

文章编号:1006-3471(2004)01-0059-06

壳聚糖修饰电极测定碘的研究

刘斌*, 孙向英, 徐金瑞

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362011)

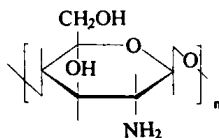
摘要: 应用共价键合法将壳聚糖修饰在玻碳电极表面,研究了 I^- 在该修饰电极上的微分脉冲阳极溶出伏安特性,并对相关机理进行探讨. 实验表明,修饰电极在 pH 为 4.0 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 溶液中,对 I^- 具有良好的吸附性和选择性,电极响应灵敏. 其阳极溶出峰电流在 $2.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} I^-$ 浓度范围内呈良好线性关系,检出下限达 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 该法应用于食用碘盐中总碘量的测定,取得较好的结果.

关键词: 壳聚糖;碘;化学修饰电极;阳极溶出伏安法

中图分类号: O 657.14

文献标识码: A

壳聚糖 (CTS) 是甲壳素脱去乙酰基生成的产物,结构式如下:



在壳聚糖的大分子链上,分布着许多羟基、氨基等活性基团,以及其他的亲水基和疏水基;其分子内和分子间的氢键,又形成了壳聚糖大分子的二级结构. 壳聚糖结构上的这一优点,使得它对许多离子、有机物、生物分子等具有离子交换、螯合和吸附等特性,因而被直接作为富集过程的吸附剂并在分析领域中得到广泛应用^[1~3]. 作为富集剂,可将壳聚糖进行改性,以提高其分析测定的灵敏度与选择性^[4],而在电化学领域,将壳聚糖或改性壳聚糖作为修饰材料制成化学修饰电极应用于电分析以及生物传感器也有报道^[5~9]. 李佳等^[10]制成了共价键合型壳聚糖修饰电极成功地应用于 NO_2^- 的测定,表现出壳聚糖作为修饰剂在电分析方面的广阔应用前景.

本文通过共价键合法将壳聚糖牢固修饰于玻碳电极表面,制成壳聚糖修饰电极,并应用于 I^- 的测定. 结果表明:修饰在电极表面的壳聚糖分子,其分子链上的大量活性基团 $-\text{NH}_2$ 在酸性介质中被质子化为 $-\text{NH}_3^+$,对 I^- 具有良好的吸附性和选择性,修饰电极微分脉冲阳极溶出伏安法测定 I^- 的灵敏度比纯玻碳电极的提高约 7 倍,检出限可达 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

收稿日期:2003-05-07;修订日期:2003-09-01

* 通讯联系人, Tel: (86-595) 2693675, E-mail: liumy@hqu.edu.cn

福建省自然科学基金项目(D0310016)资助

1 实验部分

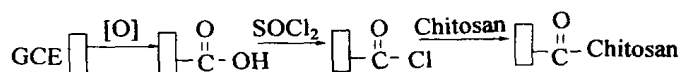
1.1 主要仪器与试剂

仪器: BAS100B/W 电化学分析仪(美国 BAS 公司). 三电极系统: 工作电极即为壳聚糖修饰玻碳电极; 参比电极为 Ag/AgCl; 辅助电极为铂丝.

试剂: 碘化钾标准溶液: $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 壳聚糖(浙江玉环县化工厂, 脱乙酰度 90%); 玻碳电极的氧化液: 0.3 g NaNO_3 与 4.5 g KMnO_4 混合溶于 40 mL 浓 H_2SO_4 中; 修饰液为壳聚糖甲酸溶液. 实验用试剂均为分析纯, 试液均由二次蒸馏水配制.

1.2 修饰电极的制备

按文献[7], 将基体玻碳电极(GC)先后在 4 号、6 号砂纸上磨平, 再于麂皮上继续打磨成镜面, 二次水冲净, 依次用 1:1 HNO_3 、无水乙醇、二次水超声波清洗 4 min. 将洗净的玻碳电极在氧化液中加热氧化 60 min 后, 再用 3% 的 H_2O_2 溶液浸泡 30 min 以还原电极表面粘附的 KMnO_4 , 然后将电极置于红外灯下烘干, 在氯化亚砷中浸泡回流加热 60 min, 取出电极用甲酸洗净, 再转移到修饰液中浸泡 30 min, 最后用甲酸冲洗粘附在表面的未共价键合壳聚糖, 由此而制成共价键合型壳聚糖修饰电极. 修饰过程反应式如下:



1.3 电化学实验方法

以 pH 为 4.0 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 溶液作底液, 加入适量 I^- 溶液, 于 +0.30 V (vs. Ag/AgCl, 下同) 搅拌富集 30 s, 在 +0.30 ~ 1.0 V 范围内以 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行微分脉冲阳极溶出伏安分析.

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖修饰液浓度和修饰时间的选择

实验表明, 壳聚糖修饰膜的厚度与其修饰液的浓度以及修饰时间有关. 当修饰时间较短或修饰液的浓度较低时, 会由于共价键合在电极表面的壳聚糖量少, 即修饰膜薄而使得能富集 I^- 的结合点位较少, 造成阳极溶出伏安分析的灵敏度不高; 但如修饰时间过长或修饰液的浓度偏高, 则因电极表面的修饰膜太厚, 电极阻抗增大, 从而导致 I^- 的阳极溶出峰电流降低. 进一步实验表明, 按上述电化学方法制成的修饰电极, 其修饰条件以修饰液浓度为 $0.03 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (壳聚糖甲酸溶液), 修饰时间以 30 min 最宜, 即所得到的 I^- 阳极溶出伏安峰电流最大, 峰形最好.

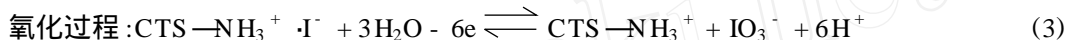
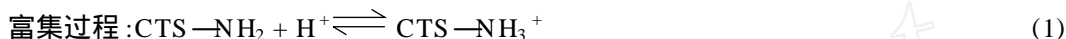
2.2 壳聚糖修饰电极的电化学特性

1) 电极的伏安特性

图 1 示出未修饰电极和壳聚糖修饰电极在相同条件下的伏安特性.

如图可见, 修饰电极对 I^- 的响应峰电流比未修饰电极的大 7 倍左右, 此表明壳聚糖修饰电极对试液中的 I^- 具有明显的富集效果, 这是因为壳聚糖分子链上含有许多呈弱碱性的

$-\text{NH}_2$ 活性基团,在酸性介质中被质子化为 $-\text{NH}_3^+$,通过 $-\text{NH}_3^+$ 与 I^- 的静电引力作用,能够有效地将 I^- 富集于电极表面.相应的电极过程为:



2) 电极的选择性

以 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 溶液作样液,考察共存离子对采用修饰电极测定样液中 I^- 含量的影响,结果表明:大量的碱金属、碱土金属离子,1000 倍的 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- 、 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- ,500 倍的 Cl^- 和 NO_2^- ,20 倍的 SO_3^{2-} 和 Br^- 均不干扰 I^- 的测定.

在 I^- 测定的电位范围内,大多数过渡金属离子也不产生干扰.

3) 电极的重现性与稳定性

使用同一根壳聚糖玻碳修饰电极连续测定 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{I}^-$ 样液 8 次,其相对标准偏差为 3.78 %,重现性较好;将使用后的修饰电极置于通风干燥处保存,连续工作 2 周(每日测定 1 次),电极的响应电流不变.

4) 电极测定 I^- 的线性范围与检出限

按图 1 实验方法,在检测液为 $2.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{I}^-$ 浓度的范围内, I^- 的阳极溶出峰电流随 I^- 浓度变化呈现良好的线性关系,即如图 2 所示,相应的检测下限为 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

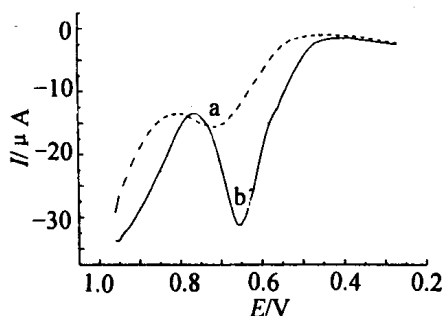


图 1 I^- 在未修饰玻碳电极(a)和壳聚糖修饰玻碳电极(b)上的阳极溶出伏安图

Fig. 1 Anodic stripping voltammograms of I^- on the unmodified GC electrode (a) and the chitosan modified GC electrode (b) basic solution: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{I}^-$ in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ (pH 4.0)

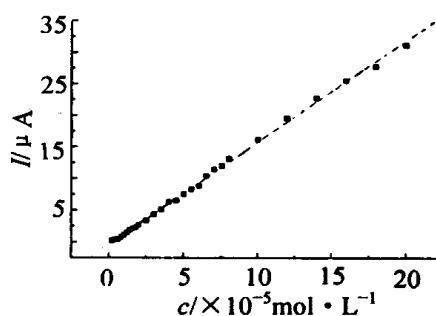


图 2 在壳聚糖修饰玻碳电极上 I^- 的阳极溶出峰电流随检测液中 I^- 浓度变化的关系

Fig. 2 Linear relationship between anodic stripping peak current of I^- on the chitosan modified GC electrode and iodine concentration correlation coefficient $r = 0.9992$

2.3 壳聚糖修饰电极测定条件的选择

1) 底液的选择

分别以相同浓度的 KCl 、 HNO_3 、 BR 缓冲液、 HAc-NaAc 缓冲液以及 KH_2PO_4 等溶液作底液,按图 1 实验方法,作 I^- 的微分脉冲阳极溶出伏安分析.结果表明,以 KH_2PO_4 作底液时, I^- 的溶出峰最大,峰形较好.且当 KH_2PO_4 浓度为 0.1 mol L^{-1} 时,灵敏度最高.因此本实验选择 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ 溶液作测定底液.

2) 底液 pH 值的选择

分别用 HCl 或 NaOH 调节 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ 底液的 pH,测定 I^- 的阳极溶出峰电流随底液 pH 值的变化,结果如图 3、4 所示.

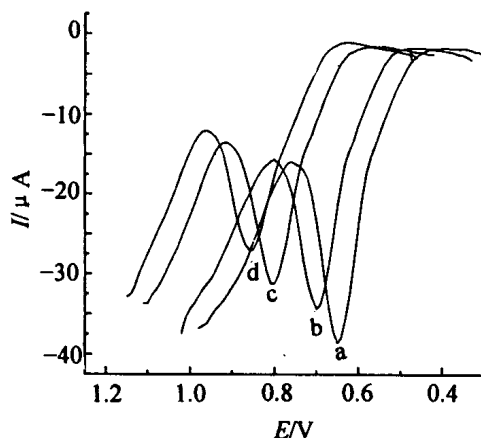


图 3 I^- 在壳聚糖修饰玻碳电极上于不同酸度底液中的阳极溶出伏安图

Fig. 3 Anodic stripping voltammograms of I^- on the chitosan modified GC electrode in basic solution with different pH

basic solution: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ I}^-$ in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$

pH: curve a) 4.0, b) 3.0, c) 2.5; d) 2.0

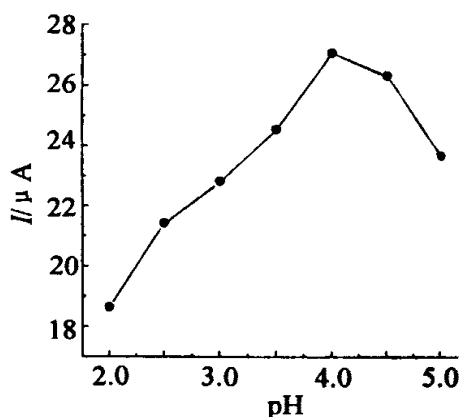


图 4 壳聚糖修饰电极上 I^- 的阳极溶出峰电流随底液 pH 值变化曲线

Fig. 4 Variation of anodic stripping peak current of I^- on the chitosan modified GC electrode with basic solution pH

basic solution: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ I}^-$ in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$

图 3 示出, I^- 的阳极溶出峰电位随底液酸度的变化而漂移,表明该电极过程有 H^+ 参与,从而佐证了前面(2.2 1))所提出的反应机理,同时也说明底液酸度的改变会影响该电极过程的电子传递速率;图 4 表明:当底液酸度较强时,该修饰电极对 I^- 的测定灵敏度不高,这与壳聚糖分子上的支链部分断裂有关,而且此时由于 I^- 与 H^+ 结合(形成 HI)而影响 I^- 与 $-\text{NH}_3^+$ 的静电作用.随着 pH 增大, $-\text{NH}_2$ 被质子化的量增多,对 I^- 的富集效率也随着提高.但如 pH 值超过 4.0 时,则因 $-\text{NH}_2$ 的质子化程度降低,从而减少了与 I^- 的结合位点,使富集效率受到影响.据此,本实验即以 pH 为 4.0 的 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ 溶液作为底液.

3) 富集电位和富集时间的选择

按上述实验条件,观察富集电位对 I^- 的阳极溶出峰电流的影响,结果显示,在 $+0.30 \text{ V}$ 处进行富集,得到的溶出峰形好,灵敏度也较高.

峰电流随富集时间的变化在很大范围内呈线性关系,实验表明,只须 30 s 的富集时间即可达到较满意的测定灵敏度。

3 样品测定

准确称取一定量的食用碘盐,用水溶解,经处理后按上述实验方法,采用标准加入法测定碘的含量,结果如表 1 所示。

表 1 食用碘盐中 I^- 的含量测定及方法回收率实验

Tab. 1 Determination of I^- in iodized salt and results of recovery test

Sample	Found [*] / $\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	Added / $\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	Total concentration [*] / $\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	Recovery / %
Iodized salt	9.5	20.0	28.8	96.5

* average of three determinations

Study on Determination of Iodine Ion at Chitosan Modified Glassy Carbon Electrode

LIU Bin^{*}, SUN Xiang-ying, XU Jin-rui

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362011, China)

Abstract: In this paper, a chitosan modified glassy carbon electrode was prepared by the method of covalent-bond reaction, and the anodic stripping voltammetric characteristics of iodine on the modified electrode was studied. The results showed that the modified electrode has higher adsorption and selectivity for I^- , and the sensitivity for I^- has been much improved in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ solution ($\text{pH} = 4.0$). The anodic stripping peak current of I^- on the modified electrode varied linearly with I^- concentration in the range of $2.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, and the detection limit reached $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Key words: Chitosan, Iodine ion, Modified electrode, Anodic stripping voltammetry

References:

- [1] Guibal E, Von Offenber Sweeney N, Vincent T, et al. Sulfur derivatives of chitosan for palladium absorption[J]. Reactive & Functional Polymers, 2002, 50: 149.
- [2] Yoshinari Baba, Hiroshi Noma, Rie Nakayama, et al. Preparation of chitosan derivatives containing methylthiocarbamoyl and phenylthiocarbamoyl and their selective adsorption of copper(II) over iron(III) [J]. Analytical Sciences, 2002, 18(3): 359.
- [3] Ruey-Shin Juang, Huey-Jen Shao. Effect of pH competitive adsorption of Cu(II), Ni(II), and Zn(II) from

- water onto chitosan beads[J]. Adsorption, 2002, 8:71.
- [4] Wu Jianmin, Chen Zhengxian, Ruan Dongliang. Cross-linking chitosan immobilized on silica gel as a matrix for preparation of affinity chromatographic material[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2002, 30(9): 1 063.
- [5] Chen Gang, Ye Jiannong, Zhang Jianxia, et al. A novel oxidase electrode for determination of glucose coupled with capillary electrophoresis [J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2002, 41(4): 382.
- [6] Guanghan Lu, Xin Yao, Xiaogang Wu, et al. Determination of the total iron by chitosan-modified glassy carbon electrode[J]. Microchemical Journal, 2001, 69: 81.
- [7] Xu Jinrui, Liu Bin. Preconcentration and determination of lead ions at a chitosan-modified glassy carbon electrode [J]. Analyst, 1994, 119: 1 599.
- [8] Xianzeng Ye, Qinghua Yang, Yan Wang, et al. Electrochemical behaviour of gold, silver, platinum and palladium on the glassy carbon electrode modified by chitosan and its application [J]. Talanta, 1998, 47: 1 099.
- [9] Chen Gang, Zhang Jianxia, Zhang Xin, et al. Determination of *L*-ascorbic acid with semi-differential voltammetry at chitosan modified graphite electrode[J]. Chinese Journal Analytical Chemistry, 2000, 28(10): 1 220.
- [10] Li Jia, Xu Jinrui, Sun Xiangying. Determination of trace nitrite with covalent-bond chitosan modified electrode[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2002, 30(2): 206.