

基于上转换纳米颗粒和金纳米颗粒的 Cd²⁺免疫检测新方法

邓晨^{1,2}, 李琳¹, 张林威¹, 程云辉¹, 陈茂龙¹, 许宙^{*1}

(1. 长沙理工大学 化学与食品工程学院, 湖南 长沙 410114; 2. 上海理工大学 医疗器械与食品学院, 上海 200093)

摘要: 基于上转换纳米颗粒(UCNPs)和金纳米颗粒(AuNPs)间的荧光共振能量转移(FRET)和抗原抗体的识别作用构建了 Cd²⁺的免疫检测平台。制备水溶性 UCNPs 表面修饰 Cd-抗原作为能量供体探针,同时在 AuNPs 表面修饰 Cd-抗体作为能量受体探针。抗原-抗体的免疫结合使得 UCNPs 和 AuNPs 发生 FRET 过程,引起 UCNPs 荧光猝灭;当检测体系中存在 Cd²⁺时,Cd²⁺与 UCNPs-抗原竞争性地结合 AuNPs-抗体,从而抑制了 FRET 过程,荧光信号值随着 Cd²⁺质量浓度的增加而增加。结果表明,该方法检测范围为 0.01~10 ng/mL,检出限可达 0.01 ng/mL。将该方法应用于自来水样品中 Cd²⁺的检测,当加标水平为 0.1、1、10 ng/mL 时,回收率为 98%~109%,相对标准偏差为 3.4%~4.1%。

关键词: 荧光共振能量转移;上转换纳米颗粒;金纳米颗粒;镉

中图分类号:TL 271.5 文章编号:1673-1689(2021)07-0059-06 DOI:10.3969/j.issn. 1673-1689.2021.07.007

A Novel Immunoassay Method for Cd²⁺ Detection Based on Up-Conversion Nanoparticles and Gold Nanoparticles

DENG Chen^{1,2}, LI Lin¹, ZHANG Linwei¹, CHENG Yunhui¹, CHEN Maolong¹, XU Zhou^{*1}

(1. School of Chemistry and Food Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 2. School of Medical Devices and Food, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A immunoassay platform for Cd²⁺ was constructed based on fluorescence resonance energy transfer (FRET) between the up-conversion nanoparticles (UCNPs) and the gold nanoparticles (AuNPs) and the recognition of antigen and antibody. Water-soluble UCNPs modified with Cd-antigen were prepared as the energy donor probe, and AuNPs modified by Cd-antibody were synthesized as the energy receptor probe. The immune binding of antigen-antibody triggered FRET process of UCNPs and AuNPs, causing fluorescence quenching of UCNPs. In the presence of Cd²⁺, Cd²⁺ competitively bound to AuNPs-antibody with UCNPs-antigen, which inhibited the FRET

收稿日期: 2019-11-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(31401566);国家“十三五”重点研发计划项目(2016YFF0203800/2016YFF0103701);粮食深加工与品质控制湖南省 2011 协同创新项目(2013448);湖南省创新平台与人才计划项目(2017RS3055);常熟市科技发展计划(社会发展类)项目(CS201605);苏州市科技计划项目(SNG201617)。

*** 通信作者:** 许宙(1983—),男,博士,副教授,硕士研究生导师,主要从事纳米生物传感器方面的研究。E-mail:xz_jnu@126.com

process, and the fluorescence signal value enhanced with the increase of Cd^{2+} concentration. The results showed that the detection range was from 0.01 ng/mL to 10 ng/mL, and the detection limit was 0.01 ng/mL. The method was applied to the detection of Cd^{2+} in tap water samples. At the spiked level of 0.1, 1, 10 ng/mL, the recoveries for Cd^{2+} ranged from 98% to 109% with the relative standard deviations (RSDs) of 3.4% to 4.1%.

Keywords: fluorescence resonance energy transfer, up-conversion nanoparticles, gold nanoparticles, cadmium

镉(Cd)是一种重要的金属元素,常被应用于颜料、电池、电镀和荧光涂料加工等领域,因此广泛分布于空气、水、土壤等环境中^[1]。同时,Cd作为一种潜在的有毒重金属元素,可通过食物链进入人体引起慢性中毒,对人体的肾脏、肝脏、心血管、神经等方面都有损害^[2-5],严重威胁到了人类健康,已被列为环境与食品污染的主要公害之一^[6]。世界卫生组织规定,饮用水中 Cd^{2+} 的限量标准为 3 $\mu\text{g/L}$ ^[7]。为了控制环境污染,保证人类生活质量,探索一种高效的 Cd^{2+} 分析方法具有重要意义。目前常用的重金属检测方法主要有原子吸收光谱法^[8-9]、电感耦合等离子体质谱法^[10]、表面增强拉曼光谱法^[11]等。这些检测方法能够实现对重金属 Cd 的高灵敏度分析,但常需要专业人员操作,而且成本较高,样品预处理复杂耗时。因此,迫切需要建立一种方便快捷、低成本、高灵敏度的 Cd^{2+} 快速检测方法。

荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)是一种均相分析检测技术,其概念最早是由 Förster 于 1948 年提出的。他提出在满足两个荧光基团的空间距离在 1~10 nm 之间,并且荧光能量供体的发射光谱和荧光能量受体的吸收光谱存在重叠的前提下,如果用入射光激发供体,供体能量就可以传递给受体^[12]。上转换纳米颗粒(up-conversion nanoparticles, UCNPs)的低能量长波经近红外光照射后可以变为高能量短波^[13],可作为一种理想的 FRET 体系的能量供体;同时金纳米颗粒(gold nanoparticles, AuNPs)因其可见光吸收范围宽、淬灭效率和消光系数较高的特点而被广泛用作 FRET 体系的能量受体^[14]。因此,UCNPs 与 AuNPs 可构成 FRET 体系。

本研究基于 UCNPs 和 AuNPs 间的 FRET 机制和抗原抗体的识别作用构建了 Cd^{2+} 的免疫检测平台。UCNPs 和 AuNPs 通过 Cd-抗原、Cd-抗体组

在一起时,发生 FRET 过程,导致 UCNPs 荧光猝灭;当体系中目标物 Cd^{2+} 存在时,会与 Cd-抗原特异性竞争 Cd-抗体,使组装体分散,抑制 FRET 过程,荧光强度与 Cd^{2+} 浓度在一定范围内呈正相关,从而实现对 Cd^{2+} 的快速定量检测。该方法具有操作简便、灵敏度高、成本较低的特点。

1 材料与方法

1.1 试剂

六水合氯化钇($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、聚丙烯酸(PAA)、六水合氯化镱($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、油酸(OA)、六水合氯化铒($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、1-十八烯(ODE):购于北京百灵威科技有限公司;1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺盐酸盐(EDC)、硫代羟基琥珀酰亚胺(sulfo-NHS):购于上海麦克林生化科技有限公司;氢氧化钠、氟化铵、柠檬酸三钠、氯金酸、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、4-(2-羟乙基)-1-哌嗪乙磺酸(HEPES):购于国药集团化学试剂有限公司;氯化钠、氯化钾:购于广东光华科技股份有限公司。

1.2 仪器

MDL-III-980-2W 型激光发射器:中国长春新产品光电技术有限公司生产;F96PRO 型荧光分光光度计:上海棱光技术有限公司生产;ZNCL-TS 型磁力搅拌电热套:河南巩义市宏华仪器设备有限公司生产;JEOLJEM-2100 型透射电子显微镜:日本电子株式会社生产;UV-1800 型紫外可见分光光度计:日本岛津公司生产。

1.3 实验方法

利用 Cd-抗原修饰的 UCNPs 与 Cd-抗体修饰的 AuNPs 构建基于 FRET 体系的免疫检测平台。当检测体系中无目标物 Cd^{2+} 时,FRET 过程致使 UCNPs 的荧光被淬灭;当检测体系中有目标物 Cd^{2+} 时,FRET 程度降低,UCNPs 的荧光值增加。 Cd^{2+} 质量

浓度越高,Cd-抗原修饰的UCNPs与Cd-抗体修饰的AuNPs结合得越少,荧光强度越高。通过建立 Cd^{2+} 质量浓度与荧光强度之间的线性关系即可实现 Cd^{2+} 的定量检测,实验原理见图1。

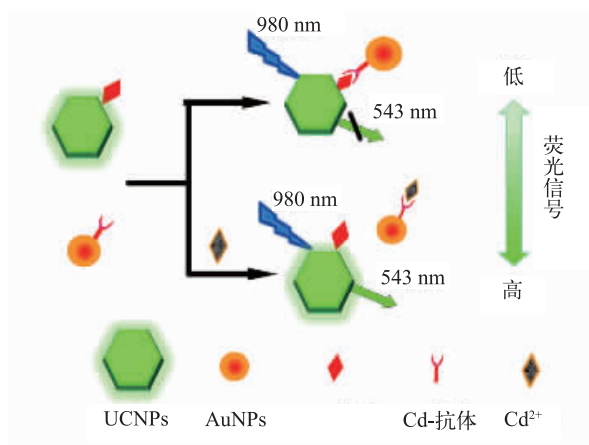


图1 荧光共振能量转移体系检测 Cd^{2+} 原理图

Fig. 1 Schematic diagram of Cd^{2+} detected by FRET

1.3.1 水溶性UCNPs的制备 参照文献[19]的报道来合成油溶性UCNPs:称取0.4732 g $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.1560 g $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.0150 g $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于100 mL三颈烧瓶中,加入12 mL OA和30 mL ODE,在氮气保护下于1 500 r/min进行搅拌的同时逐渐升温至160 $^{\circ}\text{C}$,至混合物形成均一溶液后自然冷却至室温;准确称取0.2600 g NaOH和0.2607 g NH_4F 溶于10 mL甲醇中,充分溶解混合,将溶液逐滴加入上述三颈烧瓶中,1 500 r/min磁力搅拌30 min,随后缓慢加热至300 $^{\circ}\text{C}$ 以蒸发甲醇,并于氮气保护下继续加热1 h。溶液自然冷却后,用乙醇将其从溶液中沉淀出来,用乙醇和环己烷(体积比为5:1)的溶液清洗3次,烘干,即得油溶性UCNPs。

参照文献[15]采用的配体交换法来制备水溶性UCNPs,油溶性UCNPs在水中的分散性极差,故利用PAA对该材料表面进行修饰。于20 mL乙醇溶液和10 mL氯仿溶液中分别加入10 mL PAA和5 mL油溶性UCNPs,再将两种溶液混合搅拌24 h,乙醇清洗3次后将得到的UCNPs分散于水中。

1.3.2 AuNPs的制备 AuNPs采用柠檬酸三钠还原氯金酸(HAuCl_4)法^[16]合成,步骤如下:在锥形瓶中加入97.5 mL超纯水及2.5 mL HAuCl_4 (10 mmol/L)溶液,搅拌至沸腾。在沸腾7~8 min后,于锥形瓶中加入2 mL质量浓度为1 g/dL的柠檬酸三钠溶液,

待溶液变成酒红色,继续加热10 min后立即停止加热。继续搅拌15 min后,取下锥形瓶,得到的酒红色液体即为AuNPs。

1.3.3 能量供体探针的制备 用Cd-抗原对UCNPs进行功能化修饰制备能量供体探针。取1 mg水溶性UCNPs加到0.1 mL磷酸盐缓冲液(PBS, pH 7.4)中,然后将混合液加到称有EDC、NHS各0.2 mg的锥形瓶中,摇床孵育15 min。准确量取0.01 mL Cd-抗原(0.2 mg/mL)溶于2 mL PBS缓冲液,再加入之前的锥形瓶中,6 000 r/min离心4 h。用PBS缓冲液离心洗涤3次,4 $^{\circ}\text{C}$ 下避光贮存备用。

1.3.4 能量受体探针的制备 用Cd-抗体对AuNPs进行功能化修饰制备能量受体探针。将Cd-抗体用硼酸盐缓冲液(BB, pH 8.2)稀释至5 $\mu\text{mol/L}$,并用0.1 mol/L碳酸钾溶液将0.5 mL AuNPs溶液(2 nmol/L)的pH值调至8.2,摇匀后加入1 mL抗体溶液(5 $\mu\text{mol/L}$)中,缓慢搅拌50 min后,在室温下用50 μL 、10 g/dL的BSA溶液封闭2 h,于7 000 r/min离心25 min,除去上清液,将沉淀物重悬于1 mL含有5 g/dL海藻糖的BB溶液中供下一步使用。

1.3.5 螯合剂体系 Cd-抗体无法直接识别 Cd^{2+} ,需先将 Cd^{2+} 与EDTA反应生成螯合物,才能与抗体结合。

50 mmol/L HEPES (pH 7.4)缓冲溶液的配制:将HEPES (2.38 g, 10 mmol)溶于180 mL去离子水中,摇晃至全溶,一边搅拌一边慢慢滴加0.1 mol/L的NaOH溶液至pH为7.4,然后用去离子水定容至200 mL。

螯合剂体系:将0.02~0.1 mol/L的HEPES缓冲液(pH 7.2~8)和1 mmol/L的EDTA按体积比10:1混合摇匀。取100 mL的待测样品液加到2 mL锥形瓶中,并向锥形瓶中加入100 μL 终浓度为1 mmol/L的螯合剂,室温条件下摇床孵育2 h。

1.3.6 标准曲线的绘制 用超纯水把1 mg/mL的 Cd^{2+} 标准样品稀释成各个梯度:0.1、0.2、0.5、1、5、10、50、100 ng/mL。于500 μL UCNPs-抗原溶液中,分别加入10 μL 以上不同质量浓度的 Cd^{2+} 标准液,混合均匀,再加入500 μL AuNPs-抗体溶液,终体系中 Cd^{2+} 的质量浓度分别为:0.01、0.02、0.05、0.1、0.5、1、5、10 ng/mL。常温下孵育30 min后,6 000 r/min离心10 min除去多余的AuNPs,并用荧光分光光度计检测543 nm波长处的荧光强度。

1.3.7 特异性实验 分别配制 10 ng/mL 的 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 标准品溶液。利用上述免疫检测新方法测定荧光强度,通过比较,评价该 Cd^{2+} 免疫传感器的特异性。

1.3.8 加标回收实验 对自来水样品进行加标回收实验。将 0.1、1、10 ng Cd^{2+} 标准液分别添加到 1 mL 自来水中,得到待测样品溶液。利用上述免疫检测新方法检测 Cd^{2+} 浓度,计算回收率。

2 结果与讨论

2.1 功能化 UCNPs 和功能化 AuNPs 的表征

纳米材料的分散性会直接影响到材料的功能化修饰与特异性竞争结合的效果。由图 2(a)、(c)透射电镜图可看出,制备的 UCNPs、AuNPs 分散性较好,颗粒大小相对均匀,其平均粒径分别为 200、13 nm。如图 2(e)所示,功能化 AuNPs 和功能化 UCNPs 顺利组装,得到 UCNPs-AuNPs 复合物的平均粒径为 250 nm,且满足 FRET 过程空间距离的要求。材料的水合粒径表征也再次证实了功能化 UCNPs 和功能化 AuNPs 的顺利组装,图 2(b)、(d)、(f)分别为功能化 UCNPs、功能化 AuNPs 和 UCNPs-AuNPs 复合物的水合粒径图,材料平均粒径分别为 227、60、302 nm,比透射电镜表征结果略大,这是由于 DLS 测得的结果是流体动力学直径^[17]。

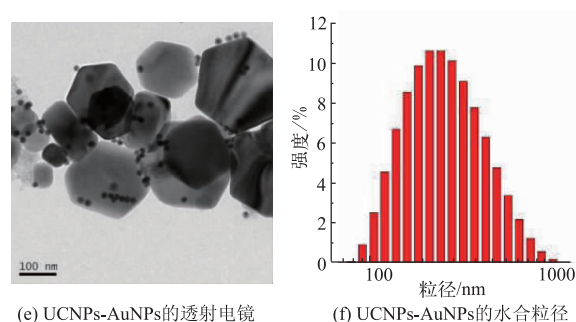
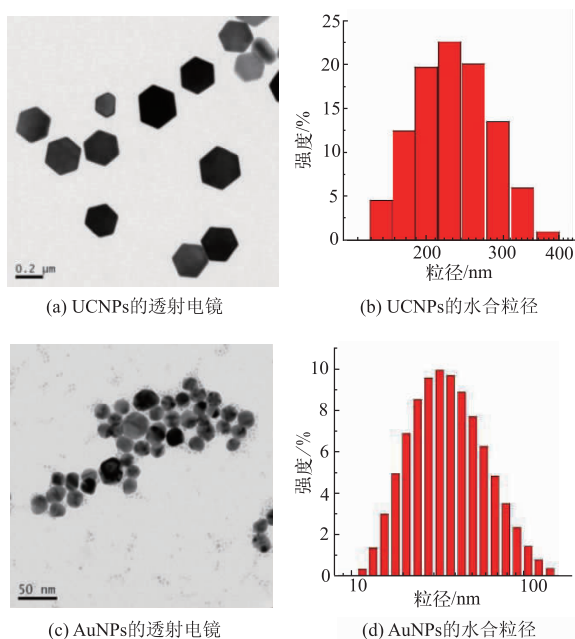


图 2 UCNPs、AuNPs、UCNPs-AuNPs 复合物的透射电镜和水合粒径图

Fig. 2 The TEM and DLS images of UCNPs, AuNPs and UCNPs-AuNPs nanocomposites

2.2 UCNPs 与 AuNPs 的能量转移

如图 3 所示,UCNPs 在 980 nm 激发光照射下的荧光发射光谱在 525、543、659 nm 附近有 3 个吸收峰,分别对应掺杂 Er^{3+} 离子 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (绿光区)、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (绿光区) 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (红光区) 的能级跃迁^[18]。543 nm 处的发射峰表明,UCNPs 可作为 FRET 体系中的能量供体,而 AuNPs 在 520 nm 附近显示出强而宽的吸收带,可作为能量受体或猝灭剂,且 UCNPs 的荧光发射光谱与 AuNPs 的紫外-可见光吸收光谱有较好的重叠,说明 UCNPs 和 AuNPs 之间能发生 FRET 过程。

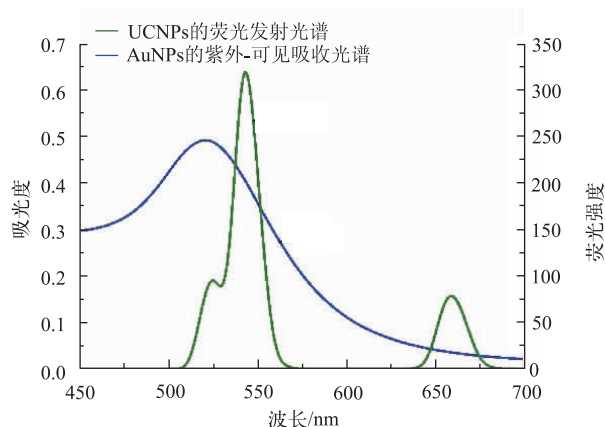


图 3 UCNPs 的荧光发射光谱与 AuNPs 的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 3 Fluorescence spectra of UCNPs and UV-vis absorption spectra of AuNPs

2.3 工作曲线与检出限

通过 Cd^{2+} 与 UCNPs-抗原竞争性地结合 AuNPs-抗体来抑制 FRET 过程,考察不同质量浓度 Cd^{2+} 对体系荧光强度的影响。如图 4 所示,随着 Cd^{2+} 质量浓度的增加,543 nm 波长处的荧光强度逐渐提

高, 荧光强度与 Cd²⁺质量浓度呈正相关。如图 5 所示, 荧光强度与 Cd²⁺的质量浓度在 0.01~10 ng/mL 范围内存在线性关系: $y=18.771 \ln(x)+280.23$ ($R^2=0.9938$), 检测限为 0.01 ng/mL。如表 1 所示, 与检测 Cd²⁺的其他方法比较, 该方法的检测限较低, 具有一定的优势。

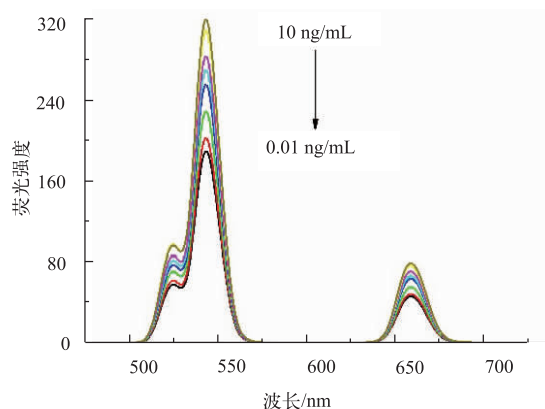


图 4 不同 Cd²⁺质量浓度反应体系对应的荧光发射光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra corresponding to different Cd²⁺ concentrations reaction systems

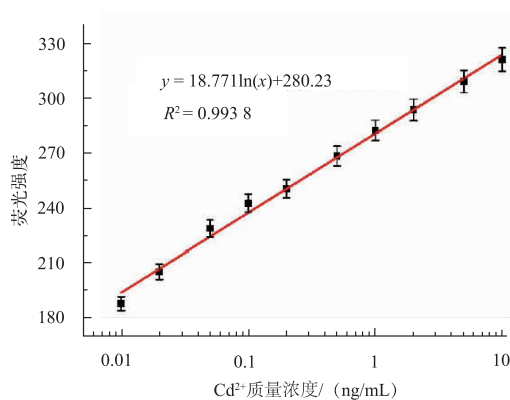


图 5 Cd²⁺质量浓度与 543 nm 处的荧光信号强度的线性关系

Fig. 5 Linear relationship between the fluorescence intensity and the Cd²⁺ concentration at 543 nm

表 1 几种检测 Cd²⁺的方法比较

Table 1 Comparison of several detection methods of Cd²⁺

方法	检测范围/(ng/mL)	检测限/(ng/mL)	文献
电化学方法	1~200	0.1	[19]
紫外分光光度法	100~1 000	100	[20]
电化学方法	0.5~400	0.068	[21]
原子吸收分光光度法	0.5~4	0.014	[22]
电感耦合等离子体发射光谱法	0.2~2.0	0.000 3	[23]
免疫层析法	1~400	1	[24]
电化学方法	100~700	28	[25]
荧光共振能量转移法	0.01~10	0.01	本研究

2.4 特异性试验

选用 Cu²⁺、Hg²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Co²⁺作为可能存在的共存重金属离子进行特异性实验。结果显示, 10 ng/mL 的其他重金属元素不能起到恢复反应体系荧光强度的作用, 该 Cd²⁺免疫检测方法特异性良好, 见图 6。

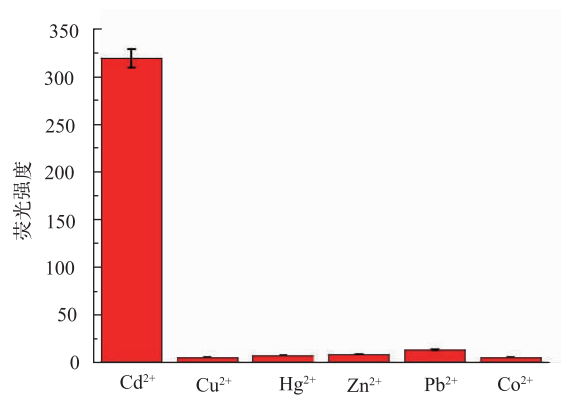


图 6 检测不同重金属离子的反应体系在 543 nm 处的荧光信号强度

Fig. 6 Fluorescence signal intensity of reaction system at 543 nm when different heavy metal ions were detected

2.5 加标回收试验

选用自来水样品进行加标回收实验, 结果见表 2。当加标水平为 0.1、1、10 ng/mL 时, 回收率分别为 109%、98%、101%。

表 2 自来水样品中 Cd²⁺的加标回收实验 ($n=3$)

Table 2 Recovery results of added standard Cd²⁺ in samples ($n=3$)

样品	添加量/(ng/mL)	检测值/(ng/mL)	回收率/%	RSD/%
自来水	0.1	0.109	109	3.4
	1	0.978	98	3.6
	10	10.13	101	4.1

3 结 语

作者基于 UCNP 和 AuNP 间的 FRET 机制和抗原抗体的识别作用建立了一种 Cd²⁺的免疫检测新方法。体系中的荧光强度信号值与 Cd²⁺质量浓度在 0.05~20 ng/mL 的范围内呈线性正相关: $y=18.771 \ln(x)+280.23$ ($R^2=0.9938$), 检测限为 0.01 ng/mL。将该方法用于实际样品分析时可获得较好的回收率, 具有操作简便、灵敏度高、成本较低的特点, 有望用于水、土壤等环境中 Cd²⁺的快速定量检测。

参考文献:

- [1] XIONG J K, WANG K R, WANG K X, et al. Fluorescent enhancement sensing of cadmium(II) ion based on a perylene bisimide derivative[J]. **Sensors and Actuators B-Chemical**, 2019, 297: 126802.
- [2] WALLIN M, SALLSTEN G, LUNDH T, et al. Low-level cadmium exposure and effects on kidney function[J]. **Occupational & Environmental Medicine**, 2014, 71(12): 848-854.
- [3] HYDER O, CHUNG M, COSGROVE D. Cadmium exposure and liver disease among US adults[J]. **Journal of Gastrointestinal Surgery**, 2013, 17(7): 1265-1273.
- [4] PETERS J L, PERLSTEIN T S, PERRY M J, et al. Cadmium exposure in association with history of stroke and heart failure[J]. **Environmental Research**, 2010, 110(2): 199-206.
- [5] CZARNECKI L A, MOBERLY A H, TURKEL D J, et al. Functional rehabilitation of cadmium-induced neurotoxicity despite persistent peripheral pathophysiology in the olfactory system[J]. **Toxicological Sciences an Official Journal of the Society of Toxicology**, 2012, 126(2): 534-544.
- [6] LIU Y, XIAO T, BAVEYE P C, et al. Potential health risk in areas with high naturally-occurring cadmium background in southwestern China[J]. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2015, 112: 122-131.
- [7] XIAO L, XU H, ZHOU S, et al. Simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry at a nitrogen-doped microporous carbon/naion/bismuth-film electrode[J]. **Electrochimica Acta**, 2014, 143: 143-151.
- [8] KASA N A, SEL S, CHORMEY D S, et al. Determination of cadmium at trace levels in parsley samples by slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with cloud point extraction [J]. **Measurement**, 2019, 147: 106841.
- [9] ZVERINA O, KUTA J, COUFALIK P, et al. Simultaneous determination of cadmium and iron in different kinds of cereal flakes using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry[J]. **Food Chemistry**, 2019, 298: 125084.
- [10] HE D, ZHU Z, MIAO X, et al. Determination of trace cadmium in geological samples by membrane desolvation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. **Microchemical Journal**, 2019, 148: 561-567.
- [11] GUSELNIKOVA O, POSTNIKOV P, ERZINA M, et al. Pretreatment-free selective and reproducible SERS-based detection of heavy metal ions on DTPA functionalized plasmonic platform[J]. **Sensors and Actuators B-Chemical**, 2017, 253: 830-838.
- [12] 张志毅, 周涛, 巩伟丽, 等. 荧光共振能量转移技术在生命科学中的应用及研究进展[J]. **电子显微学报**, 2007, 26(6): 620-624.
- [13] WU Q, LONG Q, LI H, et al. An upconversion fluorescence resonance energy transfer nanosensor for one step detection of melamine in raw milk[J]. **Talanta**, 2015, 136: 47-53.
- [14] LI Y, CAI J, LIU F, et al. Construction of a turn off-on fluorescent nanosensor for cholesterol based on fluorescence resonance energy transfer and competitive host-guest recognition[J]. **Talanta**, 2019, 201: 82-89.
- [15] DAI S, WU S, DUAN N, et al. An ultrasensitive aptasensor for ochratoxin A using hexagonal core/shell upconversion nanoparticles as luminophores[J]. **Biosensors & Bioelectronics**, 2017, 91: 538-544.
- [16] PENG C F, PAN N, XIE Z J, et al. Highly sensitive and selective colorimetric detection of Hg based on the separation of Hg and formation of catalytic DNA-gold nanoparticles[J]. **Analytical Methods**, 2016, 8(5): 1021-1025.
- [17] SHE W, LUO K, ZHANG C, et al. The potential of self-assembled, pH-responsive nanoparticles of mPEGylated peptide dendron-doxorubicin conjugates for cancer therapy[J]. **Biomaterials**, 2013, 34(5): 1613-1623.
- [18] LI X H, SUN W M, WU J, et al. An ultrasensitive fluorescence aptasensor for carcino-embryonic antigen detection based on fluorescence resonance energy transfer from upconversion phosphors to Au nanoparticles[J]. **Analytical Methods**, 2018, 10(13): 1552-1559.
- [19] XU Z, FAN X, MA Q, et al. A sensitive electrochemical sensor for simultaneous voltammetric sensing of cadmium and lead based on Fe_3O_4 /multiwalled carbon nanotube/laser scribed graphene composites functionalized with chitosan modified electrode[J]. **Materials Chemistry and Physics**, 2019, 238: 121877.
- [20] 李善忠, 陈强军, 丁晓杰. 4-(6-甲氧基-8-喹啉偶氮)-邻苯二酚与 $\text{Cd}(\text{II})$ 分光光度研究与应用[J]. **淮海工学院学报(自然科学版)**, 2010, 19(2): 49-51.
- [21] QIN D, CHEN A, MAMAT X, et al. Double-shelled yolk-shell Si@C microspheres based electrochemical sensor for determination of cadmium and lead ions[J]. **Analytica Chimica Acta**, 2019, 1078: 32-41.
- [22] 戴素春. 石墨炉原子吸收分光光度法检测食品中镉[J]. **中外企业家**, 2015(30): 175.
- [23] 周丽, 马艾丽, 李大伟. ICP-OES 测定电镀废水中铜、锌、铅、铬、镉、镍[J]. **广东化工**, 2016, 43(16): 186.
- [24] 刘蓓蓓, 曹林. 基于量子点建立铅镉快速串联检测方法[J]. **食品科学**, 2019, 40(18): 335-341.
- [25] 侯博, 白雷, 杨永忠, 等. 同位素丝网印刷电极快速检测水中铅、镉离子[J]. **山东化工**, 2019, 48(6): 65-70.