

文章编号: 1671-7449(2024)05-0474-07

电化学快速合成 UiO-66 及构建电化学 传感器检测 Cd²⁺

刘晓东

(中北大学 创新创业学院, 山西 太原 030051)

摘要: 由于目前合成 UiO-66 需要高温和长时的苛刻条件, 本文采用电化学方法, 在无需添加锆盐、常温和 2 h 的条件下快速合成 UiO-66, 并用其制备 UiO-66/玻碳电极(GCE)构建电化学传感器检测 Cd²⁺。通过扫描电子显微镜(SEM)、傅立叶红外光谱(FT-IR)、X射线衍射(XRD)和比表面积(BET)的表征及分析可知, 合成的 UiO-66 为菱形十二面体结构, 结晶度良好, 比表面积较大, 可达到 1 054. 455 m²/g, 总孔隙体积为 0. 709 cm³/g。同时, 探索出最佳检测条件为: NaAc-HAc 缓冲溶液 pH 值为 5、富集电压为 -1. 0 V、富集时间为 120 s。在最佳检测条件下, 基于 UiO-66 构建的电化学传感器对 Cd²⁺ 的检测灵敏度为 4. 10 AM⁻¹, 最低检测限为 0. 037 μM, 显示出较好的检测 Cd²⁺ 性能, 并且具有良好的重现性、稳定性和抗干扰性。回收实验表明, 检测实际汾河水样效果良好。

关键词: 传感器; 电化学; UiO-66; Cd²⁺ 检测

中图分类号: TP212

文献标识码: A

doi: 10. 3969/j. issn. 1671-7449. 2024070

引用格式: 刘晓东. 电化学快速合成 UiO-66 及构建电化学传感器检测 Cd²⁺[J]. 测试技术学报, 2024, 38(5): 474-480.

LIU Xiaodong. Electrochemical sensor based on UiO-66 synthesized quickly by electrochemical for detection of Cd²⁺[J]. Journal of Test and Measurement Technology, 2024, 38(5): 474-480.

Electrochemical Sensor Based on UiO-66 Synthesized Quickly by Electrochemical for Detection of Cd²⁺

LIU Xiaodong

(School of Innovation and Entrepreneurship, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Since the current synthesis of UiO-66 requires harsh conditions of high temperature and long term, the electrochemical method was applied to quickly synthesize UiO-66 under the conditions of no zirconium salt, normal temperature and 2 h in this paper. UiO-66/ glassy carbon electrode (GCE) was prepared to construct an electrochemical sensor for detecting Cd²⁺. Through the characterization and analysis of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier infrared spectroscopy (FT-IR) and specific surface area (BET), it could be seen that the synthesized UiO-66 had a rhombohedral dodecahedron structure with good crystallization and large specific surface area of 1 054. 455 m²/g, and the total pore volume was 0. 709 cm³/g. The optimal detection conditions were determined. pH value of NaAc-HAc buffer solution was 5, enrichment voltage was -1. 0 V, and enrichment time was 120 s. Under the optimal conditions for Cd²⁺ detection, the detection sensitivity of the electrochemical sensor

收稿日期: 2024-05-22

基金项目: 山西省自然科学基金资助项目(202203021211085)

作者简介: 刘晓东(1979-), 男, 讲师, 博士, 主要从事传感器检测研究。E-mail: scxy@nuc.edu.cn.

was 4.10 AM⁻¹ and the lowest detection limit was 0.037 μM, showing good Cd²⁺ detection performance. It also had good reproducibility, stability and anti-interference. The recovery experiment showed that the effect of testing the actual Fen River water sample is good.

Key words: sensor; electrochemistry; UiO-66; Cd²⁺ detection

0 引言

重金属镉是世界上最危险的环境污染物之一。镉以 Cd²⁺ 的形式存在于电镀、采矿、有色金属冶炼等行业排放的废水中。由于含 Cd²⁺ 废水具有高毒性和不可降解性,其大规模排放严重威胁生态环境和人类健康。因此,检测 Cd²⁺ 至关重要^[1-3]。

目前,在各种检测重金属离子方法中^[4-9],电化学分析法具有检测灵敏度高、操作简单、成本低的优势,在检测重金属离子、气体等方面取得了一定的研究成果^[10-13]。其检测原理为:将工作电极、参比电极和对电极均连接在电化学工作站上,放置到含被测重金属离子的废水中,构建成电化学传感器,被测重金属离子在电极上发生电化学反应,产生电压和电流等电信号,通过电化学工作站和计算机识别被测重金属离子的电信号特征,进行定性检测和定量分析。其中,检测所用电极(修饰)材料性能直接影响着重金属离子检测性能。因此,电极修饰材料的选择和制备尤为关键。

UiO-66 由锆盐提供 Zr⁴⁺ 和有机配体对苯二甲酸合成得到,其比表面积较大、孔隙率较高、耐酸碱稳定性和水热稳定性较优,适用于 Cd²⁺ 的检测。目前文献报道的合成 UiO-66 方法主要是溶剂热法和水热法^[14-15]。但这些合成 UiO-66 的方法是在 ≥120 °C 较高的合成温度和 ≥24 h 较长的合成时间条件下进行的,影响着这些方法的工业化推广应用。因此,研发一种能在室温下快速合成 UiO-66 的方法是该领域科技攻关的重点方向之一。

本文采用电化学方法合成了 UiO-66。在 UiO-66 的电化学合成过程中,利用电能可在锆阳极上氧化生成 Zr⁴⁺,进而与电解质中的对苯二甲酸进行合成得到。该法不需要添加锆盐,也不需要高温和长时间即可合成 UiO-66,进而用其作为修饰电极材料构建了电化学传感器,进行 Cd²⁺ 检测研究。

1 实验部分

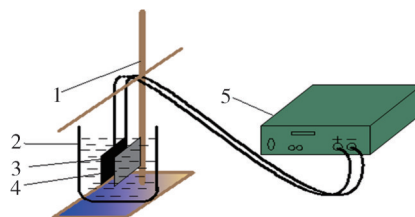
1.1 实验试剂及材料

四丁基溴化铵、N,N-二甲基甲酰胺、硫酸

镉、对苯二甲酸均购自麦克林;冰乙酸和无水乙醇购自国药集团试剂有限公司;氯化钾和铁氰化钾购自天津光复有限公司。所有试剂均为分析纯。饱和甘汞电极、铂片电极和玻碳电极均购自武汉高仕睿联科技有限公司。

1.2 实验装置和流程

电化学合成 UiO-66 的实验装置及流程如图 1 所示。其中,阳极和阴极均使用高纯度(99.8%) 锆片,实验前将其打磨、清洗和干燥,以去除表面氧化层。将对苯二甲酸和四丁基溴化铵溶解在乙酸、乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺的混合溶液中,配制出 1 L 溶液作为电解液加入电解池中。开启直流稳压电源进行 UiO-66 合成研究。电化学反应结束后,将电解液进行离心得到沉淀物,将其洗涤、干燥和研磨,得到 UiO-66 白色粉末。



1—铁架台; 2—电解池; 3—阳极; 4—阴极; 5—直流稳压电源

图 1 电化学合成 UiO-66 的实验装置及流程图

Fig. 1 Experimental device and flow chart for electrochemical synthesis of UiO-66

制备修饰电极、构建电化学传感器及检测 Cd²⁺ 的工艺流程如图 2 和图 3 所示。

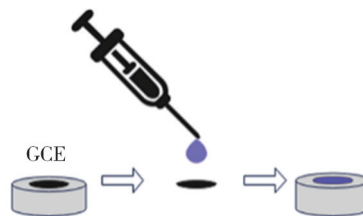


图 2 修饰电极的制备过程图

Fig. 2 Preparation process of modified electrode

1.2.1 制备修饰电极

将玻碳电极(GCE, 面积 3.14 mm²)清洗和烘干。配置 UiO-66 水溶液,用移液枪取其滴到 GCE 表面,等待水分挥发后,UiO-66 附着在电极上,即得修饰电极 UiO-66/GCE,如图 2 所示。

1.2.2 构建电化学传感器及检测 Cd^{2+}

配置硫酸镉溶液模拟含 Cd^{2+} 废水。GCE或UiO-66/GCE工作电极、饱和甘汞参比电极和铂片对电极均连接在电化学工作站上。开启电源,将电压调整到研究电压值后,计算机显示出电化学响应曲线,以此构建电化学传感器并进行 Cd^{2+} 检测,如图3所示。

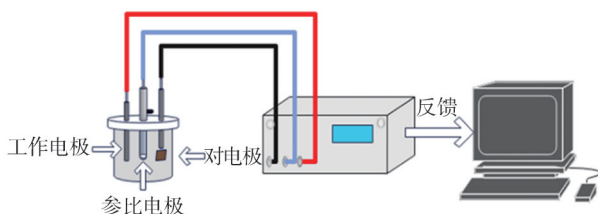


图3 电化学检测 Cd^{2+} 工艺流程图

Fig. 3 Process flow chart of electrochemical detection of Cd^{2+}

1.3 分析检测方法

本文使用SEM分析UiO-66的微观形貌、FT-IR鉴别UiO-66官能团及结构、XRD分析UiO-66的晶型和结晶程度、BET测定UiO-66的比表面积、孔径、孔体积;使用电化学工作站采用方波阳极溶出伏安法(SWASV)检测 Cd^{2+} 。

2 结果与讨论

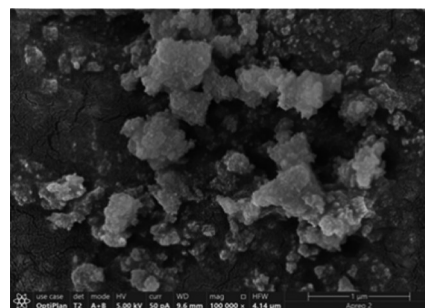
2.1 电化学合成UiO-66

当电化学反应电压达到8V时,电解液出现混浊,产生白色物质,即UiO-66。因此,本文考察了电压8V时,不同合成时间的UiO-66微观形貌,如图4所示。当合成时间为1h和1.5h时,UiO-66晶体呈不定形态,边界模糊且表面粗糙。随着合成时间延长至2h时,UiO-66晶体形貌逐渐变得规则,由无定形变为正八面体结构,这是典型的UiO-66形貌^[3],并且粒径较小、比较均一,为400nm左右。因此,本文选用2h合成的UiO-66进行分析检测。

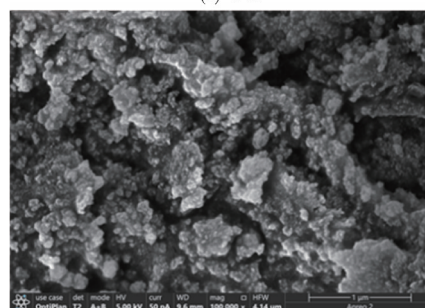
对UiO-66进行FT-IR的表征分析,如图5所示。在波数3426,1655,1578,1401,655 cm^{-1} 处的吸收峰主要由-OH、-COOH(C=O)、羧基Vas(-COO-)、羧基Vs(-COO-)、Zr-O引起。结果表明,Zr⁴⁺与-COOH基团成功结合,说明电化学成功合成出UiO-66。

对UiO-66进行XRD表征分析,如图6所示。XRD衍射峰的位置分别在 2θ 为 7.4° , 8.5° , 17.1° 和 25.8° 对应UiO-66的4个晶面,分别是(111)、

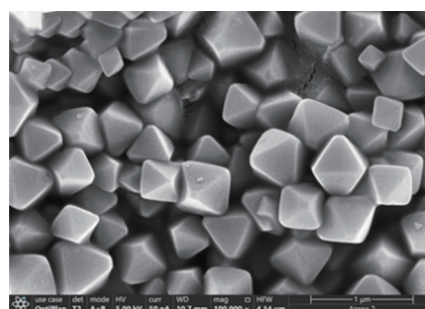
(002)、(004)和(224),与UiO-66的XRD衍射峰相吻合^[3],并且UiO-66的衍射峰非常尖锐,表明电化学合成的UiO-66结晶程度很高,这有利于提高其检测性能。



(a) 1 h



(b) 1.5 h



(c) 2 h

图4 不同时间电化学合成的UiO-66 SEM图

Fig. 4 SEM images of UiO-66 electrochemical synthesized at different time

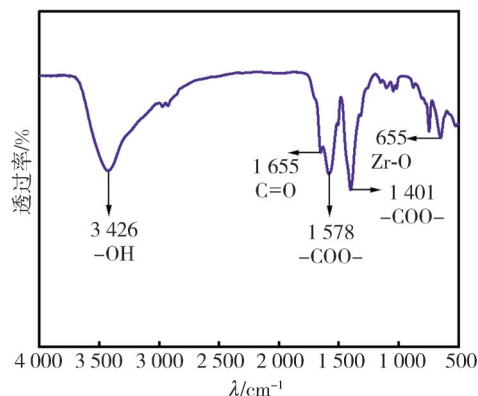


图5 电化学合成的UiO-66 FT-IR图

Fig. 5 FT-IR spectra of UiO-66 synthesized by electrochemistry

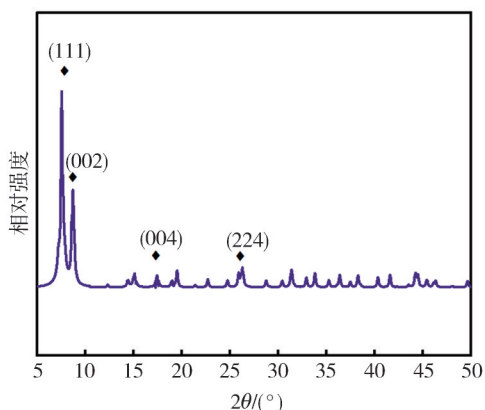
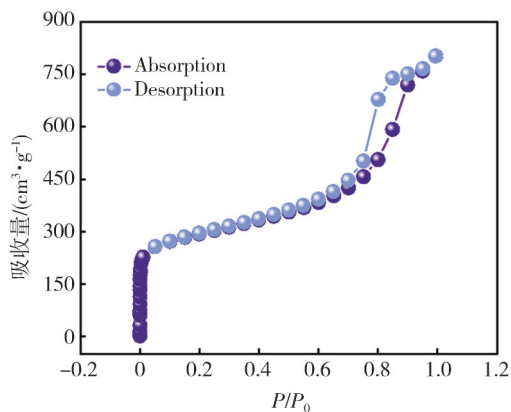
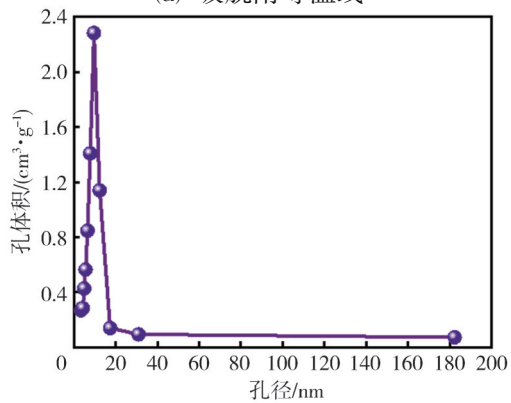


图 6 电化学合成 UiO-66 的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of UiO-66 synthesized by electrochemistry
对 UiO-66 进行 Brunauer-Emmett-Teller (BET) N₂吸脱附测试分析, 如图 7 所示。



(a) 吸脱附等温线



(b) 孔径分布图

图 7 电化学合成的 UiO-66 N₂吸脱附等温线和孔径分布图
Fig. 7 N₂ isothermal adsorption and desorption curves and pore size distributions of UiO-66 synthesized by electrochemistry

UiO-66 的 N₂吸脱附曲线呈现出 II 型等温线的特征, 在 0.8 < P/P₀ < 1.0 区间内, 脱附曲线出现滞后带, 结合 BJH 孔径分布图说明 UiO-66 为介孔结构。通过定量计算, UiO-66 的比表面积较大, 可达到 1 054.455 m²/g, 总孔隙体积为 0.709 cm³/g。较大的比表面积和总空隙体积可为

吸附和检测 Cd²⁺ 提供较多的活性位点, 从而增强 UiO-66 检测 Cd²⁺ 的性能。

2.2 UiO-66 的电化学性能

为了研究 UiO-66/GCE 的电化学性能, 对 GCE 和 UiO-66/GCE 进行了循环伏安法 (CV) 和电化学阻抗法 (EIS) 检测分析。使用 CV 检测 GCE 和 UiO-66/GCE 在 0.1 M 氯化钾 (KCL) 的 5 mM 铁氰化钾 (K₃[Fe(CN)₆]) 溶液中的电化学性能, 如图 8 所示。两条 CV 曲线上均显示出上下对称的 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 氧化还原峰。但 UiO-66/GCE 比 GCE 氧化还原峰的电流值大。说明 [Fe(CN)₆]³⁻ 可以快速吸附在 UiO-66/GCE 上, UiO 促进了 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 在 UiO-66/GCE 上的传递并快速发生氧化还原反应。

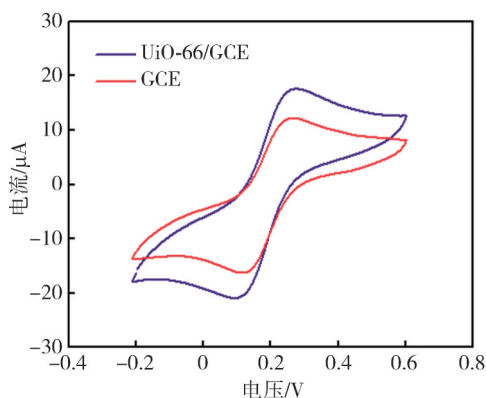


图 8 GCE 和 UiO-66/GCE 在 KCl 溶液中的 CV 图

Fig. 8 CV curves of GCE and UiO-66/GCE in KCl solution

EIS 测试结果如图 9 所示。Nyquist 谱图的高频半圆弧为电子转移电阻 (R_{ct}), 低频线为扩散过程的阻抗 (Z_w)。

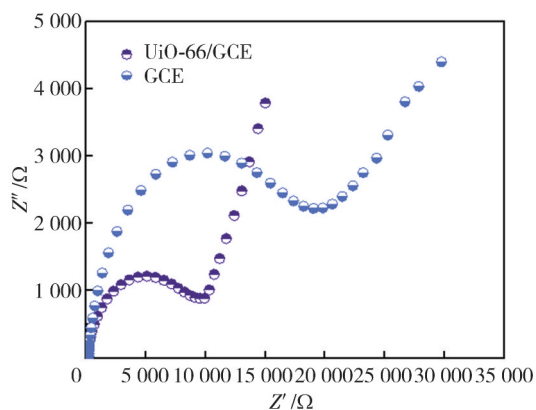


图 9 GCE 和 UiO-66/GCE 的在 KCl 溶液中的 EIS 图

Fig. 9 EIS plots of GCE and UiO-66/GCE in KCl solution

比较两曲线左边区域的半圆部分, UiO-66/GCE 围成圆的直径小于 GCE 围成圆的直径, 表明 UiO-66/GCE 的 R_{ct} 小于 GCE 的 R_{ct}; 比较后半部分直线

区域,可以看出UiO-66/GCE的斜率明显大于GCE的斜率。这表明,UiO-66修饰电极比玻碳电极具有更好的电导率,电子转移电阻较小,可促使电化学反应过程中的电子传递,这与CV结果一致。

2.3 基于UiO-66的电化学传感器检测 Cd^{2+} 性能

为了获得较优检测 Cd^{2+} 效果,需要优化检测条件,研究了0.1 M NaAc-HAc缓冲溶液不同的pH值、不同的富集电压和富集时间检测0.2 μM Cd^{2+} 的电化学响应,如图10所示。

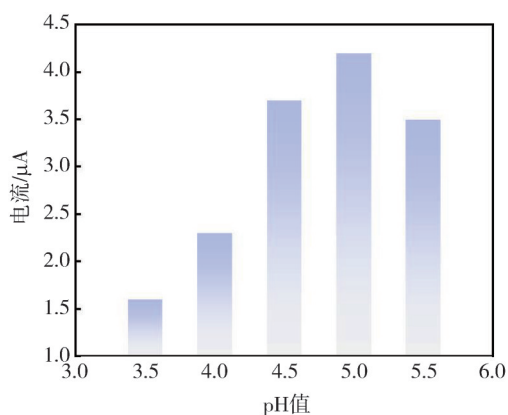


图10 pH值对 Cd^{2+} 的电化学响应影响

Fig. 10 Effect of pH value on the electrochemical response of Cd^{2+}

由图10可知, Cd^{2+} 的检测电流随着pH值的增大先增大后减小。这是因为pH值较小时,UiO-66质子化后会与 Cd^{2+} 产生静电排斥;pH值较大时, Cd^{2+} 可能会发生沉淀或溶解。这都影响着 Cd^{2+} 在UiO-66上的吸附和电流响应程度。在pH=5.0时,电流达到最大值。因此,本文选用pH=5.0作为最优pH值进行研究。

如图11所示,随着富集电压的增大,电流先增大后减小。

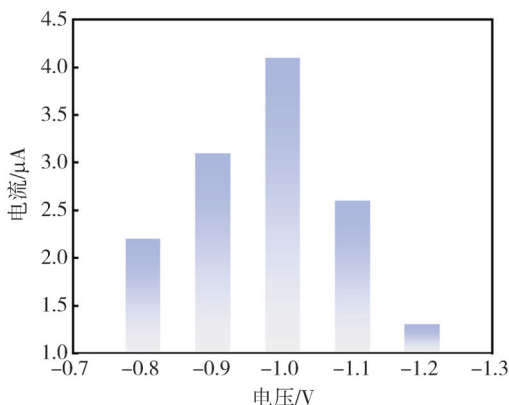


图11 富集电压对 Cd^{2+} 的电化学响应影响

Fig. 11 Effect of enrichment voltage on the electrochemical response of Cd^{2+}

这是因为当富集电压较小时, Cd^{2+} 在电极表面的还原速率较慢;当电压过大时,会产生副反应,影响检测的准确性。在-1.0 V时电流获得最大值。因此,本文选择富集电压-1.0 V进行研究。

如图12所示,富集时间过短时, Cd^{2+} 的还原程度较低,电流较小;富集时间过长时,会产生副反应,电流也会下降。这两种情况都会导致检测灵敏度变低。在120 s时,电流值最大。因此,选择120 s作为富集时间。

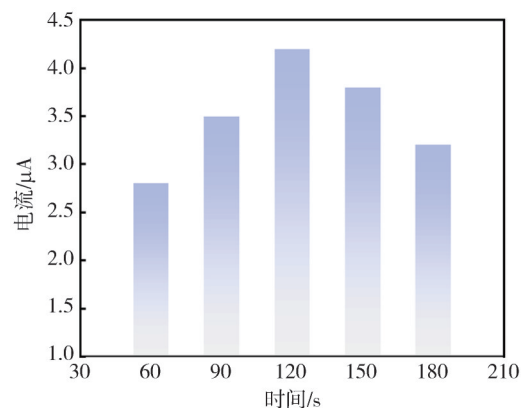


图12 富集时间对 Cd^{2+} 的电化学响应影响

Fig. 12 Effect of enrichment time on the electrochemical response of Cd^{2+}

2.4 传感器的重现性、稳定性和抗干扰性

在最优检测条件下:pH=5.0的NaAc-HAc缓冲液、富集电压-1.0 V、富集时间120 s,对含0.2 μM Cd^{2+} 的NaAc-HAc缓冲溶液进行10次重复检测发现, Cd^{2+} 的峰电流没有明显变化,如图13所示,其相对标准偏差(RSD)仅为1.93%,表明传感器具有良好重现性。

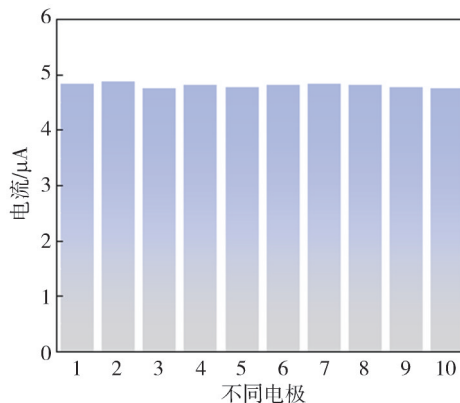


图13 电化学传感器检测 Cd^{2+} 的重现性

Fig. 13 Reproducibility of detecting Cd^{2+} by electrochemical sensor

将电极存储 10 d 后检测发现, Cd²⁺ 的峰电流没有明显变化, 如图 14 所示, 为初始峰电流的 98.4% 以上, 表明传感器具有良好稳定性。向缓冲液中添加 10 倍 K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Fe²⁺ (溶液中为 Fe³⁺)、Ni²⁺ 后, Cd²⁺ 的峰电流变化率(|η|) 较小, 结果如表 1 所示, 约为 0.87%~3.15%, 小于 5%, 表明传感器具备良好抗干扰能力。

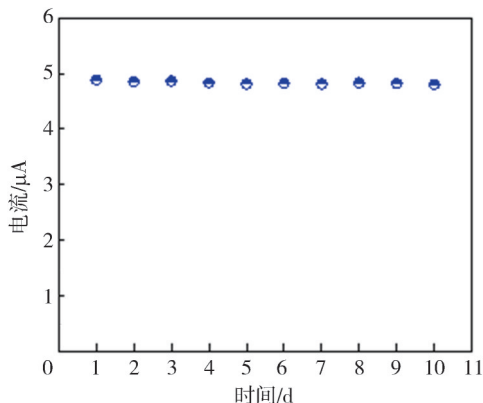


图 14 电化学传感器检测 Cd²⁺ 的稳定性

Fig. 14 Stability of detecting Cd²⁺ by electrochemical sensor

表 1 不同金属离子对电化学传感器检测 Cd²⁺ 的峰电流影响

Tab. 1 Effect of different metal ions on the peak current of Cd²⁺ detected by electrochemical sensor

金属离子	η /%
K ⁺	0.87
Na ⁺	1.46
Mg ²⁺	3.15
Zn ²⁺	1.64
Fe ²⁺	2.21
Ni ²⁺	1.53

2.5 传感器检测实际水样

选取中北大学校门口汾河水样进行检测, 水样经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后, 与 0.1 M NaAc-HAc 溶液以 1:9 比例混合, 添加不同浓度 Cd²⁺ 进行检测, 结果如表 2 所示, Cd²⁺ 的回收率在 98.47%~102.68% 之间, RSD 小于 3.5%, 表明基于电化学合成的 UiO-66 电化学传感器具有良好检测实际水样能力。

表 2 电化学传感器对实际水样中 Cd²⁺ 检测结果

Tab. 2 Detection results of Cd²⁺ in real water samples by electrochemical sensor

添加量/ (μmol·L ⁻¹)	检出量/ (μmol·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/ (%, n=3)
1.0	0.992	99.20	2.3
1.5	1.478	98.53	3.5
2.0	1.976	98.82	2.6
2.5	2.567	102.68	2.8
3.0	2.954	98.47	2.1

不同浓度 Cd²⁺ 的电化学响应曲线, 如图 15 所示。通过这 5 组数据, 建立电流强度与浓度之间的标准工作曲线, 如图 16 所示。

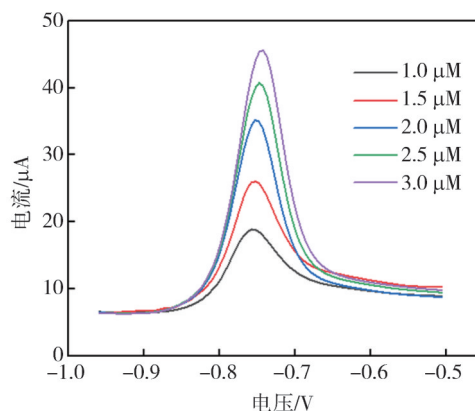


图 15 不同浓度 Cd²⁺ 的电化学响应图

Fig. 15 Electrochemical response curves of Cd²⁺ at different concentrations

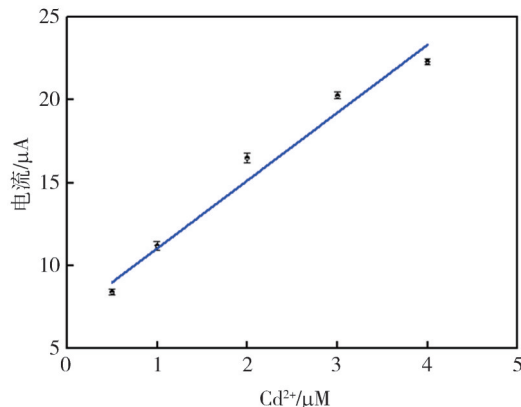


图 16 检测 Cd²⁺ 的标准工作曲线

Fig. 16 Calibration curve for detecting Cd²⁺

由图 16 可以看出, Cd²⁺ 的电流响应与浓度之间呈良好的线性关系, 且符合以下线性方程:

$$Y = 4.10X + 6.95, R^2 = 0.9753$$

从线性方程可得 Cd²⁺ 的检测灵敏度为 4.10 A·M⁻¹, 相关系数为 0.9753, 接近于 1, 表明线性拟合效果较好。此外, 根据三倍噪音法: $n = 3\sigma/S$ (σ 为水样连续检测 8 次的标准偏差, $\sigma = 0.05$, S 为上述线性方程的斜率), 可知最低检测限为 0.037 μM, 显示出良好的检测效果。

3 结论

本文在无需添加铅盐、常温和 2 h 的条件下, 采用电化学方法快速合成出 UiO-66。合成的 UiO-66 为菱形十二面体结构, 结晶度良好, 比表面积可达到 1 054.455 m²/g, 总孔隙体积为 0.709 cm³/g。将

合成的UiO-66修饰到玻碳电极上,并用其构建电化学传感器检测 Cd^{2+} 。最佳条件下检测 Cd^{2+} 的灵敏度为 4.10 AM^{-1} 以及最低检测限为 $0.037 \mu\text{M}$,在检测灵敏度、最低检测限、重现性、稳定性和抗干扰性方面显示出良好的检测性能,检测实际汾河水样效果良好。

参考文献:

- [1] DOLOI K, BADHAI N, MOHANTA D. Nanoscale Ag_2O decorated UiO-66 metal organic framework for simultaneous electrochemical sensing of heavy metals, Cd^{2+} and Hg^{2+} [J]. *Materials Research Bulletin*, 2024, 170: 112558.
- [2] RU J, WANG X M, CUI X L, et al. GaOOH -modified metal-organic frameworks UiO-66- NH_2 : Selective and sensitive sensing four heavy-metal ions in real wastewater by electrochemical method [J]. *Talanta*, 2021, 234: 122679.
- [3] DING Y N, WEI F, DONG C C, et al. UiO-66 based electrochemical sensor for simultaneous detection of $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 131: 108785.
- [4] REHAN I, GONDAL M A, ALMESSIERE M A, et al. Nutritional and toxic elemental analysis of dry fruits using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2021, 28: 408-416.
- [5] MOZHAYEVA D, ENGELHARD C. A critical review of single particle inductively coupled plasma mass spectrometry - a step towards an ideal method for nanomaterial characterization [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35: 1740-1783.
- [6] ZHANG Z, DONG J H, FENG L, et al. Rapid and sensitive determination of trace Cd in carbonate samples using direct solid sampling electrothermal vaporization atomic absorption spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 201: 110612.
- [7] CAO H, DING X E, CHEN Z X, et al. Development of fluorescence sensor and paper chips based on EDTA etched- CdTe@CdS QDs for the selective and sensitive detection of $\text{Cd}(\text{II})$ in rice samples [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 197: 109734.
- [8] LIU D R, PAN X Y, MU W, et al. Detection of tetracycline in water using glutathione-protected fluorescent gold nanoclusters [J]. *Analytical Sciences*, 2019, 35: 367-370.
- [9] FAFA S, ZAZOUA A. A new electrochemical sensor based on a screen-printed electrode modified with an ion-imprinted PEDOT for the detection and the quantification of $\text{Cd}(\text{II})$ [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 204: 110977.
- [10] LI Z S, ZHANG X Y, LUO Y, et al. An electrochemical sensor based on the composite UiO-66- NH_2 /rGO for trace detection of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ [J]. *Chemical Physics Letters*, 2023, 830: 140825.
- [11] TAN R N, JIAN P P, PAN C C, et al. Core-shell architecture $\text{H}_2\text{-UiO-66@ZIF-8}$ /multi-walled carbon nanotubes nanocomposite-based sensitive electrochemical sensor towards simultaneous determination of Pb^{2+} and Cu^{2+} [J]. *Microchim Acta*, 2023, 190: 30.
- [12] 江虹颖, 郭科科, 郭庆, 等. 气体浓度测量中的电化学传感器动态特性补偿 [J]. *测试技术学报*, 2023, 37(3): 221-226.
JIANG Hongying, GUO Keke, GUO Qing, et al. Dynamic characteristic compensation of electrochemical sensor in gas concentration measurement [J]. *Journal of Test and Measurement Technology*, 2023, 37(3): 221-226. (in Chinese)
- [13] 赵阳灿, 郝亚超, 陈书航, 等. 基于ZIF金属有机骨架材料的重金属离子电化学传感检测 [J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2023, 44(6): 662-668.
ZHAO Yangchan, HAO Yachao, CHEN Shuhang, et al. Electrochemical sensing for heavy metal ions based on ZIF Metal organic framework materials [J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2023, 44(6): 662-668. (in Chinese)
- [14] ZOU J, QIAN W B, LI Y H, et al. Multilayer activated biochar/UiO-66- NH_2 film as intelligent sensing platform for ultra-sensitive electrochemical detection of Pb^{2+} and Hg^{2+} [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 569: 151006.
- [15] JIA P, YANG K R, HOU J J, et al. Ingenious dual-emitting Ru@UiO-66-NH_2 composite as ratiometric fluorescence sensor for detection of mercury in aqueous [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124469.