

激光与光电子学进展

螯合剂修饰拉锥光纤传感器对铅离子浓度的检测研究

陈倩, 吴强*, 刘彬**, 刘娟, 胡莹莹, 何兴道

南昌航空大学无损检测技术教育部重点实验室, 江西 南昌 330063

摘要 介绍了一种基于螯合剂功能化的拉锥光纤传感器,用于定量检测低浓度重金属铅离子 Pb^{2+} 。该传感器由单模和四芯光纤制成,并对中间四芯光纤进行拉锥到直径 $15\ \mu m$ 。在此基础上,使用乙二胺四乙酸(EDTA)作为金属螯合剂固定在拉锥四芯光纤传感器表面,从而实现对铅离子 Pb^{2+} 的高灵敏度检测。实验结果表明,该传感器对重金属铅离子 Pb^{2+} 检测限为 $1\ ng/mL$ 。此外,该传感器具有良好的稳定性,以及制备工艺简单和响应速度快等优点。

关键词 锥形光纤; 传感器; 乙二胺四乙酸; Pb^{2+} 检测

中图分类号 TN253

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP230702

Study on Determination of Lead Ion Concentration by Chelating Agent Modified Tapered Fiber Optic Sensor

Chen Qian, Wu Qiang*, Liu Bin**, Liu Juan, Hu Yingying, He Xingdao

Key Laboratory of Nondestructive Testing (Ministry of Education), Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, Jiangxi, China

Abstract In this paper, a tapered optical fiber sensor based on chelating agent functionalization is presented for the quantitative detection of low concentration heavy metal Pb^{2+} . The sensor is made of single mode and four core fiber, and the middle four core fiber is tapered to a diameter of 15 microns. On this basis, ethylenediamine tetraacetic acid was used as a metal chelating agent to coat on the surface of a tapered four-core optical fiber sensor, so as to achieve high sensitivity detection of lead ions Pb^{2+} . Experimental results show that the detection limit of Pb^{2+} is $1\ ng/mL$. In addition, the sensor has the advantages of good stability, simple preparation process and fast response speed.

Key words conical fiber; sensor; ethylenediamine tetraacetic acid; Pb^{2+} detection

1 引言

重金属离子一般是指密度大于 $4.5\ g/cm^3$ 的金属对应的离子态形式,例如:铅离子(Pb^{2+})、铜离子(Cu^{2+})、镍离子(Ni^{2+})等^[1],重金属离子会在人体内聚集从而导致中毒、癌症和神经系统的损坏^[2-4]。工业活动的增加导致重金属通过空气、水和土壤进入环境^[5]。铅的存在主要是由于家庭管道系统中含有铅的管道(包括含铅高的合金配件)。从管道系统中溶解的铅含量取决于很多因素,包括pH值、温度、碱度、管道中的尺度和水的停留时间,其中柔软的酸性水是最含铅的溶剂。因此,监测环境中的这些重金属离子变得至关重要^[6]。

目前,人们开发了很多种技术用于检测重金属离

子,主要包括原子吸收光谱(AAS)^[7]、分光光度法^[8]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[9]、化学发光法^[10]、电化学检测^[11-12]、生物化学法(如核酸适配体检测法)^[13]。尽管这些技术可以检测微量重金属离子,并且具有很高的灵敏度和选择性,但它们的设备昂贵、程序复杂、样品制备繁琐,需要训练有素的设备操作人员。此外,这些方法不能用于现场的连续和远程监测。因此,一种简单、廉价、直接的重金属离子远程连续监测系统是十分必要的。重金属离子检测的替代方法以不同的信号转导技术区分,包括光学^[14]、电化学^[15]和场效应晶体管^[16]。当前许多不同类型和结构的光学传感器包括荧光传感器^[17-18]、生物传感器^[19-21]、单模-多模-单模结构传感器^[22]、表面增强拉曼光谱(SERS)传感器^[23]等已有报道。近年来,基于光纤的一类新型光学传感

收稿日期: 2023-02-27; 修回日期: 2023-03-29; 录用日期: 2023-04-20; 网络首发日期: 2023-04-28

基金项目: 南昌航空大学研究生创新专项资金(YC2022-084)

通信作者: *qiang.wu@northumbria.ac.uk; **liubin_d@126.com

器得到了广泛的研究。光纤传感器能实现快速、现场的数据采集,并具备成本效益、灵活性、尺寸紧凑和遥感能力等优势^[24-25]。2018年,Yap等^[26]开发了一种基于谷胱甘肽改性的微纳光纤传感器,对水溶液中的重金属离子进行痕量检测。2021年,Ma等^[27]提出了一种基于表面等离子体共振(SPR)和表面离子印迹的反射式光纤传感器检测镍离子(Ni^{2+})。该传感器表面涂覆一层金膜以激发表面等离子体共振效应,氧化石墨烯(GO)和镍印迹壳聚糖(IP-CS)被结合在传感器表面以实现镍的特异性检测。

当前有一种被称为螯合剂的独特化合物,它能与特定的金属离子结合,因此被用于识别特定金属离子。螯合剂是一种有机化合物(即分子中含有碳的化合物),其能够形成稳定的金属螯合物(即金属离子和螯合剂组成的化合物)^[25]。利用螯合剂功能化锥形光纤表面进行重金属离子传感已引起广泛的研究兴趣。乙二胺四乙酸(EDTA)可以与金属离子形成稳定螯合物,因此EDTA通常被视为去除金属离子的理想材料^[28-29]。如果将EDTA黏附在传感器表面上,由于EDTA对某些金属离子有特异性吸附的特性,它能作为特异性的功能材料对传感器的开发和优化具有重要作用。普通光纤是由无机材料(二氧化硅)制成,基于光纤的化学传感器往往涉及到对光纤表面的化学修饰,从而将有机衬底/化合物牢固地附着在光纤表面,如文献^[30-31]中许多已开发的光纤化学传感器涉及到对光纤表面的化学修饰。一旦功能化的光纤传感器表面上的特异性物质与目标分析物发生反应,导致沿

光纤行进的光倏逝场发生变化,从而引起光纤传感器输出信号随目标分析物浓度变化,一旦这种变化关系被标定,就可以进行定量分析以检测分析物的浓度水平。

本文提出了在两根标准单模光纤中熔接一段四芯光纤的传感结构并对其拉锥,调控其对于折射率灵敏度的影响,然后对该结构表面进行功能化修饰上特异性螯合剂,并将其应用于重金属检测。该传感器是一次性使用的,尽管功能化过程涉及一系列步骤,但光纤传感器可以大批量功能化。目前,我们每次可以功能化4个光纤传感器,如果有必要,还可以功能化更多。

2 基本原理与实验

2.1 基本原理

本文提出的光纤传感器的传感原理主要基于倏逝波与外界环境的相互作用。随着信号光从单模光纤(SMF)传输到四芯光纤(FCF),由于光纤的纤芯直径差别较大,会激发出高阶模式,这些高阶模式将沿着拉锥微纳光纤独立传输并耦合到输出端的单模光纤芯径中的基模,产生干涉现象,从而导致输出谱中产生波峰和波谷。当拉锥光纤直径足够细时,光纤传感器表面具有强烈的倏逝波,倏逝波与周围环境介质相互作用,获得较高的灵敏度,因此能够感知外界环境的微小变化。本文所提出的微纳光纤传感器的结构示意图如图1所示,主要由3部分构成:未拉锥区、锥形过渡区和腰区。

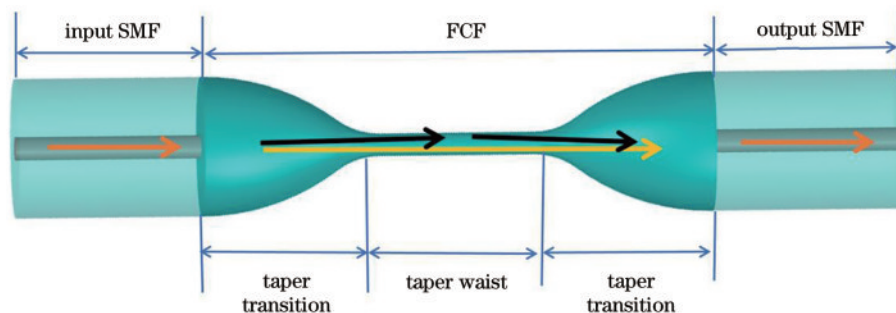


图1 微纳光纤传感器结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of micro-nano fiber sensor

2.2 制备光纤传感器

熔融拉锥法是目前制备微纳光纤传感器最常用的方法,本课题组实验室采用的拉锥系统是陶瓷加热片型。陶瓷加热片型拉锥机通过控制电流电压值保持陶瓷加热片温度恒定,加热源稳定性较好。拉锥机系统主要由电动位移平台、陶瓷加热片、光纤夹持器、电脑控制界面等部分构成。制作过程包括:将光纤固定在电动平移台上的光纤夹持器上,使光纤处于拉伸状态,陶瓷加热片能将光纤加热到 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,经过高温使光纤软化,利用电脑软件控制电动位移平台按照设计

的程序在光纤两端逐渐拉伸从而形成拉锥光纤结构。

2.3 功能化光纤传感器

室温下,在丙酮和乙醇混合溶液(体积比为3:1)中清洗拉锥光纤传感器5 min,再用去离子水多次清洗,使其表面洁净。

1) 将拉锥光纤传感器浸入 0.1 mol/L KOH溶液中1 h,在室温下晾干30 min,使其表面产生羟基官能团。

2) 将拉锥光纤传感器浸入摩尔分数5%的硅烷试剂中2.5 h,硅烷试剂用99%的3-

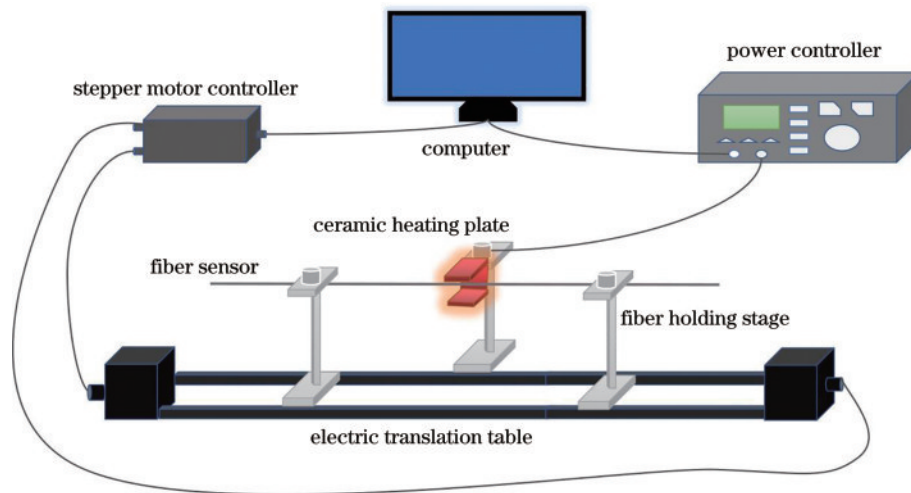


图2 光纤拉锥系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of optical fiber tapering system

Aminopropyltriethoxysilane (APTES) 和 pH=5 的去离子水(用醋酸调节)配制,然后放入烘干箱中 65 °C 烘干 2 h,使其表面产生羧基官能团。

3) 将拉锥光纤传感器浸入 Ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) 2 h,注意 1 mL 的 1 mol/L EDTA

溶液包含 0.4 mg 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDC) 和 1.1 mg N-Hydroxysuccinimide (NHS)。

每个具体步骤对应的拉锥光纤传感器表面功能化的原理示意图如图 3(a)~(d)所示。

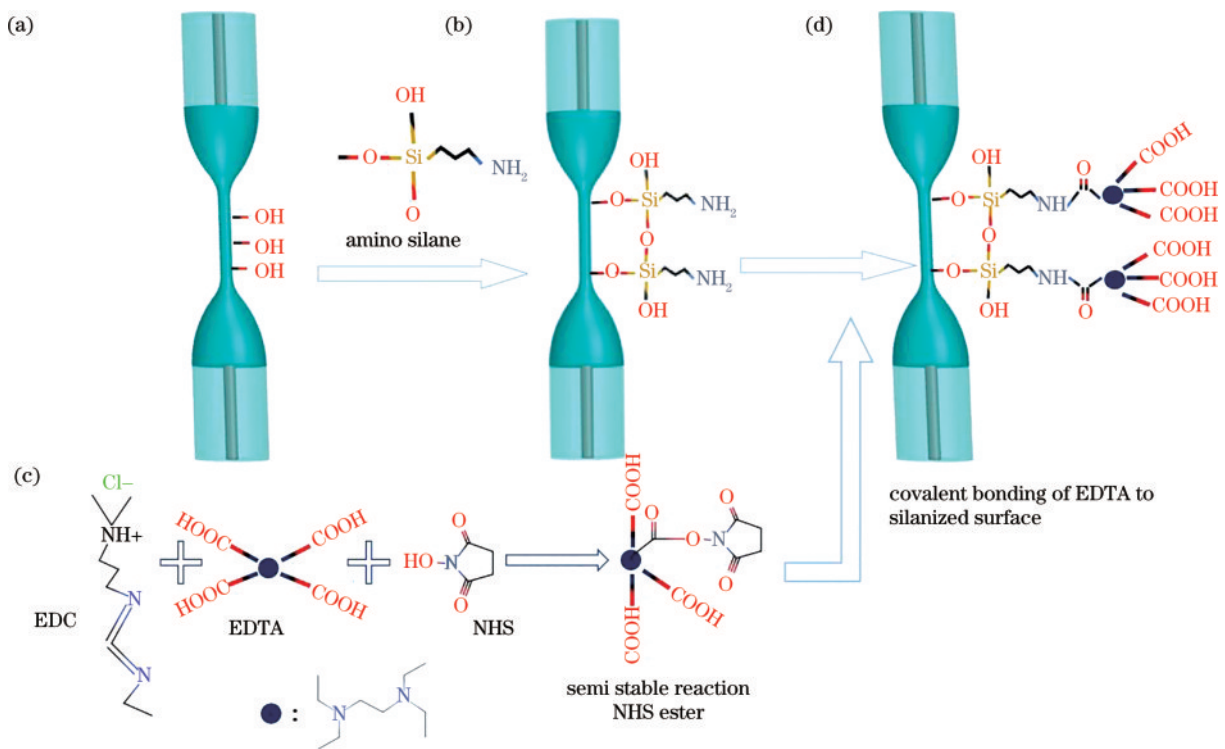


图3 光纤表面功能化的示意图。(a) KOH 溶液处理产生羟基;(b) 硅烷化试剂处理产生羧基;(c) 将 EDTA 螯合剂固定在光纤传感器表面;(d) 功能化后的光纤传感器

Fig. 3 Schematic diagram of fiber surface functionalization. (a) Hydroxyl group is produced by KOH solution treatment; (b) treatment with silanizing reagents to produce carboxyl groups; (c) immobilization of the EDTA on surface of optical fiber sensor; (d) functionalized fiber optic sensor

2.4 实验装置

Pb²⁺ 检测装置如图 4 所示,将封装好的拉锥光纤传感器缓慢浸入一个设计的溶液容器槽中,该槽填满

Pb²⁺ 溶液并放置在升降台上,用于调整拉锥光纤传感器与溶液容器槽的位置,使得拉锥光纤传感器能浸入或者离开 Pb²⁺ 溶液。传感器一端连接宽带光源

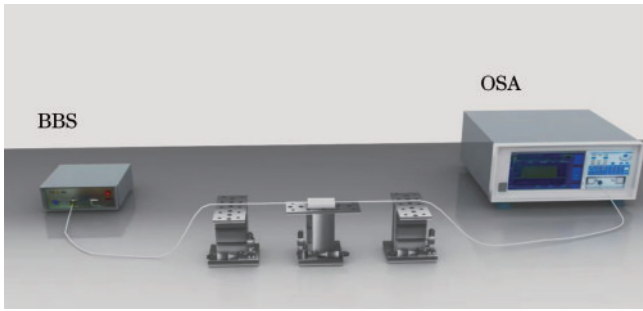


图 4 实验装置示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the experimental setup

(BBS), 波长范围为 1250~1650 nm, 另一端连接光谱仪(OSA)。溶液容器槽中滴入待测 Pb^{2+} 溶液, 由于光纤传感器的 EDTA 涂层结合 Pb^{2+} , 光纤传感器表面的有效折射率以及光纤的等效直径产生微小变化, 从而导致拉锥光纤内的本征模发生微小变化, 其输出单模光纤的干涉谱发生规律性的变化。当干涉谱和 Pb^{2+} 的

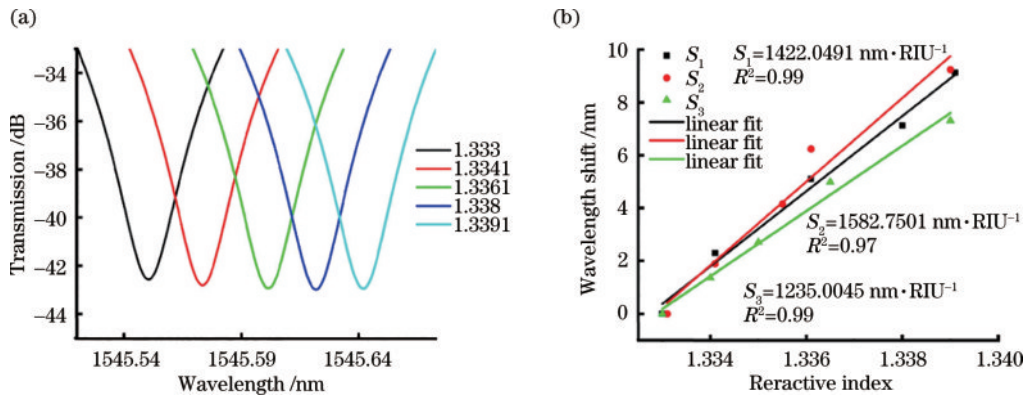


图 5 传感器的折射率灵敏度图。(a) 传感器 S_1 在折射率 1.33 附近的光谱图; (b) 传感器 S_1 、 S_2 和 S_3 波长漂移与折射率的关系曲线
Fig. 5 Refractive index sensitivity diagram of the sensor. (a) Spectra of the sensor S_1 near refractive index 1.33; (b) relationship between wavelength shift and refractive index of sensor S_1 , S_2 , and S_3

3.2 传感器的温度特性

本实验研究了该传感器在不同温度(30~50℃)下的温度响应特性, 图 6(a) 是传感器在 30~50℃ 温度范围内的光谱响应, 传感器波长变化与温度变化的线性关系图如图 6(b) 所示, 该传感器的温度灵敏度为 0.0095 nm/℃, 线性相关系数为 0.994。而在本文 Pb^{2+} 检测实验过程中, 实验环境的温度通常会保持在 25℃ 室温下, 并且检测过程是将 Pb^{2+} 溶液加入溶液槽前后波长移动的“动态”测量。由于试验检测过程不长, 15 min 内环境温度变化一般不会超过 2℃, 这也表示了温度对传感器性能影响是十分有限的, 该传感器对温度不敏感。

3.3 铅离子检测结果

在开始测量之前, 对拉锥光纤传感器在去离子水里的稳定性进行了测试, 如图 7(a)、(b) 所示, 结果显示, 在去离子水中测量 15 min, 最大波长变化为 0.0324 nm, 表明所制备的拉锥光纤传感器具有良好的稳定性。然后, 将不同质量浓度(1~10³ ng/mL) 的 Pb^{2+}

浓度建立起一一对应的关系以后, 通过监测拉锥光纤传感器干涉峰的波长变化, 就能测算出 Pb^{2+} 的浓度。

3 分析与讨论

3.1 传感器折射率灵敏度

本文用同样的参数制备了三个不同光纤传感器, 并研究它们对折射率的传感特性。实验中的折射率样品是本课题组自行配制的, 由不同体积比的二甲亚砷与去离子水混合液配制而成, 并用阿贝折射计校准各个折射率样品。将拉锥光纤传感器浸入制备好的不同折射率的溶液中, 记录光谱与折射率的对应关系, 如图 5(a) 所示。结果表明, 随着折射率的增加, 波谷的位置逐渐向长波方向单调漂移。三个相同的光纤传感器样品 S_1 、 S_2 和 S_3 的折射率灵敏度分别为 1422.05、1582.75、1235.00 nm/RIU, 如图 5(b) 所示。可以看出, 本文所制备的光纤传感器具有较高的可重复制作性。

溶液依次加入到溶液槽里, 并用光谱仪记录和监测光谱反应的动态过程, 其波长漂移量与 Pb^{2+} 浓度的关系曲线如图 7(c) 所示。结果显示, 随着 Pb^{2+} 浓度的增加, 波长漂移量单调地非线性增加, 在低质量浓度情况下(1~100 ng/mL), 波长漂移速度明显比高浓度快, 其波长变化和浓度的对数呈线性关系, 如图 7(c) 插图所示。

根据拟合曲线, 平均波长漂移量 y 和 Pb^{2+} 浓度 x 之间的关系可以表示为

$$y = 0.2112 + 0.2348 \log_{10} x. \quad (1)$$

由于传感器在去离子水中 15 min 的波长变化为 0.0324 nm, 因此将 3 倍的波长变化 $3 \times 0.0324 = 0.0972$ nm 定义为传感器的检测极限。在这种情况下, 根据式(1)制作的传感器对 Pb^{2+} 的检测极限可以计算为 0.327 ng/mL。

图 7(d) 显示了功能化修饰整合剂的拉锥光纤传感器在 100 ng/mL Pb^{2+} 溶液中浸泡 15 min 的光谱变化, 可以看出, 随着 Pb^{2+} 溶液的浓度增加, 该传感器的

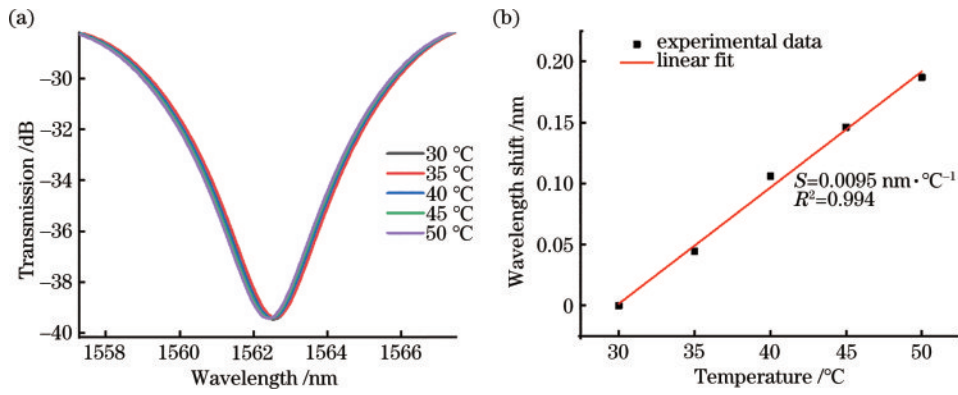


图 6 温度特性图。(a)传感器在 30~50 °C 温度范围内的光谱响应;(b)传感器波长变化与温度变化的线性关系图

Fig. 6 Temperature characteristics. (a) Spectral response of the sensor in the temperature range of 30–50 °C; (b) linear relationship between sensor wavelength change and temperature change

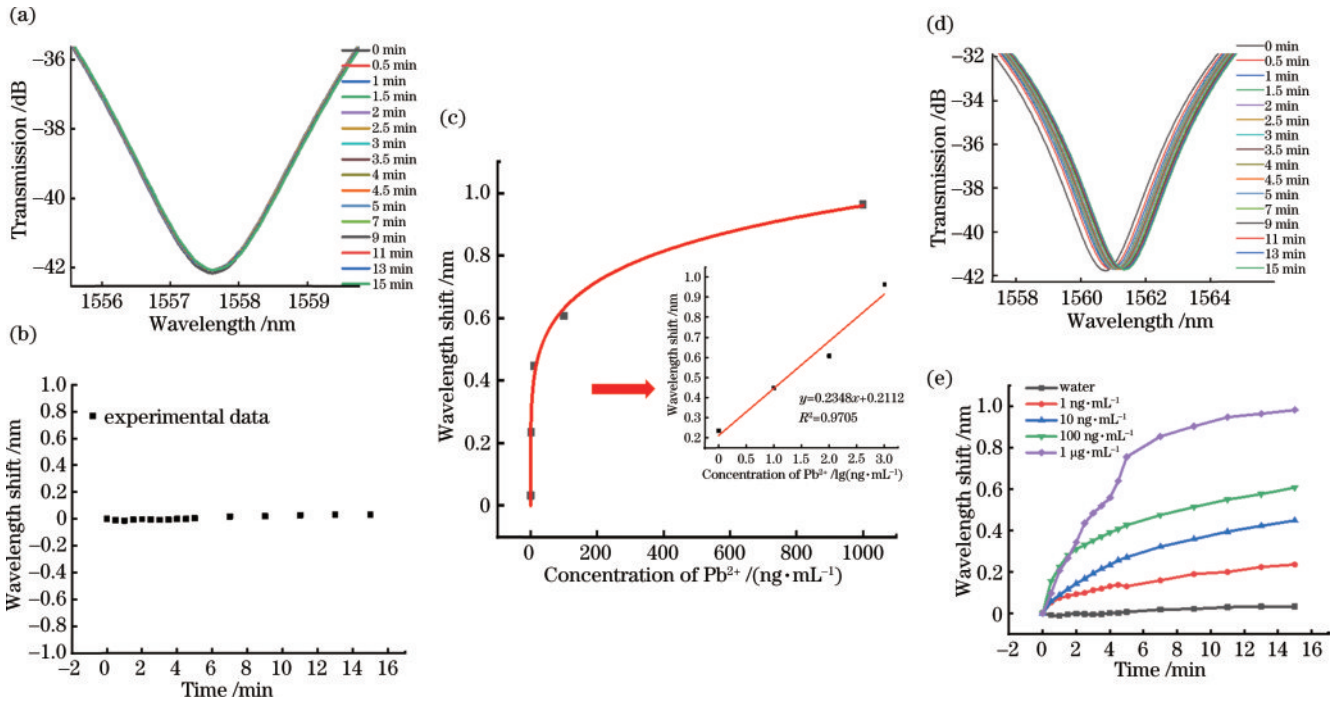


图 7 实验结果图。(a)传感器在去离子水里光谱随时间的响应;(b)传感器在去离子水里 15 min 的漂移量;(c)波长变化与 Pb²⁺ 浓度的关系曲线;(d)当传感器浸入 Pb²⁺ (100 ng/mL) 溶液中的光谱随时间的响应;(e)传感器浸入不同 Pb²⁺ 溶液浓度光谱漂移量随时间的变化曲线

Fig. 7 Experimental results. (a) Spectral response of sensors in deionized water over time; (b) drift of sensors in deionized water for 15 min; (c) relationship curve between wavelength shift and Pb²⁺ concentration; (d) spectral response over time when the sensor was immersed in Pb²⁺ (100 ng/mL) solution; (e) spectral drift of sensors immersed in different Pb²⁺ solution concentrations over time

共振波长呈红移趋势。为了更清楚地反映检测过程中共振波长的变化,图 7(e)为共振波长随时间的变化曲线,从表 1 可以看出具体的变化值,其输出光谱的波峰

表 1 不同质量浓度的铅离子溶液对应的漂移量

Table 1 Drift corresponding to different mass concentrations of lead ion solutions

Concentration of Pb ²⁺ / (ng · mL ⁻¹)	Wavelength shift / nm
1	0.2347
10	0.4476
100	0.6069
1 × 10 ³	0.9822

随着时间的推移向长波方向移动,且这种移动主要发生在最初的 5 min,后面的 10 min 几乎没有波长偏移,即当传感器被浸入到待测溶液中时,螯合剂对水里 Pb²⁺ 的吸附作用主要发生在开始几分钟,波长信号值增长最快,但是,很快吸附达到饱和稳定状态,因此波长信号的增长速度迅速降低。

4 结 论

本文提出一种新型基于 EDTA 功能化的锥形光纤传感器,用来检测水中低浓度 Pb²⁺ 离子。首先通过熔融拉锥法制备了锥形光纤传感器,然后将 EDTA 功

能化到传感器表面,功能化后的传感器对 Pb^{2+} 表现出优异的特异敏感性。 Pb^{2+} 的浓度和输出光谱的波长漂移量具有定量的关系。该传感器易于运输,操作简便,具有潜在的应用前景,比如可能取代目前庞大而昂贵的水质检测系统。目前,对整个传感系统的可靠性、封装和便携性的进一步研究正在进行中。

参 考 文 献

- [1] Chen J P, Wang L K, Wang M H S, et al. Remediation of heavy metals in the environment[M]. Boston: CRC Press, 2016.
- [2] Ansari M I, Malik A. Biosorption of nickel and cadmium by metal resistant bacterial isolates from agricultural soil irrigated with industrial wastewater[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(16): 3149-3153.
- [3] Nordberg G F, Fowler B A, Nordberg M, et al. Handbook on the toxicology of metals[M]. New York: Elsevier/North-Holland Biomedical Press, 1979.
- [4] Calderón J, Navarro M E, Jimenez-Capdeville M E, et al. Exposure to arsenic and lead and neuropsychological development in Mexican children[J]. Environmental Research, 2001, 85(2): 69-76.
- [5] Ravikumar R, Chen L H, Hui M M X, et al. Ion-imprinted chitosan-based interferometric sensor for selective detection of heavy metal ions[J]. Journal of Lightwave Technology, 2019, 37(11): 2778-2783.
- [6] WHO. World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality[EB/OL]. [2023-01-02]. <http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151eng.pdf>.
- [7] Jarzynska G, Falandysz J. The determination of mercury in mushrooms by CV-AAS and ICP-AES techniques[J]. Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2011, 46(6): 569-573.
- [8] Pehlivan E, Cetin S. Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV-visible spectrophotometer[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1): 448-453.
- [9] Chen X P, Han C, Cheng H Y, et al. Rapid speciation analysis of mercury in seawater and marine fish by cation exchange chromatography hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1314: 86-93.
- [10] Kumar B N, Kanchi S, Sabela M I, et al. Spectrophotometric determination of nickel (II) in waters and soils: novel chelating agents and their biological applications supported by DFT method[J]. Karbala International Journal of Modern Science, 2016, 2(4): 239-250.
- [11] Gao Y, Shi Z M, Zong Q X, et al. Direct determination of mercury in cosmetic samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after dissolution with formic acid[J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 812: 6-11.
- [12] 刘雯, 韩玲, 刘明, 等. 基于 GF-5 高光谱波段选择的矿区周边土壤 Cd 含量反演[J/OL]. 激光与光电子学进展: 1-13[2023-04-24]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1690.tn.20221031.1552.062.html>.
- [13] Liu W, Han L, Liu M, et al. Inversion of soil Cd content based on GF-5 hyperspectral band selection[J/OL]. Laser and Optoelectronics Progress: 1-13[2023-02-24]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1690.tn.20221031.1552.062.html>.
- [14] Long F, Gao C, Shi H C, et al. Reusable evanescent wave DNA biosensor for rapid, highly sensitive, and selective detection of mercury ions[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26(10): 4018-4023.
- [15] Wang X D, Wolfbeis O S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors (2013-2015) [J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(1): 203-227.
- [16] Dey S, Santra S, Midya A, et al. Synthesis of $Cu_xNi_{1-x}O$ coral-like nanostructures and their application in the design of a reusable toxic heavy metal ion sensor based on an adsorption-mediated electrochemical technique [J]. Environmental Science: Nano, 2017, 4(1): 191-202.
- [17] Shin J, Hong Y, Wu M L, et al. A wide detection range mercury ion sensor using Si MOSFET having single-walled carbon nanotubes as a sensing layer[J]. IEEE Electron Device Letters, 2017, 38(7): 959-962.
- [18] Yoon S, Miller E, He Q W, et al. A bright and specific fluorescent sensor for mercury in water, cells, and tissue [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(35): 6658-6661.
- [19] 朱鑫琦, 张佩, 谢胜, 等. 地下水重金属原位荧光检测装置的研究[J/OL]. 激光与光电子学进展: 1-12[2023-04-24]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1690.TN.20230104.1300.026.html>.
- [20] Zhu X Q, Zhang P, Xie S, et al. Study on in situ fluorescence detection of heavy metals in groundwater[J/OL]. Laser & Optoelectronics Progress: 1-12[2023-02-24]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1690.TN.20230104.1300.026.html>.
- [21] Chen L, Leng Y K, Liu B, et al. Ultrahigh-sensitivity label-free optical fiber biosensor based on a tapered singlemode- no core-singlemode coupler for Staphylococcus aureus detection[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2020, 320: 128283.
- [22] 汪颖, 甘婷婷, 赵南京, 等. 蛋白核小球藻富集结合 XRF 光谱测量的水体重金属铬快速检测方法[J]. 光学学报, 2022, 42(24): 2430004.
- [23] Wang Y, Gan T T, Zhao N J, et al. Rapid detection method of heavy metal chromium in water by enrichment of chlorella pyrenoidosa and XRF spectrometry[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(24): 2430004.
- [24] Chen L, Leng Y K, Qiu S, et al. Ultrahigh-sensitivity label-free singlemode- tapered no core-singlemode fiber immunosensor for *Listeria monocytogenes* detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 376: 132930.
- [25] Wu Q, Qu Y W, Liu J, et al. Singlemode-multimode-singlemode fiber structures for sensing applications: a review[J]. IEEE Sensors Journal, 2021, 21(11): 12734-12751.
- [26] Han D, Lim S Y, Kim B J, et al. Mercury(ii) detection by SERS based on a single gold microshell[J]. Chemical

- Communications, 2010, 46(30): 5587-5589.
- [24] Raghunandhan R, Chen L H, Long H Y, et al. Chitosan/PAA based fiber-optic interferometric sensor for heavy metal ions detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 233: 31-38.
- [25] Ji W B, Yap S H K, Panwar N, et al. Detection of low-concentration heavy metal ions using optical microfiber sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 237: 142-149.
- [26] Yap S H K, Chien Y H, Tan R, et al. An advanced hand-held microfiber-based sensor for ultrasensitive lead ion detection[J]. ACS Sensors, 2018, 3(12): 2506-2512.
- [27] Ma Y, Zheng W L, Zhang Y N, et al. Optical fiber SPR sensor with surface ion imprinting for highly sensitive and highly selective Ni²⁺ detection[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2021, 70: 7006006.
- [28] Lee J H, Kim B S, Lee J C, et al. Removal of Cu⁺⁺ ions from aqueous Cu-EDTA solution using ZnO nanopowder [J]. Materials Science Forum, 2005, 486/487: 510-513.
- [29] Repo E, Warchoł J K, Bhatnagar A, et al. Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan - silica hybrid materials[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 358(1): 261-267.
- [30] Jal P K, Patel S, Mishra B K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions[J]. Talanta, 2004, 62(5): 1005-1028.
- [31] Gu B B, Yin M J, Zhang A P, et al. Fiber-optic metal ion sensor based on thin-core fiber modal interferometer with nanocoating self-assembled via hydrogen bonding[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 160(1): 1174-1179.