

文章编号: 1000-7032(2016)02-0230-07

石墨烯量子点荧光探针测定肾上腺色胺

马红燕*, 王艳妮

(延安大学化学与化工学院 陕西省反应工程重点实验室, 陕西 延安 716000)

摘要: 通过高温裂解柠檬酸合成了水溶性石墨烯量子点(GQDs),并应用钝化剂 PEG2000 进行修饰,提高了GQDs的量子产率。应用荧光光谱、紫外-可见光谱、红外光谱对其发光特性进行了研究,测定了荧光寿命。实验发现,在 pH = 7.40 的 Tris-HCl 缓冲液中,肾上腺色胺(CBZC)对GQDs荧光强度有明显的猝灭作用。基于此提出了以GQDs为探针测定肾上腺色胺的新方法。实验考察了缓冲溶液用量、缓冲溶液种类、量子点浓度、反应时间以及表面活性剂等多种因素对反应体系的影响。当量子点浓度为 2.3×10^{-3} mol/L 时,肾上腺色胺浓度在 $4.0 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-5}$ mol/L(0.995 6) 范围内与荧光猝灭值 ΔF 呈良好的线性关系,方法检出限为 1.5×10^{-7} mol/L,相对标准偏差为 0.15% ($n=5, c=4.0 \times 10^{-6}$ mol/L)。该方法对于样品中肾上腺色胺含量测定的回收率为 97.46% ~ 101.6%。通过测定温度对猝灭常数的影响以及紫外-可见吸收光谱的变化确定了二者的猝灭过程和相互作用力类型。

关键词: 石墨烯量子点(GQDs); 荧光探针; 肾上腺色胺(CBZC); 柠檬酸

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20163702.0230

Detection of Carbazochrome by Graphene Quantum Dot Fluorescence Probe

MA Hong-yan*, WANG Yan-ni

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering,
Yan'an University, Yan'an 716000, China)

* Corresponding Author, E-mail: Mahy6614@163.com

Abstract: Water-soluble graphene quantum dots (GQDs) were synthesized by the pyrolysis of citric acid. Its fluorescent quantum yield was remarkably increased by PEG2000 modified. The luminescence characteristics of GQDs were studied by fluorescence spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, infrared spectroscopy as well as the fluorescence lifetime. A novel method for quantitative determination of trace carbazochrome (CBZC) was developed based on the fluorescence quenching of GQDs in pH 7.40 Tris-HCl buffer solution. A wide range of reaction parameters, such as concentration of GQDs, reaction time, surfactant, sorts and amount of buffer was examined. The screening results show that the ΔF was linearly related with the carbazochrome concentration from 4.0×10^{-7} to 1.2×10^{-5} mol/L(0.995 6) with the detection limit of 1.5×10^{-7} mol/L. The relative standard deviation is 0.15% ($n=5, c=4.0 \times 10^{-6}$ mol/L), when the concentration of GQDs is 2.3×10^{-3} mol/L. The method has been used for the determination of carbazochrome in samples with the recoveries of 97.46% - 101.6%. The interaction mechanism and main sorts of binding force between GQDs and carbazochrome were investigated by the temperature effect on the quenching constants and UV-visible absorption spectrometry.

Key words: graphene quantum dots (GQDs); fluorescence probe; carbazochrome (CBZC); citric acid

收稿日期: 2015-09-18; 修订日期: 2015-12-08

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划(2014JM2056); 延安大学研究生科研创新项目资助

1 引言

近年来,碳纳米发光材料的低毒性和强荧光性质受到了越来越密切的关注^[1-2]。石墨烯量子点作为碳量子点的一种,一般尺寸小于10 nm,因此比一维的石墨烯量子带和二维的石墨烯量子片表现出更强的量子限域效应和边界效应^[3],在生物、医药和材料等方面展现出更加诱人的应用前景^[4-5]。石墨烯量子点的合成方法研究颇多,如电化学氧化法^[6]、机械剥离法、氧化石墨还原法、化学气相沉淀法、电弧法^[7]、有机合成等。目前量子点在金属离子的识别和检测领域研究较多,但在药物分子分析领域的研究还很少。

肾上腺色脞又称安络血或卡巴克络(Carbazochrome, CBZC),临床主要用于脑、肺、肾、肠毛细管损伤出血及血小板减少症状^[8]。目前肾上腺色脞的测定方法主要有近红外光谱法^[9]、分光光度法^[10]、高效液相色谱法^[11]、化学发光法^[12]及荧光分析方法^[13]等。

本文采用自上而下的方法高温裂解柠檬酸合成了具有优良荧光特性的GQDs,并对其进行修饰,发现GQDs发出很强的蓝色荧光。肾上腺色脞对GQDs荧光强度有明显的猝灭作用,据此建立了一种测定肾上腺色脞的新方法,并对其作用机理进行了研究。

2 实验

2.1 仪器及试剂

2.1.1 仪器

F-4500型荧光分光光度计(日本日立公司);8453型紫外-可见分光光度计(美国安捷伦公司);FLSP920瞬态稳态荧光光谱仪(英国爱丁堡公司);IR Prestige-21型傅里叶变换红外光谱仪(日本Shimadzu公司)。

2.1.2 试剂

浓度为 1.0×10^{-3} mol/L CBZC标准溶液;浓度为10 mg/mL的NaOH溶液;Tris-HCl缓冲液(pH=7.40);柠檬酸。所用试剂均为分析纯,水为UP超纯水。

CBZC标准溶液的配制:准确称取肾上腺色脞标准品(中国药品生物制品检定所)0.0236 g,用蒸馏水溶解并定容至100 mL,放置冰箱中待用。

2.2 实验方法

2.2.1 GQDs的合成

在文献[1]的基础上,另外引入了PEG进行修饰,采用自上而下的方法裂解柠檬酸合成GQDs。具体方法为:准确称取1.0000 g柠檬酸和0.5000 g PEG2000放入小烧杯中,用电热套直接加热,柠檬酸开始裂解。5 min后,柠檬酸熔解为无色液体;继续加热,溶液由无色变为亮黄色。将溶液转移到30.00 mL的NaOH溶液中(10 mg/mL),连续搅拌,反应完全后转移、稀释至250 mL容量瓶中,放置在冰箱里待用。GQDs的浓度以柠檬酸的量计算。该合成方法具有简单、快速的优点。

2.2.2 荧光光谱图的测定

移取3.00 mL GQDs于25 mL比色管中,加入3.00 mL Tris-HCl缓冲溶液,再加入适量肾上腺色脞溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。室温下反应20 min后,于F-4500型荧光分光光度计测定荧光光谱图,测定体系荧光强度(F)和试剂空白(F_0),计算 ΔF 和CBZC浓度之间的关系。激发波长和发射波长为 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 367/462$ nm,狭缝宽度均为5 nm。

3 结果与讨论

3.1 GQDs的特性

3.1.1 GQDs的荧光光谱、紫外-可见吸收光谱和荧光寿命

图1为GQDs的荧光光谱和紫外-可见吸收光谱。从图中可看出修饰前后量子点的最大吸收波长并无变化。在462 nm处出现最大荧光发射峰,与文献报道的GQDs的荧光特性也相吻合;但修饰后的量子点荧光强度明显增大,荧光量子产率

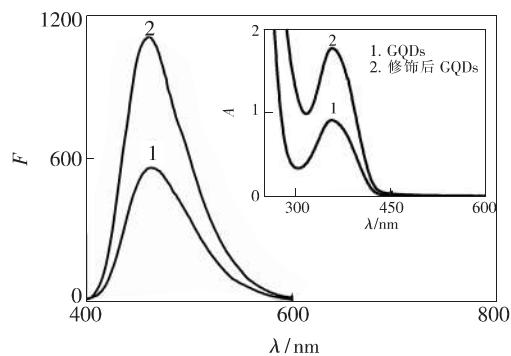


图1 GQDs的荧光光谱和紫外-可见吸收光谱
Fig. 1 Fluorescence spectra and UV-Vis absorption of GQDs

增加,且发射峰的半峰宽较窄,说明该量子点单一、均匀。

我们于 FLSP920 瞬态稳态荧光光谱仪上测定了该 GQDs 的荧光衰减曲线,拟合结果如图 2 所示。根据加权平均计算法^[14],得出 GQDs 的荧光寿命为 1.87 ns,荧光寿命较短,据推测可能是激子(电子与空穴对)的重组发光^[15]。 χ^2 接近于 1,说明实验数据在可信范围内。

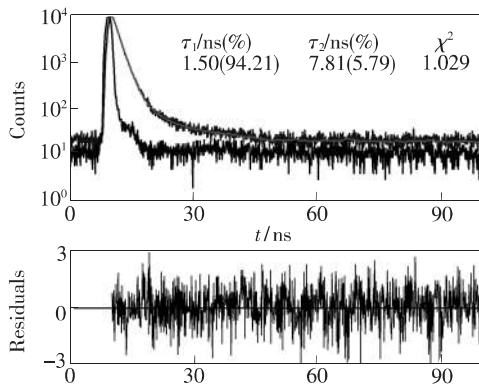


图 2 GQDs 的荧光衰减曲线

Fig. 2 Fluorescence decay curves of GQDs

3.1.2 GQDs 的结构表征

量子点的光致发光是其非常重要的特性之一。量子点具有宽而连续的激发谱,可实现一元激发和多元激发,为实现生物分子的多组分同时检测提供了可能。目前很多实验发现,量子点的发射峰强度和位置与激发波长有关。本实验于 F-4500 型荧光分光光度计上检测不同激发波长下的 GQDs 荧光强度,所有测试均在 298 K 下进行。改变激发波长,发射峰位置和强度也随之发生变化,如图 3 所示。当激发波长由 340 nm 增加到 400 nm 时,发射波长由 444 nm 红移至 488 nm,

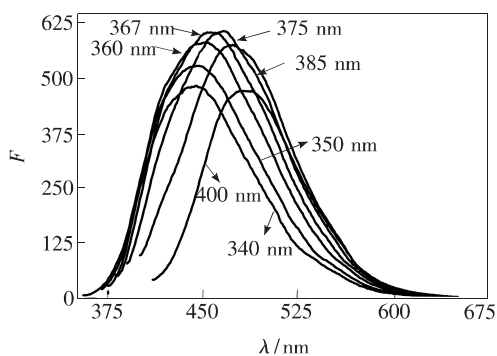


图 3 GQDs 在不同激发波长下的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of GQDs with different excitation wavelengths

同时荧光强度先增大后减小。当激发波长为 367 nm 时,荧光强度达到最大。

图 4 为 GQDs 的红外光谱图;1 399 cm^{-1} 和 1 578 cm^{-1} 处检测到有强的吸收峰,分别为 $-\text{COO}^-$ 的对称伸缩振动和反对称伸缩振动;1 725 cm^{-1} 为 $-\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰;2 914 cm^{-1} 附近有两个强度很弱的双峰,可能为 $\text{C}-\text{H}$ 的对称与反对称伸缩振动吸收峰;3 433 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰。根据分析得知该量子点含有羧基和羟基,所以有很好的亲水性^[16]。

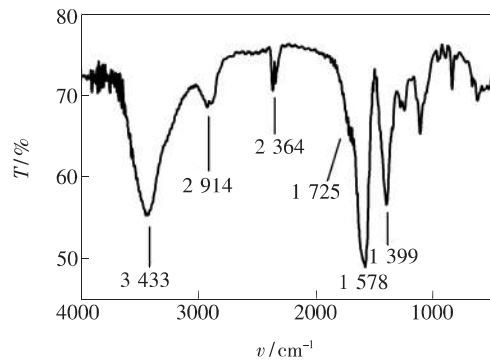


图 4 GQDs 的傅里叶变换红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of GQDs

3.1.3 不同酸度对量子点荧光强度的影响

溶液的酸度对量子点的发光强度有一定影响,因此,本实验研究了 GQDs 在不同酸度下的荧光强度及稳定性。在酸性介质中,其荧光强度小;在中性和碱性条件下,GQDs 的荧光强度明显增大,且不随 pH 的变化而变化,表明 GQDs 在中性和碱性条件下荧光稳定。

3.2 肾上腺色腺的测定

3.2.1 荧光光谱图

室温下,固定激发和发射波长,扫描体系的荧光光谱图,结果如图 5 所示。由图可知,肾上腺色腺对 GQDs 有明显的荧光猝灭作用,且 GQDs 的荧光强度随着肾上腺色腺浓度的增加有规律地下降,说明肾上腺色腺和量子点发生了相互作用。

3.2.2 缓冲溶液 pH、种类及用量的选择

不同 pH 对体系 ΔF 值的影响不同。实验考察了不同 pH 对体系荧光强度的影响,结果表明,pH = 7.40 时,体系的 ΔF 值最大。同时考察了同一 pH 值下 $\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、Tris-HCl、B-R、柠檬酸- Na_2HPO_4 和 $\text{NaOH}-\text{KH}_2\text{PO}_4$ 等缓冲溶液对体系荧光强度的影响。当缓冲溶液为 Tris-HCl 时,肾上腺色腺对 GQDs 体系的猝灭作用最强,其适

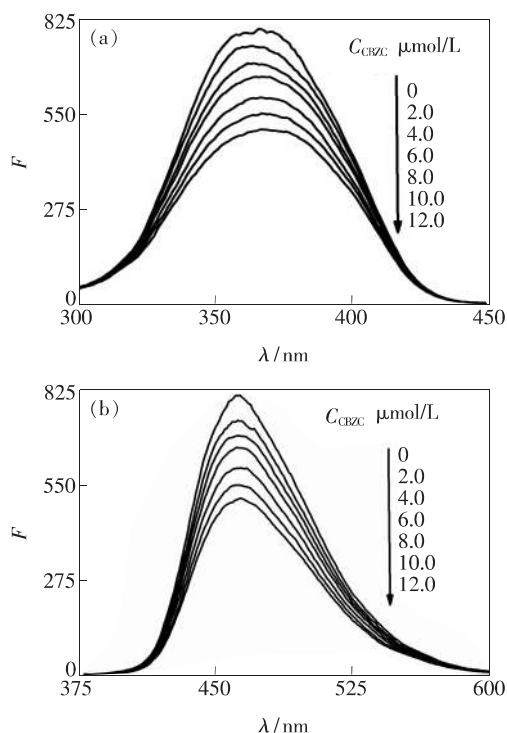


图5 GQDs-CBZC体系的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of GQDs-CBZC system

宜用量为 3.00 mL。所以本实验选择 3.00 mL 的 Tris-HCl 缓冲溶液来调节体系酸度。

3.2.3 GQDs 浓度的选择

量子点的浓度直接影响着体系的灵敏度和线性范围。我们试验了不同用量的量子点对体系荧光强度的影响。结果表明,当量子点用量为 3.00 mL 时,体系的猝灭程度最大。实验选择加入 3.00 mL 的量子点,其浓度为 2.3×10^{-3} mol/L。

3.2.4 增敏剂对体系的影响

试验了一系列的金属离子和纳米粒子对肾上腺色脘猝灭量子点的荧光强度的协同作用。如 Cu^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、AgNP 和 AuNP,结果均无明显影响。表面活性剂对体系有强的增敏、增溶、增稳作用,因此实验研究了十二

烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、吐温 80(Tween-80)、溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)、 β -环糊精(β -CD)等对体系猝灭程度的影响。结果表明,上述几种表面活性剂和 β -环糊精对体系 ΔF 值均无增敏作用。所以,本实验选择不加入任何增敏剂。

3.2.5 反应时间及试剂加入顺序的影响

配制好溶液,每隔 10 min 测定一次荧光强度。结果表明,肾上腺色脘对 GQDs 的猝灭程度在反应 20 min 后最大,且荧光强度在 4 h 内基本稳定。试剂加入顺序对体系荧光强度几乎没有影响。

3.2.6 共存物质干扰

在选定的实验条件下,当肾上腺色脘浓度为 4.0×10^{-6} mol/L 时,以相对误差不超过 $\pm 5\%$ 为限,1 000 倍的葡萄糖、果糖、蔗糖,500 倍的 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} ,100 倍的 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} ,5 倍的 Fe^{3+} 不干扰测定。

3.2.7 检出限和线性范围

在优化的实验条件下,肾上腺色脘溶液在 $4.0 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-5}$ mol/L 浓度范围内与 ΔF 呈良好的线性关系,线性回归方程为 $\Delta F = 2.5 \times 10^7 c(\text{mol/L}) + 10.3$,相关系数为 0.995 6。对浓度为 4.0×10^{-6} mol/L 的肾上腺色脘溶液平行测定 5 次,其相对标准偏差为 0.15%。根据 IUPAC 建议计算,方法检出限为 1.5×10^{-7} mol/L。

3.2.8 样品分析

随机抽取同一批号的肾上腺色脘片剂 20 片,准确称取其质量,研磨,称取适量粉末(相当于 0.023 6 g 肾上腺色脘),用蒸馏水溶解并超声 5 min 后定容于 100 mL 容量瓶中,摇匀,静置 10 min,干过滤,弃去初滤液,移取一定量后续过滤溶液,按照实验方法测定,同时进行加标回收实验,结果见表 1。

表 1 样品测定及回收率实验($n=5$)Tab. 1 Determination results of carbazochrome in samples and recovery of the method($n=5$)

样品	标示量/(mg/片)	测定量/(mg/片)	RSD/%	加入量/mg	回收量/mg	回收率/%
1	2.50	2.51	1.9	2.36	2.40	101.6
2	5.00	4.90	1.3	2.36	2.32	97.46

1. 江苏亚邦爱普森药业有限公司,产品批号:1405011; 2. 西安利君制药有限公司,产品批号:1310461-3。

3.3 机理讨论

在荧光发射过程中,荧光试剂在不同的溶剂

中通过和其他物质的分子、离子碰撞导致荧光强度会迅速减弱以致完全失去荧光,称为荧光猝灭。

导致荧光猝灭的因素很多,主要包括激发态反应、能量转移、生成配合物和碰撞猝灭等^[17]。碰撞猝灭又称为动态猝灭。静态猝灭是由于生成配合物而引起的荧光猝灭。本实验通过温度对猝灭常数的影响和紫外-可见吸收光谱的变化来探讨肾上腺色胺和量子点之间的作用机理。

3.3.1 紫外-可见吸收光谱

静态猝灭是猝灭剂与基态荧光分子形成无荧光或弱荧光的配合物,从而改变荧光物质的吸收光谱。固定量子点和肾上腺色胺溶液的浓度,以缓冲溶液为参比,分别做 GQDs、CBZC、GQDs + CBZC 的紫外-可见吸收光谱,如图 6 所示。从图中得知,肾上腺色胺在 353 nm 处有最大吸收, GQDs 加入后,最大吸收波长未发生变化,吸光度明显增大。但通过比较发现, GQDs + CBZC 体系的吸光度是 GQDs 和 CBZC 二者的吸光强度之和,说明肾上腺色胺和量子点没有生成配合物,由此证明肾上腺色胺对量子点的荧光猝灭机理可能为动态猝灭。

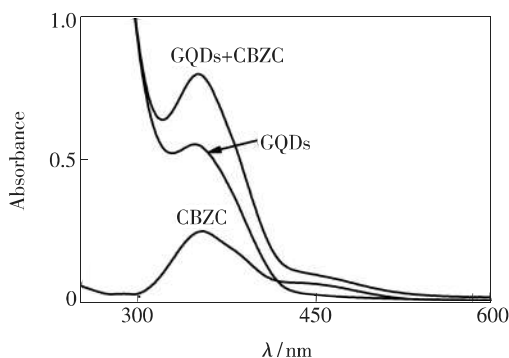


图 6 GQDs、CBZC、GQDs + CBZC 的紫外-可见吸收光谱。
Fig. 6 Ultraviolet-visible absorption spectra of GQDs, CBZC and GQDs + CBZC, respectively. $C_{CBZC} = 4.0 \times 10^{-6}$ mol/L.

3.3.2 温度对猝灭常数的影响

动态猝灭是猝灭剂与荧光试剂的激发态分子之间发生相互作用的过程。随着温度的升高,分子之间的有效碰撞增加,电子转移过程加剧,这种变化遵守 Stern-Volmer 方程^[18]: $F_0/F = 1 + K_q\tau_0[Q] =$

$1 + K_{SV}[Q]$ 。其中, F_0 和 F 分别为无猝灭剂和 有猝灭剂时的荧光强度, τ_0 是不存在猝灭剂时的 荧光分子的平均荧光寿命, K_{SV} 为 Stern-Volmer 猝 灭常数, $[Q]$ 为猝灭剂的浓度, K_q 为双分子猝灭过 程速率常数。

依据 Stern-Volmer 方程,对 F_0/F 和 $[Q]$ 进行 线性回归,所得直线的斜率为 K_{SV} 。如图 7 所示, 在 293 K 和 313 K 条件下,肾上腺色胺的 $[Q]$ 和 F_0/F 线性关系良好,说明只存在一种猝灭方式, 静态猝灭或动态猝灭。通过比较,随着温度的升 高 K_{SV} 逐渐增大,说明肾上腺色胺与 GQDs 是以动 态猝灭的方式发生相互作用的。

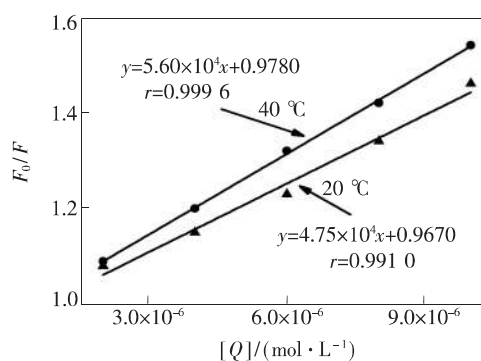


图 7 肾上腺色胺对 GQDs 荧光猝灭的 Stern-Volmer 曲线
Fig. 7 Stern-Volmer plot of GQDs quenched by CBZC

3.3.3 结合常数、结合位点数、热力学参数及作 用力类型

以 $\lg[(F_0 - F)/F]$ 对 $\lg[Q]$ 作图,直线的斜 率为结合位点数 n ,截距为 $\lg K_A$ 。由表 2 数据可 知,量子点和肾上腺色胺的结合位点数 $n \approx 1$,结 合常数 K_A 均比较大,说明二者具有较强的结合作 用。 K_A 也随着温度的升高而增大,表明肾上腺色 胺对量子点的猝灭为动态猝灭。

利用 Vant'Hoff 方程可以计算出热力学参数 焓变 ΔH 、熵变 ΔS 、吉布斯自由能 ΔG :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

表 2 肾上腺色胺和 GQDs 的结合常数、结合位点数和热力学参数

Tab. 2 Binding constants, number of binding sites and thermodynamics parameters of GQDs-CBZC

$T/^\circ\text{C}$	$K_A/(10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1})$	n	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
293	1.02	1.08	24.11	-28.09	178.16
313	1.92	1.11		-31.66	178.18

根据公式计算得出各热力学参数,如表2所示。 $\Delta G < 0$,表明该反应可自发进行;而在肾上腺色脞和量子点结合的过程中, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$,表明肾上腺色脞和量子点之间的作用力为疏水作用力,原因可能为肾上腺色脞表面的羟基和量子点表面的羧基发生脱水而产生的疏水作用力。

4 结 论

通过高温裂解柠檬酸的方法并经过 PEG2000 修饰钝化合成了石墨烯量子点。通过红外光谱、荧光寿命和紫外-可见吸收光谱等方法对其进行

了表征。在 $\text{pH} = 7.40$ 的 Tris-HCl 缓冲液介质中,肾上腺色脞对量子点荧光有很强的猝灭作用,据此建立了以石墨烯量子点为荧光探针定量测定肾上腺色脞的新方法。该方法快速、简单,可用于样品中肾上腺色脞的含量测定。通过测定温度对猝灭常数的影响和吸收光谱的变化探讨了二者的猝灭机理。结果表明:肾上腺色脞与石墨烯量子点之间是以动态猝灭的方式发生相互作用,二者之间为疏水作用力。该方法为研究量子点和药物间的相互作用提供了一定的实验依据,同时为测定肾上腺色脞提供了新方法。

参 考 文 献:

- [1] DONG Y Q, SHAO J W, CHEN C Q, *et al.*. Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid [J]. *Carbon*, 2012, 50(12):4738-4743.
- [2] WU Z Z, LI W Y, CHEN J, *et al.*. A graphene quantum dot-based method for the highly sensitive and selective fluorescence turn on detection of biothiols [J]. *Talanta*, 2014, 119:538-543.
- [3] 王娇娇,冯苗,詹红兵. 石墨烯量子点的制备 [J]. 化学进展, 2013, 25(1):86-94.
WANG J J, FENG M, ZHAN H B. Advances in preparation of graphene quantum dots [J]. *Prog. Chem.*, 2013, 25(1):86-94. (in Chinese)
- [4] AMJADI M, MANZOORI J L, HALLAJ T. Chemiluminescence of graphene quantum dots and its application to the determination of uric acid [J]. *J. Lumin.*, 2014, 153:73-78.
- [5] ZHOU Y, QU Z B, ZENG Y B, *et al.*. A novel composite of graphene quantum dots and molecularly imprinted polymer for fluorescent detection of paranitrophenol [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2014, 52:317-323.
- [6] 吴春霞,宋泽琳. 一步水热法合成的石墨烯量子点及其在锰离子探测中的应用 [J]. 发光学报, 2015, 36(4):413-418.
WU C X, SONG Z L. One-step hydrothermal synthesis of graphene quantum dots and the application for Mn^{2+} detection [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(4):413-418. (in Chinese)
- [7] 胡耀娟,金娟,张卉,等. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用 [J]. 物理化学学报, 2010, 26(8):2073-2086.
HU Y J, JIN J, ZHANG H, *et al.*. Graphene: synthesis, functionalization and applications in chemistry [J]. *Acta Phys. Chim. Sinica*, 2010, 26(8):2073-2086. (in Chinese)
- [8] SENDO T, GOROMARU T, AKI K, *et al.*. Carbazochrome attenuates pulmonary dysfunction induced by a radiographic contrast medium in rats [J]. *Eur. J. Pharmacol.*, 2002, 450(2):203-208.
- [9] 李明梅,袁兰兰,王梅娟. 近红外光谱法快速检测肾上腺色脞片品质的应用研究 [J]. 检验医学与临床, 2015, 12(21):3167-3168.
LI M M, QIU L L, WANG M J. Study on application of rapid detection for quality of carbazochrome tablets by near infrared spectroscopy [J]. *Labort. Med. Clin.*, 2015, 12(21):3167-3168. (in Chinese)
- [10] KHATTAB F I, RAMADAN N K, HEGAZY M A, *et al.*. Validated spectrophotometric methods for simultaneous determination of troxerutin and carbazochrome in dosage form [J]. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2015, 139:206-213.
- [11] 李洁,王雪芹. HPLC法测定肾上腺色脞注射液含量及有关物质 [J]. 药物分析杂志, 2008, 28(10):1712-1714.
LI J, WANG X Q. HPLC determination of carbazochrome injection and its related substances [J]. *Chin. J. Pharm. Anal.*, 2008, 28(10):1712-1714. (in Chinese)
- [12] 聂峰,何云华,王志银. NaIO_4 -肾上腺色脞体系化学发光法测定肾上腺色脞 [J]. 分析实验室, 2000, 19(6):56-58.
NIE F, HE Y H, WANG Z Y. Chemiluminescence determination of carbazochrome salicylate in sodium periodate carbazo-

- chrome salicylate system [J]. *Chin. J. Anal. Laborat.*, 2000, 19(6):56-58. (in Chinese)
- [13] GAN X J, LIU S P, LIU Z F, *et al.*. Determination of carbazochrome by fluorescence quenching method [J]. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2012, 97:161-166.
- [14] ZHANG X Q, MA Z Y, YANG Y, *et al.*. Influence of alkyl length on properties of piezofluorochromic aggregation induced emission compounds derived from 9, 10-bis [(N-alkylphenothiazin-3-yl) vinyl] anthracene [J]. *Tetrahedron*, 2014, 70(4):924-929.
- [15] NIU W J, LI Y, ZHU R H, *et al.*. Ethylenediamine-assisted hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots as fluorescent probes for sensitive biosensing and bioimaging [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2015, 218:229-236.
- [16] 王莉, 吕婷, 阮枫萍, 等. 水热法制备的荧光碳量子点 [J]. *发光学报*, 2014, 35(6):706-709.
WANG L, LYU T, RUAN F P, *et al.*. Synthesis of photoluminescent carbon nanoparticles by hydrothermal method [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(6):706-709. (in Chinese)
- [17] 曹玺珉, 杜黎明. 吡啶美辛与牛血清白蛋白结合作用的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(5):973-977.
CAO X M, DU L M. Spectroscopic study on binding of indomethacin to bovine serum albumin [J]. *Spectrosc. Spectr. Anal.*, 2007, 27(5):973-977. (in Chinese)
- [18] 刘宇飞, 孙小梅, 王献, 等. 巴氯芬及 β -环糊精的包结物与牛血清白蛋白的相互作用研究 [J]. *药物分析杂志*, 2011, 31(4):685-689.
LIU Y F, SUN X M, WANG X, *et al.*. Interaction of baclofen or its complex of β -cyclodextrin with bovine serum albumin [J]. *Chin. J. Pharm. Anal.*, 2011, 31(4):685-689. (in Chinese)



马红燕(1966 -), 女, 陕西延安人, 教授, 硕士生导师, 2014 年于陕西师范大学获得硕士学位, 主要从事光谱分析方面的研究。

E-mail: Mahy6614@163.com



王艳妮(1990 -), 女, 陕西咸阳人, 硕士研究生, 2013 年于延安大学获得学士学位, 主要从事分子光谱分析方面的研究。

E-mail: 396262792@qq.com