

# 海绵多孔状 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}$ 复合修饰电极检测重金属离子

徐玉婷<sup>1</sup>, 储旭<sup>1</sup>, 曹晏<sup>1,2\*</sup>

(1. 安徽大学化学化工学院, 安徽合肥 230601; 2. 中国科学院广州能源研究所, 广东广州 510640)

**摘要:**采用溶胶-凝胶法制备的多孔海绵状  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  尖晶石晶体, 滴铸在玻璃碳电极 (glassy carbon electrode, GCE) 上作为修饰电极, 继续滴加 Nafion 形成  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$  电极。在优化的条件下, 修饰电极在 0.02~0.10  $\mu\text{mol}/\text{L}$  内对于  $\text{Pb}(\text{II})$  的检测灵敏度为 68.50  $\mu\text{A}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L})$ , 检测下限 (limit of detection, LOD) 为 7.3 nmol/L (通过  $3\sigma$  方法计算)。进一步的 XPS 表征说明了活性材料对于重金属的络合作用。评估了所制备电极的重复性、干扰性以及实际湖水检测, 结果均表明其优异的性能以及潜在的实用性。因此,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  尖晶石晶体是潜在的重金属检测新型传感材料。

**关键词:**  $\text{Pb}(\text{II})$ ; 方波溶出伏安法; 重金属离子; Nafion; 多孔海绵  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  晶体

中图分类号: 0657.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)06-0232-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.06.048

## Sponge porous $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}$ modified electrode for detection of heavy metal ions

XU Yu-ting<sup>1</sup>, CHU Xu<sup>1</sup>, CAO Yan<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China;

2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Porous sponge-like  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinel crystals are prepared by the sol-gel method, and casted by dropping on a glassy carbon electrode (GCE) to make a modified electrode, on which Nafion is dropped in succeed to form  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$  electrode. Results show that under the optimized conditions, the linear range of  $\text{Pb}(\text{II})$  by  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$  is 0.02–0.10  $\mu\text{mol}$ , with a sensitivity of 68.50  $\mu\text{A}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L})$  and a detection limit of 7.3 nmol (calculated by the  $3\sigma$  method). XPS characterization demonstrates the complexation of active materials in the electrode with heavy metals. Subsequently, the repeatability, interference and actual lake water detection of the prepared electrode are evaluated, and it is verified to have excellent performance and potential practicability. Therefore,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinel crystal is a potential new sensor material for heavy metal detection.

**Key words:**  $\text{Pb}(\text{II})$ ; square wave stripping voltammetry; heavy metal ion; Nafion; porous sponge  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  crystal

重金属污染物是 21 世纪面临的重大挑战<sup>[1]</sup>, 环境中离子的检测对于人们的生产生活具有重要指导意义。常见的几种分析技术, 例如电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)<sup>[2]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)<sup>[3]</sup>、原子吸收光谱法 (AAS)<sup>[4]</sup>、X 射线荧光光谱法 (XRF)<sup>[5]</sup> 已成功且广泛地应用于重金属离子的准确检测。但通常伴随着昂贵的分析仪器以及高耗时等特点。电化学技术拥有经济高效、快速分析、便携性好、灵敏度高等特点, 在近年来占据越来越重要的位置<sup>[6-8]</sup>。重金属电化学检测的发展 (如灵敏度和检测极限) 很大程度上取决于活性材料, 通过不同材料的合成以及复合等完成对裸

电极的功能化, 达到检测环境中离子的目的。Liu 等<sup>[9]</sup>已经证明, 在电化学检测  $\text{Pb}(\text{II})$  实验中, 多孔  $\text{Co}_3\text{O}_4$  薄片凭借对重金属离子的吸附能力比片状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  具有更高的灵敏度和更低的检测限。

元素周期表中的过渡金属可以是良好的电化学催化剂, 因为它们的电子未填充 d 轨道, 因此很容易在多种氧化态下失去电子。可以在催化氧化过程中在其他常规电极的表面上活化, 以完成电子存储。尖晶石结构的  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}$  等) 由于广泛的实际应用而受到了广泛的关注<sup>[10-11]</sup>。Han 等<sup>[12]</sup>使用介孔  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶簇改性 GCE 实现了对重金属的检测, 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的检测限达到 54 nmol/L。

收稿日期: 2020-07-31; 修回日期: 2021-04-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21676001)

作者简介: 徐玉婷 (1995-), 女, 硕士生; 曹晏 (1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向为污水处理以及稀土, 通讯联系人, caoyan@ms.giec.ac.cn。

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  晶体是尖晶石家族的另一种典型的常见晶体,广泛应用于吸附<sup>[13]</sup>、电能存储<sup>[10]</sup>、电催化<sup>[14]</sup>、化学链燃烧中的氧载体<sup>[15]</sup>和生物医学纳米技术<sup>[16]</sup>。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  晶体也因良好的磁性而被证明至少对  $\text{Pb}(\text{II})$  是良好的吸附剂<sup>[17]</sup>, 这为伏安法检测  $\text{Pb}(\text{II})$  提供了良好的理论基础。但是,到目前为止,似乎很少用于重金属的电化学检测。 $\text{Nafion}$  是一种磺化的四氟乙烯基含氟聚合物共聚物,由于优异的离子传导性和强大的吸附能力而被广泛用作电极改性剂,同时具有良好的成膜能力,从而提高了电极的重复性、稳定性和使用寿命<sup>[18-19]</sup>。另外, $\text{Nafion}$  膜中带负电荷的磺酸盐基团可以选择性地积聚正电荷,从而提高电极界面的选择性和灵敏度<sup>[20-21]</sup>。

在这项工作中,用制成的多孔海绵状  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  尖晶石材料对 GCE 进行改性,随后用质量分数 0.5% 的  $\text{Nafion}$  涂层,以提高改性电极的稳定性和选择性。随后探究了修饰电极对于重金属离子检测时会观察到 4 个独立且明显的溶出峰,这归因于  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  和  $\text{Nafion}$  的协同作用。另外,该修饰电极已经用于实际湖水中的检测,并且获得令人满意的结果。该材料为方便快捷地监测环境中重金属离子提供了一种有前途的策略。

## 1 实验

### 1.1 化学试剂与多孔海绵 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 尖晶石晶体的合成

$\text{Nafion}$  质量分数 5.0% 购自 Cool Chemical,并用去离子水(DI)稀释至质量分数 0.5%。不同 pH 的 0.1 mol/L 乙酸盐缓冲溶液( $\text{NaAc}-\text{HAc}$ )通过不同比例稀释的 1 mol  $\text{NaAc}$  和 1 mol  $\text{HAc}$  的储备溶液来制备。 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$  的标准溶液(1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )从国家钢铁材料测试中心购买。

根据以前的报道加以改良,通过柠檬酸盐-凝胶燃烧法合成了  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  尖晶石晶体<sup>[21]</sup>。简单地说,1 mol 的  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 2 mol 的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  分别使用去离子水溶解,随后混合搅拌 20 min,然后将柠檬酸作为螯合剂添加到上述硝酸盐溶液中。在 70℃ 水域加热恒定搅拌(100 r/min 条件下),通过添加氢氧化铵溶液调节溶液 pH 约为 7.0,形成浅棕色溶胶。将固体棕色凝胶在烘箱中于 100℃ 干燥过夜,随后将产品在马弗炉中于 400℃ 煅烧 2 h,并通过研磨获得粉末。

### 1.2 表征与仪器

电极晶体材料的形态在 3 kV 的 Hitachi S-4800 SEM 上观察获得。XRD 分析使用 Sart Lab 9 kW 衍射仪,  $\text{CuK}\alpha$  辐射,并以 10°/min 的速率进行扫描。比表面积和氮气吸附-脱附等温线通过美国 Mic 仪器公司的 ASAP2020M+C 测量。电化学数据全部在上海辰华仪器有限公司生产的 CHI 760E 上获取。

### 1.3 修饰电极的制造与电化学测量

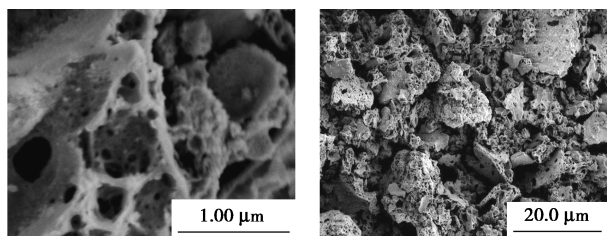
进行电极修饰之前,先用 1.0、0.5、0.03  $\mu\text{m}$  氧化铝粉对裸露的 GCE 电极进行抛光,以得到镜面光泽的表面,然后用去离子水、乙醇和水进行超声清洗,以除去任何吸附的物质。取处理好的 3.0 mg/mL 的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  悬浮 5.0  $\mu\text{L}$  滴涂于干净的电极表面,进一步滴加 5.0  $\mu\text{L}$  质量分数 0.5%  $\text{Nafion}$  溶液直至表面干燥,最后在室温下将溶剂完全蒸发得到  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$ 。

在由 5.0 mmol/L  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  和 0.1 mol/L  $\text{KCl}$  组成的混合溶液中进行循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)和电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)的测试。测试使用经典的三电极系统,其中以  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ /饱和电极为参比电极,铂丝电极为对电极,裸电极或修饰电极( $\phi=3$  mm)作为工作电极。方波阳极溶出伏安法(square wave anodic stripping voltammetry, SWASV)用于评估电化学行为。SWASV 的详细过程遵循 3 个步骤。首先,施加一定的还原电势将离子还原成金属。其次,借助 SWV 技术施加变化的电势,金属被氧化产生氧化峰和氧化电流。最后,电极在 0.1 mol/L  $\text{HCl}$  溶液中施加 0.8 V 90 s,以彻底从 GCE 表面去除金属,电极投入下一次测量之中。

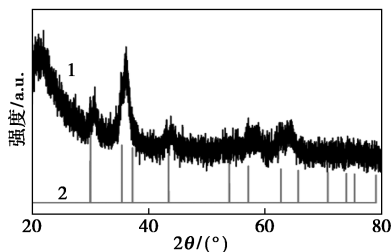
## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 晶体的表征

多孔海绵  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  尖晶石晶体的形态可以在图 1(a)、(b)中观察到,显示了提供大量活性位点的多孔海绵。XRD 测试结果[图 1(c)]表明合成的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  尖晶石晶体与 PDF#03-0864 非常匹配,形成了面心立方结构。氮气吸附-解吸等温线如图 1(d)所示。多孔海绵的 BET 比表面积约为 56.93  $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔径分布在 6 nm 左右,丰富的比表面积和孔径可在化学反应过程中提供大量电子转移。因此,该材料有望成为新传感器的活性材料。

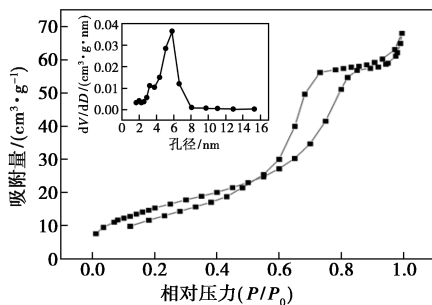


(a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的高倍 SEM 图像 (b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的低倍 SEM 图像



1— $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; 2—PDF#03-0864

(c) XRD 图



(d) 氮气吸附脱附曲线(插图是孔径分布)

图 1  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的物性表征图

## 2.2 不同的修饰电极

探究了裸 GCE、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$  以及  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$  对于电化学检测  $\text{Pb}(\text{II})$  的性能的比较。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$  在  $-0.58\text{ V}$  左右观察到较强的峰,峰电流约为  $12\ \mu\text{A}$ ,而裸 GCE 没有明显的峰,这可能是由于独特的多孔海绵结构增加了电极与电解质之间的接触面积,为电子反应提供了大量的活性位点。而  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$  在相同的测试条件下显示出更高的峰值电流,这可能是由于 Nafion 表面的磺酸基可以增强通过静电吸引作用吸附重金属离子的能力,并且可进一步提高稳定性,促进电极与电解质之间界面的电化学反应。因此,选择  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$  作为工作电极。

## 2.3 优化分析条件

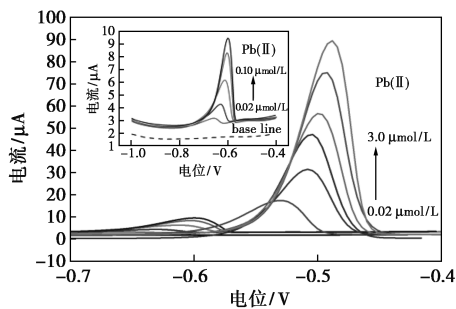
在完成重金属的电化学检测之前,必须对分析条件进行优化,其中涉及几个关键因素,例如支持电解质、pH、负还原电位和沉积时间。结果显示,在  $\text{NaAc}-\text{HAc}$  溶液中观察到明显尖锐的峰,但在

$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$  和  $\text{PBS}$  中均未观察到,最终选择  $\text{NaAc}-\text{HAc}$  缓冲溶液作为有效的支持电解质。进一步探究在  $3.5\sim 6.0$  范围内,pH 对于检测结果的影响。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$  在较低的 pH 下显示较弱的电流信号,这归因于强酸性范围内的表面官能团的质子化,沉积电压和时间会影响灵敏度和检测极限。

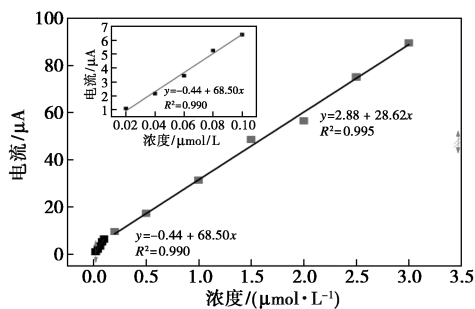
## 2.4 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$ 电化学检测重金属离子

在最佳条件下,利用修饰电极  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$  电化学检测  $\text{Pb}(\text{II})$ 。图 2(a) 显示  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$  在  $-0.55\text{ V}$  可以清楚地观察到 1 个强而明确的峰,并且在  $0.02\sim 0.10\ \mu\text{mol}/\text{L}$  浓度范围内,峰值电流以线性方式增加,灵敏度为  $68.50\ \mu\text{A}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L})$  [图 2(a) 的插图],得出 LOD 为  $0.0073\ \mu\text{mol}/\text{L}$ ,即  $7.3\ \text{nmol}/\text{L}$ 。但是,当将  $\text{Pb}(\text{II})$  浓度从  $0.5\ \mu\text{mol}/\text{L}$  进一步增加时,溶出峰电流会略有增加。这可能是由于材料表面吸附或沉积的动态饱和和所致,这也与以前的报道一致<sup>[9,22]</sup>。

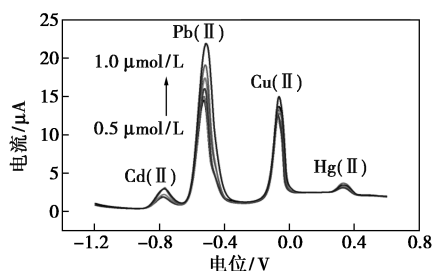
此外,还检测了修饰电极  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$  对于 4 种重金属离子同时检测的能力,如图 2(c) 所示。结果显示,在  $-0.58,-0.9,-0.05,+0.2\text{ V}$  左右分别检测  $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$  的溶出峰,发现与不同可检测金属相对应的剥离电位为  $250\sim 530\text{ mV}$ ,电位差足以分辨不同的重金属离子。



(a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  尖晶石晶体修饰电极在  $0.02\sim 3.0\ \mu\text{mol}/\text{L}$  中对  $\text{Pb}(\text{II})$  SWV 响应曲线



(b) 显示相应的线性拟合图(在  $0.1\ \text{mol}/\text{L}$  pH 4.0  $\text{HAc}-\text{NaAc}$  溶液中沉积电位  $-1.0\text{ V}$ ,沉积时间  $180\text{ s}$ ;SWV 步进电势  $5\text{ mV}$ ,幅度  $25\text{ mV}$ ,频率  $25\text{ Hz}$ )



(c) 混合金属离子在 0.5~1.0  $\mu\text{mol/L}$  浓度范围内同时分析  $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$  的 SWASV 响应

图 2  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$  电化学检测重金属离子这暗示了使用  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$  共同检测相关重金属的可行性。进一步探究发现,随着混合离子浓度的增加,响应电流的信号也在加强。且对于  $\text{Pb}(\text{II})$  的检测灵敏度最高。

电化学检测  $\text{Pb}(\text{II})$  的分析性能也与先前报道的修饰电极进行了比较,结果总结于表 1。数据表明, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}$  复合材料具有优异灵敏度以及低的检测限,显示了该材料的优异性能。

表 1 在以前的报告中各种修饰电极进行  $\text{Pb}(\text{II})$  检测的测定结果比较

电极	线性范围/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	灵敏度/( $\mu\text{A}\cdot$ $\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ )	LOD/ ( $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Mesoporous Carbon/ Nafion <sup>[23]</sup>	0.02~2.0	17.40	4.6
MWCNT <sup>[24]</sup>	0.02~10	—	4.0
Bi/GCE <sup>[25]</sup>	0.024~0.242	—	5.0
NiO/GCE <sup>[26]</sup>	0.2~1.0	13.46	80
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ <sup>[27]</sup>	0.1~1.0	39.47	29
$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ <sup>[12]</sup>	0.2~1.1	19.90	54
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$ <sup>[9]</sup>	0.05~0.55	28.26	52
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$	0.02~0.10	68.50	7.3

## 2.5 对于重金属检测可能的机制

据以前的研究结果<sup>[22]</sup>,电化学响应电流信号与电极修饰材料对目标分析物的吸附性能有很大的关系。为了探究材料在重金属检测中发挥的作用,研究了重金属离子在多孔海绵状  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  上的吸附实验,并用 XPS 对吸附前后样品进行了测试分析。对比了多孔海绵状  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  吸附  $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$  前后的 XPS 光谱,从  $\text{Pb} 4f$ 、 $\text{Cu} 2p$ 、 $\text{Cd} 3d$ 、 $\text{Hg} 4f$  的图展示了材料对于  $\text{Pb}(\text{II})$  重金属离子的强力吸附络合作用。当待测离子被  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  吸附后,更多的离子可以扩散到 GCE 表面,增强了电

流响应信号。

## 2.6 干扰性、重复性以及真实水样中的电极性能评估

由于自然界中许多金属离子的共存,因此干扰研究在离子检测中非常重要。选择加入包括  $\text{Na}(\text{I})$ 、 $\text{K}(\text{I})$ 、 $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$  的金属离子作为干扰离子。结果表明,在  $\text{Na}(\text{I})$ 、 $\text{K}(\text{I})$  浓度为 100 倍 ( $50 \mu\text{mol/L}$ ) 的情况下,与单独检测每种金属离子的溶出信号变化相比变化很小 ( $\pm 4\%$  内);等浓度 ( $0.5 \mu\text{mol/L}$ ) 下的  $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$  对于  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  修饰电极检测  $\text{Pb}(\text{II})$  也没有较大的变化,修饰电极显示出良好的抗干扰性。取中国安徽省合肥市当地公园的岸边实际水样用于实际水样的评估。以 1:5 的湖水和去离子水体积比配制  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{pH}=4.0$   $\text{NaAc-HAc}$  缓冲溶液,该真实水样的  $\text{Pb}(\text{II})$  信号没有明显响应。通过使用标准加标方法对先前检测到的样品进行验证。结果显示回收率为 93.7%,表明  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Nafion}/\text{GCE}$  电极可用于实际水环境中  $\text{Pb}(\text{II})$  的电化学分析。

## 3 结论

(1) 通过凝胶-溶胶法成功合成了海绵状多孔  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  面心立方晶体,孔径为 6 nm 左右。

(2) 探究了最佳条件  $\text{pH}=4.0$  的  $\text{NaAc-HAc}$  支持电解质溶液中  $-1 \text{ V}$  沉积 180 s,对于  $\text{Pb}(\text{II})$  检测灵敏度为  $68.50 \mu\text{A}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L})$ ,检出限为  $7.3 \text{ nmol/L}$ ,拥有较低的检测限;此外,可实现同时检测重金属  $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$  离子。

(3) XPS 的分析结果说明  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  材料与待测离子良好结合吸附作用。

(4) 所制备电极的干扰性、重复性以及实际湖水的检测,表明其良好的性能和潜在的实用性。总而言之,这项研究发现  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  晶体修饰的 GCE 可以作为检测  $\text{Pb}(\text{II})$  有前途的传感器。

## 参考文献

- [1] Sud D, Mahajan G, Kaur M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-A review [J]. Bioresource Technology, 2008, 99 (14): 6017-6027.
- [2] Roje V. A fast method for multi-metal determination in soil samples by high-resolution inductively-coupled plasma-mass spectrometry (HR-ICP-MS) [J]. Chemical Speciation & Bioavailability, 2015,

- 22(2):135-139.
- [3] Losev V N, Buyko O V, Trofimchuk A K, *et al.* Silica sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and Arsenazo I for pre-concentration and ICP-OES determination of metals in natural waters[J]. *Microchemical Journal*, 2015, 123:84-89.
- [4] Dasbasi T, Sacmaci S, Ulgen A, *et al.* A solid phase extraction procedure for the determination of Cd(II) and Pb(II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2015, 174:591-596.
- [5] Sitkoo R, Janik P, Zawisza B, *et al.* Green approach for ultratrace determination of divalent metal ions and arsenic species using total-reflection X-ray fluorescence spectrometry and mercapto-modified graphene oxide nanosheets as a novel adsorbent[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(6):3535-3542.
- [6] Bansod B, Kumar T, Thakur R, *et al.* A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2017, 94:443-455.
- [7] Cui L, Wu J, Ju H. Electrochemical sensing of heavy metal ions with inorganic, organic and bio-materials [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 63:276-286.
- [8] Lu Y, Liang X, Niyungeko C, *et al.* A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry[J]. *Talanta*, 2018, 178:324-338.
- [9] Liu Z G, Chen X, Liu J H, *et al.* Well-arranged porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> micro-sheets for electrochemistry of Pb(II) revealed by stripping voltammetry[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 30:59-62.
- [10] Zeng Y, Yu M, Meng Y, *et al.* Iron-based supercapacitor electrodes: Advances and challenges[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(24):1601053.
- [11] Li F, Liu J J, David G, *et al.* Stoichiometric synthesis of pure MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Mg, Co, and Ni) spinel ferrites from tailored layered double hydroxide (hydrotalcite-like) precursors[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(8):1597-1602.
- [12] Han X J, Zhou S F, Fan H L, *et al.* Mesoporous MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystal clusters for electrochemistry detection of lead by stripping voltammetry[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 755:203-209.
- [13] Reddy D H K, Yun Y S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 315:90-111.
- [14] Li M, Xiong Y, Liu X, *et al.* Facile synthesis of electrospun MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Co, Ni, Cu, Mn) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(19):8920-8930.
- [15] Liu S, Dong Z, Xiang D, *et al.* Crossing-link of experimental reducibility tests, XPS characterizations and DFT estimates on ferrite oxygen carriers in CLC[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238:647-655.
- [16] Ji X. Square wave voltammetric determination of trace amounts of europium(II) at montmorillonite-modified carbon paste electrodes [J]. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 2004, 69(8):1590-1599.
- [17] Reddy D H K, Yun Y S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 315:90-111.
- [18] Wu K, Hu S, Fei J, *et al.* Mercury-free simultaneous determination of cadmium and lead at a glassy carbon electrode modified with multi-wall carbon nanotubes[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 489(2):215-221.
- [19] Zhou H, Hou H, Dai L, *et al.* Preparation of dendritic bismuth film electrodes and their application for detection of trace Pb(II) and Cd(II) [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24(3):410-414.
- [20] Li X, Wen H, Fu Q, *et al.* Morphology-dependent NiO modified glassy carbon electrode surface for lead(II) and cadmium(II) detection[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 363:7-12.
- [21] Liao J, Zhang J, Wang C Z, *et al.* Electrochemical and density functional theory investigation on the differential behaviors of core-ring structured NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoplatelets toward heavy metal ions[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1022:37-44.
- [22] Chen P Y, Nien P C, Hu C W, *et al.* Detection of uric acid based on multi-walled carbon nanotubes polymerized with a layer of molecularly imprinted PMAA[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2010, 146(2):466-471.
- [23] Zhu L, Tian C, Yang R, *et al.* Anodic stripping voltammetric determination of lead in tap water at an ordered mesoporous carbon/nafion composite film electrode [J]. *Electroanalysis*, 2008, 20(5):527-533.
- [24] Wu K, Hu S, Fei J, *et al.* Mercury-free simultaneous determination of cadmium and lead at a glassy carbon electrode modified with multi-wall carbon nanotubes[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 489(2):215-221.
- [25] Zhou H, Hou H, Dai L, *et al.* Preparation of dendritic bismuth film electrodes and their application for detection of trace Pb(II) and Cd(II) [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24(3):410-414.
- [26] Li X, Wen H, Fu Q, *et al.* Morphology-dependent NiO modified glassy carbon electrode surface for lead(II) and cadmium(II) detection[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 363:7-12.
- [27] Liao J, Zhang J, Wang C Z, *et al.* Electrochemical and density functional theory investigation on the differential behaviors of core-ring structured NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoplatelets toward heavy metal ions[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1022:37-44. ■