

多壁碳纳米管 - [BMIM]PF₆ 修饰电极测定 Hg²⁺

任旺, 张英, 喻杰

(四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:制备了多壁碳纳米管(MWCNT) - 离子液体([BMIM]PF₆)修饰电极并作为工作电极,采用阳极溶出伏安法检测 Hg²⁺。研究表明, Hg²⁺在修饰电极上可得到灵敏的溶出峰。考察了实验条件对 Hg²⁺在该修饰电极上溶出伏安行为的影响。在优化的实验条件下, Hg²⁺在 1.0 × 10⁻⁶ mol/L ~ 1.0 × 10⁻⁴ mol/L 浓度范围内与其溶出峰电流呈良好的线性关系, 相关系数为 0.9992, 检出限为 1.0 × 10⁻⁷ mol/L。该修饰电极制备简单, 用于微量汞的检测, 效果良好。

关键词:多壁碳纳米管; 离子液体; 修饰电极; 阳极溶出; Hg²⁺

中图分类号: O65

文献标识码: A

引言

汞及其化合物对人体健康存在多种危害,它能够在生物体内累积,通过食物链危害人体。汞离子可使含巯基的酶丧失活性,失去功能;还能与酶中的氨基、二巯基、羧基、羟基以及细胞膜内的磷酸基结合,造成功能和结构损伤,从而阻碍了细胞生物活性和正常代谢。溶解态的 Hg²⁺往往具有较高的化学活性,是排入天然水体中汞污染物的主要存在形式,其化合物具有较高的水溶性,也是各种汞形态转化的枢纽^[1]。若存在于天然水体中,则会对大范围的人群造成威胁。因此,水环境中汞的分析测定是人们十分关注的课题。目前,分光光度法^[2]、原子光谱法^[3]、氢化物发生原子荧光光谱法^[4]等已经广泛用于汞的检测,电化学传感器具有简单快速、适合现场和在线监测等特点,是水环境中汞离子检测研究的发展方向^[5]。碳纳米管 - 离子液体修饰电极因其具有优异的电化学性能受到了电化学工作者的关注^[6],但以此来测定 Hg²⁺的研究尚未见报道。本实验制备了多壁碳纳米管(MWCNT) - 离子液体([BMIM]PF₆)修饰电极,采用阳极溶出伏安法用于微量汞的检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI440A型电化学工作站(上海辰华仪器公司),

UP3200H超声波清洗器, pHs-3D型酸度计,三电极系统:多壁碳纳米管 - 离子液体修饰电极工作电极,铂丝对电极, Ag/AgCl参比电极。Hg(NO₃)₂(科龙化学试剂公司),多壁碳纳米管(南京先丰纳米有限公司),离子液体[BMIM]PF₆(上海成捷化工有限公司),所有试剂均为分析纯,实验用水为双蒸水。

1.2 修饰电极的制备

将多壁碳纳米管和离子液体按一定比例混合均匀,得到的糊状物即为修饰物,然后取少量放在洁净的平板玻璃上。

将玻碳电极(Φ = 2 mm)分别用0.1和0.05 μm Al₂O₃粉末在麈皮上打磨成镜面,用蒸馏水冲洗干净,然后分别用体积比为1:1的硝酸溶液、无水乙醇和蒸馏水超声清洗1 min。待电极上的水晾干后,将电极在粘有MWCNT - [BMIM]PF₆的玻璃板上轻轻磨几圈,即得到MWCNT) - [BMIM]PF₆修饰电极,将电极晾干待用。

1.3 实验方法

取一定体积的 Hg²⁺标准溶液于10 mL比色管中,加1 mol/L NH₃·H₂O - NH₄Cl溶液3 mL,用双蒸水稀至刻度,摇匀,转移至电解池中。将三电极体系置于电解池中,以-0.6 V为沉积电位沉积60 s,记录-1.0V ~ 1.0V电位范围的阳极溶出伏安曲线,根据 Hg²⁺的溶出峰电流值测定其含量。

收稿日期:2011-06-30

基金项目:四川省教育厅基金项目(10ZB102);四川理工学院科研项目(2009XJKY1001)

作者简介:任旺(1979-),男,安徽望江人,讲师,硕士,主要从事电化学方面的研究。(E-mail) zhyrw@163.com

2 结果讨论

2.1 Hg²⁺ 在修饰电极上的溶出伏安行为

图 1 为 Hg²⁺ (1.0 × 10⁻⁵ mol/L) 在裸玻碳电极(曲线 a) 和修饰电极(曲线 b) 上的溶出伏安图。从图看出, Hg²⁺ 在修饰电极上的溶出峰非常明显, 表明修饰电极对汞的溶出有较好的增敏作用。这可能是由于电极修饰碳纳米管 - 离子液体混合物后活性中心增多, 并使 Hg²⁺ 在该修饰电极上沉积更均匀, 溶出更彻底, 提高了 Hg²⁺ 测定的灵敏度。

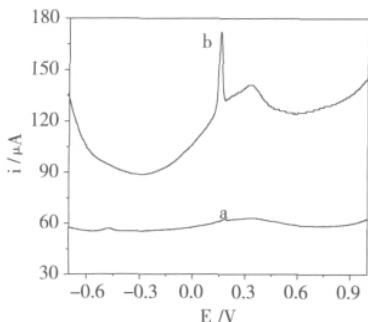


图 1 Hg²⁺ 在裸电极 (a) 和修饰电极(b) 上的溶出伏安曲线

2.2 氨缓冲底液量的选择

各取一定量的 Hg(NO₃)₂ 标液于 10 mL 比色管中, 分别为加入 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL 和 5.0 mL 1 mol/L NH₃·H₂O - NH₄Cl 溶液, 用双蒸水稀至 10 mL 体积, 摇匀, 转移至电解池中。将三电极插入溶液中, 以 -0.6 V 为沉积电位沉积 90 s, 记录 -1.0 ~ 1.0 V 的电位溶出伏安图(图 2)。从图可知, 氨缓冲底液的量较少时 Hg²⁺ 的溶出峰基线不稳, 测定重现性差(曲线 a); Hg²⁺ 的峰电流随底液量增加先增加(曲线 a, b, c) 后减小(曲线 d, e)。实验表明, 加入 3 mL 氨缓冲底液, Hg²⁺ 的溶出峰电流最大, 故选择底液加入量为 3 mL。

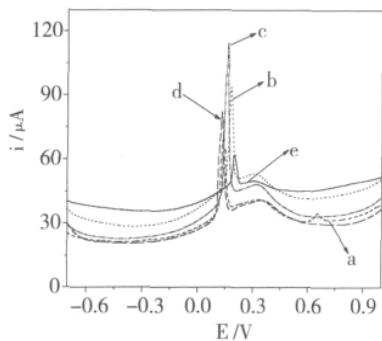


图 2 Hg²⁺ 在不同量氨缓冲底液中的溶出曲线 (a-e: 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mL)

2.3 沉积电位与沉积时间的选择

考察了不同沉积电位(-0.2 V、-0.4 V、-0.6 V、-0.8 V) 下 Hg²⁺ (1.0 × 10⁻⁵ mol/L) 的溶出伏安行为。结果表明, 在 -0.2 ~ -0.8 V 的沉积电位内, Hg²⁺ 的溶出峰电流随沉积电位负移先增加后减小, 沉积电位为 -0.6 V 时 Hg²⁺ 溶出峰电流最大, 故实验选择 -0.6 V 为 Hg²⁺ 的沉积电位。

在 -0.6 V 沉积电位下, 考察了沉积时间对 Hg²⁺ 溶出峰电流的影响。从图 3 可知, Hg²⁺ 溶出峰电流随沉积时间(20 s, 40 s, 60 s, 90 s, 120 s) 增加而升高, 沉积 60 s 后电流增加缓慢, 故本实验选择 60 s 为 Hg²⁺ 的沉积时间。

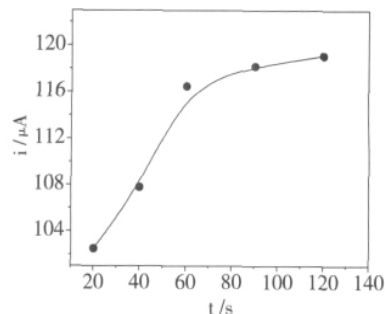


图 3 Hg²⁺ 溶出峰电流随沉积时间变化的曲线

2.4 工作曲线

配制一系列的 Hg²⁺ 标准溶液, 在选定的实验条件下进行测定。结果表明, Hg²⁺ 在该修饰电极上的溶出峰电流与其浓度在 1.0 × 10⁻⁶ ~ 1.0 × 10⁻⁴ mol/L 范围内有良好的线性关系(图 4), 工作曲线回归方程为 $i_{pa} (\mu A) = 2.1359C (\mu mol/L) - 1.4502$, 相关系数为 0.9992, 检出限为 1.0 × 10⁻⁷ mol/L。

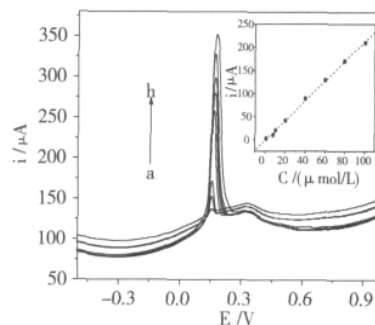


图 4 修饰电极在不同浓度 Hg²⁺ (a-h: 1.0, 4.0, 8.0, 20.0, 40.0, 60.0, 80.0, 100.0 μmol/L) 溶液中的溶出伏安曲线(内插: Hg²⁺ 溶出峰电流与其浓度关系图)

2.5 干扰物质

实验结果表明, 相对误差在 ± 5 % 范围内, 下列物

质对 1.0×10^{-5} mol/L Hg^{2+} 的测定无干扰: 等量的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、5 倍的 Mg^{2+} 、20 倍的 Na^+ 、 K^+ 。

2.6 样品分析

取未知浓度的 Hg^{2+} 溶液各 1 mL 于 2 支比色管中, 再加入氨缓冲底液 3 mL, 分别编号为 1、2。然后向 1 中加入双蒸水稀释至刻度; 向 2 中加入一定量的 Hg^{2+} 标准溶液, 用双蒸水稀释至刻度, 摇匀。共配制 3 组待测液, 每组溶液平行测定 5 次。按前述分析方法进行溶出伏安测定。计算回收率, 结果见表 1。

表 1 Hg^{2+} 的加标回收测定结果 ($n=5$)

编号	未知液检测浓度 $\mu\text{mol/L}$	加入标样浓度 $\mu\text{mol/L}$	检测总浓度 $\mu\text{mol/L}$	回收率 %
1	4.67	4.00	8.65	99.5
2	10.28	10.00	20.74	104.6
3	23.11	20.00	42.13	95.1

3 结论

多壁碳纳米管 (MWCNT) / 离子液体 ([BMIM] PF_6) 修饰电极制备简单, 重现性好, 可用于微量汞的准确检测。

参考文献:

- [1] 王世俊. 金属中毒: 2 版 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1988: 115-135.
- [2] 王文革, 赵书林, 李舒婷. 1-偶氮苯-3-(6-甲氧基-2-苯并噻唑) 三氮烯的合成及用于汞的光度测定 [J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42(2): 100-102.
- [3] 熊珍奎, 冯龙飞. VA-90 气态原子化装置与 AAS 联用测定饮用水中汞 [J]. 分析测试, 2000, 18(2): 34-35.
- [4] 李丹, 于静, 钱玉萍. 氢化物发生-原子荧光法测定陆地水中痕量汞 [J]. 资源环境与工程, 2009, 23(6): 867-869.
- [5] Xu J R, Liu B. Preconcentration and determination of lead ions at a chitosan-modified glassy carbon electrode [J]. Analyst, 1994, 119: 1559-1601.
- [6] Xiao F, Zhao F Q, Li J W, et al. Sensitive voltammetric determination of chloramphenicol by using single-wall carbon nanotube-gold nanoparticle ionic liquid composite film modified glassy carbon electrodes [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 596(1): 79-85.

Detection of Hg(II) by Multi-walled Carbon Nanotube-Ionic Liquid Modified Electrode

REN Wang, ZHANG Ying, YU Jie

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The modified electrode is prepared by coating the mixture of multi-walled carbon nanotube particles (MWCNT) and the ionic liquid ([BMIM] PF_6) on the glassy carbon electrode surface. The sensitive anodic stripping peak of Hg(II) is obtained at the modified electrode. The experimental condition's effect on Hg^{2+} in this modified electrode stripping voltammetric behavior is studied. Under the optimum conditions, stripping peak current of Hg(II) has good linearity with concentration in the range of $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L, and the detection limit is 1.0×10^{-7} mol/L. The modified sensor is easy to prepare and can be used for determination of trace Hg(II) and is of good performance.

Key words: multi-walled carbon nanotube; ionic liquid; modified electrode; anodic stripping; Hg(II)