

对叔丁基杯[4]芳烃修饰碳糊电极测定痕量铜

侯国忠, 焦晨旭*, 王磊, 戴虹

(中北大学理学院, 山西太原 030051)

摘要:以对叔丁基苯酚和甲醛为原料,通过缩合反应制备对叔丁基杯[4]芳烃(H_4L),并利用红外光谱对其进行表征。将制备的对叔丁基杯[4]芳烃修饰在碳糊电极上得到了用于检测铜离子的电化学传感器,通过循环伏安法研究了铜离子在该修饰电极上的电化学特性。在0.1 mol/L的氨性缓冲溶液(pH=10.66)中,铜离子在该修饰电极上于-0.167 V处产生1个灵敏的阳极溶出峰,铜离子在该电极上的阳极溶出峰电流与其浓度在 $1.0 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ mol/L范围内呈线性关系,线性相关系数为0.996 7,检出限为 1.33×10^{-8} mol/L。通过国家标准方法检测实际水样,未检测到铜离子。配制3个不同浓度的模拟水样进行加标回收实验,结果令人满意。

关键词:对叔丁基杯[4]芳烃;循环伏安法;铜离子

中图分类号:O657.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0184-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.10.046

Determination of Cu^{2+} in carbon paste electrode modified by *p*-*tert*-butyl-calix [4] arene

HOU Guo-zhong, JIAO Chen-xu*, WANG Lei, DAI Hong

(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: A *p*-*tert*-butyl-calix [4] arene is prepared by condensation reaction with *tert*-butyl phenol and formaldehyde as raw materials and characterized by infrared spectrum. Then the obtained *p*-*tert*-butyl-calix [4] arene is used to modify the surface of a carbon paste electrode to prepare an electrochemical sensor for Cu^{2+} . The electrochemical characteristics of Cu^{2+} on the modified electrode are studied by cyclic voltammetry. In 0.1 mol/L of ammoniacal buffer medium with 10.66 of pH, there is a sharp anodic stripping peak at -0.167 V. A good Linear correlation relationship between peak current and concentration of Cu^{2+} can be observed in the range of $1.0 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ mol/L. The correlation coefficient is 0.996 7. The limit of detection is 1.33×10^{-8} mol/L. The concentration values in real water samples are determined by the national standard method. No CV response corresponding to Cu^{2+} is observed, when the real water samples are analyzed. The standard-addition method is also adopted to estimate the recovery effect.

Key words: *p*-*tert*-butyl-calix; cyclic voltammetry; copper ion

铜是生活中常见的一种重金属元素,广泛地应用于电气、轻工、信息通讯、机械制造、建筑行业、国防工业等领域,具有较强的生理毒性和稳定性,会造成水体污染,并严重威胁人体健康^[1]。痕量铜离子常用的检测方法有原子发射光谱法^[2]、原子吸收光谱法^[3-4]、色谱法^[5]、荧光法、分光光度法^[6-8]等,以上方法需对样品进行复杂的预处理,而电化学法具有简便快捷、灵敏、低成本、选择性好等优点,已有一些通过电化学传感器检测铜离子的文献报道^[9-12]。

因此,用新材料构建检测铜离子的电化学传感器具有重要意义。

对叔丁基杯[4]芳烃具有空腔型分子结构、高度富电子体系以及良好电化学活性和热稳定性。他是由4个亚甲基桥连4个对叔丁基苯酚单元所构成的大环化合物,4个酚羟基紧挨着排列到对叔丁基杯[4]芳烃的下边,上边是具有吸附作用的疏水空腔。前者可以选择性识别、络合和运输阳离子,后者可以和中性分子进行配位。由于其独特的结构使其

广泛应用于生命科学、分子器件、分析分离、离子载体、模拟酶催化、污染治理等领域,但在电化学分析中应用较少,笔者将对叔丁基杯[4]芳烃修饰在碳糊电极上,制备了用于检测识别铜离子的电化学传感器(H₄L/CPE)。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

CHI600D型电化学工作站,上海辰华有限公司生产;KQ250DB型超声波清洗机,巩义市英峪予华仪器厂生产;pHS-3C型酸度计,苏州科雷特仪器仪表有限公司生产;S-4008型扫描电子显微镜;电子分析天平,江苏兴化有限公司生产;VECTOR-22型傅里叶红外光谱仪;三电极体系;杯[4]芳烃修饰碳糊电极(工作电极),自制;甘汞电极(参比电极),上海辰华仪器有限公司生产;铂电极(辅助电极),上海辰华有限公司生产。石墨粉;石蜡(L),天津大茂化学试剂厂生产;六氰合铁酸钾(S),天津大茂化学试剂厂生产;0.01 mol/L的Cu²⁺的标准溶液(将Cu(NO₃)₂·3H₂O溶解于蒸馏水配制,使用时可通过蒸馏水逐级稀释到所需浓度);氨水、氯化铵等试剂均为分析纯;蒸馏水为实验用水。

1.2 对叔丁基杯[4]芳烃的制备

以对叔丁基苯酚和甲醛为基本原料,通过缩合制备对叔丁基杯[4]芳烃^[13]。在三口烧瓶中依次加入对叔丁基苯酚、甲醛溶液、氢氧化钠溶液,加热熔化后搅拌,氮气流下蒸出大部分水,待反应物变为黏稠固体时自然冷却至室温,加入温热的二苯醚,搅拌加热。同时加大通入氮气量,至反应物变黑维持回流搅拌2 h,室温冷却后加入乙酸乙酯快速搅拌静置1 h后真空过滤,并依次用乙酸乙酯、冰乙酸、水洗涤,干燥后得对叔丁基杯[4]芳烃粗品。提纯研磨待用。

1.3 修饰电极的制备及活化

称取对叔丁基杯[4]芳烃与石墨粉质量比分别为1:4、1:6、1:9的3份药品,滴加适量的液体石蜡,在研钵中充分研匀后压入玻璃管中,用铜线将碳棒引出,在硫酸纸上打磨并抛光电极表面,常温搁置待用。

在三电极体系和0.1 mol/L的氨性缓冲溶液(pH=10.60)的条件下,以100 mV/S的扫描速度在0.6~-0.6 V的电势范围内,通过循环伏安法将对叔丁基杯[4]芳烃修饰碳糊电极活化,直到循环曲线恒定,用蒸馏水冲洗后待用。需要更新电极表面

时,挤出碳糊1~2 mm切除,电极表面在硫酸纸上抛光后备用。每次测定后的电极重新打磨并在空白底液中循环伏安扫描活化再生。

1.4 实验步骤

(1)将裸碳电极和对叔丁基杯[4]芳烃修饰碳糊电极依次置于Cu²⁺溶液(1.0×10⁻⁴ mol/L)中,并在支持电解质中于0.6~-0.6 V电势范围内进行扫描测定。

(2)配制不同pH的含Cu²⁺氨性缓冲液(pH分别为10.60、10.62、10.64、10.66、10.68),插入三电极体系进行循环伏安扫描(扫描速度分别为100、120、140、160、180 mV/S),在测定的最佳前提下,接连测定10次1.0×10⁻⁴ mol/L的Cu²⁺浓度,以考查该电极的重复性。

(3)最佳实验条件下,通过Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Mg²⁺、Ni²⁺标准溶液考查检测待测Cu²⁺时的干扰情况。

2 结果与讨论

2.1 对叔丁基杯[4]芳烃的红外表征及CPE和CMCPE的SEM

对叔丁基杯[4]芳烃的红外光谱图如图1所示。由图1可以看出,3 150 cm⁻¹处强的宽峰为缔合态的OH伸缩振动峰;1 560、1 655、1 732 cm⁻¹为苯环骨架振动峰;2 867、2 901 cm⁻¹和2 961 cm⁻¹为甲基和和桥联亚甲基上C—H振动峰;1 363 cm⁻¹为叔丁基C—H对称弯曲振动峰;1 208 cm⁻¹为酚的C—O伸缩振动。裸碳糊电极(CPE)和对叔丁基杯[4]芳烃修饰碳糊电极(CMCPE)表面形貌的SEM图如图2所示。由图2可以看出,与裸CPE相比,CMCPE表面形成了形貌堆积松散的多孔状结构,增大了电极表面积,根据Laviron理论^[14],基体材料的电化学性能与电活性面积成正比,电极表面积越大,其电催化性能越好,越有利于吸附金属离子。当n=4时,对叔丁基杯[4]芳烃的识别模式如图3所示。

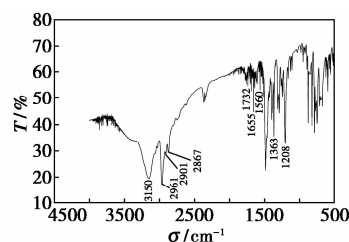


图1 对叔丁基杯[4]芳烃的红外光谱

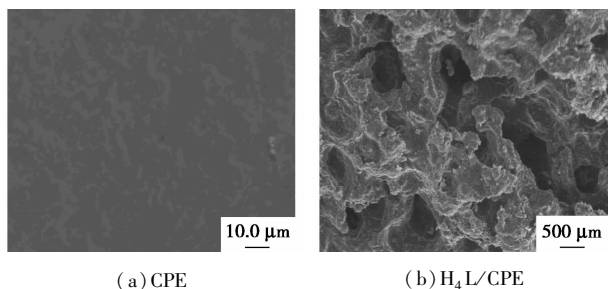


图 2 CPE 和 H₄L/CPE 电极表面形貌的扫描电子显微镜图

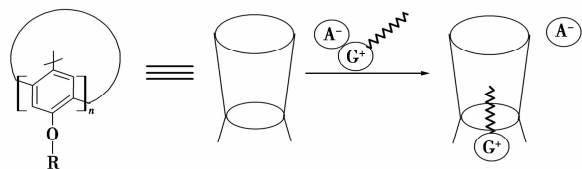
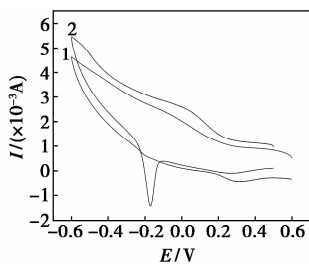


图 3 对叔丁基杯[4]芳烃的识别模式

2.2 铜离子在 CPE 和 H₄L/CPE 上的电化学生行

依次将裸电极和修饰电极插入空白缓冲液中,于 $-0.6 \sim 0.6$ V 进行循环伏安扫描时发现,并没有任何氧化还原峰出现。加入 Cu^{2+} 后按同样的条件进行循环伏安扫描,修饰电极在 -0.167 V 处出现一尖而高的阳极溶出峰,而未见阴极还原峰(如图 4 中曲线 2),而裸电极上电流变化平缓,无任何氧化还原峰出现(如图 4 中曲线 1)。说明溶液中的 Cu^{2+} 能与修饰电极表面的对叔丁基杯[4]芳烃进行络合而吸附在电极表面,络合物中的 Cu^{2+} 被还原为 $\text{Cu}(0)$ 后沉积在电极表面,通过阳极化扫描 $\text{Cu}(0)$ 被氧化为 Cu^{2+} 而产生一灵敏的阳极溶出氧化峰。对于 H₄L/CPE,进行第 1 次循环扫描后立刻进行第 2 次扫描,铜的阳极溶出峰消失;假如在 -0.60 V 静止 60 s 后进行第 2 次扫描,则铜的阳极峰只下降了 10% 左右。表明沉积在电极表面的 $\text{Cu}(0)$ 在第 1 次扫描时绝大部分溶出为 Cu^{2+} 后再次与 H₄L 形成电活性络合物而吸附在电极表面。因此每次测试后必



1—裸碳糊电极;2—修饰电极

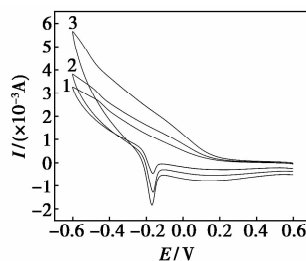
图 4 裸碳糊电极和修饰电极在 Cu^{2+} 标准溶液 (1.0×10^{-4} mol/L) 中的响应曲线

须清洗电极表面。对叔丁基杯[4]芳烃拥有 4 个配位能力很强的羟基,并且拥有独特的空腔结构,据此可以选择吸附铜离子,利用该灵敏的阳极溶出峰可以对铜离子含量进行测定。

2.3 不同实验条件的影响

2.3.1 对叔丁基杯[4]芳烃用量的影响

采用循环伏安法将制得的不同比例的修饰电极在 1.0×10^{-4} mol/L 的 Cu^{2+} 标准溶液进行扫描,扫描结果如图 5 所示。结果表明,当 $m(\text{杯}[4] \text{芳烃}):m(\text{石墨粉})=1:9$ 时,溶出氧化峰电流最大,峰形最好。由图 5 可知,逐渐增加石墨粉的用量时,峰电流持续增大,说明修饰剂较多的初始用量增大了电化学反应过程中电子转移的阻力。而当修饰剂的用量太少时又不能充分发挥其吸附富集性能。



1— $m(\text{杯}[4] \text{芳烃}):m(\text{石墨粉})=1:4$;
2— $m(\text{杯}[4] \text{芳烃}):m(\text{石墨粉})=1:6$;
3— $m(\text{杯}[4] \text{芳烃}):m(\text{石墨粉})=1:9$

图 5 不同比例修饰电极在 Cu^{2+} 标准溶液 (1.0×10^{-4} mol/L) 的响应曲线

2.3.2 支持电解质及其 pH 对电极的影响

Shinkai 等^[15]通过中和滴定测定了水溶性杯[4]芳烃($\text{R} = \text{SO}_3\text{Na}$)的 pK_a 值。结果表明,第 1 级离解处于强酸性区域,而第 4 级离解则处在强碱性区域内。处于强碱性的对叔丁基杯[4]芳烃上的 4 个苯氧阴离子都可以参与吸附配位铜离子,因此,选择氨性缓冲溶液作为支持电解质。

在 $\text{pH} = 10.60, 10.62, 10.64, 10.66, 10.68$ 的含 Cu^{2+} 氨性缓冲液进行循环伏安扫描,考察支持电解质的 pH 对修饰电极的作用效果,如图 6 所示。结果表明,随 pH 的不断增大,峰电流在逐渐增大,当 $\text{pH} = 10.66$ 时,峰电流最大, pH 增加到 10.68 时,峰电流降低,因此,选择 10.66 为最佳 pH。这是因为对叔丁基杯[4]芳烃发挥其强配位能力时是处于强碱性区域的,因此,随着 pH 的不断增大,其配位能力逐渐增强,峰电流越来越大,但当 pH 过大时, Cu^{2+} 与氨水形成的铜氨配合物会与对叔丁基杯[4]芳烃配位时形成空间位阻效应,抑制其进一步的配

位,导致峰电流减小,综上所述,宜选 10.66 为最佳 pH。

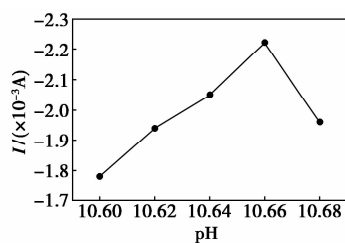


图6 缓冲液的 pH 对最佳比例修饰电极的影响

2.3.3 扫描速度的影响

在最佳修饰剂配比和底液酸度条件下,考察扫描速度(100、120、140、160、180 mV/s)对铜离子在 H_4L/CPE 上的影响,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,当扫描速度在 100 ~ 180 mV/s 范围内时,氧化电位几乎没有移动,峰电流与扫描速度呈良好的线性关系: $i_{pa} = 0.915 - 13.27v$, $R = 0.9876$,表明铜离子在修饰电极上的电化学过程主要受吸附控制。随着扫描速度的继续增大,峰电位发生正移,因此,选择扫描速度为 140 mV/s。

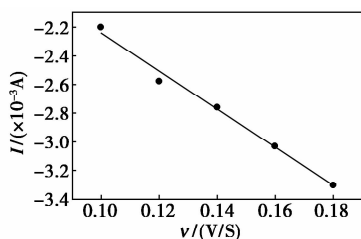


图7 最佳比例修饰电极以不同扫描速度测定 Cu^{2+} 的循环伏安图

2.3.4 扫描范围的影响

在最佳实验条件下,改变扫描电势,以确定最佳扫描范围。若电势范围不够宽,循环伏安响应曲线不会被观察到,如果扫描范围太宽,响应曲线又不会特别明显。其次,扫描范围太宽会增加额外的扫描时间,进而影响实验效率。因此,选择扫描范围为 0.6 ~ -0.6 V。

2.4 电极的重现性和稳定性

在优化条件下,用同一根对叔丁基杯[4]芳烃修饰碳糊电极连续平行测定 10 次 1.0×10^{-4} mol/L Cu^{2+} 溶液,计算其相对标准偏差为 4.29%,说明该电极的重现性可满足实验测定,抗干扰能力较强。修饰电极在干燥室温下存放 2 周左右,隔 1 d 重复测定,刚开始几天峰电流变化不大,直到第 15 d 电流急剧增大,电极不再稳定,因此,该修饰电极可使

用 13 d 左右,在此期间,稳定性良好,可用于测定。

2.5 标准曲线和检出限

在最优条件下考察峰电流与 Cu^{2+} 浓度的关系,结果如图 8 所示。结果表明,对叔丁基杯[4]芳烃修饰碳糊电极氧化峰电流与 $C(Cu^{2+})$ 在氨性缓冲液 pH = 10.66 时于 $1.0 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ mol/L 区域表现出良好的线性关系,线性方程为 $i_{pa} = -2.0237 - 0.2316C(Cu^{2+})$ ($R = 0.9967$),检出限为 1.33×10^{-8} mol/L。

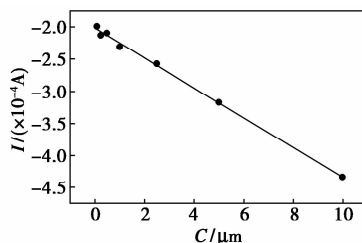


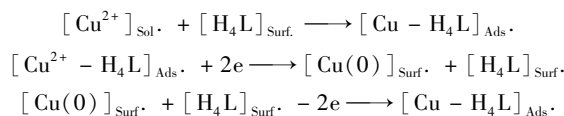
图8 修饰电极测定 Cu^{2+} 的响应曲线图

2.6 离子选择性

在所选定的实验条件下,于 1.0×10^{-4} mol/L Cu^{2+} 的支持电解质里考查 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子对 Cu^{2+} 检测时的干扰情况。结果表明:在最优实验条件和相对误差 $\pm 5\%$ 范围内,100 倍的 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 不干扰,而 1000 倍的 Pb^{2+} 有干扰。说明制备的 H_4L/CPE 具有良好的抗干扰能力。

2.7 络合物组成

在纯碳糊电极上通过等摩尔连续变化法测得电活性络合物组成数目比为 $N(Cu^{2+}) : N(H_4L) = 1 : 1$ 。由此推测电极反应历程如下:



2.8 实际水样测定

实际水样于 2016 年 2 月 20 日采自太原市汾河,过滤去除水样中悬浮物质,然后按照本实验方法和国家标准方法对实际水样进行检测。由于实际水样中铜离子的浓度过低,未能检测其浓度,配制模拟水样,通过标准加入法在最优条件下测定模拟水样

表 1 模拟水样中的 Cu^{2+} 回收率的测定结果

样品	Cu^{2+} 浓度/ (10^{-4} mol·L $^{-1}$)	Cu^{2+} 浓度/ (10^{-4} mol·L $^{-1}$)	测得 Cu^{2+} 浓度/ (10^{-4} mol·L $^{-1}$)	回收率/ %
1	0.00	1.00	0.95	95.00
2	0.00	1.50	1.46	97.33
3	0.00	2.00	1.96	98.00

中 Cu^{2+} 的回收率,实验结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,平均回收率为 96.78%,说明此方法可用于实际样品中铜离子的测定。

3 结论

基于合成 H_4L 制备了用于铜离子检测的电化学传感器。 H_4L 优异的理化性质使其作为传感器时对铜离子表现出良好的吸附富集效果。结果表明,铜离子的不可逆氧化峰电流值与其浓度在 $1.0 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系,检出限为 $1.33 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。与检测铜离子的同类方法相比,该传感器制备和检测方法简单,灵敏度高,选择性好,重现性低,成本低,检测过程对环境无污染,且电极使用寿命较长,可用于铜离子的快速检测。

参考文献

- [1] Borowska S, Brzoska M. Metals in cosmetics: Implications for human health[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2015, 35(6): 551 - 572.
- [2] 黎香荣,陈永欣,刘顺琼,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿中主次量元素[J]. *冶金分析*, 2012, 32(8): 38 - 41.
- [3] Altunay N, Gurkan R, Orhan U. A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for pre-concentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2015, 32(9): 1475 - 1487.
- [4] 杨学字. 原子吸收测定铜粉中铜的含量[J]. *山东国土资源*, 2013, 29(7): 67 - 68.

- [5] Wei Z, Sandron S, Townsend A T, *et al.* Determination of trace labile copper in environmental waters by magnetic nanoparticle solid phase extraction and high-performance chelation ion chromatography[J]. *Talanta*, 2015, 135(2): 155 - 162.
- [6] 付冰. 离子交换树脂分离富集一分光光度法测定矿石中微量铜和金的研究[D]. 辽宁:辽宁大学, 2011.
- [7] Pineau A, Fauconneau B, Marraud A, *et al.* Optimisation of direct copper determination in human breast milk without digestion by zeeman graphite furnace atomic absorption spectrophotometry with two chemical modifiers[J]. *Biological Trace Element Research*, 2015, 166(2): 119 - 122.
- [8] 陈海春. 分光光度法分析水中微量铜和锰[J]. *电镀和精饰*, 2012, 34(10): 39 - 41.
- [9] 牙禹,王天顺,莫磊兴,范业赓,等. 基于有序介孔碳/纳米金/ L -半胱氨酸修饰电极测定铜(II)[J]. *分析试验室*, 2014, 33(12): 1447 - 1450.
- [10] 顾玲,刘彦平,张苗. 石墨烯/EDTA 修饰碳糊电极测定铜离子[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 33(2): 93 - 97 + 102.
- [11] 王斌,黄骏,王洪海. 组氨酸/石墨烯修饰玻碳电极循环伏安法测定痕量铜(II)[J]. *理化检验(化学分册)*, 2015, 51(9): 912 - 916.
- [12] 刘雅琼,陈明明,黄柱进,等. 多壁碳纳米管修饰玻碳电极测定铜离子[J]. *化学研究与应用*, 2014, 26(10): 1627 - 1631.
- [13] 申凤善. 对叔丁基杯[n]芳烃配合物的合成及性质研究[D]. 吉林:东北师范大学, 2006.
- [14] Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1979, 101(1): 19 - 28.
- [15] Shinkai S, Mori S, Kreishi H, *et al.* Hexasulfonated calyx [6] arene derivatives: A new class of catalysts, surfactants, and host molecules [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, 108(9): 2409 - 2416. ■

卡博特宣布与内蒙古恒业成有机硅有限公司合资建造先进的气相二氧化硅工厂

卡博特公司 2016 年 9 月 16 日宣布,其全资子公司卡博特(中国)投资有限公司已经与内蒙古恒业成有机硅有限公司(以下简称“恒业成”)签署合资协议,共同在中国生产气相二氧化硅。新公司将被命名为卡博特恒业成高性能材料(内蒙古)有限公司,其中卡博特与恒业成分别持有 80% 和 20% 的股份。协议签署仪式于 2016 年 9 月 12 日在上海瑞金洲际酒店举行。

合资公司将投资约 4 亿人民币在内蒙古乌海建设一个世界级的气相二氧化硅生产工厂,年产能能为 8 000 t

气相二氧化硅。基于取得相关政府和法定批准的前提,该工厂预计将于 2017 年初开建,2019 年完工。该项目有着长期稳定的原料来源,从而保障卡博特能够满足市场对高品质、高性能气相二氧化硅日益增长的需求。

卡博特在中国的经营历史已近 30 年,目前在中国的上海、邢台、江西和天津拥有四个生产基地。卡博特的生产网络遍及亚洲、欧洲和美国,乌海新工厂将成为其全球第 7 家气相二氧化硅工厂。(李文婷)