

量子点的特性及其在分析检测中的应用研究进展

史 恬, 付海璐, 谭丽菊, 王江涛

(中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要: 综述量子点的光学特性、胶体合成法、反胶团合成法、溶胶-凝胶法等制备方法, 以及在离子传感器和有机小分子传感器等领域中的应用。提出大多数量子点传感器都是基于光致发光猝灭的, 实际应用时不够准确, 阻碍传感器标准化。认为核-壳结构的量子点能减少一些由重金属组成的常规核芯材料的潜在毒性, 有必要建立标准化和系统化的方法, 以评估量子点的特定材料的安全性。

关键词: 量子点; 纳米材料; 传感器

中图分类号: O649

文献标志码: A

Characteristics of quantum dots and their research progress in analytical detection

SHI Tian, FU Hailu, TAN Liju, WANG Jiangtao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The optical properties of quantum dots, preparation methods such as colloid synthesis, reverse micelle synthesis and sol-gel method, as well as their applications in the fields of ion sensors and organic small molecule sensors were reviewed. It is proposed that most quantum dot sensors are based on photoluminescence quenching, which is not accurate in practical application and hinders the sensor standardization. It is considered that the core-shell quantum dots can reduce the potential toxicity of some conventional core materials composed of heavy metals, and it is necessary to establish a standardized and systematic method to evaluate the safety of specific materials of quantum dots.

Keywords: quantum dot; nanomaterial; sensor

在过去的几十年里,作为一种高级传感材料的半导体纳米晶体(量子点, quantum dot),由于具有高荧光量子产率、高消光系数、尺寸依赖性发射、发射波长可控、窄的发射光谱,良好的光化学稳定性和与生物分子形成偶联复合物^[1]等的优良特性,成为一个新的研究热点。近些年来,越来越多的领域都能见到量子点的身影:应用到能源领域能增加太阳能电池的光能利用率^[2],在显示领域能解决传统液晶显示屏色域不够的关键问题^[3],在生物医学领域能作为无毒或低毒的荧光探针来诊断和治疗疾

病^[4-5]、量化药物的疗效并实时观察药物在生物体内的作用机理^[6],在分析检测领域能监测环境中的污染物等。本文中就量子点的基本特性作简要概括,总结不同量子点的主要制备方法,并列举了量子点在分析检测领域的典型实例。

1 量子点的特性

对于一个电子和空穴在3个维度上都不受限制的三维体材料来说,若有一维受限制而退为二维称为量子阱,退为一维被称为量子线,退为零维或准零

收稿日期: 2019-02-18, 修回日期: 2019-02-24。

基金项目: 国家自然科学基金, 编号: 41876078; 中央高校基本科研业务费专项项目, 编号: 201713059。

第一作者简介: 史恬(1995—),女,硕士研究生,研究方向为纳米荧光探针。E-mail: 15610499112@163.com。

通信作者简介: 王江涛(1967—),男(蒙古族),博士,教授,博士生导师,研究方向为海洋化学和生态学。E-mail: jtawang@ouc.edu.cn。

维则被称为量子点,这种准零维且多原子的系统使量子点又被称作“人造原子”。量子点是一种能够接受激发光并产生光致发光现象的半导体纳米晶体,化合物半导体量子点一般是由II-VI族和III-V族元素组成,目前研究的较多的核结构量子点如CdX($X = \text{Te, Se, S}$)量子点,核-壳结构量子点如CdSe-ZnS、CdTe-CdS,除此之外还有石墨烯量子点、碳量子点等元素半导体量子点。由于量子点的零维或准零维特性,会产生独有的量子效应,如表面效应、隧道效应、尺寸效应(约束效应)、干涉效应、光学的非线性增强、库伦阻塞效应、光学吸收峰蓝移等。这些特别的量子效应使量子点具有不同于体材料的低维物理结构特性,呈现出独特的物理化学性质、光学性质和电学性质,支撑着量子点在光电器件、存储器、磁介质、非线性光学、医药和生命科学等方面的广泛应用^[7]。量子点作为一种新型的纳米荧光材料,与传统的有机荧光物质相比,它的发射光谱峰窄且对称,没有传统有机荧光物质的发射光谱峰重叠、拖尾的现象,荧光强度更大(是有机荧光物质的10~20倍^[8])且稳定,在可见光范围内,通过改变量子点的物理尺寸可得到不同颜色的荧光,并且同一量子点在不同的激发波长下会得到不同的最大发射波长的光谱峰,这为荧光标记提供了更多的选择和可能,量子点的水溶性、生物相容性和低毒无毒性也使其在生物医学领域大放光彩。

2 量子点的制备

纳米晶体材料的制备方法多种多样,但主要可以分为物理法和化学法,另外还有结合物理与化学的高温熔融法。物理法主要是分子束自组织生长法^[9]、蚀刻法^[10]、激光溅射沉积法^[11]等。化学法主要有胶体合成法^[12]、反胶团合成法^[13]、溶胶-凝胶法^[14]等。大部分的物理法制备量子点的过程复杂,对小尺寸量子点的获得比较困难,同时需要高质量的设备和技术,不适合大规模的工业生产。化学法对于获得单分散性、不同尺寸的量子点是十分理想的,同时可以像操控分子一样进行纳米晶体表面的功能化,这样纳米晶体对各种介质(有机相、水相、生物体内、聚合物等)的融入性都得到了扩展,可作为纳米传感器和纳米探针,所以本文中对量子点的制备的阐述主要是围绕化学法展开的。

2.1 胶体合成法

胶体合成法是一种制备具有均匀尺寸的纳米粒子的有效方法,它是先通过在溶液中形成单质或化

合物形态的前驱体并热裂解为半导体量子点的核,再生长成纳米颗粒。Murray等^[15]通过将属于磷化氢-硫族化合物的前驱体三正辛基磷硒(TOP-Se)注射到热降解的二甲基镉中,提供了暂时的离散成核,允许了纳米晶体宏观上的可控生长,成功得到了晶体结构一致、表面可功能化、具有高度单分散性的高质量CdX半导体量子点。为了使胶体量子点的合成更加安全,使纳米粒子的尺寸、形状和化学计量更加可控,Peng等^[16]用羧酸镉取代了高毒性的二甲基镉,通过控制核的大小和初始成核阶段后剩余单体的浓度,获得了不同形状和尺寸的纳米晶体。Wei等^[17]和Sowers等^[18]通过应用活性次生硫化磷前驱体,交替逐层地控制量子点表面的化学计量,分别合成了表面可调谐的胶体CdS量子点和核-壳层(CdSe-CdS)量子点。为了提高反应产率,Cumberland等^[19]和Nair等^[20]使用单源前驱体在低温下启动纳米材料的生长,消除了热解成核的步骤,实现了纳米材料的可控合成,获得了高结晶度、可扩展性、同时保持5%的粒径分散性的CdSe、CdSe-ZnS、ZnSe和CdS纳米晶体。最近,为了获得更好的尺寸和反应产率,人们把眼光放在了如何设计前驱体上。Hendricks等^[21]使用硫脲增加了晶体成核的范围,避免了传统的通过终止生长来控制晶体大小,也避免了每批次的差异性。Preske等^[22]通过控制Pb和S化学前驱体的比例,可编程得到直径范围大的PbS量子点。

2.2 反胶团合成法

反胶团合成法是一种在反应底物的化学性质太活泼或量子点组分单一时合成纳米粒子的有效方法,一般金属纳米颗粒就是通过此方法合成的。反胶团系统是由水相和油相(异辛烷、正己烷)共同组成的,其中水相中还可加入多种可溶解性盐。Liu等^[23]加入十二烷基苯磺酸钠(Na-DBS)以形成甲苯包水的反胶束,得到了超顺磁性的纳米 MnFe_2O_4 粒子。Kitchens等^[24]以压缩液体和超临界流体状态的烷烃为微乳液体系的主体溶剂,在阴离子表面活性剂双(2-乙基己基)磺酸钠(AOT)反胶束中合成了纳米铜粒子。Xiong等^[25]以异丙醇钨为前驱体,在不同胶束体系中采用反相微乳液介导的方法合成了金属钨纳米粉末。Dasgupta等^[26]以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 为水相,环己烷为有机相,聚(氧乙烯)壬基酚醚-12(NP-12)为表面活性剂,采用反相微乳液法合成了钙、磷质量比为1.5:1的磷酸钙(CaP)纳米颗粒,并以牛血清白蛋白(BSA)为模型蛋白,研

究了 CaP 的负载和释放行为。为了使合成的纳米颗粒尺寸更可控, Smetana 等^[27]通过降低反相胶束体系中金属离子还原过程中的反应温度, 控制水-表面活性剂的比值, 得到了粒径为 2.2 ~ 6.6 nm 的金纳米颗粒。Khani 等^[28]以正己烷-十二烷基硫酸钠 (SDS) 和环己烷-tritonx-100 为胶束体系, 通过反胶团法, 控制温度、pH 值、胶束类型、水与表面活性剂的摩尔比等合成了不同粒径的金属钨纳米颗粒。

2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法主要是用来制备薄膜材料和纳米粉体, 先通过按比例混合正硅酸乙酯、硼酸等和乙醇等有机溶剂, 形成胶状溶液后干燥即得凝胶, 最后在高温烧结的同时通入气体, 反应后生成量子点。Lifshitz 等^[29]以二氧化硅溶胶-凝胶为基质, 通过化学溶液的沉积, 制备了平均粒径在 4 ~ 20 nm 之间的 CdSe 纳米粒子膜。Diéguez 等^[30]通过控制煅烧温度和催化剂的引入获得了经改进后的溶胶-凝胶法制备的 SnO₂ 厚膜, 并制成对 NO₂ 和 CO 具有不同敏感性的气体传感器。Trewyn 等^[31]通过溶胶-凝胶法制备了颗粒形貌可控的介孔二氧化硅纳米颗粒 (MSNs), 目的是寻找可用于药物输送的生物相容性材料。Jagadale 等^[32]采用过氧化物凝胶法, 以四氧化二钛、乙基甲胺和过氧化氢为前驱体, 在低温下合成了氮 (N) 掺杂的二氧化钛 (TiO₂) 纳米粒子。Ba-Abbad 等^[33]没有使用表面活性剂, 采用溶胶-凝胶法制备了 Fe³⁺ 掺杂的 ZnO 纳米颗粒, 并验证了在较低掺杂浓度下, ZnO 纳米颗粒的光催化活性得到增强。Enrico 等^[34]在 2 种不同的金属氧化物薄膜之间嵌入单分散的 Au 胶体, 结合溶胶-凝胶沉积和基质的功能化过程, 合成了 TiO₂、ZnO 和 NiO 纳米薄膜。

3 在分析检测中的应用

3.1 离子含量的测定

有研究发现, 游离的氯能够破坏热解柠檬酸得到的石墨烯量子点 (GQDs) 的钝化表面, 能显著抑制其荧光信号。Dong 等^[35]根据这一原理进行了游离氯的测定, 在最佳实验条件下, 游离氯的检测限为 0.05 μmol, 线性范围为 0.05 ~ 10 μmol。将该传感系统应用于自来水样品中游离余氯的检测, 结果与 *n*-*n*-二乙基-对苯二胺 (DPD) 比色法检测结果吻合较好, 表明该传感系统在饮用水水质监测中有广阔的应用前景。Chakraborti 等^[36]制备了基于石墨烯量子点的纳米级荧光化学传感器, 在 pH = 7 中的水

溶液中有选择性和灵敏地检测 Hg²⁺, 检测限为 3.36 μmol, 并证实 Hg²⁺ 在 GQDs 表面的吸附是 GQDs 荧光猝灭的唯一原因。GQDs 的低毒性和在生理条件下可检测 Hg²⁺ 的能力使其能应用于生物学领域的传感。

单次荧光信号输出的荧光分析通常会被各种外部因素影响而使信号产生波动。比率计荧光探针是根据在 2 个不同发射波段下的自校准, 从而消除外部效应。Mu 等^[37]设计了一种由 2 种不同尺寸的 CdTe-CdS 量子点组成的双发射量子点纳米复合材料作为比率计测量探针, 用于 Hg²⁺ 的检测。其中, 嵌入二氧化硅纳米颗粒的红色大尺寸 CdTe-CdS 量子点对 Hg²⁺ 不敏感, 而与二氧化硅纳米颗粒表面共价结合的绿色小尺寸 CdTe-CdS 量子点对 Hg²⁺ 敏感。2 种不同发射波长的荧光强度比的变化, 会导致探针溶液的荧光颜色随着 Hg²⁺ 浓度的变化而变化。基于这一特性, 该比率计荧光探针的荧光强度比与 5 ~ 300 nmol 的 Hg²⁺ 浓度呈良好线性关系, 检测限为 3.1 nmol, 并已成功用于牛胎儿血清和人尿中 Hg²⁺ 含量的测定。同样是基于荧光比率来测定, Zhou 等^[38]在 CdTe 量子点中掺杂了水凝胶光纤, 制备了一种新型比率荧光传感器用于实时选择性地检测 Fe³⁺。将 2 种颜色发射的量子点纳入水凝胶纤维的核芯后, 绿色发射的巯基封端的量子点对 Fe³⁺ 免疫, 荧光发射稳定, 而红色发射的 N-乙酰-L-半胱氨酸封端的量子点可以被扩散到水凝胶基质中被 Fe³⁺ 选择性低猝灭, 通过比率计检测量子点的荧光强度, 实现 0 ~ 3.5 μmol 的 Fe³⁺ 定量, 检测限为 14 nmol, 这种基于多量子点掺杂光纤的比值传感技术已被用于水环境中重金属离子的实时和现场分析。

Luo 等^[39]采用溶胶-凝胶法制备了硅包覆、硫醇富集、锌掺杂的低毒性 CdS 量子点 (SiO₂-S-Zn-CdS QDs), 作为荧光探针对内生植物细胞内 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 进行成像和监测。Zn²⁺ 的线性浓度范围在 3.5 ~ 23.2 μmol, 检出限为 2.0 μmol。Cd²⁺ 的线性浓度范围在 0.3 ~ 26 μmol, 检出限为 0.1 μmol。Jiao 等^[40]合成了不同尺寸和不同封端剂的水分散性 CdTe 量子点, 并发现当用半胱氨酸封端 CdTe 量子点时, 若其粒径从 1.7 nm 增加到 3.3 nm 再到 3.7 nm, 测定 Ag⁺ 的灵敏度和选择性得到显著提高, 最终检测限可低至 8.3 nmol。这项研究表明可采用细调量子点的尺寸从而改善传感性能。除了 CdTe 量子点, Cayuela 等^[41]首次报道了利用碳量子

点水凝胶(CQDGs)直接测定 Ag^+ 的方法。采用低分子量水凝胶(LMWG)制备了具有不同表面基团(羧基钝化的CQDs、巯基-CQDs、胺基-CQDs)的碳量子点,而不同水凝胶修饰的量子点对 Ag^+ 的检测的选择性不同,他们的研究表明选择性最好的体系是表面含有羧基的体系,方法检测限为 0.55 g/mL ,定量限为 1.83 g/mL ,并已成功用于河水样品中 Ag^+ 的检测。

3.2 有机小分子的测定

Zhang等^[42]通过核酸适配体对量子点表面进行功能化修饰,基于福斯特共振能量转移(FRET),制备出一种能识别可卡因的适配体传感器,随着其他适配体如金属离子、蛋白质适配体的发展,这种基于量子点的适配体传感器可能会在法医分析、环境监测和临床诊断中得到广泛的应用。Li等^[43]以巯基乙酸(TGA)为封端配体,在水介质中成功合成了功能化的 CdTe-ZnS 纳米颗粒(NPs),并通过荧光法测定诺氟沙星(NOR)对 TGA-CdTe-ZnS 纳米颗粒的荧光猝灭情况,线性范围从 $0.2\text{ }\mu\text{mol}$ 宽至 $140\text{ }\mu\text{mol}$,检出限低至 $0.082\text{ }\mu\text{mol}$ 。Walia等^[44]使用谷胱甘肽涂层的 CdS(GSH-CdS) 量子点选择性地检测三氯杀螨醇,他们发现,在其他杀虫剂(如毒死蜱和吡虫啉)存在的情况下,该传感器对三氯杀螨醇具有选择性,这是因为三氯杀螨醇结构中的氯基团与谷胱甘肽配体的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 相互作用,导致 GSH-CdS QDs 荧光增强,从而可以对三氯杀螨醇的检测含量低至 $(55 \pm 111)\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

多酚是我们饮食中最常用的抗氧化剂之一。考虑到它们具有多种多样的生物活性,灵敏地跟踪我们体内多酚的数量是很重要的。Tan等^[45]利用巯基乙酸封端的 CdTe 量子点(TGA-CdTe QDs)的荧光强度的变化来灵敏检测山奈酚。在最佳条件下,校准之后的检测山奈酚的线性范围在 $4 \sim 44\text{ }\mu\text{g/mL}$,该方法也成功应用于药物中山奈酚的测定。空气中苯含量的超标会导致人罹患再生障碍性贫血、白血病等等,Zhang等^[46]基于硼掺杂的石墨烯量子点 $\text{Ag-LaFeO}_3\text{ p-p}$ 异质结(B-APPH),开发了一种高载流传输能力的气体传感器,实现了在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下响应 17.5 s 即监测到低至 1 mg/L 的苯。

Tawfik等^[47]使用非离子藻酸盐来封端 CdTe 量子点使其荧光强度得到增强,开发了一种无毒的荧光传感器,并用于选择性和灵敏地检测布洛芬(IBP)。使用非离子藻酸盐使 CdTe 量子点的荧光强度增大了30倍,量子产率增大了10倍,生物相容性

更高,且合成的传感器荧光强度的猝灭效应表现出非常好的线性,对布洛芬表现出高度选择性,已被成功应用于检测人尿液和血清样品中的布洛芬。

为了提高 CdTe 等量子点检测特定物质时的选择性,人们研究的较多且有效的就是在其表面涂覆分子印迹聚合物(MIPs),类似于抗体模拟物,所以亦被称为“塑料抗体”^[48]。Wei等^[49]使用十八烷基-4-乙烯基苄基二甲基氯化铵(OVDAC)作为表面活性剂,在 CdTe 量子点表面涂覆一层印迹聚合层后获得了一种高性能的荧光复合传感器,在最佳实验条件下,获得 $0.1 \sim 16\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的宽线性范围,并成功应用于实际水样中 λ -三氟氯氰菊酯(LC)的高效选择性识别和痕量测定。Wu等^[50]基于福斯特共振能量转移原理,采用沉淀聚合法制备出的 CdTe-MIPs 聚合物作为荧光探针用于孔雀石绿(MG)的选择性识别和测定。该探针在 5 min 内就能对 $0.1 \sim 20\text{ }\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内的孔雀石绿作出荧光猝灭响应,检测限为 $0.059\text{ }\mu\text{mol/L}$,水样和鱼样中分别有 $98.1\% \sim 106.2\%$ 和 $94.8\% \sim 98.1\%$ 的良好回收率,表明该探针可以用于实际环境中孔雀石绿的监测。Wei等^[51]先采用 SiO_2 球对 CdTe 量子点进行表面功能化后再涂覆印迹聚合物,这可以促使聚合物表面均匀识别位点的生长,从而制备出对磺胺类化合物(SAs)有特定响应的新型传感器。线性范围为 $2.0 \sim 30\text{ }\mu\text{mol/L}$,检出限为 $0.17\text{ }\mu\text{mol/L}$,并已成功应用于实际河水中磺胺类化合物的测定。这些基于量子点的新型传感器的出现,为监测环境中的污染物提供了一个新的前景和保障。

4 总结及展望

尽管现如今对量子点的研究多之又多,但仍然存在一些基本问题,从而阻碍了量子点传感器的商业化。比如由于大多数开发的量子点传感器都是基于光致发光淬灭的,这种信号传递模式对于实际应用可能不够准确,因此对于传感器标准化来说是一个阻碍。又比如量子点的毒性一直是人们关注的问题,虽然核-壳结构的量子点的发展已经很广泛,但实际上除了防止表面陷阱和改善量子点的稳定性之外,这种核-壳结构只能减少一些由重金属组成的常规核芯材料的潜在毒性,所以有必要建立一种标准化和系统化的方法,以评估用于量子点的每种特定材料,包括核壳结构、封端试剂、配体、表面修饰剂等的安全性^[52],而不仅仅只是把目光放在量子点的本身。我们希望量子点纳米传感器的设计能更丰富,

应用能够越来越广,能把这种有广阔前景的新型纳米材料的优势发挥的淋漓尽致。

参考文献(References):

- [1] YUAN C, ZHANG K, ZHANG Z P, et al. Highly selective and sensitive detection of mercuric ion based on a visual fluorescence method [J]. *Anal Chem*, 2012, 84(22): 9792–9801.
- [2] ROBEL I. Quantum dot solar cells [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2002, 14(1): 115–120.
- [3] COE-SULLIVAN S, ZHOU Z Q, NIU Y H, et al. 12.2: invited paper: quantum dot light emitting diodes for near-to-eye and direct view display applications [J]. *Sid Symposium Digest of Technical Papers*, 2012, 42(1): 135–138.
- [4] YONG K T, DING H, ROY I, et al. Imaging pancreatic cancer using bioconjugated inorganic quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(3): 502–510.
- [5] YU Z S, MA X Y, YU B, et al. Synthesis and characterization of ZnS: Mn/ZnS core/shell nanoparticles for tumor targeting and imaging in vivo [J]. *J Biomaterials Applications*, 2013, 28(2): 232–240.
- [6] BAGALKOT V, ZHANG L F, LEVY-N, et al. Quantum dot-aptamer conjugates for synchronous cancer imaging, therapy, and sensing of drug delivery based on bi-fluorescence resonance energy transfer [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(10): 3065–3070.
- [7] 邹明强, 杨蕊, 李锦丰, 等. 量子点的光学特征及其在生命科学中的应用 [J]. *分析测试学报*, 2005, 24(6): 133–137.
- [8] 陈良冬, 李雁, 袁宏银, 等. 量子点在肿瘤研究中的应用 [J]. *癌症*, 2006, 25(5): 651–656.
- [9] 张磊. 锗硅低维量子结构制备研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [10] KANG Z H, TSANG C H A, ZHANG Z D, et al. A polyoxometalate-assisted electrochemical method for silicon nanostructures preparation: from quantum dots to nanowires [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(17): 5326–5327.
- [11] JIN B J, IM S, LEE S Y. Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 366(1): 107–110.
- [12] PRASAD P N, MASTERS B R. Nanophotonics [J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2005, 10(3): 039902.
- [13] WANG J, SUN S Q, PENG F, et al. Efficient one-pot synthesis of highly photoluminescent alkyl-functionalised silicon nanocrystals [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(17): 4941.
- [14] KORALA L, WANG Z J, LIU Y, et al. Uniform thin films of CdSe and CdSe (ZnS) core (shell) quantum dots by sol-gel assembly: enabling photoelectrochemical characterization and electronic applications [J]. *Acs Nano*, 2013, 7(2): 1215–1223.
- [15] MURRAY C B, NORRIS D J, BAWENDI M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 8706–8715.
- [16] PENG Z A, PENG X G. Nearly monodisperse and shape-controlled CdSe nanocrystals via alternative routes: nucleation and growth [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(13): 3343–3353.
- [17] WEI H H Y, EVANS C M, SWARTZ B D, et al. Colloidal semiconductor quantum dots with tunable surface composition [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4465–4471.
- [18] SOWERS K L, HOU Z T, PETERSON J J, et al. Photophysical properties of CdSe/CdS core/shell quantum dots with tunable surface composition [J]. *Chemical Physics*, 2015, 471: 24–31.
- [19] CUMBERLAND S L, HANIF K M, JAVIER A, et al. Inorganic clusters as single-source precursors for preparation of CdSe, ZnSe, and CdSe/ZnS nanomaterials [J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 1576–1584.
- [20] NAIR P S, SCHOLTS G D. Thermal decomposition of single source precursors and the shape evolution of CdS and CdSe nanocrystals [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16.
- [21] HENDRICKS M P, CAMPOS M P, CLEVELAND G T, et al. A tunable library of substituted thiourea precursors to metal sulfide nanocrystals [J]. *Science*, 2015, 348: 1226–1230.
- [22] PRESKE A, LIU J, PREZHDO O, et al. Large-scale programmable synthesis of PbS quantum dots [J]. *Chem Phys Chem*, 2016, 17: 681–686.
- [23] LIU C, ZOU B S, RONDINONE A, et al. Reverse micelle synthesis and characterization of superparamagnetic MnFe₂O₄ spinel ferrite nanocrystallites [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(6): 1141–1145.
- [24] KITCHENS C L, ROBERTS C B. Copper nanoparticle synthesis in compressed liquid and supercritical fluid reverse micelle systems [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(19): 6070–6081.
- [25] XIONG L F, HE T. Synthesis and characterization of ultrafine tungsten and tungsten oxide nanoparticles by a reverse microemulsion-mediated method [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(9): 2211–2218.
- [26] DASGUPTA S, BANDYOPADHYAY A, BOSE S. Reverse micelle-mediated synthesis of calcium phosphate nanocarriers for controlled release of bovine serum albumin [J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5(8): 3112–3121.
- [27] SMETANA A B, WANG Shaofen, BOECKL J, et al. Fine-tuning size of gold nanoparticles by cooling during reverse micelle synthesis [J]. *Langmuir*, 2007, 23(21): 10429–10432.
- [28] KHANI A H, RASHIDI A M, KASHI G. Synthesis of tungsten nanoparticles by reverse micelle method [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 241: 897–903.
- [29] LIFSHITZ E, DAG I, LITVIN I, et al. Optical properties of CdSe nanoparticle films prepared by chemical deposition and sol-gel methods [J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 288(2/3/4): 188–196.
- [30] DIÉGUEZ A, ROMANO-R G A, MORANTE J R, et al. Nanoparticle engineering for gas sensor optimization: improved sol-gel fabricated nanocrystalline SnO₂ thick film gas sensor for NO₂ detection by calcination, catalytic metal introduction and grinding treatments [J]. *Sensors and Actuators B (Chemical)*, 1999, 60(2/3): 125–137.
- [31] TREWYN B G, SLOWING I I, GIRI S, et al. Synthesis and func-

- tionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and applications in controlled release [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2007, 40(9): 846–853.
- [32] JAGADALE T C. N-doped TiO_2 nanoparticle based visible light photocatalyst by modified peroxide sol-gel method [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(37): 14595–14602.
- [33] BA-ABBAD M M, KADHUM A A H, MOHAMAD A B, et al. Visible light photocatalytic activity of Fe^{3+} -doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(11): 1604–1611.
- [34] ENRICO D G, ENRICO M, GIANLUIGI M, et al. Au nanoparticle sub-monolayers sandwiched between sol-gel oxide thin films [J]. *Materials*, 2018, 11(3).
- [35] DONG Y Q, LI G L, ZHOU N N, et al. Graphene quantum dot as a green and facile sensor for free chlorine in drinking water [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(19): 8378–8382.
- [36] CHAKRABORTI H, SINHA S, GHOSH S, et al. Interfacing water-soluble nanomaterials with fluorescence chemosensing: graphene quantum dot to detect Hg^{2+} in 100% aqueous solution [J]. *Materials Letters*, 2013, 97(2): 78–80.
- [37] MU Q, LI Y, XU H, et al. Quantum dots-based ratiometric fluorescence probe for mercuric ions in biological fluids [J]. *Talanta*, 2014, 119C: 564–571.
- [38] ZHOU M J, GUO J J, YANG C G. Ratiometric fluorescence sensor for Fe^{3+} ions detection based on quantum dot-doped hydrogel optical fiber [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018: S0925400518303988.
- [39] LUO X B, WU W B, DENG F, et al. Quantum dot-based turn-on fluorescent probe for imaging intracellular zinc (II) and cadmium (II) ions [J]. *Microchimica Acta*, 2014, 181(11/12): 1361–1367.
- [40] JIAO H Z, ZHANG L, LIANG Z H, et al. Size-controlled sensitivity and selectivity for the fluorometric detection of Ag^+ by homocysteine capped CdTe quantum dots [J]. *Microchimica Acta*, 2014, 181(11/12): 1393–1399.
- [41] CAYUELA A, SORIANO M L, KENNEDY S R, et al. Fluorescent carbon quantum dot hydrogels for direct determination of silver ions [J]. *Talanta*, 2016, 151: S0039914016300327.
- [42] ZHANG C Y, JOHNSON L W. Single quantum-dot-based aptameric nanosensor for cocaine [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(8): 3051–3055.
- [43] LI L, CHENG Y, DING Y P, et al. Synthesis of functionalized core-shell CdTe/ZnS nanoparticles and their application as a fluorescence probe for norfloxacin determination [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(14): 2564–2570.
- [44] WALIA S, ACHARYA A. Fluorescent cadmium sulfide nanoparticles for selective and sensitive detection of toxic pesticides in aqueous medium [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(12): 2778.
- [45] TAN X P, LIU S P, SHEN Y Z, et al. Quantum dots (QDs) based fluorescence probe for the sensitive determination of kaempferol [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 133: 66–72.
- [46] ZHANG Y M, RONG Q, ZHAO J H, et al. Boron-doped graphene quantum dot/Ag-LaFeO₃ p-p heterojunction for sensitive and selective benzene detection [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 10: 1039. C8TA03425G–.
- [47] TAWFIK S M, HU Y B T, SHARIPOV M, et al. Enhanced fluorescence of CdTe quantum dots capped with a novel nonionic alginate for selective opto-sensing of ibuprofen [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 256: 243–250.
- [48] ENSAFI A A, KAZEMIFARD N, REZAEI B. Development of a nano plastic antibody for determination of propranolol using CdTe quantum dots [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 252: 846–853.
- [49] WEI X, HAO T F, XU Y P, et al. Facile polymerizable surfactant inspired synthesis of fluorescent molecularly imprinted composite sensor via aqueous CdTe quantum dots for highly selective detection of λ -cyhalothrin [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, 224: 315–324.
- [50] WU L, LIN Z Z, ZHONG H P, et al. Rapid determination of malachite green in water and fish using a fluorescent probe based on CdTe quantum dots coated with molecularly imprinted polymer [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, 239: 69–75.
- [51] WEI X, XU G D, GONG C C, et al. Fabrication and evaluation of sulfanilamide-imprinted composite sensors by developing a custom-tailored strategy [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2018, 255: 2697–2703.
- [52] OH E, LIU R, NEL A, et al. Meta-analysis of cellular toxicity for cadmium-containing quantum dots [J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(5): 479.