

纳米传感器检测重金属离子的研究进展

孙文通^{1*}, 郑汝莲², 李海山¹

(1. 云南省食品药品监督检验研究院, 昆明 650034; 2. 昆明理工大学津桥学院, 昆明 650106)

摘要: 近年来各类重金属离子污染受到广泛关注。传统的重金属离子监测体系主要依赖于专业的仪器设备, 操作费时、设备昂贵、现场快速检测的及时性差、难以满足当前检测工作的需要。鉴于重金属离子检测分析的重要性和紧迫性, 寻求简单、快捷的检测方法具有重大的现实意义。随着纳米技术的飞速发展, 把纳米材料与光学、电化学、生物学及材料技术结合构建的纳米传感器促进了重金属离子检测技术的快速发展。本文对近几年来常用的几种纳米传感器在重金属检测应用中的研究进展进行了综述, 包括: 纳米光学传感器、纳米电化学传感器、纳米生物传感器等。本文对基于纳米传感器的检测手段进行了讨论和展望, 旨在为重金属离子检测研究的发展提供参考。

关键词: 纳米传感器; 重金属离子; 检测

Research progress on the detection of heavy metal ions via nano sensors

SUN Wen-Tong^{1*}, ZHENG Ru-Lian², LI Hai-Shan¹

(1. Yunnan Institute for Food and Drug Control, Kunming 650034, China;
2. Oxbridge College, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650106, China)

ABSTRACT: In recent years, the pollution of various kinds of heavy metal ions attracted a wide spread attention. The traditional monitoring system of heavy metal ions mainly depends on the professional equipment, which is expensive and time-consuming, the timeliness of on-site rapid detection is poor, and it is difficult to meet the needs of the current testing work. In view of the importance and urgency of the detection and analysis of heavy metal ions, it is of great practical significance to find simple, quick and public detection methods. With the rapid development of nanotechnology, nano sensors combined with optical, electrochemical, biological and material technologies have promoted the rapid development of the detection technology for heavy metal ion. This paper reviewed the research progress of nano sensors used in heavy metal detection in recent years, including nano optical sensors, nano electrochemical sensors and nano biosensors, and prospected the detection methods based on nano sensors, aiming to provide reference for the development of detection of heavy metal ions.

KEY WORDS: nano sensors; heavy metal ion; detection

1 引言

重金属离子因难以被生物降解, 能在动植物体内积

累, 最后通过食物链进入人体, 导致很多危害^[1-3]。因此重金属污染倍受人们的关注。传统的重金属离子检测方法有原子荧光法、原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法、

基金项目: 云南省自然科学基金项目(2013FB096)

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Yunnan Province (2013FB096)

*通讯作者: 孙文通, 正高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 394424188@qq.com

*Corresponding author: SUN Wen-Tong, Senior Engineer, Yunnan Institute for Food and Drug Control, Kunming 650034, China. E-mail: 394424188@qq.com

电化学分析法、电感耦合等离子体质谱法等^[4-6]。尽管这些检测方法精度较高,但因仪器设备昂贵、运行成本高、操作复杂耗时、费力,常常需要萃取和浓缩等复杂前处理过程,且不易携带等多种原因限制了其发展^[7-10]。因此,研究一种廉价、高效、简便、灵敏、选择性高的重金属离子检测方法尤为重要。

纳米材料具有表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应和量子尺寸效应等独特的物理和化学性能。随着纳米技术的飞速发展,许多新型纳米材料不断地涌现出来^[11-14]。基于纳米材料比表面积大、催化效率高、表面反应活性高、吸附能力强等特性,把纳米材料与光学、电化学、生物学及材料技术结合,应用到现有的重金属离子分析检测方法中,促进了重金属离子检测技术的快速发展^[15-18]。用于重金属离子检测的纳米传感器主要有:纳米光学传感器、纳米电化学传感器、纳米生物传感器等。本文对纳米光学传感器、纳米电化学传感器、纳米生物传感器在重金属检测应用中的研究进展进行了综述,旨在为重金属离子检测研究的发展提供参考。

2 纳米光学传感器检测重金属离子

目前,基于纳米材料检测重金属离子的光学方法包括比色法、荧光光谱法和表面等离子体共振光谱法^[19-21]。与其他快检方法相比,比色法在检测过程中只需要用肉眼观察,不需要其他先进仪器配套,操作简便^[22,23]。纳米金比色法快速检测重金属离子的报道较多^[24-26]。Chai等^[27]用L-半胱氨酸和谷胱甘肽修饰的纳米金颗粒检测了水溶液中的 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} ,如果水溶液中存在 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} ,2种纳米金颗粒就会与其作用并产生比色响应。该方法在检测 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 时对水中的其他共存离子有一定的适应性, Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 检测限为100 nmol/L。纳米二硫化钼具有类似过氧化酶的催化活性,可催化 H_2O_2 对3,3',5,5'-四甲基联苯胺氧化获得显色产物。Chen等^[28]发现铜离子可抑制纳米二硫化钼的类似过氧化酶催化活性,基于该原理建立了一种简单灵敏的测定铜离子的比色方法。在铜离子存在下,溶液的吸光度和颜色随铜离子浓度的增加而降低。利用该溶液的颜色变化可实现裸眼半定量测定铜离子。方法线性范围0.4-4 $\mu\text{mol/L}$,检出限为92 nmol/L。方法检出限比美国和世界卫生组织环保局规定的铜离子最大污染水平低得多。将该方法用于环境水样中铜离子的检测获得了令人满意的结果。

荧光光谱法因具有荧光可视化、快速、灵敏度高等优点在重金属离子的检测方面具有显著优势。欧丽娟等^[29]基于铅离子能选择性淬灭以AT24双链DNA为模板合成的铜纳米簇的荧光构建了一种用于检测铅离子的方法。随铅离子浓度增加,铜纳米簇的荧光强度减弱,从而实现了对铅离子的检测。方法的检测时间为15 min,检出限为5.2

pmol/L。该方法选择性高,不受其他金属离子的干扰。Achadu等^[30]制备了聚乙烯亚胺修饰的石墨烯量子点和巯基吡啶取代的酞菁锌-Au@Ag纳米合金组成的超分子复合材料,并将其用于 Hg^{2+} 检测。该方法是基于巯基吡啶取代的酞菁锌-Au@Ag纳米合金可通过 π - π 相互作用或静电引力使石墨烯量子点的荧光猝灭,而当 Hg^{2+} 能使石墨烯量子点的荧光效应得到恢复的原理。该纳米荧光探针稳定性高,选择性强,已成功地用于加标样品的分析测试,加标回收率高。

表面等离子体共振传感技术具有灵敏度高、分析样品无需标记、能实时监测以及对待测物无损伤等突出优点,已经被应用到化学、生物及食品安全等领域。张志阳^[31]基于在十六烷基三甲基溴化铵存在下铜离子可以催化氧化金纳米棒沿着轴向方向刻蚀导致金纳米棒的局域表面等离子体共振吸收峰的蓝移,并伴随着溶液颜色由蓝色向红色转变的原理开发出了一种高灵敏的铜离子检测方法。该方法检测限为0.5 nmol/L,具有非常好的特异性和抗干扰能力,可应用于复杂样品(如海水)中铜离子的检测。他们也基于在碳酸盐存在时钴离子与过氧化氢发生“类Fenton反应”产生的强氧化性超氧阴离子氧化刻蚀金纳米棒使其局域表面等离子体共振吸收峰发生蓝移的原理开发了钴离子传感器。该传感器灵敏度和选择性较好。Kanagaraj等^[32]发现45 nm的金纳米粒子对 Cr^{6+} 离子具有选择性响应。无标记的纳米金在530 nm处的局域表面等离子体共振峰强度随 Cr^{6+} 浓度增加呈线性下降。 Cr^{6+} 的加入也导致了在750 nm处出现一个新的峰,并伴随着溶液颜色由酒红色到紫色变化。吸收强度减少和颜色变化是由于 Cr^{6+} 引起金纳米粒子的聚集。 Cr^{6+} 的检出限为0.4 nmol/L,并具有较好的选择性。这种方法适用于自来水、池塘和废水样品。郑莉等^[33]基于 Hg^{2+} 与金纳米粒子相互作用导致局域表面等离子体共振散射强度显著增强,构建了 Hg^{2+} 的局域表面等离子体共振散射分析方法。该方法简单、快速、成本低,且灵敏度高,可用于实际环境水样中 Hg^{2+} 的检测。

基于纳米材料建立的各类比色传感器被广泛用于检测重金属离子,并表现出选择性强、灵敏度高、检测限低、裸眼观察,不需要其他先进仪器配套,操作简便等优点。今后研究重点和发展方向为加强纳米材料与生物复合材料等的结合,进一步提高传感器的稳定性和灵敏度,并研制相应的便携检测设备。

3 纳米电化学传感器检测重金属离子

电化学传感器具有现场、实时、在线检测、灵敏度高、易微型化等优点,而成为目前研究的热点^[34-36]。与普通体材料相比,纳米材料具有极大的比表面积,以及丰富的表面活性点,将纳米材料和电极化学修饰有机结合起来时,不仅可以使纳米材料本身的物化性质引入电极界面,电极

同时也会拥有纳米材料较大的比表面积、丰富的活性位等, 因此可以增加电子和物质的传输速度, 提升传感器的稳定性和灵敏度, 从而提高电化学分析性能^[37-39]。同时, 通过对纳米材料的尺度及微观结构的调控或采用有机、生物配体对纳米材料进一步修饰可以实现对电极宏观性能的控制, 使其对重金属离子的灵敏度和选择性等性能取得突破性提高。碳纳米管修饰电极、纳米半导体材料修饰电极和金属及氧化物纳米修饰电极等是目前研究比较多的纳米修饰电极。

Zinoubi 等^[40]开发了一种利用金纳米离子/半胱氨酸复合材料检测痕量重金属离子的电化学传感器。他们利用微分脉冲阳极溶出伏安法研究了金纳米离子/半胱氨酸复合材料对 Cu、Pb、Cd 等离子的响应特性, 研究表明该修饰电极具有良好的稳定性, 较宽的线性范围(1~10 mol/L)和较低的检测限(5.10 mol/L)。该电化学传感器可用于测定环境水样中的铜(II)、铅(II)和镉(II)的含量。Liu 等^[41]基于低密度碳纳米管电极阵列建立了一种用于检测微量重金属离子的高灵敏伏安法, 本研究通过环氧树脂钝化层密封碳纳米管的侧壁来降低漏电流、消除电极电容和降低背景电流。铋膜包覆的碳纳米管被成功地用于伏安法检测痕量镉(II)和铅(II), 方法检出限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ 。

重金属离子检测的难点是设计和合成对重金属离子有特异性识别的物质。将纳米材料和对重金属离子有特异性识别的物质结合, 不仅可以提高重金属离子选择性, 而且可以提高电化学分析的灵敏度^[42-44]。Morton 等^[45]利用化学修饰碳纳米管电极建立了一种检测痕量重金属离子的伏安法。碳纳米管采用半胱氨酸共价修饰, 半胱氨酸是一种对某些重金属具有很高亲和力的氨基酸, 研究中采用微分脉冲阳极溶出伏安法分析了半胱氨酸修饰碳纳米管电极表面的重金属离子, 结果表明峰电流值与金属离子的浓度成线性关系, Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的检出限分别为 1 $\mu\text{g/L}$ 和 15 $\mu\text{g/L}$ 。检测湖泊水体中铅和铜的平均回收率分别为 96.2%和 94.5%, 相对标准偏差分别为 8.43%和 7.53%, 结果证明了修饰碳纳米管同时检测重金属离子的可能性。曾立平^[46]利用微波辐射快速合成了铂纳米粒子/碳纳米管复合材料, 并用于痕量砷的测定。铂纳米粒子/碳纳米管复合材料的玻碳电极显示出良好的检测性能, 在 40 $\mu\text{mol/L}$ 砷(III)溶液中重复测定 20 次, 其相对标准偏差为 3.5%, 表明该复合材料电极具有良好的重现性和稳定性, 检测限为 0.12 $\mu\text{g/L}$, 比铂纳米粒子修饰的玻碳电极和盘电极低 1~2 个数量级, 表明纳米复合材料修饰电极具有更好的催化性能、灵敏度和重现性也大幅提高。该方法简单可行、快速、准确, 适合于痕量砷的测定。

基于纳米材料修饰电极的电化学传感器耗样量少、有机物干扰少、分析速度快、成本低、稳定性好、易于操作且可现场快速监测和多元素连续在线测定。通过表面键合

特定识别分子、多种类型纳米材料共同修饰的方法能提高分析的灵敏度, 改善检测性能。因而纳米电化学传感器有望进一步解决重金属离子检测中的关键问题。目前纳米电化学传感器存在机制研究少, 灵敏度和选择性不能很好地兼顾, 材料的抗干扰性、稳定性、重现性和使用寿命有待进一步完善。

4 纳米生物传感器检测重金属离子

分子生物学技术的快速发展为利用生物大分子(例如, 蛋白质、多肽、酶、抗体、细胞、核酸)的特异性检测各种靶物质提供了有利条件。到目前为止, 检测重金属离子的纳米生物传感器均基于众所周知的重金属离子和生物分子之间的高选择性作用, 如 T-Hg²⁺-T 和 C-Ag⁺-C, 及金属离子稳定的 G-四链体等。纳米生物传感器具有高灵敏度、高选择性、多元素同时检测和可移植性等特点^[47,48]。基于 DNA 的金属离子生物传感器的建立为金属离子的特异性检测提供了新途径。Ma 等^[49]以汞特异性 DNA(MSO)作为分子识别元素和钌的络合物作为电化学发光物质构建了一种高灵敏度检测汞离子的电化学发光法。该生物传感器的检出限为 2.4 pmol/L, 且具有重现性好和长期储存稳定的特点。孙涛等^[50]将自主设计的汞离子特异性寡核苷酸探针(MSO1 和 MSO2)通过非共价键作用力吸附到氧化石墨烯的表面, 实现纳米生物传感器的组装; 利用特异性配体结合使溶液中荧光信号变化的特点构建了一种检测水中 Hg²⁺的纳米生物传感器。该传感器最低检测限为 10 pmol/L, 线性范围为 1 pmol/L~100 nmol/L, 与干扰离子交叉反应低, 加入 Na₂S₂O₃ 可使 Hg²⁺的荧光恢复到 65%。基于氧化石墨烯-DNA 酶复合物的荧光增强型生物传感器已用于铅离子的检测。

近年来 DNA 功能化的金纳米粒子为快速、简便的检测重金属离子提供了新的手段。唐文^[51]基于 Hg²⁺诱导 DNA 构型变化和能量供受体之间的能量共振转移构建了 DNA 功能化的金纳米生物传感器, 并运用荧光法在水溶液中实现了对 Hg²⁺的高灵敏性和高选择性的检测。通过引入短链 DNA 来增强金纳米粒子的表面 DNA 密度, 该生物传感器的检测限低(8 nmol/L), 选择性高。在检测自来水中 Hg²⁺时, 该方法显示了高灵敏和高选择性的特性。刘晓荣等^[52]基于 Hg²⁺和 DNA 的碱基胸腺嘧啶(T)之间的特异性结合力, 通过巯基和滴涂于金电极表面上纳米金之间的共价键合作用将 5'端 SH-修饰的 DNA 单链固定在电极表面上, 然后通过方波伏安检测水溶液中的 Hg²⁺。该传感器的线性范围为 1×10^{-9} ~ 1×10^{-6} mol/L, 检出限为 5×10^{-10} mol/L, 而且具有良好的选择性。

纳米生物传感器涉及生命科学、物理学、分析化学、材料学和信息科学及其相关技术的交叉应用, 实现了对待测的物质进行快速分析的目的。纳米生物传感器由于具有

高灵敏度、高选择性、响应速度快、操作简便等优点在重金属离子检测领域展现出巨大的应用前景。

5 结论与展望

纳米传感器在重金属离子检测方面已取得的一系列重要进展,展现出巨大的应用前景,但仍处在研究的早期阶段,要使其更成熟尚需开展更多更进一步的研究开发,如,选择性和灵敏度有待进一步提高;重金属离子传感器有待简单化和便携化,从实验室走出,应用到人们的日常生活中;重复性和稳定性不能兼顾。随着研究的深入,以及与多种检测手段联用,纳米传感器将为提高检测精度、简化检测程序、开发新方法提供有效途径。

参考文献

- [1] 刘道银. 中国食品中重金属危害现状及检测技术研究[J]. 中国农学通报, 2016, 32(19): 194-198.
Liu DY. Current status and detection technology of heavy metals in food in China [J]. Chin Agric Sci Bull, 2016, 32(19): 194-198.
- [2] Hosseini KE, Eskicioglu C. Health risk assessment of heavy metals through the consumption of food crops fertilized by biosolids: A probabilistic-based analysis [J]. J Hazard Mater, 2015, 300: 855-865.
- [3] Malik RN. Health Risk Assessment of consumption of heavy metals in market food crops from Sialkot and Gujranwala districts, Pakistan [J]. Hum Ecol Risk Assess Int J, 2015, 21(2): 327-337.
- [4] Mahmoud ME, Kenawy IMM, Hafez MMAH, *et al.* Removal, preconcentration and determination of trace heavy metal ions in water samples by AAS via chemically modified silica gel N-(1-carboxy-6-hydroxy) benzylidene-propylamine ion exchanger [J]. Desalination, 2010, 250(1): 62-70.
- [5] Safari M, Yamini Y, Masoomi MY, *et al.* Magnetic metal-organic frameworks for the extraction of trace amounts of heavy metal ions prior to their determination by ICP-AES [J]. Microchimica Acta, 2017, 184(5): 1555-1564.
- [6] Fujimori E. Determination of Cd in seawater at ng/L levels by ICP-MS: Removal of mo during chelating-resin solid-phase extraction [J]. Bunseki Kagaku, 2016, 65(5): 275-281.
- [7] Clemens S, Ma JF. Toxic heavy metal and metalloid accumulation in crop plants and foods [J]. Annu Rev Plant Biol, 2016, 67: 489-512.
- [8] Li Y, Peng G, He Q, *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by ICP-MS for the simultaneous determination of heavy metals in wastewaters [J]. Spectrochim Acta A, 2015, 140: 156-161.
- [9] Daşbaşı T, Saçmacı Ş, Ülgen A, *et al.* A solid phase extraction procedure for the determination of Cd (II) and Pb (II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry [J]. Food Chem, 2015, 174: 591-596.
- [10] Mendil D, Karatas M, Tuzen M. Separation and preconcentration of Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III) and Cr(III) ions with coprecipitation method without carrier element and their determination in food and water samples [J]. Food Chem, 2015, 177: 320-324.
- [11] Hu B, He M, Chen B. Nanometer-sized materials for solid-phase extraction of trace elements [J]. Anal Bioanal Chem, 2015, 407(10): 2685-2710.
- [12] Tibbitt MW, Rodell CB, Burdick JA, *et al.* Progress in material design for biomedical applications [J]. P Natl A Sci India B, 2015, 112(47): 14444-14451.
- [13] Gottschalk F, Sun TY, Nowack B. Environmental concentrations of engineered nanomaterials: Review of modeling and analytical studies [J]. Environ Pollut, 2013, 181: 287-300.
- [14] Ge S, Lan F, Yu F, *et al.* Applications of graphene and related nanomaterials in analytical chemistry [J]. New J Chem, 2015, 39(4): 2380-2395.
- [15] Vunain E, Mishra AK, Mamba BB. Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: A review [J]. Int J Biol Macromol, 2016, 86: 570-586.
- [16] Rajagopalan V, Boussaad S, Tao NJ. Nanotechnology and the Environment. [M]. Boca Raton: CRC Press Inc., 2004
- [17] Yetisen AK, Montelongo Y, Qasim MM, *et al.* Photonic nanosensor for colorimetric detection of metal ions [J]. Anal Chem, 2015, 87(10): 5101-5108.
- [18] El-Safty SA, Prabhakaran D, Ismail AA, *et al.* Nanosensor design packages: a smart and compact development for metal ions sensing responses [J]. Adv Funct Mater, 2007, 17(18): 3731-3745.
- [19] Yang J, Zhang Y, Zhang L, *et al.* Analyte-triggered autocatalytic amplification combined with gold nanoparticle probes for colorimetric detection of heavy-metal ions [J]. Chem Commun, 2017, 53(54): 7477-7480.
- [20] Zhang JJ, Cheng FF, Li JJ, *et al.* Fluorescent nanoprobe for sensing and imaging of metal ions: Recent advances and future perspectives [J]. Nano Today, 2016, 11(3): 309-329.
- [21] Najafi E, Aboufazel F, Zhad HRLZ, *et al.* A novel magnetic ion imprinted nano-polymer for selective separation and determination of low levels of mercury(II) ions in fish samples [J]. Food Chem, 2013, 141(4): 4040-4045.
- [22] Sener G, Uzun L, Denizli A. Colorimetric sensor array based on gold nanoparticles and amino acids for identification of toxic metal ions in water [J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6(21): 18395-18400.
- [23] Lee H, Sung HK, Park C, *et al.* Bimetallic Au/Ag nanoframes as spectator for Co²⁺ ion [J]. Ind Eng Chem, 2017, 48: 235-241.
- [24] Chen Y, Han S, Yang S, *et al.* Rhodanine stabilized gold nanoparticles for sensitive and selective detection of mercury(II) [J]. Dyes Pigments, 2017, 142: 126-131.
- [25] Zhou Y, Ma Z. Colorimetric detection of Hg²⁺ by Au nanoparticles formed by H₂O₂, reduction of HAuCl₄, using Au nanoclusters as the catalyst [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2016, 241: 1063-1068
- [26] Darbha GK, Ray A, Ray PC. Gold nanoparticle-based miniaturized nanomaterial surface energy transfer probe for rapid and ultrasensitive detection of mercury in soil, water, and fish [J]. ACS Nano, 2007, 1(3): 208-214.
- [27] Chai F, Wang C, Wang T, *et al.* L-cysteine functionalized gold nanoparticles for the colorimetric detection of Hg²⁺ induced by ultraviolet light [J]. Nanotechnology, 2010, 21(2): 025501.
- [28] Chen H, Li Z, Liu X, *et al.* Colorimetric assay of copper ions based on the inhibition of peroxidase-like activity of MoS₂ nanosheets [J]. Spectrochim

- Acta A, 2017, 185: 271–275.
- [29] 欧丽娟, 黄稷科, 吕小龙, 等. 双链铜纳米簇用于铅离子的超灵敏非标记检测[J]. 分析实验室, 2016, (8): 899–902.
- Ou LJ, Huang JK, Lu XL, *et al.* DsDNA-templated fluorescent copper nanoclusters for ultrasensitive label free detection of Pb²⁺ ion [J]. Anal Lab, 2016, (8): 899–902.
- [30] Achadu OJ, Nyokong T. Graphene quantum dots anchored onto mercaptopropylidene-substituted zinc phthalocyanine-Au@Ag nanoparticle hybrid: Application as fluorescence “off-on-off” sensor for Hg²⁺ and biothiols [J]. Dyes Pigments, 2017, 145: 189–201
- [31] 张志阳. 基于局域表面等离子体共振光谱可视化传感器在环境分析中的应用[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- Zhang ZY. Application of visible sensors based on local surface plasmon resonance spectroscopy in environmental analysis [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2014
- [32] Kanagaraj R, Nam YS, Pai SJ, *et al.* Highly selective and sensitive detection of Cr⁶⁺ ions using size-specific label-free gold nanoparticles [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2017, 251: 683–691
- [33] 郑莉, 朱进, 吴飞, 等. 利用纳米金局域表面等离子体共振散射方法检测痕量汞(II)[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(6): 1477–1481.
- Zheng L, Zhu J, Wu F, *et al.* Gold nanoparticles-based localized surface plasmon resonance scattering analysis method for the determination of trace amounts of Hg(II) [J]. Spectrosc Spect Anal, 2014, 34(6): 1477–1481.
- [34] Ping J, Wang Y, Wu J, *et al.* Development of an electrochemically reduced graphene oxide modified disposable bismuth film electrode and its application for stripping analysis of heavy metals in milk [J]. Food Chem, 2014, 151: 65–71.
- [35] Avuthu SGR, Wabeke JT, Narakathu BB, *et al.* A screen printed phenanthroline-based flexible electrochemical sensor for selective detection of toxic heavy metal ions [J]. IEEE Sensor J, 2016, 16(24): 8678–8684.
- [36] March G, Nguyen TD, Piro B. Modified electrodes used for electrochemical detection of metal ions in environmental analysis. [J]. Biosensors, 2015, 5(2): 241–275.
- [37] Bagheri H, Afkhami A, Khoshsafar H, *et al.* Simultaneous electrochemical sensing of thallium, lead and mercury using a novel ionic liquid/graphene modified electrode [J]. Anal Chim Acta, 2015, 870: 56–66.
- [38] Zhu C, Yang G, Li H, *et al.* Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures [J]. Anal Chem, 2014, 87(1): 230–249.
- [39] Liu Y, Deng Y, Dong H, *et al.* Progress on sensors based on nanomaterials for rapid detection of heavy metal ions [J]. Sci China Chem, 2017, 60(3): 329–337.
- [40] Zinoubi K, Braham Y, Barhoumi H, *et al.* Detection of trace heavy metal ions by anodic stripping voltammetry using gold nanoparticles/L-cysteine composite [J]. Sensor Lett, 2016, 14(9): 955–960.
- [41] Liu G, Lin Y, Tu Y, *et al.* Ultrasensitive voltammetric detection of trace heavy metal ions using carbon nanotube nanoelectrode array [J]. Analyst, 2005, 130(7): 1098–101.
- [42] Afkhami A, Soltani-Felehgar F, Madrakian T, *et al.* Fabrication and application of a new modified electrochemical sensor using nano-silica and a newly synthesized Schiff base for simultaneous determination of Cd²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺ ions in water and some foodstuff samples [J]. Anal Chim Acta, 2013, 771: 21–30.
- [43] Gumpu MB, Sethuraman S, Krishnan UM, *et al.* A review on detection of heavy metal ions in water-An electrochemical approach [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2015, 213: 515–533.
- [44] March G, Nguyen TD, Piro B. Modified electrodes used for electrochemical detection of metal ions in environmental analysis [J]. Biosensors, 2015, 5(2): 241–275.
- [45] Morton J, Havens N, Mugweru A, *et al.* Detection of trace heavy metal ions using carbon nanotube- modified electrodes [J]. Electro Anal, 2010, 21(14): 1597–1603.
- [46] 曾立平. 新型化学修饰电极的制备及其应用于食品中重金属检测的方法研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2009.
- Zeng LP. Preparation of novel chemically modified electrodes and study on their application in the determination of heavy metals in food [D]. Shanghai: East China Normal University, 2009.
- [47] Zhou Y, Tang L, Zeng G, *et al.* Current progress in biosensors for heavy metal ions based on DNAzymes/DNA molecules functionalized nanostructures: A review [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2016, 223: 280–294.
- [48] Yang Y, Kang M, Fang S, *et al.* Electrochemical biosensor based on three-dimensional reduced graphene oxide and polyaniline nanocomposite for selective detection of mercury ions [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2015, 214: 63–69.
- [49] Ma F, Zhang Y, Qi H, *et al.* Ultrasensitive electrogenerated chemiluminescence biosensor for the determination of mercury ion incorporating G4 PAMAM dendrimer and Hg(II)-specific oligonucleotide [J]. Biosens Bioelectron, 2012, 32(1): 37–42.
- [50] 孙涛, 何珏, 项序武, 等. 一种基于MSO/GO的水中痕量汞离子(II)检测方法研究[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2013, 31(10): 783–786.
- Sun T, He J, Xiang XW, *et al.* Study on MSO/GO-based determination method for trace amount of aqueous Hg²⁺[J]. Chin J Ind Hyg Occup Dis, 2013, 31(10): 783–786.
- [51] 唐文. 金纳米生物传感器的构建及在金属检测中的应用[D]. 新乡: 河南师范大学, 2013.
- Tang W. Construction of gold nanoparticles biosensor and its application in metal detection [D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2013.
- [52] 刘晓荣, 李延, 郑建斌. 基于金纳米粒子的电化学 DNA 传感器检测水溶液中二价汞离子含量[C]. 2009 年陕西药物分析学术研讨会, 2009.
- Liu XR, Li Y, Zheng JB. Detection of two valence mercury ion in aqueous solution by electrochemical DNA sensor based on gold nanoparticles [C]. Shaanxi Symposium on Pharmaceutical Analysis in 2009, 2009.

(责任编辑: 姜 珊)

作者简介



孙文通, 正高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: 394424188@qq.com