

分析测试

用于测定化学需氧量的三维多孔钛复合电化学传感器的制备

刘海涛¹, 陈玉石², 邸雪梅², 颜家保^{1*}, 鲍彦舟¹

(1. 武汉科技大学化学与化工学院, 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081;

2. 石化盈科信息技术有限责任公司, 上海 200120)

摘要:以三维多孔 Ti 为基底, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 和 $\alpha\text{-PbO}_2$ 为中间层, $\beta\text{-PbO}_2$ 为表面活性层制备了一种用于化学需氧量检测的新型电化学传感器, 并考察了该传感器的电化学特性。结果表明, 该传感器最优的 COD 检测条件为: 电解电位 1.6 V, 支持电解质 Na_2SO_4 浓度 0.1 mol/L, pH 5~11。最优检测条件下该传感器在 50~600 mg/L COD 标准葡萄糖溶液中呈现良好的线性响应性能, 检出限为 8.37 mg/L ($S/N=3$)。实验研究了 6 种不同有机物的 ΔI 与 COD 的线性关系, 发现有机物种类会影响羟基自由基的消耗速率, 进而影响检测标准曲线与检出限。为了减少误差, 在测定水样的 COD 时, 应根据水中有机物种类按照相应的比例建立工作曲线。

关键词: 三维多孔钛; PbO_2 电极; COD; 电化学法; 羟基自由基

中图分类号: X832

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)10-0246-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.044

Preparation of three dimensional porous titanium composite electrochemical sensor for determination of chemical oxygen demand

LIU Hai-tao¹, CHEN Yu-shi², DI Xue-mei², YAN Jia-bao^{1*}, BAO Yan-zhou¹

(1. Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Petro-CyberWorks Information Technology Co., Ltd., Shanghai 200120, China)

Abstract: A novel electrochemical sensor for the detection of chemical oxygen demand is prepared by using three-dimensional porous Ti as the substrate, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ and $\alpha\text{-PbO}_2$ as the intermediate layer, and $\beta\text{-PbO}_2$ as the surface active layer. The electrochemical characteristics of the sensor are evaluated. It is shown that the optimal COD detection conditions for the sensor are as follows: electrolytic potential is 1.6 V, the concentration of supporting electrolyte (Na_2SO_4) is 0.1 mol·L⁻¹, and pH is in the range of 5-11. Under the optimal detection conditions, the sensor presents a good linear response performance in 50-600 mg·L⁻¹ COD standard glucose solution, with a detection limit of 8.37 mg·L⁻¹ ($S/N=3$). The linear relationships between ΔI and COD of six different organic compounds are studied. It is found that the consumption rate of hydroxyl radical can be affected by the types of organic compounds, which further has impact on the detection standard curve and detection limit. In order to reduce the error, the working curve should be established according to the proportion of organic matters in the water when COD in water sample is measured by the sensor.

Key words: three-dimensional porous titanium; lead dioxide electrode; COD; electrochemical method; hydroxyl radical

废水中的有机物种类繁多, 常用综合性指标 COD 间接表示其中有机物的含量。目前 COD 检测的国家标准方法是重铬酸钾法, 其操作是在强酸性介质中加入过量强氧化剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 回流消解水样, 然后用滴定法滴定 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2$ 确定剩余氧化剂的量, 并通过计算换算为单位体积水样所需要

氧当量数^[1]。该方法准确性高, 然而检测程序多、耗时长, 无法满足实时监测的要求, 并且检测过程中需要使用价格昂贵的 Ag_2SO_4 和剧毒的 HgSO_4 等试剂, 存在二次污染的风险。电化学 COD 检测法是一种电催化氧化法, 通过外加电势直接或间接在阳极表面氧化水中有机化合物, 利用水中不同有机物浓

收稿日期: 2022-11-23; 修回日期: 2023-08-16

基金项目: 湖北省技术创新专项重大项目(2017ACA179); 武汉科技大学“十四五”湖北省优势特色学科(群)项目(2023B0501)

作者简介: 刘海涛(1997-), 男, 硕士生; 颜家保(1964-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为废水生物强化及深度处理, 通讯联系人, 972787445@qq.com。

度对应产生电化学信号的变化来实现 COD 的定量分析。电化学法因检测准确、无二次污染问题、检测周期短、线性范围大,被认为是一种很有前途的新型 COD 检测方法。

电化学法检测 COD 的关键很大程度上取决于阳极材料。近年来对石墨电极^[2-3]、掺硼金刚石电极(BDD)^[4-5]、PbO₂ 电极^[6-10]等阳极材料进行了大量研究,并取得了一些突出成果。由电沉积法制备的 PbO₂ 电极因工艺简单、成本低廉、析氧过电位高、导电性和耐腐蚀性好等优点而备受青睐。然而,以钛片为基底的 PbO₂ 电极因内应力大而容易造成镀层脱落,在实际的检测应用中受到限制。因此,研究人员试图通过不同的方法对 PbO₂ 电极进行改性,如更换基底材料、引入中间层、掺杂粒子等。

与致密的平板钛基底相比,采用具有三维孔隙结构的多孔钛材料,有利于提高 PbO₂ 活性层的比表面积,为催化氧化反应提供更多的活性位点,且较大的孔隙率可有效补偿基底内部与表面活性层间产生的内应力,避免了活性层裂纹的产生。基于以上考虑,本文中采用三维多孔 Ti 为基底,Sb₂O₃-SnO₂ 和 α -PbO₂ 为中间层, β -PbO₂ 为表面活性层,制备出性能优异的多孔 Ti/Sb₂O₃-SnO₂/ α -PbO₂/ β -PbO₂ 电极,并研究其用于 COD 检测的电化学传感特性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI760E 型电化学工作站,上海辰华有限责任公司;紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司;磁力搅拌器,金坛市易晨仪器制造有限公司;超声波清洗机,昆山美美超声仪器有限公司。

HNO₃、Pb(NO₃)₂、NaF、Ni(NO₃)₂、Na₂SO₄, 国药集团化学试剂有限公司;Cu(NO₃)₂、溴甲酚绿、SnCl₄·5H₂O、SbCl₃, 阿拉丁科技有限公司;葡萄糖,天津市永大化学试剂有限公司;多孔钛,盛世景新材料有限公司。本实验所有用水均为去离子水。

1.2 多孔 Ti/ATO/ α -PbO₂/ β -PbO₂(Ni) 电极的制备

将 20 mm×25 mm×0.8 mm 的多孔钛片分别用 320、600、1 000 目的砂纸抛光使其表面均匀,然后将抛光的多孔钛浸入质量分数 10% NaOH 溶液中 1 h,随后在 85℃ 下用质量分数 15% 草酸溶液刻蚀 1 h,用去离子水冲洗干净。采用热沉积法^[11]在多

孔钛表面形成 Sb₂O₃-SnO₂(锑掺杂锡,简称为 ATO) 底层。

取 100 mL 含 3.5 mol/L NaOH、0.1 mol/L PbO 的碱性电镀液于烧杯中,以多孔钛/ATO 电极为阳极,铜片电极为阴极,在室温、搅拌条件下,恒电流密度 10 mA/cm² 电镀 20 min。电镀结束后,用去离子水反复清洗,得到呈黑色状的 α -PbO₂ 电镀层;然后以多孔钛/ATO/ α -PbO₂ 电极为阳极,两侧平行放置铜片电极为阴极,在 55℃、搅拌条件下,含 0.5 mol/L Pb(NO₃)₂、0.4 mol/L Cu(NO₃)₂、0.1 mol/L HNO₃、0.002 mol/L NaF、5 g/L Ni(NO₃)₂ 的电镀液中恒电流密度 25 mA/cm² 电镀 1 h,之后用去离子水冲洗干净,得到呈海蓝色的 β -PbO₂ 电镀层。通过以上操作步骤即可得到多孔 Ti/ATO/ α -PbO₂/ β -PbO₂(Ni) 电极。

1.3 电极表征

采用 Cu K α 源($\lambda = 0.154\ 16\ \text{nm}$)的 X 射线衍射(XRD,扫描速率为 10°/min,扫描范围为 10°~80°)分析晶体结构;通过扫描电子显微镜(SEM,加速电压为 20 kV)研究电极的形态和组成。

1.4 电化学性能分析

电化学性能测试是在电化学工作站 CHI760E 上进行,测试系统为三电极体系。工作电极为自制的二氧化铅电极(有效面积 4.0 cm²),对电极为 10 mm×10 mm 的铂片电极,参比电极为 AgCl/Ag 电极,以 0.1 mol/L 硫酸钠溶液为电解液。当施加适当的电位,稳定后记录空白电流(I_{blank}),然后注入 5 mL 待测样品,产生响应电流值(I_{resp}),净响应电流($\Delta I = I_{\text{resp}} - I_{\text{blank}}$)与水样中的有机物浓度相关。为消除电极表面残留有机物的影响,每次测量后,在 1.85 V 恒电位下、0.2 mol/L Na₂SO₄ 溶液中采用时间-电流法将电极活化 120 s。

2 结果与讨论

2.1 多孔 Ti/ATO/ α -PbO₂/ β -PbO₂(Ni) 电极表面形貌及晶体结构

对所制备的电极进行 SEM 表征,由图 1 可以看出,电沉积法制备的 PbO₂ 镀层结晶状态良好,晶粒呈八面体结构,排列紧密,分布均匀,八面体二氧化铅晶核大小为 2~4 μm 。粒径越小,比表面积越大,因而电极表面可以产生更多活性位点,增加多孔钛电极的析氧电位。实验还测定了多孔钛电极的 XRD 谱图,如图 2 所示,二氧化铅活性层在 $2\theta =$

32.1°、36.5°、48.5°、58.0°、62.3°、66.7°有明显的衍射峰强度,但 2 种电极的结晶度存在较大差异,含 α - PbO_2 层的多孔钛电极衍射峰更加尖锐、强度更高,表明其结晶度更高。

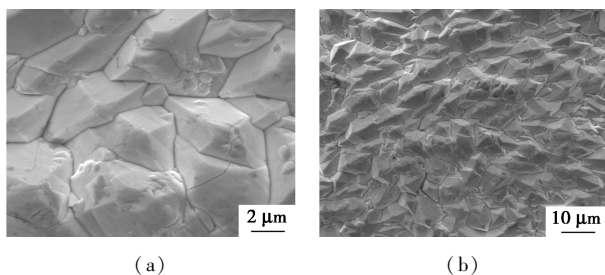
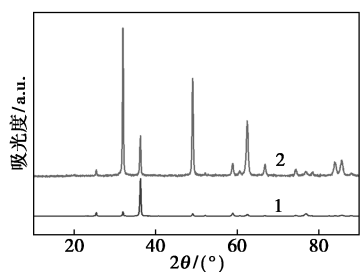


图 1 电极的 SEM 图

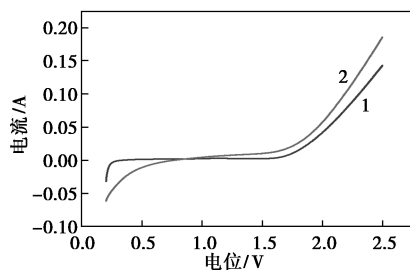


1—多孔 Ti/ATO/ β - PbO_2 (Ni) 电极;
2—多孔 Ti/ATO/ α - PbO_2 / β - PbO_2 (Ni) 电极

图 2 电极的 XRD 图

2.2 多孔 Ti/ATO/ α - PbO_2 / β - PbO_2 (Ni) 电极电化学性能测试结果

图 3 为 (a) 多孔 Ti/ATO/ α - PbO_2 / β - PbO_2 (Ni) 电极和 (b) 多孔 Ti/ATO/ β - PbO_2 (Ni) 电极的 LSV (线性扫描伏安法) 曲线。从图中可以看出,2 种电极的析氧电位分别为 1.80、1.85 V,差别不大,可能是因为 2 种电极的制备过程相同,电极表面形貌也基本一致。但是在相同电压下多孔 Ti/ATO/ α - PbO_2 / β - PbO_2 (Ni) 电极的电流值更大,表明含 α - PbO_2 活性层的多孔钛基二氧化铅电极表面活性位点更多,能够产生更多的 $\cdot\text{OH}$,并且检测过程中还发

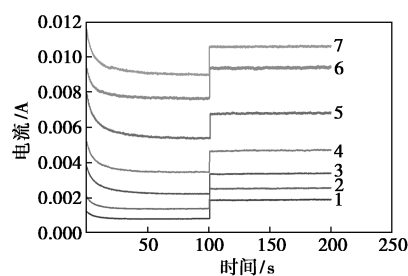


1—多孔 Ti/ATO/ α - PbO_2 / β - PbO_2 (Ni) 电极;
2—多孔 Ti/ATO/ β - PbO_2 (Ni) 电极

图 3 2 种电极的 LSV 图

现含 α - PbO_2 的多孔钛电极对难降解有机物具有更好的电流正响应,有利于 COD 检测。

如图 4 所示,将多孔 Ti/ATO/ α - PbO_2 / β - PbO_2 (Ni) 电极在 1.50~1.80 V 范围内进行恒电位电解,当注入葡萄糖后,可以获得响应电流且在长时间内保持稳定。多孔钛表面由于有着较高的孔隙率,显著提升了活性位点数量,而活性位点越多,越有利于 $\cdot\text{OH}$ 与有机物发生反应。 $\cdot\text{OH}$ 因自身发生的分解、复合以及与有机物反应而被消耗,为补充 $\cdot\text{OH}$ 的消耗量,阳极电流相应增加,该增加值大小与 $\cdot\text{OH}$ 的补充量呈线性关系。图 5 是利用多孔 Ti/ATO/ α - PbO_2 / β - PbO_2 (Ni) 电极在 1.60 V 恒电位下,向 45 mL、0.1 mol/L Na_2SO_4 空白电解液中连续注入 5 mL 浓度为 2 000 mg/L 葡萄糖产生的响应电流变化。电解液中注入 5 mL 葡萄糖后,产生响应电流并在 50 s 内就达到稳定,之后持续注入葡萄糖溶液,产生的电流响应值增大且正比于所注入葡萄糖浓度,这表明该三维多孔钛电极是用于 COD 检测的出色分析传感器。



1—1.50 V;2—1.55 V;3—1.60 V;4—1.65 V;
5—1.70 V;6—1.75 V;7—1.80 V

图 4 不同施加电位下电极对葡萄糖的电流响应情况

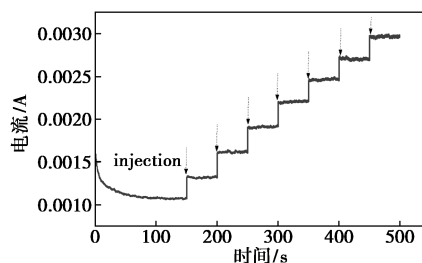
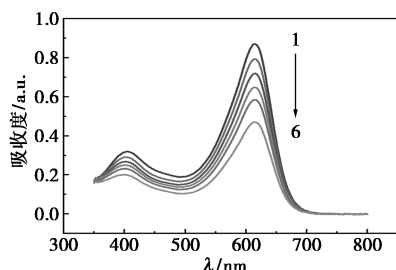


图 5 向电解液中连续注入葡萄糖后电极的电流响应情况

2.3 工作电极表面 $\cdot\text{OH}$ 产生情况

电解液中加入 20 mg/L 的溴甲酚绿,在 200 r/min 下以多孔 Ti/ATO/ α - PbO_2 / β - PbO_2 (Ni) 为工作电极进行恒电位电解。以电解液的颜色变化及溴甲酚

绿吸光度 A 的减少量来初步判断多孔钛电极表面 $\cdot\text{OH}$ 的生成情况^[12]。从图 6 可看出 602 nm 处溴甲酚绿(BG)在 1.6 V 恒电位下吸光度 A 随着降解时间逐渐减小。说明在 1.6 V 恒定电压条件下,电极表面可以产生大量具有强氧化性能的 $\cdot\text{OH}$ 。



1—0 min;2—15 min;3—30 min;4—45 min;5—60 min;6—75 min

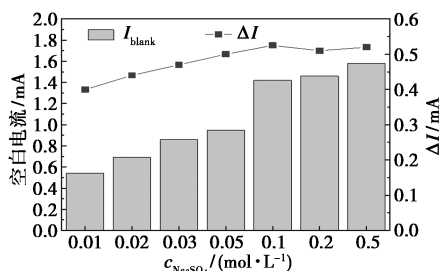
图 6 紫外吸收光谱图随电极恒电位电解时间的变化情况

2.4 检测条件的优化

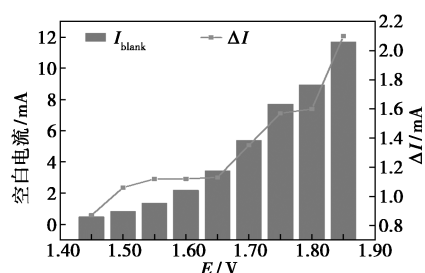
2.4.1 电解质浓度与电解电位

实验中使用 Na_2SO_4 溶液作为支持电解质溶液,从而提高溶液的导电性。研究表明,电解液浓度对检测的背景电流值和响应电流值均有影响,因此需要确定合适的电解液浓度。图 7(a) 为在 1.6 V 恒电位条件下,多孔 $\text{Ti}/\text{ATO}/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2(\text{Ni})$ 电极分别在不同浓度 Na_2SO_4 溶液中的背景电流值 (I_{blank}) 和 COD 值为 400 mg/L 的葡萄糖中净响应电流值 (ΔI)。从图中可以看出,多孔 $\text{Ti}/\text{ATO}/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2(\text{Ni})$ 电极的背景电流值随着 Na_2SO_4 溶液浓度增大而增大,可能是因为电解液中 Na_2SO_4 电解质越多,越有利于增强溶液的导电性,然而当电解液浓度高于 0.1 mol/L 时,背景电流值变化幅度较小,且净响应电流值几乎不变,可能是 Na_2SO_4 浓度过高,干扰了溶液中有机物的扩散,从而抑制有机物与 $\cdot\text{OH}$ 的氧化反应。综合溶液导电性与经济实用性,以 0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液作为电解质溶液。

如图 7(b) 所示,背景电流值随着电位的增大而增大,而净响应电流在 1.65 V 之前缓慢增长,在电



(a) 电解质浓度



(b) 电解电位

图 7 电解质浓度与电解电位对空白电流、净响应电流的影响

位值大于 1.7 V 以后,由于电极表面产生析氧副反应,导致净响应电流值大幅增加。因此,为了在较低的背景电流值 I_{blank} 下获得较高的 ΔI ,且不会产生析氧副反应,应选择 1.6 V 作为检测 COD 的最佳电解电位。

2.4.2 pH

图 8 考察了在不同 pH 的电解液中注射浓度为 400 mg/L 葡萄糖溶液的背景电流值 I_{blank} 与注射之后的阳极响应电流值 I_{resp} ,通过 I_{blank} 和 I_{resp} 的变化关系来确定适宜的 pH。如图所示,在 pH 为 5~11, I_{blank} 与 I_{resp} 的变化均不大;当 pH 小于 5 时, I_{blank} 与 I_{resp} 明显下降,可能是随着溶液酸性增强,溶液中 H^+ 浓度会逐渐升高,抑制了电极表面 $\cdot\text{OH}$ 的生成,不利于 COD 的检测;当 pH 大于 11 时,由于电极表面产生大量析氧副反应, I_{blank} 与 I_{resp} 急剧上升,向空白电解质溶液中注入葡萄糖溶液时, ΔI 呈几何倍数增加,原因可能是 OH^- 的大量存在破坏了 $\cdot\text{OH}$ 的反应环境,不利于 COD 的检测。因此在后续检测过程中,采用 pH=6.56 的 0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液作为电解质进行测试。

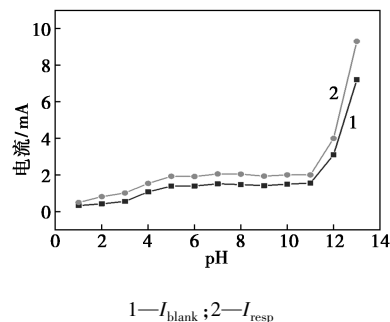


图 8 电解液 pH 对葡萄糖溶液的影响

2.5 水中有机物的检测结果分析

2.5.1 不同种类有机物的 COD 值检测结果

分别配制草酸钠、乙酸钠、葡萄糖、果糖、苯酚、邻苯二甲酸氢钾 6 种有机物的系列浓度水溶液,通

过恒电位法检测各有机物不同浓度的空白电流值与响应电流值,绘制阳极净响应电流值与 COD 值的线性关系,所得结果如表 1 所示。

表 1 6 种有机物 COD 值与阳极净响应电流值 ΔI 的线性关系

有机物种类	标准曲线	线性范围/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	R^2	检测限/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
草酸(钠)	$y=0.00282x+0.45785$	50~600	0.996	5.18
乙酸(钠)	$y=0.00294x+0.27192$	50~600	0.993	7.23
葡萄糖	$y=0.0024x+0.36667$	50~500	0.997	8.37
果糖	$y=0.00232x+0.18953$	50~500	0.994	10.70
苯酚	$y=0.00207x+0.44238$	50~400	0.994	17.21
邻苯二甲酸氢钾	$y=0.00190x+0.13415$	50~300	0.990	19.13

从表中结果可以看出,6 种有机物的阳极净响应电流值与其 COD 值均具有良好的线性关系,且线性相关性达到 0.99 以上。然而,各有机物的斜率不同,而斜率又表示其对 COD 检测的灵敏度,表明不同有机物的检测灵敏度不同。容易氧化的小分子物质如葡萄糖、果糖以及草酸和乙酸的检测灵敏度相对较高,斜率最高可达到 0.002 94,而难降解的物质如邻苯二甲酸氢钾只有 0.001 90。因此,在检测实际水样时应采用与待测水样具有相似有机物混合比例的标准溶液制作工作曲线。

以多孔 $\text{Ti}/\text{ATO}/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2(\text{Ni})$ 电极恒电位电解相同浓度的葡萄糖溶液,所得 7 次检测结果如表 2 数据所示。从表中可以看出,不同浓度葡萄糖 7 次测试的相对标准偏差(RSD)在 3.13%~7.92%,说明所制备的电极具有良好的重现性。

表 2 恒电位电解法对不同浓度葡萄糖溶液检测的重现性考察

葡萄糖 COD 值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\Delta I/\text{mA}$							RSD/ %
	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	测试 6	测试 7	
214	0.76	0.72	0.73	0.78	0.73	0.77	0.80	3.13
428	1.12	1.10	1.15	1.14	1.18	1.12	1.14	7.92

2.5.2 模拟水样 COD 值的标准曲线检测结果

将草酸钠、乙酸钠、葡萄糖、果糖、苯酚以及邻苯二甲酸氢钾 6 种有机物按相同物质的量的比例配置梯度 100~1 000 mg/L 的系列标准溶液,采用所制备

的多孔 $\text{Ti}/\text{ATO}/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2(\text{Ni})$ 电极为工作电极,在 0.1 mol/L Na_2SO_4 的中性电解质溶液,搅拌速率为 200 r/min ,电解电位为 1.6 V 条件下进行恒电位电解,根据检测结果绘制 COD 值与净响应电流值 ΔI 的工作曲线。由图 9 可以看出,两者线性相关性达到 0.99 以上,线性方程为 $y=0.00190x+0.26857$,检测限为 16.58 mg/L 。

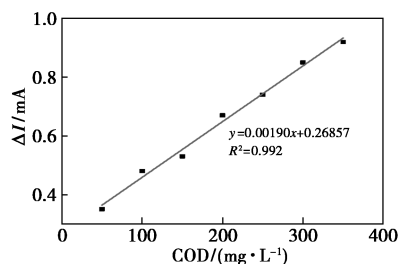


图 9 混合水样的检测电流响应值(ΔI)与理论 COD 值之间的标准曲线

3 结论

(1) 电沉积法制备的多孔 $\text{Ti}/\text{ATO}/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2(\text{Ni})$ 电极结构紧密,分布均匀,避免了钛片电极出现的“龟裂”现象,电极表面众多孔隙使活性位点大大增加,并提高了电极析氧电位,有利于产生更多 $\cdot\text{OH}$ 。

(2) 实验测得的最优 COD 检测条件为:电解电位 1.6 V,支持电解质 Na_2SO_4 浓度 0.1 mol/L ,pH 范围为 5~11。最优检测条件下该传感器在标准葡萄糖溶液中呈现良好的线性响应性能,检测范围为 50~600 mg/L COD,检出限为 8.37 mg/L ,线性相关性系数 $R^2=0.997$ 。

(3) 实验研究了 6 种不同有机物的 ΔI 与 COD 的线性关系,发现有机物种类会影响 $\cdot\text{OH}$ 的消耗速率,进而影响检测标准曲线与检出限。为了减少误差,在测定水样的 COD 时,应根据水中有机物种类按照相应的比例建立工作曲线。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 22597—2014.再生水中化学需氧量的测定重铬酸钾法[S].
- [2] 王西志. $\beta\text{-PbO}_2$ 镀层电极制备及其在电化学法检测水中 COD 应用[D].北京:北京化工大学,2015.
- [3] 王楠.基于 $\beta\text{-PbO}_2$ 的电化学 COD 传感器设计制备及应用研究[D].北京:北京化工大学,2017.

(下转第 256 页)

- (24):4593.
- [6] Gao Z G, Qiu S Y, Yan M C, *et al.* A highly selective turn-on fluorescence probe with large Stokes shift for detection of palladium and its applications in environment water and living cells [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 267(2):120500.
- [7] Liu Q C, Liu C, Cai S T, *et al.* A highly sensitive sensor for colorimetric detection of palladium(II) in lysosomes and its applications [J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(8):3116–3121.
- [8] Garrett C E, Prasad K. The art of meeting palladium specifications in active pharmaceutical ingredients produced by Pd-catalyzed reactions [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2004, 346(8):889–900.
- [9] Petrova P, Velichkov S, Velitchkova N, *et al.* Problems, possibilities and limitations of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the determination of platinum, palladium and rhodium in samples with different matrix composition [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(2):130–136.
- [10] Adam V, Hanustiak P, Krizkova S, *et al.* Palladium biosensor [J]. *Electroanalysis*, 2007, 19(18):1909–1914.
- [11] Chen M, Wang X H, Wang N N, *et al.* Homopropargyl as a new recognition moiety of a fluorescent probe for detection of palladium in living cells [J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(32):4093–4098.
- [12] 张向阳, 吴庆林, 王菲菲, 等. 一种以 2-羟基-N,N-二甲苯胺为新识别基团的钯离子近红外荧光探针及其细胞成像 [J]. *有机化学*, 2022, 42(6):1786–1791.
- [13] Xu F, Zhang D K, Lu Q Y, *et al.* Rational design of fluorescent chemosensor for Pd²⁺ based on the formation of cyclopalladated complex [J]. *Talanta*, 2023, 253:123967.
- [14] Zhou J L, Xu S, Yu Z L, *et al.* Two-channel responsive fluorescent probe of meso carboxylate of BODIPY with AIE characteristics for fast detection of palladium [J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 170:107656.
- [15] Zhang S Z, Li H D, Yao Q C, *et al.* A unique two-photon fluorescent probe based on ICT mechanism for imaging palladium in living cells and mice [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(11):2913–2916.
- [16] Qin T Y, Liu B, Xu Z Y, *et al.* Flavonol-based small-molecule fluorescent probes [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 336:129718.
- [17] Nguyen K H, Hao Y Q, Chen W S, *et al.* Recent progress in the development of fluorescent probes for hydrazine [J]. *Luminescence*, 2018, 33(5):816–836.
- [18] Carrillo J T, Borthakur D. Do uncommon plant phenolic compounds have uncommon properties? A mini review on novel flavonoids [J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2021, 6(4):279–291.
- [19] Qin A, Zhang Y, Gong S, *et al.* A novel flavonol-based colorimetric and turn-on fluorescent probe for rapid determination of hydrazine in real water samples and its bioimaging in vivo and in vitro [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2023, 17(1):24–33.
- [20] Gao Z G, Qiu S Y, Yan M C, *et al.* A highly selective turn-on fluorescence probe with large Stokes shift for detection of palladium and its applications in environment water and living cells [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 267(2):120500. ■

(上接第 250 页)

- [4] Brian P Chaplin. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2014, 16:1182–1203.
- [5] Marco Panizza, Giacomo Cerisola. Electrochemical degradation of methyl red using BDD and PbO₂ anodes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47:6816–6820.
- [6] Wang Xi, Wu Dandan, Yuan Du, *et al.* A nano-lead dioxide-composite electrochemical sensor for the determination of chemical oxygen demand [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3):22133437.
- [7] Elaissaoui I, Akrouit H, Grassini S, *et al.* Effect of coating method on the structure and properties of a novel PbO₂ anode for electrochemical oxidation of Amaranth dye [J]. *Chemosphere*, 2019, 217:26–34.
- [8] Tan X, Zhao Y, Sun W, *et al.* Three-dimensional hierarchically porous PbO₂ electrode for electrochemical degradation of m-cresol [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 856:113726.
- [9] Feng Dongyue, Shang Zhijie, Xu Pan, *et al.* Electrochemical degradation of hydrolyzed polyacrylamide by a novel La-In co-doped PbO₂ electrode: Electrode characterization, influencing factors and degradation pathway [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 906:116017.
- [10] 楚鑫鹏. 三维 PbO₂ 电极制备及电催化降解含酚废水研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [11] 范越, 梁晓雄, 黄莉. 基于新型多孔二氧化铅电极处理哌啶 [J]. *上海计量测试*, 2020, 47(1):42–45.
- [12] Ghorai T K, Biswas S K, Pramanik P. Photooxidation of different organic dyes (RB, MO, TB, and BG) using Fe(III)-doped TiO₂ nanophotocatalyst prepared by novel chemical method [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(22):7498–7504. ■