

石墨烯及其衍生物在离子传感中的应用

李梦龙^{1,2}, 叶 辰^{1,2*}, 付杨明^{1,2}

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201; 2. 中国科学院大学, 北京 101408)

摘要:离子传感器的检测对象主要是在水中痕量存在的、但对人体健康或生态环境有重大影响的离子。石墨烯独特的热学、电学与机械性质使得其在离子传感领域受到广泛的关注。目前,人们通过对石墨烯进行修饰和功能化,得到了石墨烯的诸多衍生物和相关的复合材料,满足了不同条件下的传感要求。本文主要选取了石墨烯及其衍生物在 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 K^{+} 等传感中的应用进行了简要介绍,对这些石墨烯及其衍生物基离子传感器的传感机理进行了概括性说明,并对石墨烯及其衍生物基离子传感器的发展趋势进行了展望。

关键词:石墨烯; 离子传感; 金属离子; 传感器

引言

离子传感器是将样本中特定的离子种类及其浓度转换成输出信号的传感器,它的工作环境常常是在水溶液中,关键是要对待测的特定离子具有优异的选择性和灵敏度。因此,传感材料的选择至关重要。过去几十年中,许多纳米材料现世,其中包括各式量子点、纳米颗粒、纳米线等,体现出了新颖且优异的传感性能^[1,2]。

自 2004 年石墨烯正式现世以来,在短暂的历史中,其众多优异性质已被人们揭示^[3~5]。人们发现石墨烯具有很宽的电化学窗口(0.1mM 磷酸盐缓冲溶液中电化学窗口为 2.5V)^[6]、极大的比表面积(理论比表面积 2600m²/g)^[7]、极高载流子迁移率 $[2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$ ^[8]和可调节的带隙^[9]。这些性质使得石墨烯可以满足电化学和电学的检测手段,在传感器件中表现出灵敏度高和检测范围宽的优秀性能。此外,一些石墨烯衍生物(如氧化石墨烯)具有能够发出荧光^[10]和/或淬灭荧光的特性^[11],拓展了其光学检测手段。以上种种性质使石墨烯成为离子传感器中炙手可热的研究对象,石墨烯及其衍生物在离子传感领域已经获得了许多进展。

1 石墨烯基 Hg^{2+} 传感器

汞,不论是汞单质、无机汞或有机汞的毒性均十分严重,会对人体神经系统造成不可逆的损害,使脑部受损。国家标准规定饮用水和灌溉用水中 Hg^{2+} 含量不得超过 0.001mg/L。因此,对水中微量 Hg^{2+} 的检测十分必要。

Zhao 等^[12]选用了修饰聚吡咯/还原氧化石墨烯复合物的玻碳电极,利用聚吡咯和 Hg^{2+} 之间的选择性配位来检测 Hg^{2+} (如图 1 所示)。聚吡咯/还原氧化石墨烯修饰的玻碳电极对 Hg^{2+} 的响应电流是同浓度 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的 40~70 倍,大幅提高了检测灵敏度,最低检出限为 15nM。

Park 等^[13]将氧化石墨烯作为电化学活性物种来进行检测,检测电极采用巯基功能化的寡聚胸腺嘧啶核苷酸(PTO)修饰的金电极。 Hg^{2+} 会插入胸腺嘧啶(T)之间配位形成 $\text{T-Hg}^{2+}\text{-T}$,使原本单股的 PTO 形成双股结构,使 PTO 与氧化石墨烯的 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用减弱,导致循环伏安曲线和电化学阻抗谱的变化。

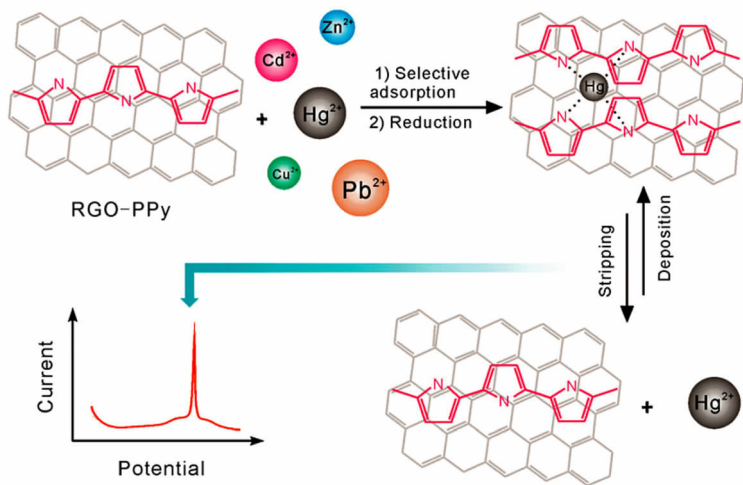


图 1 PPy-RGO 纳米复合物电化学选择性检测 Hg^{2+} 的示意图

Figure 1 A schematic drawing of Hg^{2+} electrochemically selective detection by the PPy-RGO nanocomposite

在 300nM 的浓度下检测,发现对 Hg^{2+} 具有良好的选择性。类似的研究还有 Yang 等^[14]和 Wang 等^[15]的工作,他们均采用了含胸腺嘧啶的 DNA,分别通过电化学手段和石英晶体微天平的方法对 Hg^{2+} 进行检测,获得了极低的检出限和良好的选择性。

Zare-Dorabei 等^[16]制备得到卟啉氧化石墨烯纳米片层复合物(GO-THPP),用于光学传感器检测 Hg^{2+} 。该传感器的检出限为 3.2nM,重复使用性良好,对 Hg^{2+} 的选择性也很好,但响应时间较长,检测灵敏度受溶液 pH 的影响较大。

Chen 等^[17]用巯基乙酸(TGA)功能化的金纳米粒子(AuNP)修饰热还原的氧化石墨烯(rGO),得到 rGO/TGA-AuNP 杂化材料,并制备了场效应晶体管,通过测定漏极电流来测定 Hg^{2+} 浓度。该场效应晶体管性能优异,对 Hg^{2+} 的最低检出限为 25nM,响应速度在 10s 以内。但实验数据表明,该杂化材料在 Fe^{3+} 浓度高的水样中难以进行精确测定。

Yu 等^[18]用 N-[(1-苊基-亚磺酰胺基)-庚基]-葡萄糖胺(PG)修饰在电化学还原氧化石墨烯(ERGO)二极管上。PG 与 ERGO 之间利用了苊基与石墨烯之间的 π - π 相互作用来固定,另一端的葡萄糖部分作为 Hg^{2+} 的结合位点。这一传感器在实际测量过程中,对 Hg^{2+} 的检出限低至 0.1nM,但在选择性上,传感器对 Cd^{2+} 的响应较大,仍然存在一定问题。

Kamali 等^[19]在氧化石墨烯表面通过化学还原银前驱体,固定银纳米粒子得到纳米复合物($\text{Ag}@$ GO),利用银纳米粒子与 Hg^{2+} 形成银汞合金,使表面等离子共振吸收消失,发生颜色变化来进行检测。检测选择性好,但最低检出限较高,且难以对浑浊或有色样品进行检测。

Hua 等^[20]将红光碲化镉量子点包埋在硅纳米粒子中,与石墨烯量子点进行复合,得到一种核-卫星(core-satellite)复合结构的 $\text{CdTe}@$ SiO_2 @GQDs 纳米球。这一纳米球发蓝色荧光,遇 Hg^{2+} 时蓝色荧光逐渐淬灭,而显现出碲化镉的红色荧光,以此可以通过颜色变化肉眼检测 Hg^{2+} (如图 2 所示)。该量子点对 Hg^{2+} 最低检出限为 3.3nM。

2 石墨烯基 Pb^{2+} 传感器

铅离子也是一种对人体有害的重金属离子,对全身各系统和器官均有毒性作用,也会抑制血红蛋白的合成,导致贫血,对婴幼儿、孕妇和老年人危害尤甚。本文中所述的铅离子均为 Pb^{2+} 。2012 年, Fu 等^[21]采用金纳米颗粒修饰石墨烯得到纳米复合物,使石墨烯原本的荧光淬灭,之后在硫代硫酸根和 2-巯基乙醇的存在下, Pb^{2+} 加速金纳米颗粒在石墨烯表面的浸出率,通过使复合物重新激发荧光来检测

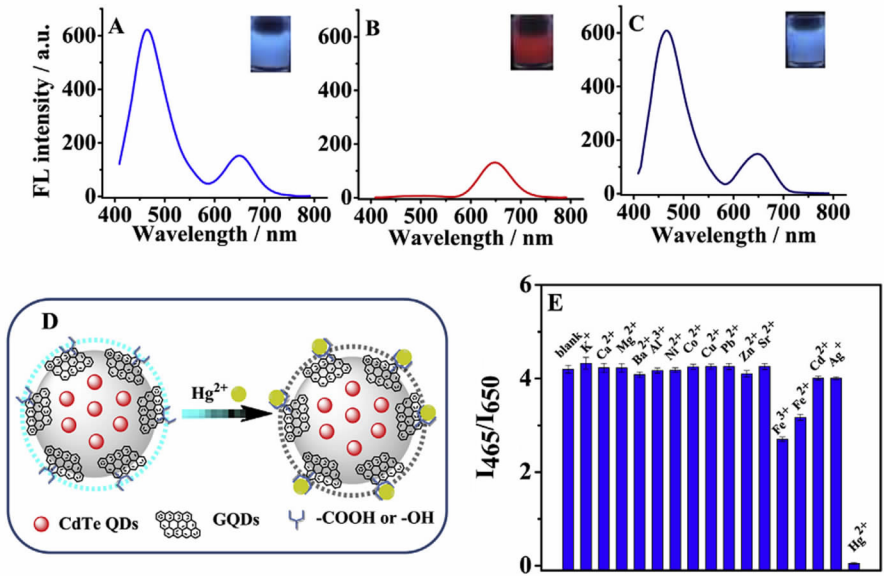


图 2 预制的(A) CdTe@SiO₂@GQDs 比率计探针、(B)比率计探针-Hg²⁺ (50μM)混合物、(C)比率计探针-Hg²⁺ (50μM)-半胱氨酸(1200μM)混合物的荧光光谱和对应的荧光颜色；(D)比率计荧光探针及其测定 Hg²⁺ 的工作原理；(E)在 10mM PBS 缓冲液中(pH 8.0)比率计探针对不同金属离子(50mM)的选择性

Figure 2 Fluorescence spectra and the corresponding fluorescence colors ($\lambda_{\text{ex}}=365\text{nm}$) of the as-obtained CdTe@SiO₂@GQDs ratiometric probes (A), ratiometric probe-Hg²⁺ (50μM) mixture (B), and ratiometric probe-Hg²⁺ (50μM)-cysteine (1200μM) mixture (C); (D) The structure of the ratiometric fluorescence probe and its working principle for Hg²⁺ determination; (E) The selectivity of the ratiometric probe to different metal ions (50mM) in the 10mM PBS (pH 8.0)

Pb²⁺。这种方法对 Pb²⁺ 的检出限为 10nM,对 Pb²⁺ 的选择性良好。采用相同机理的还有 Zhao 等的工作^[22]。值得一提的是,利用 Pb²⁺ 加速硫代硫酸根对金进行浸出的方法具有极低的检出限,但不具有重复使用性。

Qian 等^[23]制备 DNA 链接的还原氧化石墨烯量子点,随后将量子点固定在氧化石墨烯片层上。DNA 与 Pb²⁺ 能够形成 G-四联体结构,该传感器利用这一效应带来的荧光变化来检测 Pb²⁺,对 Pb²⁺ 的选择性极好,同时还具有很好的生物相容性和重复使用性。

Seenivasan 等^[24]制备了 sGO/聚吡咯纳米复合物膜,并通过微分溶出阳极伏安法(DPASV)进行 Pb²⁺ 的检测(如图 3 所示)。该纳米复合物膜具有导电性好、表面积大、对 Pb²⁺ 选择性好以及长程稳定性等优点,所得的传感器对 Pb²⁺ 敏感度高,重复使用性好,具有较好的应用前景。

Dong 等^[25]以石墨烯量子点和左旋的半胱氨酸作为电化学发光的共反应物,Pb²⁺ 的引入会使这一系统的发光淬灭。该系统对 Pb²⁺ 的选择性较好,响应速度快,检出限为 70nM,但检测受 pH 影响较大,碱性环境下不适合检测。

3 石墨烯基 Cu²⁺ 传感器

铜在工业中的应用非常广泛,其对环境的污染随时可能发生,所以有必要开发低成本、便捷快速的传感器来对 Cu²⁺ 进行检测。

Yuan 等^[26]采用 2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑接枝的氧化石墨烯制备了碳糊电极。该碳糊电极对 Cu²⁺ 检出限为 40nM,在较宽的浓度范围内对 Cu²⁺ 具有很好的能斯特响应,同时具有很好的选择性以及稳定性。

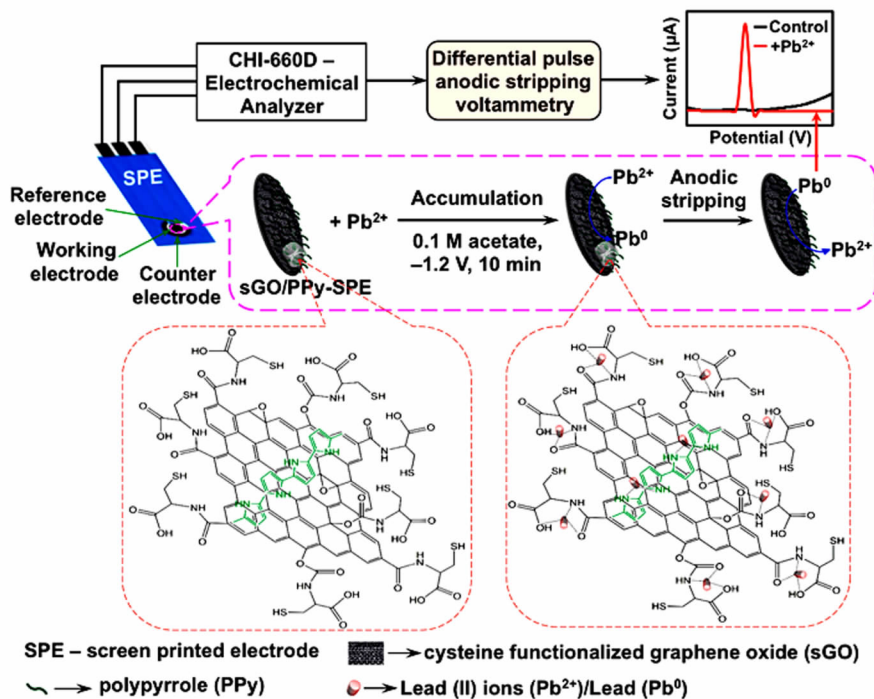


图 3 在丝网印刷电极表面发生的对 Pb²⁺ 的聚集和剥离反应图解

Figure 3 Illustration of reactions occurring at the working electrode surface of the SPE accumulation and stripping of Pb²⁺

Gao 等^[27]制备了单分子的石墨烯-DNA 酶结,用于对 Cu²⁺ 的极灵敏检测。Cu²⁺ 能够破坏底物上的位点,使底物脱离酶,从而使电讯号发生改变。该传感器对 Cu²⁺ 具有很好的选择性,对于极低浓度 (0.5 fM) 的 Cu²⁺ 也能奏效,但由于反应动力学上的问题,响应时间会相应延长。

Wang 等^[28]制备了石墨烯量子点作为荧光探针来对 Cu²⁺ 进行检测。实验证明这种探针非常高效,在 320 nm 的激发波长下,几乎不受溶液中其它离子干扰,检出限为 0.226 μM。

Yang 等^[29]通过自组装石墨烯和黄原酸功能化的碳纳米管所得到的杂化材料来制备碳糊电极,用于 Cu²⁺ 的电化学检测。该碳糊电极对 Cu²⁺ 的选择性好,检出限为 9.5 nM。

Foo 等^[30]采用柔性的碳布(CC)基底与硫化镉(CdS)纳米粒子和还原氧化石墨烯(rGO)制备了 CdS/rGO/CC 可见光光敏电极,利用 Cu²⁺ 和 CdS 在电极表面的竞争键接反应检测 Cu²⁺ 浓度。该电极对 Cu²⁺ 检出限为 0.05 μM,具有响应范围宽、成本低、制备简便、响应迅速、选择性好等优点。

4 石墨烯基 K⁺ 传感器

许多离子传感器的研究集中在与人体生理活动相关的离子上,这类传感器在医学及生物学领域有潜在应用。传感的对象以 K⁺ 为主,K⁺ 不仅通过影响细胞跨膜电势来调节神经和肌肉的活动,还对细胞内诸多酶的激活起关键性作用,对许多生理活动和生化反应至关重要。

Wei 等^[31]用 18-冠-6 醚修饰还原氧化石墨烯,与碳量子点共同对 K⁺ 进行检测。K⁺ 和碳量子点与冠醚的竞争性相互结合,会使溶液荧光发生变化。该方法对 K⁺ 选择性好(稍受 Na⁺ 影响),检出限为 10 μM。另外,该方法具有生物相容性好、环境友好等优点。

Xing 等^[32]采用荧光素标记的富鸟嘌呤 DNA 序列(P)、氧化石墨烯(GO)与聚[(9,9-二(6'-N,N,N-三甲氨基)己基)苄基亚苯基二溴盐](PFP)体系来检测 K⁺。K⁺ 能够使 P 形成 G-四联体结构,使其与 GO 的相互作用减弱,导致荧光共振能量转移现象增强。该体系对于 K⁺ 选择性好,检出限为 3.03 μM。

Machashi 等^[33]采用缬氨霉素修饰的石墨烯为栅极,制备了场效应晶体管。该场效应晶体管在 10nM~1.0mM 的浓度范围内均有较好的检测效果,敏感性好,选择性极佳,不受 Na^+ 干扰。

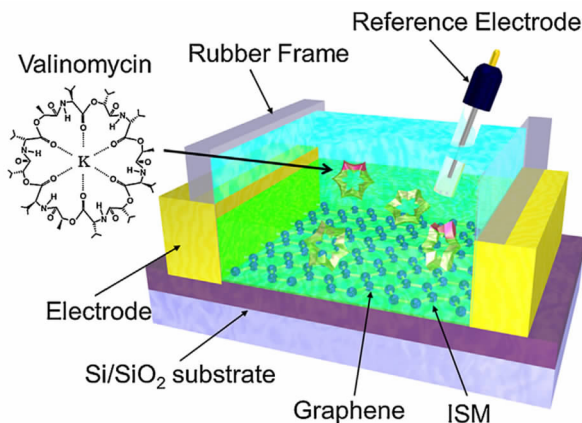


图 4 缬氨霉素修饰的石墨烯场效应晶体管测试设备示意图

Figure 4 Schematic image of the measurement setup incorporating a valinomycin-modified graphene FET device

5 其它石墨烯基离子传感器

近年来还有部分离子传感器的研究针对一些较为冷门的重金属离子和有害离子,如 Au^{3+} ^[34]、 Ag^{+} ^[35~37]、 Mn^{2+} ^[38]、 F^{-} ^[39]、 NO_2^{-} ^[40]等。这些传感器主要以荧光变化和电化学信号变化来作为输出,它们均对所检测的物质具有良好的选择性能和较低的检出限。这些研究作为人们检测上述离子提供了新的材料和方式。但人们目前已经不再满足于对单一离子的检测,开始对传感器提出同时可检测多种离子的要求。Liu 等^[41]在氨基化的玻璃表面制备氧化石墨烯阵列,并将含胞嘧啶(C)和胸腺嘧啶(T)的 DNA 链接在氧化石墨烯的表面上。该传感器利用碱基和离子的特定配位($\text{C-Ag}^{+}\text{-C}$ 和 $\text{T-Hg}^{2+}\text{-T}$)来进行检测,当碱基和离子发生配位时,荧光强度会减弱甚至发生淬灭。该传感器对 Ag^{+} 的检出限为 $1\mu\text{M}$,对 Hg^{2+} 的检出限低至 10pM ,在同一器件上实现了对多种离子的选择性检测。

Baruah 等^[42]用乙二醇修饰石墨烯量子点(GOQDs)后与聚乙烯醇交联,得到杂化水凝胶(GOQDs-en-PVA)。该水凝胶在遇到 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 离子时,因配位作用,分别会显示棕、橙、蓝色,通过紫外-可见光谱测得的最低检出限为 100nM (如图 5 所示)。此外,该水凝胶还具有成本低廉、制备简单、生物可降解的优点。

6 总结与展望

综上所述,石墨烯独特的性质使得其在离子传感器中以不同的形式大显身手。石墨烯及其衍生物传感器在今后的发展仍具有相当大的潜力。然而这一方向还存在一些有待解决的问题。

首先,石墨烯材料表面处的物理和化学性质及其与待测物之间的相互作用有待进一步深入的研究,这种相互作用是否对传感器讯号产生影响,究竟以何种形式产生影响,通过研究可以增进对石墨烯材料传感机制的了解,从而有望根据其机理设计出更加敏感而又迅速响应的传感器件;其次,石墨烯基传感器在便捷性和经济性上,尚有许多可以进步之处,传感器件的结构和制备工艺过于复杂,会限制其应用,在一些适宜的工况下,如何将传感器件试纸化、可视化以便于应用会是传感领域的研究重点。此外,随着人们对生活质量的日益追求,对器件的要求也越来越高,实现传感器的集成化,即一种传感器可以用多种方式进行工作,以实现对多种物质的传感,或是将传感器与其他器件进行结合,以此实现器件的多功能化,都将成为未来传感器发展的方向。

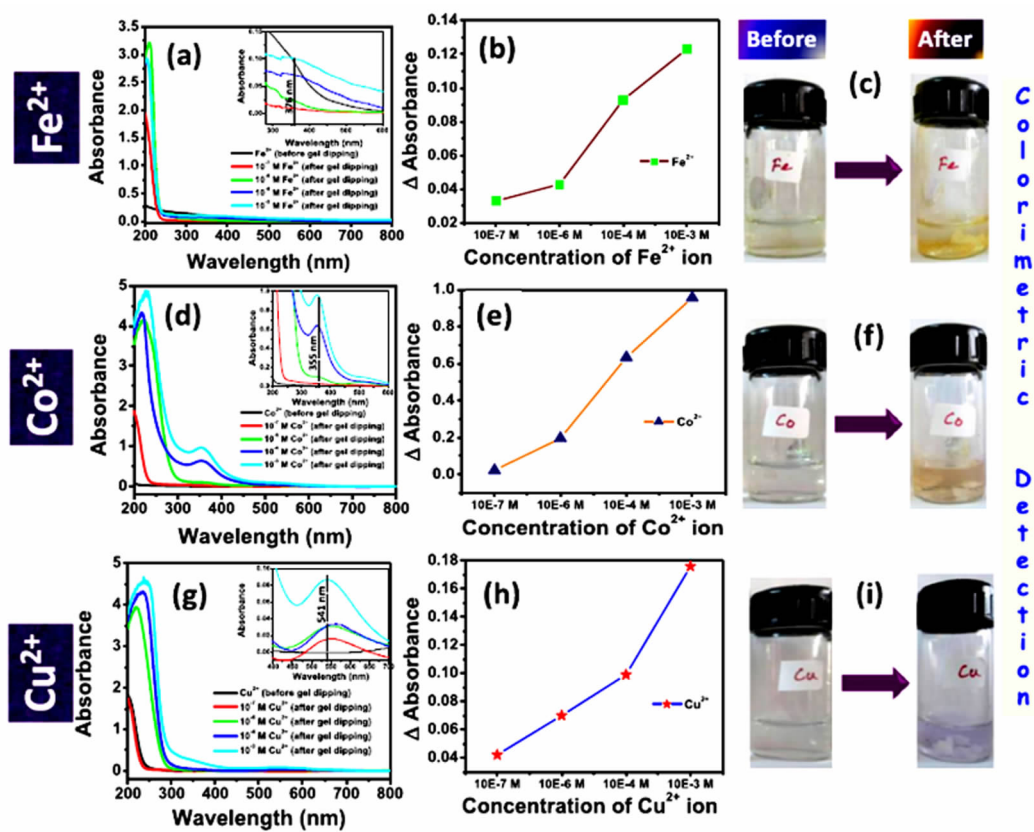


图 5 GOQDs-en-PVA 浸渍二价金属盐溶液((a) Fe^{2+} , (d) Co^{2+} , (g) Cu^{2+})前后的紫外-可见吸收光谱, 插图为溶液中 GOQDs-en 表面-NHR-官能团和金属离子形成的复合物的特征吸收峰, 随金属离子((b) Fe^{2+} , (e) Co^{2+} , (h) Cu^{2+})浓度的变化图。GOQDs-en-PVA 水凝胶浸渍金属盐溶液((c) Fe^{2+} , (f) Co^{2+} , (i) Cu^{2+})前后的实物图。

Figure 5 Stacked UV-visible absorption spectra of the metal salt solution before and after dipping of the GOQDs-en-PVA for (a) Fe^{2+} , (d) Co^{2+} and (g) Cu^{2+} ions. Inset shows the characteristic absorption peak of the complexes formed between the metal ion and the-NHR-groups on the surface of GOQDs-en in solution. Plots of change in absorbance versus concentration of the metal ion for (b) Fe^{2+} , (e) Co^{2+} and (h) Cu^{2+} ions. Photographs of metal salt dispersion solutions before and after dipping of GOQDs-en-PVA hydrogel in (c) Fe^{2+} , (f) Co^{2+} and (i) Cu^{2+} solution.

参考文献:

- [1] Asefa T, Duncan C T, Sharma K K. *Analyst*, 2009, 134: 1980~1990.
- [2] Huang Y X, Chen P. *Adv Mater*, 2010, 22: 2818~2823.
- [3] Abergel D S L, Apalkov V, Berashevich J, Ziegler K, Chakraborty T. *Adv Phys*, 2010, 59: 261~482.
- [4] Allen M J, Tung V C, Kaner R B. *Chem Rev*, 2010, 110: 132~145.
- [5] Craciun M F, Russo S, Yamamoto M, Tarucha S. *Nano Today*, 2011, 6: 42~60.
- [6] Zhou M, Zhai Y M, Dong S J. *Anal Chem*, 2009, 81: 5603~5613.
- [7] Zhong Z Y, Wu W, Wang D, Wang D, Shan J L, Qing Y, Zhang Z M. *Biosens Bioelectron*, 2010, 25: 2379~2383.
- [8] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H L. *Solid State Commun*, 2008, 146: 351~355.
- [9] Dong X C, Fu D L, Fang W J, Shi Y M, Chen P, Li L J. *Small*, 2009, 5: 1422~1426.
- [10] Sun X M, Liu Z, Welsher K, Robinson J T, Goodwin A, Zaric S, Dai H J. *Nano Res*, 2008, 1: 203~212.

- [11] Liu Z F, Liu Q, Huang Y, Ma Y F, Yin S G, Zhang X. Y, Sun W, Chen Y S. *Adv Mater*, 2008, 20: 3924~3930.
- [12] Zhao Z Q, Chen X, Yang Q, Liu J H, Huang X J. *Chem Commun*, 2012, 48: 2180~2182
- [13] Park H, Hwang S J, Kim K. *Electrochem Commun*, 2012, 24: 100~103.
- [14] Yang Y, Kang M, Fang S, Wang M, He L, Zhao J, Zhang H, Zhang Z. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 214: 63~69.
- [15] Wang M, Liu S, Zhang Y Yang, Y, Shi Y, He L, Fang S, Zhang Z. *Sensor Actuat B-Chem*, 2014, 203: 497~503.
- [16] Dorabei R Z, Rahimi R, Koohi A, Zargari S. *RSC Adv*, 2015, 5: 93310~93317.
- [17] Chen K, Lu G, Chang J, Mao S, Yu K, Cui S, Chen J. *Anal Chem*, 2012, 84: 4057~4062.
- [18] Yu C, Guo Y, Liu H, Yan N, Xu Z, Yu G, Fang Y, Liu Y. *Chem Commun*, 2013, 49: 6492~6494.
- [19] Kamali K Z, Pandikumar A, Jayaba S, Ramaraj R, Lim H N, Ong B H, Bien C S D, Kee Y Y, Huang N M. *Microchim Acta*, 2016, 183: 369~377.
- [20] Hua M, Wang C, Qian J, Wang K, Yang Z, Liu Q, Mao H, Wang K. *Anal Chim Acta*, 2015, 888: 173~181.
- [21] Fu X, Lou T, Chen Z, Lin M, Feng W, Chen L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 1080~1086.
- [22] Zhao L, Gu W, Zhang C, Shi X, Xian Y. *J Colloid Interf Sci*, 2016, 465: 279~285.
- [23] Qian Z S, Shan X Y, Chai L J, Chen J R, Feng H. *Biosens Bioelectron*, 2015, 68: 225~231.
- [24] Seenivasan R, Chang W J, Gunasekaran S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 15935~15943.
- [25] Dong Y, Tian W, Ren S, Dai R, Chi Y, Chen G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 1646~1651.
- [26] Yuan X, Chai Y, Yuan R, Zhao Q, Yang C. *Anal Methods*, 2012, 4: 3332~3337.
- [27] Gao L, Li, Wang X, Wu P, Cao Y, Liang B, Li X, Lin Y, Lu Yi Guo, X. *Chem Sci*, 2015, 6: 2469~2473.
- [28] Wang F, Gu Z, Lei W, Wang W, Xia X, Hao Q. *Sensor Actuat B-Chem*, 2014, 190: 516~522.
- [29] Yang F, He D Zheng, B, Xiao D, Wu L, Guo Y. *J Electroanal Chem*, 2016, 767: 100~107.
- [30] Foo C Y, Lim H N Pandikumar, A, Huang N M, Ng Y H. *J Hazard Mater*, 2016, 304: 400~408.
- [31] Wei W, Xu C, Ren J, Xu B, Qu X. *Chem Commun*, 2012, 48: 1284~1286.
- [32] Xing X J, Zhou Y, Liu X G, Tang H W, Pang D W. *Analyst*, 2013, 138: 6301.
- [33] Maehashi K, Sofue Y, Okamoto S, Ohno Y, Inoue K, Matsumoto K. *Sensor Actuat B-Chem*, 2013, 187: 45~49.
- [34] Yang T, Cai F, Zhang X, Huang Y. *RSC Adv*, 2015, 5: 107340~107347.
- [35] Xie W Y, Huang W T, Li N B, Luo H Q. *Chem Commun*, 2012, 48: 82~84.
- [36] Liu L, Wang C, Wang G. *Anal Methods*, 2013, 5: 5812~5822.
- [37] Cheng R, Li L, Ou S, Bu Y, Ge C, Dai L, Xue Y. *RSC Adv*, 2016, 6: 36218~36222.
- [38] Mao X, Su H, Tian D, Li H, Yang R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 592~597.
- [39] Wang C, Yang S, Yi M, Liu C, Wang Y, Li J, Li Y, Yang R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 9768~9775.
- [40] Xu H, Zhu H, Sun M, Yu H, Li H, Ma F, Wang S. *Analyst*, 2015, 140: 1678~1685.
- [41] Liu F, Ha H D, Han D J, Seo T S. *Small*, 2013, 9: 3410~3414.
- [42] Baruah U, Chowdhury D. *Nanotechnology*, 2016, 27: 145501.

Applications of Graphene and its Derivatives Based Ion Sensors

LI Meng-long^{1,2}, YE Chen^{1,2*}, FU Yang-ming^{1,2}

(1. *Ningbo Institute of Materials Technology And Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*;
2. *University of Chinese Academy of Science, Beijing 101408, China*)

Abstract: Ion sensors are made for detection of ions that are trace in water but are of great influence to healthy or ecological environment. Graphene, with its unique thermal, electrical and mechanical properties, has aroused widespread attention in ion sensing. Graphene with its derivatives and composites can be modified and functionalized to meet various requirements in ion sensors. In this paper, the recent progress of graphene-based ion sensors for detection of ions like Hg^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , K^+ , etc were reviewed. The future development of graphene-based ion sensors were also prospected.

Key words: Graphene; Ion sensor; Metal ion; Sensor