

基于铁基金属有机骨架电化学传感器检测 食品中的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+}

丁可武¹, 林 静¹, 陈锦阳², 黄迪惠^{1*}, 代莉莉^{1,3*}, 叶瑞洪¹

(1. 福建技术师范学院福建省-印尼海洋食品联合研发中心近海流域环境测控治理福建省高校重点实验室, 福清 350300;
2. 福建师范大学生命科学学院, 福州 350117; 3. 武汉大学科研公共服务条件平台, 武汉 430072)

摘 要: **目的** 制备铁负载于六羟基三亚苯基苯水合物(2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene hydrate, Fe-HHTP), 将其修饰到玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)上, 构建新型电化学传感器用以快速检测食品中的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 。 **方法** 利用一步法制备 Fe-HHTP, 随后将其与多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)协同作用后滴涂在玻碳电极表面, 构建 Fe-HHTP-MWCNT/GCE 传感器, 使用循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)和电化学阻抗法(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)对材料进行电化学检测表征, 并用差分脉冲阳极溶出伏安法(differential pulse anodic stripping voltammetry, DPASV)同时检测食品中的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 。 **结果** Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在 pH 5.75 的醋酸盐缓冲液、富集电位为 -1.0 V、富集时间为 180 s、修饰涂层为 3 层时, 溶出峰电流最大。在优化条件下, 发现 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的溶出峰电流的变化趋势和浓度有关, 并形成了良好的线性关系。 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的线性范围为 5~500 ng/mL, 线性相关系数(r^2)分别为 0.9993 和 0.9997, 检出限分别为 0.538 和 0.592 ng/mL。 **结论** 该法可用于检测粮食、饮料、生活饮用水中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的含量。

关键词: 电化学分析; Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; 铁基金属有机骨架; 多壁碳纳米管

Determination of Cd^{2+} and Pb^{2+} in food by electrochemical sensor based on organic skeleton of iron foundation

DING Ke-Wu¹, LIN Jing¹, CHEN Jin-Yang², HUANG Di-Hui^{1*}, DAI Li-Li^{1,3*}, YE Rui-Hong¹

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Coastal Watershed Environmental Measurement, Fujian Province-Indonesia Marine Food Joint Research and Development Center, Fujian Polytechnic Normal University, Fuqing 350300, China;
2. College of Life Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China; 3. Core Facility of Wuhan University, Wuhan 430072, China)

ABSTRACT: Objective To prepare iron loaded 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene hydrate (Fe-HHTP) and modify on glass carbon electrode (GCE) to construct a new electrochemical sensor for rapid detection of Cd^{2+} and Pb^{2+} in food. **Methods** Fe-HHTP was prepared by a one-step method, and then it was synergized with multi-walled

基金项目: 福建省科技厅自然科学基金项目(2020J01310、2022J01977)、近海流域环境测控治理福建省高校重点实验室开放课题项目(S1-KF2014)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Science and Technology Department of Fujian Province (2020J01310, 2022J01977), and the Open Project of Fujian Provincial Key Laboratory of Coastal Watershed Environmental Measurement, Control and Governance (S1-KF2014)

*通信作者: 黄迪惠, 讲师, 主要研究方向为电化学分析。Email: huangdihui@163.com

代莉莉, 实验师, 主要研究方向为分析化学。Email: Lilydai@whu.edu.cn

*Corresponding author: HUANG Di-Hui, Lecturer, Fujian Province-Indonesia Marine Food Joint Research and Development Center, Fujian Polytechnic Normal University, Fuqing 350300, China. Email: huangdihui@163.com

DAI Li-Li, Engineer, Core Facility of Wuhan University, Wuhan 430072, China. Email: Lilydai@whu.edu.cn

carbon nanotube (MWCNTs) and then drop-coated on the surface of glassy carbon electrodes to construct Fe-HHTP-MWCNT/GCE sensors. Cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to characterize the materials by electrochemical detection, and differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) was used to simultaneously detect Cd^{2+} and Pb^{2+} in food. **Results** The experimental results showed that Cd^{2+} and Pb^{2+} had obvious effects when the pH of acetate buffer was 5.75, the enrichment potential was -1.0 V, the enrichment time was 180 s, and the modified coating was 3 layers. Under the optimized conditions, it was found that the variation trend of the dissolution peak current of Cd^{2+} and Pb^{2+} was related to the concentration, and a good linear relationship was formed. While the concentration range of 5–500 ng/mL, the linear correlation coefficients (r^2) were 0.9993 and 0.9997, and the limits of detection were 0.538 and 0.592 ng/mL, respectively. **Conclusion** The method can be used for the determination of Cd^{2+} and Pb^{2+} in food, beverage and drinking water.

KEY WORDS: electrochemical analysis; Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; iron-base metalorganic frameworks; multi-walled carbon nanotube

0 引言

随着社会工业化的快速推进, 镉和铅等常见的污染源会在水中越来越多^[1]。水体中的镉离子和铅离子会通过食物链进入到人体中, 进而危害人体的健康^[2–3]。为了避免镉离子和铅离子对人类造成伤害, 世界卫生组织(World Health Organization, WHO)公布了饮用水中镉和铅含量的明确标准^[4]。目前检测镉、铅等重金属离子的方法主要有原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)^[5]、原子发射光谱法(atomic emission spectrometry, AES)^[6]和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[7]。然而, 此类仪器价格昂贵、需要专业人员操作, 限制了其适用性。因此, 开发快速、经济、可用于现场准确检测镉和铅离子的方法十分重要。

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)作为 21 世纪材料研究的热点, 具有丰富且可调节的微孔结构、开放的金属活性位点和较大的比表面积, 引起了广泛关注^[8–10]。Fe 在自然界中含量丰富且具有低毒性的特点, 使其在各种 MOFs 材料中脱颖而出。与传统多孔材料(如沸石)相比, Fe-MOFs 可有效地控制孔径和内部孔隙环境, 进一步促进客体分子的进入。具有固定孔结构和化学功能的 MOFs 材料可以通过特殊的表面化学作用, 如氢键、共价键以及电子给体和受体之间的相互作用, 与合适的客体分子结合, 从而可利用 Fe-MOFs 材料与分析物之间的相互作用而制备成灵敏的电化学传感器。研究人员以铁基为基础, 掺和其他不同金属配体而制成多种铁基 MOFs 材料, 如 Fe/Mg-MOFs^[11]、Fe/Co-MOFs^[12]、Au/Fe-MOFs^[13]等, 并将其用作吸附材料对样品中的重金属离子进行吸附处理, 表明铁基 MOFs 材料在吸附重金属离子方面具有良好的性能。GOYAL 等^[14]在 HKUST-1(香港科技大学-1 号)MOFs 的基础上引入铁基, 构建新型的铁基 HKUST-1 导电 MOFs, 并用于吸附样品中的 Pb^{2+} , 取得了良好的效果。YOON 等^[15]以

2,3,6,7,10,11-六羟基三亚苯(2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene hydrate, HHTP)作为配体, 以 Ni、Co、Cu、Fe 等离子制备不同的导电 MOFs, 并研究其导电机制, 以便进一步提升 Fe 基 MOFs 的应用范围, 这些研究也进一步证实了在 MOFs 中添加铁基元素, 可以有效提高 MOFs 材料在吸附重金属离子时的作用。研究人员在利用导电 MOFs 制备电化学传感器的时候, 为了提升传感器的导电性能, 通常会加入多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)等导电性强的材料来提升导电性, 一方面利用导电 MOFs 导电性和活性位点, 另一方面利用 MWCNT 等导电材料的导电性, 构建好的电化学传感器。本课题组在前期的实验中成功利用 HHTP 制备了铜基导电 MOFs, 并将其与碳纳米管共混用于检测包装材料中的双酚 A 迁移量, 取得了良好的实验效果^[16]。但是利用铁基 MOFs, 尤其是铁基导电 MOFs 对食品中的重金属电化学检测的报道尚未见到。

因此本实验在前期的实验基础上, 结合最新的研究动态, 制备铁基导电 MOFs (Fe-HHTP), 并将其负载于 MWCNT 得到复合材料 Fe-HHTP-MWCNT, 用于构建新型的重金属离子电化学传感器, 用以测定食品中的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} , 以期为食品中的重金属离子的检测提供新的检测思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

高粱(源丰有机杂粮有限公司); 饮料(农夫山泉广东万绿湖有限公司)。

HHTP、MWCNT[分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司]; 萘烷全氟化物离子交换树脂(Nafion)(天津阿法埃莎化学有限公司); 铬、汞、镍、锌、镉、铅标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 四水合氯化亚铁、N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF)(分析纯, 西陇科学股份有限公司); 浓盐酸、浓硝酸、氯化钾、

冰醋酸、丙酮、三水合乙酸钠、柠檬酸钠、氢氧化钠、磷酸氢二钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 铁氰化钾(分析纯, 北京化工厂有限责任公司); 柠檬酸(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂)。

1.2 仪器与设备

CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); DZF-6030A 真空干燥箱(福州精艺兴祺实验设备有限公司); DHG-9070A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); KQ-250E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); AU220 电子分析天平(精度 0.0001 g, 日本岛津公司); TG1850-WS 高速离心机(上海卢湘仪仪器有限公司); MWD-620 密闭式智能微波消解仪(上海元析仪器有限公司); Nova NanoSEM230 场发射扫描电子显微镜(美国赛默飞科技有限公司); Nicolet iS5 傅里叶红外光谱(美国尼高力仪器公司); Ultima IV 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 有限公司)ICP8000 电感耦合等离子体发射光谱仪[珀金埃尔默(上海)有限公司]; DF101-S 集热式恒温加热磁力搅拌器(河南予华仪器有限公司); 铂丝电极(ϕ 0.5 mm \times 37 mm, 武汉高仕睿联科技有限公司); 232 型饱和甘汞参比电极(武汉高仕睿联科技有限公司); SPH-2 赶酸仪(浙江纳德科学仪器有限公司); L18-Y915S 破壁机(上海登捷机械设备有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 MWCNT 的羧基化

参照课题组实验方法对 MWCNT 进行羧基化处理^[17]。在通风橱中用王水浸泡三口瓶和磁粒子过夜, 将 50 mg MWCNT 和 10 mL 浓硝酸加入三口瓶中, 将三口瓶置于集热式恒温加热磁力搅拌器上, 在 90°C 下搅拌回流 3 h, 将回流好的材料冷却到室温后用 0.22 μ m 有机膜进行抽滤, 将抽滤后的材料在 75°C 下真空干燥 12 h, 就得到了 MWCNT-COOH。

1.3.2 制备 Fe-HHTP 材料

参考课题组 Cu-HHTP 的制备方法^[16], 采取类似的方法制备 Fe-HHTP 材料。取 30 mg 四水合氯化亚铁和 10 mg HHTP, 加入 40 mL 的蒸馏水和磁粒子, 超声使溶液完全溶解。将溶解后的复合材料置于 80°C 的恒定温度下, 水浴搅拌反应 20 h, 随后用蒸馏水对材料进行洗涤, 以 3200 \times g 离心 15 min, 倒出上清液, 重复操作一次, 最后用丙酮进行洗涤离心 3 次。取离心后的固体材料在 60°C 下真空干燥 12 h, 得到了 Fe-HHTP 材料。

1.3.3 制备电极修饰液

取 1 mg Fe-HHTP 材料, 加 5 mL DMF、10 μ L Nafion、4 mg MWCNT-COOH, 超声分散, 待完全溶解后, 制得 Fe-HHTP-MWCNT 复合材料修饰液^[18]。按照相同的方法, 制成未加入 MWCNT-COOH 的电极修饰液进行实验对照。

1.3.4 制备修饰电极

用 0.3 μ m 的抛光粉打磨裸电极(glassy carbon electrode, GCE), 待电极变得较平滑时, 再用 0.05 μ m 的抛光粉打磨电极, 用蒸馏水冲洗电极, 将电极上残留的水分晾干。在打磨好的电极表面滴涂 6 μ L 的电极修饰液, 将修饰好的 GCE 置于电热恒温鼓风干燥箱中, 设置干燥箱的温度为 50°C, 干燥 30 min, 制成修饰电极。干燥结束后, 将修饰电极冷却至室温便可测量。

1.3.5 制备铁氰化钾溶液

准确称取 0.41 g 的铁氰化钾和 1.86 g 的氯化钾, 置于小烧杯中, 加入蒸馏水溶解。溶解后, 将溶液移至 250 mL 容量瓶中, 定容到刻度, 摇匀, 即可获得铁氰化钾溶液。

1.3.6 制备醋酸盐缓冲液

准确称取 3.40 g 三水合乙酸钠于小烧杯中, 用蒸馏水溶解, 将溶解后的溶液转移至 250 mL 容量瓶中, 定容, 制成 0.1 mol/L 的乙酸钠水溶液。取 4.30 mL 冰醋酸至 150 mL 容量瓶中, 定容, 即得 0.3 mol/L 的醋酸溶液, 待用。

1.4 电化学检测

在已配制好的铁氰化钾水溶液中, 通过循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)和电化学阻抗法(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)对材料进行电化学检测表征。本研究在(26 \pm 2)°C 的条件下进行, 使用三电极工作体系, 其中 GCE 为工作电极, 铂丝电极为对电极, 甘汞电极为参比电极。选择默认起始检测条件: 富集时间为 180 s, 富集电位为 -1.0 V, 在 0.1 mol/L 的醋酸盐缓冲液(pH 4.25)中, 以差示脉冲阳极溶出伏安法(differential pulse anodic stripping voltammetry, DPASV)检测 Cd²⁺和 Pb²⁺的浓度。

1.5 实际样品预处理

首先进行样品的采集, 在超市购买高粱和饮料、收集工厂废水。再对样品进行前处理, 将高粱用破壁机磨碎, 称取固体样品 1.0 g 于微波消解内罐中, 加入 10 mL 硝酸, 在密闭式智能微波消解仪中进行消解。消解结束后, 将消解罐置于赶酸仪上, 于 120°C 加热 2 h。将赶酸后的样品用 NaOH 调到 pH 为 5.75, 并加入 0.372 g 氯化钾, 然后用 0.1 mol/L pH 5.75 的 NaAc-HAc 缓冲液洗涤、定容到 50 mL 的容量瓶中, 制成待测液。对于饮料和工厂废水进行前处理, 考虑样品中可能存在杂质, 用 0.22 μ m 膜将饮料和地表水进行过滤, 将滤液作为溶剂, 配制成 0.1 mol/L pH 5.75 的待测液。

1.6 数据处理

采用 Origin Pro 9.1 进行数据处理, 所有的实验重复 3 次, 表格采用软件 WPS office 2022 进行制表。

2 结果与分析

2.1 材料表征

图 1 为 MWCNT、HHTP、Fe-HHTP、Fe-HHTP-MWCNT

材料的红外谱图。从图 1B 中可以看出 HHTP 在 617.17、792.52、855.85、999.68 cm^{-1} 处有一组特征峰, 主要是 C-H 的面外弯曲震动导致; 1626.12 cm^{-1} 处的吸收峰主要是 C=C 的伸缩震动引起; 3297.67 cm^{-1} 处的吸收峰是 H-O 的伸缩震动引起。图 1C 中, Fe-HHTP 在 527.92 cm^{-1} 处有一

个 Fe 的吸收峰; 3420.55 cm^{-1} 处是 H-O 伸缩震动的吸收峰; 在 1650.04 cm^{-1} 处, C=C 伸缩震动的吸收峰明显变小, 这验证了金属离子和有机配体的复合过程^[19]。红外谱图可以看出各基团的特征峰, 同时材料的复合可以使 Fe-HHTP 展现出新的性质。

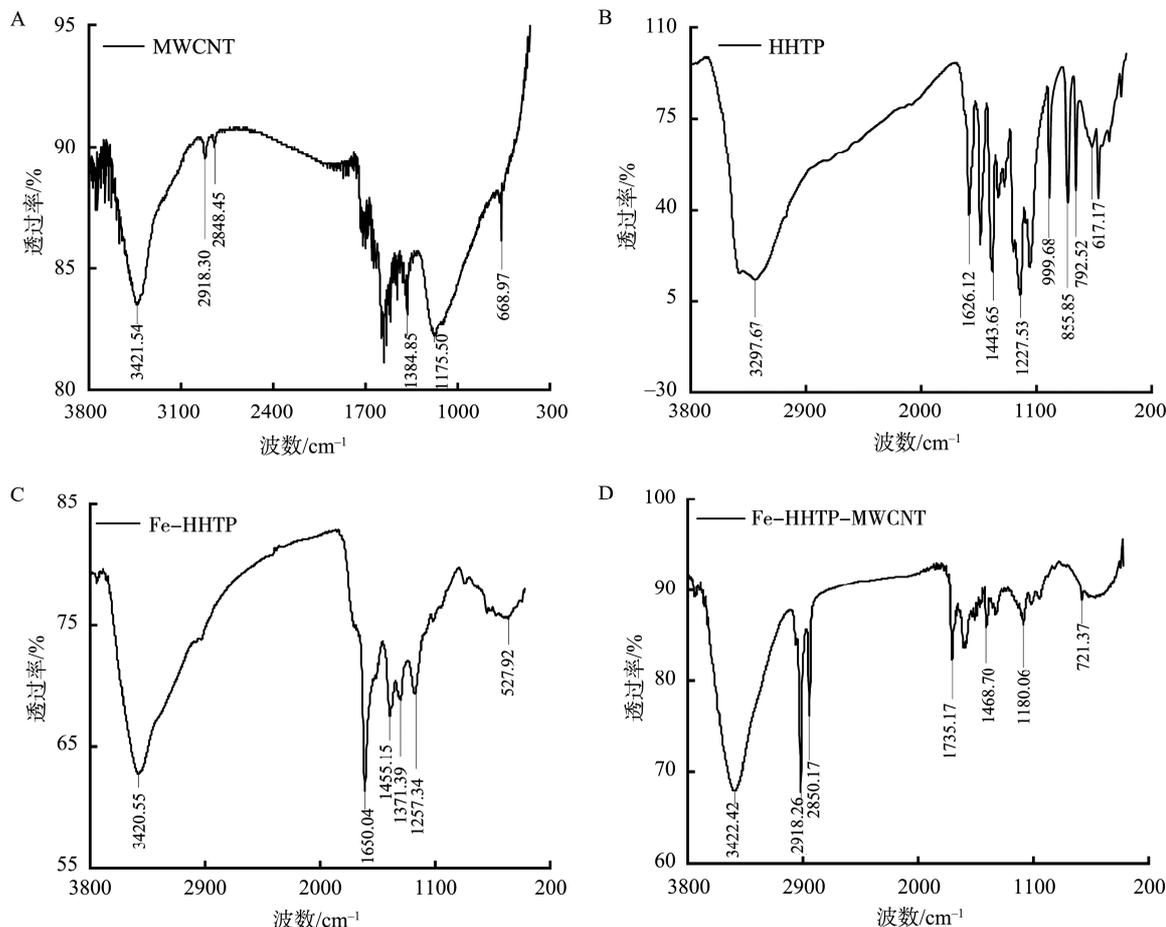


图 1 MWCNT (A)、HHTP (B)、Fe-HHTP (C)和 Fe-HHTP-MWCNT (D)的傅里叶变换红外光谱图
Fig.1 Fourier transform infrared spectra of MWCNT (A), HHTP (B), Fe HHTP (C) and Fe HHTP-MWCNT (D)

图 2 为 Fe-HHTP-MWCNT、MWCNT、Fe-HHTP 的 X-射线衍射结构图。从图 2 可以看出 Fe-HHTP 在 35.6° 有强烈峰, MWCNT 在 25.8° 和 43° 有特征峰, Fe-HHTP-MWCNT 在 25.9° 和 43.2° 有特征峰。Fe-HHTP 和 MWCNT 各组分的部分衍射峰在 Fe-HHTP-MWCNT 中消失, 说明物质的结构发生改变^[20]。Fe-HHTP-MWCNT 结合了 MWCNT 的特征衍射峰, 但没有展示出 Fe-HHTP 的特征衍射峰。这说明 Fe-HHTP-MWCNT 中没有残存的 Fe-HHTP, Fe-HHTP-MWCNT 具有较高的纯度; Fe-HHTP-MWCNT 结合了 MWCNT 的性质, 有着良好的导电功能。

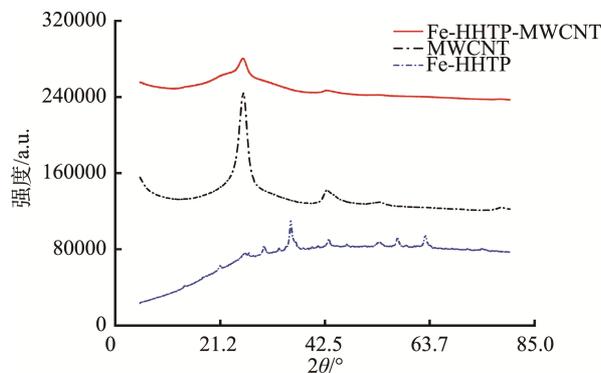


图 2 Fe-HHTP、HHTP 和 MWCNT 的 X 射线衍射图
Fig.2 X-ray diffraction photographs of Fe-HHTP、HHTP and MWCNT

图 3A、B、C 为 MWCNT、Fe-HHTP、Fe-HHTP-MWCNT 的扫描电镜图谱(scanning electron microscope, SEM)。从图 3 可以看出, MWCNT 为弯曲的纳米线, 相互交织, 出现许多孔径, 这与 MWCNT 有大的比表面积的特性相一致; Fe-HHTP 为棒状结构; Fe-HHTP-MWCNT 为相互交叉的纳米线, 有着疏松多孔的结构, 这说明 Fe-HHTP-MWCNT 保留了 MWCNT 的特性, 同时可以看到 Fe-HHTP-MWCNT 有着明暗交织的条纹, 这是 Fe-HHTP 负载于 MWCNT 上, 说明了 Fe-HHTP-MWCNT 结合了 MWCNT 和 Fe-HHTP 的特性。

2.2 修饰电极的电化学表征

在含有 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 0.1 mol/L KCl 溶液中, 利用 CV 和 EIS 表征了 GCE 及修饰电极的电化学性能。将 GCE, MWCNT/GCE, Fe-HHTP/GCE, Fe-HHTP-MWCNT/GCE 置于铁氰化钾溶液中, 用 DPASV 进行扫描, 结果如图 4A 所示。由图 4A 可以看出, 与裸 GCE 相比, Fe-HHTP/GCE 表面的氧化还原峰电流下降, 这主要是由于 Fe-HHTP 导电性不强阻碍了电极表面的电子传递; 由于 MWCNT 具有很好的导电性, 从图 4 上也可看出 MWCNT/GCE 表面的氧化还原峰电流明显增大^[21];

Fe-HHTP-MWCNT/GCE 表面的氧化还原峰电流最大, 这是由于基于原位制备的 Fe-HHTP-MWCNT 材料催化效应增强且 Fe-HHTP 和 MWCNT 具有协同效应, 从而促进了峰值电流的上升。所以, Fe-HHTP-MWCNT/GCE 的性能最优。

图 4B 是将 GCE、MWCNT/GCE、Fe-HHTP/GCE、Fe-HHTP-MWCNT/GCE 放入铁氰化钾溶液中测量的 EIS 图。从图 4B 中可以看出 Fe-HHTP-MWCNT/GCE 的阻抗最低, 与之相比, MWCNT/GCE 的阻抗有略微的增大; GCE 的阻抗明显增大; Fe-HHTP/GCE 表现出的阻抗最大。阻抗越小, 电化学的电导率越大, 这表明修饰的材料具有良好的电化学性能, 有利于电极的测量, 该结果可由 CV 证实。因此, 选择 Fe-HHTP-MWCNT/GCE 进行下一步实验。

2.3 可行性分析

为了考察 Fe-HHTP-MWCNT 复合材料的电化学性能, 用 Fe-HHTP-MWCNT 对空白溶液进行检测分析, 并用 GCE、Fe-HHTP、MWCNT 和 Fe-HHTP-MWCNT 等电极对溶液中的 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} (用醋酸盐缓冲液配成 200 ng/mL) 进行检测。根据文献[22-23]得知, Cd^{2+} 在 -0.88 V 附近时出现溶出峰, Pb^{2+} 在 -0.64 V 附近出现溶出峰。结果如图 5 所示, 当使用 Fe-HHTP-MWCNT/GCE 检测空白溶液时, 曲线平

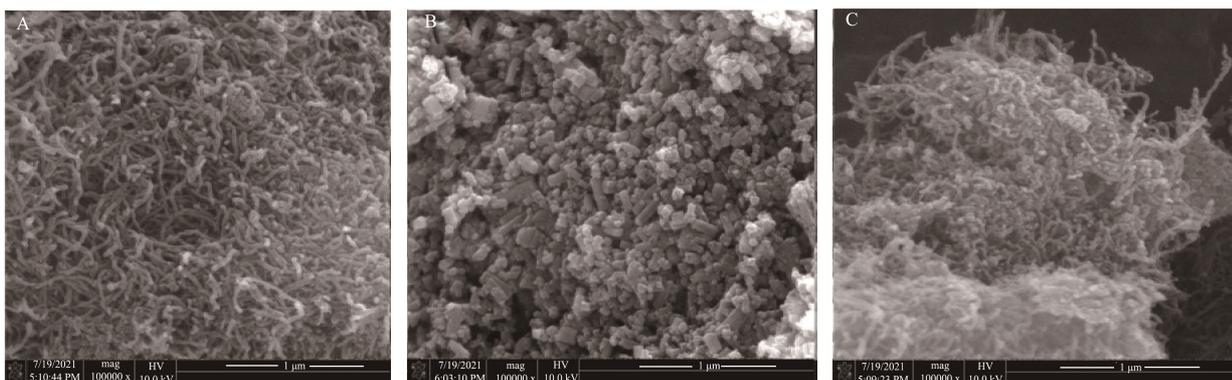


图 3 MWCNT (A)、Fe-HHTP (B) 和 Fe-HHTP-MWCNT (C) 的 SEM 图
Fig.3 SEM images of MWCNT (A)、Fe-HHTP (B) and Fe-HHTP-MWCNT (C)

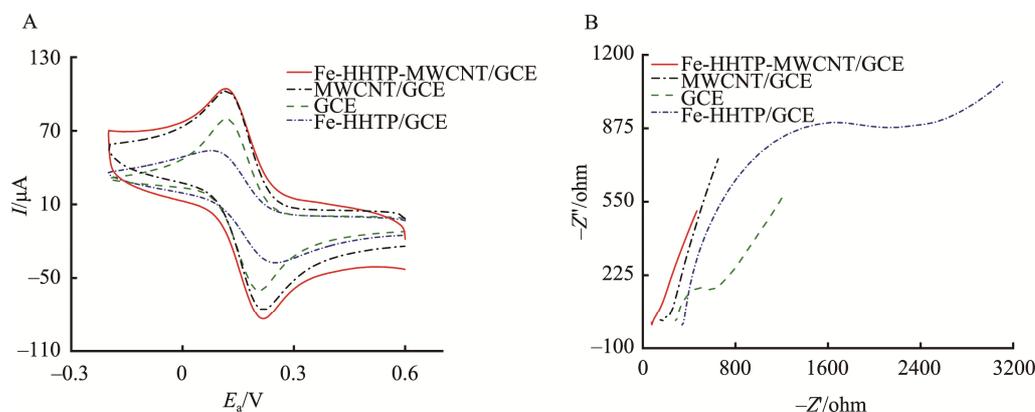


图 4 裸电极及几种不同修饰电极在铁氰化钾溶液中的 CV 图(A)和 EIS 图(B)
Fig.4 CV diagrams (A) and EIS (B) of bare electrode and several different modified electrodes in potassium ferricyanide solution

缓, 没有出现溶出峰; 当 GCE 和 MWCNT 检测含有 Cd²⁺和 Pb²⁺的缓冲液时, 曲线出现了明显的溶出峰电流; 用 Fe-HHTP 检测含有 Cd²⁺和 Pb²⁺的缓冲液时, Cd²⁺溶出峰减小, Pb²⁺的溶出峰增大, 说明 Fe-HHTP 对 Pb²⁺的溶出峰有促进作用; 然而用 Fe-HHTP-MWCNT 检测含有 Cd²⁺和 Pb²⁺缓冲液的曲线时, 曲线出现了强烈的 Cd²⁺和 Pb²⁺的溶出峰。这是因为 MWCNT 对目标物具有亲和力、Fe-HHTP 有良好的导电功能, 使 Fe-HHTP-MWCNT 的溶出峰电流增大, 说明复合材料在一定程度上可以提高检测的灵敏度。因此, Fe-HHTP-MWCNT 可用于检测 Cd²⁺和 Pb²⁺。

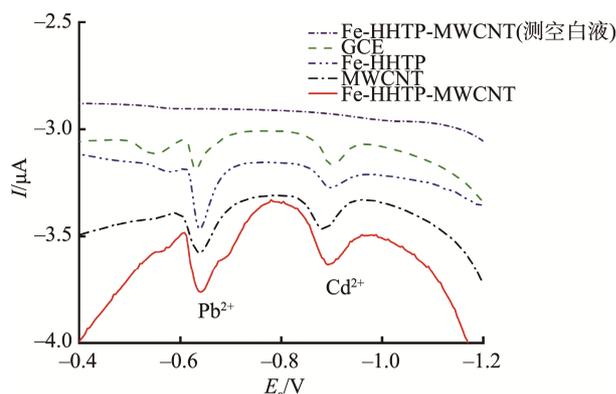
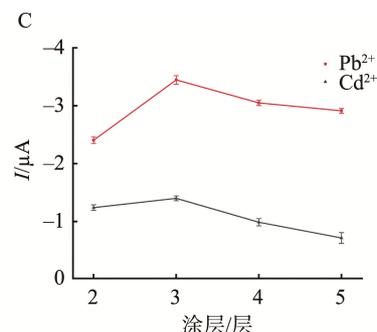
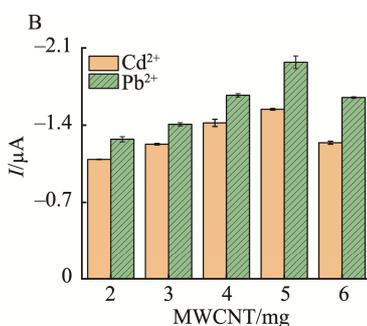
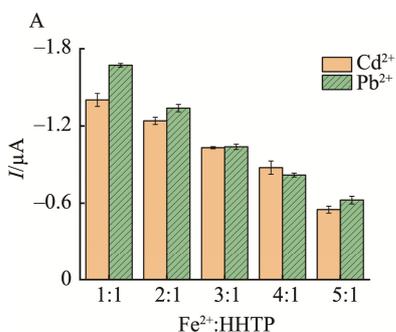


图 5 裸电极及几种不同修饰电极测定 Cd²⁺和 Pb²⁺的 CV 图
Fig.5 CV diagram of Cd²⁺ and Pb²⁺ measured by bare electrode and several different modified electrodes

2.4 材料优化

2.4.1 金属元配体比例优化

金属元与配体的比例大小对溶出峰电流有影响, 故探究 Fe²⁺与 HHTP 在不同比例下对检测灵敏度的影响。在控制单一变量的条件下, 制成比例不同的 Fe-HHTP 材料, 将材料制成电极液进行电化学检测, 结果如图 6A 所示。从图中可得出, 当 Fe²⁺与 HHTP 的摩尔比为 1:1 时, 溶出峰电流最大, 随着配比的改变, 溶出峰的值呈现出减小的趋势, 故选择 Fe²⁺与 HHTP 的比例为 1:1 进行后续实验。



注: A: Cd²⁺, Pb²⁺在 Fe²⁺与 HHTP 不同比例下的溶出峰电流、B: Cd²⁺, Pb²⁺在不同碳纳米管量下的溶出峰电流、C: Cd²⁺, Pb²⁺在 Fe-HHTP-MWCNT 不同修饰层数下的溶出峰电流。

图 6 修饰电极的条件优化实验

Fig.6 Condition optimization experiment for the modified electrode

2.4.2 碳纳米管量优化

MWCNT 的含量对复合材料的导电性有影响。在 Fe²⁺与 HHTP 的比例为 1:1 的条件下, 探究不同 MWCNT 的量对溶出峰电流的影响。结果如图 6B 所示, 可以得出随着 MWCNT 的增加, Cd²⁺和 Pb²⁺的溶出峰电流逐渐增大, 这是由于 MWCNT 作为纳米填料对目标物具有强的亲和力, 增加了电极的电导率。在加入的 MWCNT 为 5 mg 时, 溶出峰电流具有较好的效果。虽然 MWCNT 加入能有效改善复合材料的导电性能, 但 MWCNT 添加量太多, 会导致 Fe-HHTP 材料表面被覆盖, 从而使活性位点不能充分暴露, 反而抑制了复合材料的活性, 使溶出峰电流减小^[24], 故 MWCNT 的添加量选择为 5 mg。

2.4.3 涂层优化

利用实验探究修饰性涂料对溶出峰电流的影响, 在已打磨好的 GCE 上滴涂 6 μL/层的 Fe-HHTP-MWCNT/ GCE 复合材料, 结果如图 6C 所示, 实验表明随着层数的添加, 溶出峰电流呈先增大后减小的变化趋势, 当涂层为 3 层时, 溶出峰电流值达到最大, 为最佳修饰涂层。这是由于复合材料的增多, 电极的活性面积增大, 溶出峰电流随之增大。而从 3 层到 5 层, 随着涂层的增大, Cd²⁺和 Pb²⁺的溶出峰电流开始出现下降, 也许是因为涂层厚度阻碍了 Cd²⁺和 Pb²⁺与电极之间的相互作用。因此, 在 GCE 表面滴涂 3 层 Fe-HHTP-MWCNT 修饰性涂料, 溶出峰电流的效果最好。

2.5 检测条件的优化

2.5.1 缓冲液对检测影响

进一步探究不同的检测条件对 Cd²⁺和 Pb²⁺溶出峰电流的影响, 对缓冲液进行探究, 本研究通过配制 3 种不同的缓冲液进行实验。如图 7A 所示, 在 pH 4.25 的磷酸缓冲液(phosphatic buffer solution, PBS)、柠檬酸盐缓冲液(citrate buffer, CB)、醋酸缓冲液(NaAc-HAc)中, Cd²⁺和 Pb²⁺在 NaAc-HAc 中的溶出峰电流远远超过了在另外两种缓冲液的溶出峰电流。在 CB 中, 没有检测到 Pb²⁺, 可能是因为有机酸会对 Pb²⁺存等重金属有一定的螯合效果, 使其不能得到有效检出^[25]。因此选择 NaAc-HAc 作为缓冲液。

2.5.2 pH对检测的影响

在NaAc-HAc缓冲液下进行pH优化,由图7B可以发现由于pH的变化,溶出峰电流的整体趋势先增加后减少。当pH在3.50~5.75时,溶出峰电流逐渐增大;在pH为5.75时,溶出峰电流达到最大;当pH大于5.75时,随着pH的上升,溶出峰电流出现了降低^[26]。鉴于上述考虑,选择pH=5.75的NaAc-HAc缓冲液进行下一步的探究。

2.5.3 富集电位对检测的影响

在pH为5.75的NaAc-HAc缓冲液中探究富集电位对溶出峰电流的影响。分别测量富集电位从-0.9~1.6 V(间隔-0.1 V)的溶出峰电流。由图7C可发现,随着富集电位的改变,溶出峰电流增加,在-1.0 V时达到最大。富集电位在-1.0~1.6 V之间时,溶出峰电流随着电位的改变降低,是由于溶液中存在还原物质,造成干扰,使得溶出峰电流下降,故富集电位应选择-1.0 V。

2.5.4 富集时间对检测的影响

进一步探究富集时间对溶出峰电流的影响,结果如图7D所示,可以发现,在0 s时开始富集,随着富集时间的增加,Cd²⁺和Pb²⁺的溶出峰电流逐步增大,当富集时间为180 s时,溶出峰电流达到了较好的效果,这说明富集时间在一定范围内的增加有助于Cd²⁺和Pb²⁺在修饰层表面富

集。但在180 s以后,溶出峰电流开始出现下降,也许是电极的活性位点被占满。因此,选取180 s为最佳富集时间。

2.6 标准工作曲线与检出限

在最优检测条件下,用DPASV检测不同浓度的Cd²⁺和Pb²⁺溶液。结果如图8A所示,Cd²⁺和Pb²⁺在5~500 ng/mL质量浓度范围内,随着离子浓度的增加,溶出峰电流也随之增加。图8B中表明相对应的溶出峰电流*I*和质量浓度 ρ_B 间存在线性关系。Cd²⁺的线性方程为 $I = -0.15791\rho_{Cd^{2+}} + 0.91184$ ($r^2 = 0.9993$),基于3倍的信噪比($S/N=3$),计算出检出限为0.538 ng/mL;Pb²⁺的线性回归方程为 $I = -0.05165\rho_{Pb^{2+}} + 0.02804$ ($r^2 = 0.9997$),算得检出限为0.592 ng/mL。如表1所示,与传统检验Cd²⁺和Pb²⁺的方式比较,该方法具有灵敏的检出限和优异的线性检测范围。

2.7 抗干扰性

在最优的检测条件下,通过添加可能的干扰离子(Zn²⁺、Cr²⁺、Hg²⁺、Ni²⁺)来探究干扰物对Cd²⁺(200 ng/mL)和Pb²⁺(200 ng/mL)检测的影响。结果如表2所示,在干扰离子存在的情况下,通过平行测定,Cd²⁺和Pb²⁺的溶出峰电流变化不大,说明该体系具有较好的抗干扰性。

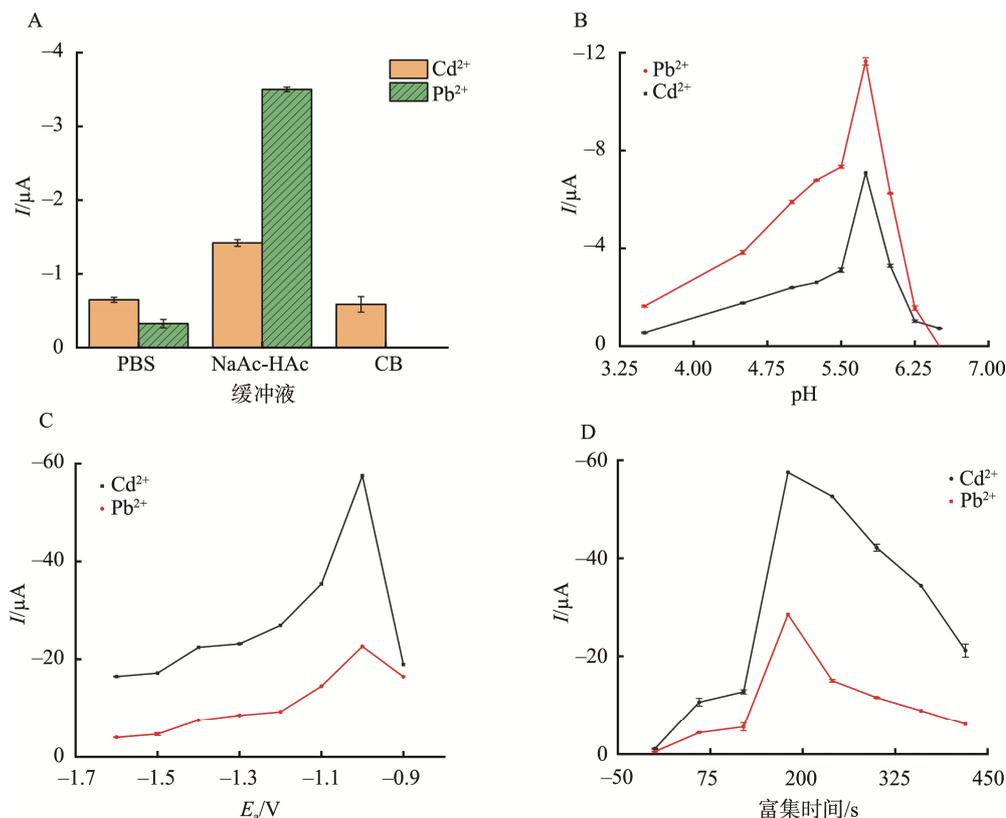


图7 不同缓冲液(A)、NaAc-HAc缓冲液的pH(B)、富集电位(C)和富集时间(D)对Cd²⁺和Pb²⁺溶出峰电流的影响
Fig.7 Effects of different buffers (A), pH of NaAc-HAc buffer (B), enrichment potential (C) and enrichment time (D) on the dissolution peak currents of Cd²⁺ and Pb²⁺

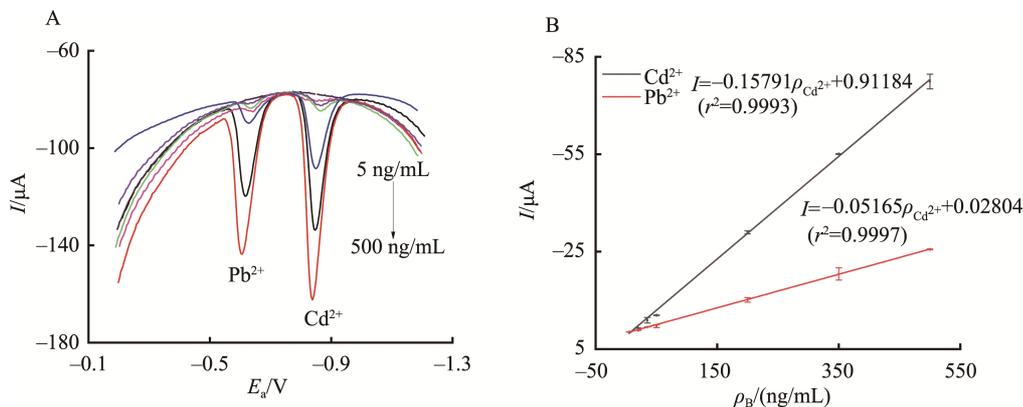


图 8 不同浓度的 Cd²⁺和 Pb²⁺在 Fe-HHTP-MWCNT/GCE 上的溶出伏安图(A)和 Cd²⁺和 Pb²⁺的溶出峰电流与浓度的线性关系图(B)
Fig.8 Stripping voltammetry of Cd²⁺ and Pb²⁺ at different concentrations on Fe-HHTP-MWCNT/GCE (A) and linear relationship between dissolution peak current and concentration of Cd²⁺ and Pb²⁺ (B)

表 1 电化学方法测定 Cd²⁺和 Pb²⁺的性能比较
Table 1 Performance comparison of Cd²⁺ and Pb²⁺ by electrochemical method

电极	线性范围/(ng/mL)		检出限/(ng/mL)		参考文献
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	
CoFe ₂ O ₄ /Bi	8~80	12~120	0.920	1.510	[27]
Bi/SDS/3D GF/GCE	-	0.3~110.0	-	7.000	[28]
Ag@SiO ₂ @NF	-	10~100	-	0.761	[29]
SnNP/GSPEs	1.0~30.0	-	0.500	-	[30]
Fe-HHTP-MWCNT/GCE	5~500	5~500	0.538	0.592	本研究

注: 纳米铋负载于钴铁氧体(CoFe₂O₄/Bi); 铋膜/十二烷基硫酸钠/三维石墨烯修饰玻碳电极(Bi/SDS/3D GF/GCE); 银负载在 SiO₂ 微球修饰在泡沫镍表面(Ag@SiO₂@NF); 锡纳米粒子负载于改性石墨电极(SnNP/GSPEs); -表示文献未给出。

表 2 共存干扰物质对 Cd²⁺和 Pb²⁺测定的影响
Table 2 Influence of coexisting interfering substances on determination of Cd²⁺ and Pb²⁺

干扰物质	干扰物质最大质量浓度/(ng/mL)		RSD/%	
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
Cr ²⁺	2000	2000	2.7386	3.0656
Hg ²⁺	200	2000	1.6307	2.5043
Ni ²⁺	-	2000	-	1.2350
Zn ²⁺	2000	2000	3.9243	1.1087

注: 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD); -表示文献未给出。

2.8 重现性、稳定性

在最优检测条件下, 对 200 ng/mL 的 Cd²⁺、Pb²⁺溶液进行检测, 研究 Fe-HHTP-MWCNT/GCE 在 DPASV 检测下溶出峰电流的重现性, 其溶出峰电流的 RSDs 分别为 1.84%、1.90%, 结果表明该法制备的电极有良好的重现性。为研究制备电极的稳定性, 将多根 Fe-HHTP-MWCNT 修饰的电极在室温下放置 84 h, 每隔 12 h 测定 1 组, 每组测定 5 根。通过实验比较, 发现其溶出峰电流的数值基本没改变, 表明复合材料修饰的电极具有良好的稳定性, 可用

于实际样品的检测。

2.9 实际样品检测

为了探究检测器的性能, 在最优的条件下, 检测样品中 Cd²⁺和 Pb²⁺的溶出峰电流, 并用加标法和电感耦合等离子体发射(inductively coupled plasma photometric emission spectroscopy, ICP-OES)检测验证实验结果。

用 DPASV 对待测液进行检测, 由于食品中没有检测到 Cd²⁺和 Pb²⁺的含量, 所以选取工厂废水进行测量, 在工厂废水中检测到 Cd²⁺和 Pb²⁺的含量, 采用对样品进行加标(加标量为 20、50、200 ng/mL)和 ICP-OES 检测方法^[24], 以验证实验的结果, 检测的结果如表 3 所示。在高粱中 Cd²⁺的回收率在 97.55%~101.65%之间, RSDs 在 2.32%~5.08%之间; Pb²⁺的回收率在 97.50%~103.34%之间, RSDs 在 3.15%~4.73%之间; 在饮料中 Cd²⁺的回收率在 96.74%~101.80%之间, RSDs 在 3.68%~6.63%之间; Pb²⁺的回收率在 95.22%~103.15%之间, RSDs 在 3.25%~5.87%之间; 在工厂废水中 Cd²⁺的回收率在 96.64%~106.00%之间, RSDs 在 2.54%~4.67%之间; Pb²⁺的回收率在 95.15%~98.84%之间, RSD 在 3.99%~6.97%之间。因此, 该方法可以用于检测实际样品中 Cd²⁺和 Pb²⁺的含量。

表 3 3 种浓度 Cd²⁺和 Pb²⁺的平均回收率及 RSDs (n=10)
Table 3 Average recoveries and RSDs of 3 kinds of concentration of Cd²⁺ and Pb²⁺ (n=10)

样品	DPASV 检测值/(ng/mL)		ICP-OES 检测/(ng/mL)		加标量/(ng/mL)		RSDs%		平均回收率/%	
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
高粱	0	0	0	0	20	20	2.32	3.15	101.65	97.50
					50	50	3.47	3.56	100.18	98.10
					200	200	5.08	4.73	97.55	103.34
饮料	0	0	0	0	20	20	3.68	3.25	101.80	103.15
					50	50	4.43	3.80	99.64	99.38
					200	200	6.63	5.87	96.74	95.22
工业 废水	8.51	5.04	8.68	5.41	20	20	2.54	3.99	106.00	95.15
					50	50	3.34	5.65	96.64	98.10
					200	200	4.67	6.97	97.11	98.84

3 结 论

Fe-HHTP-MWCNT 具有较好的稳定性, 较强的导电性等优点。本研究通过考察 Fe²⁺和 HHTP 的摩尔比, 并最终制得具有较好导电性能的 MOF 材料, 并辅以 MWCNT 材料, 进一步增强其导电性能, 使其可以成功用于制作修饰电极来检测样品中的 Cd²⁺和 Pb²⁺。在 5~500 ng/mL 浓度范围内检测 Cd²⁺和 Pb²⁺, 传感器的电流响应信号与浓度呈现良好的线性关系以及较低的检出限。此外, 还通过加标回收率的方法分析实际样品中的 Cd²⁺和 Pb²⁺的浓度, Cd²⁺的平均回收率在 96.64%~106.00%之间, Pb²⁺的平均回收率在 95.15%~103.34%之间,

说明复合材料 Fe-HHTP-MWCNT 修饰 GCE 对于检测食品中 Cd²⁺和 Pb²⁺的含量有良好的效果, 可以定量检测食品中 Cd²⁺和 Pb²⁺的含量, 为食品安全提供保障。

参考文献

- [1] RUTYNA I, KOROLCZUK M. Determination of lead and cadmium by anodic stripping voltammetry at bismuth film electrodes following double deposition and stripping steps [J]. *Sen Actuat B-Chem*, 2014, 204: 136-141.
- [2] SAHANI MK, SINGGH AK, JAIN AK, *et al.* Fabrication of novel coated pyrolytic graphite electrodes for the selective nanolevel monitoring of Cd²⁺ ions in biological and environmental samples using polymeric membrane of newly synthesized macrocycle [J]. *Anal Chim Acta*, 2015, 860: 51-60.
- [3] RUSLAN NI, LIM DCK, AHMAD SAA, *et al.* Ultrasensitive electrochemical detection of metal ions using dicarboethoxycalixarene- based sensor [J]. *J Electroanal Chem*, 2017, 799: 497-504.
- [4] LI L, ZHOU S, JIN L, *et al.* Enantiomeric separation of organophosphorus pesticides by high-performance liquid chromatography, gas chromatography and capillary electrophoresis and their applications to environmental fate and toxicity assays [J]. *J Chromatogr B*, 2010, 878: 1264-1276.
- [5] SALEHI N, MOGHIMI A, SHAHBAZI H. Magnetic nanobiosorbent (MG-Chi/Fe₃O₄) for dispersive solid-phase extraction of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) followed by flame atomic absorption spectrometry determination [J]. *IET Nanobiotechnol*, 2021, 15(6): 575-584.
- [6] QIAN L, LEI Z, PENG X, *et al.* Highly sensitive determination of cadmium and lead in whole blood by electrothermal vaporization-atmospheric pressure glow discharge atomic emission spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2021, 1162: 338495.
- [7] MOZHAYEVA D, ENGELHARD C. A critical review of single particle inductively coupled plasma mass spectrometry-A step towards an ideal method for nanomaterial characterization [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2020, 35: 1740-1783.
- [8] GAN X, ZHAO H, WONG KY. Covalent functionalization of MoS₂ nanosheets synthesized by liquid phase exfoliation to construct electrochemical sensors for Cd (II) detection [J]. *Talanta*, 2018, 182: 38-48.
- [9] BI L, LUAN X, GENG F. Microwave-assisted synthesis of hollow microspheres with multicomponent nanocores for heavy-metal removal and magnetic sensing [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(41): 46779-46787.
- [10] MITRA S, PURKAIT T, PRAMANIK K. Three-dimensional graphene for electrochemical detection of cadmium in *Klebsiella michiganensis* to study the influence of cadmium uptake in rice plant [J]. *Mater Biol Appl*, 2019, 103: 109802.
- [11] EI-YAZEED WSA, ABOU EI-REASH YG, ELATWYA LA, *et al.* Facile fabrication of bimetallic Fe-Mg MOF for the synthesis of xanthenes and removal of heavy metal [J]. *RSC Adv*, 2020, 10: 9693.
- [12] ALSHORIFIF T, DAFRAWY SM, AHMED AI. Fe/Co-MOF nanocatalysts: Greener chemistry approach for the removal of toxic metals and catalytic applications [J]. *ACS Omega*, 2022, 7: 23421-23444.
- [13] ZHU XY, ZHU GD, GE YX, *et al.* Aunano/Fe-MOF hybrid electrode for highly sensitive determination of trace As(III) [J]. *J Electroanal Chem*, 2021, 899: 115642.
- [14] GOYAL P, PARUTHI A, MENON A, *et al.* Fe doped bimetallic HKUST-1 MOF with enhanced water stability for trapping Pb(II) with high adsorption capacity [J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 133088.
- [15] YOON H, LEE S, OH S, *et al.* Synthesis of bimetallic conductive 2D metal-organic framework (CoxNiy-CAT) and its mass production: Enhanced electrochemical oxygen reduction activity [J]. *Small*, 2019,

- 15(17): 1805232.
- [16] YE R, CHEN J, HUANG D, *et al.* Electrochemical sensor based on glassy-carbon electrode modified with dual-ligand EC-MOFs supported on rGO for BPA [J]. *Biosens-Basel*, 2022, 12(6): 12060367.
- [17] 黄迪惠, 孙仲伟, 陈锦阳, 等. 构建 BiOCl-MWCNT 电化学传感器用于锌、镉、铅的检测[J]. *高校化学工程学报*, 2021, 35(6): 1802–1809. HUANG DH, SUN ZW, CHEN JY, *et al.* Preparation of an electrochemical sensor based on BiOCl-MWCNT for Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} detection [J]. *J Chem Eng Chin Univ*, 2021, 35(6): 1802–1809.
- [18] CHEN J, WANG J, YE R, *et al.* An electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with sandwich structured ZIF-67@rGO for bisphenol A measurement [J]. *Anal Methods*, 2021, 13(47): 5777–5786.
- [19] 张进, 胡芸, 周罗雄, 等. 近红外光谱分析中的化学计量学算法研究新进展[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(10): 1196–1203. ZHANG J, HU Y, ZHOU LX, *et al.* Progress of chemometric algorithms in near-infrared spectroscopic analysis [J]. *J Instr Anal*, 2020, 39(10): 1196–1203.
- [20] WU K, XU XB, M F, *et al.* Fe-based metal-organic frameworks for the controlled release of fertilizer nutrients [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(40): 35970–35980.
- [21] KITISAVETJIT W, NAKARAMONTRI Y, PICHAIYUT S, *et al.* Influences of carbon nanotubes and graphite hybrid filler on properties of natural rubber nanocomposites [J]. *Polym Test*, 2021, 93(15): 106981.
- [22] MALAKOOTIAN M, HAMZEH S, MAHMOUDI-MOGHADDAM H, *et al.* A new electrochemical sensor for simultaneous determination of Cd (II) and Pb(II) using $\text{FeNi}_3/\text{CuS}/\text{BiOCl}$: RSM optimization [J]. *Microchem J*, 2020, 158: 105–194.
- [23] DING YA, WEI F, DONG CC, *et al.* UiO-66 based electrochemical sensor for simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) [J]. *Inorg Chem Commun*, 2021, 131: 708–785.
- [24] 司思, 冯媛媛. Co-MOF@CNTs 的制备及其电催化氧化还原性能的研究 [J]. *曲阜师范大学学报*, 2022, 48(1): 1–7. SI S, FENG YY. Preparation of Co-MOF@CNTs and its electrocatalytic oxygen reduction performance [J]. *J Qufu Normal Univ*, 2022, 48(1): 1–7.
- [25] MOHTADI A, GHADERIAN S, SCHAT H. The effect of EDDS and citrate on the uptake of lead in hydroponically grown *Matthiola flavida* [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(6): 986–989.
- [26] MENG J, LI F, LUO LQ, *et al.* Determination of zinc in acacia honey by square wave stripping voltammetry with a bismuth-film-modified montmorillonite doped carbon paste electrode [J]. *Monatsh Chem*, 2014, 145: 161–166.
- [27] HE Y, WANG Z, ZHOU L, *et al.* Synthesis of bismuth nanoparticle-loaded cobalt ferrite for electrochemical detection of heavy metal ions [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(46): 27697–27705.
- [28] 董凯, 裘娜. 铋膜/SDS/三维石墨烯泡沫修饰玻碳电极测定水中铅离子 [J]. *广东化工*, 2021, 48(17): 180–181. DONG K, QIU N. Determination of lead ion by bismuth/SDS/3D graphene foam modified glassy carbon electrode [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2021, 48(17): 180–181.
- [29] 刘岩, 吕茉, 陈宇溪, 等. $\text{Ag}@\text{SiO}_2/\text{NF}$ 电化学传感器的制备及其对铅离子的检测 [J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(1): 171–176. LIU Y, LV M, CHEN YX, *et al.* Preparation of $\text{Ag}@\text{SiO}_2/\text{NF}$ electrochemical sensor and its detection of lead ion [J]. *Chem Res Appl*, 2022, 34(1): 171–176.
- [30] TRACHIOTI MG, HRBAC J, PRODOMIDIS MI. Determination of Cd and Zn with “green” screen-printed electrodes modified with instantly prepared sparked tinnanoparticles [J]. *Sen Actuat B-Chem*, 2018, 260(5): 1076–1083.

(责任编辑: 黄周梅 郑 丽)

作者简介



丁可武, 硕士, 讲师, 主要研究方向为环境相关检测、污染源控制、环境修复等方面。
Email: 573062430@qq.com



黄迪惠, 讲师, 主要研究方向为电化学分析。
Email: huangdihui@163.com



代莉莉, 实验师, 主要研究方向为分析化学。
Email: Lilydai@whu.edu.cn