

还原菌修饰碳糊电极研究及对微量金的测定

胡荣宗 许浩 傅锦坤 胡文云 陈衍珍*

(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科学开放研究实验室 厦门 361005)

摘要 研究用细菌修饰的碳糊电极对金离子的响应特性,并应用该电极检测水溶液中的金离子,金离子浓度在 $10 \sim 100 \mu\text{g}/\text{mL}$,呈线性关系,重现性为 3.4%,检测限达 $1 \text{ ng}/\text{mL}$. 电极具有制备简单,灵敏度高等优点. 文中还讨论了金离子在还原菌修饰的碳糊电极上的还原机理.

关键词 金,细菌,修饰电极,碳糊电极

细菌电极的研究已引起人们广泛的兴趣和关注,并应用于检测酶^[1],BOD^[2],但采用细菌电极检测水溶液中的贵金属离子还少见报导. 对贵金属金离子的检测,已有采用 18-冠-6 修饰电极^[3]和 DDTc 修饰电极^{[4][5]}等作为工作电极的方法报导. 但采用细菌修饰电极的方法尚未见及. 本文提出用还原菌修饰的碳糊电极,研究了电极对金离子的响应特性并用于检测水溶液中的 $\text{Au}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{III})$ 浓度在 $10 \sim 100 \mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内呈良好线性关系,电极重现性为 3.4%,检测限达 $1 \text{ ng}/\text{mL}$. 电极具有制备简单,灵敏度高,性能稳定等优点.

1 实验部分

1.1 仪器

78-1 磁力搅拌器,8511A 型微电极恒电位仪,Type 3086 x-y 记录仪 631 数字 pH 计.

1.2 试剂

配制不同浓度的 AuCl_3 溶液作为 $\text{Au}(\text{III})$ 标准溶液,饱和 KCl 溶液,0.1 mol/L HCl 溶液, KH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 缓冲溶液,0.5 mol/L NH_4Cl 溶液,以上均采用 A. R 级试剂和三次蒸馏水配制. 革兰氏阳性还原菌(简称还原菌)由厦门大学生物系提供.

1.3 电极制备

取光谱纯石墨粉 1.4 g 加入 0.2 g 石蜡油,在研钵中充分研磨,制成碳糊,取少量碳糊压入聚四氟乙烯薄层套管,套管中插入铜棒与碳糊接触制成碳糊电极,制成的碳糊电极在光亮纸上充分抛光. 如在碳糊中加入一定量的还原菌,就制成还原菌修饰的碳糊电极.

本文 1997-12-05 收到,1998-02-22 收到修改稿; 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及国家自然科学基金资助项目.

* 通讯联系人

1.4 实验方法

以还原菌修饰的碳糊电极为工作电极, 饱和汞电极为参比电极, 铂片为对电极, 用 0.1 mol/L HCl 调节待测溶液至 pH = 1.8; 通 N₂ 除 O₂, 在 +0.75 V (vs. SCE, 下同) 搅拌条件下进行 10 min 恒电位吸附富集, 静置 30s 后于 0.75 ~ -0.25 V 电位内以 100 mV/s 进行阴极溶出扫描。

2 结果与讨论

2.1 还原菌修饰的碳糊电极对 Au() 的响应特性

Fig. 1 为还原菌修饰的碳糊电极 (a), 纯碳糊电极 (b), 在 84.70 μg/mL AuCl₃ () 溶液中的循环伏安曲线, 从曲线上看出在 +350 mV 处出现了尖锐阴极还原峰, 还原菌修饰的碳糊电极峰电流明显大于未用还原菌修饰的碳糊电极. 如将该修饰电极置于铜、银等金属离子溶液中在相同实验条件下进行伏安扫描, 结果并不明显出现对应于该种离子阴极还原的电流峰. 由此可见, 用还原菌修饰的碳糊电极对 Au() 不仅具有响应灵敏的特征电流, 而且其选择性也较好, 确是检测 Au() 的优良电极材料。

2.2 检测条件的选择

1) 还原菌修饰量不同的碳糊电极对 Au() 检测灵敏度的影响:

制备还原菌修饰量分别为 (A) 3.3%; (B) 6.4%; (C) 9.6%;

(D) 13.1%; (E) 16.3% 的还原菌碳糊修饰电极, 对 40 μg/mL 的 Au() 进行检测, 所得各电极的峰电流与背景电流之比如表 1 所示。

表 1 Au() 在还原菌修饰量不同的碳糊电极上的峰电流 I_{pk} 和背景电流 I_{bak} 比值

Tab. 1 The ratio of peak current I_{pk} to background current I_{back} of the carbon paste electrode modified with different bacteria content in 40 μg/mL AuCl₃

	A	B	C	D	E
还原菌含量/ %	3.31	6.4	9.6	13.1	16.3
I_{pk}/ I_{bak}	0.75	1.00	0.50	0.31	0.09

如表所示, 随着还原菌含量增加, 峰电流、背景电流均增大, 但当还原菌含量过大时, 背景电流反将电流峰淹没致使得灵敏度下降, 实验表明还原菌的含量以 6% ~ 7% 为最佳。

2) pH 的影响

Fig2. 示出在 84.7 μg/mL 的 Au() 溶液中, Au() 在还原菌修饰碳糊电极上的阴极溶出电流峰峰高和 pH 值关系曲线. 由图可见, 随着 pH 值降低, 峰高增高并呈良好的线性关系,

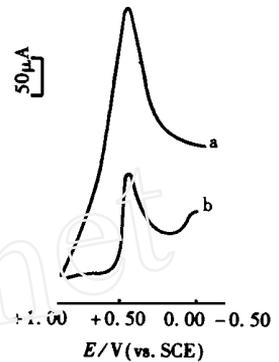


图 1 有 (a)、无 (b) 细菌修饰的碳糊电极在 84.70 μg/mL AuCl₃ 溶液中的阴极溶出伏安曲线 (pH = 1.18)。

Fig. 1 Cathodic stripping voltammetric curves in 84.70 μg/mL AuCl₃: a) carbon paste electrode modified with bacteria, b) carbon paste electrode

这主要是 H^+ 浓度的增加提高了 $Au(III)$ 的活度. 考虑到酸度太高将对还原菌寿命产生影响, 一般选择 pH 为 1.8.

3) 吸附富集时间的影响

Fig3. 为在 $50 \mu\text{g/mL}$ 的 $Au(III)$ 溶液中, 吸附富集时间与 $Au(III)$ 阴极溶出电流峰峰高的变化关系, 由图可见随着吸附富集的时间增加, 阴极还原电流峰增高, 但不呈线性关系, 为了提高检测灵敏度, 又不使检测时间过长, 一般取吸附富集时间 10 min.

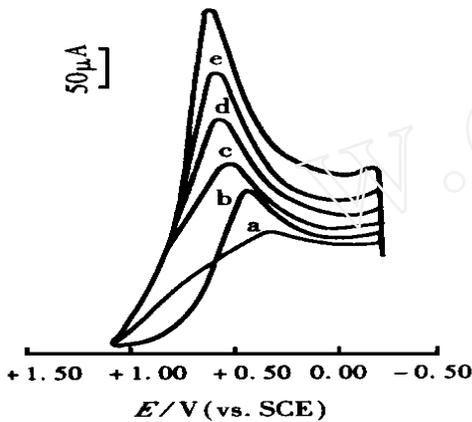


图 2 还原菌修饰的碳糊电极在不同 pH 值的 $84.70 \mu\text{g/mL}$ $AuCl_3$ 溶液中的阴极溶出伏安曲线

Fig. 2 Cathodic stripping voltammetric curves of carbon paste electrode modified with bacteria in $84.70 \mu\text{g/mL}$ $AuCl_3$ with different pH
Solution pH: a) 3.00, b) 2.50, c) 2.12, d) 1.84, e) 1.52, f) 1.18

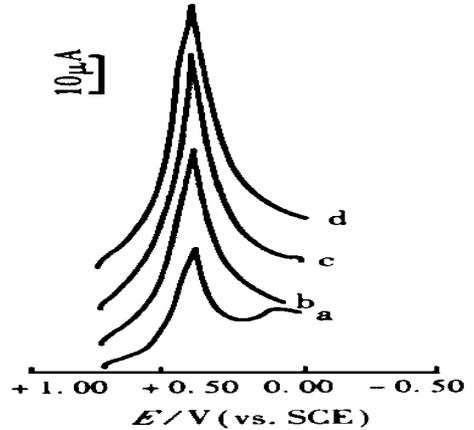


图 3 还原菌修饰碳糊电极在 $50 \mu\text{g/mL}$ $AuCl_3$ 溶液中不同富集时间的阴极溶出伏安曲线

Fig. 3 Cathodic stripping voltammetric curves of carbon paste electrode modified with bacteria in $50 \mu\text{g/mL}$ $AuCl_3$ with different concentrating time
Concentrating time/min: a) 3, b) 6, c) 9, d) 12

2.3 $Au(III)$ 检测特性

1) 线性: Fig. 4 为还原菌修饰的碳糊电极在不同浓度 $Au(III)$ 溶液中阴极溶出峰电流 (I_{pk}) 和浓度的线性关系曲线, 从图中可见, 峰电位不随浓度而变化. $Au(III)$ 浓度在 $10 \sim 100 \mu\text{g/mL}$ 时电流峰高与浓度呈线性, 相关系数达 0.99945.

2) 重现性: 6 次制备还原菌修饰碳糊电极测定 $84.70 \mu\text{g/mL}$ 的 $Au(III)$ 溶液, 相对标准偏差为 3.4%, 说明该电极对 $Au(III)$ 检测有较好的重现稳定性.

3) 灵敏度: Fig5. 是 1 ng/mL 的 $Au(III)$ 溶液在还原菌修饰碳糊电极的阴极溶出曲线. 从图可以看出, 用此电极检测 $Au(III)$ 灵敏度达 1ppb, 比 18-冠-6 修饰的碳糊电极灵敏度高 1 个数量级^[4].

2.4 电极反应机理探讨

已有报导^[6]该还原菌对 Au(Ⅲ)有较强的吸附能力和还原能力.在吸附富集阶段,由于还原菌对 Au(Ⅲ)的强吸附,可将很稀溶液中的 Au(Ⅲ)吸附富集在修饰电极上.根据 Au(Ⅲ)的阴极溶出电流峰随富集时间增长而提高(如 Fig4. 所示)以及随还原菌修饰量的增加而提高可以说明,由于还原菌对 Au(Ⅲ)有还原作用,阴极溶出过程可能还存在电催化过程,这从还原菌修饰的碳糊电极 Au(Ⅲ)阴极还原峰电位比纯碳糊电极上 Au(Ⅲ)阴极还原的峰电位略正(如 Fig. 1 所示)和在无 Au(Ⅲ)的背景溶液中还原菌修饰的碳糊电极在 0.25 附近有一对氧化-还原峰可以说明.吸附和电催化的双层作用导致 Au(Ⅲ)在还原菌修饰的碳糊电极上有非常灵敏的阴极溶出电流峰.

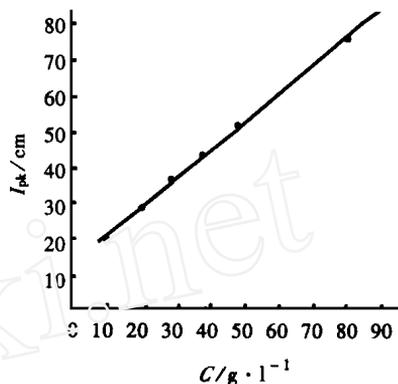


图 4 Au(Ⅲ)在还原菌修饰碳糊电极上的阴极溶出峰电流与 AuCl₃ 浓度的线性关系

Fig. 4 Liner-dependence between I_{pk} and AuCl₃ concentration at cathode paste electrode modified with bacteria

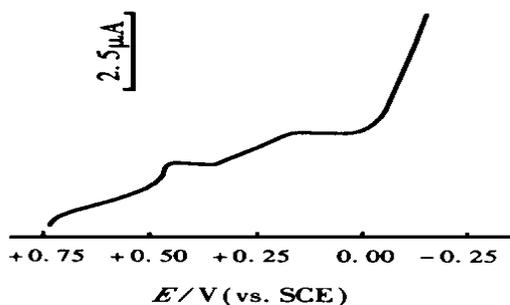


图 5 还原菌修饰的碳糊电极在 1 ng/mL AuCl₃ 溶液中阴极溶出伏安曲线

Fig. 5 Cathodic stripping voltammetric curves of carbon paste electrode modified with bacteria in 1 ng/mL AuCl₃ solution.

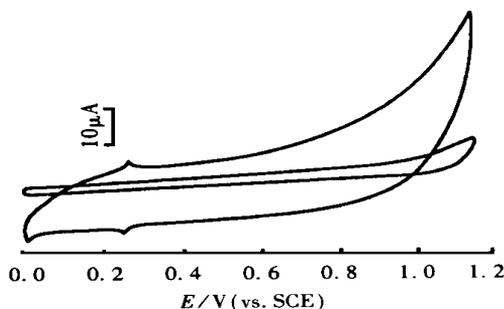


图 6 还原菌修饰的碳糊电极 (a), 纯碳糊电极 (b) 在 pH=4 的 HCl 空白试液中的循环伏安扫描图

Fig. 6 Voltammetric curves in background solution: a) carbon paste electrode modified with bacteria, b) carbon paste electrode

Electrochemical Determination of Trace Amounts of Gold() by Cathodic Stripping Voltammetry Using a Carbon Paste Electrode Modified with Bacteria

Hu Rongzong* Xu Hao Fu Jinkun Hu Weiyun Chen Yanzhen*

(State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surf., Dept. of Chem.,
Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract An electrochemically pretreated carbon paste electrode modified with bacteria has been studied and used for determination of trace amounts of gold(). A detection limit of 1 ng/mL was obtained by applying cathodic stripping voltammetry. There is a linear relationship between the concentration and peak height in the range of 10 ~ 100 $\mu\text{g/mL}$. The relative standard deviation of the response to 84.7 $\mu\text{g/mL Au}$ () is 3.43 %.

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

Reference

- 1 邓家祺,何红,孔继烈. 用微生物电极的方法比较各类细菌中L-天冬酰胺酶活性. 化学传感器,1993,13(1):59~66
- 2 邢国良等. 基于微生物传感器的BOD. 化学传感器,1995,15(4):306~309
- 3 王国顺等. 18-冠-6修饰碳糊电极测定金的研究. 分析试验室,1994,13(1):54~55
- 4 Iva Turyan and Daniel Mandler, Electrochemical Determination of Trace Amounts of Gold() by Anodic Stripping Voltammetry Using a Chemically Modified Electrode. Anal. Chem., 1993, 65: 2089~2092
- 5 Mieczyslaw Korolczuk. Selective method for the determination of gold by anodic stripping voltammetry. Fresenius J. Anal. Chem., 1996, 356:480~483
- 6 傅锦坤等. 负载型贵金属离子细菌还原的探索研究. 厦门大学学报(自然科学版),1998,37(3):313~314