

文章编号:1005-0523(2012)01-0001-05

碳纳米管电极对铅和铜的检测研究

杨绍明, 查文玲, 江丹, 刘斌, 魏志鹏, 郑龙珍

(华东交通大学基础学院 江西南昌 330013)

摘要:用碱性缓冲溶液分散碳纳米管(CNTs),通过层层自组装的方法构筑了聚二甲基烯丙基氯化铵(PDDA)/CNTs多层膜电极,采用差分脉冲伏安法同时测定。紫外-可见光谱法对PDDA/CNTs多层膜的组装过程进行了表征。研究了PDDA/CNTs组装层数、支持电解质种类、富集电位和富集时间等对溶出峰电流的影响。该多层膜修饰电极检测铅、铜离子具有良好的线性范围和抗干扰能力。

关键词:碳纳米管;层层组装;铅;铜;差分脉冲溶出伏安

中图分类号:O657.1

文献标志码:A

随着工业、城镇化的快速发展,重金属元素如铅、铜、汞、锌和钙等对环境和人体的污染和毒害日益严重,由于它们的不可降解性,其污染和毒害是持久的^[1]。因此,重金属离子的测定受到很大的关注。虽然AAS(原子吸收光谱)、ICP-MS(电感耦合等离子质谱)和ICP-AES(电感耦合等离子原子发射光谱)等是测定重金属离子的精确方法,但这些方法需要昂贵的仪器设备和维护费用^[2]。电化学方法具有设备简单、成本低和灵敏度高的优点,成为广泛研究测定重金属离子的替代方法。汞电极如汞膜电极和悬汞滴电极是传统研究测定重金属离子常用的电极,但由于汞的毒性和处理困难原因,使用其它的固体电极如化学修饰电极代替汞电极是目前研究的方向^[3-4]。

碳纳米管(CNTs)自1991年被发现以来因其特有的力学、电学和化学性质以及独特的管状分子结构和应用价值,迅速成为研究热点^[5]。CNTs的一个重要应用是作为化学修饰电极的修饰剂。在构筑CNTs修饰电极时,CNTs的固定是关键的一步。如将CNTs分散于硫酸、二甲基甲酰胺或者丙酮等溶剂中,形成CNTs悬浮液通过滴涂法成膜^[6-7],但得到的CNTs膜机械性和电学性较差,阻碍了其在化学修饰电极中的应用。后来研究者用表面活性剂或聚合物分散CNTs滴涂法制备CNTs薄膜,但滴涂方法不能很好地控制CNTs薄膜的性质。近年来,采用层层组装法构筑CNTs薄膜引起人们极大的兴趣。层层组装法可调控膜厚度、内部结构、分子结构以及负载量等参数,为制备性能优异的传感薄膜开辟了新路径^[8-9]。

迄今,层层组装法构筑CNTs化学修饰电极用于分析检测铅和铜的研究未见报道。本文采用简单的PH调控方式分散CNTs,通过层层组装CNTs和聚电解质PDDA构筑了PDDA/CNTs多层膜电极,并将其用于分析检测铅和铜离子。用紫外-可见光谱法表征了PDDA/CNTs的层层组装过程,探讨了组装层数、支持电解质种类、富集电位和时间等对电极响应的影响,并研究了该多层膜电极对铅和铜离子的分析性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸铅和硝酸铜(国药集团化学试剂有限公司);多壁碳纳米管(纯度>90%,直径10~30 nm,来自Sun Nanotech Co Ltd);3-巯基-1-丙基磺酸钠盐(MPS)、聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA)和聚苯乙烯磺酸钠

收稿日期:2011-06-10

基金项目:国家自然科学基金项目(21065004);江西省自然科学基金项目(2009GQH0022)

作者简介:杨绍明(1979-),男,副教授,博士,研究方向为电化学传感和生物传感。

(PSS)均购自 Sigma Aldrich。

CHI660C 电化学工作站 (上海辰华仪器公司); 紫外光谱仪 (PerkinElmer Lambda 35); 三电极体系 (铂电极对电极, Ag/AgCl 参比电极, 2 mm 直径金盘电极为工作电极)。

1.2 碳纳米管分散液的制备

称取 200 mg CNTs, 加入 80 mL 混酸 ($V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{HNO}_3) = 3 : 1$) 超声 8 h。用蒸馏水洗至滤液 pH 为中性, 在恒温干燥箱中烘干, 研磨至粉末, 保存备用。

取 10 mg 上述处理过的 CNTs 溶于 10 mL pH=10 的缓冲溶液中, 超声 20 min, 制成 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 黑色的悬浮液。

1.3 (PDPA/CNTs)_n 多层膜的制备

将石英片在 Piranha ($V(\text{浓 H}_2\text{SO}_4) : V(30\% \text{ H}_2\text{O}_2) = 3 : 1$) 溶液中浸泡 15 min, 用去离子水洗净, 先依次在 PDPA ($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, pH 6.5)、PSS ($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, pH 6.5) 和 PDPA ($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, pH 6.5) 中浸泡 20 min 得到前体膜 PDPA/PSS/PDPA, 再分别在带负电的 CNTs ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 悬浮液) 与带正电的 PDPA ($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, pH 6.5) 溶液中组装 30 min, 然后重复在 CNTs 与 PDPA 中组装。

1.4 Au/MPS/PDPA/PSS/(PDPA/CNTs)_n 电极的制备

金电极先用平均粒径为 $0.05 \mu\text{m}$ 的氧化铝砂浆打磨, 然后清洗, 再在 Piranha 溶液中浸泡 5 min, 取出洗涤, 再在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中进行循环伏安扫描, 扫描范围是 $-0.2 \sim 1.4 \text{ V}$, 直至得到稳定的可重复的循环伏安曲线, 得到的金电极直接用于组装。

将预处理的金电极在 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MPS 浸泡 12 h, 然后按照在石英片上组装的方法制备 (PDPA/CNTs)_n 多层膜电极。

1.5 电化学测定

将制成的 (PDPA/CNTs)_n 修饰电极采用差分脉冲溶出伏安法检测同时存在的铅和铜。在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 支持电解质中, 在 -1.0 V 搅拌富集一定时间后, 静止 15 s, 然后差分脉冲伏安法 (DPV) 检测铅和铜, (铜: -0.23 V ; 铅: -0.42 V)。DPV 条件如下: 电位范围: $-0.7 \sim 0.2 \text{ V}$, 脉冲振幅: 50 mV , 脉冲宽度: 50 ms , 脉冲周期: 0.2 s 。

2 结果与讨论

2.1 (PDPA/CNTs)_n 多层膜的表征

我们用紫外-可见光谱对 PDPA 和碳纳米管的层层自组装过程进行了监测。如图 1 所示, 吸光度随膜层的增加而越来越大, 并发现碳纳米管在波长为 265 nm 处的吸收出现最大值^[10-11]。PDPA/CNTs 膜的吸光度对层数进行线性拟合 (图 1 插图), 线性相关系数为 0.999。紫外-可见光谱表明碱性缓冲液分散的 CNTs 与 PDPA 可均匀有效的组装构筑 PDPA/CNTs 多层膜。

2.2 (PDPA/CNTs)_n 层数对铅、铜离子的电流响应影响

利用层层组装法得到不同层数的 PDPA/CNTs 多层膜电极, 研究 PDPA/CNTs 层数对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} (浓度均为 $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 离子的差分脉冲溶出伏安响应, 结果如图 2 所示。铅和铜离子在前体膜 MPS/PDPA/PSS/PDPA 修饰金电极上出现比较小的溶出峰, 峰电位分别位于 0.21 V 和 0.41 V ; 当电极上组装碳纳米管后, Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 溶出峰电流得到明显提高而且峰电位负移, 说明碳纳米管起到了很好的电催化作用; 当碳纳

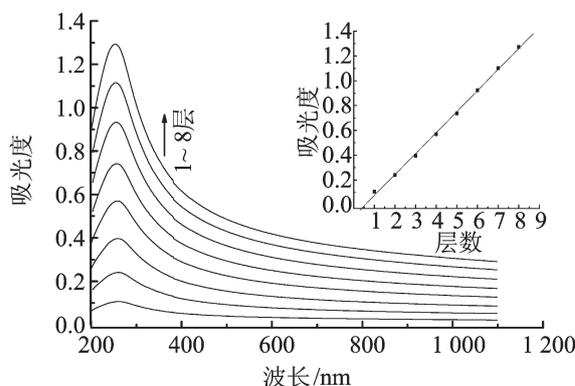


图1 PDPA/CNTs 多层膜的紫外-可见光谱图
Fig.1 UV-Vis spectroscopy of PDPA/CNTs multilayer

米管层数增加至3层后,铅、铜的溶出峰电流已基本趋于稳定,所以后续实验选择(PDDA/CNTs)₃层修饰电极为工作电极。

2.3 支持电解质的选择

详细地研究了 $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 在 MPS/PDDA/PSS/(PDDA/CNTs)₃ 膜修饰电极上,在不同支持电解质如 HCl, KCl, NaCl 和 KNO_3 (浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中的溶出伏安行为,结果如图3所示。从图可见在 HCl 中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的溶出峰同时出现,且峰形较好,峰电流较高。

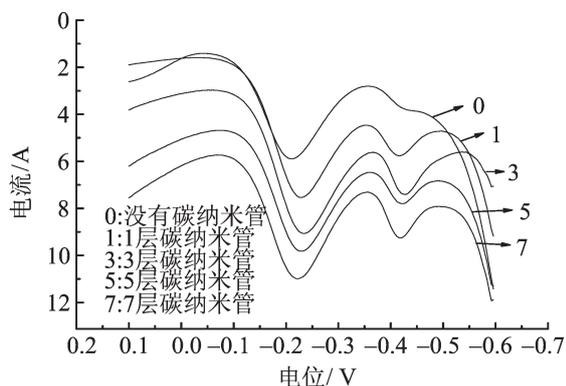


图2 PDDA/CNTs 修饰电极对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 差分脉冲溶出伏安响应

Fig.2 Differential pulse anodic stripping voltammetry response of PDDA/CNTs modified electrode to Pb^{2+} and Cu^{2+}

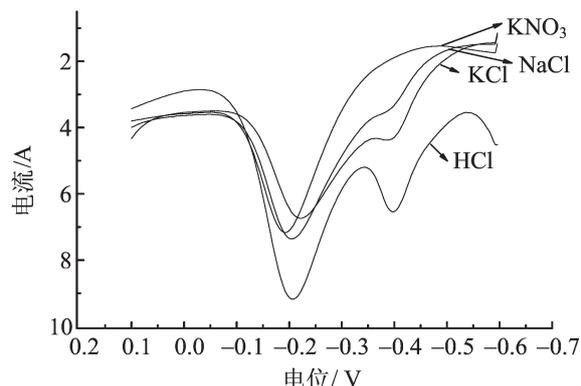


图3 支持电解质对碳纳米管修饰电极的影响
Fig.3 Effect of supporting electrolytes on the carbon nanotubes modified electrode

2.4 富集电位和富集时间的影响

富集电位和富集时间是溶出分析中两个很重要的因素,它们在很大程度上决定了该分析方法的灵敏度。图4为富集电位与铅、铜离子溶出峰电流的关系图。富集电位从 -0.3 V 逐渐向 -1.20 V 变化时,铅、铜离子的溶出峰电流逐渐增加;当富集电位负于 -1.0 V ,峰电流增加幅度变缓。本实验确定铅、铜离子的富集电位在 -1.0 V 。

考察了富集时间对 $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 溶出峰电流的影响,结果如图5所示。当富集时间低于 5 min 时,铅、铜的峰电流随富集时间的延长线性增加。当富集时间超过 5 min 后,峰电流增加缓慢。富集时间的选择应根据实际样品中的铅、铜离子的大致浓度范围来确定。浓度高,富集时间可以缩短以加快分析速度;对于测定低浓度样品,可以延长富集时间以提高测定的灵敏度。

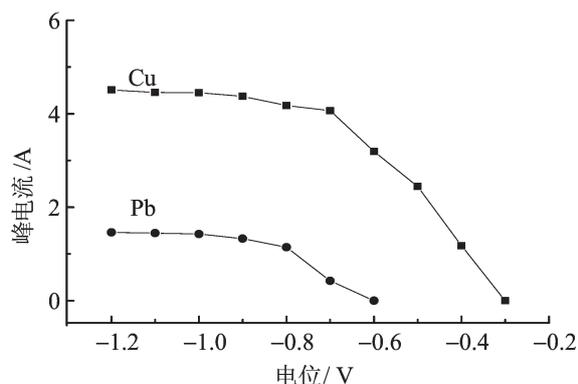


图4 富集电位对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 溶出峰的影响
Fig.4 Effect of accumulation potential on the stripping peak currents of Pb^{2+} and Cu^{2+}

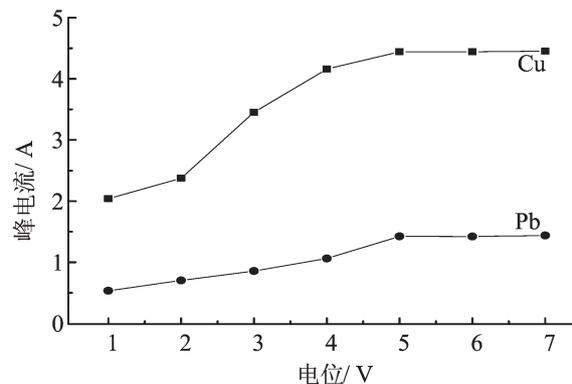


图5 富集时间对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 溶出峰的影响
Fig.5 Influence of accumulation time on the stripping peak currents of Pb^{2+} and Cu^{2+}

2.5 溶液中溶解氧的影响

溶液中的氧气因为可以在负电位区域被还原,有可能影响铅、铜离子在碳纳米管膜修饰电极表面的富集和还原过程,进而影响它们的溶出峰电流。但是对于本文所报道的铅、铜电化学修饰电极,氧气的存在不干扰铅、铜离子的溶出峰电流,即使在饱和氧气存在的条件下,也不干扰铅、铜离子在碳纳米管薄膜电极上的响应信号,因此实验时没有必要除氧气。这可能是由于碳纳米管薄膜对氧气的吸附并不明显。

2.6 碳纳米管修饰电极对铅和铜的同时测定

在最优条件下该多层膜电极在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅和铜浓度范围内,峰电流与浓度成良好线性关系,线性方程分别为:铅为 $Y(A) = 1.061 \times 10^{-6} + 0.833 2 C (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$,相关系数为 0.993,检测限为 $7.93 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (信噪比 $S/N=3$);铜为: $Y(A) = 3.595 \times 10^{-6} + 1.881 C (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$,相关系数为 0.996,检测限为 $3.64 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (信噪比 $S/N=3$)。该传感器的灵敏度优于文献报道中测铅和铜的灵敏度^[3,12]

该多层膜电极对 $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅和铜离子连续测定 9 次,铅的重现性为 4.5%,铜的重现性为 4.2%。该多层膜电极在在 4 °C 下的冰箱中放置 3 个星期,在放置期间每隔 3 d 测试 1 次,3 周后发现该电极的峰电位和峰电流基本保持不变,表明 PDPA/CNTs 多层膜电极的稳定性很好。

2.7 电极的抗干扰性

研究了一些水样中常见的阳离子和阴离子对铅、铜离子响应信号的干扰情况。发现一些常见的金属离子如 Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} (以上离子浓度均为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),以及常见的阴离子如 I^- , F^- , NO_3^- (以上离子浓度均为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),对 $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的测定不产生干扰。

3 结论

采用层层组装技术将碱性缓冲液分散的 CNTs 和 PDPA 构筑了 PDPA/CNTs 多层膜电极,PDPA/CNTs 层层组装过程用紫外-可见光谱进行了表征,结果表明碱性缓冲液分散的 CNTs 与 PDPA 可均匀有效的组装构筑 PDPA/CNTs 多层膜电极。本文探讨了 PDPA/CNTs 组装层数、支持电解质种类、富集电位和富集时间等对铅和铜溶出峰电流的影响,并研究了 PDPA/CNTs 多层膜电极对铅和铜的差分脉冲溶出伏安法同时分析测定性能。该多层膜电极在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅和铜浓度范围内,峰电流与浓度成良好线性关系,对铅和铜的检测限分别为 $7.93 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3.64 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] PALCHETTI I, CAGNINI A, MASCINI M, et al. Characterisation of screen-printed electrodes for detection of heavy metals [J]. *Microchimica Acta*, 1999, 131(1/2): 65-73.
- [2] SONG W, ZHANG L, SHI L, et al. Simultaneous determination of cadmium (II), lead (II) and copper (II) by using a screen-printed electrode modified with mercury nano-droplets [J]. *Microchimica Acta*, 2010, 169(3/4): 321-326.
- [3] KACHOOSANGI R T, BANKS C E, JI X, et al. Electroanalytical determination of cadmium(II) and lead(II) using an in-situ bismuth film modified edge plane pyrolytic graphite electrode [J]. *Analytical Sciences*, 2007, 23(3): 283-289.
- [4] TARLEY C R T, SANTOS V S, BAETA B E L, et al. Simultaneous determination of zinc, cadmium and lead in environmental water samples by potentiometric stripping analysis (PSA) using multiwalled carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1/3): 256-262.
- [5] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [6] MUSAMEH M, WANG J, MERKOCIA, et al. Low-potential stable NADH detection at carbon-nanotube-modified glassy carbon electrodes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 10(4): 743-746.
- [7] YAN X X, PANG D W, LU Z X, et al. Electrochemical behavior of L-dopa at single-wall carbon nanotube-modified glassy carbon electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 569(1): 47-52.
- [8] CHEN X, YANG Y, DING M Y. Electrocatalytic oxidation and sensitive detection of cysteine at layer-by-layer assembled car-

- bon nanotube-modified electrode[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 557(1/2):52-56.
- [9] YAN X B, CHEN X J, TAY B K, et al. Transparent and flexible glucose biosensor via layer-by-layer assembly of multi-wall carbon nanotubes and glucose oxidase[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(6):1269-1275.
- [10] SHA Y, QIAN L, MA Y, et al. Multilayer films of carbon nanotubes and redox polymer on screen-printed carbon electrodes for electrocatalysis of ascorbic acid[J]. *Talanta*, 2006, 70(3):556-560.
- [11] WU Z, FENG W, FENG Y, et al. Preparation and characterization of chitosan-grafted multiwalled carbon nanotubes and their electrochemical properties[J]. *Carbon*, 2007, 45(6):1212-1218.
- [12] YANTASEE W, LIN Y, FRYXELL G E, et al. Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS) [J]. *Analytical Chimica Acta*, 2004, 502(2):207-212.

A Reserch of Lead and Copper Testing by the Preparation of Carbon Nanotube Electrodes

Yang Shaoming, Zha Wenling, Jian Dan, Liu Bin, Wei Zhipeng, Zheng Longzhen

(School of Basic Sciences, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: In this paper, carbon nanotubes (CNTs) are dispersed by the alkaline buffer. Through layer-by-layer assembly poly (dimethyldiallylammonium) chloride (PDDA) /CNTs multilayer film modified electrode is fabricated on the gold electrode. The PDDA/CNTs multilayer films modified electrode is used for the simultaneous determination of lead and copper with differential pulse anodic stripping voltametry. PDDA/CNTs multilayer films are characterized by UV-Vis spectroscopy. The effect of the number of assembled layer, supporting electrolyte, the accumulation potential and time are studied on the stripping wave currents. The carbon nanotubes modified electrodes has good linear range and anti-interference ability.

Key words: carbon nanotubes; layer-by-layer self-assembly; lead; copper; differential pulse stripping voltametry