

Determination of Copper in Tea Samples by Phenylenediamine Modified Carbon Dots

Feihong Huang, Weiwei Sun, Minmin Yan, Jinzhi Liu, Lanlan Zhang, Bingqian Hu, Qingyuan Li, Wen Lei, Bin Zheng, Guoqiang Xiang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan
Email: xianggq@126.com

Received: Mar. 21st, 2019; accepted: Apr. 4th, 2019; published: Apr. 11th, 2019

Abstract

CDs was prepared by hydrothermal method using citric acid as a carbon source. By coupling reaction between $-NH_2$ and $-COOH$, the o-phenylenediamine (OPD) was grafted to the surface of CDs, and the phthalic two amine modified fluorescent carbon dots (CDs-OPD) was obtained. The optical properties of the prepared CDs-OPD were characterized by UV-vis, FT-IR and fluorescence spectroscopy. The results show that CDs-OPD has a three fluorescence emission peaks (295 nm, 440 nm and 580 nm) with an excitation wavelength of 260 nm, compared with the CDs without OPD modification. The effects of metal ions on the fluorescence properties of CDs-OPD were investigated. The results showed that Cu^{2+} could selectively quench the fluorescence of CDs-OPD, and other metal ions did not produce obvious fluorescence quenching. Cu^{2+} can interact with the groups on the surface of CDs-OPD, which makes the fluorescence peak (295 nm) of CDs-OPD obviously quenched, and the degree of fluorescence quenching is linear with the concentration of Cu^{2+} . A new analytical method for Cu^{2+} based on CDs-OPD was established. The detection limit (3σ) was 1.4 ng mL^{-1} , the relative standard deviation (RSD) was 5% ($C = 100 \text{ ng mL}^{-1}$, $n = 11$), and the linear range was $10 - 500 \text{ ng mL}^{-1}$. The developed method was successfully applied to the determination of trace amounts in tea samples. The results were satisfactory.

Keywords

Carbon Dots, Copper, Phenylenediamine, Tea Samples

邻苯二胺修饰碳量子点的制备及其对茶叶中痕量铜的分析应用

黄飞宏, 孙巍巍, 严民民, 柳金枝, 张兰兰, 胡冰倩, 李清媛, 雷雯, 郑彬, 向国强

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州
Email: xianggq@126.com

收稿日期: 2019年3月21日; 录用日期: 2019年4月4日; 发布日期: 2019年4月11日

摘要

以柠檬酸为碳源, 通过水热法制备了碳量子点(CDs); 然后通过-NH₂与-COOH之间的偶联反应, 将邻苯二胺(OPD)修饰到CDs表面, 得到了邻苯二胺修饰荧光碳点(CDs-OPD)。采用UV-vis, FT-IR和荧光光谱对所制备的CDs-OPD进行光学性质表征。结果表明, 与未经OPD修饰的CDs相比, 当激发波长为260 nm时, CDs-OPD出现了新的荧光发射峰(295 nm, 440 nm和580 nm)。Cu²⁺能够与CDs-OPD表面的基团作用, 使得CDs-OPD在295 nm处荧光峰产生明显猝灭, 且荧光猝灭程度与加入Cu²⁺的浓度呈线性关系。据此建立了基于CDs-OPD的荧光猝灭分析Cu²⁺的新方法, 方法检测限(3 σ)为1.4 ng mL⁻¹, 相对标准偏差(RSD)为5.0% (C = 100 ng mL⁻¹, n = 11), 线性范围为10~500 ng mL⁻¹, 所建立的分析方法成功应用于茶叶样品中痕量Cu²⁺的测定, 结果满意。

关键词

碳量子点, 铜, 邻苯二胺, 茶叶样品

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铜是许多生物体必需的一种微量元素[1][2], 在骨骼形成和细胞呼吸等生理和病理过程中起着重要作用, 在血红蛋白、弹性蛋白和胶原的合成过程中重要的催化辅助作用[3]。缺乏铜会导致多种疾病, 如贫血、全血细胞减少和骨髓异常等[4]。过量摄取铜也会对生物体造成毒害, 给肝脏、肾脏和中枢神经系统造成严重损害(如 Wilson 氏病和老年痴呆症)。因此, 建立一种操作简便、准确测定茶叶中痕量的铜的方法是十分必要的。

常用的铜离子检测方法有: 原子吸收光谱法(AAS) [5] [6]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES) [7] [8]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) [9]和荧光分析法[10] [11] [12]等。

CDs 作为一种荧光纳米材料, 因具有良好的生物相容性、较低的细胞毒性、突出的光学性质以及良好的化学稳定性而成为研究的热点。

荧光探针检测技术具有检出限低、选择性高等优点, 在食品、环境、生物等领域的重金属离子检测、有机小分子检测和生物大分子检测过程中得到了广泛的应用。

本文以柠檬酸为碳源, 去离子水为溶剂, 通过水热法制备 CDs, 并用邻苯二胺(OPD)对 CDs 进行修饰, 得到邻苯二胺修饰碳点(CDs-OPD)。实验发现, 在 BR 缓冲介质下, Cu²⁺与 CDs-OPD 相互作用, 使得 CDs-OPD 荧光峰强度降低, 基于此实现了对茶叶中痕量铜的测定。

2. 实验部分

2.1. 实验仪器

Cary Eclipse 荧光光谱仪(Varian, 美国); 紫外可见分光光度计(UV-2450, 日本岛津); 傅里叶变换红

外光谱仪(WQF-510, 北京瑞利分析仪器公司); FA604A 电子天平(上海精天电子仪器有限公司); 雷磁 PHS-3C 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); DZF-真空干燥箱(北京市永光明医疗仪器有限公司)。

2.2. 实验试剂

一水合柠檬酸(AR, Aladdin), 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC HCl, AR, Aladdin), N-羟基琥珀酰亚胺(NHS, AR, Aladdin), 三羟甲基氨基甲烷(Tris, AR, Aladdin)。磷酸氢二钠(Na_2HPO_4), 磷酸二氢钠(NaH_2PO_4) (均购自天津市科密欧化学试剂有限公司)。磷酸(H_3PO_4), 硼酸(H_3BO_3), 醋酸(CH_3COOH), 氢氧化钠(NaOH), 盐酸(HCl) (均购自洛阳市化学试剂厂)。

实验用水为去离子水($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), 实验所用容器用稀硝酸浸泡 24 h, 并用去离子水清洗, 干燥后备用。

2.3. 邻苯二胺修饰 CDs 的制备(CDs-OPD)

CDs-OPD 的制备主要包括水热法制备 CDs 和 CDs 表面修饰两个步骤。如图 1 所示。

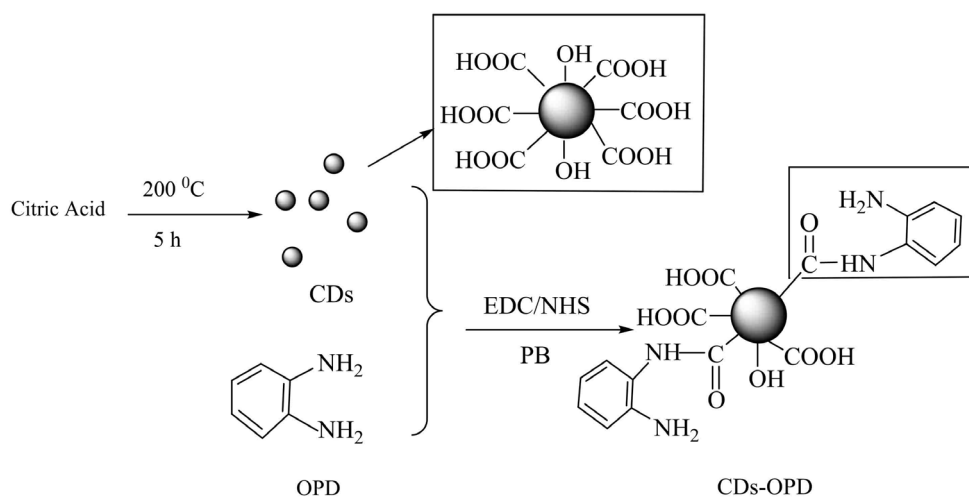


Figure 1. Preparation of o-phenylenediamine (OPD) modified carbon dots

图 1. 邻苯二胺修饰 CDs 的合成示意图

荧光 CDs 的制备参考文献[13]的方法, 准确称取 2.3 g 一水合柠檬酸, 用 40 mL 去离子水溶解, 超声并搅拌 10 min, 使其充分溶解。所得溶液转至 60 mL 聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 接着把 60 mL 反应釜放入烘箱中加热(200°C , 升温时间为 60 min, 保温时间为 240 min)。反应结束后, 冷反应釜冷却至室温, 所得溶液经过 $0.22 \mu\text{m}$ 的有机滤膜过滤, 最终得到无色的 CDs 溶液。

邻苯二胺修饰荧光 CDs (OPD@CDs): 参考文献[14]的方法, 利用 EDC HCl 和 NHS 的活化偶联反应将 OPD 连接到 CDs 的表面。在上述制备的 CDs 溶液中加入数滴 NaOH (10 mol L^{-1}) 溶液, 调节溶液 pH 值至 7.4, 再加入 0.192 g 的 EDC·HCl, 搅拌 40 min 后再加入等体积的 PB 缓冲液(0.1 mol L^{-1} , pH 7.4)和 0.115 g 的 NHS, 搅拌 2 h。然后再加入 0.108 g 的 OPD, 磁力搅拌 3 h。反应结束后, 得到溶液用 1000 mL 去离子水透析 24 h (透析膜孔径为 100 Da), 除去未反应的反应物和副产物, 并将透析液在真空干燥箱(40°C)浓缩至 20 mL, 即得到 CDs-OPD 溶液, 于 4°C 冰箱保存。

2.4. 样品处理

茶叶样品购于当地超市(河南, 郑州)。分别准确称取 0.5 g 的茶叶样品, 放置于 100 mL 瓷坩埚内,

电炉上加热至没有白烟冒出; 然后转至马弗炉中继续加热($500^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$, 5 h), 冷至室温后, 取出瓷坩埚, 用适量稀硝酸溶液(1%, V/V)溶解, 然后转移至 100 mL 的容量瓶中, 用去离子水定容。所得溶液用于分析测试。

2.5. 实验方法

于 10 mL 具塞刻度管中依次加入 60 μL CDs-OPD 溶液, 一定量的 Cu^{2+} 工作液(或样品溶液), BR 缓冲溶液定容(pH 9.0), 摇匀后静置 5 min, 同时做空白实验(不加入 Cu^{2+} 工作液或样品溶液)。在激发波长 260 nm 条件下, 测定测试液和空白溶液的荧光发射强度($\text{Em } 295 \text{ nm}$), 分别用 F^{295} 和 F_0^{295} 表示, 计算 $\Delta F^{295} = F_0^{295} - F^{295}$ 。

3. 结果与讨论

3.1. CDs-OPD 的表征

图 2 是 CDs 和 CDs-OPD 的紫外-可见光谱(左)和荧光光谱(右)。由 UV-Vis 光谱可以看出, CDs 在紫外区有弱吸收; 邻苯二胺(OPD)在 210 nm 处有较强吸收; CDs-OPD 相比 CDs, 在 210 nm 处也出现较强吸收峰。这表明 CDs-OPD 具有 OPD 的特征生色团, 即 OPD 连接到了 CDs 的表面。

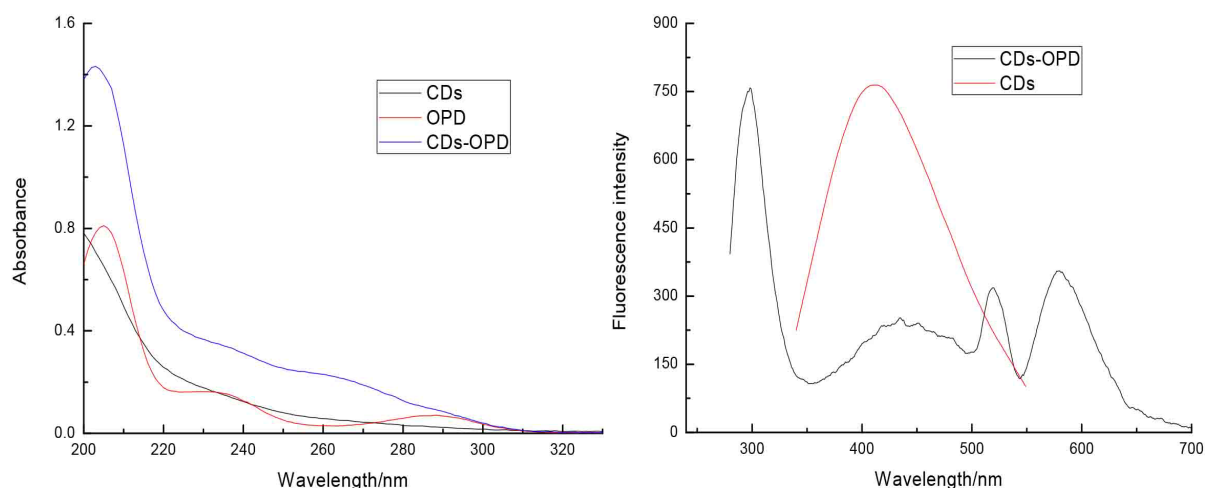


Figure 2. The UV-vis spectrum of CDs, OPD and CDs-OPD (left); Fluorescence emission spectrum of CDs and CDs-OPD (right)

图 2. CDs、OPD 和 CDs-OPD 的 UV-vis 光谱(左); CDs 和 CDs-OPD 的荧光光谱(右)

由荧光光谱可以看出, 未经表面修饰的 CDs 在激发波长 310 nm 处具有最大荧光发射峰(415 nm); 经 OPD 表面修饰后, CDs-OPD 的荧光光谱发生了较大变化, 在 260 nm 激发波长条件下, CDs-OPD 在 295 nm、440 nm、580 nm 处出现了三个荧光发射峰。其中 440 nm 应归因于 CDs 的荧光发射峰, 而 580 nm 则可能是 2,3-二氨基吩嗪的荧光发射峰, 而 295 nm 处的荧光峰则归因于 OPD 在 210 nm 处的强吸收。

由图 3 可以看出, 修饰前的 CDs 在 1690 cm^{-1} 处出现 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1402 cm^{-1} 出现 C-H 的变形振动峰, 1217 cm^{-1} 出现 C-O 的伸缩振动吸收峰, 947 cm^{-1} 出现 O-H 的变形振动吸收峰; 经 OPD 表面修饰后, CDs-OPD 相比 CDs, 在 $3460\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 出现仲酰胺的 N-H 吸收, 1531.5 cm^{-1} 和 1290 cm^{-1} 处出现强的仲酰胺吸收峰; 754 cm^{-1} 出现苯环平面外弯曲振动吸收峰。上述特征峰表明 OPD 成功连接到了 CDs 的表面。

3.2. Cu^{2+} 的检测机理

对 CDs-OPD 体系的荧光光谱进行扫描(图 4 左),以 260 nm 激发波长条件下,CDs-OPD 分别在 295 nm、440 nm、580 nm 处出现三个荧光发射峰, Cu^{2+} 与 CDs-OPD 发生相互作用,使得 CDs-OPD 在 295 nm 处的荧光强度降低。从图 4 可以看出,往 CDs-OPD 体系中加入一定量的 Cu^{2+} 时,随着加入的 Cu^{2+} 含量不断加大,CDs-OPD 在 295 nm 处的荧光发射峰强度不断下降,而且荧光强度降低值与体系中加入的 Cu^{2+} 含量成线性关系,这可能是由于 Cu^{2+} 对 CDs-OPD 具有较强的络合作用,高浓度的 Cu^{2+} 使得猝灭作用不断增强,从而导致荧光强度降低程度逐渐变大。

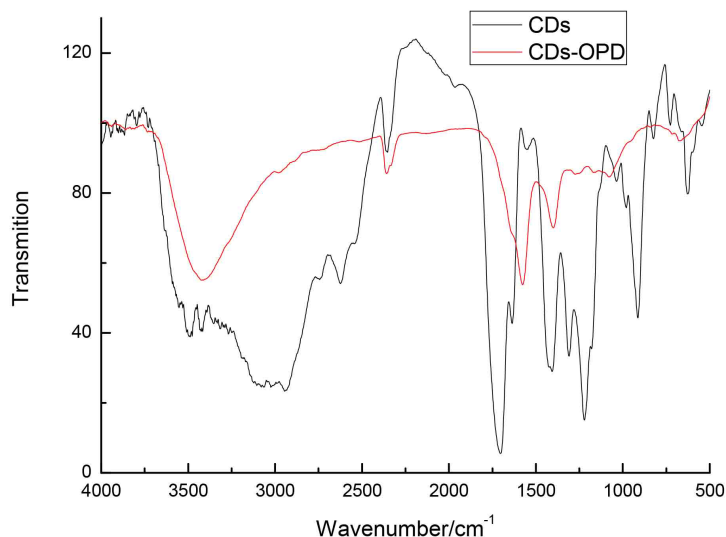


Figure 3. The FT-IR spectrum for CDs and CDs-OPD

图 3. CDs 和 CDs-OPD 的 FT-IR 光谱

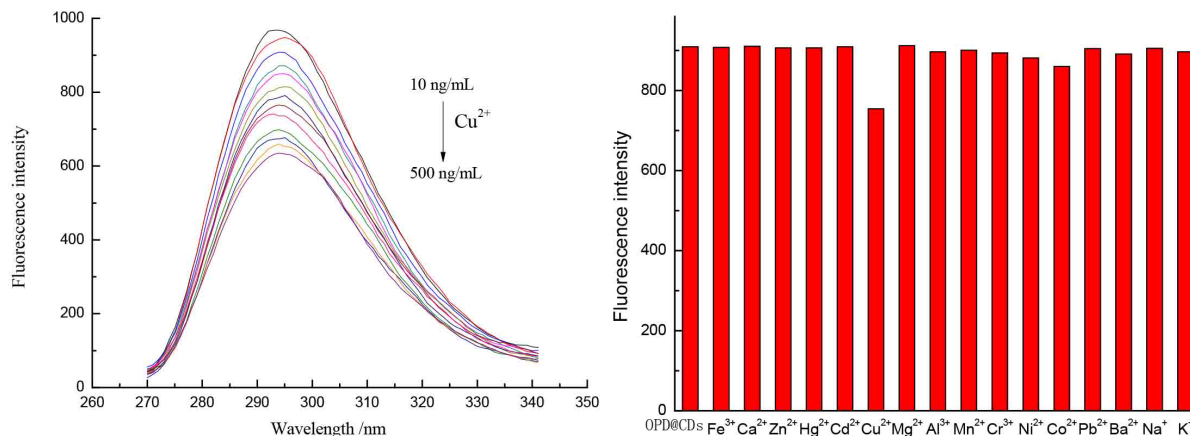


Figure 4. The fluorescence quenching for CDs-OPD (left, 60 μL CDs-OPD, 25 $^{\circ}\text{C}$, 5 min, pH 9.0 BR buffer solution); The selectivity of the CDs-OPD probe (right, concentration of interference substance, 100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 60 μL CDs-OPD, pH 9.0 BR buffer solution, 25 $^{\circ}\text{C}$, 5 min)

图 4. CDs-OPD 的荧光猝灭趋势图(左, CDs-OPD (60 μL), 25 $^{\circ}\text{C}$, 5 min, BR 缓冲溶液(pH 9.0))和 CDs-OPD 荧光探针的选择性(干扰离子浓度均为 100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$) (右, CDs-OPD (60 μL), BR 缓冲溶液(pH 9.0), 25 $^{\circ}\text{C}$, 5 min)

往 CDs-OPD 中加入不同类型的金属离子(浓度均为 100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$),并用 BR 溶液定容。然后以 260 nm 为激发波长,测量 295 nm 处的荧光发射峰强度,结果如图 4 右所示,除了 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 对 CDs-OPD 体系

的荧光有小幅度影响外,其余大部分的金属离子基本不对 CDs-OPD 体系的荧光产生影响,加入 Cu^{2+} 后,对 CDs-OPD 体系的荧光强度影响最大,说明 CDs-OPD 中的基团对 Cu^{2+} 具有较高的选择性。

3.3. CDs-OPD + Cu^{2+} 传感体系的优化

对影响荧光降低程度的 pH 值进行了优化。如图 5 左可知,当 pH 由弱酸性变化至碱性时(6~8.0),CDs-OPD 体系和 CDs-OPD + Cu^{2+} 体系的荧光强度均快速增大;当 pH 由碱性变化至强碱性时(8~10.0),CDs-OPD 体系的荧光强度值在 pH 为 9.0 时最大,而此时 CDs-OPD + Cu^{2+} 体系的荧光强度值最小,此时荧光强度降低程度最大,所以选择 9.0 作为反应的 pH。

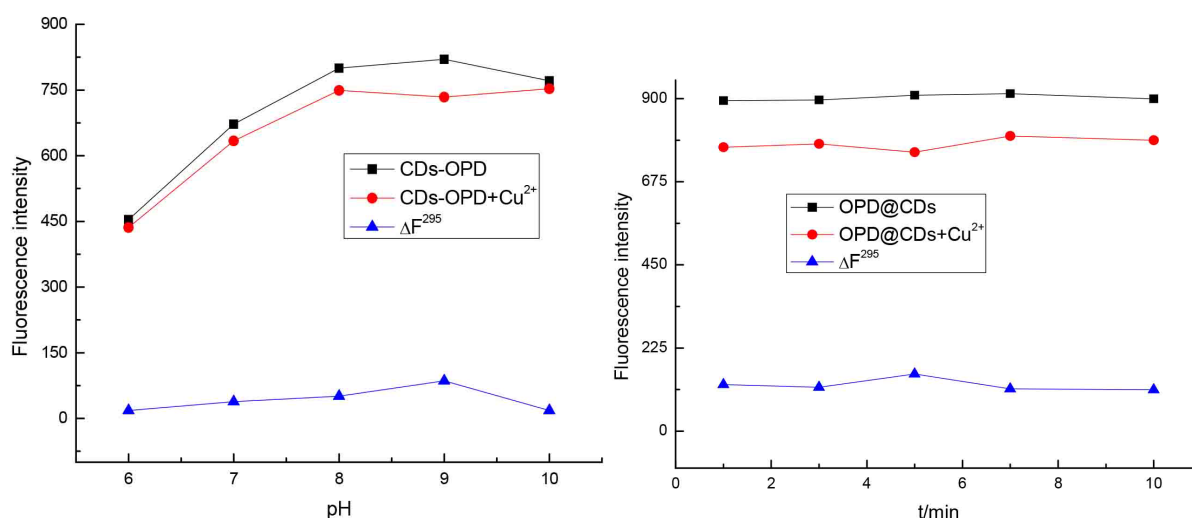


Figure 5. Effect of pH on ΔF (left, 60 μL CDs-OPD, Cu^{2+} 100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, BR buffer, 25 $^{\circ}\text{C}$, 5 min) and Effect of time on ΔF (right, 60 μL CDs-OPD, Cu^{2+} 100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, pH 9.0 BR buffer, 25 $^{\circ}\text{C}$)

图 5. pH 对 ΔF 值的影响(左, CDs-OPD (60 μL), Cu^{2+} (100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$), BR 缓冲溶液, 25 $^{\circ}\text{C}$, 5 min)和时间对 ΔF 值的影响(右, CDs-OPD (60 μL), Cu^{2+} (100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$), BR 缓冲溶液(pH 9.0), 25 $^{\circ}\text{C}$)

如图 5 右所示, 1~10 min 内, CDs-OPD 体系的荧光强度保持不变, CDs-OPD + Cu^{2+} 体系的荧光强度在 5 min 时荧光值最低, 此时荧光减低程度最大, 因此选择 5 min 作为 Cu^{2+} 猝灭 CDs-OPD 的反应时间。

3.4. 干扰离子的影响

根据实验方法, 研究了多种干扰离子(100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)对 CDs-OPD + Cu^{2+} 体系荧光强度的影响。这里我们规定当 CDs-OPD + Cu^{2+} + 干扰离子体系的荧光强度变化值 F_2 值小于 CDs-OPD + Cu^{2+} 体系的荧光强度变化值 ΔF_1 值的偏差小于 $\pm 10\%$ 时, 符合该条件的干扰离子最大浓度则为该干扰离子最大允许浓度。所考察的常见干扰离子的最大允许浓度列于表 1, 从表 1 可以看出, 绝大部分的离子对 CDs-OPD + Cu^{2+} 分析体系没有干扰。

Table 1. The interference tolerance of metal ions

表 1. 干扰离子的最大允许浓度

| 干扰离子 | 浓度($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) | 干扰离子 | 浓度($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) |
|------------------|--|------------------|--|
| Fe^{3+} | 1.5 | Zn^{2+} | 5 |
| Ca^{2+} | 10 | Pb^{2+} | 10 |
| Mg^{2+} | 5 | Co^{2+} | 0.4 |

Continued

| | | | |
|------------------------------|-----|------------------|-----|
| Ni ²⁺ | 0.4 | Cr ³⁺ | 0.7 |
| Cd ²⁺ | 5 | Na ⁺ | 15 |
| Hg ²⁺ | 2 | K ⁺ | 5 |
| Al ³⁺ | 0.8 | Ba ²⁺ | 2 |
| Mn ²⁺ | 5 | Cl ⁻ | 50 |
| NO ₃ ⁻ | 2.5 | | |

3.5. 实际样品分析

将该方法应用于三种茶叶样品中痕量 Cu²⁺的测定, 分析结果和加标回收实验结果列于表 2。加标回收率在 91.5%~108.5%之间, 表明该方法具有较好的灵敏度和准确性。

Table 2. Determination of Cu²⁺ in tea samples (n = 3, mean ± SD, μg g⁻¹)

表 2. 茶叶中痕量 Cu²⁺测定(n = 3, mean ± SD, μg g⁻¹)

| | 加入值(μg g ⁻¹) | 检测值(μg g ⁻¹) | 回收率(%) |
|---------|--------------------------|--------------------------|--------|
| 茶叶(龙井) | 0 | 24.2 ± 1.6 | |
| | 20 | 42.5 ± 2.7 | 91.5 |
| | 40 | 64.9 ± 5.2 | 101.8 |
| 茶叶(铁观音) | 0 | 45.7 ± 3.5 | |
| | 20 | 64.8 ± 3.3 | 95.5 |
| | 40 | 83.5 ± 5.2 | 94.5 |
| 茶叶(黑茶) | 0 | 16.9 ± 0.6 | |
| | 20 | 38.6 ± 1.7 | 108.5 |
| | 40 | 55.7 ± 2.5 | 97.0 |

4. 结论

以柠檬酸为碳源, 通过水热法制备 CDs, 以邻苯二胺对 CDs 进行表面修饰, 得到了邻苯二胺修饰 CDs (CDs-OPD), 所得 CDs-OPD 在 260 nm 激发波长条件下, 具有 295 nm、440 nm、580 nm 三个荧光发射峰, Cu²⁺与 CDs-OPD 相互作用, 使得 CDs-OPD 在 295 nm 处的荧光峰强度降低, 基于此实现了对茶叶中痕量铜的测定, 该方法具有操作简单、准确定量的特点。

基金项目

河南工业大学科教融合项目: 掺杂碳量子点的制备及其食品分析应用。

参考文献

- [1] Zhang, Y.H., Zhang, H.S., Guo, X.F., *et al.* (2008) L-Cysteine-Coated CdSe/CdS Core-Shell Quantum Dots as Selective Fluorescence Probe for Copper(II) Determination. *Microchemical Journal*, **89**, 142-147. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.01.008>
- [2] Liu, Z.Q., Liu, S.P., Yin, P.F., *et al.* (2012) Fluorescence Enhancement of CdTe/CdS Quantum Dots by Coupling of Glyphosate and Its Application for Sensitive Detection of Copper Ion. *Analytica Chimica Acta*, **745**, 78-84. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.07.033>
- [3] Chan, Y.H., Chen, J.X., Liu, Q.S., *et al.* (2010) Ultrasensitive Copper (II) Detection Using Plasmon-Enhanced and

- Photo-Brightened Luminescence of CdSe Quantum Dots. *Analytical Chemistry*, **82**, 3671-3678. <https://doi.org/10.1021/ac902985p>
- [4] Xie, C.L., Xiao, L., Peng, S.Z., *et al.* (2014) Preparation of Novel Magnetic and Fluorescent CS-Fe₃O₄@CdSeS Nanoparticles for Simultaneous Removal and Optical Determination of Trace Copper Ions. *New Journal of Chemistry*, **38**, 6095-6102. <https://doi.org/10.1039/C4NJ01235F>
- [5] Soylak, M. and Erbas, Z. (2017) Magnetic Solid Phase Extraction of Trace Lead and Copper on Chromotrope FB Impregnated Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes From Cigarette and Hair Samples for Measurement by Flame AAS. *Atomic Spectroscopy*, **38**, 57-61.
- [6] Trak, D., Kenduzler, E. and Arslan, Y. (2016) Determination of Copper in Water and Walnuts by Solid Phase Extraction and Slotted Quartz Tube Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters*, **49**, 1589-1599. <https://doi.org/10.1080/00032719.2015.1113424>
- [7] Shoaee, H., Roshdi, M., Khanlarzadeh, N., *et al.* (2012) Simultaneous Preconcentration of Copper and Mercury in Water Samples by Cloud Point Extraction and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, **98**, 70. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.027>
- [8] Faraji, M., Yamini, Y., Shariati, S., *et al.* (2009) Application of Cotton as a Solid Phase Extraction Sorbent for On-Line Preconcentration of Copper in Water Samples Prior to Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Determination. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1383-1388. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.063>
- [9] Rapp, I., Schlosser, C., Rusiecka, D., *et al.* (2017) Automated Preconcentration of Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Co, and Mn in Seawater with Analysis Using High-Resolution Sector Field Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **976**, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.05.008>
- [10] Lin, X.M., Gao, G.M., Zheng, L.Y., *et al.* (2014) Encapsulation of Strongly Fluorescent Carbon Quantum Dots in Metal-Organic Frameworks for Enhancing Chemical Sensing. *Analytical Chemistry*, **86**, 1223-1228.
- [11] Dong, Y.Q., Wang, R.X., Li, G.L., *et al.* (2012) Polyamine-Functionalized Carbon Quantum Dots as Fluorescent Probes for Selective and Sensitive Detection of Copper Ions. *Analytical Chemistry*, **84**, 6220-6224. <https://doi.org/10.1021/ac3012126>
- [12] Liu, S., Tian, J., Wang, L., *et al.* (2012) Hydrothermal Treatment of Grass: A Low Cost, Green Route to Nitrogen-Doped, Carbon-Rich, Photoluminescent Polymer Nanodots That Can Be Used as an Effective Fluorescent Sensing Platform for Label-Free Sensitive and Selective Detection of Cu(II) Ions. *Advanced Materials*, **24**, 2037-2041. <https://doi.org/10.1002/adma.201200164>
- [13] 唐荣, 李琛, 叶志强, 等. 柠檬酸荧光碳点的合成及其在 Fe(III)检测和细胞成像中的应用[J]. *分析科学学报*, 2015, 31(1): 6-12.
- [14] Yang, J.A., He, X.W., Chen, L.X., *et al.* (2016) The Selective Detection of Galactose Based on Boronic Acid Functionalized Fluorescent Carbon Dots. *Analytical Methods*, **8**, 8345-8351. <https://doi.org/10.1039/C6AY02530G>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2330-1724, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: ojs@hanspub.org