

基于石墨烯修饰碳电极的铜离子印迹电化学传感器的制备与应用

王晶 张朝晖* 闫亮 吕飘飘

(吉首大学化学化工学院 吉首 416000)

摘要 以铜离子为模板,多巴胺为功能单体,采用电聚合法在石墨烯修饰碳电极表面成功制备对铜离子有高选择性和灵敏性的印迹电化学传感器。采用差分脉冲伏安法和循环伏安法对该印迹传感器的电化学行为进行详细研究。在优化检测条件下,该印迹电化学传感器的响应电流与铜离子浓度的负对数在 $5.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-11}$ mol/L 浓度范围内呈良好的线性关系,最低检测限为 1.0×10^{-11} mol/L。该印迹电化学传感器成功用于实际水样中的微量铜离子分析。

关键词 铜离子 石墨烯 印迹 电化学传感器

DOI:10.14159/j.cnki.0441-3776.2017.04.009

Preparation and Application of Copper Ion Imprinted Electrochemical Sensor Based on Graphene Modified Carbon Electrode

Wang Jing, Zhang Zhaohui*, Yan Liang, Lv Piaopiao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000)

Abstract A novel copper ion imprinted sensor was prepared for sensitive and selective determination of copper with graphene as the modification material, copper ion as the template ion, and dopamine as the functional monomer. The ion imprinted electrochemical sensor was characterized by differential pulse voltammetry and cyclic voltammetry. The results showed that the as-prepared sensor exhibits high sensitivity and selectivity toward copper ions. Under the optimized conditions, a good linear relationship was established between the response current of the imprinted sensor and the negative logarithm of copper ion concentration in the range of $5.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-11}$ mol/L. The ion imprinted electrochemical sensor was successfully used for the detection of trace copper ions in water sample.

Keywords Copper ion, Graphene, Imprinted, Electrochemical sensor

铜是水中一种常见金属元素,也是人体不可缺少的微量元素,但过量的铜对人体危害很大,会导致高血压、冠心病、动脉硬化等不良后果,甚至可能会出现染色体隐性疾病——威尔逊氏症,且这种危害还会遗传到下一代^[1]。铜离子污染主要来源于冶金、化工、电镀、采矿等行业。因其应用广、流动性大、降解难等特点,一直是水源中重要污染物和优先控制污染物^[2,3]。为及时监测水体质量,需要快速、灵敏、准确地检测水体中铜离子含量。但是铜离子在环境水中的含量通常较低,直接检测较困难^[4]。目前,对于微量铜离子的检测方法主要有紫外光谱、电感耦合等离子体发射光谱、原子吸收光谱和电化学分析等方

法^[5-7]。这些光谱检测方法通常需要依靠大型仪器来实现,检测成本高,操作繁琐。电化学分析所需仪器简单,价格低廉,且在苛刻的环境条件下易于自动化连续分析^[8],但传统的电化学分析方法缺乏选择性和稳定性,且受共存离子干扰影响,也不适合微量铜离子的快速检测^[9]。

离子印迹技术是一种制备对特定目标离子具有特异识别性能聚合物的新技术^[10],其作为印迹技术的重要分支备受关注。目前关于离子印迹技术在固相萃取方面的应用已有大量文献报道^[11-17],但离子印迹用于电化学分析领域的报道较少^[18]。将离子印迹材料与电化学传感器结合,研制新型离子印迹传感器^[19,20],已成为当

* 联系人 张朝晖 博士,教授,主要从事新型印迹材料制备及应用研究。E-mail: zhaohuizhang77@163.com

国家自然科学基金项目(21267010 和 21565014) 和吉首大学校级科研课题(15JDY006) 资助

2016-07-31 收稿 2016-11-15 接受

今新型电化学传感器一个重要发展方向。Prasad 等^[21]采用热聚合方法制备了铜离子印迹聚合物修饰铅笔芯电极; Wang 等^[22]制备了铜离子印迹聚合物修饰碳糊电极。但大部分的铜离子印迹传感器都采用滴涂法制备,所制备的印迹传感器在检测过程中印迹层容易脱落,影响其重现性和稳定性。本文以多巴胺(DA)为功能单体、铜离子为模板离子,采用电聚合方法在石墨烯修饰碳电极表面成功制备出铜离子印迹传感器。通过循环伏安法(CV)和差分脉冲溶出伏安法(DPV)对该铜离子印迹电化学传感器的电化行为进行研究,并将该铜离子印迹传感器用于对湖水、矿泉水、生活废水和自来水等实际水样中微量铜离子的检测。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

电化学检测在 CHI660B 工作站(上海辰华仪器有限公司,中国上海)上完成。实验采用以修饰碳电极为工作电极(4mm×8mm)、铂电极为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极的三电极体系。所有电化学检测都在室温下进行。电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, JX137657ICP-2000)作为对照检测仪器。

石墨粉(中国恒兴化学试剂公司), CuSO₄·2H₂O(西安化学试剂厂), 多巴胺(阿拉丁试剂公司), 磷酸缓冲溶液(PBS, 自制)。矿泉水购自当地超市, 自来水和生活废水取自吉首大学, 湖水样品取自吉首大学风雨湖。所用试剂均为分析纯级。

1.2 氧化石墨烯制备

采用 Hummers 法制备氧化石墨烯^[23], 具体步骤如下: 先取 0.5g 石墨粉和 1.0g 硝酸钠溶于 25mL 浓硫酸溶液中, 在冰水浴条件下搅拌 1h; 再加入 3.0g 高锰酸钾, 在 30℃ 下搅拌反应 45min; 再加入 80mL 蒸馏水, 升温至 90℃, 在搅拌下再反应 30min。当反应完全后, 再加入 100mL 蒸馏水, 最后逐滴加入 3mL 30% 的双氧水。当反应物的颜色从暗黄色变成亮黄色时, 将反应物离心, 加入蒸馏水反复洗涤, 过滤后, 真空干燥 24h。

1.3 石墨烯修饰电极制备

在进行电极修饰前, 首先依次用 1.0μm 和 0.3μm 的铝砂纸抛光自制的碳电极(4mm×8mm)表面, 然后用蒸馏水冲洗干净, 干燥备用。

根据文献[24]制备对硝基苯四氟硼酸重氮盐(NBT)。在 0.2mmol/L NBT 的乙腈溶液中, 在 -0.5 ~ -1.8V 电位区间, 用 CV 法扫描 5 圈(扫速为 0.05V/s, 下同), 将重氮盐电沉积到碳电极表面。然后将重氮盐修饰碳电极放入 0.1mol/L 含有 10% 乙醇的氯化钠水溶液中, 在 -0.4 ~ -1.8V 电位区间, 采用 CV 法扫描 4 圈, 将重氮盐的硝基还原成氨基。将还原后的重氮盐修饰碳电极放入 0.1g/mL 的氧化石墨烯分散液中浸泡 3h。然后在 0.1mol/L 氯化钠水溶液中, 在 -0.5 ~ -1.5V 电位区间 CV 扫描 5 圈, 将碳电极表面修饰的氧化石墨烯还原成石墨烯, 得到石墨烯修饰碳电极。

1.4 铜离子印迹传感器的制备

取 1mmol CuSO₄·2H₂O 与 2mmol 多巴胺溶于 20mL PBS 溶液(pH=7.5), 常温下搅拌 35min, 使其成为预组装溶液。将石墨烯修饰碳电极浸入预组装溶液中, 采用 CV 法在 -0.6 ~ 0.4V 电位区间扫描 10 圈, 即可在石墨烯修饰电极表面上沉积铜离子印迹膜。将印迹电极浸入 0.1mol/L 盐酸溶液中, 30min 后取出, 用去离子水冲洗, 在室温下干燥 24h, 即可制备出离子印迹传感器。

非离子印迹传感器的制备方法除了不加入铜离子, 与上述步骤相同。

1.5 电化学检测

采用 CV 法和 DPV 法表征修饰电极的电化学性能。在含有 1.0×10^{-7} mol/L 铜离子的 PBS 溶液(pH=7.5)中, 在 -1.0 ~ 1.0V 电位区间, 采用 CV 法对传感器的电化学性能进行表征; 在 -1.2 ~ 0.2V 电位区间, 采用 DPV 法进行铜离子测定实验。

1.6 水样处理

取 100mL 湖水放入 500mL 烧杯中, 加入浓硝酸调 pH 至 1~2, 加热至微沸, 保持 30min。待沉淀后, 冷却至室温, 取 10mL 上层清液加入 50mL 容量瓶中, 用氨水调节 pH 为 7.5, 用蒸馏水定容, 贮存待用。矿泉水、生活废水和自来水样品的处理与上述步骤相同。

2 结果与讨论

2.1 离子印迹传感器的制备及表征

2.1.1 铜离子印迹电化学传感器制备 铜离子印迹传感器的制备过程如图 1 所示。首先将氧化

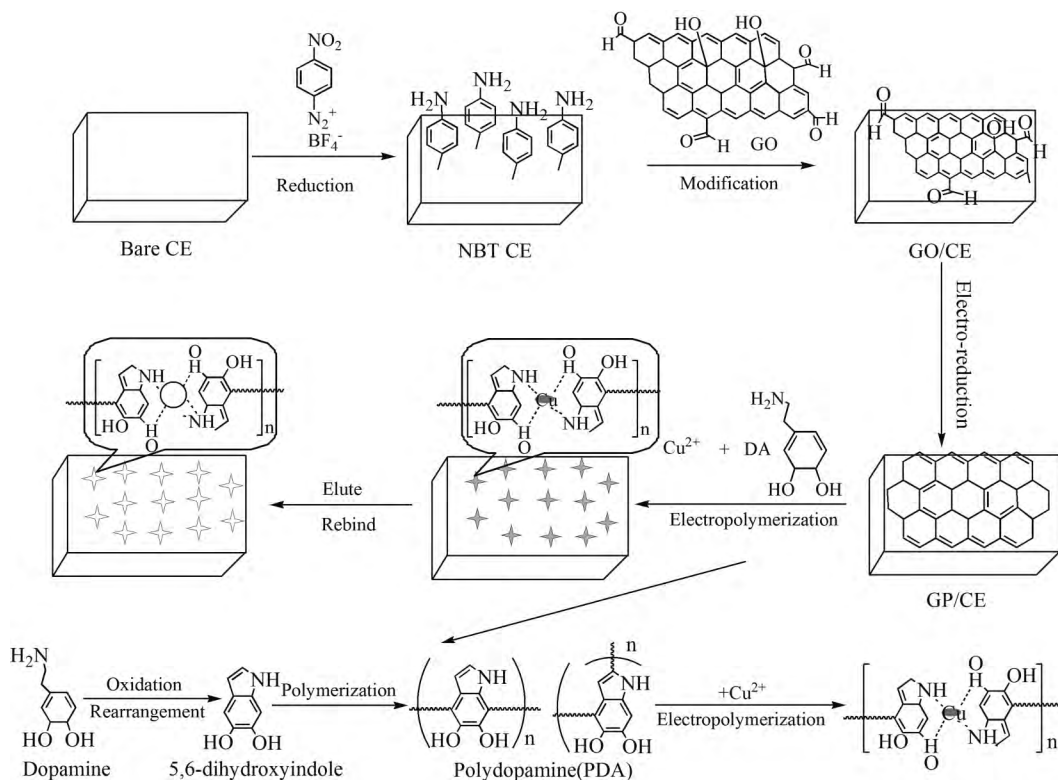


图 1 铜离子印迹传感器的制备流程图

Fig. 1 The schematic diagram of imprinted sensor of copper ion

石墨烯吸附到重氮盐修饰的电极表面,接着采用电化学技术将修饰的氧化石墨烯还原,得石墨烯修饰电极;然后以多巴胺为功能单体,采用电沉积技术,将预组装溶液电聚合到石墨烯修饰电极表面;最后洗脱出印迹膜中的铜离子,制备出铜离子印迹传感器。

石墨烯修饰至碳电极表面包括三个过程。首先用重氮盐修饰电极,如图 2A 所示,CV 扫描第一圈时,在 -1.2V 出现了一个还原峰,随着扫描次数增加,还原峰消失,电流稳定,这表明重氮盐沉积到电极表面。然后是电极表面修饰的重氮盐还原过程,如图 2B 所示,当 CV 扫描第一圈时,在 -1.05V 出现了一个还原峰,随着扫描次数增加,电流逐渐减小,4 圈以后达到稳定,这表明硝基已还原为氨基。最后是石墨烯修饰过程,如图 2C 所示,当 CV 扫描第 1 圈时,在 -0.95V 出现了一个还原峰;随着扫描圈数增加,还原峰峰电流逐渐减小,当扫描圈数超过 5 圈后,电流达到稳定,这与已报道的氧化石墨烯电化学还原过程相符^[25],表明石墨烯已成功修饰到电极表面。

为了探讨模板离子与功能单体的摩尔比对离子印迹传感器识别性能的影响,分别选用铜离子与功能单体多巴胺的摩尔比为 1:1、1:2、1:3、1:4

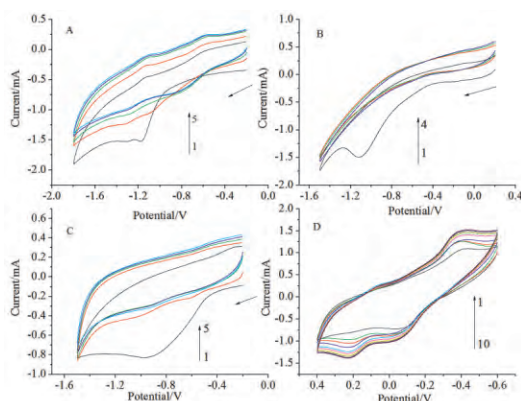


图 2 离子印迹传感器制备过程循环伏安图。(A) 重氮盐电沉积过程;(B) 重氮盐还原过程;(C) 石墨烯还原过程;(D) 铜离子印迹电聚合过程

Fig. 2 Cyclic voltammograms of electrodeposition NBT on CE surface (A), electrochemical reduction NBT (B), graphene electrochemical reduction on electrode process (C), and ion imprinted electropolymerization process (D)

与 1:5 的组装液制备一系列印迹传感器。采用 DPV 法在 -0.4 ~ 0.2 V 电位区间考察所制备印迹传感器对 1.0×10^{-7} mol/L 铜离子的响应性能。当组装液摩尔比为 1:2 时,制备的印迹传感器对铜离子的响应电流最大。这是由于适当比例能使多巴胺与铜离子之间形成稳定的络合。当功能单体过量时,形成厚的非导电性印迹层,会导致电化

学响应下降。因此,选择铜离子与多巴胺的摩尔比为 1:2 形成预组装溶液制备出最优的铜离子印迹传感器。

2.1.2 离子印迹传感器的电化学性能表征 将各修饰电极分别放入含有 5.0×10^{-3} mol/L 铁氰化钾与亚铁氰化钾的 PBS 溶液 (pH = 7.5) 中,采用 CV 法对各修饰电极进行表征,结果如图 3 所示。在曲线 a 中,裸电极在铁氰化钾与亚铁氰化钾的 PBS 溶液中的氧化峰与还原峰电位差为 80mV,峰形良好,这说明裸电极导电性良好。当石墨烯修饰至电极表面后(曲线 b),其峰电流大于裸电极的峰电流,这是由于修饰的石墨烯具有大的比表面积和良好的导电性能,其协同作用提高了电极的导电性能。当铜离子印迹多巴胺聚合预组装溶液沉积至石墨烯电极表面,印迹电极的峰电流比石墨烯修饰电极的峰电流小,如曲线 c 所示,这是因为石墨烯上形成的聚多巴胺膜是非活性导电物质,阻碍了铁氰根离子的扩散,所以峰电流减小。在曲线 d 中,洗脱电极略小于印迹电极,这是因为非印迹电极中没有导电铜离子与电极表面的印迹孔穴发生特异性结合,减小了印迹电极的峰电流。在曲线 e 中,非印迹电极的峰电流略小于印迹电极的电流,这是由于非印迹没有形成印迹孔穴,减小了铁氰根离子的通过速率。

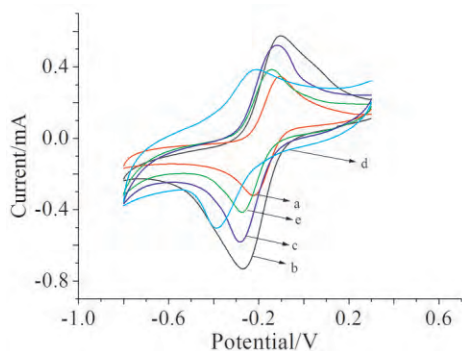


图 3 裸电极 (a)、石墨烯修饰电极 (b)、印迹电极 (c)、洗脱电极 (d)、非印迹电极 (e) 的 CV 图

Fig.3 The CV curves for (a) bare electrode, (b) graphene modification electrode, (c) imprinted electrode, (d) elution electrode, (e) non-imprinted electrode

2.2 优化检测条件

2.2.1 孵化时间影响 为了研究孵化时间对该印迹电化学传感器的影响,将印迹传感器放入含有 20mL 1.0×10^{-7} mol/L 铜离子的 PBS 溶液 (pH = 7.5) 中,分别在不同的孵化时间 (0、1、3、5、7、9、11、13、15、17 min) 下检测印迹电极的响应性

能,结果如图 4 所示。该离子印迹电化学传感器的响应电流随着孵化时间的增加逐渐增加,当孵化时间达到 11min 时,其响应电流趋向于平稳。这表明,当孵化时间 11min 时,印迹空穴与铜离子完全结合。因此,该印迹电化学传感器的优化孵化时间为 11min。

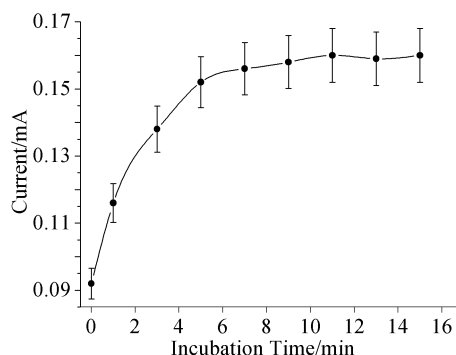


图 4 铜离子印迹传感器 PBS 溶液中的孵化时间对响应电流的影响

Fig.4 Effect of the incubation time on the current response of ion imprinted sensor in phosphate buffer solution

2.2.2 pH 的影响 为了研究溶液 pH 对该印迹电化学传感器响应性能的影响,分别探讨该印迹电化学传感器对 1.0×10^{-7} mol/L 铜离子在 pH 为 6.0~9.0 的 PBS 溶液的响应性能。如图 5 所示,在 pH 6.0~7.5 范围,该印迹电化学传感器的响应电流随溶液 pH 变大而增加;在 pH 7.5~9.0 时,传感器的响应电流随溶液 pH 变大而减小; pH 7.5 的 PBS 溶液的响应电流最大。这是由于溶液 pH 小于 7.5 时,在酸性条件下, H^+ 使功能单体多巴胺中氧原子发生质子化反应,使分子之间的排斥作用增强,印迹孔穴对铜离子的识别下降。

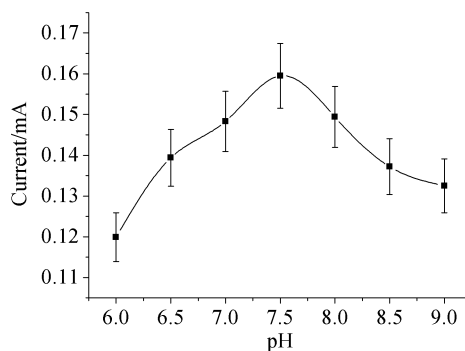


图 5 不同 pH 下印迹传感器对 1.0×10^{-7} mol/L 铜离子溶液的响应性能

Fig.5 The current response of ion imprinted sensor toward 1.0×10^{-7} mol/L copper ion in phosphate buffer solution with difference of pH values

当溶液 pH 在碱性条件下,铜离子与氢氧根离子形成 Cu(OH)₂ 沉淀,降低了铜离子浓度,导致其响应电流下降。所以采用 pH 为 7.5 的 PBS 溶液进行铜离子检测。

2.3 标准曲线

采用 DPV 法探讨该铜离子印迹传感器对不同浓度铜离子的响应性能。首先将印迹传感器分别放入浓度为 5.0 × 10⁻⁶、1.0 × 10⁻⁷、5.0 × 10⁻⁷、1.0 × 10⁻⁸、5.0 × 10⁻⁸、1.0 × 10⁻⁹、5.0 × 10⁻⁹、1.0 × 10⁻¹⁰、5.0 × 10⁻¹¹ mol/L 标准溶液中孵化 11min,然后在 -0.8 ~ 0.4 V 电位区间以 0.05V/s 的扫速进行 DPV 扫描,结果如图 6 所示。随着铜离子浓度的增加,印迹电极的峰电流逐渐增大。以响应峰电流 (I_p) 为纵轴,铜离子浓度的负对数为横坐标,建立标准曲线,该印迹传感器对铜离子的响应标准曲线方程为: I_p = 0.301 + 0.021logc (R² = 0.99),最低检测限 1.0 × 10⁻¹¹ mol/L (S/N = 3,其中 S 为检测时的空白信号, N 为灵敏度)。

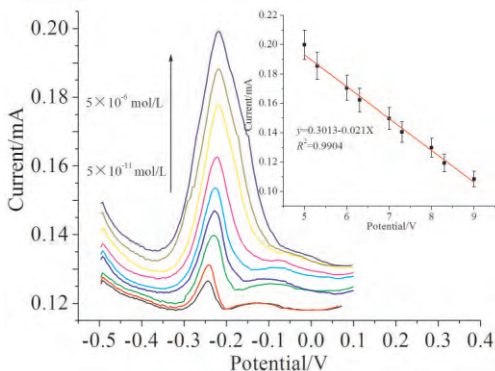


图 6 离子印迹传感器在 pH 为 7.5 的 PBS 液中对浓度为 5.0 × 10⁻⁶ ~ 5.0 × 10⁻¹¹ mol/L 铜离子的响应及标准曲线图
Fig.6 The current response of ion imprinted sensor toward 5.0 × 10⁻⁶ ~ 5.0 × 10⁻¹¹ mol/L copper ion in phosphate buffer solution (pH = 7.5) (Insert: calibration curves)

2.4 选择性

选择 Ag(I)、Ni(II)、Pb(II)、Cd(II)、Co(II)、Zn(II) 及 Mg(II) 等化学价与铜离子相近的离子作为竞争物,采用 DPV 法考察该印迹电化学传感器的选择性。在 1.0 × 10⁻⁷ mol/L 铜离子的 PBS 溶液中分别加入 1.0 × 10⁻⁶ mol/L 的各种干扰离子,以铜离子印迹电极为工作电极进行 DPV 检测,结果如图 7 所示。该离子印迹传感器对铜离子的响应电流最大,这说明离子印迹传感器对铜离子具有特异性识别性。离子印迹传感器对各干扰离子的响应电流不同,这是由于离子印迹传感器的印迹孔穴存在

非特异性吸附。采用选择因子 K^[26] 进一步分析该铜离子印迹传感器的选择性:

$$K = \Delta I / \Delta I_i$$

ΔI 与 ΔI_i 分别为该印迹传感器对铜离子与其他阳离子的响应电流,由此计算出该铜离子印迹传感器对 Ag(I)、Ni(II)、Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)、Mg(II) 及 Co(II) 的选择因子分别为 2.77、10.02、2.97、3.07、3.25、9.74、3.27,这表明铜离子印迹传感器具有良好的选择性。

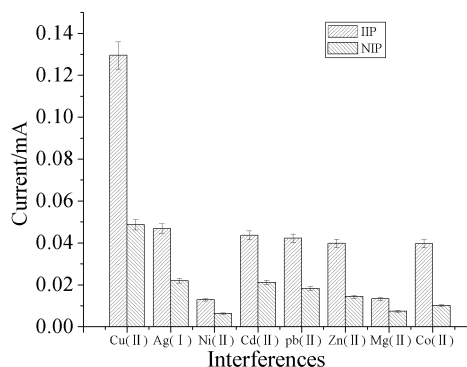


图 7 离子印迹传感器在 pH 为 7.5 含有 1.0 × 10⁻⁷ mol/L 的铜离子中分别对 Ag(I)、Ni(II)、Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)、Mg(II) 及 Co(II) 的响应电流图

Fig.7 The current response of ion imprinted sensor toward 1.0 × 10⁻⁷ mol/L Cu(II) and 1.0 × 10⁻⁶ mol/L Ag(I), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Mg(II) and Co(II) respectively in phosphate buffer solution (pH = 7.5)

2.5 稳定性和重现性

用同一支电极对 1.0 × 10⁻⁷ mol/L 的铜离子在优化的条件下平行测定 3 次,检测结果的相对标准偏差 (RSD) 为 2.8%,这表明该印迹传感器具有良好的重现性。将同一支电极对 5.0 × 10⁻¹¹、5.0 × 10⁻⁸、5.0 × 10⁻⁶ mol/L 低、中、高三个浓度进行检测,连续检测与洗脱 30 次,其检测的响应电流为初始检测的响应电流的 95 ± 2%。将该铜离子印迹电化学传感器放置室温下一个月后,其响应电流无明显变化。以上结果表明该印迹电化学传感器具有良好的稳定性和重现性。

2.6 应用

采用该铜离子印迹传感器检测湖水、矿泉水、生活废水和自来水中的微量铜离子,结果见表 1,检测的回收率为 97.2% ~ 100.1%。同时采用 ICP 对实际样品中的微量铜离子进行检测,结果跟该铜离子印迹传感器检测结果相近,这表明该铜离子印迹传感器的检测结果真实可靠。

表 1 印迹传感器对不同样品中铜离子的检测结果 ($n=3$)Tab.1 Determination results of the imprinted sensor toward copper ion in difference samples ($n=3$)

样品	ICP 检测值/ (mol/L)	IIP 检测值/ (mol/L)	回收率/ %	RSD/ %
湖水	5.1×10^{-7}	5.0×10^{-7}	97.2	3.3
矿泉水	1.4×10^{-9}	1.5×10^{-9}	100.1	2.8
生活废水	3.5×10^{-8}	3.5×10^{-8}	99.6	2.6
自来水	9.6×10^{-10}	9.6×10^{-10}	98.4	4.2

3 结论

本文采用电沉积技术,以多巴胺为功能单体,通过电聚合的方法在石墨烯修饰碳电极表面制备出对铜离子具有高选择性和高灵敏性的印迹电化学传感器。采用循环伏安法和差分脉冲溶出伏安法对该印迹电极的电化学性能进行表征,结果表明,该印迹传感器对铜离子具有良好的选择识别性和灵敏度,最低检测限为 1.0×10^{-11} mol/L。与其他已报道的铜离子印迹传感器相比,本文采用电聚合方法制备的印迹传感器具有膜厚可控、印迹膜与石墨烯修饰电极的附着力强、稳定性好和检测灵敏度高等优点。该印迹电化学传感器为环境水样中微量铜离子的检测提供了一种新技术。

参 考 文 献

- [1] 朱琳琰,张荣华,朱志良. 化学通报,2010,73(4): 326~331.
- [2] 傅骏青,王晓艳,李金花等. 化学进展,2016,28(1): 83~90.
- [3] 喻鹏. 中南大学硕士学位论文,2011.
- [4] 朱建华,李欣,强亮生. 高等学校化学学报,2006,10(7): 1853~1855.
- [5] 李 朦,于泓,郑秀荣. 色谱,2014,3: 299~303.
- [6] 郭佳佳. 中国科学技术大学博士学位论文,2009.
- [7] V Yilmaz, S Kartal. Int. J. Environ. Anal. Chem., 2015, 95(2): 106~120.
- [8] 国大旺. 吉林大学博士学位论文,2011.
- [9] 余若祯,王红梅,方征等. 环境工程技术学报,2011,5: 438~442.
- [10] 范洪涛,孙挺,董佳等. 化学通报,2009,72(1): 10~14.
- [11] 杨利峰,王群英,张随成等. 分析测试学报,2011,2: 135~139.
- [12] W Peng, Z Z Xie, G Cheng. J. Hazard. Mater., 2015, 294(4): 9~16.
- [13] J J Wang, Z K Li. J. Hazard. Mater., 2015, 300(12): 18~28.
- [14] 王丽敏,周美华,景志娟等. 分析测试学报,2009,28(2): 199~202.
- [15] 谢发之,宣寒,葛业君. 分析化学,2011,39(1): 77~81.
- [16] X B Luo, B Guo, J M Luo et al. ACS Sustain Chem. Eng., 2015, 3: 460~467.
- [17] 姜冰,王庆节,李彤等. 化学通报,2015,78(3): 277~280.
- [18] J Q Fu, L X Chen, J H Li et al. J. Mater. Chem., 2015, 3: 13598~13627.
- [19] 牟怀燕,高云玲,付坤等. 分析测试学报,2011,30(7): 795~798.
- [20] 付静. 浙江大学硕士学位论文,2007.
- [21] B B Prasad, K Singh. Electrochim. Acta, 2015, 187: 193~203.
- [22] Z H Wang, X L Liu, J M Yang et al. Electrochim. Acta, 2015, 58: 750~756.
- [23] M Hirata, T Gotou, M Ohba. Carbon, 2004, 43(3): 503~510.
- [24] S Griveau, D Mercier, C Vautrin-UI et al. Electrochem. Commun., 2007, 9: 2768~2773.
- [25] Z J Wang, X Z Zhou, J Zhang et al. J. Phys. Chem. C, 2009, 113: 14071~14075.
- [26] H P Bai, S X Wang, P Liu. J. Electroanal. Chem., 2016, 771(6): 29~36.