

纤维素基固态荧光传感器的研究进展

杨青峰 安聪聪 张明 李正辉 施镭 周凝宇

Research progress of cellulose-based solid-state fluorescence sensors

YANG Qingfeng, AN Congcong, ZHANG Ming, LI Zhenghui, SHI Lei, ZHOU Ningyu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230724.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纤维素导电基底及其柔性电子器件的研究进展

Research progress of cellulose conductive substrates and its flexible electronic devices

复合材料学报. 2021, 38(8): 2428–2445 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210425.001>

纤维素离子凝胶的制备及性能

Preparation and properties of cellulose ionic gel

复合材料学报. 2021, 38(12): 4247–4254 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210303.002>

基于纤维素纤维的多孔碳材料的制备及应用

Preparation and application of cellulose fiber derived highly porous carbon materials

复合材料学报. 2020, 37(3): 724–730 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190612.002>

乙二醇二缩水甘油醚原位交联纤维素-磷虾蛋白复合纤维的结构与性能

Structure and properties of cellulose–krill protein composite fibers in situ crosslinked with ethylene glycol diglycidyl ether

复合材料学报. 2020, 37(5): 1156–1166 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190923.002>

二氧化钒-1,4-双(苯并唑-2-基)萘复合薄膜及其热致变色和发光性能

Vanadium dioxide-1, 4-bis(benzoxazol-2-yl)naphthalene composite films and their thermochromic and photoluminescent property

复合材料学报. 2021, 38(10): 3412–3423 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210111.002>

细菌纤维素及其复合材料在环境领域应用的研究进展

Research progress on the application of bacterial cellulose and its composites in environmental field

复合材料学报. 2021, 38(8): 2418–2427 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210402.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

纤维素基固态荧光传感器的研究进展



杨青峰, 安聪聪, 张明*, 李正辉, 施镭, 周凝宇

(北华大学 材料科学与工程学院, 吉林 132013)

摘要: 在“双碳”战略背景下,生物基荧光智能材料的研究进展及其多功能应用备受瞩目。纤维素是自然界储量最丰富的天然高分子材料,基于纤维素的固态荧光传感器不但具备绿色、成本低、可降解、亲水性好、生物相容性好、无毒等优点,相较于传统的荧光分子探针,还拥有更便携、高效、寿命长、稳定性高、适用场景广泛等优势。综述了近些年来利用化学改性制备纤维素基固态荧光传感器的研究进展,阐明了纤维素与不同荧光分子结合的机制,即通过共价交联或者引入官能团,将荧光分子引到纤维素表面进行改性。分类介绍了各种纤维素基固态荧光传感器的类型,包括阳离子型、阴离子型、pH型、硝基芳香型、气体型和双(多)重响应型等,以及在环境检测、生物成像、食品安全、荧光印刷及防伪等应用领域的优势。最后,详细探讨了纤维素基荧光智能传感器的相关研究,并对其发展机遇和未来挑战进行展望。

关键词: 荧光; 纤维素; 智能响应; 传感器; 检测

中图分类号: TQ34; TQ340.7; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)01-0121-13

Research progress of cellulose-based solid-state fluorescence sensors

YANG Qingfeng, AN Congcong, ZHANG Ming*, LI Zhengui, SHI Lei, ZHOU Ningyu

(School of Materials Science and Engineering, Beihua University, Jilin 132013, China)

Abstract: Under the background of the "dual carbon" strategy, the research progress of bio-based fluorescent intelligent materials and their multifunctional applications have attracted much attention. Cellulose is the most abundant natural polymer material in nature. Cellulose-based solid-state fluorescence sensors not only have the advantages of green, low cost, biodegradability, good hydrophilicity, good biocompatibility, and non-toxicity, but also have advantages such as portability, efficiency, long lifespan, high stability, and wide applicability compared to traditional fluorescent molecular probes. The research progress of cellulose-based solid-state fluorescent sensors prepared by chemical modification in recent years was reviewed. The mechanism of the combination of cellulose with different fluorescent molecules was clarified. Fluorescent molecules were introduced to the surface of cellulose by covalent crosslinking or introduction of functional groups. Various types of cellulose-based solid-state fluorescence sensors, including cationic, anionic, pH-type, nitroaromatic, gas-type and double (multi) re-responsive types, were introduced. The advantages of cellulose-based solid-state fluorescence sensors in environmental detection, bioimaging, food safety, fluorescence printing and anti-counterfeiting applications were also introduced. Finally, the relevant research on cellulose-based fluorescent smart sensors is discussed in detail, and their development opportunities and future challenges are prospected.

Keywords: fluorescence; cellulose; intelligent response; sensors; testing

收稿日期: 2023-05-08; 修回日期: 2023-06-14; 录用日期: 2023-07-01; 网络首发时间: 2023-07-25 09:12:54

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230724.003>

基金项目: 吉林省自然科学基金(YDZJ202201ZYT5441); 吉林省发改委产业创新专项资金项目(2023C038-2); 吉林市科技创新发展计划杰出青年人才培养专项(20200104083); 生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室(青岛大学)开放基金项目(KFKT202213)

Natural Science Foundation of Jilin Province (YDZJ202201ZYT5441); Jilin Provincial Development and Reform Commission Industrial Innovation Special Fund Project (2023C038-2); Science and Technology Innovation Development Plan of Jilin City (20200104083); State Key Laboratory of Bio-Fibers and Eco-Textile (Qingdao University) (KFKT202213)

通信作者: 张明, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为生物质多元纳米复合材料仿生智能化研究 E-mail: mattzhming@163.com

引用格式: 杨青峰, 安聪聪, 张明, 等. 纤维素基固态荧光传感器的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 121-133.

YANG Qingfeng, AN Congcong, ZHANG Ming, et al. Research progress of cellulose-based solid-state fluorescence sensors[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 121-133(in Chinese).

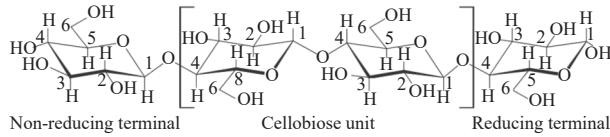
随着工业迅猛发展,针对特定物质检测问题,亟需简单、低耗、省时、高效、绿色、成本低、选择性高、灵敏度高的荧光检测产品。迄今,人们已经采用多种原料制备荧光检测产品,例如:石墨、活性炭等炭材料,葡萄糖、柠檬酸等有机小分子,聚4-乙烯吡啶、环氧树脂等聚合物分子材料等。纤维素作为植物细胞壁组成之首,是自然界储量最丰富的天然高分子材料,年产量高达 1.5×10^{12} t/年,被认为是即将到来的能源和制造业的天然储藏库。在“双碳”战略背景下,以纤维素作为原材料研制用于环境中污染物检测的固态荧光传感器,具有十分重要的研究意义与应用价值。研究表明,基于纤维素的固态荧光传感器不但具备绿色、成本低、可降解、亲水性好、生物相容性好、无毒等优点,相较于传统的荧光分子探针,还拥有更便携、高效、寿命长、稳定性高、适用场景广泛等优势。更重要的是,该纤维素基荧光产品除了可用于 Hg^{2+} 等阳离子、 Cl^- 等阴离子、硝基芳香化合物、有机溶剂、脂肪族和芳香胺的检测,还在pH传感、气体检测、生物成像、食品安全、荧光印刷及防伪等应用领域备受瞩目^[1-4]。

1 纤维素概述

绿色化学和工业生态学是促进生物质材料创新发展的主要推动力。为了开发具有高度选择性、环境友好且成本低廉的荧光传感器,人们尝试使用生物质材料制备传统传感器^[5-7]。自然界储量最丰富的天然高分子材料——纤维素及其衍生物(包括微晶纤维素(MCC)、羧甲基纤维素(CMC)、细菌纳米纤维素(BNC)、纤维素纳米晶体(CNC)、纤维素纳米纤维(CNF)等^[8-12])含有许多可修饰的官能团,通过不同试剂的表面功能化已然成为荧光传感器的优良基质^[13-15]。尤其具有生物降解性、生物相容性、低毒性、高结晶度、低密度、富含羟基等诸多优异特性的纳米纤维素(CNF、CNC与BNC),因其纳米尺寸与强纠缠形成纳米多孔网络的能力,进一步促进了不同荧光团功能化纤维素基传感材料的应用研究^[16-17]。

在自然界中,纤维素是一种由多种生物合成的物质组成的,包括高等和低等植物、海洋动物、细菌、真菌和一些变形虫。它是由许多D-吡喃葡萄糖单元(Anhydroglucosidic unit, AGU)通过 β -1,4-D-糖苷键(位于C1和C4处羟基脱水缩合而成)相连,形成纤维素的基本重复单元——纤维素二糖

基,纤维素二糖基以正反交替的椅式构象长程有序地排列并形成纤维素分子链^[18]。第一个环的C1原子通过共价氧键与相邻葡萄糖的C4原子相连。每个AGU上均有3个活泼醇羟基,分别是位于C2、C3上的仲醇羟基和位于C6位的伯醇羟基,其中C6位的伯醇羟基活性最强,因此具有类似于多元醇的化学性质和反应性能^[19]。每个纤维素链相对于其分子轴的末端具有方向不对称性,一端C1位的半缩醛基团表现出还原性,而另一端C4位的侧羟基则表现为非还原性。分子两端的化学差异(还原性(C1-OH基团)和非还原性(C4-OH基团))提供了纤维素链的极性特征,这也赋予了晶体结构和链排列(即极性或反极性)的性质^[19]。由于这些原因,纤维素表现出两亲性和内在的结构各向异性(图1)。此外,糖环中存在的大量轴向C—H使聚合物具有疏水性^[18]。纤维素分子结构中大量的—OH使其分子内和分子间容易形成氢键,并通过氢键和范德华力组装形成结晶性大分子聚集体。纤维素分子链可以形成两个不同的区域,即结晶区和无定形区(非结晶区)。在结晶区主要由高度有序的天然纤维素组成,分子间氢键较多,分子链排列整齐、有序,结构致密,结晶度高;在无定形区,分子间相互作用较结晶区弱,分子链排列杂乱,结构疏松,结晶度低^[20]。纤维素有4种晶体结构,即纤维素I型、纤维素II型、纤维素III型和纤维素IV型。不同晶型纤维素的堆砌方式、链构象和物理化学性质也不相同。纤维素I型是天然存在的纤维素晶型,其包含单链三斜晶体结构(I_a)和双链单斜晶体结构(I_b)两种晶型,二者以不同的比例存在于来源不同的纤维素中,通过热处理可以将I_a转变为更稳定的I_b。纤维素II型、III型、IV型属于人工处理的纤维素晶体结构,通过化学和热处理,这些晶型之间可以互相转化。纤维素I型通过再生或丝光处理可以转化为更稳定的纤维素II型,其过程是不可逆的。纤维素I或II型通过液胶处理、溶剂蒸发可得到纤维素III型,再经过热处理可得到纤维素IV型,纤维素IV型也能够可逆的转变为纤维素I、II型^[21-24]。纤维素的特殊结构使其能够进行接枝共聚各种不同的功能基团从而获得独特的功能性能,提高了其功能化的灵活性及其材料应用的广泛性。

图 1 纤维素的结构示意图^[23]Fig. 1 Schematic diagram of cellulose structure^[23]

2 纤维素基固态荧光传感器的研究与应用

纤维素可以与不同荧光分子结合形成固态荧光传感器。一种常见的方法是将荧光分子直接吸附于纤维素表面, 这是由于其表面具有丰富的羟基^[25], 可以作为吸附荧光分子(如荧光素^[26]、罗丹明 6G^[27]、吡啶^[28]等)的活性位点。这些荧光染料

吸附到纤维素表面后, 通过激发染料分子中的电子跃迁, 会产生可见光谱的发射信号。除了直接吸附, 还可以通过化学修饰纤维素引入荧光分子: (1)通过共价键合或交联反应将荧光分子引到纤维素表面, 该方法可以使荧光分子更加牢固地固定在纤维素表面, 从而提高荧光传感器的稳定性和灵敏度; (2)通过在纤维素表面引入官能团(如酰胺基、氨基等), 使其与荧光分子发生特定相互作用, 从而形成荧光传感器^[13, 16, 29-31]。综上, 纤维素可以通过多种方法和不同的荧光分子结合形成固态荧光传感器, 并凭借其性能优势适用于多种场景, 详见表 1^[32-61]。

表 1 纤维素基固态荧光传感器的类型、性能优势及其应用领域

Table 1 Types, performance advantages and applications of cellulose based solid-state fluorescence sensors

类型	检测物质	性能优势	应用领域	参考文献
阳离子型	Fe ²⁺	高选择性、灵敏、易操作、形态多样等	图案印刷、化学传感、防伪等	[32]
	Hg ²⁺	灵敏、选择性高、便携、易规模化等	重金属吸附、检测等	[33-34]
	Pb ²⁺	简单、灵敏、成本低、抗干扰等	重金属吸附、生物成像等	[35-37]
	Cu ²⁺	灵敏、高选择性等	重金属吸附、检测等	[1, 38]
阴离子型	Cl ⁻	形态多样、抗紫外、高选择性等	化学传感、紫外屏蔽和防伪等	[39]
	HSO ₄ ⁻	灵敏、高选择性、抗干扰、强荧光等	环境检测等	[40]
	CN ⁻	高选择性、高亲/保水性等	环境检测等	[41-44]
	ClO ⁻ /SCN ⁻	响应可逆、循环使用性好等	环境检测、指纹信息提取等	[45]
其他	硝基芳烃	高选择性、适用场景灵活等	水体与固体检测、生物监测传感等	[2, 46-49]
	pH	灵敏、力学性能好、绿色、溶剂稳定等	酸碱指示、检测等	[50-51]
	气体	高选择性、适用场景灵活等	生物医学、食品安全等	[17, 52]
	双(多)重	灵敏、检测物质多样、适用场景灵活等	多模式监测、环境检测等	[53-57]
	其他	生物相容性、低细胞毒性等	生物成像、安全印刷、防伪等	[59-61]

2.1 阳离子固态荧光传感器

随着冶金、涂料、电子产品、石化等行业的快速发展, 金属离子对水、土壤资源污染导致的恶性事件日益增多, 而这些污染物终将富集于人体, 对人类健康构成巨大威胁。迄今, 检测金属离子的主要技术包括原子吸收光谱、伏安法、电化学分析、电感耦合等离子体光谱、UV-Vis 光谱、荧光光谱等。其中, 荧光光谱因其灵敏度高且具有出色空间和时间分辨率而更受关注, 但相关设备价格高昂、便携性较差。近年来, 操作简单、灵敏度高、成本低的荧光传感器发展迅速, 在金属离子的识别和检测中展现出巨大潜能。目前, 已报道的金属离子荧光传感器类型包括纳米颗粒、碳量子点、树枝状聚合物、金属-有机框架(MOFs)、生物分子等。由于其他金属离子共存情况普遍, 荧光传感器应具备高选择性与抗干扰能力。

2.1.1 Fe²⁺荧光传感器

铁是人体构造中重要组成, 其功能与合成蛋白质和氧化酶相关。Fe²⁺在水中的溶解度大, 除利于铁细菌生长繁殖, 人体摄入过多还会引发器官病变或慢性中毒。Nawaz 等^[32]将 1, 10-邻菲罗啉-5-胺(Phen)和 4, 4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)等荧光材料通过交联剂接枝到醋酸纤维素骨架(CA)上, 制备了一种选择性优异且对 Fe²⁺快速识别的荧光传感器(Phen-MDI-CA)(图 2(a))。研究表明, Phen-MDI-CA 在溶液和固体状态下都表现出优异的荧光特性, 可以通过多种模式(荧光光谱、肉眼观察颜色、试纸检测)灵敏检测 Fe²⁺。另外, 由于纤维素骨架显著提高了荧光团对 Fe²⁺的敏感性, Phen-MDI-CA 在可见光模式下, 对 Fe²⁺的检出限为 0.05 mg/L, 在荧光模式下为 0.0026 mg/L, 首次在水性介质中观察到 Fe²⁺的低

检测极限，实现可见检测。另外，该 Phen-MDI-CA 易溶于二甲亚砜和二甲基甲酰胺中，因此能够被制成亮蓝色荧光的发光墨水、涂层及各种形状的弹性薄膜。结果显示，该薄膜拉伸强度可达 60 MPa，其良好力学性能在工业发展中有着重要应用潜力。

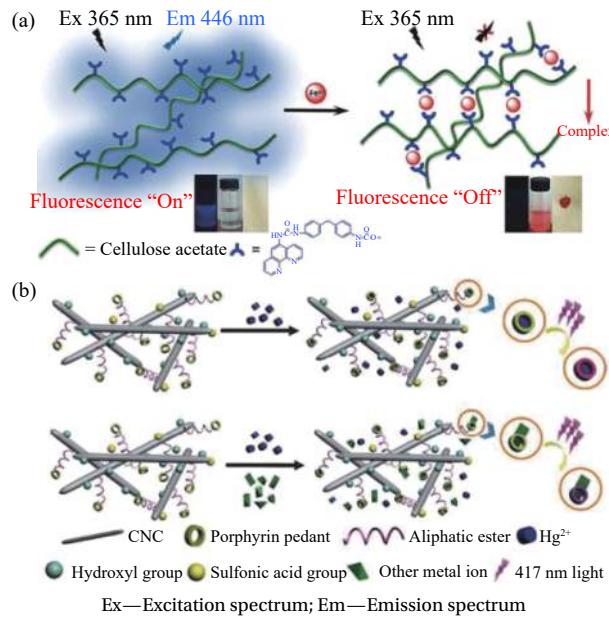


图 2 (a) 1, 10-邻菲罗啉-5-胺 (Phen)-4, 4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI)-醋酸纤维素 (CA) 对 Fe^{2+} 检测机制^[32]；(b) 纤维素纳米晶体 (CNC)-琥珀酸酐 (SA)-卟啉酯 (COOC₆TPP) 对 Hg^{2+} 检测机制^[33]

Fig. 2 (a) 1, 10-phenanthroline-5-amine (Phen)-4,4'-methylene diphenyl diisocyanate (MDI)-cellulose acetate (CA) detection mechanism for Fe^{2+} ^[32]; (b) Cellulose nanocrystal (CNC)-succinic anhydride (SA)-porphyrin ester (COOC₆TPP) detection mechanism for Hg^{2+} ^[33]

2.1.2 Hg^{2+} 荧光传感器

Hg^{2+} 是最常见和危险的重金属离子之一，由于其对酶和蛋白质的亲硫性质，即使浓度非常低，毒性也非常大。目前，已经报道的 Hg^{2+} 传感器包括电化学传感器、表面增强拉曼散射传感器、荧光和比色传感器。其中， Hg^{2+} 荧光传感器因其高灵敏度和操作简单脱颖而出。Chen 等^[33]通过酯化反应将琥珀酸酐羧基化纤维素纳米晶体 (CNC-SA-COOH) 和卟啉 (TPPC₆OH) 反应得到 CNC-SA-COOC₆TPP，继而开发了一种高灵敏度和高选择性可用于检测水中 Hg^{2+} 的荧光传感器。在特征激发波长下，采用荧光发射光谱进行分析，当 Hg^{2+} 加入其悬浮液中会形成 Hg^{2+} 配合物，于 628.5 nm 波长光的照射下显示出明显的蓝移。即使有额外金属阳离子存在，依然显示出对 Hg^{2+} 出色的识别能力

(图 2(b))。另外，该纳米纤维素基 Hg^{2+} 荧光传感器极具便利性和便携性，可以满足绿色、规模化生产需求。Li 等^[34]将香豆素基荧光分子 (CAM) 与纳米纤维素通过氢键作用合成抗聚集诱导猝灭材料 (Anti-ACQ)，随后再与羧基化纤维素 (CMC)、聚乙烯醇 (PVA)、纳米碳酸钙相互交联，合成了用于检测 Hg^{2+} 的复合膜材料 (CFC) (图 3(c))。一般地，CAM 粉末表现出聚集诱导猝灭 (ACQ) 现象 (图 3(a)、图 3(b))，但与纳米纤维素复合后呈现明显的蓝绿色荧光 (图 3(d)、图 3(e))。另外，其他重金属离子的存在对传感器荧光恢复无明显影响，表明其 Hg^{2+} 高选择性。综上，CFC 膜可生物降解、无细胞毒性且具有良好的细胞相容性，极适用于环境中重金属离子的吸附与检测。

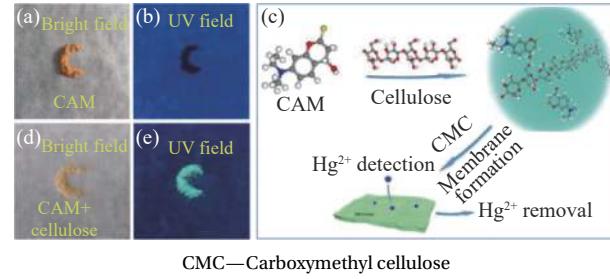


图 3 自然光下 (a) 和紫外光下 (b) 的香豆素基荧光分子 (CAM) 照片；(c) 香豆素基荧光纤维素 (CFC) 复合膜材料制备及 Hg^{2+} 检测示意图；自然光下 (d) 和紫外光下 (e) 抗聚集诱导猝灭 (anti-ACQ) 材料照片^[34]

Fig. 3 Photographs of coumarin-based probe molecule (CAM) under daylight (a) and ultraviolet light (b); (c) Schematic diagram of coumarin-based fluorescent cellulose (CFC) composite membrane material preparation and Hg^{2+} detection and removal; Photographs of anti-aggregation-caused quenching (anti-ACQ) materials under daylight (d) and ultraviolet light (e)^[34]

2.1.3 Pb^{2+} 荧光传感器

Pb^{2+} 是对公众健康危害最大的十大化学污染物之一。由于大量的放电和高毒性/迁移，大量的 Pb^{2+} 将引起恶心惊厥、新陈代谢和智力受损，甚至癌症。在不同国家的饮用水系统中，严格允许的 Pb^{2+} 限值为 15~50 mg/L。用于 Pb^{2+} 检测的常规方法包括原子吸附/发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法、反相高效液相色谱法与紫外-可见或荧光检测联用。尽管它们在检测 Pb^{2+} 方面效率很高，但存在工艺繁琐、基于实验室检测 (场外)、耗时且设备复杂、需专业人员操作等局限性。Zhang 等^[35]利用乙二胺 (EDA) 修饰纳米纤维素 (NCC) 合成了荧光纳米颗粒用于水中 Pb^{2+} 的选择性识别。具体使用亚硫酰氯对 NCC 进行氯化、乙二胺活化处理，旨在将硫、氮原子掺杂的含氧基

团引入其中, NCC-EDA 的表面位点会产生发色团, 其水相分散体具有很强的荧光特性, 但在 Pb^{2+} 存在下会表现出荧光猝灭, 其检出限为 24 nmol/L 。该荧光传感器以生物可降解的纤维素为原料, 荧光量子产率高, 可广泛用于水中重金属离子的检测, 已受到人们的重点关注。纤维素纳米晶体(CNCs)强度高、比表面积大、可再生且表面存在大量活性基团, 是进行多功能修饰的优良载体。Song 等^[36]通过将 1,8-萘酰亚胺接枝到 CNCs 基底上, 制备了一种用于敏感识别水中 Pb^{2+} 的荧光传感器(FCNCs)。该传感器对水中 Pb^{2+} 具有良好的荧光响应性, 即使此时水中存有其他 11 种金属离子, 表明其具有优异的抗干扰能力。即使 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 共存情况下, FCNCs 荧光行为也未受影响。此外, 该传感器还可以应用于生物成像等领域。Raj 等^[37]以姜黄素负载的醋酸纤维素为原料, 通过静电纺丝法合成了荧光传感器, 在 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 等多种重金属离子共存情况下, 观察到该传感器对 Pb^{2+} 具有较高的选择性, 检测限为 $20\text{ }\mu\text{mol/L}$, 当检测 Pb^{2+} 浓度在 10 nmol/L ~ 1 mmol/L , 该传感器由黄色转为橙色, 具有明显视觉颜色变化。利用该法开发的荧光传感纸条具备便携、操作简单、高选择性和生物相容性等优点, 为 Pb^{2+} 定量检测提供了一种快速、有效的新途径。

2.1.4 Cu^{2+} 荧光传感器

过量 Cu^{2+} 会导致阿尔茨海默病、血液疾病等, 严重威胁着人体生命安全。 Cu^{2+} 荧光传感器因其高灵敏度和操作简单而被广泛研究。Li 等^[1]将萘酰亚胺基荧光分子引入纤维素膜, 通过 π - π 堆积相互作用, 进一步将其包裹在氧化石墨烯(GO)表面合成了一种用于敏感识别 Cu^{2+} 的绿色纤维素膜(NGC)。NGC 膜在 410 nm 处无荧光发射峰; 在 Cu^{2+} 存在下, NGC 膜在 510 nm 处的荧光明显增强。这是由于哌嗪基与 Cu^{2+} 配位, 阻断了光致电子转移效应, 1,8-萘酰亚胺恢复了强荧光发射, 其 Cu^{2+} 检出限为 $0.1\text{ }\mu\text{mol/L}$ 。Zhang 等^[38]采用乙二胺四乙酸二酐(EDTAD)对 CNC 进行表面羧化度调控, 继而将荧光 7-氨基-4-甲基香豆素(AMC)接枝到其表面, 合成了一系列具有不同共轭密度用于检测水中 Cu^{2+} 的荧光纳米纤维素基复合材料(FCNC)。AMCs 在 FCNC 表面的空间效应可以有效抑制自猝灭现象, 使其荧光强度更加稳定, 不会受 FCNC 的浓度变化影响, 且在固态下依然具有相对较高的量子效率。此外, 随着 Cu^{2+} 浓度增

大, 该 FCNCs 的荧光会受到极大影响, 即在 365 nm 处由蓝色变为紫色, 检出限为 0.5 mg/L 。

2.2 阴离子固态荧光传感器

阴离子在生物过程中发挥着重要作用, 某些阴离子的过量富集会对环境造成极大危害。近年来, 阴离子的识别和传感受到了极大关注, 已开发的许多荧光传感器仍需要在有机溶剂(或有机溶剂和水的混合液)中进行检测, 极大限制了其在水溶液中的应用。因此, 开发简易、快捷、低成本、灵敏、高效的阴离子传感器的开发势在必行。

2.2.1 Cl^- 荧光传感器

Cl^- 是水和废水中最常见的一种阴离子, 过高浓度的 Cl^- 含量会造成饮水苦咸味、土壤盐碱化、管道腐蚀、植物生长困难, 并危害人体健康。Chen 等^[39]将纤维素浸泡在柠檬酸和半胱氨酸的水溶液中并高于 80°C 干燥, 随后多次重复上述操作, 由于柠檬酸与半胱氨酸经过多次脱水反应会形成具有良好荧光性的噻唑啉吡啶羧酸(TPC)分子, 继而牢固锚定在纤维素分子链上, 制备了具有优异 UV 吸收能力且可用于 Cl^- 选择性检测的荧光传感器(图 4(a))。该材料具有优良的蓝色荧光, 可以被制成粉末、纤维、纸张、薄膜等不同形式, 还可用于图案印刷, 在化学传感、紫外线屏蔽和防伪领域显示了巨大潜力。

2.2.2 HSO_4^- 荧光传感器

HSO_4^- 的两亲性使其荧光传感器的设计更加复杂, 相关研究较少。目前, 针对 HSO_4^- 的荧光传感器仅允许溶液相检测, 由于 HSO_4^- 的强水合能力, 相关荧光传感器无法在无有机助溶剂的水中工作, 离实际应用较远。Rull-Barrull 等^[40]将纤维素纸在体积分数为 10 vol\% 的 $NaOH$ 溶液中浸泡 24 h , 以打破纤维素纸内部的强氢键作用, 增加其纤维的表面积和羟基活性, 利用 4-甲酰基苯甲酰氯进一步对其苯甲醛官能化, 继而将罗丹明乙二胺接枝到预处理纤维素纸上, 制备了一种新型纤维素基荧光传感器。该传感器对水介质中的 HSO_4^- 具有良好的灵敏度和比色识别性能, 荧光强度高, 颜色可以从无色变为粉红色(图 4(b)、图 4(c))。该传感器在几种金属阳离子的存在下, 依然表现出高选择性, 检出限为 $0.1\text{~}0.5\text{ mmol/L}$ (可见光模式)。此外, 该传感器还可用于四丁基铵盐的比色检测。

2.2.3 CN^- 荧光传感器

氰化物若存在于饮用水中会对人体健康构成

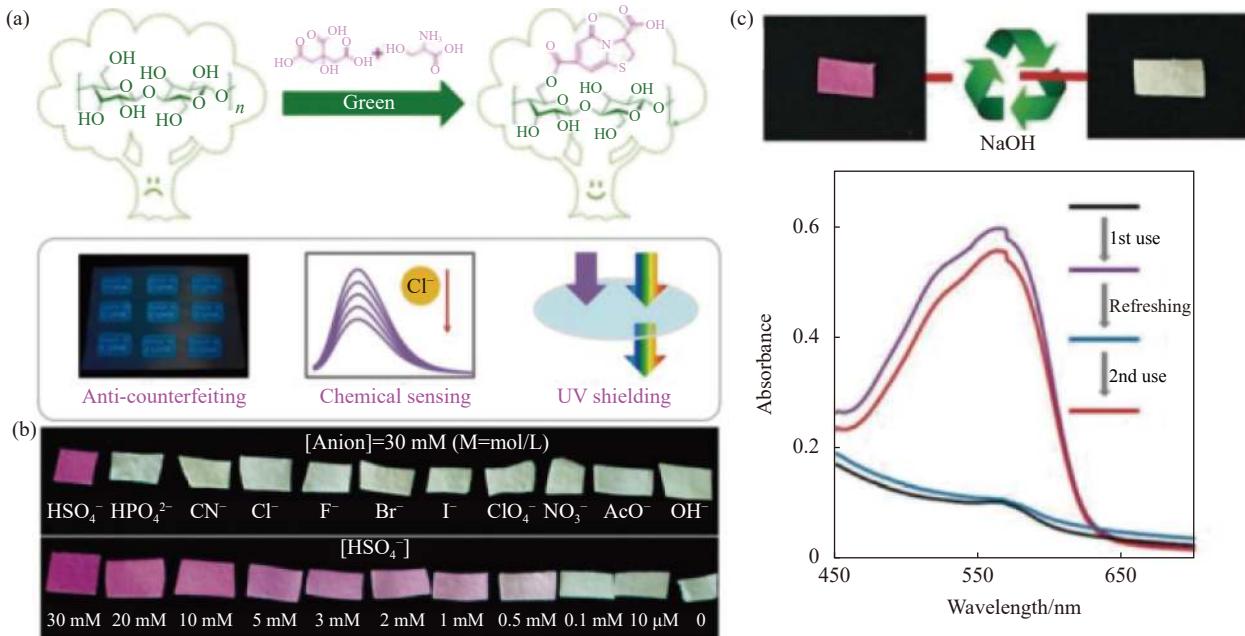


图 4 (a) 柠檬酸/半胱氨酸改性纤维素基复合材料的防伪、 Cl^- 检测和紫外屏蔽性能^[39]；(b) 四丁基铵盐和 HSO_4^- 浓度对纸条颜色的影响^[40]；(c) 纸带浸入 HSO_4^- 与 NaOH 溶液及两次重复使用后的紫外-可见吸收光谱^[40]

Fig. 4 (a) Anti-counterfeiting, Cl^- detection, and UV shielding properties of citric acid/cysteine modified cellulose based composites^[39]; (b) Effect of tetrabutylammonium salt and HSO_4^- concentration on the color of paper strips^[40]; (c) Paper tape was immersed in HSO_4^- solution and NaOH solution, and refreshed in the UV visible absorption spectra after two repeated uses^[40]

严重威胁(最大浓度为 1.9 mmol/L)。据此,亟需可靠、有效的方法检测水中氰化物的存在。目前,已报道的 CN^- 检测技术易受其他阴离子(氟化物)干扰,迫切需要开发高选择性和有效的荧光传感器检测水中 CN^- 。Isaad 等^[41]将 4-氨基苯甲酸通过 NaNO_2 和水杨醛处理,随后与葡萄糖和甘油酯化、偶联得到荧光染料,随后以二甲基亚砜为溶剂,将其通过酯化反应接枝到纤维素上制得用于水中 CN^- 检测的纤维素基荧光传感器。研究表明,该传感器只对 CN^- 表现出响应性,其颜色从黄色转为橙色,即具有极好的 CN^- 选择性,检出限为 0.01 mmol/L 。Incel 等^[42]利用 1,3-二苯基-1,3-丙二酮(DBM)和三乙胺等制备出荧光粒子(四苯甲酰亚甲基铕),然后将其和 Au 纳米粒子(抑制荧光)负载于纤维素滤纸上,制备出用于检测水中 CN^- 的纤维素基荧光传感器,这是由于 CN^- 会与 Au 纳米粒子作用从而恢复荧光,检出限为 10^{-2} ~ 10^{-12} mol/L 。Nandi 等^[43]将羟乙基纤维素与亚氨基酚复合制备了一种用于 CN^- 检测的纤维素基荧光传感器,其检出限为 $9.36 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。Dreyer 等^[44]则利用 4-(2-(吡啶-4-基)乙烯基)苯酚(PBM)与 4-[4-(二甲基氨基)苯乙烯基]吡啶(DMASP)改性羟乙基纤维素(EHEC),并将其与聚甲基丙烯酸甲酯

(PMMA)共混,随后通过静电纺丝技术制备了用于 CN^- 检测的纤维素基荧光传感器。结果显示,该传感器在紫外光激发下,呈青色荧光;在蓝光激发下,呈绿色荧光,检测限为 $2.15 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。其共混形成的高吸水性 PMMA/EHEC 纳米纤维为获得高保/亲水性新型生物荧光传感器提供了有效策略。

2.2.4 $\text{ClO}_4^-/\text{SCN}^-$ 荧光传感器

指纹识别是最常用的现代安全技术。Hai 等^[45]由 2-(邻氨基苯甲酰胺)苯甲酸(AMBA)和 CMC 反应得到含有铽(III)复合物的 CMC;由 CMC、2,6-二甲基吡啶-4-胺(DPY)、Boc 保护的乙二胺、戊二醛和溶菌酶结合的分子(LBA)反应得到 DPY 修饰的 CMC。通过 DPY 修饰的 CMC 与含有铽(III)复合物的 CMC 复合,制备了一种对 $\text{ClO}_4^-/\text{SCN}^-$ 具有可逆响应性的纤维素基荧光水凝胶。该传感器获得指纹信息后,可以通过 ClO_4^- 进行加密(使指纹信息不可见)及 SCN^- 解密(使指纹信息可见),可应用于指纹信息的检测、加密及解密。具体地,向水凝胶中加入不同浓度的 ClO_4^- 后,其荧光会出现不同程度的降低;再加入 SCN^- ,其荧光又逐渐恢复。研究结果还发现材料在固态时仍然对 $\text{ClO}_4^-/\text{SCN}^-$ 具有可逆响应性,这对后续实现指纹信息的提取具有极为重要意义。

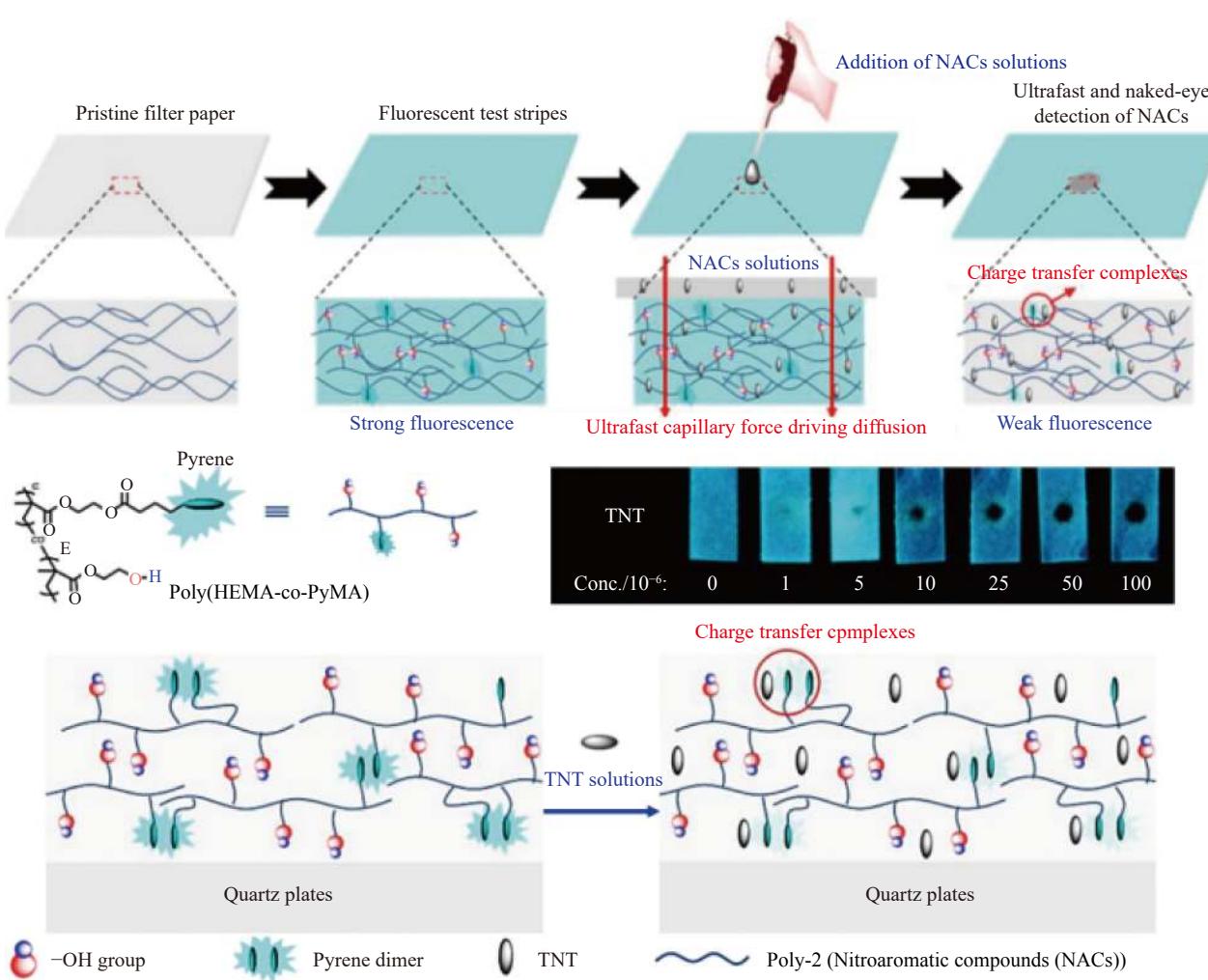
2.3 其他固态荧光传感器

2.3.1 硝基芳烃荧光传感器

硝基芳香族化合物是一种剧毒的环境污染物, 纤维素基荧光传感器在其识别方面的研究备受瞩目。Hu 等^[2]在 NaOH/尿素水溶液中进行纤维素烯丙基化反应, 然后用 2-氨基乙基硫醇 (AET) 对烯丙基纤维素 (AC) 进行化学改性, 最后利用 4-二甲胺-1,8-萘酐 (DMANA) 等荧光基团对中间体 AC-AET 进行化学修饰, 制备了用于检测 2,4-二硝基苯肼和 2,4,6-三硝基苯酚的纤维素基荧光传感器 (AC-AET-DMANMs)。研究表明, 该传感器荧光性能受 DMANM 取代度影响, 其量子产率随着 DMANM 取代度增加而降低。AC-AET-DMANM 的选择性检测归因于光诱导的电子转移和共振能量转移。由于其可控的取代参数和对分析物的优异

选择性, AC-AET-DMANM 有望在各个领域用作环境和生物监测。Lu 等^[46]开发了用于灵敏识别水中 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT) 的荧光滤纸。具体地, 首先通过 1-芘基丁酸和甲基丙烯酸羟乙基酯 (HEMA) 反应制备荧光单体 (PyMA); 然后以偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂, 通过 PyMA 与 HEMA 的自由基共聚制备聚 (HEMA-co-PyMA) 共聚物; 随后去除未反应单体, 完成高纯度聚 (HEMA-co-PyMA) 共聚物的收集。将该亲水性共聚物吸附于纤维素滤纸制备纤维素基荧光传感器, 在极低浓度下, 该传感器可对 TNT 显示出快速、显著的猝灭响应, 可用于自来水、去离子水和河水样品中 TNT 的实时、高效检测 (图 5)。

Niu 等^[47]通过以硼酸为端基的共轭聚合物接枝纳米纤维素伯羟基的方法, 制得一种用于 TNT



NACs—Nitroaromatic compound pollutants; Poly(HEMA-co-PyMA)—Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-pyrene-butrylic acid hema

图 5 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT) 检测荧光滤纸的制备及其作用机制图^[46]

Fig. 5 Preparation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) detection fluorescent filter paper and its mechanism diagram^[46]

和 2,4-二硝基甲苯等含氮芳香族化合物检测的纤维素基荧光传感器。研究表明, TNT 等含氮芳香族化合物的加入会使传感器的荧光发生淬灭。Ikai 等^[48]以纤维素为原料, 以三联噻吩悬垂簇为荧光信号单元, 设计并合成了纤维素基手性荧光传感器。该课题组^[49]基于具有轴向手性和中心手性的光学活性硝基芳烃的对映选择性发光反应, 研究了该传感器的手性识别能力。结果表明, 通过选择合适的多糖骨架, 可以制备具有优异对映选择性的生物基手性荧光传感器。另外, 该课题组还通过氨甲酰化、Sonogashira-Hagihara 交叉偶联, 合成了携带苯并 [1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩 (BDT) 的具有 3 个烷基支链的 π 共轭悬垂簇的纤维素基手性荧光传感器 (Ce-3)。这是由于 BDT 荧光单元具有基于苯与两侧噻吩单元融合的平面分子结构, 用以抑制噻吩环之间 C—C 单键旋转导致的结构不规则性。结果表明, Ce-3 对硝基芳烃在固体和溶液中均表现良好的对映选择性荧光反应。

2.3.2 pH 荧光传感器

通常, pH 荧光探针在识别基团与 H^+ 或 OH^- 亲核加成后会改变自身荧光强度, 从而达到检测的目的。Taweetanavanich 等^[50]使用 N, N'-二环己基碳二亚胺和 N, N'-二甲基吡啶-4-胺作为交联剂, 通过罗丹明乙二胺与琥珀酸酐反应, 将制得产物 (RhA) 固定于活性纤维素纸 (CP) 上, 制备出纤维素基荧光传感器 (CP-RhA)。结果表明, 该 CP-RhA 在 pH 为 1~8 时, 可以通过颜色和荧光变化做出快速响应。另外, 即使多种金属离子共存情况下, 亦未对该传感器造成干扰。综上, 该法利用纤维素纸的显著优点 (如可降解、低成本、机械性优良、无毒、有机溶剂稳定等), 将活化纤维素纸进行罗丹明衍生物修饰制得 pH 传感器, 为光学“开/关”和荧光 pH 指示提供了新策略。Tang 等^[51]以 CNCs 与 5-羧基-2', 7'-二氯荧光素 (CDCF, 一种 pK_a 为 4.2 的荧光指示物) 为原料, L-亮氨酸作为交联剂, 制备出一种 pH 响应型纤维素基荧光传感器 (F-A-CNCs), 该方法具有反应条件温和、操作过程与后续处理简单等优点。结果表明, F-A-CNCs 在 pH 值为 2.28 时会观察到微弱的荧光, 在 pH 值为 13 时会观察到强烈的绿色荧光, 这可能是由于在强碱条件下酰胺键连接的 A-CNCs 和荧光素 CDCF 断裂, 导致 CDCF 完全释放。这种荧光素标记的 CNCs 为构建监测结肠特

异性药物释放的检测系统提供新视角。

2.3.3 气体荧光传感器

目前, 已经积极研究了使用比色或荧光变化的气体选择性传感器 (O_2 、 CO_2 、 NH_3 等), 其中, 在 O_2 传感器中, O_2 主要是基于由发射态的 O_2 粒子引起的荧光强度的降低来确定的。在 CO_2 传感器中, 传感原理通常基于荧光强度或 pH 敏感荧光染料的 UV/Vis 吸收变化。使用荧光传感器来确定多种分析物的性质对医学、生物和食品安全等是至关重要的。Chu 等^[52]以 1-羟基-3, 6, 8-吡喃三磺酸三钠盐为 CO_2 荧光指示剂, 7-氨基-4-三氟甲基香豆素 (AFC) 为蓝色基准发射染料, Pt(II) 络合物 (PtTFPP) 为 O_2 敏感染料, 嵌入乙基纤维素 (EC) 支撑基质, 并涂敷于滤纸上制备出可用于气体检测的纤维素基荧光传感器。结果表明, 使用单一波长 (405 nm) 激发, O_2 传感器和 CO_2 传感器均能够在较短时间内完成气体的可逆切换。另外, 纤维素基荧光传感器还可用于环境中 O_2 和 CO_2 浓度的同时传感, 适用于各种生物和医学应用。Zhang 等^[17]通过整合水溶性吲哚衍生荧光探针 (H_2) 和纤维素滤纸构建了高灵敏固态荧光传感器 (H_2 -FP), 实现了肉眼对 NH_3 的高选择性识别。其中, H_2 具有较高的荧光稳定性, 可以实现对 NH_3 的定量检测, 开发的 H_2 -FP 已成功监测不同储存时间与温度下, 海鲜产品腐败释放 NH_3 情况。另外, 该传感器的荧光颜色可以通过 RGB 通道转换成数值集成到手机, 实现了 NH_3 的可视化半定量识别, 在气体传感、食品安全监测、生物医学等领域具有重要且广泛的应用前景。

2.3.4 双(多)重荧光传感器

为适应复杂场景检测与多领域应用, 探寻提供比色和光学检测、高选择性、便携且操作简单的生物基固态双(多)重荧光传感器引起了众多研究者的研究兴趣。基于纤维素分子链上的大量反应性羟基, Nawaz 等^[53]以 MDI 为交联剂, 将 Phen 化学键合到 CA 上, 设计并制备了一种具有高灵敏度、pH 响应性、延伸共轭结构的金属阳离子、pH 双重纤维素基荧光传感器 (Phen-MDI-CA)。将 Phen-MDI-CA 进一步与孔雀石绿 (M-G) 混合, 则可以制备出区分 $B_4O_7^{2-}$ 和 PO_4^{3-} 的荧光传感器, 即 Phen-MDI-CA-M-G 具有良好的视觉和荧光识别能力, 能够用于混合物中的 PO_4^{3-} 、 $B_4O_7^{2-}$ 和 CO_3^{2-} 的定性和定量识别。同时, 该传感器在可见光和

紫外光模式下显示了优异的 pH 响应变色性能 (图 6)。研究表明, 该荧光传感器的优异响应性归因于纤维素分子链的放大影响, 以及传感器与分析基质的相互作用。

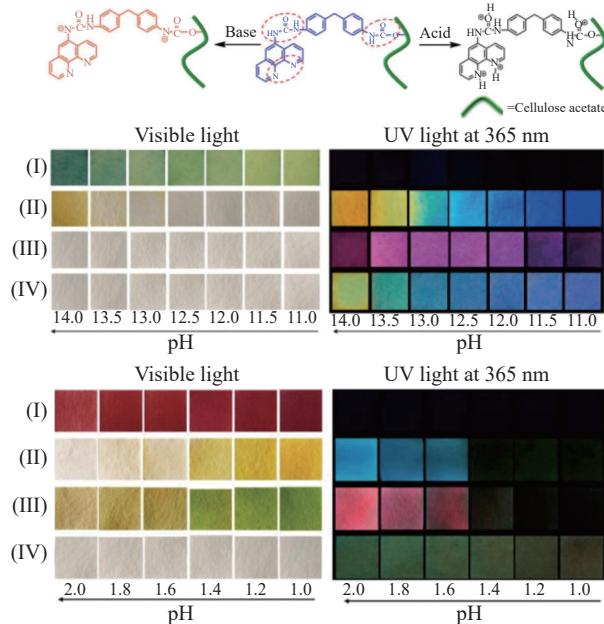


图 6 纤维素基荧光传感器作用机制及其不同 pH 下颜色和荧光变化^[53]

Fig. 6 Mechanism of cellulose based fluorescence sensors and their color and fluorescence changes under different pH values^[53]

此外, 该课题组还在荧光传感器中加入非 pH 响应性染料, 继而制备了比率体系。加入三乙胺 (TEA)、乙二胺 (EDA)、甲胺 (MAW)、苯胺、肼 (HYD) 和吡咯烷 (PYR) 后, 以此在二甲基亚砜 (DMSO) 溶液开发的涂布测试纸显示出对上述不同胺的显著响应。通过紫外光下测试纸的不同颜色变化情况, 也可以用来区分不同的胺蒸汽。结果显示, 该产品对 TEA、EDA、MAW、苯胺、HYD 和 PYR 的检出限极高, 分别为 0.93、0.98、5.70、0.46、0.63 和 0.75 nmol/L。Petropoulou 等^[54]以醋酸纤维素为原料, 进一步掺杂氧化铁、二氧化硅和罗丹明 B 等纳米粒子, 采用静电纺丝技术制备了用于识别 NH₃ 和外界 pH 的纤维素基荧光传感器。结果表明, 该材料具有稳定荧光, NH₃ 检测浓度为 12 000 mg/L, 且能够在长期 pH 响应方面表现良好。此外, 该传感器表现出生物相容性、生物降解性和环境友好性, 在 NH₃ 传输和存储工业设备检测 (浓度超过 1 000 mg/L) 方面具有重要价值。

曹庆华等^[55]利用 DMSO/1, 8-二氮杂二环 [5, 4,

0] 十一碳-7-烯 (DBU)/CO₂ 溶剂体系, 对纤维素进行荧光功能化改性, 制备了用于 pH 和 Fe³⁺ 检测的纤维素基荧光材料。研究结果表明, 用该材料制备的薄膜荧光传感器具有优良的 pH 响应性。在 pH 为 7~14 时, 该传感器可以通过荧光颜色的显著变化进行 pH 测定, 尤其在 pH 为 11~14 时的识别能力更强, 且可以重复使用。另外, 该纤维素基荧光薄膜还能用于 Fe³⁺ 检测, 检测限为 0.81 μmol/L, 在环境检测领域具有较大的应用潜力。An 等^[56]以 CNF/壳聚糖 (CS) 气凝胶为骨架, 内酰胺罗丹明 6G (SRh6 G) 为荧光探针, 聚乙烯醇 (PVA)/戊二醛 (GA) 为交联剂, 采用冷冻干燥技术制备了 CNF/CS/PVA/SRh6G。结果表明, 该复合气凝胶不仅具有密度低、渗透性高、变色指示快、吸附能力强等特点, 还具有超亲水性和水下超疏油性, 可用于含油废水中重金属离子的快速检测和吸附。此外, 该复合气凝胶对强酸 (pH=1~2) 具有良好的荧光指示效果, 且可通过酸碱中和实现其再生与循环使用。同时, 耐酸碱和水下抗压测试结果也证实了 CNF/CS/PVA/SRh6G 复合气凝胶突出的耐久性和结构稳定性。

Aysha 等^[57]以 2-氨基-5-硝基苯酚为原料, 经重氮化制备 2-羟基-4-硝基苯重氮氯化物, 进一步与噻吩基吡咯烷酮酯反应制备荧光粒子, 最后将质量分数为 1wt% 的荧光粒子和质量分数为 5wt% 聚乙二醇的醋酸纤维素酮溶液, 通过在非织造聚酯织物上浇铸成膜, 成功制备了基于醋酸纤维素/吡咯啉酮酯衍生物的荧光传感器。该传感器对乙醇水溶液中的 Cu²⁺ 具有较高的选择性和灵敏度, 与其他金属阳离子相比, 其荧光变化明显 (由黄色变为紫色), 其检测限可达 0.63 μmol/L。此外, 该传感器对外界 pH 值 (7.25~12.5) 变化表现出较高灵敏度, 其颜色由黄色变为蓝色。

2.3.5 其他荧光传感器

纤维素表现出良好的生物相容性与低细胞毒性, 据此, 各种纤维素基荧光传感器被开发并用于生物成像、荧光印刷以及防伪等领域^[58, 59]。Cui 等^[59]通过 Ce(IV) 氧化还原将聚集诱导发光染料 (PhE) 和亲水性单体聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯 (PEGMA) 接枝到 CNCs 上, 制备了具有发光特性的 CNC-PhE-PEGMA。经过评估, CNC-PhE-PEGMA 具有均匀的纳米尺寸、良好的水分散性、强烈稳定的橙色荧光、良好的生物相容性和低毒性。与

传统 CNCs 改性策略相比, Ce(IV) 氧化还原聚合反应条件更温和, 可以在水溶液中 CNCs 表面引入多种单体, 从而获得多功能发光 CNCs 基材料。更重要的是, 可以通过荧光成像观察 CNC-PhE-PEGMA 的细胞摄取行为, 在生物成像和治疗应用中极具发展潜力。

Lyu 等^[60] 采用自由基聚合法将具有生物相容性和高效发光特性的碳量子点 (CDs) 引入羧甲基纤维素/聚丙烯酰胺水凝胶 (CMC/PAM) 中, 制备了 CDs/CMC/PAM 荧光复合水凝胶。该水凝胶在紫外光下显示出明亮的蓝色荧光, Fe^{3+} 使其荧光猝灭, 从而实现信息存储和防伪。此外, 水凝胶存储的信息可以被抗坏血酸擦除并多次重复使用, 在可回收信息存储及防伪领域具有广阔的应用前景。Abumelha 等^[61] 以花掺杂的二氧化硅纳米颗粒 (PSN) 为荧光剂, 树脂作交联剂, 开发了一种光致变色的新型荧光油墨, 并采用丝网印刷技术将油墨成功地应用于纤维素纸膜。该膜在可见光下颜色从淡黄色转为在紫外光下的红色, 其优异的光稳定性与力学性能、简单与低成本的制备工艺在荧光印刷品认证及防伪领域极具发展潜力。

3 展望

在“双碳”背景下, 纤维素基固态荧光传感器因其绿色、选择性高、灵敏、高效、无毒、便携、可降解、生物相容性好、稳定性高、成本低和适用场景广泛等优点, 在传感、生物成像、食品安全监测、荧光印刷及涂层防伪等应用领域备受瞩目。虽然纤维素基固态荧光传感器极具发展潜力且应用前景广阔, 但仍面临诸多挑战。

(1) 高质量纳米纤维素的制备工艺仍需不断优化, 例如: 制备纤维素纳米晶体 (CNC) 的方法大多采用化学法, 制备过程涉及长时间透析、高速离心、减压蒸馏等复杂操作, 且常使用酸碱溶剂, 若回收不当会造成环境污染; 生产细菌纳米纤维素 (BNC) 需要较为苛刻的操作环境和精密的设备调控, 且存在细菌产出质量低、时间周期长等问题, 大规模生产面临巨大挑战。因此, 开发新型、高效、绿色的高质量纳米纤维素制备工艺, 降低生产成本, 提高生产效率, 减少生产废弃物、污染物排放, 仍将是未来研究与发展的重点。

(2) 目前纤维素基固态荧光传感器已实现裸眼即视的检测效果, 但在检测时易受到外界环境 (湿度、温度等) 影响, 仍存在无法精准定量检测

问题, 极大限制了其实际应用。因此, 提高纤维素基荧光传感器的抗干扰能力与荧光稳定性, 开发出选择性高、稳定、灵敏, 且能够进行合理、精准检测的纤维素基固态荧光传感器尤为重要。此外, 设计将传感器的荧光信号转为数字信号, 并集成于智能手机实现实时、可视化与定量化识别与监测亦是纤维素基固态荧光传感器研究的重点方向。

(3) 在制备纤维素基固态荧光传感器过程中, 需要重点提高其灵敏度和选择性等, 以扩大其在生物、医学、环境和食品检测等应用领域, 例如: 临床疾病诊断、活细胞实时成像、DNA/RNA/蛋白质/冠状病毒检测、重金属和农药污染物等监测、食品中过敏原检测、有害菌类及变质程度监测。总之, 纤维素基固态荧光传感器的深度开发不但适用于不同领域, 还拓宽并提高了生物质资源的应用范围与价值, 进而推动生物基功能材料领域的可持续性发展。

参考文献:

- [1] LI M, LIU Z J, WANG S, et al. Fluorescence detection and removal of copper from water using a biobased and biodegradable 2D soft material[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(2): 184-187.
- [2] HU H Z, WANG F Y, YU L S, et al. Synthesis of novel fluorescent cellulose derivatives and their applications in detection of nitroaromatic compounds[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1): 1436-1445.
- [3] FAN X M, YU H Y, WANG D C, et al. Designing highly luminescent cellulose nanocrystals with modulated morphology for multifunctional bioimaging materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(51): 48192-48201.
- [4] ALSHAREEF M, SNARI R M, ALAYSUY O, et al. Optical detection of acetone using turn-off fluorescent rice straw based cellulose carbon dots imprinted onto paper dipstick for diabetes monitoring[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(19): 16766-16777.
- [5] SUN Q J, FU L X, YIN C H, et al. Construction of biomass carbon dots@molecularly imprinted polymer fluorescent sensor array for accurate identification of 5-nitroimidazole antibiotics[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 373: 132716.
- [6] SUN Q J, FU L X, YIN C H, et al. Facile synthesis of biomass silica-silver colloidal nanoparticles and its application as highly sensitive fluorescent biosensor[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 23: 101010.
- [7] WANG X Y, LYU Y J, KONG X F, et al. A fluorescence visual

- detection for glyphosine based on a biomass carbon quantum dot paper-based sensor[J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(22): 10696-10705.
- [8] KAMEL S, KHATTAB T A. Recent advances in cellulose-based biosensors for medical diagnosis[J]. *Biosensors*, 2020, 10(6): 67.
- [9] CAZÓN P, VÁZQUEZ M. Bacterial cellulose as a bio-degradable food packaging material: A review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 113: 106530.
- [10] YANG R H, LU X Y, GU X L. Pyrolysis kinetics of a lignin-modified cellulose composite film[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(51): 35584-35592.
- [11] JIAO Z G, HU J H, MA M L, et al. Research progress of cellulose-derived carbon-based composites for microwave absorption[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34(6): 536.
- [12] PRASAD C, MADKHALI N, JEONG S G, et al. Recent advances in the hybridization of cellulose and semiconductors: Design, fabrication and emerging multidimensional applications: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 233: 123551.
- [13] ZHANG Y Y, ZHAO Y L, SONG B, et al. UV-fluorescence probe for detection Ni^{2+} with colorimetric/spectral dual-mode analysis method and its practical application[J]. *Bioorganic Chemistry*, 2021, 114: 105103.
- [14] LAM S S, XIA C L, SONNE C. Plastic crisis underscores need for alternative sustainable-renewable materials[J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2022, 7(3): 145-147.
- [15] WANG J X, EURING M, OSTENDORF K, et al. Biobased materials for food packaging[J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2022, 7(1): 1-13.
- [16] UDHAYAKUMARI D. Review on fluorescent sensors-based environmentally related toxic mercury ion detection[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2022, 102(5): 451-476.
- [17] ZHANG Y Y, CHEN L, HUANG J H, et al. Biomass-based indole derived composites with cotton cellulose fiber integrated as sensitive fluorescence platform for NH_3 detection and monitoring of seafood spoilage[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 221: 994-1001.
- [18] XU M C, LI W, MA C H, et al. Multifunctional chiral nematic cellulose nanocrystals/glycerol structural colored nanocomposites for intelligent responsive films, photonic inks and iridescent coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(20): 5391-5400.
- [19] ZHANG Z, LIU G, LI X P, et al. Design and synthesis of fluorescent nanocelluloses for sensing and bioimaging applications[J]. *ChemPlusChem*, 2020, 85(3): 487-502.
- [20] KUMAR R, SHARMA R K, SINGH A P. Grafted cellulose: A bio-based polymer for durable applications[J]. *Polymer Bulletin*, 2018, 75(5): 2213-2242.
- [21] TASHIRO K, GAKHUTISHVILI M. Crystal structure of cellulose-iodine complex[J]. *Polymer*, 2019, 171: 140-148.
- [22] REN W T, GUO F, ZHU J W, et al. A comparative study on the crystalline structure of cellulose isolated from bamboo fibers and parenchyma cells[J]. *Cellulose*, 2021, 28(10): 5993-6005.
- [23] ZUGENMAIER P. Order in cellulosics: Historical review of crystal structure research on cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 254: 117414.
- [24] LIU Y E, FU H Q, ZHANG W, et al. Effect of crystalline structure on the catalytic hydrolysis of cellulose in subcritical water[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(18): 5859-5866.
- [25] SPIESER H, DENNEULIN A, DEGANELLO D, et al. Cellulose nanofibrils and silver nanowires active coatings for the development of antibacterial packaging surfaces[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 240: 116305.
- [26] POVEDAIGO V A, LYSENKO I L, TIKHOMIROV S A, et al. Fluorescent properties of carboxyfluorescein bifluorophores[J]. *Journal of Fluorescence*, 2020, 30(3): 629-635.
- [27] DENG F, SUN D S, YANG S X, et al. Comparison of rhodamine 6G, rhodamine B and rhodamine 101 spirolactam based fluorescent probes: A case of pH detection[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 268: 120662.
- [28] SUN J Y, WEI C Y. Two pyridine-based fluorescent probes for sensing pH[J]. *Chemistryselect*, 2020, 5(41): 12704-12710.
- [29] BRZECHWA-CHODZYŃSKA A, DROŻDŻ W, HARROWFIELD J, et al. Fluorescent sensors: A bright future for cages[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 434: 213820.
- [30] LIU M, QIU J G, MA F, et al. Advances in single-molecule fluorescent nanosensors[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2021, 13(5): e1716.
- [31] ZHU M M, WANG W J, ZHANG C H, et al. Photo-responsive behaviors of hydrogen-bonded polymer complex fibers containing azobenzene functional groups[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2021, 3(3): 172-179.
- [32] NAWAZ H, TIAN W G, ZHANG J M, et al. Cellulose-based sensor containing phenanthroline for the highly selective and rapid detection of Fe^{2+} ions with naked eye and fluorescent dual modes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,

- 2018, 10(2): 2114-2121.
- [33] CHEN J D, ZHOU Z X, CHEN Z X, et al. A fluorescent nano-probe based on cellulose nanocrystals with porphyrin pendants for selective quantitative trace detection of Hg^{2+} [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(18): 10272-10280.
- [34] LI M, AN X F, JIANG M Y, et al. "Cellulose spacer" strategy: Anti-aggregation-caused quenching membrane for mercury ion detection and removal[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(18): 15182-15189.
- [35] ZHANG Y F, MAIMAITI H, ZHANG B. Preparation of cellulose-based fluorescent carbon nanoparticles and their application in trace detection of $\text{Pb}(\text{ii})$ [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(5): 2842-2850.
- [36] SONG R Y, ZHANG Q, CHU Y L, et al. Fluorescent cellulose nanocrystals for the detection of lead ions in complete aqueous solution[J]. *Cellulose*, 2019, 26(18): 9553-9565.
- [37] RAJ S, SHANKARAN D R. Curcumin based biocompatible nanofibers for lead ion detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 226: 318-325.
- [38] ZHANG M, LI Y, YANG Q L, et al. Temperature and pH responsive cellulose filament/poly (NIPAM-co-AAc) hybrids as novel adsorbent towards $\text{Pb}(\text{II})$ removal[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 195: 495-504.
- [39] CHEN H, YAN X H, FENG Q A, et al. Citric acid/cysteine-modified cellulose-based materials: Green preparation and their applications in anticounterfeiting, chemical sensing, and UV shielding[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(12): 11387-11394.
- [40] RULL-BARRULL J, D'HALLUIN M, LE GROGNEC E, et al. Chemically-modified cellulose paper as smart sensor device for colorimetric and optical detection of hydrogen sulfate in water[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(12): 2525-2528.
- [41] ISAAD J, EL ACHARI A. Colorimetric sensing of cyanide anions in aqueous media based on functional surface modification of natural cellulose materials[J]. *Tetrahedron*, 2011, 67(26): 4939-4947.
- [42] İNCEL A, AKIN O, ÇAĞIR A, et al. Smart phone assisted detection and quantification of cyanide in drinking water by paper based sensing platform[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 252: 886-893.
- [43] NANDI L G, NICOLETI C R, MARINI V G, et al. Optical devices for the detection of cyanide in water based on ethyl(hydroxyethyl)cellulose functionalized with perichromic dyes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1548-1556.
- [44] DREYER J P, STOCK R I, NANDI L G, et al. Electrospun blends comprised of poly(methyl methacrylate) and ethyl (hydroxyethyl)cellulose functionalized with perichromic dyes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 236: 115991.
- [45] HAI J, LI T R, SU J X, et al. Reversible response of luminescent terbium(III)-nanocellulose hydrogels to anions for latent fingerprint detection and encryption[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(23): 6786-6790.
- [46] LU W, ZHANG J W, HUANG Y J, et al. Self-diffusion driven ultrafast detection of ppm-level nitroaromatic pollutants in aqueous media using a hydrophilic fluorescent paper sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(28): 23884-23893.
- [47] NIU Q Y, GAO K Z, WU W H. Cellulose nanofibril based graft conjugated polymer films act as a chemosensor for nitroaromatic[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 110: 47-52.
- [48] IKAI T, SUZUKI D, KOJIMA Y, et al. Chiral fluorescent sensors based on cellulose derivatives bearing terthienyl pendants[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(29): 4793-4801.
- [49] IKAI T, SUZUKI D, SHINOHARA K I, et al. A cellulose-based chiral fluorescent sensor for aromatic nitro compounds with central, axial and planar chirality[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(14): 2257-2265.
- [50] TAWEETANAVANICH T, WANNO B, TUNTULANI T, et al. A pH optical and fluorescent sensor based on rhodamine modified on activated cellulose paper[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2019, 66(5): 493-499.
- [51] TANG L R, LI T, ZHUANG S Y, et al. Synthesis of pH-sensitive fluorescein grafted cellulose nanocrystals with an amino acid spacer[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(9): 4842-4849.
- [52] CHU C S, SYU J J. Optical sensor for dual sensing of oxygen and carbon dioxide based on sensing films coated on filter paper[J]. *Applied Optics*, 2017, 56(4): 1225-1231.
- [53] NAWAZ H, TIAN W G, ZHANG J M, et al. Visual and precise detection of pH values under extreme acidic and strong basic environments by cellulose-based superior sensor[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(4): 3085-3092.
- [54] PETROPOULOU A, KRALJ S, KARAGIORGIS X, et al. Multi-functional gas and pH fluorescent sensors based on cellulose acetate electrospun fibers decorated with rhodamine B-functionalised core-shell ferrous nanoparticles[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 367.
- [55] 曹庆华, 刘斐, 冯玉红, 等. 纤维素基荧光材料的制备及荧光检测性能研究[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(9): 80-83.
- CAO Qinghua, LIU Fei, FENG Yuhong, et al. Preparation

- and detection performance of cellulose based fluorescent material[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(9): 80-83(in Chinese).
- [56] AN C C, ZHANG M, XIAO Z H, et al. Lignocellulose/chitosan hybrid aerogel composited with fluorescence molecular probe for simultaneous adsorption and detection of heavy metal pollutants[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11: 111205.
- [57] AYSHA T S, EL-SEDIK M S, MOHAMED M B I, et al. Dual functional colorimetric and turn-off fluorescence probe based on pyrrolinone ester hydrazone dye derivative for Cu^{2+} monitoring and pH change[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 170: 107549.
- [58] SHIBANO M, OECHIAI H, SUZUKI K, et al. Thermally activated delayed fluorescence benzyl cellulose derivatives for nondoped organic light-emitting diodes[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(8): 2864-2873.
- [59] CUI Y, HUANG H Y, LIU M Y, et al. Facile preparation of luminescent cellulose nanocrystals with aggregation-induced emission feature through Ce(IV) redox polymerization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 223: 115102.
- [60] LYU H F, WANG S J, WANG Z X, et al. Fluorescent cellulose-based hydrogel with carboxymethyl cellulose and carbon quantum dots for information storage and fluorescent anti-counterfeiting[J]. *Cellulose*, 2022, 29(11): 6193-204.
- [61] ABUMELHA H M, ALHARBI H, ABUALNAJA M M, et al. Preparation of fluorescent ink using perylene-encapsulated silica nanoparticles toward authentication of documents[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023, 441: 114706.