

三维结构金纳米修饰电极检测海水中铜

刘明¹ 潘大为^{*2} 胡雪萍² 魏红¹ 申大忠^{*1}

(1. 山东师范大学化学化工与材料科学学院 济南 250014; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所
环境过程与生态修复重点实验室 烟台 264003)

摘要: 利用乙二醇的生长导向作用,在玻碳电极表面采用一步电化学沉积制备了三维结构的金纳米(AuNS)。在0.5 mol/L NaCl溶液条件下,采用方波阳极溶出伏安法(SWASV)对Cu(II)进行了检测。金纳米能够加快电子的转移速率,三维的电极结构提供了更大的比表面积和更多的高活性的结合位点。在沉积电位为-0.1 V,沉积时间为120 s的最优实验条件下,三维结构修饰电极对Cu(II)检测的线性范围为0.02~1 μmol/L($R^2=0.999$)检测限为3 nmol/L($S/N=3$)。用同一根修饰电极反复检测同浓度的铜标液100次,标准偏差为3.7%。该修饰电极已应用于海水中电活性铜的检测分析。

关键词: 三维结构金纳米; 铜离子; 海水

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2018)12-1407-04

Three-dimensional gold nanostructure modified glassy carbon electrode for determination of copper in seawater

LIU Ming¹, PAN Da-wei^{*2}, HU Xue-ping², WEI Hong¹ and SHEN Da-zhong^{*1} (1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014; 2. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003)

Abstract: Using ethylene glycol as a growth directing agent, three-dimensional (3D) gold nanostructure (AuNS) was prepared on glassy carbon electrode by one-step electrochemical deposition. Copper ions was detected in strong salt electrolyte (0.5 mol/L NaCl solution) by square wave anodic stripping voltammetry (SWASV). Gold nanostructure could accelerate the rate of electron transfer. The three-dimensional electrode structure provided a larger specific surface area and more highly active binding sites. The optimal experimental conditions were as follows: the deposition potential was -0.1 V and the deposition time was 120 s. This modified electrode had a wide linear response to Cu(II) in the concentrations ranged from 0.02 μmol/L to 1 μmol/L ($R^2=0.999$) with the detection limit of 3 nmol/L ($S/N=3$). The relative standard deviation for 100 measurements at the same modified electrode in the same copper standard solution was 3.7%. The modified electrode had been successfully applied to the detection of copper in seawater.

Keywords: Three-dimensional gold nanostructure; Copper; Seawater

铜在海洋生态系统中有着重要的角色,但过量的铜在海洋生物体中具有重金属毒性,是导致海水污染的污染物之一^[1-4],灵敏检测近岸海水中的铜

是化学分析中具挑战性的任务之一。

金纳米在光学、生物医学、传感、表面增强拉曼散射等方面有广泛的使用^[5-8]。近年来,制备金纳

收稿日期: 2018-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(21575080)和烟台市重点研发计划(2017ZH096)项目资助

* 通信作者, E-mail: dwpan@yic.ac.cn; dzshen@sdnu.edu.cn

米结构的方法大部分是在有机添加剂、表面活性剂或其他模板的存在下合成的。然而,这可能会引入不均匀的杂质,模板的使用可能会使合成过程复杂化,这些都限制了其实际应用^[9]。采用电化学沉积制备金纳米结构材料,由于具有得到的金纳米尺寸和形状易于控制、纯度高等优点得到了人们的关注。通过对电沉积的控制,改变晶体生长速率和传质速率,可以合成不同形貌的金纳米结构。合成的形貌有海胆状^[10]、花状^[11]、麦穗状^[12]、树枝状^[13-14]等,其中树枝状的金纳米结构特别受欢迎。Huan 等^[13]采用电化学沉积的方法,把碘离子作为共反应剂,防止了金生长成较大的颗粒,抑制相邻纳米枝晶的聚集,得到了树枝状的金纳米结构。Lv 等^[14]采用电化学沉积的方法,将天冬氨酸作为生长导向剂,合成了树枝状的金纳米结构,用于甲醛的表面增强拉曼散射检测。

在本研究中,利用乙二醇的生长导向作用,在玻碳电极表面采用一步电化学沉积制备了三维结构的金纳米,在强盐电解质(0.5 mol/L NaCl 溶液)条件下,对 Cu(II) 进行了检测。金纳米能够加快电子的转移速率,三维的电极结构提供了更大的比表面积和更多的高活性的结合位点。此修饰电极具有良好的电化学性能、环境友好、成本低、可重复使用,已成功应用于实际海水中 Cu(II) 的检测。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

CHI660D 型电化学工作站、CHI104 玻碳电极(上海辰华公司); Ag/AgCl 电极(3 mol/L KCl); Hitachi S-4800 扫描电子显微镜(日本日立公司)。

HAuCl₄ 用 0.5 mol/L H₂SO₄ 配制为 10 g/L 储备液。HNO₃(GR), 其他试剂均为分析纯。实验在室温下进行。水为超纯水(18.2 MΩ·cm)。器皿洗净后在 1 mol/L HNO₃ 溶液中浸泡至少 24 h, 用超纯水洗净, 烘干后备用。

1.2 修饰电极的制备

玻碳电极使用之前, 先依次用 0.3 和 0.05 μm 的 Al₂O₃ 粉在抛光绒布上打磨光亮, 用超纯水冲洗干净后, 分别在乙醇和超纯水超声清洗 1 min。将抛光好的电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中, 采用循环伏安法(CV) 在电位区间 -0.15 ~ 1.5 V 内活化, 直到得到稳定的曲线。之后用超纯水彻底清洗干净并用氮气吹干。在含有 2.5 mmol/L HAuCl₄ 和 150 mmol/L 乙二醇的 0.5 mol/L H₂SO₄ 中, 在 -0.2 V 的恒电位下, 沉积 600 s, 然后用超纯水洗

净, 在红外灯下烤干, 得到 AuNS/GCE。为了比较, 除了在沉积溶液中不加乙二醇外, 以相同的方式制备金纳米颗粒修饰电极(AuNP/GCE)。

1.3 电化学实验过程

实验采用三电极工作系统, 修饰好的玻碳电极作为工作电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, 铂电极作为辅助电极。除特殊说明外, 所有的实验均在 0.5 mol/L NaCl 溶液中进行。修饰电极检测 Cu(II) 的过程中, 首先, 在含 Cu(II) 的溶液中 -0.1 V 恒电位下沉积, 然后, 用方波阳极溶出伏安法(SWASV) 在 0 ~ 0.6 V 范围内正扫电极电位(振幅是 0.025 V, 增量电位是 0.004 V, 频率是 10 Hz, 平衡时间是 2 s) 即可得到单质 Cu 在修饰电极上氧化为 Cu(II) 的氧化电流。扫描结束后在 0.6 V 的恒电位下对工作电极进行清洗 30 s, 除去电极表面未氧化溶出的单质 Cu。

1.4 样品预处理

海水样品采集自烟台海岸带所附近海域表层水(深度 0.2 m)。样品经过 0.45 μm 滤膜过滤后装于酸洗过干净的聚丙烯瓶子中在 4℃ 下储存备用。

2 结果与讨论

2.1 AuNS/GCE 的表征及合成机理

通过 SEM 表征了电化学沉积的金结构的形貌, 从图 1 中可以看出, 形成了三维结构的金纳米, 其中有许多长在 800 nm 左右的树枝状结构, 在周围还有一些直径在 80 nm 的颗粒, 很清楚的可以看出这是一个三维的结构。因此, 这样的结构极大地增加了电极的比表面积, 可提供更多的活性位点。

用能谱(EDS) 分析测定修饰电极的元素组成, 结果表明, 复合材料中主要含有 C 和 Au 元素, 其中 C 元素来自玻碳电极, Au 元素的存在说明了三维的结构是金形成的。因此, 证明了 AuNS 存在。

形成这种结构的原理推断是金与一些基团如氨基、羟基之间存在弱相互作用, 电沉积一开始大量的 AuCl₄⁻ 很快被还原在电极表面, 随机的形成许多金核。与此同时, 乙二醇分子快速而有选择性地吸附在特定的金晶面上, 阻止了新生成的金晶进一步聚集。乙二醇的吸附引起体系的不平衡, 并作为一种形状导向剂使金的生长实现分支, 最终得到了这种三维结构的金纳米^[15]。

2.2 AuNS/GCE 的电化学性质

采用 CV 法对 AuNS/GCE 的电化学性质进行了分析。在 0.5 mmol/L K₃[Fe(CN)₆] 溶液中,

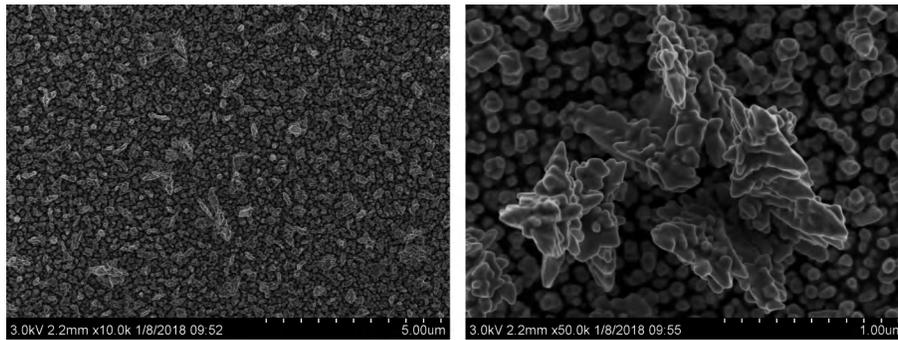


图 1 三维金纳米结构的 SEM 图

Fig. 1 SEM of three-dimensional gold nanostructure

-0.2 ~ 0.6 V 的电位区间内, 100 mV/s 的扫速下得到 CV 曲线, 并与 GCE, AuNP/GCE 进行了比较。从图 2 可以看出, 与裸电极相比, AuNP/GCE 和 AuNS/GCE 的氧化峰和还原峰电流都有明显的增加, 而且 AuNS/GCE 的峰电流比 AuNP/GCE 的要大, 说明 AuNS/GCE 有更好的电化学性能, AuNS 的三维结构提供了更快的电子传递速率。

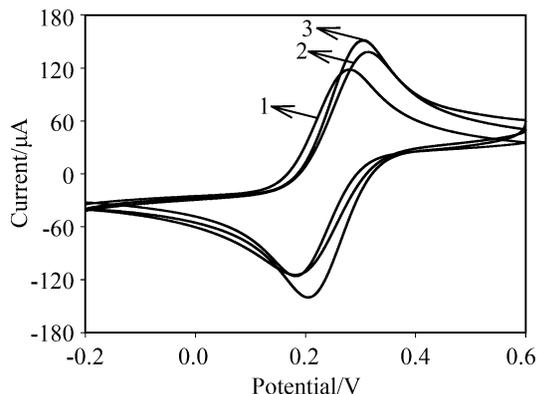


图 2 不同电极的 CV 图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of different electrodes

1 - GCE; 2 - AuNP/GCE; 3 - AuNS/GCE

2.3 AuNS/GCE 检测 Cu(II) 的条件优化

在 0.5 mol/L NaCl 溶液中, 对 400 nmol/L Cu(II) 进行 SWASV 检测。

2.3.1 Cu(II) 沉积电位 研究了不同沉积电位对氧化峰电流的影响, 沉积时间为 60 s 和 120 s。总体上看峰电流随沉积电位的影响不大, 当沉积电位从 0 V 降低到 -0.1 V 时, 峰电流缓慢增加。在 -0.1 V 处出现最大峰电流。当沉积电位从 -0.1 到 -0.6 V 时, 峰电流有所减小。因此, 选择 -0.1 V 作为检测 Cu(II) 时的最佳沉积电位。

2.3.2 Cu(II) 沉积时间 研究了在沉积电位为 -0.1 V 时, 沉积时间对氧化峰电流的影响。随着沉积时间的增加, 峰电流逐渐增加, 峰电流与沉积

时间呈正相关, 因此 Cu(II) 在电极表面与溶液之间达到吸附平衡。沉积较长时间将延长检测周期, 而且沉积时间为 120 s 时, 足以用来检测海水中的 Cu(II)。因此, 选择 120 s 作为检测 Cu(II) 的最佳沉积时间。

2.4 AuNS/GCE 检测 Cu(II) 的线性关系

在 0.5 mol/L NaCl 溶液中对 Cu(II) 进行了测定。首先, Cu(II) 在 -0.1 V 恒电位下沉积到电极表面, SWASV 检测, 通过加入不同的 Cu(II) 浓度, 然后记录对应峰值电流。在最佳条件下, 绘制了 Cu(II) 的校准曲线(图 3)。峰电流随着 Cu(II) 浓度在 0.02 ~ 1 μmol/L 的范围内呈线性增长。线性相关的方程如下:

$$I_p (\mu A) = 0.0355 + 5.43c$$

修饰电极对 Cu(II) 的高灵敏度为 5.4 A · (L/mol), 最低检测浓度为 6 nmol/L, 检测限为 3 nmol/L (S/N=3)。

2.5 AuNS/GCE 的重现性、稳定性和选择性

用同一电极修饰 10 次, 检测 400 nmol/L Cu(II),

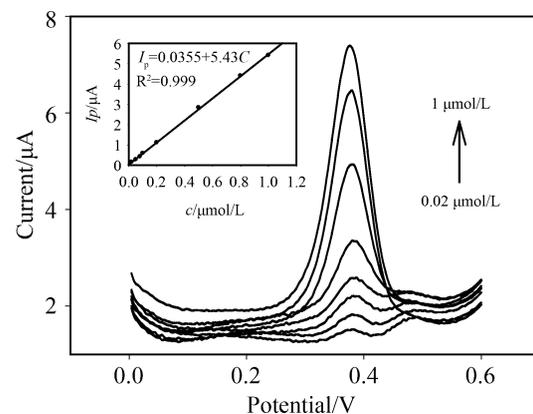


图 3 修饰电极测定 Cu(II) 的 SWASV 图, 内插图为相应的标准曲线

Fig. 3 SWASVs of Cu(II) on AuNS/GCE. Inset is the corresponding calibration curve

得到的标准偏差为 1.1%。修饰电极检测 400 nmol/L Cu(II) 然后在 0.6 V 的恒电位下对工作电极进行清洗 30 s, 这样重复实验 100 次, 得到的标准偏差为 3.7%, 说明了电极有很好的稳定性。

同时也研究了修饰电极的选择性, 在含有 400 nmol/L Cu(II) 溶液中加入可能对 Cu(II) 的检测有影响的离子, 结果表明, 加入 100 倍 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- 时, 氧化峰电流的标准偏差小于 5.0%, 对铜

离子的检测无影响。因此, 电极有很好的抗干扰能力。

2.6 样品检测

在最优条件下, 在中国系列标准海水(盐度为 29.988) 中加入确定浓度的 Cu(II) 标准溶液, 采用标准加入法, 得到了较好的回收率(见表 1)。同时, 检测了仅过滤的实际海水, 采用标准加入法, 得到了海水中电活性铜的浓度, 并向其中加入确定浓度的铜标液, 得到了很好的回收率, 说明该电极能应用到实际海水的检测当中。

表 1 修饰电极对实际样品中 Cu(II) 的检测结果($n=3$)
Table 1 Detection of Cu(II) in real samples by AuNS/GCE ($n=3$)

Samples	$c/(mol/L)$		Recovery/%
	Added	found	
China Series Standard Seawater (Salinity 29.988)	0	Not detected	
	100	95.1 ± 2.2	95.1
	200	187.5 ± 2.4	93.8
Seawater	-	31.8 ± 1.0	-
	50	76.4 ± 1.5	93.4
	100	122.4 ± 1.9	92.9

3 结论

利用乙二醇的生长导向作用, 在玻碳电极表面采用一步电化学沉积的方法制备了三维结构的金纳米, 在高盐电解质中, 对 Cu(II) 进行了快速的阳极溶出伏安法检测。在沉积电位为 -0.1 V, 沉积时间为 120 s 的最优实验条件下,

其线性范围为 0.02 ~ 1 $\mu\text{mol/L}$ ($R^2 = 0.999$) 检测限为 3 nmol/L ($S/N = 3$)。该修饰电极具有制造更加简单、重现性好、稳定性好和选择性好等优点, 并在自然海水样品中测定了电活性铜的浓度。在当地沿海地区, 不同形态的 Cu(II) 的浓度和分布仍在研究中^[16]。

参考文献

- [1] Bruland K W. Earth Planet. Sc. Lett., 1980, 47: 176
- [2] Han B C, Jeng W L, Hung T C *et al.* Environ. Toxicol. Chem., 1994, 13 (5): 775
- [3] Stauber J L, Andrade S, Ramirez M, Adams M *et al.* Mar. Pollut. Bull., 2005, 50 (11): 1363
- [4] Zhang G S, Liu D Y, Wu H F *et al.* Ecotoxicology, 2012, 21 (6): 1726.
- [5] Lv L, Jin Y D, Kang X J *et al.* Food Chem., 2018, 249: 45
- [6] Qiu P H, Yang M Y, Qu X W *et al.* Biomaterials, 2016, 104: 138
- [7] Zhang Y, Song X J, Chen M Q *et al.* Chin. J. Anal. Lab., 2018, 37 (2): 141
张燕, 宋雪晶, 陈妹琼, 等. 分析实验室, 2018, 37 (2): 141
- [8] Ma X Y, Xu X M, Xia Y, *et al.* Food Control, 2018, 84: 232
- [9] Zhang J C, Meng L J, Zhao D B, Langmuir, 2008, 24 (6): 2699
- [10] Zhou D L, Wang R Z, Zhang M *et al.* Electrochim. Acta, 2013, 108: 390
- [11] Wang J J, Duan G T, Li Y *et al.* Langmuir, 2013, 29 (11): 3512.
- [12] Lv Z Y, Fei Y, Chen W Y *et al.* J. Alloy. Compd., 2013, 581: 717
- [13] Huan T N, Ganesh T, Kim K S *et al.* Biosens. Bioelectron., 2011, 27: 183
- [14] Lv Z Y, Mei L P, Chen W Y *et al.* Sensor Actuat. B. 2014, 201: 92
- [15] Lv Z Y, Li A Q, Fei Y *et al.* Electrochim. Acta, 2013, 109: 136
- [16] Yan Fangcun, Teng Yuan, Yan Jikang, Li Wenlin, Yi Jianhong, Gan Guoyou. Chin J Rare Met 2017 41(2): 173
闫方存, 滕媛, 严继康, 李文琳, 易健宏, 甘国友. 稀有金属 2017 41(2): 173