

1995-05-28

## Electrochemically Modified Glassy Carbon Electrode and Determination of Copper by Anodic Stripping Voltammetry

Jinrui Xu

Yie Liu

Xiurun Zhuang

---

### Recommended Citation

Jinrui Xu, Yie Liu, Xiurun Zhuang. Electrochemically Modified Glassy Carbon Electrode and Determination of Copper by Anodic Stripping Voltammetry[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1995 , 1(2): 209-213.

DOI: 10.61558/2993-074X.1285

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol1/iss2/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 电化学法修饰玻璃碳电极及其铜的 阳极溶出伏安法测定<sup>①</sup>

徐金瑞 刘以饿 庄秀润

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

三轮智夫 竹内丰英

(日本国岐阜大学工学部, 岐阜 501-11)

**摘要** 在邻苯二酚-甲醛-NaOH 介质中, 于  $-0.1 \sim +1.5$  V(vs, SCE) 扫描范围内用循环伏安法制作修饰玻璃碳电极. 电极可用于水中痕量铜的测定, 其灵敏度比未修饰的玻璃碳电极提高35倍以上, 定量下限为  $0.1$  ng/ml.

**关键词** 修饰电极, 邻苯二酚, 铜, 阳极溶出伏安法

化学修饰电极是目前电分析化学中最活跃的研究领域之一. 在电极表面上通过物理或化学的手段修饰一层预定的功能团, 可以改善电极表面性能, 大大提高电化学检测的灵敏度或选择性. 其修饰方法主要有吸附法<sup>[1-3]</sup>, 共价键合法<sup>[4-6]</sup>和电化学法<sup>[7-10]</sup>等. 本文利用邻苯二酚-甲醛-NaOH 混合溶液作为电解液, 在  $-0.1 \sim +1.5$  V(vs, SCE) 范围中通过电化学循环扫描, 在玻璃碳电极的表面修饰上一层薄膜, 实验结果表明, 修饰的玻璃碳电极对铜的灵敏度比未修饰的玻璃碳电极提高35倍以上. 在  $0 \sim 15$  ng/ml 铜(II) 浓度范围内, 溶出峰高与浓度呈线性关系. 在  $10$  ng/ml 的铜(II) 溶液中, 连续测定15次, 相对标准偏差为  $2.6\%$ . 方法的回收率为  $97\% \sim 105\%$ .

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

79-1 型伏安分析仪(济南无线电四厂); LZ3-104 函数记录仪(上海大华仪器厂). 铜(II) 标准溶液: 用高纯铜配成  $1.000$  ng/ml 贮备液, 使用时按需要稀释之. 修饰用电解液: 在  $50$  ml 蒸馏水中含有  $0.2$  g 邻苯二酚,  $0.1$  g 甲醛( $36\%$ ) 和  $0.3$  g NaOH.

试剂均为 AR 或 GR 级. 蒸馏水为二次石英蒸馏水.

### 1.2 电极的修饰方法

将 AD-2 型圆盘玻璃碳电极用  $5\#$  及  $6\#$  金相砂纸磨光至镜面, 蒸馏水冲洗干净后, 依次用无水

<sup>①</sup> 本文1995-01-14收到; 华侨大学和日本国岐阜大学共同科学研究协定课题

乙醇和二次蒸馏水超声波清洗,然后置于修饰用电解液中作为工作电极,SCE为参比电极,铂丝为辅助电极.在慢速搅拌下,于 $-0.1 \sim +1.5$  V(vs. SCE)范围内,以 $100$  mV/s 循环扫描 $3$  min,取下电极,经二次蒸馏水冲洗后即可用于电化学检测.

### 1.3 实验方法

把上述三电极系统置于铜(II)试液中,通氮除氧 $10$  min,在定速搅拌下,于 $-0.6$  V(vs. SCE)富集 $2$  min,静置 $30$  s后,立即记录二次导数阳极溶出伏安曲线.扫描后,将电极在 $+1.0$  V 溶出 $2$  min,便可进行下一次测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 修饰电极对铜(II)的富集作用

用未修饰的和修饰的玻碳电极,在同样的实验条件下,测定铜的阳极溶出伏安曲线如图1所示.在 $-0.05$  V处出现一个铜的溶出峰,修饰电极的峰高比未修饰电极的提高 $35$ 倍以上.可以认为,通过电化学处理后,玻碳电极表面的薄膜能使更多的铜(II)离子有效地从溶液中富集到电极表面,从而大大地提高测定铜的灵敏度.

### 2.2 电化学修饰条件

1)扫描电位范围和时间:按前述电极修饰方法,连续扫描的常规循环伏安曲线如图2所示,可见,体系在 $+0.35$  V(vs. SCE)出现氧化峰,本实验选用 $-0.1 \sim +1.5$  V(vs. SCE)作为电化学修饰的电位扫描范围.电位过正,大量气泡产生,影响电极修饰.

如图2,随着循环扫描次数的增加,氧化峰电流逐渐降低,这当是由于修饰膜的形成,电极导电性变差所致.连续循环扫描 $3$  min后,峰电流降低趋于缓慢,本实验选用 $3$  min作为电化学修饰的扫描时间.时间过长,修饰膜过厚,反而影响测定的灵敏度.

2)修饰液的组成:本文采用的修饰液体系为邻苯二酚-甲醛-NaOH,类似于文献<sup>[10]</sup>的水杨酸-甲醛-NaOH体系.在 $50$  ml修饰液中,固定邻苯二酚的用量为 $0.2$  g,分别改变甲醛和NaOH的加入量,对玻碳电极进行修饰,并测定铜的阳极溶出峰高,同时与未修饰的玻碳电极作比较,结果如表1.由表1可见,固定邻苯二酚加入量( $0.2$  g)和甲醛加入量( $0.1$  g)时,NaOH加入量太多或太少,均使测定铜的灵敏度降低,当NaOH加入量为 $0.3 \sim 0.7$  g,电极对铜的测定都有很好

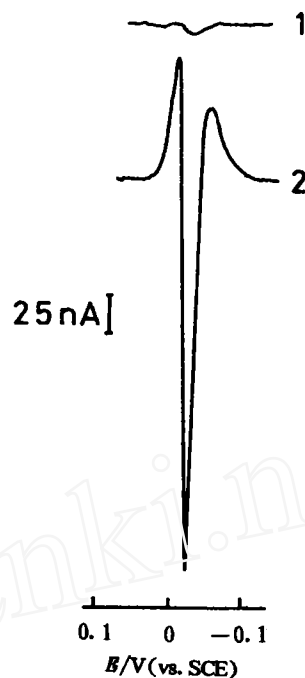


图1 铜的二次导数阳极溶出伏安曲线

1. 未修饰 2. 修饰

铜(II)浓度 $10$  ng/ml,底液 $0.05$  mol/L HAc- $0.05$  mol/L NaAc,富集时间 $2$  min,富集电位 $-0.6$  V(vs. SCE),扫速 $100$  mV/s

Fig. 1 Second-differential anodic stripping voltamperogram of copper

的灵敏度.如固定邻苯二酚加入量(0.2 g)和NaOH 加入量(0.3 g)时,甲醛加入量为0.1 g时,电极灵敏度提高的倍数最大,且电极使用数十次,溶出峰高没有明显下降.如不加入甲醛,修饰的薄膜疏松,且容易脱落,电极使用数次,溶出峰高便明显下降.根据以上实验结果,本实验采用在50 ml 水溶液中含有0.2 g 邻苯二酚,0.1 g 甲醛(36%)和0.3 gNaOH 作为电极修饰液,可保证测定时有足够的灵敏度,同时电极的稳定性也好.

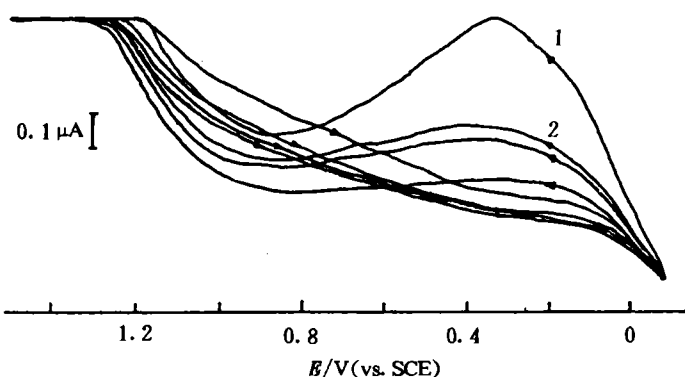


图2 电化学修饰循环伏安图  
扫描电位范围-0.1~+1.5 V(vs. SCE), 扫速100 mV/s  
Fig. 2 Cyclic voltamperogram of electrode modification between -0.1 and +1.5 V(vs. SCE) at 100 mV/s

表1 修饰液(50 ml)组成对铜的阳极溶出峰的影响

Tab. 1 Effect of the composition of the modification solution (50 ml) on the anodic stripping peak height of copper

修饰液编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
组 邻苯二酚(g)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
甲 醛(g)	0.4	0.2	0.1	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
成 氢氧化钠(g)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.14	0.25	0.5	0.7	1.5
灵敏度提高倍数	13	17.5	35	30	8	27	30	35	13

### 2.3 影响修饰电极对铜(Ⅱ)富集和溶出的因素

1)支持电解质及浓度的影响:以浓度均为0.05 mol/L的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>Ac、NH<sub>4</sub>Cl、NaAc、KCl、HAc-NaAc、KNO<sub>3</sub>,柠檬酸及酒石酸作为支持电解质的溶液中,分别加入等量的铜(Ⅱ),在图1的实验条件下,测定铜的二次导数阳极溶出伏安曲线.结果表明,只有(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>Ac和HAc-NaAc作为支持电解质能得到峰形较好的溶出峰,且峰高也较高.为便于溶液酸度的控制,本实验选用HAc-NaAc缓冲液作为底液.

按照HAc与NaAc的浓度比为1:1,测定了铜溶出峰高与HAc-NaAc浓度的关系,结果表明,HAc和NaAc浓度均为0.05~0.10 mol/L时,铜溶出峰最高且基本稳定,本实验采用0.05 mol/L HAc-0.05 mol/L NaAc作为底液.

2)酸度的影响:在上述实验条件下,酸度对铜溶出峰高的的影响的实验表明,pH为4.3~6.5范围内,铜的溶出峰较高且变化不大.酸度太低,铜(Ⅱ)可能水解;酸度太高,灵敏度下降.

本实验选用的底液 0.05 mol/L HAc—0.05 mol/L NaAc 的 pH 为 5 左右。

3) 富集电位的影响: 在上述实验条件下, 铜的溶出峰高随富集电位的变化的实验表明, 富集电位负于  $-0.4$  V(vs. SCE) 时, 铜溶出峰最高而且稳定, 本实验选择  $-0.6$  V 为富集电位。

4) 富集时间的影响: 在上述选定的条件下, 测定了铜溶出峰高与时间的关系, 结果表明, 富集时间在 3 min 以内, 峰高与时间成线性关系。本实验选用 2 min 的富集时间已能达到足够高的测定灵敏度。

5) 铜的溶出峰高与浓度的关系: 按上述选定的条件和实验方法, 测定了铜溶出峰高与浓度的关系, 结果表明, 铜(Ⅰ)的浓度高至 15 ng/ml 时, 峰高与浓度仍呈良好的线性关系, 而且, 低至 0.1 ng/ml 的铜(Ⅰ)离子, 仍能定量测定。

## 2.4 修饰电极的特性

1) 电极反应的可逆性: 修饰的玻碳电极在含铜(Ⅰ)溶液中的常规循环伏安曲线指出, 氧化峰电位和还原峰电位分别为  $-0.05$  V 和  $-0.25$  V(vs. SCE), 相差达 0.2 V。可见, 电极反应过程是不可逆的。

2) 电极的稳定性: 邻苯二酚可溶于水, 但电极修饰膜既不溶于水, 也不溶于稀酸或稀碱溶液。配制铜(Ⅰ)浓度为 10 ng/ml 的试液, 按上述选定的条件和实验方法, 利用制作的玻碳修饰电极, 在同样条件下, 连续测定 15 次, 其相对标准偏差为 2.6%。使用后的电极, 用二次蒸馏水冲洗干净, 置于空气中或浸入水中, 可连续使用数日。

3) 电极的选择性: 对含有 5 ng/ml 铜(Ⅰ)的试液, 按照上述实验条件和实验方法进行了干扰实验, 结果表明, 大量的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$ ; 2 000 倍铜(Ⅰ)量的  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{I}^-$ ; 1 000 倍的  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ; 500 倍的  $\text{Pb}^{2+}$ ; 100 倍  $\text{Al}^{3+}$ ; 2 倍  $\text{Ag}^+$  均不干扰铜的测定。

## 2.5 应用例

以水中痕量铜的测定为例。水样无须预处理, 根据上述选择的实验条件, 直接配成试液, 置于 50 ml 电解池中, 按上述实验方法, 用标准添加法分别对一次蒸馏水和自来水样中的痕量铜进行测定, 其结果如表 2。

表 2 水样分析结果及回收率

Tab. 2 Results and recoveries for determination of copper in water samples

水 样 名 称	一 次 蒸 馏 水					华 大 自 来 水				
	铜(Ⅰ)含量(ng/ml)	5.68	5.81	5.66	5.58	5.44	5.27	5.48	5.41	5.55
铜(Ⅰ)含量平均值(ng/ml)	5.63					5.48				
相对标准偏差(%)	2.5					2.6				
添加铜(Ⅰ)量(ng/ml)	4.00					4.00				
测得铜(Ⅰ)总量(ng/ml)	9.61					9.68				
回收铜(Ⅰ)量(ng/ml)	3.98					4.20				
回收率(%)	99.5					105				

### 3 结 语

在邻苯二酚-甲醛-NaOH 介质中,电化学修饰的玻璃碳电极对铜(Ⅱ)测定的灵敏度可以大大提高.修饰膜薄而细密,虽经长时间修饰也未能得到可用于分析其他的产物.进一步的研究是确定电极表面修饰薄膜的性质及其结构.

## Electrochemically Modified Glassy Carbon Electrode and Determination of Copper by Anodic Stripping Voltammetry

Xu Jinrui    Liu Yie    Zhuang Xiurun

(Department of Applied Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou, 362011, China)

Tomoo Miwa, Toyohide Takeuchi

(Faculty of Engineering, Gifu University, Gifu, 501-11, Japan)

**Abstract** This paper reported the glassy carbon electrode modified by cyclic voltammetry between  $-0.1$  and  $+1.5$  V(vs. SCE) in an aqueous solution containing catechol, formaldehyde and sodium hydroxide. The modified electrode can be applied to the determination of copper(Ⅱ) in water, and its sensitivity is about 35 times higher than that of unmodified glassy carbon electrode. The quantitative limit with this modified electrode is  $0.1$  ng/ml.

**Key words** Modified electrode, Catechol, Copper, Anodic stripping voltammetry.

### References

- 1 Hoyer B, Florence T M, Batley G E. Application of polymer coated glassy carbon electrodes in anodic stripping voltammetry. *Anal Chem.*, 1987, 59(13):1 608
- 2 庄秀润,徐金瑞. 8-羟基喹啉修饰电极测定铜的研究. 华侨大学学报(自然科学版),1988,9:452
- 3 金利通,同威,方禹之. 吸附型化学修饰电极在分析化学中的应用. 分析试验室,1987,6(8):45
- 4 徐金瑞,刘斌. 聚乙烯醇修饰电极的研制及应用. 分析化学,1992,20(5):527
- 5 金利通,徐金瑞,方禹之. 痕量铜在汞膜化学修饰电极上脉冲阳极溶出伏安法的研究. 分析化学,1986,14(7):513
- 6 Jinrui Xu, Bin Liu. Preconcentration and determination of lead ion at a chitosan-modified glassy carbon electrode. *Analyst*, 1994, 119:1 599
- 7 金文,董绍俊. 磷钼酸掺杂的聚吡咯薄膜电极的表征. 物理化学学报,1994,10(2):183
- 8 郭景东,陈衍珍,田昭武. 邻苯二胺、邻氨基酚的电化学聚合及聚合的膜性质. 物理化学学报,1988,1:505
- 9 徐金瑞,庄秀润. 邻氨基苯甲酸电化学修饰电极及其铅的测定. 环境科学,1991,12(1):59
- 10 Jinrui Xu, Xiurun Zhuang. Poly-salicylic acid modified glassy-carbon electrode and its application. *Talanta*, 1991, 38(10):1 191