

## 重金属铅快速检测方法的研究进展

许璐<sup>1</sup>, 梁俊<sup>1</sup>, 周焕英<sup>2</sup>, 高志贤<sup>2</sup>, 范冰冰<sup>3</sup>

(1.天津科技大学, 天津 300222; 2.军事科学院军事医学研究院环境医学与作业医学研究所, 天津 300050; 3.河北大学, 保定 071002)

**摘要:** **目的** 为了解重金属铅的快速检测方法, 总结其国内外方法的研究进展, 并对未来的研究趋势进行展望。**方法** 介绍现有的检测重金属铅的快速检测方法, 如比色法、荧光法、电化学法以及合成新材料法, 重点阐述各种方法的检测原理、检出限和检测范围。**结果** 检测重金属铅的方法呈现多样化和快捷性, 其对检测铅的选择性和灵敏度有待进一步提高。**结论** 通过对检测重金属铅快速检测方法的介绍, 了解了国内外的研究进展, 对未来的研究趋势作出了展望。

**关键词:** 铅; 检测方法; 研究进展; 展望

中图分类号: TB484.9; TS201.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)13-0056-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.13.008

## Research Progress in Rapid Detection Methods of Heavy Metal Lead

XU Lu<sup>1</sup>, LIANG Jun<sup>1</sup>, ZHOU Huan-ying<sup>2</sup>, GAO Zhi-xian<sup>2</sup>, FAN Bing-yan<sup>3</sup>

(1.Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China; 2.Institute of Environmental and Operational Medicine, Academy of Military Medical Science, Academy of Military Science, Tianjin 300050, China; 3.Hebei University, Baoding 071002, China)

**ABSTRACT:** The work aims to understand the rapid detection methods of heavy metal lead to summarize the research progress of its methods at home and abroad, and prospect the future research trends. Aiming at the existing rapid detection methods of heavy metal lead, such as colorimetric method, fluorescence method, electrochemical method and synthetic new material method, the detection principle, detection limit and detection range of various methods were mainly explained. The methods for the detection of heavy metal lead were diverse and fast, which provided it with more choices for lead detection and the sensitivity to lead detection needed to be further improved. Through the introduction of the methods for the rapid detection of heavy metal lead, an understanding of the research progress at home and abroad is provided, and the future research trends are prospected.

**KEY WORDS:** lead; detection method; research progress; prospect

铅(Pb)位于化学元素周期表中第6周期ⅣA族, 是含量最丰富的有毒重金属之一。Pb(II)已被广泛应用于铅玻璃、光伏电池、涂料、颜料、化工和铅酸电池等多个领域。铅可以通过被污染的水、食物<sup>[1-3]</sup>,

或者通过包装材料迁移到食品中<sup>[4-6]</sup>, 并被摄入人体。铅污染是人类健康最严重的问题之一, 世界卫生组织(WHO)规定, 饮用水中的Pb(II)含量不能超过10 μg/L, 因为低水平的铅暴露会对健康造成许

收稿日期: 2019-11-06

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC1601101)。

作者简介: 许璐(1995—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻包装安全。

通信作者: 梁俊(1978—), 男, 博士, 天津科技大学教授, 主要研究方向为储运质量的安全评价与控制。

多不利影响,特别是对儿童有严重的损害。铅离子会使大脑、中枢神经系统、智力、行为等出现异常,造成生长受损等严重问题<sup>[7-8]</sup>。

由于采用油墨印刷,Pb(II)不可避免地存在于食品包装材料中,在一定的条件下会迁移到食品中,从而对人的身体产生潜在的危害。材料的安全关乎着食品的安全,研究一种快速、方便、灵敏度高、选择性好的检测 Pb(II) 的传感器是非常有必要的。常规检测铅的方法有原子吸收/发射光谱法<sup>[9-11]</sup>、原子荧光光谱法<sup>[12-13]</sup>、电感耦合等离子体质谱法<sup>[14-15]</sup>等,这些方法检出限低、准确度高,但是操作需要大型仪器,操作复杂并且需要专业人员操作,不利于现场快速检测。由此,研究和建立铅的快速检测方法,实现环境和水样中的铅的快速检测,对预防和控制由铅引起的污染和危害有着重要的意义。

## 1 比色法检测铅

比色法是通过测定溶液中有色物质的颜色程度来检测目标物的方法。该方法简单易操作、成本低,常用来作为现场快速检测的方法。比色法通常采用贵金属离子作为检测目标物的探针,比如金和银纳米粒子(AuNPs和AgNPs)与表面价电子集体振荡频率相配的光子相互作用,发生局域表面等离子共振(LSPR)现象,使得这些贵金属有着良好的光学特性,通过纳米颗粒的分散和聚集表现出溶液颜色的变化。

Shahdordizadeh等<sup>[16]</sup>将与Pb(II)特异性结合的适配体固定于金纳米颗粒表面,当不存在Pb(II)时,AuNPs上的dsDNA会阻止NaCl存在下AuNPs的聚集;在存在Pb(II)的情况下,适配体结合Pb(II),互补链被引入的核酸外切酶I(Exo I)释放并消化。当加入NaCl时,AuNPs的溶液颜色会从红色变为紫色。该传感器的检出限为2.4 nmol/L,已用于检测加标水中的Pb(II)。Zhu等<sup>[17]</sup>设计了一种基于加速蚀刻金纳米棒(AuNRs)的非聚集比色传感方法,该方法在加入Pb(II)时,导致形成的AuPb<sub>2</sub>和AuPb<sub>3</sub>单层合金在金表面上沉积,使表面电极电位大大降低。硫代硫酸钠诱导的AuNRs的溶解速率加快,由于这种加速蚀刻,AuNRs的形状迅速变为金纳米球,这种形态转换导致AuNRs发生从蓝色到红色的明显不可逆的颜色变化。该传感器检出限为20 nmol/L,线性范围为25~300 nmol/L,在水和人体血清分析中具有广阔的应用前景。钱志娟等<sup>[18]</sup>设计了一种金核铂壳纳米粒子Au@Pt NPs,该纳米颗粒具有类过氧化物酶活性,在硫代硫酸钠存在的情况下,Pb(II)沉积到Au@Pt NPs表面,降低Au@Pt NPs的类过氧化物酶活性,从而影响过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)和四甲基联苯胺

(TMB)的显色反应。该传感器的检出限为5.0 nmol/L,线性范围为50 nmol/L~2 μmol/L,并用于自来水中Pb(II)的检测。Liao等<sup>[19]</sup>发现Pb(II)诱导的聚集可以大大提高Au纳米团簇(AuNCs)的过氧化物酶样活性。在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在下,AuNCs对过氧化物酶底物3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)的催化活性在Pb(II)诱导的聚集后增加了近10倍,基于这一发现,开发了一种简单可靠的比色法检测Pb(II)的方法。KONGOR等<sup>[20]</sup>合成了杯[4]吡咯四酰肼(CPTH)封端的金纳米粒子(AuNPs)已被用于比色和荧光检测Pb(II),随着加入的Pb(II)离子干扰Au颗粒周围的封端CPTH配体的非共价相互作用,导致CPTH-AuNP聚集,溶液颜色由粉红色逐渐变成紫色,线性范围为10 nmol/L~1 μmol/L,并可以用于工业废水和入血清样品中检测Pb(II)。寇莹莹等<sup>[21]</sup>通过将谷胱甘肽(GSH)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)修饰的功能纳米金GSH-GNPs和CTAB-GNPs对水中的重金属污染物Pb(II)进行比色法快速检测,颜色由粉红色变成紫色,并且证明粒径为6 nm的GSH-GNPs和9 nm的CTAB-GNPs的检测Pb(II)的检出限分别为30 μmol/L和0.5 μmol/L。

Shrivastava等<sup>[22]</sup>使用聚乙烯醇(PVA)修饰的银纳米颗粒(AgNPs)和基于纸的分析设备(PADs)比色法检测Pb(II)。通过测定银纳米颗粒的聚集程度的比色法线性范围为20~1000 μg/L,检出限为8 μg/L;而使用PAD的检出范围为50~1000 μg/L,检出限为20 μg/L。

除了使用贵金属材料可以引起溶液颜色的变化,其他新兴材料与目标物通过化学键等作用后可以使材料颜色发生光学变化。Raj等<sup>[23]</sup>首次通过静电纺丝制备了一种姜黄素官能化的醋酸纤维素纳米纤维膜,这种纳米纤维膜与Pb(II)相互作用时,制备的传感器会从黄色变为橙色。检出限为(0.12±0.01) μmol/L,该传感器可以用来开发快速和现场应用的低成本检测Pb(II)传感器,并具有生物相容性。Dashtian等<sup>[24]</sup>开发了一种介孔SBA-15的有机-无机杂化吸附剂,与Pb(II)结合后形成[Pb(DZ)<sub>2</sub>]化合物,该传感器是一种高灵敏新型固体光学传感器,检测极限为0.07 μg/mL,检测范围为1.0~100.0 μg/mL,该吸附剂用于测定和去除加标样品中的Pb(II)。

应用比色法检测Pb(II)可以在加入目标物后溶液中的颜色发生明显的变化,结果直观,简单方便,可操作性强,可以用于水样、食品以及包装材料中的Pb(II)检测。对于比色法检测重金属Pb(II),使用贵金属作为识别元件的实验关键在于使贵金属纳米粒子在溶液中稳定存在,在应用广泛时,贵金属原材料相对价格昂贵,因此,开发在加入Pb(II)后使材料发生颜色变化、廉价且具有良好的灵敏度的材料有

广阔的前景。

## 2 荧光法检测铅

荧光法是通过某些物质与目标物 Pb(II) 结合后, 可以随着 Pb(II) 的浓度的变化而发出不同程度的荧光, 从而实现目标物的定性和定量。通过合成新材料、适配体作亲和探针、荧光共振能量转移等 3 个方向介绍荧光法检测 Pb(II)。

合成的新材料与 Pb(II) 作用之后, 使材料的荧光增强或者猝灭是荧光法检测 Pb(II) 的一种重要方法。Bi 等<sup>[25]</sup>设计和合成了一种近红外荧光探针 (NIR-PbP), 用于敏感检测溶液和活细胞中的 Pb(II), 如有重金属 Pb(II) 存在, 该探针会发出荧光并伴随着颜色的变化, 这可用于检测环境和医学研究中的 Pb(II)。使用近红外荧光探针传感器具有低背景干扰, 对细胞和组织的损害小等优点。Huang 等<sup>[26]</sup>合成一种高荧光特性的鱼精蛋白稳定的金纳米团簇, 通过 Pb(II)-Au(I) 相互作用淬灭荧光, 通过具有高选择性和高灵敏度的荧光反应测定 Pb(II), 线性范围为 80 nmol/L ~ 15  $\mu$ mol/L, 检出限为 24 nmol/L, 已用于检测水样中的 Pb(II)。Lin 等<sup>[27]</sup>通过水热法研究了用含硫醇的封端剂修饰二硫化钼量子点 (MoS<sub>2</sub>QDs), 形成硫醇官能化的 MoS<sub>2</sub>QD (MoS<sub>2</sub>/SH) 作为荧光探针, MoS<sub>2</sub>/SHQDs 对 Pb(II) 表现出高选择性, 检出限为 0.84 nmol/L。

适配体是具有独特二级结构的单链寡核苷酸 (DNA 和 RNA), 与目标物结合具有高亲和力和高特异性, 具有价格低、稳定性好、可重复性好、易于合成和修饰的优点。适配体与目标物 Pb(II) 结合之后会发生构象变化, 常常作为荧光传感器的亲和探针。Zhang 等<sup>[28]</sup>使用 C-PS2.M-DNA 模板的银纳米簇 (Ag NCs) 构建了一种新颖的开启式荧光生物传感器, 由于 Pb(II) 与它的适配体 DNA PS2.M.Pb(II) 之间的特殊相互作用形成 G-四链体, C-PS2.M-DNA-Ag NCs 的荧光强度显著增强, 线性范围为 5 ~ 50 nmol/L, 检出限为 3 nmol/L。Li 等<sup>[29]</sup>设计了一种基于适配体的磁性功能化生物吸附剂 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au@DNA), 附着在磁性固体基质上的 Pb(II) 特异性适配体用作亲和探针检测 Pb(II), 检测限为 57 ng/L。Chen 等<sup>[30]</sup>通过 SELEX 技术筛选了与 Pb(II) 特异性结合的适配体, 并设计基于 FAM 适体的生物传感器检测 Pb(II), 检出限为 60.7 nmol/L, 线性范围为 100 ~ 1000 nmol/L, 用于检测湖水和血清样品中的 Pb(II)。

基于荧光共振能量转移是荧光法检测目标物常用的原理之一, 其原理是供体的荧光光谱和受体的发射光谱所重叠, 供体诱导受体发光从而自身荧光减弱。Wang 等<sup>[31]</sup>制备了用半胱胺封端的带正电荷的

CdTe-QD (CA-CdTe-QDs) 和用 11-巯基十一烷酸封端的带负电荷的 AuNP (MUA-AuNPs), 加入 Pb(II) 后, 基于 QD 和 AuNP 之间荧光共振能量转移效率会随着 Pb(II) 的浓度的变化而变化, 检出限为 30 ng/mL, 线性范围为 0.22 ~ 4.51  $\mu$ g/mL。

荧光法根据所设计的传感器原理不同, 检出限不同, 但是均有较高的灵敏度、反应时间较快以及仪器设备相对简单、体积小等优点, 多用于检测水样中的 Pb(II)。需要注意的是, 溶液中的荧光物质经过长时间的空气接触和紫外线的照射, 会导致荧光衰减; 而且大多数的荧光反应会受到溶液中 pH、溶剂、盐类等因素的影响, 因此, 在使用荧光法检测 Pb(II) 时, 需要摸索传感器最佳反应条件, 并且快速检测溶液中的荧光强度以防荧光发生衰减。

## 3 电化学法检测铅

电化学法是基于对电极表面上的 Pb(II) 的选择性识别和预富集进行电化学检测。电化学方法的电极类型有 2 种: 一种是块状异质电极, 可以将碳粉、液体粘合剂和通常将固态的第 3 种成分插入固定器中以构建工作电极, 例如, 碳糊电极、无机-有机混合电极、NiO 修饰电极或基于复合材料的电极已用于 Pb(II) 检测; 另一种是由固体电极上的薄膜层涂层产生的膜修饰电极表面。化学修饰电极 (CME) 受到了研究者的关注, 通过使用具有特定性能的材料修饰常规电极检测重金属离子, 可以提高检测限、特异性和防污性能<sup>[32]</sup>, 该节重点介绍合成新材料修饰电极检测重金属 Pb(II)。

Salih 等<sup>[33]</sup>制备了一种基于聚(1,8-二氨基萘)和铋膜 (Bi-Poly1,8-DAN/CPE) 修饰的碳糊电极的传感器, 使用方波伏安法在酸性介质中检测 Pb(II), 线性范围为 0.5 ~ 50  $\mu$ g/L, 检出限为 0.3  $\mu$ g/L, 并且已经用于水样中 Pb(II) 的检测。Buica 等<sup>[34]</sup>在玻璃碳盘上合成聚(1H-吡咯-1-己酸)修饰电极检测 Pb(II), 使用不同厚度的 PolyL 膜的线性检测范围为  $3 \times 10^{-11}$  ~  $8 \times 10^{-8}$  mol/L,  $5 \times 10^{-11}$  ~  $7 \times 10^{-8}$  mol/L, 检出限分别为 20 pmol/L 和 30 pmol/L, 并且已经用于自来水中 Pb(II) 的检测。Jiokeng 等<sup>[35]</sup>使用共价接枝制备胺官能化凹凸棒土修饰玻碳电极, 通过溶出伏安法检测 Pb(II), 线性范围为  $4 \times 10^{-12}$  ~  $4 \times 10^{-11}$  mol/L, 检出限为  $0.88 \times 10^{-12}$  mol/L, 并成功应用于实验室自来水的 Pb(II) 检测。Li 等<sup>[36]</sup>成功制备了 Fe/Mg/Ni 层状双氢氧化物 (LDH) 修饰玻碳电极, 并使用方波阳极溶出伏安法 (SWASV) 检测 Pb(II), 检出限为 0.032  $\mu$ mol/L, 线性范围为 0.03 ~ 1.0  $\mu$ mol/L。Ma<sup>[37]</sup>制备了纳米银掺杂的 Pb(II) 金属-有机骨架 (Ag-MOF) 修饰玻璃碳电极, 用于制备针对前列腺特异性

抗原 (PSA) 的无标记电化学发光 (ECL) 免疫传感器, 线性范围为  $0.001 \sim 50 \text{ ng/mL}$ , 检测极限为  $0.34 \text{ pg/mL}$ , 表现出在临床诊断中的应用潜力。Rong 等<sup>[38]</sup>合成了聚吡咯-石墨烯 (PPY-rGO) 纳米复合材料修饰电极, 由于其独特的 3D 多孔结构, 具有较大的有效面积吸附 Pb (II), 线性范围为  $5 \times 10^{-9} \sim 7.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ , 检出限为  $4.7 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ , 并应用于检测加标自来水中的 Pb (II)。Shamsipur 等<sup>[39]</sup>合成基于联吡啶部分的离子印迹聚合物纳米颗粒用于修饰石墨糊电极, 使用阳极溶出伏安法检测 Pb (II), 检出限为  $0.11 \text{ nmol/L}$ , 用于检测质控样品 (尿液) 中的 Pb (II)。Yang 等<sup>[40]</sup>应用快速扫描阳极溶出伏安法 (FSASV) 灵敏地检测汞膜电极 (MFE) 上的 Pb (II), 线性范围为  $0.1 \text{ } \mu\text{mol/L} \sim 0.1 \text{ pmol/L}$ , 检出限为  $0.1 \text{ pmol/L}$ , 已成功应用于加标自来水样品的检测中。Zhou 等<sup>[41]</sup>所制备的介孔材料  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$  纳米复合材料修饰电极用于检测 Pb (II), 检出限为  $0.0883 \text{ mmol/L}$ 。Teng 等<sup>[42]</sup>制备了基于 EDTA 固定的石墨烯样氮化碳纳米片 (EDTA-CN-NS) 修饰电极用于选择性测定超痕量 Pb (II), 检出限达到  $5.7 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ , 线性范围为  $2.1 \times 10^{-12} \sim 1.3 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ , 已用于分析不同水样中 Pb (II)。

使用新材料修饰电极的电化学传感器具有灵敏度高、选择性好、样品需要量少、可微型化以及将结果数字化等优点, 缺点是其中的电解质挥发以及污染之后会造成信号减少、传感器寿命降低。电化学传感器在食品安全检测和环境监测方面有着广泛的应用。

## 4 开发新材料检测铅

环境科学家最重要的任务之一就是有效地净化被 Pb (II) 污染的水, 为此研究了多种技术, 包括膜过滤、溶剂萃取、化学沉淀和吸附法, 这些技术具有去除效率高、操作简单、适应性广、可回收性和经济可行性等优点。随着科学的进步, 研究者们通过不同的合成方法以及使用不同的修饰官能团, 开发了很多新材料用于吸附 Pb (II), 常用的吸附剂有天然沸石、改性活性炭、粉煤灰、壳聚糖、生物质和纳米吸附剂, 这些材料都有着非常好的吸附性。

重金属离子的吸附性很大程度上取决于吸附剂的质构、物理和化学性质, 而这些性质基本上是由合成方法确定的。石墨对重金属离子有着较高的吸附性, 而且易获得、成本低。Thuong 等<sup>[43]</sup>由低成本天然石墨薄片通过简便的合成工艺制得的蠕虫状脱落石墨 (EG), 研究了实验条件和磁性  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  对脱落石墨吸附剂吸附 Pb (II) 的去除率的影响。结果表明, 在实际的废水处理系统中, 通过该方法制备的改性石墨可以用于去除有害物质。Mittala 等<sup>[44]</sup>使用掺杂石

墨的壳聚糖复合材料 (GDCC) 作为吸附剂, 从水中分批吸附 Pb (II), 最大 Pb (II) 吸附量为  $6.711 \text{ mg/g}$ 。Huang 等<sup>[45]</sup>合成的氧化石墨烯 (GO), 在  $\text{pH}=5.5$  和  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  时对 Pb (II) 有最大吸附量为  $125.0 \text{ mg/g}$ 。

二氧化硅具有多功能性、稳定性好、易于官能化、大表面积和孔体积等优点, 通过将其他材料与二氧化硅结合, 形成具有高选择性的重金属离子传感吸附系统。Awual 等<sup>[46]</sup>通过将新型的配体固定在二氧化硅制备高孔隙率复合材料 (PCM), 用固溶分离法吸附废水中 Pb (II), 该材料在最优条件下的最大吸附量为  $204.34 \text{ mg/g}$ , 该材料是在废水样品中吸附 Pb (II) 的潜在材料。Culita 等<sup>[47]</sup>合成了邻香草醛官能化的介孔二氧化硅包覆的磁铁矿 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41-N-oVan}$ ), 在最优条件下, 最大吸附容量为  $155.71 \text{ mg/g}$ 。

由金属离子/簇和有机连接基构建的金属有机框架 (MOF) 是新兴的新兴多孔材料。高表面积、可调节的孔径和便捷的功能使 MOF 成为金属离子的潜在吸附剂<sup>[48]</sup>。Zhang 等<sup>[49]</sup>开发了一种具有水稳定特性的金属有机骨架 (CAU-7-TATB), 并且该配体含有 N, N 为金属离子提供了结合位点, CAU-7-TATB 对 Pb (II) 表现出很高的吸附能力。对于大明湖 (山东济南) 的水样, 加入该材料后, Pb (II) 的质量浓度从  $1.23 \text{ mg/L}$  降低至  $0.02 \text{ mg/L}$ , 去除效率约为  $98.3\%$ 。经过更多的实验证明, 该材料实际环境修复中具有广阔的应用前景。

不同功能的新材料吸附剂可以在灵敏度、选择性、多路检测能力和便携性等方面显着提高传感器的性能<sup>[50-51]</sup>。新材料吸附剂用来作为检测包装材料以及环境水样中 Pb (II) 含量的前处理材料, 为 Pb (II) 浓度的检测做准备。新材料吸附剂具有循环利用以及重金属离子可回收等优点, 但是吸附剂与重金属离子的分离是比较棘手的问题, 因此设计合成具有高吸附量的吸附剂并且可以实现杂质与 Pb (II) 的分离, 具有非常好的前景。

## 5 结语

传统检测 Pb (II) 的分析方法由于其设备昂贵, 操作复杂, 因而不利于现场分析。介绍检测重金属 Pb (II) 的常用快速检测方法——比色法、荧光法、电化学法, 其对目标物有较高的灵敏度和选择性。研发的新材料对 Pb (II) 有着高的吸附率, 因此可以作为检测的前处理材料。这些方法普遍具有成本低、简单方便等优点, 对于检测食品、水样以及包装等的微量 Pb (II) 有良好的效果, 其中对于包装中的 Pb (II) 可以通过对材料进行前处理, 从而检测溶液中的重金属含量。由此, 可以根据实际需求选择合适的方法。

基于前人的研究成果,可以将2种或者2种以上方法相结合,从而实现对目标物更好的检测,如比色法可以与智能设备相结合,从而使结果转变为可视化的研究成为研究领域的热点。随着纳米材料的发展,检测重金属Pb(II)的新颖材料越来越多。对于荧光法检测Pb(II),适配体作为识别元件可以与其他设计的新材料结合,提高材料的选择性和灵敏度;通过开发用于电化学法修饰电极的材料是研究的趋势,使修饰材料的电极对Pb(II)的检测具有高灵敏度和高选择性;对于合成新材料检测Pb(II)方面,除了将传统的具有良好吸附性能的材料如石墨和二氧化硅等改性,还有将金属有机框架作为新兴的材料有着广泛的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] LI M, ZHOU X, GUO S, et al. Detection of Lead (II) with a "Turn-on" Fluorescent Biosensor Based on Energy Transfer from CdSe/ZnS Quantum Dots to Graphene Oxide[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 43: 69—74.
- [2] LU Y, LI X, WANG G, et al. A Highly Sensitive and Selective Optical Sensor for Pb<sup>2+</sup> by Using Conjugated Polymers and Label-free Oligonucleotides[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 39(1): 231—235.
- [3] AWUAL M R, HASAN M M, IHARA T, et al. Mesoporous Silica Based Novel Conjugate Adsorbent for Efficient Selenium(IV) Detection and Removal from Water[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 197: 331—338.
- [4] 肖黎, 董占华. 陶瓷包装材料中铅和镉向白酒中迁移规律的研究[J]. *包装工程*, 2019, 40(19): 145—150.  
XIAO Li, DONG Zhan-hua. Study on the Migration of Lead and Cadmium from Ceramic Packaging Materials to Liquor[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(19): 145—150.
- [5] 董占华, 肖黎. 陶瓷食品接触材料釉层中铅和镉迁移研究进展[J]. *包装工程*, 2019, 40(21): 51—60.  
DONG Zhan-hua, XIAO Li. Research Progress of Lead and Cadmium Migration in the Glaze Layer of Ceramic food Contact Materials[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(21): 51—60.
- [6] 董占华, 卢立新, 刘志刚. 陶瓷食品包装材料中铅、钴、镍、锌向酸性食品模拟物的迁移[J]. *食品科学*, 2013, 34(15): 38—42.  
DONG Zhan-hua, LU Li-xin, LIU Zhi-gang. Migration of Lead, Cobalt, Nickel and Zinc into Acid Food Simulated Materials in Ceramic Food Packaging Materials[J]. *Food Science*, 2013, 34(15): 38—42.
- [7] XU M, YIN P, LIU W, et al. Facile Ionic-liquid-assisted Synthesis of Nanopowder Ammonium Cadmium Phosphate with Highly Efficient Lead-ion Removal from Glucose Solution[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(42): 14752—14759.
- [8] BRAUN J M. Early-life Exposure to EDCs: Role in Childhood Obesity and Neurodevelopment[J]. *Nature Reviews Endocrinology*, 2017, 13: 161—173.
- [9] URUCU O A, AYDIN A. Coprecipitation for the Determination of Copper(II), Zinc(II), and Lead(II) in Seawater by Flame Atomic Absorption Spectrometry[J]. *Analytical Letters*, 2015, 48(11): 1767—1776.
- [10] 王敏, 蔡莉, 汪仕韬, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定纸质包装材料中铅含量[J]. *分子科学学报*, 2017, 33(3): 260—264.  
WANG Min, CAI Li, WANG Shi-tao, et al. Determination of Lead Content in Paper Packaging Materials by Microwave Digestion-graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[J]. *Journal of Molecular Science*, 2017, 33(3): 260—264.
- [11] 杨登想, 刘艺, 张丛兰. 石墨炉原子吸收光谱法测定螃蟹及饲料中铅离子的含量[J]. *食品工业*, 2019, 40(10): 296—298.  
YANG Deng-xiang, LIU Yi, ZHANG Cong-lan. Determination of Lead Ions in Crab and Feed by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[J]. *Food Industry*, 2019, 40(10): 296—298.
- [12] 周霞, 王延华, 姜新杰, 等. 微波消解-原子荧光光谱法同时测定化妆品中砷、锑、铅和汞[J]. *日用化学工业*, 2019, 49(11): 764—768.  
ZHOU Xia, WANG Yan-hua, JIANG Xin-jie, et al. Simultaneous Determination of Arsenic, Antimony, Lead and Mercury in Cosmetics by Microwave Digestion-atomic Fluorescence Spectrometry[J]. *Daily Chemical Industry*, 2019, 49(11): 764—768.
- [13] BELTRAN B, LEAL L O, FERRER L, et al. Determination of Lead by Atomic Fluorescence Spectrometry Using an Automated Extraction/Pre-concentration Flow System[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30: 1072—1079.
- [14] 翟士星, 杨立华, 谷小凤, 等. 电感耦合等离子体质谱法检测农药产品中的铅[J]. *科技创新与应用*, 2018, 241(21): 16—21.  
ZAI Shi-xing, YANG Li-hua, GU Xiao-feng, et al. Determination of Lead in Pesticide Products by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Science and Technology Innovation and Application*, 2018, 241(21): 16—21.
- [15] 闫顺华, 王秀霞, 严娅, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高钙片中铅、砷、铬和镉含量的不确定度评定[J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(16): 118—123.  
YAN Shun-hua, WANG Xiu-xia, YAN Ya, et al. Uncertainty Evaluation of Determination of Lead, Arsenic, Chromium and Cadmium Content in High Calcium Tablets by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Food Research And Development*, 2019,

- 40(16): 118—123.
- [16] SHAHDORDIZADEH M, YAZDIAN-ROBATI R, ANSARI N, et al. An Aptamer-based Colorimetric Lead(II) Assay Based on the Use of Gold Nanoparticles Modified with dsDNA and Exonuclease I[J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(2): 151—156.
- [17] ZHU J, YU Y Q, LI J J, et al. Colorimetric Detection of Lead (II) Ions Based on Accelerating Surface Etching of Gold Nanorods to Nanospheres: the Effect of Sodium Thiosulfate[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(30): 25611—25619.
- [18] 钱志娟, 施美荣, 郑蓉, 等. 基于金核铂壳纳米粒子的铅离子比色检测方法[J]. *分析试验室*, 2019, 38(4): 399—404.  
QIAN Zhi-juan, SHI Mei-rong, ZHENG Rong, et al. Lead Ion Colorimetric Detection Method Based on Gold Core Platinum Shell Nanoparticles[J]. *Laboratory of Analysis*, 2019, 38(4): 399—404.
- [19] LIAO H, LIU G J, LIU Y, et al. Aggregation-induced Accelerating Peroxidase-like Activity of Gold Nanoclusters and Their Applications for Colorimetric Pb<sup>2+</sup> Detection[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53: 1—4.
- [20] KONGOR A, PANCHAM, ATHAR M, et al. Synthesis and Modeling of Calix[4]pyrrole Wrapped Au Nanoprobe for Specific Detection of Pb(II): Antioxidant and Radical Scavenging Efficiencies[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 364: 801—810.
- [21] 寇莹莹, 任相浩. GSH 和 CTAB 功能纳米金比色法快速检测 Pb<sup>2+</sup> 的研究[J]. *化学试剂*, 2017, 39(12): 1301—1304.  
KOU Ying-ying, REN Xiang-hao. Rapid Detection of Pb<sup>2+</sup> by GSH and CTAB Functional Nanogold Colorimetry[J]. *Chemical Reagents*, 2017, 39(12): 1301—1304.
- [22] SHRIVAS K, SAHU B, DEB M K. Colorimetric and Paper-Based Detection of Lead Using PVA Capped Silver Nanoparticles: Experimental and Theoretical Approach[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 150: 104156—104266.
- [23] RAJ S, SHANKARAN D R. Curcumin Based Biocompatible Nanofibers for Lead Ion Detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 226: 318—325.
- [24] DASHTIAN K, ZARE-DORABEI R. An Easily Organic-inorganic Hybrid Optical Sensor Based on Dithizone Impregnation on Mesoporous SBA-15 for Simultaneous Detection and Removal of Pb(II) Ions from Water Samples: Response-surface Methodology[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2017, 32(12): 1—12.
- [25] BI J H, FANG M X, WANG J B, et al. Near-infrared Fluorescent Probe for Sensitive Detection of Pb(II) Ions in Living Cells[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2017, 468: 140—145.
- [26] HUANG Y Q, YANG L N, WANG Y S, et al. Protamine-stabilized Gold Nanoclusters as a Fluorescent Nanoprobe for Lead(II) via Pb(II)-Au(I) Interaction[J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(10): 483—493.
- [27] LIN T W, DHENADHAYALAN N, LEE H L, et al. Fluorescence Turn on Chemosensors Based on Surface-functionalized MoS<sub>2</sub> Quantum Qots[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 281: 659—669.
- [28] ZHANG B Z, WEI C Y. Highly Sensitive and Selective Detection of Pb ( II ) Using a Turn-on Fluorescent Aptamer DNA Silver Nanoclusters Sensor[J]. *Talanta*, 2018, 182: 125—130.
- [29] LI Y K, LI W T, LIU X, et al. Functionalized Magnetic Composites Based on the Aptamer Serve as Novel Bio-adsorbent for the Separation and Preconcentration of Trace Lead[J]. *Talanta*, 2019, 203(1): 210—219.
- [30] CHEN Y, LI H, GAO T, et al. Selection of DNA Aptamers for the Development of Light-up Biosensor to Detect Pb(II)[J]. *Sensors and Actuators B Chiemcal*, 2017, 254: 214—221.
- [31] WANG X, GUO X. Ultrasensitive Pb<sup>2+</sup> Detection Based on Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) between Quantum Qots and Gold Nanoparticles[J]. *Analyst*, 2009, 134(7): 1348—1354.
- [32] MARCH G, NGUYEN T D, PIRO B. Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis[J]. *Biosensors*, 2015, 5(2): 241—275.
- [33] SALIH F E, OUARZANE A, RHAZI M E. Electrochemical Detection of Lead (II) at Bismuth/Poly(1,8-Diaminonaphthalene) Modified Carbon Paste Electrode[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015, 10: 596—603.
- [34] BUICA G O, LAZAR I G, SAINT-AMAN E, et al. Ultrasensitive Modified Electrode Based on Poly(1 H-Pyrrole-1-Hexanoic Acid) for Pb(II) Detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 246: 434—443.
- [35] JIOKENG S L Z, DONGMO L M, YMELE E, et al. Sensitive Stripping Voltammetry Detection of Pb(II) at a Glassy Carbon Electrode Modified with an Amino-functionalized Attapulgate[J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2016, 242: 1027—1034.
- [36] LI S S, JIANG M, JIANG T J, et al. Competitive Adsorption Behavior toward Metal Ions on Nano-Fe/Mg/Ni Ternary Layered Double Hydroxide Proved by XPS: Evidence of Selective and Sensitive Detection of Pb(II)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338(15): 1—10.
- [37] MA H M, LI X J, YAN T, et al. Electrochemiluminescent Immunosensing of Prostate-specific Antigen Based on Silver Nanoparticles-doped Pb(II) Metal-organic Framework[J]. *Biosensors and Bioelectron-*

- ics, 2016, 79: 379—385.
- [38] RONG R, ZHAO H, GAN X, et al. An Electrochemical Sensor Based on Graphene-polypyrrole Nanocomposite for the Specific Detection of Pb (II)[J]. *Nano Brief Reports and Reviews*, 2016, 12(1): 1750008—1750017.
- [39] SHAMSIPUR M, SAMANDARI L, BESHARATI-SEIDANI A, et al. Synthesis, Characterization and Using a New Terpyridine Moiety-based Ion-imprinted Polymer Nanoparticle: Sub-Nanomolar Detection of Pb(II) in Biological and Water Samples[J]. *Chemical Papers*, 2018, 72(11): 2707—2717.
- [40] YANG F, LIU P, HAO T T, et al. Fast-Scan Anodic Stripping Voltammetry for Detection of Pb(II) at Picomolar Level[J]. *Russian in Elektrokimiya*, 2019, 55(3): 358—365.
- [41] ZHOU S F, HAN X J, FAN H L, et al. Enhanced Electrochemical Performance for Sensing Pb(II) Based on Graphene Oxide Incorporated Mesoporous  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Nanocomposites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 747: 447—454.
- [42] TENG Z Y, LYU H Y, WANG L N, et al. Voltammetric Sensor Modified by EDTA-immobilized Graphene-like Carbon Nitride Nanosheets: Preparation, Characterization and Selective Determination of Ultra-trace Pb (II) in Water Samples[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 212(10): 722—733.
- [43] THUONG N T, THU N T N, GIANG B L, et al. Adsorptive Removal of Pb(II) Using Exfoliated Graphite Adsorbent: Influence of Experimental Conditions and Magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Decoration[J]. *IJUM Engineering Journal*, 2019, 20(1): 202—215.
- [44] MITTALA A, NAUSHADB M, SHARMAC G, et al. Fabrication of MWCNTs/ $\text{ThO}_2$  Nanocomposite and Its Adsorption Behavior for the Removal of Pb(II) Metal from Aqueous Medium[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 57(46): 21863—21869.
- [45] HUANG X, PAN M. The Highly Efficient Adsorption of Pb(II) on Graphene Oxides: A Process Combined by Batch Experiments and Modeling Techniques[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 215: 410—416.
- [46] AWUAL M R. Innovative Composite Material for Efficient and Highly Selective Pb(II) Ion Capturing from Wastewater[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 284(15): 502—510.
- [47] CULITA D C, SIMONESCU C M, PATESCU R E, et al. O-Vanillin Functionalized Mesoporous Silica-coated Magnetite Nanoparticles for Efficient Removal of Pb(II) from Water[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 238: 311—320.
- [48] DESAI A V, MANNA B, KARMAKAR A, et al. A Water-stable Cationic Metal-organic Framework as a Dual Adsorbent of Oxoanion Pollutants[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 7811—7815.
- [49] ZHANG R Q, LIU Y Y, AN Y, et al. A Water-stable Triazine-based Metal-organic Framework as an Efficient Adsorbent of Pb(II) Ions[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2019, 560(5): 315—322.
- [50] KUMAR P, KIM K H, BANSAL V, et al. Progress in the Sensing Techniques for Heavy Metal Ions Using Nanomaterials[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 54: 30—43.
- [51] ZHOU Y Y, TANG L, ZENG G M, et al. Current Progress in Biosensors for Heavy Metal Ions Based on DNazymes/DNA Molecules Functionalized Nanostructures: A Review[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 223: 280—294.