

基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 传感器 检测铅离子

Detection of lead based on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ sensor

刘晓伟^{1,2}

王伟浩¹

顾援农¹

王静静²

LIU Xiao-wei^{1,2} WANG Wei-hao¹ GU Yuan-nong¹ WANG Jing-jing²

(1. 洛阳职业技术学院, 河南 洛阳 471099; 2. 长垣烹饪职业技术学院, 河南 新乡 453400)

(1. Luoyang Polytechnic, Luoyang, Henan 471099, China;

2. Changyuan Cuisine Vocational and Technical College, Xinxiang, Henan 453400, China)

摘要:目的:采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 对水中的铅离子进行定量分析。方法:在四氧化三铁(Fe_3O_4)的基础上,制备了具有核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米复合材料,并复合 1-甲基-3-丁磺酸基咪唑硫酸氢盐($[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$)离子液体,以玻碳电极(Glassy carbon electrode, GCE)为载体,制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$, 并利用其对饮用水中铅离子进行定量分析。结果: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 具有良好的导电性和分散性, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 具有较好的电化学稳定性和电催化活性。利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 对饮用水中铅离子进行定量分析,铅离子浓度与峰电流在 $0.1\sim 80.0\ \mu\text{g/L}$ 内呈良好的线性关系, $R^2=0.999\ 5$,检出限为 $0.038\ \mu\text{g/L}$ ($S/N=3$),检出限较低,其加标回收率在 $97.60\%\sim 100.93\%$,回收效果较好,准确度较高。且该传感器重复性较好,连续差分脉冲扫描 10 次其相对标准偏差为 2.446% 。结论:该方法简单、快捷、可靠,为饮用水中铅离子的检测分析提供了一种新的解决方案。

关键词:四氧化三铁;传感器;铅离子;电化学检测

Abstract: **Objective:** Detect lead ions in water using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$. **Methods:** The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ that had core-shell structure was synthesized based on Fe_3O_4 which was compounded with 1-methyl-3-butanedisulphonic acid imidazole bisulfate ionic liquid for preparing the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$ sensor that using the glassy carbon electrode as carrier. **Results:** The study found that $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ had a good conductivity and dispersion. The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ has a good electro-

chemical stability and electrocatalytic activity. The quantitative analysis of lead ion in drinking water was done using the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$. The result showed that there was a good linear relationship between the concentration of lead ion and its oxidation peak current in the range of $0.1\sim 80.0\ \mu\text{g/L}$, $R^2=0.999\ 5$, the detection limit was $0.038\ \mu\text{g/L}$ ($S/N=3$), which was very low, and the recovery was $97.60\%\sim 100.93\%$, with very good recovery effect and high accuracy. The sensor has a good repeatability, the RSD for 10 times was 2.446% . **Conclusion:** The method is simple, fast and reliable, which provides a new solution for the detecting the lead ions in drinking water.

Keywords: ferric oxide; ionic liquid; composite material; lead ion; electrochemical detection

重金属污染对环境造成的威胁越来越严重^[1]。铅作为重金属的一种,其离子在水中不易分解,残留周期较长^[2-3],在人体内可不断蓄积,当质量浓度达到 $10\ \mu\text{g/L}$ 时会对人体造成损伤甚至患癌^[4-6]。目前饮用水中 Pb^{2+} 的检测方法主要有石墨炉原子吸收光谱法^[7-8]、原子荧光光谱法^[9]、原子发射光谱法^[10]、电化学分析法^[11-12]等。其中电化学分析方法,由于具有设备体型小^[13]、方便携带等优点^[14-15],在重金属铅离子检测方面存在较大的潜力^[16-17]。

Fe_3O_4 由于具有良好的磁纳米特性^[18],在电化学分析方面被广泛关注,但由于 Fe_3O_4 纳米粒子粒径较小,比表面积较大,容易发生聚集现象,严重限制了其使用范围^[19-20]。虽然目前已有关于 Fe_3O_4 纳米粒子的报道,但关于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的相关报道还鲜有出现,而关于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$ 检测重金属的研究还未见报道。研究拟先通过化学反应在 Fe_3O_4 粒子表面包裹一层有机分

基金项目:河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(编号: 212102310386)

作者简介:刘晓伟(1983—),男,洛阳职业技术学院副教授,硕士。
E-mail: liuxiaowei021@126.com

收稿日期:2021-07-03

子,再通过高温碳化制备具有核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米复合材料,并在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米复合材料的基础上,复合具有优良的导电性和电化学稳定性的 1-甲基-3-丁磺酸基咪唑硫酸氢盐([BSMIM]HSO₄)制备电化学传感器,通过对检测条件的优化,确定传感器最佳的检测条件,制备具有高灵敏度且稳定性好的新型铅离子检测传感器。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

铁氰化钾、亚铁氰化钾:分析纯,洛阳市化学试剂厂;
硝酸铅、磷酸、硼酸、乙二醇:分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;

冰乙酸:分析纯,开封市芳晶化学试剂有限公司;

甲醛:分析纯,成都金山化学试剂有限公司;

三氯化铁:分析纯,台州市粤侨试剂塑料有限公司。

1.2 主要仪器

电化学工作站:CHI-660E 型,上海辰华仪器有限公司;

玻碳电极: $\Phi=3\text{ mm}$,湖北武汉高仕睿联科技有限公司;

超声波清洗器:PS-06A 型,昆山市超声仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 Fe_3O_4 制备 采用溶剂热法。将 1.2 g FeCl_3 溶于 70 mL 无水乙二醇中,超声分散 0.5 h,使其分散均匀,然后向其中分别加入 2.0 g 的脲和 2.0 g 的聚乙二醇,继续超声分散 0.5 h,使其完全溶解,待其完全溶解后转移至 100 mL 反应釜中,在 200 °C 保持 12 h,冷却、洗涤、干燥得 Fe_3O_4 。

1.3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 制备 取 2.0 g Fe_3O_4 于 200 mL 超纯水中,超声分散 30 min,使其完全溶解,然后加入 1.5 mL $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (28%) 和 2.0 g 间苯二酚,30 °C 超声 1 h,加 3.0 mL 甲醛,继续超声 1 h。将混合物加热到 80 °C 搅拌 6 h,将产物用磁铁回收分别用无水乙醇、超纯水洗涤 3~5 次于 80 °C 干燥。在 N_2 保护下,将干燥产物于 600 °C 下进行高温保持 3 h,然后冷却到室温,即得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 。

1.3.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$ 制备 [BSMIM]HSO₄ 参照文献[21]制备。取 200 μL 的 [BSMIM]HSO₄ 加入到 5 mL 1.0 mg/mL 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 中,超声 0.5 h 分散均匀^[22-23],得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$ 。

1.3.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 制备 GCE 参照文献[24]处理。取 5.0 μL 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 滴于 GCE 表面,于 25 °C 干燥,即得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 。

1.3.5 实际样品检测 取 8 mg 硝酸铅于 50 mL 烧杯中,

超纯水溶解,转移至 1 000 mL 容量瓶中定容即得 5 mg/L 的铅离子母液,用 50 μL 移液枪吸取 10,30,40 μL 铅离子母液于 5.0 mL 的 BR 缓冲溶液中即得浓度为 10,30,40 $\mu\text{g/L}$ 铅离子溶液,然后在最佳试验条件下对其进行定量分析。

2 结果与分析

2.1 不同材料的形貌表征

利用扫描电镜分别对 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米复合材料进行表征,利用透射电镜对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 进行表征,其结果如图 1 所示。

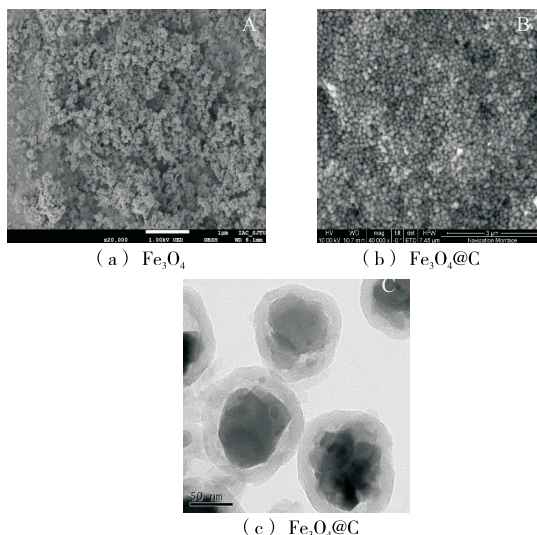


图 1 不同材料的扫描电镜和透射电镜表征

Figure 1 SEM and TEM characterization of different materials

由图 1(a)可知,制备好的 Fe_3O_4 呈不规则的近似球形结构,表面相对粗糙且呈聚合现象,分散不均匀;由图 1(b)可知,与 Fe_3O_4 相比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 呈均匀的球形结构,且分散均匀;由图 1(c)可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 分为核和壳两层结构,其粒径约 100~150 nm。

2.2 不同传感器的电化学表征

由图 2 可知,GCE 在 10 mmol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 溶液(含 0.1 mol/L KCl)中的电阻为 379.15 Ω , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GCE}$ 在 10 mmol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 溶液(含 0.1 mol/L KCl)中的电阻为 254.74 Ω ,修饰 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 后阻抗降低了 32.81%。说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 导电性良好,能够有效地降低阻抗,同时这也得益于 Fe_3O_4 表面的碳壳结构,其改善了 Fe_3O_4 的分散性,使 Fe_3O_4 的分散性提高,大小变得均匀。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 在 10 mmol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 溶液(含 0.1 mol/L KCl)中的阻抗为 85.05 Ω ,与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GCE}$ 相比阻抗降低了 66.61%,是因为 [BSMIM]HSO₄ 离子液体具有优良的导电性,电化

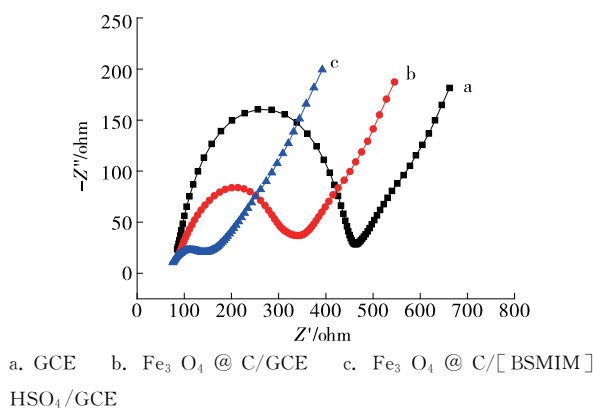


图2 不同传感器的交流阻抗表征

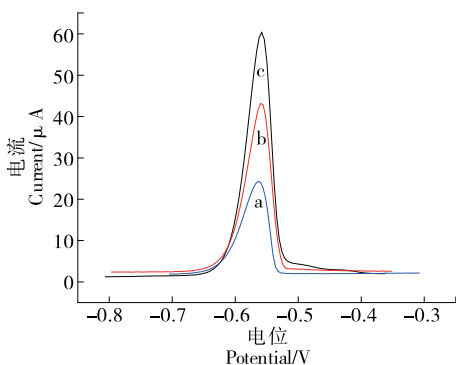
Figure 2 Electrochemical impedance spectroscopy curve of different sensors

学稳定性好,能够与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 发挥良好的协同作用^[25]。

2.3 Pb^{2+} 的电化学行为

分别以 GCE 和 6 μL 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$ 修饰后的 GCE 为工作电极, pH 为 5.0 的 BR 缓冲溶液为支持电解质溶液对 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Pb^{2+} 进行差分脉冲(DPV)扫描,结果见图 3。

由图 3 可知,GCE 在 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Pb^{2+} 溶液中测得的氧化峰电流(I_p)为 22.17 μA , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GCE}$ 在 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的铅离子溶液中测得的 I_p 为 40.65 μA ,与 GCE 相比 I_p 提高了 83.36%,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 能够有效地促进电极表面电化学反应的进行,提高 I_p ,同时得益于 Fe_3O_4 良好的吸附作用,有助于铅离子在电极表面的富集; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 在 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的铅离子溶液中测得的 I_p 为 58.73 μA ,与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GCE}$ 相比提高了 44.48%,是因为离子液体具有宽阔的电化学窗口和优良的导电性以及稳定性^[26],能够与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 发挥良好的协同作用,提高电极反应灵敏度。



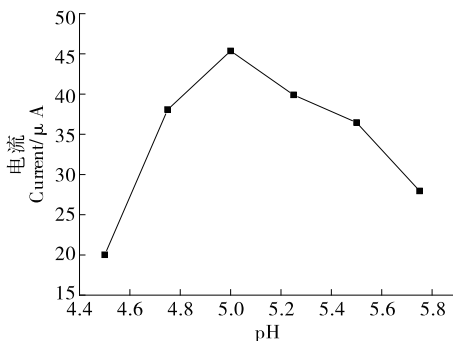
a. GCE b. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GCE}$ c. $\text{Fe}_3\text{O}_4@[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 富集电位 -1.15 V 富集时间 220 s

图3 铅离子在不同传感器上的电化学行为

Figure 3 Electrochemical behavior of Pb^{2+} in different sensors

2.4 BR 缓冲溶液 pH 的优化

分别以 pH 为 4.50, 4.75, 5.00, 5.25, 5.50, 5.75 的 BR 缓冲液为支持电解质溶液, 5 μL 1 mg/mL 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$ 制备传感器对 Pb^{2+} 进行 DPV 扫描,结果见图 4。



富集电位 -1.2 V 富集时间 200 s

图4 pH 与峰电流间的关系

Figure 4 The relationship between pH and peak current

由图 4 可知, BR 对传感器 I_p 的影响趋势为先增大后减小,且当 BR 缓冲液 pH=5.0 时达到最大为 45.36 μA ,是因为当 BR 缓冲液 pH 大于 5.0 时溶液呈弱酸性, Pb^{2+} 在此环境下稳定性差^[24],当 BR 缓冲液 pH<5.0 时反应体系酸性增强,不利于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$ 在电极表面的物理吸附。因此,选取 pH 为 5.0 的 BR 缓冲液为支持电解质溶液。

2.5 富集电位的优化

以 pH 为 5.0 的 BR 缓冲液为支持电解质溶液, 5 μL 1 mg/mL 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$ 制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 为工作电极在不同的富集电位条件下对 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的铅离子进行 DPV 扫描,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,随着富集电位的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 在 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的铅离子溶液中测得的 I_p 先增大后减小,且当富集电位为 -1.15 V 时 I_p 最大为 51.24 μA 。这是因为随着富集电位的增加,电极表面铅离子增多,有利于电化学反应的发生,当富集电位继续增加时电极表面铅离子聚集过多导致电极表面阻抗增加,同时富集电位的增加也会导致析氢现象的出现,气体在电极表面聚集,增加传感器的阻抗。因此富集电位选取 -1.15 V。

2.6 富集时间的优化

以 pH 为 5.0 的 BR 缓冲液为支持电解质溶液, 5 μL 1 mg/mL 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$ 制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 为工作电极,富集电位 -1.15 V

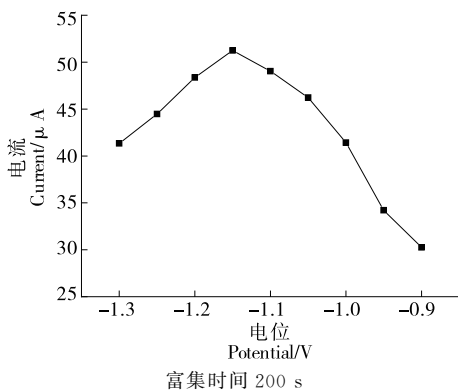


图 5 富集电位与峰电流间的关系

Figure 5 The relationship between enrichment potential and peak current

采用不同的富集时间对 20 $\mu\text{g/L}$ 的铅离子进行 DPV 扫描,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,随着时间的增加, I_p 逐渐增大,且在 100~200 s 时增加得较为显著,在 200 s 以后电流随时间的增加而增加的效应减弱,是因为随着时间的增加,电极表面富集的铅离子逐渐增多,电流逐渐增强,但富集时间过长时过多的铅离子聚集在电极表面会增加电极表面的阻抗,减弱电流随富集时间的增加而增加的效应。因此,选取 200 s 的富集时间较为合适。

2.7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$ 修饰量的优化

在最佳的电化学工作环境条件下,分别以 3,4,5,6,7,8,9 μL 1 mg/mL 的修饰液制备的传感器对 Pb^{2+} 进行 DPV 扫描,结果见图 7。

由图 7 可知,修饰量对 I_p 的影响趋势为先增大后减小,且当其为 6 μL 时, I_p 最大为 59.04 μA 。这是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$ 具有良好的导电性,因此随着修饰量的增加 I_p 逐渐增加,但当修饰量过多时电极表面涂层过厚阻抗效应占据主导地位,同时修饰量过多也容易导致电极表面修饰材料脱落,进一步增加电极的阻抗,

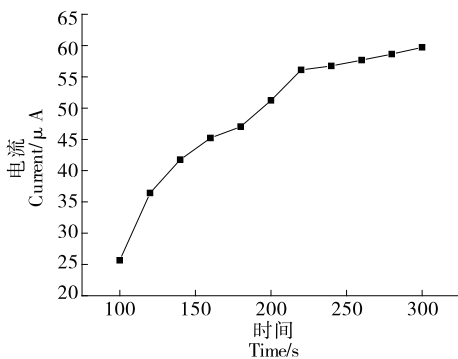


图 6 富集时间与峰电流间的关系

Figure 6 The relationship between enrichment time and peak current

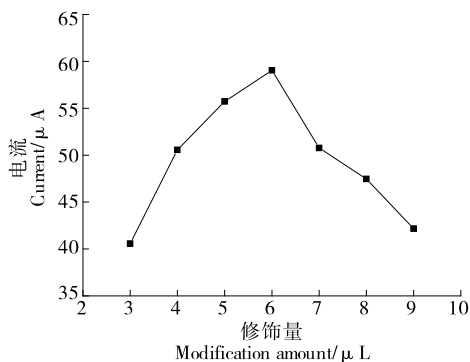


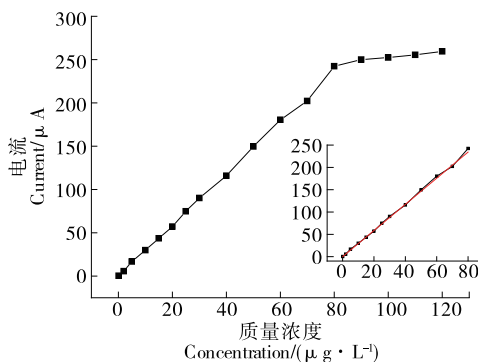
图 7 修饰量与峰电流间的关系

Figure 7 The relationship between modification amount and peak current

导致 I_p 减小。因此,选取 6 μL 1 mg/mL 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$ 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 。

2.8 标准曲线的绘制

在最佳试验对 0.1~120.0 $\mu\text{g/L}$ 的铅离子进行 DPV 扫描,绘制标准曲线,结果如图 8 所示。

图 8 铅离子质量浓度与 I_p 间的关系Figure 8 Relationship curve between I_p and concentration of Pb^{2+}

由图 8 可知, Pb^{2+} 质量浓度(X)与 I_p (Y)在 0.1~80.0 $\mu\text{g/L}$ 内呈良好的线性关系,线性方程为 $Y=2.928X+0.021$, $R^2=0.9995$,检出限为 0.038 $\mu\text{g/L}$ ($S/N=3$)。与已报道的相关文献相比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 的检出限相对较低,明显优于其他传感器,其结果如表 1 所示。

2.9 实际样品检测

在最佳试验条件下对不同质量浓度的 Pb^{2+} 进行加标回收试验,结果见 2。

由表 2 可知,以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 为工作电极对铅离子的加标回收率在 97.60%~100.93%,采用石墨炉原子吸收光谱法测得的加标回收率在 96.40%~97.20%,两种方法无显著性差异,说明回收效果较好,准确度较高。

表 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 传感器与其他传感器的结果比较

Table 1 Performance comparison of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ with other biosensors

传感器	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	检测对象	来源
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$	0.1~80.0	0.038	铅离子	
PtNFs/GCE	1.0~100.0	0.398	铅离子	[27]
DPTGCE	11.0~45.0	0.695	铅离子	[8]
EG	1.0~250.0	0.053	铅离子	[15]
LEG/GCE	1.0~180.0	0.170	铅离子	[28]

表 2 铅离子加标回收率试验

Table 2 Standard addition recovery test of lead ion

方法	初始浓度 $c/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标浓度 $c/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	检测浓度 $c/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/% ($n=3$)
试验建立的方法	0	10	9.76	97.60
	0	30	30.28	100.93
	0	40	38.89	97.23
石墨炉原子吸收光谱法	0	10	9.72	97.20
	0	30	28.92	96.40
	0	40	38.74	96.85

2.10 重复性研究

对 $20 \mu\text{g}/\text{L}$ 的 Pb^{2+} 连续 DPV 扫描 10 次,其峰电流分别为 58.32, 60.54, 62.08, 59.16, 58.89, 61.54, 62.05, 58.86, 58.32, 60.54 μA ,连续 10 次 I_p 的 RSD 为 2.446%,说明重复性较好。

3 结论

在 Fe_3O_4 的基础上,制备了具有核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$,并复合 $[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$ 制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 对饮用水中铅离子含量进行定量分析。研究发现, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 导电性良好和分散性显著改善, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 与 $[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4$ 能够发挥良好的协同作用,提高传感器的电化学稳定性和电催化活性。利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/[\text{BSMIM}]\text{HSO}_4/\text{GCE}$ 对饮用水中铅离子进行定量分析,铅离子浓度与其氧化峰电流在 $0.1\sim 80.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 内呈良好的线性关系,其加标回收率在 $97.60\%\sim 100.93\%$,回收效果较好,准确度较高。且该传感器重复性较好,连续差分脉冲扫描 10 次其相对标准偏差为 2.446%。该方法简单、方便、快捷、成本低,为重金属铅离子的定量分析提供了一种新的方案。

参考文献

[1] YUAN Wang, ZHUANG Liu, FENG Luo, et al. A novel smart membrane with ion-recognizable nanogels as gates on interconnected pores for simple and rapid detection of trace lead (II) ions in water[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 575: 28-37.

[2] ANNA Nikolaevna-berlina, ANATOLY Vitalievich-zherdev, SVET-LANA Mikhailovna-pridvorova, et al. Rapid visual detection of lead and mercury via enhanced crosslinking aggregation of aptamer-labeled gold nanoparticles[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019, 19: 5 489-5 495.

[3] SHEN Gang, ZHANG Hong, XIANG Jun-feng, et al. Direct detection of potassium and lead (II) ions based on assembly disassembly of a chiral cyanine dye/TBA complex[J]. Talanta, 2019, 201: 490-495.

[4] ZIDARIC Tanja, HRASTNIK Nana-I, SEST Ervin, et al. A novel bismuth imidazolate-based sensor for detection of trace lead(II)[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 291: 354-361.

[5] THIRUPPATHI Antony-raj, SIDHUREDDY Boopathi, KEELER Werden, et al. Facile one-pot synthesis of fluorinated graphene oxide for electrochemical sensing of heavy metal ions[J]. Electrochemistry Communications, 2017, 76: 42-46.

[6] SHI Lei, LI Yang-yang, RONG Xiao-jiao, et al. Facile fabrication of a novel 3D graphene framework/Bi nanoparticle film for ultrasensitive electrochemical assays of heavy metal ions [J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 968: 21-29.

[7] ARINO Cristin, SERRANO Nuria, DIAZCRUZ Jose-manuel, et al. Voltammetric determination of metal ions beyond mercury electrodes: A review[J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 990: 11-53.

[8] AFZAL Shah, ANUM Zahid, AMJAD Khan, et al. Development of a highly sensitive electrochemical sensing platform for the trace level detection of lead ions [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(9): 3 136-3 142.

[9] LIU Xin-yu, VENKATRAMAN Kailash, AKOLKAR Rohan, et al.

- Communication-electrochemical sensor concept for the detection of lead contamination in water utilizing lead under potential deposition[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(2): 9-11.
- [10] 张廷红, 周智勇. 原子发射光谱法测定食品中铅的含量[J]. *食品与机械*, 2007, 23(5): 116-117.
- ZHANG Ting-hong, ZHOU Zhi-yong. Determination of Pb in food by AES[J]. *Food & Machinery*, 2007, 23(5): 116-117.
- [11] TAHER Alizadeh, NEGIN Hamidi, MOHAMAD Reza-Ganjali, et al. An extraordinarily sensitive voltammetric sensor with picomolar detection limit for Pb^{2+} determination based on carbon paste electrode impregnated with nano-sized imprinted polymer and multi-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5: 4 327-4 326.
- [12] TRACHIOTI M G, HRBAC J, PRODRONIDIS M I, et al. Determination of Cd and Zn with "green" screen-printed electrodes modified with instantly prepared sparked tin nanoparticles [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 260: 1 076-1 083.
- [13] 刘涛, 李丹, 梁杰, 等. 基于核酸外切酶 III 及 DNAzyme 的铅离子荧光传感器的研究[J]. *分析化学*, 2020, 48(2): 248-254.
- LIU Tao, LI Dan, LIANG Jie, et al. A Fluorescence biosensor for lead ion detection based on DNAzyme and exonuclease III [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 48(2): 248-254.
- [14] 张静, 程琳, 林琳, 等. 基于谷胱甘肽识别系统的胶体金比色法快速检测水中重金属铅离子[J]. *食品科学*, 2017, 38(24): 202-207.
- ZHANG Jing, CHENG Lin, LIN Lin, et al. Gold nanoparticles-based glutathione recognition for rapid colorimetric detection of lead ion in water[J]. *Food Science*, 2017, 38(24): 202-207.
- [15] POTLAKO J Mafaa, AZEEZ O Idrisa, NONHLANGABEZO Mabuba, et al. Electrochemical co-detection of As(III), Hg(II) and Pb(II) on a bismuth modified exfoliated graphite electrode[J]. *Talanta*, 2016, 153: 99-106.
- [16] GUMPU M B, VEERAPANDIAN M, KRISHNAN U M, et al. Simultaneous electrochemical detection of Cd(II), Pb(II), As(III) and Hg(II) ions using ruthenium(II)-textured graphene oxide nanocomposite[J]. *Talanta*, 2017, 162: 574-582.
- [17] XIAO Li-li, WANG Bi-wei, JI Li, et al. An efficient electrochemical sensor based on three-dimensionally interconnected mesoporous graphene framework for simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 1 371-1 377.
- [18] MEHDI Baghayeria, AMIRHASSAN Amiria, BEHROOZ Malekia, et al. A simple approach for simultaneous detection of cadmium(II) and lead(II) based on glutathione coated magnetic nanoparticles as a highly selective electrochemical probe[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 273: 1 142-1 150.
- [19] LIU Fang-mei, ZHANG Ya, YIN Wei, et al. A high-selectivity electrochemical sensor for ultra-trace lead(II) detection based on a nanocomposite consisting of nitrogen-doped graphene/gold nanoparticles functionalized with ETBD and $Fe_3O_4@TiO_2$ core-shell nanoparticles[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 242: 889-896.
- [20] SUJIT Deshmukh, GANESHLENIN Kandasamy, RAVI Kant-Upadhyay, et al. Terephthalic acid capped iron oxide nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions in water [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 788: 91-98.
- [21] 王静静. 基于碳基复合材料的酶传感器用于有机磷农药的检测方法研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2016: 42.
- WANG Jing-jing. Enzyme biosensor based on carbon materials for rapid detection of organophosphate pesticides [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2016: 42.
- [22] MA Hui-li, WANG Li, LIU Zhi-guang, et al. Ionic liquid-graphene hybrid nanosheets-based electrochemical sensor for sensitive detection of methyl parathion[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2016, 96(2): 161-172.
- [23] MANOHARAN Murphy, THEYAGARAJAN Prabusankar, GANESAN, Sellappan, et al. Electrochemical biosensor for the detection of hydrogen peroxide using cytochrome c covalently immobilized on carboxyl functionalized ionic liquid/multiwalled carbon nanotube hybrid[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 492: 718-725.
- [24] LI Xue-wu, WEN Hao, FU Qiang, et al. Morphology-dependent NiO modified glassy carbon electrode surface for lead(II) and cadmium(II) detection[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 363: 8-12.
- [25] ZHOU Jian-feng, SUN Guo-han, PAN Jian-bin, et al. A nanocomposite consisting of ionic liquid-functionalized layered Mg(II)/Al(III) double hydroxides for simultaneous electrochemical determination of cadmium(II), copper(II), mercury(II) and lead(II) [J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186: 767-773.
- [26] BUTMEE P, TUMCHAREM G, SAEJUENG P, et al. A direct and sensitive electrochemical sensing platform based on ionic liquid functionalized graphene nanoplatelets for the detection of bisphenol A[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 12: 1-22.
- [27] NGUYEN Thi-lieu, CAO Van-hoang, PHAM Thihaiyen, et al. Fabrication of nano flower-shaped platinum on glassy carbon electrode as a sensitive sensor for lead electrochemical analysis[J]. *Electroanalysis*, 2019, 31(12): 2 538-2 545.
- [28] LU Zhi-wei, LIN Xue-ni, ZHANG Jun-jun, et al. Ionic liquid/poly-L-cysteine composite deposited on flexible and hierarchical porous laser-engraved graphene electrode for high performance electrochemical analysis of lead ion[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 514-523.