聚合物/石墨复合材料电极及其在银离子测定中的应用

陈国华*　徐金瑞　颜文礼　　金继业　三轮智夫
(华侨大学应用化学系　泉州 362011)　　(岐阜大学工学部　日本)

摘　要　用石墨粉填充苯乙烯-丙烯腈共聚树脂(AS 树脂),挤出成型,制取 AS 树脂/石墨复合导电材料电极. 用红外光谱、循环伏安等手段表征了电极的结构及特性. 电极对测定 Ag^+ 有较好的选择性、稳定性和再现性,并较一般玻碳电极更易化学修饰.

关键词　聚合物/石墨电极,苯乙烯-丙烯腈共聚物,痕量银离子测定,修饰电极,电化学性质

电化学分析用电极一般是由铂、金或玻碳等材料制成. 近年来,人们积极开发新型电极以改善其性能[1]. 我们将苯乙烯-丙烯腈共聚物(AS)与石墨共混制备成复合材料电极. 该电极具有丰富的功能基团,不但可如玻碳电极一样用于电化学分析,还具有比玻碳电极更易修饰等优点. 本文介绍该电极的特性及其在痕量银测定上的应用.

1　实验部分

1.1　主要仪器与设备

SK-160B 双辊炼塑机(永春轻工设备厂);挤出成型器由 XRZ-400 聚合物熔融指数测定仪(吉林大学机械厂出品)改装;79-1 型溶出伏安仪(济南无线电厂);P1100 型溶出伏安仪. PE-983红外光谱仪(P-E).

1.2　试剂与材料

苯乙烯-丙烯腈共聚物(100P,日本);石墨粉(400 目,光谱纯);各种离子标准溶液(10 mg/L),使用时按需稀释. 其它试剂均为分析纯,溶液用二次蒸馏水配制.

1.3　聚合物/石墨复合导电材料(G-AS)电极的制备

取 30 g AS 树脂溶解于 150 mL $V_{甲苯}/V_{丙酮}$= 80/20 混合溶剂中,加入 45 g 石墨粉,剧烈搅拌使充分混合,再加约 100 ml 乙醇使树脂包裹石墨粉沉淀,经 60 ℃烘干后,再在双辊炼塑机上 140 ℃混炼 5 min,于 280 ℃挤出成型,得直径为 1.5 mm 的 G-AS 电极试条.

1.4　电化学测试

1.4.1　*三电极体系*　工作电极为 G-AS 电极或直径 3 mm 的玻碳电极(GC). 测定前先用 6# 金相砂纸磨成镜面,分别用二次水超声波洗涤;参考电极为 232 型饱和甘汞电极或银-氯化银电极;对电极为 2B 型铂丝电极.

1.4.2　*测定步骤*　在 50 mL 容量瓶中加入一定量 KCl 底液和被测金属离子溶液,用 HCl 调节 pH 值,二次蒸馏水稀释至刻度,移入 50 mL 电解池,定速搅拌,于给定电位下预富集 1 min,静止 0.5 min,以 250 mV/s 扫速扫至+ 0.7 V(*vs*. SCE),记录二次微分阳极溶出伏安曲线,然后于+ 0.7 V(*vs*. SCE)下溶出 1 min,再进行下一次测定.

1.5　G-AS 电极的修饰

盐酸羟胺修饰[2]:抛光后的 G-AS 电极浸于 $x(NH_2OH \cdot HCl)$ ∶ $x(NaOH)$ = 1∶1 的水溶

1997-10-10 收稿,1998-01-14 修回
福建省自然科学基金资助项目,华侨大学与日本岐阜大学共同科学研究项目

液中 10 min, 取出用二次蒸馏水洗净, 凉干.

甲基兰(MB)修饰: 抛光后的 G-AS 电极浸于 0.01 mol/L MB 水溶液 5 s, 取出用蒸馏水冲洗至不再脱色.

2　结果与讨论

2.1　G-AS 电极的导电性

G-AS 电极的导电性与石墨粉含量有关[3], 图 1 显示, AS 树脂与石墨粉比例在 1∶1.2～1∶2.0之间, 电极具有较好的稳定性, 同时对 Ag^+ 具有稳定的阳极溶出峰高. 当电极导电性很差时, 电极很不灵敏. 比例超过 1∶1.6 时, 继续提高石墨粉含量, 电极导电性没有明显提高, 对电极的灵敏度也没有明显贡献, 相反, 它使电极脆性增加, 且挤出成型难度加大. 因此, 树脂与石墨粉比例在 1∶1.2～1∶1.6 为宜.

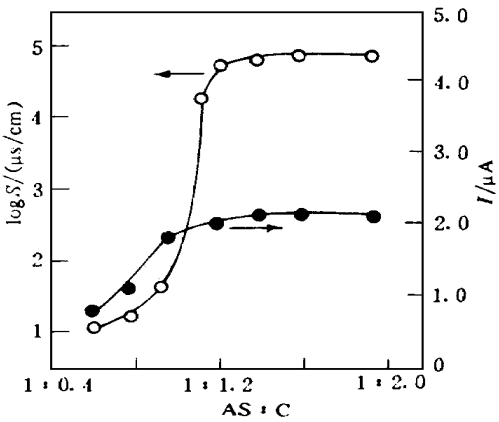
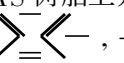


图 1　电极中石墨含量与电极导电性(S)及 Ag^+ 溶出峰高的关系

[Ag^+] = 30 μg/L, 支持电解质: 0.20 mol/L, KCl

2.2　G-AS 电极材料的分子结构

玻碳电极表面缺乏极性功能性基团, 即便进行各种氧化处理, 也仅产生有限的羧基, 羟基等[4, 5]. 而在 G-AS 电极的 AS 树脂上则含有大量的极性、功能性基团如  , —CN 等, 且这些基团在电极表面及内部均匀分布. 因此, G-AS 电极极易进行进一步的共价键合修饰, 如用 $NH_2 \cdot OH \cdot HCl$ 修饰时, AS 上的部分—CN 基可转变为对 Ag^+ 有螯合功能的酰胺肟基团[2, 6]:

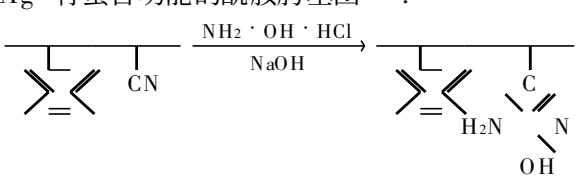


图 2 的红外光谱吸收证实, 修饰后的 AS 膜增加了在 1690 cm^{-1}处肟基的C= N 吸收(a), 1653 cm^{-1}处的—NH_2吸收(b) 及 934 cm^{-1}处肟的N —O 键吸收峰(c).

电极表面大量极性基团, 这也有利于在电极表面进行涂饰修饰, 如进行甲基兰(MB)浸涂修饰后, 修饰层牢固、不易脱落. 修饰电极在 0.1 mol/L HCl 中连续进行伏安扫描 50 次, 峰值标准偏差在 1% 之内.

2.3　G-AS 电极的伏安特性

图 3 为玻碳电极, G-AS 电极以及盐酸羟胺改性 G-AS 电极对 0.25 mol/L KCl-Ag^+ 体系的阳极溶出伏安曲线, 它表明 G-AS 电极对银的响应灵敏度约为 GC 电极的 1.5 倍, 而盐酸羟胺修饰电极的灵敏度约为其 4 倍. 这可能是由于 G-AS 电极上—CN 基对 Ag^+ 有较强吸附, 使得在富集过程有更多的 Ag^+ 迁移至工作电极上; 而修饰后的 G-AS 电极表面, 由于存在大量肟基, 它对 Ag^+ 具有更强的富集作用, 因此其灵敏度更高.

G-AS 电极在 0.1 mol/L 的 KCl 溶液的循环伏安曲线(图 4) 表明, G-AS 电极具有比玻碳电极更小的残余电流及较高的氢过电位, 因而该电极将具有更好的检出下限并可适应较高酸

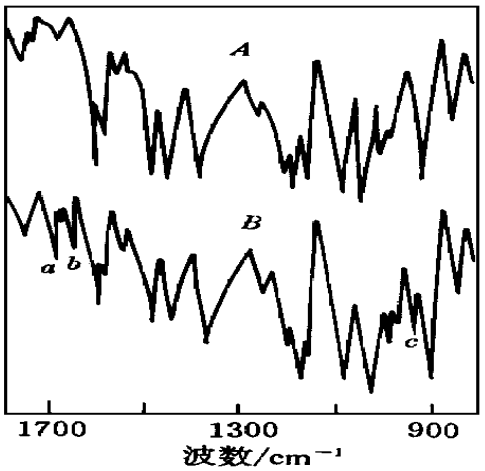


图 2 电极材料 AS 树脂及其 $NH_2OH \cdot HCl$ 修饰后的红外光谱图

A. AS; *B*. 修饰 AS^*;

将 AS 粉末置于 10 mL $x(NH_2OH \cdot HCl)$ ∶ $x(NaOH)$ = 1∶1, 水溶液中 10 min, 取出洗净制膜

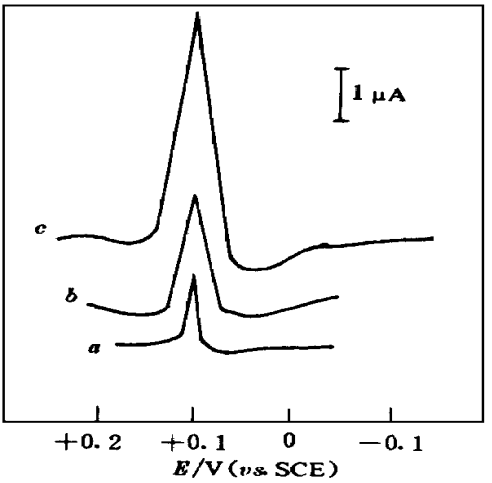


图 3 Ag 在 GC 电极(*a*), G-AS(*b*)电极及 G-AS(*c*)修饰电极上的阳极溶出伏安曲线

$[Ag^+]$ = 30 μg/L, 支持电解质: 0.20 mol/L KCl; 富集时间 1 min, 富集电位: − 1.0 V, 扫描速度: 75 mV/s

度的底液.

2.4 用 **G-AS** 电极测定痕量银

支持电解质对溶出峰高的影响: 对 KNO_3, $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, NaAc-HAc, KCl, HCl, NH_4OH-NH_4Cl, NH_4Cl-柠檬酸支持电解质进行比较, 发现它们都在+ 0.1 V (*vs*. SCE) 附近出现银溶出峰, 其中以 NH_4OH-NH_4Cl 为最灵敏, KCl 次之. 但KCl 底液其基线更平整无杂峰, 且 Cu^{2+} 在 NH_4OH-NH_4Cl 中也极为灵敏, 故我们选择 KCl 为支持电解质. 其溶出峰高与KCl 溶液浓度有关, KCl 最佳浓度为 0.25 mol/L.

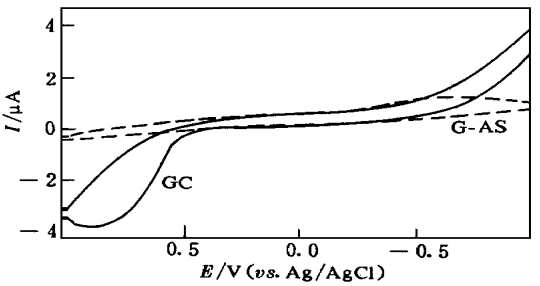


图 4 G-AS 电极和 GC 电极的循环伏安曲线

支持电解质: 0.10 mol/L, KCl;
扫描速度: 20 mV/s,
电位范围: + 1.2 V～− 1.2 V (*vs*. Ag/AgCl)

溶液酸度对峰高的影响: 实验表明, 在 30 μg/L Ag^+ 的 0.25 mol/L KCl 溶液中, 峰高随 pH 值变化. pH 值在 1～5 之间, 溶出峰最高且稳定. 故选择 pH 为 4 进行测定.

根据前述实验步骤, 分别对各富集电位下的峰高进行比较, 发现当富集电位在− 1.0 V 以上时, 银峰较高. 实验还发现, 富集时间在 0.5 min～5 min 内, 峰高与时间呈线性关系. 因此, 我们选择富集电位− 1.0 V, 富集时间 1 min 进行测定.

我们得到 Ag^+ 浓度在 30 μg/L～120 μg/L 范围内, 其溶出峰高与浓度呈下列线性关系:

G-AS 电极: $h = \frac{1}{20}c - 0.5$ (h/μA, c/μg · L^{-1})

GC 电极: $h = \frac{1}{20}c - 1.8$

其中, G-AS 电极的相关系数为 0.996, 检出下限为 0.80 μg/L, 相对标准偏差为 4.0%

(Ag^+ 浓度 30 μg/L, n= 20).

电极的选择性: 按实验步骤, 对 30 μg/L 的 Ag^+, 1×10^4 倍的 Cd^{2+}, In^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+} 及 NO_3^-, Ac^-, SO_4^{2-} 等均不干扰测定. Cu^{2+}, Hg^{2+} 由于溶出电位与 Ag^+ 很相近, 溶出后极易与 Ag 形成金属间化合物, 对 Ag^+ 测定有干扰. 在 50 mL 试液中加入 1%EDTA 0.2 mL, 则 40 倍的 Cu^{2+} 及 10 倍的 Hg^{2+} 不干扰测定.

显影废水中 Ag^+ 测定: 取 5 mL 样品于烧杯中, 加 10 mL 浓 HCl, HNO_3, H_2SO_4(1∶1∶1), 加热至不冒白烟, 加 10 mL 水, 0.1 mL 浓 HNO_3, 加热溶解残渣, 移入 25 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度作为贮样液. 测定时准确移取 500 μL 于含有 50 mL 底液的电解池中进行测定. 结果见表 1.

表 **1**　**G-AS** 电极和 **GC** 电极对显影废水中银的测定结果

电极	Ag^+ 测定值* / μg·L^{-1}	Ag^+ 添加值/ μg·L^{-1}	Ag^+ 测得总量/ μg·L^{-1}	回收率/ %	实际样品中银含量/ μg·L^{-1}
G-AS	68.4	60	125.8	98.0	3.42×10^4
GC	68.0	60	125.4	98.0	3.42×10^4

* 4 次平均值.

参 考 文 献

1　金利通, 仝威, 徐金瑞等. 化学修饰电极. 上海: 华东师范大学出版社, 1992

2　陈国华, 徐金瑞, 颜文礼等. 华侨大学学报, 1996, **17**(4): 358

3　王宏军. 中国塑料, 1989, **3**(4): 71

4　Xu Jinrui, Liu Bin. *Analyst*, 1994, **119**: 1599

5　Xu Jinrui, Zhuang Xiurun. *Talanta*, 1991, **38**: 1191

6　力虎林, 苏致兴, 杨明等. 分析化学, 1986, **14**(2): 85

Polymer/Graphite Composite Electrode and Its Application in Trace Silver Determination

Chen Guohua*, Xu Jinrui, Yan Wenli

(*Department of Applied Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou* 362011)

Jin Jiye, Tomoo Miwa

(*Faculty of Engineering, Gifu University*, 501-11 *Gifu, Japan*)

Abstract　The graphite-AS(acrylonitrile-styrene copolymer) composite electrodes were prepared and characterized by IR and cyclic voltammetry. The electrodes were applied in determination of trace amount of Ag^+ in waste water and showed a higher stability, reproductivity and selectivity. Owing to the presence of the abundant polar groups from AS, the electrodes showed an advantages of being further modification with $NH_2OH\cdot HCl$, giving an additional property.

Keywords　polymer/graphite electrode, acrylonitrile-styrene copolymer, trace silver determination, modified electrode, electrochemical property