

# 双向溶出伏安法同时检测金和铜

胡荣宗<sup>1\*</sup>, 韦冬萍<sup>2</sup>, 魏光<sup>1</sup>, 刘月英<sup>3</sup>

(1. 厦门大学化学系, 国家固体表面物理化学重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 广西民族学院化学化工系, 广西南宁 530006; 3. 厦门大学生物学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 本文首次提出双向溶出伏安法, 并将该方法用于同时检测水溶液中的 Au( ) 和 Cu( ). 采用细菌修饰的碳糊电极做工作电极, 于阳极富集, 阴极溶出测定 Au( ), 同时在碳糊电极上再修饰上一层超细微粒金膜. 然后, 在金电极上进行阴极富集, 阳极溶出检测 Cu( ). 该法仪器设备简单、操作简便. Au( ) 与 Cu( ) 的检测信号分别在阴极、阳极两个方向显示, 分辨率高. Au( ) 在 0.2 ~ 1  $\mu\text{g/mL}$ , Cu( ) 在 2 ~ 10  $\text{ng/mL}$  浓度范围内, 均有良好线性关系, 其检测限依次为 20  $\text{ng/mL}$  和 0.5  $\text{ng/mL}$ , 8 次平行测定 RSD 小于 3%.

**关键词:** 双向溶出伏安法; 修饰电极; 碳糊电极; 金; 铜

**中图分类号:** O 657.1

**文献标识码:** A

Au( ) 和 Cu( ) 的同时检测, 在地质样品、矿物、合金、阳极泥等的分析中常常用到. 文献报道的方法以光分析法居多, 如原子吸收法<sup>[1,2]</sup>, X 射线荧光光谱 - 点滴麦勒膜制片法<sup>[3]</sup>, 氮杂苯乙烯席夫碱分光光度法<sup>[4]</sup>等. 光分析法所需仪器设备较复杂. 而电分析法中的示差脉冲极谱法<sup>[5]</sup>, 需用滴汞电极, 易对环境造成污染, 且检测限不够低, 分辨率差. 本文在前期工作<sup>[6,7]</sup>基础上, 提出双向溶出伏安法同时检测水溶液中的 Au( ) 和 Cu( ). 改变常规的溶出伏安法所采用的单方向的阳极溶出或阴极溶出的方法, 使 Au( ) 和 Cu( ) 的检测信号分别在阴极、阳极两个方向显示, 大大提高了溶出安法检测多组分离子的检测灵敏度和分辨率. 为溶出伏安法检测多组分离子提出了新途径.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

78-1 磁力加热搅拌器; 8511A 型微电极恒电位仪; TYPE 3086X-Y 记录仪; METTLER TOLDO 320 pH 计.

### 1.2 试剂

氯金酸溶液; CuCl<sub>2</sub> 溶液; 饱和 KCl 溶液; 盐酸溶液(以上溶液均采用 A. R. 级试剂和二次

收稿日期: 2000-11-30; 修定日期: 2001-03-20

\* 通讯联系人

基金项目: 国家固体表面物理化学重点实验室资助项目

蒸馏水配制). 光谱纯石墨粉, 石蜡油, 巨大芽孢杆菌 DO1 (以下简称 DO1 菌) 由厦门大学生物系提供.

### 1.3 电极制备

按 1:0.25 的比例称取石墨粉和石蜡油, 在研钵中充分研磨, 制成碳糊, 取少量碳糊压入薄层聚四氟乙烯管 (内径 6 mm、深 1.5 mm), 于管中插入铜棒 (作为引线) 则成碳糊电极. 若在碳糊中加入一定的 DO1 菌, 就制成 DO1 菌修饰的碳糊电极. 制成的电极在光滑纸上充分抛光, 备用.

### 1.4 实验方法

以还原菌修饰的碳糊电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为对电极组成三电极检测系统. 用 1 mol/L 的 HCl 溶液调节待测溶液至 pH = 1.5, 加入几滴饱和 KCl 溶液; 通  $N_2$  除  $O_2$ ; 在 0.70 V (vs. SCE, 下同) 搅拌条件下进行 10 min (或 5 min) 恒电位吸附富集, 静置 1 min 后以 30 mV/s (或 50 mV/s) 的扫描速度从 0.70 V 至 -0.20 V 进行阴极线性扫描, 检出  $Au( )$ . 阴极扫描终止后, 在搅拌条件下, 于 -0.20 V 阴极扫描终止电位下进行 10 min (或 5 min) 恒电位还原富集, 静置 1 min 后以 30 mV/s 或 50 mV/s 的扫描速度从 -0.20 V 至 0.70 V 进行阳极线性扫描, 检出  $Cu( )$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 双向溶出伏安法的提出

#### 1) 双向溶出伏安法的提出

常规的溶出伏安法检测多组分金属离子时多采用单向阳极溶出伏安法. 采用单向阳极溶出伏安法存在如下问题: (a) 对于阳极溶出峰电位相差不大的组分离子分辨率不高, 影响检测灵敏度. (b) 对于贵金属离子阳极溶出峰电位高, 溶出过程往往伴随着氧的析出, 噪音信号大, 检测灵敏度低. 为了克服上述缺点, 本文提出双向溶出伏安法. 利用被测离子的某些特点, 例如, 以  $AuCl_4^-$  型态存在的  $Au( )$  在较正的电位下强烈地被吸附在 DO1 菌修饰的碳糊电极上. 据此, 可在阳极方向吸附富集  $Au( )$ , 阴极方向扫描检测  $Au( )$ . 使被测多组分金属离子的检出信号有可能分别为阴、阳极两个方向, 大大提高了溶出安法检测多组分金属离子的检测灵敏度和分辨率.

2) 双向溶出伏安法同时检测  $Au( )$ 、 $Cu( )$  的响应特性

图 1 示出在 DO1 菌修饰的碳糊电极上, 同时检测  $Au( )$ 、 $Cu( )$  的双向溶出伏安曲线. 由图

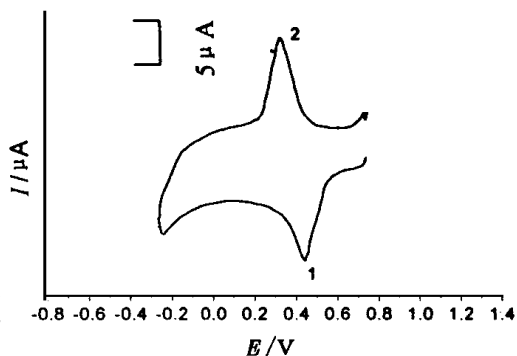


图 1  $Au( )$ 、 $Cu( )$  的双向溶出伏安曲线

Fig. 1 Two-way stripping voltammetric curves of a solution of the  $Au( )$  and  $Cu( )$  at DO1 modified electrode  
Concentration: 1.  $Au( )$  5  $\mu g/mL$ ; 2.  $Cu( )$  60  $ng/L$ . Pre-concentrated time: 5 min, Scan rate: 50 mV/s, (pH = 1.5 HCl)

可见 Au( ) 的阴极溶出峰电位为 +0.40 V, 而 Cu 的阳极溶出峰电位为 +0.35 V, 峰形良好。尽管两物质的溶出峰电位接近, 但由于溶出电流各在阴极、阳极两个方向, 分辨率高, 检测效果好。

## 2.2 检测条件的选择

### 1) 有、无 DO1 菌对 Au( ) 检测灵敏度的影响

DO1 修饰的碳糊电极对 Au( ) 的富集还原能力约是纯碳糊电极的 2.5 倍; 细菌含量为碳糊质量的 1.6 % 时, 峰电流与背景电流的比值最高<sup>[6]</sup>。本实验即取 1.6 % DO1 菌修饰的碳糊电极作工作电极。

### 2) 石墨粉含量的影响

实验表明, 电流响应灵敏度随石墨粉与石蜡油的质量比提高而提高。这是由于电极的有效面积增大的缘故。但石墨粉含量过高, 电极制作困难, 不易抛光, 并且在测量过程中可能产生石墨粉从电极表面脱落现象, 影响电极的重现性。故实验时取石墨粉石蜡油的质量比为 1:0.25。

### 3) 富集电位的影响

阳极吸附富集电位:

表 1 Au( ) 阴极溶出峰电流与阳极富集电位的关系

Tab. 1 The relationship between  $I_{pk}$  of Au( ) cathodic stripping and anodic electrolyze voltage

Deposition voltage/ V	+ 0. 60	+ 0. 70	+ 0. 80
Peak current/ $\mu$ A	6. 0	9. 5	11. 5

Concentration: Au( ) 5  $\mu$ g/ mL; Cu( ) 60 ng/ mL. Deposition time: 5 min, Scanning rate: 50 mV/ s

由表 1 数据可知, 随着阳极富集电位的升高, 阴极溶出电流增大。但阳极富集电位(也是阳极扫描时的终止电位)不宜过高, 否则将导致析氧电流太大, 影响检出电流峰形(由图 1 可看出), 故选择 0.70 V 为阳极吸附富集电位。

### 阴极富集电位

表 2 列出在不同的阴极富集电位下阳极溶出的峰电流值。由于当富集电位较低时, 存在着 Au( )、Cu( )、 $H^+$  三者的竞争还原过程, 从而富集到的 Cu 不一定因富集电位的降低而增加。而且富集电位太低, 峰形相应变差。本实验选择 -0.20 V 作为有阴极富集电位。

表 2 Cu( ) 阳极溶出峰电流与阴极富集电位的关系

Tab. 2 The relationship between  $I_{pk}$  of Cu anode stripping and cathodic electrolyze voltage

Depositio voltage/ V	- 0. 10	- 0. 20	- 0. 30	- 0. 40
Peak current/ $\mu$ A	16. 0	19. 5	18. 5	17. 5

Concentration: Au( ) 3  $\mu$ g/ mL; Cu( ) 0.15  $\mu$ g/ mL. Deposition time: 5 min, Scanning rate 50 mV/ s

#### 4) 溶液 pH 值的影响

表 3 列出了溶出峰电流溶液 pH 的变化关系. 由表可见, 随着溶液 pH 值下降, 对 Au( )、Cu( ) 的检测灵敏度都有所提高. 但当 pH 低于 1.04 时, 双向溶出伏安曲线的阳极溶出过程变得较复杂, 对照空白实验, 可能产生 DO1 菌体中某成份的氧化或不同价态铜. 其具体过程尚有待进一步探讨. 本实验选择溶液的 pH 值为 1.5.

表 3 Au( ) 阴极溶出、Cu( ) 阳极溶出的峰电流与溶液 pH 值关系

Tab. 3 The relationship between  $I_{pk}$  and the pH of the solution

pH		2.64	2.37	1.98	1.47	1.04
$I_{pk}/\mu A$	Au( )	3.5	4.0	4.5	5.5	6.0
	Cu( )	16.5	21.25	22.25	22.25	8.75

Concentration: Au( ) 3  $\mu g/mL$ ; Cu( ) 0.15  $g/mL$  Deposition time: 5 min, Scanning rate: 50 mV/s

## 2.3 双向溶出伏安法同时检测 Au( )、Cu( ) 的结果

### 1) 线性

图 2 为 DO1 菌修饰电极检测不同浓度的 Au( ) 和 Cu( ) 混合溶液中溶出峰电流与浓度的线性关系曲线. Au( ) 浓度在 0.2 ~ 1.0  $\mu g/mL$ , Cu( ) 浓度在 2 ~ 10  $ng/mL$  时有良好的线性关系, 其相关系数分别为 0.998 6 和 0.998 7.

### 2) 重现性

用先后 8 次制备的还原菌修饰碳糊电极对 Au( )、Cu( ) 混合进行测定, 结果表明 Au( ) 的阴极溶出峰电流的 RSD 为 2.44 %, Cu 的阳极溶出峰电流的 RSD 为 2.86 %. 说明该电极对 Au( )、Cu( ) 进行同时检测有较好的重现性.

### 3) 灵敏度

图 3 是空白样品及含 Au( ) 20  $ng/mL$ , Cu( ) 0.5  $ng/mL$  的溶液的双向溶出伏安曲线. 可见, 对以上含量的混合样品, 用该法仍能很好地得到检测. 若提高阳极富集电位, 对 Au( ) 的检测限可望进一步降低.

### 4) 选择性

干扰试验表明, 当溶液中 Au( ) 浓度为 1  $\mu g/mL$ 、Cu( ) 浓度为 12  $ng/L$  时, 500  $\mu g/mL$  的  $Fe^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Pb^{2+}$  对两者的测定均无影响. 500  $\mu g/mL$  的  $Ag^{+}$  及  $Hg^{2+}$ , 5  $\mu g/mL$  的  $Pd^{2+}$  对 Au( ) 的测定无干扰, 但会影响 Cu 的检出. 采用双向溶出伏安法对 Au( )、Cu( ) 进行同时检测, 其选择性较高, 干扰少.

## 3 结 论

双向溶出伏安法为检测多组分金属离子提供了一种新的伏安法. 用于同时测定 Au( )、Cu( ) 时, 具有仪器设备简单, 操作方便, 检测灵敏度高等优点. 方法具有良好的应用前景.

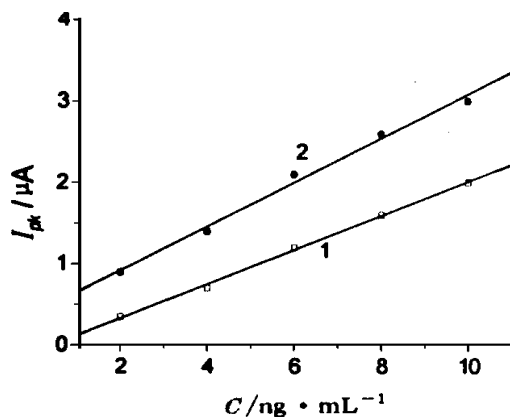


图2 溶出峰电流与样品浓度的线性关系

Fig. 2 Liner dependence between  $I_{pk}$  and Au( ) or Cu( ) concentration 1: Au( ), 200 ~ 1 000 ng/mL 2: Cu( ), 2 ~ 10 ng/mL. Deposition time: 10 min  
Scan rate: 30 mV/s

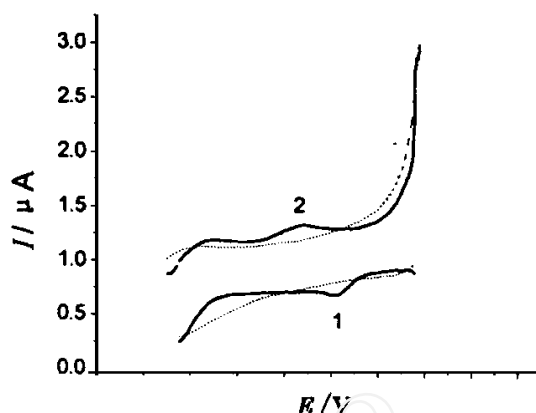


图3 痕量 Au( )、Cu( ) 的双向溶出伏安曲线

Fig. 3 Two-way stripping voltammetric curves of DO1 modified electrode in asolution of Au( ) and Cu( ). 1. Au( ) 20 ng/mL; 2. Cu( ) 5 ng/mL. Deposition time 5 min  
Scan rate: 50 mV/s, (pH=1.5 HCl)

## Simultaneous Determination of Gold( ) and Copper( ) with Two-way Stripping Voltammetry

HU Rong-zong<sup>1</sup>, WEI Dong-ping<sup>2</sup>, WEI Guang<sup>1</sup>, LIU Yue-ying<sup>3</sup>

(1. Chem. Dept., State Key Lab. for the Phys. Chem. of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Chem. Dept. and Chemical Engineering, Guangxi National College, Nanning 530006, China; 3. Biolo. Dept., Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** A novel Two-way Stripping Voltammetry method for simultaneous determination of  $Au^{3+}$  and  $Cu^{2+}$  was reported in this paper. Because of the strongly electrostatic attraction of carbon paste electrode towards Au( ) ion at positive potential and the biochemical contribution of Gram-positive bacteria strain DO1, the ion can be determined by cathodic stripping voltammetry. At the same time, Cu( ) is reduced readily under the catalysis of ultra-fine gold particles, thereafter it can be determined by anode stripping voltammetry. There is no interference between the determination of  $Au^{3+}$  and  $Cu^{2+}$ . A perfect liner relationship between the concentrations of cations and peak heights in the range of 0.2 ~ 1.0 μg/mL ( $Au^{3+}$ ) and 2 ~ 10 ng/mL ( $Cu^{2+}$ ) respectively were observed. The detection limit is 20 ng/mL for Au( ), and 0.5 ng/mL for Cu( ). The relative standard deviation of the response to 5 μg/mL  $Au^{3+}$  and 60 ng/mL  $Cu^{2+}$  are

less than 3 %.

**Key words:** Two-way stripping voltammetry , Bacteria modified electrode , Gold , Copper , Carbon paste

## References :

- [1] Zhou Jimeng , Zhou Dehai. Determination of trace  $Tl( )Au( )Cu( )$  by enriching them with P-DB18C6 and atomic absorption spectrophotometry[J]. Chemical Research and Application(in Chinese) ,1999 ,11 (2) : 176 ~ 179.
- [2] Wang Tongju , Wang Anhua , Xu Meizhi. Simultaneous determination of gold , silver and copper in carbon by flame perchloric acid as oxidizer[J]. Metallurgical Analysis(in Chinese) ,1999 ,19(5) :52 ~ 53.
- [3] Chen Yongjun , Zhan Xiuchun ,Zheng Miaozi. Determination of gold ,silver ,copper and zinc in gold standard samples by mylar film-XRF[J]. Rock and Mineral Analysis(in Chinese) ,1994 ,13(3) :211 ~ 213.
- [4] Moustafa M E , Mabrouk E M , Dessouki H A , et al. Spectrophometric microdetermination of copper( ) , silver( ) , and gold( ) using azastylene schiff bases[J]. Microchem.J. 1991 ,44 :311 ~ 317.
- [5] Jyotsna Shukla , Pitre K S. Electrochemical trace analysis of gold in ore[J]. Analyst. 1996 ,121 :79 ~ 81.
- [6] Hu Rongzong , Xu Hao , Fu Jinkun , et al. Electrochemical determination of trace amounts of gold( ) by cathodic stripping voltammetry using carbon paste electrode modified with bacteria[J]. Electrochemistry(in Chinese) , 1998 ,4(3) :323 ~ 327.
- [7] Hu Rongzong , Ruan Yuanping , Xu Hao , et al. Preparation and application of gold-film on the surface bacterial-modified carbon paste electrode[J]. Electrochemistry(in Chinese) ,1999 ,5(2) :231 ~ 235.
- [8] Hu Rongzong , Zhang Weide , Liu Yueying , et al. Determination of trace amounts of gold( ) by cathodic stripping voltammetry using a bacteria-modified carbon paste electrode[J]. Anal. Commun. 1999 ,36 :147 ~ 148.
- [9] Peng Tuzhi , Wang Guoshun , Zhu Peilin. Electrostatic adsorption of gold( ) on carbon paste electrode and its voltammetric determination[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry(in Chinese) , 1992 ,9(2) :76 ~ 78.