

重铬酸钾分子印迹电化学传感器制备及其应用

胡文英*, 赵晓旭, 蔡庚煌

(莆田学院环境与生物工程学院, 福建省新型污染物生态毒理效应与
控制重点实验室, 福建 莆田 351100)

摘要:通过沉淀聚合,以重铬酸钾为模板分子,在壳聚糖修饰的金电极表面制备重铬酸钾分子印迹膜。采用电化学循环伏安法(CV)、差分脉冲伏安法(DPV)、荧光显微镜、扫描电镜研究了重铬酸钾分子印迹膜的性能和分子印迹效应,探讨了重铬酸钾的最优投加浓度,优化了洗脱时间,扫描底液的选择对传感器性能的影响,发现其对重铬酸钾的检测有较好的选择性。实验表明,在最佳实验条件下,此传感器对重铬酸钾浓度在 $0 \sim 31 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ 范围内有优良的线性关系,回归曲线为 $y = 25.02x - 0.0073$, $R^2 = 0.9991$,检出限达 $2.47 \times 10^{-6} \text{ mg/L}$ 。该分子印迹电化学传感器还具有良好的稳定性和较好的选择性,同时,将其对茶叶中的重铬酸钾含量进行检测,可用于实际环境中样品的检测。

关键词:重铬酸钾; 金电极; 分子印迹膜

铬是一种工业上常见的重金属元素,用途广泛,因此在企业生产排放的废水中,存在着大量的铬化合物。铬在环境中主要以三价铬和六价铬的形式存在,铬的毒性与其存在的价态有关,三价铬是对人体有利的微量元素,而六价铬对人体的损害极大。摄取六价铬会对呼吸道和肠胃道造成侵害,严重的可能会导致全身性中毒,地表水中六价铬的国标最高容许浓度为 0.05 mg/L ^[1]。目前对六价铬的主要检测方法有二苯碳酰二肼光度法、紫外分光光度法、化学分析法、原子吸收光谱法等^[2~4],但是这些方法均使用较大型的仪器,样品检测前都需要较繁琐的预处理,灵敏度不高。

分子印迹聚合膜具有成本低、易合成、高稳定性和良好的抗干扰性等特点^[5],可将其作为电化学传感器的感应识别元件用于定量分析环境中的各种元素。通过沉淀聚合的方法将待测的分子聚合物固定在电极的表面,制备出具有特异性识别的分子印迹电化学传感器,用于检测环境中的目标分子。待测分子与电极表面聚合膜上的孔穴结合时,会产生电流的变化,通过这些电流的变化可以对目标分子进行定量的分析^[6]。近年来,具有特异选择性的分子印迹膜的应用越来越广泛,Behzad 等^[7]采用多壁碳纳米管电极修饰分子印迹膜测定了黄酮类物质芦丁的含量,刘蓉等^[8]通过桑色素修饰分子印迹膜测定了桑色素含量,前期,本研究组^[9]利用分子印迹传感器测定了叶蝉散的含量。目前,制备重铬酸钾分子印迹膜测定重铬酸钾尚未见文献报道。

壳聚糖^[6]属于高分子甲壳素的衍生物,其溶液呈粘稠液体,在一定条件下其溶液能够形成薄膜或凝胶,壳聚糖水凝胶能通过 H_2O 还原消耗质子沉积到电极的表面,与电极紧密结合在电极表面形成薄膜,且保持壳聚糖原有的性质。壳聚糖含有丰富的氨基易与含氢氧丰富的化合物形成分子间氢键,而重铬酸钾分子印迹聚合物上含有氮、氢和氧元素,能会与壳聚糖分子之间形成分子间氢键。因此实验选取壳聚糖作为制备重铬酸钾分子印迹电化学传感器的介质。同时,借壳聚糖和重铬酸钾分子印迹聚合物分子之间吸附作用力构建重铬酸钾的印迹位点,以使构建的重铬酸钾印迹层稳定。

本试验采用沉淀聚合的方法,在壳聚糖修饰的金电极表面上,以重铬酸钾为模板分子构建具有六价铬离子特异性孔穴的电化学传感器。六价铬离子进入这些孔穴时,会引起电信号的变化,通过该电流变

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.07.007

收稿:2018-10-12;修回:2019-02-28;

基金项目:福建省自然科学基金(2017J01421),莆田市科技项目(2014S03(1)),福建省质量技术监督局科技项目(FJQI2014010);

* 通讯联系人:胡文英(1974-),女,硕士,副教授,主要从事环境分析的研究。E-mail: 1055490435@qq.com.

化,可以对重铬酸钾的浓度进行定量分析,与其它检测方法相比,该法具有灵敏度高和抗干扰的优点。

1 试剂与仪器

重铬酸钾;丙烯酰胺;偶氮二异丁腈;壳聚糖(脱乙酰度 $>90\%$);乙二醇二甲基丙烯酸酯;氯化钾;硫酸亚铁;铁氰化钾;亚铁氰化钾;磷酸二氢钾;盐酸;硫酸;硝酸;无水乙醇。本实验所用试剂均为分析纯。

仪器:多功能微机电化学分析仪(MEC-12B 江苏电分析仪器厂);超声清洗仪(昆山市超声仪器有限公司);荧光显微镜(DMI8 德国徕卡);电镜(SU8010 日本日立有限公司)。

2 实验方法

2.1 重铬酸钾分子印迹聚合物(MIPs)的制备

称取 2g 丙烯酰胺为功能单体加入到放有 50mL 无水乙醇的烧杯中,充分搅拌使其完全溶解,随后加入 1mL 2mmol/L 的模板分子重铬酸钾溶液,混合均匀,再将 0.5g 引发剂偶氮二异丁腈和 2.5mL 交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯加入到混合液中,稍加搅拌,待偶氮二异丁腈均匀分散后,将混合物置于超声清洗仪中超声震荡 6min,充分混合后得到乳白色的重铬酸钾分子印迹聚合物,用保鲜膜密封后保存待用。

2.2 金电极的预处理

取一张干燥洁净的麂皮,在其粗糙面上放置些许 $1.0\mu\text{m}$ 和 $0.3\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末,先将 $\Phi=2\text{mm}$ 金电极置于 $1.0\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末中研磨,再将其置于 $0.3\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末中研磨抛光成干净透亮的镜面。用去离子水洗濯清洁后,将金电极置于浓度为 50% 的稀 HNO_3 和无水乙醇 1:1 混合溶液中超声洗濯 5min,再用无水乙醇洗 2min,最后在去离子水中超声清洁 2min,取出电极后将其置于 0.5mol/L 的 H_2SO_4 溶液中进行循环伏安扫描,直至获得的循环伏安图平稳而不再变动。

2.3 分子印迹电化学传感器和非印迹电化学传感器的制备

将 0.01g 的壳聚糖溶解在 100mL 的水中,搅拌均匀后制成 0.1g/L 的壳聚糖溶液,把金电极放入壳聚糖溶液中,切记不能让感应元件触碰在烧杯的杯壁上,浸泡 6~8h 后取出电极,制得用壳聚糖修饰的电化学传感器,待金电极完全干燥,随后将电极小心放入制备好的重铬酸钾分子印迹聚合液中,再浸泡 8h,取出待干燥后,制得金电极表面含有重铬酸钾分子印迹聚合物的修饰电极。用 1mol/L 的 FeSO_4 和 6mol/L 的 HCl 以 3:7 的比例混合制备分子印迹洗脱液,然后将干燥了的表面为重铬酸钾分子印迹聚合物的修饰电极浸入洗脱液中洗脱 20min,修饰膜表面上的重铬酸钾与洗脱液反应从电极表面上被洗脱出来,从而获得在金电极上留下一个个具有专一性识别孔穴的重铬酸钾分子印迹电化学传感器,简称 MIP/GCE。

通过相同的方法不加模板分子重铬酸钾制得非印迹聚合物(NIPs),采用相同处理技术将其固定在金电极表面,制得非印迹电化学传感器,简称 NIP/GCE^[10]。

2.4 电化学表征

采取不同电化学方法对重铬酸钾分子印迹电化学传感器进行表征。以重铬酸钾分子印迹电化学传感器、非印迹电化学传感器、裸金电极为工作电极,选择循环伏安法,电位范围在 $-0.6\sim 0.6\text{V}$,采样间隔 5mV,扫描速度 200mV/s,灵敏度为 3,在 1mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 1\text{mmol/L } \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0.1\text{mol/L KCl}$ (体积比 1:1:1)溶液中进行扫描。改变参数,选择差分脉冲法,设置电位范围在 $0.5\sim 1.3\text{V}$,采样间隔 5mV,脉冲宽度 60mS,脉冲幅度 20mV,脉冲间隔为 200mS,在 0.01mol/L KCl 溶液中对重铬酸钾分子印迹电化学传感器进行表征。

2.5 荧光显微镜的形貌表征

取两片干净的石英片,首先在 0.1g/L 壳聚糖中浸泡 6~8h,待完全干燥后,将两片石英片都放入重铬酸钾分子印迹聚合液中浸泡 8h,取出干燥后将其中一片石英片置于洗脱液中洗脱 20min,另一片仅干

燥后不经洗脱,制得重铬酸钾分子印迹洗脱前和洗脱后的石英片,将两片石英片分别用荧光显微镜进行观察,放大倍数为 20×40 ,目镜 20 倍,物镜 40 倍,分析重铬酸钾分子印迹洗脱前后形貌的差异。

2.6 扫描电镜形貌表征

取两片干净的石英片,经 0.1g/L 壳聚糖修饰后,将其中一片石英片放入重铬酸钾分子印迹聚合液中浸泡 8h,采用相同洗脱方法对重铬酸钾进行洗脱,将另一片石英片放入不加重铬酸钾的非印迹聚合液中浸泡 8h,对两片石英片进行烘干后喷金处理,工作电压 5kV,电流 $10\mu\text{A}$,用扫描电镜(SEM)进行观察,放大倍数为 50k,分析分子印迹聚合物(MIPs)和非分子印迹聚合物(NIPs)的形貌差异。

3 结果与讨论

3.1 重铬酸钾的最优投加浓度

制备 0.5mmol/L、1mmol/L、1.5mmol/L、2mmol/L、3mmol/L、4mmol/L、5mmol/L 的重铬酸钾分子印迹聚合液,分别获得不同浓度的重铬酸钾分子印迹电化学传感器,采用三电极系统对传感器进行循环伏安扫描,扫描底液为 1mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 1\text{mmol/L } \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0.1\text{mol/L KCl}$ (体积比 1:1:1)溶液,循环伏安法的电位范围为 0~1.5V,得到不同传感器的最高峰电流值。以聚合液中投加的重铬酸钾浓度为横坐标,最高峰电流值为纵坐标作图,得到重铬酸钾最优投加浓度选择图,由图 1 可得,随着重铬酸钾浓度的上升,分子印迹电化学传感器的最高峰电流先增大后降低,在重铬酸钾浓度为 2mmol/L 时,最高峰电流达到最大,通过分析实验结果得出,当重铬酸钾浓度较低时,传感器识别元件表面的孔穴较少, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 探针通过这些孔穴被电极识别转换成电信号,由于孔穴少,产生的电信号就弱,峰电流较低;可是当重铬酸钾浓度太高时,实验中发现会出现膜表面吸附的印迹物质多,洗脱不太干净^[8],不能出现最佳的印迹空穴,导致 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 探针无法正常到达识别元件表面^[11],从而使峰电流下降。由此可得,当重铬酸钾的投加浓度为 2mmol/L 时,最高峰电流达到最大,有效的印迹孔穴最多,该分子印迹电化学传感器检测重铬酸钾含量效果最好。

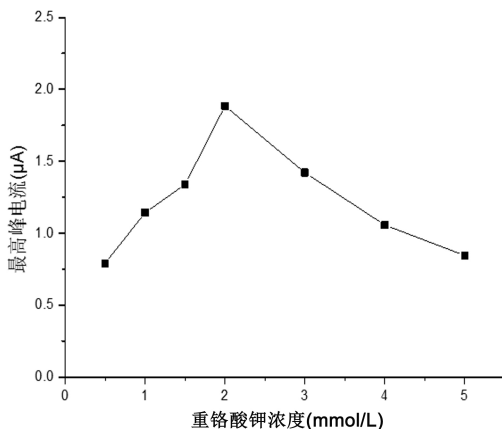


图 1 重铬酸钾最优投加浓度

Figure 1 Optimal concentration of potassium bichromate

3.2 洗脱时间的优化

将分子印迹电化学传感器分别在洗脱液中洗脱 5min、10min、20min、30min,在 0.01mol/L 的 KCl 中,采用差分脉冲法(DPV)依次对经不同洗脱时间洗脱后的重铬酸钾分子印迹电化学传感器进行扫描,电位范围为 0.5~1.4V。由图 2 可知,洗脱时间为 5min 和 10min 时,峰电流较小,说明重铬酸钾还未被完全洗脱出来,传感器识别元件上的孔穴数量较少,导致电信号弱,逐步增加洗脱时间,孔穴的数量会有明显的增加。当洗脱时间增加到 30min 的时候,峰电流反而降低了,说明孔穴的数量变少了,而导致孔穴

数量减少的原因可能是过长的洗脱时间把原本洗脱出重铬酸钾留下的具有一定形状的孔穴破坏了^[12], 识别位点变少了, 峰电流受到影响, 当洗脱时间为 20min 时, 洗脱效果最佳, 响应电流值最大且稳定。所以, 确定印迹电极的洗脱时间为 20min。

洗脱液和重铬酸钾发生化学反应, 可将其从金电极表面的重铬酸钾修饰膜上洗脱出来, 模板分子重铬酸钾与洗脱液反应的化学方程式为: $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

通过该化学反应方程式对洗脱机理进行分析可知, 重铬酸钾具有强氧化性^[13], Fe^{2+} 和 Cr^{6+} 在酸性条件下发生化学反应, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , Cr^{6+} 被还原成 Cr^{3+} , 则 Cr^{3+} 从金电极表面的重铬酸钾修饰膜上脱离出来, 从而留下 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的专一性识别孔穴。

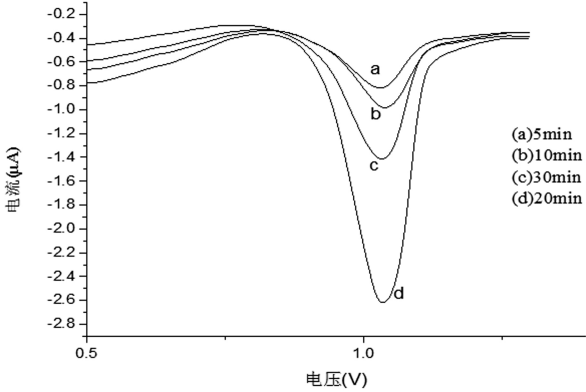


图 2 不同洗脱时间分子印迹膜的的差分脉冲伏安图
Figure 2 DPV of different elution time molecularly imprinted membrane

3.3 分子印迹膜的循环伏安表征

以 1mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 1mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0.1mol/L KCl (体积比 1 : 1 : 1) 的溶液作为探针对分子印迹膜的特性进行表征, 电位范围为 -0.6V ~ 0.6V 得到不同电极的循环伏安图。

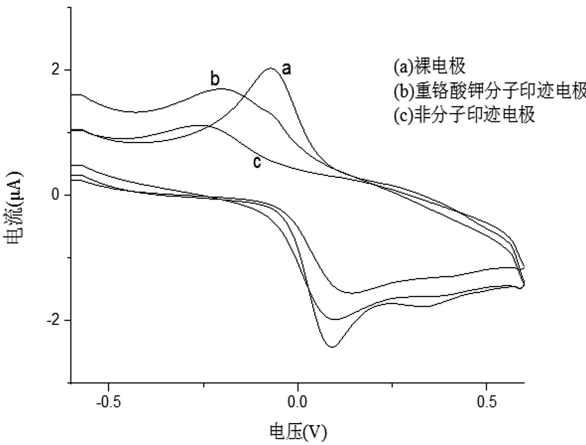


图 3 分子印迹膜的循环伏安图
Figure 3 Cyclic voltammogram of molecularly imprinted membrane

由图 3 可以看出, 重铬酸钾印迹电极的峰电流比非印迹电极的强, 由于非印迹电极的表面存在着一层致密的聚合膜, 该膜阻碍了溶液中 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 探针和传感器识别元件表面之间的电子传质过程, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 移动不到识别元件表面, 导致电信号受到影响, 电流值下降。而重铬酸钾印迹电化学生物传感器识别元件表面虽然也有聚合膜的存在, 但是在经过洗脱剂洗脱后, 如图 4 所示, 由于重铬酸钾的脱

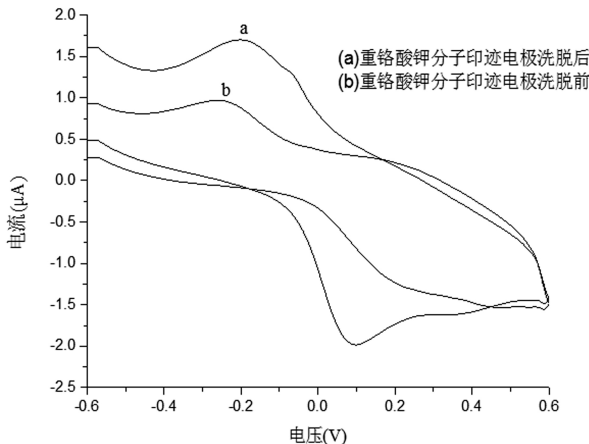


图 4 分子印迹膜洗脱前后的循环伏安图

Figure 4 Cyclic voltammogram of molecularly imprinted membrane before and after elution

离,膜上出现了大量的孔穴,这些孔穴作为连通识别元件和扫描底液的通道,可以使 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 很容易就通过这些孔穴到达识别元件表面,并被转化成电信号,因此分子印迹电极的峰电流会比非印迹电极大。裸电极由于表面没有分子聚合膜的存在,直接检测到 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$,所以其峰电流最大且稳定。

3.4 分子印迹膜的形貌表征

3.4.1 荧光显微镜形貌表征

对重铬酸钾分子印迹膜洗脱前后进行荧光显微镜的形貌表征^[14],放大倍数为目镜。对比图 5a 和图 5b,可以看出重铬酸钾分子印迹膜在洗脱前存在着大量实心的致密物质,而在经洗脱后,印迹膜表面可以明显地看出这些致密物质被脱除出来,形成一个圆孔穴,该空穴是 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 单分子印迹空穴在印迹表面聚集连体形成,是重铬酸钾洗脱后留下的专一性识别孔穴。

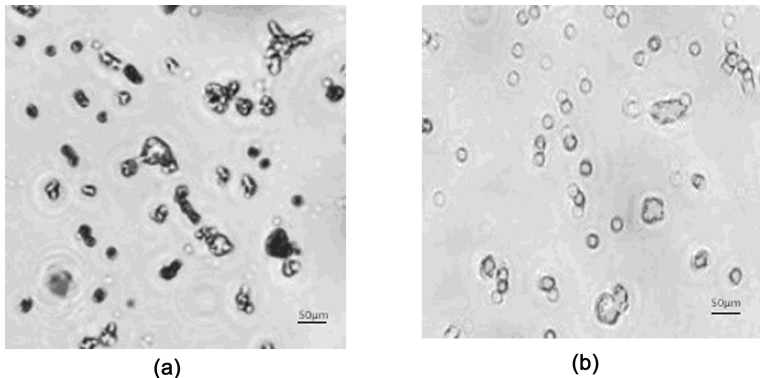


图 5 分子印迹膜(a)洗脱前和(b)洗脱后显微镜图

Figure 5 Fluorescence microscopical image of molecularly imprinted membrane (a) before and (b) after elution

3.4.2 扫描电镜的形貌表征

图 6a 是重铬酸钾分子印迹聚合膜洗脱后制得分子印迹膜的扫描电镜形貌图^[15],图中显示,重铬酸钾分子印迹聚合膜洗脱后由一颗颗小型微球体组成,通过交联剂的作用粘附在一起,而从图 6b 的非分子印迹聚合膜的电镜形貌图中可以看出,非分子印迹聚合膜的形态为平滑的团状物,没有小型微球体。查阅汪竹青等^[16]的关于双重印迹法制备汞离子印迹聚合物及其性能的研究可以得知,每一个微球上带有一定形状的孔穴,这些孔穴就是重铬酸钾分子洗脱后留下的专一识别孔穴,用于印迹重铬酸钾分子。

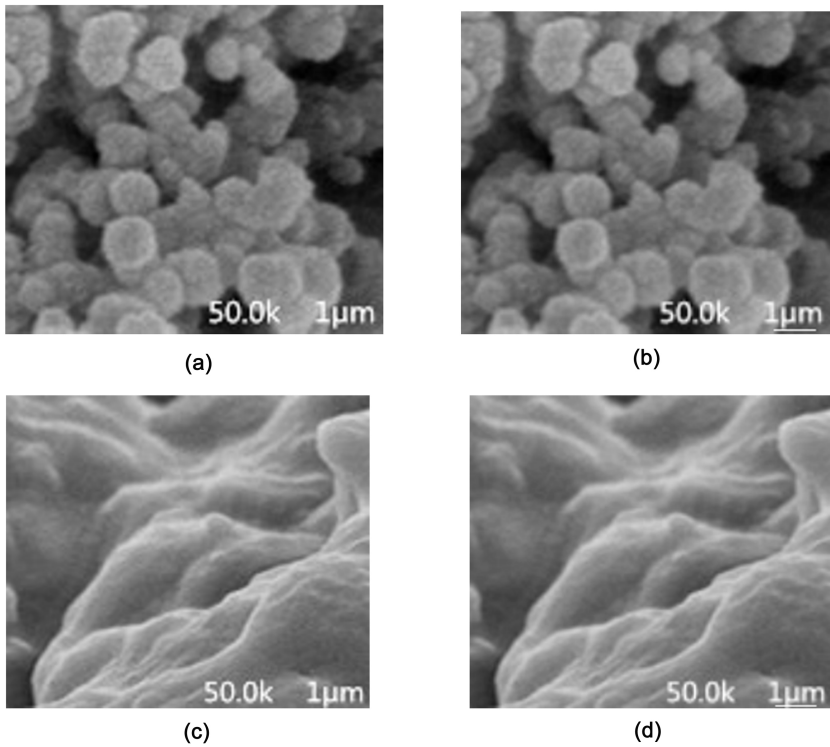


图 6 (a)、(b)分子印迹和(c)、(d)非分子印迹膜扫描电镜图

Figure 6 SEM image of (a), (b) molecular imprinted and (c), (d) unimolecularly imprinted membrane

3.5 扫描底液的选择

制备 0.1mol/L 磷酸盐缓冲溶液 (PBS, pH = 5.5)、0.01mol/L HCl、0.1mol/L CH₃COOH、0.01mol/L KCl,采用差分脉冲法,电位范围为 0.5~1.4V,分别对同一重铬酸钾分子印迹电化学传感器在不同底液中的扫描效果进行表征。由图 7 可以看出,印迹电极在 0.1mol/L CH₃COOH 中的扫描峰电位几乎为零,在 0.01mol/L HCl 中出现的峰电位很小,而在 0.1mol/L PBS 中,峰电位虽然很高,但是出现了两个大小不一的电流峰,不利于印迹电极的表征,当底液为 0.01mol/L KCl 溶液时,电极在 1V 左右出现较高的峰电位,且较为稳定,说明该分子印迹电化学传感器对 0.01mol/L KCl 有较强的响应能力,电信号稳定^[17],因此选择 0.01mol/L KCl 溶液为试验的扫描底液。

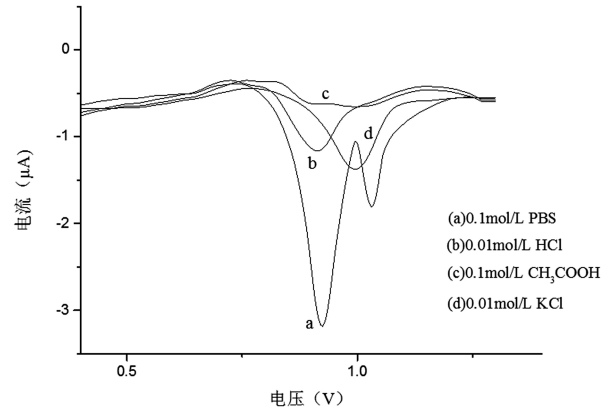


图 7 分子印迹膜在不同底液中的差分脉冲图

Figure 7 DPV of molecular imprinted membranelly in different solutions

3.6 分子印迹膜的差分脉冲表征

以 15mL 0.01mol/L KCl 为底液,加入 10^{-3} mg/L 重铬酸钾溶液 2 μ L,采用差分脉冲法对裸金电极、重铬酸钾分子印迹电化学传感器和非印迹电化学传感器进行扫描,扫描电位在 0.5~1.4V 的范围内。

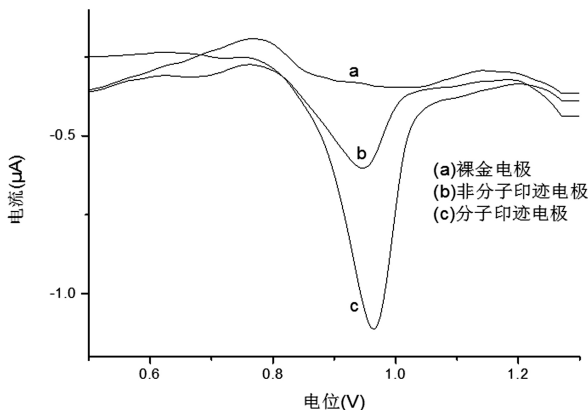


图 8 分子印迹膜在 0.01mol/L KCl 中的差分脉冲图

Figure 8 DPV of different molecularly imprinted membranes

由图 8 可以看出,非分子印迹电极和分子印迹电极的峰电流比裸金电极高,说明电极表面没有印迹膜存在的裸金电极在 0.01mol/L 的 KCl 中几乎没有明显的电流变化,而重铬酸钾分子印迹电极的峰电流明显比非印迹电极的高,说明分子印迹电极上存在着可以吸附重铬酸钾的专一性孔穴,这是由于重铬酸钾印迹电极的聚合物膜上存在孔穴,底液中的离子能通过这些孔穴到达电极表面发生氧化还原反应^[8],而非印迹电极表面没有这些孔穴,重铬酸钾无法进入这些传质通道,导致识别元件不能产生或只产生较小的电信号,所以重铬酸钾分子印迹电极可以专一识别模板分子,产生较强的峰电流^[18]。

3.7 重铬酸钾分子印迹电化学传感器的线性关系和标准曲线

采用差分脉冲伏安法,电位范围在 0.6~1.2V,以 0.01mol/L KCl 为底液对重铬酸钾分子印迹电化学传感器进行扫描。具体操作方法是,用微针依次加入 $0\sim31\times10^{-3}$ mg/L 的重铬酸钾溶液,得到一系列电流强度稳定增大的响应电流曲线^[19],并依照重铬酸钾分子印迹电化学传感器在相应的重铬酸钾浓度下峰电流的变化做差分脉冲图(见图 10)。

由图 9 可知,随着加入重铬酸钾浓度的升高,重铬酸钾分子印迹电极的氧化峰电流绝对值逐渐增大,且不同浓度重铬酸钾与氧化峰电流差值呈良好的线性关系,这是由于重铬酸钾印迹电极的聚合物膜上存在孔穴,底液中的离子能通过这些孔穴到达电极表面发生氧化还原反应,而随着重铬酸钾浓度的升高,重铬酸钾分子将孔穴填充,孔穴减少,导致电流信号减弱,峰电流绝对值也随着重铬酸钾浓度的升高而增大。

以加入的不同重铬酸钾浓度为横坐标,相应的电流差值为纵坐标,电流差为 $I-I_0$ 其中 I_0 为没加重铬酸钾时印迹膜的裸电流, I 为每次加重铬酸钾后的峰电流值,得到重铬酸钾响应电流的校准曲线图(见图 10),可以看出,重铬酸钾分子印迹电化学传感器在重铬酸钾浓度为 $0\sim31\times10^{-3}$ mg/L 范围内的线性关系优良,回归曲线方程为 $y=ax+b=25.02x-0.0073$,线性相关系数 $R^2=0.9991$,

$$\text{检出限(DL)}=3\text{SD}/K=\frac{3\times2.06\%}{25.02}\times10^{-3}=2.47\times10^{-6}\text{ mg/L}。$$

3.8 重铬酸钾分子印迹电化学传感器的重现性和稳定性

制备重铬酸钾分子印迹电化学传感器,采用差分脉冲伏安法,以含有 2 μ L 10^{-3} mg/L 的重铬酸钾的 0.01mol/L 的 KCl 溶液为扫描液,对重铬酸钾分子印迹电化学传感器在相同实验条件下连续测定 10 次,

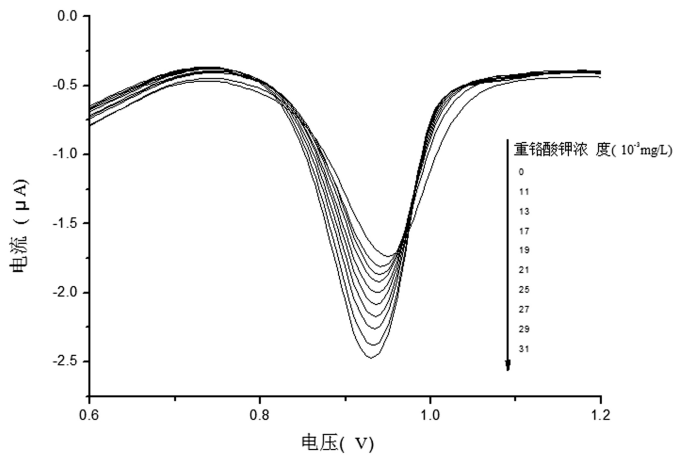


图 9 加入不同浓度重铬酸钾下分子印迹膜的差脉冲伏安图

Figure 9 DPV of molecular imprinted membrane in different potassium bichromate concentration

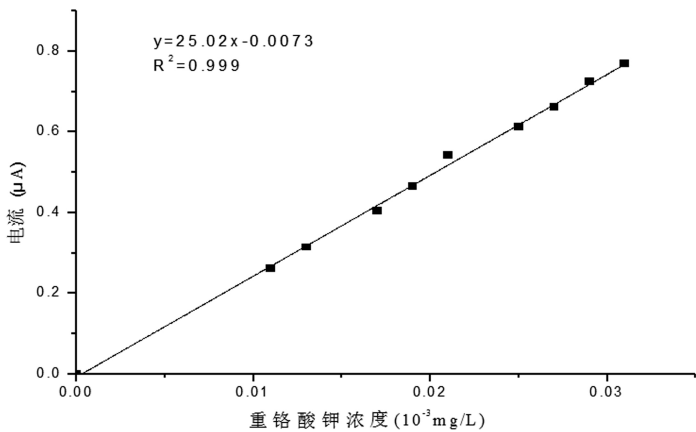


图 10 重铬酸钾响应电流的校准曲线

Figure 10 The calibration curves of peak current vs potassium bichromate concentration

其相对标准偏差为： $SD = \sqrt{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2 \frac{1}{n}} \times 100\% = 2.06\%$ 。

该相对标准偏差较小，证明该传感器具有较为杰出的重现性。采用相同的方法，连续 3 天对该传感器进行 10 次等实验条件测定，最高峰电流值为 $I_{\text{Max}} = -257.9(\text{nA})$ ，最低峰电流 $I_{\text{Min}} = -240.4(\text{nA})$ ，电流值还能达到初始电流值的 95.2%，说明该传感器具有较好的稳定性^[20]。

3.9 分子印迹电化学传感器的选择性

分别用重铬酸钾分子印迹电化学传感器对 $10^{-3} \text{ mg/L Cu}^{2+}$ 、 $10^{-3} \text{ mg/L Mg}^{2+}$ 、 $10^{-3} \text{ mg/L Zn}^{2+}$ 进行差脉冲扫描，得到不同离子的峰电流值，通过表 1 进行对比，在相同离子浓度下， Cr^{6+} 的峰电流明显比其它离子高，说明制得的分子印迹电化学传感器其表面的专一性孔穴对其它离子有较好的抗干扰能力，该传感器有较好的选择性。

3.10 重铬酸钾分子印迹电化学传感器的性能对比

将所制备的重铬酸钾分子印迹电化学传感器的性能和目前其它分子印迹电极传感器的性能做比较分析，见表 2。

由表 2 可知，该传感器具有较高的灵敏度，其检出限也较低，且稳定性和抗干扰能力较好。

表 1 不同离子的峰电流值
Table 1 Peak current of different ions

样品	浓度(mg/L)	峰电流(μ A)
Cr ⁶⁺	10 ⁻³	2.579
Cu ²⁺	10 ⁻³	1.203
Mg ²⁺	10 ⁻³	1.151
Zn ²⁺	10 ⁻³	0.942

表 2 传感器性能对比表
Table 2 Sensors performance contrast

传感器	检出限(mg/L)	重复性 (相对标准偏差 SD)	稳定性 (电流值损失率)	抗干扰性
重铬酸钾分子印迹电化学传感器	2.47×10 ⁻⁶	2.06%	4.8%	相同浓度下,重铬酸钾的峰电流比干扰物质高于 1 倍多
桑色素分子印迹电化学传感器 ^[8]	0.01 μ mol/L =3.02×10 ⁻⁶	5.3%	5%	10 倍槲皮素,50 倍芦丁干扰测定电流误差为小于±5%
对乙酰氨基酚分子印迹电化学传感器 ^[21]	1×10 ⁻⁷ mol /L =1.51×10 ⁻⁵	2.1%	6.5%	相同浓度下,对乙酰氨基酚比干扰物质的峰电流高于 2 倍多

3.11 应用分析

制备重铬酸钾分子印迹电化学传感器,并将其应用于茶叶中重铬酸钾含量的检测。茶叶在检测前需进行处理^[22],具体方法为:取 2g 茶叶置于 100mL 干净的烧杯中,加入 50mL 加热到 100℃的去离子水,浸泡 30min 后,过滤出茶水,再将过滤出的茶水加热浓缩至 10mL~15mL,冷却后,加入 10mL 混合酸,浸泡过夜,冷却,用 0.5mol/L 硝酸定容至 25mL,待测。通过标准曲线 $\Delta I=y=25.02x-0.0073$ 计算重铬酸钾的含量。

由表 3 可得,茶叶 1 中所含重铬酸钾浓度为 2.51×10⁻³mg/L,其样品质量为 2g,所以茶叶 1 中重铬酸钾的含量为 0.0628mg/kg,茶叶 2 中重铬酸钾的含量为 0.0343mg/kg,因此可知两种茶叶中重铬酸钾含量都未超标。

表 3 样品中重铬酸钾测定和加标回收率实验
Table 3 Analysis result of potassium bichromate samples and recovery test

样品	重铬酸钾浓度 (10 ⁻³ mg/L)	平均值 (10 ⁻³ mg/L)	相对标准偏差(%)	加标量 (10 ⁻³ mg/L/)	检出量 (10 ⁻³ mg/L)	回收率(%)
茶叶 1	2.54	2.51	1.40	10	9.31	93.1
	2.67					
	2.33					
茶叶 2	1.38	1.37	1.23	10	9.85	98.5
	1.21					
	1.51					

4 结论

本实验以沉淀聚合的方法,在以壳聚糖修饰的金电极表面上制备重铬酸钾分子印迹电化学传感器,

经由扫描电镜(SEM)对重铬酸钾分子印迹膜进行形貌的表征,通过电化学分析对重铬酸钾分子印迹传感器进行电化学表征,并对其进行实验条件的优化,在最优实验条件下制备的重铬酸钾分子印迹电化学传感器的线性范围在 $0\sim 31\times 10^{-3}\text{mg/L}$, $R^2=0.9991$,检出限为 $2.47\times 10^{-6}\text{mg/L}$,在实际应用于样品的检测中,得到较好的检测结果。

参考文献：

[1] 李玥琪,胡敬芳,邹小平,李玥琪,高国伟. 传感器世界, 2016, 7(12): 7~14.

[2] 蒋世伟,苗向阳,王天贵. 天津化工, 2007, 21(3): 51~53.

[3] 蔡燕燕,赵燕芳,李茹,辛晓东,韩颜颜,张诺,魏琴. 分析测试技术与仪器, 2009, 15(4): 203~211.

[4] 邵玲,张稳婵,李华静,李琼,高旭. 计量与测试技术, 2007, 34(7): 54~55.

[5] Fu J P, Li D W, Li G H. Electroanal Chem, 2015, 738: 92~99.

[6] 连惠婷,陈娟娟,薛艳,刘斌. 华侨大学学报(自然科学版), 2011, 32(2): 182~187.

[7] Behzad R, Najmeh M, Ali A E. Anal Method, 2011, 11(3): 2510~2516.

[8] 刘蓉,龙立平,雷存喜,吴朝阳,刘煜,李思佳. 分析化学研究报告, 2016, 3(44): 385~390.

[9] 胡文英,黄建辉. 山西大学学报(自然科学版), 2014, 37(3):415~419.

[10] 胡琪,谭学才,杨素平,黄翠玉,吴佳雯. 分析科学学报, 2016, 32(1): 63~6620.

[11] 赵玲钰,高林,高文慧. 食品科学,2018, 12(9): 1~7.

[12] 李慧香,许小丽,陈慧,张松,孔继烈. 分析化学, 2012, 40(6): 817~822.

[13] 赵堃,柴立元,王云燕,邓荣. 工业安全与环保, 2006, 32(8): 1~3.

[14] 杨广烈. 光学仪器, 2011, 2(23): 19~21.

[15] 蔡力锋,许静,许鸿基,徐飞,梁业如. 高分子通报, 2018, 6: 51~57.

[16] 汪竹青,沈玉永,吴根华,何池洋. 分析化学研究简报, 2009,3(35): 449~453.

[17] Wang X Y, Yu J L, Kang Q. Biosens Bioelectron, 2016, 77: 624~630.

[18] 宫倩倩,朱丽丽,杨徐,曹玉华. 江南大学学报(自然科学版), 2011, 10(6): 731~736.

[19] 胡文英,傅丽君,黄建辉,陈春生. 化工进展, 2017, 2(36): 641~646.

[20] 余会成,黄学艺,韦贻春,雷福厚,谭学才. 分析化学, 2014, 42(11): 1661~1666.

[21] 彭友元,骆心灵,陈文凭. 泉州师范学院学报, 2017, 6(35): 49~52.

[22] 张洋婷,马洪波,刘敏,宋春梅. 食品研究与开发, 2015, 36(22): 11~13.

Preparation of Potassium Dichromate Molecularly Imprinting
Electrochemical Sensor and Its Application

HU Wen-ying*, ZHAO Xiao-xu, CAI Geng-huang

(College of Environmental and Biological Engineering, FuJian Key Laboratory of Ecology-toxicological
Effects & Control for Emerging Contaminants, Putian University, Putian 351100, China)

Abstract:A potassium dichromate molecularly imprinted membrane was prepared on the surface of a gold electrode modified with chitosan by precipitation polymerization, the performance and effect of molecularly imprinted membrane were investigated by cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV), factors affecting the properties of sensor, such as optimal concentration, elution time and scanning liquid were investigated, the result showed that the sensor had a good selectivity to potassium bichromate. Under the optimized experiment conditions, the current response of the imprinted sensor had a good linear relationship with the concentration of potassium dichromatein in the range of $0\sim 31\times 10^{-3}\text{mg/L}$,the regression curve was $y=25.02x-0.0073$, $R^2=0.9991$, and the detection limit was $2.47\times 10^{-6}\text{mg/L}$. The molecularly imprinted electrochemical sensor also had good stability and selectivity, at the same time, it was used to detect the potassium dichromate content in tea in the actual environment.

Key words:Potassium bichromate; Gold electrode; Molecularly imprinted membrane