

PVC 碳糊修饰电极测定 Pb^{2+} * 1罗利军^{1,2}, 叶艳青¹, 邹小勇²,

(1. 云南民族大学 化学与生物技术学院, 云南 昆明 650031; 2. 中山大学 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要:介绍了一种用 PVC 碳糊电极测定 Pb^{2+} 的方法. 该法在开路电路条件, 富集介质为 0.1 mol/L KNO_3 (pH 11.0), 检测底液为 0.15 mol/L HNO_3 . 用微分脉冲阳极溶出伏安法扫描, 有一灵敏 Pb 氧化峰出现, 峰电位为 -0.496 V (vs. $Ag/AgCl$), 溶出峰电流与 Pb^{2+} 在 $1.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-5}$ mol/L 浓度范围内成很好的线性关系, 线性相关系数为 0.9960, 检出限为 5.0×10^{-8} mol/L.

关键词: PVC-碳糊电极; 微分脉冲伏安法; 铅

中图分类号: O 657.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2009)01-0069-05

铅是自然界中存在的一种有害重金属, 对人体的神经系统、消化系统、男性生殖系统和造血机能等都有危害. 特别是对大脑正处于发育阶段的儿童危害更甚, 为此, 世界卫生组织规定水中的铅含量不能超过 $10 \mu g/L$.

铅含量的测定方法有原子吸收法^[1,2]、原子发射光谱法^[3]、等离子体质谱^[4]和电化学方法等, 其中以等离子体质谱最为灵敏, 可以检测到 10^{-9} 级的铅, 火焰原子吸收法的检出限可达 10^{-9} 级. 电化学溶出法灵敏度优于原子吸收法, 有时甚至接近等离子体质谱. 再加上电化学仪器的小型化和操作的容易性, 电化学测铅法正引起越来越多的研究人员的兴趣. 其中, 使用汞膜电极的溶出法是最有效的测铅方法之一^[5], 但由于汞所具有的环境毒性, 研究人员考虑了多种汞的替代物, 如金膜电极^[6]、银膜电极^[7,8]、铂膜电极和碳膜修饰电极^[9,10]等, 但还是有汞的存在. 而化学修饰电极的研究和应用是电化学分析领域中十分活跃的研究课题之一, 用于 Pb^{2+} 测定的化学修饰电极也比较多, 如桑色素修饰电极^[11], 丁二铜脒修饰的碳糊电极^[12], 杨天鸣

等^[13]研制的 PVC 粉末微电极, 都可用来测定自来水中的铅. 而碳糊修饰电极^[14]是最简单、最普通的化学修饰电极, 其电极具有重现性好、应用范围广、制作方便、无毒、使用寿命长等特点. 其性能取决于制备方法、所用材料、电极表面状态及使用时间.

1997 年, Albertus^[15] 等报道了利用 PVC 作为粘结材料的 PVC-碳糊电极, 并详细研究了此种电极的性能. 孙微等^[16] 研制了 α -安息香脒修饰 PVC 碳糊电极, 它对 Cu^{2+} 有特殊选择性. 建立了检测 Cu^{2+} 的化学传感器, 同时制作了以杯芳烃为修饰剂的 PVC 碳糊电极, 通过电化学方法可识别测定 Ag^+ . 本文发现 PVC 碳糊修饰电极可以测定 Pb^{2+} , 其中的 PVC 既作为粘结材料又作为对 Pb^{2+} 的富集剂, 此碳糊修饰电极制作简单, 重现性好, 无较大干扰. 它与传统的碳糊电极相比, 有如下优点: ① PVC 含量低, PVC 与石墨粉的质量比为 1:10 左右, 电极导电性能优于普通的碳糊电极; ② 机械强度好, 能用于流动体系中; ③ 易于制备, 电极表面易于更新; ④ 背景电流小, 信噪比低; ⑤ 信号重现性好.

* 收稿日期: 2008-08-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20475068); 广东省自然科学基金资助项目(031577).

作者简介: 罗利军(1979-), 男, 云南人, 讲师, 主要从事化学生物信息学、电分析化学方面的研究.

通讯作者: 邹小勇(1964-), 男, 江西人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事化学生物信息学、电分析化学方面的研究.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 CHI660 电化学工作站(上海辰华仪器公司);pH S-3C 精密仪器 pH 计(上海伟业仪器厂);三电极系统:工作电极为自制 PVC-碳糊电极;辅助电极为铂电极;参比电极为 Ag/AgCl 电极。

PVC 粉末;石墨粉,硝酸钾,硝酸铅,四氢呋喃等化学试剂均为分析纯;水为超纯水。

1.2 实验步骤

1.2.1 PVC-碳糊电极的制作 称取 0.2 g PVC 粉末,溶解于适量的四氢呋喃中,再加入 3.0 g 石墨粉混匀,待溶剂挥发干后,调制均匀,将此碳糊压入电极管的顶端凹槽(面积 $1.5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$,深 2 mm),填充紧密.然后在称量纸上打磨光滑.用二次蒸馏水冲洗电极头,常温下晾干备用。

1.2.2 实验方法 取 10.0 mL 一定浓度的硝酸铅溶液于小烧杯中,调至 pH 11.0,在开路电路条件下用自制工作电极富集 10 min,将电极取出洗净后置于 0.15 mol/L HNO_3 溶液中于 -1.0 V (vs. Ag/AgCl) 下电解 60 s,使富集在电极上的 Pb^{2+} 还原为金属铅;最后用微分脉冲阳极溶出伏安法使金属铅阳极溶出,记录峰电位为 -0.496 V 的峰电流(图 1)。

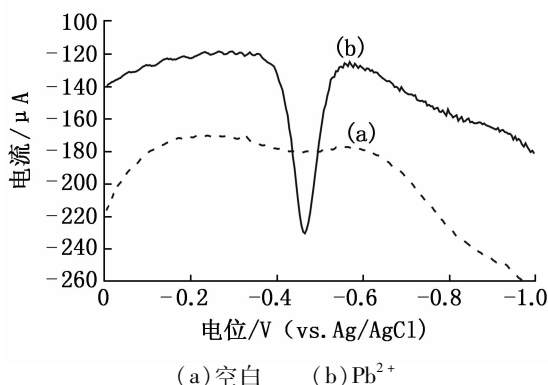


图 1 Pb^{2+} 的微分脉冲伏安曲线

Fig. 1 Differential pulse voltammetric curves of Pb^{2+}

1.2.3 电极的活化、清洗 在每次进行扫描测定后,进行电极清洗、抛光,并将三电极系统插入测定体系中,或测定后直接将电极电位置于 $+0.8\text{ V}$ 更新电极表面.为了保证数据的准确性,每次测定后均可进行电极的清洗待用。

2 结果与讨论

2.1 PVC-碳糊电极 在 PVC-碳糊电极中,PVC 的量对电极性能有很大影响,它既作为粘结材料又作为对 Pb^{2+} 的富集剂.因此 PVC 量的选择既要考虑修饰电极的强度,又要考虑对 Pb^{2+} 吸附的影响.试验了 PVC 与石墨粉的质量比分别为 1:20,1:17,1:15,1:12,1:10 时对 Pb^{2+} 的吸附情况,发现 PVC 与石墨粉的比例为 1:15 时,峰电流最大,电极性能最好(图 2).当质量比小于 1:15 时降低了电极的强度,导致电极材料易脱落,而且峰电流也小.所以选择 PVC 与石墨粉的合适质量比为 1:15 为最佳值.还试验了常规碳糊电极(液体石蜡与石墨粉的质量比大约为 1:2)和 PVC-碳糊电极在 0.1 mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{ mol/L KCl}$ 溶液中的循环伏图(图 3),发现 PVC 碳糊电极的电极性能更好,而且电极强度更大,有望应用于流动体系中的测定 Pb^{2+} ,这是因为液体石蜡的比例过高,电阻明显比 PVC 碳糊电极大,不利于电极表面的电子转移。

2.2 富集底液及 pH 的选择 本实验试验了在 0.1 mol/L $\text{HAc} - \text{NaAc}$, KNO_3 , $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 的 Pb^{2+} 溶液中富集 10 min 时峰电流及峰形的比较,得出在 KNO_3 中最好.同时试验了富集液 pH 的影响(图 4),从图 4 可知,碱性条件有利于 Pb^{2+} 的富集,最终选择了 pH 11.0 的 KNO_3 为富集底液。

2.3 富集时间的选择 在开路电路条件下 PVC-碳糊电极富集 Pb^{2+} ,发现不同的富集时间直接影响溶出峰电流的大小,图 5 所示为富集时间与峰电流的关系,考虑到实验速度和峰电流的最大值,本实验选择 10 min 为最佳富集时间。

2.4 底液种类及浓度的选择 PVC-碳糊电极在不同的电解质溶液中对 Pb^{2+} 的响应不同,试验了 Pb^{2+} 在 0.1 mol/L HCl , HNO_3 , KNO_3 , PBS , $\text{HAc} - \text{NaAc}$, $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 等几种电解质中的溶出测定,发现在 HNO_3 介质中更有利于溶出测定,可得到较好的峰形.同时试验了 HNO_3 浓度对峰电流的影响,从硝酸浓度对峰电流的关系图(图 6)可知,选择 0.15 mol/L HNO_3 溶液为电解质溶液。

2.5 还原电位及静止时间的选择 实验电位范围选择在 $-1.0 \sim 0\text{ V}$,静止时间与氧化峰电流的关系如图 7,从图 7 可知选择的最佳静止时间为 60 s。

2.6 其它离子对测定的影响 共存离子对浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ Pb^{2+} 测定的影响,其中 0.5 mol/L 的 K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , Cd^{2+} (100 倍), Hg^{2+} ,

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} 均不干扰. 而 Cu^{2+} (20 倍) 有较强干扰.

2.7 线性范围及检出限 在上述所选实验条件

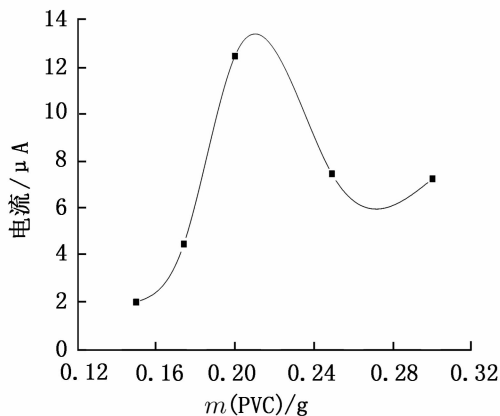


图2 PVC量对峰电流的影响

Fig.2 Effect of PVC on peak current

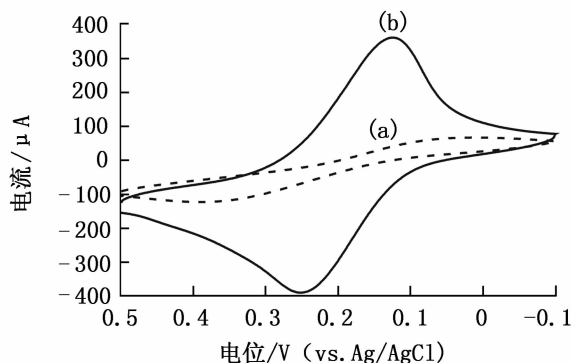


图3 碳糊电极(a)和PVC碳糊电极(b)在含 0.1 mmol/L $K_3Fe(CN)_6 + 1 \text{ mol/L KCl}$ 溶液中的循环伏图

Fig.3 Cyclic voltammograms of carbon paste electrode (a) and PVC carbon paste electrode (b) in solution containing 0.1 mmol/L $K_3Fe(CN)_6 + 1 \text{ mol/L KCl}$

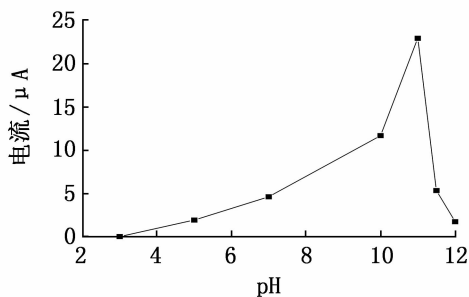


图4 富集液 pH 值对峰电流的影响

Fig.4 Effect of pH of accumulation solution on i_p

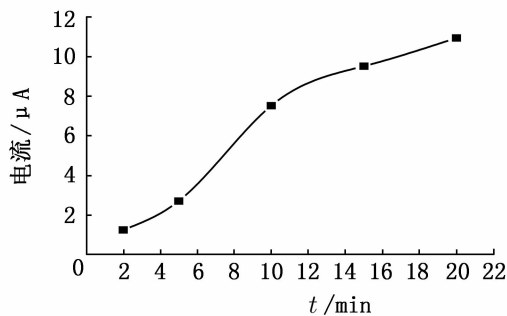


图5 富集时间对峰电流的影响

Fig.5 Effect of the accumulation time on i_p

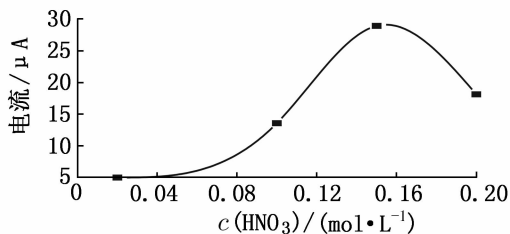


图6 硝酸浓度对峰电流的影响

Fig.6 Effect of the concentration of HNO_3 on i_p

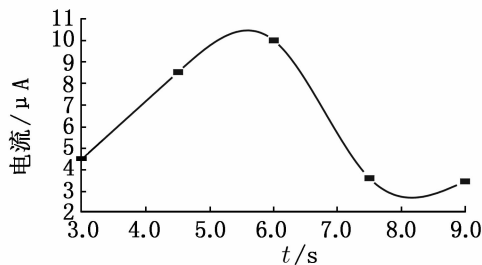


图7 静止时间对溶出峰电流的影响

Fig.7 Effect of quiet time on i_p

下,测得溶出峰电流与 Pb^{2+} 的浓度在 $2.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内呈很好的线性关系,线性回归方程为 $i = 9.9 \times 10^{-6} + 0.2695c$,线性相关系数为 0.9960,检出限为 5.0×10^{-8} mol/L,RSD 为 4.7% ($n=4$) (图 8),所以重现性良好。

2.8 实际水样的测定 吸取 10.0 mL 自来水按试验方法测定,用标准曲线法计算分析.于自来水中加入一定量的 Pb^{2+} 标准溶液,按上述方法测得回收率见表 1.

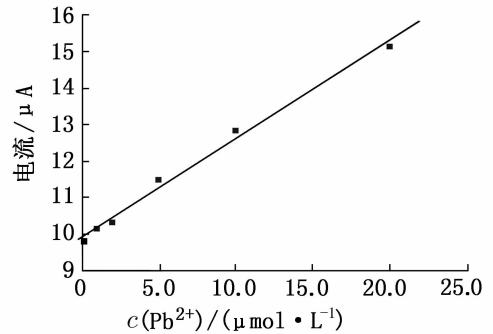


图 8 Pb^{2+} 的标准曲线

Fig.8 Standard curve of Pb^{2+} determination

表 1 测定结果及回收率实验

Tab.1 Determination results of sample and recovery

水样	含量	加入量/ (mol · L ⁻¹)	理论值 <i>i</i> /μA	实测值 <i>i</i> /μA	回收率/%	RSD/%
1	未测出	1.0×10^{-5}	1.545	1.530	99.0	
2	未测出	1.0×10^{-5}	1.545	1.537	99.5	1.7
3	未测出	1.0×10^{-5}	1.545	1.573	100.8	
4	未测出	1.0×10^{-5}	1.545	1.582	102.4	

参考文献:

[1] George A Zachariadis, Aristidis N Anthemidis, Peter G Bettas, et al. Determination of lead by on-line solid phase extraction using a PTFE micro-column and flame atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2002, 57: 919-927.

[2] MATOSO E, KUBOTA L T, CADPRE S. Use of silica gel chemically modified with zirconium phosphates for pre-concentration and determination of lead and copper by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2003, 60: 1105-1111.

[3] ZOU GAGH M, A García de Torres, E Vereda Alonso, et al. Automatic on-line preconcentration and determination of lead in water by ICP-AES using a TS-microcolumn [J]. *Talanta*, 2004, 62: 503-510.

[4] CHEN Shu-yu, ZHANG Zhi-feng, YU Hua-ming, et al. Determination of trace lead by hydride generation inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2002, 463: 177-188.

[5] JYH M Z, HSIEH H C, ANNAMALAI S K. Determination of lead (II) on a copper/mercury-plated screen-printed electrode [J]. *Anal Chim Acta*, 2000, 421 (2): 189-197.

[6] MASAWAT P, LIARUANGRATH S, SLATER J M. Flow injection measurement of lead using mercury-free disposable gold-sputtered screen-printed carbon electrodes

(SPCE) [J]. *Sens Actuat B*, 2003, 91 (1-3): 52-59.

[7] JYH M Z, CHIH C Y, ANNAMALAI S K. Voltammetric behavior and trace determination of Pb^{2+} at a mercury-free screen-printed silver electrode [J]. *Anal Chim Acta*, 2002, 464 (2): 229-235.

[8] JYHM Z, CHIH C Y, ANNAMALAI S K. Potential scan rate dependence of underpotential and bulk depositions of lead on screen-printed silver electrodes [J]. *Electrochim Acta*, 2001, 47 (6): 899-904.

[9] HONEYCHURCH K C, HART J P, COWELL D C. Voltammetric studies of lead at calixarene modified screen-printed carbon electrodes and its trace determination in water by stripping voltammetry [J]. *Sens. Actuat. B-Chem*, 2001, 77 (3): 642-652.

[10] HONEYCHURCH K C, HART J P, COWELL D C. Voltammetric studies of lead at a 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol modified screen-printed carbon electrode and its trace determination in water by stripping voltammetry [J]. *Anal Chim Acta*, 2001, 431 (1): 89-99.

[11] 费俊杰,黎拒难,易芬云. 桑色素修饰碳糊电极吸附溶出伏安法测定人尿中痕量铅 [J]. *理化检验-化学分册*, 1996, 32 (5): 282-283.

[12] HU Cheng-guo, WU Kang-bing, DAI Xuani, et al. Simultaneous determination of lead (II) and cadmium (II) at a diacetyldioxime modified carbon paste electrode by differential pulse stripping voltammetry [J]. *Talanta*, 2003, 60: 17-24.

[13] 杨天鸣,邓敏,钟利. PVC膜修饰粉末微电极溶出伏

安法测定水中铅(II) [J]. 分析实验室, 1999, 18 (5): 27-30.

- [14] 张海丽, 叶永康, 徐斌. 酸性铬蓝 K 固体石蜡碳糊修饰电极溶出伏安法测定痕量铅 [J]. 分析化学, 2000, 28 (2): 194-196.
- [15] ALBERTS F, LIERENA A, AlpzarJetal. A PVC-graphH-

ite composite electrode for electroanalytical use. Preparation and some applications [J]. Anal Chim Acta, 1997, 355: 23-32.

- [16] 孙微, 卢丹青, 李一峻, 等. PVC - 碳糊修饰电极的研制 [J]. 分析实验室, 2003, 22 (6): 40-43.

Determination of lead with PVC paste carbon electrode

LUO Li-jun^{1,2}, YE Yan-qing¹, ZOU Xiao-yong²

(1. Department of Chemistry, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The determination of lead with PVC paste carbon electrode (PVC - CPE) is presented. Under open circuit conditions, the PVC - CPE was soaked in an aqueous solution containing Pb^{2+} (0.1 mol/L KNO_3 at pH 11.0), then was scanned by a differential pulse voltammetry in the solution of HNO_3 0.15 mol/L. The anodic stripping voltammogram was recorded, and an anodic peak at -0.496 V (vs. Ag/AgCl) was observed. The detection limit was 5.0×10^{-8} mol/L. The linear range was 1.0×10^{-7} — 2.0×10^{-5} mol/L, and linear correlation coefficient was 0.996 0.

Key words: PVC - paste carbon electrode; differential pulse voltammetry; lead

* * * * *

(上接第 68 页)

参考文献:

- [1] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [2] 掌恩规. 实用精细化学品手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [3] 詹豪强. 直接电解合成烟酸和 L - 半胱氨酸盐 [J]. 广西化工, 1996, 25 (2): 17-22.
- [4] Sven Jaras. Preparation of nicotinic acid by biological oxidation of β - picoline [J]. J Appl Chem Biotech, 1977, 27: 499-509.
- [5] Matsumura Michio, Yokono Teruhisa. Preparation of nicotinic acid [P]. JP113162, 2003.
- [6] BHATTACHARYYA D, GUHA D K, ROY A N. Method

for producing nicotinic acid by gas phase oxidation of β - picoline [J]. Indian Chem Engin, 1983, 24 (1): 46-49.

- [7] Wantanabe Hitoshi, Hirai Shigehisa. Preparation of nicotinic acid [P]. JP200253556, 2002.
- [8] Asamidori Yasunobu, Hashiba Iaso, Takigawa Shinichiro. Method for producing nicotinic acid by liquid phase oxidation [P]. JP07233150, 1995.
- [9] BENJARA M. Reddy, Basude Manohar. Preparation of nicotinic acid [J]. Chemistry & Industry, 1992 (2): 182-183.
- [10] 中华人民共和国国家标准. 食品添加剂烟酸 [P]. GB14757—93.

Study on the synthesis of nicotinic acid with 3 - picoline oxidized by selenium dioxide

JIANG Li-hong, WANG Ya-ming, WU Hao

(School of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: The synthesis of nicotinic acid with 3 - picoline oxidized by selenium dioxide was studied. The suitable process conditions were obtained: the mole ratio of 3 - picoline/selenium dioxide was 1:1.6, the concentration of 3 - picoline was 2 mol/L, reaction temperature was 130 °C, reaction time was 120 min. In the condition, the yield of product was up to 40.3%, and the quality of product met the criterion of GB14757—93.

Key words: nicotinic acid; 3 - picoline; selenium dioxide; oxidization; synthesis