



碳点荧光传感器的构建及其在环境污染分析中的应用

朱盼盼, 张展华, 张彤*, 陈威

南开大学环境科学与工程学院, 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300350

*通讯作者, E-mail: zhangtong@nankai.edu.cn

收稿日期: 2022-04-27; 接受日期: 2022-05-30; 网络版发表日期: 2022-07-04

国家自然科学基金重点国际(地区)合作研究项目(编号: 22020102004)、国家杰出青年科学基金(编号: 22125603)、天津市杰出青年科学基金(编号: 21JCJQJC00060)和天津市自然科学基金重点项目(编号: 20JCZDJC00690)资助

摘要 环境污染严重危害生态环境和人类健康. 环境检测作为污染防治的关键环节, 亟需灵敏快速、高效准确的分析手段. 碳点(carbon dots, CDs)是一类生物相容性好、光学性质稳定、成本较低的新型碳纳米材料, 在环境检测领域具有广阔的应用前景. 本文综述了碳点的分类、合成方法、表征手段及其独特的物理化学性质, 针对污染物浓度较低、种类繁多、基质复杂等环境污染特征讨论了碳点传感器的环境应用, 并归纳了提高碳点灵敏度、选择性和检测效率的有效策略. 最后, 在总结碳点合成过程、表征技术、发光机制和传感机理等现存研究瓶颈的基础上, 提出了未来碳点传感器的研究需求.

关键词 碳点, 荧光传感器, 污染分析, 环境应用

1 引言

日益加剧的人类活动和工业现代化使得环境污染问题愈发严重, 给污染治理工作带来了巨大压力. 环境检测是污染防治的首要任务. 通过分析污染物的种类和浓度, 判断环境污染的程度和范围, 可为污染风险评估和环境修复提供重要的科学依据. 然而, 当前环境检测面临被测污染物浓度较低、基质复杂、多种污染物共存等诸多挑战. 首先, 气候变化、时空分布等因素导致污染物浓度仅有痕量或超痕量水平, 限制了常规分析方法的实际应用. 其次, 环境样本成分复杂, 基质往往显著干扰分析过程, 进而影响测定结果的准确

性. 此外, 环境污染物的种类持续增加, 一些尚未纳入标准监测和监管计划中的“新污染物”在国内外的城市污水、地表水及饮用水中被频繁检出, 如个人护理产品、新药和受监管污染物的替代品等^[1]. 因此, 面对当前环境污染形势, 建立高灵敏度、高选择性、快速准确的污染物分析方法非常必要.

目前高效液相色谱法、气相色谱法、电感耦合等离子体质谱法、原子吸收和原子发射光谱法等分析手段可以实现环境污染物的定性定量检测, 且具有高分辨率、高准确度、高灵敏度和高选择性等突出优势, 但这些方法均存在一定局限性^[2,3]. 色谱-质谱联用及电感耦合等离子体质谱对样品的纯度和种类要求较

引用格式: Zhu P, Zhang Z, Zhang T, Chen W. Construction of carbon-dot-based fluorescent sensors and applications in environmental pollution analysis. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1087–1100, doi: 10.1360/SSC-2022-0096

高,如离子色谱-质谱联用技术通常无法实现部分高极性、高分子量和低稳定性有机物的检测。其次,该类检测手段分析速度慢、样品制备困难、并且样品前处理过程中的消解、萃取等步骤需要使用有机溶剂和强酸试剂,会引起次生污染。此外,这些检测方法所需仪器设备昂贵、体积较大、使用和维护费用高,需要专业人员操作,大规模推广使用难度较大^[4]。因此,亟待发展低成本、生物相容、便携式的污染物检测手段。

近年来,利用纳米材料独特的光、电、磁特性构建的传感检测平台由于快速、实时检测等优势逐渐成为国内外研究热点^[5-7]。富勒烯、纳米金刚石、碳纳米洋葱、碳纳米管、石墨烯和碳点等碳纳米材料因生物相容性好、比表面积大、灵敏度高、载流子迁移率高等优点被广泛应用于污染物的检测分析。富勒烯、碳纳米金刚石、碳纳米洋葱、碳纳米管和石墨烯具有较宽的电化学势窗和良好的电子转移速率,往往通过修饰电极构建电化学传感器^[8,9]。碳点作为一种电致发光、光致发光或化学发光的零维碳纳米材料^[10],与其他碳纳米材料或传统染料相比,具有荧光量子产率高、光学性质稳定、成本较低、表面官能团丰富等优势,在解决环境检测瓶颈问题方面引起了广泛的关注^[11,12]。本文综述了近年来碳点在环境污染分析中的相关成果,系统总结了碳点的制备方法、优势性能和环境应用等研究现状,并对碳点研究面临的挑战及未来发展趋势进行了展望。碳点的合成研究和应用设计可以拓展延伸至其他纳米传感器的制备与应用,促进环境、食品、医学、生物等传感领域的发展。

2 碳点的分类与合成方法

碳点通常由碳、氧、氮、氢四种基本元素组成,少数掺杂了硅、磷、硫等非金属元素。根据合成原料和制备条件的不同,碳点的合成方法可分为“自上而下”和“自下而上”两大类。丰富的原料和制备途径决定了碳点的多样性,因此本节根据碳点的结构与组成特性对碳点种类与合成方法进行分类,便于后续开展碳点光学机制和传感应用的研究。

2.1 碳点的分类

碳点包含碳量子点(carbon quantum dots, CQDs)、碳纳米点(carbon nanodots, CNDs)、石墨烯量子点

(graphene quantum dots, GQDs)、聚合物点(polymer dots, PDs)和炭化聚合物点(carbonized PDs, CPDs)^[13-15](图1)。CQDs是包含晶体核的球形纳米颗粒,具有量子限域效应。CNDs缺乏量子限域效应,是没有明显晶格的无定形纳米颗粒。GQDs具有各向异性,是石墨烯层通过 π 电子共轭堆叠形成的单层或多层片状纳米颗粒,该薄片的纵向尺寸明显小于横向尺寸。PDs是基于单体或线性聚合物的交联聚合物或聚合物链,不存在碳晶格结构。CPDs具有明显的晶格,颗粒内部是高度交联的网状结构,外部含有大量亲水柔性聚合物链和官能团,并展现出聚合物相容性和量子点稳定性双重特性^[16]。

2.2 碳点的合成方法

碳点的合成方法通常可分为“自上而下”和“自下而上”两大类(图1)。“自上而下”合成法是指通过化学、电化学或物理手段将较大结构的碳材料切割成碳纳米颗粒的方法,主要包括激光刻蚀法、电弧放电法、化学氧化法、电化学氧化法等。“自下而上”合成法是利用有机小分子或天然碳源热解或碳化逐渐聚合形成碳点的方法,如水热、溶剂热热解法、微波辅助法、热解沉积法及软模板法等^[16,17]。

“自上而下”合成法是早期合成中较为典型的方法。例如, Sun等^[10]利用激光束照射消蚀石墨粉末和水泥混合的固体碳靶制备了纳米颗粒,经过烃链表面功能化后获得了光致发光碳点。2004年, Scrivens等^[18]在电泳提纯电弧放电法制备单壁碳纳米管时,成功分离了平均尺寸为18 nm左右的高荧光碳点。化学氧化法通常是用浓硝酸或其他氧化性酸将碳聚集物分解成碳纳米颗粒的方法,其中高浓度的氧化性酸可以改善材料的荧光性能^[19]。电化学氧化法是利用电池装置中的石墨棒电极“脱落”产生碳点的方法^[20]。

“自下而上”合成法是目前碳点合成的主要方法,制备条件较温和,更易实现杂原子掺杂。水热、溶剂热热解法分别是在水溶液和有机溶剂中高温高压处理前驱体合成碳点的方法^[21,22]。Guo等^[22]在甲苯中溶剂热处理柠檬酸和尿素,合成白色荧光溶液,经过柱层析纯化后获得黄色荧光碳点。微波辅助法的合成过程同水热热解法类似,均涉及高温条件下碳源的降解和聚合,不同之处在于水热法直接利用设备传热升温,而微波辅助是前驱体在微波辐射的作用下振荡产生热

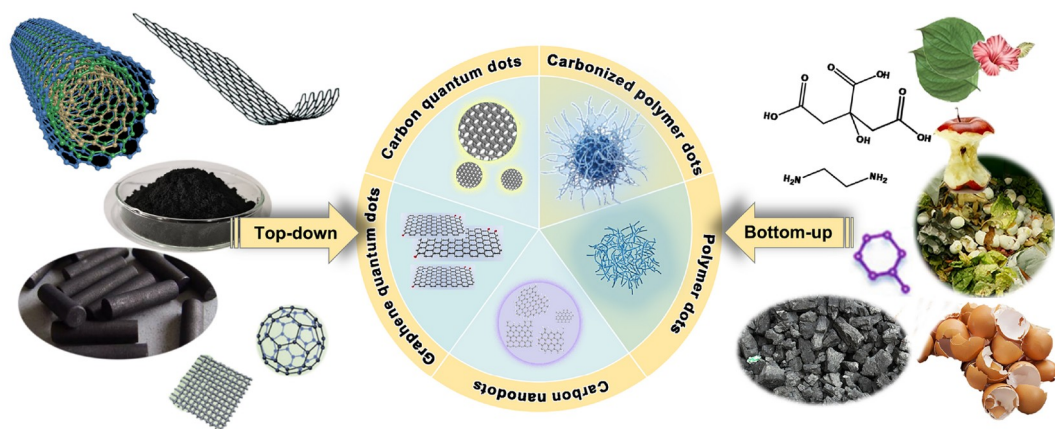


图 1 碳点的分类与合成. 碳点包括碳量子点、碳纳米点、石墨烯量子点、聚合物点和炭化聚合物点; 碳点的合成方法分为“自上而下”和“自下而上”两大类(网络版彩图)

Figure 1 Classification and synthesis of carbon dots (CDs): carbon quantum dots (CQDs), carbon nanodots (CNDs), graphene quantum dots (GQDs), polymer dots (PDs), and carbonized polymer dots (CPDs); the synthesis of CDs includes “top-down” methods and “bottom-up” methods (color online).

量, 后者更利于水分子进入前驱体基质^[23]. 热解沉积法的合成温度普遍高于前两种方法, 该法通过管式炉或马弗炉等高温设备获得碳点. 例如, Krysmann等^[24]利用柠檬酸和乙醇胺分别在180、230、300和400℃合成荧光碳点, 研究表明, 随着热解沉积过程中碳化温度的升高, 碳核半径逐渐增大, 最终制备的碳点具有不同的发光行为. 与热解法和微波辅助合成法相比, 软模板法可以显著控制碳点的成核和生长, 是在特定支撑材料上合成碳点的方法. 支撑材料为碳源提供了纳米尺度的反应腔, 可以避免碳点在高温处理中发生团聚.

3 碳点的表征方法与性质

多样的前驱体与合成方法不仅丰富了碳点的种类, 还决定了碳点的物理和化学性质, 如形貌、溶解性、光谱特征、稳定性和官能团种类等^[25]. 碳点的光学性质和结构表征对设计污染物传感器至关重要, 因此本节系统归纳了碳点常用的表征手段及相关特性.

3.1 碳点的表征方法

荧光光谱和荧光寿命测量是分析碳点荧光固有属性的主要手段, 前者包括激发和发射光谱, 后者通过荧光衰减曲线揭示激发态碳点去掉入射光后, 荧光强度降到最大荧光强度的1/e所需时间^[26]. 荧光寿命的长短与荧光量子产率(fluorescence quantum yield, FLQY)相

关. 而荧光量子产率是指荧光材料发射光子数与吸收光子数的比值, 是衡量物质发光效率的重要参数^[13,27]. 常用的FLQY测量方法有两种: 一种是依据积分球测量荧光光谱计算绝对荧光量子产率; 另一种是参比法, 该方法需要一种已知量子产率的标准品作为参照, 在相同激发条件下, 测定标准品和碳点的吸收和荧光发射光谱, 并计算相对荧光量子产率.

碳点结构特征的描述, 通常需要获得纳米颗粒的形貌、尺寸、晶型和表面官能团种类等信息. 透射电子显微镜能够提供颗粒形态和尺寸分布等重要信息, 而高分辨透射电子显微镜可以探测碳点的晶体性质. 依据颗粒的晶体特征一般将碳点分为两类: 一类是没有晶格的无定型碳点, 另一类是碳化为石墨内核的石墨态碳点^[28]. X射线衍射是测定碳点晶体性质的另一重要分析工具. 拉曼散射光谱是揭示碳点内部碳原子杂化类型的技术手段, 碳点拉曼光谱中典型的D带(1350 cm^{-1})和G带(1600 cm^{-1})分别对应于 sp^2 和 sp^3 杂化碳^[28]. 利用紫外-可见吸收光谱中的吸收峰位置也可以进行简单的结构分析, 小于300 nm的紫外吸收峰来源于 sp^2 共轭平面的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 大于300 nm的紫外吸收则与碳点表面C=O或C=N键的 $n-\pi^*$ 跃迁相关^[29]. X射线光电子能谱可提供碳点表面的元素组成及价态等信息. 根据广扫谱图上特征峰的位置获得材料表面的元素种类, 进一步高分辨元素窄扫后, 对能谱峰进行解构和拟合得到窄扫元素具体的成键类型. 例如, C元素1s光电

子能谱的特征峰位置在285 eV左右, 可能就包含了C=C、C=O和C-O等化学键^[30]。傅里叶变换红外光谱通常是对X射线光电子能谱的补充, 每个化学键都有对应的振动频率, 通过记录典型振动带可以明确碳点表面的官能团, 如羟基、羧基、羰基和氨基等^[31]。

3.2 碳点的性质

3.2.1 生物相容性

相比于由重金属Cd、Pb等元素组成的半导体量子点, 由有机碳源合成的荧光碳点具有低毒、环境友好的突出优势^[32,33], 在传感检测^[31]、生物成像^[34]、疾病诊疗^[35]、光学催化^[36]等领域均是传统半导体量子点的理想替代材料^[37~39]。利用生物质资源制备的生物碳点不仅原料来源广泛、成本低、生物相容性也优于由有机分子合成的碳点, 更适合公斤级大规模生产。碳点合成中的绿色原料包括厨余废弃物、煤渣、水果、蔬菜、花卉、烘焙产品等, 这些生物质资源在合成中易引入杂原子, 有利于拓展碳点的功能应用。例如, 利用香烟过滤嘴水热碳化制备的掺氮碳点可高选择性检测四环素, 分析证明荧光猝灭的原因是内滤效应^[40]。利用中药党参制备的蓝色荧光碳点可成功应用于环境水样和工业污水中Cr(VI)的定量测定, 该方法回收率好、灵敏度高^[41]。

3.2.2 光学特性

碳点具有优异的荧光特性可灵活设计多功能荧光传感器, 这显著区别于碳纳米管、石墨烯等构建的电化学传感器。碳点的荧光可通过纳米颗粒的尺寸、碳核石墨化程度、杂原子的含量以及表面氧化程度等参数调节控制^[42]。由于量子限域效应, 当碳量子点或石墨烯量子点的尺寸小于或等于激子玻尔半径时, 连续的能带将转化为离散的能级, 并且可通过改变颗粒的尺寸调整带隙的大小, 从而改变相关光学性质。对于荧光性质受碳核尺寸影响的碳点, 前驱体保持不变, 提高反应温度或延长合成时间有可能增大粒径, 获得较低能级, 致使光谱红移。杂原子含量也有可能影响碳点的发光, 在石墨共轭平面上掺杂供电子元素N会在原带隙之间产生新能态, 导致带隙缩小^[42]。表面基团的氧化程度也可以改变碳点的发射, 例如, 对苯二胺和尿素水热处理制备的多色碳点之间虽然尺寸相似, 但颗粒表面羧酸基团数量不同, 表征结果证明光谱

红移是由于表面氧化程度和表面缺陷的增加导致^[43]。

荧光传感检测中, 碳点因光稳定性好、FLQY高、斯托克斯位移大和激发发射可调等光学性质优于有机荧光染料或荧光蛋白^[37]。碳点的光稳定性是指其荧光发射不随复杂环境因素如光照、介质酸碱性、离子强度和氧化性等发生大幅改变。复杂基质会降低目标分析物的信号强度, 从而无法反映污染物的真实浓度水平, 而碳点的高FLQY有助于提高污染物检测的灵敏度, 使检测限维持在较低浓度水平。为制备高FLQY的碳点, Han等^[44]通过机器学习辅助和实验验证, 合成了FLQY高达39.3%的绿色荧光碳点。该机器学习利用回归模型了解现有实验参数, 揭示各种合成参数如前驱体质量、反应温度、升温速率和反应时间与相关化学特性之间的关系, 并通过预测702702种组合的荧光量子产率最终确定了最佳合成参数。碳点另一光学特性是斯托克斯位移大。斯托克斯位移是荧光物质激发峰位和发射峰位的波长差, 该特性的优点是背景干扰低、对生物样品损伤小、检测灵敏度高。此外, 碳点具有激发发射可调的特性, 在既定范围内可选用的激发波长或发射波长较多, 如紫外光、蓝光或绿光激发下, 碳点都可以发射激发依赖或独立的荧光峰。

3.2.3 表面官能团

碳点表面具有丰富的官能团, 包括羟基、羧基、氨基和芳基等。官能团既赋予碳点优良的亲疏水性, 也使得碳点易于被有机小分子、聚合物、无机或生物材料功能化^[45]。富勒烯、碳纳米管、石墨烯等碳纳米材料通常难以在水溶液和大多数溶剂中稳定分散, 其合成后需要引入强酸、强碱或氧化性试剂破坏石墨晶格接枝含氧或含氮官能团才能使其分散。然而, 石墨晶格的破裂可能会影响碳纳米管等材料的电学和机械性能, 例如, 当表面共轭 π 域中引入过多氧缺陷时会导致材料结晶性变低从而抑制电子传输^[8]。碳点表面相对简单的功能化不仅可提供特异性识别污染物的反应位点, 还有利于提升碳点的光稳定性和量子产率^[46]。然而, 多种有机物参与的碳点合成是一种“黑箱”类型的反应。该反应的变化过程鲜有报道, 致使难以准确合成所需化学特性的碳点。Wang等^[30]提出将制药领域中常用的结构-活性关系策略应用于碳点合成。该工作为获得表面亲脂目标碳点, 通过调整前驱体对苯二胺的

氨基取代基, 并采用脂质-水分配系数作为预测靶向结合的重要参数, 成功制备了高疏水的红色荧光碳点。

4 碳点在环境污染分析中的应用

据统计, 碳点作为传感器在环境领域中的应用最为广泛^[47]。环境检测不仅要解决污染物暴露浓度较低、种类繁多、环境基质复杂的问题, 还必须应对现有分析技术成本高、无法实现现场快检和动态测定等难题。因此, 开展碳点的应用研究, 一方面要提高污染物检测的灵敏度和选择性, 另一方面需开发便携式现场分析传感器, 既节省检验成本又提高环境分析的工作效率。基于碳点构建的传感器主要通过荧光强度的猝灭或增强实现污染物的定性定量分析, 作用机制包括静态猝灭、动态猝灭、内滤效应、能量转移、电子转移和聚集诱导荧光增强等。静态猝灭、动态猝灭、荧光共振能量转移、光诱导电子转移和内滤效应等往往通过增强非辐射跃迁猝灭碳点的荧光^[48,49]。静态猝灭的原理是基态碳点与污染物相互作用形成基态非荧光复合物, 光激发后以非辐射方式跃迁至基态。动态猝灭是激发态碳点与猝灭剂之间通过碰撞发生能量转移或电荷转移返回基态的机制, 该过程中碳点的荧光寿命明显降低。荧光共振能量转移过程需满足污染物的吸收光谱与碳点的发射光谱重叠, 且两者之间的距离在10~100 Å。该能量转移是一种没有光子出现的电动力学现象, 碳点供体和猝灭剂受体之间存在长程偶极-偶极相互作用。电子转移发生在氧化还原电位相匹配的供受体之间, 碳点与污染物复合以非辐射途径返回到基态。荧光猝灭的另一机制是内滤效应, 不同于静态或动态猝灭效应, 该过程中不形成新复合物, 一般常见于具有可见光吸收的Cr(VI)、Cu(II)等污染物的检测。碳点的激发或发射光谱与待测污染物的吸收光谱重叠是内滤效应发生的必要条件, 且该辐射能量的转移主要发生在基态, 荧光寿命无明显变化。

碳点荧光增强的作用机制主要包括光诱导电子转移和聚集诱导荧光增强。光诱导电子转移通过抑制猝灭效应而增强碳点的荧光, 光诱导电子转移体系的信号响应单元通过短的连接基团与识别受体连接, 由于受体和荧光响应单元之间的电子转移, 导致荧光猝灭。然而当受体选择性识别污染物时, 电子转移被中断, 致使碳点荧光恢复。聚集诱导荧光增强现象是由于碳点

在聚集状态下, 荧光团分子的运动被极大地阻碍, 导致非辐射能量衰减和荧光增强^[12]。本节碳点传感器环境污染分析的荧光变化均基于上述作用机理实现。

4.1 痕量污染的高灵敏度分析

利用碳点的光学特性和特定的纳米组装可以提高分析检测的灵敏度。环境污染分析中, 荧光强度的改变包括“猝灭(turn-off)”、“增强(turn-on)”和“猝灭又恢复(on-off-on)”三种形式。碳点的荧光强度受其自身表面状态的影响(图2a), 而掺杂B、N、S、P、F等元素调控其光谱特性是提高分析方法灵敏度的有效手段^[16]。一方面可通过诱导费米能级或导带中的电子转移提高碳点的荧光发射, 另一方面可基于掺杂元素嵌入原本的碳结构中形成新的能级, 从而改变碳点的荧光^[42]。例如, 研究者已通过掺杂N元素调控红波发射碳点的sp²域, 实现了有机磷农药的灵敏检测。表面修饰也是调节材料性能的有效方法, 其对传感器检测信号的放大至关重要^[50]。碳点表面的作用位点一般通过共价键、静电作用或氢键等方式与有机分子、聚合物、无机或生物材料的末端基团相互结合(图2b)。例如, 利用生物硫醇修饰氮掺杂碳点, 可大幅改善其与As(III)^[21]、Hg(II)^[51]的结合能力, 检测限分别低至32和18 pmol/L。此外, 通过表面工程改善裸碳点表面的自由基、非辐射态和悬挂键等缺陷, 可以提高碳点的光稳定性和量子产率(图2c)。

污染物检测中使用红光、甚至近红外光发射的长波碳点, 能够减少背景荧光的干扰(图2d)。例如, 以二甲基甲酰胺为溶剂合成波长位于610 nm的红光碳点, 可成功应用于ng/L水平农药的超灵敏检测^[52]。其次, 两处或更多波长处发射的比率式碳点探针对于提高方法灵敏度具有重要意义(图2e)。以多发射碳点或单发射碳点与其他荧光发射体共价偶联构建的比率传感系统, 可有效克服环境条件波动和背景信号的干扰, 实现重金属As(III)^[50]、Tl(I)^[52]和Cu(II)^[53], 以及抗生素^[54]和pH^[55]的高灵敏检测。此外, 多发射平台的多色荧光变化是裸眼可视化重要前提。例如, 蓝色碳点和绿色、红色无机量子点组成的三色探针可以可视化检测Cu(II), 随Cu(II)浓度增大, 蓝色荧光作为光稳定背景保持不变, 然而绿色和红色荧光同时被猝灭, 最终呈现浅粉色到蓝色的多色变化^[54]。荧光与散射信号结合是建立比率检测平台的另一种方式^[56]。利用碳点的荧光特

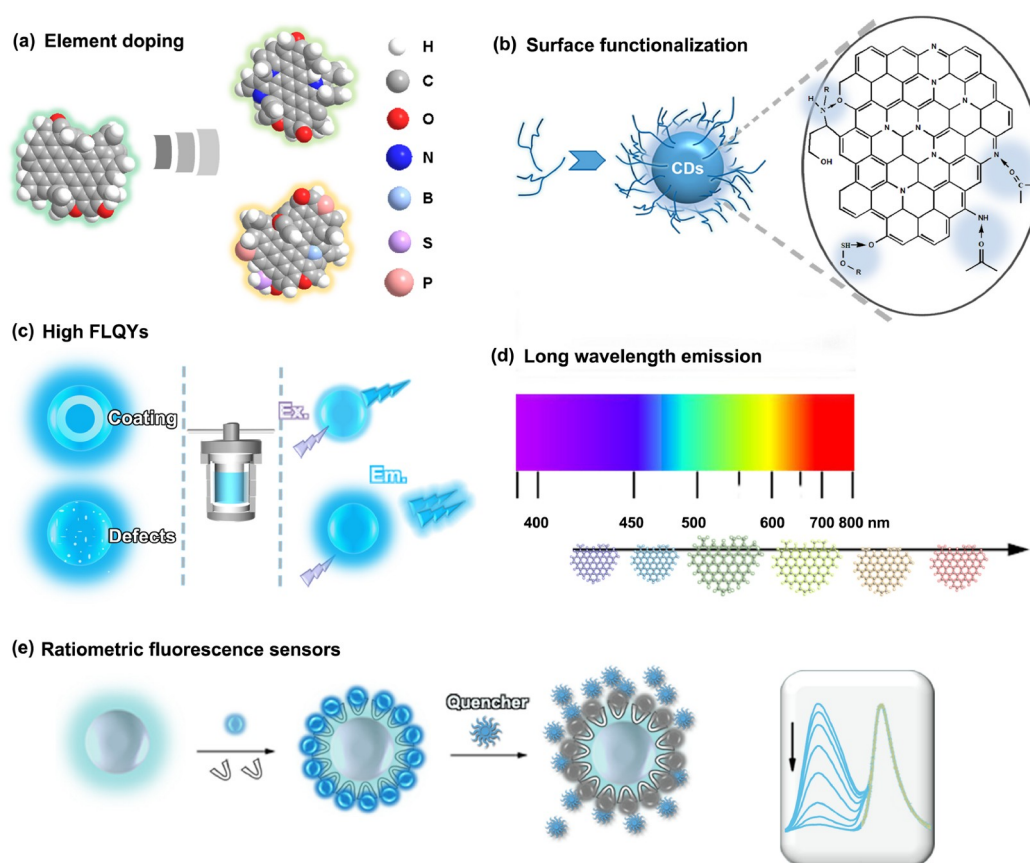


图2 提高碳点分析灵敏度的策略。(a) 元素掺杂可在碳点表面引入新型的表面态; (b) 表面修饰可大幅改善碳点与目标污染物的结合力; (c) 表面工程有助于提高碳点的荧光量子产率; (d) 长波发射碳点有效减少背景荧光的干扰; (e) 基于碳点构建比率荧光传感器可避免系统干扰(网络版彩图)

Figure 2 Strategies for enhancing the detection sensitivity of carbon dots (CDs). (a) Element doping introduces new surface states on CDs; (b) surface modification improves the binding force of CDs with target pollutants; (c) surface engineering increases the fluorescence quantum yield (FLQY) of CDs; (d) long-wavelength emission CDs effectively reduces the interference of background fluorescence; (e) construction of CD-based ratio fluorescence sensors alleviates systematic interferences (color online).

性和有机金属框架(沸石咪唑框架-90, ZIF-90)的二阶散射信号,可灵敏检测磷酸盐。磷酸盐与ZIF-90金属节点之间的结合分解了CDs@ZIF-90,导致碳点荧光恢复的同时ZIF-90散射强度降低^[57]。

4.2 复杂基质的高选择性分析

基于化学稳定、结构多样的碳点可以建立复杂基质中污染物检测的传感平台。探针与目标污染物之间的特异性作用可避免类似物交叉反应的假阳性结果。通过前驱体一锅反应或表面修饰均可在碳点上保留所需官能团,这些分子结构与污染物之间通过氢键、化学配位或范德华力等方式结合(图3a)。例如,利用碳化聚乙烯亚胺制备的氨基官能化的蓝色碳点,可与Cu(II)

作用形成铜胺,Cu(II)的紫外-可见吸收光谱分别与该碳点的激发和发射光谱均有重叠,由于内滤效应导致荧光大幅降低,而Cu(II)不能特异性猝灭无氨基封端碳点的荧光^[58]。以盐酸甜菜碱和磺胺嘧啶为前体合成的绿色荧光碳点对Pb(II)展现出高选择性,分析表明Pb(II)可与碳点表面富氧官能团键合以静态猝灭的方式降低其荧光^[59]。有效筛选前体分子还可选择性地测定有机污染物^[60,61]。例如,爆炸物2,4,6-三硝基苯酚(TNP)可选择性地猝灭由氯仿和邻苯二胺所制备碳点的黄绿色荧光,氢键作用和质子转移辅助的电子转移致使TNP显著区别于其余硝基炸药混合物^[61]。元素掺杂也可实现污染物的选择性检测。例如,以色氨酸和氯化铜为前体合成的Cu掺杂碳点(Cu-CDs)对四环素具有

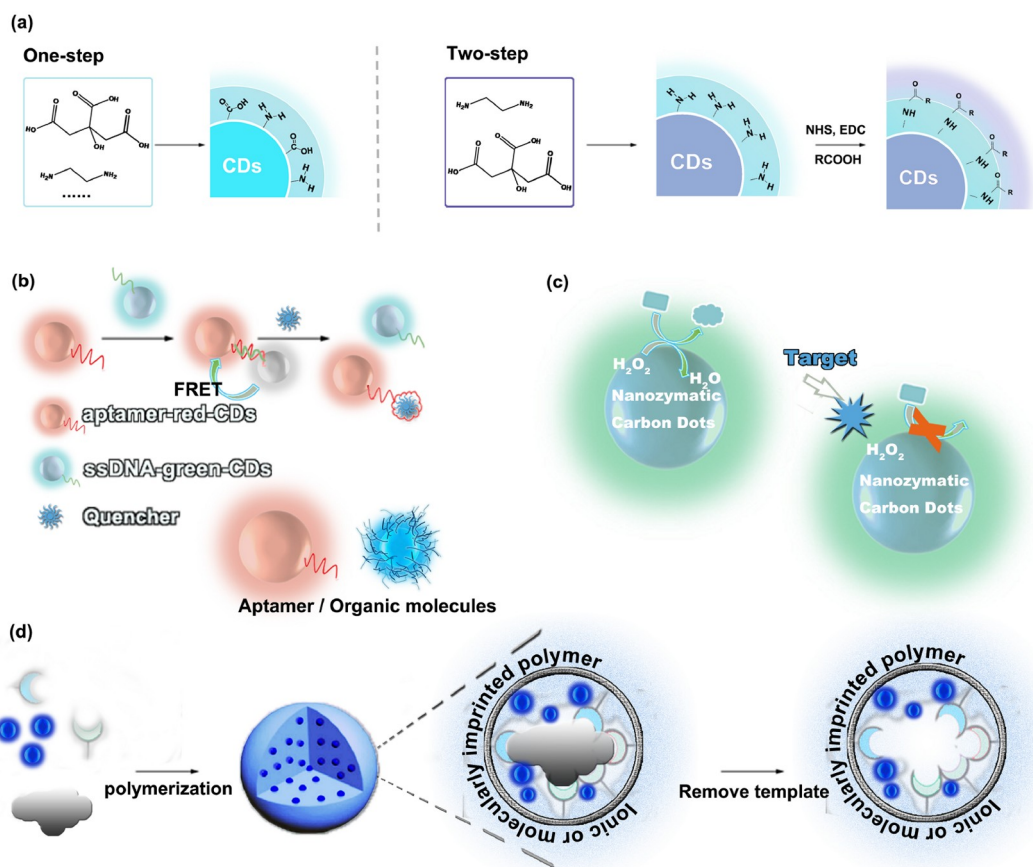


图 3 实现碳点高选择性分析的策略. (a) 筛选前体分子一步法或表面修饰两步法的合成均可将特定配体保留在碳点表面; (b) 荧光共振能量转移可实现荧光信号的增强或猝灭; (c) 具有酶特性的碳点可催化或抑制酶催化中的电子转移; (d) 碳点作为信号单元合成的离子、分子印迹聚合物可与模板物质选择性结合(网络版彩图)

Figure 3 Strategies for enhancing the selectivity of CDs. (a) Specific ligands can be retained on the CD surface by one-step synthesis or two-step surface modification synthesis; (b) fluorescence enhancement or quenching can be realized via the fluorescence resonance energy transfer (FRET); (c) CDs with enzymatic properties can catalyze or inhibit the electron transfer of enzymatic catalysis; (d) ionic- or molecular-imprinted polymers synthesized with CDs as the signal units can selectively couple with template substances (color online).

很强的吸引力, 这是由于Cu和四环素分子中羟基或氨基的螯合作用改变了Cu-CDs表面的电荷分布, 导致荧光猝灭^[62].

在碳点表面修饰各种识别元件包括有机分子配体^[63]、适配体^[64-67]、酶^[68], 同样可以提高分析检测的选择性^[69](图3b). 例如, 碳点表面修饰的羟基吡啶并酮螯合配体, 可特异性作用于铈酰离子从而诱导碳点发生明显聚集. 该结合不仅提高了选择性, 响应时间还缩短至30 s, 对现场铈的即时检测意义重大^[63]. 利用二噻吩并吡咯衍生物修饰碳点可实现Pb(II)的高选择性检测, 碳点合成后二噻吩并吡咯衍生物的修饰通过引入新的 n 轨道调节带隙致使功能化碳点荧光强度改善以及荧光峰红移^[70]. 碳点与适配体结合也可以达到污

染物精确检测的目的. 单链DNA或RNA序列作为适配体, 可与相应配体(分析物)强特异性结合, 且易于合成和修饰^[64]. 碳点基适配体传感器一般通过构象变化实现荧光信号的增强或猝灭^[65]. 例如, 未与双酚S结合的单链DNA通过吸附到纳米片表面, 可抑制盐溶液中 MoS_2 的聚集, 同时单层 MoS_2 直接与碳点接触发生能量转移导致荧光猝灭, 而双酚S存在会耦合未折叠的柔性适体分子, 使其远离纳米片表面, 引起 MoS_2 的聚集并恢复碳点荧光^[66]. 单链DNA (ssDNA)修饰的碳点和互补DNA (cDNA)修饰的Au纳米颗粒(AuNPs), 可基于ssDNA和cDNA之间的互补配对发生荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET), 导致供体碳点荧光猝灭. 然而ssDNA中的胸腺嘧啶与重金

属Hg(II)的结合会破坏FRET, 恢复碳点荧光^[67]. 碳点合成后的表面修饰是多数体系选择性识别污染物的关键步骤, 但是在修饰过程中纳米材料可能发生团聚或失活, 进而影响检测分析的有效性. 准确表征碳点表面官能团的种类和数量, 并选择合适的修饰物质是避免碳点传感器失效或聚集的有效策略. 化学性质稳定、具有酶功能的模拟酶碳点也被应用于环境领域(图3c). 例如, 在H₂O₂存在下过氧化物酶特性的碳点可催化邻苯二胺氧化为黄色2,3-二氨基吩嗪, 然而焦磷酸盐通过选择性识别碳点表面的氨基和羧基严重抑制酶催化中的电子转移过程, 致使无黄色产物生成^[68].

具有特异性识别能力的碳点探针还包括离子、分子印迹传感器, 类似于抗体和抗原以及酶和底物的结合原理, 印迹聚合物内部的识别位点可与模板物质选择性结合, 实现模板污染物的选择性分析(图3d). 碳点可将目标物和印迹材料之间的结合位点转化为可读的荧光信号, 在食品和环境检测领域展现出巨大的应用潜力. 例如, 水-甲酰胺二元体系中一步水热合成红蓝发射的两种碳点, 作为离子印迹传感器的双通道信号, 实现了重金属Cr(III)和Pb(II)的选择性检测^[71]. 365 nm激发下基于蓝色通道选择性检测Cr(III), 而520 nm激发下利用红色通道选择性检测Pb(II)^[72]. 利用红蓝两碳点^[73]或Mg-CDs^[74]也可构建四环素检测的分子印迹传感器.

污染物的化学形态决定其毒性特征、迁移转化和环境效应等^[75]. 化学形态是指元素以某种离子或分子存在的实际形式, 如重金属包含不同价态、游离态、结合态、无机态和有机态. 多数传统分析方法仅能测定污染物的总浓度, 并不能有效识别真实环境中目标污染物的化学形态. 近年来, 基于碳点的污染物形态分析成果被陆续报道, 例如, 水热合成碳点时可通过掺杂S元素调节电子局部密度促进Fe(III)与边缘羟基的配位作用, 进而猝灭该碳点的荧光, 而在过量H₂O₂存在下, 通过碳点-Fenton的混合体系可实现Fe(II)的间接检测^[76].

4.3 多污染物的快速分析

环境污染物种类繁多、性质各异, 且由于工业的快速发展和各类化学品的大量生产使用, 一系列新污染物包括全氟化合物、增塑剂、镇痛药、抗生素、抗肿瘤药、 β -阻断剂、阻燃剂、食品添加剂等对公众健

康和生态环境的危害正逐步显现^[77,78]. 相比于明确管控的传统污染物, 新污染物的来源、风险、暴露途径、环境归趋和处理方法均不明确. 因此, 这类新污染物的定性定量检测是环境检测的难题之一^[77]. 针对污染物庞杂的现状, 使用一种传感器仅检测一种污染物的效率较低, 且开发不同分析物特异性响应的传感器需要投入大量人力、物力^[17]. 因此, 不少研究者致力于开发多刺激、多响应的碳点探针用以克服单项检测分析手段的缺陷.

不同分析物引起荧光信号产生完全相反的变化是碳点传感器实现多种污染物分析的方式之一(图4a). 例如, Fe(III)与掺N碳点络合后可通过激发态电子转移显著猝灭碳点的荧光, 然而Ag(I)键合N原子与氨基形成稳定配合物却导致碳点荧光增强^[79]. 通过荧光信号的差异变化, 碳点也可以实现跨污染类别的检测. 例如, N、S元素共掺杂的碳点可双重检测无机重金属Cr(VI)和有机物甲苯, Cr(VI)基于内滤作用可显著猝灭碳点的蓝色荧光, 而甲苯可诱导碳点颗粒发生聚集, 导致其荧光增强^[80]. 相比于单激发单发射碳点, 单激发双发射碳点在污染物多重检测的实际应用中具有更大潜力. 例如, 以谷胱甘肽和甲酰胺热解合成的青色碳点, 展现出460和683 nm两处发射, 当该碳点暴露于Zn(II)溶液中, 表面巯基与Zn(II)结合, 导致460 nm处荧光降低并分裂形成520 nm的新峰, 而683 nm处的荧光增强并蓝移, 荧光由青色转变至粉红色; 然而当碳点暴露于Cu(II)溶液中, 末端氨基发挥作用, 683 nm处荧光强度降低, 460 nm处蓝色荧光恒定不变, 体系荧光从青色向蓝色变化^[81]. 利用碳点双重吸收和双重荧光发射的独特特性, 可以选择性分析Co(II)、Fe(III)、Hg(II)和Pb(II)^[82].

“On-off-on”模式的污染物分析是多污染物检测的另一方式, 前一污染物的结合是后续污染物分析的前提(图4b). 该形式中最典型的分析示例是依次实现重金属和硫化物的检测^[83-85]. 例如, 可利用N,S共掺杂碳点先选择性地检测重金属Hg(II)^[83]; 再引入硫化物竞争结合碳点表面的Hg(II)形成HgS, 释放碳点, 导致荧光恢复. 猝灭后再恢复的检测手段同样可应用于新污染物的灵敏检测. 例如, 氟喹诺酮类药物是一类人工合成抗生素, 长期用药可致使该类合成抗菌药在动物体内残留, 并通过食物链危害人体健康和生态环境. 亮黄色荧光碳点可双重检测氟喹诺酮和组氨酸, 碳点表

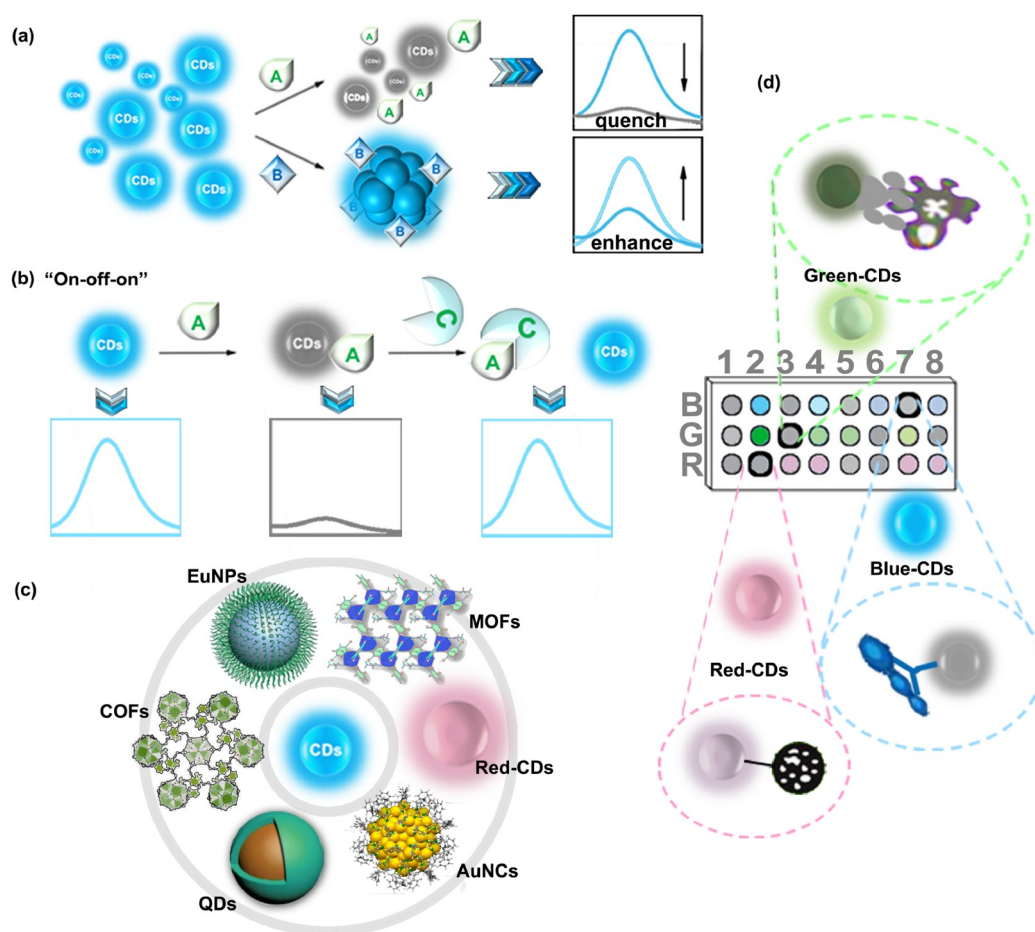


图 4 实现碳点多重检测的策略. (a) 不同分析物导致碳点荧光信号产生完全相反的变化; (b) 猝灭后又增强的模式依次实现两类污染物的定量分析; (c) 将碳点与不同类别的纳米材料复合可以发挥响应单元各自的优势与性能; (d) 基于“化学鼻舌”策略发展的荧光传感阵列可以快速实现多种分析物的同时检测(网络版彩图)

Figure 4 Strategies for achieving multi-detection by CDs. (a) Different analytes cause opposite changes of fluorescence signals; (b) “on-off-on” mode successively achieves the quantitative analysis of two types of pollutants; (c) coupling carbon dots with different types of nanomaterials can take advantage of the diverse functions of each response unit; (d) fluorescent sensor arrays developed with the “chemical nose/tongue” strategy can simultaneously realize the multi-detection (color online).

面前体4-氨基丁酸的相关结构与氟喹诺酮类相互作用导致荧光猝灭;然而当继续添加组氨酸时,溶液中可形成更稳定的氟喹诺酮-组氨酸复合体,致使荧光恢复^[86].新污染物咖啡因作为一种中枢神经兴奋剂是世界上普遍使用的精神药品,其可恢复被Cu(II)猝灭的硫掺杂碳点荧光,原因在于咖啡因分子中的N、O原子与Cu(II)的亲合作用使Cu(II)从碳点表面成功解离^[87].

碳点与无机量子点、金簇、有机金属框架、稀土纳米颗粒等纳米材料结合设计开发的传感器也可以实现多重检测^[88](图4c).可用于多污染物分析的复合材料可发挥响应单元各自的优势与性能.例如,以碳点

和金簇作为双模板离子印迹聚合物的响应单元,可同时选择性检测Ag(I)和Pb(II)^[88].碳点与金属有机框架相结合构建的荧光探针可快速灵敏鉴定四环素、硝基呋喃和喹诺酮类药物,这是由于不同类型抗生素的分子轨道差异引起该探针荧光信号的差异变化^[21].基于“化学鼻舌”策略发展的荧光传感阵列是利用纳米材料组合识别多个分析目标的方式之一(图4d).不同于抗原抗体的特异性检测,这种阵列式传感是依据多个非选择性探针的总体信号特征达到区分分析物的目的.例如,利用三种通用受体硼酸、多黏菌素和万古霉素可分别合成三种功能化碳点,组成传感阵列以识别6

种细菌^[89]。碳点聚集在细菌表面, 其中硼酸与细菌细胞壁上顺式-二醇分子结合, 多黏菌素与细菌表面脂多糖分子间有很强的亲和性, 万古霉素与肽聚糖层中的(D)-Ala-(D)-Ala肽特异性结合, 这三种识别分子与各细菌间存在结合力的差异, 致使荧光强度产生不同变化, 再借助统计学方法“线性判别分析”获得每种细菌的独特分子指纹, 最终简单快速地实现6种细菌的识别^[89]。细菌代谢产生的挥发性化合物如醇、醛、酮等是识别微生物的标志物, Shauloff等^[90]利用三种极性不同的碳点, 依据极性匹配原则, 组成了无侵入的便携式碳点阵列用于高选择性检测气体分子。值得注意的是, 该研究还开发了电容响应的机器学习模型, 对单个气体和复杂气体混合物的识别均具有较好的预测效果。

4.4 微型化智能分析

虽然多数检测方法可灵敏准确地实现污染物的定性定量分析, 但此类方法普遍具有所需设备庞大、操作复杂、耗时长、成本高等缺点, 不能满足现场即时检测的便携、快速和易用等要求。因此, 开发可用于现场实时定性定量检测的便携式传感设备具有一定的发展前景。目前利用荧光碳点发展便携式传感器的研究取得了一些成果(图5)。例如, Miao等^[91]基于锌掺杂碳点(Zn-CDs)设计了一种三维轮式纸基微流控芯片。该芯片中有机配体6-巯基烟酸和L-半胱氨酸修饰的Zn-CDs通过酰胺键锚定在纸上, 其中配体官能团与Cu(II)配位形成非荧光基态配合物, 导致Zn-CDs荧光猝灭, 进而实现Cu(II)的快速检测。Jia等^[92]将非荧光纤维素滤纸浸入碳点溶液中, 并在60℃烘箱中干燥获得检

测试验纸。检测时将试纸浸在不同浓度的Cr(VI)溶液中, 干燥后以紫外灯照射试纸条并记录荧光图像, 实验发现随Cr(VI)浓度增加, 试纸条的荧光强度逐渐降低。但是, 此类纸基传感器的视觉分析高度依赖于肉眼和标准试纸, 无法区分细微的颜色变化, 因此灵敏度和准确性有待提高。

近年来, 便携式、操作方便智能手机可通过安装各种APP识别荧光探针溶液或相应纸条的RGB值, 拓展纸基设备在现场检测中的应用。例如, 智能手机和荧光纸条的结合, 可用于真实样品中Pb(II)的瞬时半定量视觉分析。当纸条浸入样品溶液时, Pb(II)猝灭双发射探针中蓝色碳点的荧光, 而红色量子点的荧光作为背景参考几乎无变化, 因此, 随着Pb(II)浓度增加, 荧光色从蓝色显著变化到红色^[93]。智能手机的应用大幅缩短了检测时间, 降低了检测成本, 为水样中污染物的现场半定量检测提供了新策略。

目前便携传感简单地结合智能手机仍依赖手持紫外灯和黑暗环境条件。Chu等^[94]开发了一种高度集成、小型化、自带紫外照射的传感设备用于追踪目标污染物福美双。该研究利用3D打印技术, 成功设计了包含365 nm紫外光源、暗腔、样品纸条和光学滤光片的智能手机传感平台。福美双通过破坏蓝色碳点和红色金簇的FRET, 实现亮蓝色至粉色再变红色的多色荧光变化。Su等^[95]基于类似包含智能手机、3D模型配件、激光器、标准比色管和滤波器的传感设备, 实现了除草剂2,4-二氯苯氧乙酸的现场监测。更进一步的是, 所开发APP加入智能语音辅助功能可以更快速地识别样品溶液的RGB值。

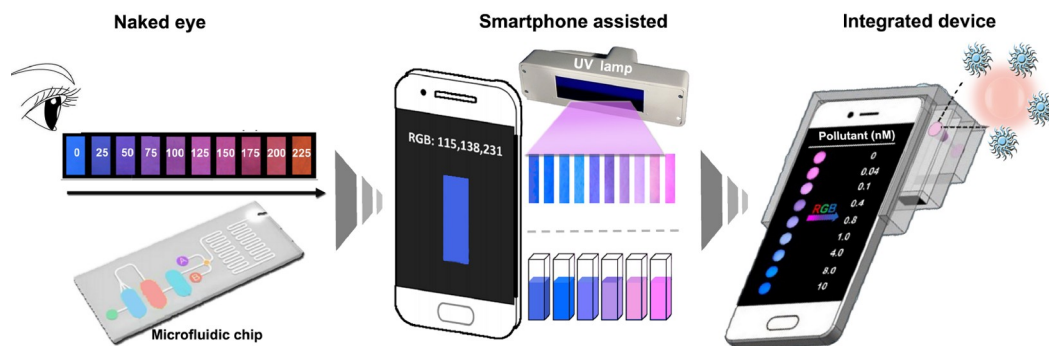


图5 基于碳点的便携式荧光传感器, 包括裸眼识别纸芯片, 智能手机辅助识别传感器和集成一体化设备

Figure 5 Design of CD-based portable fluorescent sensors, including paper chips for naked eyes, smartphone-assisted sensors and integrated devices (color online).

5 总结与展望

综上所述, 本文结合碳点的合成方法、表征手段和独特性能, 讨论了碳点在环境污染分析中的应用, 并展现了碳点传感器在突破实际环境应用瓶颈中的巨大潜力: 在分子水平调控碳点的表面性质可以改善其光学性能, 从而提高分析检测的灵敏度和选择性; 纳米杂化技术不仅可以提升碳点的灵敏度和选择性, 还有效拓宽了污染物检测的种类; 荧光信号的多重响应模式有助于建立多污染物检测的传感平台, 提高环境分析的工作效率; 传感器的便携应用可以简化操作过程, 节省设备成本. 不过, 虽然碳点在环境污染物检测中具有广阔的应用前景, 但目前该领域的研究仍存在一定的局限性.

(1) 碳点的精细结构尚不清晰. 虽然通过透射电子显微镜、X射线衍射等表征手段可以获得碳点的尺寸、形貌、晶型特征等结构参数, 但是更微观的碳骨架、共轭平面、表面缺陷、原子排布等结构信息难以得到充分准确的表征. 这些精细结构是碳点可控合成的基础信息, 而且对于准确理解单个碳点内部或碳点簇之间的特征关系也至关重要. 因此, 碳点的分离和表征手段亟待改进. 密度泛函理论和机器学习有望成为碳点结构特征分析的重要工具. 例如, 可利用这些方法计算碳点可能的共轭结构和潜在的合成机理^[44,96]. 机器学习可以通过处理大型数据集准确地预测、优化碳点的合成过程, 并揭示合成因素和响应特性之间的相关关系. 基于计算模型的机器学习还可以显著降低试错成本, 加快碳点新材料的开发进程^[44].

(2) 碳点的发光机制有待深入探索. 碳核大小、表面荧光团、掺杂元素、结构缺陷等特征均可调控碳点的荧光性能. 目前发光机制有碳核发光、缺陷发光、表面态发光、分子态发光和交联增强效应等多种理论, 但这些理论还存在争议, 尚需更深入的研究. 对碳

点合成中有机物聚合碳化和颗粒生成过程的探究有助于解释“黑箱”反应的具体变化和发光过程. 原位表征技术(如原位X射线衍射、原位红外光谱、原位拉曼光谱和原位X射线光电子能谱等)通过分析动态反应中各级产物的结构特征, 有望获得影响发光特性的关键结构信息, 进而深入揭示碳点的发光机制.

(3) 碳点传感器的选择性响应机制尚不明确. 虽然荧光寿命测量等光谱技术可以阐述目标污染物致使碳点荧光变化的原因, 但是目标污染物的类似物和共存物不与碳点相互作用的原因仍缺乏充分探究. 填补这部分空白有助于开发具有特异性识别功能的碳点传感器, 推进复合污染检测工作的开展. 此外, 形态分析是选择性检测的重要组成部分, 但目前利用碳点分析污染物不同化学形态的研究还处于起步阶段. 充分揭示污染物不同化学形态与碳点的相互作用机制是构建选择性传感器的重要前提, 亟待开展相关研究.

(4) 碳点对含生物组分环境样品的检测存在一定局限性. 目前碳点的荧光以紫外光激发的蓝绿色荧光(400–520 nm)为主, 而短波长光波照射生物组分会产生蓝色自发荧光, 造成的荧光背景会干扰碳点荧光信号的定性定量分析. 为实现含生物组分环境样品的选择性快检, 需要合成更多特异性的长波发射碳点, 也可以通过建立针对性强的分离、富集系统, 与相应的荧光检测方法结合.

(5) 碳点新材料从实验室到市场转化的研究需要深入. 首先, 碳点的使用寿命需要持续关注, 复杂的外界环境因素如温度、光照、有机质等均会影响碳点的性能, 进而降低其实际检测污染物的使用寿命. 为保证碳点的使用寿命, 有必要进行碳纳米材料的规模化合成、纯化和储存实验. 其次, 应用研究中还需考察荧光传感技术的重现性, 促进碳点市场转化的进程. 此外, 碳点作为人工纳米材料释放到环境中可能引发的环境生态效应和风险在未来研究中也需明确.

参考文献

- 1 Gaston L, Lapworth DJ, Stuart M, Arnscheidt J. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 6107–6122
- 2 Du Y, Xu X, Liu Q, Bai L, Hang K, Wang D. *Sci Total Environ*, 2022, 806: 150691–150703
- 3 Wang L, Peng X, Fu H, Huang C, Li Y, Liu Z. *Biosens Bioelectron*, 2020, 147: 111777–111787
- 4 Zulkifli SN, Rahim HA, Lau WJ. *Sens Actuatur B-Chem*, 2018, 255: 2657–2689
- 5 Liu Y, Deng Y, Dong H, Liu K, He N. *Sci China Chem*, 2016, 60: 329–337

- 6 Liu X, Yao Y, Ying Y, Ping J. *TrAC Trends Anal Chem*, 2019, 115: 187–202
- 7 Du X, Liu Y, Wang F, Zhao D, Gleeson HF, Luo D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 22361–22367
- 8 Speranza G. *Nanomaterials*, 2021, 11: 967–1066
- 9 Abu Nayem SM, Shaheen Shah S, Sultana N, Abdul Aziz M, Saleh Ahammad AJ. *Chem Rec*, 2021, 21: 1073–1097
- 10 Sun YP, Zhou B, Lin Y, Wang W, Fernando KAS, Pathak P, Meiziani MJ, Harruff BA, Wang X, Wang H, Luo PG, Yang H, Kose ME, Chen B, Veca LM, Xie SY. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 7756–7757
- 11 Tejwan N, Saha SK, Das J. *Adv Colloid Interface Sci*, 2020, 275: 102046–102064
- 12 Yang H, Liu Y, Guo Z, Lei B, Zhuang J, Zhang X, Liu Z, Hu C. *Nat Commun*, 2019, 10: 1789–1799
- 13 Zhu S, Song Y, Zhao X, Shao J, Zhang J, Yang B. *Nano Res*, 2015, 8: 355–381
- 14 Cayuela A, Soriano ML, Carrillo-Carrión C, Valcárcel M. *Chem Commun*, 2016, 52: 1311–1326
- 15 Ghaffarkhah A, Hosseini E, Kamkar M, Sehat AA, Dordanihaghghi S, Allahbakhsh A, van der Kuur C, Arjmand M. *Small*, 2022, 18: 2102683
- 16 Ai L, Yang Y, Wang B, Chang J, Tang Z, Yang B, Lu S. *Sci Bull*, 2021, 66: 839–856
- 17 Song X, Zhao S, Xu Y, Chen X, Wang S, Zhao P, Pu Y, Ragauskas AJ. *ChemSusChem*, 2022, 15:
- 18 Xu X, Ray R, Gu Y, Ploehn HJ, Gearheart L, Raker K, Scrivens WA. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 12736–12737
- 19 Liu H, Ye T, Mao C. *Angew Chem*, 2007, 119: 6593–6595
- 20 Lu J, Yang J, Wang J, Lim A, Wang S, Loh KP. *ACS Nano*, 2009, 3: 2367–2375
- 21 Zhu K, Fan R, Zheng X, Wang P, Chen W, Sun T, Gai S, Zhou X, Yang Y. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 15057–15065
- 22 Guo J, Lu Y, Xie A-, Li G, Liang Z-, Wang C-, Yang X, Chen S. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2110393
- 23 El-Malla SF, Elshenawy EA, Hammad SF, Mansour FR. *Anal Chim Acta*, 2022, 1197: 339491–339500
- 24 Krysmann MJ, Kelarakis A, Dallas P, Giannelis EP. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 747–750
- 25 Wang B, Song H, Qu X, Chang J, Yang B, Lu S. *Coord Chem Rev*, 2021, 442: 214010–214028
- 26 Miao X, Gosztola DJ, Sumant AV, Grebel H. *Nanoscale*, 2018, 10: 7040–7046
- 27 Kumar R, Kumar VB, Gedanken A. *Ultrason Sonochem*, 2020, 64: 105009–105025
- 28 Xia C, Zhu S, Feng T, Yang M, Yang B. *Adv Sci*, 2019, 6: 1901316–1901339
- 29 Zhu P, Tan K, Chen Q, Xiong J, Gao L. *Chem Mater*, 2019, 31: 4732–4742
- 30 Wang J, Guo Y, Geng X, Hu J, Yan M, Sun Y, Zhang K, Qu L, Li Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 44086–44095
- 31 Zhao JL, Luo QY, Ruan Q, Chen K, Liu C, Redshaw C, Jin Z. *Chem Mater*, 2021, 33: 6091–6098
- 32 Hutton GAM, Martindale BCM, Reisner E. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 6111–6123
- 33 Peña-Duarte A, Vijapur SH, Hall TD, Hayes KL, Larios-Rodríguez E, Pilar-Albaladejo JD, Santiago MEB, Snyder S, Taylor J, Cabrera CR. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 29585–29601
- 34 Wang Z, Fu B, Zou S, Duan B, Chang C, Yang B, Zhou X, Zhang L. *Nano Res*, 2016, 9: 214–223
- 35 Huang X, Zhang F, Zhu L, Choi KY, Guo N, Guo J, Tackett K, Anilkumar P, Liu G, Quan Q, Choi HS, Niu G, Sun YP, Lee S, Chen X. *ACS Nano*, 2013, 7: 5684–5693
- 36 Li H, He X, Kang Z, Huang H, Liu Y, Liu J, Lian S, Tsang CHA, Yang X, Lee ST. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 4430–4434
- 37 Ullah N, Mansha M, Khan I, Qurashi A. *TrAC Trends Anal Chem*, 2018, 100: 155–166
- 38 Mazrad ZAI, Lee K, Chae A, In I, Lee H, Park SY. *J Mater Chem B*, 2018, 6: 1149–1178
- 39 Wareing TC, Gentile P, Phan AN. *ACS Nano*, 2021, 15: 15471–15501
- 40 Zhao Z, Guo Y, Zhang T, Ma J, Li H, Zhou J, Wang Z, Sun R. *Int J Biol Macromol*, 2020, 164: 4289–4298
- 41 Qiu Y, Gao D, Yin H, Zhang K, Zeng J, Wang L, Xia L, Zhou K, Xia Z, Fu Q. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 324: 128722–128732
- 42 Ethordevic L, Arcudi F, Cacioppo M, Prato M. *Nat Nanotechnol*, 2022, 17: 112–130
- 43 Ding H, Yu SB, Wei JS, Xiong HM. *ACS Nano*, 2016, 10: 484–491
- 44 Han Y, Tang B, Wang L, Bao H, Lu Y, Guan C, Zhang L, Le M, Liu Z, Wu M. *ACS Nano*, 2020, 14: 14761–14768
- 45 Kong W, Yang X, Yang M, Zhou H, Ouyang Z, Zhao M. *TrAC Trends Anal Chem*, 2016, 78: 36–47
- 46 Iravani S, Varma RS. *Environ Chem Lett*, 2020, 18: 703–727
- 47 Li S, Li L, Tu H, Zhang H, Silvester DS, Banks CE, Zou G, Hou H, Ji X. *Mater Today*, 2021, 51: 188–207
- 48 Dhenadhyalan N, Lin KC, Saleh TA. *Small*, 2020, 16: 1905767–1905791

- 49 Liu H, Ding J, Zhang K, Ding L. *TrAC Trends Anal Chem*, 2019, 118: 315–337
- 50 Li H, Su D, Gao H, Yan X, Kong D, Jin R, Liu X, Wang C, Lu G. *Anal Chem*, 2020, 92: 3198–3205
- 51 Zhou Y, Huang X, Liu C, Zhang R, Gu X, Guan G, Jiang C, Zhang L, Du S, Liu B, Han MY, Zhang Z. *Anal Chem*, 2016, 88: 6105–6109
- 52 Lu X, Zhang J, Xie YN, Zhang X, Jiang X, Hou X, Wu P. *Anal Chem*, 2018, 90: 2939–2945
- 53 Cai Y, You J, You Z, Dong F, Du S, Zhang L. *Biosens Bioelectron*, 2018, 99: 332–337
- 54 Liu X, Wang T, Lu Y, Wang W, Zhou Z, Yan Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 289: 242–251
- 55 Xia C, Cao M, Xia J, Zhou G, Jiang D, Zhang D, Wang J, Li H. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 2563–2569
- 56 Zhu S, Meng Q, Wang L, Zhang J, Song Y, Jin H, Zhang K, Sun H, Wang H, Yang B. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3953–3957
- 57 Mu Z, Hua J, Feng S, Yang Y. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2019, 219: 248–256
- 58 Dong Y, Wang R, Li G, Chen C, Chi Y, Chen G. *Anal Chem*, 2012, 84: 6220–6224
- 59 Sun Z, Zhou Y, Zhou W, Luo J, Liu R, Zhang X, Zhou L, Pang Q. *Nanoscale*, 2021, 13: 2472–2480
- 60 Hou J, Dong J, Zhu H, Teng X, Ai S, Mang M. *Biosens Bioelectron*, 2015, 68: 20–26
- 61 Ju B, Wang Y, Zhang YM, Zhang T, Liu Z, Li M, Xiao-An Zhang S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 13040–13047
- 62 Guo J, Lu W, Zhang H, Meng Y, Du F, Shuang S, Dong C. *Sens Actuat B-Chem*, 2021, 330: 129360–129368
- 63 Zhang Z, Zhang D, Shi C, Liu W, Chen L, Miao Y, Diwu J, Li J, Wang S. *Environ Sci-Nano*, 2019, 6: 1457–1465
- 64 Liu Y, Ouyang Q, Li H, Chen M, Zhang Z, Chen Q. *J Agric Food Chem*, 2018, 66: 6188–6195
- 65 Akki SU, Werth CJ. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 8989–9007
- 66 Chen K, Zhang W, Zhang Y, Huang L, Wang R, Yue X, Zhu W, Zhang D, Zhang X, Zhang Y, Wang J. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 259: 717–724
- 67 Amiri S, Ahmadi R, Salimi A, Navaee A, Hamd Qaddare S, Amini MK. *New J Chem*, 2018, 42: 16027–16035
- 68 Chen CY, Tan YZ, Hsieh PH, Wang CM, Shibata H, Maejima K, Wang TY, Hiruta Y, Citterio D, Liao WS. *ACS Sens*, 2020, 5: 1314–1324
- 69 Đorđević L, Arcudi F, Prato M. *Nat Protoc*, 2019, 14: 2931–2953
- 70 Sebastian D, Kala R, Neethu Parvathy KP, Savitha DP. *J Mater Sci*, 2021, 56: 18126–18146
- 71 Liu G, Huang X, Li L, Xu X, Zhang Y, Lv J, Xu D. *Nanomaterials*, 2019, 9: 1030–1049
- 72 Lu H, Xu S, Liu J. *ACS Sens*, 2019, 4: 1917–1924
- 73 Liu X, Wang T, Wang W, Zhou Z, Yan Y. *J Indust Eng Chem*, 2019, 72: 100–106
- 74 Hu X, Zhao Y, Dong J, Liu C, Qi Y, Fang G, Wang S. *Sens Actuat B-Chem*, 2021, 338: 129809–129819
- 75 Wang R, Chen N, Zhang EX. *Environ Sci*, 2021, 43: 1546–1557 (in Chinese) [王蕊, 陈楠, 张二喜. 环境科学, 2021, 43: 1546–1557]
- 76 Du F, Cheng Z, Tan W, Sun L, Ruan G. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2020, 226: 117602–117610
- 77 Wilkinson J, Hooda PS, Barker J, Barton S, Swinden J. *Environ Pollut*, 2017, 231: 954–970
- 78 Zhang S, Ye C, Li J, Yu X, Feng M. *Water Res*, 2021, 206: 117729–117743
- 79 Qian Z, Ma J, Shan X, Feng H, Shao L, Chen J. *Chem Eur J*, 2014, 20: 2254–2263
- 80 Wang J, Wu Z, Chen S, Yuan R, Dong L. *MicroChem J*, 2019, 151: 104246–104254
- 81 Yu L, Ren G, Tang M, Zhu B, Chai F, Li G, Xu D. *Eur J Inorg Chem*, 2018, 2018(29): 3418–3426
- 82 Yarur F, Macairan JR, Naccache R. *Environ Sci-Nano*, 2019, 6: 1121–1130
- 83 Wu H, Tong C. *J Agric Food Chem*, 2019, 67: 2794–2800
- 84 Pang LF, Wu H, Fu MJ, Guo XF, Wang H. *Microchim Acta*, 2019, 186: 708–717
- 85 Chen J, Li Y, Lv K, Zhong W, Wang H, Wu Z, Yi P, Jiang J. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 224: 298–306
- 86 Lu W, Jiao Y, Gao Y, Qiao J, Mozneb M, Shuang S, Dong C, Li C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 42915–42924
- 87 Nemati F, Hosseini M, Zare-Dorabei R, Salehnia F, Ganjali MR. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 273: 25–34
- 88 Lu H, Yu C, Xu S. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 288: 691–698
- 89 Zheng L, Qi P, Zhang D. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 286: 206–213
- 90 Shauloff N, Morag A, Yaniv K, Singh S, Malishev R, Paz-Tal O, Rokach L, Jelinek R. *Nano-Micro Lett*, 2021, 13: 112
- 91 Miao Q, Qi J, Li Y, Fan X, Deng D, Yan X, He H, Luo L. *Analyst*, 2021, 146: 6297–6305
- 92 Jia M, Peng L, Yang M, Wei H, Zhang M, Wang Y. *Carbon*, 2021, 182: 42–50
- 93 Wang H, Yang L, Chu S, Liu B, Zhang Q, Zou L, Yu S, Jiang C. *Anal Chem*, 2019, 91: 9292–9299
- 94 Chu S, Wang H, Ling X, Yu S, Yang L, Jiang C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 12962–12971

95 Su D, Han X, Yan X, Jin R, Li H, Kong D, Gao H, Liu F, Sun P, Lu G. *Anal Chem*, 2020, 92: 12716–12724

96 Yu J, Yong X, Tang Z, Yang B, Lu S. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 7671–7687

Construction of carbon-dot-based fluorescent sensors and their applications in environmental pollution analysis

Panpan Zhu, Zhanhua Zhang, Tong Zhang^{*}, Wei Chen

Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China

**Corresponding author (email: zhangtong@nankai.edu.cn)*

Abstract: Environmental pollution severely harms the ecological and human health. Sensitive, rapid, efficient, and accurate analytical methods are urgently needed for environmental detection, which is the key step of pollution control. Carbon dots (CDs), as a new type of carbon-based nanomaterials, have shown great potential in environmental detection, owing to their ideal biocompatibility, stable optical properties, and low cost. In this review, the classification, synthesis, characterization, and structural properties of CDs are summarized, and the strategies for improving sensitivity, selectivity, and detection efficiency of CDs are discussed in order to enable the analysis of co-existing pollutants with low concentrations in complex environmental matrices. Finally, the current limitations in the mechanism understanding of the structure-property relationship and dynamic luminescence and sensing processes of CDs, together with corresponding future research needs, are presented.

Keywords: carbon dots, fluorescent sensor, pollution analysis, environmental application

doi: [10.1360/SSC-2022-0096](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0096)