

EDTA 修饰碳糊电极测定铜离子

郑若谷¹, 陈亚胜^{1,2}, 陈吉伟¹, 陈仲¹, 白燕¹

(1. 暨南大学化学系, 广东 广州 510632; 2. 湛江海洋大学基础科学系, 广东 湛江 524088)

[摘要] 制备了乙二胺四乙酸(EDTA)化学修饰碳糊电极,采用电位分析方法,在 pH=3.3 的 Britton-Robinson 缓冲溶液中对 Cu^{2+} 进行测定。 Cu^{2+} 浓度对数在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 内与电位值呈良好线形关系,检出限 $4.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过与原子吸收测定结果对照和电极选择性系数、电极响应时间等参数对本方法进行评价,应用于实际样品的测量,获得了满意的结果。

[关键词] EDTA 修饰碳糊电极; 电位分析; 铜离子

[中图分类号] O657.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-9965(2009)01-0089-03

EDTA modified carbon paste electrode for determination of copper ion

ZHENG Ruo-gua¹, CHEN Ya-sheng^{1,2}, CHEN Ji-wei¹, CHEN Zhong¹, BAI Yan¹

(1. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Science Institute, Zhanjiang Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

[Abstract] An ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA) modified carbon paste electrode was prepared and used in the determination of Cu^{2+} in the Britton-Robinson(B-R) solution (pH=3.3). The potential is proportional to the logarithm of concentration of Cu^{2+} in the range $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The detection limit was $4.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. This method has been applied to the determination of actual sample and the result is satisfied comparing with atomic absorption spectroscopy.

[Key words] electrode modified with ethylenediaminetetraacetic acid; potentiometric determination; copper ion

化学修饰电极是目前电化学分析中很活跃的研究领域之一,在电极表面上修饰一层预定的功能团,可以改善电极表面的性能,大大提高电化学的检测的灵敏度和选择性。化学修饰碳糊电极(CMCPE)是在碳糊电极(CPE)基础上发展起来的,具有制作简便,修饰方法灵活多样,电极表面更新快等优点,在提高选择性和灵敏度方面具有独特的优越性,已经有许多研究和应用^[1-6]。目前已有乙二胺四乙酸(EDTA)修饰碳糊电极(EDTA/CPE)的报道,张胜帮等^[7]使用 EDTA 修饰碳糊电极在硝酸介质中对银离子进行测定,具有很高的选择性,检出限达

$6.8 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本课题组研究了在 Britton-Robinson(B-R)缓冲溶液中,EDTA/CPE 电极对 Cu^{2+} 的电位响应情况,并用于测量维他奶样品中 Cu^{2+} 含量。本研究旨在探讨使用 EDTA 修饰碳糊电极直接电位法测定溶液中的金属离子的方法,并与原子吸收法进行比较,获得了满意的结果。本方法具有简单、便捷等优点。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

pHS-3C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂),饱

[收稿日期] 2008-09-08

[基金项目] 广东省自然科学基金重点项目(05103295)

[作者简介] 郑若谷(1983-),男,硕士研究生,研究方向:生物分析化学。通讯作者:白燕,教授。E-mail: thaiyan@jnu.edu.cn

和 KCl 甘汞电极, 挤压式电极(自制), BAS-100B 型电化学分析仪(BAS 公司, 美国), 原子吸收分光光度计(HITACHI 180-80 WFX-1C); 液体石蜡, 石墨粉, EDTA, 镁、铜、铁、钙、锌、镉、镍标准溶液, B-R 缓冲溶液(pH=3.3): 在 100 mL 混合溶液(3.92 g · L⁻¹ 磷酸, 2.40 g · L⁻¹ 乙酸, 2.47 g · L⁻¹ 硼酸)中, 加入一定体积的 0.2 mol · L⁻¹ NaOH 调节 pH 值至 3.3.

所有试剂均为分析纯, 试验用水均为二次蒸馏水, 实验均在室温(25 ± 1) °C 下进行.

1.2 样品的处理

移取市售维他奶(豆奶型)20 mL 于消化瓶中, 慢慢加入 5 mL 浓硫酸, 加热浓缩炭化. 炭化完全后, 少量多次滴加混酸($V_{\text{高氯酸}}:V_{\text{浓硝酸}}=1:4$), 加热, 反复操作直至溶液呈淡黄色. 然后将处理好的溶液移到 50 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度. 移取维他奶消化液 2.5 mL 于 25 mL 容量瓶中, 用 pH = 3.3 的 B-R 缓冲溶液稀释至刻度.

1.3 EDTA 修饰碳糊电极的制备及处理

称取 2 g 石墨粉加入 2 mL 0.1 mol · L⁻¹ EDTA, 加少量无水乙醇充分搅匀混合, 在红外灯下烘干后加入液体石蜡($m_{\text{石蜡}}:m_{\text{石墨粉}}=2:3$)搅匀, 同时不断研磨, 充分混合至糊状, 挤压填充到带有铜导线的电极中, 压实之后将电极表面在称量纸上磨平, 抛光, 即得到 EDTA 修饰碳糊电极(EDTA/CPE), 放置干燥器中保存待用. 使用前将其浸泡在 0.1 mol · L⁻¹ HNO₃ 中 1 min, 在底液中浸泡 15 min, 以缩短电极达到稳定的时间.

EDTA/CPE 电极经使用 20 次左右后, 其灵敏度将降低, 可将碳糊挤出一小段, 然后将电极按照上述方法进行打磨及浸泡处理.

1.4 实验方法

(1) 采用循环伏安法研究 EDTA/CPE 电极对铜离子的富集作用. 将 EDTA/CPE 和 CPE 电极分别在 1.0×10^{-6} mol · L⁻¹ Cu²⁺ 溶液中浸泡 10 min, 取出电极二次蒸馏水冲洗后在底液中于 +0.2 ~ -0.3 V 范围内分别进行循环伏安扫描.

(2) 在 B-R 缓冲溶液中加入一定量的铜离子标准溶液, 配制成一系列不同浓度的标准溶液. 以 EDTA/CPE 电极为工作电极, 饱和 KCl 甘汞电极为参比电极, 用酸度计测定标准溶液和样品溶液的电位值(E). 依据 $E \sim \lg c(\text{Cu}^{2+})$ 的线性关系进行定量测定. 分别使用 2 支 EDTA/CPE 电极对 1.0×10^{-5} mol · L⁻¹ Cu²⁺ 离子溶液平行测定 10 次测定电极的重复性.

(3) 采用混合溶液法测定 EDTA/CPE 电极测定

Cu²⁺ 的选择性系数(K_j): 固定干扰离子的浓度(c_j), 改变被测离子(Cu²⁺)的浓度, 配置成标准混合溶液, 测定其电位值, 绘制 $E \sim \lg c(\text{Cu}^{2+})$ 曲线. 随着 Cu²⁺ 浓度的下降, 干扰逐渐出现, 电位值变化趋缓, 直至完全干扰时, 电位值基本恒定. 外推线性响应直线至与水平干扰线相交, 其交点即为被测离子(Cu²⁺)的浓度 c_i , 根据下式求出 K_j .

$K_j = (\alpha_i / (\alpha_j^{n_i/n_j}))$, 其中 i 为被测离子 j 为干扰离子; n_i 和 n_j 分别为 i 离子和 j 离子所带电荷数; 稀溶液中以浓度 c 代替活度 a .

2 结果和讨论

2.1 EDTA 修饰碳糊电极对铜离子的富集作用

将 EDTA/CPE 于 1.0×10^{-6} mol · L⁻¹ Cu²⁺ 溶液中富集 10 min 取出, 在 B-R 缓冲溶液中循环扫描(扫描速度 100 mV/s). 如图 1 所示, EDTA/CPE 电极上有明显的氧化还原峰(a 和 c), 而 CPE 电极则没有. 分别以 EDTA/CPE 和 CPE 电极为工作电极, 在空白的底液中于 +0.2 ~ -0.3 V 进行循环伏安扫描, 均没有氧化还原峰出现, 表明电极在这一电位范围内不发生氧化还原反应. 说明借助于 Cu²⁺ 与 EDTA 的相互作用, EDTA/CPE 电极能很好的富集 Cu²⁺.

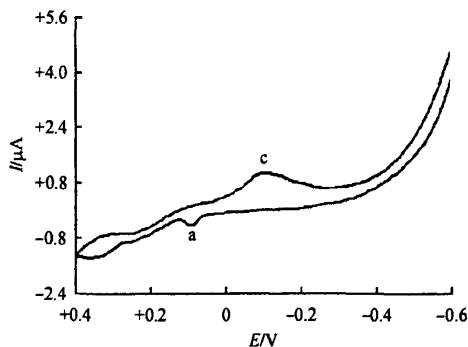


图1 锥形漏斗示意图

进一步实验比较 Cu²⁺ 在 EDTA/CPE 和 CPE 电极上的伏安特性, 结果显示与 CPE 电极相比, 在 EDTA/CPE 电极上, 1.0×10^{-4} mol · L⁻¹ Cu²⁺ 的氧化还原过程呈现明显的吸附特性, 证明 Cu²⁺ 吸附于 EDTA/CPE 电极表面.

2.2 EDTA 修饰碳糊电极的响应

EDTA/CPE 电极对铜离子的响应随离子浓度减小而延长, 在 1.0×10^{-4} mol · L⁻¹ Cu²⁺ 的溶液中, 约 4 min 电位达到稳定, 当 Cu²⁺ 浓度在 1.0×10^{-6} mol · L⁻¹ 时电极响应时间为 5 min.

2.3 EDTA 修饰碳糊电极的选择性

EDTA 几乎能与所有金属离子形成稳定的络合物,控制反应体系的 pH 值可以改变其选择性. 考察了 pH=3.3 时,某些金属离子对 Cu²⁺ 的测定产生的干扰, EDTA/CPE 电极测定 Cu²⁺ 的选择性系数 (K_y) 如表 1 所示. EDTA/CPE 电极对溶液中的 Ni²⁺ 和 Pb²⁺ 敏感, Zn²⁺ 对 Cu²⁺ 测定的干扰较大,这和 EDTA 酸效应曲线所示的结果一致.

表 1 EDTA 修饰碳糊电极的选择性系数¹⁾

干扰离子(j)	选择性系数 K_y
Ni ²⁺	19.95
Pb ²⁺	15.58
Zn ²⁺	2.63
Cd ²⁺	0.250
Ca ²⁺	0.310
Mg ²⁺	0.079
Fe ³⁺	0.316

1) Cu²⁺ 为被测离子(i), pH=3.3, 温度为 25 °C

2.4 精密度

使用 2 支 EDTA/CPE 电极测定了电极的重复性,结果如表 2 所示, 相对标准偏差分别为 1.89% 和 2.52%, 说明电极的重现性和稳定性良好, 所得试验结果可靠.

表 2 EDTA/CPE 电极测定 Cu²⁺ 的精密度

实验序号	E/mV	
	②号电极	①号电极
1	-183	-179
2	-184	-178
3	-180	-173
4	-180	-181
5	-181	-186
6	-184	-187
7	-182	-182
8	-182	-182
9	-187	-174
10	-174	
平均值	182	180
相对标准偏差 RSD/%	1.89	2.52

2.5 标准曲线和检测下限

在最佳实验条件下对 Cu²⁺ 标准溶液进行测定, 实验结果表明在 pH=3.3 的 B-R 缓冲溶液中, 电极对 Cu²⁺ 响应的线性范围为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性方程为 $E = -308.7 - 43.1 \lg c(\text{Cu}^{2+})$, 相关系数为 0.9969, 其方法的检测下限为

$4.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 2).

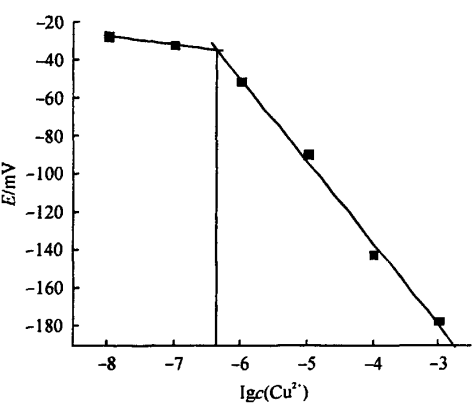


图 2 EDTA/CPE 电极对 Cu²⁺ 响应的特性

2.6 样品测定

采用 EDTA/CPE 电极测定了维他奶中 Cu²⁺ 含量, 所得值是 $(2.8 \pm 0.05) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($n=6$), 而用原子吸收测得值为 $(2.4 \pm 0.03) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, t 检验显示置信度为 95% 时, t 值为 2.27, 二者无显著性差异, EDTA/CPE 电极的测定结果较为满意.

建立了 EDTA 修饰碳糊电极直接电位法测定溶液中铜离子的方法, 实际样品测定获得了较满意的结果. 该方法与其他方法相比具有灵敏度高、使用的仪器简单等优点.

[参考文献]

[1] 董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 39-40.

[2] 黄杉生, 许岩, 王震, 等. W₂O₁₈/NPA 修饰电极的研制及在抗坏血酸测定中的应用[J]. 理化检验-化学分册, 2002, 36(10): 435-436.

[3] 史生华, 王仲文, 索志荣, 等. 沉淀基离子选择电极对干扰离子的动力学响应研究[J]. 高等化学学报, 2000, 21(2): 267-271.

[4] 张海丽. 碳糊电极线性扫描伏安法测定微量铜[J]. 湖北师范学院学报: 自然科学版, 2000, 20(1): 12-14.

[5] TOMCIK P, BANKS C E, DAVIES T J, et al. A self-catalytic carbon paste electrode for the detection of Vitamin B₁₂[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(1): 161-165.

[6] 邓培红, 张军, 黎黎. 铈-茜素红络合物在多壁碳纳米管修饰碳糊电极上的阳极吸附伏安法研究[J]. 分析化学研究简报, 2008, 36(5): 691-694.

[7] 张胜帮, 张学俊, 林祥钦. 乙二胺四乙酸二钠/碳糊修饰电极测定银离子[J]. 分析化学研究简报, 2002, 30(6): 745-747.

[责任编辑: 黄建军]