

基于智能手机的便携式电化学传感器检测环境污染物的研究进展

李晴, 魏明杰, 鲁理平*

(北京工业大学 环境科学系 区域大气复合污染防治北京市重点实验室, 北京 100124)

摘要: 电化学传感器检测环境污染物是实现可持续环境保护和发展的关键策略。传统检测方法依赖独立实验室和复杂操作, 且耗时较长, 不适宜于快速检测和现场环境监测。因此, 迫切需要开发便携、快速、精确的现场检测技术。便携式电化学传感器区别于传统电化学传感器检测的主要特征是不需要实验室繁杂的分析过程和体积较大的检测设备即可实现环境污染物的快速现场检测。智能手机作为广泛使用的日常通讯设备, 拥有独立操作系统、内置存储能力和信号传输功能, 在现场即时检测 (POCT) 应用中显示出巨大的潜力。将各种电化学传感与智能手机相结合已经成为便携式电化学传感器领域的一个新发展方向。基于此, 从传感模式的角度对近年来基于智能手机的便携式电化学传感器检测环境污染物研究进展进行了评述, 总结了目前基于智能手机的便携式电化学传感器在现场检测环境污染物应用中面临的问题, 并对其未来发展前景进行了展望。

关键词: 便携式电化学传感器; 智能手机; 传感模式; 环境污染物; 评述

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)09-0081-11

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0358

Research Progress on Detection Environment Pollutants Based on Smartphone Portable Electrochemical Sensor LI Qing, WEI Ming-jie, LU Li-ping* (Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, Department of Environmental Science, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The detection of environmental pollutants by electrochemical sensors is a key strategy for achieving sustainable environmental protection and development. Traditional detection methods rely on independent laboratories and complex operations and are time-consuming, making them unsuitable for rapid detection and on-site environmental monitoring. Therefore, there is an urgent need to develop portable, rapid and accurate on-site detection technologies. The main feature of portable electrochemical sensors that distinguishes them from traditional electrochemical sensors is that they do not require complicated laboratory analyses and bulky testing equipment to achieve rapid on-site detection of environmental pollutants. Smart phones, as widely used daily communication devices with independent operating systems, built-in storage capacity and signal transmission capabilities, show great potential for prompt on-site testing (POCT) applications. Combining various electrochemical sensing with smartphones has become a new development direction in the field of portable electrochemical sensors. Based on this, the research progress of smartphone-based portable electrochemical sensors for detecting environmental pollutants in recent years was reviewed from the perspective of sensing modes, and the current problems faced by smartphone-based portable electrochemical sensors in on-site detection of environmental pollutants applications were summarised, with an outlook for their future development.

Key words: portable electrochemical sensors; smartphone; sensing mode; environmental pollutants; review

环境污染物指释放到自然环境中, 能对生态系统和人类健康产生负面影响的化学物质、物理因素和生物因素。化学物质如微塑料, 可通过食物链传递, 吸附有毒物质, 长期影响生物健康^[1]; 物理因素中的电磁辐射, 可能干扰生物细胞功能, 改变生物分子结构^[2]; 生物因素如抗生素抗性基因, 通过水平基因转移增强微生物抗药性, 威胁人类健康并影响生态平衡^[3]。故环境污染物的危害极为广泛, 控制和减少其排放对环境保护和人类健康至关重要^[4,5]。

电化学传感器因灵敏度高、选择性好、成本较

低从而成为检测环境污染物的一种有效工具^[6]。早期的电化学仪体积较大, 适合在实验室使用, 随

收稿日期: 2024-07-03; 网络首发日期: 2024-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22276005); 北京市卓越青年科学家计划项目 (BJJWZYJH01201910005017)。

作者简介: 李晴 (2000-), 女, 满族, 北京人, 硕士生, 主要研究方向为便携式电化学传感器。

通讯作者: 鲁理平, E-mail: lipinglu@bjut.edu.cn。

引用本文: 李晴, 魏明杰, 鲁理平. 基于智能手机的便携式电化学传感器检测环境污染物的研究进展 [J]. 化学试剂, 2024, 46(9): 81-91。

着现场检测的需求不断增加,便携式电化学传感器的发展已受到广泛关注^[7]。通过集成先进材料^[8]、微加工技术^[9,10]和电子设备^[11],便携式电化学传感器可进行快速、准确的现场测试^[12],在环境监测^[13]、食品安全检测^[14]、水质分析^[15]等领域尤显重要,且已与多数据处理结合^[16]。随着技术的不断进步,便携式电化学传感器将朝着更高的灵敏度和选择性、更广的应用领域以及智能化和网络化的方向发展^[17]。

近来,智能手机迅速发展,已超越了最初作为单纯通讯工具的角色,具备了一系列现代电子功能:计算、互联网接入、传感器和摄像头^[18]。利用智能手机强大的成像和计算能力,便携式检测工具取代了笨重的传统实验室设备,这种转变迎合了现场检测的需要。基于智能手机的便携式电化学传感器利用了手机的图形界面、计算和数据通信能力,结合了传统电化学检测技术,为用户提供了一种便捷、高效、成本低廉的化学分析方法^[19]。其通常包括连接到手机的小型或集成的电化学检测装置和相应的应用程序(APP),这个装置通过手机的 USB 接口、蓝牙或 WIFI 等方式与手机连接,利用手机提供电源和处理信号,通过互联网即时分享结果,实现现场的快速检测^[20,21],利用大数据帮助形成健康和环境状况的更全面图景^[22],且这种技术的普及性和便携性使其在偏远地区和资源有限的环境中尤为有价值。随着技术的不断发展,基于智能手机的便携式电化学传感器在未来将更广泛应用于环境监测^[5,6]、医疗健康^[23,24]、食品安全^[25,14]和科学研究等领域。



图 1 基于智能手机的电化学传感器发展年轴^[26]

Fig.1 Timeline of the development of smartphone-based electrochemical sensors^[26]

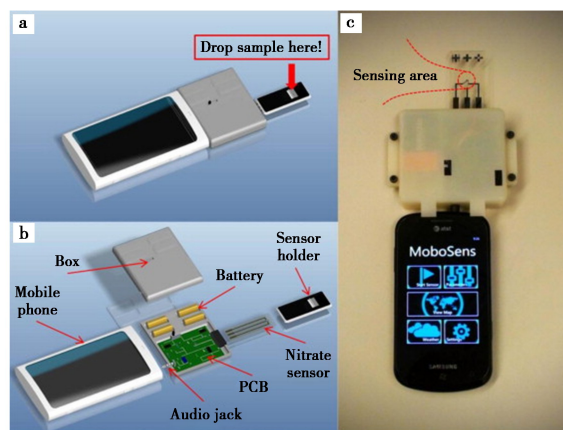
1 基于智能手机的电化学传感器原理

不同于传统的电化学传感器,基于智能手机的电化学传感器需要采用外部便携式恒电位仪或集成电路板来产生电压,同时通过不同的数据传输方式连接到智能手机。随着通信技术的飞速发展,智能手机的数据传输方式经历了快速的

演变,主要可以划分为两个发展阶段:有线传输和无线传输。

1.1 有线传输

耳机插孔和 USB 传输是有线传输的两种重要方式。Nemiroski 等^[26]是最早将基于智能手机的电化学传感器应用到环境污染检测领域的。他们构建了一种简单、经济实惠的手持设备用来检测水中痕量重金属(铅、镉和锌)。使用音频插孔传输数据,保证了与现有手机或蜂窝网络的广泛兼容性。Wang 等^[27]开发了一种基于音频插孔的紧凑型移动传感平台 MoboSens。如图 2 所示,它包含了光刻沉积的三电极传感器、APP 和电路板,能在 1 min 内检测水中的硝酸盐浓度,在 0.1~5 mmol/L 线性范围内具有低检测限。此平台还可以通过无线网络提供地理空间地图位置,将测量的浓度值、测试点位置和用户输入等元数据在服务器上进行通信和共享,从而实现进一步的环境分析。Svigelj 等^[28]研究了一种用于检测氟虫腈的电化学传感器,便携式小型恒电位仪通过 USB 插孔与智能手机相连,可将检测结果实时输出到适配的 APP 上。



a. MoboSens 的组装视图; b. 详细组件; c. 完整的 MoboSens 系统

图 2 MoboSens 的概念设计与真实封装^[27]

Fig.2 Conceptual design and real packaging of MoboSens^[27]

1.2 无线传输

随着无线传输技术的发展,采用蓝牙或 WIFI 代替有线传输可以打破手机型号的壁垒,实现短距离、低功耗的数据传输。目前,更为前沿的研究是将无线传输技术与智能手机上开发的 APP 连接,进而与物联网技术结合起来,打造一个无线的智能传输平台^[29]。Bao 等^[30]提出了一种用于废水中重金属原位检测的智能系统,使用改性丝网

印刷电极板用于水中 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的快速检测,并通过蓝牙将数据传输到智能手机进行快速分析。在非实验室条件下检测自来水时, Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 分别表现出 0.998 mg/L 和 10 $\mu\text{g/L}$ 的低检测限。开发基于近场通信(NFC)的传感设备是一种很有前途的现场检测和分析方法,特别是用于封闭环境中的长期和无线监测^[31]。这种无源器件可以摆脱电池或与外部设备的有线连接,通过电磁感应与智能手机实现无线电源和数据传输。Xu 等^[32] 提出了一种完全集成的柔性电化学标签,用于无线原位检测重金属离子 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 。如图 3 所示,标签的电路部分集成了方波阳极溶出伏安法(SWASV)技术和 NFC 模块,可实现电化学传感和无线数据传输。支持 NFC 的智能手机可以无线读取检测结果,实现了对目标重金属离子的灵敏和选择性检测,在 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 分析中的 LOD

为 1.51、2.20 $\mu\text{g/L}$,可广泛应用于环境监测领域。近年来,基于智能手机的便携式电化学传感器的研究有了飞速的发展,其相关研究内容如表 1 所示。

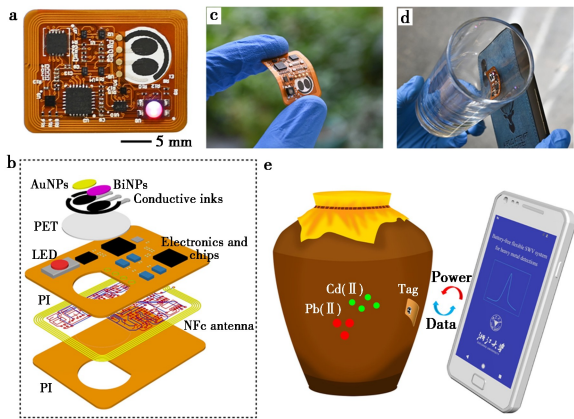
2 用于环境污染物检测的便携式电化学传感器的传感模式

电化学传感器的工作原理是施加模拟电压并收集与电阻、电压和电流相关的信号。根据欧姆定律($V=IR$),电化学传感器可以分为电导型、电位型和电流型,这种分类是基于传感器测量和分析电化学过程中特定电化学参数的方式,这些参数的变化能反映化学物质的存在、浓度或反应动力学。这些传感器可以结合不同的电化学技术进行化学物质的检测和分析^[34],具体技术包括计时电流法、伏安法、电化学阻抗谱法以及电位法。

电导型传感器主要测量溶液的电导率,用于监测溶液中的离子浓度变化^[35],特别适用于监测水质和环境污染,例如测定水中的盐分、矿物质或其他离子的浓度^[35,36];电位型传感器则通过测量电极电势的变化来监测特定化学物质的存在和浓度,广泛应用于 pH 测量、金属离子检测和生物分子检测等多种场合^[37-39];电流型传感器的应用则更为广泛,特别是在计时电流法和伏安法中的应用,这些技术通过改变电极电位并测量电流的响应来研究电化学反应的动力学和机理^[40],并分析物质的浓度。电流型传感器常用于气体检测^[41]、生物分子识别^[42-44]以及环境监测^[45-47],特别是在需要高灵敏度和快速响应时;此外,电化学阻抗谱法也是一种重要的技术,通过测量电化学系统的阻抗变化来分析电化学界面的性质和反应过程,电流型传感器在这里同样扮演了关键的角色^[48]。总体来说,这些传感器与电化学测量技术的结合使我们能够更深入地理解和分析化学物质的电化学行为,从而实现对环境中的化学物质进行有效的监测和分析^[49]。本节综述了基于智能手机的计时电流法、伏安法(循环伏安法、差分脉冲伏安法、方波伏安法、线性扫描伏安法)、电化学阻抗谱法以及电位法这些传感模式的便携式电化学传感器在检测环境污染物方面的发展和最新进展。此外,也归纳了特定电化学传感模式的具体机理和传感性能。

2.1 计时电流法

计时电流法是一种在固定电位下测量电流随



a. 标签的内部结构;b. 标签的爆炸视图展示;c. 柔性标签的卷曲;d. 标签在玻璃内表面的附着;e. 现实生活中的应用场景图解
图 3 全集成无电池柔性电化学标签的系统设计^[32]

Fig.3 System design of a fully integrated battery-free flexible electrochemical tag^[32]

表 1 智能手机与便携式电化学传感器的连接方式汇总^注

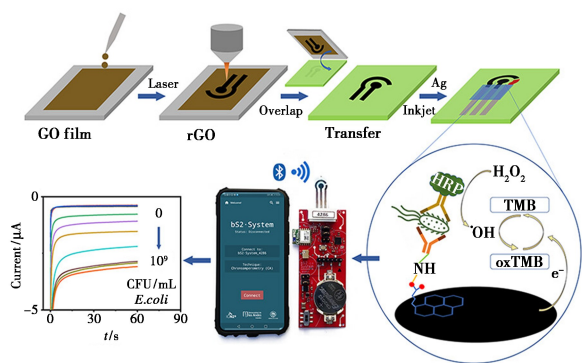
Tab.1 Summary of smartphone connections to portable electrochemical sensors

序号	电极材料	检测物质	连接方式	参考文献
1	AgNPs/AuNPs	硝酸盐	耳机插孔	[27]
2	氟虫腈适配体/SPCE	氟虫腈	USB	[28]
3	CS/PANi-Bi NP@GO-MWCNTs	$\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$	蓝牙	[30]
4	SPCE/AuNPs/Nafion	$\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$	NFC	[32]
5	nanoPd@LIG	甲醛	NFC	[33]

注:CS:壳聚糖;PANi:聚苯胺;GO:氧化石墨烯;MWCNTs:多壁碳纳米管;nanoPd:纳米钯。

时间变化的电化学技术。在此过程中,工作电极电位快速跳变至目标值以引发特定的氧化还原反应,随后记录随时间变化的电流。通过分析电流-时间曲线,可以获取反应物的扩散系数、反应动力学和其他电化学参数,使其成为研究快速电化学过程和传感器开发等领域的有力工具。

Ma 等^[50]开发了一种对甲醇定量检测的可穿戴丝网印刷电化学智能传感器。该传感器由限域在还原氧化石墨烯(rGO)基体中的纳米铂组成传感界面和用于数据收集的紧凑型电子接口构成。气体甲醇的实时电化学信号通过蓝牙远程传输到智能手机上,传感器的灵敏度为 $1\,036.7\ \mu\text{A}/\text{mm}^2$ 。Alam 等^[51]开发了一种基于金薄膜的电化学传感器,用于测量实际水样中的游离氯。他们采用射频溅射法在聚酰亚胺薄膜上沉积金薄膜,制造出的传感器在宽线性范围内具有很高的精度。将蓝牙收发器连接到微控制器单元,用于将传感器数据无线传输到智能手机的 APP 上,从而实时显示水样中游离氯的测量数据,同时还具有存储标定信息的能力。由于传感器的制作简单、使用方便、传感性能可靠,因此可以在偏远和资源有限的地区大规模生产和应用。Zhao 等^[52]采用直写(激光刻划和喷墨打印)结合压印转移的方法制造了激光还原氧化石墨烯(LRGO)电极。使用常规电化学酶联免疫吸附测定(ELISA)中捕获的相同抗体对 LRGO 电极进行功能化并优化,制造了可由智能手机无线驱动的即时生物传感系统。图 4 为电



LRGO 电极的制造过程、ELISA 的工作机制图示、在 $0.125\ \text{V}$ vs Ag/AgCl 下记录的各种大肠杆菌浓度的代表性电流与时间瞬态的关系

图 4 用于检测大肠杆菌的智能手机控制的便携式无线系统^[52]

Fig.4 Smartphone-controlled portable wireless system for the detection of *E.coli*^[52]

化学传感机理的示意图和大肠杆菌浓度在 $0\sim 10^9\ \text{CFU}/\text{mL}$ 范围内的功能化电极的电流-时间曲线。HRP 标记抗体催化 H_2O_2 产生氢氧自由基用来氧化 TMB, oxTMB 的量与电极上结合的大肠杆菌的量成正比,且仅需 $5\ \mu\text{L}$ 的样品量即可测定。此外,该装置也可适用于其他致病菌的检测,显示了将其用于其它环境污染监测方面的潜力。

2.2 循环伏安法

作为一种常见的电分析技术,循环伏安法(CV)主要用于测量电活性氧化还原物种的电流曲线,通过分析峰值的位置、形状和大小,可以获得反应的动力学参数、反应速率、电化学活性物质的浓度以及反应的可逆性等信息。在循环伏安图中,峰值电流与分析物的浓度成正比,而峰值的位置主要取决于参与氧化或还原反应的化学和物理物种^[53]。

Chans 等^[54]制造了一种与智能手机接口的手持式电化学传感器,用于现场快速检测有机磷酸盐(OP)。传感器的生物探针是在丝网印刷碳电极(SPCE)上将乙酰胆碱酯酶(AChE)滴涂在 Nafion 膜上,制备的电极对 $10\sim 100\ \text{ng}/\text{L}$ 不同浓度的 OP 杀虫剂进行 CV 测试(图 5),LOD 为 $9.8\ \text{ng}/\text{L}$ 。Xu 等^[55]考虑到可以通过调用智能手机的 GPS 模块生成时空水污染地图,使更多的市民可以主动参与水质管理和改善,故他们开发了一种基于智能手机的电化学系统,用于水体中亚硝酸盐污染的快速定量和绘图。系统包括智能手机、手持式检测器和一个改性的 SPCE。通过蓝牙将响应数据发送到智能手机的 APP 上显示检测结果,并将系统链接到云端。电极在 $1\sim 500\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 的线性范围内具有低至 $0.2\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 的检测限,远低于世界卫生组织规定的饮用水中的最大允许含量($65.2\ \mu\text{mol}/\text{L}$)。此外,通过测量不同地点的

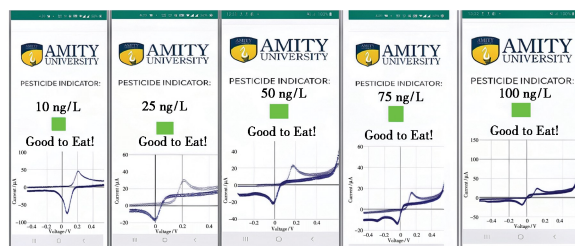


图 5 基于智能手机的手持式电化学传感器检测不同浓度 ($10\sim 100\ \text{ng}/\text{L}$) OP 杀虫剂的 CV 响应图^[54]

Fig.5 CV response plots of smartphone-based handheld electrochemical sensors for the detection of OP insecticides at different concentrations ($10\sim 100\ \text{ng}/\text{L}$)^[54]

水样,构建了亚硝酸盐污染地图,从而显示出该系统在水质监测方面的巨大潜力。

2.3 差分脉冲伏安法

差分脉冲伏安法(DPV)是一种在线性斜坡电位上施加振幅电位脉冲的电化学分析技术,通过在基线电位上叠加一系列等间隔的短脉冲,并测量脉冲前后电流的差异来探测样品。DPV 通

过降低背景电流具有比 *i-t* 和 CV 更高的检测精度,特别适用于检测低浓度物质。同时提高了信噪率,增强了检测灵敏度和分辨率。这种方法在环境监测和临床诊断等领域的痕量分析中应用广泛^[56]。

近年来,基于 DPV 检测方法的智能手机电化学传感器的部分汇总如表 2 所示。

表 2 基于 DPV 检测方法的智能手机电化学传感器的部分汇总^注

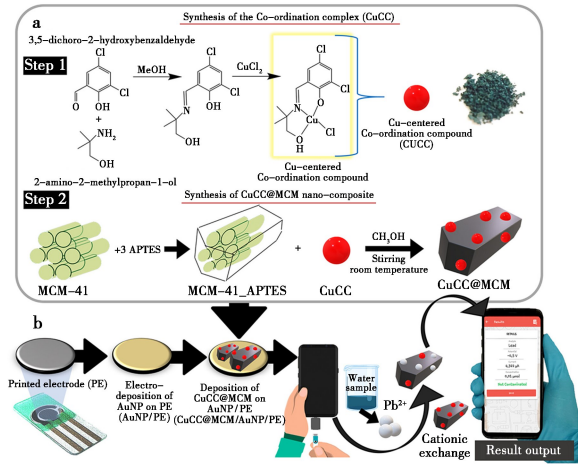
Tab.2 Partial summary of electrochemical sensors for smartphones based on DPV detection methods						
序号	电极材料	检测物质	连接方式	线性范围	检测限	参考文献
1	Mg _{0.5} Co _{2.5} (PO ₄) ₂ /CB/SPE	BPA	蓝牙	0.5~6.5/16.5~100 μmol/L	0.15 μmol/L	[57]
2	锰卟啉功能化碳布	NB/苯酚水溶液	蓝牙	0.04~100/0~5.8 μmol/L	5.93/4.02×10 ⁻¹⁰ mol/L	[58]
3	AFB1 抗体/DNP/SPGE	AFB1	USB	0.006~30 ng/mL	3 pg/mL	[59]
4	YIG/GCN/SPCE	MTO	USB	5~750 μmol/L	950 pmol/L	[60]
5	CS/PANi-Bi NP@GO-MWCNTs	Cu ²⁺ /Hg ²⁺	蓝牙	0.5~16.908 mg/L/10~200 μg/L	0.5 mg/L/10 ng/L	[30]
6	rGO/SMOF/PEI/SPCE	Cd ²⁺ /Cu ²⁺ /Hg ²⁺ /Pb ²⁺	蓝牙	0.50~12.5/0.10~9.50/0.50~12.5/0.10~12.5 μmol/L	0.296/0.055/0.351/0.025 μmol/L	[61]
7	h-BN/LIPG	SMZ	蓝牙	0.5~362.5 μmol/L	0.011 μmol/L	[20]
8	CuCC@MCM/AuNP/PE	Pb ²⁺	蓝牙	0.006~0.25/20~150 μmol/L	1.72 nmol/L	[62]
9	AuNPs/LSG/MIP	BPA	蓝牙	0.01~10 μmol/L	3.97 nmol/L	[63]

注:CB:碳黑;NB:硝基苯;AFB1:黄曲霉毒素;DNP:DNA 金字塔构型;YIG:钇铁石榴石;GCN:石墨相氮化碳;MTO:甲基磺草酮;SMOF:单壁碳纳米管(SWCNTs)和 UiO-66-NH₂ MOF 材料组成的纳米复合材料;PEI:聚乙烯亚胺;h,BN-六方氮化硼;SMZ:磺胺甲噁唑;CuCC:铜配位复合物;MCM:介孔材料;PE:一次性印刷电极;MIP:分子印迹聚合物。

使用智能手机结合 DPV 的方法来检测环境污染物是目前为止最热门的研究。Mahapatra 等^[62]开发了一种用于灵敏检测 Pb²⁺的传感器,如图 6 所示,他们设计了一个集成的开源智能手机应用程序,用于自动进行数据分析,并提供用户友好的数字估值输出,以评估实时铅污染情况。所

开发的应用程序可对所检测的水质做出判断,所设计的设备可在任何环境下使用,不受个人培训、专业知识或特定条件的限制。

当 AI 技术与机器学习应用于电化学传感器时,它们不仅能够提高数据处理能力,还能增强模式识别和自动校准的能力。Ge 等^[64]制造了一种 HNT/BP-AgNPs/SPCE 电极,在机器学习的辅助下,采用人工神经网络和最小二乘支持向量机对马来酰肼(MH)进行智能快速分析。基于改性电极、智能手机和微型恒电位仪的超便携电化学传感器对 MH 进行 DPV 检测,线性范围为 0.7~55 μmol/L,LOD 为 0.3 μmol/L。Beduk 等^[63]首次提出了一种便携式恒电位仪装置,集成到激光切割石墨烯(LSG)分子印迹传感器中用于双酚 A(BPA)的检测。电极的制造步骤和检测方法如图 7 所示,装置通过蓝牙无线连接到智能手机的 APP 上,可以进行参数控制和数据可视化等多种操作选项。使用 DPV 方法实现了 BPA 的高灵敏度检测,线性范围为 0.01~10 μmol/L,LOD 为 3.97 nmol/L。设备无需任何特殊培训即可操作,完全适用于现场污染物检测,无需任何笨重的检

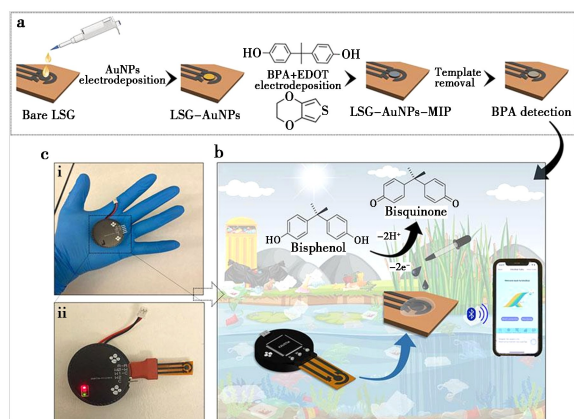


a.CuCC@MCM 的合成步骤;b.将电极集成到个性化设备中

图 6 制造传感器表面的示意图^[62]

Fig.6 Schematic diagram of fabricated sensor surface^[62]

测系统。



a. 分子印迹 LSG 传感器的制备过程; b. 与 AuNPs/LSG 传感器相连并通过蓝牙与智能手机连接的便携式恒电位仪示意图, 用于检测环境样品中的 BPA; c. (i) 恒电位仪, (ii) 与 LSG-MIP 传感器相结合的装置的图片。红灯表示蓝牙连接激活

图 7 分子印迹 LSG 传感器的示意图^[63]

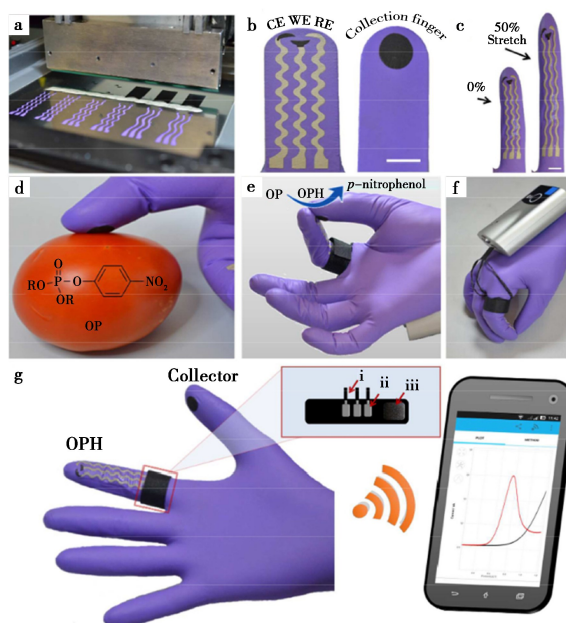
Fig.7 Schematic diagram of the molecularly imprinted LSG sensor^[63]

2.4 方波伏安法

方波伏安法(SWV)是最快、最灵敏的脉冲伏安技术之一。其检测限可与色谱和光谱技术相媲美。此外,分析该技术的特征参数还能评估所研究电极过程的动力学和机理^[65]。SWV 的优势在于其高速性和高灵敏度,能够快速区分接近的氧化还原峰,并在复杂基质中检测低浓度物质。它常用于环境分析、食品安全检测、药物分析和生物标志物的监测等领域。通过调整方波的参数,如频率、步幅和幅度,可以优化方法以适应特定的分析需求。

2017 年, Mishra 等^[66]开发了一种高度可拉伸柔性手套电化学生物传感器,可通过佩戴手套滑动采集物品表面的有机磷(OP),实现对其现场定性检测。检测方法如图 8 所示,通过连接手指的食指(扫描)和拇指(收集器)完成手套式传感程序,电极通过可调节的环形绷带与便携式恒电位仪(依附于手背)连接以用于现场检测,并通过无线蓝牙通信与智能手机连接,快速呈现检测结果。通过 SWV 对酶释放的 OP 水解产物进行传感,甲基对硫磷(MP)和甲基对氧磷(MPOx)的氧化还原电位相对标准偏差(RSD)分别为 3.5% 和 2.77% ($n=12$)。这种新型的基于无线手套的生物传感器系统为国防和食品安全应用中 OP 神经毒剂和杀虫剂的现场筛选提供了可观的前景,具

有重要的意义。Li 等^[67]开发了一种智能手机控制的水中铜离子检测的人机交互电化学传感器。电化学传感器由 Au 工作电极、Pt 对电极和 Ag/AgCl 参比电极组成的三电极系统和采用 SWV 配置的检测电路模块组成。采用低功耗单片机实现恒电位控制和弱电流检测。安装了定制 APP 的智能手机可以用来控制传感器的运行并显示电分析测量值的测试曲线,在检测过程中实现数据管理。传感器与智能手机之间的数据交换基于蓝牙协议。对一系列标准铜样品进行了测试,实验结果表明,传感器在 0~1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内对铜离子的灵敏度为 4.064 $\mu\text{A}/(\mu\text{g} \cdot \text{L})$ 。



a. 蛇形模板设计图像; b. 示意图: (左) 微笑面形碳基计数器、工作电极和 Ag/AgCl 参比电极的生物传感扫描手指, (右) 用其打印的碳垫收集拇指; c. 线性拉伸下的照片; d. 手套式采样方法; e. 电化学手套式传感程序; f、g. 可穿戴手套式生物传感器的照片

图 8 柔性手套生物传感器的制备、设计和性能^[66]

Fig.8 Preparation, design and performance of the flexible glove biosensor^[66]

在电极修饰方面,已经有研究将 SWV 方法应用于生物传感器。Fan 等^[16]开发了一种用于微囊藻毒素-LR 检测的传感系统,由智能手机控制的便携式电化学系统、具有定制 APP 的智能手机和 SPCE 组成。竞争性适配体传感器的传感机制是通过原位电沉积 AuNPs 和 rGO 对 SPCE 进行修饰。随后 Au—S 键将适配体孵育到 SPCE 上。用亚甲基蓝标记的互补 DNA 被连接到 MXene 表面,形成用于信号放大的探针。系统在 0.000 1~

5 nmol/L 的范围内具有出色的 MC-LR 检测能力, LOD 为 4×10^{-5} nmol/L。他们还开发了一个基于 Java 的 APP, 用于管理测量参数, 从而通过蓝牙接收和显示数据。

2.5 溶出伏安法

溶出伏安法是以恒电位电解法进行富集, 然后改变电极的电位, 使富集在该电极上的被测物质重新溶出, 根据溶出过程所得的伏安曲线来进行定量分析的方法称为溶出伏安法。可用于微量或痕量样品的分析, 尤其是在重金属的分析中具有实用价值, 在环境监测、食品、生物试样中微量或痕量元素的测定中有广泛应用。

Pitsou 等^[68]提出了一种新型环保三电极电化学传感器的制作过程, 该传感器适用于现场伏安法测定两种有毒的新兴“技术关键性元素”(TCE), 即铟和铊。该传感器完全采用注塑工艺制作, 3 个导电聚合物电极封装在一个塑料支架中; 工作电极上通过原位电镀铋膜与富集的目标金属形成合金, 之后通过应用方波阳极伏安扫描溶出金属, 如图 9 所示。该系统使用的便携式电化学装置包括基于智能手机的微型恒电位仪和用于搅拌的振动装置, 两种目标离子 $\text{In}(\text{III})$ 和 $\text{Tl}(\text{I})$ 的 LOD 分别为 1.2 和 1.5 $\mu\text{g/L}$, 线性范围分别为 3.6~100 和 4.4~100 $\mu\text{g/L}$ 。饮用水中锰的常规监测方法成本高、周期时间长。最近, Boselli 等^[69]开发了一种 Pt 薄膜电极的微型传感

器用于 Mn 的 CSV 分析, 他们验证了 Pt 传感器对大量样品中饮用水中 Mn 的电化学检测性能。与基于智能手机的分析仪集成用于 POU 应用, 开发了一个类似的使用点检测 (point-of-use) 系统, 以便在农村社区或暴露风险更大的环境中更频繁地监测饮用水中的 Mn。

2.6 电化学阻抗谱法

电化学阻抗谱 (EIS) 法是一种用于分析电极/电解质溶液界面电化学过程的技术, 这是一种根据所研究电化学系统的频率响应建立的模型来识别和确定参数的方法。通过对工作电极施加一个小幅的交流电压并测量相应的电流响应, EIS 能够在不同频率下绘制出阻抗的变化, 形成 Nyquist 或 Bode 图谱。这些图谱提供了关于系统的电阻、电容和电化学反应动力学等综合信息。通过与等效电路模型的比较, EIS 可以帮助解析电极界面的复杂行为, 广泛应用于研究电池性能、腐蚀机理、传感器设计及其他电化学系统^[70]。

Zhang 等^[71]开发了一种基于智能手机的便携式 TNT 生物传感平台。SPE 电极经 TNT 特异性肽修饰后, 在 20 kHz 左右的交流阻抗中显示出对 TNT 的灵敏度。他们开发的手持设备包含一个阻抗分析仪芯片和一个微控制器, 用于检测改良电极的交流阻抗, 并通过蓝牙模块将阻抗数据传送到智能手机。此外, 还设计了一个 App 用于控制阻抗测量和实时可视化记录数据 (图 10)。基于此, 他们成功地检测到了低至 10^{-6} mol/L 的 TNT, 并识别出了 TNT 与其他爆炸物和几种常见气味的区别。未来, 使用阻抗监测的基于智能手机的系统也可以扩展到执行 EIS 的其他电化学分析。因此, 建立一个基于智能手机的多功能电化学实验室, 并用于环境监测和食品安全评估等领域的各种生物传感将会成为可能。Akhter 等^[72]开发了一款用于智能农业的 MWCNTs/PDMS 便携式物联网传感系统, 使用阻抗法检测水中的硝酸盐离子。这种智能系统不仅可以定期评估水体营养水平, 还能及早发现环境危害, 以便有时间采取有效的应对措施。在未来的研究中, 他们还将开发一种安装在偏远地区的智能传感系统, 以跟踪特定地区湖泊、河流、水库和小溪的水质。Jo 等^[73]设计了一种基于智能手机的可重复使用的电化学生物传感器, 电导硼酸修饰的聚合物点 (B-PD) SPCE 电极来检测细菌污染。B-PD 中的硼酸具有 pH 选择性, 在 pH 7.4 时, 硼酸的二元醇-二元

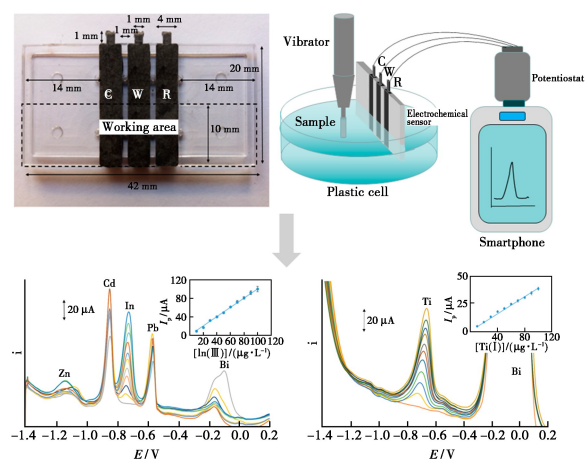
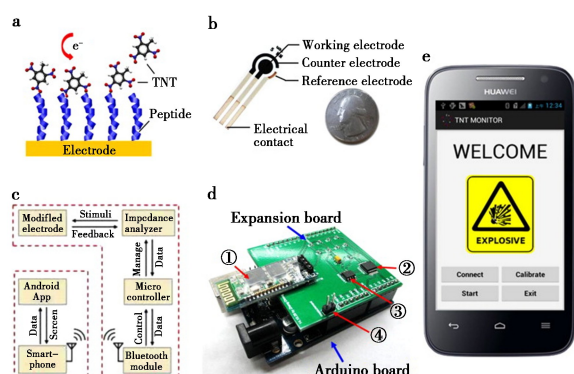


图 9 传感器的尺寸照片、装置示意图以及 $\text{In}(\text{III})$ 和 $\text{Tl}(\text{I})$ 的溶出伏安曲线和各自的校正曲线 (作为内标)^[68]

Fig.9 Photographs of the dimensions of the sensors, schematic diagrams of the set-up and the dissolved voltammetry curves of $\text{In}(\text{III})$ and $\text{Tl}(\text{I})$ and their respective calibration curves (as internal standards)^[68]

醇动力学增强,从而促进传感器与细菌之间的结合。他们开发的系统由微控制器单元、蓝牙模块和智能手机组成。在细菌检测过程中,通过将涂有 B-PD 涂层的电极与无线微控制器连接,激活蓝牙后,测量到的电阻被传输到智能手机并显示为电阻图和检测结果,大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 LOD 值分别为 $10^{0.8}$ 和 $10^{1.0}$ CFU/mL,这表明这种新型生物传感器在简单快速地检测细菌污染方面具有优势,有助于疾病的预防或污染的实时监测。



a. TNT 与电极表面的多肽结合,从而阻止电子转移,增加电极的界面阻抗;b.印刷电极的照片,包括工作电极、参比电极和对电极;c.基于智能手机的系统基本图,包括一个手持监测设备和一部智能手机;d.带有 Arduino 板和扩展板的阻抗监测装置图片;e.智能手机中 TNT 测量 APP 的欢迎窗口

图 10 基于智能手机的 TNT 阻抗监测系统的检测原理和设计^[71]

Fig.10 Detection principle and design of smartphone-based TNT impedance monitoring system^[71]

2.7 电位法

电位法是一种静态界面的电化学分析技术,其核心原理是测量电解质溶液中的电极电位来确定化学物质的浓度或活性,广泛应用于 pH 测量、金属离子测定和其他各类化学物质的分析,因其简便、快速和灵敏而受到青睐。Yao 等^[74]开发了一种基于柔性独立式石墨烯纸的超灵敏无线电位适配体传感器检测卡那霉素。检测机理如图 11 所示,该电位生物传感系统引入了核酸酶辅助扩增策略显著提高检测灵敏度。电位测试是使用便携式 PalmSens 仪器进行的,该仪器通过嵌入式无线蓝牙模块连接到智能手机,在线性范围为 0.03~20 和 20~150 pg/mL 的区间内,卡那霉素的超低检测限达到了 30.0 fg/mL。Saboe 等^[75]开发的时间微生物电位传感器(MPS)可通过使用人工智能/机器学习工具预测水质参数的变化。

MPS 技术能够实时监测藻类浓度,为藻类培养过程的质量控制和优化创造了新的机会。来自 MPS 系统的数据和公用事业公司收集的数据用于训练 ML/AI 算法,并将预测值与实际水质参数和藻类浓度进行比较。他们使用的 ML/AI 工具还具有超越实时预测的能力,可以为即将到来的藻华提供早期预警系统(从几小时到几天)并及时反馈到智能手机终端。

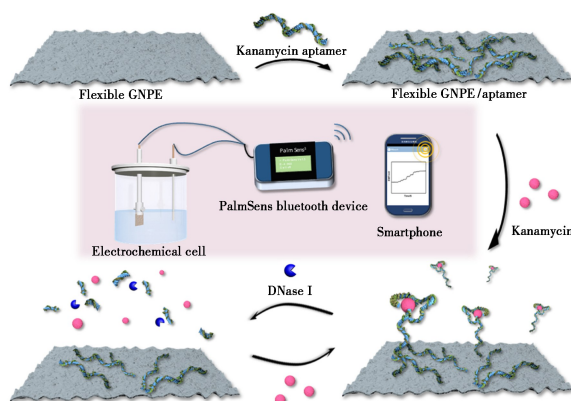


图 11 基于 GNP 的柔性自支撑电位型传感器用于基于核酸酶的卡那霉素放大检测的原理^[74]

Fig.11 Principle of flexible self-supporting potentiometric GNP-based sensor for nuclease-based amplified detection of kanamycin^[74]

3 结论与展望

本文从电化学传感模式的角度出发,综述了基于智能手机的便携式电化学传感器在检测环境污染方面的研究进展,包括计时电流法、伏安法(循环伏安法、差分脉冲伏安法、方波伏安法、线性扫描伏安法)、电化学阻抗谱法以及电位法,这些传感模式都可以与智能手机兼容使用。结果显示,基于智能手机的便携式电化学传感器正在朝着更高的灵敏度和选择性、更广的应用领域以及更深度的智能化和网络化方向发展,这将极大地扩展其在环境监测和科学研究等领域的应用,特别是在偏远地区和资源有限的环境中的应用价值。

然而,在电化学传感器的发展过程中仍面临诸多挑战。(1)提高长期使用或在恶劣环境下的稳定性需通过改良材料和设计来解决。(2)为了实现商业化,应通过寻找经济材料、改进制造工艺和实现批量生产等方法来降低成本。(3)随着数据共享的增加,制定标准化测试方法、确保数据安全和用户隐私保护也是未来发展中必须克服的困

难。(4)随着微型传感器的发展,集成电源、自供电等研究领域是未来的发展方向。只有不断攻克这些难关,基于智能手机的便携式电化学传感器才能在环境监测等领域实现更广泛的应用,为人类社会的可持续发展贡献力量。

参考文献:

- [1] IVLEVA N P, WIESHEU A C, NIESSNER R. Microplastic in aquatic ecosystems [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**(7): 1 720-1 739.
- [2] SCHUERMAN D, MEVISSEN M. Manmade electromagnetic fields and oxidative stress—Biological effects and consequences for health [J]. *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, **22**(7): 3 772.
- [3] WAN C, QU A, LI M, et al. Electrochemical sensor for directional recognition and measurement of antibiotic resistance genes in water [J]. *Anal. Chem.*, 2022, **94**(2): 732-739.
- [4] HE Q G, WANG B, LIANG J, et al. Research on the construction of portable electrochemical sensors for environmental compounds quality monitoring [J]. *Mater. Today Adv.*, 2023, **17**: 100 340.
- [5] NEMČEKOVÁ K, LABUDA J. Advanced materials-integrated electrochemical sensors as promising medical diagnostics tools: A review [J]. *MSEC*, 2021, **120**: 111 751.
- [6] JEONG S, KIM S, HAN J, et al. Simple laser-induced graphene fiber electrode fabrication for high-performance heavy-metal sensing [J]. *Microchem. J.*, 2022, **172**: 106 950.
- [7] YASSER G, SARAH H H, HAMDY F M, et al. Nanomaterials-modified disposable electrodes and portable electrochemical systems for heavy metals detection in wastewater streams: A review [J]. *Microchem. J.*, 2023, **193**: 109 043.
- [8] HE Y, MA L, ZHOU L Y, et al. Preparation and application of bismuth/MXene nano-composite as electrochemical sensor for heavy metal ions detection [J]. *Nanomaterials*, 2020, **10**(5): 866.
- [9] YIN M J, ZHAO Q G, WU J S, et al. Precise micropatterning of a porous poly(ionic liquid) via maskless photolithography for high-performance non-enzymatic H_2O_2 sensing [J]. *ACS Nano*, 2018, **12**(12): 12 551-12 557.
- [10] VIKRAM P, WANJARI A, SIDDHARTHA P D, et al. Laser-induced graphene-based electrochemical biosensors for environmental applications: A perspective [J]. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 2022, **30**(15): 42 643-42 657.
- [11] LI Y, TONG J, BIAN C, et al. A portable sensor system for determination of copper ions in waters with Android device [C]//2019 IEEE SENSORS. IEEE, 2019: 1-4.
- [12] 智晋峰, 郝玺龙, 白雅蓉, 等. 基于 Pt-PDDA/还原石墨烯纳米电极材料的构建及电化学检测 4-氨基苯酚 [J]. *化学试剂*, 2024, **46**(4): 108-113.
- [13] CHOUDHARI U, JAGTAP S, RAMGIR N, et al. Screen-printed electrochemical sensors for environmental monitoring of heavy metal ion detection [J]. *Rev. Chem. Eng.*, 2023, **39**(7): 1 227-1 268.
- [14] REDDICHERLA U, SEYED M G, SONAM S, et al. Portable electrochemical sensing methodologies for on-site detection of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **453**: 214 305.
- [15] ALAM A U, CLYNE D, JIN H, et al. Fully integrated, simple, and low-cost electrochemical sensor array for in situ water quality monitoring [J]. *ACS Sensors*, 2020, **5**(2): 412-422.
- [16] FAN L, HUANG J J, LIAO J. Competitive smartphone-based portable electrochemical aptasensor system based on an MXene/cDNA-MB probe for the determination of Microcystin-LR [J]. *Sensor. Actuat. B Chem.*, 2022, **369**: 132 164.
- [17] HE S, FENG S L, NAG A, et al. IoT-based laser-inscribed sensors for detection of sulfate in water bodies [J]. *IEEE Access*, 2020, **8**: 228 879-228 890.
- [18] LI F, BAO Y, WANG D, et al. Smartphones for sensing [J]. *Sci. Bull.*, 2016, **61**(3): 190-201.
- [19] LI S, ZHANG H, ZHU M, et al. Electrochemical biosensors for whole blood analysis: Recent progress, challenges, and future perspectives [J]. *Chem. Rev.*, 2023, **123**(12): 7 953-8 039.
- [20] ZENG Y, LI Q, WANG W, et al. The fabrication of a flexible and portable sensor based on home-made laser-induced porous graphene electrode for the rapid detection of sulfonamides [J]. *Microchem. J.*, 2022, **182**: 107 898.
- [21] NIPAPAN R, NADNUDDA R, DAVID M C, et al. Sensitive electrochemical sensor using a graphene-polyaniline nanocomposite for simultaneous detection of $Zn(II)$, $Cd(II)$, and $Pb(II)$ [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2015, **874**: 40-48.
- [22] SOFI A, JANE R J, RANE B, et al. Structural health monitoring using wireless smart sensor network—An overview [J]. *MSSP*, 2022, **163**: 108 113.
- [23] TEYMOURIAN H, BARFIDOKHT A, WANG J. Electrochemical glucose sensors in diabetes management: An updated review (2010—2020) [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**(21): 7 671-7 709.
- [24] BOLLELLA P, FUSCO G, TORTOLINI C, et al. Beyond graphene: Electrochemical sensors and biosensors for biomarkers detection [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2017, **89**: 152-166.
- [25] HOU X, XU H, ZHEN T, et al. Recent developments in three-dimensional graphene-based electrochemical sensors for food analysis [J]. *Trends Food Sci. Technol.*, 2020, **105**: 76-92.
- [26] NEMIROSKI A, CHRISTODOULEAS D C, HENNEK J

- W, et al. Universal mobile electrochemical detector designed for use in resource-limited applications [J]. *PNAS*, 2014, **111**(33): 11 984-11 989.
- [27] WANG X, GARTIA M R, JIANG J, et al. Audio jack based miniaturized mobile phone electrochemical sensing platform[J]. *Sensor. Actuat. B Chem.*, 2015, **209**: 677-685.
- [28] SVIGELJ R, DASSI N, GORASSINI A, et al. A smart-phone aptasensor for fipronil detection in honey samples [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2024, **416**(2): 397-405.
- [29] PRAMOD K K, NUTCHA L, RUPALI P K, et al. A portable smartphone-compatible ratiometric electrochemical sensor with ultrahigh sensitivity for anticancer drug mitoxantrone sensing [J]. *Sensor. Actuat. B Chem.*, 2023, **378**: 133-103.
- [30] BAO Q, LI G, YANG Z, et al. In situ detection of heavy metal ions in sewage with screen-printed electrode-based portable electrochemical sensors [J]. *Analyst*, 2021, **146**(18): 5 610-5 618.
- [31] LEIKANGER T, HÄKKINEN J, SCHUSS C. Interfacing external sensors with android smartphones through near field communication [J]. *Meas. Sci. Technol.*, 2017, **28**(4): 044 006.
- [32] XU G, LI X, CHENG C, et al. Fully integrated battery-free and flexible electrochemical tag for on-demand wireless in situ monitoring of heavy metals [J]. *Sensor. Actuat. B Chem.*, 2020, **310**: 127-809.
- [33] SOLEH A, SAISAHAS K, PROMSUWAN K, et al. A wireless smartphone-based “tap-and-detect” formaldehyde sensor with disposable nano-palladium grafted laser-induced graphene (nanoPd@ LIG) electrodes [J]. *Talanta*, 2023, **254**: 124-169.
- [34] 冯小庚, 孙迪, 孙婧祎, 等. 沸石咪唑酯骨架材料-8/多壁碳纳米管电化学传感器灵敏检测镉离子(Ⅱ)和铅离子(Ⅱ) [J]. *分析化学*, 2024, **52**(4): 541-549.
- [35] BANNA M H, NAJJARAN H, SADIQ R, et al. Miniaturized water quality monitoring pH and conductivity sensors [J]. *Sensor. Actuat. B Chem.*, 2014, **193**: 434-441.
- [36] ORTEGA L, LLORELLA A, ESQUIVEL J P, et al. Paper-based batteries as conductivity sensors for single-use applications [J]. *ACS Sensors*, 2020, **5**(6): 1 743-1 749.
- [37] GOSWAMI N, GIRI A, BOOTHARAJU M S, et al. Copper quantum clusters in protein matrix: Potential sensor of Pb^{2+} ion [J]. *Anal. Chem.*, 2011, **83**(24): 9 676-9 680.
- [38] GIANG H T, DUY H T, NGAN P Q, et al. High sensitivity and selectivity of mixed potential sensor based on Pt/YSZ/S $mFeO_3$ to NO_2 gas [J]. *Sensor. Actuat. B Chem.*, 2013, **183**: 550-555.
- [39] D'URSO E M, COULET P R. Phosphate-sensitive enzyme electrode: A potential sensor for environment control [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1990, **239**: 1-5.
- [40] WANG X L, ZHANG Y, CHEN Y Z, et al. Two polymolybdate-directed Zn(Ⅱ) complexes tuned by a new bispyridine-bis-amide ligand with a diphenylketone spacer for efficient amperometric sensing and dye adsorption [J]. *CrystEngComm*, 2022, **24**(29): 5 289-5 296.
- [41] BUCKLEY D J, BLACK N G, CASTANON E G, et al. Frontiers of graphene and 2D material-based gas sensors for environmental monitoring [J]. *2D Materials*, 2020, **7**(3): 032 002.
- [42] SOTOUEH S, PIEPENBURG C R, AMIN Z, et al. Laser-induced mesoporous nickel oxide as a highly sensitive nonenzymatic glucose sensor [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**(6): 5 260-5 270.
- [43] RODRIGO V B, PAULO R O, CRISTIANE K, et al. Flexible label-free platinum and bio-pet-based immunosensor for the detection of SARS-CoV-2 [J]. *Biosensors*, 2023, **13**(2): 190.
- [44] CRISTIANE K, NAILE V N, GABRIEL O A, et al. Comparison of activation processes for 3D printed PLA-graphene electrodes: Electrochemical properties and application for sensing of dopamine [J]. *Analyst*, 2020, **145**(4): 1 207-1 218.
- [45] YRYSYGUL B, SATAR T, QIANG Z, et al. Nanomaterial ink for on-site painted sensor on studies of the electrochemical detection of organophosphorus pesticide residuals of supermarket vegetables [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2019, **841**: 45-50.
- [46] LI P, PAN P, LIU J, et al. Rapid preparation of CuO composite graphene for portable electrochemical sensing of sulfites based on laser etching technique [J]. *Microchem. J.*, 2022, **183**: 108-096.
- [47] AKKARABOYINA L L, GOWRI B K, PRASAD R S, et al. Development of pen-type portable electrochemical sensor based on Au-W bimetallic nanoparticles decorated graphene-chitosan nanocomposite film for the detection of nitrite in water, milk and fruit juices [J]. *Electroanalysis*, 2021, **33**(4): 1 096-1 106.
- [48] GARCÍA M F, CARRINGTON P, ROWLEY S J, et al. Recent advances in portable heavy metal electrochemical sensing platforms [J]. *ESWRT*, 2020, **6**(10): 2 676-2 690.
- [49] DAI Z H. Recent advances in the development of portable electrochemical sensors for controlled substances [J]. *Sensors*, 2023, **23**(6): 3 140.
- [50] MA H, JIANG Y, MA J, et al. Highly selective wearable smart sensors for vapor/liquid amphibious methanol monitoring [J]. *Anal. Chem.*, 2020, **92**(8): 5 897-5 903.
- [51] ALAM A U, CLYNE D, LUSH W, et al. A reusable, reagent-less free chlorine sensor using gold thin film electrode [J]. *Analyst*, 2021, **146**(8): 2 626-2 631.
- [52] ZHAO L, ROSATI G, PIPER A, et al. Laser reduced gra-

- phene oxide electrode for pathogenic *Escherichia coli* detection[J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2023, **15**(7): 9 024-9 033.
- [53] OLIVEIRA J O, MARYSTELA L G, LIMA L F, et al. Nanoscience and its applications [M]. Kidlington: William Andrew, 2016.
- [54] CHANS I, CHAUDHARY S, MANI A, et al. A mobile app integrated portable electrochemical sensor for rapid detection of organophosphate pesticides in vegetable extract[J]. *Mate. Lett.*, 2022, **309**: 131 319.
- [55] XU K, CHEN Q, ZHAO Y, et al. Cost-effective, wireless, and portable smartphone-based electrochemical system for on-site monitoring and spatial mapping of the nitrite contamination in water [J]. *Sensor. Actuat. B Chem.*, 2020, **319**: 128 221.
- [56] 于巧玲, 刘成宝, 郑磊之, 等. g-C₃N₄ 基纳米复合材料的合成及其电化学传感性能研究[J/OL]. 材料导报. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20240626.1729.002>.
- [57] SALHI O, OULARBI L, EZ-ZINE T, et al. Smartphone-assisted electrochemical sensor based on Mg_{0.5}Co_{2.5}(PO₄)₂ and carbon black for trace bisphenol a detection [J]. *ChemElectroChem*, 2023, **10**(19): e202 300 053.
- [58] BOAKYE A, YU K, ASINYO B K, et al. A portable electrochemical sensor based on manganese porphyrin-functionalized carbon cloth for highly sensitive detection of nitroaromatics and gaseous phenol [J]. *Langmuir*, 2022, **38**(39): 12 058-12 069.
- [59] WU W, BAI Y, ZHAO T, et al. Intelligent electrochemical point-of-care test method with interface control based on DNA pyramids: Aflatoxin B1 detection in food and the environment [J]. *Foods*, 2023, **12**(24): 4 447.
- [60] RAJAJI U, CHINNAPAIYAN S, CHEN S M, et al. Design and fabrication of yttrium ferrite garnet-embedded graphitic carbon nitride: A sensitive electrocatalyst for smartphone-enabled point-of-care pesticide (mesotri- one) analysis in food samples [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2021, **13**(21): 24 865-24 876.
- [61] XU Z, LIU Z, XIAO M, et al. A smartphone-based quantitative point-of-care testing (POCT) system for simultaneous detection of multiple heavy metal ions [J]. *CEJ*, 2020, **394**: 124 966.
- [62] MAHAPATRA S, CHANDRA P. Decision-making software-integrated ultrafast detection of lead in surface water using a chemo-nano sensing device [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2023, **11**(49): 17 249-17 261.
- [63] BEDUK T, GOMES M, OLIVEIRA J I, et al. A portable molecularly imprinted sensor for on-site and wireless environmental bisphenol a monitoring [J]. *Front. Chem.*, 2022, **10**: 833 899.
- [64] GE Y, LI M H, ZHONG Y, et al. Halloysite nanotube/black phosphorene nanohybrid modified screen-printed carbon electrode as an ultra-portable electrochemical sensing platform for smartphone-capable detection of maleic hydrazide with machine learning assistance [J]. *Food Chem.*, 2023, **406**: 134 967.
- [65] SOUZA D D, MACHADO A S, AVACA L A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos [J]. *Química Nova*, 2003, **26**(1): 81-89.
- [66] MISHRA R K, HUBBLE L J, MARTÍN A, et al. Wearable flexible and stretchable glove biosensor for on-site detection of organophosphorus chemical threats [J]. *ACS Sensors*, 2017, **2**(4): 553-561.
- [67] LI Y, SONG Y, TONG J, et al. Smartphone-controlled electrochemical sensor for copper detection [A]//2020 IEEE 15th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular System (NEMS) [C]. San Diego, CA, USA: IEEE, 2020: 5-8.
- [68] PITSOU M, KOKKINOS C, ECONOMOU A, et al. "Green" three-electrode sensors fabricated by injection-moulding for on-site stripping voltammetric determination of trace In (III) and Tl (I) [J]. *Chemosensors*, 2021, **9**(11): 310.
- [69] BOSELLI E, WU Z, FRIEDMAN A, et al. Validation of electrochemical sensor for determination of manganese in drinking water [J]. *EST*, 2021, **55**(11): 7 501-7 509.
- [70] 罗丽红, 蒋翠文, 劳水兵, 等. 基于还原氧化石墨烯-聚苯胺/纳米金复合纳米材料的阻抗型电化学适配体传感器检测啉虫脒 [J/OL]. 食品科学. <https://link.cnki.net/urlid/11.2206.TS.20240523.1658.022>.
- [71] ZHANG D, JIANG J, CHEN J, et al. Smartphone-based portable biosensing system using impedance measurement with printed electrodes for 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) detection [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2015, **70**: 81-88.
- [72] AKHTER F, SIDDIQUEI H R, ALAHI M E E, et al. An IoT-enabled portable sensing system with MWCNTs/PDMS sensor for nitrate detection in water [J]. *Measurement*, 2021, **178**: 109 424.
- [73] JO H J, ROBBY A I, KIM S G, et al. Reusable biosensor-based polymer dot-coated electrode surface for wireless detection of bacterial contamination [J]. *Sensor. Actuat. B Chem.*, 2021, **346**: 130 503.
- [74] YAO Y, JIANG C, PING J. Flexible freestanding graphene paper-based potentiometric enzymatic aptasensor for ultrasensitive wireless detection of kanamycin [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2019, **123**: 178-184.
- [75] SABOE D, GHASEMI H, GAO M M, et al. Real-time monitoring and prediction of water quality parameters and algae concentrations using microbial potentiometric sensor signals and machine learning tools [J]. *STOTEN*, 2021, **764**: 142 876.