

# 8-羟基喹啉修饰电极测定铜的研究

庄秀润 徐金瑞

(应用化学系)

## 摘 要

本文研究了Cu(Ⅱ)在8-羟基喹啉修饰玻碳电极上的阳极溶出伏安特性.电极过程为不可逆过程.当底液为0.1M HAc-0.1M NaAc溶液,预电解电位为-0.6V(Vs. Ag-AgCl)时,铜的阳极溶出峰高比未修饰的纯玻碳电极提高约5倍.检出限可低至0.05 ng/ml.150倍Cu(Ⅱ)浓度的Fe<sup>3+</sup>、50倍的Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Tl<sup>+</sup>, 25倍的Co<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Pb<sup>2+</sup>, 5倍的Sb<sup>3+</sup>、Cd<sup>2+</sup>和2倍的Hg<sup>2+</sup>对铜的溶出峰不影响.本法测定了尿铜,对4 ng/ml的Cu(Ⅱ)测得回收率为96—109%.

## 一、前 言

8-羟基喹啉在电极上具有较强烈的吸附特性已有报道<sup>[1]</sup>,金利通和乔文建等人<sup>[2-3]</sup>利用这一性质制作的8-羟基喹啉修饰电极分别用于测定环境试样中的Tl<sup>+</sup>和人体中的Zn<sup>2+</sup>,大大提高了分析的灵敏度和选择性,但用于测定微量铜未见报道.本文探讨了Cu(Ⅱ)在8-羟基喹啉修饰玻碳电极上的阳极溶出伏安特性.结果表明,当底液为0.1M HAc—0.1M NaAc溶液,预电解电位为-0.6V(Vs. Ag-AgCl)时,铜的阳极溶出峰高比未修饰的纯玻碳电极提高约5倍,检出限可低至0.05 ng/ml,常见元素不干扰Cu(Ⅱ)的测定.利用该电极测定尿铜时,回收率为96—109%.

## 二、实 验 部 分

1. 仪器 79-1型伏安分析仪; 75-3A型快速极谱仪; LZ3-104函数记录仪; 电极: 工作电极8-羟基喹啉修饰玻碳电极, 参比电极Ag-AgCl电极, 辅助电极铂丝电极; 磁力搅拌器; 电解池50ml烧杯.

2. 试剂 (1)铜(Ⅱ)标准溶液: 用高纯铜配成1 mg/ml贮备液, 使用时按需要稀释之; (2)8-羟基喹啉修饰液: 0.05M无水乙醇溶液; (3)HAc-NaAc溶液: 0.1M HAc-0.1M NaAc溶液; (4)混合酸: (HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>之比为3:1:1); (5)蒸馏水为二次蒸馏水, 试剂均为AR或GR级.

3. 8-羟基喹啉修饰电极的制作 将AD-2型圆盘玻碳电极用4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>金相砂纸磨光至镜面, 用水冲洗后, 依次放入无水乙醇, 二次水中超声清洗, 再用二次水冲洗, 烘干. 于玻

本文1988年5月30日收到.

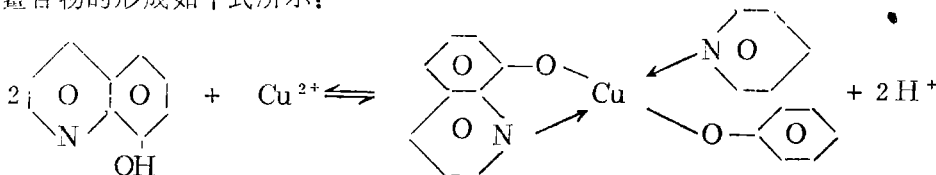
将圆盘表面滴加  $3\ \mu\text{l}$   $0.05\text{M}$  8-羟基喹啉乙醇溶液,待乙醇挥发后,置于红外灯下烘干,使8-羟基喹啉均匀熔化,电极恢复光亮后立即离开红外灯,冷却后即可使用。

**4. 实验步骤** 在50ml烧杯中,加入一定量试液,用  $0.1\text{M}$  HAc- $0.1\text{M}$  NaAc 溶液稀释至50ml,通氮10min。在搅拌和预电解电位  $-0.6\text{V}$  ( $\text{Vs}\cdot\text{Ag}-\text{AgCl}$ ) 下,预电解一定时间后,停止搅拌,静置30s,立即以一定扫速扫描溶出,并记录阳极溶出伏安曲线。扫描后,在  $+0.2\text{V}$  ( $\text{Vs}\cdot\text{Ag}-\text{AgCl}$ ) 溶出2min再进行下一次测定。

### 三、结果与讨论

#### 1. 8-羟基喹啉修饰玻碳电极的伏安特性

以未修饰的玻碳电极及8-羟基喹啉修饰玻碳电极按实验步骤进行阳极溶出,所得曲线如图1所示。由曲线2可见,在HAc-NaAc- $\text{Cu}^{2+}$ 体系中8-羟基喹啉修饰玻碳电极在  $-0.11\text{V}$  ( $\text{Vs}\cdot\text{Ag}-\text{AgCl}$ ) 处出现很好的铜溶出峰,其灵敏度比纯玻碳电极约提高5倍。这是由于8-羟基喹啉具有共轭双键结构,其 $\pi$ 电子能与电极表面交叠共享,因而较强烈地吸附在玻碳电极表面,而分子中的羟基氧和氮原子又后提供孤对电子与 $\text{Cu}^{2+}$ 形成具有两个五元环的稳定螯合物。螯合物的形成如下式所示:



这样就使 $\text{Cu}(\text{II})$ 有效地从溶液中富集到电极上,从而提高灵敏度。

在 $0.1\text{M}$  HAc- $0.1\text{M}$  NaAc底液中添加一定浓度的 $\text{Cu}^{2+}$ ,在79-1型伏安仪上作循环伏安曲线如图2所示。从图2可看出,8-羟基喹啉修饰电极在HAc-NaAc- $\text{Cu}^{2+}$ 体系中的电极过程为一不可逆过程。

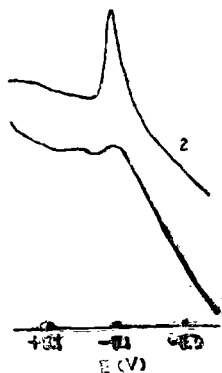


图1 修饰与未修饰玻碳电极的阳极溶出伏安曲线

1. 未修饰玻碳电极; 2. 8-羟基喹啉修饰电极

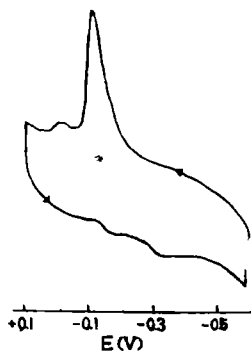


图2 8-羟基喹啉修饰电极循环伏安曲线

#### 2. 测定条件的选择

(1) 底液及其浓度对铜溶出峰高的影响: 在预电解电位  $-0.6\text{V}$  ( $\text{Vs}\cdot\text{Ag}-\text{AgCl}$ ), 预

电解时间为 2 min, 比较了 8-羟基喹啉修饰电极在  $\text{KCl}$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{HAc-NaAc}$ 、 $\text{NaAc-NaCl}$ 、 $\text{HAc-NH}_4\text{Ac}$ 、和  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液中铜的溶出峰高, 结果表明, 以  $\text{HAc-NaAc}$  灵敏度最高. 固定  $\text{HAc}$  浓度为  $0.1\text{M}$ , 改变  $\text{NaAc}$  的浓度, 铜溶出峰高随  $\text{NaAc}$  浓度的变化如图 3. 本实验选用  $0.1\text{MHAc}-0.1\text{MNaAc}$  作为底液.

(2) 酸度对铜溶出峰高的影响: 在  $0.1\text{MHAc}-0.1\text{MNaAc}$  底液中调节不同的  $\text{pH}$  值, 测定  $\text{Cu}^{2+}$  的溶出峰高, 结果如图 4 所示. 由图 4 可见,  $\text{pH}$  为  $4.0-6.0$  时铜的溶出峰最高.  $\text{pH}$  过低时, 不利于  $\text{Cu}(\text{II})$  与 8-羟基喹啉形成螯合物,  $\text{pH}$  值高时  $\text{Cu}(\text{II})$  可能形成碱式盐峰 高明显降低, 当  $\text{pH}$  值大于 8 时几乎不出峰. 本实验选用  $\text{HAc-NaAc}$  为底液, 其  $\text{pH}$  范围为  $4.0-6.0$ .

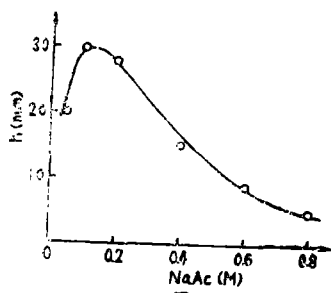


图 3 底液浓度对铜溶出峰高的影响

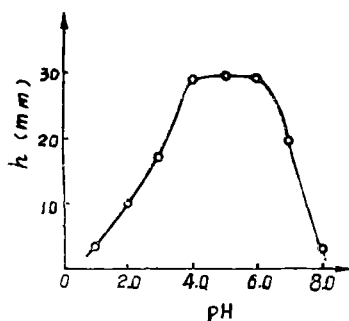


图 4 酸度对铜溶出峰高的影响

(3) 预电解电位对铜溶出峰高的影响: 按上述实验步骤, 在  $0.1\text{MHAc}-0.1\text{MNaAc}$  底液中试验了预电解电位对铜溶出峰高的影响, 结果如图 5 所示. 本实验选用预电解电位为  $-0.6\text{V}$  ( $\text{Vs} \cdot \text{Ag-AgCl}$ ).

(4) 预电解时间对铜溶出峰高的影响: 在上述实验条件下, 预电解时间对铜溶出峰的影响如图 6 所示. 由图 6 可见, 预电解时间增加到 4 min, 铜的溶出峰高与预电解时间仍成

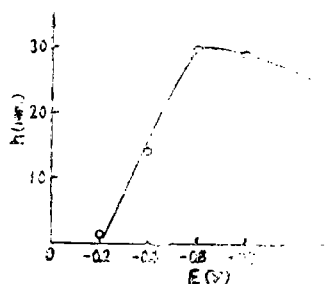


图 5 预电解电位对铜溶出峰高的影响

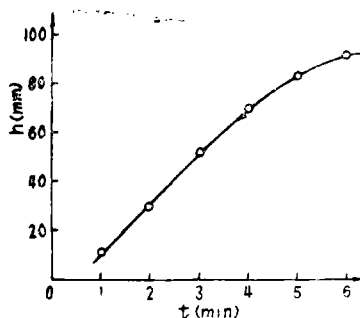


图 6 预电解时间对铜溶出峰高的影响

线性增加, 4 min 以后, 峰高与预电解时间非线性增长, 增值变小. 这可能是因为随着预电解时间增长, 8-羟基喹啉修饰电极表面的络合吸附逐渐趋于饱和之故. 本实验预电解时间选择 3 min.

(5) 扫描速度对铜溶出峰高的影响: 在50—250mV/s之间, 铜溶出峰高与扫描速度成线性关系。本实验选用100mV/s已达到足够的灵敏度。

### 3. Cu(II)浓度与溶出峰高的关系

在上述实验条件下, 预电解时间为3 min, Cu(II)在5—40 ng/ml, 0.5—5 ng/ml范围内与阳极溶出峰呈良好的线性关系, 且通过零点, 结果如图7所示。如用79-1型伏安仪, 灵敏度置 $\times 0.01$ , 记录仪Y轴置10mV, 预电解时间5 min, 其它条件同上的情况下, 记录Cu<sup>2+</sup>浓度为0.05 ng/ml的二次导数阳极溶出曲线如图8所示。可见Cu(II)浓度低至0.05 ng/ml仍可测定。

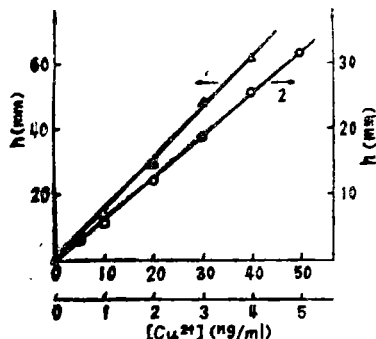


图7 Cu(II)浓度与峰高的关系  
1. 5—40ng/ml(75-3A快速极谱仪, 倍率 $\times 0.05$ ); 2. 0.5—5ng/ml(79-1型伏安仪, 倍率 $\times 0.01$ , 二次导数)

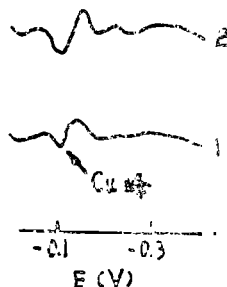


图8 Cu(II)在修饰电极上二次导数溶出伏安曲线  
1. 底液; 2. 底液中添加Cu(II)0.05ng/ml

### 4. 电极测量的重现性

在选定的实验条件下, Cu(II)浓度为10 ng/ml时, 连续测定8次, 相对标准偏差为3.2%。Cu(II)浓度为20 ng/ml时连续测定7次, 相对标准偏差为2.4%。

### 5. 电极的选择性

在上述测定条件下, 对20 ng/ml Cu(II)进行测定, 150倍的Fe<sup>3+</sup>, 50倍的Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Tl<sup>+</sup>, 25倍的Co<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Pb<sup>2+</sup>, 5倍Sb<sup>3+</sup>、Cd<sup>2+</sup>和2倍的Hg<sup>2+</sup>不干扰Cu(II)的定量测定。

## 四、尿铜的测定

尿铜的测定常用二乙基二硫代氨基甲酸钠比色法<sup>[4]</sup>, 但操作麻烦, 灵敏度低。原子吸收分光光度法<sup>[3]</sup>灵敏度高准确度高, 但仪器价格昂贵。阳极溶出伏安法测定尿铜已有报导<sup>[6,7]</sup>, 但测定的灵敏度和选择性均不及采用8-羟基喹啉修饰玻碳电极。本法测定尿铜过程如下:

移取尿液25ml置于三角烧瓶中, 加入3.5ml混合酸, 先在160℃左右加热, 使水分大部分蒸发, 再逐渐升温到250℃左右至冒白烟, 溶液呈无色透明为止, 冷却后, 加入少量水, 加热至沸, 冷却, 移至50ml电解池中, 加入适量0.1M HAc-0.1M NaAc溶液, 用NaOH溶液调至pH $\approx$ 5.0左右, 再用0.1M HAc-0.1M NaAc溶液定容至50ml。通氮除氧10 min, 在-0.6V(Vs·Ag-AgCl)搅拌下预电解3 min, 静置30 s后, 记录铜的阳极溶出伏安曲线。以标准添加法对4个人的尿铜进行测定, 结果如表1所示。方法的回收率为96—109%。

表 1 尿铜测定结果

样品号	1	2	3	4
尿铜 (ng/ml) *	5.22	7.28	9.34	6.86
加入铜量 (ng/ml)	4.00	4.00	4.00	4.00
测得总铜量 (ng/ml)	9.05	11.12	13.57	11.20
回收率 (%)	96	96	106	109

\*平行测定 5 次的平均值, 相对标准偏差为 2.8—4.0%.

## 参 考 文 献

- [1] 张月霞, 分析化学, 15, 4 (1985), 313.
- [2] 金利通, 李元生, 方禹之, 分析化学, 16, 2 (1988), 97.
- [3] 乔文建, 李桂玲, 邹坤, 电分析化学学术会议论文集 (下册), (1987), 134.
- [4] 上海市医学化验所, 临床生化检验 (上册), 上海科技出版社, (1979), 236.
- [5] Halls, D.J., Fell, G.S. and Dunbar, D.M., *Clin. Chim. Acta.* 114, 1 (1981), 21.
- [6] 林义祥, 赵永范, 许由恩, 上海医学, 6 (1981), 38.
- [7] 刘以猷, 徐金瑞, 华侨大学学报 (自然科学版), 2, 3 (1987), 272.

## Determination of Copper (II) by Oxine Modified Electrode

Zhuang Xijun Xu Jinrui

## Abstract

This paper investigates the behaviour of copper (II) on oxine modified glass carbon electrode by anodic stripping voltammetry.

The electrode reaction is irreversible. With 0.1 M HAc-0.1 M NaAc solution as substrate and 0.6V (Vs. Ag-AgCl) as pre-electrolysis potential, the electrode is about 5 times more sensitive than the nonmodified glass carbon electrode, its detection limit can be lowered to 0.05 ng/ml. The stripping peak of copper will not be interfered by the common metal ions such as 150 times amount of  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{+}$ ; 25 times amount of  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ; 5 times amount of  $Sb^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ; and twice amount of  $Hg^{2+}$ .

The method proposed here has been used for determining copper(II) in urine, it shows a 96—109% recovery for 4 ng/ml copper(II).