

文章编号: 1000-7032(2024)09-1431-14

硫量子点的合成及其在光学传感中的应用

廖 静¹, 刘承昊¹, 朱云霄¹, 马小明^{1,2}, 南欣茹¹,
雷巧雯¹, 张汉强^{1*}, 黄启同^{1*}, 林小凤^{1*}

(1. 赣南医科大学 医学信息工程学院, 组织工程江西省重点实验室, 赣州市生物医用传感器重点实验室,
科研中心, 江西 赣州 341000;
2. 赣南师范大学 化学化工学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 随着纳米技术的快速发展, 各种类型的硫纳米材料被研发出来, 包括硫纳米颗粒、硫量子点以及其他杂化结构的含硫纳米复合物。作为一种新兴的“零维”纳米发光材料, 硫量子点因拥有光致发光性能、低毒性和制备方便等特性, 正受到越来越多学者的关注。本综述首先探讨了硫量子点的合成, 随后介绍了硫量子点在光学传感器中的应用, 主要深入讨论了基于硫量子点光学传感器在环境污染物及生物小分子中检测方面的应用。最后, 总结了硫量子点当前面临的挑战, 并对其未来发展进行展望。

关键词: 硫量子点; 光学传感; 环境污染物; 生物小分子

中图分类号: O433.4; O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240146

Synthesis of Sulfur Quantum Dots and Their Application in Optical Sensing

LIAO Jing¹, LIU Chenghao¹, ZHU Yunxiao¹, MA Xiaoming^{1,2}, NAN Xinru¹, LEI Qiaowen¹,
ZHANG Hanqiang^{1*}, HUANG Qitong^{1*}, LIN Xiaofeng^{1*}

(1. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Tissue Engineering, Key Laboratory of Biomedical Sensors of Ganzhou, Scientific Research Center, School of Medical and Information Engineering, Gannan Medical University, Ganzhou 341000, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, China)
* Corresponding Authors, E-mail: hanqiangzhang@126.com; hqt@gmu.edu.cn; Linxf@gmu.edu.cn

Abstract: With the rapid development of nanotechnology, various types of sulfur nanomaterials have been developed, including sulfur nanoparticles, sulfur quantum dots, and other sulfur-containing nanocomposites with hybrid structures. As a new type of “zero-dimensional” nano-luminescent material, sulfur quantum dots are attracting more and more attention from scholars due to their photoluminescence properties, low toxicity, and ease of preparation. First, this review explores the synthesis of sulfur quantum dots. Then, it introduces the progress and application of sulfur quantum dots as sensing materials in optical sensor technology, and discusses in depth their detection applications in environmental contaminants and biological small molecules. Finally, it summarizes the current challenges faced by sulfur quantum dots and looks forward to their future development.

Key words: sulfur quantum dots; optical sensing; environmental contaminants; biosmall molecules

收稿日期: 2024-05-27; 修订日期: 2024-06-11

基金项目: 国家自然科学基金(82060599, 82360647); 江西省自然科学基金(20224BAB206091, 20232BAB216101); 江西省教育厅科技项目(GJJ2201406, GJJ2201457); 赣州市科技项目(202101034482)

Supported by National Natural Science Foundation of China(82060599, 82360647); Natural Science Foundation of Jiangxi Province(20224BAB206091, 20232BAB216101); Science and Technology Project of the Education Department of Jiangxi Province(GJJ2201406, GJJ2201457); Natural Science Foundation of Ganzhou(202101034482)

1 引 言

硫量子点(Sulfur quantum dots)^[1-5]作为一类新型的“零维”发光纳米材料,其直径通常小于10 nm。自Li等^[6]2014年首次报道以来,硫量子点的研究受到了科研人员的广泛关注。本文利用关键词“sulfur quantum dots”在“web of science”数据库中进行了一次全面的文献检索,时间跨度为2019年1月1日至2024年6月20日(如图1)。结果显示,有关硫量子点的研究逐年递增,说明关于硫量子点的研究正得到学者们的不断重视。

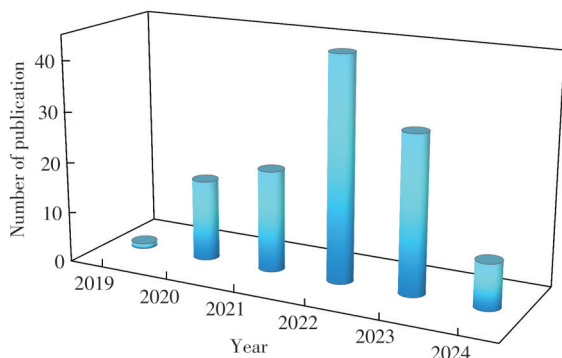


图1 2019—2024年关于硫量子点研究发表文章

Fig.1 Published articles on sulfur quantum dot research (From 2019 to 2024)

由于硫量子点具有较为优异的光致发光性能、良好的生物相容性、前驱体来源丰富等特点^[3],使其在多个领域都展现出巨大的应用潜力。例如,在细胞成像^[7-8]、抗菌治疗^[9-10]、发光器件制造以及光催化^[11]等方面,特别是在光学传感^[12]领域,硫量子点可用于检测各种生物分子和化学物质,为生物医学、环境监测等领域提供了新的解决方案,展现出广阔的应用前景。

长期以来,研究人员致力于通过表面修饰和合成方法的优化实现对硫量子点功能的改变,以满足对特定分析物的需求。对于硫量子点而言,合成策略和钝化剂的选择对其物理化学性质,包括尺寸、荧光特性、量子产率和稳定性等,具有显著影响。到目前为止,硫量子点的制备方法主要包括过氧化氢辅助合成法^[13]、水热法^[14]、氧加速合成法^[15]和组装裂变法^[16]等。所制备的硫量子点通常由硫聚合物核心和丰富的表面官能团构成,这些表面官能团不仅增加了硫量子点的功能化和溶解性,还赋予了硫量子点稳定且可调的光学特性。再者,硫量子点的光致发光特性为传感应用提供了可能。荧光猝灭和荧光能量共振转移等荧光系

统中重要的过程为硫量子点在传感领域明确了应用方向,使其有望发展成为硫基发光材料和荧光传感器,为在光学传感应用中提供了便捷途径。

本文主要综述了硫量子点的合成方法及其作为传感材料在光学传感应用中的新进展(如图2),总结了硫量子点在环境污染物(金属离子、有机污染物)和生物分子等检测中的应用,并深入探讨了硫量子点在传感领域中面临的挑战与未来的发展前景。这将有助于推动硫量子点在光学传感领域的进一步发展和应用,并为相关领域的研究提供有利的参考和启示。

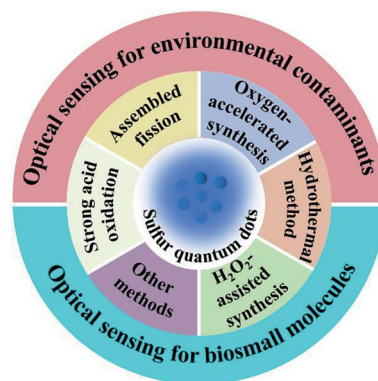


图2 硫量子点的合成方法及其应用

Fig.2 Synthesis methods of sulfur quantum dots and their applications

2 硫量子点的合成

在硫量子点研究中,硫量子点的合成方法是其研究和应用的关键,目前已知的硫量子点合成方法主要有以下几种:强酸氧化法、组装裂变法、过氧化氢辅助合成法、水热法和氧加速法等。

2.1 强酸氧化合成法

强酸氧化法是通过将强酸氧化剂对含硫金属盐进行处理,使其内部的硫元素还原得到纳米硫。最先提出该方法的Li等^[6]采用相界面反应方法,通过浓硝酸水溶液与硫化镉量子点或硫化锌量子点的反应,成功合成了硫量子点。浓硝酸在反应中起到蚀刻作用。随后经过有机相与水相的分离,萃取有机相,将分离得到的白色混合物分散在乙烷中进一步纯化处理后,得到尺寸为1.6 nm、荧光量子产率为0.549%的硫量子点。尽管强酸氧化法在硫量子点的制备中取得了一定的成果,但该方法仍存在一些局限性和挑战。首先,制备得到的硫量子点的荧光量子产率远远低于其他荧光纳米材料,这限制了其在荧光成像和生物传感

等领域的应用。其次,硫在强酸环境下可能发生复杂的化学反应,可能需额外添加还原剂、稳定剂等试剂来控制硫量子点的形成和稳定性。再者,反应过程中可能产生有害气体等,对环境和人体健康构成潜在威胁。这些因素使得强酸氧化法的应用受到极大阻碍,但它仍然为我们提供了一种可能的思路。

2.2 组装裂变法

组装裂变法是一种通过组装前驱体并随后进行裂解来制备硫量子点的方法。这种方法可以通过控制前驱体的组成和结构来调控硫量子点的尺寸和形貌,从而获得具有特定性能的硫量子点。Shen等^[17]以升华硫为原料,聚乙二醇-400作为钝化剂,在碱性环境中进行反应。首先,升华硫在碱性溶液中溶解,形成硫离子。随后,硫离子在聚乙二醇-400的作用下进行组装,形成硫量子点的前驱体。最后,前驱体在碱性条件下发生裂变,转化为分散在溶液中的硫量子点。值得注意的是,聚乙二醇-400在反应中并不参与化学反应,但它在提高硫量子点的光致发光性能方面起到了重要作用。通过优化聚乙二醇-400的用量和反应条件,制备出尺寸为4.1 nm的发光硫量子点,实现了荧光量子产率的显著提高。此外,随着反应时间的延长,溶液荧光实现了由绿光向蓝光的转变,这种荧光转变的原因可能与硫量子点的尺寸变化和表面状态变化有关。具体来说,随着反应时间一定的延长,硫量子点的尺寸逐渐减小,同时表面状态也发生了变化,导致荧光发射波长蓝移。荧光量子产率也从0.2%大大提高至3.8%,为硫量子点的合成方法开拓了新的方向。

2.3 水热法

水热法以其操作简便、反应条件温和等特点,在纳米颗粒合成领域得到了广泛应用。2022年,Shen等^[18]采用硫脲作为硫源,聚乙二醇-400作为稳定剂,在180℃的高温下于烘箱中反应24 h,在碱性介质中成功合成了硫量子点。所制备的硫量子点在水溶液中展现出优异的分散性和强光致发光强度。然而,该方法存在反应时间长的的问题,限制了其在实际生产中的应用。为了解决这一问题,Kumar等^[19]在2024年提出了一种新的水热法合成硫量子点。他们以元素硫为原料,采用简单的水热法,在60℃下反应7 h即可制备出高蓝光硫量子点。在该过程中,在乙二胺的影响下,升华

硫通过简单的加热迅速从零价硫转化为多硫,大大提高了硫量子点的制备效率。

2.4 过氧化氢辅助合成法

过氧化氢辅助合成法是一种通过向含硫化合物溶液中加入过氧化氢溶液,利用过氧化氢的氧化性对硫材料进行刻蚀,从而控制硫纳米材料尺寸,合成不同发光颜色的硫量子点的方法。在Shen^[17]提出的合成策略基础上,2021年,Wang等^[20]采用过氧化氢辅助合成法,将升华硫与聚乙二醇-400混合液在高温条件下处理,成功合成了硫量子点(图3(a))。在该过程中,过氧化氢起到分散和刻蚀硫粉的作用,得到的硫量子点量子产率为10.3%。为了进一步提高荧光量子产率,Tan等^[21]对该方法进行改进,他们将硫粉溶解在碱性溶液中,加入聚乙二醇作为钝化剂,经过一段时间的加热反应使升华硫得到溶解。随后,向溶液中加入一定浓度和体积的过氧化氢进行蚀刻,最终得到荧光量子产率提高至11%的硫量子点(图3(b))。为了缩短反应时间,2024年,Gao等^[22]提出了一种在室温下合成硫量子点的简单有效方法。他们将过氧化氢加入到单质硫与乙二胺的混合液中,通过室温下10 min的搅拌,成功合成了具有高荧光量子产率的硫量子点(图3(c))。其光致发光量子产率高达23.6%。这一方法不仅大大缩短了硫量子点合成的反应时间,且有效提高了硫量子点的荧光性能,还为室温下超快速、可扩展地合成单分子硫化物提供了可行途径,为单质硫资源的高效利用做出了重要贡献。

2.5 氧加速合成法

氧加速合成法是Song等在2020年开发出的新方法^[15],该方法是以纯氧作为加速剂或催化剂,通过改变硫量子点的合成路径来促进硫量子点的合成过程。然而,这一方法中的氧化还原条件不仅阻碍了反应中间体的表征,还掩盖了界面/表面结构与硫量子点荧光性质之间的关系。为此,2021年,Liu等^[23]在气泡辅助合成和光谱分析的基础上,深入探讨了硫离子在碱性条件下经聚乙二醇钝化后形成单分子的机理(图3(d))。研究指出,氧气气泡对硫核及其表面物质的腐蚀作用至关重要,而单质硫核和表面二价硫离子的数量则主导了发射波长。此外,硫量子点的发射波长还与其尺寸大小密切相关。由于表面二价硫离子的猝灭作用,其发光强度受到显著影响,但可通过表

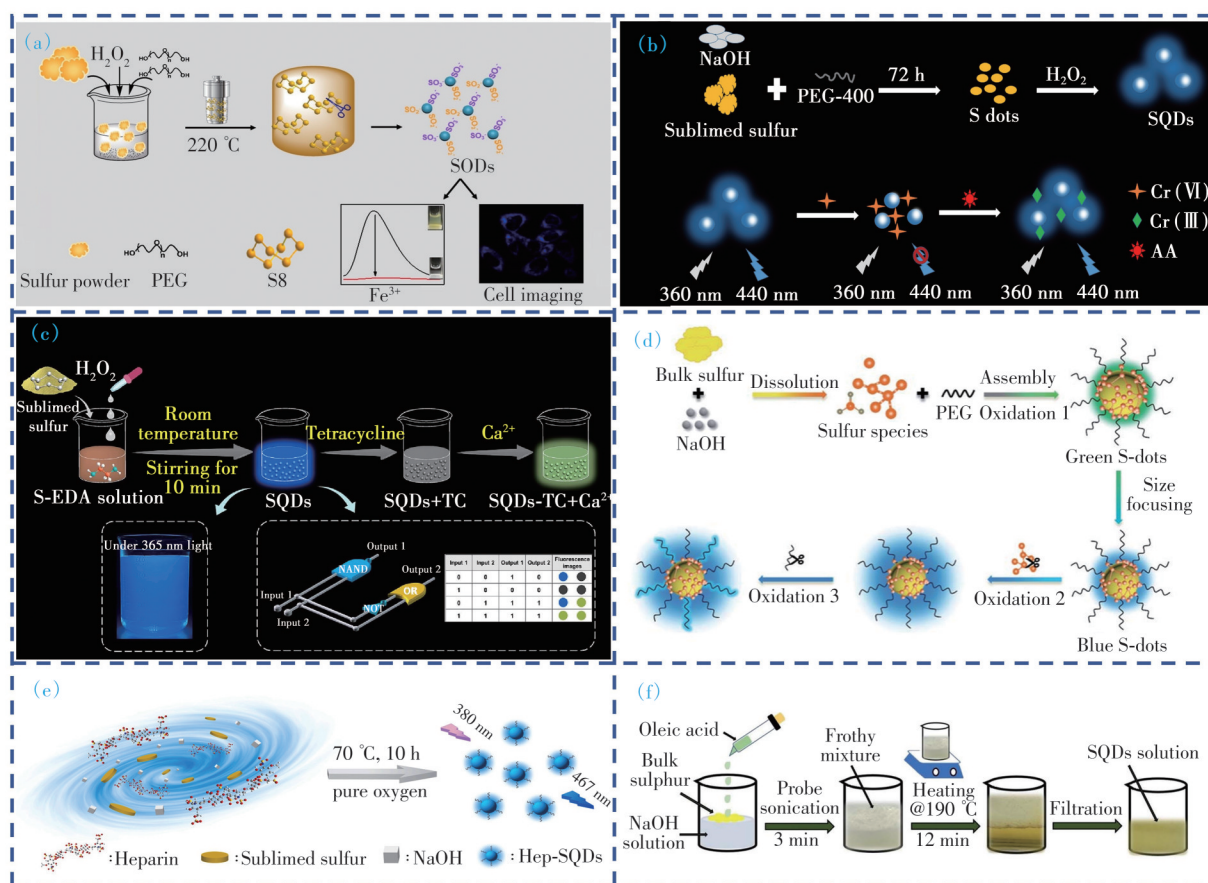


图3 (a)水热法下硫量子点的合成^[20]; (b)硫量子点的合成及其对四价铬离子和抗坏血酸的测定原理^[21]; (c)在室温下快速合成荧光硫量子点示意图^[22]; (d)硫量子点的合成及其PL机制^[23]; (e)肝素-硫量子点合成示意图^[24]; (f)硫量子点合成过程示意图^[26]

Fig.3 (a) Synthesis of sulfur quantum dots under hydrothermal method^[20]. (b) Synthesis of sulfur quantum dots and its principle of determination of tetravalent chromium ions and ascorbic acid^[21]. (c) Schematic diagram of the rapid synthesis of sulfur quantum dots at room temperature^[22]. (d) Synthesis of sulfur quantum dots and its PL mechanism^[23]. (e) Schematic diagram of the synthesis of heparin-sulfur quantum dots^[24]. (f) Schematic diagram of the synthesis process of sulfur quantum dots^[26]

面氧气氧化进行优化以增强其发光强度。该研究不仅揭示了氧气在硫量子点形成和发光强度中的作用,还为强发光硫量子点的合成提供了重要指导。随后,Rong等^[24]在2022年进一步探索了纯氧氛围下的硫量子点合成方法。他们利用肝素作为钝化剂和稳定剂,对升华硫和氢氧化钠进行简单处理,成功合成了新型肝素硫量子点(图3(e))。这种硫量子点不仅荧光量子产率高达11.4%,而且展现出与激光无关的发射、高稳定性和强荧光强度等独特性能。这一成果为快速合成新型荧光硫量子点提供了新的方向。

2.6 其他方法

目前,硫量子点的合成方法多数涉及复杂且危险的反应条件,如强酸、高温、高压及气态环境等,且反应时间通常较长,以小时为单位。这些苛

刻的反应条件和长时间的反应过程不仅限制了硫量子点的发展,还导致了能源浪费。因此,开发更高效、安全的合成方法成为该领域的重要研究方向。2022年,Huang等^[25]采用溶剂热法,将单质硫与乙二醇混合,在反应釜中经过175 °C、4 h的反应,成功制备了高荧光硫量子点。该硫量子点不仅荧光强度高,而且具有良好的荧光稳定性,即使在改变溶液pH值或室温静置一个月后,其荧光强度也未出现明显降低。然而,尽管该方法在硫量子点合成中展现出一定的优势,但反应时间相对较长仍是待解决的问题。2023年,Kadian等^[26]提出一种新的优化策略,将加热与探针超声处理结合使用制备硫量子点(图3(f)),该方法不仅将反应时间从传统的125 h大幅缩短至15 min,而且所获得的硫量子点具有优异的水溶性、理想的光稳

定性和较高的荧光量子产率。这一创新方法为硫量子点的快速合成提供了新的思路。

在硫量子点的合成方法上,早期主要的合成方法为强酸刻蚀法。这种方法虽然能够制备出硫量子点,但存在反应条件苛刻、操作复杂、安全性差等问题。随着研究的深入,Shen等^[17]提出利用单质硫作为原料,在特定的溶剂和反应条件下,通过控制反应温度和时间,实现了硫量子点的高效合成,为硫量子点的合成提供了新的思路。从Li等^[6](2014年)的第一篇报道到Gao等^[22](2024年)的研究,硫量子点的合成方法取得了长足进步,光致发光量子产率逐步提高。尤其是从Shen等^[17]的合成方法开始,合成方法更为安全可靠,不仅避免了强酸对设备和操作人员的潜在危害,而且简化了合成步骤,降低了成本。

3 硫量子点在光学传感技术中的应用

3.1 硫量子点作为传感材料在检测环境污染物中的应用

近年来,工业污染物的排放^[27]、杀虫剂的过度使用^[28]、地下水微生物的污染^[29]、人为活动(森林火灾)^[30]以及气候变化^[31-32]等多重因素共同作用下,环境中的金属离子和各类有机污染物含量不断攀升,对人体造成严重的威胁。因此,开发一种高效且安全的金属离子和有机污染物识别技术显得尤为迫切。

硫量子点作为新兴纳米材料,具有制备简便和优异的光致发光特性,在针对环境污染物的检测中发挥了重要作用。

3.1.1 硫量子点作为传感材料在检测有机污染物中的应用

目前,有机污染物对人类健康和生态环境构成了严重威胁,如四环素滥用引发的超级细菌、苯酚等有机物质导致的癌症等问题已成为全球重大的卫生安全问题之一。对有机污染物的高效、灵敏测定对预防与控制有机污染物排放、减少环境污染、保护生态环境和人类健康具有重要意义。

2022年,Huang等^[25]采用乙二胺和硫粉混合,通过溶剂热法反应,成功制备出具有优异荧光稳定性、良好水溶性和胶体稳定性的硫量子点。这些硫量子点被用于对实际水样中4-对硝基苯酚的检测。当将4-对硝基苯酚加入到硫量子点溶液中

时,由于硫量子点与4-对硝基苯酚之间存在强烈的内部过滤效应,硫量子点展现出对4-对硝基苯酚的特异性荧光响应。这种特异性响应有效地避免了水环境中其他离子的干扰,实现了对4-对硝基苯酚的高选择性检测。在4-对硝基苯酚浓度范围为2~85 $\mu\text{mol/L}$ 时,检测限达到了73.4 nmol/L,这一结果充分证明了硫量子点在4-对硝基苯酚检测中的优异性能。

2023年,Chang等^[33]将聚乙烯亚胺作为钝化剂和分散剂,通过组装-裂变法制备出聚乙烯亚胺修饰的硫量子点,构建了基于硫量子点的比色和荧光双通道传感系统,用于四环素的检测(图4(a))。在检测过程中,由于四环素的紫外吸收谱和量子点的荧光发射存在部分重合,导致量子点产生荧光猝灭现象;同时,四环素溶液的颜色也发生明显变化,由蓝色转变为黄绿色。该传感系统荧光检测四环素的检出限为0.15 $\mu\text{mol/L}$,比色检测限为0.30 $\mu\text{mol/L}$ 。此外,将传感器用于实际样品(金阳湖水和商品牛奶)中四环素的检测并取得了良好的应用效果,证明该荧光传感器是一种可靠、便捷的四环素检测传感器,具有广阔的应用前景。

3.1.2 硫量子点作为传感材料在检测金属离子中的应用

金属离子在环境中广泛存在,它们可以以自然或人为的方式进入水体、土壤和空气等环境介质中。然而,金属离子的过度排放对环境和生态造成了严重影响。再者,金属离子与人体健康密切相关。开发简单、快速、灵敏的金属离子传感器将有助于及时发现并控制环境污染,从而实现保护生态环境和人类健康。

铁离子^[34]、钴离子和铬离子^[35]等微量元素是生物系统重要的微量元素之一,在很多生理过程中发挥着重要作用,其含量与多种疾病的发生有着密切关联^[36-39]。传统的检测方法通常存在样品预处理复杂、设备昂贵以及技术成本高等缺点,相比之下,荧光检测法^[40]因其操作简单、响应速度快、灵敏度高而备受关注。在酶传感和电化学传感等分析化学领域,荧光检测法已展现出巨大的应用潜力。硫量子点因孤对电子的存在而具备对金属离子的高亲和力,使其在金属离子检测中展现出良好的应用前景,并在荧光检测法的众多材料中脱颖而出。

Arshad 等^[41]利用硫代硫酸钠经过酸原位反应和刻蚀步骤后,成功合成硫量子点,并将其用于金属离子的鉴定。实验结果表明,钴离子、铬离子和铅离子等金属离子与硫量子点发生特定反应,导致溶液颜色发生显著变化并产生沉淀。其中,钴离子与硫量子点形成 S—Co—S 键位,铬离子与硫量子点中的氧化硫结合,而铅离子则结合到硫量子点中的硫、氧等供体原子上。并且这三种溶液反应后颜色立刻发生改变,分别从透明变为浑浊的黑色、淡黄色和浑浊褐色,而其他金属离子干扰物的溶液颜色则没有显著改变。这些特异性反应使得硫量子点能够迅速且有效地检测多种金属离子,为金属离子的检测提供了一种新的探针。2019 年, Wang 等^[42]采用自上而下的策略,成功合成了分散性好、稳定性高和发光性能可调谐的硫量子点,并将其应用于钴离子的检测(图 4(b))。在钴离子的存在下,钴离子与硫量子点发生反应,形成 Co_xS_y 纳米颗粒,导致量子点表面电位降低并发生聚集,进而产生荧光猝灭现象。在 0~90 $\mu\text{mol/L}$ 的浓度范围内,该方法对钴离子的检测限可低至 20 nmol/L。2020 年, Li 等^[43]通过组装-裂变法得到硫量子点,将半胱氨酸修饰在其表面,从而得到了相较于未修饰的硫量子点具有更强蓝光的新材料。这种新型硫量子点可通过构建荧光和比色双通道传感系统对水中钴离子的含量进行检测。具体而言,当钴离子加入到硫量子点溶液中,溶液在阳光下由无色转变为黄色,而在紫外灯照射下则由蓝色变为无色。在浓度为 0~40 $\mu\text{mol/L}$ 的线性范围内,该材料对钴离子的检出限为 0.16 $\mu\text{mol/L}$,远低于饮用水中钴离子的允许标准。这一荧光检测机制主要基于光致电子转移效应。后续实验进一步证实,半胱氨酸修饰的硫量子点在检测地下水中的钴离子方面具有优异的实用性。2022 年, Huang 等^[44]通过组装裂变法成功合成了具有高溶解度、出色荧光稳定性和低毒性的硫量子点。这些硫量子点具备独特的光学性质,使其能够作为检测药材中铜离子含量的有效荧光探针工具。当将铜离子添加到硫量子点溶液中时,由于内部过滤效应,硫量子点的荧光会发生猝灭现象。进一步的研究发现,随着铜离子浓度的增加,硫量子点的荧光猝灭现象愈发显著。当铜离子浓度在 20~200 $\mu\text{mol/L}$ 范围内时,硫量子点表现出了高灵敏度的响应,其检出限达到了 6.78 $\mu\text{mol/L}$ 。他们成功构建了一

个基于硫量子点的荧光探针,并应用于多叶白杨中铜离子含量的检测。

Lu 等^[45]构建了一种基于硫量子点的比色荧光双通道系统,用于检测亚铁离子。亚铁离子与硫量子点之间的络合作用导致硫量子点荧光猝灭,同时混合溶液的颜色由淡黄色转变为深绿色。在亚铁离子浓度范围为 2.5~55 $\mu\text{mol/L}$ 时,其检出限为 1.41 $\mu\text{mol/L}$ 。

然而,硫量子点水溶液通常表现出较差的光稳定性,且干燥的硫量子点粉末也因容易发生聚集诱导荧光猝灭而失去发光能力。因此,寻找一种能够提高硫量子点稳定性的方法迫在眉睫。面对这一挑战,2023 年, Deng 等^[46]通过戊二醛原位交联胺化硫量子点和具有生物相容性的壳聚糖,首次设计出了兼具检测和吸附功能的壳聚糖-硫量子点复合水凝胶(图 4(c))。胺化的硫量子点不仅使复合水凝胶对六价铬离子具有独特的荧光响应,而且它本身含有大量氨基,可以与壳聚糖大分子进行化学交联,提高壳聚糖-硫量子点复合水凝胶的结构稳定性。同时,壳聚糖的引入使复合水凝胶对六价铬离子具有优异的吸附能力,而胺基所带的正电,有效增强了复合水凝胶与不同形态的铬离子之间的静电吸附作用,并显著提升了硫量子点的光稳定性。此外,研究还发现,六价铬离子的吸收光谱与复合水凝胶的激发和发射光谱存在很好的重叠,通过内部过滤效应,导致复合水凝胶的荧光猝灭。在六价铬离子的浓度范围为 0~76 $\mu\text{mol/L}$ 时,复合水凝胶的荧光猝灭速率与离子浓度呈现出良好的线性关系,检测限达到 176.2 nmol/L。这一结果表明,该复合水凝胶对实际样品中六价铬离子的检测效果符合饮用水的要求,展现出广阔的应用前景。另一种有效提高硫量子点稳定性的策略是将硫量子点包埋在聚合物基质中,并利用静电纺丝技术对聚合物水溶液施加电场,从而制备出具有大比表面积和三维多孔结构的纳米纤维。这种策略能够显著提高硫量子点的稳定性和传感性能。同年, Lv 等^[47]采用静电纺丝法,从聚乙烯醇和硫量子点混合物中成功制备了一种便携且稳定性良好的硫量子点(PVA/SQDs)荧光传感器,该传感器在铁离子的检测中表现出响应性的荧光猝灭效应(图 4(d))。当铁离子浓度在 0~0.53 mmol/L 范围内时,聚乙烯醇-硫量子点薄膜的荧光强度与之呈现出较好的线性

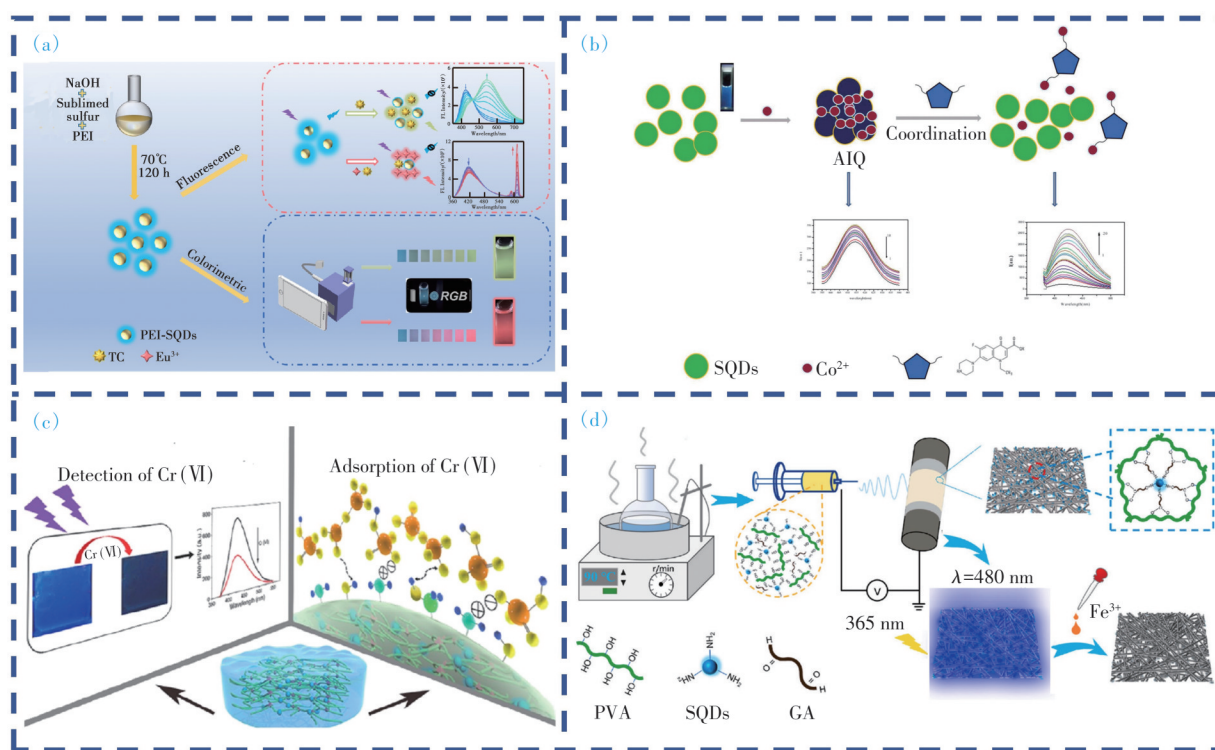


图4 (a)基于聚乙烯亚胺-硫量子点荧光传感和比色传感的四环素检测原理^[33]; (b)基于硫量子点的荧光传感器用于测定Co²⁺的机理图^[42]; (c)壳聚糖-硫量子点作为荧光探针和吸附剂对Cr(VI)的荧光检测和选吸附去除^[46]; (d)基于PVA/SQDs薄膜荧光传感器用于Fe³⁺的检测^[47]

Fig.4 (a) Principle of TC detection based on PEI-SQD fluorescence sensing and colorimetric sensing^[33]. (b) Fluorescence sensor based on sulfur quantum dots for the determination of Co²⁺^[42]. (c) Fluorescence detection and selective adsorption removal of Cr(VI) ions by CS-SQDs as fluorescent probe and adsorbent^[46]. (d) PVA/SQDs thin film-based fluorescence sensor for the detection Fe³⁺^[47]

关系,其检测限为0.69 μmol/L。此外,该传感器在自来水样本中的测试结果也符合安全标准,因此能够满足饮用水检测的需求。2024年,Kumar等^[19]通过水热法制备了具有良好水溶性的硫量子点。并且选择性研究发现,合成的荧光硫量子点作为荧光探针 for 汞离子有很强的亲和力,可以作为一种有效的汞离子检测探针。当汞离子加入到硫量子点溶液中,汞离子与巯基团发生化学相互作用,通过有效的开关机制响应汞离子,对汞离子的检测限为2.7 μmol/L。

2024年,Mirzaei等^[48]致力于提升基于硫量子点传感器的稳定性和灵敏度,为此,他们采用了一种创新的策略,即通过引入聚合物来实现这一目标。在这项研究中,他们采用升华硫粉、聚乙烯吡咯烷酮和过氧化氢,通过简单的一步溶剂热法合成出硫量子点。这一方法不仅简化了制备过程,还显著提高了传感器的性能。聚乙烯吡咯烷酮在该过程中不仅充当着稳定剂和分散剂的作用,还

提供了大量可以与铁离子强结合的酰胺基团,使硫量子点传感器对铁离子的检测展现出潜在的高选择性和灵敏度。进一步研究表明,硫量子点表面的酰胺基团与铁离子之间存在强静电作用,进而形成络合物,导致荧光猝灭。铁离子浓度范围在0~250 μmol/L时,该传感器对铁离子的检出限低至48 nmol/L,显示出极高的灵敏度。此外,该传感器也成功地应用于测定直饮水和鱼塘水等实际样品中铁离子的浓度。

表1和表2总结了部分近年来硫量子点 in 环境金属离子和有机污染物中的检测成果。尽管硫量子点作为探针材料在金属离子的检测中得到了广泛的应用,但目前所检测的金属离子主要局限于铁离子、铬离子和钴离子,针对其他金属离子的检测相对较少。另外,目前硫量子点在有机污染物荧光传感器中的应用也相对较少。为了进一步扩大硫量子点的检测应用范围,未来需要探索更多基于硫量子点的其他金属离子检测方法。

表 1 硫量子点在检测金属离子中的应用
Tab. 1 Application of sulfur quantum dots in detecting metal ions

传感材料	目标分析物	线性范围	检测限	参考文献
SQDs	Co ²⁺	0~40 μmol/L	0. 16 μmol/L	[43]
SQDs	Ag ⁺	0. 1×10 ⁻³ ~3 μmol/L	71×10 ⁻⁶ μmol/L	[49]
SQDs@UiO-66-NH ₂	Cr ₂ O ₇ ²⁻	0~220 μmol/L	160 μmol/L	[50]
	CrO ₄ ²⁻	0~220 μmol/L	170 μmol/L	
CS-SQDs	Cr(VI)	0~76 μmol/L	0. 176 μmol/L	[46]
SQDs	Fe ³⁺	0~250 μmol/L	0. 048 μmol/L	[48]
SQDs	Co ²⁺	0~9. 0×10 ⁻⁵ mol/L	0. 020 μmol/L	[42]
SQDs	Ag ⁺	0. 8~280. 8 μmol/L	0. 81 μmol/L	[51]
SQDs	Fe ³⁺	0. 05~120 μmol/L	0. 102 μmol/L	[52]
SQDs	Fe ³⁺	0~530 μmol/L	0. 69 μmol/L	[47]
SQDs	Fe ³⁺	0~400 μmol/L	0. 010 μmol/L	[20]
SQDs	Co ²⁺	5~50 μmol/L	4. 51 μmol/L	[53]
SQDs	Fe ²⁺	2. 5~55 μmol/L	1. 41 μmol/L	[45]
SQDs	Cr(VI)	5~1 500 μmol/L	1. 5 μmol/L	[54]
SQDs	Fe ³⁺	5~30 μmol/L	0. 014 μmol/L	[55]
SQDs	Fe ³⁺	2. 5~700 μmol/L	0. 053 μmol/L	[56]
SQDs	Fe ³⁺	0~165×10 ⁻⁶ mol/L	92×10 ⁻³ μmol/L	[57]
SQDs-CQD	Cu ²⁺	0. 1~5. 0 μmol/L	0. 031 μmol/L	[58]

表 2 硫量子点在检测有机污染物中的应用
Tab. 2 Application of sulfur quantum dots in the detection of organic pollutants

传感材料	目标分析物	线性范围	检测限	参考文献
RhB-SQDs	2,4-D	0. 050~0. 500 μg/mL	17. 3 ng/mL	[59]
PEI-SQDs	TC	0. 20~100 μmol/L	0. 16 μmol/L	[33]
SQDs	4-NP	2~85 μmol/L	0. 073 μmol/L	[25]
SQDs	4-NP	125~250×10 ³ μmol/L	0. 046 μmol/L	[60]
	2-NP	125~500×10 ³ μmol/L	0. 171 μmol/L	
SQDs	TTZ	0~30 μmol/L	0. 082 μmol/L	[61]
SQDs	p-NP	0. 2~30 μmol/L, 30~90 μmol/L	0. 070 μmol/L	[62]
SQDs	Dox	0. 5~25 μmol/L, 25~250 μmol/L	0. 19 μmol/L	[63]
TPA-SQDs	TTZ	0. 1~20 μmol/L	0. 039 μmol/L	[64]
SQDs	NIF	5~150 μmol/L	1. 63 μmol/L	[65]
β-SQDs	AO	0~90 μL	1. 95 μmol/L	[66]
SQDs@GSH-AuNCs	ETU	2. 5~100 μmol/L	2. 08 μmol/L	[67]

TTZ: 酒黄石, p-NP: 对硝基苯酚, Dox: 多西环素, TPA-SQDs: 对苯二甲酸-硫量子点, NIF: 对硝苯地平, β-SQDs: β-环糊精-硫量子点, AO: 吡啶橙, SQDs@GSH-AuNCs: 硫量子点-谷胱甘肽稳定金团簇, ETU: 乙烯硫脲。

3. 2 硫量子点作为传感材料在检测生物分子中的应用

碱性磷酸酶(ALP)、多巴胺(DA)、丁酰胆碱酯酶(BChE)、尿酸(UA)、N-乙酰基-β-D-氨基葡萄糖苷酶(NAG)以及抗坏血酸(AA)等生物分子在生物体中扮演着至关重要的角色,它们的异常表达往往与多种疾病的发生和发展密切相关^[68-72]。因此,对这些生物分子的精确检测在疾病诊断、治疗和预防中具有十分重要的意义。

近年来,硫量子点作为一种新型的光学探针,在生物分子检测领域展现出了巨大的应用潜力。2022年,Ma等^[73]以升华硫为前驱体,聚乙二醇-400为稳定剂,通过微波辅助加热的方法成功制备了具有稳定光学性能的硫量子点,并将其应用

于ALP的检测(图5(a))。由于硫量子点的发射光谱和四价铬离子的吸收光谱部分重叠,它们之间存在很强的内部滤波效应,因此四价铬离子的加入可以很好地猝灭硫量子点的荧光。在ALP的作用下,碱性磷酸酶催化2-磷酸-L-抗坏血酸水解生成AA和磷酸根离子。其中,AA具有还原性,可以将四价铬离子还原为三价铬离子,进而恢复硫量子点的荧光强度。通过这种方法,Ma等成功构建了一种基于硫量子点内部滤波效应的选择性检测ALP的方法,硫量子点的荧光强度与ALP活性在1.5~5.0 U/mL范围内具有较好的线性关系,检出限可达0.13 U/mL。

同年,Rong等^[24]首次采用肝素作为钝化剂和稳定剂,在纯氧氛围下合成了一种新型的非激发

性量子点;并制备了一款基于肝素硫量子点的比率荧光探针,通过内部过滤效应实现对 UA 的高选择性和高灵敏度检测(图 5(b))。该探针对 UA 的检测限为 $0.56 \mu\text{mol/L}$,并成功应用于人血清中 UA 的测定。这一研究不仅拓展了硫量子点在生物分子检测领域的应用范围,也为开发基于硫量子点的高性能荧光传感器提供了新的思路。2023 年, Fu 等^[55]通过超声辅助水热法合成具有优异光致发光强度的硫量子点,利用硫量子点构建了一款可切换荧光的“开关-开”传感器,实现对 AA 的高灵敏检测。在检测过程中,铁离子首先与硫量子点发生配位形成配合物,导致硫量子点的荧光发生静态猝灭。随后,当体系中加入 AA 时,通过氧化还原反应介导机制,硫量子点的荧光得到恢复。检测中,硫量子点的荧光强度与 AA 的浓度呈线性关系,在 $20\sim 100 \mu\text{mol/L}$ 浓度范围内,AA 的检测限可达到 $0.64 \mu\text{mol/L}$ 。因此,可以通过不断优化合成方法和检测策略,进一步提高硫量子点的性能和应用范围。

与上述研究相同,基于硫量子点的荧光探针研究主要聚焦于荧光强度的变化,然而这种方法

容易受到探针浓度范围、环境因素以及实验条件的影响,导致荧光强度量化分析参数的不稳定性。此外,硫量子点的荧光稳定性不足,容易受到仪器和实验条件变化的干扰。与荧光强度不同,荧光波长偏移不受颗粒密度、实验条件和背景噪音的影响,可以放大荧光信号,从而提高荧光传感的准确性和灵敏度,有利于荧光传感的实现。2023 年, Ning 等^[74]通过自上而下和过氧化氢辅助的方法成功合成了具有特定激发(355 nm)和发射(440 nm)波长的硫量子点。首次报道了一种将发射波长红移和硫量子点的荧光猝灭特性相结合的双传感平台,通过利用荧光波长和荧光强度的双重参数实现对 ALP 的检测。这一方法的原理在于,ALP 能够水解对硝基苯基磷酸酯生成对硝基苯酚,对硝基苯酚与硫量子点之间的相互作用导致荧光波长偏移和荧光猝灭,从而实现 ALP 的灵敏检测。相较于仅依赖荧光强度的常规检测方法,该传感器具有更好的抗干扰能力和更低的检出限,其检测限为 0.10 U/L ,比以往报道的大多数检测 ALP 的方法更灵敏。

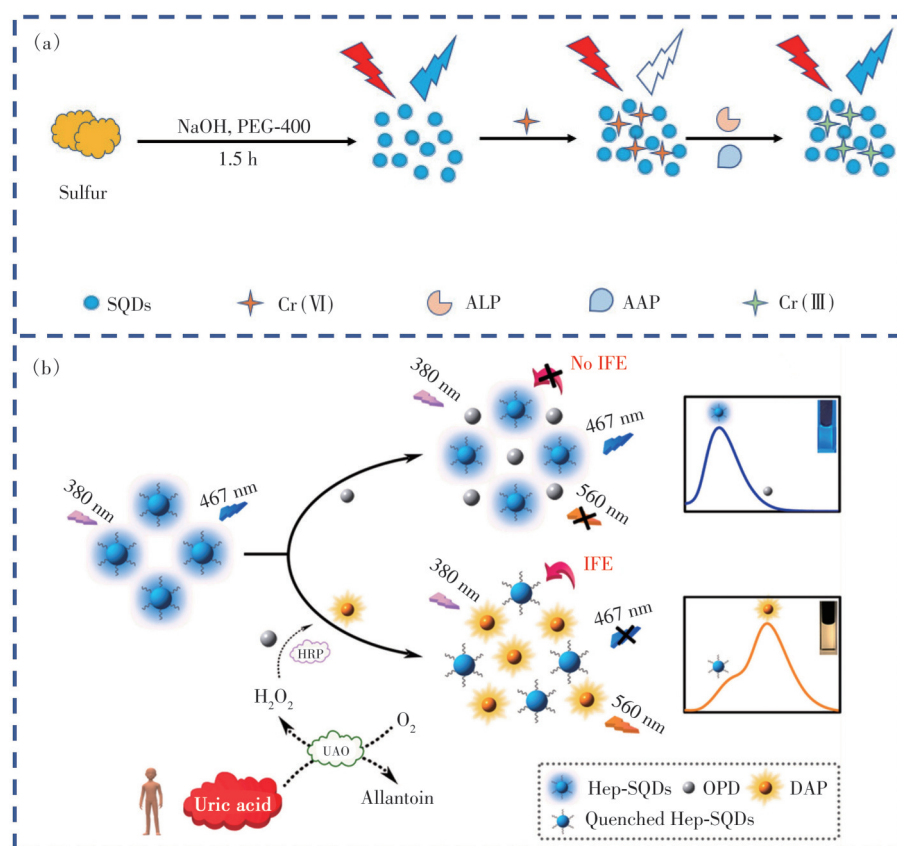


图5 (a)合成硫量子点和测定 ALP 示意图^[73]; (b)基于肝素-硫量子点的比率荧光探针测定 UA 示意图^[24]

Fig.5 (a)Schematic diagram of synthesized SQDs and determination of ALP^[73]. (b)Schematic diagram of Hep-SQDs based ratiometric fluorescent probe for UA determination^[24]

表 3 总结了部分近年来硫量子点在生物分子中的检测。尽管硫量子点在生物分子检测领域已经取得了一定的进展,但仍面临着荧光稳定性不足等挑战。未来,我们需要进一步优化硫量子点的合成方法,提高其荧光稳定性和检测灵敏度,同时探索更多基于荧光波长偏移的硫量子点荧光探针,以拓展其在生物分子检测领域的应用范围。

表 3 硫量子点在检测生物分子中的应用
Tab. 3 Application of sulfur quantum dots in the detection of biomolecules

传感材料	目标分析物	线性范围	检测限	参考文献
SQDs	PA	0~12 μmol/L	0. 073 μmol/L	[52]
SQDs	AA	0~240 μmol/L	0. 011 μmol/L	[75]
SQDs	GSH	20~500 μmol/L	0. 16 μmol/L	[76]
SQDs	ALP	1. 5~5. 0 U/mL	0. 13 U/mL	[73]
SQDs	LDH	500~40 000 U/L	262 U/L	[77]
SQDs	DA	10 ⁻⁴ ~10 ³ μmol/L	2. 5×10 ⁻⁵ μmol/L	[78]
SQDs	AA	0. 01~5. 5 mmol/L	3 μmol/L	[54]
SQDs	BChE	0. 01~10 U/L	0. 006 9 U/L	[79]
CMC-SQDs	AA	1~300 μmol/L	0. 18 μmol/L	[80]
SQDs	AA	20~100 μmol/L	0. 64 μmol/L	[55]
Hep-SQDs	UA	10~300 μmol/L	0. 56 μmol/L	[24]
SQDs	ALP	0. 25~100 U/L	0. 10 U/L	[74]
SQDs	NAG	0. 4~7. 5 U/L	0. 1 U/L	[81]

4 结论与展望

本文总结了近几年关于硫量子点在环境污染物(金属离子、有机污染物)和生物分子检测等领域中作为光学传感材料的应用进展。作为纯元素量子点家族中的新兴成员,硫量子点凭借其卓越的性能和简便的制备过程,已引起研究人员的广泛关注,并展现出取代重金属量子点的巨大潜力。

硫量子点因其优异的光学性能、良好的生物相容性以及简便的制备方法,在传感领域得到了广泛应用。然而,其仍面临诸多挑战与亟待解决问题,具体而言主要包括:(1)硫量子点水溶液发光效率低,而制备成粉末时又存在因聚集而导致荧光猝灭的问题。因此,如何提升硫量子点在不同状态下的发光效率及光稳定性,对于拓展其应用范围具有重要意义。(2)不同前驱体以及不同合成方法所制备的硫量子点的发光机理也尚待明确,探明发光机理将有助于指导合成方法及探寻

新的应用。(3)硫量子点的合成过程耗时且涉及有害物质,这在一定程度上限制了其应用。因此,开发绿色、高效的硫量子点合成方法显得尤为迫切。(4)尽管研究人员已利用硫量子点的光学性质将其应用于传感等领域,但其传感机制仍有待进一步探究。(5)硫量子点复合材料可有效提升光学传感器的性能,因此,探索更多能够增强硫量子点性能的材料也是当前的研究重点之一。(6)如何实现基于硫量子点光学传感器的产业化也是目前面临的难点之一。

总之,硫量子点是一种具有巨大应用潜力的纳米材料,通过对其基本性质的深入探索和性能的不断改进,有望为纯元素量子点家族开辟更多研究领域,并提供更为广阔的发展机遇。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240146>.

参 考 文 献:

[1] PAL A, ARSHAD F, SK M P. Emergence of sulfur quantum dots: unfolding their synthesis, properties, and applications [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2020, 285: 102274.
[2] SHENG Y L, HUANG Z N, ZHONG Q, *et al.* Size-focusing results in highly photoluminescent sulfur quantum dots with a stable emission wavelength [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(4): 2519-2526.
[3] LU W Y, WEI Z T, GAO G X, *et al.* Investigation on dynamic changes in the morphology and fluorescence properties of sulfur quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(33): 7618-7623.

- [4] PRIYADARSHI R, RIAHI Z, TAMMINA S K, *et al.* Sustainable large-scale synthesis of biologically active sulfur quantum dots using sublimed sulfur [J]. *Mater. Today Sustain.*, 2023, 24: 100563.
- [5] RUAN H, ZHOU L. Synthesis of fluorescent sulfur quantum dots for bioimaging and biosensing [J]. *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 2022, 10: 909727.
- [6] LI S X, CHEN D J, ZHENG F Y, *et al.* Water-soluble and lowly toxic sulphur quantum dots [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24(45): 7133-7138.
- [7] ARSHAD F, SK M P, MAURYA S K, *et al.* Mechanochemical synthesis of sulfur quantum dots for cellular imaging [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, 4(4): 3339-3344.
- [8] MA Q, ZU Y Y, GUAN Y N, *et al.* Small molecule L-cysteine assisted synthesis of green fluorescent sulfur quantum dots for nimesulide sensing and bioimaging [J]. *Microchem. J.*, 2023, 190: 108734.
- [9] WANG Y, ZHAO Y N, WU J L, *et al.* Negatively charged sulfur quantum dots for treatment of drug-resistant pathogenic bacterial infections [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(22): 9433-9441.
- [10] LI D Z, SHAO H L, YANG F M, *et al.* Fluorescent and antibacterial sulfur quantum dots as calcium sulfate scale inhibitor [J]. *Desalination*, 2023, 555: 116547.
- [11] LEI W, WANG Y G, JIANG W J, *et al.* Sulfur quantum dot sensitized anatase TiO₂ for enhanced photocatalytic activity [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2024, 288: 119840.
- [12] WANG X L, YAN F Y, XU M, *et al.* Facile synthesis of multicolor emitting sulfur quantum dots and their applications in light blocking field, anti-counterfeiting and sensing [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2024, 653: 1137-1149.
- [13] WANG H G, WANG Z G, XIONG Y, *et al.* Hydrogen peroxide assisted synthesis of highly luminescent sulfur quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(21): 7040-7044.
- [14] XIAO L, DU Q C, HUANG Y, *et al.* Rapid synthesis of sulfur nanodots by one-step hydrothermal reaction for luminescence-based applications [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, 2(10): 6622-6628.
- [15] SONG Y H, TAN J S, WANG G, *et al.* Oxygen accelerated scalable synthesis of highly fluorescent sulfur quantum dots [J]. *Chem. Sci.*, 2020, 11(3): 772-777.
- [16] BAI Z W, SHEN L H, WEI J H, *et al.* Layered sulfur nanosheets prepared by assembly of sulfur quantum dots: implications for wide optical absorption and multiwavelength photoluminescence [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(11): 10749-10756.
- [17] SHEN L H, WANG H N, LIU S N, *et al.* Assembling of sulfur quantum dots in fission of sublimed sulfur [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(25): 7878-7884.
- [18] SHEN L H, CHEN X Q, CHEN Y, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of sulfur quantum dots for photoelectrochemical catalysis for dye degradation [J]. *J. Electron. Mater.*, 2022, 51(6): 3092-3100.
- [19] KUMAR J V, TAMMINA S K, RHIM J W. One-step hydrothermal synthesis of sulfur quantum dots for detection of Hg²⁺ ions and latent fingerprints [J]. *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2024, 690: 133682.
- [20] WANG C X, WEI Z T, PAN C W, *et al.* Dual functional hydrogen peroxide boosted one step solvothermal synthesis of highly uniform sulfur quantum dots at elevated temperature and their fluorescent sensing [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2021, 344: 130326.
- [21] TAN Q, AN X X, PAN S, *et al.* Hydrogen peroxide assisted synthesis of sulfur quantum dots for the detection of chromium (VI) and ascorbic acid [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, 247: 119122.
- [22] GAO P X, ZHONG W H, LI T B, *et al.* Room temperature, ultrafast and one-step synthesis of highly fluorescent sulfur quantum dots probe and their logic gate operation [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2024, 666: 221-231.
- [23] LIU S, WANG H G, FENG A R, *et al.* Photoluminescence investigations of sulfur quantum dots synthesized by a bubbling-assisted strategy [J]. *Nanoscale Adv.*, 2021, 3(14): 4271-4275.
- [24] RONG S H, CHEN Q T, XU G H, *et al.* Novel and facile synthesis of heparin sulfur quantum dots *via* oxygen acceleration for ratiometric sensing of uric acid in human serum [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2022, 353: 131146.
- [25] 黄铮钰, 黄泽明, 周立. 高荧光效率硫量子点的简单制备及其在对硝基苯酚检测中的应用 [J]. *发光学报*, 2022, 43(6): 952-960.
- HUANG Z Y, HUANG Z M, ZHOU L. Facile synthesis of highly fluorescent sulfur quantum dots for detection of 4-nitrophenol [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 952-960. (in Chinese)

- [26] KADIAN S, CHAULAGAIN N, JOSHI N N, *et al.* Probe sonication-assisted rapid synthesis of highly fluorescent sulfur quantum dots [J]. *Nanotechnology*, 2023, 34(30): 30LT01.
- [27] KURWADKAR S, KANEL S R, NAKARMI A. Groundwater pollution: occurrence, detection, and remediation of organic and inorganic pollutants [J]. *Water Environ. Res.*, 2020, 92(10): 1659-1668.
- [28] ZHAO Y Y, PEI Y S. Risk evaluation of groundwater pollution by pesticides in China: a short review [J]. *Procedia Environ. Sci.*, 2012, 13: 1739-1747.
- [29] COOMAR P, MUKHERJEE A. Global geogenic groundwater pollution [M]. MUKHERJEE A, SCANLON B R, AURELI A, *et al.* *Global Groundwater*. Amsterdam: Elsevier, 2021: 187-213.
- [30] ABRAHAM J, DOWLING K, FLORENTINE S. Risk of post-fire metal mobilization into surface water resources: a review [J]. *Sci. Total Environ.*, 2017, 599-600: 1740-1755.
- [31] MACHI WAL D, JHA M K, SINGH V P, *et al.* Assessment and mapping of groundwater vulnerability to pollution: current status and challenges [J]. *Earth-Sci. Rev.*, 2018, 185: 901-927.
- [32] BHATT D, MALL R K. Surface water resources, climate change and simulation modeling [J]. *Aquat. Procedia*, 2015, 4: 730-738.
- [33] CHANG Y N, HE R, WEI Y L, *et al.* Polyethyleneimine-sulfur quantum dot composites for dual-channel detection of tetracycline by colorimetric and fluorescence sensing [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, 6(9): 7414-7421.
- [34] 徐衡, 杨萍, 桂乃成, 等. 基于喹啉基的噁二唑酮类荧光探针合成及对 Fe^{3+} 的识别 [J]. *发光学报*, 2022, 43(10): 1636-1644.
- XU H, YANG P, GUI N C, *et al.* Synthesis of oxadiazolidone fluorescent probes based on quinoline group and recognition of Fe^{3+} ions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(10): 1636-1644. (in Chinese)
- [35] 闫立东, 胡朝帅, 程俊霞, 等. 煤基碳量子点制备及对环境水中 Cr(VI) 的测定 [J]. *发光学报*, 2023, 44(12): 2265-2276.
- YAN L D, HU C S, CHENG J X, *et al.* Preparation of coal-based carbon quantum dots and determination of Cr(VI) in environmental water [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(12): 2265-2276. (in Chinese)
- [36] PRASHANTH L, KATTAPAGARI K K, CHITTURI R, *et al.* A review on role of essential trace elements in health and disease [J]. *J. NTR Univ. Health Sci.*, 2015, 4(2): 75-85.
- [37] JOMOVA K, MAKOVA M, ALOMAR S Y, *et al.* Essential metals in health and disease [J]. *Chem. Biol. Interact.*, 2022, 367: 110173.
- [38] ISLAM M R, AKASH S, JONY M H, *et al.* Exploring the potential function of trace elements in human health: a therapeutic perspective [J]. *Mol. Cell. Biochem.*, 2023, 478(10): 2141-2171.
- [39] MALIK L A, BASHIR A, QUREASHI A, *et al.* Detection and removal of heavy metal ions: a review [J]. *Environ. Chem. Lett.*, 2019, 17: 1495-1521.
- [40] 崔宇铭, 李军军, 李伟, 等. 合成后修饰法构筑的 Eu^{3+} @MOF 材料对金属离子的荧光检测 [J]. *发光学报*, 2024, 45(1): 169-176.
- CUI Y M, LI J J, LI W, *et al.* Eu^{3+} @MOF constructed by post synthesis modification method and its application in detection of metal ions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(1): 169-176. (in Chinese)
- [41] ARSHAD F, SK M P. Luminescent sulfur quantum dots for colorimetric discrimination of multiple metal ions [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(3): 3044-3049.
- [42] WANG S, BAO X, GAO B, *et al.* A novel sulfur quantum dot for the detection of cobalt ions and norfloxacin as a fluorescent “switch” [J]. *Dalton Trans.*, 2019, 48(23): 8288-8296.
- [43] LI L, YANG C, LI Y, *et al.* Sulfur quantum dot-based portable paper sensors for fluorometric and colorimetric dual-channel detection of cobalt [J]. *J. Mater. Sci.*, 2021, 56(7): 4782-4796.
- [44] HUANG A Q, YANG X F, XIA T, *et al.* A fluorescence probe of sulfur quantum dots for sensitive detection of copper ions in *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* [J]. *Microchem. J.*, 2022, 179: 107639.
- [45] LU C F, WANG Y, XU B Y, *et al.* A colorimetric and fluorescence dual-signal determination for iron (II) and H_2O_2 in food based on sulfur quantum dots [J]. *Food Chem.*, 2022, 366: 130613.
- [46] DENG S, LONG J W, DAI X J, *et al.* Simultaneous detection and adsorptive removal of Cr(VI) ions by fluorescent sulfur quantum dots embedded in chitosan hydrogels [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, 6(3): 1817-1827.

- [47] LV G S, DAI X J, LU G M, *et al.* Facile fabrication of portable electrospun poly(vinyl alcohol)/sulfur quantum dots film sensor for sensitive and selective detection of Fe^{3+} [J]. *Opt. Mater.*, 2023, 135: 113227.
- [48] MIRZAEI S M, SABOURI Z, OSKUEE R K, *et al.* A highly selective fluorescent biosensor based on sulfur quantum dots for iron (III) detection [J]. *Mater. Today Commun.*, 2024, 38: 108131.
- [49] FU L, WANG A W, XIE K F, *et al.* Electrochemical detection of silver ions by using sulfur quantum dots modified gold electrode [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2020, 304: 127390.
- [50] ZHANG Y Q, LIU J X, WU X H, *et al.* Ultrasensitive detection of Cr(VI) ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$) ions in water environment with a fluorescent sensor based on metal-organic frameworks combined with sulfur quantum dots [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2020, 1131: 68-79.
- [51] CHEN D J, LI S X, ZHENG F Y. Water soluble sulphur quantum dots for selective Ag^+ sensing based on the ion aggregation-induced photoluminescence enhancement [J]. *Anal. Methods*, 2016, 8(3): 632-636.
- [52] HUANG Z M, GAO Y, HUANG Z Y, *et al.* Sulfur quantum dots: a novel fluorescent probe for sensitive and selective detection of Fe^{3+} and phytic acid [J]. *Microchem. J.*, 2021, 170: 106656.
- [53] LI Z T, YANG X F, ZHOU Y, *et al.* Sulfur quantum dots as effective fluorescent nanoprobes for detecting Co^{2+} in *Salviae miltiorrhizae Radix et Rhizoma* [J]. *Microchem. J.*, 2023, 193: 109135.
- [54] XIA M K, MEI H, QIAN Q H, *et al.* Sulfur quantum dot-based “ON-OFF-ON” fluorescence platform for detection and bioimaging of Cr(VI) and ascorbic acid in complex environmental matrices and biological tissues [J]. *RSC Adv.*, 2021, 11(18): 10572-10581.
- [55] FU W, MA J X, QIAO Z R, *et al.* Ultrasound-assisted hydrothermal synthesis of highly fluorescent sulfur quantum dots for Fe^{3+} ion and ascorbic acid detection in real samples [J]. *Langmuir*, 2023, 39(46): 16349-16357.
- [56] LIU Y F, SHAO X W, GAO Z J, *et al.* Sulfur quantum dot as a fluorescent nanoprobe for Fe^{3+} ions: uncovering of detection mechanism, high sensitivity, and large detection range [J]. *J. Lumin.*, 2023, 257: 119693.
- [57] LEI J H, HUANG Z M, GAO P X, *et al.* Polyvinyl alcohol enhanced fluorescent sulfur quantum dots for highly sensitive detection of Fe^{3+} and temperature in cells [J]. *Part. Part. Syst. Character.*, 2021, 38(4): 2000332.
- [58] ZHANG H Q, LI Y F, LU H X, *et al.* A ratiometric fluorescence and colorimetric dual-mode sensing platform based on sulfur quantum dots and carbon quantum dots for selective detection of Cu^{2+} [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2022, 414(7): 2471-2480.
- [59] LI X Y, CHEN C, XU F F, *et al.* Novel dual-emission sulfur quantum dot sensing platform for quantitative monitoring of pesticide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid [J]. *Talanta*, 2023, 260: 124639.
- [60] TAMMINA S K, PRIYADARSHI R, RHIM J W. Sensing nitrophenols and luminescent ink applications of sulfur quantum dots [J]. *New J. Chem.*, 2023, 47(41): 18945-18956.
- [61] HUANG Z M, LEI J H, RUAN H, *et al.* One-pot synthesis of hydroxypropyl- β -cyclodextrin capped fluorescent sulfur quantum dots for highly sensitive and selective recognition of tartrazine [J]. *Microchem. J.*, 2021, 164: 106031.
- [62] PENG X H, WANG Y, LUO Z, *et al.* Facile synthesis of fluorescent sulfur quantum dots for selective detection of p-nitrophenol in water samples [J]. *Microchem. J.*, 2021, 170: 106735.
- [63] ZHUANG Y R, LIN B X, YU Y, *et al.* A ratiometric fluorescent probe based on sulfur quantum dots and calcium ion for sensitive and visual detection of doxycycline in food [J]. *Food Chem.*, 2021, 356: 129720.
- [64] PENG X H, WANG Y, WANG Q Y, *et al.* Selective and sensitive detection of tartrazine in beverages by sulfur quantum dots with high fluorescence quantum yield [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2022, 279: 121454.
- [65] SHENG Y L, HUANG Z N, CHEN Y L, *et al.* Facile high-quantum-yield sulfur-quantum-dot-based photoluminescent probe for nifedipine detection [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2022, 414(26): 7675-7681.
- [66] YAN F Y, ZANG Y Y, XU J X, *et al.* Facile preparation of sulfur quantum dots involving β -cyclodextrin for ratiometric fluorescence/scattered light detection of acridine orange [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2022, 150: 111765.
- [67] HAN M, WANG Y, XIANG G, *et al.* Construction of ratiometric fluorescence determination of ethylene thiourea in foods based on the nanocomposite combining with sulfur quantum dots and gold clusters [J]. *Microchem. J.*, 2023, 189: 108549.
- [68] 崔美佳, 黄秋梅, 黄文艺, 等. 水溶性 $\text{Sm}:\text{ZnO}-\text{NH}_2$ 量子点荧光探针制备及其用于选择性检测多巴胺 [J]. *发光学报*, 2023, 44(2): 374-386.

- CUI M J, HUANG Q M, HUANG W Y, *et al.* Preparation of water-soluble Sm:ZnO-NH₂ QDs fluorescent probe and its application for selective detection of dopamine [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(2): 374-386. (in Chinese)
- [69] LIU C H, LIN X F, LIAO J, *et al.* Carbon dots-based dopamine sensors: Recent advances and challenges [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2024: 109598.
- [70] 武文波, 张越诚, 李承佳, 等. 碳量子点/曙红 Y 比率型荧光探针测定 L-抗坏血酸 [J]. *发光学报*, 2020, 41(3): 331-338.
- WU W B, ZHANG Y C, LI C J, *et al.* Determination of L-ascorbic acid by carbon quantum dot/eosin Y ratiometric fluorescence probe [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(3): 331-338. (in Chinese)
- [71] TAN J S, SONG Y H, DAI X J, *et al.* One-pot synthesis of robust dendritic sulfur quantum dots for two-photon fluorescence imaging and “off-on” detection of hydroxyl radicals and ascorbic acid [J]. *Nanoscale Adv.*, 2022, 4(19): 4035-4040.
- [72] 杨学琴, 来守军, 丁媛媛, 等. 四苯乙炔类聚集诱导发光探针在生物分子检测领域的应用 [J]. *发光学报*, 2022, 43(6): 961-985.
- YANG X Q, LAI S J, DING Y Y, *et al.* Application of tetraphenylene aggregation-induced emission probes in field of biomolecular detection [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 961-985. (in Chinese)
- [73] MA F H, ZHOU Q, YANG M H, *et al.* Microwave-assisted synthesis of sulfur quantum dots for detection of alkaline phosphatase activity [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(16): 2787.
- [74] NING K K, FU Y, WU J H, *et al.* Inner filter effect-based red-shift and fluorescence dual-sensor platforms with sulfur quantum dots for detection and bioimaging of alkaline phosphatase [J]. *Anal. Methods*, 2023, 15(1): 79-86.
- [75] YAN F Y, XU M, XU J P, *et al.* Facile synthesis of high-performance sulfur quantum dots *via* an effective ethylenediamine-assisted acceleration strategy for fluorescent sensing [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2022, 370: 132393.
- [76] LIU S, WANG J W, SHI Y E, *et al.* Glutathione modulated fluorescence quenching of sulfur quantum dots by Cu₂O nanoparticles for sensitive assay [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2022, 265: 120365.
- [77] FAN S N, LI X Q, MA F H, *et al.* Sulfur quantum dot based fluorescence assay for lactate dehydrogenase activity detection [J]. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2022, 430: 113989.
- [78] HU S L, QIN D M, MENG S, *et al.* Cathodic electrochemiluminescence based on resonance energy transfer between sulfur quantum dots and dopamine quinone for the detection of dopamine [J]. *Microchem. J.*, 2022, 181: 107776.
- [79] CHEN M Y, ZHANG J D, CHANG J Y, *et al.* Ultrasensitive detection of butyrylcholinesterase activity based on self-polymerization modulated fluorescence of sulfur quantum dots [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2022, 269: 120756.
- [80] DUAN Y X, TAN J S, HUANG Z M, *et al.* Facile synthesis of carboxymethyl cellulose sulfur quantum dots for live cell imaging and sensitive detection of Cr(VI) and ascorbic acid [J]. *Carbohydr. Polym.*, 2020, 249: 116882.
- [81] LIU J X, NING K K, FU Y, *et al.* Sulfur quantum dots as a fluorescent sensor for N-acetyl-beta-D-glucosaminidase detection [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2023, 294: 122553.



廖静(1999-),女,江西赣州人,硕士研究生,2022年于赣南医科大学获得学士学位,主要从事功能材料的制备及其在光学传感器和医学影像中的应用研究。

E-mail: liaojing99@foxmail.com



黄启同(1987-),男,福建莆田人,博士,教授,2018年于汕头大学获得博士学位,主要从事功能材料的制备及其在生物医用传感器和疾病治疗中的应用研究。

E-mail: hqt@gmu.edu.cn



张汉强(1989-),男,福建漳州人,博士,讲师,2023年于中山大学获得博士学位,主要从事功能材料的制备及其在生物传感器中的应用研究。

E-mail: hanqiangzhang@126.com



林小凤(1988-),女,福建漳州人,博士,讲师,2020年于汕头大学获得博士学位,主要从事功能材料的制备及其在生物传感器中的应用研究。

E-mail: Linxf@gmu.edu.cn