

碳点荧光传感器检测重金属离子的研究进展

宋超 陶洪菊 孙智伟 杜明明* 孙志娟*

(浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310034)

摘 要 碳点作为一种新型碳基纳米荧光材料,具有优异的光学性质、良好的生物相容性、低毒性以及表面易功能化等优点,基于碳点构建的荧光传感器在重金属离子检测领域引起了广泛关注。本文介绍了合成碳点的常用方法,阐述了碳点基荧光传感器检测重金属离子的可能机理,主要包括静态猝灭效应、动态猝灭效应、荧光共振能量转移、内滤效应和光致电子转移等,着重介绍了近年来碳点基荧光传感器在 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Au^{3+} 和 Hg^{2+} 等重金属离子检测领域的研究现状,并指出了该领域需要进一步研究的方向。

关键词 碳点; 重金属离子; 荧光猝灭; 传感; 评述

随着科技的进步与工业的蓬勃发展,重金属的应用愈发广泛,由此导致的环境问题也越来越严重。常见的重金属离子如 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Au^{3+} 和 Hg^{2+} 等难以自然降解,并且易在生物体内富集。因此,为保障人们的健康安全,有必要对重金属离子进行检测。传统的检测方法如原子吸收光谱(Atomic absorption spectroscopy, AAS)法^[1]、电感耦合等离子体质谱(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)法^[2]和电感耦合等离子体原子发射光谱(Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES)法^[3]等虽可准确检测重金属离子,但通常需要复杂且昂贵的大型分析仪器,还存在样品预处理复杂、检测时间长和离子选择性差等不足,无法实现重金属离子的实时和在线检测。近年来,荧光传感技术因具有高选择性、高灵敏度、低检出限和经济可行性等优势而被应用于重金属离子检测领域。

碳点(Carbon dots, CDs)作为一种新型荧光纳米材料,已成为近年来的研究热点之一。CDs 是一种粒径小于 10 nm、可分散于水和有机溶剂中的近似球形的零维纳米颗粒。与传统的荧光物质相比,CDs 具有较高的稳定性、良好的水溶性、较好的抗光漂白能力以及表面易功能化等特点,在重金属离子检测领域具有广阔的应用前景。本文首先介绍了合成 CDs 的常用方法,然后阐释了 CDs 检测重金属离子可能存在的机理,最后重点论述了近年来 CDs 基荧光传感器检测 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Au^{3+} 和 Hg^{2+} 等重金属离子的研究进展,并对其未来发展方向进行了展望。

图 1 展示了 CDs 在发展过程中重要的历史进程^[4]。关于 CDs 的合成最早可追溯到 2004 年, Xu 等^[5]通过电泳法对烟灰中的单壁碳纳米管进行提纯的过程中,偶然分离出一种荧光碳纳米颗粒,但当时并未为此物质命名。2006 年, Sun 等^[6]利用激光烧蚀源于石墨粉末和水泥的“碳靶”,并通过聚乙二醇(PEG)对 CDs 表面的钝化作用增强 CDs 的光致发光性能。经过该方法制备的纳米碳颗粒被首次命名为“Carbon dots”。2010 年, Li 等^[7]通过电化学方法合成了 CDs 并报道了 CDs 的晶格结构,同时发现不同的电流密度可以使 CDs 呈现出不同的发光颜色,经过柱层析分离和进一步表征,他们认为 CDs 光致发光颜色具有尺寸依赖性。2013 年, Zhu 等^[8]通过水热法首次制备了量子产率高达 80%的聚合物点(Polymer dots, PDs),从而将 CDs 的合成材料从石墨扩展到了聚合物。近年来,研究者经过不断探索,陆续合成出了具有明确化学结构的手性 CDs^[9]、二维 C_3N CDs^[10]以及形态可控的三角形 CDs^[11]。

2024-02-02 收稿; 2024-08-08 接受

浙江省自然科学基金项目(No. LTGS23B060002)资助。

* E-mail: dwentrance@zjut.edu.cn; sunzj@zjut.edu.cn

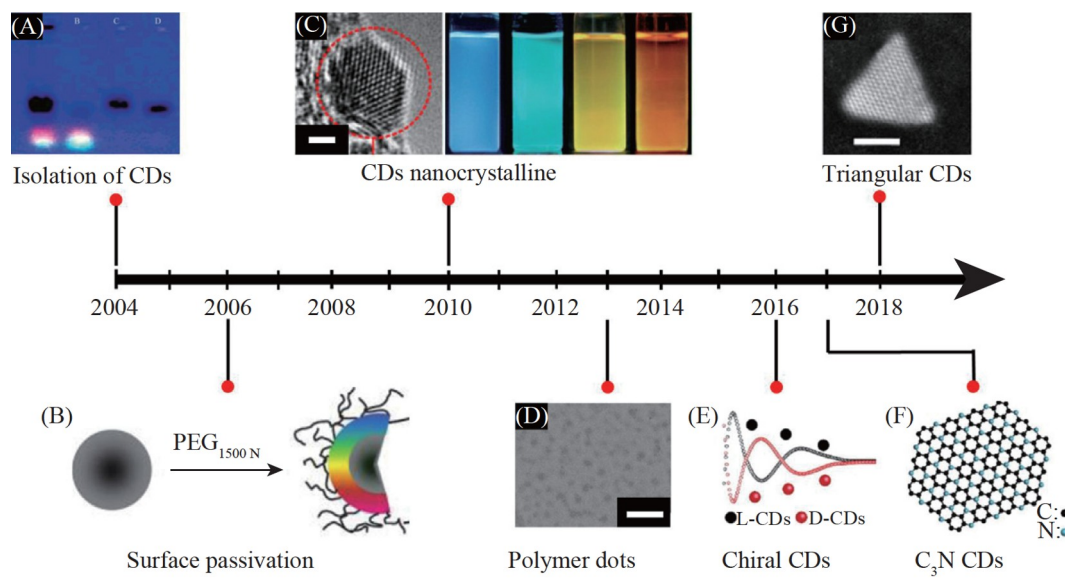


图1 碳点(CDs)发展过程中的几个重要里程碑^[4]
Fig.1 Several important milestones in the development of carbon dots (CDs)^[4]

1 CDs 的合成方法

目前,合成 CDs 的方法大体上可分为两种(图 2),即“自上而下”(Top-down)法和“自下而上”(Bottom-up)法^[12]。“自上而下”法是通过物理或化学技术将较大的碳结构(如氧化石墨、碳棒和富勒烯等碳源材料)切割或分解成纳米尺寸的 CDs,主要包括激光烧蚀法、电弧放电法和电化学法等。这类方法生成的 CDs 虽然具有均匀的尺寸分布,但荧光量子产率通常较低,后处理较繁琐。“自下而上”法是在一定条件下通过脱水、聚合、交联和碳化小分子物质形成更大分子量的 CDs,主要包括水热/溶剂热法、微波法和热解法等。这类方法生成的 CDs 表面富含大量的官能团,容易进行后处理,已成为合成 CDs 的主要方法。

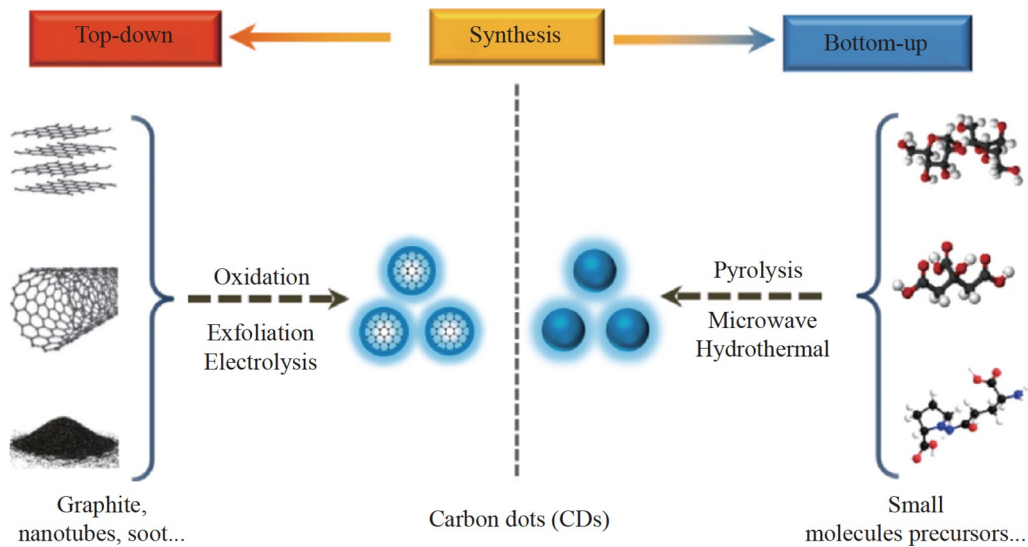


图2 CDs 的合成方法^[12]
Fig.2 Synthesis methods of CDs^[12]

1.1 “自上而下”法

1.1.1 激光烧蚀法

激光烧蚀法是通过激光烧蚀碳源得到 CDs 的方法。Yu 等^[13]提出了一种在甲苯中非聚焦脉冲激光

辐照制备 CDs 的简单方法。通过调整激光注量可以控制 CDs 的尺寸,当激光注量低于每脉冲 350 mJ 时,制备的 CDs 总是具有可控的尺寸,包括 2.0~3.9 nm、3.0~10.0 nm、10.0~17.2 nm 和 13.0~20.5 nm,分别对应于每脉冲 100、200、300 和 350 mJ。Nguyen 等^[14]通过调整激光注量、光斑尺寸和照射时间的组合参数,很好地控制所得 CDs 的尺寸分布和荧光特性。当降低激光注量和光斑尺寸或增加照射时间时,CDs 的平均尺寸减小,并且由于 CDs 表面附着的复杂官能团,荧光光谱发生蓝移。激光刻蚀法很难控制 CDs 的粒径、团聚和晶体结构,并且对设备要求较高,不适合工业化生产。

1.1.2 电弧放电法

电弧是在一定条件下使两极之间的气体空间导电的气体放电现象,电弧放电是气体放电中最强烈的自持放电。Bottini 等^[15]从电弧法制备的原始碳纳米管和氮氧化碳纳米管中分离出 CDs。从原始碳纳米管中获得的 CDs 具有疏水性,粒径分布范围较小。相比之下,从氧化碳纳米管中获得的 CDs 具有亲水性,并在水中聚集,这归因于其表面被氧化或被薄碳层包覆,粒径分布范围较广。Su 等^[16]利用电弧合成单壁碳纳米管中的碳副产物制备 CDs,合成的 CDs 表现出激发无关的荧光发射和上转换荧光性质。电弧放电法制备的 CDs 粒径小、水溶性良好,但存在粒径不均匀和不易纯化的缺点。

1.1.3 电化学氧化法

电化学氧化法是以石墨棒和碳纳米管等碳源材料作为工作电极,通过电化学方法处理,从工作电极表面剥离得到 CDs 的方法。整个操作过程通常在碱性条件下进行,通过改变电极材料、电极间距、电压和电流密度可获得尺寸均匀的 CDs。Liu 等^[17]将石墨电极在碱性乙醇溶液中进行电化学氧化,得到了平均直径为 (4.0 ± 0.2) nm、高结晶度的 CDs。形成的 CDs 最初是无色的,但在室温条件下逐渐变为亮黄色。所得 CDs 可用于检测自来水中的 Fe^{3+} ,还可用于细胞成像。在电化学法制备 CDs 的过程中,电极材料和溶液表面的接触面积会在反应中增加,一定程度上影响了制备的 CDs 的质量。

1.2 “自下而上”法

1.2.1 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法是在高温高压下将水或其它有机溶剂中的有机物碳化的方法,也是目前应用最广泛的 CDs 制备方法。该方法采用的溶剂种类、反应温度和反应时间均会对 CDs 的碳化程度产生影响,并直接影响 CDs 的发光效率和光学性质。Zhang 等^[18]首次采用水热法制备 CDs,先将抗坏血酸溶解在去离子水中并与乙醇混合,然后将其置于高压反应釜中,180 °C 加热 4 h,提取所得产物,经透析后获得 CDs 原液,此原液可在室温下稳定保存半年。水热/溶剂热法制备 CDs 的过程相对简单,易实现高量子产率,不需要借助昂贵的设备。但是,该方法制备的 CDs 表面形态多种多样,尺寸也难以控制。

1.2.2 微波法

微波法是通过微波加热使碳源脱水、聚合和碳化以形成 CDs 的方法。该方法合成的 CDs 量子产率通常较低,并且反应时间较短。通过调整加热时间、微波功率和加热周期等参数可以合成出一系列不同功能的 CDs。Korah 等^[19]以柠檬酸和三碱为前驱体,采用微波法合成了一种新型 CDs,粒径约 7.7 nm,将其作为电化学传感器检测实际水样中的 Mn^{2+} ,检出限为 3.7×10^{-4} $\mu\text{mol/L}$ 。Yin 等^[20]以柠檬酸和谷胱甘肽为原料,在 540 W 微波辐射下,5 min 内合成了具有蓝色荧光的氮硫共掺杂 CDs(NS-CDs),荧光量子产率为 10.9%。该 CDs 可与银纳米颗粒(AgNPs)构建一种“关-开”型荧光探针,用于测定水溶液中的 Hg^{2+} 。微波法虽然反应时间短,但合成的 CDs 尺寸分布不均匀,需要进一步分析纯化。

1.2.3 热解法

热解法是以有机物为碳源,在高温下热解碳源制备 CDs 的方法。Tang 等^[21]通过一锅热解乳酸酸性液体凝胶合成了 CDs,该 CDs 的平均粒径为 4.4 nm,量子产率为 16%,热稳定性高,在 454 nm 波长处发出强烈的蓝色荧光。Tan 等^[22]以西米工业废渣为原料,在不同热解温度(250~450 °C)下合成了一系列 CDs,并采用荧光光谱仪监测不同温度下热解产物的荧光强度。随着碳化温度升高,发射峰显著蓝移。同时,在较高温度下生产的 CDs 荧光发射的最大值会随其尺寸变化而急剧变化,尺寸小的 CDs 以较短的波长发射,尺寸大的 CDs 以较长的波长发射。这表明较高的热解温度能够促进天然聚合物链在碳化过程中更好且更有效地结构断裂或解聚成亚微观团簇。该 CDs 的荧光可被 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 显著猝灭,可用作水介质中金

属离子的光学传感探针。热解法合成的 CDs 量子产率较高,但表面不含有官能团,对设备要求较高。

2 CDs 检测重金属离子的可能机理

CDs 与被检重金属离子相互作用,致使 CDs 的荧光强度或荧光寿命发生变化,荧光强度或荧光寿命的增加或减少与被检重金属离子浓度之间具有很强的相关性,基于此可以构建相应的重金属离子传感器。目前,CDs 基荧光传感器检测重金属离子的可能机理包括静态猝灭效应(Static quenching effect, SQE)、动态猝灭效应(Dynamic quenching effect, DQE)、光致电子转移(Photoinduced electron transfer, PET)、荧光共振能量转移(Fluorescence resonance energy transfer, FRET)和内滤效应(Inner filter effect, IFE)等。

2.1 静态猝灭效应

CDs 与重金属离子相互作用形成一种非荧光基态络合物,这种络合物在吸收光子后,会立即回到基态,而不发射光子,这种猝灭行为被归类为 SQE^[23]。Pu 等^[24]以柠檬酸和苯丙氨酸为原料,采用水热法合成了一种在极端 pH 条件下依然保持较高荧光强度的 CDs(Phe-CDs)。Fe³⁺可以很容易地与 Phe-CDs 表面的羟基或羧基结合,形成基态络合物,通过 SQE 实现对 Fe³⁺的检测,Fe³⁺浓度的动态检测范围为 5~500 μmol/L,检出限为 0.720 μmol/L。

2.2 动态猝灭效应

DQE 是 CDs 与重金属离子发生碰撞时,发生能量或电荷转移,在此过程中,CDs 的荧光寿命明显降低,最终从激发态返回到基态^[25]。Hao 等^[26]以叶酸为前驱体合成了发射蓝色荧光的 CDs(FA-CDs)并用于检测 Hg²⁺。加入 Hg²⁺后,FA-CDs 的荧光寿命从 3.30 μs 缩减至 2.17 μs,这表明 Hg²⁺对 FA-CDs 的荧光猝灭可归因于 DQE。该研究组以邻苯二胺和甘油为原料制备黄色发射 CDs(YCDs)并用于检测 Hg²⁺^[27]。加入 Hg²⁺后,YCDs 的荧光寿命由 2.58 μs 缩减至 1.66 μs,表明 YCDs 的荧光猝灭机制属于 DQE。Lin 等^[28]在研究 Cu²⁺对亮红色碳点(R-CDs)的荧光猝灭行为时发现,添加 Cu²⁺后,R-CDs 的平均荧光寿命降低了 20%(从 4.455 ns 减少至 3.543 ns),这证实了 DQE 在猝灭过程中起主要作用。R-CDs 表面的官能团通过静电吸附与 Cu²⁺相接触,在激烈的分子碰撞过程中,R-CDs 的激发态到 Cu²⁺的空 d 轨道发生非辐射的电子转移,导致荧光猝灭。

2.3 荧光共振能量转移

FRET 体系中包含两个荧光团,其中一个作为能量供体,另一个作为能量受体。供体受到激发后,供体到受体发生非辐射能量转移,导致供体的荧光猝灭。该过程必须满足两个条件:(1)供体的发射光谱与受体的吸收光谱部分重叠;(2)供体与受体之间的距离严格控制在 0~10 nm^[29]。李如雪等^[30]以邻苯二胺和四硼酸钠为前驱体制备了检测水溶液中 Cu²⁺的新型双发射碳点(L-CDs),L-CDs 表面含有—NH₂和—BOH,这使其易与 Cu²⁺配位形成复合物,并且 Cu²⁺与 L-CDs 之间的静电作用有效缩短了两者的距离,有利于 FRET 的发生。Qu 等^[31]构建了一种基于 CDs 的 FRET 体系(N,S-CDs/Ru),实现了对 Hg²⁺的裸眼检测。体系中 CDs 为 FRET 供体,Ru³⁺为 FRET 受体,CDs 的发射光谱与 Ru³⁺的吸收光谱重叠良好;在自组装过程中,Hg²⁺与 CDs 表面官能团的配位缩小了 CDs 与 Ru³⁺之间的距离,这使得 CDs 和 Ru³⁺之间可以很容易地发生 FRET,导致 CDs 的荧光被猝灭。

2.4 内滤效应

IFE 也需要 CDs 的发射光谱与重金属离子的吸收光谱重叠。重金属离子会吸收 CDs 一部分的激发光或发射光,从而使其荧光猝灭,在此过程中,CDs 的荧光寿命并不会发生改变^[32]。周叶红等^[33]发现 Cr⁶⁺荧光探针 N,S-CDs 的 n-π* 和 π-π* 跃迁未发生吸收峰位置的变化,这说明 Cr⁶⁺与 N,S-CDs 之间没有形成新的化合物。在 340~380 nm 范围内的紫外吸收峰显著升高,而 N,S-CDs 的激发波长也位于此范围,这可能是 Cr⁶⁺吸收了 N,S-CDs 激发光的能量,基于 IFE 导致 N,S-CDs 的荧光猝灭。

2.5 光致电子转移

PET 是 CDs 的激发态和重金属离子之间发生了电子转移,分别形成阴阳离子自由基。重金属离子与 CDs 表面的官能团发生螯合反应,使 CDs 由激发态返回基态,不发射光子。在此过程中,CDs 充当电子源,在辐照时产生激发的电子,然后将其转移到缺电子的重金属离子上,因此发生猝灭^[34]。聂嘉等^[35]发现

Cu^{2+} 可与 CDs 表面的氨基结合, 形成不发光的金属螯合物, 导致 CDs 荧光猝灭。在体系中加入对 Cu^{2+} 有更强络合作用的金属螯合剂乙二胺四乙酸四钠(EDTA-4Na)后, Cu^{2+} 会优先与 EDTA-4Na 络合, CDs 的荧光恢复。荧光猝灭归因于 CDs 受激后产生的电子转移至 Cu^{2+} 的空 d 轨道中, 抑制了激发态电子回到基态。

3 CDs 基荧光传感器在重金属离子检测方面的应用

在重金属离子检测过程中, 评估 CDs 基荧光传感器性能的参数主要有量子产率、线性浓度范围及检出限, 这些参数共同决定了 CDs 荧光探针的总体效率。目前, 优化 CDs 基荧光传感器性能的方法主要有: (1) 杂原子掺杂^[36]: 通过杂原子掺杂可以有效地调节电子密度, 提高 CDs 的量子产率, 改变 CDs 的光化学性质; (2) 表面修饰^[37]: 某些前体合成的 CDs 表面不具备活性的官能团, 难与重金属离子结合, 通过表面修饰的方式可以显著提高 CDs 对重金属离子的亲和力, 进而提升传感器的检测灵敏度; (3) 比率荧光^[38]: 比率荧光的检测方法可以削弱外部环境的影响, 使 CDs 的荧光变化更容易被观测到。基于以上方法, 研究者开发出一系列高灵敏度、高选择性和生物相容性好的 CDs 基荧光传感器, 用于 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 和 Au^{3+} 等重金属离子的在线检测。

3.1 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的检测分析

铁在生态环境中具有至关重要的作用, 通常以 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 形式存在。人体内的 Fe^{3+} 含量过高可能导致严重的疾病, 如帕金森病和代谢紊乱等。世界卫生组织规定饮用水中 Fe^{3+} 含量应不高于 $5.36 \mu\text{mol/L}$ 。Lv 等^[39]将可再生壳聚糖与酒石酸混合, 制备了一种具有高度结晶石墨结构的新型氮掺杂 CDs, 并将其用于 Fe^{3+} 的连续监测。在各种金属离子中, Fe^{3+} 可以选择性地猝灭 CDs 的荧光, 其它金属离子没有明显的猝灭效果。CDs 对 Fe^{3+} 的高选择性可能是由于 CDs 上的羟基和胺基更易与 Fe^{3+} 配位, 受到光激发后, 能量以非辐射方式转移至 Fe^{3+} 的空 d 轨道上, 最终导致 CDs 的荧光猝灭。Li 等^[40]将对苯二胺和 5-氨基水杨酸水热处理制备了双激发和双发射 CDs。制备的 CDs 在 350 和 550 nm 光激发下, 分别发出亮绿色和橙色荧光, 将其作为双激发和双发射荧光探针用于检测水溶液和活细胞中的 Fe^{3+} , 检出限低至 7 nmol/L 。然而, 在生物体内, 由于细胞的还原性微环境, 铁主要以 Fe^{2+} 形式存在, 顺磁性的 Fe^{2+} 和荧光团之间具有强大的作用力, 通常会导致荧光猝灭, 这使得 Fe^{2+} 检测探针的构建变得十分困难。目前, Fe^{2+} 荧光探针主要包括氮氧化物、硝基自由基、过氧化物、仿生配体、重金属和亚胺等^[41], 利用 CDs 基荧光探针检测 Fe^{2+} 的研究较少。Siahcheshm 等^[42]以吐温 80 为表面钝化剂、柠檬酸为碳源、尿素为氮源, 利用微波法合成了量子产率高达 75.5% 的蓝色 CDs, 高量子产率可归因于 CDs 核内大尺寸的芳香族 sp^2 结构域以及 CDs 表面丰富的碳和氧官能团。将此 CDs 作为荧光探针可实现对 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的双重检测, 其检出限分别为 6.5 和 $2.5 \mu\text{mol/L}$ 。

3.2 Cu^{2+} 的检测分析

Cu^{2+} 是细胞色素氧化酶的重要组成部分, 对生命系统至关重要。人体短时间内 Cu^{2+} 水平升高可能会引发便秘, 长期接触 Cu^{2+} 甚至会严重损害肾脏和肝脏。Chen 等^[43]将柠檬酸和尿素溶于二甲基甲酰胺中, 通过简单的溶剂热法制备了具有多色发射的水分散 CDs。CDs 发射的长波红光被 Cu^{2+} 选择性猝灭, 检出限低至 40 nmol/L 。此检测过程是可逆的, 可以多次检测而不会显著降低荧光强度。CDs 的红光发射可能是由于表面形成了吡咯氮相关发射态, 含氮官能团与 Cu^{2+} 之间的强相互作用提高了 Cu^{2+} 检测的灵敏度。Wang 等^[44]以聚乙烯亚胺(PEI)为碳源, 采用微波辐射碳化法制备了一种用于特异性检测 Cu^{2+} 的 CDs。在此过程中, Cu^{2+} 可与 CDs 表面的氨基络合, 通过 PET 诱导 CDs 的荧光猝灭。该 CDs 对 Cu^{2+} 具有较宽的浓度响应范围($0.01 \sim 2 \mu\text{mol/L}$), 检出限为 6.7 nmol/L 。Yu 等^[45]以对苯二酚、邻苯二胺和对苯二甲酸为原料, 采用一步溶剂热法合成 CDs。以该 CDs 为荧光探针检测水体中 Cu^{2+} 的含量, 随着 Cu^{2+} 的加入, CDs 的表面结构和化学键被破坏, Cu^{2+} 与 CDs 表面通过化学键结合, 形成含 Cu 的非荧光基态络合物, 当 Cu^{2+} 的含量接近 0.01 mmol/L 时, CDs 的荧光强度迅速降低并最终消失。上述研究结果表明, 用于检测 Cu^{2+} 的 CDs 表面通常富含氨基基团, 这可能是由于氨基与 Cu^{2+} 亲和力强, 容易形成铜胺络合物而使 CDs 荧光猝灭。

3.3 Cd^{2+} 的检测分析

镉作为一种剧毒的重金属,常用于染色、电镀和半导体工业。镉对动物和人体均具有毒害作用,主要影响肝、肾、肺和中枢神经系统。镉中毒会导致呼吸困难、全身无力和肺炎,甚至死亡^[46]。Gu 等^[47]以食用大葱为前驱体,利用微波辅助合成了氮硫共掺杂 CDs (SL-CDs),量子产率高达 18.6%。在 0.1~3.0 $\mu\text{mol/L}$ 和 5.0~30.0 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内, SL-CDs 的荧光强度与 Cd^{2+} 浓度之间呈现出良好的线性关系,检出限低至 15 nmol/L。此外, SL-CDs 表现出极低的细胞毒性,因此可将其作为活细胞成像的荧光探针。Zeng 等^[48]以三聚氰胺和 2,4-二氟苯甲酸为前驱体,采用水热法合成了新型氮氟共掺杂 CDs (N,F-CDs, 图 3)。所制备的 N,F-CDs 的量子产率较高,并且表面具有许多官能团,可通过形成 N,F-CDs@ S^{2-} 检测 S^{2-} , 其检测机制为 SQE, 线性检测范围为 0~30 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 168 nmol/L。此外,基于 Cd^{2+} 对 S^{2-} 的亲合力,加入 Cd^{2+} 导致 N,F-CDs 的荧光恢复的特性检测 Cd^{2+} , 检出限低至 340 nmol/L。Keerthana 等^[49]以水菖叶为原料,采用水热法合成了表面含丰富羧基的荧光生物质 CDs,量子产率为 12.1%。采用 1-苊甲醛(PC)对 CDs 表面改性,成功合成了苊甲醛修饰的 CDs (PC-CDs),在 0~70 $\mu\text{mol/L}$ 线性范围内, PC-CDs 对 Cd^{2+} 有较高的灵敏度和选择性,检出限低至 15 nmol/L,并显示出优异的水溶性和生物相容性。

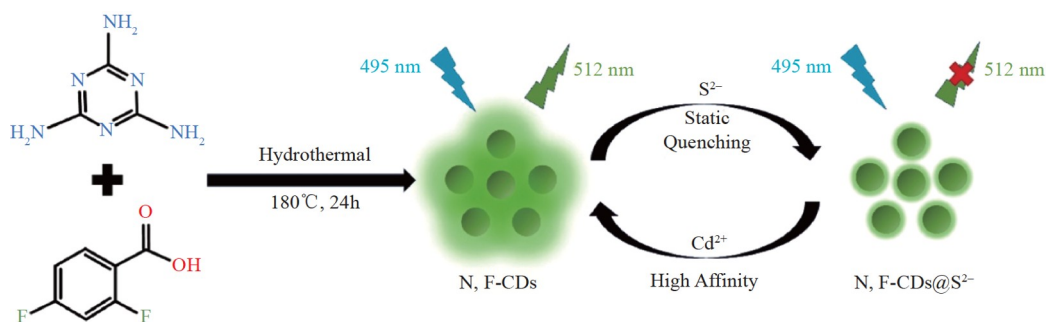


图3 N,F-CDs 的合成及其应用^[48]

Fig.3 Synthesis of N,F-CDs and their applications^[48]

3.4 Pb^{2+} 的检测分析

铅在颜料、水管、蓄电池、防腐涂料和合金等领域广泛应用,并通过不同的方式释放到环境中。人体中 Pb^{2+} 浓度高于 5 $\mu\text{mol/L}$ 时,会造成贫血与神经系统功能障碍,严重时会导致死亡^[50]。Kumar 等^[51]首次以罗勒叶为碳源,通过一步水热法合成荧光 CDs,这种 CDs 在水溶液中稳定存在,并且具有较高的荧光量子产率(9.3%)。之后,他们将这种 CDs 用于 Pb^{2+} 的检测,发现其对 Pb^{2+} 具有优异的选择性和灵敏度,检出限为 0.59 nmol/L。Xu 等^[52]提取出银杏叶中的黄酮类物质,利用水热处理方法合成了一种自靶向 CDs 并用于检测 Pb^{2+} 。该 CDs 表现出优异的生物相容性和强的蓝光发射,量子产率为 16.1%,并且在不使用任何额外靶向分子的情况下对 Pb^{2+} 具有显著的荧光猝灭选择性,可在 0.1~20 nmol/L 范围内定量检测 Pb^{2+} ,具有超高灵敏度(5.5×10^{-11} $\mu\text{mol/L}$)。值得一提的是,该 CDs 对 Pb^{2+} 有极高的选择性,相较于其它金属离子高出近 1 个数量级。Long 等^[53]以柠檬酸和乙二胺为前体合成了量子产率接近 100% 的超亮 CDs (U-CD),这种超亮 CDs 的荧光强度与 Pb^{2+} 浓度存在线性关系,检出限为 1 $\mu\text{mol/L}$ 。U-CD 表面酰胺键的 N 原子上的孤对电子易与 Pb^{2+} 络合,破坏酰胺键上的电荷转移并导致 U-CD 的荧光猝灭(图 4),这可能是其对 Pb^{2+} 表现出高选择性的重要原因。

3.5 Cr^{6+} 的检测分析

铬作为一种常见的工业重金属污染物,对生物体具有较大毒性。自然界中的铬通常表现为 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 两种氧化态。其中, Cr^{6+} 的危害是 Cr^{3+} 的 100 倍,并具有致癌特性^[54]。Pacquiao 等^[55]以金针菇为原料,采用一步水热法合成蓝光 CDs,量子产率为 11%,经四乙烯五胺钝化后,量子产率增至 39%。随后利用 CDs 的光致发光和光吸收特性检测 Cr^{6+} ,线性检测范围为 0~50 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 0.73 $\mu\text{mol/L}$ 。该研究制备了一种荧光比色纸基传感器,通过监测 RGB 值的变化确定 Cr^{6+} 浓度(图 5)。Zhu 等^[56]从木质素废料中合成了 N,B-CDs 并作为 Cr^{6+} 检测的荧光传感器,其合成过程包括酸水解和水热处理步骤。木质素首先

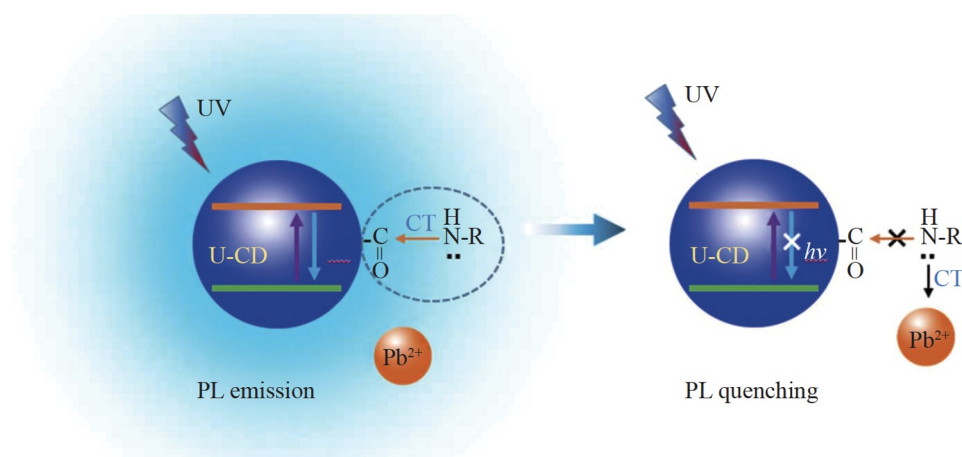


图4 超亮 CDs(U-CD)可能的荧光猝灭机理示意图^[53]

Fig.4 Schematic diagram of possible photoluminescence (PL) quenching mechanism of ultrabright carbon dots (U-CD)^[53]

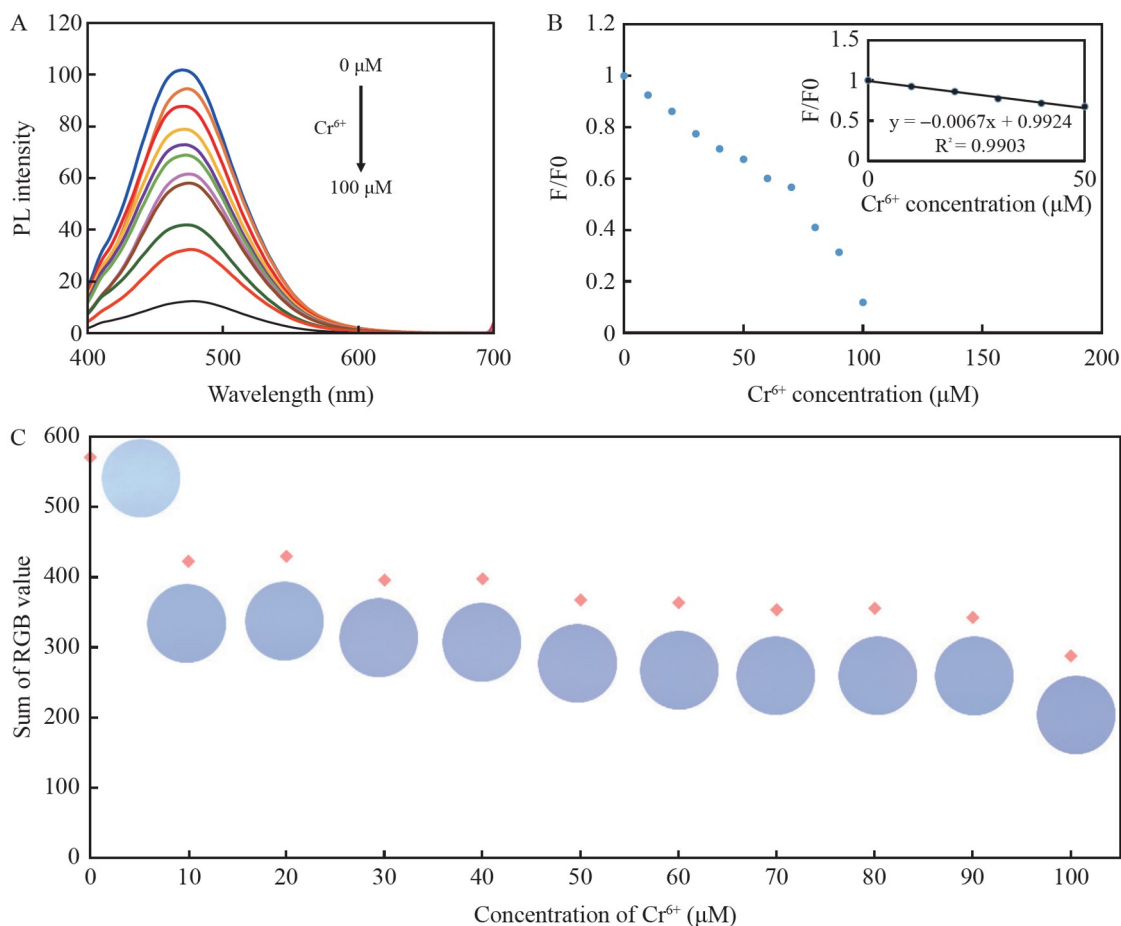


图5 (A)不同浓度 Cr^{6+} 存在下CDs的荧光发射光谱; (B)Stern-Volmer方程图, 其中 F_0 和 F 是 Cr^{6+} 不存在和存在时的荧光强度; (C)从CDs涂层纸中提取的不同 Cr^{6+} 浓度下CDs的RGB值和视觉照片^[55]

Fig.5 (A) Fluorescence emission spectra of CDs in the presence of Cr^{6+} at different concentrations; (B) Stern-Volmer equation and plot, where F_0 and F are the fluorescence intensities in the absence and presence of Cr^{6+} ; (C) Sum of RGB values and visual images of CDs at different concentrations of Cr^{6+} extracted from CDs-coated paper^[55]

在酸的作用下通过裂解醚键解聚,然后在碳酸化过程中通过木质素碎片的芳香族融合形成N,B-CDs。N,B-CDs在300、330和490 nm光激发下显示出紫色、蓝色和绿色的三重荧光发射,所得CDs可用于

Cr^{6+} 的三通道检测,对激发光在 300、330 和 490 nm 通道的检出限分别为 0.054、0.049 和 0.077 $\mu\text{mol/L}$ 。

3.6 Au^{3+} 的检测分析

金作为一种贵金属,在催化和医药领域应用广泛。然而,由于金对 DNA 和某些酶具有很强的亲和力和反应性,会对人体和其他生物系统产生有害影响,其副作用包括周围神经系统恶化、肾毒性和肝损害^[57]。Gao 等^[58]以柠檬酸和中性红为前驱体,采用一锅法合成了具有红色荧光发射的 R-CDs,在水溶液中和固体状态下都发射红色荧光。之后,他们以 R-CDs 作为荧光探针,用于 Pt^{2+} 、 Au^{3+} 和 Pd^{2+} 的检测,检出限分别为 0.886、3.03 和 3.29 $\mu\text{mol/L}$ 。Sharma 等^[59]将氮硫共掺杂的玫瑰 CDs 用于多分析物双荧光传感,这种新型 CDs 对 S^{2-} 和 Au^{3+} 显示出荧光“关-开-关”响应,检出限分别为 0.0924 和 0.0631 $\mu\text{mol/L}$ 。Xu 等^[60]以邻苯二胺和乙二醇为氮源和碳源,利用水热法合成了具有黄色荧光发射的 Y-CDs,并基于这些 CDs 构建了荧光隐含逻辑门,用于纳米水平上连续和“开-关-开”检测自来水中的 Au^{3+} 和生物硫醇。CDs 的荧光被 Au^{3+} 强烈猝灭,其可能的猝灭机制包括 FRET、非荧光复合物的形成和 IFE 之间的协同效应。Zhang 等^[61]以牛乳为碳源和氮源、磷酸为磷源,采用水热法制备了磷掺杂 CDs,该 CDs 在紫外光下呈现绿色荧光, Au^{3+} 可通过 IFE 部分猝灭其荧光。将该 CDs 与抗坏血酸(Ascorbic acid, AA)简单混合后得到复合荧光探针,可实现对 Au^{3+} 的痕量检测。

3.7 Hg^{2+} 的检测分析

Hg^{2+} 是一种对生物体和环境具有高毒性和不可生物降解的重金属离子。食物链中汞的微量累积会使人体的肾脏、肝脏、心血管以及中枢神经系统中毒。因此, Hg^{2+} 的检测分析对保护环境和维持人体健康都具有极为重要的意义。Zhao 等^[62]采用溶剂热法处理玉米苞片,制备了一种 CDs 基纳米杂化双发射传感器。单波长光激发下,在 470 和 678 nm 处有 2 个发射谱带,分别来源于 CDs 和叶绿素卟啉的固有结构,通过含卟啉的富电子芳香环对 Hg^{2+} 进行比率传感,检出限为 9 nmol/L。同时,人血清样本和河水样本中 Hg^{2+} 的加标回收实验结果表明,该比率荧光传感器可在人体健康和环境监测等研究中发挥重要作用。Pajewska-Szmyt 等^[63]采用微波法制备了以柠檬酸为碳源、谷胱甘肽和硫脲分别为元素掺杂前体的 CDs,元素分析结果表明,硫脲作为元素掺杂前体时,氮硫含量明显高于谷胱甘肽。此外,合成 CDs 时,硫脲分子可有效地固定氨基和巯基,这使得以硫脲为元素掺杂前体的 CDs 更适合 Hg^{2+} 的检测。陈丽娟等^[64]以维生素 C 为碳源、聚乙烯亚胺为氮源,采用一步水热法合成了用于 Hg^{2+} 检测的水溶性 CDs 荧光探针 PEI-Vc CDs。在 0.022~20 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, Hg^{2+} 浓度与 PEI-Vc CDs 荧光猝灭程度具有良好的线性关系,检出限为 22 nmol/L。

综上, CDs 表面富含丰富的含氧官能团(如羟基、羧基、羰基和环氧基等),这些官能团在调控 CDs 的发光特性方面具有重要作用。官能团可作为光激发电子的表面缺陷或发射陷阱位点。因此,氧化还原程度与官能团的数量和类型在调节 CDs 性质方面具有非常重要的作用^[65]。CDs 表面官能团中存在的 N、O、P 和 B 等杂原子可通过配位/静电作用与特定的重金属离子结合,这在很大程度上提升了 CDs 检测重金属离子的选择性。在合成 CDs 过程中或合成后对 CDs 进行表面修饰,引入更多的活性中心,改变原始 CDs 的表面功能,有助于提高 CDs 基荧光传感器检测重金属离子的灵敏度和选择性。CDs 基荧光传感器的检测灵敏度在一定程度上受 CDs 的亮度或量子产率的影响,而量子产率可通过对原始 CDs 杂原子掺杂或基团修饰的方式提高。近年来,以绿色前驱体为原料合成的 CDs 被广泛用于重金属离子传感领域,并取得了诸多成果。然而,这些绿色 CDs 容易受到反离子干扰而降低检测的灵敏度,因此需要对绿色 CDs 表面金属特异性官能团进行接枝或改性,例如使用一些特定官能团(胺和硫醇等)修饰绿色 CDs 以增强传感器响应。

4 结论

目前, CDs 在生物成像、癌症治疗、药物递送、化学传感器和催化剂等领域均具有广泛的应用和良好的发展前景,在检测重金属离子领域应用潜力巨大,但在实际应用中仍存在诸多问题。首先, CDs 检测重金属离子多是基于络合作用,导致 CDs 的选择性较差,可通过表面修饰引入对重金属离子敏感的特异性官能团,提高其对重金属离子的选择性。其次,单荧光的检测体系易受外界环境干扰,可通过构建

比率荧光体系提升传感器的抗干扰能力,除了传统的双 CDs 体系,也存在构建 CDs 基比率荧光传感器的其它途径,包括有机荧光与 CDs 的耦合、量子点与 CDs 的耦合、铜系离子修饰的 CDs 以及金属有机框架与 CDs 的杂化等。最后,现有的重金属离子传感器大多体积较大且不易携带,可将传感器技术与智能手机结合,实现可视化的便携式检测。

References

- [1] AYATA S, BOZKURT S S, OCAKOGLU K. *Talanta*, 2011, 84(1): 212-215.
- [2] ZAREZADE V, BEHBAHANI M, OMIDI F, ABANDANSARI H S, HESAM G. *RSC Adv.*, 2016, 6(105): 103499-103507.
- [3] HABILA M A, ALOTHMAN Z A, YILMAZ E, ALABDULLKAREM E A, SOYLAK M. *Microchem. J.*, 2019, 148: 214-219.
- [4] YAO B, HUANG H, LIU Y, KANG Z. *Trends Chem.*, 2019, 1(2): 235-246.
- [5] XU X, RAY R, GU Y, PLOEHN H J, GEARHEART L, RAKER K, SCRIVENS W A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [6] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, WANG W, FERNANDO K A S, PATHAK P, MEZIANI M J, HARRUFF B A, WANG X, WANG H, LUO P G, YANG H, KOSE M E, CHEN B, VECA L M, XIE S Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(24): 7756-7757.
- [7] LI H T, HE X D, KANG Z H, HUANG H, LIU Y, LIU J L, LIAN S Y, TSANG C H A, YANG X B, LEE S T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(26): 4430-4434.
- [8] 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(14): 3953-3957.
- [9] HU L, LI H, LIU C, SONG Y, ZHANG M, HUANG H, LIU Y, KANG Z. *Nanoscale*, 2018, 10(5): 2333-2340.
- [10] YANG S, LI W, YE C, WANG G, TIAN H, ZHU C, HE P, DING G Q, XIE X M, LIU Y, LIFSHITZ Y, LEE S, KANG Z, JIANG M. *Adv. Mater.*, 2017, 29(16): 1605625.
- [11] YUAN F L, YUAN T, SUI L Z, WANG Z B, XI Z F, LI Y C, LI X H, FAN L Z, TAN Z A, CHEN A M, JIN M X, YANG S H. *Nat. Commun.*, 2018, 9: 2249.
- [12] LONG C, JIANG Z, SHANGGUAN J, QING T, ZHANG P, FENG B. *Chem. Eng. J.*, 2021, 406: 126848.
- [13] YU H, LI X, ZENG X, LU Y. *Chem. Commun.*, 2016, 52(4): 819-822.
- [14] NGUYEN V, YAN L, SI J, HOU X. *J. Appl. Phys.*, 2015, 117(8): 084304.
- [15] BOTTINI M, BALASUBRAMANIAN C, DAWSON M I, BERGAMASCHI A, BELLUCCI S, MUSTELIN T. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(2): 831-836.
- [16] SU Y, XIE M, LU X, WEI H, GENG H, YANG Z, ZHANG Y. *RSC Adv.*, 2014, 4(10): 4839-4842.
- [17] LIU M, XU Y, NIU F, GOODING J J, LIU J. *Analyst*, 2016, 141(9): 2657-2664.
- [18] ZHANG B, LIU C Y, LIU Y. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 28: 4411-4414.
- [19] KORAH B K, THARA C R, JOHN N, JOHN B K, MATHEW S, MATHEW B. *Food Control*, 2023, 147: 109608.
- [20] YIN P, YAO G, ZOU T, A N, NA P, YANG W, WANG H, TAN W. *Dyes Pigm.*, 2022, 206: 110668.
- [21] TANG W, WANG B, LI J, LI Y, ZHANG Y, QUAN H, HUANG Z. *J. Mater. Sci.*, 2019, 54(2): 1171-1183.
- [22] TAN X W, ROMAINOR A N B, CHIN S F, NG S M. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2014, 105: 157-165.
- [23] ZULFAJRI M, ABDELHAMID H N, SUDEWI S, DAYALAN S, RASOOL A, HABIB A, HUANG G G. *Biosensors*, 2020, 10(6): 68.
- [24] PU Z F, WEN Q L, YANG Y J, CUI X M, LING J, LIU P, CAO Q E. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2020, 229: 117944.
- [25] HUANG Q, LI Q, CHEN Y, TONG L, LIN X, ZHU J, TONG Q. *Sens. Actuators, B*, 2018, 276: 82-88.
- [26] HAO Y, YU L, LI T, CHEN L, HAN X, CHAI F. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2023, 285: 121865.
- [27] HAO Y, SONG Y, LI T, TUO Y, TIAN M, CHAI F. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2023, 11(3): 109863.
- [28] LIN J, HUANG X, KOU E, CAI W, ZHANG H, ZHANG X, LIU Y, LI W, ZHENG Y, LEI B. *Biosens. Bioelectron.*, 2023, 219: 114848.
- [29] ARUMUGAM S S, XUING J, VISWADEVARAYALU A, RONG Y, SABARINATHAN D, ALI S, AGYEKUM A A, LI H, CHEN Q. *J. Photochem. Photobiol., A*, 2020, 401: 112788.
- [30] LI Ru-Xue, HUANG Ming-Yue, ZHOU Peng, DUAN Chun-Ying. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(10): 1872-1880.
李如雪, 黄明玥, 周硼, 段春迎. *发光学报*, 2023, 44(10): 1872-1880.
- [31] QU J, ZHANG X, ZHOU W, YAO R, ZHANG X, JING S. *Talanta*, 2024, 268: 125322.
- [32] KAUR N, SHARMA V, TIWARI P, SAINI A K, MOBIN S M. *Sens. Actuators, B*, 2019, 291: 275-286.
- [33] ZHOU Ye-Hong, LIU Jing, LIU Yang, SONG Sheng-Mei, DONG Chuan. *Lab. Res. Explor.*, 2022, 41(7): 11-17.
周叶红, 刘竞, 刘洋, 宋胜梅, 董川. *实验室研究与探索*, 2022, 41(7): 11-17.
- [34] SINGH A K, SINGH V K, SINGH M, SINGH P, KHADIM S R, SINGH U, KOCH B, HASAN S H, ASTHANA R K. *J. Photochem. Photobiol., A*, 2019, 376: 63-72.

- [35] NIE Jia, XU Tong, LIU Qian, SUN Xu-Ping. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2022, 50(10): 1502-1510.
聂嘉, 许桐, 刘倩, 孙旭平. *分析化学*, 2022, 50(10): 1502-1510.
- [36] AI L, YANG Y, WANG B, CHANG J, TANG Z, YANG B, LU S. *Sci. Bull.*, 2021, 66(8): 839-856.
- [37] LI H, SU D, GAO H, YAN X, KONG D, JIN R, LIU X, WANG C, LU G. *Anal. Chem.*, 2020, 92(4): 3198-3205.
- [38] ZHU X, JIANG W, ZHAO Y, LIU H, SUN B. *Trends Food Sci. Technol.*, 2021, 111: 388-404.
- [39] LV X, MAN H, DONG L, HUANG J, WANG X. *Food Chem.*, 2020, 326: 126935.
- [40] LI X, BAO Y, DONG X, SHI L, SHUANG S. *Anal. Methods*, 2021, 13(37): 4246-4255.
- [41] LI L, WANG J, XU S, LI C, DONG B. *Front. Chem.*, 2022, 10: 875241.
- [42] SIAHCHESHM P, HEIDEN P. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2023, 435: 114284.
- [43] CHEN D, XU M, WU W, LI S. *J. Alloys Compd.*, 2017, 701: 75-81.
- [44] WANG J, SHENG LI R, ZHI ZHANG H, WANG N, ZHANG Z, HUANG C Z. *Biosens. Bioelectron.*, 2017, 97: 157-163.
- [45] YU C, ZHANG D, ZHU Q, CHAO D, LIU H, ZHOU L. *Dyes Pigm.*, 2022, 198: 110008.
- [46] LÓPEZ-MARZO A M, PONS J, BLAKE D A, MERKOÇI A. *Biosens. Bioelectron.*, 2013, 47: 190-198.
- [47] GU D, HONG L, ZHANG L, LIU H, SHANG S. *J. Photochem. Photobiol. B*, 2018, 186: 144-151.
- [48] ZENG Y, XU Z, LIU A, CAI H, ZHANG M, SONG J, ZENG P, QU J, GUO J, LI H. *Dyes Pigm.*, 2022, 203: 110379.
- [49] KEERTHANA P, KUMAR DAS A, BHARATH M, GHOSH M, VARGHESE A. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2023, 11(2): 109325.
- [50] LIU Y, ZHOU Q, LI J, LEI M, YAN X. *Sens. Actuators, B*, 2016, 237: 597-604.
- [51] KUMAR A, CHOWDHURI A R, LAHA D, MAHTO T K, KARMAKAR P, SAHU S K. *Sens. Actuators, B*, 2017, 242: 679-686.
- [52] XU J, JIE X, XIE F, YANG H, WEI W, XIA Z. *Nano Res.*, 2018, 11(7): 3648-3657.
- [53] LONG X, LI R, XIANG J, WU S, WANG J. *RSC Adv.*, 2022, 12(37): 24390-24396.
- [54] HARISH R, SAMUEL J, MISHRA R, CHANDRASEKARAN N, MUKHERJEE A. *Biodegradation*, 2012, 23(4): 487-496.
- [55] PACQUIAO M R, DE LUNA M D G, THONGSAI N, KLADSOMBOON S, PAOPRASERT P. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 453: 192-203.
- [56] ZHU L, SHEN D, HONG LUO K. *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, 617: 557-567.
- [57] DEHVARI K, LIU K Y, TSENG P J, GEDDA G, GIRMA W M, CHANG J Y. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2019, 95: 495-503.
- [58] GAO W, SONG H, WANG X, LIU X, PANG X, ZHOU Y, GAO B, PENG X. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(1): 1147-1154.
- [59] SHARMA V, KAUR N, TIWARI P, SAINI A K, MOBIN S M. *Carbon*, 2018, 139: 393-403.
- [60] XU H, LIU X, WANG R, GAO S, HOU F, LIANG K, LUO S. *Chem. Commun.*, 2021, 57(87): 11549-11552.
- [61] ZHANG L, LI B, ZHOU Y, WU Y, SUN Q, LE T. *J. Food Process. Eng.*, 2023, 46(7): e14349.
- [62] ZHAO J, HUANG M, ZHANG L, ZOU M, CHEN D, HUANG Y, ZHAO S. *Anal. Chem.*, 2017, 89(15): 8044-8049.
- [63] PAJEWSKA-SZMYT M, BUSZEWSKI B, GADZAŁA-KOPCIUCH R. *Mater. Chem. Phys.*, 2020, 242: 122484.
- [64] CHEN Li-Juan, LIU Ren-Yong, ZHAO Dan, YAN Ye-Han. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2020, 48(8): 1067-1074.
陈丽娟, 刘仁勇, 赵丹, 闫叶寒. *分析化学*, 2020, 48(8): 1067-1074.
- [65] ZHU S, SONG Y, ZHAO X, SHAO J, ZHANG J, YANG B. *Nano Res.*, 2015, 8(2): 355-381.

Research Progress in Detection of Heavy Metal Ions Using Carbon Dots-based Fluorescence Sensors

SONG Chao, TAO Hong-Ju, SUN Zhi-Wei, DU Ming-Ming^{*}, SUN Zhi-Juan^{*}

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310034, China)

Abstract As a new type of carbon-based nano-fluorescent material, carbon dots have many advantages such as excellent optical properties, good biocompatibility, low toxicity and easy surface functionalization. Fluorescent sensors based on carbon dots have attracted wide attention in detection of heavy metal ions. This article first introduced the commonly used methods for synthesizing carbon dots, and then elaborated on the possible mechanism of carbon dots-based fluorescence sensors for detecting heavy metal ions, including static quenching effect, dynamic quenching effect, fluorescence resonance energy transfer, internal filtering effect, photo induced electron transfer, etc. Then, it focused on the research status of carbon dots-based fluorescence sensors in detection of heavy metal ions such as Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} , Au^{3+} and Hg^{2+} , etc, both domestically and internationally. Finally, the further research directions in this field was pointed out.

Keywords Carbon dots; Heavy metal ions; Fluorescence quenching; Sensing; Review

(Received 2024-02-02; accepted 2024-08-08)

Supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (No. LTGS23B060002).