

基于DCN的荧光传感器的传感性能优化

郭一凡

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年4月27日; 录用日期: 2025年5月19日; 发布日期: 2025年5月28日

摘要

2,6-二氯-4-硝基苯胺(DCN)是一种典型的氯代硝基苯胺类除草剂, 但是其在提高农作物产量的同时, 也会对人体健康、环境、生态系统和经济带来负面影响。因此, 开发一种可以快速、灵敏、便捷的传感器来检测环境中的农药是很有必要的。因此, 本文选择一种具有较强蓝绿色发光的杂金属化合物, 将其制备为PMMA杂化薄膜, 用于特异性检测DCN, 并在这种化合物内部封装罗丹明B得到具有双发射特性的复合物, 提高了对于DCN的传感能力。

关键词

有害农药, 杂金属化合物, 封装

Optimization of Sensing Performance in DCN-Based Fluorescent Sensors

Yifan Guo

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Apr. 27th, 2025; accepted: May 19th, 2025; published: May 28th, 2025

Abstract

2,6-Dichloro-4-nitroaniline (DCN) is a typical chlorinated nitroaniline herbicide. While it enhances crop yields, it also poses negative impacts on human health, the environment, ecosystems, and the economy. Therefore, it is essential to develop a rapid, sensitive, and convenient sensor for detecting pesticides in the environment. In this study, we selected a strongly blue-green-emitting heterometallic compound and incorporated it into a PMMA hybrid film for the specific detection of DCN. Additionally, Rhodamine B was encapsulated within this compound to create a dual-emission composite, thereby enhancing the sensing capability for DCN.

Keywords

Hazardous Pesticide, Heterometallic Compounds, Encapsulation

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

农药在农业生产中用于防治病虫害来提高作物产量，但其过度使用也带来了一系列问题，对农产品安全、人类健康、生态环境都可能造成潜在的威胁。2,6-二氯-4-硝基苯胺(DCN)是一种典型的氯代硝基苯胺类除草剂，常被用于去除与农作物共生的阔叶杂草，以提高农产品的产量和质量，但 DCN 具有较高的毒性、持久性以及生物放大性，在使用过后可能会残留于农作物表皮蜡质层，并且降解后会生成毒性更强的 2,6-二氯苯醌亚胺，一旦进入体会严重危害身体健康，引起神经系统损伤、免疫系统紊乱以及癌症发病率升高等[1]。

具有发光特性的有机染料，如罗丹明、荧光、亚甲基蓝、花菁等属于显色化合物，这些化合物具有优良的光学特性、高产率和短的荧光寿命[2]。染料封装的 MOFs 具有双发射中心的荧光特性和化学传感特性[3]。具有较高孔隙率 MOFs 中的孔道使客体分子罗丹明 B(RhB)能够被快速封装。而刚果红、亚甲基蓝、荧光素和甲基橙等染料没有明显的发射特性，这表明能用于封装在具有孔洞的 MOFs 或者配合物团簇来构建双发射物种的染料是比较少的[4]。2023 年，Javed Hussain Shah 等人在一种新型 Zn-MOF 金属有机框架($Zn(OAc)_2(4-BrIPh)(1,10\text{-phenanthroline})(H_2O)] \cdot H_2O$ (4-BrIPh = 4-溴间苯二甲酸)内原位封装阳离子染料罗丹明 B 合成了复合物 RhB-Zn-MOF [5]，通过元素分析、红外光谱、紫外-可见光谱、热重分析、单和粉末 X 射线衍射以及光致发光光谱对合成的封装复合物进行了表征。结果表明，合成的复合材料 RhB-Zn-MOF 具有双发射特性，可以作为一种有效的探针，在 Cr(III)和其他金属离子存在下对 Cr(VI)实现选择性传感，检测限为 20.5 ppb。这项工作为开发具有双发射且灵敏度高的发光传感器提供了一条切实可行的思路。

农药在提高产量的同时，也对人体健康、环境、生态系统和经济带来负面影响。因此，开发一种可以快速、灵敏、便捷的传感器来检测环境中的农药是很有必要的。基于这一迫切需求，开发了一种能够在水相体系中检测农药 DCN 杂化膜并优化了其荧光传感性能。

2. 实验

2.1. 实验方法

1) 封装流程：由于 ZnSm-Cycle 易溶于常见有机溶剂而难溶于乙酸乙酯，所以以乙酸乙酯作为封装的介质。向 20 mL 浓度为 50 ppm 的 RhB 的乙酸乙酯溶液中加入 20 mg 活化后的 ZnSm-Cycle，搅拌 2 h 后静置，48 h 后，RhB 的乙酸乙酯溶液颜色变淡，过滤分离复合物和溶液，分别得到玫红色的 ZnSm-Cycle \Rightarrow RhB 复合物粉末以及淡粉色溶液。将复合物粉末在 80 $^{\circ}$ C 下真空干燥 2 h，最终得到 16.8 mg ZnSm-Cycle \Rightarrow RhB。

2) ZnSm-Cycle \Rightarrow RhB@PMMA 杂化膜的制备方法：准确称取 PMMA 2.00 g，置于 50 mL 圆底烧瓶中，加入 10 mL 乙酸乙酯溶剂。在搅拌条件下采用油浴加热方式，以 2 $^{\circ}$ C/min 的升温速率缓慢升至 80 $^{\circ}$ C 反应

温度,直至颗粒状 PMMA 彻底溶解。随后,分别称取 6 mg ZnSm-Cycle \supset RhB 复合物粉末,均匀分散于 10 mL 乙酸乙酯中得到悬浊液。向悬浊液中滴加上述 PMMA 的乙酸乙酯溶液,继续搅拌 4 h,在 80 $^{\circ}$ C 将溶液蒸发至约原体积的 10%。趁热将剩余溶液滴加在 10 \times 2.5 cm 的玻璃板上使其分布均匀。自然风干后将杂化膜连同玻璃板浸泡在蒸馏水中 4 h 使两者自然分离。用脱脂棉擦干杂化膜即可得到 ZnSm-Cycle \supset RhB@PMMA 杂化膜。

2.2. 测试与表征

利用 Thermo Mattson 型红外光谱仪以及 UV-1800 Shimadzu 紫外可见分光光度计验证 ZnSm-Cycle 是否成功封装 RhB,使用 Hitachi F-7000 荧光光谱仪对两种杂化膜的荧光传感性能进行测试和比较。

3. 结果与讨论

首先对 ZnSm-Cycle \supset RhB 进行红外表征并与 ZnSm-Cycle 以及 RhB 的红外光谱进行对比,如图 1(a) 所示,ZnSm-Cycle \supset RhB 粉末的红外光谱中,955 cm^{-1} 处可归属于 RhB 的 C-O 伸缩振动,相较于 RhB 的红外光谱中 1003 cm^{-1} 处的 C-O 伸缩振动发生了微小的位移;3200~3300 cm^{-1} 处的峰相较于 ZnSm-Cycle 的红外光谱发生了一定程度的增强,可能是由于复合物中引入了 RhB 导致羟基含量增加所导致的,在 2349 cm^{-1} 处也出现了与 RhB 相同的较弱的峰。其次测得了封装前后 RhB 的乙酸乙酯溶液的紫外吸收曲线变化,如图 1(b) 所示,通过 560 nm 处吸光度的变化可以根据郎伯-比尔定律计算 ZnSm-Cycle 封装 RhB 的量。封装后 RhB 浓度降为 22.7 ppm,通过比较初始浓度和最终浓度,20 mg ZnSm-Cycle 能够封装 0.55 mg RhB,负载比为 0.0275 mg/mg [6]。封装 RhB 前后的红外光谱以及紫外吸收曲线都证明了 ZnSm-Cycle 能够有效封装一定量的 RhB。

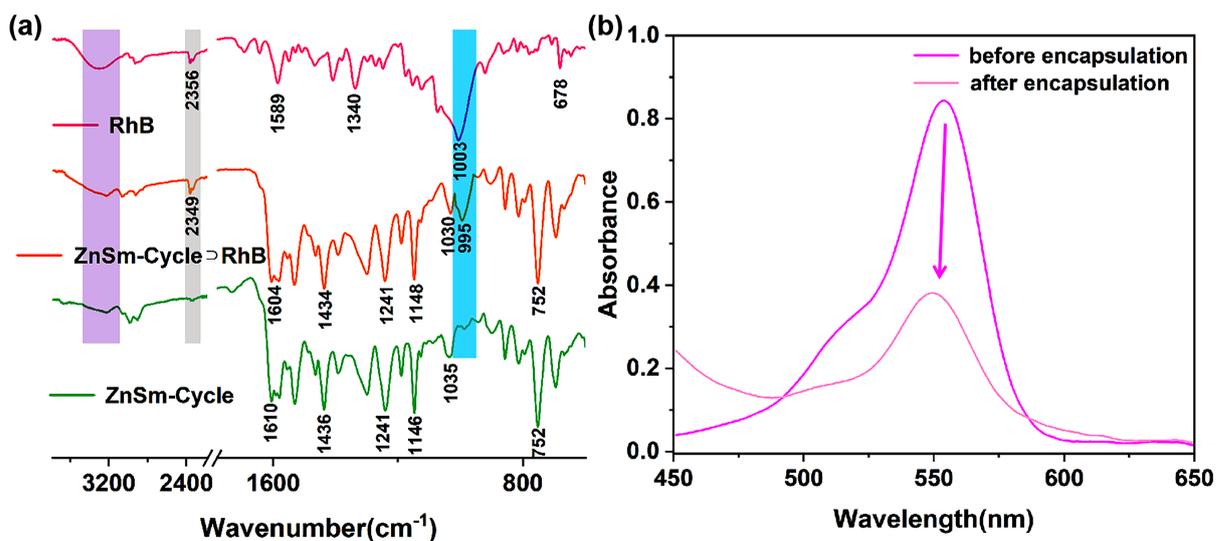


Figure 1. (a) IR spectra of RhB, ZnSm-Cycle, and ZnSm-Cycle \supset RhB; (b) change in UV absorption curve of ethyl acetate solution of RhB before and after encapsulation

图 1. (a) RhB、ZnSm-Cycle 以及 ZnSm-Cycle \supset RhB 的红外光谱; (b) 封装前后的 RhB 的乙酸乙酯溶液的紫外吸收曲线变化

将 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜裁剪为 1.2 \times 2.5 cm 大小的薄片,将其沿石英比色皿对角线放置于石英比色皿中使其位置基本固定,再加入 2 mL 去离子水作为介质。配制浓度均为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 八种农药的水溶液,即敌草快(DQA)、百草枯(PQ)、丙溴磷(PFO)、草甘膦(GPS)、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-

D)、甲草胺(ACO)、敌敌畏(DDV)以及 DCN, 然后依次向比色皿中加入 10 μL 各种农药的水溶液测定发光光谱。如图 2(a)以及图 2(b)所示, 这些农药的水溶液对 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜的发光表现出截然不同的猝灭效应。在多数农药存在下, 杂化膜的荧光强度保持稳定或略有下降, 而 DCN 则对杂化膜表现出显著的荧光猝灭效应。基本没有变化或者有所降低, 只有农药 DCN 对于杂化膜的发光具有特别明显的猝灭效应, 这一现象表明该 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜对 DCN 农药具有特异性的识别能力, 能够实现对其的选择性检测。使用公式 $\eta = (1 - I/I_0) \times 100\%$ 计算农药 DCN 对杂化膜发光的猝灭效率 η , 式中 I_0 和 I 分别为加入农药水溶液前后杂化膜在 490 nm 处的发射强度, 通过计算得到杂化膜在加入 DCN 后的荧光猝灭效率为 75.1%。考虑到是否会受其他分析物的干扰是选择性传感器最重要的检测指标, 为了考察杂化膜在水介质中检测 DCN 的抗干扰能力, 进行了竞争传感实验。竞争传感实验是在含有 10 μL 其他农药水溶液的 2 mL 去离子水中加入 10 μL DCN 的水溶液来进行的, 通过比较杂化膜在干扰物与分析物同时存在时的荧光光谱得到竞争传感结果。竞争实验结果如图 2(c)所示, 所测溶液的总浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在仅有其它农药存在时, 杂化膜在 490 nm 处荧光强度保持稳定或略有下降, 而后续加入 DCN 后杂化膜的荧光都被猝灭, 说明 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜对 DCN 的识别具有一定的抗干扰能力, 不受其他农药存在的干扰和影响。

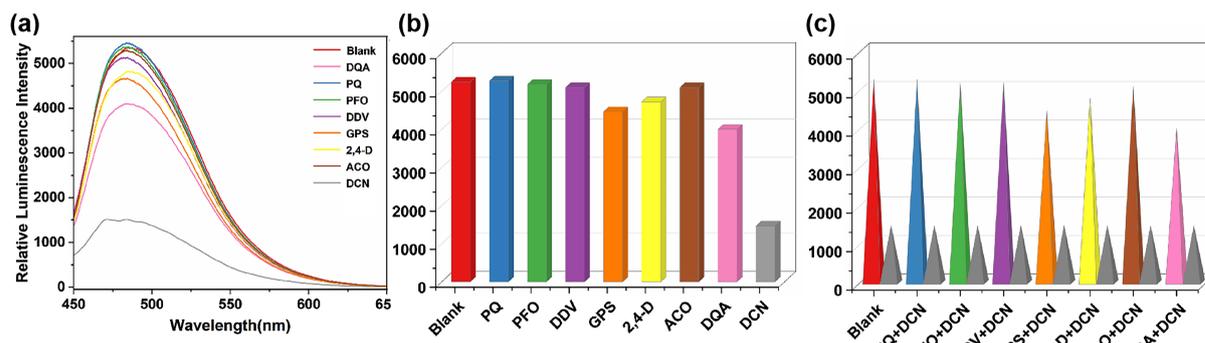


Figure 2. (a) Comparative emission spectra of ZnSm-Cycle-3%@PMMA hybrid film upon addition of different pesticides; (b) Bar chart representation of relative fluorescence intensity changes of the hybrid film after pesticide addition; (c) Competitive sensing experiments for DCN detection by the hybrid film in the presence of various pesticides

图 2. (a) 加入不同农药后 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜的发射光谱比较; (b) 加入不同农药杂化膜相对荧光强度的柱状图表示; (c) 杂化膜在不同农药存在下检测 DCN 的竞争传感实验

为系统考察 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜对 DCN 的检测灵敏度, 开展了荧光猝灭滴定实验, 结果如图 3(a)所示, 随着 DCN 浓度的增加, 杂化膜的初始荧光强度呈现明显的剂量依赖性降低。当 DCN 浓度达到 500 μM 时, 杂化膜最大荧光发射强度被显著抑制 75.1%。当 DCN 浓度在 0~150 μM 的低浓度区间时, 通过 Stern-Volmer (S-V) 方程进一步计算发光猝灭常数: $I_0/I = K_{SV} [M] + 1$ [7], 式中 I_0 是 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜的初始发光强度, I 是滴加不同量 DCN 后杂化膜的发光强度, $[M]$ 是 DCN 的摩尔浓度, K_{SV} 是猝灭常数。根据图 3(b) 的 Stern-Volmer 曲线分析结果, 在低浓度区间内, 初始荧光强度与猝灭后强度比值 (I_0/I) 与 DCN 摩尔浓度 $[M]$ 之间呈现良好的线性关系, K_{SV} 值为 $13.01 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ 。此外, 公式 $\text{LOD} = 3\sigma/K_{SV}$ (LOD 是检测分析物的检测限, σ 是 10 个空白荧光强度的标准差, K_{SV} 是 $I_0/I - [M]$ 线性关系的斜率) 可以用于计算 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜识别 DCN 的检测限, 计算得到杂化膜对于 DCN 的 LOD 为 0.97 μM , 因此 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜对农药 DCN 表现出良好的传感性能。

为了探讨 DCN 对 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜发光的猝灭响应机制[8], 需要通过对比各种农药与 ZnSm-Cycle 的紫外吸收曲线以及 ZnSm-Cycle 的激发光谱。如图 4 所示, 从紫外光谱中可以看到 ZnSm-

Cycle 的紫外吸收曲线在 300~400 nm 范围内的紫外吸收曲线与 DCN 的紫外吸收曲线有着明显的重叠，而与其他农药的紫外吸收曲线重叠部分较少或者没有重叠。说明 DCN 对于 ZnSm-Cycle 荧光的猝灭可以归因于能量竞争吸收。另外 ZnSm-Cycle 的激发光谱与所有农药的紫外吸收曲线都几乎没有重叠，排除了 DCN 与 ZnSm-Cycle 发生荧光共振能量转移的可能。

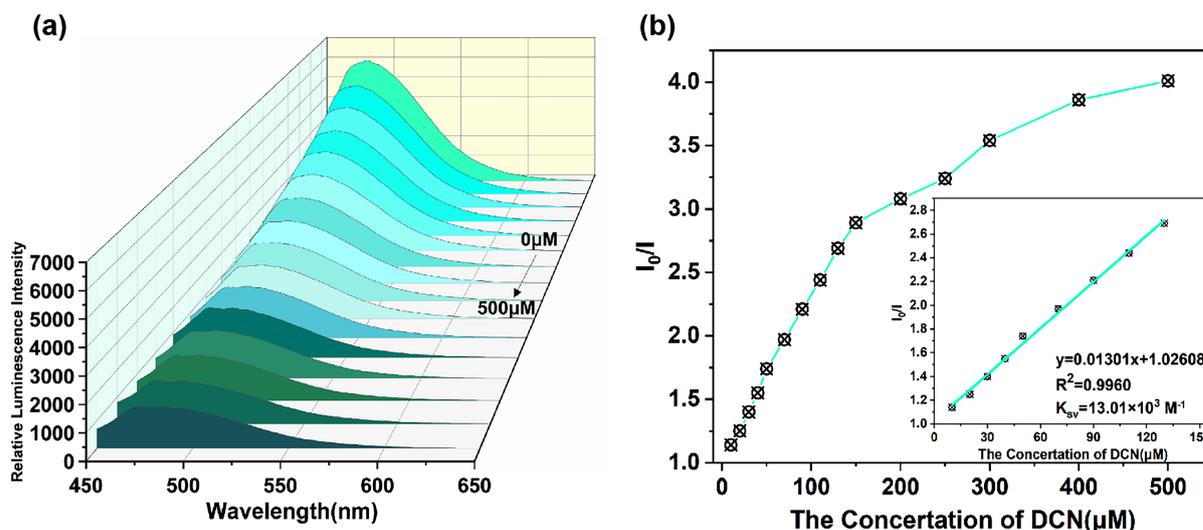


Figure 3. (a) Fluorescence titration profiles of ZnSm-Cycle-3%@PMMA hybrid film upon incremental addition of DCN (0~500 μM); (b) Linear correlation between I_0/I ratio of the hybrid film and DCN concentration (0~150 μM)

图 3. (a) DCN (0~500 μM)对 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜的荧光滴定图; (b) 杂化膜 I_0/I 的比值与 DCN 浓度(0~150 μM)变化的线性关系

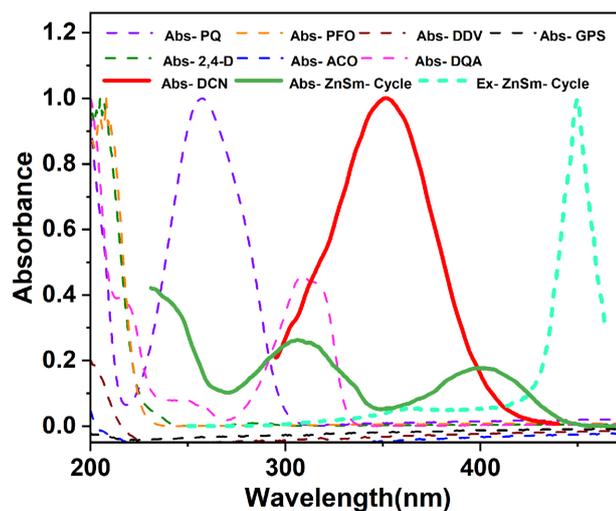


Figure 4. UV-vis absorption and excitation spectra of compound ZnSm-Cycle, together with UV-vis absorption spectra of pesticide aqueous solutions (50 μM)

图 4. 化合物 ZnSm-Cycle 的紫外吸收和激发光谱以及农药水溶液(50 μM)的紫外吸收光谱

另外，光致电子转移机制也是一种可能的荧光淬灭机理，通常利用(密度泛函理论)DFT 来计算发光物种与分析物 LUMO 和 HOMO 轨道能级来进行分析。如图 5 所示，使用 Gaussian 16 应用程序，选取 B3LYP/6-311G+(d,p)作为基组，对 DDV、ACO、2,4-D、PQ、PFO、DQA、GPS、DCN 的前线分子轨道 LUMO 和 HOMO 能级进行计算。另外，对于 ZnSm-Cycle LUMO 和 HOMO 轨道能级的计算则是

选取 ZnSm-Cycle 晶体结构中提取的 L^{2-} , 确保其构象与形成配合物时的构象一致, 加入两个质子氢使其电荷平衡并成为 H_2L 以便于进行计算。计算结果如图 5 所示, H_2L 的 LUMO 和 HOMO 轨道能级的电子云均分布在其苯基和水杨亚胺部分, 同时可以明显观察到 DCN 的 LUMO 轨道能级(-3.08 eV)低于配体 H_2L 的 LUMO 轨道能级(-1.96 eV), 因此, 在光诱导的前提下, 被激发的电子会从 H_2L 的 LUMO 轨道能级转移到 DCN 的 LUMO 轨道能级, 导致 ZnSm-Cycle 的非辐射淬灭, 从而产生荧光猝灭现象。所以 DCN 对配合物 ZnSm-Cycle 发光的淬灭机制可以归因于能量竞争吸收以及光诱导电子转移的协同作用。

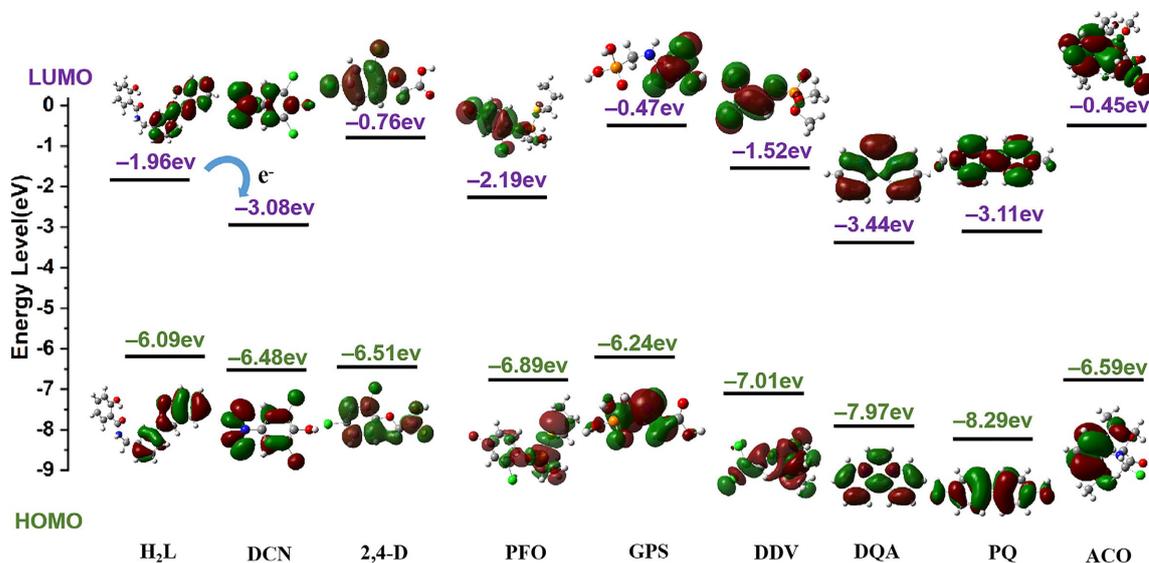


Figure 5. HOMO-LUMO energy levels and electron cloud distributions of ligand H_2L and eight pesticides

图 5. 配体 H_2L 以及八种农药的 HOMO-LUMO 能级以及电子云排布

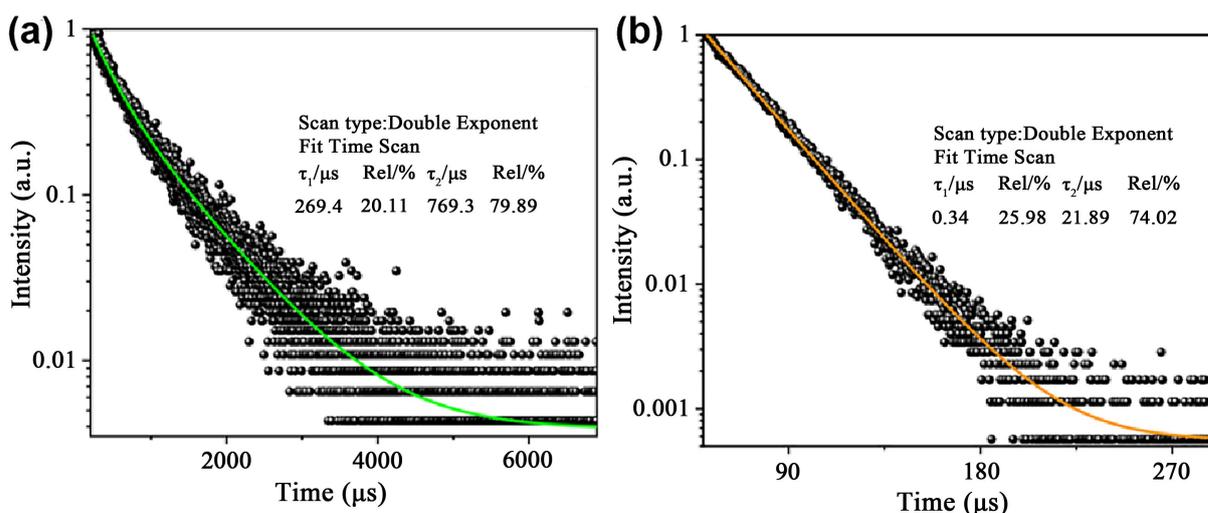


Figure 6. Fluorescence lifetime decay curves of ZnSm-Cycle before (a) and after (b) DCN detection

图 6. ZnSm-Cycle 检测 DCN 前(a)后(b)的荧光寿命衰减曲线

为了进一步探究 ZnSm-Cycle 检测 DCN 的机理, 进一步得到了 ZnSm-Cycle 检测 DCN 前后的荧光寿命衰减曲线。如图 6 所示, 两种发射衰减曲线可以被很好地描述为双指数过程, ZnSm-Cycle 检测 DCN

前的寿命 $\tau_1 = 269.4 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 769.3 \mu\text{s}$, ZnSm-Cycle 检测 DCN 后的 $\tau_1 = 0.34 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 21.89 \mu\text{s}$, 说明化合物 ZnSm-Cycle 检测 DCN 后荧光寿命明显降低, 属于动态猝灭。

随后测得了 ZnSm-Cycle@RhB@PMMA 杂化膜的激发和发射光谱, 结果如图 7(a)所示, 当激发波长为 400 nm 处时, 可以看到 ZnSm-Cycle@RhB@PMMA 杂化膜表现出基于 ZnSm-Cycle 以及 RhB 的双重发射特性, 分别在 450~500 nm 以及 560~620 nm 范围内出现了两个强度不同的发射峰。图 7(b)为 ZnSm-Cycle@RhB@PMMA 杂化膜对应的 CIE 色度坐标图, 显然为橙黄色发光, 计算得到其色坐标为(0.3507, 0.3637), 处于橙黄色区域。

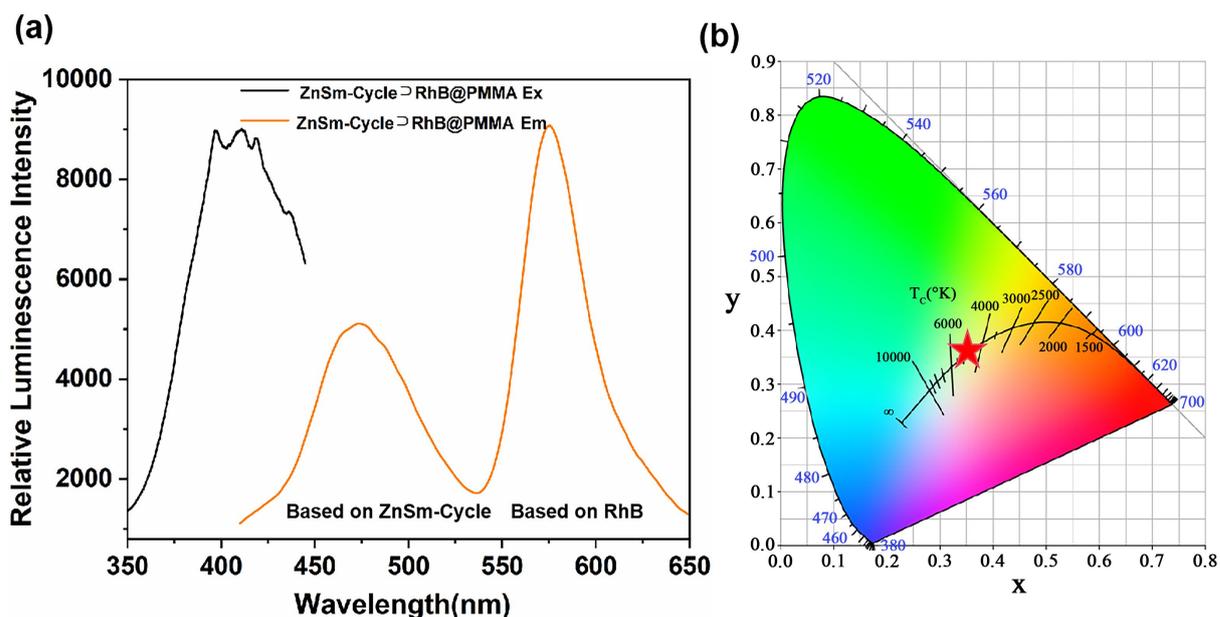


Figure 7. (a) Excitation and emission spectra of the ZnSm-Cycle@RhB@PMMA hybrid film; (b) Corresponding CIE chromaticity coordinates for the emission spectrum of the hybrid film

图 7. (a) ZnSm-Cycle@RhB@PMMA 杂化膜的激发和发射光谱图; (b) 杂化膜发射光谱对应的 CIE 色度坐标图

对 ZnSm-Cycle@RhB@PMMA 杂化膜对 DCN 的检测进行了发光猝灭滴定试验。如图 8(a), 随着 DCN 浓度从 0 增加至 300 μM , 杂化膜的两处发射峰的荧光强度逐渐降低, 其中 473.0 nm 处的相对荧光强度相较于 576.0 nm 处的相对荧光强度降低得更快。之后再滴加 DCN, 杂化膜的荧光强度也几乎不再发生变化。随后选取 476.0 nm 处的相对荧光强度变化的比值, 通过线性 Stern-Volmer (SV) 方程计算 K_{SV} , 计算结果如图 8(b)所示, 当 DCN 浓度低于 120 μM 时, 曲线拟合呈现出良好的线性相关性($R^2 = 0.9942$), 相应的 K_{SV} 值为 $2.521 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, 根据公式 $\text{LOD} = 3\delta/K_{SV}$ 计算得出 ZnSm-Cycle@RhB@PMMA 杂化膜对于 DCN 的最低检测限(LOD)为 0.40 μM 。而通过比较两种杂化膜滴定 DCN 的 Stern-Volmer 曲线在 120 μM 后的非线性部分, 发现 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜的 Stern-Volmer 曲线的非线性部分斜率相较于线性部分有明显降低, 而 ZnSm-Cycle@RhB@PMMA 杂化膜的 Stern-Volmer 曲线的非线性部分斜率相较于线性部分没有明显变化。这说明 ZnSm-Cycle@RhB@PMMA 杂化膜在 DCN 浓度升高后对于 DCN 的动态猝灭效率降低, 这可能是由于溶液黏度增加或 DCN 溶液体积过大, 导致碰撞频率下降或者荧光分子与 DCN 溶液体积之间的空间障碍减少有效碰撞所导致的。相较于 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜, ZnSm-Cycle@RhB@PMMA 杂化膜一定程度上降低了对于 DCN 的最低检测限。说明通过引入其他发光物种来优化 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜的传感性能是切实可行的。

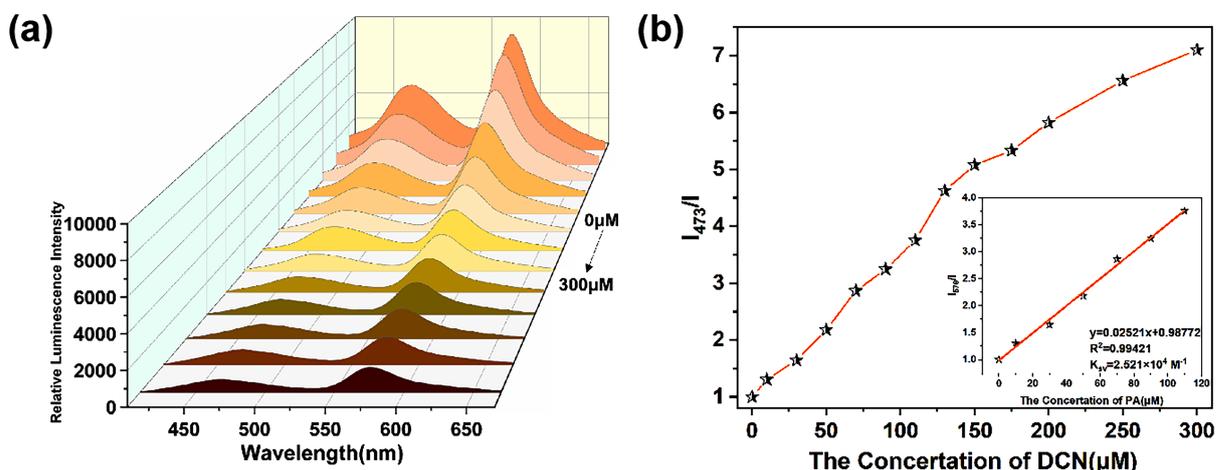


Figure 8. (a) Fluorescence titration profiles of ZnSm-Cycle@RhB@PMMA hybrid film with DCN (0~250 μM); (b) Linear correlation between I_0/I at 473 nm and DCN concentration (0~300 μM) for the hybrid film

图 8. (a) DCN (0~250 μM)对 ZnSm-Cycle@RhB@PMMA 杂化膜的荧光滴定图; (b) 杂化膜 473 nm 处 I_0/I 与 DCN 浓度(0~300 μM)的线性关系

4. 结论

本文将具有蓝绿色发光杂金属化合物 ZnSm-Cycle 掺杂入有机基质 PMMA 得到的 ZnSm-Cycle@PMMA 杂化膜, 在水介质中实现了对于农药 DCN 的特异性检测, 最低检测限(LOD)为 0.97 μM 。机理研究 DCN 主要通过能量竞争吸收导致 ZnSm-Cycle 的荧光猝灭。后续在 ZnSm-Cycle 内部封装 RhB 得到了具有双发射特性的 ZnSm-Cycle@RhB 复合物。基于该复合物制备 ZnSm-Cycle@RhB@PMMA 杂化膜对于 DCN 的识别能力进一步提升, 检测限降至 0.40 μM 。综上所述, ZnSm-Cycle@RhB@PMMA 杂化膜相较于 ZnSm-Cycle@PMMA 杂化膜传感性能的提高, 为该类杂金属配合物在传感器领域的应用性能优化提供了一定的借鉴意义。

参考文献

- [1] Jia, W., Fan, R., Zhang, J., Geng, Z., Li, P., Sun, J., *et al.* (2022) Portable Metal-Organic Framework Alginate Beads for High-Sensitivity Fluorescence Detection and Effective Removal of Residual Pesticides in Fruits and Vegetables. *Food Chemistry*, **377**, Article ID: 132054. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132054>
- [2] Xu, X., Lian, X., Hao, J., Zhang, C. and Yan, B. (2017) A Double-Stimuli-Responsive Fluorescent Center for Monitoring of Food Spoilage Based on Dye Covalently Modified EuMOFs: From Sensory Hydrogels to Logic Devices. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1702298. <https://doi.org/10.1002/adma.201702298>
- [3] Yu, B., Zhu, Z., Qin, W., Wang, H., Li, Y., Liang, F., *et al.* (2024) Enhancement of Luminescence, Multiple-Sensing, and Differentiated Live-Cell-Imaging Properties of High-Nuclear Lanthanide Nanoclusters via the Zn(II)-Chelate-Controlled Dual Antenna Effect. *ACS Materials Letters*, **6**, 3312-3326. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.4c00871>
- [4] Hussain Shah, J., Sharif, S., Şahin, O., Shahbaz, M., Azeem, W. and Ahmad, S. (2024) A Dual-Emitting Rhodamine B-Encapsulated Zn-Based MOF for the Selective Sensing of Chromium(VI). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **310**, Article ID: 123899. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.123899>
- [5] Ma, D., Li, B., Zhou, X., Zhou, Q., Liu, K., Zeng, G., *et al.* (2013) A Dual Functional MOF as a Luminescent Sensor for Quantitatively Detecting the Concentration of Nitrobenzene and Temperature. *Chemical Communications*, **49**, 8964-8966. <https://doi.org/10.1039/c3cc44546a>
- [6] Zhang, L., Liang, Y., Xiao, Z., Meng, Y., Huang, J., Lin, X., *et al.* (2024) Lactonization of Dyes Promoted by a Coordination Cage Facilitates Cavity-Induced Chromism as Ion Mobile Detector. *Science China Chemistry*, **67**, 1554-1560. <https://doi.org/10.1007/s11426-023-1921-6>
- [7] Gehlen, M.H. (2020) The Centenary of the Stern-Volmer Equation of Fluorescence Quenching: From the Single Line Plot to the SV Quenching Map. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **42**, Article ID:

100338. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2019.100338>

- [8] Zu, F., Yan, F., Bai, Z., Xu, J., Wang, Y., Huang, Y., *et al.* (2017) The Quenching of the Fluorescence of Carbon Dots: A Review on Mechanisms and Applications. *Microchimica Acta*, **184**, 1899-1914.
<https://doi.org/10.1007/s00604-017-2318-9>