

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250312003

引用格式: 王琨琦, 佟天硕, 陈云建. 基于差分脉冲伏安法检测奶粉中三聚氰胺的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(10): 192–197.

WANG KQ, TONG TS, CHEN YJ. Determination of melamine in milk powder based on differential pulse voltammetry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(10): 192–197. (in Chinese with English abstract).

基于差分脉冲伏安法检测奶粉中三聚氰胺的研究

王琨琦^{1*}, 佟天硕^{1,2}, 陈云建¹

(1. 长春工程学院理学院, 长春 130012; 2. 华北理工大学化学工程学院, 唐山 063210)

摘要: **目的** 建立一种基于多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWNT)修饰电极的新型电化学传感平台, 用于乳制品中三聚氰胺(melamine, MEL)的快速检测。**方法** 本研究采用电化学循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)和差分脉冲伏安法(differential pulse voltammetry, DPV), 利用 MWNT 修饰的玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)做探针, 成功构建 MEL 检测的电化学传感器, 并对实际样品奶粉中的 MEL 进行检测与分析。**结果** 裸 GCE 经 MWNT 修饰后有效面积可以提高 1.3 倍, MWNT 修饰电极对体系电化学反应有促进作用, MWNT 修饰电极做探针的 MEL 电化学传感器的线性范围是 10~40 $\mu\text{mol/L}$ 、灵敏度为 23.85 ($\mu\text{A}/\text{mmol}$)/ cm^2 , 检测到实际奶粉样品中 MEL 的含量符合国家标准要求。**结论** 利用 MWNT 修饰电极构建 MEL 电化学传感器是可行的, 该 MEL 传感器构建方法简单、重复性和稳定性良好, 具有一定的抗干扰能力, 准确度优异, 建议推广使用。

关键词: 差分脉冲伏安法; 多壁碳纳米管; 玻碳电极; 三聚氰胺; 奶粉

Determination of melamine in milk powder based on differential pulse voltammetry

WANG Kun-Qi^{1*}, TONG Tian-Shuo^{1,2}, CHEN Yun-Jian¹

(1. School of Science, Changchun Institute of Technology, Changchun 130012, China;

2. College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

ABSTRACT: Objective To establish a novel electrochemical sensing platform based on multi-walled carbon nanotube (MWNT) modified electrode for rapid detection of melamine (MEL) in dairy products. **Methods** An electrochemical sensor for MEL detection was constructed by employing cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) techniques, using a MWNT-modified glassy carbon electrode (GCE) as the sensing probe. The constructed sensor was successfully applied to detect and analyze melamine in real-world milk powder samples. **Results** After modification with MWNT, the effective surface area of the bare GCE increased by 1.3 fold. The MWNT-modified electrode significantly enhanced the electrochemical reaction kinetics of the system. The MEL electrochemical sensor, using the MWNT-modified GCE as the probe, exhibited a linear detection range of 10–40 $\mu\text{mol/L}$ and a sensitivity of 23.85 ($\mu\text{A}/\text{mmol}$)/ cm^2 . The detected MEL content in real milk powder samples complied with the

收稿日期: 2025-03-12

基金项目: 长春工程学院种子基金资助项目(320190007)

第一作者/*通信作者: 王琨琦(1971—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为电化学传感器、食品科学与工程。E-mail: wangkunqi@ccit.edu.cn

Chinese national standard requirements. **Conclusion** The construction of the MEL electrochemical sensor using MWNT-modified electrodes has been demonstrated to be feasible. The construction method of the MEL sensor is simple, the good repeatability and stability of the MEL sensor are exhibited, the anti-interference capability and accuracy of the MEL sensor are excellent. Based on above advantages, the MEL sensor is applied widely.

KEY WORDS: differential pulse voltammetry; multi-walled carbon nanotube; glassy carbon electrode; melamine; milk powder

0 引言

三聚氰胺(melamine, MEL)(又名 2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪), 俗称蜜胺, 是一种含氮类杂环化合物。一般在化工方面作为化学中间体, 夹杂在塑料等高分子材料中, 在高温条件下会生成有毒的氰化物气体。2008 年三鹿奶粉事件直接使 MEL 的危害进入人们视野, 摄入超标的 MEL 会诱发泌尿系统结石、癌症等疾病^[1-5], 因此, 简单快速检测 MEL 已经成为分析检测领域的迫切需求。国标《原料乳中三聚氰胺快速检测 液相色谱法》和《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》都采用高效液相色谱法检测 MEL^[6-7], 除此以外, 程毅^[8]采用酶联免疫吸附法实现了纯牛奶中 MEL 的检测; 2016 年金春爱等^[6]采用气相色谱-质谱法测定牛奶中的 MEL; ILYA 等^[7]采用同位素稀释液相色谱-质谱技术对斯里兰卡生产的 22 种奶粉进行了 MEL 含量的测定。1993 年, 国内学者采用扫描极谱法研究了 MEL 的测定^[9]; 2010 年以来, 电化学传感器检测 MEL 引起研究者的广泛关注^[10-17], RUI 等^[18]构建的电化学传感器对 MEL 的测定低至 5.00×10^{-11} mol/L。

差分脉冲伏安法(differential pulse voltammetry, DPV) 因拥有被测物质用量小、检出限低、选择性强、灵敏度高优点被业内学者广泛关注^[19-22]。DPV 被应用于食品、药品、水处理等领域^[23-25], 还原氧化石墨烯^[26]、碳纳米管-壳聚糖^[27]、固定化胆碱酶^[28]等已经被 DPV 方法做修饰电极材料所使用, 它们不同程度提高了 DPV 电化学传感器的性能, 可见, 对于电极修饰材料的研究是提高 DPV 电化学传感器性能的一个有效途径。多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWNT)具有尺寸小巧、机械强度高^[29]、比表面积大、导电和导热性能优良、化学性质稳定等优点, 被广泛的使用于电极修饰材料^[30-31]。

针对食品中潜在的有害物质, 建立高灵敏度的检测方法, 突破传统色谱/质谱方法对昂贵仪器和专业操作人员的依赖, 构建集成微型化检测模块已成为趋势。本研究采用 DPV 借助 MWNT 修饰的玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)成功构建电化学传感器, 并对奶粉样品进行实测, 该传感器展现出优异的性能, 为食品安全快速筛查提供了便携式解决方案, 同时为纳米传感技术在食品检

测、环境监测及医疗临床诊断等领域的微型化设备开发提供了技术参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

花生油(peanut oil, PO)(鲁花 5S 压榨一级花生油); 样品 1[(玛瑞牌幼儿配方奶粉 12~36 月龄, 3 段)购于当地超市]; 样品 2 奶粉样品购于淘宝网。

MEL(分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司); N,N-二甲基甲酰胺(分析纯, 天津天泰精细化学品有限公司); 十二水合磷酸氢二钠、葡萄糖(glucose, GLU)(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 二水合磷酸二氢钠(分析纯, 西陇科学股份有限公司); 铁氰化钾、氯化钾(KCl)(分析纯, 天津市鑫铂特化工有限公司); 乙腈(色谱纯, 山东禹王和天下新材料有限公司); XFM19 碳纳米管(20~30 nm)(先丰纳米科技有限公司); α -氧化铝抛光粉(纯度 $\geq 99\%$, 中位粒径 0.5 μm , 天津艾达恒晟科技发展有限公司); 抗坏血酸(ascorbic acid, AA)(分析纯, 北京试剂检测机构); 以 pH 7.0 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(自配)作为支撑电解质。实验用水均为超纯水(优普系列超纯水机 UPR-11-15TNZP 制备)。

1.2 仪器与设备

CHI602A 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); 铂片对电极、玻碳工作电极(d4 mm)、Ag/AgCl 参比电极、50 mL 三孔电解槽、麂皮(天津艾达恒晟科技发展有限公司); IR 250 RH IR2 红外灯(荷兰皇家飞利浦公司); KQ5200E 型超声波清洗器、20 μL 数字电动移液器、200 μL 数字电动移液器(大龙仪器有限公司); 一次性注射器(10 mL, 上海医疗器械有限公司); FA1604 分析天平(精度 0.1 mg, 上海天平仪器厂)。

1.3 多壁碳纳米管修饰电极制备

将 5 mL N,N-二甲基甲酰胺和 5 mg MWNT 粉末 1:1 混合超声 30 min 制备碳纳米管分散液。将玻碳电极在麂皮上加 0.5 μm 的氧化铝粉末画“8”字打磨, 然后超声清洗处理直至电极表面光滑, 晾干。用移液枪取 20 μL 处理好的 MWNT 分散液滴涂在干净的玻碳电极表面, 用红外灯烘干, 待测试^[32]。

1.4 奶粉样品处理

将装有 15 mL 乙腈的 25 mL 具塞刻度试管中加入 2.50 g 待测奶粉, 常温条件下, 超声振荡萃取 6 min, 加水摇匀定容至满刻度, 待混浊液上下分层后, 用一次性注射器吸取 5 mL 上清液, 移除针头接水膜过滤器制得奶粉待测样。

1.5 数据处理

实验至少重复测定 3 次, 采用 ChemDraw 21.0.0 软件进行分子式绘制; 采用 Origin 8.1 软件进行曲线及线性回归处理; 采用 EdrawMax13.0.5 软件进行实验构建绘制。

2 结果与分析

2.1 MWNT/GCE 的电化学研究

电解槽中加入 50 mL 1.0 mmol/L $K_3Fe(CN)_6$ 和 0.1 mol/L KCl 的混合溶液做支持电解质, 在 0.6~0.2 V 电位窗内, 0.1 V/s 的扫速下, 分别对裸 GCE 和 MWNT/GCE 做 CV 测试, 并绘制裸 GCE 和 MWNT/GCE 的 CV 图。由图 1 可知, 裸 GCE 在 0.311 V (E_{pa}) 和 0.244 V (E_{pc}) 的电位处产生了 $K_3Fe(CN)_6$ 氧化峰电流 I_{pa} 和还原峰电流 I_{pc} , 分别为 -23.80 μA 和 24.18 μA , $|I_{pc}/I_{pa}|=1.016$ 约等于 1, 电位差 $\Delta E_p=E_{pa}-E_{pc}=0.067$ V, 表明裸 GCE 上发生了 $K_3Fe(CN)_6$ 的可逆电化学反应, 如曲线 a 所示。

MWNT/GCE 在 0.308 V (E_{pa}) 和 0.254 V (E_{pc}) 的电位处产生了 $K_3Fe(CN)_6$ 氧化峰电流 I_{pa} 和还原峰电流 I_{pc} , 分别为 -32.43 μA 和 31.57 μA , $|I_{pc}/I_{pa}|=0.973$ 约等于 1, 电位差 $\Delta E_p=E_{pa}-E_{pc}=0.054$ V, 表明 MWNT/GCE 上发生了 $K_3Fe(CN)_6$ 的可逆电化学反应, 如曲线 b 所示。比较曲线 a 和曲线 b, 发现经 MWNT 修饰后的 GCE 电极, $K_3Fe(CN)_6$ 的 ΔE_p 小于了裸 GCE 的 ΔE_p , 表明 $K_3Fe(CN)_6$ 在 MWNT/GCE 上的电化学反应可逆程度更高, 经 MWNT 修饰后的 GCE 电极 I_{pa} 和 I_{pc} 均高于未修饰的裸 GCE, 表明 MWNT/GCE 的导电性能更高。

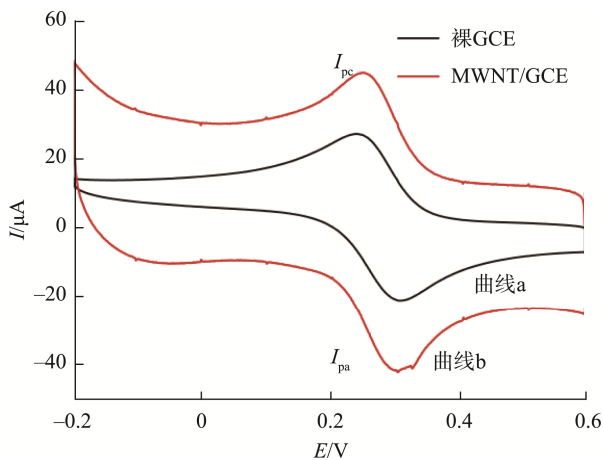


图 1 GCE 与 MWNT/GCE 电极在铁氰化钾中 CV 图
Fig.1 CV curves of GCE and MWNT/GCE electrodes in potassium ferricyanide solution

以扫速为横坐标(X , V/s), 以峰电流为纵坐标(Y)绘制 MWNT/GCE 电极和裸 GCE 电极扫速与峰电流的关系图 2, 发现无论是 MWNT/GCE 电极还是裸 GCE 电极的 I_{pa} 和 I_{pc} 均与扫速的平方根成正比, 线性关系分别为 $I_{pa}=-11.53623V^{1/2}-0.42045$ ($r^2=0.99982$), $I_{pc}=11.77735V^{1/2}-0.54695$ ($r^2=0.99981$) 和 $I_{pa}=-6.9514V^{1/2}-0.1344$ ($r^2=0.999848$), $I_{pc}=7.4107V^{1/2}+0.045$ ($r^2=0.9995$)。根据 Randles-Sevcik 公式, 见式(1)。

$$I_p=(2.686\times 10^5)n^{3/2}AD_0^{1/3}V^{1/2} \quad (1)$$

式中: n 为转移电子数 1, D_0 为 $K_3Fe(CN)_6$ 的扩散系数为 1×10^{-5} cm^2/s ; V 为扫速 0.02~0.2 V/s, 经 CV 检测后, 计算出 MWNT/GCE 和裸 GCE 的有效面积是 0.1174 cm^2 和 0.0899 cm^2 , 经 MWNT 修饰后电极的有效面积是裸 GCE 的 1.3 倍。综上, MWNT/GCE 电极对 $K_3Fe(CN)_6$ 的电化学反应有促进作用。

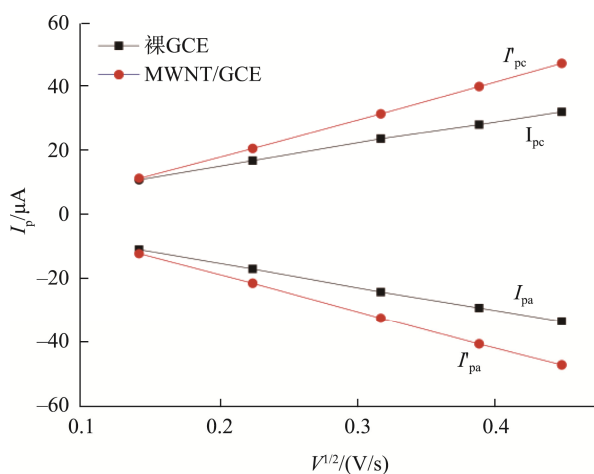


图 2 峰电流与扫速平方根的线性关系
Fig.2 Linear relationship between peak current and the square root of scan rate

2.2 MEL 在 MWNT/GCE 电极上的 DPV

将裸 GCE 和 MWNT/GCE 电极分别在含有 0.4 mmol/L MEL 的 PBS 缓冲溶液中分别进行 DPV 测试见图 3, 由图 3 可知: 裸 GCE 和 MWNT/GCE 电极均在 0.43 V 处出现了 MEL 的氧化峰, 并且 MWNT/GCE 电极的氧化峰电流明显高于裸 GCE 的氧化峰电流, 进一步说明 MWNT/GCE 电极有利于电子的传输。将 MWNT/GCE 电极分别置于含有 0.3、0.4、0.5 mmol/L MEL 的 PBS 溶液中进行 DPV 测试, 见图 4。由图 4 可知, 同样在 0.43 V 处随着 MEL 浓度的增大, 峰电流逐渐减小, 表明 MWNT/GCE 电极对 MEL 产生了电化学生物传感响应。

2.3 MEL 电化学传感器的构建

将混合有 N,N-二甲基甲酰胺和 MWNT 的超声液采用滴涂法修饰至裸玻碳电极并构建 MWNT/GCE 电化学传感器, 构建过程如图 5 所示。

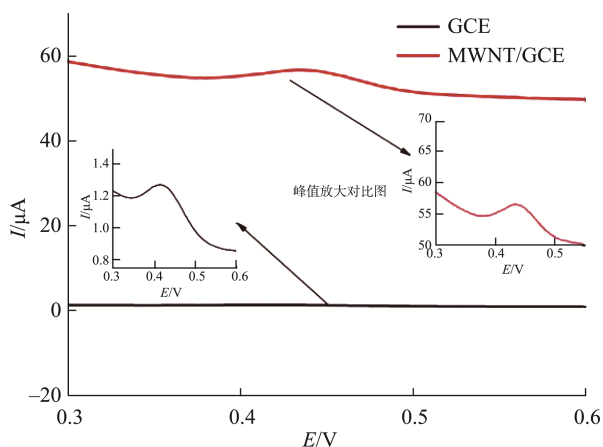


图 3 MWNT/GCE 电极在 0.4 mmol/L MEL 溶液中的 DPV
Fig.3 DPV of MWNT/GCE in a 0.4 mmol/L MEL solution

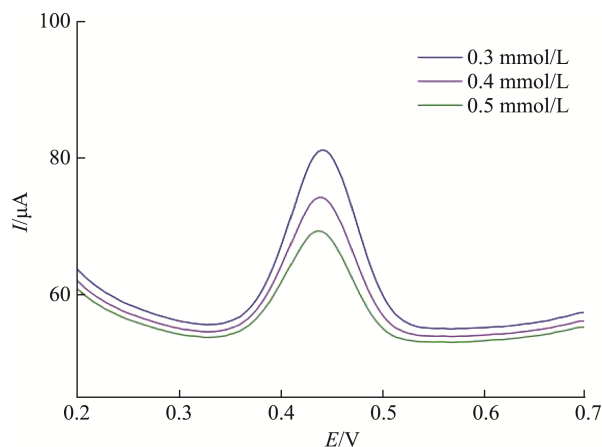


图 4 MWNT/GCE 电极对不同浓度 MEL 的电化学传感响应
Fig.4 Electrochemical sensing responses of MWNT/GCE electrodes to different concentrations of MEL

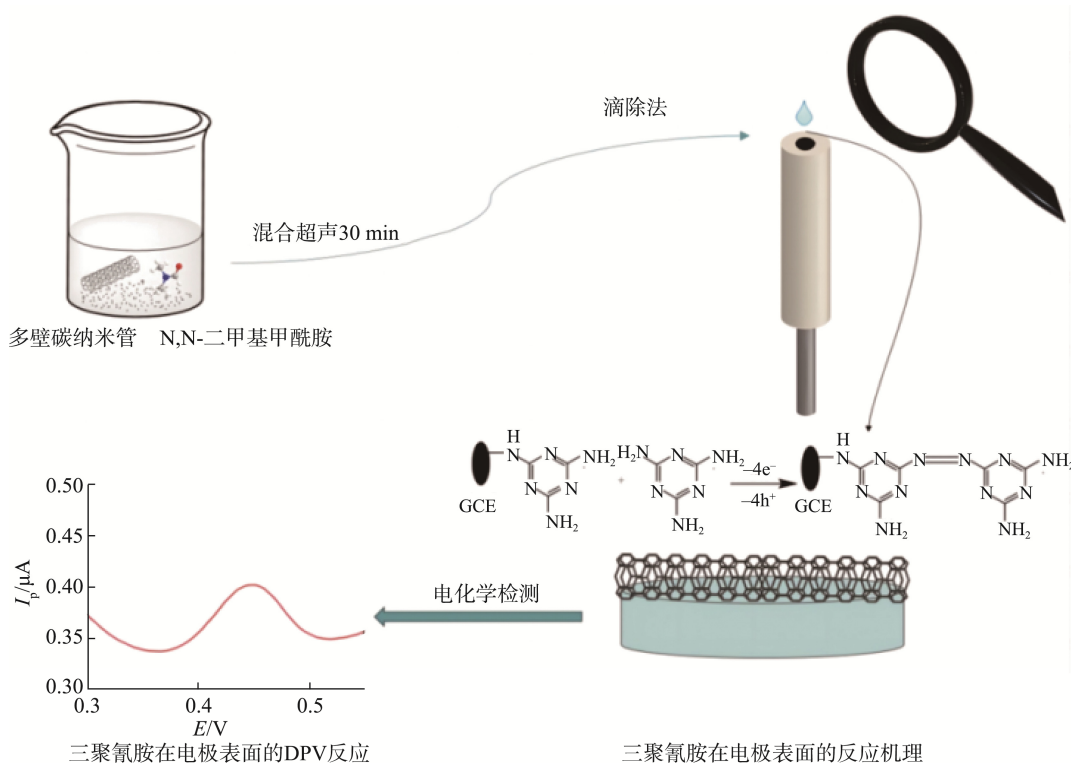


图 5 基于 MWNT/GCE 的 MEL 电化学传感器构建示意图
Fig.5 Schematic diagram of MEL electrochemical sensor construction based on MWNT/GCE

根据 2.2 设置 DPV 参数如下: 起始电位 0.6 V、终止电位 0.3 V、灵敏度(1×10^{-5}), 默认值为电势增量: 0.004 V, 脉冲幅度: 0.05 V, 脉冲宽度: 0.06 V, 采样宽度: 0.02, 脉冲周期: 0.5, 静置时间: 2 s。将 MWNT/GCE 电极分别置于含有 0、0.01、0.02、0.03、0.04 mmol/L MEL 的 PBS 溶液中, 进行 DPV 测试, 以 MEL 浓度为横坐标, 峰电流为纵坐标, 得峰电流与 MEL 浓度线性相关, 其线性方程为 $I_p = 29.97C + 4.9464$, 相关系数 $r^2 = 0.99902$ 。因此, 该电化学传感器的线性范围为 10~40 $\mu\text{mol/L}$ 灵敏度为 23.85 ($\mu\text{A}/\text{mmol}$)/ cm^2 ,

计算出该传感器的检出限为 $\text{MDL} = 0.33 \mu\text{mol/L}$, 测定下限为 1 $\mu\text{mol/L}$ 。

2.4 MEL 电化学传感器对奶粉样品的检测

将 5 mL 待测水、奶粉样品 1 和样品 2 分别加入到 15 mL PBS 溶液中, 利用上述传感器进行 DPV 测试, 测试结果见表 1。由表 1 可知: 空白样品中无 MEL; 奶粉样品 1 中 MEL 的含量为 1.130 mg/kg; 奶粉样品 2 中 MEL 的含量为 1.475 mg/kg, 小于国家标准(2008 第 25 号)2.5 mg/kg

对奶粉样品中 MEL 的含量要求。分别对奶粉样品 1 和奶粉样品 2 进行 3 次加标回收检测, 其平均加标回收率为 91.613% 和 89.803%, 说明该传感器准确度良好。

表 1 奶粉样品中 MEL 的含量及其平均加标回收率
Table 1 Content of MEL in milk powder samples and its average recovery rate

样品	峰电流 (10^{-7} A)	MEL 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)	MEL 的含量 (mg/kg)	平均加标 回收率/%
空白样品	4.952	0	0	-
样品 1	4.269	22.60	1.130	91.613
样品 2	4.062	29.50	1.475	89.803

注: -代表无。

2.5 MEL 电化学传感器的干扰实验

在 0.01 mmol/L 的 MEL 溶液中依次加入 10 倍浓度的 PO, AA, KCl, GLU 等干扰物质^[21], 以测得的 PO、AA、KCl 和 GLU 的峰电流和 MEL 的峰电流之比为纵坐标, MEL、PO、AA、KCl 和 GLU 为横坐标绘制干扰柱状图 6。由图 6 可知, 干扰物质 PO、AA、KCl 和 GLU 的峰电流与 MEL 的峰电流之比分别为 0.981、0.968、0.955、1.015, 表明 PO、AA、KCl 和 GLU 对 MEL 检测的干扰较小, 也就是说 MEL 电化学传感器有一定的抗干扰能力。

2.6 MEL 电化学传感器的重复性和稳定性

按照 2.3 的实验方法制备 MEL 电化学传感器, 将其置于 0.03 mmol/L MEL 标准溶液中, 在 0.30~0.55 V 的电位窗内进行 5 次 DPV 测试, 峰电流分别为 0.4087、0.4069、0.4042、0.4006、0.3969 μA , 计算其相对标准偏差为 1.57%, 表明该传感器有一定的重复性。将该传感器在室温下保存 24 h 后其峰电流仍能够保持其初始值的 95.6%, 这意味着该传感器有较好的重复性和稳定性。

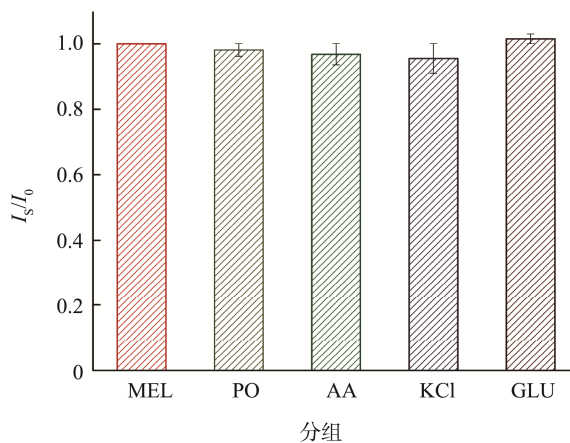


图 6 PO、AA、KCl、GLU 对 MEL 干扰性测试
Fig.6 Interference test of PO, AA, KCl and GLU on MEL

3 结论

本研究表明 MWNT/GCE 电极的比表面积比 GCE 电极的比表面积增大 1.3 倍, 鉴于此构建了基于 MWNT 修饰电极的电化学传感器。此电化学传感器操作简便, 准确度高且线性范围宽, 灵敏度高, 检出限为 0.33 $\mu\text{mol/L}$, 定量限为 1 $\mu\text{mol/L}$, 还具有一定的重复性、稳定性和抗干扰性。使用该传感器检测实际奶粉样品中的 MEL 其含量均符合国家标准。利用差分脉冲伏安技术构建的电化学传感器未来不仅可以应用于食品的检测与分析还建议推广至药品、化妆品及废水中重金属离子的检测分析。

参考文献

- [1] 潘行星. 气相色谱-串联质谱法测定纺织品中的三聚氰胺[J]. 印染, 2024, 50(10): 90-93.
PAN XX. Determination of melamine in textiles by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Dyeing & Finishing, 2024, 50(10): 90-93.
- [2] 胡海燕, 卫涛, 翟辉. 微波法制备氧化锌/石墨烯纳米复合材料用于电化学检测牛乳中的三聚氰胺[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(1): 244-252.
HU HY, WEI T, ZHAI H. Preparation of zinc oxide/graphene nanocomposites by microwave approach for electrochemical detection of melamine in milk [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(1): 244-252.
- [3] 祝海珍. 乳制品中三聚氰胺检测方法的现状及研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(3): 1009-1014.
ZHU HZ. Current status and research progress of detection methods for melamine in dairy products [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(3): 1009-1014.
- [4] 张威, 郭丹, 兰伟, 等. 液体乳中三聚氰胺的快速检测产品评价研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(22): 8533-8539.
ZHANG W, GUO D, LAN W, et al. Evaluation of rapid detection products for melamine in liquid milk [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(22): 8533-8539.
- [5] 袁磊, 林芳, 王松, 等. 乳粉中三聚氰胺标准物质的制备[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(11): 3482-3489.
YUAN L, LIN F, WANG S, et al. Preparation of reference material for melamine in milk powder [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(11): 3482-3489.
- [6] 金春爱, 王玉方, 罗婧, 等. 牛奶中三聚氰胺的气相色谱-质谱联用快速测定[J]. 中兽医学杂志, 2014(7): 49-50.
JIN CAI, WANG YF, LUO J, et al. Rapid determination of melamine in milk by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Traditional Veterinary Medicine, 2014(7): 49-50.
- [7] ILYA S, KARUNARATHNA NB, FERNANDO BR, et al. An isotope dilution liquid chromatography-mass spectrometry method for detection of melamine in milk powder [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2021, 38(11): 1805-1816.
- [8] 程毅. 乳及乳制品中三聚氰胺三种检测方法的比较[D]. 宁波: 宁波大学, 2022.
CHENG Y. Comparison of three detection methods for melamine in milk and dairy products [D]. Ningbo: Ningbo University, 2022.
- [9] 李平, 黄英, 向仕学, 等. 单扫描极谱法测定三聚氰胺的研究[J]. 理化检验: 化学分册, 1993, 29(5): 270-272.
LI P, HANG Y, XIANG SX, et al. Study on the determination of melamine

- by single-sweep polarography [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 1993, 29(5): 270–272.
- [10] 周环, 郑晓杰, 邹盈, 等. 纳米材料在电化学检测亚硝酸盐的应用研究进展[J]. *浙江农业科学*, 2024, 65(6): 1468–1475.
- ZHOU H, ZHENG XJ, ZOU Y, *et al.* Research progress on the application of nanomaterials in electrochemical detection of nitrite [J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2024, 65(6): 1468–1475.
- [11] MOHAMMED MR, ALAM MM, ABDULLAH MA, *et al.* Assessment of melamine in different water samples with ZnO-doped Co_3O_4 nanoparticles fabricated glassy carbon electrode by differential pulse voltammetry [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2021, 16(13). DOI: 10.1002/asia.202100370
- [12] 冯娜娜. 三聚氰胺电化学传感器[D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
- FENG NN. Electrochemical sensor for melamine [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020.
- [13] 汤婉鑫. 碳纳米管及其复合纳米材料的制备及在电分析化学检测中的应用[D]. 上海: 上海师范大学, 2015.
- TANG WX. Preparation of carbon nanotubes and their composite nanomaterials and their applications in electroanalytical chemistry detection [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2015.
- [14] LI J, GUO Z, XU XF, *et al.* Ordered mesoporous carbon as electrode modification material for selective and sensitive electrochemical sensing of melamine [J]. *Sensors and Actuators B. Chemical*, 2014.
- [15] XUE J, LEE PT, COMPTON RG. Electrochemical detection of melamine [J]. *Electroanalysis*, 2014, 26(7): 1454–1460.
- [16] DENG P, XU Z, KUANG Y. Electrochemical determination of bisphenol A in plastic bottled drinking water and canned beverages using a molecularly imprinted chitosan-graphene composite film modified electrode [J]. *Food Chemistry*, 2014. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.02.074
- [17] 邵科峰, 陈昌云, 颜妍, 等. 基于石墨烯-壳聚糖修饰电极的免疫传感器检测三聚氰胺[J]. *食品科学*, 2013, 34(16): 221–225.
- SHAO KF, CHEN CY, YAN Y, *et al.* Detection of melamine by an immunosensor based on graphene-chitosan modified electrode [J]. *Food Science*, 2013, 34(16): 221–225.
- [18] RUI CZ, SUN SH, HAO WW, *et al.* A highly sensitive determination for the melamine in milk on mil101/aunps/cts-pvp-rgo/gce electrochemical sensor [J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2019, 55(7): 651–662.
- [19] 白春晖, 蒋茜, 赵志峰, 等. 基于差分脉冲伏安法快速检测花椒油树脂中的麻味物质[J]. *中国调味品*, 2024, 49(6): 162–167.
- BAI CH, JIANG Q, ZHAO ZF, *et al.* Rapid determination of hemp flavor in *Zanthoxylum oleoresin* by differential pulse voltammetry [J]. *Chinese Condiments*, 2019, 49(6): 162–167.
- [20] 马明明, 何成毅, 崔淑慧, 等. 差分脉冲伏安法间接检测氯吡嘧[J]. *化学研究*, 2024, 35(2): 127–133.
- MA MM, HE CY, CUI SH, *et al.* Differential pulse voltammetry for indirect detection of chlorfenuron [J]. *Chinese Journal of Chemical Research*, 2019, 35(2): 127–133.
- [21] 姜川, 陈卫平, 唐旭伟, 等. 差分脉冲阳极溶出伏安法测定水溶液中 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 含量[C]. 北京: 中国环境科学学会, 2019.
- JIANG C, CHEN WP, TANG XW, *et al.* Determination of Zn^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} in aqueous solution by differential pulse anodic stripping voltammetry [C]. Beijing: Chinese Society for Environmental Science, 2019.
- [22] 张世丹, 焦婷, 李忠平, 等. 钯铜合金纳米复合物电化学检测对乙酰氨基苯酚[J]. *分析科学学报*, 2023, 39(1): 33–39.
- ZHANG SD, JIAO T, LI ZP, *et al.* Electrochemical detection of acetaminophen using palladium-copper alloy nanocomposites [J]. *Journal of Analytical Science*, 2023, 39(1): 33–39.
- [23] 陈林林, 宋佳琪, 王玲, 等. 差分脉冲伏安法对果蔬中亚硝酸盐和抗坏血酸的同时测定[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(5): 267–276.
- CHEN LL, SONG JQ, WANG L, *et al.* Simultaneous determination of nitrite and ascorbic acid in fruits and vegetables by differential pulse voltammetry [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(5): 267–276.
- [24] 韩晓峰, 陶福芳, 郑少鹏, 等. 差分脉冲伏安法测定头孢地尼[J]. *南昌大学学报(理科版)*, 2006, 30(9): 833–837.
- HAN XF, TAO FF, ZHENG SP, *et al.* Determination of cefdinir by differential pulse voltammetry [J]. *Journal of Nanchang University (Natural Science Edition)*, 2006, 30(9): 833–837.
- [25] 胡宁. 差分脉冲伏安法在线测定水中痕量钡离子[J]. *化纤与纺织技术*, 2023, 52(4): 16–19.
- HU N. On-line determination of trace barium ions in water by differential pulse voltammetry [J]. *Chemical Fiber & Textile Technology*, 2023, 52(4): 16–19.
- [26] 王春艳. 碳纳米材料及其复合物修饰电极的制备及应用[D]. 宜春: 宜春学院, 2021.
- WANG CY. Preparation and application of carbon nanomaterial and its composite modified electrodes [D]. Yichun: Yichun University, 2021.
- [27] 曾艳. 碳纳米管修饰玻碳电极的研究和应用[D]. 武汉: 华中师范大学, 2006.
- ZENG Y. Research and application of carbon nanotube modified glassy carbon electrode [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2006.
- [28] 王艳, 赵宁, 李虹佳, 等. 电沉积法构建 AChE/COD@AuNPs 共固定化酶生物传感器差分脉冲伏安法快速检测有机磷农药[J]. *中国食品学报*, 2023, 23(1): 356–363.
- WANG Y, ZHAO N, LI HJ, *et al.* Rapid detection of organophosphorus pesticides by differential pulse voltammetry using an AChE/COD@AuNPs co-immobilized enzyme biosensor constructed by electrodeposition method [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2023, 23(1): 356–363.
- [29] 杨龙, 李先雨. 基于物理特性的环氧胶粘材料改性效果比较[J]. *粘接*, 2024, 51(6): 49–52.
- YANG L, LI XY. Comparison of the modification effects of epoxy adhesive materials based on physical properties [J]. *Adhesion*, 2024, 51(6): 49–52.
- [30] 史国庆. 碳纳米管材料应用的调研[J]. *产业创新研究*, 2024(6): 94–96.
- SHI GQ. Investigation on the application of carbon nanotube materials [J]. *Industrial Innovation Research*, 2024(6): 94–96.
- [31] 武玉琳, 丁彤. 碳纳米管增强陶瓷基复合材料的研究进展[J]. *沧州师范学院学报*, 2024, 40(1): 10–14, 26.
- WU YL, DING T. Research progress of carbon nanotube reinforced ceramic matrix composites [J]. *Journal of Cangzhou Normal University*, 2024, 40(1): 10–14, 26.
- [32] 王琨琦, 任真, 纪晓娜, 等. 可逆波循环伏安图的测定及碳纳米管修饰电极对维生素 C 的电催化检测—介绍一个电化学综合实验[J]. *大学化学*, 2021, 36(9): 168–174.
- WANG KQ, REN Z, JI XN, *et al.* Determination of reversible wave cyclic voltammogram and electrochemical catalytic detection of vitamin C by carbon nanotube modified electrode: Introduction of an electrochemical comprehensive experiment [J]. *University Chemistry*, 2021, 36(9): 168–174.

(责任编辑: 蔡世佳 安香玉)