【环境与能源 / Environment and Energy】

金微电极微分脉冲伏安法测定甲基汞

倪晓溪¹, 黄仲佳¹, 陈 星², 贾伟健³

1) 安徽工程大学机械与汽车工程学院, 安徽芜湖 241004; 2) 合肥工业大学工业与装备技术研究院, 安徽合肥 230009; 3) 皖西学院机械与车辆工程学院, 安徽六安 237014

摘 要: 甲基汞是一种致命的神经毒素, 建立检测其含量的灵敏快捷方法对日常环境监测非常重要. 提出采用金微电极微分脉冲伏安法直接测定甲基汞, 对其进行电化学分析, 并与玻碳电极测定法进行比较. 研究表明: 在相同实验条件下, 金微电极对甲基汞的检测更加灵敏, 其最低检测质量浓度为 0.10 $\mu\text{g/L}$. 在最优实验参数($\text{pH}=5.0$ 、沉积电位为 -0.80 V 、沉积时间为 800 s)下, 金微电极对甲基汞质量浓度检测的线性范围为 $0.05\sim0.50\text{ }\mu\text{g/L}$, 灵敏度为 $0.354\text{ nA}/(\mu\text{g}\cdot\text{L})$, 最低检测限为 $0.012\text{ }\mu\text{g/L}$, 远低于世界卫生组织的检测标准值 ($1.0\text{ }\mu\text{g/L}$). 基于金微电极构建的电化学传感器对甲基汞表现出良好的选择性, 具有操作简单、检测限低、稳定性高及抗干扰性能好等优点, 为甲基汞的痕量检测提供了新的平台.

关键词: 电化学分析; 金微电极; 甲基汞; 微分脉冲伏安法; 痕量检测; 抗干扰性

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

doi: 10.3724/SP.J.1249.2021.04367

Determination of methylmercury by differential pulse voltammetry with gold microelectrode

NI Xiaoxi¹, HUANG Zhongjia¹, CHEN Xing², and JIA Weijian³

1) School of Mechanical and Automotive Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241004, Anhui Province, P. R. China

2) Institute of Industry and Equipment Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui Province, P. R. China

3) School of Mechanical and Vehicle Engineering, West Anhui University, Lu'an 237014, Anhui Province, P. R. China

Abstract: Methylmercury is a kind of fatal neurotoxin. It is of great importance to establish a sensitive and rapid method to detect its content for the daily environmental monitoring. We propose a new method for direct determination of methylmercury by the differential pulse voltammetry with gold microelectrode and analyze the electrochemical behavior of methylmercury by this method. Meanwhile, we conduct comparative experiments by the differential pulse voltammetry with glassy carbon electrode. The results show that under the same experimental conditions, the gold microelectrode is more sensitive to methylmercury, and its minimum detection concentration reaches $0.10\text{ }\mu\text{g/L}$. Under the optimal experimental parameters ($\text{pH}=5.0$, deposition potential of -0.80 V and deposition time of 800 s), the linear range of methylmercury concentration detection by the gold microelectrode method is $0.05\sim0.50\text{ }\mu\text{g/L}$, the sensitivity is $0.354\text{ nA}/(\mu\text{g}\cdot\text{L})$, and the minimum limit of detection is $0.012\text{ }\mu\text{g/L}$, which is far lower than the standard detection value given by the World Health Organization ($1.0\text{ }\mu\text{g/L}$). In addition, the electrochemical sensor based on gold microelectrode shows good selectivity for methylmercury with the advantages of simple operation, low detection limit, high stability and good anti-interference performance. The gold microelectrode

Received: 2020-08-04; **Accepted:** 2020-11-27; **Online (CNKI):** 2021-02-05

Foundation: National Natural Science Foundation of China (21777164); Natural Science Foundation of Anhui Province (2008085ME141); Key Natural Project of West Anhui University (KJ103762015B08)

Corresponding author: Professor HUANG Zhongjia. E-mail: hzj@ahpu.edu.cn

Citation: NI Xiaoxi, HUANG Zhongjia, CHEN Xing, et al. Determination of methylmercury by differential pulse voltammetry with gold microelectrode [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2021, 38(4): 367-373. (in Chinese)

<http://journal.szu.edu.cn>

method provides a new platform for the trace detection of methyl mercury.

Key words: electrochemical analysis; gold microelectrode; methylmercury; differential pulse voltammetry; ultra-trace detection; interference

汞广泛存在于水环境中, 主要形式有元素汞、无机汞和有机汞, 是全球性环境污染物之一^[1]. 有机汞毒性最强, 具有生物累积和放大效应的甲基汞(CH_3Hg^+) 毒性最为致命^[2]. 日常生活中, 人们主要通过食用被污染的海产品接触 CH_3Hg^+ , 接触后 CH_3Hg^+ 迅速渗透入到皮肤内, 直接攻击人体中枢神经系统和肾脏. 为避免环境 CH_3Hg^+ 对人体的伤害, 对 CH_3Hg^+ 的定量检测极其重要^[3].

目前, 检测 CH_3Hg^+ 的方法主要有原子光谱法^[4]、电感耦合等离子质谱法^[5-6]、气相色谱法^[7]和电化学传感器法^[8-9]等. 在分析微量目标物方面, 光谱法、质谱法和色谱法具有较高的灵敏度, 也可对目标物的形态进行合理分析, 但是由于这些非电化学法存在目标物预处理复杂、分析周期长、操作程序复杂、仪器设备昂贵和运行维修成本高等局限, 难以满足对污染物形态进行现场检测的迫切需求^[6]. 电化学检测法凭借其操作简单、快速、可靠, 以及无需对目标物进行繁琐预处理操作等优势, 有望实现对 CH_3Hg^+ 形态的现场快速分析^[10-13].

与传统固体电极相比, 微电极具有较小电极面积、目标物取样少、检测限低、响应速率快、双层电容以及充电电流小等独特电化学特性, 在痕量分析中受到广泛关注^[14]. DU 等^[15]合成制备石墨烯微电极用于动物神经活动分析研究. GIBBON-WALSH 等^[16]以金丝微电极对海水以及未污染的地下水中砷的痕量进行检测, 构建的负载锰金丝微电极可有效用于 As^{5+} 超痕量检测. RIBEIRO 等^[17]探究 CH_3Hg^+ 在碳纤维电极上的电化学行为, 运用循环伏安及快速线性扫描技术探究氯酸环境下的 CH_3Hg^+ , 该检测技术可达到微摩尔级别.

目前, 有关电化学检测 CH_3Hg^+ 的报道主要采用纳米材料改性传统电极展开, 而金微电极直接痕量检测 CH_3Hg^+ 的却鲜有报道. CHEN 等^[9]合成 AuNPs/mpg- C_3N_4 纳米复合电化学传感器用于甲基汞定量分析, 获得较低检测限 $0.103 \mu\text{g/L}$. ABOLLINO 等^[18]运用高导电性金纳米粒子修饰玻碳电极测定甲基汞.

以上检测 CH_3Hg^+ 的方法, 在实际水样检测中要达到相应的检测效果, 主要通过负载(纳米)材料

改性电极实现. 但由于改性材料合成步骤复杂, 检测时稳定性不够, 实际检测中易出现电极表面材料脱落现象, 导致检测限和检测灵敏度不佳. 基于以上问题, 本研究提出采用预处理活化后的金微电极直接微分脉冲伏安法测定水环境中的 CH_3Hg^+ , 借助金与汞的特殊亲和作用^[19], 避免了修饰材料的不可控因素, 更易实现对 CH_3Hg^+ 的高稳定性、高选择性、低检测限的超痕量检测(检测浓度 $\leq 0.10 \mu\text{g/L}$).

1 实验

1.1 仪器和试剂

所有伏安检测均在电化学工作站(购自上海辰华公司, 型号为 CHI660D)上进行; 实验所需器材: P-2A 型金相试样抛光机、金微电极(直径 $25 \mu\text{m}$, 纯度 99.99%, 硬)、玻碳电极(直径 3 mm)、铂丝对电极、Ag/AgCl 参比电极的三电极系统和智能恒温控制搅拌器. 所有测量均在室温下的 10 mL 电解质溶液中进行. 实验所需药品: 不同粒径的氧化铝粉末、 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液、 0.1 mol/L 不同 pH 值 ($3.0 \sim 6.0$) 的醋酸缓冲液(由 0.1 mol/L CH_3COOH 以及 0.1 mol/L 的 CH_3COONa 按体积比例配置), 均购自上海化学试剂公司. CH_3Hg^+ 标准储备溶液: 由氯化甲基汞(methylmercury chloride, 购自中国阿拉丁公司)溶于超纯水中制备 CH_3Hg^+ 原液. 实验所用药品均为分析纯, 所制溶液均为超纯水配制.

1.2 电极预处理

分别采用粒径为 1.00 、 0.30 和 $0.05 \mu\text{m}$ 氧化铝粉末依次将工作电极抛光至镜面, 使电极表面平滑, 再浸入乙醇水溶液(体积分数为 50%)和去离子水中超声数分钟, 去除电极表面附着的杂质. 随后置于室温下风干备用. 玻碳电极和金微电极测定 CH_3Hg^+ 之前均需活化处理, 即将工作电极置于酸性溶液中, 用循环伏安法扫描直至获得稳定的伏安曲线, 以增加电极表面活点密度以及促进电子转移速率, 从而增强电催化性能. 具体操作如下: 将三电极系统置于 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中, $-0.2 \sim 1.6 \text{ V}$ 循环扫描 15 圈, 扫描速度设定为

100 mV/s, 直到获得稳定的循环伏安曲线. 随后将金微电极、玻碳电极用超纯水冲洗干净, 在氮气氛围下烘干备用.

1.3 电化学实验

采用微分脉冲伏安技术(differential pulse voltammetry, DPV)对 CH_3Hg^+ 进行电化学分析. 将标准三电极系统浸入含有 CH_3Hg^+ 的电解质溶液中, 以预处理活化的两根电极为工作电极. 脉冲伏安法检测依据重金属阳离子的氧化还原反应, 主要分为目标离子沉积、电化学检测和解吸3个阶段. 具体操作为: ① 给工作电极施加一个负电位, 促使分散在电解液中的 CH_3Hg^+ 通过还原反应沉积在工作电极表面, 为保证沉积的有效性, 沉积阶段电解液一直处于搅拌状态, 转速为 500 r/min, 沉积一段时间后, 搅拌终止; ② 静息平衡 15 s 后记录下伏安图; ③ 施加一个解吸电位使得第1阶段沉积的物质再次得到电子, 氧化成最初的阳离子, 即由氧化还原反应引起的电子定向移动, 电化学工作站记录下峰值电流. 最终得出响应曲线.

为便于分析金微电极对 CH_3Hg^+ 的电分析性能, 采用 DPV 研究不同电极在质量传输以及电子转移方面的差异, 以及在相同浓度下, 金微电极和玻碳电极对 CH_3Hg^+ 的溶出伏安响应情况, 优化实验条件后, 选用金微电极作为 DPV 检测 CH_3Hg^+ 的工作电极, 并得出最佳检测灵敏度以及最低检测限.

2 结果与讨论

2.1 预处理金微电极的电化学行为

图1分别是预处理金微电极和玻碳电极在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线(初始电位为 -0.20 V). 由图1(a)可知, 金微电极于 0.90 V 产生较大的特征还原峰, 于 1.20 V 产生氧化峰. 响应峰分别对应于金微电极表面金属氧化物的还原以及金属氧化物的形成. 由图1(b)可知, 玻碳电极的 CV 曲线是一对可逆的氧化还原反应, 但峰形效果不好, 相同条件下金微电极的 CV 曲线更为尖锐. 氧化还原曲线具有更高的峰值电流, 这主要是因为金微电极具有优异的导电能力.

2.2 玻碳电极、金微电极对 CH_3Hg^+ 的伏安分析

CH_3Hg^+ 的伏安测定通常是基于 CH_3Hg^+ 自由基发生的可逆波, 而可逆波的大小和形状及重现性会受到工作电极表面修饰的显著影响. 在预沉积阶段, CH_3Hg^+ 在工作电极表面富集, 短时间静息平

(a) 金微电极循环伏安曲线

(b) 玻碳电极循环伏安曲线

图1 不同电极在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammetric curves of different electrodes in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution

衡后, 再清洗电极除去工作电极表面的沉积物. CH_3Hg^+ 在工作电极表面的反应原理为

相同实验条件下, 玻碳电极和金微电极对 CH_3Hg^+ 的灵敏性检测如图2. 由图2(a)可见, 金微电极对不同质量浓度 (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 $\mu\text{g/L}$) CH_3Hg^+ 的 DPV 响应, 并在每个浓度下均出现明确的响应峰. CH_3Hg^+ 在金微电极上于 0.68 V 位置处出现响应峰, 并且随着 CH_3Hg^+ 质量浓度的增大而增高, 溶出峰电流逐渐正移, 与 CH_3Hg^+ 质量浓度呈较好的线性关系. 其线性回归方程为 $I = 0.283\rho - 0.023$, 在 CH_3Hg^+ 质量浓度仅为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的水环境下能出现响应峰. 由此可知, 金微电极可以于实现 CH_3Hg^+ 的超痕量检测.

(a) 不同质量浓度的 CH_3Hg^+ 在金微电极上的DPV响应曲线 (b) 金微电极在 CH_3Hg^+ 质量浓度为 $0.1 \sim 0.8 \mu\text{g/L}$ 时的校准曲线图 2 不同电极上 CH_3Hg^+ 的微分脉冲伏安响应Fig. 2 Different pulse voltammetric response curves of CH_3Hg^+ on different electrodes

2.3 实验条件的优化

缓冲液的 pH 值、沉积电位以及沉积时间会直接影响 CH_3Hg^+ 在金微电极表面的沉积过程,进而影响 CH_3Hg^+ 检测的灵敏度. 通过考察以上参数对 $0.50 \mu\text{g/L}$ CH_3Hg^+ 溶出峰电流的影响,最终获得最佳实验参数,如表 1.

表 1 CH_3Hg^+ 检测条件优化Table 1 Optimization of CH_3Hg^+ detection conditions

pH 值	沉积电位/V	沉积时间/s
3.0	-0.6	400
4.0	-0.8	600
5.0	-1.0	800
6.0	-1.2	1 000

反应条件的优化实验步骤为: ① 在沉积电位为 -1.0 V 、沉积时间为 500 s 、不同 pH 值 (3.0 、

4.0 、 5.0 和 6.0) 条件下,研究金微电极对 CH_3Hg^+ 的响应情况. 实验得出,在 $\text{pH} = 5.0$ 时,所对应的 CH_3Hg^+ 溶出峰电流最高为 0.306 nA ,故选用该 pH 值进行后续实验. ② 在缓冲液 $\text{pH} = 5.0$ 、沉积时间为 500 s 条件下,探究在沉积电位为 $-1.2 \sim -0.6 \text{ V}$ 内金微电极对 CH_3Hg^+ 的变化. 结果发现,当沉积电位为 -0.8 V 时, CH_3Hg^+ 溶出峰电流最高为 0.321 nA ,因此,将 -0.8 V 作为最佳沉积电位继续后续实验. ③ 在 $\text{pH} = 5.0$ 、沉积电位为 -0.8 V 时,探究沉积时间为 $400 \sim 1\,200 \text{ s}$ (400 、 600 、 800 、 $1\,000$ 和 $1\,200 \text{ s}$) 内金微电极对 CH_3Hg^+ 的相应情况. 结果发现,适当延长沉积时间有利于 CH_3Hg^+ 的有效沉积检测,在沉积时间为 800 s 时, CH_3Hg^+ 溶出峰电流值达到最高值约为 0.472 nA . 综上,最终选择以 pH 值为 5.0 、沉积电位为 -0.8 V 、沉积时间为 800 s 为最佳实验条件.

2.4 CH_3Hg^+ 在金微电极上的溶出伏安响应

相对其他伏安技术,DPV 检测有较高的灵敏度以及较好的分辨率. 在优化后的试验参数下: pH 值为 5.0 的 0.1 mol/L 醋酸缓冲液,在 -1.0 V 沉积电位下富集 800 s ,不同质量浓度的 CH_3Hg^+ 在金微电极中的 DPV 氧化峰电流响应曲线和金微电极对不同质量浓度 CH_3Hg^+ 的校准曲线,结果如图 3. 由图 3 (a) 不难发现,在金微电极上 CH_3Hg^+ 于 0.56 V 处有一个显著的响应峰,并且随着 CH_3Hg^+ 质量浓度的增大而增高. 由图 3 (b) 可见, CH_3Hg^+ 的溶出峰电流与其浓度在 $0.05 \sim 0.50 \mu\text{g/L}$ 内有很好的线性关系,其线性回归方程为 $I = 0.354\rho - 0.008$,通过线性方程斜率计算得出灵敏度为 $0.354 \text{ nA}/(\mu\text{g} \cdot \text{L})$,相关系数为 0.998 . 按照 3 倍信噪比算法,得出检测限为 $0.012 \mu\text{g/L}$,远低于世界卫生组织给出的关于饮用水中 CH_3Hg^+ 质量浓度的指导值 ($1.0 \mu\text{g/L}$). 表 2 为不同电极对 CH_3Hg^+ 检测灵敏度的比较,由表 2 可见,用于检测 CH_3Hg^+ 的传感器相比以往检测方法^[8-9, 20-22]更为敏感简捷,表明金微电极分析检测具有更广泛的应用前景.

2.5 干扰性研究

考虑到实际检测的水环境要比缓冲溶液成分更复杂,重金属离子相互干扰现象可能会对检测结果造成影响. 为此,本实验研究了其他重金属离子对 CH_3Hg^+ 检测的干扰行为,分别加入质量浓度均为 $40 \mu\text{g/L}$ 的两种重金属离子 (Cu^{2+} 和 Hg^{2+}),测量 CH_3Hg^+ 质量浓度为 $1.0 \sim 8.0 \mu\text{g/L}$ 时的响应电流变

图3 CH_3Hg^+ 在金微电极上的溶出伏安响应
Fig.3 The stripping voltammetric response of methylmercury on a gold microelectrode

表2 不同电极对 CH_3Hg^+ 灵敏度

Table 2 The sensitivity of different electrodes to CH_3Hg^+

电极	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	最低检测/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
金膜/GCE ^[20]	2.16 ~ 108	0.70
AuNPs/mpg- C_3N_4 ^[9]	1 ~ 25	0.10
硫醇树脂修饰的 碳糊电极 ^[21]	10 ~ 50	2.00
Pt 基汞微电极 ^[22]	$1.0 \times 10^3 \sim 5.4 \times 10^4$	0.56
AuNPS-RGO/GCE ^[8]	3 ~ 24	0.12
本研究	0.05 ~ 0.50	0.02

化. 不同质量浓度下 CH_3Hg^+ 在醋酸缓冲液中的 DPV 响应如图 4 (a). 由图 4 (a) 可见, CH_3Hg^+ 、

Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的出峰位置相距较远, Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的存在并不会对 CH_3Hg^+ 的检测产生明显的影响. CH_3Hg^+ 的溶出峰位置在 0.60 V 左右, 随着 CH_3Hg^+ 质量浓度的增加, 与溶出峰电流呈良好的线性关系, 所构建传感器对 CH_3Hg^+ 仍保持显著的电化学信号增量, 说明该传感器选择性和抗干扰性良好.

图4 金微电极在 40 $\mu\text{g/L}$ Cu^{2+} 和 40 $\mu\text{g/L}$ Hg^{2+} 共存, 以及仅 Hg^{2+} 存在时 CH_3Hg^+ 的电化学响应曲线
Fig.4 The electrochemical response curve of gold microelectrode for CH_3Hg^+ in the presence of 40 $\mu\text{g/L}$ Cu^{2+} and 40 $\mu\text{g/L}$ Hg^{2+} , and when only 40 $\mu\text{g/L}$ Hg^{2+} exists

CH_3Hg^+ 检测的最大干扰离子为无机汞 Hg^{2+} , ABOLLINO 等^[18] 采用金纳米粒子改性玻碳电极 (AuNPS-GCE) 研究 Hg^{2+} 存在的环境下 CH_3Hg^+ 的伏安行为, 实际检测发现, 构筑的电化学传感器未能实现对 CH_3Hg^+ 的选择性分析, 二者溶出峰存在

重叠现象, 添加 SnCl_2 络合缓冲液中的 Hg^{2+} , 最终实现了对 CH_3Hg^+ 的选择性检测. KOROLCZUK 等^[20] 开发出一种全氟磺酸-聚四氟乙烯(nafion)修饰金膜电极研究 Hg^{2+} 存在下 CH_3Hg^+ 的灵敏分析, 通过引入二乙烯三胺五乙酸与汞离子形成络合物从而减少对 CH_3Hg^+ 检测的影响. 本研究构筑的金微电极可直接实现对仅 Hg^{2+} 存在下的 CH_3Hg^+ 选择性分析. 如图 4 (b), 随着 CH_3Hg^+ 的持续加入 ($\rho(\text{CH}_3\text{Hg}^+)$ 为 $1.0 \sim 8.0 \mu\text{g/L}$), 金微电极上的 CH_3Hg^+ 沉积量增多, 溶出电流逐渐增大, 峰值电流高于无 Hg^{2+} 情况下的电流值, 呈现较好的线性关系, 而 Hg^{2+} 的溶出峰几乎无明显变化. 这是因为金微电极独特的灵敏性以及金具有的超高导电性, 致使其能很敏感地检测到 CH_3Hg^+ 与无机汞离子的氧化性差异, 在一定的酸性条件下, 能将二者很好的区分出来. 研究结果进一步说明用金微电极可以实现 CH_3Hg^+ 在与单一离子 Hg^{2+} 共存情况下的无干扰检测.

2.6 电极的重现性测试

在电化学分析中, 传感器的循环重复性能在实际检测分析中至关重要, 将金微电极置于室温下 15 d 后, 对质量浓度为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 的 CH_3Hg^+ 溶液进行 5 次连续的平行测定, 5 次监测数据均显示 CH_3Hg^+ 溶出峰电流无明显变化, 其检测结果的相对偏差为 4.23%, 重现性良好. 同时, 为测定该传感器的稳定性, 将金微电极保存在 0.1 mol/L ABS 缓冲液中, 并置于 4°C 下 15 d 后, 然后每隔 3 d 进行 DPV 测试, 结果表明, 该电极仍然保留 94.3% 的初始响应值. 因此, 该金微电极传感器具有良好的稳定性, 可长期使用.

2.7 实际样品分析

为评估该 CH_3Hg^+ 检测方法的适用性和准确性, 对取自合肥工业大学斛兵塘的水样以及自来水样进行检测. 样品经过简单的过滤处理后, 用 0.1 mol/L 醋酸缓冲液 ($\text{pH} = 5.0$) 以 1:9 (体积比) 进行稀释, 利用传统的玻碳电极对水样进行检测时, 未检测出 CH_3Hg^+ . 而用本研究中的金微电极对水样进行检测时发现, 当 CH_3Hg^+ 初始质量浓度为 $0.015 \mu\text{g/L}$ 时, 峰值电流为 0.02 nA ; 当 CH_3Hg^+ 添加质量浓度为 $0.20 \mu\text{g/L}$ 时, 峰值电流为 0.34 nA . 向水样中滴加 CH_3Hg^+ 并进行回收率实验, 回收率如表 3, 这表明该方法可以适用于实际水样品的超痕量检测.

表 3 不同水样中 CH_3Hg^+ 离子检测

Table 3 CH_3Hg^+ ion detection in different water samples

样品	添加量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%
湖水	0.5	0.515	103
	2.0	1.963	98
自来水	0.5	0.492	98
	2.0	1.986	99

结 语

通过对比玻碳电极和金微电极在不加任何修饰剂的情况下对 CH_3Hg^+ 的伏安响应分析, 发现金微电极更为灵敏, 最低检测质量浓度低至 $0.10 \mu\text{g/L}$. 由于金微电极优异的导电性以及微型传感器的灵敏性, 实现了对目标物 CH_3Hg^+ 的超痕量检测, 峰值电流与 CH_3Hg^+ 质量浓度 ($0.05 \sim 0.50 \mu\text{g/L}$) 呈较好的线性关系, 检测限为 $0.012 \mu\text{g/L}$. 金微电极具有良好的稳定性、重现性和抗干扰性. 该检测机制具有组合方法简单、响应速度快、检测限低和取样少等优点, 更加适用于水环境中重金属离子的痕量检测. 研究数据表明, 金微电极联合微分脉冲伏安技术是检测水环境中 CH_3Hg^+ 的有效工具.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21777164); 安徽省自然科学基金资助项目 (2008085ME141); 皖西学院自然重点资助项目 (KJ103762015B08)

作者简介: 倪晓溪 (1996—), 安徽工程大学硕士研究生. 研究方向: 电化学. E-mail: 18895355886@163.com

引 文: 倪晓溪, 黄仲佳, 陈 星, 等. 金微电极微分脉冲伏安测定甲基汞[J]. 深圳大学学报理工版, 2021, 38 (4): 367-373.

参考文献 / References:

- [1] VELEMPINI T, PILLAY K, MBIANDA X Y, et al. Application of a polypyrrole/carboxy methyl cellulose ion imprinted polymer in the electrochemical detection of mercury in water [J]. *Electroanalysis*, 2018, 30 (11): 2612-2619.
- [2] WANG Kang, MUNSON K M, ARMSTRONG D A, et al. Determining seawater mercury methylation and demethylation rates by the seawater incubation approach; a critique [J]. *Marine Chemistry*, 2020, 219: 103753.
- [3] SAJNOG A, TKACZYK M, STANCZYK M, et al. A new procedure for the determination of 21 macro- and trace elements in human fetal urine using an inductively coupled

- plasma mass spectrometry with dynamic reaction cell (ICP-DRC-MS) equipped with a micro-flow nebulizer [J]. *Talanta*, 2021, 222: 121672.
- [4] CUNHA L R, COSTA T H, CALDAS E D. Mercury concentration in breast milk and infant exposure assessment during the first 90 days of lactation in a midwestern region of Brazil [J]. *Biological Trace Element Research*, 2013, 151(1): 30-37.
- [5] YAO C H, JIANG S J, SAHAYAM A C, et al. Speciation of mercury in fish oils using liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 133: 556-560.
- [6] GUO Zhiming, BARIMAH A O, GUO Chuang, et al. Chemometrics coupled 4-aminothiophenol labelled Ag-Au alloy SERS off-signal nanosensor for quantitative detection of mercury in black tea [J]. *Spectrochim Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 242: 118747.
- [7] ROBERSON Z, GOODPASTER J V. Optimization of the qualitative and quantitative analysis of cocaine and other drugs of abuse via gas chromatography - vacuum ultraviolet spectrophotometry (GC-VUV) [J]. *Talanta*, 2021, 222: 121461.
- [8] XU Yiwei, ZHANG Wen, SHI Jiyong, et al. Electrodeposition of gold nanoparticles and reduced graphene oxide on an electrode for fast and sensitive determination of methylmercury in fish [J]. *Food Chemistry*, 2017, 237: 423-430.
- [9] CHEN Xing, LIU Yao, KE Xuxu, et al. A green method to synthesize AuNPs/mpg-C₃N₄ nanocomposites for constructing anti-interference electrochemical sensing interface toward methylmercury [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 853: 157365.
- [10] BI Chenchen, KE Xuxu, CHEN Xing, et al. Assembling reduced graphene oxide with sulfur/nitrogen- "hooks" for electrochemical determination of Hg (II) [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1100: 31-39.
- [11] LI Peihua, LI Yixiang, CHEN Shihua, et al. Sensitive and interference-free electrochemical determination of Pb (II) in wastewater using porous Ce-Zr oxide nanospheres [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 257: 1009-1020.
- [12] JAISWAL N, TIWARI I. Sulphur nanodots decorated graphene oxide nanocomposite for electrochemical determination of norepinephrine in presence and absence of 4-aminophenol, acetaminophen and tryptophan [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 881: 114956.
- [13] 马明明, 梁娟丽, 苏新科, 等. 印迹零流电位法测定邻甲氧基苯胺 [J]. *深圳大学学报理工版*, 2019, 36(3): 331-338.
- MA Mingming, LIANG Juanli, SU Xinke, et al. Determination of o-methoxyaniline by imprinting zero current potential method [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Technology*, 2019, 36(3): 331-338. (in Chinese)
- [14] RUSSELL C, WARD A, VEZZA V, et al. Development of a needle shaped microelectrode for electrochemical detection of the sepsis biomarker interleukin-6 (IL-6) in real time [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 126: 806-814.
- [15] DU Xiaowei, WU Lei, CHENG Ji, et al. Graphene microelectrode arrays for neural activity detection [J]. *Journal of Biological Physics*, 2015, 41(4): 339-347.
- [16] GIBBON-WALSH K, SALAÜN P, Van den BERG C M G. Determination of arsenate in natural pH seawater using a manganese-coated gold microwire electrode [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 710: 50-57.
- [17] RIBEIRO F, NETO M M M, ROCHA M M, et al. Voltammetric studies on the electrochemical determination of methylmercury in chloride medium at carbon microelectrodes [J]. *Analytica Chimica Acta* 2006, 579: 227-234.
- [18] ABOLLINO O, GIACOMINO A, MALANDRINO M, et al. Voltammetric determination of methylmercury and inorganic mercury with an home made gold nanoparticle electrode [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(11): 2209-2216.
- [19] SOME I T, SAKIRA A K, MERTENS D, et al. Determination of groundwater mercury (II) content using a disposable gold modified screen printed carbon electrode [J]. *Talanta*, 2016, 152: 335-340.
- [20] KOROLCZUK M, RUTYNA I. New methodology for anodic stripping voltammetric determination of methylmercury [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(7): 1024-1026.
- [21] YANTASEE W, LIN Y, ZEMANIAN T S, et al. Voltammetric detection of lead (II) and mercury (II) using a carbon paste electrode modified with thiol self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS) [J]. *Analyst*, 2003, 128(5): 467-472.
- [22] LAI R, HUANG E L, ZHOU Feimeng, et al. Selective determination of methylmercury by flow-injection fast-scan voltammetry [J]. *Electroanalysis*, 1998, 10(13): 926-930.