



比率型碳点荧光传感器检测机理与应用研究进展

李庆芝, 周奕华, 陈袁, 陆菲, 钱俊, 曹晟

引用本文:

李庆芝, 周奕华, 陈袁, 等. 比率型碳点荧光传感器检测机理与应用研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41(5): 579–591.

LI Qing-zhi, ZHOU Yi-hua, CHEN Yuan, et al. Research Progress on Detection Mechanism and Application of Carbon Dots-based Ratiometric Fluorescence Sensor[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(5): 579–591.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204105.0579>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

面向生物医学应用的光学氧气纳米传感器

Optical Oxygen Nanosensors Towards Biomedical Applications

发光学报. 2016, 37(10): 1167–1176 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163710.1167>

氮掺杂发光碳纳米点的研究探索

Studies on Nitrogen-doped Carbon Nanodots

发光学报. 2014(9): 1019–1026 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143509.1019>

一步合成硫、氮共掺杂的碳量子点及其在Fe³⁺检测中的应用

One-step Synthesis of Sulfur-and Nitrogen-co-doped Carbon Quantum Dots for Fe(III) Detection

发光学报. 2016, 37(4): 410–415 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163704.0410>

光电化学生物传感器研究

Research of Photoelectrochemical Biosensors

发光学报. 2019, 40(1): 58–66 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194001.0058>

基于芘功能化核壳型磁性二氧化硅纳米微球的荧光传感器及其对水溶液中汞离子的检测和去除

Pyrene-functionalized Core-shell Magnetic Silica Nanospheres for Optical Sensing and Removal of Hg²⁺ in Aqueous Solution

发光学报. 2018, 39(12): 1799–1806 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183912.1799>

文章编号: 1000-7032(2020)05-0579-13

比率型碳点荧光传感器检测机理与应用研究进展

李庆芝¹, 周奕华^{1*}, 陈 袁¹, 陆 菲¹, 钱 俊¹, 曹 晟²

(1. 武汉大学 印刷与包装系, 湖北 武汉 430279; 2. 武汉东湖学院, 湖北 武汉 430212)

摘要: 比率型荧光传感器由于具有抗干扰能力强和灵敏度高优点,在食品安全、金属离子检测、环境污染分析等许多领域显示出巨大的应用潜力。而碳点作为一种新型荧光材料,不仅具有优良的荧光性能,而且毒性低、易于表面功能化,非常适合构建比率型荧光传感器。本文就近年来比率型碳点荧光传感器在检测领域的研究进展进行综述,重点阐述了碳点的荧光检测机理,并根据碳点使用情况的不同,对不同类型的比率型碳点荧光传感器进行了分类总结。最后提出了该领域亟待解决的困难和问题,并对其在分析物检测方面的发展方向进行了展望。

关键词: 比率型传感器; 碳点; 检测机理; 可视化检测

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20204105.0579

Research Progress on Detection Mechanism and Application of Carbon Dots-based Ratiometric Fluorescence Sensor

LI Qing-zhi¹, ZHOU Yi-hua^{1*}, CHEN Yuan¹, LU Fei¹, QIAN Jun¹, CAO Sheng²

(1. School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430279, China)

2. Wuhan Donghu University, Wuhan 430212, China)

* Corresponding Author, E-mail: yihuazhou@whu.edu.cn

Abstract: Ratiometric fluorescence sensors have shown great application potential in fields of food safety, metal ion detection, environmental pollution analysis, etc, due to its strong anti-interference ability and high sensitivity. As a new fluorescent material, carbon dots (CDs) have excellent photoluminescence property and low toxicity and the surface is easy to be functionalized, which have become a good choice to build ratiometric fluorescent sensor. In this paper, the recent research progresses of CDs-based ratiometric fluorescence sensor in the detection field are reviewed, and the fluorescence mechanism of carbon dots is mainly outlined. The CDs-based ratiometric fluorescence sensors are classified and summarized based on different applications of carbon dots. Finally, the difficulties and problems to be overcome in this field are put forward, and the development direction of the application of CDs-based ratiometric fluorescence sensor for analytic detection is prospected.

Key words: ratiometric sensor; carbon dots; detection mechanism; visual detection

收稿日期: 2020-03-06; 修订日期: 2020-03-27

基金项目: 湖北省自然科学基金(2017CFC888); 国家自然科学基金(51371129, 11174226)资助项目

Supported by Hubei Natural Science Foundation(2017CFC888); National Natural Science Foundation of China(51371129, 11174226)

1 引 言

比率型荧光传感器是指利用两种不同发射波长的荧光材料构建的具有双发射特性的荧光传感器,可以根据其荧光发射峰之比的变化确定目标分析物含量的变化,具有精度高、成本低、易操作等优点,已被广泛应用于环境污染物检测、生物医学和免疫分析等许多领域。

与仅使用单发射荧光传感器易受到探针浓度、激发强度、仪器效率、测量条件等多种影响因素相比^[1],比率型荧光传感器具有两个荧光发射峰,可以根据两个峰的荧光信号比对分析物含量进行检测,从而避免各种外部因素对测试数据的影响,并显著提高检测精度。此外,比率型荧光传感器可实现荧光-比色双模型检测,利用荧光颜色的变化,建立便捷可视化传感机制。还可以突破“yes/no”的定性检测,实现对目标分析物的可视化半定量检测。另外,将比率型荧光传感器与喷墨打印等方式相结合,制备纸基荧光传感器,可以使检测从液态转变为固态,并能通过滴涂或者浸泡等方法实现实时、方便、可视化的检测。

目前,大部分比率型荧光传感器都使用传统有机染料和半导体量子点。但有机染料具有易光漂白、量子产率低、发射带宽、激发范围窄等缺点;而半导体量子点可能含有镉和硒等重金属元素,其内在的毒性、光闪烁现象、低水溶性和生物相容性等都限制了它的应用范围^[2-3]。

碳点(Carbon dots, CDs)作为一种新型的荧光纳米材料,以其独特的光学性质、良好的生物相容性、绿色的制备过程和巨大的应用潜力而备受关注,将替代传统有机染料和半导体量子点得到推广。近年来,有关利用 CDs 构建比率型荧光传感器的研究逐渐引起人们的关注,在国外已有报道^[3-4],但是目前国内围绕比率型 CDs 荧光传感器的可视化检测的综述相对较少。因此,本文在前人的基础上对比率型 CDs 荧光传感器的检测机理进行系统的综述,并对其在分析物检测领域的研究进展进行分类总结。

2 CDs 及其性质

2004年,Scrivens等在用电弧放电法制备的单壁碳纳米管提纯时偶然发现了尺寸在1 nm左右的荧光碳纳米粒子^[5]。2006年,Sun课题组首

次明确地将纳米级的碳粒子命名为 CDs^[6]。Zuo等^[7]、Yan等^[8]、Tang等^[9]都发表了基于 CDs 性质的综述,着重对 CDs 的原料选择、制备方法、荧光机理等方面进行总结。

从形态结构上来说,CDs是直径小于10 nm的准球形颗粒,由碳核与表面基团两部分组成。碳核可以由 sp²杂化的石墨微晶碳构成,也可以由 sp³杂化的无定型碳构成。CDs易于实现表面功能化,表面常常有大量的羟基、羧基等官能团。表面官能团的种类主要取决于 CDs 的合成方法以及所选择的钝化剂的种类,通过选择不同钝化剂,可以合成油溶性和水溶性 CDs^[10]。

在制备方法上,CDs可以简单地由低成本、易得的前体制备,其原料来源丰富,并可以通过一系列简单的钝化技术进行改性。近年来,微波辅助法和水热法已成为环境友好且操作简单有效合成方法,被广泛应用于 CDs 的制备。

在性质方面,CDs具有上转换荧光性、低毒性以及良好的生物相容性等优点;此外,CDs的激发带宽且连续,可实现“一元激发,多元发射”;CDs的荧光波长可调,发射波长可能会随激发波长的增加而逐渐红移,表现出典型的“荧光红移现象”;CDs荧光稳定性高且抗光漂白,在持续激发以及储存时间较长的情况下仍能保持稳定;CDs在260~320 nm左右的UV区域具有强而窄的光学吸收,而在可见光区只有少量吸收,构成紫外光区吸收的尾带^[11]。

在应用方面,CDs因其优良的荧光性质,在生物成像、分析检测、催化、药物载体、光电设备等方面有着广阔的应用前景。其中,CDs已经被广泛应用于分析物检测领域,主要包括离子检测、食品小分子检测、农药污染物等的检测。如对 Hg²⁺^[2]、Cu²⁺^[12]、Fe³⁺^[13]及其他重金属离子的检测;S²⁻^[14]、ClO⁻^[15]等阴离子检测;食品添加剂如日落黄^[16-17]、柠檬黄^[18-19]、亚硝酸盐^[20-21]、三聚氰胺^[22-23],常用抗生素^[24-26],农药污染物如草甘膦^[27]、敌敌畏^[28]、有机磷农药等^[29-30]的检测;pH检测^[31-33]以及气体污染物如 H₂S^[34]和 N₂O^[35]等的检测等。

3 荧光检测机理

CDs具有独特的表面结构,可以与待检测物质之间发生共价键结合作用、静电相互作用、螯合

反应、氧化还原反应或能量转移,从而实现对待测物的定性或定量分析^[36],其光致发光及荧光猝灭机理总结如下。

3.1 光致发光机理

由于 CDs 内部结构和表面官能团的不同,其发光现象也不同,目前关于 CDs 的荧光机理还在争论当中,没有统一的说法。Zhi 等^[37]、Zhu 等^[38]都发表了关于 CDs 发光机理的综述,对其发光机理进行了详细阐述。CDs 光致发光机理可以简单总结为以下几个方面:

(1) 量子尺寸效应

量子尺寸效应是指当 CDs 的纳米尺寸减小到一定数值时,其价带和导带之间产生从连续能带到离散能带的变化或者带隙随着 CDs 纳米尺寸的减小而增大的现象。可以调节 CDs 的粒径大小,使其在紫外-可见区产生带隙跃迁,从而造成 CDs 荧光发射波长的不同。

(2) 表面缺陷态

CDs 表面不同化学基团和官能团等存在能量势阱,碳核受光激发后会产生激发态的电子,这些激发态的电子被 CDs 表面的基团所捕获从而导致 CDs 的荧光性能发生改变。化学氧化法或其他有效的表面改性方法,如元素掺杂等可以使 CDs 表面氧化程度增高,产生更多的表面缺陷,进而调节 CDs 的荧光发射^[36]。

(3) 分子态

分子态发光通常是指 CDs 的荧光性质高度依赖于其表面的分子残留或者有机分子发光基团,这些发光体可以附着在 CDs 骨架的表面,使 CDs 产生明亮的荧光发射,不同的合成条件和前驱体都会导致 CDs 荧光发射的不同。

3.2 荧光猝灭机理

根据猝灭方式的不同,CDs 的荧光猝灭机理^[11]可以总结为动态猝灭、静态猝灭、荧光共振能量转移(Fluorescence resonance energy transfer, FRET)和内滤效应(Inner filter effect, IFE)四类。

3.2.1 动态猝灭

动态猝灭是指激发态的 CDs 与猝灭剂碰撞回到基态,导致能量转移或者电荷转移的发生,从而使 CDs 荧光猝灭的过程。发生动态猝灭时,CDs 的荧光寿命会随猝灭剂是否存在而发生改变,而 CDs 的紫外-可见吸收光谱则基本不受影响。另外,动态猝灭容易受到温度的影响,温度升

高时碰撞次数增加,进而会增强动态猝灭效应的影响。

Thitarat 等^[39]以水葫芦叶为前驱体,通过酸处理和热解法合成了蓝色发光的 CDs。实验证明,硼砂溶液可以选择性猝灭该 CDs 的荧光。此外,可将其用于硼砂检测的便携式纸基传感器,检测限为 11.85 $\mu\text{mol/L}$,实现对食品样品中硼砂含量的精确检测。如图 1 所示,通过测量不同温度(10, 30, 50 $^{\circ}\text{C}$)下 CDs-硼砂溶液的荧光发射,可以发现荧光猝灭与溶液温度有关,且斜率(相当于猝灭常数)随着温度的升高而增大。表明随着温度的升高,CDs 与硼砂之间的碰撞次数增加,证明了是动态猝灭的结果。

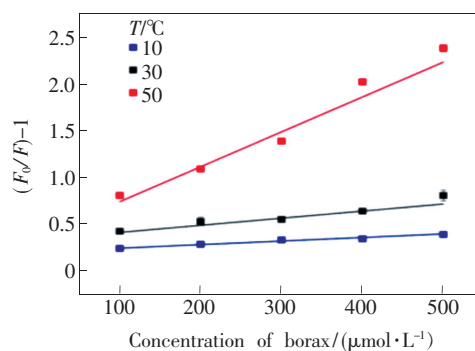


图1 不同温度 CDs-硼砂体系的荧光发射

Fig. 1 Fluorescence emission of CD-borax system at different temperatures

Li 等^[30]通过水热法制备 CDs,如图 2 所示,在乙酰胆碱酯酶(Acetylcholinesterase, AChE)的催化下,乙酰胆碱(Acetylthiocholine, ATCh)可水解为硫代胆碱(Thiocholine, TCh),该反应触发比色探针 2-硝基苯甲酸(2-nitrobenzoic acid, DTNB)分解,形成黄色的 5-硫代 2-硝基苯甲酸(5-thio-2-nitrobenzoic acid, TNBA)。TNBA 可以有效地猝灭 CDs 的荧光,而有机磷农药(Organophosphorous pesticides, OPs)的加入会阻断 AChE 的活性,导致 CDs 荧光的恢复,从而实现 OPs 的快速检测,检测限为 0.4 ng/mL 。为了阐明其荧光猝灭机理,研究了存在和不存在 AChE 时 CDs/DTNB/ATCh 系统的荧光寿命,研究发现,CDs/DTNB/ATCh/AChE 体系的荧光寿命比 CDs/DTNB/ATCh 体系的荧光寿命短,说明是动态猝灭的结果。此外,随着温度的升高, TNBA 对 CDs 的荧光猝灭作用明显增强,进一步说明发生了动态猝灭。

此外, Wang 等^[40]以樱花为原料通过一步水

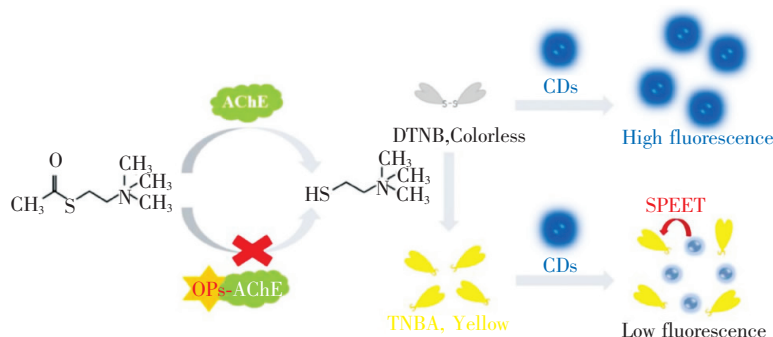


图 2 OPs 检测机理示意图

Fig. 2 Schematic representation of OPs detection

热法制备了水溶性良好的氮掺杂 CDs (NCDs), MnO^{4-} 可以使 NCDs 的荧光发生猝灭, 从而实现快速检测, 检测限为 $0.15 \mu\text{mol/L}$, 该探针已成功应用于实际水样中微量 MnO^{4-} 的测定。研究发现, 该 NCDs 的荧光寿命随着 MnO^{4-} 浓度的增大而明显减小, 而紫外-可见吸收光谱则基本不受其影响, 证明发生了动态猝灭。

3.2.2 静态猝灭

CDs 和猝灭剂之间相互作用形成无荧光的基态络合物, 且使 CDs 荧光猝灭的现象称为静态猝灭^[41]。静态猝灭有以下特点: 猝灭剂存在时, CDs 的荧光寿命几乎不变; 基态络合物的形成可导致 CDs 紫外-可见吸收光谱的变化; 温度的升高会阻碍这类络合物的形成或降低其稳定性, 进而降低静态猝灭效应的影响。

Chen 等^[42]采用水热法制备了蓝绿色的氮掺杂 CDs (NCDs), 并将橙红色荧光染料溴化乙锭 (Ethidium bromide, EB) 作为荧光参考信号引入到该体系中, 制成 N-CDs/EB 荧光传感器。由于 NCDs 表面带正电荷的含氮基团可以通过静电作用和氢键与带负电荷的全氟辛烷磺酸 (Perfluorooctane sulfonic acid, PFOS) 反应, 导致 CDs 的荧光猝灭, 且随着 PFOS 浓度的增加, N-CDs/EB 荧光传感器的颜色由绿色变为橙色, 检测限低至 27.8 nmol/L , 因而可用于水样中 PFOS 的检测。为了解释 PFOS 荧光猝灭机理, 分别对有无 PFOS 存在时 N-CDs 的荧光寿命曲线进行拟合。研究发现, 加入 PFOS 前 (15.33 ns) 与加入 PFOS 后 (15.15 ns), 荧光寿命没有明显下降, 因此认为 PFOS 对 N-CDs 的荧光猝灭为静态猝灭。

此外, Xu 等^[19]以芦荟为碳源, 采用水热法制备了黄色荧光发射 CDs, 柠檬黄的存在可以选择

性地猝灭 CDs 的荧光。而 CDs 荧光强度的降低使得在 $0.25 \sim 32.50 \mu\text{mol/L}$ 的线性范围内测定柠檬黄成为可能, 该方法已成功应用于某些食品样品中柠檬黄的测定。由于其荧光猝灭常数随温度的升高而减小且有基态配合物的形成, 证明发生了静态猝灭。

3.2.3 FRET

FRET 是指荧光传感器中能量供体和能量受体之间发生能量转移的过程, 供体荧光分子从激发态跃迁回到基态, 诱发受体分子发出荧光, 同时供体荧光分子自身的荧光强度衰减。其特性有: 供体分子的荧光发射光谱和受体分子即猝灭剂的吸收光谱之间需要具有一定的光谱重叠, 且供体分子与猝灭剂之间的距离必须足够近, 一般 $7 \sim 10 \text{ nm}$ 。

Liu 等^[43]通过热解法制备了有机硅功能化 CDs, 将其与二氧化硅包覆的 CdSe 量子点 ($\text{CdSe} @ \text{SiO}_2$) 通过 Si—O 键连接起来, 制备了荧光传感器 $\text{CdSe} @ \text{SiO}_2 / \text{CDs}$ 。并通过简单的溶胶-凝胶聚合方法, 将分子印迹聚合物 (Molecularly imprinted polymer, MIP) 层固定在该荧光传感器上, 制备了分子印迹聚合物 $\text{CdSe} @ \text{SiO}_2 / \text{CDs} / \text{MIP}$ 。如图 3 所示, 由于作为受体的 4-硝基苯酚 (4-Nitrophenol, 4-NP) 的吸收光谱与作为供体的 CDs 的发射光谱之间重叠, 认为 CDs 和 4-NP 之间发生了 FRET 过程, 使得 CDs 的蓝色荧光猝灭, 而该体系中 $\text{CdSe} @ \text{SiO}_2$ 的荧光强度保持相对不变, 从而实现快速检测, 检测限为 $0.026 \mu\text{g/mL}$ 。

Li 等^[44]通过水热法合成了同时掺杂 N、S 元素的荧光 CDs (N, S-CDs), 并利用其与维生素 B2 组成 FRET 体系, 建立了便捷检测菇类食品中维

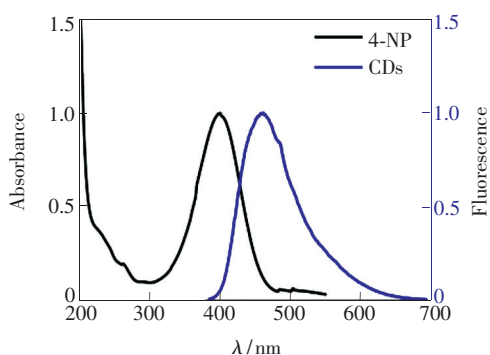


图 3 4-NP 的紫外-可见吸收光谱和 CDs 的荧光发射光谱
Fig. 3 UV-visible absorption spectrum of 4-NP and fluorescence emission spectrum of CDs

生素 B2 含量的方法,检测限为 5.0×10^{-8} mol/L。由于作为供体的 N、S-CDs 的发射光谱与受体维生素 B2 的吸收光谱有非常好的重叠,且随着维生素 B2 的加入,N、S-CDs 的荧光逐渐被猝灭,而维生素 B2 的荧光强度逐渐增大,证明 N、S-CDs 和维生素 B2 之间发生了 FRET 过程。

Mao 等^[45]构建了一种基于 CDs 改性的纳米多孔氧化铝膜和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 磁性纳米复合材料的 FRET 检测体系,用于鲑鱼组胺的检测。以固定多孔氧化铝膜上的 CDs 作为供体分子, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 磁性纳米复合材料不仅可以作为受体分子,还起到富集鱼的组胺的作用。当 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 磁性纳米复合材料靠近 CDs 时,由于发生了 FRET,CDs 的荧光发射被转移到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 磁性纳米复合材料上并被猝灭,检测限为 70 pmol/L,可用于监测不同贮存条件下鱼类的腐败过程。

3.2.4 IFE

IFE 是指当溶液中存在能吸收荧光物质的激发光或发射光的物质时,体系内荧光减弱甚至猝灭的现象。IFE 过程有以下特点:CDs 的激发光谱或者发射光谱与猝灭剂的吸收光谱重叠;在该过程中没有形成新物质,因此 CDs 的吸收光谱不会改变,且 CDs 的荧光寿命不变。

Dong 等^[46]通过水热法合成荧光 CDs,并利用辣根过氧化物酶(Horseradish peroxidase, HRP)催化 3, 3', 5, 5'-四甲基联苯(3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine, TMB)生成蓝色吸光物质 TMBbox。由于 TMBbox 的吸收光谱与 CDs 的荧光激发光谱重叠,认为发生了 IFE,使得 CDs 荧光猝灭,其检测限为 0.02 ng/mL,已成功地应用于检测鸡中金刚烷胺(Amantadine, AMD)残留量。如图 4 所示,

对 CDs 在荧光猝灭之前(红色,5.19 ns)和之后(蓝色,5.11 ns)的荧光寿命进行检测,证明 TM-Box 的存在对 CDs 的荧光寿命无影响。通过超滤将 CDs 与猝灭剂分离,会使 CDs 被猝灭的荧光恢复,表明不存在非荧光配合物的生成,进一步证明了 CDs 的荧光猝灭是发生了 IFE 的原因。

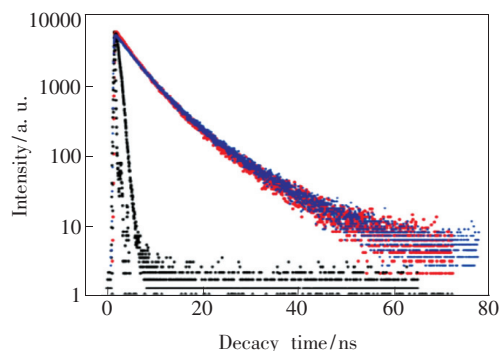


图 4 IFE 猝灭效应前后 CDs 的荧光寿命
Fig. 4 Fluorescence lifetime of CDs before and after the quenching caused by IFE

此外,Wang 等^[27]利用微波辅助一步热解法从羊毛中制备 CDs,其荧光能被基于 IFE 的银纳米粒子(Silver nanoparticles, AgNPs)猝灭,而草甘膦的存在可以诱导 AgNPs 的聚集,从而导致猝灭 CDs 的荧光恢复。建立了 CDs 与 AgNPs 之间的 IFE 体系,检测限低至 12 ng/mL,该方法已用于谷物样品中草甘膦的检测。

4 比率型 CDs 荧光传感器

如表 1 所示,根据 CDs 使用情况的不同,将比率型 CDs 荧光传感器在检测领域的应用分为两类:第一类为仅使用不同荧光发射的 CDs 进行检测,第二类为将 CDs 与其他荧光发射体合成纳米复合探针进行检测。下面将分别对其进行介绍。

4.1 仅用 CDs

仅用 CDs 检测可以有效避免与其他荧光发射体合成纳米复合探针时,可能需要对 CDs 进行表面修饰,甚至需要复杂的分离纯化等步骤,造成实验过程繁杂、耗时等问题。因此,设计和研究仅用 CDs 检测的比率型荧光传感器具有十分重要的意义。

4.1.1 两种荧光 CDs 进行检测

当仅用 CDs 检测时,常常使用两种荧光发射的 CDs 进行检测,以其中一种荧光 CDs 的发射峰作为荧光响应信号,另一种作为参考信号。

表 1 比率型 CDs 荧光传感器在检测领域研究进展

Tab. 1 Research progress on detection of CDs-based ratiometric fluorescence sensor

分类	CDs 使用情况	比率型荧光探针	检测物	检测机理	检出限	参考文献
仅用 CDs	两种荧光 CDs	b-CDs/r-CDs	Cu^{2+}	能量转移	25 nmol/L	[12]
		MIPs@rCDs/bCDs@SiO ₂	四环素	-	1.19 nmol/L	[47]
		Cu^{2+} -BYCDs@ZIF-8	谷胱甘肽	光诱导电子转移	0.90 nmol/L	[48]
	本征多发射 CDs	双发射 CDs	杀菌剂霜脍氧	IFE	2 nmol/L	[49]
		双发射 CDs	赖氨酸和 pH	FRET, 去质子化作用	94 nmol/L, 1.5 ~ 5.0	[50]
纳米复合探针	CDs 作为参考信号	多发射 CDs	温度	-	5 ~ 85 °C	[51]
		QDs/CDs	NO_2	NO_2 氧化红色荧光量子点表面的硫离子	19 nmol/L	[52]
	CDs 作为响应信号	CuNCs/CDs	硫化物	CuNCs 与硫化物发生反应生成 CuS	4.3 nmol/L	[34]
		GSH/DTT-QDs/CDs	As(III)	形成 GSH/DTT 量子点聚集体	5×10^{-9}	[53]
	CDs 作为能量供体	Eu-CDs	吡啶-2,6-二羧酸	配位作用	5 nmol/L	[54]
		CDs-CdTe@SiO ₂	Hg(II)	动态猝灭和静态猝灭	0.47 nmol/L	[2]
		CDs/CuNCs	多巴胺	电子转移	32 nmol/L	[55]
	CDs 作为双发射基质	叠氮化合物共价偶联 CDs	H_2S	FRET	10 nmol/L	[56]
		GA-CDs	Cu^{2+}	FRET	0.21 $\mu\text{mol/L}$	[57]
		基于 CDs 的双发射 SiO ₂ 纳米传感器	亚硝酸盐	氧化作用	1.0 ng/mL	[21]
BCDs-Eu/CMP-cit		四环素	IFE	8 nmol/L	[58]	
	NCDs-RhB@COF	Hg^{2+}	配位作用	15.9 nmol/L	[59]	

Liu 等^[12] 分别通过水热法制备了蓝色 CDs (b-CDs) 和红色 CDs (r-CDs), 并将两种 CDs 以 7:1 的荧光强度混合, 制成双发射荧光传感器。如图 5 所示, 随着 Cu^{2+} 的加入, 产生了从蓝色到橙色红色的连续的荧光颜色变化。由于合成 r-CDs 表

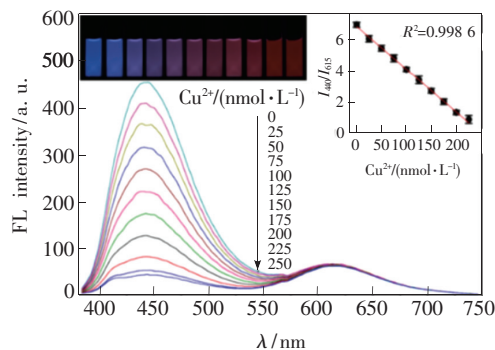


图 5 铜离子加入时比率型荧光探针的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of the ratiometric probe with the addition of Cu^{2+}

面残留的对苯二胺有效地结合 Cu^{2+} , 在 400 ~ 640 nm 之间产生一种强烈的可见吸收, 因其与 b-CDs 的发射峰重叠, 认为发生了 FRET 过程, 使蓝色荧光发生猝灭; 另一方面, 较小的 b-CDs 通过 Cu^{2+} 的双配位作用吸附在较大的 r-CDs 的表面上, 特定的光谱能量可以从 b-CDs 转移到 r-CDs 上, 进而猝灭了 b-CDs 的荧光。这两种机制导致了特定的光谱能量转移, 使 b-CDs 的荧光猝灭, 而 r-CDs 的红色荧光不受影响, 形成稳定的参考标准, 检测限低至 25 nmol/L。

Liu 等^[47] 以桂花叶为碳源, 采用不同的溶剂萃取法制备了两种颜色 CDs。将蓝色荧光发射 CDs (bCDs) 包裹在 SiO₂ 中作为荧光参考信号, 防止 bCDs 与四环素 (Tetracycline, TC) 的直接相互作用。并将红色荧光发射 CDs (rCDs) 作为响应信号, 嵌入分子印迹聚合物层中, 构建了分子印迹比

率荧光传感器 (MIPs@rCDs/bCDs@SiO₂)。随着 TC 含量的增加, rCDs 的荧光被猝灭, 而 bCDs 的荧光保持不变, 出现由紫色到蓝色的荧光颜色变化, 检测限为 1.19 nmol/L, 已成功应用于当地河水和自来水中 TC 含量的测定。

4.1.2 本征多发射 CDs 进行检测

本征多发射是指所制备的 CDs 表面可能含有多种官能团, 并形成多个表面状态, 在单一激发波长作用下有两个甚至多个可分辨荧光发射峰。本征多发射 CDs 传感器的构建为同时检测多种目标分析物提供了可能。

Jiang 等^[49]以间氨基苯酚和草酸为原料, 通过水热法制备了双发射 CDs, 在 350 nm 的光激发下, CDs 显示蓝色和绿色的双发射荧光, 在 CDs 水悬浮液中加入 AgNPs 后, 由于发生了 IFE, 蓝色荧光发射强度不断下降。之后, 在 CDs/AgNPs 混合物的水悬浮液中加入杀菌剂霜脲氰 (Cymoxanil, Cym), 由于静电吸引和氢键作用, 使 AgNPs 聚集, 导致绿色荧光发生 IFE, 而蓝色荧光恢复。该方法已应用于天然河水、土壤和植物表皮中 Cym 的测定, 检测限为 2 nmol/L。

Song 等^[50]采用一锅水热碳化法制备了双发射 CDs, 当激发波长为 380 nm 时, 该 CDs 在 440 nm 和 624 nm 处显示出两个明显的荧光发射峰。如图 6 所示, 赖氨酸可以通过表面钝化作用增强 440 nm 处 CDs 的荧光发射强度, 而 624 nm 处的峰值保持不变, 检测限为 94 nmol/L。另外, 由于碳骨架结构中掺杂 N 的质子化以及表面基团的去质子化作用, 624 nm 处 CDs 的荧光信号对 1.5~5.0 范围内的 pH 值敏感, 而 440 nm 处的荧光强度对其不敏感, 紫外光照射下的红色荧光发射会随 pH 值的增加而逐渐减弱。该传感器已被成功地应用于监测细胞中赖氨酸和 pH 值的动态变化。

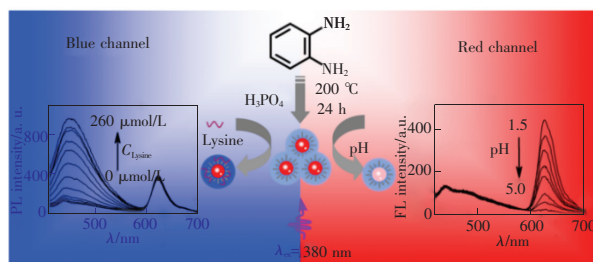


图 6 赖氨酸和 pH 的比率荧光传感检测

Fig. 6 Ratiometric fluorescence detection of lysine and pH

此外, Nguyen 等^[51]合成了一种具有本征多发射特性的高灵敏比率型传感 CDs, 并将其用于温度测量。利用乙二醇激光烧蚀制备 CDs, 其表面生成了大量的含氮、含氢、含氧表面官能团, 这些表面官能团可能在表面位置形成多个表面状态, 导致 CDs 的多个发射。所制备的 CDs 在单波长激发下表现出优异的温度比率传感特性, 在较宽范围温度 (5~85 °C) 下, 每摄氏度比率响应变化 1.48%, 实现了很高的温度灵敏传感。该比例传感器具有良好的可逆性和稳定性, 可实现对温度的精确测量, 具有很大应用前景。

4.2 纳米复合探针

纳米复合探针通过 CDs 和其他荧光纳米材料简单混合或通过共价键或非共价键连接来构建比率型荧光探针。其中, 常见的荧光材料有: 有机染料^[21,59]、金属配位络合物^[58]、金属有机框架 (MOF)^[48,60]、II/VI 和 III/V 半导体纳米荧光团^[53]、金属纳米团簇 (NCs)^[34,55]等。此时, CDs 常常作为参考信号、响应信号、能量供体或双发射荧光传感器的基质。

4.2.1 CDs 作为参考信号

在基于 CDs 的比率荧光探针中, CDs 常被用作对分析物不敏感的参考信号。如果参考信号对分析物不是完全惰性的, 为了保证参考信号的稳定, 常常将参考信号封装到二氧化硅颗粒中; 而响应信号被嫁接到二氧化硅表面, 并通过适当的连接物或通过荧光团表面的官能团进行化学偶联, 将参考和响应信号连接在一起。

Yan 等^[52]设计并合成了一种检测 NO₂ 分子的双发射荧光传感器。该荧光传感器由蓝色荧光 CDs 和红色荧光量子点 (Quantum dots, QDs) 通过

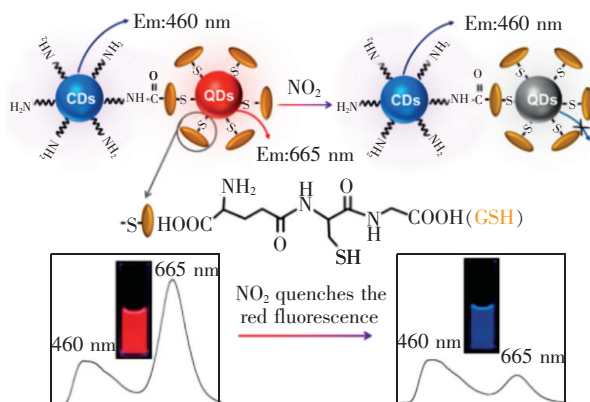


图 7 纳米混合探针结构示意图及 NO₂ 的视觉检测原理

Fig. 7 Schematic representation of the nanohybrid probe structure and the visual detection principle for NO₂

共价键构筑而成,如图 7 所示,其发射中心分别位于 460 nm 和 665 nm 处,其中蓝色荧光的 CDs 对目标分析物 NO_2 不敏感,形成稳定的荧光参考信号。而 NO_2 可以通过氧化红色荧光 QDs 表面的硫离子,破坏其钝化保护层结构,使红色的 QDs 选择性地被 NO_2 猝灭,并导致探针荧光颜色产生从红色到蓝色的明显变化,从而实现对 NO_2 敏感的可视化检测。该方法对溶液中 NO_2 的检测限为 19 nmol/L,为 NO_2 气体的快速、实时、现场检测提供了可能。

Wen 等^[34]利用铜纳米团簇(Copper nanoclusters, CuNCs)和 CDs 通过静电组装制成双发射纳米复合材料,并将其作为检测硫化物和气态硫化氢的比率型荧光探针。如图 8 所示,蓝色荧光 CDs 作为荧光参考信号,红色荧光的 CuNCs 作为荧光响应信号,CuNCs 暴露于硫化物后,由于与硫化物发生反应而形成 CuS,导致 CuNCs 的红色荧光猝灭,而 CDs 的蓝色荧光保持恒定。体系的荧光从红色变为蓝色,检测限为 3.3×10^{-10} (4.3 nmol/L)。CuNCs-CDs 还被应用于琼脂凝胶中制成荧光滤纸,用于气态硫化氢的荧光检测。

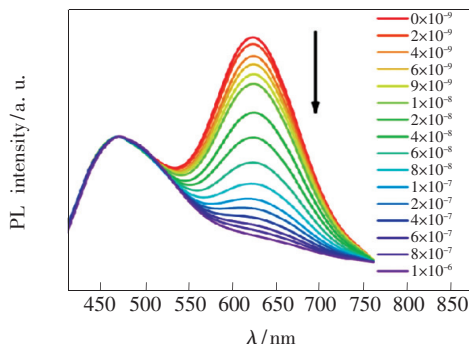


图 8 硫化物加入时 Cu-NCsCDs 的荧光光谱

Fig. 8 Fluorescence spectra of CuNCs-CDs with the addition of sulfide

Zhou 等^[53]将青色 CDs 和红色 CdTe 量子点以发射强度为 1:5 混合,制备了双发射荧光传感器 GSH/DTT-QDs/CDs。其中, CdTe 量子点作为荧光响应信号, CDs 为参考信号。如图 9 所示, $\text{As}(\text{III})$ 加入时,形成的 $\text{As}-\text{S}$ 键诱导 GSH/DTT 量子点聚集体,使红色荧光猝灭,而蓝色荧光保持不变,溶液的荧光颜色逐渐从红色变为青色。通过印刷 GSH/DTT-QDs/CDs 墨水制备了荧光检测试纸,在添加了 $\text{As}(\text{III})$ 后,显示出从桃红色到粉红色、再到黄绿色、最后到青色的一系列颜色演

变,从而实现对 $\text{As}(\text{III})$ 的超灵敏检测,检测限低至 5×10^{-9} 。

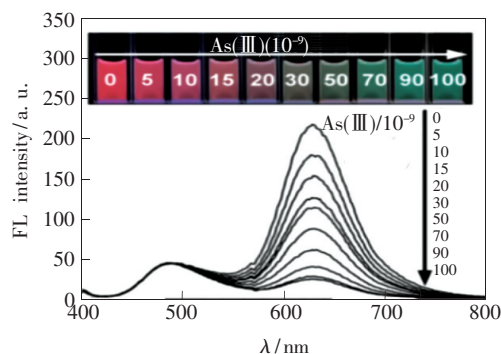


图 9 $\text{As}(\text{III})$ 加入时 GSH/DTT-QDs/CDs 的荧光光谱

Fig. 9 Fluorescence spectra of mixing GSH/DTT-QDs/CDs with the addition of $\text{As}(\text{III})$

此外, Rong 等^[54]以柠檬酸和硝酸铈为碳源和铈源热解合成了 Eu-CDs,并以 Eu-CDs 的蓝色荧光作为荧光参考信号,用吡啶-2,6-二羧酸(2,6-dipicolinic acid, DPA)敏化 Eu(III) 激发的红色荧光作为荧光响应信号,在紫外光激发和 DPA 的配位作用下, DPA 敏化镧系离子的荧光强度增加;而随着 DPA 添加量的增加,水分子被 DPA 取代,并在 Eu-CDs 中与 Eu(III) 配位, Eu-CDs 的蓝色荧光被抑制,产生由蓝变红的颜色变化,从而实现炭疽生物标志物 DPA 的半定量检测,检测限为 5 nmol/L。此外,用紫外线灯和智能手机分析其颜色变化,可以实现对实际样品中 DPA 的便携可视化检测。

4.2.2 CDs 作为响应信号

当 CDs 作为对分析物灵敏的荧光响应信号时,需要另一个荧光稳定的荧光量子点作为参考信号,从而实现比率型荧光检测。

He 等^[55]采用水热法制备了蓝色荧光 CDs,并与 3-氨基苯硼酸(3-aminophenylboronic acid, APBA)复合制备了 APBA 改性 CDs。另外,以牛血清白蛋白(Bovine serum albumin, BSA)为稳定剂,以 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为还原剂,制备了 BSA 稳定的红色荧光 CuNCs。通过碳二亚胺活化偶联,构建了由 CDs 和 CuNCs 组成的新型纳米杂化体,该杂化体显示出在 440 nm 和 640 nm 处的双发射荧光。其中,多巴胺(Dopamine, DA)作为电子受体,通过 CDs 向 DA 的电子转移引起 CDs 在 440 nm 处的荧光猝灭,而 BSA 稳定的 CuNCs 在 640 nm 处的荧光发射几乎没有变化,因此可以作为荧光

参考信号, 构建用于有效检测人血清样品中 DA 含量的比率型荧光探针, 检测限低至 32 nmol/L。

Xu 等^[2]制备了蓝色发光 CDs, 并将其共价连接到含有红色发射 QDs 的纳米二氧化硅表面, 得到双发射纳米探针, 如图 10 所示。二氧化硅包覆红色发射量子点 CdTe@SiO₂ 对 Hg(II) 是惰性的, 可以提供可靠且恒定的参考信号。而蓝色发射的 CDs 对 Hg(II) 非常敏感, Hg(II) 加入时, 可以通过动态猝灭和静态猝灭两个过程猝灭 CDs 的荧光, 随着 Hg(II) 浓度的增加, 溶液的颜色呈现浅紫色到红色的连续变化, 其检测限为 0.47 nmol/L, 可用于自来水中汞(II)的可视化现场检测。

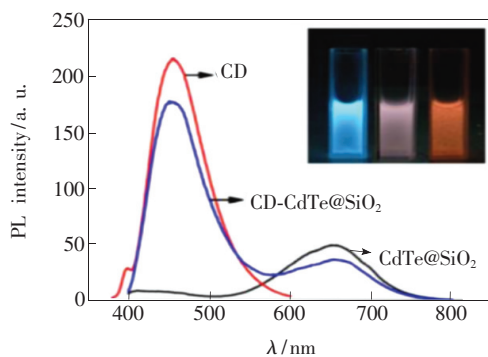


图 10 CDs、CdTe@SiO₂ 及双发射探针荧光光谱。

Fig. 10 Fluorescence spectra of CDs, CdTe@SiO₂ and dual emission ratiometric probe.

4.2.3 CDs 作为能量供体

CDs 作为能量供体时, 其能量常常通过 FRET 过程被其他荧光团吸收, 当分析物加入时, 会抑制或促进 CDs 的 FRET 过程。根据两个发射峰荧光强度之比的变化, 可以实现对目标分析物含量的精确测定。

Yu 等^[56]合成了氨基包覆 CDs, 如图 11 所示, 将萘酰亚胺的叠氮化合物共价偶联到 CDs 表面, 构建比率型荧光传感器。在这种传感器中, CDs 不仅可以作为能量供体, 还可以作为叠氮衍生物的锚定位点。H₂S 加入后, 叠氮萘酰亚胺被 H₂S 还原为能量受体, 并在 526 nm 处出现一个新的荧光发射带。作为能量供体的 CDs 和能量受体之间发生 FRET 过程, 导致 425 nm 处 CDs 荧光猝灭, 溶液的荧光由蓝色变为亮绿色。该 FRET 体系对 H₂S 具有很高的选择性, 检测限为 10 nmol/L, 可以实现水溶液、生物流体和活细胞中 H₂S 的灵敏检测。

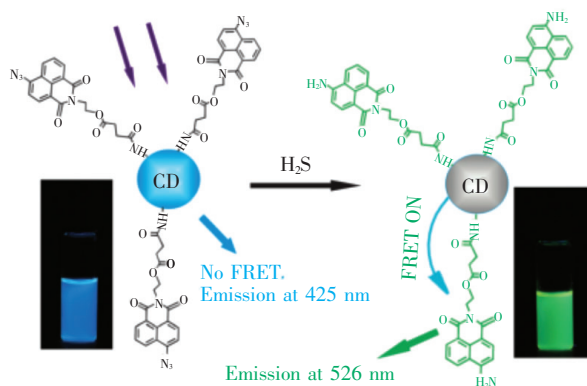


图 11 CDs 传感器的结构示意图及对 H₂S 的比率检测
Fig. 11 CDs sensor structure diagram and ratio detection for H₂S

Yan 等^[57]设计了一种新型荧光探针, 用于水溶液中 Cu²⁺ 的检测, 该探针以乙醛酸改性 CDs (Glyoxylic acid-modified carbon dots, GA-CDs) 为原料, 通过酰胺化反应, 在其表面接枝 7-二乙氨基香豆素-3-碳酰肼 (7-diethylaminocoumarin-3-carbohydrazide, HCM) 制备了双发射荧光探针 CMH-GA-CDs。在没有 Cu²⁺ 的情况下, CDs 和 CMH 之间会发生 FRET 过程, 能量从 CDs 向 CMH 单元转移, 在 340 nm 激发下, CMH-GA-CDs 分别在 400 nm (CDs) 和 458 nm (CMH) 处显示出双发射荧光。加入 Cu²⁺ 后, 由于 Cu²⁺ 与掺杂原子 N 和 O 配位, 会抑制 FRET 过程, 使 CDs 荧光强度增大, CMH 荧光强度降低, 该方法可成功用于水样中 Cu²⁺ 的检测, 检测限低至 0.21 μmol/L。

4.2.4 CDs 作为双发射基质

当 CDs 作为双发射基质时, 分析物的加入可以使两个发射峰的荧光强度同时发生改变, 可能会使两个荧光发射峰同时猝灭, 或者一个增强另一个猝灭, 可以通过其荧光发射比的变化构建双发射荧光传感器。

Xiang 等^[21]将 CDs 包覆在掺杂罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 染料的二氧化硅纳米粒子上, 制备了基于 CDs 的双发射二氧化硅纳米传感器。如图 12 所示, 在 360 nm 的激发波长下出现了两个荧光发射峰, 分别是 CDs (460 nm) 和 RhB (572 nm) 引起的发射。利用溴酸钾 (KBrO₃) 在硫酸中的强氧化作用可以猝灭双发射二氧化硅纳米粒子荧光, 两发射荧光强度之比和 NO²⁻ 浓度呈线性关系, 检测限为 1.0 ng/mL, 适用于不同食品样品中亚硝酸盐的测定。

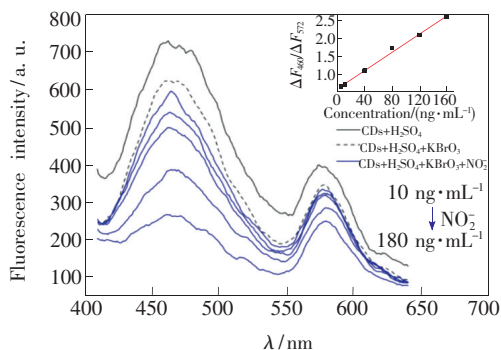


图 12 CDs 包覆的双发射二氧化硅纳米粒子溶液荧光光谱

Fig. 12 Fluorescence spectra of CDs-coated dual-emission silica nanoparticles

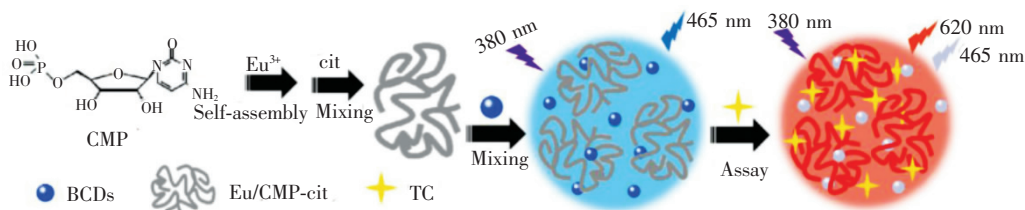


图 13 BCDs-Eu/CMP-cit 比值荧光探针的 TC 检测示意图

Fig. 13 Schematic illustration of TC detection based on the ratiometric fluorescent probe of BCDs-Eu/CMP-cit

5 总结与展望

本文对比率型 CDs 荧光传感器在检测领域的研究进展进行了综述,首先简述了 CDs 及其荧光性质,然后详细阐述了 CDs 的光致发光及荧光猝灭机理,同时根据 CDs 使用情况的不同,对比率型 CDs 荧光传感器的分类及其研究进展进行了总结。大量研究表明,比率型 CDs 荧光传感器具有抗干扰能力强、灵敏度高、成本低等优点,在食品安全、小分子检测、金属离子检测、环境污染物分析等许多领域显示出巨大的应用潜力。但是,另一方面,比率型 CDs 荧光传感器的设计和构建仍充满挑战:首先,发光机理的不明确限制了 CDs 的可控制备,尤其制约了双发射或多发射 CDs 传感器的设计;其次,CDs 与其他荧光发射体结合构建比率型荧光传感器时,需要对 CDs 表面进行修饰和分离纯化,这不仅会造成实验过程复杂、耗时等问题,而且可能会引入毒性、疏水基团,对 CDs 的荧光性能和荧光产率产生影响;此外,目前比率型 CDs 传感器的检测主要是在实验室环境下进行的,具有一定的局限性;另外,检测物

Hu 等^[58]用水热法合成了蓝色荧光碳点(BCDs),并以单磷酸胞苷(Cytidine monophosphate, CMP)和铕(Eu)组装的铜系配位聚合物为受体,以柠檬酸(cit)为辅助配体,制成比色荧光传感器 BCDs-Eu/CMP-cit,如图 13 所示。在 380 nm 荧光激发下,随着四环素(TC)的连续加入,BCDs 在 465 nm 处由于发生 IFE 使荧光发射强度降低;而由于 TC 与 Eu^{3+} 之间形成了稳定的络合物并产生向 Eu^{3+} 的有效能量转移,使 620 nm 处的荧光发射显著增加,荧光颜色由亮蓝色变为红色。此外,还制备了纸基荧光传感器,随着 TC 浓度的增加,试纸显示出由亮蓝色到红色的显著变化,检测限为 8 nmol/L,可实现食品中 TC 的快速可视化检测。

与比率型 CDs 传感器发生相互作用而构成的可视化检测系统,需要更加准确的定量关系,其颜色变化与检测物浓度关系是否能一一对应,是否会导致中间复合色的形成等方面仍具有很大挑战。

因此,对 CDs 发光和猝灭机理进行更加深入的研究,合成不同尺寸和荧光发射可调的 CDs 以满足分析检测的需要,是比率型传感器构建的前提;对合成荧光团或纳米材料进行选择,研究和构建更为简单、无毒且低成本的比率型 CDs 荧光传感器是下一步研究的关键;对 CDs 的表面特性及实验参数和配比进行分析优化,提高检测的灵敏度和准确性,建立同时具有特定荧光响应和精确比色特性的比率型 CDs 荧光传感器,使其更适用于现场检测的需要;利用喷墨打印等方式,制备 CDs 纸基荧光传感器,使其更适用于工业化大批量生产的需要等,都是应用比率型 CDs 荧光传感器进行可视化检测需要进一步探索和研究的方

随着 CDs 发光机理、合成方法和传感器制备技术的不断发展和应用,比率型 CDs 荧光传感器必将在分析物检测领域得到更广泛、有效的应用。

参 考 文 献:

- [1] LU H Z, QUAN S, XU S F. Highly sensitive ratiometric fluorescent sensor for trinitrotoluene based on the inner filter effect between gold nanoparticles and fluorescent nanoparticles [J]. *J. Agric. Food. Chem.*, 2017, 65(44):9807-9814.
- [2] XU H Y, ZHANG K N, LIU Q S, *et al.*. Visual and fluorescent detection of mercury ions by using a dually emissive ratiometric nanohybrid containing carbon dots and CdTe quantum dots [J]. *Microchim. Acta*, 2017, 184(4):1199-1206.
- [3] LEE M H, KIM J S, SESSLER J L. Small molecule-based ratiometric fluorescence probes for cations, anions, and biomolecules [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(13):4185-4191.
- [4] BIGDELI A, GHASEMI F, ABBASI-MOAYED S, *et al.*. Ratiometric fluorescent nanoprobe for visual detection: design principles and recent advances—a review [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2019, 1079:30-58.
- [5] XU X Y, RAY R, GU Y L, *et al.*. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, 126(40):12736-12737.
- [6] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, *et al.*. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, 128(24):7756-7757.
- [7] ZUO P L, LU X H, SUN Z G, *et al.*. A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots [J]. *Microchim. Acta*, 2015, 183(2):519-542.
- [8] YAN F Y, SUN Z H, ZHANG H, *et al.*. The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review [J]. *Mikrochim. Acta*, 2019, 186(8):583-1-37.
- [9] 唐志姣, 李攻科, 胡玉玲. 荧光碳点在分析检测中的研究进展 [J]. *分析测试学报*, 2015, 34(8):970-978.
TANG Z J, LI G K, HU Y L. Progress on fluorescent carbon dots in analysis [J]. *J. Instrum. Anal.*, 2015, 34(8):970-978. (in Chinese)
- [10] 张卜, 哈丽丹·买买提, 张云飞, 等. 荧光碳点的研究综述 [J]. *现代化工*, 2017, 37(10):43-47.
ZHANG B, HALIDAN M M T, ZHANG Y F, *et al.*. Research overview on fluorescent carbon dots [J]. *Mod. Chem. Ind.*, 2017, 37(10):43-47. (in Chinese)
- [11] LIU H C, DING J, ZHANG K, *et al.*. Construction of biomass carbon dots based fluorescence sensors and their applications in chemical and biological analysis [J]. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2019, 118:315-337.
- [12] LIU C, NING D H, ZHANG C, *et al.*. Dual-colored carbon dot ratiometric fluorescent test paper based on a specific spectral energy transfer for semiquantitative assay of copper ions [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(22):18897-18903.
- [13] LU F, ZHOU Y H, WU L H, *et al.*. Highly fluorescent nitrogen-doped graphene quantum dots' synthesis and their applications as Fe(III) ions sensor [J]. *Int. J. Opt.*, 2019, 2019:8724320-1-9.
- [14] JIN H, GUI R J, WANG Y F, *et al.*. Carrot-derived carbon dots modified with polyethyleneimine and Nile blue for ratiometric two-photon fluorescence turn-on sensing of sulfide anion in biological fluids [J]. *Talanta*, 2017, 169:141-148.
- [15] WEI Z N, LI H Q, LIU S B, *et al.*. Carbon dots as fluorescent/colorimetric probes for real-time detection of hypochlorite and ascorbic acid in cells and body fluid [J]. *Anal. Chem.*, 2019, 91(24):15477-15483.
- [16] CHATZIMITAKOS T, KASOUNI A, SYGELLOU L, *et al.*. Human fingernails as an intriguing precursor for the synthesis of nitrogen and sulfur-doped carbon dots with strong fluorescent properties: analytical and bioimaging applications [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2018, 267:494-501.
- [17] HUANG Y, CHENG Z J. Simple and green synthesis of boron-, sulfur-, and nitrogen-co-doped carbon dots as fluorescent probe for selective and sensitive detection of sunset yellow [J]. *Nano*, 2017, 12(10):1750123.
- [18] PAN X H, ZHANG Y, SUN X B, *et al.*. A green emissive carbon-dot-based sensor with diverse responsive manners for multi-mode sensing [J]. *Analyst*, 2018, 143(23):5812-5821.
- [19] XU H, YANG X P, LI G, *et al.*. Green synthesis of fluorescent carbon dots for selective detection of tartrazine in food samples [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2015, 63(30):6707-6714.
- [20] LI B L, LI Y S, GAO X F. Fluorescence quenching capillary analysis for determining trace-level nitrite in food based on the citric acid/ethylenediamine nanodots/nitrite reaction [J]. *Food Chem.*, 2019, 274:162-169.
- [21] XIANG G Q, WANG Y L, ZHANG H, *et al.*. Carbon dots based dual-emission silica nanoparticles as ratiometric fluores-

- cent probe for nitrite determination in food samples [J]. *Food Chem.*, 2018,260:13-18.
- [22] DAI H C, SHI Y, WANG Y L, *et al.*. A carbon dot based biosensor for melamine detection by fluorescence resonance energy transfer [J]. *Sens. Actuators B:Chem.*, 2014,202:201-208.
- [23] LI N, LIU T, LIU S G, *et al.*. Visible and fluorescent detection of melamine in raw milk with one-step synthesized silver nanoparticles using carbon dots as the reductant and stabilizer [J]. *Sens. Actuators B:Chem.*, 2017,248:597-604.
- [24] LIU J S, WANG L Z, BAO H J. A novel fluorescent probe for ascorbic acid based on seed-mediated growth of silver nanoparticles quenching of carbon dots fluorescence [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2019,411(4):877-883.
- [25] ZHANG L M, QIN J, YANG Q, *et al.*. Redox modulated fluorometric sensing of ascorbic acid by using a hybrid material composed of carbon dots and CoOOH nanosheets [J]. *Microchim. Acta*, 2019,186(6):368-1-7.
- [26] YU J J, YUAN K, LI X, *et al.*. Selective detection for seven kinds of antibiotics with blue emitting carbon dots and Al^{3+} ions [J]. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2019,223:117366.
- [27] WANG L, BI Y D, HOU J, *et al.*. Facile, green and clean one-step synthesis of carbon dots from wool; application as a sensor for glyphosate detection based on the inner filter effect [J]. *Talanta*, 2016,160:268-275.
- [28] HOU J Y, DONG G J, TIAN Z B, *et al.*. A sensitive fluorescent sensor for selective determination of dichlorvos based on the recovered fluorescence of carbon dots-Cu(II) system [J]. *Food Chem.*, 2016,202:81-87.
- [29] HUANG S, YAO J D, CHU X, *et al.*. One-step facile synthesis of nitrogen-doped carbon dots; a ratiometric fluorescent probe for evaluation of acetylcholinesterase activity and detection of organophosphorus pesticides in tap water and food [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2019,67(40):11244-11255.
- [30] LI H X, YAN X, LU G Y, *et al.*. Carbon dot-based bioplatfrom for dual colorimetric and fluorometric sensing of organophosphate pesticides [J]. *Sens. Actuators B:Chem.*, 2018,260:563-570.
- [31] LIU D Y, QU F, ZHAO X E, *et al.*. Generalized one-pot strategy enabling different surface functionalizations of carbon nanodots to produce dual emissions in alcohol-water binary systems [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015,119(31):17979-17987.
- [32] NIE H, LI M J, LI Q S, *et al.*. Carbon dots with continuously tunable full-color emission and their application in ratiometric pH sensing [J]. *Chem. Mater.*, 2014,26(10):3104-3112.
- [33] ZHANG T Y, DONG S, ZHAO F F, *et al.*. Tricolor emissive carbon dots for ultra-wide range pH test papers and bioimaging [J]. *Sens. Actuators B:Chem.*, 2019,298:126869.
- [34] WEN Z Q, SONG S L, HU T T, *et al.*. A dual emission nanocomposite prepared from copper nanoclusters and carbon dots as a ratiometric fluorescent probe for sulfide and gaseous H_2S [J]. *Microchim. Acta*, 2019,186(4):258-1-8.
- [35] YAN Y H, ZHANG K, YU H, *et al.*. Sensitive detection of sulfide based on the self-assembly of fluorescent silver nanoclusters on the surface of silica nanospheres [J]. *Talanta*, 2017,174:387-393.
- [36] 颜范勇, 邹宇, 王猛, 等. 荧光碳点的制备及应用 [J]. 化学进展, 2014,26(1):61-74.
FAN F Y, ZOU Y, WANG M, *et al.*. Synthesis and application of the fluorescent carbon dots [J]. *Prog. Chem.*, 2014,26(1):61-74. (in Chinese)
- [37] ZHI B, YAO X X, CUI Y, *et al.*. Synthesis, applications and potential photoluminescence mechanism of spectrally tunable carbon dots [J]. *Nanoscale*, 2019,11(43):20411-20428.
- [38] ZHU S J, SONG Y B, ZHAO X H, *et al.*. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective [J]. *Nano Res.*, 2015,8(2):355-381.
- [39] PRATHUMSUWAN T, JAIYONG P, IN I, *et al.*. Label-free carbon dots from water hyacinth leaves as a highly fluorescent probe for selective and sensitive detection of borax [J]. *Sens. Actuators B:Chem.*, 2019,299:126936.
- [40] 王宁, 石璟, 张育露, 等. 氮掺杂碳点为荧光探针检测高锰酸根 [J]. 分析实验室, 2020,39;doi:10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2019.090701.
WANG N, SHI J, ZHANG Y L, *et al.*. Nitrogen-doped carbon dots used as a fluorescent probe to detect MnO_4^- [J]. *Chin. J. Anal. Lab.*, 2020,39;doi:10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2019.090701. (in Chinese)
- [41] CHATZIMITAKOS T G, STALIKAS C D. Carbonnanodots from natural (re)sources; a new perspective on analytical chemistry [M]. HUSSAIN C M. *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry*, Amsterdam:Elsevier, 2020:3-28.
- [42] CHEN Q, ZHU P P, XIONG J, *et al.*. A new dual-recognition strategy for hybrid ratiometric and ratiometric sensing perfluorooctane sulfonic acid based on high fluorescent carbon dots with ethidium bromide [J]. *Spectrochim. Acta Part A:Mol.*

- Biomol. Spectrosc.*, 2020,224:117362.
- [43] LIU M Y,GAO Z,YU Y J,*et al.*. Molecularly imprinted core-shell CdSe@ SiO₂/CDs as a ratiometric fluorescent probe for 4-nitrophenol sensing [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2018,13(1):27-1-9.
- [44] 李宏,赵纯希,王翰墨,等. 氮硫掺杂荧光碳点测定菇类食品中维生素 B₂ 的研究 [J]. *分析科学学报*, 2019, 35(4):449-454.
- LI H,ZHAO C X,WANG H M,*et al.*. Determination of vitamin B₂ in mushrooms by nitrogen and sulfur co-doped fluorescent carbon dots [J]. *J. Anal. Sci.*, 2019,35(4):449-454. (in Chinese)
- [45] MAO Y J,ZHANG Y,HU W,*et al.*. Carbon dots-modified nanoporous membrane and Fe₃O₄@ Au magnet nanocomposites-based FRET assay for ultrasensitive histamine detection [J]. *Molecules*, 2019,24(17):3039-1-12.
- [46] DONG B L,LI H F,MUJTABA MARI G,*et al.*. Fluorescence immunoassay based on the inner-filter effect of carbon dots for highly sensitive amantadine detection in foodstuffs [J]. *Food Chem.*, 2019,294:347-354.
- [47] LIU X Q,WANG T,WANG W J,*et al.*. A tailored molecular imprinting ratiometric fluorescent sensor based on red/blue carbon dots for ultrasensitive tetracycline detection [J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2019,72:100-106.
- [48] JALILI R,KHATAEE A,RASHIDI M R,*et al.*. Dual-colored carbon dot encapsulated metal-organic framework for ratiometric detection of glutathione [J]. *Sens. Actuators B:Chem.*, 2019,297:126775.
- [49] JIANG X W,JIN H,SUN Y J,*et al.*. Colorimetric and fluorometric dual-channel ratiometric determination of fungicide cy-moxanil based on analyte-induced aggregation of silver nanoparticles and dually emitting carbon dots [J]. *Microchim. Acta*, 2019,186(8):580-1-12.
- [50] SONG W,DUAN W X,LIU Y H,*et al.*. Ratiometric detection of intracellular lysine and pH with one-pot synthesized dual emissive carbon dots [J]. *Anal. Chem.*, 2017,89(24):13626-13633.
- [51] NGUYEN V,YAN L H,XU H H,*et al.*. One-step synthesis of multi-emission carbon nanodots for ratiometric temperature sensing [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018,427:1118-1123.
- [52] YAN Y H,SUN J,ZHANG K,*et al.*. Visualizing gaseous nitrogen dioxide by ratiometric fluorescence of carbon nanodots-quantum dots hybrid [J]. *Anal. Chem.*, 2015,87(4):2087-2093.
- [53] ZHOU Y J,HUANG X Y,LIU C,*et al.*. Color-multiplexing-based fluorescent test paper: dosage-sensitive visualization of arsenic(III) with discernable scale as low as 5 ppb [J]. *Anal. Chem.*, 2016,88(12):6105-6109.
- [54] RONG M C,DENG X Z,CHI S T,*et al.*. Ratiometric fluorometric determination of the anthrax biomarker 2,6-dipicolinic acid by using europium(III)-doped carbon dots in a test stripe [J]. *Microchim. Acta*, 2018,185(3):201-1-10.
- [55] HE W J,GUI R J,JIN H,*et al.*. Ratiometric fluorescence and visual imaging detection of dopamine based on carbon dots/copper nanoclusters dual-emitting nanohybrids [J]. *Talanta*, 2018,178:109-115.
- [56] YU C M,LI X Z,ZENG F,*et al.*. Carbon-dot-based ratiometric fluorescent sensor for detecting hydrogen sulfide in aqueous media and inside live cells [J]. *Chem. Commun.*, 2013,49(4):403-405.
- [57] YAN F Y,BAI Z J,CHEN Y,*et al.*. Ratiometric fluorescent detection of copper ions using coumarin-functionalized carbon dots based on FRET [J]. *Sens. Actuators B:Chem.*, 2018,275:86-94.
- [58] HU J,YANG X F,PENG Q Q,*et al.*. A highly sensitive visual sensor for tetracycline in food samples by a double-signal response fluorescent nanohybrid [J]. *Food Control*, 2020,108:106832.
- [59] GUO L L,SONG Y H,CAI K Y,*et al.*. "On-off" ratiometric fluorescent detection of Hg²⁺ based on N-doped carbon dots-rhodamine B@ TAPT-DHTA-COF [J]. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2020,227:117703.
- [60] DONG Y Q,CAI J H,FANG Q Q,*et al.*. Dual-emission of lanthanide metal-organic frameworks encapsulating carbon-based dots for ratiometric detection of water in organic solvents [J]. *Anal. Chem.*, 2016,88(3):1748-1752.



李庆芝(1997-),女,山西阳泉人,硕士研究生,2019年于天津科技大学获得学士学位,主要从事碳量子点检测方面的研究。

E-mail: lqzhi0927@163.com



周奕华(1974-),女,河北张家口人,博士,副教授,2007年于武汉大学获得博士学位,主要从事喷墨打印、CDs制备与应用和纸基检测的研究。

E-mail: yihuazhou@whu.edu.cn