

乙炔黑修饰碳糊电极测定汞离子

赵丽芬, 焦晨旭*, 隋琪琪

(中北大学理学院, 山西 太原 030051)

摘要:制备了乙炔黑修饰碳糊电极,通过循环伏安法研究了 Hg^{2+} 在裸碳电极和乙炔黑修饰碳糊电极上的电化学反应。实验结果表明, Hg^{2+} 在乙炔黑修饰电极上有明显的氧化还原峰。同时对实验条件进行了优化,在该优化条件下,氧化峰电流随着 Hg^{2+} 浓度的增加在 $3.0 \times 10^{-7} \sim 2.4 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内线性增加,检出限为 2.3×10^{-8} mol/L。采用标准加入法成功地检测了模拟水样当中的痕量 Hg^{2+} 。

关键词:乙炔黑;碳糊电极;循环伏安法;汞离子

中图分类号:O657.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)01-0213-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.051

Determination of mercury ion via acetylene black modified carbon paste electrode

ZHAO Li-fen, JIAO Chen-xu*, SUI Qi-qi

(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Acetylene black modified carbon paste electrode is prepared. Electrochemical behaviors of mercury ion on the bare carbon paste electrode and the prepared acetylene black modified carbon paste electrode are investigated by the cyclic voltammetry. It is found from experimental results that mercury ion has an obvious redox peak on the acetylene black modified carbon paste electrode. The detection conditions are optimized at the same time. Under the optimized conditions, the oxidation peak currents are proportional to mercury ion concentration in the range of $3.0 \times 10^{-7} \sim 2.4 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹, with a detection limit of 2.3×10^{-8} mol·L⁻¹. The trace amounts of mercury ion in simulated water samples are successfully detected through standard addition method.

Key words: acetylene black; carbon paste electrode; cyclic voltammetry; mercury ion

汞是自然界中分布广泛且毒性最强的重金属,能以金属态、无机态、有机态等多种形式存在,尤其是通过微生物甲基化作用形成的甲基汞的毒性更强^[1]。人体吸收一定量的甲基汞会表现出头疼、感觉障碍、语言障碍、听力障碍以及肌肉萎缩等症状^[2]。而且,对人体的免疫系统、内分泌系统也会造成严重损伤。目前汞离子的检测方法主要有原子发射光谱法^[3]、荧光分析法^[4]、生物传感器法^[5]、电感耦合等离子体质谱法^[6]、电化学分析方法^[7]等。电化学分析方法因其具有分析速度快,仪器设备简单,灵敏度、准确度高等特点,在重金属离子检测方面展示出了一定的优越性。

乙炔黑是一种以乙炔为原料,经持续加热得到的具有多孔结构的无定形碳纳米材料^[8]。具有质轻价廉、表面积大、吸附性强、稳定性高、导电性能好等特点^[9],因此,该材料既可以代替石墨粉来制备碳糊电极,又可以作为修饰剂来改善电极性能,最显

著的就是增加不同物质响应的灵敏性,如 Cd^{2+} ^[10]、氧氟沙星^[11]、美洛昔康^[12]、芦丁^[13]。笔者构建了以乙炔黑为原料的电化学传感器,主要研究其对汞离子的响应。

1 实验

1.1 仪器与试剂

CHI600D 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;pHS-3C 型精密酸度计,上海雷磁仪器厂生产;电子分析天平,江苏兴化生产;三电极体系:乙炔黑修饰碳糊电极(工作电极,自制)、213 型铂电极(辅助电极,上海雷磁仪器厂生产)、饱和甘汞电极(参比电极,上海宇权仪器有限公司生产)。

石墨粉、六氰合铁酸钾,天津大茂化学试剂厂生产;乙炔黑,百顺化学科技有限公司北京分公司生产;液体石蜡(CP); 1.0×10^{-2} mol/L Hg^{2+} 标准溶液、冰醋酸、醋酸钠、氢氧化钠、氨水、氯化铵等试剂均为

收稿日期:2017-07-03

作者简介:赵丽芬(1991-),女,硕士研究生,研究方向为电化学分析,2274775960@qq.com;焦晨旭(1974-),女,博士,副教授,主要从事电化学分析方面的研究,通讯联系人,jcx1974@sina.com。

分析纯;实验用水为二次蒸馏水。

1.2 乙炔黑修饰碳糊电极的制备、表征与活化

按照石墨粉、乙炔黑质量比分别为 10:1、15:1、20:1、25:1 准确称取 4 份样品置于 4 个研钵中,混合均匀,加入适量的液体石蜡研磨成糊状,然后将其填充到电极管中压实,最后在称量纸上打磨至电极表面光滑,自然晾干待用。

将制备好的电极置于 0.1 mol/L 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中,用三电极体系进行循环伏安扫描,得到的循环伏安(CV)曲线氧化峰与还原峰峰形对称,峰电流之比大约为 1,峰电位差值较小,说明电极制作合格。

分别以乙炔黑修饰碳糊电极和裸碳电极作为工作电极,将三电极体系置于 pH 为 9.64 的 NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液中,在 1.0 ~ -0.6 V 电位范围内,以 100 mV/s 的扫速进行循环伏安扫描,至循环伏安曲线达稳定状态,从而实现工作电极的活化。

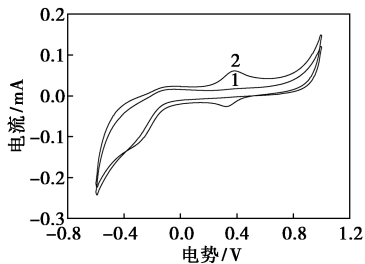
1.3 实验方法

利用三电极体系对 1.0×10^{-4} mol/L Hg^{2+} 溶液进行循环伏安扫描,底液均为 pH = 9.64 的 NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液,扫描速度为 100 mV/s,扫描范围为 1.0 ~ -0.6 V。每次试验后都需将电极用蒸馏水冲洗,然后置于空白底液中,在同样的实验条件下循环扫描至无峰状态,保存待用。按照同样的方法,改变测试条件,探索实验的最佳条件。

2 结果与讨论

2.1 Hg^{2+} 的电化学行为

以 NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液为底液, 1.0×10^{-4} mol/L Hg^{2+} 在裸碳电极和乙炔黑修饰碳糊电极上的电化学反应行为如图 1 所示。



1—裸碳电极;2—乙炔黑修饰电极

图 1 裸碳电极与乙炔黑修饰电极在

1.0×10^{-4} mol/L Hg^{2+} 氨缓冲溶液中的 CV 曲线

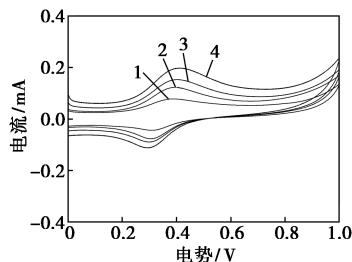
由图 1 可以看出,在裸碳电极上,CV 曲线变化平缓,没有氧化还原峰出现,说明该电极对 Hg^{2+} 没有响应。而在乙炔黑修饰碳糊电极上,氧化峰的峰

电位在 0.384 V,还原峰的峰电位在 0.323 V,峰电位差值为 61 mV,说明 Hg^{2+} 在该电极上的反应是可逆的。这是由于乙炔黑纳米颗粒优良的吸附性能,电极表面累积了大量的 Hg^{2+} ,同时乙炔黑优良的导电性能也加快了溶液中电子传递的速度,二者协同作用使 Hg^{2+} 在乙炔黑修饰碳糊电极上有较好的响应。

2.2 实验条件的选择

2.2.1 乙炔黑质量分数的影响

分别以乙炔黑质量分数不同的 4 个修饰碳糊电极为工作电极,研究了乙炔黑质量分数对 Hg^{2+} 电化学反应行为的影响,结果如图 2 所示。



$m(\text{石墨粉}):m(\text{乙炔黑}):1-25:1;2-20:1;3-15:1;4-10:1$

图 2 乙炔黑质量分数对 1.0×10^{-4} mol/L Hg^{2+} 电化学反应行为的影响

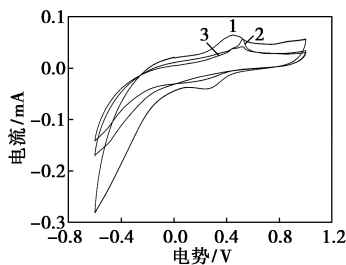
由图 2 可以看出,随着乙炔黑质量分数的增加,其与石墨粉的比例从 1:25 增加到 1:15 时,峰电流显著增大。这是因为随着修饰电极表面乙炔黑纳米粒子质量分数的逐渐增加,导致电极的比表面积增大,对 Hg^{2+} 的富集能力增强。然而,随着乙炔黑质量分数的进一步增加,修饰电极表面的乙炔黑纳米颗粒达到饱和状态,其结合 Hg^{2+} 的活性位点也达到了极限,而且,随着乙炔黑质量分数的逐步增加,石墨粉的导电能力也受到了一定的影响,所以,此后峰电流反而会减小。因此,石墨粉与乙炔黑的最佳质量比为 15:1。

2.2.2 缓冲溶液种类的影响

选择石墨粉与乙炔黑质量比为 15:1 的碳糊电极为工作电极,分别以 pH = 4.34 的 HAc-NaAc 缓冲溶液、pH = 2.64 的 B-R 缓冲溶液、pH = 9.64 的 NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液为底液,研究缓冲溶液种类对 Hg^{2+} 的电化学反应行为的影响,如图 3 所示。

由图 3 可以看出,缓冲溶液类型对 Hg^{2+} 电化学反应行为有明显的影响,既影响峰形,也影响峰电位和峰电流。在 NH_3-NH_4Cl 缓冲液中,有明显的氧化还原峰,峰电流也较大;在 HAc-NaAc 和 B-R 缓冲液中,

只有氧化峰出现,因此,选择 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液为底液。



1— $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液;2— HAc-NaAc 缓冲溶液;
3—B-R 缓冲溶液

图3 缓冲溶液种类对 1.0×10^{-4} mol/L Hg^{2+} 电化学行为的影响

2.2.3 pH 的影响

在以上所选条件的基础上,调节 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液的 pH 依次为 8.84、9.24、9.64、10.04、10.44、10.84,研究 pH 对 Hg^{2+} 的电化学行为的影响,其氧化峰峰电流随 pH 的变化趋势如图 4 所示。

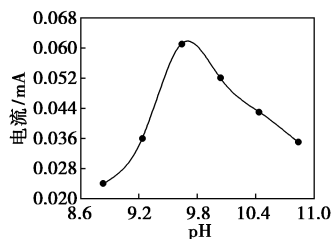
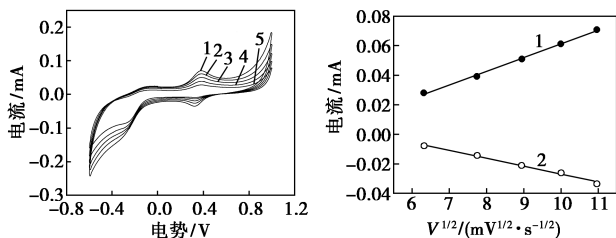


图4 缓冲溶液 pH 对 1.0×10^{-4} mol/L Hg^{2+} 电化学行为的影响

由图 4 可以看出,当 pH 从 8.84 增加到 9.64 时,氧化峰的峰电流逐渐增加;pH 从 9.64 增加到 10.84 时,氧化峰的峰电流逐渐减小。因此,为了获得较高的灵敏度,氨缓冲溶液的 pH 调节为 9.64。

2.2.4 扫速的影响



1—40 mV/s;2—60 mV/s;
3—80 mV/s;4—100 mV/s;
5—120 mV/s

(a) 扫描速率对峰电流的影响 (b) 峰电流与扫速平方根的关系

图5 扫描速率对 1.0×10^{-4} mol/L Hg^{2+} 电化学行为的影响

在最优实验条件下,考察扫描速度对 Hg^{2+} 电化行为的影响,结果如图 5 所示。由图 5(a) 可以看出,当扫描速率从 40 mV/s 增加到 120 mV/s 时,峰电流逐渐增加,峰电位基本没有发生移动。由图 5(b) 可以看出,峰电流与扫速的平方根有较好的线性关系,线性回归方程依次为 $I_{pa} = 0.00927v^{1/2} - 0.03149$ ($R = 0.9983$), $I_{pc} = -0.00537v^{1/2} + 0.02685$ ($R = -0.9967$),表明该电极反应过程受扩散控制。

2.2.5 富集时间的影响

富集时间对 Hg^{2+} 氧化峰峰电流的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,当富集时间从 0 s 延长到 120 s 时,峰电流增加幅度较大;从 120 s 延长到 180 s 时,峰电流增加较为平缓,说明富集时间对检测的灵敏度有着显著的影响,应选择 120 s 为宜。

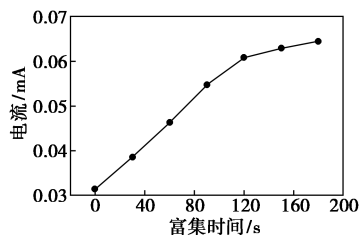


图6 富集时间对 1.0×10^{-4} mol/L Hg^{2+} 电化学行为的影响

2.3 电极的重现性和稳定性

每一次试验后,用小刀将修饰电极末端用过的碳糊切除,将电极表面用滤纸打磨成镜面,再用蒸馏水冲洗,从而实现修饰碳糊的更新。为了评估电极的重现性,在最佳条件下,用同一根乙炔黑修饰碳糊电极对 1.0×10^{-4} mol/L Hg^{2+} 溶液进行循环伏安扫描,平行测定 11 次,计算得相对标准偏差为 2.14%,说明修饰电极重现性良好。

将该修饰电极在室温下保存半个月,重复上述试验,测得的峰电流与半个月前相比减小不到 5%,说明该修饰电极稳定性良好。

2.4 标准曲线和检出限

采用循环伏安法研究了 Hg^{2+} 在乙炔黑修饰碳糊电极上的氧化峰电流与其浓度的关系,如图 7 所示。由图 7 可以看出, Hg^{2+} 浓度从 3.0×10^{-7} mol/L 增加到 2.4×10^{-5} mol/L 时,氧化峰电流线性增加,并且服从下面的关系: $I_{pa} = 0.03035 + 0.00127c$ ($R = 0.9992$),同样条件下,测定空白实验 11 次,计算得方法的检出限可达 2.3×10^{-8} mol/L。

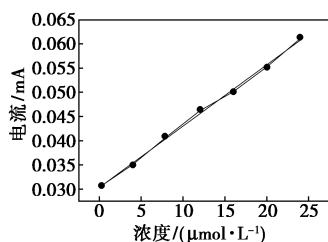


图 7 乙炔黑修饰碳糊电极测定不同浓度 Hg^{2+} 的标准曲线

2.5 干扰试验

在最佳实验条件下,于底液中分别加入不同浓度的干扰离子,进行循环伏安扫描。结果发现,100 倍的 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 对 Hg^{2+} 的测定没有影响,100 倍的 Cu^{2+} 存在时, Hg^{2+} 的峰形会发生改变,峰电流也会减小。

2.6 加标回收实验

配制模拟水样,其中 Hg^{2+} 浓度为 5.0×10^{-6} mol/L。在最佳实验条件下,采用加标回收法对该水样进行检测,结果如表 1 所示。该方法测得的回收率在 95.36%~106.04% 之间,方法比较可靠。

表 1 模拟水样中 Hg^{2+} 的回收率试验结果

加标量/ $(\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	测定量/ $(\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
0	0.4732	—
0.2500	0.7323	103.64
0.5000	1.0034	106.04
1.0000	1.4268	95.36

3 结论

利用直接混合法成功地制备了乙炔黑修饰碳糊电极,并通过循环伏安法研究了 Hg^{2+} 在裸碳电极和乙炔黑修饰碳糊电极上的电化学行为。因乙炔黑大的比表面积以及较强的吸附性能,对 Hg^{2+} 表现出较强的富集能力。优化了测试条件,并研制出一种新的检测 Hg^{2+} 的电化学传感器。分析过程简单迅速,方法的相对标准偏差和回收率实验结果令人满意。且该方法可用于实际水样中痕量 Hg^{2+} 的检测。

参考文献

- [1] 张勇,李伟,王强,等.一种基于苯并噁唑类的可视化检测汞离子的荧光探针[J].化学学报,2013,71(11):1496-1499.
- [2] Jonaghani M Z,Zali-Boeini H.Highly selective fluorescent and colorimetric chemosensor for detection of Hg^{2+} ion in aqueous media [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,2017,178(5):66-70.
- [3] 莫洁芳,韩英.水环境中汞离子检测技术研究进展[J].现代仪器,2010,16(3):14-17.
- [4] 朱江华,范香田,蒋平,等.一种三足蒽三唑化合物的合成及其对汞离子荧光识别[J].有机化学,2016,37:185-189.
- [5] 邓大庆,蔡义林,王立梅,等.基于 DNA 发夹结构的新型汞离子生物传感器[J].化学试剂,2015,37(7):635-638.
- [6] Hong Y S,Rifkin E,Bouwer E J.Combination of diffusive gradient in a thin film probe and IC-ICP-MS for the simultaneous determination of CH_3Hg^+ and Hg^{2+} in oxic water[J].Environmental Science & Technology,2011,45(15):6429-6436.
- [7] Park H,Hwang S J,Kim K.An electrochemical detection of Hg^{2+} ion using graphene oxide as an electrochemically active indicator [J].Electrochemistry Communications,2012,24:100-103.
- [8] Li G, Ji Z, Wu K. Square wave anodic stripping voltammetric determination of Pb^{2+} using acetylene black paste electrode based on the inducing adsorption ability of I^- [J]. Analytica Chimica Acta, 2006,577(2):178-182.
- [9] Huang W S, Qu W Y, Zhou D Z. Electrochemistry and determination of 1-naphthylacetic acid using an acetylene black film modified electrode [J]. Bull Korean Chem Soc, 2008, 29(7):1323.
- [10] 谭红艳,郭晶,费俊杰.乙炔黑-离子液体复合膜修饰电极溶出伏安法测定水样中痕量 $\text{Cd}(\text{II})$ [J].分析科学学报,2015,31(5):633-636.
- [11] 杨雪娟,何晓英,范向明,等.氧氟沙星在乙炔黑修饰电极上的电化学行为及测定[J].化学研究与应用,2012,24(2):287-290.
- [12] 冯芸,吴锐,犹卫,等.美洛昔康在乙炔黑与离子液体复合修饰碳糊电极上的电化学性质及电分析方法[J].分析测试学报,2014,33(12):1368-1373.
- [13] Song J, Yang J, Zeng J, et al. Acetylene black nanoparticle-modified electrode as an electrochemical sensor for rapid determination of ruthenium [J]. Microchimica Acta, 2010, 171(3-4):283-287. ■