

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.06.013

电分析技术用于含铜废水检测研究

徐子豪, 张国光, 李琴*

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘要: 工业废水中的Cu(II)离子严重威胁环境和人类健康,因此检测水溶液中Cu(II)离子含量具有重要意义。金属有机框架材料因其比表面积大、可吸附位点多、可设计性强等特点而备受关注。采用溶剂热方法制备了Ni-MOF材料,对裸玻碳电极进行Ni-MOF材料修饰。用CV法和EIS法对Ni-MOF材料修饰电极的电化学性能进行表征,结果表明修饰后电极的导电性下降,说明导电性较差的Ni-MOF材料已经固定在玻碳电极表面。优化了Ni-MOF修饰电极对Cu(II)离子进行溶出伏安法的实验参数,优化实验参数为醋酸-醋酸钠缓冲溶液做支持电解质,电解液pH为5,富集电位为-1.2 V,富集时间为130 s。Ni-MOF修饰电极对不同浓度的Cu(II)离子检测,溶出峰电流与离子浓度的线性关系为 $I(\mu\text{A})=2.8+1.89C(\mu\text{M})$,灵敏度为 $1.89 \mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}$,线性相关系数 $R^2=0.997$,5次重复检测Cu(II)离子结果表明Ni-MOF修饰电极的稳定性较好。

关键词: 金属有机框架;修饰电极;重金属离子;电化学检测;溶出伏安法

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Study on the detection of copper ion wastewater by electrical analysis technology

Xu Zihao, Zhang Guoguang, Li Qin*

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University,
Nanchang 330063, China)

Abstract: It is of great significance to detect the content of Cu(II) ion in industrial wastewater due to the serious threat of Cu(II) ion to the environment and human health. Metal-organic Frameworks (MOFs), featuring large specific surface area, ample adsorptive sites and high designability, have received extensive attention as a new kind of porous crystalline materials. The Ni-MOF was prepared by solvothermal method and used as modification material on the naked glassy carbon electrode. The electrochemical properties of Ni-MOF modified electrode were characterized by CV method and EIS method. The results showed a decreased electrical conductivity for Ni-MOF modified electrode, indicating a successful loading of low conductive Ni-MOF on the surface of the glassy carbon electrode. The experimental optimization of stripping voltammetry for Cu(II) ion with Ni-MOF modified electrode were carried out. The experimental conditions were optimized by using acetic acid-sodium acetate buffer solution as the supporting electrolyte at pH=5 with a enrichment potential -1.2 V for 130 s. When the Ni-MOF modified electrode was used for Cu(II) ion detection, a linear relationship between the peak current and Cu(II) ion concentration was obtained to be $I(\mu\text{A})=2.8+1.89C$

收稿日期: 2023-10-06

修回日期: 2023-11-10

作者简介: 徐子豪(1999—),男,研究生,研究方向:纳米材料制备,email: 1359829329@qq.com

*通信作者: 李琴(1979—),女,博士,讲师,研究方向:电化学与表面处理,email: liqinzijin@126.com

基金项目: 南昌航空大学博士启动基金(EA202101191);2021年江西省高等学校教学改革研究课题(JXJG-21-8-15)

(μM) with sensitivity of $1.89 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1}$ and the linear correlation coefficient R^2 of 0.997. The good performance in the five repeated detection cycles of Cu(II) ion indicated a good reproducibility of Ni-MOF modified electrode in Cu(II) ion detection.

Keywords: metal-organic frameworks; modified electrode; heavy metal ions; electrochemical detection; stripping voltammetry

水是人类生命之源,万物发展离不开水。随着工农业的迅速发展,重金属污染问题逐渐严重,有些地区出现严重Cu(II)离子污染^[1]。锰、锌、铜、镍、铅和汞以及一些有重金属性质的非金属都会造成重金属污染^[2]。重金属不仅毒性大,很难被降解,而且通过食物链在生物富集放大,还会由于水的流动性使污染范围扩大。重金属来源十分广泛,工业排出的工业废水中重金属含量如若不达标则会造成重金属离子污染,近年来因为环境保护,对工业排放废水重金属浓度标准十分严格。重金属污染十分严重,已经危害到人的生命健康^[3],因此,水中重金属的准确快速检测变得十分重要。

目前,重金属比较成熟的检测方法主要包括原子光谱法、质谱分析法、紫外-可见光度法、化学发光法^[4-5]等,这些方法可以用来鉴别不同的金属离子,检测效果也较好。然而,这些检测技术需要的设备都十分昂贵,并且不便于携带,操作复杂,不能快速检测重金属离子。而且,这些技术仅适用于定量分析,需要与其他色谱技术结合才能得出金属离子形态,极其不方便。相比于其他检测方法,电化学方法具有灵敏度高、成本低、携带性好、操作简单等优点^[6],被认为是一种快速、有效的分析重金属的方法。电化学分析法主要分为示差脉冲极谱法、微分脉冲极谱法、溶出伏安法,由于溶出伏安法具有灵敏度高,检出限较低的特点,目前最常用的主要为溶出伏安法^[7]。阳极溶出伏安法已广泛应用于检测重金属离子^[8-12]。

对于溶出伏安法来说,工作电极的检测性能极其的重要,对工作电极表面进行修饰,对于工作电极检测重金属离子的能力有着重要作用。金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)材料是近年来热门的研究材料,由于其孔隙率和比表面积高等特点,在吸附、催化、电化学检测等方面有很高的研究价值^[13-20]。

1 实验部分

本文采用溶剂热法合成了Ni-MOF材料,制备了Ni-MOF材料修饰电极。Ni-MOF修饰电极作为工作电极,采用溶出伏安法检测Cu(II)离子,对电解液pH(2~6)、富集电压为(-0.8~-1.4 V),富集时间(90~150 s)进行了优化。

1.1 试剂与材料

硝酸镍购自国药集团化学试剂有限公司;对苯二甲酸、N,N-二甲基酰胺购自麦克林试剂有限公司;无水乙醇、硝酸、六氰合铁酸钾、氯化钾、氯化铜、醋酸、醋酸钠均购自西陇科学股份有限公司;以上试剂均为分析纯。Nafion购自北京鸿海天科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 Ni-MOF材料的合成

称量 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、对苯二甲酸(PTA)于烧杯中,加入N,N-二甲基甲酰胺,超声波震荡仪中震荡30 min使之充分溶解后,转入100 mL四氟乙烯内衬高压反应釜中。将反应釜放入电热鼓风干燥箱中在150 °C下反应12 h。反应结束后自然冷却至室温,得到Ni-MOF悬浊液,用无水乙醇和N,N-二甲基甲酰胺分别滤洗3次,抽滤后放入真空干燥箱中150 °C下干燥12 h后得到绿色粉状Ni-MOF样品。

1.2.2 Ni-MOF修饰电极的制备

将预处理好的电极与辅助铂片电极、参比电极(饱和甘汞电极)形成三电极体系,放入含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl的5 mmol/L的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中,用循环伏安法(CV)检验玻碳电极是否达到修饰条件。采用滴涂法制备Ni-MOF修饰电极,将2 mg的Ni-MOF分散于400 μL 乙醇和水(1:1)溶液中,滴加10 μL Nafion溶液,超声振荡30 min形成均匀的悬浊液。用移液枪取2 μL 的Ni-MOF悬浊液滴涂在处理好的玻碳电极表面进行修饰,修饰好的电极放在空气中干燥后,放入干燥箱60 °C下烘干1 h,取出

备用。

1.2.3 材料表征及重金属检测方法

Ni-MOF 表面官能团采用傅里叶红外变换光谱 (FT-IR) (德国布鲁克 VERTEX70 衰减全反射傅里叶红外光谱仪) 进行分析, 样品通过 KBr 压片测定, 扫描范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

电化学测试是在 RST5200 电化学工作站 (郑州世瑞思仪器科技有限公司) 进行, 采用循环伏安法测量电极表面的活性吸附面积。采用电化学阻抗谱表征判断 Ni-MOF 修饰电极的导电性以及表面离子扩散过程受到的影响, 分析电极表面的扩散过程和电子转移动力学。采用方波溶出伏安法检测 Cu(II) 离子, 测试采用三电极体系, 测试溶液为一定浓度的 Cu(II) 离子溶液, 工作电极为 Ni-MOF 修饰电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂片电极。溶出伏安法设置溶液 pH (2~6)、富集电压 ($-0.8 \sim -1.4\text{ V}$)、富集时间 (90~150 s) 进行实验, 在溶出结束后, 施加 0.2 V 的正电压保持 100 s, 使残留在工作电极表面上的 Cu(II) 离子彻底溶出。

2 结果与讨论

2.1 Ni-MOF 材料表征

图 1 为有机配体对苯二甲酸 (PTA) 和 Ni-MOF 材料的红外光谱图。

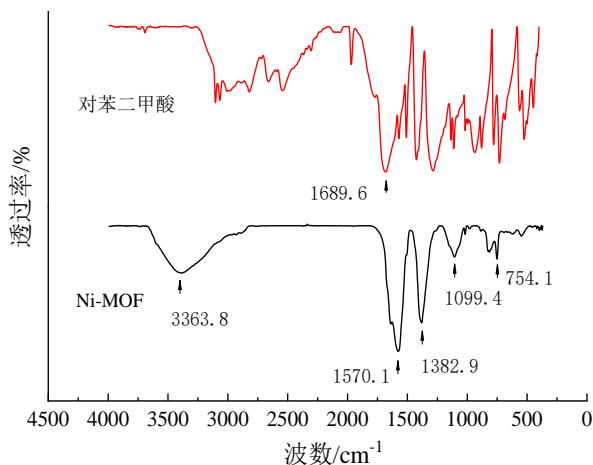


图1 Ni-MOF 和对苯二甲酸材料的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of Ni-MOF and PTA

从图 1 中可以看出, Ni-MOF 材料在 754、1099、1382、 1570 cm^{-1} 存在 4 个红外吸收峰。羧酸官能团中的 C—O 振动主要位于 $1000 \sim 1320\text{ cm}^{-1}$ 区域范围, C=O 主要区域范围在 $1665 \sim 1760\text{ cm}^{-1}$ 。图 1 中在

1099 、 1382 、 1570 cm^{-1} 处对应着 O=C—O 键的拉伸振动, 说明羧酸官能团存在, 与对苯二甲酸红外光谱对比, 吸收峰有少许偏移, 但大致位置没有改变, 表明 Ni-MOF 成功合成。 754 cm^{-1} 特征吸收峰可能是 Ni—O 的伸缩振动引起的, 在 $3500 \sim 3582\text{ cm}^{-1}$ 波段处, 明显的宽峰为 O—H 键振动产生, 与对苯二甲酸特征峰发生偏移, 怀疑为 Ni 离子结合产生的。

Ni-MOF 材料的红外光谱图表明 Ni-MOF 材料的羧基上 C—O 未发生断裂, 具备羧酸官能团, Ni-MOF 材料合成成功。

2.2 修饰电极 Ni-MOF/GCE 的性能表征

2.2.1 CV 测试和活化面积分析

如图 2 和图 3 分别为玻碳电极修饰前后的 CV 曲线, 玻碳电极 (GCE) 在预处理后, 在含有 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KCl}$ 和 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中进行循环伏安扫描, 扫描速率分别为 1、10、20 和 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线图。

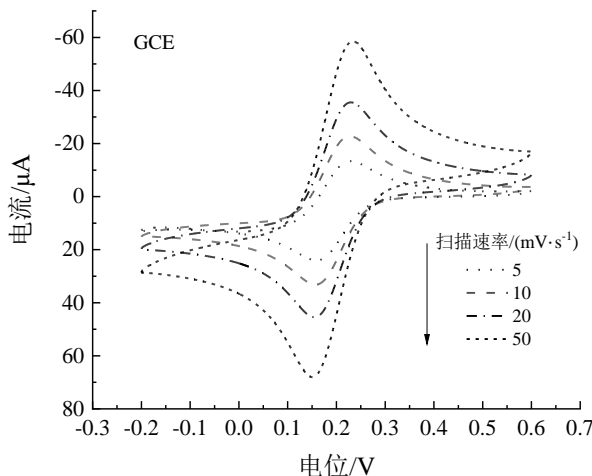


图2 玻碳电极在不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig.2 CV curves of GCE at different scanning rates

从图 2 中可以得出玻碳电极在扫描速率为 $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的还原峰 E_{pc} 、氧化峰 E_{pa} 分别为 0.155 V 和 0.230 V, 峰电位差 ΔE_p 为 75 mV, 小于 90 mV, 氧化峰与还原峰较为对称, 氧化还原反应可逆性较好, 其他扫描速率下的峰电位差也均小于 90 mV, 则说明该玻碳电极导电性较高, 电子转移能力较强, 表面达到镜面光滑, 符合修饰条件, 可以用作修饰电极。从图 3 中可以得出 Ni-MOF 电极在扫描速率为 $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的氧化峰 E_{pa} 、还原峰 E_{pc} 分别为 0.387 V 和 0.480 V, 峰电位差 ΔE_p 为 93 mV, 比玻碳电极的

75 mV大,较裸玻碳电极的峰电位差增加24%,说明玻碳电极经过Ni-MOF修饰后电极导电性下降,电阻增大。修饰后电极氧化还原峰电流比例接近1,修饰电极表面反应可逆性较好,待测重金属离子易在修饰电极表面发生氧化还原反应。

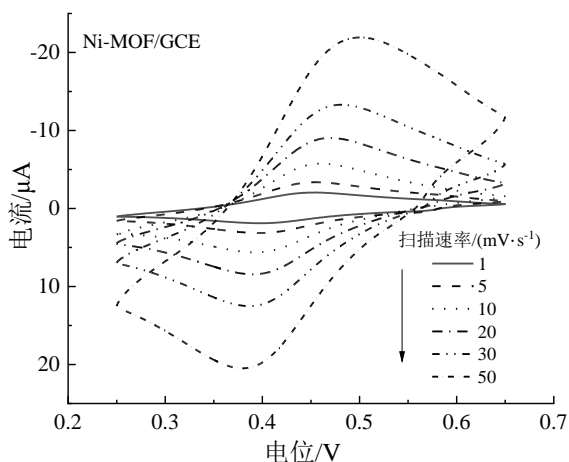


图3 Ni-MOF修饰电极在不同扫描速率下的CV曲线

Fig.3 CV curves of Ni-MOF/GCE at different scanning rates

图4和图5为根据Ni-MOF在玻碳电极修饰前后不同扫描速率下的峰电流,做出的 $I_p \sim \nu^{1/2}$ 的线性拟合图。

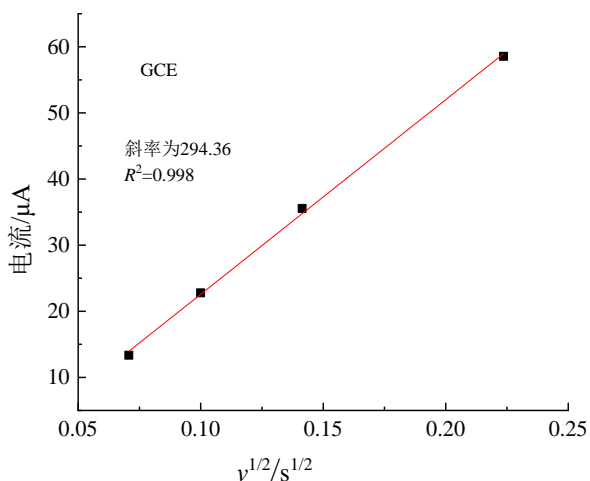


图4 玻碳电极在不同扫描速率下的 $I_p \sim \nu^{1/2}$ 的线性拟合图

Fig.4 Linear fitting plot of $I_p \sim \nu^{1/2}$ at different scanning rates of GCE

在电化学检测中,电极的活性吸附面积为修饰电极在检测重金属离子时能提供的吸附位点面积,可以通过Randles-Sevcik公式^[21]计算确定。

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A c D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1)$$

对于铁氰化钾溶液来说,转移的电子数 $n=1$, $c=5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,离子扩散系数 $D=6.605 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[21]。代入公式(1),计算得到Ni-MOF修饰电极的表面活性面积,结果见表1。

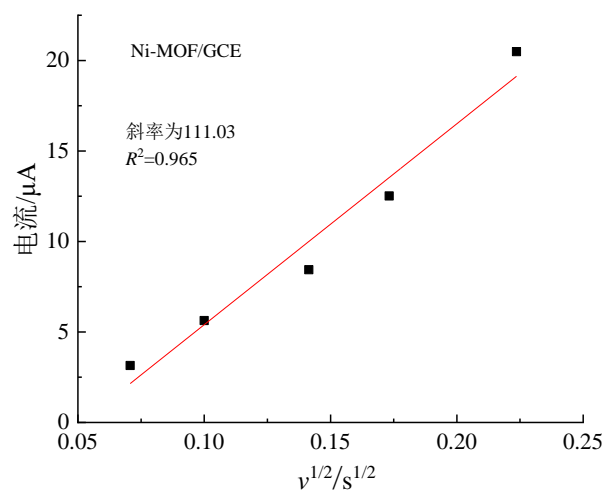


图5 Ni-MOF修饰电极在不同扫描速率下的 $I_p \sim \nu^{1/2}$ 的线性拟合图

Fig.5 Linear fitting plot of $I_p \sim \nu^{1/2}$ at different scanning rates of Ni-MOF/GCE

表1 工作电极的表面活性表面积

Tab.1 The active surface area of the working electrode

| 工作电极 | 斜率 | 活性面积/ cm^2 |
|------------|--------|---------------------|
| GCE | 294.36 | 0.0852 |
| Ni-MOF/GCE | 111.03 | 0.0322 |

2.2.2 EIS测试和阻抗分析

电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)可以表征电极表面电化学特性,通过阻抗谱虚部、实部可以分析电极表面的扩散过程和电子转移动力学。EIS曲线通常包括半圆和直线两个部分:高频区半圆部分直径表示电子转移电阻,直径越大,电阻越大;低频区的直线表示电极表面物质的扩散过程,斜率越大,扩散阻抗越小。

图6为修饰前后工作电极的EIS图谱比较,插图为裸玻碳电极半圆部分扩大图。从图6中可以看出,裸玻碳电极的阻抗谱总体呈一条直线,这是因为玻碳电极已打磨至镜面光滑,导电性较好,电子传输速率高,具备修饰条件。Ni-MOF修饰电极的EIS图谱在低频区的直线部分与裸玻碳电极的直线部分几乎平行,说明修饰的Ni-MOF材料对电极表面扩散作用几乎没有影响。裸玻碳电极的阻抗谱的半圆部

分直径较小,电子转移电阻约为 $21\ \Omega$ 。而 Ni-MOF 修饰后电极的电子转移电阻增加到了 $1100\ \Omega$ 左右,说明镍 MOF 材料导电性较差, Ni-MOF 修饰电极使电极的电阻增大, EIS 测试与 CV 测试结果一致。

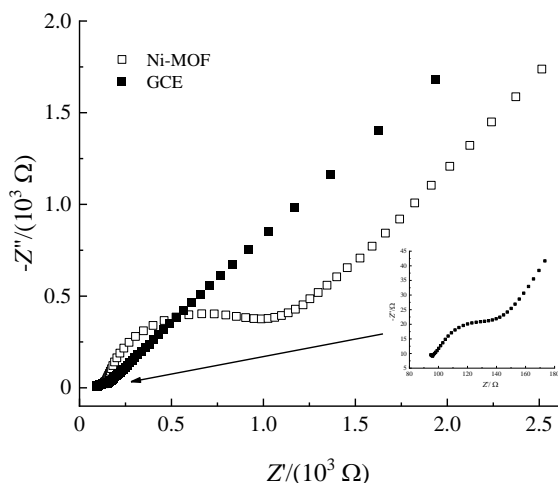


图6 修饰前后工作电极的 EIS 图谱

Fig.6 EIS of working electrode with and without modification

2.3 电化学测试条件的优化

进行电化学分析时,有许多实验参数会显著影响最终的实验结果。因此,在对重金属离子进行电化学分析前,优化电化学实验条件是必要的。本次实验用 $2\ \mu\text{M}$ 的 Cu(II) 离子溶液为测试样品,对支持电解质、pH、富集电位、富集时间实验参数进行优化。

2.3.1 支持电解质

电化学分析中,修饰电极在不同的电解液中会有不同的电流响应,电解质对溶出电流响应的影响是巨大的。图7为 Ni-MOF 修饰电极在 HAc-NaAc 缓冲液、 $\text{HCl-NH}_4\text{Cl}$ 溶液和未加缓冲液的电解液中进行电化学分析时溶出伏安曲线比较。富集电位为 $-1.2\ \text{V}$,富集时间为 $130\ \text{s}$, pH 为 5。

从图7中可以看出,未添加任何缓冲液的情况下, Cu(II) 离子的溶出峰电流几乎没有,说明在不添加任何缓冲液的情况下,修饰电极对 Cu(II) 离子没有电流响应,检测不出铜离子;添加了 $\text{HCl-NH}_4\text{Cl}$ 溶液,有较小溶出峰电流出现;添加 HAc-NaAc 缓冲液, Cu(II) 离子的溶出峰电流较大,所以选用 HAc-NaAc 缓冲液作为电解液。

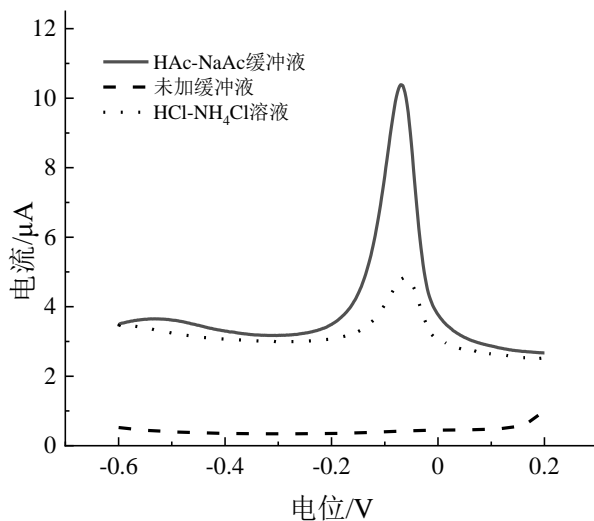


图7 不同缓冲液对 Cu(II) 离子的溶出伏安曲线

Fig.7 Stripping voltammetry curves of Cu(II) ions in different buffer solutions

2.3.2 电解液 pH

电解液的 pH 也会影响到最终的实验结果, pH 的大小会影响 Cu(II) 离子的水解平衡,进而影响 Cu(II) 离子在修饰电极表面的富集状况。图8为在不同 pH 的 HAc-NaAc 电解液中 Cu(II) 离子的溶出伏安曲线, Cu(II) 离子浓度为 $2\ \mu\text{M}$,富集电压为 $-1.2\ \text{V}$,富集时间为 $130\ \text{s}$ 。

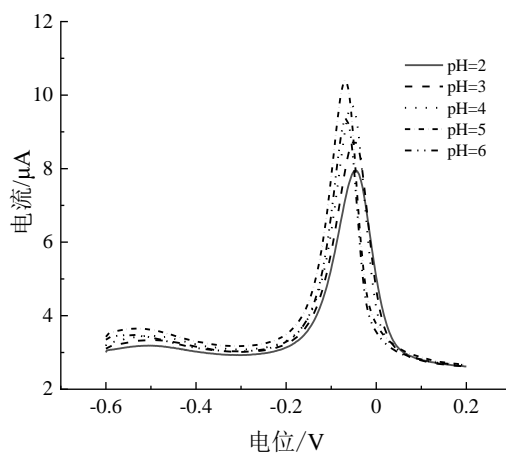


图8 不同 pH 的 HAc-NaAc 电解液中 Cu(II) 离子的溶出伏安曲线

Fig.8 Stripping voltammetry curves of Cu(II) ions in HAc-NaAc electrolyte at different pH

图9是不同 pH 下溶出峰电流大小(扣除基线后)的比较。从图9中可以看出,溶液的 pH 由 2 增加到 5 时, Cu(II) 离子的溶出峰电流也增大,可能是由

于溶液中的质子逐渐减少, Cu(II)离子能更好地吸附在修饰电极表面上。当pH由5增加到6时, Cu(II)离子的溶出峰电流减小, 可能是因为修饰电极在偏酸的电解液中有着更好的活性, Cu(II)离子的活度也更大。因此选用pH为5的HAc-NaAc缓冲液作为支持电解液, 后续实验Cu(II)离子溶液均使用pH=5的HAc-NaAc缓冲液稀释。

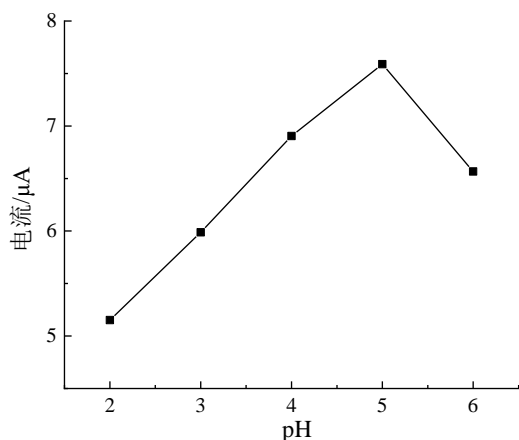


图9 pH对Cu(II)离子检测的影响

Fig.9 The influence of pH on Cu(II) ion detection

2.3.3 富集电位

在溶出伏安法分析中, 富集电位是极其重要的一个实验参数。由于工作电极的表面积很小, 直径只有3 mm, 在待测液中吸附的重金属离子非常少, 因此需要施加一个比待测离子氧化电位负的电位, 使待测重金属离子富集在工作电极表面, 以提高工作电极对重金属离子的溶出电流响应。富集电位过正会导致富集电流不稳定, 溶出峰电流信号微弱, 影响电化学分析过程。富集电位过负会导致其他杂质的产生, 过负的富集电位还会导致析氢反应, 阻碍被检测离子附着, 所以选择一个合适的富集电位是必要的。

图10为对 $2\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Cu(II)离子在电解液为pH=5的醋酸-醋酸钠溶液中, 不同富集电位(-0.8~-1.4 V)条件下的溶出伏安曲线, 富集时间为130 s。

图11为不同富集电位条件下的峰电流大小(扣除基线后)。从图11中可以看到, 富集电位对溶出峰电流大小有明显影响, 总体趋势为随着富集电位的变负, 溶出峰电流增加。富集电位在-0.8~-1.2 V范围内, 随着富集电位变负, 溶出峰电流大小明显逐渐增大; 当富集电位在-1.2 V时, Cu(II)离子溶出峰

电流达到最大; 富集电位在-1.2~-1.4 V范围内, 峰电流大小波动明显, 在-1.4 V过负的富集电压条件下, 工作电极表面有气泡产生, 在-1.2~-1.4 V范围内, 峰电流大小波动明显是由于富集电压过负导致析氢反应产生气泡, 气泡附着在修饰电极表面, 阻碍Cu(II)离子继续富集在电极表面, 导致Cu(II)离子溶出峰电流不稳定。因此, 选用-1.2 V作为Ni-MOF修饰电极检测Cu(II)离子的富集电位。

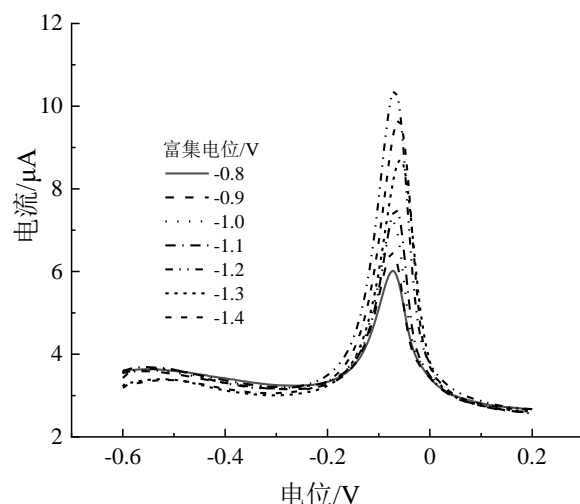


图10 不同富集电位下Cu(II)离子溶出伏安曲线

Fig.10 Stripping voltammetry curves of Cu(II) ions at different enrichment potentials

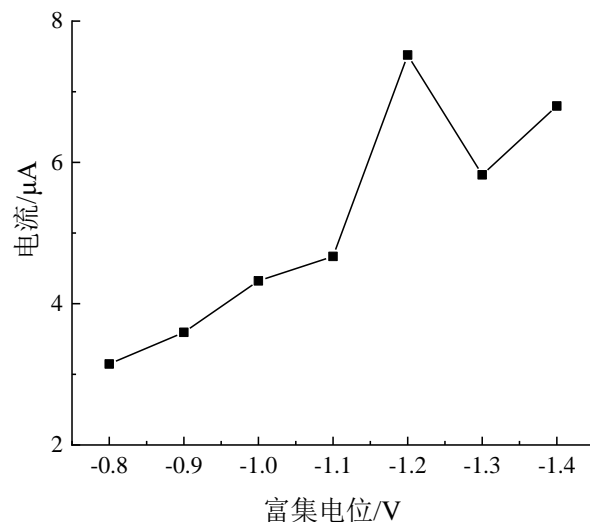


图11 富集电位对Cu(II)离子检测的影响

Fig.11 The influence of enrichment potentials on Cu(II) ion detection

2.3.4 富集时间

不仅富集电位对溶出峰电流大小有关系,在富集电位下所保持的富集时间也是一个重要实验参数。一般来说,富集时间越长,附着在修饰电极上的Cu(II)离子也就越多,所得的溶出电流响应也就越明显,电化学检测效果就更好,但过长的富集时间会发生析氢反应并产生气泡,阻碍铜离子附着,影响实验结果,所以选用合适的富集时间很重要。

图12为不同富集时间(90~150 s)、富集电位为-1.2 V、电解液为pH=5的醋酸-醋酸钠缓冲液条件下,对 $2\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu(II)离子检测得到的溶出伏安曲线。

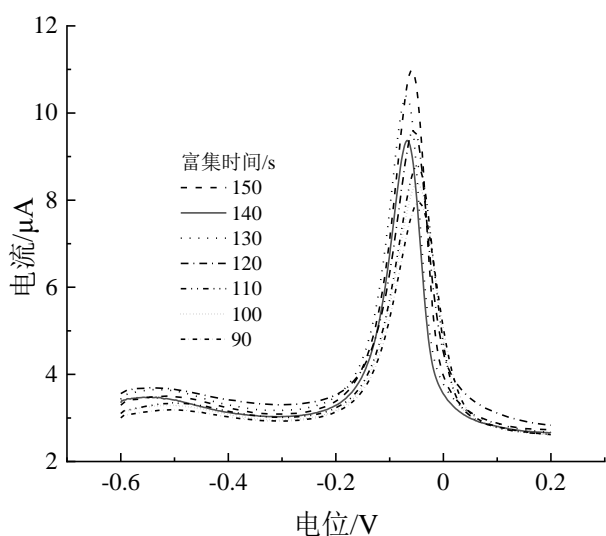


图12 不同富集时间下Cu(II)离子溶出伏安曲线

Fig.12 Stripping voltammetry curves of Cu(II) ions for different enrichment time

图13为不同富集时间条件下的峰电流大小(扣除基线后)。从图13中可以看出,富集时间在90~130 s范围内,Cu(II)离子的溶出峰电流大小随着富集时间的增长而增加,当富集时间达到130 s时,Cu(II)离子的电流响应最明显,而富集时间超过130 s后,Cu(II)离子的溶出峰电流先小幅下降而后大幅下降。这是因为130 s时工作电极表面附着的Cu(II)离子已经饱和,当富集时间再增加时,电极表面可能会发生析氢反应。所以选用130 s作为镍MOF修饰电极对Cu(II)离子检测的富集时间。

最终优化实验参数为:醋酸-醋酸钠缓冲溶液作为支持电解液,电解液pH为5,富集电位为-1.2 V,富集时间为130 s。

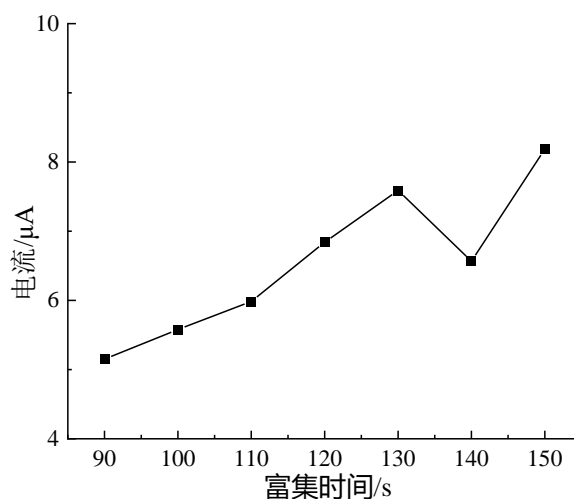


图13 富集时间对Cu(II)离子检测的影响

Fig.13 The influence of enrichment time on Cu(II) ions detection

2.4 修饰电极Ni-MOF/GCE对Cu(II)离子电化学检测

对Cu(II)离子使用溶出伏安法进行电化学检测之前,要将工作电极放在醋酸-醋酸钠缓冲液中进行CV扫描活化,使镍MOF修饰电极适应电解液体系。图14为优化实验条件下检测 $0.5\sim 10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 铜离子的溶出伏安曲线,铜离子溶液均用pH=5的醋酸-醋酸钠缓冲液稀释。从图14中可以看出,Cu(II)离子的溶出峰在-0.07 V左右,在相同的实验条件下,Cu(II)离子的溶出峰电流大小随着待测液中Cu(II)离子的浓度增加而有规律的增大。

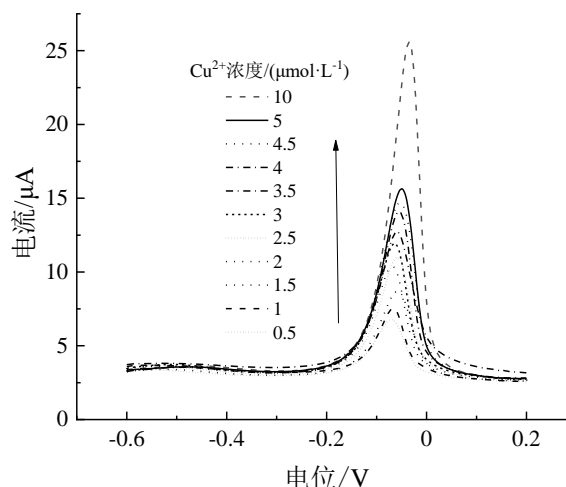


图14 不同Cu(II)离子浓度溶出伏安曲线

Fig.14 Stripping voltammetry curves of different Cu(II) ion concentrations

图15为所测得的Cu(II)离子浓度-峰电流拟合曲线,从图15中可以看出,待测液Cu(II)离子浓度与溶出峰电流大小有着明显的线性关系。根据拟合曲线得到线性相关方程: $I(\mu\text{A}) = 2.8 + 1.89C(\mu\text{M})$, I 为溶出峰电流, C 为Cu(II)离子浓度,灵敏度为 $1.89 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1}$,溶出峰电流与Cu(II)离子浓度的相关系数 $R^2 = 0.997$,线性关系良好,说明Ni-MOF修饰电极对Cu(II)离子具有较好的检测能力。

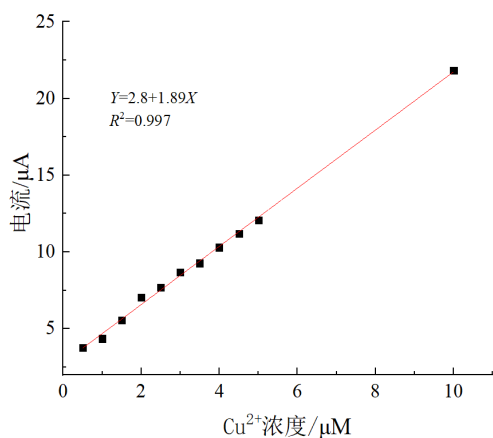


图15 Cu(II)测量标准曲线

Fig.15 Standard curve of Cu(II) measurement

2.5 修饰电极Ni-MOF/GCE稳定性研究

得到Ni-MOF修饰电极电化学检测Cu(II)离子浓度和溶出峰电流大小的拟合曲线后,用Ni-MOF修饰电极在优化实验参数条件下,对 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cu(II)离子进行5次重复实验,实验结果如图16所示,图17为5次实验扣除背景电流后峰电流变化。

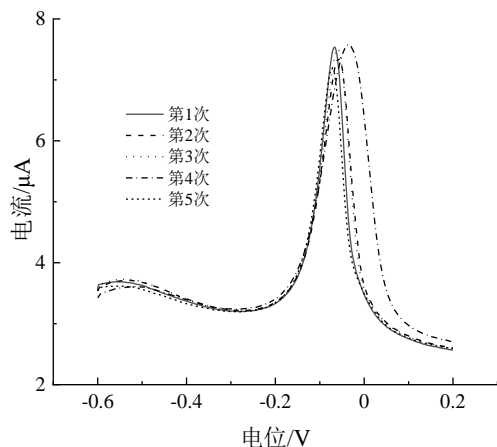


图16 检测 $1 \mu\text{mol/L}$ 的Cu(II)离子的5次重复实验结果

Fig.16 The results of 5 duplicate detections of $1 \mu\text{mol/L}$ Cu(II) ions

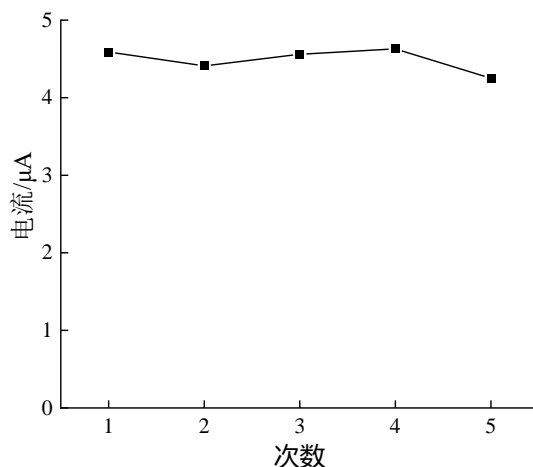


图17 Ni-MOF/SGE的重复性与稳定性

Fig.17 Repeatability and stability of Ni-MOF/SGE electrodes

5次实验得出的溶出峰电流记录在表2中,Cu(II)离子5次检测溶出峰电流的相对标准偏差(RSD)为7.79%,说明Ni-MOF修饰电极检测Cu(II)离子具有较好的稳定性。

表2 检测 $1 \mu\text{mol/L}$ 的Cu(II)离子的5次重复实验的溶出峰电流值

Tab.2 The stripping peak current value of $1 \mu\text{mol/L}$ Cu(II) ion for 5 duplicate detections

| 次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | RSD/% |
|--------------------|------|------|------|-------|------|-------|
| 峰电流/ μA | 4.59 | 4.41 | 4.56 | 4.633 | 4.25 | 7.79 |

3 结论

采用溶剂热方法制备了Ni-MOF材料,用Ni-MOF修饰电极对Cu(II)离子进行了电化学分析,得到以下主要结论:

(1)用红外光谱对Ni-MOF材料进行表征,表面所制备材料为Ni-MOF;

(2)用CV法和EIS法对Ni-MOF材料修饰电极的电化学性能进行表征,CV结果表明Ni-MOF修饰电极比裸玻碳电极的导电性虽有所下降,但导电性仍然较好,在修饰电极表面上重金属离子易发生氧化还原反应。EIS结果进一步证明了CV结果,并且表明了Ni-MOF修饰电极的表面电子转移速率较高,电子扩散过程未受Ni-MOF材料影响;

(3)优化了Ni-MOF修饰电极对Cu(II)离子的

溶出伏安法检测条件,优化实验参数:pH=5的HAc-NaAc缓冲液为支持电解液,富集电位为-1.2 V,富集时间为130 s;

(4)Ni-MOF修饰电极对Cu(II)离子具有较好的电化学响应,Cu(II)离子的线性回归方程为 $I(\mu\text{A})=2.8+1.89C(\mu\text{M})$, I 为溶出峰电流, C 为Cu(II)离子浓度,灵敏度为 $1.89\mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}$,溶出峰电流与Cu(II)离子浓度的相关系数 $R^2=0.997$,线性关系良好,说明Ni-MOF修饰电极对Cu(II)离子具有较好的检测能力;

(5)通过5次重复检测Cu(II)离子,表明Ni-MOF修饰电极对Cu(II)离子有着较高的稳定性。

参考文献

- [1] 祝淑芳. 水环境重金属污染现状及检测技术进展[J]. 中国设备工程, 2021, 7: 165-166.
- [2] Meng Q, Hong C, Lin J, et al. Zeolite a synthesized from alkaline assisted pre-activated halloysite for efficient heavy metal removal in polluted river water and industrial wastewater[J]. 环境科学学报(英文版), 2017, 56(6): 254-262.
- [3] 杨雅茹, 钟瑶, 李帅, 等. 水产品中重金属对人体的危害研究进展[J]. 农业技术与装备, 2020, 370(10): 59-60.
- [4] Sikdar S, Kundu M. A review on detection and abatement of heavy metals[J]. Chembioeng Reviews, 2017, 4(6): 1-13.
- [5] Rotake D, Darji A D. Heavy metal ion detection in water using MEMS based sensor[J]. Materials Today Proceedings, 2018, 5(1): 1530-1536.
- [6] 孙博思, 赵丽娇, 任婷, 等. 水环境中重金属检测方法研究进展[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(7): 157-162.
- [7] 刘洪亮, 杜金凤, 郭航红. 电分析化学法在重金属离子检测中的应用[J]. 商品与质量, 2019(18): 167-168.
- [8] Dahbi M, Yabuuchi N, Fukunishi M, et al. Black phosphorus as a high-capacity, high-capability negative electrode for sodium-ion batteries: investigation of the electrode/electrolyte interface[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(6): 1625-1635.
- [9] Lu Y, Liang X, Niyungeko C, et al. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry[J]. Talanta, 2018, 178: 324-338.
- [10] Jadon N, Jain R, Sharma S, et al. Recent trends in electrochemical sensors for multianalyte detection: A review[J]. Talanta, 2016, 161: 894-916.
- [11] 张仁泽. 有机框架材料修饰电极的电化学分析应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- [12] 张雷. 利用阳极溶出伏安法测定水体钴元素[J]. 农业与技术, 2020, 6: 25-26.
- [13] Lih L, Eddaoudi M, Okkeeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. Nature, 1999, 402: 276-279.
- [14] 张传磊, 钱建磊. 金属有机骨架用于CO₂的吸附和转化[J]. 工业催化, 2021, 29(1): 7-15.
- [15] 陈凯, 孙婷. ZIF-8金属有机骨架吸附分离辛烷同分异构体研究[J]. 化学工程, 2015, 43(11): 30-34.
- [16] 姜杰, 付秋平, 汪玲玲, 等. 金属有机骨架材料MOF(Ni)-74对水中Cu²⁺的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2021, 703(424): 1-8.
- [17] Liu W, Yin X. Metal-organic frameworks for electrochemical applications[J]. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2016, 75: 86-96.
- [18] Kumar P, Deep A, Kim K. Metal organic frameworks for sensing applications[J]. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2015, 73: 39-53.
- [19] Kajal N, Singh V, Gupta R, et al. Metal organic frameworks for electrochemical sensor applications: A review[J]. Environmental Research, 2022, 204: 112320.
- [20] Kwon D, Kim J. Ag metal organic frameworks nanocomposite modified electrode for simultaneous electrochemical detection of copper (II) and lead (II) [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2021, 51(8): 1207-1216.
- [21] 王晋同. 金属-有机框架材料的设计合成及其用于重金属离子探测的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.