DOI: 10.12161/j.issn.1005-6521.2023.21.027

_]94

比率型荧光探针在重金属离子快速检测中的 研究进展

李宁¹,武甜甜¹,李天歌¹,宋莲军¹,黄现青¹,BUKYEI Erkigul²,王田林^{1*}

(1.河南农业大学食品科学技术学院,河南郑州450000;2.蒙古国生命科学大学,蒙古国乌兰巴托 999097)

摘 要:随着现代工业化的快速发展,河流、海洋、植物以及空气等都受到不同程度的重金属污染。重金属离子易溶 于水,具有高毒性、致癌性,可以通过环境和食物对人体造成严重危害,如器官疾病和遗传毒性等。因此,对于重金 属离子的实时监测是非常必要的。传统的检测方法前处理过程复杂,所用仪器设备昂贵,检测耗时较长,不能满足 快速检测的需求。荧光传感器作为近几年一种新型检测手段,因其具有高灵敏度、选择性、较强的检测性能以及低 成本、便携性和可视化快速检测能力的优势,受到广泛关注。该文对近年来比率型荧光探针在重金属离子可视化快 速检测中的应用现状进行综述,讨论该方法未来面临的挑战以及发展前景,以期为重金属离子的检测提供参考。 关键词:重金属;比率型;荧光探针;快速检测;可视化

Research Progress on Ratiometric Fluorescent Probes in Rapid Detection of Heavy Metal Ions

LI Ning¹, WU Tiantian¹, LI Tiange¹, SONG Lianjun¹, HUANG Xianqing¹,

BUKYEI Erkigul², WANG Tianlin^{1*}

(1. School of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450000, Henan,

China; 2. Mongolian University of Life Sciences, Ulaanbaatar 999097, Mongolia)

Abstract: Due to the rapid development of modern industrialization, rivers, oceans, plants, and the atmosphere have been subjected to varying degrees of heavy metal pollution. Heavy metal ions are easily soluble in water and are highly toxic and carcinogenic. They can cause serious harm to the human body through the environment and food, such as organ diseases and genetic toxicity. Therefore, real-time monitoring of heavy metal ions is essential. Traditional detection methods involve cumbersome pretreatment processes, expensive instruments and equipment, and time-consuming procedures, which cannot meet the requirements of rapid detection. Fluorescent sensors, as a new detection method in recent years, have attracted extensive attention owing to their high sensitivity, selectivity, strong detection performance, low cost, portability, and ability for visual and rapid detection. This paper reviewed the current application of ratiometric fluorescent probes in the visual and rapid detection of heavy metal ions in recent years and discussed the challenges and prospects of this method to provide references for the detection of heavy metal ions.

Key words: heavy metal; ratiometric; fluorescent probes; rapid detection; visualization

引文格式:

李宁,武甜甜,李天歌,等.比率型荧光探针在重金属离子快速检测中的研究进展[J].食品研究与开发,2023,44(21): 194-199.

LI Ning, WU Tiantian, LI Tiange, et al. Research Progress on Ratiometric Fluorescent Probes in Rapid Detection of Heavy Metal Ions[J]. Food Research and Development, 2023, 44(21): 194–199.

作者简介:李宁(1981一),女(汉),教授,博士,研究方向:食品营养与安全。

基金项目:河南省科技攻关项目(222102310331);河南省自然科学基金优秀青年项目(202300410193);国家自然科学基金项目(32101966); 2022年河南省研究生联合培养基地项目(YJS2022JD16);河南省本科高校青年骨干教师培养计划项目(2021GGJS035)

^{*}通信作者:王田林(1991一),男(汉),副教授,博士,研究方向:食品安全快速检测。

2023 年 11 月 第 44 卷第 21 期

195____

过量的重金属在环境和生物体内积累,对人类健康和环境构成重大威胁,例如高血压、心血管疾病、帕金森病等。我国 GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定,饮用水中 Pb 含量不得超过 0.001 mg/L、矿泉水中 Hg 含量不得超过 0.001 mg/L^Π。美国环境保护署规定饮用水中 Pb、Hg 和 Cu 的最大允许量应少于 72、10 nmol/L 和 20 μmol/L。世界卫生组织也规定饮用水中 Pb、Hg 的最高含量不能超过 48 nmol/L 和 30 nmol/L。因此,对 食品中重金属含量的实时监测非常重要。

传统的金属离子检测方法有原子吸收光谱(atomic absorption spectroscopy, AAS)法^[3]、原子发射光谱(atomic emission spectroscopy, AES)法^[3]、电感耦合等离子体 质谱(inductively coupled plasma mass spec-trometry, ICP-MS)法^[4]、电感耦合等离子体原子发射光谱(inductively coupled plasma atomic emission spectros -copy, ICP-AES)法^[5]、反相高效液相色谱(reversed-phase high performance liquid chromatography, RP-HPLC)法^[6]、电 化学法^[7]等。这些方法具有高准确性和高灵敏性的优 点,但耗时较长,不能满足可视化快速检测的需求^[8-9]。 因此,寻求新的检测方法是必要的。

荧光法是一种以光为激发源的介于发射光谱法 与吸收光谱法之间的光谱分析法。简单来说,用紫外光 照射目标物时它们可受激发而发出荧光,测定发出的 荧光能量即可对物质中的多种组分进行定量分析¹⁰⁰。 此外,荧光法具有分析速度快、样品需求量少以及操 作简便等特点[11-12]。研究表明,荧光传感器作为利用荧 光法的典型代表,在检测重金属离子方面的应用越来 越广泛。荧光传感器具有高灵敏度、高准确性以及较 低的检测限等优势。比率荧光传感器作为荧光传感器 的一种,可以通过计算两个或多个发射的荧光强度比 值,赋予自身自校准功能,具有良好的分辨率,提高了 探针的灵敏度和可量化性[13]。同时,双发射或多发射的 比率荧光强度检测可以有效弥补单波长发射检测的 不足,如探针浓度、温度、溶剂极性、激发强度等环境因 素吗。此外,在一定浓度的物质中,比率荧光传感器观 察到的颜色变化更为显著。因此,比率型荧光探针广泛 应用于食品安全检测、环境污染、医学研究等领域[15-17]。

本文梳理了几种类型的比率型荧光探针在检测 重金属中的研究进展,探讨了其在应用中面临的挑战 和未来的发展趋势。

1 比率型荧光探针在重金属离子检测中的应用

1.1 以纳米材料为主体的比率型荧光传感器

金属纳米粒子、碳基纳米材料以及金属有机框架 等纳米材料由于其高荧光产率、高热稳定性,耐光漂

白性、小尺寸可调节,大的斯托克斯位移和良好的发 光性能等荧光特性,以及较高的化学稳定性18,已经作 为荧光纳米材料广泛应用于重金属离子的检测中啊。 He 等^[20]利用量子点(guantum dots, ODs)与分析物之间 的电子转移效应,设计了比率荧光探针 CDs-QDx,实 现了多种金属离子的同时检测。所设计的探针的原理 是基于 ODs 对不同目标分析物的尺寸大小依赖性荧 光响应。通过结合碳点(carbon dots, CDs)和不同尺寸 大小的 CdTe QDs,对 Hg²⁺、Cu²⁺和 Ag⁺进行定量检测, 其线性检测范围分别为 0~600、0~2 000 nmol/L 和 0~ 1 000 nmol/L,检出限分别为 22、57、45 nmol/L。Gao 等[21] 基于氮掺杂的石墨烯量子点和谷胱甘肽(glutathione, GSH)包裹的金纳米团簇(Au nanoclusters, AuNCs) (glutathione-Au nanoclusters, GSH-AuNCs)的静电相 互作用构建了比率荧光探针—GQDs-AuNCs,用于定 量检测 Cu²⁺和 Cd²⁺。检测 Cu²⁺的原理是 Cu²⁺与 GSH 的 羧基配合形成 GSH-Cu²⁺配合物,电荷从 GSH-AuNCs 转移到 Cu2+上,导致 GSH-AuNCs 的荧光被猝灭;检 测 Cd2+的原理是由于 Cd2+与 GSH 的巯基形成GSH-Cd 配合物,使得 GSH-AuNCs 表面钝化,有效地减少 了非辐射衰减途径,导致荧光增强。其线性检测范围 分别为 0.08~6 µmol/L 和 1~40 µmol/L,检出限分别为 4.12 nmol/L 和 0.943 µmol/L。Zhu 等四利用金原子和巯 基之间的相互作用,将 AuNCs 共价连接到 QDs 的 SiO2 纳米颗粒表面,设计了一种新型的比率探针用于检测 Pb²⁺。其检测原理是由于 AuNCs 表面的谷胱甘肽与 Pb2+结合,进而导致 AuNCs 的荧光猝灭。Pb2+的线性 检测范围为 25~0.25 µmol/L,检出限为 3.5 nmol/L。 Wang 等四将氮钴(II)共掺杂碳点(CDs),包裹在铕金 属有机骨架中,形成了一种比例荧光探针-CDs@Eu-MOFs,用于检测 Hg²⁺。其检测原理归因于 Hg²⁺与 CDs@Eu-MOFs 之间的内滤效应(inner filter effect, IFE)。其线性检测范围为 2~100 µmol/L,检出限为 $0.21 \mu mol/L_{\odot}$

以纳米材料为主体的比率型荧光探针的优点在 于纳米材料的多样性,比如纳米材料之间可以通过静 电相互作用、共价等方式进行结合,形成多种多样的 比率型探针。另外,还可以在纳米材料表面修饰各种 掺杂物,例如 N-CDs、B-CDs、BSA-AuNCs、Eu-MOF等; 其优点可以归因于纳米材料的易于获得性。据报道, 已经有多种原料被开发用于 CDs 的合成,例如竹叶、香 蕉、橘子等任何含有 C 元素的物质,都可以通过简单 的水热法一步合成 CDs。能够满足单一重金属和多种 重金属同时检测的需求。

1.2 以 DNA 为主体的比率型荧光传感器 脱氧核酶(deoxyribozyme, DNAzyme)是一种具有 特异性识别能力的功能性核酸,在互补链的特定位置可以被金属离子剪切;适配体是一种短的单链脱氧核糖核酸(deoxyriboNucleic acid, DNA)或核糖核酸(ribonucleic acid, RNA)分子,具有结构稳定、易于合成和化学修饰等优势^[24]。适配体能与靶标分子特定区通过氢键作用、静电作用、碱基堆积作用、范德华力以及构象互补等方式,形成发夹、G-四链体、颈环、假结等稳定的结构实现结合^[25-26]。

常见的 DNAzyme 比率型荧光探针多用于检测 Pb2+。Ji 等四开发了一种快速、高灵敏度和特异性检测 Pb²⁺的荧光传感策略,是将用于杂交链式反应(hybrid chain reaction, HCR)扩增的 DNA 发夹在四面体 DNA 纳米结构(tetrahedral DNA nanostructure, TDN)的4个 顶点上进行修饰,然后利用发夹在引发链存在的情况 下进行快速四面体 DNA 纳米结构超支化杂交链反应 (tetrahedral DNA nanostructure hyper-branched hybridization chain reaction, TDA-hHCR),产生大尺寸交联 反应产物,从而大大提高荧光共振能量转移(fluores cence reso-nance energy transfer, FRET)信号输出。Pb²⁺ DNAzyme 催化引发链的裂解,抑制 TDN-hHCR 的起 始,并减弱 FRET 信号。Pb²⁺ DNAzyme 催化的裂解反应 和随后的 TDN-hHCR 的协同信号放大使传感平台具 有超高的灵敏度。通过使用信号"打开"或"关闭"模式, 可以检测到低至 0.25 pmol/L 的 Pb2+。此外, Jin 等 28将 DNAzyme 的底物链 (S-DNA) 修饰在磁珠(magnetic beads, MBs)表面, 然后将 DNAzyme(E-DNA)的酶链 与 MBs 连接, 与 S-DNA 形成双链 DNA(dsDNA)。用两 端分别标记 Cv3 和 Cv5 的发夹 DNA(HP)作为荧光探 针检测 Pb2+。在 Pb2+的存在下,由于 DNAzyme 的裂解 和单链 DNA(ssDNA)的释放, HP 的发夹结构被打开, 两个荧光团之间的 FRET 消失,导致 Cy3 信号增强, Cy5 信号减弱。随着 Pb2+浓度的增加,荧光信号比逐渐 增加。其线性检测范围为 0.1~1 000 nmol/L,检出限为 $77 \text{ pmol/L}_{\odot}$

Wu 等^[39]通过引入 DNA 插层染料(4′,6-二氨基-2-苯基吲哚,DAPI)作为内部参考信号,构建了一个 Pb²⁺诱导的基于 G-四链体多态性的比率型荧光探针。 该探针设计的关键在于协同利用 G-四链体特异性染 料(N-甲基介卟啉 IX, NMM)和 DAPI 两种信号报告 器,其中,NMM 与 K⁺稳定的 G-四链体适配体(平行结 构)结合。当加入 Pb²⁺后,形成了比 K⁺更稳定的 Pb²⁺适 配体的 G-四链体(反平行结构),由于 NMM 不与反平 行的 G-四链体结合,导致 NMM 从体系中脱离,NMM 的荧光强度降低,根据 DAPI 和 NMM 的荧光强度比可 以定量检测 Pb²⁺。其线性检测范围为 100~2 500 nmol/L, 检出限为 58.59 nmol/L。此外,Geng 等^[30]同样利用这两 种染料以及两端富含胸腺嘧啶(T)和鸟嘌呤(G)的DNA 序列的 Hg²⁺的特异性适配体,设计合成了用于检测 Hg²⁺的比率型荧光探针。在 Hg²⁺存在的情况下,由于 T-T 不匹配碱基对与 Hg²⁺之间具有特异性和强亲和力, 富 T 段与 Hg²⁺协同配合,导致另一端的两个富 G 段形 成分裂的 G-四链体。因此,DAPI 和 NMM 的荧光染料 分别选择性插入 dsDNA 和 G-四链体 DNA,其荧光也 相应增强。该荧光探针已成功检测牛胎血清中的 Hg²⁺ 含量。其线性检测范围为 0.05~3.00 μmol/L,检出限为 8 nmol/L。该类型传感器还可以检测水中的 Hg^{2+[31]}。

以 DNA 为主体的比率型荧光探针的优点在于目标物与适配体的特异性结合。例如 DNAzyme 的特定位点切割,以及适配体与分析物的碱基互补配对特性。此外,DNAzyme 和适配体还可以结合各种纳米粒子或其他纳米材料,达到高效、快速检测重金属的效果。 1.3 以有机荧光染料为主体的比率型荧光传感器

有机荧光染料是指吸收某一波长的光后能发射 出另一波长大于吸收光的物质,呈现鲜艳颜色,它们 基本上都含有苯环或杂环并带有共轭双键的化合物。 有机荧光染料在电致发光、荧光探针、生物成像、防伪 等领域有着广泛的应用。常见的有机荧光染料有氟化 硼二吡咯(boron-dipyrromethene, BODIPY)、香豆素, 罗丹明类等。染料类的比率型荧光探针多用来检测 Hg²⁺和 Cu²⁺。

例如 Huang 等^[2]报道了一种基于二炔基 BODIPY 的近红外荧光探针,利用光谱变化和肉眼实现了对两 种金属离子 Hg²⁺和 Cu²⁺的检测。由于抑制分子内电荷 转移过程,光谱显示出显著的蓝移吸收和荧光带。该 探针与 Hg²⁺或 Cu²⁺结合后的荧光变化完全不同。其线性 检测范围分别为 6~78 μmol/L 和 0~24 μmol/L,检出限 分别为 0.09 μmol/L 和 1.02 μmol/L。此外,BODIPY 的比 率型荧光探针还可以同时检测水中的 Hg²⁺和 Cu²⁺(33-34)。 Wen 等^[5]以 BODIPY 为能量供体,罗丹明为能量受体, 研制了一种新型的 BODIPY-罗丹明比值荧光探针 BR,用于 Hg²⁺的检测。存在 Hg²⁺时,Hg²⁺可以打开罗丹 明的螺内酰胺环,进而导致 BODIPY 和罗丹明之间发 生 FRET。其线性检测范围为 0~8 μmol/L,检出限为 0.3 μmol/L。此外,BR 探针已成功应用于试纸条上的 Hg²⁺检测和活体 Hela 细胞中的 Hg²⁺成像。

Zhu等^[50]构建了一种新的以喹啉-苯并噻唑基为 供体,罗丹明为受体的比值荧光探针 1,用于 Hg²⁺的荧 光和比色检测。由于 Hg²⁺促进了罗丹明肼的打开,从 而导致罗丹明的荧光猝灭。其荧光线性检测范围为 0~26 μmol/L,检出限为 0.2 μmol/L。Zhang等^[57]利用 FRET 机制,设计并合成了一种基于罗丹明和蒽基的比 色、比例荧光探针 1。探针 1 在 CH₃CN:H₂O(1:1,体积 比)体系中对 Hg²⁺表现出优异的选择性。其检测原理 可以归因于 Hg²⁺可以使探针 1 形成罗丹明酸形式,从

197____

而将非荧光罗丹明荧光团转化为开环强荧光形式,进 而开启 FRET 过程。此外, Zhang 等[38]还设计了一种基 于黄蔥基和萘酰亚胺基的比色、比例荧光探针 R1 用 于检测 Hg2+。其检测原理与探针1类似:Hg2+可以使探 针 R1 形成氧杂蒽酸形式,从而将非荧光氧杂蒽荧光 团转化为开环强荧光形式,开启 FRET 过程。其线性 检测范围分别为 15~45 µmol/L 和 0~60 µmol/L,检出 限分别为 0.81、1.14 µmol/L。Guo 等¹⁹⁹采用二维 COF (TAPT-DHTA-COF)作为宿主封装了掺氮碳点(NCDs) 和罗丹明 B(RhB)合成了比率型荧光探针—NCDs-RhB@COF。NCDs 和 RhB 在 TAPT-DHTA-COF 的孔隙 中以氢键的方式均匀组装。加入 Hg²⁺后,由于NCDs-RhB@COF 和 Hg²⁺之间的强协同作用,蓝色发射减弱, 而红色发射增强。这种"ON-OFF"荧光探针用于痕量 Hg²⁺的检测,其线性检测范围为 0.048~10 mmol/L,检测 限为15.9 nmol/L。Liu等⁴⁰提出了负载罗丹明 B的沸石 咪唑酸骨架-8(ZIF-8)纳米复合材料-ZIF-8@-Rhodamine-B,用于检测 Cu²⁺,其检测原理是 ZIF-8 的咪唑 中的吡啶氮能够识别 Cu²⁺,并且 Cu²⁺结合吡啶氮的能 力比 Zn2+强,进而代替 Zn2+与吡啶氮结合,减少配体中 心的电荷转移,从而降低了配体内的发光效率。该纳米 复合荧光探针在 68.4 nmol/L~125 µmol/L 范围内显示 出良好的线性关系,检出限为 22.8 nmol/L。

Cheng 等^[41]利用 Hg²⁺促进二硫缩醛和香豆素发色 团的特殊脱保护反应,设计合成了针对 Hg²⁺的新型比 率型荧光探针 C4。其检出限为 90 nmol/L。Qin 等^[42]设 计和研制了一种新型的基于分子内电荷转移(intramolecular charge transfer, ICT)的 Hg²⁺比率荧光探 针。该探针通过硫代香豆素与香豆素的特定汞促进脱 硫反应进行操作,在几乎纯净的水溶液中表现出高选 择性和灵敏度。其线性检测范围为 0~1.5 μmol/L,检出 限为 1.85 μg/L。此外,该探针还成功地用于活细胞中 Hg²⁺的荧光成像。

Wang 等^[43]设计并合成了一种基于香豆素-罗丹明 B 杂化物的比色比率荧光探针,用于识别 Cu²⁺和精氨 酸(Arg)。添加 Cu²⁺后,香豆素基团(供体)与罗丹明 B (受体)发生了 FRET,进而可以根据 490 nm 与 615 nm 处荧光强度变化定量检测 Cu²⁺。其线性检测范围为 0~ 60 μmol/L,检出限为 0.47 μmol/L。

以有机荧光染料为主体的比率型荧光传感器的 优点胜在荧光染料的易于获得,以及其结构特点,另 外,荧光染料还可以通过各种方式与其他材料结合形 成一种新的荧光传感器。

2 快速检测的实际应用

快速检测技术已经成为目前最有前景的研究方 向之一,其中,荧光探针由于检测时间短,检测结果灵 敏且便于观察等优点,被广泛应用于环境、食品、医学健康等方面。例如 Wang 等^[44]设计合成的 B,N-CDs 荧 光探针可以在 8 min 内达到检测 Cr⁶⁺的效果。何谐^[45]合 成的 Tb(Ⅲ)修饰氮掺杂碳点的比率荧光探针可以在 7 min 内检测水产品中的 Hg²⁺。樊祢祢^[46]合成的基于 碳量子点和金纳米团簇的多色比率荧光探针能够在 3 min内完成对 Cu²⁺的检测。

此外,智能手机 RGB 以及试纸条等辅助工具的产 生,使得快速检测变得更为简单、便捷。例如 Chen 等^[47] 开发了一种基于 BODIPY 的新型荧光探针,将滤纸浸 泡在该探针溶液中,经干燥之后得到的试纸条可以通 过简单的颜色变化实现对 Hg²⁺的检测。Wang 等^[48]开发 了一种与荧光探针相结合的试纸条,成功应用于水样 中 Cu²⁺的检测。Lu 等^[49]提出了一种基于比率荧光分析 的深度学习辅助的智能手机集成荧光传感平台,利用 加样前后荧光不同的颜色变化,可以快速地定量检测 水样中的 Hg²⁺。

3 结论和展望

比率荧光传感器因为其高效性,检测的灵敏性以 及较低的检测限在医学、环境、食品安全方面广受关 注。本文主要介绍了3种类型的比率型荧光传感器, 分别以纳米材料、DNA、有机荧光染料为主体:1)以纳 米材料为主体的比率型荧光探针因为其多样性和可 修饰性一直是研究的热点,此外纳米材料还具有生物 相容性好、体积小、量子产率高和多色发射等特点。目 前对于纳米材料的研究已经十分透彻,急需新的纳米 材料的开发;2)以 DNA 为主体的比率型荧光探针由于 其具有特定金属切割位点的 DNAzyme 以及与目标分 析物的碱基序列相配对的适配体链,可以达到高效特 定识别的能力。但目前对于该类型的比率荧光探针的 研究缺乏新意,没有令人眼前一亮的创新性研究;3)以 有机荧光染料为主体的比率型荧光探针,其有机荧光 染料通常表现出溶解性差、严重的光漂白和生物利用 度差。此外,由于需要不同波长的光来激发染料,因此 染料的窄激发不适合传感。

现如今,重金属污染问题非常普遍,通常微量存 在于基质中,因此,良好的灵敏度对于它们的检测是 必不可少的。鉴于目前的研究现状和挑战,可以从以 下几个方面进行进一步的研究和开发:1)扩展新的比 率测量模式,并合并现有的比率测量模型,以提高灵 敏度、多目标量化和其他优异的检测性能;2)考虑到 重金属污染在各种环境介质中普遍存在,扩大检测目 标和样品的范围;3)提高实时跟踪检测能力,以全面预 防和控制重金属污染;4)降低成本,达到重金属可视化 快速检测的目的。

参考文献:

__198

[1] 国家卫生健康委员会,国家市场监督管理总局.食品安全国家 标准食品中污染物限量:GB 2762—2022[S].北京:中国标准出 版社,2022.

National Health Commission, general administration for national market supervision. National food safety standard Limits of contaminants in food: GB 2762—2022[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.

- [2] LIU Y, LIU Z C, WANG Y, et al. A surface ion-imprinted mesoporous sorbent for separation and determination of Pb(II) ion by flame atomic absorption spectrometry[J]. Microchimica Acta, 2011, 172(3): 309–317.
- [3] ZHOU Q X, ZHAO N, XIE G H. Determination of lead in environmental waters with dispersive liquid-liquid microextraction prior to atomic fluorescence spectrometry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(1/2): 48–53.
- [4] SCHÜTZ A, BERGDAHL I A, EKHOLM A, et al. Measurement by ICP-MS of lead in plasma and whole blood of lead workers and controls[J]. Occupational and Environmental Medicine, 1996, 53(11): 736-740.
- [5] CHEW L T, BRADLEY D A, MOHD A Y, et al. Zinc, lead and copper in human teeth measured by induced coupled argon plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES)[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2000, 53(4/5): 633–638.
- [6] YANG G Y, ZHANG C M, HU Q F, et al. Simultaneous determination of four heavy metal ions in tobacco and tobacco additive by online enrichment followed by RP-HPLC and microwave digestion[J]. Journal of Chromatographic Science, 2003, 41(4): 195–199.
- [7] DING J N, LIU Y, ZHANG D W, et al. An electrochemical aptasensor based on gold@polypyrrole composites for detection of lead ions[J]. Microchimica Acta, 2018, 185(12): 545.
- [8] SINGH H, BAMRAH A, BHARDWAJ S K, et al. Nanomaterial based fluorescent sensors for the detection of lead ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407: 124379.
- [9] KUANG H A, XING C R, HAO C L, et al. Rapid and highly sensitive detection of lead ions in drinking water based on a strip immunosensor[J]. Sensors, 2013, 13(4): 4214–4224.
- [10] 纪晓岚. 食品安全检测中化学检测技术的应用[J]. 现代食品,
 2020(2): 143-145.
 JI Xiaolan. The application of chemical detection technology in food

safety testing[J]. Modern Food, 2020(2): 143–145.

- [11] 战瑞雪, 冯帅, 张天锡, 等. 4 种人参属中药材传统荧光法和荧光 光谱法鉴别研究[J]. 山东中医药大学学报, 2022, 46(3): 393-401. ZHAN Ruixue, FENG Shuai, ZHANG Tianxi, et al. Study on traditional fluorescence and fluorescence spectroscopy identification of four kinds of Chinese materia medica of ginseng genus[J]. Journal of Shandong University of Traditional Chinese Medicine. 2022, 46(3): 393-401.
- [12] 孙国皓. 荧光分析法在食品检测中的应用[J]. 现代食品, 2020(20): 182-184, 188.
 SUN Guohao. Application of fluorometric analysis in food detec-
- tion[J]. Modern Food, 2020(20): 182–184, 188.
 [13] LI W T, ZHANG X N, HU X T, et al. A smartphone–integrated ratiometric fluorescence sensor for visual detection of cadmium ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 408: 124872.
- [14] YANG L, SONG Y H, WANG L. Multi-emission metal-organic framework composites for multicomponent ratiometric fluorescence sensing: Recent developments and future challenges[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2020, 8(16): 3292–3315.

- [15] ZHAN Y J, ZENG Y B, LI L, et al. Ratiometric fluorescent hydrogel test kit for on-spot visual detection of nitrite[J]. ACS Sensors, 2019, 4(5): 1252–1260.
- [16] RASHEED T, LI C L, BILAL M, et al. Potentially toxic elements and environmentally –related pollutants recognition using colorimetric and ratiometric fluorescent probes[J]. Science of the Total Environment, 2018, 640–641: 174–193.
- [17] GUI R J, JIN H, BU X N, et al. Recent advances in dual-emission ratiometric fluorescence probes for chemo/biosensing and bioimaging of biomarkers[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 383: 82-103.
- [18] ROHILLA D, CHAUDHARY S, UMAR A. An overview of advanced nanomaterials for sensor applications[J]. Engineered Science, 2021: 47–70.
- [19] LIAQUAT H, IMRAN M, LATIF S, et al. Multifunctional nanomaterials and nanocomposites for sensing and monitoring of environmentally hazardous heavy metal contaminants[J]. Environmental Research, 2022, 214: 113795.
- [20] HE Y Y, WANG Y B, MAO G N, et al. Ratiometric fluorescent nanoprobes based on carbon dots and multicolor CdTe quantum dots for multiplexed determination of heavy metal ions[J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1191: 339251.
- [21] GAO X, MA Z Y, SUN M J, et al. A highly sensitive ratiometric fluorescent sensor for copper ions and cadmium ions in scallops based on nitrogen doped graphene quantum dots cooperating with gold nanoclusters[J]. Food Chemistry, 2022, 369: 130964.
- [22] ZHU H J, YU T, XU H D, et al. Fluorescent nanohybrid of gold nanoclusters and quantum dots for visual determination of lead ions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(23): 21461–21467.
- [23] WANG X, JIANG Z W, YANG C P, et al. Facile synthesis of binary two-dimensional lanthanide metal-organic framework nanosheets for ratiometric fluorescence detection of mercury ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423: 126978.
- [24] 李娜, 王明, 袁京磊. 适配体在食品安全检测中的应用研究进展[J]. 中国食品卫生杂志, 2022, 34(3): 632–635.
 LI Na, WANG Ming, YUAN Jinglei. Progress on application of aptamers on food safety detection[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2022, 34(3): 632–635.
- [25] TOMBELLI S, MINUNNI M, MASCINI M. Analytical applications of aptamers[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2005, 20(12): 2424– 2434.
- [26] TANG J J, YU T, GUO L, et al. *In vitro* selection of DNA aptamer against abrin toxin and aptamer –based abrin direct detection [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2007, 22(11): 2456–2463.
- [27] JI P P, HAN G M, HUANG Y, et al. Ultrasensitive ratiometric detection of Pb²⁺ using DNA tetrahedron-mediated hyperbranched hybridization chain reaction[J]. Analytica Chimica Acta, 2021, 1147: 170– 177.
- [28] JIN H L, LIU R K, BAI T, et al. A low-noise ratiometric fluorescence biosensor for detection of Pb²⁺ based on DNAzyme and exonuclease III-assisted cascade signal amplification[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2022, 414(5): 1899–1907.
- [29] WU Y P, SHI Y C, DENG S, et al. Metal-induced G-quadruplex polymorphism for ratiometric and label-free detection of lead pollution in tea[J]. Food Chemistry, 2021, 343: 128425.
- [30] GENG F H, JIANG X Y, WANG Y X, et al. DNA-based dual fluorescence signals on and ratiometric mercury sensing in fetal calf serum with simultaneous excitation[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 260: 793–799.

199

- [31] WU Y P, YUE Y X, DENG S, et al. Ratiometric-enhanced G-quadruplex probes for amplified and mix-to-read detection of mercury pollution in aquatic products[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(43): 12124–12131.
- [32] HUANG Y, LI C F, SHI W J, et al. A near-infrared BODIPY-based fluorescent probe for ratiometric and discriminative detection of Hg²⁺ and Cu²⁺ ions in living cells[J]. Talanta, 2019, 198: 390–397.
- [33] SONG Y T, TAO J Y, WANG Y, et al. A novel dual-responsive fluorescent probe for the detection of copper(II) and nickel(II) based on BODIPY derivatives[J]. Inorganica Chimica Acta, 2021, 516: 120099.
- [34] MA L, XU G N, DENG X K, et al. A dual-channel chemosensor based on rhodamine and BODIPY conjugated dyad for ratiometric detection of Hg²⁺ and fluorescence on-off recognition of Cu²⁺ in aqueous solution and living cells[J]. Chemical Papers, 2023, 77(1): 583– 593.
- [35] WEN D, DENG X K, XU G N, et al. A novel FRET fluorescent probe based on BODIPY –rhodamine system for Hg²⁺ imaging in living cells[J]. Journal of Molecular Structure, 2021, 1236: 130323.
- [36] ZHU Z F, DING H C, WANG Y S, et al. A ratiometric and colorimetric fluorescent probe for the detection of mercury ion based on rhodamine and quinoline-benzothiazole conjugated dyad[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2020, 400: 112657.
- [37] ZHANG Q, DING H C, XU X H, et al. Rational design of a FRETbased ratiometric fluorescent probe with large Pseudo-Stokes shift for detecting Hg²⁺ in living cells based on rhodamine and anthracene fluorophores[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022, 276: 121242.
- [38] ZHANG Q, DING H C, XU X H, et al. A FRET-based ratiometric fluorescent probe with large pseudo-stokes for the detection of mercury ion based on xanthene and naphthalimide fluorophores[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2022, 139: 109352.
- [39] GUO L L, SONG Y H, CAI K Y, et al. 'On-off' ratiometric fluorescent detection of Hg²⁺ based on N-doped carbon dots-rhodamine B@TAPT-DHTA-COF[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 227: 117703.
- [40] LIU N, HAO J A, CHEN L L, et al. Ratiometric fluorescent detection of Cu²⁺ based on dual-emission ZIF-8@rhodamine-B nanocomposites[J]. Luminescence, 2019, 34(2): 193-199.
- [41] CHENG X H, QU S H, XIAO L, et al. Thioacetalized coumarin-

based fluorescent probe for mercury(II): Ratiometric response, high selectivity and successful bioimaging application[J]. Journal of Pho-tochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 364: 503–509.

- [42] QIN S Y, CHEN B, HUANG J, et al. A thiocoumarin-based colorimetric and ratiometric fluorescent probe for Hg²⁺ in aqueous solution and its application in live-cell imaging[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(15): 12766–12772.
- [43] WANG S A, DING H C, WANG Y S, et al. A colorimetric and ratiometric fluorescent sensor for sequentially detecting Cu²⁺ and arginine based on a coumarin-rhodamine B derivative and its application for bioimaging[J]. RSC Advances, 2019, 9(12): 6643–6649.
- [44] WANG Y Y, HU X T, LI W T, et al. Preparation of boron nitrogen codoped carbon quantum dots for rapid detection of Cr(VI)[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 243: 118807.
- [45] 何谐. Tb(Ⅲ)修饰氮掺杂碳点的比率荧光传感器检测海产品中 Hg(Ⅱ)[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2021. HE Xie. Terbium(Ⅲ)-referenced N-doped carbon dots for ratiometric fluorescent sensing of mercury(Ⅱ) in seafood[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2021.
- [46] 樊称称. 基于碳量子点和金纳米团簇的多色比率荧光传感器对 重金属离子的检测研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2021. FAN Mimi. Detection of heavy metal ions by multicolor ratio fluorescence sensor based on carbon quantum dots and gold nanoclusters[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2021.
- [47] CHEN H J, LI X W, GAO P F, et al. A BODIPY-based turn-off fluorescent probe for mercury ion detection in solution and on test strips[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1262: 133015.
- [48] WANG P, XUE S R, ZHOU D G, et al. Peptide-based colorimetric and fluorescent dual-functional probe for sequential detection of copper(II) and cyanide ions and its application in real water samples, test strips and living cells[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022, 276: 121222.
- [49] LU Z W, LI J, RUAN K, et al. Deep learning-assisted smartphonebased ratio fluorescence for 'on-off-on'sensing of Hg²⁺ and thiram[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 134979.

加工编辑:刘艳美 收稿日期:2023-02-26