

聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极的电化学行为及分析应用*

王洪海^{1,3} 朱爱梅¹ 石光辉¹ 胡印月² 张莉² 王赧胤^{2**}

(1. 扬州环境资源职业技术学院, 扬州, 225127; 2. 扬州大学化学化工学院, 扬州, 225002;
3. 江苏省环境材料与工程重点实验室, 扬州, 225002)

摘要 研究了拉莫三嗪在玻碳电极上的电化学修饰及其修饰电极的电化学行为. 在 H_2SO_4 介质中, 采用循环伏安法制备了聚拉莫三嗪膜修饰玻碳电极 (PLTG/GCE), 并对修饰层进行了表征; 同时研究了用同位铋膜的方法, 制得聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极 (PLTG/Bi/GCE). 实验结果表明, 铅在聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极上可得到灵敏的阳极溶出峰. 在最佳实验条件下, Pb^{2+} 浓度与其峰电流在 4.8×10^{-8} — $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性, 线性关系为 $R=0.9979$, 检测限为 $8.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 应用于实际水样中 Pb^{2+} 的测定, 结果满意.

关键词 聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极, 溶出伏安法, 铅.

环境中微量的重金属离子不仅造成环境污染, 而且进入生物链后会危害人的正常生长发育. 近几年, 重金属离子的检测已成为环境科学和分析化学所关注的焦点^[1]. 铅是一种严重危害人类健康的重金属元素, 它可以影响神经、造血、消化、免疫、骨骼等各类器官. 更为严重的是, 它影响婴幼儿的生长和智力发育、神经行为和学习记忆等脑功能, 严重的可造成痴呆^[2].

目前, 测定铅离子的方法, 主要有石墨炉原子吸收光谱法^[3]、X-射线荧光光谱法 (XRF)^[4]、火焰原子吸收光谱法 (AAS)^[5-6]、等离子体发射光谱法^[7]、阳极溶出伏安法^[8-11]等. 在这些分析方法中, 阳极溶出伏安法具有操作简单、灵敏度高、费用低等特点, 是测定铅离子的分析方法之一. 聚合物膜修饰电极因其独特的优点被广泛应用于痕量金属离子如 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的测定^[12-13]. Wang 等^[14] 率先报道了碳基铋膜电极 (BiFE) 具有相当于汞膜电极的溶出伏安分析性能, 如高灵敏度、高分辨率、高析氢过电位、低背景电流等. Zhu 等^[15] 报道了用铋膜/聚苯胺 (Poly (aniline)) 修饰玻碳电极直接测定痕量的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} . Wu 等^[16] 用铋膜/2-氨基苯磺酸修饰玻碳电极通过循环伏安法测定了 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} . 聚合物膜与铋膜的双层修饰使修饰电极在测定金属离子方面具有更加优越的性能^[17-18].

拉莫三嗪为一种三嗪类含氮杂环有机化合物, IUPAC 命名为 3,5-二氨基-6-(2,3-二氯苯基)-1,2,4-三嗪. 由于 1,3,5-均三嗪环单元具有高电子亲合性^[19], 同时含氮的化合物有利于作为金属离子的配体, 因此可用于检测多种金属离子^[20].

本文通过电化学方法将拉莫三嗪电化学聚合到玻碳电极表面制得聚拉莫三嗪膜化学修饰电极 (记为 PLTG/GCE), 然后加入适量的铋离子, 通过吸附作用制得聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极 (记为 PLTG/Bi/GCE). 采用阳极溶出微分脉冲伏安技术, 提出了一种测定痕量 Pb^{2+} 的新颖、可靠的电化学方法. 电极的制备以聚拉莫三嗪膜修饰电极为工作电极, 在 -1.3 V 通过阳极溶出微分脉冲伏安法连续电沉积 Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 而成. 实验结果表明, 与铋膜修饰电极和聚拉莫三嗪膜修饰电极相比, 该修饰电极对 Pb^{2+} 有更灵敏的电化学响应. 同时, 由于电极表面在双层膜的作用下, 有效避免了 Pb^{2+} 在电极表面的沾污, 每次溶出后可方便地将电极表面更新, 因此, 能保证每次测定的重现性.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660B、CHI1312 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司), 三电极体系: 玻碳电极 (GCE),

2011年9月13日收稿.

* 国家自然科学基金资助课题 (20975091), 2010年江苏省大学生实践创新基金资助项目 (编号:2010-470), 2011年度省级重点实验室开放课题 (K11035) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: wangcy@yzu.edu.cn

$\phi = 3$ mm, 上海辰华仪器有限公司)或聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂片电极为对电极;pHS-2型pH计(上海雷磁仪器厂);XLNA-1002微型超声波清洗机(常州新理念超声波设备有限公司),环境扫描电子显微镜(XL-30ESEM,荷兰PHILIPS)。

拉莫三嗪(太原市瑞和丰科贸有限公司,纯度99%,未进一步提纯); $3.070 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ 储备液由适量的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶于二次蒸馏水中配制; $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ 溶液;醋酸缓冲溶液($\text{pH} = 5.8$)由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaAc}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAc}$ 按一定比例混合而成;其余试剂均为分析纯;实验溶液均用二次蒸馏水配制。所有实验都在室温下完成。

1.2 聚拉莫三嗪膜修饰电极的制备

将玻碳电极($\phi = 3$ mm)依次用金相砂纸 $0.05 \mu\text{m}$ 氧化铝粉末与水的混合物抛光成镜面,再依次经1:1 HNO_3 、无水乙醇和二次蒸馏水超声清洗。将清洗好的电极置于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 中在 -0.4 — 1.2 V 范围内进行循环伏安扫描,直到获得稳定的循环伏安图为止。

将预处理好的玻碳电极置于含 $3.904 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 拉莫三嗪的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 底液中,在 -1.0 — $+2.0 \text{ V}$ 范围内,以 $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率循环扫描15圈即可获得聚拉莫三嗪膜修饰电极(PLTG/GCE)。用二次蒸馏水将聚合好的电极清洗干净,在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 底液中进行循环伏安扫描至稳定,放入磷酸盐缓冲溶液($\text{pH} 6.86$)中保存备用。

1.3 实验步骤

向电解池中移入25.00 mL醋酸缓冲溶液($\text{pH} = 5.8$),加入适量的 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 标准溶液,以聚拉莫三嗪修饰电极为工作电极,铂丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,采用同位镀铋的方法, -1.3 V 电位下富集300 s,在聚拉莫三嗪修饰电极上镀上一层铋膜,即制备出聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极。同理可用玻碳裸电极制备铋膜修饰电极,在 -0.8 — $+0.2 \text{ V}$ 范围内进行示差脉冲伏安扫描,根据峰电流的大小对铅离子进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 拉莫三嗪在玻碳电极表面的电化学聚合

从图1可知,在 -1.0 — 2.0 V 范围内进行电化学循环伏安扫描,在第一圈扫描时,分别在 1.8 V 和 -0.46 V 处出现明显的氧化峰和还原峰,这可能是拉莫三嗪单体在高电位引发下发生氧化和还原反应;在第二圈扫描时,在 1.6 V 处出现氧化峰, -0.46 V 和 -0.8 V 处出现还原峰,可能标志着二聚体的形成;随着扫描圈数的增加,氧化峰的电位不变,但氧化峰电流逐渐增加,同时 -0.46 V 处的还原峰的电位有明显正移的趋势,并且电流也逐渐增大; -0.8 V 处的还原峰电位仅略有正移,电流也渐增大;6圈扫描过后,氧化峰电流增加变缓,但两还原峰电流继续明显增大;8圈扫描过后还原峰电位分别可正移至 -0.2 V 和 -0.75 V 处,还原峰电流增加变缓,而氧化峰电位和电流大小基本保持稳定。循环伏安扫描结束后,用蒸馏水清洗电极表面发现一层蓝色物质。以上过程表明在玻碳电极表面形成聚合物PLTG膜。

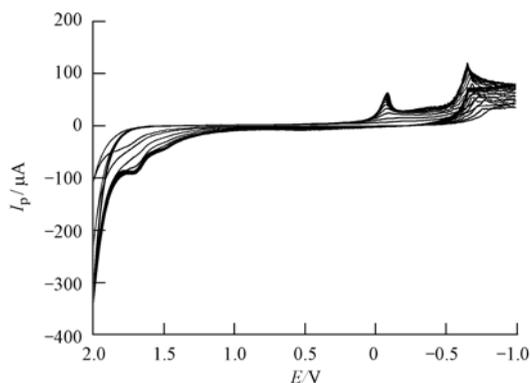


图1 拉莫三嗪在玻碳电极表面的电化学聚合

条件: $3.904 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 拉莫三嗪的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 底液,电位窗口: -1.0 — 2.0 V ,扫描速率: $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描次数:15圈

Fig. 1 Cyclic voltammograms of glassy carbon electrodes in lamotrigine

2.2 聚拉莫三嗪膜的电化学表征

以 $K_3[Fe(CN)_6]$ 为探针分子,采用循环伏安法测试聚拉莫三嗪膜修饰电极的电化学性能(图 2),发现修饰电极出现不对称峰,与裸玻碳电极相比,氧化还原峰电位差值变大, $\Delta E = 200$ mV,峰高增加.

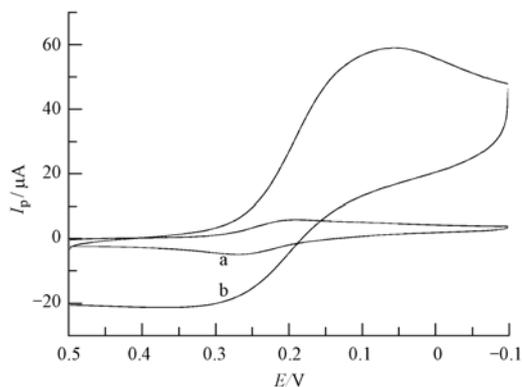


图 2 聚拉莫三嗪膜修饰电极(b)和裸玻碳电极(a)在 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} K_3Fe(CN)_6 / 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} KNO_3$ 中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammogram of $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} K_3Fe(CN)_6 / 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} KNO_3$ solution on bare GC electrode(a) and PLG/GC electrode(b)

以 $K_3[Fe(CN)_6]$ 为探针分子,利用交流阻抗技术对裸玻碳电极和不同厚度修饰膜的电极进行表征,结果如图 3 所示.曲线 a、b、c 分别表示裸玻碳电极和不同膜厚度修饰电极的阻抗谱 Nyquist 图形. Z' 和 Z'' 分别表示阻抗谱实部和虚部.由图 3a 可知,在裸玻碳电极上,探针 $K_3[Fe(CN)_6]$ 的阻抗谱图在高频部出现小半圆部分,说明电荷转移电阻较小,电化学反应速率较快.由曲线 b 和 c 可知,随着修饰层膜厚度增加,在高频区部分的半圆弧直径增大,这表明膜对电子传递有阻碍作用,同时也说明电极表面存在修饰层.

用扫描电镜表征了聚合物的形貌,如图 4 所示,通过电化学聚合在玻碳电极表面生成了一些片状聚合物,增大了电极表面的活性面积,有利于 Pb^{2+} 在电极表面吸附溶出,同时再次证明拉莫三嗪确已聚合而不是单分子吸附.

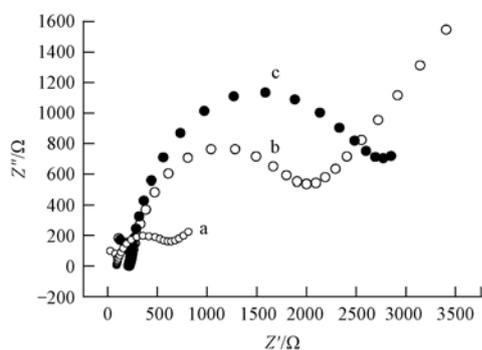


图 3 聚拉莫三嗪膜修饰电极(b、c)和裸玻碳电极(a)的交流阻抗谱

Fig. 3 AC impedance spectra of bare GC electrode (a) and PLG/GC electrode(b, c)

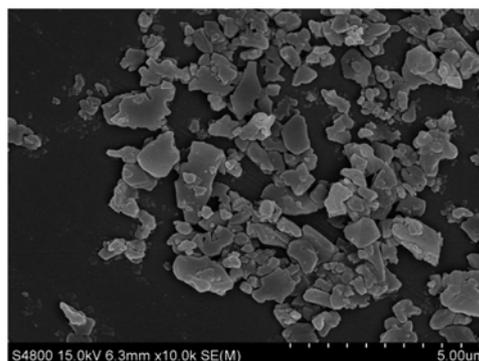


图 4 聚拉莫三嗪膜修饰电极的扫描电镜图(SEM)

Fig. 4 Scanning electron micrographs (SEM) of PLG/GC electrode

2.3 Pb^{2+} 在聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极上的电化学行为

图 5 为醋酸缓冲溶液($pH = 5.8$)中 $4.912 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} Pb^{2+}$ 在裸玻碳电极(曲线 a)、铋膜修饰电极(曲线 c)(含 $4 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} Bi^{3+}$)聚拉莫三嗪膜修饰电极(曲线 b)和聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极(曲线 d)的阳极溶出伏安曲线.由图 5 可见,在裸玻碳电极上观察到一个宽而小的峰,在铋膜电极上其

峰电流得到明显的增强. 这主要是由于铋离子在玻碳电极表面形成许多不连续的颗粒以致它能进一步与金属离子形成二元合金. 在聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极上, 在 -0.62 V 和 -0.18 V 分别出现 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 的阳极溶出氧化峰, Bi^{3+} 氧化峰电流大于在铋膜修饰电极上的电流, Pb^{2+} 氧化峰电流明显大于在裸玻碳电极、铋膜修饰电极和聚拉莫三嗪膜修饰电极上的电流, 说明聚拉莫三嗪/铋膜复合膜修饰电极更加有利于 Pb^{2+} 在固体电极上的阳极溶出. 聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极的制备可以分成两个阶段: 首先用电化学方法制备聚拉莫三嗪修饰玻碳电极; 然后加入适量的铋离子. 这类修饰电极能够阻止铋膜表面的磨损以及对活性化合物的吸附, 同时增强了修饰电极对金属离子检测的灵敏度^[15-18].

2.4 Pb^{2+} 在聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极上测定条件的选择

2.4.1 电聚合条件的影响

膜的厚度对 Pb^{2+} 在聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极上溶出峰电流有显著影响. 从图 6 可知, 当电化学聚合圈数为 15 时, Pb^{2+} 在修饰电极上溶出峰电流达到最大, 但当聚合圈数不断增加时, 峰电流反而减小, 这是由于过厚的膜反而减小了电子在膜上的传输速率, 故本实验选择拉莫三嗪在聚合过程中的扫描圈数为 15 圈.

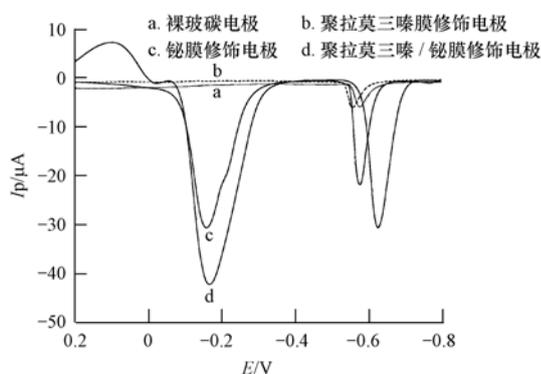


图 5 Pb^{2+} 在聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极上的电化学行为

$E = -1.3\text{ V}$ 富集 300 s, 振幅 = 0.05 V, 脉冲宽度 = 0.05 s, 静止 30 s

Fig. 5 The anodic stripping voltammograms of Pb^{2+} on bare GC electrode

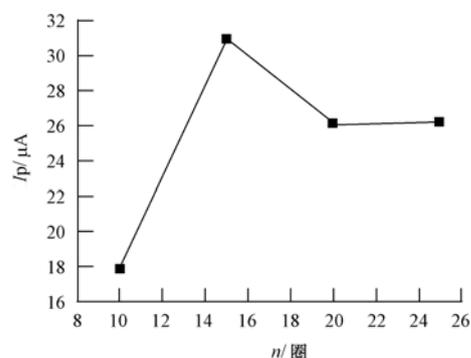


图 6 PLG 电聚合扫描次数对 Pb^{2+} 在聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极上溶出峰电流的影响

Fig. 6 Effect of PLG electropolymerization scan times on the stripping peak current of Pb^{2+} on the PLG/ Bi^{3+} /GC electrode

2.4.2 铋浓度对 Pb^{2+} 峰电流的影响

图 7 给出了在不同 Bi^{3+} 浓度下, 采用阳极溶出伏安法测得的 Pb^{2+} 阳极峰电流与 Bi^{3+} 浓度之间的关系曲线. 由图 7 可见, 加入铋离子不仅可以提高修饰电极的灵敏度而且增强电极的稳定性. 当溶液中铋离子浓度从 0 — $2.0 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 变化时, Pb^{2+} 阳极峰电流先增大后减小. 可能的原因是: 当 Bi^{3+} 浓度较低时, 在相同的沉积时间内, 起催化作用的金属铋沉积量太少, Pb^{2+} 阳极峰电流较小; 然而, 当 Bi^{3+} 浓度较大时, 在相同的沉积时间内, 起催化作用的金属铋沉积量太多, 铋占据了聚合物电极上较多的空位, 阻碍 Pb^{2+} 沉积, 也影响了 Pb^{2+} 的溶出峰电流. 当溶液中铋离子浓度为 $1.2 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 阳极峰电流达到最大, 故选择铋离子浓度为 $1.2 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.4.3 支持电解质和底液酸度对 Pb^{2+} 溶出峰电流的影响

不同支持电解质, 如 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HAc-NaAc}$ ($\text{pH} = 5.8$), $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ PBS}$ ($\text{pH} = 5.0$), B-R ($\text{pH} = 5.0$), $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 对 Pb^{2+} 在聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极上的阳极溶出峰电流有显著的影响. 实验结果表明, 在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HAc-NaAc}$ ($\text{pH} = 5.8$) 介质中, Pb^{2+} 的溶出峰电流达到最大. 故本实验以 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HAc-NaAc}$ ($\text{pH} = 5.8$) 缓冲溶液作为底液.

图 8 给出了以 HAc-NaAc 溶液为底液, 在不同 pH 值条件下采用阳极溶出伏安法测得的 Pb^{2+} 溶出峰电流与 pH 之间的关系曲线, 由图 8 可见, 当 pH 为 5.8 时阳极峰电流影响最大, 故选择 $\text{pH} = 5.8$ 的 HAc-NaAc 溶液为底液.

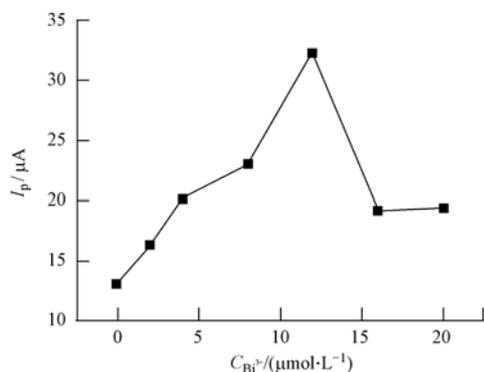


图7 Bi^{3+} 浓度对 Pb^{2+} 溶出峰电流的影响

$E = -1.3 \text{ V}$ 富集 300 s, 振幅 = 0.05 V, 脉冲宽度 = 0.05 V, 静止 30 s

Fig. 7 Effect of Bi^{3+} concentration on the stripping peak current of Pb^{2+}

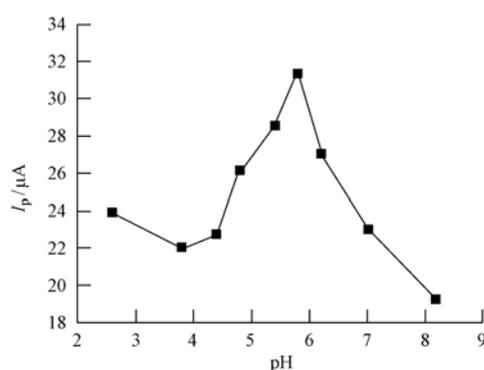


图8 pH 对 Pb^{2+} 溶出峰电流的影响

Fig. 8 Effect of pH on the stripping peak current of Pb^{2+}

2.4.4 富集电位和富集时间对 Pb^{2+} 峰电流的影响

图9a 给出了富集电位对 $4.912 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ 阳极峰电流的影响. 当富集电位在 -0.9 V 到 -1.3 V 范围内时, Pb^{2+} 阳极峰电流逐渐增加. 当富集电位在 -1.3 V 到 -1.5 V 范围内时, Pb^{2+} 阳极峰电流逐渐减小; 在 -1.3 V 时 Pb^{2+} 阳极峰电流最大, 故选择 -1.3 V 作为测定 Pb^{2+} 的最佳富集电位.

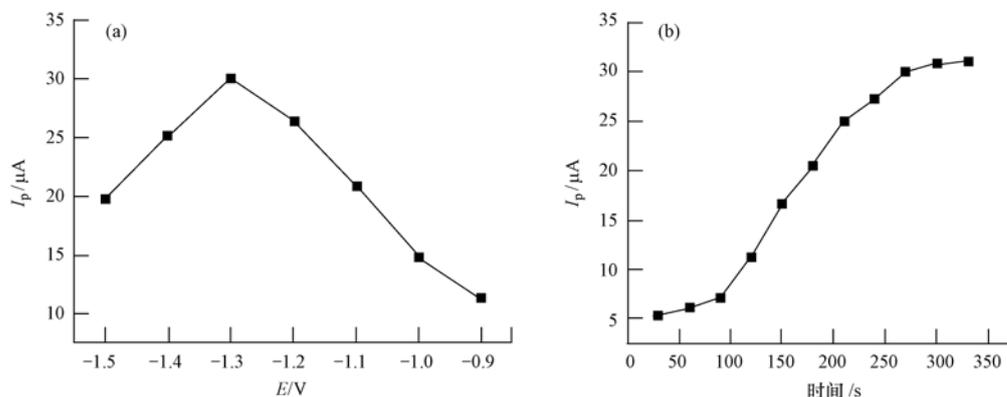


图9 富集电位和富集时间对 Pb^{2+} 峰电流的影响

Fig. 9 Effect of the accumulation potential and time on the stripping peak current of Pb^{2+}

在已选定的最佳实验条件下, 考察不同富集时间对 $4.912 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ 峰电流的影响. 由图9b 可知, 随着富集时间的不断增加 Pb^{2+} 的阳极溶出峰电流逐渐增大. 当富集时间小于 250 s 时, Pb^{2+} 峰电流不断增加, 275 s 以后增加幅度趋缓. 本实验中选择富集时间为 300 s.

2.4.5 线性范围和检测限的测定

图10 给出了在最佳条件下, 在修饰电极上改变 Pb^{2+} 的浓度而得到的示差脉冲伏安曲线, Pb^{2+} 在 $4.8 \times 10^{-8} \text{—} 1.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 阳极峰电流与浓度呈良好的线性关系, 其校正曲线方程为: $I_p (\mu\text{A}) = 39.42 \times C_{\text{Pb}^{2+}} (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) + 6.72$, 相关系数 $r = 0.9979$. 在信噪比为 $S/N = 3$ 时, 该方法的检测限为 $8.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 与文献报道过的测定 Pb^{2+} 的线性范围和检测限(表1)相比, 线性范围更宽, 检测限近似或略低.

2.4.6 电极的重现性

为了验证修饰电极的重现性, 在最佳实验条件下, 用同一修饰电极对 $4.912 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ 连续测定 12 次, 溶出峰电流相对标准偏差 2.82%; 在每次测定前重新修饰电极表面, 连续测定 6 次, 溶出峰电流相对标准偏差 4.46%. 实验结果表明, 该修饰电极有很好的稳定性和重现性.

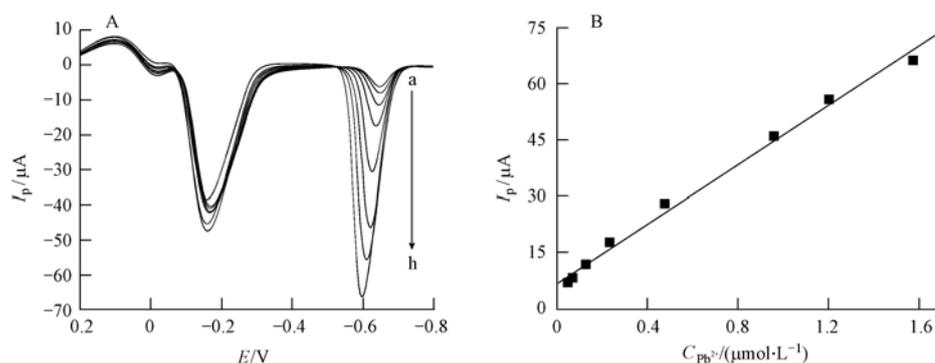


图 10 不同 Pb^{2+} 浓度在聚拉莫三嗪/铋膜修饰电极上溶出差异脉冲伏安曲线 (DPV) (A) 及线性关系 (B)

Pb^{2+} 浓度: a→h: 0.048, 0.073, 0.12, 0.24, 0.48, 0.97, 1.2, 1.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig. 10 The stripping voltammograms of different concentrations of Pb^{2+} on the PLG/Bi/GC electrode (A) and Linear curve between the stripping peak current and Pb^{2+} concentration (B)

表 1 不同修饰电极测定 Pb^{2+} 的线性范围和检测限

Table 1 Comparison of linear range and detection limit for Pb^{2+} at different electrodes

电极类型	线性范围	检测限
amercury-free screen-printed silver electrode ^[8]	5—80 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (2.4×10^{-8} — 3.9×10^{-7} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.46 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (2.2×10^{-9} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
Bismuth/poly(aniline) film electrode ^[15]	20—180 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (9.6×10^{-8} — 8.7×10^{-7} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.03 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (4.9×10^{-9} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
bismuth/poly(<i>p</i> -aminobenzene sulfonic acid) film electrode ^[16]	1.00—130.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (4.8×10^{-9} — 6.2×10^{-7} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.80 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 3.8×10^{-9} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
polymer-coated bismuth film electrodes ^[17]	2—60 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (9.6×10^{-9} — 2.9×10^{-7} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (9.6×10^{-9} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
carbon nanotube/Nafion composite film-modified electrode ^[18]	8.0×10^{-8} — 6.0×10^{-6} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	5.0×10^{-9} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica ^[21]	1.0×10^{-7} — 1.0×10^{-2} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	7.3×10^{-8} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
screen-printed electrode ^[22]	10—2000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (4.8×10^{-8} — 9.5×10^{-6} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (8.6×10^{-9} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
carbon paste electrode based on organically modified silicate ^[23]	2.0×10^{-7} — 1.4×10^{-6} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	3.8×10^{-8} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
PLTG/Bi/GCE	4.8×10^{-8} — 1.6×10^{-6} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	8.1×10^{-9} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2.4.7 干扰试验

考虑到实际样品中共存的离子对该方法存在干扰,本文研究了多种不同浓度的离子对 Pb^{2+} 测定的影响. 实验表明,对于 4.912×10^{-7} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 的溶液,相对误差为 $\pm 5\%$ 时,大量的常见离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ; 200 倍的 Cl^- ; 50 倍的 Co^{2+} ; 5 倍的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 均不干扰;但等量的 Ni^{2+} 干扰测定结果.

2.5 分析应用

为了评估修饰电极在实际样品中的实用性,采集自来水和湖水样品,用适量硝酸酸化后,在电热板上蒸发浓缩,直至富集 5 倍,待测. 实际测定时,取 5.00 mL 样品,加 20.00 mL pH = 5.8 醋酸缓冲溶液,在上述优化的条件下测定了 Pb^{2+} 的浓度,并做加标回收率实验,实验结果见表 2,其相对标准偏差分别为 4.02% 和 6.17%,回收率分别为 107.4% 和 101.5%. 由此可以看出本实验方法可以应用于实际样品中 Pb^{2+} 的检测. 为了进一步确认本实验方法的准确性,修饰电极被应用于分析铅离子的标准样品,结果满意.

表 2 环境水样中 Pb^{2+} 的测定结果(测定次数 $n=4$)Table 2 The measured results of Pb^{2+} in environment water samples ($n=4$)

水样	浓度/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	相对标准偏差/%	加入量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	测定值/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	平均回收率/%
自来水	0.0287	4.02	0.121	0.158	107.4
	0.0268				
	0.0294				
	0.0298				
湖水	0.0202	6.17	0.121	0.143	101.5
	0.0248				
	0.0265				
	0.0219				

3 结论

实验结果表明,在差分脉冲溶出伏安法中,聚拉莫三嗪膜修饰玻碳电极增强了对金属离子检测的灵敏度,比裸玻碳和铋膜修饰电极更灵敏,能够阻止铋膜表面的磨损以及对活性化合物的吸附;在测定过程中同位镀铋,形成聚拉莫三嗪/铋膜修饰玻碳电极,避免 Pb^{2+} 在聚拉莫三嗪膜修饰电极上的沾污,电极表面易还原。该修饰电极制备简单、重现性好、线性范围宽、灵敏度高;在最佳实验条件下, Pb^{2+} 浓度与其溶出峰电流在 4.8×10^{-8} — $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性,线性关系为 $r=0.9979$,检测限为 $8.1 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该方法操作简单,检测限低,因而在水环境检测中有一定的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 陈天金,魏益民,潘家荣. 食品中铅对人体危害的风险评估[J]. 中国食物与营养,2007,(2):15-18
- [2] Mushak P, Dams J M, Crochetti A F, et al. Prenatal and postnatal effects of low level lead exposure: Integrated summary of a report to the U. S. congress on childhood lead poisoning[J]. Environ Res, 1989, 50: 11-36
- [3] George Z Tsogas, Dimosthenis L Giokas, Athanasios G Vlessidis. Graphite furnace and hydride generation atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead, and tin traces in natural surface waters: Study of preconcentration technique performance[J]. J Hazard Mater,2009,163(2-3):988-994
- [4] Oi-Wah Lau, Sing-Yiu Ho. Simultaneous determination of traces of iron, cobalt, nickel, copper, mercury and lead in water by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration as their piperazino-1,4-bis(dithiocarbamate) complexes [J]. Anal Chim Acta,1993,280(2):269-277
- [5] Mehrorang Ghaedi, Ardeshir Shokrollahi, Khodabakhsh Niknam, et al. Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II), lead(II), palladium(II) and silver(I) in environmental samples[J]. J Hazard Mater,2009,168(2-3):1022-1027
- [6] Mustafa Soylak, Ayse Kars, Ibrahim Narin. Coprecipitation of Ni^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} for preconcentration in environmental samples prior to flame atomic absorption spectrometric determinations[J]. J Hazard Mater,2008,159(2-3):435-439
- [7] Hassan Karami, Mir Fazlollah Mousavi, Yadollah Yamini, et al. On-line preconcentration and simultaneous determination of heavy metal ions by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Anal Chim Acta,2004,509(1):89-94
- [8] Zen Jyh-Myng, Yang Chih-Chio, Annamalai Senthil Kumar. Voltammetric behavior and trace determination of Pb^{2+} at a mercury-free screen-printed silver electrode[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 464(2):229-235
- [9] 时康,王文婧,胡坤. 电化学活化玻碳/铋膜电极制备及铅、镉离子敏感分析法[J]. 电化学,2010,16(2):156-160
- [10] Fan Lishuang, Chen Jiuan, Zhu Shuyun, et al. Determination of Cd^{2+} and Pb^{2+} on glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of aromatic diazonium salts[J]. Electrochemistry Communications,2009,11(9):1823-1825
- [11] Christos Kokkinos, Anastasios Economou, Ioannis Raptis, et al. Lithographically fabricated disposable bismuth-film electrodes for the trace determination of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ by anodic stripping voltammetry[J]. Electrochim. Acta,2008,53(16):5294-5299
- [12] Zejli Hanane, Sharrock Patrick, Hidalgo-Hidalgo de Cisneros J L, et al. Voltammetric determination of trace mercury at a sonogel-carbon electrode modified with poly-3-methylthiophene[J]. Talanta,2005,68(1):79-85
- [13] Wagner K, Strojek J W, Koziel K. Electrochemical and quartz crystal microbalance studies of lead(II) deposition and stripping in the presence of copper on a gold electrode modified with 2,2'-bipyridyl in polyaniline[J]. Anal Chim Acta,2002,455(1):69-81
- [14] Wang J, Lu Jianmin, Hocoever S B, et al. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry [J]. Anal Chem, 2000,72(14):3218-3222

- [15] Zhu Weiwei, Li Nianbing, Luo Hongqun. Anodic stripping voltammetry determination of Pb(II) and Cd(II) at a bismuth/poly(aniline) film electrode[J]. *Anal Lett*, 2006, 39:2273-2284
- [16] Wu Yun, Li Nian Bing, Luo Hong Qun. Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(*p*-aminobenzene sulfonic acid) film electrode[J]. *Sens Actuat B*, 2008, 133(2):677-681
- [17] Georgia Kefala, Anastasios Economou. Polymer-coated bismuth film electrodes for the determination of trace metals by sequential-injection analysis/anodic stripping voltammetry[J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 576(2):283-289
- [18] Sun Dong, Sun ZhongMin. Electrochemical determination of Pb²⁺ using a carbon nanotube/Nafion composite film-modified electrode[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 2008, 38(9):1223-1227
- [19] Kim S W, Shim S C, Jung B J, et al. Synthesis and properties of new electroluminescent polymers possessing both hole and electron-transporting units in the main chain [J]. *Polymer*, 2002, 43(15):4297
- [20] Sigel H, Martin R B. Coordinating properties of the amide bond-stability and structure of metal-ion complexes of peptides and related ligands[J]. *Chem Rev*, 1982, 82(4):385-426
- [21] Ganjali M R, Motakef-Kazami N, Faridbod F, et al. Determination of Pb²⁺ ions by a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 173(1-3):415-419
- [22] Güell R, Aragay G, Fontàs C, et al. Sensitive and stable monitoring of lead and cadmium in seawater using screen-printed electrode and electrochemical stripping analysis[J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 627(2):219-224
- [23] Cardoso W S, Fonseca T, Marques A, et al. New Pb²⁺ carbon paste electrode based on organically modified silicate and its square wave anodic stripping voltammetric response for pretreated gasoline samples[J]. *J Braz Chem Soc*, 2010, 21(9):1733-1738

Determination of Pb(II) on poly(Lamotrigine) / bismuth composite film modified glassy carbon electrode by anodic stripping voltammetry

WANG Honghai^{1,3} ZHU Aimei¹ SHI Guanghui¹ HU Yinyue²
ZHANG Li² WANG Chengyin^{2*}

(1. Yangzhou Vocational College of Environment and Resources, Yangzhou, 225127, China;

2. Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, 225002, China;

3. Jiangsu Province Key Laboratory of Environmental Material and Environmental Engineering, Yangzhou, 225002, China)

ABSTRACT

A novel voltammetric method using a poly(lamotrigine)/bismuth composite film modified glassy carbon electrode was developed for the measurement of Pb(II) content at low concentration levels by anodic stripping voltammetry. Well-defined sharp stripping peaks from Pb(II) were observed with an extremely low baseline. The relationship between oxidation peak current and the concentration of Pb(II) was linear in the range of 4.8×10^{-8} — 1.6×10^{-6} mol · L⁻¹. The detection limit of Pb(II) is 8.1×10^{-9} mol · L⁻¹. The poly(lamotrigine)/bismuth/GCE was applied in the determination of Pb(II) in tap water and lake water samples with satisfactory results.

Keywords: Poly (lamotrigine)/bismuth/glassy carbon electrode, anodic stripping voltammetry, Pb(II).