

水中铅、镉含量同时测定的方法学研究： 基于还原氧化石墨烯-电沉积汞膜修饰玻碳电极

王港¹, 顾纓纓¹, 邱德超¹, 梅勇¹, 宋世震¹, 潘洪志²

1. 武汉科技大学医学院公共卫生学院, 职业危害识别与控制湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430065

2. 上海健康医学院, 上海 201318

DOI 10.13213/j.cnki.jeom.2020.19653

摘要：

[背景] 铅、镉等重金属对水的污染日益受到重视。加强对水中重金属的监测和预警是我国环境监测的重要内容, 因此有必要建立灵敏、快速的检测方法。

[目的] 利用还原氧化石墨烯(rGO)-电沉积汞膜修饰玻碳电极(GCE), 建立同时检测水中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 质量浓度的新方法。

[方法] 采用线性循环伏安法将氧化石墨烯还原到GCE表面, 得到rGO修饰的GCE(rGO/GCE)。然后将rGO/GCE置于 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Hg^{2+} 溶液中, 采用电化学沉积法, 将 Hg^{2+} 沉积到rGO/GCE表面, 得到rGO-电沉积汞膜修饰的GCE(rGO-Hg/GCE)。采用电化学沉积和差分脉冲伏安相结合的方法同时检测水中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 。优化实验的沉积电位、沉积时间、缓冲液pH。在最佳实验条件下测定 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的线性范围和检出限。评价方法的准确度和精密性, 同时进行共存离子干扰试验。将所建立的方法用于水样中铅和镉的同时检测。

[结果] 沉积电位为 -1.2 V 、沉积时间为 360 s 、缓冲液pH为 4.5 时, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的响应电流最佳。 Pb^{2+} 质量浓度在 $1.0\sim 50.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内, 与峰电流呈线性关系, 相关系数 $r=0.997$, 方法检出限为 $0.73\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 加标回收率为 $95.8\%\sim 105.6\%$, 相对标准偏差为 $1.98\%\sim 5.01\%$; Cd^{2+} 质量浓度在 $1.0\sim 50.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 与峰电流呈线性关系, 相关系数 $r=0.998$, 方法检出限为 $0.99\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 加标回收率为 $90.9\%\sim 100.7\%$, 相对标准偏差为 $3.33\%\sim 5.71\%$ 。水中其他常见阳离子对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 溶出峰的峰形和电流值没有干扰。对实际废水样品进行分析, 并将检测结果与石墨炉原子吸收分光光度法所测结果进行配对 t 检验, 两种方法测定结果的差异无统计学意义($P>0.05$)。

[结论] rGO-Hg/GCE法操作简便, 灵敏度高, 可用于水样中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的同时测定。

关键词：还原氧化石墨烯; 汞膜; 水; 铅; 镉

Methodological study on simultaneous determination of lead and cadmium in water by reduced graphene oxide-electrodeposition mercury film modified glassy carbon electrode
WANG Gang¹, GU Ying-ying¹, QIU De-chao¹, MEI Yong¹, SONG Shi-zhen¹, PAN Hong-zhi² (1.School of Public Health, Key Laboratory of Occupational Hazards Identification and Control in Hubei Province, School of Medicine, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430065, China; 2.Shanghai University of Medicine and Health Sciences, Shanghai 201318, China)

Abstract:

[Background] The pollution of heavy metals such as lead and cadmium in water is receiving increasing attention. Strengthened monitoring and early warning of heavy metals in water is an important part of environmental monitoring in China, so it is necessary to establish a sensitive and rapid detection method.

[Objective] This study is conducted to establish a new method for simultaneous determination of Pb^{2+} and Cd^{2+} concentrations in water using reduced graphene oxide (rGO)-electrodeposition mercury film modified glassy carbon electrodes (GCE).

[Methods] Linear cyclic voltammetry was used to reduce graphene oxide on the surface of glassy carbon electrode (GCE) to obtain rGO modified glassy carbon electrode (rGO/GCE). Then rGO/GCE was placed in a $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Hg^{2+} solution, and Hg^{2+} was deposited on the surface of rGO/GCE by electrochemical deposition method to obtain rGO-electrodeposition mercury film modified glassy

基金项目

国家自然科学基金项目(81973097); 职业危害识别与控制湖北省重点实验室开放基金项目(OHIC2018G04)

作者简介

王港(1997—), 男, 硕士生;
E-mail: 1329695322@qq.com

通信作者

宋世震, E-mail: songshizhen@wust.edu.cn
潘洪志, E-mail: panhongzhi@163.com

利益冲突 无申报

收稿日期 2019-09-24

录用日期 2020-03-21

文章编号 2095-9982(2020)05-0514-06

中图分类号 R115

文献标志码 A

►引用

王港, 顾纓纓, 邱德超, 等. 水中铅、镉含量同时测定的方法学研究: 基于还原氧化石墨烯-电沉积汞膜修饰玻碳电极[J]. 环境与职业医学, 2020, 37(5): 514-519.

►本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.13213/j.cnki.jeom.2020.19653

Funding

This study was funded.

Correspondence to

SONG Shi-zhen, E-mail: songshizhen@wust.edu.cn
PAN Hong-zhi, E-mail: panhongzhi@163.com

Competing interests None declared

Received 2019-09-24

Accepted 2020-03-21

►To cite

WANG Gang, GU Ying-ying, QIU De-chao, et al. Methodological study on simultaneous determination of lead and cadmium in water by reduced graphene oxide-electrodeposition mercury film modified glassy carbon electrode[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2020, 37(5): 514-519.

►Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.13213/j.cnki.jeom.2020.19653

carbon electrode (rGO-Hg/GCE). Pb^{2+} and Cd^{2+} were detected by a method combining electrochemical deposition and differential pulse voltammetry. The deposition potential, deposition time, and buffer pH of the proposed method were optimized. The linear range and detection limit of Pb^{2+} and Cd^{2+} were determined under the optimal experimental conditions. The accuracy and precision of the method were evaluated, and coexisting ion interference was tested at the same time. The method was applied to the simultaneous detection of lead and cadmium in water samples.

[Results] When the deposition potential was -1.2 V , the deposition time was 360 s , and the buffer pH was 4.5 , the response currents of Pb^{2+} and Cd^{2+} were optimal. The Pb^{2+} concentration within the range of $1.0\text{--}50.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ showed a good linear relationship with the peak current, the correlation coefficient was 0.997 , the detection limit was $0.73\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the standard recovery was $95.8\%\text{--}105.6\%$, and the relative standard deviation was $1.98\%\text{--}5.01\%$; the Cd^{2+} concentration within the range of $1.0\text{--}50.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ showed a good linear relationship with the peak current, the correlation coefficient was 0.998 , the detection limit was $0.99\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the standard recovery was $90.9\%\text{--}100.7\%$, and the relative standard deviation was $3.33\%\text{--}5.71\%$. Other common cations in water did not interfere with the peak shape and current value of the Pb^{2+} and Cd^{2+} dissolution peaks. In actual waste water samples, the test results by the established method were compared with those by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry by paired t test, and there was no significant difference in the results by the two methods ($P>0.05$).

[Conclusion] rGO-Hg/GCE has the advantages of simple operation and high sensitivity, and is suitable for simultaneous determination of Pb^{2+} and Cd^{2+} in water samples.

Keywords: reduced graphene oxide; mercury film; water; lead; cadmium

铅是环境污染中毒性较强的一种重金属,人体中的铅主要通过水、食物和空气摄入。进入人体的铅会对神经系统、造血系统及肾脏造成损害,此外对消化、免疫系统及儿童生长发育也有一定的毒作用^[1-2]。镉是一种分布在环境中的有毒重金属,经消化道及呼吸道进入人体后对肝、肾功能产生影响,可造成急性及慢性损害,甚至引发癌症^[3-4]。环境水样中铅和镉的浓度一般为 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别,如生活饮用水中铅、镉标准限值分别为 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5]。环境水样中铅和镉的测定方法主要有紫外分光光度法、原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体质谱法等。目前常用原子吸收分光光度法,铅、镉的检出水平为 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\sim\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别。与传统的原子光谱法相比,电化学分析法的操作简便、灵敏度高,可实现水中铅和镉的同时检测,并可满足生活饮用水、地表水、地下水和污水水样的检测。

石墨烯是一种具有二维结构的新型碳纳米材料,具有较高的比表面积和优异的导电性能,在电化学传感器研究领域有广阔的应用前景。与石墨烯相比,氧化石墨烯有更加优异的性能,它解决了石墨烯因强大的范德华力而呈现疏水性和易团聚的问题,在电化学传感器等领域的应用更为广泛^[6-9]。汞有一种独特的性质,它可以溶解多种金属(如铅、镉),组成了汞和这些金属的合金,被称为汞齐^[10-12]。本研究旨在建立一种基于还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)-电沉积汞膜修饰玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)即rGO-Hg/GCE的新电化学方法,并将该方法应用于水样中铅和镉的同时测定。

1 材料与方法

1.1 仪器

CS2350H 双单元电化学工作站(武汉科思特仪器股份有限公司,中国);三电极系统:rGO-Hg/GCE 为工作电极,银/氯化银电极为参比电极,铂丝电极为对电极;PGJ-20-AS 超纯水机(武汉品冠仪器设备有限公司,中国);PHS-3E pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司,中国);科玺超声波清洗机(北京科玺世纪科技有限公司,中国)。

1.2 试剂

氧化石墨烯(先丰纳米材料科技有限公司,中国);铅、镉标准液: $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心,编号GSB04-1742-2004、GSB04-1721-2004,中国);冰乙酸(上海麦克林生化科技有限公司,中国);硝酸汞,一水、三水合乙酸钠,氯化钠,硫酸钾(国药集团化学试剂有限公司,中国);以上试剂均为分析纯。

1.3 rGO-Hg/GCE 的制备

称取 10 mg 的氧化石墨烯加入 10 mL 纯水中,超声分散 1 h ,得到 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氧化石墨烯悬浮液。称取 0.0042 g 硝酸汞 [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$] 于 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸-醋酸钠 (HAc-NaAc) 缓冲液中,超声混匀,配制得到质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Hg^{2+} 溶液。

将 GCE 在麂皮上依次用粒径为 0.3 、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 湿粉抛光呈镜面,然后在纯水、无水乙醇、硝酸、纯水中分别超声 5 min ,室温下晾干。将抛光后的 GCE 置于 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氧化石墨烯分散液中,采用线性循环

伏安法,扫描速度为 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,在 $-1.5\sim 0.5\text{ V}$ 范围内连续扫描 10 圈^[13],得到 rGO 修饰的 GCE (rGO/GCE);将 rGO/GCE 取出冲洗后,于 Hg^{2+} 质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中,采用电化学沉积法,沉积电位为 -0.2 V ,时间为 180 s ^[14],得到 rGO-Hg/GCE,备用。

1.4 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 检测方法

采用电化学沉积和差分脉冲伏安相结合的方法同时检测铅和镉。首先,采用电化学沉积法,沉积电位 -1.0 V ,沉积时间 300 s ^[15],使待测溶液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 富集在电极表面;采用差分脉冲伏安法,初始电位 -1.0 V ,终止电位 -0.4 V ,电位增量 5 mV ,振幅 0.02 V ,脉冲宽度 0.05 s ,脉冲周期 0.2 s ,将富集到电极表面的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 同时溶出,根据溶出峰电位进行定性 (Pb^{2+} 溶出电位为 -0.54 V 左右, Cd^{2+} 溶出电位为 -0.7 V 左右)^[14, 16-18],根据溶出峰的高度进行定量。

1.5 实验条件优化

分别探索不同沉积电位 (-1.4 、 -1.3 、 -1.2 、 -1.1 、 -1.0 V)、不同沉积时间 (120 、 180 、 240 、 300 、 360 、 420 s) 和不同缓冲液 pH (3.0 、 3.5 、 4.0 、 4.5 、 5.0) 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 峰电流的影响,并确定最佳的沉积电位、沉积时间及缓冲液 pH。根据参考文献^[10, 18]及预实验结果,选取质量浓度为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 进行条件探索。

1.6 标准曲线和检出限

取铅、镉标准储备液,用醋酸盐缓冲液稀释为 $1000.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准混合使用液,并逐级稀释为 1.0 、 5.0 、 10.0 、 20.0 、 $50.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准系列溶液。将 rGO-Hg/GCE 置于溶液中,以银/氯化银电极为参比电极,铂丝电极为对电极,在最佳实验条件下,按照“1.4”的方法检测 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 。测定结束后,分别以溶液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的质量浓度 (1.0 、 5.0 、 10.0 、 20.0 、 $50.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 为横坐标,相应的峰电流值为纵坐标,绘制标准曲线。连续测定空白溶液 10 次,方法检出限 (LOD) 计算公式如下: $\text{LOD}=3\times S/K$,式中 $S=10$ 次测定浓度值的标准偏差, K =标准曲线斜率,按照 3 倍标准偏差方法计算求得 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的检出限。

1.7 精密度、干扰试验和方法应用

使用同一根 rGO-Hg/GCE 连续测定 6 次,并用 6 根 rGO-Hg/GCE 分别测定 1 次,计算 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 峰电流值的相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD),考察修饰电极的精密度。在选定的最佳实验条件下,考察水中其他常见离子对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 溶出峰的影响。

将所建立的方法应用于实际水样的分析,与石墨炉原子吸收分光光度法比较,并进行加标回收实验。

2 结果

2.1 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在不同电极上的电化学行为

不同修饰电极对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的响应信号如图 1 所示。与单纯镀汞的 GCE 相比, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在 rGO-Hg/GCE 上的峰电流值均明显增高,峰形更加对称。

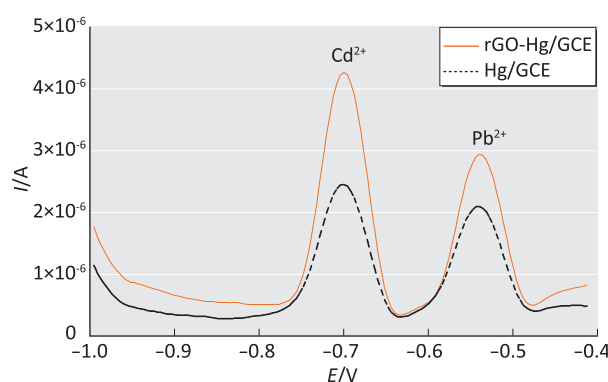


图 1 不同修饰电极对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的响应信号

2.2 沉积电位对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 测定的影响

不同沉积电位对 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} (支持电解质为 pH=4.5 的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc-NaAc 缓冲液) 峰电流的影响见图 2。当沉积电位从 -1.4 V 变化到 -1.2 V 时, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的峰电流随之增大;当沉积时间从 -1.2 V 变化到 -1.0 V 时, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的峰电流逐渐降低。当沉积电位为 -1.2 V 时, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 峰电流均达到最大值,因此选用的沉积电位为 -1.2 V 。

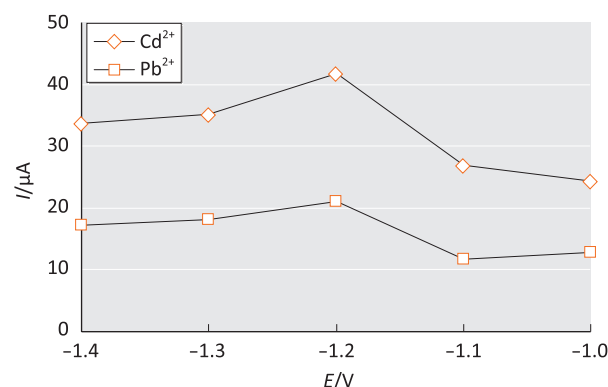


图 2 沉积电位对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 峰电流的影响

2.3 沉积时间对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 测定的影响

不同沉积时间对 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 测定的影响如图 3 所示。随着沉积时间在 $120\sim 360\text{ s}$ 范围内增加, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 峰电流逐渐增加;当沉积时间超

过 360 s 时, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 溶出峰电流值降低, 因此选用 360 s 为最佳的沉积时间。

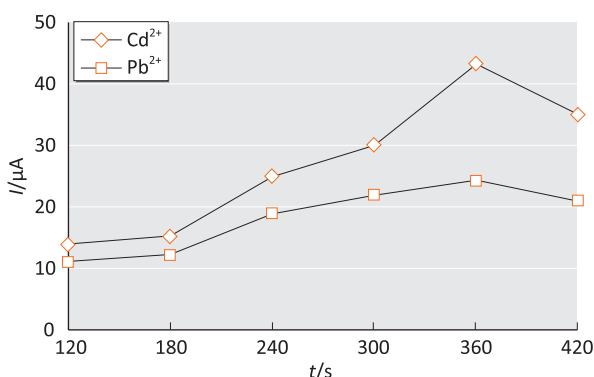


图3 沉积时间对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 峰电流的影响

2.4 缓冲液 pH 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 测定的影响

Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 以醋酸盐缓冲液为支持电解质溶液时, 在不同 pH (3.0、3.5、4.0、4.5、5.0) 下, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 峰电流的变化情况见图 4。当 pH 在 3.5~4.5 范围内逐渐增加时, Cd^{2+} 的峰电流也逐渐增大, Pb^{2+} 的峰电流变化缓慢; 当缓冲液 pH 超过 4.5 时, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的峰电流降低。因此, 后续实验选择 pH 为 4.5。

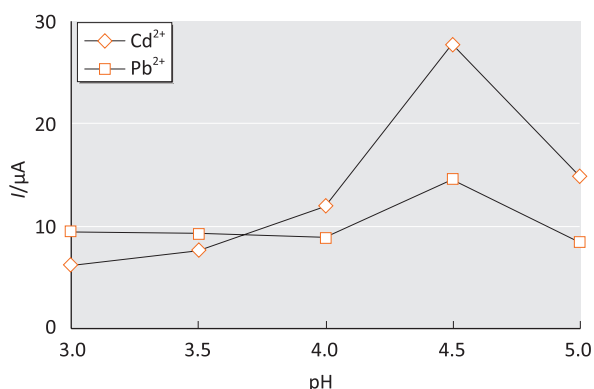


图4 缓冲液 pH 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 峰电流的影响

2.5 线性范围和检出限

不同浓度的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 混合标准溶液在 rGO-Hg/GCE 电极上的表现如图 5 所示。 Pb^{2+} 在 $1.0\sim 50.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内, 与峰电流呈现良好的线性关系, 其线性方程为 $Y=0.146X+0.063$, 相关系数 $r=0.997$; Cd^{2+} 在 $1.0\sim 50.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内与峰电流呈现良好的线性关系, 线性方程为 $Y=0.025X+0.035$, 相关系数 $r=0.998$ 。

该方法 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的检出限分别为 $0.73\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.99\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.6 精密度和共存离子干扰实验

使用同一根 rGO-Hg/GCE 连续测定 6 次, Pb^{2+} 和

Cd^{2+} 峰电流的 RSD 分别为 3.14% 和 1.76%; 用 6 根 rGO-Hg/GCE 分别测定 1 次, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 峰电流的 RSD 分别为 4.18% 和 2.87%, 表明修饰电极的精密度良好。

在选定的最佳实验条件下, 水中其他常见离子如 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 K^{+} 、 Cl^{-} 、 SO_4^{4-} 等对 $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 溶出峰的峰形和电流值大小没有干扰, 表明修饰电极的选择性好。

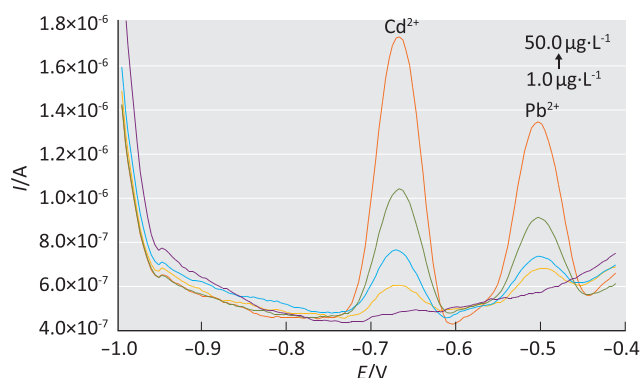


图5 不同浓度 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的溶出峰曲线

2.7 实际水样分析

采集的 10 份水样中, 5 份水样用两种方法均未检出 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} (小于检出限), 其余 5 份水样用两种方法均检出 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} , 将两种方法测得的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度值分别进行配对 t 检验, Pb^{2+} 浓度结果差异无统计学意义 ($t=-1.768$, $P=0.111$), Cd^{2+} 浓度结果差异无统计学意义 ($t=-1.362$, $P=0.206$)。

取某污水处理厂废水, 调节至适宜 pH 后, 用该方法测定其 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度, 然后分别加入 5.0 、 8.0 、 $20.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} , 测定其加标回收率。结果表明样品的加标回收率良好, Pb^{2+} 的回收率为 $95.8\%\sim 105.6\%$, RSD 为 $1.98\%\sim 5.01\%$, Cd^{2+} 的回收率为 $90.9\%\sim 100.7\%$, RSD 为 $3.33\%\sim 5.71\%$, 见表 1。

表1 新建方法的加标回收率

待测元素	本底值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%	RSD /%
铅	3.32	5.00	7.97	95.8	5.01
	5.23	8.00	12.70	96.0	1.98
	<0.73	20.00	21.11	105.6	3.32
铜	3.56	5.00	8.31	97.1	3.33
	5.30	8.00	12.09	90.9	4.56
	<0.99	20.00	20.13	100.7	5.71

3 讨论

氧化石墨烯作为一种具有二维结构的新型纳米

材料, 结构中含有大量羟基、环氧基、羧基和羰基等含氧官能团, 易与其他物质通过相互作用复合, 且具有比表面积大、电子迁移速度快、亲水性和生物相容性良好等特性^[6-9]。对 GCE 进行镀汞, 汞的消耗量远小于悬汞电极和滴汞电极, 且产生的二次污染小, 因此镀汞法应用较为广泛^[10-11]。本研究将氧化石墨烯与汞修饰到 GCE 表面, 与单纯镀汞的 GCE 相比, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在 rGO-Hg/GCE 上的峰电流值均明显增高, 这是由于还原在电极表面的氧化石墨烯和所镀汞膜联合作用, 使得修饰电极对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附性能大大提升; 修饰电极表面的电子传输性能增强, 为 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 提供了更多的反应位点; 溶液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 更容易被还原到电极表面^[12-14]。因此, 当采用差分脉冲伏安法将沉积到电极表面的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 溶出时, 其相应的峰电流值就会增高。

为使 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的两个溶出峰的峰形和峰电流值互不影响, 本研究对沉积电位等实验条件进行探索和优化。当沉积电位从 -1.4 V 变化到 -1.2 V 时, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的峰电流随之增大, 从 -1.2 V 变化到 -1.0 V 时, 电流逐渐降低。这是由于沉积电位越低, 溶液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 越易扩散至电极表面并能够得到充分还原, 溶出的峰电流值会相应增加; 当电位低于 -1.2 V 时, 会出现析氢现象, 从而干扰 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的测定, 溶出峰电流值就会相应减小^[15-16]。

当沉积时间在 $120\sim 360\text{ s}$ 范围内增加时, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的溶出峰电流逐渐增加, 这是因为随着沉积时间的增加, 沉积在电极表面的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 越多, 还原越完全, 峰电流值也相应增加。当沉积时间超过 360 s 时, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 溶出峰电流值降低, 说明 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在电极表面沉积达到饱和, 随着沉积时间的增加峰电流值不会继续增大^[17]。

环境水样中, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度一般为 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别, 根据 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》^[19] 和 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》^[5], 地表水和生活饮用水中铅、镉浓度标准限值分别为 10 、 $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (I 类) 和 10 、 $5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。本研究在最佳实验条件下探讨了该方法的线性范围、检出限、准确度与精密度, 结果表明该方法测定 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的检出限分别为 0.73 、 $0.99\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 能满足环境水样中铅和镉的检测要求。将所建立的方法和石墨炉原子吸收分光光度法测定样品, 分别将两种方法测得的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度结果进行配对 t 检验, 二者差异无统计学意义。该方法对水中

Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的选择性好, 检出限低, 干扰小, 准确度与精密度较好。但该方法也有局限性, 特别是电化学玻碳电极的修饰水平存在重现性不一致问题, 每次准备电极和修饰时应尽量使操作步骤保持一致。

参考文献

- [1] KIM H C, JANG T W, CHAE H J, et al. Evaluation and management of lead exposure [J]. *Ann Occup Environ Med*, 2015, 27 : 30.
- [2] D'SOUZA H S, DSOUZA S A, MENEZES G, et al. Diagnosis, evaluation, and treatment of lead poisoning in general population [J]. *Indian J Clin Biochem*, 2011, 26 (2) : 197-201.
- [3] HUANG M, CHOI S J, KIM D W, et al. Evaluation of factors associated with cadmium exposure and kidney function in the general population [J]. *Environ Toxicol*, 2013, 28 (10) : 563-570.
- [4] LARSSON S C, WOLK A. Urinary cadmium and mortality from all causes, cancer and cardiovascular disease in the general population : systematic review and meta-analysis of cohort studies [J]. *Int J Epidemiol*, 2016, 45 (3) : 782-791.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准 [S]. 北京 : 中国标准出版社, 2006.
- [6] SUN T, PAN H, MEI Y, et al. Electrochemical sensor sensitive detection of chloramphenicol based on ionic-liquid-assisted synthesis of de-layered molybdenum disulfide/graphene oxide nanocomposites [J]. *J Appl Electrochem*, 2019, 49 (3) : 261-270.
- [7] ZHANG X, ZHANG Y C, ZHANG J W. A highly selective electrochemical sensor for chloramphenicol based on three-dimensional reduced graphene oxide architectures [J]. *Talanta*, 2016, 161 : 567-573.
- [8] 邓尧, 黄肖容, 邬晓龄. 氧化石墨烯复合材料的研究进展 [J]. *材料导报*, 2012, 26 (15) : 84-87.
- [9] TIĞ G A, GÜNENDİ G, PEKYARDIMCI Ş. A selective sensor based on Au nanoparticles-graphene oxide-poly (2, 6-pyridinedicarboxylic acid) composite for simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid [J]. *J Appl Electrochem*, 2017, 47 (5) : 607-618.
- [10] 王静, 贺鹏, 孙海林, 等. 同位镀汞膜电极同时测定水中的铅和镉 [J]. *中国环保产业*, 2015, 12 (6) : 39-42.

- [11] ENSAFI AA, NAZARI Z, FRITSCH I. Highly sensitive differential pulse voltammetric determination of Cd, Zn and Pb ions in water samples using stable carbon-based mercury thin-film electrode [J]. *Electroanalysis*, 2010, 22 (21) : 2551-2557.
- [12] 杨俊青. 碳纳米管和汞膜修饰电极的制备及其应用 [D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- [13] 黄润. 石墨烯/纳米金复合物修饰玻碳电极及在电化学分析中的应用 [D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- [14] 朱浩嘉, 潘道东, 顾愿愿, 等. 同位镀汞阳极溶出伏安法测定牛奶中镉、铅、铜 [J]. *食品科学*, 2014, 35 (8) : 121-124.
- [15] 王穗萍, 韩正, 杨彤, 等. 基于石墨烯的镉离子电化学传感器 [J]. *湘潭大学自然科学学报*, 2015, 37 (1) : 47-51.
- [16] 许春萱, 吴志伟, 曹凤枝, 等. 羧基化石墨烯修饰玻碳电极测定水样中的痕量铅和镉 [J]. *冶金分析*, 2010, 30 (8) : 30-34.
- [17] 王穗萍, 李亚飞, 赵耀宗, 等. 基于电沉积碳纳米管的铅离子电化学传感器 [J]. *湘潭大学自然科学学报*, 2016, 38 (1) : 73-77.
- [18] 唐逢杰, 张凤, 金庆辉, 等. 石墨烯修饰铂电极传感器测定水中微量重金属镉和铅 [J]. *分析化学*, 2013, 41 (2) : 278-282.
- [19] 中华人民共和国环境保护总局. GB 3838—2002 地表水环境质量标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- (英文编辑: 汪源; 责任编辑: 陈姣)

(上接第 507 页)

- [8] DUAN Y, LIU J, MA L, et al. Toxicological characteristics of nanoparticulate anatase titanium dioxide in mice [J]. *Biomaterials*, 2010, 31 (5) : 894-899.
- [9] WANG Y, CHEN Z, BA T, et al. Susceptibility of young and adult rats to the oral toxicity of titanium dioxide nanoparticles [J]. *Small*, 2013, 9 (9/10) : 1742-1752.
- [10] WINKLER HC, NOTTER T, MEYER U, et al. Critical review of the safety assessment of titanium dioxide additives in food [J]. *J Nanobiotechnol*, 2018, 16 (1) : 51.
- [11] CHEN Z, ZHOU D, WANG Y, et al. Combined effect of titanium dioxide nanoparticles and glucose on the cardiovascular system in young rats after oral administration [J]. *J Appl Toxicol*, 2019, 39 (4) : 590-602.
- [12] Ervin RB, Kit BK, Carroll MD, et al. Consumption of added sugar among U.S. children and adolescents, 2005-2008 [J]. *NCHS Data Brief*, 2012 (87) : 1-8.
- [13] CHEN Z, WANG Y, ZHUO L, et al. Interaction of titanium dioxide nanoparticles with glucose on young rats after oral administration [J]. *Nanomedicine*, 2015, 11 (7) : 1633-1642.
- [14] WANG J, ZHOU G, CHEN C, et al. Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration [J]. *Toxicol Lett*, 2007, 168 (2) : 176-185.
- [15] CHEN Z, ZHOU D, ZHOU S, et al. Gender difference in hepatic toxicity of titanium dioxide nanoparticles after subchronic oral exposure in Sprague-Dawley rats [J]. *J Appl Toxicol*, 2019, 39 (5) : 807-819.
- (英文编辑: 汪源; 责任编辑: 汪源)