# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP ĐIỆN CỰC IN BIẾN TÍNH GRAPHENE PHÂN TÍCH SUNSET YELLOW TRONG NƯỚC GIẢI KHÁT

Đến tòa soạn 10-4-2019

Phùng Thị Tính, Nguyễn Quang Trung, Trần Quang Thuận Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao công nghệ (CRETECH), Viện Hàn lâm KHCN VN (VAST)

### SUMMARY

# HIGHLY SENSITIVE SENSOR BASED ON ELECTROCHEMICALLY REDUCED GRAPHENE OXIDE MODIFIED SCREEN-PRINTED CARBON ELECTRODE FOR SUNSET YELLOW DETERMINATION IN SOFT DRINKS

A facile approach for preparation of reduced graphene oxide (ERGO) modified screen-printed carbon electrode (SPCE) was described using a direct electrochemical reduction of graphene oxide. As graphene modified surfaces were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and cyclic voltammetry. The ERGO/SPCE sensor exhibited a remarkable enhancement of sensitivity towards Sunset yellow detection with the respect to unmodified SPCE. Using different pulse voltammetry (DPV), the peak current of the Sunset yellow was linearly increased toward SY concentration varying from 20-1000 nM ( $R^2 = 0.997$ ) and limit of detection was estimated to 0.46 nM. This sensor was used to SY determination in soft drinks. The SY concentration in real samples is in good agreement with those determined by other electrochemical sensors developed in our laboratory. This result demonstrated that such simple modification process could be successfully applied to cheap SPCE to prepare highly sensitive modified SPCE sensor for monitoring other colorants and hazardous in foods as well as environment.

Keyworks: graphene oxide, modified electrode, screen-printed-electrode, sunset yellow

## 1. MỞ ĐẦU

Phẩm màu Sunset Yellow (E110-SY) là phẩm màu tạo màu vàng đỏ thuộc nhóm azo được sử dụng phổ biến trong thực phẩm có nhiều ưu điểm như độ ổn định màu cao, giá thành thấp. Tuy nhiên sự có mặt của phẩm màu Sunset Yellow trong nước giải khát nói riêng và thực phẩm nói chung có thể gây nhiều ảnh hưởng xấu tới sức khỏe con người. Một số nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng phẩm màu azo tổng hợp có thể gây đột biến <sup>[1]</sup>, gây độc gen.<sup>[2]</sup> Ngoài ra chúng còn có thể gây nhức đầu chóng mặt viêm mũi, nghẹt mũi, nôn mửa, nổi mề đay, tiêu chảy... Vì vậy, phát hiện và xác định Sunset Yellow là điều cần thiết. Một số phương pháp đã được sử dụng để phân tích SY như phương pháp sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC)<sup>[3,4]</sup>, phương pháp quang phổ UV-vis<sup>[5,6]</sup>, quang phổ huỳnh quang<sup>[7]</sup>, phương pháp điện hóa <sup>[8,9]</sup>... Trong đó, nổi bật hiện nay là phương pháp điện hóa sử dụng điện cực biến tính với độ nhạy cao, đơn giản, nhanh chóng và chi phí thấp dựa trên hoạt tính điện hóa của SY.

Graphene trong những năm gần đây thu hút sự chú ý của các nhà khoa học trên thế giới nhờ vào các đặc tính đặc biệt như diện tích bề mặt lớn, giá rẻ, độ dẫn điện cao <sup>[10]</sup>. Do vậy, vật

liệu graphene được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau lưu trữ và chuyển hóa năng lượng [11, 12], xúc tác quang hóa [13], sinh học [14], cảm biến [15]. Trong lĩnh vực chế tạo cảm biển trên cơ sở vật liệu graphene, hiện nay có 2 cách thức để tổng hợp nó. Thứ nhất đó là nhỏ dung dịch vật liệu graphene được phân tán trong dung môi [16,17,18,19]. Phương pháp này rất đơn giản tuy nhiên cũng tồn tại một số hạn chế như là rất khó kiểm soát được đô dày của lớp graphene biến tính, có thể tao thành các kết tủa do sự tương tác stacking của các lớp graphene. Do đó một phương pháp cho phép tổng hợp màng vật liệu graphene có cấu trúc kiểm soát hơn luôn là điều mong muốn. Trong đó khử điện hóa vật liệu graphene oxide là phương pháp triển vọng cho phép đạt được mục đích trên. Có hai cách thức để tổng hợp vật liểu graphene oxide khử điện hóa (ERGO): (i) phân bố dung dịch grahene oxide có độ phân tán cao lên bề mặt điện cực, sau đó khử lớp GO bằng kĩ thuật điện hóa  $[^{20}, ^{21}, ^{22}]$ ; (ii) khử điên hóa trực tiếp dụng dịch GO tao thành vật liệu GO dạng khử có độ tan kém và kết tủa lên bề mặt điện cực (gọi là ERGO). Cảm biến điện hóa sử dụng ERGO tổng hợp được có độ nhạy cải thiện đáng kể, được ứng dụng trong phân tích nhiều loại hợp chất khác nhau như phenols [<sup>23</sup>,<sup>24</sup>], amines [<sup>25</sup>], dopamine, ascorbic and uric acid [26,27], glucose [28]. Tuy nhiên trong lĩnh vực phân tích Sunset yellow chỉ có vài cảm biến vật liệu graphene được tìm thấy: graphene-Ni biến tính điện cực carbon thủy tinh GCE [29], graphene-PTA biến tính GCE [<sup>30</sup>], graphene/Vàng nano biến tính GCE [<sup>31</sup>]. Gần đây, phát triển cảm biến sử dụng điện cực in (SPE) được chú ý nhờ cấu trúc đơn giản, gọn nhẹ gồm có hệ 3 điện cực (làm việc, đối và so sánh) được tích hợp trên 1 vật liệu mang, tuy nhiên giá thành lại rẻ có thể sản xuất hàng loạt. Nghiên cứu này tập trung nghiên cứu biến tính điện cực in (SPCE) bằng vật liệu graphene oxide khử điện hóa (ERGO) được tổng hợp trực tiếp từ dung dịch GO, sử dụng phân tích phẩm màu Sunset yellow trong nước giải khác. 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Trong nghiên cứu này, các hóa chất được mua từ các hãng hóa chất với độ tinh khiết cao gồm Sunset Yellow (GLC, Đức), Potassium ferricyanide, Potassium ferrocyanide, Potassium chloride (Sigma) Sodium acetate, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Glucose, Acetic acid, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (Merck).

#### 2.2. Phương pháp điện hóa

Tất cả các thí nghiệm điện hóa được thực hiện trên thiết bị máy quang điện hóa CIMPS (Zahner) được kết nối với máy tính và các thông số đo được điều khiển bằng phần mềm đi kèm. Các điện cực sử dụng trong nghiên cứu là điện cực in carbon SPCE của hãng Dropsen. Phương pháp CV được sử dụng đo trong dung dich chứa 1mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/ K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> + 0.1 M KCl, quét thể từ -0.2 đến 0.6 V, tốc độ quét 50 mV/s và đệm acetate pH 6 chứa SY quét thế từ 0–0.8 V, tốc độ quét 50 mV/s. Phương pháp đo DPV được tiến hành làm giàu 0 V trong 3 phút, với thông số đo gồm tốc độ quét 10 mV/s, độ rộng bước thế 600 ms, chiều cao xung 50 mV, độ rộng xung 180 ms, thời gian tích phân 100 ms. Để xác định nồng độ SY, phương pháp thêm chuẩn được sử dụng.

#### 2.3. Tổng hợp cảm biến SPCE/ERGO

Graphene oxide (GO) được tổng hợp bằng phương pháp Hummer sửa đổi. 60 ml  $H_2SO_4/H_3PO_4$  (9:1, v:v) được khuấy đều trong bồn đá với nhiệt độ < 0°C. Thêm vào hỗn hợp 1.0 g graphite và 0.01 g  $H_3BO_3$  khuấy đều. Sau đó, 6g KMnO<sub>4</sub> được thêm từ từ vào dung dịch, sau đó gia nhiệt lên 35°C trong 3 tiếng. Thêm 60 ml  $H_2O$ , gia nhiệt 98°C 15 phút, rồi để nguội ở nhiệt độ phòng. 3ml  $H_2O_2$  30% được thêm vào hỗn hợp, sau đó thêm 200 ml  $H_2O$ . Dung dịch cuối cùng được ly tâm lấy chất rắn. Chất rắn được rửa ly tâm bằng HCl 1M 3 lần, aceton 3 lần, lọc rửa bằng diethyl ether rồi sấy khô ở 60°C.

GO được pha loãng với nước đề ion tạo dung dịch GO 1mg/ml, siêu âm 1 giờ, ly tâm 500 rpm 20 phút loại bỏ phần rắn. Thêm 0.2 M LiClO<sub>4</sub> vào dung dịch, siêu âm 15 phút. Điện cực SPCE được nhúng vào dung dịch GO/LiClO<sub>4</sub>, sục khí Ar 5 phút trước khi đo, quét thế tuần hoàn từ 0.6 đến -1.5 V, tốc độ quét 50 mV/s trong 10 vòng thu được điện cực in biến tính graphene khử điện hóa (ERGO/SPCE).

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

# 3.1. Tổng hợp GO khử điện hóa (ERGO) lên bề mặt điện cực in SPCE

Quá trình tổng hợp điện cực biến tính ERGO/SPCE được thực hiện bằng phương pháp quét thể vòng tuần hoàn CV lặp lại 10 lần được trình bày tại Hình 1A. Tại vòng thứ nhất, xuất hiên 1 tín hiêu khử tai điên thế -0.9 được cho là tín hiệu đặc trưng của quá trình khử GO (các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt graphene như -OH,-COOH, epoxide) [32]. Quá trình khử GO này cho phép hình thành GO dạng khử (ERGO) có độ tan kém và kết tủa lên bề mặt điện cực. Bên cạnh đó, tại các vòng tiếp theo nhận thấy sự gia tăng độ dày lớp điện dung. Kết quả này gợi ý rằng có sự hình thành lớp màng graphene lên bề mặt điện cực. Hình ảnh SEM khẳng định có sự phủ của 1 lớp vật liệu trên bề mặt ITO với cấu trúc nhàu nát rất đặc trưng của vật liệu graphene (Hình 1B).



Hình 1. (A) Tín hiệu CV quá trình khử GO trên bề mặt điện cực SPCE. Tốc độ quét 50 mV/s, 10 vòng; (B) Hình ảnh SEM của ERGO phủ trên nền ITO

#### 3.2. Đặc tính hóa của điện cực ERGO/SPCE

Tính chất điện hóa của điện cực biến tính ERGO/SPCE được đặc tính hóa sử dụng phương pháp CV với cặp oxi hóa khử [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4</sup> (Hình 2). Kết quả CV biểu thị rằng tín hiệu của [Fe(CN)6]3-/4- được tăng rõ rệt trên ERGO/SPCE so với SPCE. Bên cạnh đó, độ tách pic ( $\Delta E_P$ ) giảm từ 280 mV với điện cực chưa biến tính xuống còn 80 mV sau khi biến tính với ERGO, cho thấy khả năng trao đổi điện tử được cải thiện đáng kể [32]. Bên cạnh đó, dưa vào sư phu thuộc của giá trị căn của vân tốc quét đến cường độ dòng pic, diện tích hoạt động điện hóa (ECSA) có thể tính toán được theo công thức (1). Giá trị ECSA của SPCE và ERGO/SPCE thu được lần lượt là 0.096 cm<sup>2</sup> và 0.162 cm<sup>2</sup>, khẳng định biến tính ERGO cho phép cải thiện ECSA khoảng 1,7 lần.

$$H_P = (2.69 \text{ x } 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$
(1)

trong đó *n* là số e trao đổi, *A* là diện tích hoạt động điện hóa (ECSA), *D* là hệ số khuếch tán của chất khử, và *C* là nồng độ chất khử. Từ phương trình tuyến tính thu được của sự phụ thuộc giữa cường độ dòng pic  $I_{pa}$  và  $v^{1/2}$ , n = 1,  $D = 6.67*10^{-6}$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> và C = 1 mM.

Tính chất điện hóa của SY được khảo sát với điện cực biến tính ERGO/SPCE. CV cho thấy rằng, tín hiệu SY tăng đáng kể khi sử dụng điện cực ERGO/SPCE. Thật vậy, điện cực ERGO/SPCE cho phép thu được tín hiệu thuận nghịch tại 0.58 V và có cường độ tăng rõ rệt so với điện cực SPCE cho tín hiệu không thuận nghịch tại 0.61 V và rất nhỏ (Hình **2a và 2c**). Kết quả này khẳng định độ nhạy phân tích SY được cải thiện đáng kể khi sử dụng điện cực biến tính ERGO.





Hình 2. (A) Tín hiệu CV của SPCE và ERGO/SPCE trong dung dịch 0.1 M KCl + 1mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Tốc độ quét 50 mV/s. (B) CVs trong dung dịch đệm pH 6 chứa 10 μM SY: (a) SPCE; (b) ERGO/SPCE không có SY và (c) ERGO/SPCE.

# 3.3. Tính chất điện hóa Sunset Yellow sử dụng điện cực ERGO/SPCE

**3.3.1.** Ánh hưởng của pH đến tín hiệu của SY Tính chất điện hóa SY khi thay đổi giá trị pH được khảo sát trong khoảng từ 3 đến 8. Kết quả cho thấy có sự chuyển dời thế của pic về phía âm và cường độ dòng pic tăng dần khi pH tăng từ 3 đến 6, giảm dần khi pH tăng từ 6 đến 9. Do đó pH 6 được chọn làm pH tối ưu để tiến hành đo các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 3: CV của 10 uM SY sử dụng điện cực ERGO/SPCE trong dung dịch đệm với giá trị pH từ 3 đến 8. Tốc độ quét v = 50 mV/s.

## 3.3.2. Ảnh hưởng của tốc độ quét

Ånh hưởng của tốc độ quét đến cường độ dòng của tín hiệu SY được đánh giá bằng phương pháp CV hiển thị trong **Hình A**. Sự phụ thuộc tuyến tính giữa cường độ dòng pic I và vận tốc quét *v* cho thấy quá trình điện hóa của SY được kiểm sát bởi quá trình hấp phu.



Hình 4. Ảnh hưởng của tốc độ quét đến tín hiệu CV với tốc độ quét từ 20-900mV/s.

## 3.4. Tối ưu thông số làm giàu trong phương pháp xung vi phân

Trong nghiên cứu này, điện cực ERGO/SPCE được sử dụng xác định SY trong đệm pH 6 bằng kỹ thuật xung vi phân (DPV). Một số điều kiện cơ bản như thời gian làm giàu và thế làm giàu được khảo sát. Kết quả khảo sát thời gian làm giàu ở thế 0 V từ 0 đến 5 phút cho thấy sự tăng cường tín hiệu ngay ở phút đầu tiên, và giảm dần ở những phút tiếp theo. Tuy nhiên không có nhiều sự khác biệt trong 3 phút đầu nên thời gian làm giàu 3 phút được lựa chọn vì có độ sai số thấp nhất. Yếu tố thế làm giàu được khảo sát từ 0.0 đến 0.3 V cho thấy cường độ dòng tín hiệu giảm dần khi thế tăng từ 0 – 0.3V. Do đó thế 0V được lựa chọn cho những thí nghiệm tiếp theo.

# **3.5.** Sự phụ thuộc của cường độ dòng tín hiệu thu được vào nồng độ SY

Để đánh giá khả năng xác định nồng độ SY trong dung dịch, sự phụ thuộc cường độ dòng tín hiệu  $I_p$  vào nồng độ SY được khảo sát và thiết lập phương trình hồi quy tuyến tính bậc nhất biểu diễn sự phụ thuộc đó. Kết quả thu được được trình bày ở Hình cho thấy cường độ

tín hiệu  $I_p$  tỉ lệ thuận với nồng độ SY trong khoảng từ 20 – 1000 nM. Giới hạn phát hiện tính theo công thức  $LOD=3\sigma/a$  ( $\sigma$  là độ lệch chuẩn tính theo đường chuẩn, a là hệ số chặn) là 0.46 nM. Phương trình tuyến tính  $I_P$  ( $\mu$ A) = 0.013*C* (nM) - 0.5045 (R<sup>2</sup>=0.9966).



Hình 5. Sự phụ thuộc cường độ dòng tín hiệu vào nồng độ SY từ 20 – 1000 nM.

3.6. Độ bền, độ lặp lại, độ nhiễu

Độ lặp lại của điện cực biến tính được đánh giá bằng phép đo DPV trong dung dịch PBS pH 6 chứa 500 nM SY đo lặp lại 8 lần với điều kiện tối ưu. Độ lệch chuẩn tương đối RSD được tính toán là 1.35% cho thấy điện cực ERGO/SPCE có độ lặp lại tốt. Bên canh đó độ lặp lại giữa 3 điện cực khác nhau đo bằng DPV với cùng điều kiện có RSD đạt 14%. Khi đo độ bền điện cực biến tính hàng ngày, tín hiệu DPV bị sut giảm ngay sau 24 giờ đo. Điều này cho thấy điện cực biến tính có độ lặp lại giữa các điện cực và độ bền kém, chỉ thích hợp đo trong ngày. Tuy nhiên, kết quả thí nghiệm về khả năng chọn lọc tín hiệu của điện cực biến tính rất tốt. Với nồng độ chất nhiễu cao gấp 100 lần nồng độ chất phân tích, các chất gồm KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sodium citrate (SC), glucose (Glu) được coi như không gây ảnh hưởng đến tín hiệu với độ lệch tín hiệu thấp hơn 5%.

## 3.7. Ứng dụng phân tích mẫu thật

Dựa vào các kết quả thu được, điện cực biến tính ERGO/SPCE được tiến hành phân tích mẫu nước ngọt bằng phương pháp thêm chuẩn sử dụng DPV với điều kiện đã tối ưu. Mẫu nước ngọt Samurai được pha loãng bằng dung dịch đệm pH 6 (30 uL/6 mL), sau đó thêm các nồng độ SY xác đinh tạo thành dãy chuẩn và thu được tín hiệu trong **Hình**.



Hình 6. Tín hiệu DPV và đường tuyến tính của mẫu Samurai khi phân tích SY sử dụng đệm pH 6.

 $M \tilde{o}i$  điểm chuẩn được đo lặp lại 3 lần. Kết quả phân tích cho thấy nồng độ SY trong mẫu Samurai được xác định bằng DPV chứa 17.69  $\mu M$  (8 mg/L). Kết quả phân tích trong mẫu Samurai khin dung điện cực biến tính ERGO/SPCE rất gần với giá trị thu được khi sử dụng điện carbon thủy tinh biến tính graphene ERGO/GCE (16.88 uM); ERGO/Ni/GCE (16.98 uM).

## 4. KÉT LUẬN

Nghiên cứu này đã chỉ ra rằng sử dụng phương pháp điện hóa đơn giản cho phép tổng hợp vật liệu ERGO lên bề mặt điện cực in SPCE. Điện cực ERGO/SPCE thu được có độ nhạy cao khi phân tích phẩm màu Sunset Yellow với giới hạn phát hiện rất thấp 0.46 nM khi sử dụng phương pháp DPV. Cảm biến ERGO/SPCE có độ nhạy cao hoàn toàn có thể áp dụng cho các hợp chất độc hại khác trong lĩnh vực môi trường, thực phẩm. Hoặc chế tại thiết bị đo nhanh phân tích hiện trường sử dụng điện cực in biến tính là hướng đi đầy triển vọng.

LỜI CẢM ƠN: Nhóm nghiên cứu cảm ơn Quỹ Nghiên cứu Khoa học cơ bản (NAFOSTED-104.06-2016.42) và Viện Hàn lâm KHCN VN (VAST.CTG/08/16-18) đã tài trợ nghiên cứu này.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

[<sup>1</sup>] M.S. Tsuboy, J.P.F. Angeli, M.S. Mantovani, S. Knasmueller, G.A. Umbuzeiro and L.R. Ribeiro, Toxicol. In Vitro, 21 (2007) 1650.

[<sup>1</sup>] J.B. Surjyo and A.R. Khuda–Bukhsh, Mutat. Res., Genet. Toxicol. Environ. Mutagen., 57 (2005) 1.

[<sup>1</sup>] N. Yoshioka, K. Ichihashi, Determination of 40 synthetic food colors in drinks and candies by high-performance liquid chromatography using a short column with photodiode array detection, Talanta 74 (2008) 1408–1413

[<sup>1</sup>] S.P. Alves, D.M. Brum, É.C. Branco de Andrade, A.D. PereiraNetto, Determination of synthetic dyes in selected foodstuffs by high performance liquid chromatography with UV-DAD detection, Food Chem. 107 (2008) 489– 496.

[<sup>1</sup>] N.E. Llamas, M. Garrido, M.S.D. Nezio, B.S.F. Band, Second order advantage in the determination of amarnath, sunset yellow FCF and tartrazine by UV-vis and multivariate curve resolution-alternating least squares, Anal. Chim. Acta 655 (2009) 38–42.

<sup>[1]</sup> R.S. Razmara, A. Daneshfar, R. Sahrai, Determination of methylene blue and sunset yellow in wastewater and food samples using salting-out assisted liquid–liquid extraction, J. Ind. Eng. Chem. 17 (2011) 533–536.

[<sup>1</sup>] J.Wang, G. Chen, T. Zhu, S. Gao, B.Wei, L. Bi, Identification of tartrazine and sunset yellow by fluorescence spectroscopy combined with radial basis function neural network, Chin. Opt. Lett. 7 (2009) 1058–1060.

<sup>[1]</sup> P.S. Dorraji and F. Jalali, Food Chem., 227 (2017) 73.

X. Qiu L. Lu, J. Leng, Y. Yua, W. Wang, M. Jiang and L. Bai, Food Chem., 190 (2016) 889
 K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov,

D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Science 306 (2004) 666.

<sup>1</sup> Liu, J.-Y., Li, X.-X., Huang, J.-R., Li, J.-J., Zhou, P., Liu, J.-H., & Huang, X.-J. (**2017**). Three-dimensional graphene-based nanocomposites for high energy density Li-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, *5*(13), 5977– 5994.

<sup>1</sup> Yuan, H., & He, Z. (**2015**). Graphenemodified electrodes for enhancing the performance of microbial fuel cells. *Nanoscale*, *7*(16), 7022–7029. <sup>1</sup> Brownson, D. A. C., Smith, G. C., & Banks, C. E. (**2017**). Graphene oxide electrochemistry: the electrochemistry of graphene oxide modified electrodes reveals coverage dependent beneficial electrocatalysis. *Royal Society Open Science*, *4*(11), 171128.

<sup>1</sup> Cheng, C., Li, S., Thomas, A., Kotov, N. A., & Haag, R. (**2017**). Functional Graphene Nanomaterials Based Architectures: Biointeractions, Fabrications, and Emerging Biological Applications. *Chemical Reviews*, *117*(3), 1826–1914.

<sup>1</sup> Shao, Y., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., & Lin, Y. (2010). Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review. *Electroanalysis*, 22(10), 1027–1036.

<sup>1</sup> Wang, Y., Li, Y., Tang, L., Lu, J., & Li, J. (2009). Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine. *Electrochemistry Communications*, *11*(4), 889– 892.

<sup>1</sup> Chan, K. F., Lim, H. N., Shams, N., Jayabal, S., Pandikumar, A., & Huang, N. M. (2016). Fabrication of graphene/gold-modified screenprinted electrode for detection of carcinoembryonic antigen. *Materials Science and Engineering C*, *58*, 666–674.

<sup>1</sup> Pumera, M., Ambrosi, A., Bonanni, A., Chng, E. L. K., & Poh, H. L. (2010). Graphene for electrochemical sensing and biosensing. *TrAC* - *Trends in Analytical Chemistry*, *29*(9), 954– 965.

<sup>1</sup> Wang, M., & Zhao, J. (2015). Facile synthesis of Au supported on ionic liquid functionalized reduced graphene oxide for simultaneous determination of Sunset yellow and Tartrazine in drinks. *Sensors and Actuators, B: Chemical, 216, 578–585.* 

<sup>1</sup> Zhang, Y., Xiao, X., Sun, Y., Shi, Y., Dai, H., Ni, P., ... Wang, L. (2013). Electrochemical deposition of nickel nanoparticles on reduced graphene oxide film for nonenzymatic glucose sensing. *Electroanalysis*, *25*(4), 959–966.

<sup>1</sup> Zhou, M., Wang, Y., Zhai, Y., Zhai, J., Ren, W., Wang, F., & Dong, S. (2009). Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry - A European Journal*. <sup>1</sup> Shao, Y., Wang, J., Engelhard, M., Wang, C., & Lin, Y. (2010). Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20(July 2016), 743.

<sup>1</sup> Chen, L., Tang, Y., Wang, K., Liu, C., & Luo, S. (2011). Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application. *Electrochemistry Communications*, *13*(2), 133–137.

<sup>1</sup> Xue, Z., Yin, B., Li, M., Rao, H., Wang, H., Zhou, X., ... Lu, X. (2016). Direct electrodeposition of well dispersed electrochemical reduction graphene oxide assembled with nickel oxide nanocomposite and its improved electrocatalytic activity toward 2, 4, 6-Trinitrophenol. *Electrochimica Acta*, 192, 512–520.

<sup>1</sup> Zhang, Y., Zhang, M., Wei, Q., Gao, Y., Guo, L., Al-Ghanim, K. A., ... Zhang, X. (2016). An easily fabricated electrochemical sensor based on a graphene-modified glassy carbon electrode for determination of octopamine and tyramine. *Sensors (Switzerland)*, *16*(4).

<sup>1</sup> Yang, B., Wang, H., Du, J., Fu, Y., Yang, P., & Du, Y. (2014). Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on carbon fiber electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 

<sup>1</sup> Lee, C.-S., Yu, S., & Kim, T. (2017). One-Step Electrochemical Fabrication of Reduced Graphene Oxide/Gold Nanoparticles Nanocomposite-Modified Electrode for Simultaneous Detection of Dopamine, Ascorbic Acid, and Uric Acid. *Nanomaterials*,  $\delta(1), 17.$  <sup>1</sup> Yang, J., Yu, J. H., Rudi Strickler, J., Chang, W. J., & Gunasekaran, S. (2013). Nickel nanoparticle-chitosan-reduced graphene oxidemodified screen-printed electrodes for enzymefree glucose sensing in portable microfluidic devices. *Biosensors and Bioelectronics*, 47, 530–538.

<sup>1</sup> Gan, T., Sun, J., Wu, Q., Jing, Q., & Yu, S. (2013). Graphene decorated with nickel nanoparticles as a sensitive substrate for simultaneous determination of sunset yellow and tartrazine in food samples. *Electroanalysis*, *25*(6), 1505–1512.

<sup>1</sup> Gan, T., Sun, J., Cao, S., Gao, F., Zhang, Y., & Yang, Y. (2012). One-step electrochemical approach for the preparation of graphene wrapped-phosphotungstic acid hybrid and its application for simultaneous determination of sunset yellow and tartrazine. *Electrochimica Acta*, 74, 151–157.

<sup>1</sup> Wang, J., Yang, B., Wang, H., Yang, P., & Du, Y. (2015). Highly sensitive electrochemical determination of Sunset Yellow based on gold nanoparticles/graphene electrode. *Analytica Chimica Acta*, 893, 41–48. http://doi.org/10.1016/j.aca.2015.08.042

[<sup>1</sup>]Liuyun Chen, Yanhong Tang, Ke Wang, Chengbin Liu, Shenglian Luo, Electrochemistry Communications 13 (2011) 133–137.