

基于石墨烯的电化学传感器在食品安全检测中的应用

张静*, 马兴, 张海滨, 高健会, 蔺婧

(天津出入境检验检疫局动植物与食品检测中心, 天津 300461)

摘要: 作为碳家族的新成员, 石墨烯自从其发现就吸引了科研工作者的关注。石墨烯的广泛应用得益于其独特的物理化学性能。电化学传感器作为一种新的检测工具, 具有制备简单、响应速度快、灵敏度高及成本低等优点, 广泛应用于食品安全领域。本文介绍了石墨烯的特性和合成方法, 并分四类介绍了基于石墨烯材料的电化学传感器在食品安全检测方面的应用, 对石墨烯在电化学传感器领域的发展方向和前景进行了展望。

关键词: 石墨烯; 功能化; 电化学传感器; 食品安全

Application of electrochemical sensors based on graphene in detection of food safety

ZHANG Jing*, MA Xing, ZHANG Hai-Bin, GAO Jian-Hui, LIN Jing

(Animal, Plant and Foodstuffs Inspection Center, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300461, China)

ABSTRACT: As a new member of the carbon family, graphene has fascinated the scientific community since its discovery. The application of graphene is increasing due to its excellent and unique properties. As a new kind of detection tool, electrochemical sensors have advantages of simple preparation, rapid response, high sensitivity and low cost. Electrochemical sensors are widely used in food safety. In this article, the properties and synthesis of graphene are introduced, the application of electrochemical sensors based on graphene materials in food safety are presented. Finally, further develop trend and applications based on graphene are briefly introduced.

KEY WORDS: graphene; functionalization; electrochemical sensor; food safety

1 引言

食品安全问题, 是事关经济、政治、社会全局发展的大事。保障食品安全, 意义重大而深远。随着食品工业的发展和市场需求增加, 快速、准确的筛选方法已成为市场的迫切需要。电化学传感器是以待测物质、修饰电极分

别作为敏感源和转化元件, 把电流、电势或者电导等作为特征检测信号的化学传感器^[1]。它是通过对目标物的电学和电化学性能的测试, 将待测物的浓度转换成电流、电位或者电阻等特征信号进行定性或定量分析。电化学传感器是由多学科渗透和多种技术结合而形成的交叉研究领域, 具有操作简单、成本低廉、分析速度快、灵敏度高、选择

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2014IK222)

Fund: Supported by the Scientific and Technological Project of the General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2014IK222)

*通讯作者: 张静, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: zhangjl@tjciq.gov.cn

*Corresponding author: ZHANG Jing, Assistant Engineer, Animal, Plant and Foodstuffs Inspection Center, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.158 Jingmen Road, Free Trade Zone, Tianjin Port, Tianjin 300461, China. E-mail: zhangjl@tjciq.gov.cn

性好以及仪器可集成化、微型化等特点,逐渐成为电分析化学领域最活跃的研究方向^[2-5]。目前,电化学传感器已经在食品安全研究领域得到广泛应用^[6-9],并且具有广阔的前景和重要的研究开发意义^[10,11]。

2004年,英国曼彻斯特大学 Geim 所在小组用机械剥离法成功地从石墨中分离出单层石墨烯^[12-14],证明了石墨烯的独立存在。这一发现获得了2010年的诺贝尔物理学奖。自从石墨烯被发现以来,众多科学工作者投入大量的研究去挖掘这种新材料的特性,关于石墨烯的研究成果被SCI收录的文献报道有几千篇^[15-20],他已成为纳米材料科学领域的“明星”材料。

2 石墨烯的特性

石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂窝状晶格的二维碳材料^[21],只有一个碳原子厚度。它被认为是其他各维碳材料的基本组成单位^[22,23]。石墨烯可以包覆成零维的富勒烯,卷曲成一维的碳纳米管或者堆砌成三维的石墨^[24]。

石墨烯独特的电子结构决定了其具有优异的电子学性能,是非常良好的电极材料和导体^[25]。石墨烯还具有良好的力学性能,是人类目前已知的强度最高的物质^[26],其强度比钢铁要高100倍,比金刚石还要坚硬。此外,它是良好的导热材料。因此,将其修饰于电极表面可有效促进电子转移^[27],是电化学传感器的理想修饰材料。

3 石墨烯复合材料电化学传感器在食品分析中的应用

石墨烯作为一种性能良好的纳米材料,已经引起人们越来越多的关注。在各种碳基材料中,石墨烯独特的结构、优异的性能引起了研究者极大的兴趣。而且,石墨烯的生产成本比其他碳材料低,使得研究者展开了对石墨烯不同方面的研究,尤其是对石墨烯功能化的研究^[28]。石墨烯结构完整,表面较稳定,使得其分散性、溶解性较差,且石墨烯片层间有很强的范德华力,易发生团聚,从而又抑制了石墨烯材料的广泛应用。单纯的石墨烯材料在与聚合物这样的长链物质反应时容易发生明显的团聚^[29,30]。因此,有必要制备性能优良的功能化石墨烯材料。在实际应用中,使用更多的往往是石墨烯复合材料。由于不同材料具有不同的性能,将不同性能的材料与石墨烯结合可以改良石墨烯的性能。下面以四类石墨烯复合材料分类总结近些年基于石墨烯的电化学传感器在食品分析中的应用研究进展。

3.1 石墨烯/无机复合材料

石墨烯/无机物纳米复合材料是将无机纳米材料分散到石墨烯片层表面制成的。无机纳米粒子可以增加石墨烯的片层间距,不但减小了石墨烯片层之间的作用力,而且

保留了单层石墨烯的结构和性质,这种协同效应具有重要的应用价值^[31]。

朱旭等^[32]以抗坏血酸(AA)为还原剂,一步还原法制得石墨烯/纳米金复合材料,构建了一种基于石墨烯/纳米金复合材料修饰电极的无酶葡萄糖生物传感器,采用线性扫描伏安法检测葡萄糖的线性范围为0.1~20 mmol/L,检出限为 1.6×10^{-5} mol/L。Wang等^[33]采用金纳米粒子/石墨烯修饰玻碳电极,构建了抗坏血酸电化学分析新方法。在 2.4×10^{-4} ~ 1.5×10^{-3} mol/L 浓度范围内存在良好的线性关系,检出限为 5.1×10^{-5} mol/L。Liu等^[34]制备了 $SiO_2/rGO-AuNPs$ 复合材料应用于电化学传感器检测双酚A,线性响应范围宽,检出限低,该方法已成功应用于纸张中双酚A的检测,结果令人满意,在食品分析中可用于食品接触材料的检测。Zhu等^[35]制备了银纳米粒子/氧化石墨烯复合材料,将其修饰到玻碳电极表面,构建了过氧化氢传感器,对 H_2O_2 的线性响应在10~20 μ mol/L,检出限0.5 μ mol/L。可见,石墨烯/无机物纳米复合材料电化学传感器在食品理化分析中具有广泛的应用。

3.2 石墨烯/聚合物复合材料

石墨烯还可以与多种聚合物复合成更稳定的材料。石墨烯/聚合物纳米复合材料结合了两者的优异特性,应用更加广泛。

郑龙珍等^[36]通过合成具有仿生功能的石墨烯-聚多巴胺纳米材料,将其与辣根过氧化物酶(HRP)组装到电极表面,以对苯二酚为电子媒介体制备 H_2O_2 传感器。此修饰电极对 H_2O_2 具有良好的电催化活性,检测线性范围为 5.0×10^{-7} ~ 3.3×10^{-4} mol/L,检出限低。邵科峰等^[37]构建了一种基于石墨烯-壳聚糖修饰电极三聚氰胺电化学免疫传感器用于牛奶中三聚氰胺的检测,线性范围较宽,检出限为0.2 ng/mL。Wang等^[38]构建了等离子体聚脲丙胺薄膜/导电石墨烯复合材料DNA传感器,用于检测汞离子,检出限为0.017 nmol/L,且选择性良好。Wang^[39]一步化学还原法合成聚4-苯乙烯磺酸钠功能化的石墨烯,构建克伦特罗电化学传感器,线性范围 7.5×10^{-8} ~ 2.5×10^{-5} mol/L,检出限 2.2×10^{-8} mol/L,该方法成功应用于猪肉中克伦特罗的检测。Mao等^[40]合成了十六烷基三甲基溴化铵功能化石墨烯复合材料用作改进电极,检测苏丹红I。该传感器检出限0.7 nmol/L,可重复性和重现性良好,这都得益于十六烷基三甲基溴化铵很长的疏水链和石墨烯独特的物理化学性质。由于聚合物种类很多,因此石墨烯/聚合物复合材料电化学传感器应用于食品分析中是十分有潜力的。

3.3 石墨烯/无机/有机复合材料

为了完善现阶段石墨烯纳米复合材料的不足,研究人员还合成了性能更加优异的石墨烯/无机/有机纳米复合材料,充分利用了各种材料的协同作用,进一步拓展了石

石墨烯的应用。

Zhou 等^[41]将石墨烯/导电聚合物/金纳米粒子/离子液体复合膜电沉积修饰到电极表面,研制了黄曲霉毒素 B₁ 传感器,达到了 1 fmol/L 检出限($S/N=3$),动态范围 3.2 fmol/L~0.32 pmol/L,且该材料有良好的稳定性,其中石墨烯和金纳米粒子保证了电子传递的速度。此传感器已成功应用于食品中黄曲霉毒素 B₁ 的检测,回收率 96.3%~101.2%。Zeng 等^[42]利用原位还原法制备了钯纳米粒子/壳聚糖-石墨烯复合材料修饰玻碳电极,将葡萄糖氧化酶共价固定到该电极上构建了葡萄糖生物传感器。该生物传感器对葡萄糖具有 1.0 $\mu\text{mol/L}$ ~1.0 mmol/L 较宽的线性范围及 0.2 $\mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$) 较低的检测限,在食品中葡萄糖的检测中具有应用潜力。Wang 等^[43]制备了具有层次结构的 Co₃O₄/聚苯胺/还原氧化石墨烯复合材料,电催化氧化测定半胱氨酸含量,在 12~1280 $\mu\text{mol/L}$ 线性关系良好,检出限 4.0 $\mu\text{mol/L}$ 。汪雪等^[44]采用滴涂法制得石墨烯/壳聚糖修饰的玻碳电极,再采用电沉积的方法将氯金酸直接还原成金纳米粒子,沉积在电极表面,制得了石墨烯-壳聚糖/金纳米粒子修饰玻碳电极,可同时测定 SO₃²⁻和 NO₂⁻,检测范围分别为 5~410 $\mu\text{mol/L}$ 和 1~380 $\mu\text{mol/L}$,检出限($S/N=3$)分别为 1.0 $\mu\text{mol/L}$ 和 0.25 $\mu\text{mol/L}$ 。石墨烯/无机/有机复合材料的合成大大丰富了电化学传感器在食品分析中的应用。

3.4 其他石墨烯复合材料

石墨烯还可以用 DNA、酶等功能化石墨烯,赋予石墨烯良好的生物相容性和分子识别能力。Liu 等^[45]将乙酰胆碱酯酶固定于羧酸衍生物/石墨烯/金纳米粒子修饰的电极表面,制备了能够检测氨基甲酸酯农药和有机磷残留物的高灵敏电化学传感器。景雁凤等^[46]将乙酰胆碱酯酶固定到石墨烯-氧化锌(GR-ZnO)纳米复合物修饰的玻碳电极表面,构建了一种用于辛硫磷检测的电化学生物传感器,并将其用于农药辛硫磷的测定,检出范围为 1.0×10^{-11} ~ 1.0×10^{-6} mol/L,检测限为 3.4×10^{-12} mol/L。更多的石墨烯复合材料需要科研工作者们研究和开发,石墨烯在食品分析方面的应用也会越来越多。

4 结 语

食品安全问题是人们普遍关心的重大问题,关系到社会经济的稳定发展。石墨烯具有独特的结构、稳定的物化性质、良好的生物相容性和优异的电学、热学、力学等性能,石墨烯的研究正层出不穷。基于石墨烯的电化学传感器有着良好的应用前景,其在食品安全检测领域发挥着越来越重要的作用。目前,石墨烯的研究还处在初步阶段,仍需科研工作者的关注和努力。越来越多的用于食品分析的石墨烯电化学传感器将被研制。在后续的研究中,石墨烯的

批量合成方法和功能化石墨烯复合材料的制备将是趋势和热点,这些研究将极大的促进电化学传感领域的发展。

参考文献

- [1] 静平, 张晓梅, 许艳丽, 等. 纳米材料电化学传感器在食品安全检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(2): 379-382.
- Jing P, Zhang XM, Xu YL, *et al.* Applications of electrochemical sensors based on nanomaterials for food safety detection [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(2): 379-382.
- [2] Zhang S, Wright G, Yang Y. Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction [J]. *Biosens Bioelectron*, 2000, 15: 273-282.
- [3] Liu Y, Zhu LH, Luo ZH, *et al.* Fabrication of molecular imprinted polymer sensor for chlortetracycline based on controlled electrochemical reduction of graphene oxide [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2013, 185: 438-444.
- [4] Peng B, Lu J, Balijepalli AS. *et al.* Evaluation of enzyme-based tear glucose electrochemical sensors over a wide range of blood glucose concentrations [J]. *Biosens Bioelectron*, 2013, 49: 204-209.
- [5] Zhang YX, Cheng YX, Zhou Y, *et al.* Electrochemical sensor for bisphenol A based on magnetic nanoparticles decorated reduced graphene oxide [J]. *Talanta*, 2013, 107: 211-218.
- [6] Kang X, Wang J, Wu H, *et al.* Glucose oxidase-graphene-chitosan modified electrode for direct electrochemistry and glucose sensing [J]. *Biosens Bioelectron*, 2009, 25: 901-905.
- [7] Chen JC, Chug HH, Hsu CT, *et al.* A disposable single-use electrochemical sensor for the detection of uric acid in human whole blood [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2005, 110: 364-369.
- [8] Wang J. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review [J]. *Electroanalysis*, 2005, 17: 7-14.
- [9] Rajeshwar K, Ibanez J, Swain Q. Electrochemistry and the environment [J]. *J Appl Electrochem*, 1994, 24: 1077-1091.
- [10] Stetter JR, Penrose WR, Yao S. Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ECS [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: S11-S16.
- [11] Zhou M, Zhai Y, Dong S. Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide [J]. *Anal Chem*, 2009, 81: 5603-5613.
- [12] Van Noorden R. Moving towards a graphene world [J]. *Nature*, 2006, 442: 228-229.
- [13] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene [J]. *Nature Mater*, 2007, 6: 183-191.
- [14] Dreyer DR, Ruoff RS, Bielawski CW. From conception to realization: An historical Account of graphene and some perspectives for its future [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2010, 49: 9336-9344.
- [15] Chen KF, Xue DF. Preparation of colloidal graphene in quantity by electrochemical exfoliation [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2014, 436: 41-46.
- [16] Wang H, Xie GY, Zhu ZG, *et al.* Enhanced tribological performance of the multi-layer graphene filled poly(vinyl chloride) composites [J]. *Compos Part A: Appl Sci Manufac*, 2014, 67: 268-273.
- [17] Jagiello J, Judek J, Zdrojek M, *et al.* Production of graphene composite by direct graphite exfoliation with chitosan [J]. *Mater Chem Phys*, 2014, 148(3): 507-511.
- [18] Tao Y, Ju EG, Ren JS, *et al.* Immunostimulatory oligonucleotides-loaded

- cationic graphene oxide with photothermally enhanced immunogenicity for photothermal/immune cancer therapy [J]. *Biomaterials*, 2014, 35: 9963–9971.
- [19] Yu L, Gan MY, Ma L, *et al.* Facile synthesis of MnO₂/polyaniline nanorod arrays based on graphene and its electrochemical performance [J]. *Synthetic Met*, 2014, 198: 167–174.
- [20] Huang H, Chen T, Liu XY, *et al.* Ultrasensitive and simultaneous detection of heavy metal ions based on three-dimensional graphene-carbon nanotubes hybrid electrode materials [J]. *Anal Chim Acta*, 2014, 852: 45–54.
- [21] Seo J, Jun Y, Park S, *et al.* Two-dimensional nanosheet crystals [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2007, 46: 8828–8831.
- [22] Meyer JC, Geim AK, Katsnelson MI, *et al.* The structure of suspended graphenesheets [J]. *Nature*, 2007, 446: 60–63.
- [23] Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, *et al.* Graphene-based compositematerials [J]. *Nature*, 2006, 442: 282–286.
- [24] Novoselov KS, Geim AK. Electric field effect in atomically thin carbon [J]. *Science*, 2004, 306: 666–669.
- [25] Novoselov KS, Blake P, Katsnelson MI. Graphene: electronic properties [J]. *Encycl Mater: Sci Technol*, 2008: 1–6.
- [26] Rozhkov AV, Giavaras G, Bliokh YP, *et al.* Electronic Properties of mesoscopic graphene structures: charge confinement and control of spin and charge transport [J]. *Phys Rep*, 2011, 503: 77–114.
- [27] Wei RB, Zhang YJ, Zhang Y, *et al.* The effect of on microstructure and mechanical property of rare-earth oxide additive on the densification of pressureless sintering B₄C ceramic [J]. *Ceram Int*, 2013, 39(6): 6449.
- [28] Kuila T, Bose S, Mishra AK, *et al.* Chemical functionalization of graphene and its applications [J]. *Prog Mater Sci*, 2012, 57(7): 1061–1105.
- [29] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558–1565.
- [30] Geng Y, Wang SJ, Kim JK. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 336(2): 592–598.
- [31] 柏嵩, 沈小平. 石墨烯无机纳米复合材料[J]. *化学进展*, 2010, 22(11): 2106–2118.
Bai S, Shen XP. Graphene-based inorganic nanoparticles [J]. *Progress Chem*, 2010, 22(11): 2106–2118.
- [32] 朱旭, 李春兰, 刘琴, 等. 石墨烯/纳米金复合材料的无酶葡萄糖生物传感器制备[J]. *分析化学*, 2011, 39(12): 1846–1851.
Zhu X, Li CL, Liu Q, Zhu XH, *et al.* Investigation of non-enzymatic glucose biosensor based on graphene/gold nanocomposites [J]. *Chin J Anal Chem*, 2011, 39(12): 1846–1851.
- [33] Wang CQ, Du J, Wang HW, *et al.* A facile electrochemical sensor based on reduced graphene oxide and Au nanoplates modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2014, 204: 302–309.
- [34] Liu EL, Zhang XL. Electrochemical sensor for endocrine disruptor bisphenol A based on a glassy carbon electrode modified with silica and nanocomposite prepared from reduced graphene oxide and gold nanoparticles [J]. *Anal Methods*, 2014, 6(21): 8604–8612.
- [35] Zhu J, Kim K, Liu ZX, *et al.* Electroless deposition of silver nanoparticles on graphene oxide surface and its applications for the detection of hydrogen peroxide [J]. *Electroanalysis*, 2014, 26(11): 2513–2519.
- [36] 郑龙珍, 李引弟, 熊乐艳, 等. 石墨烯-聚多巴胺纳米复合材料制备过氧化氢生物传感器[J]. *分析化学*, 2012, 40(1): 72–76.
- Zheng LZ, Li YD, Xiong LY, *et al.* Preparation of H₂O₂ biosensor based on graphene-polydopamine nanomaterials[J]. *Chin J Anal Chem.*, 2012, 40(1): 72–76.
- [37] 邵科峰, 陈昌云, 颜妍, 等. 基于石墨烯-壳聚糖修饰电极的免疫传感器检测三聚氰胺[J]. *食品科学*, 2013, 34(16): 221–225.
Shao KF, Chen CY, Yan Y, *et al.* Electrochemical immunosensor for melamine determination based on graphene-chitosen composite film modified electrode[J]. *Food Sci*, 2013, 34(16): 221–225.
- [38] Wang MH, Liu SL, Zhang YC, *et al.* Graphene nanostructures with plasma polymerized allylamine biosensor for selective detection of mercury ions [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2014, 203: 497–503.
- [39] Wang L, Yang R, Chen J, *et al.* Sensitive voltammetric sensor based on isopropanol-nafion-pss-gr nanocomposite modified glassy carbon electrode for determination of Clenbuterol in pork [J]. *Food Chem*, 2014, 164: 113–118.
- [40] Mao YX, Fan QN, Li JJ, *et al.* A novel and green CTAB-functionalized graphene nanosheets electrochemical sensor for Sudan I determination [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2014, 203: 759–765.
- [41] Zhou LT, Li RY, Li ZJ. An immunosensor for ultrasensitive detection of aflatoxin B1 with an enhanced electrochemical performance based on graphene/conducting polymer/gold nanoparticles/the ionic liquid composite film on modified gold electrode with electrodeposition [J]. *Sens Actuators B*, 2012, 174: 359–365.
- [42] Zeng Q, Chen J, Liu X, *et al.* Palladium nanoparticle/chitosangrafted graphene nanocomposites for construction of a glucose biosensor [J]. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26(8): 3456–3463.
- [43] Wang L, Ye YJ, Shen Y, *et al.* Hierarchical nanocomposites of Co₃O₄/polyaniline nanowire arrays/reduced graphene oxide sheets for amino acid detection [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2014, 203: 864–872.
- [44] 汪雪, 李辉, 吴敏, 等. 石墨烯-壳聚糖/金纳米粒子修饰电极同时测定亚硫酸根和亚硝酸根[J]. *分析化学*, 2013, 41(8): 1232–1237.
Wang X, Li H, Wu M, *et al.* Simultaneous Electrochemical determination of sulphite and nitrite using a gold nanoparticle/graphene-chitosan modified electrode [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, 41(8): 1232–1237.
- [45] Liu T, Su H, Qu X, *et al.* Acetylcholinesterase biosensor based on 3-carboxyphenylboronic acid/reduced graphene oxide/gold nanocomposites modified electrode for amperometric detection of organophosphorus and carbamate pesticides [J]. *Sens Actuators B Chem.*, 2011, 160(1): 1255–1261.
- [46] 景雁凤, 志敏, 赵振江, 等. 基于石墨烯-氧化锌复合物的乙酰胆碱酯酶生物传感器用于辛硫磷的测定[J]. *河南工业大学学报: 自然科学版*, 2013, 34(2): 72–76.
Jing YF, Liu ZM, Zhao ZJ, *et al.* Application of acetylcholinesterase biosensor based on Graphene-ZnO nanocomposite in determination of phoxim pesticide [J]. *J Henan Univ Technol (Nat Sci Ed)*, 2013, 34(2): 72–76.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



张静, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: zhangj1@tjciq.gov.cn