

钙钛矿修饰玻碳电极循环伏安法测定银离子的研究

雷龙文, 潘雨欣, 董彦杰

(安庆师范大学 化学化工学院, 安徽 安庆 246011)

摘要: 首先合成了钙钛矿 $C_2H_4(NH_3)_2Pb_2Br_6NCs$, 然后将钙钛矿修饰到玻碳电极上, 修饰好的电极对 Ag^+ 的灵敏度最好。为此, 优化了钙钛矿修饰玻碳电极测定 Ag^+ 的条件为: $0.10 mol \cdot L^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾-硝酸缓冲液 (pH 3.80) 2.5 mL, $1.0 mol \cdot L^{-1} KNO_3$ 6.5 mL。测定 Ag^+ 的线性范围为 $\Delta I = 2.2066c + 7.3662$ (c 的单位 $\mu mol \cdot L^{-1}$)。线性相关系数为 0.9960, 检测限为 $0.80 \mu mol \cdot L^{-1}$ 。11 次测定的相对标准偏差 (RSD) 为 3.5%。该方法用于铜陵有色金属厂的废水样品测定, 回收率在 99.0% ~ 101.0% 之间, 此结果与电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 测定结果吻合。

关键词: 钙钛矿; 修饰电极; 循环伏安法; 银离子

中图分类号: O657.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2021)01-0057-05

银是一种常见的贵金属元素, 广泛用于冶金工业、化学工业、电器和饰品等领域, 银离子药用方面的主要功效是抗菌、除臭和伤口的愈合, 但环境中残存的银离子对人体健康存在着潜在的危害, 人体摄入过量银离子或银盐, 会使人的皮肤、眼睛受损, 因此快速、准确测定银离子具有重要意义。

目前测定痕量银的方法主要有分光光度法^[1]、荧光光谱分析法^[2]、原子吸收光谱法^[3]、溶出伏安法^[4]、离子选择性电极和修饰电极法^[5-7]等, 其中电化学方法由于仪器体积小、操作简便、成本低廉、灵敏度高等优点, 日益引起人们的关注。化学修饰电极通过近 50 年的发展取得了长足的进步, 由于其电极表面的某些功能团存在, 还起到分离、富集的作用, 因此, 近年来化学修饰电极在金属离子分析^[8]、药物分析^[9]、农药^[10] 方面非常活跃, 成为电分析化学领域的重点研究方向之一。

钙钛矿具有独特的结构和物理化学性质, 将其用于修饰电极测定金属银离子目前尚未见文献报道。本文在合成钙钛矿的基础上, 利用钙钛矿修饰玻碳电极, 通过循环伏安法实现了对环境水样中痕量银的高灵敏度、高选择性的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

CHI 660A 型电化学工作站(上海辰华仪器公司); 三电极系统: 钙钛矿修饰玻碳电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝电极为对电极。Optima 8000 等离子体发射光谱仪(Perkin Elmer 公司)。

银标准储备溶液: $1.0 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$, 所用其他浓度标准溶液由此储备液逐步稀释而成; 钙钛矿自己合成。其它试剂除非特殊说明, 均为分析纯, 整个实验用水为上海默克密理博明澈 D24UV 超纯水机生产的超纯水(18.2 M Ω)。

1.2 钙钛矿的合成

将 15 mL 乙二醇冷却到 0 °C, 在搅拌下缓慢加入 14.25 mL HBr。搅拌 1 h 后, 混合物在 50 °C 下旋蒸。旋蒸所得物用乙醚洗涤三次并离心, 真空干燥得到前驱体 $C_2H_4(NH_3)_2Br_2$ 。0.64 mmol $C_2H_4(NH_3)_2(Br)_2$ 、0.23 g $PbBr_2$ 、500 μL 油酸和 25 μL 正辛胺溶解在 5 mL DMF 中, 在搅拌下缓慢

收稿日期: 2020-10-02; 修回日期: 2020-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(21601002/B010303); 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室开放课题(2019-KF-31)

第一作者简介: 雷龙文(1995—), 男, 安徽安庆人, 硕士研究生, 研究方向为电分析化学。E-mail: llw959158@163.com

通信作者简介: 董彦杰(1962—), 陕西延安人, 教授, 硕士研究生导师, 硕士, 研究方向为光、电、色谱分析。E-mail: dongyajie@126.com

将 DMF 混合液滴加到 30 mL 甲苯中,搅拌 2 h 后,产物在 $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 5 min,得到白色沉淀物,即为 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2\text{Pb}_2\text{Br}_6\text{NCs}$,将产物密封避光保存。

1.3 钙钛矿玻碳电极的制备

玻碳电极分别用 $0.3 \mu\text{m}$ 和 $0.05 \mu\text{m}$ 的抛光粉抛光,然后用超纯水冲洗,抛光后的玻碳电极放入体积比为 1:1 的硝酸水溶液中超声清洗 1 min,然后取出用超纯水冲洗,再将玻碳电极放入体积比为 1:1 的乙醇溶液中超声清洗 1 min,取出后用乙醇冲洗,静置晾干备用。将 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2\text{Pb}_2\text{Br}_6\text{NCs}$ 超声分散到甲苯溶液中 ($0.015 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$),然后取 $10 \mu\text{L}$ 混合液体,滴加到打磨好的玻碳电极表面,暗处晾干后制成 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2\text{Pb}_2\text{Br}_6\text{NCs}$ 修饰的玻碳电极,即 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2\text{Pb}_2\text{Br}_6\text{NCs}|\text{GCE}^{[11-13]}$ 。

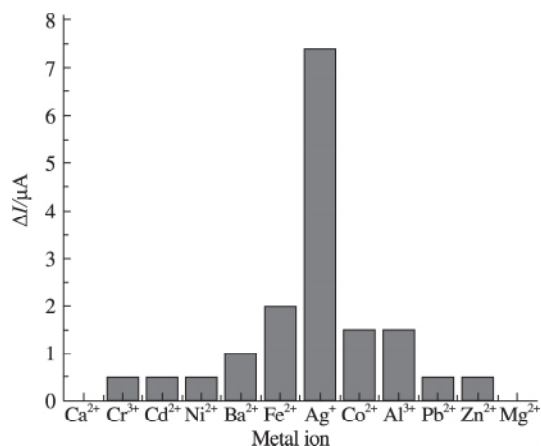
1.4 实验方法

用移液管向体积为 10 mL 的样品池中加入一定量 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$ 溶液和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 缓冲溶液,再继续加入一定量 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 单一金属离子溶液,混合溶液用磁子搅拌均匀后静置备用。按照上述方法每种金属离子配制相同浓度的两份混合溶液。采用三电极工作系统,先将未修饰的裸电极插入混合溶液中,选用循环伏安扫描 ($-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$) 直至循环伏安曲线稳定为止,记录循环伏安曲线。取出参比电极和对电极,用超纯水冲洗后短暂静置待其表面干燥,将工作电极换成钙钛矿修饰玻碳电极,采用循环伏安法 ($-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$) 将钙钛矿修饰玻碳电极在相同溶液中的循环伏安曲线稳定为止,记录循环伏安曲线。

2 结果与讨论

2.1 钙钛矿修饰玻碳电极对金属离子的选择性

用循环伏安法研究了 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同金属离子溶液在未修饰的裸电极和钙钛矿修饰玻碳电极上的电化学行为,计算出每种金属离子的峰电流差值 ΔI ($\Delta I =$ 修饰电极峰电流 - 裸电极峰电流),钙钛矿修饰玻碳电极对金属离子的选择性如图 1 所示。由图 1 可以看出:钙钛矿修饰玻碳电极对 Ag^+ 的选择性最好。



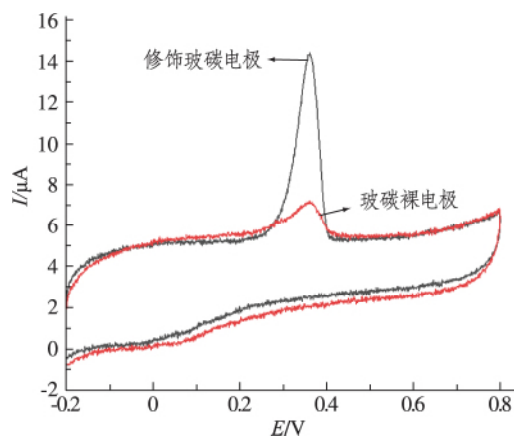
$c(\text{KNO}_3) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 9.0 mL; pH = 5.33;

$c(\text{Metal ion}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 1.0 mL

图 1 钙钛矿修饰玻碳电极对金属离子的选择性
Fig.1 The selectivity of perovskite-modified glassy carbon electrode for metal ions

2.2 Ag^+ 在钙钛矿修饰玻碳电极上的电化学行为

用循环伏安法研究了 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ag}^+$ 在钙钛矿修饰玻碳电极上的电化学行为,在同样条件下, $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ag}^+$ 在裸露的玻碳电极上只显示出很微弱的电化学响应,这与 Ag^+ 在钙钛矿修饰玻碳电极上的电化学行为形成了明显的对比(如图 2)。这是因为钙钛矿具有独特的电化学性质和大比表面积,为 Ag^+ 在电极表面的电化学过程提供了很多的反应位点,从而使电子交换变得容易,也大大提高了测定的灵敏度。



$c(\text{KNO}_3) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 9.0 mL; pH = 5.33;

$c(\text{Ag}^+) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 1.0 mL

图 2 钙钛矿修饰玻碳电极对 Ag^+ 的循环伏安图
Fig.2 Cyclic voltammogram of perovskite modified glassy carbon electrode for Ag^+

2.3 实验条件的优化

2.3.1 缓冲溶液组成的影响

利用循环伏安法研究了 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ag^+ 在不同 pH 的分析底液, 如 pH 2.2~3.8 的邻苯二甲酸氢钾—硝酸缓冲液、pH 3.0~8.0 的磷酸氢二钠—柠檬酸缓冲液、pH 2.6~6.0 的 NaAc—HAc 缓冲液等溶液(浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中的电化学行为。结果表明, 在相同 pH 下, 邻苯二甲酸氢钾—硝酸缓冲液(体积 1.0 mL) 中电流峰值最大, 峰形较好, 结果见图 3。

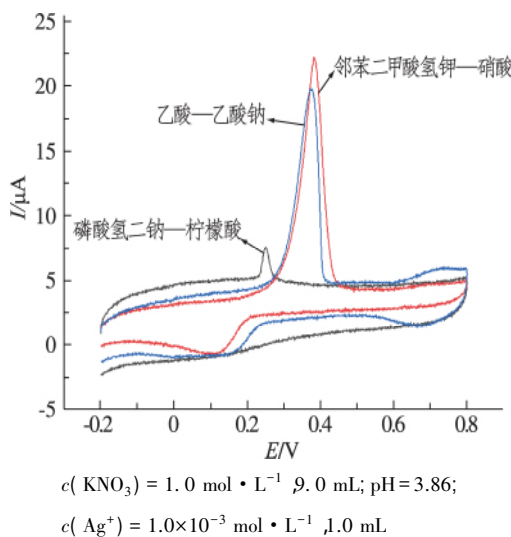


图 3 缓冲溶液组成的选择

Fig.3 Selection of buffer solution composition

2.3.2 缓冲溶液用量的影响

在邻苯二甲酸氢钾—硝酸作为缓冲溶液中, 固定体系中 KNO_3 和缓冲液的总量不变 (9.0 mL) 通过改变加入缓冲液的含量来确定最佳缓冲溶液的用量, 利用循环伏安法测出不同含量的缓冲溶液对 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ag^+ 在钙钛矿修饰玻碳电极上的电化学行为的影响(如图 4), 发现电流峰值在缓冲溶液含量为 2.5 mL , KNO_3 含量为 6.5 mL 的时达到最大值。

2.3.3 缓冲溶液 pH 的影响

用不同 pH 值的缓冲溶液, 加入的量为 2.5 mL , 其它条件相同, 利用循环伏安法测出不同 pH 下 Ag^+ 在钙钛矿修饰玻碳电极上的电化学行为的变化(如图 5), 发现电流峰值在缓冲溶液 pH 为 3.80 时达到最大值。

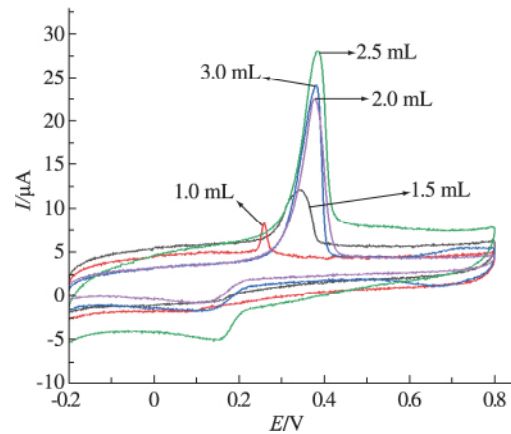


图 4 缓冲溶液用量的影响

Fig.4 The influence of the amount of buffer solution

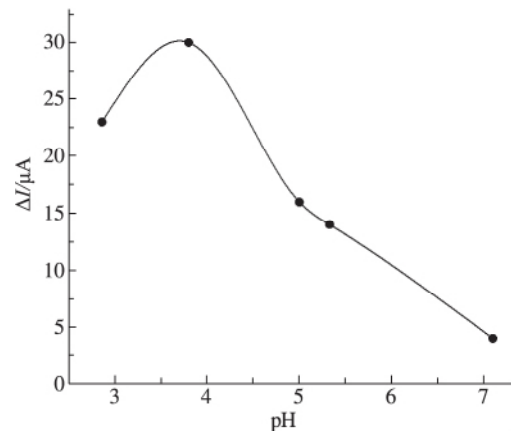


图 5 缓冲溶液 pH 的影响

Fig.5 The influence of buffer solution pH

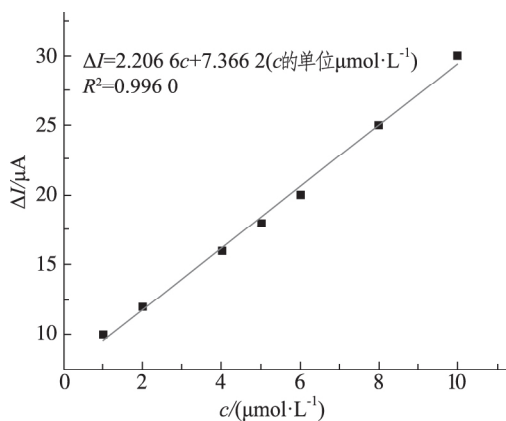
2.4 线性范围、检测限及电极重现性

在优化的实验条件(见表 1)下, 配置一系列标准 Ag^+ 溶液, 利用循环伏安法研究了 Ag^+ 在钙钛矿修饰玻碳电极上的电化学行为, 实验结果表明: 在 $2.0 \sim 10.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, Ag^+ 的峰电流差值 ΔI 与浓度呈现良好的线性关系(如图 6), 其线性回归方程为: $\Delta I = 2.2066c + 7.3662$ (c 的单位 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 线性相关系数为 0.9960 , 检测限为 $0.80 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用更新表面的电极测定 $4.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ag^+ 溶液 11 次的相对标准偏差 (RSD) 为 3.5% , 说明此修饰电极具有很好的重现性。并与 ICP 测定条件的对比(见表 1)可知, 该方法使用方便, 成本较低。

表 1 标准曲线实验参数与 ICP 测定条件的对比

Tab.1 Comparison of experimental parameters of standard curve experiment and ICP measurement conditions

标准曲线实验参数	ICP 测定条件
$c(\text{KNO}_3) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 6.5 mL	仪器需要预热(30 min 以上)
$c(\text{Buffer solution}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2.5 mL	需要高纯 Ar 气(费用大)



$c(\text{KNO}_3) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 6.5 mL;

$c(\text{Buffer solution}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2.5 mL

图 6 Ag^+ 测定的标准曲线Fig.6 Standard curve of Ag^+ determination

2.5 干扰实验

在优化的最佳实验条件下,测定 $4.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ag^+ 溶液时,峰电流在 $\pm 5\%$ 的范围内,常见金属离

子的干扰情况如下: 10 000 倍的 K^+ 、 Na^+ , 30 倍的 Ni^{2+} , 20 倍的 Cd^{2+} 、 Ba^{2+} , 10 倍的 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等不干扰银的测定,说明该修饰电极具有良好的抗干扰能力。

2.6 样品分析

准确取一定量的待测水样(视其银量而定),加硝酸消解(废水样中有少量油性物质)、蒸发至近干。加 10 mL 水和 2 滴硝酸,加热至沸腾。冷却以后再转移到 100 mL 容量瓶中,加水定容,摇匀待测。

在优化的实验条件下,取 1.0 mL 铜陵有色金属厂的废水样品,采用标准加入法测定其中 Ag^+ 的浓度,结果见表 2。回收率在 99.0% ~ 101.0% 之间。为了验证测试结果,同时用电感耦合等离子体光谱仪(ICP)测定,两种方法对照结果很吻合^[14]。

表 2 样品回收实验数据与国标分光光度法对照表

Tab.2 Sample recovery experimental data and comparison table with national standard spectrophotometry

序号	样品量/mL	加标量/ μL	循环伏安法测定值/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	ICP 测定值/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
1	1.0	—	10.00	10.05	—
2	1.0	100.0	19.90	20.01	99.0
3	1.0	200.0	30.20	29.98	101.0

注:标准 AgNO_3 溶液浓度为 $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3 结论

本文自己合成了钙钛矿 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2\text{Pb}_2\text{Br}_6\text{NCs}$, 并将其修饰到玻碳电极上,实验发现此修饰电极对 Ag^+ 的灵敏度非常好。实验确定了钙钛矿修饰玻碳电极测定 Ag^+ 的条件为: $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾—硝酸缓冲液 (pH 3.80) 2.5 mL, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 6.5 mL。测定 Ag^+ 的线性范围为 $\Delta I = 2.2066c + 7.3662$ (c 的单位 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 线性相关系数为 0.9960,检测限为 $0.80 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。11 次测定的 RSD 为 3.5%。该方法用于铜陵有色金属厂的废水样品测定,回收率在 99.0% ~ 101.0% 之间,此结果与用电感耦合等离子体发生光

谱仪(ICP)测定结果吻合。

参考文献:

- [1] 孙琦,张卓娜,杨艳伟.火焰原子吸收分光光度法对消毒剂中银离子测定方法研究[J].中国消毒学杂志 2018,35(1):1-3.
- [2] 王苏,李忠玉,赵宝丽,等.基于吡啶酮酸染料的 Ag^+ 比色/荧光识别探针[J].精细化工(Fine Chemicals) 2014,12(31):1512-1516.
- [3] 王新华.以吡啶二硫代氨基甲酸铵为基体改进剂的水中银的石墨炉原子吸收测定法[J].环境与健康杂志 2010,10(27):895-897.
- [4] 明亮,习霞.多壁碳纳米管修饰电极阳极溶出伏安法测定痕量银[J].冶金分析 2011,31(5):45-48.
- [5] 王文斌.碘离子修饰的 B-Z 化学振荡体系检测银离

- 子[J].广东化工,2016,11(43):101-102.
- [6] 黄晶晶,贾艳辉,侯卫华,等.聚 L-组氨酸/铁氰根修饰电极测定痕量银[J].滨州学院学报,2010,32(8):711-714.
- [7] 金根娣,杨阿喜.修饰碳纤维电极为工作电极—溶出伏安法测定银离子[J].理化检验—化学分册(P T-GA),2008,44(12):1155-1157.
- [8] LÊOPOLDINE S G, PRACHI G, VICTOR C B, et al. Oxygen Plasma/Bismuth Modified Inkjet Printed Graphene Electrode for the Sensitive Simultaneous Detection of Lead and Cadmium[J]. American Journal of Analytical Chemistry, 2020, 11(1):1-14.
- [9] FARABI A, HAMMANI H, KAJAI A, et al. Electro-catalytic detection of dopamine at carbon paste electrode modified with activated carbon: analytical application in blood samples [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2020, 100(3): 295-310.
- [10] SÃO P S B, SÃO P D B. Functionalised multi-walled carbon nanotubes-modified electrode for sensitive determination of Diuron in seawater samples [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2019, 99(15):1565-1574.
- [11] 谭肖, 邹桂珍. 光谱分辨的电化学发光免疫分析及钙钛矿的电化学发光性质研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
- [12] 庄仕伟, 张宝林. 金属卤化物钙钛矿材料的制备及其发光器件研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [13] 班沐阳, 孙宝全. 卤化物钙钛矿发光性能与纳米结构的关系及其在发光二极管中的应用[D]. 苏州: 苏州大学, 2018.
- [14] 张胜帮, 张学俊, 林祥钦. 乙二胺四乙酸二钠/碳糊修饰电极测定银离子[J]. 分析化学研究简报, 2002, 6(30):745-747.

Cyclic Voltammetry Determines Silver Ion with Perovskite Modified Glassy Carbon Electrode

LEI Longwen, PAN Yuxin, DONG Yanjie

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246011, China)

Abstract: First, the perovskite $C_2H_4(NH_3)_2Pb_2Br_6NCs$ was synthesized, and then the perovskite was modified on a glassy carbon electrode. The modified electrode has the best sensitivity to Ag^+ . For this reason, the optimized conditions for the determination of Ag^+ by perovskite modified glassy carbon electrode are: 0.10 mol \cdot L⁻¹ potassium hydrogen phthalate-nitric acid buffer (pH 3.80) 2.5 mL, 1.0 mol \cdot L⁻¹ KNO_3 6.5 mL. The linear range of Ag^+ determination is $\Delta I = 2.2066c + 7.3662$ (the unit of c is $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), the linear correlation coefficient is 0.9960 and the detection limit is 0.80 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The relative standard deviation (RSD) of the 11 measurements was 3.5%. This method was used in the determination of waste water samples from Tongling Nonferrous Metals Plant, and the recovery rate was between 99.0% and 101.0%. This result is consistent with the measurement result by Inductively Coupled Plasma Generation Spectrometer (ICP).

Keywords: perovskite; modified electrode; cyclic voltammetry; silver ion

(责任编辑 刘军深)