

固体汞电极平行催化伏安法测定痕量亚铁离子*

Parallel Catalytic Voltammetric Determination of Fe^{2+} by Using Solid Amalgam Electrode

李欣, 魏小平, 朱文远, 李建平**

LI Xin, WEI Xiao-ping, ZHU Wen-yuan, LI Jian-ping

(桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西桂林 541004)

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要: 研究固体汞电极线性扫描伏安法测定痕量亚铁离子(Fe^{2+})的分析方法。在 pH 值为 5.2 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中, 亚硝基 R 盐(NRS)与 Fe^{2+} 形成络合物, H_2O_2 存在时, 在固体汞电极上产生灵敏的还原峰, 峰电位 -1.3V。峰电流与 Fe^{2+} 的浓度在 $5.6 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ g/L 范围内呈线性关系, 检出限 1.5×10^{-7} g/L。NRS 中的 -NO 在电极上得 $2e^-$ 还原为中间物质 -NHOH。当溶液中存在 H_2O_2 时, H_2O_2 可以迅速将其又氧化成 -NO, 从而形成灵敏的带吸附性质的平行催化体系。该方法灵敏度高, 简便快捷, 成本低廉, 而且使用安全。

关键词: 伏安法 固体汞电极 亚铁离子

中图分类号: O657.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2010)03-0323-04

Abstract: The quantitative analysis of Fe^{2+} by parallel catalytic voltammetric method with the aid of the solid mercury electrode was described in this paper. In acetate sodium acetate buffer (pH=5.2), nitroso R salt (NRS) reacted with Fe^{2+} to form a complex and a sensitive reductive peak was obtained at -1.3 V in the presence of H_2O_2 . There was a linear relationship between peak current heights and Fe^{2+} concentration in the range of $5.6 \times 10^{-7} \sim 2.00 \times 10^{-4}$ g/L, with a detect limit of 1.5×10^{-7} g/L. The influence of buffer solution, the concentration of nitroso R salt and hydrogen peroxide were tested. The mechanism of the parallel catalytic system was proposed. NRS in the complexes of Fe-NRS can be absorbed on the mercury electrode surface and the -NO of NRS was reduced by $2e^-$ to form the intermediate of -NHOH. With the existing H_2O_2 , -NHOH can be oxidized by H_2O_2 rapidly to reform -NO. Thus, a sensitive reduced current was obtained by the parallel catalytic system. The method had be applied to determine ion contents in water sample. It is low-cost, simple, rapid, accurate and safe.

Key words: voltammetry, solid amalgam electrode, Fe^{2+}

伏安法是在工作电极上施加一个变化的电压, 通过电解电流随电极电位变化得到电流-电位曲线, 根据峰电流与被测物浓度的线性关系进行定量分析的方法。伏安法中所用工作电极通常为液态汞电极(含悬汞电极和汞膜电极)。汞容易挥发而且有毒, 会

对环境和操作人员的健康带来影响, 因此, 人们在不断研究其他非汞材料的电极。人们先后采用了玻碳、碳糊等碳电极, 贵金属电极以及其他金属电极, 如铍电极^[1,2]等, 但是这些非汞电极不具备汞电极的特点, 在大多数情况下并不能完全替代汞电极。

固体汞电极是近年来发展起来的一种新型电极^[3]。固体汞合金电极既保留了汞电极的特点又几乎无毒性, 例如可以在牙科中使用。固体汞电极在伏安分析中的应用越来越受到广泛重视^[4~13]。采用固体汞电极测定金属离子常采用两种方法: (1) 金属离

收稿日期: 2010-05-20

作者简介: 李建平(1966-), 男, 博士, 教授, 主要从事电化学分析与传感器研究。

* 广西自然科学基金项目(桂科自0728214)资助。

** 通讯作者。

子直接在电极上氧化还原,如溶出伏安法;(2)金属离子形成络合物,吸附在固体汞电极表面,络合物中金属离子或配位体在电极上还原,形成吸附伏安体系。在伏安分析方法中,平行催化伏安法由于形成了电极反应与化学反应的交替进行,因而具有极高的灵敏度。然而,采用固体汞电极平行催化伏安法测定金属离子尚未见报道。

文献[14]利用 Fe^{2+} -亚硝基R盐-双氧水体系极谱法测定了痕量 Fe^{2+} 。本文在此基础上,提出了固体汞电极平行催化伏安法测定痕量 Fe^{2+} 的新方法,并用于水样测定。该方法灵敏准确、简便快捷,仪器简单,使用安全。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器公司出品),配置三电极系统:自制的固体汞电极为工作电极,饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极,铂丝电极为对电极。微量进样器(上海金林生化试剂仪器厂生产),DL-180A 超声波清洗器(上海之信仪器有限公司出品)。

硫酸亚铁(广东省汕头市西陇化工厂生产)0.055 mg/L, Fe^{2+} 标准溶液按常规方法配置。乙酸钠(广东省汕头市西陇化工厂生产),1-亚硝基-2-萘酚-3,6二磺酸钠(上海试剂三厂生产)0.01 mol/L,30% H_2O_2 溶液配置至所需浓度,配置pH值为5.2的醋酸-醋酸钠缓冲溶液。所用试剂均为分析纯,实验用水为蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 制作固体汞电极

用固体石蜡和碳粉按1:3(质量比)比例混合,加热至石蜡熔化,搅拌均匀,装入内径为3.0mm塑料管中,插入铜棒作为引线,冷却后,碳糊即在管内凝固,除去管外的多余物,在光滑的纸上稍抛平表面,再向电极内挖去约0.5mm深一小截碳糊,使呈凹状。将银粉和汞按2:1(质量比)比例混合均匀,填入固体石蜡碳糊电极的凹槽中,并挤压成平面,使银汞齐附着在基体电极上,放置2天后固化,制成银汞合金电极,使用时先在湿滤纸上轻磨抛光,以除去表面的氧化物薄层。

1.2.2 试验方法和步骤

本实验采用线性扫描伏安法。在10ml的比色管中分别加入1 ml 0.055 mg/L的 Fe^{2+} 标准溶液,0.6 ml 0.01 mol/L的NRS溶液和0.55 ml 0.51 mol/L

的 H_2O_2 ,再加入2 ml pH值为5.2的醋酸-醋酸钠缓冲溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。然后转移至15 ml的小烧杯中,在CHI660C电化学工作站上选择线性扫描伏安法,于-1.6~-0.2V电位间扫描,记录一阶导数曲线,并测量峰电流。

2 结果与分析

2.1 伏安特性

分别配制含0.01 mol/L的NRS,0.51 mol/L的 H_2O_2 的NRS+ H_2O_2 ,NRS+0.055 mg/L Fe^{2+} ,NRS+ H_2O_2 +0.012 mg/L Fe^{2+} 溶液体系进行试验的结果见图1。图1结果显示,NRS+ H_2O_2 体系在-0.8V有一个较小的试剂峰,而NRS+ Fe^{2+} 体系在-1.3~-1.4V产生1个灵敏的还原峰, H_2O_2 加入到NRS+ Fe^{2+} 体系中,该还原峰电流明显增大(约10倍)。

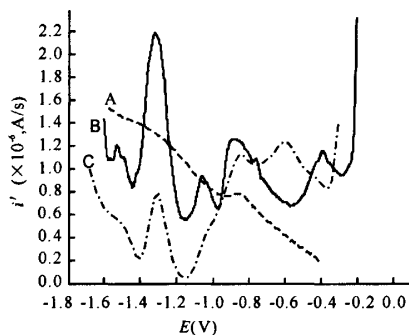


图1 平行催化体系的伏安特性

A. 0.01 mol/L NRS+0.51 mol/L H_2O_2 ; B. 0.01 mol/L NRS+0.055 mg/L Fe^{2+} ; C. 0.01 mol/L NRS+0.51 mol/L H_2O_2 +0.012 mg/L Fe^{2+} 。

2.2 实验条件

2.2.1 NRS用量选择

图2结果显示,NRS加入量为0.3~0.6 ml,峰高逐渐增大;在NRS加入量大于0.7 ml时,峰高有下降趋势。可见NRS的最佳用量是0.6 ml。

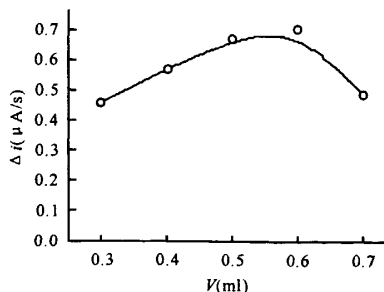


图2 NRS用量对峰高的影响

2.2.2 双氧水用量选择

从图3可以看出,当 H_2O_2 加入量为 0~0.55 ml 时,随着双氧水用量增加,峰电流随着迅速增大;当 H_2O_2 加入量达到 0.55 ml 时,峰电流达最大;此后随双氧水用量增加峰电流下降。因此选择双氧水的用量 0.55 ml。

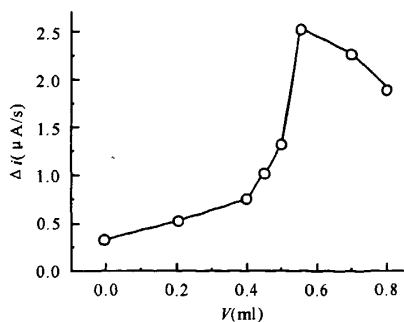


图3 H_2O_2 用量对峰电流的影响

2.2.3 缓冲溶液 pH 值选择

分别配制 pH 值为 5.0、5.1、5.2、5.3、5.4、5.6 的 HAc-NaAc 缓冲溶液,在体系中各加入 2 ml 缓冲溶液进行试验的结果如图 4 所示。由图 4 可见,当 HAc-NaAc 缓冲溶液 pH 值为 5.2 时,峰高达最大。因此选取 pH 值为 5.2 的缓冲溶液。

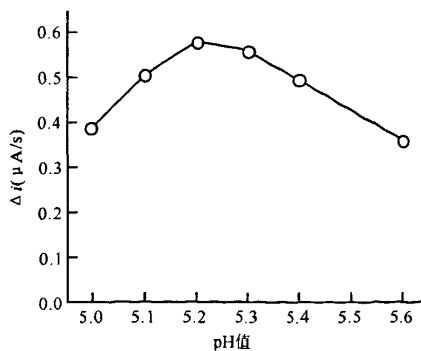


图4 缓冲溶液 pH 值对测定的影响

2.3 线性范围测定

在选定的实验条件下,用自制的固体汞电极作为工作电极,对不同浓度 Fe^{2+} 进行线性扫描伏安法测定的结果如图 5 所示。 Fe^{2+} 浓度为 0.56~200 $\mu g/L$ 时与峰电流呈现良好的线性关系,线性回归方程为 $I(\mu A/s) = 0.0185C(\mu g/L) + 0.0097$, $r = 0.9986$,对空白溶液进行 11 次测定,计算标准偏差 S,用 $3S/K$ 计算出检出限为 0.15 $\mu g/L$ 。

2.4 共存离子影响

对于 55 $\mu g/L$ Fe^{2+} 的测定,相对误差给定 $\pm 5\%$ 时,下列物质共存时对 Fe^{2+} 测定不产生干扰(倍

数): Al^{3+} (520), Mg^{2+} (600), Zn^{2+} (40), Pb^{2+} (106), Ni^{2+} (15), Co^{2+} (10), Ti^{4+} (100), I^- (150), Cu^{2+} (4), MnO_4^- (30), Pd^{2+} (30), PO_4^{3-} (60), Cl^- (400)。

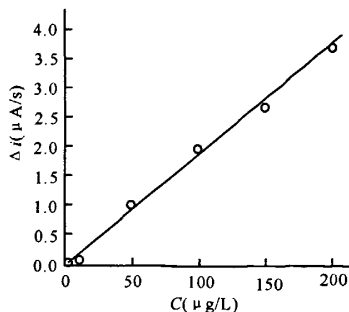


图5 Fe^{2+} 标准工作曲线

2.5 电极反应机理

参照文献[14]可以推测,NRS 含有强疏水性的萘环,在弱酸性介质中与 Fe^{2+} 形成的络合物可以吸附在固体汞电极表面,配合物中的 NRS 中的 $-NO$ 在电极上得 $2e^-$ 还原为中间物质 $-NHOH$,当溶液中存在 H_2O_2 时, H_2O_2 可以迅速将其又氧化成 $-NO$,从而形成灵敏的带吸附性质的平行催化伏安体系。

2.6 样品分析

取 1 ml 的澄清水样转移到 25 ml 的比色管中,加入 0.6 ml 0.01 mol/L 的 NRS 溶液和 0.55 ml 0.51 mol/L 的 H_2O_2 溶液,再加入 2 ml 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液,用蒸馏水稀释至刻度。转移至 15 ml 的小烧杯中,按实验方法进行测定,同时还进行了标准加入回收实验结果如表 1 所示。对样品进行 11 次测定,并计算其标准偏差和标准回收率。

表1 样品分析结果

样品	测定值(μg)				RSD (%)	加入量 (μg)	测得总量 (μg)	回收率 (%)
	1	2	3	平均值				
汛期 漓江水	0.073	0.087	0.081	0.080	0.21	0.20	0.263	94.1
						0.40	0.473	98.6
汛期 东江水	0.115	0.125	0.123	0.121	1.16	0.20	0.322	100.1
						0.40	0.520	99.8
自来水	0.037	0.024	0.017	0.026	5.90	0.20	0.229	101.4
						0.40	0.4285	100.5

3 结论

固体汞电极平行催化伏安法测定 Fe^{2+} 不仅灵敏度高,成本低廉,简便快捷,而且使用安全,有望在实际分析检测中得到广泛的应用。

参考文献:

[1] 李建平,王素梅.修饰铂盘电极吸附伏安法测定痕量钴

- 的研究[J]. 分析测试化学, 2005, 24(6): 52-55.
- [2] 李建平, 彭图治, 张雪君. 铂膜电极电位溶出法测定痕量铅镉锌[J]. 分析化学, 2002, 30(9): 1092-1095.
- [3] 李建平, 杜亚琳. 新型固体汞电极在仪器分析实验中的应用[J]. 大学化学, 2006, 21(2): 56.
- [4] 李建平, 刘碧波, 吴秉功. 固体石蜡碳糊硅钨酸电极的研制及应用[J]. 分析化学, 1998, 26(5): 279-282.
- [5] Palecek E, Jelen F, Vetterl V. The encyclopedia of electrochemistry [M]//Bard A J, Stratsmann M. Bioelectrochemistry. Wiley-VCH, Weinheim, 2002: 365.
- [6] Wandlowski T. Phase transitions in two-dimensional adlayers at electrode surfaces[M]// Urbakh M, Gileadi M. thermodynamics, kinetics, and structural aspects. Encyclopedia of Electrochemistry vol1, Wiley, Weinheim, 2002: 383-467.
- [7] Melo L C. A simple and sensitive detection of diquat herbicide using a dental amalgam electrode: A comparison using the chromatographic technique[M]. Talanta, 2009; 1216-1222.
- [8] Mirceski V, Komorsky-Lovric S, Lovric M. Square wave voltammetry-theory and applications [M]//Sholz F (Ed). Springer, Berlin, 2007, 11(5): 200-212.
- [9] Yosypchu B, Barek J. Analytical applications of solid and paste amalgam electrodes[J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2009, 39(3): 189-203.
- [10] Fischer J, Vanourkova L. Voltammetric determination of nitrophenols at a silver solid amalgam electrode[J]. Electrochem Sci, 2007(2): 226-234.
- [11] 徐素萍. 微量元素铁与人体健康的关系[J]. 中国食物与营养, 2007, 12(18): 214-220.
- [12] Mikkelsen O, Schroder K H. Amalgam electrodes for electroanalysis[J]. Electroanalysis, 2003, 15(8): 679-687.
- [13] Yosypchuk B, Sestakova I. Working electrodes from amalgam paste for electrochemical measurements[J]. Electroanalysis, 2008, 20(4): 769-799.
- [14] 李建平, 耿宝库. 铁(II)-亚硝基 R 盐-双氧水体系极谱波研究及应用[J]. 分析化学, 1998, 7(26): 827-831.

(责任编辑: 邓大玉)

新型纳米晶体管可探测细胞内部

美国化学家和工程师共同制造了一种最新的 V 形纳米晶体管。这种新型纳米晶体管称为纳米级场效应传感器或纳米 FETs, 比许多病毒更小。人体细胞直径范围大约为从 10 μ m 左右的神经细胞到 50 μ m 的心脏细胞, 而新型传感器能测量 5 μ m 直径的细胞。纳米 FETs 有几种系列, 整体小于 50nm 的型号, 其纳米线针直径仅有 15nm。

当前用于记录神经细胞及其他细胞内电信号的玻璃吸液管只是微米级的, 其上带有一个电极, 把吸液管夹在细胞膜上记录电信号。这种吸液管笨重, 工作时经常损伤细胞。而纳米 FETs 的外表涂有一层磷脂双分子膜, 这和细胞膜的组成是一样的, 能通过细胞膜融合, 毫不费力地进入细胞内部, 这和细胞吞噬病毒或细菌的过程相似。这意味着插入纳米 FETs 几乎不会留下任何伤口, 它可以进入并停留在细胞里面, 持续不断地检测。

纳米 FETs 有一个三维的灵活结构, 有两个覆膜纳米线成 V 形 60 度角固定在顶端, 与主体部分成 120 度角连接, 工作时有电流通过纳米晶体管。其可用于检测细胞内的离子变化和电子信号, 尤其是神经细胞; 还可固定在受体或配体上, 探测单细胞内部的生化过程。研究小组演示了纳米 FETs 的使用, 用它刺入一个单个培养的胚胎鸡心脏细胞, 以 2.3 赫兹的频率记录下一系列电压峰值, 和细胞跳动节律相一致。

新型纳米晶体管是近 10 年内第一个在细胞内部用半导体设备进行检测的方法, 是一种全新的细胞内研究方法。

(据科学网)