

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018112616

潘飞, 潘大为, 韩海涛, 等. 自动进样系统结合电化学法检测河水中总铁[J]. 环境化学, 2019, 38(10): 2229-2236.

PAN Fei, PAN Dawei, HAN Haitao, et al. Electrochemical method detect the iron in the river based on AuNPs-nafion modified electrode combined with automatic sampling system[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(10): 2229-2236.

## 自动进样系统结合电化学法检测河水中总铁\*

潘飞<sup>1,2</sup> 潘大为<sup>1,2\*\*</sup> 韩海涛<sup>1,2</sup> 王晨晨<sup>1</sup>

(1. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境工程技术研究中心,  
中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台, 264003; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

**摘要** 基于自动进样技术结合纳米金(AuNPs)-全氟磺酸(Nafion)修饰电极研制了一种新型的检测系统. 通过对检测系统不同条件的优化, 如修饰电极的材料、富集时间等条件; 在最优条件下, 该仪器对于 Fe(III) 的检测限为  $4.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 线性范围为  $25 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1} - 1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 最终实现了对河水中总铁含量的检测. 将此检测系统与 ICP-AES 相比较, 检测结果基本一致. 该仪器具有方便快捷、检测成本低等优点, 在实时检测中具有广泛的应用前景.

**关键词** 修饰电极, 自动进样系统, 铁.

## Electrochemical method detect the iron in the river based on AuNPs-nafion modified electrode combined with automatic sampling system

PAN Fei<sup>1,2</sup> PAN Dawei<sup>1,2\*\*</sup> HAN Haitao<sup>1,2</sup> WANG Chenchen<sup>1</sup>

(1. CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Research Center for Coastal Environment Engineering Technology of Shandong Province, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

**Abstract:** A new detection system was developed based on automatic sampling technology combined with AuNPs-Nafion modified electrode. Through the optimized condition of detection system depends on different parameters, such as the material of the modified electrodes with enrichment of time. Under the optimal conditions, the instrument detection limit for Fe(III) was  $4.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , linear range of  $25 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1} - 1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Finally, the total iron content in river water was tested and compared with ICP-AES, basically where test results were the same. This instrument had the advantages of convenience and low detection cost, and it had been wide application prospects in real-time detection.

**Keywords:** modified electrode, auto-sampling, iron.

铁元素作为生物体所必需的微量元素, 在自然环境和生物循环过程中起着至关重要的作用, 但是当它的含量超过理化需求时会对环境和生态系统产生一定的影响. 近年来, 赤潮事件频繁爆发, 而铁可能是形成赤潮的关键因素, 而陆源输入是海水中金属元素的主要来源, 因此, 如果能够及时准确的检测近海岸河水中铁的含量, 对于环境问题的监控和评估起着重要的作用.

目前, 对于铁的检测有许多方法如分光光度法<sup>[1]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)<sup>[2-3]</sup>、电

2018 年 11 月 26 日收稿(Received: November 26, 2018).

\* 国家自然科学基金(41276093)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(41276093).

\*\* 通讯联系人, Tel: 0535-2109155, E-mail: dwpan@yic.ac.cn

Corresponding author, Tel: 0535-2109155, E-mail: dwpan@yic.ac.cn

感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[4]</sup>、原子吸收光谱法(AAS)<sup>[5]</sup>、X射线荧光能谱法(ED-XRF)<sup>[6-7]</sup>等.但这些方法普遍存在的不足是仪器体积较大、样品前处理复杂、仪器操作复杂、检测成本高、无法满足现场实时检测的要求.电化学分析法<sup>[8-9]</sup>因具有检测速度快、设备简单、检测成本低等优点,因此被广泛应用于金属离子的检测.

近年来,为了提高电化学传感器的分析性能,许多纳米材料成为研究的热点,如贵金属纳米材料<sup>[10]</sup>、金属氧化物纳米材料<sup>[11]</sup>、碳基纳米材料<sup>[12]</sup>等.其中贵金属纳米材料中纳米金(AuNPs)<sup>[13-14]</sup>因具有良好的催化性能、电学、光学特性和生物相容性被广泛的应用于电化学修饰电极中.全氟磺酸<sup>[15]</sup>是一种良好的阳离子交换剂,对溶液中共存的阴离子具有静电排斥力,将其涂在玻碳电极表面,能防止玻碳电极受到有机污染物的吸附干扰,通过其表面可迁移的阳离子与待测离子进行交换,进而富集离子,提高检测的灵敏度.因此,将金纳米粒子通过电沉积的方法修饰到玻碳电极表面,在其表面涂抹一层Nafion,电极表面可得到一层稳定的薄膜从而保护纳米金不易脱落.目前,用于金属离子检测的电化学商品化仪器相对较少.

本研究将Nafion和纳米金相结合用于对铁的检测,并将此修饰电极和自动进样技术相结合,开发出了具有检测速度快、方法简单的新型检测系统.此系统以电化学为基础,未来对于水样中的铁的不同形态分析,以及实现实时在线监测、原位监测方面具有较大的潜力,从而为研究植物生长机理及生物循环过程提供有效的数据支持.

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 试剂

铁标准溶液购买自ACROS ORGANICS, 氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )、盐酸(HCl)、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、硝酸( $\text{HNO}_3$ )均为上海国药集团化学试剂有限公司生产. 5%(W/V) Nafion溶液(美国sigma-Aldrich公司). 配制溶液所用的水均为超纯水( $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ), 实验所用的玻璃器皿均在5%的优级纯硝酸中浸泡24 h以上,用超纯水洗净,烘干后备用.

### 1.2 实验仪器

CHI1230B型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);三电极体系,辅助电极为铂电极,参比电极为Ag/AgCl电极,工作电极为玻碳电极(GCE,直径3 mm)均购自天津艾达恒晟科技发展有限公司;YSI便携式多参数水质测量仪(美国YSI集团);蠕动泵驱动器(BT300-2J,保定兰格恒流泵有限公司);超纯水仪(Cascade-Bio,美国Pall Cascada公司).

### 1.3 样品的采集及前处理

#### 1.3.1 采样点的选择

逛荡河起源于山东省烟台市的凤凰湖,全长7 km左右,沿着东北方向最终流入黄海.而逛荡河绿带公园周边污水排放给河道水体带来严重的环境污染问题.因此水样分别采集了逛荡河的G1—G5等5个点(相互间隔1000 m),并进行检测.

#### 1.3.2 样品前处理

实际河水样品取自逛荡河表面,所有水样采集后立即加入HCl调节 $\text{pH} < 1.5$ ,之后使用 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径的醋酸纤维滤膜过滤,4 °C保存待测(如图1).

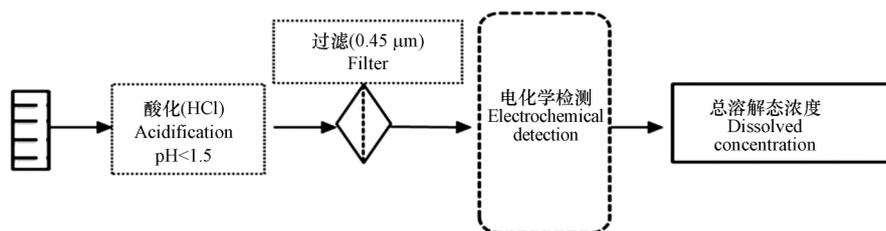


图1 样品前处理过程

Fig.1 Process of sample pretreatment

## 1.4 检测过程

### 1.4.1 电极的制备

GCE 分别用  $0.3\ \mu\text{m}$  和  $0.05\ \mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉在抛光布上以“8”字进行抛光,直至电极表面光亮,然后用超纯水冲洗干净,分别在乙醇和超纯水中依次超声清洗 1 min. 将打磨好的 GCE 采用循环伏安法 (Cyclic Voltammetry) 区间在  $-0.6\text{--}0.8\ \text{V}$ , 以  $50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫速在  $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_2\text{SO}_4$  中活化,至得到稳定的无杂峰的 CV 曲线图. 然后将活化好的 GCE 浸入  $1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{HAuCl}_4$  中,溶液持续缓慢搅拌,并在  $-0.2\ \text{V}$  的恒定电位下沉积 20 s,自然条件下晾干. 取  $2\ \mu\text{L}$  Nafion 溶液,滴涂在 AuNPs 修饰的电极表面,自然条件下晾干.

### 1.4.2 实验装置及检测步骤

图 2 为自动进样系统结构示意图. 样品瓶中的待测样品通过蠕动泵进入到电解池中,在磁力搅拌器搅拌一定的时间后,三电极系统对样品进行检测. 通过加标口加入标准溶液,搅拌一定时间后继续检测. 检测完毕后,通过蠕动泵将检测后的样品抽离电解池,用超纯水清洗电解池,继续进行下一步检测.

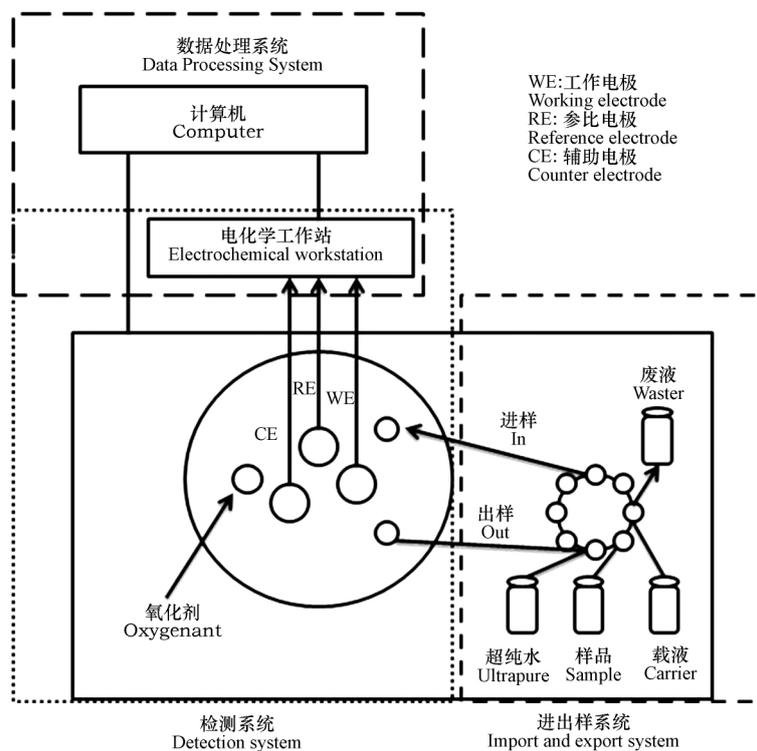


图 2 自动进样系统结构图

Fig.2 Structure of auto-sampling system

如图 2 所示,首先蠕动泵从进样口(in)向流通池内抽入  $50\ \text{mL}$  稀释 10 倍的河水,打开磁力搅拌器搅拌 2 min,静置 10 s 后,采用方波伏特安培测量法(SWV)检测样品.从加标口加入  $100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  铁的标准溶液  $100\ \mu\text{L}$ ,打开磁力搅拌器搅拌 2 min,静置 10 s 后,SWV 检测一次加标后的样品.再从加标口加入  $100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  铁的标准溶液  $100\ \mu\text{L}$ ,打开磁力搅拌器搅拌 2 min,静置 10 s 后,SWV 检测二次加标后的样品.检测结束后将样品废液从出样口(out)快速排出.从进样口向流通池内加入  $50\ \text{mL}$  超纯水,搅拌一分钟进行清洗,清洗后将废液从出样口(out)快速排出,清洗两次.重复上一步,再继续检测样品.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 AuNPs-Nafion 修饰电极的表征

AuNPs-Nafion/GCE 的表面形貌通过扫描电镜(SEM)进行表征,如图 3 所示.由图 3(a)可以看出,金纳米粒子成功的修饰到了电极的表面,分布相对均匀.在图 3(b)中 AuNPs-Nafion/GCE 滴涂一层 Nafion

后,金纳米粒子被包裹在 Nafion 内部,无法在 SEM 图中观测到,这从另一方面也可以说明 Nafion 对金纳米粒子起到很好的保护作用。

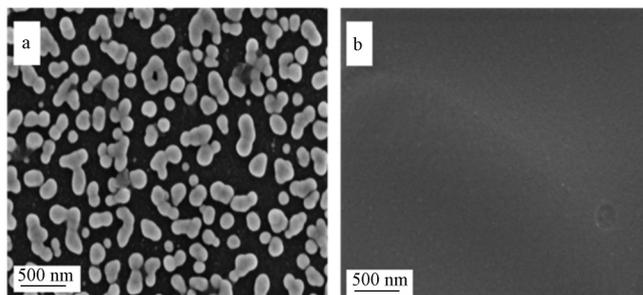


图3 AuNPs/GCE( a )、AuNPs-Nafion/GCE( b )的扫描电镜图

Fig.3 SEM image of AuNPs/GCE( a )、AuNPs-Nafion/GCE( b )

## 2.2 AuNPs-Nafion 修饰电极测定 Fe( III ) 的机理

检测机理如下图 4 所示,修饰在 GCE 表面的 AuNPs 起着加快电子传递的作用,同时还能够增大电流的响应值,在其表面滴涂了一层 Nafion 后,通过阳离子交换剂可以交换更多的 Fe( III ),然后通过方波溶出伏安法负扫电位,将 Fe( III ) 还原为 Fe( II ),根据不同的电流响应强度进行定量分析。

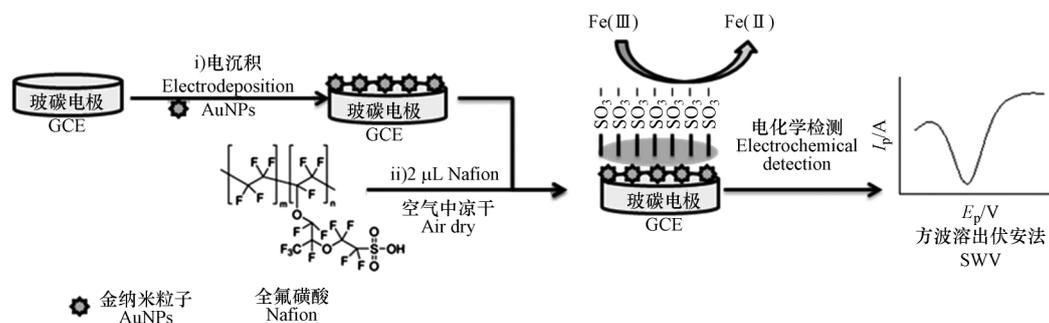


图4 AuNPs-Nafion/GCE 检测 Fe( III ) 的机理图

Fig.4 Mechanism diagram of AuNPs-Nafion/GCE detect Fe( III )

## 2.3 AuNPs-Nafion 修饰电极的电化学性质

由于不同材料的电化学性质对电化学分析有着重要的影响,所以本实验通过循环伏安法( CV ) ( 实验条件:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ , 电位区间  $0.1 - 1.0 \text{ V}$ , 扫速  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  ) 对 AuNPs-Nafion 修饰电极的电化学性质进行考察,如图 5 所示。

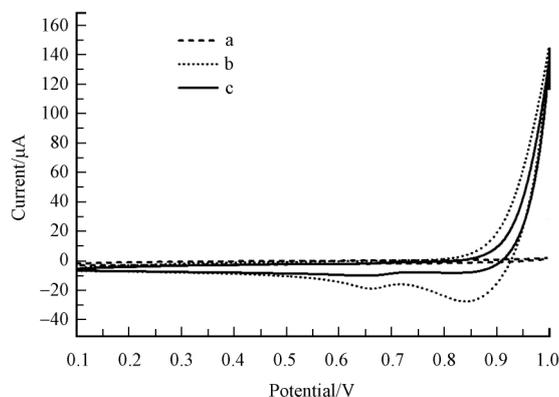


图5 GCE( a )、AuNPs/GCE( b )、AuNPs-Nafion/GCE( c )在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$  中的 CV 图

Fig.5 CV of GCE( a ), AuNPs/GCE( b ) and AuNPs-Nafion/GCE( c ) in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$  solution

GCE 的 CV 曲线,在扫描区间内无任何氧化还原峰,且背景电流较小,而 AuNPs/GCE 的 CV 曲线表明 AuNPs/GCE 的背景电流增大,而且在 0.85 V 左右出现了 AuNPs 的还原峰,可以证明 AuNPs 成功的修饰到了 GCE 表面. AuNPs-Nafion/GCE 的 CV 曲线表明相对于 AuNPs/GCE, AuNPs-Nafion/GCE 的背景电流降低, AuNPs 的还原峰消失,结果表明 Nafion 可以很好的保护 GCE 表面的 AuNPs,同时降低背景电流,更有利于 Fe(III) 的检测.

#### 2.4 AuNPs-Nafion 修饰电极用于 Fe(III) 的检测

本实验采用 SWV 检测了  $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Fe(III) 分别在 GCE、AuNPs/GCE、AuNPs-Nafion/GCE 上的电化学响应,如图 6 所示.从图 6 中可以看出, $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Fe(III) 在 GCE 和 AuNPs/GCE 上没有明显的还原峰,在 AuNPs-Nafion/GCE 修饰电极上于 0.45 V 左右出现了一个明显的还原峰,而 AuNPs-Nafion/GCE 修饰电极在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 中在此该电位处没有任何响应,故可将此还原峰认定为 Fe(III) 的还原峰.

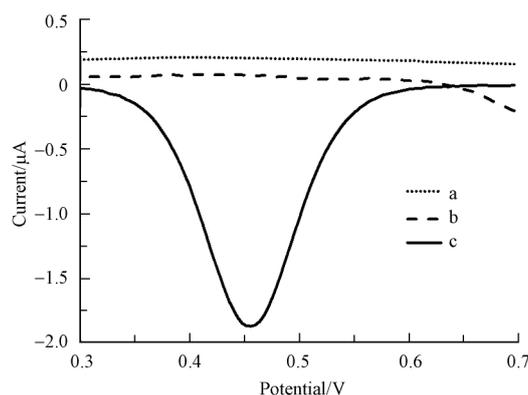


图 6 GCE( a )、AuNPs/GCE( b )、AuNPs-Nafion/GCE( c ) 在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 中对  $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Fe(III) 的 SWV 响应图

Fig.6 SWV response of  $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Fe on GCE( a ), AuNPs/GCE( b ) and AuNPs-Nafion/GCE( c ) in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl solutions

#### 2.5 不同实验条件对检测 Fe(III) 的影响

Fe(III) 在 AuNPs-Nafion 修饰电极还原峰的响应情况,主要受 AuNPs 的含量、不同的介质、富集时间、Nafion 的滴涂量等的影响.本实验对以下几个实验条件进行了优化.

##### 2.5.1 AuNPs 含量的影响

实验考察了在  $-0.2 \text{ V}$  的电位下,通过改变不同的沉积金的时间,从而可以得到不同量的 AuNPs 沉积在 GCE 表面.当镀金时间从 5 s 提升到 60 s 时, AuNPs-Nafion 修饰电极对  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 中 Fe(III) 响应电流先增加后基本变化不大.随着沉积时间的增大,修饰电极在 0.3 V 左右会产生杂峰对 Fe(III) 的检测有一定的干扰,故选择 20 s 作为最佳镀金时间,如图 7 所示.

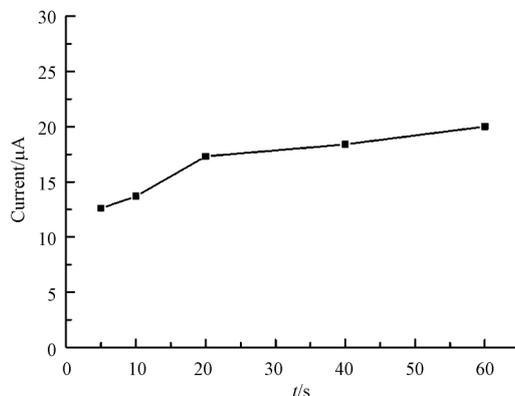


图 7 不同沉积时间的影响

Fig.7 Effects of different gilded time

### 2.5.2 不同电解质种类的影响

Fe(III) 通常存在于酸性条件下,在弱酸或者碱性条件下会发生水解,所以本实验选择了 HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为电解质溶液,研究在不同的电解质相同的酸性条件下,对 Fe(III) 还原峰电流响应的影响,如图 8 所示.在相同浓度的不同介质中,AuNPs-Nafion 修饰电极对 Fe(III) 还原峰电流响应不同,其中在 HCl 介质中响应强度最大,可能原因是在正电位的情况下 Cl<sup>-</sup> 易被吸附修饰电极表面,而 Fe(III) 更易于和 Cl<sup>-</sup> 络合,从而加速了电子的传递.

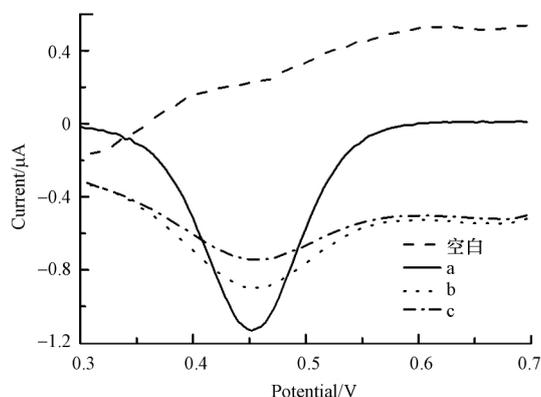


图 8 在不同电解质 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl (a)、0.1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b)、0.1 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> (c) 中, AuNPs-Nafion 测定 1 μmol·L<sup>-1</sup> Fe 的 SWV 响应图

Fig.8 SWV measurements of 1 μmol·L<sup>-1</sup> Fe at AuNPs-Nafion/GCE in different solutions (0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl (a), 0.1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b), 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> (c))

### 2.5.3 不同富集时间的影响

在相同浓度的 Fe(III) 的标准溶液中,富集时间不同,阳离子交换剂所交换的 Fe(III) 的含量不同,通过改变不同的富集时间研究其对电流响应的影响,如图 9 所示.从图 9 可以看出,当富集时间从 25—400 s 时,电流响应强度先升高后趋于稳定,由图可以看出随着富集时间的增长对电流响应的影响不是太大,所以选择 120 s 作为最佳的富集时间.

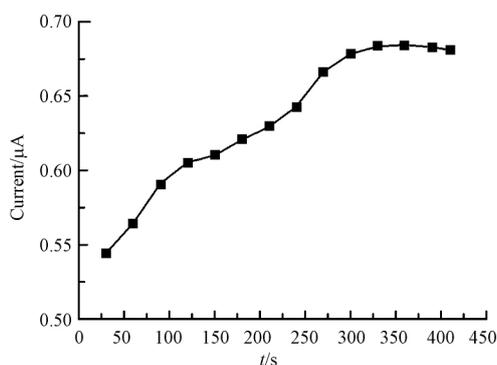


图 9 不同富集时间的影响

Fig.9 The influence of enrichment time on the current

### 2.5.4 不同 Nafion 滴涂量的影响

由于滴涂 2 μL 的 Nafion 已可以完全覆盖电极所修饰的部位,所以为了研究不同 Nafion 含量的影响,将 5% Nafion 进行稀释,分别稀释 2 倍、4 倍、6 倍、8 倍、10 倍.结果发现随着 Nafion 浓度的降低电流响应情况基本不变,但是电极的重复性能力逐渐降低,所以最后采用 5% Nafion 作为最佳滴涂量.

### 2.5.5 标准曲线和检出限

在最优实验条件下,考察了 AuNPs-Nafion/GCE 对不同浓度 Fe(III) 的电流响应强度.结果如图 10 所示,当富集时间为 120 s 时,Fe(III) 在 25—1000 nmol·L<sup>-1</sup> 的浓度范围内,Fe(III) 的还原峰电流呈线性

关系 线性回归方程为  $I_p = 0.0412 + 0.001C$  ( $R^2 = 0.992$ ) 检出限为  $4.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 该方法检出限低、线性范围宽 在检测  $\text{Fe}(\text{III})$  方面效果较好.

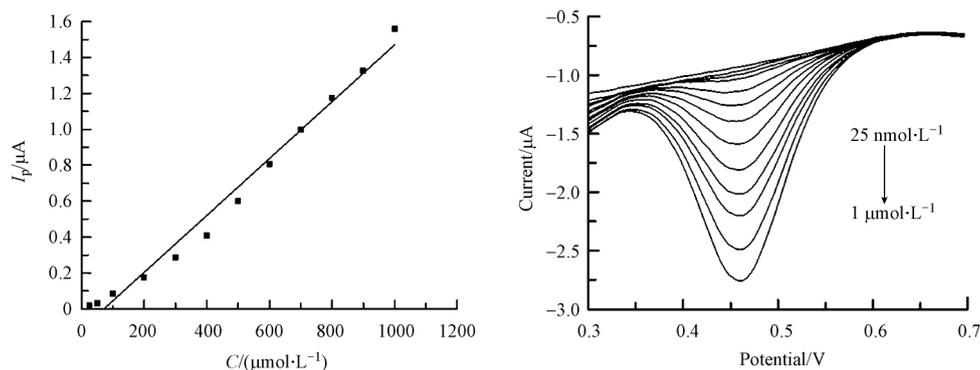


图 10 AuNPs-Nafion/GCE 测定  $\text{Fe}(\text{III})$  的线性曲线 (a) 和 SWV 响应图 (b)

Fig.10 Calibration curve (a) and SWV (b) of  $\text{Fe}(\text{III})$  on AuNPs-Nafion/GCE

### 2.5.6 AuNPs-Nafion 修饰电极重现性、稳定性和选择性

修饰电极的重现性和稳定性一直是衡量电极性能指标, 本实验对 8 根不同的电极在同一条件下对  $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{III})$  进行检测, 检测结果之间的偏差在 5% 范围内. 为了研究电极的稳定性, 对同一根电极连续测定 8 次, 得到的峰电流之间的相对标准偏差为 4.3%. 可以看出此修饰电极具有很好的重现性和稳定性.

检测实际样品时, 共存离子可能对  $\text{Fe}(\text{III})$  的测定有一定的干扰. 本实验考察了可能存在的多种无机离子对  $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{III})$  检测的影响, 在  $\pm 5\%$  的误差范围内, 1000 倍的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ , 200 倍的  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ , 30 倍的  $\text{Hg}^{2+}$ 、20 倍的  $\text{Pb}^{2+}$  对  $\text{Fe}(\text{III})$  的测定没有影响.

### 2.5.7 实际样品的测定

为了验证方法的可靠性, 将此系统用于检测河水中的  $\text{Fe}(\text{III})$  的检测, 检测方法同 1.4. 采用标准加入法分别加入 0、200、400  $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{III})$  对样品进行检测. 检测结果如表 1 所示. 从表 1 可以看出, 逛荡河中铁的浓度相对较高, 均达到  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  级别, 从 G1—G5 先减小后增加, 可能原因是 G1 点附近住宅区相对较多, 人们日常生活废水的排放对铁的含量有一定的影响; G2、G3 经过的区域住宅区相对较少, 因此含量相对较低; G4、G5 采样点附近发现排污口, 且水质较差, 可能废水中含有铁元素, 因此导致河水中铁的含量升高; 其它参数均由 YSI 现场检测所得. 并将此系统所得检测结果与 ICP-AES 得到的结果进行对比, 基本一致.

表 1 实际样品检测结果

Table 1 Test results of real samples

采样点 Sampling point	温度 Temperature/°C	盐度 (PSU) Salt	pH	Fe/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	ICP-AES
G1	24.6	0.43	7.95	$3.87 \pm 0.15$	3.79
G2	25.5	0.40	7.97	$3.23 \pm 0.16$	3.20
G3	26.9	0.41	8.16	$1.21 \pm 0.09$	1.25
G4	23.7	0.48	8.00	$1.13 \pm 0.11$	1.13
G5	24.6	0.39	8.07	$1.92 \pm 0.08$	2.05

## 3 结论 (Conclusion)

基于自动进样技术结合电化学传感器成功搭建了一个新型的检测系统, 本系统采用 SWV 选择性的检测  $\text{Fe}(\text{III})$ , 通过对各种实验条件的优化, 成功用于河水中总铁的检测, 检测结果与 ICP-AES 检测结

果基本吻合,表明此仪器在总铁检测方面具有很高的实用性.与其他检测系统相比,此系统具有体积小、操作简单、检测成本低、检测结果准确可靠等优点,在实时在线监测方面具有很大的发展空间.

#### 参考文献(References)

- [1] PENG B, SHEN Y P, GAO Z T, et al. Determination of total iron in water and foods by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with microvolume UV-vis spectrophotometry[J]. *Food Chemistry*, 2015, 176: 288-293.
- [2] POIRIER L, NELSON J, LEONG D, et al. Application of ICP-MS and ICP-OES on the determination of nickel, vanadium, iron, and calcium in petroleum crude oils via direct dilution[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(5): 3783-3790.
- [3] BAYTAK S, ARALAN Z. solid phase extraction of trace elements in water and tissue samples on a mini column with diphenylcarbazone impregnated nano-TiO<sub>2</sub> and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2015, 43(6): 822-829.
- [4] LI Y T, GUO W, WU Z W, et al. Determination of ultra-trace rare earth elements in high-salt groundwater using aerosol dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after iron hydroxide co-precipitation [J]. *Microchemical Journal*, 2016, 126: 194-199.
- [5] MENDIL D, KARATAS M, TUZEN M. Separation and preconcentration of Cu (II), Pb (II), Zn (II), Fe (III) and Cr (III) ions with coprecipitation method without carrier element and their determination in food and water samples [J]. *Food Chemistry*, 2015, 177: 320-324.
- [6] PERRING L, NICOLAS M, ANDREY D, et al. Development and validation of an ED-XRF method for the fast quantification of mineral elements in dry pet food samples[J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(5): 1469-1478.
- [7] 姜晨阳, 潘飞, 庄旭明, 等. 分散液液微萃取-能量色散 X 射线荧光光谱法测定环境水样中的痕量铜[J]. *环境化学*, 2017, 36(8): 1795-1801.  
JIANG C Y, PAN F, ZHUANG X M, et al. Determination of trace copper in environmental water samples by dispersive liquid-liquid microextraction and energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(8): 1795-1801 (in Chinese).
- [8] LIN M Y, PAN D W, HU X P, et al. Titanium carbide nanoparticles/ion-exchange polymer-based sensor for catalytic stripping determination of trace iron in coastal waters[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 219: 164-170.
- [9] LIN M Y, HAN H T, PAN D W, et al. Voltammetric determination of total dissolved iron in coastal waters using a glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide, Methylene Blue and gold nanoparticles[J]. *Microchimica Acta*, 2015, 182(3-4): 805-813.
- [10] ZHANG Y, XIE Y L, TANG A D, et al. Precious-metal nanoparticles anchored onto functionalized halloysite nanotubes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(13): 5507-5514.
- [11] MIRZAEI A, JANGHORBAN K, HASHEMI B, et al. Metal-core@ metal oxide-shell nanomaterials for gas-sensing applications: a review [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, 17(9): (371) 1-36.
- [12] YANG C, DENNO M E, PYAKUREL P, et al. Recent trends in carbon nanomaterial-based electrochemical sensors for biomolecules: A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 887: 17-37.
- [13] SEDIGHI K S, MAZLOUM A M, RABBANI K M, et al. Detection of aflD gene in contaminated pistachio with *Aspergillus flavus* by DNA based electrochemical biosensor[J]. *International Journal of Food Properties*, 2017, 20(sup1): 119-130.
- [14] 吴志珊, 宋伟, 许丹科, 等. 金纳米粒子修饰丝网印刷电极测定化妆品中的汞含量[J]. *环境化学*, 2017, 36(4): 885-891.  
WU Z S, SONG W, XU D K, et al. Detection of Hg (II) in cosmetics on screen-printed carbon electrodes modified with gold nanoparticles[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(4): 885-891 (in Chinese).
- [15] 胡晓琴, 冯荣荣, 高楼军, 等. 纳米金-Nafion 修饰金电极电化学阻抗法测定人端粒 DNA [J]. *分析试验室*, 2015, 34(12): 1442-1446.  
HU X Q, FENG R R, GAO L J, et al. Electrochemical impedance spectroscopic detection of human telomere DNA based on gold nanoparticlenafion modified gold electrode[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2015, 34(12): 1442-1446 (in Chinese).