

分析测试

L-甲硫氨酸修饰电极检测对氯苯酚

赵薇¹, 赵文鹏¹, 刘妍¹, 连爽¹, 秦洪伟^{1*}, 尤国红^{2*}

(1.渤海大学化学与材料工程学院, 辽宁锦州 121013;

2.渤海大学物理科学与技术学院, 辽宁锦州 121013)

摘要:利用循环伏安法将L-甲硫氨酸修饰到裸玻碳电极表面,成功制备出聚L-甲硫氨酸修饰电极(PLM/GCE);分别采用循环伏安法和差分脉冲伏安法探讨修饰电极的电化学性能和对氯苯酚在该修饰电极上的电化学行为。结果发现,PLM/GCE在最优条件下,在 $8.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L浓度范围内的氧化峰电流值与浓度呈现出较好的线性相关,线性方程为 $I_p = 0.244 1C + 1.129 6$, $r = 0.999 1$ 。研究表明,PLM/GCE可用于对氯苯酚的电化学检测。

关键词:L-甲硫氨酸;对氯苯酚;电化学检测;修饰电极;差分脉冲伏安法

中图分类号:X132;O657.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0239-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.08.048

Electrochemical detection of *p*-chlorophenol by L-methionine modified electrode

ZHAO Wei¹, ZHAO Wen-peng¹, LIU Yan¹, LIAN Shuang¹, QIN Hong-wei^{1*}, YOU Guo-hong^{2*}

(1.College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China;

2.College of Physical Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: L-methionine modified electrode (PLM/GCE) is prepared through modifying L-methionine onto the surface of bare glassy carbon electrode by means of cyclic voltammetry method. Circulating voltammetry method and differential pulse voltammetry method are respectively employed to study the electrochemical performance of the modified electrode and the electrochemical behavior of *p*-chlorophenol on the modified electrode. The optimal measurement conditions are explored. Study results show the oxidation peak current value of *p*-chlorophenol over PLM/GCE has a good linear relationship with the concentration in the concentration range of $8.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹, and the linear equation is: $I_p = 0.244 1C + 1.129 6$, $r = 0.999 1$. It is shown that PLM/GCE can be applied to the electrochemical detection of *p*-chlorophenol.

Key words: L-methionine; *p*-chlorophenol; electrochemical detection; modified electrode; differential pulse voltammetry

对氯苯酚,工业品为粉红色或黄色晶体或粉末,纯品为无色晶体。具有很强的热稳定性和化学稳定性,可用于医药、农药、林业、冶金、染料、塑料、石油化工等领域,是合成材料的主要原料或中间产物^[1-2]。其降解速率缓慢,对水体和土壤均会造成一定污染,可通过食物链在人体内富集,危害人体健康。人类长期饮用含酚的饮用水会导致慢性中毒,出现头晕、头痛、失眠、疲劳、耳鸣、记忆力减退以及贫血等症状^[3-5]。

氨基酸修饰的电极具有灵敏度高、响应快、选择性好以及成本低等优点,在分析检测金属离子、有机污染物和生物分子等方面具有较好的表现^[6]。L-甲硫氨酸(L-methionine, L-Met)又名蛋氨酸,是一种生物体内的必需氨基酸。如果缺乏蛋氨酸会导致

机体内的蛋白质合成受阻,因此在保持人体正常生命活动中起着不可替代的作用^[7-8]。L-甲硫氨酸已经广泛应用于食品、饲料、医药生物等行业^[9-12]。

本文中通过循环伏安法成功地将L-甲硫氨酸修饰到玻碳电极表面,制备获得L-甲硫氨酸修饰电极(PLM/GCE),并采用差分脉冲伏安法探讨了对氯苯酚在PLM/GCE上的电化学行为以及最优的检测条件。为环境介质中酚类污染物的快速分析提供一种新的思路。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

实验仪器:EC550 电化学工作站、Ag/AgCl 电极、铂电极、玻碳电极($\Phi = 3$ mm),天津高仕睿联光

收稿日期:2021-04-18;修回日期:2021-05-27

基金项目:国家自然科学基金项目(41602351);辽宁省自然科学基金指导计划项目(2019-ZD-0504)

作者简介:赵薇(1999-),女,本科生;秦洪伟(1983-),男,博士,副教授,研究方向为纳米修饰电极的制备和环境污染物质及其毒性电化学检测方法研究,通讯联系人,qinhongwei@bhu.edu.cn;尤国红(1981-),女,博士,副教授,主要从事射频信号处理、阵列信号处理、非高斯信号处理的研究,通讯联系人,youguohong825@hotmail.com。

电科技有限公司生产;PHS-3E 型酸度计,上海佑科仪器仪表有限公司生产;KQ5200E 型超声清洗仪,昆山市超声仪器有限公司生产;JJ224BC 电子天平,美国双杰检测仪器厂生产。

实验试剂:*L*-甲硫氨酸,美国 Amresco 公司;对氯苯酚,阿拉丁试剂(上海)有限公司;无水乙醇、铁氰化钾、亚铁氰化钾、氯化钾、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、柠檬酸、柠檬酸钠、乙酸、无水乙酸钠、氯化铵、氨水,均为分析纯;实验室用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

分别用 1.0、0.3、0.05 μm 的氧化铝粉对玻碳电极进行抛光打磨至电极表面光滑,置于铁氰化钾溶液(5.0 mmol/L,含 0.2 mol/L KCl)中进行循环伏安检测,直至还原峰与氧化峰电位差达到复合要求后,再依次将电极放入二次蒸馏水和无水乙醇中超声清洗,待乙醇挥发后备用。

以 0.2 mol/L、pH=6.0 的磷酸盐缓冲溶液为底液,配置一定浓度的 *L*-甲硫氨酸聚合液,以 Ag/AgCl 电极为参比电极,玻碳电极为工作电极,铂电极为对电极,采用循环伏安法,在 -1.0~+2.4 V 电位范围内,100 mV/s 的扫描速率下,循环扫描一定圈数后用二次蒸馏水淋洗,最终得到 PLM/GCE。

2 结果与讨论

2.1 对氯苯酚在 PLM/GCE 上的电化学行为

分别以 GCE 与 PLM/GCE 为工作电极,在一定浓度的铁氰化钾溶液中进行循环伏安扫描。结果发现,GCE 与 PLM/GCE 在铁氰化钾溶液中均出现 1 对可逆的氧化还原峰。根据 Randles-Sevcik 公式计算得出 GCE 与 PLM/GCE 的电活性面积分别为 0.203、0.348 cm^2 [13-14]。*L*-甲硫氨酸修饰后的电极电流背景明显增强,电化学检测信号增大 2 倍,说明修饰材料增加了电极的活性位点和有效的催化面积,对电极起到优化的作用。

分别用 GCE 与 PLM/GCE 对 5.0×10^{-5} mol/L 的对氯苯酚溶液进行差分脉冲伏安扫描检测,结果如图 1 所示。由图可知,相对于 GCE,PLM/GCE 的氧化峰电流值增大了 5 倍以上,这可能是由于修饰材料增加了电极的导电率,有效地促进电极反应的电子转移,表明 PLM/GCE 有良好的电活性,对对氯苯酚有较好的响应。

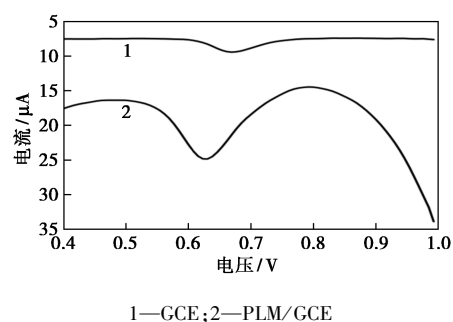
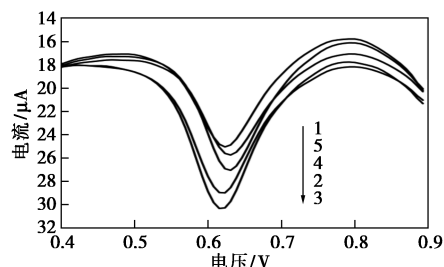


图 1 对氯苯酚在 2 种不同电极上的差分脉冲伏安图

2.2 检测条件优化

2.2.1 *L*-甲硫氨酸修饰条件选择

通过利用循环伏安法与差分脉冲伏安法,分析 *L*-甲硫氨酸聚合膜厚度(1~9 圈)、溶液浓度与对氯苯酚氧化峰电流值大小的关系,结果表明,在聚合第一圈时,分别在 -0.55、+1.54 V 左右出现 1 对氧化还原峰,氧化峰电流值随着循环圈数的增加而不断变大,但增大幅度逐渐减小,循环 3 圈以后,氧化峰电流值变化不大,峰电位没有明显的偏移,且随着循环圈数的不断增大,对氯苯酚的氧化峰电流值先增大后减小,当循环圈数为 3 圈时,氧化峰电流值达到最大。当 *L*-甲硫氨酸溶液浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L 时,随着浓度的逐渐增大,对应的氧化峰电流值先增大后减小,且峰电位略微正移,在浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 时达到最大(图 2)。这是因为,随着 *L*-甲硫氨酸溶液浓度增大,聚合膜厚度增加,电子的传递率也变大,但当聚合液的浓度过大时,会使聚合膜的稳定性变差,导致峰电位偏移,氧化峰电流值减小。循环圈数为 3 圈、溶液浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 时氧化峰电流值达到最大。综上,3 圈为最佳聚合圈数, 1.0×10^{-4} mol/L 为最佳修饰溶液浓度。



1—0.01 mmol/L; 2—0.05 mmol/L; 3—0.10 mmol/L; 4—0.50 mmol/L; 5—1.0 mmol/L

图 2 *L*-甲硫氨酸溶液浓度对对氯苯酚氧化峰电流值的影响

2.2.2 富集条件的选择

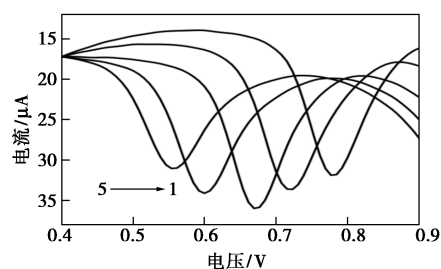
采用时间-电流法,研究在 -0.1~+0.4 V 范围

内不同富集电位与不同富集时间对浓度为 5.0×10^{-5} mol/L 的对氯苯酚的电化学检测氧化峰电流值的影响。研究发现,随着富集电位的不断增加,对氯苯酚的氧化峰电流值先变大后变小,当富集电位为 +0.2 V 时,氧化峰电流值最大,峰形更尖锐。且随着富集时间的增加,氧化峰电流值不断增大,当富集时间超过 150 s 后,氧化峰电流值增幅缓慢,基本趋于稳定,300 s 时达到最大,此后随着富集时间增长氧化峰电流基本趋于稳定,说明 300 s 后对氯苯酚在修饰电极表面达到吸附平衡,因此确定 +0.2 V 为最佳富集电位,300 s 为最佳富集时间。

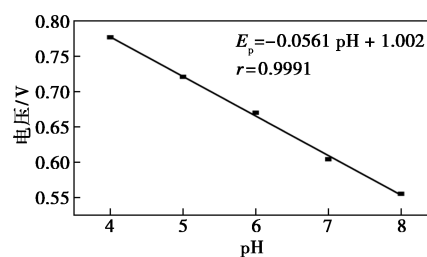
2.2.3 支持电解质的选择

在其他条件不变的情况下,使用差分脉冲伏安法比较浓度为 5.0×10^{-5} mol/L 对氯苯酚在磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液、磷酸氢二钠-磷酸二氢钾缓冲溶液、柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液、氯化钠缓冲溶液、氯化铵-氨水缓冲溶液、乙酸-乙酸钠缓冲溶液中的电化学行为,发现以磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液作为支持电解质时,氯苯酚的峰形尖锐,电化学响应信号明显,灵敏度更高,且电流背景响应和氧化峰电流值的大小优于其他 5 种缓冲溶液。同时研究了在 0.1~1.0 mol/L 范围内,缓冲溶液的浓度对对氯苯酚氧化峰电流值的影响,结果发现对氯苯酚在不同浓度的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液中峰电流值变化不大,本研究选择 0.1 mol/L 磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液为最佳支持电解质。

采用差分脉冲伏安法研究了 5.0×10^{-5} mol/L 对氯苯酚在磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液 pH 为 4.0~8.0 范围内的电化学行为,结果如图 3 所示。由图可知,随着 pH 的变大,对氯苯酚的氧化峰电流值也变大,说明适当地增大 pH 有利于提高修饰电极对对氯苯酚检测的灵敏度,当 pH=6.0 时,氧化峰电流值达到最大,且峰形最好,超过 6.0 时,氧化峰电流值出现减小的趋势。同时,随着 pH 的增大,氧化峰峰电位不断向负方向移动。这可能是因为该氧化反应过程有质子参与,当 pH 过高时,溶液中的质子数量不足,影响电极反应,导致氧化峰电流值降低。在所研究的 pH 范围内,氧化峰电位 (E_p) 与 pH 呈明显的线性关系,线性关系方程为 $E_p = -0.0561 \text{ pH} + 1.002$,相关系数为 $r = 0.9991$,斜率为 -56.1 mV/pH ,与理论值 -59.2 mV/pH 接近,表明对氯苯酚在 PLM/GCE 电极上的电催化氧化过程中有相同数量的电子与质子参与反应^[15-16]。



1—pH=4.0;2—pH=5.0;3—pH=6.0;4—pH=7.0;5—pH=8.0
(a) pH 对峰电流的影响



(b) pH 对峰电位的影响

图 3 pH 对氯苯酚的差分脉冲伏安行为影响

2.2.4 扫描速度的影响

将 PLM/GCE 置于浓度为 5.0×10^{-5} mol/L 对氯苯酚溶液中,采用循环伏安法在 80~240 mV/s 的扫描速度范围内,考察了扫描速度对对氯苯酚在修饰电极上氧化峰电流值的影响。随着扫描速度的不断增加,氧化峰电流值不断变大,电流背景值也不断增强,且氧化峰电位向正方向移动。同时氧化峰电流值与扫描速度明显呈线性关系,线性方程为 $I_p = 0.2931v - 3.0675$,相关系数为 $r = 0.9997$,表明对氯苯酚在 PLM/GCE 上的氧化反应受吸附控制^[17]。

为进一步探究对氯苯酚在 PLM/GCE 上参与反应的电子数目,利用对氯苯酚的氧化峰电位 (E_p) 对扫描速度的对数 ($\ln v$) 进行线性拟合,发现 E_p 与 $\ln v$ 呈明显的线性关系,线性关系方程为 $E_p = 0.0372 \ln v + 0.5543$,相关系数为 $r = 0.9967$ 。对于完全不可逆过程,可以通过 Laviron^[18] 估算出在电极表面参与反应的电子数目为 0.7014 \approx 1。因此,参与对氯苯酚氧化反应的电子数为 1,结合之前研究结果可知参与反应的质子数也为 1。

综上所述,参考已有研究结果可以推测对氯苯酚在修饰电极上发生不可逆氧化反应^[19-20],反应过程如图 4 所示。

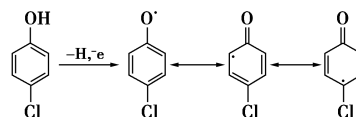
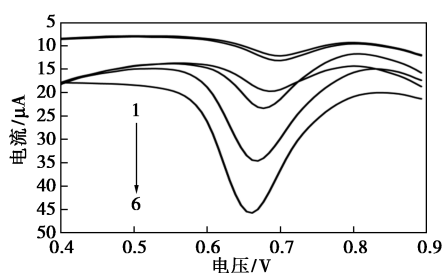


图 4 对氯苯酚反应机理

2.3 对氯苯酚的电化学检测

在优化条件下,通过差分脉冲伏安法,在+0.4~+0.9 V 电压范围内,使用 PLM/GCE 检测一系列浓度的对氯苯酚,结果如图 5 所示。由图可知,在磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液中对氯苯酚的电化学响应随着浓度的增大而不断增强。说明修饰后的电极对对氯苯酚有良好的响应和较高的灵敏度。且对氯苯酚电化学检测氧化峰电流值 I_p 与其浓度在 $8.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内呈现良好的线性相关,线性方程 $I_p = 0.244 1C + 1.129 6$, 相关系数为 $r = 0.999 1$, 检出限为 1.0×10^{-6} mol/L。



1— 8.0×10^{-6} mol/L; 2— 1.0×10^{-5} mol/L; 3— 2.0×10^{-5} mol/L;
4— 4.0×10^{-5} mol/L; 5— 8.0×10^{-5} mol/L; 6— 1.0×10^{-4} mol/L

图 5 不同浓度对氯苯酚的差分脉冲伏安图

2.4 稳定性、重现性的测定

采用差分脉冲伏安法,用同一支 PLM/GCE 连续 7 次测定浓度为 3.0×10^{-5} mol/L 的对氯苯酚溶液。检测结果显示,7 次测定氧化峰电流值的相对标准偏差为 2.34%。再将修饰好的电极置于冰箱 4℃ 冷藏保存 7 d,取出后对同一浓度的对氯苯酚进行检测,结果发现,氧化峰电流值下降了 8.43%,峰电位基本保持不变。表明所制备的 PLM/GCE 复合电极具有良好的稳定性。

同时平行制备 6 支 PLM/GCE,并对上述浓度的对氯苯酚溶液进行平行检测。检测结果显示,对氯苯酚的氧化峰电流值的相对标准偏差为 2.87%。测试结果说明所制备的 PLM/GCE 复合电极具有良好的重现性。

3 结论

利用循环伏安法,在 GCE 裸玻碳电极表面聚合了一层致密均匀的 L-甲硫氨酸薄膜,制备出 PLM/GCE。并以 PLM/GCE 为工作电极,构建了三电极体系,采用循环伏安法和差分脉冲伏安法探讨了氯苯酚在修饰后的电极上的电化学行为和检测条件进行了优化。研究表明,L-甲硫氨酸修饰可

增加电极的活性位点与有效的催化面积。对氯苯酚在 $8.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 浓度范围内,氧化峰电流值与浓度呈现良好线性相关,线性方程为 $I_p = 0.244 1C + 1.129 6$, 相关系数为 $r = 0.999 1$, 检出限为 1.0×10^{-6} mol/L。该修饰电极制备过程简单方便,具有良好的稳定性和重复性,电化学响应明显,检测灵敏度高,检测限低,测定准确、快速,为检测水体中的对氯苯酚提供了一种新的方法和思路。

参考文献

- [1] Dai Y, Yao J, Song Y, *et al.* Enhanced adsorption and degradation of phenolic pollutants in water by carbon nanotube modified laccase-carrying electrospun fibrous membranes [J]. *Environmental Science Nano*, 2016, 3(4): 857-868.
- [2] Gong T, Zhou Y, Sun L, *et al.* Effective adsorption of phenolic pollutants from water using β -cyclodextrin polymer assembled Fe_3O_4 magnetic Nanocomposites [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(84): 80955-80963.
- [3] 秦洪伟, 闫彬, 王鑫, 等. 石墨烯锰卟啉复合电极测定苯二酚异构体 [J]. *现代化工*, 2020, 40(1): 225-229.
- [4] Minmoon S, Hyegi Min, Sanghwan Park, *et al.* Packaging vertically aligned carbon nanotubes into a heat-shrink tubing for efficient removal of phenolic pollutants [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(39): 22205-22210.
- [5] 李建伟. 硼掺杂金刚石膜电极电化学降解对氯苯酚废水 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010.
- [6] 贾祎. 水中苯二酚与抗生素类有机污染物电化学检测方法研究 [D]. 锦州: 渤海大学, 2019.
- [7] 刘俊琦. L-甲硫氨酸产生菌的诱变育种及其发酵条件研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [8] Si Y, Park Y E, Lee J E, *et al.* Nanocomposites of poly(L-methionine), carbon nanotube-graphene complexes and Au nanoparticles on screen printed carbon electrodes for electrochemical analyses of dopamine and uric acid in human urine solutions [J]. *Analyst*, 2020, 145(10): 3656-3665.
- [9] Gupta P K, Tiwari S, Khan Z H, *et al.* Amino acid functionalized ZrO_2 nanoparticles decorated reduced graphene oxide based immunosensor [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(10): 2019-2033.
- [10] Zor E, Saglam M E, Alpaydin S, *et al.* A reduced graphene oxide/ α -cyclodextrin hybrid for the detection of methionine: Electrochemical, fluorometric and computational studies [J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(16): 6522-6530.
- [11] Wang Y Z, Ouyang X Q, Ding Y P, *et al.* An electrochemical sensor for determination of tryptophan in the presence of DA based on poly(L-methionine)/graphene modified electrode [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(13): 10662-10669.
- [12] Qiao W, Wang L, Li G, *et al.* Electrochemical behavior of palmitate and its sensitive determination based on electrochemically reduced L-methionine functionalized graphene oxide modified electrode [J]. *The Analyst*, 2015, 140(23): 7974-7983.

(下转第 247 页)

- [J].石油化工应用,2015,34(6):4-8.
- [4] Bao H M, Fu H, Zhou L, *et al.* Rapid and ultrasensitive surface-enhanced Raman spectroscopy detection of mercury ions with gold film supported organometallic nanobelts [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(15):155501.
- [5] Yeh Y C, Creran B, Rotello V M. Gold nanoparticles: Preparation, properties, and applications in bionanotechnology [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(6):1871-1880.
- [6] Li N, Zhao P X, Astruc D. Anisotropic gold nanoparticles: Synthesis, properties, applications, and toxicity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(7):1756-1789.
- [7] 张婷婷.生物传感器检测镉离子的研究进展[J].生命的化学, 2017, 37(4):509-514.
- [8] 赵灵芝,张成孝.基于纳米金的比色法在生理活性分子分析中的应用进展[J].化学试剂,2014,36(9):801-805,842.
- [9] Priyadarshini E, Pradhan N. Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: A review [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 238:888-902.
- [10] Duan J L, Zhan J H. Recent developments on nanomaterials-based optical sensors for Hg²⁺ detection [J]. *Science China-Materials*, 2015, 58(3):223-240.
- [11] Lee J S, Han M S, Mirkin C A. Colorimetric detection of mercuric ion (Hg²⁺) in aqueous media using DNA-functionalized gold nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, 46(22):4093-4096.
- [12] Chen L, Lou T T, Yu C W, *et al.* N-1-(2-mercaptoethyl) thymine modification of gold nanoparticles; A highly selective and sensitive colorimetric chemosensor for Hg²⁺ [J]. *Analyst*, 2011, 136(22):4770-4773.
- [13] Chen Y L, Han S H, Yang S H, *et al.* Rhodanine stabilized gold nanoparticles for sensitive and selective detection of mercury (II) [J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 142:126-131.
- [14] Liu C W, Hsieh Y T, Huang C C, *et al.* Detection of mercury (II) based on Hg²⁺-DNA complexes inducing the aggregation of gold nanoparticles [J]. *Chemical Communications*, 2008, 19:2242-2244.
- [15] Memon A G, Zhou X H, Liu J C, *et al.* Utilization of unmodified gold nanoparticles for label-free detection of mercury (II); Insight into rational design of mercury-specific oligonucleotides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321:417-423.
- [16] Tang J, Wu P, Hou X D, *et al.* Modification-free and N-acetyl-L-cysteine-induced colorimetric response of AuNPs: A mechanistic study and sensitive Hg²⁺ detection [J]. *Talanta*, 2016, 159:87-92.
- [17] Memon A G, Xing Y P, Zhou X H, *et al.* Ultrasensitive colorimetric aptasensor for Hg²⁺ detection using Exo-III assisted target recycling amplification and unmodified AuNPs as indicators [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384:120948.
- [18] Darbandi A, Datta D, Patel K, *et al.* Molecular beacon anchored onto a graphene oxide substrate [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(37):375501.
- [19] Ma X M, Wang Z, He S, *et al.* L-Cysteine modified gold nanoparticles for tube-based fluorometric determination of mercury (II) ions [J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(9):632.
- [20] 田春霞.用于检测汞离子的纳米光学传感器的研究进展[J].理化检验:化学分册,2017,53(10):1234-1240.
- [21] Tang Y C, Ding Y, Wu T, *et al.* A turn-on fluorescent probe for Hg²⁺ detection by using gold nanoparticle-based hybrid microgels [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016:228:767-773.
- [22] Sun B, Jiang X X, Wang H Y, *et al.* A surface-enhancement Raman scattering sensing strategy for discriminating trace mercuric ion (II) from real water samples in sensitive, specific, recyclable and reproducible manners [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(2):1250-1256.
- [23] Senapati T, Senapati D, Singh A K, *et al.* Highly selective SERS probe for Hg(II) detection using tryptophan-protected popcorn shaped gold nanoparticles [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(37):10326-10328.
- [24] Guerrini L, Rodriguez-Loureiro I, Correa-Duarte M A, *et al.* Chemical speciation of heavy metals by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy: Identification and quantification of inorganic- and methyl-mercury in water [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(14):8368-8375.
- [25] Li C N, Wang X L, Liang A H, *et al.* A simple gold nanoplasmonic SERS method for trace Hg²⁺ based on aptamer-regulating graphene oxide catalysis [J]. *Luminescence*, 2018, 33(6):1113-1121.
- [26] Bui M P N, Brockgreitens J, Ahmed S, *et al.* Dual detection of nitrate and mercury in water using disposable electrochemical sensors [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 85:280-286.
- [27] Guan P, Guo P R, Liu N, *et al.* The preparation of a flexible AuNP modified carbon cloth electrode and its application on electrochemical detection of Hg(II) by continuous flow in environmental water [J]. *Analyst*, 2018, 143(18):4436-4441.
- [28] Miao P, Liu L, Li Y, *et al.* A novel electrochemical method to detect mercury (II) ions [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(10):1904-1907.
- [29] Wang N, Lin M, Dai H X, *et al.* Functionalized gold nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposites for ultrasensitive electrochemical sensing of mercury ions based on thymine-mercury-thymine structure [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 79:320-326. ■

(上接第242页)

- [13] 杨萍,郑巧利,吴根英,等.多壁碳纳米管修饰玻碳电极电化学氧化法测定痕量双酚A[J].化工环保,2012,32(3):286-290.
- [14] Oldham K B. Analytical expressions for the reversible Randles-Sevcik function [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1979, 105(2):373-375.
- [15] Li Y H, Zhai X R, Liu X S, *et al.* Electrochemical determination of bisphenol A at ordered mesoporous carbon modified nano-carbon ionic liquid paste electrode [J]. *Talanta*, 2016, 148:362-369.
- [16] Wang S F, Qiao X. Electrochemical parameters of ethamsylate at multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes [J]. *Bioelectrochemistry*, 2007, 70(2):296-300.
- [17] 许光日,范世鸽,陈昌国.金电极上苯二酚异构体的电化学性质及同时测定[J].应用化学,2013,30(5):573-577.
- [18] Laviron E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1974, 52(3):355-393.
- [19] 郑燕琼,杨昌柱,张敬东,等.对氯酚在碳纳米管修饰玻碳电极上的电化学行为研究[J].分析实验室,2008,27(10):1-4.
- [20] Ureta-Zañartu M S, Bustos P, Gutiérrez C, *et al.* Electrooxidation of 2,4-dichlorophenol and other polychlorinated phenols at a glassy carbon electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47:2399-2406. ■