

分析测试

羧甲基壳聚糖基水凝胶修饰电极的制备及其对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的同时检测研究

何祖宇, 李普旺, 周 闯, 王 超, 刘运浩, 宋书会, 杨子明*

(中国热带农业科学院南亚热带作物研究所, 海南省热带园艺产品采后生理与保鲜重点实验室, 广东 湛江 524013)

摘要: 制备了羧甲基壳聚糖-多巴胺水凝胶材料并用作电极修饰材料, 成功实现了对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的同时检测。通过采用扫描电子显微镜、傅利叶红外光谱仪和各种电化学技术对材料的形貌及其电化学性质进行了表征。在最优条件下, 构建的电化学传感平台对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的线性检测方程分别为 $I=0.40 \times \log C(\text{Cd}^{2+})+2.10$, $R^2=0.994$, $I=1.35 \times \log C(\text{Pb}^{2+})+2.99$, $R^2=0.993$; 线性范围分别为 $0.01 \sim 5$ 、 $0.05 \sim 5 \mu\text{mol/L}$; 检出限分别为 $6, 8 \text{ nmol/L}$ 。该水凝胶修饰电极具有良好的选择性、重现性和稳定性, 在实际样品中的添加回收率为 $96\% \sim 106\%$, 相对标准偏差小于 5% , 添加回收实验结果令人满意。

关键词: 羧甲基壳聚糖; 水凝胶; 镉; 铅; 方波阳极溶出伏安法

中图分类号: O65

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)11-0236-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.044

Preparation of carboxymethyl chitosan-based hydrogel modified electrode and its simultaneous detection of Cd^{2+} and Pb^{2+}

HE Zu-yu, LI Pu-wang, ZHOU Chuang, WANG Chao, LIU Yun-hao, SONG Shu-hui, YANG Zi-ming*

(Hainan Provincial Key Laboratory of Postharvest Physiology and Preservation of Tropical Horticultural Products, South Subtropical Crops Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524013, China)

Abstract: Carboxymethyl chitosan-dopamine hydrogel material is prepared, and used as electrode modification material to achieve the simultaneous detection of Cd^{2+} and Pb^{2+} . The morphology and electrochemical properties of the materials are characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), Fourier infrared spectrometer and various electrochemical techniques. Under the optimal conditions, the linear detection equations for Cd^{2+} and Pb^{2+} by the constructed electrochemical sensor platform are $I=0.40 \times \log C(\text{Cd}^{2+})+2.10$, $R^2=0.994$, $I=1.35 \times \log C(\text{Pb}^{2+})+2.99$, $R^2=0.993$, respectively. The linear ranges are $0.01 \sim 5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.05 \sim 5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. The detection limits are $6 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $8 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. In addition, the hydrogel modified electrode has good selectivity, reproducibility and stability. The recovery rate of actual samples is in the range of $96\% \sim 106\%$, and the relative standard deviation is less than 5% . The recovery experiment results are satisfactory.

Key words: carboxymethyl chitosan; hydrogel; cadmium; lead; square wave anodic stripping voltammetry

水土是自然环境要素的重要组成部分,也是人类和动植物赖以生存不可缺少的重要资源^[1]。近年来,由于工业化进程的加快,人类活动如开采、冶炼、化工等造成了水土重金属的积累。同时,大量施用农药化肥也会造成水土重金属污染,因此环境重金属污染的形势越来越严峻^[2]。2005年4月—2013年12月,环境保护部会同国土资源部开展了首次全国土壤污染状况调查。根据2014年《全国土

壤污染状况调查公报》数据,全国土壤环境状况总体不容乐观,部分地区土壤污染较重,耕地土壤环境质量堪忧,工矿业废弃地土壤环境问题突出。我国土壤污染总超标率为16.1%,耕地土壤点位超标率19.4%,重金属污染耕地占总耕地面积的20%左右,典型重金属污染物包括汞、铅、铜、镉、砷、铬、锌、镍等^[3-4]。土壤重金属污染主要通过改变土壤的组成、结构和功能,进而影响植物的正常生长发育,造

收稿日期:2022-12-09;修回日期:2023-09-12

基金项目:广东省基础与应用基础研究基金(2023A1515012465);海南省自然科学基金项目(221QN0920,421MS078);湛江市科技计划项目(2022A01062);中国热带农业科学院国家热带农业科学中心科技创新团队项目(CATASCXTD202305);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(1630062022016,1630062022023)

作者简介:何祖宇(1992-),男,硕士,助理研究员,研究方向为环境分析化学,609887136@qq.com;杨子明(1984-),男,博士,副研究员,研究方向为生物质功能材料,通讯联系人,yangziming2004@163.com。

成有害物质在植物体内累积,并可通过食物链进入人体,以至危害人体健康^[5]。因此,亟需发展土壤重金属离子快速检测技术。目前,国内外对重金属离子的检测技术有原子吸收光谱法^[6]、原子荧光光谱法^[7]、电感耦合等离子体发射光谱法^[8]、X射线荧光光谱法^[9]、紫外-可见分光光度法^[10]、酶分析法和免疫分析法^[11]等。但是大型仪器分析法因价格昂贵、成本高、操作复杂等,不适合现场检测;生物分析法因抗原抗体难制备,检测结果受环境影响大而限制其实际应用。因此,开发快速、低成本的重金属离子分析技术,对土壤重金属污染的防控和治理具有重要的现实意义和经济意义。

电化学方法是一种比较成熟的现代仪器分析方法,是基于某种电参数(如电导、电阻、电势、电流、电位等)与被测物质浓度之间的定量关系,对被测物进行分析的方法,被广泛使用在土壤重金属检测领域中^[12-13]。与其他分析方法相比,电化学分析方法具有如下优势:灵敏度高、操作简单、检出限低、仪器体积小、分析时间短、测量范围宽、可多种金属同时测定,易于微型化和集成化、便于携带,可实现现场检测和在线实时监测^[14]。例如,Bui等^[15]利用碳纳米管和金纳米粒子共同修饰电极,采用SWV伏安法实现了对Pb²⁺和Cu²⁺的同时检测,检出限分别达到0.546、0.613 μg/L。林婉芳等^[16]制备了聚酪氨酸/铋复合膜修饰玻碳电极,并实现了对Pb²⁺的灵敏检测,检出限达到0.8 nmol/L。在电化学测定过程中,通过电极表面得失电子,将重金属离子在工作电极表面富集和溶出,将化学信号转化为电信号,并得到重金属离子浓度与电流之间的关系。测定过程,工作电极的性质对测定结果至关重要,对工作电极表面进行适当修饰,可改善检测灵敏度及检出限。

近年来,水凝胶因含有大量亲水基团,具有很好的重金属离子吸附能力等特点,逐渐在生化分析领域崭露头角^[17-18]。例如,Luo等^[19]制备了一种新型荧光壳聚糖水凝胶,该水凝胶结合了钛酸盐和碳点修饰的纤维素纳米纤维,对Cr(VI)具有很好的吸附特性和检测能力,最大吸附量为228.2 mg/g,定量检测线性范围为10~80 mg/L。Han等^[20]利用改性芦苇碳、海藻酸钠和赖氨酸制成碳复合丙烯酸水凝胶,并研究了水凝胶对Cu²⁺和Ni²⁺的消除能力,该水凝胶对Cu²⁺和Ni²⁺的最大吸附量分别为1 245.27、1 239.47 mg/g,优于大多数已报道的文献。Luo和Han等的研究工作中解释了水凝胶对重金属离子的吸附机理,主要是基于材料中羧基、羟

基、氨基等对重金属离子的螯合作用,使得水凝胶对重金属离子具有很好的吸附性能。从目前报道的文献来看,大部分水凝胶材料是以吸附重金属离子的研究偏多,作为电极修饰材料的报道较少。考虑到羧甲基壳聚糖链上含有丰富的氨基和羧基等基团,本文中制备了羧甲基壳聚糖水凝胶修饰电极,探讨了水凝胶成胶条件和电化学测试条件,构建了用于同时测定Cd²⁺和Pb²⁺的电化学传感平台。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

所有药品均为分析纯,使用前未经过进一步处理。O-羧甲基壳聚糖(CMCS),羧化度≥80%,分子量15万~80万,上海源叶生物科技有限公司;盐酸多巴胺(DA),>98%,上海麦克林生化科技有限公司;过硫酸铵,乙酸,乙酸钠,国药集团化学试剂有限公司。硝酸镉标准溶液(1 mg/mL),硝酸铅标准溶液(0.1 mol/L),购自北京北方伟业计量技术研究院。本实验用水均为去离子水,由艾科浦A2S-05-CE提供。

扫描电子显微镜(SEM),MIRA LMS,捷克Tescan公司;红外光谱仪(FT-IR),Spectrum 3,美国PerkinElmer公司;电化学工作站,CHI660E型,上海辰华仪器有限公司。使用玻碳电极(3 mm直径,工作电极),银氯化银电极(饱和KCl,参比电极)和铂片电极(对电机)组成三电极体系。

1.2 CMCS-DA 电极的制备与表征

电极前处理:玻碳电极(GCE)依次在0.3 μm和0.05 μm Al₂O₃糊上抛光,然后在1:1硝酸、无水乙醇和水中超声清洗,氮气吹干备用。

水凝胶修饰电极的制备:称取10 mg羧甲基壳聚糖溶解于1 mL水中,接着加入10 mg的盐酸多巴胺粉末,待其溶解后,加入100 μL 0.1 g/mL APS溶液,旋涡振荡混匀。接着将混合液滴加到GCE表面,室温放置10 min,即为CMCS-DA/GCE修饰电极。

实际土壤样品前处理:参照陆东明等^[21]报道的方法对土壤样品进行消解处理。称取研磨、过筛、风干后的土壤样品0.100 g于聚四氟乙烯杯中,然后加入6.0 mL 1.5 g/mL硝酸溶液、4.0 mL 1.5 g/mL氢氟酸溶液和2.0 mL 1.6 g/mL高氯酸溶液,接着盖上盖子并置于180℃消解5 h。开盖后迅速赶走杯中酸气,反复加入少量水,直至将酸气赶尽。最后,往杯中加入1 mL硝酸溶液,将被消解的样品溶

液转移到 25 mL 的容量瓶中并定容,得到土壤消解液。

电化学测试:将三电极置于 10 mL 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液中,待系统稳定后,加入重金属离子镉和铅标准样品(或待测样品),先在一定电位下富集,然后通过方波阳极伏安法(SWASV)进行电化学测试。电化学测试参数和条件:循环伏安(CV)和交流阻抗测试(EIS)是在 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 电解质溶液中进行,其中溶液含 0.1 mol/L KCl,以增强电解质的导电性。CV 的扫描范围是 $-0.1 \sim 0.5$ V,扫描速度是 100 mV/s;EIS 测试的频率范围是 0.1 Hz~10 kHz,振幅是 50 mV,偏电压为开路电压。SWASV 测试参数:扫描范围 $-1.0 \sim -0.2$ V,振幅 25 mV/s,富集电位 -1.2 V,富集时间 240 s。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

图 1 是 CMCS-DA 水凝胶可能的合成机理。在强氧化剂过硫酸铵的作用下,CMCS 环上的 C—N 和 C—O 之间的键断裂成自由基,羟基和氨基上的氢被剥夺形成自由基^[22],此外,DA 苯环上的氢被剥夺变成自由基状态^[23],因此 CMCS 与 DA 之间的自由基相互结合形成新的化学键,相互交联成水凝胶。图 2 是经冷冻干燥后 CMCS-DA 水凝胶的扫描电镜图,可以看出水凝胶拥有多孔结构,可为后续电化学测试提供足够的重金属离子吸附位点。图 3 是制备的水凝胶光学图像,可见 DA 与 APS(1)或者 CMCS 与 APS(3)混合时,混合物均呈现溶液状态,只有在 CMCS 和 DA 同时存在的时候(2),两者才会交联成凝胶状态,说明单一的 CMCS 或者 DA 不会形成凝胶。图 4 是 CMCS-DA 的红外测试光谱图,从图可以看出,3 200 cm^{-1} 附近是归属于—O—H 和—N—H 的伸缩振动吸收带^[24];1 725 cm^{-1} 是 C=O 的伸缩

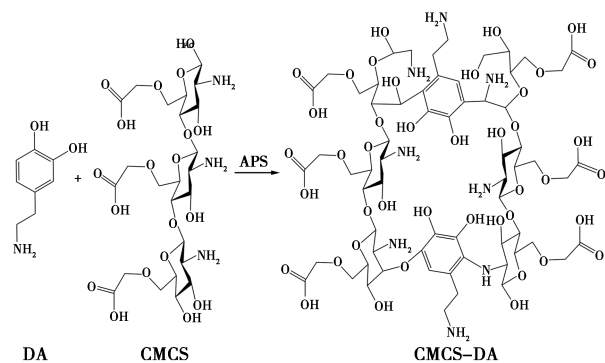


图 1 CMCS-DA 水凝胶可能的合成机理

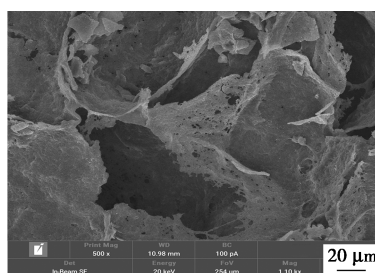
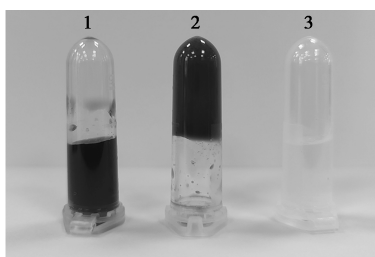


图 2 CMCS-DA 的扫描电镜图



1—DA+APS;2—CMCS+DA+APS;3—CMCS+APS

图 3 水凝胶的光学照片

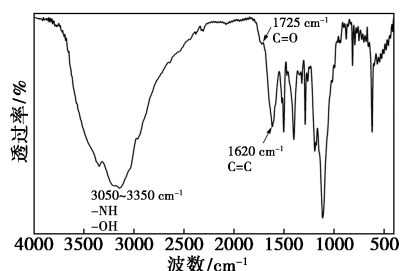


图 4 CMCS-DA 的红外光谱图

振动吸收峰^[25],1 620 cm^{-1} 是 C=C 的伸缩振动吸收峰^[26],说明 CMCS-DA 含有羟基、羧基、氨基、苯环等官能团,有利于电化学富集过程。

2.2 不同电极的电化学表征

CV 和 EIS 是 2 种重要的表征电极表面修饰情况的电化学测试手段,本文中采用 CV 和 EIS 测试方法对裸 GCE 和 CMCS-DA/GCE 的表面性质进行了研究。从图 5 可以看出,无论是裸 GCE 还是 CMCS-DA/GCE 的 CV 图均有 1 对明显的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 氧化还原峰。但是, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的氧化还原峰值电流在 CMCS-DA/GCE 上略有下降,说明水凝胶上的羧基等基团对氧化还原电对有一定的阻碍作用。图 6 是不同电极的 EIS 图,EIS 图中高频区域的半圆直径代表电子在电极上的电子传递阻抗,可以看出与裸电极相比,CMCS-DA/GCE 的 EIS 图显示出更大的半圆弧,这表明修饰了 CMCS-DA 水凝胶后,电极表面的电荷转移电阻略有增大,该结果与 CV 的结果一致,并证明水凝胶已

经成功修饰在工作电极表面。

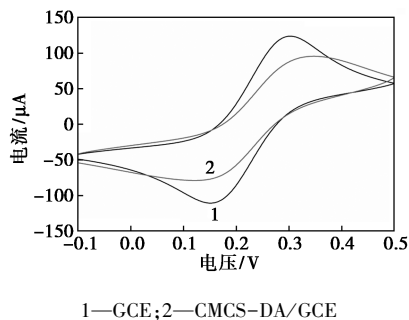


图 5 裸 GCE 和 CMCS-DA/GCE 的 CV 曲线图

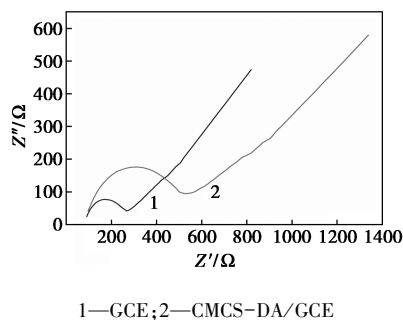


图 6 裸 GCE 和 CMCS-DA/GCE 的 EIS 曲线图

2.3 可行性研究

本研究利用 SWASV 法同时测定 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} , 以此评估裸 GCE 和 CMCS-DA/GCE 对不同种重金属离子的电化学响应能力, 相应的电化学传感曲线如图 7 所示。从图可以看出, 无论是裸 GCE (曲线 1) 还是 CMCS-DA/GCE (曲线 2) 的测试曲线, 均具有 2 个阳极峰, 位于 -0.8 V 和 -0.55 V 附近, 分别对应 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的阳极溶出峰。与裸 GCE 相比, CMCS-DA/GCE 表现出更加明显增强的峰电流强度。裸 GCE 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的电化学响应峰电流分别是 1.53 、 $1.61 \mu\text{A}$, 而 CMCS-DA/GCE 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的电化学响应峰电流分别是 2.10 、 $3.07 \mu\text{A}$, 分别提高了 37.25% 、 90.68% 。该结果可能是由于 CMCS-DA 具有丰富的多孔结构和羧基、氨基等活

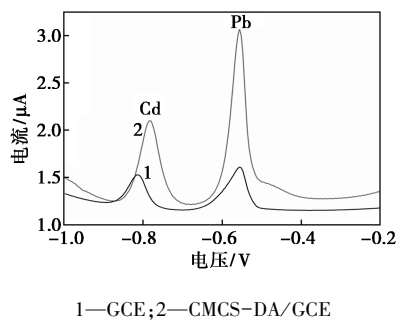
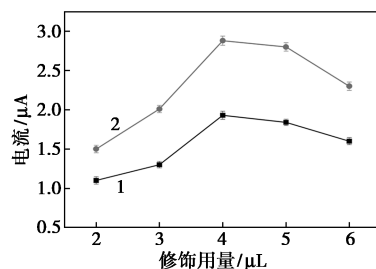


图 7 裸 GCE 和 CMCS-DA/GCE 的 SWASV 曲线图 (Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的测试浓度是 $1 \mu\text{mol/L}$)

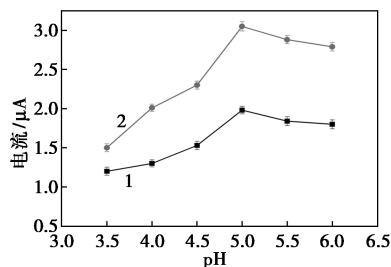
性基团, 在重金属离子的富集上起到重要作用。此外, CMCS-DA/GCE 测试曲线的 2 个溶出峰均是尖峰, 并且分离良好, 表明 CMCS-DA/GCE 可作为同时测定 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的传感平台。

2.4 电化学测试条件优化

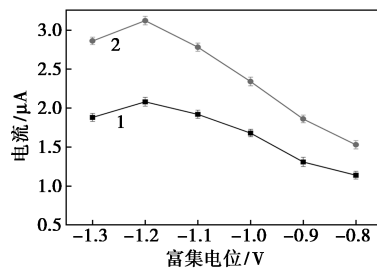
不同的测试条件会对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的测定产生重要影响, 为了获得最优的电化学检测性能, 对 CMCS-DA/GCE 同时检测 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的几个重要实验条件进行了优化, 包括 CMCS-DA 对工作电极的修饰用量, 测试体系的 pH, 电化学富集过程的沉积电位和沉积时间, 优化结果如图 8 所示。



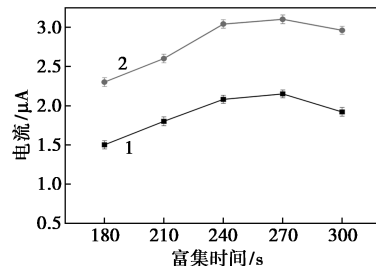
(a) CMCS-DA 在工作电极表面的修饰用量对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 测试的影响



(b) SWASV 测试体系的 pH 优化



(c) 富集电位优化



(d) 富集时间优化

1—Cd; 2—Pb

图 8 实验条件优化

CMCS-DA 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 有富集作用,在电极表面的修饰用量对分析检测性能有重要影响,但是对电极的修饰用量并不是越多越好,不同的 CMCS-DA 修饰用量对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的检测影响如图 8(a) 所示。随着 CMCS-DA 修饰用量的增加, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的电化学响应电流逐渐增大,并在 CMCS-DA/GCE 的添加量为 $4 \mu\text{L}$ 时,电化学传感器获得最佳的响应峰电流。当 CMCS-DA 的用量继续增加时,CMCS-DA/GCE 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的电化学检测信号下降,这是因为当 CMCS-DA 的用量较少时,随着添加量提升,其对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的活性位点也逐渐提高,但是当增加到一定程度,随着 CMCS-DA 修饰量的继续提高,对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的扩散阻力也会越大,不利于电化学富集和溶出,因此实验过程 CMCS-DA 对电极修饰过程的最佳用量是 $4 \mu\text{L}$ 。

测试电解质的 pH 是影响重金属离子电化学响应的重要因素之一。在 pH 为 3.5~6.0 的 0.5 mol/L HAc-NaAc 测试缓冲液中探索了测试体系不同 pH 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的电流响应情况,结果如图 8(b) 所示。从图可以看出,随着 pH 从 3.5 增加到 5, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的峰电流逐渐增加。当 pH 从 5 继续增加到 6 时, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的峰电流逐渐下降,在 pH=5 时的峰电流最大。这是因为酸性过强在电沉积时会发生析氢反应,影响金属离子的电化学富集;而碱性过强则可能使得重金属离子水解,影响富集和溶出过程^[16]。因此根据实验结果显示,在随后的实验中采用的电解质溶液 pH 为 5。

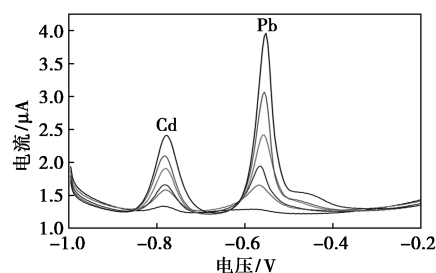
图 8(c) 是沉积电位对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 峰电流的影响。不同的金属离子的沉积电位不尽相同,沉积电位越负越有利于金属离子富集,沉积速度也就越快,因而溶出峰电流越大。实验结果表明, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的响应电流随着沉积电位从 -0.8 V 变为 -1.2 V 而逐渐增加。但是当沉积电位进一步负移, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的响应电流却下降,这是因为当沉积电位过负,析氢反应阻碍了金属离子在电极表面的沉积^[27]。由以上实验结果,本研究最佳的沉积电位为 -1.2 V 。

沉积时间同样对电化学富集过程产生重要影响,本研究研究了不同沉积时间对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的峰电流的影响,结果如图 8(d) 所示。当电化学富集时间从 180 s 增加到 270 s 时, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的峰电流逐渐提高,并在 270 s 处有最大的峰电流信号。但是随着沉积时间继续增加到 300 s , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的峰电流信号略有下降,这可能是由于大量重金属离子的

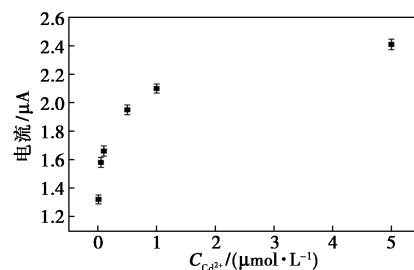
积累,导致电极活性位点饱和或者不同金属离子之间的竞争反应。然而,可以看到沉积时间为 $240 \sim 270 \text{ s}$ 之间的峰电流差别不大,综合考虑后续实验选择 240 s 作为最佳沉积时间。

2.5 CMCS-DA/GCE 同时检测 Cd^{2+} 和 Pb^{2+}

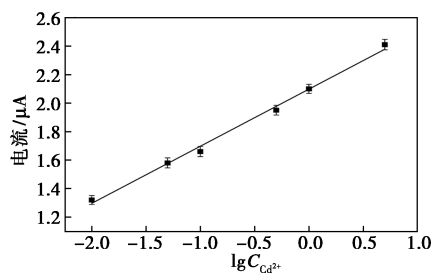
在最优测试条件下,探究了 CMCS-DA/GCE 修饰电极对不同浓度 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的电化学响应 SWASV 曲线和线性关系,结果如图 9(a) 所示。可见,随着 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度的增加,体系的溶出电流逐渐增加,在 $0.01 \sim 5 \mu\text{mol/L}$ 范围内 [图 9(b) 和 (c)], Cd^{2+} 的响应峰电流与其浓度对数之间呈现良好的线性关系,线性回归方程为 $I = 0.40 \times \log C(\text{Cd}^{2+}) + 2.10$, $R^2 = 0.994$; 在 $0.05 \sim 5 \mu\text{mol/L}$ 范围内 [图 9(d) 和 (e)], Pb^{2+} 的响应峰电流与其浓度对数之间呈现良好的线性关系,线性回归方程为 $I = 1.35 \times \log C(\text{Pb}^{2+}) + 2.99$, $R^2 = 0.993$, 方程中的 I 是指电化学响应峰电流 (μA), R^2 是线性相关系数。基于信噪比 $S/N=3$ 的方法,估算出该电化学传感器对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的检出限分别是 $6, 8 \text{ nmol/L}$, 满足国标对饮用水镉离子和铅离子的最低检出浓度要求^[28]。



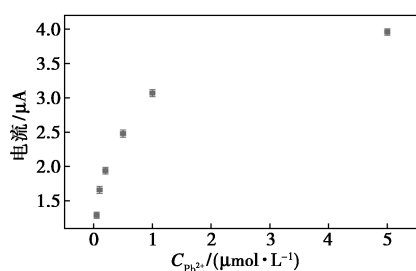
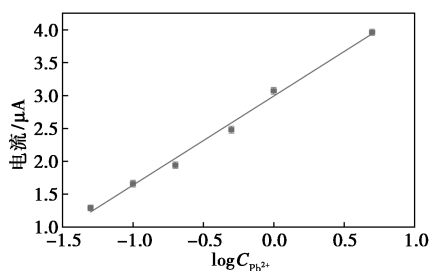
(a) CMCS-DA/GCE 对不同浓度 Cd^{2+} ($0.01 \sim 5 \mu\text{mol/L}$) 和 Pb^{2+} ($0.05 \sim 5 \mu\text{mol/L}$) 的 SWASV 图



(b) Cd^{2+} 浓度与峰电流 I 之间的关系



(c) Cd^{2+} 浓度与峰电流 I 的标准工作曲线

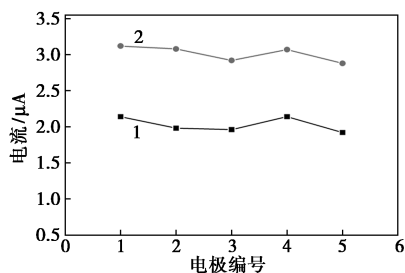
(d) Pb²⁺ 浓度与峰电流 *I* 之间的关系(e) Pb²⁺ 浓度与峰电流 *I* 的标准工作曲线图 9 同时检测 Cd²⁺ 和 Pb²⁺

2.6 干扰实验,重现性和稳定性

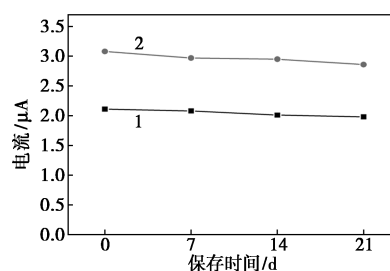
在测定 1 μmol/L 的 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 时,通过在样品中分别添加常见的共存物质考查电极的选择性。测试结果表明,在溶出峰电流变化小于 5% 的情况下,100 倍的 Ca²⁺、Mn²⁺、Zn²⁺ 不干扰,1 000 倍的 Na⁺、K⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻ 不干扰。以上表明制备的 CMCS-DA/GCE 传感平台对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的测定具有较好的选择性。

为了评估 CMCS-DA/GCE 检测 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的重现性,本研究对 5 个平行电极进行了电化学测试,测试结果见图 10(a)。其中,各组电极对测定 1 μmol/L 的 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的响应电流的相对标准偏差分别为 4.61% 和 3.17%,说明 CMCS-DA/GCE 电极具有良好的重现性。

为了研究电化学传感器的稳定性,将制备好的 CMCS-DA/GCE 电极放置 4℃ 的冰箱储存 3 个星期,再用于测定 1 μmol/L 的 Cd²⁺ 和 Pb²⁺,电化学响应结果如图 10(b) 所示。Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的电化学响应电流仍然保持新制备的 93.84% 和 92.86% 以上,说明制备的 CMCS-DA/GCE 电极具有良好的稳定性。



(a) CMCS-DA/GCE 的重现性



(b) CMCS-DA/GCE 的稳定性

1—Cd;2—Pb

图 10 水凝胶基传感器 CMCS-DA/GCE 的性能

2.7 实际样品检测

为了评估所开发的电化学传感平台在实际样品检测中的适用性,利用当地水源自来水和土壤消解液 2 个样品进行了加标回收测试。分别使用自来水和土壤消解液来配置 HAc-NaAc 溶液,并通过标准加入法制备了 3 种浓度(0、0.1、0.5 μmol/L) Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的自来水和土壤消解液样品,用于回收率评估,测试结果见表 1。Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 在自来水中的回收率分别为 96%~98%、101.6%~102%;在土壤消解液中的回收率分别为 104%~105%、102%~103%,从表中可以看出 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的测定结果相对标准偏差均小于 5%,说明本研究提出的电化学检测平台在真实水样和土壤样品中具有广阔的应用前景。

表 1 实际样品中 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的回收率实验结果

分析物	样本	加入浓度/ (μmol·L ⁻¹)	检测浓度/ (μmol·L ⁻¹)	回收率/ %	RSD/ %
Cd ²⁺	自来水	0	—	—	—
		0.1	0.096	96	3.84
		0.5	0.49	98	4.28
Cd ²⁺	土壤样品	0	—	—	—
		0.1	0.105	105	4.53
		0.5	0.52	104	4.85
Pb ²⁺	自来水	0	—	—	—
		0.1	0.102	102	3.62
		0.5	0.508	101.6	4.87
Pb ²⁺	土壤样品	0	—	—	—
		0.1	0.106	106	4.62
		0.5	0.51	102	4.36

3 结论

构建了一种基于 CMCS-DA 水凝胶的电化学传感器,可用于同时测定水土中的 Cd²⁺ 和 Pb²⁺。

CMCS-DA 材料具有大的比表面,丰富的活性位点如羧基、氨基、羟基等,可以提高对重金属离子的吸附和预富集能力。在最优条件下,构建的传感平台对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的检测线性范围宽,检出限分别为 6、8 nmol/L,达到国标饮用水的最低检出标准。此外,该电化学传感器具有良好的选择性、重现性和稳定性,在实际样品自来水和土壤样品的添加回收实验数据可以证明其在真实样品检测中具有前景广泛的应用。

参考文献

- [1] 刘立红,孙晶,陈丽华,等.土壤中重金属含量的检测技术研究进展[J].化工时刊,2017,31(2):41-44.
- [2] 陈国珍,严峰,党露.土壤重金属污染及检测方法的研究进展[J].广东化工,2016,43(2):77-78,76.
- [3] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[R].2014.
- [4] 陈能场,郑煜基,何晓峰,等.《全国土壤污染状况调查公报》探析[J].农业环境科学学报,2017,36(9):1689-1692.
- [5] Akira Ono, Humika Togashi. Highly selective oligonucleotide-based sensor for mercury(II) in aqueous solutions[J]. Angew Chem Int Edit, 2010, 43(33):4300-4302.
- [6] Tatiane Milão de Oliveira, Jayme Augusto Peres, Maria Lurdes Felchner, et al. Direct determination of Pb in raw milk by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) with electrothermal atomization sampling from slurries[J]. Food Chem, 2017, 229:721-725.
- [7] Annaly Cruz Sotolongo, María M Messina, Francisco J Ibañez, et al. Hybrid ionic liquid-3D graphene-Ni foam for on-line preconcentration and separation of Hg species in water with atomic fluorescence spectrometry detection[J]. Talanta, 2020, 210:120614.
- [8] Wu Guangliang, Zhu Jianming, Wang Xiangli, et al. High-sensitivity measurement of Cr isotopes by double spike MC-ICP-MS at the 10 ng Level[J]. Anal Chem, 2020, 92(1):1463-1469.
- [9] Ma Junjie, Wang Yeyao, Yang Qi, et al. Intelligent simultaneous quantitative online analysis of environmental trace heavy metals with total-reflection X-Ray fluorescence[J]. Sensors, 2015, 15(5):10650-10675.
- [10] Nejad Mina Ghasemi, Faraji Hakim, Moghimi Ali. Monitoring Pb in aqueous samples by using low density solvent on air-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with UV-Vis spectrophotometry[J]. B Environ Contam Tox, 2017, 98(4):546-555.
- [11] 刘功良,王菊芳,李志勇,等.一种检测濠尿虾中镉残留的直接 ELISA(英文)[J].陕西科技大学学报:自然科学版,2008,(4):21-26.
- [12] Wu Qian, Bi Hongmei, Han Xiaojun. Research progress of electrochemical detection of heavy metal ions[J]. Chinese J Anal Chem, 2021, 49(3):330-340.
- [13] Lu Muxin, Deng Yajuan, Luo Yi, et al. Graphene aerogel-metal-organic framework-based electrochemical method for simultaneous detection of multiple heavy-metal ions[J]. Anal Chem, 2019, 91(1):888-895.
- [14] Rasel Das, Chad D Vecitis, Agnes Schulze, et al. Recent advances in nanomaterials for water protection and monitoring[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46:6946-7020.
- [15] Minh Phuong Ngoc Bui, Cheng Ai Li, Kwi Nam Han, et al. Simultaneous detection of ultra-trace lead and copper with gold nanoparticles patterned on carbon nanotube thin film[J]. Analyst, 2012, 137(8):1888-1894.
- [16] 林婉芳,翟文颖,刘有芹.基于聚酪氨酸/铋修饰玻碳电极的 Pb^{2+} 传感器研究[J].分析测试学报,2021,40(3):383-388.
- [17] Panja Sudipta, Hanson Samuel, Wang Chun. EDTA-inspired polydentate hydrogels with exceptionally high heavy metal adsorption capacity as reusable adsorbents for wastewater purification[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(22):25276-25285.
- [18] Jiang Chenglong, Wang Xiaohong, Hou Bingxia, et al. Construction of lignosulfonate-lysine hydrogel for adsorption of heavy metal ions[J]. J Agric Food Chem, 2020, 68(10):3050-3060.
- [19] Luo Qiuyan, Huang Xiaohui, Luo Yong, et al. Fluorescent chitosan-based hydrogel incorporating titanate and cellulose nanofibers modified with carbon dots for adsorption and detection of Cr(VI)[J]. Chem Eng J, 2021, 407:127050.
- [20] Han Shiqi, Xie Honghao, Hu Jingyi, et al. Preparation of modified reed carbon composite hydrogels for trapping Cu^{2+} , Ni^{2+} and Methylene blue in aqueous solutions[J]. J Colloid Interface Sci, 2022, 628:878-890.
- [21] 陆东明,彭明坤.ICP-MS法测定土壤中铅、镉、铬、砷含量的不同前处理方法比较[J].化工管理,2021,(33):134-135.
- [22] 朱佳诗,苏姗,张楠,等.羧甲基壳聚糖-丙烯酸高吸水性树脂的制备及性能[J].安徽化工,2020,46(1):36-41.
- [23] Kang Xiaomin, Cai Wanhao, Zhang Song, et al. Revealing the formation mechanism of insoluble polydopamine by using a simplified model system[J]. Polym Chem-UK, 2017, 8(5):860-864.
- [24] Ge Huacai, Luo Dengke. Preparation of carboxymethyl chitosan in aqueous solution under microwave irradiation[J]. Carbohydr Res, 2005, 340(7):1351-1356.
- [25] Huang Fei, Zhang Jie, Zheng Xiaoyan, et al. Preparation and performance of autoclaved aerated concrete reinforced by dopamine-modified polyethylene terephthalate waste fibers[J]. Constr Build Mater, 2022, 348:128649.
- [26] Wang Zechen, Huang Tao, Liu Zhaolin, et al. Dopamine-modified carboxymethyl cellulose as an improved aqueous binder for silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2021, 389:138806.
- [27] 申优,齐有啸,杨星,等. NH_2 -UiO66/rGO 纳米复合材料的制备及其在铅离子和镉离子电化学传感中的应用[J].青岛科技大学学报:自然科学版,2021,42(4):19-26.
- [28] GB 5749—2006.生活饮用水卫生标准[S].