

基于纳米金的汞离子传感器研究进展

李岩^{1,2,3}, 吴鹏², 钟鹭斌^{1,2,3*}, 郑煜铭^{2,3}

(1.福建农林大学资源与环境学院,福建福州350002; 2.中国科学院城市环境研究所,中国科学院城市污染物转化重点实验室,福建厦门361021; 3.中国科学院大学,北京100049)

摘要:综述了近年来基于纳米金的 Hg^{2+} 传感器研究进展,包括比色法、荧光法、电化学法和表面增强拉曼散射(SERS)法,详述了各种传感器的机理及优缺点,并对未来的挑战和发展机遇进行了展望。

关键词:纳米金;汞离子;传感器;比色法;荧光法;电化学法;表面增强拉曼散射

中图分类号:X832

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0243-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.08.049

Research progress on Hg^{2+} sensors based on gold nanoparticles

LI Yan^{1,2,3}, WU Peng², ZHONG Lu-bin^{1,2,3*}, ZHENG Yu-ming^{2,3}

(1.College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2.CAS Key Laboratory of Urban Pollutants Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 3.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In this review, research progress in the development of gold nanoparticle based Hg^{2+} sensors in recent years are summarized, with a special focus on colorimetry, fluorimetry, electrochemistry and surface enhanced Raman scattering (SERS). Besides highlighting the working principles and characteristics of various sensors, the future challenge and prospect of next-generation Hg^{2+} sensors are also discussed.

Key words: gold nanoparticles; mercuric ion; sensor; colorimetry; fluorimetry; electrochemistry; surface enhanced Raman scattering

随着现代工业的快速发展,环境污染问题日趋严峻。在各类环境污染中,重金属污染因高毒性、难降解性和生物富集性等特点,成为最严重的污染问题之一。汞是一种毒性极强的重金属,即使浓度很低,也会对人类肝脏、神经和视力造成不可逆转的伤害^[1]。在自然环境中,汞主要以元素汞(Hg)、无机汞(Hg^{2+})、有机汞(主要有 CH_3Hg^+)3种形式存在^[2]。工业排放是汞污染的主要来源,其中 Hg^{2+} 为主要污染物之一,为此,我国设置了严格的水体汞卫生标准:工业企业排放污染物汞的浓度不得高于0.05 mg/L,饮用水中汞的浓度不得高于0.001 mg/L^[3]。

传统的 Hg^{2+} 检测方法包括原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)等^[4]。这些检测方法虽能精准检测 Hg^{2+} ,但复杂的检测步骤、昂贵的实验仪器和较长的检测时间严重阻碍了其发展和普及^[4]。因此,发展高效、便捷和低成本 Hg^{2+} 检测技术至关重要。

金纳米颗粒(AuNPs)是指直径在1~100 nm的

微小金颗粒,一般以分散在水中的溶胶形式存在,因此又称为胶体金^[5]。AuNPs具有许多独特的性质,如小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等^[6]。基于这些独特的性质,AuNPs在比色、荧光、电化学和SERS等检测领域具有广泛的应用。

本文中以精确、便捷、低成本检测水中痕量 Hg^{2+} 为出发点,介绍了基于AuNPs传感器的研究进展、发展前景及面临的挑战,希望为后续研究与应用提供参考。

1 比色法传感器

比色法是指通过紫外光谱对溶液的吸收波长及吸收强度进行定性或定量分析的方法,最直观的现象就是待检测物质颜色的变化^[7]。该方法具有便捷、现象肉眼可见、成本低等优点,已广泛用于各种化学分析领域^[8]。 Hg^{2+} 比色法传感器基本原理是通过 Hg^{2+} 诱导AuNPs的聚集或分散,进而导致AuNPs溶液颜色变化(分散态的AuNPs溶液呈红色,在

收稿日期:2020-09-29;修回日期:2021-06-07

基金项目:国家自然科学基金项目(21507124,51578525,5153000136)

作者简介:李岩(1997-),女,硕士生;钟鹭斌(1984-),男,博士,副研究员,研究方向为静电纺纳米纤维结构设计及其应用、纳米材料自组装、基于表面增强拉曼的污染物快速检测技术,通讯联系人,lbzhong@iue.ac.cn。

520 nm 左右处有强吸收峰;聚集态的 AuNPs 溶液吸收峰发生红移,显蓝色)^[9],从而实现对 Hg^{2+} 含量的分析。已报道的比色法传感器机制主要分为诱导 AuNPs 聚集和抑制 AuNPs 聚集,其中诱导聚集可进一步分为交联聚集和非交联聚集^[10]。

交联聚集是指通过 AuNPs 表面的修饰剂与 Hg^{2+} 作用,促使相邻 AuNPs 粒子聚集。Mirkin 团队^[11]最先用 2 种不同的巯基化单链 DNA 分别修饰金纳米粒子。当 Hg^{2+} 存在时,2 种巯基化单链 DNA 之间会形成胸腺嘧啶- Hg^{2+} -胸腺嘧啶 (T- Hg^{2+} -T) 结构,诱导相邻 AuNPs 聚集,溶液颜色由红变蓝,如图 1 所示。巯基化单链 DNA 价格昂贵,且较不稳定。为降低成本,提高稳定性,近年来也采用其他修饰剂,如 N-1-(2-巯基)胸腺嘧啶^[12]、硫醇化罗丹宁^[13]等。

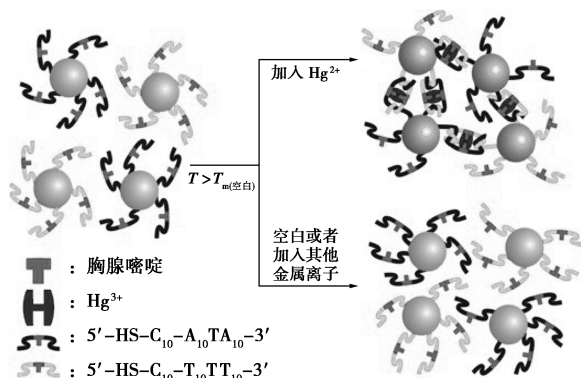


图 1 DNA 功能化纳米金比色法检测水中 Hg^{2+} 示意图

非交联聚集机制为: AuNPs 表面的保护剂与 Hg^{2+} 相互作用并脱落,导致 AuNPs 失去保护并聚集。以单链 DNA-AuNPs 为例,将富含 T 的单链 DNA 吸附在 AuNPs 表面,借助单链 DNA 的高电荷密度,产生静电排斥防止 AuNPs 受盐诱导的聚集。而在引入 Hg^{2+} 后,由于趋于形成了更稳定 T- Hg^{2+} -T 结构,单链 DNA 产生发夹结构,从 AuNPs 的表面脱落,使得 AuNPs 在相同盐浓度下聚集。基于该方法 Liu 等^[14]实现低至 250 nmol/L 的 Hg^{2+} 的检出限 (LOD) (图 2)。Memon 等^[15]在此基础上对单链 DNA 的序列进行优化,使形成 T- Hg^{2+} -T 介导的发夹结构后,无未配对碱基,避免了残留碱基与 AuNPs 的静电作用,将 LOD 值降低到 15 nmol/L,灵敏度高了约 15 倍。

与诱导聚集法相反,抑制聚集法是通过 Hg^{2+} 将 AuNPs 从聚集态恢复到分散态的一种比色法,该方法适合检测浓度较低的 Hg^{2+} 。此外,相比于诱导聚

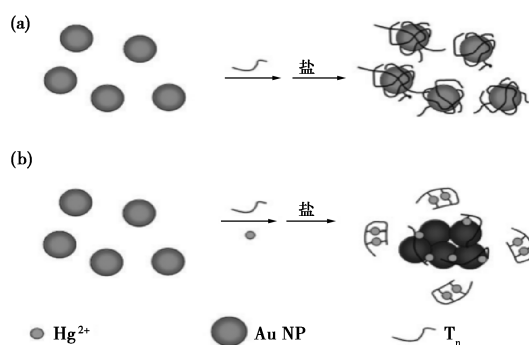


图 2 基于 Hg^{2+} -DNA 配合物诱导金纳米粒子聚集检测 Hg^{2+} 示意图

集,该方法可以避免金溶胶不稳定自团聚而导致的假阳性。如 Tang 等^[16]发现 N-乙酰-L-半胱氨酸 (NAC) 会与 AuNPs 形成强的 Au-S 键,诱导 AuNPs 聚集。当 Hg^{2+} 存在时,由于 NAC 与 Hg^{2+} 亲和力强于 NAC 与 AuNPs 的亲和力,形成的 Hg^{2+} -NAC 复合物可抑制 NAC-AuNPs 之间相互作用,使 AuNPs 恢复分散态,从而实现 Hg^{2+} 的检测。Memon 团队^[17]设计的末端富含 T 的 DNA 发夹环探针能特异识别 Hg^{2+} ,当 Hg^{2+} 存在时,T- Hg^{2+} -T 结构形成使发夹环状末端闭合,触发 Cd^{2+} 辅助的 Exo-III 将发夹环状 DNA 序列消化成单链 DNA 片段和单核苷酸,而释放的单链 DNA 将会吸附到 AuNPs 表面,抑制盐诱导 AuNPs 聚集,该方法可用于检测浓度低至 0.2 nmol/L 的 Hg^{2+} ,且在 0.5~5.0 nmol/L 范围内具有良好的线性。

2 荧光传感器

荧光法是通过检测物质的荧光强度和波长的变化,进行定量分析的一种检测分析方法,该方法因简单、快捷等优点而广泛用于环境检测分析中。迄今为止,已经有很多用于检测 Hg^{2+} 的荧光传感器,根据荧光强度的变化方式其机制主要分为荧光“关闭 (turn off)”和荧光“打开 (turn on)”2 种。

荧光“关闭 (turn off)”机制是基于荧光基团在 Hg^{2+} 存在时发生的荧光猝灭现象。最经典的是利用量子点 (QDs) 与金属 (如 AuNPs) 相互作用,使 QDs 的荧光猝灭。如以氧化石墨烯为基底的 QD-DNA-AuNPs 三元一体的荧光传感器。该传感器利用 Hg^{2+} 能诱导单链 DNA 形成发夹结构,使单链 DNA 两端的 QDs 与 AuNPs 接近,发生共振能量转移,导致 QDs 荧光猝灭^[18]。另一种则是基于超小发光 AuNPs 的荧光猝灭,如 Ma 等^[19]使用 L-半胱氨酸 (Cys) 修饰的 AuNP (Cys-AuNP) 作为荧光探针,引入

Hg^{2+} 后,由于 $\text{Hg}^{2+}-\text{Au}^+$ 和 Hg^{2+} -氨基/羧基相互作用,导致荧光猝灭,此探针的灵敏度为 1.3 nmol/L 。

荧光“打开(turn on)”机制是指 Hg^{2+} 存在时荧光信号增强现象。由于“关闭”机制会受实际样品中其他淬灭剂的影响产生假阳性信号,而荧光“打开”机制中无淬灭剂干扰,因此荧光“打开”机制相对于“关闭”机制更可信^[20]。最典型的“打开”机制是依靠 Hg^{2+} 与AuNPs结合为汞合金,将AuNPs表面被猝灭的荧光基团重新释放出来。如Tang团队^[21]通过 Hg^{2+} 取代AuNPs表面吸附的荧光基团1-吡啶丁酸(PBA),使PBA从AuNPs表面脱落,恢复荧光信号,进而实现 Hg^{2+} 的检测。

3 SERS 传感器

SERS传感器通过拉曼光谱的变化对物质进行定性或者定量分析。SERS技术无需烦琐的样品预处理,检测周期短,水中干扰小,十分适用于样品的快速分析,同时SERS可以提供分子结构上的细节,便于对原理的探究。然而,由于 Hg^{2+} 弱的拉曼信号,因此通常需要借助拉曼信号分子来间接检测 Hg^{2+} 。

拉曼信号分子是SERS检测 Hg^{2+} 的重要手段之一,通常根据拉曼信号强度或指纹峰的变化来判断 Hg^{2+} 的浓度。拉曼信号强度的变化可以分为2种:信号增强和信号减弱。信号增强,如Sun等^[22]通过Au-S键将含有拉曼信号分子的单链DNA固定在AuNPs修饰的硅纳米线阵列基底上,当引入 Hg^{2+} 后,由于“T-T”错配的形成,单链DNA转化为发夹结构,导致拉曼信号分子离基底更近,使SERS信号明显增强。信号减弱,如Senapati等^[23]合成色氨酸作为拉曼信号分子的爆米花型AuNPs,当 Hg^{2+} 存在时,色氨酸与 Hg^{2+} 相互作用并从AuNPs表面脱落,导致SERS信号急剧下降。相比于拉曼信号强度的变化,拉曼信号指纹峰的变化具有更高的特异性,更精确。Guerrini等^[24]将4-巯基吡啶(4-MPY)修饰到AuNPs@PS基底上,通过4-MPY上多齿N对 Hg^{2+} 的螯合,改变4-MPY的拉曼指纹峰,使 777 cm^{-1} 处的峰有明显降低,相较于拉曼光谱整体信号的增加或减弱,单个指纹峰的变化可避免基底不均一造成的误差,更具有代表性(图3)。更重要的是,4-MPY上N原子也可与 CH_3Hg^+ 实现配位,导致 526 cm^{-1} 和 1167 cm^{-1} 处出现新的指纹峰,实现 CH_3Hg^+ 的检测。相比于其他方法,该方法能同时实现了不同形态汞的定性和定量检测, Hg^{2+} 、 CH_3Hg^+

的检测限分别达到 0.5 、 7.5 nmol/L 。

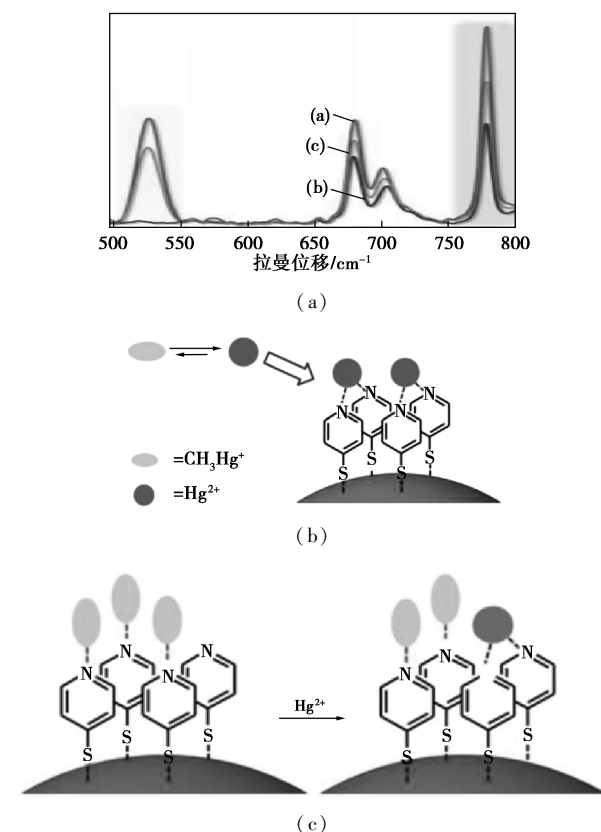


图3 基于表面增强拉曼光谱检测与定量水中 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 的示意图

利用基底增强因子的变化,导致SERS信号强弱改变来检测 Hg^{2+} 的方法较为新兴。Li等^[25]利用适配体(Apt)与石墨烯(GO)结合形成Apt-GO复合物,抑制GO催化柠檬酸三钠- HAuCl_4 -纳米粒子反应,而 Hg^{2+} 存在时,Apt与 Hg^{2+} 的亲合力大于GO,从而形成稳定 Hg^{2+} -Apt配合物并从GO表面分离出来,导致GO恢复催化作用,生成大颗粒AuNP粒子,SERS信号增强。

4 电化学传感器

电化学法相对于其他方法,是一种高灵敏度和高选择性的重金属原位检测方法,通过阳极电极对低浓度的 Hg^{2+} 的进行快速预浓缩,从而实现高精度、灵敏的检测,并且因低成本、可制成便携式仪器检测系统而备受关注。近年来,电化学法检测 Hg^{2+} 以阳极电极修饰可以分为纳米结构电极法和DNA修饰电极法。

纳米结构电极主要选用络合能力高、对重金属亲和力强的纳米材料制备电极,以便于溶液中金属的预浓缩。AuNPs因对汞具有高亲和力,并且可以

通过电沉积法将 Hg^{2+} 还原成单层 Hg^0 , 成为 Hg^{2+} 检测中阳极电极的优良表面材料。如 Bui 等^[26] 研发出以 AuNPs 为表面材料的电化学纸基传感器, 该传感器用硒颗粒 (SePs) 和 AuNPs 将一次性碳纸功能化, 由于 AuNPs 和 SePs 对 Hg^{2+} 的高亲和力, Hg^{2+} 成核能力增强, 微分脉冲溶出阳极伏安法 (DPSV) 扫描下, 电流峰值随 Hg^{2+} 浓度增大而增大, 十分适用于湖水和农业用水等实地检测。最近, Guan 等^[27] 研发出 AuNPs-碳布复合电极检测 Hg^{2+} , 该电极具有良好的重复性, 基于此构建了连续流动电化学检测系统, 检测时间更短, 线性范围更宽, 有望被广泛用于环境水体中重金属的在线实时监测。

DNA 修饰电极检测法因 Hg^{2+} 与 DNA 链上 T 具有强结合力, 故而能预浓缩浓度极低的 Hg^{2+} 到电极表面, 灵敏度很高, 备受研究者青睐。最典型的是 Miao 等^[28] 在 AuNPs 和金电极上分别负载巯基化单链 DNA 探针, 当引入 Hg^{2+} 后, 通过 T- Hg^{2+} -T 结构实现两探针的连接, 同时溶液中电化学活性物质 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 与 DNA 链的阴离子磷酸盐结合嵌入 DNA 双链, 在循环伏安法 (CV) 扫描下, 电流峰值增大, LOD 值为 10 nmol/L。最近研究发现, 与 DNA 链上 T 碱基相比, 单独的 T 碱基与 Hg^{2+} 之间空间位阻更小, 亲和力更强, 更容易形成配位捕获 Hg^{2+} 。Wang 的团队^[29] 制备出 T 碱基修饰的 AuNPs/还原氧化石墨烯 (rGO) 为电极的传感器, 利用差分脉冲伏安法 (DPV) 测其电化学响应, 该系统的 LOD 低至 7.5 pmol/L 且检测范围更广。

综上所述, 各类基于 AuNPs 的汞离子传感器互有优点, 可以在不同条件和要求下使用, 表 1 详述了各类传感器的 LOD 和检测线性范围。

表 1 基于 AuNPs 的 Hg^{2+} 传感器性能的比较

传感类型	传感平台	nmol/L	
		检出限	线性范围
比色法传感器	DNA-AuNPs ^[11]	100	—
	N-1-(2-巯基)胸腺嘧啶-AuNPs ^[12]	2.8	5~1000
	胸腺嘧啶乙酰氨基乙硫醇-AuNPs	148	—
	罗丹宁-AuNPs ^[13]	6	20~500
	DNA-AuNPs ^[14]	250	—
	DNA-AuNPs ^[15]	15	50~300
	NAC-AuNPs ^[16]	9.9	20~100
DNA-AuNPs ^[17]	0.2	0.5~5.0	

荧光传感器	QDs/GO-DNA-AuNPs ^[18]	11.38	—
	Cys-AuNP ^[19]	1.3	2~30000
	PBA-AuNPs ^[21]	31	160~1600
SERS 传感器	DNA-AuNPs/Si ^[22]	0.001	—
	Trp-AuNPs ^[23]	25	—
	4-MPY-AuNPs@PS ^[24]	0.05	—
	GO-Cit-HAuCl ₄ -AuNPs ^[25]	0.08	0.25~10
电化学传感器	PEG-SH/SePs/AuNPs ^[26]	5	7~175
	AuNPs/C ^[27]	3	10~1000
	DNA-AuNPs ^[28]	10	—
	T 碱基-AuNPs/rGO ^[29]	0.0075	0.05~5000

5 结果与展望

近年来基于 AuNPs 的汞离子传感器发展迅速, 已有比色法传感器、荧光传感器、SERS 传感器和电化学传感器等多类传感器。比色法传感器具有简单、快捷、现象肉眼可见等优点, 但大多数功能化 AuNPs 在复杂的环境样品中是不稳定的, 如 AuNPs 在高盐浓度下易团聚, 待测水体的浊度也会干扰检测结果; 荧光传感器的检测精度和灵敏度高于比色法传感器, 但是常用的荧光纳米材料易受软金属镉或铅的影响; SERS 传感器方便快捷, 但基底再现性、定量能力仍然是一个挑战; 电化学传感器纳米粒子和 DNA 对电极修饰很大程度提高了电化学测量的选择性和灵敏度, 但多数传感器在利用 DNA 时, 其固有的生物材料存在工作条件特异性强、稳定性差、测定方法复杂等。

目前, 基于 AuNPs 传感器在实际应用中仍存在一些局限性, 特别是复杂生物流体 (如尿液、血清和血液)。在制备定制尺寸和形状的多功能 AuNPs 方面, 多种技术的结合以及便携式分离技术取得的进展有望克服当前的局限性。此外, 由于 CH_3Hg^+ 的危害远远大于 Hg^{2+} , 基于 AuNPs 的 CH_3Hg^+ 传感器也应得到重视。虽然, 近年陆续有各种检测 CH_3Hg^+ 的传感器出现, 但该类型的研究仍然有限, 仍需更加努力开发此类传感器。

参考文献

- [1] 王晨希, 黄晶, 朱君. 长江 (镇江段) 水体和水生生物中汞的污染现状与生态风险评估研究 [J]. 环境科学与管理, 2019, 44 (8): 191-194.
- [2] 许秀艳, 朱红霞, 于建钊, 等. 环境中汞化学形态分析研究进展 [J]. 环境化学, 2015, 34 (6): 1086-1094.
- [3] 杨英伟, 屈撑圉, 刘鲁珍. 水体汞污染的危害及其防治技术进展

- [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. ■