

碳点的性质及其在化学发光分析中的研究进展

郭颖* 李午戊 刘洋

(咸阳师范学院化学与化工学院 陕西 咸阳 712000)

摘要 碳点是一种新型的荧光碳纳米颗粒,与传统的半导体量子点相比,碳点具有毒性低、生物相容性好、原料丰富廉价、光稳定性好等特点,得到了化学、材料和生物等各领域科学家的高度关注。本文介绍了碳点的基本概念和性质、探讨了碳点在化学发光领域的应用研究进展并进行了展望。

关键词 碳点;化学发光;研究进展

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)06-0624-09

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.06.150411

碳点(CDs)是指粒径在1~10 nm具有荧光性质的碳颗粒,包括碳纳米点、石墨烯量子点和聚合物点。碳点最初是2004年Scrivens课题组^[1]在提纯单壁碳纳米管的实验过程中,偶然发现的一种未知的具有荧光性能的碳纳米颗粒。2006年,Sun等^[2]利用激光消融碳靶物再钝化处理的方法,首次制备出了具有荧光性能碳纳米粒子,并将其命名为碳点。并得到了越来越多的科研人员的关注。碳源种类繁多,小到实验室常用的化学试剂,大到自然界的花草树木等均可以作为碳源合成荧光碳点^[3-7]。最近几年来,关于碳点的研究,在实验和理论方面均已取得了较大的进展^[8-10],在化学传感、光电器件、生物成像、生物标记、光催化等领域展现出了广阔的应用前景。化学发光(CL)分析方法因不需要外来光源,减少了拉曼和瑞利散射,能避免背景光和杂散光干扰,同时还具有灵敏度高、仪器简单、廉价等优点,在化学、生物、环境等领域得到了广泛的应用^[11-13]。

传统的化学发光研究已经进行了很多年,也取得了许多研究成果^[14-15]。近年来,纳米材料的迅速发展为化学发光分析提供了新的机遇,将纳米材料引入到液相化学发光的研究,为化学发光方法注入了新的活力,已成为当前化学发光分析的一个研究热点。本文拟对碳点的物理化学性质及其在化学发光分析领域的应用进展进行综述。

1 碳点的物理化学性质

1.1 吸收和荧光性质

碳点在紫外区显示出强的光吸收,并逐渐衰减一直延伸到可见光区(图1),碳点通常在270~390 nm处有特征吸收峰(活性炭为碳源制备的碳点在250~300 nm范围内有吸收峰,有机硅烷作为配位剂合成的碳点在360 nm处有吸收峰)。一般认为,这些吸收峰来源于C=O键的 $n-\pi^*$ 跃迁或者C=C的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[16-17]。

碳点所具备的优良性质,尤其是荧光性质使其成为一类新型的荧光标记材料而引起了研究者的广泛关注。碳点发光性质最大的一个特色就是发射波长可“调谐”。碳点的荧光发射波长跨度范围广,可以从可见光区一直延伸到近红外区,这弥补了传统的有机试剂在近红外区种类少的不足。最早文献^[18-22]报道的碳点大多数具有激发波长依赖性,即碳点的荧光强度随着激发波长的增加而不断降低,而且荧光发射光谱也随之变化,逐渐红移,呈现出多元激发、多元发射的光谱特性(见图2A)。这一性质是由于量子尺寸效应还是其表面的能量阱的存在而产生的,至今无确定的机理解释^[23-27]。最近我们课

2015-11-23 收稿,2016-01-18 修回,2016-03-02 接受

国家自然科学基金项目(21475113),陕西省科技研究发展计划项目(2014JM2049)及咸阳师范学院专项科研基金项目(14XSYK016,10XSYK311)资助

通讯联系人:郭颖,讲师;Tel:029-33720704; Fax:029-33722206; E-mail:guoying207@126.com; 研究方向:发光分析

题组^[28]通过硝酸氧化活性炭、氧化石墨烯的方法制备出了具有蓝-绿色荧光发射的碳点,发现其发射波长独立于激发波长(图2B),激发波长从310 nm增加到410 nm,荧光发射光谱不变,最大发射波长均位于503 nm,我们推测,这可能是由于合成的碳点具有较均一的粒径和相同的表面结构。而且经过NaBH₄还原后,碳点的荧光量子产率能得到很大的提高(从原来的2%增加到11%),而荧光发射波长却依赖于激发波长,并且最大发射峰向短波方向移动。关于碳点的荧光机理主要有碳的激子、发射缺陷、量子限域效应、芳香结构/含氧基团以及边缘效应等产生的发光。目前碳点的发光机理还存在很大的争议,需要进一步深入的研究。

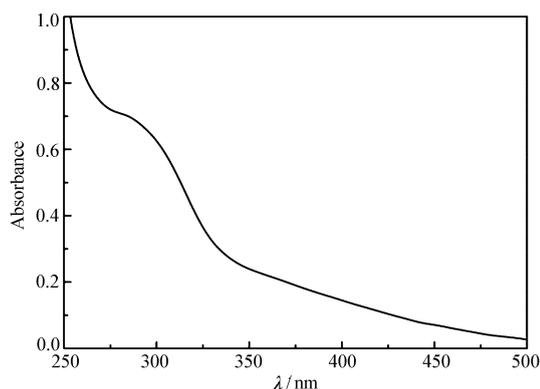


图1 碳点的紫外-可见吸收光谱图^[23]

Fig. 1 UV-Vis absorption spectrum of carbon dots^[23]

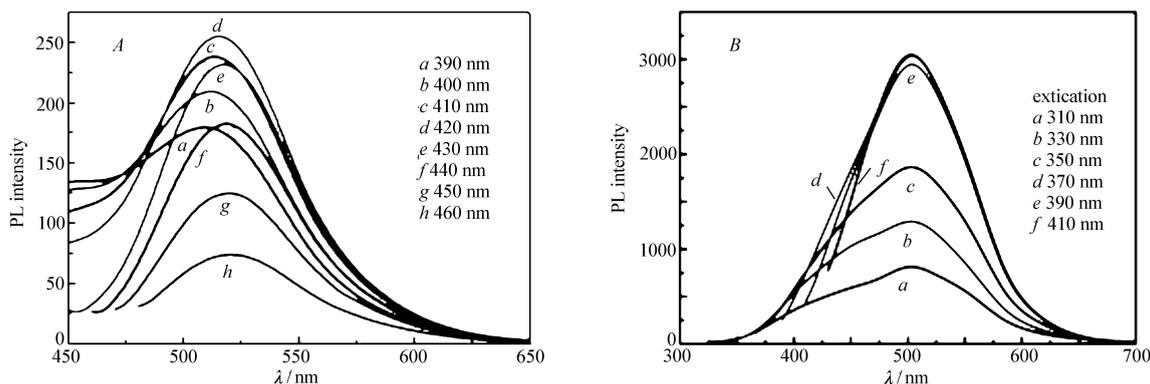


图2 碳点的多元激发多元发射光谱(A)^[19]和多元激发一元发射光谱(B)^[28]

Fig. 2 Excitation-dependent(A)^[19] and excitation-independent(B)^[28] fluorescence emission spectra of carbon dots

1.2 上转化发光性质

相比于传统的荧光染料和量子点,碳点具有上转换发光的特点^[29-31]。上转换发光是指在长波长的光激发下,发射短波长的光。上转换发光使用的激发光一般为能量较低近红外光,而近红外光有很强的组织穿透性,对细胞组织几乎无损伤,而且无背景荧光。因此,上转换发光材料在生物医学应用中具有独特的优势。图3是典型的碳点的单、双光子荧光图^[32],碳点在可见光区被Ar离子激光(458 nm)照射下或在近红外光区被飞秒脉冲激光(800 nm)激发下,均可以在可见光区产生强荧光发射。碳点的这一优异性能为研究碳点在双光子荧光成像中的应用奠定了良好的基础。

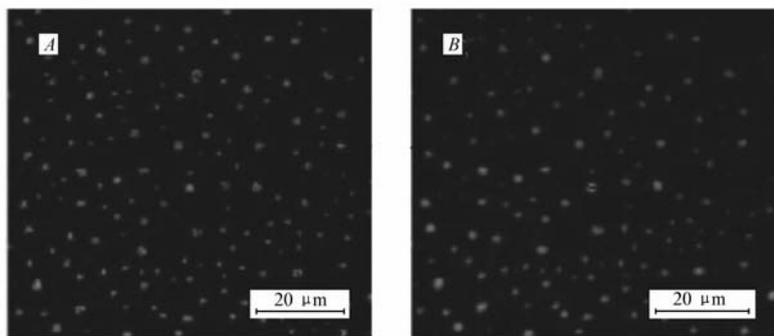
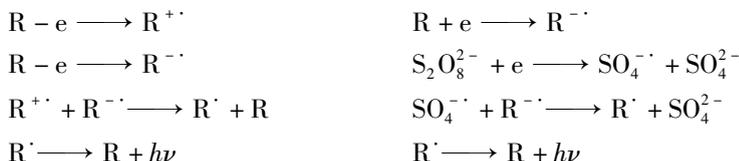


图3 碳点的发光照片^[32]

Fig. 3 Luminescence images of the CDs with argon ion laser excitation at 458 nm(A) and femtosecond pulsed laser excitation at 800 nm(B)^[32]

1.3 电化学发光性质

电化学发光(ECL)是电化学和化学发光相结合的产物^[33-35],具有很多不同于荧光和化学发光分析的优点。国内池毓务课题组^[36]报道了碳点的电化学发光行为(图4),其研究表明硝酸氧化活性炭制备的氧化型碳点可以在某一特定电位下(-1.5~1.8 V)被氧化或还原,并且通过一定的湮灭反应发生相应的电化学发光过程。所制备的碳点还能以 $S_2O_8^{2-}$ 为共反应剂产生强的ECL。庞代文课题组^[37]首次将碳点作为联吡啶钉的共反应剂引入到ECL体系。碳点的ECL和其他量子点ECL体系类似,通常认为通过以下两种途径发生^[38-39]:一是由自由基湮灭途径,通过电化学氧化和还原反应生成阴、阳离子的碳自由基,生成的阴阳离子自由基通过发生电子转移反应而湮灭,产生ECL;另一种是共反应剂途径,碳点最常用的共反应剂是 $S_2O_8^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$ 在还原时可以生成一种强氧化剂 $SO_4^{\cdot -}$,该氧化剂可以和电化学发光体碳点发生电子转移反应产生ECL。发光机理如下:



$R^{\cdot +}$ 和 $R^{\cdot -}$ 分别是在电极表面电生成的带正负电荷的碳点自由基。

1.4 化学发光性质

目前关于碳点的研究工作主要集中在碳点的荧光性质及其应用方面,对于碳点在化学发光分析中的研究还处于起步阶段。Lin等^[40-41]等首次对碳点的化学发光性能进行了详细研究。研究发现,碳点的化学发光性能与一些半导体量子点,如CdTe^[42-45],很相似。碳点的化学发光被认为是由于体系中产生的带正电荷的碳点($CD^{\cdot +}$)和带负电荷的碳点($CD^{\cdot -}$)经过复合形成了激发态的碳点(CD^*),激发态的碳点在返回基态时产生化学发光。

1.5 催化性质

碳点具有良好的催化特性。例如碳点可作为过氧化物模拟酶催化 H_2O_2 与四甲基联苯胺(TMB)显色反应^[46]。其机理解释为:碳点可催化 H_2O_2 分解产生羟基自由基,羟基自由基进一步氧化TMB变蓝色。最近,我们的研究结果^[28]还表明,碳点的催化性质与其表面结构有关,表面 $-C=O$ 基可增强CDs的催化能力(图5)。因此可通过改变表面基团调控碳点的催化活性。此外,我们还发现石墨烯量子点(GQD)和纳米金形成的复合材料(GQD@AuNPs)有更高的催化活性^[47]。因为GQD具有良好的电子转移能力,电子供体上的孤对电子转移给GQD,增加了GQD费密能级和从最低未占分子轨道(LUMO)到AuNPs的电化学势,使GQD@AuNPs表面的电子密度和流动性得到增加,进而加速了电子受体与电子供体之间电子转移,提高了电子受体的分解能力。

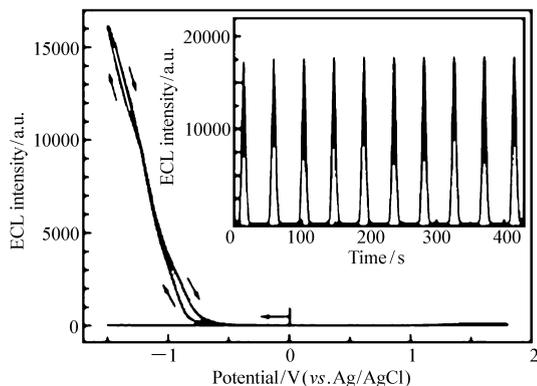


图4 碳点与 $S_2O_8^{2-}$ 的电化学发光^[36]

Fig. 4 ECL and electrochemical responses obtained for oxidized carbon dots and ECL responses of oxidized carbon dots- $S_2O_8^{2-}$ system^[36]

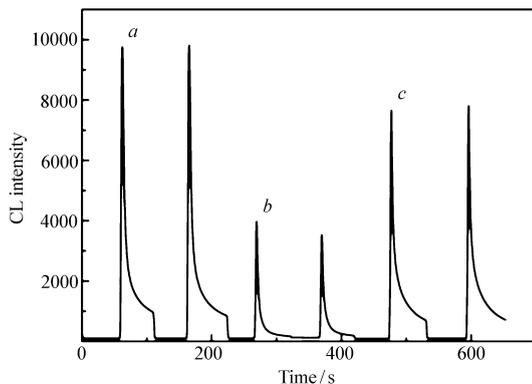


图5 不同表面结构碳点的催化活性^[28]

Fig. 5 Catalytic activities of different CDs
a. CDs; b. r-CDs; c. oxidized r-CDs^[28]

2 碳点在化学发光分析中的研究进展

化学发光是物质在进行化学反应过程中伴随的一种光辐射现象^[48-50],具有灵敏度高、线性范围宽、仪器设备简单等优点,已广泛应用许多分析领域。碳点由于具有独特的光学和催化性质,为化学发光分析的发展提供了新的机遇,同时也拓展了碳点的应用领域。表1为碳点在化学发光中的应用。

表1 碳点参与的化学发光体系

Table 1 Carbon dots involved chemiluminescence reaction

Chemiluminescent system	The role of carbon dots	Determining substrate	Reference
CD-KMnO ₄ /Ce ⁴⁺	luminophore	-	[40]
CD-H ₂ O ₂ -NaHSO ₃	luminophore	-	[41]
CD-NaNO ₂ -H ₂ O ₂	luminophore	nitrites	[51]
CD-NaIO ₄ -H ₂ O ₂	luminophore	-	[52]
CD-NaClO	luminophore	Cl ⁻	[53]
CD-NaOH/KOH	Luminophore	-	[54-55]
CD-Co ²⁺ -H ₂ O ₂	luminophore	Co ²⁺	[56]
CD-KMnO ₄	luminophore	DNA	[57]
CD-Fe(CN) ₆ ³⁻	luminophore	Cr ²⁺ , adrenaline	[58]
CD-KHSO ₅ -NaSO ₃ -HCl	luminophore	aliphatic primary amines	[59]
CD-luminol-H ₂ O ₂	catalyst	glucose	[60]
CD-luminol	catalyst	-	[28]
CD/r-CD-KMnO ₄	reductant, luminophore	-	[61]

2.1 碳点作为化学发光体

碳点能作为化学发光体直接发光。Lin 课题组^[40]率先研究了碳点的化学发光特性。他们发现碳点能够与 KMnO₄、Ce⁴⁺ 反应产生化学发光现象。他们认为,在这些体系中碳点是化学发光体。KMnO₄ 或 Ce⁴⁺ 可以向碳点注入空穴,注入的空穴再与碳点高能量的电子复合产生化学发光(图6)。随后,他们又报道了碳点对 NaHSO₃-H₂O₂^[41] 及 NaNO₂-H₂O₂^[51] 超微弱化学发光体系的增敏作用,机理为激发态的碳点(CD*)作为最终的化学发光体产生增敏化学发光现象,并成功的将该体系分别用于利福平及亚硝酸盐的分析检测,检测范围分别为 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L 和 $1 \sim 600$ μmol/L。Cui 等^[52]则报道了以氨基酸作为前驱体,经由酸/碱辅助的一步微波法合成的碳点可以有效增强 NaIO₄-H₂O₂ 体系的超微弱化学发光。其机理为在体系中产生的带正电的 CD⁺ 与带负电的 CD⁻ 之间发生电子转移湮灭,形成激发态的碳点(CD*),在 CD* 激发态分子弛豫回基态的过程中,能量以光辐射的形式释放出来,从而产生了增强的化学发光现象。Tang 等^[53]还以碳点作为化学发光体,选择性测定了水样中的氯离子。最近, Lin 和 Zhao 课题组^[54-55]还发现一新的化学发光现象,在无外界条件引发下,碳点可以与浓碱(NaOH 或 KOH)溶液产生强的化学发光。他们认为碳点具有单电子占据轨道,在碱性溶液中可以作为电子供体向

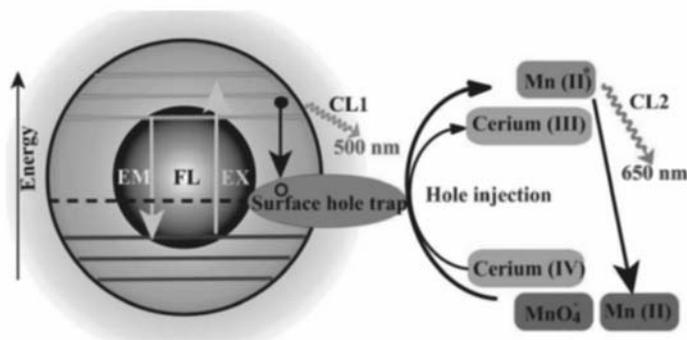


图6 碳点与 KMnO₄ 或 Ce⁴⁺ 的化学发光^[40]

Fig. 6 Schematic illustration of the CL mechanisms in the CD-KMnO₄ and CD-cerium(IV) systems^[40]

溶解氧转移一个电子,产生超氧阴离子自由基,这一实验结果还为碳点可以作为电子供体提供了直接证据。生成的超氧阴离子自由基在溶液中不稳定,会引发一系列的自由基链式反应,最终生成激发态碳点(CD^*), CD^* 回到基态的过程中产生化学发光辐射。Zhao 等认为^[55]发光机理是碳点通过 NaOH 还原注入电子和热激发产生的空穴辐射复合产生化学发光。Lu 等^[56]制备了表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)功能化的碳点,其也能作为化学发光体应用于 $Co(II)-H_2O_2$ 体系,产生强的化学发光,同时他们研究发现,由碳点与 CTAB 形成的“珠链”结构还可以对 $Co(II)$ 选择性传感,并成功将其应用于人肝癌细胞中 $Co(II)$ 的测定。

2.2 碳点作为催化剂

碳点能和化学发光试剂作用产生一些活性氧自由基如 $OH\cdot$ 和 $\cdot O_2^-$,这些活性氧自由基可以氧化化学发光试剂,加速化学发光反应的进行,增强化学发光。目前,关于碳点催化化学发光的报道比较少。我们经过文献调研发现,碳点在化学发光中起催化作用的只有两篇文献^[28,60]报道。2013 年 Huang 课题组^[60]首次报道了将碳点作为催化剂应用于鲁米诺-过氧化氢化学发光体系,发现十六烷基三甲基溴化铵钝化的碳点(CTAB-碳点)对鲁米诺-过氧化氢化学发光体系的催化过程是一个典型的 1O_2 诱导发光机理(图 7)。由于 CTAB-碳点保留了 C_{60} 的部分共轭结构,能和过氧化氢之间发生有效的电子转移过程,催化过氧化氢分解成活性氧自由基($OH\cdot$ 和 $\cdot O_2^-$),这些自由基在 CTAB-碳点表面经过重组反应形成 1O_2 。由于 CTAB-碳点催化鲁米诺-过氧化氢化学发光体系的发光强度与过氧化氢的浓度有关,由此建立了碳点催化化学发光检测 H_2O_2 和葡萄糖的新方法。在优化的实验条件下,检测过氧化氢的线性范围为 $0.04 \sim 22.2 \mu\text{mol/L}$ 。测量葡萄糖的线性范围为 $1.0 \sim 600.0 \mu\text{mol/L}$,检测限低至 $0.3 \mu\text{mol/L}$ 。

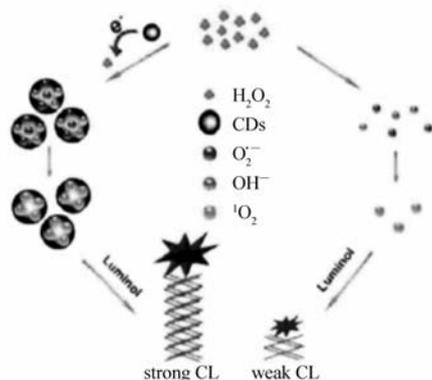


图 7 CTAB-碳点催化鲁米诺- H_2O_2 化学发光反应过程^[60]

Fig. 7 The 1O_2 -induced CL mechanism of luminol- H_2O_2 CL catalyzed by CTAB-CDs^[60]

最近,我们课题组^[28]研究发现,碳点在外加氧化剂下也可以催化鲁米诺化学发光(图 8)。我们认为碳点的催化特性来源于碳点具有电子供体、受体的性质。碳点作为电子受体能和鲁米诺发生电荷转移形成过渡态中间体 $[C\cdots L]$,使碳点的电子密度和流动性增加,进而加速了电子从碳点到 O_2 的转移,

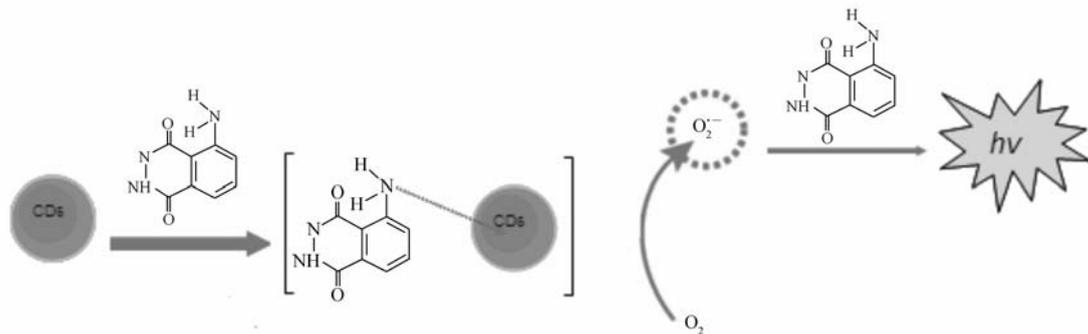


图 8 碳点催化鲁米诺化学发光反应过程^[10]

Fig. 8 A schematic illustration of the catalytic procedure of CDs^[10]

导致溶解氧氧化鲁米诺的速率增加。此外,我们还发现,改变碳点的表面基团可以调控碳点的催化性能,这一研究结果将有助于理解碳点的催化性能与其表面基团的关系,同时也为设计优良催化性能的碳点提供依据,进而拓展碳点在分析化学中的应用。

2.3 作为还原剂

碳点除了具有催化能力外,Zheng等^[61]研究发现,碳点在化学发光反应中也扮演还原剂的角色,表面还原基团较多的还原型碳点能还原高锰酸钾,产生强化学发光(图9)。其机理解释为:还原型碳点能还原高锰酸钾,生成激发态的二价锰离子,激发态二价锰离子回到基态产生化学发光,最大发光强度在610~640 nm。此外,他们还研究了还原型碳点和碳点与高锰酸钾反应的化学发光特性,还原型碳点由于表面含有更多的羟基,因此与高锰酸钾的反应比碳点与高锰酸钾的反应更容易,所以还原型碳点-高锰酸钾体系具有更高的化学发光信号强度。

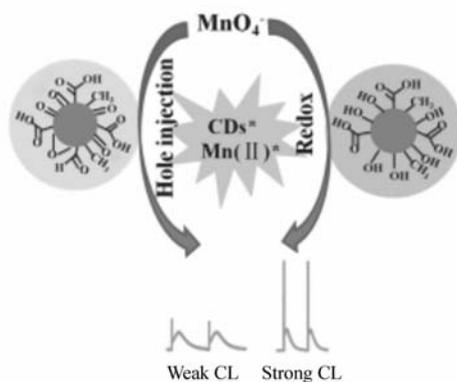


图9 碳点/*r*-碳点与KMnO₄的化学发光^[61]

Fig. 9 Schematic of CL mechanism of CDs-KMnO₄ and *r*-CDs-KMnO₄ systems^[61]

3 结论和展望

碳点作为一种新型的碳纳米材料,具有优异的荧光、化学发光、上转化发光等性能而得到了广泛的关注。将碳点引入到化学发光领域,为开发新型的化学发光试剂、设计新的化学发光传感器提供了新的思路和策略,同时也能拓宽化学发光的应用范围。目前,关于碳点在化学发光领域中的研究应用还只处于起步阶段,在碳点参与的化学发光体系中,发光机理还不成熟,碳点的表面结构及粒径与其化学发光性能的关系等有待更深入的研究。因此,应加大发光机理方面的研究力度,从而为拓展碳点在化学发光中的应用范围提供理论指导。

参 考 文 献

- [1] Xu X, Ray R, Gu Y, *et al.* Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(40):12736-12737.
- [2] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, *et al.* Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(24):7756-7757.
- [3] WANG Li, LYU Ting, RUAN Fengping, *et al.* Synthesis of Photoluminescent Carbon Nanoparticles by Hydrothermal Method [J]. *Chinese J Lumin*, 2014, **35**(6):706-709 (in Chinese).
王莉,吕婷,阮枫萍,等. 水热法制备的荧光碳量子点[J]. *发光学报*, 2014, **35**(6):706-709.
- [4] QU Songnan, LIU Xingyuan, SHEN Dezhen. Studies on Nitrogen-doped Carbon Nanodots[J]. *Chinese J Lumin*, 2014, **35**(9):1019-1026 (in Chinese).
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, **35**(9):1019-1026.
- [5] YAN Fanyong, ZOU Yu, WANG Meng, *et al.* Synthesis and Application of the Fluorescent Carbon Dots[J]. *Prog Chem*, 2014, **26**(1):61-74 (in Chinese).
颜范勇,邹宇,王猛,等. 荧光碳点的制备及应用[J]. *化学进展*, 2014, **26**(1):61-74.
- [6] ZHANG Xiao, ZHANG Wenjun, ZHANG Zuxing, *et al.* One Step Preparation of N-doped Carbon Dots with High Fluorescence Yield for Selective Detection of Mercury(II) Ion[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2015, **31**(1):1-6 (in Chinese).

- 张筱,张文君,张祖星,等. 掺氮高荧光碳点的一步法制备及对痕量 Hg(II)离子的选择性检测[J]. 无机化学学报, 2015, **31**(1):1-6.
- [7] REN Xianyan, LIU Lihua, LI Yu. Preparation and Properties of Carbon Quantum Dots-photoluminescence Materials with Magnetic Resonance Response[J]. *Chinese J Lumin*, 2015, **36**(8):861-867 (in Chinese).
任先艳,刘丽华,李瑜. 兼具磁共振响应的碳量子点光致发光材料的构筑和性能[J]. 发光学报, 2015, **36**(8):861-867.
- [8] DENG Shuai, LI Yushan, DUAN Yanfang, et al. Fluorescent Imaging and Toxicology Study of Carbon Dots in Transparent Zebrafishes[J]. *Chinese J Lumin*, 2015, **36**(4):485-490 (in Chinese).
邓帅,李雨珊,段延芳,等. 荧光碳点在脊椎类模式动物斑马鱼中的活体成像与毒理学研究[J]. 发光学报, 2015, **36**(4):485-490.
- [9] Pan D, Guo L, Zhang J, et al. Cutting sp^2 Clusters in Graphene Sheets into Colloidal Graphene Quantum Dots with Strong Green Fluorescence[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(8):3314-3318.
- [10] Sun D, Ban R, Zhang P H, et al. Hair Fiber as a Precursor for Synthesizing of Sulfur- and Nitrogen-co-doped Carbon Dots with Tunable Luminescence Properties[J]. *Carbon*, 2013, **64**:424-434.
- [11] Deng H, Ren Y, Shen W, et al. An Ultrasensitive Homogeneous Chemiluminescent Assay for MicroRNAs[J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(82):9401-9403.
- [12] Li B, Zhang Z, Jin Y. Plant Tissue-based Chemiluminescence Flow Biosensor for Glycolic Acid[J]. *Anal Chem*, 2001, **73**(6):1203-1206.
- [13] Li B, Deng Q, Guo L, et al. Secondary Chemiluminescence Emission of the Luminol-ferricyanide System Induced by Reducing Agents[J]. *Microchim Acta*, 2008, **162**(1):189-198.
- [14] Jiang H, Ju H. Electrochemiluminescence Sensors for Scavengers of Hydroxyl Radical Based on Its Annihilation in CdSe Quantum Dots Film/Peroxide System[J]. *Anal Chem*, 2007, **79**(17):6690-6696.
- [15] Wang Y, Lu J, Tang L, et al. Graphene Oxide Amplified Electrogenerated Chemiluminescence of Quantum Dots and Its Selective Sensing for Glutathione from Thiol-containing Compounds[J]. *Anal Chem*, 2009, **81**(23):9710-9715.
- [16] Eda G, Lin Y Y, Mattevi C, et al. Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide[J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(4):505-509.
- [17] Zhang X T, Ananthanarayanan A, Luo K Q, et al. Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications[J]. *Small*, 2015, **11**(14):1620-1636.
- [18] Bhunia S K, Pradhan N, Jana N R. Vitamin B1 Derived Blue and Green Fluorescent Carbon Nanoparticles for Cell-Imaging Application[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(10):7672-7679.
- [19] Xu Z Q, Yang L Y, Fan X Y, et al. Low Temperature Synthesis of Highly Stable Phosphate Functionalized Two Color Carbon Nanodots and Their Application in Cell Imaging[J]. *Carbon*, 2014, **66**:351-360.
- [20] Fan R J, Sun Q, Zhang L, et al. Photoluminescent Carbon Dots Directly Derived from Polyethylene Glycol and Their Application for Cellular Imaging[J]. *Carbon*, 2014, **71**:87-93.
- [21] Zhou J, Yang Y, Zhang C H. A Low-temperature Solid-phase Method to Synthesize Highly Fluorescent Carbon Nitride Dots with Tunable Emission[J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(77):8605-8607.
- [22] Liu Y, Wu P. Graphene Quantum Dot Hybrids as Efficient Metal-free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, **5**(8):3362-3369.
- [23] Baker S N, Baker G A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(38):6726-6744.
- [24] Liu C, Zhang P, Zhai X, et al. Nano-carrier for Gene Delivery and Bioimaging Based on Carbon Dots with PEI-passivation Enhanced Fluorescence[J]. *Biomaterials*, 2012, **33**:3604-3613.
- [25] Zhang B, Liu C Y, Liu Y. A Novel One-step Approach to Synthesize Fluorescent Carbon Nanoparticles[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2010, **2010**(28):4411-4414.
- [26] Yang Z C, Li X, Wang J. Intrinsically Fluorescent Nitrogen-containing Carbon Nanoparticles Synthesized by a Hydrothermal Process[J]. *Carbon*, 2011, **49**(15):5207-5212.
- [27] Li H, He X, Liu Y, et al. One-step Ultrasonic Synthesis of Water-soluble Carbon Nanoparticles with Excellent Photoluminescent Properties[J]. *Carbon*, 2011, **49**(2):605-609.
- [28] Guo Y, Li B. Carbon Dots-initiated Luminol Chemiluminescence in the Absence of Added Oxidant[J]. *Carbon*, 2015, **82**:459-469.
- [29] Ma Z, Ming H, Huang H, et al. One-step Ultrasonic Synthesis of Fluorescent N-doped Carbon Dots from Glucose and Their Visible-light Sensitive Photocatalytic Ability[J]. *New J Chem*, 2012, **36**(4):861-864.
- [30] Zhuo S, Shao M, Lee S T. Upconversion and Downconversion Fluorescent Graphene Quantum Dots: Ultrasonic Preparation and Photocatalysis[J]. *ACS Nano*, 2012, **6**(2):1059-1064.
- [31] Zhu S, Zhang J, Liu X, et al. Graphene Quantum Dots with Controllable Surface Oxidation, Tunable Fluorescence and Up-conversion Emission[J]. *RSC Adv*, 2012, **2**(7):2717-2220.

- [32] Cao L, Wang X, Meziani M J, *et al.* Carbon Dots for Multiphoton Biomaging[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(37):11318-11319.
- [33] Miao W. Electrogenenerated Chemiluminescence and Its Biorelated Applications[J]. *Chem Rev*, 2008, **108**(108):2506-2553.
- [34] Yin X B, Dong S J, Wang E K. Analytical Applications of the Electrochemiluminescence of Tris (2, 2'-bipyridyl) Ruthenium and Its Derivatives[J]. *Trends Anal Chem*, 2004, **23**(4):432-441.
- [35] Weller A, Zachariasse K. Chemiluminescence from Radical Ion Recombination-experimental Evidence for Triplet-triplet Annihilation Mechanism[J]. *Chem Phys Lett*, 1971, **10**(2):197-200.
- [36] Dong Y, Zhou N, Lin X, *et al.* Extraction of Electrochemiluminescent Oxidized Carbon Quantum Dots from Activated Carbon [J]. *Chem Mater*, 2010, **22**(21):5895-5899.
- [37] Long Y M, Bao L, Zhao J Y, *et al.* Revealing Carbon Nanodots as Coreactants of the Anodic Electrochemiluminescence of Ru(bpy)₃²⁺ [J]. *Anal Chem*, 2014, **86**(15):7224-7228.
- [38] Li J, Wang N, Tran T, *et al.* Electrogenenerated Chemiluminescence Detection of Trace Level Pentachlorophenol Using Carbon Quantum Dots[J]. *Analyst*, 2013, **138**(7):2038-2043.
- [39] Dong Y, Chen C, Lin J, *et al.* Electrochemiluminescence Emission from Carbon Quantum Dot-sulfite Coreactant System[J]. *Carbon*, 2013, **56**:12-17.
- [40] Lin Z, Xue W, Chen H, *et al.* Classical Oxidant Induced Chemiluminescence of Fluorescent Carbon Dots[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(7):1051-1053.
- [41] Xue W, Lin Z, Chen H, *et al.* Enhancement of Ultraweak Chemiluminescence from Reaction of Hydrogen Peroxide and Bisulfite by Water-soluble Carbon Nanodots[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(44):21707-21714.
- [42] Chen H, Li R, Lin L, *et al.* Determination of L-ascorbic Acid in Human Serum by Chemiluminescence Based on Hydrogen Peroxide-sodium Hydrogen Carbonate-Cdse/CdS Quantum Dots System[J]. *Talanta*, 2010, **81**(4/5):1688-1696.
- [43] Liu X, Guo L, Cheng H. Determination of Nitrite Based on Its Quenehing Effect on Anodic Electrochemiluminescence of Cdse Quantum Dots[J]. *Talanta*, 2009, **78**(3):691-694.
- [44] Wang Z, Li J, Liu B, *et al.* Chemiluminescence of CdTe Nanocrystals Induced by Direct Chemical Oxidation and Its Size-dependent and Surfactant-sensitized Effect[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(49):23304-23311.
- [45] Li X, Li J, Tang J, *et al.* Study of Influence of Metal Ions on CdTe/H₂O₂ Chemiluminescence [J]. *J Lumin*, 2008, **128**(128):1229-1234.
- [46] Shi W, Wang Q, Long Y, *et al.* Carbon Nanodots as Peroxidase Mimetics and Their Applications to Glucose Detection [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(23):6695-6697.
- [47] GUO Ying, LI Wuwu, ZHENG Minyan, *et al.* Facile Preparation of Graphene Dots Functionalized Au Nanoparticles and Their Application as Peroxidase Mimetics in Glucose Detection[J]. *Acta Chim Sin*, 2014, **72**(6):713-719 (in Chinese). 郭颖, 李午戊, 郑敏燕, 等. 石墨烯量子点功能化金纳米粒子的制备及作为过氧化物模拟酶用于葡萄糖检测[J]. *化学学报*, 2014, **72**(6):713-719.
- [48] Li Q, Zhang L, Li J, *et al.* Nanomaterial-amplified Chemiluminescence Systems and Their Applications in Bioassays[J]. *Trends Anal Chem*, 2011, **30**(2):401-413.
- [49] Amjadi M, Hassanzadeh J, Manzoori J. Determination of Cyanide Using a Chemiluminescence System Composed of Permanganate, Rhodamine B, and Gold Nanoparticles[J]. *Microchim Acta*, 2014, **181**(15/16):1851-1856.
- [50] Lori L, Nieman A. Use of Surfactants to Improve Analytical Performance of Lucigenin Chemiluminescence[J]. *Anal Chem*, 1984, **56**(8):1539-1542.
- [51] Lin Z, Xue W, Chen H, *et al.* Peroxynitrous-acid-induced Chemiluminescence of Fluorescent Carbon Dots for Nitrite Sensing[J]. *Anal Chem*, 2011, **83**(21):8245-8251.
- [52] Jiang J, He Y, Li S, *et al.* Amino Acids as the Source for Producing Carbon Nanodots: Microwave Assisted One-step Synthesis, Intrinsic Photoluminescence Property and Intense Chemiluminescence Enhancement[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(77):9634-9636.
- [53] Tang Y, Su Y, Yang N, *et al.* Carbon Nitride Quantum Dots: A Novel Chemiluminescence System for Selective Detection of Free Chlorine in Water[J]. *Anal Chem*, 2014, **86**(9):4528-4535.
- [54] Dou X, Lin Z, Chen H, *et al.* Production of Superoxide Anion Radicals as Evidence for Carbon Nanodots Acting as Electron Donors by the Chemiluminescence Method[J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(52):5871-5873.
- [55] Zhao L, Di F, Wang D, *et al.* Chemiluminescence of Carbon Dots Under Strong Alkaline Solutions: A Novel Insight into Carbon Dot Optical Properties[J]. *Nanoscale*, 2013, **5**(7):2655-2658.
- [56] Shi J, Lu C, Yan D, *et al.* High Selectivity Sensing of Cobalt in HepG2 Cells Based on Necklace Model Microenvironment-modulated Carbon Dot-improved Chemiluminescence in Fenton-like System[J]. *Biosens Bioelectron*, 2013, **45**(45C):58-64.
- [57] Wang Y, Wang S, Ge S, *et al.* Facile and Sensitive Paper-based Chemiluminescence DNA Biosensor Using Carbon Dots Dotted Nanoporous Gold Signal Amplification Label[J]. *Anal Methods*, 2013, **5**(5):1328-1336.

- [58] Amjadi M, Manzoori J, Hallaj T, *et al.* Direct Chemiluminescence of Carbon Dots Induced by Potassium Ferricyanide and Its Analytical Application[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2014, **122**(6):715-720.
- [59] Zhou Y, Xing G, Chen H, *et al.* Carbon Nanodots Sensitized Chemiluminescence on Peroxomonosulfate-sulfite-hydrochloric Acid System and Its Analytical Applications[J]. *Talanta*, 2012, **99**(99):471-477.
- [60] Wang D M, Gao M X, Gao P F, *et al.* Carbon Nanodots-catalyzed Chemiluminescence of Luminol: A Singlet Oxygen-induced Mechanism[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(37):19219-19225.
- [61] Teng P, Xie J, Long Y, *et al.* Chemiluminescence Behavior of the Carbon Dots and the Reduced State Carbon Dots[J]. *J Lumin*, 2013, **146**(1):464-469.

Carbon Dots and Their Research Progress in Chemiluminescence Analysis

GUO Ying*, LI Wuwu, LIU Yang

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang, Shaanxi 712000, China)

Abstract Carbon dots are a kind of novel carbon nanoparticles and have attracted intense attention due to the unique fluorescence properties, low toxicity, good biocompatibility and low cost compared with traditional semiconductor quantum dot fluorescent probes. In this review we overview the properties of carbon dots and their researching progress in chemiluminescence analysis. The application perspective is also presented.

Keywords carbon dots; chemiluminescence; research progress

《应用化学》2016年征订启事

《应用化学》创刊于1983年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被14家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

● 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。

● 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。

● 国内外公开发行人,月刊,每月10日出版。

● 国内统一刊号CN 22-1128/O6;国际标准刊号ISSN 1000-0518。

● 全国各地邮局订阅,国内邮发代号8-184;每册定价30.00元,全年定价360元

● 广告经营许可证号:吉工商广字206号

● 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号M809)

● 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街5625号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653 E-mail: yyhx@ciac.ac.cn 网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>

Received 2015-11-23; Revised 2016-01-18; Accepted 2016-03-02

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21475113), the Sci-Tech Research Development Program of Shaanxi Province (No. 2014JM2049), the Special Scientific Research Funding of Xianyang Normal University (No. 14XSYK016, No. 10XSYK311)

Corresponding author: GUO Ying, lecturer; Tel: 029-33720704; Fax: 029-33722206; E-mail: guoying207@126.com; Research interests: photoanalytical chemistry