

纳米材料电化学传感器检测重金属的研究进展

王野, 聂志国, 王欢*
(东北石油大学化学化工学院, 黑龙江大庆163318)

摘要:综述了电化学传感器的原理、分类以及基于无机纳米材料、有机纳米材料修饰的电化学传感器在重金属电化学检测中的研究进展, 并对其应用前景进行了展望。

关键词:重金属离子; 污染; 电化学传感器; 纳米材料; 检测

中图分类号: TQ15

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)06-0237-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.06.049

Research progress on detection of heavy metals by nanomaterials-based electrochemical sensors

WANG Ye, NIE Zhi-guo, WANG Huan*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract: The principle and classification of electrochemical sensors are summed up, and research progress on the application of inorganic nanomaterials and organic nanomaterials-modified electrochemical sensors in the electrochemical detection of heavy metals are reviewed. The application prospect is also discussed.

Key words: heavy metal ion; pollution; electrochemical sensor; nanomaterials; detection

工业的发展推动了经济的进步,但也造成了一系列的环境问题,其中,重金属污染治理受到广泛关注。重金属一般是指相对原子质量在 63.5~200.6 之间,密度大于 5 的元素。常见的重金属有汞(Hg)、铅(Pb)、铬(Cr)、镉(Cd)、砷(As)、铜(Cu)等。由于重金属难以被生物降解,易通过生物链富集于人体中,被公认为对环境威胁最严重的污染物之一^[1]。近些年来,我国重金属污染事件给社会和经济带来非常恶劣的影响^[2]。目前,研究人员正致力于如何准确、有效地实现对重金属的检测工作。

迄今为止,被用于重金属检测的分析技术有很多,如紫外-可见分光光度法(UV)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、原子吸收光谱(AAS)等^[3]。这些方法可以高效并且灵敏地检测重金属。然而,这些设备对样品预处理过程要求严格,通常需要由专业的操作员进行测定,而且仪器昂贵,维护费用高。与传统的方法相比,电化学分析法是近年来发

展较快的一种方法,可以一次性测定多种金属离子,而且灵敏度很高。此法所用的仪器比较简单,方便携带,对样品不需要进行复杂的前处理,是一种很好的痕量分析方法。但是为了提高传感器的选择性、扩大传感器的检测范围、降低重金属离子的检测下限,还需要对传感器上的敏感元件做进一步的研究。而纳米材料具有大比表面积、显著的催化效率、超强的吸附能力和良好的生物相容性等优点,非常适合用于制备电极修饰材料构建电化学传感器,从而提高电化学传感器的灵敏度与检测能力,扩大电化学传感器的应用范围^[4]。

1 电化学传感器

电化学传感器是化学传感器分类中非常重要的一个分支,是目前研究最多、应用最为广泛的一类化学传感器。

1.1 电化学传感器的原理及构成

从待测物质的电化学性质出发,利用电化学分

收稿日期:2020-08-28;修回日期:2021-03-30

基金项目:2017年度东北石油大学“国家自然科学基金”培育基金(2017PYQZL-05)

作者简介:王野(1994-),女,硕士生;王欢(1983-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事有机无机杂化功能材料制备及其光电性质研究,通讯联系人, huanw@nepu.edu.cn。

析的基本原理和实验技术,将待测物质所引起的化学信号转变成电信号进行传感检测的装置称为电化学传感器,相应原理如图 1 所示。目标分子作用于特定的感受器,感受器将感应到的反应信号传至转换器,转换器经过进一步处理,得到可识别的电信号,最终反映到显示装置。根据电信号与待测物质的浓度呈一定比例的关系来达到定性或定量分析的目的^[5]。

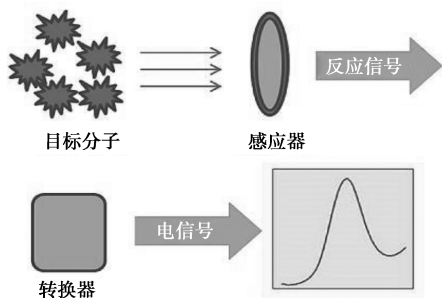


图 1 电化学传感器原理

在电化学传感器的构造中电极显得尤为重要,一般实验用到的是三电极体系,包括工作电极(WE)、参比电极(RE)和辅助电极(CE)。由于工作电极表面功能化能大幅度提高工作的效率,因此,近些年来对电极进行修饰成了人们研究的热点。纳米材料因大比表面积、导电速率和光学性质而受到人们的青睐。

1.2 电化学传感器的分类

根据不同的划分依据,可以将电化学传感器分为不同的类型。

(1)根据测量的电化学性质即测量的信号不同,可以将电化学传感器分为电流型、电位型和电导型^[6]。

电流型电化学传感器的工作原理是通过记录在恒定电位下待测物在工作电极表面发生氧化还原反应产生的电流变化来确定待测物的浓度。工作电极的种类有很多(如铂、金、玻碳等),要根据具体的检测对象来选择。

电位型电化学传感器利用固定在电极表面的敏感物质对底物催化,产生离子型物质,电极平衡时,指示电极电位的改变量与待测物浓度的对数呈正比,电位变化遵循能斯特方程。这类传感器可以直接检测的信号有平衡电位、电导和 pH 等。

电导型电化学传感器是利用敏感物质催化底物反应,待测物发生氧化还原反应后,导致反应体系中离子浓度和离子种类发生变化,从而使溶液的导电

性发生改变,以溶液电导率为响应信号,在液相和气相中都可以使用。

(2)根据检测目标和应用领域不同,又可分为生物传感器和非生物传感器 2 大类^[5]。

生物传感器有 DNA 传感器、免疫传感器和微生物传感器等;非生物传感器包括离子传感器和气体传感器,其中离子传感器有固体膜型、液膜型和离子选择型,气体传感器又分为半导体型、接触燃烧型和电解型等。

2 纳米材料电化学传感器检测重金属的研究进展

纳米材料也叫超微粒材料,广义上是指在三维空间里至少有 1 维处于纳米尺度范围(1~100 nm)或由该尺度范围的物质为基本结构单元所构成的超精细颗粒材料的总称^[7]。纳米材料具有特殊的性质,如量子尺寸效应、体积效应、宏观量子隧道效应、表面效应与界面效应等,已经被广泛应用于电化学传感器的制备中。

2.1 无机纳米材料修饰的电化学传感器

无机纳米材料的种类有很多,其中金属、金属氧化物、介孔类材料等常被用作电极修饰材料,用于构建电化学传感器。

2.1.1 金属纳米材料

金属纳米材料因具有优异的电子传递性能、良好的催化活性、尺寸大小可控等众多优势从纳米材料中脱颖而出^[8-9]。

Nguyen 等^[10]制备了用于水样中铅含量测定的铂纳米级修饰玻碳电极(PtNfS/GCE)。采用恒电位电沉积法在六氯铂酸溶液中制备改性电极。在优化条件下,铂以纳米态发展,密集地分布在玻碳表面,产生了最大的电化学活性表面积。其 Pb^{2+} 的检测限低至 1.92 nmol/L,对工业废水中 Pb^{2+} 的测量结果仅产生了 2.22% 的误差。Rahman 等^[11]采用方波阳极溶出伏安法(SWASV)对氧化石墨烯(GO)和银纳米线(AgNW)纳米复合材料修饰铂(Pt)电极进行了 Hg^{2+} 的测定。氧化石墨烯和导电 AgNW 的协同效应极大地促进了 Hg^{2+} 的电子传输和传感能力。 Hg^{2+} 的检测限为 0.1 nmol,明显低于世界卫生组织规定的安全限。该传感器用于自来水样品中 Hg^{2+} 的检测,性能优异,是一种很有前途的水中 Hg^{2+} 现场监测平台。检测原理如图 2 所示。

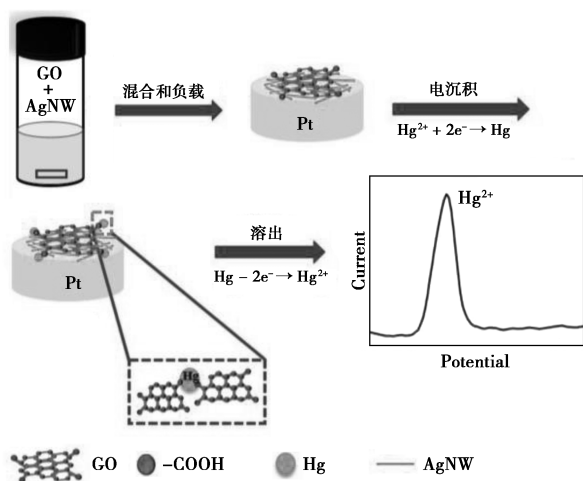


图2 氧化石墨烯-银纳米线复合材料修饰电化学传感器检测 Hg^{2+} 原理

Cadevall 等^[12]提出了一种简单控制基束形状和尺寸的方法,研究了不同的还原剂(乙二醇或次磷酸钠)和稳定剂(聚乙烯吡咯烷酮, PVP, 不同的用量),以改善铋纳米颗粒(BiNPs)的尺寸和形状将其修饰丝网印刷碳电极用于重金属传感平台。大多数具有良好吸附性能的纳米材料由于缺乏活性位点和电催化反应性差而受到电化学检测应用的限制。Xiao 等^[13]发现在 Au/N 缺陷的 C_3N_4 中, N 空位和约 5 nm 的 Au 纳米颗粒可以协同催化 Pb^{2+} , 并通过缺陷工程策略进行抗干扰, 将 N 空位缺陷引入 g- C_3N_4 中, 制备 Au/N-缺陷- C_3N_4 , 对 Pb^{2+} 的电化学敏感性显著增强。结果发现, Au/N-缺陷- C_3N_4 的灵敏度约为纯 g- C_3N_4 的 4 倍。

2.1.2 金属氧化物纳米材料

金属氧化物相对于其他金属复合材料而言, 具有廉价、易制备等优势, 而且纳米金属氧化物还具有毒性低、稳定性好、能量带隙宽以及生物相容性好等独特的性质^[14-15]。

Sun 等^[16]采用简便合成的方法制备了二氧化锰与氧化石墨烯(GO/ MnO_2)纳米复合材料, 将其修饰玻碳电极(GCE)用于电化学检测 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 。他们发现 MnO_2 均匀地附着在氧化石墨烯的层状结构上, 形成了更多的吸附位点。在最佳条件下, 氧化石墨烯/ MnO_2 /GCE 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的线性范围为 0.05~1 $\mu\text{mol/L}$, 检测限分别为 1.67、3.33 nmol/L。Balaji 等^[17]采用简便的湿法合成工艺制备了一种紧密的二元尖晶石 CoMn_2O_4 纳米结构材料, 将其用于修饰丝网印刷碳电极, 以线性扫描伏安法检测 Cd^{2+} 的灵敏度为 3.345 $\mu\text{A}/[(\mu\text{mol/L}) \cdot \text{cm}^2]$ 。Hwang

等^[18]成功研制了一种新型的垂直排列的二维(2D) MoS_2 (边缘暴露)纳米膜进行铅离子(Pb^{2+})原位检测, 如图3所示。在较短的沉积时间(180 s)下, 该传感器对改进后自来水环境中 Pb^{2+} 离子的检测限(LOD)低至 0.3×10^{-9} , 为有效的饮用水管理提供了可靠的 Pb^{2+} 监测稳定性。

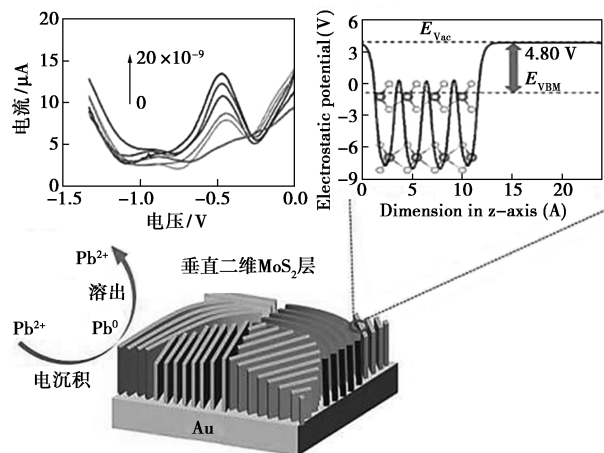


图3 垂直排列的二维二硫化钼传感器

Bashir 等^[19]通过共沉淀法有效合成了碳纳米管功能化的 CoMn_2O_4 纳米复合材料, 成功应用方波阳极溶出伏安法检测痕量铅离子, 并分析了沉积电位、溶出介质和沉积时间等参数对修饰电极检测效果的影响。实验结果表明, 电流响应与铅离子浓度呈线性关系, 线性响应范围为 0.01~0.85 $\mu\text{mol/L}$, Pb^{2+} 的检测限为 0.004 $\mu\text{mol/L}$ 。此外, 该传感器稍加修改还可以应用于各种有机金属环境毒素的检测。

2.1.3 介孔类材料

介孔类材料是孔道介于 2~50 nm 的一种多孔材料。介孔类材料具有较高的比表面积、规则有序的孔道结构、孔径分布较窄、孔径大小可操作易调控等特点, 研究者常将其表面进行化学改性使表面功能化, 用于制备传感电极。

Zeinu 等^[20]制备了一种基于空心球氧化铋掺杂介孔碳气凝胶纳米复合材料的超灵敏、选择性、低成本的电化学传感器, 如图4所示, 可在皮摩尔水平同时检测 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 。在这种纳米复合材料中, 他们成功地将超大表面积生物衍生的碳基体与介孔结合在一起, 以进行分析物预富集; 铋氧化物空心球结构具有出色的电分析活性, 可用于高度敏感的重金属传感。在优化条件下, 该电极材料对 Pb^{2+} 的检出限为 1.72 pmol/L, 对 Cd^{2+} 的检出限为 1.58 pmol/L。

Zhao 等^[21]在方波阳极溶出伏安法(SWASV)实验的基础上,利用新型铋膜/有序介孔碳分子丝修饰石墨碳糊电极(Bi/OMC-MW/GCPE)。在原位沉积铋膜,同时对 Cd²⁺和 Pb²⁺进行高灵敏检测。他们将有序介孔碳(OMC)和分子丝(MW)二苯乙炔(diphenyl 乙炔)分别作为改性剂和黏合剂。OMC和 MWs 的结合产生了许多有趣的协同效应,如扩大了活性表面积,优异的电导率,良好的离子交换能力和提高了结合稳定性。在优化的条件下,Cd²⁺和 Pb²⁺离子的浓度在 1.0~70.0 mg/L 之间呈线性变化,沉积时间为 150 s 时,Cd²⁺、Pb²⁺的检测限分别为 0.07、0.08 mg/L。

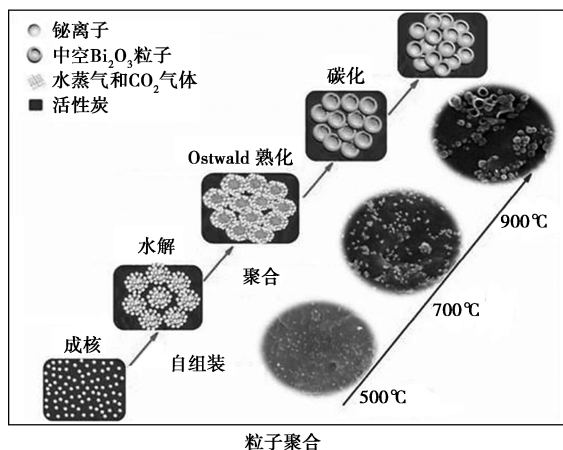


图 4 聚合空心 Bi₂O₃ 球壳形成机理示意图

2.2 有机纳米材料修饰的电化学传感器

2.2.1 有机小分子

利用有机小分子对重金属离子的吸附和特异识别能力可以制造出不同的电化学传感器。

Bai 等^[22]合成了具有核壳结构的 Fe₃O₄ 碳微球(Fe₃O₄@C),如图 5 所示。通过简单的化学改性方法将氨基(-NH₂)基团进一步引入到 Fe₃O₄@C 表面,在此基础上,制备了氨基功能化 Fe₃O₄ 碳微球(NH₂-Fe₃O₄@C)修饰玻碳电极(GCE),作为测定有毒重金属的电化学传感器。氨基功能化的 Fe₃O₄@C 修饰的 GCE 具有大的活性区域和优良电子转移

性能。由于富电子氨基配体与缺电子重金属离子的酸碱配对作用,使氨基功能化电极对 Cd²⁺和 Cu²⁺表现出较高的灵敏度和较低检测限。Cd²⁺、Pb²⁺的检测限分别为 23.1、28.5 nmol/L。

为了提高材料对重金属离子的吸附能力,可以通过引入羟基(-OH)、羧基(-COOH)和氨基(-NH₂)等官能团使电极功能化以捕捉不同离子来实现某种离子的选择性检测。Yang 等^[23]制备了氨基功能化的氧化石墨烯/SiO₂ 复合材料,由于氨基基团与 Cu²⁺的亲合力,提高了氨溶液中 Cu²⁺的去除率。还有人将氨基功能化石墨烯/壳聚糖复合材料作为 Cu²⁺高选择性检测的增强传感平台。

2.2.2 有机聚合物

在电极表面修饰导电/螯合聚合物,利用其带有的有机官能团与重金属离子进行配位,可以达到检测重金属的目的。常用的导电聚合物有聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等。

Yi 等^[24]利用聚谷氨酸(PGA)和氧化石墨烯(GO)复合材料修饰玻碳电极(GCE),制备了一种新型的同时检测重金属离子的电化学传感器,如图 6 所示。由于聚谷氨酸与重金属离子(如 Cu²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺)良好的键合性能,以及氧化石墨烯良好的电子导电性,使用差式脉冲阳极溶出伏安法(DPASV),在水溶液中可以精确地检测重金属离子。Cu²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺的检测限分别为 0.024、0.015、0.032 μmol/L。

半导体与导电聚合物材料的组合因在光催化和电化学传感方面活性增强而受到越来越多的关注。Abinaya 等^[25]报道了简单而经济的原位合成钼酸银和聚吡咯(Ag₂MoO₄/PPy)纳米复合材料,并将其用于光催化剂和电传感领域。合成的 Ag₂MoO₄/PPy 具有明确的形貌、更小的尺寸和更大的表面积,改善了光催化和电传感性能。制备的 Ag₂MoO₄/PPy/GCE 具有较宽的线性响应范围、较低检测限。Kong 等^[26]开发了一种基于 Fe₃O₄@PANI 纳米复合材料的新型电化学传感器,用于 Pb²⁺、Cd²⁺的高灵敏检测。由于其磁性,Fe₃O₄@PANI 纳米复合材料可以吸附在电极上不至脱落。在施加负电势的条件下,通过聚苯胺和重金属离子的螯合作用将离子集中在电极上,从而达到敏感检测重金属离子的目的。

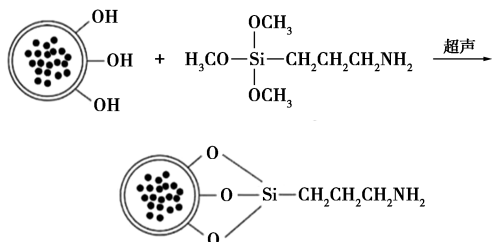


图 5 氨基功能化的四氧化三铁碳微球制备方案

- cies and ~ 5 nm Au nanoparticles promoted the highly sensitive electrochemical determination of lead (II) using an Au/N-deficient- C_3N_4 nanocomposite [J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6(6): 1895–1908.
- [14] Ivask A, Titma T, Visnapuu M, *et al.* Toxicity of 11 metal oxide nanoparticles to three mammalian cell types in vitro [J]. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2015, 15: 1914–1929.
- [15] Haldorai Y, Kim J Y, Vilian A, *et al.* An enzyme-free electrochemical sensor based on reduced graphene oxide/ Co_3O_4 nanospindle composite for sensitive detection of nitrite [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 227: 92–99.
- [16] Sun H, Wang C, Xu Y, *et al.* A novel electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with GO/ MnO_2 for simultaneous determination of trace Cu(II) and Pb(II) in environmental water [J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(40): 11862–11871.
- [17] Balaji R, Renganathan V, Chen S M, *et al.* Selective and high-performance electrochemical sensor for cadmium ions based on intimate binary spinel $CoMn_2O_4$ nanostructures [J]. *Chemistry Select*, 2019, 4(45): 13123–13130.
- [18] Hwang J H, Islam M A, Choi H, *et al.* Improving electrochemical Pb^{2+} detection using a vertically aligned 2D MoS_2 nanofilm [J]. *Anal Chem*, 2019, 91(18): 11770–11777.
- [19] Bashir N, Akhtar M, Nawaz H Z R, *et al.* A high performance electrochemical sensor for Pb^{2+} ions based on carbon nanotubes functionalized $CoMn_2O_4$ nanocomposite [J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(26): 7909–7918.
- [20] Zeinu K M, Hou H, Liu B, *et al.* A novel hollow sphere bismuth oxide doped mesoporous carbon nanocomposite material derived from sustainable biomass for picomolar electrochemical detection of lead and cadmium [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(36): 13967–13979.
- [21] Zhao G, Wang H, Liu G, *et al.* Simultaneous and sensitive detection of Cd(II) and Pb(II) using a novel bismuth film/ordered mesoporous carbon-molecular wire modified graphite carbon paste electrode [J]. *Electroanalysis*, 2017, 29(2): 497–505.
- [22] Bai F, Zhang X, Hou X, *et al.* Individual and simultaneous voltammetric determination of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) applying amino functionalized Fe_3O_4 @ carbon microspheres modified electrode [J]. *Electroanalysis*, 2019, 31(8): 1448–1457.
- [23] Yang L, Hu J, Wu W, *et al.* In situ NH_2 -functionalized graphene oxide/ SiO_2 composites to improve Cu(II) removal from ammoniacal solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 77–85.
- [24] Yi W, He Z, Fei J, *et al.* Sensitive electrochemical sensor based on poly(l-glutamic acid)/graphene oxide composite material for simultaneous detection of heavy metal ions [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(30): 17325–17334.
- [25] Abinaya M, Rajakumaran R, Chen S M, *et al.* In situ synthesis, characterization, and catalytic performance of polypyrrole polymer-incorporated Ag_2Mo_4 nanocomposite for detection and degradation of environmental pollutants and pharmaceutical drugs [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(41): 38321–38335.
- [26] Kong Y, Wu T, Wu D, *et al.* An electrochemical sensor based on Fe_3O_4 @PANI nanocomposites for sensitive detection of Pb^{2+} and Cd^{2+} [J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(39): 4784–4792. ■

博禄携手中国塑料回收企业扩大再生塑料产品线

日前博禄宣布与苏州金汇科技材料有限公司(苏州金汇)签署了谅解备忘录,助力其实现成为原生和再生聚烯烃端到端解决方案供应商的战略目标。

博禄北亚区高级副总裁汪演滨表示:“此次战略合作是博禄在努力推进‘零塑料废弃物’目标中所取得的一个重要的里程碑。为响应中国分阶段实施针对一次性塑料制品的限塑令,博禄将继续致力于开发塑料循环解决方案,以此支持业务需求,应对环境挑战。”

博禄包装和循环经济副总裁 Richard Horne 表示:“博禄将继续致力于开发创新和差异化产品,为我们的客户和产业链合作伙伴解锁更多价值,助其实现可持续发展目标”。

目前,博禄已成功在快递袋和洗涤剂包装等主要应

用市场中试用了再生塑料,同时亦不会牺牲终端应用的质量和性能表现。此外,博禄还致力于开发具有突破性的新型包装设计,在改进传统设计、增强其功能性的同时,提高包装的再利用和回收效率。同时,公司也正着手开发易于回收的单一材料包装解决方案,并已成功推出了一系列针对日常包装应用的单一材料解决方案,例如大米包装袋、食品包装、牙膏软管以及宠物食品包装等。近期,公司还向客户推出了由北欧化工生产的 Bornewables™ 高品质可再生聚烯烃产品系列。

博禄预计将在未来几个月内与更多塑料回收企业建立合作伙伴关系,扩大再生塑料在其产品线中的比重,并共同开发面向新型包装应用的创新解决方案。

(龔磊)