

新型漆酚铁树脂修饰的固体传感器的制备及应用*



杨春海, 史伯安

(湖北民族学院 化学与环境工程学院, 湖北恩施 445000)

YANG C H

摘要: 研究了一种用漆酚铁树脂进行化学修饰的固体传感器的制备方法, 并初步探讨了其提高金属离子测定灵敏度的机理。在 $\text{HOAc} + \text{NaOAc}$ 和 KNO_3 混合介质中, 该传感器测定铜离子的线性范围为 $4 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 至 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 之间, 富集 20 min 后铜离子的检出限为 $8 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ 。用于实际水样的测定, 平均回收率可达 99.10%, 结果满意。

关键词: 漆酚铁树脂; 固体传感器; 化学修饰

中图分类号: TQ633

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2003)03-0041-04

PREPARATION AND APPLICATION OF NOVEL SOLID SENSOR MODIFIED BY POLYMERIC COMPOUND OF URUSHIOL-Fe

YANG Chun-hai, SHI Bo-an

(School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei Institute for Nationalities, Enshi 445000, China)

Abstract: Solid sensor modified by urushiol-Fe resin was prepared for the determination of trace copper in water. Mechanism of increasing sensitivity has been studied. In 0.1 mol/L KNO_3 and $\text{HOAc} + \text{NaOAc}$ solution, peak current is linearly correlated with concentration over the range from $4 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ to $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$. Detection limit (signal-to-noise = 3) is $8 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ after 20 min accumulation. Using the electrode, Cu^{2+} in water samples were detected, and average recovery is 99.10%.

Key words: urushiol-Fe resin; solid sensor; chemical modification

作为一种良好的催化体系, 漆酚金属盐系列聚合物在催化合成酯、缩酮等方面应用很多^[1~2], 笔者在对漆酚树脂进行小分子接枝共聚的研究中发现, 漆酚系列树脂对溶液中的金属离子有强烈的吸附作用。其原因在于漆酚树脂中残留有未发生聚合反应的酚羟基, 在特定条件下, 能和金属离子进行络合, 使金属离子强烈吸附于树脂表面, 此反应机理已被相关研究所证实^[3~4]。利用漆酚系列树脂的这种特性, 制备出了掺杂有漆酚金属盐树脂的固体传感器, 发现该类传感器能有选择性地对某些金属离子产生良好的电化学响应, 从而高度灵敏地测定水溶液中痕量的金属离子。

漆酚铁树脂和漆酚树脂相比较, 在导电性、离子交换能力方面有所改进, 掺杂进固体传感器后, 对金属离子测定的增敏作用更加明显。作者研究了掺杂有适量漆酚铁树脂的固体传感器, 对溶液中痕量的 Cu^{2+} 有很好的电化学响应, 能检测出溶液中痕量的铜离子。

* 收稿日期: 2002-12-02

基金项目: 湖北省教育厅重点科研项目(2002X011)

作者简介: 杨春海(1968-), 男(土家族), 湖北鹤峰人, 讲师, 研究方向: 天然产物研究和电分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器、试剂和材料

CHI660 电化学工作站(上海辰华仪器公司)、FA2104S 电子天平(上海天平仪器厂)、PhS-2S 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)。

生漆(湖北利川毛坝出产);光谱纯石墨粉和石蜡油(分析纯)。FeCl₃·H₂O, 石油醚, 1 × 10⁻² mol/L Cu²⁺ 标准储备液由 Cu(NO₃)₂ 配置。所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

1.2 漆酚铁树脂的制备

定量量取用石油醚萃取的漆酚, 于室温下加催化剂使之本体聚合, 反应完成后不经分离直接加入研细的定量 FeCl₃·H₂O, 继续搅拌反应 1 h, 蒸出溶剂, 然后将树脂研细并装于平衡分液漏斗中, 用乙二醇四乙酸(EDTA)水溶液回流至无色后, 改用 95% 的乙醇继续回流洗涤, 直至回流液无色后取出树脂, 60 °C 干燥 24 h, 过 200 目筛备用。

1.3 溶液中 Cu²⁺ 的测定方法

取合适酸碱度的 5.0 mL 0.1 mol/L 的 KNO₃ + HOAc-NaOAc 混合溶液加入电解池中, 然后加入一定浓度的 Cu²⁺ 标准溶液, 插入漆酚铁树脂修饰的固体传感器(有效面积为 0.07 cm²) 为工作电极, 铂丝为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE) 为参比电极的三电极系统, 搅拌富集 20 min 后静止 30 s。记录电化学响应(DPV) 溶出曲线, 测定溶出峰电流值。

2 实验部分

2.1 漆酚铁树脂的 IR 表征

实验室制备的漆酚铁树脂的红外光谱图显示, 在 3400 cm⁻¹ 左右处发现有典型的 —OH 的弱伸缩振动吸收带, 这是因为在聚合而成的漆酚铁树脂中还残留有未参加聚合反应的 —OH; 在 400~700 cm⁻¹ 左右出现了较强的吸收峰, 据相关文献报道, 为树脂中 Fe—O 键的特征峰。由此可推测: 在漆酚铁树脂中, 存在着 Fe—O 或更为复杂的化学键, 证明 Fe³⁺ 在漆酚树脂中的固载既有物理吸附, 也有化学吸附。

2.2 固体传感器的制备方法

准确称取适量漆酚铁树脂和光谱纯石墨粉, 超声振荡混合均匀, 然后加入石蜡油, 调成糊状。将调好的碳糊填充物注入自制的玻璃封套(φ=3 mm) 电极的空腔内(电极应预先在 2 mol/L 的硝酸、无水乙醇和二次蒸馏水中分别超声清洗 1 min 后晾干), 压紧并将电极表面抛光成镜面。

在自制玻璃封套电极时必须使玻璃封套和内部的导电材料(φ=3 mm 的银棒或铜棒) 用强力胶粘贴紧密, 保证在进行离子测定时不渗入电解质溶液, 新制备的玻璃封套电极还应分别在 2 mol/L 的硝酸和无水乙醇中浸泡 2 d, 以除去可能附着在电极上的杂质。

2.3 固体传感器的活化处理及寿命

由于新制备的传感器表面的电活性位需要适当的激活, 所以在实际测定时, 必须进行传感器的活化处理才能达到较高的灵敏度。活化的具体方法为: 首先将制备好的传感器在待测电解质溶液中浸泡 10 min, 待传感器中的漆酚铁树脂吸收充足的电解质溶液后, 插入三电极系统, 在 -1.0~+1.0 V 范围内循环扫描 30 圈。经过活化处理后的传感器更加牢固, 在电解质溶液中浸泡 48 h 后, 表面仍然牢固光亮成镜面, 并且每测定完一个数据, 只需在支持电解质中循环扫描 20 圈, 即可重复使用, 产生的相对标准偏差(RSD) 可控制在 3% 以内。在测定金属离子的过程中, 用同一支电极在一个月内对同一浓度的铜离子进行平行测定, 产生的 RSD 也仅为 3.8%, 表明该电极具有较长的使用寿命和较好的测定重现性。

2.4 固体传感器中漆酚铁树脂和碳粉的用量配比

固体传感器中漆酚铁树脂所占的质量比直接关系到传感器表面络合基团(—OH) 的数量和传感器的整体导电性能。树脂用量越多, 传感器中能 and 被测定金属离子进行络合反应的络合点就越多, 有利于测定灵敏度的提高, 但同时又会使得传感器的整体导电性能下降, 使测定的溶出峰电流值降低。所以在制备传

感器时需要寻找漆酚铁树脂用量的最佳点, 图 1 所示为在 25 mg 碳粉中掺杂漆酚铁树脂的用量 (mg) 与测定溶出峰电流值 (μA) (被测定对象为 $8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 的 Cu^{2+}) 的关系图, 从图 1 可知: 在 25 mg 碳粉中添加 3 mg 左右的漆酚铁树脂时, 金属离子的溶出峰电流值最大, 灵敏度最高。一般情况下, 漆酚铁树脂的用量应控制在 253 左右。

2.5 固体传感器中粘合剂的选择及用量

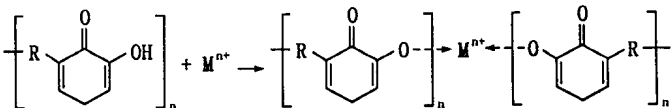
由于在制备传感器时采取的是直接混合法, 所以粘合剂的种类和用量会影响传感器粘结的牢固性和传感器的离子传质能力。在本研究中, 选择了液体石蜡、甘油、食用油等几种非电活性粘合剂, 经研究发现不同种类的粘合剂对漆酚铁树脂所修饰的固体传感器的使用影响

不大, 在实际制备时, 作者选择了分析纯的液体石蜡做为本传感器的粘合剂。考虑到漆酚铁树脂吸水后能产生一定的溶胀, 本身具有一定的粘结特性, 所以粘合剂的实际使用量为每支传感器中使用液体石蜡 10 μL 。

2.6 漆酚铁树脂对金属离子测定增敏的机理探讨

2.6.1 树脂的特性 漆酚铁树脂是一种高分子材料, 金属离子在固体传感器上通过物理吸附而富集时, 由于树脂对离子的包裹作用增大了离子的吸附量, 从而导致灵敏度的部分提高。同时, 在形成漆酚铁树脂的过程中, 树脂内形成了具有微孔的独特空间结构^[5], 修饰到电极表面后, 增大了电极的比表面积, 从而使得电极表面上的离子富集量增多, 提高了测定的灵敏度。

2.6.2 漆酚铁与金属离子的络合反应 从漆酚 IR 图谱中得知在 高分子修饰剂内还残存着部分未发生聚合反应的酚羟基。在实验条件下, 亲水的 $-\text{OH}$ 向电解质溶液中伸展, 与溶液中的金属离子结合形成了相应的配合物, 通过化学吸附增大了离子在电极表面的富集量。参见文献[3~4], 推测在电极表面进行的络合反应可能如右式:



2.6.3 传感器表面漆酚铁树脂与溶液发生离子交换 漆酚铁树脂的 IR 图谱表明在制备漆酚铁树脂的过程中, 三价的铁离子在树脂表面进行了复杂的吸附, 在电化学测定中, 可能与溶液中的待测离子间发生如下的离子交换^[6]: $(\text{Fe}^{3+}-\text{UR})_{\text{surface}} + \text{M}^{n+} \rightarrow (\text{M}^{n+}-\text{UR})_{\text{surface}} + \text{Fe}^{3+}$ 。

上述 3 种过程的综合影响, 使金属离子的测定灵敏度显著提高。

2.7 漆酚铁树脂修饰的传感器在测定铜离子中的应用

2.7.1 铜离子在传感器上的电化学响应 (DPV) 图 2 所示为 $8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 的铜离子在石墨固体传感器 (b)、漆酚铁树脂修饰固体传感器 (c) 以及该传感器在空白底液中 (a) 的 DPV 溶出曲线。图 2 表明: 在 $-0.4 \sim 0.4 \text{ V}$ 的扫描范围内, 漆酚铁树脂所修饰的传感器本身无氧化峰, 不干扰溶液中 Cu^{2+} 的实际测定; 在相同条件下, 相同浓度 Cu^{2+} 的阳极溶出峰伴随漆酚铁树脂修饰剂的加入而显著增大。在纯碳糊传感器上, 浓度为 $8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ Cu^{2+} 的氧化峰电流相当微弱, 但经过漆酚铁树脂修饰后, 在 -0.04 V 处有一灵敏氧化峰, 峰电流 i_p 值可达到 $14.8 \mu\text{A}$, 能高灵敏度地测定实际水样中的痕量 Cu^{2+} 。

2.7.2 支持电解质的选择和溶液 pH 值的影响 在实验中, 发现经漆酚铁树脂修饰后的传感器, 在弱酸性 (0.1 mol/L KNO_3) 溶液中 Cu^{2+} 阳极溶出峰峰形最好、灵敏度最高, 为了控制测定过程中溶液的 pH 值, 加入了 pH 值为 6 的 $\text{HOAc} + \text{NaOAc}$ 缓冲溶液, Cu^{2+} 在该混合电解质溶液中仍然有良好的溶出曲线, 所以在实际的测定中, 选择了 pH 值 6 的 0.1 mol/L KNO_3 和 $\text{HOAc} + \text{NaOAc}$ 混合溶液作为支持电解质。

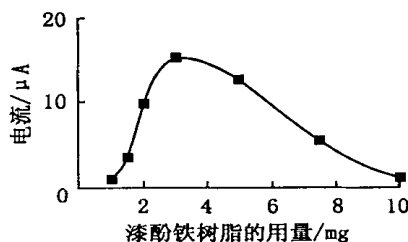


图 1 漆酚铁树脂的用量对峰电流的影响

Fig. 1 Effects of amount of urushiol-Fe resin on peak current

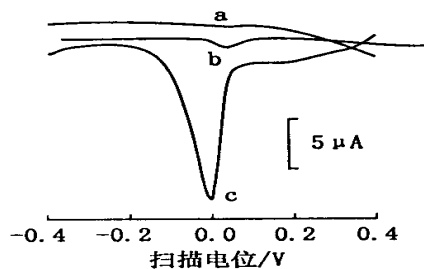


图 2 DPV 曲线

Fig. 2 DPV curves

a. 空白底液 blank electrolyte; b. 石墨传感器 graphite solid sensor; c. 漆酚铁树脂传感器 solid sensor modified by urushiol-Fe resin.

富集时间 accumulation time: 20 min; 电位 potential: -0.1 V ; 扫描速度 scan rate 50 mV/s ; 浓度 concn.: $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L Cu}^{2+}$.

2.7.3 富集时间的选择 由于漆酚铁树脂的作用, Cu^{2+} 在传感器表面的吸附过程较为复杂, 导致峰电流随富集时间的延长产生特异性的变化。从富集时间对峰电流 i_p 的影响来看(图 3), 富集时间在 500 s 以内变化时, i_p 值只缓慢增加, 从 500 s 开始随富集时间的增长, i_p 值急剧增大, 当时间延长到 30 min 后, 峰电流还有缓慢增大的趋势, 这种变化与 Cu^{2+} 在纯碳糊传感器上的电化学行为相差很大, 说明传感器经过化学修饰之后, 其表面结构发生了很大的改变, 这种特殊的结构, 促使 Cu^{2+} 在其上的富集量大大增加。在实际测量过程中, 从实用角度出发, 选择富集时间为 20 min, 此时电流的改变已趋于平缓, 测量灵敏度已足够精确测定溶液中的痕量 Cu^{2+} 。

2.7.4 线性范围、检出限及电极重现性 实验表明, 铜离子的溶出峰电流与其浓度在 $4 \times 10^{-9} \sim 2.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 之间有良好的线性关系, 峰电流(i_p)与浓度(C)遵循如下规律: $i_p(\mu\text{A}) = 1.711 \times C + 1.261$, 其中浓度 C 的单位为 10^{-8} mol/L 。相关系数为: 0.994。富集 20 min 后检测限为 $8 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ (3 倍信噪比, 屏蔽箱内测定)。 $8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ Cu^{2+} 平行测定 6 次的相对标准偏差(RSD)为 2.9%。

2.7.5 其它金属离子对 Cu^{2+} 测定的影响 由于漆酚铁树脂的特殊结构, 离子在传感器表面的富集实际上是以化学键合为主, 所以修饰后的传感器对金属离子的吸附有一定的选择性。当 Cu^{2+} 浓度为 $8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 时, 研究了其它金属离子对铜离子测定的干扰, 以溶出峰电流改变值 $< \pm 5\%$ 为标准, 1000 倍的 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 均不产生干扰, 100 倍的 Ag^+ 、 Co^{2+} 不产生干扰, 但等量的 Hg^{2+} 严重干扰铜离子的测定。

2.7.6 水溶液中铜离子的测定 取 3 种不同的实验室合成水样(均含 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} , 并加入不同浓度的 Cu^{2+}), 移取 1 mL 在 25 mL 容量瓶中加入 pH 值为 6 的 0.1 mol/L KNO_3 和 $\text{HOAc} + \text{NaOAc}$ 混合溶液定容至刻度, 按分析方法进行标准加入法测定, 结果见表 1。

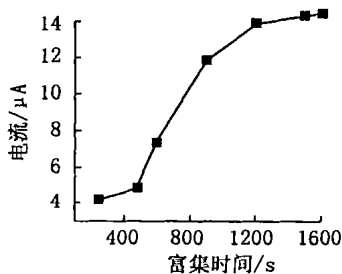


图 3 富集时间对溶出峰电流的影响

Fig. 3 Effects of accumulation time on peak current
条件同图 2 Conditions are the same as in Fig. 2.

Table 1 Determination of Cu^{2+} in water samples (accumulation time 20 min)

样品 samples	浓度 concentration/(mol/L^{-1})		回收率/% recovery
	加入 added	理论 expected	
A	0.00		3.43×10^{-8}
A	2.00×10^{-8}	5.43×10^{-8}	5.40×10^{-8} 98.50
B	0.00		4.03×10^{-8}
B	5.00×10^{-8}	9.03×10^{-8}	8.87×10^{-8} 96.80
C	0.00		5.46×10^{-9}
C	4.00×10^{-9}	9.46×10^{-9}	9.54×10^{-9} 102.00

3 结论

3.1 实验表明, 制备漆酚铁树脂化学修饰的固体

传感器的最佳比例为: 石墨粉与漆酚铁树脂质量比为 25:3, 粘合剂石蜡油的用量为每支传感器 10 μL 。

3.2 该传感器用于痕量铜离子的测定, 具有灵敏度高、选择性强、重现性好、寿命较长的优点。实际测定水样时, 富集 20 min 后检出限可达到 $8 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ 。

3.3 漆酚铁树脂在固体传感器中的应用, 扩展了该材料的使用范围, 且通过实验证明: 漆酚铁树脂是一种优良的阳离子吸附剂。

参考文献:

- [1] 史伯安, 雷福厚, 王联芝. 漆酚金属盐聚合物催化合成缩酮[J]. 林产化学与工业, 1999, 19(3): 41-45.
- [2] 雷福厚, 史伯安, 米远祝. 漆酚金属盐高分子复合催化剂催化酯化反应[J]. 林产化学与工业, 1998, 18(4): 35-38.
- [3] 唐洁渊, 章文贡, 等. 电化学聚合漆酚配合物的结构及其催化性能[J]. 催化学报, 2001, 22(2): 119.
- [4] 唐洁渊, 高峰. 电化学聚合漆酚-铜配合物的合成及性质[J]. 应用化学, 2000, 17(3): 325.
- [5] 李于善. 测定亚硝酸根的电位型漆酚树脂传感器研究[J]. 化学世界, 2000, 41(4): 214.
- [6] 易洪潮, 吴康兵, 胡胜水. 离子交换法同时测定水体中的镉和汞[J]. 分析科学学报, 2001, 17(4): 275.