

文章编号 1000-5013(2004)04-0383-04

壳聚糖修饰电极测定锡

张名楠 陈东方 刘 斌 徐金瑞

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 用共价键合的方法将壳聚糖修饰到玻碳电极表面, 研究修饰电极阳极溶出伏安法测定锡的机理和实验条件. 结果表明, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 底液中, 修饰电极对锡的灵敏度比未修饰电极提高约 10 倍, 其溶出峰电流与锡的浓度在 $0.04 \sim 0.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系, 方法的相对标准偏差为 3.7%. 采用此方法应用于罐头食品中锡的电化学测定, 结果比较满意.

关键词 壳聚糖, 修饰电极, 阳极溶出伏安法, 锡

中图分类号 O 636.1 ; O 614.43+2

文献标识码 A

食品中锡的含量过高会对人类胃肠功能产生不良影响. 目前, 用于测定微量锡的方法有分光光度法^[1]、原子吸收光谱法^[2]和极谱法^[3]等. 但是这些方法大多操作复杂、耗时、干扰多、灵敏度低. 近几年, 利用修饰电极电化学法测定锡的方法已有报道^[4]. 本文将壳聚糖(CTS)以共价键合的方式修饰到玻碳电极表面, 制成了修饰电极. 这种测定锡的方法简单, 并且可使电极的灵敏度和选择性得到提高. 由于壳聚糖分子链上含有许多具有配位能力的 $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ 基团^[5], 它们可以络合或吸附许多金属离子, 利用此特性制成壳聚糖修饰电极在电分析化学中的应用越来越多. 对 Au^{3+} , Ag^+ , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 和 Pb^{2+} 等金属离子测定的文章均有报道^[6-10], 并取得良好的结果. 但是利用壳聚糖的这些特性测定锡的研究未见报道. 本文利用壳聚糖上的 $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ 对 Sn^{2+} 的作用, 使 Sn^{2+} 有效地富集在电极表面, 在一定的电位下进行微分脉冲阳极溶出伏安测定, 方法简单、灵敏度高、选择性好. 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 底液中, 修饰电极比未修饰电极的灵敏度提高约 10 倍. 锡的浓度在 $0.04 \sim 0.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, Sn^{2+} 的溶出峰电流与 Sn^{2+} 浓度成正比, 定量检测下限为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 方法的相对标准偏差为 3.7%.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

BAS100B/W 电化学分析仪(美国 BAS 公司); 三电极系统(壳聚糖修饰玻碳电极(GC, 日本 Tokai Carbon 公司)为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂丝为对电极). 锡标准溶液 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (将 $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 中, 使用时用标准溶液稀释而成). 壳聚糖(浙江玉环县化工厂, 脱乙酰度 $\geq 90\%$). 修饰液(将 0.075 g 壳聚糖溶解于 5 mL 甲酸中). 所用试剂均为分析纯, 实验所用水均为二次蒸馏水.

1.2 修饰电极的制备

将基体玻碳电极依次在 4#, 6# 砂纸上磨平后, 于鹿皮上打磨成镜面, 用水冲净, 分别于 1:1 的 HNO_3 、无水乙醇和水中超声波清洗 4 min. 然后, 置玻碳电极于氧化液(0.3 g 的 NaNO_3 与 4.5 g 的 KMnO_4 混合后溶于 40 mL 浓 H_2SO_4)中, 加热氧化 60 min 后, 用质量分数为 0.03 的 H_2O_2 溶液浸泡 30 min, 以还原过剩的 KMnO_4 . 电极烘干后, 于无水氯化亚砷中浸泡 60 min, 取出电极再分别用甲酸、二

收稿日期 2004-03-25

作者简介 张名楠(1978-), 女, 硕士研究生, 主要从事电化学分析方面的研究. E-mail: zmn981004@163.com

基金项目 福建省自然科学基金资助项目(D0310016)

次水洗净,转移到修饰液中浸泡 40 min. 最后,用甲酸、二次水冲洗,以洗掉粘附在表面的未化学键合的壳聚糖,电极于红外灯下烘干,则制成了共价键合型壳聚糖修饰电极.

1.3 实验方法

在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 底液中,加入适量的 Sn^{2+} 试液,通 N_2 除去 O_2 , 于 -1.2 V (VS. SCE, 下同) 电位下富集 90 s, 静置 10 s. 以 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度进行微分脉冲阳极溶出伏安扫描, 在 -0.54 V 附近出现一灵敏的氧化峰. 然后, 根据所得溶出伏安曲线进行电极特性和 Sn^{2+} 测定方法的研究.

2 结果和讨论

2.1 电极修饰条件的选择

将预处理后的玻碳电极在 $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 壳聚糖修饰液中, 以不同的时间进行浸泡, 观察修饰时间对测定灵敏度的影响. 浸泡时间(min)分别为 20, 25, 30, 40, 50 和 60, 修饰后的电极在相同的实验条件下进行电化学分析. 结果发现, 修饰时间过长或过短, 都将影响电极的灵敏度和稳定性. 当修饰时间为 40 min 时, 电极灵敏度最高, 故修饰时间选择为 40 min. 在上述选定的条件下, 于壳聚糖修饰液的浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 5, 10, 15, 20 和 25 中进行电极修饰. 结果表明, 修饰液浓度为 $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶出峰最高, 峰形最好. 因为浓度太低时, 修饰到电极表面的壳聚糖量太少, 从而吸附 Sn^{2+} 的量就少, 灵敏度低; 浓度太高时则使修饰膜太厚, 导电性下降, 影响灵敏度.

2.2 锡在壳聚糖修饰电极上的电化学特性

2.2.1 电极的伏安特性 分别利用未修饰玻碳电极和修饰玻碳电极为工作电极, 在相同电化学条件下对 Sn^{2+} 进行微分脉冲阳极溶出伏安分析, 在 -0.54 V 左右都出现一个锡的灵敏氧化峰, 如图 1 所示. 由图可见, 修饰电极对 Sn^{2+} 阳极溶出峰电流要比未修饰电极的峰电流大 10 倍左右, 经过壳聚糖修饰的电极大大提高了测定锡的灵敏度. 这是由于电极表面的壳聚糖分子链中的一 NH_2 , $-\text{OH}$ 非常活泼, 可直接与金属离子发生络合. 即使在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 底液中, 壳聚糖上的一

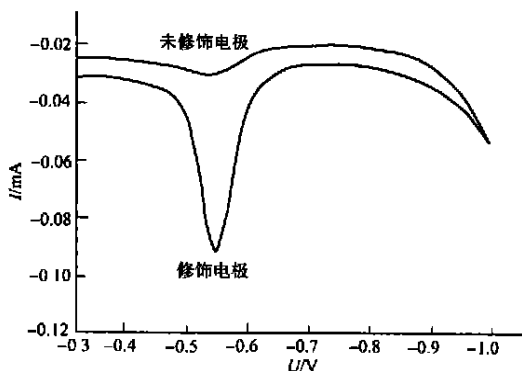
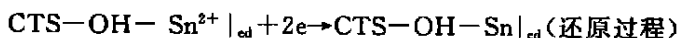
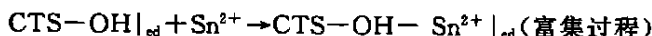


图 1 Sn^{2+} 在不同电极上的阳极溶出伏安图

NH_2 质子化形成 $-\text{NH}_3^+$, 壳聚糖分子链中二级羟基和一级羟基所具有的活性功能, 仍可与金属离子发生作用. 因此, 壳聚糖修饰电极对 Sn^{2+} 具有明显的富集效果, 从而提高了测定的灵敏度. 其电极反应过程为



修饰电极对 Sn^{2+} 的循环伏安曲线, 如图 2 所示. 在不存在 Sn^{2+} 的 HCl 底液中, 循环伏安曲线既没有还原峰, 也没有氧化峰. 当加入适量的 Sn^{2+} 后, 在阳极支上出现一个尖锐的氧化峰. 此峰电位约为 -0.54 V , 峰高随 Sn^{2+} 浓度的增加而增大, 而在阴极支却没有出现相应的还原峰. 说明锡在电极表面进行的反应是不可逆的过程, 氧化过程的灵敏度明显高于还原过程的灵敏度. 因此, 本实验采用了阳极溶出伏安法测定 Sn. 连续多次扫描, 峰高明显降低. 说明体系具有吸附性, 扫描过程中富集并还原在电极表面的 $\text{Sn}(0)$ 可氧化溶出而使电极清洗再生. 在原来含有 Sn^{2+} 的溶液中继续加入 Sn^{4+} , 以观察循环伏安曲线. 从图 2 曲线 3 可知, 加入 Sn^{4+} 后, 原来的氧化峰电流提高, 且峰电位不变. Sn^{4+} 与 Sn^{2+} 在壳聚糖修饰电极表面具有相似的电极反应过程, 因而同样可应用于 Sn^{4+} 或全锡的测定.

2.2.2 电极的选择性 在上述实验条件下, 固定 Sn^{2+} 的浓度, 测试常见金属离子对 Sn^{2+} 溶出峰的影响. 结果显示, 1 000 倍以上的 Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} ; 500 倍的 Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} ; 100 倍的 Bi^{3+} , Ge^{2+} ; 10 倍的 Hg^{2+} 均不干扰测定. 但是, 等量的 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} , Au^{3+} 干扰测定.

2.2.3 电极的重现性 对含有 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Sn^{2+} 溶液连续测定 10 次,测得该方法的相对标准偏差为 3.7%,说明电极具有良好的重现性.处理后的电极在每次富集溶出后,在纯净的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 中电化学清洗 120 s 后,即可使电极表面更新.

2.2.4 检出限及线性范围 在选定的实验条件下,测定了 Sn^{2+} 溶出峰电流与其浓度的关系,如图 3 所示. Sn^{2+} 的浓度在 $0.04 \sim 0.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,峰电流 I_p 与 Sn^{2+} 浓度 X 呈现良好的线性关系.其线性回归方程为: $Y = -0.3906 + 5.224 X$.其相关系数为 0.9927,定量下限为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

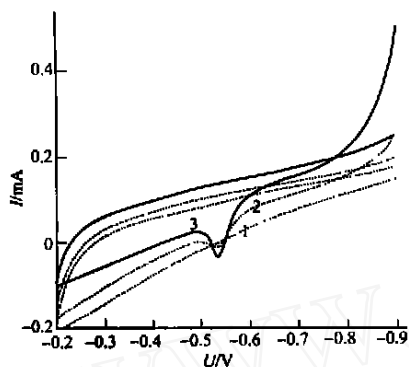


图2 修饰电极的循环伏安图

1. 底液; 2. 底液 + $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Sn}^{2+}$; 3. 底液 + $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Sn}^{2+}$ + $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Sn}^{4+}$

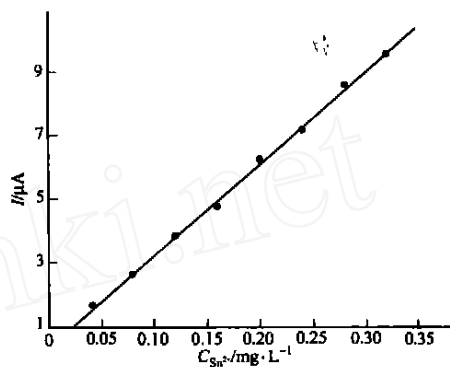


图3 Sn^{2+} 浓度和峰电流的线性关系

2.3 测定条件的选择

2.3.1 底液的选择 分别取相同浓度的盐酸、磷酸、硫酸、硝酸、草酸、甲酸、乙酸等作底液,在相同条件下对 Sn^{2+} 进行阳极溶出分析.实验表明,以盐酸为底液时 Sn^{2+} 溶出峰较好,灵敏度最高.进一步改变 HCl 的浓度,比较 Sn^{2+} 的阳极溶出峰电流,当盐酸的浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Sn^{2+} 的溶出峰电流最大.因此,本实验选择了 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液作为测定底液.

2.3.2 富集电位的选择 在已选定的实验条件下,于 $-0.7 \sim -1.5 \text{ V}$ 的电位范围内测试富集电位对 Sn^{2+} 阳极溶出峰电流的影响,如图 4 所示.由图可见,富集电位在 -1.2 V 时,峰电流较大,体系灵敏度最高.而在 $-0.7 \sim -1.2 \text{ V}$ 范围内,随富集电位向负方向移动,对 Sn^{2+} 的富集效率提高.在电位负于 -1.2 V 时, H^+ 的还原影响了 Sn 的还原富集效率,导致峰电流降低.故富集电位以 -1.2 V 为宜.

2.3.3 富集时间的选择 固定 Sn^{2+} 的浓度为 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在上述选定的实验条件下,不同的富集时间与峰电流的关系,如图 5 所示.由图可知,在 $30 \sim 210 \text{ s}$ 之间峰电流随富集时间的增加而呈线性增大,富集时间超过 210 s ,峰电流增加减慢,与富集时间不呈线性关系.说明 Sn^{2+} 的富集已逐渐趋于饱

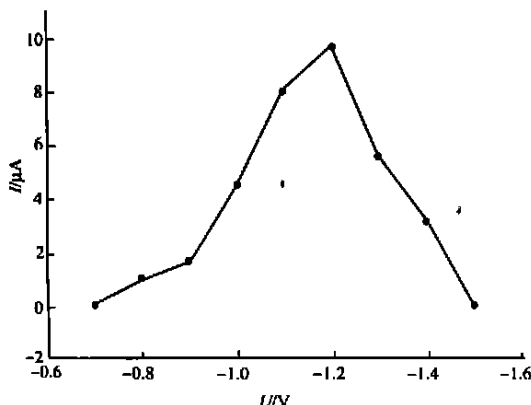


图4 峰电流与富集电位的关系

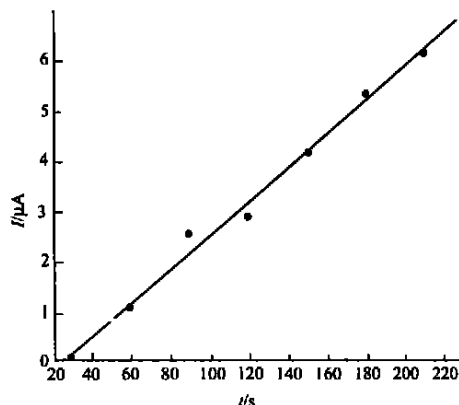


图5 峰电流与富集时间的关系

和.在 Sn^{2+} 的浓度较高时,富集饱和时间将缩短.本实验的富集时间取 90 s ,则可满足样品测定的要求.

2.4 样品测定

样品处理按文献[4]进行,按上述实验方法对样品中的锡含量进行电化学测定,结果如表 1 所示.表中 C_1 , C_2 为罐头和底液中样品浓度, C_d 为加入标准量, $C_{\text{总}}$ 为总锡浓度, $C_{\text{回}}$ 为回收值, η 为回收率.

表 1 罐 头 食 品 中 锡 的 测 定 结 果 (n=3)

样 品	$C_1/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$C_2/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_4/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{Sn}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{Pb}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\eta/(\%)$
杏仁露	3.63	0.073	0.040	0.114	0.041	103
奶 茶	2.23	0.048	0.040	0.087	0.039	98

3 结 束 语

将壳聚糖以最佳条件(修饰液浓度为 $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 修饰时间为 40 min)共价键合修饰到预处理过的玻碳电极上,制成壳聚糖修饰电极. 其在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 底液中,利用阳极溶出伏安法,应用于检测 Sn^{2+} ,结果显示电极表面的壳聚糖对 Sn^{2+} 有良好的吸附性能. 并且,它可以清洗再生,具有良好的重现性,大大提高了测定 Sn^{2+} 的灵敏度(为未修饰的 10 倍). 在本实验 Sn^{4+} 和 Sn^{2+} 共存的条件测定 Sn^{4+} 及 Sn^{2+} ,发现两者出峰位置一致. 这表明 Sn^{4+} 此修饰电极上具有和 Sn^{2+} 类似的电化学反应过程,证明本实验条件可以用于实际样品中全锡的测定.

参 考 文 献

1 姜 和. 分光光度法测定镁合金中的锡[J]. 表面技术, 2003,32(2): 61~62
2 黄建兵, 吴少尉, 马艳芳. 富氧空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定地质样品中的微量锡[J]. 分析实验室, 2003,22(3):23~25
3 Perez-Herranz V, Garcia-Gabaldon M, Guinon J L, et al. Effect of citric acid and hydrochloric acid on the polarographic behaviour of tin[J]. Aanalytica Chimica Acta, 2003, 484(2): 243~251
4 谢红旗, 李益恒, 郭会时. 邻苯三酚红修饰碳糊电极阳极溶出伏安法测定痕量锡的研究[J]. 分析科学学报, 2001, 17(6): 476~478
5 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001. 179~1 200
6 Ye Xianzeng, Yang Qinghua, Wang Yan, et al. Electrochemical behaviour of gold, silver, platinum and palladium on the glassy carbon electrode modified by chitosan and its application[J]. Talanta, 1998, 47(5): 1 099~1 106
7 刘 斌, 孙向英, 徐金瑞. 羧乙基壳聚糖修饰电极的制作及其应用[J]. 应用化学, 2003, 20(10): 963~967
8 Choong Jeon, Wolfgang H. Holl chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal[J]. Water Research, 2003,37(19): 4 770~4 780
9 Lu Guanghan, Yao Xin, Wu Xiaogang, et al. Deter mination of the total iron by chitosan-modified glassy carbon electrode[J]. Microchemical Journal, 2001,69(1): 81~87
10 Xu Jinrui, Liu Bin. Preconcentration and deter mination of lead ions at a chitosan-modified[J]. Glassy Carbon Electrode Analyst, 1994,119(7):1 599~1 601

Determinatin of Tin at a Chitosan Modified Electrode

Zhang Mingnan Chen Dongfang Liu Bin Xu Jinrui

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362021, Quanzhou, China)

Abstract Chitosan was used in modifying the surface of glass carbon electrode by the method of covalent-bond reaction, and the chitosan modified electrode was used for determining tin ion by anodic stripping voltammetry. The present work centres on the mechanism and experiment condition of tin determination by anodic stripping voltammetry. As shown by experimental results, in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl solution. the sensitivity of chitosan modified electrode for tin ion raises around tenfold; the stripping peak current shows a good linear relationship with concentration of tin in the range of $0.04 \sim 0.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. This method has been applied to the electrochemical determination of tin in canned food, with fairly satisfactory results.

Keywords chitosan, modified electrode, anodic stripping voltammetry, tin