

文章编号: 1000-7032(2026)02-0357-10

基于锌掺杂碳点比色传感器的构建及其在 硫脲可视化检测中的应用

朱云霄, 南欣茹, 黄悦, 杨晓晴, 黄启同*, 方小军*, 林小凤*

(赣南医科大学 医学信息工程学院, 药学院, 科研中心, 赣州市生物医用传感器重点实验室, 江西 赣州 341000)

摘要: 硫脲(TU)作为一种含硫有机化合物,在工业、农业及医药领域应用广泛。尽管其急性毒性较低,但长期暴露可能带来较高的生物与健康风险,现已被国际癌症研究机构列为 3 类致癌物。因此,建立快速、高灵敏的 TU 检测方法对环境监测与食品安全具有重要意义。本研究采用一步水热法成功合成了锌掺杂碳点纳米材料(Zn-CDs)。该材料在氙灯照射下可直接催化无色底物 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)转化为蓝色氧化产物(oxTMB),表现出优异的光催化活性。基于 TU 对该光催化反应的抑制作用所引起的吸光度与溶液颜色变化,建立了一种线性范围宽、检测限低的比色分析方法,同时也辅以智能手机进行颜色识别,实现了对 TU 的定量检测。最后,本研究应用于实际水样中 TU 的测定,结果验证了所构建的方法具有良好的准确度和可行性。

关键词: 碳点; 锌掺杂; 光催化; 比色传感; 硫脲检测

中图分类号: O482.31; O657.3

文献标识码:

DOI: 10.37188/CJL.20250245

CSTR: 32170.14.CJL.20250245

Zn-doped Carbon Dots-based Colorimetric Sensor for Visual Detection of Thiourea

ZHU Yunxiao, NAN Xinru, HUANG Yue, YANG Xiaoqing, HUANG Qitong*,

FANG Xiaojun*, LIN Xiaofeng*

(School of Medical Information Engineering, School of Pharmacy, Research Center, Key Laboratory of

Biomedical Sensors of Ganzhou, Gannan Medical University, Ganzhou 341000, China)

* Corresponding Authors, E-mail: hqt@gmu.edu.cn; fxj@gmu.edu.cn; Linxf@gmu.edu.cn

Abstract: Thiourea (TU), as a sulfur-containing organic compound, is widely used in industrial, agricultural, and pharmaceutical fields. Although its acute toxicity is low, long-term exposure may pose high biological and health risks, and it has been classified as a Group 3 carcinogen by the International Union for Research on Cancer. Therefore, establishing a rapid and highly sensitive TU detection method is of great significance for environmental monitoring and food safety. This study successfully synthesized zinc doped carbon dot nanomaterials (Zn CDs) using a one-step hydrothermal method. This material can directly catalyze the conversion of colorless substrate 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine (TMB) to blue oxidation product (oxTMB) under xenon lamp irradiation, exhibiting excellent photocatalytic activity. Based on the absorbance and color changes induced by the inhibition of the photocatalytic reaction by TU, a colorimetric method with a wide linear range and low detection limit was established. Meanwhile, smartphone-based color recognition was employed for quantitative detection of TU. Finally, the proposed method was applied to the determination of TU in real water samples, and the results demonstrated its good accuracy and feasibility.

Keywords: carbon dots; zinc doping; photocatalysis; colorimetric sensing; thiourea detection

收稿日期: 2025-11-19; 修订日期: 2025-11-30

基金项目: 国家自然科学基金(82360647, 82060599); 江西省自然科学基金(20232BAB216101, 20242BAB22006); 江西省教育厅科技项目(GJJ2201406, GJJ2201457)

Supported by National Natural Science Foundation of China (82360647, 82060599); Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20232BAB216101, 20242BAB22006); Science and Technology Project of the Education Department of Jiangxi Province (GJJ2201406, GJJ2201457)

1 引 言

硫脲(Thiourea, TU)作为一种重要的化工原料,其在工业生产和农业领域应用广泛^[1-2]。然而, TU 也具有一定的毒性和潜在的致癌性,其不当使用或残留会对环境水体安全和农产品质量构成威胁^[3]。因此,发展快速、灵敏、可靠的 TU 检测方法对环境监测和食品安全保障具有迫切的实际需求^[4-5]。目前, TU 的检测多依赖于色谱法、电化学法^[6-7]及光谱法^[8]等技术。这些方法虽然灵敏可靠,但通常依赖大型仪器、操作流程复杂、分析成本较高,难以满足现场快速筛查的应用场景^[9]。因此,开发一种简单、快速、高灵敏的现场检测新方法具有重要意义。

纳米材料具有优异的化学、物理和生物特性,使得其在能源、催化、疾病治疗以及生物传感等领域得到了广泛应用^[10-14]。碳点(Carbon dots, CDs)作为一种新兴的零维碳基纳米材料,自 2004 年发现以来,因其制备简单、生物相容性好和光学性质优异而备受关注^[15-20]。近年来,研究发现,通过金属元素掺杂可有效调控 CDs 的电子结构和表面态,从而显著增强其功能特性^[21-25]。例如,铜基纳米酶能够通过其过氧化物酶样活性的增强效应,实现对磺脲类农药的高效测定^[26]。其他金属掺杂碳点也表现出独特的传感特性,其中锌掺杂被证明是增强 CDs 光催化性能的有效策略^[27],使其在光催化传感领域展现出巨大潜力^[28-29]。上述研究为开发基于金属掺杂 CDs 的高效传感器提供了重要参考。

为此,本研究以葡萄糖酸锌为前驱体,成功制备了具有高效光催化活性的锌掺杂碳点纳米材料(Zn-CDs,图 1(a))。在光照下,Zn-CDs 产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基;随后, $\cdot\text{OH}$ 自由基将无色的 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)氧化为蓝色的 oxTMB,体系吸光度上升,对应信号的“开启”状态;而目标物 TU 可作为 $\cdot\text{OH}$ 自由基的高效清除剂,通过竞争性抑制 TMB 的氧化,使显色反应减弱,从而实现检测信号的“关闭”。据此构建了一种新型比色传感平台,实现了对 TU 的快速、高选择性可视化检测(图 1(b))。该检测方法成功应用于实际水样分析,能有效克服传统检测技术操作复杂、设备昂贵、难以现场应用等局限,为解决 TU 残留引起的环境与食品安全问题提供了新的检测技术,具有重要的理论意义和实际应用价值。

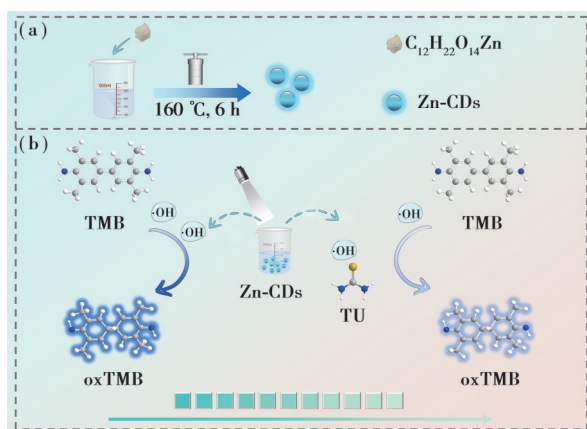


图 1 (a) Zn-CDs 合成示意图;(b) 基于 Zn-CDs 比色传感器用于 TU 检测的传感机理示意图

Fig.1 (a) Schematic diagram of Zn-CDs synthesis. (b) Mechanism of colorimetric sensor based on Zn-CDs for the detection of TU

2 实 验

2.1 试剂和仪器

实验中使用的主要试剂包括:葡萄糖酸锌(Ⅱ)水合物(上海泰坦科技股份有限公司)、无水乙酸钠(国药集团化学试剂有限公司)、乙酸(广东西陇科学股份有限公司)、硫脲和 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(均购自上海麦克林生化科技股份有限公司)。实验用水为超纯水(电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

材料表征与性能测试使用的主要仪器包括:透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL JEM-F200)、粉末 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku SmartLab SE)、X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo Scientific K-Alpha)、顺磁共振波谱仪(ESR/EPR, 德国 Bruker EMXplus-6/1)、紫外-可见近红外分光光度计(UH5700)以及科研氙灯冷光源(BBZM-I)。

2.2 Zn-CDs 的合成

Zn-CDs 的合成基于已报道的方法并加以改进,通过一步水热法制备^[30]。准确称取 0.50 g 葡萄糖酸锌,溶解于 20.00 mL 超纯水中,经磁力搅拌(室温, 500 r/min) 5.0 min 至完全溶解,形成浓度为 25.00 mg/mL 的均匀透明溶液。随后,将溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,密封后置于鼓风干燥箱内,分别在 $140, 150, 160, 170, 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 6 h ,以系统研究反应温度对材料性能的影响。反应完成后,待反应釜自然冷却至室温,将所得粗产物在 $10\text{ }000\text{ r/min}$ 转速下高速离心 15 min 以除去可能存在的少量大尺寸

颗粒或聚集物;随后,取上清液通过0.22 μm 水系微孔滤膜过滤,得到澄清的棕黄色 Zn-CDs 溶液。置于4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下冷藏保存备用。

2.3 Zn-CDs光催化性能的可行性验证

在pH 4.0的醋酸-醋酸钠(NaAc-HAc)缓冲溶液中,依次加入一定浓度的 Zn-CDs 溶液与TMB溶液,混合均匀后置于氙灯光源下进行照射。通过监测溶液在654 nm处吸光度随时间的变化,验证 Zn-CDs 在无过氧化氢(H_2O_2)条件下催化TMB氧化的光催化性能。

在确认其基本催化活性的基础上,进一步系统优化光催化反应条件。重点考察缓冲溶液pH、Zn-CDs的制备温度、TMB底物浓度,以及氙灯照射时间等关键因素对显色反应强度的影响。通过控制单一变量并进行对比实验,确定传感分析的最佳反应条件。

2.4 TU的比色法检测

在10.00 mL小烧杯中,依次加入pH 3.5的NaAc-HAc缓冲溶液(0.05 mmol/L)、160 $^{\circ}\text{C}$ 条件下合成的 Zn-CDs 溶液以及不同浓度的TU溶液,最后用超纯水将反应体系定容至1.00 mL。将混合溶液经氙灯照射特定时间后,测量溶液的UV-Vis吸收光谱。

为建立便捷的视觉分析手段,同步使用智能手机进行溶液图像采集。在统一光照和背景条件下拍摄反应溶液照片,随后通过专业软件提取其红、绿、蓝三种颜色通道(R、G、B)数值,进一步分析颜色信号与TU浓度之间的定量关系,从而实现基于智能手机的便携式检测。

2.5 选择性和抗干扰能力测试

在1.00 mL反应体系中,以浓度为TU 60倍的各种干扰物,包括 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、牛血清白蛋白(BSA)、L-谷氨酸(L-Glu)、葡萄糖(Glc)、尿素(Urea)、尿酸(UA)、硫代硫酸钠等替代TU溶液进行测试,通过比较其与TU所引起的吸光度变化差异,评估传感器的选择性。随后,在固定浓度TU标准溶液中分别加入不同干扰物配制混合样品,系统比较混合样品与单独TU溶液的吸光度变化,以验证传感器在复杂基质中的抗干扰能力。

2.6 实际水样中的TU分析

为验证所构建的传感器在检测实际水体中TU的适用性,本研究选取了四类具有代表性的环

境水样进行系统评估:章江水(来源:赣州市章江中下游流域新世纪大桥桥底)、自来水(来源:赣南医科大学实验室)、农田水(来源:赣州市赣县区五云镇南田村山香圆繁育基地)以及工业废水(来源:赣州医药健康产业园)。

3 结果与讨论

3.1 Zn-CDs的形貌结构表征

通过改变水热合成温度,成功制备出具有高光催化活性的 Zn-CDs。透射电子显微镜(TEM)表征显示,所制备的 Zn-CDs 呈均匀分散的球形纳米结构(图2(a)、(b)),计算得到晶格间距为0.21 nm。粒径统计直方图(图2(c))显示其平均粒径为2.35 nm。X射线衍射(XRD)图谱在 $2\theta=27.8^{\circ}$ 处显示一个宽衍射峰(图2(d)),对应于碳材料的(002)晶面,表明 Zn-CDs 具有石墨化特征的无定形碳结构^[31]。

通过X射线光电子能谱(XPS)对样品的元素组成与化学态进行系统分析。全谱扫描(图3(a))确定了样品由C、O和Zn三种元素组成。随后,通过高分辨谱深入分析了各元素的化学环境:C 1s谱(图3(b))揭示了C—C/C=C、C—O和C=O等官能团的存在;同时,O 1s谱(图3(c))也检测到C=O、C—O和金属氧(Metal-O)等含氧组分。最终,关键的是高分辨Zn 2p谱(图3(d)),在结合能分别为1 021.87 eV(Zn 2p_{3/2})和1 044.98 eV(Zn 2p_{1/2})处观察到两个明显特征峰,证实锌以 Zn^{2+} 化学态成功掺杂进入碳点结构^[32]。能谱仪(EDS)元素分析也一致检测到C、O和Zn元素的明显信号(图3(e)),进一步支持了XPS的元素组成结论,表明Zn已成功引入碳点体系中。

3.2 Zn-CDs的纳米酶活性研究

为深入探究 Zn-CDs 的类酶催化机理,对反应过程中可能产生的活性氧(ROS)物种:超氧阴离子($\cdot\text{O}_2^-$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)进行了系统分析。利用电子顺磁共振波谱(EPR)对催化过程进行原位监测,结果显示,在光照10 min后,Zn-CDs 体系中出现明显的 $\cdot\text{OH}$ 特征信号(图4(a)),表明 $\cdot\text{OH}$ 已有效生成。其主要原因是Zn掺杂有助于提高CDs内部的电荷迁移效率,减少电子-空穴复合,使得更多的电子能够参与 $\cdot\text{OH}$ 的生成反应;再者,Zn掺杂可通过光诱导的电子转移与水分子相互作用,也能进一步促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成路径^[32-35]。而在相同条件下,并未检测到显著的 $^1\text{O}_2$

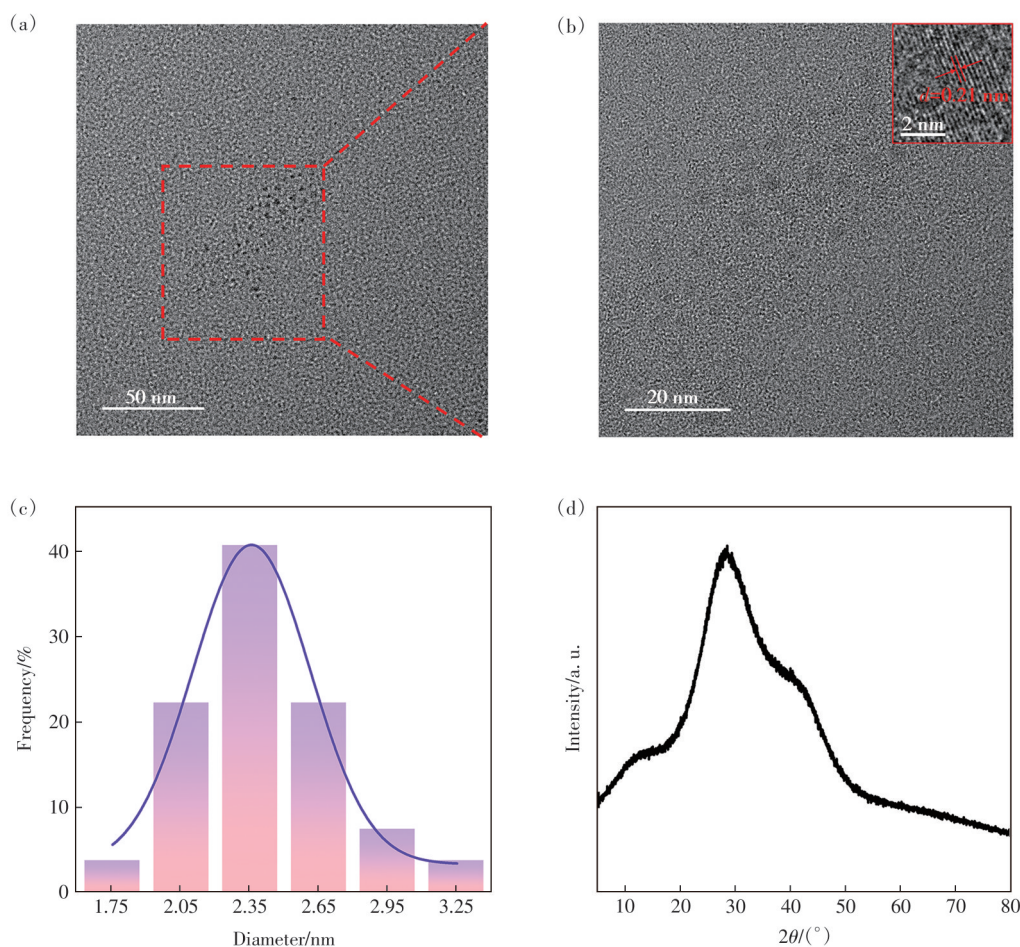


图 2 (a)~(b) Zn-CDs 的 TEM 图(插图为 HRTEM 图像);(c) Zn-CDs 粒径分布图;(d) Zn-CDs 的 XRD 图谱

Fig.2 (a)~(b) TEM images of Zn-CDs (illustrated as HRTEM images). (c) Particle size distribution of Zn-CDs. (d) XRD pattern of Zn-CDs

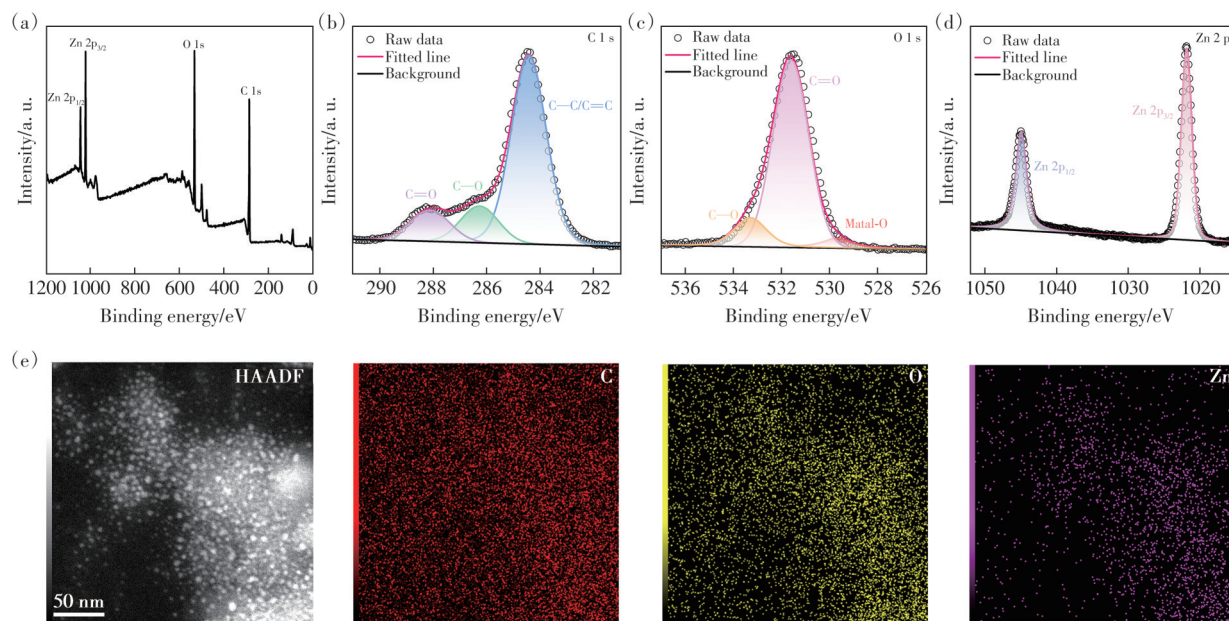


图 3 Zn-CDs 的 XPS 分析:(a) XPS 全谱;(b) C 1s;(c) O 1s;(d) Zn 2p 光谱;(e) Zn-CDs 的 EDS 能谱

Fig.3 XPS analysis of Zn-CDs: (a) XPS full spectrum; (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Zn 2p spectra. (e) EDS spectra of Zn-CDs

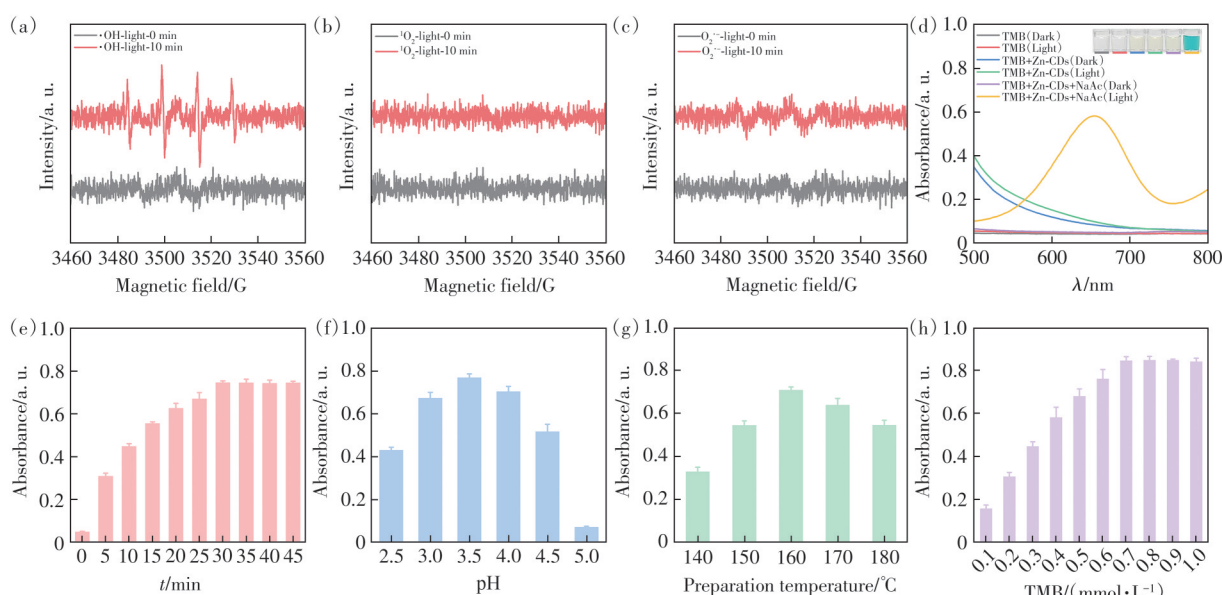


图4 (a) $\cdot\text{OH}$ 、(b) $^1\text{O}_2$ 、(c) $\text{O}_2\cdot^-$ 的EPR谱;(d)TMB催化氧化的UV-Vis吸收光谱;(e)反应时间、(f)溶液pH、(g)材料制备温度及(h)TMB浓度的条件筛选

Fig.4 EPR spectra of (a) $\cdot\text{OH}$, (b) $^1\text{O}_2$, (c) $\text{O}_2\cdot^-$. (d) UV-Vis absorption spectra of TMB catalyzed oxidation. Screening of (e) reaction time, (f) solution pH, (g) material preparation temperature, and (h) TMB concentration conditions

与 $\text{O}_2\cdot^-$ 信号(图4(b)、(c)),说明这两种ROS物种在该催化体系中并非主要反应中间体。以上结果表明,在光照条件下,Zn-CDs能够特异性生成 $\cdot\text{OH}$,进而主导催化过程。

以TMB为显色底物,采用比色法系统研究了Zn-CDs的光催化类酶活性。如图4(d)所示,单独存在的TMB或Zn-CDs溶液在光照或黑暗条件下均无明显颜色变化。而在可见光照射下,Zn-CDs与TMB的混合体系迅速呈现蓝色,并在654 nm处出现特征吸收峰;该体系在无光照条件下则基本保持无色,证明可见光照射是激发Zn-CDs产生类氧化酶活性的关键因素。

通过系统研究反应条件对催化效率的影响,发现体系在654 nm处的吸光度随反应时间延长而逐渐上升,30 min后达到平衡(图4(e))。溶液pH值的影响研究表明,在pH 3.5的酸性条件下催化活性达到最佳(图4(f))。不同合成温度实验表明,160 °C制备的Zn-CDs表现出最高的催化活性(图4(g))。此外,随着TMB浓度增加,体系吸光度持续上升,当浓度超过0.7 mmol/L后增长趋缓,表明底物逐渐趋于饱和(图4(h))。这些系统的条件优化为后续传感应用奠定了基础。

3.3 TU灵敏度检测与可视化分析

随着TU浓度在10~4 000 nmol/L范围内增加,反应体系在654 nm处的吸光度呈现规律性降低

(图5(a))。定量分析结果表明,体系吸光度值与TU浓度之间具有良好的线性关系,拟合得到线性回归方程为 $Y=0.86023-0.16823x$ ($R^2=0.9991$),用三倍信噪比($3S_b/k$)计算出该方法的检出限约为7.0 nmol/L(图5(b))。同步建立的可视化检测方法显示,溶液颜色随TU浓度增加呈现出明显的浓度梯度变化,从深蓝色渐变为浅蓝直至接近无色(图5(c))。为实现颜色分析的标准化,建立了统一的图像采集和分析流程。在密闭纸盒内设置40 W LED灯作为稳定光源,以确保所有拍摄过程的光照条件一致,同时有效隔绝环境光干扰。拍摄时,将待测样品溶液置于纯白色背景板上,使用固定型号的智能手机在固定距离下垂直拍摄。随后,对拍摄的图像进行颜色提取。为排除边缘效应并保证分析的一致性,选取图像中反应溶液的中央矩形区域作为固定分析区域,提取区域内像素点的平均RGB强度值进行定量分析(图5(d))。如图5(e)所示,基于该RGB数值的分析即可实现对TU含量的测定。图像的 $R/(R+G+B)$ 值在1~4 $\mu\text{mol/L}$ 范围内与TU含量呈良好的线性关系($R^2=0.99027$)。此外,用 $3S_b/k$ 计算了该方法的检出限约为0.1 $\mu\text{mol/L}$,证明该方法具有良好的灵敏度和可靠性。与已报道的检测TU方法相比(表1),该方法具有更好的检测效果。

选择性和抗干扰能力评估结果表明,该传感

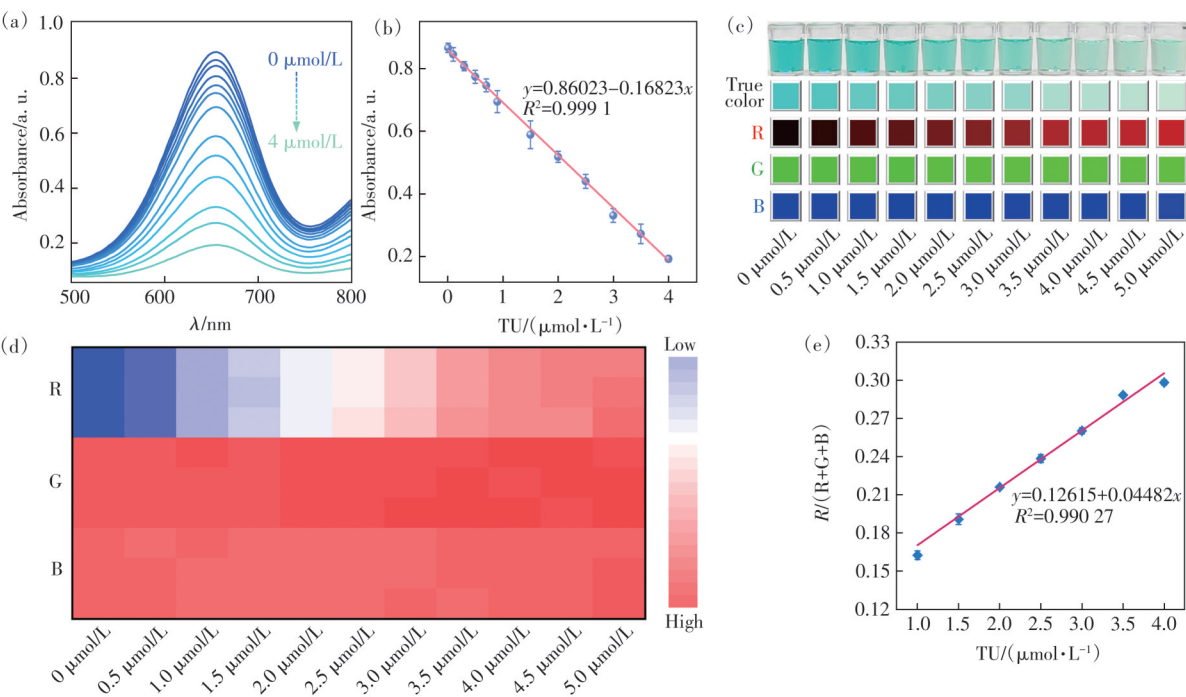


图5 (a)在不同浓度的TU存在下反应体系的UV-Vis吸收光谱;(b)吸光度与TU浓度的线性方程;(c)智能手机拍摄不同浓度(0~5 μmol/L)TU的反应体系颜色变化图像及(d)RGB值提取;(e)R/(R+G+B)值与TU浓度增加的线性关系

Fig.5 (a) UV-Vis absorption spectra of the reaction system in the presence of different concentrations of TU. (b) The linear equation of absorbance and TU concentration. (c) Smartphones capture color change images of reaction systems with different concentrations (0~5 μmol/L) of TU and (d)extract RGB values. (e)The linear relationship between R/(R+G+B) value and TU concentration increase

表 1 不同检测方法对 TU 的分析性能对比

Tab. 1 Comparison of analytical performance of TU by different detection methods

检测方法	材料	检测范围	检出限	参考文献
荧光传感器	CuO	20~100 μmol/L	0. 53 μmol/L	[36]
比色传感器(紫外-可见分光光度法)	CuO	20~100 nmol/L	0. 89 μmol/L	[36]
差分脉冲伏安法	ZnO/Rutin	5. 0~900 μmol/L	20 μmol/L	[37]
荧光传感器	Au NPs/CDs	0. 05~1. 00 μmol/L	36. 2 nmol/L	[38]
差分脉冲伏安法	Nafion/CuO/ZnO	0. 15~1. 20 mmol/L	23. 03 μmol/L	[39]
循环伏安法	CeO ₂ /Ni NPs	3. 56~1 000 μmol/L	3. 56 μmol/L	[40]
方波伏安法	Ag@介孔硅-聚苯胺	0. 02~38. 7 mmol/L	12 μmol/L	[41]
线性扫描伏安法	HgO/Y ₂ O ₃ -氧化石墨烯	50~25 000 μmol/L	2. 04 μmol/L	[42]
差分脉冲伏安法	Au NPs/铝黄光聚合物	10~940 μmol/L	3. 3 μmol/L	[43]
荧光传感器	CeO ₂ /Cu _x O	2. 5~80 μmol/L	1. 9 μmol/L	[4]
比色传感器(紫外-可见分光光度法)	CeO ₂ /Cu _x O	10~250 μmol/L	6. 69 μmol/L	[4]
比色传感器(紫外-可见分光光度法)	Zn-CDs	10~4 000 nmol/L	7. 0 nmol/L	本工作
比色传感器(手机可视化)	Zn-CDs	1~4 μmol/L	0. 1 μmol/L	本工作

器对 TU 具有高度特异性识别能力。图 6(a) 显示,在浓度为 TU 浓度 60 倍的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、BSA、L-Glu、Glc、Urea、UA,以及 10 倍 TU 浓度的 $Na_2S_2O_3$ 等干扰物质共存条件下,传感器对 TU 仍保持高度特异性响应信号。同时,稳定性考察显示,Zn-CDs 溶液在 4 °C 储存 22 天后,其催化活性未发生显著下降,证明其具有良好

的长期稳定性(图 6(b))。

3.4 环境水样中 TU 的检测

将本方法用于章江水、自来水、农田水和工业废水四种实际水样中 TU 的分析,以验证其实际应用性能。水样经 0. 22 μm 滤膜过滤后,进行标准加入法回收实验。结果如表 2 所示。在 0. 10, 1. 00, 3. 00 μmol/L 三个加标浓度下,TU 的回收

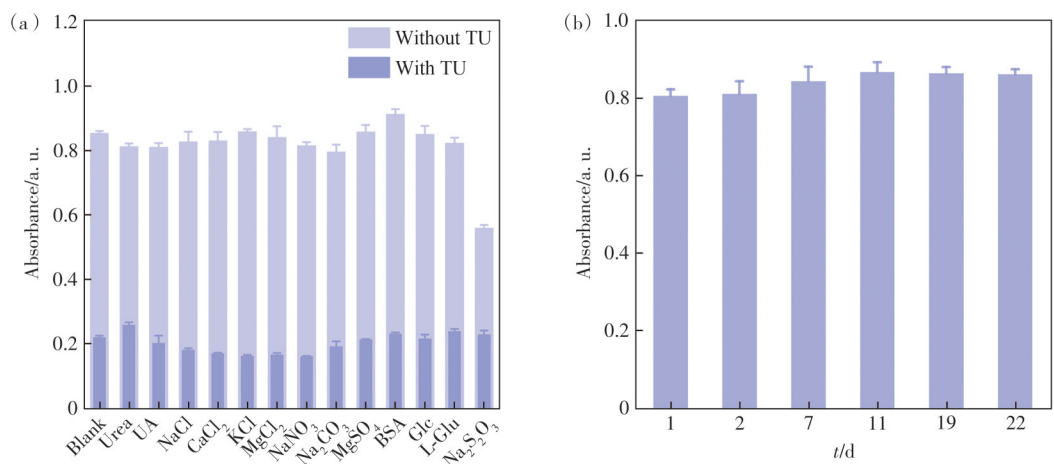


图 6 Zn-CDs 光催化检测方法的性能测试。(a)选择性和抗干扰能力;(b)稳定性
Fig.6 Performance testing of Zn-CDs photocatalytic detection method. (a)Selectivity and anti-interference ability. (b)Stability

表 2 实际水样中的 TU 含量分析(紫外-可见分光光度法)

Tab. 2 Analysis of TU content in actual water samples (UV-Vis spectrophotometry)

样品	添加浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
章江水	0.10	0.099	99.0	1.61
	1.00	1.053	105.3	1.72
	3.00	3.021	100.7	1.55
自来水	0.10	0.102	102.0	1.68
	1.00	1.03	103.0	2.12
	3.00	3.160	105.3	1.49
农田水	0.10	0.109	109.0	2.36
	1.00	1.102	110.2	1.26
	3.00	3.153	105.1	1.98
工业废水	0.10	0.107	107.0	1.78
	1.00	1.099	109.9	1.99
	3.00	3.139	104.6	2.34

率在 99.0%~110.2% 之间，且相对标准偏差 (RSD)在 1.26%~2.36% 之间。该结果表明，本方法具有良好的准确度与重现性，能够满足环境水样中 TU 的检测要求。

4 结 论

本研究采用一步水热法成功制备了 Zn-CDs，该材料展现出高效的光催化活性。实验结果表明，在氙灯照射下，Zn-CDs 可不依赖 H₂O₂ 直接产生 ·OH，从而催化氧化 TMB 发生显色反应。TU 的引入可竞争性消耗体系中的 ·OH，导致显色强度减弱，基于该机理，我们构建了一种新颖的比色传感平台。该传感器对 TU 表现出优异的分析性能，兼具高灵敏

度与良好选择性。在最佳条件下，该传感器通过紫外-可见分光光度法实现了 10~4 000 nmol/L 的检测范围，检出限低至 7.0 nmol/L。同时，通过手机可视化检测，其检测范围为 1~4 $\mu\text{mol/L}$ ，检出限为 0.1 $\mu\text{mol/L}$ 。与其他检测方法相比，两种测试方式均表现出较高的灵敏度。本研究也成功用于检测实际环境水样中的 TU，进一步验证了该传感策略的实用性与可靠性，为 TU 的现场快速、可视化监测提供了一种有前景的新技术途径。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址：
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250245>

参 考 文 献：

[1] ZOU B Q, ZHANG H Z, FU Z, *et al.* Size-modulated optical property of gold nanorods for sensitive and colorimetric detection of thiourea in fruit juice [J]. *Talanta*, 2021, 225: 121965.

- [2] ZHU S J, LI J F. Design, synthesis and herbicidal activities of *p*-menth-3-en-1-amine thiourea derivatives [J]. *Nat. Prod. Res.*, 2022, 36(14): 3673-3680.
- [3] YI Q Q, SUN P, ZHANG X Y, *et al.* Thiourea derivatives in agrochemical discovery and development [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2025, 73(15): 8756-8774.
- [4] CHEN W W, WU T, WEI S Y, *et al.* Thiourea enhanced oxidase-like activity of CeO₂/Cu_xO nanozyme for fluorescence/colorimetric detection of thiourea and glutathione [J]. *Talanta*, 2025, 281: 126868.
- [5] JIANG H, WANG B H, TANG R Y, *et al.* Inhibition to dual enzyme-like activities of Ag/CeO₂ nanozymes for the detection of thiourea [J]. *Microchem. J.*, 2023, 185: 108251.
- [6] RASHED M A, AHMED J, FAISAL M, *et al.* Highly sensitive and selective thiourea electrochemical sensor based on novel silver nanoparticles/chitosan nanocomposite [J]. *Colloids Surf. A*, 2022, 644: 128879.
- [7] BALBINOT S, SRIVASTAV A M, VIDIC J, *et al.* Plasmonic biosensors for food control [J]. *Trends Food Sci. Technol.*, 2021, 111: 128-140.
- [8] WANG S Y, SHI X C, ZHU G Y, *et al.* Application of surface-enhanced Raman spectroscopy using silver and gold nanoparticles for the detection of pesticides in fruit and fruit juice [J]. *Trends Food Sci. Technol.*, 2021, 116: 583-602.
- [9] ZHAO Y Q, FU Q J, CUI X Q, *et al.* A colorimetric sensor for detecting thiourea based on inhibiting peroxidase-like activity of gold-platinum nanoparticles [J]. *Anal. Methods*, 2021, 13(8): 1069-1074.
- [10] 张美琪, 林恒欢, 廉伟, 等. 近红外激发/发射的 CuInSe₂量子点控制合成与三磷酸腺苷检测 [J]. *发光学报*, 2025, 46(10): 1745-1755.
- ZHANG M Q, LIN H H, LIAN W, *et al.* Controlled synthesis and ATP detection of CuInSe₂ quantum dots with near-infrared excitation/emission [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(10): 1745-1755. (in Chinese)
- [11] LIU C, CAO X, CHEN L, *et al.* Synergistic urea oxidation and hydrogen evolution over MoC/Co/NCNT-based electrocatalysts for cost-effective alkaline electrolysis [J]. *ACS Catal.*, 2025, 15(17): 14983-14995.
- [12] HOU W D, LI Y X, WANG K, *et al.* Boosting photogenerated charge accumulation of oxidated carbon nitride nanotubes for efficient CO₂ photoreduction [J]. *Sci. China Chem.*, 2025, 68(10): 5293-5301.
- [13] 廖静, 刘承昊, 朱云霄, 等. 硫量子点的合成及其在光学传感中的应用 [J]. *发光学报*, 2024, 45(9): 1431-1444.
- LIAO J, LIU C H, ZHU Y X, *et al.* Synthesis of sulfur quantum dots and their application in optical sensing [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(9): 1431-1444. (in Chinese)
- [14] LIANG H, CHEN X Y, BU Z J, *et al.* When nanozymes meet deoxyribonucleic acid: understanding their interactions and biomedical diagnosis applications [J]. *Interdiscip. Med.*, 2024, 2(2): e20230057.
- [15] LIU Y, ZHANG L L, CAI H J, *et al.* Biomass-derived carbon dots with pharmacological activity for biomedicine: recent advances and future perspectives [J]. *Sci. Bull.*, 2024, 69(19): 3127-3149.
- [16] FANG M Y, WANG B Y, QU X L, *et al.* State-of-the-art of biomass-derived carbon dots: preparation, properties, and applications [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2024, 35(1): 108423.
- [17] BAI X X, ZHANG X T, XIAO J C, *et al.* Endowing polyetheretherketone with anti-infection and immunomodulatory properties through guanidination carbon dots modification to promote osseointegration in diabetes with MRSA infection [J]. *Adv. Healthc. Mater.*, 2024, 13(7): 2302873.
- [18] DONG X L, GE L, RABE D I A, *et al.* Photoexcited state properties and antibacterial activities of carbon dots relevant to mechanistic features and implications [J]. *Carbon*, 2020, 170: 137-145.
- [19] 姜欣雨, 杨柏. 药物碳点的分类、性质及生物医用 [J]. *发光学报*, 2025, 46(5): 813-829.
- JIANG X Y, YANG B. Classification, properties and biomedical applications of pharmaceutical carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(5): 813-829. (in Chinese)
- [20] 吴君, 曲松楠. 深红至近红外碳点光热特性研究进展 [J]. *发光学报*, 2024, 45(1): 11-24.
- WU J, QU S N. Research progress on photothermal property of deep red to near-infrared carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(1): 11-24. (in Chinese)
- [21] LIU M, HUANG L, XU X Y, *et al.* Copper doped carbon dots for addressing bacterial biofilm formation, wound infection, and tooth staining [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(6): 9479-9497.

- [22] LIU Y H, XU B L, LU M Z, *et al.* Ultrasmall Fe-doped carbon dots nanozymes for photoenhanced antibacterial therapy and wound healing [J]. *Bioact. Mater.*, 2022, 12: 246-256.
- [23] HUANG C, DUAN M L, SHI Y F, *et al.* Insights into the antibacterial mechanism of iron doped carbon dots [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2023, 645: 933-942.
- [24] TAMMINA S K, WAN Y, LI Y Y, *et al.* Synthesis of N, Zn-doped carbon dots for the detection of Fe^{3+} ions and bactericidal activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* [J]. *J. Photochem. Photobiol. B*, 2020, 202: 111734.
- [25] MANE V A, DAKE D V, RASKAR N D, *et al.* Magneto-optical properties of Fe-doped bismuth oxide nanorods for photocatalytic and antimicrobial applications [J]. *Results Chem.*, 2023, 6: 101083.
- [26] YANG D C, HUO J Q, ZHANG Z, *et al.* Citric acid modified ultrasmall copper peroxide nanozyme for *in situ* remediation of environmental sulfonylurea herbicide contamination [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2023, 443: 130265.
- [27] ZHU C C, YANG J, NI W, *et al.* Carbon dots-embedded zinc-based metal-organic framework as an efficient fluorescent sensor for the detection of ferric and phosphate ions [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2023, 11(6): 111414.
- [28] DAS P, GANGULY S, BOSE M, *et al.* Zinc and nitrogen ornamented bluish white luminescent carbon dots for engrossing bacteriostatic activity and Fenton based bio-sensor [J]. *Mater. Sci. Eng. : C*, 2018, 88: 115-129.
- [29] KOLEKAR A G, NILLE O S, KOPARDE S V, *et al.* Green, facial zinc doped hydrothermal synthesis of cinnamon derived fluorescent carbon dots (Zn-Cn-CDs) for highly selective and sensitive Cr^{6+} and Mn^{7+} metal ion sensing application [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2024, 304: 123413.
- [30] HU F J, FU Q B, LI Y J, *et al.* Zinc-doped carbon quantum dots-based ratiometric fluorescence probe for rapid, specific, and visual determination of tetracycline hydrochloride [J]. *Food Chem.*, 2024, 431: 137097.
- [31] LEE S J, ZHENG Y Y, CHEN W M, *et al.* Nitrogen-doped carbon dots: a new powerful fluorescent dye with substantial effect on bacterial cell labeling [J]. *ACS Omega*, 2024, 9(34): 36453-36463.
- [32] LIU T B, ZHAO W X, MENG S H, *et al.* Multifunctional Zn-carbon dots enhanced specific recognition and *in situ* degradation of tetracycline [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13(9): 4594-4604.
- [33] XU Q, LIU Y, SU R G, *et al.* Highly fluorescent Zn-doped carbon dots as Fenton reaction-based bio-sensors: an integrative experimental-theoretical consideration [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(41): 17919-17927.
- [34] DAI S, YAO L, LIU L Y, *et al.* Carbon dots-supported Zn single atom nanozymes for the catalytic therapy of diabetic wounds [J]. *Acta Biomater.*, 2024, 186: 454-469.
- [35] SOHAIL M, XIE B, LI B Z, *et al.* Zn-doped carbon dots-based versatile bioanalytical probe for precise estimation of antioxidant activity index of multiple samples *via* Fenton chemistry [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2022, 363: 131558.
- [36] JIN Y, AI W H, CHEN G, *et al.* Dual-mode fluorescent and colorimetric sensing of thiourea and aluminum ion in natural water based on CuO nanoparticles [J]. *Microchim. Acta*, 2024, 191: 666.
- [37] KHALEQUE M A, ALI M R, BACCHU M S, *et al.* Zinc oxide nanorod/rutin modified electrode for the detection of thiourea in real samples [J]. *Heliyon*, 2023, 9(10): e20676.
- [38] HU A Q, CHEN G Q, YANG T Q, *et al.* A fluorescent probe based on FRET effect between carbon nanodots and gold nanoparticles for sensitive detection of thiourea [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2022, 281: 121582.
- [39] RAHMAN M M, ALAM M M, ALFAIFI S Y M, *et al.* Sensitive detection of thiourea hazardous toxin with sandwich-type nafion/CuO/ZnO nanospikes/glassy carbon composite electrodes [J]. *Polymers*, 2021, 13(22): 3998.
- [40] ANSARI A A, ALAM M. Nickle-ion-substituted ceria nanoparticles-based electrochemical sensor for sensitive detection of thiourea [J]. *J. Mater. Sci.*, 2021, 32(18): 23266-23274.
- [41] AHMED J, FAISAL M, ALSAREII S A, *et al.* Sensitive electrochemical detection of thiourea utilizing a novel silver nanoparticle-decorated porous silicon-polyaniline nanocomposite [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2022, 169(8): 087507.
- [42] SAEED M, ALOTAIBI A N, MARWANI H M, *et al.* Graphene-oxide supported $\text{HgO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocomposite for electrochemical detection of thiourea [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2025, 160: 112984.
- [43] JODAN I, WANTALA K, AMINI N, *et al.* Fabrication of a sensitive electrochemical sensor based on Ag nanoparticles

and alizarin yellow polymer: application to the detection of an environmental pollutant thiourea [J]. *Korean J. Chem. Eng.*, 2020, 37(9): 1609-1615.



朱云霄(1999-),女,河南三门峡人,硕士研究生,2022年于江西中医药大学获得学士学位,主要从事新型功能材料的研发及其在光学传感器与医学影像领域的前沿应用研究。

E-mail: z1345413697@163.com



方小军(1990-),男,江西赣州人,硕士,实验师,2017年于西南大学获得硕士学位,主要从事功能纳米材料的研发及其在生物医学领域的相关应用研究。

E-mail: fxj@gmu.edu.cn



黄启同(1987-),男,福建莆田人,博士,教授,2018年于汕头大学获得博士学位,主要从事功能材料的研发及其在生物医学传感与疾病治疗领域的应用研究。

E-mail: hqt@gmu.edu.cn



林小凤(1988-),女,福建漳州人,博士,副教授,2020年于汕头大学获得博士学位,主要从事功能材料的研发及其在生物传感器领域的创新应用研究。

E-mail: Linxf@gmu.edu.cn