

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2025.09.005

李彦杰, 刘乙标, 帅侨, 等. 基于分子间电荷转移的西维因可视化分析方法研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2025, 47(9): 43-52.

基于分子间电荷转移的西维因可视化分析方法研究

李彦杰, 刘乙标, 帅侨, 郑佳露, 高鹏飞

西南大学 药学院 中医药学院/发光分析与分子传感教育部重点实验室, 重庆 400715

摘要: 可视化分析方法是控制农药残留对环境和人体健康造成危害的有效措施。对氨基甲酸酯类农药西维因筛选得到有效的分子间电荷转移(ICT)受体 1, 2, 4, 5-四氟基苯(TCNB), 进行了西维因与 TCNB 相互作用的机制探索, 并系统地开展了西维因可视化分析的实验研究。研究表明: 西维因与 TCNB 形成 ICT 复合物之后能产生特征性的黄绿色荧光信号, 该信号与西维因碱性降解产物 1-萘酚以及异丙威、霜霉威和抗蚜威等其他典型氨基甲酸酯类农药具有显著区分度。同时, 该荧光信号的强度随西维因浓度(0.1~1.6 mg/mL)的增加而逐渐增强, 借助 ICT 策略可实现农作物叶片表面上的西维因可视化分析, 并且通过手机应用程序可实现原位的 RGB 数值化分析。

关键词: 分子间电荷转移; 西维因; 荧光光谱; 可视化分析

中图分类号: S482.3⁺4; R917

文献标识码: A

文章编号: 1673-9868(2025)09-0043-10

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Research on a Visualization Analysis Method for Carbaryl Based on Intermolecular Charge Transfer

LI Yanjie, LIU Yibiao, SHUAI Qiao,
ZHENG Jialu, GAO Pengfei

College of Pharmaceutical Sciences, Southwest University/Key Laboratory of Luminescence Analysis and Molecular Sensing (Southwest University), Ministry of Education, Chongqing 400715, China

Abstract: The visualization analysis method is an effective measure to control the harm of pesticide residues

收稿日期: 2025-05-05

基金项目: 重庆市自然科学基金面上项目(CSTB2025NSCQ-GPX0506); 中央高校基本科研业务费专项(SWU-KT24010); 逸生星大健康科技(宁波)有限公司横向项目(F2024041); 西南大学大学生创新创业训练项目(X202510635349)。

作者简介: 李彦杰, 博士, 实验师, 主要从事药物光谱分析研究。

通信作者: 高鹏飞, 博士, 副教授。

to the environment and human health. By utilizing the strategy of intermolecular charge transfer (ICT), an effective charge transfer receptor 1, 2, 4, 5-tetracyanobenzene (TCNB) was screened for the carbaryl, a typical carbamate pesticide. The mechanism of the interaction between carbaryl and TCNB was explored, and experimental exploration of visualization analysis of carbaryl was systematically carried out. The results indicate that after forming an ICT complex with TCNB, carbaryl can produce a characteristic yellow green fluorescence signal. This signal is significantly distinguishable from 1-naphthol, which is an alkaline degradation products of carbaryl, and some other carbamate pesticides, such as isoprocarb, propamocarb, and pirimicarb. At the same time, the intensity of the fluorescence signal gradually increases with the increase of concentration of carbaryl (in the range of 0.1–1.6 mg/mL). With ICT strategy, visualization analysis of carbaryl on the surface of crop leaves can be achieved, and in situ digitized analysis of the RGB values can be achieved through a mobile application.

Key words: intermolecular charge transfer; carbaryl; fluorescence spectra; visualization analysis

我国目前农药使用量位居世界前列^[1], 农药在防止农作物受损、增加粮食蔬菜产量等方面发挥着不可替代的作用。在众多杀虫剂类农药中, 氨基甲酸酯类杀虫剂因选择性强、高效低毒等特性得到广泛研究和应用^[2-3]。然而, 过量使用氨基甲酸酯类农药, 其残留物会通过抑制人类乙酰胆碱酯酶的活性, 导致神经系统疾病甚至引起死亡。因此, 氨基甲酸酯类农药的残留问题存在巨大的环境和健康风险, 研究氨基甲酸酯类农药的分析方法和技术具有重要的价值^[4-5]。

常用的氨基甲酸酯类农药残留分析方法主要包括光谱法、色谱法、电化学法、质谱法以及色质联用等^[3, 6-13], 目前已经能够实现氨基甲酸酯类农药残留的高灵敏和准确分析。然而, 现有方法大多依赖复杂且价格昂贵的大型仪器设备, 或者需要专业的操作人员来完成相应的数据处理和检测工作, 这导致了检测效率低下且不利于农药残留的即时分析^[9, 13]。相对而言, 开发简单的、不依赖大型仪器的分析方法, 尤其是能对农药残留进行直接的原位可视化分析的方法具有突出的优势和广阔的应用前景^[14], 但目前相关的探索仍相对缺乏。

西维因作为一种代表性氨基甲酸酯类杀虫剂在农业领域应用广泛, 目前已经开发了一系列的检测方法^[8-10, 12-13]。由于其结构中含有萘环, 分子自身的短波蓝光发射是对其进行荧光光谱分析的基础, 但是此发射在农作物样本上直接进行可视化分析的难度非常大。部分现有的西维因检测方法是借助其碱性降解产物 1-萘酚的较强蓝色荧光进行定量分析^[10, 12], 然而在对西维因进行直接可视化分析时, 此降解产物与其他氨基甲酸酯类农药一样, 同样可能成为干扰物。因此, 开发西维因可视化分析方法的难点在于新方法需要具有良好的选择性和特征性信号以消除结构类似物的干扰, 从而保证分析的准确度。

分子间电荷转移(ICT)是通过电荷转移供受体之间非共价的空间相互作用形成电荷转移复合物的现象, 同时该复合物表现出比供体和受体均显著红移的光学吸收和发射性质^[15-17]。基于此, 科研人员将 ICT 成功应用于近红外发射和成像材料构建等领域^[18-19]。显然, ICT 所带来的吸收和发射光谱的红移, 能够作为有效的识别信号而用于分析检测领域, 比如该策略已经用于芬太尼和胺类等小分子的灵敏检测^[20-22]。此外, 借助供受体之间作用强度的差异, ICT 实现了对手性药物单体和消旋体之间的有效区分, 并进一步用于手性药物的可视化结晶纯化^[17, 23]。综上, ICT 在可视化分析方面展现出了操作简单、信号显著等优势, 本研究通过筛选合适的电荷转移受体, 并借助 ICT 策略开展西维因可视化分析、作用机制研究以及 RGB 数值化分析。

1 材料与amp;方法

1.1 实验仪器与试剂

仪器: 荧光光谱仪 (Hitachi, F7100); 傅里叶变换红外光谱仪 (Shimadzu, IRTracer-100); 热风枪 (Bosch, GHG16-50); 紫外灯 (10 W)。可视化荧光照片的拍摄采用 iPhone 15 Pro Max 手机完成。RGB 数据采集通过直接使用微信小程序 (取色器 Pro) 完成, 也可通过类似的 RGB 颜色分析手机应用程序完成。叶片上西维因荧光成像的 RGB 线扫描分析通过 Image-Pro Plus 6.0 软件完成。

试剂: 西维因、霜霉威、异丙威、抗蚜威、1-萘酚、1, 3-二氰基苯 (1, 3-DCB)、1, 3, 5-三氰基苯 (TCB)、1, 2, 4, 5-四氰基苯 (TCNB)、7, 7, 8, 8-四氰基对苯二醌二甲烷 (TCNQ) 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 萘酚购自成都市科龙化工试剂厂; 二氯甲烷、丙酮和氯化钠购自重庆市川东化工集团化学试剂厂。其中, 霜霉威、异丙威、抗蚜威为分析标准品, 其余试剂均为分析纯规格, 所有试剂未经处理直接用于实验。

1.2 ICT 受体的筛选

根据西维因的结构特征初步确定其富电子的萘环适于作为 ICT 供体, 从而在多氰基苯类受体分子中筛选能够与西维因构建 ICT 对的有效受体分子。将 1, 3-DCB、TCB、TCNB、TCNQ 与西维因按照 1 : 1 比例采用二氯甲烷-乙腈混合溶剂溶解, 挥干溶剂得到复合物。对单独的西维因、4 种受体分子以及西维因与 4 种受体分别形成的复合物进行荧光成像拍照, 并进行对应的荧光光谱测定。

1.3 西维因-TCNB 供受体比例探索

为了探索 TCNB 对西维因进行可视化分析的应用价值, 考察了可以带来显著荧光信号变化的西维因-TCNB 比例范围。设置了 100 : 1、50 : 1、10 : 1、5 : 1、3 : 1、2 : 1、1.5 : 1、1 : 1、1 : 1.5、1 : 2、1 : 3、1 : 5、1 : 10、1 : 50、1 : 100 的西维因-TCNB 比例系列, 按照 1.2 节中所述的混合溶剂挥干法制得系列 ICT 复合物, 对其进行荧光成像拍照和荧光光谱测定。

1.4 西维因-TCNB 相互作用解析

为了确证西维因与 TCNB 发生了 ICT 作用, 采用干燥的溴化钾作为稀释剂进行压片, 对西维因、TCNB 以及西维因-TCNB 复合物进行了红外光谱测定。

1.5 TCNB 对西维因的选择性及分析性能考察

为了考察 TCNB 与西维因形成的 ICT 复合物的荧光信号的专属性, 选用霜霉威、异丙威、抗蚜威作为氨基甲酸酯类杀虫剂潜在干扰物进行考察, 通过溶液挥发法进行 ICT 复合物制备。同时, 将西维因的碱降解产物 1-萘酚以及母核结构萘作为潜在干扰物进行考察, 对于此类含有萘环的供体分子通过简单的研磨法进行 ICT 复合物制备即可。对 TCNB 与上述各种潜在干扰物形成的 ICT 复合物进行荧光成像拍照和荧光光谱测定。

西维因-TCNB 复合物的荧光信号与西维因的量之间的关系主要借助手机应用程序进行 RGB 值统计分析来确定。首先, 将 0.1、0.2、0.4、0.8、1.6、3.2、6.4 mg/mL 的西维因丙酮溶液分别与 1 mg/mL 的 TCNB 丙酮溶液进行 1 : 1 等体积混合, 进而用一定量的氯化钠作为稀释剂, 待其挥干后对 3 组平行样进行荧光成像拍照。然后采用微信小程序 (取色器 Pro) 进行 RGB 值统计分析, 其中 RGB 值分别对应红绿蓝 3 种颜色强度值^[24-25]。

1.6 农作物上西维因的可视化及 RGB 数值化分析

为了确证 ICT 策略是否能够用于农作物叶片上西维因残留的可视化分析, 选用柑橘树叶、蓝莓叶、苹果树叶作为研究对象。在上述 3 种叶片上分别施加 1.6 和 0.4 mg/mL 高低 2 种浓度的西维因, 待其干燥后

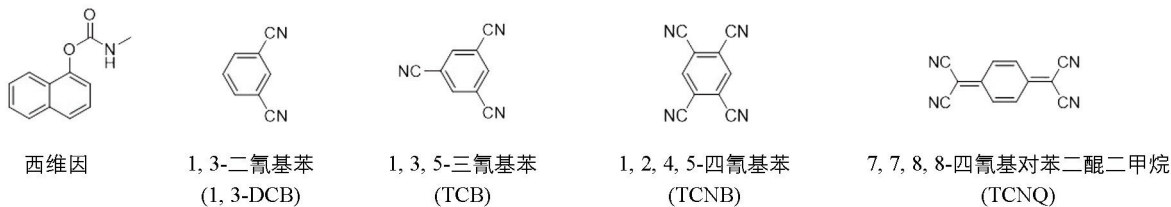
通过 1 mg/mL 的 TCNB 对其进行显色, 以不加西维因空白叶片以及仅施加西维因而而不加 TCNB 显影的叶片作为对照组。为考察洗涤对叶片上西维因去除效果的可视化分析, 对每种浓度的西维因分别进行 2 次水洗处理, 每次用喷瓶喷水大约 5 s。对上述各组叶片的不同状态全部进行荧光成像拍照。

对施加 0.4 mg/mL 西维因的苹果树叶组 3 种状态(未处理、洗涤 1 次和洗涤 2 次)下的荧光成像照片进行西维因残留量的数值化分析。对 3 种状态对应的相同部位进行大约 20 像素的 RGB 线扫描数值统计^[26-27]。以叶片中间的主脉为参考, 考察西维因含量的下降趋势。

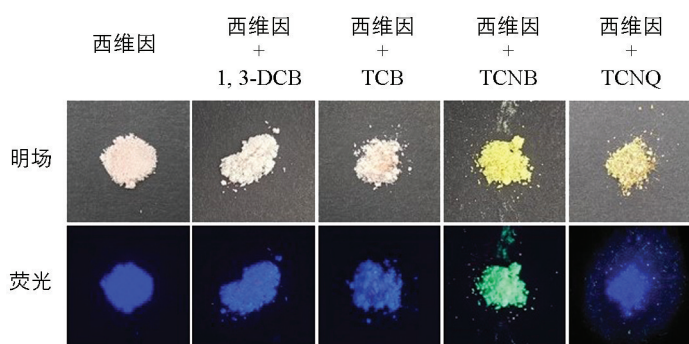
2 结果与分析

2.1 西维因-TCNB 的 ICT 复合物筛选及表征

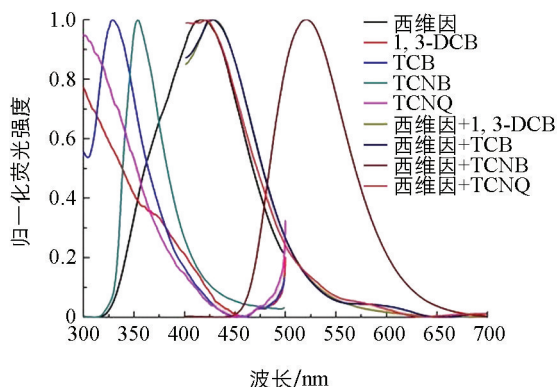
西维因结构中的萘环可以作为富电中心, 因此以多氰基苯类常用的 ICT 受体作为潜在的电荷转移受体进行筛选(图 1a)。借助热熔融法、溶液析出法、研磨法等物理过程方法以达到让主客体形成有效空间接触的效果即可触发 ICT 作用, 因此本研究主要借助了溶液析出法和研磨法来实现 ICT 相互作用, 且无须其他反应和特殊处理。如图 1b 的荧光成像照片显示, 西维因与 TCNB 作用能够产生显著区别于其他多氰基苯受体组的明亮的绿色荧光发射。其他多氰基苯与西维因作用未产生明显的荧光发射变化, 仍呈现出与西维因类似的蓝色荧光发射。同时, 明场成像照片显示西维因与 TCNB 作用产生了明显的吸收红移, 不同于西维因与 TCNQ 组的棕色是来源于 TCNQ 颜色的稀释, 这从侧面证实了 TCNB 与西维因两者发生了明显的相互作用。进一步的荧光光谱表征结果显示, TCNB 与西维因的复合物在大约 520 nm 附近有最大发射峰, 与荧光成像的绿色发射相吻合(图 1c)。其他多氰基苯受体与西维因的复合物发射均在 420 nm 附近, 未产生明显的发射光谱红移, 这与前期研究基础证实的多氰基苯中氰基的数量对于 ICT 的关键作用相符合^[17, 23]。由此可见, TCNB 与西维因形成的 ICT 复合物展现出了显著红移且明亮的绿色荧光发射, 具备可视化分析的光学信号基础。



a. 西维因与各种多氰基苯受体的结构



b. 西维因与各种多氰基苯受体相互作用的荧光成像照片

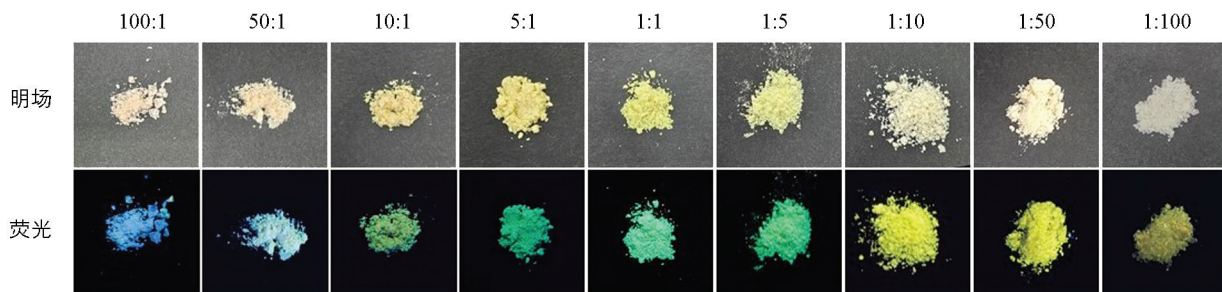


c. 西维因与各种多氰基苯受体相互作用的荧光光谱

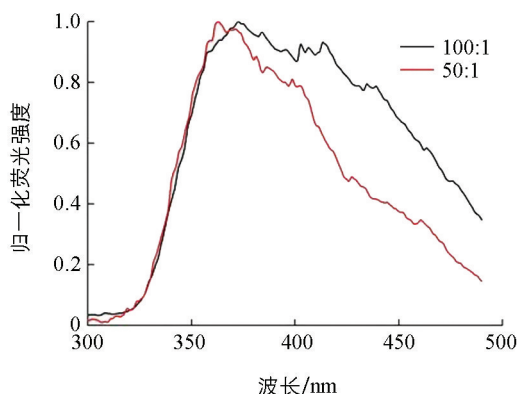
图 1 西维因与各种多氰基苯受体的结构及相互作用的荧光成像照片和荧光光谱表征

2.2 西维因-TCNB 的有效比例范围

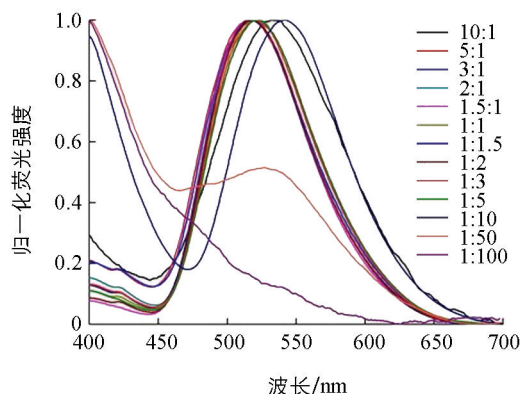
考虑到在实际应用过程中, 西维因的浓度可能出现在一个较宽的范围内, 因此对西维因与 TCNB 能发生有效 ICT 的比例进行了考察。结果显示, 西维因-TCNB 比例为 100 : 1 和 50 : 1 的 2 组中因为 TCNB 不足所导致的 ICT 作用不充分, 从而以西维因的蓝色荧光发射为主(图 2a、2b)。TCNB 占比过高的 1 组(西维因-TCNB 比例为 1 : 100)荧光发射较弱, 不具有分析应用价值。产生该现象的原因是对于复合物发光有重要贡献的西维因含量过低, 从而荧光发射强度较低。另外, TCNB 占比较高的 2 组(西维因-TCNB 比例为 1 : 10 和 1 : 50)荧光发射进一步红移至黄色(图 2a、2c), 虽然与绿色荧光发射有一定差异, 但同样与西维因的蓝色发射能够形成显著的区别, 因此也可以用于西维因的可视化分析应用。不难发现, 西维因-TCNB 的比例范围从 10 : 1 至 1 : 50 均可以产生有效 ICT 作用且带来显著荧光信号, 因此 ICT 策略用于西维因的可视化分析具有良好的潜质。



a. 不同比例下西维因-TCNB相互作用的荧光成像照片



b. 未发生明显电荷转移作用的荧光光谱



c. 发生明显电荷转移作用的荧光光谱

图 2 西维因-TCNB 不同比例下的荧光成像照片及荧光光谱表征

2.3 ICT 作用的红外光谱表征

为了确证西维因与 TCNB 复合物的吸收和荧光发射光谱的红移是源自两者的 ICT 作用, 对两者单组以及复合物分别进行了红外光谱表征(图 3)。结果显示, 相较于 TCNB 中羰基在 $2\ 243\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰, 当与西维因作用后红移至 $2\ 245\ \text{cm}^{-1}$ 处。该移动的原因为 TCNB 与西维因发生了电荷转移作用后使电子云密度增加, 从而证实了西维因与 TCNB 发生了 ICT 作用。另外, 相较于西维因自身的红外光谱, 西维因与 TCNB 作用后在 $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 处的羰基特征峰变窄且振动增强。同时, 在 $3\ 315\ \text{cm}^{-1}$ 处的仲酰胺特征峰振动强度发生了明显的降低, 这些特征信号的变化同样也体现出 ICT 作用的发生。

2.4 TCNB 对西维因的分析性能研究

为了进一步探索 ICT 策略用于西维因可视化分析的可行性, 选取了代表性干扰物进行 ICT 作用

荧光信号特异性的考察(图 4a)。首先, 选取了 3 种具有代表性的氨基甲酸酯类杀虫剂作为潜在干扰物, 包括不含有明显共轭结构的异丙威、含有苯环结构的霜霉威, 以及含有氮杂环的抗蚜威。其次, 选择西维因的碱性降解产物 1-萘酚作为潜在干扰物, 进一步确证该荧光信号的特异性。此外, 为了进一步确证西维因结构中的萘环在 ICT 复合物发光中的重要性, 选择萘作为受体进行测定。结果显示, 3 种典型氨基甲酸酯类杀虫剂与 TCNB 混合后, 表现出与西维因-TCNB 复合物显著差异的

荧光信号。其中, 仅有抗蚜威表现出一定强度的橙色荧光信号, 这归因于氮杂环较强的富电性。1-萘酚则呈现出低强度的橙色荧光信号, 而萘与 TCNB 作用后则产生了较强的青色荧光(图 4b、4c)。由于 1-萘酚、萘与西维因三者结构各不相同, 因此虽然与 TCNB 都发生了一定程度的 ICT 作用, 但是 ICT 复合物的准分子能级各不相同从而发射波长各异。其中, 1-萘酚为西维因酯键水解脱去了氨基甲酸, 形成具有一定供电子能力的酚羟基, 因此表现出更长波长的 ICT 荧光发射。此实验充分证实了西维因结构中富电子的萘环对于西维因与 TCNB 产生 ICT 作用及发光性质调控的重要性。同时, 上述结果展现出 TCNB 对西维因具有专属性的区分能力。

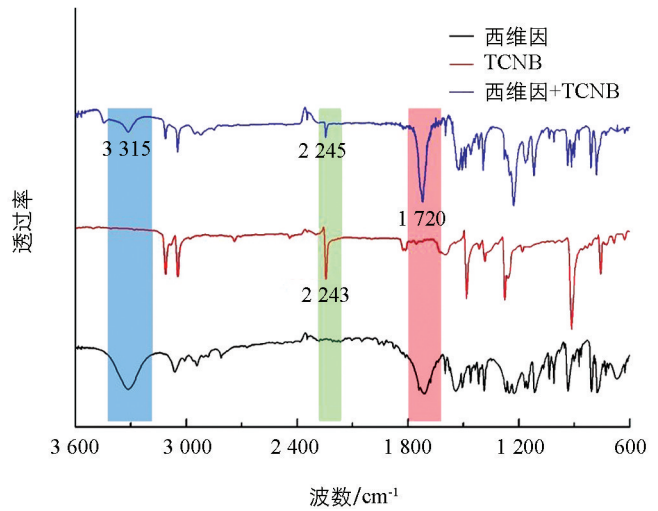
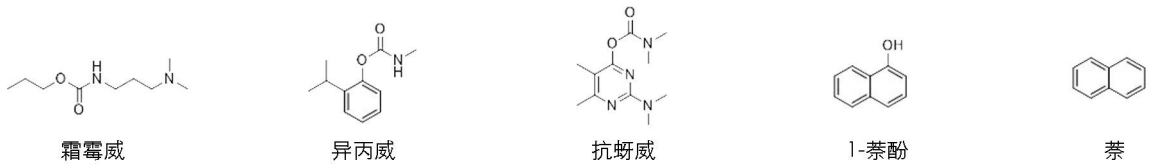
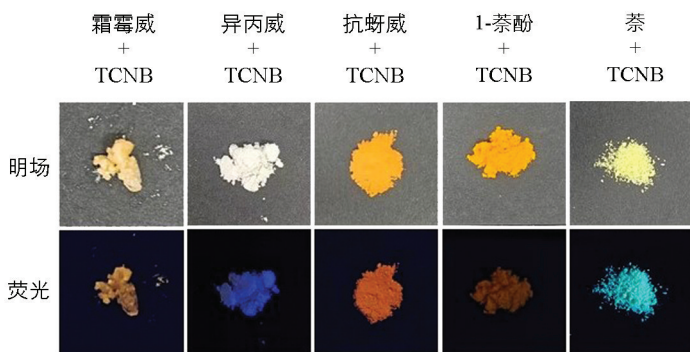


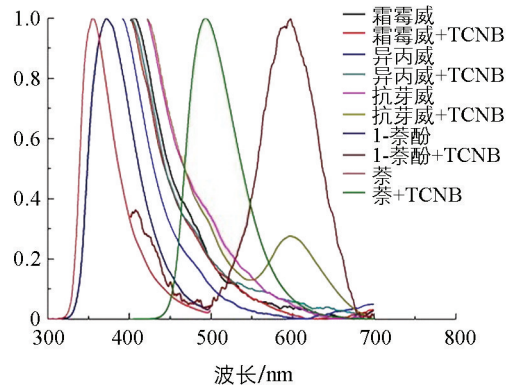
图 3 西维因、TCNB 以及西维因-TCNB 复合物的红外光谱表征



a. 其他典型氨基甲酸酯类农药及西维因降解物等潜在干扰物的结构



b. 5种干扰物与TCNB作用后的荧光成像照片



c. 5种干扰物与TCNB作用前后的荧光光谱

图 4 典型的西维因干扰物结构及与 TCNB 所形成的 ICT 复合物荧光成像照片和荧光光谱表征

接下来, 通过荧光成像照片的 RGB 值分析对西维因-TCNB 复合物的荧光信号与西维因的量之间的关系进行了探索。在西维因和 TCNB 发生 ICT 作用的比例考察环节中已经展现出该复合物主要发射绿色或者黄色的荧光, 因此主要对 R (红色值) 和 G (绿色值) 进行了统计分析。结果显示, G 在西维因浓度达到 0.8 mg/mL 即达到饱和(接近 255), 而 R 则是在 3.2 mg/mL 才达到饱和(接近 255), 因此综合起来 $(R+G)/2$ (模拟叠加色: 黄色) 在 1.6 mg/mL 达到饱和(图 5)。因此在低浓度至农作物使用剂量的范围内, 西维因-TCNB 的荧光信号随着西维因量的增加呈现出增长趋势, 具有良好的可视化分析应用潜力。

2.5 农作物叶片西维因残留的可视化分析

为了探索 ICT 策略在西维因农作物残留可视化分析中的应用, 结合西维因除了用作杀虫剂也常在花期和幼果阶段用作疏果剂, 因此本研究选取了现阶段可直接采集的柑橘树叶、蓝莓叶和苹果树叶 3 种典型的果树叶片作为研究对象。每种叶片分别进行了 1.6 和 0.4 mg/mL 2 种不同浓度的西维因实验, 待其干燥后通过 1 mg/mL 的 TCNB 进行光学显影。结果显示, 相对于空白叶片, 施加了西维因的叶片在 2 种浓度下均无明显的荧光信号, 这可以归因于西维因自身较弱的荧光信号。如图 6 所示, 通过 TCNB 显影后, 1.6 和 0.4 mg/mL 2 种浓度下的西维因均可以发出清晰的黄绿色荧光, 其中 1.6 mg/mL 的西维因展现出明显更高的荧光信号强度。水洗涤对叶片表面西维因残留量影响的实验结果显示, 水洗涤过程对 2 种浓度下的西维因残留量均表现出高效的去除能力。然而, 该去除效果在柑橘树叶上的表现明显优于蓝莓叶和苹果树叶, 推测这与柑橘树叶的角质层等结构有密切关联。该现象的深入研究和机制解析对于合理使用农药和降低农残的危害具有重要价值。

进一步对苹果树叶上 0.4 mg/mL 西维因残留的荧光成像照片进行了 RGB 线扫描数值化直观分析。选定未处理、洗涤 1 次和洗涤 2 次 3 种状态下照片中叶片的相同部位采集了 22 像素的 RGB 数值。尽管叶片拍照效果有轻微的差异, 但是西维因残留的痕迹仍分布在相近的像素位置。其中, $6\sim 9$ 像素范围为西维因残留的左边界, 有 R 和 G 的最大值, 这体现出此处较强的黄绿色荧光信号, 并且该处的 R 和 G 展现出随浓度递减的趋势。除了此 R 和 G 的绝对强度具有递减趋势外, 将 $17\sim 19$ 像素范围的苹果树叶主脉的背景信号值(维持在 210 附近)作为参考, 其 R 和 G 与叶脉背景信号的比值同样表现出了逐渐降低的趋势(图 7)。结合上述 2 种方式, 能够较好地确证该分析结果的可靠性。上述结果显示, 水洗涤对于西维因残留的去除具有显著的效果。可以预见, 对可能喷施了西维因农药的瓜果或者蔬菜进行充分的清洗, 有望显著地降低表面的西维因残留量, 进而有效地降低其对健康带来的潜在危害。同时, 在施加西维因农药时应选择适宜的天气, 以更好地保证用药效果。

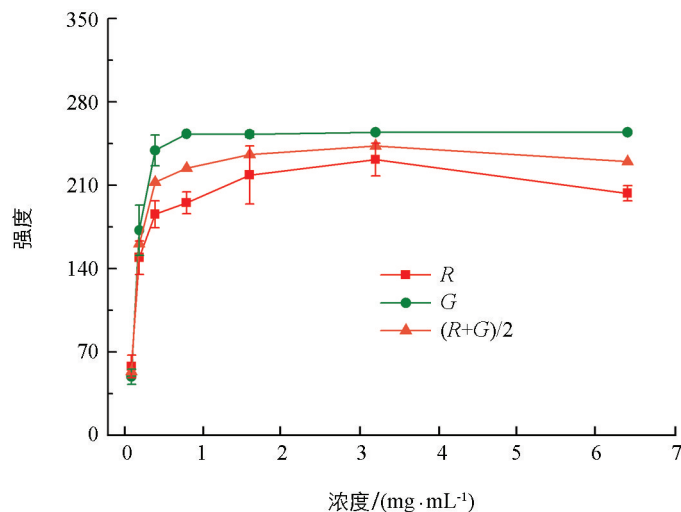
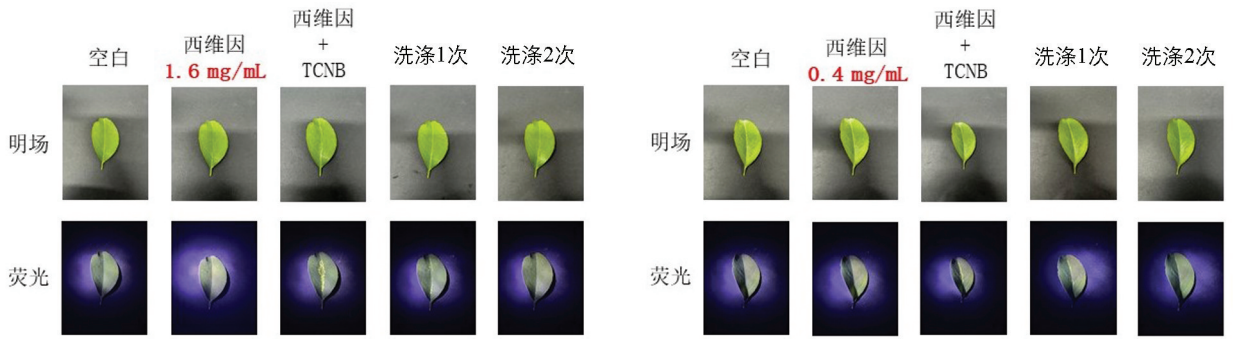
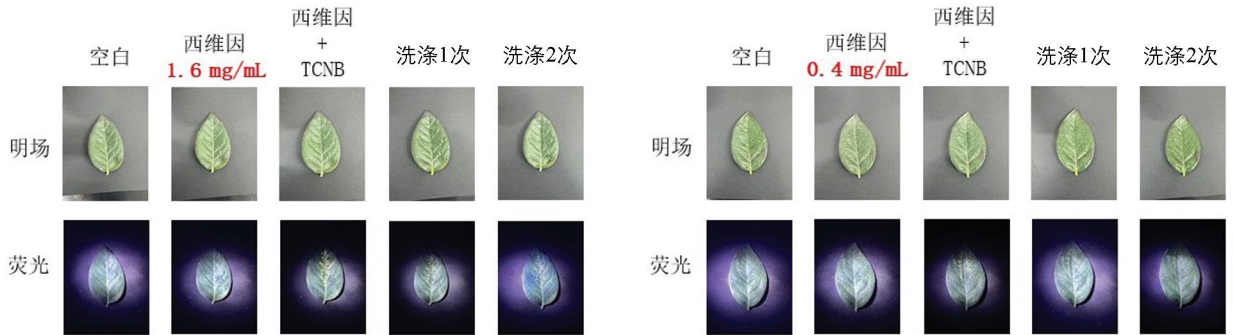


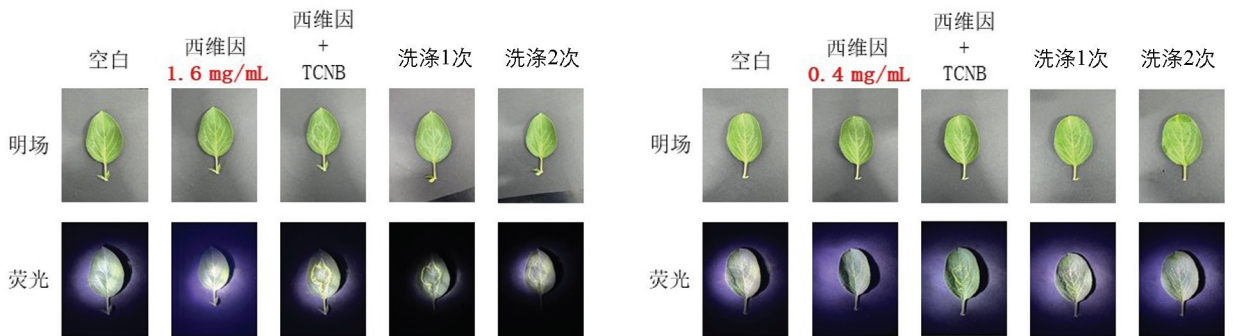
图 5 不同浓度西维因-TCNB 复合物的荧光成像 RGB 数值化分析



a. 2种浓度西维因在柑橘树叶上的可视化分析效果



b. 2种浓度西维因在蓝莓叶上的可视化分析效果

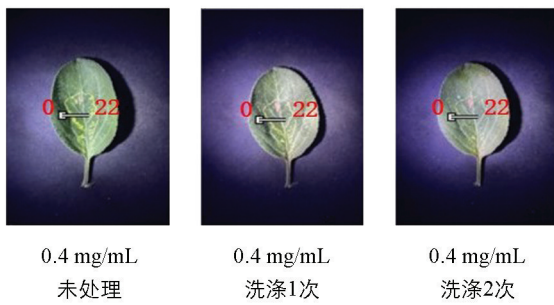


c. 2种浓度西维因在苹果树叶上的可视化分析效果

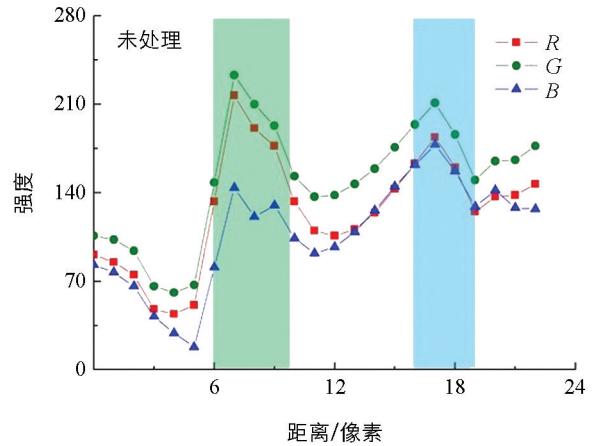
图 6 基于 ICT 策略的柑橘、蓝莓、苹果等典型作物叶片上的西维因(1.6 和 0.4 mg/mL)可视化分析

3 结论

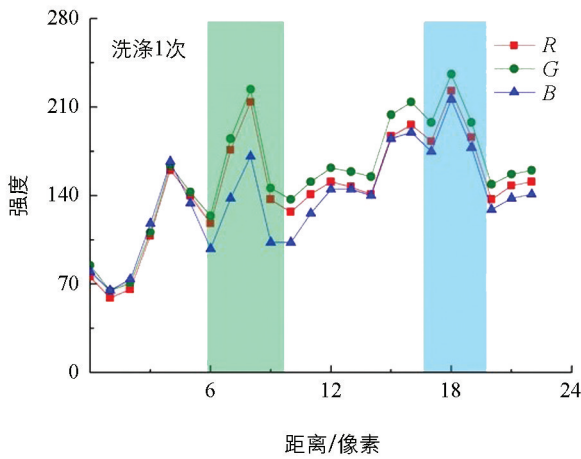
本研究成功构建了氨基甲酸酯类杀虫剂西维因作为供体和 TCNB 作为受体的有效 ICT 供受体对,并在此基础上进行了供受体比例和作用机制探索以及可视化分析的系统性研究。研究表明:西维因与 TCNB 通过 ICT 作用能够产生具有显著区分度的明亮绿色荧光信号,该信号能够与其他典型的氨基甲酸酯类杀虫剂以及西维因的碱性降解产物 1-萘酚进行有效的区分。同时,该信号在西维因使用剂量范围内随西维因量的增加而增强。借助该荧光信号,可以实现典型果树叶片上西维因残留的可视化分析,并且能够实现洗涤对农药残留去除效果的直观分析。同时,借助该特征性的荧光信号和通用型微信小程序对 RGB 数值进行分析,可以实现对农作物表面西维因残留的便捷和原位分析。



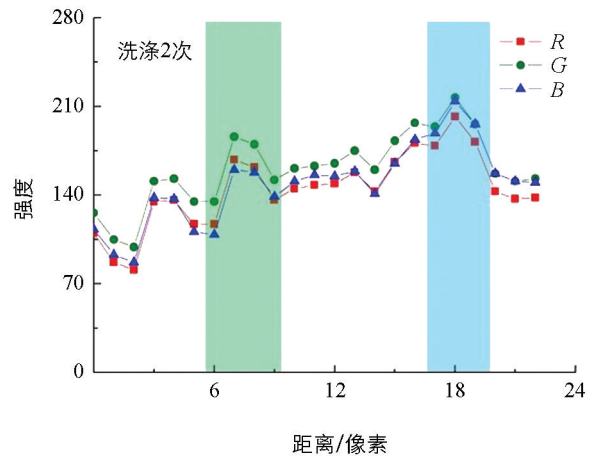
a. 苹果树叶上西维因荧光成像RGB取值位置



b. 未处理实验组RGB数值-像素分布



c. 洗涤1次实验组RGB数值-像素分布



d. 洗涤2次实验组RGB数值-像素分布

图 7 苹果树叶上 0.4 mg/mL 西维因在 3 种状态下的 RGB 数值化分析

参考文献:

- [1] LI C J, ZHU H M, LI C Y, et al. The Present Situation of Pesticide Residues in China and Their Removal and Transformation during Food Processing [J]. Food Chemistry, 2021, 354: 129552.
- [2] 高学军, 李庆章. 苯并咪唑氨基甲酸酯类抗蠕虫药物作用机理研究进展 [J]. 东北农业大学学报, 2004, 35(4): 492-495.
- [3] 张巧雯, 张晓露. 果蔬中氨基甲酸酯类农药残留检测研究进展 [J]. 南方农业, 2020, 14(24): 220-221.
- [4] QIN L L, CAO J, LIN D, et al. A Strecker-Like Reaction Triggering Fluorescent Sensing Platform for Enzyme-Free and Visual Quantitative Monitoring of Carbamates [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 464: 142550.
- [5] QIN L L, GUO Y J, LI L F, et al. Ratiometric Fluorescent Sensor Based on Hydrogen-Bond Triggering the Internal Filter Effect for Enzyme-Free and Visual Monitoring Pesticide Residues [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(30): 11032-11040.
- [6] 马志超, 储可铭. 液相色谱多残留测定氨基甲酸酯类农药的方法 [J]. 浙江农业大学学报, 1995, 21(4): 403-406.
- [7] 王高红, 薛智凤, 杨中瑞, 等. 植物源性食品中氨基甲酸酯类农药残留检测方法研究进展 [J]. 现代食品, 2020, 26(17): 197-200.
- [8] ZHANG Z, ZHANG Q R, LI L F, et al. Ultrasensitive and On-Site Detection of Carbaryl Pesticides via Dual-Mode Nanosensors Utilizing Portable Devices [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(13): 4998-5006.

- [9] DING Y, LIU C, SHI Y, et al. Dual-Mode Separation and SERS Detection of Carbaryl with PA-6/AuNRs@ZIF-8 Films [J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 96(5): 1941-1947.
- [10] LV Y T, ZHANG Y, YANG Y Y, et al. Strategy of in Situ Electrochemical Regulation for Highly Enhanced Nonenzymatic Sensing of Carbaryl [J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(8): 4015-4023.
- [11] 王妙, 周宏霞, 丁世杰, 等. 可食用农产品中氨基甲酸酯类农药残留检测方法的研究进展 [J]. *食品安全导刊*, 2023(22): 174-176.
- [12] YANG Y Y, TONG C Y, ZHOU R R, et al. Hinge-Like Paper-Based Dual-Channel Enzyme-Free Ratiometric Fluorescent Microfluidic Platform for Simultaneous Visual Detection of Carbaryl and Glyphosate [J]. *Food Chemistry*, 2024, 431: 137127.
- [13] 秦艺洋, 黎少财, 张汉, 等. 基于荧光光谱技术的蔬菜表面西维因农药残留检测 [J]. *天津农学院学报*, 2024, 31(6): 79-84.
- [14] CHEN J L, WANG C F, HUANG X D, et al. Quantum Dots-Engineered Flexible Hydrogel as Plant-Wearable Sensor for On-Site Profiling Dynamic Pesticide Degradation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(23): 2423643.
- [15] ZHANG J, XU W, SHENG P, et al. Organic Donor-Acceptor Complexes as Novel Organic Semiconductors [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(7): 1654-1662.
- [16] SUN L J, WANG Y, YANG F X, et al. Cocrystal Engineering: A Collaborative Strategy Toward Functional Materials [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(39): e1902328.
- [17] 王巍. 分子间电荷转移和 Wallach 规则在萘普生手性分析和纯化中的应用研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2024.
- [18] HONG Y J, GENG W H, ZHANG T, et al. Facile Access to Far-Red Fluorescent Probes with Through-Space Charge-Transfer Effects for in Vivo Two-Photon Microscopy of the Mouse Cerebrovascular System [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2022, 61(41): e202209590.
- [19] YU Y, XIA X Y, XU C F, et al. Customizable Organic Charge-Transfer Cocrystals for the Dual-Mode Optoelectronics in the NIR (II) Window [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(17): 11845-11854.
- [20] CHEN J M, CHEN Y Y, LIU J, et al. In Situ Optical Detection of Amines at a Parts-Per-Quadrillion Level by Severing the Through-Space Conjugated Supramolecular Domino [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(4): 2604-2614.
- [21] LIN Y, SUN J F, TANG M, et al. Synergistic Recognition-Triggered Charge Transfer Enables Rapid Visual Colorimetric Detection of Fentanyl [J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(16): 6544-6550.
- [22] ZHOU Q, MA X R, MENG X, et al. A Highly Selective Probe for Real-Time Monitoring of Ethylenediamine with Ratiometric Luminescent and Colorimetric Dual-Mode Responses [J]. *Analytical Chemistry*, 2025, 97(3): 1565-1574.
- [23] WANG W, GONG J Y, ZHAO J Q, et al. Integration of Wallach's Rule into Intermolecular Charge Transfer: A Visual Strategy for Chiral Purification [J]. *Advanced Science*, 2024, 11(35): e2403249.
- [24] LIU Y, LING J, HUANG C Z. Individually Color-Coded Plasmonic Nanoparticles for RGB Analysis [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(28): 8121-8123.
- [25] LIU Y, HUANG C Z. Digitized Single Scattering Nanoparticles for Probing Molecular Binding [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(74): 8262-8264.
- [26] GAO P F, GAO M X, ZOU H Y, et al. Plasmon-Induced Light Concentration Enhanced Imaging Visibility as Observed by a Composite-Field Microscopy Imaging System [J]. *Chemical Science*, 2016, 7(8): 5477-5483.
- [27] GAO P F, ZOU H Y, GAO M X, et al. Plasmonic Locator with Sub-Diffraction-Limited Resolution for Continuously Accurate Positioning [J]. *Aggregate*, 2022, 3(2): e167.

