

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ Pb^{2+} И Cd^{2+} В ОБРАЗЦАХ СПЕЦИЙ

© 2020 г. Шахназ Давуди^а, Мухаммед Хади Гивиянрад^{а, *},
Мохаммад Сабер-Теграни^а, Парвиз Аберумандазар^а

^аОтделение химии, научно-исследовательский отдел, Исламский университет Азад, Тегеран, Иран

*e-mail: givianradh@yahoo.com

Поступила в редакцию 15.04.2019 г.

После доработки 15.09.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

В настоящем исследовании описана конструкция нового электрохимического датчика применяющегося для одновременного определения Pb^{2+} и Cd^{2+} . Этот датчик был подготовлен с использованием нового композиционного наноматериала на основе MnFe_2O_4 и rGO. Полученные линейные диапазоны составляли $0.04\text{--}3.8 \text{ мкг л}^{-1}$ для Pb^{2+} и $0.09\text{--}9.2 \text{ мкг л}^{-1}$ для Cd^{2+} . Вычисленный предел обнаружения составлял 0.012 мкг л^{-1} для Pb^{2+} и 0.023 мкг л^{-1} для Cd^{2+} . Этот датчик был успешно применен для определения ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} в различных специях.

Ключевые слова: электрохимический датчик, композиционный наноматериал, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{CPE}$, Pb^{2+} , Cd^{2+}

DOI: 10.31857/S0424857020060055

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из наиболее значительных проблем промышленно развитых стран является сброс высокой концентрации токсичных ионов тяжелых металлов в водную среду, почву, растения и воду, поскольку ионы тяжелых металлов проявляют высокую устойчивость в окружающей среде, обладают высокими токсичными свойствами, бионеразлагаемостью, стойкостью и накапливаются при распространении через пищевые цепи [1]. Хотя все ионы тяжелых металлов опасны для человека на чрезмерных уровнях, но для организма человека необходимы многие такие вещества, как цинк, железо, кобальт, молибден, марганец и медь [2]. Некоторые ионы тяжелых металлов, такие как ртуть, свинец, кадмий и т.д., не оказывают благотворного влияния на живые организмы, а некоторые из них, такие как кадмий и свинец, естественным образом существуют в почвах и породах [3].

Ионы Cd^{2+} оказывают неблагоприятное воздействие на здоровье человека, вызывая рак, остеопороз и заболевания легких, почек и костного мозга, а ионы Pb^{2+} вызывают умственную отсталость у детей, врожденный паралич, острое или хроническое повреждение нервной системы, печени и почек [2, 4]. Во время недавнего исследова-

ния среди индийцев приемлемая концентрация ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в продуктах растительного происхождения составляла 0.02 и 0.1 мг кг^{-1} соответственно. Концентрации этих металлов были высокими из-за высокой толерантности индийцев вследствие их постоянного использования [5]. Таким образом, в дополнение к общему пределу дозировки этих металлов допустимая концентрация может варьироваться в разных регионах. Кстати, хотя некоторые ионы тяжелых металлов, такие как Cd^{2+} , токсичны, они могут быть полезны при определенных условиях [4].

Одним из лучших источников фитохимических веществ являются специи, которые обладают потенциальным защитным действием против болезней. Следовательно, потребление специй, загрязненных тяжелыми металлами, может вызвать риск для здоровья человека [6]. Для контроля качества пряностей крайне необходимо определение опасных ионов тяжелых металлов. В настоящее время происходит развитие аналитического метода селективного и чувствительного обнаружения ионов тяжелых металлов. Существует несколько методов определения ионов тяжелых металлов, таких как атомно-абсорбционная спектроскопия (AAS) [7], УФ-спектроскопия [8], атомно-флуоресцентная спектроскопия [9], ионная хроматография [10], масс-спектрометрия с индук-

тивно-связанной плазмой (ICP-MS) [11], оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) [12], электрохимические методы [13].

Несмотря на селективность и специфичность некоторых аналитических методов, они являются слишком дорогостоящими, сложными, трудоемкими и требуют много времени и большое количество образцов. С другой стороны, электрохимические методы имеют много преимуществ по сравнению с другими, например простота, дешевизна, точность, чувствительность, способность к одновременному определению. Вольтамперометрические методы, такие как анодная инверсионная вольтамперометрия (ASV), представляют собой наилучшие и мощные электрохимические методы для определения наномолярной концентрации ионов тяжелых металлов благодаря стадии предварительного концентрирования [14].

Одновременное электрохимическое обнаружение Cd^{2+} и Pb^{2+} в присутствии других ионов, которые могут создавать помехи на этапе обнаружения, является проблемой вольтамперометрического метода. Однако перекрытие соответствующих пиков является основной проблемой одновременного определения ионов тяжелых металлов, растет интерес к разработке углеродного пастообразного электрода (СРЕ) и модифицированного СРЕ в качестве рабочего электрода для разделения пиков [15]. Для улучшения селективного взаимодействия между анализируемыми веществами и чувствительным слоем были использованы химически модифицированные матрицы.

Нанесенная матрица улучшила проводимость, площадь поверхности и чувствительность модифицированного электрода [16]. Другими преимуществами СРЕ являются простота изготовления, низкая гибкость подложки для модификации, низкое омическое сопротивление, высокая чувствительность, химическая инертность, возобновляемая поверхность и совместимость с различными типами модификаторов [15].

Сенсорные свойства модифицированных СРЕ в значительной степени зависят от природы используемых материалов в чувствительном слое. В последние годы синтез наночастиц открыл новые горизонты в конструировании современных электрохимических систем [17].

Графен (Gr) представляет собой новую категорию углеродных материалов, которые обладают некоторыми уникальными физико-химическими свойствами, такими как отличная способность стимулирования переноса электронов, высокая удельная площадь поверхности (теоретическая удельная площадь поверхности $2630 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$), электрохимическая и химическая стабильность, высокая электрическая прочность и теплопроводность и сильная механическая прочность. Он известен

как идеальный материал для использования в электрохимии благодаря его преимуществам [18]. Кроме того, высокая доля благоприятных краевых атомов углерода на массу Gr позволила улучшить перенос электронов электрохимической реакции на поверхность сенсоров с низким перенапряжением [16]. Как следствие этих свойств, Gr является одним из лучших вариантов для изготовления датчика на углеродной основе. Новые области применения электрохимически модифицированного электрода были открыты композиционными наноматериалами на основе Gr [19].

Среди различных типов композиционных наноматериалов наночастицы оксида Gr-металла и оксида Gr-металла имеют превосходную проводимость, способность переноса электронов и каталитические свойства. Они применяются в качестве катализатора для повышения скорости электрохимических реакций электрохимических сенсоров [20]. В настоящее время листы Gr модифицированы бинарными наночастицами металла и оксида металла, что привело к улучшению электрохимических свойств датчика. Использование этого композиционного наноматериала в составе СРЕ может привести к превосходной чувствительности, селективности и устойчивости [21]. В настоящее время восстановленный оксид графена (rGO) как идеальная матрица был применен для синтеза нового композиционного наноматериала. Были получены улучшенные электрохимические свойства, такие как высокая устойчивость циклирования и высокая скоростная характеристика [22].

В последнее время материалы типа $\text{M}^{2+}\text{M}_2^{3+}\text{O}_4$, в частности оксиды переходных металлов типа MFe_2O_4 со структурой шпинели в качестве композиционного наноматериала, привлекают все больший интерес при электрохимическом применении. Разумеется, электрические и магнитные свойства композиционного наноматериала MFe_2O_4 зависят от катиона M^{2+} [23]. Такие катионы, как Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Zn и Mg, в основном использовались в составе композиционного наноматериала [24]. Одним из наиболее важных шпинельных ферритовых материалов является MnFe_2O_4 , который широко используется для аккумуляции энергии, магнитных материалов, электронных и микроволновых устройств [25].

В настоящее время многие эффективные адсорбенты и чувствительные датчики на основе наноматериалов используются для определения Pb(II) [26]. Среди различных адсорбентов на основе композиционных наноматериалов MnFe_2O_4 является хорошо известным биметаллическим оксидным магнитным наноматериалом, который демонстрирует превосходную каталитическую активность, а также высокий адсорбционный от-

клик на ионы тяжелых металлов [27]. Этот магнитный наноматериал также широко применяется для электрохимического обнаружения и удаления Pb(II) [28, 29].

С другой стороны, $MnFe_2O_4$ в качестве конкурентного кандидата, используемого в качестве электрохимического датчика, демонстрирует плохую электропроводность. При этом для преодоления этого недостатка могут быть включены некоторые проводящие вещества, такие как оксид графена (GO). GO, который является производным графена, содержит больше кислородных групп, которые обладают специфической реакцией при взаимодействии с ионами тяжелых металлов. Кроме того, его превосходная электрическая проводимость, высокая удельная поверхность и исключительная электрокаталитическая активность могут предложить отличную электродную систему для обнаружения ионов тяжелых металлов [30]. В последнее время магнитные наноматериалы на основе графена привлекают большое внимание в качестве электрохимических сенсоров благодаря своей высокой каталитической активности и реакции адсорбции [31, 32].

В настоящем исследовании благоприятный для окружающей среды метод синтеза композиционного наноматериала $MnFe_2O_4/rGO$ был разработан и применен для приготовления модифицированного SPE в целях улучшения чувствительности и селективности. Конечные продукты были охарактеризованы некоторыми распространёнными методами, включая просвечивающую электронную микроскопию (ПЕМ), рентгеновскую порошковую дифракцию (XRD), инфракрасное преобразование Фурье (FT-IR) и термogravиметрический анализ (ТГА). В оптимальных условиях $MnFe_2O_4/rGO/SPE$ показал высокую активность по электроокислению Pb^{2+} и Cd^{2+} . $MnFe_2O_4/rGO/SPE$ использовали для индивидуального и одновременного определения следовых количеств Pb^{2+} и Cd^{2+} в различных специях в качестве реальной пробы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химические реагенты и приборы

Все реагенты, применяемые в этой работе, были аналитического качества и использовались без дополнительной очистки. Все растворы были приготовлены с применением бидистиллированной воды (DDW). Лабораторную стеклянную посуду выдерживали в течение ночи в растворе 10 об. % HNO_3 и затем промывали DDW.

Порошок графита (средний размер частиц 10 мкм) и чистое парафиновое масло были приобретены у компании Merck и использованы для приготовления SPE. Исходные растворы Pb^{2+} и

Cd^{2+} (1000 мг/л) были приготовлены путем растворения соответствующих количеств $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и $PbCl_2$ (все от компании Merck) в DDW соответственно. Затем они были доведены до метки DDW. Универсальные буферные растворы Бриттона–Робинсона (B–R) (pH 2–7) были приготовлены на основе DDW и испытаны в качестве вспомогательных электролитов. Материалы $MnSO_4$ и $FeSO_4$ были также получены от компании Merck. Специи были приобретены на местном рынке в качестве реальных образцов.

Систему потенциостат/гальваностат Behrajon (модель ВНР-2065, Иран) использовали для всех электрохимических экспериментов. Электрохимическая ячейка была собрана с обычной трехэлектродной системой. Платиновая проволока, электрод Ag/AgCl/KCl (3 моль/л) и модифицированные или немодифицированные SPE были использованы в качестве вспомогательного электрода, электрода сравнения и рабочего электрода соответственно. Конечные продукты ($MnFe_2O_4/rGO$, GO) были охарактеризованы с помощью изображений ПЭМ (Zeiss EM902A), рентгенофазового анализа (38066 Riva, d/G. Via M. Misone, 11/D (TN)), ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (PerkinElmer, ИК-спектрометр Spectrum 100) и ТГА (NETZSCH STA-449C). ИК-спектры регистрировали в таблетках KBr. Значения pH регулировали с помощью измерителя pH Metrohm (модель 713, Herisau, Швейцария).

Аналитическая процедура

Квадратно-волновая вольтамперометрия (SWV) проводилась в электрохимической ячейке объемом 20 мл, содержащей буферный раствор B–R в качестве среды для электролита. Метод квадратно-волновой анодной вольтамперометрии (SWASV) использовался для определения анализируемых веществ в оптимизированных условиях. Pb^{2+} и Cd^{2+} осаждались при потенциале -1.1 В относительно Ag/AgCl в течение 150 с путем восстановления ионов тяжелых металлов. Повторное окисление Pb^0 до Pb^{2+} и Cd^0 до Cd^{2+} проводили на этапе анодного десорбирования в диапазоне потенциалов от -1.1 до -0.2 В относительно Ag/AgCl. Чтобы обеспечить растворение оставшихся отложений на поверхности $MnFe_2O_4/rGO/SPE$, потенциал 1.0 В относительно Ag/AgCl в течение 60 с применяли на этапе предварительного кондиционирования и перед любым измерением. Стадии предварительного концентрирования и очистки выполняли при перемешивании раствора электрохимической ячейки. Пиковые токи измеряли при потенциалах около -0.43 и -0.86 В относительно Ag/AgCl для Pb^{2+} и Cd^{2+} соответственно. Все измерения были выполнены три раза, и результаты были представлены со стандартными отклонениями.

Получение композиционного наноматериала

Композиционный наноматериал $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ был синтезирован методом восстановительного соосаждения на месте применения. На первом этапе был использован метод Хаммера для синтеза оксида графена [33]. На следующем этапе 3.8 г GO диспергировали в 500 мл DDW с помощью ультразвука. Затем 15.18 г FeSO_4 и 7.55 г MnSO_4 добавляли в раствор GO при перемешивании в атмосфере азота при 95°C в течение 2 ч. Атмосферу азота удаляли и раствор перемешивали в прежних условиях в течение 1 ч. Затем pH раствора доводили до 11 добавлением NaOH (2 М) и последующим перемешиванием в течение 2 ч. Полученный раствор отделяли центрифугой и промывали DDW, затем высушивали в вакуумной печи [34]. Наноструктуру rGO также синтезировали с использованием того же метода без добавления FeSO_4 и MnSO_4 .

Получение немодифицированных и модифицированных СРЕ

Немодифицированный СРЕ получали путем смешивания вручную порошка чистого графита с определенным количеством парафинового масла в агатовой ступке с использованием пестика в массовом соотношении 70 : 30. Для получения модифицированных датчиков была использована следующая процедура. Композиционный материал А: Для получения большей однородности пасты обработанный rGO (10 мас. %) смешивали с порошком чистого графита в соответствующем объеме дихлорметана. Затем смесь перемешивали при комнатной температуре до полного испарения дихлорметана. Приготовленную пасту сушили на воздухе в течение 1 дня. Композиционный материал Б: для получения модифицированного электрода $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ часть $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (12 мас. %) смешивали с немодифицированной углеродной пастой и композит диспергировали в дихлорметане. Композит перемешивали до полного перемешивания и испарения дихлорметана.

После получения композиционных материалов А и Б к ним добавляли 30 мас. % парафина, и их перемешивали до получения однородных паст. Этот метод получения пасты приводит к повышению воспроизводимости датчиков после каждой полировки поверхности электрода. Все количество каждой пасты переносили в инсулиновый шприц и тщательно упаковывали, чтобы избежать возможных воздушных зазоров и улучшить сопротивление электродов. Медную проволоку (диаметром 1.0 мм) вставляли в немодифицированный и модифицированный электрод для установления электрического контакта.

Получение образцов

Чтобы измерить концентрацию ионов тяжелых металлов в 22 образцах различных спечей, пробоподготовка проводилась на основе стандартных методов Института стандартов и промышленных исследований Ирана. Вкратце, каждый образец специи размалывали и просеивали индивидуально. Затем около 0.50 г образцов помещали в тигель и сжигали при 500°C в течение 5 ч. После охлаждения сожженный образец осторожно увлажняют в 12 мл смеси концентрированная азотная кислота: H_2O (1 : 5). Смесь нагревали в течение 5 мин на горячей плитке. После чего фильтровали через фильтровальную бумагу и фильтрат собирали в мерную колбу на 50.00 мл и разбавляли DDW до метки [35].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование композиционного наноматериала

Морфологию, структуру и размер синтезированных материалов исследовали с помощью ПЭМ (рис. 1а). Как видно, rGO имеет типичную рифленую и смятую морфологию и структуру в виде бумаги с тонкими слоями. Изображение ПЭМ $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ показано на рис. 1б, и было обнаружено, что наночастицы MnFe_2O_4 со средним размером приблизительно 12 нм равномерно декорированы на rGO. Заметно, что метод синтеза эффективен для предотвращения агрегации наночастиц MnFe_2O_4 , а композиционный наноматериал имеет большую удельную площадь.

Рентгенограммы композиционного наноматериала GO и $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ показаны на рис. 1в. Как можно видеть, рентгенограмма GO имеет сильный пик около $2\theta = 10^\circ$ (001), что хорошо согласуется с предыдущими отчетами. Рентгенограмма синтезированного композиционного наноматериала $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ показывает восемь пиков примерно при $2\theta = 18.3^\circ$ (111), 29.7° (220), 34.8° (311), 42.7° (400), 53.0° (422), 56.18° (511) и 63.0° (440), которые хорошо соответствуют стандартному образцу (JCPDS: 74-2403) [34].

ИК-Фурье-спектры композиционного наноматериала GO и $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (рис. 1г) также использовались для подтверждения химической структуры синтезированных материалов. ИК-Фурье-спектр GO представляет полосу поглощения при 3402, 1734, 1179 и 1025 см^{-1} , что подтверждает присутствие O–H, C=O, C–O–C и C–O. Сравнивая ИК-Фурье-спектр $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ до и после восстановления GO, было обнаружено, что удельные полосы поглощения кислородных функциональных групп GO значительно уменьшились. Указано, что наночастица GO была эффективно восстановлена и превращена в rGO.

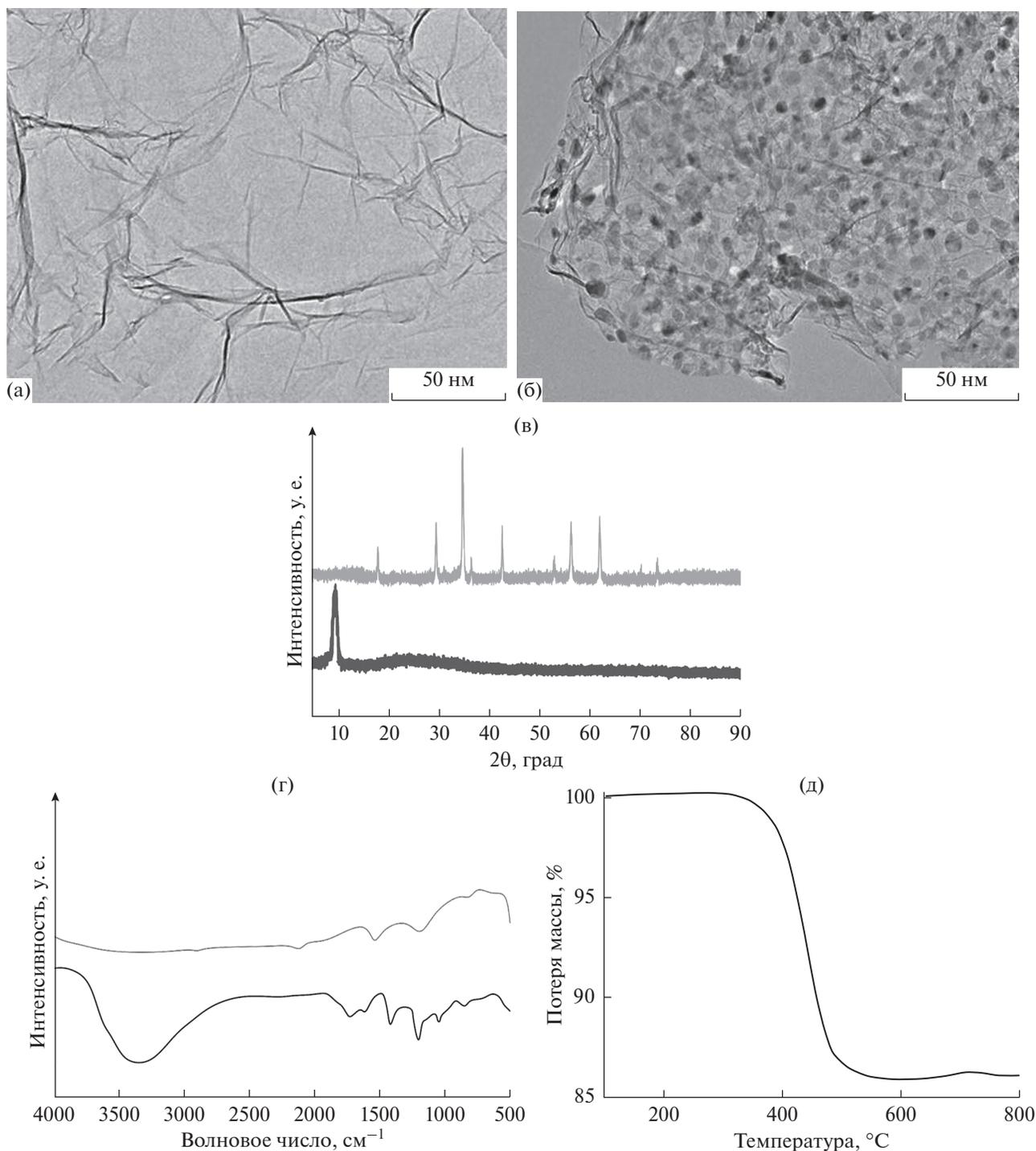


Рис. 1. (а) ПЭМ изображения rGO (б) ПЭМ композиционного наноматериала $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, (в) рентгенограммы композиционного наноматериала GO и $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, (с) ИК-Фурье спектры композиционного наноматериала GO и $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ и (д) ТГА композиционного наноматериала $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$.

ТГА был использован для изучения термостабильности и количественного определения rGO в композиционных наноматериалах $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (рис. 1д). Кривая TG доказывает, что в интервале температур от 0 до 800°C наночастицы остаются

стабильными, а быстрая потеря массы композиционного наноматериала в интервале температур $360\text{--}520^\circ\text{C}$ указывает на то, что окисление углерода нарушено [36]. Согласно потере массы композиционного наноматериала $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$,

процентное содержание rGO в композиционных наноматериалах составляет около 13 мас. %.

Вольтамперометрическое поведение Pb^{2+} и Cd^{2+} на поверхности различных электродов

Квадратно-волновая вольтамперограмма, зарегистрированная в буферном растворе В–R (рН 4.5), содержащем 0.60 Pb^{2+} и $1.00 \text{ мкг л}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ на чистом СРЕ и $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{СРЕ}$, а также на $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{СРЕ}$ при отсутствии анализируемых веществ, показана на рис. 2.

Вольтамперограмма раствора на чистом СРЕ не показала пиков после накопления в замкнутом контуре в течение 150 с. При добавлении $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ к электродному составу для Pb^{2+} при -0.430 и Cd^{2+} при -0.865 В с разницей пиков 0.435 В по сравнению с Ag/AgCl были обнаружены два отчетливых пика очистки, которые были отнесены к содействующему переносу электрона между $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ и $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$. Композиционный наноматериал также увеличил площадь поверхности электрода. Можно видеть, что $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{СРЕ}$ не показал какого-либо пика очистки при отсутствии Pb^{2+} и Cd^{2+} . По наблюдаемому поведению $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{СРЕ}$ был получен и использован для одновременного определения ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} .

Реакция электрода зависела от многих факторов, таких как рН раствора, потенциал и время накопления, а также от конкретного инструментального параметра SWV. Эти параметры были оптимизированы для достижения наилучшей формы пика, максимального тока и превосходного предела обнаружения.

Влияние различных параметров

Влияние рН на вольтамперометрические токи.

Одним из наиболее важных параметров, оказывающих существенное влияние на ток снятия ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} , является концентрация H^+ . Следовательно, влияние рН было исследовано в диапазоне 2–7 с использованием буферного раствора В–R на $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{СРЕ}$ (рис. 3а). Вольтамперометрические токи увеличились при увеличении рН до 4.5 для свинца и кадмия, а затем снизились при более высоких значениях рН. Это может быть связано с гидролизом ионов. Таким образом, рН 4.5 использовался для последующих экспериментов [14].

Влияние потенциала осаждения на вольтамперометрические токи. Потенциал осаждения является еще одним важным параметром метода анодной зачистки, который влияет на чувствительность и предел обнаружения. Влияние потенциала осаждения на ток снятия 2.0 мкг л^{-1} ионов Pb^{2+} и

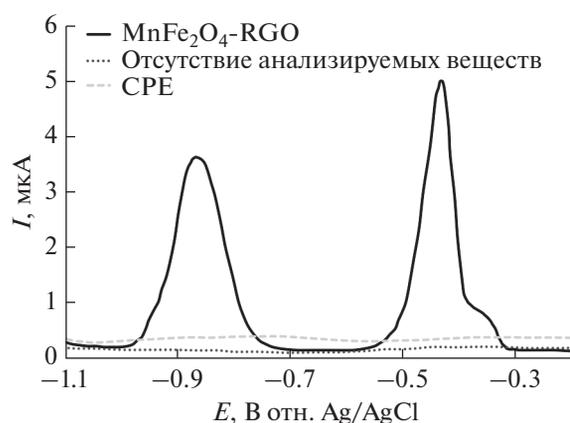


Рис. 2. Квадратно-волновые вольтамперограммы в присутствии 0.6 и $1.0 \text{ мкг л}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ и Cd^{2+} на поверхности чистого СРЕ и $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{СРЕ}$ (сплошная линия) и при отсутствии анализируемых веществ на $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{СРЕ}$ (пунктирная линия). Условия: рН 4.5 буферного раствора В–R; потенциал осаждения равен -1.1 В относительно Ag/AgCl ; время осаждения 150 с, время покоя 10 с, частота SW 50 Гц, амплитуда импульса 100 мВ, шаг напряжения -6.0 мВ.

Cd^{2+} было изучено, в то время как потенциал осаждения изменялся от -0.9 до -1.3 В относительно Ag/AgCl при рН 4.5 на $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{СРЕ}$. Результаты показаны на рис. 3б. Наблюдалось резкое увеличение вольтамперометрических токов, когда время осаждения составляло 180 с, а потенциал осаждения изменялся от -0.9 до -1.1 В относительно Ag/AgCl . Отклик на удаление обоих катионов уменьшился в результате восстановления других химикатов при этих потенциалах, в то время как потенциал осаждения был более отрицательным, чем -1.1 В относительно Ag/AgCl . Выделение водорода также начиналось при таких отрицательных потенциалах, поэтому фоновый ток был больше, чем в другом диапазоне потенциалов [21, 27]. Поэтому потенциал -1.1 В относительно Ag/AgCl был выбран для последующих испытаний.

Влияние времени накопления и приборных параметров на вольтамперометрические токи. Влияние времени накопления на вольтамперометрические токи 2.0 мкг л^{-1} ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} было исследовано от 30 до 210 с при рН 4.5 и потенциале осаждения -1.1 В на $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{СРЕ}$ (рис. 3в). Было обнаружено, что вольтамперометрические токи Pb^{2+} и Cd^{2+} увеличивались с увеличением времени накопления с 30 до 150 с. Это связано с тем, что чем больше время накопления, тем больше накапливается анализируемых веществ на границе раздела электрод/раствор датчика, следовательно, ток увеличивается. Через 150 с ток анодной очистки становится практически постоянным из-за насыщения поверхности датчика.

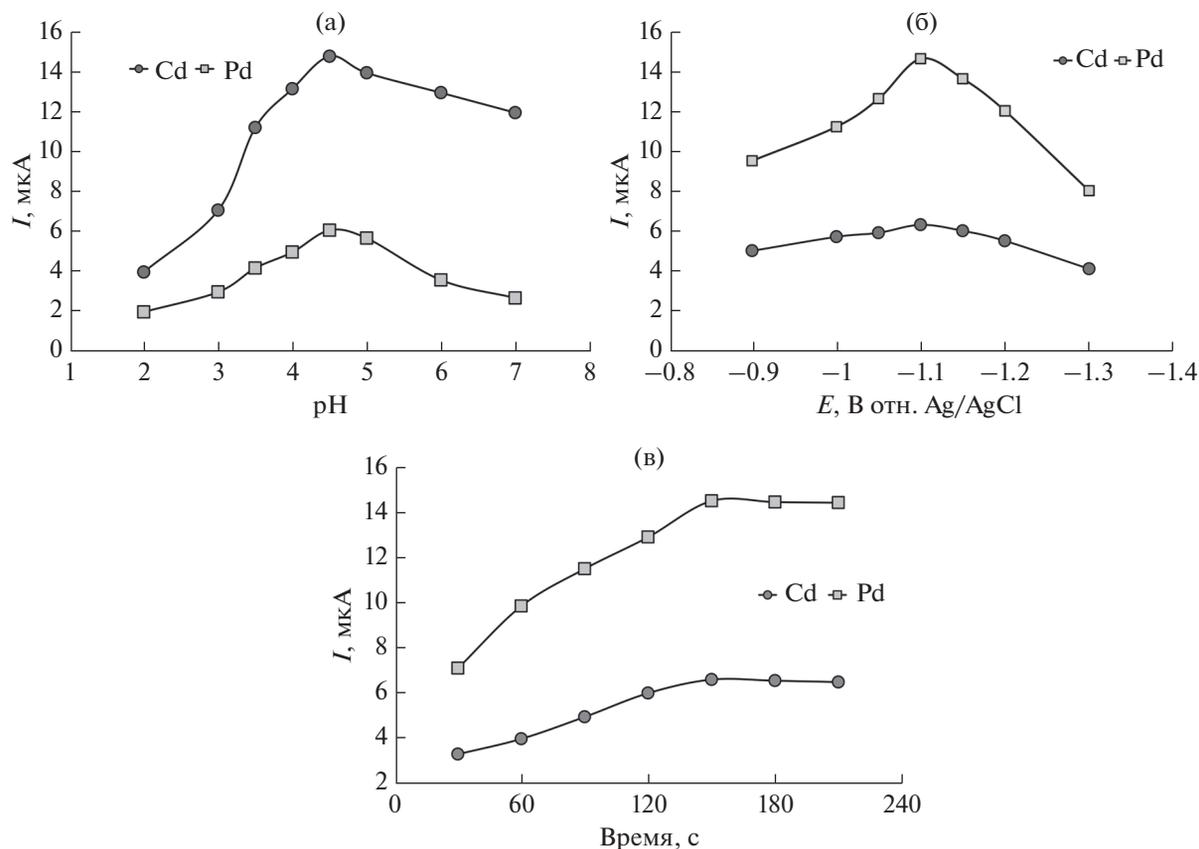


Рис. 3. (а) Влияние pH на вольтамперометрические токи для раствора $2.0 \text{ мкг л}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ и Cd^{2+} . (б) Влияние потенциала осаждения на вольтамперометрические токи для раствора $2.0 \text{ мкг л}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ и Cd^{2+} при pH 4.5. (в) Влияние времени осаждения на вольтамперометрические токи для раствора $2.0 \text{ мкг л}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ и Cd^{2+} при pH 4.5. Условия: время покоя 10 с, частота SW 50 Гц, амплитуда импульса 100 мВ, шаг напряжения – 6.0 мВ.

Поэтому время накопления 150 с было применено во всех дальнейших исследованиях.

Для достижения наилучшего вольтамперометрического отклика и максимального отношения сигнал/шум были проанализированы и оптимизированы приборные параметры (такие, как шаг напряжения, амплитуда импульса, частота квадратной волны и время покоя). Эти результаты показаны в табл. 1.

Исследования воздействий и селективности

Работоспособность предлагаемого электрохимического датчика оценивалась в присутствии

некоторых потенциально мешающих ионов, обнаруженных в реальных образцах. SWASV проводили в растворе, содержащем 1.5 мкг л^{-1} ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} при отсутствии/в присутствии различных концентраций каждого постороннего иона. В качестве максимальной концентрации потенциально мешающих ионов был принят предел допуска, что привело к относительной погрешности $\pm 5\%$ или более при измерении 1.5 мкг л^{-1} ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} . Было исследовано влияние некоторых анионов и катионов, таких как SCN^- , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , K^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Na^+ . Результаты показали, что эти

Таблица 1. Оптимальные значения для изучаемых приборных параметров

Приборный параметр	Единица	Исследуемый диапазон	Оптимальное значение
Шаг напряжения	мВ	1–10	6
Амплитуда импульса	мВ	10–150	100
Частота квадратной волны	Гц	10–100	50
Время покоя	с	0–60	10

посторонние ионы не влияют на ток очистки Pb^{2+} и Cd^{2+} (до более чем 500-кратной концентрации). Также было исследовано влияние некоторых других катионов, таких как Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} и Co^{2+} . Результаты показали, что эти катионы не влияют на электрохимическое определение анализируемых веществ (до более чем 380-кратной концентрации). Эти результаты показывают, что $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{CPE}$ может быть выборочно применен для реальных образцов, которые содержат общие ионы.

Индивидуальное и одновременное определение Pb^{2+} и Cd^{2+}

Для оценки аналитической применимости $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{CPE}$ квадратно-волновые вольтамперограммы с различной концентрацией Pb^{2+} и Cd^{2+} регистрировали по отдельности и одновременно в оптимальных условиях. Для индивидуального определения каждого аналита концентрацию Cd^{2+} поддерживали постоянной (0.5 мкг л^{-1}), в то время как концентрацию Pb^{2+} варьировали от 0.04 до 3.80 мкг л^{-1} (рис. 4а). Затем концентрацию Pb^{2+} поддерживали постоянной (0.3 мкг л^{-1}), в то время как концентрацию Cd^{2+} варьировали от 0.09 до 9.20 мкг л^{-1} (рис. 4а).

На рис. 4а видно, что вольтамперометрический ток линейно возрастал при увеличении концентрации одного из анализируемых веществ, а пиковый ток очистки другого анализируемого вещества был приблизительно неизменным. Уравнения линейной регрессии Pb^{2+} и Cd^{2+} и коэффициенты детерминации представляли собой $I_{\text{pa}} = 7.1469c_{\text{Pb}^{2+}} + 0.4978$ ($R^2 = 0.9995$) и $I_{\text{pa}} = 2.4661c_{\text{Cd}^{2+}} + 0.8678$ ($R^2 = 0.9992$), соответственно.

Как показано на рис. 4б, когда концентрации Pb^{2+} и Cd^{2+} одновременно увеличивались, их пиковые токи очистки линейно увеличивались в диапазоне от 0.04 до 3.80 мкг л^{-1} для Pb^{2+} и от 0.09 до 9.20 мкг л^{-1} для Cd^{2+} . Соответствующие уравнения линейной регрессии и коэффициенты детерминации представляют собой:

$$\text{Pb}^{2+} \quad I_{\text{pa}} = 7.1243c_{\text{Pb}^{2+}} \quad R^2 = 0.9993. \quad (1)$$

$$\text{Cd}^{2+} \quad I_{\text{pa}} = 2.4648c_{\text{Cd}^{2+}} \quad R^2 = 0.9993. \quad (2)$$

Путем сравнения калибровочных кривых обоих экспериментов для каждого анализируемого вещества установлено, что наклоны уравнений линейной регрессии практически равны. Указано, что анализируемые вещества не создают какие-либо помехи в электрохимическом обнаружении Pb^{2+} и Cd^{2+} , и в результате $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{CPE}$ является

подходящим датчиком для индивидуального и одновременного определения Pb^{2+} и Cd^{2+} .

Пределы обнаружения (DL) каждого анализируемого вещества были рассчитаны на основе $3S_b/m$, в этом уравнении S_b – стандартное отклонение пустых определений, а m – наклон калибровочной кривой. Вычисленные значения DL для Pb^{2+} и Cd^{2+} составляли 0.012 и 0.023 мкг л^{-1} соответственно.

Воспроизводимость, повторяемость и стабильность $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{CPE}$

Чтобы исследовать применимость предложенного электрода, воспроизводимость, повторяемость и стабильность $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{CPE}$ были исследованы в оптимизированных условиях эксперимента. Воспроизводимость $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{CPE}$ была исследована для одновременного обнаружения 2.0 мкг л^{-1} Pb^{2+} и Cd^{2+} . Десять электрохимических сенсоров были приготовлены по одной методике и использовались для одновременного определения анализируемых веществ. Относительные стандартные отклонения (RSD) были рассчитаны на 3.19 и 3.34% для определения Pb^{2+} и Cd^{2+} соответственно. Предложенный датчик показал хорошую повторяемость 10 измерений с RSD% 2.45 и 2.31% для пиковых токов очистки 2.0 мкг л^{-1} Pb^{2+} и Cd^{2+} соответственно. Стабильность предлагаемого электрохимического датчика была исследована путем обнаружения откликов SWASV электрода. Реакция электрода на 2.0 мкг л^{-1} Pb^{2+} и Cd^{2+} сохранила 95.13 и 95.24% своего первоначального отклика через 30 дней. Восстановления были также рассчитаны, чтобы проверить осуществимость разработанного метода. Среднее извлечение составило 98.3% для Pb(II) и 98.9% для Cd(II) . Было подтверждено, что разработанный метод позволяет определять уровни следов Pb(II) и Cd(II) в реальных образцах. Результаты показывают, что $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{CPE}$ обладает хорошей воспроизводимостью, повторяемостью и долговременной стабильностью.

Применение на образцах специй

Применимость $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{CPE}$ была проверена путем одновременного определения анализируемых веществ в различных видах специй. Результаты приведены в табл. 2. Как видно, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{CPE}$ имеет хорошую эффективность и удовлетворительные результаты для одновременного определения Pb^{2+} и Cd^{2+} . Полученные результаты сопоставимы с результатами, полученными методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Следовательно, этот метод может быть использован для индивидуаль-

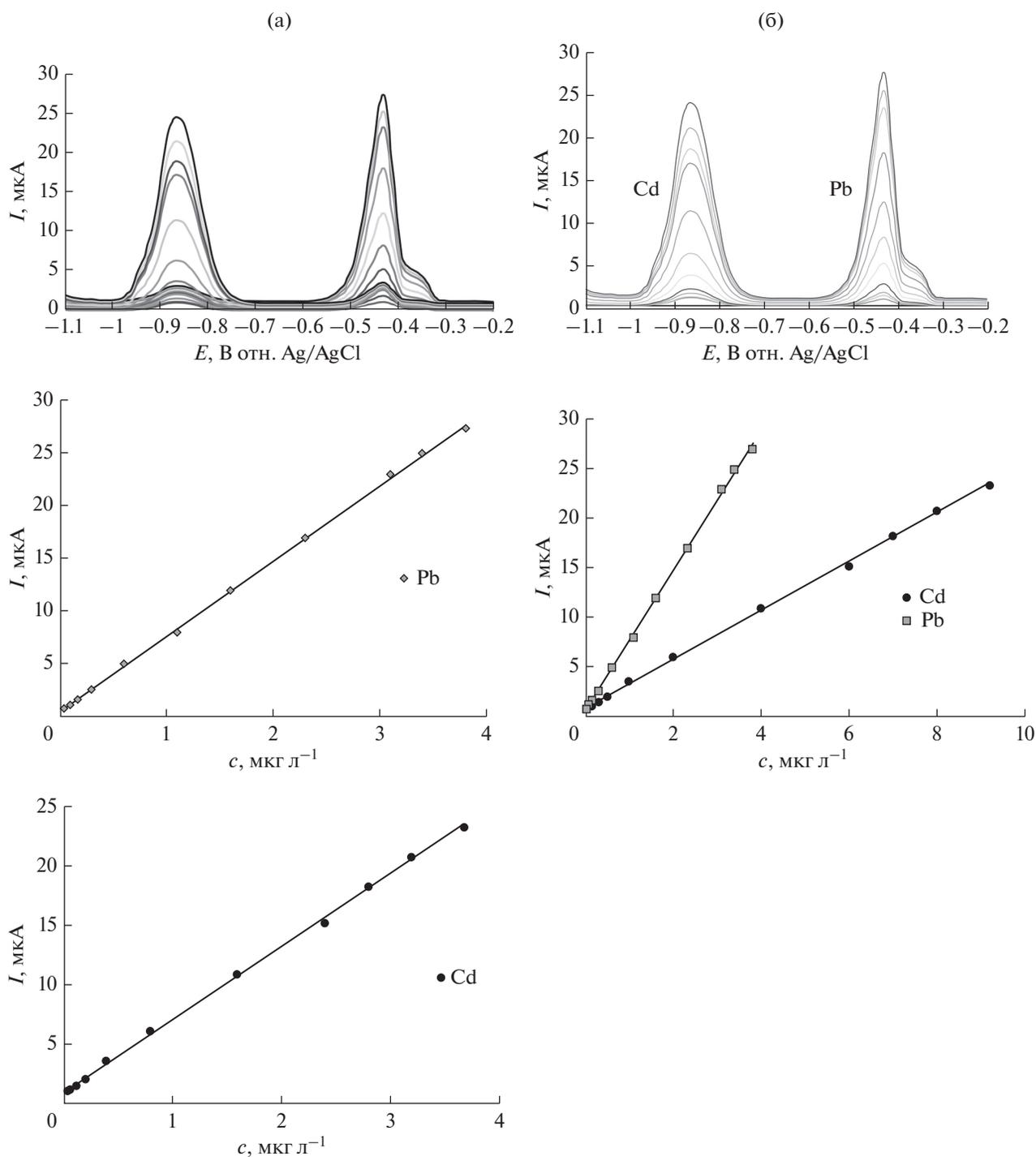


Рис. 4. (а) Смешанные квадратно-волновые вольтамперограммы с использованием $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{CPE}$ для различных концентраций Pb^{2+} ($0.04\text{--}3.80\text{ мкг л}^{-1}$) в присутствии постоянной концентрации 0.05 мкг л^{-1} Cd^{2+} и различных концентраций Cd^{2+} ($0.09\text{--}9.20\text{ мкг л}^{-1}$) в присутствии постоянной концентрации 0.30 мкг л^{-1} Pb^{2+} . (б) Квадратно-волновые вольтамперограммы с использованием $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{CPE}$ для одновременного определения различных концентраций Pb^{2+} ($0.04\text{--}3.80\text{ мкг л}^{-1}$) и Cd^{2+} ($0.09\text{--}9.20\text{ мкг л}^{-1}$). Вставки иллюстрируют калибровочный график анодных токов в зависимости от концентрации анализируемого вещества. Условия: рН 4.5 буферного раствора В-Р, потенциал осаждения равен -1.1 В относительно Ag/AgCl , время осаждения 150 с , время покоя 10 с , частота $\text{SW } 50\text{ Гц}$, амплитуда импульса 100 мВ , шаг напряжения -6.0 мВ .

Таблица 2. Результаты определения Pb²⁺ и Cd²⁺ (мкг л⁻¹) в образцах спелостей при оптимальных условиях

№	Образцы спелостей	Добавлено, мкг л ⁻¹		Найдено методом SWV, мкг л ⁻¹		Найдено методом AAS, мкг л ⁻¹		Степень извлечения, %	
		Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)
1	Корица	– 20	– 20	31.5 ± 1.4 51.0 ± 0.5	34.9 ± 1.9 55.5 ± 0.4	32.9 ± 2.0	33.3 ± 1.5	– 97.5	– 103.0
2	Жгучий перец	– 20	– 20	14.3 ± 1.5 34.0 ± 0.2	37.4 ± 1.2 56.8 ± 0.3	13.9 ± 0.1	38.2 ± 1.4	– 98.5	– 97.0
3	Куркума	– 20	– 20	42.6 ± 3.6 63.1 ± 2.0	88.1 ± 2.5 107.4 ± 1.4	44.1 ± 0.3	89.2 ± 2.0	– 102.5	– 96.5
4	Черный перец	– 20	– 20	55.9 ± 1.9 75.7 ± 1.0	61.3 ± 2.1 81.5 ± 1.1	54.0 ± 2.1	59.6 ± 1.8	– 99.0	– 101.0
5	Карри	– 20	– 20	51.5 ± 2.5 70.9 ± 1.2	102.0 ± 4.2 121.8 ± 1.5	49.0 ± 0.3	92.9 ± 3.5	– 97.0	– 99.0
6	Имбирь	– 20	– 20	30.7 ± 0.3 50.4 ± 0.1	26.1 ± 0.6 45.8 ± 0.2	32.3 ± 1.8	25.3 ± 2.1	– 98.5	– 98.5
7	Черный перец	– 20	– 20	7.5 ± 0.2 27.2 ± 0.4	44.5 ± 0.3 65.0 ± 0.1	7.3 ± 0.1	46.2 ± 2.5	– 98.5	– 102.5
8	Перец	– 20	– 20	12.3 ± 0.1 31.8 ± 0.2	40.6 ± 0.2 60.3 ± 0.5	11.8 ± 0.2	39.1 ± 1.1	– 97.5	– 98.5
9	Корица	– 20	– 20	4.1 ± 0.2 23.9 ± 0.3	80.1 ± 2.1 99.8 ± 1.3	3.9 ± 0.1	81.8 ± 2.0	– 99.0	– 98.5
10	Зеленый тмин	– 20	– 20	20.2 ± 0.1 39.5 ± 0.1	25.1 ± 0.2 45.5 ± 0.4	19.5 ± 1.2	23.9 ± 0.5	– 96.5	– 102.0
11	Зеленый кардамон	– 20	– 20	17.3 ± 1.8 36.9 ± 0.9	27.9 ± 0.3 47.4 ± 0.2	17.0 ± 1.0	28.3 ± 0.2	– 98.0	– 97.5
12	Куркума	– 20	– 20	24.2 ± 0.5 43.7 ± 0.3	26.5 ± 0.1 45.9 ± 0.1	24.8 ± 0.2	25.1 ± 0.4	– 97.5	– 97.0
13	Жгучий перец	– 20	– 20	11.1 ± 0.1 30.7 ± 0.2	20.2 ± 1.2 40.0 ± 0.8	10.3 ± 0.1	19.8 ± 0.1	– 98.0	– 99.0

Таблица 2. Окончание

№	Образцы специй	Добавлено, мкг л ⁻¹		Найдено методом SWV, мкг л ⁻¹		Найдено методом AAS, мкг л ⁻¹		Степень извлечения, %	
		Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)
14	Куркума	— 20	— 20	48.6 ± 2.1 68.2 ± 1.1	97.4 ± 4.2 117.1 ± 1.5	49.3 ± 1.1	97.1 ± 2.1	— 98.0	— 98.5
15	Черный перец	— 20	— 20	40.2 ± 1.2 59.6 ± 1.1	18.6 ± 0.1 38.4 ± 0.2	41.1 ± 2.0	18.1 ± 0.1	— 97.0	— 99.0
16	Зеленый тмин	— 20	— 20	11.9 ± 0.2 31.5 ± 0.4	26.4 ± 0.3 45.9 ± 0.1	12.3 ± 0.2	25.9 ± 0.5	— 98.0	— 97.5
17	Карри	— 20	— 20	65.6 ± 0.5 85.3 ± 0.3	79.7 ± 0.5 100.1 ± 0.2	66.2 ± 0.2	77.1 ± 1.3	— 98.5	— 102.0
18	Имбирь	— 20	— 20	22.2 ± 0.2 41.7 ± 0.1	52.8 ± 2.0 72.6 ± 0.3	22.2 ± 0.1	52.3 ± 3.5	— 97.5	— 99.0
19	Черный тмин	— 20	— 20	19.4 ± 0.4 38.9 ± 0.1	83.3 ± 2.2 102.9 ± 1.2	20.1 ± 0.5	82.6 ± 1.4	— 97.5	— 98.0
20	Карри	— 20	— 20	86.3 ± 2.0 106.6 ± 0.5	105.2 ± 3.5 124.8 ± 1.2	88.1 ± 1.5	102.8 ± 5.4	— 101.5	— 98.0
21	Карри	— 20	— 20	29.6 ± 0.3 49.2 ± 0.2	80.4 ± 1.5 99.9 ± 0.6	30.2 ± 0.2	82.1 ± 2.0	— 98.0	— 97.5
22	Гвоздика	— 20	— 20	11.3 ± 0.1 31.1 ± 0.2	33.4 ± 1.3 52.9 ± 0.5	11.1 ± 0.1	32.8 ± 0.2	— 99.0	— 97.5

Таблица 3. Сравнение линейного диапазона и DL некоторых недавно предложенных электродов для определения Pb²⁺ и Cd²⁺

Электрод	Линейный диапазон, мкг л ⁻¹		DL, мкг л ⁻¹		Литература
	свинец	кадмий	свинец	кадмий	
PPh ₃ /MWCNTs/IL/CPE	0.02–31.08	0.01–16.86	0.01	0.008	[14]
Висмутовая пленка /IL/CPE	0.99–99.45	1.00–100	0.1	0.1	[37]
Оксид сурьмы(III)/CPE	9.94–99.45	9.89–98.92	0.68	1.0	[38]
SBA-15/IL/CPE	82.88–18648	67.44–3372	8.28	8.89	[39]
Bi/MGF-Nafion/GCE	0.5–110	2–70	0.1	0.5	[40]
PA/PPy/GO/GCE	5–150	5–150	0.41	2.13	[41]
RGO-CS/PLL/GCE	0.05–10.0	0.05–10.0	0.02	0.01	[42]
MWCNT-EBP-NA/GCE	1.0–50.0	1.0–50.0	0.08	0.06	[43]
Пеницилламин-GCE	10.07–115.14	14.34–115.23	3.02	4.30	[44]
MnFe ₂ O ₄ /rGO/CPE	0.04–3.80	0.09–9.20	0.012	0.023	Настоящая работа

ного и одновременного обнаружения Pb²⁺ и Cd²⁺ в специях.

ВЫВОДЫ

Настоящее исследование предоставляет новую электрохимически модифицированную сенсорную базу на основе композиционного наноматериала MnFe₂O₄/rGO в CPE для определения Pb²⁺ и Cd²⁺. В предлагаемом электроде было указано значительное увеличение тока снятия осажденных ионов Pb²⁺ и Cd²⁺ на поверхности электрода по сравнению с чистым CPE или rGO/CPE. Результаты эксперимента показали, что отклики пика очистки были пропорциональны концентрации Pb²⁺ и Cd²⁺ в диапазоне концентраций 0.04–3.8 мкг л⁻¹ и 0.09–9.2 мкг л⁻¹ соответственно. DL для Pb²⁺ и Cd²⁺ были рассчитаны 0.012 и 0.023 мкг л⁻¹, соответственно. Предлагаемый электрохимический датчик может быть быстро и легко заменен механической полировкой при необходимости. Показатели достоинств одновременного определения Pb²⁺ и Cd²⁺ с использованием разных электродов приведены в табл. 3. Предлагаемый датчик демонстрирует хорошую селективность, воспроизводимость, повторяемость и стабильность. Кроме того, MnFe₂O₄/rGO/CPE был успешно применен для одновременного определения Pb²⁺ и Cd²⁺ в различных видах специй. Полученные результаты сравнивались с полученными данными эталонного метода. Наконец, это может привести к тому, что предложенный метод перспективен для применения в рутинных аналитических приложениях.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sud, D., Mahajan, G., and Kaur, M.P., Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review, *Bioresource Technol.*, 2008, vol. 99, p. 6017.
2. Chronopoulos, J., Haidouti, C., and Chronopoulou-Sereli, A., Variations in plant and soil lead and cadmium content in urban parks in Athens, Greece, *Sci. Total Environ.*, 1997, vol. 196, p. 91.
3. Seiler, H., Sigel, A., and Sigel, H., *Handbook on metals in clinical and analytical chemistry*, CRC Press, 1994.
4. Lane, T.W., Saito, M.A., and George, G.N., Biochemistry: a cadmium enzyme from a marine diatom, *Nature*, 2005, vol. 435, p. 42.
5. Singh, R., Gautam, N., and Mishra, A., Heavy metals and living systems: An overview, *Indian J. Pharmacol.*, 2011, vol. 43, p. 246.
6. Shan, B., Cai, Y.Z., and Sun, M., Antioxidant capacity of 26 spice extracts and characterization of their phenolic constituents, *J. Agr. Food. Chem.*, 2005, vol. 53, p. 7749.
7. Bagheri, H., Afkhami, A., and Saber-Tehrani, M., Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 2012, vol. 97, p. 87.
8. Cornard, J.-P., Caudron, A., and Merlin, J.-C., UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopic investigations of the complexation of Al(III) with caffeic

- acid, in aqueous low acidic medium, *Polyhedron*, 2006, vol. 25, p. 2215.
9. Zhou, Q., Zhao, N., and Xiao, J., *Preconcentration and sensitive methodology for the determination of cadmium in environmental waters using dispersive liquid-liquid microextraction prior to analysis by atomic fluorescence spectrometry*, 2011.
 10. Zeng, W., Chen, Y., and Cui, H., Single-column method of ion chromatography for the determination of common cations and some transition metals, *J. Chromatogr. A*, 2006, vol. 1118, p. 68.
 11. Arpadjan, S., Celik, G., and Taşkesen, S., Arsenic, cadmium and lead in medicinal herbs and their fractionation, *Food Chem. Toxicol.*, 2008, vol. 46, p. 2871.
 12. Zhao, L., Zhong, S., and Fang, K., Determination of cadmium(II), cobalt(II), nickel(II), lead(II), zinc(II), and copper (II) in water samples using dual-cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry, *J. Hazard. Mater.*, 2012, vol. 239, p. 206.
 13. Shams, E. Torabi, R., Determination of nanomolar concentrations of cadmium by anodic-stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with zirconium phosphated amorphous silica, *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2006, vol. 117, p. 86.
 14. Bagheri, H., Afkhami, A., and Khoshshafar, H., Simultaneous electrochemical determination of heavy metals using a triphenylphosphine/MWCNTs composite carbon ionic liquid electrode, *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2013, vol. 186, p. 451.
 15. Bagheri, H., Afkhami, A., and Khoshshafar, H., Simultaneous electrochemical sensing of thallium, lead and mercury using a novel ionic liquid/graphene modified electrode, *Anal. Chim. Acta*, 2015, vol. 870, p. 56.
 16. Afkhami, A., Khoshshafar, H., and Bagheri, H., Facile simultaneous electrochemical determination of codeine and acetaminophen in pharmaceutical samples and biological fluids by graphene-CoFe₂O₄ nanocomposite modified carbon paste electrode, *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2014, vol. 203, p. 909.
 17. Bagheri, H., Shirzadmehr, A., and Rezaei, M., Determination of copper ions in foodstuff products with a newly modified potentiometric carbon paste electrode based on a novel nano-sensing layer, *Ionics*, 2016, p. 1.
 18. Guo, H.-L., Wang, X.-F., and Qian, Q.-Y., A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets, *ACS Nano*, 2009, vol. 3, p. 2653.
 19. Afkhami, A., Khoshshafar, H., Bagheri, H., Preparation of NiFe₂O₄/graphene nanocomposite and its application as a modifier for the fabrication of an electrochemical sensor for the simultaneous determination of tramadol and acetaminophen, *Anal. Chim. Acta*, 2014, vol. 831, p. 50.
 20. Zeinali, H., Bagheri, H., and Monsef-Khoshshesab, Z., Nanomolar simultaneous determination of tryptophan and melatonin by a new ionic liquid carbon paste electrode modified with SnO₂-Co₃O₄@rGO nanocomposite, *Mater. Sci. Eng.*, 2016.
 21. Yu, Y., Chen, C.H., and Shi, Y., A Tin-Based Amorphous Oxide Composite with a Porous, Spherical, Multideck-Cage Morphology as a Highly Reversible Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, p. 993.
 22. Kotutha, I., Swatsitang, E., and Meewassana, W., One-pot hydrothermal synthesis, characterization, and electrochemical properties of rGO/MnFe₂O₄ nanocomposites, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 54.
 23. Vignesh, R.H., Sankar, K.V., and Amaresh, S., Synthesis and characterization of MnFe₂O₄ nanoparticles for impedometric ammonia gas sensor, *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2015, vol. 220, p. 50.
 24. Kumar, S., Nair, R.R., and Pillai, P.B., Graphene Oxide-MnFe₂O₄ Magnetic Nanohybrids for Efficient Removal of Lead and Arsenic from Water, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2014, vol. 6, p. 17426.
 25. Topkaya, R., Kurtan, U., and Baykal, A., Polyvinylpyrrolidone (PVP)/MnFe₂O₄ nanocomposite: Sol-Gel autocombustion synthesis and its magnetic characterization, *Ceram. Int.*, 2013, vol. 39, p. 5651.
 26. Chang, J., Zhou, G., Christensen, E.R., Heideman, R., and Chen, J., Graphene-based sensors for detection of heavy metals in water: a review, *Anal. Bioanal. Chem.* 2014, vol. 406, p. 3957.
 27. Zhou, S., Han, X., Fan, H., and Liu, Y., Electrochemical sensing toward trace As(III) based on mesoporous MnFe₂O₄/Au hybrid nanospheres modified glass carbon electrode, *Sensors*, 2016, vol. 16, p. 935.
 28. Kardar, Z.S., Beyki, M.H., and Shemirani, F., Takovite-aluminosilicate@MnFe₂O₄ nanocomposite, a novel magnetic adsorbent for efficient preconcentration of lead ions in food samples, *Food Chem.*, 2016, vol. 209, p. 241.
 29. Zhou, S.F., Wang, J.J., Gan, L., Han, X.J., Fan, H.L., Mei, L.Y., Huang, J., and Liu, Y.Q., Individual and simultaneous electrochemical detection toward heavy metal ions based on L-cysteine modified mesoporous MnFe₂O₄ nanocrystal clusters, *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 721, p. 492.
 30. Zhao, Q., Chai, Y., Yuan, R., and Luo, J., Square wave anodic stripping voltammetry determination of lead based on the Hg(II) immobilized graphene oxide composite film as an enhanced sensing platform, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2013, vol. 178, p. 379.
 31. Xiong, S., Yang, B., Cai, D., Qiu, G., and Wu, Z., Individual and simultaneous stripping voltammetric and mutual interference analysis of Cd₂, Pb₂ and Hg₂ with reduced graphene Oxide-Fe₃O₄ nanocomposites, *Electrochim. Acta.*, 2015, vol. 185, p. 52.
 32. Zhou, S.F., Han, X.J., Fan, H.L., Huang, J., and Liu, Y.Q., Enhanced electrochemical performance for sensing Pb(II) based on graphene oxide incorporated mesoporous MnFe₂O₄ nanocomposites, *J. Alloys Compd.*, 2018, vol. 747, p. 447.
 33. Hummers, W.S., and Offeman, R.E., Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, vol. 80, p. 1339.
 34. Wu, K., Hu, G., and Cao, Y., Facile and green synthesis of MnFe₂O₄/reduced graphene oxide nanocomposite as anode materials for Li-ion batteries, *Mater. Lett.*, 2015, vol. 161, p. 178.
 35. Ensafi, A.A., Khayamian, T., and Khaloo, S.S., Simultaneous determination of trace amounts of vanadium and molybdenum in water and foodstuff samples using adsorptive cathodic stripping voltammetry, *Int. J. Food Sci. Tech.*, 2008, vol. 43, p. 416.

36. Zhang, X.-J., Wang, G.-S., and Cao, W.-Q., Enhanced microwave absorption property of reduced graphene oxide (RGO)-MnFe₂O₄ nanocomposites and polyvinylidene fluoride, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2014, vol. 6, p. 7471.
37. Ping, J., Wu, J., and Ying, Y., Evaluation of trace heavy metal levels in soil samples using an ionic liquid modified carbon paste electrode, *J. Agr. Food. Chem.*, 2011, vol. 59, p. 4418.
38. Svobodová, E., Baldrianová, L., and Hocevar, S.B., Electrochemical stripping analysis of selected heavy metals at antimony trioxide-modified carbon paste electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, p. 197.
39. Zhang, P., Dong, S., Gu, G., and Huang, T., Simultaneous determination of Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺ at a carbon paste electrode modified with ionic liquid-functionalized ordered mesoporous silica, *B. Kor. Chem. Soc.*, 2010, vol. 31, p. 2949.
40. Xiao, L., Wang, B., and Ji, L., An efficient electrochemical sensor based on three-dimensionally interconnected mesoporous graphene framework for simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II), *Electrochim. Acta*.
41. Dai, H., Wang, N., and Wang, D., An electrochemical sensor based on phytic acid functionalized polypyrrole/graphene oxide nanocomposites for simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II), *Chem. Eng. J.*, 2016, vol. 299, p. 150.
42. Guo, Z., Li, D.-d., and Luo, X.-k., Simultaneous determination of trace Cd(II), Pb(II) and Cu(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-l-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2017, vol. 490, p. 11.
43. Zhao, G., Yin, Y., and Wang, H., Sensitive stripping voltammetric determination of Cd(II) and Pb(II) by a Bi/multi-walled carbon nanotube-emeraldine base polyaniline-Nafion composite modified glassy carbon electrode, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 220, p. 267.
44. Pérez-Ràfols, C., Serrano, N., and Manuel Díaz-Cruz, J., Penicillamine-modified sensor for the voltammetric determination of Cd(II) and Pb(II) ions in natural samples, *Talanta*, 2015, vol. 144, p. 569.