

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.S0.015

离子液体/纳米 Fe_3O_4 修饰的丝网印刷电极重金属检测*王 辉^{1,2} 赵 国^{1,2} 王志强³ 刘 刚^{1,2}

(1. 中国农业大学现代精细农业系统集成研究教育部重点实验室, 北京 100083;

2. 农业部农业信息获取技术重点实验室, 北京 100083;

3. 山东理工大学计算机科学与技术学院, 淄博 255049)

摘要: 设计了一种 N-辛基吡啶六氟磷酸盐离子液体粘合纳米四氧化三铁修饰丝网印刷电极, 结合方波阳极溶出伏安法实现了重金属镉、铅离子的同步检测。并用循环伏安法、交流阻抗法、方波溶出伏安法进一步研究修饰电极的电化学性能, 表明采用离子液体/纳米四氧化三铁复合膜可有效提高丝网印刷电极的电子传递能力和有效面积, 修饰电极对镉离子和铅离子显示出了良好的检测灵敏性。在最优检测条件下, 修饰电极对镉离子和铅离子峰电流在浓度分别为 0.2 ~ 35.0 $\mu\text{g/L}$ 和 0.2 ~ 20.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈现良好的线性关系, 检测下限分别为 0.06、0.1 $\mu\text{g/L}$ ($S/N=3$)。将该电极用于检测土壤和水样本中的重金属镉和铅, 表现出较好的选择性和检测精度。

关键词: 丝网印刷电极 重金属检测 离子液体 纳米四氧化三铁

中图分类号: X839 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2015)S0-0084-06

Sensitive Electrochemical Determination of Trace Cadmium and Lead Using Ionic Liquid and Nano- Fe_3O_4 Modified Screen-printed Carbon ElectrodeWang Hui^{1,2} Zhao Guo^{1,2} Wang Zhiqiang³ Liu Gang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Modern Precision Agriculture System Integration Research, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Key Laboratory of Agricultural Information Acquisition Technology, Ministry of Agriculture, Beijing 100083, China

3. College of Computer Science and Technology, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: A modified screen-printed carbon electrode was prepared and manufactured by using ionic liquid, nano- Fe_3O_4 and in situ plating bismuth film methods, which were used to detect heavy metal ions of cadmium and lead by stripping square wave voltammetry. Some electrochemical methods such as cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and square wave stripping voltammetry were further applied to investigate the properties of this electrode. It illustrated that the formed bismuth film/ionic liquid/nano- Fe_3O_4 layer on the top of screen-printed carbon electrode could remarkably improve the electron transfer and the specific surface area of the electrode owing to ionic conductivity and adhesiveness of IL and high electron transfer of nano- Fe_3O_4 . Under the optimum conditions, the linear detection range of modified electrode was 0.2 ~ 35.0 $\mu\text{g/L}$ and 0.2 ~ 20.0 $\mu\text{g/L}$ for cadmium and lead with detection limit of 0.06 $\mu\text{g/L}$ and 0.1 $\mu\text{g/L}$ ($S/N=3$). Finally, the proposed analytical procedure was applied to detect trace metal ions in real samples with satisfactory selectivity and results.

Key words: Screen-printed carbon electrode Heavy metal determination Ionic liquid Nano- Fe_3O_4

收稿日期: 2015-10-28 修回日期: 2015-11-09

* 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2013AA102302)和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20120008110033)

作者简介: 王辉, 博士生, 主要从事农产品及产地环境信息检测传感器和设备开发研究, E-mail: wanghui_lunwen@163.com

通讯作者: 刘刚, 教授, 博士生导师, 主要从事精细农业系统集成及传感器开发研究, E-mail: pac@cau.edu.cn

引言

随着工业化、城市化的发展,工业“三废”、生活垃圾、交通运输、大气降雨、污水灌溉、化肥不合理使用等导致土壤和水环境中重金属含量逐年累积,污染面积逐年扩大^[1-2];而土壤中重金属在短期内很难被化学或生物降解,易通过相关食物链进入农产品,进而威胁到人类的健康^[3-5]。因此,加快解决土壤重金属污染预警、控制及修复等问题,研究快速、简便、准确的重金属检测方法具有重要意义。

目前,重金属检测技术主要有 X 荧光光谱 (XRF)^[6]、电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS)^[7]、原子吸收光谱法 (AAS)^[8]、原子荧光光谱法 (AFS)^[9]、高效液相色谱法^[10-11]、生物(酶、免疫抗体等)传感器^[12-14]、电化学传感器。其中光谱分析法^[15]是检测重金属含量的可靠手段,灵敏度和精确度较高,检测时间也较短,但其仪器设备购置和运行成本较高,且需要专业的操作技能,限制了其推广和使用。生物传感器^[15-16]是针对重金属检测的一个较新思路,但生物材料的成本较高,受环境影响较大,容易失活,无法对多种重金属同时进行检测。电化学传感器^[17-18]灵敏度高、选择性好、分析速度快、试样用量少、同时检测多种元素,且配套仪器体积小、价格低廉。

本文采用铋膜 (Bi)、离子液体 (IL) 和纳米四氧化三铁 (Fe_3O_4) 修饰丝网印刷电极 (SPE) 设计一种使用简单、价格低廉的新型重金属检测传感器 (Bi/IL/ Fe_3O_4 /SPE), 结合方波溶出伏安法实现对镉离子和铅离子的准确检测。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

CHI-660D 型电化学工作站及配套的软件 (上海辰华仪器有限公司); BSA224S 型电子天平 (赛多利斯科学仪器有限公司); HLH-1 型红外灯 (重庆华伦弘力实业有限公司); KQ5200 型超声清洗仪 (昆山舒美超声仪器有限公司); PHSJ-3F 型 pH 计 (上海雷磁仪器); Direct-Q8 型超纯水机 (美国 Millipore 公司); MS300 型磁力搅拌器 (上海般特仪器有限公司); 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 对电极为铂电极 (天津艾达恒晟科技发展有限公司); 工作电极为 IL/ Fe_3O_4 /SPE (实验室制作)。

纳米四氧化三铁 (可莱纳米新材料有限公司); 1 000 mg/L 铋、铅、镉标准溶液 (国家标准物质中心); $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、KCl、NaOH (国药集团化学试剂有限公司); N-辛基吡啶六氟磷酸

酸盐 (OPFP, 美国 Sigma 公司)。醋酸缓冲液 (0.1 mol/L), 利用醋酸和醋酸钠溶液配制成不同 pH 值的溶液备用; 实验用到的试剂均为分析纯, 水为超纯水。

1.2 电极制作

称取 OPFP 离子液体 0.1 g、纳米 Fe_3O_4 0.04 g, 加入到 5 mL 的无水乙醇溶液中, 超声振荡得到均匀的分散液; 对 SPE 分别用 1 mol/L 氢氧化钠溶液和盐酸溶液超声处理 5 min, 氮气吹干, 用无水乙醇冲掉表面, 并且在氮气环境下干燥; 将分散液均匀地滴涂到电极表面, 待其自然晾干后放置到 75℃ 恒温箱内热固化 15 min。

1.3 实验方法

将三电极系统放入 5.0 mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、5.0 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 0.1 mol/L KCl 的混合溶液, 用循环伏安法 (扫描速率为 50 mV/s) 和交流阻抗 (频率范围 1 ~ 10⁶ Hz) 表征修饰电极电化学性能; 方波溶出伏安 (初始点位: -1.2 V; 终止电位: 0.2 V; 电位增量: 0.005 V; 振幅: 0.025 V; 频率: 10 Hz; 静止时间: 10 s) 检测水溶液中和土壤浸提液中的镉离子和铅离子; 修饰电极在含有 20 $\mu\text{g/L}$ 的镉离子和铅离子的醋酸缓冲溶液中进行实验对比和优化。

2 结果与讨论

2.1 电极表征

采用循环伏安法对不同修饰电极的电化学特性进行表征, 如图 1 所示。可以看出, 未修饰的 SPE 电极表现出一对较小氧化还原峰, 峰电位差 (ΔE) 为 390 mV, 表面电子传递速率在 SPE 电极表面十分缓慢; 采用离子液体为粘合剂的电极 IL/SPE 出现一对可逆的氧化峰, 且 ΔE 比 SPE 电极有很大的降低, 由于离子液体具有良好的导电性和粘结性, 修饰离子液体的电极表面电子转移能力增强; IL/ Fe_3O_4 /SPE 的氧化还原峰电位差约为 160 mV, 说明离子液体与纳米四氧化三铁复合膜极大地提升了电极的表面电子传递能力, 原因在于纳米四氧化三铁大的比表面积、良好导电性及 OPFP 离子液体优良的导电性与粘合性提高了电极的活性位点。

采用交流阻抗进一步研究修饰电极表面电化学反应的动力学信息, 如图 2 所示。在 SPE 上, 高频区出现了一个较大的半圆弧, 其电子传递阻抗约为 16.5 k Ω , 表明未修饰的丝网印刷电极电阻大、电子传输动力学性能差; 当离子液体修饰电极表面后, IL/SPE 电子传递阻抗降低到约 6.0 k Ω , 主要由于离子液体具有良好的导电性, 增大了电极表面电子传

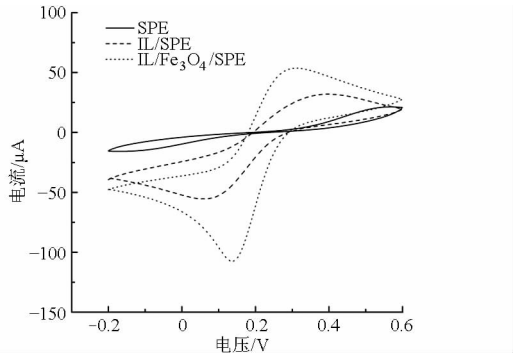


图 1 不同电极的循环伏安响应曲线

Fig. 1 Cyclic voltammetric response of different electrodes

输速率,提高了电极性能;而在 IL/ Fe_3O_4 /SPE 上,阻抗谱中的高频谱图的半圆弧半径明显比其它电极半径小,这说明离子液体与纳米四氧化三铁形成了一种新的复合膜,该复合膜具有良好的电化学稳定性、高电子传导率以及快电化学反应速率,降低了表面双电层厚度,加快了修饰电极表面的电子转移速率,使 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 氧化还原电子对非常容易到达电极表面,发生氧化还原反应。

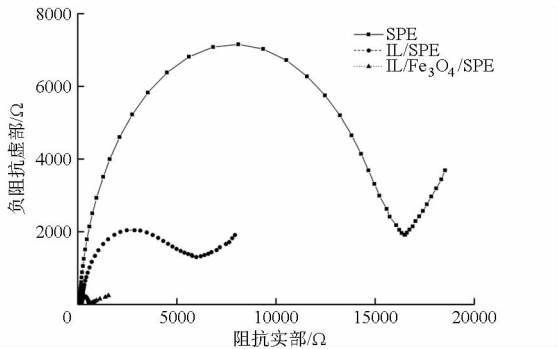


图 2 修饰电极的阻抗谱

Fig. 2 Electrochemical impedance spectra of modified electrodes

2.2 电化学窗口

为了研究修饰电极的电化学窗口和背景电流,将其在 pH 值为 4.0 的醋酸缓冲液中以 50 mV/s 速度进行循环伏安法扫描实验,结果如图 3 所示。IL/ Fe_3O_4 /SPE 在 $-0.6 \sim -1.0$ V 之间循环伏安法扫描过程中电流保持稳定,说明使用离子液体与纳米四氧化三铁修饰的电极具有较好的机械强度和表面一致性;当扫描电势低于 -1.0 V 后,IL/ Fe_3O_4 /SPE 电极的背景电流迅速变大,说明此时发生了析氢反应。当在 IL/ Fe_3O_4 /SPE 表面电沉积铋膜后,Bi/IL/ Fe_3O_4 /SPE 在醋酸缓冲溶液中的阴极电化学窗口明显向负电势方向发生了移动,析氢电势约为 -1.2 V,说明铋膜的存在使电极具有较宽的阴极电化学窗口、较小的背景电流以及较为稳定的电化学性质,适合重金属离子检测。

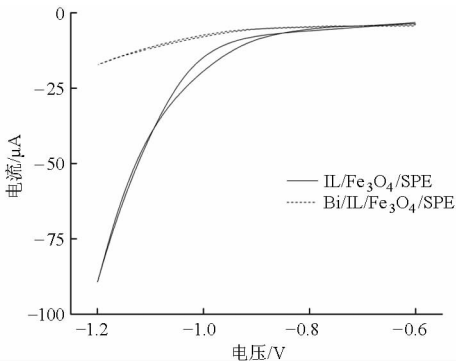


图 3 修饰电极在醋酸缓冲溶液中的循环伏安变化曲线

Fig. 3 Cyclic voltammogram of modified electrodes in acetic acid buffer solution

2.3 灵敏度对比

如图 4 所示, SPE 在 -0.77 V 和 -0.57 V 左右出现了两个非常微弱的溶出峰电流,说明未修饰的 SPE 对重金属镉、铅离子的检测性能较差;修饰铋膜后,Bi/SPE 对应的镉离子和铅离子的溶出峰电流提高,说明铋膜修饰电极具有较好的检测灵敏度,主要由于铋能够与重金属镉和铅在电极表面形成类似汞齐性质的铋合金,从而提升了重金属离子在电极表面的沉积和溶出量;Bi/IL/SPE 进行检测时,两种重金属的溶出峰电流提高较大,这主要是由于离子液体优良的电化学性能提高了重金属离子在其表面的传输速率;Bi/IL/ Fe_3O_4 /SPE 检测镉离子和铅离子的溶出峰进一步提高,其检测峰电流约为 Bi/IL/SPE 电极的 2.5 倍,主要由于纳米四氧化三铁的高电导率和大比表面积,在相同的沉积时间内会有更多的重金属离子富集到电极表面,因此在相同几何面积的工作电极上,纳米材料修饰电极具有更高的检测灵敏度。

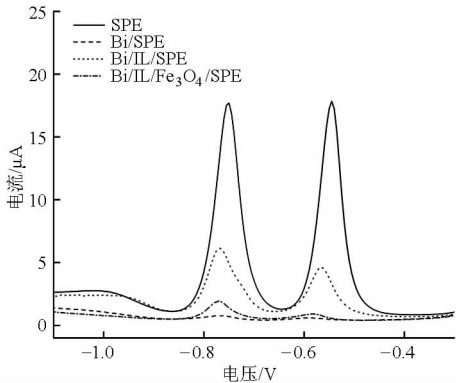


图 4 不同修饰电极在含有 20 $\mu\text{g/L}$ 镉离子和铅离子的醋酸缓冲溶液中的方波阳极溶出伏安变化曲线

Fig. 4 Square wave anodic stripping voltammogram of 20 $\mu\text{g/L}$ Cd(II) and Pb(II) in acetic acid buffer solution at modified electrodes

2.4 性能优化

醋酸缓冲溶液的 pH 值对检测结果具有较大影

响,图 5 显示了修饰电极在不同 pH 值下,对 20 μg/L 镉离子和铅离子检测时的溶出峰电流变化趋势。当缓冲液 pH 值低于 4.0 时,镉离子和铅离子的溶出峰电流较小,这可能是由于在酸性强的环境下电极发生析氢反应,影响两种离子在电极表面的沉积,进而降低了电极的检测灵敏度;当 pH 值大于 4.0 并逐渐增大时,两种重金属离子的溶出峰电流也逐渐降低,这可能是铋金属在较高酸度环境下容易发生水解反应,导致溶出到电极表面的铋减少,从而影响了电沉积的效果。因此,选择 pH 值为 4.0 的醋酸缓冲溶液作为底液。

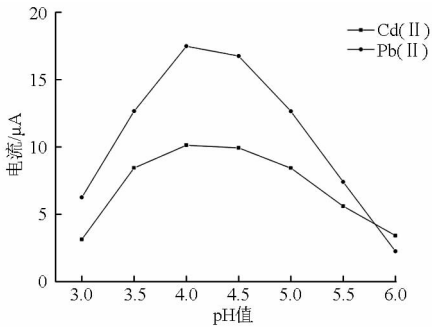


图 5 pH 值对镉离子和铅离子的响应峰电流响应
Fig.5 Relationship between pH value and the peak currents of Cd(II) and Pb(II)

溶液中铋离子浓度直接影响修饰到电极表面铋膜的厚度,进而影响检测重金属离子的峰电流,如图 6 所示。当铋离子浓度从 0 增加到 400 μg/L 时,镉离子与铅离子的溶出峰电流逐渐增大;当铋离子浓度继续增大,被检测重金属离子的溶出峰电流逐渐降低。这主要由于随着溶液中铋离子浓度增大,修饰到电极表面的铋膜厚度也会逐渐增大,这样就有可能将电极表面的纳米四氧化三铁颗粒覆盖,降低了电极的比表面积;另外,镉离子与铅离子也很难从较厚的铋膜层中溶出。因此,选择 400 μg/L 的铋离子浓度为最优值。

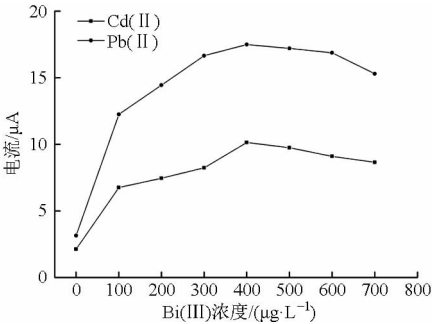


图 6 铋离子浓度对镉离子和铅离子响应峰电流的影响
Fig.6 Relationship between Bi(III) concentration and peak currents of Cd(II) and Pb(II)

沉积电势和沉积时间都是影响重金属离子溶出伏安响应的重要参数。实验探究在不同沉积电势

下,修饰电极对 20 μg/L 镉和铅离子的溶出伏安响应,结果如图 7 所示。当沉积电势为 -0.9 V 时,铅离子的溶出峰电流较大,镉离子的溶出峰电流较小,由于镉的氧化电势为 -0.8 V 非常接近,影响了镉离子在电极表面的还原,而铅的氧化电势在 -0.6 V 左右,不影响其在电极表面的还原富集;随着沉积电势逐渐变低,镉离子和铅离子可以更好地沉积到电极表面,两种金属的溶出峰电流逐渐增大,在 -1.2 V 时达到最大值;进一步降低沉积电势后,镉离子和铅离子的溶出峰电流逐渐减小,这是由于过低的沉积电势逐渐引起析氢反应,减少了电极的有效面积。选取了 7 个不同沉积时间对 20 μg/L 镉离子和铅离子进行检测,结果如图 8 所示。当沉积时间小于 200 s 时,随着沉积时间与重金属离子溶出峰电流呈正相关;当沉积时间超过 200 s 时,镉离子与铅离子的溶出峰电流仍会随时间延长而有一定程度的提高,但增长趋势趋于平稳,这说明电极表面沉积的金属已经趋于饱和,表面活性点大部分已经被覆盖,进一步延长不会提升电极检测性能。另外,沉积时间过长会导致检测时间增加,影响传感器的实时性。因此,选择优化的沉积电位为 -1.2 V、沉积时间为 200 s。

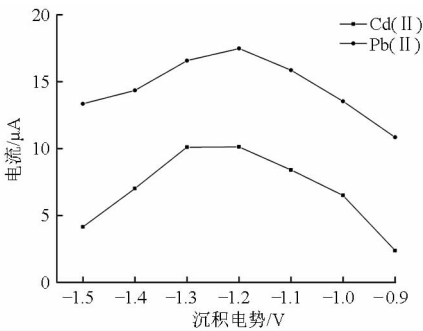


图 7 沉积电势对镉离子和铅离子响应峰电流的影响
Fig.7 Relationship between deposition potential and peak currents of Cd(II) and Pb(II)

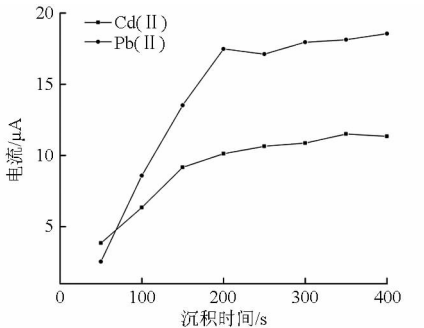


图 8 沉积时间对镉离子和铅离子响应峰电流的影响
Fig.8 Relationship between deposition time and peak currents of Cd(II) and Pb(II)

2.5 选择性测试

实际土壤和水样本中可能存在的杂质将对

Bi/IL/Fe₃O₄/SPE 检测峰电流产生影响。在优化条件下,在 20 μg/L 的镉离子和铅离子溶液中分别加入一定浓度的杂质离子进行测试。实验表明不同浓度的 Al³⁺、Ca²⁺、K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Br⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、PO₄³⁻ 等杂质的存在对镉离子和铅离子的溶出峰电流误差小于 8.4%,对检测结果影响较小;但是当 Zn²⁺ 杂质浓度高于 5 倍被测离子浓度时,对检测峰电流影响较大,主要由于 Zn²⁺ 与镉、铅离子的还原电势相近。

2.6 线性曲线

为研究 Bi/IL/Fe₃O₄/SPE 的线性工作范围以及检测限,将修饰电极依次置于不同浓度的镉离子和

铅离子溶液中,采用方波伏安法进行检测,如图 9 所示。可知随着溶液中镉离子和铅离子浓度的增大,电极上对应的溶出峰电流也逐渐增大。其中镉离子的线性工作范围为 0.2 ~ 35 μg/L,线性工作曲线为 $I=0.888C-0.8252$,线性相关系数为 0.994,检测下限为 0.06 μg/L ($S/N=3$);铅离子的线性工作范围为 0.2 ~ 20 μg/L,线性工作曲线为 $I=0.4935C-0.4099$,线性相关系数为 0.997,检测下限为 0.1 μg/L ($S/N=3$);由于线性相关系数均大于 0.99,说明采用该电极同时对镉离子和铅离子进行检测时,电极线性关系良好。

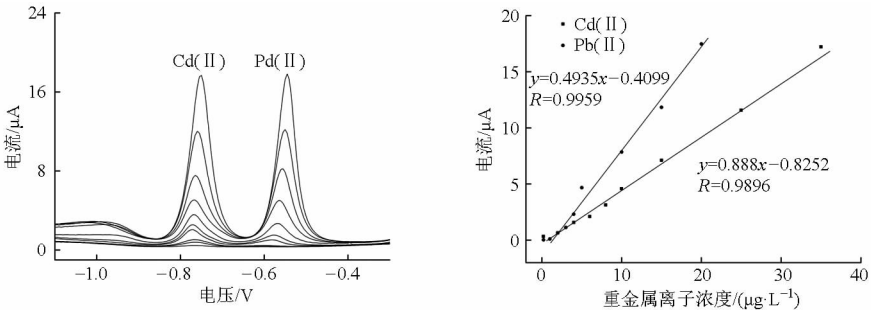


图 9 不同浓度的镉离子与铅离子在 Bi/IL/Fe₃O₄/SPE 上的响应

Fig.9 Response of various concentrations Cd(II) and Pb(II) on Bi/IL/Fe₃O₄/SPE

2.7 样品分析

水样品处理:将采集到的灌溉水用 0.22 μm 的过滤器过滤,用 pH 计、醋酸溶液和氢氧化钠溶液调节 pH 值至 4.0。

土壤样品处理:使用内部衬有 PVC 的土壤采样器,采集厚度 0 ~ 20 cm 的土样后混合均匀;放入 100℃ 烘干箱烘干 30 min;用玛瑙球磨机研磨土壤样本;取 4 g 研磨后的土样与 40 mL (0.11 mol/L) 醋酸溶液混合,超声处理 60 min;超声提取后的土壤样本溶液分别采用滤纸和 0.22 μm 的过滤器两次过滤

后,利用 NaOH 将其 pH 值调整到 4.0,同时加入适量 Bi(III)溶液后,定容待测。

将经过前处理的农田土壤和灌溉水样本采用方波阳极溶出伏安法对其中的镉离子和铅离子含量进行定量分析,测定方法采用多次标准添加法,标准偏差为 4 次测量结果,如表 1 所示。为了对检测结果进行对照,同时采用原子吸收光谱法对样本中的镉含量进行检测比较,经 *t* 检验样本点检测值之间无显著性差异 ($P>0.05$)。

表 1 土壤浸提和水的溶出伏安法和原子吸收光谱法检测铅和镉的结果对比

		Tab.1 Comparison of Cd(II) and Pb(II)		μg/L	
样本	加标值	溶出伏安法		原子吸收光谱法	
		镉浓度	铅浓度	镉浓度	铅浓度
土壤	0	1.63 ± 0.56	4.18 ± 0.48	1.42 ± 0.12	4.69 ± 0.08
	4	5.88 ± 0.38	8.42 ± 0.31		
	8	9.61 ± 0.25	12.35 ± 0.21		
水样	0	3.68 ± 0.28	1.75 ± 0.35	3.75 ± 0.25	1.88 ± 0.17
	4	7.58 ± 0.37	5.92 ± 0.42		
	8	11.55 ± 0.41	9.79 ± 0.27		

3 结束语

设计出采用离子液体和纳米三氧化二铁修饰的丝网印刷电极,并用于农田土壤和灌溉水中重金属

镉离子和铅离子的检测,具有较好的性能。主要表现在:电极表面电子传递阻抗减小,约为 300 Ω,电化学窗口增大到 -1.2 V;纳米三氧化二铁增大了电极的有效表面积,使其灵敏度比 IL/SPE 提高了 2.5

倍;检测镉、铅离子所需的沉积时间缩短为 200 s,缩短了检测时间;电极具有良好的抗干扰性能,对多种金属干扰离子的峰电流误差较小,为检测农田土壤和灌溉水提供了一种可行的方法。

参 考 文 献

1 丛源,陈岳龙,杨忠芳,等. 北京市农田土壤重金属的化学形态及其对生态系统的潜在危害[J]. 土壤, 2009,41(1): 37 - 41.
Cong Yuan, Chen Yuelong, Yang Zhongfang, et al. Chemical forms of heavy metals in soils and potential hazards to ecosystem in Beijing farmlands [J]. Soils, 2009,41(1): 37 - 41. (in Chinese)

2 Liang Y, Cao X, Zhao L, et al. Biochar- and phosphate-induced immobilization of heavy metals in contaminated soil and water: implication on simultaneous remediation of contaminated soil and groundwater[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(6): 4665 - 4674.

3 杜孔昌, 张景光, 冯丽. 路域土壤-植物系统重金属污染研究综述[J]. 中国沙漠, 2014,34(6): 1598 - 1604.
Du Kongchang, Zhang Jingguang, Feng Li. Research review on heavy metal contamination of the soil - plant system along roadside [J]. Journal of Desert Research, 2014, 34(6): 1598 - 1604. (in Chinese)

4 Notarachille G, Arnesano F, Calo V, et al. Heavy metals toxicity: effect of cadmium ions on amyloid beta protein 1 - 42. Possible implications for Alzheimer's disease[J]. BioMetals, 2014, 27(2): 371 - 388.

5 Guardiola F A, Dioguardi M, Giovanna Parisi M, et al. Evaluation of waterborne exposure to heavy metals in innate immune defences present on skin mucus of gilthead seabream (*Sparus aurata*) [J]. Fish & Shellfish Immunology, 2015, 45(1): 112 - 123.

6 Bilo F, Moscoso S, Borgese L, et al. Total reflection X-Ray fluorescence spectroscopy to study Pb and Zn accumulation in zebrafish embryos[J]. X-Ray Spectrometry, 2015, 44(3): 124 - 128.

7 Zhao J, Li Q, Tao D, et al. Determination of five kinds of forms of arsenic content in the raw milk and milk powder by enzyme analytical - HPLC - ICP - MS[J]. China Dairy Industry, 2015, 43(2): 50 - 53.

8 Aghamohammadi M, Faraji M, Shahdousti P, et al. Trace determination of lead, chromium and cadmium in herbal medicines using ultrasound-assisted emulsification microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Phytochemical Analysis, 2015, 26(3): 209 - 214.

9 Zhou Q, Zhao N, Xie G. Determination of lead in environmental waters with dispersive liquid-liquid microextraction prior to atomic fluorescence spectrometry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(1 - 2): 48 - 53.

10 Zare F, Ghaedi M, Daneshfar A. Solid phase extraction of antidepressant drugs amitriptyline and nortriptyline from plasma samples using core-shell nanoparticles of the type Fe₃O₄@ZrO₂@N-cetylpyridinium, and their subsequent determination by HPLC with UV detection[J]. Microchimica Acta, 2015, 182(11 - 12): 1893 - 1902.

11 Sun J, Yang Z, Lee H, et al. Simultaneous speciation and determination of arsenic, chromium and cadmium in water samples by high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analytical Methods, 2015, 7(6): 2653 - 2658.

12 Shtenberg G, Massad-Ivanir N, Segal E. Detection of trace heavy metal ions in water by nanostructured porous Si biosensors[J]. Analyst, 2015, 140(13): 4507 - 4514.

13 Sabullah M K, Sulaiman M R, Shukor M S, et al. Heavy metals biomonitoring via inhibitive assay of *acetylcholinesterase* from *Periophthalmodon schlosseri*[J]. Rendiconti Lincei-Scienze Fisiche E. Naturali, 2015, 26(2): 151 - 158.

14 Zhang B, Chen J, Liu B, et al. Amplified electrochemical sensing of lead ion based on DNA-mediated self-assembly-catalyzed polymerization[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2015, 69: 230 - 234.

15 Hsu L, Liu Y, Tzou Y. Comparison of the spectroscopic speciation and chemical fractionation of chromium in contaminated paddy soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 296: 230 - 238.

16 Lonshakova-Mukina V, Esimbekova E, Kratasyuk V. Biological module of bioluminescent biosensor for environmental toxicity assay[J]. Luminescence, 2014, 29(Supp. I): 72.

17 Gumpu M B, Sethuraman S, Krishnan U M, et al. A review on detection of heavy metal ions in water—An electrochemical approach[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 213: 515 - 533.

18 Dago A, Navarro J, Arino C, et al. Carbon nanotubes and graphene modified screen-printed carbon electrodes as sensitive sensors for the determination of phytochelatin in plants using liquid chromatography with amperometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1409: 210 - 217.