

# 电化学修饰电极在食品重金属快速检测中的研究进展

## Advances in application of electrochemical modified electrode in the fast detection of heavy metal

钟平胜 田春妹 任佳丽

ZHONG Ping-sheng TIAN Chun-mei REN Jia-li

(中南林业科技大学, 湖南长沙 410004)

(Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410004, China)

**摘要:**文章重点概述了石墨烯复合材料修饰电极在电化学方法检测重金属中的研究现状,并指出研究中可能存在的不足。

**关键词:**食品;重金属;电化学;修饰电极;石墨烯

**Abstract:** The research status of graphene modified electrode in heavy metal detection was intensively reviewed in this paper and would provide a couple of references and directions for the future researches.

**Keywords:** food; heavy metal; electrochemistry; modified electrode; graphene

人类对矿石资源的过度开发利用以及冶金工业产生的废水、废渣、废气随意排放是当前重金属污染的主要原因<sup>[1]</sup>。受重金属污染的水体、大气直接影响生物体的正常生理功能。在生态系统当中,由于食物链的富集作用,生物所处营养等级与生物体内重金属浓度呈正相关性,即使环境中重金属浓度较低,人类处在最高营养级,更容易受到重金属的毒害。日本水俣病、骨痛病事件的爆发为全世界食品重金属污染防治敲响了警钟。为了预防重金属污染,除控制重金属产生的源头外,对环境以及食品中重金属的监测是保证食品安全的重要举措。因此,研究开发高效便捷的重金属快速检测方法可以有效地防止受重金属污染的食品进入流通环节,对保障食品安全以及人们的生命健康具有重要意义。

**基金项目:**农业部农产品质量安全风险评估项目(编号:GJFP2017006);湖南省自然科学基金(编号:2017JJ3523);粮油深加工与品质控制湖南省 2011 协同创新项目(编号:湘教通[2013]448 号)

**作者简介:**钟平胜,男,中南林业科技大学在读硕士研究生。

**通信作者:**任佳丽(1977—),女,中南林业科技大学教授,博士。

E-mail: rjl\_cl@163.com

**收稿日期:**2018-01-07

### 1 传统重金属检测法

传统的重金属检测方法种类繁多,优缺点共存,包括电感耦合等离子体质谱法<sup>[1]</sup>、分光光度法<sup>[2]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[3-4]</sup>等。目前,中国国家标准中重金属离子的检测<sup>[5-6]</sup>均采用火焰原子吸收光谱法或石墨炉原子吸收光谱法。

#### 1.1 原子吸收光谱法(AAS)

原子吸收光谱法根据原子化部件可分为火焰原子吸收光谱法和石墨炉原子吸收光谱法两类。其工作原理是通过高温将待测物原子化,在检测器中对含有相应原子的空心阴极灯激发出的特定波长光源产生特征吸收,根据吸收强度测定重金属浓度。由于原子吸收光谱法具有较高的灵敏度和稳定性,是目前最灵敏的检测方法之一,其中,火焰原子吸收光谱法的绝对灵敏度达到了 $10^{-9}$  g 级别,而石墨炉原子吸收光谱灵敏度更高,可达 $10^{-14}$  g,因此,原子吸收在痕量检测方面具有极其重要的地位。除此之外,原子吸收光谱法还可以应用于绝大多数的金属离子检测,是目前最常用的重金属检测方法。但是原子吸收法存在设备昂贵、仪器体积庞大、样品前处理复杂、操作技术要求高、易受高浓度杂质离子干扰等不利因素。

#### 1.2 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

ICP-MS 法实际联用了电感耦合等离子体发射光谱和质谱 2 种方法,能够同时检测多种重金属离子且具有较低的检测限,其检测限一般为 $0.1\sim 1.0\ \mu\text{g}$ 。同时,ICP-MS 还能与其他方法如高效液相色谱(HPLC)以及气相色谱(GC)联用,同时检测有机分子和重金属离子。但是该法存在样品前处理过程比较繁杂、设备成本高且占用空间较大、设备使用条件要求严格等不利因素。

#### 1.3 分光光度法

分光光度法检测重金属离子的原理是:不同浓度重金属离子与显色剂结合颜色深浅不同而具有不同的吸光度,根据

标准曲线,得出待测溶液重金属离子浓度。相对上述2种方法,分光光度法的操作过程要简单得多,且检测成本低廉。但是,分光光度测定重金属过程中所使用的显色剂和显色体系一般具有较大毒性,对人体产生的健康风险较大,在重金属检测分析试验中一般不采用此方法。除此之外,分光光度法灵敏度较差,不适用于痕量分析。

由此可以看出,传统的重金属检测方法普遍存在检测成本高、仪器设备价格昂贵、便携程度低、样品前处理过程复杂、检测效率较低等缺陷。因此,研究开发高效、便携、精确且低成本的重金属检测方法具有重要的研究意义。

## 2 电化学方法检测重金属

电化学分析作为化学分支学科,有着大量的试验证明和充分的理论基础,它是根据不同物质的电化学特性直接测定溶液中的电流、电位、电导、电量等不同电信号参数,从而判断被测物组成成分及含量的一种分析方法。相比于其他重金属检测方法,电化学检测法具有仪器成本低、占用空间小、检测速度快、灵敏度和准确度较高等优点,因而,电化学检测重金属方法的研究应用与推广对未来重金属的快速检测有着重要的推动作用,也将成为革新传统重金属检测方法的关键技术之一,常用的电化学分析方法包括极谱法和伏安法。

### 2.1 极谱法

极谱法主要是根据被测物质在电极上氧化还原过程中产生的极化电流的大小对待测物进行定量或定性分析。极谱法工作电极是能够周期性更新的液体电极,一般为滴汞电极,因此具有较高的氢超电势,能有效排除溶液中氢离子的影响,工作电极表面周期更新,具有较好的重现性和准确度。其中脉冲极谱法是极谱法中灵敏度最好的一种方法,其检测限可达 $10^{-9}$  mol/L。李文最<sup>[7]</sup>采用极谱法对食品中Pb的检出限、稳定度等进行了验证,结果显示线性范围为 $2.4 \times 10^{-7} \sim 9.7 \times 10^{-8}$  mol/L,检出限为 $2.9 \times 10^{-8}$  mol/L,此法操作简便,灵敏度较高。Yin Yu-rong等<sup>[8]</sup>利用极谱法对真菌提取物与 $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 相互作用进行了测定,结果趋势较好。但是,极谱法工作电极汞滴的大小在测定过程中难以保持恒定,对测定结果具有一定的影响,并且汞蒸气对人体健康有较强毒性。

### 2.2 溶出伏安法

溶出伏安法检测重金属的原理主要是:在外加较负的低电位下溶液中的金属离子吸附在电极表面并还原成金属单质,再外加高电位扫描,使得金属单质从电极表面溶出,根据溶出电流峰值的位置和大小得出金属离子的种类和浓度。溶出伏安法是一类方法的总称,包括了循环伏安法、方波溶出伏安法、微分脉冲溶出伏安法等多种电化学分析方法。目前,最常用且灵敏度最高的电化学重金属检测方法是微分脉冲阳极溶出伏安法。相比于其他溶出伏安法,微分脉冲伏安法在直流线性扫描电压上迭加 $2 \sim 100$  mV的脉冲电压,脉冲电压的持续时间为 $4 \sim 80$  ms,且在脉冲后期测量电解电

流,能够有效克服充电电容电流和噪音电流对试验结果产生的影响。Lin Qi等<sup>[9]</sup>采用微分脉冲溶出伏安法对茶叶浸提液中所含重金属铅和镉离子进行了测定,在富集时间为300 s, pH 4.5条件下,该法对铅和镉离子检测限达到了 $10^{-10}$  g/L。El-mai H等<sup>[10]</sup>采用新型自制修饰碳糊电极,利用微分脉冲溶出法超痕量检测水样中的银离子,结果表明,当碳糊组成为羟基苯乙酮苯甲腈14.1%、石墨烯粉末56.2%、石蜡油29.7%时,电极性质达到最优,对银离子的最低检测限可以达到0.1 ng/L,检测线性范围为 $0.001 \sim 100,000$   $\mu$ g/L。

综上,目前在高精密度和痕量重金属检测当中,电化学检测法的检测限及稳定性仍不及传统的原子吸收光谱法。因此,提高电化学检测法的检测限和稳定性成为一项亟待解决的技术难题。

## 3 化学修饰电极

化学修饰电极是建立在传统电化学电极基础之上的一项新研究方向,目的是为了提高电化学电极的检测性能,通过在电极表面进行分子设计,嫁接或固定具有优异化学性质的分子、离子或者某种聚合物,使得电极表面获得特异性的化学及电化学性质。作为电极修饰材料的必备性质包括:能富集或吸附重金属离子;在电极表面能够拥有良好的电子导电能力。为获得理想的阳极溶出法检测限,寻找具有特殊性质的材料对电极表面进行修饰具有重要的研究意义<sup>[11]</sup>。化学修饰电极在提高电极特异性选择吸附和灵敏度以及稳定性方面有着独特的优越性,常用的电极修饰方法有吸附法<sup>[12]</sup>、共价键合<sup>[13]</sup>、聚合物膜法<sup>[14]</sup>、组合法<sup>[15]</sup>等。

### 3.1 汞膜修饰电极

电化学检测重金属离子体系一般呈酸性,溶液中氢离子在电极表面析出产生微小气泡对电极表面积有一定的影响。由于氢离子在汞膜上具有较高的氢超电势不易析出,因此,汞膜电极在抗氢离子干扰方面有着显著的优越性。除此之外,金属汞与其他金属具有良好的互溶性,可形成汞齐,增大了电极表面积,加速金属离子在修饰电极表面的氧化还原过程。因此汞膜电极具有较高的灵敏度和稳定性。王志登等<sup>[16]</sup>采用Nafion修饰汞膜电极对市售蔬菜中的 $Pb^{2+}$ 进行了测定。结果显示,以 $0.1$  mol/L  $NH_4NO_3$ 作支持电解质,富集时间420 s时,检出限为 $0.2$   $\mu$ g/L,线性范围为 $0.01 \sim 14.00$   $\mu$ g/L。Lorena C等<sup>[17]</sup>用汞膜修饰玻碳电极微分脉冲伏安法同时测定生物柴油中的 $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ ,其检测限分别为 $2.91 \times 10^{-9}$ 、 $4.69 \times 10^{-9}$  mol/L。但是,由于汞蒸气潜在的毒性、环境污染以及回收困难问题,极大地限制了汞膜修饰电极的实际应用,亟待寻找更为环保低毒的新型修饰材料。

### 3.2 铋膜电极

铋膜电极的出现克服了汞膜电极存在的健康风险和环境污染问题,是继汞膜电极之后一种绿色环保型修饰电极。铋膜修饰电极有2种修饰方法,一种是预镀铋膜修饰法,即

将裸电极在含有铋离子的溶液中电解,使得铋离子在电极表面还原成金属铋,形成一层具有一定厚度的金属铋膜;另一种是同位电镀法,即在待测溶液中加入铋离子,在外加电压下与待测金属离子同时在电极表面被还原。王婉等<sup>[18]</sup>利用碳纳米导电材料结合铋膜修饰电极对水中的  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  进行测定,  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  检测限分别为 5, 3  $\mu\text{g/L}$ , 测定结果采用原子吸收光谱法进行验证,二者结果一致。王晓娟等<sup>[19]</sup>采用预镀铋膜法修饰玻碳电极测定了多种食品中  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  含量,在富集电位  $-1.4\text{ V}$ ,富集时间 180 s 条件下,铋膜电极对这 3 种离子测定线性范围为 5~40  $\mu\text{g/L}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  (II)、 $\text{Cd}^{2+}$  (II) 和  $\text{Zn}^{2+}$  (II) 的检出限分别为 0.80, 0.65, 0.58  $\mu\text{g/L}$ 。Michaela 等<sup>[20]</sup>用铋膜修饰电极用于果汁中叶酸的测定,结果较好。铋膜电极制备方法简单且绿色无毒,具有良好的电化学性质,问世之后迅速取代汞膜电极在电化学分析中的地位。

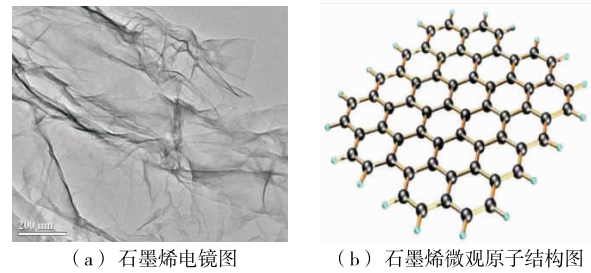
### 3.3 石墨烯修饰电极

石墨烯是一种新型的二维平面材料,因其具有极高的比表面积以及优良的机械性能、导电性、光学和热力学性质,应用范围广泛<sup>[21-23]</sup>。石墨烯除了具有优良的导电性之外,超高的比表面积也是其作为优良电极修饰材料的关键条件之一<sup>[24]</sup>。但是,由于石墨烯自身存在的一些缺陷,使其在电极修饰材料应用方面遭受到一定程度的阻碍,如石墨烯一旦脱离分散液,在干燥过程中受到范德华力的影响极易发生聚合堆积,从而导致比表面积降低。为了克服这一缺陷,可将二维平面的石墨烯薄膜改性制备具有三维结构的石墨烯材料。除此之外,石墨烯的疏水性同样阻碍着金属离子在其上的吸附过程,因此增强石墨烯表面亲水性,有助于提高石墨烯修饰电极检测重金属的灵敏度和检测限。到目前为止,表面活性剂在疏水石墨烯表面的吸附行为已有比较深入的研究<sup>[25-26]</sup>。因此,为了提高电化学方法检测重金属的灵敏度和稳定性,探寻性能更为优良的石墨烯复合材料用于电极修饰具有极高的研究价值。

3.3.1 石墨烯 石墨烯微观结构(见图 1)是以碳原子正六边形为基本单元重复组成的蜂窝状二维平面薄膜,顶点碳原子以  $\text{sp}^2$  轨道杂化相互连接,其厚度只有一个原子直径大小,因而又被称为单原子层石墨。最初,石墨烯由英国曼彻斯特大学物理学家 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 在 2004 年从普通石墨中采用机械剥离得到,两人因此获得了 2010 年诺贝尔物理学奖<sup>[27]</sup>。

3.3.2 石墨烯的制备 最早在 2004 年,石墨烯从普通石墨上采用机械剥离法制得,该法能制备完整的单层或者少层石墨烯,并在生物传感器和电子器件上得到了应用。但是,这种方法生产石墨烯的成本高昂且生产效率低下,无法满足研究需求。目前,主要的石墨烯制备方法有 3 种,包括 SiC 外延法<sup>[28]</sup>、氧化还原法<sup>[29]</sup>、化学气相沉积法<sup>[30]</sup>。其中外延法制得的石墨烯具有较好的导电性<sup>[31]</sup>;氧化还原法生产效率虽然最高,但污染较为严重,制备工艺有待改进。气相沉积

法是目前最为常用的石墨烯制备方法,分直接生长(见图 2)和偏析生长(见图 3)2 种沉积过程。



(a) 石墨烯电镜图 (b) 石墨烯微观原子结构图  
图 1 石墨烯结构图

Figure 1 The structure of graphene

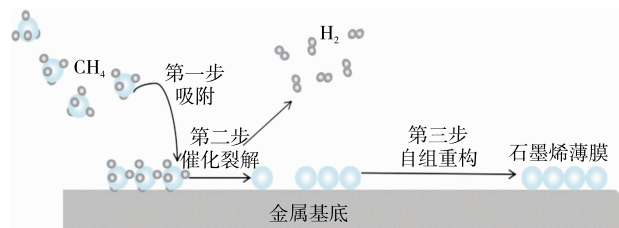


图 2 直接生长机理

Figure 2 The mechanism of direct growth

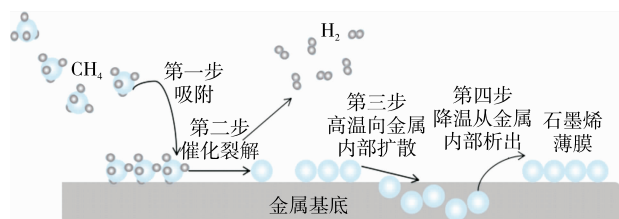


图 3 偏析生长机理

Figure 3 The mechanism of segregate growth

除上述几种石墨烯的制备方法之外,单纯石墨烯片层还可以制成具有不同维度的衍生材料,例如湿纺法<sup>[32]</sup>制备一维石墨烯纤维材料、一般方法<sup>[28-30]</sup>制备二维石墨烯薄膜材料、石墨烯片层自组装<sup>[33]</sup>制备三维石墨烯空间网状材料。3.3.3 石墨烯修饰电极应用 石墨烯修饰电极在饮用水重金属检测中应用较多<sup>[34-36]</sup>。徐晓瑜等<sup>[37]</sup>利用石墨烯修饰电极检测多种市售食品中的铅、镉、铜含量,结果表明在短时间(4 min)内即可完成多种重金属离子的检测,且石墨烯修饰电极具有良好准确性、稳定性以及抗干扰能力。赵群等<sup>[38]</sup>用石墨烯修饰电极阳极溶出伏安法对市售酱油中铅含量进行测定,其检测限达到了  $1 \times 10^{-9}\text{ mol/L}$ 。除此之外,对于海鲜产品<sup>[39]</sup>、大米<sup>[40]</sup>等食品中重金属含量的测定,石墨烯修饰电极都显现出了优于裸电极或其他材料修饰电极的特点。因此,石墨烯修饰电极用于食品重金属检测有着大量的试验证明其可行性,对石墨烯修饰电极的不断研究有望为未来食品重金属检测开辟新途径。

如表 1 所示,电化学修饰电极在食品重金属检测中的应用范围广泛,包含对蔬菜类、海产品、饮用水以及调味品中重金属离子的检测。

表1 不同电化学修饰电极在食品重金属检测中的应用比较

Table 1 Comparison of different electrochemical modified electrode in metal detection of food

待测物	金属离子	修饰材料	线性范围	检测限	参考文献
白菜、菠菜、包菜、芹菜	Pb <sup>2+</sup>	汞膜	0.01~14.00 μg/L	0.2 μg/L	[16]
鱿鱼、冷冻虾仁、冻鲑鱼、冻沙丁鱼	Pb <sup>2+</sup>	铋膜	5.0~40.0 μg/L	0.80 μg/L	[19]
	Cd <sup>2+</sup>			0.65 μg/L	
	Zn <sup>2+</sup>			0.58 μg/L	
饮用水	Pb <sup>2+</sup>	石墨烯	0.1~200.0 μg/L	0.03 μg/L	[35]
水	Cu <sup>2+</sup>	碳纳米管	0.01~0.80 μmol/L	2.5×10 <sup>-9</sup> mol/L	[41]
紫菜	Pb <sup>2+</sup>	铋膜	0~200 μg/L	2.1 μg/L	[42]
	Cd <sup>2+</sup>			1.5 μg/L	
紫甘蓝、生菜、菠菜	Pb <sup>2+</sup>	石墨烯	4~36 μg/L	0.17 μg/L	[43]
	Cd <sup>2+</sup>	复合材料		0.17 μg/L	
	Zn <sup>2+</sup>			0.30 μg/L	
饮用水	Pb <sup>2+</sup>	石墨烯	3~150 μg/L	0.04 μg/L	[44]

#### 4 结语

科学技术的发展没有终点,在现有的传统重金属检测方法基础之上,开发更为轻便、可靠、低成本适于现场检测的新型重金属检测仪器对食品和环境中的重金属的实时监测具有重要意义,也是重金属检测全面普及的重要举措。化学修饰电极在电化学研究中扮演着极其重要的角色,探寻具有优异性质的单一或复合材料用于电极修饰,提高检测稳定性和检测限是化学修饰电极检测重金属的重要研究课题。石墨烯材料作为21世纪材料学科当中的一颗新星,因其优异的性能而应用广泛。在修饰电极材料当中也显示出其重大的开发研究价值,有望成为传统重金属检测方法的增补手段,甚至有可能取代传统方法在重金属检测中的地位。

#### 参考文献

- [1] 郭雷. 电感耦合等离子体发射光谱法在生物试样分析中的应用[J]. 分析实验室, 1989, 8(6): 39-47.
- [2] 张晓楠, 徐秉玖. 仪器分析与药学和临床医学: 2 质谱和光学分析技术部分[J]. 生命科学仪器, 2003, 1(z1): 3-11.
- [3] 问思恩. 微波消解石墨炉原子吸收光谱法测定水产品中镉[J]. 光谱实验室, 2009, 26(1): 96-99.
- [4] 傅明, 袁智能, 黄志强. 火焰原子吸收光谱法测定茶叶中的铅[J]. 光谱实验室, 2002, 19(1): 65-67.
- [5] 国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.15—2014 食品安全国家标准 食品中镉的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015: 1-4.
- [6] 国家环境保护局. GB/T 17141—1997 中华人民共和国国家标准 土壤质量: 铅、镉的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997: 93-103.
- [7] 王中荣, 魏福祥, 刘亚芹, 等. 电分析化学法在重金属离子检测中的应用[J]. 河北工业科技, 2015, 32(1): 55-63.
- [8] YIN Yu-rong, HU Yong-you, XIONG Fen. Biosorption properties of Cd(II), Pb(II), and Cu(II) of extracellular polymeric substances (EPS) extracted from *Aspergillus fumigatus* and determined by polarographic method [J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2013, 185(8): 6 713-6 718.
- [9] LIN Qi, LIN Hong-mei, RONG Ming-cong, et al. Determination of trace Pb(II), Cd(II) and Zn(II) using differential pulse stripping voltammetry without Hg modification [J]. Science China Chemistry, 2013, 56(12): 1 749-1 756.
- [10] EL-MAI H, ESPADA-BELLIDO E, STITOU M, et al. Determination of ultra-trace amounts of silver in water by differential pulse anodic stripping voltammetry using a new modified carbon paste electrode[J]. Talanta, 2016, 151: 14-22.
- [11] ARAGAY A, MERRKOCI A. Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals, Electrochim[J]. Acta, 2012, 84: 49-61.
- [12] ISABELLA M, THOMAS S, FRITZ P, et al. Surface techniques for an electrochemical DNA biosensor[J]. Biosensors and Bioelectronics, 1997, 12(8): 729-737.
- [13] MENG SU Y, RICHARD K, NAJAM K, et al. Covalent immobilization of oligonucleotides on modified glass/silicon surfaces for solid-phase DNA hybridization and amplification[J]. Chemistry Letters, 1998, 27(3): 257-258.
- [14] 谢红旗, 周春山, 刘梦琴, 等. 聚苯基荧光酮修饰玻碳电极吸附溶出伏安法测定痕量汞[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(2): 141-143, 150.
- [15] MOHAMMAD R GANJALI, NEGAR M-K, FARNOUSH F, et al. Determination of Pb<sup>2+</sup> ions by a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1/2/3): 415-419.

- [16] 王志登, 孙汝东. Nafion 修饰汞膜电极微分脉冲阳极溶出伏安法测定蔬菜中的铅[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(1): 30-32.
- [17] MARTINIANO L C, ABRANTES V R, NETO S Y, et al. Direct simultaneous determination of Pb(II) and Cu(II) in biodiesel by anodic stripping voltammetry at a mercury-film electrode using microemulsions[J]. Fuel, 2013, 103(1): 1 164-1 167.
- [18] 王婉, 李海玉, 王志娟, 等. 碳纳米结构负载铋膜电极测定水中铅和镉[J]. 分析试验室, 2016(7): 822-825.
- [19] 王晓娟, 邹蓓蕾. 铋膜电极溶出伏安法测定食品中痕量重金属[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(3): 386-389.
- [20] ŠTĚPÁNKOVÁ M, ŠELEŠOVSKÁ R, JANÍKOVÁ L, et al. Sensitive electrochemical sensor for the determination of folic acid based on a bismuth-film electrode[J]. Monatshefte Für Chemie-Chemical Monthly, 2017, 148(3): 423-433.
- [21] YU Xiao-wen, CHEN Hu-hu, ZHANG Miao, et al. Graphene-based smart materials[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(9): 17 046.
- [22] ZHANG Jing, LONG Song, ZHANG Zhi-pan, et al. Environmentally responsive graphene systems[J]. Small, 2014, 10(11): 2 151-2 164.
- [23] MILDRED S, PAULO T. Perspectives on the 2010 Nobel prize in physics for graphene[J]. ACS Nano, 2010, 4(11): 6 297-6 302.
- [24] WANG Tao, HUANG Da, YANG Zhi, et al. A review on graphene-based gas/vapor sensors with unique properties and potential applications[J]. Nano-Micro Lett, 2016, 8: 95-119.
- [25] WANLESS E J, DUCKER W A. Organization of sodiumdodecyl sulfate at the graphite-solution interface[J]. Phys. Chem, 1996, 100: 3 207-3 214.
- [26] KIRALY Z, FINDENEGG G. Calorimetric evidence of the formation of half-cylindrical aggregates of a cationic surfactant at the graphite/water interface[J]. Phys. Chem. B, 1998, 102: 1 203-1 211.
- [27] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5 696): 666-669.
- [28] WU Xiao-song, WU Yi-ke, RUAN Ming, et al. Half integer quantum Hall effect in high mobility single layer epitaxial graphene[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(22): 19 912.
- [29] 毕瑞可, 张杰, 吴玉玲, 等. 化学气相沉积法制备单层石墨烯的优化[J]. 微纳电子技术, 2017(3): 181-187.
- [30] 邹志宇, 戴博雅, 刘忠范. 石墨烯的化学气相沉积生长与过程工程学研究[J]. 中国科学: 化学, 2013, 43(1): 1-17.
- [31] 迟彩霞, 乔秀丽, 赵东江, 等. 氧化-还原法制备石墨烯[J]. 化学世界, 2016, 57(4): 251-256.
- [32] 胡晓珍, 高超. 石墨烯纤维研究进展[J]. 中国材料进展, 2014, 33(8): 458-467.
- [33] 魏秋芳, 杨雪松, 张政. 石墨烯导电性能的应用研究进展[J]. 辽宁化工, 2014, 43(9): 1192-1 194.
- [34] WEI Yan, GAO Chao, MENG Fan-li. SnO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposite for the simultaneous electrochemical detection of cadmium (II), lead (II), copper (II), and mercury (II): an interesting favorable mutual interference[J]. Phys. Chem. C, 2012, 116: 1 034-1 041.
- [35] QIU Na, LIU Yan, GU Rong. A novel sensitive electrochemical sensor for lead ion based on three-dimensional graphene/sodium dodecyl benzene sulfonate hemimicelle nanocomposites[J]. Electrochimica Acta, 2016, 212(10): 147-154.
- [36] CHENG Mei-feng, CHAO Ming-yong, MA Xin-ying. Poly (crystal violet)/graphene-modified electrode for the simultaneous determination of trace lead and cadmium ions in water samples[J]. Appl Electrochem, 2014, 44: 337-344.
- [37] 徐晓瑜, 杨琰宁, 姚卫蓉. 石墨烯修饰电极差分脉冲溶出伏安法同时检测食品中痕量铅、镉和铜[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(20): 90-95.
- [38] 赵群, 习霞, 明亮. 电化学还原石墨烯修饰电极测定酱油中铅含量[J]. 中国调味品, 2013, 38(10): 81-83.
- [39] CHAO Ming-yong, MA Xing-xing. Simultaneous electrocatalytic determination of lead and cadmium ions employing a poly (methylene blue)/graphene modified glassy carbon electrode[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2015, 51(1): 39-48.
- [40] 杨琰宁, 谢云飞, 姚卫蓉. 玻碳电极的石墨烯修饰研究及其电化学应用[J]. 食品工业科技, 2015, 36(19): 275-279.
- [41] LIANG Yin-hua, LIU Yang, GUO Xiao-yu, et al. Phytate functionalized multi-walled carbon nanotubes modified electrode for determining trace Cu(II) using differential normal pulse anodic stripping voltammetry[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2014, 201(4): 107-113.
- [42] 王磊, 张树焕, 刘嘉坤, 等. 铋膜修饰电极溶出伏-安法测定紫菜中的 Pb、Cd[J]. 国外电子测量技术, 2014, 33(5): 86-88.
- [43] 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: 6-10.
- [44] WEI Xiao-bing, WANG Chao, DOU Peng, et al. Synthesis of NiCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, nanoneedle@polypyrrole arrays supported on 3D graphene electrode for high-performance detection of trace Pb<sup>2+</sup> [J]. Journal of Materials Science, 2016, 52(7): 1-13.