

多壁碳纳米管-离子液体修饰电极测定 Cu^{2+}

张英,任旺,蒲永爱

(四川理工学院化学与制药工程学院,四川 自贡 643000)

摘要:采用涂覆法制备多壁碳纳米管(MWCNT)-离子液体([BMIM]PF₆)修饰电极,研究 Cu^{2+} 在该修饰电极上的阳极溶出伏安行为。考察了实验条件对 Cu^{2+} 电化学行为的影响。研究表明, Cu^{2+} 在修饰电极上可得到灵敏的溶出峰。在优化的实验条件下, Cu^{2+} 在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L 浓度范围内与其氧化峰电流呈良好的线性关系,相关系数为 0.998 4,检出限为 9.0×10^{-8} mol/L。该修饰电极制备简单,重现性好,用于微量铜的检测,效果良好。

关键词:多壁碳纳米管;修饰电极;阳极溶出; Cu^{2+}

中图分类号: O65

文献标识码: A

铜离子是人体必需的微量元素之一,主要存在于人体肌肉、肝脏、骨骼和血液中,含量在 100 ~ 200 mg,它主要参与造血过程,影响铁的运输和代谢,还参与人体内许多酶的合成,增强人体的免疫能力;但过多摄入也能导致疾病和毒性作用,对细胞造成伤害^[1]。因此,微量铜的测定具有重要意义。铜的测定方法主要有分光光度法^[2]、原子吸收法^[3]、色谱法^[4]和电化学方法^[5]等。碳纳米管具有特殊的吸附性、较大的比表面积、优良的电催化性能等诸多特性^[6];离子液体具有溶剂和催化剂的双重功能,在电化学领域有着广泛的应用^[7]。本实验制备了多壁碳纳米管(MWCNT)-离子液体([BMIM]PF₆)修饰电极,采用阳极溶出伏安法测定 Cu^{2+} 。该修饰电极制备简单,重现性好,可用于微量铜的检测,相关研究尚未见报道。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI440A 型电化学工作站, UP3200H 超声波清洗器, pHs-3D 型酸度计, 三电极系统:多壁碳纳米管(MWCNT)-离子液体([BMIM]PF₆)修饰玻碳工作电极, 铂丝对电极, Ag/AgCl 参比电极。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 所有试剂均为分析纯, 实验用水双蒸水。

1.2 修饰电极的制备

将多壁碳纳米管和离子液体按一定比例混合均匀,得到的糊状物即为修饰物,然后取少量放在洁净的平板玻璃上。

将玻碳电极($\Phi = 2$ mm)分别用 $0.1 \mu\text{m}$ 和 $0.05 \mu\text{m}$ Al_2O_3 粉末在麈皮上打磨成镜面,用蒸馏水冲洗干净,然后分别用体积比为 1:1 的硝酸溶液、无水乙醇和蒸馏水超声清洗 1 min。待电极上的水晾干后,将电极在粘有 MWCNT-[BMIM]PF₆ 的玻璃板上轻轻磨几圈,即得到多壁碳纳米管(MWCNT)-离子液体([BMIM]PF₆)修饰电极,将电极静置晾干待用。

1.3 实验方法

取一定体积的硫酸铜标准溶液于 10 mL 比色管中,加 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液 1 mL,用双蒸水稀至刻度,摇匀,转移至电解池中。将三电极体系置于电解池中,以 -0.2 V 为沉积电位沉积 60 s,记录 $-0.8 \sim 0.8 \text{ V}$ 电位范围的阳极溶出伏安曲线,依据 Cu^{2+} 的溶出峰电流值测定其含量。

2 结果讨论

2.1 Cu^{2+} 在修饰电极上的溶出伏安行为

图 1 中曲线 a 和曲线 b 分别为 Cu^{2+} (1.0×10^{-5}

收稿日期:2011-06-26

基金项目:四川理工学院科技项目(2009xjkyL001);四川省教育厅基金项目(10ZB102)

作者简介:张英(1980-),女,四川简阳人,讲师,硕士,主要从事电化学方面的研究,(E-mail) zhyrw@163.com

mol/L) 在裸玻碳电极和修饰电极上的溶出伏安图。从图 1 看出, Cu²⁺ 在修饰电极上的溶出峰明显高于裸电极上的溶出峰, 表明多壁碳纳米管 (MWCNT) - 离子液体 ([BMIM]PF₆) 修饰电极对铜的溶出有增敏作用, 有效提高了 Cu²⁺ 测定的灵敏度。

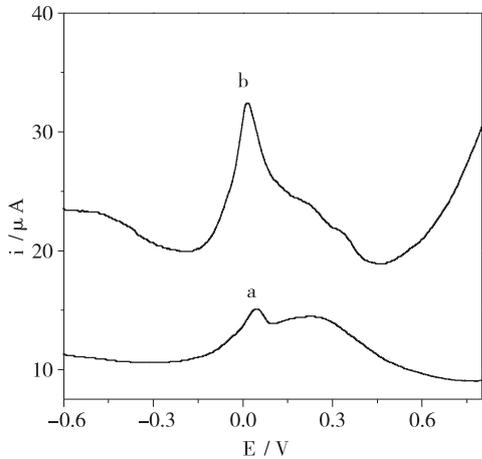


图 1 Cu²⁺ 在裸电极 (a) 和修饰电极 (b) 上的溶出伏安曲线

2.2 硫酸底液 pH 的优化

由于 Cu²⁺ 在碱性条件下易形成沉淀, 不利于测定, 因此本实验考察了硫酸底液 pH 在 2.03 ~ 6.02 范围内变化, 对 Cu²⁺ (1.0 × 10⁻⁵ mol/L) 溶出伏安行为的影响。实验结果表明, 在 pH 3.98 的硫酸底液中, Cu²⁺ 的溶出峰电流更大, 峰形更好 (图 2), 因此本实验选择 pH 3.98 的硫酸底液。

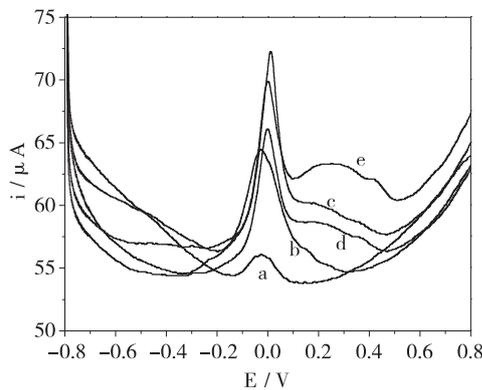


图 2 Cu²⁺ 在不同 pH 硫酸底液中的溶出曲线 (a-e: 6.02, 5.03, 3.98, 3.03, 2.03)

2.3 沉积电位与沉积时间的选择

考察了不同沉积电位 (-0.2 V、-0.4 V、-0.6 V、-0.8 V) 下 Cu²⁺ (1.0 × 10⁻⁵ mol/L) 的溶出伏安行为。结果表明, 沉积电位对 Cu²⁺ 的溶出影响较小, 但沉积电位太负水溶液易电解, 因此本实验选择沉积电位为 -0.2 V。

考察了 -0.2 V 沉积电位下, Cu²⁺ 分别沉积 20 s、40 s、60 s、90 s 时的溶出伏安行为。从图 3 可知, Cu²⁺ 的溶出峰电流随沉积时间增加而升高, 沉积时间 60 s 后电流不再增加, 故本实验选择 60 s 的沉积时间。

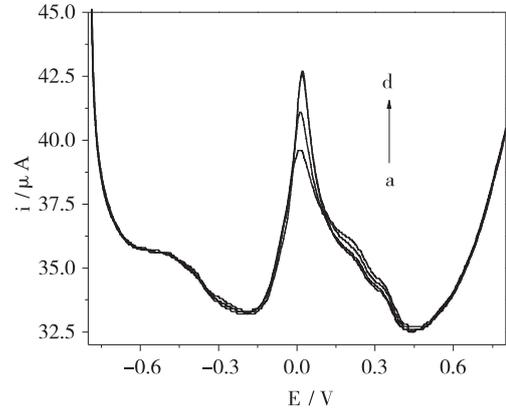


图 3 Cu²⁺ 溶出峰电流随沉积时间变化的曲线 (a-d: 20 s, 40 s, 60 s, 90 s)

2.4 干扰物质

实验结果表明, 相对误差在 ±5 % 范围内, 下列物质对 1.0 × 10⁻⁵ mol/L Cu²⁺ 的测定无干扰: 等量的 Hg²⁺、Pb²⁺, 20 倍的 Cr³⁺, 50 倍的 Mg²⁺, 100 倍的 Na⁺、K⁺。

2.5 工作曲线

配制一系列的 Cu²⁺ 标准溶液, 在选定的实验条件下进行测定。如图 4 所示为修饰电极在不同浓度 Cu²⁺ (a-e 分别为 1.0 μmol/L, 2.0 μmol/L, 6.0 μmol/L, 8.0 μmol/L, 10.0 μmol/L) 溶液中的溶出伏安曲线。结果表明, Cu²⁺ 在该修饰电极上的溶出峰电流与其浓度在 1.0 × 10⁻⁶ ~ 1.0 × 10⁻⁵ μmol/L 范围内有良好的线性关系, 工作曲线回归方程为 $i_{pa} (\mu A) = 1.9277 + 0.8682C (\mu mol/L)$ (R=0.9984), 检出限为 9.0 × 10⁻⁸ mol/L。

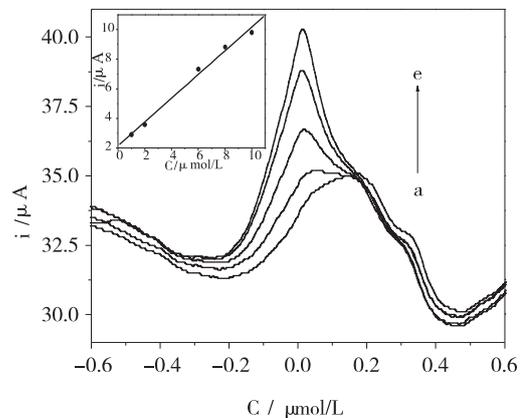


图 4 修饰电极在不同浓度溶液中的溶出伏安曲线
注: 内插 Cu²⁺ 溶出峰电流与其浓度关系

2.6 样品分析

取未知浓度的 Cu²⁺ 溶液各 1.0 mL 于 2 支比色管

中,再加入硫酸 1 mL,分别编号为 1、2。然后向 1 中加入双蒸水稀释至刻度;向 2 中加入一定量的 Cu^{2+} 标准溶液,用双蒸水稀释至刻度,摇匀。共配制 3 组待测液,每组溶液平行测定 5 次。按前述分析方法进行溶出伏安测定,计算回收率,结果见表 1。

表 1 Cu^{2+} 的加标回收测定结果 ($n = 5$)

编号	未知液检测浓度 $\mu\text{mol/L}$	加入标样浓度 $\mu\text{mol/L}$	检测总浓度 $\mu\text{mol/L}$	回收率 %
1	7.31	2.00	9.21	95.0
2	4.47	3.00	7.64	105.6
3	1.64	1.00	2.67	103.0

3 结论

多壁碳纳米管(MWCNT)/离子液体([BMIM]PF₆)修饰电极能在大量金属离子共存条件下对 Cu^{2+} 进行检测。该方法简单,重现性好,适用于微量铜的准确检测。

参考文献:

[1] 曹会兰.重要的微量元素铜[J].微量元素与健康研

究,2001,18(3):73-74.

- [2] 杨润萍,李晓霞,丁磊,等.污染水中铜离子浓度的快速测定[J].中国卫生检查杂志,2007,17(12):2217-2218.
- [3] 陈松涛,徐婉珍,闫永胜,等.纳米二氧化钛预富集火焰原子吸收光谱法同时测定锌铜的研究[J].冶金分析,2009,29(3):72-75.
- [4] 吴介达,吕伟.离子色谱法快速同时测定营养药物中微量铜、锰、锌[J].色谱,1994,12(2):132-133.
- [5] Wu Kangbing, Hu Shengshui. Electrochemical study and selective determination of dopamine at muhi-wall carbon nanotube-Nation film coated glassy carbon electrode[J]. Microchim. Acta, 2004, 144: 131-132.
- [6] Balasubramanian K, Burghard M. Biosensors based on carbon nanotubes [J]. Analy. Bioanaly. Chem, 2006, 385 (3):452-468.
- [7] 张海波,周晓海,董金凤,等.具有表面活性的新型绿色离子液体[J].中国科学 B 辑:化学,2006,36(5):367-371.

Detection of Cu(II) by Multi-walled Carbon Nanotube-Ionic Liquid Modified Electrode

ZHANG Ying, REN Wang, PU Yong-ai

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The modified electrode was prepared by coating the mixture of multi-walled carbon nanotube particles (MWCNT) and the ionic liquid ([BMIM]PF₆) on the glassy carbon electrode surface. The accumulative and electrochemical behavior of Cu(II) on the modified electrode was investigated. The sensitive anodic stripping peak of Cu(II) was obtained and was compared with that obtained using glassy carbon electrode. Under the optimum conditions, stripping peak current of Cu(II) has good linearity with concentration in the range of $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L, and the detection limit is 9.0×10^{-8} mol/L. The modified sensor is easy to prepare with good repeatability and can be use for determination of trace Cu(II).

Key words: multi-walled carbon nanotube; modified electrode; anodic stripping; Cu(II)