



文章栏目：环境监测技术

DOI 10.12030/j.cjee.202308019

中图分类号 X523

文献标识码 A

宋明楠, 申毅锋, 李坤权. 超声空化辅助磷酸浸渍一步炭化制备高活性铅检测传感器[J]. 环境工程学报, 2023, 17(9): 3079-3087. [SONG Mingnan, SHEN Yifeng, LI Kunquan. Preparation of highly active lead detection sensor through ultrasound-assisted phosphoric acid impregnation and one-step carbonization[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(9): 3079-3087.]

# 超声空化辅助磷酸浸渍一步炭化制备高活性铅检测传感器

宋明楠, 申毅锋, 李坤权✉

南京农业大学工学院, 南京 210031

**摘要** 开发高活性且低成本的生物质炭电极是构建高性能铅检测传感器的关键。以棉秆生物质为原料, 通过超声空化辅助磷酸浸渍一步炭化法制备了系列不同温度 (700、750、800、850 °C) 的磷改性棉秆炭, 并基于这些炭材料构建了铅检测传感器。采用 N<sub>2</sub> 吸脱附、傅里叶红外光谱、X 射线光电子能谱、循环伏安、电化学阻抗谱和阳极溶出差分脉冲伏安法等现代表征及测试技术, 探究了不同温度棉秆炭电极孔径分布、化学结构、高活性磷官能团与电化学传感性能间的构效关系。结果表明, 800 °C 制备的棉秆炭 (CS800) 具有更高的比表面积 (1 338.57 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) 和优异的微/中孔分级结构以及更丰富的 C<sub>3</sub>-P-O 基团。这些独特优势的结合使 CS800 电极具有更高的电化学活性、最低的电子转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 和更强的 Pb<sup>2+</sup> 富集能力。在 1~100 和 100~1 000 μg·L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup> 浓度下, CS800 检测峰电流与 Pb<sup>2+</sup> 浓度呈现良好的线性关系, 线性相关系数  $R^2$  均高达 0.97, 检测限灵敏度低至 1.38 μg·L<sup>-1</sup>, 并表现出优异的重复性、重现性、稳定性及抗干扰性, 表明所制备的棉秆炭电极对 Pb<sup>2+</sup> 检测具有巨大的应用潜力。本研究结果可为该类生物质炭电极的制备及性能优化提供参考, 也可为重金属监测及分析提供技术支持。

**关键词** 棉秆炭材料; 超声空化; 磷酸浸渍; 高温热解炭化; 铅检测传感器

传感器作为智慧农业高效快速检测的核心器件, 广泛应用于现代农业的众多领域。其中, 基于电化学方法的传感检测技术因其高选择性、高灵敏度、快速响应且操作简单等优势备受关注<sup>[1]</sup>。该技术的核心组件是电极材料, 通常用作信号识别、转换和传导的关键传感器元件。然而, 传统的传感器电极材料存在价格高昂、选择性不强和响应性弱等缺陷, 制约了该技术的推广应用。为了满足传感器高灵敏度和高选择性的要求, 亟需开发敏感、高效且低成本的传感器电极材料。与石墨烯、碳纳米管、贵金属和导电聚合物等传统电极材料相比, 生物炭材料不仅具有原材料来源广泛、成本低廉、制备工艺简单、环境友好和可持续等优势<sup>[2]</sup>, 还具有丰富的表面含氧官能团、良好的导电性和孔道修饰能力等特性, 被广泛认为是一种极具应用潜力的传感器电极材料。

热解是最常用的生物炭制备技术, 然而由生物质直接热解所得的生物炭往往存在比表面积不大和亲和性活性位点不足等缺陷, 导致生物炭对重金属离子的富集能力有限, 进而难以满足电化学传感器高灵敏度的实际需求<sup>[3]</sup>。为了改善这些问题, 化学活化和杂原子掺杂改性被广泛应用于提高生物炭的孔隙结构和表面活性位点<sup>[4]</sup>。磷酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、氢氧化钾 (KOH)、氯化锌 (ZnCl<sub>2</sub>) 等作为常用的活化剂, 不仅能调控孔径分布还能增大比表面积。其中, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 具有丰富的活性官能团、可控性强、副反应少、对设备腐蚀性低、价格低等优势, 在生物炭改性中得到广泛报道<sup>[5]</sup>。如 ADHIKARI 等<sup>[6]</sup> 研究表明, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 活化制备的纳米多孔炭比表面积和孔容分别高达 1 288 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 1.64 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 并对氨表现出优异的传感检测性能。杂原子磷 (P) 的掺杂能有

收稿日期: 2023-08-05; 录用日期: 2023-09-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21876086); 江苏省重点研发计划资助项目 (BE2018708)

第一作者: 宋明楠 (1999—), 女, 学士, 18860957790@163.com; ✉通信作者: 李坤权 (1976—), 男, 博士, 教授, kqlee@njau.edu.cn

效丰富生物炭的孔隙结构<sup>[7]</sup>。以  $\text{H}_3\text{PO}_4$  为化学活化剂调控孔结构的同时引入 P 基团,改善生物炭芳环结构的电子分布和表面亲和性。潘静等<sup>[8]</sup>发现,经  $\text{H}_3\text{PO}_4$  改性后的生物炭成功引入了含 P 官能团,增强了对铅离子 ( $\text{Pb}^{2+}$ ) 的吸附能力。然而,目前关于  $\text{H}_3\text{PO}_4$  高温炭化后生成的含 P 基团对  $\text{Pb}^{2+}$  的传感检测性能影响尚不明确。另一方面,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  预处理技术的选择和优化对于提高热解生物炭富集、催化以及电化学性能具有显著影响。在炭化过程中,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  在生物质中的均匀分布是分级孔隙结构和高密度含 P 官能团构建的关键步骤。超声空化技术是一种有效的预处理方法,通过引入气泡和涡流,能够实现高效混合、均匀浸渍,并提高反应速率。基于以上分析,可以提出如下猜想:超声空化技术辅助磷酸浸渍一步炭化技术可以实现高活性含磷官能团和多级孔隙在生物质炭中的有效生成和均匀分布,进而大幅提高生物炭对痕量重金属  $\text{Pb}^{2+}$  的电化学传感检测性能。

为此,本研究以棉秆为原料,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  为浸渍剂通过超声空化辅助  $\text{H}_3\text{PO}_4$  活化一步炭化制备生物质炭铅检测传感材料,探究了不同炭化温度下含 P 官能团对铅的检测性能和机制。通过对生物质炭传感检测材料的结构表征和传感检测性能评估,将深入探讨炭化温度对超声空化辅助  $\text{H}_3\text{PO}_4$  浸渍法生物炭的结构特征、比表面积、孔隙度、含 P 官能团结构的影响,并进一步研究其对铅传感检测性能的影响因素和机制。这将有助于深入理解超声空化辅助  $\text{H}_3\text{PO}_4$  浸渍一步炭化制备材料的优化策略,并为高活性铅检测传感材料的设计和应用提供数据支持。通过本研究的开展,为生物质炭的功能改性和电化学传感检测领域的研究提供新的思路和方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂及仪器

棉秆来源于新疆;磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、氯化钾 (KCl) 均为分析纯;铁氰化钾 ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\geq 99.5\%$ ); 乙酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\geq 99.5\%$ )。

主要仪器包括比表面积及孔径分析仪 (3H-2000PM2, 贝士德仪器有限公司); 电化学工作站 (CHI660E, 上海辰华仪器有限公司); 傅里叶变化红外光谱仪 (Scientific Nicolet iS5, 美国赛默飞科技公司); X 射线光电子能谱仪 (Scientific K-Alpha, 美国赛默飞科技公司) 等。

### 1.2 棉秆炭材料的制备

取适量棉秆用去离子水洗净烘干后粉碎过 100 目筛,称取 10 g 溶解于 35.28 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液和 200 g 水中,超声空化 20 min,保证充分均匀混合。每 2 h 搅拌和超声 1 次,静置 12 h 后,在 150 °C 烘箱中干燥 24 h。用管式炉在 100 mL·min<sup>-1</sup>  $\text{N}_2$  中以 5 °C·min<sup>-1</sup> 升温至炭化温度 (700、750、800、850 °C) 保温 2 h。冷却获得材料,经去离子反复冲洗直至滤液呈中性。将所得 4 种棉秆炭材料分别命名为 CS700、CS750、CS800 和 CS850。

### 1.3 修饰玻碳电极的制备

预处理时,将直径 3 mm 的裸玻碳电极 (GCE) 依次用粒径 1.0、0.3 和 0.05  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光粉在麂皮上画“8”字型抛光打磨。每次抛光后洗净表面,依次用无水乙醇和去离子水分别超声清洗 2~3 min。将处理后的电极在电解液为 5.0 mmol·L<sup>-1</sup>  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  和 1 mol·L<sup>-1</sup> KCl 溶液中,通过循环伏安法 (CV; 扫描区间为 -0.1~0.6 V; 扫速为 50 mV·s<sup>-1</sup>; 扫描 8 次) 进行电化学检测,直至最后 2 次峰电位之差满足 65~70 mV,电极合格,储存备用。

制备修饰 GCE 时,称取 50 mg 粉末过 200 目筛,溶入 2 mL 无水乙醇和 0.5 mL 0.5% 的 Nafion 溶液中,超声空化 20 min 后获得均一、稳定的分散液。用移液枪取 2.5  $\mu\text{L}$  的分散液均匀滴涂于合格的 GCE 表面,自然晾干后在 40 °C 干燥箱中固化 15 min,得到 4 种修饰 GCE: CS700/GCE、CS750/GCE、CS800/GCE 和 CS850/GCE。

### 1.4 材料性能表征

用比表面积分析仪测定样品在 77.3 K 下的  $\text{N}_2$  吸附脱附量;通过 BET、BJH 和 HK 理论计算炭材料的比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ )、中孔体积 ( $V_{\text{mes}}$ )、微孔体积 ( $V_{\text{mic}}$ ) 和平均孔径 (D);在相对压力 ( $p/p_0$ ) 为 0.95 时,计算总孔体积 ( $V_{\text{tot}}$ );用傅里叶变化红外光谱分析仪 (FTIR) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析炭材料表面官能团性质。

## 1.5 电化学测试

在饱和甘汞、铂丝电极和4种棉秆炭材料修饰GCE组成的三电极体系下,以 $5.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KCl}$ 混合溶液作为电解液,通过CV(扫描区间为 $-0.1\sim 0.6\text{ V}$ ;扫描次数为6次;扫速为 $0.1\text{ v}\cdot\text{s}^{-1}$ )和电化学阻抗谱(EIS;初始、结束电压为 $1.4、0\text{ V}$ ;电位增量为 $4\text{ mV}$ ;振幅为 $50\text{ mV}$ ;脉宽为 $0.0167\text{ s}$ )进行电化学测试。

## 1.6 修饰电极检测铅

选用 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸-醋酸钠(HAC-NaAC)作为电解液,配置不同浓度梯度的 $\text{Pb}^{2+}$ 溶液( $1\sim 1\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ );采用阳极溶出差分脉冲伏安法(ASDPV)对目标分析物进行检测,根据溶出峰电流获得线性拟合曲线,计算得出传感器检测限;选用 $25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Pb}^{2+}$ 溶液进行ASDPV测试,验证传感器的重复性、重现性、稳定性及抗干扰性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 棉秆炭材料的 $\text{N}_2$ 吸脱附表征

图1为4种棉秆炭材料的 $\text{N}_2$ 吸脱附等温曲线和DFT全孔图。由图1(a)所示,在 $p/p_0 < 0.01$ 的低压区,吸附曲线急剧上升,表明存在大量的微孔<sup>[9]</sup>,其中CS800微孔含量最高。当 $p/p_0 > 0.3$ 时,吸脱附等温曲线出现了H4回滞环,说明存在中孔。因此超声空化辅助 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 浸渍法有助于获得微/中孔分级结构。进一步对比发现CS800具有最高的比表面积( $1\,338.57\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )和微孔体积( $0.49\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ),且 $V_{\text{mic}}$ 占比高达(51.60%)(表1),这有利于电化学传感过程中电解质离子的快速扩散以及目标分析物的快速富集<sup>[10-12]</sup>。

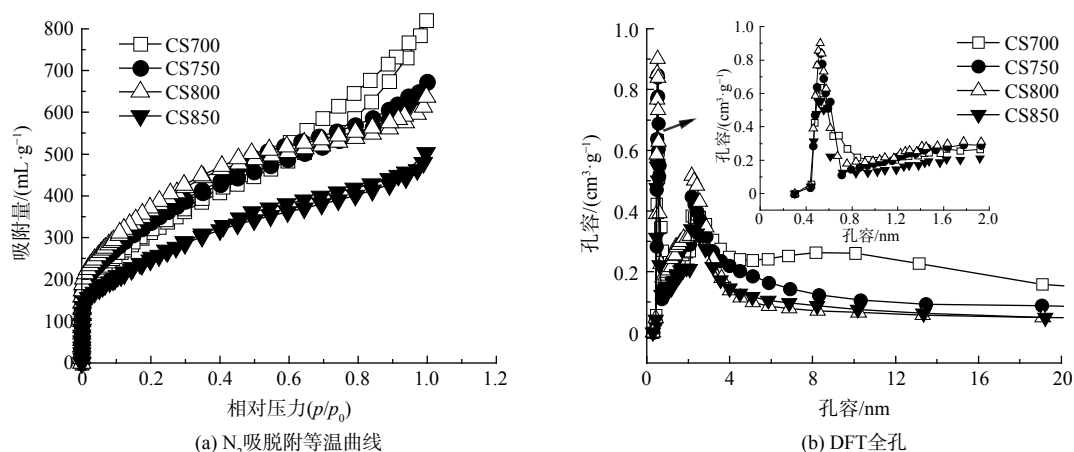


图1 CS700、CS750、CS800和CS850的 $\text{N}_2$ 吸脱附等温曲线和DFT全孔分布

Fig. 1  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and DFT total pore distribution of CS700, CS750, CS800 and CS850

另外,4种炭材料的平均孔径(D)均位于 $2.85\sim 4.32\text{ nm}$ 之间(图1(b)),这与 $\text{N}_2$ 吸脱附分析结果相一致。其中中孔平均孔径均位于 $3.04\sim 4.09\text{ nm}$ ,而在微孔结构中还存在大量超微孔( $<0.7\text{ nm}$ )和极微孔( $>0.7\text{ nm}$ ),其平均孔径分别为 $0.44\text{ nm}$ 和 $0.98\text{ nm}$ 。另一方面,D从 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 不断下降,这可能是 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 在高温下形成高度聚合的聚磷酸盐,导致孔壁堵塞<sup>[13]</sup>。而当温度继续升至 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时D反而增加,可

表1 棉秆炭材料的孔径特征

Table 1 Pore size characteristics of cotton stalk carbon materials

炭材料	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	总孔体积/ $(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	中孔体积/ $(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	微孔体积/ $(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	微孔占总孔体积/%	平均孔径/nm
CS700	1 153.74	1.25	1.22	0.42	33.60	4.32
CS750	1 238.36	1.02	0.97	0.45	44.10	3.31
CS800	1 338.57	0.95	0.88	0.49	51.60	2.85
CS850	909.09	0.75	0.71	0.33	44.00	3.30

能由于碳骨架的热降解和挥发性含 P 物质的形成,使部分中孔发展为大孔所致。

## 2.2 棉秆炭材料的 FTIR 分析

炭材料热解制备过程中,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的引入会影响生物炭表面官能团的类型。图 2 为 4 种棉秆炭材料的 FTIR 图谱。在峰谱带较宽的  $3434\text{ cm}^{-1}$  处对应 O-H 基团的拉伸振动,表明  $\text{H}_3\text{PO}_4$  活化掺杂的生物炭表面存在羟基和物理吸附水<sup>[14]</sup>。在  $1634\text{ cm}^{-1}$  处对应羧基 C=O 基团或 C=C 芳香环结构的拉伸振动,表明经  $\text{H}_3\text{PO}_4$  改性后炭材料表面含氧官能团和芳香性增加<sup>[15]</sup>。在大约  $1587$  和  $1070\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰可归因于 C-O-C、C-O 基团的伸缩振动和 P-O 基团的拉伸振动<sup>[16]</sup>。在  $1171\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C-O (C-O-C) 基团的伸缩振动<sup>[17]</sup> 或 P=O 基团的拉伸振动<sup>[18]</sup>。而在  $983\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰主要来源于 C-O-P 基团的拉伸振动<sup>[19]</sup>。这表明 P 原子在生物炭中的掺杂主要是与 C 和 O 原子的结合。与其它温度相比,炭化温度为  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时,在  $1070$ 、 $1171\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰明显增强,表明该炭化温度下 P-O 和 P=O 基团已成功掺入碳骨架。温度上升至  $850\text{ }^\circ\text{C}$  时, C=O、P=O 和 P-O 基团峰强度逐渐减弱。这些现象也表明高温炭化会促进表面官能团的分解,使光谱曲线逐渐趋于平缓。

## 2.3 棉秆炭材料的 XPS 分析

利用 XPS 光电子能谱对生物炭表面元素组成及形态进行了定性分析。如图 3(a) 所示,4 种炭材料均存在 C1s、O1s 和 P2p 峰,说明经  $\text{H}_3\text{PO}_4$  活化后, P 元素成功掺杂到炭材料中。随着炭化温度升高至  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时, C1s 含量最高 (83.01%) (表 2), 而对应 O1s 含量最低。这表明高温导致 C-O 键的断裂,形成更多悬挂键,有助于 P 原子键合到碳骨架中。在 P2p 高分辨图谱中拟合了 C-O-P ( $134.0\pm 0.3\text{ eV}$ )、C-P-O ( $133.1\pm 0.3\text{ eV}$ ) 和  $\text{C}_3\text{-P-O}$  ( $132.2\pm 0.3\text{ eV}$ )<sup>[20]</sup> 3 个峰 (图 3(b))。当炭化温度在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{C}_3\text{-P-O}$  基团含量

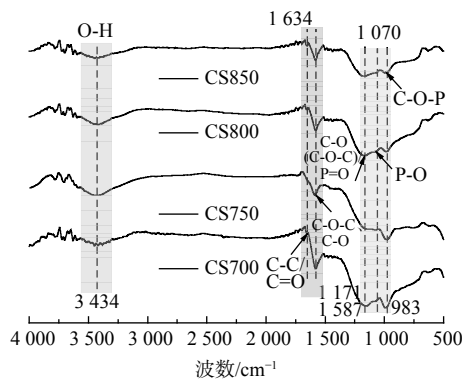


图 2 CS700、CS750、CS800 和 CS850 的 FTIR 曲线图

Fig. 2 FTIR curves of CS700, CS750, CS800 and CS850

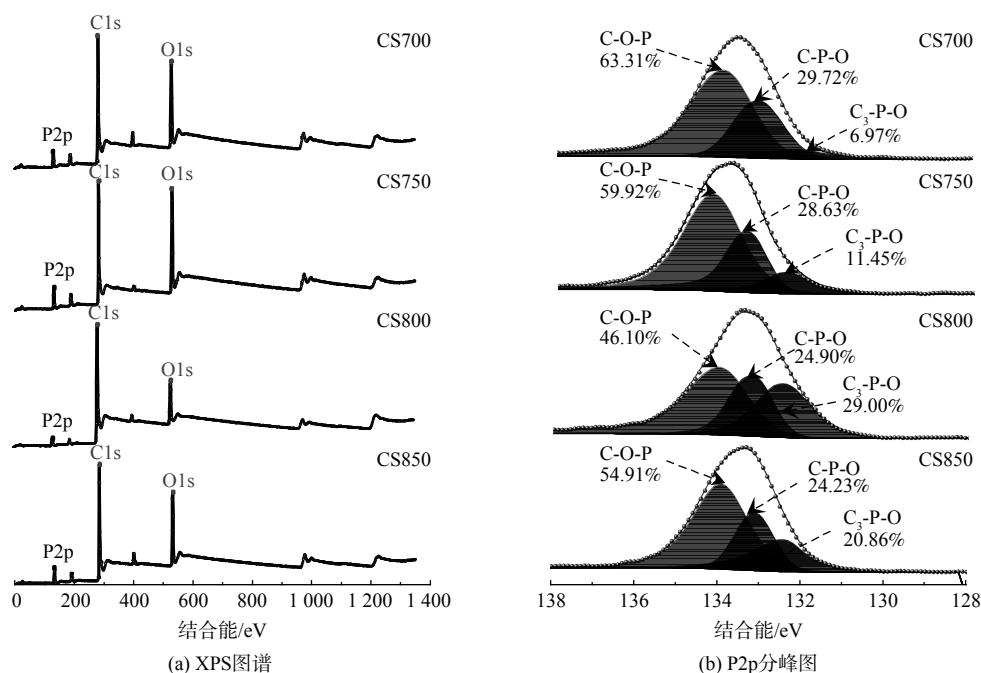


图 3 CS700、CS750、CS800 和 CS850 的 XPS 图谱和 P2p 分峰拟合图

Fig. 3 XPS spectra and P2p spectrum of CS700, CS750, CS800 and CS850

最高 (29.00%) (表 2)，表明该温度下有助于获得更多的 C<sub>3</sub>-P-O 结构。相反 C-O-P 和 C-P-O 基团的含量明显降低，这可能是不稳定磷化合物的蒸发和磷酸盐被碳还原<sup>[21]</sup>所致。已有文献<sup>[22]</sup>证明 C-P 键比 C-O-P 中 C-O 和 P-O 键的热稳定性高，在高温下更倾向于形成稳定的 C<sub>3</sub>-P 键，说明 C-O-P 和 C-P-O 基团在 800 °C 转化为 C<sub>3</sub>-P-O 基团。随着温度继续增至 850 °C 时，C<sub>3</sub>-P-O 基团含量降低，这可能是过高的炭化温度导致该基团的分解。

为了进一步了解 P 掺杂生物炭的形成机理，深入探讨了棉秆炭材料含 P 基团的演化规律。

如图 4 所示，H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的引入会促进棉秆生物质脱水、环化、缩合等过程中化学键的断裂和交联反应<sup>[23]</sup>。具体而言，C-O-P 和 C-P-O 基团向 C<sub>3</sub>-P-O 基团的转变机理可分为两个途径。途径 1：随着炭化温度上升至 800 °C，C-O-P 结构上的 -OH 基团与碳骨架上的 H 结合形成水分子，短暂形成过渡态 C-P-O，其上 P-O 键断裂并释放 CO 气体，最终转变为 C<sub>3</sub>-P-O。途径 2：C-P-O 结构中的 -OH 基团与碳骨架上的 H 结合释放水分子，直接向 C<sub>3</sub>-P-O 基团转变。温度升高至 850 °C 时，两途径中 C<sub>3</sub>-P-O 基团发生分解，产生部分 C-O-P 基团，形成了新的 C<sub>3</sub>-P-O 和 C-O-P 基团的复合结构。

表 2 CS700、CS750、CS800 和 CS850 的表面原子比例  
Table 2 Surface atomic ratio of CS700, CS750, CS800 and CS850

表面原子	CS700	CS750	CS800	CS850	
C1s	70.14	65.28	83.01	72.00	
O1s	23.31	27.32	13.39	22.41	
P2p	P2p	6.55	7.40	3.60	5.59
	C-O-P	63.31	59.92	46.10	54.91
	C-P-O	29.72	28.63	24.90	24.23
	C <sub>3</sub> -P-O	6.97	11.45	29.00	20.86

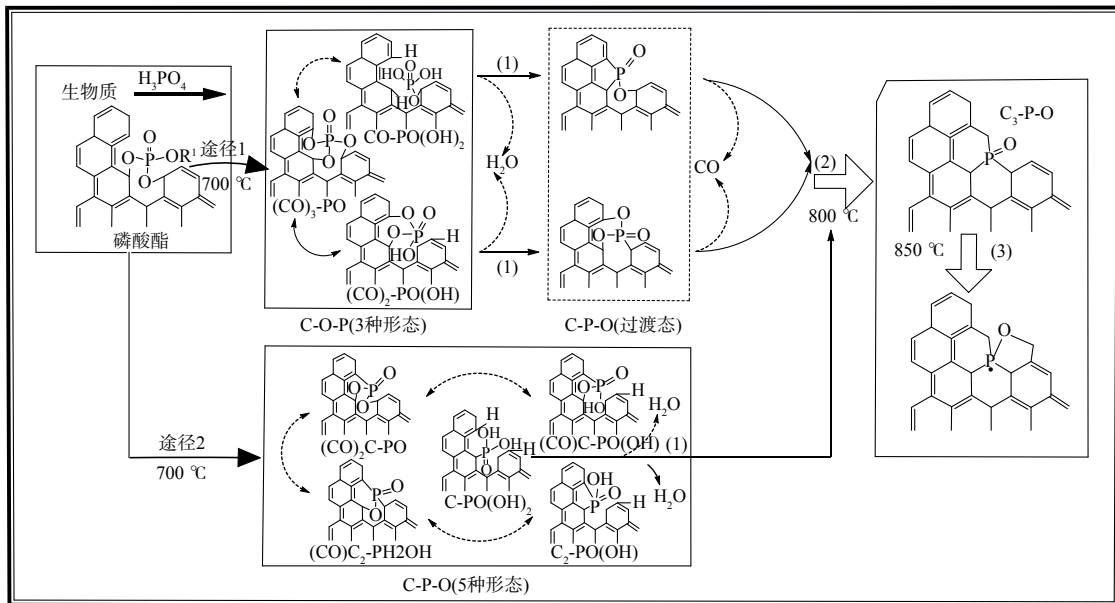


图 4 含磷官能团的演变路线

Fig. 4 Evolution route of functional groups containing phosphorus

### 2.4 棉秆炭材料的电化学性能表征

图 5 对 4 种棉秆炭材料进行了电化学活性表征和阻抗测试。如图 5(a) 所示,CS800 具有最强的峰电流 (148.7 μA)，说明 CS800 电化学活性最好。众所周知，峰电流与电化学活性几何面积成正相关，通过对比 4 种电极的电化学活性几何面积，结果发现 CS800 电化学活性几何面积最大 (20.71) (图 5(a))，进一步证实该电极材料具有优异的电催化活性。在典型的 EIS 图中，高频区半圆直径对应电子转移电阻 ( $R_{ct}$ )，而低频区直线斜率对应 Warburg 阻抗 ( $Z_w$ )。如图 5(b)EIS 所示，CS800 对应的半圆直径最小 ( $R_{ct}=106$ )，说明电子反应界面电子传递速率较快。在低频区域，CS800 对应斜率更接近于 1，表明其  $Z_w$  最小，电解质离子扩散速率最快，这与棉秆炭丰富的微/中孔分级结构有关。

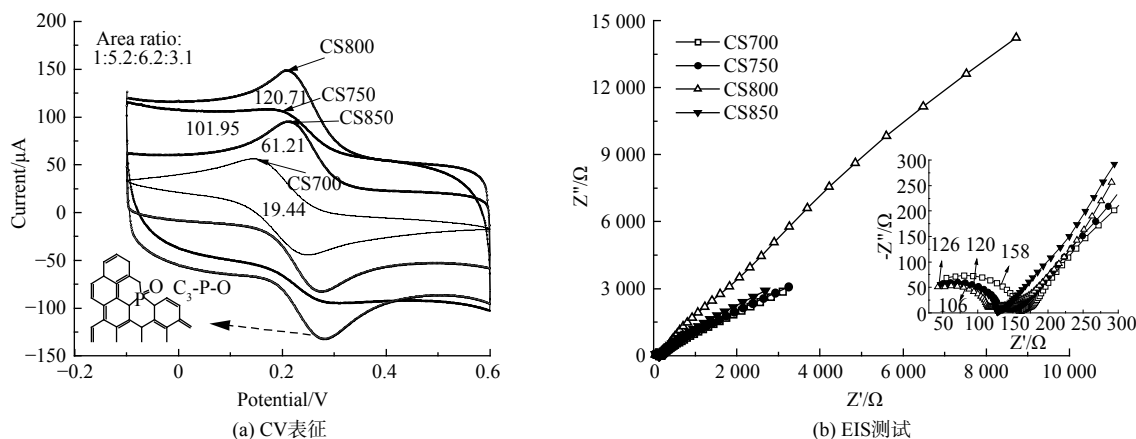


图 5 CS700、CS750、CS800 和 CS850 的 CV 曲线和 EIS 曲线

Fig. 5 CV curves and EIS curves of CS700, CS750, CS800 and CS850

## 2.5 铅离子传感性能测试

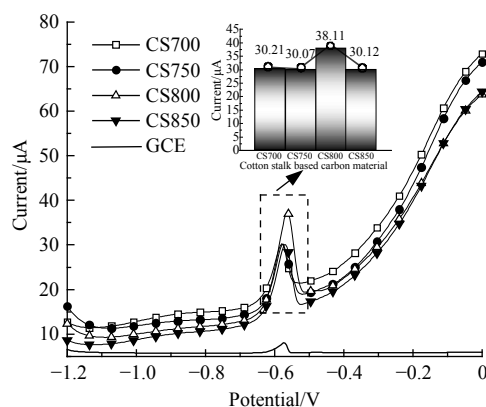
4 种棉秆炭材料的富集能力主要与其表面特定官能团的性质有关。引入 P 物种不仅可以增强炭材料表面极性, 提高亲水性, 同时还可以引入丰富的活性位点, 增强对目标检测物的亲和力<sup>[24]</sup>。已有理论研究<sup>[25]</sup>证明丰富的活性位点能够提高对重金属离子的富集能力。 $H_3PO_4$  作为 P 掺杂源和表面功能化剂, 在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下  $C_3\text{-P-O}$  基团显著提高了电极表面的反应活性, 为目标反应物的富集提供了更多的活性位点。图 6 是通过 ASDPV 验证了 4 种棉秆炭材料对  $Pb^{2+}$  的电化学传感性能, 结果发现 4 种棉秆炭修饰电极峰电流均有所提高。其中 CS800 检测峰电流最强 ( $38.11\text{ }\mu\text{A}$ ), 这说明丰富的  $C_3\text{-P-O}$  基团提高了棉秆炭对  $Pb^{2+}$  的富集能力, 加速了  $Pb^{2+}$  的电沉积过程。而 CS850 的  $C_3\text{-P-O}$  基团较少, 对应的检测峰电流明显降低。显而易见, CS800/GCE 具有最佳的  $Pb^{2+}$  电化学传感性能。因此, 选择 CS800/GCE 作为后续电化学传感平台, 构建高活性的铅检测传感器。

## 2.6 传感器线性范围与检测限

以 CS800/GCE 为研究对象, 利用 ASDPV 对不同浓度梯度 ( $1\sim 1\ 000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的  $Pb^{2+}$  进行连续测试。如图 7(a), 随着  $Pb^{2+}$  浓度的递增, 检测峰峰形越来越尖锐。对不同浓度  $Pb^{2+}$  对应的峰电流值进行拟合, 发现  $Pb^{2+}$  浓度与峰电流值具有明显的线性关系。当  $Pb^{2+}$  浓度范围为  $1\sim 100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 其拟合线性方程为  $y=0.028\ 31x+1.293\ 36$  ( $y$  为峰电流  $\mu\text{A}$ ,  $x$  为  $Pb^{2+}$  浓度  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $R^2$  为  $0.970\ 51$ ; 当  $Pb^{2+}$  浓度范围为  $100\sim 1\ 000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 其拟合线性方程为  $y=0.009\ 95x+2.663\ 80$  ( $y$  为峰电流  $\mu\text{A}$ ,  $x$  为  $Pb^{2+}$  浓度  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $R^2$  为  $0.983\ 75$  (图 7(b))。说明 CS800/GCE 对  $Pb^{2+}$  具有较宽的检测范围。此外, 其理论检测限低至  $1.38\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $S/N=3$ ), 低于国家标准《农田灌溉用水水质》<sup>[26]</sup> 基本控制限值  $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 比世界卫生组织《饮用水水质标准》<sup>[27]</sup> 甚至低约 7 倍。

## 2.7 传感器的重复性、重现性、稳定性及抗干扰性

为了验证 CS800/GCE 的电化学传感性能, 对其重复性、重现性、稳定性及抗干扰性进行测试。采用同一支电极对浓度为  $25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $Pb^{2+}$  溶液, 进行连续 6 次 ASDPV 测试, 结果发现 6 次检测峰电流值相对偏差 (RSD) 为  $3.8\%$  (图 8(a)), 表明传感器重复性良好; 类似地, 同时制备 6 根 CS800/GCE 进行 ASDPV 测

图 6 CS700、CS750、CS800、CS850 和 GCE 在  $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Pb}^{2+}$ 、pH 为 3.6 的 HAC-NaAC 缓冲溶液中的 ASDPV 测试曲线Fig. 6 ASDPV test curves of CS700, CS750, CS800, CS850 and GCE in  $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Pb}^{2+}$  HAC-NaAC buffer solution with pH 3.6

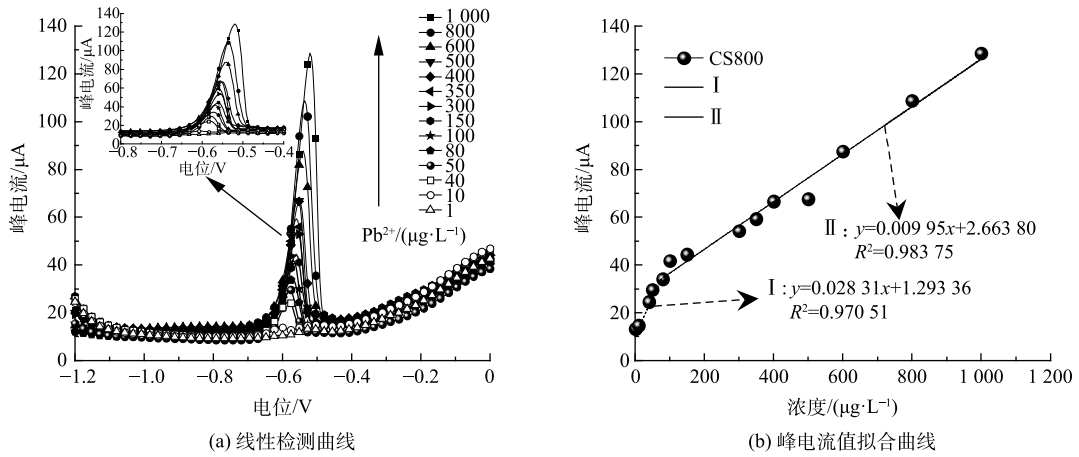


图 7 CS800/GCE 对不同浓度梯度的  $Pb^{2+}$  溶液、pH 为 4 的线性检测曲线与峰电流值的拟合曲线

Fig. 7 The linear detection curves of CS800/GCE with pH 4 in  $Pb^{2+}$  solution with different concentration gradients and the fitting curves of peak current value

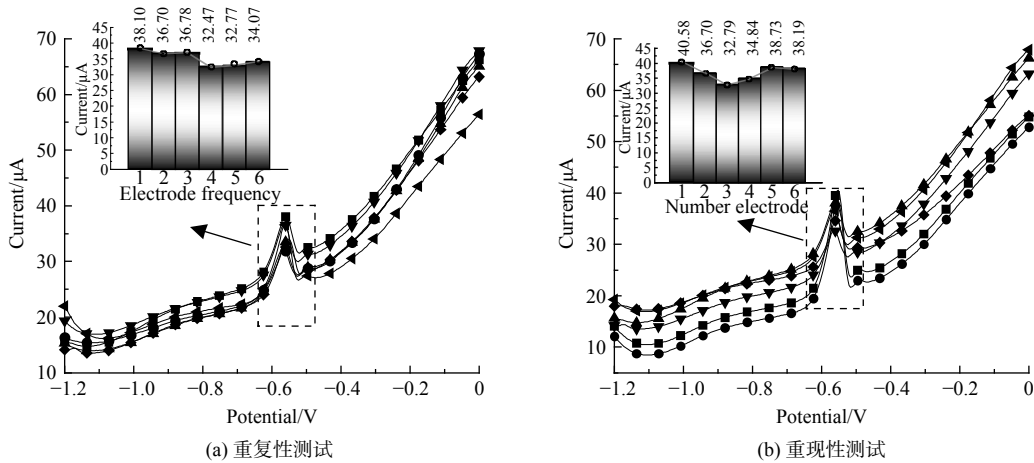


图 8 同一支 CS800/GCE 对浓度为  $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $Pb^{2+}$  溶液的 ASDPV 测试曲线与多个 CS800/GCE 对浓度为  $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $Pb^{2+}$  溶液的 ASDPV 测试曲线

Fig. 8 The ASDPV test curves of the same CS800/GCE for  $Pb^{2+}$  solution with a concentration of  $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  and the ASDPV test curves of multiple CS800/GCE for  $Pb^{2+}$  solution with a concentration of  $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

试, 结果发现峰电流 RSD 为 5.7% (图 8(b)), 表明传感器具有优异的重现性; 将同一支电极置于室温环境保存 14 d, 发现保存前后检测峰电流 RSD 为 7.3%, 表明该传感器具有较好的稳定性。此外, 继续取该浓度水样向其中加入 100 倍其它可能干扰离子  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ , CS800/GCE 检测结果显示,  $Pb^{2+}$  峰电流并无明显变化, 表明 CS800/GCE 具有出色的抗干扰性。上述实验结果表明由 CS800/GCE 构建的传感器对  $Pb^{2+}$  的检测和分析具有较好的应用潜力。

### 3 结论

1) 通过超声空化辅助磷酸浸渍一步炭化法制备了具有丰富的微/中孔分级结构、较大的比表面积和富含  $C_3\text{-P-O}$  活性位的棉秆炭电极。其中, CS800 比表面积高达  $1\,338.57 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、微孔比例接近 50%、 $C_3\text{-P-O}$  基团含量高达 29.00%。

2) 相较 CS700、CS750 和 CS850, CS800 拥有最高的电化学活性和最低的电子转移电阻 ( $R_{ct}$ ), 电子传递速度快, 对  $Pb^{2+}$  富集能力强, 可归因于其丰富的  $C_3\text{-P-O}$  基团的高活性位点和优异的分级孔隙结构。

3) 制备的 CS800 传感电极灵敏度高、稳定性及抗干扰性强, 且对  $Pb^{2+}$  检测线性范围宽 ( $1\sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $100\sim 1\,000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 线性相关系数  $R^2$  均  $>0.97$ , 检测限低至  $1.38 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

## 参考文献

- [1] KANG X, WANG J, WU H, et al. A graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of paracetamol[J]. *Talanta*, 2010, 81(3): 754-759.
- [2] 鲁猷杰, 穆新伟, 黄乐舒, 等. 生物质炭材料: 构建电化学传感器的理想修饰材料[J]. *材料导报*, 2022, 36(6): 5-12.
- [3] YANG H, CHEN P, CHEN W, et al. Insight into the formation mechanism of N, P co-doped mesoporous biochar from  $H_3PO_4$  activation and  $NH_3$  modification of biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 230: 107215.
- [4] CHEN Y, ZHANG X, CHEN W, et al. The structure evolution of biochar from biomass pyrolysis and its correlation with gas pollutant adsorption performance[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 101-109.
- [5] ZHU G, DENG X, HOU M, et al. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 144: 255-261.
- [6] ADHIKARI M P, ADHIKARI R, SHRESTHA R G, et al. Nanoporous activated carbons derived from agro-waste corncob for enhanced electrochemical and sensing performance[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2015, 88(8): 1108-1115.
- [7] GUO D, SHIBUYA R, AKIBA C, et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts[J]. *Science*, 2016, 351(6271): 361-365.
- [8] PAN J, DENG H, DU Z, et al. Design of nitrogen-phosphorus-doped biochar and its lead adsorption performance[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(19): 28984-28994.
- [9] 任洪波, 秦元成, 尚承伟, 等. 聚丙烯酰胺倍半硅氧烷(MPMS-SSO)有机/无机杂化气凝胶中的 $N_2$ 等温吸附特性分析[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39: 475-478.
- [10] DAHAGHIN Z, Kilmartin P A, Mousavi H Z. Novel ion imprinted polymer electrochemical sensor for the selective detection of lead (II)[J]. *Food Chemistry*, 2020, 303: 125374.
- [11] SHAH A, Zahid A, Khan A, et al. Development of a highly sensitive electrochemical sensing platform for the trace level detection of lead ions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(9): B3136.
- [12] HU J Y, LI Z, ZHAI C Y, et al. Plasmonic photo-assisted electrochemical sensor for detection of trace lead ions based on Au anchored on two-dimensional  $gC_3N_4$ /graphene nanosheets[J]. *Rare Metals*, 2021, 40: 1727-1737.
- [13] LU C, ZHANG X, GAO Y, et al. Parametric study of catalytic co-gasification of cotton stalk and aqueous phase from wheat straw using hydrothermal carbonation[J]. *Energy*, 2021, 216: 119266.
- [14] LIANG X, GUO N, ZHAO Y, et al. Rapid effectual entrapment of pesticide pollutant by phosphorus-doped biochar: Effects and response sequence of functional groups[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 365: 120155.
- [15] SAKA C. Phosphorus and sulphur-doped microalgae carbon as a highly active metal-free catalyst for efficient hydrogen release in  $NaBH_4$  methanolysis[J]. *Fuel*, 2022, 309: 122183.
- [16] SHI C, HU K, NIE L, et al. Degradation of acetaminophen using persulfate activated with P-doped biochar and thiosulfate[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 146: 110160.
- [17] 刘鹏, 李勇, 宁廷州, 等. 新疆棉秆能源炭制备工艺及其傅里叶红外光谱分析[J]. *江苏农业科学*, 2018, 46(16): 190-193.
- [18] OZPINAR P, DOGAN C, DEMIRAL H, et al. Activated carbons prepared from hazelnut shell waste by phosphoric acid activation for supercapacitor electrode applications and comprehensive electrochemical analysis[J]. *Renewable Energy*, 2022, 189: 535-548.
- [19] ZHANG L, YANG Z, LI S, et al. Comparative study on the two-step pyrolysis of different lignocellulosic biomass: Effects of components[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 152: 104966.
- [20] PUZYI A M, PODDUBNAYA O I, GAWDZIK B, et al. Phosphorus-containing carbons: Preparation, properties and utilization[J]. *Carbon*, 2020, 157: 796-846.
- [21] PUZYI A M, PODDUBNAYA O I, SOCHA R P, et al. XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons[J]. *Carbon*, 2008, 46(15): 2113-2123.
- [22] IBRAHIM H, TEMERK Y. A novel electrochemical sensor based on B doped  $CeO_2$  nanocubes modified glassy carbon microspheres paste electrode for individual and simultaneous determination of xanthine and hypoxanthine[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 232: 125-137.
- [23] OGinni O, SINGH K, OPORTO G, et al. Effect of one-step and two-step  $H_3PO_4$  activation on activated carbon characteristics[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2019, 8: 100307.
- [24] LIU Z, AI J, SUN M, et al. Phosphorous-doped graphite layers with outstanding electrocatalytic activities for the oxygen and hydrogen evolution reactions in water electrolysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(12): 1910741.
- [25] SHEN Y F, XUE Y, XIA X, et al. Metallic-like boron-modified bio-carbon electrodes for simultaneous electroanalysis for  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ : Theoretical insight into the role of  $C_2B_2O_5(H)$ [J]. *Carbon*, 2023: 118350.
- [26] 袁鹏, 邵悦琦, 乔子茹. 长三角流域某采矿区农田土壤重金属污染研究[J]. *广东化工*, 2023, 50(6): 143-146.
- [27] FRISBIE S H, MITCHELL E J, SARKAR B. Urgent need to reevaluate the latest World Health Organization guidelines for toxic inorganic substances in drinking water[J]. *Environmental Health*, 2015, 14(1): 1-15.

(责任编辑: 金曙光)



## Preparation of highly active lead detection sensor through ultrasound-assisted phosphoric acid impregnation and one-step carbonization

SONG Mingnan, SHEN Yifeng, LI Kunquan\*

College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China

\*Corresponding author, E-mail: kqlee@njau.edu.cn

**Abstract** The development of biochar electrodes with high activity and low cost is essential for the construction of high-performance lead detection sensors. A series of phosphorus-modified cotton stalk carbons at different temperatures (700, 750, 800, 850 °C) were prepared through ultrasonic cavitation-assisted phosphoric acid impregnation and one-step carbonization method using cotton stalk biomass as raw material, and a lead detection sensor was constructed based on these carbon materials. Using N<sub>2</sub> absorption-desorption, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and anode stripping differential pulse voltammetry and other modern characterization and testing techniques, the structure-activity relationship between pore size distribution, chemical structure, high active phosphorus functional groups and electrochemical sensing properties of cotton stalk carbon electrodes at different temperatures was investigated. The results showed that cotton stalk carbon (CS800) prepared at 800°C possessed higher specific surface area (1 338.57 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), more abundant micropore/mesopore structure as well as C<sub>3</sub>-P-O groups. The combination of these unique advantages gave the CS800 electrode a higher electrochemical activity, the lowest electron transfer resistance ( $R_{ct}$ ), and a stronger Pb<sup>2+</sup>accommodation capability. At Pb<sup>2+</sup> concentrations of 1~100 μg·L<sup>-1</sup> and 100~1 000 μg·L<sup>-1</sup>, the peak current of CS800 appeared a good linear relationship with Pb<sup>2+</sup> concentration. The linear correlation coefficients  $R^2$  were all up to 0.97, and the detection limit sensitivity was as low as 1.38 μg·L<sup>-1</sup>. Furthermore, excellent repeatability, reproducibility, consistency and anti-interference performance were shown, which indicated that the prepared cotton stalk carbon electrode had great application potential for Pb<sup>2+</sup> detection. The results of this research not only shed light on the preparation and performance optimization of biochar electrodes, but also offer technical support for the monitoring and analysis of heavy metals.

**Keywords** cotton stalk carbon material; ultrasonic cavitation; phosphoric acid impregnation; pyrolytic carbonization; lead detection sensor