高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

基于细胞衍生荧光碳点的葡萄糖比色及荧光测定

刘瀛琪[1]，王叶梅[1]，蒋　恺[1]，郑芬芬[1]，朱俊杰[2]
（1. 江苏科技大学环境与化学工程学院，镇江 212003；
2. 南京大学化学化工学院，生命分析化学国家重点实验室，南京 210023）

摘要　以肿瘤细胞为原料，通过一步水热法合成了细胞衍生荧光碳点(CDs). 研究结果表明，该CDs具有优异的类过氧化物酶催化活性，能够催化过氧化氢反应生成羟基自由基. 基于此，利用葡萄糖氧化产生的过氧化氢及CDs的类过氧化物酶性能氧化对苯二胺(*p*-Phenylenediamine, PPD)底物生成氧化产物PPDox[2,5-Diamino-*N*,*N*′-di-(4-aminophenyl)-2,5-cyclohexadiene-1,4-diimine]. 并通过PPDox对荧光CDs的内滤效应，实现了葡萄糖的比色与荧光双模式检测. 比色法与荧光法检测葡萄糖的检出限分别为41和13 μmol/L. 反应过程中，CDs具备双重功能，既可作为类过氧化物酶催化过氧化氢产生羟基自由基用于氧化PPD，又可作为荧光指示剂，通过内滤效应指示葡萄糖的浓度变化.

关键词　细胞衍生荧光碳点；类过氧化物酶；葡萄糖探针
中图分类号　O657　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20240386

Colorimetric and Fluorescence Determination of Glucose Based on Cell-derived Fluorescent Carbon Dots

LIU Yingqi[1], WANG Yemei[1], JIANG Kai[1], ZHENG Fenfen[1*], ZHU Junjie[2*]
(*1. School of Environmental & Chemical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang* 212003, *China*;
2. State Key Laboratory of Analytical for Life Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, *China*)

Abstract　Cell derived fluorescent carbon points (CDs) were synthesized *via* one step hydrothermal method. It is found that the CDs have excellent peroxide-like catalytic activity, which can catalyze the hydrogen peroxide to produce hydroxyl radical. Based on this, the hydrogen peroxide produced by glucose oxidation and CDs could consecutively oxidize *p*-phenylenediamine (PPD) to produce PPDox[2,5-Diamino-*N*,*N*′-di-(4-aminophenyl)-2,5-cyclohexadiene-1,4-diimine]. By virtue of the inner filer effect of PPDox on CDs, a dual-mode colorimetric and fluorescent detection of glucose was establised. The limit of detection of the present assay are 41 μmol/L and 13 μmol/L for the colorimetric method and the fluorescence method, respectively. In this work, CDs can not only be used as a peroxide-like enzyme to catalyze hydrogen peroxide to produce hydroxyl radical for PPD oxidation, but also be used as a fluorescent indicator to indicate the change of glucose concentration through the internal filtration effect.

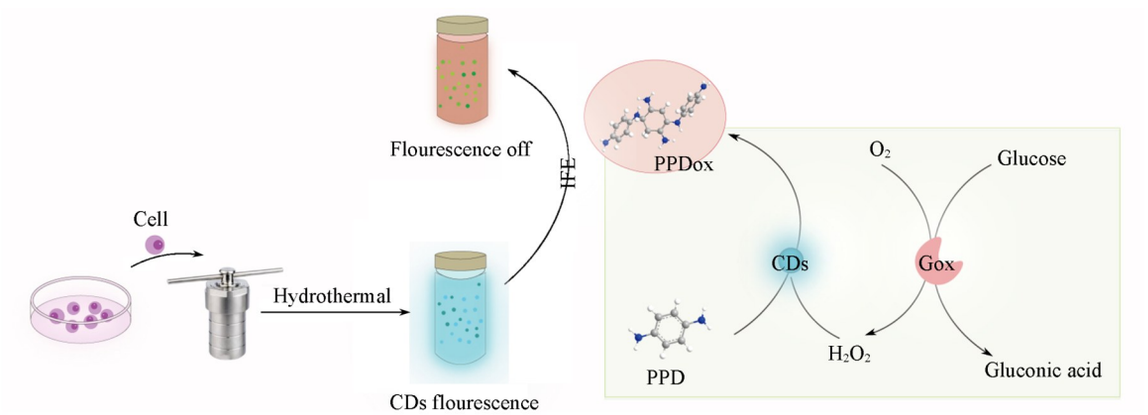
Keywords　Cell derived fluorescent carbon dots; Peroxide-like; Glucose probe

收稿日期：2024-08-15. 网络首发日期：2024-09-20.
联系人简介：朱俊杰，男，博士，教授，主要从事功能纳米材料制备与生物传感方面的研究. E-mail: jjzhu@nju.edu.cn
郑芬芬，女，博士，副教授，主要从事荧光纳米材料制备与生物传感方面的研究. E-mail: zhengfenfen@just.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：21804059)和江苏省研究生科研与实践创新计划项目(批准号：KYCX23_3898)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21804059) and the Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province, China(No.KYCX23_3898).

近年来，量子点已被广泛用于生物传感和生物成像等多个研究领域[1]. 其中，碳纳米点(CDs)作为一种新兴的光致发光纳米材料[2]，因其独特的物理化学性质而备受关注[3]. CDs具有光学特性可调、化学/光稳定性高、生物相容性好及成本低等优点[4]. 因此，CDs在生物传感、生物成像[5~7]、发光二极管和疾病治疗等方面显示出巨大的应用潜力[8]. 此外，CDs由于其小尺寸效应和丰富的活性位点而表现出催化活性，特别是过氧化物酶活性[9]. 研究表明，CDs表面的含氧官能团对其催化活性有重要影响，其中，酮羰基(—C═O)是CDs的催化活性位点，羧基(O═C—O—)是其底物结合位点，而羟基(—C—OH)则会抑制催化反应[10]. 而且，N和S等重原子的掺杂可以通过影响碳原子的自旋密度和电荷分布而显著提高CDs的催化活性[11]. 这些具有类酶活性的CDs被广泛用于H_2O_2和涉及H_2O_2生成反应的生物物质的比色检测，如葡萄糖和胆固醇等[12]. 因此，发展具有高类酶活性的CDs对于提高碳点基生物传感的灵敏度与准确度，扩展碳点的生物医学应用具有重要意义.

血液中异常的葡萄糖水平是慢性糖尿病的信号[13,14]，糖尿病可以引发心脏疾病、脑中风、下肢截肢、肾衰竭和失明等严重并发症[15]. 因此，利用纳米材料的光学特性以及催化性能建立灵敏、快速的葡萄糖检测策略仍是一个重要课题[16]. Li等[17]利用辣根过氧化物酶(HRP)催化葡萄糖氧化过程中产生的H_2O_2氧化显色底物苯二胺PPD，生成强吸收产物PPDox，并通过其有机硅量子点的内滤效应(Inner filter effect，IFE)，实现了葡萄糖的高灵敏荧光检测. 然而，生物酶催化剂的使用可能会影响葡萄糖检测的稳定性.

在前期的研究中，本课题组[18]以肿瘤细胞为原料，通过一步水热法合成了N/P/S共掺杂荧光CDs. 所制备的CDs不仅具有优异的光致发光性能，还能作为光敏剂，产生单线态氧，用于杀伤肿瘤细胞. 本文进一步考察了细胞衍生荧光CDs的催化性能，首次发现其具有优异的类过氧化物酶性能，适用于H_2O_2和涉及H_2O_2生成反应的生物物质的比色检测. 利用细胞衍生荧光CDs发展了葡萄糖比色和荧光双模式检测策略(Scheme 1). 细胞衍生CDs的类过氧化物酶活性可以催化葡萄糖氧化过程中产生的H_2O_2生成羟基自由基，从而氧化显色底物苯二胺PPD生成PPDox，使反应体系的吸收光谱发生明显变化，从而用于葡萄糖的比色检测. 另一方面，由于CDs的荧光光谱与PPDox的吸收光谱高度重叠，随着PPDox吸收的增强，CDs的荧光由于PPDox对其的内滤效应而逐渐减弱，即可实现葡萄糖的荧光检测. 该策略以细胞衍生荧光CDs实现了对葡萄糖的比色和荧光双模式检测. 与其它纳米材料相比，使用的细胞衍生碳点的合成方法简单、无毒，且同时具有类过氧化物酶和光致发光两种能力，为H_2O_2和涉及H_2O_2生成反应的生物物质的检测提供了一种简便且有效的方法.



Scheme 1　Schematic diagram of glucose probe detection

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

葡萄糖(分析纯)、葡萄糖氧化酶(100 U/mg)、果糖(纯度98%)和蔗糖(纯度98%)，北京J&K化学公司；过氧化氢(纯度30%)，北京化工厂；对苯二胺(分析纯)和半乳糖(纯度98%)，上海阿拉丁实业公

司；磷酸缓冲液(PBS，pH=6.6)，实验室自制；*L*-半胱氨酸(纯度99%)、酸性磷酸酶(ACP，纯度98%)和牛血清白蛋白(纯度98%)，上海源叶生物科技有限公司；超纯水(电导率18.2 MΩ·cm^{-1})，实验室自制；Dulbecco′s改良培养基(DMEM，生物级)、胎牛血清(生物级，纯度96%)和胰蛋白酶-EDTA(生物级)，江苏凯基生物技术股份有限公司；Hoechst 33342(5 μg/mL)，上海怡森生物科技有限公司；钙黄素/PI细胞活力/细胞毒性测定试剂盒(20T)，上海贝腾生物科技有限公司.

F-4700型荧光分光光度计(FL)，日立高新技术公司；UV-2550型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)，上海元析仪器有限公司；TDZ5-WS型台式高速离心机，湖南湘仪公司；Tecnai G20型透射电子显微镜(TEM)，美国FEI公司；Bruker Vertex 70型傅里叶变换显微红外仪(FTIR)，德国Bruker公司；InfiniteF50型多功能酶标仪，瑞士Tecan公司；JA2003B型电子分析天平，上海越平公司；DF-101S型集热式磁力搅拌器，上海力辰邦西公司.

1.2 实验过程

1.2.1 *N/P/S共掺杂荧光碳点的制备* 以4T1细胞为碳源，采用水热法制备了N/P/S掺杂的CDs. 首先将4T1细胞在含有10%胎牛血清的DMEM培养基中培养，培养箱温度为37 ℃，5%CO_2气氛. 在对数生长期，去除培养基，然后用PBS缓冲液(pH=7.4)洗涤细胞3次，用胰蛋白酶-EDTA消化. 离心去除上层清液后，加入去离子水(约1×10^{7}个细胞/mL)重悬细胞. 将混合物转移到高温反应釜中，在180 ℃下反应22 h. 待反应完成后，将釜缓慢冷却至室温. 最后，采用Millipore 0.22 μm过滤膜对CDs溶液进行过滤，得到最终产物，置于4 ℃冰箱中储存.

1.2.2 *H_2O_2和葡萄糖的传感测试* 首先根据控制变量法对反应时间、反应温度、PPD浓度以及CDs浓度等条件进行了优化，然后进行紫外吸收光谱及荧光光谱测定. 将100 μL 200 mmol/L PBS缓冲溶液(pH=6.6)、100 μL 15 mmol/L PPD溶液、50 μL 1 mg/mL CDs溶液与200 μL不同浓度的H_2O_2溶液依次加入2 mL离心管中混合，搅拌均匀后于37 ℃避光孵育20 min. 将终溶液转移到石英比色皿中，在5 min内于室温下进行紫外-可见吸收光谱和荧光光谱的测定. 葡萄糖的检测与H_2O_2检测步骤相似，将100 μL 200 mmol/L PBS缓冲溶液(pH=6.6)、100 μL 15 mmol/L PPD溶液、50 μL 1 mg/mL CDs溶液和50 μL 200 μg/mL GOx溶液混合，向其中加入200 μL不同浓度的葡萄糖溶液，于37 ℃避光孵育30 min，对所得溶液进行紫外-可见吸收光谱和荧光光谱测定. 实验中，IFE的效率用荧光降低比(Rfd，%)表示，计算公式如下：

$$\mathrm{Rfd} = \frac{(F_0 - F)}{F_0} \times 100\%$$

式中：F_0和F分别为空白样品和标准(或真实)样品的荧光发射强度.

2 结果与讨论

2.1 荧光碳点的表征

以4T1细胞为前驱体，采用水热法合成了CDs[18]. 首先，采用TEM对CDs的形貌进行了表征，由图1(A)可见，CDs为单分散均匀的球形颗粒，结合本文支持信息图S1进行粒径分析可知，CDs的直径约为3.6 nm[图1(B)]. 通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)进一步研究了CDs的官能团. 图1(C)中3420 cm^{-1}处的吸收峰归属于O—H的伸缩振动，1640 cm^{-1}处的吸收峰归属于C═O键的伸缩振动，1430 cm^{-1}处的吸收峰则归属于C—O—C的振动，而1120与1020 cm^{-1}处的峰则分别归属于P—O与S—O的振动. 为了更好地研究CDs的化学组成，利用X射线光电子能谱(XPS)对CDs进行了元素分析. 结果表明，存在C_{1s}，O_{1s}，N_{1s}，P_{2p}和S_{2p}元素[图1(D)]. 高分辨的C_{1s}谱[见本文支持信息图S2(A)]显示，287.8，285.7和284.5 eV处的峰分别对应于C═O，C—N和C═C. 在图S2(B)中，N_{1s}带显示出2个峰值，中心分别位于398和399.6 eV，分别对应C—N—C和N—H. 图S2(C)显示，CDs的O_{1s}谱图中位于530.8和531.8 eV处的峰可归属于C═O和C—O—C/C—OH. 图S2(D)中，CDs的P_{2p}谱图中位于132.9和134 eV的峰可归属于P—O和P—C. S_{2p}谱图中168.3 eV处的峰归属于C—S[图S2(E)]. 上述结果证明，N/P/S

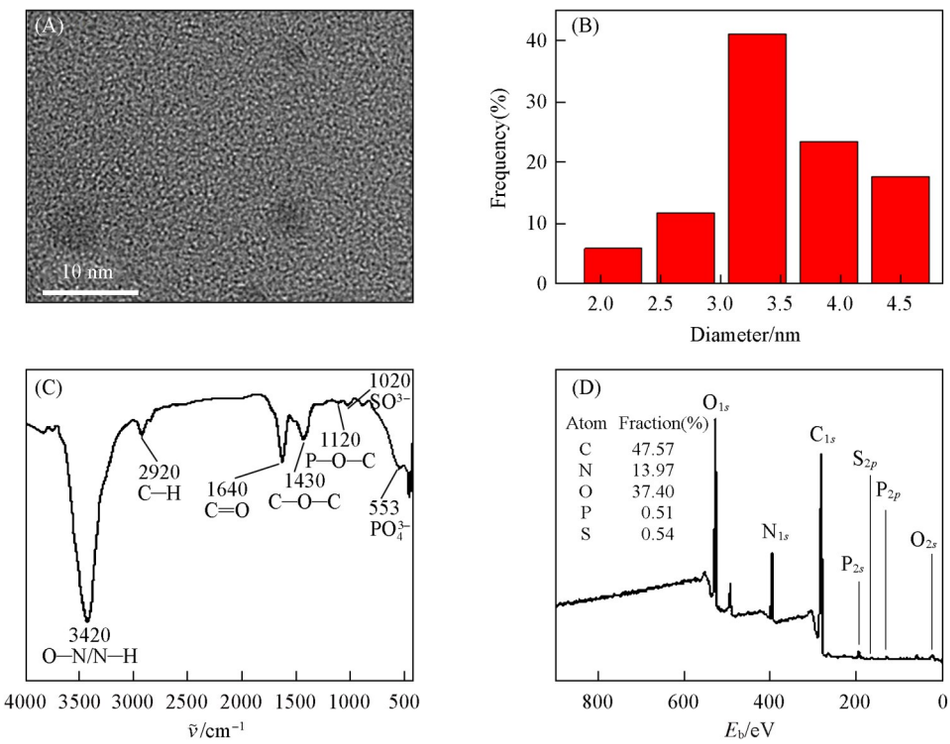


Fig. 1　TEM image(A), size distribution(B), FTIR spectrum E_b(C) and XPS survey spectrum(D) of CDs

共掺杂细胞衍生CDs已成功制备.

对制备的CDs的光学性能进行了表征. 由图2可见，CDs在420 nm处具有强荧光发射，且随着激发波长从310 nm增加到450 nm，CDs的荧光发射波长从400 nm增加到500 nm，说明CDs具有激发波长依赖的荧光发射特性. 此特性在其它碳点研究中也有报道[19].

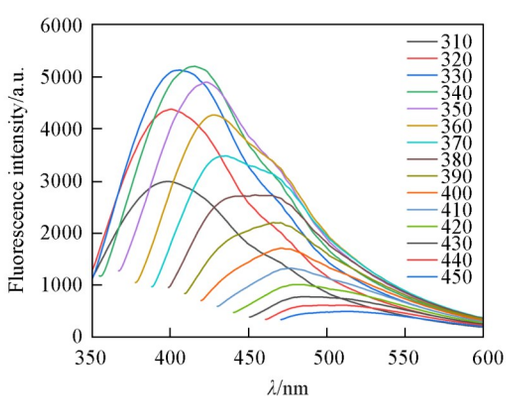


Fig. 2　Fluorescence emission spectra of CDs at different excitation wavelengths

为了验证制备的CDs是否具有类过氧化物酶活性，使用PPD作为显色剂测定了CDs在弱酸性缓冲溶液中的Michaelis-Menten稳态动力学. 具体地，将不同浓度的H_2O_2加入含有CDs和PPD的酸性PBS缓冲液中，测定反应体系的吸收光谱. 如图3(A)所示，反应产物在400~700 nm范围内具有强吸收，并且随着H_2O_2浓度增大，吸收强度增大，表明在CDs与H_2O_2的作用下，PPD被氧化生成强吸收产物PPDox，这说明CDs可以催化H_2O_2反应生成羟基自由基，并进一步氧化PPD. 以反应溶液在500 nm的吸光度对时间作图得到[图3(B)]，并进一步绘制相应PPD氧化的V_0与H_2O_2浓度的关系图以获得Michaelis-Menten曲线[20][图3(C)]，再通过线性双倒数变换进行Lineweaver拟合得到图3(D)，经计算得出V_{max}=8. 3409. 9×10^{-5} mol/(L·min)，K_m=2. 59788×10^{-3} mol/L. 结果表明，CDs在弱酸性条件下具有优异的类过氧化物酶性能.

2.2　H_2O_2和葡萄糖传感机制

对CDs检测葡萄糖的可行性进行了验证. 如图4所示，单独的PPD，CDs，PPD/H_2O_2混合物或PPD/CDs混合物并没有明显的吸收峰，而含有PPD，CDs和H_2O_2的混合物在400 ~ 700 nm范围内具有明显的吸收带. 这说明CDs可以催化H_2O_2反应生成羟基自由基，并进一步氧化生成强吸收PPDox. 此外，荧光光谱结果显示，仅在PPD和H_2O_2共存的情况下，CDs的荧光被显著猝灭. 上述结果证实了氧化反应产

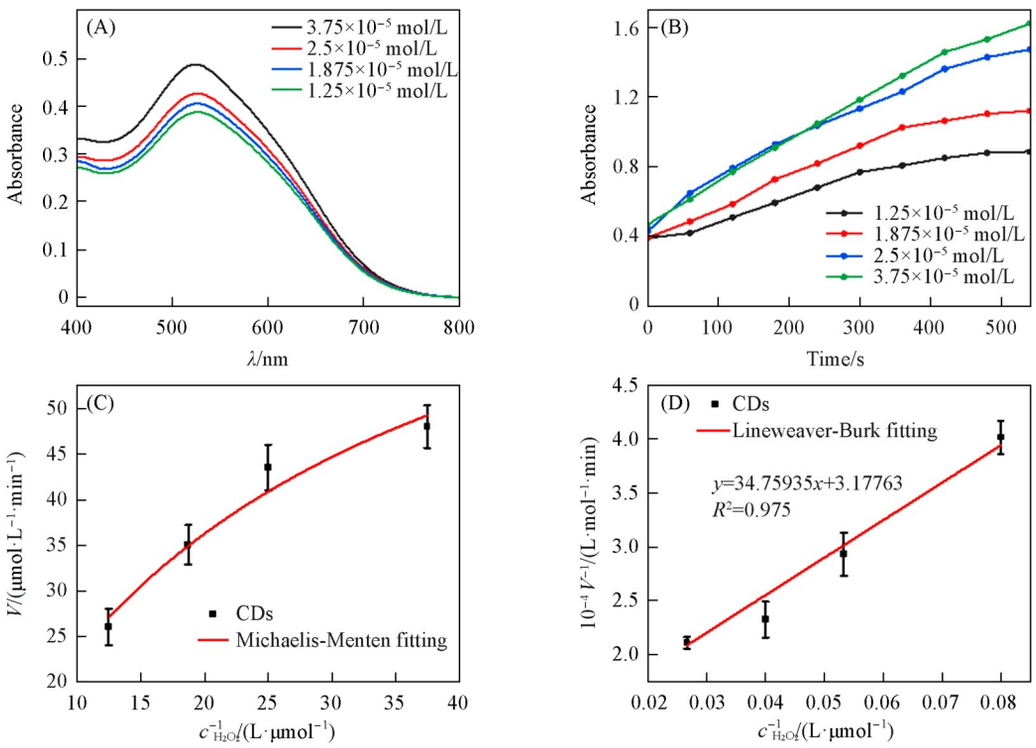


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of PPD after adding different concentrations of H_2O_2(A), absorbance at 500 nm of PBS solution(pH=6.6) containing PPD with different concentrations of H_2O_2(B), Michaelis-Menten kinetics plot on (B) for CDs(C), and Lineweaver-Burk plot for CDs(D)

物PPDox是在CDs和H_2O_2诱导的PPD氧化过程中产生的，并且PPDox可以通过吸收激发光对CDs的荧光显示IFE[21].

理论上，IFE的效率受猝灭剂吸收光谱与荧光剂激发光谱的重叠程度的影响，因此，研究了CDs的激发波长依赖性荧光猝灭行为. 图S3(见本文支持信息)结果表明，CDs荧光比值的变化趋势与PPDox的吸收光谱相似，由此可以证实此传感系统的IFE机制. 基于以上讨论可以证明PPDox对CDs的荧光猝灭可归因于IFE机制. 通常，当底物组分PPD过量时，氧化产物PPDox的量仅取决于氧化剂H_2O_2的量，其可通过IFE吸收激发光来降低CDs的荧光发射强度. 因此，可通过监测吸光度或荧光强度的变化来检测H_2O_2的浓度[22]. 同理，葡萄糖浓度的测定可通过Gox催化的H_2O_2生成反应来实现[23].

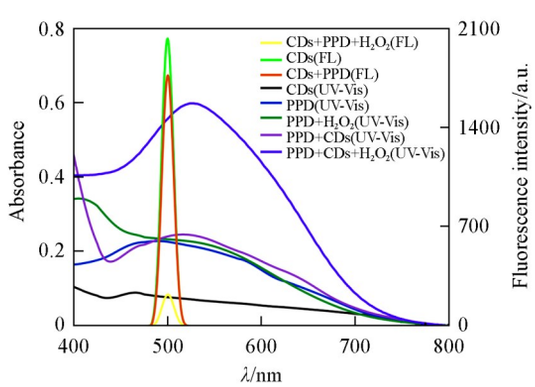


Fig. 4 UV-Vis absorption and fluorescence emission spectra of CDs and PPD with different substrates

2.3 H_2O_2的传感检测

以PPD/CDs混合溶液为传感系统，对其反应条件进行了优化. 由图S4(见本文支持信息)可知，当H_2O_2存在时，该系统的氧化反应速度非常快，反应的大部分产物(PPDox)在5～10 min内产生. 10 min后，PPDox的吸光度趋于稳定[24]，表明H_2O_2完全耗尽. 因此，选择10 min作为测定H_2O_2的孵育时间. 研究表明，温度对酶的催化活性至关重要[25]. 因此，考察了孵育温度对该方法吸光度响应的影响，结果表明，检测H_2O_2的孵育温度选择为37 ℃，以保证本实验对临床诊断的适用性(见本文支持信息图S5). 由于CDs和PPD的浓度会影响实验的动态检测范围，因此对其浓度进行了优化，结果如本文支

持信息图S6和图S7所示，荧光光谱测定的最佳参数与紫外-可见光谱的相同．CDs和PPD的最佳浓度分别为200和15 mmol/L.

在优化的实验条件下进行了H_2O_2的测定．如图5(A)所示，随着H_2O_2浓度的增大，传感系统的吸光度明显增强．通过绘制500 nm处的吸光度值与H_2O_2浓度的相关曲线可知，在20～900 μmol/L范围内，吸光度值与H_2O_2浓度呈现良好的线性关系[图5(B)]．该方法的检出限(LOD)由标准曲线的斜率与空白样品重复检测得到的响应信号的3倍标准差(3σ)计算得到，H_2O_2的LOD值经计算为32 μmol/L. 实验中测定了将不同浓度H_2O_2加入传感系统后的荧光光谱．如图5(C)所示，随着H_2O_2浓度的增加，500 nm处的荧光强度逐渐降低．在0~40和40~200 μmol/L范围内构建了H_2O_2荧光响应的校准曲线[图5(D)]，该方法测定H_2O_2的LOD值为0. 94 μmol/L. 由此可见，具有类过氧化物酶活性的CDs可通过PPD的显色反应对H_2O_2进行比色和荧光双模式检测．

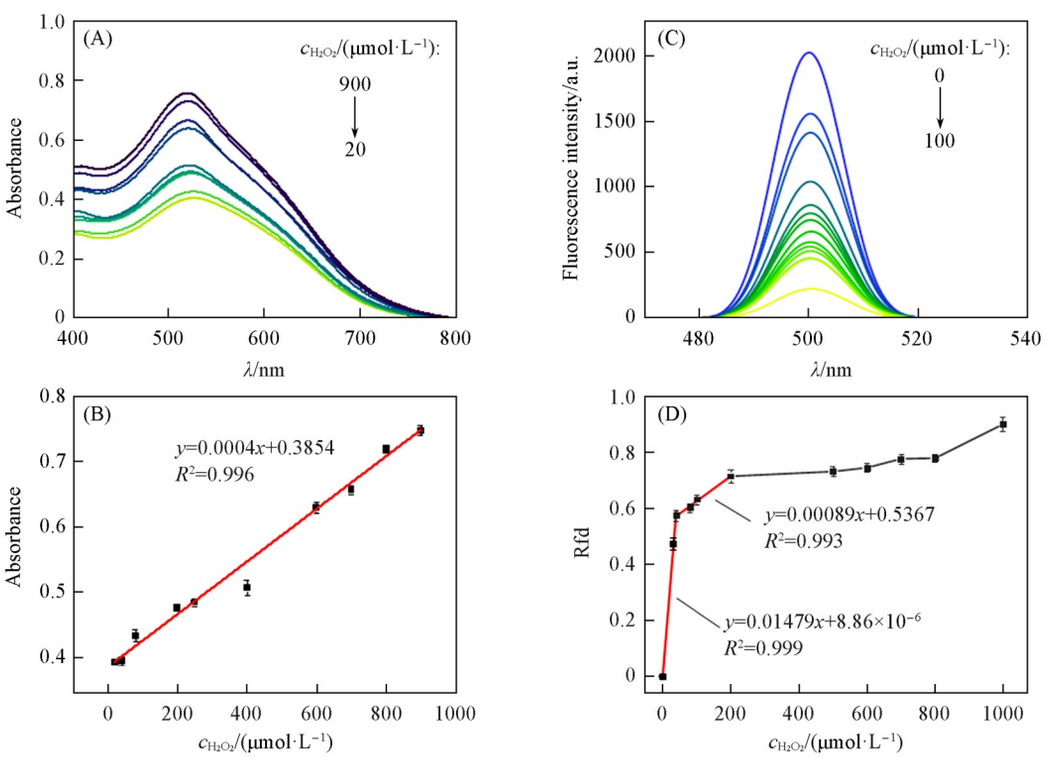


Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of different concentrations of H_2O_2(A), the linear relationship between UV - Vis absorbance and H_2O_2 concentration at 500 nm(B), the fluorescence spectrum of different concentrations of H_2O_2(C) and the fluorescence change with increasing H_2O_2 concentration at 500 nm(D)

$c_{H_2O_2}$/(μmol·L⁻¹)：(A) 20, 50, 80, 200, 250, 400, 600, 700, 800, 900; (C) 0, 30, 40, 80, 100, 200, 500, 600, 700, 800, 1000.

2.4 葡萄糖的传感检测

鉴于CDs对H_2O_2优异的响应性能，而葡萄糖氧化酶可以催化葡萄糖反应生成H_2O_2，因此选用PPD、CDs和葡萄糖氧化酶组成葡萄糖检测系统．该系统对葡萄糖浓度水平变化的吸收响应如图6(A)所示，葡萄糖的动态线性响应范围为5～1500 μmol/L，经计算得出LOD=41 μmol/L. 此外，通过荧光光谱进一步研究了该传感体系对葡萄糖浓度变化的荧光响应[图6(C)]．同样，根据500 nm处的Rfd值和葡萄糖浓度水平构建了校准曲线[图6(D)]．结果表明，在50～350 μmol/L范围内，随着葡萄糖浓度升高，峰值荧光强度降低，Rfd值明显升高．此方法测定葡萄糖的LOD=13 μmol/L. 这表明CDs基传感能够在一定的浓度范围内实现对葡萄糖的定量检测，具有一定的应用价值；且该结果与一些已报道的葡萄糖检测方法相当(见本文支持信息表S1)．

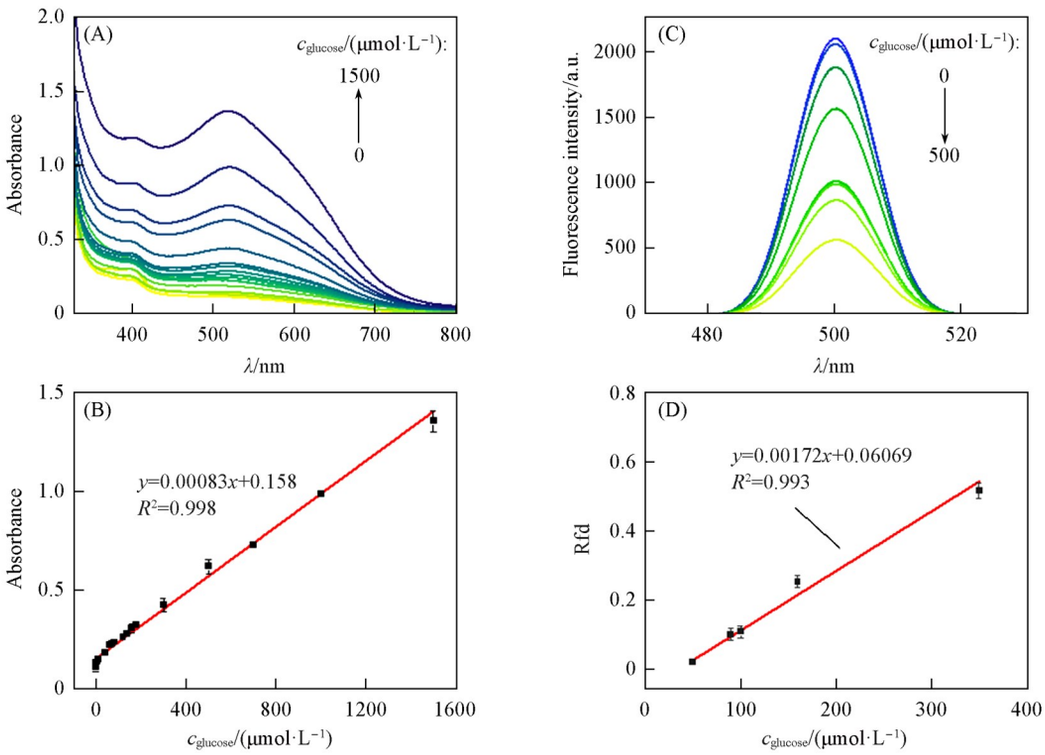


Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of different concentrations of glucose(A), a linear plot of UV-Vis absorbance at 500 nm as glucose concentration increases(B), the fluorescence spectra of different concentrations of glucose(C) and the fluorescence change at 500 nm with increasing glucose concentration(D)

$c_{glucose}$/(μmol·L^{-1}): (A) 0, 1, 5, 10, 40, 60, 70, 80, 120, 140, 180, 300, 500, 700, 1000, 1500; (C) 0, 50, 80, 120, 160, 350, 400, 450, 500.

2.5 方法的选择性

在优化的实验条件下，分别检测了人体血清中常见的多种潜在干扰物[26]，包括金属离子(Fe^{3+}，Mg^{2+}，K^+，Na^+和Ca^{2+})和生物分子[甘氨酸、牛血清白蛋白(BSA)、半乳糖、酰基载体蛋白(ACP)、果糖、蔗糖、*L*-半胱氨酸(*L*-Cys)和葡萄糖]对传感系统信号响应的影响. 如图7所示，该系统仅对葡萄糖具有显著的选择性，对其它物质仅有轻微影响. 这说明该传感体系具有优异的选择性.

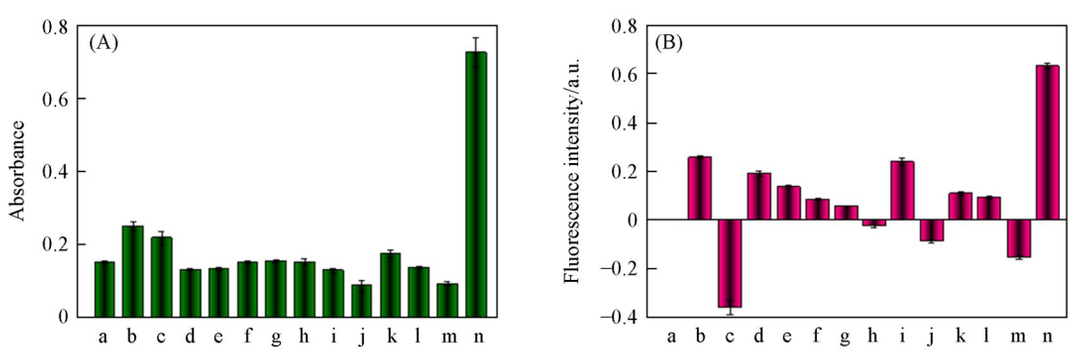


Fig. 7 UV-Vis absorption spectra(A) and fluorescence spectra(B) of different substances

a. Blank; b. Fe^{3+}; c. Mg^{2+}; d. K^+; e. Na^+; f. Ca^{2+}; g. Clycine; h. BSA; i. Galactose; j. ACP; k. Fructose; l. Sucrose; m. *L*-Cys; n. Glucose.

3 结　论

合成了细胞衍生的N/P/S共掺杂的荧光碳点，证明了其具有优异的类过氧化物酶性能；并基于此建立了一种新的比色/荧光双模式传感方法，用于葡萄糖的高灵敏检测. 在该策略中，H_2O_2作为2个酶

催化氧化反应之间的连接物，既是GOx催化葡萄糖氧化的产物，又是CDs催化PPD氧化的氧化剂．后一种氧化反应的产物PPDox在视觉区表现出明显的吸收，对CDs的荧光表现出明显的IFE效果．通过监测传感系统的吸收光谱或荧光强度变化，即可对葡萄糖进行检测，具有低的LOD、宽的线性范围及良好的分析性能等优点．与已报道的其它类似的基于光谱的方法相比，该策略具有以下优点：(1)细胞衍生CDs在合成过程中不需要进行杂原子掺杂或复杂的表面修饰，有利于传感系统的构建；(2)制备的CDs同时具有类过氧化物酶性能和光致发光能力，因此在传感系统中既可作为类过氧化物酶催化底物显色，又可作为荧光指示剂指示分析物浓度变化．综上，构建的细胞衍生碳点基传感体系具有无毒高效的优点，为与H_2O_2产生相关的生物代谢物的检测提供了一种简便且有效的方法，在临床诊断和研究中具有广阔的应用前景．

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240386.

参 考 文 献

[1] Wang L. J., Guan Z. Y., Tang A. W., *J. Nanopart. Res.*, **2020**, *22*(1), 28
[2] Liu J. J., Li R., Yang B., *ACS Cent. Sci.*, **2020**, *6*(12), 2179—2195
[3] Wareing T. C., Gentile P., Phan A. N., *ACS Nano*, **2021**, *15*(10), 15471—15501
[4] Ross S., Wu R. S., Wei S. C., Ross G. M., Chang H. T., *J. Food Drug Anal.*, **2020**, *28*(4), 677—695
[5] Guo Y. F., Sun Y. Q., Geng X., Wang J. L., Hu J. Y., Song R. B., Yang R., Qu L. B., Li Z. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(33), 2401744
[6] Hu J. Y., Sun Y. Q., Geng X., Wang J. L., Guo Y. F., Qu L. B., Zhang K., Li Z. H., *Light Sci. Appl.*, **2022**, *11*(1), 185
[7] Shi X. X., Hu Y. L., Meng H. M., Yang J., Qu L. B., Zhang X. B., Li Z. H., *Sensor Actuat. B: Chem.*, **2020**, *306*, 127582
[8] Cohen E. N., Kondiah P. P. D., Choonara Y. E., du Toit L. C., Pillay V., *Curr. Pharm. Des.*, **2020**, *26*(19), 2207—2221
[9] Shi W. B., Wang Q. L., Long Y. J., Cheng Z. L., Chen S. H., Zheng H. Z., Huang Y. M., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*(23), 6695—6697
[10] Gao W. H., He J. Y., Chen L., Meng X. Q., Ma Y. N., Cheng L. L., Tu K. S., Gao X. F., Liu C., Zhang M. Z., Fan K. L., Pang D. W., Yan X. Y., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 160
[11] Wang B., Liu F., Wu Y. Y., Chen Y. F., Weng B., Li C. M., *Sensor Actuat. B: Chem.*, **2018**, *255*, 2601—2607
[12] Nirala N. R., Abraham S., Kumar V., Bansal A., Srivastava A., Saxena P. S., *Sensor Actuat. B: Chem.*, **2015**, *218*, 42—50
[13] Wang H., Liu C. Q., Liu Z., Ren J. S., Qu X. G., *Small*, **2018**, *14*(13), 1703710
[14] Jeon H. J., Kim H. S., Chung E., Lee D. Y., *Theranostics*, **2022**, *12*(14), 6308—6338
[15] Ha K. S., *Theranostics*, **2024**, *14*(6), 2329—2344
[16] Du P. Y., Niu Q. D., Chen J., Chen Y., Zhao J., Lu X. Q., *Anal. Chem.*, **2020**, *92*(11), 7980—7986
[17] Li D., Li N., Zhao L. H., Xu S. M., Sun Y., Ma P. Y., Song D. Q., Wang X. H., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**, *3*(11), 11600—11607
[18] Jiang K., Guan Z. F., Wang Y. F., Sun J. M., Xiong W. W., Zheng F. F., Wang Y. M., Zhu J. J., *Anal. Chem.*, **2023**, *95*(47), 17392—17399
[19] LeCroy G. E., Messina F., Sciortino A., Bunker C. E., Wang P., Fernando K. A. S., Sun Y. P., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*(50), 28180—28186
[20] Srivastava A., Kumar N., Singh P., Singh S. K., *Appl. Phys. A: Mater.*, **2017**, *123*(6), 453
[21] Zhang Y. N., Hou D. J., Zhao B. S., Li C. Y., Wang X. Y., Xu L. Y., Long T., *ACS Omega*, **2021**, *6*(1), 857—862
[22] Ngo Y. L. T., Nguyen P. L., Jana J., Choi W. M., Chung J. S., Hur S. H., *Anal. Chim. Acta*, **2021**, *1147*, 187—198
[23] Mao Q. X., Kong X. L., Shuang E., Wang J. H., Chen X. W., *J. Mater. Sci.*, **2020**, *55*(36), 16928—16939
[24] Wang B. D., Shen J., Huang Y. J., Liu Z. N., Zhuang H., *Int. J. Mol. Sci.*, **2018**, *19*(6), 1696
[25] Liu Y., Jia K. Z., Chen H. Y., Wang Z. L., Zhao W., Zhu L. W., *Bioprocess Biosyst. Eng.*, **2023**, *46*(10), 1399—1410
[26] Cuhadar S., Atay A., Koseoglu M., Dirican A., Hur A., *Biochem. Medica*, **2012**, *22*(2), 202—214

(Ed.: L, V, K)