

水中重金属离子检测的研究进展

李晓龙^{1,2}, 李燕怡¹, 陈玉萍¹, 邸友莹¹, 王江帆¹, 吴睿¹

¹陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛

²陕西省矿产资源清洁高效转化与新材料工程研究中心, 陕西 商洛

收稿日期: 2022年3月22日; 录用日期: 2022年5月4日; 发布日期: 2022年5月11日

摘要

水质中的各种重金属离子, 由于其毒性大、不易降解, 通过生态链会进入动物、植物和人体, 即使很低的浓度, 也能对诸如大脑、肺等人体器官造成伤害, 从而成为公共安全的一个潜在的威胁。因此有必要发展方便、快速的检测方法对水中重金属离子进行精确检测。本文综述了国内外最新的重金属离子检测方法, 对其进行了归纳、分类, 并指出各种分析方法在重金属离子检测方面的优、缺点。重点探讨了电化学技术在重金属离子检测领域的研究进展。最后, 对各种方法在重金属离子检测方面的未来方向提出了建议。

关键词

重金属离子, 检测, 电化学, 灵敏度

Research Progress of Detection for Heavy Metal Ions in Water

Xiaolong Li^{1,2}, Yanyi Li¹, Yuping Chen¹, Youying Di¹, Jiangfan Wang¹, Rui Wu¹

¹Shaanxi Key Laboratory of Tailings Comprehensive Utilization of Resources, Shangluo Shaanxi

²Shaanxi Engineering Research Center for Mineral Resources Clean & Efficient Conversion and New Materials, Shangluo Shaanxi

Received: Mar. 22nd, 2022; accepted: May 4th, 2022; published: May 11th, 2022

Abstract

All kinds of heavy metal ions, due to their high toxicity and being not easy to degradation, will enter into animals, plants and human bodies through the ecological chain. Even at very low concentrations, they can also cause damage to human organs such as the brain and lungs. Therefore, it

becomes a potential threat to public safety. Thus, it is necessary to develop some convenient and rapid detection methods for the accurate detection of heavy metal ions in water. What's more, all these methods to determine heavy metal ions are summarized and classified. In addition, the advantages and the disadvantages of various methods to determine heavy metal ions are pointed out. The research progress of electrochemistry in the detection of heavy metal ions was placed emphasis to introduce. Finally, the future direction about the measurement of heavy metal ions is proposed.

Keywords

Heavy Metal Ions, Detection, Electrochemistry, Sensitivity

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

全球正面临着诸多环境问题，重金属污染是其中较为严重的问题之一。据报道，我国矿山废水年产量达到 16 亿吨，大多没有经过处理就直接排放，对水环境造成了极大破坏[1]。同时，金属的冶炼过程也会产生重金属污染。这些重金属离子若未经处理直接排放到水体或者土壤中，可能在生物体内富集，并通过食物链最终进入人体内，产生破坏性和累积性的病变(如呼吸道、皮肤、癌症等各种疾病) [2]。人体内积累较高浓度的锌离子会引起阿尔茨海默症、帕金森病、糖尿病、免疫系统受损[3]。重金属离子导致的悲剧到现在还历历在目，轻者让人得病，重者会导致人死亡。所以发展快速、精确的检测方法对重金属离子进行检测尤为重要。

一般来说，重金属是指比重大于 5 g/cm^3 、原子量大于 55 的金属元素[4]，在自然界的 85 种金属元素中占有 45 种。其主要来源于重金属矿的开采、加工，印刷产品的使用及汽车废弃物的排放[5]。目前，针对水体中重金属离子的检测方法主要有：电化学分析法[6]-[11]、光谱法(包括原子吸收法、紫外-可见分光光度法[12]、原子荧光法、火焰原子吸收法[13]、电感耦合等离子体法[14]等)、比色法[15] [16] [17] [18] [19]、化学沉淀法、生物化学法。下面对这五种主要的检测方法分别予以介绍。

2. 电化学分析法

电化学分析法是近年来发展较快的一种方法，它以经典极谱法为依托，在此基础上又衍生出示波极谱法、方波溶出伏安法(SWSV)、差分脉冲伏安法(DPV)等。

我国的国标法中对某些重金属离子的检测便是应用示波极谱法。如国标中铅的测定方法中的第五法和铬测定方法第二法均为示波极谱法。亦被称为“单扫描极谱分析法”，是一种快速加入电解电压的极谱法。常在滴汞电极每一汞滴形成后期，在电解池的两极上，迅速加入一锯齿形脉冲电压，在几秒钟内得出一次极谱图，为了快速记录极谱图，通常用示波管的荧光屏作显示工具，因此称为示波极谱法。其优点是快速、灵敏。

另一种常用来测定重金属离子的电分析方法是 SWSV。它是将恒电位电解富集与伏安法测定相结合的一种电化学分析法。由于能够极大地降低背景噪音，这种方法被认为是最为灵敏的电分析技术[20] [21] [22]。该法包括两个主要的步骤[9]：重金属在优化电位下的富集和富集的重金属的溶出。这种方法所用

仪器简单,操作方便,是一种很好的痕量分析手段。Chittatosh Pal 等人[6]利用金表面与半胱氨酸结合的单链 DNA 作为电极构筑的电化学传感器来检测水质中的 Hg^{2+} ,该传感器结合 SWV 可以测量到的 Hg^{2+} 最小为 10 pM,利用该方法构建了可实时测量超低浓度 Hg^{2+} 的电化学生物传感器。Kumar Sangeetha Selvan 等人[7]制备了多壁碳纳米管/四戊酸羧基酰胺配体复合电极,以此构筑的电化学敏感平台,通过采用方波阳极溶出伏安法(SWASV)在醋酸缓冲溶液中可同时测量 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 。该法对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的测量极限分别是 2.7 nM 和 0.92 nM。同时,系统研究了电化学参数,如支撑电解液、pH 值、沉积时间对金属离子的沉积和溶出的影响。结果表明,该修饰复合电极构筑的电化学传感器可以实现对含有 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的实际水样的检测。Guo Zhao 等人[8]制备了铋/多壁碳纳米管-二醛碱基聚苯胺-Nafion 复合玻碳电极,并采用扫描电镜、电化学阻抗谱、循环伏安法对其形貌和电化学性质进行了表征,结合 SWASV 可以实现对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的检测,测量极限分别为 0.08 $\mu\text{g/L}$ 和 0.06 $\mu\text{g/L}$ 。Bui 等人[9]在碳纳米管薄膜上制备了图形化的金纳米粒子,以此作为电极构筑的电化学体系通过 SWSV 技术可以同时测量超痕量的 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} ,对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的测量极限分别是 0.546 ppb 和 0.613 ppb,同时,该电化学体系对其它重金属离子具有较好的抗干扰性能。

还有一种经常被用来检测重金属离子的电化学方法是 DPV 技术[10] [23]。Lu 等人[10]制备了石墨烯凝胶-金属有机框架(MOF)复合材料,以此作为电极构筑的电化学体系采用差分脉冲溶出伏安法(DPSV)可以同时实现对多种重金属离子(Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+})的检测,在水溶液中具有极高的灵敏度和良好的选择性。由于容易形成中间合金,以及在活性位点上存在竞争性的吸收,导致同时测量多种重金属离子存在极大的挑战[10]。从这个意义上来说,电化学方法可以实现同时对多种重金属离子同时测量难能可贵。

此外,近几年来,随着技术的进步,电化学方法和其它技术相结合,在重金属离子检测上也取得了新的进步。设计和建立各种新型低维纳米电化学体系,采用电化学技术结合自组装、模板法、化学修饰或微探针等方法,制备可控二维图案纳米结构电极,来检测废水中的重金属离子。台湾的 Tsai Wan-Ting 等人[24]采用电化学辅助纳米多孔硅光子传感器实现了对重金属离子的 ppb 级别的检测水平,构筑了一种基于一维纳米多孔硅构筑的光子传感器,结合电化学还原过程实现了对 Cd^{2+} ppb 级别的检测。经过对去离子水检测,表明该光子传感器对 Cd^{2+} 的灵敏度为 342 nm/RIU,测量极限为 0.152 ppb。在重金属离子检测领域,纳米材料被用来提高电化学敏感平台的敏感性能已有很多报道。这是因为纳米材料提供了独特的三维结构以及大的活性表面面积,而这对溶出分析的灵敏度和选择性来说十分重要[25] [26]。Fan Hong-Lei 等人[27]制备了 Fe_3O_4 纳米颗粒,制备速率达到了每小时 2.23 公斤,并且制备了 Fe_3O_4 纳米颗粒修饰的玻碳电极,结合方波伏安法(SWV)在 Pb^{2+} 的测量上呈现出极高的灵敏度(14.9 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$)和较好的稳定性[28] [29],其测量结果见图 1。

对工作电极的修饰,是电化学方法测量重金属离子的核心内容。修饰电极材料一般包括无机材料、有机材料和生物材料。Wu 等人[30]综述了电化学方法测量重金属离子的研究进展,重点讨论了各种电极修饰材料,诸如无机材料、有机材料和生物材料对重金属离子测量范围和灵敏度的影响,展望了各种电极修饰材料所具有的优势、局限性以及未来应用前景。

总之,电化学方法在测量重金属离子方面有许多优势:极高的灵敏度、检测速度快,检测设备简单。尤其是可以同时检测多种重金属离子,是其它传统方法无法比拟的。这个优势对于实际水样、较复杂的水质(比如尾矿废水水质等)中重金属离子检测,具有事半功倍的效果和极大的现实意义。当然,像其它任何事物一样,没有十全十美的事物,电化学方法也有一些缺点,比如冗长的电极制备与处理步骤以及需要精密仪器[19]。

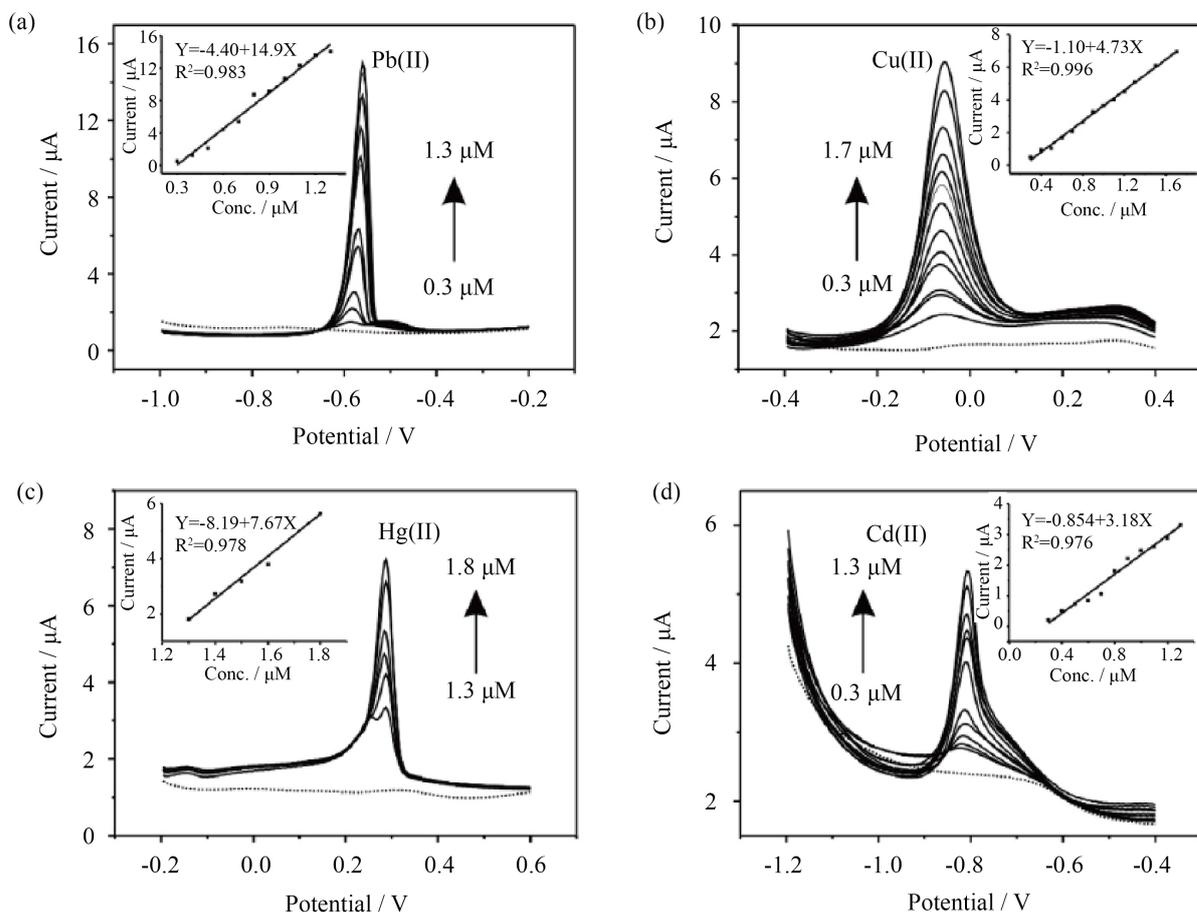


Figure 1. SWSV responses and the corresponding calibration plots (inset in panel) of the Fe_3O_4 NPs modified GCEs toward (a) Pb (II), (b) Cu (II), (c) Hg (II), (d) Cd (II) at different concentration [27]

图 1. Fe_3O_4 纳米粒子修饰的玻碳电极分别对不同浓度的(a) Pb(II), (b) Cu(II), (c) Hg(II), (d) Cd(II)的 SWSV 曲线和对应的校准曲线图(插图) [27]

3. 比色法

比色法在水中重金属离子检测方面也发挥着越来越重要的作用。Jian Zhong 等人[15]采用静电纺丝法制备了醋酸纤维素/姜黄素纳米纤维膜,并分别用肉眼和数码相机观察了这些纳米膜对重金属离子检测过程。在 pH 为 9 时,所制备的醋酸纤维素/姜黄素纳米纤维膜对 Pb^{2+} 具有明显的选择性。0.2 毫米厚的醋酸纤维素/姜黄素纳米纤维膜对 Pb^{2+} 的测量极限是 1 mM,测量敏感度依赖于溶液的 pH 值和所制备膜的厚度。这个对 Pb^{2+} 的测量极限值高于 Selvan 等人[7]用 SWASV 法测量 Pb^{2+} 的测量极限(2.7 nM),这归结于不同的检测方法。

Qiao Yiqun 等人[16]用静电纺丝法制备了纳米带形状的高分子膜实现了对金属离子的快速检测,并且具有极高的敏感度;系统地分析了静电纺丝法制备的纳米带形状高分子膜的形貌、最优 pH 值、离子选择性和测量敏感度。交联的纳米带形状的膜适用于对饮用水和环境水质中 Fe^{3+} 的检测。

Zhang Nan 等人[17]综述了基于静电纺丝纳米纤维膜构建针对重金属离子检测的化学传感器的最新进展。首先介绍了用于构建化学传感器的电纺纳米纤维膜的四种制备方法;其次,根据这四种制备方法回顾了纳米纤维膜基的化学传感器及其在光学、电学及重金属离子测量方面的应用;最后,对电纺纳米纤维膜基的化学传感器在未来可能的应用进行了展望。

Zou 等人[19]制备了多孔 Co_3O_4 纳米圆片材料, 由于诸如 $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, As 等重金属(离子)可以显著地阻止其催化活性, 据此制作了可以快速、超敏感检测这四种重金属(离子)的基于颜色变化的传感器, 对 $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, As 的测量极限分别达到了 $0.085 \mu\text{g/L}$, $0.19 \mu\text{g/L}$, $0.2 \mu\text{g/L}$, $0.156 \mu\text{g/L}$ 。

比色法的一个典型的应用是采用静电纺丝技术制备纳米纤维膜, 然后置于重金属离子溶液中, 通过颜色变化来确定金属离子的浓度, 其示意图见图 2。该法的优点是: 非常直观, 可以简便地通过材料颜色变化(仅通过肉眼或者低倍显微镜就可以实现)来确定重金属离子的含量, 通过特定的材料种类来实现对重金属离子的选择性。电纺纳米纤维膜基的比色传感器的缺点是: 对重金属离子的灵敏度显著地依赖膜厚, 所以如果要重复测试重金属离子, 每一片膜的厚度保持一致相当重要, 而这就对膜的制备提出了一定的要求; 另外, 基于电纺纳米纤维膜构筑的测试平台的测量下限较高, 这需要依靠未来的技术进步来实现更低的测量下限。

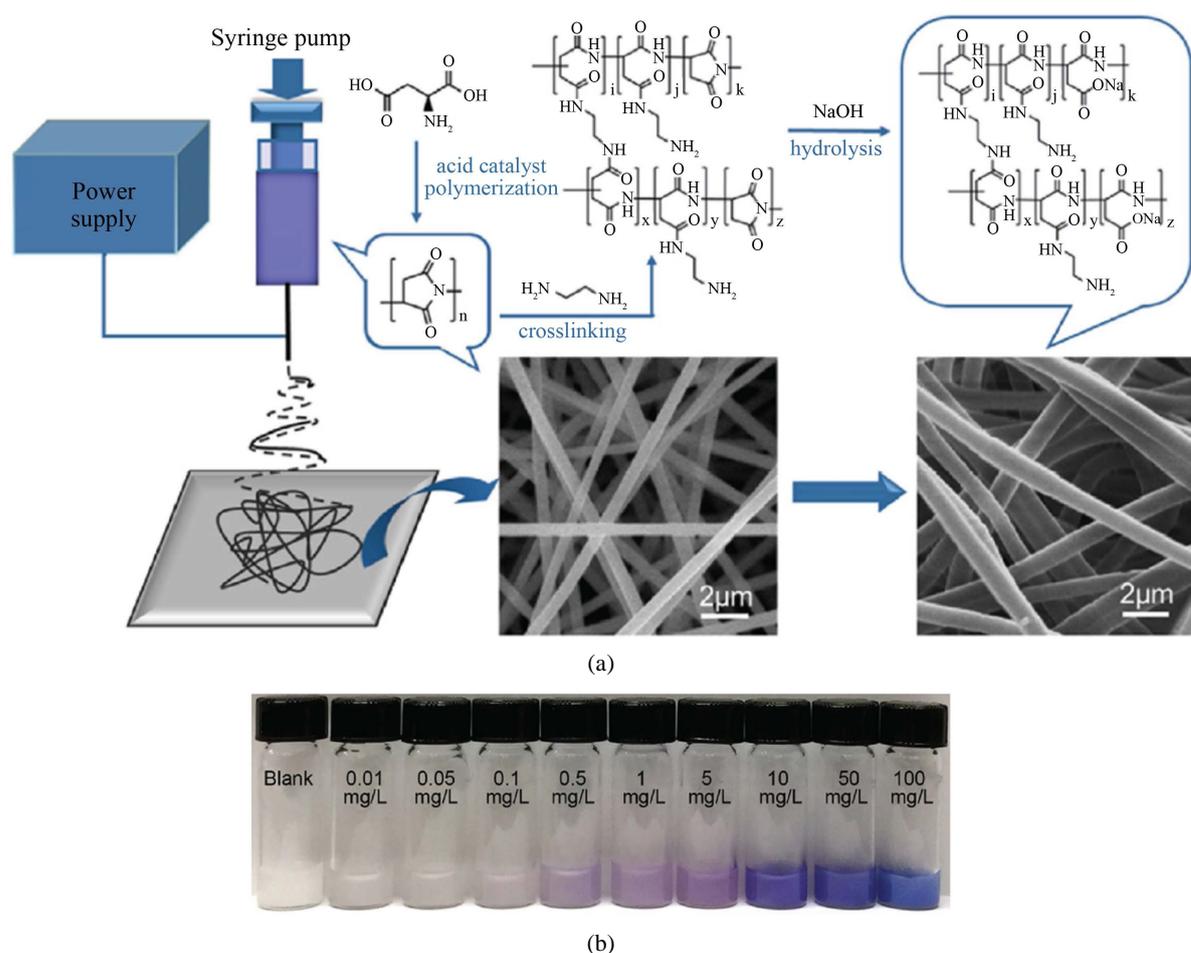


Figure 2. (a) Schematic of the preparation of electrospun nanofibrous membranes, (b) Optical color change of electrospun nanofibrous membranes in the presence of Cu^{2+} at different concentrations [18]

图 2. (a) 电纺聚合物纳米纤维膜制备示意图, (b) 电纺聚合物纳米纤维膜在不同浓度的 Cu^{2+} 溶液中的颜色变化图[18]

4. 化学沉淀法

化学沉淀法测量重金属离子是指: 向水中添加某种化学物质, 使得该化学物质能够与水中的重金属离子发生化学反应, 生成难溶于水的沉淀物, 在水中析出, 根据所加的化学物质的质量, 来计算水中重

金属离子的量。运用此法估算重金属离子浓度时，需要注意不同的重金属离子，发生反应产生沉淀所需要的酸碱度值有差异，过高或者过低的酸碱度值都会影响重金属离子析出效果。所以，在运用此法检测重金属离子时应当严格控制水的酸碱环境，防止产生的沉淀再发生溶解。

此法的优点是：测量原理容易理解，算法比较简单。缺点是：只能测量重金属离子含量较大的水体，对于含量较小以及痕量重金属离子测量难度较大，误差比较明显；其次是测量过程中对水环境的酸碱度要求极为严格，这一点对测量人员来讲具有极大的挑战。

5. 光谱法

光谱法较早地用来检测重金属离子，所以属于传统的测量重金属离子的方法。其优点是测量值比较准确，缺点是检测所需的仪器设备体积庞大，维护比较麻烦，成本较高，对检测环境要求较高；同时不能实现实时监测，而必须把样品带到不能移动的房间去异地分析检测，并且耗时较多；有些仪器测量需要标准物质，比较繁琐。下面分别介绍几种主要的检测重金属离子方法。

5.1. 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法(AAS)是 20 世纪 50 年代创立的一种仪器分析方法，它与主要用于无机元素定性分析的原子发射光谱法相结合，可以实现对无机化合物元素定量分析。

AAS 测量重金属离子，结果较为准确、可靠，但是样品制备比较麻烦，测量仪器较为贵重；同时，原子吸收光谱法分析中可能遇到的干扰较多，主要包括物理干扰、化学干扰、电离干扰和光谱干扰。

5.2. 紫外可见分光光度法

紫外可见分光光度法的检测原理是重金属离子与通常为有机化合物的显色剂发生络合反应，生成有色分子团，溶液颜色深浅与浓度成正比。根据这一特性即可实现对重金属离子检测。

其优点是：1) 灵敏度高；2) 准确度较高，其相对误差一般在 1%~5%；3) 仪器价格较低，操作简便、快速；4) 应用范围广，既能进行定量分析，又可以定性分析和结构分析；既可用于无机化合物分析，也可用于有机化合物分析，还可以用于配位化合物组成、酸碱解离常数的测定。缺点是：对紫外-可见吸收光谱产生影响的因素较多，比如测量过程中分子的内部结构(共轭效应、溶剂效应)和外部环境(pH 值)；同时，一般无法实现现场测定。

5.3. 原子荧光光谱法

原子荧光光谱法是通过测量待测元素的原子蒸气在特定频率辐射能级以下所产生的荧光发射强度，来测定待测元素含量的方法。原子荧光光谱仪可用于分析汞、砷、锑、铋、硒、碲、铅、锡、锆、镉、锌等 11 种元素，现已广泛用于环境监测、农业、地质等环境中重金属离子检测。

原子荧光光谱法的优点是：具有较低的检出限、较高的灵敏度、干扰较少、吸收谱线与发射谱线比较单一、标准曲线的线性范围宽，仪器结构简单且价格便宜，可进行多元素同时检测。缺点和其它光谱分析法一样，一般不能现场检测，需要异地检测。

5.4. 火焰原子吸收法

火焰原子吸收光谱法是基于气态的基态原子外层电子对紫外光和可见光范围相对应的原子共振辐射线的吸收强度来检测环境水质中的重金属离子含量。杨春丽等人[13]在一系列实验数据的基础上证实了火焰原子吸收法在火电厂环保废水中重金属离子检测方面的应用。

该法优点是操作简单，具有高灵敏度、抗干扰能力强，选择性好、测量结果准确度高。缺点是使用

设备较为昂贵。

5.5. 电感耦合等离子体法

电感耦合等离子体法的最大优点是针对溶液中溶解物质很少的单纯溶液而言其检测限较低，其溶液的检出限可以达到 ppt 级别水平。但是若涉及固体中浓度的检出限，由于该法的耐盐量较差，加上一些普通轻元素(如 S、Ca、Fe 等)在测量中有严重的干扰，导致检出限变差。

由 ICP 法衍生出电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)。前者是利用电感耦合等离子体使样品原子化，待测金属元素进入质谱仪，通过测定荷质比进行定性和定量分析；后者是利用高频电流产生的高温将反应气加热并电离，利用元素发出的特征谱线进行测定[5]。潘沛玲[14]采用电感耦合等离子体发射光谱法检测了废水中的 7 种重金属离子。研究表明，该法检测重金属离子的准确度和精确度较高。

总之，光谱法作为传统的分析方法，有时候也被用来验证其它方法(比如电化学方法)的测试准确度，优点是可以用来测试 ppt (ng/L)水平的大多数金属离子，有很高的灵敏度。但是，缺点也很明显：测试仪器比较昂贵；测试仪器需要放置于不可移动的实验室里面；样品制备耗时较多。

6. 生物化学法

近年来出现了酶抑制法、核酸适配体检测法和免疫检测技术等生物化学法。

酶抑制法的检测限不如电化学分析法和光谱法，但是该法对环境水体中的 Cu^{2+} 的检测具有一定的优势。核酸适配体检测重金属的方法是近几年的研究热点。该法的优点是检测稳定性较好、成本低；缺点是抗干扰能力较差。免疫检测技术是基于抗原体特异性反应建立起来的一种生物化学分析方法[5]。该法的优点是检测速度快，灵敏度高，检测准确度取决于抗体和抗原之间的结合程度。缺点是，新型螯合剂的开发经常制约着生物化学法的广泛应用。这是由于金属原子很难直接作为抗原结核抗体，需要螯合剂，通过螯合剂与蛋白质相结合而产生免疫反应，从而得到抗体。

各种方法及其优、缺点见表 1。

Table 1. The advantages and the disadvantages of various detection methods of heavy metal ions

表 1. 各种重金属离子检测方法优缺点对比

方法	优点	缺点
电化学分析方法	可以同时检测多种重金属离子； 可现场测量，仪器便宜	电极处理比较麻烦； 检测准确度不如光谱法
比色法	测量过程直观，肉眼可见	测量下限较高
化学沉淀法	测量原理和算法简单	只能测量重金属含量较大水体； 对测量环境的酸碱度比较敏感
光谱法	测量值准确	检测仪器体积庞大、维护成本高， 对检测环境要求高
酶抑制法	检测 Cu^{2+} 有优势	检测限不如电化学法、光谱法
生物化学法	核酸适配体检测法 检测稳定性较好、成本低	检测过程中抗干扰能力差
	免疫检测技术 检测速度快、灵敏度高	应用受到螯合剂的制约

7. 结论与展望

综上，比色法在检测重金属离子方面比较可靠，但是膜材料的制备方法比较复杂，而化学沉淀法在

检测重金属离子时不够精确, 光谱法测量时往往需要大型仪器, 有时样品制备比较麻烦, 生物化学法测定重金属离子时抗干扰能力差, 且需要费时费力地开发新型螯合剂。

而以 SWV 和 DPV 为代表的电化学法, 由于使用的仪器设备体积较小(仅仅需要一台小型的电化学分析仪), 检测速度快、灵敏度高, 并且重金属离子之间干扰较小, 可同时测量多种重金属离子, 已经吸引了越来越多科研人员的注意力, 未来必将在水质重金属离子检测方面发挥出越来越重要的作用。

致 谢

感谢陕西省教育厅重点研发计划项目(No:21JS024)对本工作的资助; 感谢商洛学院化材学院李峰副教授对本工作中提供有益的讨论。

基金项目

陕西省教育厅重点科学研究计划项目(21JS024)资助。

参考文献

- [1] 刘晓, 王新想. 纳滤膜处理矿山废水中重金属离子的实验研究[J]. 山东工业技术, 2017(1): 7.
- [2] 陈明莲. 选矿废水处理及回用技术研究[J]. 现代矿业, 2017, 573(1): 237-239.
- [3] Wu, G.F., Gao, Q., Li, M.X., *et al.* (2018) A Ratiometric Probe Based on Coumarin-Quinoline for Highly Selective and Sensitive Detection of Zn²⁺ Ions in Living Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **355**, 487-495. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.006>
- [4] 陈家栋, 潘协文, 胡厚勤. 某铅锌矿高铅高 pH 值尾矿废水治理[J]. 有色金属, 2002, 54(2): 108-110.
- [5] 袁敏, 武建超, 于劲松, 等. 水中重金属检测方法的研究进展[J]. 应用化工, 2015, 44(4): 724-728.
- [6] Pal, C. and Majumder, S. (2020) Ultra-Low-Level Detection of Mercury (Hg²⁺) Heavy Metal Carcinogens in Aqueous Medium Using Electrochemistry. *Materials Today*, **29**, 1129-1131. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.336>
- [7] Selvan, K. and Narayanan, S. (2019) Synthesis, Structural Characterization and Electrochemical Studies Switching of MWCNT/Novel Tetradentate Ligand Forming Metal Complexes on PIGE Modified Electrode by Using SWASV. *Materials Science & Engineering C*, **98**, 657-665. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.094>
- [8] Zhao, G., Yin, Y., Wang, H., *et al.* (2016) Sensitive Stripping Voltammetric Determination of Cd(II) and Pb(II) by a Bi/Multiwalled Carbon Nanotube-Emeraldine Base Polyaniline-Nafion Composite Modified Glass Carbon Electrode. *Electrochimica Acta*, **220**, 267-275. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.059>
- [9] Bui, M.P.N., Li, C.A., Han, K.N., *et al.* (2012) Simultaneous Detection of Ultratrace Lead and Copper with Gold Nanoparticles Patterned on Carbon Nanotube Thin Film. *Analytist*, **137**, 1888-1894. <https://doi.org/10.1039/c2an16020j>
- [10] Lu, M., Deng, Y., Luo, Y., *et al.* (2019) Graphene Aerogel-Metal-Organic Framework-Based Electrochemical Method for Simultaneous Detection of Multiple Heavy-Metal Ions. *Analytical Chemistry*, **91**, 888-895. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03764>
- [11] Yarasir, M.N., Kandaz, M., Senkal, B.F., *et al.* (2008) Selective Heavy Metal Receptor Functional Phthalocyanines Bearing Thiophenes: Synthesis, Characterization, Spectroscopy and Electrochemistry. *Dyes and Pigments*, **77**, 7-15. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.02.009>
- [12] Cornard, J.P., Caudron, A. and Merlin, J.C. (2006) UV-Visible and Synchronous Fluorescence Spectroscopic Investigations of Al(III) with Caffeic Acid, in Aqueous Low Acidic Medium. *Polyhedron*, **25**, 2215-2222. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.01.013>
- [13] 杨春丽, 尤万龙, 王双库. 火焰原子吸收法在火电厂废水重金属离子检测中的应用[J]. 科技创新与应用, 2018(29): 174-176.
- [14] 潘沛玲. 电感耦合等离子体发射光谱法检测废水中重金属离子[J]. 化学与生物工程, 2021, 38(4): 56-58.
- [15] Zhang, N., Wang, X.L., Ma, C.C., *et al.* (2019) Electrospun Nanofibrous Cellulose Acetate/Curcumin Membranes for Fast Detection of Pb Ions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **19**, 670-674. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15893>
- [16] Qiao, Y.Q., Shi, C.P., Wang, X.L., *et al.* (2019) Electrospun Nanobelt-Shaped Polymer Membranes for Fast and High-Sensitivity Detection of Metal Ions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 5401-5413.

- <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19839>
- [17] Zhang, N., Qiao, R. R., Su, J., *et al.* (2017) Recent Advances of Electrospun Nanofibrous Membranes in the Development of Chemosensors for Heavy Metal Detection. *Small*, **13**, Article ID: 1604293. <https://doi.org/10.1002/smll.201604293>
- [18] Zhang, C., Wan, L.Y., Wu, S., *et al.* (2015) A Reversible Colorimetric Chemosensor for Naked-Eye Detection of Copper Ions Using Poly(aspartic acid) Nanofibrous Hydrogel. *Dyes and Pigments*, **123**, 380-385. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.07.028>
- [19] Zou, W.Y., Tang, Y., Zeng, H., *et al.* (2021) Porous Co₃O₄ Nanodisks as Robust Peroxidase Mimetics in an Ultrasensitive Colorimetric Sensor for the Rapid Detection of Multiple Heavy Metal Residues in Environmental Water Samples. *Journal of Hazardous Materials*, **417**, Article ID: 125994. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125994>
- [20] Wojciechowski, M. and Balcerzak, J. (1990) Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry at Glass-Carbon-Based Thin Mercury Film Electrodes in Solutions Containing Dissolved Oxygen. *Analytical Chemistry*, **62**, 1325-1331. <https://doi.org/10.1021/ac00212a023>
- [21] Rahman, M.R. and Ohsaka, T. (2010) Selective Detection of As(III) at the Au(111)-Like Polycrystalline Gold Electrode. *Analytical Chemistry*, **82**, 9169-9176. <https://doi.org/10.1021/ac101206j>
- [22] Wang, J. (2006) *Analytical Electrochemistry*. 3rd Edition, John Wiley & Sons Publisher Inc., Hoboken.
- [23] Shang, J., Zhao, M., Qu, H., *et al.* (2019) New Application of p-n Junction in Electrochemical Detection: The Detection of Heavy Metal Ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **855**, Article ID: 113624. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113624>
- [24] Tsai, W., Nguyen, M., Lai, J., *et al.* (2018) Ppb-Level Heavy Metal Ion Detection by Electrochemistry-Assisted Nanoporous Silicon (ECA-NPS) Photonic Sensors. *Sensors and Actuators, B*, **265**, 75-83. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.232>
- [25] Fu, X.C., Chen, X., Guo, Z., *et al.* (2010) Three-Dimensional Gold Micro-/Nanopore Arrays Containing 2-Mercaptobenzole Molecular Adapters Allow Sensitive and Selective Stripping Voltammetric Determination of Trace Mercury(II). *Electrochimica Acta*, **56**, 463-469. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.025>
- [26] Dai, X., Nekrassova, O., Hyde, M.E., *et al.* (2004) Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic(III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes. *Analytical Chemistry*, **76**, 5924-5929. <https://doi.org/10.1021/ac049232x>
- [27] Fan, H.L., Zhou, S.F., Qi, G.S., *et al.* (2016) Continuous Preparation of Fe₃O₄ Nanoparticles Using Impinging Stream-Rotating Packed Bed Reactor and Magnetic Property Thereof. *Journal of Alloys and Compounds*, **662**, 497-504. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.025>
- [28] Fan, H.L., Zhou, S.F., Gao, J., *et al.* (2016) Continuous Preparation of Fe₃O₄ Nanoparticles through Impinging Stream-Rotating Packed Bed Reactor and Their Electrochemistry Detection toward Heavy Metal Ions. *Journal of Alloys Compounds*, **671**, 354-359. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.062>
- [29] Fan, H.L., Li, L., Zhou, S.F., *et al.* (2016) Continuous Preparation of Fe₃O₄ Nanoparticles Combined with Surface Modification by L-Cysteine and Their Application in Heavy Metal Adsorption. *Ceramics International*, **42**, 4228-4237. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.098>
- [30] Wu, Q., Bi, H.M. and Han, X.J. (2021) The Progress of Electrochemical Detection of Heavy Metal Ions. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **49**, 330-340. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(21\)60083-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(21)60083-X)