

2016-02-29

Electrochemical Determination of Hg(II) at Gold Nanoparticles@Carbonaceous Microspheres Modified Electrode

Tian-yu QIU

Ming-chun WANG

Xian-feng DU

Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China;, dxf@ahau.edu.cn

Tian-jia JIANG

Xing-jiu HUANG

Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China,
xingjiuhuang@iim.ac.cn

Recommended Citation

Tian-yu QIU, Ming-chun WANG, Xian-feng DU, Tian-jia JIANG, Xing-jiu HUANG. Electrochemical Determination of Hg(II) at Gold Nanoparticles@Carbonaceous Microspheres Modified Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(1): 150848.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150848

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss1/12>

This Invited Paper is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150848

Artical ID:1006-3471(2016)01-0020-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(1): 20-24

Http://electrochem.xmu.edu.cn

金纳米颗粒@碳微球的制备及其 电化学检测汞离子性能研究

邱天宇¹, 汪名春¹, 杜先锋^{1*}, 江天甲², 黄行九^{2*}

(1. 安徽农业大学茶与食品科技学院, 安徽 合肥 230036; 2. 中国科学院智能机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要: 本文研究了金纳米颗粒@碳微球(Au@CMSs)的制备及水环境中汞离子在该材料上的电化学反应. 实验结果表明, 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pH = 5.0 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中, 采用方波伏安法测定汞离子, 其浓度与氧化峰电流强度线性良好, 相关系数为 0.997, 检出限为 $3.69 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3σ 方法).

关键词: 汞离子; 金纳米颗粒@碳微球; 方波伏安法

中图分类号: O657.1; O646

文献标识码: A

重金属污染物问题已然成为世界性的环境问题, 严重危害人体健康, 影响社会的进步发展. 汞是一种危害人体健康的重金属, 能对人体产生有害甚至致命的影响, 能够引起神经紊乱, 还会沉积在器官中, 产生慢性中毒, 损害肾、脑、胃和肠道, 甚至引起死亡^[1]. 对于汞离子的检测在药物、食品、临床和环境检测方面都非常重要. 目前, 检测汞离子的方法主要有氢化式原子吸收光谱法(HG-AAS)、氢化式原子荧光光谱法(HG-AFS)、电感耦合等离子体(ICP)、中子活化分析(NAA)等. 相比于这些传统检测方法, 电化学方法灵敏度高, 选择性好, 操作方便, 分析速度快, 试样用量少, 仪器设备简单, 价格低廉, 并且能同时检测多种金属离子, 是一种具有应用价值的汞离子检测方法^[2]. 在过去几年中, 滴汞电极和汞膜电极被广泛应用于微量金属离子的检测, 但汞的毒性限制了其在重金属离子检测上的应用, 因此人们致力于研究无汞电极.

碳材料由于其独特的结构和特性, 在全球范围内引发广泛的关注并被应用到很多领域中, 常见纳米碳材料有纳米管、纳米纤维、石墨烯、碳球等. 碳材料也可用作电极修饰材料, 以实现重金属离子的有效检测^[3-6]. 此前的研究发现, 对碳材料

进行功能化修饰可以提高其对重金属离子的检测效果, 如 Zhu 等将硝酸氧化的多壁碳纳米管修饰于玻碳电极表面用于微分脉冲伏安法(DPV)检测 Pb(II)^[7]. Liu 等通过将 DNA 修饰到单壁碳纳米管上, 该修饰电极可以在 pH 近中性条件下灵敏地检测 As(III)^[8]. 与石墨烯和纳米碳管相比, 碳质微球代表一种全新的纳米材料, 可通过简单的水热法合成得到且形貌尺寸均一, 其表面还具有较多的羟基和羧基, 易通过化学反应实现功能化.

本文通过简单的方法合成得到金纳米颗粒@碳微球, 并将其修饰在玻碳电极表面, 探究其对水环境中微量汞离子的电化学检测. 结果表明, 该修饰电极可在弱酸条件下通过方波伏安法实现汞离子的有效检测.

1 实验

1.1 试剂与仪器

葡萄糖、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、3-氨基正丙基三甲氧基硅烷(ATPMS)、氨水、硝酸汞($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)、醋酸钠(NaAc)、醋酸(HAc)均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司, 使用前未经进一步处理. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pH 5.0 的醋酸盐缓冲溶液(NaAc-HAc)是以醋酸钠和醋酸制得. 所用 Hg(II)由 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶于稀硝酸溶液制得, 且其适宜检测浓

收稿日期: 2015-11-28, 修订日期: 2016-01-20 * 通讯作者, Tel: (86-551)65786965, E-mail: dxf@ahau.edu.cn; xingjiuhuang@iim.ac.cn

国家重点基础研究发展计划(No. 2011CB933700)资助

度经去离子水稀释而得. 实验过程中使用 Milli-Q 超纯水($\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

电化学工作站 (CHI 660D, 上海辰华仪器公司), 其三电极系统包括: 玻碳或修饰玻碳电极 (GCE, 电极直径为 3 mm) 为工作电极; 标准 Ag/AgCl 电极为参比电极; 铂丝为对电极. 最佳条件采用方波阳极溶出伏安法检测. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAc-HAc 溶液中 Hg(II) 于 -1.0 V 电位下沉积 120 s, 然后 $0 \sim 0.5 \text{ V}$ 电位范围扫描溶出检测, 扫描频率 15 Hz, 振幅 25 mV. 使用场发射扫描电镜 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FES-EM Quanta 200 FEG) 和透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM, JEM-2010) 分别观察所得到材料的形貌和结构.

1.2 碳微球的制备

碳微球的制备是参照文献^[9], 将一定量的葡萄糖溶于蒸馏水中形成透明的溶液 ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 并向其中加入适量表面活性剂 CTAB, 待溶液搅拌均匀后, 转移到 50 mL Teflon 内衬的反应釜中, 在合适的反应温度下反应 8 h. 随着反应的结束, 反应釜冷却至室温. 通过离心收集产物, 并用去离子水和无水乙醇洗涤产物数次即可得到碳微球.

1.3 氨基化碳微球的制备

取制得的碳微球 20 mg 分散在 30 mL 乙醇中, 再依次向溶液中加入 2 mL 水、2 mL 25% 的氨水和 200 μL APTMS. 将混合液超声处理 8 h, 反应结束后用去离子水和无水乙醇洗涤产物数次即可得到氨基化碳微球 ($\text{NH}_2\text{-CMSs}$).

1.4 金纳米颗粒@碳微球的制备

取 15 mg 氨基化碳球分散在 10 mL 去离子水中, 分散均匀后取 500 μL 悬浊液与 10 mL 金溶胶 (金纳米颗粒尺寸为 5 nm) 混合均匀后, 将混合液超声处理 24 h, 用去离子水和无水乙醇清洗数次即可得到金纳米颗粒 @ 碳微球.

1.5 金纳米颗粒 @ 碳微球修饰电极的制备

玻碳电极在修饰电极之前需对其进行抛光处理, 即先后使用 1.0、0.3 和 0.05 μm 的氧化铝粉末 (上海辰华仪器公司) 对玻碳电极进行抛光打磨, 而后依次使用硝酸溶液 (水与硝酸体积比为 1:1)、无水乙醇和去离子水超声清洗 2 min 以除去吸附在电极表面的杂质, 随后用氮气吹干电极表面待用.

金纳米颗粒 @ 碳微球修饰玻碳电极制作过程如下: 所制得金纳米颗粒 @ 碳微球分散在乙醇中形成 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的悬浊液, 超声 5 min 后取 2 μL 悬浮液滴涂在抛光好的玻碳电极表面, 修饰后的玻碳电极在室温下自然风干待用.

2 结果与讨论

2.1 金纳米颗粒@碳微球的表征

从图 1 所示的扫描电子显微镜照片观察制得的氨基化碳微球、金纳米颗粒 @ 碳微球的表面形貌. 从图 1A 可以看出氨基化碳微球是粒径约为 500 nm 的圆球, 其表面是光滑的, 而从图 1B 所示照片可以看出金纳米颗粒 @ 碳微球表面是不光滑的, 分布有小颗粒, 这些小颗粒就是通过功能化反应修饰在碳微球表面的金纳米颗粒, 其粒径约为 5 nm. 从图 1B 中的插图所示的金纳米颗粒 @ 碳微球的透射电子显微镜照片可以更清晰地看到碳微

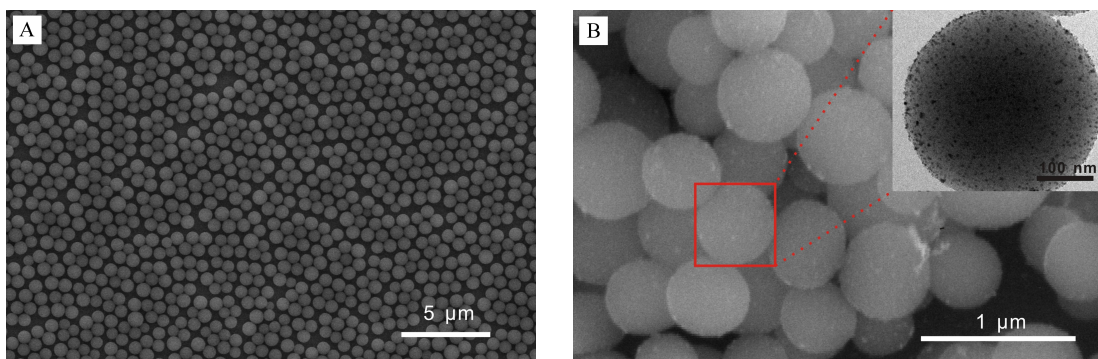


图 1 氨基化碳微球(A)和金纳米颗粒@碳微球(B)的扫描电子显微镜照片(B中的插图是金纳米颗粒@碳微球的透射电子显微镜照片)

Fig. 1 SEM images of (A) $\text{NH}_2\text{-CMSs}$ and (B) Au@CMSs (the inset in panel B is the TEM image of Au@CMSs)

球上分布的金纳米小颗粒. 这说明碳质微球表面已经成功修饰了金纳米颗粒.

2.2 汞离子在金纳米颗粒@碳微球修饰电极上的阳极溶出伏安行为及条件优化

方波溶出伏安法能够有效地降低背景电流而增加检测灵敏度和降低检测下限, 故选用该方法来研究水中 Hg(II) 在金纳米颗粒@碳微球修饰电极上的电化学反应. 图 2 示出的是分别用裸玻碳电极、氨基化碳微球修饰电极和金纳米颗粒@碳微球修饰电极对 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Hg(II)}$ 的方波溶出伏安响应情况. 可以看出, Hg(II) 在金纳米颗粒@碳微球修饰电极上的电流强度是其在裸玻碳电极、氨基化碳微球修饰电极上电流强度的 5 倍. 由此可以看出, 金纳米颗粒@碳微球比氨基化碳微球具有更高的电化学反应活性.

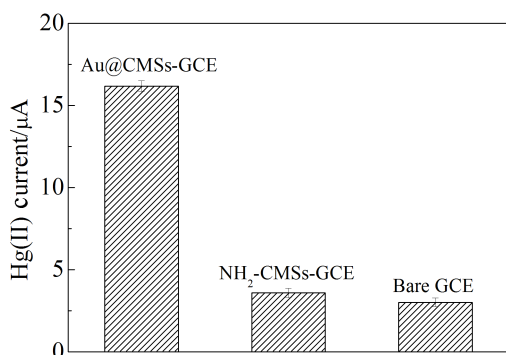


图 2 金纳米颗粒@碳微球修饰、氨基化碳微球修饰和裸玻碳电极对 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Hg(II)}$ 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaAc-HAc}$ (pH 5.0) 中的方波阳极溶出伏安法响应

Fig. 2 SWASV responses of $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Hg(II)}$ at Au@CMSs, $\text{NH}_2\text{-CMSs}$ modified and bare GCEs in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaAc-HAc}$ (pH 5.0)

支持电解质优化实验在含 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Hg(II)}$ 的不同底液 (浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中进行, Hg(II) 在 $\text{NH}_4\text{Cl-HCl}$ 、磷酸盐 (PBS) 和醋酸盐 (NaAc-HAc) 缓冲溶液等 3 种不同支持电解质中的溶出伏安响应如图 3 所示. 相比于 PBS 和 $\text{NH}_4\text{Cl-HCl}$ 缓冲溶液, 在 NaAc-HAc 缓冲溶液中得到的溶出峰的峰强度最大且峰形最好, 故后续实验皆采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaAc-HAc}$ 作为缓冲溶液. 设定金属离子沉积电位从 0 V 至 0.5 V 变化, 考察在不同沉积电压下沉积 120 s 后的溶出峰的情况, 结果如图 4 所示. 当沉积电位从 -0.6 V 变化至 -1.0 V , Hg(II) 的电流响应强

度随之增加, 在 -1.0 V 达最大电流响应. 若采用比 -1.0 V 更负的沉积电位, Hg(II) 的电流响应开始降低. 这是由于在较负的电位下, 电极表面会有 H_2 产生降低了 Hg(II) 在电极表面的沉积量. 为避免 H_2 的竞争生成, 作者选择 -1.0 V 作为后续实验的最佳沉积电位.

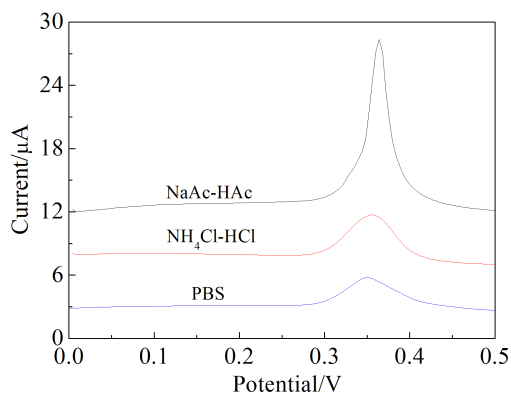


图 3 金纳米颗粒@碳微球修饰电极对 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Hg(II)}$ 在不同底液中的方波阳极溶出伏安法响应

Fig. 3 Influence of supporting electrolytes on the SWASV responses of $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Hg(II)}$ at Au@CMSs modified GCE

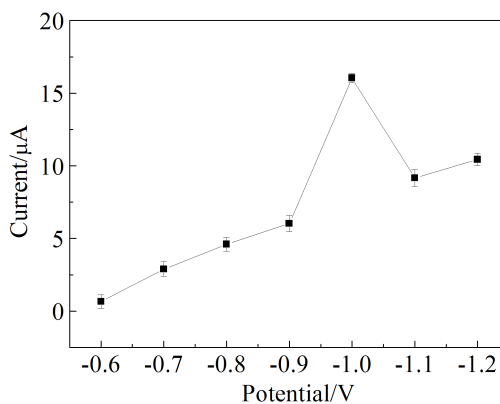


图 4 金纳米颗粒@碳微球修饰电极对 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Hg(II)}$ 在不同沉积电位的方波阳极溶出伏安法响应, 底液为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaAc-HAc}$ (pH 5.0) 缓冲溶液

Fig. 4 Influence of deposition potential on the SWASV responses of $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Hg(II)}$ at Au@CMSs modified GCE in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaAc-HAc}$ (pH 5.0)

2.3 汞离子在金纳米颗粒@碳微球修饰电极上的阳极溶出伏安响应

在最优化实验条件下, 测试了不同浓度的 Hg(II)

在金纳米颗粒@碳微球修饰电极上的阳极溶出伏安曲线,如图 5 所示. Hg(II) 在 0.364 V 处有一个显著的方波伏安响应信号($\text{Hg(II)} \rightarrow \text{Hg(0)}$),随着浓度的增大,溶出电流的强度也在增强,且与峰电流和浓度都分别呈线性关系(见图 5 中插图). 修饰电极对 Hg(II) 的灵敏度为 $25.863 \text{ A} \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$,检测限为 $3.69 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3σ 方法).

通过不断的重复还原-氧化-还原这一循环过

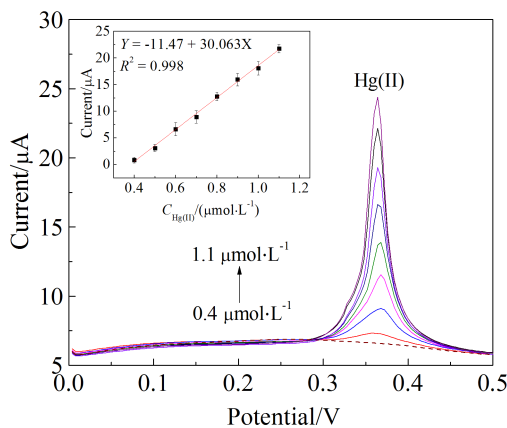


图 5 金纳米颗粒@碳微球修饰电极对不同浓度 Hg(II) 的方波伏安法曲线(对应的插图为电流对浓度的线性图),底液为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc (pH 5.0)缓冲溶液

Fig. 5 SWASV responses of the Au@CMSs modified GCE for the electrochemical analysis of Hg(II) over a concentration range of 0.4 to $1.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH 5.0 NaAc-HAc (the inset shows the linear correlation in current-concentration curve)

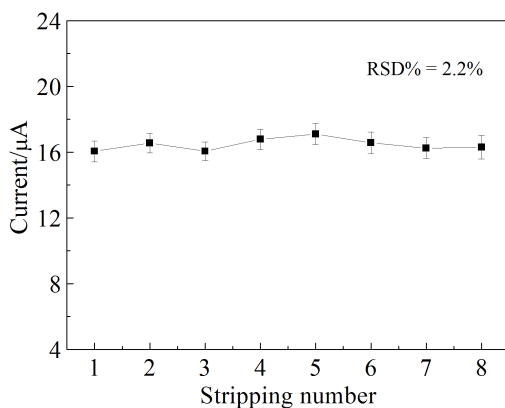


图 6 金纳米颗粒@碳微球修饰电极测 Hg(II) 稳定性研究
Fig. 6 Stability of Au@CMSs modified GCE in the presence of $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Hg(II) in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc (pH 5.0)

程来检验电极的稳定性,图 6 表示不断循环测试 8 周后的实验结果.作者发现溶出电流值几乎不变,经计算得峰电流的相对标准偏差(RSD)为 2.2%,表明金纳米颗粒@碳微球修饰电极电极在重复还原-氧化-还原这一过程中表现出很好的测量稳定性.

3 结论

作者采用简单的合成法制备了金纳米颗粒@碳微球,第一次通过这种无机纳米材料实现对水环境中 Hg(II) 有效的检测.实验结果表明,金纳米颗粒@碳微球具有一定的电化学反应活性,可以提高玻碳电极检测重金属离子时的电化学反应信号,改善检测的灵敏度同时降低检测下限.本文说明金纳米颗粒@碳微球修饰电极在电化学检测重金属方面具有良好的应用前景.下一阶段,作者将围绕金纳米颗粒@碳微球修饰电极检测 Hg(II) 的抗干扰性及在环境实样检测等方面做进一步的研究.

参考文献(References):

- [1] Mckeownyssen G E, Ruedy J, Neims A. Methyl mercury exposure in northern quebec. 2. Neurologic findings in children[J]. American Journal of Epidemiology, 1983, 118(4): 470-479.
- [2] Fu X C, Chen X, Guo Z, et al. Stripping voltammetric detection of mercury(II) based on a surface ion imprinting strategy in electropolymerized microporous poly (2-mercaptobenzothiazole) films modified glassy carbon electrode[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 685(1): 21-28.
- [3] Huang K W, Yu C J, Tseng W L. Sensitivity enhancement in the colorimetric detection of lead(II) ion using gallic acid-capped gold nanoparticles: Improving size distribution and minimizing interparticle repulsion[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2010, 25(5): 984-989.
- [4] Ghoneim M M, Hassanein A M, Hammam E, et al. Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co and Fe in water samples by differential pulse stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode[M] //Gründler P. ELACH 4-Forum on Electroanalytical Methods, Warnemünde, Germany, Elach Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1999, 367(4): 378-383.
- [5] Barbeira P J S, Stradiotto N R. Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping voltammetry[J]. Talanta, 1997, 44(2): 185-188.
- [6] Brett C M A, Fungaro D A. Poly(ester sulphonic acid) coated mercury thin film electrodes: characterization and application in batch injection analysis stripping voltammetry of heavy metal ions[J]. Talanta, 2000, 50(6): 1223-1231.

- [7] Xu Q, Liu N N, Zhu J J. Lead determination on MWNT/Nafion composite modified glassy carbon electrodes [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2005, 23(11): 1510-1514.
- [8] Liu Y X, Wei W Z. Layer-by-layer assembled DNA functionalized single-walled carbon nanotube hybrids for arsenic(III) detection[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(6): 872-875.
- [9] Guo Z, Wei Y, Yang R, et al. Hydroxylation/carbonylation carbonaceous microspheres: A route without the need for an external functionalization to a “hunter” of lead(II) for electrochemical detection[J]. Electrochimica Acta, 2013, 87: 46-52.

Electrochemical Determination of Hg(II) at Gold Nanoparticles@Carbonaceous Microspheres Modified Electrode

QIU Tian-yu¹, WANG Ming-chun¹, DU Xian-feng^{1*}, JIANG Tian-jia², HUANG Xing-jiu^{2*}

(1. Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China;

2. Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: The gold nanoparticles@carbonaceous microspheres (Au@CMSs) and Au@CMSs modified glassy carbon electrode (GCE) were prepared. The Au@CMSs modified GCE was further examined for possible sensitive detection of mercury ions (Hg(II)) in an aqueous solution by square wave anodic stripping voltammetry (SWASV). The excellent performance was found in the stripping analysis of Hg (II) in 0.1 mol·L⁻¹ NaAc-HAc (pH = 5.0) with a sensitivity of 25.863 A·(mol·L⁻¹)⁻¹ and a detection limit of 3.69×10⁻⁸ mol·L⁻¹ based on the 3σ method.

Key words: Hg(II); gold nanoparticles@carbonaceous microspheres; anodic stripping voltammetry