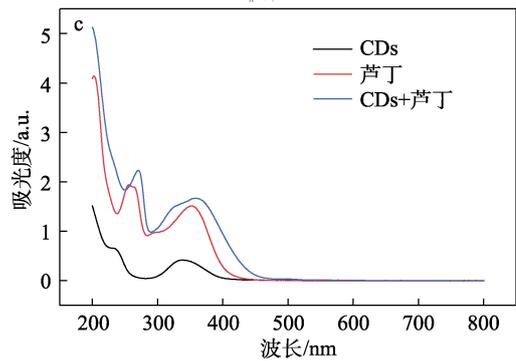
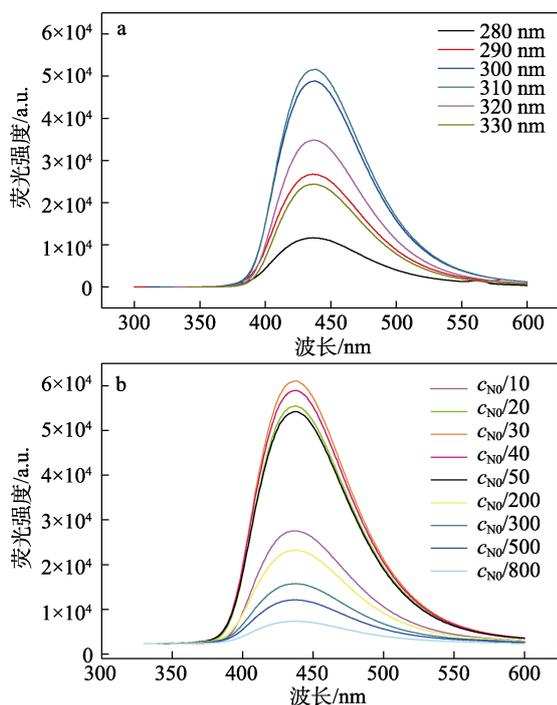


图 5 样品的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 5 UV-Vis adsorption spectra of samples

2.3 柠檬酸 CDs 的光学特性

激发波长、CDs 浓度对 CDs 荧光强度的影响以及样品的 UV-Vis 吸收光谱如图 6 所示。



a—激发波长对柠檬酸 CDs 溶液 ($c_{NO}/50$) 荧光强度的影响; b—柠檬酸 CDs 溶液浓度对荧光强度的影响; c—柠檬酸 CDs、芦丁、柠檬酸 CDs+芦丁混合液的 UV-Vis 吸收光谱

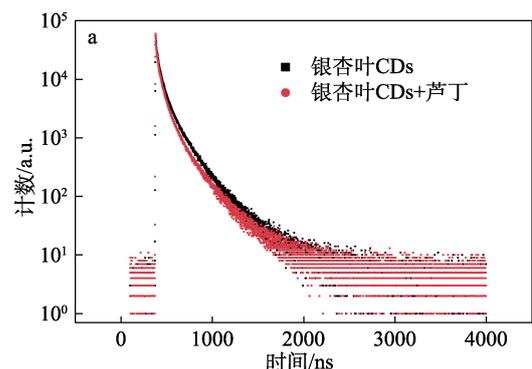
图 6 柠檬酸 CDs 的光学特性

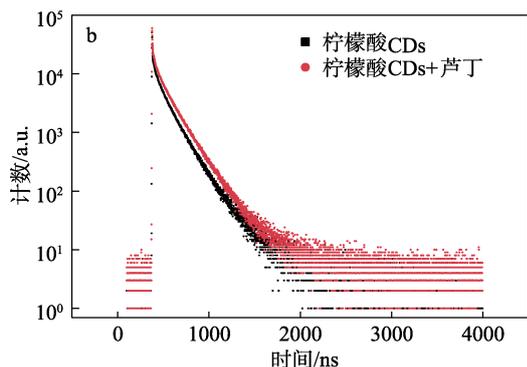
Fig. 6 Optical characteristics of citric acid CDs

由图 6a 可知, 柠檬酸 CDs 发射峰的位置表现出明显的激发波长独立性, 而发射峰强度随着激发波长的红移先升高后下降, 最佳激发波长 λ_{ex} 为 310 nm。由图 6b 可知, 荧光强度随柠檬酸 CDs 浓度的降低先升高后下降, 与银杏叶 CDs 呈相同的变化趋势。由图 6c 可知, 柠檬酸 CDs 在 339 nm 处出现较宽的吸收带, 这是 C=O 键的 $n-\pi^*$ 跃迁产生的, 245 nm 处的弱吸收峰是由于 C=C 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的, 加入芦丁之后, 柠檬酸 CDs+芦丁体系吸收峰的位置发生改变, 由此可推测两物质混合后, 有新物质生成。测得柠檬酸 CDs 的绝对荧光量子产率为 9.45%。

2.4 检测机理的分析

为了进一步探讨荧光猝灭机理, 测试了芦丁加入前后样品的荧光寿命, 结果如图 7 所示。由图 7a 可知, 银杏叶 CDs 的荧光寿命为 1.15 ns, 银杏叶 CDs+芦丁混合液的荧光寿命为 0.74 ns。这是由于 CDs 的激发态分子与芦丁分子间发生碰撞, 导致 CDs 的能量损失, 从而引起荧光强度的下降、荧光寿命的缩短, 结合 UV-Vis 吸收光谱, 未见新物质生成, 推断芦丁与银杏叶 CDs 的作用机制为动态猝灭。由图 7b 可知, 柠檬酸 CDs 的荧光寿命为 0.13 ns, 柠檬酸 CDs+芦丁混合液的荧光寿命为 0.26 ns。推测猝灭原因是芦丁表面富含的活性基团羟基与柠檬酸 CDs 表面含有的羧基结合产生了新物质, 从而减弱了 CDs 的荧光发射^[29], 推测二者作用机制为静态猝灭。





a—芦丁加入前后银杏叶 CDs 荧光寿命的变化;b—芦丁加入前后柠檬酸 CDs 荧光寿命的变化

图 7 芦丁与 CDs 的作用机制分析

Fig. 7 Reaction mechanism analysis between rutin and CDs

2.5 CDs 荧光探针检测芦丁含量

2.5.1 银杏叶 CDs 选择性检测芦丁

选取金属离子 (Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+}) 及有机小分子 [L-半胱氨酸 (L-Cys)、抗坏血酸 (AC)、柠檬酸 (CA)、多巴胺 (DA)、葡萄糖 (Glu)、蔗糖 (Sug) 和芦丁], 验证 CDs 荧光探针的选择性, 各物质猝灭效果如图 8 所示。以 F/F_0 来计算, 体系中各检测物质浓度均为 $50 \mu\text{mol/L}$ 。

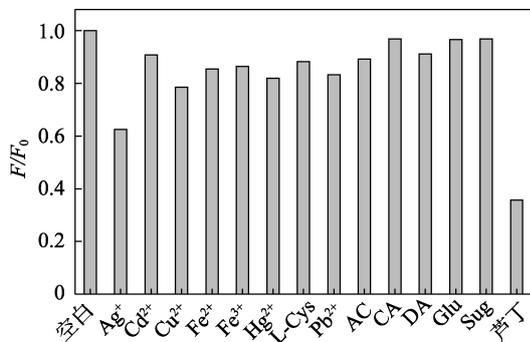


图 8 不同物质对银杏叶 CDs 荧光的猝灭程度

Fig. 8 Fluorescence quenching degree of ginkgo leaf CDs by different substances

由图 8 可见, 芦丁对银杏叶 CDs 的荧光具有明显猝灭作用, $F/F_0=0.36$ 。而其他物质对 CDs 的荧光影响较小。所以, 芦丁对银杏叶 CDs 的检测具有较高的选择性。

2.5.2 银杏叶 CDs 对芦丁的检测

CDs 与不同浓度芦丁在自然 pH (体系 $\text{pH}=6.8$) 及室温下 10 min 反应完全, 实验选择 15 min 测试, 得到如图 9a 所示的发射光谱曲线。由图 9a 可见, 随着芦丁浓度由 0.3 增至 $100 \mu\text{mol/L}$, CDs 的荧光强度呈下降趋势。以芦丁浓度与 $\ln(F/F_0)$ 作图, 从图 9b 可见, 芦丁浓度在 $10\sim 80 \mu\text{mol/L}$ 之间时, 与 CDs

的 $\ln(F/F_0)$ 呈良好的线性关系, 线性回归方程为 $\ln(F/F_0)=-0.0175c-0.01492$ ($c, \mu\text{mol/L}; R^2=0.9995$)。检测限 (D_L) 为 $1.5 \mu\text{mol/L}$ ($D_L=3S_0/k$, S_0 为 12 份空白溶液的标准偏差, k 为直线的斜率)。所以可建立 CDs 荧光探针法定量测定溶液中芦丁的浓度。与课题组检索到的同类文献^[28]相比较, 本法的线性范围更宽。

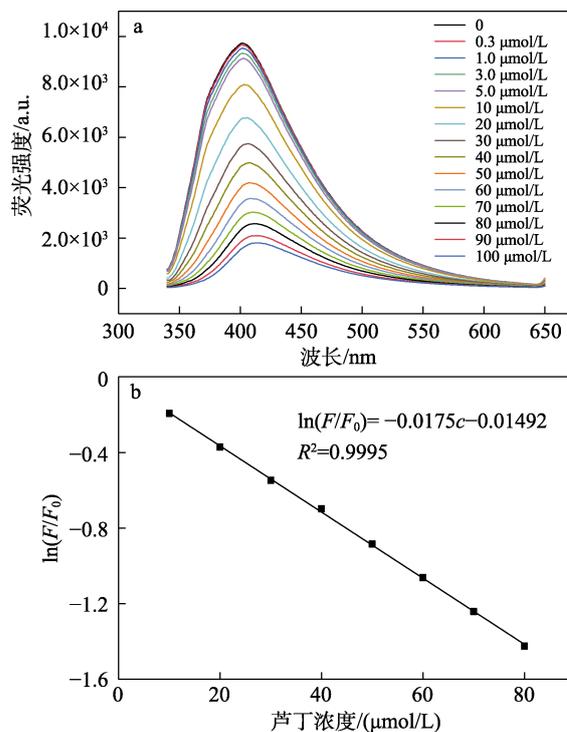
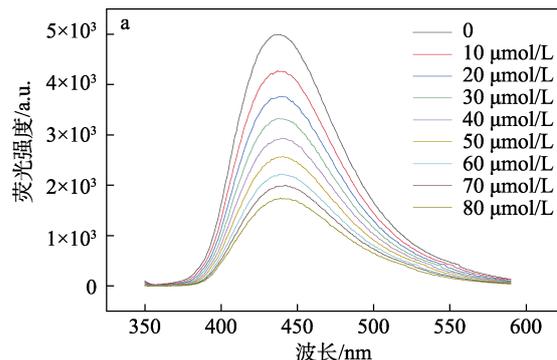


图 9 芦丁对 CDs 的猝灭光谱曲线 (a) 及银杏叶 CDs $\ln(F/F_0)$ 与芦丁浓度的关系曲线

Fig. 9 Quenching spectra of CDs by rutin (a) and relationship curve between $\ln(F/F_0)$ ginkgo leaf CDs and rutin concentration (b)

2.5.3 柠檬酸 CDs 对芦丁的检测

芦丁对柠檬酸 CDs 的猝灭光谱曲线及线性响应关系曲线如图 10 所示。柠檬酸 CDs 与芦丁浓度 ($10\sim 80 \mu\text{mol/L}$) 之间同样存在良好的线性关系, 线性回归方程为 $\ln(F/F_0)=-0.01282c-0.0281$ ($c, \mu\text{mol/L}; R^2=0.9996$)。检测限为 $1.7 \mu\text{mol/L}$ 。



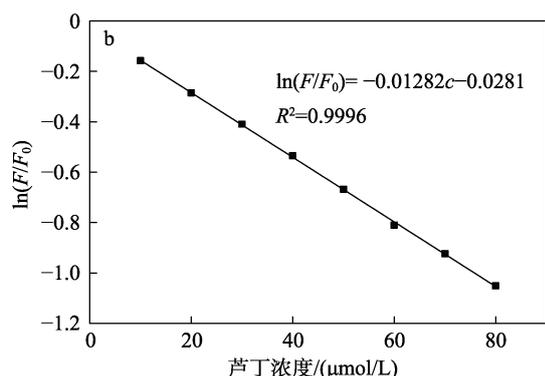


图 10 芦丁对柠檬酸 CDs 的猝灭光谱曲线 (a) 及柠檬酸 CDs 对芦丁的响应标准曲线 (b)

Fig. 10 Quenching spectra of citric acid CDs by rutin (a) and response standard curve of CDs to rutin (b)

2.6 CDs 荧光探针检测槐米中的芦丁含量

取 1 g 槐米粉末, 加入 30 mL 甲醇, 50 °C 水浴反应 1 h, 过滤除去残渣, 用甲醇定容至 50 mL, 浓度记为 c_{H_0} 。测定时, 用超纯水稀释, 测定浓度为 $c_{H_0}/100$ 中的芦丁含量, CDs 荧光探针检测槐米提取液中的芦丁含量结果如表 1 所示。

表 1 槐米提取液测定结果

Table 1 Analysis results of *Sophora japonica* buds extracts

样品	芦丁含量 /($\mu\text{mol/L}$)	加标量 /($\mu\text{mol/L}$)	回收率/%	RSD($n=3$) /%
银杏叶 CDs	15.50	5.0	95.32	3.4
		10.0	98.98	3.2
		15.0	93.33	2.6
		30.0	103.77	1.9
柠檬酸 CDs	15.96	5.0	97.87	3.2
		10.0	101.59	2.1
		15.0	96.04	2.7
		30.0	104.35	1.2

注: RSD 为相对标准偏差。

由表 1 可知, 两种 CDs 荧光探针测定浓度为 $c_{H_0}/100$ 的提取液中芦丁含量, 测定结果基本一致。

3 结论

采用一步水热法制备了荧光强度高、发光性能稳定的银杏叶 CDs 和柠檬酸 CDs, 用以检测芦丁含量, 具有灵敏度高、选择性强的优点。

基于芦丁浓度与银杏叶 CDs、柠檬酸 CDs 荧光猝灭程度之间的线性关系, 构建了 CDs 荧光探针, 用于快速定量分析芦丁含量, 方法重现性好。

银杏叶和柠檬酸 CDs 荧光探针检测槐米中的芦丁含量, 结果基本一致, 证明此法用于实际样品中芦丁的测定是可靠的, 银杏叶可以取代分析纯试剂

柠檬酸作为碳源使用。

芦丁类似结构的猝灭实验有待探索, 自然界中四季常青的绿色碳源有待发掘, 测试方法的适用范围有待拓展, CDs 表面结构与猝灭剂间的相互作用机制也有待进一步探索。

参考文献:

- [1] SHARMA S, ALI A, ALI J, *et al.* Rutin: Therapeutic potential and recent advances in drug delivery[J]. *Expert Opinion on Investigational Drugs*, 2013, 22(8): 1063-1079.
- [2] GULLON B, LUCHAU T A, MOREIRA M T, *et al.* Rutin: A review on extraction, identification and purification methods, biological activities and approaches to enhance its bioavailability[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 67: 220-235.
- [3] MAO Y J (毛雅君), FENG Y L (冯亚莉), WANG M J (王梦娇). Research progress on rutin derivatives[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica (中国中药杂志)*, 2021, 46(18): 4654-4665.
- [4] LIU D G, MEI Q, WAN X L, *et al.* Determination of rutin and isoquercetin contents in *Hibisci mutabilis* folium in different collection periods by HPLC[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2015, 53(10): 1680-1684.
- [5] SUN Y, GUO T, SUI Y, *et al.* Quantitative determination of rutin, quercetin, and adenosine in flos carthami by capillary electrophoresis[J]. *Journal of Separation Science*, 2003, 26(12/13): 1203-1206.
- [6] WANG W, LIN P, MA L H, *et al.* Separation and determination of flavonoids in three traditional chinese medicines by capillary electrophoresis with amperometric detection[J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(7): 1357-1362.
- [7] LI S M, YANG B B, WANG C Q, *et al.* A facile and green fabrication of $\text{Cu}_2\text{O-Au/NG}$ nanocomposites for sensitive electrochemical determination of rutin[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 786: 20-27.
- [8] GAO Y D, WANG L, ZHANG Y L, *et al.* Greenly synthesized graphene with L-glutathione-modified electrode and its application towards determination of rutin[J]. *RSC Advance*, 2016, 6(96): 94024-94032.
- [9] SONG Z H, HOU S. Sensitive determination of sub-nanogram amounts of rutin by its inhibition on chemiluminescence with immobilized reagents[J]. *Talanta*, 2002, 57(1): 59-67.
- [10] LI S F, ZHANG L, CHENG L, *et al.* Determination of rutin by chemiluminescence based on a luminol-potassium periodate-ZnSe system[J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(20): 4056-4063.
- [11] LIU S, TIAN J Q, WANG L, *et al.* Hydrothermal treatment of grass: A low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu(II) ions[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(15): 2037-2041.
- [12] LIU Y H (刘艳红), ZHANG D X (张东旭), MAO B D (毛宝东), *et al.* Progress in carbon dots from the perspective of quantum dots[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2020, 78(12): 1349-1365.
- [13] GAO X (高雪), SUN J (孙靖), LIU X (刘晓). Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2017, 36(5): 1734-1742.
- [14] LI S H, SU W, WU H, *et al.* Targeted tumour theranostics in mice via carbon quantum dots structurally mimicking large amino acids[J]. *Nature Biomedical Engineering*, 2020, 4(7): 704-716.
- [15] PANWAR N, SOEHARTONO A M, CHAN K K, *et al.* Nanocarbons for biology and medicine: Sensing, imaging, and drug delivery[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(16): 9559-9656.
- [16] LIU J H, LI J Z, XU L Q, *et al.* Facile synthesis of N, B-doped carbon dots and their application for multisensor and cellular imaging[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(14): 3905-3912.

(下转第 733 页)