综 述

doi：10.19969/j.fxcsxb.22051901

丝网印刷电极及其在重金属快速检测中的应用

黄泓凯，段宁馨，邹玉婷，古飞燕，刘功良，赵晓娟*

（仲恺农业工程学院 轻工食品学院，农业农村部岭南特色食品绿色加工与智能制造重点实验室，
广东省岭南特色食品科学与技术重点实验室，广东 广州 510225）

摘 要：利用简单、快速、高灵敏的方法对食品中的重金属进行检测具有重要意义。丝网印刷电极(SPE)因具有小巧便携、样品用量少、成本低等优点，在电化学快速分析领域具有明显优势，可实现食品中重金属等污染物质的快速现场分析。该文主要介绍了丝网印刷电极的概念、制作工艺、制备材料和修饰材料，综述了丝网印刷电极在重金属快速检测方面的应用进展，并讨论了其目前形势及未来发展趋势。

关键词：丝网印刷电极(SPE)；重金属；食品；检测

中图分类号：O657.1；G353.11 **文献标识码**：A **文章编号**：1004-4957(2022)11-1707-06

Screen-printed Electrode and Its Application in the Detection of Heavy Metals

HUANG Hong-kai，DUAN Ning-xin，ZOU Yu-ting，GU Fei-yan，
LIU Gong-liang，ZHAO Xiao-juan*

（College of Light Industry and Food Science，Zhongkai University of Agriculture and Engineering，Key Laboratory of Green Processing and Intelligent Manufacturing of Lingnan Specialty Food，Ministry of Agriculture，Guangdong Provincial Key Laboratory of Lingnan Specialty Food Science and Technology，Guangzhou 510225，China）

Abstract：It is of great significance to use a simple，rapid and sensitive detection method to detect heavy metals in food. Screen-printed electrode(SPE) has obvious advantage in the field of rapid electrochemical analysis due to its characteristicis of small and portable，less sample consumption and low cost，and it could realize the rapid on-site analysis on heavy metals and other pollutants in food. The concept，manufacturing technology，preparation materials and modification materials of screen-printed electrode are mainly introduced in this paper. Meanwhile，the application and research progress of screen-printed electrode in rapid detection of heavy metals are summarized，and its current situation and future development trend are also discussed.

Key words：screen-printed electrode(SPE)；heavy metals；food；detection

随着工业生产的日益发展，重金属对环境的污染愈加严重。由于食物链的富集作用，重金属污染食品的事件屡屡发生，对人体产生了不可忽视的严重影响。因此，对食品中的重金属检测具有重要意义。在众多分析检测方法中，电化学分析法因具有灵敏度高、分析快速等优点已被广泛应用于重金属的检测。而丝网印刷电极因小巧便携、样品用量少、成本低、重复性好，在电化学快速分析领域中具有明显优势。本文主要介绍了丝网印刷电极及其在食品中重金属快速检测方面的应用进展，以期为丝网印刷电极的应用推广和重金属的快速检测提供参考和指导。

1 丝网印刷技术

丝网印刷技术是一项历史悠久且传统的实用技术，起源于19世纪末期的中国，属于一种厚膜技术，主要通过在网架上拉伸纤维或者金属网，用手工雕刻漆膜或光化学制版的方法制作丝网印刷版[1]。现代丝网印刷技术则利用感光材料通过光刻技术制作丝网印刷版，具有价格低廉、色彩鲜艳、保存周

收稿日期：2022-05-19；**修回日期**：2022-06-10

基金项目：广东省省级农业科技创新及推广项目(2021KJ101)；广东省岭南特色食品科学与技术重点实验室(2021B1212040013)；云浮市2021年省乡村振兴战略专项资金项目(2021090102)

*通讯作者：赵晓娟，教授，研究方向：电分析化学与食品安全检测，E-mail：xiao0692@163.com

期长、交货快等优势，在纺织品、陶瓷、玻璃、地砖装饰等方面有着广泛的应用。丝网印刷技术从20世纪50年代开始被广泛应用于电路板的印刷制造[2]。近年，利用丝网印刷技术制作的丝网印刷电极在电化学传感器和生物传感器领域备受关注。

丝网印刷是指用丝网作为版基，通过感光制作方法制成带有图形或文字的印版。丝网印刷由丝印版、刮板、油墨、印刷台以及承印物5部分组成。丝印版的原理是网版图文部分的网孔可透过油墨，从而形成印迹，而非图文部分的网孔不能透过油墨。印刷时，将油墨倒入丝印版的一端，用刮刀在油墨部位施加一定压力，同时向另一端移动，在移动过程中，油墨从图文部分的网孔中印刷到承印物，形成了与网版相同的图案。

2 丝网印刷电极

2.1 丝网印刷电极的概念及制作工艺

丝网印刷电极(SPE)是利用丝网印刷技术，将导电油墨逐层印刷在惰性固体平面基体上，用丝网或空心模板制成电极图案，烘干除去电极油墨中的溶剂后，制成固体电极。在丝网印刷过程中，使用橡皮刀使墨水穿过筛网的开放区域，在基底表面形成所需的设计图案。然后将丝网与基板分离，留下所需设计中的墨水。随后，印刷电极在不同状态下固化，在大约60 ℃下干燥30 ~ 60 min。根据电极的应用需求，可使用不同类型的网格进行打印。选择的电极尺寸越小，测试时所需的样品体积越少，丝网印刷电极的性能越好，检出限就越低。丝网印刷电极通常将工作电极(WE)、参比电极(RE)和对电极(CE)三电极体系集成印制在同一片基底上。图1是丝网印刷电极的制作和结构示意图。

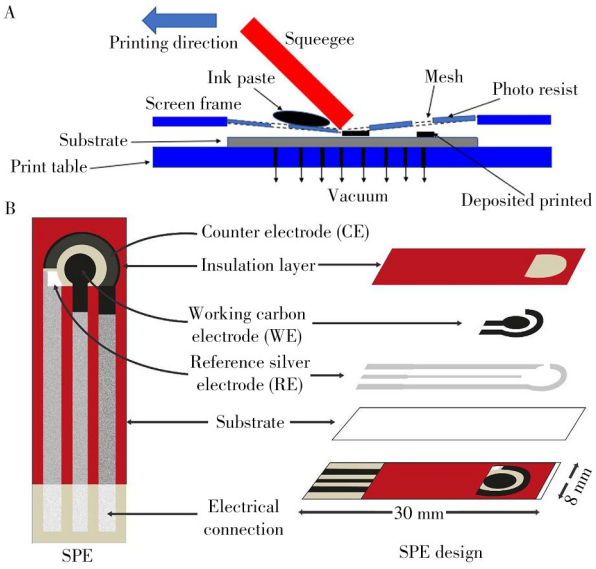

图1 丝网印刷电极的制作(A)及结构(B)示意图[3]

Fig. 1 Representation of the screen-printing process for the fabrication of SPE(A) and a SPE design(B)[3]

2.2 丝网印刷电极的制备材料

基底材料和导电油墨的种类、特性会直接影响丝网印刷电极的应用性能[4]。通常用于制造丝网印刷电极的基底材料与样品溶液接触时不应产生任何电流响应。基底材料的首选是具有粗糙表面、绝缘性能良好的有机高分子材料或者无机材料。早期丝网印刷电极大多使用无机材料，如玻璃、陶瓷和氧化铝[5]等。由于这些无机材料质脆且硬、易损坏，与现代电子设备的兼容性差，在应用中有很大的局限性。目前丝网印刷电极主要采用有机高分子材料做基底，如PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)[6]和PC(聚碳酸酯)[7]等。此外，利用纸张、布料等柔性材料作为丝网印刷电极的基底材料已见报道[8-9]。这些柔性材料成本低，具有良好的柔韧性和加工适应性，赋予了丝网印刷电极更广阔的应用前景。

导电油墨是丝网印刷电极的主要制作材料。油墨的特性(如密度、粘度和表面张力等)是挑选油墨时需考虑的主要因素[10]。油墨中主要含有石墨、碳、金[11]、银或铂[12]、金属氧化物等导电材料，以及粘合剂、溶剂。在各种导电油墨中，应用最广泛的是银导电油墨，主要是由于银的价格比金便宜，但导电性能却不比金油墨差。为了获得高质量的电极油墨，以及赋予电极良好的导电性和响应，用于丝网印刷电极制造的粘合剂材料主要为天然树脂和合成树脂，如聚苯乙烯[13]、聚氯乙烯[14-15]和聚苯胺[16]等。溶剂可以溶解树脂，有助于保持墨水的一致性，也会影响油墨与基底的粘附和干燥过程。通常使用具有中等沸点和适宜粘度的有机溶剂，如二氯甲烷[13]、环己酮[17]等。

2.3 丝网印刷电极的修饰材料

2.3.1 碳材料 碳元素是自然界分布最广泛的元素。所以碳材料具有成本低廉、导电性好等优点。用于修饰丝网印刷电极的碳材料包括石墨、石墨烯、碳纳米管及其衍生材料。碳纳米管(CNTs)具有圆柱状纳米结构，与其他碳的同素异形体相比，其具有特殊的物理化学性质，如强韧性、热稳定性、优良的导电性和电子传输能力[18]。此外，通过对碳纳米管表面进行改性处理，可在其表面引入羧基或氨

基等活性官能团，增强碳纳米管的分散性及其反应活性，如表面的羧基可共价结合和固定葡萄糖氧化酶、过氧化物酶[19-20]和链霉亲和素等生物标记物。Gao 等[21]将葡萄氧化酶(GO_x)固定在单壁碳纳米管(SWCNT)/氧化还原聚合物纳米复合材料上，用于葡萄糖监测，检出限为0.1 mmol/L。

石墨烯(GR)具有六方晶格结构，是一种二维纳米材料，具有非凡的电子转移能力、高比表面积、良好的导电性和生物相容性[22]。自从被发现以来，石墨烯备受关注，其合成方法包括机械剥离法、化学和电化学还原法。多样的合成方法使得石墨烯在储能、电子器件、催化材料、传感器等领域蓬勃发展。因此，基于石墨烯的新型电化学分析方法具有良好的发展前景。Eissa 等[23]通过电化学还原生成的芳基重氮盐在石墨烯表面形成羧基苯基膜，用于固定卵清蛋白抗体并构建免疫传感器，对添加卵清蛋白的蛋糕提取物进行研究，检出限为0.83 pg/mL。

2.3.2　金属及金属氧化物纳米材料　金属纳米材料具有优良的导电性和催化活性[24]，可提高修饰电极的测试灵敏度。目前，应用较为广泛的是 Au、Pt、Ag 等贵金属材料制成的纳米材料，其中纳米金(AuNPs)被认为是最理想的电极修饰材料。金属纳米材料修饰电极的方法主要有电化学沉积法和滴涂法[25]。Niu 等[26]通过电化学沉积法将 Pt 纳米粒子修饰在多壁碳纳米管团簇修饰的丝网印刷电极表面，构建了一种测定过氧化氢的电化学传感器。但是贵金属价格昂贵、资源稀少。考虑到实验成本，科研人员试图寻找一些性能优良的金属氧化物纳米材料替代贵金属纳米材料。四氧化三铁磁性纳米材料(Fe_3O_4)因具有低成本、环保、易制备等优点而引起了关注。Zhou 等[27]研究了 Fe_3O_4 – 壳聚糖(CHT)纳米粒子的形貌和结构，发现 Pb^{2+} 与 Fe_3O_4 – 壳聚糖之间存在螯合作用和静电相互作用，Fe_3O_4 – 壳聚糖纳米粒子修饰的电极具有良好的稳定性和应用潜力。

2.3.3　生物材料　生物传感器是指用固定化的生物材料作为敏感元件的传感器。因此，生物传感器应包含生物元素，主要是酶、蛋白质、DNA 或 RNA 链。酶生物传感器是基于酶的活性位点与目标分析物之间的特异反应进行测定[28-29]。其中，葡萄糖生物传感器是最早实现商品化和临床应用的一种酶传感器，也是成功应用丝网印刷电极的产品之一。由于生物材料的高度专一性，其在精确识别和选择性分析方面备受关注。Đurđić 等[30]报道了氧化铋修饰的石墨烯纳米带(GNR)复合材料在丝网印刷电极修饰中的应用，以及所修饰的丝网印刷电极(SPE/GNR/Bi_2O_3)作为一次性葡萄糖生物传感器的使用。

2.3.4　聚合物材料　壳聚糖(CHT)是一种含有氨基和羟基的天然聚合物，具有优异的粘附性、亲水性、反应性能和凝胶形成能力。CHT 已被广泛应用于电化学传感器和生物传感器的构建。CHT 还能同时吸附金属离子和各种有机化合物。刘海峰等[31]利用壳聚糖胶体金制作了一种丝网印刷酶电极，在质量浓度为0.08 ~ 40 mg/L 时，该电极对过氧化氢的响应电流与质量浓度具有较好的线性关系，检出限为80 μg/L。此外，利用化学聚合反应制备的高分子聚合物因具有单体种类多、便于结构设计与调控、稳定性好等优点，在电极修饰材料中具有重要地位。本课题组以邻苯二胺为单体，在双通道丝网印刷电极表面制备了抗坏血酸分子印迹聚合膜，实现了橙汁中抗坏血酸的快速检测[32]；并通过多巴胺的自聚反应在玻碳电极表面修饰一层聚多巴胺(Polydopamine，PDA)膜，使用方波溶出伏安法测定铅的检出限达0.016 5 μg/L，可用于纯净水、加碘盐中铅的测定[33]。

3　丝网印刷电极在重金属中的应用

3.1　重金属的危害

随着工业生产的不断发展，冶炼、电池和电镀行业产生的重金属对水源、土壤、空气等环境的污染愈加严重，已成为必须引起重视的环境问题。重金属离子进入环境后，由于食物链的富集作用，导致整个生态系统受到污染，其中砷、汞、镉、铅是污染较为严重和对人体危害较大的4种重金属。

汞离子存在于空气、水体、土壤中，进入人体后主要危害中枢神经系统，抑制磷酸肌激酶，阻断神经冲动在伸肌中的传递，导致神经麻痹。还会破坏血脑屏障，使毛细血管细胞肿胀，脑水肿和脑出血，从而导致脑损伤[34]。世界八大公害事件之一的水俣病就因汞中毒而引起。

湖南镉大米事件是由于镉通过工业废水排入环境后污染了农作物，水稻是典型的“受害作物”。镉离子能损害消化系统，抑制肠壁碱性磷酸酶和 ATP 酶活性，导致腹部痉挛。此外，还会直接损害肝功能，引起肝内小动脉痉挛，导致局部缺血，肝脏肿大、黄疸，甚至肝硬化或肝坏死[35]。

铅离子是环境中最常见的一种污染物，主要来源于电池和涂料等，过量铅会导致造血系统的损坏，使血红蛋白浓度降低，影响人体代谢[36]；尤其对神经系统的损害最为严重，影响学习记忆能力，造成儿童的智力低下[37]，老人的阿兹海默症[38]等。

3.2 丝网印刷电极在重金属快速检测中的应用

目前，已采用几种方法检测低浓度的重金属，主要包括原子吸收光谱法(AAS)[39]、原子荧光光谱法(AFS)[40]、电感耦合等离子体质谱法(ICP－MS)[41]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP－AES)[42]、电化学法[43]等。尤其是丝网印刷电极的发明和批量化的工业生产，可以避免常规固体电极的记忆效应和漫长的前处理过程[44－45]，使得电化学方法的分析速度更快、仪器更加微型便携、测试重现性提升、成本更加低廉。目前，基于丝网印刷电极的电化学传感分析法已广泛应用于生物医药检测[46－47]、食品安全[48－49]、环境分析[50－51]等领域。

电化学分析方法中，阳极溶出伏安法是最常用的重金属离子检测方法之一，其包括电解富集和溶出两个步骤。富集是在一定的电位下，使吸附于工作电极表面的待测金属离子还原成金属并在电极表面析出，溶出是指在富集过程完成后改变工作电极的电位，通常从负向正电位方向扫描，使电极上富集的金属发生氧化反应而产生氧化电流。Sullivan 等[52]建立了一种商业苹果汁中砷的检测方法，该方法采用金纳米颗粒对丝网印刷电极进行修饰，在样品中加入 pH 7 的磷酸盐缓冲溶液进行测试，测得砷的检出限为 16.73 μg/L，该方法与石墨炉原子吸收光谱法的测定结果一致。Yao 等[53]制作了一种铋膜和单壁碳纳米管修饰的丝网印刷电极，并用于蜂蜜和牛奶样品中镉和铅离子的测定，结果表明，该修饰电极测定镉和铅时出现了明显分离的溶出峰，可同时测定样品中的镉和铅离子。在优化条件下，镉和铅离子的检出限分别为 0.2 μg/L 和 0.4 μg/L。如图 2 所示，Wang 等[54]采用离子液体(Ionic liquids，IL)和 Fe_3O_4 纳米粒子修饰丝网印刷电极，电沉积一层铋膜后，利用微分脉冲伏安法检测镉。在优化条件下，镉的检出限为 0.05 μg/L，该电极用于土壤样品中镉的检测，回收率为 91.77% ~ 107.83%。

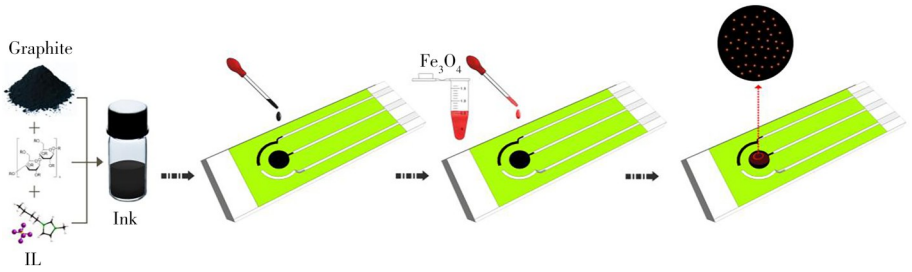

图 2 Bi/Fe_3O_4/CHT/ILSPE 的制备流程图[54]

Fig. 2 Fabrication process of Bi/Fe_3O_4/CHT/ILSPE[54]

表 1 丝网印刷电极在重金属离子检测中的应用

Table 1 Applications of SPEs for heavy metal ions detection

Analyte	Modification	Stripping technique	Limit of detection (μg/L)	Linear range (μg/L)	Reference
Pb(Ⅱ)	AuNPs	SWV	4.4	2.0 ~ 500.0	[58]
Cd(Ⅱ)	GR－IL	SWV	3.0	5.0 ~ 70.0	[59]
Hg(Ⅱ)	AuNF	SWV	0.8	16.0 ~ 280.0	[60]
Cr(Ⅵ)	AuNPs	LSV	5.4	20.0 ~ 200.0	[61]
Cu(Ⅱ)	AgNPs	ASV	2.5	8.0 ~ 100.0	[62]
Pb(Ⅱ), Cd(Ⅱ)	BiNPs	SWV	Pb(Ⅱ): 2.0 Cd(Ⅱ): 5.0	10.0 ~ 100.0	[63]
Pb(Ⅱ), Cd(Ⅱ)	GR－PANI－IL	SWV	Pb(Ⅱ): 3.3 Cd(Ⅱ): 4.4	10.0 ~ 500.0	[64]
Pb(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Cu(Ⅱ)	AuNPs	SWV	Pb(Ⅱ): 0.3 Zn(Ⅱ): 0.6 Cu(Ⅱ): 0.3	1.0 ~ 150.0	[65]
Pb(Ⅱ), Cd(Ⅱ), Zn(Ⅱ)	SWCNTs	DPV	Pb(Ⅱ): 0.1 Cd(Ⅱ): 0.1 Zn(Ⅱ): 0.3	0.05 ~ 100.0 0.5 ~ 80.0 0.5 ~ 100.0	[66]

近年来，随着材料科学的快速发展，丝网印刷电极的制备材料也不断创新，例如将功能油墨与自动化工艺相结合，成为一个新的有趣的研究领域。Zhao等[55]制备了聚苯胺(PANI)纳米线的功能油墨，以PANI、EDTA@PANI/MWCNTs作为电极活性材料制备丝网印刷电极，构建了一种测定重金属离子的电化学传感器，检测铜、铅、汞离子时表现出良好的电化学性能，其检出限分别为55.4、22、17.8 pmol/L，并能实现3种离子的同时检测。众所周知，利用阳极溶出伏安法测定金属元素时常采用汞电极作为工作电极，但由于汞的毒性较大，研究者不断尝试利用其它电极代替汞电极。其中，铋基电极由于具有毒性小、背景电流低、稳定性好等特点，已取代汞电极并广泛应用于重金属的电分析检测。铋基电极的制作一般是通过在电极表面电镀Bi或者在样品分析期间添加Bi。研究人员为了提高铋基电极的性能，利用纳米材料领域的最新进展，制作了铋纳米电极(BiNP－SPCE)等。此外，利用溅射技术将Bi溅射在基材上，得到溅射铋膜电极(BispSPE)[56]，可用于微量金属的检测。Tapia等[57]将剥离的铋悬浮液滴在丝网印刷碳电极的表面，制作了一种新型铋基丝网印刷碳电极(2DBiexf－SPCE)，用于Pb和Cd离子的测定，结果显示该铋基电极的测试性能优于BiNP－SPCE和BispSPE。表1列出了丝网印刷电极在部分重金属离子检测中的应用。

4　结　语

食品安全是关乎民众健康的重大民生问题，开发可用于现场分析的快速检测方法在食品安全和质量保障方面具有重要意义。丝网印刷电极由于具有小巧便携、样品用量少、成本低、重复性好等优点，在电化学快速分析领域具有明显优势，已经引起了世界范围内的广泛关注。目前，将丝网印刷电极应用于食品中重金属离子的检测大多处于实验室的研究阶段，进一步加强应用研究，开发像血糖仪一样的重金属便携式检测装置具有重要的实际应用价值。近年来，材料科学的发展和丝网印刷技术的提升，促使丝网印刷电极的性能也在不断提高。随着互联网和智能手机的迅速发展，互联网技术搭配在线监测技术，在未来有可能会实现远程控制检测和数据传输，建立数据库，实现食品、土壤、水源等样品中重金属离子的实时动态检测。

参考文献：

[1] Darain F，Park S U，Shim Y B. *Biosens. Bioelectron.*，**2003**，18(5/6)：773－780.
[2] Grennan K，Killard A J，Smyth M R. *Electroanalysis*，**2001**，13(8/9)：745－750.
[3] Musa A M，Kiely J，Luxton R，Honeychurch K C. *TrAC－Trends Anal. Chem.*，**2021**，139：116254.
[4] Du C X，Han L，Dong S L，Li L H，Wei Y. *Iop Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*，**2016**，137：012060.
[5] Qi H L，Ling C，Ma Q，Gao Q，Zhang C X. *Analyst*，**2012**，137(2)：393－399.
[6] Emamian S，Narakathu B B，Chlaihawi A A，Bazuin B J，Atashbar M Z. *Sens. Actuators A*，**2017**，263：639－647.
[7] Wu J，Tang J，Dai Z，Yan F，Ju H X，Murr N E. *Biosens. Bioelectron.*，**2007**，22(1)：102－108.
[8] Nie Z H，Deiss F，Liu X Y，Akbulut O，Whitesides G M. *Lab Chip*，**2010**，10(22)：3163－3169.
[9] Dungchai W，Chailapakul O，Henry C S. *Anal. Chem.*，**2009**，81(14)：5821－5826.
[10] Cummins G，Desmulliez M P Y. *Circuit. World*，**2012**，38(4)：193－213.
[11] Masawat P，Slater J M. *Sens. Actuators B*，**2007**，124(1)：127－132.
[12] Wei W，Zong X M，Wang X，Yin L H，Pu Y P，Liu S Q. *Food Chem.*，**2012**，135(3)：888－892.
[13] Petroni J M，Lucca B G，Ferreira V S. *Anal. Chim. Acta*，**2016**，954：88－96.
[14] Khaled E，Hassan H，Girgis A，Metelka R. *Talanta*，**2009**，77(2)：737－743.
[15] Khaled E，Hassan H，Habib I，Metelka R. *Int. J. Electrochem. Sci.*，**2010**(2)：158－167.
[16] Maity D，Minitha C R，Kumar R. *Mater. Sci. Eng.*，**2019**，105：110075.1－110075.10.
[17] Miserere S，Ledru S，Ruillé N，Griveau S，Boujtita M，Bedioui F. *Electrochem. Commun.*，**2006**，8(2)：238－244.
[18] Iijima S，Ichihashi T. *Nature*，**1993**，364(6430)：603－605.
[19] Xin Y，Chattopadhyay D，Galeska I，Papadimitrakopoulos F，Rusling J F. *Electrochem. Commun.*，**2003**，5(5)：408－411.
[20] Xue H，Sun W，He B，Shen Z. *Synth. Met.*，**2003**，135：831－832.
[21] Gao Q，Guo Y，Liu J，Yuan X Q，Qi H L，Zhang C X. *Bioelectrochemistry*，**2011**，81(2)：109－113.
[22] Chen K W，Chen L B，Chen Y Q，Bai H，Li L. *J. Mater. Chem.*，**2012**，22(39)：20968.
[23] Eissa S，L′Hocine L，Siaj M，Zourob M. *Analyst*，**2013**，138(15)：4378－4384.

[24] Nasirizadeh N, Aghayizadeh M M, Bidoki S M, Yazdanshenas M E. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2013**, 8(9): 11264 – 11277.
[25] Alonso – Lomillo M A, Domínguez – Renedo O, Arcos – Martínez M J. *Talanta*, **2010**, 82(5): 1629 – 1636.
[26] Niu X H, Zhao H L, Chen C, Lan M B. *Electrochim. Acta*, **2012**, 65: 97 – 103.
[27] Zhou S, Han X, Liu Y. *J. Alloys Compd.*, **2016**, 684: 1–7.
[28] Sanati A, Jalali M, Raeissi K, Karimzadeh F. *Microchim. Acta*, **2019**, 186(12): 1 – 22.
[29] Sassolas A, Blum L J, Leca – Bouvier B D. *Biotechnol. Adv.*, **2012**, 30(3): 489 – 511.
[30] Đurđić S, Vukojević V, Vlahović F, Ognjanović M, Švorc L, Kalcher k, Mutić J, Stanković D M. *J. Electroanal. Chem.*, **2019**, 850: 113400.
[31] Liu H F, Chai C Y, Liu G Y. *J. Shanghai Jiaotong Univ.*: *Agric. Sci.*(刘海峰, 柴春彦, 刘国艳. 上海交通大学学报: 农业科学版), **2008**, 26(4): 264 – 268.
[32] Zhao X J, Zhang W, Chen H G, Chen Y J, Huang G Y. *Food Anal. Methods*, **2014**, 7(7): 1557 – 1563.
[33] Zhang Q M, Zhao X J, Hu S M, Chen H G, Bai W D. *J. Instrum. Anal.*(张其美, 赵晓娟, 胡少敏, 陈海光, 白卫东. 分析测试学报), **2015**, 34(8): 962 – 965.
[34] Ahmadi T, Bahar S, Ziarani G M, Badiei A. *Food Chem.*, **2019**, 300: 125180.
[35] Dehdashtian S, Shamsipur M. *Colloids Surf. B*, **2018**, 171: 494 – 500.
[36] Khoshbin Z, Housaindokht M R, Verdian A, Bozorgmehr M R. *Biosens. Bioelectron.*, **2018**, 116: 130 – 147.
[37] Fu Z, Xi S. *Toxicol. Mech. Methods*, **2020**, 30(3): 167 – 176.
[38] Goyer R A. *Environ. Health Perspect.*, **1996**, 104(10): 1050 – 1054.
[39] Peng Y, Guo W, Zhang P, Jin L L, Hu S H. *Anal. Lett.*, **2015**, 48(18): 2894 – 2907.
[40] Zhang Y, Mao X F, Wang M, Gao C L, Qi Y H, Qian Y Z. *Anal. Lett.*, **2015**, 48(18): 2908 – 2920.
[41] Chen L, Yuan D L, Zhang X J, Lü X Y, Wang L B, Li J L. *Anal. Lett.*, **2015**, 48(18): 2882 – 2893.
[42] Zhao J H, Yan X, Zhou T Y, Wang J, Li H Y, Zhang P, Ding H, Ding L. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2015**, 30(9): 1920 – 1926.
[43] Singh J, Huerta Aguilar C A, Singh H, Thangarasu P, Narinder S. *Electroanalysis*, **2016**, 27(11): 2544 – 2551.
[44] González – Sánchez M I, Gómez – Monedero B, Agrisuelas J, Iniesta J, Valero E. *Electrochem. Commun.*, **2018**, 91: 36 – 40.
[45] Lee J, Arrigan D, Silvester D S. *Sens. Bio-sens. Res.*, **2016**, 9: 38 – 44.
[46] Khorshed A A, Khairy M, Banks C E. *J. Electroanal. Chem.*, **2018**, 824: 39 – 44.
[47] Rodríguez J, Castañeda G, Lizcano I. *Electrochim. Acta*, **2018**, 269: 668 – 675.
[48] Poo – arporn Y, Pakapongpan S, Chanlek N, Poo – arporn R P. *Sens. Actuators B*, **2019**, 284: 164 – 171.
[49] Goud K Y, Kumar V S, Hayat A, Gobi K V, Song H, Kim K H, Marty J L. *J. Electroanal. Chem.*, **2019**, 832: 336 – 342.
[50] Ekomo V M, Branger C, Bikanga R, Florea A, Istamboulie G, Calas – Blanchard C, Noguer T, Sarbu A, Brisset H. *Biosens. Bioelectron.*, **2018**, 112: 156 – 161.
[51] Jeromiyas N, Elaiyappillai E, Kumar A S, Mani V. *J. Taiwan Inst. Chem. E*, **2019**, 95: 466 – 474.
[52] Sullivan C, Lu D, Senecal A, Kurup P. *Food Chem.*, **2021**, (1): 129327.
[53] Yao Y, Wu H , Ping J. *Food Chem.*, **2018**, 274: S0308814618315218.
[54] Wang H, Zhao G, Yin Y, Wang Z Q, Liu G. *Sensors*, **2018**, 18(1): 6.
[55] Zhao Y J, Yang X P, Pan P, Liu J, Yang Z C, Wei J, Xu W, Bao Q W, Zhang H W, Liao Z Y. *J. Electron. Mater.*, **2020**, 49(11): 6695 – 6705.
[56] Serrano N, Alberich A, Díaz – Cruz J M, Ariño C, Esteban M. *TrAC – Trends Anal. Chem.*, **2013**, 46: 15 – 29.
[57] Tapia M A, Perez – Rafols C, Gusmao R, Serrano N, Sofer Z, DíazCruz J M. *Electrochim. Acta*, **2020**, 362: 137144.
[58] Lee Y G, Jang A. *J. Coastal Res.*, **2017**, 79: 45 – 49.
[59] Zhao G, Si Y S, Wang H, Liu G. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2016**, 11(11): 54 – 64.
[60] Niu X. *Anal. Lett.*, **2012**, 45(7): 764 – 773.
[61] Tu J W, Gan Y, Liang T, Wan H, Wang P. *Sens. Actuators B*, **2018**, 272: 582 – 588.
[62] Pérez – Rùfols C, Bastos – Arrieta J, Serrano N, Díaz – Cruz J M, Ariño C, Pablo J, Esteban M. *Sensors*, **2017**, 17(6): 1458.
[63] Cadevall M, Ros J, Merkoçi A. *Electrophoresis*, **2015**, 36(16): 1872 – 1879.
[64] Promphet N, Rattanarat P, Rangkupan R, Rodthongkum N. *Sens. Actuators B*, **2015**, 207: 526 – 534.
[65] Lu Z W, Zhang J J, Dai W L, Lin X N, Ye J P, Ye J S. *Microchim. Acta*, **2017**, 184(12): 4731 – 4740.
[66] Liang F, Li X L, Yu J S, Ye J S. *Electroanalysis*, **2013**, 25(2): 567 – 572.

(责任编辑: 龙秀芬)