

## 分析测试

# 纳米二氧化铈/石墨烯传感器的构建及其对饮品中抗坏血酸的检测

王若男<sup>1</sup>, 孟佩俊<sup>1</sup>, 李淑荣<sup>1</sup>, 靳敏<sup>1</sup>, 张凌燕<sup>1</sup>, 梁青青<sup>1</sup>, 罗利霞<sup>1\*</sup>, 卢怀民<sup>2\*</sup>

(1. 包头医学院公共卫生学院, 内蒙古 包头 014040;

2. 包头医学院医学技术与麻醉学院, 内蒙古 包头 014040)

**摘要:**采用滴涂的方式将纳米二氧化铈(CeO<sub>2</sub>)/石墨烯(Gr)混合悬浮液修饰在玻碳电极(GCE)表面,利用Gr优异的导电性与CeO<sub>2</sub>强催化性的协同效应构建了用于灵敏检测抗坏血酸(AA)的CeO<sub>2</sub>/Gr/Nafion/GCE传感器。通过循环伏安法(CV)和差分脉冲伏安法(DPV)研究AA的电化学行为并对传感器的各项电化学性能进行分析检测和评价,提升传感器性能进而获得更宽范围、更精确的检测。结果表明,AA浓度在0.1~7.0 mmol/L的范围内与峰电流值呈良好的线性关系,检出限为3.5 μmol/L(S/N=3);传感器的重复性、稳定性和选择性良好,并对饮品中AA含量的测定结果较满意。

**关键词:**纳米二氧化铈,石墨烯,抗坏血酸,电化学

中图分类号:O657.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)08-0236-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.044

## Construction of nano cerium dioxide/graphene sensor and its application in detection of ascorbic acid in beverages

WANG Ruo-nan<sup>1</sup>, MENG Pei-jun<sup>1</sup>, LI Shu-rong<sup>1</sup>, JIN Min<sup>1</sup>, ZHANG Ling-yan<sup>1</sup>,  
LIANG Qing-qing<sup>1</sup>, LUO Li-xia<sup>1\*</sup>, LU Huai-min<sup>2\*</sup>

(1. School of Public Health, Baotou Medical College, Baotou 014040, China;

2. School of Medical Technology and Anesthesia, Baotou Medical College, Baotou 014040, China)

**Abstract:** A mixed suspension of nano cerium dioxide (CeO<sub>2</sub>)/graphene (Gr) is modified on the surface of glassy carbon electrode (GCE) through drop coating method, and the synergistic effect between excellent electrical conductivity of Gr and strong catalytic property of CeO<sub>2</sub> is utilized to construct a CeO<sub>2</sub>/Gr/Nafion/GCE sensor for sensitive detection of ascorbic acid. The electrochemical behavior of ascorbic acid is investigated by means of cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) to improve the performance of the constructed sensor and to achieve a wider range and more accurate detection in electrolyte solution. It is shown that the peak current shows a good linearity with the concentration of ascorbic acid in the range of 0.1–7.0 mmol·L<sup>-1</sup>, and the detection limit is 3.5 μmol·L<sup>-1</sup>. The reproducibility, stability and selectivity of the sensor are also satisfactory, which provides an effective and feasible method for the rapid detection of ascorbic acid in beverages.

**Key words:** cerium dioxide nanoparticles; graphene; ascorbic acid; electrochemistry

抗坏血酸即维生素C,是人体必需的一种水溶性多羟基化合物类营养素之一,通过羟基化机制参与机体氧化、还原等代谢过程,从而促进体内胶原蛋白和多糖的合成,清除细胞代谢中形成的有毒自由基和其他活性氧,保护细胞免受有毒物质的伤害,增加机体抵抗力,在抗坏血病、调节保护神经功能、促进干细胞分化等各种生理和病理过程中发挥着重要作用<sup>[1-5]</sup>。但人体自身无法合成及贮存,需从日常

饮食中摄取,每日推荐摄入量为80~100 mg,长期摄入不足会导致坏血病、皮下及肌肉出血、牙齿脱落及各种心脏和血管疾病<sup>[6-9]</sup>;而摄入过量也会引起胃酸、腹泻、尿酸结石及皮疹等不良反应<sup>[10]</sup>,因此AA作为一项重要的营养指标对其含量的定量检测研究具有重要的实际意义。

抗坏血酸常用检测技术有高效液相色谱法<sup>[11]</sup>、气相色谱法<sup>[12]</sup>、分光光度法<sup>[13]</sup>、比色法<sup>[14-15]</sup>、荧光

收稿日期:2022-09-04;修回日期:2023-05-25

基金项目:包头医学院博士科研启动基金(BSJJ201803)

作者简介:王若男(1995-),女,硕士生;罗利霞(1980-),女,博士,教授,研究方向为电化学传感器构建及应用,通讯联系人,luoluo\_80@yeah.net;卢怀民(1978-),男,本科,副教授,研究方向为临床检验诊断学,通讯联系人,1098683356@qq.com。

法<sup>[16]</sup>和化学发光法<sup>[17]</sup>等。尽管这些方法提供了优异的分析性能,但大都存在缺陷,诸如传统的色谱法检测过程烦琐耗时费力;分光光度法易受干扰信号影响检测结果误差较大;荧光法检测限低但检测范围局限;而且都需要较为精贵的仪器设备、运行费用高、不易携带,不适用于现场检测。而电化学检测<sup>[18-19]</sup>方法作为一种选择性良好、仪器设备轻便的快检技术被认为是快速定量检测抗坏血酸的合适替代设备,且AA本身具有电化学活性,使得电化学检测方法更具优势。近年来,由于纳米材料特有的化学、物理和电子特性,被广泛应用于各个领域,与单一材料相比,纳米复合材料因能显著改善材料的电化学性能而备受关注。石墨烯因电子迁移率高、比表面积大、生物相容性好、化学性能稳定及良好的光电性能和催化能力等特性,常作为基底材料被应用于传感器的构建。研究表明<sup>[20-21]</sup>,稀土氧化物可加速电子在电极表面转移,其中CeO<sub>2</sub>具有独特的立方萤石晶体结构及高氧离子电导率,Ce<sup>3+</sup>和Ce<sup>4+</sup>离子对之间的转换,使其具有独特的氧化还原性能;且CeO<sub>2</sub>的纳米化结构更易于氧空位的形成<sup>[22]</sup>,也能提升其比表面积、电子传输能力以及氧化还原性能<sup>[23]</sup>,这些特质使得CeO<sub>2</sub>在电化学领域内的应用越来越广。

本研究以石墨烯作为载体,利用Nafion优良的成膜、溶解分散及离子交换等特性将纳米CeO<sub>2</sub>粒子与石墨烯均匀分散制备CeO<sub>2</sub>/Gr/Nafion/GCE传感器,二者的协同效应能提高复合材料的电化学性能,从而实现对抗坏血酸的快速检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

电化学工作站(CHI620E),上海辰华仪器公司;玻碳电极,天津艾达恒晟科技发展有限公司;铂柱电极,武汉高仕睿联科技有限公司;银/氯化银电极,天津艾达恒晟科技发展有限公司,实验均在室温下进行。

石墨烯,深圳国森领航科技有限公司;纳米二氧化铈,罗恩试剂有限公司;Nafion溶液(质量分数5.0%),上海楚兮实业有限公司;抗坏血酸,天津市瑞金特化学品有限公司;无水磷酸氢二钠,上海易恩化学科技有限公司;无水磷酸二氢钠,上海易恩化学科技有限公司;乙醇,天津凯通化学试剂有限公司;浓硝酸(68%),北京化工厂;浓硫酸(98%),天津耀

华化学试剂有限公司;铁氰化钾,天津大茂化学试剂厂。实验所用试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

### 1.2 CeO<sub>2</sub>/Gr/Nafion/GCE的制备

将GCE用0.05 μm的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在麂皮上抛光打磨至镜面,再依次于硝酸、乙醇和纯水中连续超声清洗,晾干备用。将Gr与CeO<sub>2</sub>按照一定比例混合后溶解于含0.5% Nafion的1 mL无水乙醇溶液中,超声分散1 h,得到均匀的CeO<sub>2</sub>/Gr/Nafion复合悬浮溶液。然后通过微量进样器将其滴涂到处理好的电极表面,室温下晾干后即可制成CeO<sub>2</sub>/Gr/Nafion/GCE。为了比较电极的性能,以同样的方法制备了Gr/Nafion/GCE和CeO<sub>2</sub>/Nafion/GCE传感器。

### 1.3 电化学检测

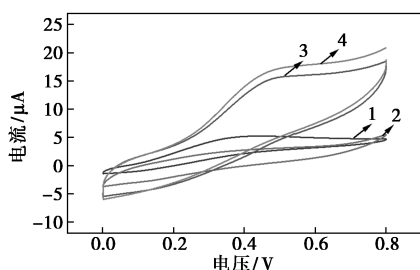
在含有抗坏血酸的PBS缓冲液(pH 6.6)中以0~0.8 V的扫描电位范围,0.1 V/s的扫描速率,用DPV研究抗坏血酸在该传感器上的电化学行为及检测性能,所有实验均在室温并通N<sub>2</sub>除氧条件下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AA在不同电极上的循环伏安响应

运用CV考察不同修饰电极在含有1.0 mmol/L AA的PBS(pH 7.0)中的电化学行为。结果如图1所示,裸电极的氧化峰峰形比较宽且矮,峰电流较小,说明在裸电极上电子传递速度较慢;在CeO<sub>2</sub>/Nafion/GCE上氧化峰位置负偏移,峰电流有所下降,这是CeO<sub>2</sub>电催化作用降低了反应的过电位,但CeO<sub>2</sub>单独存在时容易团聚,导电性较差;而石墨烯本身良好的导电性能使得Gr/Nafion/GCE测定AA的峰电流响应明显增强,同时作为黏合剂的Nafion可在电极工作界面形成网状薄膜,极大减小目标检测物向表面扩散且不易被其他物质所干扰,使待测物质更容易吸附于电极表面,促进传感器与电解质界面的电化学反应。此外,AA在CeO<sub>2</sub>/Gr/Nafion/GCE上的氧化峰电流值更进一步增大,这归因于高比表面积的Gr与CeO<sub>2</sub>电催化能力的协同作用,Gr为CeO<sub>2</sub>粒子的附着提供了较多电化学活性位点,同时CeO<sub>2</sub>的萤石晶体结构易在其表面形成“电子阶梯”,大大提高电子转移速率,当传感器表面Ce<sup>4+</sup>被还原为Ce<sup>3+</sup>时,CeO<sub>2</sub>中的晶格氧转化为游离氧向周围释放,相应地形成大量氧空位有效促进氧的扩散,从而构成了传感器与AA之间的电子传递反应通道,进而传感器表面与溶液接触界面的电势差出

现明显变化。由此可见,其协同作用促进电子的转移,使电导率提高及电流密度增加,进而 AA 电流响应得到显著增强。因此,CeO<sub>2</sub>/Gr/Nafion/GCE 传感器可用于 AA 的高灵敏分析。



1—GCE;2—CeO<sub>2</sub>/Nafion/GCE;3—Gr/Nafion/GCE;  
4—CeO<sub>2</sub>/Gr/Nafion/GCE

图 1 AA 在不同电极上的 CV 曲线

## 2.2 实验条件的优化

### 2.2.1 CeO<sub>2</sub>/Gr 的质量比与质量浓度的优化

CeO<sub>2</sub>/Gr 的质量比与质量浓度与传感器对 AA 的响应强度有着密切联系。当控制氧化铈质量不变,改变石墨烯的质量[图 2(a)],与控制石墨烯量不变,改变氧化铈的量[图 2(b)],可见 CeO<sub>2</sub>/Gr 质量比为 8:1 时,电化学响应最强,这是因为二氧化铈本身的催化性能增强对 AA 的氧化还原,但同时其导电性较差,占比较大则会降低复合材料电化学性能。

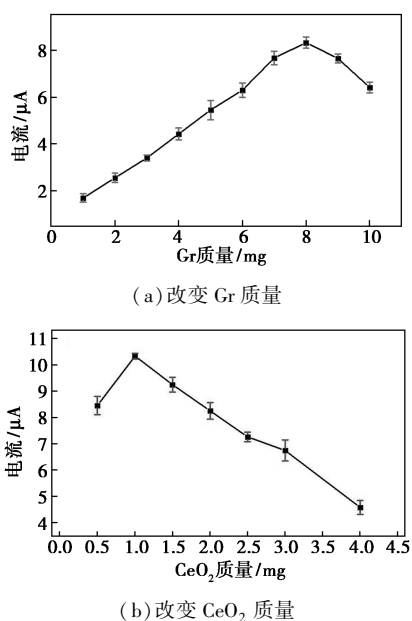


图 2 改变 Gr 质量与改变 CeO<sub>2</sub> 质量对 AA 峰电流响应的影响

CeO<sub>2</sub>/Gr 的质量浓度影响如图 3 所示,质量浓度从 3 mg/mL 增大至 5 mg/mL 时,峰电流响应随之

增加,这可能是因为复合材料在电极表面逐渐分散均匀足以催化电极表面的 AA 还原;浓度的增大在一定范围内有利于峰值电流的增加,但过度负载会导致背景电流增加,随浓度继续增大至 11 mg/mL,峰电流响应逐渐下降,是因为在电极表面过多的分散堆叠会阻碍分析物和电极表面之间的电子转移,引起峰电流响应的降低<sup>[24]</sup>。因此,选择 5 mg/mL 且 CeO<sub>2</sub>/Gr 掺杂质量比为 8:1 作为最佳浓度以进行进一步的电化学研究。

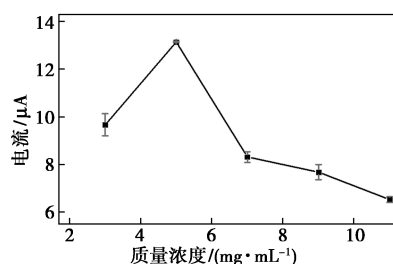


图 3 CeO<sub>2</sub>/Gr 的不同质量浓度对 AA 检测的影响

### 2.2.2 修饰量的优化

在最佳浓度下,不同修饰量对电化学反应强度有直接影响。图 4 给出了 2~12 μL 的修饰量对 AA 峰电流的影响。从图中可以看出,随修饰量增加,电化学信号先增大后逐渐减小,当修饰量为 8 μL 时电化学信号最强,这可能是修饰材料充分在电极表面分散均匀使得电化学信号达到最大值,而当修饰量继续增大至 12 μL 的过程中会逐渐堆叠甚至溢出电极的工作区域,导致电化学信号降低。因此,选择 14 μL 作为最佳修饰量。

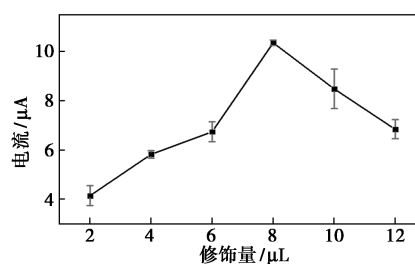


图 4 CeO<sub>2</sub>/Gr 的修饰量对 AA 检测的影响

### 2.2.3 缓冲液 pH 优化

pH 可能会影响电极表面的动力学以及电荷的转移。由图 5 可知,电流随着 pH 从 5.8 增加到 6.6 而逐渐增大,这是因为抗坏血酸生成脱氢抗坏血酸速度较慢,而且具有可逆性;之后随着 pH 继续增加到 8.0 电流不断减小,因为溶液呈中性或碱性时,抗坏血酸失去 C<sub>3</sub> 羟基中的氢使二醇烯结构不稳定,导

致脱氢抗坏血酸的速度较快,  $H^+$  浓度逐渐变低, 羧基质子化程度小, 反应也变得不可逆, 使溶液中 AA 的浓度相对减少<sup>[25]</sup>, 故实验选择缓冲液最佳 pH 为 7.4。

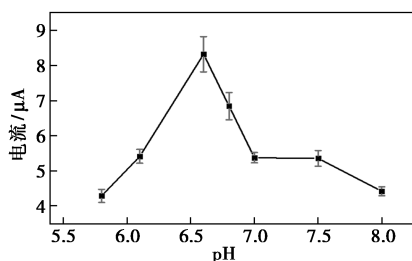


图5 缓冲液 pH 对电化学反应的影响

#### 2.2.4 扫描速率的优化

扫描速率用于评价传感器的动力学。从图 6 可知, 在 0.025 ~ 0.15 V/s 范围内电极的电流响应值随着扫描速率的增大而增大, 峰电流与扫描速率呈线性关系。表明电化学反应受吸附控制<sup>[26]</sup>, AA 首先吸附在  $CeO_2/Gr$  层上, 氧空位作为 AA 的吸附和反应位点促进电子转移, 然后在电极上进行有效的催化氧化。

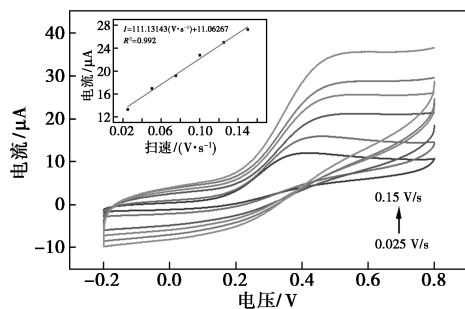


图6  $CeO_2/Gr/Nafion/GCE$  在不同扫描速率下的 CV 曲线

#### 2.3 线性范围及检出限

为了证明修饰电极的分析性能, 运用差分脉冲伏安法的低电容电流和高灵敏度优势, 检测了不同浓度 AA 的电化学响应(图 7)。DPV 电流响应随 AA 浓度的增加而增加, 在 0.1 ~ 7.0 mmol/L 浓度范围内具有良好的线性关系, 峰电流( $I$ )与 AA 浓度( $C$ )的线性回归方程为  $I(\mu A) = 4.55491C(\text{mmol/L}) + 0.57631$  ( $R^2 = 0.99569$ ), 检测限为 3.5  $\mu\text{mol/L}$  ( $S/N=3$ )。同其他研究结果相比,  $CeO_2/Gr/Nafion/GCE$  具有极低的检出限和较宽的线性范围。这归因于  $CeO_2$  纳米颗粒的多价 Ce 和丰富的氧空位与 Gr 优异导电性的协同作用使其对 AA 具有良好的检测性能(表 1)。

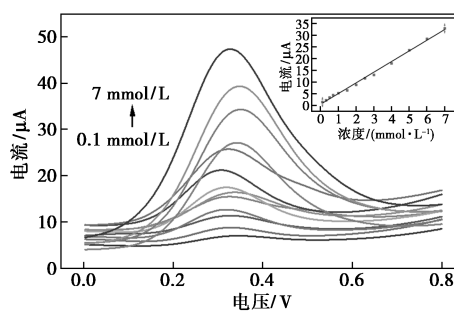


插图 为 AA 浓度与响应电流关系

图7  $CeO_2/Gr/Nafion/GCE$  在不同浓度 AA 浓度下的 DPV 曲线

表 1 不同 AA 电化学传感器性能比较

修饰电极	线性范围/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	检出限/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Pt@NP-AuSn/Ni/CFP <sup>[27]</sup>	200~2000	13.4
GO-PAN/GCE <sup>[28]</sup>	150~1050	50.0
ZnO-Cu <sub>x</sub> O-PPy/GCE <sup>[29]</sup>	200~1000	25.0
rGO/SnO <sub>2</sub> /GCE <sup>[30]</sup>	400~1600	38.7
PPF/GNS <sup>[31]</sup>	400~6000	120.0
CFd/ZnO/GCE <sup>[32]</sup>	600~1800	156.7
$CeO_2/Gr/Nafion/GCE$	100~7000	3.5

#### 2.4 选择性、重复性及稳定性

以 1 mmol/L 的抗坏血酸为参照, 评估该电化学检测方法的抗干扰性能, 分别加入 50 倍浓度的  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、L-半胱氨酸和葡萄糖观察峰电流随添加干扰物后的变化行为。结果 AA 的峰电流变化率均小于 7%, 说明该方法对抗坏血酸具有较高的选择性。

将  $CeO_2/Gr/Nafion/GCE$  置于含有 1 mmol/L 抗坏血酸的 PBS 溶液里, 平行测定 10 次, 电流值的相对标准误差为 4.2%; 同一电极室温下保存 7 d 后在同一浓度 AA 中进行电化学检测, 峰电流为最初响应电流的 94.06%。这表明制备的传感器具有良好的稳定性和重现性。

#### 2.5 实际样品检测

为了评估  $CeO_2/Gr/Nafion/GCE$  传感器的实用性能, 采用标准加入法对水溶 C100 和果粒橙中的 AA 进行检测。在 1 mmol/L PBS (pH 6.6) 溶液中加入 450  $\mu\text{L}$  样品的同时分别加入 0.5、2.5、6.0 mmol/L 3 个浓度的抗坏血酸, 将测得的数值代入线性相关拟合曲线计算加入样品后抗坏血酸浓度, 2 种饮品的回收率在 91% ~ 108%, 相对标准偏差小于 10%

(见表 2), 这表明该修饰电极和电化学方法对实际样品中 AA 的测定具有可行性。

表 2 2 种饮品中 AA 的分析结果 ( $n=3$ )

样品	添加量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测定值/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	相对标准 偏差/%
水溶 C100	0.5	0.53±0.03	106.19	5.4
	2.5	2.28±0.19	91.13	8.6
	6.0	5.64±0.07	93.97	1.2
果粒橙	0.5	0.54±0.03	107.71	6.0
	2.5	2.36±0.13	93.43	5.4
	6.0	6.30±0.25	105.07	4.0

### 3 结论

采用  $\text{CeO}_2/\text{Gr}$  纳米复合材料构建  $\text{CeO}_2/\text{Gr}/\text{Nafion}/\text{GCE}$  修饰电极, 不仅有效解决了单一石墨烯团聚问题, 发挥优异的导电性, 而且利用纳米氧化铈的电催化活性与其协同作用提高了电化学性能。结果表明,  $\text{CeO}_2/\text{Gr}$  纳米复合材料对 AA 的氧化具有很高的电催化活性, 制备方法简单, 成本低廉, 稳定性和重现性较好, 且对共存物质具有较好的抗干扰能力, 在实际样品分析中也证实了抵抗坏血酸电化学检测的实用价值。

### 参考文献

- [1] Lin J L, Huang Y H, Shen Y C, *et al.* Ascorbic acid prevents blood-brain barrier disruption and sensory deficit caused by sustained compression of primary somatosensory cortex [J]. *Journal of Cerebral Blood Flow and Metabolism*, 2010, 30(6): 1121-1136.
- [2] Yanes O, Clark J, Wong D M, *et al.* Metabolic oxidation regulates embryonic stem cell differentiation [J]. *Nature Chemical Biology*, 2010, 6(6): 411-417.
- [3] Stadtfeld M, Apostolou E, Ferrari F, *et al.* Ascorbic acid prevents loss of Dlk1-Dio3 imprinting and facilitates generation of all-g-iPS cell mice from terminally differentiated B cells [J]. *Nature Genetics*, 2012, 44(4): 398-405.
- [4] Acuña A I, Esparza M, Kramm C, *et al.* A failure in energy metabolism and antioxidant uptake precede symptoms of Huntington's disease in mice [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2917.
- [5] Blaschke K, Ebata K T, Karimi M M, *et al.* Vitamin C induces tet-dependent DNA demethylation and a blastocyst-like state in ES cells [J]. *Nature*, 2013, 500(7461): 222-226.
- [6] Jung S A, Lee D H, Moon J H, *et al.* L-ascorbic acid can abrogate SVCT-2-dependent cetuximab resistance mediated by mutant KRAS in human colon cancer cells [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2016, 95: 200-208.
- [7] Davis J L, Paris H L, Beals J W, *et al.* Liposomal-encapsulated ascorbic acid; Influence on vitamin C bioavailability and capacity to protect against ischemia-reperfusion injury [J]. *Nutrition and Metabolic Insights*, 2016, 9: 25-30.
- [8] Sartor Z, Kesey J, Dissanaik S. The effects of intravenous vitamin C on point-of-care glucose monitoring [J]. *Journal of Burn Care & Research*, 2015, 36(1): 50-56.
- [9] Esteban M A, Pei D. Vitamin C improves the quality of somatic cell reprogramming [J]. *Nature Genetics*, 2012, 44(4): 366-368.
- [10] Fain O. Carences en vitamine C [J]. *La Revue De Médecine Interne*, 2004, 25(12): 872-880.
- [11] Jin P, Xia L, Li Z, *et al.* Rapid determination of thiamine, riboflavin, niacinamide, pantothenic acid, pyridoxine, folic acid and ascorbic acid in vitamins with minerals tablets by high-performance liquid chromatography with diode array detector [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2012, 70(11): 151-157.
- [12] Wawrzyniak R, Jasiewicz B. Straightforward and rapid determination of acrylamide in coffee beans by means of HS-SPME/GC-MS [J]. *Food Chemistry*, 2019, 301(15): 125264.
- [13] Tunca A K, Ozaraz M. Development and validation of rp-uplc and derivative spectrophotometric methods for quantitative determination of ascorbic acid and n-acetylcysteine in effervescent tablets [J]. *International Journal of Life science and Pharma Research*, 2019, 9(4): 45-60.
- [14] Wang G, Chen Z, Chen L. Mesoporous silica-coated gold nanorods: Towards sensitive colorimetric sensing of ascorbic acid via target-induced silver overcoating [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(4): 1756-1759.
- [15] Peng J, Ling J, Zhang X Q, *et al.* A rapid, sensitive and selective colorimetric method for detection of ascorbic acid [J]. *Sensors and Actuators: B Chemical*, 2015, 221: 708-716.
- [16] Dilgin Y, Nişli G. Fluorimetric determination of ascorbic acid in vitamin C tablets using methylene blue [J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2005, 53(10): 1251-1254.
- [17] Chaichi M J, Alijanpour S O. Determination of vitamin C in drugs using of an optimized novel TCPO-amplex red-gold/silver alloy nanoparticles- $\text{H}_2\text{O}_2$  chemiluminescence method by the Box-Behnken design [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 134: 195-200.
- [18] Wang Y, Rui Y, Li F, *et al.* Electrodeposition of nickel hexacyanoferrate/layered double hydroxide hybrid film on the gold electrode and its application in the electroanalysis of ascorbic acid [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 117: 398-404.
- [19] Huang H P, Yue Y F, Chen Z Z, *et al.* Electrochemical sensor based on a nanocomposite prepared from  $\text{TmPO}_4$  and graphene oxide for simultaneous voltammetric detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid [J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(3): 189.
- [20] Zhang M, Yuan R, Chai Y, *et al.* Cerium oxide-graphene as the matrix for cholesterol sensor [J]. *Analytical Biochemistry*, 2013, 436(2): 69-74.
- [21] Zhen J, Wang X, Liu D, *et al.*  $\text{Co}_3\text{O}_4$ @ $\text{CeO}_2$  core@ shell cubes: Designed synthesis and optimization of catalytic properties [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(15): 4469-4473.

(下转第 245 页)

法检出限低,而且前处理样品稳定性好。因此,不管是从结果准确性和测定范围还是从效率上来看,离子色谱法都更胜一筹。

### 3 结语

镍锰酸锂正极材料样品用盐酸和双氧水溶解,通过 H 型和 Ag 型固相萃取柱净化后至离子色谱仪上进样测定,较传统的硫酸钡比浊法,前处理方法操作简单便捷,样品稳定性良好,干扰少;由于离子色谱仪具有较高的精密性,离子色谱法测定硫酸根的方法检出限低,测定范围宽,精密度较高,适合大批量快速样品分析,为镍锰酸锂正极材料的生产工艺优化和产品质量分析提供了更加有效的检测手段。

### 参考文献

- [1] 李旺,周兰,刘佳丽.镍锰酸锂正极材料及其适配性电解液研究最新进展[J].无机盐工业,2019,51(6):5-10.
- [2] 钟茂初.“双碳”目标有效路径及误区的理论分析[J].中国地质大学学报:社会科学版,2022,22(1):10-21.
- [3] 王静,吴比赫,林伟庆,等.锂离子电池高电压正极材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ——研究进展[J].厦门大学学报:自然科学版,2015,54(5):630-642.
- [4] 金彦章,王永和,刘强,等.高电压正极材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  制备及性能研究[J].无机盐工业,2017,49(6):45-49.
- [5] Rahaye I,Noviyanti A R,Rakmawaty D,*et al.*Preparation of lithium iron phosphate-carbon composite as a cathode for lithium ion battery[J].Materials Science Forum,2019,966:392-397.
- [6] Wen Weicheng,Yang Xiukang,Wang Xianyou,*et al.*Improved electrochemical performance of the spherical  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  particles modified by nano- $\text{Y}_2\text{O}_3$  coating[J].Journal of Solid State Electrochemistry,2015,19(4):1235-1246.
- [7] Nageswaran S,Keppeler M,Kim S J,*et al.*Morphology controlled si-modified  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , microspheres as high performance high voltage cathode materials in lithium ion batteries[J].Journal of Power Sources,2017,346:89-96.
- [8] 杨强强,崔雅茹,李倩,等.共沉淀法合成镍锰酸锂正极材料前驱体[J].矿冶工程,2020,40(5):134-138.
- [9] 刘春峰.离子色谱法测定镍钴锰氢氧化物中硫酸根离子含量[J].中国无机分析化学,2013,3(S1):29-30.
- [10] 张枫华,雷仲存,顾红琴.离子色谱法测定水中硫酸根离子浓度范围的探讨[J].冶金动力,2013,161(7):56-60.
- [11] GB/T 11064.9—2013.碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第9部分 硫酸根量的测定 硫酸钡浊度法[S].
- [12] 刘月菊,宋明明,邸卫利,等.电位滴定法测定钒电池电解液中硫酸根[J].冶金分析,2019,39(4):75-79.
- [13] JJG 823—2014.离子色谱仪检定规程[S].
- [22] Deshpande S,Patil S,Kuchibhatla S V,*et al.*Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide[J].Applied Physics Letters,2005,87(13):133113.
- [23] Sun C,Li H,Chen L.Nanostructured ceria-based materials: Synthesis, properties, and applications[J].Energy & Environmental Science,2012,5(9):8475-8505.
- [24] Zhuang Z,Li J,Xu R,*et al.*Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using overoxidized polypyrrole/graphene modified electrodes[J].International Journal of Electrochemical Science,2011,6(6):2149-2161.
- [25] Pohanka M,Pejchal J,Snopková S,*et al.*Ascorbic acid: An old player with a broad impact on body physiology including oxidative stress suppression and immunomodulation: A review[J].Mini Reviews in Medicinal Chemistry,2011,12(1):35-43.
- [26] Shi M,Chen Z,Guo L,*et al.*A multiwalled carbon nanotube/tetra-beta-isoheptyloxyphthalocyanine cobalt (II) composite with high dispersibility for electrochemical detection of ascorbic acid[J].Journal of Materials Chemistry B,2014,2(30):4876-4882.
- [27] Yang H,Zhao J,Qiu M J,*et al.*Hierarchical bi-continuous Pt decorated nanoporous Au-Sn alloy on carbonfiber paper for ascorbic acid,dopamine and uric acid si-multaneous sensing[J].Biosensors and Bioelectronics,2019,124/125:191-198.
- [28] Bao Y, Song J X, Mao Y, *et al.* Graphene oxide-templated polyaniline microspheres toward simultaneous electrochemical determination of AA/DA/UA[J].Electroanalysis, 2011, 23(4): 878-884.
- [29] Ghanbari K, Hajheidari N. ZnO-Cu<sub>x</sub>O/polypyrrole nanocomposite modified electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid[J]. Analytical Biochemistry, 2015, 473: 53-62.
- [30] Sha R, Badhulika S. Facile green synthesis of reduced graphene oxide/tin oxide composite for highly selective and ultra-sensitive detection of ascorbic acid[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 816: 30-37.
- [31] Keeley G P, O'Neill A, Mcevoy N, *et al.* Electrochemical ascorbic acid sensor based on DMF-exfoliated graphene[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(36): 7864-7869.
- [32] Gu B X, Liu Z, Wang X Y, *et al.* RF magnetron sputtering synthesis of carbon fibers/ZnO coaxial nanocable microelectrode for electrochemical sensing of ascorbic acid[J]. Materials Letters, 2016, 181: 265-267. ■

(上接第 240 页)