

李俟珠, 杨 豪, 蒋熊丽, 等. 基于 Mn 掺杂 ZnS 量子点室温磷光法检测食品中兽药头孢哌酮钠残留[J]. 江苏农业学报, 2019, 35(5): 1209-1215.

doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2019.05.030

基于 Mn 掺杂 ZnS 量子点室温磷光法检测食品中 兽药头孢哌酮钠残留

李俟珠, 杨 豪, 蒋熊丽, 黄 龙, 李金蔚, 刘 潘, 吴施未, 陈姝娟
(四川农业大学食品学院, 四川 雅安 625014)

摘要: 以水相共沉淀法合成了 *L*-半胱氨酸(*L*-cys)修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点(*L*-cys-Mn: ZnS QDs)。基于头孢哌酮钠可通过电荷转移猝灭 *L*-cys 修饰的 Mn: ZnS 量子点室温磷光的原理, 建立了一种简单、快速检测食品中头孢哌酮钠微量残留的新方法。结果表明: 当 pH=6.4, 反应时间为 40 min 时, 量子点的磷光猝灭程度与头孢哌酮钠浓度呈良好的线性关系, 线性范围为 0.025~2.000 μg/ml, 相关系数(*r*)为 0.997 3, 方法检出限为 0.016 μg/ml, 相对标准偏差为 2.3%。该方法应用于牛奶和蜂蜜中头孢哌酮钠测定的加标回收率分别为 93.8%~102.1% 和 95.5%~99.6%。

关键词: 水相共沉淀法; Mn 掺杂 ZnS 量子点; 室温磷光; 头孢哌酮钠

中图分类号: TS201.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2019)05-1209-07

Determination of cefoperazone sodium residues in foods based on the room temperature phosphorescence of Mn-doped ZnS quantum dots

LI Yu-zhu, YANG Hao, JIANG Xiong-li, HUANG Long, LI Jin-wei, LIU Pan, WU Shi-wei, CHEN Shu-juan
(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an, 625014, China)

Abstract: The Mn-doped ZnS quantum dots (QDs) modified by *L*-Cysteine (*L*-cys) were prepared using water-phase coprecipitation. Based on that cefoperazone sodium could quench the room-temperature phosphorescence (RTP) of *L*-cys-Mn: ZnS quantum dots through charge transfer, a relatively simple and fast detection method for tracing cefoperazone sodium in food was developed. The experimental results showed that, at pH 6.4 and a reaction time of 40 min, the phosphorescence quenching degree of QDs had a linear relationship ($r=0.997\ 3$) with cefoperazone sodium in the concentration range of 0.025–2.000 μg/ml. The detection limit of the method was 0.016 μg/ml, and the relative standard deviation was 2.3%. The method has been successfully applied for the detection of cefoperazone sodium in the milk and honey with the recoveries of 93.8%-102.1% and 95.5%-99.6%, respectively.

Key words: water-phase coprecipitation; Mn-doped ZnS quantum dots; room temperature phosphorescence (RTP); cefoperazone sodium

收稿日期: 2019-04-05

基金项目: 成都市技术创新研发项目(2018-YF05-00765-SN); 四川省青年软件创新工程项目(2019100); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201810626003); 科研兴趣培养计划项目(2019531、2019532)

作者简介: 李俟珠(1996-), 女, 四川广元人, 硕士研究生, 主要从事食品快速检测研究。(E-mail) lyz611@foxmail.com

通讯作者: 陈姝娟, (E-mail) chenshujuan1@163.com

头孢哌酮钠(Cefoperazone sodium, CPZ)为第3代头孢菌素类广谱抗生素, 对多数革兰阳性厌氧菌和某些革兰阴性厌氧菌有良好抗菌作用^[1], 通常用于治疗各种敏感菌所致的呼吸道、泌尿道、皮肤和软组织等部位的感染, 还可用于治疗败血症和脑膜炎等疾病^[2-3]。近年来, 在养殖环节滥用头孢哌酮钠的现象逐渐显露, 存在食品安全隐患。目前检测头孢哌酮钠

的方法主要有高效液相色谱法(HPLC)^[4-5]、毛细管电泳法^[6]、液相色谱-质谱联用法^[7]、化学发光法^[8]以及分光光度法^[9]等,上述方法准确、高效,但存在样品预处理繁琐、耗时长、费用昂贵等缺点。因此,亟需建立一个高效准确、便捷省时地检测食品中微量的兽药头孢哌酮钠残留的新方法。

量子点(Quantum dots, QDs)具有荧光量子产率高、光化学稳定、生物相容性好、发射波长可控等优点,已成为生物传感领域的理想探针材料^[10-14]。Mn 掺杂 ZnS 量子点作为掺杂型半导体量子点,不仅具有传统量子点的全部优点,还具备独特的磷光性能,且毒性低、发光寿命长,能有效避免背景荧光和散色光干扰^[15-17]。同时,由于引入掺杂物,量子点的斯托克斯位移增大从而避免了量子点的自猝灭问题^[18-19]。L-半胱氨酸作为一种还原性能优异的含硫氨基酸,相比于巯基乙酸更稳定、毒性更低^[20-21],将其用于量子点表面修饰可以进一步提高量子点的水溶性和发光性能。

目前,基于室温磷光法检测食品中头孢哌酮钠残留量的研究尚未见报道。本研究以水相共沉淀法合成 L-半胱氨酸修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点,再利用头孢哌酮钠对量子点室温磷光的猝灭作用,建立一种操作简单、灵敏高效的测定食品中微量头孢哌酮钠残留的新方法,为食品中抗生素残留量的快速检测提供一种新思路。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

头孢哌酮钠标准品(98%)、L-半胱氨酸(L-cys)为成都化夏化学试剂有限公司产品,硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、氢氧化钠(NaOH)、乙腈为中国成都科龙化工试剂厂产品,均为分析纯。超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)采用 Milli-Q 超纯水系统(美国密理博公司产品)制备。蜂蜜、牛奶购于雅安吉选超市。

1.2 仪器与设备

Shimadzu D/Max-2500 X 射线衍射仪,日本岛津公司产品;FEI f20 透射电镜,美国 FEI 公司产品;Varioskan Flash 荧光酶标仪,赛默飞世尔科技有限公司产品;NICOLET is 10 傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技有限公司产品;DZF-6020 真空干燥

箱,上海三发科学仪器有限公司产品。

1.3 方 法

1.3.1 L-Cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点的合成 根据文献[22]、[23]报道并加以改进,采用共沉淀法合成 L-cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点:6.25 mmol $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.50 mmol $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 6.25 mmol L-cys 依次加入 250 ml 三颈烧瓶中,用 2 mol/L NaOH 调节溶液 pH 值为 11。在室温、通氮的条件下,匀速磁力搅拌 20 min,再逐滴加入 25 ml 0.25 mol/L Na_2S 溶液,继续室温、氮气氛围下搅拌 30 min,然后置于 50 °C 水浴锅陈化 2 h。将上述步骤所得反应液用水及无水乙醇清洗 3 次,8 000 r/min 离心分离后,60 °C 真空干燥 24 h,即得白色粉末状 L-cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点。

1.3.2 头孢哌酮钠的测定 配制 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ L-cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点,向 4 ml 离心管中分别依次加入 500 μl PBS(0.2 mol/L, pH 6.4)、500 μl L-cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点及不同浓度的头孢哌酮钠溶液,定容至 2 ml,涡旋混匀,静置 30 min,测定室温磷光(测试参数:激发波长 295 nm,波长扫描范围 500~700 nm,激发与发射的狭缝宽度均为 10 nm)。

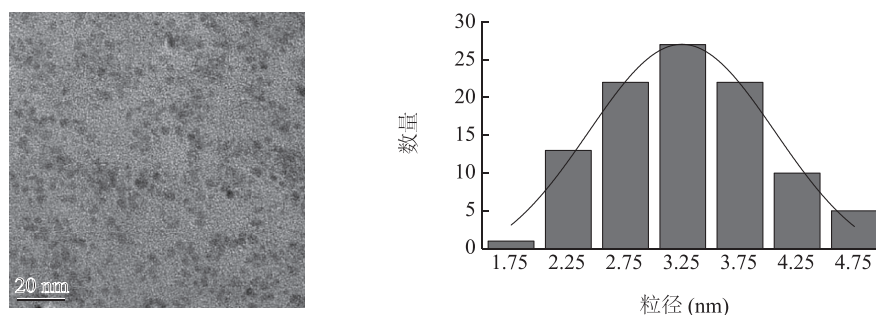
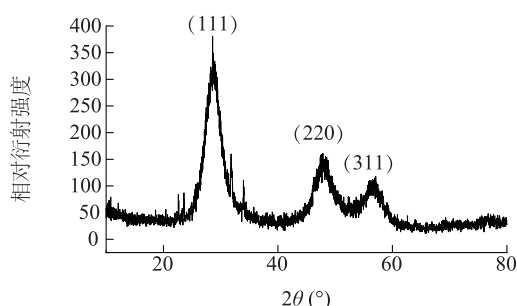
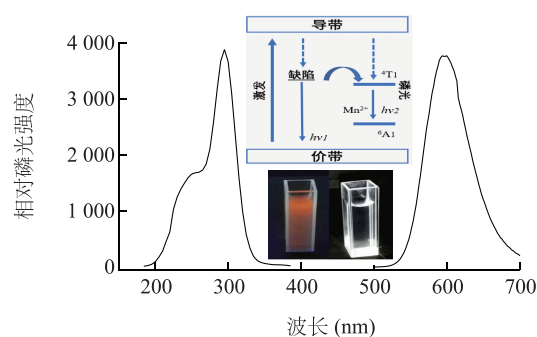
1.3.3 实际样品的处理 蜂蜜:称取 2 g 市售蜂蜜,超纯水稀释 100 倍,0.22 μm 水相微孔滤膜过滤。牛奶:移取 5 ml 市售牛奶和 20 ml 乙腈至 50 ml 离心管,涡旋混匀,4 000 r/min 离心 10 min 以沉淀蛋白质,反复提取 2 次,合并上清液,0.22 μm 有机相微孔滤膜过滤。

2 结果与分析

2.1 L-Cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点的表征

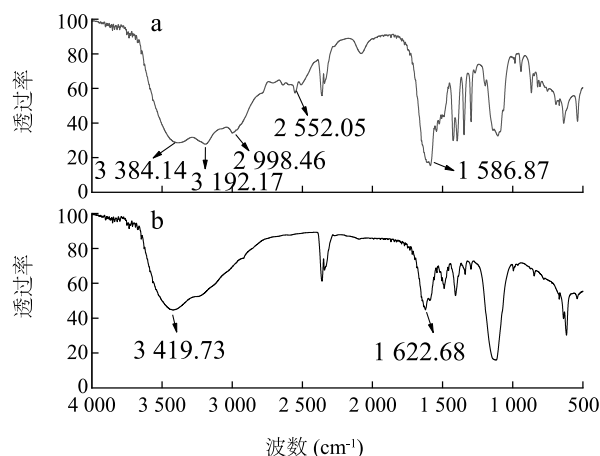
2.1.1 透射电镜(TEM)分析 将少量量子点在水乙醇中用超声波处理至分散均匀,取数滴悬浊液滴加到碳涂层铜网上,干燥后在 200 kV 电压下用透射电镜观察样品的大小和形态。由图 1 可见,量子点呈球形均匀分散,粒径范围在 2~5 nm。

2.1.2 X 射线衍射光谱(XRD)分析 图 2 为 L-cys-Mn 掺杂 ZnS QDs 的 XRD 图谱,图谱上 3 个明显的衍射峰($2\theta = 29^\circ$ 、 48° 及 57°)分别对应标准卡片(JCPDS 卡片号 65-0309)上 ZnS 立方闪锌矿晶型的 3 个晶面(111)、(220)及(311),无其他衍射峰出现,表明合成的 QDs 纯度较好,并且具有典型的立方晶体结构。

图1 *L*-cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点的透射电镜 (TEM) 图、粒径分布图Fig.1 Transmission electron microscope (TEM) image and size distribution histogram of *L*-cys modified Mn-doped ZnS quantum dots (QDs)图2 *L*-cys-Mn 掺杂 ZnS 量子点的 X-射线衍射图谱 (XRD)Fig.2 X-ray diffraction (XRD) image of *L*-cys modified Mn-doped ZnS QDs图3 *L*-cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点磷光光谱图Fig.3 Photoluminescence spectra of *L*-cys modified Mn-doped ZnS QDs

2.1.3 磷光光谱分析及傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 图3为 *L*-cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点的磷光光谱图。由图3可见,量子点的最大激发峰位于 295 nm 处,最大发射峰位于 590 nm 处,与文献报道一致^[23]。*L*-cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点有 2 种发光途径,一是由 ZnS 母体表面缺陷产生的荧光辐射 ($h\nu_1$);二是掺杂的 Mn^{2+} 从三重态 ($4T_1$) 到基态 ($6A_1$) 跃迁产生的磷光辐射 ($h\nu_2$)。当激发光被 ZnS 母体吸收后,电子受到激发的空穴被 Mn^{2+} 捕获,电子和空穴各自在 Mn^{2+} 上复合,导致 Mn^{2+} 的激发,从而释放能量并发出橙色磷光^[24-25]。

图4为 *L*-cys 和 *L*-cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点的傅里叶红变换红外光谱图,可以看出 *L*-cys 在 2 550~2 670 cm^{-1} 处的 S-H 伸缩振动峰在 *L*-cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点中消失,而 1 550~1 600 cm^{-1} 处的 -COOH 和 2 900~3 420 cm^{-1} 处的 -NH₂ 的特征吸收峰仍然存在。由此可以初步推测 *L*-cys 已通过巯基与 Zn 相连接,成功修饰在 Mn 掺杂 ZnS 量子点的表面。

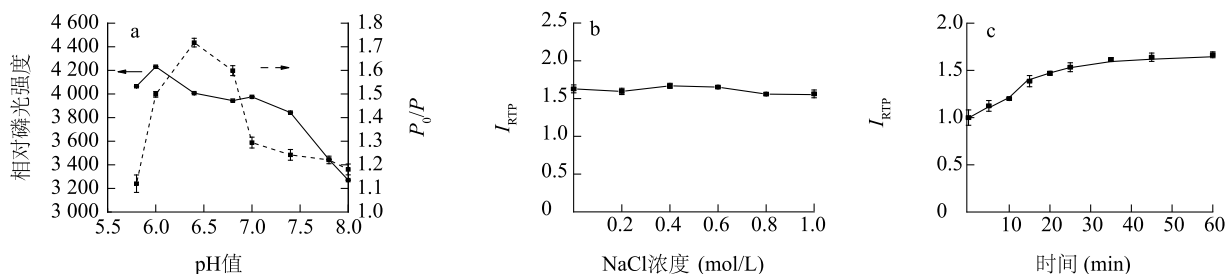
图4 *L*-cys (a) 和 *L*-cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点 (b) 的红外光谱图Fig.4 Fourier transform infrared (FT-IR) spectra of *L*-cys and *L*-cys modified Mn-doped ZnS QDs

2.2 测试条件优化

反应体系 pH 值、NaCl 浓度和反应时间对量子点的灵敏度和稳定性有较大影响,因此,为保证实际

样品中头孢哌酮钠检测的灵敏度和准确性,对上述因素进行了优化。考察了 pH 值为 5.8~8.0 时量子点以及量子点-头孢哌酮钠体系的磷光强度变化。由图 5a 可知,量子点的磷光响应值(P)在 pH = 6.4~7.0 较稳定,而体系磷光猝灭量(ΔP)在 pH = 5.8~6.4 逐渐上升,且在 pH 6.4 处达到最大值,故根据量子点的磷光强度及体系磷光猝灭量大小确定

pH 6.4 为最佳缓冲液 pH 值;由图 5b 可知,量子点-头孢哌酮钠体系的室温磷光强度(I_{RTP})在 NaCl 浓度 0.2~1.0 mol/L 内保持稳定,说明盐浓度对该体系影响很小。同时,测定了体系 I_{RTP} 随反应时间的变化情况,结果(图 5c)表明反应 30 min 后体系的磷光强度趋于稳定。因此,本研究所有测试均在反应 40 min 时进行。



P_0 为未加入头孢哌酮钠时体系的相对磷光强度, P 为加入不同浓度头孢哌酮钠后体系的相对磷光强度。 I_{RTP} 为体系加入头孢哌酮钠前后的室温磷光强度之比。

图 5 pH 值(a)、盐浓度(b)及时间(c)对头孢哌酮钠-L-cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点体系室温磷光强度的影响

Fig.5 Effect of pH value (a), NaCl concentration (b) and time (c) on the room-temperature phosphorescence intensity of cefoperazone sodium-L-cys modified Mn-doped ZnS QDs

2.3 头孢哌酮钠检测的工作曲线与检出限

在最佳测试条件下,研究了体系磷光猝灭量(ΔP)随头孢哌酮钠浓度的变化关系(图 6)。 L -cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点的磷光猝灭量与头孢哌酮钠的质量浓度在 0.025~2.000 $\mu\text{g/ml}$ 呈良好的线性关系,线性方程为 $P_0/P = 4.256 0 C_{\text{CPZ}} + 1.080 5$, 式中 P_0 为未加入头孢哌酮钠时体系的磷光强度, P 为加入不同浓度头孢哌酮钠后体系的磷光强度, C_{CPZ} 为头孢哌酮钠浓度,相关系数 $r = 0.997 3$,相对标准偏差为 2.3%,检出限(3σ)为 0.016 $\mu\text{g/ml}$ 。

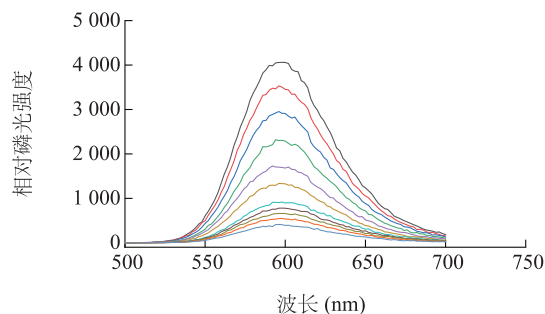
2.4 L-cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点与头孢哌酮钠的作用机理

体系室温磷光猝灭量随着头孢哌酮钠浓度的增大而逐渐增加,可见由于 L -cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点与头孢哌酮钠之间发生了某种相互作用,从而导致磷光强度的变化。磷光猝灭一般分为动态猝灭和静态猝灭两种,动态猝灭过程遵从 Stem-Volmer 方程[式(1)],静态猝灭过程遵从 Lineweaver-Burk 双倒数函数曲线[(式 2)]^[26-27]。

$$P_0/P = 1 + K_{\text{sv}} C_{\text{CPZ}} \quad (1)$$

$$1/(P_0 - P) = 1/P_0 + K_{\text{LB}}/(P_0 C_{\text{CPZ}}) \quad (2)$$

式中, P_0 代表未加入头孢哌酮钠时体系的磷光



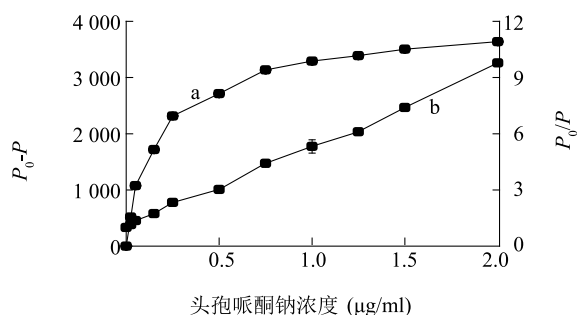
头孢哌酮钠浓度(从上到下): 0 $\mu\text{g/ml}$, 0.025 $\mu\text{g/ml}$, 0.050 $\mu\text{g/ml}$, 0.150 $\mu\text{g/ml}$, 0.250 $\mu\text{g/ml}$, 0.500 $\mu\text{g/ml}$, 0.750 $\mu\text{g/ml}$, 1.000 $\mu\text{g/ml}$, 1.250 $\mu\text{g/ml}$, 1.500 $\mu\text{g/ml}$, 2.000 $\mu\text{g/ml}$ 。

图 6 头孢哌酮钠浓度对 L-cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点室温磷光猝灭的影响

Fig.6 The effect of cefoperazone sodium (CPZ) concentrations on room-temperature phosphorescence (RTP) quenching of L-cys modified Mn-doped ZnS QDs

强度, P 代表加入不同浓度头孢哌酮钠后体系的磷光强度, C_{CPZ} 为头孢哌酮钠浓度。 K_{sv} 为 Stem-Volmer 常数, K_{LB} 是静态猝灭结合常数。图 7 为根据试验数据所拟合的曲线,可看出 P_0/P 与头孢哌酮钠的浓度关系符合式(1),动态猝灭常数 K_{sv} 为 $4.314 6 \times 10^3$ L/g,初步推断头孢哌酮钠与 L -cys 修饰的 Mn 掺杂

ZnS 量子点之间属于由扩散和碰撞引起的动态猝灭。

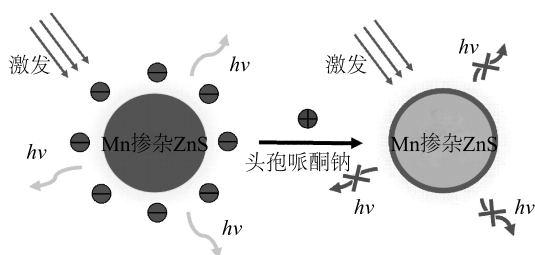


P_0 为未加入头孢哌酮钠时体系的相对磷光强度, P 为加入不同浓度头孢哌酮钠后体系的相对磷光强度。a: Lineweaver-Burk 双倒数函数曲线; b: Stern-Volmer 方程。

图7 L -cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点的 RTP 与头孢哌酮钠浓度的线性关系

Fig.7 The linear relationship between the RTP of L -cys modified Mn-doped ZnS QDs and cefoperazone sodium concentrations

图8为 L -cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点与头孢哌酮钠的反应机理图。由于 Mn 掺杂 ZnS 量子点表面经 L -cys 修饰后存在丰富的羧基 ($-\text{COOH}$), 带有大量负电荷, 而头孢哌酮钠为强碱弱酸盐, 带有正电荷, 因此两者可以通过静电引力相结合, 发生电荷转移作用, 进而导致 L -cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点的室温磷光猝灭。



$h\nu$: 量子点激发后由辐射形式发射光子跃迁到基态上释放的能量, 而产生的磷光。

图8 基于 L -cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点检测头孢哌酮钠的反应机理图

Fig.8 Mechanism of cefoperazone sodium detection using the L -cys modified Mn-doped ZnS QDs

2.5 共存物质对头孢哌酮钠检测的干扰

在最优测试条件下, 考察了食品中常见离子及干扰物质对测定头孢哌酮钠的影响(表1)。结果表明, 共存物对量子点-头孢哌酮钠体系 I_{RTP} 的影响尚

可接受, 相对误差均在 $\pm 5.0\%$ 以内, 故该方法检测结果较为可靠, 可进行推广运用。

2.6 头孢哌酮钠检测的特异性

在实际检测中, 由于样品基质较为复杂, 可能存在着不止一种抗生素残留, 一些结构类似的抗生素可能会对检测产生干扰。为了检验 L -cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点的检测特异性效果, 选择较为常见的抗生素阿莫西林、氨苄青霉素及头孢类似物头孢曲松钠进行检测, 结果表明三者的响应信号仅为头孢哌酮钠的 $14\% \sim 20\%$ 。由此可见, 该方法对于头孢哌酮钠的检测具有较好的特异性。

表1 共存物质对量子点-头孢哌酮钠体系磷光强度的影响

Table 1 Effect of co-existing substances on the room temperature phosphorescence-intensity of QDs-CPZ

共存物质	C 倍数	相对误差 (%)	共存物质	C 倍数	相对误差 (%)
Na^+	1 000	+1.3	蔗糖	100	+3.6
K^+	1 000	+2.1	葡萄糖	100	+2.8
Zn^{2+}	500	-4.3	果糖	100	+2.3
Ca^{2+}	300	+2.2	尿素	50	+3.9
Al^{3+}	300	+1.1	抗坏血酸	10	-2.0

C 倍数为干扰离子浓度与头孢哌酮钠浓度之比。头孢哌酮钠质量浓度为 $0.15 \mu\text{g/ml}$, 量子点质量浓度为 $2.5 \mu\text{g/ml}$, $n=6$ 。

2.7 实际样品检测分析

为考察 L -cys 修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点检测食品中头孢哌酮钠的可行性, 在最优试验条件下进行实际样品的加标回收试验。结果(表2)显示, 牛奶和蜂蜜样品的平均加标回收率分别为 $93.8\% \sim 102.1\%$ 和 $95.5\% \sim 99.6\%$, 且相对标准偏差均小于 5.0% , 故该方法可用于食品中头孢哌酮钠残留量的测定。

表2 牛奶和蜂蜜中头孢哌酮钠的测定

Table 2 Detection of CPZ in milk and honey samples

样品	添加量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (%)	相对标准偏 (%)
牛奶	50.0	46.92	93.8	3.9
	100.0	99.23	99.2	1.8
	150.0	153.18	102.1	2.7
蜂蜜	50.0	47.76	95.5	3.1
	100.0	99.63	99.6	2.3
	150.0	147.82	98.5	2.5

3 结 论

基于 *L*-半胱氨酸修饰的 Mn 掺杂 ZnS 量子点的室温磷光性质,利用头孢哌酮钠可使该量子点的室温磷光发生有效猝灭的机理,构建了一种测定微量头孢哌酮钠的方法,并成功用于牛奶和蜂蜜实际样品检测。该方法的检测线性范围为 0.025 ~ 2.000 $\mu\text{g/ml}$,检出限为 0.016 $\mu\text{g/ml}$ 。该方法操作简单,灵敏度高,且成本低廉,可用于蜂蜜和牛奶中头孢哌酮钠残留量的快速准确分析。

参考文献:

- [1] MURTAZA S, ABBAS A, REHMAN R, et al. Comparative analysis of cefotaxime sodium and cefoperazone sodium drugs activity and their phytochemical combinations against bacteria[J]. Asian Journal of Chemistry, 2015, 27(5):1704-1706.
- [2] CAGNARDI P, VILLA R, GALLO M, et al. Cefoperazone sodium preparation behavior after intramammary administration in healthy and infected cows[J]. Journal of Dairy Science, 2010, 93(9): 4105-4110.
- [3] 王 娟. 头孢哌酮钠及其复方制剂致皮肤不良反应 553 例处理方案分析[J]. 中国药业, 2015, 24(19): 58-59.
- [4] LI F S, XU Z X, XIAO H B, et al. Simultaneous determination of sulbactam sodium and cefoperazone sodium in sulperazon by high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2000, 18(6): 525-526.
- [5] KARAGEORGOU E G, SAMANIDOU V F, PAPADOYANNIS I N. Ultrasound-assisted matrix solid phase dispersive extraction for the simultaneous analysis of β -lactams (four penicillins and eight cephalosporins) in milk by high performance liquid chromatography with photodiode array detection[J]. Journal of Separation Science, 2012, 35(19):2599-2607.
- [6] SHAO Y X, CHEN G H, FANG R, et al. Analysis of six β -lactam residues in milk and egg by micellar electrokinetic chromatography with large-volume sample stacking and polarity switching[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(17):3456.
- [7] 刘洪斌, 文 一, 刘勇军, 等. LC-MS/MS 法检测牛奶中 14 种 β -内酰胺类抗生素残留[J]. 分析试验室, 2014(2):221-224.
- [8] LI Y, LU J. Chemiluminescence flow-injection analysis of β -lactam antibiotics using the luminol-permanganate reaction[J]. Luminescence, 2006, 21(4):251-255.
- [9] ELAZAZY M, SHALABY A, ELBOLKINY M, et al. Spectrophotometric determination of cefepime hydrochloride, cefoperazone sodium, ceftazidime pentahydrate, cefuroxime sodium and etamsylate using ammonium molybdate[J]. Scientia Pharmaceutica, 2003, 71(3): 211-228.
- [10] MEDINTZ I L, UYEDA H T, GOLDMAN E R, et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing[J]. Nature Materials, 2005, 4(6):435-446.
- [11] WINNIK F M, MAYSINGER D. Quantum dot cytotoxicity and ways to reduce it[J]. Acc Chem Res, 2013, 46(3):672-680.
- [12] WEGNER K D, HILDEBRANDT N. Quantum dots: bright and versatile in vitro and in vivo fluorescence imaging biosensors[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(14): 4792-4834.
- [13] 李玉美, 班 睿, 谢 兵, 等. 量子点在食品安全检测中的应用研究[J]. 江苏农业学报, 2015, 31(1):222-230.
- [14] PETRYAYEVA E, ALGAR W R, MEDINTZ I L. Quantum dots in bioanalysis: a review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging[J]. Applied Spectroscopy, 2013, 67(3): 215-252.
- [15] WU P, YAN X P. Doped quantum dots for chemo/biosensing and bioimaging[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(12): 5489-5521.
- [16] BWATANGLANG I B, MOHAMMAD F, YUSOF N A, et al. Folic acid targeted Mn: ZnS quantum dots for theranostic applications of cancer cell imaging and therapy[J]. International Journal of Nanomedicine, 2016, 11: 413-428.
- [17] WU P, ZHANG J, WANG S, et al. Sensing during in situ growth of Mn-doped ZnS QDs: a phosphorescent sensor for detection of H₂S in biological samples[J]. Chemistry-A European Journal, 2014, 20(4):952-956.
- [18] 吴 鹏, 张金懿, 严秀平. 基于 Mn 掺杂 ZnS 量子点的室温磷光传感应用的研究进展[J]. 分析化学, 2017, 45(12):88-94.
- [19] WANG H F, HE Y, JI T R, et al. Surface molecular imprinting on Mn-doped ZnS quantum dots for room-temperature phosphorescence optosensing of pentachlorophenol in water[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(4):1615-1621.
- [20] HUANG F, CHEN G. Preparation and application of L-cysteine-modified CdSe/CdS core/shell nanocrystals as a novel fluorescence probe for detection of nucleic acid[J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2008, 70(2):318-323.
- [21] DIAZ-DIESTRA D, THAPA B, BELTRAN-HUARAC J, et al. L-cysteine capped ZnS: Mn quantum dots for room-temperature detection of dopamine with high sensitivity and selectivity[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 87: 693-700.
- [22] HE Y, WANG H F, YAN X P. Exploring Mn-doped ZnS quantum

- dots for the room-temperature phosphorescence detection of enoxacin in biological fluids[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(10):3832-3837.
- [23] BAN R, LI J, CAO J, et al. Highly luminescent glutathione-capped ZnS:Mn/ZnS core/shell doped quantum dots for targeted mannosyl groups expression on the cell surface [J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(21):5929-5937.
- [24] XU C, ZHOU R, HE W, et al. Fast imaging of eccrine latent fingerprints with nontoxic Mn-doped ZnS QDs[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(7):3279-3283.
- [25] CHUNG J H, AH C S, JANG D J. Formation and distinctive decay times of surface- and lattice-bound Mn^{2+} impurity luminescence in ZnS nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(19):4128-4132.
- [26] SAUER K, SCHEER H, SAUER P. Förster transfer calculations based on crystal structure data from *Agmenellum quadruplicatum* C-phycocyanin [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1987, 46(3):427-440.
- [27] SPANHEL L, WELLER H, HENGLEIN A. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, 109(22):1-6.

(责任编辑:张震林)