

铋、镉、铅离子在原位铋修饰掺硼金刚石薄膜电极上的传感分析

高成耀^{1,2} 佟建华¹ 边超¹ 孙楫舟¹ 李洋¹ 王晋芬³ 龚顺¹
惠允¹ 徐钰豪¹ 王晓青¹ 谢虎成¹ 夏善红^{*1}

¹(中国科学院电子学研究所, 传感技术国家重点实验室, 北京 100190)

²(中国人民武装警察部队学院, 指挥系, 廊坊 065000) ³(国家纳米科学中心, 北京 100190)

摘要 以原位铋修饰掺硼金刚石薄膜电极为传感电极, 利用阳极溶出伏安法对重金属离子 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 进行同时检测分析。原位铋修饰掺硼金刚石薄膜电极可有效提高 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的溶出峰值电流。考察了 pH 值、扫描方式、电极硼掺杂浓度、富集电位等参数对检测分析的影响。在优化的实验条件下, 原位铋修饰 BDD 电极对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 传感分析具有良好的特性, 在 10 ~ 300 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内具有良好的线性度和重复性, 检出限分别为 0.56、0.32 和 0.75 $\mu\text{g/L}$ ($S/N=3$)。干扰实验结果表明, 3 种重金属的相互干扰较小, 除 Cu^{2+} 外, 水中常见离子对测定干扰较小。实际水样中, 3 种离子的回收率为 92.0% ~ 114.0%。

关键词 掺硼金刚石薄膜电极; 阳极溶出伏安法; 重金属离子; 同时检测; 电化学传感器

1 引言

重金属离子 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 是在环境中普遍存在的污染物, 严重危害人体健康, 因此, 建立快速准确灵敏的重金属离子测定方法具有十分重要的意义^[1]。电化学阳极溶出伏安法将预富集与电化学传感分析有机地结合在一起, 是一种较为灵敏的电分析技术^[2-5], 而且电化学溶出伏安法由于仪器简便、快速、灵敏, 在痕量重金属离子的实时在线便携分析方面有很好的优势^[6]。

阳极溶出伏安法常用工作电极为汞和汞膜电极^[7,8], 但汞有很高的毒性。近年来, 掺硼金刚石 (Boron doped diamond film, BDD) 薄膜电极由于具有宽电势窗口、低背景电流、耐腐蚀性及高稳定性、高重复性的特点^[9], 被用于重金属离子的分析^[10-12], BDD 作为一种新型绿色无毒电极, 是电化学分析检测重金属离子的发展趋势^[13]。已有研究者利用 BDD 电极对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等重金属进行了检测研究^[11,12,14-18], BDD 电极表现出较好的分析特性。此外, Wang 等^[19,20] 发现铋可与重金属形成类似于汞齐的合金, 有利于重金属离子的高灵敏性溶出分析, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的检测灵敏度和检出限都有了很大的改善, 铋膜同时具备绿色无毒的特点^[21,22]。因此, 将铋与待测重金属形成合金的特点同 BDD 电极优势结合, 进行重金属分析, 具有很好的应用前景, 既可以发挥金刚石高稳定性、低背景电流和宽电势窗的优势, 又可以发挥铋与重金属离子形成合金改善灵敏度的优势。目前, 采用原位铋膜修饰 BDD 电极同时分析检测重金属离子 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 尚无相关报道。本研究采用原位铋修饰 BDD 电极实现对重金属离子 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的同时绿色检测分析, 考察了 pH 值、扫描方式、电极硼掺杂浓度、富集电位等参数对检测分析的影响, 实现了对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 高灵敏度分析, 并对实际水样进行了分析检测。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与材料

Reference 600 电化学工作站 (美国 Gamry 公司); Millipore 去离子水仪 (德国 Merck 公司); RFS 100/S Raman 光谱仪 (美国 Bruke 公司); PHS-3C pH 计 (上海雷磁公司); 金刚石沉积设备 (上海东贝真空设备有限公司)。 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 离子标准溶液 (环境保护部标准样品研究所); 硝酸铋、醋酸钠、

2017-06-21 收稿; 2017-11-06 接受/engine.scichina.com/doi/10.11895/j.issn.0253-3820.171026

本文系国家重点基础研究发展(973)计划项目(No. 2015CB352100)、国家自然科学基金项目(No. 61306010)和河北省自然科学基金项目(No. E2014507012)资助

* E-mail: shxia@mail. ie. ac. cn

醋酸、丙酮(国药集团化学试剂有限公司)。高导电率硅片(中国电子科技集团);钼丝(宁夏东方铝业股份有限公司)。

2.2 BDD 电极沉积与制作

采用热丝化学气相沉积方法制备 BDD 薄膜电极。沉积前,高电导率硅材料衬底用 $0.5\ \mu\text{m}$ 金刚石粉末研磨后放入超纯水中进行超声,以利于金刚石形核。沉积过程中,丙酮为碳源,氢气为非金刚石相刻蚀气体和载气。硼掺杂源采用乙硼烷。沉积参数:热丝温度 $2000\ ^\circ\text{C}$,热丝功率 $3\ \text{kW}$,基底温度 $800\ ^\circ\text{C}$,热丝与基底间距 $8\ \text{mm}$,沉积气压 $2.5\ \text{kPa}$,氢气流速 $200\ \text{mL}/\text{min}$,氢气带出丙酮流速 $60\ \text{mL}/\text{min}$,沉积时间 $5\ \text{h}$ 。沉积完毕后,用氟胶圈实现 BDD 电极和电解液的密封。沉积的电极用拉曼光谱仪表征金刚石沉积质量。电极使用前,先在 $0.5\ \text{mol}/\text{L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 支持电解质中对电极施加 $+3\ \text{V}$ 电压 $120\ \text{s}$,除去电极表面有机物和重金属污染,随后在 $-3\sim 3\ \text{V}$ 范围内以 $50\ \text{mV}/\text{s}$ 的速度进行循环扫描 10 次,以活化电极。

2.3 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 离子同时分析

Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 测试分析在 Gamry Reference 600 电化学工作站上利用阳极溶出伏安法进行,采用三电极体系,其中 BDD 为工作电极,电极工作直径为 $6\ \text{mm}$; Pt 电极为对电极; Ag/AgCl 电极为参比电极(KCl 浓度为 $3\ \text{mol}/\text{L}$)。直接在待测溶液中加入 $150\ \mu\text{g}/\text{L}$ (优化值)铋离子,在一定沉积电位和时间进行待测重金属离子的富集沉积,在富集过程中同时实现铋离子的原位修饰。富集结束后静止 $10\ \text{s}$,电位由负向正方向扫描,使待测重金属在电极上溶出,记录溶出峰值电流。每次测量后对 BDD 电极施加 $1\ \text{V}$ 电压,持续 $60\ \text{s}$,将电极表面残留的重金属及原位修饰的铋全部溶出,以保证下次测量时电极上无残存的重金属。

3 结果与讨论

3.1 BDD 电极的表征

拉曼光谱可有效表征 BDD 电极的沉积质量^[23]。图 1 为 BDD 电极的拉曼表征图,在 $1333\ \text{cm}^{-1}$ 处有尖锐的金刚石相拉曼峰,这与天然金刚石拉曼峰相吻合,说明金刚石已经有效沉积在硅基底;在 $1556\ \text{cm}^{-1}$ 处有微弱的鼓包峰,这是对应电极中的石墨相。研究表明,石墨的拉曼效应为金刚石的 50 倍^[24],可以推断沉积的金刚石具有较高的质量。

在铁氰化钾体系中对沉积 BDD 电极的电化学特性进行表征。图 2A 为测得的 BDD 电极在 $0.1\ \text{mol}/\text{L}\ \text{KCl}+5\ \text{mmol}/\text{L}\ [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 不同扫描速度的循环伏安曲线,可以观察到一对基本对称的氧化还原峰,分别对应 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的氧化还原过程。氧化峰电流与还原峰电流的比值近似等于 1 ,并且随着扫描速率增加,氧化峰和还原峰电流不断增大, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的氧化峰电位向正方向移动,而 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的还原峰电位向负方向移动,表现为准可逆反应^[25]。图 2B 为不同扫描速率时的阳极峰电流与扫描速率平方根之间的关系曲线。电极的峰电流与扫描速率的平方根呈线性关系,说明电极动力学过程为扩散控制的过程^[25]。

3.2 铋修饰的作用

图 3 为 $100\ \mu\text{g}/\text{L}\ \text{Zn}^{2+}$ 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在裸 BDD 电极和原位铋修饰 BDD 电极上的方波脉冲溶出伏安曲线,在裸 BDD 电极上, -0.97 、 -0.75 和 $-0.56\ \text{V}$ 处分别出现 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的溶出峰,溶出峰分离度较好,表明裸 BDD 电极可以同时分析这 3 种离子,但溶出电流峰值较小。当溶液中加入 $150\ \mu\text{g}/\text{L}\ \text{Bi}^{3+}$,3 种重金属离子的溶出峰轻微左移,溶出峰电位分别为 -1.08 、 -0.79 和 $-0.57\ \text{V}$,并在 $-0.17\ \text{V}$ 处出现了 Bi^{3+} 的溶出峰。 Bi^{3+} 加入后,BDD 电极在待测离子沉积的同时实现了原位铋修饰, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、

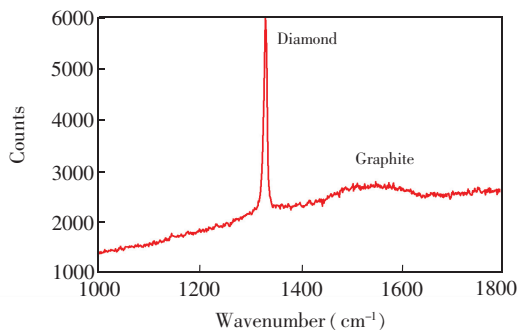


图 1 掺硼金刚石电极的拉曼表征

Fig. 1 Raman spectra of boron doped diamond (BDD) film electrode

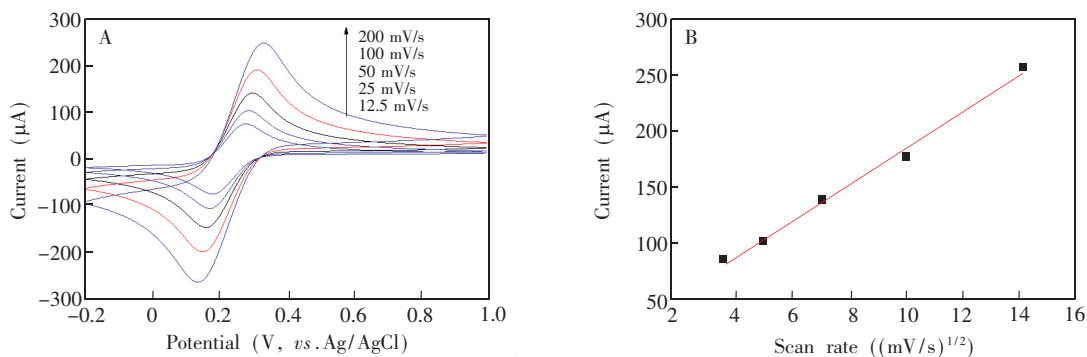


图2 (A) BDD 电极在 0.1 mol/L KCl + 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 不同扫描速度的循环伏安曲线, (B) 不同扫速下峰电流与扫描速率平方根的关系

Fig.2 (A) Cyclic voltammograms of BDD film electrode in solution containing 0.1 mol/L KCl + 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, (B) The linear dependence of anodic peak currents on the square root of scan rates

Pb^{2+} 的溶出峰电流分别提高了 157.9%、94.9% 和 86.0%, 而且峰型更加尖锐, 3 种重金属离子的检测灵敏度都有较大提高。这是因为 Bi^{3+} 与待测 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在 BDD 电极表面形成类似汞齐的合金^[26], 有利于待测重金属离子的高灵敏性溶出分析。

3.3 阳极溶出伏安扫描方式的影响

采用差分脉冲法 (Differential pulse voltammetry, DPV)、方波脉冲 (Square wave voltammetry, SWV)、线性扫描伏安法 (Linear sweep voltammetry, LSV) 对含有 100 $\mu\text{g/L}$ Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的 0.1 mol/L 醋酸缓冲溶液进行检测分析, 结果见图 4, 所选用的 3 种扫描方式均能检测到 3 种重金属的溶出峰信号, 各元素峰值分离度良好。但是 LSV 相比另两种方法, 元素的溶出峰较微弱, 且基线不稳定。而 SWV 相比 DPV, 基线更平稳, 峰形更敏锐。方波伏安法通常将波形视为是由阶梯扫描和每个台阶叠加一个对称的双脉冲构成, 电流在每个脉冲结束前采样, 每个循环有两次脉冲, 共采样两次, 对两次电流求差值的净电流比正向或逆向电流都大, 因此灵敏度较高。DPV 中没有用到逆向电流, 其灵敏度比 SWV 较低。因此后续实验选用 SWV。

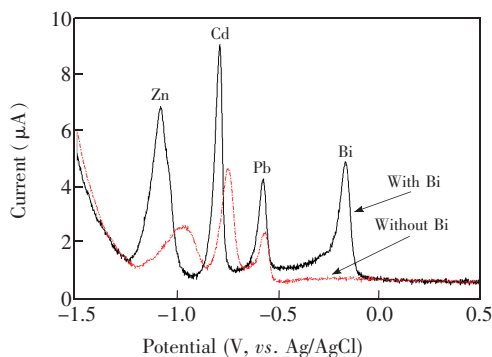


图3 未加入铋离子和加入 150 $\mu\text{g/L}$ 铋离子环境下 BDD 电极的溶出伏安曲线

Fig.3 Stripping voltammograms of mixture of 100 $\mu\text{g/L}$ Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} with and without addition of 150 $\mu\text{g/L}$ Bi Supporting electrolyte; 0.1 mol/L acetate buffer (pH 4.79) with 150 $\mu\text{g/L}$ Bi; deposition potential: -1.5 V; deposition time: 60 s; frequency: 100 Hz; pulse height: 100 mV; step increment: 2 mV

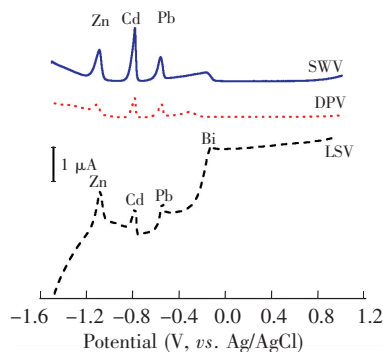


图4 100 $\mu\text{g/L}$ Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在 3 种扫描方式 LSV、DPV、SWV 下的阳极溶出伏安曲线

Fig.4 Anodic stripping voltammograms of 100 $\mu\text{g/L}$ Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} at three scanning mode: Linear sweep voltammetry (LSV), differential pulse voltammetry (DPV), square wave voltammetry (SWV)

Supporting electrolyte: 0.1 mol/L acetate buffer (pH 4.79) containing 150 $\mu\text{g/L}$ Bi; deposition potential: -1.5 V; deposition time: 60 s; LSV scan rate: 50 mV/s; DPV: pulse time 0.1 s, pulse size 25 mV; SWV: frequency: 25 Hz; pulse height: 25 mV; step increment: 2 mV

3.4 硼掺杂浓度的影响

不同硼掺杂浓度(硼碳比 1/1000、2.5/1000、5/1000 和 10/1000) BDD 电极对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 检测分析的 SWV 曲线(图 5)均有 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的溶出峰。但硼掺杂浓度对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的峰值电流和基线平稳性有影响。在硼碳比为 1/1000 的 BDD 电极上 3 种重金属离子的溶出峰电流皆最小,这是由于硼掺杂量较小,BDD 电极电阻较大,因此溶出峰电流相对较小。当硼碳比为 2.5/1000 时,3 种重金属离子的溶出峰电流最大,背景电流最低,这是因为硼掺杂量的增加会使 BDD 电极的导电性提高,另外适量的硼掺杂有利于提高金刚石的品质^[27],在硼掺杂浓度为硼碳比 2.5/1000 时,沉积的金刚石具有较高的品质,因而具备最小的背景电流和较好的电化学分析特性。随着硼掺杂提高到硼碳比 5/1000,溶出峰电流略有降低,背景电流有所增加。随着掺杂浓度进一步提高,当掺杂浓度为硼碳比为 10/1000 时,背景电流进一步增大,溶出峰电流值有所下降,这是因为过多的硼掺杂会影响金刚石的质量,导致薄膜在沉积过程中产生非金刚石相,还会使得有效的硼掺杂浓度变小^[28]。因而后续选择硼掺杂浓度为硼碳比 2.5/1000 的 BDD 电极作为工作电极。

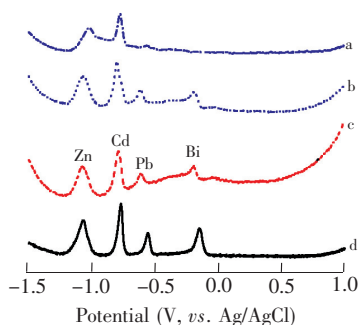


图 5 BDD 电极硼掺杂浓度对 100 $\mu\text{g/L}$ Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 阳极溶出峰大小的影响

Fig. 5 Influence of boron doped concentrations (boron carbon ratio, B/C) of BDD electrode on stripping peak current of 100 $\mu\text{g/L}$ Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} . a, 1/1000; b, 5/1000; c, 10/1000; d, 2.5/1000. Supporting electrolyte: 0.1 mol/L acetate buffer (pH 4.79) containing 150 $\mu\text{g/L}$ Bi; deposition potential: -1.5 V; deposition time: 60 s; frequency: 150 Hz; pulse height: 150 mV; step increment: 2 mV.

3.5 支持电解液 pH 值的影响

pH 值较低时,析氢严重,而 pH 值过高时, Bi^{3+} 会发生严重水解反应,实验考察了支持电解液在 pH 3.9~5.3 范围内的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 溶出峰随 pH 值的变化规律(图 6),在 pH 值在 3.90~4.79 范围内,溶出峰电流随 pH 值的升高而增大。这是因为在较低 pH 值下,溶液中 H^+ 浓度较大,沉积过程中会有少量的析氢过程,析氢过程阻碍了 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和铋在 BDD 电极表面的还原沉积,因而溶出峰电流值较小。当 $pH > 4.79$ 时,溶出峰电流逐渐减小,在较高 pH 值下, Bi^{3+} 会发生水解反应,铋修饰作用减弱,从而导致 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 溶出峰电流的降低。因此,本实验选择 pH 值为 4.79 的醋酸缓冲液。

3.6 沉积电位的影响

不同沉积电位对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 阳极溶出峰大小的影响见图 7,随沉积电位从 -1.8 V 增加到 -1.5 V,溶出峰电流呈增大趋势,这是因为较低的沉积电位会伴有析氢过程,阻碍重金属离子在 BDD 电极表面的沉积,而且沉积电位越低,析氢现象越严重,因而溶出峰值电流越小。溶出峰电流在 -1.5 V 时出现最大值,当沉积电位继续增大,溶出峰电流又逐渐降低。为了得到更佳的溶出伏安响应,实验选用 -1.5 V 作为沉积电位,既能避免析氢的干扰,同时保证足够的待测重金属离子在 BDD 电极表面富集沉积。

3.7 电极的传感分析性能

在优化的实验条件下,考察了原位铋修饰 BDD 电极对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在 10~300 $\mu\text{g/L}$ 浓度下的

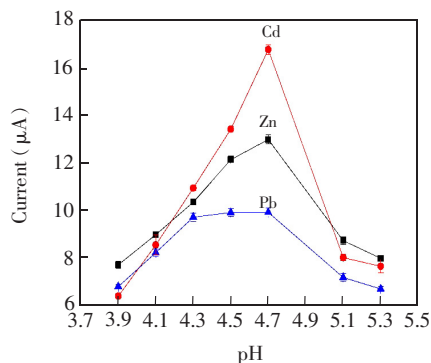


图 6 支持电解液 pH 对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 溶出峰电流的影响

Fig. 6 Effect of electrolyte pH upon stripping peak current of 100 $\mu\text{g/L}$ Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} . Supporting electrolyte: 0.1 mol/L acetate buffer (pH 4.79) with 150 $\mu\text{g/L}$ Bi addition; deposition potential: -1.5 V; deposition time: 60 s; frequency: 150 Hz; pulse height: 150 mV; step increment: 2 mV

响应性能,图8为不同浓度 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的 SWV 阳极溶出伏安曲线(A)及对应峰电流的线性曲线(B)。3种重金属离子分离度较好,随着待测离子浓度增大,溶出峰电流逐渐增强。在 $10 \sim 300 \mu\text{g/L}$ 范围内,重金属离子浓度和峰电流分别呈良好的线性关系,线性方程、相关系数和检出限($S/N=3$)见表1。

表1 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 检测分析的线性曲线和相关系数列表
Table 1 Characteristics of calibration plots for $10 \sim 300 \mu\text{g/L}$ Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}

金属离子 Analyte	线性曲线 Calibration curves	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit ($\mu\text{g/L}$)
Zn^{2+}	$y=0.0879x + 2.9443$	0.9916	0.56
Cd^{2+}	$y=0.1412x + 2.0203$	0.9946	0.32
Pb^{2+}	$y=0.0680x + 1.6388$	0.9862	0.75

对 50 和 $100 \mu\text{g/L}$ 的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 连续测定 20 次,电极对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 溶出峰值电流的相对标准偏差小于 5% ,显示出较好的重复性。

3.8 干扰实验

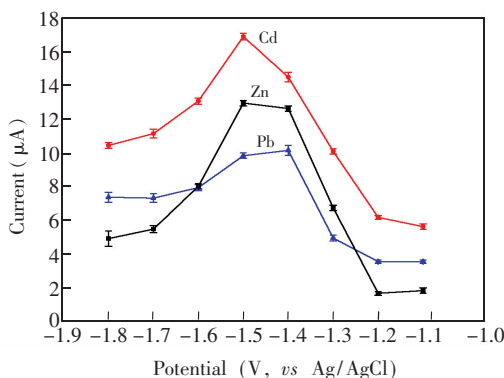


图7 沉积电位对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 溶出峰值大小的影响

Fig. 7 Effect of deposition potential upon stripping peak current of $100 \mu\text{g/L}$ Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} . Supporting electrolyte: 0.1 mol/L acetate buffer ($\text{pH } 4.79$); deposition time: 60 s ; frequency: 150 Hz ; pulse height: 150 mV ; step increment: 2 mV

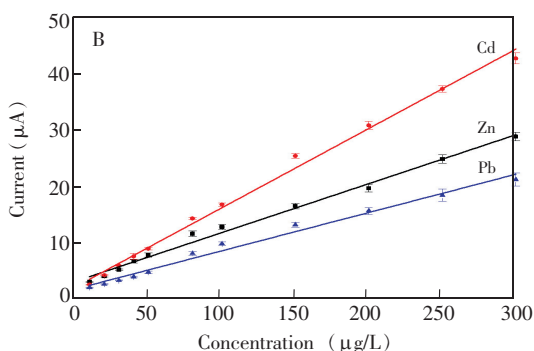
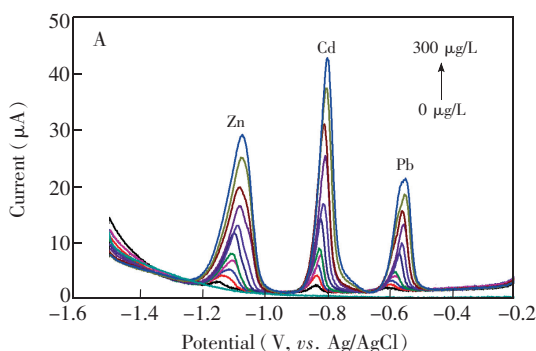


图8 (A) $10 \sim 300 \mu\text{g/L}$ Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在原位铋修饰 BDD 电极上的方波脉冲溶出伏安曲线,(B) 溶出峰电流随浓度线性变化图

Fig. 8 (A) Stripping voltammograms for different concentrations ($0, 10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200, 250, 300 \mu\text{g/L}$, from bottom to top) of Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} in 0.1 mol/L acetate buffer, (B) The calibration curves for simultaneous analysis of Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} . Supporting electrolyte: 0.1 mol/L acetate buffer ($\text{pH } 4.79$); deposition time: 60 s ; frequency: 150 Hz ; pulse height: 150 mV ; step increment: 2 mV .

考察了 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 检测分析过程中的相互影响,结果如图9所示。增加 Zn^{2+} 浓度对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的检测影响较小(图9A),增大 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的浓度会对相邻的 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 检测有一定影响(图9B和9C)。考察了水中常见离子对检测的影响, 1000 倍的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 对 $50 \mu\text{g/L}$ Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 溶出峰值影响小于 5% 。而检测过程中 Cu^{2+} 对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 检测分析有较大影响(图9D),当加入 1 倍浓度的 Cu^{2+} 时, Zn^{2+} 溶出峰几乎消失, Cd^{2+} 溶出峰电流降为原来的 50% , 加入 $2 \sim 3$ 倍浓度的 Cu^{2+} 时, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 溶出峰几乎消失, Pb^{2+} 溶出峰电流有较大下降,这是由于 Cu^{2+} 的加入会与 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 形成不利于溶出分析的合金。此外 Cu^{2+} 的加入会导致析氢现象而不利于重金属离子的分析检测。为消除 Cu^{2+} 干扰,可加入亚铁氰化钾与铜形成稳定的沉淀物,或者加入 Ga^{3+} 与铜形成合金,以减轻和防止 Cu^{2+} 对检测的干扰^[29]

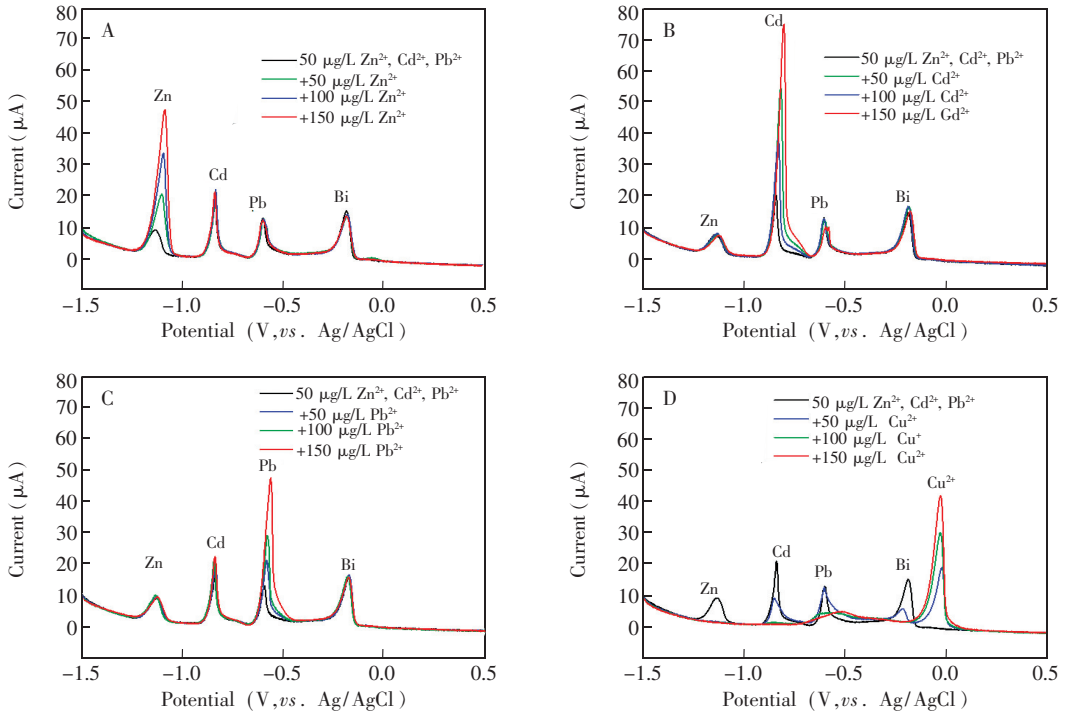


图9 加入1、2、3倍浓度的 Zn^{2+} (A)、 Cd^{2+} (B)、 Pb^{2+} (C)、 Cu^{2+} (D)对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 同时检测的干扰
Fig.9 Interference on Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} determination, stripping voltammograms of heavy metal ions at Bi/BDD electrode (A) 50 $\mu\text{g/L}$ Cd^{2+} , Pb^{2+} with concentrations varying in the range of 50–200 $\mu\text{g/L}$ Zn^{2+} , (B) 50 $\mu\text{g/L}$ Zn^{2+} b Pb^{2+} with concentrations of 50–200 $\mu\text{g/L}$ Cd^{2+} , (C) 50 $\mu\text{g/L}$ Zn^{2+} , Cd^{2+} with concentrations of 50–200 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} , (D) 50 $\mu\text{g/L}$ Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} with concentrations of 50–150 $\mu\text{g/L}$ Cu^{2+}

3.9 实际水样分析

取北京某高校池塘水样,过滤后加入醋酸和醋酸钠,调整醋酸钠离子浓度为0.1 mol/L,调节pH值至4.79,而后加入硝酸铋调节铋浓度为150 $\mu\text{g/L}$ 。采用加标回收实验考察传感器的实际应用性能,结果见表2。分别在水样中加入5、10和15 $\mu\text{g/L}$ 的目标离子,3种离子的回收率在92.0%~114.0%之间,说明本传感器可用于实际水样的检测。

表2 实际水样分析结果

Table 2 Recovery result for Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} in pond water

金属离子 Heavy metal ion	加入值 Added ($\mu\text{g/L}$)	检测值 Found ($\mu\text{g/L}$)	回收率 Recovery (%)	金属离子 Heavy metal ion	加入值 Added ($\mu\text{g/L}$)	检测值 Found ($\mu\text{g/L}$)	回收率 Recovery (%)
Zn^{2+}	0	8.1	–	Pb^{2+}	0	ND	–
	5	12.9	96.0		5	4.6	92.0
	10	18.6	105.0		10	9.3	93.0
	15	24.3	108.0		15	15.4	102.7
Cd^{2+}	0	ND	–				
	5	5.7	114.0				
	10	9.3	93.0				
	15	14.1	94.0				

ND, not detectable

4 结论

<https://engine.scichina.com/doi/10.11895/j.issn.0253-3820.171026>

采用原位铋修饰 BDD 电极为工作电极利用阳极溶出伏安法对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 重金属离子进行同时检测分析,原位铋修饰 BDD 电极较裸电极可有效提高 3 种重金属离子的溶出峰值。在选用 SWV 扫

描方式,支持电解液为 0.1 mol/L 醋酸缓冲液,溶液 pH 值为 4.79, BDD 电极硼掺杂浓度为硼碳比 25/1000,富集电位 -1.5 V 的条件下同时检测 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 效果较好, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 溶出峰具有良好的分离度。优化实验条件下, BDD 电极有效地对 $10 \sim 300 \mu\text{g/L}$ 的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 进行同时检测,具有良好的线性关系、重复性和较低的检出限。检测过程中 3 种重金属的相互干扰较小, Cu^{2+} 对 3 种离子的同时测定有较大影响。利用原位铋修饰电极实现了无汞化条件下同时检测 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 。本方法灵敏度高、重复性好、简便、快速,有望在 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 重金属离子传感检测方面得到实际应用。

References

- 1 Li Z, Ma Z, van der Kuijp T J, Yuan Z, Huang L. *Sci. Total Environ.*, **2014**, 468: 843–853
- 2 Sun Q, Wang J, Tang M, Huang L, Zhang Z, Liu C, Lu X, Hunter K W, Chen G. *Anal. Chem.*, **2017**, 89(9): 5024–5029
- 3 Quiroa Montalvan C M, Gomez Pineda L E, Alvarez Contreras L, Valdez R, Arjona N, Oropeza-Guzman M T. *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164(6): B304–B313
- 4 Jiokeng S L Z, Dongmo L M, Ymele E, Ngameni E, Tonle I K. *Sens. Actuators B*, **2017**, 242: 1027–1034
- 5 Allafchian A, Mirahmadi Zare S Z, Gholamian M. *IEEE Sens. J.*, **2017**, 17(9): 2856–2862
- 6 TANG Feng-Jie, ZHANG Feng, JIN Qing-Hui, ZHAO Jian-Long. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2013**, 41(2): 278–282
唐逢杰, 张凤, 金庆辉, 赵建龙. *分析化学*, **2013**, 41(2): 278–282
- 7 Rodrigues J A, Rodrigues C M, Almeida P J, Valente I M, Goncalves L M, Compton R G, Barros A A. *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 701(2): 152–156
- 8 Ensafi A A, Nazari Z, Fritsch I. *Electroanalysis*, **2010**, 22(21): 2551–2557
- 9 GAO Cheng-Yao, CHANG Ming, LI Xiao-Wei, LI Cui-Ping. *Progress in Chemistry*, **2011**, 23(5): 951–962
高成耀, 常明, 李晓伟, 李翠平. *化学进展*, **2011**, 23(5): 951–962
- 10 Ivandini T A, Wicaksono W P, Saepudin E, Rismetov B, Einaga Y. *Talanta*, **2015**, 134: 136–143
- 11 Chaiyo S, Chailapakul O, Siangproh W. *Anal. Chim. Acta*, **2014**, 852: 55–62
- 12 El Tall O, Jaffrezie Renault N, Sigaud M, Vittori O. *Electroanalysis*, **2007**, 19(11): 1152–1159
- 13 McGaw E A, Swain G M. *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 575(2): 180–189
- 14 Culkova E, Svore L u, Tomcik P, Durdiak J, Rievaj M, Bustin D, Breseher R, Lokaj J. *Pol. J. Environ. Stud.*, **2013**, 22(5): 1317–1323
- 15 Zhang T, Li C, Mao B, An Y. *Ionics*, **2015**, 21(6): 1761–1769
- 16 Guo Y, Huang N, Yang B, Wang C, Zhuang H, Tian Q, Zhai Z, Liu L, Jiang X. *Sens. Actuators B*, **2016**, 231: 194–202
- 17 Honorio G G, Azevedo G C, Costa Matos M A, Leal de Oliveira M A, Matos R C. *Food Control*, **2014**, 36(1): 42–48
- 18 Chooto P, Wararatananurak P, Innuphat C. *Scienceasia*, **2010**, 36(2): 150–156
- 19 Wang J, Lu J M, Hocevar S B, Ogorevc B. *Electroanalysis*, **2001**, 13(1): 13–16
- 20 Wang J, Lu J M, Hocevar S B, Farias P A M, Ogorevc B. *Anal. Chem.*, **2000**, 72(14): 3218–3222
- 21 Xu H, Zeng L, Huang D, Man Y, Jin L. *Food Chem.*, **2008**, 109(4): 834–839
- 22 LI Dong-Yue, JIA Jian-Bo, WANG Jian-Guo. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2012**, 40(2): 321–327
李冬月, 郝建波, 王建国. *分析化学*, **2012**, 40(2): 321–327
- 23 Azevedo A F, De Barros R C M, Serrano S H P, Ferreira N G. *Surf. Coat. Tech.*, **2006**, 200(20-21): 5973–5977
- 24 Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. *Phys. Rep.*, **2009**, 473(5-6): 51–87
- 25 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. New York: Wiley Interscience, **2001**: 231
- 26 Kruusma J, Banks C E, Compton R G. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2004**, 379(4): 700–706
- 27 Karolina Schwarzová-Pecková J V, Jir̄ Barek, Ivana Šloufová. *Electrochim. Acta*, **2017**, 243: 170–182
- 28 Din S H, Shah M A, Sheikh N A, Najar K A, Ramasubramanian K, Balaji S, Rao M S R. *Bull. Mater. Sci.*, **2016**, 39(7): 1753–1761 <https://engine.scichina.com/doi/10.11895/j.issn.0253-3820.171026>
- 29 Crowley K, Cassidy J. *Electroanalysis*, **2002**, 14(15-16): 1077–1082

Determination of Trace Zn(II), Cd(II) and Pb(II) Metal Ions Using In-situ Bismuth-modified Boron Doped Diamond Electrode

GAO Cheng-Yao^{1,2}, TONG Jian-Hua¹, BIAN Chao¹, SUN Ji-Zhou¹, LI Yang¹, WANG Jin-Fen³
GONG Shun¹, HUI Yun¹, XU Yu-Hao¹, WANG Xiao-Qing¹, XIE Hu-Cheng¹, XIA Shan-Hong^{*1}

¹(State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

²(Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China)

³(Chinese National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

Abstract Bismuth modified boron doped diamond (BDD) film electrode was employed for simultaneous determination of trace Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by anodic stripping voltammetry. Bi(III) was simultaneously in-situ deposited on bismuth modified boron doped diamond electrode with Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by pre-concentration. In the presence of Bi(III), the sensitivity for determination of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) was remarkably enhanced. Influence factors such as bismuth concentration, boron doped concentrations of BDD electrode, pH, preconcentration potential were investigated and optimized. Under the optimal conditions, the stripping peak currents increased linearly with the increasing concentration of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in the range of 10–300 $\mu\text{g/L}$. The limit of detection was 0.56 $\mu\text{g/L}$ for Zn(II), 0.32 $\mu\text{g/L}$ for Cd(II) and 0.75 $\mu\text{g/L}$ for Pb(II) ($S/N=3$), respectively. The interference experiments showed that common ions had little influence on the determination except Cu(II). In addition, the developed electrode displayed a good repeatability. The method was successfully applied to determination of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in real water samples with the standard addition recoveries of 92.0%–114.0%.

Keywords Boron doped diamond thin film electrode; Anodic stripping voltammetry; Heavy metal ions; Simultaneous detection; Electrochemical sensor

(Received 21 June 2017; accepted 6 November 2017)

This work was supported by the Key Project of Major State Basic Research Development Program (No. 2015CB352100), the National Natural Science Foundation of China (No. 61306010) and the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (No. E2014507012).

沃特世携手马尔文帕纳科,推进聚合物表征技术发展

美国马萨诸塞州米尔福德市,2018年1月23日-沃特世公司近日与马尔文帕纳科公司(Malvern Panalytical)宣布签署合作协议,携手推进聚合物分析技术的发展。通过将沃特世超高效聚合物色谱系统(Waters ACQUITY Advanced Polymer Chromatography, APC)与马尔文帕纳科的 OMNISEC REVEAL 系统相结合,研发科学家们能够实现高灵敏度检测并获取高分离度数据,无需校正色谱柱即可掌握更详尽的样品信息。

如今,新型聚合物层出不穷,不仅复杂程度越来越高,结构和成分也各不相同。因此,为聚合物表征开发先进的分析和分离技术刻不容缓。分析人员需要借助创新技术更好地表征和了解高度复杂的样品。将高柱效色谱柱与总体系统扩散性低的沃特世 APC 系统相结合,不仅能够显著提升分离度(尤其是对于低分子量的低聚物),运行速度也比传统凝胶渗透色谱(GPC)快了多达5倍,可实现更高的样品通量和更快的开发方法。

过去,由于受到检测器扩散体积的局限,这种分析速度快且分离度高的分离技术甚少与光散射检测器等先进的在线检测器联用。然而,随着 APC 的优势在研究领域和工业领域愈发突显,先进检测器的制造商们纷纷致力于研发新技术,希望能在维持 APC 高分离度的同时,降低这些先进检测器内部的扩散性。马尔文帕纳科的 OMNISEC REVEAL 多检测器模块恰好具备这种性能。APC 与 OMNISEC REVEAL 组成的联用系统可以计算绝对分子量、特性粘度和流体动力学半径。这些参数可用于预测聚合物在溶液/产品基质中的行为,从而协助研究人员更全面地了解聚合物结构。不仅如此,分析速度快、可轻松获取详尽的样品信息等优势还为开发更优质、更高效的产品提供了捷径。

(下转 280 页)