

基于 Bi-Co-BTC 电化学传感器检测食品中 Zn²⁺ Cd²⁺ Pb²⁺ 含量

Determination of Zn²⁺ Cd²⁺ Pb²⁺ in food base on Bi-Co-BTC electrochemical sensor

丁可武^{1,2} 代莉莉³ 黄迪惠^{1,2} 孙仲伟^{1,2} 叶瑞洪^{1,2}

DING Kewu^{1,2} DAI Lili³ HUANG Dihui^{1,2} SUN Zhongwei^{1,2} YE Ruihong^{1,2}

(1. 福建技术师范学院福建省一印尼海洋食品联合研发中心, 福建 福州 350300; 2. 近海流域环境测控治理福建省高校重点实验室, 福建 福州 350300; 3. 武汉大学科研公共服务条件平台, 湖北 武汉 430072)
(1. Fujian Polytechnic Normal University, Fujian Province-Indonesia Marine Food Joint Research and Development Center, Fuzhou, Fujian 350300, China; 2. Fujian Provincial Key Lab of Coastal Basin Environment, Fuzhou, Fujian 350300, China; 3. Wuhan University, Core Facility, Wuhan, Hubei 430072, China)

摘要:目的:制备新型电化学传感器检测食品中的重金属含量。方法:通过水热法,以 1,3,5-苯三甲酸(H₃BTC)为配体,辅以五水合硝酸铋[Bi(NO₃)₃·5H₂O]和六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]金属盐,制备新型铋基金属有机骨架;通过超声自组装方式,制备多壁碳纳米管负载的铋基金属有机骨架复合材料(Bi-Co-BTC/MWCNTs);通过滴铸成膜方法,将复合材料修饰至玻碳电极(GCE)表面。结果:采用 Bi-Co-BTC/MWCNTs/GCE 作为工作电极实现了对样品中的 Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 同时检测,其检出限分别为 0.040 3, 0.005 69, 0.023 9 ng/mL。三者茶叶中的加标回收率分别为 97.21%~105.44%, 92.22%~106.10%, 93.97%~98.02%。结论:Bi-Co-BTC/MWCNTs/GCE 可用于食品中的重金属含量检测。

关键词:铋基金属有机骨架;多壁碳纳米管;电化学传感器;重金属;茶叶

Abstract: Objective: This study focused on the preparation of a new electrochemical sensor for detection of heavy metal content in food. **Methods:** In this study, a new type of bismuth-based metal-organic framework was prepared by hydrothermal method. 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (H₃BTC) was used as a ligand, which

基金项目:福建省科技厅自然科学基金(编号:2020J01310, 2022J01977);福建省高校重点实验室开放课题(编号:SI-KF2014)

作者简介:丁可武,男,福建技术师范学院讲师,硕士。

通信作者:代莉莉(1993—),女,武汉大学实验师,硕士。

E-mail: Lilydai@whu.edu.cn

黄迪惠(1983—),男,福建技术师范学院副教授,博士。

E-mail: huangdihui@163.com

收稿日期:2022-08-03 **改回日期:**2023-06-13

supplemented by bismuth nitrate pentahydrate [Bi(NO₃)₃·5H₂O] and cobalt nitrate hexahydrate [Co(NO₃)₂·6H₂O] metal salts to prepare novel bismuth-based metal-organic frameworks. Bi-based metal-organic framework composites supported by multi-walled carbon nanotubes were prepared by ultrasonic self-assembly. The surface of glassy carbon electrode (GCE) was modified by dropping casting. **Results:** The Bi-Co-BTC/MWCNTs/GCE was used as the working electrode to realize the simultaneous detection of Zn²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ in the sample, and the detection limits were 0.040 3, 0.005 69, 0.023 9 ng/mL respectively. The recovery of Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ in the tea were 97.21%~105.44%, 92.22%~106.10% and 93.97%~98.02%, respectively. **Conclusion:** The results show that Bi-MOF/MWCNTs/GCE can be used to detect the content of heavy metals in food.

Keywords: bismuth metal-organic framework; multi-walled carbon nanotubes; electrochemical sensor; heavy metal; tea

重金属为密度大于 5 g/cm³ 的金属,包括金、银、铜、铁、汞、铅和镉^[1]。重金属离子在环境中难以降解,可通过食物链进入人体,即使少量也会对人体健康造成不可逆转的危害^[2-3]。目前,常用的重金属含量测定方法主要有原子吸收分光光度法^[4]、电感耦合等离子体质谱法^[5]和质谱法^[6]。这些方法具有高选择性和灵敏度等优点,但其价格昂贵,现场检测繁琐。电化学方法(特别是阳极溶出伏安法)由于具有灵敏度高、成本低、分析速度快等特点,被公认为是现场检测痕量重金属离子最有效的方法之一,加之其兼具仪器的便携性,因此在环境科学中得到了高度发展^[7-9]。

金属有机框架结构 (Metal organic framework, MOF) 作为 21 世纪材料研究的热点,具有丰富且可调节的微孔结构、开放的金属活性位点和较大的比表面积而备受关注^[10-13]。同时,MOF 材料在储能、储气与分离、药物输送、催化、化学传感等其他领域具有广阔的应用前景^[14-18]。目前,MOF 材料由于导电性和水溶性较差,在电化学检测方向上受到限制,而多壁碳纳米管(SWCNT)具有高表面积、高电导率和易于官能化的特性,是一种出色的支撑结构,通过固定化其他化学物质(如金属 NP 和有机分子)可以进一步改善电化学分析的性能^[19]。由于其出色的电子转移能力,较大的表面积及良好的结构,机械和电子性能,SWCNT 提供了强大的电催化活性和高灵敏度。

Cadevall 等^[20]设计了 BiNPs 修饰电化学传感器,并将其应用于海水样品中重金属含量检测中。刘晓伟等^[21]通过制备 $Fe_3O_4@C/[BSMIM]HSO_4/GCE$ 电化学传感器,并将其用于检测水中的 Pb^{2+} 含量。He 等^[22]通过电沉积方法制备 $BiNPs@Ti_3C_2Tx$,构建电化学传感器,并用于 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的同时检测。Theerthagiri 等^[23]制备了 Bi-MOF 材料并用其对玻碳电极进行修饰改性制作了新型铜离子电化学传感器。研究拟基于铋基金属有机骨架(Bi-MOF)材料制备方案,进一步通过溶剂热法制备 Bi-Co-BTC 材料,并以此构建重金属电化学传感器,进而应用于食品中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 含量的同时检测,旨在为建立新型快速检测食品中重金属残留的方法。

1 试验与方法

1.1 仪器与试剂

多壁碳纳米管(MWCNT):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

萘烷全氟化物离子交换树脂(Nafion):阿法埃莎(中国)化学有限公司;

锌标准溶液、镉标准溶液、铅标准溶液:离子质量浓度为 $(1\ 000 \pm 1)\ \mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心;

硝酸铋(III)五水合物 $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ 、硝酸钴(II)六水合物 $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 、1,3,5-苯三甲酸(H_3BTC)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇(MeOH)、冰醋酸、三水合乙酸钠($NaAc \cdot 3H_2O$)、氯化钾、铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

茶叶:市售;

超纯水纯化系统:Milli-Q Millipore 型,电阻 $18.2\ M\Omega$,美国 Merck Millipore 公司;

电化学工作站:CHI660E 型,上海辰华仪器公司;

精密 pH 计:PHS-3C 型,上海虹益仪器仪表有限公司;

电恒温鼓风干燥箱:GZX-GF101-3-BS-II 型,上海跃进医疗器械有限公司;

密闭式智能微波消解仪:MWD-620 型,上海元析仪器有限公司;

X-射线粉末衍射仪:UltimaIV 型,日本理学公司;

场发射扫描电子显微镜:Nova NanoSEM230 型,美国 FEI 公司。

1.2 材料制备

1.2.1 Bi-Co-BTC 制备 向圆底烧瓶中加入 10.0 mL DMF 和 20.0 mL MeOH,超声分散混匀;加入 0.10 mmol 的 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、0.075 mmol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.40 mmol 的 H_3BTC ,超声分散 40 min,获得均匀粉红色溶液,转移至 50 mL 特氟龙衬里不锈钢高压釜,以 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度加热至 $120\ ^\circ\text{C}$,保持 12 h,通过 DMF 离心洗涤,获得粉色的 Bi-Co-BTC, $60\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥 10 h,研磨成粉色颗粒,收集备用。此外,通过改变 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 添加量,调整 Bi-Co-BTC 的形貌和性能。为了与 Bi-Co-BTC 比较,通过改变不同的金属盐制备 5 种铋基双核金属有机骨架材料,包括 Bi-Ag-BTC、Bi-Ce-BTC、Bi-Cu-BTC、Bi-Ni-BTC、Bi-Zn-BTC。为了与双核 Bi-Co-BTC 比较,通过 0.1 mmol $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、0.1 mmol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 制备白色的 Bi-BTC、紫色的 Co-BTC。

1.2.2 Bi-Co-BTC 制备 将多壁碳纳米管于浓硝酸中 $90\ ^\circ\text{C}$ 恒温回流 3 h,获得 MWCNTs。将 5 mg MWCNTs 和 1 mg Bi-Co-BTC 分散在 5 mL 含 0.2% Nafion 的 DMF 中,超声分散 40 min,制备 Bi-Co-BTC/MWCNTs 复合材料溶液。 $60\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥 72 h,获得 Bi-Co-BTC/MWCNTs,研磨成粉末,收集备用。通过改变 Bi-Co-BTC 添加量,制备不同类型的 Bi-Co-BTC/MWCNTs。

1.2.3 修饰电极制备 将 1 mg Bi-Co-BTC/MWCNTs 分散在 1 mL 含 0.2% Nafion 的 DMF 中,制备 Bi-Co-BTC/MWCNTs 修饰液。在玻碳电极表面滴涂 $6\ \mu\text{L}$ Bi-Co-BTC/MWCNTs 复合材料修饰液,制备 Bi-Co-BTC/MWCNTs/GCE。通过改变 Bi-Co-BTC/MWCNTs 修饰量,制备不同类型的 Bi-Co-BTC/MWCNTs/GCE。同时制备不同类型修饰电极,包括 MWCNTs/GCE、Bi-BTC/MWCNTs/GCE、Co-BTC/MWCNTs/GCE。

1.3 电化学检测

在三电极系统中进行电化学操作,三电极系统由修饰电极为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极、铂电极为辅助电极组成。在 $0.1\ \text{mol/L}$ 含有 $5\ \text{mmol/L}$ $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 的 KCl 溶液中,采用 CV 和 EIS 进行电化学表征。在 $0.1\ \text{mol/L}$ 醋酸盐缓冲液中,基于差示脉冲阳极溶出伏安法(Differential pulse anode stripping voltammetry, DPASV)对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 同时检测。DPASV 扫描电位范围为 $-1.4 \sim -0.4\ \text{V}$,电位增量为 $4\ \text{mV}$,电位幅度为 $50\ \text{mV}$,脉冲宽度为 $50\ \text{ms}$,间隔时间为 $0.5\ \text{s}$ 。试验流程见图 1。

2 结果与分析

2.1 材料筛选与优化

为了寻找合适的制备铋基双核 MOF 材料,考察了不

同金属离子与铋离子制备 MOF 材料。由图 2 可知,使用 Bi-Co-BTC 检测 Cd^{2+} 具有良好的检测性能;采用双核 MOF 材料 Bi-Co-BTC 检测 Cd^{2+} 时,其检测效果比单纯

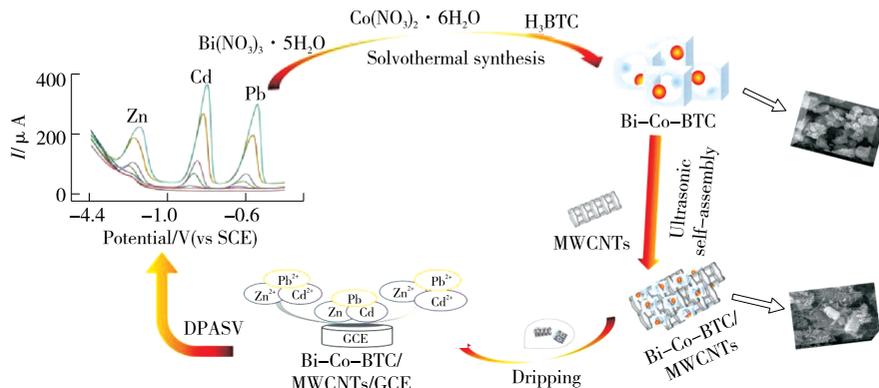


图 1 试验流程图

Figure 1 Schematic diagram of the experimental process

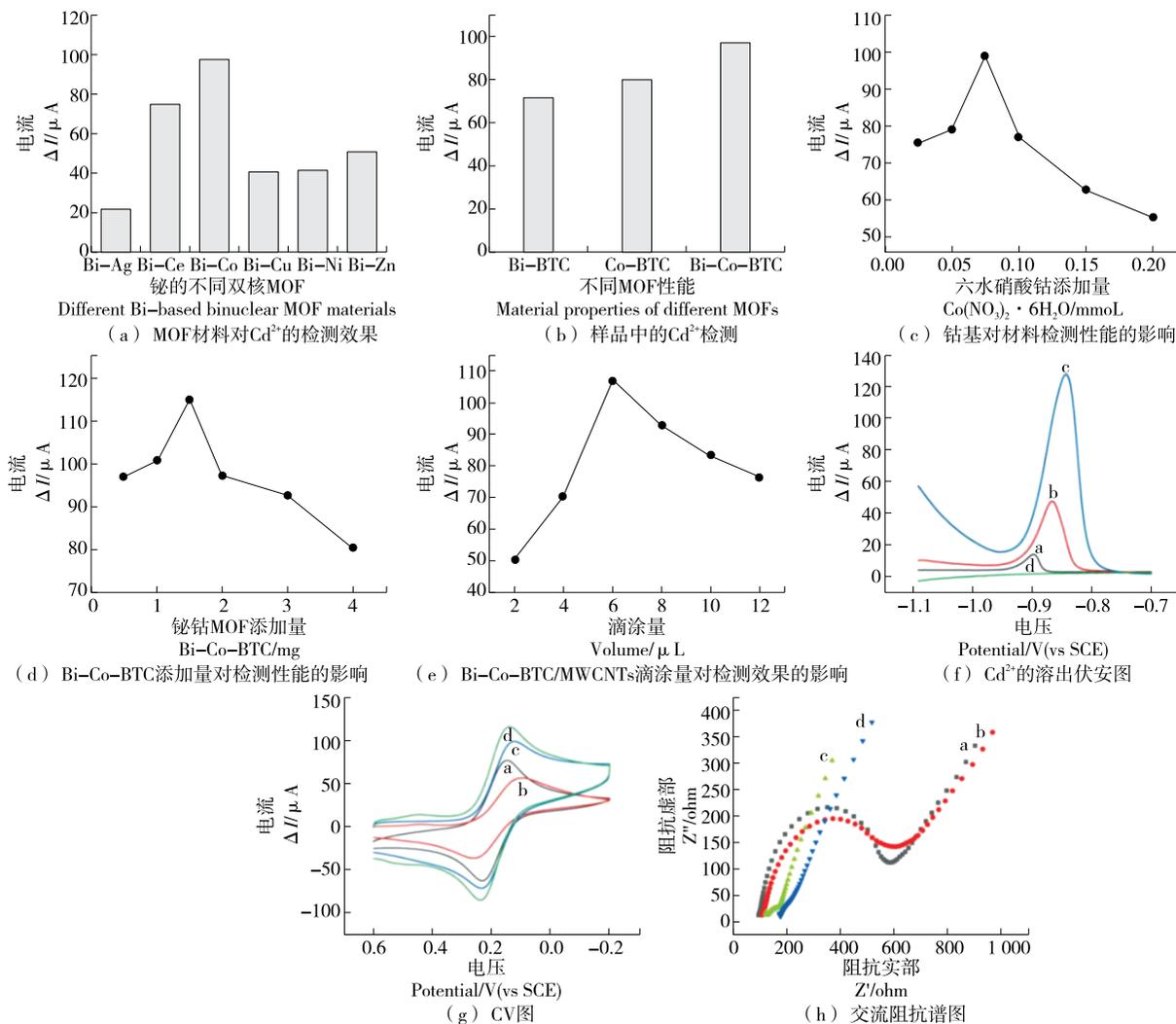


图 2 材料筛选与优化

Figure 2 Material selection and optimization

使用 Bi-BTC 或 Co-BTC 更加优异;选择 0.075 mmol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 制备的 Bi-Co-BTC 检测 Cd^{2+} 具有较高的溶出峰电流;随着 Bi-Co-BTC 添加量的增大,修饰电极的催化性能逐渐提升,当 Bi-Co-BTC 添加量 > 1.5 mg 时,电极催化性能有所降低,可能是由于 MWCNTs 表面负载过多的 Bi-Co-BTC,阻碍了 Cd^{2+} 在 Bi-Co-BTC/MWCNTs 表面的沉积溶出;当 Bi-Co-BTC/MWCNTs 滴涂量为 $2 \sim 6 \mu L$ 时,随着 Bi-Co-BTC/MWCNTs 滴涂量的增加,复合材料的富集效果以及电催化能力逐渐提高,促使 Cd^{2+} 溶出峰电流明显增强,而滴涂量为 $6 \sim 12 \mu L$ 时,随着滴涂量的增加,阻碍了 Cd^{2+} 在其表面的富集,导致 Cd^{2+} 溶出峰电流明显下降;由于 Cd^{2+} 在 Bi-Co-BTC 表面易于沉积溶出,且 MWCNTs 有着良好的导电性与电催化活性,导致 Cd^{2+} 在 Bi-Co-BTC/MWCNTs 的溶出峰电流最高,空白溶液中无 Cd^{2+} 溶出峰电流,表明 Bi-Co-BTC/MWCNTs 能够对 Cd^{2+} 进行高灵敏度检测分析;Bi-Co-BTC 电催化性能较差导致其氧化还原峰电流较低,MWCNTs 有着良好的电催化活性促使其氧化还原峰电流明显提高,而在 MWCNTs 修饰下 Bi-Co-BTC 的电催化性能明显提高从而使其氧化还原峰电流最高;GCE、Bi-Co-BTC/GCE、MWCNTs/GCE 及 Bi-Co-BTC/MWCNTs/GCE 的阻抗值分别为 134.7, 120.3, 113.4, 86.81 Ω , Bi-Co-BTC/MWCNTs 的阻抗值较小,表明其具有卓越的导电性。综上,Bi-Co-BTC/MWCNTs/GCE 具有良好的电催化性和导电性,且能够对 Cd^{2+} 进行高灵敏检测分析。

2.2 材料形貌表征分析

由图 3 可知,Bi-BTC 呈立体棱柱状结构且有明显的形貌条纹;Co-BTC 呈类似珊瑚的立体结构;Bi-Co-BTC 呈螺旋状的立体结构;Bi-Co-BTC/MWCNTs 为长条状的 Bi-Co-BTC 附着在网状的 MWCNTs 表面,且 MWCNTs 如触角般缠绕着 Bi-Co-BTC;Bi-Co-BTC/MWCNTs 为 Bi-Co-BTC 附着在 MWCNTs 上;Bi-BTC 的 XRD 图谱显示出清晰强烈的衍射峰,表明 Bi-BTC 具有良好的高结晶性;Co-BTC 的 XRD 图谱显示出尖锐的衍射峰,表明 Co-BTC 具有良好的晶体结构;MWCNTs 的 XRD 图谱显示出窄而强的峰,表明 MWCNTs 具有良好的结晶度;Bi-Co-BTC 的衍射峰具有 Bi-BTC 和 Co-BTC 的衍射峰,表明其具有类似单 MOF 的晶体结构;Bi-Ni-BTC 和 MWCNTs 的衍射峰位置可以在 Bi-Ni-BTC/MWCNTs 的衍射峰位置找到。综上,通过溶剂热法和超声自组装成功制备了 Bi-Ni-BTC/MWCNTs。

2.3 检测条件优化

由图 4 可知,pH 值相同时,NaAc-HAc 缓冲液的 Cd^{2+} 溶出峰电流最为明显。当 pH 值为 3.75~4.25 时,随着 pH 值的升高, Cd^{2+} 溶出峰电流逐渐增强,当 pH 值为 4.25~5.25 时, Cd^{2+} 溶出峰电流逐渐减弱,主要是由于 MOF 材料的母体为 1,3,5-苯三甲酸,该母体外围有大量的 -COOH,使材料具有 pH 响应。因此,选择 pH 4.25 为醋酸盐缓冲液的最佳 pH 值。当富集电位为 -0.90~-1.45 V 时,随着富集电位负移,溶出峰电流明显增强,富集电位为 -1.40 V 时有较高的溶出峰电流,且溶出峰

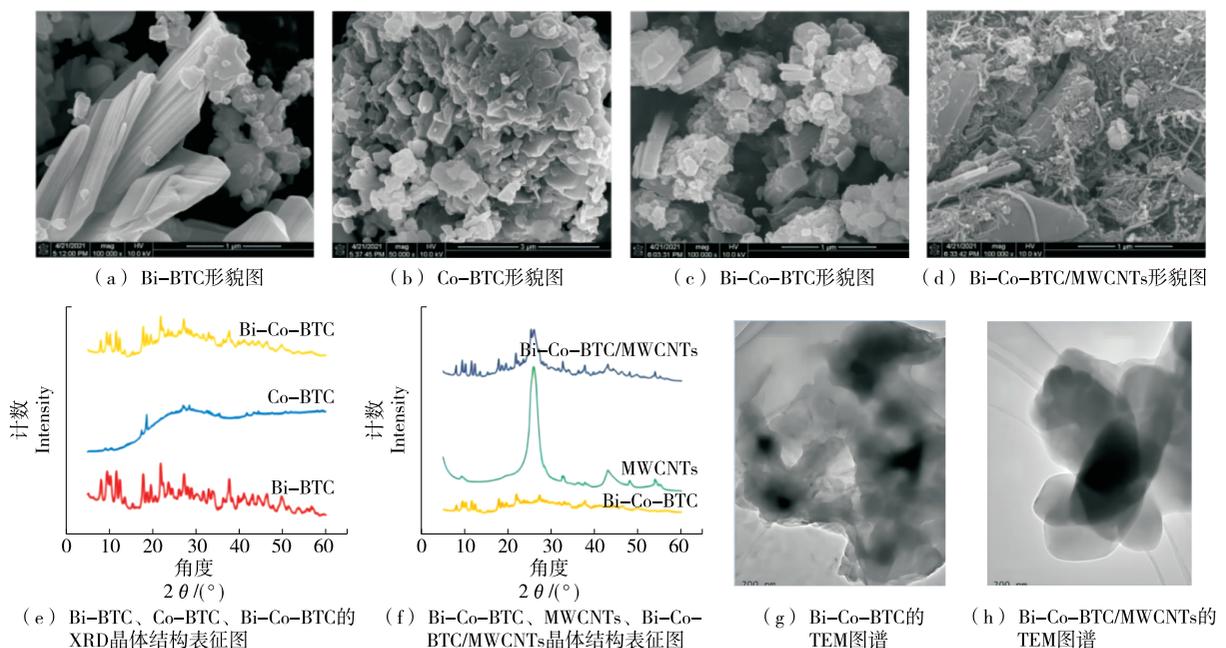


图 3 材料形貌表征

Figure 3 Materials characterization

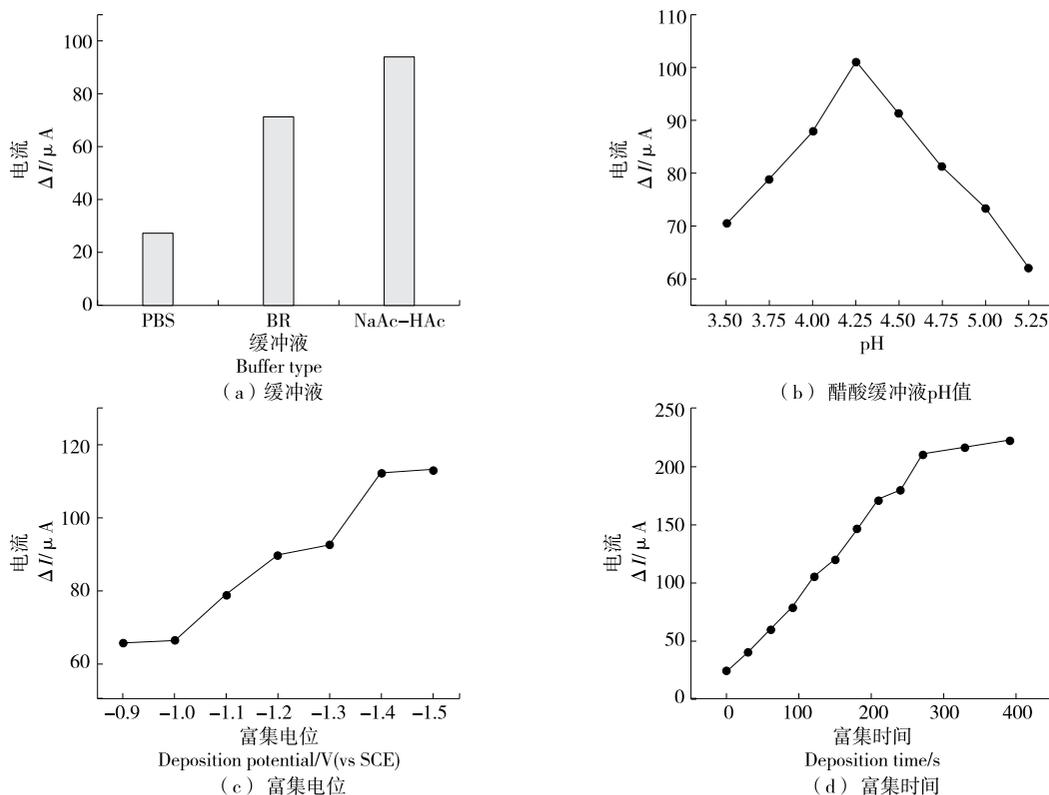


图 4 试验条件优化

Figure 4 Optimization of experimental conditions

电流趋于稳定。因此,选择富集电位为-1.40 V。随着富集时间的增加,Cd²⁺溶出峰电流明显增加,在 270 s 后溶出峰电流趋于稳定,因此,选择 270 s 作为富集时间。综上,最佳检测条件为醋酸缓冲液 pH 4.25、富集电位-1.0 V、富集时间 270 s。

2.4 标准工作曲线与检出限

在优化的试验条件下,采用 DPASV 检测方法,使用 Bi-Co-BTC/MWCNTs/GCE 检测溶液中的重金属含量。先对 Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 分别检测,再对三金属同时检测,分别算出各自的检出限(LOD=3S/N)。扣除背景电流的干扰,制备标准曲线,结果见表 1。

分别检测时,当样品质量浓度为 1~500 ng/mL 时,Zn²⁺ 质量浓度与溶出峰电流的线性回归方程为 $\Delta I = 2.071 0 + 0.331 1C, R^2$ 为 0.997 9,检出限为 0.040 3 ng/mL; Cd²⁺ 质量浓度与溶出峰电流的线性回归方程为 $\Delta I = -0.657 0 + 0.863 1C, R^2$ 为 0.998 8,检出限为 0.005 69 ng/mL;当样品质量浓度为 1~750 ng/mL 时,Pb²⁺ 质量浓度与溶出峰电流的线性回归方程为 $\Delta I = 0.397 1 + 0.451 4C, R^2$ 为 0.998 0,检出限为 0.023 9 ng/mL。

三金属同时检测下,当样品质量浓度为 1~500 ng/mL 时,Zn²⁺ 质量浓度与溶出峰电流的线性回归方程为 $\Delta I = 1.561 4 + 0.337 4C, R^2$ 为 0.991 5,检出限为

0.067 8 ng/mL;Cd²⁺ 质量浓度与溶出峰电流的线性回归方程为 $\Delta I = -0.150 5 + 0.758 1C, R^2$ 为 0.992 9,检出限为 0.007 47 ng/mL;Pb²⁺ 质量浓度与溶出峰电流的线性回归方程为 $\Delta I = -0.444 9 + 0.560 8C, R^2$ 为 0.998 2,检出限为 0.027 5 ng/mL。

2.5 重现性与稳定性

通过 5 次平行测定质量浓度均为 100 ng/mL 的 Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 标准溶液,考察 Bi-Co-BTC/MWCNTs/GCE 的重现性,其溶出峰电流的相对标准偏差分别为 3.36%,3.55%,2.41%,表明试验制备的电极具有良好的

表 1 基于 Bi-Co-BTC/MWCNTs 的电化学传感器检测 Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺

Table 1 Summary of individual and simultaneous detection of Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺

方法	重金属离子	质量浓度范围/(ng · mL ⁻¹)	LOD/(ng · mL ⁻¹)	R ²
单标检测	Zn ²⁺	1~500	0.040 3	0.997 9
	Cd ²⁺	1~500	0.005 69	0.998 8
	Pb ²⁺	1~750	0.023 9	0.998 0
混样测试	Zn ²⁺	1~500	0.067 8	0.991 5
	Cd ²⁺	1~500	0.007 47	0.992 9
	Pb ²⁺	1~500	0.027 5	0.998 2

重现性。为了探究 Bi-Co-BTC/MWCNTs/GCE 的稳定性,将修饰电极于室温放置 7 d 后测定质量浓度为 100 ng/mL 的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 溶液,其溶出峰电流分别降低了 3.59%、3.02%、3.28%,表明试验制备的电极具有良好的稳定性。

2.6 实际样品检测

从超市购买两种品牌的茶叶,进行微波消解制备样品。将样品分为两组,一组加入不同含量的 Cd^{2+} 标准溶液,使用 Bi-Co-BTC/MWCNTs/GCE 电化学传感器进行加标回收试验,通过 AAS 比对,结果见表 2。另一组同时加入不同含量的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 标准溶液,并用 0.1 mol/L pH 值为 4.25 的 NaAc-HAc 缓冲液稀释、定容,标注样品 I、II,进行加标回收试验,通过 ICP-MS 比对,结果见表 3。

检测茶叶中的 Cd^{2+} 含量的加标回收试验,通过电化

学传感器检测的数值能够与 AAS 检测数据相对比。此外,同时检测时,茶叶中的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 加标回收率分别为 97.21%~105.44%、92.22%~106.10%、93.97%~98.02%,由于试验存在系统误差,导致加标回收率 >100%,但检测数值能够与 ICP-MS 的检测结果相对比。因此,该方法可用于茶叶中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 含量检测。

3 结论

通过溶剂热合成方法、超声自组装方法,成功制备了多壁碳纳米管负载的铋基金属有机骨架复合材料(Bi-Co-BTC/MWCNTs)。该材料有着立体螺旋结构,具有优异的导电性与电催化性。通过材料筛选优化、检测条件优化,采用多壁碳纳米管负载的铋基金属有机骨架复合材料(Bi-Co-BTC/MWCNTs)电化学传感器能够超灵敏检

表 2 茶叶中 Cd^{2+} 含量检测

Table 2 Detection of Cd^{2+} in tea ($n=3$)

实际检出/ (ng · mL ⁻¹)	添加量/ (ng · mL ⁻¹)	结果/ (ng · mL ⁻¹)	回收率/ %	AAS/ (ng · mL ⁻¹)
0	20	19.87±0.21	98.30~100.40	20.00±0.23
0	100	99.01±0.52	98.49~99.53	100.00±0.19
0	200	200.01±0.23	99.89~100.12	200.00±0.16

表 3 茶叶中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 含量同时检测

Table 3 The simultaneous detection of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in tea ($n=3$)

样品	重金属	实际检出/ (ng · mL ⁻¹)	添加量/ (ng · mL ⁻¹)	结果/ (ng · mL ⁻¹)	回收率/ %	ICP-MS/ (ng · mL ⁻¹)
I	Zn^{2+}	0	20	20.33	101.66	19.36
		0	100	105.44	105.44	99.93
		0	200	198.45	99.23	199.45
	Cd^{2+}	0	20	18.44	92.22	19.45
		0	100	96.08	96.08	99.87
		0	200	189.00	94.50	199.36
	Pb^{2+}	0	20	19.42	97.12	19.63
		0	100	96.13	96.13	99.36
		0	200	187.94	93.97	198.76
II	Zn^{2+}	0	20	19.44	97.21	19.89
		0	100	100.55	100.55	99.87
		0	200	196.61	98.31	199.65
	Cd^{2+}	0	20	19.60	97.31	19.70
		0	100	97.17	106.10	98.97
		0	200	193.55	93.15	199.54
	Pb^{2+}	0	20	19.60	98.02	19.80
		0	100	97.17	97.17	99.81
		0	200	193.55	96.78	199.87

测 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 含量,有着良好的浓度范围与优异的检出限,并且能够用于同时检测茶叶中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 含量。后续将进一步在此修饰材料制备的基础上引入共价修饰手段,使电极具有更好的稳定性,也可以进一步开发可抛式的电极,从而克服稳定性和重现性不好的缺点。

参考文献

- [1] LU Y Y, LIANG X Q, 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.
- [2] KIM J J, KIM Y S, KUMAR V. Heavy metal toxicity: An update of chelating therapeutic strategies[J]. *J Trace Elem Med Biol*, 2019, 54: 226-231.
- [3] ALSHANNAQ A, YU J H. Occurrence, toxicity, and analysis of major mycotoxins in food[J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2017, 14(6): 632.
- [4] SOYLAK M, KIZIL N. Determination of some heavy metals by flame atomic absorption spectrometry before coprecipitation with neodymium hydroxide [J]. *Journal of AOAC International*, 2011, 94: 978-984.
- [5] MACIEL J V, KNORR C L, FLORES E M M, et al. Feasibility of microwave-induced combustion for trace element determination in *Engraulis anchoita* by ICP-MS [J]. *Food Chemistry*, 2014, 145: 927-931.
- [6] FURIA E, AIELLO D, DONNA L D, et al. Mass spectrometry and potentiometry studies of $Pb(II)$ -, $Cd(II)$ - and $Zn(II)$ -cystine complexes[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43: 1 055-1 062.
- [7] 钟平胜, 田春妹, 任佳丽. 电化学修饰电极在食品重金属快速检测中的研究进展[J]. *食品与机械*, 2018, 34(4): 192-196.
ZHONG P S, TIAN C M, REN J L. Advances in application of electrochemical modified electrode in the fast detection of heavy metal[J]. *Food & Machinery*, 2018, 34(4): 192-196.
- [8] 韩爽, 丁雨欣, 冷秋雪, 等. 分子印迹电化学传感器在食品检测中的研究进展[J]. *食品与机械*, 2021, 37(2): 205-210.
HAN S, DING Y X, LENG Q X, et al. Research progress of molecularly imprinted electrochemical sensors in the field of determination in food safety[J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(2): 205-210.
- [9] LIU Z G, CHEN X, LIU J H, et al. Robust electrochemical analysis of $As(III)$ integrating with interference tests: A case study in groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278: 66-74.
- [10] GAN X, ZHAO H, WONG K Y. Covalent functionalization of MoS_2 nanosheets synthesized by liquid phase exfoliation to construct electrochemical sensors for $Cd(II)$ detection[J]. *Talanta*, 2018, 182: 38-48.
- [11] BI L, LUAN X, GENG F. Microwave-assisted synthesis of hollow microspheres with multicomponent nanocores for heavy-metal removal and magnetic sensing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(41): 46 779-46 787.
- [12] ROUSHANI M, VALIPOUR A, SAEDI Z. Electroanalytical sensing of Cd^{2+} based on metal-organic framework modified carbon paste electrode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 233: 419-425.
- [13] MITRA S, PURKAIT T, PRAMANIK K. Three-dimensional graphene for electrochemical detection of cadmium in *Klebsiella michiganensis* to study the influence of cadmium uptake in rice plant [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 103: 109802.
- [14] BAKHSHPOUR M, DENIZLI A. Highly sensitive detection of $Cd(II)$ ions using ion-imprinted surface plasmon resonance sensors [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 159: 105572.
- [15] YIN W, DONG X, JIE Y. MoS_2 -nanosheet-assisted coordination of metal ions with porphyrin for rapid detection and removal of cadmium ions in aqueous media [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(25): 62-70.
- [16] SENGUPTA P, PRAMANIK K, SARKAR P. Simultaneous detection of trace $Pb(II)$, $Cd(II)$ and $Hg(II)$ by anodic stripping analyses with glassy carbon electrode modified by solid phase synthesized iron-aluminate nano particles [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 89: 20-25.
- [17] ZHANG D, YANG S, MA Q. Simultaneous multi-elemental speciation of As, Hg and Pb by inductively coupled plasma mass spectrometry interfaced with high-performance liquid chromatography [J]. *Food Chemistry*, 2020, 313: 126119.
- [18] JAYADEVIMANORANJITHAM J, NARAYANAN S S. A mercury free electrode based on poly O-cresolphthalein complexone film matrixed MWCNTs modified electrode for simultaneous detection of $Pb(II)$ and $Cd(II)$ [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 148: 92-101.
- [19] BAUGHMAN R H, ZAKHIDOV A A, DE HEER W A. Carbon nanotubes: The route toward applications [J]. *Science*, 2002, 297 (5 582): 787-792.
- [20] CADEVALL M, ROS J, MERKOCI A. Bismuth nanoparticles integration into heavy metal electrochemical stripping sensor [J]. *Electrophoresis*, 2015, 36(16): 1 872-1 879.
- [21] 刘晓伟, 王伟浩, 顾援农, 等. 基于 $Fe_3O_4 @ C/[BSMIM]HSO_4/GCE$ 传感器检测铅离子 [J]. *食品与机械*, 2021, 37(10): 61-66.
LIU X W, WANG W H, GU Y N, et al. Detection of lead based on $Fe_3O_4 @ C/[BSMIM]HSO_4/GCE$ sensor [J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(10): 61-66.
- [22] HE Y, MA L, ZHOU L, et al. Preparation and application of bismuth/MXene nano-composite as electrochemical sensor for heavy metal ions detection [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(5): 866.
- [23] THEERTHAGIRI S, RAJKANNU P, KUMAR P S, et al. Electrochemical sensing of copper (II) ion in water using bi-metal oxide framework modified glassy carbon electrode [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2022, 167: 113313.