

碳点荧光探针在农产品快速检测中的应用进展

张天磊¹, 周奕华¹, 曹晟²

(1. 武汉大学 印刷与包装系, 武汉 430079; 2. 武汉东湖学院, 武汉 430212)

摘要: **目的** 综述碳点荧光探针在农产品快速检测中的进展, 为保证农产品质量安全提供参考。**方法** 通过对国内外文献进行归纳总结, 分析碳点的特点、检测原理和合成方法; 围绕农产品中常见的重金属离子与农药检测, 综述碳点荧光探针的应用进展; 并就现存问题对其未来发展方向进行展望。**结果** 虽然碳点荧光探针在农产品快速检测中已经取得一定成果, 但在荧光机理、检测灵敏度、稳定性等方面仍有一些亟待解决的问题, 需要开展深入的研究。**结论** 碳点具有光学性质稳定、表面易于功能化、反应速度快和生物相容性好等优势, 对其进行修饰、掺杂和钝化可以拓宽检测范围, 提高检测性能, 有望在农产品快速检测应用中发挥更重要的作用。

关键词: 碳点; 快速检测; 食品农产品安全; 荧光检测; 重金属

中图分类号: TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)03-0082-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.03.013

Advances in Application of CDs Fluorescent Probe in Rapid Detection of Agriculture Products

ZHANG Tian-lei¹, ZHOU Yi-hua¹, CAO Sheng²

(1. School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China;

2. Wuhan Donghu University, Wuhan 430212, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the application progress of carbon dots (CDs) fluorescence probe in the rapid detection of agricultural products to provide the reference for ensuring the quality and safety of agricultural products. By summarizing literatures at home and abroad, the characteristics, detection principles and synthesis method of carbon dots were analyzed. Focused on the detection of heavy metal ions and pesticides commonly found in agricultural products, the application progress of carbon dots fluorescence probes was reviewed, and the existing problems of carbon dots were analyzed and their future development direction was prospected. Although carbon dots fluorescence probe had made certain achievements in the rapid detection of agricultural products, there were still some problems to be solved in the aspects of fluorescence mechanism, detection sensitivity and stability, which needed a more intensive study. Carbon dots have the advantages of stable optical properties, easy surface functionalization, rapid reaction speed and good biocompatibility, etc. The modification, doping and passivation of carbon dots can broaden the detection range and improve its detection performance. It is expected to play a more important role in the application of rapid detection of agricultural products.

KEY WORDS: carbon dots; rapid detection; safety of food and agricultural products; fluorescence detection; heavy metal

收稿日期: 2019-06-27

基金项目: 湖北省自然科学基金 (2017CFC888)

作者简介: 张天磊 (1997—), 男, 武汉大学本科生, 专业方向为碳点制备与金属离子检测。

通信作者: 曹晟 (1974—), 男, 武汉东湖学院副教授, 主要研究方向为食品安全检测。

近年来,随着生活水平的不断提高,人们对食品安全越来越重视。近年来,食品安全问题层出不穷,“镉大米”、“毒豇豆”等类似事件频发。工业上,重金属堆积及工业废水、气、渣的随意排放使得金属离子、农药等进入耕地中,对污染了农产品,因此,为了全面提升农产品的质量安全水平,对农产品检测技术提出了更为迫切的需求。

1 农产品快速检测的意义

加强农产品中农药残留和重金属检测,可以有效控制其对人体的损害,因此人们对新的快速检测方法的需求越来越迫切。常见农产品检测方法包括气相色谱-质谱联用技术、原子吸收光谱法等,这些检测方法存在仪器庞大、价格昂贵、操作烦琐、不适合消费者个人或现场检测等问题^[1]。快速检测是一种不同于以往的检测手段,能够缩短检测时间、简化操作,是成本较低的一种检测方法。尤其是在应对一些突发农产品安全事件时,快速检测的高效性和便捷性优势便得以体现。常用的快速检测技术有化学比色分析法、荧光分析法、电化学分析法、分子生物学和免疫学分析法等。

荧光分析法(Fluorescence Analysis)是通过荧光信号的变化来对目标物或目标过程进行定性或定量分析的方法。这种方法具有分析灵敏度高、选择性强和使用简便的优点,见图 1^[2],荧光分析方法主要包括“Turn-off”荧光猝灭、“Turn-on”荧光恢复和比率型分析等几种。比率型荧光探针又可以分为按等比例混合、按不同比例混合的 2 种荧光探针和按比例混合的单组分荧光探针。

2 碳点及其检测原理

2.1 碳点

碳点(CDs, Carbon Dots)是 2004 年美国南卡

罗莱纳大学 Xu 等^[3]在使用电泳对单壁碳纳米管进行钝化时得到的一种粒径小于 10 nm,具有发光性质的碳纳米颗粒。在碳点表面有大量的羟基、羧基等亲水型基团,这使得碳点具有优越的亲水性以及表面修饰更易的特点,对其进行表面钝化,还可使其荧光性质得到增强。可在碳点合成路线中对其表面进行修饰从而得到目标碳点。

2006 年, Sun 课题组^[4]首次将表面钝化方法应用于碳点的制备。Zhai 课题组^[5]以胺分子为钝化剂,柠檬酸为碳源,采用新发展起来的微波热解法制备了碳点。Bourlinos 课题组^[6]首次使用高效、绿色的硼氮掺杂碳点,以柠檬酸为碳源、硼酸为硼源、尿素为氮源。Han 课题组^[7]则以三苯基磷和吡咯为前驱体,使用火焰燃烧法合成了磷、氮共掺杂碳点(P,N-doped CDs),与未掺杂碳点相比, P,N-doped CDs 有更好的 ORR 性能(the Overall Response Rate)^[8],碳点合成路线及其溶剂化颜色的检测见图 2^[9]。

2.2 碳点的合成

碳点的合成方法总体可分为自上而下法(Top-down)和自下而上法(Bottom-up)^[10]。迄今,已经报道了多种合成方法,如电化学法^[11]、激光消融法^[12]、热解法^[13—14]、水热法^[15]、微波法^[16]等。自上而下法采用的原料是石墨、碳纳米管等大块固体碳材料,通过激光剥离、电弧放电、电化学氧化等物理化学方法得到较小的碳纳米粒子;自下而上法则是将各种含碳有机小分子作为前驱体,通过超声法、微波辅助加热法、水热法等实现小分子的碳化及进一步聚合最终形成碳点^[17]。

近年采用水热法制备碳点荧光探针的报道居多, Mutuyimana 课题组^[18]以 4-氨基乙酰苯胺盐酸盐和 4-乙酰氨基苯甲醛为原料,采用一步水热法制备了黄色发射的碳点,并用于 Cr^{6+} 检测,其检出限为 0.13 mol/L。Wu 课题组^[19]采用超声波协助化学氧化的方

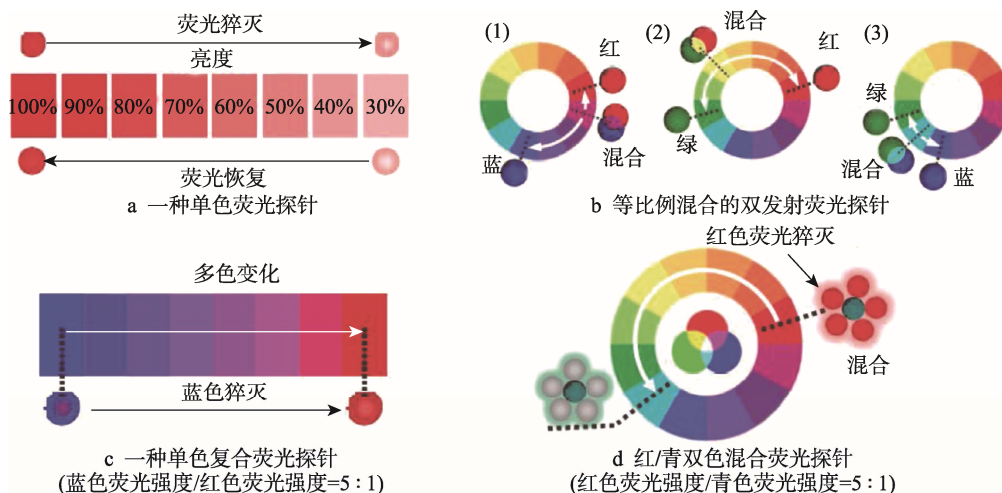


图 1 4 种典型的荧光可视化/比率分析方法

Fig.1 Four typical strategies for fluorescent visual/colorimetric assays

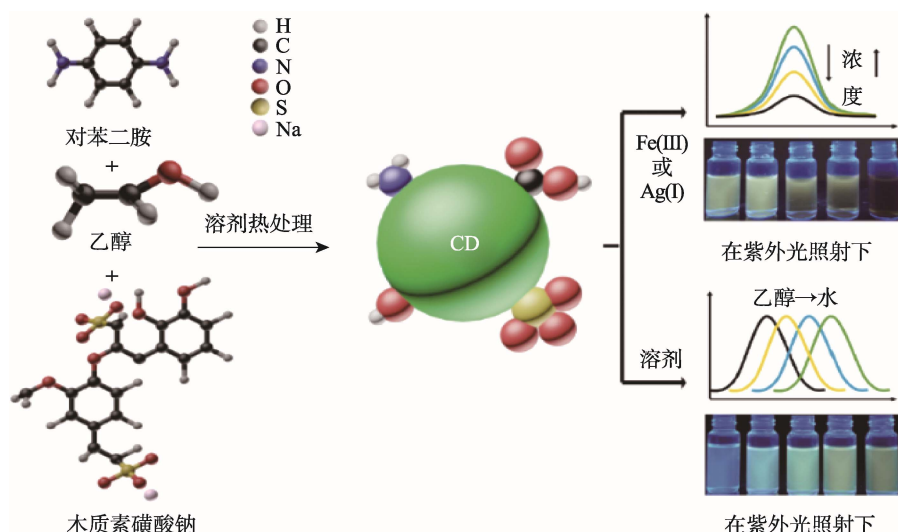


图 2 碳点合成路线及其溶剂化颜色的检测

Fig.2 Synthetic route of the N,S-CDs and detection of metal ions/solvatochromism

法,以石油焦为碳源,将其加入到强酸混合溶液中超声后再回流搅拌,冷却透析,得到在 365 nm 激发波长下黄色发射的碳点,其荧光寿命为 3.86 ns。Niu 课题组^[20]以邻苯二酚和乙二胺为前驱体和电解水,采用自下而上电化学方法制备了一种氮掺杂碳点,其量子产率为 30.6%,荧光寿命为 3.71 ns。

3 碳点荧光探针及其检测机理

3.1 荧光检测机理

基于不同的光物理过程,CDs 检测机理包括荧光共振能量转移 (Fluorescence Resonance Energy Transfer, FRET)、聚集诱导猝灭效应 (Aggregation Caused Quenching, ACQ)、化学键能量转移 (Through-Bond Energy Transfer, TBET)、光诱导电子转移 (Photoinduced Electron Transfer, PET)、荧光内滤效应 (Fluorescent Inner Filter Effect, IFE)、分子内电荷转移 (Intramolecular Charge Transfer, ICT) 等。

在 FRET 和 TBET 中包含一对能量转移的供体和受体,供体被短波长光激发,在供体和受体间发生空

间或化学键能量转移后,受体会发射长波长荧光,其发射率受目标分析物调制^[21]。对于 FRET 体系,利用供体发射谱和受体激发谱重叠的荧光信号比值作为检测指标,可以有效地消除背景干扰和检测条件的波动^[22]。

PET 指的是电子供体或受体在光激发下,处于激发态的电子供体与电子受体间发生电子转移,形成了返回基态而不发射光子的复合物,进而使荧光猝灭的一种效应,基于此机理可以设计“Turn-off”型荧光检测传感器^[23—24]。在光照激发下,电子从最高的电子轨道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 跃迁至最低的电子轨道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO),使荧光猝灭^[25],见图 3^[26]。

ACQ 是指处于基态和激发态的荧光分子间相互碰撞,并通过氢键作用或静电吸附作用等形成聚集体或大尺寸颗粒,诱发非辐射衰变过程,在聚集状态下荧光发生减弱甚至猝灭的一种现象^[27]。

在基于 ICT 机理的检测中,荧光和紫外波长移动会导致荧光信号发生变化^[28]。发射光谱发生红移或蓝移现象会产生比率信号,再经荧光双发射峰的自我校准调节功能,可用于复杂应用中的定量分析检测^[29—30]。

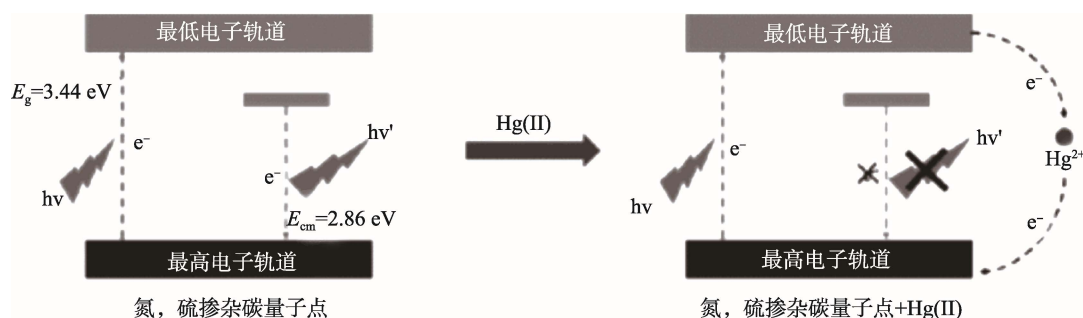


图 3 N,S-CQDs 系统荧光猝灭机理

Fig.3 Proposed FL quenching mechanism for N,S-CQDs system

3.2 碳点荧光探针

与传统的有机染料或半导体量子点相比,碳点制备成本低、光学稳定性好、毒性低、生物兼容性好,可作为电子受体或电子供体,碳点荧光探针在细胞成像^[31—32]、光电器件^[33]、分析检测^[34—35]、荧光墨水^[36—37]等领域均具有良好的研究和应用价值。

Xu 课题组^[38]建立了一种基于碳点的比率荧光探针,其可用于人血中乙酰胆碱酯酶和丁酰胆碱酯酶的高灵敏度检测,其检测活性范围分别为 0.2~14.0 U/L 和 0.1~5.0 U/L,检测限分别为 0.1 U/L 和 0.04 U/L,该检测方法可为临床诊断和药物筛选提供一个具有高敏感、高特异性的分析平台。Qaddare 课题组^[39]研制了一种基于功能化的 5-氨基标记的寡核苷酸碳点探针,用于 DNA HIV-1 的荧光恢复(Turn on)检测,其检测限定范围为 50.0 fmol/L~1.0 nmol/L,检出限为 15 fmol/L,该生物传感器同样可以用于其他 DNA 生物标记的检测。Hamd-Ghadareh 课题组^[40]建立了一种荧光检测方法,通过测定功能化荧光碳点-PAMAM-Dendrimers/AuNPs 间荧光共振能量的转移信号,实现对 CA125 抗体和卵巢癌细胞的特异性检测。Zhang 课题组^[41]则基于血红蛋白和碳点之间的内滤波效应(IFE),设计了一种荧光关闭型(Turn off)荧光探针,可用于人体中血红蛋白的检测,在 0.5~10 $\mu\text{mol/L}$ 的线性范围内,检出限为 0.25 $\mu\text{mol/L}$ 。

近年来,探针荧光探针对于重金属离子,如 Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Fe^{3+} 等,以及一些农药检测的报道也日益增多,文中总结了近期碳点荧光探针的研究进展。

4 碳点对金属离子的检测

重金属传播范围广、隐藏性高、降解难度高,积累到一定量会对人体造成伤害。碳点荧光检测方法可以直观地体现金属离子的存在,且灵敏度高,具有非侵入性,不会破坏样品,这在便携式快速检测中具有很好的应用前景。

4.1 铁离子检测

人体内铁离子偏高或偏低会引发一些如贫血、帕金森症、阿兹海默症等疾病,因此对农产品中铁的检测具有重要意义。近期分析了铁离子检测的相关文献(见表 1),发现 N, S 掺杂可以提高检测精度,制备方法也以水热法居多。刘红英课题组^[42]合成的未经表面修饰的碳点对铁离子的检出限可与掺杂 N 的碳点检测铁离子的结果相当,且该碳点量子产率可达 54%,这说明碳点掺杂 N 对检测铁离子并不是必须的。

张凌阳课题组^[51]合成了一种蓝绿色含金碳点(GCDs),结果表明 Fe^{3+} 可以猝灭含金碳点的红色荧光峰,绿色荧光峰的改变很小。据报道 Fe^{3+} 可以和金

簇表面的羧基和氨基结合,进而猝灭其红色荧光峰,Jiang^[52]课题组已使用该方法成功检测了小白鼠细胞中的三价铁离子。

4.2 汞离子检测

汞离子富集会造大脑及中枢神经损伤、肾脏衰竭、DNA 损坏等。有些学者使用 CDs 对 Hg^{2+} 进行检测,检出限多在 0.01~0.1 $\mu\text{mol/L}$ 间,见表 2。Meng 课题组^[53]制备的 Au/N 共掺杂 CDs 荧光探针可实现汞离子的“on-off-on”检测,在猝灭后的溶液中加入 EDTA-2Na 或 I^- 后,溶液荧光可恢复至原来的 90%。

Ojodomo 课题组^[62]采用微波辅助水热法制备了在紫外光下具有蓝色发射的胸腺嘧啶修饰的石墨氮化碳量子点(T-gCNQDs),该碳点量子产率为 46%,可应用于自来水中 Hg^{2+} 的检测,该种碳点即使在其他金属离子存在的情况下,对汞离子也有很好的特异性猝灭效果,其检出限为 0.15 nmol/L。闫叶寒课题组^[63]合成了一种基于红色荧光的金纳米团簇(Hg^{2+} 对其猝灭)和蓝色荧光的碳纳米点(对 Hg^{2+} 不敏感,作为内标探针)的双发射荧光探针,探针比率强度为 1:1,加入 Hg^{2+} 后探针颜色从粉色变为蓝色,在 0~0.5 $\mu\text{mol/L}$ 的线性范围内,对 Hg^{2+} 的检出限为 0.028 $\mu\text{mol/L}$ 。

4.3 铜离子检测

铜是工业上一种应用范围很广的金属,当血清铜质量浓度达 3 mg/L 时,人就会出现恶心、呕吐、溶血性黄疸、肾功能衰竭、中枢神经系统抑制等症状。如表 3 所示,与 Fe^{3+} , Hg^{2+} 相比,碳点对铜离子的检出限大多得到了一个数量级的提升,并且碳点的修饰也多样化。另外, Rooj 课题组^[64]不加表面修饰制备的碳点,其对 Cu^{2+} 的检出限也较低。

Zhang 课题组^[72]提出一种 Cu^{2+} 传感机制。在 T-CDs、OPD 和 H_2O_2 的传感平台中, Cu^{2+} 优先与带负电的 T-CDs 反应,致其荧光猝灭。随 Cu^{2+} 浓度增加, T-CDs 的 zeta 电位逐渐降低,当 T-CDs 电位接近 OPD 电位时, OPD 与 Cu^{2+} 的相互作用仍会发生,并在 H_2O_2 存在下形成 oxOPD,产生黄色荧光发射。

4.4 其他金属离子检测

Mehta 课题组^[73]采用微波辅助法以抗坏血酸为碳源、甲基丙烯酸-丙烯酸乙酯共聚物(质量比为 1:1)为修饰研究了一种黄色荧光 CDs。当 Pb^{2+} 浓度为 0~100 $\mu\text{mol/L}$ 时,对其有 0.070 $\mu\text{mol/L}$ 的检出限,且在溶液浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的混合溶液中(Cu , Ni , Cd , Pb , Hg),该掺杂 CDs 对 Pb^{2+} 表现出较高的选择性和特异性。

Gong 课题组^[74]以乙二胺为碳源,经 PN 共掺杂制备了一种“on-off”型 CDs 用于 Cr(VI) 的检测,见图 4。

表 1 不同掺杂 CDs 对 Fe (III) 的检测
Tab.1 Different doped CDs' quenching detection in Fe³⁺

制备方法	碳源	修饰或掺杂物质	检出限/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性范围/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献
水热法	柠檬酸	EDA	0.079	0.5~1000	[43]
水热法	马来酸、Butane-1,4-diamine	CSS-IEO-3	8.37	0~200	[44]
水热法	维生素 B1	硫	0.0177	100~1000	[45]
水热法	生物质焦油	氮	0.22	0~500	[46]
水热法	D-氨基葡萄糖盐酸盐	氮-氯	0.167	0~40	[47]
水热法	抗坏血酸	硫	0.050	0~200	[48]
水热法	柠檬酸	磷-氮	0.050	0.1~0.9	[49]
水热法	薄荷叶		0.374	0~0.38	[50]

表 2 不同掺杂 CDs 对 Hg (II) 的检测
Tab.2 Different doped CDs' quenching detection in Hg²⁺

制备方法	碳源	修饰或掺杂物质	检出限/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性范围/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献
水热法	酸橙汁	氮	0.014	0~0.1	[54]
水热法	海藻酸钠	氮	0.03	0.1~40	[55]
水热法	聚乙烯亚胺	银	0.085	0.5~50	[56]
水热法	甘油	金-氮	0.118	0~41.86	[57]
水热法	EDA	镁-氮	0.02	0.05~5	[58]
微波法	柠檬酸	氮	1.7	5~100	[59]
一锅溶剂热法	邻二苯酚		0.060	30~60	[60]
一锅微波辅助法	胱氨酸	氮-硫	0.5	1~75	[61]

表 3 不同掺杂 CDs 对 Cu (II) 的检测
Tab.3 Different doped CDs' quenching detection in Cu²⁺

制备方法	碳源	修饰或掺杂物质	检出限/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性范围/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献
超声波协助化学氧化	废-聚烯烃	硫-氮	0.006 33	1~8.0	[65]
水热法	竹	BPEI	0.001 15	0.333~66.6	[66]
超声波协助化学氧化	石油焦炭	硫-氮	0.0295	0.25~10	[67]
溶剂热法	p-PDA	UiO-66-(COOH) ₂ R-BF-CQDs			[68]
表面水热法	植酸	磷	0.001	0.006~0.3	[69]
水热法	APTMS/GA	硅	0.13		[70]
水热法	三聚氰胺	硼	0.013 56	0.05~0.3	[71]

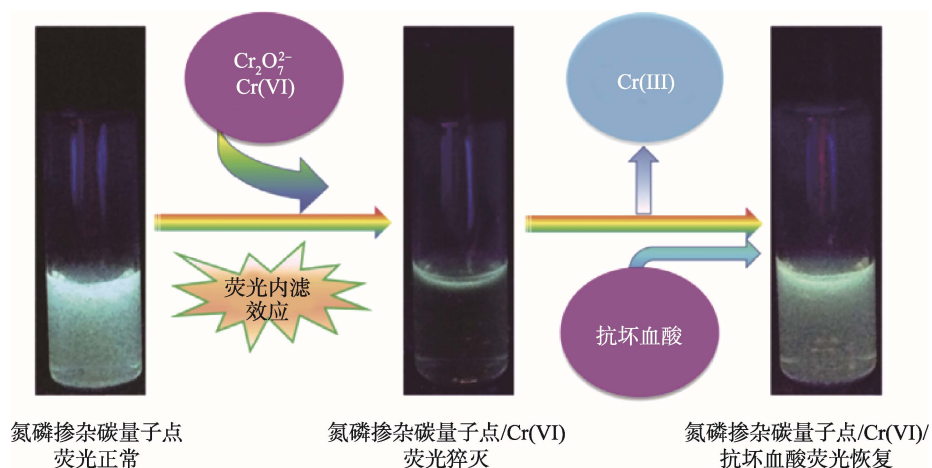


图 4 PNCQDs 对 Cr⁶⁺ 的猝灭检测及对抗坏血酸的恢复型检测

Fig.4 PNCQDs' "On-Off" detection in Cr (VI) and "off-on" detection in ascorbic acid

当 Cr^{6+} 浓度为 $1\sim 30\ \mu\text{mol/L}$ 时, 对其检出限为 $0.023\ \mu\text{mol/L}$, 且使用该 CDs 成功对抗坏血酸 (AA) 进行了“off-on”检测。

孙雪花课题组^[75]以葡萄糖为碳源、L-赖氨酸为修饰, 通过微波法制备了一种 CDs 用于 Co^{2+} 的测定, 当 Co^{2+} 质量浓度在 $0.03\sim 0.60\ \mu\text{g/mL}$ 和 $0.60\sim 4.0\ \mu\text{g/mL}$ 的线性范围内时, 该 CDs 对 Co^{2+} 的检出限为 $3.84\ \text{ng/mL}$ 。罗道成课题组^[76]以葡萄糖和聚乙二醇为原料, 制备的 CDs 在 Co^{2+} 浓度为 $2\sim 76\ \mu\text{mol/L}$ 的线性范围内, 对其检出限为 $0.012\ \mu\text{mol/L}$, 且基于此建立了钴离子的荧光光度法, 用于测定粉煤灰中的痕量 Co^{2+} 。

5 碳点对农药的检测

侯菊英^[77]使用纳米金通过荧光共振能量转移作用猝灭了 CDs 的荧光, 待测物多菌灵与纳米金结合后, CDs 荧光恢复, 从而实现对多菌灵的快速和专一检测。

刘鼎^[78]制备了一种氨基修饰 CDs 与油性 CdSe-ZnS QDs 的混合纳米粒子, 用于高效氯氰菊酯可视化检测, 在 $365\ \text{nm}$ 的激发波长下, CDs 对高效

氯氰菊酯没有猝灭效果, 仅 MPA 包裹的 CdSe-ZnS QDs 会发生猝灭, 这为比例型可视化检测提供了可能, 此方法对氯氰菊酯的检出限为 $1.37\ \mu\text{g/mL}$ 。当高效氯氰菊酯的质量浓度在 $10\ \mu\text{g/mL}$ 以下时, 混合量子点对其灵敏度不明显。另外, Liu 等制备的一种基于 CDs 表面的苯醚甲环唑分子印痕 (C-dot@MIP) 实现了对苯醚甲环唑的猝灭检测, 发现在加入苯醚甲环唑后 C-dot@MIP 发生荧光猝灭; 当苯醚甲环唑质量浓度小于 $5\ \mu\text{g/mL}$ 时, 对 C-dot@MIP 的相应并不明显, 这为对苯醚甲环唑进行定量检测提供了一种思路。

乙酰硫胆碱 (Acetylthiocholine) 可以被 BChE 水解为硫胆碱 (thiocholine), 使 Au NPs 发生团聚, CDs 荧光得到恢复 (见图 5); 加入待检测的有机磷农药后, Au NPs 的聚集性降低, 进而降低了荧光共振能量转移-猝灭的荧光发射回收率, 以此建立了基于 FRET 的有机磷农药检测平台。此外, Wu 课题组^[79]建立了一种基于荧光共振能量转移 (FRET) 的 CDs 和金纳米粒子 (Au NPs) 的荧光传感器, 用于检测磷农药。Tao 课题组^[80]也构建了一种基于 FRET 的 CDs 和 CdTe 的可用于绿麦隆 (Chlortoluron) 的检测平台。

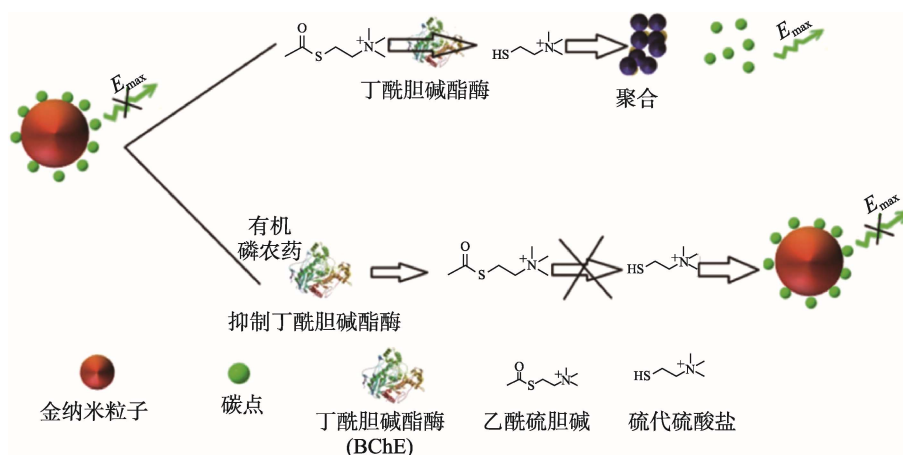


图 5 基于 FRET 的有机磷农药检测平台原理

Fig.5 Principle of FRET-based sensing platform for OPs determination

6 结语

传统检测方法虽能准确有效地检测农产品中的重金属和农药残留, 但却存在一些局限性, 如检测仪器价格昂贵、需要对样品进行复杂预处理、检测周期长、检测地点固定等, 很难应用于农田、菜场、家庭等场合, 因此开发新型快速、准确高效、使用便捷、环保绿色的检测方法已成为迫切需求。碳点具有光学性质稳定、易于实现表面功能化、反应速度快和生物相容性好等优势, 对其进行表面修饰、掺杂和钝化等处理后可以拓宽其在检测领域的应用范围, 并有望在

今后农产品快速检测应用中发挥重要作用。

碳点荧光探针在生物标记、癌细胞检测等领域的应用已有报道, 在重金属、农药和抗菌素检测等方面虽具有十分明显的优势, 已经受到众多研究团队的关注, 但其研究仍然处于发展阶段, 荧光机理尚不明确, 仍有一些亟待解决的问题, 如激发波长、缓冲体系、pH、反应时间、共存物质等都会影响检测灵敏度。碳源的选择虽灵活多样, 但后续钝化等步骤操作烦琐, 并对其量子产率和荧光寿命等有一定影响。在对金属离子进行检测时, 发现随着检测物质浓度的不断提高, 碳点荧光强度会减弱。此外, pH 值也会影响

猝灭作用,不同缓冲环境对检出限的影响也往往不是简单的函数关系。另外,表面修饰碳点可以通过共价键与其他材料结合,从而实现对多种物质的检测,这极大拓展了其在传感检测中的应用。在保证检测灵敏度的同时,也需要考虑其选择性,这也是目前的难题。在未来碳点探针针对农产品快速检测的研究中,除了荧光强度外,还可以考虑将光谱变化等更多实验现象应用于检测。为了提高快速检测数据的管理、分析能力,需将检测装置简便化、快速化、准确化以及特异性化,这将是碳点的一个重要发展方向。

参考文献:

- [1] 郑琦琦. 食品中有害物质残留及碱性磷酸酶的快速检测方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018: 8.
ZHENG Qi-qi. Rapid Detection of Harmful Substances Residues and Alkaline Phosphatase In Food[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018: 8.
- [2] WANG Y, WU W, WU M, et al. Yellow-visual Fluorescent Carbon Quantum Dots from Petroleum Coke for the Efficient Detection of Cu^{2+} Ions[J]. New Carbon Materials, 2015, 30(6): 550—559.
- [3] XU X, RAY R, GU Y, 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.
- [4] 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.
- [5] ZHAI X, ZHANG P, LIU C, et al. Highly Luminescent Carbon Nanodots by Microwave-assisted Pyrolysis[J]. Chemical Communications, 2012, 48(64): 7955—7957.
- [6] BOURLINOS A B, TRIVIZAS G, KARAKASSIDES M A, et al. Green and Simple Route Toward Boron Doped Carbon Dots with Significantly Enhanced Non-linear Optical Properties[J]. Carbon, 2015, 83: 173—179.
- [7] HAN Y, TANG D, YANG Y, et al. Non-metal Single/Dual Doped Carbon Quantum Dots: a General Flame Synthetic Method and Electro-catalytic Properties[J]. Nanoscale, 2015, 7(14): 5955—5962.
- [8] 谈静. 碳量子点及其复合材料的制备与光学性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017: 10.
TAN Jing. Synthesis and Optical Properties of Carbon Dots and Their Composites[D]. Beijing: College of Materials Science and Engineering Beijing University of Chemical Technology, 2017: 10.
- [9] ZHU X, WANG J, ZHU Y, et al. Green Emitting N, S-Co-Doped Carbon Dots For Sensitive Fluorometric Determination of Fe (III) and Ag (I) Ions, and as a Solvatochromic Probe[J]. Microchimica Acta, 2018, 185(11): 510.
- [10] BAKER S N, BAKER G A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(38): 6726—6744.
- [11] ZHOU J, BOOKER C, LI R, 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.
- [12] LI X, WANG H, SHIMIZU Y, et al. Preparation of Carbon Quantum Dots with Tunable Photoluminescence by Rapid Laser Passivation in Ordinary Organic Solvents[J]. Chemical Communications, 2010, 47(3): 932—934.
- [13] ZHANG B, LIU C, LIU Y. A Novel One-step Approach to Synthesize Fluorescent Carbon Nanoparticles[J]. European Journal of inorganic Chemistry, 2010, 2010(28): 4411—4414.
- [14] 刘兴会. 高温热解法一步合成新型荧光 Cds 及其应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014: 25.
LIU Xing-hui. One-step Synthesis of Novel Fluorescent Cds by Pyrolysis at High Temperature and Its Application[D]. Chongqing: Southwest University, 2014: 25.
- [15] ARUMUGHAM T, ALAGUMUTHU M, AMIMODU R G, et al. A Sustainable Synthesis of Green Carbon Quantum Dot (CQD) from Catharanthus Roseus (White Flowering Plant) Leaves and Investigation of Its Dual Fluorescence Responsive Behavior in Multi-ion Detection and Biological Applications[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2020, 23: e00138.
- [16] 徐源. 微波辅助法快速制备荧光 Cds 及其在水样品中检测 Fe^{3+} 与 Hg^{2+} 的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2018: 26.
XU Yuan. Rapid Preparation of Fluorescent Cds by Microwave-assisted Method and Its Application in the Detection of Fe^{3+} and Hg^{2+} in Water Samples[D]. Changchun: Jilin University, 2018: 26.
- [17] 王亚. 基于核酸适配体及 Cds 的荧光分析方法构建及应用研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2018: 16.
WANG Ya. Construction and Application of Fluorescence Analysis Method Based on Nucleic Acid Aptamers and Cds[D]. Shanghai: East China Normal University, 2018: 16.
- [18] MUTUYIMANA F P, LIU J, NSANZAMAHORO S, et al. Yellow-emissive Carbon Dots as a Fluorescent Probe for Chromium (VI)[J]. Microchimica Acta, 2019, 186: 163.
- [19] WU M, WANG Y, WU W, et al. Preparation of Functionalized Water-soluble Photoluminescent Carbon Quantum Dots from Petroleum Coke[J]. Carbon, 2014, 78: 480—489.
- [20] NIU F, YING Y L, HUA X, et al. Electrochemically Generated Green-fluorescent N-doped Carbon Quantum Dots for Facile Monitoring Alkaline Phosphatase Activity Based on the Fe^{3+} -mediating on-off-on-off

- Fluorescence Principle[J]. Carbon, 2018, 127: 340—348.
- [21] LEE M H, KIM J S, SESSLER J L. Small Molecule-based Ratiometric Fluorescence Probes for Cations, Anions, and Biomolecules[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(13): 4185—4191.
- [22] YU C, LI X, ZENG F, et al. Carbon-dot-based Ratiometric Fluorescent Sensor for Detecting Hydrogen Sulfide in Aqueous Media and Inside Live Cells[J]. Chemical Communications, 2013, 49(4): 403—405.
- [23] ZU F, YAN F, BAI Z, et al. The Quenching of the Fluorescence of Carbon Dots: a Review on Mechanisms and Applications[J]. Microchimica Acta, 2017, 184(7): 1899—1914.
- [24] FAN Y Z, ZHANG Y, LI N, et al. A Facile Synthesis of Water-soluble Carbon Dots as a Label-free Fluorescent Probe for Rapid, Selective and Sensitive Detection of Picric Acid[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 240: 949—955.
- [25] CEN Q, GAO Q, ZHANG C, et al. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) by Iron Tungstosilicate under Visible Light[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 562: 12—20.
- [26] WEI J, LIU B, ZHANG X, et al. One-pot Synthesis of N, S, Co-doped Photoluminescent Carbon Quantum Dots for Hg^{2+} Ion Detection[J]. New Carbon Materials, 2018, 33(4): 333—340.
- [27] VALEUR B, LERAY I. Design Principles of Fluorescent Molecular Sensors for Cation Recognition[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2000, 205(1): 3—40.
- [28] 王蒙. 荧光纳米探针在重金属元素分析检测中的应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018: 17.
WANG Meng. Application of Fluorescent Nanoprobe in the Analysis and Detection of Heavy Metal Elements[D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2018: 17.
- [29] CHENG X, ZHOU Y, QIN J, et al. Reaction-based Colorimetric Cyanide Chemosensors: Rapid Naked-eye Detection and High Selectivity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(4): 2133—2138.
- [30] ITO A, ISHIZAKA S, KITAMURA N. A Ratiometric TICT-type Dual Fluorescent Sensor for an Amino Acid[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(25): 6641—6649.
- [31] 胡先运, 孟铁宏, 王传明, 等. CDs-核酸/氧化石墨烯荧光探针用于 miRNA-21 的细胞成像[J]. 影像科学与光化学, 2018, 36(4): 350—358.
HU Xian-yun, MENG Tie-hong, WANG Chuan-ming, et al. Cds-nuclear Acid/GO Fluorescence Probes Were Used for Cell Imaging of Mirna-21[J]. Photographic Science and Photochemistry, 2018, 36(4): 350—358.
- [32] LU M, DUAN Y, SONG Y, et al. Green Preparation of Versatile Nitrogen-doped Carbon Quantum Dots from Watermelon Juice for Cell Imaging, Detection of Fe^{3+} Ions and Cysteine, and Optical Thermometry[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 269: 766—774.
- [33] ENSAFI A A, NASR-ESFAHANI P, REZAEI B. Synthesis of Molecularly Imprinted Polymer on Carbon Quantum Dots as an Optical Sensor for Selective Fluorescent Determination of Promethazine Hydrochloride[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 257: 889—896.
- [34] 刘慧. 荧光 Cds 的制备及其在药物分析中的应用[D]. 重庆: 西南大学, 2013: 25.
LIU Hui. Preparation of Fluorescent Cds and Their Application in Pharmaceutical Analysis[D]. Chongqing: Southwest University, 2013: 25.
- [35] ZHANG Y, XIAO Y, ZHANG Y, et al. Carbon Quantum Dots as Fluorescence Turn-off-on Probe for Detecting Fe^{3+} and Ascorbic Acid[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(6): 3340—3347.
- [36] 曲松楠, 刘星元, 申德振. 氮掺杂发光碳纳米点的研究探索[J]. 发光学报, 2014 (9): 1019—1026.
QU Song-nan, LIU Xing-yuan, SHEN De-zhen. Research and Exploration of Nitrogen Doped Luminescent Carbon Nanodots[J]. Journal of Luminescence, 2014(9): 1019—1026.
- [37] PARVIN N, MANDAL T K. Synthesis of a Highly Fluorescence Nitrogen-doped Carbon Quantum Dots Bioimaging Probe and Its in Vivo Clearance and Printing Applications[J]. RSC Advances, 2016, 6(22): 18134—18140.
- [38] XU X, CEN Y, XU G, et al. A Ratiometric Fluorescence Probe Based on Carbon Dots for Discriminative and Highly Sensitive Detection of Acetylcholinesterase and Butyrylcholinesterase in Human Whole Blood[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 131: 232—236.
- [39] QADDARE S H, SALIMI A. Amplified Fluorescent Sensing of DNA Using Luminescent Carbon Dots and Aunps/GO as a Sensing Platform: a Novel Coupling of FRET and DNA Hybridization for Homogeneous HIV-1 Gene Detection at Femtomolar Level[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 89: 773—780.
- [40] HAMD-GHADAREH S, SALIMI A, FATHI F, et al. An Amplified Comparative Fluorescence Resonance Energy Transfer Immunosensing of CA125 Tumor Marker and Ovarian Cancer Cells Using Green and Economic Carbon Dots for Bio-applications in Labeling, Imaging and Sensing[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 96: 308—316.
- [41] ZHANG Q Q, CHEN B B, ZOU H Y, et al. Inner Filter with Carbon Quantum Dots: a Selective Sensing Platform for Detection of Hematin in Human Red Cells[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 100: 148—154.
- [42] 刘红英, 黄成, 戴大响, 等. 一步法水热合成枸杞荧光 Cds 及对 Fe^{3+} 的灵敏检测[J]. 分析化学, 2018(10): 1610—1617.
LIU Hong-ying, HUANG Cheng, DAI Da-xiang, et al.

- One-step Synthesis of Lycium Barbarum Fluorescent Cds and Sensitive Detection of Fe^{3+} [J]. *Analytical Chemistry*, 2018(10): 1610—1617.
- [43] LYU P, YAO Y, ZHOU H, et al. Synthesis of Novel Nitrogen-doped Carbon Dots for Highly Selective Detection of Iron Ion[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(16): 165502.
- [44] SKALTSAS T, GOULIELMAKI M, PINTZAS A, et al. Carbon Quantum Dots/Block Copolymer Ensembles for Metal-ion Sensing and Bioimaging[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(27): 5397—5402.
- [45] WU F, YANG M, ZHANG H, et al. Facile Synthesis of Sulfur-doped Carbon Quantum Dots from Vitamin B1 for Highly Selective Detection of Fe^{3+} Ion[J]. *Optical Materials*, 2018, 77: 258—263.
- [46] YUAN H, ZHANG X, LI D, et al. Strongly Fluorescent Carbon Quantum Dots from Biomass Tar as Highly Selective and Sensitive Probe for Fe^{3+} Detection[J]. *Nano*, 2018, 13(4): 1850043.
- [47] ZHONG Y, CHEN Q, LI J, et al. One-step Synthesis of Nitrogen and Chlorine Co-doped Carbon Quantum Dots for Detection of Fe^{3+} [J]. *Nano*, 2017, 12(11): 1750135.
- [48] DU F, CHENG Z, TAN W, et al. Development of Sulfur Doped Carbon Quantum Dots for Highly Selective and Sensitive Fluorescent Detection of Fe^{2+} and Fe^{3+} Ions in Oral Ferrous Gluconate Samples[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 226: 117602.
- [49] OMER K M, TOFIQ D I, HASSAN A Q. Solvothermal Synthesis of Phosphorus and Nitrogen Doped Carbon Quantum Dots as a Fluorescent Probe for Iron(III)[J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(10): 466.
- [50] RAVEENDRAN V, BABU A R S, RENUKA N K. Mint Leaf Derived Carbon Dots for Dual Analyte Detection of Fe (Iii) and Ascorbic Acid[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(21): 12070—12077.
- [51] 张凌阳. Cds 的制备及其在生物传感的应用研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2018: 21.
ZHANG Ling-yang. Preparation of Cds and Their Application in Biosensors[D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2018: 21.
- [52] JIANG K, SUN S, ZHANG L, et al. Bright-yellow-emissive N-doped Carbon Dots: Preparation, Cellular Imaging, and Bifunctional Sensing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(41): 23231—23238.
- [53] MENG A, XU Q, ZHAO K, et al. A Highly Selective and Sensitive "on-off-on" Fluorescent Probe for Detecting $\text{Hg}(\text{II})$ Based on Au/N-doped Carbon Quantum Dots[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 657—665.
- [54] BARATI A, SHAMSIPUR M, ARKAN E, et al. Synthesis of Biocompatible and Highly Photoluminescent Nitrogen Doped Carbon Dots from Lime: Analytical Applications and Optimization Using Response Surface Methodology[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, 47: 325—332.
- [55] FU H, JI Z, CHEN X, et al. A Versatile Ratiometric Nanosensing Approach for Sensitive and Accurate Detection of Hg^{2+} and Biological Thiols Based on New Fluorescent Carbon Quantum Dots[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(9): 2373—2382.
- [56] LIU T, DONG J X, LIU S G, et al. Carbon Quantum Dots Prepared with Polyethyleneimine as Both Reducing Agent and Stabilizer for Synthesis of Ag/Cqds Composite for Hg^{2+} Ions Detection[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322: 430—436.
- [57] HAO X L, PAN X H, GAO Y, et al. Facile Synthesis of Nitrogen-doped Green-emission Carbon Dots as Fluorescent off-on Probes for the Highly Selective Sensing Mercury and Iodine Ions[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20(4): 2045—2054.
- [58] 刘婷. 碳量子点, 金属纳米颗粒的制备及其在分子光谱分析中的应用[D]. 重庆: 西南大学, 2017: 74.
LIU Ting. Carbon Quantum Dots, Preparation of Metal Nanoparticles and Their Applications in Molecular Spectroscopy[D]. Chongqing: Southwest University, 2017: 74.
- [59] 王宁, 王新旭, 杨海芬, 等. 基于氮磷共掺杂碳点的荧光探针检测汞离子[J]. *化学研究与应用*, 2019, 31(3): 74—82.
WANG Ning, WANG Xin-xu, YANG Hai-fen, et al. A Fluorescent Probe Based on Nitrogen and Phosphorus Co-doped Carbon Points Was Used to Detect Mercury Ions[J]. *Chemical Research and Application*, 2019, 31(3): 74—82.
- [60] LI B, MA H, ZHANG B, et al. Dually Emitting Carbon Dots as Fluorescent Probes for Ratiometric Fluorescent Sensing of PH Values, Mercury (II), Chloride and Cr (VI) via Different Mechanisms[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(6): 341.
- [61] XU Y, LI H, WANG B, et al. Microwave-assisted Synthesis of Carbon Dots for "Turn-on" Fluorometric Determination of $\text{Hg}(\text{II})$ via Aggregation-induced Emission[J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(5): 252.
- [62] OJODOMO A, REVAPRASADU N. Microwave-assisted Synthesis of Thymine-functionalized Graphitic Carbon Nitride Quantum Dots as a Fluorescent Nanoprobe for Mercury (II)[J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(10): 461.
- [63] 闫叶寒. 比率荧光传感器的设计及其对环境污染小分子的可视化检测[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017: 108.
YAN Ye-han. Design of Ratio Fluorescence Sensor and Visual Detection of Small Molecules of Environmental Pollutants[D]. Hefei: China University of Science and Technology, 2017: 108.
- [64] ROOJ B, DUTTA A, ISLAM S, et al. Green Synthe-

- sized Carbon Quantum Dots from Polianthes Tuberosa L, Petals for Copper (II) and Iron (II) Detection[J]. *Journal of Fluorescence*, 2018, 28(5): 1261—1267.
- [65] 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.
- [66] LIU Y, ZHAO Y, ZHANG Y. One-step Green Synthesized Fluorescent Carbon Nanodots from Bamboo Leaves for Copper (II) Ion Detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 196: 647—652.
- [67] FAN Q, LI J H, ZHU Y H, et al. Functional Carbon Quantum Dots towards Highly Sensitive Graphene Transistors for Cu^{2+} Ion Detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(4): 4797—4803.
- [68] WU J X, YAN B. Visible Detection of Copper Ions Using a Fluorescent Probe Based on Red Carbon Dots and Zirconium Metal-organic Frameworks[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(43): 15080—15086.
- [69] YANG F, HE X, WANG C, et al. Controllable and Eco-friendly Synthesis of P-riched Carbon Quantum Dots and Its Application for Copper (II) Ion Sensing[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 448: 589—598.
- [70] 占霞飞, 唐建设, 吴军, 等. 硅掺杂碳量子点荧光猝灭法测定水样中铜(II)[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(11): 1461—1465.
- ZHAN Xia-fei, TANG Jian-she, WU Jun, et al. Fluorescence Quenching of Silicon-doped Carbon Quantum Dots for the Determination of Copper (II)[J]. *Journal of Analytical Testing*, 2016, 35(11): 1461—1465.
- [71] WANG Z X, YU X H, LI F, et al. Preparation of Boron-doped Carbon Dots for Fluorometric Determination of Pb (II), Cu (II) and Pyrophosphate Ions[J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184(12): 4775—4783.
- [72] ZHANG W, LI N, CHANG Q, et al. Making a Cup of Carbon Dots for Ratiometric and Colorimetric Fluorescent Detection of Cu^{2+} Ions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 586: 124233.
- [73] MEHTA A, MISHRA A, KAINTH S, et al. Carbon Quantum Dots/ TiO_2 Nanocomposite for Sensing of Toxic Metals and Photodetoxification of Dyes with Kill Waste by Waste Concept[J]. *Materials & Design*, 2018, 155: 485—493.
- [74] GONG X, LIU Y, YANG Z, et al. An “on-off-on” Fluorescent Nanoprobe for Recognition of Chromium (VI) and Ascorbic Acid Based on Phosphorus/Nitrogen Dual-doped Carbon Quantum Dot[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 968: 85—96.
- [75] 孙雪花, 尹惠, 柴红梅, 等. L-赖氨酸修饰的荧光碳量子点的制备及在钴测定中的应用[J]. *冶金分析*, 2018, 38(11): 75—80.
- SUN Xue-hua, YIN Hui, CHAI Hong-mei, et al. L-preparation of L-lysine Modified Fluorescent Carbon Quantum Dots and Its Application in Determination of Cobalt[J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 8(11): 75—80.
- [76] 罗道成, 罗铸. 碳点荧光猝灭法测定粉煤灰中痕量钴[J]. *冶金分析*, 2015, 35(9): 62—67.
- LUO Dao-cheng, LUO Zhu. Determination of Trace Cobalt in Fly Ash by Carbon Dots Fluorescence Quenching Method[J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(9): 62—67.
- [77] 侯菊英. 基于碳量子点荧光技术快速测定果汁中的汞离子和有机磷农药残留[D]. 泰安: 山东农业大学, 2015: 13.
- HOU Ju-ying. Rapid Determination Mercury Ion and Organophorus Residues in Fruit Juice by Carbon Quantum Dots Fluorescence Technique[D]. Taian: Shan Dong Agricultural University, 2015: 13.
- [78] 刘鼎. Cds 与分子印迹技术在农药检测中的应用[D]. 武汉: 华中农业大学, 2015: 25.
- LIU Ding. Application of Cds and Molecular Imprinting Technology in Pesticide Detection[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2015: 25.
- [79] WU X, SONG Y, YAN X, et al. Carbon Quantum Dots as Fluorescence Resonance Energy Transfer Sensors for Organophosphate Pesticides Determination[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 94: 292—297.
- [80] TAO H, LIAO X, SUN C, et al. A Carbon Dots-cdte Quantum Dots Fluorescence Resonance Energy Transfer System for the Analysis of Ultra-trace Chlortoluron in Water[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 136: 1328—1334.