

基于金属离子检测的纳米荧光传感器

宋如愿,夏子华,赵璐洋,景宜,戴红旗,吴伟兵*

(南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室,江苏南京210037)

摘要:基于纳米材料构筑的金属离子荧光传感器克服了传统荧光传感器检测能力弱,稳定性不足,检测条件受限制等缺陷,为金属离子的检测提供更加灵敏、准确的方法。构筑金属离子荧光传感器的纳米材料主要有金属纳米粒子、量子点、磁性纳米粒子、硅纳米材料、碳纳米材料等,针对近年来基于这些纳米材料构筑的金属离子荧光传感器的制备、结构、性能以及应用进行了综述,同时展望了基于纳米材料的荧光传感器的发展前景与方向。

关键词:荧光传感器;纳米材料;金属离子

中图分类号:069

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)10-0212-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.051

Nano-material fluorescence sensors for detection of metal ions

SONG Ru-yuan, XIA Zi-hua, ZHAO Lu-yang, JING Yi, DAI Hong-qi, WU Wei-bing*

(Jiangsu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Metal-ion fluorescence sensors based on nano-materials can overcome the defects brought by the traditional fluorescent sensors such as weak detection ability, insufficient stability and limited detection conditions, and provide a more sensitive and accurate method for the detection of metal ions. The nano-materials for preparing metal-ion fluorescence sensors are mainly composed of metal nanoparticles, quantum dots, magnetic nanoparticles, silicon nanomaterials and carbon nanomaterials etc. In this paper, the preparation, structure, properties and application of metal-ion fluorescence sensors based on these nano-materials in recent years are reviewed. At the same time, their development prospect and direction are expected.

Key words: fluorescent sensors; nano-materials; metal ions

金属离子污染物可通过食物链进入人体,引起慢性中毒,严重危害人类健康,如镉离子可引起恶心、咽痛等,汞离子破坏大脑视力神经,铅离子则会影响儿童智力发育、引起脑死亡等^[1]。因此,无论在体内还是体外,对于金属离子的检测尤其是重金属离子的检测,对人类健康、环境保护和食品安全都具有重要意义。

对于金属离子的检测方法主要有原子吸收光谱法^[2]、紫外可见分光光度法和阳极溶出伏安法^[3],但这些方法制样、后期处理复杂,容易造成污染。荧光传感器是一种建立在荧光技术和目标识别两者有机结合基础之上的传感设备,通过荧光的强弱以及颜色变化即可对待检测的金属离子做出判断^[4]。荧光信号传感器检测灵敏度高,选择性好,方便快捷,分辨能力强,在金属离子检测中受到广泛研究与应用^[5]。基于纳米材料的金属离子荧光传感器,能

有效克服亲水性差、复合能力弱等缺陷,还具有高选择性^[6]。因此获得了更广泛的研究,可检测的金属种类日益增多。

1 基于金属纳米粒子的金属离子荧光传感器

金属纳米材料以其独特的光学性质而常被用于构建荧光纳米探针^[7],主要包括胶体金属纳米颗粒(NP)和金属纳米团簇(NC)。

在众多金属纳米材料中,金纳米粒子(AuNPs)因合成方便、生物相容性好、无毒副作用等优点而备受人们青睐。AuNPs具有小尺寸效应,其共振吸收峰的位置根据其粒径的大小而移动,溶液的颜色也会随之变化^[8]。此外,AuNPs具有表面等离子共振特性(SPR),粒径尺寸不同会表现出不同的表面等离子共振峰^[9]。利用AuNPs的特殊性质可对部分

收稿日期:2017-04-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31370583,31470599);国家重点研发计划项目子课题(2017YFD0601005);2017年江苏省自然科学基金面上项目(BK20171450)

作者简介:宋如愿(1994-),女,硕士研究生,研究方向为纤维素功能材料, songruyuan8013@163.com;吴伟兵(1982-),男,博士,副教授,研究方向为纤维素功能材料,通讯联系人, wbwu@njfu.edu.cn。

重金属离子进行检测,肉眼即可看见颜色变化^[8]。Wang等^[10]使用明亮甲酚蓝(BCB)为荧光团,Pb²⁺存在下,BCB荧光分子从AuNP上分离,在AuNP上的谷胱甘肽与Pb²⁺之间整合形成复合物使BCB荧光恢复。Chang研究小组^[11-12]将Nile red和Rhodamine B荧光染料为供体,AuNPs为受体,建立了一种能量转移体系,实现了对Hg²⁺的检测。

银纳米粒子(AgNP)也具有SPR性质^[13]。利用AgNP所具备的性质可制备金属离子的AgNP荧光传感器^[14]。Liu等^[15]用水热法制备了一种荧光银纳米团簇(AgNC)探针,可以在Hg²⁺或Cu²⁺的存在下发生荧光猝灭,且有不同的猝灭现象,用于选择性检测Hg²⁺和Cu²⁺。Makwana等^[16]利用水溶性间苯二酚环芳烃聚酰胺(CPH)和AgNO₃制备出一种CPH-AgNps,具有良好的水分散性且仅对Fe³⁺敏感,其检测机理如图1所示。

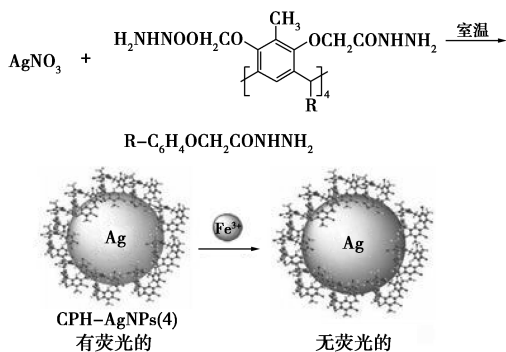


图1 CPH-AgNps对Fe³⁺检测机理示意图

2 基于量子点的金属离子荧光传感器

量子点(QD)是半导体纳米晶体,具有荧光强度高,光稳定性好以及尺寸可调谐发射波长等若干优点。利用QD制备的荧光传感器可以实现对金属离子的高灵敏、高选择性检测,并可检测多种金属离子。

Gong等^[17]利用巯基乙酸(TGA)作稳定剂,通过一锅法制备了水溶性碲化镉(CdTe)量子点,在银、汞或铜离子的存在下荧光高效猝灭,可用于检测水中的Ag⁺、Hg²⁺和Cu²⁺。Uppa等^[18]用Ag⁺调制水溶性半胱胺封端的硫化镉量子点,形成Ag⁺@Cys-CdS QDs,其荧光强度即使在痕量Hg²⁺存在时也有显著猝灭效应,可实现Hg²⁺的高灵敏检测。Dhenadhayalan N等^[19]修饰了硅量子点(SiQDs)中的氮杂冠醚部分。由于光致电子转移(PET)导致SiQDs荧光减少,而特定的金属离子可以和氮杂冠醚之间产生结合力阻碍PET,恢复SiQDs的荧光。

3 基于磁性纳米粒子的金属离子荧光传感器

磁性纳米粒子具有独特的磁响应分离性能,常用作构筑纳米荧光传感器的载体。Lv等^[20]将SiO₂涂布在Fe₃O₄上,并将Au纳米粒子沉积在其表面,制备多孔SiO₂壳的磁性纳米复合粒子(Fe₃O₄@SiO₂-Au@PSiO₂) (如图2所示),将Rhodamine B衍

(上接第211页)

- [2] 环境保护部.GB 13271—2014 锅炉大气污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2014-05-16.
- [3] Galbreath K C, Zygarić C J. Mercury transformations in coal combustion flue gas [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65: 289-310.
- [4] 殷立宝,高正阳,徐齐胜,等.燃煤电站锅炉颗粒Hg形态及其释放动力学参数[J].燃料化学学报,2013,41(12):1451-1458.
- [5] ASTM D6784—02. Standard test method for elemental, oxidized, particle-bound, and total mercury in flue gas generated from coal-fired stationary sources (Ontario-Hydro Method) [S]. Philadelphia, Pennsylvania: American Society for Testing and Materials International, 2008.
- [6] EPA Method 30B, Determination of total vapor phase mercury emissions from coal-fired combustion sources using carbon sorbent traps [S]. Washington D.C.: United States Environmental Protection Agency, 2008.
- [7] 环境保护部.HJ 543—2009 固定污染源废气汞的测定冷原子吸收分光光度法(暂行)[S].北京:中国环境科学出版社,2009-

12-30.

- [8] Wilhelm S M, Bloom Nicolas. Mercury in petroleum [J]. Fuel Process Technol, 2000, 63: 1-27.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T16781.1—1997 天然气中汞含量的测定-原子吸收光谱法[S].北京:中国标准出版社,2010-09-01.
- [10] 刘全有.塔里木盆地天然气中汞含量与分布特征[J].中国科学:地球科学,2013,(5):804-812.
- [11] 林肇信.大气污染控制工程[M].北京:高等教育出版社,1991.
- [12] 李剑,韩中喜,严启团,等.中国气田天然气中汞的成因模式[J].天然气地球科学,2012,23(3):413-419.
- [13] 刘支强,蒋洪,朱聪,黄德文.天然气中的汞腐蚀[J].石油与天然气化工,2010,(6):533-537+463.
- [14] Shafawi A, Ebdon L, Foulkes M, et al. Determination of total mercury in hydrocarbons and natural gas condensate by atomic fluorescence spectrometry [J]. Analyst, 1999, 124: 185-189.
- [15] Lund D L. Wyoming operator solves mercury exposure problems [J]. Oil and Gas Journal, 1996, 94(20):76-81.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB 17820—2012. 天然气[S].北京:中国标准出版社,2012-10-04. ■

生物固定在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 - \text{Au}@ \text{PSiO}_2$ 上。 Hg^{2+} 选择性诱导 Rhodamine 荧光团开环, 且其荧光可用四丙基氢氧化铵 (OH^-) 溶液进行淬灭, 从而制备检测 Hg^{2+} 的磁性荧光化学传感器 (如图 3 所示)。Wu 等^[21] 用罗丹明 B 异硫氰酸酯 (RBI) 和巯基乙酸 (TA) 修饰 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 纳米复合粒子, 在 Hg^{2+} 的实际检测中可满足选择性和灵敏度的要求。Sun 等^[22] 报道了类似的可选择性识别 Zn^{2+} 的磁性纳米粒子荧光传感器。席聘贤等^[23] 以 Fe_3O_4 为载体, 将过渡金属和稀土金属配合物作为荧光传感元素, 制备水溶性、荧光稳定高的磁性荧光传感器, 可检测细胞内 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 。

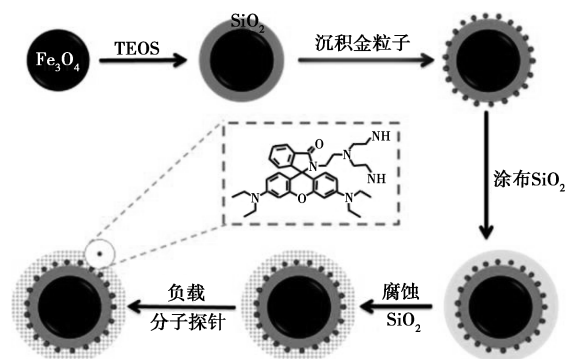


图 2 具有多层结构的磁性荧光化学传感器的制造工艺

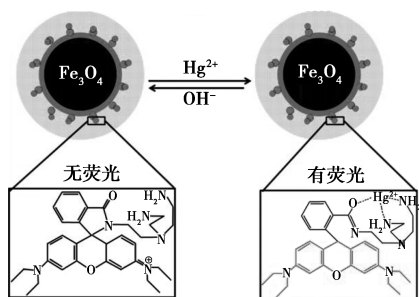


图 3 Hg^{2+} 诱导的荧光效应和 OH^- 的荧光猝灭示意图

4 基于硅纳米材料的金属离子荧光传感器

硅纳米材料是一种无机非金属材料, 无毒无味, 分散性好, 比表面积大, 光学性能稳定, 主要包括多孔硅纳米粒子、硅纳米线、纳米晶硅^[24]。

多孔二氧化硅纳米材料具有较高的稳定性和生物相容性。将荧光染料以共价键连接到二氧化硅纳米粒子上, 可避免染料泄露^[25]。Feng 等将对亚苯基亚乙烯基 (PPV) 以及螺内酰胺 RhodamineB 衍生物 (SRhB) 封装在介孔 SiO_2 纳米粒子中, 制备基于

荧光共振能量转移 (FRET) 的 Hg^{2+} 荧光传感器, Hg^{2+} 可以诱导 SRhB 开环反应并导致 FRET 过程的发生, 可实现对 Hg^{2+} 的检测^[26], 如图 4 所示。

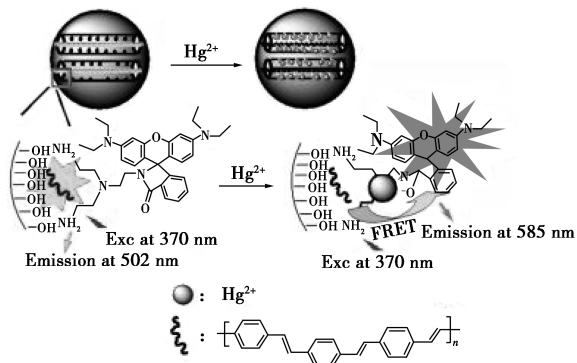


图 4 PPV@MSN@SRhB 通过 FRET 检测 Hg^{2+} 的示意图

硅纳米线即硅的一维纳米结构可通过热蒸发法、金属催化腐蚀法等制备^[27]。Xie 等^[28] 制备了 DNA 修饰的硅纳米线 (SiNWs) 荧光生物传感器, Hg^{2+} 的存在可导致 SiNW 荧光猝灭, 实现 Hg^{2+} 的选择性检测。解娟等^[29] 制备了负载有金纳米颗粒的硅纳米线阵列, 结合不同的 DNA 构建荧光传感器, 实现 Hg^{2+} 不同浓度的检测。

纳米晶硅是硅纳米材料的晶体颗粒形式, 光吸收系数高, 在光传感器领域应用广泛。Zhang 等^[30] 以 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 为原料, 在柠檬酸钠存在条件下, 合成具有高度荧光的硅纳米晶体, 其对 Hg^{2+} 表现出高灵敏度荧光猝灭性, 可用作检测 Hg^{2+} 的荧光传感器。

5 基于碳纳米材料的金属离子荧光传感器

碳纳米材料是基于碳的纳米级材料, 包括碳量子点、碳纳米管、石墨烯等, 因其具有来源广、形态丰富、价格低廉等优点被广泛应用于荧光传感器领域。

碳量子点 (CD) 是尺寸小于 10 nm 的新型碳纳米材料, 又称碳点或碳纳米点, 在生物检测、传感方面应用广泛。Iqbal 等^[31] 利用 1, 10-菲啉, 通过固相法制备基于 CD 的“turn-off”型荧光传感器, 只有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 可以容易地淬灭其荧光。Liu 等^[32] 用一步水热法制备了基于水溶性荧光碳点的化学传感器, 由于 Pb^{2+} 和碳点表面的羟基之间的特殊螯合, Pb^{2+} 对此荧光碳点具有荧光猝灭效应, 且表现出高选择性。

碳纳米管 (CNT) 是一维纳米材料, 具有独特的电、磁、光学特性。Wang 等^[33] 制备多壁碳纳米管

(MWCNT) 能量转移的新型传感器, Hg^{2+} 、 Ag^{+} 和 Pb^{2+} 可使适体和金属离子之间结合, 导致荧光团恢复荧光。Zhao 等^[34] 制备了 DNA/SWCNT 荧光传感器, 对水中 Ag^{+} 和 Cys 具有高度敏感的检测。由于 SWCNT 的 π - π 堆叠作用可淬灭单链 DNA 的荧光, Ag^{+} 可诱导双链的形成, 可削弱 DNA 和 SWCNT 之间的相互作用, 使荧光恢复, 如图 5 所示。

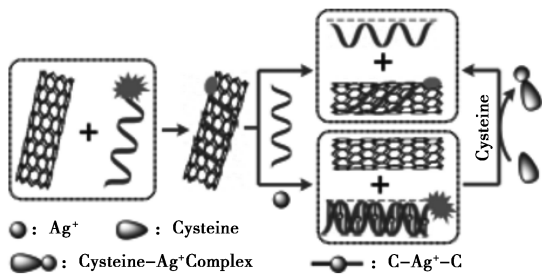
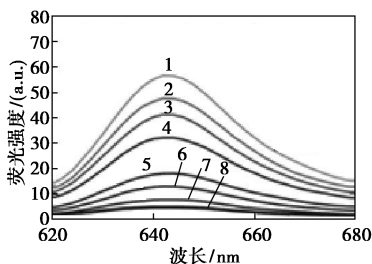


图 5 基于荧光光谱法的 SWCNT-DNA 系统的 Ag^{+} 和 Cys 检测机制

石墨烯 (Graphene) 是由碳原子以 sp^2 杂化方式形成的蜂窝状平面薄膜纳米材料, 具有强度大, 导电、导热性强, 比表面积大, 导电性好。Lu 等^[35] 将标记有荧光团的 DNA 探针连接到氧化石墨烯 (GO) 上, 与 Hg^{2+} 结合可使荧光团与 GO 表面的荧光信号距离增加, 可对 Hg^{2+} 进行检测。Adachi 等^[36] 以水溶性聚 (对亚苯基亚乙炔基) (PPE) 制备水溶性 PPE-GO 复合材料, 从而制备能够对水中 Cu^{2+} 进行检测的荧光传感器。

6 基于纳米纤维素的金属离子荧光传感器

纤维素是一种丰富的可再生资源, 是直径小于 100 nm, 长度为几百纳米到微米的纤维素聚集体, 具有高比表面积、高结晶度、高纯度等。主要包括纳米纤维素纤丝 (NFC)、纳米纤维素晶须 (NCC) 和细菌



- 1— $c(\text{Cu}^{2+}) = 0 \mu\text{mol/L}$; 2— $c(\text{Cu}^{2+}) = 5 \mu\text{mol/L}$;
3— $c(\text{Cu}^{2+}) = 10 \mu\text{mol/L}$; 4— $c(\text{Cu}^{2+}) = 20 \mu\text{mol/L}$;
5— $c(\text{Cu}^{2+}) = 40 \mu\text{mol/L}$; 6— $c(\text{Cu}^{2+}) = 60 \mu\text{mol/L}$;
7— $c(\text{Cu}^{2+}) = 80 \mu\text{mol/L}$; 8— $c(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{mol/L}$

图 6 蛋白质浓度和荧光 (FL) 在最大强度的相关性

纤维素 (BC) 3 种不同的形态^[37]。

Mohammed 等^[38] 报道了负载有牛血清白蛋白保护的纳米团簇的 NCC 藻酸盐水凝胶珠粒 ($\text{Au} @ \text{BSA NCs}$), 其与 Hg^{2+} 结合时具有荧光猝灭效应, 可以检测和清除 Hg^{2+} 。Weishaupt 等^[39] 将蓝藻藻蓝蛋白 (CPC) 结合到纳米纤维素基质中, 开发用于检测 Cu^{2+} 的生物传感器 CySense。检测 Cu^{2+} 时, 随着波长以及 Cu^{2+} 浓度的改变, CPC 的荧光强度发生改变, 结果如图 6 所示。

7 总结及展望

基于纳米材料的荧光传感器具有优良的光学性质, 可选择性地检测金属离子, 灵敏度高。近年来, 基于纳米材料的荧光传感器发展迅速, 但改善金属离子荧光传感器的灵敏度、选择性和生物相容性仍是当前研究重点之一, 尤其是设计能够进入细胞并在细胞环境中保持活性的荧光传感器, 改进他们对细胞内金属离子的检测功能。此外, 扩展可检测的金属离子种类, 实现多种金属离子的同时检测, 开发新的检测机制, 是基于纳米材料的金属荧光传感器未来重要的发展方向。

参考文献

- [1] Chen Y, Bai Y, Han Z, *et al.* Photoluminescence imaging of Zn^{2+} in living systems [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44 (14): 4517-4546.
- [2] Špirić Z, Vučković I, Stafilov T, *et al.* Air pollution study in Croatia using moss biomonitoring and ICP-AES and AAS analytical techniques [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, 65 (1): 33-46.
- [3] Lee S, Bong S, Ha J, *et al.* Electrochemical deposition of bismuth on activated graphene-nafion composite for anodic stripping voltammetric determination of trace heavy metals [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 215: 62-69.
- [4] 刘大颖. 金属离子荧光传感器的设计、合成及在环境和生化领域的应用 [D]. 天津: 南开大学, 2014.
- [5] Bricks J L, Kovalchuk A, Trieflinger C, *et al.* On the development of sensor molecules that display Fe III-amplified fluorescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127 (39): 13522-13529.
- [6] de la Rosa-Romo L M, Oropeza-Guzmán M T, Olivas-Sarabia A, *et al.* Flavone functionalized magnetic nanoparticles: A new fluorescent sensor for Cu^{2+} ions with nanomolar detection limit [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 233: 459-468.
- [7] Gong J, Li G, Tang Z. Self-assembly of noble metal nanocrystals: Fabrication, optical property, and application [J]. *Nano Today*, 2012, 7(6): 564-585.
- [8] Slocik J M, Zabinski J S, Phillips D M, *et al.* Colorimetric response

- of peptide-functionalized gold nanoparticles to metal ions [J]. *Small*, 2008, 4(5): 548-551.
- [9] 姚素薇, 邹毅, 张卫国. 金纳米粒子的特性、制备及应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2007, 03: 310-314+319.
- [10] Wang S, Sun J, Gao F. A turn-on near-infrared fluorescent chemosensor for selective detection of lead ions based on a fluorophore-gold nanoparticle assembly [J]. *Analyst*, 2015, 140(12): 4001-4006.
- [11] Chen S J, Chang H T. Nile red-adsorbed gold nanoparticles for selective determination of thiols based on energy transfer and aggregation [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(13): 3727-3734.
- [12] Huang C C, Chang H T. Selective gold-nanoparticle-based "turn-on" fluorescent sensors for detection of mercury (II) in aqueous solution [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(24): 8332-8338.
- [13] 张燕, 王强斌. 银纳米粒子的生物医学应用研究进展 [J]. *生物物理学报*, 2010, 08: 673-679.
- [14] 程京京, 朱丽华. 纳米银制备国内专利技术综述 [J]. *科技展望*, 2017, 01: 162.
- [15] Liu J, Ren X, Meng X, *et al.* Sensitive and selective detection of Hg^{2+} and Cu^{2+} ions by fluorescent Ag nanoclusters synthesized via a hydrothermal method [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(20): 10022-10028.
- [16] Makwana B A, Vyas D J, Bhatt K D, *et al.* Highly stable antibacterial silver nanoparticles as selective fluorescent sensor for Fe^{3+} ions [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 134: 73-80.
- [17] Gong T, Liu J, Liu X, *et al.* A sensitive and selective sensing platform based on CdTe QDs in the presence of l-cysteine for detection of silver, mercury and copper ions in water and various drinks [J]. *Food Chemistry*, 2016, 213: 306-312.
- [18] Uppa Y, Kulchat S, Ngamdee K, *et al.* Silver ion modulated CdS quantum dots for highly selective detection of trace Hg^{2+} [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 178: 437-445.
- [19] Dhenadhayalan N, Lee H L, Yadav K, *et al.* Silicon quantum dot-based fluorescence turn-on metal ion sensors in live cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(36): 23953-23962.
- [20] Lv Q, Li G, Cheng Z, *et al.* Magnetically recoverable fluorescence chemosensor for the adsorption and selective detection of Hg^{2+} in water [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, 16(1): 116-123.
- [21] Wu J, Jiang W, Deng A, *et al.* Facile synthesis of magnetic fluorescence probe for recyclable displacement detection of Hg^{2+} in aqueous solutions and living cells [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 234: 691-702.
- [22] Sun Z, Li H, Guo D, *et al.* A multifunctional magnetic core-shell fibrous silica sensing probe for highly sensitive detection and removal of Zn^{2+} from aqueous solution [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(18): 4713-4722.
- [23] 席聘贤. 功能 Fe_3O_4 荧光纳米材料和金属离子荧光探针的设计、合成、表征及其细胞成像 [D]. 兰州: 兰州大学, 2010.
- [24] 唐立辉. 核壳结构磁性/介孔氧化硅纳米材料的制备、功能化修饰及应用 [D]. 上海: 上海师范大学, 2012.
- [25] Patonay G, Henary M, Chapman G, *et al.* Fluorescent silica nanoparticles containing covalently bound dyes for reporter, marker, and sensor applications [C] // SPIE BiOS. International Society for Optics and Photonics, 2016: 97230Q-97230Q-9.
- [26] Feng L, Sha J, He Y, *et al.* Conjugated polymer and spiro lactam rhodamine-B derivative co-functionalized mesoporous silica nanoparticles as the scaffold for the FRET-based ratiometric sensing of mercury (II) ions [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 208: 113-119.
- [27] 林琳涵. 硅纳米材料的制备、模拟与发光性能研究 [D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [28] Xie J, Jiang X, Zhong Y, *et al.* Stem-loop DNA-assisted silicon nanowires-based biochemical sensors with ultra-high sensitivity, specificity, and multiplexing capability [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(15): 9215-9222.
- [29] 解娟. 以硅纳米线为基底的荧光传感器在生物化学分子检测中的应用 [D]. 苏州: 苏州大学, 2014.
- [30] Zhang J, Yu S H. Highly photoluminescent silicon nanocrystals for rapid, label-free and recyclable detection of mercuric ions [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(8): 4096-4101.
- [31] Iqbal A, Tian Y, Wang X, *et al.* Carbon dots prepared by solid state method via citric acid and 1, 10-phenanthroline for selective and sensing detection of Fe^{2+} and Fe^{3+} [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 237: 408-415.
- [32] Liu Y, Zhou Q, Li J, *et al.* Selective and sensitive chemosensor for lead ions using fluorescent carbon dots prepared from chocolate by one-step hydrothermal method [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 237: 597-604.
- [33] Wang S, Si S. Aptamer biosensing platform based on carbon nanotube long-range energy transfer for sensitive, selective and multicolor fluorescent heavy metal ion analysis [J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(12): 2947-2953.
- [34] Zhao C, Qu K, Song Y, *et al.* A reusable DNA single-walled carbon-nanotube-based fluorescent sensor for highly sensitive and selective detection of Ag^+ and cysteine in aqueous solutions [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(27): 8147-8154.
- [35] Lu C, Huang P J J, Ying Y, *et al.* Covalent linking DNA to graphene oxide and its comparison with physisorbed probes for Hg^{2+} detection [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 79: 244-250.
- [36] Adachi N, Nakajima M, Okada M, *et al.* Fluorescence chemical sensor based on water-soluble poly (*p*-phenyleneethynylene)-graphene oxide composite for Cu^{2+} [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(3): 284-289.
- [37] Abitbol T, Rivkin A, Cao Y F, *et al.* Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016, 39: 76-88.
- [38] Mohammed N, Baidya A, Murugesan V, *et al.* Diffusion-controlled simultaneous sensing and scavenging of heavy metal ions in water using atomically precise cluster-cellulose nanocrystal composites [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(11): 6167-6176.
- [39] Weishaupt R, Siqueira G, Schubert M, *et al.* A protein-nanocellulose paper for sensing copper ions at the nano-to micromolar level [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(4): 1604291. ■