

细菌修饰的碳糊电极表面超细微粒金膜的制备及应用

胡荣宗* 阮源萍 许浩 傅锦坤 张伟德 胡文云

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 国家教委材料和生命过程分析
开放研究实验室, 物化所, 厦门 361005)

摘要 本文提出一种采用电化学方法在巨大芽孢杆菌 D01 修饰的碳糊电极表面制备超细微粒金膜的新方法, 获得由平均粒径为 80 nm 金微粒组成的金膜. 该方法操作简单, 耗金量少, 以此金膜作为工作电极检测水溶液中痕量铜具有良好的重现性和线性, 检测灵敏度达 0.02 ng/mL. 该电极既可象金片电极多次反复被使用, 也可以象碳糊电极一样不断更新表面.

关键词 超细微粒 细菌 修饰电极

超细微粒以其特有的表面原子比例高, 比表面大, 活性高等优点^[1]早已受到人们的关注和研究. 金超细微粒材料除了具有上述超细微粒材料所具有的特点外, 还具有优良的催化性能和电化学性能, 除许多传感器、检测器都选择以金修饰的电极材料^[2]外, 更令人感兴趣的是表面分子的自组装也大都选用金修饰材料^[3]. 因此, 研究如何在各种载体表面制备超细金微粒并克服原有制作方法的某些缺点^[4]是一个十分有价值的课题. 本文提出一种应用电化学技术利用巨大芽孢杆菌 D01 对 Au^{3+} 具有强的吸附能力和还原能力^[5], 在 D01 菌体修饰的碳糊电极上制备超细微粒金膜的新方法. 该方法操作简单、耗金量少, 获得的金膜由平均粒径为 80 nm 的超细金微粒组成. 以此金膜作为工作电极并采用阳极溶出法检测痕量 Cu^{2+} , 具有良好的重现性和线性, 检测灵敏度高达 0.02 ng/mL. 有关此方面研究迄今尚未见报道.

1 实验部分

1.1 仪器

TEM100CXII 型电子显微镜, 8511A 型微电极恒电位仪, TYPe3086x-y 记录仪表, 613 数字 pH 计, 78-1 磁力搅拌器

1.2 试剂

60 ng/mL AuCl_3 溶液, 饱和 KCl 溶液, 0.1 mol/L HCl 溶液, 不同浓度的 CuSO_4 标准溶液,

本文 1998-10-04 收到, 1999-02-28 收到修改稿. 国家自然科学基金及固体表面物理化学国家重点实验室, 国家教委材料和生命过程分析科学开放实验室资助项目

* 通讯联系人

以上溶液均采用 A. R 级试剂及三次蒸馏水配制. 巨大芽孢杆菌 D01 (以下称细菌 D01) 由厦大生物系提供.

1.3 D01 菌修饰的碳糊电极的制备

取光谱纯石墨粉 1.4 g 加入 0.2 g 石蜡油, 在研钵中充分的研磨, 制成碳糊; 再加入适量的细菌 D01, 与碳糊轻轻地并充分地混合制得细菌和碳糊的组合材料. 取少量上述的碳糊压入薄层四氟乙烯管 (内径 6 mm, 深 2 mm), 在四氟管中插入铜棒与碳糊接触作为电极引线, 制成细菌 D01 修饰的碳糊电极. 制成电极在光亮纸上充分抛光、备用.

2 结果与讨论

2.1 超细微粒金膜的制备及性能

以上述制备的细菌 D01 修饰的碳糊电极为工作电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 组成三电极系统, 置入 25 mL 60 ng/mL 的 Au^{3+} 溶液中, 用 0.1 mol/L HCl 调节至 pH = 1.8 加入 2 滴饱和 KCl 溶液作支持电解质. 通 N_2 10 min 除氧. 并将电位恒定在 750 mV (vs. SCE 下同) 10 min, 由于 D01 菌对 Au^{3+} 具有强吸附能力, 此际 Au^{3+} 将被吸附、富集在 D01 菌修饰的电极表面. 然后将电极电位向阴极方向以 100 mV/s 速度扫描至 -100 mV. 在 550 mV 处出现一个尖锐的 Au^{3+} 的还原峰 (如图 1 所示). 此峰为 Au^{3+} 的还原峰, 与未经 D01 菌修饰的碳糊电极相比, 对相同的还原过程, 该电流峰高出 2~3 倍^[6].

扫描后取出电极, 电极表面明显地由黑色变成带有金属光泽的黄色. 说明电极表面已修饰上一层金膜. 但对未经 D01 菌修饰的下碳糊电极, 却很难观察到表面颜色的明显变化, 以上表明, D01 菌在电极表面的修饰, 确能加速 Au^{3+} 的电还原. 为了观察所制备金膜的表面结构, 将此金膜进行电子显微镜检测 (如图 2 所示), 发现该金膜由平均粒径为 80 nm 的超细微粒组成. 自然搁置一年, 其金属光泽及微粒组成依然存在.

2.2 应用金膜电极检测水溶液中痕量 Cu^{2+}

采用阳极溶出法检测. 分别以上述方法制备的金膜电极和纯金电极及纯碳糊电极为工作电极, 以饱和甘汞电极为参比电极, Pt 电极为辅助电极组成的三电极系统. 被测样品是 10 ng/L 的 Cu^{2+} 水溶液, 先用 0.1 mol/L HCl 调节至 pH = 1.5, 再通 N_2 除 O_2 , 电位恒定在 -0.25 V 于搅拌条件下富集 5 min, 静置 30 s 后在 -0.25 ~ 0.65 V 范围内以 100 mV/s 进行阳极溶出扫描. 实验结果如下:

a) 钝金电极 当阳极溶出扫描至 0.375 V 时出现了明显的溶出电流峰. 说明此 0.375 V 当是 Cu^{2+} 在 Au 电极上阳极溶出的特征电位.

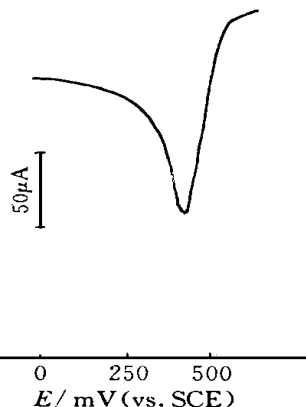


图 1 Au^{3+} (60 ng/mL) 在 D01 菌修饰的碳糊电极上的阴极溶出曲线

Fig. 1 Cathodic stripping voltammetric Curves of D01-modified electrode in 60 ng/ml Au^{3+} solution

b) 纯碳糊电极 扫描过程中,不出现阳极溶出电流峰,说明对纯碳糊电极 Cu^{2+} 不能在 -0.25 V 下被还原、富集。将电位负移至 -0.60 V ,则分别在 0.125 V 和 0.375 V 出现电流峰, 0.375 V 为 Cu 阳极溶出的特征峰, 0.125 V 的电流峰可能是 H^+ 氧化过程的吸附峰。

c) 金膜电极 扫描过程中仅在 0.375 V 出现明显的阳极溶出的电流峰。又对其它重金属离子如 Ag^+ , Pb^{2+} 等进行检测,在 0.375 V 下均不出现阳极溶出电流峰。以上实验表明,上述金膜电极,可大大降低了碳糊电极上 Cu^{2+} 还原的超电位,这可能是由于金膜上活性超细金微粒所具有的促进作用。对水溶液中 Cu^{2+} 的测定,相应的富集电位可确定为 -0.25 V ,扫描范围 $-0.25 \sim 0.65\text{ V}$ 。

3) 检测灵敏度 以金膜电极为工作电极,对 15 mL , 0.1 ng/mL 的 Cu^{2+} 溶液进行阳极溶出实验。图4示出在 0.375 V 出现明显的阳极溶出峰,按信噪比 $3:1$ 计算,检测灵敏度达 0.02 ng/mL 与采用抗坏血酸修饰的碳糊电极^[7]比较,其灵敏度提高近10倍。由于金膜电极乃由超细微粒组成,具有很高的比表面积,从而大大提高了电极检测的灵敏度。

4) 重现性与电极的双重功能 将上述金膜电极在 15 mL , 5 ng/mL 的 Cu^{2+} 溶液中进行5次阳极溶出实验,从电流峰高检验电极的重现性,其相对标准偏差小于 2.5% 。另在相同的条件下三次制备金膜电极,并于 15 mL , 5 ng/mL 的 Cu^{2+} 溶液中进行阳极溶出实验,所得电流峰高相对平均偏差小于 2% 。以上表明,此金膜电极具有良好重现性,也具有象金片电极那样可多次反复使用以及和碳糊电极那样可不断更新表面的双重功能。

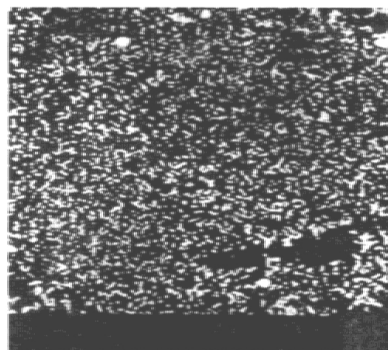


图2 超细微粒金膜的电镜图

Fig. 2 SEM photograph of the surface of gold-film electrode.

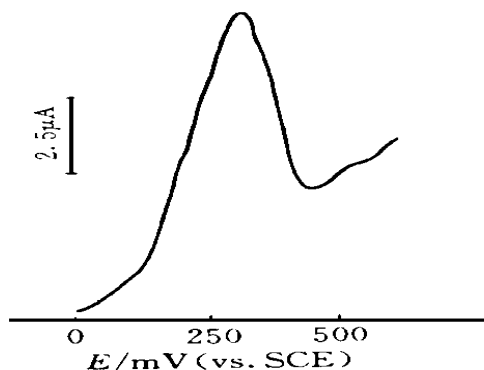


图3 0.1 ng/mL 的 Cu^{2+} 溶液在金膜电极上的阳极溶出曲线

Fig. 3 Anode stripping voltammetric curve of Gold-film electrode in a solution of 0.1 ng/mL Cu^{2+}

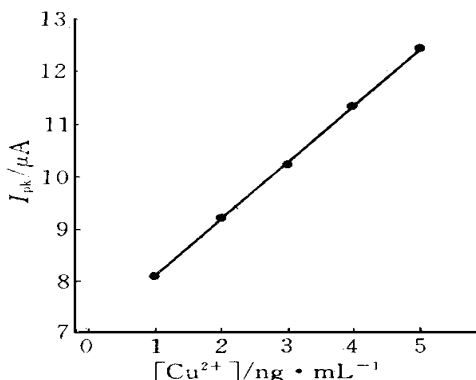


图4 Cu^{2+} 在金膜电极上的阳极溶出峰电流与 Cu^{2+} 浓度的线性关系曲线

Fig. 4 The liner-dependence between I_{pk} And Cu^{2+} concentration at gold-film electrode

5) 线性 分别用金膜电极在 15 mL 的 1.0 ng/mL, 2.0 ng/mL, 3.0 ng/mL, 4.0 ng/mL, 5.0 ng/mL 的 Cu^{2+} 溶液进行阳极溶出实验, 所测阳极溶出峰电流和 Cu^{2+} 离子浓度的具有良好线性关系 (如图 5 所示). 线性相关系数为 0.9997.

3 结论

- 1) 采用电化学方法, 在 D01 菌修饰的碳糊电极上制备超细微粒金膜, 方法简单, 制得的金膜由金超细微粒组成.
- 2) 用此超细微粒金膜, 检测水溶液中的 Cu^{2+} , 检测灵敏度高, 重现性好, 阳极溶出峰电流和被测 Cu^{2+} 溶液浓度在 0~5 ng/mL 范围内线性相关系数达 0.9997.
- 3) 制备得的金膜电极具有象金片电极可多次使用的功能, 又有象碳糊电极可不断更新电极表面的功能.

Preparation and Application of Gold-Film on the Surface of Bacterial-Modified Carbon Paste Electrode

Hu Rongzong^{*} Ruan Yanping Xu Hao Fu Jinkun Zhang Weide Hu Wenyun
(Dept. of Chem., State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surf.,
Res. Labo. of SEDC of Anal. Sci. for Materials and Life Chem.,
Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract A novel method for preparation of gold-film composed of ultra-fine gold particles was reported in this paper. The gold-film was prepared by electrochemical method on the surface of the paste electrode modified with the strain *Bacillus* sp. D01 which has strong ability to absorb and reduce Au^{3+} . In addition, this paper reported an experimental method of determining trace amount of Cu^{2+} in water solution using cathodic stripping analysis to estimate the performances of the obtained gold-film. The experimental results indicated that this new method for preparation of gold-film is simple. The obtained gold-film electrode is stable and sensitive to determining Cu^{2+} .

Key words Gold, Bacteria, Modified electrode, Carbon paste electrode

References

- 1 冯丽娟,超宇靖,陈涌英.超细粒子催化剂.石油化工,1991,20(9):633~639
- 2 Zhang Rongkun and Luo Yinghua. Research on Determination of Dissolved Oxygen in Seawater. Acta Oceanologica Sinica, 1982,1(1):62~70
- 3 Murali Sastry, Vijaya Patil, and Mayya K S, Selective Binding of Divalent at the Surface of Self-Assembled Monolayers of an Aromatic Bifunctional Molecule on a Quartz Crystal Microbalance. J. Phys. Chem B 1997,101, 1167~1170
- 4 Hovel H, Becker T et al. Crystalline Structure and orientation of gold clusters grown in preformed nanometer-sized pits. Applied Surface Science, 1997, 115(2):124~127
- 5 傅锦坤,刘月英,胡荣宗等.微生物还原法制备负载型高分散度金催化剂.物理化学学报,1998,14(9):769~771
- 6 胡荣宗,许浩,傅锦坤等.细菌修饰碳糊电极研究及对微量金的测定.电化学,1998,4(3):323~327
- 7 Jeong ED, Won M, Shim YB. Simultaneous determination of lead, copper, and mercury at a modified carbon paste electrode containing humic acid. Electroanalysis, 1997,6(10):887~893