

## 分析测试

# 金纳米团簇/碳量子点比率型荧光探针 在 $\text{Pb}^{2+}$ 检测中的应用

雷霞, 李鸿昌, 孙晓燕, 胡云楚, 文瑞芝\*

(中南林业科技大学理学院, 湖南长沙 410004)

**摘要:**合成了金纳米团簇(GSH-AuNCs)和碳量子点(CDs)2种荧光纳米材料,分别对其进行光学、形貌表征。进一步构建金纳米团簇/碳量子点比率型荧光探针,根据  $\text{Pb}^{2+}$  对 CDs/AuNCs 荧光探针的高选择性荧光增强作用,将 CDs 作为参比探针, GSH-AuNCs 作为响应探针,利用 GSH-AuNCs (580 nm) 与 CDs (450 nm) 的荧光强度比值 ( $F = F_{580}/F_{450}$ ) 的变化情况来高灵敏度的检测  $\text{Pb}^{2+}$  含量。在浓度为 20~700 nmol/L 内, CDs/AuNCs 荧光探针检测  $\text{Pb}^{2+}$  的线性方程为  $F_{580}/F_{450} = 0.00897[\text{Pb}(\text{II})] + 2.7277$  ( $R^2 = 0.9946$ ),  $\text{LOD} = 3.9$  nmol/L, 并对该比率型荧光探针的构建和检测机制进行了探究。最后将该探针应用于实际水样中  $\text{Pb}^{2+}$  的检测, 加标回收率在 90.7%~117.1%, 说明该探针具有潜在的应用价值。

**关键词:**金纳米团簇;碳量子点;比率型荧光探针;铅离子

**中图分类号:**X832;X52

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2021)07-0234-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.07.048

## Application of gold nanoclusters/carbon quantum dots ratio fluorescent probe in detection of $\text{Pb}^{2+}$

LEI Xia, LI Hong-chang, SUN Xiao-yan, HU Yun-chu, WEN Rui-zhi\*

(College of Science, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

**Abstract:** Gold nanoclusters (GSH-AuNCs) and carbon quantum dots (CDs) are synthesized, and their optical and morphology characterizations are performed. Furthermore, CDs/AuNCs ratio fluorescent probe is constructed to detect  $\text{Pb}^{2+}$  with high selectivity. According to the high selective fluorescence enhancement effect of  $\text{Pb}^{2+}$  on CDs/AuNCs fluorescent probe, CDs are used as reference probe and GSH-AuNCs as response probe. Changes of fluorescence intensity ratio ( $F = F_{580}/F_{450}$ ) between GSH-AuNCs (580 nm) and CDs (450 nm) are utilized to detect  $\text{Pb}^{2+}$  content with high sensitivity. In the concentration range of 20 to 700 nmol·L<sup>-1</sup>, the linear equation for the detection of  $\text{Pb}^{2+}$  by CDs/AuNCs fluorescence probe is  $F_{580}/F_{450} = 0.00897[\text{Pb}(\text{II})] + 2.7277$  ( $R^2 = 0.9946$ ) and the low detection limit is 3.9 nmol·L<sup>-1</sup>. The construction mechanism of this ratio fluorescent probe and its sensing mechanism for the detection of  $\text{Pb}^{2+}$  are explored. Recovery rate is between 90.7% and 117.1% when this probe is applied to detecting  $\text{Pb}^{2+}$  in actual water samples, indicating that this fluorescent probe has a very good application value in the detection of lead ions.

**Key words:** gold nanoclusters; carbon quantum dots; ratio fluorescent probes; lead ions

随着社会的发展,重金属污染日趋严重。其中,铅离子是一种重要污染物,对人类的生存和发展构成极大的威胁<sup>[1-2]</sup>,例如铅中毒会使孩童成长缓慢,造成儿童智障等<sup>[3]</sup>。因此,高选择性和高灵敏度地检测铅离子含量具有重要意义。目前,对  $\text{Pb}^{2+}$  的检测通常以大型分析仪器为主,包括质谱法<sup>[4]</sup>、冷原子吸收法<sup>[5]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法<sup>[6]</sup>等。上述方法虽然选择性强,精确度高,但是样品前处理复杂,采样与测定时间间隔较长。为此,科研工

作者力求寻找能快速检测环境中重金属离子含量的方法。例如 Amit 等人利用 TSA/BSA 2 种配体合成了 AuNCs、AgNCs 和 CuNCs 3 种金属团簇,定量检测  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{As}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{6+}$ 。Wang 等<sup>[7]</sup>制备碳点(CDs)对  $\text{Fe}^{3+}$  特异性荧光响应,定量检测含量。然而,这些单发射荧光探针缺少自校准,通常受背景环境的干扰和其他共存离子的影响,影响检测准确性。科学家们又提出了构建比率型双发射荧光探针的思路<sup>[8-9]</sup>。

收稿日期:2021-03-23;修回日期:2021-05-10

基金项目:国家自然科学基金项目(31670563);长沙市科技计划资助项目(kq1706075);湖南省教育厅科学研究项目(18C0248);中南林业科技大学引进人才科研启动基金(2016YJ054)

作者简介:雷霞(1995-),女,硕士生;文瑞芝(1978-),女,博士,副教授,研究方向为植物有效成分提取、分离和鉴定,敞开式质谱和色谱应用分析,通讯联系人,csuft\_wrz@126.com。

为克服单荧光探针的缺点,构建了一种基于参比探针(CDs)和响应探针(GSH-AuNCs)的比率型荧光探针(CDs/AuNCs)。通过静电引力组装,不需化学偶联剂,具有成本低、干扰小、操作简便等优点。在荧光探针内部能量转移和消除环境干扰的双重作用下,量化GSH-AuNCs(580 nm)与CDs(450 nm)的荧光强度比值( $F = F_{580}/F_{450}$ )来高灵敏度地检测Pb<sup>2+</sup>含量。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 实验试剂

四水合氯金酸,分析纯;谷胱甘肽,分析纯;七水硫酸锌、硫酸镁、氯化钙、硫酸铜、六水氯化钴、六水硫酸镍、硝酸铅、氯化钡、硝酸铁、硫酸钾、七水硫酸亚铁、一水硝酸汞,分析纯;一水柠檬酸,分析纯;乙二胺,质量分数99%。

### 1.2 实验仪器

UV-3300分光光度计,日本岛津公司生产;F-4500荧光分光光度计,日本日立公司生产;JEM-3010透射电子显微镜,日本电子株式会社生产;Nano ZS90纳米粒度及zeta电位仪,英国马尔文公司生产;PHS-3C型pH计,上海雷磁公司生产;LEGEND MICRO 17微型台式高速离心机,美国热电公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 GSH-AuNCs的合成及表征

在25℃剧烈搅拌下,将HAuCl<sub>4</sub>(2.5 mL, 4 mmol/L)以20滴/min的速度滴加到谷胱甘肽(2.5 mL, 6 mmol/L)中。2 min后,用锡箔纸避光,将溶液放置在70℃的恒温水浴搅拌锅中,搅拌反应24 h。溶液颜色由无色变成浅黄色后,用截留分子质量为1 000 Da的透析袋避光透析24 h,避光储存在4℃的冰箱中备用。

### 2.2 CDs的合成及表征

将一水合柠檬酸(0.42 g)溶于超纯水中(10 mL),加入200 μL的乙二胺溶液。将反应液放置在反应釜中,200℃下反应4 h。用截留分子质量为1 000 Da的透析袋避光透析48 h。取5 μL原液稀释于8 mL的超纯水中,避光储存在4℃的冰箱中备用。

### 2.3 构建CDs/AuNCs比率型荧光探针

将上述制备的GSH-AuNCs和CDs按体积比进行混合,比例为 $V(\text{GSH-AuNCs}) : V(\text{CDs}) = 1 : 2$ 。将

获得的荧光探针在4℃储存备用。

### 2.4 CDs/AuNCs荧光比率型探针检测Pb<sup>2+</sup>的特异性考察

移取400 μL的CDs与200 μL的GSH-AuNCs混合好,制成CDs/AuNCs荧光比率型探针,然后加入300 μL的PBS缓冲液(10 mmol/L, pH=7.4)作为环境溶液,最后加入100 μL浓度为7 μmol/L的不同金属离子(Ca<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、K<sup>+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>),再在350 nm的激发波长下进行荧光测量,量化CDs(450 nm)与GSH-AuNCs(580 nm)的荧光强度比值( $F = F_{580}/F_{450}$ )。

### 2.5 CDs/AuNCs荧光探针对加入Pb<sup>2+</sup>的测定

移取400 μL的CDs与200 μL的GSH-AuNCs混合好,制成CDs/AuNCs荧光比率型探针,然后加入300 μL的PBS缓冲液(10 mmol/L, pH=7.4)作为环境溶液,最后加入100 μL浓度分别为0.2、0.4、0.6、1、2、3、4、5、6、7 μmol/L的Pb<sup>2+</sup>溶液。经过2 min的充分反应,混合均匀,在350 nm的激发波长下进行荧光测量,量化CDs(450 nm)与GSH-AuNCs(580 nm)的荧光强度比值( $F = F_{580}/F_{450}$ )。

### 2.6 实际水质样品中微量Pb<sup>2+</sup>的检测

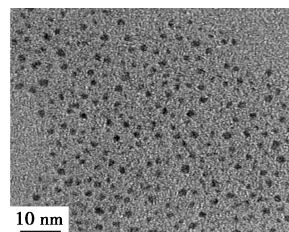
实际水质样品来源于中南林业大学爱莲湖湖水和逸夫楼实验室自来水。取回水源后预处理,使用微型台式高速离心机12 000 r/min离心10 min后,再用0.22 μm的水相针式滤膜过滤,得到湖水和自来水样备用。

利用CDs-AuNCs荧光比率型探针,加入300 μL的实际水样(湖水和自来水)作为环境溶液,最后加入100 μL、物质的量浓度确定的Pb<sup>2+</sup>溶液,制备待检样品,采用加标回收方法检测。

## 3 结果与讨论

### 3.1 GSH-AuNCs的表征

如图1(a)所示,GSH-AuNCs形貌和尺寸一致,接近球形,分散性好。图1(b)为GSH-AuNCs的粒径尺寸分布图,平均粒径为1.68 nm<sup>[10]</sup>。



(a) 形貌

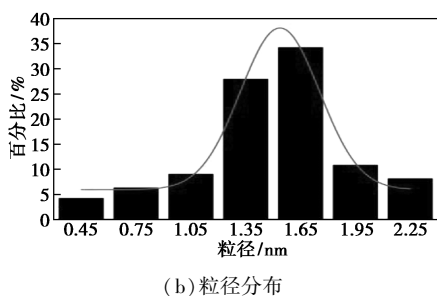


图 1 GSH-AuNCs 的透射电子显微镜图像与粒径分布

由图 2 可知,GSH-AuNCs 在 420 nm 左右有特征的紫外吸收峰,且 520 nm 处没有出现金纳米颗粒的表面等离子体共振峰,表明没有金纳米颗粒的生成<sup>[11]</sup>。GSH-AuNCs 的最佳激发为 420 nm,特征吸收峰在 580 nm 处。日光灯下为浅黄色,在 365 nm 的紫外灯照射下为橙黄色。

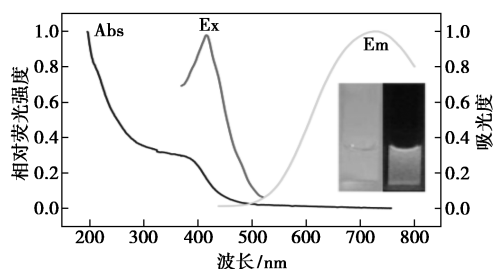
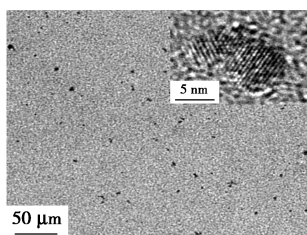


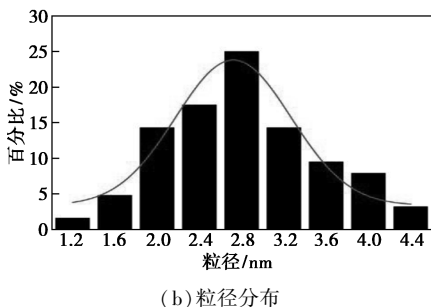
图 2 GSH-AuNCs 的紫外可见-荧光光谱图

### 3.2 CDs 的表征

如图 3(a) 所示,CDs 分散均匀,呈球形结构。图 3(b) 为 CDs 的粒径尺寸分布图,平均粒径为 2.8 nm<sup>[12]</sup>。



(a) 形貌



(b) 粒径分布

图 3 CDs 的透射电子显微镜图像与粒径分布图

由图 4 可知,碳量子点的紫外吸收主要集中于

紫外光区域,在 348 nm 处出现宽的吸收峰。最佳激发波长为 350 nm,发射波长为 450 nm,在日光灯下基本为无色,在紫外灯照射下为蓝色。

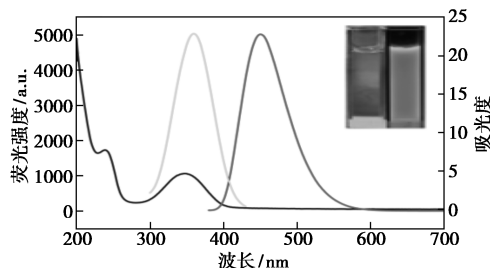
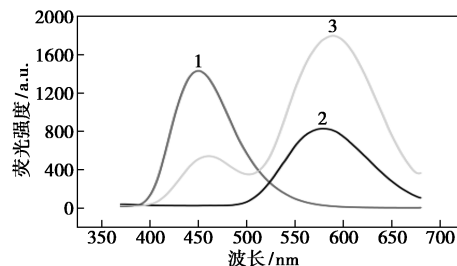


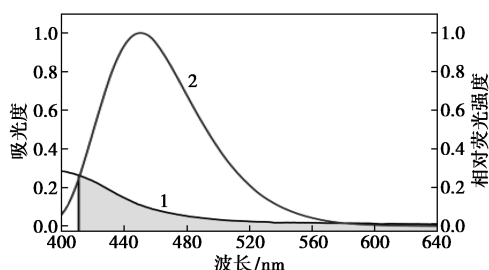
图 4 CDs 的紫外可见-荧光光谱图

### 3.3 构建 CDs/AuNCs 比率型荧光探针机制探究

由图 5(a) 可知,混合探针中归属于 CDs 的荧光发射峰值下降明显,而 GSH-AuNCs 的荧光发射峰值增强,证实 GSH-AuNCs 与 CDs 之间发生能量转移过程。如图 5(b) 所示,GSH-AuNCs 的紫外吸收峰与 CDs 的荧光发射峰之间存在良好的重叠现象,证实 CDs 为能量供体时,GSH-AuNCs 可为能量受体<sup>[13]</sup>。

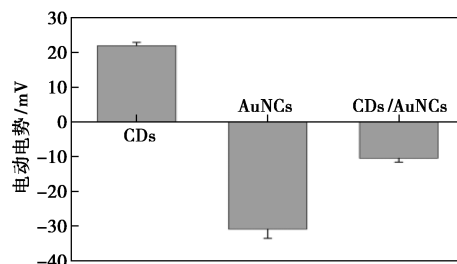


1—CDs; 2—AuNCs; 3—CDs/AuNCs  
(a) 3 种荧光探针的发射光谱



1—AuNCs; 2—CDs

(b) AuNCs 的紫外-可见光谱和 CDs 的荧光发射光谱



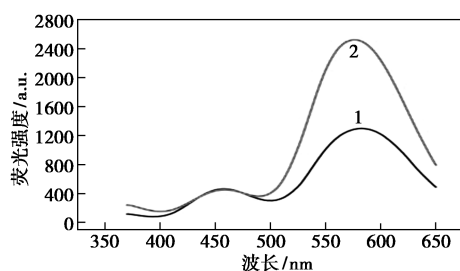
(c) Zeta 电位

图 5 CDs/AuNCs 比率型荧光探针构建机制

CDs、GSH-AuNCs 及 CDs-AuNCs 混合荧光探针的 Zeta 电位测量,如图 5(c) 所示。三者的 Zeta 电位值分别为 22、-30.97、-10.5 mV,证实了带正电荷的 CDs 将带负电荷的 GSH-AuNCs 吸附在其表面,两者之间发生了静电相互作用<sup>[14]</sup>。

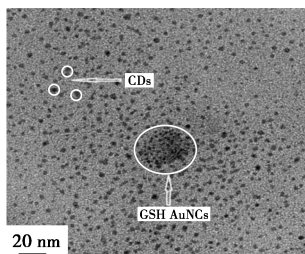
### 3.4 CDs/AuNCs 荧光探针测定 Pb<sup>2+</sup> 含量的可行性分析及原理探究

由图 6(a) 可知,加 Pb<sup>2+</sup> 后,GSH-AuNCs 的荧光发射强度显著提高,而 CDs 荧光发射强度几乎没有变化。对 CDs/AuNCs 荧光探针加入 Pb<sup>2+</sup> 后的溶液进行了 TEM 表征,如图 6(b) 所示。Pb<sup>2+</sup> 引起了 GSH-AuNCs 的显著聚集,而带有相反电荷的 CDs 则包围在聚集的 GSH-AuNCs 周围,证实 CDs/AuNCs 比率型荧光探针检测 Pb<sup>2+</sup> 主要归因于 Pb<sup>2+</sup> 对 GSH-AuNCs 的聚集诱导荧光增强效应(AIE)。



1—CDs/GSH-AuNCs; 2—CDs/GSH-AuNCs+Pb<sup>2+</sup>

(a) 荧光发射光谱图



(b) Pb<sup>2+</sup> 存在下 CDs/AuNCs 探针的 TEM 图

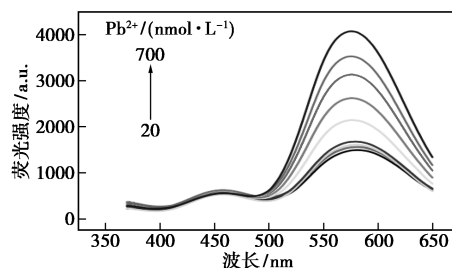
图 6 Pb<sup>2+</sup> 影响 CDs/AuNCs 荧光发射的原理

CDs/AuNCs 荧光探针检测 Pb<sup>2+</sup> 的机制可总结为:CDs/AuNCs 探针内部发生能量转移,即 CDs 将能量转移给 GSH-AuNCs 后,GSH-AuNCs 作为响应探针,与加入的 Pb<sup>2+</sup> 通过配位键形成了 Pb<sup>2+</sup>/GSH-AuNCs 聚集体,从而使得反应体系在 580 nm (GSH-AuNCs 荧光发射峰) 处的荧光增强<sup>[15-16]</sup>,而 CDs 可作为参比探针,加入的 Pb<sup>2+</sup> 不会影响反应体系中 CDs 在 450 nm 处的荧光强度,最后通过量化 GSH-AuNCs (580 nm) 与 CDs (450 nm) 的荧光强度比值 ( $F = F_{580}/F_{450}$ ) 的增强情况来检测 Pb<sup>2+</sup> 含量。

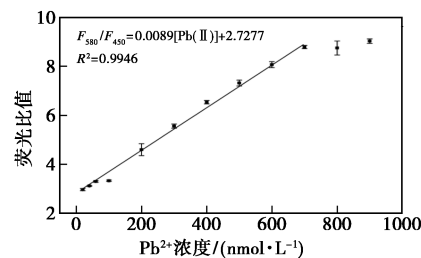
### 3.5 CDs/AuNCs 荧光探针对于 Pb<sup>2+</sup> 的荧光响应

如图 7(a) 所示,CDs/AuNCs 比率型荧光探针

在 580 nm 处的荧光强度随着 Pb<sup>2+</sup> 浓度增加而增加,且在 450 nm 处的荧光强度不受 Pb<sup>2+</sup> 浓度影响。如图 7(b) 所示,荧光强度比值 ( $F = F_{580}/F_{450}$ ) 可定量反映 Pb<sup>2+</sup> 浓度的增加。浓度为 20~700 nmol/L 范围内,CDs/AuNCs 体系的荧光比值 ( $F_{580}/F_{450}$ ) 与 Pb<sup>2+</sup> 浓度有良好的线性关系,线性方程为  $F_{580}/F_{450} = 0.00897[\text{Pb}(\text{II})] + 2.7277$  ( $R^2 = 0.9946$ ),最低检测限为 3.9 nmol/L,远低于世界卫生组织对饮用水中 Pb<sup>2+</sup> 需低于 48 nmol/L 的标准<sup>[17-18]</sup>



(a) 不同 Pb<sup>2+</sup> 浓度下,CDs/AuNCs 体系的荧光发射图



(b) CDs/AuNCs 体系的荧光比值 ( $F_{580}/F_{450}$ ) 与

Pb<sup>2+</sup> 浓度的线性关系图

图 7 CDs/AuNCs 探针检测 Pb<sup>2+</sup> 灵敏度示意图

### 3.6 CDs/AuNCs 荧光探针对于 Pb<sup>2+</sup> 的特异性检测

对 CDs/AuNCs 比率型荧光探针的特异性进行考察,选择 Ca<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、K<sup>+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup> 等金属阳离子做特异性实验。如表 1 所示,加入相同浓度的其他金属离子,只有 Pb<sup>2+</sup> 能产生比较明显的荧光强度比值增强。可见,CDs/AuNCs 比率型荧光探针能高选择性检测 Pb<sup>2+</sup>。

表 1 加入不同金属离子的 CDs/AuNCs 体系的荧光比值 ( $F_{580}/F_{450}$ )

	空白	Ca <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
荧光比值	2.133	2.136	2.083	0	2.227	2.417	1.087
标准偏差	0.025	0.050	0.060	0	0.042	0.005	0.015
	Fe <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	
荧光比值	0	2.27	0.953	0	9.096	3.187	
标准偏差	0	0.139	0.040	0	0.164	0.103	

### 3.7 CDs/AuNCs 荧光探针在实际水样中对 Pb<sup>2+</sup> 的检测

CDs/AuNCs 比率型荧光探针用于实际水样(湖

水和自来水)中微量  $\text{Pb}^{2+}$  的检测。从表 2 可知,该荧光探针在湖水和自来水中检测  $\text{Pb}^{2+}$  含量的加标回收率在 90.7%~117.1%,相对标准偏差值( $RSD$ )小于 5.4%,说明该荧光探针检测  $\text{Pb}^{2+}$  具有较高的实用价值。

表 2 CDs/AuNCs 荧光探针在检测实际样品中  $\text{Pb}^{2+}$  的加标回收率结果

加入 Pb( II ) 浓度/ ( $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	湖水		
	测量值/ ( $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	相对标准偏差 ( $n=3$ )/%	加标回收率/ %
0	无	—	—
40	36.2	4.5	90.7
200	198.1	1.12	99.1
600	635.9	5.4	106
加入 Pb( II ) 浓度/ ( $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	自来水		
	测量值/ ( $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	相对标准偏差 ( $n=3$ )/%	加标回收率/ %
0	无	—	—
40	46.9	3.3	117.1
200	188.7	4	94.4
600	638.8	2.8	106.5

#### 4 结论

合成了带正电的碳量子点(CDs)和带负电的金纳米团簇(GSH-AuNCs),并利用两者之间的静电引力作用,构建了一种新型的 CDs/AuNCs 比率型荧光探针。该探针内部能发生能量转移,即该探针在 350 nm 的同一激发下,除显示出 450 nm 和 580 nm 的双发射峰外,还能将 450 nm 处 CDs 的荧光发射能量转移至 580 nm 处的 GSH-AuNCs 上。根据  $\text{Pb}^{2+}$  对 CDs/AuNCs 荧光探针的高选择性荧光增强作用,将 CDs 作为参比探针,GSH-AuNCs 作为响应探针,利用 GSH-AuNCs(580 nm)与 CDs(450 nm)的荧光强度比值( $F = F_{580}/F_{450}$ )来高灵敏度地检测  $\text{Pb}^{2+}$  含量。在浓度为 2.0~70  $\mu\text{mol/L}$  范围内,CDs/AuNCs 荧光探针检测  $\text{Pb}^{2+}$  的线性方程为  $F_{580}/F_{450} = 0.0897[\text{Pb}(\text{II})] + 2.7277$  ( $R^2 = 0.9946$ ), LOD = 0.39  $\mu\text{mol/L}$ 。并将该探针用于实际样品中  $\text{Pb}^{2+}$  检测,加标回收率在 90.7%~117.1%, $RSD$  小于 5.4%,证实该荧光探针具有很好的应用前景。

#### 参考文献

[1] Xu W, Zhao A, Zu F, *et al.* A highly sensitive DNAzyme-based SERS biosensor for quantitative detection of lead ions in human serum[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2020, 412(19): 4565-4574.

[2] Lu W, Lin C, Yang J, *et al.* A DNAzyme assay coupled with effective magnetic separation and rolling circle amplification for detection of lead cations with a smartphone camera[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2019, 411(21): 5383-5391.

[3] O'Connor D, Hou D, Ok Y S, *et al.* The effects of iniquitous lead exposure on health[J]. Nature Sustainability, 2020, 3(2): 77-79.

[4] Shamsipur M, Farzin L, Tabrizi M A, *et al.* Functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /graphene oxide nanocomposites with hairpin aptamers for the separation and preconcentration of trace  $\text{Pb}^{2+}$  from biological samples prior to determination by ICP MS[J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2017, 77: 459-469.

[5] Huang Y, Peng J, Huang X. Allylthiourea functionalized magnetic adsorbent for the extraction of cadmium, copper and lead ions prior to their determination by atomic absorption spectrometry[J]. Microchimica Acta, 2019, 186(2): 51.

[6] Cheng J, Li Q, Zhao M, *et al.* Ultratrace Pb determination in seawater by solution-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry coupled with hydride generation[J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1077: 107-115.

[7] Wang C, Shi H, Yang M, *et al.* Facile synthesis of novel carbon quantum dots from biomass waste for highly sensitive detection of iron ions[J]. Materials Research Bulletin, 2020, 124: 110730.

[8] Qian J, Zhang L, Wang J, *et al.* Red emission ratio fluorescent probe for the activity of vanin-1 and imaging in vivo[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123863.

[9] Chen H, Wang S, Fu H, *et al.* Dual-QDs ratios fluorescent probe for sensitive and selective detection of silver ions contamination in real sample [J]. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 234: 118248.

[10] Wu X, Kong F, Zhao C, *et al.* Ratiometric fluorescent nanosensors for ultra-sensitive detection of mercury ions based on AuNCs/MOFs [J]. Analyst, 2019, 144(8): 2523-2530.

[11] Zheng C, Ji Z, Zhang J, *et al.* A fluorescent sensor to detect sodium dodecyl sulfate based on the glutathione-stabilized gold nanoclusters/poly diallyldimethylammonium chloride system [J]. Analyst, 2014, 139(13): 3476-3480.

[12] Wang Y, Chang X, Jing N, *et al.* Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots as fluorescent probes for the sensitive and rapid detection of picric acid[J]. Analytical Methods, 2018, 10(23): 2775-2784.

[13] Yang Y, Xing X, Zou T, *et al.* A novel and sensitive ratiometric fluorescence assay for carbendazim based on N-doped carbon quantum dots and gold nanocluster nanohybrid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 386: 121958.

[14] Wang L, Cao H, He Y, *et al.* Facile preparation of amino-carbon dots/gold nanoclusters FRET ratiometric fluorescent probe for sensing of  $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2019, 282: 78-84.

[15] Ji L, Guo Y, Hong S, *et al.* Label-free detection of  $\text{Pb}^{2+}$  based on aggregation-induced emission enhancement of Au-nanoclusters [J]. RSC Advances, 2015, 5(46): 36582-36586.

[16] Zhang H, Wang S, Chen Z, *et al.* A turn-on fluorescent nanoprobe for lead( II ) based on the aggregation of weakly associated gold ( I )-glutathione nanoparticles [J]. Microchimica Acta, 2017, 184(10): 4209-4215.

[17] Chen M, Kutsanedzie F Y H, Cheng W, *et al.* Ratiometric fluorescence detection of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  by inner filter-based upconversion nanoparticle-dithizone nanosystem [J]. Microchemical Journal, 2019, 144: 296-302.

[18] Maleki B, Baghayeri M, Ghanei-Motlagh M, *et al.* Polyamidoamine dendrimer functionalized iron oxide nanoparticles for simultaneous electrochemical detection of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions in environmental waters[J]. Measurement, 2019, 140: 81-88. ■