

分析化学
Chinese Journal of Analytical Chemistry
ISSN 0253-3820, CN 22-1125/O6

《分析化学》网络首发论文

题目: 基于WO₃/AuNPs/FTO的光电化学法检测自来水中的钴离子
作者: 郑晨琰, 李百川, 陈晓梅, 陈曦
DOI: 10.19756/j.issn.0253-3820.191658
收稿日期: 2019-11-08
网络首发日期: 2019-12-18
引用格式: 郑晨琰, 李百川, 陈晓梅, 陈曦. 基于WO₃/AuNPs/FTO的光电化学法检测自来水中的钴离子. 分析化学. <https://doi.org/10.19756/j.issn.0253-3820.191658>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

基于 WO₃/AuNPs/FTO 的光电化学法检测自来水中的钴离子

郑晨琰¹, 李百川¹, 陈晓梅^{1*}, 陈曦²

¹ (集美大学食品与生物工程学院, 厦门 361021)

² (厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

摘要 建立了一种快速检测中钴离子(Co²⁺)的光电化学方法。首先在掺氟的 SnO₂ 透明导电玻璃 (FTO) 表面电沉积金纳米颗粒 (AuNPs), 再通过水热法在 AuNPs/FTO 表面生长 WO₃, 得到 WO₃/AuNPs/FTO。通过扫描电镜和 X 射线衍射对 WO₃/AuNPs/FTO 电极的表面形貌和晶格特征进行了表征。结果表明, AuNPs 均匀分布在 FTO 表面, WO₃ 呈垂直板状阵列生长。当体系中含有一定量的乙醇和 Co²⁺ 时, 由于 Co²⁺ 与乙醇醇羟基的配位作用, 抑制了乙醇捕获光生空穴的能力, 对 WO₃/AuNPs/FTO 的光电流产生明显抑制作用。在优化的条件下, 光电流降低程度与 Co²⁺ 浓度在 0.5 ~ 7.0 μmol/L 范围内呈线性关系, 检出限为 0.3 μmol/L (3σ/k)。将本方法用于自来水中 Co²⁺ 含量测定, 回收率为 95.0% ~ 110.0%; 用于维生素 B12 中 Co²⁺ 含量的检测, 测定值与国标法的结果接近, 说明本方法具有较高的准确度, 可望应用于实际样品中 Co²⁺ 含量检测。

关键词 光电化学; 三氧化钨; 金纳米; 钴离子; 自来水

1 引言

钴 (Co) 在人的生理活动中具有重要作用, 是人体必需微量元素之一。例如, 体内合成维生素 B12 需要 Co 的参与; Co 可促进人体内某些酶的合成并增强酶的催化活性。健康成人体内 Co 含量为 1.1 ~ 1.5 mg, 若体内 Co 含量过高, 会抑制骨髓中氧化酶的活性, 造成组织缺氧, 体内红细胞数量增多、血糖上升, 引发心肌病, 甚至死亡^[1,2]。在水质分析中, Co²⁺ 含量是一项重要的检测项目。目前, 检测痕量 Co 的方法主要有分光光度法^[3,4]、等离子体质谱法^[5]、电化学检测法^[6]、荧光检测法^[7-10] 等。这些方法各有优点, 但普遍存在样品前处理复杂、仪器运行成本高、检测灵敏度较低等问题。因此, 需要开发准确、灵敏、便捷的 Co 检测方法。

光电化学 (Photoelectrochemical, PEC) 作为一种新型分析技术, 结合了光化学和电化学的特性^[11,12]。其中, 光作为激发信号, 激发光电化学物质发生电子-空穴对分离, 由此产生的光电流或光电压作为检测信号。由于激发信号和检测信号的模式完全不同, 因此, PEC 分析具有低背景、高灵敏度等特点^[11]。三氧化钨 (WO₃) 作为一种低毒性的无机材料, 其禁带宽度为 2.5 ~ 2.8 eV, 紫外-可见光吸收边带为 430 ~ 500 nm, 具有良好的可见光响应, 在光催化和 PEC 传感领域引起许多关注^[13]。本研究组的研究发现, 金纳米粒子 (AuNPs) 的表面等离子体共振效应 (SPR) 使 WO₃/AuNPs/FTO 复合电极具有更高的光吸收效率和电子-空穴对分离效率, 从而增强 WO₃/AuNPs/FTO 的光电响应^[14]。此外, 还原性的乙醇可以有效消除 WO₃ 空穴, 增强 WO₃/FTO 的光电流^[15]。Dojer 等^[16] 的研究表明, Co²⁺ 可与羟基苯甲酸配体络合。这说明, Co²⁺ 可能对乙醇体系的光电化学信号产生影响。然而, 目前尚未见利用乙醇光电体系检测 Co²⁺ 的报道。

本研究发现, 在磷酸缓冲液 (PBS) 中, Co²⁺ 可抑制 WO₃/AuNPs/FTO 的光电流, 但抑制程度太小, 无法实现对 Co²⁺ 的灵敏测定; 在 PBS-乙醇溶液中, 乙醇通过醇羟基的还原性, 消耗 WO₃ 光电空穴, 极大地增强 WO₃/AuNPs/FTO 的光电响应, 而当体系中存在 Co²⁺ 时, Co²⁺ 与醇羟基间的配位作用, 影响了醇羟基的还原性, 从而抑制了 PBS-乙醇体系的光电流。在优化的条件下, 光电流的抑制程度与电解液中 Co²⁺ 浓度呈线性关系, 可以实现对 Co²⁺ 含量的分析。将本方法应用于自来水中 Co²⁺ 测定, 回收率为 95.0% ~ 110.0%, 说明本方法准确

2019-11-08 收稿; 2019-12-10 接受

本文系国家自然科学基金项目 (No. 21675062) 和福建省自然科学基金项目 (No. 2017J05053) 资助

*E-mail: xmchen@jmu.edu.cn

度较高。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

CHI660b 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司); 150 W 模拟日光氙灯光源 (北京纽比特科技有限公司); RH digital white S025 磁力搅拌器 (德国 IKA 公司); S-4800 扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立公司); X 射线衍射仪 (荷兰帕纳科 X'Pert Pro); 铂片电极夹、Ag/AgCl 参比电极、铂丝 (片) 辅助电极 (武汉高仕睿联科技有限公司)。

二水合钨酸钠 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、一水合草酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、HCl、 CoCl_2 、无水乙醇 (分析纯, 西陇科学股份有限公司); 三水合氯金酸 (Sigma 公司)。掺杂的 SnO_2 透明导电玻璃 (FTO, SnO_2 厚度 (300 ± 50) nm, 方阻 15Ω , 厚度 1.1 mm, 深圳华南湘城科技有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 AuNPs/FTO 的制备 将 FTO 玻璃裁成 $1.5 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$ 长条, 用丙酮、乙醇和超纯水分别超声清洗 3 次, 氮气吹干, 备用。采用电沉积方法在 FTO 表面沉积 AuNPs^[17]: FTO 作为工作电极, 铂片为辅助电极, Ag/AgCl 为参比电极, $0.5 \text{ mmol/L HAuCl}_4$ 为电解液, 在 -0.245 V 下沉积 100 s 后, 100°C 烘箱干燥 10 min, 得到 AuNPs/FTO 电极。

2.2.2 WO_3 /AuNPs/FTO 的制备 采用文献[13]的方法在 AuNPs/FTO 电极表面附着 WO_3 。具体步骤如下: $0.4 \text{ g Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 超纯水, 边搅拌边滴加 10 mL HCl (3 mol/L) 至上述溶液, 持续搅拌至产生黄色沉淀。加入 $0.2 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 搅拌至溶液澄清, 再加 30 mL 超纯水, 搅拌 30 min。FTO 导电面向下斜靠在反应釜内壁, 加入上述澄清前驱液 15 mL, 将反应釜置于 120°C 烘箱中水热反应 12 h。反应结束后自然冷却至室温。FTO 用超纯水润洗, 于 60°C 烘箱中干燥 2 h, 再置于 450°C 马弗炉中焙烧 1 h, 此时, FTO 表面由黄色变为黄白色, 得到 WO_3 /AuNPs/FTO。

2.2.3 Co^{2+} 的检测 以 WO_3 /AuNPs/FTO 为工作电极, 铂丝电极为辅助电极, Ag/AgCl 为参比电极, 构成三电极系统。氙灯光源强度调节为 100 mW/cm , 偏置电压为 0.6 V 。在含乙醇的 0.05 mol/L 磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 中, 测得的光电流强度为空白 (I_0), 在搅拌的情况下, 利用微量注射器向乙醇-PBS 溶液中添加适量 1 mmol/L Co^{2+} 溶液, 测量整个过程的计时电流曲线, 得到电流值为 I_t , 计算光电流下降值 ($\Delta I = I_0 - I_t$)。

3 结果与讨论

3.1 WO_3 /AuNPs/FTO 的表征

图 1A-C 为 FTO (A), AuNPs/FTO (B), WO_3 /AuNPs/FTO (C) 的 SEM 图。从图 1 可见, AuNPs 均匀电沉积在 FTO 表面 (图 1B); 水热反应后, AuNPs/FTO 表面修饰了一层 WO_3 阵列 (图 1C), 垂直生长在电极表面。由 WO_3 /AuNPs/FTO 的电子探针-X 射线能量色散谱 (EDX, 图 1D) 可见, 反应产物的元素组成主要有 W、Sn、O 和 Au, 其中 Sn 主要来自 FTO 基底, 证明成功合成了 WO_3 /AuNPs/FTO。

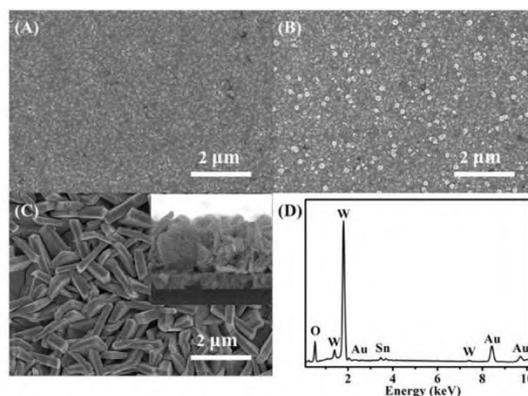


图 1 FTO (A)、AuNPs/FTO (B) 和 WO_3 /AuNPs/FTO (C) 的扫描电镜 (SEM) 照片; (D) WO_3 /AuNPs/FTO 的电子探针-X 射线能量 (EDX) 谱图

Fig. 1 Scanning electron microscope (SEM) images of FTO (A), gold nanoparticles (AuNPs)/FTO (B) and

WO₃/AuNPs/FTO (C); (D) energy dispersive X-ray (EDX) spectrum of WO₃/AuNPs/FTO

由 FTO、WO₃/FTO、WO₃/AuNPs/FTO 的 XRD 图谱(图 2)可见, WO₃ 的主衍射峰位置均与其标准卡(JCPDS no. 83-0950) 相对应, 进一步验证 WO₃ 被成功合成。此外, WO₃/AuNPs/FTO 的 XRD 图谱在 2θ=44.46° 处的峰对应于 Au(200), 表明 WO₃/AuNPs/FTO 电极制备成功。

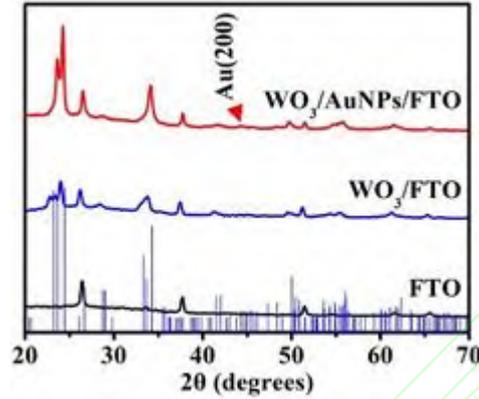


图 2 FTO、WO₃/FTO 和 WO₃/AuNPs/FTO 的 X-射线衍射 (XRD) 表征结果

Fig.2 X-ray diffraction (XRD) patterns of FTO, WO₃/FTO and WO₃/AuNPs/FTO

3.2 Co²⁺对 WO₃/AuNPs/FTO PEC 行为的影响

如图 3A 所示, WO₃/AuNPs/FTO 的光电流约为 WO₃/FTO 的 2 倍, 这是由于 AuNPs 的 SPR 效应和良好导电能力, 可以增加 WO₃ 电子-空穴对的分离效率, 增强 WO₃ 的可见光吸收能力^[15]。实验考察了在 PBS 中加入乙醇前后, WO₃/AuNPs/FTO 电极检测 20 μmol/L Co²⁺ 的计时电流曲线。如图 3B 所示, 当 PBS 中不含乙醇时, WO₃/AuNPs/FTO 电极在 PBS 中的光电流约为 4.4 μA; 加入 20 μmol/L 的 Co²⁺ 时, 光电流下降为 4.3 μA, 抑制程度很小。然而, 当 PBS 中含有 6 μg/mL 乙醇时, 由于乙醇具有还原性, 可有效消除 WO₃ 空穴, 降低 WO₃ 电子-空穴对的复合几率, 从而增强 WO₃/AuNPs/FTO 的光电响应, 光电流值增加到 6.0 μA, 在此体系中加入 20 μmol/L Co²⁺, 由于 Co²⁺ 易与醇羟基形成配位化合物, 影响醇羟基的还原活性, 造成 WO₃/AuNPs/FTO 光电流的降低。比较可知, PBS-乙醇体系的光电流降低程度约为 PBS 体系的 19 倍。因此, 乙醇可明显增敏 WO₃/AuNPs/FTO 电极对 Co²⁺ 的检测。由传感器检测 Co²⁺ 的计时电流曲线(图 3C) 可见, WO₃/AuNPs/FTO 电极在乙醇中的稳定性良好, 并且 Co²⁺ 对 10 个批次制作的电极的电流猝灭的 RSD 值均小于 5%, 说明电极有较好的重现性。

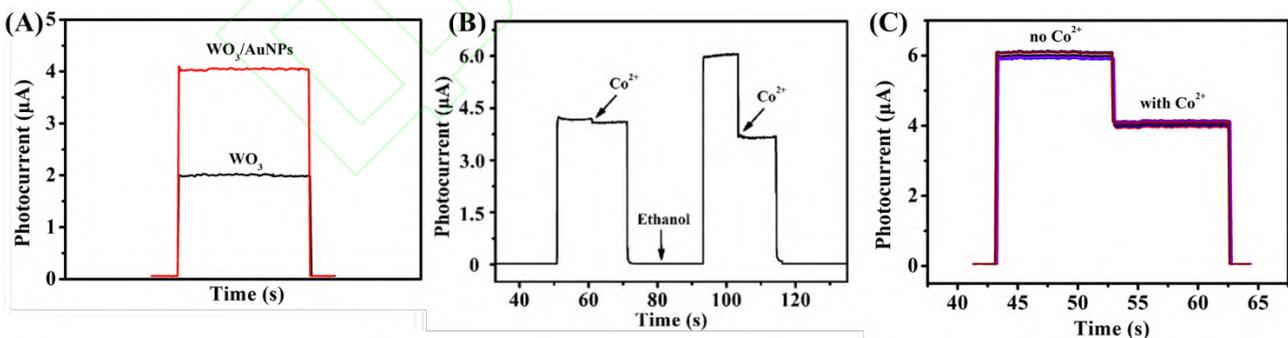


图 3 (A) WO₃/AuNPs/FTO 和 WO₃/FTO 的计时电流曲线; (B) 在 PBS 中加入 6 μg/mL 乙醇前后, WO₃/AuNPs/FTO 电极检测 Co²⁺ (20 μmol/L) 的计时电流曲线; (C) WO₃/AuNPs/FTO 电极制备重现性(n=10), 20 μmol/L Co²⁺; 偏置电压: 0.6 V; PBS: 0.05 mol/L, pH=5.0; 氙灯: 100 mW cm⁻¹

Fig.3 (A) *I-t* curves of WO₃/AuNPs/FTO and WO₃/FTO; (B) *I-t* curves of WO₃/AuNPs/FTO in 20 μmol/L Co²⁺-PBS solution in the absence and presence of 6 μg/mL ethanol; (C) Repeatability for preparation of WO₃/AuNPs/FTO electrodes (n=10). 20 μmol/L Co²⁺; Bias potential: 0.6 V; PBS: 0.05 mol/L, pH=5.0; Xe lamp: 100 mW/cm

3.3 检测条件的优化

考察了乙醇添加量、PBS 的 pH 值和电极偏置电压对 $\text{WO}_3/\text{AuNPs}/\text{FTO}$ 电极检测 $5 \mu\text{mol/L}$ Co^{2+} 效果的影响。由图 4A 可知, PBS 电解液中乙醇含量为 $6 \mu\text{g/mL}$ 时, 检测 Co^{2+} 的电流差值最大, 此时检测灵敏度最高; 进一步增大乙醇浓度, Co^{2+} 对光电流的抑制作用降低。由图 4B 可见, PBS pH 值在 4.0~6.0 范围内, 光电流变化较小, pH=5.0 时的电流差值略大于 pH=4.0 和 6.0 时的电流差值, 而当 pH>6.0 时, 溶液中的 OH^- 与乙醇争夺光生空穴, 乙醇的增敏作用受到影响, 电流差值明显降低; 此外, 碱性条件不利于光敏材料 WO_3 的稳定性。当偏置电压从 0 V 增加到 0.6 V, 光生电子-空穴的分离效率逐渐达到饱和, 偏置电压为 0.6 V 时, 得到的电流差值最大, 检测灵敏度最高。综上, 最佳检测条件为: 乙醇浓度为 $6 \mu\text{g/mL}$, pH=5.0, 偏置电压为 0.6 V。

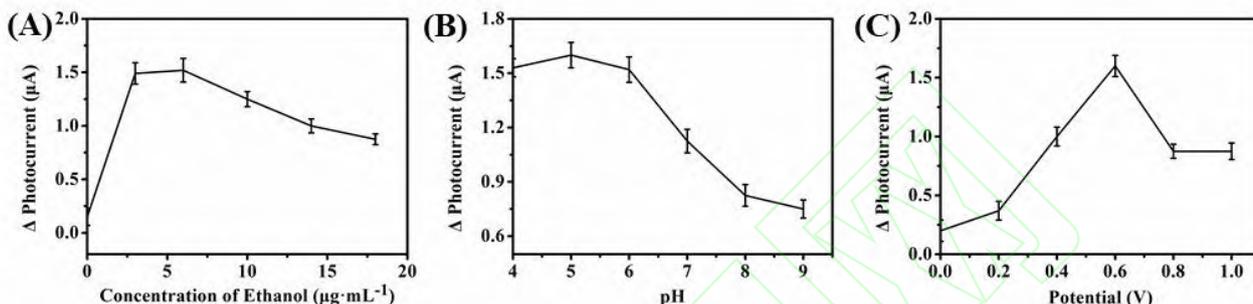


图 4 (A) 乙醇浓度、(B) PBS 溶液 pH 值和 (C) 偏置电压对检测 Co^{2+} ($5 \mu\text{mol/L}$) 的影响
Fig. 4 Effect of (A) ethanol concentration, (B) pH value of PBS and (C) bias potential on detection of $5 \mu\text{mol/L}$ Co^{2+}

不同金属离子对 $5 \mu\text{mol/L}$ Co^{2+} 检测的影响如图 5 所示, 同浓度金属离子对乙醇-PBS 溶液体系光电流的抑制作用均小于 Co^{2+} 光电流的 10%, 说明本方法对 Co^{2+} 的检测有较好的选择性。

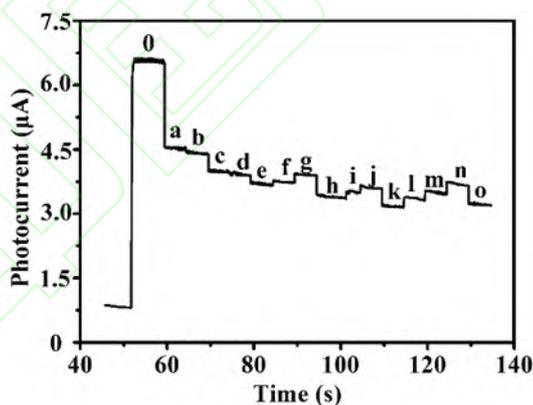


图 5 金属离子对 Co^{2+} 检测的影响, 其中 a-o 分别为 $5 \mu\text{mol/L}$ 的 Co^{2+} 、 Na^+ 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+}
Fig. 5 Interference of various metal ions in detection of Co^{2+} . a-o: Co^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} , Ni^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} respectively. Concentration of each kind of metal ion is $5 \mu\text{mol/L}$

3.4 传感器对 Co^{2+} 的检测性能

如图 6A 所示, 在最优的检测条件下, 随着 Co^{2+} 浓度不断增大, $\text{WO}_3/\text{AuNPs}/\text{FTO}$ 的光电流持续下降, 但当电解液中 Co^{2+} 浓度大于 $7.0 \mu\text{mol/L}$ 时, 光电流下降程度逐渐变小。如图 6B 所示, Co^{2+} 浓度在 $0.5\sim 7.0 \mu\text{mol/L}$ 范围内与 $\text{WO}_3/\text{AuNPs}/\text{FTO}$ 电极的光电流降低值呈良好的线性关系, 线性方程为 $\Delta I = 0.1711 + 0.2888 C_{\text{Co}^{2+}}$ ($\mu\text{mol/L}$) ($R^2 = 0.9940$)。测试 $\text{WO}_3/\text{AuNPs}/\text{FTO}$ 电极在乙醇体系中的光电流 20 次, 得到标准偏差 $S(0.03)$, 计算得本方法的检出限 ($3S/k$) 为 $0.3 \mu\text{mol/L}$ 。

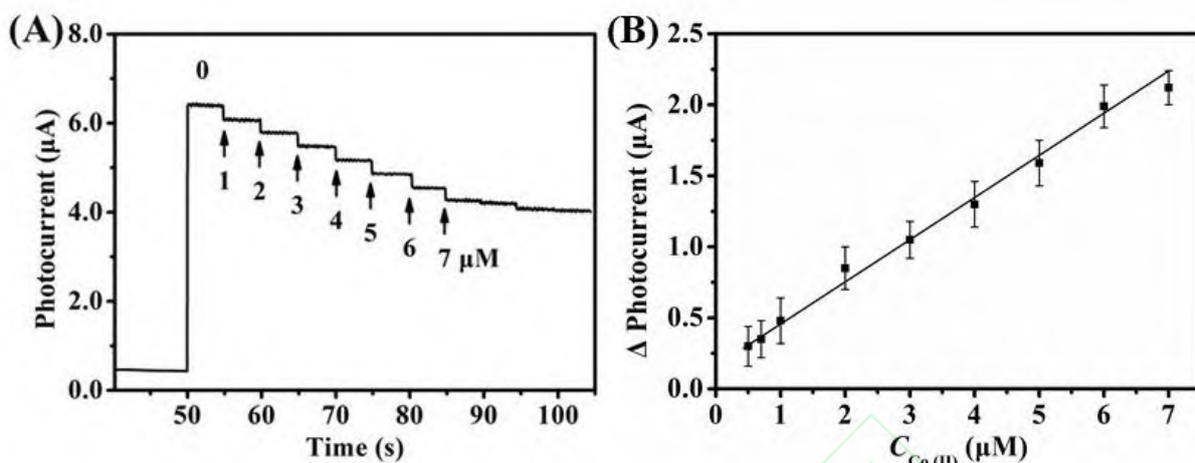


图 6 检测钴离子的计时电流曲线(A)和标准工作曲线(B)。乙醇浓度: 6 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 偏置电压: 0.6 V; 电解质溶液: 0.05 mol/L PBS, pH=5.0; 氙灯: 100 mW/cm

Fig. 6 $I-t$ curve (A) and linear relationship between Co^{2+} concentration and ΔI (B) for detection of Co^{2+} . Ethanol: 6 $\mu\text{g}/\text{mL}$; bias potential: 0.6 V; electrolyte: 0.05 mol/L PBS, pH=5.0; Xe lamp: 100 mW/cm

与文献报道的检测 Co^{2+} 方法 (表 1) 相比, 本研究构建的基于 $\text{WO}_3/\text{AuNPs}/\text{FTO}$ 的 PEC 法, 其检出限低于已有的电化学法和光学法, 这与 PEC 传感器的特性相关。图 7 为所建立的 PEC 方法的检测流程, 其中, 光作为激发信号, 作用在 $\text{WO}_3/\text{AuNPs}/\text{FTO}$ 电极上, 由于 AuNPs 的 SPR 效应和乙醇的还原性, 有效消除了 WO_3 空穴, $\text{WO}_3/\text{AuNPs}/\text{FTO}$ 的光电流显著升高。而加入 Co^{2+} 后, Co^{2+} 和醇羟基之间的配位作用, 影响了醇羟基的还原, 因此光电流受到抑制。

表 1 不同 Co^{2+} 检测方法的检出限

Table 1 Comparison of detection limits of various methods for detection of Co^{2+}

方法 Method	检出限 LOD ($\mu\text{mol}/\text{L}$)	参考文献 Ref.
电化学法 Electrochemical	4.0	[18]
紫外-可见分光光度法 UV-Vis spectrophotometry	0.85	[19]
紫外-可见分光光度法 UV-Vis spectrophotometry	0.36	[20]
紫外-可见分光光度法 UV-Vis spectrophotometry	5.0	[21]
光电化学法 Photoelectrochemical method	0.3	本方法 This work

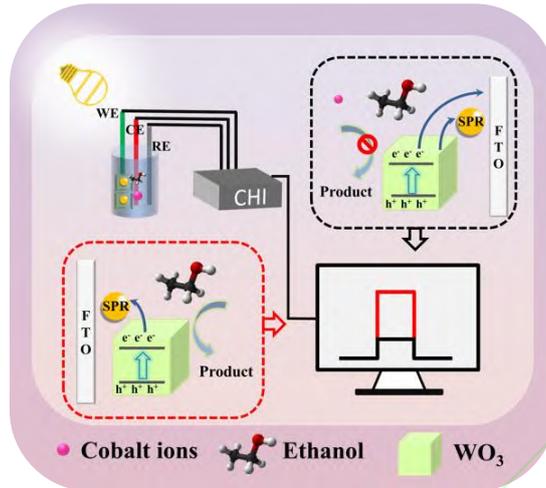


图 7 PEC 传感器检测 Co^{2+} 的过程。

Fig. 7 Schematic diagram for photoelectrochemical (PEC) detection of Co^{2+} .

3.5 实际样品的检测

为了验证所本方法的准确性，将 $\text{WO}_3/\text{AuNPs}/\text{FTO}$ 电极用于自来水中 Co^{2+} 的检测。结果表明，利用国标法^[22, 23]，即紫外可见吸收光谱 (UV-Vis) 法和本研究建立的 PEC 法在自来水样品中均未检出 Co^{2+} 。在自来水分别添加 2.0、4.0 和 6.0 $\mu\text{mol/L}$ Co^{2+} ，测定加标回收率。如表 2 所示，PEC 法和国标法的测定结果基本一致，回收率为 95.0%~110.0%，5 次平行实验的相对标准偏差均小于 5.0%。同时，利用本方法检测了维生素 B12 (VB12) 中的 Co^{2+} 含量。取 3 支维生素 B12 注射液 (1 mg/mL, Co^{2+} 含量约为 7700 $\mu\text{mol/L}$)，加入 5 mL 浓 HCl，搅拌加热至无色，继续加热蒸干，冷却后用水定容至 25 mL (CoCl_2 浓度约为 0.924 mmol/L)。取样品 20 μL ，加入 5 mL 缓冲电解液中进行检测，用 PEC 法检测得 Co^{2+} 浓度约为 8200 $\mu\text{mol/L}$ ，与国标法检测值一致。

国标法利用 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯(5-Cl-PADAB)与水中 Co^{2+} 络合显紫红色来进行检测。相较而言，本方法避免了使用对环境危害较大的偶氮试剂，检测过程更绿色环保、方便、快捷，在 Co^{2+} 的快速分析检测过程中有良好的应用前景。

表 2 PEC 法对自来水样品的加标回收和对维生素 B12 的检测结果。

Table 2 Detection results of tap water sample and Vitamin B12 with PEC method

样品名称 Sample	加标量 Spiked ($\mu\text{mol/L}$)	本方法 This method ($\mu\text{mol/L}$)	回收率 Recovery (%)	RSD (n=5, %)	国标法 National standard method ($\mu\text{mol/L}$)
自来水 Tap water	2.0	1.9	95.0	4.2	2.2
		2.2	110.0	4.9	
		2.1	105.0	4.9	
	4.0	4.2	105.3	3.7	4.1
		3.8	95.1	3.8	
		4.3	107.5	4.4	
6.0	6.4	106.7	3.5	6.0	
	5.7	95.3	3.1		
	6.3	105.6	3.6		
VB12	0	8200	106.5	4.1	7700

4 结论

在 FTO 表面电沉积 AuNPs，通过水热反应在电极表面进一步合成 WO_3 ，利用 Co^{2+} 对 $\text{WO}_3/\text{AuNPs}/\text{FTO}$ 电极在 PBS-乙醇体系光电流的抑制作用，建立了 Co^{2+} 的检测方法。在最优检测条件下，得到 Co^{2+} 检测的线

性范围为 0.5~7.0 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 0.3 $\mu\text{mol/L}$, 对自来水的加标回收结果和国标法接近, 回收率为 95.0%~110.0%。此传感器制作方法简单, 稳定性好, 可实现对 Co^{2+} 的快速、灵敏检测, 后续可进一步开发基于 $\text{WO}_3/\text{AuNPs}/\text{FTO}$ 的 PEC 检测装置, 用于环境或食品中其它危害物的检测。

References

- 1 Leysens L, Vinck B, van der Straeten C. *Toxicology*, **2017**, 387: 43–56
- 2 Rodríguez A, Nolting F, Bansmann J, Kleibert A, Heyderman L. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, 316(2): 426–428.
- 3 Liang P, Yu J, Yang E, Mo Y. *Food Anal. Method.*, **2014**, 7(7): 1506–1512
- 4 ZHU Hong-Qiu, ZHOU Tao, LI Yong-Gang, CHEN Jun-Ming. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2019**, 47(4): 576–582
朱红求, 周涛, 李勇刚, 陈俊名. *分析化学*, **2019**, 47(4): 576–582
- 5 Bartosiak M, Jankowski K, Giersz J. *J. Pharmaceut. Biomed.*, **2018**, 155: 135–140
- 6 Mettakoonpitak J, Miller-Lionberg D, Reilly T, Volckens J, Henry C S. *J. Electroanal. Chem.*, **2017**, 805: 75–82
- 7 Zi L, Huang Y, Yan Z, Liao S. *J. Lumin.*, **2014**, 148: 359–363
- 8 Meng L, Zhu Q, Yin J, Xu N. *J. Photoch. Photobio. B*, **2017**, 173: 508–513
- 9 Wang C, Huang C, Wei T, Wu M, Lin Y. *Sens. Actuators B*, **2017**, 244: 357–364
- 10 Mazur F, Liu L, Li H, Huang J, Chandrawati R. *Sens. Actuators B*, **2018**, 268: 182–187
- 11 WANG Guang-Li, XU Jing-Juan, CHEN Hong-Yuan. *Science in China Series B: Chemistry*, **2009**, 52(11): 1336–1347
王光丽, 徐静娟, 陈洪渊. *中国科学(B辑:化学)*, **2009**, 52(11): 1336–1347
- 12 Zhao W, Xu J, Chen H. *Biosens. Bioelectron.*, **2017**, 92: 294–304
- 13 Yang J, Li W, Li J, Sun D, Chen Q. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22(34): 17744–17752
- 14 Li B C, Chen Y F, Peng A H, Chen X M, Chen X. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2019**, 537: 528–535
- 15 LI Bai-Chuan, WANG Wei-Jie, XU Shu-Han, CHEN Xiao-Mei, CHEN Xi. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2018**, 46(8): 1208–1214
李百川, 王伟杰, 许书翰, 陈晓梅, 陈曦. *分析化学*, **2018**, 46(8): 1208–1214
- 16 Dojer B, Pevec A, Jagličić Z, Kristl M. *J. Mol. Struct.*, **2017**, 1128: 724–729
- 17 Ng K H, Minggu L J, Jaafar N A, Arifin K, Kassim M B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2017**, 172: 361–367
- 18 Kumar P, Shim Y. *Talanta*, **2009**, 77(3): 1057–1062
- 19 Song E J, Kang J, You G R. *Dalton Trans.*, **2013**, 42(43): 15514
- 20 Ensafi A A, Aboutalebi A. *Sens. Actuators B*, **2005**, 105(2): 479–483
- 21 Yao Y, Tian D, Li H. *ACS App. Mater. Interfaces*, **2010**, 2(3): 684–690
- 22 GB/T 14848-2017. *Standard for Groundwater Quality*. National Standards of the People's Republic of China
地下水质量标准. 中华人民共和国国家标准. GB/T 14848-2017
- 23 HJ/T 550-2015. *Water Quality-Determination of Cobalt-5-CI-PADAB Spectrophotometry*. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China
水质钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法. 中华人民共和国国家环境保护标准. HJ/T 550-2015

Photoelectrochemical Detection of Co²⁺ Based on WO₃/AuNPs/FTO Electrode

ZHENG Chen-Yan ¹, LI Bai-Chuan ¹, CHEN Xiao-Mei ^{1*}, CHEN Xi ²

¹ (College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

² (College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract A photoelectrochemical (PEC) method was constructed for detection of Co²⁺ based on a WO₃/AuNPs/FTO electrode. Gold nanoparticles (AuNPs) were electrochemically deposited on the surface of FTO and then tungsten trioxide (WO₃) with vertically aligned plate-like structure were hydrothermally grown on the surface of AuNPs/FTO. The WO₃/AuNPs/FTO was characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction (XRD) patterns. From the PEC results, Co²⁺ had a weak inhibition effect on the photocurrent of WO₃/AuNPs/FTO. After addition of ethanol, the photocurrent decreased obviously. On this basis, a sensitive PEC platform was constructed for monitoring Co²⁺ in the range of 0.5–7.0 μmol/L with a detection limit of 0.3 μmol/L. The recovery was from 95.0% to 110.0%, indicating that this method had good accuracy and was expected to be applied to the detection of Co²⁺ in real samples.

Keywords photoelectrochemical; tungsten trioxide; gold nanoparticles; cobalt ion; tap-water

(Received 8 November 2019; accepted 10 December 2019)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21675062), and the Science and Technology Planning Project of Fujian Province, China (No. 2017J05053).

本研究建立应用于自来水中钴离子快速检测的光电化学方法。研究发现，在 PBS-乙醇溶液中，乙醇通过醇羟基的还原性，消耗 WO_3 光电空穴，极大地增强 $\text{WO}_3/\text{AuNPs}/\text{FTO}$ 的光电响应，而当体系中存在 Co^{2+} 时， Co^{2+} 与醇羟基间的配位作用，影响了醇羟基的还原性，从而抑制了 PBS-乙醇体系的光电流，据此可以实现对 Co^{2+} 含量的方便、快速、低成本、高灵敏检测。

