

# Investigation of Trace Copper (II) Sensor base on PAR/Ionic Liquids/Multi-walled Carbon Nanotubes Composite Film

Lanfang LI, Ping YANG, Hui CAI, Hongtu SONG, Qijin WAN\*

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of

Education, Wuhan, China Email: <u>rsqijinwan@163.com</u>

Abstract: PAR/Ionic liquids/multi-walled carbon nanotubes composite film modified electrode (PAR/IL/MWCNTs/GCE) was prepared by the combination of carbon nanotubes with ionic liquids, and with the characteristics of AR. The electrochemical properties of PAR/IL/MWCNTs/GCE were investigated, it indicates that the electrode has a sensitive response for copper (II) and can be used as a current-sensor of copper (II), using Differential Pulse Voltammograms, a fast, simple, sensitive and accurate analysis method of  $Cu^{2+}$  was established. The mechanism of adsorptive stripping for copper (II) on this electrode was investigated. Experiments were carried out on supporting electrolyte solution pH, preconcentration time and preconcentration potential. It shows the oxidation stripping peak current of  $Cu^{2+}$  was proportional to the logarithm of its concentration over the range  $1.0 \times 10^{-12}$  to  $1.0 \times 10^{-9}$  mol/L and proportional to the square root of its concentration over the range  $3.0 \times 10^{-9}$  to  $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L. The detection limit of  $Cu^{2+}$  was  $1.0 \times 10^{-13}$  mol/L(S=3N). Finally, this new method was successfully used to determine  $Cu^{2+}$  in practical water samples.

Keywords: Alizarin Red; Ionic liquids (IL); Multi-walled carbon nanotubes; Differential pulse anodic stripping voltammograms (DPASV); Cu (II)

# 基于聚茜素红/离子液体/多壁碳纳米管复合膜痕量铜(II)传 感器研究

李兰芳,杨平,蔡惠,宋宏图,万其进。

武汉工程大学化工与制药学院,绿色化学过程省部共建教育部重点实验室 武汉,中国,430073

Email: <u>rsqijinwan@163.com</u>

摘要:结合离子液体和多壁碳纳米管的优点,并以茜素红(AR)作为特征材料,制备了一种聚茜素红/离子液体 /多壁碳纳米管复合膜修饰电极(PAR/IL/MWCNTs/GCE)。研究了此复合膜修饰电极的电化学特性,结果表明, 该电极对铜(II)有极其灵敏的伏安响应,可作为铜(II)的电流型传感器,利用示差脉冲阳极溶出伏安技术,建 立起一种快速、简便、灵敏、准确的测定铜(II)含量的分析方法。讨论了铜(II)在该电极上吸附溶出的机理, 对支持电解质溶液 pH 值、富集时间、富集电位等条件进行了优化,在最佳条件下阳极溶出伏安峰电流分别在 1.0×10<sup>-12</sup>~1.0×10<sup>-9</sup> mol/L 范围内与铜离子浓度的对数和 3.0×10<sup>-9</sup>~1.0×10<sup>-7</sup> mol/L 范围内与铜离子浓度的平方根 呈线性关系,检测限可达 1.0×10<sup>-13</sup> mol/L (S=3N)。该电极用于实际水样中铜(II)的测定,结果满意。

关键词: 茜素红 (AR); 离子液体; 多壁碳纳米管; 示差脉冲阳极溶出伏安法; 铜(II)

# 1 引言

铜是生命所必需的微量元素之一,许多重要的酶 都有铜离子参与合成,正常人体中总含铜量约为 100~150 毫克,但摄入过量,则会使细胞受损和坏 死,导致脏器功能损伤。因此,铜缺乏或过量贮积 都会造成严重疾病。目前痕量铜的测定方法很多<sup>[1-3]</sup>, 但大都仪器昂贵,或者前处理复杂,不易推广。研究

\*通讯作者 本文系湖北省教育厅科研基金资助项目(D20091501) 快速、准确的分析方法在临床检验和环境分析上都具有重要的意义。

化学修饰电极扩展了电化学的研究领域,目前已应用于生命、环境、能源、分析、电子以及材料学等诸多方面<sup>[4,5]</sup>,近年来,碳纳米管的问世引起了广大研究人员的兴趣,碳纳米管作为电极材料,由于具有优异的导电性能和良好的稳定性,被广泛应用于电化学分析方面<sup>[6-8]</sup>。室温离子液体具有电化学窗口宽、导电率高、热稳定性和化学稳定性好、几乎没有可测量的

蒸气压、不易挥发、对有机物和无机物都有良好的溶 解性等优点。Pang 等<sup>[9]</sup>人用琼脂糖水凝胶将亚铁血红 素蛋白固定在玻碳电极上后,在离子液体[BMIM]PF<sub>6</sub> 中研究了它的电化学行为。但是,用离子液体结合碳 纳米管作为修饰电极来测定铜离子还未见报道。

我们结合离子液体和碳纳米管的优点,并以茜素 红试剂作为特征材料,制备了一种聚茜素红/离子液体 /多壁碳纳米管复合膜修饰电极。研究了此复合材料修 饰电极的电化学特性,结果发现,该电极对铜(II)有 极其灵敏的伏安响应,可作为铜(II)的电流型传感器, 利用示差脉冲阳极溶出伏安技术,建立起一种快速、 简便、准确的测定痕量铜的分析方法,有望应用于临 床检验和环境水体分析中。

### 2 实验部分

## 2.1 仪器与试剂

CHI760B 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); 三电极体系:聚茜素红/离子液体/多壁碳纳米管复合膜修饰玻碳电极(PARS/IL/MWCNTs/GCE)为工作电极,铂丝电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,文中所有电位均相对于参比电极而言。

离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 (BMIMPF<sub>6</sub>);N,N-二甲基甲酰胺(DMF);多壁 碳纳米管(MWCNTs);茜素红(ARS),硝酸镉、硝 酸铅、硫酸铜分别配制成1.0×10<sup>-3</sup> mo1/L 水溶液,避 光保存;其它试剂均为分析纯试剂,使用前未经纯化 处理。试验用水为超纯水(18.2 MΩ.cm),所有试验 均在室温下进行。

## 2.2 复合膜修饰电极的制备

(1)离子液体/多壁碳纳米管修饰电极的制备 (IL/MWCNTs/GCE)

取适量 BMIMPF<sub>6</sub>与 DMF 按 1:4(体积比)的 比例混溶<sup>[10]</sup>,将 1 mg 羧基化碳纳米管超声分散于 1 mL 该 BMIMPF<sub>6</sub>与 DMF 的混合溶液中,得多壁碳纳米管 悬浮液。然后用微量进样器取 5 叱 多壁碳纳米管分散 液滴涂在预处理好的玻碳电极表面,室温下挥发晾干, 即制得 IL/MWCNTs/GCE。

(2)聚茜素红/离子液体/多壁碳纳米管复合修饰 电极(PAR/IL/MWCNTs/GCE)的制备

分别取 2 ml 1.0×10<sup>-3</sup> mol/L 茜素红与 pH=6.8 的磷酸 盐 缓 冲 溶 液 , 混 合 而 得 聚 合 溶 液 。将 IL/MWCNTs/GCE 电极置于其中,接通三电极系统并

与仪器连接,于-1.4~+1.8 V 电位范围内,以 100 mV/s 的 扫 速 循 环 扫 描 10 圈,所得即为 PAR/IL/MWCNTs/GCE 修饰电极。

## 3 结果与讨论

#### 3.1. PAR/IL/MWCNTs/GCE 交流阻抗特性

用交流阻抗法分别对裸玻碳电极和 PAR/IL/MWCNTs/GCE进行了表征。如图1所示,在 选定的频率范围内,裸玻碳电极上探针[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3,44</sup> 的阻抗谱图基本是一条直线(曲线 a),这说明了 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3,44</sup>-非常容易到达电极表面发生反应,电化学 反应较快,电极上不存在阻挡电子传递的物质,因此 电极反应受扩散控制。而在PAR/IL/MWCNTs/GCE上, 探针 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3,44</sup>的阻抗谱图在高频部分出现半圆, 而在低频区得到近似直线(曲线 b),说明复合膜的形 成部分地阻碍了电子的传递,由于膜内的针孔缺陷, 探针分子可以通过它到达电极表面,[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3,44</sup>-在膜 电极上的反应是由传荷和扩散共同控制的<sup>[11]</sup>。



Figure 1. Impedance plots of bare glassy carbon electrode (a) and PAR/IL/MWCNTs/GCE (b)

图 1 裸电极(a)和 PAR/IL/MWCNTs/GCE(b)上的交流阻抗图

# 3.2 PAR/IL/MWCNTs/GCE 对 Cu(II)的伏安响 应

图 2 为 Cu(II) 在 裸 玻 碳 电 极 和 PAR/IL/MWCNTs/GCE 上的示差脉冲阳极溶出伏安 图,图2中曲线b可见,在裸玻碳电极上Cu<sup>2+</sup>也有一 较小的溶出峰,其峰电位为-0.008V。而在 PAR/IL/MWCNTs/GCE上(曲线a),Cu(II)的还原峰



电位为-0.002 V,且峰电流显著增大,充分说明了所制备的复合修饰电极对 Cu(II)具有极高的伏安响应灵敏度。



Figure 2 Differential pulse anodic stripping voltammograms (DPASV) of PAR/IL/MWCNTs (a) and GCE (b) in  $1.0 \times 10^{-8}$  mol/L Cu SO<sub>4</sub>



# 3.3 PAR/IL/MWCNTs/GCE 对 Cu(Ⅱ)的富集和 溶出机理浅析

电极过程的富集溶出的可能机理如下:

Cu(II)在-0.8 V 电位下搅拌预富集 390 s 后,在沉积电位作用下被还原为零价铜,电极反应可表示为:

# Cu (II) + 2e + PAR/IL/MWCNTs/GCE $\rightarrow$ Cu (PAR/IL/MWCNTs/GCE)

预富集完成后,停止搅拌,静置 30 秒后从 -0.4~0.6 V 进行示差脉冲阳极溶出扫描,此时富集到复合修 饰膜表面的 Cu 被氧化为 Cu(II)而重新进入溶液,对 应的电极反应为:

Cu (PAR/IL/MWCNTs/GCE) - 2e  $\rightarrow$ Cu (II) + PAR/IL/MWCNTs/GCE

## 3.4 测定 Cu(II)工作曲线的绘制

用  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的 CuSO<sub>4</sub>储备液配制成  $1.0 \times 10^{-6}$ ,  $1.0 \times 10^{-7}$ ,  $8.0 \times 10^{-8}$ ,  $5.0 \times 10^{-8}$ ,  $3.0 \times 10^{-8}$ ,  $1.0 \times 10^{-8}$ ,  $8.0 \times 10^{-9}$ ,  $5.0 \times 10^{-9}$ ,  $3.0 \times 10^{-9}$ ,  $1.0 \times 10^{-9}$ ,  $8.0 \times 10^{-10}$ ,  $5.0 \times 10^{-10}$ ,  $5.0 \times 10^{-10}$ ,  $1.0 \times 10^{-10}$ ,  $5.0 \times 10^{-11}$ ,  $1.0 \times 10^{-11}$ ,  $5.0 \times 10^{-12}$ ,  $1.0 \times 10^{-12}$  mol/L 的 CuSO<sub>4</sub> 标准系列。在 pH=3.6 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中,控制富集电位为-0.8V,富集



Figure 3. The relationship between the peak currents and the concentrations of Cu<sup>2+</sup>

A. c(Cu<sup>2+</sup>): 3.0×10<sup>-9</sup>, 5.0×10<sup>-9</sup>, 8.0×10<sup>-9</sup>, 1.0×10<sup>-8</sup>, 3.0×10<sup>-8</sup>, 5.0×10<sup>-8</sup>, 8.0×10<sup>-8</sup>, 1.0×10<sup>-7</sup> mol/L

B. c(Cu<sup>2+</sup>): 1.0×10<sup>-12</sup>, 5.0×10<sup>-12</sup>, 1.0×10<sup>-11</sup>, 5.0×10<sup>-11</sup>, 1.0×10<sup>-10</sup>, 5.0×10<sup>-10</sup>, 8.0×10<sup>-10</sup>, 1.0×10<sup>-9</sup> mol/L

#### 图 3 示差脉冲阳极溶出峰电流与 $\mathrm{Cu}^{2^+}$ 浓度的关系

时间为 390s,采用示差脉冲阳极溶出伏安法进行测定。 结果表明,在  $3.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-7}$  mol/L 浓度范围内, 峰电流与 CuSO<sub>4</sub>浓度的平方根呈良好的线性关系(图 3A),线性回归方程为  $I_{pa}$ = -1.411×10<sup>-7</sup>+0.0491 $c^{1/2}$ ,相 关系数 R=0.9957;在  $1.0 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-9}$  mol/L 浓度 范围内,峰电流与 CuSO<sub>4</sub>浓度的对数呈良好的线性关 系(图 3B),线性回归方程为  $I_{pb}$ =3.917×10<sup>-6</sup>+2.140 ×10<sup>-7</sup>log*c*,相关系数 R=0.9974;检测限可达  $1.0 \times 10^{-13}$ mol/L。

#### 3.5 稳定性与重现性

使用 AR/IL/MWCNTs/GCE 对 1.0×10<sup>-8</sup> mol/L 的 CuSO<sub>4</sub>溶液平行测定 10 次,峰电流基本稳定,其相对 标准偏差为 4.8%,由此可以说明该复合修饰电极体系

的重现性良好。与新制备的 AR/IL/MWCNTs/GCE 相比,使用放置 48 小时后的电极测定同一浓度的 CuSO4 溶液,其峰电流变化很小,电极放置一周后再用来测定同一浓度的 CuSO4 溶液,其峰电流减小 6.9%,表明 PAR/IL/MWCNTs/GCE 具有较长的使用寿命和良好的稳定性,可以用于实际样品的分析测定。

# 3.6 实际水样的测定

分别采集了校园内自来水和井水作为样品,测定 其中的铜含量。对 Cu(II)的测定做了加标回收实验, 回收率在95.2%~105.2%之间,相对标准偏差在4.1~6.3 范围内,其结果令人满意,数据见表 1.

Table 1. Determination of water

表 1. 实际水样的测定

样品	原始量 Original (mol/L)	加入量 Added (mol/L)	测得量 Found (mol/L)	回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)
自来水(Cu <sup>2+</sup> )	1.2×10 <sup>-9</sup>	1.0×10 <sup>-9</sup>	2.1×10 <sup>-9</sup>	97.6	4.7
		3.0×10 <sup>-9</sup>	4.0×10 <sup>-9</sup>	95.2	5.2
		5.0×10 <sup>-9</sup>	6.4×10 <sup>-9</sup>	103.1	4.1
井 水 (Cu <sup>2+</sup> )	5.5×10 <sup>-9</sup>	3.0×10 <sup>-9</sup>	9.1×10 <sup>-9</sup>	105.2	6.3
		5.0×10 <sup>-9</sup>	10.0×10 <sup>-9</sup>	96.0	5.5
		8.0×10 <sup>-9</sup>	13.7×10 <sup>-9</sup>	101.8	4.9

# References (参考文献)

- Wu Yi-Mei, Chen Jian-Rong. Chinese Pharmaceutical Anaysis, 1997, 17(4): 235~238
- 吴一梅,陈建荣,药物分析杂志,1997,17(4):235~238
- [2] Pournaghi Azar M H, Dastangoo H. Microchemical Journal, 2000, 64(8): 187~194
- [3] Zhang Xiu-Yao. Physical Testing and Chemical Analysis(part B), 2001, 37(1):  $5 \sim 9$ 
  - 张秀尧,理化检验,2001,37(1):5~9
- [4] Qijin Wan, Xiaoxia Wang, Xing Wang, Nianjun Yang. Polymer, 2006, 47: 7684~7692
- [5] Nianjun Yang, Xiaoxia Wang, Qijin Wan. Electrochimica Acta, 2006, 51: 2050~2056
- [6] Chu Dao-Bao, Wu He-Zhen, Chen Zhong-Ping, Yin Xiao-Juan. Chinese J. Anal. Chem. 2006, 34(9): 1269~1272

褚道葆,吴何珍,陈忠平,尹晓娟,分析化学,2006,34 (9): 1269~1272

- [7] Du Pan, Shi Yan-Mao, Wu Ping, Lu Tian-Hong, Cai Chen-Xin、 Chinese J. Anal. Chem. 2006, 34(12): 1688~1692 杜攀,石彦茂,吴萍,陆天虹,蔡称心,分析化学, 2006, 34 (12): 1688~1692
- [8] Zheng Li, Song Jun-Feng. Chinese J. Anal. Chem. 2007, 35(7): 1018~1020

郑莉, 宋俊峰, 分析化学, 2007, 35 (7): 1018~1020

- [9] Wang S F, Chen T, Zhang Z L, Shen X C, Lu Z X, Pang D W, Kwok-Yin W. Langmuir, 2005, 21: 9260~9266
- [10] Ewa Rozniecka, Galyna Shu, Juliette Sirieix-Plenet, Laurent Gaillon, Marcin Opallo. Electrochemistry communications, 2005, 7: 299 ~304
- [11] Bendyopadhyay K, Vijayamohanan K, Shekhawat G.S.et.al. J.Electroana1. Chem. [J], 1998.447: 11-16