

碱化插层二维过渡金属碳化物的制备及其对铀酰离子的电化学检测

樊懋¹, 王琳², 裴承新¹, 石伟群²

(1. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205; 2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 二维过渡金属碳化物(MXenes)具有良好的电化学性能与辐照稳定性, 其在放射性核素电化学检测领域有潜在应用价值。本研究通过碱活化的方式处理碳化钛型 MXene($Ti_3C_2T_x$), 随后将钾插层的 $Ti_3C_2T_x(K-Ti_3C_2T_x)$ 负载到玻碳电极(GCE)上得到 $K-Ti_3C_2T_x/GCE$ 修饰电极。采用 XRD、SEM、XPS 等手段分别对 $Ti_3C_2T_x$ 和 $K-Ti_3C_2T_x$ 进行分析表征, 并进一步研究了 $K-Ti_3C_2T_x/GCE$ 对痕量铀酰离子(UO_2^{2+})的电化学检测性能。循环伏安(CV)实验结果表明, 相比于 GCE 电极, $K-Ti_3C_2T_x/GCE$ 修饰电极对 UO_2^{2+} 的电化学响应显著增强。进一步使用差分脉冲伏安法(DPV)扫描, 发现 pH=4.0 时, $K-Ti_3C_2T_x/GCE$ 修饰电极对 UO_2^{2+} 在铀浓度 0.5~10 mg/L 范围内呈现良好的线性检测关系, 本方法的检测限为 0.083 mg/L(S/N=3), 稳定性和重复性好。

关键词: 铀酰离子; 碱化 $Ti_3C_2T_x$; 电化学检测

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Alkalization Intercalation of MXene for Electrochemical Detection of Uranyl Ion

FAN Mao¹, WANG Lin², PEI Cheng-Xin¹, SHI Wei-Qun²

(1. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing102205, China; 2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing100049, China)

Abstract: Given the good electrochemical performance and excellent irradiation stability of two dimensional transition metal carbides (MXenes), the development of MXene-based electrode materials for radionuclide detection is very promising. In this work, $Ti_3C_2T_x$ MXene was activated *via* an alkalinization strategy to form K^+ intercalated $Ti_3C_2T_x$ ($K-Ti_3C_2T_x$). Then the modified electrode of $K-Ti_3C_2T_x/GCE$ was prepared on glassy carbon electrode (GCE). $Ti_3C_2T_x$ and $K-Ti_3C_2T_x$ were characterized by XRD, SEM and XPS techniques, and the electrochemical detection performance of $K-Ti_3C_2T_x/GCE$ for trace uranyl ion (UO_2^{2+}) was further investigated. Cyclic voltammetry (CV) experiments showed that the electrochemical response of $K-Ti_3C_2T_x/GCE$ modified electrode to UO_2^{2+} increased significantly. Under the differential pulse voltammetry (DPV) scanning at pH 4.0, the $K-Ti_3C_2T_x/GCE$ modified electrode presented a good linear detection relationship for UO_2^{2+} in the uranium concentration range of 0.5-10mg/L. The detection limit of this method is 0.083 mg/L (S/N = 3), with decent stability and repeatability.

Key words: uranyl ion; alkalinization of $Ti_3C_2T_x$; electrochemical detection

铀是一种具有长寿命放射性与高化学毒性的锕系元素^[1-2]。根据所处环境不同, 铀可以呈现出二价、三价、四价、五价、六价等多种氧化态, 而 U(VI) 是其在自然界中最常见的存在形式^[3]。铀对于生态

收稿日期: 2018-05-17; 收到修改稿日期: 2018-07-19

基金项目: 国家自然科学基金(21577144, 11675192, 21790373)

National Natural Science Foundation of China (21577144, 11675192, 21790373)

作者简介: 樊懋(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: fanmao@ihep.ac.cn

通讯作者: 石伟群, 研究员. E-mail: shiwq@ihep.ac.cn

圈与人类健康造成的危害主要源自于 U(VI)在环境中的扩散,这是由于 U(VI)相比于其他铀的低氧化种态水溶性和迁移能力显著增强。近年来随着我国核能和平利用的不断发展,产生的大量含 U(VI)放射性废水^[4]进一步增加了铀在水体中扩散风险。而过多的铀进入体会使肾脏结构受损,可能导致急性肾功能衰竭,此外还会增加患骨癌、肝癌和血液病的风险^[5-7]。因此,监测水系统中的痕量铀是非常必要,对公众安全具有重要意义。

传统的铀含量检测方法主要有:激光诱导荧光法(LIF)^[8]、X射线荧光光谱法(XRF)^[9]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[10]、原子光谱法(ETAAS)^[11]、激光拉曼光谱法^[12]以及电感耦合等离子体光发射光谱(ICP-OES)^[5]。这些方法往往需要昂贵的仪器和复杂的操作,不利于在小型实验室和现场中检测铀酰。电化学检测具有便携性好、灵敏度高、检测仪器简单和维护成本低等优点^[13],为在现场环境构建原位监测铀酰离子的便携式设备提供了可能性。

二维材料因其优异的电、热、力学和光学性能而受到广泛关注^[14-15]。2011年, Naguib 等^[16]使用氢氟酸刻蚀法首次合成了一类新型二维过渡金属碳化物,因其具有类似于石墨的层状结构而被称作 MXene。MXene 材料具有良好的导电性、亲水性和高比表面积^[16-18],被广泛用于锂离子电池^[19]、超级电容器^[20-21]等能源领域的应用研究。近期已有报道将 MXene 用于重金属离子和 H₂O₂ 等的电化学检测^[22-23]。同时,由于 MXene 材料具有良好的耐辐照性和热稳定性,在放射性核素的吸附去除领域展现了卓越的性能^[3,24]。基于 MXene 材料的以上优点,本工作开展了碱化处理的 Ti₃C₂T_x 对铀酰离子(UO₂²⁺)的电化学检测研究,取得了初步成果。

1 实验方法

1.1 Ti₃C₂T_x 的制备

将 0.5 g Ti₃AlC₂ 粉体(纯度 98wt%, 北京福斯曼科技有限公司, 实验前对原料进行了 15 μm 过筛处理)缓慢加入 20 mL 15wt% HF(稀释自 40wt% HF), 混合物在 40℃ 搅拌反应 48 h。将产物 5000 r/min 离心并水洗 6 次, 抽滤后转移至真空干燥箱, 50℃ 真空干燥 12 h, 得到多层 Ti₃C₂T_x。

1.2 碱化 K-Ti₃C₂T_x 的制备

将 50 mg Ti₃C₂T_x 分散在 20 mL 1 mol/L 的 KOH 溶液中, 室温下磁力搅拌 24 h。得到的悬浊液经离心、水洗、抽滤后转移至真空干燥箱, 50℃ 真空干燥

12 h, 得到 K-Ti₃C₂T_x。

1.3 K-Ti₃C₂T_x/GCE 修饰电极的制备

每次实验前, 用 1 和 0.05 μm 的氧化铝抛光粉依次对玻碳电极(GCE, φ3 mm)进行打磨, 使 GCE 表面呈现镜面。分别使用 HNO₃(1:1, V/V)、乙醇和水对抛光后的 GCE 超声 5 min, 清洗掉电极表面的残留杂质。取 4 mg 制备的碱化 K-Ti₃C₂T_x 固体分散在 4 mL 乙醇中, 加入 80 μL Nafion 溶液(5wt%), 超声分散均匀。取 4 μL 的 K-Ti₃C₂T_x 滴涂在 GCE 上, 自然晾干后得到修饰电极 K-Ti₃C₂T_x/GCE。

1.4 表征与测试

使用 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜(SEM)观测 MXene 材料碱处理前后的表面形貌。通过 Bruker D8 Advance 粉末 X 射线衍射(XRD)仪对 MXene 样品的特征衍射峰和晶面间距进行表征。测试条件: CuKα 靶, λ = 0.15406 nm, 步长为 0.02°。利用 Thermo Scientific ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪对碱化处理前后 MXene 的表面化学组分进行测定。使用 Autolab PGSTAT 302N (Metrohm, Inc)型电化学工作站对铀酰离子的电还原信号进行采集。

实验采用常规三电极体系进行电化学测量, 其中 K-Ti₃C₂T_x/GCE 修饰电极为工作电极, 铂电极为对电极, 自制银/氯化银电极(Ag/AgCl)作为参比电极。电位设置通过 NOVA 1.10 软件控制。实验在 20 mL 的石英杯中进行, 以 0.01 mol/L NaCl 作为支持电解质, 根据需要加入适当浓度的铀酰离子溶液, 每次测试前预调 pH, 随后使用氩气通气 5 min, 去除溶液中的氧。测试过程中保持液面上方的氩气氛围, 通过电化学工作站的循环伏安模块(CV)和差分脉冲模块(DPV)对溶液中的 UO₂²⁺ 进行电化学检测。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

如图 1 所示, 经过 HF 刻蚀之后, 母体材料 Ti₃AlC₂ 在 39.01° 处的特征峰消失, 这证明了 HF 成功将 Ti₃AlC₂ 刻蚀完全^[16]。刻蚀后 Ti₃C₂T_x 的(002)峰由 9.56° 左移至 8.85°, 对应的片层材料 c 轴晶格常数(c-LP)由 1.849 nm 增加到 1.997 nm。经过 KOH 处理后的 K-Ti₃C₂T_x (002)峰左移至 6.92°, c-LP 增大至 2.595 nm, 这证明碱活化处理后 K 离子进入到 MXene 的层间, K 离子的插层作用进一步扩大了 Ti₃C₂T_x 的层间距。

2.2 SEM 形貌分析

使用 SEM 观测了 Ti_3AlC_2 以及 K 离子插层前后 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的形貌(图 2)。原始的 Ti_3AlC_2 颗粒表现出了紧密排列的层状结构(图 2(a))。 Ti_3AlC_2 在经过 48 h HF 蚀刻后, 出现了明显的分层, 得到的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 呈现出手风琴状的层状结构(图 2(b)和(c))。从图 2(d)中可以看到, 经过 KOH 插层活化后的 $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 宏观多层堆叠结构保持不变, 但其微观表面被绒毛状纳米颗粒所覆盖, 这表明在 KOH 的插层过程中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 高活性表面可能发生了部分氧化。

2.3 XPS 分析

使用 XPS 对 K^+ 插层前后 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面的化学成分进行分析, 全谱扫描(图 3(a))表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 样品中含有 Ti、O、C 和 F 元素, 碱活化处理后在 293 和 377 eV 处出现了 K2p 与 K2s 的特征峰, 证明了 K 离子的成功插层。对 Ti2p 的高分辨 XPS 谱进行分峰拟合, 如图 3(b)所示, 发现 454.89、455.78、456.9 和 458.6 eV 分别对应于 Ti-C、 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 、Ti(IV)-O 的 Ti2p_{3/2} 特征峰, 460 eV 以后则为相应的 Ti2p_{1/2} 特征峰^[23]。可以看出原始 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 样品中的 Ti 以低价种态为主, 而 Ti(IV)-O 的含量很少。经 KOH 处理

后 $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中低价 Ti 种态减少, Ti(IV)-O 特征峰所占比例显著增加, 并且其峰位与 TiO_2 的 Ti-O 键结合能数值非常接近^[24]。而 O1s 高分辨 XPS 图谱(图 3(c))也表明碱活化后样品中的氧含量有所增加。以上结果确认了 KOH 处理使得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 样品表面部分氧化, 结合之前的 SEM 结果, 可推知 $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面形成了少量 TiO_2 纳米颗粒^[25]。

2.4 UO_2^{2+} 在修饰电极上的循环伏安行为

2.4.1 电化学响应增益

分别使用 GCE、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 修饰的玻碳电极 ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$) 以及 $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ 在 $\text{pH}=4$ 、 $-0.6\sim-0.1$ V 的电位范围内, 对 50 mg/L 的 U(VI) 进行循环伏安扫描, 扫速为 100 mV/s, 每组进行 10 次

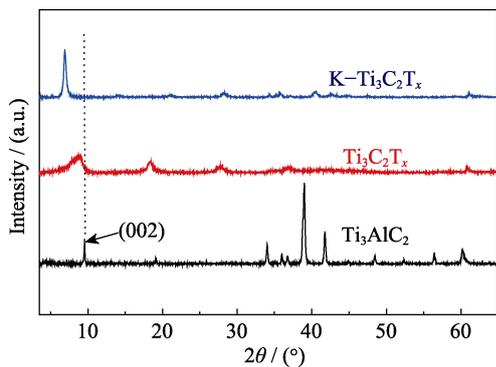


图 1 Ti_3AlC_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 三种材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the synthesized Ti_3AlC_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

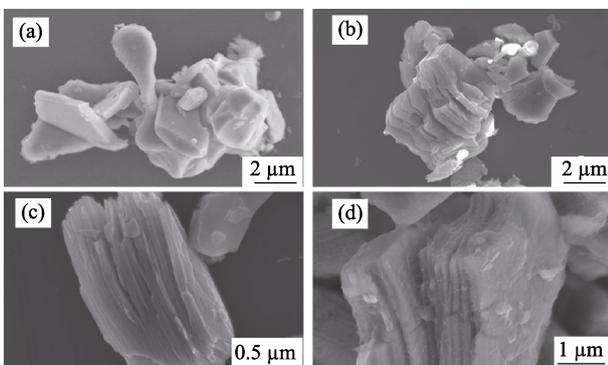


图 2 三种材料的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of Ti_3AlC_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$
(a) Ti_3AlC_2 ; (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; (c) Enlarged view of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; (d) $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

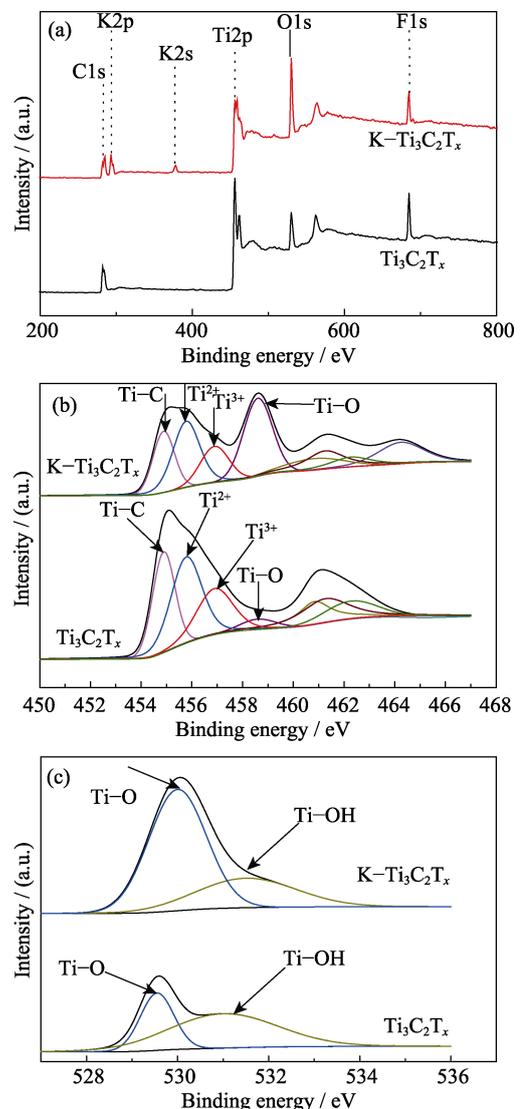


图 3 (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 XPS 光谱图, (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 Ti2p 高分辨图, (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 O1s 高分辨图

Fig. 3 (a) XPS spectra of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, (b) high-resolution Ti2p spectra of MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, (c) high-resolution O1s spectra of MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

平行扫描(图 4 所示)。玻碳电极上 UO_2^{2+} 在 -0.35 V 的电位出现微弱的还原峰信号(图 4(A)中(b)所示), 经确认为 U(VI) 向 U(V) 转化的还原特征峰^[26]。使用硝酸钠代替硝酸铀酰进行空白实验, 在循环伏安扫描范围内未检出氧化还原峰, 表明阴离子对于铀酰离子的检测无显著影响。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ 修饰电极由于多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的电容效应^[20], 遮盖了电极对 UO_2^{2+} 的还原峰信号(图 4(B)所示)。而 $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ 修饰电极相较于纯玻碳电极, 出现了更强的还原峰(图 4(A)中(c)所示)。 $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ 对 U(VI) 具有更高的电化学响应主要原因如下: (1) 相比于 GCE , $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 自身的多层结构使其具有更大的比表面积以及更多的吸附位点; (2) $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面带有负电荷^[27], 有利于 UO_2^{2+} 阳离子的预吸附富集; (3) K^+ 离子的插层提高了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层间稳定性^[28], 从而有效抑制循环伏安扫描时电解质进出 MXene 层间产生的电容效应; (4) 已有研究表明 Ti-O 键对重金属离子以及铜系离子具有较强的配位作用^[27, 29], 碱活化处理使 MXene 表面的 Ti-O 和 Ti-OH 端基含量增加(图 3(c)), 并且形成了部分的纳米 TiO_2 ^[25], 提供了更多的 UO_2^{2+} 活性配位位点, 从而提高了电化学响应的选择性。

2.4.2 pH 的影响

将修饰电极在 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液中, 用

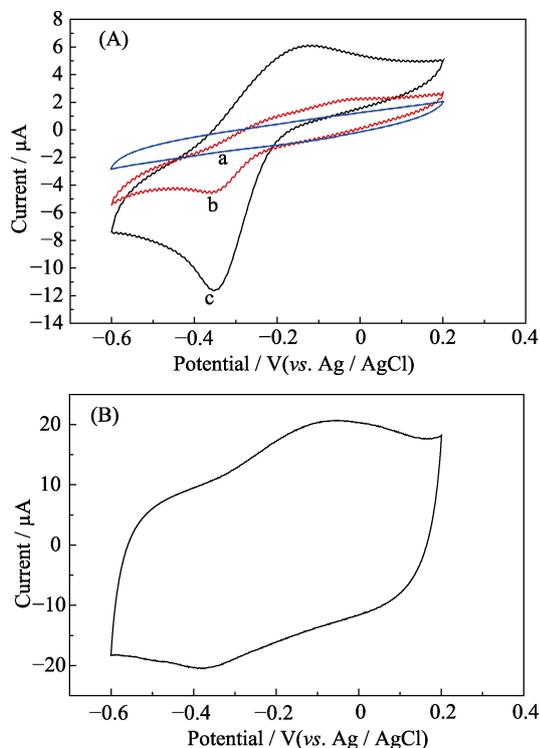


图 4 UO_2^{2+} 在不同电极上的循环伏安(CV)响应
Fig. 4 Cyclic voltammetry (CV) results of UO_2^{2+} in different electrodes
(A) (a) $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$, $[\text{U}]=0\text{ mg/L}$, (b) GCE , $[\text{U}]=50\text{ mg/L}$, (c) $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$, $[\text{U}]=50\text{ mg/L}$; (B) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$, $[\text{U}]=50\text{ mg/L}$

50 mV/s 的扫速, 分别在 pH 为 3、4 和 5 的条件下, 对 50 mg/L 的 U(VI) , 在 $-0.6\sim 0.2\text{ V}$ 电位区间内进行循环伏安(CV)扫描。如图 5 结果显示, 在 pH 为 4 的条件下, 修饰电极 $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ 对 UO_2^{2+} 具有较好的响应, 峰电流大, 还原峰明显。当 pH 升高到 5 时, 还原峰电流降低, 这可能与高 pH 下溶液中部分铀酰离子以 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 等多核种态的形式存在, 不利于 U(VI) 的电化学还原有关。当 pH 降低到 3 时, 背景电流增大使得还原峰的峰型变得不再尖锐, 不利于 U(VI) 还原峰的检测。由于 H^+ 的离子半径很小, 更易在 MXene 层间扩散迁移, 低 pH 下溶液中 H^+ 浓度显著增加, 从而导致循环伏安扫描所引起的电容效应背景电流增大。因此, 选择 $\text{pH}=4$ 作为 UO_2^{2+} 检测的最佳 pH 。

2.4.3 不同扫速下循环伏安图

修饰电极在 0.01 mol/L NaCl , $\text{pH}=4.0$, 在 $-0.6\sim 0.2\text{ V}$ 电位区间, 以不同扫速对 50 mg/L 的 U(VI) 进行循环伏安扫描。如图 6(a)所示, 在 $0.01\sim 0.1\text{ V/s}$ 的范围内, 氧化峰和还原峰的大小均与扫速的平方根成正比, 如图 6(b)所示, 其相关系数分别为 0.997 和 0.999, 说明此时的电极过程主要受扩散控制, 电极表面发生氧化还原反应。

2.5 差分脉冲伏安(DPV)对 U(VI) 的测定

2.5.1 U(VI) 标准曲线

基于以上的测试结果, 本课题组在 pH 为 4, 电解质为 0.01 mol/L 的 NaCl 中, 在 $-0.6\sim -0.1\text{ V}$ 的电位范围, 使用差分脉冲伏安法(DPV)对 UO_2^{2+} 的还原峰进行电化学检测。结果显示, 在 -0.35 V 左右的电位时, 出现 UO_2^{2+} 的还原峰, 这与循环伏安(CV)的结果相吻合。进一步研究发现, 在 $0.5\sim 10\text{ mg/L}$ 铀浓度范围内, 修饰电极对 U(VI) 呈现良好的线性关系, 标准曲线为 $y(\mu\text{A})=0.4356x(\text{mg/L})+3.7375$, 相关系数 $R^2=0.997$ (图 7 所示)。对同一空白对照溶液平行测量 10 次, 计算空白溶液的标准偏差, 并以 3

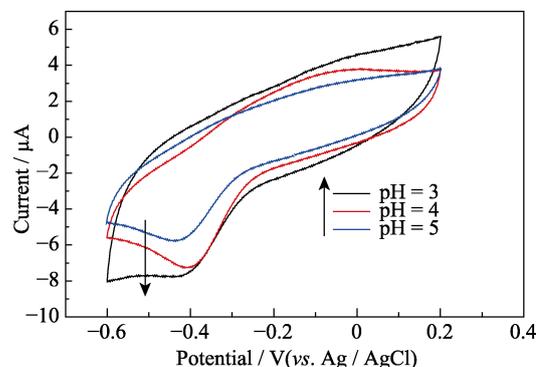


图 5 pH 对 $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ 检测 UO_2^{2+} 的影响
Fig. 5 The effect of pH on UO_2^{2+} ($\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$)

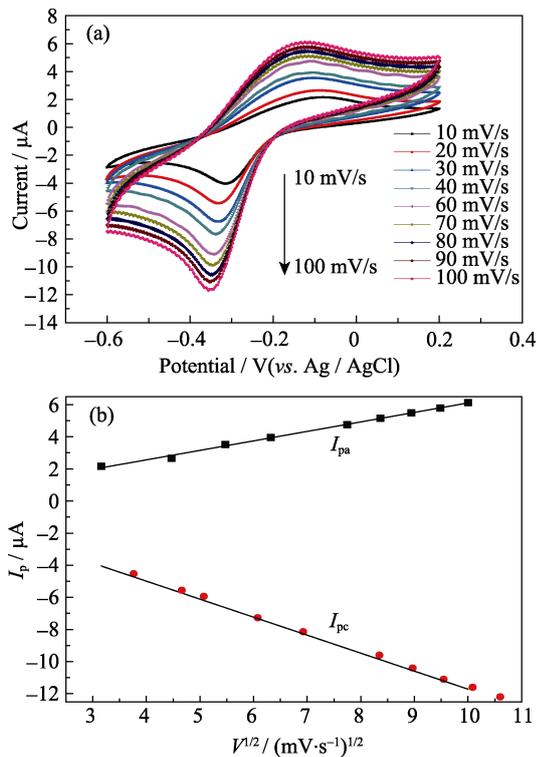


图 6 K-Ti₃C₂T_x GCE 于 0.01 mol/L pH=4.0 的 NaCl 中对 UO₂²⁺ 的循环伏安扫描结果, 扫描速度为 10~100 mV/s, [U]=50 mg/L
Fig. 6 Cyclic voltammetry results of UO₂²⁺/(K-Ti₃C₂T_x/GCE), pH 4.0, 10-100 mV/s, [U]=50 mg/L
(a) CV curves; (b) Plots of peak currents vs scan speed

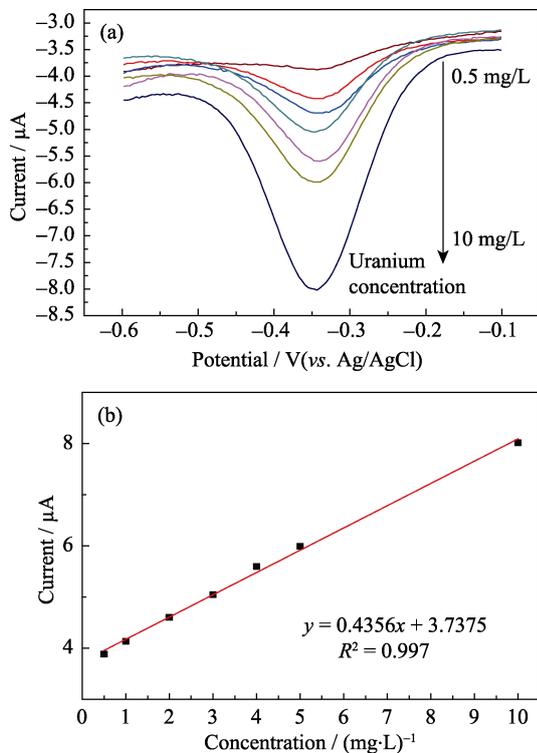


图 7 K-Ti₃C₂T_x/GCE 对 UO₂²⁺ 的 DPV 扫描结果, pH=4.0, [U]=0.5~10 mg/L
Fig 7 Differential pulse voltammetry (DPV) results of UO₂²⁺/(K-Ti₃C₂T_x/GCE), pH =4.0, [U]=0.5-10 mg/L
(a) DPV curves; (b) Plots of peak currents vs concentration of uranium

倍空白溶液的标准偏差作为检出限, 计算方法的检测限为 0.089 mg/L(S/N = 3)。

2.5.2 实际样品测试

选取实验室中的自来水作为空白水体, 加 0.01 mol/L 氯化钠作为支持电解液, 加入 5 mg/L 的 U(VI), 进行实际测试。用上述测试方法中的差分脉冲伏安法(DPV)进行测试分析, 记录还原峰电流, 通过标准曲线得到测量的水体中铀的浓度。对样品平行测试 3 次, 自来水中样品的测试结果如下表 1。自来水中铀浓度的测试结果为 5.30 mg/L, 相对标准方差为 1.32%, 表明测试方法的准确性和稳定性好, 可以应用于实际水体中痕量铀的定量检测。

2.5.3 回收率、稳定性和重现性

以 1 mg/L 的 U(VI)溶液作为底液, 按上述样品分析步骤进行回收率测试, 测试结果列于表 2。四次加标回收率在 93%~103%之间, 同时每个浓度三个平行测试得到的 RSD 小于 2%, 表明 K-Ti₃C₂T_x 电极对 U(VI)的检测结果具有良好的可靠性。用修饰电极 K-Ti₃C₂T_x/GCE 对 5 mg/L 的 U(VI)溶液进行连续 10 次的差分脉冲伏安法扫描, 十次测定的还原峰的电流的相对标准偏差为 1.9%, 说明测试过程的电流响应重现性良好。将同一批次的 K-Ti₃C₂T_x 材料在 4℃ 下保存, 放置一个月后, 制备的修饰电极 K-Ti₃C₂T_x/GCE 对 5 mg/L 的 U(VI)使用差分脉冲伏安法 DPV 进行扫描, 结果显示 UO₂²⁺的还原峰电流保持在 95%以上, 说明材料具有很好的稳定性。

表 1 自来水中样品的分析结果
Table 1 Sample analysis results of uranium content in tap-water

Samples	number	Detected / (mg·L ⁻¹)	Found / (mg·L ⁻¹)	Average / (mg·L ⁻¹)	RSD/%
Tap-water	1	5.00	5.36	5.30	1.34
	2	5.00	5.22		
	3	5.00	5.31		

表 2 K-Ti₃C₂T_x/GCE 电极对 U(VI)的回收率结果
Table 2 Determination of U(VI) in the recovery experiments

Samples	Detected / (mg·L ⁻¹)	Added / (mg·L ⁻¹)	Found / (mg·L ⁻¹)	Recovery / %	RSD/%
1	1.0	1.0	1.93	93.00	1.95
2	1.0	2.0	3.06	103.00	1.54
3	1.0	3.0	3.95	98.00	1.12
4	1.0	4.0	5.11	102.75	1.23

3 结论

使用 HF 刻蚀法和碱化插层后处理的方法, 分别得到了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和钾离子插层的 $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 两种二维层状 MXene 材料。循环伏安扫描结果显示, $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对玻碳电极的修饰可以显著提高对 UO_2^{2+} 的电化学响应, 这是由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 本身具有良好的导电性、较大的比表面积以及负的表面电荷。同时碱化过程使得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面 Ti-O/Ti-OH 端基含量增加, 并且生成了部分 TiO_2 纳米颗粒, 从而进一步增加 U(VI) 活性配位位点。此外, K 离子在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层间的插层消除了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 自身电容效应的干扰。DPV 结果显示, $\text{K-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ 修饰电极在铀含量 0.5 mg/L 至 10 mg/L 范围内, 对 UO_2^{2+} 的还原峰和峰电流呈现良好的线性关系, 为 $y(A)=0.4356x(\text{mg/L})+3.7375$, 相关系数 $R^2=0.997$, 检测限为 0.083 mg/L ($S/N=3$), 可靠性、稳定性和重复性好, 有望应用于水体中痕量铀的定量检测。

参考文献:

- [1] LI J, WANG X, ZHAO G, *et al.* Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions. *Chemical Society Reviews*, 2018, **47**(7): 2322–2356.
- [2] HONGWEI P, XIANGXUE W, WEN Y, *et al.* Removal of radionuclides by metal oxide materials and mechanism research. *Scientia Sinica Chimica*, 2017, **48**(1): 58–73.
- [3] SANTOS J S, TEIXEIRA L S G, DOS SANTOS W N L, *et al.* Uranium determination using atomic spectrometric techniques: an overview. *Analytica Chimica Acta*, 2010, **674**(2): 143–156.
- [4] WANG L, YUAN L, CHEN K, *et al.* Loading actinides in multi-layered structures for nuclear waste treatment: the first case study of uranium capture with vanadium carbide MXene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(25): 16396–16403.
- [5] JAMALI M R, ASSADI Y, SHEMIRANI F, *et al.* Synthesis of salicylaldehyde-modified mesoporous silica and its application as a new sorbent for separation, preconcentration and determination of uranium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2006, **579**(1): 68–73.
- [6] MEHRA R, SINGH S, SINGH K. Uranium studies in water samples belonging to Malwa region of Punjab, using track etching technique. *Radiation Measurements*, 2007, **42**(3): 441–445.
- [7] ZIKOVSKY L. Determination of uranium in food in Quebec by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2006, **267**(3): 695–697.
- [8] KUMAR S A, SHENOY N S, PANDEY S, *et al.* Direct determination of uranium in seawater by laser fluorimetry. *Talanta*, 2008, **77**(1): 422–426.
- [9] MISRA N L, DHARA S, MUDHER K D S. Uranium determination in seawater by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, **61**(10/11): 1166–1169.
- [10] AVIVAR J, FERRER L, CASAS M, *et al.* Fully automated lab-on-valve-multisyringe flow injection analysis-ICP-MS system: an effective tool for fast, sensitive and selective determination of thorium and uranium at environmental levels exploiting solid phase extraction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, **27**(2): 327–334.
- [11] KUMAR M, RATHORE D P S, SINGH A K. Pyrogallol immobilized Amberlite XAD-2: a newly designed collector for enrichment of metal ions prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 2001, **137**(3/4): 127–134.
- [12] CHO H R, JUNG E C, CHA W, *et al.* Quantitative analysis of uranium in aqueous solutions using a semiconductor laser-based spectroscopic method. *Analytical Chemistry*, 2013, **85**(9): 4279–4283.
- [13] ZHANG L, WANG C Z, TANG H B, *et al.* Rapid determination of uranium in water samples by adsorptive cathodic stripping voltammetry using a tin-bismuth alloy electrode. *Electrochimica Acta*, 2015, **174**: 925–932.
- [14] AHMED S, YI J. Two-dimensional transition metal dichalcogenides and their charge carrier mobilities in field-effect transistors. *Nano-Micro Letters*, 2017, **9**(4): 50–1–23.
- [15] XIAO J, ZHANG Y, CHEN H, *et al.* Enhanced performance of a monolayer $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ heterojunction as a photoelectrochemical cathode. *Nano-Micro Letters*, 2018, **10**(4): 60–1–9.
- [16] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced Materials*, 2011, **23**(37): 4248–4253.
- [17] LUKATSKAYA M R, MASHTALIR O, REN C E, *et al.* Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide. *Science*, 2013, **341**(6153): 1502–1505.
- [18] MASHTALIR O, NAGUIB M, MOCHALIN V N, *et al.* Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides. *Nature Communications*, 2013, **4**: 1716–1–7.
- [19] ZHOU J, ZHA X, ZHOU X, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of two-dimensional hafnium carbide. *ACS Nano*, 2017, **11**(4): 3841–3850.
- [20] LI H, HOU Y, WANG F, *et al.* Flexible all-solid-state supercapacitors with high volumetric capacitances boosted by solution processable MXene and electrochemically exfoliated graphene. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**(4): 1601847–1–6.
- [21] LUO J, ZHANG W, YUAN H, *et al.* Pillared structure design of MXene with ultralarge interlayer spacing for high-performance lithium-ion capacitors. *ACS Nano*, 2017, **11**(3): 2459–2469.
- [22] LORENCOVÁ L, BERTOK T, DOSEKOVA E, *et al.* Electrochemical performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene in aqueous media: towards ultrasensitive H_2O_2 sensing. *Electrochimica Acta*, 2017, **235**: 471–479.
- [23] ZHU X, LIU B, HOU H, *et al.* Alkaline intercalation of Ti_3C_2 MXene for simultaneous electrochemical detection of Cd (II), Pb (II), Cu (II) and Hg (II). *Electrochimica Acta*, 2017, **248**: 46–57.
- [24] BONATO M, ALLEN G C, SCOTT T B. Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of TiO_2 anatase nanotubes. *IET Micro & Nano Letters*, 2008, **3**(2): 57–61.
- [25] LIU Y, DU H, ZHANG X, *et al.* Superior catalytic activity derived from a two-dimensional Ti_3C_2 precursor towards the hydrogen storage reaction of magnesium hydride. *Chemical Communications*, 2016, **52**(4): 705–708.
- [26] KANETO K, BIDAN G. Electrochemical recognition and immobilization of uranyl ions by polypyrrole film doped with calix [6] arene. *Thin Solid Films*, 1998, **331**(1/2): 272–278.
- [27] WANG L, TAO W, YUAN L, *et al.* Rational control of the interlayer space inside two-dimensional titanium carbides for highly efficient uranium removal and imprisonment. *Chemical Communications*, 2017, **53**(89): 12084–12087.
- [28] OSTI N C, NAGUIB M, OSTADHOSSEIN A, *et al.* Effect of metal ion intercalation on the structure of MXene and water dynamics on its internal surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(14): 8859–8863.
- [29] PENG Q, GUO J, ZHANG Q, *et al.* Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(11): 4113–4116.