刘娟娟, 陈永雷, 陈兴国. 新型荧光碳点的制备及其在微量金属离子测定中的应用[J]. 岩矿测试,2020,39(2):174 – 187.
LIU Juan – juan, CHEN Yong – lei, CHEN Xing – guo. A Review of the Preparation of Novel Fluorescent Carbon Dot and Its Application for the Determination of Trace Metal Ions[J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(2):174 – 187.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.201907100099】

新型荧光碳点的制备及其在微量金属离子测定中的应用

刘娟娟[1,2], 陈永雷[1], 陈兴国[1*]
(1. 兰州大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730000;
2. 兰州大学第二医院, 甘肃 兰州 730030)

摘要: 碳点(CD)具有粒径小、抗光漂白性好、荧光稳定性高、发射光谱可调、表面易功能化、毒性低及生物相容性好等优点,已在催化、生物成像、药物传递、荧光检测、光电子器件等方面得到了广泛的应用。近年来,利用不同原料制备高性能荧光 CD 的合成方法备受关注。此外,通过 CD 直接与目标分析物相互作用,特异性配体修饰后的 CD 与目标分析物相互作用、CD 与其他物质形成复合物后与目标分析物相互作用构建荧光探针,并将其用于微量金属离子的检测得到了迅速发展和广泛应用。本文阐述了 CD 的光学性质和合成原料,对其常用的自上而下法和自下而上法两类合成方法的过程及特点进行了总结。在此基础上,详细评述了基于 CD 与目标分析物的三种相互作用方式所构建的荧光探针在测定 Fe^{3+}、Zn^{2+}、Cu^{2+} 等具有生化作用的离子和 Hg^{2+}、As^{3+}、Pb^{2+}、Cr^{6+}、Cd^{2+} 等重金属离子的应用进展。本文指出,深入研究检测机理,发展新型检测模式,针对特定金属离子和样品组成设计构建荧光探针,建立可用于复杂样品的分析方法是开展构建新型 CD 荧光探针所面临的挑战和发展方向。

关键词: 碳点; 荧光探针; 光学性质; 合成原料; 金属离子

要点:

(1) 总结了 CD 的合成原料、方法及其与目标分析物之间的相互作用方式。

(2) 综述了基于 CD 构建的荧光探针在测定金属离子中的应用。

(3) 指出构建新型 CD 荧光探针面临的挑战及发展方向。

中图分类号: O657.39; O614 **文献标识码:** A

荧光分析是一种有效的分析方法,由于其具有灵敏度高、背景噪音低、操作简单等优点,在化学传感、生物成像等领域具有广泛应用[1-4]。近几十年来对荧光探针的研究主要集中在 CdSe、CdTe 等半导体量子点[5]及传统有机荧光染料[6]的制备及功能化,但是由于制备 CdSe、CdTe 需引入 $CdCl_2$ 等高毒性的化学物质且耗时较长等问题,传统有机荧光染料的生物毒性较强且其抗光漂白性需进一步改善等问题,限制了半导体量子点和有机荧光染料在荧光分析方法中的广泛应用[7]。因此,寻找理想的、有望替代半导体量子点和有机荧光染料的无毒或低毒的新型荧光纳米材料并将其应用于构建新型荧光探针,已逐渐成为化学、工程和生物医学等各个领域的研究热点。

碳是一种以多种形式广泛存在于大气和地壳中的常见元素之一,它不仅对所有生命系统都是不可或缺的,而且在纳米材料的发展进程中起着至关重要的作用[8-9]。近年来,碳纳米材料作为新型的荧光纳米材料之一,日益成为人们关注的对象。碳纳米材料拥有众多的家族成员,如富勒烯、碳纳米管、

收稿日期: 2019 – 07 – 10; **修回日期:** 2019 – 09 – 09; **接受日期:** 2019 – 10 – 21
基金项目: 国家自然科学基金项目(21675068)
作者简介: 刘娟娟,博士,从事新型碳点荧光探针的合成及应用研究。E – mail: jjliu14@lzu.edu.cn。
通信作者: 陈兴国,教授,博士生导师,从事纳米材料在分析化学中的应用研究。E – mail: chenxg@lzu.edu.cn。

石墨烯、碳点、纳米金刚石、碳纳米洋葱及碳纳米角等[10-11]。其中,富勒烯是 1985 年由 Kroto 等[12]发现并报道的。碳纳米管和石墨烯这两种同素异形体分别是在 1991 年和 2004 年被发现并报道的,当时在科学研究领域引起了极大的轰动[13-14]。在碳纳米材料庞大的家族里,碳点(CD)由于具有粒径小、抗光漂白性好、荧光稳定性高、发射光谱可调、表面易功能化、毒性低、生物相容性好、制备过程简单等优点,在催化、生物成像、药物传递、荧光传感、光电子器件等方面拥有广阔的应用前景而备受关注[15-19]。应指出的是,在荧光传感领域碳点可直接或间接地构建新型的荧光探针并用于测定一些重要的金属离子、非金属离子、小分子及大分子物质等。本文在对 CD 的性质、合成原料及合成方法简要介绍的基础上,详细评述了基于 CD 荧光探针的设计、构建机理及其在检测微量金属离子中的应用,指出了 CD 作为新型荧光传感纳米材料所面临的挑战和发展方向。

1　碳点的性质、合成原料及合成方法

2004 年,Xu 等[20]在纯化单壁碳纳米管时发现并报道了 CD。2006 年,Sun 等[21]提出了 CD 的概念。CD 是具有无定型到纳米晶结构的准球形、尺寸不大于 10nm 的纳米颗粒,一般由 sp^2/sp^3 碳、含氧/氮的官能团和一些后修饰的特定官能团组成[3]。研究表明,CD 具有包括紫外可见吸收[22-23]、荧光[8]、上转换荧光[24]和电化学发光[25-26]等在内的诸多优异的光学性质。迄今为止,众多课题组对 CD 合成和应用作了许多深入的研究,旨在更好地探究其复杂的光物理和光化学行为的起源,以开发更好的合成方法并进一步拓展其应用范围。

1.1　合成 CD 的原料

合成 CD 的原料非常丰富,包括一些较大的碳骨架材料、小分子化学物质、食品、日用品、生活废弃物及植物器官等。

1.1.1　碳骨架材料

Scrivens 等在应用电泳方法纯化单壁碳纳米管的过程中发现并报道了 CD[20]。Liu 等[27]以蜡烛烟灰为原料,通过酸氧化处理的方法制备了尺寸小于 2nm 的水溶性多色荧光 CD,并采用聚丙烯酰氨凝胶电泳对其进行纯化,得到了具有不同荧光发射的 CD,它们的量子产率分别为 0.8%、1.9%、0.8%。

Qiao 等[28]以活性炭为碳源,通过化学氧化方法制备了尺寸约为 4.5nm 的水溶性多色荧光 CD。该 CD 在 pH 1 ~ 13 范围内均具有良好的生物相容性和较高的荧光量子产率(12.6%)。

1.1.2　小分子化学物质

CD 的合成原料除了较大的碳骨架材料之外,一些小分子物质如柠檬酸经常被用作碳源来合成具有高荧光量子产率的 CD,但是这些 CD 一般呈现出蓝色荧光。Zhu 等[29]以柠檬酸为碳源通过水热法制备了荧光量子产率高达 80% 的蓝色荧光 CD,其不仅能够检测生物体系中的 Fe^{3+},还可用作印刷油墨。Krysmann 等[30]通过热解柠檬酸和乙醇胺制备了荧光量子产率为 50% 的蓝色荧光 CD,并对其可能的发光机理进行了探究。Dong 等[31]用柠檬酸和半胱氨酸通过水热法制备了荧光量子产率高达 73% 的 CD,该 CD 呈现出蓝色荧光且具有不依赖激发的发射行为。

1.1.3　食品、日用品及生活废弃物

合成 CD 的原料丰富多彩。目前,许多课题组已经报道了采用常见的食品(草莓、蜂蜜、牛奶、生姜),日用品(蚕丝)及生活中的废弃物(纸灰、废煎炸油)制备出荧光 CD 的工作[32-38]。Wang 等[34]报道了使用牛奶制备 CD 的绿色合成方法。该制备过程环保、简单、高效。所制备的蓝色荧光碳点,尺寸约为 3nm、荧光量子产率为 12%,可作为荧光探针对人脑胶质瘤癌细胞进行高分辨成像。Hu 等[38]发展了一种利用废煎炸油和浓硫酸制备蓝色荧光 CD 的方法,所得到的 CD 尺寸均匀并显示出部分无序的石墨结构且对 pH 变化非常敏感,可用于测定 pH 值。

1.1.4　植物器官

Zhu 等[39]发现热解不同的植物叶片可得到发出明亮蓝色荧光的 CD,其可用于化学传感、图案印刷及防伪技术等。该制备方法无需表面钝化处理或使用有毒及昂贵的溶剂和原料,为大规模生产 CD 提供了新的契机。

1.1.5　含苯环结构的化合物

采用上述几类原料合成的 CD 多具有蓝色荧光。由于生物样品的自荧光干扰较大,从而限制了其在生物样品分析和生物成像研究中的应用。相比之下,发射红光的 CD 可以有效解决生物样品的自荧光干扰问题。增加共轭程度可能会使得 CD 的荧光发射波长红移,因此选择含有苯环结构的碳源可能会有效改善 CD 的荧光性质。Jiang 等[40]以邻、间、对苯二胺为碳源,分别得到了具有上述转换荧光性质的蓝色、绿色及红色荧光 CD,其细胞毒性低,具

有优异的多色细胞成像能力。Liu 等[41]用 2,5 – 二氨基苯磺酸和 4 – 氨基苯硼酸盐酸盐合成了荧光量子产率为 5.44% 的红色荧光 CD,其可用于比色和荧光双模式检测 Fe^{3+}。

Ma 等[42]以间氨基苯酚和草酸为原料制备了蓝/绿光双发射的 CD。当激发波长为 380nm 时,所制备的 CD 在 430nm 和 510nm 处具有双荧光发射峰。首先,对氨基苯酚和草酸小分子脱水形成了聚合物簇。随着反应温度的进一步升高,聚合物簇逐渐被碳化最终生成了小颗粒状蓝/绿光双发射的 CD。该 CD 无需修饰可直接作为比率荧光探针检测纺织品、钢铁样品和工业废水中的六价铬离子。

Liu 等[43]以 2,5 – 二氨基甲苯硫酸盐为碳源一锅法制备了红/绿光双发射的 CD(RGDE CD)。当激发波长为 370nm 时,RGDE CD 在 525nm 和 603nm 处具有两个荧光发射峰(图 1)。基于 RGDE CD 无需任何修饰即可作为 $ONOO^-$ 荧光探针的性质,建立了成本低廉、响应速度快、灵敏度高、选择性好的测定 $ONOO^-$ 的比率荧光新方法。通过分别计算 RGDE CD 和 $ONOO^-$ 对应的 HOMO、LUMO 能级,深入研究了 $ONOO^-$ 导致 RGDE CD 荧光淬灭的机理。该比率荧光探针已成功用于细胞内痕量 $ONOO^-$ 的测定。

此外,Liu 等[44]还以 2,3 – 二氨基苯甲酸盐酸盐为碳源一锅法合成了红/黄光双发射的碳点(RYDE CD)和红/橙光双发射的碳点(RODE CD)(图 2)。当激发波长分别为 520nm 和 535nm 时,RYDE CD 和 RODE CD 分别在 566nm/621nm 和 595nm/644nm 处具有荧光发射峰。所制备的 RYDE CD 和 RODE CD 具有优异的抗光漂白性和良好的耐盐性。基于 RYDE CD 无需修饰可直接作为亚硝酸盐荧光探针的性质,建立了高灵敏性和高选择性测定熏肉、香肠、咸菜和牛奶等样品中痕量亚硝酸盐的比率荧光新方法并深入研究了相应的检测机理;基于温度对 RYDE CD 荧光强度的影响,建立了检测温度的比率荧光新方法。此外,RYDE CD 细胞毒性低且生物相容性好,可成功用于细胞成像。

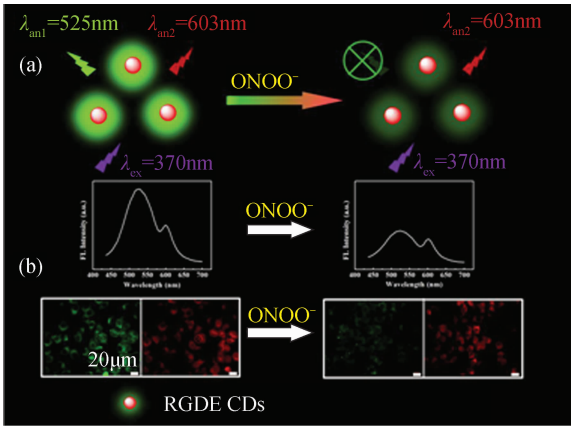


图 1　(a) RGDE CD 的制备及 (b) 用于检测细胞中 $ONOO^-$ 的示意图

Fig. 1　Schematic illustration of the (a) preparation of the RGDE CD probe and (b) its application for the detection of $ONOO^-$ in living cells

1.2　CD 的合成方法

在过去几十年中,人们不断地尝试发展了许多合成 CD 的方法。根据合成原料(1.1 节)可将 CD 的合成方法分为自上而下法和自下而上法两大类[45]。

自上而下法是指将较大的碳骨架材料如碳纳米管[20]、活性炭[28]、炭黑[27]、纳米金刚石[46]等通过化学或物理的方法不断进行剥离制备 CD 的过程。常

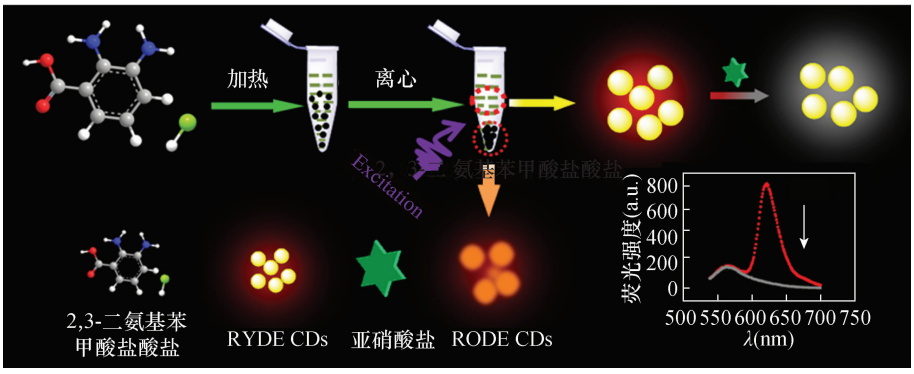


图 2　RYDE CD 和 RODE CD 的制备及 RYDE CD 作为比率荧光探针用于测定亚硝酸盐的示意图

Fig. 2　Schematic illustration of the preparation of RYDE CD and RODE CD, and application of the RYDE CD as a ratiometric fluorescent probe for the detection of nitrite

见的自上而下法主要包括电弧放电法[47]、激光烧蚀法[21]和电化学法[48]等。自上而下法制备的 CD 的荧光量子产率比较低,通常需要将其表面进行化学处理以提高荧光量子产率。此外,由于剥离的过程是非选择性的,不能有效地控制 CD 的形态和粒径分布。

为了克服自上而下法合成 CD 的荧光量子产率较低等问题,人们发展了在适当条件下依赖于有机小分子碳源碳化或者逐步熔融的方式制备 CD 的化学方法,即自下而上法。自下而上法可以较好地控制 CD 的尺寸、形貌及物理化学性质。目前,自下而上法主要包括水热法[29]、模板辅助法[49]、微波法[50]和超声辅助法[51]等。这些方法所合成的 CD 在荧光探针构建、目标分析物检测、生物成像等方面均有广泛的应用[52-54]。

2　基于 CD 荧光探针的设计构建及其在检测金属离子中的应用

2.1　基于 CD 荧光探针的设计构建及其对金属离子的检测机理

由于 CD 具有优异的光学性质以及较低的细胞毒性和良好的生物相容性[55],常被用于直接或间接地设计构建新型的荧光探针来检测金属离子等目标分析物[56-57]。实际样品中通常存在多种金属离子。因此,CD 荧光探针对金属离子的特异性识别对探针的设计及测定结果的准确性至关重要。通常,根据 CD 表面官能团和金属离子的特点及它们之间的特异性作用来提高检测的选择性。迄今为止,设计构建对金属离子具有特异性识别能力的 CD 荧光探针主要基于以下三种策略[3]:①基于 CD 表面的官能团直接特异性识别金属离子;②通过特异性配体对 CD 进行修饰以提高其对金属离子的特异性识别能力;③将 CD 与其他物质如淬灭剂结合形成复合物以提高其对金属离子的特异性识别能力。目前,CD 荧光探针对金属离子的检测主要有“Turn - off”[58]和“Turn - on”[59]两种模式。这两种模式所涉及的检测机理主要包括电子转移[60]、内过滤效应[61]、荧光共振能量转移[59,62]等。

2.1.1　基于 CD 与目标分析物的直接相互作用

CD 与目标分析物直接相互作用会引起 CD 的荧光信号发生变化。基于这种信号的变化,CD 可直接作为荧光探针用于测定目标分析物的含量。CD 表面的官能团可以特异性地与金属离子发生配位作用,使得其荧光发生显著的淬灭,因此常被用于直接测定一些金属离子的含量。例如,由于氢氧化铁的 $K_{sp}=4.0\times10^{-38}$,导致 Fe^{3+} 和酚羟基之间会发生强烈的特异性配位作用,因此表面富含酚羟基的 CD 可以实现对 Fe^{3+} 的选择性检测[3]。Zhu 等[29]合成了荧光量子产率高达 80% 的 CD,其表面的酚羟基与 Fe^{3+} 之间有很强的亲和力。当加入 Fe^{3+} 后,CD 激发态的电子会部分跃迁到 Fe^{3+} 的 d 轨道,发生非辐射电子跃迁,导致 CD 的荧光淬灭。基于此,该 CD 可直接作为荧光探针选择性检测 Fe^{3+}。此外,CD 表面富含的大量氨基和 Cu^{2+} 之间会发生强烈的配位作用,形成的铜胺络合物紫外吸收光谱可以与部分 CD 的荧光激发或发射光谱重叠,发生内过滤效应导致 CD 的荧光淬灭。Dong 等[61]制备了能与 Cu^{2+} 发生络合作用的表面富含氨基的 CD,形成的铜胺络合物和 CD 之间的内过滤效应使得 CD 荧光淬灭,从而实现了 CD 直接作为荧光探针对 Cu^{2+} 进行选择性检测。

2.1.2　基于特异性配体修饰后的 CD 与目标分析物相互作用

将 CD 进行后修饰再与分析物相互作用也是一种策略。一般需要将已知的特异性配体修饰到 CD 表面以构建具有高灵敏度和高选择性的荧光探针。例如,将硼酸基团修饰到 CD 表面后,硼酸基团和葡萄糖的顺式二醇结构会形成稳定的络合物[63]。基于此,构建了很多用于高选择性检测葡萄糖的荧光探针。此外,胸腺嘧啶(T)化学结构简单,已被证明是能够以 T - Hg^{2+} - T 复合物形式识别 Hg^{2+} 的最具特异性的配体之一,该过程不存在任何其他重金属离子的干扰[64]。因此,可以通过将 CD 和某些生物识别组件(如胸腺嘧啶等)结合提高 CD 检测 Hg^{2+} 的选择性。Xu 等[64]基于 Hg^{2+} 可作为有效联接邻近胸腺嘧啶的桥梁,利用 CD 表面上共价修饰胸腺嘧啶和 Hg^{2+} 的桥梁作用促使 CD 团聚,导致 CD 荧光发生淬灭,设计并构建了用于特异性检测 Hg^{2+} 的荧光探针。

2.1.3　基于 CD 与其他物质形成复合物后与目标分析物相互作用

CD 也可以与其他物质如淬灭剂[65]等结合形成复合物使得其荧光发生淬灭,加入目标检测物之后,淬灭剂和目标检测物之间发生相互作用导致 CD 的荧光得以恢复。例如,Li 等[59]将 CD 和钴氢氧化物纳米片结合,使得其荧光通过荧光共振能量转移发生淬灭。然后加入还原性的抗坏血酸,由于抗坏血酸和钴氢氧化物纳米片发生了氧化还原反应,从而

破坏了钴氢氧化物纳米片的片层结构,使得 CD 的荧光恢复。基于这种荧光响应信号,实现了对抗坏血酸及与抗坏血酸有关的酶的检测。此外,将 CD 和其他荧光物质结合还可以构建比率荧光探针。如 Liang 等[62]基于 CD 和金纳米簇(AuNCs)间的荧光共振能量转移成功构建了比率荧光探针(图 3)。加入的 S^{2-} 会竞争性地结合在 AuNCs 表面形成 Au_2S,抑制荧光共振能量转移的发生,使得 CD 的荧光增强而 AuNCs 的荧光减弱。基于 CD 和 AuNCs 荧光强度比值的变化,实现了对环境样品中 S^{2-} 的准确测定。

2.2　CD 荧光探针在检测金属离子中的应用

由于 CD 具有独特的结构和优异的光学性能,已在生物成像、荧光传感、药物运载、催化剂制备、能源开发等领域应用前景广阔[66-69]。

近年来,全球经济和工业化的快速增长引起了越来越多的环境问题。重金属离子是一种易在生态系统中富集的难降解污染物[70]。根据美国环境保护署(EPA)的统计,砷离子(As^{3+})、汞离子(Hg^{2+})、铅离子(Pb^{2+})、铜离子(Cu^{2+})、镉离子(Cd^{2+})、镍离子(Ni^{2+})和铬离子(Cr^{6+})属于最具毒性的重金属离子。人体内摄入低浓度的这些金属离子时,可导致极其严重的健康问题[71]。例如铁离子(Fe^{3+})、锌离子(Zn^{2+})和铜离子(Cu^{2+})等会参与人体新陈代谢过程,对人类健康至关重要。但是,当这些金属离子的浓度较高时,它们会破坏人体免疫系统,诱发一系列严重的疾病[72-73]。因此,快速、灵敏、准确地测定微量金属离子在环境保护、食品科学和农业化学以及材料学等领域具有重要意义。传统的检测痕量金属离子的方法[74-78]有原子吸收光谱法(AAS)、毛细管电泳法(CE)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、离子色谱-紫外可见光谱法(IC-UV-Vis)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、微探针法(MP)和 X 射线荧光光谱法(XRF)。这些方法虽然具有高灵敏度和选择性,但仪器成本高、样品制备复杂以及需要专业人员和预富集程序等操作。荧光分析是一种有效的分析方法,由于其具有灵敏度高、背景噪音低、操作简单等优点而备受人们的关注。下面对 CD 在荧光传感领域中检测金属离子的应用进展进行评述。

2.2.1　CD 荧光探针检测生物金属离子

(1)铁离子(Fe^{3+})

铁是人体和动物体许多生理过程所必需的第一微量元素。Fe^{3+} 可以和人体内多种调节蛋白质结合,在新陈代谢过程中扮演非常重要的角色。人体内 Fe^{3+} 含量异常均可干扰细胞内环境平衡,诱发各种生理疾病[79-80]。因此,对 Fe^{3+} 的高灵敏检测具有重要意义。目前,基于金属纳米簇[81]、有机染料[82]、半导体量子点[83]、金属有机框架材料[84]等已经发展了诸多荧光探针,这些探针用于检测 Fe^{3+} 通常具有较好的灵敏度和选择性。然而,制备这些荧光探针通常需要多步骤合成及纯化步骤,比较耗时。CD 已被证明其合成原料低廉、制备过程简单、细胞毒性低、生物相容性好,是一种理想的可用于构建荧光探针的新型荧光纳米材料。

Zhang 等[60]以柠檬酸为碳源、聚乙烯二胺为氮源,通过固相合成法制备了氮掺杂 CD(N-CD)。结果表明,N 原子的掺杂使得 CD 的荧光量子产率

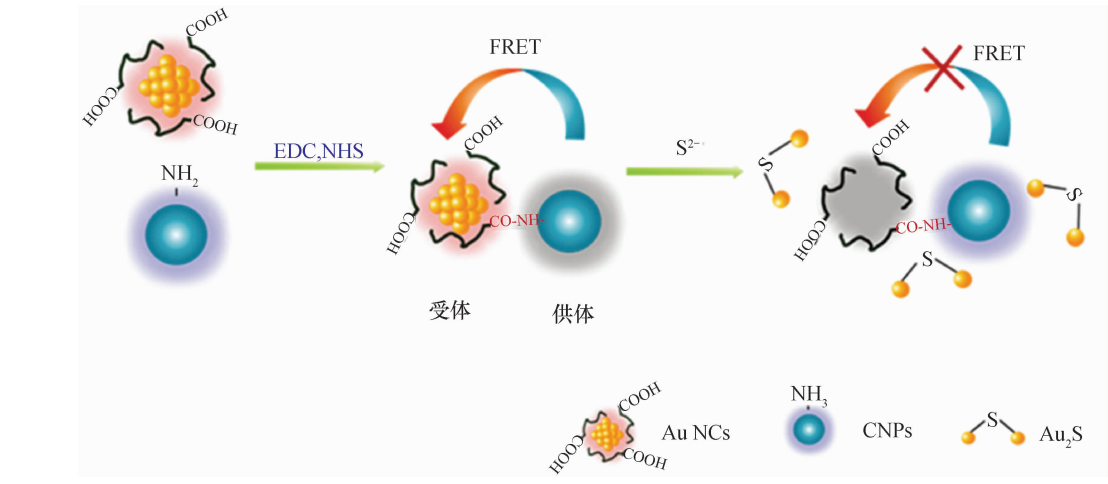


图 3　CD-AuNCs 比率荧光探针的构建及其用于检测 S^{2-} 的示意图

Fig. 3　Schematic llustration of the fabrication of CD-AuNCs ratiometric probe and its application for the detection of S^{2-}

从 9% 提高到 31%,荧光量子产率的显著提高应该源于 N 原子对 CD 化学结构和电子特性的调控。基于 N – CD 表面的含氧官能团与 Fe^{3+} 之间的配位作用使其荧光淬灭的现象,实现了对生物样品中 Fe^{3+} 的测定(图 4)。

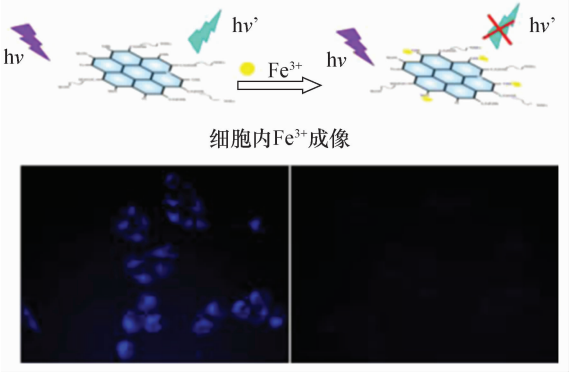


图 4　N – CD 用于检测 Fe^{3+} 的示意图

Fig. 4　Schematic illustration of the detection of Fe^{3+} using N – CD

Feng 等[85]以胰蛋白酶和多巴胺为前驱体,通过一步法在低温条件下制备了荧光 CD。该步骤避免了任何加热操作和使用有机试剂,提供了一种“绿色”、有效的合成策略。制备的 CD 具有良好的水溶性、耐盐性和光稳定性。基于内滤效应和静态淬灭的协同作用,实现了尿液和血清样品中 Fe^{3+} 的测定。

(2)锌离子(Zn^{2+})

锌是人体中最常见的第二微量过渡金属元素,在促进酶调节、基因表达和神经相关信号传递等过程中发挥重要作用。人体内 Zn^{2+} 含量异常会诱发阿尔茨海默症等疾病[86]。因此,对 Zn^{2+} 的高灵敏检测对于探究某些疾病的生理过程和病因具有重要意义。目前已报道的测定 Zn^{2+} 的方法有荧光分析法[87]、毛细管电泳法[88]和紫外可见吸收光谱法[89]等。尤其是荧光分析法具有灵敏度高、背景噪音低、操作简单等优点。因此,发展基于低毒性 CD 荧光探针的荧光分析新方法用于灵敏性、选择性检测细胞内 Zn^{2+} 非常重要。

Zhang 等[90]合成了喹啉衍生物修饰的 CD,基于喹啉衍生物对 Zn^{2+} 的特异性识别作用使得 CD 荧光增强的现象,建立了高灵敏、高选择性检测 Zn^{2+} 的荧光方法,检测限为 6.4nmol/L(图 5)。该方法还可以实现细胞内 Zn^{2+} 的实时成像。

(3)铜离子(Cu^{2+})

铜是人们日常生活中必不可少的过渡金属元素,常存在于海水、河水、湖水、饮用水和自来水中。Cu^{2+} 的存在对生物系统的正常免疫代谢过程起着至关重要的作用。然而,浓度较高的 Cu^{2+} 长期与人体接触,会产生较大的毒性,引起许多神经退化性疾病,如威尔逊氏病、朊病毒病和阿尔茨海默症等[91-92]。因此,对 Cu^{2+} 的高灵敏检测也十分重要。迄今为止,作为测定 Cu^{2+} 的探针主要包括半导体量子点、有机染料和小分子荧光探针[93-95]。但是,这些荧光探针存在制备过程中需使用高毒性的化学物质,或合成过程复杂、抗光漂白能力较差等问题。

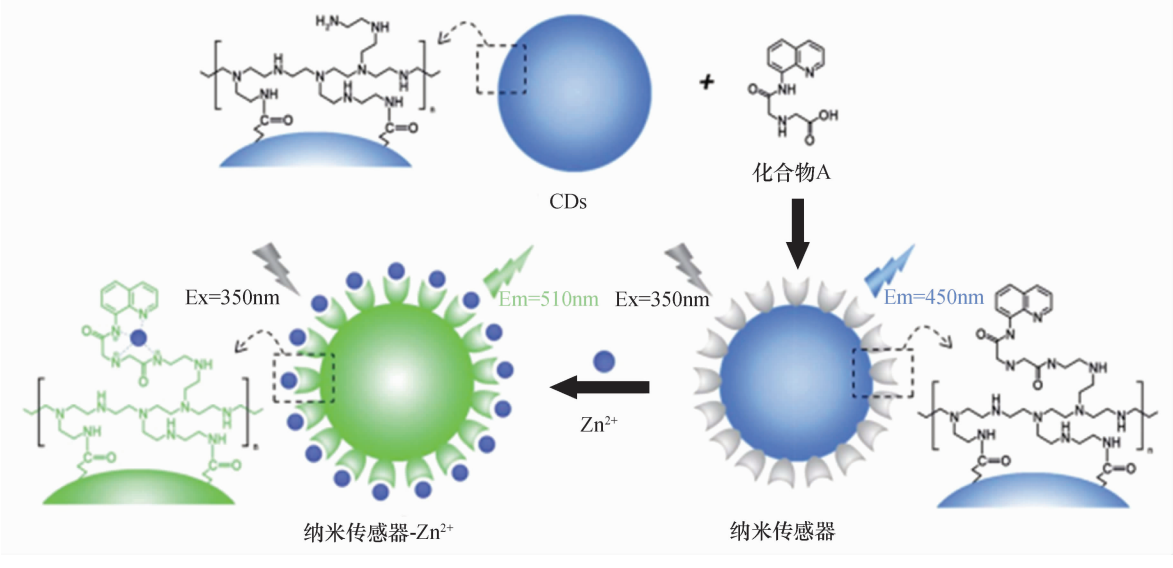


图 5　基于 CD 的荧光探针的合成及其用于检测 Zn^{2+} 的示意图

Fig. 5　Schematic illustration of the synthesis of the CD – based fluorescent probe and its application for the detection of Zn^{2+}

CD 作为一种新型的荧光纳米材料,以其构建的荧光探针可有效避免上述问题。

Gedda 等[96] 以对虾壳为原料,发展了一种简便、经济、有效地合成绿色荧光 CD 的方法。所制备的 CD 分散性高、稳定性好、水溶性好,量子产率为 9%。基于 Cu^{2+} 和 CD 之间内过滤效应和胺铜的形成使得 CD 荧光淬灭的现象,建立了高灵敏、高选择性检测 Cu^{2+} 的荧光新方法,检测限为 5nmol/L。该方法可用于饮用水、河水、海水等多种样品中 Cu^{2+} 的快速测定。

2.2.2 CD 荧光探针检测其他重金属离子

通常,检测重金属离子的传统方法如电感耦合等离子体质谱、原子吸收/发射光谱法等通常需要昂贵的仪器设备及复杂的操作程序[97-101],从而限制了这些方法对 Hg^{2+}、As^{3+}、Pb^{2+}、Cr^{6+}、Cd^{2+} 等重金属离子的实时检测,而基于 CD 荧光探针建立的荧光分析方法具有快速、简便、灵敏度高、选择性好等诸多优点,对于建立选择性好、灵敏度高的检测以上微量重金属离子的方法具有实际意义。

(1)汞离子(Hg^{2+})

Hg^{2+} 是一种最危险的、广泛存在的污染物之一,已引发了严重的环境和健康问题[102-103]。研究表明 Hg^{2+} 很容易通过皮肤、呼吸道和消化道组织导致 DNA 损伤、细胞分裂障碍和中枢神经系统的永久性损害[104]。因此,发展选择性好、灵敏度高的检测微量 Hg^{2+} 的方法十分重要。

Liu 等[105] 以柠檬酸和 $(NH_4)_3PO_4$ 分别作为碳源和氮源,通过固相合成法简单、快速地制备了荧光量子产率高达 36% 的氮掺杂 CD(N-CD)。基于 N-CD表面的类吡咯 N、N-H 和 Hg^{2+} 之间的协同配位作用导致其荧光淬灭的现象,建立了一种简单、快速地测定食品和化妆品等样品中 Hg^{2+} 含量的荧光新方法。该 N-CD 具有低细胞毒性和良好的生物相容性,可成功用于细胞成像。基于 N-CD 的良好水溶性,还可作为荧光墨水使用。

Lu 等[106] 以柚子皮为原料,通过水热法制备了水溶性的 CD,荧光量子产率为 6.9%。该 CD 可直接作为荧光探针对 Hg^{2+} 进行选择性检测,检测限低至 0.23nmol/L。Hg^{2+} 对 CD 的荧光淬灭可能是通过有效的电子或能量转移过程促进了无辐射的电子/空穴复合湮灭。

(2)砷离子(As^{3+})

饮用水中的砷污染在发展中国家是一个非常严重的问题[107]。在砷元素的各种形式中,As^{3+} 被认为是最有害的污染物。根据世界卫生组织的标准,饮用水中 As^{3+} 的最大允许量为 10μg/L(133 nmol/L)。如果人体中 As^{3+} 的持续摄入量超过 10μg/L,会诱发皮肤损伤、免疫及代谢系统紊乱、高危肺癌和膀胱癌等,严重威胁人类健康[99]。

Gupta 等[99] 以柠檬酸和硫代硫酸钠为原料,采用微波辅助热解法合成了硫掺杂的多色荧光 CD。所制备的 CD 经 GSH 修饰后与 As^{3+} 之间发生相互作用形成复合物导致其荧光发生淬灭。基于上述现象建立了高灵敏性、高选择性检测 As^{3+} 的荧光及可视化新方法,检测限为 32pmol/L。此外,应用该方法成功实现了河水和自来水中 As^{3+} 的准确测定。

(3)铅离子(Pb^{2+})

Pb^{2+} 被广泛应用于颜料、水管、蓄电池、防腐涂料、合金中,并以不同的方式释放于环境中。据报道,当血液中 Pb^{2+} 浓度高于 5μmol/L 时,可导致贫血、生殖功能障碍、神经系统功能障碍、发育障碍等疾病。此外,Pb^{2+} 浓度过高甚至会导致死亡[97,108]。

Liu 等[97] 以柠檬酸钠和聚丙烯酰胺为原料,通过水热法合成了蓝色荧光 CD。Pb^{2+} 和 CD 形成 CD-Pb^{2+} 复合物使得 CD 的荧光淬灭,再加入能与 Pb^{2+} 络合的 PPi 可使 CD 荧光得以恢复。基于此现象建立了检测 Pb^{2+} 和 PPi 的荧光新方法,检测限分别为 4.6nmol/L、54nmol/L。

(4)铬离子(Cr^{6+})

Cr^{6+} 在电镀、皮革鞣制、染料等工业生产中有着广泛的应用。但是,Cr^{6+} 具有致突变性和致癌性,严重威胁人类的身体健康[109]。

Ma 等[42] 以间氨基苯酚和草酸为原料制备了蓝/绿光双发射的 CD。当激发波长为 380nm 时,所制备的 CD 在 430nm 和 510nm 处具有两个荧光发射峰。该 CD 无需修饰可直接作为比率荧光探针对纺织品、钢铁样品和工业废水中的 Cr^{6+} 含量进行测定。

Mutuyimana 等[110] 以 4-氨基乙酰苯胺盐酸盐和 4-乙酰氨基苯甲醛为原料,通过一步法合成了黄色荧光 CD。所制备的 CD 具有良好的水溶性、耐盐性和荧光稳定性。基于 Cr^{6+} 和 CD 之间发生静态淬灭作用使得 CD 荧光被淬灭的现象,建立了测定 Cr^{6+} 的荧光新方法,检测限为 0.13μmol/L。该方法灵敏度高、选择性好,已成功应用于鱼肉和小虾米中 Cr^{6+} 的测定,回收率结果良好。

(5)镉离子(Cd^{2+})

镉元素广泛存在于塑料、化肥、农药和化石燃料中。土壤、水和食物中的 Cd^{2+} 污染通过食物链对人

类身体健康构成了潜在的致命威胁[111-112],可导致骨质疏松症、肾功能障碍、癌症、阿尔茨海默病、帕金森病和肌萎缩侧索硬化症等神经退行性疾病。

Niu 等[101]将 CD 和金纳米团簇(AuNCs)相结合构建了 CD - AuNCs 比率荧光探针。基于 AuNCs 表面官能团和 Cd^{2+} 之间的静电吸附和配位作用导致其荧光淬灭的现象,建立了测定 Cd^{2+} 的比率荧光新方法,检测限为 32.5nmol/L。

3　发展问题与展望

全球经济和工业化的快速发展加剧了重金属污染物向自然环境中的排放,对人类和生态系统构成了严重威胁,高毒性且易在生态系统中富集的难降解金属污染物对自然环境和人体健康造成的影响更为严重。为了改善人类的生存质量,急需发展高灵敏度、高选择性、环境友好的测定方法。由于 CD 具有荧光稳定性高、表面易功能化、毒性低等优点,已成为发展高灵敏度、高选择性的测定微量金属离子的一种优异的新型荧光探针并得到了较为广泛的应用。

本文认为,为了使 CD 荧光探针能更好地满足检测微量金属离子的要求,今后应重点围绕以下四个方面开展研究工作:①深入研究相应的检测机理,为新型荧光探针的设计构建提供坚实的理论指导;②发展新的检测模式以拓宽 CD 荧光探针的应用范围;③针对待测的微量金属离子的性质和样品基质,设计合成新型 CD 荧光探针;④建立可用于复杂基质样品的荧光新方法,为复杂样品特别是生物样品中微量金属离子的测定提供强有力的技术支持。

4　参考文献

[1] Xu X, He L, Long Y W, et al. S - doped carbon dots capped ZnCdTe quantum dots for ratiometric fluorescence sensing of guanine [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 279: 44 - 52.

[2] 李庆霞,刘亚轩,陈卫明,等. 荧光光谱法分析油气化探样品中的芳烃[J]. 岩矿测试, 2014, 33(4): 561 - 569.
Li Q X, Liu Y X, Chen W M, et al. Analysis of aromatic hydrocarbons in oil and gas geochemical exploration samples by fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(4): 561 - 569.

[3] Sun X C, Lei Y. Fluorescent carbon dots and their sensing applications [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2017, 89: 163 - 180.

[4] 许金钩. 荧光分析法近年来的某些进展[J]. 岩矿测试, 1992, 11(1): 53 - 57.
Xu J G. Some recent advances in fluorimetry [J]. Rock and Mineral Analysis, 1992, 11(1): 53 - 57.

[5] Prapainop K, Mekseriwattana W, Siangproh W, et al. Successive detection of benzoic acid and total parabens in foodstuffs using mercaptosuccinic acid capped cadmium telluride quantum dots [J]. Food Control, 2019, 96: 508 - 516.

[6] Huo F J, Su J, Sun Y Q, et al. A rhodamine - based dual chemosensor for the visual detection of copper and the ratiometric fluorescent detection of vanadium [J]. Dyes and Pigments, 2010, 86(1): 50 - 55.

[7] Liu J J, Chen Y L, Wang W F, et al. "Switch - on" fluorescent sensing of ascorbic acid in food samples based on carbon quantum dots - MnO_2 probe [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 64(1): 371 - 380.

[8] Peng Z L, Han X, Li S H, et al. Carbon dots: Biomacromolecule interaction, bioimaging and nanomedicine [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2017, 343: 256 - 277.

[9] Shah S N A, Lin J M. Recent advances in chemiluminescence based on carbonaceous dots [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 241: 24 - 36.

[10] Hong G S, Diao S, Antaris A L, et al. Carbon nanomaterials for biological imaging and nanomedicinal therapy [J]. Chemical Reviews, 2015, 115(19): 10816 - 10906.

[11] Bartelmess J, Quinn S J, Giordani S. Carbon nanomaterials: Multi - functional agents for biomedical fluorescence and Raman imaging [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(14): 4672 - 4698.

[12] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C. C60: Buckminsterfullerene [J]. Nature, 1985, 318(6042): 162 - 163.

[13] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56 - 58.

[14] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306(5696): 666 - 669.

[15] Jiang J J, Ye G, Wang Z, et al. Heteroatom - doped carbon dots (CDs) as a class of metal - free photocatalysts for PET - RAFT polymerization under visible light and sunlight [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(37): 12037 - 12042.

[16] Li F, Li T Y, Sun C X, et al. Selenium - doped carbon quantum dots for free - radical scavenging [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(33): 9910 - 9914.

[17] Gong P W, Sun L, Wang F, et al. Highly fluorescent N - doped carbon dots with two - photon emission for ultrasensitive detection of tumor marker and visual monitor anticancer drug loading and delivery [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 994 - 1002.

[18] Moniruzzaman M, Kim J S. Mechanistic studies on the β - resorcylic acid mediated carbon dots for the pH - induced fluorescence switch and sensing application[J]. Dyes and Pigments, 2019, 163: 538 - 546.

[19] Qu S N, Wang X Y, Lu Q P, et al. A biocompatible fluorescent ink based on water - soluble luminescent carbon nanodots[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(49): 12215 - 12218.

[20] Xu X Y, Ray R, Gu Y L, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single - walled carbon nanotube fragments [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(40): 12736 - 12737.

[21] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, et al. Quantum - sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128 (24): 7756 - 7757.

[22] Zheng M, Xie Z G, Qu D, et al. On - off - on fluorescent carbon dot nanosensor for recognition of chromium(Ⅵ) and ascorbic acid based on the inner filter effect[J]. Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (24): 13242 - 13247.

[23] Baker S N, Baker G A. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(38): 6726 - 6744.

[24] Goryacheva I Y, Sapelkin A V, Sukhorukov G B. Carbon nanodots: Mechanisms of photoluminescence and principles of application[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2017, 90: 27 - 37.

[25] Zheng L Y, Chi Y W, Dong Y Q, et al. Electrochemi - luminescence of water - soluble carbon nanocrystals released electrochemically from graphite[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131 (13): 4564 - 4565.

[26] Zhang P J, Xue Z J, Luo D, et al. Dual - peak electro - generated chemiluminescence of carbon dots for iron ions detection[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86 (12): 5620 - 5623.

[27] Liu H P, Ye T, Mao C D. Fluorescent carbon nano - particles derived from candle soot[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(34): 6473 - 6475.

[28] Qiao Z A, Wang Y F, Gao Y, et al. Commercially activated carbon as the source for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation[J]. Chemical Communications, 2010, 46(46): 8812 - 8814.

[29] Zhu S J, Meng Q N, Wang L, et al. Highly photo - luminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(14): 3953 - 3957.

[30] Krysmann M J, Kelarakis A, Dallas P, et al. Formation mechanism of carbogenic nanoparticles with dual photoluminescence emission[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(2): 747 - 750.

[31] Dong Y Q, Pang H C, Yang H B, et al. Carbon - based dots Co - doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation - independent emission [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52 (30): 7800 - 7804.

[32] Huang H, Lü J J, Zhou D L, et al. One - pot green synthesis of nitrogen - doped carbon nanoparticles as fluorescent probes for mercury ions[J]. RSC Advances, 2013, 3(44): 21691 - 21696.

[33] Yang X M, Zhuo Y, Zhu S S, et al. Novel and green synthesis of high - fluorescent carbon dots originated from honey for sensing and imaging[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 60: 292 - 298.

[34] Wang L, Zhou H S. Green synthesis of luminescent nitrogen - doped carbon dots from milk and its imaging application[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86 (18): 8902 - 8905.

[35] Li C L, Ou C M, Huang C C, et al. Carbon dots prepared from ginger exhibiting efficient inhibition of human hepatocellular carcinoma cells[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2(28): 4564 - 4571.

[36] Wu Z L, Zhang P, Gao M X, et al. One - pot hydro - thermal synthesis of highly luminescent nitrogen - doped amphoteric carbon dots for bioimaging from Bombyx mori silk - natural proteins [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(22): 2868 - 2873.

[37] Wei J M, Shen J M, Zhang X, et al. Simple one - step synthesis of water - soluble fluorescent carbon dots derived from paper ash [J]. RSC Advances, 2013, 3 (32): 13119 - 13122.

[38] Hu Y P, Yang J, Tian J W, et al. Waste frying oil as a precursor for one - step synthesis of sulfur - doped carbon dots with pH - sensitive photoluminescence[J]. Carbon, 2014, 77: 775 - 782.

[39] Zhu L L, Yin Y J, Wang C F, et al. Plant leaf - derived fluorescent carbon dots for sensing, patterning and coding [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1 (32): 4925 - 4932.

[40] Jiang K, Sun S, Zhang L, et al. Red, green, and blue

luminescence by carbon dots: Full – color emission tuning and multicolor cellular imaging[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54 (18): 5360 – 5363.

[41] Liu Y H, Duan W X, Song W, et al. Red emission B, N, S – Co – doped carbon dots for colorimetric and fluorescent dual mode detection of Fe^{3+} ions in complex biological fluids and living cells [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(14): 12663 – 12672.

[42] Ma Y X, Chen Y L, Liu J J, et al. Ratiometric fluorescent detection of chromium (Ⅵ) in real samples based on dual emissive carbon dots [J]. Talanta, 2018, 185: 249 – 257.

[43] Liu J J, Dong Y Y, Ma Y X, et al. One – step synthesis of red/green dual – emissive carbon dots for ratiometric sensitive $ONOO^-$ probing and cell imaging [J]. Nanoscale, 2018, 10(28): 13589 – 13598.

[44] Liu J J, Chen Y L, Wang L L, et al. Modification – free fabricating ratiometric nanoprobe based on dual – emissive carbon dots for nitrite determination in food samples [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(13): 3826 – 3836.

[45] Xu Q, Kuang T R, Liu Y, et al. Heteroatom – doped carbon dots: Synthesis, characterization, properties, photoluminescence mechanism and biological applications[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2016, 45(4): 7204 – 7219.

[46] Yu S J, Kang M W, Chang H C, et al. Bright fluorescent nanodiamonds: No photobleaching and low cytotoxicity [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(50): 17604 – 17605.

[47] Bottini M, Balasubramanian C, Dawson M I, et al. Isolation and characterization of fluorescent nanoparticles from pristine and oxidized electric arc – produced single – walled carbon nanotubes[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(2): 831 – 836.

[48] Zhou J G, Booker C, Li R Y, et al. An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(4): 744 – 745.

[49] Liu R L, Wu D Q, Liu S H, et al. An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(25): 4598 – 4601.

[50] Zhu H, Wang X L, Li Y L, et al. Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties [J]. Chemical Communications, 2009, (34): 5118 – 5120.

[51] Li H T, He X D, Liu Y, et al. Synthesis of fluorescent carbon nanoparticles directly from active carbon via a one – step ultrasonic treatment[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46(1): 147 – 151.

[52] Xu Q, Pu P, Zhao J G, et al. Preparation of highly photoluminescent sulfur – doped carbon dots for Fe(Ⅲ) detection[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(2): 542 – 546.

[53] Li Z P, Zhang J, Li Y X, et al. Carbon dots based photoelectrochemical sensors for ultrasensitive detection of glutathione and its applications in probing of myocardial infarction[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 99: 251 – 258.

[54] Konar S, Kumar B N P, Mahto M K, et al. N – doped carbon dot as fluorescent probe for detection of cysteamine and multicolor cell imaging[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 286: 77 – 85.

[55] Li H X, Yan X, Qiao S P, et al. Yellow – emissive carbon dot – based optical sensing platforms: Cell imaging and analytical applications for biocatalytic reactions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10 (9): 7737 – 7744.

[56] Kumari A, Kumar A, Sahu S K, et al. Synthesis of green fluorescent carbon quantum dots using waste polyolefins residue for Cu^{2+} ion sensing and live cell imaging[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 254: 197 – 205.

[57] Demir B, Lemberger M M, Panagiotopoulou M, et al. Tracking hyaluronan: Molecularly imprinted polymer coated carbon dots for cancer cell targeting and imaging [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(4): 3305 – 3313.

[58] Zhang R Z, Chen W. Nitrogen – doped carbon quantum dots: Facile synthesis and application as a "turn – off" fluorescent probe for detection of Hg^{2+} ions [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 55: 83 – 90.

[59] Li G L, Kong W H, Zhao M, et al. A fluorescence resonance energy transfer (FRET) based "turn – on" nanofluorescence sensor using a nitrogen – doped carbon dot – hexagonal cobalt oxyhydroxide nanosheet architecture and application to α – glucosidase inhibitor screening[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 79: 728 – 735.

[60] Zhang H J, Chen Y L, Liang M J, et al. Solid – phase synthesis of highly fluorescent nitrogen – doped carbon dots for sensitive and selective probing ferric ions in living cells[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(19): 9846 – 9852.

[61] Dong Y Q, Wang R X, Li G L, et al. Polyamine - functionalized carbon quantum dots as fluorescent probes for selective and sensitive detection of copper ions[J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(14): 6220 - 6224.

[62] Liang M J, Chen Y L, Zhang H J, et al. Fluorescence resonance energy transfer - based ratiometric fluorescent assay for highly sensitive and selective determination of sulfide anions [J]. Analyst, 2015, 140 (19): 6711 - 6719.

[63] Qu Z B, Zhou X G, Gu L, et al. Boronic acid functionalized graphene quantum dots as a fluorescent probe for selective and sensitive glucose determination in microdialysate[J]. Chemical Communications, 2013, 49 (84): 9830 - 9832.

[64] Xu H, Huang S S, Liao C Y, et al. Highly selective and sensitive fluorescence probe based on thymine - modified carbon dots for Hg^{2+} and *L* - cysteine detection[J]. RSC Advances, 2015, 5(108): 89121 - 89127.

[65] Zhai W Y, Wang C X, Yu P, et al. Single - layer MnO_2 nanosheets suppressed fluorescence of 7 - hydroxycoumarin: Mechanistic study and application for sensitive sensing of ascorbic acid in vivo[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(24): 12206 - 12213.

[66] Deng J H, Lu Q J, Hou Y X, et al. Nanosensor composed of nitrogen - doped carbon dots and gold nanoparticles for highly selective detection of cysteine with multiple signals [J]. Analytical Chemistry, 2015, 87 (4): 2195 - 2203.

[67] Wang Q, Zhang S R, Zhong Y G, et al. Preparation of yellow - green - emissive carbon dots and their application in constructing a fluorescent turn - on nanoprobe for imaging of selenol in living cells [J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(3): 1734 - 1741.

[68] Qian Z S, Chai L J, Zhou Q, et al. Reversible fluorescent nanoswitch based on carbon quantum dots nanoassembly for real - time acid phosphatase activity monitoring[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(14): 7332 - 7339.

[69] Miao X, Qu D, Yang D X, et al. Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization[J]. Advanced Materials, 2018, 30(1): 1704740.

[70] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407 - 418.

[71] Karaaslan N M, Yaman M. Assessment and ICP - MS determination of toxic metal content (Cd, Cr, Ni, and Pb) in Turkish chicken meat for use as bioindicator for human health[J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(1): 16 - 21.

[72] Paulino A T, Minasse F A S, Guilherme M R, et al. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 301(2): 479 - 487.

[73] Bush A I, Pettingell W H, Multhaup G, et al. Rapid induction of Alzheimer A beta amyloid formation by zinc [J]. Science, 1994, 265(5177): 1464 - 1467.

[74] Zhang L, Peng D, Liang R P, et al. Graphene - based optical nanosensors for detection of heavy metal ions [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2018, 102: 280 - 289.

[75] Waheed A, Mansha M, Ullah N. Nanomaterials - based electrochemical detection of heavy metals in water: Current status, challenges and future direction[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2018, 105: 37 - 51.

[76] 田志仁,封雪,姜晓旭,等. 生态环境监测工作中应用 AAS/AFS 和 XRF 法测定土壤重金属数据质量评价[J]. 岩矿测试, 2019, 38(5): 479 - 488.
Tian Z R, Feng X, Jiang X X, et al. Evaluation of data quality on the detection of heavy metals in soils by atomic absorption spectrometry or atomic fluorescence spectrometry and X - ray fluorescence spectrometry in ecological environment monitoring[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(5): 479 - 488.

[77] 徐进力,邢夏,唐瑞玲,等. 动能歧视模式 ICP - MS 测定地球化学样品中 14 种痕量元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 394 - 402.
Xu J L, Xing X, Tang R L, et al. Determination of 14 trace elements in geochemical samples by ICP - MS using kinetic energy discrimination mode[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(4): 394 - 402.

[78] Tel - Cyana G, Ullaha Z, Öztürka M, et al. Heavy metals, trace and major elements in 16 wild mushroom species determined by ICP - MS [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(1): 29 - 37.

[79] Ananthanarayanan A, Wang X W, Routh P, et al. Facile synthesis of graphene quantum dots from 3D graphene and their application for Fe^{3+} sensing [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(20): 3021 - 3026.

[80] Zhang S W, Li J X, Zeng M Y, et al. Polymer nanodots of graphitic carbon nitride as effective fluorescent probes for the detection of Fe^{3+} and Cu^{2+} ions [J]. Nanoscale, 2014, 6(8): 4157 - 4162.

[81] Ho A J, Chang H C, Su W T. DOPA - mediated reduction allows the facile synthesis of fluorescent gold nanoclusters for use as sensing probes for ferric ions[J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(7): 3246 - 3253.

[82] Qu X Y, Liu Q, Ji X N, et al. Enhancing the Stokes' shift of BODIPY dyes via through – bond energy transfer and its application for Fe^{3+} – detection in live cell imaging[J]. Chemical Communications, 2012, 48(38): 4600 – 4602.

[83] Wu P, Li Y, Yan X P. CdTe quantum dots (QDs) based kinetic discrimination of Fe^{2+} and Fe^{3+}, and CdTe QDs – Fenton hybrid system for sensitive photoluminescent detection of Fe^{2+} [J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(15): 6252 – 6257.

[84] Yang C X, Ren H B, Yan X P. Fluorescent metal – organic framework MIL – 53(Al) for highly selective and sensitive detection of Fe^{3+} in aqueous solution [J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(15): 7441 – 7446.

[85] Feng J, Chen Y L, Han Y L, et al. Fluorescent carbon nanoparticles: A low – temperature trypsin – assisted preparation and Fe^{3+} sensing [J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 926: 107 – 117.

[86] Oyaro N, Ogendi J, Murago E N M, et al. The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya [J]. Journal of Food, Agriculture & Environment, 2007, 5(3&4): 119 – 121.

[87] Shi Y P, Chen Z H, Cheng X, et al. A novel dual – emission ratiometric fluorescent nanoprobe for sensing and intracellular imaging of Zn^{2+} [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 61: 397 – 403.

[88] Moskvin L N, Kamentsev M Y, Grigor'ev G L, et al. Capillary – electrophoretic determination of zinc and cadmium ions in aqueous solutions with ion – exchange preconcentration [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2010, 65(1): 99 – 102.

[89] Kaur P, Kaur S, Mahajan A, et al. Highly selective colorimetric sensor for Zn^{2+} based on hetarylazo derivative [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2008, 11(6): 626 – 629.

[90] Zhang Z M, Shi Y P, Pan Y, et al. Quinoline derivative – functionalized carbon dots as a fluorescent nanosensor for sensing and intracellular imaging of Zn^{2+} [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2(31): 5020 – 5027.

[91] Cao Y Y, Liu Y N, Li F, et al. Portable colorimetric detection of copper ion in drinking water via red beet pigment and smartphone [J]. Microchemical Journal, 2019, 150: 104176.

[92] Liu J M, Lin L P, Wang X X, et al. Highly selective and sensitive detection of Cu^{2+} with lysine enhancing bovine serum albumin modified – carbon dots fluorescent probe [J]. Analyst, 2012, 137(11): 2637 – 2642.

[93] Aragay G, Pons J, Merkoci A. Recent trends in macro – , micro – , and nanomaterial – based tools and strategies for heavy – metal detection [J]. Chemical Reviews, 2011, 111(5): 3433 – 3458.

[94] Zrazhevskiy P, Sena M, Gao X H. Designing multifun – ctional quantum dots for bioimaging, detection, and drug delivery[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(11): 4326 – 4354.

[95] Yang H, Mao H J, Wan Z H, et al. Micelles assembled with carbocyanine dyes for theranostic near – infrared fluorescent cancer imaging and photothermal therapy [J]. Biomaterials, 2013, 34(36): 9124 – 9133.

[96] Gedda G, Lee C Y, Lin Y C, et al. Green synthesis of carbon dots from prawn shells for highly selective and sensitive detection of copper ions [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 224: 396 – 403.

[97] Liu Y L, Zhou Q X, Yuan Y Y, et al. Hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from sodium citrate and polyacrylamide and their highly selective detection of lead and pyrophosphate [J]. Carbon, 2017, 115: 550 – 560.

[98] Wang H T, Kang B S, Chancellor Jr T F, et al. Fast electrical detection of Hg(Ⅱ) ions with AlGaN/GaNAlGaN/GaN high electron mobility transistors [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(4): 042114.

[99] Gupta A, Verma N C, Khan S, et al. Carbon dots for naked eye colorimetric ultrasensitive arsenic and glutathione detection[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 81: 465 – 472.

[100] Kiran K, Kumar K, Prasad B, et al. Speciation deter – mination of chromium (Ⅲ) and (Ⅵ) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 582 – 586.

[101] Niu W J, Shan D, Zhu R H, et al. Dumbbell – shaped carbon quantum dots/AuNCs nanohybrid as an efficient ratiometric fluorescent probe for sensing cadmium(Ⅱ) ions and *L* – ascorbic acid [J]. Carbon, 2016, 96: 1034 – 1042.

[102] 贺攀红,吴领军,杨珍,等. 氢化物发生 – 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中痕量砷锑铋汞[J]. 岩矿测试,2013,32(2):240 – 243.
He P H, Wu L J, Yang Z, et al. Simultaneous determination of trace As, Sb, Bi and Hg in soils by hydride generation – inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(2): 240 – 243.

[103] 郭丹,范华均. 汞 – 碘化钾 – 甲紫 – Triton X – 305 体系光度法测定痕量汞[J]. 岩矿测试,1996,15(1):

39 – 42.
Guo D, Fan H J. Spectrophotometric determination of trace mercury with the color system of mecury (Ⅱ) potassium iodide – methyl violet – Triton X – 305[J]. Rock and Mineral Analysis, 1996, 15(1): 39 – 42.

[104] Qin X Y, Lu W B, Asiri A M, et al. Microwave – assisted rapid green synthesis of photoluminescent carbon nanodots from flour and their applications for sensitive and selective detection of mercury(Ⅱ) ions[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 184: 156 – 162.

[105] Liu J J, Chen Y L, Wang W F, et al. Effective synthesis of highly fluorescent nitrogen doped carbon nanoparticles for selective sensing of Hg^{2+} in food and cosmetics samples [J]. RSC Advances, 2016, 6 (92): 89916 – 89924.

[106] Lu W B, Qin X Y, Liu S, et al. Economical, green synthesis of fluorescent carbon nanoparticles and their use as probes for sensitive and selective detection of mercury(Ⅱ) ions[J]. Analytical Chemistry, 2012, 84 (12): 5351 – 5357.

[107] 黎香荣,韦万兴,崔翔,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定磷矿石中微量有毒元素铅砷镉[J]. 岩矿测试,2009,28(4):370 – 372.
Li X R, Wei W X, Cui X, et al. Determination of trace toxic elements of lead, arsenic and cadmium in phosphate ores by inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28 (4): 370 – 372.

[108] Liu Y L, Zhou Q X, Li J, et al. Selective and sensitive chemosensor for lead ions using fluorescent carbon dots prepared from chocolate by one – step hydrothermal method[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 237: 597 – 604.

[109] 张保科,王蕾,马生凤,等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铜锌铕钆铽的干扰及校正[J]. 岩矿测试,2012,31(2):253 – 257.
Zhang B K, Wang L, Ma S F, et al. Interference correction in determination of Cu, Zn, Eu, Gd, Tb in geological samples by inductively coupled plasma – mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31 (2): 253 – 257.

[110] Mutuyimana F P, Liu J J, Nsanzamahoro S, et al. Yellow – emissive carbon dots as a fluorescent probe for chromium (Ⅵ)[J]. Microchimica Acta, 2019, 186(3): 163.

[111] 高琳,陈圣洁,陈芳. Triton X – 114 存在下镉试剂分光光度法测定环境水样中的镉[J]. 岩矿测试,2013,32 (1): 114 – 118.
Gao L, Chen S J, Chen F. Spectrophotometric determination of Cd(Ⅱ) in environmental water samples with cadion in the presence of Triton X – 114 surface active agent[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32 (1): 114 – 118.

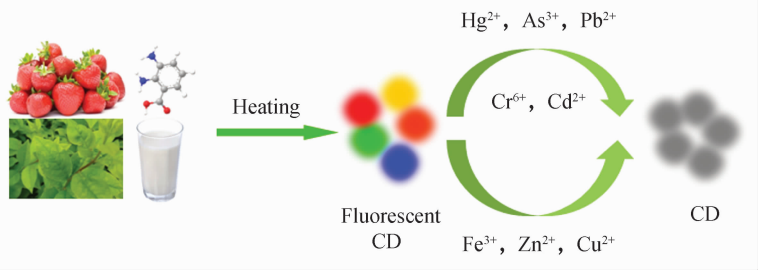
[112] Khan S, Soylak M, Alosmanov R, et al. Development of phosphate – containing polymer – based solid phase extraction procedure for the separation, enrichment, and determination of cadmium in water and food samples by FAAS [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39 (4): 158 – 163.

A Review of the Preparation of Novel Fluorescent Carbon Dot and Its Application for the Determination of Trace Metal Ions

LIU Juan – juan[1,2], *CHEN Yong – lei*[1], *CHEN Xing – guo*[1*]
(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;
2. Lanzhou University Second Hospital, Lanzhou 730030, China)

HIGHLIGHTS

(1) The synthetic raw materials, methods and the interaction modes between CD and target analytes were summarized.
(2) The applications of CD – based fluorescent probes for the determination of metal ions were reviewed.
(3) The challenge and development direction of constructing novel CD – based fluorescent probes were highlighted.



ABSTRACT

BACKGROUND: Owing to their small particle size, good stability against photobleaching, high fluorescence stability, tunable fluorescence emission, easy surface functionalization, low toxicity and excellent biocompatibility, carbon dot (CD) has been widely applied in many fields including catalyst, cell imaging, drug delivery, fluorescence detection and photoelectronic devices. In recent years, synthetic methods for preparing high-performance fluorescent CD using different raw materials have attracted much attention. In addition, detection of trace metal ions by a fluorescent probe has been rapidly developed and widely used. The fluorescent probe can be constructed thus: the CD directly interact with the target analyte, the CD modified by the specific ligand interact with the target analyte, and the CD forming a complex with other substances interact with the target analyte.

OBJECTIVES: To provide references for researchers to synthesize CD and construct fluorescent probes based on CD for the determination of trace metal ions in complex samples.

METHODS: The optical properties and synthetic raw materials of CD were described. The process and characteristics of the commonly used top-down and bottom-up methods were summarized. The application progress of fluorescent probes constructed by the three interaction modes between CD and target analytes for the determination of biochemical reaction ions, Fe^{3+}, Zn^{2+} and Cu^{2+}, and other heavy metal ions such as Hg^{2+}, As^{3+}, Pb^{2+}, Cr^{6+} and Cd^{2+} were reviewed.

RESULTS: Different raw materials had been utilized for synthesizing CD with different properties. The prepared CD were used to construct fluorescent probes for the determination of micro metal ions with high selectivity and sensitivity.

CONCLUSIONS: Further research on the determination mechanisms, development of new detection modes, construction of fluorescent probes for specific metal ions and sample components, and establishment of analytical methods, which can be applied to complex samples are the challenges and development orientation of the fluorescent probes based on CD.

KEY WORDS: carbon dot; fluorescent probe; optical properties; synthetic materials; metal ions