DOI: 10.11895/j.issn.0253-3820.150292

氧化锌-石墨烯复合电极制备及其对重金属铅的灵敏检测

卢圆圆'陈梦妮'高屹立'杨健茂'马小玉'刘建允*'

¹(东华大学环境科学与工程学院,国家环境保护纺织污染防治工程技术中心,上海201620) ²(东华大学分析测试中心,上海201620)

摘 要 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚丙烯腈(PAN)和醋酸锌(Zn(Ac)₂)为纺丝前驱液 利用静电纺丝技术 制备 Zn(Ac)₂-PAN-PVP 复合纳米纤维原丝 经高温煅烧得到 ZnO 纳米纤维。X-射线衍射证明 ZnO 呈纤锌矿 结构。扫描电子显微镜(SEM)显示 ZnO 纳米纤维呈中空圆管状。将该 ZnO 纳米管与石墨烯(RGO) 按一定 比例混合 采用滴涂法制备 ZnO-RGO/GC 电极,并用于水体中重金属 Pb²⁺的检测。方波溶出伏安分析表明, 此修饰电极对重金属 Pb²⁺有灵敏的响应 响应电位约为-0.4 V。在 0.1 mol/L HAc-NaAc (pH = 4.6) 缓冲溶 液中 ,-1.0 V 电位下富集 10 min, ZnO-RGO/GC 电极对 Pb²⁺检测的线性范围为 2.4 × 10⁻⁹ ~ 4.8 × 10⁻⁷ mol/L, 检出限达到 4.8 × 10⁻¹⁰ mol/L(*S/N* > 3)。此电极容易制作 稳定性好 在用于检测实际水体中 Pb²⁺时 其结果 与电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)测试值一致。

关键词 静电纺丝技术;氧化锌;石墨烯;修饰电极;铅;方波溶出伏安

1 引 言

ZnO 是一种很有前途的半导体材料^[1] ZnO 一维纳米材料表面能及活性较大^[2],其独特的催化、电 子特性和低成本性使得其在各领域得到广泛应用^[3]。如制备化学修饰电极^[4,5]、分子印迹电化学传感 器^[6]。其常用的制备方法有沉淀法^[7]、水热法^[8]、电化学沉积法^[9]等。

静电纺丝法可以通过调节纺丝前驱液的成分 控制电纺纤维的孔径、孔隙率^[10] 其制备出的产品均 一性好、易成膜^[11] ZnO 纳米管相比 ZnO 纳米纤维具有更大的比表面积和更高的孔隙率^[12] ,且由于纳 米 ZnO 表面存在较多的羟基^[13] ,重金属离子容易通过配位作用吸附于 ZnO 表面 ,因此可用作重金属离 子的吸附剂^[14] 。但由于 ZnO 导电性较差 限制了其在电化学方面的应用^[4] ,因而将具有良好导电性能 的石墨烯^[15] 与 ZnO 纳米管复合可扩展其电化学应用范围。

铅是一种高毒性重金属,目前常用的 Pb²⁺检测方法有原子吸收光谱法(AAS)^[16]、原子发射光谱法 (AES)^[17]、电感耦合等离子体-质谱联用法(ICP-MS)^[18]等,这些方法操作复杂、仪器昂贵,而且不适于 现场分析。电化学溶出伏安法因其仪器装置简单、自动化、灵敏度高等优点而备受关注^[19]。

本研究利用静电纺丝技术,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚丙烯腈(PAN)和醋酸锌(Zn(Ac)₂)为纺丝 前驱液,得到复合纳米纤维,通过高温煅烧制得高比表面积的ZnO纳米管,并与石墨烯复合制备ZnO-RGO/GC 电极对重金属 Pb^{2+} 的灵敏检测。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

静电纺丝装置采用高压直流电源(天津东文高压电源有限公司)和恒流注射泵(保定兰格恒流泵有限公司)组装而成;马弗炉;JSM-5600LV扫描电子显微镜(SEM,日本JEOL公司);超声波清洗器(科导超声仪器);电化学测试仪(上海辰华仪器有限公司);采用三电极体系:玻碳电极为工作电极(*d*=3 mm),Ag/AgCl(3 mol/L NaCl)电极为参比电极,铂丝为辅助电极。

聚丙烯腈(PAN, M_w 150000, Aldrich 公司);聚乙烯吡咯烷酮(PVP, M_w 1300000, Acros 公司);

²⁰¹⁵⁻⁰⁴⁻¹² 收稿; 2015-06-18 接受

本文系国家自然科学基金(No. 21105009) 和电分析化学国家重点实验室开放课题(No. SKLEAC201205) 资助

^{*} E-mail: jianyun. liu@ dhu. edu. cn

N N—二甲基甲酰胺(DMF); Nafion(5%, Aldrich 公司); Pb²⁺标准溶液(1g/L,分析纯); 二水合醋酸 锌、无水乙醇、HAc、NaAc 等(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); 石墨烯(RGO,常州第六元素材料 科技股份有限公司); 实验用水为超纯水(18.2 M Ω cm, Thermo)。

2.2 ZnO 纳米管的制备

参照文献 [10]制备 ZnO 纳米管,并做了部分改进:将 PAN 溶解在 DMF 溶液中,得到质量分数为 17% 的溶液,再向其中加入 PVP 和二水合醋酸锌,纺丝液各组分质量比 PAN: PVP: Zn(Ac)₂ = 1:2:0.25;将溶液置于 60℃ 水浴中恒温搅拌,形成均匀的微黄黏稠电纺前驱液。调节纺丝电压为 10.0 kV、接收距离为 10 cm、喷射速度为 1 mL/h,进行静电纺丝,并收集在衬有铝箔的平板接收装置上, 得到Zn(Ac)₂-PAN-PVP复合纳米纤维原丝。将其置于马弗炉中,以 25℃ /h 升温至 650℃,保持 2 h,最 终得到 ZnO 纳米管。

2.3 ZnO-RGO 修饰电极的制备

依次用 1.0 和 0.3 μm 的 Al₂O₃ 悬浊液对玻碳电极表面进行抛光 ,用纯水、乙醇分别超声清洗。取 适量制得的 ZnO 纳米管与石墨烯 ,以一定比例分散在无水乙醇中 ,超声分散约1 h ,加入 0.005% Nafion 继续超声分散 30 min ,使之混合均匀。用微量进样器吸取适量上述混合液 ,滴涂在玻碳电极表面 ,自然 晾干成膜 ,得到 ZnO-RGO/GC 电极。采用上述方法 ,不添加石墨烯制备 ZnO/GC 电极 ,作为对照电极。 2.4 实验方法

取 10.0 mL 0.1mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液(pH 4.6) 加入适量 Pb^{2+} 标准溶液。采用方波溶出伏安法 (SWSV) 于 -1.0 V 电位下搅拌富集 10 min 静止 10 s 记录 $-0.8 \sim -0.1$ V 电位范围内 Pb^{2+} 的溶出伏安 图。将电位在 +0.6 V 保持 120 s 保证 Pb^{2+} 完全溶出 使电极再生 以便重复测试。实验在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 ZnO 纳米管的 SEM 表征分析

图 1 中 A₅B 是电纺 Zn(Ac)₂-PAN-PVP 复合纳米纤维原丝及高温煅烧后所得 ZnO 纳米管的 SEM 图 ,图 1C 为 ZnO 纳米管的高倍数放大 SEM 图。可以看出 ,电纺 Zn(Ac)₂-PAN-PVP 复合纳米纤维原丝 均匀 ,纤维直径约为 300 ~ 400 nm。经氧化后 ,其纤维直径明显减小 ,呈串珠式中空圆管状;由图 1C 可 见 ,管壁由 ZnO 纳米颗粒紧密排列相互组合叠加成一个类六边形 ,纤维圆管表面具有一定的空隙结构 , ZnO 纳米颗粒约 40 nm ,管内径约为 80 nm ,外径约为 160 nm。说明在煅烧过程中 ZnO 纳米颗粒沿纤维 生长。这可能是因为纺丝纤维中 PAN 较稳定 ,在煅烧温度高达约 400℃ 时仍能保持原有形态 ,从而为 ZnO 的生长提供支撑。ZnO 颗粒间的一定空隙也使得 ZnO 纳米管比表面积增大 ,作为吸附材料 ,被吸 附物容易扩散到内部 ,从而增加活性位点。



图 1 (A) Zn(Ac)₂-PAN-PVP 复合纳米纤维原丝 SEM 照片; (B) ZnO 纳米管的 SEM 照片; (C) 为图 (B) 的高倍数 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of Zn(Ac)₂-polyacrylonitrile-polyvinylpyrrolidone (PAN-PVP) composite nanofibers(A) and ZnO nanotubes at (B) low magnification and (C) high magnification

3.2 ZnO 纳米管的 XRD 表征分析

实验运用 XRD 表征分析了 ZnO 纳米管的晶体结构 图 2 为 ZnO 纳米管的 XRD 图像 显示具有很多明显

的尖锐峰。在20为31.7°(100)34.4°(002)36.2° (101)47.5°(102)56.5°(110)62.8°(103),66.4° (200),67.9°(112)69.0°(201)处,呈现典型的 ZnO 纤锌矿结构的特征衍射峰^[20],所以可以确定 此煅烧产物为ZnO 晶体。

3.3 ZnO-RGO/GC 电极的电化学行为

图 3 中曲线 a、b 和 c 分别为裸玻碳电极、 ZnO-RGO/GC 电极、ZnO/GC 电极在 1 mmol/L [Fe(CN)₆]³⁻中的循环伏安曲线。裸玻碳电极 上对应的氧化还原峰完全可逆,峰峰差约 65 mV。在 ZnO/GC 电极表面,峰电流有明显的



图 2 ZnO 纳米管的 XRD 图像

Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) pattern of ZnO nanotubes

抑制 峰峰差增大 表现为准可逆性。这是因为纯 ZnO 纳米管导电性较差 ,使电子传递受阻。而 ZnO-RGO/GC 电极上 , [Fe(CN) ₆]³⁻的响应相比 ZnO/GC 电极明显提高 ,说明石墨烯的添加 ,改善了修饰层的导电性 ,增加了有效接触面积 ,促进了离子的有效扩散和传输。

3.4 Pb²⁺测定条件的优化

3.4.1 ZnO-RGO/GC 电极对 Pb²⁺的检测

由于 ZnO 的良好电子特性及对重金属离子的吸附特性,可以富集水体中的重金属离子 Pb^{2+ [4]};石 墨烯的掺入还能有效改善 ZnO 和衬底表面羟基的接触,大大提高了电子传输能力^[21]。将 ZnO 纳米管 和石墨烯复合制备修饰电极,可以进一步提高材料的导电性及活性位点,预计可改善 ZnO 修饰电极对 Pb²⁺吸附富集的响应位点,从而提高 Pb²⁺检测灵敏度。图 4 为不同电极在含 7.2×10⁻⁸ mol/L Pb²⁺ 的 HAc-NaAc(0.1 mol/L)缓冲溶液中的溶出伏安行为。可以看出,裸玻碳电极没有明显的响应,ZnO/GC 电极在 -0.4 V 电位处出现明显的溶出信号,说明 ZnO 纳米管的存在对 Pb²⁺的溶出具有明显的吸附富 集作用;而在 ZnO-RGO/GC 电极(RGO: ZnO = 1: 2)上电流信号比 ZnO/GC 电极增加近一倍,且峰形变 尖锐。证明石墨烯的加入增加了电极的检测活性位点和导电性,对电子传输有明显促进作用。





Fig. 3 Cyclic vollammograms of bare GC electrode (a) , ZnO-graphene (RGO) /GC electrode (b) and ZnO/GC electrode (c) in 1 mmol/L [Fe(CN) $_6$]³⁻, scan rate: 50 mV/s



图 4 在 7.2 × 10⁻⁸ mol/L 的 Pb²⁺中 ZnO-RGO/GC 电极 (a) 、ZnO/GC 电极(b) 和裸玻碳电极(c) 的溶出伏安 曲线

Fig. 4 Square wave stripping voltammetric (SWSV) curves of 7. 2×10^{-8} mol/L Pb²⁺ at ZnO-RGO/GC electrode (a) ,ZnO/GC electrode (b) and bare GC electrode (c)

3.4.2 ZnO 纳米管和石墨烯混合比例的优化 ZnO 纳米管和 RGO 的协同作用增加了电极的检测活性位 点和导电性。研究了 RGO/ZnO 纳米管混合比例对 Pb²⁺检测结果的影响。实验首先分析了 ZnO 负载量对 Pb²⁺检测的影响。控制滴涂在修饰电极上的修饰体积均为 5 μ L,改变修饰液中 ZnO 的分散浓度 得到不

同 ZnO 负载量的修饰电极 结果如图 5A 所示。随着 ZnO 修饰液浓度增加 ,Pb²⁺的溶出峰电流增大 ,说明 修饰电极上 ZnO 纳米管负载量增加 ,羟基活性位点增多 ,该羟基作用更有利于 Pb²⁺富集到修饰电极表面 , 但 ZnO 含量过高 ,其电流减小 ,主要是因为 ZnO 纳米管自身的电子导电性低。当分散液中 ZnO 纳米管浓 度为 100 mg/L 时 ,其对 Pb²⁺的检测灵敏度最高。令 ZnO 纳米管分散液浓度不变 ,改变石墨烯添加量 ,得 到一系列不同 RGO/ZnO 比例的分散液 ,按照实验方法制备 ZnO-RGO/GC 电极 ,并测定对 Pb²⁺的溶出响 应 结果如图 5B 所示。随着 RGO/ZnO 比例增加 ,其对应峰电流逐渐增大 ,说明石墨烯的添加改善了电极 的导电性(如前所述的 CV 曲线) ,促进了 ZnO 表面的电子传递 ,增加其有效吸附位点。但若石墨烯质量浓



图 5 修饰液中 ZnO 纳米管浓度对 Pb²⁺ (7.2×10⁻⁸ mol/L) 的溶出峰电流影响(A);不同 RGO/ZnO 制 备的 ZnO-RGO/GC 电极对 Pb²⁺ (7.2×10⁻⁸ mol/L) 的溶出峰电流影响(B)

Fig. 5 Effect of ZnO nanotubes concentration on stripping current of Pb^{2+} (7.2×10⁻⁸ mol/L) (A); Effect of RGO/ZnO ratio on stripping current of Pb^{2+} (7.2×10⁻⁸ mol/L) (B)

度过高 会堵塞 ZnO 纳米管中可吸附的活性位点 使 电流明显降低。RGO/ZnO 比例为 1:2 时,电极对 Pb²⁺的溶出信号达到最大值。

3.4.3 Nafion 浓度的影响 向 ZnO-RGO 混合修饰 液中添加适量的 Nafion,不仅利于维持修饰电极表面的稳定性,而且可使修饰电极具有更强的阳离子交换能力。考察了 Nafion 添加量对 Pb²⁺的溶出峰信号影响。结果如图 6 所示,随着 Nafion 含量增加,峰电流增大,而且在待测溶液中,电极重现性得到改善。但是过量 Naifion 会使电流减小,可能因为 Naifion 在电极表面形成较厚的膜,使得修饰电极表面电阻增加、活性位点减少。当 Nafion 添加量为 0.005% 时,Pb²⁺ 的响应信号最强,故选择 Nafion 添加量为 0.005%。



图 6 Nafion 含量对 Pb²⁺检测的溶出峰电流影响 Fig. 6 Effect of Nafion content on stripping current of Pb²⁺

3.4.4 修饰量的影响 ZnO-RGO 分散液在电极表面的修饰量分别为 3,5 和 7 μL 所对应的分析结果 如图 7 所示。当修饰量比较低时,电极表面与 Pb²⁺发生配位的活性点位较少, Pb²⁺的响应信号较低;当 修饰量过高时,膜的表面均匀性较差,过厚的修饰层阻碍了 Pb²⁺的电子传递,溶出信号反而下降。当修 饰量为 5 μL 时 检测 Pb²⁺的响应信号最强。故最终选择 ZnO-RGO 分散液的修饰量为5 μL。

3.4.5 支持电解质及其 pH 的影响 比较了 Pb^{2+} 在 HAc-NaAc ,Citrate ,PBS 以及 PBS-Citrate 缓冲液 (pH 均为 4.6) 中的溶出峰信号 峰电流值如图 8A 所示。结果表明 ,在 HAc-NaAc 缓冲液中 ,修饰电极 的溶出峰峰形最好 ,且溶出电流最大。

以 HAc-NaAc 缓冲液为电解质 进一步研究了 pH 值对 Pb^{2+} 的溶出峰信号的影响。如图 8B 所示, 在 pH 3.6 的溶液中, Pb^{2+} 溶出峰电流明显较低;在 pH 5.6 的溶液中, Pb^{2+} 的溶出峰向正电位方向迁 移 峰电流不但减小且峰形变宽。当缓冲液 pH 4.6 时,修饰电极的溶出峰电流最大,峰形最好。因此, 本实验选择 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液(pH 4. 6) 作为支持电解质。

3.5 标准曲线、线性范围和电极的重现性

在最佳试验条件下,对一系列 Pb²⁺标准溶液进 行测定,得到相应方波溶出伏安曲线,如图 9 所示。 显然 随着溶液中 Pb²⁺浓度增加,其溶出峰电流逐 渐增强。Pb²⁺的溶出峰电流与其浓度在 2.4×10⁻⁹ ~4.8×10⁻⁷ mol/L浓度范围内呈现良好线性关系。 线性回归方程为: $i_p(\mu A) = 2.027C(10^{-8} mol/L)$ -1.544 相关系数r = 0.9970,电极的检出限为 4.8 ×10⁻¹⁰ mol/L(*S/N* > 3)。

同一支电极在 HAc-NaAc 溶液中在较正的电位 下再生,反复测试,5次测试结果的标准偏差为





图 7 修饰电极上修饰量对 Pb²⁺ 检测的溶出峰电流影响 Fig. 7 Effect of dispersion amount on stripping current of

 Pb^{2+}



图 8 支持电解质(A) 和电解质溶液 pH 值(B) (a: pH = 4.6, b: pH = 3.6, c: pH = 5.6) 对 Pb²⁺检测 的溶出峰电流影响

Fig. 8 Effect of (A) supporting and (B) electrolyte solution pH on stripping current of Pb^{2+} (a: pH = 4.6 , b: pH = 3.6 c: pH = 5.6)

8.6%。采用相同方法制备 3 支电极,相同测试条件下 测试的标准偏差在 20% 以内,可见此电极的重现性较 好,有望用于水体中重金属离子样品的检测。

3.6 修饰电极的干扰性测试

考察了不同离子对 2.4×10⁻⁷ mol/L Pb²⁺在此 ZnO-RGO/GC 电极上的阳极溶出伏安测定的影响。100 倍的 Na⁺,K⁺,Ca²⁺,Mg²⁺,Cl⁻,SO₄²⁻,PO₄³⁻,CO₃²⁻和 50 倍 的 Fe³⁺共存时 Pb²⁺的测定误差均在5%~10% 以内。

进一步考察了 4 种重金属离子(Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg²⁺) 共存时的检测情况。等浓度的 Cd^{2+} ,Hg²⁺,Cu²⁺ 与 Pb²⁺ 共存时,Pb²⁺ 浓度测定的相对误差在 15% 以内。 如图 10 所示 4 种离子在各自的溶出电位处均出现明显 的溶出峰,且随着浓度的增加(2.4×10^{-7} mol/L, 3.4×10^{-7} mol/L, 4.8×10^{-7} mol/L),其溶出峰电流逐渐增强。 由此可以得出,此修饰电极表面可吸附重金属离子的活 性位点较多,并且其它重金属离子的吸附不会显著影响



图 9 ZnO-RGO/GC 电极在不同浓度 Pb²⁺ 溶液中 的溶出伏安曲线

Fig. 9 SWSV curves of ZnO-RGO/GC electrode with different concentrations of Pb^{2+}

富集电位(accumulation potential) : -1.0 V; 富集时间 (accumulation time) : 10 min.

Pb²⁺的测定,说明此修饰电极可以进行多种金属元素的同时测定。

3.7 实际水样分析

取自来水和湖水为测试水样,在优化实验条件下,用标准加入法测定了两种水样中 Pb²⁺的浓度,并 进行了加标回收实验,结果如表1,回收率分别为 94.2% 和 104.5%。与电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)进行比较,结果基本一致,表明此修饰电极可用于实际水体中痕量 Pb²⁺的测定。



图 10 Pb²⁺ 与等浓度的 Cd²⁺,Cu²⁺,Hg⁺ 共存时在 ZnO-RGO/GC 电极上的方波溶出伏安图

Fig. 10 SWSV curves of Pb²⁺, Cd^{2+} , Cu^{2+} and Hg⁺ on ZnO–RGO/GC electrode (2.4 × 10⁻⁷ mol/L, 3.36 × 10⁻⁷ mol/L and 4.8 × 10⁻⁷ mol/L from bottom to top for each kind of ions)

表1 3	实际水样中 Pb ²⁺ 的浓度检测(<i>n</i> = 8)
Table 1	Deterction results of Pb^{2+} in water sample ($n=8$)

样品 Water sample	测定浓度 Found (mol/L)	加标浓度 Added (mol/L)	测得总浓度 Total found (mol/L)	RSD (%)	回收率 ^{Recovery} (%)	ICP-MS (mol/L)
自来水 Tap water	4.56×10^{-8}	4.8×10^{-8}	9.08×10^{-8}	6.07	94.2	5.12×10^{-8}
湖水 Lake water	2.42×10^{-8}	2.4×10^{-8}	4.93×10^{-8}	4.70	104.5	3.46×10^{-8}

4 结论

采用静电纺丝技术结合高温处理,成功制备了 ZnO 纳米管。此 ZnO 纳米管主要由内径为 40 nm 的 ZnO 纳米颗粒堆叠构成。由于其高空隙率及高比表面积,通过与高导电性石墨烯复合,采用滴涂法成功 制备了 ZnO-RGO/GC 电极。在优化条件下,此电极对水中的痕量重金属 Pb²⁺ 有灵敏的溶出伏安响应,检出限达到 4.8 × 10⁻¹⁰ mol/L。

References

- 1 Janotti A, Van de Walle C G. Reports on Progress in Physics , 2009, 72(12): 126501
- 2 Zhang Z , Yuan Y , Fang Y , Liang L , Ding H , Jin L. Talanta , 2007 , 73(3): 523 528
- 3 Yang Y , Chen H , Zhao B , Bao X m. J. Cryst. Growth , 2004 , 263(1): 447-453
- 4 ZHOU Xin, YANG Jian-Mao, XIN Meng, CHEN Meng-Ni, WANG Xing, LIU Jian-Yun. Chinese J. Anal. Chem., 2014, 42(7): 985 990

周鑫,杨健茂,辛萌,陈梦妮,王兴,刘建允.分析化学,2014,42(7):985-990

- 5 CHEN Hui-Juan, ZHU Jian-Jun, YU Meng. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2013**, 41(8): 1243-1248 陈慧娟,朱建君,余萌. 分析化学, **2013**, 41(8): 1243-1248
- 6 Hu Y F , Zhang Z H , Zhang H B , Luo L J , Yao S Z. Thin Solid Films , 2012 , 520(16): 5314-5321
- 7 Oliveira A P A, Hochepied J F, Grillon F, Berger M-H. Chemistry of Materials , 2003, 15(16): 3202-3207
- 8 Yu J , Yu X. Environ. Sci. Technol. , 2008 , 42(13): 4902 4907
- 9 V. Manzano C, Caballero-Calero O, Hormeno S, Penedo M, Luna M, Martín-González M. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(3): 1502-1508
- 10 Zhang Z , Li X , Wang C , Wei L , Liu Y , Shao C. The J. Phys. Chem. C , 2009 , 113(45): 19397 19403
- 11 XU Shu-Yan , ZHANG Pei-Pei , XIONG Jie. Journal of Textile Research , 2011 , 3: 15 20
 许淑燕 , 张培培 , 熊 杰. 纺织学报 , 2011 , 3: 15 20
- 12 XU Yu-Rui, TIAN Yong-Tao, WANG Wen-Chuang, HE Chuan, CHEN Wen-Li, ZHAO Xiao-Feng, WANG Xin-Chang, LI Xin-Jian. Journal of Zhengzhou University(Natural Science Edition), 2012, 2:56-61
 徐玉睿,田永涛,王文闯,贺川,陈文丽,赵晓峰,王新昌,李新建.郑州大学学报(理学版), 2012, 2:56-61

- 13 Wang X B , Cai W P , Liu S W , Wang G Z , Wua Z K , Zhao H J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects , 2013 , 422: 199 – 205
- 14 LIU Ai-Rong, ZHOU Wen. Science Bulletin, 2014, 21: 2039 2054
 刘爱荣,周文.科学通报, 2014, 21: 2039 2054
- 15 HU Yao-Juan , JIN Juan , ZHANG Hui , WU Ping , CAI Chen-Xin. Acta Physico-Chimica Sinica , 2010 , 26 (8): 2073 – 2086

胡耀娟,金娟,张卉,吴萍,蔡称心.物理化学学报,2010,26(8):2073-2086

- 16 Donard O F X, Randall L, Rapsomanikis S, Weber J H. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1986, 27(1-2): 55-67
- 17 Rao K S, Balaji T, Rao T P, Babu Y, Naidu G. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57(8): 1333-1338
- 18 Morante-Zarcero S, Sánchez A, Fajardo M, del Hierro I, Sierra I. Microchimica Acta, 2010, 169(1-2): 57-64
- 19 LOU Ting-Ting, PAN Da-Wei, WANG Yuan-E, SONG De-An, JIANG Lin, QIN Wei. Marine Sciences, 2011, 35(3): 50-54

娄婷婷, 潘大为, 王元娥, 宋德安, 蒋琳, 秦伟. 海洋科学, 2011, 35(3): 50-54

20 LÜ Wei, CHEN Shun-Yu, CHEN Deng-Long, CHEN Yu-Min, XIE Zhen-Zhen. Journal of Molecular Science, 2009, 25(5): 347 – 351

吕玮,陈顺玉,陈登龙,陈育民,谢珍珍. 分子科学学报,2009 25(5): 347-351

21 Li J ,Guo S , Zhai Y , Wang E. Anal. Chim. Acta , 2009 , 649(2): 196-201

Preparation of Zinc Oxide-Graphene Composite Modified Electrodes for Detection of Lead

LU Yuan-Yuan¹ , CHEN Meng-Ni¹ , GAO Yi-Li¹ , YANG Jian-Mao² , MA Xiao-Yu¹ , LIU Jian-Yun^{*1}

¹(College of Environmental Science and Engineering, State Environmental Protection Engineering Center for Pollution

Treatment and Control in Textile Industry , Donghua University , Shanghai 201620 , China)

² (Analysis and Test Center, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract ZnO nanotubes were prepared via electrospinning the Zn (AC)₂-polyacrylonitrile– polyvinylpyrrolidone (PAN-PVP) precursor , followed by thermal decomposition of the above polymers from the precursor fibers. SEM and XRD characterization confirmed that the as-prepared ZnO nanofibers presented the hollow nanotube form , which was composed of ZnO nanoparticles with the size of about 40 nm in wurtzite crystal structure. By mixing with graphene , the obtained ZnO-graphene composite modified glassy carbon electrode (ZnO-RGO/GCE) was successfully constructed by dip-coating , which was used for the determination of Pb²⁺ in water. With the sensitive response of the ZnO-RGO/GC electrode to Pb²⁺ in solution was demonstrated by square wave stripping voltammetry , the response pctential was at -0. 4V. Under the optimized conditions , a good linear relationship between peak current and Pb²⁺ concentration was obtained in the range of 2. $4 \times 10^{-9} - 4.8 \times 10^{-7}$ mol/L (R = 0.9970) by 10 min preconcentration at -1.0 V in 0. 1 mol/ L HAc-NaAc buffer solution (pH = 4.6). The detection limit was 4.8×10^{-10} mol/L (S/N > 3). The ZnO-RGO/GC electrode had good stability. The practical analytical application of the ZnO-RGO modified electrode was assessed by the measurement of the actual water sample and the result was consistent with that obtained by ICP-MS.

Keywords Electrospining technique; Zinc oxide; Graphene; Modified electrode; Lead; Square wave stripping voltammetry

(Received 12 April 2015; accepted 18 June 2015)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21105009)