

基于二氧化钛@金/羧甲基壳聚糖/玻碳电极传感器 同时检测饮用水中重金属铅和镉的研究

郭翎菲*

(河南工业贸易职业学院, 粮食工程学院, 郑州 450000)

摘要: **目的** 制备二氧化钛@金/羧甲基壳聚糖/玻碳电极(titanium dioxide@gold nanoparticles/carboxymethyl chitosan/glassy carbon electrode, $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$)传感器对饮用水中的铅和镉同时进行检测分析。**方法** 制备了二氧化钛纳米材料(titanium dioxide nanomaterials, TiO_2)并在此基础上负载纳米金(gold nanoparticles, Au), 制备了新型的二氧化钛@纳米金纳米复合材料(titanium dioxide@gold nanoparticles, $\text{TiO}_2\text{@Au}$)。以玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)为工作电极, 羧甲基壳聚糖(carboxymethyl chitosan, CMCS)为交联剂, 制备了 $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ 传感器。**结果** $\text{TiO}_2\text{@Au}$ 具有良好的导电性, 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 具有很好的富集作用, 能够有效提高 $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ 的灵敏度; CMCS对 $\text{TiO}_2\text{@Au}$ 起到了很好的交联作用, 并能为传感器提供稳定的电化学环境。 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度与它们的峰电流分别在0.05~6.00和0.01~8.00 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈线性关系, 检出限($S/N=3$)分别为0.0242和0.0051 $\mu\text{mol/L}$; 加标回收率分别在92.30%~96.74%和93.20%~97.06%之间。 $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ 对常见重金属 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Ni^{+} 有很好的抗干扰能力并且重复性、稳定性良好。**结论** $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ 传感器简单快捷, 可用于饮用水中铅和镉的同时定量分析。**关键词:** 二氧化钛; 复合纳米材料; 铅; 镉; 传感器

Simultaneous detection of heavy metals lead and cadmium in drinking water based on titanium dioxide@gold nanoparticles/carboxymethyl chitosan/glassy carbon electrode sensor

GUO Ling-Fei*

(College of Grain Engineering, Henan Industry and Trade Vocational College, Zhengzhou 450000, China)

ABSTRACT: Objective To prepare titanium dioxide@gold nanoparticles/carboxymethyl chitosan/glassy carbon electrode ($\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$) sensor for simultaneous detection and analysis of lead and cadmium in drinking water. **Methods** Titanium dioxide nanomaterials (TiO_2) were prepared and supported with gold nanoparticles (Au) and a new type of titanium dioxide@gold nanoparticles ($\text{TiO}_2\text{@Au}$) was prepared. $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ sensor was prepared using glassy carbon electrode (GCE) as the working electrode and carboxymethyl chitosan (CMCS) as the crosslinking agent. **Results** $\text{TiO}_2\text{@Au}$ had good conductivity and enrichment effect on Cd^{2+} and Pb^{2+} , which could effectively improve the sensitivity of $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$; CMCS could crosslink $\text{TiO}_2\text{@Au}$ well and provide a

基金项目: 河南省科技攻关计划项目(172102110216)

Fund: Supported by the Science and Technology Research Program of Henan Province (172102110216)

*通信作者: 郭翎菲, 讲师, 主要研究方向为粮油检验。E-mail: jytsjczsqhgdyj@163.com

*Corresponding author: GUO Ling-Fei, Lecturer, Henan Industry and Trade Vocational College, Tongbai South Road, Zhongyuan District, Zhengzhou 450000, China. E-mail: jytsjczsqhgdyj@163.com

stable electrochemical environment for the sensor. The concentrations of Cd^{2+} and Pb^{2+} were linear with their peak currents in the range of 0.05-6.00 and 0.01-8.00 $\mu\text{mol/L}$, respectively, the detection limits ($S/N=3$) were 0.0242 and 0.0051 $\mu\text{mol/L}$, respectively; the recoveries of spiked samples were 92.30%-96.74% and 93.20%-97.06%. $\text{TiO}_2@Au/\text{CMCS}/\text{GCE}$ had good anti-interference ability against common heavy metals Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} and Ni^{+} and good repeatability and stability. **Conclusion** $\text{TiO}_2@Au/\text{CMCS}/\text{GCE}$ sensor is simple and rapid, which can be used for simultaneous quantitative analysis of lead and cadmium in drinking water.

KEY WORDS: titanium dioxide; nanoparticles nanocomposite; lead; cadmium; sensor

0 引言

镉和铅是常见的两种重金属,在采矿、化工等工业生产中广泛存在^[1-3]。镉和铅虽然不会直接进入人体对人们的健康产生威胁,但其可以通过地下水、地表水、食物链等进入人体,对人们的健康造成严重影响^[4-6]。研究发现,在水污染中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 往往同时存在,且在环境中很难降解^[7]。长期饮用或食用 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 超标的水或食物可对人的肝脏、肾脏、免疫系统、神经系统等造成严重的伤害^[8-10]。因此,研究一种方便、快捷的检测方法,对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 同时进行监控分析对环境保护与维护人们的身体健康意义重大。

目前, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的检测方法主要有比色法、酶联免疫法及原子吸收法等^[11-13]。这些方法虽能实现对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的定量分析,但其本身也具有灵敏度低、成本高、携带不便等缺点,不符合快速定量分析的要求^[14-17]。电化学分析法由于具有设备体积小、灵敏度高优势,能弥补传统检测方法的不足,在 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的定量分析方面存在较大的潜力^[18-21]。研究发现常用的碳基质纳米材料、石墨烯纳米材料等虽然能够改善检测 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的电化学传感器的导电性,但其改善程度有限,主要原因在于其对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附性相对较弱^[22]。二氧化钛纳米材料(titanium dioxide nanomaterials, TiO_2)是一种具有良好的电化学稳定性、吸附性、电催化活性的新型纳米材料,对重金属离子有很好的富集效果,但其相对于金、铂、石墨烯等纳米材料其导电性相对较弱^[23-24]。因此,本研究在 TiO_2 表面负载金纳米粒子(gold nanoparticles, Au),制备具有良好的导电性和吸附性的 $\text{TiO}_2@Au$ 纳米复合材料,并采用具有良好的成膜性、分散性和水溶性的羧甲基壳聚糖(carboxymethyl chitosan, CMCS)为交联剂制备新型的二氧化钛@金/羧甲基壳聚糖/玻碳电极(titanium dioxide@gold nanoparticles/carboxymethyl chitosan/glassy carbon electrode, $\text{TiO}_2@Au/\text{CMCS}/\text{GCE}$)传感器来实现对饮用水中的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 同时快速定量分析,这对环境保护及确保人们的饮食、健康安全具有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 主要试剂

无水乙醇(分析纯,北京化工厂);亚铁氰化钾、铁氰

化钾(分析纯,广州市番禺力强化工厂);钛酸正丁酯(分析纯,上海埃比化学试剂有限公司);氯金酸(分析纯,上海展云化工有限公司);硝酸镉、硝酸铅(分析纯,西安天茂化工有限公司);碳酸钾(分析纯,广州化学试剂厂);乙酸、醋酸钠、硼氢化钠(分析纯,天津市致远化学试剂有限公司);羧甲基壳聚糖(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司);冰乙酸(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);戊二醛、二甲基亚砷(分析纯,天津市精细化工有限公司)。

1.2 仪器与设备

CHI-660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);E-301-CF 型酸度计(上海雷磁仪器厂);SH-2 磁力搅拌器(常州市亿能实验仪器厂);TG16G 台式高速离心机(常州市万丰仪器制造有限公司);SX2-4-10 型一体式马弗炉、DHG-9050A 型恒温干燥箱(上海合恒仪器设备有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 $\text{TiO}_2@Au$ 的制备

用移液管分别吸取无水乙醇和冰乙酸 6.0 mL 于 25 mL 锥形瓶中,加入 5.0 mL 超纯水,搅拌均匀,标记溶液 A。称取超纯水 15.0 g、钛酸正丁酯 10.0 g、冰乙酸 2.0 mL 和二甲基亚砷 2.0 mL 于 100 mL 锥形瓶中,搅拌 30 min,然后加热至 30 $^{\circ}\text{C}$,在剧烈搅拌条件下将溶液 A 滴加到混合溶液中,搅拌 30 min,待溶液变为凝胶状后继续搅拌 1 h,然后在室温下静置 48 h,使其完全老化,随后将老化后的产物于 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥,将干燥产物研磨成粉末,于 450 $^{\circ}\text{C}$ 高温煅烧 1.5 h 即得 TiO_2 。

$\text{TiO}_2@Au$ 采用硼氢化钠还原法制备。称取 20 mL TiO_2 分散液(1 mg/mL)于 50 mL 锥形瓶中,在磁疗搅拌条件下加入 250 μL 的 HAuCl_4 溶液(1%)和 150 μL 的 K_2CO_3 溶液(0.1 mol/L),然后迅速加入 100 μL 刚刚配制的 NaBH_4 溶液(0.01 mol/L),反复滴加 5 次使其完全反应,然后将反应后的混合溶液于 12000 r/min 条件下用超纯水和无水乙醇洗涤 3~5 次,最后将产物 60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥,即得 $\text{TiO}_2@Au$,备用。

1.3.2 $\text{TiO}_2@Au/\text{CMCS}/\text{GCE}$ 的制备

GCE 参考文献[10]进行处理后备用。用移液枪分别吸取 12 μL 的 $\text{TiO}_2@Au$ 分散液(1 mg/mL)分别和 2 μL 的

CMCS 溶液(1%)、2 μL 的戊二醛溶液(1%)和 2 μL 的 CMCS 超纯水于 0.2 mL 离心管中, 超声分散, 混合均匀, 然后分别吸取 7 μL 的混合液均匀滴涂在 GCE 表面, 室温干燥, 即得 $\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{CMCS}/\text{GCE}$ 、 $\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{Gd}/\text{GCE}$ 和 $\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{GCE}$ 。

1.4 样品处理

采用自来水作为检测样。以自来水为溶剂分别配制 100 mL 0.1 mol/L 的乙酸钠溶液和乙酸溶液, 然后用 pH 酸度调节剂将 0.1 mol/L 的乙酸钠溶液和乙酸溶液混合, 调节 pH 为 5.0, 配制成 pH 5.0 的醋酸缓冲液(acetate-acetate buffer solution, ABS)备用。然后以配制好的 pH 5.0 的 ABS 为溶剂分别配制浓度为 0.1、1.0 和 5.0 $\mu\text{mol/L}$ 的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的加标溶液, 备用。

1.5 数据处理

采用 Origin 8.5 进行图表、数据分析及处理。

2 结果与分析

2.1 $\text{TiO}_2@\text{Au}$ 的形貌表征

采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对制备好的 $\text{TiO}_2@\text{Au}$ 进行形貌表征, 其结果如图 1 所示。

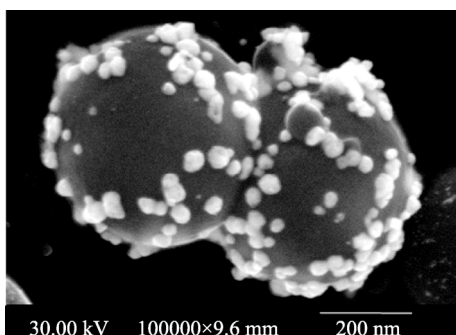


图 1 $\text{TiO}_2@\text{Au}$ 的扫描电镜图

Fig.1 Scanning electron microscope of $\text{TiO}_2@\text{Au}$

由图 1 可知, 制备的 $\text{TiO}_2@\text{Au}$ 为球形结构, 其直径大小约为 400 nm 左右且其表面均匀地负载着一层 Au 纳米粒子。

2.2 $\text{TiO}_2@\text{Au}$ 的电化学表征

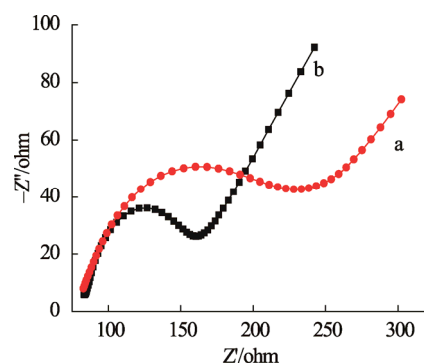
采用 10 mmol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 溶液分别对 GCE 和 $\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{GCE}$ 进行交流阻抗表征(electrochemical impedance spectroscopy, EIS), 结果见图 2。

从图 2 分析可知, GCE 阻抗为 145.34 Ω , 经在 GCE 的表面修饰 $\text{TiO}_2@\text{Au}$ 后阻抗降低为 76.94 Ω , 与 GCE 相比阻抗降低了 47.06%, 这说明 $\text{TiO}_2@\text{Au}$ 具有良好的导电性, 能有效降低电极的阻抗, 提高其灵敏度。

2.3 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在不同传感器中的电化学行为

以 pH 5.0 的 ABS 缓冲液为支持电解质溶液, 采用制

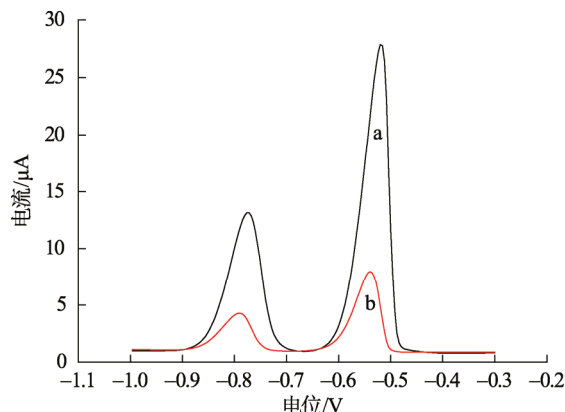
备好的 GCE 和 $\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{CMCS}/\text{GCE}$ 传感器对 2.0 $\mu\text{mol/L}$ 的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的混合溶液同时进行差分脉冲(differential pulse voltammetry, DPV)扫描, 其结果如图 3 所示。



注: a: GCE; b: $\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{GCE}$ 。

图 2 不同传感器的交流阻抗抗曲线

Fig.2 EIS curve of different sensors



注: a: $\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{CMCS}/\text{GCE}$; b: GCE。

图 3 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在不同传感器上的 DPV 曲线

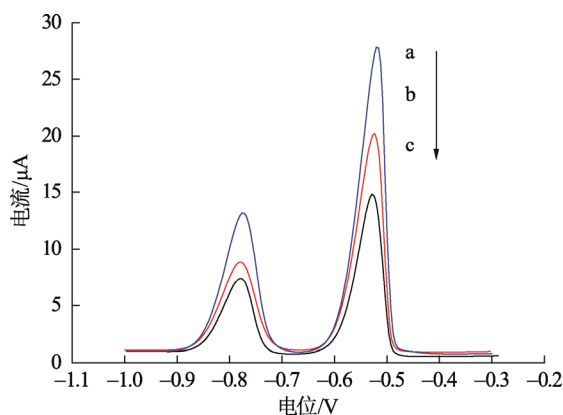
Fig.3 DPV curves of Pb^{2+} and Cd^{2+} on different sensors

从图 3 可知, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 分别在 -0.78 和 -0.52 V 附近产生了明显且互不干扰的氧化峰电流(oxidation peak current, I_p), 这是因为在重金属离子体系中当富集电势超过该金属的析出电势后, 溶液体系中重金属离子就会得到电子, 被还原在电极表面, 当在电极上施加一定范围电压后, 电极表面的金属失去电子氧化为金属离子重新分散在溶液体系中, 同时产生氧化峰电流且不同重金属的氧化峰电位不同^[14], 据此可对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 进行同时定量分析。在以 GCE 为传感器时对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 测得的 I_p 分别 3.268 和 7.046 μA , 在以 $\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{CMCS}/\text{GCE}$ 为传感器时对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 测得的 I_p 分别 12.02 和 26.796 μA , 与 GCE 相比对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 测得的 I_p 分别提高了 2.68 倍和 2.8 倍。这是因为 TiO_2 具有较大的比表面积、良好的吸附性和催化活性, Au 具有良好的导电性, 因此 $\text{TiO}_2@\text{Au}$ 能够有效地吸附溶液中的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} , 且在电化学反应发生时加快电极表面的电子转移

速率, 提高峰电流。

2.4 交联剂对 $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ 的影响

分别以 1.0% 的戊二醛 (glutaric dialdehyde, Gd) 和 CMCS 为交联剂制备传感器对 $2.0 \mu\text{mol/L}$ 的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的混合溶液同时进行 DPV 扫描, 其结果如图 4 所示。



注: a: $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$; b: $\text{TiO}_2\text{@Au/Gd/GCE}$; c: $\text{TiO}_2\text{@Au/GCE}$ 。

图 4 交联剂对传感器的影响

Fig.4 Effects of crosslinking agent on sensor

从图 4 分析可知, 在无交联剂存在条件下, $\text{TiO}_2\text{@Au/GCE}$ 在 $2.0 \mu\text{mol/L}$ 的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 中测得的 I_p 分别为 6.477 和 $14.195 \mu\text{A}$ 。在以 Gd 为交联剂的情况下, $\text{TiO}_2\text{@Au/Gd/GCE}$ 对 $2.0 \mu\text{mol/L}$ 的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 测得的峰电流分别为 7.722 和 $19.02 \mu\text{A}$, 与 $\text{TiO}_2\text{@Au/GCE}$ 相比峰电流分别提高了 19.22% 和 33.99% , 这是因为 Gd 能够很好地将 $\text{TiO}_2\text{@Au}$ 固定在 GCE 表面, 有效发挥其良好的导电性和吸附性, 提高传感器灵敏度。同样可得在以 CMCS 为交联剂的情况下, $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ 对 $2.0 \mu\text{mol/L}$ 的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 测得的峰电流分别为 12.02 和 $26.796 \mu\text{A}$, 与 $\text{TiO}_2\text{@Au/Gd/GCE}$ 相比峰电流分别提高了 56.66% 和 40.88% , 这是因为 CMCS 不仅对 $\text{TiO}_2\text{@Au}$ 能够起到很好的交联作用, 而且其具有良好的成膜特性, 可以将 $\text{TiO}_2\text{@Au}$ 均匀地分散在电极表面, 增加其与 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 接触, 进而提高传感器的灵敏度。因此, 选取 1.0% 的 CMCS 为交联剂, 制备传感器。

2.5 富集时间对 $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ 的影响

以 pH 5.0 的 ABS 缓冲液为支持电解质溶液, 分别采用 60、90、120、150、180、210 和 240 s 对 $2.0 \mu\text{mol/L}$ 的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 富集后进行 DPV 扫描, 来研究富集时间对 $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ 的影响, 其结果如图 5 所示。

从图 5 分析可知, 随着富集时间的延长, $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 测得的 I_p 逐渐增加, 且 Cd^{2+} 的峰电流在 0~180 s 范围内增加速率较大, 180 s 后峰电流增加速

率相对减小; 同样可得, Pb^{2+} 的峰电流在 0~150 s 范围内增加速率较大, 随后峰电流虽然也随着富集时间的延长逐渐增加, 但其增加速率逐渐降低。这是因为, 随着富集时间的延长, 传感器表面参与电化学反应的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 逐渐增多, 但随着富集时间的延长, 其反应离子逐渐趋于饱和, 故其峰电流增加速率逐渐降低, 峰电流随着富集时间的延长呈现趋于平缓的趋势^[25-26], 因此, 综上所述选取富集时间为 180 s。

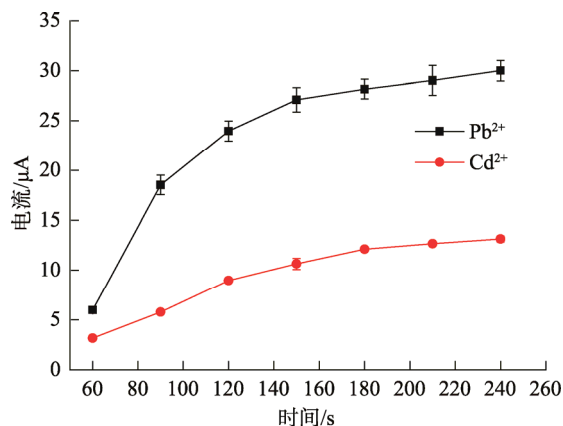


图 5 富集时间对 $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ 的影响 ($n=3$)

Fig.5 Effects of enrichment time on $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ ($n=3$)

2.6 工作曲线的绘制

在最佳试验条件下采用制备好的 $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ 对 $0.01\sim 10.00 \mu\text{mol/L}$ 的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 同时进行 DPV 扫描, 其结果如图 6 所示。

从图 6 可知, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度与它们的峰电流分别在 $0.05\sim 6.00$ 和 $0.01\sim 8.00 \mu\text{mol/L}$ 范围内呈线性关系, 线性方程分别为 $I_{p1}=5.8782C_1+0.9008$ (C_1 代表 Cd^{2+} 浓度), $r^2=0.9987$ 和 $I_{p2}=13.2617C_2+0.2125$ (C_2 代表 Pb^{2+} 浓度), $r^2=0.9982$; 检出限 ($S/N=3$) 分别为 0.0242 和 $0.0051 \mu\text{mol/L}$, 满足试验要求。

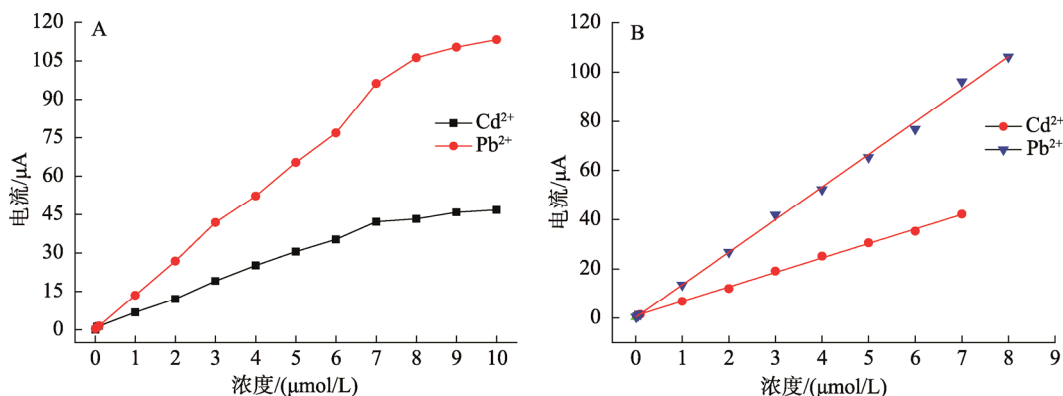
2.7 实际样品检测

在最佳试验条件下以自来水为检测对象对其进行检测分析, 结果显示均未检测出 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} , 然后分别向其中加入一定量的硝酸铅和硝酸镉配制不同浓度的加标溶液, 采用制备好的 $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ 进行加标回收率试验, 其结果见表 1。

从表 1 可知, $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 同时定量分析的加标回收率分别在 $92.30\%\sim 96.74\%$ 之间和 $93.20\%\sim 97.06\%$ 之间, 满足试验要求。

2.8 抗干扰性研究

在最佳试验条件下, 分别向 $2.0 \mu\text{mol/L}$ 的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的混合溶液中加入 10 倍的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{+} 和 Cu^{2+} , 然后采用制备好的 $\text{TiO}_2\text{@Au/CMCS/GCE}$ 分别对其进行 DPV 扫描, 对其抗干扰特性进行研究, 其结果如图 7 所示。



注: A: Cd²⁺和 Pb²⁺浓度与峰电流间的曲线图; B: Cd²⁺和 Pb²⁺浓度与峰电流间的线性拟合图。

图 6 Cd²⁺和 Pb²⁺浓度与其峰电流间的关系曲线

Fig.6 Relationship curve between concentrations of Cd²⁺ and Pb²⁺ and their peak currents

表 1 饮用水中 Cd²⁺和 Pb²⁺的检测结果(n=3)
Table 1 Detection of Cd²⁺ and Pb²⁺ in drinking water (n=3)

检测对象	加标浓度/($\mu\text{mol/L}$)	检测浓度/($\mu\text{mol/L}$)	回收率/%	相对标准偏差/%
Cd ²⁺	0.1	0.0923	92.30	3.24
	1.0	0.9674	96.74	2.18
	5.0	4.8132	96.26	1.95
Pb ²⁺	0.1	0.0932	93.20	2.96
	1.0	0.9581	95.81	2.14
	5.0	4.853	97.06	1.89

从图 7 可知, 加入常见的 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺和 Ni⁺后 TiO₂@Au/CMCS/GCE 对 Cd²⁺和 Pb²⁺测得的峰电流仍可分别达到未加入干扰物的 95.26%~100.83%和 95.12%~98.75%, 其电流衰减程度均小于 5%, 这是因为不同金属离子的析出电势不同, 故在一定的富集电位下其在电极表面的富集程度不同, 且由于其不同金属离子的氧化峰电位不同, 故在一定的电位范围内可以有效地屏蔽其彼此间的干扰^[22], 说明 TiO₂@Au/CMCS/GCE 对 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺和 Ni⁺具有良好的抗干扰能力^[27-28]。当加入 10 倍的 Cu²⁺后 TiO₂@Au/CMCS/GCE 对 Cd²⁺和 Pb²⁺测得的峰电流分别达到了未加入干扰物的 85.47%和 83%, 分别衰减了 14.52%和 17%, 这可能是由于 Cu²⁺的存在与 Cd²⁺和 Pb²⁺竞争了电极表面的活性位点^[29-30]。这说明 TiO₂@Au/CMCS/GCE 对 Cu²⁺的抗干扰

能力较弱。

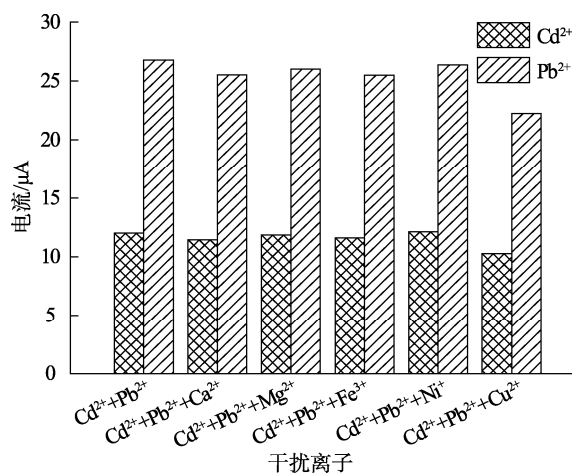


图 7 常见金属离子对传感器的影响

Fig.7 Effects of common metal ions on the sensor

2.9 重复性和稳定性研究

在最佳试验条件下制备 8 支 TiO₂@Au/CMCS/GCE, 然后分别对 2.0 $\mu\text{mol/L}$ 的 Cd²⁺和 Pb²⁺进行 DPV 扫描, 对其重复性进行研究。将制备好的 TiO₂@Au/CMCS/GCE 置于 0~4 °C 环境中进行保存, 每 3 d 对 2.0 $\mu\text{mol/L}$ 的 Cd²⁺和 Pb²⁺进行 DPV 扫描, 对其稳定性进行研究, 其结果如表 2、表 3 所示。

表 2 不同电极的峰电流值
Table 2 Peak current of different electrodes

电极	1	2	3	4	5	6	7	8
电流(Cd ²⁺)/ μA	12.03	11.79	12.13	12.24	11.43	12.06	11.82	11.87
相对标准偏差/%					2.12			
电流(Pb ²⁺)/ μA	26.79	25.99	27.12	26.23	26.81	26.15	26.74	27.31
相对标准偏差/%					1.79			

表 3 贮存不同时间后的峰电流
Table 3 Peak current after storage for different time

时间/d	0	3	6	9	12	15
电流 (Cd ²⁺)/ μ A	12.13	12.04	11.82	11.73	11.61	11.54
电流 (Pb ²⁺)/ μ A	26.64	26.63	26.41	26.02	25.83	25.66

从表 2 可知, 8 次 DPV 扫描结果的相对标准偏差 (relative standard deviations, RSDs) 分别为 2.12% 和 1.79%, 精密度较高, 批间差异较小。由表 3 可知, 将 TiO₂@Au/CMCS/GCE 保存 15 d 后其对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的检测效果仍可达第一天的 95.18% 和 96.31%, 说明 TiO₂@Au/CMCS/GCE 的稳定性较好。

3 结论

本研究制备了新型的 TiO₂@Au, 研究发现 TiO₂@Au 具有良好的导电性和吸附性, 与 CMCS 能够发挥良好的协同作用, 有效提高 TiO₂@Au/CMCS/GCE 的灵敏度。采用制备的 TiO₂@Au/CMCS/GCE 对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 同时进行定量分析, 其线性范围较宽、检出限较低, 加标回收率分别在 92.30%~96.74% 和 93.20%~97.06% 之间, 精密度较高。TiO₂@Au/CMCS/GCE 的稳定性和重现性良好, 对常见的 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺ 和 Ni⁺ 具有良好的抗干扰能力, 但对 Cu²⁺ 抗干扰能力相对较弱。制备的 TiO₂@Au/CMCS/GCE 方便、快捷, 可应用于饮用水中 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的同时定量分析。

参考文献

- ZHANG B, CHEN JD, ZHU H, *et al.* Facile and green fabrication of size-controlled AuNPs/CNFs hybrids for the highly sensitive simultaneous detection of heavy metal ions [J]. *Electrochim Acta*, 2016, 196: 422–430.
- MIRJANA M, ALEKSANDRA J, BILJANA SP, *et al.* Exploration of MnO₂/carbon composites and their application to simultaneous electroanalytical determination of Pb(II) and Cd(II) [J]. *Electrochim Acta*, 2012, 74: 158–164.
- TING T, DAI HQ, JIN YC. Electrochemical sensing of lead(II) by differential pulse voltammetry using conductive polypyrrole nanoparticles [J]. *Microchim Acta*, 2020, 23: 187–196.
- LIU FM, ZHANG Y, YIN W, *et al.* A high-selectivity electrochemical sensor for ultra-trace lead(II) detection based on a nanocomposite consisting of nitrogen-doped graphene/gold nanoparticles functionalized with ETBD and Fe₃O₄@TiO₂ core-shell nanoparticles [J]. *Sensors Actuat B: Chem*, 2017, 242: 889–896.
- ZHENG XY, CHEN S, CHEN JB, *et al.* Highly sensitive determination of lead(II) and cadmium(II) by a large surface area mesoporous alumina modified carbon paste electrode [J]. *RSC Adv*, 2018, 8: 7883–7892.
- YANG M, JIANG TJ, GUO Z, *et al.* Sensitivity and selectivity sensing cadmium(II) using amination functionalized porous SnO₂ nanowire bundles-room temperature ionic liquid nanocomposite: Combined efficient cation capture with control experimental conditions [J]. *Sensors Actuat B: Chem*, 2017, 240: 887–894.
- WANG Y, LIU Z, LUO F, *et al.* A novel smart membrane with ion-recognizable nanogels as gates on interconnected pores for simple and rapid detection of trace lead(II) ions in water [J]. *J Membr Sci*, 2019, 575: 28–37.
- XING HK, XU JK, ZHU XF, *et al.* A new electrochemical sensor based on carboimidazole grafted reduced graphene oxide for simultaneous detection of Hg²⁺ and Pb²⁺ [J]. *J Electroanal Chem*, 2016, 782: 250–255.
- BASHIR N, AKHTAR M, HAFIZA ZRN, *et al.* A high performance electrochemical sensor for Pb²⁺ ions based on carbon nanotubes functionalized CoMn₂O₄ nanocomposite [J]. *Chem Sel*, 2020, 5: 7909–7918.
- LI XW, WEN H, FU Q, *et al.* Morphology-dependent NiO modified glassy carbon electrode surface for lead(II) and cadmium(II) detection [J]. *Appl Sur Sci*, 2016, 363: 8–12.
- YANG BW, GONG QJ, ZHAO LP, *et al.* Preconcentration and determination of lead and cadmium in water samples with a MnO₂ coated carbon nanotubes by using ETAAS [J]. *Desalination*, 2011, 278: 65–69.
- MEEHYE K. Determination of lead and cadmium in wines by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Food Addit Contam*, 2004, 21(2): 154–157.
- YANG G, NIE ZW, ZHANG SY, *et al.* Sensitive colorimetric sensor for lead ions and VOCs based on histidine-functionalized polydiacetylene [J]. *Macromol Res*, 2020, 28(13): 1192–1197.
- GUENANG LS, GUPAT P, BASSETO VC, *et al.* Oxygen plasma/bismuth modified inkjet printed graphene electrode for the sensitive simultaneous detection of lead and cadmium [J]. *Am J Anal Chem*, 2020, 11: 1–14.
- LU Z, ZHANG J, DAI W, *et al.* A screen-printed carbon electrode modified with a bismuth film and gold nanoparticles for simultaneous stripping voltammetric determination of Zn(II), Pb(II) and Cu(II) [J]. *Microchim Acta*, 2017, 184: 4731–4740.
- PANDEY SK, SACHAN S, SINGH SK. Ultra-trace sensing of cadmium and lead by square wave anodic stripping voltammetry using ionic liquid modified graphene oxide [J]. *Mater Sci*, 2019, 2: 667–675.
- SHI E, YU G, LIN H, *et al.* The incorporation of bismuth(III) into metal-organic frameworks for electrochemical detection of trace cadmium(II) and lead(II) [J]. *Microchim Acta*, 2019, 186: 451–459.
- SAMIRA S, KOLAHDOUZ M, SADEGHI MA, *et al.* High-performance estimation of lead ion concentration using smartphone-based colorimetric analysis and a machine learning approach [J]. *ACS Omega*, 2020, 5: 27675–27684.
- PENGOU M, NGASSA GBP, BOUTIANALA M, *et al.* Geopolymer cement-modified carbon paste electrode: Application to electroanalysis of traces of lead(II) ions in aqueous solution [J]. *Solid State Electr*, 2021, 25: 1183–1195.
- MARTIN YD, ALVAREZ I, BLANCO MC, *et al.* Point-of-use simultaneous electrochemical detection of lead and cadmium using low-cost screen-printed transparency electrodes [J]. *Anal Chim Acta*, 2017, 27: 135–136.
- ARUNKUMAR NS, ASHOKA S. Nano zinc ferrite modified electrode as a novel electrochemical sensing platform in simultaneous measurement of trace level lead and cadmium [J]. *J Environ Chem Eng*, 2018, 6:

- 6939–6946.
- [22] BEHROOZ M, MEHID B, MASOND GM, *et al.* Polyamidoamine dendrimer functionalized iron oxide nanoparticles for simultaneous electrochemical detection of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions in environmental waters [J]. *Measurement*, 2019, 140: 81–88.
- [23] LUO QZ, WANG XJ, WANG DS, *et al.* TiO_2 /cyclized polyacrylonitrile hybridized nanocomposite: Anefficient visible-light photocatalyst prepared by a facile “in situ” approach [J]. *Mat Sci Eng*, 2015, 199: 96–104.
- [24] WEI XP, LUO YL, XU F, *et al.* In-situ non-covalent dressing of multi-walled carbon nanotubes@titaniumdioxides with carboxymethyl chitosan nanocomposite electrochemical sensors for detection of pesticide residues [J]. *Mater Design*, 2016, 111: 445–452.
- [25] ROYA T, HASSAN SJ, YAFTIAN MR. Voltammetric determination of trace copper(II), cadmium(II), and lead(II) using a Schiff base modified glassy carbon working electrode [J]. *Chem Monthly*, 2021, 152: 51–59.
- [26] ZHAO G, WANG H, LIU G, *et al.* Simultaneous determination of trace Cd(II) and Pb(II) based on Bi/nafion/reduced graphene oxide-gold nanoparticle nanocomposite film-modified glassy carbon electrode by one-step electrodeposition [J]. *Ionics*, 2017, 23: 767–777.
- [27] XIAO L, XU H, ZHOU S, *et al.* Simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry at a nitrogen-doped microporous carbon/nafion/bismuth-film electrode [J]. *Electrochim Acta*, 2014, 143: 143–151.
- [28] PING J, WANG Y, WU J, *et al.* Development of an electrochemically reduced graphene oxide modified disposable bismuth film electrode and its application for stripping analysis of heavy metals in milk [J]. *Food Chem*, 2014, 151: 65–71.
- [29] WEI SL, YAN LJ, HUANG XJ, *et al.* Facile and green fabrication of electrochemical sensor based on poly (glutamic acid) and carboxylated carbon nanosheets for the sensitive simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) [J]. *Ionics*, 2021, 27: 375–387
- [30] LIN X, LU Z, DAI W, *et al.* Laser engraved nitrogen-doped graphene sensor for the simultaneousdetermination of Cd(II) and Pb(II) [J]. *J Electroanal Chem*, 2018, 828: 41–49.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



郭翎菲, 讲师, 主要研究方向为粮油检验。

E-mail: jytsjczjsqhgdyj@163.com