

聚吡咯-肝素共聚膜修饰电极对钙离子的响应

杨可盛 侯士峰[✓] 方惠群^{*}

(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

061R231

研制了聚吡咯-肝素共聚膜修饰电极, 并用电化学方法进行了表征。发现该修饰电极对钙离子呈 Nernst 响应, 电极斜率为 31.0 mV/pCa, 线性范围是 $5.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可用于儿童发样中钙的测定, 结果满意, 还测定了该修饰电极对其他阳离子的电位选择系数。

关键词: 聚吡咯 肝素 Ca^{2+} 化学修饰电极
分类号: O614.2 O657.15

钙离子 测定

在电极表面修饰一层聚吡咯(PPy)薄膜, 它具有稳定、制备简单、重复性好等特性, 又提供了三维空间的反应场, 因而备受瞩目。当吡咯在电极上氧化还原成膜时, 电解液中的阴离子将作为平衡离子在膜中掺入与释放, 利用这种性质可制得 BF_4^- 、 NO_3^- 、 Br^- 、 Cl^- 等阴离子的化学传感器^[1,2]。当电解液中含有大阴离子时, 由于大阴离子不可逆地掺入了 PPy 膜中, 则阳离子就在氧化还原过程中扮演平衡离子的角色^[3]。T. Momma 等制备了 PPy-聚苯乙烯磺酸钠与 PPy-聚丙烯酸二种共聚膜^[4], 发现它们对一价阳离子呈 Nernst 响应。

我们在铂电极上制备聚吡咯膜时以肝素作为支持电解质, 研究了 PPy-肝素共聚膜的电化学性质。该膜对 Ca^{2+} 呈 Nernst 响应, 线性范围是 $5.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。电极制备简单、性能稳定、重复性好, 可用于儿童发样中钙的测定, 结果满意, 此工作未见报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

吡咯(分析纯, Aldrich), 使用前重新蒸馏以除去棕色氧化物; 肝素(Heparin, 南京大学生化制药厂), 使用前未经进一步提纯; 其它试剂均为分析纯。磷酸缓冲液(PBS)用分析纯的磷酸氢钾和磷酸二氢钾配制; Tris-HCl 缓冲液由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三羟甲基氨基甲烷溶液配制, 使用前均经离子计校正。实验中所有溶液均用石英亚沸重蒸水配制。

电化学聚合在 M273 电化学系统(美国 EG&G 公司)上进行, 采用三电极系统, 铂盘电极($\phi = 1.0 \text{ mm}$)为工作电极, 铂片电极($0.3 \times 0.5 \text{ cm}$)为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。电聚前通氮除氧 10 min, 聚合过程中溶液上方始终保持氮气氛。

PHS-3D 型 pH 计(上海三信仪表厂)。双光束原子吸收分光光度计(北京分析仪器厂)。

收稿日期: 1998-01-19。 收修改稿日期: 1998-03-27。

中科院长春应化所电分析化学开放研究实验室和江苏省自然科学基金资助课题(No. BK95030407)。

通讯联系人。

第一作者: 杨可盛, 女, 26 岁, 硕士研究生, 研究方向: 电化学分析。

1.2 PPy-Heparin 共聚膜的制备

铂盘电极在 400 目金相砂纸上抛光,然后在 1:3(V/V)的 H_2O_2 -浓 H_2SO_4 溶液中浸泡 5 min,除去表面氧化物。仔细用无水乙醇和二次水冲洗后,放入 10 ml 含饱和吡咯和 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 肝素的电解液中, +0.8 V 恒电位电聚 120 s,使铂盘电极表面完全覆盖上黑色的膜,二次水冲洗即得 PPy-Heparin 共聚膜修饰电极(用 PPy-Hep 表示)。

测定电位响应时组成下述电池:

PPy-Hep 修饰电极 || 待测溶液 | 饱和甘汞电极

2 结果和讨论

2.1 PPy-Hep 修饰电极的电化学性质

图 1 中 a 和 b、c 分别是裸铂电极和 PPy-Hep 修饰电极在 PBS (pH=7.0) 中的循环伏安 (CV) 图。该图表明,裸铂电极在 PBS 中仅有充电电流存在,而 PPy-Hep 修饰电极存在一对氧化还原峰,经过多次扫描后仍清晰可见,且 E_{ox} 和 E_{red} 保持基本不变,说明 PPy 已电聚在铂电极表面。作为一种大多阴离子,肝素在吡咯电化学聚合时与带正电的 PPy 骨架之间产生强烈的静电引力,所以可在膜中稳定存在,不被释放到溶液中^[5]。但这也大大降低了正电荷在 PPy 骨架上的离域程度,使 PPy 膜的电导率下降,导致 PPy-Hep 膜氧化还原过程的可逆性变差^[3]。当扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,图中氧化峰和还原峰峰电位差 $\Delta E_p = 453 \text{ mV}$,远远大于以小阴离子为支持电解质制得的 PPy 膜 ΔE_p 。

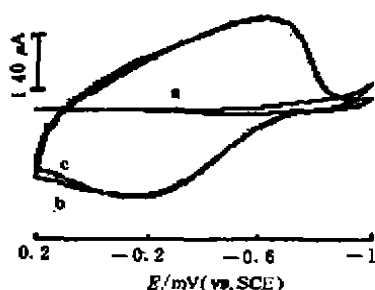


图 1 裸铂电极和 PPy-Hep 修饰电极在 PBS 中的 CV 图

Fig. 1 Voltammetric response of the bare Pt electrode (a) and (b) the 1st cycle, (c) the 5th cycle of the PPy-Hep modified electrode at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in PBS (pH=7.0)

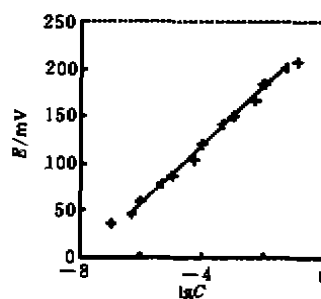


图 2 PPy-Hep 修饰电极对钙离子的电位响应

Fig. 2 Potential response of the PPy-Hep modified electrode

2.2 PPy-Hep 修饰电极对 Ca^{2+} 的电位响应

图 2 是 PPy-Hep 修饰电极在含 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 的 Tris-HCl 缓冲液 (pH=7.0) 中的电位响应。该修饰电极对 Ca^{2+} 在 $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈 Nernst 响应,斜率为 31.0 mV/pCa 。

肝素是一种杂聚多糖,携带的负电荷随分子所含磺酸基数目的多少而改变,是不确定的,

所以电极过程可能如下^[4]:



$$E = \text{const.} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[n \text{ PPy}^- \cdot \text{Heparin}^0][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{PPy}^0]^2[(n-2)\text{PPy}^- \cdot \text{Heparin}^0 \cdot \text{Ca}^{2+}]} \quad (1)$$

对于一定的体系,方程(1)中除了 $[\text{Ca}^{2+}]$ 以外,其它的参数均为定值,则(1)式可简化为:

$$E = \text{const.} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Ca}^{2+}] = \text{const.} + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Ca}^{2+}] \quad (2)$$

该标准工作曲线的线性回归方程是: $E/\text{mV} = 31.0 \lg a + 242.0$,相关系数 $r = 0.9966$ 。

2.3 溶液 pH 值与共存离子对 Ca^{2+} 测定的影响

改变溶液的 pH 值,测定 PPy-Hep 修饰电极对 Ca^{2+} 的电位响应,结果表明,pH 值在 3.0~9.0 范围内时,电位响应基本不变。

配制 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 和干扰离子溶液,分别用 PPy-Hep 修饰电极测定其电位值。利用分别溶液法公式计算干扰离子的电位选择系数,结果见下表:

表 1 电位选择系数

Table 1 Potential Selective Coefficient

cations	K^+	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
potential selective coefficient	6.9×10^5	0.041	0.028	0.28	1.34	1.8×10^4

结果表明,阳离子有干扰。

2.4 儿童头发样品中 Ca^{2+} 的测定

取儿童头发样品用硝酸和双氧水消化,分别用 PPy-Hep 修饰电极和原子吸收光谱法(AAS)测定头发中的钙含量,结果如下:

表 2 儿童发样中钙的含量

Table 2 Calcium in Children's Hair

sample	$\text{Ca}^{2+}/\text{ppm}$	
	PPy-Hep modified electrode	AAS
1	108	112.1
2	119	117.3
3	92	92.4

以上数据表明,PPy-Hep 修饰电极测定的结果与 AAS 相近。

3 结 论

首次用肝素作为支持电解质制备聚吡咯膜。实验证明,PPy-肝素共聚膜修饰电极对钙离子呈 Nernst 响应,电极斜率为 31.0 mV/pCa ,线性范围是 $5.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。电极性能稳定、重复性好,可用于儿童头发中钙的测定,结果满意。

参 考 文 献

- [1] FANG Hui-Qun(方惠群), QIAN Kai-Wen(钱开文), WEI Guang-Ping(韦广平), CHENG Hong-Yuan(陈洪渊) *Fenxi Huaxue (Analytical Chemistry)*, 1992, 20, 1397.
- [2] Dong S. J., Sun Z. S., Lu Z. L. *Analyst*, 1988, 113, 1525.
- [3] DONG Shao-Jun(董绍俊), CHE Guang-Li(车广礼), XIE Yuan-Wu(谢远武) *Chemically Modified Electrodes(化学修饰电极)*, Beijing: Science Press, 1985, p324.
- [4] Momma T., Komaba S. I., et al *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, 68, 1297.
- [5] Baker C. L., Qiu Y. J., Reynolds J. R. *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, 4446.

POTENTIAL RESPONSE OF A POLYPYRROLE/HEPARIN
COMPOSITE FILM MODIFIED ELECTRODE TO CALCIUM ION

YANG Ke-Sheng HOU Shi-Feng FANG Hui-Qun*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

The fabrication of a PPy-Heparin composite film modified electrode in pyrrole with coexistence of heparin is described. The characteristics of the PPy-Heparin modified electrode was studied with electrochemical methods. A linear response was observed for Ca^{2+} in the concentration range of 5.0×10^{-7} to $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ with a slope of 31.0 mV/pCa. The influences of the activities of other cations (K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+}) in the solution were studied. The PPy-Heparin modified electrode was easy to make and very stable, which can be used for the detection of calcium in children's hair. The results of detection was satisfactory.

Keywords: polypyrrole heparin calcium ion chemically modified electrode