

# 电聚合高分子修饰电极的研究(I)

## 高分子化8-羟基喹啉修饰电极及其应用

庄秀润 徐金瑞

(应用化学系)

### 摘 要

本文报道用电聚合的方法制作高分子化8-羟基喹啉修饰玻碳电极,并研究了铜在该电极上的阳极溶出伏安特性,并用于血清中微量铜的测定.检出下限为0.02ng/ml.

### 一、前 言

8-羟基喹啉是分析化学中常用的一种螯合试剂,近年来在电分析化学中也得到了应用.金利通等人<sup>[1]</sup>制作了吸附型8-羟基喹啉修饰电极并用于痕量铊的测定.庄秀润等人<sup>[2]</sup>也报导了吸附型8-羟基喹啉修饰电极测定尿中的铜,检出下限达0.05ng/ml. Pham 等<sup>[3]</sup>指出可利用8-羟基喹啉-NaOH-乙醇体系,通过电化学氧化的方法,在0—+1.4V(vs. SCE)范围内循环扫描,制作了聚8-羟基喹啉修饰电极,但未见关于测定的详细报导.李汉杰等人<sup>[4]</sup>利用同一体系和方法制作的修饰电极,用于测定矿样中的铋,检出下限为 $2 \times 10^{-7}M$ .本文采用8-羟基喹啉-NaOH-甲醛体系通过电聚合的方法,在玻碳电极上使8-羟基喹啉高分子化,制成了高分子修饰电极,并探讨了铜在该电极上的阳极溶出伏安特性.在1.0—25ng/ml范围内铜溶出峰高与 $Cu^{2+}$ 浓度呈线性关系,检出下限可达0.02ng/ml.在20ng/ml连续测定10次,相对标准偏差为4.1%.该电极用于微量血清铜的测定,结果与比色法吻合,方法的回收率为94—102%.

### 二、实 验 部 分

#### (一) 仪器

1) 79-1型伏安分析仪; 2) 75-3A型快速报谱仪(未加说明的均在本仪器上实验); 3) LZ3-104函数记录仪; 4) 电极: 高分子化8-羟基喹啉修饰电极为工作电极; Ag-AgCl电极为参比电极, 铂丝电极为辅助电极.

#### (二) 试剂

本文1988年8月15日收到.

1) 修饰液: 称取 8-羟基喹啉 0.15g, 加入 0.5g 36% 甲醛, 0.6g 氢氧化钠, 加水至 50ml, 溶解后即可用之。2) 铜(II)标准溶液: 配成 1mg/ml 溶液, 使用时再按需稀释之。3) 强酸消化液: 由浓硝酸 3 份, 过氯酸(70%) 1 份及浓硫酸 1 份混合而成。4) 其它: 试剂为 AR 或 GR 级, 蒸馏水为二次蒸馏水。

### (三) 高分子化 8-羟基喹啉修饰电极的制作

将 AD-2 型圆盘玻碳电极用 5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup> 金相砂纸磨光至镜面, 用水冲洗, 再依次放入无水乙醇, 二次蒸馏水中超声波清洗后, 置于修饰液中作为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂丝电极为辅助电极。在 0—1.4V(vs. SCE)之间以 100mV/s 的扫描速度循环扫描 10min 后, 取下用二次蒸馏水冲洗, 即得高分子化 8-羟基喹啉修饰玻碳电极。

### (四) 实验方法

取一定量铜(II)标准溶液于电解池中, 加入 0.05M HAc-0.05M NaAc 至 50ml, 通氮 10min 除氧, 控制电极电位于 0.60V(vs. Ag-AgCl), 搅拌下富集 2min 后, 静止 30s, 记录阳极溶出曲线。扫描后电极于 +0.20V 溶出 2min, 即可用于下一次实验。

## 三、结果与讨论

### (一) 高分子化 8-羟基喹啉的红外光谱图

用 10% HCl 数滴把高分子化 8-羟基喹啉修饰电极表面上的高分子化 8-羟基喹啉洗下, 低温烘干, 残渣与一定量 KBr 磨匀、压片, 其红外光谱图如图 1。

由图 1 可见, 在 1598—1495 $\text{cm}^{-1}$  处有芳香环吸收峰; 在 3387 $\text{cm}^{-1}$  和 1299 $\text{cm}^{-1}$  处有一 OH 吸收峰; 在 3048 $\text{cm}^{-1}$ 、1453 $\text{cm}^{-1}$  和 1376 $\text{cm}^{-1}$  处有  $-\text{CH}_2$  吸收峰, 因此电极上的高分子化 8-羟基喹啉的结构可能和文献<sup>[5]</sup>是一致的, 即:

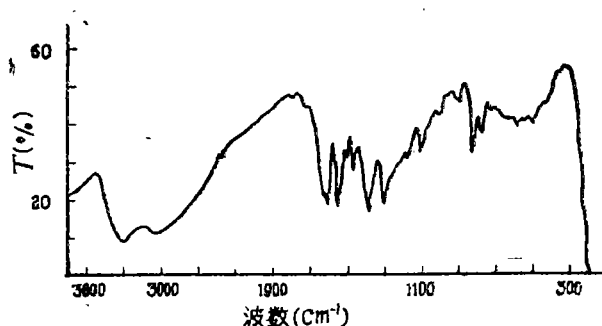
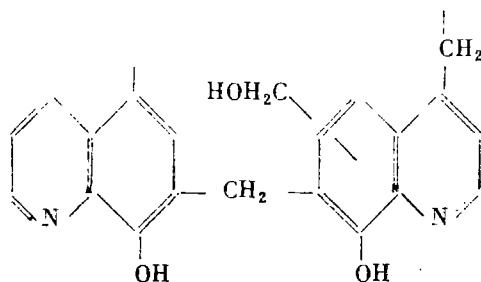


图 1 红外光谱图



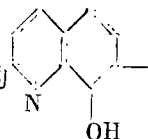
我们按文献[5]进行 8-羟基喹啉与甲醛缩聚反应, 得到高分子化 8-羟基喹啉, 并作红外光

谱图,其谱图与本法基本一致。

## (二) 高分子化 8-羟基喹啉修饰电极的伏安特性

### 1) 阳极溶出伏安曲线:

用未修饰的纯玻碳电极和高分子化的 8-羟基喹啉修饰玻碳电极按上述实验方法绘制铜(II)的阳极溶出伏安曲线如图 2 所示。由图 2 可见,纯玻碳电极在 0.05M HAc-0.05M NaAc-Cu<sup>2+</sup> 体系中于 -0.04V 处出现一个不灵敏的阳极溶出峰,而高分子化 8-羟基喹啉修饰电极在此体系中于 +0.03V(vs. Ag-AgCl) 处得到一个灵敏的阳极溶出峰,其峰高比纯玻碳电极提高约 10 倍,也就是说该修饰电极用于阳极溶出伏安测定铜时,其灵敏度可以大大提高,原因是



高分子化 8-羟基喹啉修饰电极的表面提供更多的 c1ccc2c(c1)c(c[nH]2) 基团,它与 Cu(II) 形成稳定的螯合物,使 Cu(II) 有效地从溶液中富集到高分子化 8-羟基喹啉修饰电极上。

### 2) 循环伏安曲线:

使用 79-1 型伏安仪,纯玻碳电极和高分子化 8-羟基喹啉修饰电极在 0.05M HAc-0.05M NaAc-Cu<sup>2+</sup> 体系中的循环伏安曲线如图 3 所示。可见,高分子化 8-羟基喹啉修饰电极的残余电流较未修饰的纯玻碳电极小。修饰电极在该体系中的电极过程为一不可逆过程。

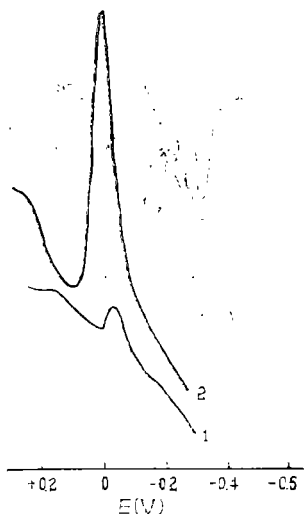


图 2 阳极溶出伏安曲线  
1—未修饰纯玻碳电极; 2—  
高分子化 8-羟基喹啉修饰电极

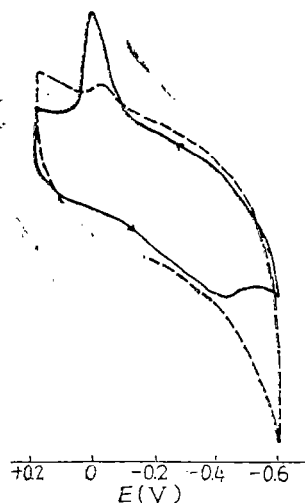


图 3 循环伏安曲线  
虚线为未修饰玻碳电极; 实线  
为高分子 8-羟基喹啉修饰电极

## (三) 电聚合修饰条件的选择

### 1) 电聚合扫描的电位范围和时间:

在体系 8-羟基喹啉-氢氧化钠-甲醛修饰液中,用上述电聚合修饰方法,连续循环扫描伏安曲线如图 4 所示,在 0.37V(vs. SCE) 附近该体系出现氧化峰。本实验选用 0—+1.4V(vs.

SCE)作为电聚合扫描的电位范围, 电位过正, 电极上大量气泡产生, 复盖电极表面影响电极修饰。

从图4可见, 随着循环扫描次数的增加, 循环伏安曲线逐渐趋于稳定。实验表明, 循环扫描10 min, 曲线已基本无变化。所以选用10 min作为电聚合扫描时间。

## 2) 修饰液组成的选择:

在50 ml水溶液中固定8-羟基喹啉和甲醛的量, 改变NaOH的加入量, 结果如表1所示, 可见当8-羟基喹啉为0.15 g, 甲醛为0.5 g, NaOH加入量为0.6 g时, 溶出峰最高。在同样的实验条件下, 固定8-羟基喹啉和NaOH的量, 改变甲醛的加入量, 结果也列入表1中, 可见甲醛的量高于或低于0.5 g, 均降低溶出峰高。本修饰液选用在50 ml水溶液中含0.15 g 8-羟基喹啉和0.5 g 甲醛和0.6 g NaOH。

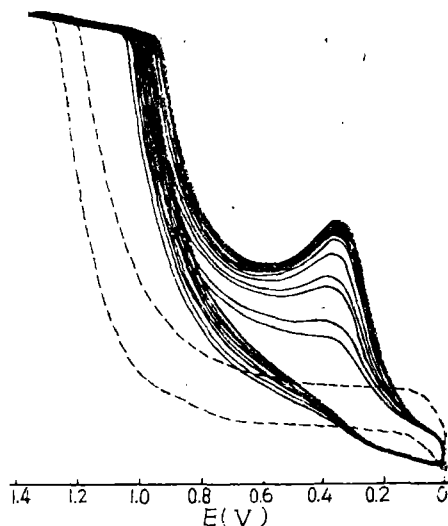


图4 电聚合循环扫描伏安曲线  
虚线为甲醛+NaOH水溶液;  
实线为甲醛+NaOH+8-羟基喹啉水溶液

表1 修饰液组成对铜溶出峰的影响

修饰液编号	1	2	3	4	5	6
组						
8-羟基喹啉(g)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
甲醛(g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.25	1.0
氢氧化钠(g)	0.2	0.4	0.6	0.8	0.6	0.6
溶出峰高(mm)	22	53	72	42	22	47

## (四) 测定条件的讨论

### 1) 支持电解质及其浓度对铜溶出峰高的影响:

在KCl、KNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、HAc-NaAc的底液中加入等量的Cu(II), 观察溶出峰高, 发现均能得到较好的溶出峰, 而其中以HAc-NaAc溶液为底液溶出峰最高, 因此选用HAc-NaAc作为底液。按HAc与NaAc的浓度比为1的关系改变HAc-NaAc浓度C(M), 观察溶出峰高的变化(图5a)。从图中可见, 当0.05M HAc-0.05M NaAc时, 灵敏度最高。

### 2) 酸度对峰高的影响:

在浓度为0.05M HAc-0.05M NaAc底液中, 调节不同的pH值, 测定铜的阳极溶出峰高, 结果如图5b所示。从图中可见铜溶出峰在pH为4.0—6.0时最高。pH过大Cu(II)可能水解, pH过低不利于Cu(II)与高分子化8-羟基喹啉络合。本实验选用0.05M HAc-0.05M NaAc为底液, pH则在此范围内。

### 3) 富集电位对铜溶出峰高的影响:

在0.05M HAc-0.05M NaAc的底液中, Cu<sup>2+</sup>浓度为20 ng/ml的条件下, 铜溶出峰高随富集

电位变化关系如图5c所示。本实验选用富集电位为 $-0.60\text{V}$ (vs.  $\text{Ag}-\text{AgCl}$ )。

#### 4) 富集时间对铜溶出峰高的影响:

底液为 $0.05\text{M}\text{HAc}-0.05\text{M}\text{NaAc}$ , 富集电位为 $-0.6\text{V}$ (vs.  $\text{Ag}-\text{AgCl}$ ),  $\text{Cu}^{2+}$ 为 $20\text{ ng/ml}$ 时, 铜溶出峰高与富集时间的关系如图6(a)。可见, 富集时间在 $3\text{ min}$ 以内, 峰高与富集时间呈线性变化。 $3\text{ min}$ 以后, 峰高则非线性增长, 增值变小。

#### 5) $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度对铜溶出峰高的影响:

按前述实验方法, 作 $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度对铜溶出峰高的关系曲线, 铜浓度高至 $25\text{ ng/ml}$ , 仍呈良好的线性关系。图6b为浓度在 $1-5\text{ ng/ml}$ 范围内峰高与浓度的关系曲线。

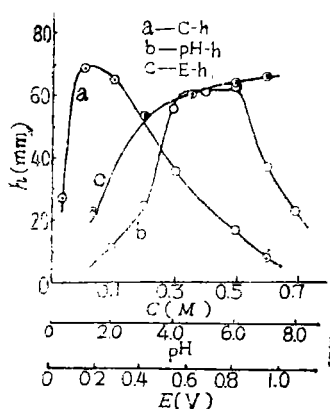


图5 (a)支持电解质浓度对峰高的影响(b)酸度对峰高的影响(c)富集电位对峰高的影响

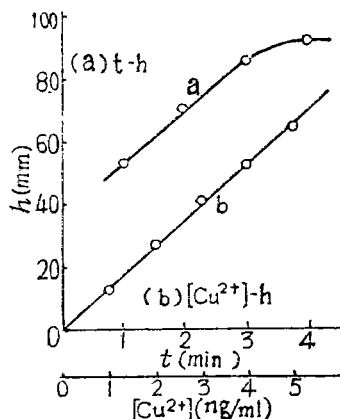


图6 (a)富集时间对铜溶出峰高的影响(b)铜离子浓度与溶出峰高的关系

### (五) 电极的灵敏度

如图2所示, 高分子化8-羟基喹啉修饰电极的灵敏度比未修饰的玻碳电极提高一个数量级左右。如使用79-1型伏安仪, 灵敏度置于 $\times 0.025$ , 记录仪Y轴置于 $10\text{ mV}$ , 富集时间为 $2\text{ min}$ , 其它实验条件同上的情况下, 绘制二次导数阳极溶出伏安曲线如图7所示, 可见低至 $0.02\text{ ng/ml}$ 的铜(II)离子仍可检出。

### (六) 电极的重现性

在上述实验条件下,  $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度为 $20\text{ ng/ml}$ 时, 利用高分子化8-羟基喹啉修饰玻碳电极连续测定10次, 相对标准偏差为 $4.1\%$ 。

### (七) 电极的选择性

在上述测定条件下, 对 $20\text{ ng/ml}$ 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 进行测定, 160倍  $\text{Fe}^{3+}$ , 50 倍的  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Tl}^{+}$ , 25 倍的  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{TiO}^{2+}$ , 5 倍的  $\text{Sb}^{3+}$  和 2 倍的  $\text{Hg}^{2+}$  不干扰铜(II)的定量测定。

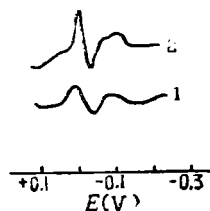


图7 检出限  
1—底液; 2—底液中  
含 $0.02\text{ ng/ml}$ 铜(II)

## 四、应用实例

以血清中微量铜的测定为例。

取血清 $0.5\text{ ml}$ 于 $25\text{ ml}$ 烧杯中, 加入强酸消化液 $1\text{ ml}$ , 先在 $160^\circ\text{C}$ 左右消化, 然后逐渐升

温至260℃左右继续消化,直至白烟消失。冷却后,转移至10ml容量瓶,用二次蒸馏水稀释至刻度,摇匀。移取消化后的试液2 ml(即含0.1ml血清)于50ml电解池中,加入0.05M HAc-0.05M NaAc至50ml。按前述实验方法,以标准添加法对4份血清中的微量铜进行测定,并与二苯基羧酰二肼比色法进行比较,其结果如表2。可见本法测定结果与比色法的结果相吻合,回收率为94—102%。

表2 血清铜测定结果\*

测定方法	样品编号			
	1	2	3	4
本法	取样量(ml)	0.1	0.1	0.1
	测得量(ng)	79.1	96.6	105.0
	加入量(ng)	50.0	50.0	50.0
	测得总量(ng)	127.0	143.6	154.1
	回收率(%)	95.8	94.0	98.2
	含量以( $\mu\text{g}/100\text{ml}$ )表示	79.1	96.6	105.0
比色法	测得含量( $\mu\text{g}/100\text{ml}$ )	76.9	92.3	108.0

\* 均为四次测定结果的平均值。

## 参 考 文 献

- [1] 金利通、李元生、方禹之, 分析化学, 16, 2(1988), 97-101.
- [2] 庄秀润、徐金瑞, 华侨大学学报(自然科学版), 9, 4(1988), 452-456.
- [3] Pham, M.C., Dubois, J.E. and Lacaze, P. C., J. Electrochem. Soc., 130, 2(1983), 346-351.
- [4] 李汉杰、龚庆平, 电分析化学学术会议论文集(下册), (1987), 102-103.
- [5] 日本高分子学会高分子实验学编委会, 李福绵译, 功能高分子, 科学出版社, (1983), 40-43.

## Study on Polymer Modified Electrode Prepared by Electropolymerizing (I) A Poly-oxine Modified Electrode and Its Application

Zhuang Xijun Xu Jinrui

## Abstract

A poly-oxine modified glass carbon electrode was prepared by electropolymerizing. On this electrode, the behaviour of copper was investigated by anodic stripping voltammetry (ASV). By applying this method to the measurement of trace copper in serum, it reveals a detection limit of 0.02ng/ml.