

纳米四氧化三铁/离子载体修饰电极检测海水中痕量重金属铅

娄婷婷^{1,2,3}, 潘大为^{1,4}, 王元娥^{1,2,3}, 宋德安^{1,2,3}, 蒋琳^{1,2,3}, 秦伟¹

(1. 中国科学院 烟台海岸带研究所, 中国科学院 山东省海岸带环境过程重点实验室, 山东 烟台, 264003; 2. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛, 266071; 3. 中国科学院 研究生院, 北京, 100049; 4. 湖南大学 化学生物传感与计量学国家重点实验室, 湖南 长沙, 410082)

摘要: 制备了一种纳米四氧化三铁/离子载体(nano-Fe₃O₄ / ionophore)修饰的玻碳电极, 利用阳极溶出伏安法实现了海水中的痕量铅离子的测定。利用纳米四氧化三铁的高比表面积和铅离子载体(ionophore)能够提供与铅离子配合的位点或仅供铅离子通过的空穴, 有效地提高了检测重金属离子的灵敏度和选择性。实验结果表明, 在 0.1 mol/L 的醋酸/醋酸钠缓冲液中(pH 4.5), 氧化峰电流与铅离子浓度在 3 ~ 60 nmol/L 内呈良好线性关系($R = 0.987$), 线性回归方程为 $i_p = 0.82 C + 1.61$, 方法检出限达 1 nmol/L。将制备的修饰电极用于实际海水中铅离子的检测, 其结果与 ICP-MS 法所测值基本相吻合。

关键词: 纳米四氧化三铁; 离子载体; 阳极溶出伏安法; 痕量铅; 海水

中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2011)03-0050-05

随着人类社会工业化的发展, 重金属对海洋环境所造成的污染越来越严重。海水中生活的鱼类、贝类等海洋生物由于对重金属离子有富集累积作用, 其体内重金属含量严重超标, 这不仅会造成海洋渔业的巨大损失, 还会危及人类健康, 日本著名的水俣病和骨痛病就是典型的例子。因此, 检测海水中特别是河口海岸带水体中重金属离子含量是非常必要的。

铅是一种高毒性重金属, 可在生物体中蓄积, 它对水生生物的安全浓度为 0.16 mmol/L (0.7 μg/L)^[1], 超过此浓度水生生物将面临严重威胁。目前常用的铅离子检测方法有原子吸收光谱法(AAS)、原子发射光谱法(AES)、电感耦合等离子体-质谱联用法(ICP-MS)等, 但是这些方法由于仪器昂贵笨重、操作复杂、携带不方便, 因此仅适用于实验室分析。电化学溶出伏安法具有仪器装置简单、易于实现自动化、灵敏度高、适合现场监测等优点受到人们的关注^[2-3], 并已成功用于海水中多种重金属元素的快速测定; 但是溶出伏安法选择性较差, 海水中共存重金属离子常常干扰测定。

本文提出了一种新型纳米复合材料化学修饰电极, 显著提高了溶出伏安法检测海水中铅离子的灵敏度和选择性。该复合材料包括纳米四氧化三铁(nano-Fe₃O₄)、离子载体(ionophore)以及导电聚合物 Nafion 等三种成分。纳米四氧化三铁粒径小、表面积大^[4-6], 能够使复合材料形成多孔结构, 从而增强

电极对铅离子的富集能力, 提高检测的灵敏度。离子载体被广泛应用于电位型离子选择性电极领域, 但是由于其导电性差, 在伏安分析法中鲜有应用; 离子载体含有仅供特定离子通过的空穴或者结合的位点, 能够显著提高对特定离子检测的选择性^[7-8]。Nafion 是一种全氟磺酸树脂, 具有良好的热稳定性和化学稳定性、阻抗小、水溶性小^[9]; 作为一种导电载体修饰到电极上, 它能够使纳米材料和离子载体更紧密的附着在电极的表面, 同时提供阴离子位点, 实现重金属阳离子萃取^[10-12]。本文制备了纳米四氧化三铁/Nafion/铅离子载体修饰的玻碳电极, 采用微分脉冲伏安法成功实现了海水中铅离子高灵敏、高选择性测定。

1 实验

1.1 试剂与仪器

硝酸铅、硝酸镉、硝酸铜、硝酸汞购于国药集团试剂有限公司(上海); N,N-二甲基酰胺(DMF)(高效液相色谱纯)购于天津科密欧公司; Nafion (质量分数

收稿日期: 2010-04-27; 修回日期: 2010-06-07

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-410; KZCX2-YW-JS208); 国家 863 计划资助项目(2007AA09Z103)

作者简介: 娄婷婷(1985-), 女, 山东枣庄人, 硕士研究生, 研究方向为海洋环境化学, E-mail: loutingtingucas@126.com; 潘大为, 通信作者, E-mail: dwpan@yic.ac.cn; 秦伟, 通信作者, E-mail: wqin@yic.ac.cn

5%, 乙醇与水混合液)、氢氧化钠、冰醋酸、铅离子载体(IV)购于 Sigma-Aldrich。所用试剂纯度为分析纯或者优级纯。所用纯水均由 Pall Cascada 实验室水系统制备。

CHI 660C 电化学工作站购自上海辰华仪器公司; 采用标准三电极体系: 玻碳电极为工作电极(直径 3 mm), 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。所测电势均相对于参比电极。采用 JEOL JSM-6700 F 场发射扫描电子显微镜(SEM)拍摄纳米粒子及电极表面形貌。

1.2 四氧化三铁的合成和修饰溶液的配制

将氯化铁、硫酸亚铁以摩尔比 2 : 3 的比例混合加入到 200 mL 二次去离子水中溶解搅拌均匀, 然后加入三颈烧瓶中, 温度控制在 30 °C 左右。在通 N₂ 情况下, 加入 15.6 mL 质量分数为 25% ~ 28% 的浓氨水, 剧烈搅拌, 并保持水温恒定, 反应 30 min 后结束。在外加磁场的作用下, 用水洗涤至中性, 倾去上层清液。所得沉淀物经 60 °C 恒温真空干燥, 得到纳米四氧化三铁, 经研钵研磨成粉末状保存在干燥器中备用。

取纳米 Fe₃O₄ 粉末 10 mg 加入 5 mL 含有 0.5% Nafion(质量分数 5 %)与 5 mmol 铅离子载体(IV)的溶液(DMF 为溶剂)中, 超声 30 min 以上, 使其分散均匀, 得到所需的修饰电极溶液。用同样的方法配制平行试验的电极修饰溶液, 但不含有纳米 Fe₃O₄ 和铅(IV)离子载体。

1.3 修饰电极的制备

首先在抛光布上分别用 0.3、0.05 μm Al₂O₃ 粉末将玻碳电极(有效直径 3 mm)仔细打磨干净; 冲洗干净后, 置于超声波清洗器中震荡 1 min, 再用乙醇和纯水分别冲洗; 最后在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中用循环伏安法从 -0.15 V 扫描至 1.3 V 直到得到稳定的曲线。用超纯水将电极冲洗后, 电风吹干; 滴 5 μL Fe₃O₄/ionophore 的修饰液, 并置于红外灯下烘烤; 至有机溶剂挥发完毕后, 再冷却至室温即得需要的修饰电极。此时, 可以看出电极表面形成一层致密的膜。作为对比实验, 分别取 5 μL 0.5% Nafion 溶液和 5 μL 2 mg/mL Fe₃O₄、0.5% Nafion 溶液滴到玻碳电极制成修饰电极。

1.4 实验方法

将修饰后的电极浸入到含有一定标准浓度的

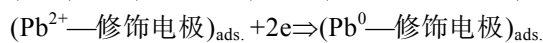
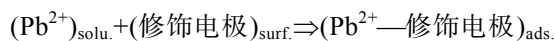
Pb²⁺的 0.1 mol/L 醋酸/醋酸钠缓冲溶液(pH 4.5)中, 在搅拌的条件下富集 10 min。然后以修饰电极作为工作电极, 铂电极、饱和甘汞电极分别作为对电极和参比电极, 在通氮除氧 10 min 的醋酸/醋酸钠缓冲溶液(pH 4.5)中进行实验。首先施加 -1.1 V 的负电位 30 s 进行预电解, 使吸附在电极表面的 Pb²⁺还原为 Pb⁰。静置 2 s 后, 用微分脉冲伏安法以电位增量为 5 mV、振幅 0.05 V、脉冲宽度为 0.01 s、脉冲周期为 0.2 s 从 -0.9 V 正向扫描至到 -0.5 V, 记录阳极溶出曲线, 得到 Pb 的氧化峰。该过程结束后, 将电位保持在 +0.0 V 处 30 s, 除去电极表面未被氧化的铅。

2 结果与讨论

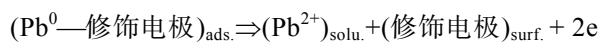
2.1 富集与溶出机理探讨

在开路电位下, 修饰电极在 Pb²⁺溶液中富集, Pb²⁺吸附到电极表面的修饰膜中。施加 -1.1 V 电压预电解时, 膜中的 Pb²⁺还原为 Pb⁰, 沉积在修饰电极中。在从 -0.9 V 到 -0.5 V 的扫描过程中, Pb⁰被氧化成 Pb²⁺而溶出。机理大致如下:

富集过程:



溶出过程:



2.2 纳米四氧化三铁及 Nano-Fe₃O₄/ionophore 修饰后电极的表征

图 1 为用化学共沉淀法所合成的四氧化三铁的扫描电镜照片, 从图中可以看出该四氧化三铁颗粒

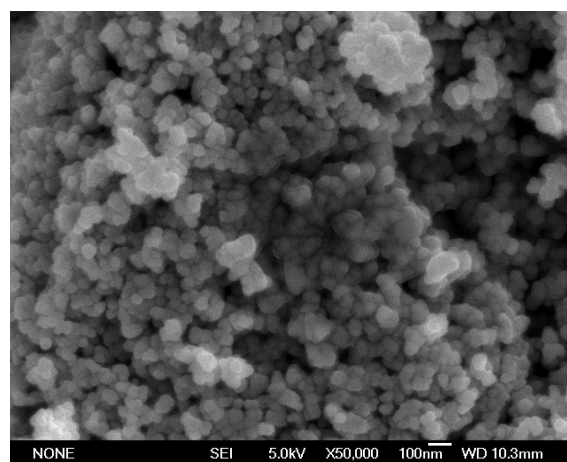


图 1 所合成的纳米 Fe₃O₄ 的扫描电镜图

Fig. 1 SEM image of nano-Fe₃O₄

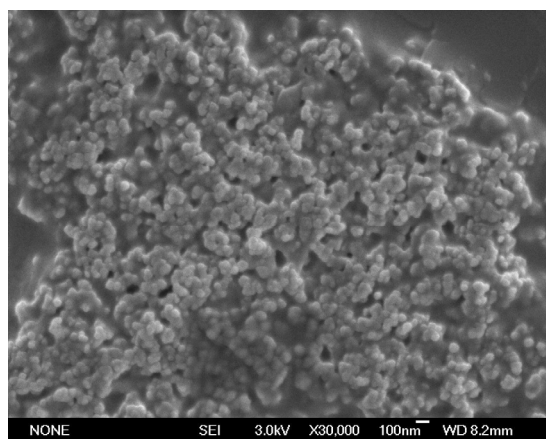


图 2 纳米 Fe₃O₄/Nafion/ionophore 修饰在电极表面 SEM 形貌图

Fig. 2 SEM image of the Nano-Fe₃O₄/Nafion/ionophore film on the modified electrode

直径在 30~40 nm,且比较均匀。纳米复合材料滴涂在电极表面则形成一层致密的膜覆盖在电极表面,如图 2 所示。由于纳米颗粒附着在电极表面,因而增大了电极的比表面积,更有利于铅离子的吸附。

2.3 条件选择

Fe₃O₄ 浓度、离子载体浓度、Nafion 浓度和富集时间都会对电流响应信号产生显著的影响,本实验

对各因素进行了条件优化,如图 3 所示。修饰液中四氧化三铁的浓度过高,会使背景电流过大,而浓度过低,则会降低吸附能力,因此本实验中浓度选择在 2 g/L。离子载体是不导电的高聚物,浓度过高会使电极表面的导电能力降低,背景电流增加;浓度过低,离子载体不能很好地发挥其特定选择性。实验表明,离子载体的浓度在 1 mmol/L 时,铅离子的阳极溶出峰电流信号最大。Nafion 的质量分数从 0.1 % 变化到 0.5 %过程中,随着质量分数的增加,离子交换作用增加,电流值逐渐增加,在 0.5 %时到达最大。Nafion 的质量分数继续增加,膜厚度随之增加,离子传递过程受阻,使离子难以到达电极表面,电流值有所下降。因而 Nafion 的质量分数选取 0.5%。由于纳米材料的吸附能力随着时间的延长逐渐增加,直至达到饱和,实验表明 10 min 后,峰电流增长缓慢。本实验选取富集时间为 10 min。此外,滴到电极表面的溶液太少会使电极表面修饰不均匀,量太多,则使膜的厚度增加,导电能力下降,所以本实验选择 5 μL。

2.4 不同修饰电极电化学行为

为了更好地说明修饰电极的吸附能力,裸电极、

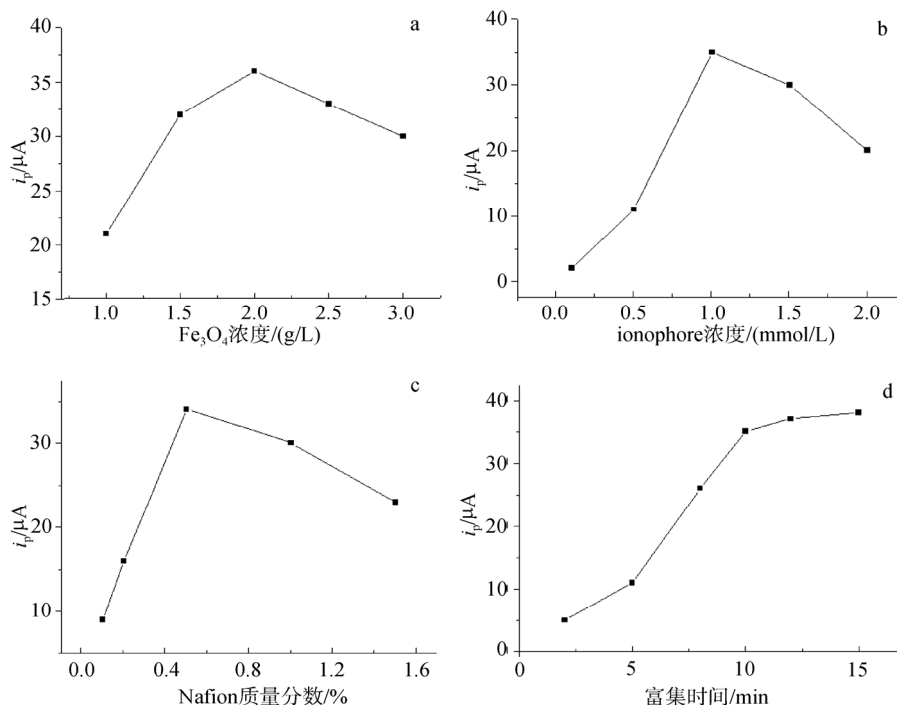


图 3 Fe₃O₄ 浓度(a)、离子载体浓度(b)、Nafion 浓度(c)和富集时间(d)对电流响应信号的影响

Fig. 3 Effect of Fe₃O₄ concentration (a), ionophore concentration (b), Nafion concentration (c) or deposition time (d) on the peak current

Nafion 修饰电极、Nano-Fe₃O₄/Nafion 修饰电极、Nano-Fe₃O₄/Nafion/ionophore 修饰电极, 分别富集 10 min Pb²⁺后, 在-1.1V 沉积后, 用微分脉冲伏安法正向扫描得到不同的 Pb²⁺氧化峰, 如图 4 中所示。从图中可以看出, Nano-Fe₃O₄/Nafion/ionophore 修饰电极产生的电流信号最大, Nano-Fe₃O₄/Nafion 次之, Nafion 修饰的电极也产生信号, 是因为 Nafion 本身为阳离子交换剂, 可以交换溶液中的 Pb²⁺, 因而会对 Pb²⁺有所响应。Nano-Fe₃O₄/Nafion/ionophore 修饰电极的峰电流信号与其他电极相比大大提高, 这是因为纳米 Fe₃O₄ 颗粒的超细颗粒结构, 使得其比表面积增大, 吸附重金属离子能力增强, 因而在电极上产生较大的电流信号, 提高了检测重金属离子的灵敏度。图中 Nano-Fe₃O₄/Nafion/ionophore 修饰电极的铅的氧化峰 D 峰相对 C 峰的位置有所不同, 偏向正电位, 这可能是由于修饰电极膜中加入了 ionophore 后, ionophore 和铅离子的特异性结合, 使铅的溶出峰位置发生改变。

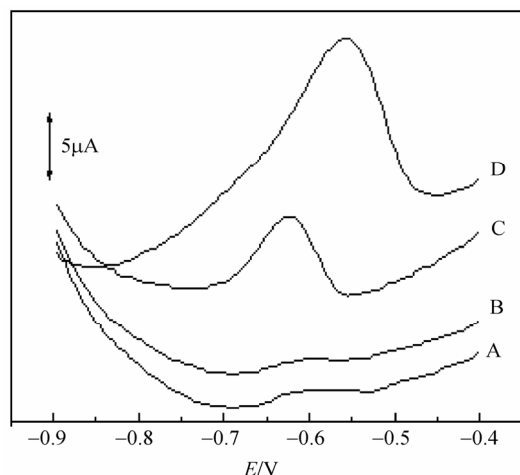


图 4 不同修饰电极在 10 nmol/L Pb²⁺溶液中的微分脉冲伏安图

Fig. 4 Differential pulse voltammograms of different electrodes in the solution of 10 nM lead ion.

A. 裸玻碳电极; B. Nafion 修饰的玻碳电极; C. Nano-Fe₃O₄/Nafion 修饰电极; D. Nano-Fe₃O₄/Nafion/ionophore 修饰电极
A. Bare glass carbon electrode; B. Nafion modified glass carbon electrode; C Nano-Fe₃O₄/Nafion modified electrode; D. Nano-Fe₃O₄/Nafion/ionophore modified glass carbon electrode

2.5 标准曲线

将制备好的 Nano-Fe₃O₄/Nafion/ionophore 修饰电极浸入到一系列 Pb²⁺标准溶液中, 富集 10 min 后, 用微分脉冲伏安法进行扫描测定得到一系列氧化峰,

然后把峰高对浓度绘制成 i_p -C 图如图 5。其线性回归方程为: $i_p=0.82C + 1.61$, 相关系数为: $R = 0.987$ 。本方法对铅离子的最低检出限用 $C = 3\sigma/S$ 求出, 其中, C 表示最低检出限的浓度, σ 为空白信号的相对标准偏差 ($\sigma = 2.7 \times 10^{-7}$), S 为线性曲线的斜率 ($S=0.82 \mu\text{A L/nmol}$), 经计算最低检出限 C 为 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。

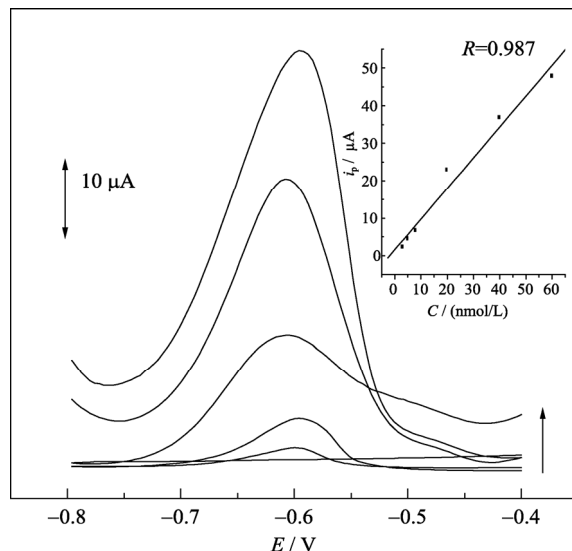


图 5 铅离子浓度从 3 ~ 60 nmol/L 的溶出伏安图

Fig. 5 Stripping voltammograms of Pb ions from 3 to 60 nmol/L

铅离子浓度由下往上分别为 3, 5, 8, 20, 40, 60 nmol/L, 内插图为线性曲线

From bottom to up the concentrations of lead ions are 3, 5, 8, 20, 40, 60 nmol/L Also shown is the resulting calibration plot

2.6 共存离子的干扰实验

铅离子的溶出分析中容易受到其他重金属离子的干扰。而对于其他海水中的常见离子, 1 000 倍的 Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ 等离子基本对测定没有干扰。本实验主要研究了 3 种主要重金属干扰离子 Cu²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺对铅离子测定的影响。在铅离子的溶出分析中, Cd²⁺能够占据电极表面铅离子的结合位点, 而会降低铅离子的峰电流。Cu²⁺也因为会与铅离子形成金属共溶物沉积在电极表面而抑制铅离子的峰电流。Hg²⁺会在修饰电极表面形成汞膜而对铅离子的测定有很大的干扰。实验表明, 当 Pb²⁺浓度为 50 nmol/L 时, 基于四氧化三铁/离子载体的修饰电极, 100 倍的 Cd²⁺不干扰测定, 20 倍的 Cu²⁺、Hg²⁺没有明显的干扰。而在不含离子载体的修饰电极上, 10 倍的 Cu²⁺、20 倍 Cd²⁺对 50 nmol/L Pb²⁺有明显抑制作用, 而 10 倍的 Hg²⁺会使铅离子的电流信号升高。这说明基于四氧化三

铁/离子载体的修饰电极具有很好的选择性。因为本实验在开路电位下对 Pb^{2+} 进行富集, 利用铅离子载体(ionophore)提供的仅与铅离子配合的位点或仅供铅离子通过的空穴, 因而对 Pb^{2+} 进行选择富集, 有效阻止非目标离子在电极上的吸附与沉积, 提高了目标离子 Pb^{2+} 检测的选择性。

2.7 实际海水样品测量

取不同地点的近海岸海水样, 经 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔膜过滤和紫外消解预处理后, 利用标准加入法测出样品中铅离子的浓度。并将所得结果与用 ICP-MS 比较, 分析结果见表 1, 从表中看出两者基本相吻合, 表明该法有望用于海水样品中重金属离子的分析。

表 1 实际海水样品测定结果比较

Tab. 1 Results of Pb determination in seawater samples

海水样品	ICP-MS(Pb 浓度: nmol/L)	修饰电极(Pb 浓度: nmol/L)
Sample 1	3.1	4.0±0.5
Sample 2	5.0	3.6±0.7
Sample 3	4.4	5.0±0.4
Sample 4	9.5	8.7±0.6

3 结论

利用纳米 Fe_3O_4 、Nafion 导电聚合物以及具有良好选择性的离子载体混合物修饰玻碳电极, 制成电化学传感器检测重金属离子 Pb^{2+} 的浓度。在所选实验条件下, 峰电流与溶液浓度在 $3\sim 60\ \text{nmol/L}$ 范围内呈良好的线性关系。此法用于检测消解后的海水样品与 ICP-MS 法比较, 表现出良好的吻合性, 本试验为海水中重金属离子的检测提供了新的方法。

参考文献:

- [1] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [2] Wang J. Stripping analysis: principles, instrumentation

and applications [M]. Deerfield Beach: VCH Publishers, 1985.

- [3] 董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [4] 张立德, 牟寄美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 24-25.
- [5] 吕晓凤, 殷平, 胡玉才, 等. 无机吸附材料在处理含重金属离子肺水肿的应用进展[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(6): 8-11.
- [6] Huang S H, Chen D H. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent [J]. Hazard. Mater, 2009, 163 (1): 174-179.
- [7] Bodor S, Zook J M, Lindner E, et al. Chronopotentiometric method for the assessment of ionophore diffusion coefficients in solvent polymeric membranes[J]. Solid state electrochem, 2009, 13: 117-121.
- [8] Häsävaara S M, Saleh M B, Gaber A A A, et al. DDB liver drug as a novel ionophore for potentiometric barium(II) membrane sensor[J]. Talanta, 2003, 59: 161-166.
- [9] 华秀, 张志强. Nafion 化学修饰电极富集和阳极溶出伏安法测定废水中铜[J]. 分析仪器, 1997(1): 33-36.
- [10] Cao G X, Jimenez O, Zhou F M, et al. Nafion coated Bismuth film and Nafion coated Mercury film electrodes for anodic stripping voltammetry combined on line with ICP-MS spectrometry[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2006, 17(7): 945-952.
- [11] 杨丽珠, 吴迪, 叶筱琴, 等. TZAAP-Nafion 修饰电极溶出伏安法测定痕量铜[J]. 化学研究与应用, 2007, 12(19): 1363-1366.
- [12] Tsai Y C, Chen J M, Marken F. Simple cast-deposited multi-walled carbon nanotube/Nafion thin film electrodes for electrochemical stripping analysis[J]. Microchimica Acta, 2005, 150: 269-276.

(下转第 76 页)

[4] 曹祖德, 孔令双, 焦桂英. 波、流共同作用下的泥沙

起动[J]. 海洋学报, 2003, 3: 113-119.

Prediction of sediment souring and depositing driven by Zhangjiabu new port construction at Jinghai bay at Weihai

FENG Xiu-li, SUI Qian-qian, LIN Lin, SUN Jing, LIU Jie, LIU Xiao

(College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Received: Apr., 22, 2009

Key words: numerical model; joint action of wave and current; the maximum scouring depth; the critical shear stress

Abstract: In this paper, three-dimensional model ECOMSED was used to simulate the evolution of the seabed terrain under the condition of tide and wave (imposed by the wind), and to analyze the variation of scouring and depositing after the completion of Zhangjiabu new port construction at Jinghai bay at Weihai. The shear stress that imposed by the joint action of wave and current to the seabed, is equal with the critical stress of incipient motion of sediment, so that the variation of scouring and depositing can be analyzed. It was shown that the seabed was eroded badly near the open section of the approach embankment and the terminal of the breakwaters, where the maximum values of scouring depth for 50 and 25 years return period are up to 3.5 m and 2.9 m, respectively. This conclusion may provide reference data to protect against scouring.

(本文编辑: 刘珊珊)

(上接第 54 页)

Nano-iron oxides/Nafion/ionophore modified electrode for anodic stripping voltammetric determination of lead in seawater

LOU Ting-ting^{1,2,3}, PAN Da-wei^{1,4}, WANG Yuan-e^{1,2,3}, SONG De-an^{1,2,3}, JIANG Lin^{1,2,3}, QIN Wei¹

(1. CAS and Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. Institute of Oceanology Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics Hunan University, Changsha 410082, China)

Received: Apr., 27, 2010

Key words: nano-iron oxides; ionophore; stripping voltammetry; trace lead; sea water

Abstract: A nano-iron oxides/Nafion/ionophore modified electrode was developed for determining trace level of lead ions in seawater. Due to the strong adsorption property of the nano-iron oxides and the selective coordination ability of the lead ionophore, the nano-iron oxides/Nafion/ionophore modified electrode showed excellent selectivity and high sensitivity for lead. Under the optimized conditions, a linear response over a broad range between 3~60 nmol/L and detection limited of 1nmol/L was obtained. The modified electrode had been used to measure lead in seawater samples.

(本文编辑: 康亦兼)