

分类号_____

密级_____

UDC _____

编号_____

中国科学院研究生院

硕士学位论文

化学修饰铋膜电极检测重金属镉

蒋琳

指导教师_____秦伟 研究员 博士生导师_____

中国科学院烟台海岸带研究所

申请学位级别_____硕士_____ 学科专业名称_____环境科学_____

论文提交日期_____2010. 4.16_____ 论文答辩日期_____2010. 5.27_____

培养单位_____中_____ 海岸带研究所

学位授予单位_____ 研究生院

答辩委员会主席_____刘万卉 教授_____

**Chemically Modified Bismuth Film Electrodes for Determination of
Cadmium**

A Thesis for the Master Degree of Environmental Science
in the Graduate School of Chinese Academy of Sciences

By

Lin Jiang

Directed By

Prof. Wei Qin

Chinese Academy of Sciences

April, 2010

关于学位论文使用权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经著作权人授权，不得将本论文转借他人并复印、抄录、拍照、或以任何方式传播。否则，引起有碍著作权人著作权益之问题，将可能承担法律责任。

关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解中国科学院烟台海岸带研究所有关保存、使用学位论文的规定，即：中国科学院烟台海岸带研究所有权保留学位论文的副本，允许该论文被查阅；中国科学院烟台海岸带研究所可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存该论文。

(涉密的学位论文在解密后应遵守此规定)

签 名：蒋琳

导师签名：



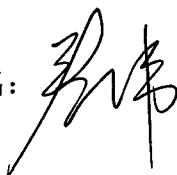
日 期：2010 年 5 月

关于学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签 名：蒋琳

导师签名：



日 期：2010 年 5 月

摘 要

随着我国工业的快速发展, 环境污染日益严重, 其中重金属已经成为最主要的污染物之一。重金属具有分布广泛、半衰期长等特点, 因而对人们的生产生活危害巨大。镉作为一种常见的重金属污染物, 它能够引发废用性萎缩、肾功能衰竭和感染等疾病, 因此对环境中存在的痕量镉的进行检测显得极为重要。传统的痕量分析方法包括光谱分析法和色谱分析法, 但这两方法所使用的仪器比较笨重, 操作过程复杂, 因而不适于在线分析。电化学分析方法因其快速、便携、价格低廉、灵敏度高等特点而受到了人们的广泛关注, 其中较为常用的阳极溶出伏安法已经在镉离子等重金属离子的现场快速高灵敏检测中发挥了重要作用。然而传统阳极溶出法中使用的汞电极因具有毒性而被许多国家禁止使用, 所以寻找汞电极的替代电极成为近年来的阳极溶出技术的研究热点。铋膜电极因具有类似汞电极的分析性能且环境友好而受到了广泛重视, 特别是各种化学修饰方法使得铋膜电极的性能得到了显著提高。但是目前铋膜电极仍存在稳定性低、抗干扰能力差等问题, 这些不足严重制约了该类电极在重金属的阳极溶出分析中的应用。本文旨在通过新的化学修饰方法解决铋膜电极应用中的瓶颈问题, 发展具有优异分析性能的化学修饰铋膜电极应用于镉离子等重金属离子的阳极溶出分析。本文的主要研究内容包括:

1) 以阳极溶出法测定镉离子为例, 研究了化学修饰铋膜电极的响应特性, 考察了富集时间、富集电位、铋离子浓度、离子载体浓度和 Nafion 浓度等实验条件对检测灵敏度的影响。

2) 将离子载体引入铋膜电极与 Nafion 结合使用, 研究了镉离子在该电极上的阳极溶出响应, 并探讨了铜、铅、镉三种金属离子对镉离子检测选择性的影响。将这种改良后的化学修饰铋膜电极用于实际海水样品的检测, 所得结果与 ICP-MS 的测量结果基本一致。

3) 将四氟硼酸钠引入铋膜电极与离子载体、碳纳米管结合使用, 研究了镉离子在该电极上的阳极溶出响应, 考察了铜、铅、镉离子对镉离子测定的影响。

4) 考察了电解富集和开路电位富集两种富集方式对电极灵敏度和选择性的影响。

实验表明: 通过预富集, 在未除氧的溶液中即可得到显著的镉离子溶出电流峰, 且背景噪音低; 加入离子载体后, 电极对目标金属有良好的选择性, 可以在复杂基体条件下测定重金属离子镉; 电解富集条件下电极的灵敏度较高, 而开路电位富集条件下电极的选择性较好。这种环保的无汞化学修饰电极对海水中重金属污染物的检测提供了新的手段。

关键词: 铋膜电极, 镉离子, 离子载体, 阳极溶出伏安法, 四氟硼酸钠, Nafion, 碳纳米管

Abstract

The rapid industrial development has led to an unprecedented dissemination of toxic substances into the environment. Because of its long half life period and extensive distribution, heavy metal pollution is one of the most severe environmental problems. Cadmium, as one of the most common heavy metal pollutants, can cause renal failure, infection and atrophy of disuse, so the assessment of cadmium is very important. Conventional analytical techniques, such as AAS, AES, ICP-AES and ICP-MS, are unsuitable for on-site sensing because of their high analytical cost and big instrument size. However, electrochemical techniques satisfy many of the requirements for on-site sensing of heavy metal ions because of their low power requirement, fast speed of analysis, low cost, and good sensitivity. As a common electrochemical technique, anodic stripping voltammetry plays an important role in the on-site sensitive sensing of heavy metals such as cadmium. Although mercury electrodes have been widely used in anodic stripping analysis, alternative electrode materials are highly required due to the toxicity of mercury. In recent years, bismuth film electrode (BiFE) has received much attention for its behavior similar to the mercury electrode and the environmentally friendly nature of bismuth. However, it should be noted that bismuth film electrodes are still subject to interference from other heavy metal ions, such as the formation of intermetallic compounds and peak overlapping problems. This thesis aims at developing novel chemically modified bismuth film electrodes for sensitive and selective anodic stripping voltammetric measurements of heavy metals. The contents are as follows:

1. The analytical performance of bismuth film electrode was studied for the determination of cadmium by anodic stripping voltammetry. The influences of various experimental conditions on the sensitivity of the electrode, including the concentrations of bismuth, ionophore and Nafion, and the preconcentration time and potential on stripping currents of cadmium ions were investigated in detail.

2. Ionophore, in combination of Nafion, was introduced to modify the bismuth film electrode for the improvement of selectivity. The interferences of copper, indium and lead on the determination of cadmium were investigated. The chemically modified bismuth film electrode was applied to the anodic stripping determination of cadmium in real seawater samples and the results were consistent with those obtained by ICP-MS.

3. Borate, in combination of ionophore and carbon nanotubes, was also introduced to modify the bismuth film electrode. Anodic stripping characteristics of the electrode, especially the selectivity over copper, indium, and lead were investigated.

4. The selectivity and sensitivity of electrodeposition and open circuit accumulation were compared.

Experimental results indicate that stripping voltammetric measurements of cadmium with the chemically modified bismuth film electrodes in nondeaerated solution yielded well defined stripping current peaks. The ionophore employed can dramatically enhance the selectivity of the bismuth film electrode for determination of cadmium over other heavy metals, such as copper, lead and indium. The attractive performance of such electrode offers a feasible way to monitor trace cadmium rapidly and precisely in complex matrixes. It is also demonstrated that open circuit preconcentration has a relatively lower sensitivity but a higher selectivity as compared to those of electroaccumulation. The proposed environmentally friendly non-mercury electrode scheme is expected to be a new sensing platform for determination of heavy metals.

KEY WORDS: Bismuth film electrodes, Cadmium, Stripping voltammetry, Ionophores, Borate, Nafion, Carbon nanotubes

目 录

1 绪论.....	1
1.1 海洋中重金属污染的现状 & 危害	1
1.1.1 海洋中重金属污染现状.....	1
1.1.2 重金属污染对人类的危害.....	2
1.2 重金属检测方法	3
1.2.1 原子光谱法.....	3
1.2.2 分子光谱法.....	4
1.2.3 电感耦合等离子体质谱法.....	4
1.2.4 电化学分析方法.....	4
1.2.5 中子活化分析.....	6
1.3 阳极溶出伏安法研究进展	6
1.3.1 电极基质材料.....	7
1.3.2 化学修饰电极.....	8
2 离子载体—Nafion 修饰的铋膜电极测定镉	14
2.1 引言	14
2.2 实验部分	16
2.2.1 实验仪器.....	16
2.2.2 实验材料.....	16
2.2.3 实验过程.....	16
2.3 结果与讨论	17
2.3.1 化学修饰电极的选择.....	17
2.3.2 实验条件的优化.....	18
2.3.3 干扰实验.....	22
2.3.4 标准曲线.....	24
2.3.5 实际样品测定.....	25
2.4 结论	27
3 四氟硼酸钠—离子载体—碳纳米管修饰的铋膜电极测定镉.....	28
3.1 引言	28

3.2 实验部分	29
3.2.1 实验仪器.....	29
3.2.2 实验材料.....	29
3.2.3 测定过程.....	29
3.3 结果与讨论	29
3.3.1 化学修饰电极的选择.....	29
3.3.2 干扰实验.....	30
3.3.3 标准曲线.....	32
3.4 结论	33
4 结论.....	35
参考文献.....	36
附录 1 发表文章目录.....	46
致 谢.....	47

图目录

图 1. 溶出伏安法能够测定的元素示意图	5
图 2. 碳纳米管修饰电极的透射电镜图	11
图 3. 玻碳电极和铋膜修饰玻碳电极的扫描电镜图	11
图 4. DNA 与汞离子结合示意图	12
图 5. 修饰离子液体对增加电极灵敏度的作用	13
图 6. Nafion 结构示意图	15
图 7. 镉离子载体的结构图	15
图 8. 在醋酸缓冲溶液中用方波伏安法测定 $1.0 \times 10^{-8} \text{ M Cd}^{2+}$	18
图 9. 电镀液中铋离子浓度对 Cd^{2+} 溶出峰电流的影响	19
图 10. 离子载体浓度 (A) 和 Nafion 浓度 (B) 浓度对 Cd^{2+} 溶出峰电流的影响	20
图 11. 富集电位对 Cd^{2+} 溶出峰电流的影响	21
图 12. 富集时间对 Cd^{2+} 溶出峰电流的影响	22
图 13. 在离子载体—Nafion /铋膜修饰的玻碳电极上, 铅离子对 Cd^{2+} 溶出峰电流的影响	23
图 14 在离子载体—Nafion /铋膜修饰的玻碳电极上, 铜离子对 Cd^{2+} 溶出峰电流的影响,	23
图 15. 在离子载体—Nafion /铋膜修饰的玻碳电极上, 铟离子对 Cd^{2+} 溶出峰电流的影响	24
图 16. 在离子载体—Nafion /铋膜修饰的玻碳电极上, 不同浓度镉离子的溶出伏安曲线, 插入图是镉离子测定的标准工作曲线	25
图 17. 多次标准加入法示意图	26
图 18. 四氟硼酸钠结构示意图	28
图 19. 在醋酸缓冲溶液中用方波伏安法测定 $1.0 \times 10^{-7} \text{ M Cd}^{2+}$	30
图 20. 在四氟硼酸钠—离子载体—碳纳米管/铋膜修饰的玻碳电极上, 铜离子对镉离子溶出峰电流的影响	31
图 21. 在四氟硼酸钠—离子载体—碳纳米管/铋膜修饰的玻碳电极上, 铟离子对镉离子溶出峰电流的影响	32
图 22. 在四氟硼酸钠—离子载体—碳纳米管/铋膜修饰的玻碳电极上, 铅离子对镉离子溶出峰电流的影响	33
图 23. 在四氟硼酸钠—离子载体—碳纳米管/铋膜修饰的玻碳电极电极上不同浓度镉离子的溶出伏安曲线, 插入图是镉离子测定的标准工作曲线	34

表目录

表 1 电极离子载体—Nafion/铋膜修饰的玻碳电极与 ICP-MS 对实际海水样品测量结果的比较.....	26
---	----

名词注释表

中文名称	英文名称	缩写
离子载体	ionophore	IONO
全氟化高分子聚合物磺酸盐 阳离子交换剂	Nafion	NA
玻碳电极	glassy carbon electrode	GC
铋	bismuth	Bi
四氟硼酸钠	borate	
氮氮二甲基甲酰胺	N,N-Dimethylformamide	DMF
电感耦合等离子体和质谱联 用	inductively coupled plasma - mass spectrometry	ICP-MS
碳纳米管	carbon nanotubes	CNTs

1 绪论

作为地球上最稳定的生态系统,海洋对自然环境和人类生活都有着十分重要的意义。然而,二十世纪中叶以来,随着世界工业的迅速发展和人口的急剧膨胀,海洋开发活动日益频繁,各种环境污染物被大量排入海洋,致使海洋污染问题日渐凸显。海洋污染物主要包括重金属、石油及其产品、农药、有机废物和生活污水、放射性物质等污染物。重金属因其特殊的化学、地球化学性质及毒性效应,被认为是具有高度危害性和难治理性的重要污染物。因此,海水中重金属的检测一直是海洋污染物检测的重要课题,特别是痕量重金属的现场快速高灵敏检测亟待实现。

海水中的重金属检测方法主要包括原子光谱法、分子光谱法、质谱法和电化学检测方法。原子光谱法、分子光谱法和质谱法一般需要大型仪器,且操作步骤繁琐,故简便可靠的电化学检测方法在海水重金属的现场快速检测中发挥着重要作用。其中阳极溶出法因仪器便携、价格低廉、灵敏度高、试样用量少、分析速度快等优点,已经被成功应用于多种重金属元素的痕量和超痕量检测。但传统阳极溶出检测中使用的滴汞电极和汞膜电极含对人体和环境有害的汞,因而此类电极的使用受到很大限制,在许多国家已经被禁止使用。为此,人们在积极寻找汞的替代材料,常见的汞替代电极包括各种贵金属电极、碳电极和金属膜电极。

本章将阐述海水中重金属污染的现状与危害,重金属检测技术,特别是阳极溶出技术的研究进展。

1.1 海洋中重金属污染的现状与危害

1.1.1 海洋中重金属污染现状

重金属是指比重大于5的金属(一般指密度大于 4.5 g/cm^3 或是原子量大于55的金属)。重金属约有45种,一般都属于过渡金属元素,如铜、铅、锌、铁、钴、镍、锰、镉、汞、钨、钼、金、银等。尽管锰、铜、锌等重金属是生命活动所必需的微量元素,但是大部分重金属如汞、铅、镉等并非生命活动所必需,而且所有的重金属元素超过一定浓度都会对人体产生危害。另外,砷虽不属于重金属,但因其来源以及危害都与重金属相似,故通常将其列入重金属类进行研究与讨论。根据重金属元素对人类的危害不同,又将其分为中等毒性元素和毒性元素。

我国是一个海洋大国,二十世纪八十年代以来,我国沿海经济建设速度逐步加快,海

洋开发活动日益频繁。但与此同时,近海污染物排放总量持续增加,海洋环境污染问题日渐凸显,其中重金属污染物因其具有持久性和高毒性,被认为是危害性最大的污染物之一。在各种重金属污染物中,以汞、铅和镉的分布最为广泛,危害也最大。据报道(<http://ks.cn.yahoo.com/question/1306080400499.html>),我国沿海地区汞的主要污染源有 60 多处,尤以长江、珠江、鸭绿江、五里河等地区为主。汞的排放量以东海为最大,其次是南海和黄海,渤海最少。汞的平均浓度以东海为最高,渤海次之,南海最低。东海地区汞浓度为 0.01~0.23 ppb,长江口至杭州湾一带为 0.07 ppb,浙南至闽东一带为 0.04 ppb,南海汞浓度为 0.02 ppb。北黄海、南黄海北部和南部的汞浓度分别为 0.04、0.02 和 0.01 ppb。渤海地区,辽东湾的汞浓度最高,均值为 0.05 ppb,渤海其它海域的汞浓度为 0.01 ppb 左右。我国沿海地区镉的主要污染源也有 60 多处。镉也以河流携带入海为主,珠江、长江、滦河和漠阳江所携带入海的镉占全部入海总量的 80%。我国沿海地区镉的浓度范围为 0.02~0.45 ppb,平均浓度为 0.10 ppb,其中南海最高,东海最低。我国沿海地区铅的主要污染源有 80 多处。以流入南海的量最大,约占总量的 60%,东海和渤海次之,黄海最少。我国近海表层水中铅的浓度为 0.05~51.44 ppb,平均值为 1.60 ppb。其中渤海铅浓度平均值为 2.95 ppb,黄海为 1.34 ppb,东海平均浓度低于分析方法的最低检出限,但浙江南部地区曾达 10~30 ppb,南海铅浓度平均为 7.68 ppb,珠江口高达 150 ppb,为我国近海铅浓度最高的地区。

1.1.2 重金属污染对人类的危害

铅污染是所有重金属污染中最普遍的。它主要作用于骨髓造血系统和神经系统,特别是对儿童的发育影响巨大,如使儿童神经系统和身体发育迟缓等。急性铅中毒症状有腹绞痛、肝炎、肾炎、高血压和周围神经炎等。血液中的铅含量超标能使血液中红细胞浓度减少,造成贫血症。铅干扰生物荷尔蒙的形成,影响人体的心理健康,慢性铅中毒症状还能造成神经衰弱等症状的发生^[1-5]。

汞与蛋白质中的巯基极易结合,且结合后很难分离,人体中以肾脏中的汞富集量为最高,其含量的增加可引起肌肉中肌酐酸含量升高,从而导致蛋白质和磷酸酶数量的下降。低剂量的汞即可损坏人的神经系统,特别是影响控制运动与记忆系统的区域,如使肌肉抽搐、运动系统失调、心血管系统的荷尔蒙分泌紊乱。汞还能够通过改变染色体影响后代的身体健康^[6]。

镉是一种致癌物质,被人体吸收后,能在体内形成镉硫蛋白,主要分布于胃、肝脏、胰腺、甲状腺内、胆囊和骨骼等部位。镉可以引起睾丸癌、肾脏功能障碍、高血压、动脉硬化、生长迟缓和神经节出血性损伤等。另外镉还可以干扰人体必需元素的新陈代谢,破坏人体的 DNA。慢性镉中毒表现为镉替代了骨骼中的钙而使患者骨质变软,继而发生废用性萎缩,并最终导致肾功能衰竭,甚至死亡^[7-9]。

铬的毒性与价态有关,六价铬的毒性比三价铬大 10 到 100 倍。短时间接触铬可对皮

肤产生刺激作用，并引发各种过敏症状。铬经消化道进入人体后可引起口角糜烂、恶心、呕吐、腹泻、腹痛和溃疡等病变。经呼吸道侵入人体的铬，会侵害上呼吸道，引起鼻炎、咽炎、支气管炎，甚至鼻中隔穿孔，长期作用还会引起肺气肿、支气管扩张、肺硬化及肺癌等^[10-17]。

铜是人体必需的元素，但当它的浓度超过一定剂量时也会对人体造成危害。急性铜中毒的临床表现为急性胃肠炎、流涎、恶心、呕吐、上腹痛和腹泻等。通过与溶酶体的脂肪发生作用，过量的铜能导致溶酶体膜的破裂，进而引起水解酶的大量释放，甚至导致肝组织坏死。慢性铜中毒表现为发育迟缓、贫血、厌食、记忆力减退、注意力不集中、多发性神经炎和神经衰弱综合症等^[18, 19]。

1.2 重金属检测方法

1.2.1 原子光谱法

1.2.1.1 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法是利用气态原子可以吸收一定波长的光辐射，使原子中外层的电子从基态跃迁到激发态的现象而建立的。由于各种原子中电子的能级不同，将有选择性地共振吸收一定波长的辐射光，这个共振吸收波长恰好等于该原子受激发后发射光谱的波长，由此可作为元素定性的依据，而吸收辐射的强度可作为定量的依据。原子吸收光谱法的优点是灵敏度高（火焰原子吸收光谱法的检测限为 10^{-9} g/L，石墨炉原子吸收光谱法的检出限为 10^{-10} g/L~ 10^{-14} g/L）、选择性好、准确度高（火焰原子吸收光谱法相对误差小于 1%）和适用范围广。缺点是标准工作曲线的线性范围一般在一个数量级以内、操作复杂和仪器昂贵^[20-27]。

1.2.1.2 原子发射光谱法

原子发射光谱法是利用原子或离子在一定条件下受激而发射的特征光谱来研究物质化学组成的分析方法。该方法具有灵敏度高、基体效应小、可同时测定多种元素等优点。缺点是成套仪器设备昂贵，对于非金属元素硒、硫、卤素等的分析灵敏度低；只能进行元素分析，而不能确定元素在样品中的形态；对于超微量元素的定量分析，灵敏度不够高；对于高含量元素的定量分析，误差较大。电感耦合等离子体光源的应用，极大地促进了原子发射光谱法在环境监测方面的应用^[28-32]。

1.2.1.3 原子荧光光谱法

原子荧光光谱法是介于原子发射光谱和原子吸收光谱之间的光谱分析技术。它的基本原理是基态原子（一般为蒸汽状态）吸收合适的特定频率的辐射而被激发至高能态，而后

激发过程中以光辐射的形式发射出特征波长的荧光。在实验条件一定的情况下,不管是哪一种类型的荧光,可根据其辐射强度均与分析物的原子浓度成正比来做定量分析,按荧光波长分布可作定性分析。原子荧光光谱法具有灵敏度高,选择性强,试样量少和方法简单等特点。它的不足之处是应用范围还不够广泛,因为有包括金属在内的许多物质本身不会产生荧光而要加入某种试剂才能达到荧光分析的目的。此外对于荧光的产生过程和化合物结构的关系,还需要广泛深入地研究^[33, 34]。

1.2.2 分子光谱法

1.2.2.1 分光光度法

分光光度法是通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸收度,对该物质进行定性和定量分析的方法。分光光度法具有仪器简单、精密度高、实验费用少的优点,是目前水环境监测中使用最多的仪器分析方法之一^[35]。

1.2.2.2 发光分析法

发光分析法是在分子发光现象基础上建立起来的分析方法。分子发光是某些物质的分子吸收一定能量后,电子从基态跃迁到激发态,以光辐射的形式从激发态回到基态。发光分析法具有检出限低和线性范围宽的优点,但容易受环境干扰,而且在实际应用中共存离子干扰比较大,因而需引入分离富集技术以提高分析测定的选择性。流动注射发光分析法是一种高效快速测定重金属离子的方法^[36-38]。

1.2.3 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱法具有前处理简单、检出限低、动态范围宽、干扰少、分析速度快、能同时测定多种元素等优点,且该方法能够提供精确的同位素信息因而被广泛用于痕量重金属元素的分析。由于 ICP-MS 具有很好的准确性和精密度,因此常作为参照方法来衡量新的检测技术的准确性。但是 ICP-MS 处理高盐样品时,基体盐分容易沉积,从而影响分析的准确性和精密度。因此,分析海水样品中的痕量元素通常要先进行预富集和基体分离处理。ICP-MS 在实际推广应用中的主要缺点是仪器昂贵,运转维持费用高。但在常规大批水样和多元素分析时,ICP-MS 具有很大的优势^[39-44]。

1.2.4 电化学分析方法

电化学分析方法是建立在物质在溶液中的电化学性质基础上的一类仪器分析方法,其测量信号是电导、电流、电位、电量等电信号,不需要分析信号的转换,就能直接记录。所以电化学分析法具有仪器简单、方便携带、灵敏度高、操作简便等优点,特别适于海上复杂环境下的现场快速检测,如此可最大限度地避免由于样品采集储存造成的污染和样品成分在储存过程中发生的形态改变。现在已经应用于检测重金属的电化学分析方法主要包

伏安法和极谱法都是通过电解过程中所得到的电流~电位（电压）或电流~时间曲线进行分析的方法。它们的区别在于伏安法使用的极化电极是固体电极或表面不能更新的液体电极，而极谱分析法使用的是表面能够周期性更新的滴汞电极。溶出伏安法是一种高灵敏的伏安分析法，该方法通过施加恒电压使溶液中低浓度的被测物质在固体电极上通过氧化还原反应富集在体积很小的电极上或电极中，之后再行伏安分析，该方法对重金属离子的检测限可达 10^{-11} M。另外该方法还具有设备简单、成本低廉、操作方便、分析速度快、基底效应小和试样用量少等优点。溶出伏安法中的溶出方法包括阳极溶出伏安法、阴极溶出伏安法和吸附溶出伏安法。三种伏安方法能够测定的元素如下图中阴影所示。

图 1. 溶出伏安法能够测定的元素示意图

Fig. 1. Diagram of elements which can be analyzed by stripping voltammetry

阳极溶出伏安法的原理是被测物质在恒电位及搅拌条件下，预电解数分钟后让溶液静止30 s左右，然后从较负电位扫描到较正的电位，使富集在电极上的物质氧化而重新溶出，从而达到检测的目的。该法具有操作简便、测定速度快、灵敏度高、线性范围宽等优点，已用于水样中铜、铅、锌、镉等重金属离子的测定。

b 阴极溶出伏安法

阴极溶出伏安法的两个电极过程与阳极溶出伏安法的两个过程刚好相反，它主要通过发生氧化反应预电解富集，通过发生还原反应溶出待测离子。该方法中，首先是在正电位下使金属离子与被测溶液中的阴离子形成溶解度很小的盐，并使其沉积在电极表面上，然后使电位向负的方向变化，当达到该金属离子还原电位时，产生阴极还原电流，所得电流~电压曲线也具有峰形^[45-48]。

c 吸附溶出伏安法

吸附溶出伏安法是一种待测离子与配合剂形成配合物，吸附在工作电极表面实现富集，然后用伏安方式实现测定的分析方法。吸附溶出伏安法具有多样性的特点，而且电极设计处理方面的改进，以及计算机实现的自动控制，使得吸附溶出伏安法在痕量元素分析方面得到了广泛的应用。该方法的缺点是无法测定没有合适络合剂的重金属元素^[49-51]。

1.2.4.2 电位分析法

电位分析法是根据测量到的某一电极的电极电位，从能斯特公式直接求得待测物质的浓度。电位分析法具有仪器简单、选择性好，不破坏试液等优点，已成为环境分析研究的新热点。在实际应用中，电位分析法已被定为海水 pH 和硫化物检测的标准方法^[52, 53]。

1.2.4.3 电导分析法

电导分析法是通过测量溶液的电导值或电导的变化以求得溶液中离子浓度的方法。优点是快速、简单和灵敏度高，缺点是它所测定的电导值是试样中全部离子电导的总和，而不能区分和测定特定一种离子的含量，因此其选择性较差^[54]。

1.2.5 中子活化分析

中子活化分析，是活化分析中最重要的一种方法。该方法中用一定能量和流强的中子、高能 γ 光子或者带电粒子轰击待测试样，然后测定核反应中生成的放射性核素衰变或者直接测定核反应中放出的瞬发辐射，从而实现元素的定性和定量分析。活化分析大体分为 5 个步骤，即：标准试样的制备、活化、放射化学分离、核辐射测量和数据处理。该方法的优点是灵敏度高（可进行 ppt 级以下的超痕量分析），可测定元素范围广（对原子序数 1~83 之间的所有元素都能测定），能消除外界干扰，不必破坏试样，并具有多成分同时测定的功能（在同一试样中，可同时测定 30~40 种元素），准确度和精密度高^[55-57]。

1.3 阳极溶出伏安法研究进展

阳极溶出伏安法是溶出伏安法中最重要和最常用的检测重金属的分析方法。性能良好的工作电极是保证阳极溶出法灵敏度和可靠性等分析性能的前提。对工作电极的研究主要

集中在电极基质材料的开发和对电极的化学修饰两个方面。

1.3.1 电极基质材料

汞电极有电位窗口宽、表面易于更新、重现性好等优势,因此被认为是阳极溶出伏安法中最常用的电极。但由于汞具有毒性,其应用受到越来越大的限制,美国和日本等国已经禁止使用汞电极^[58]。因此,寻找汞电极的替代电极成为阳极溶出伏安法中最重要的研究课题。现有的汞电极替代电极主要包括各种贵金属电极和碳电极。

1.3.1.1 贵金属电极

常见的贵金属电极有金^[59-64]、银^[65-73]、铂^[74-80]、铜^[47, 81]、铑^[82]、铋电极等单质金属电极和金银合金、金属氧化物、铟锡氧化物电极等非单质金属电极。贵金属电极具有抗氧化、抗腐蚀、机械强度高、寿命长和维护费用低等优点。贵金属电极的灵敏度随电极材料不同而不同,使用金丝电极测量海水中的汞和铜,检出限可以达到皮摩尔级^[60],而使用普通的铜电极可达到纳摩尔级^[47, 81]。贵金属电极最大的缺点在于价格昂贵,不适于大规模使用。

1.3.1.2 碳电极

碳电极作为最常用的一种非汞电极,主要特性可总结如下:

一、不同的碳材料的导电性不同,从类似金属的导电性变化到类似半导体的导电性,从而使电极具有不同的吸附、催化性能和动力学性质,故可能满足较大范围的分析要求。

二、电极表面可以和一些电极修饰材料形成很强的共价键,故易于在电极表面进行修饰

三、碳材料在很大的电位范围内具有电化学惰性。

常见的碳电极有玻碳电极、碳糊电极、浸蜡石墨电极、热解石墨电极、碳的复合电极、丝网印刷电极和微电极等。

a 玻碳电极^[83]

玻碳电极具有各向同性、不透气、无孔、坚固的特点,而且能够在很多腐蚀性界面中稳定存在。但是因为吸附性和反应性均低于六面体形或菱形的电极材料,玻碳电极的灵敏度低于其它电极材料。但玻碳电极的灵敏度可以通过化学修饰提高,修饰后的玻碳电极是现在使用范围最为广泛的一种碳电极。

b 碳糊电极^[84-88]

1953年,Adam首先将碳糊电极应用于伏安法^[84],取得了良好的结果。碳糊电极的最大优点在于它对无机离子的吸附性能与汞电极相当。另外,碳糊电极具有残余电流低、制备方法简单、表面容易更新、价格便宜等优点^[89, 90]。和其它碳电极相比,碳糊电极均一的表面对多种物质有很好的吸附性。被修饰物可以通过吸附、共价键合或将修饰物溶解在碳糊内部等方法修饰到电极上。碳糊电极的主要缺点是不适于在正电位范围内使用^[84-88]。

c 碳纤维微电极^[91-93]

电极随着直径的减少,表现出电容电流降低、传质速率增加、欧姆降变小等新性质。微电极由于其微米级的直径在尺寸上具有很大优势,成为研究的新热点。不仅可以支撑微型化的测量仪在流动的溶液中使用,而且可以在活体中进行测量,如此大大扩展了伏安分析法的应用范围。传统的电极材料由碳、石墨、玻碳或碳糊等做成,而碳纤维电极由纤维素或聚丙烯腈的纤维经热分解而成。碳纤维电极的主要缺点是一般只能做成圆盘状,而不像传统电极那样可以做成各种形状^[91-93]。

d 丝网印刷电极^[94-99]

印刷电极技术是将修饰材料嵌入某聚合物介质中,然后采取类似于印刷电路的技术将其“印刷”在基材上。具体做法是基材预先刻蚀上所需线路,待聚合物膜干燥成型后,揭下这层膜,就在预先刻蚀的线路上留下了所需的修饰材料膜。丝网印刷电极因具有价格低廉,易于批量生产、便携性高和重现性好等优点,已经在环境检测和食品检测等方面得到广泛的发展^[100]。丝网印刷的材料有碳^[101]、石墨^[101]、含有碳纳米管的墨水和特殊的导电材料等。

1.3.2 化学修饰电极

1.3.2.1 化学修饰电极概述

化学修饰电极可以理解为电极表面经过分子设计或被人工剪裁过的任何电极。这种修饰电极包括了对电极界面区的化学改变,因此它所呈现的性质与电极材料本身任何表面上的性质不同。对于任何电极上发生的反应来说,如果反应在没有修饰的电极上能够合理地和有选择性地进行,那么电极的修饰则是没有必要的。电极表面的修饰必须改变电极/电解液界面的微结构而使电极的性能(灵敏度、选择性等)有所改善。1989年国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的电分析化学委员会对化学修饰电极的命名与定义中提出:化学修饰电极是由导体或半导体制作的电极,通过在电极的表面涂敷了单分子的、多分子的、离子的或聚合物的化学物薄膜,借助法拉第反应(电荷消耗)而呈现出特定的化学和电化学性质。

化学修饰电极是当前电化学、电分析化学方面十分活跃的研究领域。1975年化学修饰电极的问世,突破了传统电化学中只限于研究裸电极/电解液界面的范围,开创了从化学状态上人为控制电极表面结构的领域。通过对电极表面的分子剪裁,可按意图给电极预定一定的功能,以便在电极上有选择地进行所期望的反应,在分子水平上实现了电极功能的设计。研究这种人为设计和制作的电极表面微结构和其界面反应,不仅对电极过程动力学理论的发展是一种新的推动,同时它显示出的催化、光电、电色、表面配合、富集和分离、开关和整流、立体有机合成、分子识别、掺杂和释放等效应和功能,拓宽了电化学领域的发展。

1.3.2.2 化学修饰电极的分类

化学修饰电极按其修饰的方法,可以分为共价键合型、吸附型、聚合物型三大类。按化学修饰电极表面上微电结构的尺度分类,有单分子层和多分子层(以聚合物薄膜为主)两大类型。电极表面的修饰方法依其类型、功能和基底电极材料的性质和要求而不同。目前已发展了许多有效的制备单分子层和多分子层修饰电极的方法,制备单分子层的主要方法有共价键合法和吸附法。制备多分子层修饰电极的主要方法是聚合物薄膜法和气相沉积法,聚合物薄膜法又可分为单体和聚合物两大类,其中单体法又可分为电化学聚合、等离子体聚合和化学聚合三大类,聚合物法又可分为旋涂、滴涂、电沉积等方法。组合型法目前最多的是化学修饰碳糊法。

1.3.2.3 化学修饰电极的制备

化学修饰电极的制备是用化学或物理的方法对电极表面进行修饰而形成具有预期特定功能的膜,以完成对电极的功能设计。化学修饰电极的制备是进行修饰电极研究的关键,修饰方法的设计、操作步骤、合理性与否以及优劣程度对化学修饰电极的重现性和稳定性有直接的影响,是进行修饰电极研究和应用的基础。目前,使用的比较多的方法有吸附法、自组装、共价键合法、涂布法,电化学聚合法、电化学沉积法、掺入法和组合法等。

a 吸附法

吸附法是将电极浸入含有表面活性物质的电解液中,使活性物质吸附于电极表面的制备方法。若该物质无电活性,则可利用它与电活性物质反应达到修饰目的,也可以先两者结合再修饰。该方法主要特点是修饰方法简单直接,但电极的稳定性和重现性较差,修饰层容易脱落或失活^[102, 103]。

b 共价键合法

通过化学反应将修饰试剂共价结合到电极表面的方法,叫做共价键合法。共价键合法分两步:第一步是活化,即将电极表面进行电的、化学的和物理的预处理,引入键合基;第二步是修饰物分子与电极表面的活性基团在适当条件下进行化学反应使其得以固定于电极表面。由于此类电极修饰过程较繁杂,且最终能修饰上的预定功能基团覆盖量较低,目前已不常使用^[104]。

c 电化学聚合法

将预处理好的电极放入含有一定浓度的单体和支持电解质的体系中,通过电化学氧化还原引发,使电活性的单体在电极表面发生聚合,生成聚合物膜的方法称为电化学聚合法。电化学聚合通常有三种方法:恒电流法、恒电位法和循环伏安法^[105]。

d 电化学沉积法

该方法是基于某些化学物质在电化学氧化还原时,因溶解度变小而沉积到电极表面产生难溶性薄膜的性质发展而来的。电化学沉积法是制备配合物及一般无机物化学修饰电极

的通用方法。该法要求在进行电化学氧化还原时,能在电极表面产生难溶性薄膜。这种膜在进行电化学及其它测试时,中心离子和外界离子氧化态的变化会导致膜的破坏^[106]。

e 涂布法

将溶解在适当溶剂中的聚合物涂覆于电极表面,待溶剂蒸发后,生成结合在电极表面上的膜,从而达到化学修饰的目的。具体方法有三种:浸入法、滴涂法、旋涂法。浸入法是将电极浸入修饰液中,取出后使附着于电极表面的溶液干固成膜的涂布方法;滴涂法是用微量注射器把一定量的修饰液注射到电极表面干固成膜的方法;旋涂法是电极在修饰液中旋转,使其溶液附着于电极表面干固成膜的方法。其中滴涂法涂膜的量可以控制,而浸入法和旋涂法两种方法制成的膜厚度均匀。电活性物质可与聚合物同时制成涂膜液后很方便地修饰到电极上。涂布法在化学修饰电极的制备中应用非常广泛。^[107-109]。

f 自组装膜法

自组装膜是构膜分子通过分子与基体材料间的物理化学作用而自发形成的一种热力学稳定、排列规则的单层或多层分子膜。以这种方式修饰电极的方法叫做自组装膜法,其特点是高度有序、定向密集、组织完好和具有稳定的单分子层。与用常用方法制备的化学修饰电极相比,自组装膜是分子单层膜类化学修饰电极发展的最高形式。自组装膜的组成结构和功能关系易于调控及表征,而且制备方法简易,是研究表面和界面现象的理想模型体系。它将在提高分析检测的灵敏度和选择性、控制电活性中心与电极距离、研究长程电子转移等电分析化学的应用和理论方面发挥重要作用^[110]。

1.3.2.4 化学修饰电极的修饰材料

a 纳米材料

纳米材料是指三维空间尺度至少有一维处于纳米量级(1~100 nm)的材料,它是由尺寸介于原子、分子和宏观体系之间的粒子所组成的新一代材料。由于其组成单元的尺度小,界面占有相当大的成分,所以导致由纳米微粒构成的体系出现了许多不同于通常宏观材料体系的特殊性质。由于纳米材料的表面效应、体积效应和介电限域效应^[111]使其具有不同于宏观材料和原子或分子的介观性质,加之其具有良好的导电性和完整的表面结构,故可作为优良的电极材料。纳米化学修饰电极是将纳米科学和化学修饰电极有机结合起来的一个新领域。当利用纳米材料对电极进行修饰时,除可将材料本身的物化特性引入电极界面外,也会拥有纳米材料的比表面积大、功能基团多等特性,从而对某些物质的电化学行为产生特有的催化效应。近几年来,研究比较多的纳米材料修饰电极有碳纳米管修饰电极(图2)、纳米半导体材料修饰电极和纳米贵金属修饰电极。

b 金属膜

由于裸电极的灵敏度较低,因此需要在电极表面修饰金属单质膜以提高它的灵敏度。最早发展的金属修饰电极为汞膜电极,但由于汞具有毒性,人们在积极寻找汞膜的替代品。现已出现的替代金属膜有铋、锑、金、银和铅膜等,特别是铋膜因具有类似汞膜的特性而

被广泛研究。2000 年, Wang^[112]首次提出铋膜电极 (图 3), 之后该类电极在镉离子等重金属的测定中得到了较为广泛的应用。

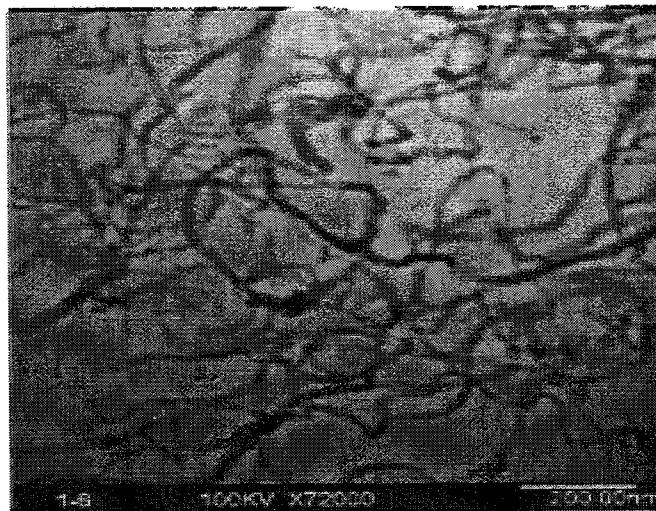


图 2. 碳纳米管修饰电极的透射电镜图^[113]

Fig. 2. TEM micrograph of carbon nanotubes modified electrode

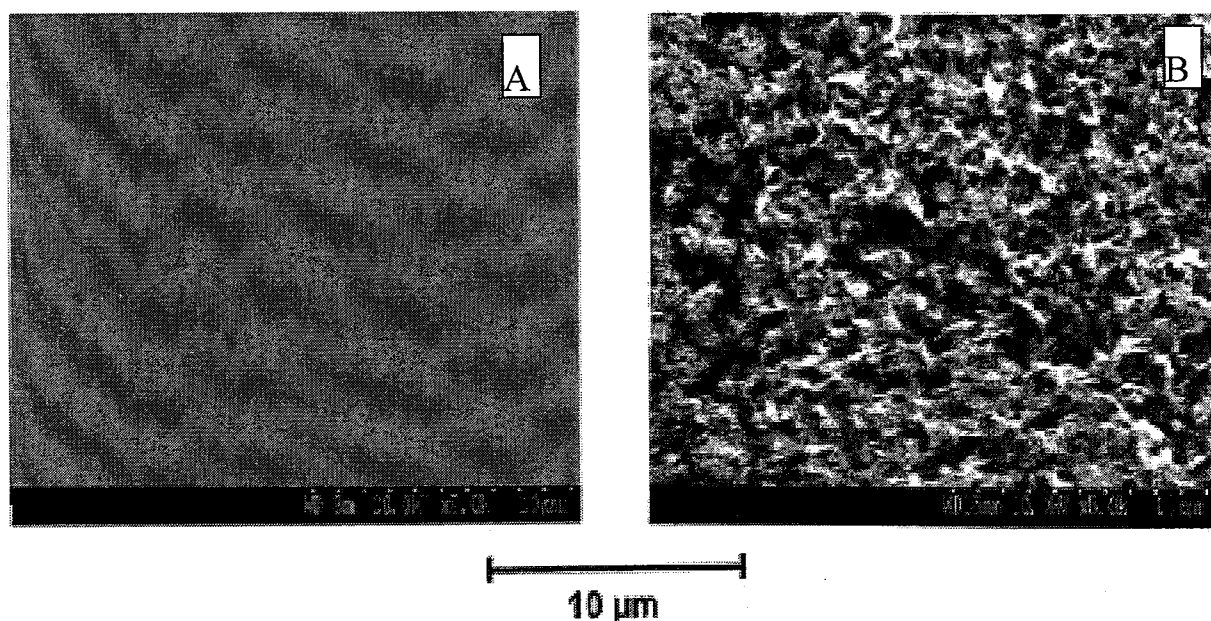


图 3. 玻碳电极和铋膜修饰玻碳电极的扫描电镜图。(A)裸玻碳的扫描电镜图, (B)铋膜修饰玻碳电极的扫描电镜图^[112]

Fig. 3. SEM micrograph of glassy carbon electrode and bismuth modified glassy carbon electrode: (A) glassy carbon electrode; (B) bismuth modified glassy carbon electrode

c 高聚物膜

1978 年, Miller 将聚合物引入化学修饰电极。与单分子层相比, 聚合物薄膜中含有大量的活性中心 (约 $10^{-10} \sim 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$, 相当于 $1 \sim 10^5$ 个单分子层), 能够使反应由二维变成三维, 因此十分有利于电催化, 从而使化学修饰电极的研究取得了很大进展。聚合物薄膜修饰电极一出现就立即成为化学修饰电极中重要的发展方向^[114, 115]。该类电极之所以比其它任何类型的修饰电极应用更为广泛, 是因为它的修饰方法简单稳定、可方便的改变膜的厚度而且拥有大量的电活性功能基团。最常见的电活性薄膜是离子交换聚合物薄膜, 它又可分为阳离子和阴离子交换剂, 其中在重金属检测中用的最多的是 Nafion^[116, 117]。

d 生物材料

一些生物材料也常用于电极的修饰, 这些材料包括蛋白质和 DNA 等。蛋白质分子通常具有庞大的空间结构, 其电活性中心被多肽所包围。同时, 这些分子因为被强烈吸附于电极表面而发生变形, 通常在电极表面具有不可逆的电化学响应, 过电位很大, 因而应用受到很大限制。DNA 近年来常用于重金属的检测, DNA 本身具有三维结构, 可以增大电极的表面积, 而且 DNA 可以与金属离子结合。特别是胸腺嘧啶 T-T 和胞嘧啶 C-C 可以选择性的吸附汞离子和银离子, 形成 T-Hg-T 和 C-Hg-C^[118] (图 4)。

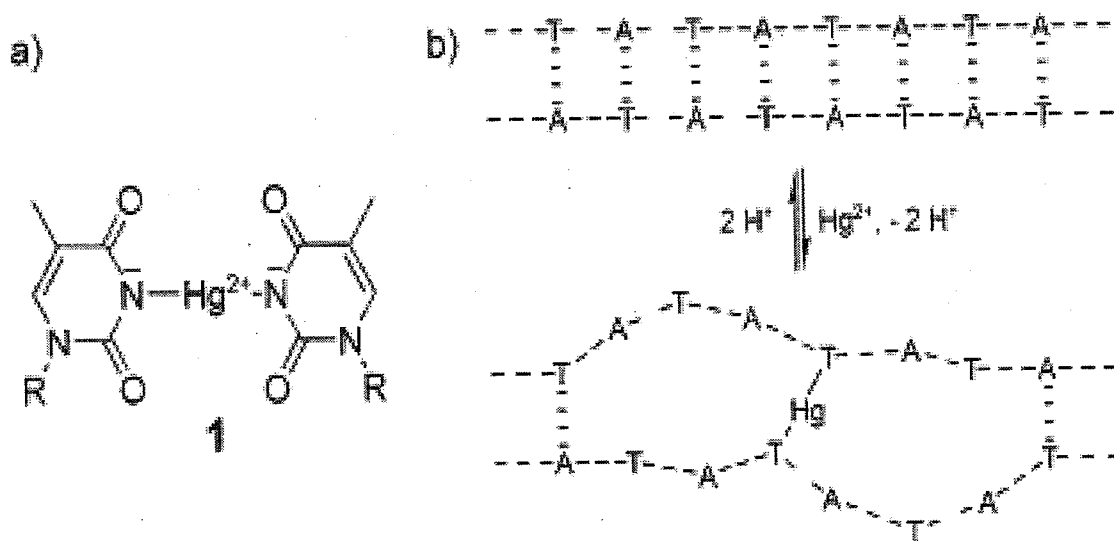


图 4. DNA 与汞离子结合示意图^[118]

Fig. 4. Diagram of DNA-Mercury Base Pairs

e 离子液体

随着科技的发展, 新材料已被越来越多的应用于化学修饰电极, 其中离子液体的应用

最为广泛^[119-121]。离子液体是指全部由离子组成的液体，如高温下的 KCl 和 KOH 呈液体状态，此时它们就是离子液体。在室温或室温附近温度下呈液态的由离子构成的物质，称为室温离子液体。离子液体具有种类多、毒性低、挥发性低、稳定性高和导电性好等优点，特别是离子液体可以溶解一大批有机和无机物质，所以能够与大部分的现有电极修饰物发生协同作用。这些优点使得离子液体在化学修饰电极的应用上有巨大的潜能（图 5）。从图中看出，加入离子液体后电极的灵敏度明显增加。

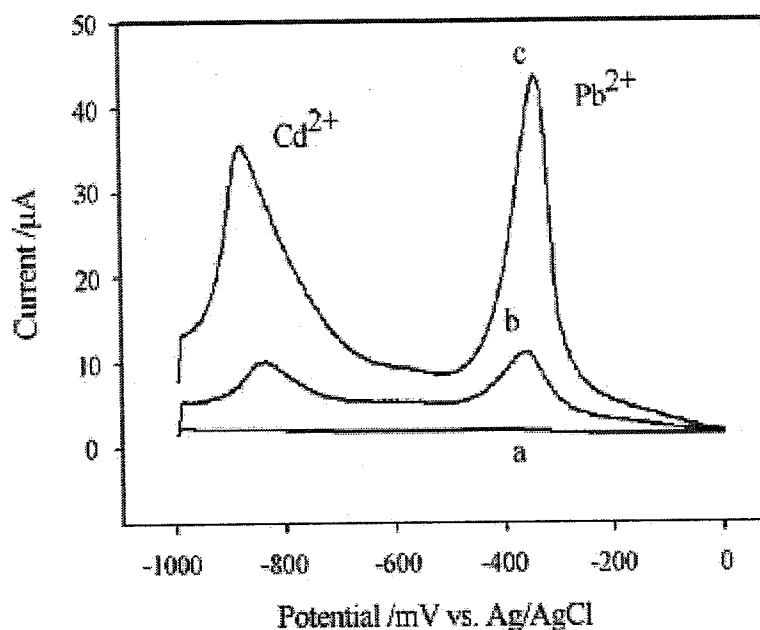


图 5. 阳极溶出法中修饰离子液体对增加电极灵敏度的作用。a 羟基磷灰石修饰的碳糊电极，b 离子液体修饰的碳糊电极，c 离子液体-羟基磷灰石修饰的碳糊电极^[119]。富集时间：180 s，富集电位：-1.1V

Fig. 5. Effect of ionic liquid on the sensitivity of electrodes in anodic stripping voltammetry: curve (a), hydroxyapatite-modified carbon paste electrode; curve (b), carbon ionic liquid electrode; curve (c), hydroxyapatite-modified carbon ionic liquid electrode; accumulation potential, -1.1V; accumulation time, 180 s.

2 离子载体—Nafion 修饰的铋膜电极测定镉

2.1 引言

镉的传统分析方法有原子发射光谱法^[29], 原子吸收光谱法^[24], ICP-MS^[44]和电化学方法^[122, 123]等。其中光谱法和 ICP-MS 由于操作过程复杂、分析耗费高而不适于现场快速检测。电化学分析技术是一种仪器简单、操作方便、灵敏度高、成本低廉、分析速度快的分析方法, 特别是将有效的富集过程和先进的检测方法相结合的阳极溶出技术, 已经在金属离子测定中得到了广泛的应用^[124]。阳极溶出伏安法中最常用的电极是汞电极(汞膜电极和滴汞电极)。但由于汞具有毒性, 汞电极的使用受到了严格控制, 甚至在一些国家被禁止使用。因此, 人们在积极寻找汞的替代电极, 其中贵金属电极^[65, 72]和各种碳电极^[85, 86, 95, 100, 125, 126]受到了广泛关注, 但是这些电极的灵敏度都比较低。为了提高玻碳电极的灵敏度, Wang 和 Lu 首次在阳极溶出伏安分析中使用铋膜电极, 显著提高了玻碳电极的灵敏度^[112]。除高灵敏度之外, 铋膜电极还具有毒性低、对氧气不敏感、电位窗口宽、电流背景低和重现性好等优点^[127-130]。目前, 铋膜电极已经被成功应用于镉、铅、锌^[131]、镍和钴^[132]及有机物的检测^[133]。

尽管铋膜电极具有上述优良性质, 但也存在易受表面活性剂和其它重金属干扰等不足。Nafion (图 6 为 Nafion 结构示意图) 的引入是解决上述铋膜电极缺点的重要方法^[134]。首先由于机械阻隔, 体积较大的表面活性剂分子无法穿透 Nafion 到达电极表面, 但小分子金属离子可以穿透 Nafion 到达电极表面, 故 Nafion 能够有效抗拒表面活性剂的干扰; 其次, Nafion 表面对重金属阳离子有大量吸附位点, 可以促进重金属在电极表面的沉积, 故 Nafion 在修饰电极上还具有富集和电催化等特性。遗憾的是, Nafion 无法提高待测金属离子对干扰金属离子的选择性, 因此不同金属离子间的干扰仍然是铋膜电极需要克服的重要难题^[125, 135]。

为了提高 Nafion /铋膜修饰电极的抗干扰能力, 电化学工作者又提出了混合聚合物膜修饰电极^[136-141]。在众多混合物膜修饰材料中, 离子载体引起了我们的关注。离子载体是一类能够提高膜对某些离子通透性的载体分子。离子载体可以与待测离子可逆地键合形成络合物, 而这些具有选择性的键合作用决定了电极修饰膜的选择性^[142]。尽管离子载体具有很好的选择性, 但是由于它导电性差, 因此很少用于阳极溶出伏安法中。Zuliang Chen 等^[143]报道了用 Nafion 和中性的离子载体混合物来修饰玻碳电极, 同时检测 Pb(II)、Cu(II)和 Hg(II), 但是电极的灵敏度和选择性并不理想。本文将 Nafion 和选择性非常高的离子载体 (ETH1062, 图 7) 结合使用来提高电极的选择性和灵敏度。

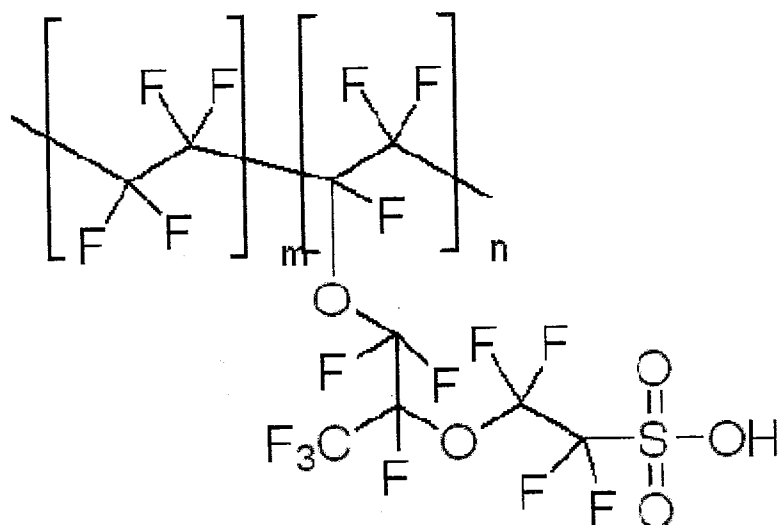


图 6. Nafion 结构示意图

Fig. 6. Diagram of the Nafion's structure

(http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=527084|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC)

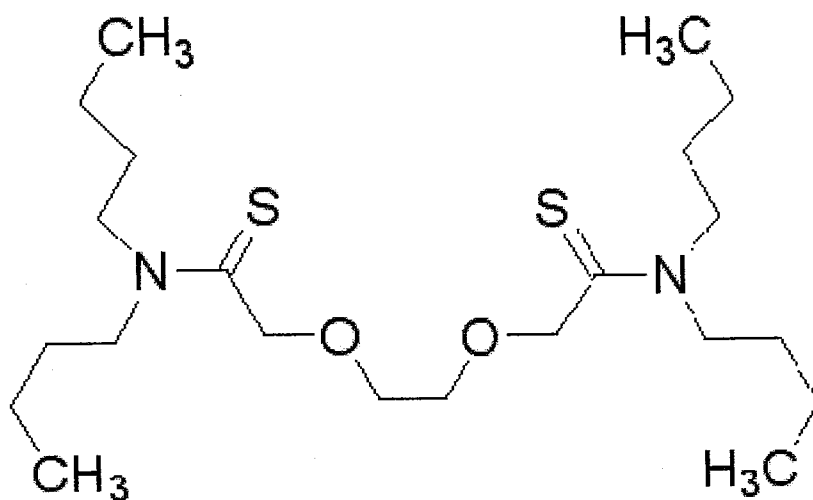


图 7. 镉离子载体的结构图

Fig. 7. Diagram of the structure of the cadmium ionophore ETH 1062

(http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=I1522|SIGMA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC)

2.2 实验部分

2.2.1 实验仪器

CHI660C 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司);

玻碳电极 (GC, 上海辰华仪器有限公司);

参比电极 (Ag/AgCl, 上海辰华仪器有限公司);

铂电极 (Pt, 上海辰华仪器有限公司)。

2.2.2 实验材料

硝酸镉、硝酸铅、次硝酸铋、硝酸铜、乙醇和四氢呋喃 (分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司);

氢氧化钠、醋酸和硝酸铟(99.99 + %, 美国 Sigma Aldrich 公司);

离子载体(ETH 1062, N, N, N', N'-tetrabutyl-3, 6-dioxaoctanedi (thioamide), Sigma Aldrich 公司);

Nafion(5 wt % mixture of lower aliphatic alcohols and water, Sigma Aldrich)。

所用溶液均用去离子水(18.2 MΩ / cm)配制。电极修饰溶液由 1 mM 的离子载体溶液(四氢呋喃配制)和 1 % wt 的 Nafion 溶液(乙醇配制)按体积比 1: 1 混合而得。支持电解质为氢氧化钠和醋酸配制而成的 0.1 M 醋酸缓冲液(pH = 4.5)。实验中所用玻璃仪器使用前均在 1: 5 稀硝酸中浸泡 24 h 以上后用去离子水清洗。

2.2.3 实验过程

2.2.3.1 电极处理

将电极在有三氧化二铝粉末的抛光布上打磨好, 超声 1 min 后, 用去离子水冲洗干净, 然后在 -0.15 V ~ 1.3 V 范围内用循环伏安法扫描, 即得到一个平滑光洁的新鲜电极表面。用移液枪在电极表面滴加 3 μL 电极修饰溶液。将电极放在空气中自然风干, 然后用吹风机热风吹 1 min 后, 室温下自然冷却, 即得到修饰有离子载体和 Nafion 的玻碳电极。

2.2.3.2 铋膜的制备和测量过程

铋膜的制备是基于铋膜电极的阳极溶出伏安法的关键步骤。目前, 铋膜电极的制备主要有两种方法:

1) 预镀铋: 在将电极插入被测样品之前, 在硝酸铋溶液中电镀铋膜。这种方法使用的范围比较宽, 尤其是可以用于碱性溶液的测定; 预镀铋的方法比较容易使用, 因为镀铋过程是分离的, 可以通过改变离子浓度和仪器参数来控制镀铋过程。这种方法的缺点是, 电极转移过程中, 铋膜易于氧化, 相对于在线镀铋需要更长时间。

2) 在线/同步镀铋: 通常将 Bi^{3+} 加入到待测样品溶液中, 在分析过程中将铋和待测离子一同沉积在电极表面。当选用这种方法镀铋时, 电镀的电位和时间是根据实验条件进行设定的。在线镀铋简化了实验步骤, 但是也有它的局限性, 如在 $\text{pH} > 4.5$ 时, Bi^{3+} 很容易水解等。

本实验采用在线/同步镀铋法: 将修饰过 Nafion 和离子载体的玻碳电极放入含 1 mg/L 的铋标准溶液和待测金属离子的醋酸缓冲溶液中, 设置富集电位为 -1.4 V , 富集时间为 180 s , 富集过程结束后, 静止 15 s , 从 -1.4 V 至 -0.6 V 进行方波伏安法测量。溶出结束后, 设置“清洗”电位为 $+0.3 \text{ V}$ 清除电极表面的残留金属。富集时溶液搅拌, 溶出时溶液不搅拌。实验无需通氮除氧, 均在室温条件下进行。

2.2.3.3 海水样品的预处理

所有的海水样品都经过 PALL 过滤头和 $0.45 \mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜 (美国 MILLIPORE 公司), 过滤后用 200 W 的高压汞灯 (河北蓝天特灯业发展有限公司) 消解 10 分钟。

2.3 结果与讨论

2.3.1 化学修饰电极的选择

为证明每一种修饰物的作用, 在相同条件下, 将裸玻碳电极和不同修饰电极在 $1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ 的 Cd^{2+} 溶液中用方波伏安法从 -1.4 V 扫描到 -0.6 V 。如图 8 所示, 裸玻碳电极没有明显的溶出峰 (图 8a)。Nafion 修饰的玻碳电极对镉离子的溶出峰电流为 23 nA (图 8b), 这是因为 Nafion 的阴离子位点对镉离子的富集作用。铋膜修饰的玻碳电极对镉离子的溶出峰电流为 43 nA (图 8c), 这是因为铋膜可以和重金属形成低温合金, 这个过程加速了重金属富集过程中的成核过程, 进而提高了电极的灵敏度。离子载体-Nafion 修饰的电极对镉离子的溶出峰电流为 134 nA (图 8d), 这是因为离子载体对镉离子有强的亲和性, 能将镉离子由溶液中吸附到电极表面, 从而增加电极的灵敏度。Nafion/铋膜修饰的玻碳电极对镉离子的溶出峰电流为 197 nA (图 8e)。这是因为离子载体对镉离子有强的亲和性, 能够将镉离子由溶液中吸附到电极表面, 从而能够增加电极的灵敏。最大的峰电流出现在离子载体—Nafion/铋膜修饰的玻碳电极上 (图 8f), 峰电流值为 753 nA 。以上数据说明三种修饰物协同使用时, 电极具有最高的灵敏度。

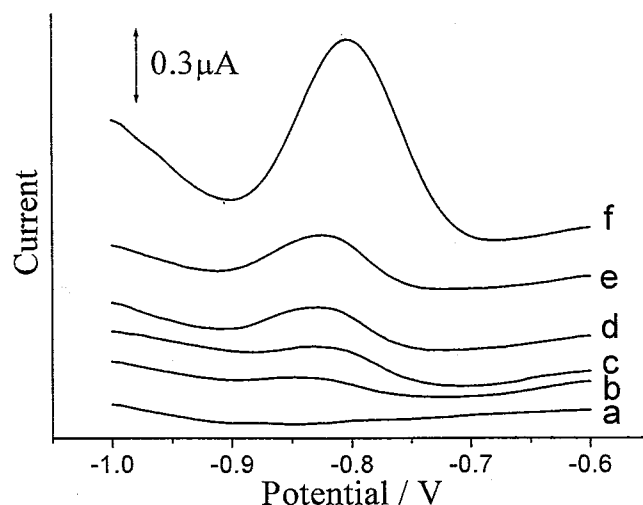


图 8. 在醋酸缓冲溶液中用方波伏安法测定 $1.0 \times 10^{-8} \text{ M Cd}^{2+}$, 所用电极为 (a) 裸玻碳, (b) Nafion 修饰的玻碳电极, (c) 铋膜修饰的玻碳电极, (d) 离子载体—Nafion 修饰的玻碳电极, (e) Nafion / 铋膜修饰的玻碳电极, (f) 离子载体—Nafion / 铋膜修饰的玻碳电极。采用电解富集方法, 富集时间: 180 s, 富集电位: -1.4V; 离子载体浓度: 1 mM, Nafion 浓度: 1 % wt, 铋离子浓度: 1 mg / L

Fig. 8. Square wave stripping voltammetry of (a) bare GC, (b) Nafion GC, (c) Bi GC, (d) IONO-Nafion / Bi GC, (e) Nafion / BiGC, and (f) IONO-Nafion / BiGC in acetate buffer containing $1.0 \times 10^{-8} \text{ M Cd}^{2+}$. Electroaccumulation: deposition time: 180 s, deposition potential: -1.4 V; Nafion concentration: 1 mM, ionophore concentration: 1 % wt, Bi^{3+} concentration: 1 mg / L

2.3.2 实验条件的优化

2.3.2.1 铋离子浓度的优化

汞膜电极能够提高电极灵敏度的原理在于汞可以和被测金属形成汞齐, 而铋膜电极能够提高电极灵敏度的原理在于铋膜可以和被测重金属形成低温合金。因此选择合适的铋离子浓度, 对电极的灵敏度至关重要。因此我们考察了铋离子浓度对溶出峰电流的影响, 如图 9 所示, 当铋离子浓度低于 1mg / L 时, 溶出峰电流随铋离子浓度的增大而增大; 当铋离子浓度高于 1 mg / L 时, 溶出峰电流随着铋离子的增加稍有降低, 可能是因为电极表面的铋膜厚度增大, 使得富集于铋膜内部的镉不能全部溶出。因此选择 1 mg / L 为最适铋离子浓度进行后续实验。

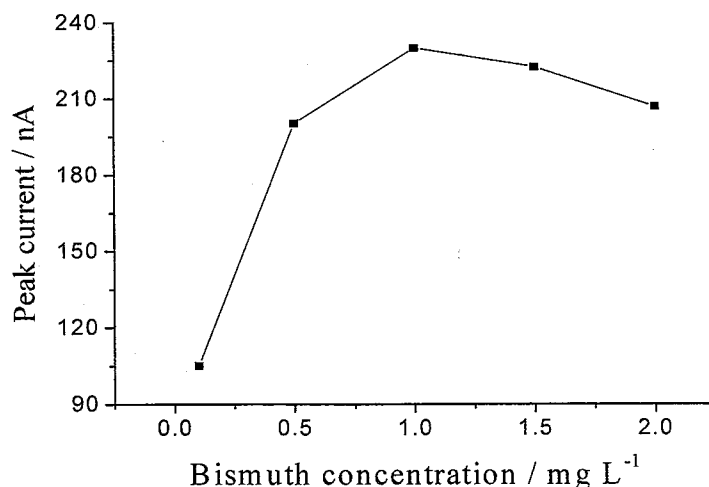


图 9. 电镀液中铋离子浓度对 Cd^{2+} 溶出峰电流的影响, 其它条件同图 8

Fig. 9. Influence of various bismuth (III) concentrations on the peak currents of cadmium ions. Other conditions are as in Fig. 8

2.3.2.2 离子载体和 Nafion 浓度的优化

我们考察了离子载体浓度对峰电流的影响。如图 10(A)所示, 离子载体浓度小于 1 mM 时, 镉离子的溶出峰电流随着离子载体浓度的增加而增加; 离子载体浓度大于 1 mM 时, 镉离子的溶出峰电流随着离子载体浓度的增加而减小。呈现上述关系的原因是: 离子载体浓度较低时, 离子载体能增强电极与镉离子的亲和性而增大峰电流; 但当离子载体浓度过高时, 不导电的离子载体显著增大了电极的电阻进而损失了电极的灵敏度。因此, 1 mM 被选作离子载体的最适浓度进行后续实验。

Nafion 与电极性能有十分密切的关系, 因此我们考察了 Nafion 浓度对镉离子溶出信号的影响。如图 10(B)所示, Nafion 浓度从 0.1 % 增加到 1 % 的过程中, 镉离子的溶出峰电流随之增加; 继续增加 Nafion 浓度至 2 % 的过程中, 镉离子的溶出峰电流却明显降低。呈现上述关系的原因是: 适宜的 Nafion 浓度下, Nafion 能通过离子交换富集镉离子增加灵敏度; 但当 Nafion 浓度过大时, 电极修饰膜的厚度过大, 使得离子的传质速率下降, 导致了峰电流的下降。因此, 选择 1 wt% 为最适 Nafion 浓度进行后续实验。

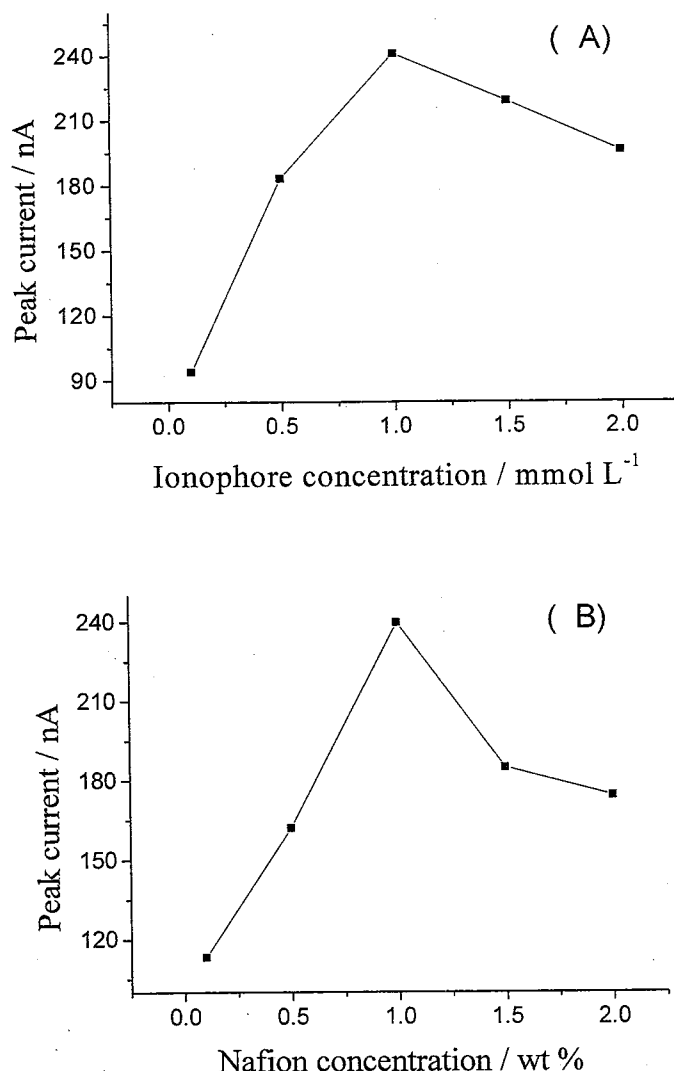


图 10. 离子载体浓度 (A) 和 Nafion 浓度 (B) 对 Cd^{2+} 溶出峰电流的影响, 其它条件同图 8

Fig. 10. Influences of ionophore and Nafion concentrations on the peak current of cadmium ions. Other conditions are as in Fig. 8

2.3.2.3 富集电位的影响

在一定介质中, 溶出分析的预富集电位可以从半波电位的数据中获得, 预富集电位一般比半波电位低 0.3 ~ 0.6 V。研究表明, 若富集电位离出峰电位太近, 溶出电流将不稳定, 影响溶出电流的重现性; 若富集电位过负, 虽会加快沉积过程, 但是容易将更多的干扰离子沉积到电极上引发干扰, 甚至会引发氢的放电。在最适铋离子浓度、离子载体和 Nafion 浓度下, 我们考察了富集电位对离子载体—Nafion/铋膜玻碳电极灵敏度的影响。如图 11 所示, 在 -1.0 V 到 -1.4 V 范围内, 镉离子溶出峰电流值随富集电位的降低而增加。这是因为电位越负, 镉离子的富集效率越高。但当富集电位负于 -1.4 V 时, 会产生氢波。因此, 选择 -1.4 V 为最适富集电位。

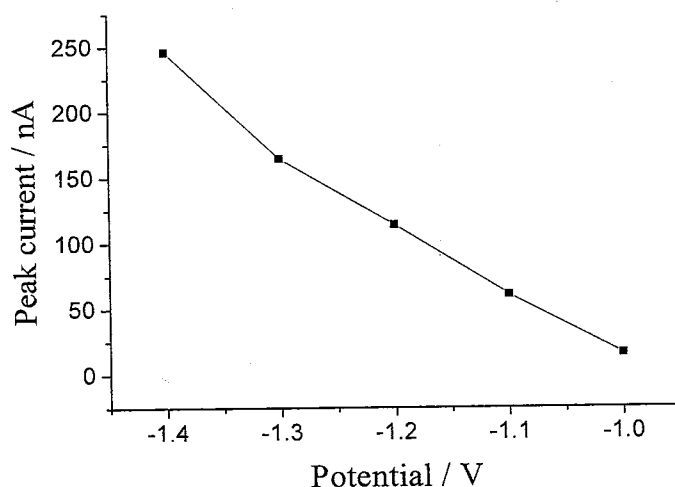


图 11. 富集电位对 Cd^{2+} 溶出峰电流的影响, 其它条件同图 8

Fig. 11. Influence of deposition potential on the peak current of cadmium. Other conditions are as in Fig.8

2.3.2.4 富集时间的影响

按照被测物质的富集是否完全可以将预富集分为化学计量和非化学计量两种。化学计量是指被测物质从溶液中完全电沉积在电极上, 然后再把电沉积物完全溶出, 这种方法能够获得很好的精密度和准确度, 但费时长, 尤其不便于对大体积的样品溶液进行实时检测。非化学计量是目前最常用的富集方法, 选择合适的预富集条件, 在预富集一定时间后, 大约 2%~3% 的被测物质可以沉积在电极上然后再溶出。预富集时间对溶出峰电流的影响很大, 预富集时间越久, 沉积在电极上的离子越多, 溶出峰电流则越大。但是对于我们进行实验的小体积溶液, 沉积时间过长会改变溶液的体浓度。并且过长的预富集时间使电极表面达到了饱和, 峰电流值不会再有明显增大。如图 12 所示, 30s~360s 范围内, 溶出峰电流与富集时间正相关, 但富集时间超过 180 s 后峰电流变化比较平缓。从效率和灵敏度综合考虑, 选定 180 s 作为富集时间。

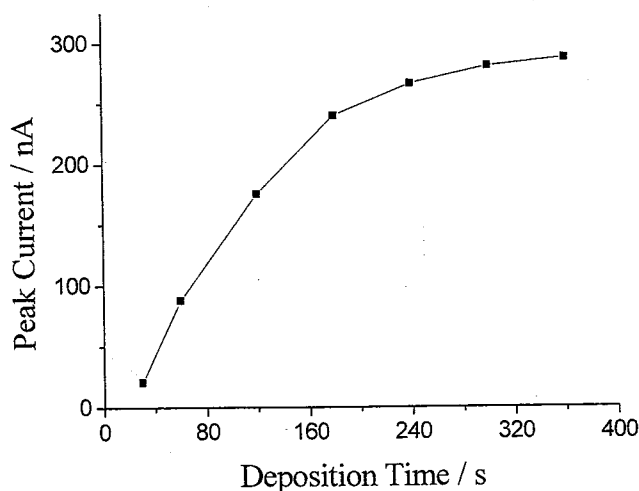


图 12. 富集时间对 Cd^{2+} 溶出峰电流的影响, 其它条件同图 8

Fig. 12. Influence of deposition time on the peak current of cadmium ions. Other conditions are as in Fig. 8

2.3.3 干扰实验

为了考察电极的抗干扰能力, 我们选择了铅、铜、镉三种离子做为干扰离子。铅离子与镉离子竞争电极表面的活性位点而对镉离子的溶出峰产生干扰。如图 13 (A) 所示, 在离子载体—Nafion / 铋膜修饰的玻碳电极上, 100 倍的铅离子对镉离子的峰电流没有明显的影响。如图 13 (B) 所示, 在 Nafion / 铋膜修饰的玻碳电极上, 50 倍的铅离子使镉离子的峰电流值下降了约 50 %。因此, 离子载体—Nafion / 铋膜修饰的玻碳电极对铅离子有良好的抗干扰能力。

由于铜离子和铋离子争夺电极表面的活性位点, 而且铜和镉之间能够形成金属间化合物, 因此铜的存在严重干扰镉的阳极溶出峰。文中将 Nafion / 铋膜修饰的玻碳电极和离子载体—Nafion / 铋膜修饰的玻碳电极对铜的抗干扰能力进行了对比。如图 14 (A) 所示, 在离子载体—Nafion / 铋膜修饰的玻碳电极, 30 倍的铜不影响镉的峰。而在 Nafion / 铋膜修饰的玻碳电极电极上, 同倍量的铜使镉的峰有明显的下降 (图 14B)。

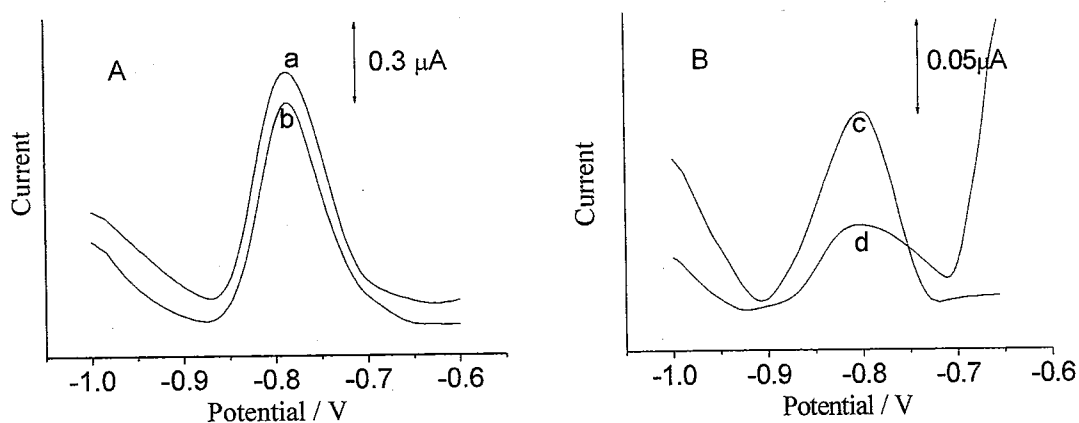


图 13. 在离子载体—Nafion / 铋膜修饰的玻璃碳电极上, 铅离子对 Cd^{2+} 溶出峰电流的影响, a、b 为离子载体—Nafion / 铋膜修饰的玻璃碳电极, c、d 为 Nafion / 铋膜修饰的玻璃碳电极。曲线 a 为 $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+} + 1.0 \times 10^{-6} M Pb^{2+}$, 曲线 b 为 $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+}$, 曲线 c 为 $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+}$, 曲线 d 为 $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+} + 5.0 \times 10^{-7} M Pb^{2+}$, 其它条件同图 8

Fig. 13. Effects of Pb^{2+} on the peak current of Cd^{2+} at ionophore—Nafion modified bismuth electrodes (a, b) and Nafion / bismuth modified electrodes (c,d). a: $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+} + 1.0 \times 10^{-6} M Pb^{2+}$, b: $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+}$, c: $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+}$, d: $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+} + 5.0 \times 10^{-7} M Pb^{2+}$. Other conditions are as in Fig. 8

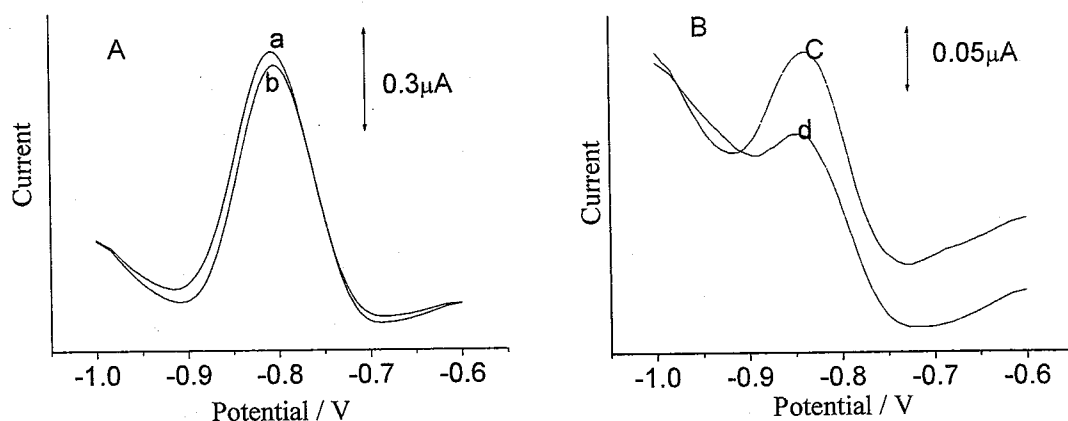


图 14 在离子载体—Nafion / 铋膜修饰的玻璃碳电极上, 铜离子对 Cd^{2+} 溶出峰电流的影响, a、b 为离子载体—Nafion / 铋膜修饰的玻璃碳电极, c、d 为 Nafion / 铋膜修饰的玻璃碳电极。曲线 a 为 $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+} + 3.0 \times 10^{-7} M Cu^{2+}$, 曲线 b 为 $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+}$, 曲线 c 为 $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+}$, 曲线 d 为 $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+} + 1.0 \times 10^{-8} M Cu^{2+}$, 其它条件同图 8

Fig. 14. Effects of Cu^{2+} on the peak current of Cd^{2+} at ionophore—Nafion modified bismuth electrodes (a, b) and Nafion / bismuth modified electrodes (c,d). a: $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+} + 3.0 \times 10^{-7} M$, b: $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+}$, c: $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+}$, d: $1.0 \times 10^{-8} M Cd^{2+} + 1.0 \times 10^{-8} M Cu^{2+}$. Other conditions are as in Fig. 8

铟是另一种重要的干扰离子, 因为铟离子和镉离子的溶出峰所在电位位置相近, 使镉的峰无法测量。如图 15(A)所示, 在离子载体—Nafion/铋膜修饰的玻璃碳电极上, 50 倍的铟离子对镉离子的溶出峰没有明显影响, 而铟离子本身只产生一个微小的峰。在 Nafion/铋膜修饰的玻璃碳电极上(图 15B), 同倍量的铟离子所产生的峰与镉离子产生的峰发生严重叠加, 使镉的峰无法测量。因此, 离子载体—Nafion /铋膜修饰的玻璃碳电极对铟离子有良好的抗干扰能力。

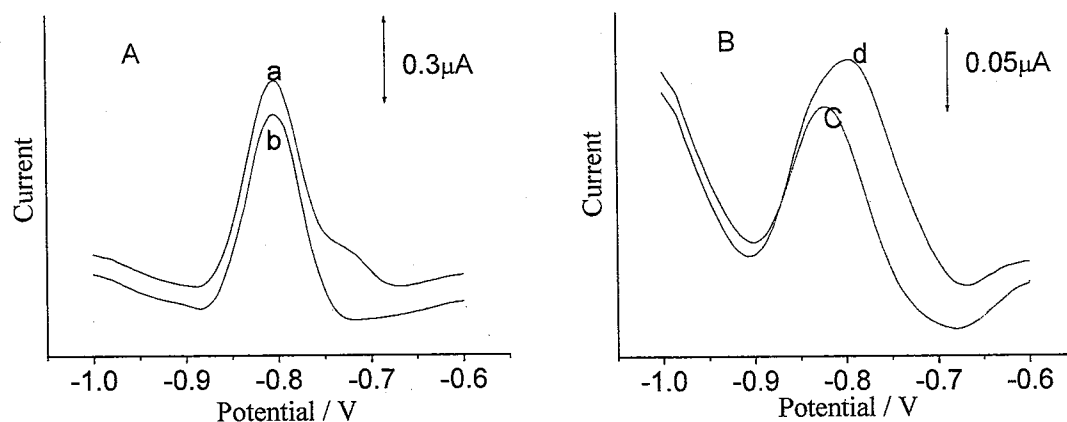


图 15. 在离子载体—Nafion /铋膜修饰的玻璃碳电极上, 铟离子对 Cd^{2+} 溶出峰电流的影响, a、b 为离子载体—Nafion /铋膜修饰的玻璃碳电极, c、d 为 Nafion /铋膜修饰的玻璃碳电极。曲线 a 为 $1.0 \times 10^{-8} \text{ M Cd}^{2+} + 5.0 \times 10^{-7} \text{ M In}^{3+}$, 曲线 b 为 $1.0 \times 10^{-8} \text{ M Cd}^{2+}$, 曲线 c 为 $1.0 \times 10^{-8} \text{ M Cd}^{2+}$, 曲线 d 为 $1.0 \times 10^{-8} \text{ M Cd}^{2+} + 1.0 \times 10^{-8} \text{ M In}^{3+}$, 其它条件同图 8

Fig. 15. Effects of In^{3+} on the peak current of Cd^{2+} at ionophore–Nafion modified bismuth electrodes (a, b) and Nafion / bismuth modified electrodes (c,d). a: $1.0 \times 10^{-8} \text{ M Cd}^{2+} + 5.0 \times 10^{-7} \text{ M In}^{3+}$, b: $1.0 \times 10^{-8} \text{ M Cd}^{2+}$, c: $1.0 \times 10^{-8} \text{ M Cd}^{2+}$, d: $1.0 \times 10^{-8} \text{ M Cd}^{2+} + 1.0 \times 10^{-8} \text{ M In}^{3+}$. Other conditions are as in Fig. 8

2.3.4 标准曲线

阳极溶出法的标准曲线是在一定的浓度范围内, 在相同的实验条件下(底液、电极位置、搅拌速度等)待测物浓度与溶出峰高度的关系。根据校准曲线可计算线性回归方程及其相关性系数和检出限等。如图 16 所示, 峰电流与镉离子浓度在 0.5 nM 到 10 nM 之间呈线性关系, 线性回归方程为 $y = -2.76 + 78.88x$, 相关系数为 0.9995, 检出限为 $1.3 \times 10^{-10} \text{ M}$ ($S/N = 3$)。镉离子浓度为 0.5 nM 和 7 nM 时的相对标准偏差分别为 6.5 % ($n=13$) 和 5.5 % ($n=13$)。

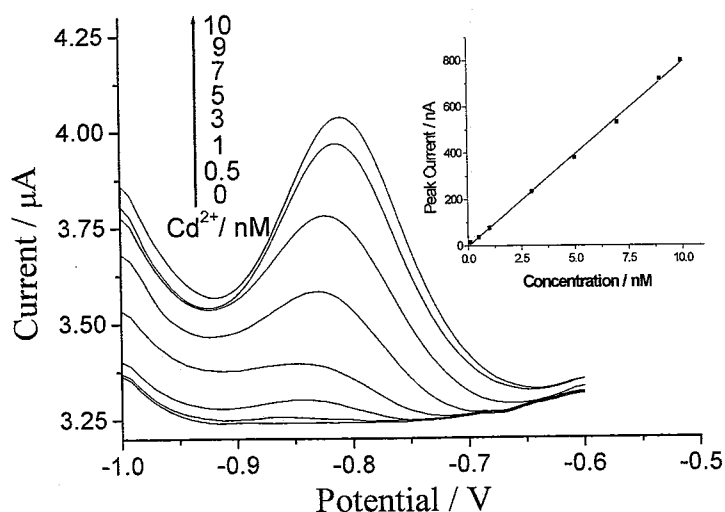


图 16. 在离子载体—Nafion / 铋膜修饰的玻璃碳电极上, 不同浓度镉离子的溶出伏安曲线, 插入图是镉离子测定的标准工作曲线。镉的浓度从下至上分别为 0, 0.5, 1, 3, 5, 7, 9 和 10 nM。其它条件同图 8

Fig. 16. Anodic stripping voltammograms of cadmium at different concentrations of 0, 0.5, 1, 3, 5, 7, 9 and 10 nM using the ionophore—Nafion modified bismuth electrode as working electrode. Inset shows the calibration curve for cadmium determination. Other conditions are as in Fig. 8

2.3.5 实际样品测定

标准曲线法的弊端是每次测量的环境不同, 就要重新绘制校准曲线, 而且还要准备大量的标准液, 不便于实时检测。因此在实际测量中, 人们大多数采用标准加入法。

设已知待测液体积为 V_1 , 其浓度为 C_1 , 求得其溶出峰高为 H_1 , 然后在此溶液中加入已知体积 V_2 , 浓度为 C_2 的标准液, 再测得溶出峰为 H_2 , 则有:

$$H_1 = kC_1$$

$$H_2 = k[(C_1V_1 + C_2V_2)/(V_1 + V_2)]$$

$$H_1/H_2 = [C_1(V_1 + V_2)] / (C_1V_1 + C_2V_2)$$

$$C_1 = H_1 C_2 V_2 / [(H_2 - H_1) V_1 + H_2 V_2]$$

在实际应用中, 加入的体积可以忽略, 故 $V_1 \approx V_2$

$$\text{所以 } C_1 = H_1 C_2 / (2 H_2 - H_1)$$

在实际的实验操作中往往不止加入一次标准液。如图 17 所示, 假设将浓度为 C_s 的标准液连续多次加入到待测液 (体积 V_x) 中, 每加入一次 (体积 V_s , V_s 远远小于 V_x) 就测的一次溶出峰高,

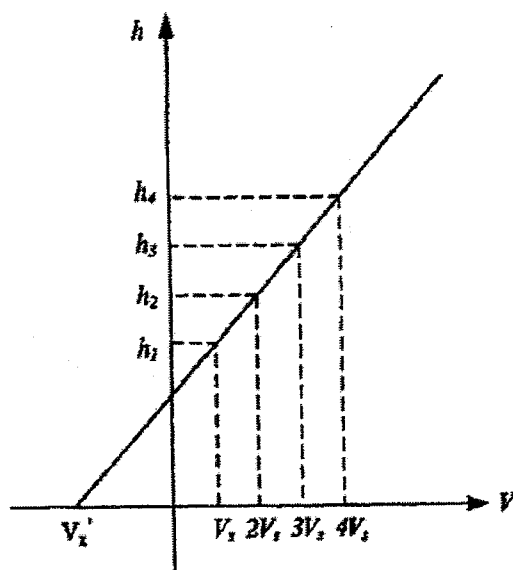


图 17. 多次标准加入法示意图

Fig.17. Scheme of the multiple standard addition method

假设每次加入的溶液体积相对于总体积都很小，即总体积几乎不变，由于溶出峰高与浓度呈现线性关系，采用图解法得到一条直线，通过延长线交与横坐标的 V_x' ，可求得待测物的浓度为： $C_x = V_x' C_s / V_x$

离子载体—Nafion/铋膜修饰的玻碳电极在最佳的实验条件下对镉离子的测定有良好的选择性和灵敏度。本实验测量了五个海水样品，采用阳极溶出伏安法测量出峰电流，通过上面论述的标准加入法计算得出样品的浓度。将本实验所得结果与 ICP-MS 所得结果进行比较（表 1）。结果表明，利用该电极能够准确、灵敏的测量海水中的镉。

表 1 基于离子载体—Nafion/修饰的铋膜玻碳电极的阳极溶出伏安技术与 ICP-MS 对实际海水样品中镉离子测定结果的比较

Table 1 Comparison between results obtained by IONO-Nafion / BiGC and ICP-MS for determination of Cd^{2+} in sea water samples

Sample no.	Cadmium concentration (nM)	
	IONO-Nafion / BiGC	ICP-MS
1	87.0 ± 3.8	84.0
2	2.5 ± 0.6	4.3
3	3.4 ± 0.1	3.0
4	5.6 ± 0.3	5.7
5	5.9 ± 0.2	5.4

2.4 结论

本章研制了一种新型的离子载体—Nafion/铋膜修饰的玻碳电极,该电极与 Nafion/铋膜修饰的玻碳电极相比,灵敏度和选择性都大为提高。在该修饰电极上,采用方波伏安法在优化的实验条件下,对镉的检出限可达 1.3×10^{-10} M, 30 倍的铜、100 倍的铅和 30 倍的铟均不干扰镉离子的测定。将新制得的离子载体—Nafion/铋膜修饰的玻碳电极用于实际海水样品中痕量镉的测定,其结果与 ICP~MS 所得结果吻合。

3 四氟硼酸钠—离子载体—碳纳米管修饰的铋膜电极测定镉

3.1 引言

碳纳米管是由单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米管^[144], 1991年由日本 NEC 科学家 Iijima 首先发现^[145]。碳纳米管的特殊结构决定了它独特的力学、电学和电化学特性。比如碳纳米管具有极好的韧性和可弯曲性, 将 CNTs 作为复合材料的增强体, 可使复合材料表现出良好的弹性、强度、抗疲劳性及各向同性。碳纳米管具有碳质材料的稳定的化学和电化学性能, 而且和传统的碳质材料比较, 碳纳米管中的电子转移的动力学行为更接近理想状态的能斯特方程, 制成电极后能大大促进反应的电子传递^[146]。碳纳米管具有径向尺度小、比表面积大的特点, 用它来修饰电极能很大的提高电极的真实反应面积, 为电化学反应提供了充足的反应场所^[147]。另外, 碳纳米管表面原子多, 因而表面能相当高, 而且经酸化处理的碳纳米管的表面和端口带有很多的官能团(如—OH、—COH、—COOH)和表面缺陷, 这为反应提供了非常多的活性位点, 因此 CNTs 修饰电极具有十分优良的催化性能。

如图 18 所示, 四氟硼酸钠(borate)是一种离子交换剂, 在聚合物液膜离子选择性电极中提供离子位点。在离子选择性电极中, 四氟硼酸钠一般与离子载体配合使用, 共同保证离子选择性电极对主离子的半透性^[148, 149]。但四氟硼酸钠在化学修饰电极中的应用鲜见报道。

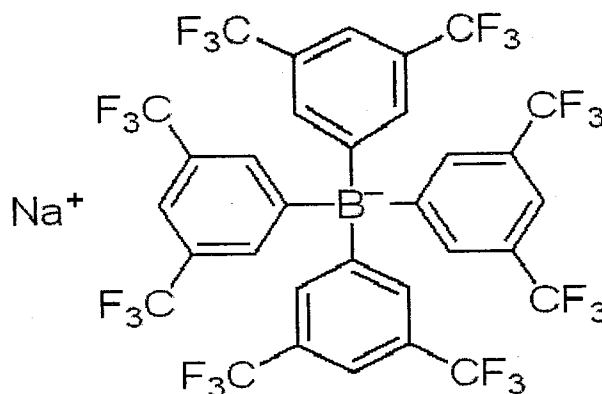


图 18. 四氟硼酸钠结构示意图

Fig. 18. Diagram of the structure of tetrakis [3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] boron sodium

[http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=72017|FLUKA&N5=SEARCH_C](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=72017|FLUKA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC)
ONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC

本章中,我们将四氟硼酸钠、离子载体和碳纳米管共同用于铋膜玻碳电极的修饰,利用阳极溶出技术实现了海水中纳摩尔级镉离子的测定,该技术对铜、铅、铟离子有强的抗干扰能力。

3.2 实验部分

3.2.1 实验仪器

实验仪器与第二章相同

3.2.2 实验材料

四氟硼酸钠(tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] boron sodium) (美国 Sigma Aldrich 公司)。

碳纳米管 (深圳纳米港公司)。

电极修饰溶液由 DMF 配制,其中离子载体浓度为 1 mM,四氟硼酸钠浓度为 1 mM,碳纳米管浓度为 0.2 mg/ml。

其它实验药品与第二章相同。

3.2.3 测定过程

电极处理方法与第二章相同。

测量过程采用开路电位富集和电解富集两种过程。电解富集与第二章方法相同。开路电位富集时,将修饰过碳纳米管、四氟硼酸钠和离子载体的玻碳电极放入含 1 mg/L 的标准铋溶液和待测金属离子的醋酸缓冲溶液中,开路富集 10 分钟,使铋和被测金属同时沉积在电极上,然后加 -1.4 V 电位,电解沉积 30 s。富集过程结束后,静止 15 s,电极电位在 -1.4 V ~ -0.6 V 之间由负向正电位方向进行扫描。溶出结束后,设置“清洗”电位为 +0.3 V 清除沉积在电极表面的残留金属。富集时,溶液搅拌,溶出时,溶液不搅拌。实验无需通氮除氧,均在室温条件下进行。

3.3 结果与讨论

3.3.1 化学修饰电极的选择

为了证明每一种修饰物的作用,将裸玻碳电极和不同种类的修饰电极在 1.0×10^{-7} M 的 Cd(II) 溶液中,用方波伏安法从 -1.4 V 扫描到 -0.6 V 得到各自的峰电流。图 19 中,曲线 a 采用电解富集方法所得,曲线 b、c、d、e、f 均采用开路电位富集法所得。从图 19f 看出,裸玻碳电极没有溶出峰电流信号。在同样条件下,碳纳米管修饰的玻碳电极出现一个微弱

的峰(图 19e), 这种现象出现的原因是碳纳米管的吸附作用。更大的峰出现在碳纳米管/铋膜修饰的电极上(图 19d), 这是因为碳纳米管和铋膜的协同效应。四氟硼酸钠—离子载体—碳纳米管/铋膜修饰的玻碳电极上, 电极出现了更大的峰(图 19b)。加入离子载体—四氟硼酸钠后表现出最高灵敏度的原因是: 镉的离子载体对镉离子有特异性的亲和作用, 可将镉离子从溶液中吸附到电极表面; borate 本身带负电, 可以通过静电力将镉离子富集到电极表面。同样采用四氟硼酸钠—离子载体—碳纳米管/ Bi 修饰的玻碳电极, 若采用电解富集的预富集方法, 能够得到最大的溶出峰电流(图 19a)。从图 19a 和 19b 的比较中可以看出电富集的灵敏度比开路电位富集的灵敏度高。这是因为开路电位条件下, 电极仅靠化学吸附力将金属离子吸附到电极表面。而在电富集条件下, 通电使电极表面带负电将带正电的金属离子吸附到电极表面。

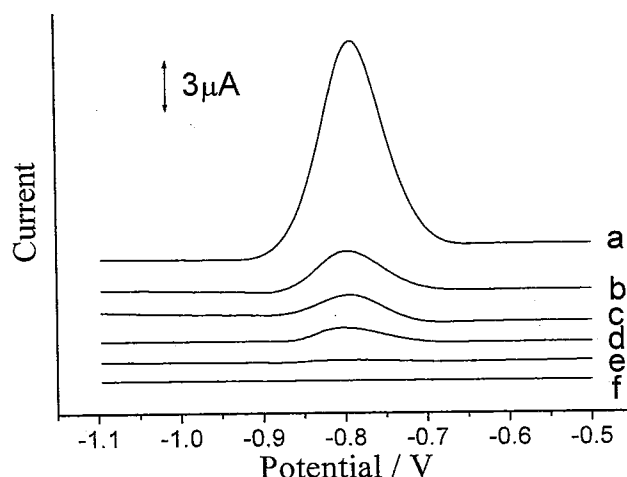


图 19. 在醋酸缓冲溶液中用方波伏安法测定 1.0×10^{-7} M Cd^{2+} , (a, b) 四氟硼酸钠—离子载体—碳纳米管/铋膜修饰的玻碳电极, (c) 离子载体—碳纳米管/铋膜修饰的玻碳电极, (d) 碳纳米管/铋膜修饰的玻碳电极, (e) 碳纳米管修饰的玻碳电极, (f) 裸玻碳。b, c, d, e, f 开路电位富集 10 min, a 电富集 180s (富集电位 -1.4 V)。离子载体浓度: 1 mM, 四氟硼酸钠浓度: 1 mM, 铋离子浓度: 1 mg/L, 碳纳米管: 0.2 mg/ml

Fig. 19. Square wave stripping voltammetry of (a) IONO-Borate-CNTs / BiGC, (b) IONO-Borate-CNTs / BiGC, (c) IONO-CNTs / BiGC, (d) CNTs / BiGC, (e) CNTs / GC, and (f) GC in acetate buffer containing 1.0×10^{-7} M Cd^{2+} . b, c, d, e, f: open-circuit accumulation for 10-min, a: electroaccumulation at -1.4 V for 3 min. IONO: 1 mM, Borate: 1 mM, Bi: 1 mg/L, CNTs: 0.2 mg/mL

3.3.2 干扰实验

由于铜离子和铋离子争夺电极表面的活性位点, 而且铜和镉之间能够形成金属间化合物, 因此铜的存在严重干扰镉的阳极溶出峰。已报道有多种方式解决这个问题。解决铜干

扰的常见方法有三种:第一种方法是加入镓^[129, 150]和过氧化氢^[151]以分离铜和铋的溶出峰,第二种方法是加入铜络合剂^[152-154],第三种是采用数学拟合的方法。即使使用上述方法,依旧无法排除高浓度的铜的干扰。采用数学方法,使用特定的计算机软件,可将两者的峰分开,拟合出各自的峰电流,进一步求出各种离子的实际浓度,但是在计算机拟合过程中,人为干扰因素太大。采用加入络合剂的方法使铜离子以络合态存在而无法与铋离子争夺电极表面的活性位点。但是,这种方法只适用于污染过的,铜离子含量很高的水体。对于没有污染过的天然水体,如自然海水,这种加入络合剂的方法并不适用。在溶液中加入过氧化氢和镓可以使铜和铋的溶出峰分开,但无法阻止铜和镉生成金属间化合物。而且在溶液中添加新的物质,会引将杂质加入到溶液中,影响实验结果的稳定性和真实性。另外,加入新的分析物使分析步骤更加复杂,不适于在线监测。本实验利用高选择性的离子载体解决铜离子的干扰问题,如图 20 所示,在开路电位富集条件下,加入 50 倍的铜使镉的峰电流值降低了 15.8%。而使用电解富集,在相同条件下,镉的溶出峰电流值下降了 70%,而且镉离子溶出峰的形状严重走形。这个实验表明开路电位富集方法比电解富集方法选择性好。

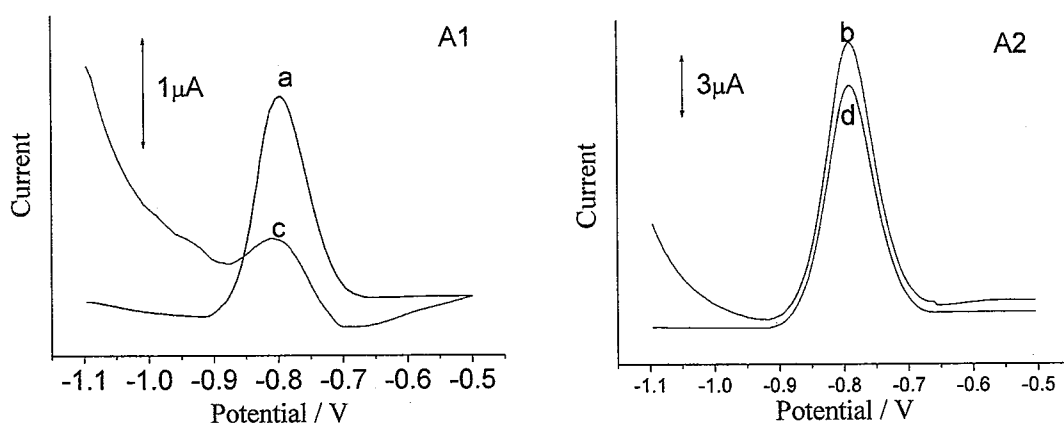


图 20. 在四氟硼酸钠—离子载体—碳纳米管/铋膜修饰的玻璃碳电极上,铜离子对镉离子溶出峰电流的影响: A1 采用电解富集, A2 采用开路电位富集, a, b: 100 nM Cd^{2+} , c, d: 100 nM Cd^{2+} + 5000 nM Cu^{2+} 。其它条件同图 19

Fig.20. Effects of Cu^{2+} on the peak current of Cd^{2+} at IONO-Borate-CNTs / BiGC: A1, electroaccumulation at -1.4 V for 3 min; A2, open-circuit accumulation for 10-min; a, b, 100 nM Cd^{2+} ; c, d, 100 nM Cd^{2+} + 5000 nM Cu^{2+} ; other conditions are as in Fig. 19

铟是另外一种严重干扰离子,因为铟离子和镉离子争夺电极表面的活性位点,而且铟和镉离子的溶出峰所在电位位置相近。若溶液中同时存在两种离子,两种离子的溶出峰重叠,使镉的溶出峰无法单独显示出来。因此,无法单独测量镉离子的浓度。在这个实验中,

使用含有 $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 的镉离子作为标准溶液。在电解富集条件下, 加入 10 倍的铟, 开始出现铟离子的峰, 但这时镉的峰值没有明显变化。加入 50 倍的铟, 镉的峰增加 20 % (如图 21A1)。而在开路电位富集条件下, 加入 50 倍的铟, 镉的峰电流值基本不变。但是, 铟的存在出现了一个比镉离子小很多的溶出峰, 与镉离子的溶出峰有部分重叠 (图 21A2)。

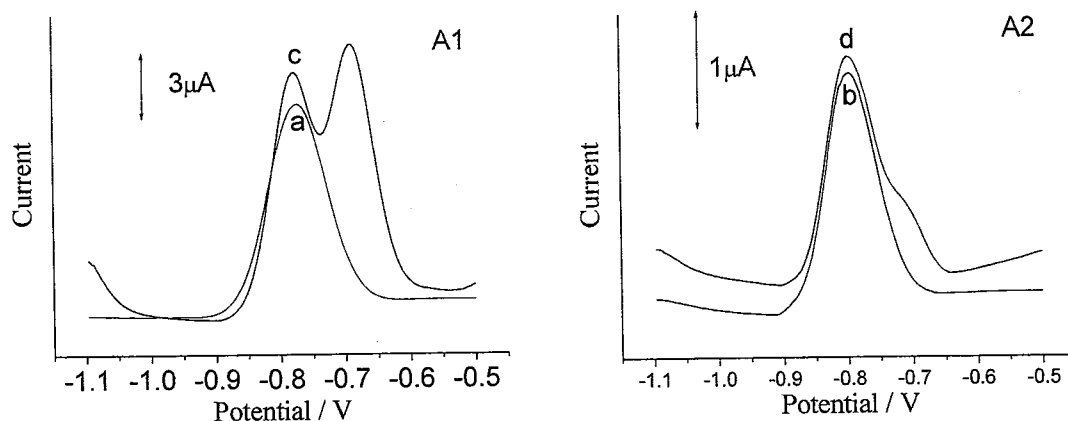


图 21. 在四氟硼酸钠—离子载体—碳纳米管/铋膜修饰的玻碳电极上, 铟离子对镉离子溶出峰电流的影响: A1 采用电解富集, A2 采用开路电位富集, a, b: 100 nM Cd^{2+} , c, d: $100 \text{ nM Cd}^{2+} + 5000 \text{ nM In}^{3+}$ 。其它条件同图 19

Fig. 21. Effects of In^{3+} on the peak currents of Cd^{2+} at IONO-Borate-CNTs / BiGC: A1, electroaccumulation at -1.4 V for 3 min; A2, open-circuit accumulation for 10-min; a, b, 100 nM Cd^{2+} ; c, d, $100 \text{ nM Cd}^{2+} + 5000 \text{ nM In}^{3+}$; other conditions are as in Fig. 19

铅是另外一种干扰离子, 因为铅和镉争夺电极表面的活性位点。如图 22A2 所示, 在电富集条件下, 加入 10 倍的铅, 铅离子产生的峰电流已经超过镉离子产生的峰电流。而在相同条件下, 采用开路电位富集方法, 铅离子产生的峰电流远小于镉离子产生的峰电流 (图 22A1)。

3.3.3 标准曲线

采用开路电位富集方法, 用方波伏安法测量镉离子的峰电流。如图 23 所示, 峰电流和镉离子的浓度在 5 nM 到 600 nM 范围内呈线性相关。线性方程为 $y = -25.8 + 21.21x$, 相关性系数为 0.9986 , 理论检出限是 $1.6 \times 10^{-9} \text{ M}$ ($S/N = 3$), 镉离子浓度为 50 nM 时的相对标准偏差为 7% ($n=5$)。

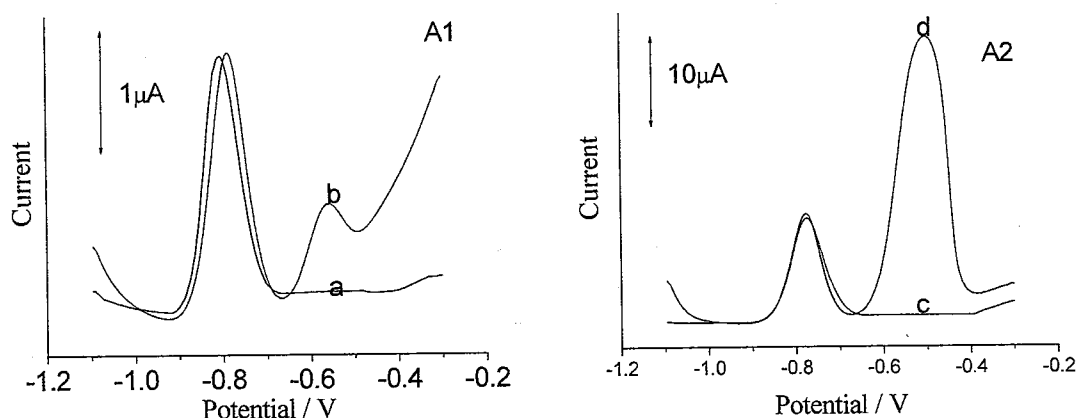


图 22. 在四氟硼酸钠—离子载体—碳纳米管/铋膜修饰的玻璃碳电极上, 铅离子对镉离子溶出峰电流的影响: A1 采用开路富集, A2 采用电解富集, a, c: 100 nM Cd^{2+} , b, d: 100 nM Cd^{2+} + 1000 nM Pb^{2+} 。其它条件同图 19

Fig. 22. Effects of Pb^{2+} on the peak currents of Cd^{2+} at IONO-Borate-CNTs/BiGC: A1, electroaccumulation at -1.4 V for 3 min; A2, open-circuit accumulation for 10-min; a,c, 100 nM Cd^{2+} ; b,d, 100 nM Cd^{2+} + 1000 nM Pb^{2+} ; other conditions are as in Fig. 19

3.4 结论

本章介绍了一种新型的四氟硼酸钠—离子载体—碳纳米管/铋膜修饰的玻璃碳电极, 在该修饰电极上采用方波伏安法对镉离子进行了检测。通过将该修饰电极与裸玻璃碳电极和碳纳米管修饰电极等进行比较, 发现电极的灵敏度得到显著提高, 对镉的检出限可达 1.6×10^{-9} M。该电极对铅离子、铜离子和铟离子有很好的抗干扰能力。此外, 实验表明开路电位的选择性比电解富集好, 而电解富集的灵敏度比开路电位富集好。

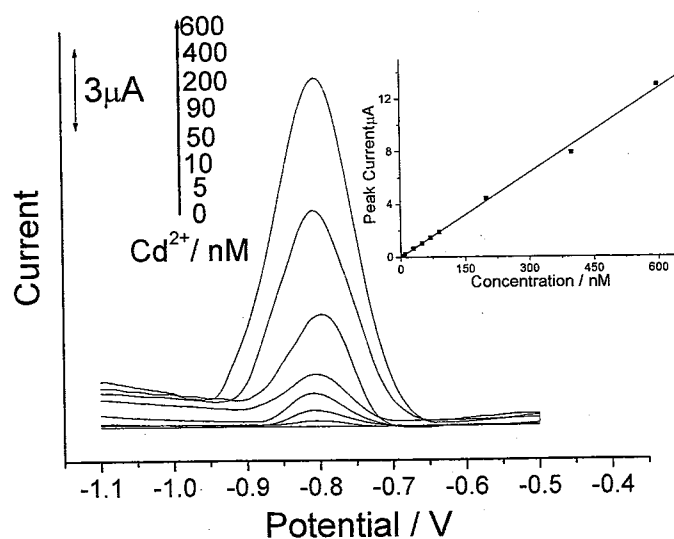


图 23. 在四氟硼酸钠—离子载体—碳纳米管/铋膜修饰的玻璃碳电极不同浓度镉离子的溶出伏安曲线, 插入图是镉离子测定的标准工作曲线。镉离子的浓度从下至上分别为 0, 5, 10, 50, 90, 200, 400 和 600 nM。其它条件同图 19

Fig. 23. Anodic stripping voltammograms of cadmium at different concentrations of 0, 0.5, 1, 3, 5, 7, 9 and 10 nM using the IONO-Borate-CNTs / BiGC as working electrode. Inset shows the calibration curve for cadmium determination. Other conditions are as in Fig. 8

4 结 论

海水中重金属离子的电化学分析技术是当前环境监测和分析化学领域的研究热点,也是我们实验室的重要研究方向。本论文通过对铋膜电极进行化学修饰,利用阳极溶出法,成功实现了海水中典型重金属离子——镉离子的高灵敏度高选择性测定。

1) 本文考察了离子载体修饰对铋膜电极的影响。实验表明,离子载体能通过与镉离子的特异性亲和作用有效提高电极的选择性和灵敏度。

2) 本文考察了 Nafion 修饰和四氟硼酸钠修饰对铋膜电极的影响。实验表明,带负电荷的 Nafion 或四氟硼酸钠能有效富集待测金属离子,进而提高检测灵敏度。

3) 本文考察了碳纳米管修饰对铋膜电极的影响。实验表明,具有负电荷和大比表面积碳纳米管能提高电极的灵敏度。

4) 本文研究的各种化学修饰铋膜电极中,离子载体-Nafion 共同修饰的铋膜玻碳电极应用于阳极溶出法测定镉离子时具有最佳的灵敏度和选择性。

5) 本文研究了电富集和开路电位富集两种富集方式对电极灵敏度和选择性的影响。实验表明,开路电位富集条件下电极的选择性好,而电富集条件下电极的灵敏度高。

6) 本文所提供的电化学分析技术对海水样品中镉离子的测定结果与标准方法 ICP-MS 的测定结果一致。该技术在海水重金属检测,特别是在现场快速检测中,可能具有重要的科学意义和应用前景。