

# 水光谱探针及其在结构分析中的应用

孙岩, 蔡文生, 邵学广\*

(南开大学 化学学院 分析科学研究中心, 天津 300071)

**摘要:** 水对化学和生物过程具有重要作用, 因此水的结构和性质研究一直备受关注。水的结构易受温度影响, 利用温控近红外光谱技术和化学计量学方法, 通过提取随温度变化的水光谱信息, 不仅可以了解水的结构和性质, 还可以将水作为探针, 探测溶液或生物体系中分子的定量信息和结构变化。该文总结了利用温控近红外光谱技术研究小分子的结构和蛋白质、温敏聚合物结构转变过程等方面的研究工作, 并利用随温度变化的水光谱信息, 对化学结构及其变化过程中水的作用及作用机理进行了分析。

**关键词:** 水光谱探针; 温控近红外光谱技术; 化学计量学方法; 结构分析

**中图分类号:** O657.33; O629.73 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2020)10-1204-05

## Water as a Spectroscopic Probe for Detection of Structural Analysis

SUN Yan, CAI Wen-sheng, SHAO Xue-guang\*

(Research Center for Analytical Sciences, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** Water plays an important role in chemical and biological processes, attracting wide interest in the structure of water. Based on the effect of temperature on structure of water, a temperature-dependent near-infrared spectroscopy was proposed and applied to the quantitative and structural analysis of aqueous solutions. Meanwhile, chemometrics was adopted to extract the temperature-induced spectral variation of the water. In this article, recent works on the structural analysis of small molecules and the structural transformation of proteins and thermo-responsive polymers were summarized. The structural changes and the interactions of them in aqueous solutions, as well as the role of water in the chemical processes were studied using the spectral variation of water with temperature.

**Key words:** water spectroscopic probe; temperature-dependent near-infrared spectroscopy; chemometrics; structural analysis

化学探针是指能与特定的目标分子发生相互作用且信号可被高灵敏检测的一类分子或材料。目前研究最为广泛的探针类型主要有荧光和拉曼探针, 其包括了金属离子荧光探针、近红外荧光探针、小分子成像探针及纳米金属颗粒等。由于探针的特异性、选择性及高灵敏性, 使得化学探针在分子识别、生物成像以及医学诊断等领域显示出重要的应用价值, 受到化学、生物、医学等领域研究工作者的广泛关注<sup>[1-3]</sup>。近年来化学探针的发展使得对化学和生物过程的理解和认知得到提升。但由于生物体内环境复杂, 部分探针仍存在生物相容性差及细胞毒性大等问题, 寻找更理想的探针仍是亟待解决的问题<sup>[4-5]</sup>。

近年来, 利用水的结构和性质的特殊性建立的分析方法时有报道。如使用二次谐波显微成像对硅材料表面的水分子进行观测, 根据水分子排列的规整程度可得到硅材料表面电荷异质性<sup>[6]</sup>。利用水的红外光谱作为界面相互作用的探针研究了氧化石墨烯和磷脂膜的作用机制, 通过监测氧化石墨烯诱导界面水的红外谱峰变化可揭示氧化石墨烯与磷脂膜之间的相互作用, 即水通过氢键作用连接氧化石墨烯和磷脂膜<sup>[7]</sup>。另外, 以水为探针, 通过红外光谱结合电化学分析研究电场扰动对带电磷脂膜/溶液界面的影响, 发现受限于磷脂极性头部的强氢键水可在一定范围内抵抗外部电位的干扰, 并且这部分水会极大地影响磷脂膜的静电性质<sup>[8]</sup>。

近红外光谱不仅可体现含氢基团的结构信息, 还体现了包括氢键在内的分子内和分子间相互作用

收稿日期: 2020-06-07; 修回日期: 2020-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21775076); 中央高校基本科研基金项目(63191743)

\* 通讯作者: 邵学广, 博士, 教授, 研究方向: 化学计量学, E-mail: xshao@nankai.edu.cn

信息,可用于研究水溶液体系或含水量较多的样品。当温度发生改变时,分子相互作用也会发生变化,进而引起近红外光谱的变化。基于近红外光谱的温度效应,发展了温控近红外光谱技术。由于水的结构特点,其近红外光谱很容易受到温度的影响,当温度发生改变时,从随温度变化的光谱中可获取水与溶质之间的相互作用信息。Gowen 等<sup>[9]</sup>使用多元曲线分辨-交替最小二乘的方法从无机盐(NaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub>和AlCl<sub>3</sub>)水溶液的温控近红外光谱中提取与水结构相关的特征光谱信息,分析了水的特征光谱随温度和离子浓度的变化,结果表明KCl和NaCl倾向于破坏水的氢键结构,而MgCl<sub>2</sub>和AlCl<sub>3</sub>倾向于促进水分子之间的氢键形成。Tsenkova提出了“水光谱组学(Aquaphotomics)”,并开展了一系列研究工作<sup>[10]</sup>。结果表明,利用水的近红外光谱随扰动条件的变动不仅可作为“镜子”反映溶质的动力学过程以及外部条件对溶液产生的影响,还可对疾病或异常状态进行无损诊断。如利用随温度变化的水特征光谱研究不同金属离子导致朊病毒蛋白纤维化的过程机理<sup>[11]</sup>,利用水结构变化监测胰岛素纤维的成核过程<sup>[12]</sup>,利用水化层中水结构的信息实现对大豆花叶病潜伏期的诊断<sup>[13]</sup>,以及通过检测大熊猫尿液中水的光谱判断大熊猫是否处于发情期<sup>[14]</sup>等。上述研究表明,利用水为探针,通过变化的水光谱,可以反映出扰动的影响以及水与溶质之间的相互作用。

本课题组将水作为探针,利用温控近红外光谱技术,结合化学计量学算法,从随温度变化的光谱中提取光谱信息和解析信号,开展了水溶液体系的近红外光谱分析研究。如建立了新型化学计量学方法,并从温控近红外光谱信号中提取物质的特征光谱信息,通过特征光谱随温度的变化对溶液中的相互作用进行了分析<sup>[15-20]</sup>;将体系中水的光谱信息及其受温度的影响用于蛋白质和聚合物的结构转变研究,揭示了化学结构变化过程中水的作用及作用机理<sup>[21-25]</sup>;探索了温控近红外光谱技术在生命分析和疾病诊断中的应用<sup>[26-27]</sup>。

## 1 温控近红外光谱技术

温控近红外光谱技术是从随温度变化的近红外光谱中提取与温度相关的信息,用于研究水溶液体系和生物体系中溶质结构变化及其相互作用。为了得到随温度变化的近红外光谱,采集了每个样品在不同温度下的近红外光谱,得到一个具有波数和温度的二维矩阵。当加入其他扰动时,如浓度、pH值等,每一组样品得到的是包括波数、温度及浓度(或pH)的三维矩阵,甚至是四维矩阵。在本课题组的研究中,近红外光谱均由Vertex 70多波段近红外光谱仪(Bruker公司,德国)测量,使用InGaAs检测器和卤族钨灯光源。温度由2216e型温度控制器(Bruker公司,德国)控制,温度控制精度为 $\pm 0.1$  °C。

为了从光谱中提取不同温度下与水结构相关的信息,采用化学计量学方法对数据进行处理分析。利用这些数据集,采用互因子分析(MFA)、独立成分分析(ICA)以及包括高维主成分分析(NPCA)、平行因子分析(PARAFAC)和交替三线性分解(ATLD)的高阶分解方法来提取水随温度变化的光谱信息。使用高斯拟合获得重叠光谱中组分的光谱分量。此外,还利用连续小波变化(CWT)消除背景漂移和提高光谱分辨率,以及采用二维相关光谱分析研究温度引起光谱变化的顺序。

## 2 结构信息的提取

由于水溶液的近红外光谱吸收峰重叠严重,而且溶液中溶质相互作用引起的光谱变化会增加光谱的复杂性,很难从原始光谱中直接得到物质的特征信息。通常需要提高光谱分辨率或对光谱进行解析以提取纯组分的特征光谱信息,并通过特征光谱随温度的变化情况对溶液中的相互作用进行分析。为了提高光谱分辨率,采用CWT的高阶导数方法对水-乙醇混合物的近红外光谱进行分析,从四阶和六阶导数光谱中得到了水和乙醇形成团簇的信息以及OH和CH基团间的相互作用信息,证明了光谱的复杂性。然后利用纯水和乙醇的光谱拟合混合物的导数光谱,得到了乙醇系数与其含量呈线性关系,而水的系数及其含量呈非线性关系,这表明混合物中乙醇对水结构的影响,说明水可作为分析水和乙醇相互作用的探针<sup>[15]</sup>。为了进一步提取溶液中纯组分的光谱特征,提出一种基于主成分分析(PCA)载荷旋转的方法,通过计算得到混合物体系中各组分的光谱信息。利用所建立的方法对水-乙醇混合体系的温控近红外光谱进行分析,得到了混合溶液中水和乙醇的光谱信息,再利用计算光谱和纯物质光谱的差异,得到水和乙醇在溶液中的结构信息以及二者之间的相互作用信息,并观察到乙醇使水的结构更加有序化。有趣的是,以上结果均得到了7个与水相关的吸收峰,表明这7个吸收峰可能是与温度

变化紧密相关的水特征光谱。

为了更好地提取受温度影响的水结构信息,提出了一种从温控近红外光谱中选取与温度相关变量的方法<sup>[17]</sup>。结合 CWT 和蒙特卡洛无信息变量消除(MC-UVE),首先将光谱分解为不同频率的光谱成分,再利用 MC-UVE 评估变量与温度的相关性,通过模拟数据验证了该方法的可行性,并通过不同水溶液的温控近红外光谱验证了该方法的适用性。进一步对水的温控近红外光谱进行分析,提取了水光谱中与温度相关的 7 个变量,证实了水中存在 7 个与温度变化紧密相关的波长。将该方法用于不同溶液的温控近红外光谱分析,发现所选的 7 个变量在不同溶液中的波数相近但不完全相同,且与溶质浓度相关,说明水光谱可以作为反映水溶液差异的探针<sup>[17]</sup>。以上结果说明,从温控近红外光谱中提取的随温度变化的水光谱信息可作为探针分析溶液中的结构变化与相互作用。

### 3 分子间相互作用分析

将水作为探针,通过提取随温度变化的水光谱信息,对小分子溶质(醇、葡萄糖、寡肽等)进行了结构与相互作用分析。首先研究了小分子醇与水的相互作用,使用高维算法(NPCA、PARAFAC、ATLD)从水-乙醇混合物溶液的温控近红外光谱中提取信息,并研究了温度和浓度对水-乙醇混合物结构的影响。结果表明,通过 NPCA 分解得到的光谱信息包含了水、乙醇、水-乙醇团簇的混合信息,解释了数据绝大部分的方差;通过 PARAFAC 和 ATLD 分解得到的载荷反映了单个组分的光谱信息,包括乙醇和不同结构的水团簇的光谱信息<sup>[18]</sup>。

为了研究葡萄糖与水的相互作用,分析了不同温度下葡萄糖水溶液的近红外光谱。通过 CWT 提高光谱的分辨率,识别出溶液中存在的含有不同氢键的水结构光谱特征。根据光谱特征的位置,使用高斯拟合方法对水吸收峰进行分析,获得与水结构相关的 6 个光谱特征,分别为水分子的转动峰以及含有 0、1、2、3、4 个氢键的水结构,表示为  $S_r$ 、 $S_0$ 、 $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$  及  $S_4$ 。通过不同水结构含量随着温度以及葡萄糖浓度的变化,发现水结构氢键的断裂以及葡萄糖可使水的有序结构增强,从而为解释糖类化合物在生物体系中的“保护作用”提供了新的依据<sup>[19]</sup>。作为蛋白质片段,寡肽可在一定程度上反映蛋白质的性能。为了研究寡肽与水的相互作用,采集了不同浓度的天冬氨酸五聚体(D5)和赖氨酸五聚体(K5)在不同温度下的近红外光谱。利用 ICA 分别对两组溶液的温控近红外光谱进行分析,以提取光谱中随温度具有独立变化规律的溶质和水的的光谱信息。从  $4\ 700\sim 4\ 300\ \text{cm}^{-1}$  波段的独立成分中得到了 NH 和  $\text{CH}_2$  的光谱信息,发现 K5 和水之间的相互作用强于 D5。从  $8\ 000\sim 6\ 000\ \text{cm}^{-1}$  波段的光谱中得到 3 个独立成分,包含了不同水结构( $S_0$ 、 $S_1$  和  $S_2$ )的光谱信息。通过分析这些水结构的光谱强度随温度的变化,发现寡肽的加入使水的热稳定性增强,赖氨酸五聚体水溶液中疏水水合占主导地位,水分子在氨基酸残基的烷基侧链周围形成“水笼”;而在天冬氨酸五聚体水溶液中亲水水合为主要作用,水分子通过一个氢键与寡肽分子相结合<sup>[20]</sup>。

### 4 蛋白质与温敏聚合物的结构变化

大分子与简单小分子相比,由于官能团众多,与水之间相互作用的形式更加多样。亲水基团与水的吸引作用以及疏水基团与水的排斥作用之间形成的平衡使得大分子能够稳定存在于溶剂水中,而温度会改变蛋白质、聚合物等大分子中含氢基团之间以及大分子与水之间的氢键作用,从而使得大分子的水溶液发生相分离的现象,利用温控近红外光谱技术可帮助理解大分子的结构变化以及相变机理。

对不同温度下血清蛋白水溶液的近红外光谱进行分析,采用 CWT 提高近红外光谱的分辨率,通过对蛋白质特征光谱的分析得到了蛋白质的变性温度,然后对不同温度下水的光谱区域进行分析,发现水结构在达到蛋白质的变性温度时发生明显变化,说明通过水结构的变化可以间接反映蛋白质的结构变化<sup>[21]</sup>。为了进一步研究水在蛋白质结构变化中的作用,采用 CWT 结合 MC-UVE 筛选出与血清蛋白质特征吸收相关的变量。通过对不同水结构对应吸收峰的峰强度随温度的变化进行分析,发现含有 3 个氢键的水结构变化与蛋白质结构变化的转折点一致,进一步证明了水可以作为研究生物体系中蛋白质结构变化的探针<sup>[22]</sup>。

为了分析水在球状卵清蛋白(OVA)凝胶化过程中的作用,采集了不同浓度 OVA 水溶液的温控近红外光谱。使用 CWT 提高近红外光谱的分辨率,并从小波变换后的光谱中得到蛋白质的结构变化信息。

通过分析蛋白质特征峰强度随温度的变化,确认了卵清蛋白凝胶化过程经历3个阶段,即:阶段I(天然态)、阶段II(熔球态)和阶段III(凝胶态)。通过二维相关光谱和高斯拟合分析了凝胶化过程中含有不同氢键的水结构( $S_0 \sim S_4$ )及其含量变化。结果发现含两个氢键的水结构( $S_2$ )与卵清蛋白的结构变化密切相关,也呈现三阶段变化,且转折点与蛋白质结构变化转折点一致。在OVA的凝胶化过程中 $S_2$ 含量不断减少,在前两个阶段,该变化发生在其他水结构变化之后,但在阶段III,该变化发生在自由水变化之前。结果揭示了在天然态和熔球态时, $S_2$ 位于水化层中维持蛋白质结构的稳定,而在凝胶态时,高温使得 $S_2$ 的氢键减弱,导致水化层被破坏,进而使卵清蛋白团簇之间相互聚集形成凝胶结构。此研究阐明了 $S_2$ 对蛋白质水凝胶形成过程的重要性,也证明了水可以作为探针来反映蛋白质凝胶化过程中的结构变化<sup>[23]</sup>。

为了分析尿素诱导tau蛋白聚集过程中水合水的氢键结构变化,以tau蛋白聚集的核心片段R2/wt为研究对象,测量了37℃下水溶液中R2/wt聚集过程的近红外光谱<sup>[24]</sup>。为了提高光谱分辨率,使用CWT进行变换处理,从高分辨率的光谱图中观察到蛋白质特征结构( $\beta$ -折叠)的变化主要分为两个阶段。为了分析水结构在蛋白质聚集过程中的变化,使用主成分分析提取了水合水的光谱特征,从载荷图中得到水合水主要是由形成一个或两个氢键的水结构组成,在R2/wt亲水基团周围,水和NH基团以一个氢键的形式相连,而在疏水侧链周围,水分子之间以两个氢键的形式相连。从得分图中得到了水合水随时间的变化趋势与 $\beta$ -折叠结构相反,但拥有相同的转折点和阶段性。这个结果说明在R2/wt相互聚集的初期,R2/wt周围的水合水迅速离开并进入溶剂水中。当形成分子间 $\beta$ -折叠结构时,水合水的排出变得缓慢。为了得到含不同氢键的水结构在聚集过程中变化的先后顺序,使用二维相关光谱进行了分析。从同步谱和异步谱中得到形成一个氢键的水分子先于自由的OH和形成两个氢键的水分子变化。此结果说明,在R2/wt聚集的初级阶段,水合水与NH基团形成的氢键先断裂,导致水合水的氢键网络发生变化。然后,疏水侧链周围的水的氢键网络被破坏,使得聚集物进一步形成有序的纤维状结构。上述研究进一步证明从近红外光谱中提取的水合水信息可以作为探针来反映蛋白质纤维化的过程<sup>[24]</sup>。

另外,对于具有最低临界溶解温度(LCST)的高分子聚合物与水的相互作用也进行了分析<sup>[25]</sup>。采集了不同浓度的聚甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯(PDMAEMA)水溶液的温控近红外光谱。为了提高光谱分辨率,采用CWT进行处理。通过分析聚合物的特征峰强度随温度的变化可看出,在高浓度和低浓度水溶液中聚合物链倾向于在36℃以下形成松散结构,并分别在约38℃或39℃发生LCST行为聚集成胶束。高浓度和低浓度水溶液的LCST温度不同,说明具有不同的相转变机理。为了研究不同浓度聚合物的相转变机理以及水在其中的作用,采用NPCA对CH和OH波段分别进行分析。从载荷图中得到了包含CH基团以及不同水结构的信息。根据分析CH波段得到的得分随温度的变化,发现低浓度溶液在36℃以下时,其高分子链发生去水合,形成松散的中间态结构,当温度继续升高时,松散结构被破坏而形成胶束。而高浓度溶液中无中间态的疏水结构,随着温度的升高,其高分子链逐渐去水合形成胶束。通过分析不同水结构的温度得分发现,在低浓度溶液中,随着温度的升高,含有两个氢键的水结构( $S_2$ )在36℃之前逐渐增加,但在该温度之后含量突然减少,这表明 $S_2$ 在松散结构的形成中起重要作用,即通过 $S_2$ 在松散结构中起到桥连作用。当温度继续升高时,氢键的解离使得中间体被破坏形成胶束结构。然而,对于高浓度溶液,未发现 $S_2$ 的光谱信息,表明高分子链直接脱水形成胶束。上述结果表明通过水结构的变化可以反映高分子材料的相转变机理,该方法也为研究温敏性高分子材料的相转变机理提供了一种有力手段<sup>[25]</sup>。

## 5 健康与疾病诊断

基于水可以反映溶质变化的理论,将水作为探针,使用温控近红外光谱技术结合化学计量学方法挖掘与血清样品差异相关的水结构信息,以达到利用血清样品进行疾病诊断的目的。如采用离散小波变换(DWT)和变量筛选方法分析了健康人和疑似肾病患者的血清的近红外光谱,并提取了和水有关的信息,利用PCA、线性判别分析(LDA)和偏最小二乘判别分析(PLSDA)进行疾病的判别,得到了较好的结果<sup>[26]</sup>。

使用化学计量学计算并分析了对照组(健康人)和病患组(Ⅱ型糖尿病患者和冠心病患者)的血清光谱<sup>[27]</sup>。采用二维相关光谱提取了非氢键(NHB)、弱氢键(WHB)和强氢键(SHB)水结构的信息。利用这些水结构因溶质不同而引发的差异,正确识别了对照组和病患组。此外,还利用SHB和WHB水结构之间的相关性,成功诊断了糖尿病和心脏病。利用化学计量学方法提取近红外光谱中的水结构信息为疾病的快速诊断提供了一种有效的分析手段。目前,该技术在疾病诊断方面的应用研究较少,还需要研究者共同探索和努力。

## 6 结论

化学探针在分子识别、生物成像以及医学诊断等领域具有重要价值。水作为一种新型探针可用于研究水溶液体系或生物体系中水与溶质的相互作用。将水作为探针,利用水的结构对温度敏感的特点,结合温控近红外光谱技术和化学计量学方法,通过提取随温度变化的水光谱信息对不同物质进行结构分析以及相互作用分析,为近红外光谱在生物和生命体系分析中的应用提供了新的研究思路。温控近红外光谱技术和化学计量学方法为近红外光谱在水溶液和实际复杂体系分析中的应用提供了技术手段。随着科研工作的不断深入,越来越多的水光谱特征得到挖掘,成为探索和理解水在化学和生物过程中作用与功能的重要信息来源。

### 参考文献:

- [1] Wu L L, Wang Q H, Wang Y L, Zhang N, Zhang Q Y, Hu H Y. *Chem. Sci.*, **2020**, 11: 3141–3145.
- [2] Park S H, Kwon N, Lee J, Yoon J, Shin I. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49: 143–179.
- [3] Choi Y K, Kim J J, Chang Y T. *Acc. Chem. Res.*, **2019**, 52: 3097–3107.
- [4] Sharifi S, Behzadi S, Laurent S, Forrest M L, Stroeve P, Mahmoudi M. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41: 2323–2343.
- [5] Luo D, Cui S J, Liu Y, Shi C Y, Song Q, Qin X Y, Zhang T, Xue Z J, Wang T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140: 14211–14216.
- [6] Hunger J, Parekh S H. *Science*, **2017**, 357: 755–756.
- [7] Wu L, Zeng L, Jiang X E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137: 10052–10055.
- [8] Li S S, Wu L, Zhang X F, Jiang X E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59: 6627–6630.
- [9] Gowen A A, Amigo J M, Tsenkova R. *Anal. Chim. Acta*, **2013**, 759: 8–20.
- [10] Tsenkova R. *NIR News*, **2006**, 17: 10.
- [11] Tsenkova R. *Spectrosc. Eur.*, **2010**, 22(6): 6–10.
- [12] Chatani E, Tsuchisaka Y, Masuda Y, Tsenkova R. *PLoS One*, **2014**, 9(7): e101997.
- [13] Jinendra B, Tamaki K, Kuroki S, Vassileva M, Yoshida S, Tsenkova R. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **2010**, 397: 685–690.
- [14] Kinoshita K, Miyazaki M, Morita H, Vassileva M, Tang C X, Li D S, Ishikawa O, Kusunoki H, Tsenkova R. *Sci. Rep.*, **2012**, 2: 856.
- [15] Shao X G, Cui X Y, Wang M, Cai W S. *Spectrochim. Acta A*, **2019**, 213: 83–89.
- [16] Shao X G, Cui X Y, Liu Y, Xia Z Z, Cai W S. *ChemistrySelect*, **2017**, 2(31): 10027–10032.
- [17] Cui X Y, Zhang J, Cai W S, Shao X G. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2018**, 183: 23–28.
- [18] Cui X Y, Zhang J, Cai W S, Shao X G. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2017**, 170: 109–117.
- [19] Cui X Y, Cai W S, Shao X G. *RSC Adv.*, **2016**, 107(6): 105729–105736.
- [20] Cheng D, Cai W S, Shao X G. *Appl. Spectrosc.*, **2018**, 72: 1354–1361.
- [21] Fan M L, Cai W S, Shao X G. *Appl. Spectrosc.*, **2017**, 71: 472–479.
- [22] Liu X W, Cui X Y, Yu X M, Cai W S, Shao X G. *Chin. Chem. Lett.*, **2017**, 28: 1447–1452.
- [23] Ma L, Cui X Y, Cai W S, Shao X G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20: 20132–20140.
- [24] Sun Y, Ma L, Cai W S, Shao X G. *Spectrochim. Acta A*, **2020**, 230: 118046.
- [25] Wang L, Zhu X W, Cai W S, Shao X G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21: 5780–5789.
- [26] Fan M L, Liu X W, Yu X M, Cui X Y, Cai W S, Shao X G. *Sci. China Chem.*, **2017**, 60: 299–304.
- [27] Cui X Y, Yu Y M, Cai W S, Shao X G. *Talanta*, **2019**, 204: 359–366.

(责任编辑:龙秀芬)