

文章编号: 1000-5013(2011)05-0529-03

石墨烯/壳聚糖修饰玻碳电极 测定水样中痕量铜离子

方艳红, 连慧婷, 陈国华

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用控制电位电解法,在玻碳电极(GCE)上进行石墨烯(GN)/壳聚糖(CS)修饰膜的电沉积,将制得的膜修饰电极 GN/CS/GCE 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc-NaAc 电解液 ($\text{pH}=4.2$) 于 -0.5 V (vs. SCE) 电位下富集 Cu^{2+} ,并用差分脉冲溶出伏安法测定.结果表明,该膜修饰电极对 Cu^{2+} 的富集作用明显强于裸 GCE 及 CS/GCE. 在优化实验条件下, Cu^{2+} 的浓度在 $1.0 \sim 80.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与阳极溶出峰电流呈线性关系,相关系数为 0.9996 ,检出限为 $12.66 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$,所制得的修饰电极具有较高的灵敏度和选择性.

关键词: 石墨烯; 壳聚糖; 阳极溶出伏安法; Cu^{2+}

中图分类号: O 657.1

文献标志码: A

目前,测定水中铜的方法有分光光度法、原子吸收光谱法、荧光法等^[1-3].由于石墨烯(GN)优异的电学性质、大的表面积及独特的载流子特性,已成为化学修饰电极和电化学传感器等领域的研究热点^[4-7].GN 性质稳定,在一般溶剂中难溶且难分散,选择适当的分散剂是制备 GN 修饰电极的关键.生物高聚物壳聚糖(CS)分子内既有亲水基和疏水基,可溶于 HCl, HNO_3 和 HAc 等酸中.由于胺基质子化而使 CS 在稀酸溶液中带正电基团增多,而 GN 中每个碳原子以 SP^2 轨道杂化具有大量的 p 电子,可以使 GN 均匀稳定地分散在 CS 中^[7].本文以 CS 为分散剂,制备 GN 修饰电极并用于 Cu^{2+} 的测定.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660A 型电化学工作站(上海辰华仪器公司);三电极系统:玻碳电极(GCE, $\Phi 3 \text{ mm}$)或修饰电极(CS/GCE, GN/CS/GCE)为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝为辅助电极;KQ-250E 型超声波清洗器(江苏昆山市超声仪器有限公司),pHS-3D 型 pH 计(上海雷磁分析仪器厂).

KNG-110 石墨烯(GN,福建厦门凯纳石墨烯技术有限公司);壳聚糖(CS,脱乙酰度为 90.7% ,相对分子质量为 5.8×10^5);铜标准储备溶液: $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,用五水硫酸铜配制而成,用时再稀释至所需浓度.其他试剂均为分析纯.

1.2 修饰电极的制备

将 CS 溶于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液,制备 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CS 溶液,用氢氧化钠调节 pH 值至 5.0 左右.称取 1 mg 的 GN 于 10 mL 上述 CS 溶液中,超声分散 30 min ,可得分散良好的 GN-CS 悬浊液.GCE 分别用 $1, 0.3$ 和 $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 抛光处理,洗净后再分别在 $1:1 \text{ HNO}_3$ 、无水乙醇和水中超声清洗 5 min .室温晾干后,将预处理好的玻碳电极置于 GN-CS 混合修饰液中,以饱和甘汞电极(SCE)为参比,铂丝为对电极,于 -1.10 V 下保持 50 s ,取出后用二次水反复冲洗,可得 GN/CS/GCE,自然晾干备用.

1.3 测定方法

将 GN/CS/GCE 浸入加入一定量 Cu^{2+} 标准溶液的 $\text{pH}=4.2, 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶

收稿日期: 2010-12-03

通信作者: 陈国华(1964-),男,教授,主要从事功能高分子材料的研究. E-mail: hdcgh@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20574025);福建省自然科学基金重点项目(E0820001)

液中,在 -0.50 V (vs. SCE,下同)电位下富集 36 s ,静置 10 s 后在 $-0.50\sim 0.40\text{ V}$ 之间进行线性扫描.每次扫描结束后,修饰电极在HAc-NaAc缓冲溶液中于 $0\sim 1.0\text{ V}$ 循环扫描至曲线稳定以洗脱沉积在修饰电极的铜,然后进行下一次测量.

2 结果与讨论

2.1 Cu^{2+} 的阳极溶出曲线

在不同工作电极上, Cu^{2+} 的阳极溶出伏安曲线,如图1所示.图1中:曲线1,2,3分别是裸GCE,CS/GCE和GN/CS/GCE的曲线.

从图1可以知道, Cu^{2+} 在3种电极上的溶出峰均出现在 -0.10 V 左右,曲线2的峰电流比曲线1大,且峰电位负移.说明,壳聚糖膜对 Cu^{2+} 具有螯合富集作用,可提高对其测定的灵敏度,且峰电位负移.曲线3的峰电流远大于曲线2,峰电位也更负移.这是由于在壳聚糖膜里掺杂了石墨烯,大大提高电极的比表面积,且由于石墨烯的大量的 π 电子,可以加速电子的传导^[4,7].因此,与GCE和CS/GCE相比,在GN/CS/GCE上的溶出峰峰型最好,峰电流明显增大.这说明铜在GN/CS/GCE上有良好的富集和氧化还原作用,可利用此峰电流进行痕量铜的测定.

2.2 实验条件对 Cu^{2+} 溶出行为的影响

2.2.1 电沉积电位和电沉积时间 为了得到性能优良、稳定的GN/CS修饰膜,必须控制电沉积的电位、电沉积时间、沉积液的pH值及GN的加入量.经反复实验,在 $\text{pH}=5.0$,质量浓度为 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的CS溶液中,加入 1 mg 的GN,控制电沉积电位为 -1.10 V ,电沉积时间为 50 s ,制得的膜均匀、结合牢固, Cu^{2+} 溶出峰的峰型最好,峰电流最大.

2.2.2 分析底液 分别选用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HAc-NaAc, $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-HCl}$,KCl作为分析底液,研究 Cu^{2+} 的溶出行为.结果表明,在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HAc-NaAc底液中,溶出峰灵敏度较高,峰形较好.故实验选择 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaAc-HAc缓冲液($\text{pH}=4.2$)为分析底液.

2.2.3 富集电位与富集时间 当富集电位从 -0.20 V 至 -0.50 V 变化时,随着电位负移, Cu^{2+} 的还原速率增大,被还原的量增多,峰电流增加;而当富集电位超过 -0.5 V 时,峰电流反而减小.因此,实验选择最佳富集电位为 -0.50 V .在富集电位为 -0.50 V 条件下,考察富集时间和峰电流的关系,结果表明:峰电流刚开始随着富集时间的增加而增大,但富集时间超过 36 s 后,峰电流峰电流增加趋势不明显,故实验选用 36 s 的富集时间.

2.2.4 电位扫描速度 实验结果表明:电位扫描速度在 $10\sim 400\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内,随着扫描速度的增加,峰电流值增加, Cu^{2+} 的峰电流与扫速的平方根成正比,其线性回归方程为 $I_p=0.078\ 06+10.382\ 01V_{1/2}$,相关系数 $R=0.999\ 6$.说明,电极过程是受扩散控制的.当扫速超过 $300\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,背景电流变大且电极重现性欠佳.因此,实验选用电位扫描速度为 $300\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.3 方法的稳定性和重复性试验

在优化条件下,改变 Cu^{2+} 浓度, Cu^{2+} 阳极溶出峰电流呈线性增加,如图2所示.从图2可看出, Cu^{2+} 浓度在 $1.0\sim 80\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内与阳极溶出峰电流呈良好线性关系,其线性回归方程为 $I_p=4.081\ 7\times 10^{-8}-4.768\ 9\times 10^{-6}C$,相关系数 $R=0.999\ 6$,检出限为 $12.66\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$.对 $10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液平行测定10次,其相对标准偏差为 1.92% .

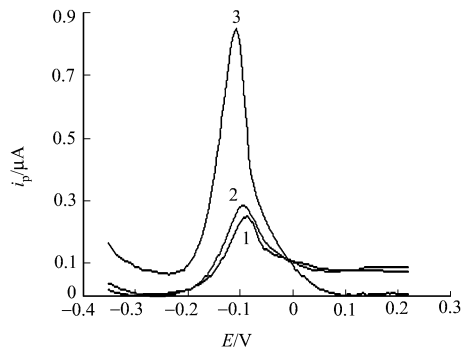


图1 Cu^{2+} 在不同电极的
阳极溶出伏安曲线

Fig.1 Anodic stripping voltammograms
of Cu^{2+} at different electrode

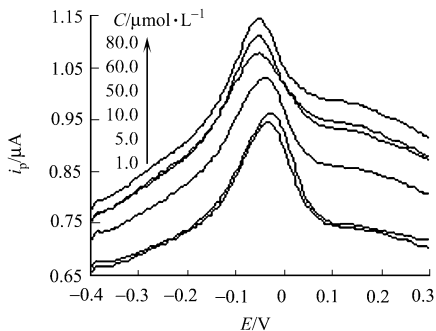


图2 不同浓度的 Cu^{2+} 在
GN/CS/GCE上的阳极溶出伏安曲线

Fig.2 Anodic stripping voltammograms of
different concentration Cu^{2+} at GN/CS/GCE

将电极储存于 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中,放置 11 d 后再次测定,对

Cu^{2+} 的电化学响应仍保持在最初的 98% 以内, 这说明电极有良好的重复性和稳定性。

2.4 干扰离子对 Cu^{2+} 溶出行为的影响

实验结果表明: 在优化条件(测量误差控制在 $\pm 5\%$ 以内)下, 100 倍的 Fe^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- 等离子均不干扰测定, 而 20 倍的 Pb^{2+} 共存时有明显干扰。

2.5 水样的测定

分别在 3 个不同的区域量取 1 L 的管网水, 浓缩近干, 加入少量 HCl 溶解可溶性盐, 过滤; 然后, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc-NaAc 溶液分别定容至 100 mL 容量瓶。在确定的最佳实验条件下, 采用阳极溶出法测定水样中 Cu^{2+} 的浓度(每个水样测定 6 次, 取平均值), 同时进行加标回收率试验。测定结果表明, 样品的回收率为 99.7%~100.4%。

同样处理的水样采用 ICP-AES 测定, 测得水样中 Cu^{2+} 的浓度为 $1.142 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。两种方法测定结果接近, 相对误差小至 7.79%。

3 结束语

将 GN 分散于 CS 中, 并电沉积到 GCE 表面制成 GN/CS/GCE 电极。实验结果表明: 此修饰电极制备方便, 具有良好的重复性、稳定性和较高的灵敏度, 可用于痕量 Cu^{2+} 的简便、快速检测。

参考文献:

- [1] 吴东平, 张勇, 冯如朋, 等. 痕量铜的 CdS/ZnS 量子点荧光猝灭测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27(6): 638-640.
- [2] 余莉莉, 韦筱香. 火焰原子吸收光谱法测定铜及铜合金中铁含量[J]. 杭氧科技, 2009(1): 26-28.
- [3] 邓凡政, 傅东祈, 朱陈银. 离子液体双水相萃取分光光度法测定铜[J]. 冶金分析, 2008, 28(6): 29-32.
- [4] ZHOU Kang-fu, ZHU Yi-hua, YANG Xiao-ling, et al. A novel hydrogen peroxide biosensor based on Au-graphene-HRP-chitosan biocomposites[J]. Electrochim Acta, 2010, 55(9): 3055-3060.
- [5] KOU Rong, SHAO Yu-yan, WANG Dong-hai, et al. Enhanced activity and stability of Pt catalysts on functionalized grapheme sheets for electrocatalytic oxygen reduction[J]. Electrochem Commun, 2009, 11(5): 954-957.
- [6] WANG Ying, LI Yue-mei, TANG Long-hua, et al. Application of grapheme-modified electrode for selective detection of dopamine[J]. Electrochem Commun, 2009, 11(4): 889-892.
- [7] XU Hui-feng, DAI Hong, CHEN Guo-nan. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin protein entrapped in grapheme and chitosan composite film[J]. Talanta, 2010, 81(1/2): 334-338.

Determination of Copper with Graphene Nanoplatelets-Chitosan Modified Glassy Carbon Electrode

FANG Yan-hong, LIAN Hui-ting, CHEN Guo-hua

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: The electrodeposition of graphene nanoplatelets/chitosan (GN/CS) films on glassy carbon electrode (GCE) was carried out by potential controlled electrolysis. In $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc-NaAc solution ($\text{pH}=4.2$), the modified electrode GN/CS/GCE was exploited for the selective preconcentration of Cu^{2+} at -0.5 V (vs. SCE). The preconcentrated Cu^{2+} was firstly reduced at a certain potential and then was determined by differential pulse stripping voltammetry. The results showed that the GN/CS/GCE has strong enrichment capacity towards Cu^{2+} than that of the bare GCE and CS/GCE. Under the optimized conditions, the anodic peak currents were linear related to the Cu^{2+} concentration in the range of $1.0 \sim 80.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ with a correlation coefficient of 0.999 6. A detection limit ($\text{S/N}=3$) of $12.66 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ for Cu^{2+} was obtained, the modified electrodes showed high sensitivity and selectivity.

Keywords: graphene nanoplatelets; chitosan; anodic stripping voltammetry; Cu^{2+}