

Mn 掺杂 ZnS 量子点的制备及其在生物传感中的应用研究进展

李玉美 罗迎春* 班 睿 杜海军

(贵州民族大学化学工程学院, 贵阳 550025)

摘 要 近年来, Mn 掺杂 ZnS 量子点(Mn:ZnS QDs)由于其优异的光学性能, 引起了科学家们的广泛关注。为了解 Mn:ZnS QDs 的制备及其应用研究现状, 进一步推广 Mn:ZnS QDs 在传感分析领域的应用, 从 Mn:ZnS QDs 的光学特性、制备方法及其在传感分析领域中的应用等方面进行了概述, 并对其今后的发展进行了展望。

关键词 Mn:ZnS QDs, 制备, 传感, 进展

Research progress of Mn doped ZnS quantum dot in synthesis and biosensing application

Li Yumei Luo Yingchun Ban Rui Du Haijun

(School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025)

Abstract In recent years, Mn-doped ZnS quantum dots (Mn:ZnS QDs) have been extensively used as luminescent probes for biosensing and bioimaging due to their excellent optical and photophysical properties. The prevalent application of Mn:ZnS QDs and their preparation approaches were first briefly introduced. Then Mn:ZnS QDs used as luminescent probe for biosensing application was summarized. Moreover, perspectives on future exploration of Mn:ZnS QDs for biosensing and bioimaging were also given.

Key words Mn:ZnS QDs, synthesis, biosensing, review

量子点(QDs)的粒径小于或接近于激子玻尔半径的纳米颗粒, 一般介于 1~10nm 之间, 是三维尺度限域的零维纳米材料^[1]。由于量子尺寸效应和介电限域效应的影响, 量子点具有独特的光电性质, 如高量子产率、可调的荧光发射波长、宽且强的吸收带宽、窄且对称的发射特征和优异的光学稳定性等, 在光电子纳米器件、太阳能光伏电池、化学催化、生物学标记、生物传感等领域具有潜在的应用价值^[2-5]。

传统含镉(Cd)的量子点, 特别是 CdSe 和 CdTe 已经用于不同的生物传感分析体系。但是, 由于它们含有重金属 Cd, 从量子点中泄漏出来的 Cd 对生物学系统会造成致命的危害^[6], 使其在生物传感领域的应用仍然受到很大的限制。掺杂的量子点不仅保留了传统含 Cd 量子点的优点, 还具有如大的 Stokes 位移、长的荧光寿命和潜在低毒性等特点,

因此可作为传统含 Cd 量子点的替代材料^[7]。在掺杂型量子点中, 不含 Cd 和 Se 元素的 Mn 掺杂 ZnS 量子点(Mn:ZnS QDs)被认为是一种理想的替代材料。

笔者就近年来 Mn:ZnS QDs 在生物传感分析领域的应用进行详细的论述, 包括 Mn:ZnS QDs 的光学特性、制备方法及其在生物传感分析领域的应用, 并对 Mn:ZnS QDs 的应用前景作了展望。

1 Mn:ZnS QDs 光学特性

量子点的光学性质源于纳米晶体中电子和空穴的相互作用, 基于量子点的分立能级结构, 当量子点吸收超过其带隙能的光子而被激发时, 电子从价带跃迁到导带, 产生激子(电子-空穴对), 激子的辐射复合而产生荧光发射。掺杂量子点是指在主体中引

基金项目:国家自然科学基金(21565010); 国家民委科研项目(14GZZ003); 贵州省教育厅自然科学研究项目([2015]351); 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2017]2861); 贵州省科学技术厅-贵州民族大学科技联合基金项目(LKM[2011]13)

作者简介:李玉美(1978-), 女, 副教授, 从事分析化学教学与研究工作。

联系人:罗迎春(1968-), 女, 教授, 从事分析化学教学与研究工作。

入过渡金属离子或稀土金属离子杂质而形成的纳米材料。通常引入的杂质离子是少量或微量的,一般不改变主体的晶体结构。掺入主体晶格的杂质离子会产生新的电子能级或对主体的电子能级产生微扰,形成新的电子-空穴复合中心,从而使掺杂量子点具有全新的光、电或磁等特性。

与ZnS QDs相比,Mn:ZnS QDs具有比较强而独特的发光特性。ZnS是宽带隙的半导体材料,其本体带隙为3.6eV,由量子尺寸效应引起的本征发射峰主要处于紫外或近紫外等区域(其带边发射区可以在可见区),掺杂金属 Mn^{2+} 后,不仅可以提高纳米粒子的荧光效率和稳定性,还可影响其吸收及发射光谱性质。图1(a)为典型的不同的 Mn^{2+} 掺杂浓度的Mn:ZnS QDs的荧光光谱图。由图可知,在没有 Mn^{2+} 掺杂时,量子点在430nm处显示了一个源自于ZnS主体晶格本征发射的荧光峰。当 Mn^{2+} 引入ZnS核以后,Mn:ZnS QDs最大荧光发射波长为580nm,这源于 Mn^{2+} 的跃迁所产生的特征荧光发射,即为能量从主体晶格ZnS向 Mn^{2+} 转移,然后经 Mn^{2+} 的 4T_1 到 6A_1 的跃迁发射[见图1(b)]。随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的增加, Mn^{2+} 荧光发射的量子产率随之增加,ZnS本征发射的量子产率随之减少,从 Mn^{2+} 的 4T_1 到 6A_1 跃迁所产生的荧光发射具有潜在的高量子产率。更为有趣的是,Mn:ZnS QDs的荧光寿命长达ms级^[8]。如此长荧光寿命的Mn:ZnS QDs在分析传感和成像应用时可用于时间分辨荧光(室温磷光)方法的检测,通过恰当的延迟检测时间,从而消除来自于基质背景荧光和散射光的干扰,有效提高信噪比。因此,Mn:ZnS QDs优异

的光学性能使其成为一种理想的荧光标记材料而被应用于传感分析及成像等领域。

2 Mn:ZnS QDs的制备方法

Mn:ZnS QDs的制备方法主要有化学沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法、水热/非水溶剂热合成法等^[7,9-10]。总体来看,这些制备方法可分为两类,即有机相合成法和水相合成法。

2.1 有机相合成法

有机相合成法制备的量子点具有高量子产率、高结晶度和单分散性等特点。常见的主体晶格中引入掺杂离子有3种方式^[11]:(1)同时引入掺杂离子和主体晶格离子;(2)主体晶格成核前引入掺杂离子;(3)主体晶格成壳期间引入掺杂离子。Bhargava等^[12]首次报道了Mn:ZnS QDs的制备方法。采用二乙基锌与硫化氢制得ZnS纳米晶,随后与二乙基锰在有机溶剂中反应制得Mn:ZnS QDs,再用甲基丙烯酸包覆在量子点表面,获得掺杂量子点荧光量子产率达18%。Zheng等^[13]采用核掺杂策略在十八胺-十八碳烯有机相体系中制备了MnS/ZnS核-壳型量子点,Mn掺杂量子点的荧光量子产率达35%。Srivastava等^[14]使用生长掺杂技术,以硬脂酸锌、硬脂酸锰及硫为前驱体,以十八碳烯为溶剂制得高质量的Mn:ZnS QDs,荧光量子产率高达50%。该方法可放大制备得到克级的量子点。

有机相合成法中不可避免使用有毒的有机溶剂,较长的反应时间和苛刻的操作条件。此外,制得的疏水性量子点进一步限制了他们直接在生物学领域的应用。为了获得具有亲水性和生物相容性的量子点,需要通过用亲水性的配体如巯基酸进行配体交换,将量子点从油相转移到水相。然而,这个转移过程会使量子点的荧光稳定性和量子产率受到影响。因此,在水相中合成高性能的掺杂量子点成为目前的研究热点。

2.2 水相合成法

量子点的水相合成法是指采用巯基小分子作为稳定剂,基于共沉淀反应在水溶液中直接合成量子点的方法。稳定剂一般采用双功能的巯基化合物,巯基与量子点表面的金属配位结合,另一端的一 NH_2 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 等可以作为功能修饰化基团,并且保证量子点的水溶性。Zhuang等^[15]以3-巯基丙酸为稳定剂,制得水溶性的Mn:ZnS QDs。Geszke等^[16]用巯基乙醇作为稳定剂合成具有纯掺杂发射的Mn:ZnS QDs,但采用该方法制备的量子

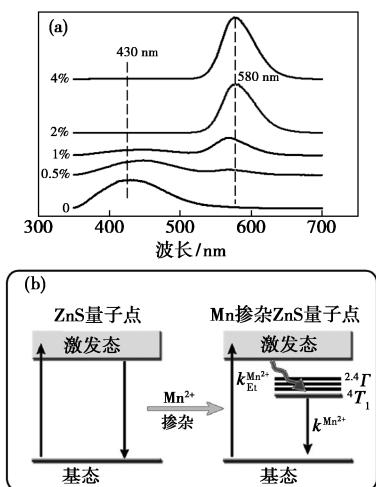


图1 不同 Mn^{2+} 浓度掺杂ZnS QDs荧光光谱图(a)以及ZnS QDs和Mn:ZnS QDs的荧光发射能级图(b)

点荧光量子产率仅为 13.2%。Ban 等^[17]以生物分子谷胱甘肽为稳定剂,制得纯掺杂发射的 Mn 掺杂量子点,荧光量子产率达 27%。

与有机相合成法相比较,水相合成法采用水为合成介质,更接近绿色化学的标准;以普通的盐为原料,制备成本为有机法的 1/10;合成方法简单,无需特殊的无氧无水设备,一般的实验室都可以批量生产。

3 Mn:ZnS QDs 在生物传感中的应用

在 Mn:ZnS QDs 中,由于掺杂的 Mn²⁺ 取代了 Zn²⁺ 在晶格中的位点作为发光中心,因此 Mn:ZnS QDs 具有高荧光量子产率及长荧光寿命的特性^[18]。从传感分析的角度来看,如此长寿命的荧光发射纳米材料既可以作为荧光传感探针,也可以用作磷光或时间分辨荧光探针。而作为磷光或时间分辨荧光的背景荧光或散射光的干扰,从而提高检测的灵敏度。基于 Mn:ZnS QDs 的荧光或磷光探针已广泛用于各种分析物的检测。

3.1 在小分子检测中的应用

近年来,基于 Mn:ZnS QDs 的荧光或磷光探针在环境介质或生物体系中小分子的检测已有大量报道,具体见表 1。

表 1 基于 Mn:ZnS QDs 在小分子检测中的应用

配体	分析物	基质	检测限	检测模式	参考文献
L-半胱氨酸	依诺沙星	血清	58.6nM	磷光猝灭	[19]
半胱胺	三硝基甲苯	水体	1nM	荧光猝灭	[20]
L-半胱氨酸	三硝基甲苯	水体	0.8nM	磷光猝灭/ 瑞利散射	[21]
葡萄糖氧化酶	葡萄糖	血清	3μM	磷光猝灭	[22]
L-半胱氨酸	丙酮	水体/尿样	0.2mg/L	磷光猝灭	[23]
谷胱甘肽	有机磷农药	果蔬样品	0.1pM	磷光猝灭	[24]
3-氨基丙基三乙氧基硅烷	三硝基甲苯	水溶液	50nM	磷光猝灭	[25]
溴化十六烷基三甲铵	芦丁	生物样品	0.037mg/L	磷光猝灭	[26]
分子印迹聚合物	五氯酚	河水	86nM	磷光猝灭	[27]
分子印迹聚合物	对硝基苯酚	自来水	76nM	化学发光	[28]
L-半胱氨酸	孔雀石绿	水体	10nM	FRET	[29]
3-巯基丙酸	百草枯	水样	0.769μg/L	磷光猝灭	[30]

He 等^[19]在 2008 年首次使用 Mn:ZnS QDs 作为磷光探针,开发了一种简单、低成本、快速、选择性及灵敏度高的分析检测依诺沙星的方法。在磷光模式下,长寿命 Mn²⁺ 掺杂发射可以有效避免背景荧

光和基质散射光的干扰。尿样及血清样品在荧光模式下存在明显的干扰,而在磷光模式下背景干扰完全被消除。Wang 等^[27]基于 Mn:ZnS QDs 优异光学性能,结合分子印迹技术(MIP)构建了具有高选择性五氯酚的传感方法,最低检出限为 86nM。Zhao 等^[31]通过简单超声的方法制备了基于 Mn:ZnS QDs 的分子印迹聚合物纳米球(MIP),用于识别水体中的二嗪农杀虫剂,在杀虫剂浓度为 200ng/mL 时也能实现灵敏检测。此外,Mn:ZnS QDs 作为探针也可用于检测葡萄糖^[22]、三硝基甲苯(TNT)^[20-21,25]、丙酮^[23]、有机磷农药^[24,30]、对硝基酚^[28]、抗坏血酸^[32]、芦丁^[26]、孔雀石绿^[29]等。

3.2 在金属离子检测中的应用

重金属如汞、铬、铜、银等在较低浓度时仍对大多数生物体有毒害作用。因此建立快速灵敏的重金属离子检测方法是当前分析化学的研究热点之一。Mn:ZnS QDs 的光学性能和其表面状态密切联系,不同包覆剂修饰的量子点对于离子的响应有不同的识别作用。Mn:ZnS QDs 检测金属离子的原理都是基于量子点表面修饰的功能性基团与重金属离子相互作用,导致量子点荧光或磷光强度的变化,从而实现掺杂量子点对金属离子含量的检测。Xie 等^[33]将溴化十六烷基三甲铵(CTAB)修饰的 Mn:ZnS QDs 与适配体技术相结合,构建了一种非标记的 Hg²⁺ 室温磷光探针,该法最低检测限为 1.5nM。近年来,基于 Mn:ZnS QDs 在金属离子检测中的应用报道见表 2。

表 2 基于 Mn:ZnS QDs 在金属离子检测中的应用

配体	分析物	基质	检测限	检测模式	参考文献
二氧化硅-硫	Zn ²⁺	细胞	80nM	荧光增强	[34]
牛血清蛋白	Cr ³⁺	水体	3nM	磷光猝灭	[35]
N-乙酰-L-半胱氨酸	Zn ²⁺	自来水	0.67μM	荧光增强	[36]
二氧化硅	Cu ²⁺	水体	7.3nM	荧光猝灭	[37]
溴化十六烷基三甲铵	Hg ²⁺	水体	1.5nM	磷光猝灭	[33]
亚氨基二乙酸	Ag ⁺	水体	0.26μM	荧光增强	[38]

3.3 在生物大分子检测中的应用

Mn:ZnS QDs 在生物大分子检测中也得到了广泛的应用。He 等^[39]以基于 3-巯基丙酸包覆的 Mn:ZnS QDs 与甲基紫(MV)的相互作用构建了一种检测双链 DNA 的方法。Wu 等^[40]用牛血清白蛋白为模板,直接原位合成了 Mn:ZnS QDs,基于磷光猝灭和共振光散射增强两种不同的机理,该量子点可分别用于胰蛋白酶和络氨酸酶的传感分析。近年基

于 Mn:ZnS QDs 在生物大分子检测中的应用报道见表3。

表 3 基于 Mn:ZnS QDs 在生物大分子检测中的应用					
配体	分析物	基质	检测限	检测模式	参考文献
甲基紫	双链 DNA	生物体液	34mg/L	磷光增强	[39]
聚乙烯亚胺	三磷酸鸟苷	癌细胞	0. 6μM	磷光增强	[41]
细胞色素 C	胰蛋白酶	尿样	2nM	磷光增强	[42]
3-氨基苯硼酸	糖蛋白	血清	0. 15μM	磷光	[43]
牛血清蛋白	头抱曲松钠	尿样及血清	0. 14μmol/L	磷光猝灭	[44]

3. 4 在生物成像分析中的应用

随着量子点修饰技术的发展,Mn:ZnS QDs 在生物成像方面的研究得到了快速的发展与应用。通过荧光成像能在不损害样品的情况下观察量子点标记的分子与其目标物间的相互作用,实时监控量子点在细胞及活体中的传输轨迹,实现细胞水平的研究。

Chang 等^[45]采用 γ-辐射一步合成了壳聚糖包覆的 Mn:ZnS QDs,并成功将该量子点用于 PANC-1 细胞的标记。Koyakutty 等^[46]制备了叶酸(FA)功能化的 Mn:ZnS QDs,该量子点展现了良好的生物相容性和低毒性。基于癌细胞表面叶酸受体的表达,该量子点可用于对癌细胞进行成像分析。Geszke 等^[47]用叶酸功能化的 Mn:ZnS QDs 实现了对 F-7 乳腺癌细胞双光子共聚焦成像分析。

4 结语与展望

与传统荧光染料及含 Cd 的量子点相比,Mn:ZnS QDs 在生物传感和成像分析已显示了巨大的应用潜力。作为一种环境友好、低毒、荧光寿命长、稳定性强和荧光量子产率高的荧光标记成像材料,Mn:ZnS QDs 在传感分析、生物医学诊断及医学成像等领域将会得到进一步发展。首先,基于 Mn:ZnS QDs 优异的光学性能,结合一些新技术(DNA 滚环扩增技术等)或新材料(二维纳米材料、金纳米棒等)等手段,探索一些新的传感思路,以构建高选择性、高灵敏度的传感分析方法将是今后一个重要的研究方向。其次,探索可靠、环境友好、高质量的 Mn:ZnS QDs 的制备方法,发展可控的量子点的功能化修饰技术,是 Mn:ZnS QDs 进一步广泛应用的前提及保障。

参考文献

[1] Lesnyak V,Gaponik N,Eychmuller A.Colloidal semiconduc-

tor nanocrystals;the aqueous approach[J].Chem Soc Rev,2013,42(7):2905-2929.

[2] Freeman R,Willner I.Optical molecular sensing with semiconductor quantum dots (QDs)[J].Chem Soc Rev,2012,41(10):4067-4085.

[3] Frigerio C,Ribeiro D S M,Rodrigues S S M,et al.Application of quantum dots as analytical tools in automated chemical analysis:a review[J].Anal Chim Acta,2012,735:9-22.

[4] Howes P D,Chandrawati R,Stevens M M.Colloidal nanoparticles as advanced biological sensors[J].Science,2014,346(6205):53-63.

[5] Kagan C R,Lifshitz E,Sargent E H,et al.Building devices from colloidal quantum dots[J].Science,2016,353(6302):885-894.

[6] Han M,Gao X,Su J Z,et al.Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules[J].Nat Biotech,2001,19(7):631-635.

[7] Wu P,Yan X P.Doped quantum dots for chemo/biosensing and bioimaging[J].Chem Soc Rev,2013,42(12):5489-5521.

[8] Sapra S,Prakash A,Ghangrekar A,et al.Emission properties of manganese-doped ZnS nanocrystals[J].J Phys Chem B,2005,109(5):1663-1668.

[9] Mocatta D,Cohen G,Schattner J,et al.Heavily doped semiconductor nanocrystal quantum dots[J].Science,2011,332(6025):77-81.

[10] Norris D J,Efros A L,Erwin S C.Doped nanocrystals[J].Science,2008,319(5871):1776-1779.

[11] Pradhan N,Sarma D D.Advances in light-emitting doped semiconductor nanocrystals[J].J Phys Chem Lett,2011,2(21):2818-2826.

[12] Bhargava R N,Gallagher D,Hong X,et al.Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS[J].Phys Rev Lett,1994,72(3):416-419.

[13] Zheng J,Yuan X,Ikezawa M,et al.Efficient photoluminescence of Mn²⁺ ions in MnS/ZnS core/shell quantum dots[J].J Phys Chem C,2009,113(39):16969-16974.

[14] Srivastava B B,Jana S,Karan N S,et al.Highly luminescent Mn-doped ZnS nanocrystals:gram-scale synthesis[J].J Phys Chem Lett,2010,1(9):1454-1458.

[15] Zhuang J,Zhang X,Wang G,et al.Synthesis of water-soluble ZnS:Mn²⁺ nanocrystals by using mercaptopropionic acid as stabilizer[J].J Mater Chem,2003,13(7):1853-1857.

[16] Geszke Moritz M,Piotrowska H,Murias M,et al.Thioglycerol-capped Mn-doped ZnS quantum dot bioconjugates as efficient two-photon fluorescent nano-probes for bioimaging[J].Journal of Materials Chemistry B,2013,1(5):698-706.

[17] 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.

[18] Murase N,Jagannathan R,Kanematsu Y,et al.Fluorescence and EPR characteristics of Mn²⁺-doped ZnS nanocrystals prepared by aqueous colloidal method[J].J Phys Chem B,1999,103(5):754-760.

- [19] 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]. *Anal Chem*, 2008, 80(10): 3832-3837.
- [20] Tu R, Liu B, Wang Z, et al. Amine-capped ZnS-Mn²⁺ nanocrystals for fluorescence detection of trace TNT explosive[J]. *Anal Chem*, 2008, 80(9): 3458-3465.
- [21] Zou W S, Sheng D, Ge X, et al. Room-temperature phosphorescence chemosensor and rayleigh scattering chemodosimeter dual-recognition probe for 2, 4, 6-trinitrotoluene based on manganese-doped ZnS quantum dots[J]. *Anal Chem*, 2010, 83(1): 30-37.
- [22] Wu P, He Y, Wang H F, et al. Conjugation of glucose oxidase onto Mn-doped ZnS quantum dots for phosphorescent sensing of glucose in biological fluids[J]. *Anal Chem*, 2010, 82(4): 1427-1433.
- [23] Sotelo Gonzalez E, Fernandez Argüelles M T, Costa Fernandez J M, et al. Mn-doped ZnS quantum dots for the determination of acetone by phosphorescence attenuation[J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 712: 120-126.
- [24] Ban R, Zhu J J, Zhang J R. Manganese-doped ZnS quantum dots as a phosphorescent probe for use in the bi-enzymatic determination of organophosphorus pesticides[J]. *Microchim Acta*, 2014, 181(13/14): 1591-1599.
- [25] Wang Y, Zou W. 3-Aminopropyltriethoxysilane-functionalized manganese doped ZnS quantum dots for room-temperature phosphorescence sensing ultratrace 2,4,6-trinitrotoluene in aqueous solution[J]. *Talanta*, 2011, 85(1): 469-475.
- [26] Miao Y, Zhang Z, Gong Y, et al. Self-assembly of manganese doped zinc sulfide quantum dots/CTAB nanohybrids for detection of rutin[J]. *Biosens Bioelectron*, 2014, 52: 271-276.
- [27] 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]. *Anal Chem*, 2009, 81(4): 1615-1621.
- [28] Liu J, Chen H, Lin Z, et al. Preparation of surface imprinting polymer capped Mn-Doped ZnS quantum dots and their application for chemiluminescence detection of 4-nitrophenol in tap water[J]. *Anal Chem*, 2010, 82(17): 7380-7386.
- [29] 班睿, 李玉美, 杜海军, 等. 基于 Mn:ZnS 量子点荧光共振能量转移法测定水体中孔雀石绿[J]. *环境化学*, 2014, 33(4): 684-688.
- [30] 李艳, 苗艳明, 杨茂青, 等. 基于 Mn 掺杂 ZnS 量子点室温磷光法测定水样中百草枯[J]. *分析科学学报*, 2016, 32(5): 624-628.
- [31] Zhao Y, Ma Y, Li H, et al. Composite QDs@MIP nanospheres for specific recognition and direct fluorescent quantification of pesticides in aqueous media[J]. *Anal Chem*, 2011, 84(1): 386-395.
- [32] Wang H F, Li Y, Wu Y Y, et al. Ascorbic acid induced enhancement of room temperature phosphorescence of sodium tripolyphosphate-capped Mn-doped ZnS quantum dots: mechanism and bioprobe applications[J]. *Chem-Eur J*, 2010, 16(43): 12988-12994.
- [33] Xie W Y, Huang W T, Luo H Q, et al. CTAB-capped Mn-doped ZnS quantum dots and label-free aptamer for room-temperature phosphorescence detection of mercury ions[J]. *Analyst*, 2012, 137(20): 4651-4653.
- [34] Ren H B, Wu B Y, Chen J T, et al. Silica-coated S²⁻-enriched manganese-doped ZnS quantum dots as a photoluminescence probe for imaging intracellular Zn²⁺ ions[J]. *Anal Chem*, 2011, 83(21): 8239-8244.
- [35] Zhao T, Hou X, Xie Y N, et al. Phosphorescent sensing of Cr³⁺ with protein-functionalized Mn-doped ZnS quantum dots[J]. *Analyst*, 2013, 138(21): 6589-6594.
- [36] Shang Y, Qi L, Wu F Y. Functionalized manganese-doped zinc sulfide quantum dot-based fluorescent probe for zinc ion[J]. *Microchim Acta*, 2012, 177(3): 333-339.
- [37] Dong B, Cao L, Su G, et al. Synthesis and characterization of the water-soluble silica-coated ZnS:Mn nanoparticles as fluorescent sensor for Cu²⁺ ions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 339(1): 78-82.
- [38] Zhang B, Qi L, Wu F. Functionalized manganese-doped zinc sulfide core/shell quantum dots as selective fluorescent chemodosimeters for silver ion[J]. *Microchim Acta*, 2010, 170(1): 147-153.
- [39] He Y, Yan X P. Mn-doped ZnS quantum dots/methyl violet nanohybrids for room temperature phosphorescence sensing of DNA[J]. *Science China Chemistry*, 2011, 54(8): 1254-1259.
- [40] Wu P, Zhao T, Tian Y, et al. Protein-directed synthesis of Mn-doped ZnS quantum dots: a dual-channel biosensor for two proteins[J]. *Chem-Eur J*, 2013, 19(23): 7473-7479.
- [41] 任呼博, 杨成雄, 严秀平. 微波-超声波辅助合成聚乙烯亚胺包覆 Mn 掺杂 ZnS 量子点用于室温磷光检测三磷酸鸟苷[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(9): 1042-1050.
- [42] Wu P, Zhao T, Zhang J, et al. Analyte-activable probe for protease based on cytochrome C-capped Mn: ZnS quantum dots[J]. *Anal Chem*, 2014, 86(20): 10078-10083.
- [43] Sang L J, Wang H F. Aminophenylboronic-acid-conjugated polyacrylic acid-Mn-doped ZnS quantum dot for highly sensitive discrimination of glycoproteins[J]. *Anal Chem*, 2014, 86(12): 5706-5712.
- [44] 杨茂青, 苗艳明, 闫桂琴. 基于 Mn 掺杂 ZnS 量子点-BSA 纳米复合材料检测头孢曲松钠[J]. *发光学报*, 2015, 36(4): 472-479.
- [45] Chang S Q, Kang B, Dai Y D, et al. One-step fabrication of biocompatible chitosan-coated ZnS and ZnS: Mn²⁺ quantum dots via a gamma-radiation route[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2011, 6(1): 591-598.
- [46] Koyakutty M, Seby J, Deepa T, et al. Bio-conjugated luminescent quantum dots of doped ZnS: a cyto-friendly system for targeted cancer imaging[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(6): 65102-65115.
- [47] Geszke M, Murias M, Balan L, et al. Folic acid-conjugated core/shell ZnS:Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells[J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(3): 1327-1338.