

糖源碳点的制备及其在生物医药与环境污染分析中的应用

刘轩语, 隋磊, 麻明显, 毕毅*, 宋志花*

(烟台大学药学院, 新型制剂与生物技术药物研究山东省高校协同创新中心,
分子药理和药物评价教育部重点实验室, 山东烟台 264005)

摘要:碳点(carbon dots, CDs)是一类应用广泛的新型材料。CDs 具有小尺寸效应、显著的光稳定性、较低的细胞毒性、良好的生物相容性、易制备、易于表面修饰和表面功能基团(羟基、羧基、氨基等)丰富等优点,在各个领域表现出超高潜力。糖类化合物是自然界中容易获得的碳水化合物,具有无毒性和低渗透性,为合成具有特殊性质和多功能应用的 CDs 提供了一种有吸引力且廉价的起始材料。近年来,生物基糖源制备 CDs 因成本低、原料可再生、绿色环保等优势为 CDs 合成提供了新思路。已有文献中主要通过“自上而下”和“自下而上”两种方法合成 CDs。本文总结了以糖为碳源通过“自下而上”法(如水热法、微波辅助法、超声法、热解法)合成具有高水溶性、低毒性、光稳定性和化学稳定性等优点的 CDs。这些 CDs 在生物成像、生物传感、药物/基因载体、色谱分析等多个领域具有广阔的应用前景。在生物成像方面,CDs 具有优异的光学性能和低毒性可实现细胞和组织内实时成像。在生物传感方面,CDs 表面官能团的相互作用可实现生物分子/离子的高灵敏度检测。在药物/基因递送方面,CDs 可作为高效载体并降低副作用。在色谱分析方面,CDs 在固定相上负载可实现化合物的高效分离。此外,CDs 在核素、抗生素等新污染物以及生物碱、核苷类化合物等药物分离分析方面展现出很好的性能,为环境监测和药物分析提供了新的工具。未来,CDs 的开发应聚焦以下几个方面:开发低成本、大规模化的制备方法;优化 CDs 表面功能化;开发杂原子改性的 CDs;拓展色谱和传感应用并深化作用机理的研究。

关键词:碳点;糖;合成方法;药物;新污染物;分离分析

中图分类号:O658 文献标识码:A

Preparation of saccharide-derived carbon dots and their applications in biomedical and environmental pollutant analysis

LIU Xuanyu, SUI Lei, MA Mingyu, BI Yi*, SONG Zhihua*

(School of Pharmacy of Yantai University, Collaborative Innovation Center of Advanced Drug Delivery System and Biotech Drugs in Universities of Shandong, Key Laboratory of Molecular Pharmacology and Drug Evaluation, Ministry of Education, Yantai 264005, Shandong)

Abstract: Carbon dots (CDs) are a new class of materials with a wide range of applications. CDs possessed the advantages of small size effect, remarkable photostability, low cytotoxicity, good biocompatibility, simple synthesis and surface modification, and abundant surface functional groups (hydroxyl groups, carboxyl groups, amino groups, etc.). Currently, CDs show ultra-high potential in various fields. Carbohydrates are one of the most diverse and important classes of biomolecules in nature and can be modified at isomeric positions and hydroxyl functional groups. The saccharides are readily available carbohydrates in nature with non-toxicity and low permeability, providing an attractive and inexpensive starting material for the synthesis of CDs with specific properties and multifunctional applications. In recent years, the preparation of CDs from bio-based saccharide

收稿日期:2025-02-08

* 通讯联系人.Tel: (0535)6706066, E-mail: 13361368686@163.com(毕毅); Tel: (0535)6706066, E-mail: zhihuasong08@yeah.net (宋志花).

基金项目:国家自然科学基金项目(22404143);山东省自然科学基金资助项目(ZR2024QB032).

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 22404143); Shandong Provincial Natural Science Foundation (No. ZR2024QB032).

sources provides a new idea for CDs synthesis due to its advantages of low cost, renewable raw materials and green environment. Depending on the carbon source, the synthesis strategy of CDs can be broadly classified into top-down and bottom-up approaches. The top-down approach refers to the decomposition of larger carbon structures into nanoscale particles (e.g. graphene, carbon nanotubes, etc.), while the bottom-up approach refers to the synthesis of CDs from smaller carbon units (e.g. saccharides, organic acids, etc.). Using saccharides as carbon source, the methods for synthesis of CDs via bottom-up approach have been carefully summarized. In detail, bottom-up approach consisted of hydrothermal, microwave-assisted, ultrasonic and pyrolysis methods. The acquired saccharide-derived CDs had the properties of good water-solubility, low-toxicity, photostable and chemically stability. What's more, the obtained CDs had broad application prospects in various fields, such as bioimaging, biosensing, drug/gene delivery and chromatographic analysis. In bioimaging, CDs have excellent optical properties and low toxicity, and can be used as fluorescent probes for real-time imaging in cells and tissues. In biosensing, the functional groups on the surface of CDs can specifically bind to the detected substances to achieve highly sensitive detection of biomolecules or ions. In drug/gene delivery, CDs can be used as carriers for efficient delivery of drugs or genes, reducing side effects and improving therapeutic effects. In chromatographic separation, CDs can be loaded on stationary phases and interact with compounds to achieve efficient separation of compounds. Furthermore, the saccharide-derived CDs showed good performances in the separation and analysis of new contaminants including nuclides, antibiotics, etc. Additionally, the saccharide-derived CDs exhibited outstanding properties for pharmaceuticals (alkaloids, nucleoside analogues, etc.) determination. Thus, CDs provide new tools for environmental monitoring and drug analysis. In the future, the research objectives in the preparation of CDs include the following: firstly, to continue to develop low-cost and simple preparation methods for the large-scale production of physically and chemically stable CDs. Secondly, the surface functional groups of CDs are further enriched in order to improve the interaction ability of CDs with target molecules or ions and to be able to endow CDs with more functionalities, such as targeting and responsiveness. In addition, a variety of heteroatoms (e.g., nitrogen, boron, phosphorus, sulfur, etc.) are doped to improve the properties of CDs. In addition to the improvement of preparation protocols, expanding the application of CDs in chromatography and sensing analysis, as well as in-depth study of their mechanism of action still deserves attention.

Key words: carbon dots (CDs); saccharides; synthesis method; pharmaceuticals; emerging contaminants; separation and analysis

近年来,碳纳米材料(包括石墨烯^[1]、富勒烯^[2]、碳纳米纤维^[3]和碳纳米管^[4]等)受到了研究人员的广泛关注。碳点(carbon dots, CDs)属于碳纳米材料家族,具有独特的荧光特性。早在 2004 年, Xu 等^[5]在采用电弧放电法净化单壁碳纳米管时,意外发现了 sp^2 和 sp^3 聚合的 CDs。2006 年, Sun 等^[6]对

该类新材料进行了命名。后来, CDs 被定义为精细分散, 尺寸小于 10 nm, 且被羟基、氨基、羧基或芳香环等官能团包裹的碳颗粒。基于其基本组成, 主要分为 4 类: (1) 具有二维层状石墨烯核心的石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs); (2) 具有球形晶体核心的碳量子点(carbon quantum dots,

引用本文: 刘轩语, 隋磊, 麻明显, 毕毅, 宋志花. 糖源碳点的制备及其在生物医药与环境污染分析中的应用. 色谱, 2025, 43(8): 857-867.

LIU Xuanyu, SUI Lei, MA Mingyu, BI Yi, SONG Zhihua. Preparation of saccharide-derived carbon dots and their applications in biomedical and environmental pollutant analysis. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(8): 857-867.

CQDs); (3) 具有非晶态核的碳纳米点(carbon nanodots, CNDs); (4) 具有高度交联聚合物框架和轻微碳化疏水核心的碳化聚合物点(carbonized polymer dots, CPDs)^[7-9]。CDs 除了具有传统半导体量子点的高量子产率和可调节的发射波长外,还表现出优异的光稳定性、较低的细胞毒性、特殊的生物相容性、灵活的表面修饰和显著的化学惰性等优点^[10]。因此,CDs 在细胞成像^[11,12]、体内成像^[8,13]、药物/基因载体^[14,15]、生物传感^[16,17]、光催化^[18,19]、色谱分析^[20,21]等各个领域表现出超高应用潜力。

碳水化合物是自然界中最多样化和最重要的一类生物分子,它提供了定义明确的手性支架,可以在异构位置和羟基官能团上进行修饰。糖是一类无毒性和低渗透性的碳水化合物,与其他前驱体相比具有以下优点:其表面含有丰富的羟基,在碳化的过程中容易生成丰富的羟基、醚键、羧基等,使制备的 CDs 具有优异的亲水性和生物相容性;部分糖类化合物合成 CDs 时自然地引入杂原子(如几丁质、壳聚糖、氨基葡萄糖等),通过氢键、 π - π 、偶极-偶极、离子交换及静电相互作用等方式,增强与被测物质的相互作用;此外,由糖作为碳点的前驱体,合成过程中会保留大量手性中心,能够实现部分化合物的立体选择性识别^[22,23]。糖类化合物表面的基团较为常见,其广谱结合的特性容易产生非特异性吸附,科研人员通过对其表面进一步功能化修饰,例如结构修饰、分子印迹、动态响应设计等,提高其与被测物质特异性结合的能力^[24-27]。根据目标物的特性,糖源碳点可以通过表面修饰识别标记生物分子、重金属离子、细胞/细胞器、环境污染物等化合物。因此糖源碳点的应用能够系统性覆盖从离子/分子检测到活体检测的多层次应用,其功能化修饰策略有效地克服了表面常见基团的局限性,为靶向治疗和精准检测提供了新思路。因此,糖类化合物为 CDs 合成提供了一种成本廉价、来源广泛的理想前驱体。目前,应用最广泛的是单糖及其衍生物,例如葡萄糖、糖胺、甘露糖、果糖等,以及二糖,如蔗糖、乳糖和麦芽糖等,已被用于使用不同的方法制备 CDs^[22,28]。在天然生物聚合物领域,储量丰富的多糖如纤维素、淀粉、壳聚糖、藻酸盐等在 CDs 合成方面,同样展现出优异的合成潜力^[28-30]。近年来,生物基糖源由于其具有成本低、原料可再生、绿色环保等优点,为 CDs 合成提供了新原料^[31]。植物含有

糖、果胶、纤维素、半纤维素、淀粉等物质^[32],基于此,相关研究已成功利用菠萝蜜^[33]、梨汁^[34]、橘子皮^[35]等材料实现了 CDs 的绿色合成。

1 糖衍生 CDs 的合成方法

自 CDs 被发现以来,如何以可控的方式合成 CDs 一直是科学家们研究的重点。根据碳源不同,CDs 的合成策略大致可分为“自上而下”和“自下而上”两种^[36,37]。“自上而下”的合成方法通过物理或化学的方法从较大的碳源中剥离制备尺寸小的 CDs。“自上而下”的碳源一般包括碳纳米管^[5,38]、石墨^[6]、活性炭^[39]等。相反,“自下而上”的合成方法利用分子或离子状态下的小碳源合成 CDs。自下而上的碳源主要是有机小分子或低聚物,例如柠檬酸^[40]、糖^[41]、聚乙二醇^[42]和尿素^[43]等。

糖具有较高的含碳量,在 CDs 合成中起着碳前体的重要作用,已被用于 CDs 的合成^[44]。其主要通过水热法、微波法、超声法、热解法等“自下而上”的合成方法制备 CDs。

1.1 水热法

水热法是指通过密闭反应容器(如高压反应釜)调控温度和压力参数,利用高温高压与水发生反应的一种合成方法^[45]。该方法具有绿色环保、成本低、无毒、操作简单等优点,受到众多研究者的广泛使用^[37]。Yang 等^[46]将氨基葡萄糖溶于去离子水中,在特氟龙高压釜中 140 °C 水热反应 12 h,透析后冷冻干燥 2 天,在 60 °C 真空干燥,得到在 430~470 nm 激发光下发射绿色荧光的 CDs。氨基葡萄糖衍生的 CDs 具有较多的亲水性官能团,在水环境中稳定。Shchipunov 等^[47]将几丁质和硝酸溶液混合,在特氟龙高压釜中 180 °C 水热反应 3 h,过滤离心透析,得到几丁质衍生的 CDs。此 CDs 在紫外激发下呈蓝色发光,具有优异稳定性。Kim 等^[48]将海洋多糖硫酸软骨素钠溶于去离子水中,在聚丙烯高压釜中 240 °C 水热反应 3 h,产物依次经过过滤、透析、萃取、离心,得到硫酸软骨素钠衍生的 CDs。该 CDs 在 430~440 nm 的发光二极管(light emitting diode, LED)光下发射绿色荧光,在 365 nm 的紫外光下发射浅蓝色荧光,具有多色光致发光(photoluminescence, PL)的特性,且具有低毒性。此外,当用 CDs 处理斑马鱼幼虫时,在肠道中可以选择性地检测到绿色和蓝色荧光,具有体内成像的潜力。

1.2 微波辅助法

微波辅助法是一种在微波辐射下将有机物直接碳化成 CDs 的常用方法,具有效率高、操作方便、设备简单等优点,在大规模制备荧光 CDs 具有很大潜力^[49]。2009 年,Zhu 等^[49]首次采用微波辅助法将葡萄糖、聚乙二醇-200 与蒸馏水混合,通过 500 W 微波辅助合成糖源 CDs。该 CDs 具有丰富的表面功能基团、小尺寸效应和一定的导电性,因此具有明亮、稳定的发光性能和优异的水分散性能。自此以后,越来越多微波辅助法合成的糖源 CDs 被报道。Wang 等^[50]将碳水化合物(甘油、乙二醇、葡萄糖、蔗糖)和 CuSO_4 混合,微波照射 14 min 得到光致发光 CDs。与其他方法相比,此方法具有合成时间短,不需要表面钝化试剂的优点。Chowdhury 等^[51]将壳聚糖、甘油和乙酸溶液混合制备壳聚糖水凝胶,取部分壳聚糖水凝胶溶解于乙酸中,微波加热 5 min,得到壳聚糖水凝胶基 CDs。在 pH 值为 3 时 CDs 具有强烈的蓝色荧光,而在 pH 值为 1 或 5 时 CDs 具有宽泛的荧光。此外,人们还采用壳聚糖/Ag 和壳聚糖/Au 纳米复合材料制备 CDs,所得 CDs 具有较广的发光范围,且发光强度明显增强。

1.3 超声法

超声法是利用高频机械振动在液相介质中诱发空化反应,促进前驱体分解并驱动化学反应,该法能够产生其他方法无法获得的 CDs^[52,53]。Ma 等^[54]将葡萄糖加入到氨水和去离子水的混合溶液中,室温下 300 W 超声反应 24 h,透析得到 NCDs。NCDs 具有良好的水分散性,无需任何表面修饰就能具有稳定的强可见光发射和优异的上转换 PL。在可见光下,制备的 NCDs 对甲基橙的降解表现出优异的光催化性能。Qiang 等^[55]将马铃薯淀粉、盐酸溶液和水混合,400 W 超声反应 6 h,然后 90 °C 加热 6 h,过滤透析,得到绿色发光的 CQDs。所制备的 CQDs 具有高水溶性、pH 敏感性和离子强度依赖性的特点。此外,CQDs 可以作为一种高选择性和灵敏度的荧光探针,以较低的检出限检测水溶液中的 Zn^{2+} 。

1.4 热解法

热解法是一种在高温和可控压力下进行的不可逆反应,通常引发有机材料的物理和化学变化,最终生成含有碳的固体残留物。该方法具有操作简单、耗时短、成本低、可大规模生产等优点^[56]。Stan 等^[57]将木质纤维素废料干燥、细磨后分散于水

中,热解处理制备了具有强蓝光发光的 CDs。所制备的 CDs 在 438~473 nm 的激发波长范围内具有特征波长依赖性,在 350 nm 激发波长处的量子产率达 28%。Zheng 等^[58]将 D-葡萄糖、L-天冬氨酸(aspartic acid, Asp)与 NaOH 水溶液混合,在 200 °C 条件下热解 20 min,得到 CD-Asp。合成的 CD-Asp 具有较高的生物相容性和可调谐的全彩发光性能。此外,CD-Asp 对 C6 胶质瘤细胞具有较高的选择性和靶向性,具有脑胶质瘤靶向荧光显像剂的潜力。

2 以糖为碳源 CDs 的应用

糖衍生 CDs 具有独特的光学特性、比表面积大、尺寸小、可调谐发光、低细胞毒性、生物相容性和光稳定性的优点,成为生物医药和环境分析应用的理想选择^[59,60]。通过各种技术制备的糖源 CDs 已成功在多个领域应用,包括生物成像、生物传感、药物/基因载体、色谱分析等。

2.1 生物成像

在生物成像技术中,需要 X 射线、超声和磁共振成像等技术辅助完成^[61]。CDs 具有低毒性、生物相容性和优异的荧光特性等优点,更有利于生物系统的体外和体内可视化,是生物成像的优秀候选者^[62]。

Yang 等^[63]以葡萄糖为碳源,与 KH_2PO_4 水热反应得到单分散、光稳定的绿色荧光 CDs。该 CDs 的荧光发射可以通过改变 KH_2PO_4 的浓度来调节。此外,细胞摄取研究表明,葡萄糖衍生 CDs 可以作为生物成像剂标记 HepG2 细胞。并通过 4',6-二脒基-2-苯基吲哚(4',6-diamidino-2-phenylindole, DAPI)的反染色研究,确定了 CDs 是在细胞核周围的细胞质中进行定位。Zhang 等^[64]以透明质酸(hyaluronic acid, HA)为碳源,与甘氨酸水热碳化得到透明质酸衍生 HA-CDs(图 1)。该 HA-CDs 具有激发依赖性,在紫外激发下发射蓝色荧光,在 496 nm 激发下发射绿色荧光。HA-CDs 表现出优异的荧光特性、良好的胶体稳定性和良好的生物相容性,因此易于进入过表达 CD44 的癌细胞细胞质,特别是在细胞核周围。因此,HA-CDs 在肿瘤靶向成像和标记中可以作为 CD44 高表达的新型细胞特异性荧光探针。

CDs 不仅可以依赖自身的发光特性在体内成像,还可以与其他技术结合,使其适用于体内可视

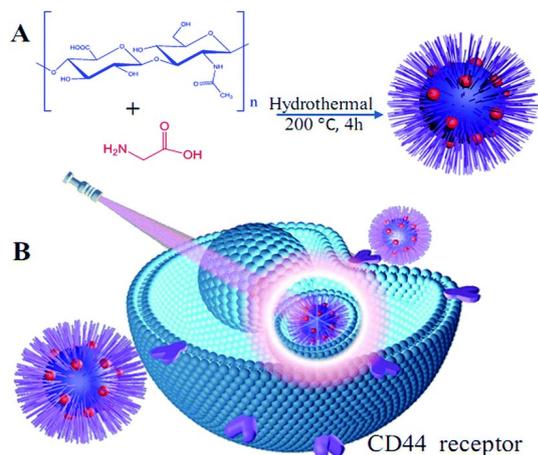


图 1 HA-CDs 的 (A) 合成及 (B) 生物成像应用^[64]

Fig. 1 (A) Synthesis and (B) bioimaging applications of HA-CDs^[64]

化检测。Yang 等^[65]采用葡萄糖制备了 CDs。所制备的 CDs 表现出强烈的荧光、优异的稳定性和低毒性。CDs 与荧光 Zn^{2+} 探针槲皮素 (QCT- Zn^{2+}) 结合,建立了基于荧光共振能量转移 (fluorescence resonance energy transfer, FRET) 系统的 CDs/QCT- Zn^{2+} 荧光探针,对 Zn^{2+} 具有良好的灵敏度和选择性,线性范围为 2~100 $\mu\text{mol/L}$,检出限达到 2 $\mu\text{mol/L}$ 。此外,该方法还能用于对 Hela 细胞中 Zn^{2+} 的分布进行成像。

2.2 生物传感

CDs 作为生物传感探针的适用性源于其可调的表面官能团、高电子转移效率和优异的电化学性能,这些特性赋予材料优异的环境适应性和灵敏度^[66]。此外,CDs 具有体积小,灵敏度高优点,可使用较少的样本检测目标物质,降低成本^[67]。CDs 应用的生物传感器包括生物材料传感、离子传感、pH 传感和温度传感等。

2.2.1 生物材料传感

CDs 具有独特的特性,如激发依赖性发光、更高的光稳定性、低的细胞毒性和更好的水溶性等,在生物材料传感应用中具有很大的潜力^[68]。

抗生素是常用的抗菌剂^[69],广泛用于水产或家畜养殖系统^[70]和人类医疗等领域^[71]。抗生素的滥用会对环境和人类健康产生巨大威胁^[72]。因此,利用糖源 CDs 构建的传感器为检测抗生素提供了一种成本低、操作简便的新方法,部分成功应用于实际复杂样品中抗生素的检测。Yang 等^[73]以葡萄糖为碳源,与盐酸回流合成了 CDs。该 CDs 具有化学稳定性和独特的荧光特性,成功用于检测诺氟沙星

(norfloxacin, NOR),线性范围为 $2.00 \times 10^{-5} \sim 1.33 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$,检出限为 $1.33 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。Dinç 等^[74]以生物质蔗糖为碳源,首次不使用任何化学或热处理的方法制备了强发光 CDs。该 CDs 对四环素 (tetracycline, TC) 具有高选择性,且荧光强度与四环素浓度成线性 ($R^2=0.9952$),可用于 TC 定量检测。Zhao 等^[75]以废弃的二乙酸纤维素为碳源,与氢氧化铵水热反应得到 N-CDs。所制备的 N-CDs 具有优异的荧光性能,对 TC 表现出高选择性,在 0~80 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内,荧光猝灭强度与 TC 呈良好的线性关系,检出限为 0.06 $\mu\text{mol/L}$ 。Guo 等^[76]以红糖为碳源,通过一步水热法合成了 CQDs。红糖衍生的 CQDs 具有良好的水分散性和稳定的荧光特性。CQDs 的荧光会被金纳米颗粒 (AuNPs) 有效猝灭,庆大霉素和 CQDs 共同竞争 AuNPs 的结合,最终导致 AuNPs 在溶液中聚集,释放 CQDs 恢复其荧光。因此,通过检测 CQDs 荧光强度的变化可以实现庆大霉素的选择性检测和定量。此外,在西瓜汁和黄瓜汁中,该 CQDs 对庆大霉素的检测线性范围为 0.56~5.56 $\mu\text{mol/L}$ 和 0~555.56 nmol/L 。该方法具有线性范围宽、检出限低、操作简单、成本低等优点,且成功应用于食品样品中庆大霉素的检测。

此外,糖源 CDs 还用于其他常见生物材料的检测。Chen 等^[77]以乳糖为碳源,与 NaOH 溶液简单加热合成了 CDs。叶酸官能团 (-OH, -COOH 和 - NH_2) 与 CDs 的 -OH 和 -COOH 之间形成氢键作用,导致 CDs 荧光猝灭,因此该 CDs 实现了叶酸的选择性检测。CDs 对叶酸检测的线性范围为 $6 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$,检出限为 $1.2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。此外,该 CDs 成功实现了人体尿液样本中叶酸的测定,验证了该方法的实用性。Zhang 等^[78]以葡萄糖为碳源,聚乙烯亚胺 (polyethyleneimine, PEI) 为氮源,水热法合成了 PEI-CDs。由于 Cu^{2+} 会有效猝灭 PEI-CDs 的荧光,开发了具有优异的光学稳定性和良好的生物相容性的 PEI-CDs- Cu^{2+} 体系,实现了谷胱甘肽 (glutathione, GSH) 的选择性检测。此外,所开发的体系已成功应用于 MGC-803 细胞中 GSH 的检测。

2.2.2 离子传感

离子检测主要采用荧光分析法,通过监测目标离子与 CDs 相互作用引发的 PL 强度变化实现检测。CDs 的 PL 强度在较宽的离子浓度范围内表现

出良好的线性,且检出限低,可在 10^{-7} 或更低的离子浓度下实现精准检测^[79]。目前,大多数糖衍生 CDs 主要应用于金属离子检测,且成功实现了在水样、血清等一些复杂样品中的检测,为人类的生活和健康提供了保障。

Shi 等^[80]以葡萄糖为碳源,与氨和磷酸一锅水热法得到 N,P-CDs。N,P-CDs 对 Fe^{3+} 具有高灵敏度和选择性,检出限低至 1.8 nmol/L。同时,在复杂生物样品中, Fe^{3+} 的监测结果和细胞内 Fe^{3+} 的荧光图像表明,N,P-CDs 具有低细胞毒性和良好的生物相容性,有望作为临床诊断的有效探针。Wang 等^[81]以葡萄糖为碳源,与硼酸水热反应得到 B-CDs。所制备的 B-CDs 显示出稳定的蓝色荧光,在水中具有良好的分散性。B-CDs 对 Fe^{3+} 离子具有良好的选择性和灵敏度,检出限为 242 nmol/L,线性范围为 0~16 $\mu\text{mol/L}$ 。此外,B-CDs 已经成功应用于人工水样中 Fe^{3+} 的检测。Wang 等^[82]为了获得更亮的 CDs,以麦芽糖为碳源,与磷酸和盐酸水热处理制备了 P,Cl-CDs。P,Cl-CDs 具有很强的光稳

定性,荧光被 Fe^{3+} 强烈猝灭。在 0.1~8.0 $\mu\text{mol/L}$ 范围内,P,Cl-CDs 的荧光随 Fe^{3+} 浓度的增加而降低,检出限为 60 nmol/L,乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)可以使 P,Cl-CDs 的荧光恢复。因此,P,Cl-CDs 被用作检测 Fe^{3+} 的高选择性荧光纳米传感器。此外,P,Cl-CDs 实现了加标血清和水样中 Fe^{3+} 的检测。Kolekar 等^[83]以棕榈糖为碳源,与硫酸一步水热法制备了蓝色荧光的 S-CDs。S-CDs 具有毒性低、水溶性好、抗干扰性好、荧光稳定等特点。S-CDs 特异性识别 Cr^{6+} 和 Fe^{3+} ,检出限分别为 4.25 mg/mL 和 3.15 mg/mL (图 2)。此外,S-CDs 可实现实际水样中 Cr^{6+} 和 Fe^{3+} 离子的检测,并具有良好的回收率。随后,该课题组^[84]为了提高检测的灵敏度,以棕榈糖为碳源,与硫酸直接加热制备了硫掺杂 DCDs。DCDs 在 360 nm 激发波长和 460 nm 发射波长下具有亮蓝色荧光。DCDs 选择性检测 Fe^{3+} ,检出限为 1.92 $\mu\text{g/mL}$,定量限为 5.84 $\mu\text{g/mL}$ 。



图 2 S-CDs 的合成及其在 Cr^{6+} 和 Fe^{3+} 检测中的应用^[83]

Fig. 2 Synthesis of S-CDs for determination of Cr^{6+} and Fe^{3+} ^[83]

糖衍生的 CDs 除了常用于 Fe^{3+} 的检测,对环境中其他常见的金属离子同样具有良好的检测能力。Rahmani 等^[85]以黄芪胶为碳源,与乙二胺水热反应得到 N-CDs。N-CDs 具有较高的荧光强度、较低的细胞毒性、良好的生物相容性和抗氧化活性。N-CDs 对 Au^{3+} 具有较高的灵敏度和选择性,在较宽的线性范围内检测 Au^{3+} 。Jayaweera 等^[86]以生物质纤维素为碳源,与尿素和硝酸铝水热碳化得到 N/Al-CDs。N/Al-CDs 具有抗光漂白性和高度光稳定性的特点。此外,N/Al-CDs 对 Mn^{7+} 具有高选择性和高灵敏度,线性范围为 0~100 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 46.8 nmol/L。此外,N/Al-CDs 可对实际水样中

的 Mn^{7+} 进行定量检测。

近几年,核污水的排放对人类的生活造成了巨大的威胁^[87],CDs 在核素检测方面展现出了巨大的潜力。Mahmoud 等^[88]以淀粉为碳源,采用微波辅助法得到 CQDs。CQDs 与聚合物基质载体(PAFP)制备了新型纳米生物吸附剂 CQDs@PAFP。所制备的 CQDs@PAFP 是一种吸附废水和海水中核素 U^{6+} 的优良纳米生物吸附剂,吸附率分别为 97.3% 和 96.0%,且可重复使用。因此,此吸附系统的发明可以简单、高效、低成本地从水中提取 U^{6+} ,对环境和人类健康发挥重要作用。

2.2.3 pH 传感器

CDs 表面的官能团在不同 pH 环境中发生质子化或去质子化反应,改变表面的电子状态和电子结构,可以影响荧光特性,从而实现 pH 传感^[89]。CDs 的 pH 传感特性可在癌症等严重疾病的体内早期诊断^[90]和环境水样的监测方面发挥重要作用^[91]。

Liu 等^[92]以葡萄糖为碳源,与食用油混合加热制备了 H-CDs。H-CDs 具有优异的光学性能、低细胞毒性、良好的生物相容性和光稳定性。此外,H-CDs 对 pH 值有良好的荧光响应,线性范围在 3.0~13.0,且已成功应用于环境样品和 Hela 细胞的 pH 监测(图 3)。Barati 等^[93]以葡萄糖为碳源,采用一锅水热法合成了 NCDs。NCDs 对 pH 的荧光变化具有强烈的激发依赖性。利用这一特性,在酸性(pH 2.0~8.0)和碱性(pH 7.0~14.0)pH 范围内的发射光谱内构建了两个独立的比率荧光式 pH 传感器。使用合适的多元校准方法,该 pH 传感器可有效校准 2.0~14.0 的 pH 范围,平均预测误差低至 0.067 pH 单位,并具有很好的稳定性。此外,NCDs 已成功应用于实际水样中 pH 值的测定,具有良好的准确度和重复性。

2.2.4 多功能传感

最近,生物学的进步使 CDs 实现多功能应用,能够检测各种类型的化合物。例如,这些 CDs 可以同时用于 pH 值和离子传感以及成像等。这一特性使它们在不久的将来有望用于体内监测。

Karami 等^[94]以葡萄糖为碳源,与硫酸和 3-硝基苯胺水热处理,制备了新型的本征双发射 CDs。当 pH 值在 4.0~5.0 范围内时,在 400 nm 和 610 nm 处显示出双发射峰。CDs 在 400 nm 的第一个发射峰能被 Cu^{2+} 选择性淬灭,线性范围为 0.01~1.00 mmol/L,检出限为 7.0 nmol/L。此外,在 pH 为 4.0 时,Asp 能够恢复 CDs- Cu^{2+} 体系的猝灭荧光。因

此,CDs 可通过比率荧光方法选择性测定 Asp,线性范围为 0.2~15 mmol/L。该 CDs 已经成功实现了河流水样中 Cu^{2+} 和 人血清样品中 Asp 的检测。Liao 等^[95]以纤维素二糖为碳源,采用水热法合成了 N-CDs。N-CDs 的荧光对温度变化具有线性响应。在 10~80 °C 温度范围内,制备的 N-CDs 具有可逆和可恢复的荧光特性。此外,所制备的 NCDs 在 230 nm 和 320 nm 激发处具有双荧光中心,在 207 nm 和 270 nm 处具有双吸收带,可用于新型的双模式比率测定法检测伏杀磷;基于双荧光中心比率测定法的线性范围为 0.12~5.45 $\mu\text{g/mL}$,检出限为 42.90 ng/mL;而基于双吸收的比率测定法的线性范围和检出限分别为 0.02~1.40 $\mu\text{g/mL}$ 和 6.67 ng/mL。

2.3 药物/基因载体

CDs 具有易于表面功能化、体积小、毒性低、生物相容性高等优点,可作为药物/基因传递的载体。由于 CDs 固有的荧光特性,能够追踪药物/基因传递的途径,是其他荧光染料或半导体纳米颗粒的优秀替代品^[96]。

Dubey 等^[97]将 D-(+)-葡萄糖与磷酸混合,采用微波辅助法制备了 CDs。阿霉素(doxorubicin, Dox)通过形成酸不稳定的共价和非共价相互作用与 CDs 偶联,得到 CDs-Dox-ADH 自组装系统。CDs-Dox-ADH 在酸性 pH 下水解并释放 Dox,显著增强了 CDs-Dox-ADH 在宫颈癌细胞中的细胞毒性。与游离的 DOX 相比,CDs-Dox-ADH 在癌细胞中的毒性更高,在正常细胞中的毒性低。Chung 等^[98]将氨基葡萄糖与壳聚糖-聚乙二醇聚合物(CP)和氨混合,采用微波辅助法制备 CD-CP,并制备了基于氧化铁和 CD-CP 的纳米粒子(CNPCP)。所制备的 CNPCP 在水环境中单分散,并显示激发依赖性荧光,且在生物培养基中表现出良好的尺寸稳定性和荧光强度。CNPCP 具有毒性低、快速定量成

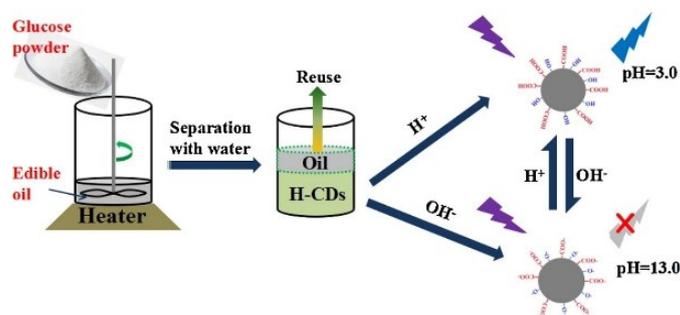


图 3 H-CDs 的制备及 pH 响应^[92]

Fig. 3 Preparation and pH response of H-CDs^[92]

像的优点,可作为肿瘤细胞系荧光探针。此外,将 DOX 与 CNPCP 偶联(CNPCP-DOX),能够以剂量依赖的方式杀死癌细胞。因此,CNPCP 作为荧光探针具有递送化疗药物的潜力。Gogoi 等^[99]将壳聚糖衍生 CDs^[51]作为钙藻酸盐(calcium alginate, CA)微珠的保护层(CD-CA),并将 TC 负载到 CD-CA 微珠表面。与未包被微珠相比,其载药量增加了两倍。此外,以 β -环糊精/四环素(β -TC)主客体包合的复合物在 CD-CA 微珠上具有更高的负载水平,且每个 pH 值下的 TC 释放速度较慢,pH 为 1 时具有最大的释放量,可应用于 pH 较低的胃肠道。因此,壳聚糖水凝胶基 CDs 具有 pH 值响应型给药载体的应用潜力。

Chen 等^[100]以紫菜多糖为碳源,以乙二胺作为表面钝化剂,水热碳化得到紫菜多糖衍生的 CDs。所制备的 CDs 具有高量子产率(56.3%)、激发依赖性荧光、表面带正电荷、低细胞毒性和卓越的凝聚大分子质粒 DNA 的优点。CDs 首次被用于外胚层间充质干细胞的神经元诱导分化。因此,该 CDs 可作为一种新的非病毒基因载体用于成体干细胞的神经分化,在组织工程和生物成像方面具有很大的前景。Zhou 等^[101]以海藻酸钠为碳源,与过氧化氢水热碳化得到海藻酸钠衍生的 CDs。该 CDs 具有凝聚质粒 DNA 的能力、良好的生物相容性、低毒性和优异的上转换特性等显著性能,可作为优良的 DNA 凝聚剂。该 CDs 能追踪自身进入细胞的路径,且还能追踪 CDs/pDNA 复合物的内吞机制,因此具有基因载体和监测基因转移的生物成像探针的双重作用,在生物医学应用中具有巨大的潜力。

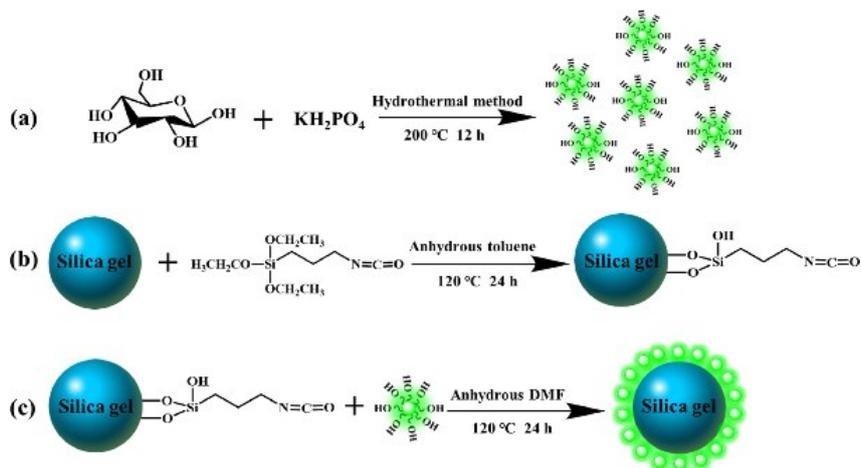
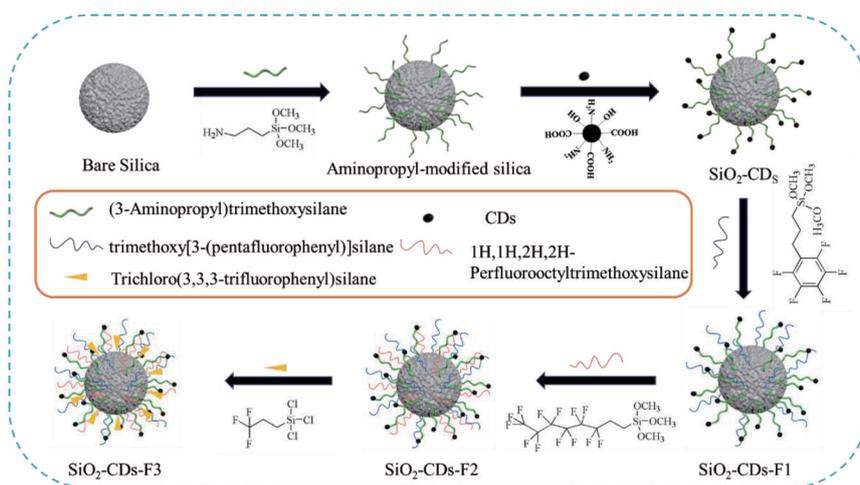
2.4 色谱分析

色谱技术的发展主要依赖于色谱固定相的制备和新的检测方法,而固定相是色谱柱的核心,直接影响化合物的分离,因此研究人员开发了一系列新型色谱固定相,以提高其分离性能^[102]。其中,CDs 表面具有丰富的亲水基团和疏水基团、体积小、在硅胶表面分布均匀、表面的活性位点多等特点,可与多孔硅胶结合制备新的色谱固定相,用于提高各种化合物的分离性能。

Li 等^[103]以废弃纤维素烟尘为碳源,与硝酸回流得到 CNPs。并选择 3-(氨基丙基)三甲氧基硅烷(3-aminopropyltrimethoxysilane, APTMS)作为偶联剂,首次将 CNPs 接枝到硅胶表面,以制备新型固定相。该固定相在亲水相互作用色谱(hydrophilic

interaction chromatography, HILIC)和全水液相色谱(per aqueous liquid chromatography, PALC)模式下对 4 种磺胺类化合物、5 种核苷类化合物实现基线分离。5 种核苷可在 15 min 内分离,胸腺嘧啶的柱效可达 32 990 N/m。此外,该色谱柱已经成功分离红花注射液中的 12 个化合物。Yuan 等^[104]制备了一种基于葡萄糖衍生 CDs-二氧化硅修饰的新型固定相 Sil-Glc-CDs(图 4)。Sil-Glc-CDs 色谱柱对极性分析物具有更好的保留能力和分离选择性,包括氨基酸、糖苷、人参皂苷、抗生素、核苷和核碱基。其中,5 种氨基酸可在 10 min 内分离,鸟苷的柱效高达 43 800 N/m。且该色谱柱具有良好的稳定性和批次间重现性,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.80%~1.97%($n=3$)。此外还成功地将该固定相用于枸杞水溶液中葡萄糖和果糖的定量,质量浓度分别为 2.2 mg/mL 和 3.4 mg/mL。随后,该课题组^[105]合成了一种新型的葡萄糖基 N 掺杂的 CDs(Glc-NCDs),并在硅胶表面修饰,制备了 Sil-Glc-NCDs 固定相。由于 N 掺杂 CDs 官能团之间的协同作用,Sil-Glc-NCDs 色谱柱比之前的 Sil-Glc-CDs 色谱柱具有更强的分离选择性,可用于碱基、核苷、抗生素等的分离。其中,8 种人参皂苷均可在 10 min 内分离,且色氨酸峰的柱效高达 68 000 N/m。此外,该固定相具有良好的稳定性(RSD=0.32%~0.97%, $n=10$)和重现性。该固定相已经成功测定了胶囊中罗红霉素的含量,质量浓度为 2.45 mg/mL。Chen 等^[106]合成了十八胺和葡萄糖衍生的疏水 CDs(Glc-OCDs),并采用“Nano-on-Micro”策略将其接枝到多孔二氧化硅表面,制备了反相液相色谱的新型固定相 Sil-Glc-OCDs。该固定相能够很好地分离 7 种多环芳烃、8 种烷基苯、8 种酚类和 7 种磺胺类化合物,且在分离叔丁基苯、仲丁基苯、异丁基苯和正丁基苯的异构体中表现出良好的色谱选择性。此外,还能对黄芪提取物定量,其中毛蕊异黄酮苷、芒柄花素、毛蕊异黄酮、刺芒柄花素、染料木素和异鼠李素质量浓度分别为 0.15、0.088、0.14、0.086、0.18 和 0.29 g/L。

最近,我们课题组将 CDs 分别与分子印迹技术相结合,制备了适用于核苷类、磺胺类及其他类抗生素分离的 CDs 掺杂分子印迹聚合物^[107]。为了进一步提升固定相对核苷类、生物碱类等强极性药物及含氟农药的分离性能,本课题组设计、合成了 CDs 掺杂含氟色谱固定相(原理如图 5 所示)^[108]。

图 4 (a) Glc-CDs 和 (b, c) Sil-Glc-CDs 材料的合成^[104]Fig. 4 Synthesis of (a) Glc-CDs and (b, c) Sil-Glc-CDs materials^[104]图 5 F3-CDs-SiO₂ 固定相的制备原理^[108]Fig. 5 Scheme for preparation of F3-CDs-SiO₂ stationary phase^[108]

3 总结

CDs 具有优异的水溶性、化学稳定性、低毒性、良好的生物相容性、低成本、环境友好性和独特的光学特性,已在生物医学和生物化学领域展现出巨大的应用潜力。糖类化合物是自然界含量最丰富的碳水化合物,由于其具有低毒性、广泛的生物活性、低渗透效应等独特的性质,在 CDs 的合成中发挥重要作用。本文综述了以糖作为廉价和容易获得的起始材料制备 CDs 的合成方法,以及结合生物成像、生物传感、药物/基因载体、色谱分析等手段在药物分析领域的应用。尽管人们为糖源 CDs 的开发做出了诸多努力,但仍存在许多挑战和阻碍。首先,CDs 的光致发光机制尚未完全了解。为了扩大

糖源 CDs 的应用,迫切需要一种详细的 CDs 光致发光机制。其次,糖源 CDs 的未来展望和研究,包括开发具有成本效益的大规模生产、物理和化学稳定性、简便的制备程序、表面官能团修饰、各种杂原子掺杂以及提高量子产率等,这些挑战将成为未来研究的重要目标。最后,还需要进行系统的研究,以合成无毒、生物相容性好的糖源 CDs,使其能够广泛应用于药物/基因递送、生物成像、生物传感等生物医药领域。

参考文献:

- [1] Zhu Y W, Murali S, Cai W W, et al. *Adv Mater*, 2010, 22 (35): 3906
- [2] Bosi S, Da Ros T, Spalluto G, et al. *Eur J Med Chem*, 2003, 38(11/12): 913
- [3] Zhang B, Kang F Y, Tarascon J M, et al. *Prog Mater Sci*,

- 2016, 76: 319
- [4] Baughman R H, Zakhidov A A, De Heer W A. *Science*, 2002, 297(5582): 787
- [5] Xu X Y, Ray R, Gu Y L, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(40): 12736
- [6] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, et al. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(24): 775
- [7] Cayuela A, Soriano M L, Carrillo-Carrión C, et al. *Chem Comm*, 2016, 52(7): 1311
- [8] Liu J J, Li D W, Zhang K, et al. *Small*, 2018, 14(15): 1703919
- [9] Zeng Q S, Feng T L, Tao S Y, et al. *Light Sci Appl*, 2021, 10(1): 142
- [10] Li H T, Kang Z H, Liu Y, et al. *J Mater Chem*, 2012, 22(46): 24230
- [11] Zhang M R, Su R G, Zhong J, et al. *Nano Res*, 2019, 12: 815
- [12] Liu J J, Dong Y Y, Ma Y X, et al. *Nanoscale*, 2018, 10(28): 13589
- [13] Qin K H, Zhang D F, Ding Y F, et al. *Analyst*, 2020, 145(1): 177
- [14] Shu Y, Lu J, Mao Q X, et al. *Carbon*, 2017, 114: 324
- [15] Yang T, Huang J L, Wang Y T, et al. *ChemNanoMat*, 2019, 5(4): 479
- [16] Lu W B, Qin X Y, Liu S, et al. *Anal Chem*, 2012, 84(12): 5351
- [17] Miao X, Yan X L, Qu D, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(22): 18549
- [18] Yu H J, Shi R, Zhao Y X, et al. *Adv Mater*, 2016, 28(43): 9454
- [19] Thara C R, Korah B K, Mathew S, et al. *Environ Res*, 2023, 216: 114450
- [20] Chen J, Qiu H D. *Chinese Journal of Chromatography*, 2023, 41(10): 825
陈佳, 邱洪灯. *色谱*, 2023, 41(10): 825
- [21] Fu G F, Chen J, Qiu H D. *J Chromatogr A*, 2022, 1681: 463425
- [22] Lim S Y, Shen W, Gao Z Q. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(1): 362
- [23] Chopra A, Kumari Y, Singh A P, et al. *Luminescence*, 2024, 39(8): e4870
- [24] Yan F Y, Jiang Y X, Sun X D, et al. *Microchim Acta*, 2018, 185: 1
- [25] Li Y Q, Wang Y, Feng L. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(7): 732
李延琪, 王昱, 冯亮. *色谱*, 2020, 38(7): 732
- [26] Wang Y P, Yue Q L, Hu Y Y, et al. *RSC Adv*, 2019, 9(69): 40222
- [27] Li S Y, Gao X Z, Nie L C, et al. *Talanta*, 2024, 272: 125749
- [28] Ansi V A, Sreelakshmi P, Poovathinodiyil R, et al. *Mater Res Bull*, 2021, 139: 111284
- [29] Seidi F, Salimi H, Shamsabadi A A, et al. *Prog Polym Sci*, 2018, 76: 1
- [30] Yazdi M K, Sajadi S M, Seidi F, et al. *Prog Polym Sci*, 2022, 133: 101590
- [31] Wareing T C, Gentile P, Phan A N. *ACS Nano*, 2021, 15(10): 15471
- [32] Wang Y L, Zhang M C, Shen X Y, et al. *Small*, 2021, 17(40): 2008079
- [33] Thongsai N, Jaiyong P, Kladsomboon S, et al. *Appl Surf Sci*, 2019, 487: 1233
- [34] Das G S, Shim J P, Bhatnagar A, et al. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 15084
- [35] Fu L Z, Hou Y J, Guo H P, et al. *Microchem J*, 2022, 176: 107253
- [36] Wang J, Wang C F, Chen S. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(37): 9297
- [37] Wang Y F, Hu A G. *J Mater Chem C*, 2014, 2(34): 6921
- [38] Li X Y, Wang H Q, Shimizu Y, et al. *Chem Comm*, 2011, 47(3): 932
- [39] Qiao Z A, Wang Y F, Gao Y, et al. *Chem Comm*, 2010, 46(46): 8812
- [40] Ludmerczki R, Mura S, Carbonaro C M, et al. *Chem Eur J*, 2019, 25(51): 11963
- [41] Egorova M N, Tomskaya A E, Kapitonov A N, et al. *J Struct Chem*, 2018, 59: 780
- [42] Peng Z L, Ji C Y, Zhou Y Q, et al. *Appl Mater Today*, 2020, 20: 100677
- [43] Seedad R, Ratanawimarnwong N, Jittangprasert P, et al. *New J Chem*, 2021, 45(47): 22424
- [44] Abd Rani U, Ng L Y, Ng C Y, et al. *Adv Colloid Interface Sci*, 2020, 278: 102124
- [45] Byrappa K, Adschiri T. *Prog Cryst Growth Charact Mater*, 2007, 53(2): 117
- [46] Yang Z C, Li X, Wang J. *Carbon*, 2011, 49(15): 5207
- [47] Shchipunov Y A, Khlebnikov O N, Silant' Ev V E. *Polym Sci Ser B*, 2015, 57(1): 16
- [48] Kim K W, Choi T Y, Kwon Y M, et al. *Electron J Biotechnol*, 2020, 47: 36
- [49] Zhu H, Wang X L, Li Y L, et al. *Chem Comm*, 2009(34): 5118
- [50] Wang X H, Qu K G, Xu B L, et al. *J Mater Chem*, 2011, 21(8): 2445
- [51] Chowdhury D, Gogoi N, Majumdar G. *RSC Adv*, 2012, 2(32): 12156
- [52] Suslick K S, Flannigan D J. *Annu Rev Phys Chem*, 2008, 59(1): 659
- [53] Liu H X, Zhong X, Pan Q, et al. *Coord Chem Rev*, 2024, 498: 215468
- [54] Ma Z, Ming H, Huang H, et al. *New J Chem*, 2012, 36(4): 861
- [55] Qiang R B, Yang S R, Hou K M, et al. *New J Chem*, 2019, 43(27): 10826
- [56] Sharma A, Das J. *J Nanobiotechnol*, 2019, 17(1): 92
- [57] Stan L, Volf I, Stan C S, et al. *Nanomaterials*, 2022, 13(1): 131
- [58] Zheng M, Ruan S B, Liu S, et al. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 11455
- [59] Lu K Q, Quan Q, Zhang N, et al. *J Energy Chem*, 2016, 25(6): 927
- [60] Das R, Bandyopadhyay R, Pramanik P. *Mater Today Chem*, 2018, 8: 96
- [61] Singh I, Arora R, Dhiman H, et al. *Turk J Pharm Sci*,

- 2018, 15(2): 219
- [62] Zhu S J, Zhang J H, Qiao C Y, et al. *Chem Comm*, 2011, 47(24): 6858
- [63] Yang Z C, Wang M, Yong A M, et al. *Chem Comm*, 2011, 47(42): 11615
- [64] Zhang M, Fang Z, Zhao X, et al. *RSC Adv*, 2016, 6(107): 104979
- [65] Yang M M, Kong W Q, Li H, et al. *Microchim Acta*, 2015, 182: 2443
- [66] Zheng X T, Ananthanarayanan A, Luo K Q, et al. *Small*, 2015, 11(14): 1620
- [67] Bhalla N, Jolly P, Formisano N, et al. *Essays Biochem*, 2016, 60(1): 1
- [68] Han M, Zhu S J, Lu S Y, et al. *Nano Today*, 2018, 19: 201
- [69] Charuaud L, Jarde E, Jaffrezic A, et al. *J Hazard Mater*, 2019, 361: 169
- [70] Kim H, Hong Y, Park J, et al. *Chemosphere*, 2013, 91(7): 888
- [71] Watkins R R. *JAC-Antimicrob Resis*, 2022, 4(3): dlac066
- [72] Lida N, Mizukoshi E, Yamashita T, et al. *Int J Cancer*, 2019, 145(10): 2701
- [73] Yang M M, Li H, Liu J, et al. *J Mater Chem B*, 2014, 2(45): 7964
- [74] Dinç S. *Sugar Ind*, 2016, 141(9): 560
- [75] Zhao Z M, Guo Y Z, Zhang T, et al. *Int J Biol Macromol*, 2020, 164: 4289
- [76] Guo X R, Guo Y X, Chen X Y. *Int J Mol Sci*, 2024, 25(4): 2143
- [77] Chen Z B, Wang J, Miao H, et al. *Sci China Chem*, 2016, 59: 487
- [78] Zhang B Y, Duan Q Q, Li Y, et al. *J Photoch Photobio B*, 2019, 197: 111532
- [79] Shi L H, Li L, Li X F, et al. *Sensor Actuat B-Chem*, 2017, 251: 234
- [80] Shi B F, Su Y B, Zhang L L, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(17): 10717
- [81] Wang F X, Hao Q L, Zhang Y H, et al. *Microchim Acta*, 2016, 183: 273
- [82] Wang W J, Peng J W, Li F M, et al. *Microchim Acta*, 2019, 186: 1
- [83] Kolekar A G, Pawar S P, Gunjal D B, et al. *RSC Adv*, 2024, 14(5): 3473
- [84] Kolekar A G, Nille O S, Naik V M, et al. *ChemistrySelect*, 2024, 9(18): e202400084
- [85] Rahmani Z, Ghaemy M. *Opt Mater*, 2019, 97: 109356
- [86] Jayaweera S, Yin K, Hu X, et al. *J Fluoresc*, 2019, 29: 1291
- [87] Han X R. *Highl Sci Eng Technol*, 2023, 69: 212
- [88] Mahmoud M E, Fekry N A, Abdelfattah A M. *J Hazard Mater*, 2020, 397: 122770
- [89] Shanguan J F, He D G, He X X, et al. *Anal Chem*, 2016, 88(15): 7837
- [90] Duan Q Q, Ma Y, Che M X, et al. *J Drug Deliv Sci Tec*, 2019, 49: 527
- [91] Kroeker K J, Kordas R L, Crim R N, et al. *Ecol Lett*, 2010, 13(11): 1419
- [92] Liu X X, Yang C L, Zheng B Z, et al. *Sensors Actuat B-Chem*, 2018, 255: 572
- [93] Barati A, Shamsipur M, Abdollahi H. *Anal Chim Acta*, 2016, 931: 25
- [94] Karami S, Shamsipur M, Barati A. *Anal Chim Acta*, 2021, 1144: 26
- [95] Liao X F, Chen C J, Wang P W, et al. *Mater Res Bull*, 2022, 151: 111790
- [96] Ghosal K, Ghosh A. *Mater Sci Eng C*, 2019, 96: 887
- [97] Dubey N, Ramteke S, Jain N K, et al. *New J Chem*, 2023, 47(35): 16390
- [98] Chung S, Zhang M Q. *Front Bioeng Biotechnol*, 2021, 9: 711534
- [99] Gogoi N, Chowdhury D. *J Mater Chem B*, 2014, 2(26): 4089
- [100] Chen J X, Wang Q, Zhou J, et al. *Nanoscale*, 2017, 9(30): 10820
- [101] Zhou J, Deng W W, Wang Y, et al. *Acta Biomater*, 2016, 42: 209
- [102] Chen J, Huang Y N, Wei X, et al. *Chem Comm*, 2019, 55(73): 10908
- [103] Li Y Y, Xu L, Chen T, et al. *Anal Chim Acta*, 2012, 726: 102
- [104] Yuan N, Chen J, Cai T P, et al. *J Chromatogr A*, 2020, 1619: 460930
- [105] Yuan N, Chen J, Zhou H, et al. *Talanta*, 2020, 218: 121140
- [106] Chen J, Yuan N, Jiang D N, et al. *Chin Chem Lett*, 2021, 32(11): 3398
- [107] Chai P J, Geng X H, Zhu R R, et al. *Anal Chim Acta*, 2023, 1275: 341611
- [108] Song Z H, Wu W P, Sui L, et al. *Anal Chem*, 2024, 96(42): 16590