

电化学分析方法检测重金属离子研究进展

刘明言^{1,2} 石秀顶^{1,2} 李天国⁴ 王 静^{1,2,3*}

¹(云南农业大学建筑工程学院, 昆明 650201)

²(云南省高校城乡水安全与节水减排重点实验室, 昆明 650201)

³(云南省土壤培肥与污染修复工程研究中心, 昆明 650201)

⁴(云南农业大学资源与环境学院, 昆明 650201)

摘 要 重金属难以生物降解, 对环境和人类生命健康造成了严重威胁, 因此, 重金属的检测和重金属污染的治理十分必要。近年来, 电化学分析方法对重金属离子的检测具有灵敏度高, 分析速度快, 可同时对多种金属离子进行检测等优点, 成为了重金属检测领域的研究热点。本文综述了常见电化学检测方法的检测原理和发展现状, 通过引入线性范围、检出限和回收率等参数, 分别对电位分析法、电位溶出法和伏安法的检测效果进行阐述, 讨论了各种方法的优缺点, 并指出以后的研究方向, 以期为电化学传感器的应用提供基础。

关键词 重金属检测; 电化学分析; 电位分析法; 电位溶出法; 伏安法

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2023)04-0463-13

重金属以其在技术进步中的相关性和广泛使用而闻名。然而, 它们在工业、医疗、农业和食品部门的广泛分布引起了人们对重金属可能对环境 and 人类健康产生负面影响的担忧。污水灌溉、车辆尾气、化肥的延长施用以及当地的工业活动造成了土壤大面积重金属污染^[1]。土壤中沉积的重金属对环境造成了巨大影响。

重金属主要是指生物毒性高的汞、铬、镉、铅以及类金属砷, 还包括具有毒性的重金属锌、锡、铜、镍、钒和钴等污染物。重金属严重影响健康, 会随着食物进入人体导致严重后果。比如汞(Hg)会对人体神经系统和肢体造成永久损伤, 砷(As)导致心血管和呼吸系统紊乱, 镉(Cd)使肝脏、骨骼和消化系统受到损伤, 铅(Pb)直接干扰了免疫系统的功能, 并对神经及肾脏产生毒副作用^[2]。由于重金属通过食物链富集, 重金属污染将不可避免地对人类和生态系统构成威胁。因此, 建立迅捷、恰当的重金属离子检测技术对于农业领域^[3]、工业领域^[4]、食品安全^[5]和人体健康^[6]有着非常重要的意义。目前, 重金属离子检测已经发展成熟, 有多种方法, 主要包括光学检测法^[7-8]、生物学检测法^[9]和电化学分析检测法^[10]等。光学检测法中的原子光谱分析法在金属分析中起到重要作用, 被广泛应用于物质无机元素分析; 生物学检测法主要靠酶分析及生物传感器检测重金属; 相对于其它重金属离子检测方法, 电化学分析检测法有以下优点: 设备简易, 灵敏度高, 可同时测得多种重金属离子; 检出限低, 相对标准误差小, 价格低廉; 分析速度较快, 可实现现场检测^[11]。本文对近年来国内外有关重金属离子的电化学检测研究进行了综述, 重点关注电化学检测的常用方法, 分别在电极载体、评价检测效果的重要参数等方面对方法进行了评价分析, 同时对各方法的优缺点、适用条件及应用前景进行了阐述。

1 常规电化学检测方法

在本节主要介绍重金属离子电化学检测中的电位分析法、电位溶出法和伏安法。方法分类如图1所示, 电位分析法分为电位滴定法、直接电位法; 伏安法可分为线性扫描伏安法、循环伏安法、差分脉冲伏安法、极谱分析法、方波伏安法和溶出伏安法。

2022-07-01 收稿; 2022-11-21 接受

国家自然科学基金(No. 22066027)、云南省科技厅科技计划项目(No. 2018FD020)、云南省教育厅科学研究基金项目(No. 2021J0124)、云南省教育厅科学研究基金项目(No. 2022Y294)和云南省教育厅科学研究基金项目(No. 2022Y293)资助

*E-mail: 88333732@qq.com

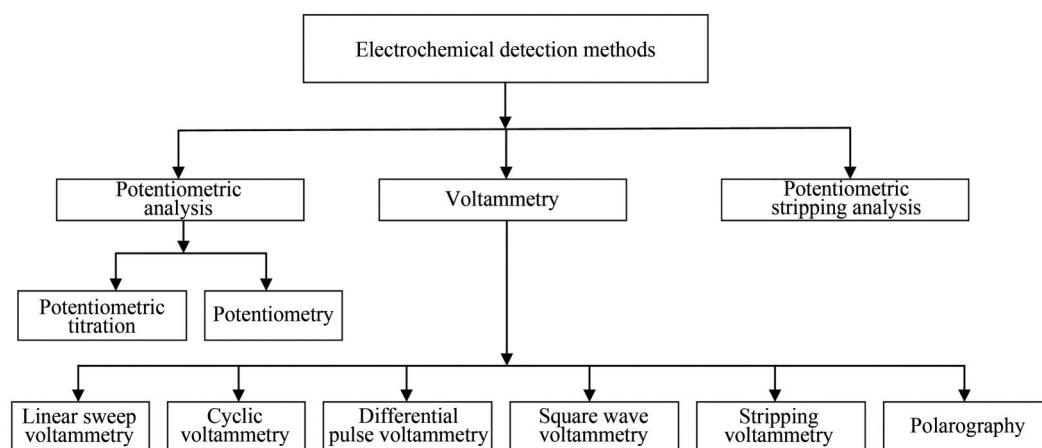


图1 电化学检测方法分类

Fig. 1 Classification of electrochemical detection methods

1.1 电位分析法

电位分析法(Potentiometric analysis)是以测量原电池的电动势为基础,根据电动势与溶液中某种离子的活度(或浓度)之间的定量关系来测定待测物质活度或浓度的一种电化学分析法。电位分析法包括电位滴定法和直接电位法。

电位滴定法(Potentiometric titration)是在滴定过程中通过测量电位变化以确定滴定终点的方法。直接电位法(Potentiometry)是利用专用电极将被测离子的活度转化为电极电位后加以测定。在重金属检测中学者普遍使用直接电位法,其中应用最为广泛的是直接电位法中的离子选择电极(Ion-selective electrode, ISE),它是一种对某种特定的离子活度进行测定的电化学检测方法,利用了电位与溶液中所测离子活度存在线性关系的特点,以此确定重金属离子浓度。离子选择电极在各种工作环境中表现出较高的适用性,分析结果快捷,使用成本低和便于携带,具有较强的兼容性,能和其它设备联合应用,具有十分广阔的应用前景^[12]。

根据现主流的离子选择电极法的研究,本节主要介绍钙离子选择性电极、铜离子选择性电极及铅离子选择性电极法。钙离子选择电极自从研发出便得到了广泛的研究与应用。现今商品化的钙离子选择电极均以增塑PVC为基膜材料。电极的检测线性范围大部分为 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ mol/L,检测下限在 1×10^{-6} mol/L,可以满足绝大多数环境中钙含量的检测^[13]。李文卓等^[14]等采用硫代乙酰胺/凹凸棒石作为电极载体,发现该载体对溶液中的钙离子有较好的能斯特响应,具有很好的稳定性,最低检出下限可达 1.0×10^{-6} mol/L。铅离子选择电极法在矿石开采、岩石化验、流动注射电位测量分析等领域作用十分巨大。传统的铅离子载体多数采用聚氯乙烯(PVC)。随着超分子化学的快速发展,以大环化合物如杯芳烃衍生物以及卟啉化合物等为平台构筑的铅离子电极使用较为广泛^[15]。居红芳等^[16]以新型杯芳烃研制了PVC膜铅离子选择电极在 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol/L浓度范围内对铅离子表现出优良的能斯特响应和高选择性。Huang等^[29]以聚苯二胺作为固体离子载体,制造了铅离子选择性电极。该电极在 $3.16 \times 10^{-6} \sim 3.16 \times 10^{-2}$ mol/L浓度范围内线性良好,检出限可达 6.31×10^{-7} mol/L。在实际中可用于监测自来水、河水中铅离子含量。铜离子选择性电极的研制一开始便受到人们的关注。目前,已经研制开发了多种类型的铜离子选择性电极,所采用的电极敏感膜材料^[17]包括二硫代二正辛基磷酸^[19]、钠型蒙脱石^[20]、吡咯烷基二硫代胺基甲酸盐^[21]、四苯硼酸盐^[22]和冠醚^[22]等。Chandra等^[23]使用新合成的席夫碱对羟基苯乙酮缩氨基脲铜(II)配合物作为中性离子载体,用于制备对铜(II)离子选择性的聚氯乙烯膜电极。在pH值为2.0~8.0的条件下,检出限为 5.7×10^{-8} mol/L,并成功应用于自来水和茶叶中铜离子含量的直接测定。离子选择电极法在重金属离子测定中的应用见表1。

1.2 电位溶出法

电位溶出法(Potentiometric stripping analysis, PSA)是在恒电位的条件下使被测物质预先经过电解

表1 离子选择电极法用于重金属离子检测^[24-32]

Table 1 Determination of heavy metal ions by ion selective electrode method^[24-32]

Ion-Selective Electrode	Ionophore	Linear range/(mol·L ⁻¹)	Limit of detection/(mol·L ⁻¹)	Ref.
Calcium Ion Selective Electrode	1,1,1-Tris(<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenylaminoearbonylmethoxymethyl)propane (TMPP)	5.0×10 ⁻⁵ ~5.0×10 ⁻²	2.3×10 ⁻⁵	[24]
	Calix[4]arene tetraphosphine oxide	1.0×10 ⁻⁴ ~1.0×10 ⁻¹		[25]
	<i>N,N,N',N'</i> -Tetracyclohexyl-3-oxapentanediamide ligand (ETH 129)	1.0×10 ⁻⁵ ~1.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻⁵	[26]
Lead Ion Selective Electrode	III <i>N,N,N',N'</i> -Tetradodecyl-3,6-dioxaoctandithioamide (ETH5435)	1.0×10 ⁻⁷ ~1.0×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻⁸	[27]
	Polyaminoanthraquinone (PAAQ)	2.5×10 ⁻⁶ ~1.0×10 ⁻¹	7.76×10 ⁻⁷	[28]
	Polyphenylenediamine	3.16×10 ⁻⁶ ~3.16×10 ⁻²	6.31×10 ⁻⁷	[29]
Copper Ion Selective Electrode	<i>o</i> -Xylylenebis(<i>N,N</i> -diisobutyldithiocarbamate)	1.0×10 ⁻¹ ~1.0×10 ⁻⁶	4.9×10 ⁻⁷	[30]
	2,2'-[1,9 Nonanediy l bis (nitri loethylid yne)]-bis-(1-naphthol)	1.0×10 ⁻⁶ ~5.0×10 ⁻³	8.0×10 ⁻⁷	[31]
	<i>N</i> -Hydroxysuccinimide (NHS) and succinimide (Succ)	1.0×10 ⁻² ~1.0×10 ⁻⁶	4.4×10 ⁻⁶	[32]

并逐渐富集在工作电极上,然后使用附加电流或者加入化学试剂使富集的待测物质发生氧化还原反应使之重新溶出,同时记录在此过程中电极电势(*E*)随时间(*t*)变化的曲线,通过*E-t*曲线来进行分析的方法^[33]。现在的学者开始对传统电位溶出法的进行了优化,Tarley等^[34]采用新型的多壁碳纳米管电极,并利用电位溶出法测定湖和废水水样中的Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)和Pb(Ⅱ),结果表明Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)和Pb(Ⅱ)的检出限分别为28.0、8.4和6.6 μg/L。Suturovic等^[35]使用开管式汞膜包覆玻碳管电极并采用恒流反电位溶出分析测定非脱氧牛奶样品中的Cd(Ⅱ)和Pb(Ⅱ),对以氧气为氧化剂的电位溶出法的主要实验参数进行了研究和优化。并通过对脱脂奶粉标准物质(ERM-BD151)的分析,证实了该方法的准确性。Suturovic等^[36]还在分析步骤中,使用恒定反向电流进行电位溶出分析,可直接测定牛奶和发酵乳制品中的Cd(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和Cu(Ⅱ),发展成了一种快速、灵敏的常规分析方法,Cd(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和Cu(Ⅱ)的检出限分别为0.3、1.7和3.8 μg/L。魏小平等^[37]选用铈电极作为工作电极,采用电位溶出法同时测定Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)和Pb(Ⅱ)。在沉积时间为60 s时,Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)和Pb(Ⅱ)的检出限分别为4.0、0.3和0.03 μg/L,取得了较好的结果,可应用于食品中这3种重金属离子的测定。

1.3 伏安法

伏安法(Voltammetry)是一种通过测量电化学电池中的电流作为所施加电位的函数来获取有关分析物信息的方法。伏安法的典型原理图如图2所示,包括工作电极、参比电极和辅助电极,除此以外该电池还包括用于去除溶解氧的氮气净化管以及搅拌棒^[38]。伏安法可分为线性扫描伏安法、循环伏安法、差分脉冲伏安法、方波伏安法、溶出伏安法和极谱分析法。

1.3.1 线性扫描伏安法

线性扫描伏安法(Linear sweep voltammetry,LSV)使用工作电极作为探头,以线性变化的电位信号作为扫描信号、以采集到的电流信号作为反馈信号,通过扫描探测的方式实现物质的定性和定量分析^[39]。Khun等^[40]以氮掺杂四面体非晶碳薄膜为工作电极,利用线性扫描阳极溶

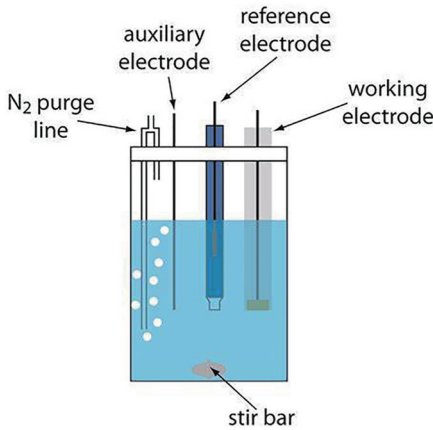


图2 伏安法的典型电化学电池^[38]

Fig. 2 Typical electrochemical cell for voltammetry^[38]

出伏安法检测痕量重金属离子Pb(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)和Hg(Ⅱ),3种金属离子可以同时被识别,具有良好的剥离峰电位分离。邓欢等^[41]采用电信号与线性扫描伏安法联用模拟湿地环境,构建土壤产电体系监测湿地铜污染结果显示,LSV曲线在0.16~0.182 V范围内出现单个氧化峰,峰电流值随溶液中Cu(Ⅱ)浓度增加而升高。该方法为实现土壤产电信号在监测污染方面的实际应用提供了参考。

1.3.2 循环伏安法

循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV)与线性扫描伏安法的原理相同,只是比线性扫描伏安法多了一个回扫,所以称为循环伏安法^[42]。陈红任等^[43]制备了氧化石墨烯修饰碳糊电极利用循环伏安法测定铜离子,在pH=3.0,扫描速率为120 mV/s的条件下,测定检出限为 4.559×10^{-8} mol/L。Wang等^[44]引入快速扫描循环伏安法检测重金属离子Ag(Ⅰ)和Hg(Ⅱ),可以始终实现稳定的信号输出,以良好的检测限(3×10^{-14} mol/L与 3×10^{-15} mol/L)对Ag(Ⅰ)与Hg(Ⅱ)的检测进行了有力的证明,在有其它金属离子干扰时也能准确的检测出目标重金属,具有良好的抗干扰性。

1.3.3 差分脉冲伏安法

差分脉冲伏安法(Differential pulse voltammetry, DPV)是一种不受残余电流影响的技术,可进行快速灵敏的测量^[45]。它是一种受控电位技术,以恒定的振幅应用电位脉冲,同时随着时间的推移增加电位。虽然脉冲的大小相同,但每个后续脉冲的电位略高于前一个脉冲^[46]。一般来说,影响使用DPV检测金属离子的影响因素是电解质、pH值、沉积时间和沉积电位^[47]。Zhang等^[48]使用微分脉冲伏安法进行测定水和食品样品中Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和Cr(Ⅲ)检出限分别为0.02、0.03和0.5 μg/L。Sun等^[49]以羟基磷灰石(HAP)膜修饰的氧化铟锡(ITO)玻璃电极为工作电极,利用差分脉冲伏安法同时检测Pb(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)和Hg(Ⅱ)检出限分别为 1×10^{-12} 、 1×10^{-12} 和 8×10^{-8} mol/L,该电极对其它重金属离子具有较佳的抗干扰能力和选择性,已成功应用于自来水中上述重金属离子的检测。

1.3.4 方波伏安法

方波伏安法(Square wave voltammetry, SWV)是改进的差分脉冲伏安法(DPV),有着更高的检测灵敏度和检测速度,可以精准到nmol甚至pmol。但是,与其它电化学方法一样,方波伏安法也有缺点,与循环伏安法相比,这种技术相当复杂,伏安数据更难理解^[50]。杨瑞等^[51]通过方波伏安法测量DNA酶催化所产生的响应电流,实现了对Pb²⁺的定量检测。传感器的方波伏安峰电流与Pb²⁺浓度的对数值有良好的线性关系,检出限为 1.0×10^{-9} mol/L。Elmhammedi等^[52]采用方波伏安法在高岭土修饰铂电极上测定Cd(Ⅱ),在pH=5.0、培养时间为25 min的最佳条件下,检出限为 5.4×10^{-9} mol/L,该方法线性范围大,检出限低,不受其它金属离子的干扰。

1.3.5 溶出伏安法

溶出伏安法(Stripping voltammetry, SV)又称反向溶出极谱法,是先将待测物电解聚积,再改变电极电位使聚积物质重新溶出,并根据溶出过程中形成的伏安曲线对待测物采取定量分析的方法。溶出伏安法是一种以电流为响应信号、电压为激励信号的电化学检测方法。不同类型的激励电压信号构成不同的伏安方法,并获得不同的响应电流。根据激励电压(又称为扫描电压)的扫描方向,溶出伏安法可以分为阳极溶出伏安法(电压从低至高扫描)和阴极溶出伏安法(电压从高至低扫描)^[53]。

1.3.5.1 阳极溶出伏安法

阳极溶出伏安法(Anodic stripping voltammetry, ASV)是一种高灵敏度的电分析技术,可用于多种环境基质中痕量金属的分析。其特殊的灵敏度归因于预浓缩步骤,在此步骤中,通过施加足够的负电位,金属积聚在电极表面,通过此负电位,目标分析物被还原成与电极形成一种汞齐(汞合金,是汞与一种或几种其它金属所形成的合金)。在预浓缩步骤之后,分析物在适当的阳极扫描过程中被氧化回到溶液中,剥离并产生与金属浓度线性的电流响应。该方法提高了对目标分析物的灵敏度和选择性^[54]。朱浩嘉等^[65]利用同位镀汞阳极溶出伏安法同时对牛奶样品中Cd(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和Cu(Ⅱ)含量进行测定,样品加标平均回收率分别为99.57%、101.3%和98.00%;线性范围分别为0.1~40、1~80和0.5~100 μg/L;检测限分别为0.06、0.3和0.1 μg/L。结果表明,该方法测得的Cd(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和Cu(Ⅱ)含量精准、有效。

阳极溶出伏安法还可以和其它方法结合,常用的主要有差分脉冲阳极溶出伏安法与方波阳极溶出

伏安法。差分脉冲阳极溶出伏安法(Differential pulse anodic stripping voltammetry, DPASV)是一种用于痕量级重金属的精细检测技术,该方法可以使溶液中的待测重金属离子沉淀,并在电极表面上积累。根据这些独特的优势,电极的表面改性可能导致化学修饰电极的性能提高^[55]。DPASV在确定金属离子方面的敏感性低于SWV,检测时间比SWV长,但使用DPASV可以同时检测多种重金属离子。孙萍等^[56]使用选用玻碳电极为工作电极利用差分脉冲阳极溶出伏安法检测液相环境下的Pb(Ⅱ)、Cd(Ⅱ),检出限分别为0.54和7.9 μg/L,有较好的线性关系,其中镉离子线性相关系数达到了0.9997。Wu等^[57]在铋/聚(对氨基苯磺酸)薄膜电极上,使用差分脉冲阳极溶出伏安法同时检测Pb(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)和Zn(Ⅱ),检出限分别为0.86、0.63和0.62 μg/L。实验中的薄膜电极与无汞表面的结合使该传感器在重金属离子的现场环境监测中效果更佳。方波阳极溶出伏安法(Square wave anodic stripping voltammetry, SWASV)是一种典型的ASV类型,在医疗和传感检测中具有各种应用。它具有价格低廉,检测限较低的优点,并可以同时分析多种重金属离子。但也会有比差分脉冲阳极剥离伏安法检出限高一些缺点。影响SWASV检测重金属离子主要因素为pH值^[58]。Pizarro等^[59]基于石墨烯量子点和Nafion修饰的玻碳电极,开发了一种廉价、环保的电化学传感器,用方波阳极溶出伏安法测定双壳类软体动物中的Cd(Ⅱ)和Pb(Ⅱ),检出限分别为11.3和8.49 μg/L,该方法用于双壳类贝类样品中镉和铅的测定,结果良好。阳极溶出伏安法在重金属离子测定中的应用见表2。

表2 阳极溶出伏安法用于重金属离子检测^[49-56]
Table 2 Determination of heavy metal ions by anodic stripping voltammetry^[49-56]

Electrode	Linear range/ (mol·L ⁻¹)	Limit of detection/ (mol·L ⁻¹)	RSD/%	Recovery/%	Analysis object	Ref.
Fullerene-chitosan	Hg(Ⅱ), 1.0×10 ⁻⁴ ~6.0×10 ⁻⁶	Hg(Ⅱ), 3.0×10 ⁻⁹	Hg(Ⅱ), 3.1	92.2~117.2	Hg(Ⅱ)	[60]
	Cu(Ⅱ), 5.0×10 ⁻⁴ ~6.0×10 ⁻⁶	Cu(Ⅱ), 1.4×10 ⁻⁸	Cu(Ⅱ), 2.5		Cu(Ⅱ)	
	Pb(Ⅱ), 5.0×10 ⁻³ ~6.0×10 ⁻⁶	Pb(Ⅱ), 1.0×10 ⁻⁹	Pb(Ⅱ), 5.7		Pb(Ⅱ)	
	Cd(Ⅱ), 5.0×10 ⁻⁵ ~9.0×10 ⁻⁶	Cd(Ⅱ), 2.1×10 ⁻⁸	Cd(Ⅱ), 1.9		Cd(Ⅱ)	
1,10-Phenanthroline-5,6-dione	2.4×10 ⁻⁷ ~6.0×10 ⁻⁹	3.0×10 ⁻¹⁰	2.10	99.3	Cd(Ⅱ)	[61]
Carbon electrode was modified by chitosan and cysteine	2.0×10 ⁻⁷ ~2.0×10 ⁻⁹	7.32×10 ⁻⁷	5.87		As(Ⅲ)	[62]
Reduced graphene oxide and Goldnanoparticles (rGO/AuNPs CFMEs)	0~1.0×10 ⁻⁶	2.4×10 ⁻⁹	2.22		Cu(Ⅱ)	[63]
Nafion-modified glassy carbon electrode	9.2×10 ⁻⁷ ~9.2×10 ⁻⁸	4.6×10 ⁻⁸	7.1	90.0~109.0	Ag(Ⅰ)	[64]
	Cd(Ⅱ), 3.5×10 ⁻⁷ ~8.9×10 ⁻¹⁰	Cd(Ⅱ), 5.3×10 ⁻¹⁰	Cd(Ⅱ), 4.0	Cd(Ⅱ), 99.57	Cd(Ⅱ)	
Hg-Plated	Pb(Ⅱ), 3.9×10 ⁻⁷ ~4.8×10 ⁻¹⁰	Pb(Ⅱ), 1.4×10 ⁻⁹	Pb(Ⅱ), 2.9	Pb(Ⅱ), 101.30	Pb(Ⅱ)	[65]
	Cu(Ⅱ), 0~1.6×10 ⁻⁶	Cu(Ⅱ), 1.6×10 ⁻⁹	Cu(Ⅱ), 2.7	Cu(Ⅱ), 98.00	Cu(Ⅱ)	
In-situ Bismuth-modified Boron doped diamond electrode	4.6×10 ⁻⁶ ~4.8×10 ⁻⁸	Zn(Ⅱ), 8.6×10 ⁻⁹		92.0~114.0	Zn(Ⅱ)	[66]
		Cd(Ⅱ), 2.9×10 ⁻⁹			Cd(Ⅱ)	
		Pb(Ⅱ), 3.6×10 ⁻⁹			Pb(Ⅱ)	
Bi ₂ O ₃ -graphene material	Pb(Ⅱ), 9.6×10 ⁻⁷ ~4.8×10 ⁻⁸	Pb(Ⅱ), 9.6×10 ⁻¹¹	Pb(Ⅱ), 4.3		Pb(Ⅱ)	[67]
	Cd(Ⅱ), 1.8×10 ⁻⁶ ~2.2×10 ⁻⁷	Cd(Ⅱ), 2.2×10 ⁻⁹	Cd(Ⅱ), 4.7		Cd(Ⅱ)	

1.3.5.2 阴极溶出伏安法

阴极溶出伏安法(Cathodic stripping voltammetry, CSV)是指被测物在较正电位下以形成难溶膜形式聚积于电极上,然后通过阴极化使难溶膜溶出,整个过程与阳极溶出伏安法刚好相反,阴极溶出伏安法的电解聚积过程是电氧化,溶出测定过程是电还原^[68]。Abbasi等^[69]基于Pb(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)与2-巯基苯并噻唑的络合物在悬汞滴电极上的吸附累积,然后通过微分脉冲阴极溶出伏安法还原吸附物种。Pb(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)的检出限分别为0.017和0.01 μg/L,该方法已成功应用于食品样品(大米、大豆和糖)中两种离子的同时测定。Grabarczyk等^[70]在原位镀铋膜电极上使用阴极吸附溶出伏安法测定痕量镓Ga(Ⅲ),检出限可达1.05×10⁻¹⁰ mol/L,该方法简单易行,可以避免使用汞电极,也可以在不通过惰性气体使电解液充气的情况下进行测量。Gibbon-Walsh等^[72]在金微丝电极上使用阴极溶出伏安法检测了砷As(Ⅲ),在1×10⁻⁹~1×10⁻⁹ mol/L的浓度范围线性良好,检出限为5.0×10⁻¹⁰ mol/L,并成功在地下水样本上进行了测试。阴极溶出伏安法在重金属离子测定中的应用见表3。

表3 阴极溶出伏安法用于重金属离子检测^[60-64]Table 3 Determination of heavy metal ions by cathodic stripping voltammetry^[60-64]

Ionophore	Linear range/(mol·L ⁻¹)	Limit of detection/(mol·L ⁻¹)	RSD/%	Recovery/%	Analysis object	Ref.
Chitosan coated magnetite nanoparticle modified carbon paste electrode	5.8×10 ⁻⁹ ~1.9×10 ⁻¹⁰	1.2×10 ⁻¹⁰	11.4	87~110	Cr(Ⅵ)	[71]
Gold, microwire electrode	1×10 ⁻⁷ ~1×10 ⁻⁹	5.0×10 ⁻¹⁰			As(Ⅲ)	[72]
Electrode was modified by nanographite and plastic (polylactic acid)	9.1×10 ⁻⁹ ~2.7×10 ⁻⁶	1.6×10 ⁻⁹	4.9	96~105	Mn(Ⅱ)	[73]
Carbon nanotube paste electrode	8.0×10 ⁻⁹ ~3.0×10 ⁻⁷	3.5×10 ⁻⁹	2.5	96.7~104	Ni(Ⅲ)	[74]
Iron oxide nanostructured (ION)	1.0×10 ⁻⁶ ~8.0×10 ⁻⁶	3.0×10 ⁻⁹	3.6	102~119	Cu(Ⅱ)	[75]

1.3.6 极谱分析法

极谱分析法(Polarography, PG)是一种特殊的伏安法,PG通过测定电解过程中极化电极的电流-电位(或电位-时间)曲线对溶液中待测物质浓度进行定量分析。与伏安法不同的是,极谱分析法用的是滴汞电极或其它表面可以周期性更新的液体电极作为极化电极^[76],主要有脉冲极谱法(Normal pulse polarography, NPP)和示波极谱法(Oscillographic polarography)。

1.3.6.1 脉冲极谱法

脉冲极谱法就是在极谱分析法中采用脉冲技术,可以显著改善极谱分析法的性能,这得益于扩散电流和电容电流随时间的不同变化^[77]。Puri等^[78]使用差示脉冲极谱法在萘吸附剂上吸附三氟乙基黄药十六烷基三甲基铵离子伴生配合物测定U(Ⅵ),结果显示U(Ⅵ)的检出限为0.30 μg/mL。为了详细研究了对铀测定的影响,加入了pH值、水相体积、流速和大量金属离子和阴离子等各种参数,并优化了其痕量测定的条件。Taher等^[79]以[1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚]-萘吸附剂以及其微晶萘配合物柱预富集后使用差分脉冲极谱法测定In(Ⅲ),其检测限为2×10⁻⁷ mol/L,在1.25×10⁻⁴~8×10⁻⁷ mol/L浓度范围内线性良好,相关系数为0.9994。解决了灵敏度、重现性的问题。Abadi等^[80]等使用脉冲极谱法检测伊朗里海南部沿海水域重金属和砷含量,结果显示Co(Ⅱ)、Ni(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)和As(Ⅲ)的检出限分别为1.086、7.441、5.533、10.947、0.192、1.930、1.429和1.263 μg/L,相对标准偏差(RSD)分别为4.243%、20.823%、8.045%、19.441%、0.199%、1.201%、1.853%和2.922%。这项研究对伊朗南部里海沿岸水中的重金属和砷的含量进行了检测,有助于确定里海对重金属的承载能力。差分脉冲极谱法(Differential pulse polarography, DPP)的检测原理为对汞滴电极进行线性电位扫描,叠加恒定振幅(通常约50 mV)的周期性脉冲电位。Almeida等^[81]使用差分脉冲极谱法,用于检测二巯基琥珀酸(DMSA)、半胱氨酸乙酯二聚体(ECD)、亚甲基二膦酸(MDP)和焦磷酸盐放射性药物冷试剂中Sn(Ⅱ)和Sn(Ⅳ)的定量。得到了Sn(Ⅱ)和Sn(Ⅳ)的检出限分别为0.21和0.15 μg/mL,相关系数均大于0.997,所建立的极谱方法具有选择性,即使在存在Sn(Ⅳ)的情况下也能确定Sn(Ⅱ)的检出限。

1.3.6.2 示波极谱法

示波极谱法是当汞滴面积生长到一定阶段时,将一锯齿形脉冲电压加到电极体系中,这样就可以在一个汞滴上完成检测,得到电流-电位曲线,与经典极谱法相比,示波极谱法灵敏度高、分辨率强和分析速度快^[82]。邹洪等^[83]使用单扫示波极谱法同时测定钴和镍,在钴和镍的线性范围分别为7.0×10⁻¹¹~6.0×10⁻⁶和3.4×10⁻⁹~3.74×10⁻⁶ mol/L时,检出限分别为3.2×10⁻¹¹和2.4×10⁻⁹ mol/L。该方法可应用于水样和生物样品中微量钴和镍的测定。金华丽等^[84]对测定食品中微量铅元素的示波极谱法和电位溶出法进行比较,示波极谱法检测样品平均回收率为103.36%,检出限1.11×10⁻³ μg/mL,示波极谱法相对电位溶出法更加快速简洁。

2 新型电化学检测方法

随着技术的发展,使用光电化学传感器检测重金属的方法被越来越多学者关注,其原理是以光信号为激发源,以电信号为检测信号,在光照射下,光活性材料被激发产生光生电子-空穴对,光生电子被转移

到电极表面,产生光电流,实现光能向电能的转换^[85]。Hu等^[86]研究了一种基于纳米复合材料 $g-C_3N_4$ 与炭黑(CB)的光电化学传感器,并在 $0\sim 7\times 10^{-7}$ 、 $0\sim 3\times 10^{-7}$ 和 $0\sim 5\times 10^{-7}$ mol/L范围内分别对Cd(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和Hg(Ⅱ)表现出优异的传感性能,检出限分别为 2.1×10^{-9} 、 2.6×10^{-10} 和 2.2×10^{-10} mol/L,在实际环境系统中检测微量分析物离子时也表现出令人满意的结果。Lu等^[87]使用表面等离子共振(SPR)与电化学技术(EC)制作了EC-SPR光纤传感器,并应用于重金属离子的检测,结果显示EC-SPR光纤传感器的回收率为95.2%~104.0%,相对标准偏差(RSD)为3.2%~6.2%,具有良好的分析性能。

电化学检测与生物学检测相结合可以制成电化学生物传感器,该传感器通过电极表面上的特定生化相互作用(例如抗体/抗原结合或酶/底物相互作用)转换为可检测的电化学信号,包括电阻、电容和电流,以便能够以定量或半定量方式评估目标分析物^[88]。电化学活性材料的使用对于电化学生物传感器的有效运行至关重要,目前电化学生物传感器对重金属离子检测的研究较少。Saenchoopa等^[89]通过使用银纳米线(AgNWs)、羟甲基丙基纤维素(HPMC)、壳聚糖(CS)和脲酶(Urease)修饰丝网印刷碳电极(SPEC)制作了用于检测水中Hg(Ⅱ)的电化学生物传感器,结果显示线性灵敏度范围为 $5.0\times 10^{-6}\sim 2.5\times 10^{-5}$ mol/L。检测到检测限为 3.94×10^{-6} mol/L,该传感器可用于实时检测现场测量中的重金属离子,具有未来其他生物医学应用的潜力。Wang等^[90]使用单碳纳米管(SWNTs)与场效应晶体管(FET)结合DNA酶制备了电化学生物传感器,并用来检测Cu(Ⅱ)和Hg(Ⅱ),其线性范围分别为 $1\times 10^{-1}\sim 1\times 10^{-5}$ mol/L和 $5\times 10^{-9}\sim 1\times 10^{-5}$ mol/L,回收率为93.33%~107.5%和92.32~106.3%,检出限为 6.7×10^{-12} 和 3.43×10^{-9} mol/L,在环境检测中有很好的适用性。

3 结论与展望

本文总结了重金属离子电化学分析的常用方法及一些新型电化学检测方法,并简要分析了电化学检测中涉及的各种参数。在现有的电化学技术中,离子选择法、伏安法技术主要用于高灵敏度和低检测限的重金属离子选择性检测。在伏安法中,阳极溶出伏安法是检测重金属离子最灵敏、最有效的方法。另外,电位溶出法可以同时检测多种金属离子,可用于便携式重金属检测仪。极谱法在重金属离子检测的研究较早,常用于研究还原过程,但由于该方法中汞的使用影响人类健康,导致其现在很少使用。电化学检测与其它学科(如光学、生物学)相结合有助于提升检测效果,更重要的是可以更好的应用于医学诊断,食品安全检测等其它领域。对于电极材料,包括碳基材料、聚合物、金属氧化物和纳米材料,已被广泛用作常规电极(玻碳、石墨、丝网印刷、汞膜和悬挂式汞滴电极等)的修饰电极,本文对此进行了讨论。这些电极载体与多种电化学技术一起用于金属离子检测,具有更高的灵敏度和选择性、更大的线性范围和更低的检测限。

尽管众多科研人员研究出了多种有较佳检测效果的电化学传感器,但它们对复杂环境样品的适用性仍需进一步验证。比如,将一些电极材料(如汞、量子点)应用于实际水样以及其它环境中的重金属离子检测之前,需要充分考虑它们的毒性。因此,在对电化学传感器的研究时不仅要考虑检测效果还要在实际环境中有较强的适应性。重金属离子的便携智能电化学传感器(如基于电化学的微流体检测系统)在未来的环境监测领域中有很大的发展前景。

电分析方法检测重金属离子的应用关键在于如何降低检测限和提高重现性等指标,未来的研究方向应继续围绕这两方面展开:1)探索新的电化学检测方法,可与其它设备方法结合,如电化学生物传感器。2)对修饰电极进行创新,三维纳米材料在未来可能将成为关键的修饰电极材料之一。

参 考 文 献

- [1] NUNES E W, SILVA M K L, CESARINO I. Evaluation of a reduced grap hene oxide-Sb nanoparticles electrochemical sensor for the detection of cadmium and lead in chamomile tea[J]. Chemosensors, 2020, 8(3): 53.
- [2] ISVORAN A, ROMAN D L, DASCALU D, et al. Human health effects of heavy metal pollution in the cross-border area of Romania and Serbia: a review[J]. Ecol Chem Eng S, 2021, 28(3): 365-388.
- [3] YANG Z H, REN J, DU M Y, et al. Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for heavy metal detection in

- agriculture: a review[J]. *Sensors*, 2022, 22(15): 5679.
- [4] 石秀顶, 杨黎, 陈桂杰, 等. 咖啡初加工废水特征及生化处理工艺设计与调试[J]. *给水排水*, 2022, 58(6): 76-83.
SHI X D, YANG L, CHEN G J, et al. Characteristics of coffee primary processing wastewater and biochemical treatment process design and debugging[J]. *Water Wastewater Eng*, 2022, 58(6): 76-83.
- [5] WANG L Y, PENG X L, FU H J, et al. Recent advances in the development of electrochemical aptasensors for detection of heavy metals in food[J]. *Biosens Bioelectron*, 2020, 147: 111777.
- [6] BOTWE B O. Heavy metal concentrations in five fish species from the Gulf of Guinea and their human health implications[J]. *Reg Stud Mar Sci*, 2021, 44: 101763.
- [7] ZHANG L, PENG D, LIANG R P, et al. Graphene-based optical nanosensors for detection of heavy metal ions[J]. *TrAC, Trends Anal Chem*, 2018, 102: 280-290.
- [8] 薛晨怡, 刘林佳, 王婷, 等. 荧光法检测重金属铅离子的研究进展[J]. *应用化学*, 2022, 39(7): 1039-1051.
XUE C Y, LIU L J, WANG T, et al. Research progress on fluorescence detection of heavy metal lead ion[J]. *Chin J Appl Chem*, 2022, 39(7): 1039-1051.
- [9] 石秀顶, 王静, 蒋明, 等. 微生物电解池去除废水中重金属的性能特征与机制[J]. *工业水处理*, 2022, 42(5): 26-33.
SHI X D, WANG J, JIANG M, et al. Performance characteristics and mechanism of removal of heavy metal ions from wastewater by microbial electrolytic cell[J]. *Ind Water Treat*, 2022, 42(5): 26-33.
- [10] TUTULEA M D, CRETESCU I, SIBIESCU D, et al. Electrochemical sensors for heavy metal ions detection from aqueous solutions[J]. *Environ Eng Manage J*, 2012, 11(2): 463-470.
- [11] 吴倩, 毕洪梅, 韩晓军. 重金属离子的电化学检测研究进展[J]. *分析化学*, 2021, 49(3): 330-340.
WU Q, BI H M, HAN X J. Research progress of electrochemical detection of heavy metal ions[J]. *Chin J Anal Chem*, 2021, 49(3): 330-340.
- [12] 王雅琳. 离子选择电极在化工分析检测中的应用[J]. *化工管理*, 2022(2): 25-28.
WANG Y L. Application of ion selective electrode in chemical analysis and detection[J]. *Chem Manage*, 2022(2): 25-28.
- [13] 李新贵, 蔚文慧, 黄美荣. 钙离子选择电极的发展现状及应用[J]. *化学传感器*, 2016, 36(4): 15-24.
LI X G, WEI W H, HUANG M R. Progress and applications of calcium ion-selective electrode[J]. *Chem Sens*, 2016, 36(4): 15-24.
- [14] 李文卓, 黄方伦, 王健龙. 以硫代乙酰胺/凹凸棒石复合物为载体的钙离子选择性电极[J]. *化学学报*, 2012, 70(18): 1963-1968.
LI W Z, HUANG F L, WANG J L. A new calcium electrode based on the composite thio-acetamide/attapulgite as ionophore[J]. *Acta Chim Sin*, 2012, 70(18): 1963-1968.
- [15] 黄美荣, 李新贵. 铅离子选择电极优异响应性大环化合物载体[J]. *科学通报*, 2008, 53(15): 1745-1754.
HUANG M R, LI X G. Macrocyclic compound as ionophores in lead (II) ion-selective electrodes with excellent response characteristics[J]. *Chin Sci Bull*, 2008, 53(15): 1745-1754.
- [16] 居红芳, 陈朗星, 何锡文, 等. 新型杯芳烃为载体的铅离子选择电极[J]. *分析化学*, 2001, 29(10): 1121-1124.
JU H F, CHEN L X, HE X W, et al. Lead ion selective electrode based on novel calix[4]arene derivative[J]. *Chin J Anal Chem*, 2001, 29(10): 1121-1124.
- [17] 魏小平, 林剑平, 李建平. 掺杂2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻二氮菲的石蜡碳糊铜离子选择性电极的研究[J]. *分析试验室*, 2006, 25(7): 90-93.
WEI X P, LIN J P, LIN J P. Copper(I)-selective electrode based on carbon paste doped with bathocuproin[J]. *Chin J Anal Lab*, 2006, 25(7): 90-93.
- [18] ROCHELEAU M J, PURDY W C. Investigation of materials for making a carbon-support zinc-selective electrode[J]. *Talanta*, 1990, 37(3): 307-311.
- [19] 杨春海, 黄文胜, 张升辉. 钠型蒙脱石修饰碳糊电极测定微量的铜离子[J]. *分析科学学报*, 2003, 19(3): 3.
YANG C H, HUANG W S, ZHANG S H. Voltammetric determination of Cu(II) using sodium montmorillonite modified carbon paste electrode[J]. *J Anal Sci*, 2003, 19(3): 3.
- [20] 魏小平, 李建平, 戴达勇. 吡咯烷二硫代氨基甲酸碳糊修饰电极的研究[J]. *理化检验(化学分册)*, 1999, 35(4): 181-182.
WEI X P, LI J P, DAI D Y. Physical testing and chemical analysis part chemical analysis[J]. *Phys Test Chem Anal*

- (Part B: Chem Anal), 1999, 35(4): 181-182.
- [21] MOHAMED G G, EL-SHAHAT M F, AL-SABAGH A M, et al. Septonex-tetraphenylborate screen-printed ion selective electrode for the potentiometric determination of Septonex in pharmaceutical preparations[J]. Analyst, 2011, 136(7): 1488-1495.
- [22] SETHI B, CHANDRA S, KUMAR S, et al. Crown ether-dendrimer based potentiometric Na^+ sensor electrode[J]. J Electroanal Chem, 2011, 651(2): 185-190.
- [23] CHANDRA S, TOMAR P K, KUMAR A, et al. Fabrication of copper-selective PVC membrane electrode based on newly synthesized copper complex of Schiff base as carrier[J]. J Saudi Chem Soc, 2016, 20(S1): S293-S299.
- [24] 卢会杰, 高巧英, 颜振宁, 等. 以1,1,1-三(*N*-甲基-*N*-苯基氨基羰甲氧甲基)丙烷为载体的钙离子选择电极[J]. 分析测试学报, 2003, 22(1): 9-11.
- LU H J, GAO Q Y, YAN Z N, et al. Calcium ion selective electrode with 1, 1, 1-tris (*N*-methyl-*N*-phenylamino carbonylmethoxymethyl)propane as ionophore[J]. J Instrumental Anal, 2003, 22(1): 9-11.
- [25] MCKITTRICK T, DIAMOND D, MARRS D J, et al. Calcium-selective electrode based on a calix [4] arene tetraphosphine oxide[J]. Talanta, 1996, 43(7): 1145-1148,
- [26] PETER W A, TELIS D, HIBBERT D B. A photo-cured coated-wire calcium ion selective electrode for use in flow injection potentiometry[J]. Talanta, 1997, 44(8): 1397-1405,
- [27] FOUSKAK M, CHANIOTAKIS N A. Thick membrane. solid contact ion selective electrode for the detection of lead at picomolar levels[J]. Anal Chem, 2005, 77(6): 1780-1784.
- [28] LI X G, MA X L, HUANG M R. Lead (II) ion-selective electrode based on polyaminoanthraquinone particles with intrinsic conductivity[J]. Talanta, 2009, 78(2): 498-505.
- [29] HUANG M R, RAO X W, LI X G, et al. Lead ion-selective electrodes based on polyphenylenediamine as unique solid ionophores[J]. Talanta, 2011, 85(3): 1575-1584.
- [30] BIRINCI A, EREN H, COLDUR F, et al. Rapid determination of trace level copper in tea infusion samples by solid contact ion selective electrode[J]. J Food Drug Anal, 2016, 24(3): 485-492.
- [31] SADEGHI S, VARDINI M T, NAEIMI H. Copper(II) ion selective liquid membrane electrode based on new schiff base carrier[J]. Ann Chim(Rome Italy) Di Chim, 2006, 96(1): 65-74.
- [32] TUTULEA-ANASTASIU M D, WILSON D, DELVALLE M, et al. A solid-contact ion selective electrode for copper(II) using a succinimide derivative as ionophore[J]. Sensors, 2013, 13(4): 4367-4377.
- [33] 周宝宣, 袁琦. 土壤重金属检测技术研究现状及发展趋势[J]. 应用化工, 2015, 44(1): 131-138, 145.
- ZHOU B X, YUAN Q. Current situation and development trend of soil heavy metals detection[J]. Appl Chem Ind, 2015, 44(1): 131-138, 145.
- [34] TARLEY C R T, SANTOS V S, BAETA B E L, et al. Simultaneous determination of zinc, cadmium and lead in environmental water samples by potentiometric stripping analysis (PSA) using multiwalled carbon nanotube electrode[J]. J Hazard Mater, 2009, 169(1/2/3): 256-262.
- [35] SUTUROVIC Z J, KRAVIC S Z, STOJIANOVIC Z S, et al. Potentiometric stripping analysis of cadmium and lead with constant inverse current in the analytical step using an open tubular mercury-coated glassy carbon electrode[J]. J Anal Methods Chem, 2019, 2019: 1-9.
- [36] SUTUROVIC Z, KRAVIC S, MILANOVIC S, et al. Determination of heavy metals in milk and fermented milk products by potentiometric stripping analysis with constant inverse current in the analytical step [J]. Food Chem, 2014, 155: 120-125.
- [37] 魏小平, 梁青梅, 李建平. 铈电极电位溶出法测定锌、镉、铅[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(4): 19-23.
- WEI X P, LIANG Q M, LI J P. Determination of lead, cadmium, zinc using antimony electrode by potentiometric stripping analysis[J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2011, 1(4): 19-23.
- [38] HARVEY, D. Analytical chemistry 2.0[M]. Anal Bioanal Chem, Heidelberg, 2011, 399: 149-152.
- [39] 胡成国, 华雨彤. 线性扫描伏安法的基本原理与伏安图解析[J]. 大学化学, 2021, 36(4): 126-132.
- HU C G, HUA Y T. Principles of linear sweep voltammetry and interpretations of voltammograms[J]. Univ Chem, 2021, 36(4): 126-132.
- [40] KHUN N W, LIU E. Linear sweep anodic stripping voltammetry of heavy metals from nitrogen doped tetrahedral

- amorphous carbon thin films[J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(10): 2890-2898
- [41] 邓欢, 许静, 郭颖颖, 等. 土壤产电信号与线性扫描伏安法联用模拟监测湿地铜污染[J]. *土壤*, 2018, 50(5): 942-948.
- DENG H, XU J, GUO Y Y, et al. Combining use of soil generated electrical signals and linear sweep voltammetry to stimulate copper pollution monitoring in wetland[J]. *Soils*, 2018, 50(5): 942-948.
- [42] 何为, 唐先忠, 王守绪, 等. 线性扫描伏安法与循环伏安法实验技术[J]. *实验科学与技术*, 2005(S1): 134-136.
- HE W, TANG X Z, WANG S X, et al. Experimental techniques of linear scan voltammetry and cyclic voltammetry and cyclic voltammetry[J]. *Exp Sci Technol*, 2005(S1): 134-136.
- [43] 陈红任, 孙和鑫, 朱春城. 氧化石墨烯修饰碳糊电极循环伏安法测定铜离子[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(11): 2634-2638.
- CHEN H R, SUN H X, ZHU C C. Determination of copper ion by cyclic voltammetry with graphene oxide modified carbon electrode[J]. *J Synth Cryst*, 2016, 45(11): 2634-2638.
- [44] WANG Q, ZHOU H Q, HAO T T, et al. A fully integrated fast scan cyclic voltammetry electrochemical method: improvements in reaction kinetics and signal stability for specific Ag(I) and Hg(II) analysis[J]. *J Electroanal Chem*, 2022, 910: 116208.
- [45] ARAVIND N, SANGARANARAYANAN M V. Differential pulse voltammetry as an alternate technique for over oxidation of polymers: application of electrochemically synthesized over oxidized poly (Alizarin Red S) modified disposable pencil graphite electrodes for simultaneous detection of hydroquinone and catechol [J]. *J Electroanal Chem*, 2017, 789: 148-159.
- [46] HAARRIS M D, TOMBELLI G, MARAZZA G, et al. 8-affibodies as an alternative to antibodies in biosensors for cancer markers[M]. *Biosens Med Appl*, Sawston, 2012: 217-232.
- [47] AZIZ S F N A, ZAWAWI R, AHMAD S A A. An electrochemical sensing platform for the detection of lead ions based on dicarboxyl-calix[4]arene [J]. *Electroanalysis*, 2018, 30(3): 533-542.
- [48] ZHANG Y X, LI C, SU Y C, et al. Simultaneous detection of trace Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a bismuth oxycarbide/nafton electrode[J]. *Inorg Chem Commun*, 2020, 147: 545-554.
- [49] SUN M X, LI Z H, WU S, et al. Simultaneous detection of Pb²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺ by differential pulse voltammetry at an indium tin oxide glass electrode modified by hydroxyapatite[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 238: 1223-1230
- [50] MEI C J, AHMAD S A A. A review on the determination heavy metals ions using calixarene-based electrochemical sensors[J]. *Arab J Chem*, 2021, 14(9): 103303.
- [51] 杨瑞, 康天放, 鲁理平, 等. 基于DNA酶/AuNPs-GO传感器方波伏安法高灵敏检测Pb²⁺[J]. *分析化学*, 2021, 49(2): 309-317.
- YANG R, KANG T F, LU L P, et al. Highly sensitive detection of Pb²⁺ based on DNAzyme/AuNPs-GO sensor by square-wave voltammetry[J]. *Chin J Anal Chem*, 2021, 49(2): 309-317.
- [52] ELMHAMMEDI M A, ACHAK M, HBID M, et al. Electrochemical determination of cadmium(II) at platinum electrode modified with kaolin by square wave voltammetry[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 170(2/3): 590-594
- [53] 刘宁, 赵国, 刘刚. 土壤铅和镉溶出伏安法检测中影响因素及其削弱方法研究进展[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(18): 232-243.
- LIU N, ZHAO G, LIU G. Research advances of influencing factors and weakening methods to determine Pb²⁺ and Cd²⁺ in soils by anodic stripping voltammetry[J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2021, 37(18): 232-243.
- [54] BAHINTING S E D, ROLLON A P, GARCIA-SEGURA S, et al. Bismuth film-coated gold ultramicroelectrode array for simultaneous quantification of Pb(II) and Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry [J]. *Sensors*, 2021, 21(5): 1811.
- [55] ZHU X X, TONG J H, BIAN C, et al. The polypyrrole/multiwalled carbon nanotube modified Au microelectrode for sensitive electrochemical detection of trace levels of Pb²⁺[J]. *Micromachines*, 2017, 8(3): 86.
- [56] 孙萍, 晏明国, 张鸿泽, 等. 差分脉冲阳极溶出伏安法检测重金属离子[J]. *电子科技大学学报*, 2017, 46(5): 784-789.
- SUN P, YAN M G, ZHANG H Z, et al. Detection of heavy metal ions by differential pulse stripping voltammetry[J]. *J Univ Electron Sci Technol China*, 2017, 46(5): 784-789.

- [57] WU Y, LI N B, LUO H Q. Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(*p*-aminobenzene sulfonic acid) film electrode[J]. *Sens Actuators B: chem*, 2008, 133(2): 677-681.
- [58] GODE C, YOLA M L, YILMAZ A, et al. A novel electrochemical sensor based on calixarene functionalized reduced graphene oxide: application to simultaneous determination of Fe(III), Cd(II) and Pb(II) ions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 508: 525-531.
- [59] PIZARRO J, SEGURA R, TAPIA D, et al. Inexpensive and green electrochemical sensor for the determination of Cd(II) and Pb(II) by square wave anodic stripping voltammetry in bivalve mollusks[J]. *Food Chem*, 2020, 321: 126682.
- [60] HAN X J, MENG Z C, ZHANG H F, et al. Fullerene-based anodic stripping voltammetry for simultaneous determination of Hg(II), Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in foodstuff[J]. *Microchim Acta*, 2018, 185: 274.
- [61] 匡云飞, 邹建陵, 马利芝, 等. 1,10-邻菲罗啉-5,6-二酮修饰碳糊电极测定水中镉[J]. *分析化学*, 2008, 37(1): 103-106.
- KUANG Y F, ZHOU J L, MA L Z, et al. Determination of trace Cd²⁺ in water sample using 1,10-phenanthroline-5,6-dione modified carbon paste electrode[J]. *Chin J Anal Chem*, 2008, 37(1): 103-106.
- [62] SAHA S, SARKAR P. Differential pulse anodic stripping voltammetry for detection of As(III) by chitosan-Fe(OH)(3) modified glassy carbon electrode: a new approach towards speciation of arsenic[J]. *Talanta*, 2016, 158: 235-245.
- [63] 蔡良圣, 林君, 辛青, 等. 电化学微传感器检测水中痕量铜离子[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(8): 3394-3400.
- CAI L S, LIN J, XIN Q, et al. The detection of copper ion in water with electrochemical microsensors[J]. *China Environ Sci*, 2020, 40(8): 3394-3400.
- [64] 朱海巧, 邵少雄, 罗中艳, 等. 脉冲阳极溶出伏安法测定铈中痕量银[J]. *原子能科学技术*, 2015, 49(1): 34-39.
- ZHU H Q, SHAO S X, LUO Z Y, et al. Determination of trace silver in plutonium by pulse anodic stripping voltammetry[J]. *At Energy Sci Technol*, 2015, 49(1): 34-39.
- [65] 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.
- ZHU H J, HAO D D, GU Y Y, et al. Determination of cadmium, lead and copper in milk by Hg-plated anodic stripping voltammetry[J]. *Food Sci*, 2014, 35(8): 121-124.
- [66] 高成耀, 佟建华, 边超, 等. 锌、镉、铅离子在原位铋修饰掺硼金刚石薄膜电极上的传感分析[J]. *分析化学*, 2018, 46(2): 217-224.
- GAO C Y, DONG J H, BIAN C, et al. Determination of trace Zn(II), Cd(II) and Pb(II) metal ions using *in-situ* bismuth-modified boron doped diamond electrode[J]. *Chin J Anal Chem*, 2018, 46(2): 217-224.
- [67] 崔闻宇, 孙言春, 吕江维, 等. 在三氧化二铋-石墨烯修饰电极上采用阳极溶出伏安法检测铅和镉[J]. *分析化学*, 2018, 46(11): 1748-1754.
- CUI W Y, SUN Y C, LV J W, et al. Bi₂O₃@graphene-modified glassy carbon electrode for detection of lead and cadmium by anodic stripping voltammetry[J]. *Chin J Anal Chem*, 2018, 46(2): 217-224.
- [68] 王中荣, 魏福祥, 刘亚芹, 等. 电分析化学法在重金属离子检测中的应用[J]. *河北工业科技*, 2015, 32(1): 55-63.
- WANG Z R, WEI F X, LIU Y Q, et al. Application of electroanalytical chemistry methods in detection of heavy metal ions[J]. *Hebei J Ind Sci Technol*, 2015, 32(1): 55-63.
- [69] ABBASI S, KHODARAHMIYAN K, ABBASI F. Simultaneous determination of ultra trace amounts of lead and cadmium in food samples by adsorptive stripping voltammetry[J]. *Food Chem*, 2011, 128(1): 254-257.
- [70] GRABARCZYK M, WASAG J. Determination of trace amounts of Ga(III) by adsorptive stripping voltammetry with *in situ* plated bismuth film electrode[J]. *Talanta*, 2015, 144: 1091-1095.
- [71] SANCHAYANUKUN P, MUNCHAROEN S. Chitosan coated magnetite nanoparticle as a working electrode for determination of Cr(VI) using square wave adsorptive cathodic stripping voltammetry[J]. *Talanta*, 2020, 217: 121027.
- [72] GIBBON-WALSH K, SALAUN P, VAN DEN BERG C M G, et al. Arsenic speciation in natural waters by cathodic stripping voltammetry[J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 662(1): 1-8.
- [73] ROCHA D P, FOSTER C W, MUNOZ R A A, et al. Trace manganese detection via differential pulse cathodic stripping voltammetry using disposable electrodes: additively manufactured nanographite electrochemical sensing platforms[J]. *Analyst*, 2020, 145(9): 3424-3430.

- [74] 郑莉. 碳纳米管糊电极阴极溶出伏安法测定油品中镍含量[J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(3): 487-493.
ZHENG L. Determination of nickel in oil product by novel cathodic stripping voltammetry with carbon nanotube paste electrode[J]. Acta Petrol Sin (Pet Process Sect), 2012, 28(3): 487-493.
- [75] SANTOS J G M, SOUZA J R, LETTI C J, et al. Iron oxide nanostructured electrodes for detection of copper(II) ions[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2014, 14(9): 6614-6623.
- [76] 张梦娇, 冯朝岭, 刘小标, 等. 重金属离子检测方法研究进展[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(9): 3404-3413.
ZHANG M J, FENG C L, LIU X B, et al. Research process on detection method for heavy metal ions[J]. Sci Technol Eng, 2020, 20(9): 3404-3413.
- [77] BONYEMPELLI G, DOSSI N, TONIOLO R. Polarography/Voltammetry [M]. Encyclopedia Anal Sci (3rd Ed), Amsterdam, 2019: 218-229.
- [78] PURI B K, ATAMJYOT, LAL K, et al. Differential pulse polarographic determination of uranium(VI) in complex materials after adsorption of its trifluoroethylxanthate cetyltrimethylammonium ion-associated complex on naphthalene adsorbent[J]. Anal Sci, 2002, 18(4): 427-432.
- [79] TAHER M A. Differential pulse polarography determination of indium after column preconcentration with [1-(2-pyridylazo)-2-naphthol]-naphthalene adsorbent or its complex on microcrystalline naphthalene[J]. Talanta, 2000, 52(2): 301-309.
- [80] ABADI M, ZAMANI A, PARIZANGANEH A, et al. Heavy metals and arsenic content in water along the southern caspian coasts in iran[J]. Environ Sci Pollut Res, 2018, 25: 23725-23735.
- [81] ALMEIDA E V, LUGON M D, DA SILVA J L, et al. Selective polarographic determination of stannous ion in technetium radiopharmaceutical cold kits[J]. J Nucl Med Technol, 2011, 39(4): 307-311.
- [82] 朱新宇, 王小伟. 电分析化学技术在元素硫检测中的应用和发展[J]. 分析仪器, 2016(3): 1-5.
ZHU X Y, WANG X W. Applications and developments of electroanalytical chemistry in measurement of element sulfur[J]. Anal Instrum, 2016(3): 1-5.
- [83] 邹洪, 王燕军, 马洁, 等. 单扫示波极谱法同时测定钴与镍[J]. 理化检验(化学分册), 2002, 38(3): 109-110, 113.
ZHOU H, WANG Y J, MA J, et al. Simultaneous determination of cobalt and nickel by single-scanning oscillopolarography[J]. Phys Test Chem Anal (Part B: Chem Anal), 2002, 38(3): 109-110, 113.
- [84] 金华丽, 徐卫河, 孙玉芳. 食品中微量铅的电位溶出法与示波极谱法测定的比较[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 307-310.
JIN H L, XU W H, SUN Y F. Comparison of potentiometric stripping analysis and oscillopolarography in determination of trace lead in foodstuff[J]. Food Sci, 2009, 30(24): 307-310.
- [85] ZHOU Y L, YIN H S, AI S Y. Applications of two-dimensional layered nanomaterials in photoelectrochemical sensors: a comprehensive review[J]. Coord Chem Rev, 2021, 447(15): 214156.
- [86] HU J Y, LI Z, ZHAI C Y, et al. Photo-assisted simultaneous electrochemical detection of multiple heavy metal ions with a metal-free carbon black anchored graphitic carbon nitride sensor[J]. Anal Chim Acta, 2021, 1183: 338951.
- [87] LU M D, ZHOU H F, PENG W, et al. Dithiol Self-assembled monolayer based electrochemical surface plasmon resonance optical fiber sensor for selective heavy metal ions detection[J]. Anal Chim Acta, 2021, 39(12): 4034-4040.
- [88] LI J R, ZHANG H E, ZHANG N, et al. Recent advances in enzyme inhibition based-electrochemical biosensors for pharmaceutical and environmental analysis[J]. Talanta, 2022, 253(1): 124092.
- [89] SAYYAD P W, SONTAKKE K S, FAROOQUI A A, et al. A novel three-dimensional electrochemical Cd(II) biosensor based on L-glutathione capped poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate/carboxylated multiwall CNT network[J]. J Sci Adv Mater Dev, 2022, 7(4): 100504.
- [90] WANG H, LIU Y, WANG J, et al. Electrochemical impedance biosensor array based on DNAzyme-functionalized single-walled carbon nanotubes using Gaussian process regression for Cu(II) and Hg(II) determination[J]. Mikrochim Acta, 2020, 187(4): 207.

Research Progress in Detection of Heavy Metal Ions by Electrochemical Analysis

LIU Ming-Yan^{1,2}, SHI Xiu-Ding^{1,2}, LI Tian-Guo⁴, WANG Jing^{1,2,3*}

¹(School of Civil Engineering, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

²(Yunnan Provincial Key Laboratory of Urban and Rural Water Security and Water Conservation and Emission Reduction in Universities, Kunming 650201, China)

³(Yunnan Province Soil Fertilizer and Pollution Remediation Engineering Research Center, Kunming 650201, China)

⁴(School of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract Heavy metals are difficult to biodegrade and pose a serious threat to the environment and human life and health. Hence, the detection and treatment of heavy metal pollution is vital. In recent years, electrochemical methods for the detection of heavy metal ions have become a research hotspot in the field of heavy metal detection because of their high sensitivity, fast analysis speed and the ability to detect multiple metal ions simultaneously. This paper reviews the detection principles and development status of common electrochemical detection methods, and describes the detection effects of potentiometric analysis, potentiometric stripping analysis and voltammetry by introducing the parameters of linear range, detection limit and recovery. Finally, the review outlines the advantages and disadvantages of various methods, and points out the future research directions in order to provide a basis for the application of electrochemical sensors.

Keywords Heavy metal detection; Electrochemical analysis; Potentiometric analysis; Potentiometric stripping analysis; Voltammetry

Received 2022-07-01; Accepted 2022-11-21

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22066027), the Science and Technology Project of Yunnan Science and Technology Department (No. 2018FD020), the Scientific Research Foundation of Yunnan Education Department (No. 2021J0124), the Scientific Research Foundation of Yunnan Education Department (No. 2022Y294) and the Scientific Research Foundation of Yunnan Education Department (No. 2022Y293)