

Advances of Quantum Dots as Fluorescence Ion Probes

Guolong Song¹, Yizhong Han^{1,2}, Zhengyang Cui¹, Xiangdong Kong^{1,2*}

¹Institute of Biomaterials and Marine Biological Resources, College of Life Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou Zhejiang

²The Key Laboratory of Advanced and Textile Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education, College of Materials and Textile, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou Zhejiang

Email: sgl19890325@163.com, kongxiangdong@gmail.com

Received: Jan. 7th, 2016; accepted: Jan. 26th, 2016; published: Jan. 29th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Quantum dots (QDs), a sort of quasi zero-dimensional (0-D) nanomaterials, possess numerous excellent optical properties, such as wide excitation, narrow emission, strong intensity, long lifetime, and stable fluorescence etc. Therefore, QDs as fluorescence ion probes show many advantages like high sensitivity, simple instrument, excellent repeatability, and rapid spot detection. This paper reviews the recent advances of QDs as fluorescence ion probes in applications of detecting metal ions, anions, and small molecules etc.

Keywords

Quantum Dots, Ion Probes, Metal Ions, Anions

量子点作为荧光离子探针应用的研究进展

宋国龙¹, 韩义忠^{1,2}, 崔正阳¹, 孔祥东^{1,2*}

¹浙江理工大学生命科学学院, 生物材料与海洋生物资源研究所, 浙江 杭州

²浙江理工大学材料与纺织学院, 教育部先进纺织材料与制备重点实验室, 浙江 杭州

Email: sgl19890325@163.com, kongxiangdong@gmail.com

*通讯作者。

文章引用: 宋国龙, 韩义忠, 崔正阳, 孔祥东. 量子点作为荧光离子探针应用的研究进展[J]. 材料科学, 2016, 6(1): 95-101. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2016.61012>

收稿日期：2016年1月7日；录用日期：2016年1月26日；发布日期：2016年1月29日

摘要

量子点是一种准零维的纳米材料，具有许多优异的光学性能，如宽激发、窄发射、强度高、寿命长、抗漂白等。因此，其作为离子探针具有灵敏度高、设备简单、重现性好、可用于现场快速检测等优点。本文综述了量子点作为荧光离子探针在金属离子、阴离子、小分子等检测方面的应用进展。

关键词

量子点，离子探针，金属离子，阴离子

1. 引言

量子点是一种准零维纳米晶粒，因其三个维度均受到量子限域，从而表现出一些独特的光学性能，如激发波长范围宽、发射波长范围窄且对称、量子产率高、荧光寿命长、光学性能稳定等优点。量子点作为荧光离子探针在离子以及小分子检测领域引起了许多研究人员的关注并且取得了不错的进展。离子和无机小分子与量子点之间可发生的物理或者化学作用，导致量子点的表面结构或者表面电荷发生变化，影响了电子与空穴的复合效率，从而对量子点的荧光强度产生增强或者猝灭作用。量子点的荧光强度的变化与离子或者无机小分子的浓度之间往往存在一定的线性或者指数关系，利用这种数学关系就可以实现对离子或者无机小分子的定量测定。量子点在金属离子、阴离子、氢离子以及其他无机小分子测定应用方面得到深入的探究，并且开发出基于量子点荧光增强测定离子的新方法，这一进展使得量子点荧光离子探针成为无机离子检测的重要方法之一。量子点作为荧光离子探针，具有灵敏度高、使用量少、设备简单和重现性好等优点，因此具有很大的发展潜力和应用前景。本文即是针对量子点荧光离子探针在金属离子检测、阴离子检测、氢离子浓度检测以及小分子检测等方面的研究进展加以综述。

2. 量子点荧光离子探针用于金属离子检测

量子点的独特荧光性能主要取决于其表面状态及其所处的物理化学环境。待检测物通过各种各样的物理化学作用，如吸附、共价键、静电作用和能量转移等方式与量子点发生相互作用，这将会改变量子点电子与空穴的复合效率，影响激子的产生，从而引起量子点荧光强度的变化。对于金属离子而言，有些金属离子可以通过填充表面态来钝化量子点表面缺陷，从而使量子点荧光增强；有些金属离子则能够通过非辐射结合、电子转移和内滤效应等方式猝灭量子点的荧光。金属离子对量子点荧光强度的影响使量子点荧光离子探针检测金属离子成为可能。Isarov 等首次报道了对金属离子与量子点相互作用的机理， Cu^{2+} 可以猝灭 CdS QDs 的荧光，并且推测其猝灭机理是 Cu^{2+} 集合到量子点的表面被还原为 Cu^+ ，而 Cu^+ 引起 QD 导带的电子和价带发生空穴重组，导致量子点的荧光猝灭[1]。Rosenzweig 等通过研究不同配体修饰的量子点对多种金属离子的响应情况，发现配体能够影响量子点对金属离子的识别，由此可以实现了量子点对金属离子的选择性测定；根据 Ag^+ 和 Cu^{2+} 对多肽修饰的量子点猝灭程度与离子浓度的关系来同时检测 Ag^+ 和 Cu^{2+} [2]。Yan 等用谷胱甘肽(Glutathione, GSH)修饰的 CdTe QDs 检测同种金属不同价态的离子，这是因为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 对 GSH-CdTe QDs 荧光猝灭程度不同，QDs 对 Fe^{2+} 的检测及其猝灭机制参见图 1 [3]。虽然量子点荧光离子探针对金属离子含量的测定方法的灵敏度很高，潜力很大，但是由于量

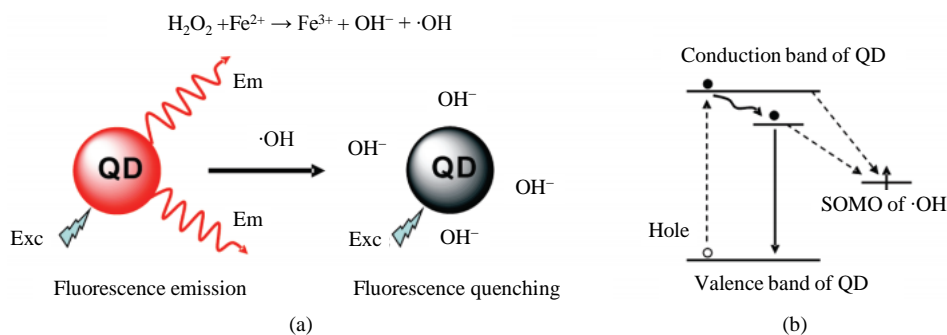


Figure 1. Schematic illustration for (a) Fe^{2+} induced hydroxyl generation and QDs based sensor for Fe^{2+} detection; (b) the fluorescence quenching mechanism by electron transfer from the QDs to hydroxyl radicals [3]

图 1. 量子点检测 Fe^{2+} 及其荧光猝灭机制示意图: (a) Fe^{2+} 诱导羟基生成, 量子点作为传感器用于 Fe^{2+} 检测; (b) 电子从量子点转移到羟基自由基上导致量子点荧光猝灭[3]

量子点荧光离子探针有时对金属离子的选择性欠佳, 而且容易受到共存非待测物质的影响, 因此改善和提高量子点荧光离子探针的选择性是急需解决的问题。

3. 量子点离子探针用于阴离子检测

量子点荧光离子探针用于检测阴离子的研究起步比较晚, 所检测的阴离子种类有限, 主要的研究对象是 CN^- 和 I^- 。碘化物能够通过非辐射结合、内滤效应以及电子转移等方式猝灭量子点的荧光。Lakowicz 等通过实验证明 I^- 能够大幅度衰减 CdS QDs 的荧光强度, 可以据此来测定溶液中的碘离子含量[4]。Li 等用硫脲型配体修饰的 CdSe QDs, 在氯仿和乙醇的混合液中对碘离子进行选择性的测定, 检出限可以达到 1.5 nmol/L [5]。

量子点用于检测 CN^- 是基于氰化物能够吸附在量子点薄膜的表面使其电子富集, 从而导致量子点荧光猝灭。Sanz-Medel 等用叔丁基-N-(巯基乙基)氨基甲酸酯修饰量子点来检测氰化物, 检出限能够达到 $1.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ [6]。由于氰化物传感器只能以有机相作为介质, 这一不足限制了他的广泛应用。经过进一步的研究发现, 用 2-巯基乙烷磺酸修饰的量子点能够直接用于测定水溶液中的氰化物含量[7]。

量子点作为阴离子传感器的研究正处于初期摸索阶段, 无论是测定阴离子的种类还是对量子点与阴离子作用机理的解释都不够完善, 还需要进行广泛而深入的探究。

4. 量子点离子探针基于氢离子浓度变化的检测

量子点作为酸碱度探针用于氢离子浓度的定量检测, 是由于在一定酸度范围内量子点荧光强度的变化与氢离子浓度的变化存在良好的线性关系。Susha 等合成的 CdTe QDs 在 pH 为 4~6 范围内荧光强度与溶液的酸度呈现正相关性, 并且在此范围内量子点的最大发射峰基本保持不变, 因而 CdTe QDs 可以用于检测氢离子[8]。当然, 量子点也可以用来检测与溶液酸度变化相关的其他物质。Zhang 等用 CdTe QDs 作为质子传感器对产生 ATP 时质子浓度的变化进行了检测[9]。另外, 通过检测病毒参与免疫反应合成 ATP 时质子浓度的变化, 可以间接测定病毒的含量[10]。Wang 等则用 CdTe QDs 定量检测了药片中的酸性药物硫普罗宁的含量, 该检测方法准确、快速、简洁, 为药物检测提供了一种好方法[11]。Huang 等用 CdSe/ZnS QDs 作为酸碱度探针通过检测葡萄糖有氧代谢中间产物的浓度实现了对痕量葡萄糖的测定[12]。

量子点作为酸碱探针对一些药物、病毒及葡萄糖代谢等物质的检测, 几乎都是基于量子点荧光强度与氢离子浓度变化之间的关系。对于这一点的巧妙运用, 大大拓宽了量子点的应用范围, 同时也为检测那些与酸度变化相关物质提供了一种有效的方法。

5. 量子点作为小分子探针的应用

随着量子点制备工艺的不断改进，荧光性能优良量子点的合成及其表面化学修饰技术的进一步完善，量子点作为分子传感器的研究也得到了快速发展，尤其是在检测药物小分子、有机小分子和气体分子等物质。

5.1. 检测药物小分子

量子点荧光离子探针具有很高的灵敏度，在痕量药物检测方面有很大的优势。Liang 等[13]利用 CdSe QDs 测定药片中螺内酯的含量，CdSe QDs 荧光强度的变化与加入螺内酯的浓度在 6.0~1 680 μM 范围内呈现线性关系，检出限可以达到 0.48 μM ；因为螺内酯含有亲水性的硫醇基团，当亲水性的硫醇取代 CdSe QDs 表面的有机胺配体会引起量子点的荧光猝灭。Ding 等利用偶联羊抗鼠二抗的红色荧光量子点与恩诺沙星相互作用间接发射竞争性荧光-酶联免疫吸附法(cFLISA)来检测鸡肌肉组织中恩诺沙星的含量，其检测范围是 1~100 ng/mL，检出限为 2.5 ng/mL，该方法比 HPLC 和 LC-MS 等更加灵敏、快速[14]。量子点在药物含量测定领域的应用前景值得期待。

5.2. 检测有机小分子

量子点作为有机分子传感器可用于检测许多有机分子，Li 等用石墨烯量子点(Graphene quantum dots, GQDs)对苯二酚进行了超灵敏定量检测，在过氧化氢(H_2O_2)和辣根过氧化物酶(HRP)存在的情况下，苯二酚会被氧化成苯基喹啉，导致 GQD 荧光猝灭，据此达到检测苯二酚的目的[15]。另外，量子点也能够对阳离子表面活性剂(如十六烷基三甲基溴化铵) [16]、酚类化合物(如硝基苯酚和萘酚) [17]、硝基化合物(如硝基苯) [18]等进行检测。Tan 等发现在 522 nm 处山奈酚(kaempferol, KAE)浓度与 TGA-CdTe QDs 荧光猝灭强度之间存在线性关系，据此对山奈酚进行了定量检测，TGA-CdTe QDs 与山奈酚的作用方式如图 2 所示[19]。Khan S 等用 L-半胱氨酸修饰的 ZnS QDs 定量检测 L-甲状腺素，检出限可以达到 20 nM [20]。可以用 CdSe/ZnS 核壳量子点对抗组织谷氨酰胺转移酶 IgG 抗体进行了原位定量检测[21]。由于量子点作为新型光学生物传感器具有检测方法简单、迅捷、灵敏度高等优点，所以量子点在这一领域的应用很有潜力。

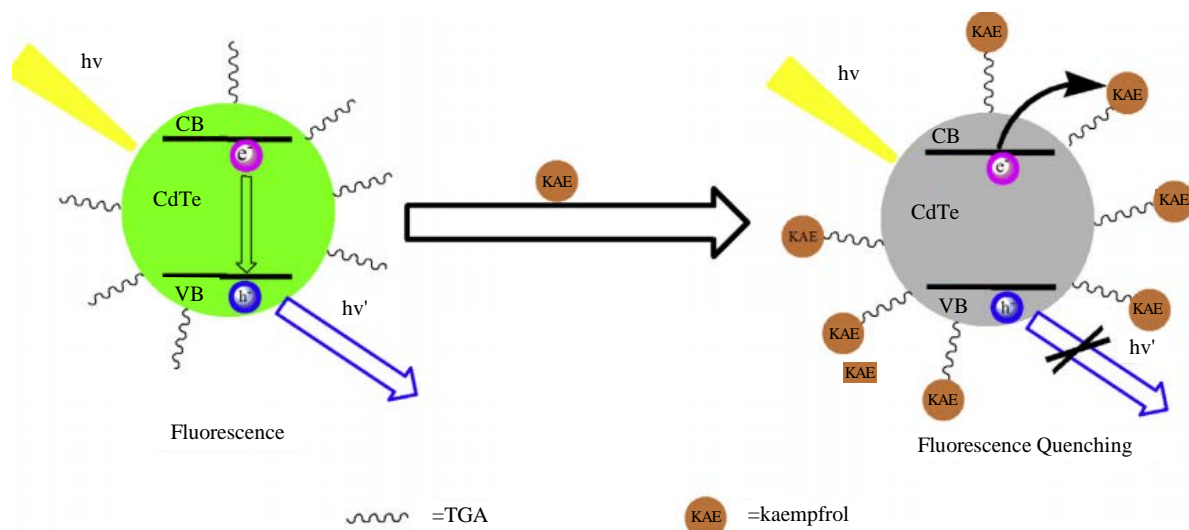


Figure 2. Mode of the interaction of TGA-CdTe QDs with KAE [19]

图 2. TGA-CdTe 量子点与山奈酚(KAE)的相互作用方式图[19]

5.3. 检测气体分子

量子点作为气体传感器检测气体分子的研究也取得的很大进展。Myung 等发现溶解于氯仿中的氧气可以使量子点的荧光强度增强，由此提出量子点成为氧气传感器的构想[22]。Chizov 等则用巯基丙酸修饰的 CdSe QDs 来敏化 ZnO 膜用于检测 NO₂ [23]。

6. 基于荧光增强的量子点“开关”荧光离子探针

量子点作为离子探针检测金属离子的研究取得了一系列的成果，但是该方法能够检测的离子种类及其选择性比较有限。这主要受到两方面的限制：一是量子点与金属离子之间的反应没有特异性；二是量子点本身不能直接与待测物质发生相互作用。虽然通过配体修饰量子点可以改善其对特定离子的选择性，但是这些配体自身与待测离子之间的结合是否很牢固会直接影响到荧光离子探针对离子的检测效果，再者对量子点进行改性也需要严密的设计和繁杂的操作。

量子点经过激发光辐射发射荧光，当其表面被某种配体修饰以后，若该配体能够与激发态的量子点发生能量共振或电子转移，量子点激发态能级的电子将无法回到基态，导致量子点的荧光猝灭；在此基础上，加入特定待测物，当其与量子点表面的配体结合之后，使配体丧失与激发态量子点发成能量共振或电子转移的作用，那么量子点猝灭的荧光得以恢复。这就是荧光增强型量子点“开关”荧光离子探针的作用原理(如图 3 所示) [24]。这种以荧光增强为定量基础的量子点荧光离子探针，可以大大的降低光学背景对检测结果的影响，因此检测的灵敏度会更高。

量子点荧光离子探针的“开关”转换主要通过两种途径来实现：电子转移和能量共振。量子点作为增强型荧光离子探针发生光诱导电子转移的过程中，量子点本身既可作为电子供体也可作为电子受体。Miao 等用巯基丙酸修饰的 Mn (锰元素)掺杂 ZnS QDs 和阿霉素的纳米复合物来检测 DNA，此方法是基于光诱导的电子转移实现量子点的磷光增强，首先阿霉素作为猝灭剂在室温下通过 PIET 使 ZnS QDs 的磷光猝灭，然后添加 DNA 使 ZnS 的磷光逐渐恢复，检出限可以达到 0.039 mg/L [25]。Sandros 等通过量子点荧光增强的方法来检测溶液中麦芽糖的含量，首先用麦芽糖结合蛋白与量子点结合猝灭量子点的荧光，随后加入麦芽糖，当待测物麦芽糖与麦芽糖结合蛋白结合之后，麦芽糖结合蛋白的构象发生变化，从而与量子点分离使其荧光得以恢复[26]。Yan 等用 CdTe QDs 作为荧光离子探针来检测 Cd²⁺，首先用 EDTA 作为猝灭剂将 CdTe QDs 的荧光猝灭，然后加入 Cd²⁺使量子点的荧光恢复，通过该方法可以实现对 Cd²⁺的选择性定量检测[27]。同样，Song 等通过电致化学发光开关的方法对 Cd²⁺进行检测，首先引入 S²⁻将 CdTe QDs 的荧光猝灭，然后在加入 Cd²⁺是量子点的荧光恢复，检出限可以达到 2.1 nM [28]。抗坏血酸即维生素 C (Vc)对维持人体健康具有重要作用，它可以预防人体血管的老化和许多慢性疾病的发生。可以用量子点荧光增强的方法对 Vc 进行间接检测。首先利用高锰酸钾将谷胱甘肽修饰的 CdTe QDs 的荧光完全猝灭，然后通过不断的加入抗坏血酸是量子点的荧光不断恢复，从而实现对 Vc 的定量测定，检出限可达到 74 nmol/L [29]。

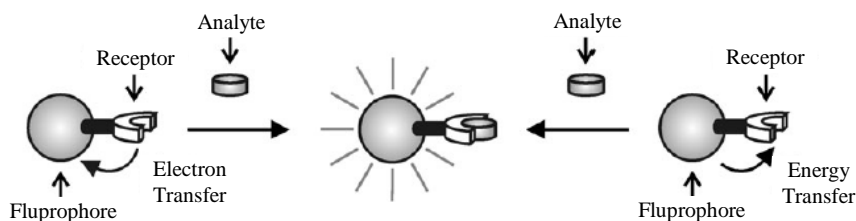


Figure 3. Fluorescent enhanced quantum dot “switch ON-OFF” ion probe scheme [24]

图 3. 荧光增强型量子点“开关”离子探针示意图[24]

7. 展望

由于量子点作为离子探针具有很多优势,所以在离子、小分子以及环境监测方面有很大的发展前景。量子点在该领域的研究时间虽然时间不长,但是取得了相当大的研究进展。量子点作为检测无机离子以及一些小分子的一种重要手段,还存在一些不足的地方,如量子点荧光离子探针对检测对象的选择性不是很理想等,因此为了提高量子点的选择性,消除基体和光散射的干扰,量子点磷光探针与近红外荧光离子探针成为新的研究热点。

基金项目

国家自然科学基金(51272236); 浙江理工大学 521 人才培养计划(1610032521302)。

参考文献 (References)

- [1] Isarov, A.V. and Chrysochoos, J. (1997) Optical and Photochemical Properties of Nonstoichiometric Cadmium Sulfide Nanoparticles: Surface Modification with Copper (II) Ions. *Langmuir*, **13**, 3142-3149. <http://dx.doi.org/10.1021/la960985r>
- [2] Chen, Y. and Rosenzweig, Z. (2002) Luminescent CdS Quantum Dots as Selective Ion Probes. *Analytical Chemistry*, **74**, 5132-5138. <http://dx.doi.org/10.1021/ac025825l>
- [3] Wu, P., Li, Y. and Yan, X.P. (2009) CdTe Quantum Dots (QDs) Based Kinetic Discrimination of Fe²⁺ and Fe³⁺, and CdTe QDs-Fenton Hybrid System for Sensitive Photoluminescent Detection of Fe²⁺. *Analytical Chemistry*, **81**, 6252-6257. <http://dx.doi.org/10.1021/ac900788w>
- [4] Lakowicz, J.R., Gryczynski, I., Gryczynski, Z. and Murphy, C.J. (1999) Luminescence Spectral Properties of CdS Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 7613-7620. <http://dx.doi.org/10.1021/jp991469n>
- [5] Li, H., Han, C. and Zhang, L. (2008) Synthesis of Cadmium Selenide Quantum Dots Modified with Thiourea Type Ligands as Fluorescent Probes for Iodide Ions. *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 4543-4548. <http://dx.doi.org/10.1039/b806485g>
- [6] Jin, W.J., Costa-Fernández, J.M., Pereiro, R. and Sanz-Medel, A. (2004) Surface-Modified CdSe Quantum Dots as Luminescent Probes for Cyanide Determination. *Analytica Chimica Acta*, **522**, 1-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2004.06.057>
- [7] Jin, W.J., Fernández-Argüelles, M.T., Costa-Fernández, J.M., Pereiro, R. and Sanz-Medel, A. (2005) Photoactivated Luminescent CdSe Quantum Dots as Sensitive Cyanide Probes in Aqueous Solutions. *Chemical Communications*, No. 7, 883-885. <http://dx.doi.org/10.1039/b414858d>
- [8] Susha, A.S., Javier, A.M., Parak, W.J. and Rogach, A.L. (2006) Luminescent CdTe Nanocrystals as Ion Probes and pH Sensors in Aqueous Solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **281**, 40-43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.02.014>
- [9] Zhang, Y., Deng, Z.T., Yue, J.C., Tang, F.Q. and Wei, Q. (2007) Using Cadmium Telluride Quantum Dots as a Proton Flux Sensor and Applying to Detect H9 Avian Influenza Virus. *Analytical Biochemistry*, **364**, 122-127. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ab.2007.02.031>
- [10] Deng, Z., Zhang, Y., Yue, J., Tang, F. and Wei, Q. (2007) Green and Orange CdTe Quantum Dots as Effective pH-Sensitive Fluorescent Probes for Dual Simultaneous and Independent Detection of Viruses. *The Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 12024-12031. <http://dx.doi.org/10.1021/jp074609z>
- [11] Wang, Y.Q., Ye, C., Zhu, Z.H. and Hu, Y.Z. (2008) Cadmium Telluride Quantum Dots as pH-Sensitive Probes for Tiopronin Determination. *Analytica Chimica Acta*, **610**, 50-56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2008.01.015>
- [12] Huang, C., Liu, S., Chen, T. and Li, Y. (2008) A New Approach for Quantitative Determination of Glucose by Using CdSe/ZnS Quantum Dots. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **130**, 338-342. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2007.08.021>
- [13] Liang, J., Huang, S., Zeng, D., He, Z., Ji, X., Ai, X., et al. (2006) CdSe Quantum Dots as Luminescent Probes for Spirinolactone Determination. *Talanta*, **69**, 126-130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.004>
- [14] Chen, J., Xu, F., Jiang, H., Hou, Y., Rao, Q., Guo, P., et al. (2009) A Novel Quantum Dot-Based Fluoroimmunoassay Method for Detection of Enrofloxacin Residue in Chicken Muscle Tissue. *Food Chemistry*, **113**, 1197-1201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.006>
- [15] Li, Y., Huang, H., Ma, Y. and Tong, J. (2014) Highly Sensitive Fluorescent Detection of Dihydroxybenzene Based on

- Graphene Quantum Dots. *Sensors and Actuators B—Chemical*, **205**, 227-233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.074>
- [16] Diao, X.L., Xia, Y.S., Zhang, T.L., Li, Y. and Zhu, C.Q. (2007) Fluorescence-Detecting Cationic Surfactants Using Luminescent CdTe Quantum Dots as Probes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **388**, 1191-1197. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-007-1319-7>
- [17] Li, H. and Han, C. (2008) Sonochemical Synthesis of Cyclodextrin-Coated Quantum Dots for Optical Detection of Pollutant Phenols in Water. *Chemistry of Materials*, **20**, 6053-6059. <http://dx.doi.org/10.1021/cm8009176>
- [18] Shi, G.H., Shang, Z.B., Wang, Y., Jin, W.J. and Zhang, T.C. (2008) Fluorescence Quenching of CdSe Quantum Dots by Nitroaromatic Explosives and Their Relative Compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **70**, 247-252. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2007.07.054>
- [19] Tan, X., Liu, S., Shen, Y., He, Y. and Yang, J. (2014) Quantum Dots (QDs) Based Fluorescence Probe for the Sensitive Determination of Kaempferol. *Spectrochimica Acta Part A—Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **133**, 66-72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.032>
- [20] Khan, S., Carneiro, L.S.A., Romani, E.C., Larrude, D.G. and Aucelio, R.Q. (2014) Quantification of Thyroxine by the Selective Photoluminescence Quenching of L-Cysteine-ZnS Quantum Dots in Aqueous Solution Containing Hexadecyltrimethylammonium Bromide. *Journal of Luminescence*, **156**, 16-24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.07.003>
- [21] Martin Yerga, D., Begona Gonzalez-Garcia, M. and Costa Garcia, A. (2014) Electrochemical Immunosensor for Anti-Tissue Transglutaminase Antibodies Based on the *in Situ* Detection of Quantum Dots. *Talanta*, **130**, 598-602. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.010>
- [22] Myung, N., Bae, Y. and Bard, A.J. (2003) Enhancement of the Photoluminescence of CdSe Nanocrystals Dispersed in CHCl₃ by Oxygen Passivation of Surface States. *Nano Letters*, **3**, 747-749. <http://dx.doi.org/10.1021/nl034165s>
- [23] Chizhov, A.S., Rumyantseva, M.N., Vasiliev, R.B., Filatova, D.G., Drozdov, K.A., Krylov, I.V., *et al.* (2014) Visible Light Activated Room Temperature Gas Sensors Based on Nanocrystalline ZnO Sensitized with CdSe Quantum Dots. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **205**, 305-312. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.091>
- [24] Raymo, F.M. and Yildiz, I. (2007) Luminescent Chemosensors Based on Semiconductor Quantum Dots. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, **9**, 2036-2043. <http://dx.doi.org/10.1039/b616017d>
- [25] Miao, Y., Zhang, Z., Gong, Y. and Yan, G. (2014) Phosphorescent Quantum Dots/Doxorubicin Nanohybrids Based on Photoinduced Electron Transfer for Detection of DNA. *Biosensors and Bioelectronics*, **59**, 300-306. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2014.03.076>
- [26] Sandros, M.G., Gao, D. and Benson, D.E. (2005) A Modular Nanoparticle-Based System for Reagentless Small Molecule Biosensing. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 12198-12199. <http://dx.doi.org/10.1021/ja054166h>
- [27] Wu, P. and Yan, X.P. (2010) A Simple Chemical Etching Strategy to Generate “Ion-Imprinted” Sites on the Surface of Quantum Dots for Selective Fluorescence Turn-On Detecting of Metal Ions. *Chemical Communications*, **46**, 7046-7048. <http://dx.doi.org/10.1039/c0cc01762k>
- [28] Song, H., Yang, M., Fan, X. and Wang, H. (2014) Turn-On Electrochemiluminescence Sensing of Cd²⁺ Based on CdTe Quantum Dots. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **133**, 130-133. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.053>
- [29] Chen, Y.J. and Yan, X.P. (2009) Chemical Redox Modulation of the Surface Chemistry of CdTe Quantum Dots for Probing Ascorbic Acid in Biological Fluids. *Small*, **5**, 2012-2018. <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200900291>