

张海云,潘大为. 警报型即时检测自来水中铅含量的方法研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(1): 49-54. Zhang Haiyun, Pan Dawei. Method of lead detection in tap water by alert-type point-of-care test[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(1): 49-54.

警报型即时检测自来水中铅含量的方法研究

张海云^{1,2}, 潘大为^{1*}

(1.中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所),山东省海岸带环境过程重点实验室,中国科学院烟台海岸带研究所,山东 烟台 264003; 2.中国科学院大学,北京 100049)

摘要:以 Bi() 做内标,结合丝网印刷电极与微型化的电化学检测系统,建立了一种警报型即时检测方法,可以对自来水中铅含量是否超标进行快速准确的判断。采用方波溶出伏安法测定了含 10 $\mu\text{g/L}$ 铅标准溶液的 $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ 并计算得出阈值。讨论了 3 种电极预处理方法以及不同浓度 Cu^{2+} 对 $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ 测定的干扰与消除。实验结果表明,电极经 1.8 V 阳极氧化处理 2 min 后,电子转移电阻大大减小,由 4 348 Ω 减小至 715 Ω ,峰电流增加 1.6 倍,峰电位之差 ΔE_p 由 212 mV 减小至 113 mV。当加入 2.0 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, Cu^{2+} 干扰可有效消除。将这种方法用于自来水样的 $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ 测定,与阈值对比给出 Yes/No 判断结果,通过 ICP-MS 验证方法的有效性,结果令人满意。作为一种简捷、快速和便携的检测平台,该方法无需测出 Pb^{2+} 的准确浓度,具有巨大的应用潜力。

关键词: 警报型; 即时检测; 铅离子; 方法研究

中图分类号: X832 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1003-6504.2015.01.011 文章编号: 1003-6504(2015)01-0049-06

Method of Lead Detection in Tap Water by Alert-type Point-of-care Test

ZHANG Haiyun^{1,2}, PAN Dawei^{1*}

(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Process and Ecological Remediation, Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Environmental Process, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Combined with screen printed electrode and custom USB electrochemical system (μECS), bismuth served as internal standard is used for the construction of alert-type point-of-care testing method to decide whether the lead level has exceeded a regulated threshold. The threshold is obtained by determining standard solution containing 10 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} with square wave anodic stripping voltammetry (SWV). Three electrode pretreatment methods as well as the interference and removal of Cu^{2+} were discussed. Results indicated that a remarkable decreased charge transfer resistance from 4 348 Ω to 715 Ω was observed after electrode was pretreated at 1.8 V for 2 min and the peak current increased 1.6-fold with peak potential separation decreasing from 212 mV to 113 mV. The detrimental effect of Cu^{2+} can be circumvented effectively by adding 2.0 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. The proposed method is applied to the decision of Pb^{2+} in tap water samples and to give a Yes/No signal. ICP-MS analysis is performed to validate the reliability, and the results are satisfying. Simple, rapid and portable, the platform holds great potential for the application in daily life.

Keywords: alert-type; point-of-care testing; lead; method study

随着经济的快速发展,大量的有机无机污染物排放到水体中,造成水生生态系统受到严重破坏。其中,重金属生物毒性效应大,不能被微生物降解,具有生物富集性是环境中最主要的一类污染物^[1-6]。铅因使用

广泛,几乎在地球上每个角落都能检测到。矿山开采、金属冶炼、汽车废气、燃煤、油漆、涂料、铅蓄电池等都是环境中铅的主要来源^[7-8]。因生物毒性显著,铅与砷、汞、镉、铬并称为“五大毒素”。当人体中摄入一定量的

《环境科学与技术》编辑部 (网址) <http://hjks.chinajournal.net.cn> (电话) 027-87643502 (电子信箱) hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期 2014-03-18, 修回 2014-04-18

基金项目: 国家自然科学基金面上基金(41276093)

作者简介: 张海云(1988-),女,硕士研究生,从事环境分析与监测 (电子信箱) haiyunzhang@yic.ac.cn; * 通讯作者 (电话) 0535-2109155 (电子信箱) dwp@yic.ac.cn。

铅后会引引起贫血,神经系统破坏,对儿童的危害更为严重,甚至造成永久的智力发育损伤^[9-11]。水体中铅的即时检测,是有效防止铅污染的前提和重要保障。因此,急需开发一种简单、快速、便携、能即时检测判断水体中铅含量是否超标的分析方法。

溶出伏安法使用的仪器设备简单、分析速度快、易于微型化、自动化、适于现场快速检测。它将有效的富集和伏安分析相结合,灵敏度高,检测浓度低至 10^{-10} mol/L, 可以进行 4~6 种元素的同时检测,是测定重金属使用最广泛的电化学分析技术^[12-13]。常用的工作电极有碳基电极(如玻碳电极、碳糊电极、碳纤维电极)、硼掺杂的金刚石电极、贵金属电极(如金、银、铂电极),以及物理或化学修饰电极^[14-15]。随着对简单、便携、低成本仪器开发的需求,丝网印刷电极受到广泛关注。丝网印刷电极集三电极于一体,能批量生产,成本低,一次性使用,无需打磨,电化学性能优良,有望在现场测定中取代传统电极^[16]。随着铋膜修饰电极在 2000 年被提出^[17],关于铋膜修饰丝网印刷电极用于重金属测定的报道大量涌现^[16,18]。但这些方法往往集中于准确浓度的测定,通常需要校正曲线进行数据处理分析,不能给出直接的判定结果,另一方面,丝网印刷电极存在批间差异(如工作电极面积、厚度不均等),测量之间也存在外界条件变化,这些限制了在现场快速准确检测中的应用。

基于以上研究背景,本文建立了一种警报型即时检测自来水中铅含量是否超标的方法。以铋做内标,消除批间差异与测量之间差异,结合丝网印刷电极与微型化的电化学检测系统,采用方波溶出伏安法测定含一定量铅离子的标准溶液得出阈值,将实际样品测定的溶出信号与阈值对比给出 Yes/No 结果,该方法简单、快速,具有广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电化学阻抗谱测定是在 CHI660D 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上进行的,除此之外,其余电化学检测均在定制的 USB 电化学系统 μ ECS(长春应用化学研究所)上进行。丝网印刷三电极体系 SPCE(台湾禅谱科技股份有限公司);丝网印刷碳工作电极(ϕ 3 mm),丝网印刷银/氯化银准参比电极,丝网印刷碳辅助电极;电感耦合等离子体质谱仪(ELAN DRC II 型,Perkin-Elmer Ltd.,美国);去离子水供应系统(PALL Cascada,美国)。

Bi^{3+} 标准储备液(100 mg/L); Cu^{2+} 标准储备液(1 000 mg/L); Pb^{2+} 标准储备液(1 000 mg/L),不同浓

度的工作溶液由标准储备液稀释而成,0.1 mol/L $\text{HAc}-\text{Ac}^-$ (pH 4.5)缓冲液由醋酸和醋酸钠配制,作为支持电解质;所有试剂均购自上海国药集团化学试剂有限公司,且均为分析纯试剂,使用前无需进一步纯化处理,所有溶液均用去离子水(18.2 M Ω /cm)配制。

1.2 丝网印刷电极预处理及表征

丝网印刷电极在使用前放入 0.1 mol/L(pH 4.5)醋酸缓冲溶液中进行阳极氧化预处理。在 1.8 V 恒电位阳极氧化处理 2 min 得到的电极命名为 SPCE-3;在 1.7 V 恒电位阳极氧化处理 3 min 得到的电极命名为 SPCE-2;在 1.6 V 恒电位阳极氧化 2 min,后在 1.8 V 恒电位阳极氧化 1 min,将这种两步阳极氧化处理方法得到的电极命名为 SPCE-1。处理后的电极用循环伏安法(CV)以及电化学阻抗谱(EIS)进行表征。CV 是在溶解有 1 mmol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的 0.1 mol/L KCl 溶液中进行的,扫描范围从 -0.3~0.7 V,扫速 50 mV/s。EIS 测量是在含有 2.5 mmol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的 0.1 mol/L KCl 溶液中进行,初始电位为 0.16 V,频率范围在 100 kHz~0.1 Hz,幅度为 0.005 V。

1.3 电化学测量

将三电极体系置于含有 10 $\mu\text{g/L}$ $\text{Pb}(\quad)$ 和 120 $\mu\text{g/L}$ $\text{Bi}(\quad)$ 标准溶液的 pH=4.5 $\text{HAc}-\text{Ac}^-$ 缓冲溶液中,-1.4 V 恒电位下搅拌富集 120 s,静止 30 s,-1.0~0 V 方波溶出伏安扫描,测定铅和铋的溶出峰电流,计算 $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ 得出阈值。测量结束后,在 0.6 V 恒电位下保持 50 s,以去除电极表面富集的铅和铋,其它参数为:频率 20 Hz,振幅 50 mV,扫速 200 mV/s。

1.4 自来水样中铅含量是否超标判定

取一定量的自来水用醋酸缓冲液稀释,加入 2.0 mmol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 消除水体中的 Cu^{2+} ,并加入 120 $\mu\text{g/L}$ Bi^{3+} 做内标,按照 1.3 节中的电化学参数测定铅与铋的峰电流比值 $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$,并与阈值对照,判断铅是否超标。

2 结果与讨论

2.1 预处理后的 SPCE 电化学表征

丝网印刷电极在印刷的过程中,通常会在浆料中加入溶剂和聚合物粘结剂用于分散和粘附到基底上,这些物质的加入将会大大改变电极表面的电子转移速率^[19-20]。为了改善电极的电化学性能,提高电极的电子转移速率,使电极表面更多的碳暴露出来,减少表面的杂质,需要对电极进行预处理。目前为止,使用的方法有 UV 处理法,氧等离子体溅射法,化学处理方法以及电化学处理方法^[19,21-22]。电化学处理方法操作简单有效,与测量仪器兼容,原位进行,是最有利的处理方法^[23]。

2.1.1 电化学阻抗谱表征

为了研究电极处理后表面的电子转移速率变化情况,实验中比较了未经处理的 SPCE 和经过 3 种电化学阳极氧化方法处理后的 SPCE 在 2.5 mmol/L $K_4Fe(CN)_6$ +0.1 mol/L KCl 溶液中扫描的电化学阻抗谱。如图 1 所示,与未经处理的 SPCE 扫描的电化学阻抗谱相比,处理后的 SPCE-1、SPCE-2、SPCE-3 其电子转移电阻大大降低,表明电极表面的杂质有效去除,而且表面有更多的碳暴露出来,含氧官能团增加^[24],使电子转移速率提高。与 SPCE-1、SPCE-2 相比,SPCE-3 降低的电子转移电阻更多,由未处理时的 4 348 Ω 减小至 715 Ω ,表明这种处理方法更有效,而且时间短,中间无需更换操作条件,大大简化步骤。图 1 在 2.5 mmol/L $K_4Fe(CN)_6$ +0.1 mol/L KCl 溶液中扫描得到的电化学阻抗谱,初始电位为 0.16 V,频率范围在 100 KHz~0.1 Hz,幅度为 0.005 V。实验中选择 1.8 V 恒电位阳极氧化处理 2 min 这种方法对电极进行预处理。

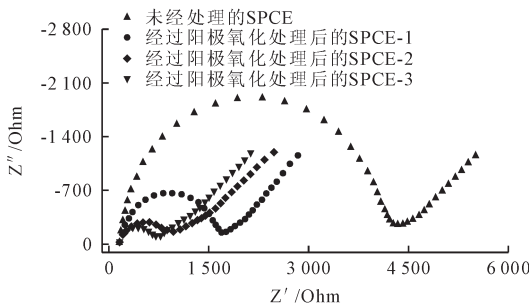


图1 各电极的电化学阻抗谱
Fig.1 EIS recorded at different electrodes

2.1.2 循环伏安表征

电极表面上非电活性物质的减少、碳暴露量的增加显著提高电子转移速率,这也可以通过循环伏安图得到印证。如图 2 所示,实线是未经处理的 SPCE 在 1 mmol/L $K_4Fe(CN)_6$ +0.1 mol/L KCl 溶液中扫描得到的循环伏安图,扫描速度为 50 mV/s,虚线分别为 SPCE-1、SPCE-2、

SPCE-3 的循环伏安曲线,与电化学阻抗谱所得结果一致,较未处理的 SPCE,处理后的电极峰电流显著增加,峰电位之差 ΔE_p 减小,SPCE-3 的峰电流增加 1.6 倍,峰电位之差 ΔE_p 由 212 mV 减小至 113 mV,表明电极表面的电子转移速率大大提高,电极反应趋于可逆。

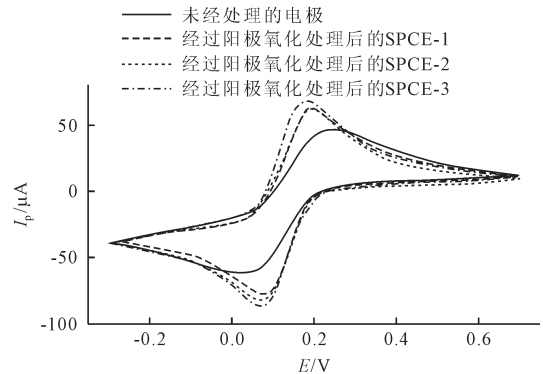


图2 各电极的循环伏安图
Fig.2 CV obtained on different electrodes

2.2 阈值的确定

在实验中构建了 Yes/No 即时检测方法快速准确的判断水体中铅含量是否超标,判断标准是依据我国对各类水体中的铅含量做的相应规定,其中,根据国标 GB 5749-2006 知,我国规定的生活饮用水中的铅含量要 $\leq 10 \mu g/L$ ^[25],因此,选用 $10 \mu g/L$ 作为判断自来水中铅含量是否超标的标准。

判断原理如下:

测定含 $10 \mu g/L Pb()$ 和 $120 \mu g/L Bi()$ 标准溶液的 I_{Pb}/I_{Bi} ,计算得到阈值 X。

测定实际水样中 I_{Pb}/I_{Bi} 的值 Y,判断 Y 是否大于 X。在无干扰的情况下,若 $Y \geq X$,则水体中铅超标,若 $Y < X$,则水体中铅未超标。

实验中采用 6 片 SPCE,测定含 $10 \mu g/L Pb()$ 和 $120 \mu g/L Bi()$ 标准溶液的 I_{Pb}/I_{Bi} ,每片平行测 3 次,测定结果如表 1 所示,求得阈值范围为 (0.18 ± 0.01) ,RSD 为 2.8%。在 5% 误差范围内。

表 1 阈值的测定
Table 1 Determination of threshold value

	SPCE-1	SPCE-2	SPCE-3	SPCE-4	SPCE-5	SPCE-6
I_{Pb}/I_{Bi}						
1	0.187 0	0.189 7	0.186 5	0.188 7	0.184 4	0.172 3
2	0.177 4	0.182 4	0.178 0	0.174 4	0.179 4	0.175 0
3	0.177 7	0.184 4	0.177 2	0.177 6	0.182 7	0.178 6
阈值	0.18±0.01					
RSD/%	2.8					

2.3 Cu^{2+} 干扰及消除

2.3.1 Cu^{2+} 干扰

实际水体中存在各种阴阳离子,它们的存在对铅的测定都会产生干扰,在用铋膜修饰电极测定时, Cu^{2+} 为最常见的干扰。图 3 所示,加入不同浓度铜离子后铅

与铋的溶出峰电流变化情况。从图 3 可以看到,随着铜含量增多,铅和铋的峰电流减小,当加入 $50 \mu g/L Cu^{2+}$ 时,铋和铜的溶出峰已合并为一个,铅的峰消失,实验条件见 1.3 节。表 2 列出了在含有 $10 \mu g/L Pb()$ 和 $120 \mu g/L Bi()$ 的醋酸缓冲液中加入不同浓度铜

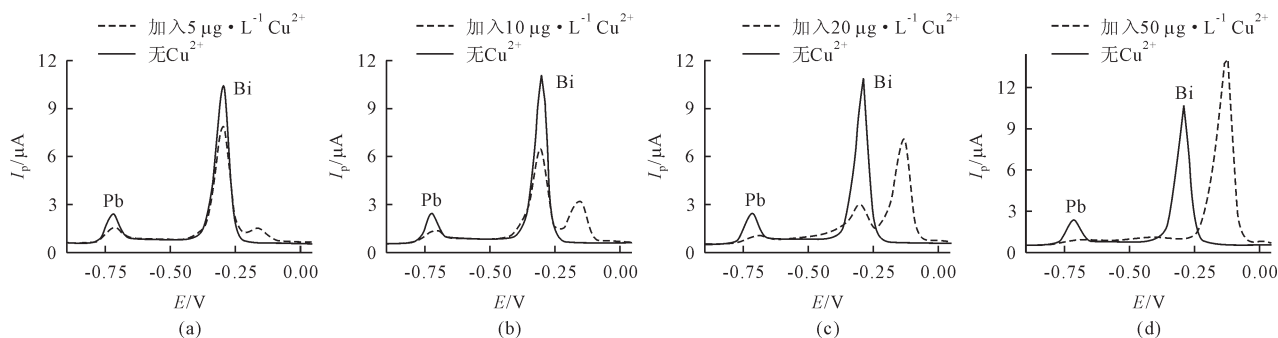


图3 加入不同浓度 Cu^{2+} 后Pb与Bi的方波溶出伏安图
Fig.3 SWVs of Pb and Bi with various concentrations of Cu^{2+}

离子后 响应信号 $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ 以及 $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ 的变化,由表 2 可知,当铜离子逐渐增多时 $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ 的大小依次减小 $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ 测定结果偏大或减小,可能由于铜与铅、铋竞争电极表面活性位点所致^[26],因此,需要对铜离子的干扰进行消除。

表 2 不同浓度 Cu^{2+} 对 $10 \mu\text{g/L Pb}(\)$ 和 $120 \mu\text{g/L Bi}(\)$ 测定结果的影响

Table 2 Variation of I_{Pb} , I_{Bi} , $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ responses in the presence of different concentrations of copper()

加入量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$I_{\text{Pb}}/\mu\text{A}$	$I_{\text{Bi}}/\mu\text{A}$	$I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$
5	0.964 3	6.668 1	0.14
10	0.809 5	5.324 3	0.15
20	0.560 4	2.053 0	0.27
50	0	-	0

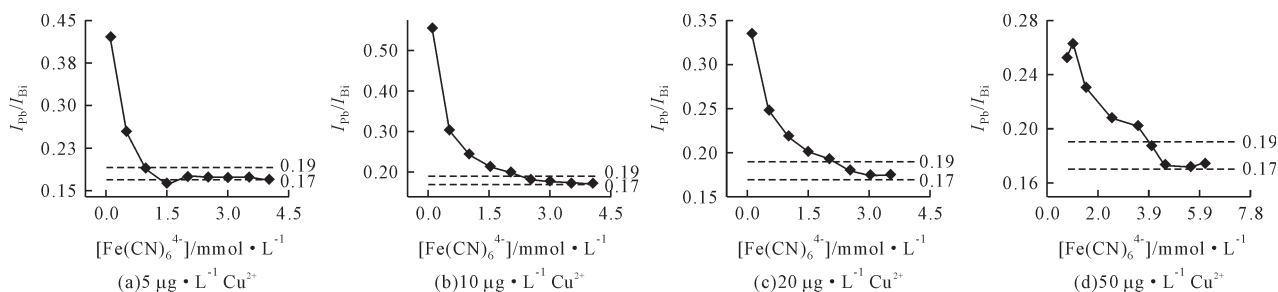


图4 加入不同浓度 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 后 $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ 的变化情况

Fig.4 Variation of Pb and Bi response ratio $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ with various concentrations of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

2.4 实际样品的检测

以铋做内标 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 做掩蔽剂,对取自 2 个不同地点的自来水样(烟台福山和莱山)中 Pb^{2+} 的浓度是否超标进行判定。按照实验部分 1.3 节测量参数及 1.4 节操作步骤,测定了自来水样、自来水样加入 $5 \mu\text{g/L Pb}^{2+}$ 、自来水样加入 $10 \mu\text{g/L Pb}^{2+}$ 后的溶出伏安图,实验条件见 1.3 节,如图 5 所示。

并将测得的铅与铋的溶出峰电流比值 $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ 与阈值对比,判断是否超标。为了验证方法的有效性,采用 ICP-MS 进行验证,对比结果如表 3 所示。从表 3 看出两者基本相吻合,表明建立的方法可以用于现场快速准确的判定 Pb^{2+} 是否超标。

2.3.2 Cu^{2+} 消除

为了有效消除 Cu^{2+} 的不利影响,实验中采用 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的络合作用对 Cu^{2+} 进行掩蔽,并对 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的加入量进行优化。如图 4 所示为在含有 4 种不同浓度 Cu^{2+} 的 $10 \mu\text{g/L Pb}(\)$ 和 $120 \mu\text{g/L Bi}(\)$ 标准溶液中,逐渐加入不同量的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 后,铅和铋溶出峰电流比值 $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ 的变化情况,实验条件见 1.3 节。结果表明,随着 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 增多 $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ 依次进入阈值范围内,当 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 继续增多时 $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Bi}}$ 基本上维持在阈值范围内不变。对于低浓度 Cu^{2+} 干扰, $2 \text{ mmol/L Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 便可有效消除其影响。

表 3 自来水样品中铅含量测定结果比较

Table 3 Comparison of Pb^{2+} determination results in tap water samples

样品	加入量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	ICP-MS 测得量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	SPE(是否超标)
自来水 1	0	0.12	No
自来水 1	5	4.80	No
自来水 1	10	9.10	Yes
自来水 2	0	0.18	No
自来水 2	5	4.60	No
自来水 2	10	9.10	Yes

3 结论

结合丝网印刷电极与便携式的电化学工作站,以铋做内标,以 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 做掩蔽剂,建立了一种报警型

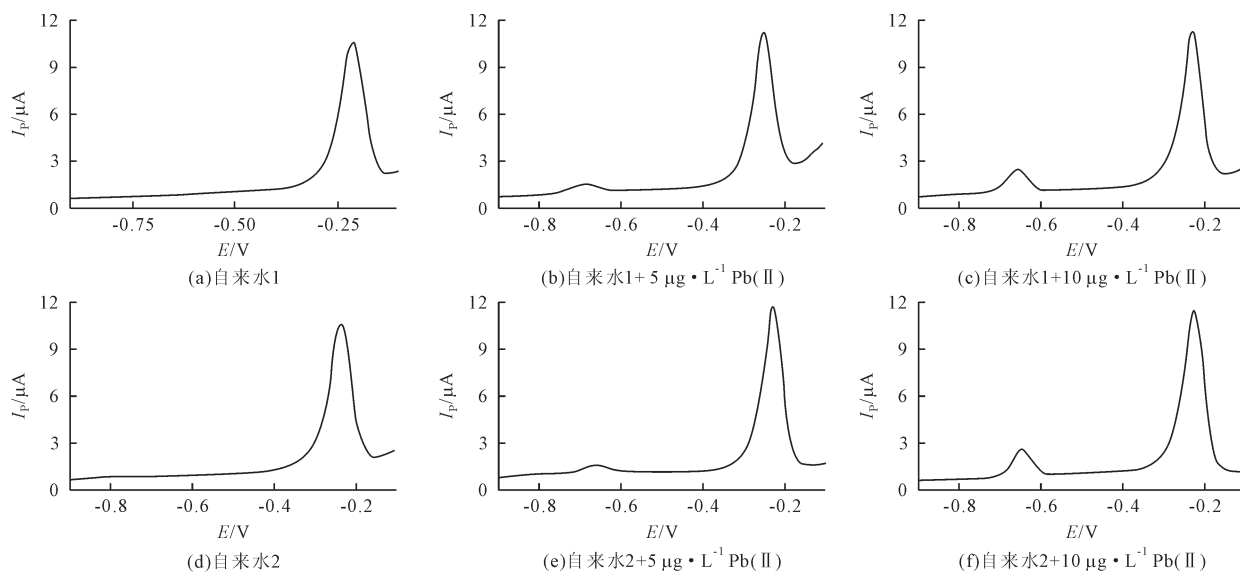


图5 各水样的溶出伏安图

Fig.5 SWV of tap water samples

现场快速检测判断水体中铅含量是否超标的分析方法。将这种方法应用于 2 个不同地点的自来水样中铅含量的判断,并与 ICP-MS 结果比较,表现出良好的吻合性。这种方法无需计算出准确浓度,操作简单,快速,成本低,为水样中重金属离子的检测提供了新的方法和思路,并有望在日常生活中普及应用。

[参考文献]

- [1] Arduini F, Calvo J Q, Amine A, et al. Bismuth-modified electrodes for lead detection[J]. *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29(11): 1295-1304.
- [2] 吴志珊,宋伟,韩倩,等. 铋膜丝网印刷电极现场快速测定工业废水中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} [J]. *环境化学*, 2013, 32(4): 692-697.
Wu Zhishan, Song Wei, Han Qian, et al. Bismuth-coated screen printed electrode for on-site detection Pb^{2+} and Cd^{2+} in industrial wastewater[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(4): 692-697.(in Chinese)
- [3] Tercier Waeber M L, Taillefert M. Remote *in situ* voltammetric techniques to characterize the biogeochemical cycling of trace metals in aquatic systems[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2008, 10(1): 30-54.
- [4] Chen C, Niu X H, Chai Y, et al. Determination of lead () using screen-printed bismuth-antimony film electrode[J]. *Electroanalysis*, 2013, 25(6): 1446-1452.
- [5] Song W, Zhang L, Shi L, et al. Simultaneous determination of cadmium (), lead () and copper () by using a screen-printed electrode modified with mercury nano-droplets [J]. *Microchimica Acta*, 2010, 169(3/4): 321-326.
- [6] Fang H L, Zheng H X, Ou M Y, et al. One-step sensing lead in surface waters with screen printed electrode[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2011, 153(2): 369-372.
- [7] Pan D W, Zhang L, Zhuang J M, et al. On-line determination of lead in tap waters at two-step prepared bismuth electrode[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, 6(7): 2710-2717.
- [8] Quintana J C, Arduini F, Amine A, et al. Part two: analytical optimization of a procedure for lead detection in milk by means of bismuth-modified screen-printed electrodes [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 736: 92-99.
- [9] 何洪亮,王永风. 铅测定方法的研究进展[J]. *职业与健康*, 2012, 28(11): 1395-1397.
He Hongliang, Wang Yongfeng. Research progress of methods for lead determination[J]. *Occupation and Health*, 2012, 28(11): 1395-1397.(in Chinese)
- [10] Choi H S, Kim H D. Development of a portable heavy metal ion analyzer using disposable screen-printed electrodes [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2009, 30(8): 1881-1883.
- [11] Jarup L. Hazards of heavy metal contamination[J]. *British Medical Bulletin*, 2003, 68: 167-182.
- [12] Barón Jaimez J, Joya M R, Barba Ortega J. Anodic stripping voltammetry-ASV for determination of heavy metals[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, 466(1): 012023.
- [13] Pan D W, Wang Y E, Chen Z P, et al. Nanomaterial/ionophore-based electrode for anodic stripping voltammetric determination of lead: an electrochemical sensing platform toward heavy metals[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(12): 5088-5094.
- [14] Rico M A G, Olivares Marin M, Gil E P. Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(), Cd(II) and Pb() [J]. *Talanta*, 2009, 80(2): 1395-1397.

- 631–635.
- [15] Bi Z S, Salaün P, van den Berg C M G. Study of bare and mercury-coated vibrated carbon, gold and silver microwire electrodes for the determination of lead and cadmium in seawater by anodic stripping voltammetry[J]. *Electroanalysis*, 2013, 25(2): 357–366.
- [16] Niu X H, Lan M B, Zhao H L, et al. Review: electrochemical stripping analysis of trace heavy metals using screen-printed electrodes[J]. *Analytical Letters*, 2013, 46(16): 2479–2502.
- [17] Wang J, Lu J M, Hocesvar S B, et al. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry[J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(14): 3218–3222.
- [18] Serrano N, Alberich A, Diaz-Cruz J M, et al. Coating methods, modifiers and applications of bismuth screen-printed electrodes[J]. *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 46: 15–29.
- [19] Li M, Li Y T, Li D W, et al. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays—a review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 734: 31–44.
- [20] Metters J P, Kadara R O, Banks C E. New directions in screen printed electroanalytical sensors: an overview of recent developments[J]. *Analyst*, 2011, 136(6): 1067–1076.
- [21] Wang J, Pedrero M, Sakslund H, et al. Electrochemical activation of screen-printed carbon strips[J]. *Analyst*, 1992, 121(3): 345–350.
- [22] Washe A P, Lozano-Sanchez P, Bejarano-Nosas D, et al. Facile and versatile approaches to enhancing electrochemical performance of screen printed electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 91: 166–172.
- [23] Mandil A, Amine A. Screen-printed electrodes modified by bismuth film for the determination of released lead in Moroccan ceramics[J]. *Analytical Letters*, 2009, 42(9): 1245–1257.
- [24] Su W Y, Wang S M, Cheng S H. Electrochemically pretreated screen-printed carbon electrodes for the simultaneous determination of aminophenol isomers[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 651(2): 166–172.
- [25] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
- [26] Yang D, Wang L, Chen Z L, et al. Investigation of copper () interference on the anodic stripping voltammetry of lead(II) and cadmium() at bismuth film electrode[J]. *Electroanalysis*, 2013, 25(12): 2637–2644.

(上接第 28 页)

- Zhang Aijing, Meng Fanping, Yang Feifei. Characterization of acetylcholinesterase immobilized on chitosan microspheres[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(6): 1068–1074. (in Chinese)
- [24] 赵泉. 修饰的凹凸棒土固定化醇脱氢酶及其在手性合成中的应用[D]. 重庆: 重庆医科大学, 2009.
- Zhao Quan. Immobilization of Alcohol Dehydrogenase on the Modified Attapulgit and Its Application in Synthesis of Chiral Alcohol[D]. Chongqing: Chongqing Medical University, 2009. (in Chinese)
- [25] 任静. 树脂固定漆酶条件优化及数学模型的建立[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2010.
- Ren Jing. The Optimization of Immobilized Laccase by Resin and the Establishment of Mathematical Model[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2010. (in Chinese)
- [26] 李笃信, 贾德民, 周萍. 聚苯乙烯阴离子交换树脂吸附交联法固定 α -淀粉酶[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 1998, 26(8): 63–67.
- Li Duxin, Jia Demin, Zhou Ping. A study on the immobilization of α -amylase on polystyrene anion-exchange resin by the absorbing and crosslinking method[J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 1998, 26(8): 63–67. (in Chinese)
- [27] 周晓云. 酶学原理与酶工程[M]. 第一版. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 93.
- Zhou Xiaoyun. *Enzymology Principle and Enzyme Engineering*[M]. 1st ed. Beijing: China Light Industry Press, 2005: 93. (in Chinese)
- [28] Andrei Sarbu, Maria Norberta de Pinho, Maria do Rosário Freixo, et al. New method for the covalent immobilization of a xylanase by radical grafting of acrylamide on cellulose acetate membrane[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, 39(1): 125–130.
- [29] 江正强, 李里特, 李颖. 耐热木聚糖酶研究进展[J]. *中国生物工程杂志*, 2003, 23(8): 47–51.
- Jiang Zhengqiang, Li Lite, Li Ying. Research progress in the thermostable xylanases[J]. *China Biotechnology*, 2003, 23(8): 47–51. (in Chinese)