

伏安法研究五元瓜环对 Cu(II)配合物的识别性能

王 倩 薛赛凤* 陈 凯 陶 朱

(贵州省大环化学及超分子化学重点实验室, 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550025)

摘要: 利用伏安法研究了五元瓜环(记为 Q[5])对 Cu(II)配合物的识别性能。结果表明:在 pH 5.0 的 Na₂(H₂EDTA)介质中,扫描速度为 100 mV·s⁻¹ 时, Q[5]-[Cu(H₂EDTA)H₂O]配合物的电极反应为单电子准可逆氧化还原反应。摩尔比法测出 Q[5]与[Cu(H₂EDTA)H₂O]作用比为 2:1,稳定常数为 3.59×10⁹ L²·mol⁻²。在所选择的实验条件下, Cu(II)浓度在 2×10⁻⁶~1.6×10⁻⁴ mol·L⁻¹ 范围内,峰电流与其浓度具有较好的线性关系,方法回收率为 99.4%~100.7%。

关键词: 五元瓜环; Cu(II)配合物; Na₂(H₂EDTA); 伏安法; 识别性能

中图分类号: O657.14; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)03-0463-05

Recognition Performance of Cucurbit[5]uril with Copper(II) Complex by Voltammetry

WANG Qian XUE Sai-Feng* CHEN Kai TAO Zhu

(Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry of Guizhou Province,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Recognition performance of cucurbit[5]uril(Q[5]) with copper(II) complex was investigated by voltammetry. The experimental results revealed that electrode reaction of Q[5]-[Cu(H₂EDTA)H₂O] complex is undergone an electron reversible redox reaction in a Na₂ (H₂EDTA) solution at the 100 mV·s⁻¹ scanning speed at pH 5.0. The data for the peak current versus mole ratio of Q[5] and Cu(II) complex can be fitted to a 2:1 coordination model of Q[5] to Cu(II) complex with a stability constant of 3.59×10⁹ L²·mol⁻², and When the concentration of copper (II) in the scope (2×10⁻⁶~1.6×10⁻⁴ mol·L⁻¹), the peak current and concentration of copper(II) complex has good linear relationship under the selected experimental condition. Methods recovery is 99.4%~100.7%.

Key words: cucurbit[5]uril; copper(II) complex; Na₂(H₂EDTA); voltammetry; recognition performance

瓜环是继环糊精、冠醚及杯芳烃之后发展起来的一类新型高度对称的桶状大环化合物,因其具有特殊的疏水性笼状结构和两个亲水性端口,既可与多种有机物发生疏水性的笼体作用,亦可与偶极或离子型化合物发生亲水性的端口相互作用,兼有识别金属等正离子和包结有机小分子的双重功能^[1-3]。铜作为水资源中的有毒金属污染物,长期饮用被铜污染的水,会使人发生急、慢性中毒或导致机体癌变,危害严重^[4]。

有关瓜环与环境污染物相互作用的研究虽已有报道^[5-10],但利用伏安法考察瓜环与金属相互作用的研究少见报道。本文利用伏安法考察了 Q[5]与 Cu(II)和 Na₂(H₂EDTA)配合物^[12-13]的相互作用,研究了 Q[5]对 Cu(II)配合物的识别性能。研究结果表明 Q[5]与[Cu(H₂EDTA)H₂O]可形成作用比为 2:1 的超分子配合物,稳定常数为 3.59×10⁹ L²·mol⁻²;在所选择的实验条件下, Cu(II)浓度在 2×10⁻⁶~1.6×10⁻⁴ mol·L⁻¹ 范围内,体系峰电流与其浓度具有较好的线性关

收稿日期:2010-09-25。收修改稿日期:2010-11-10。

国家自然科学基金(No.20767001);教育部“春晖计划”项目;贵州大学研究生创新基金(No.2010016)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sfxue@gzu.edu.cn; Tel: 13985055008

系,方法回收率为 99.4%~100.7%。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

BASi-Epsilon E2-440 型电化学分析仪(美国 BAS 公司),三电极系统:悬汞电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝电极为辅助电极;pHS-3C 型酸度计,1810-B 型石英双重纯水蒸馏器。五元瓜环为贵州省大环化学与超分子化学重点实验室自制,配制成 $1.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液备用; $1.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu(II)标准溶液; $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{EDTA})$;所用试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

于 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{EDTA})$ 及一定浓度的 Cu(II)溶液中,加入不同浓度的 Q[5]溶液,采用三电极体系,测定前通高纯 N_2 气除氧 2 min,电位为 $-0.1 \sim -0.6 \text{ V}$ 范围,分别进行循环伏安法和差示脉冲伏安法测试,所有实验均在室温下进行。所得数据均通过 Origin 7.5 软件处理。

2 结果与讨论

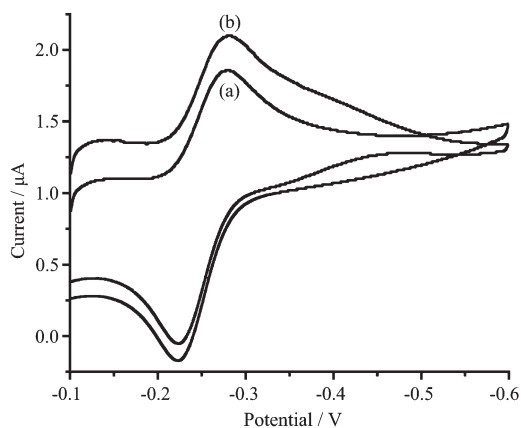
2.1 支持电解质的选择

比较 Cu(II)在 H_3PO_4 、 HAc-NaAc 、明胶、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NH_3 、 NH_4Cl 、明胶、柠檬酸- NaOH 、 $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{EDTA})$ 等介质中的伏安行为^[11]。结果表明,在 NH_3 、 NH_4Cl 、明胶以及 $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{EDTA})$ 介质中 Cu(II)有良好的电化学行为,考虑到瓜环在碱性环境中的溶解度较低,故选择 $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{EDTA})$ 为支持电解质;同时比较了 Cu(II)在 $0.1 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{EDTA})$ 浓度范围内的伏安行为,发现在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{EDTA})$ 中 Cu(II)体系的峰形较好,因此选择 $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{EDTA})$ 的浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 循环伏安法考察体系的电化学性质

2.2.1 循环伏安法考察 Cu(II)配合物的电化学行为

文献^[12-13]曾报道 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{EDTA})$ 介质中 Cu(II)与 $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{EDTA})$ 可形成配合物 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$, 在 $-0.1 \sim -0.6 \text{ V}$ 电位范围内以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度进行循环伏安扫描(见图 1a), 该配合物在 -0.225 V 、 -0.282 V 出现灵敏的氧化还原峰,峰电位差 $\Delta E_{\text{p1}} = 0.057 \text{ V}$ 。随扫描速度增加, ΔE_{p1} 逐渐增大,表明 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ 在汞电极上电极反应为单电子准可逆氧化还原反应^[14]。



(a) $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ complex; (b) $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ complex with $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Q[5] is added

图 1 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ 和 Q[5]- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ 的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ complex and Q[5]- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ complex

考察扫描速度对 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ 峰电流的影响(见图 2b), 发现扫描速度在 $36 \sim 400 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ 还原峰电流与 $v^{1/2}$ 成线性关系, $I_{\text{pc}} = 0.029 + 0.069v^{1/2}$, $R = 0.999$, 说明 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ 在汞电极表面的氧化还原反应过程受扩散控制^[15-18]。

2.2.2 循环伏安法考察 Q[5]对 Cu(II)配合物的识别性能

在上述相同条件下, 于 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜(II)及 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{EDTA})$ 溶液中加入 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Q[5]后, 无新峰出现, 还原峰电位负移, 还原峰电流增大(见图 1b), 这可能与 Q[5]和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ 相互作用形成了超分子配合物有关。峰电流增大, 表明形成配合物后对 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ 还原有增敏作用^[19]。

由循环伏安曲线可知, 配合物氧化还原峰电位分别为 -0.226 V 、 -0.284 V , 峰电位差 $\Delta E_{\text{p2}} = 0.058 \text{ V}$ 。随扫描速度增加, ΔE_{p2} 逐渐增大, 表明配合物的电极反应仍为单电子准可逆氧化还原反应。

考察了扫描速度对 Q[5]- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ 配合物峰电流的影响(见图 2a, b), 与 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ 相比, Q[5]- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ 配合物的还原峰电流随扫描速度的增大明显增加, 还原峰电流与 $v^{1/2}$ 仍呈直线关系, $I_{\text{pc}} = -0.043 + 0.096v^{1/2}$, $R = 0.994$, 说明 Q[5]- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ 配合物的电极反应仍受扩散控制^[15-18]。扫描速度增大, 氧化还原峰整体峰形基本保持不变, 但氧化还原峰电流依次增强, 并且还原峰电位

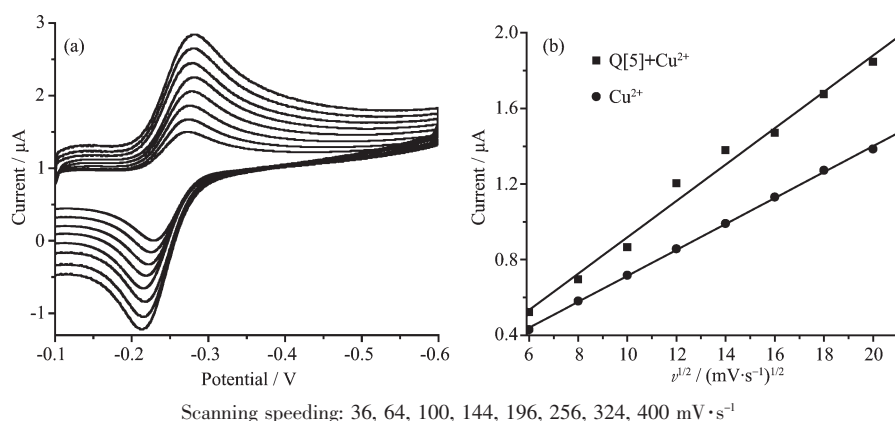


图2 Q[5]-[Cu(H₂EDTA)H₂O]体系在不同扫描速度下的循环伏安曲线及 $I_p \sim v^{1/2}$ 的关系

Fig.2 Cyclic voltammetry curves of Q[5]-[Cu(H₂EDTA)H₂O] complex in different scanning speeding and relationship for $I_p \sim v^{1/2}$

负移,氧化峰电位正移,表明随着扫描速度的增大,配合物的氧化还原反应的可逆性有所降低,这在一定程度上说明该氧化还原反应主要由溶液中配合物的扩散过程控制,故本文选择扫描速度为 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

如图3所示,体系 pH 值较低时 Q[5]-[Cu(H₂EDTA)H₂O]配合物的还原峰电流较高,但峰形不够好;体系 pH 值在 3.5~4.5 及 5.5~6.7 范围内还原峰电流 I_p 随体系 pH 值增大而降低,而体系 pH 值在 4.5~5.5 范围内 Q[5]-[Cu(H₂EDTA)H₂O]配合物有

较稳定峰电流(见图3b),因此选择体系 pH 5.0 的 Na₂(H₂EDTA)为底液。

随体系 pH 值增大其还原峰电位 E_p 负移,说明 Q[5]-[Cu(H₂EDTA)H₂O]配合物在汞电极上的电化学反应过程中有质子参与;体系 pH 值在 3.5~6.7 范围内,还原峰电位 E_p 与体系 pH 值之间存在良好的线性关系(见图3c),其线性方程为 $E_p = -0.35 - 60.797\text{pH}$, $R=0.997$;依据 $E_p = E^\ominus - (0.059m \cdot n^{-1})\text{pH}^{[20]}$,计算得质子转移数 $m=1.03$,即 Q[5]-[Cu(H₂EDTA)H₂O]配合物在汞电极上参与反应的电子数和质子数相等且均为 1。

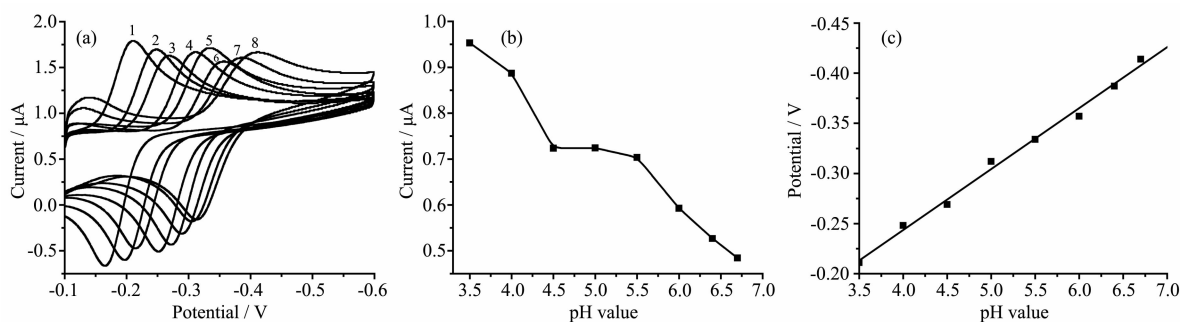


图3 体系 pH 值对 Q[5]与[Cu(H₂EDTA)H₂O]相互作用的影响

Fig.3 Effect of pH value on the interaction between Q[5] and [Cu(H₂EDTA)H₂O]

2.3 差示脉冲伏安法考察 Na₂(H₂EDTA)介质中 Q[5]对 Cu(II)的检测性能

2.3.1 Q[5]与[Cu(H₂EDTA)H₂O]相互作用的作用比及稳定常数

利用差示脉冲伏安法,通过摩尔比法测得当 Q[5]与[Cu(H₂EDTA)H₂O]作用时,随着 Q[5]的加入,峰电流逐渐增大,主客体物质的量之比为 2:1 后,峰电流不再随 Q[5]的增加而改变(见图4),即 Q[5]与[Cu(H₂EDTA)H₂O]形成作用比为 2:1 的超分子配合物。根据文献^[21]方法也同样可得到 Q[5]与

[Cu(H₂EDTA)H₂O]作用比为 2:1,稳定常数为 $3.59 \times 10^9 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ 。

2.3.2 校正曲线及检出限

在上述实验条件下,Cu(II)浓度在 $2 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,峰电流 I_p 与其浓度有良好线性关系,线性方程为 $I_p = 0.052 + 0.452C$, $R=0.999$,检出限为 $8.30 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

依据电化学动力学原理^[20],以 $\lg I_p$ 对 $\lg C$ 作图(见图5),得到其线性拟合方程为 $\lg I_p = 4.519 + 0.943 \cdot \lg C$, $R=0.999$,表明 Q[5]-[Cu(H₂EDTA)H₂O]配合物在

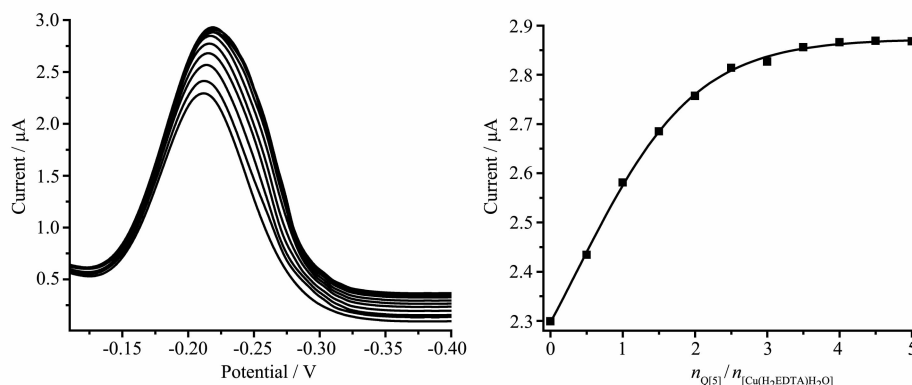
图 4 Q[5]-[Cu(H₂EDTA)H₂O]体系差示脉冲伏安曲线及 $I_p \sim n_{Q[5]}/n_{[Cu(H_2EDTA)H_2O]}$ 的关系

Fig.4 Differentiation pulse voltammetry curves of Q[5]-[Cu(H₂EDTA)H₂O] complex and relationship for $I_p \sim n_{Q[5]}/n_{[Cu(H_2EDTA)H_2O]}$

汞电极上的电化学氧化还原反应为准一级反应。

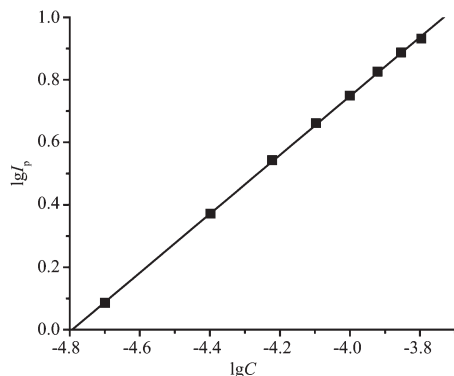
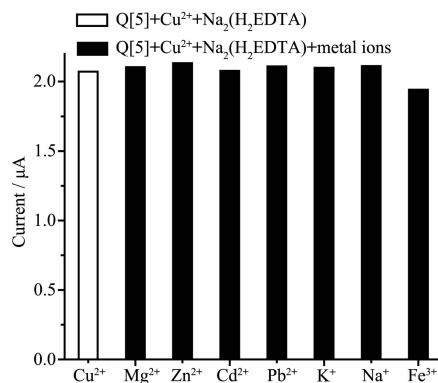
图 5 体系中 $\lg I_p \sim \lg C$ 关系曲线

Fig.5 $\lg I_p$ curve of $\lg C$

2.3.3 干扰实验

允许误差在 $\pm 5\%$ 范围内,体系中存在与 Cu(II)相同浓度的 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 及 2 倍浓度的 K^+ 、 Na^+ 时,不影响 Q[5]对 Cu(II)配合物的识别;而相同浓度的 Fe^{3+} 会使体系还原峰电流降低(见图 6)。



Light bar represents the Cu^{2+} -complex ($0.08 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$); Dark bars represent the Cu^{2+} -complex with other metal ions, K^+ , Na^+ ($0.16 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$), other metal ions ($0.08 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$): Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Fe^{3+}

图 6 干扰离子的影响

Fig.6 Effect of interfering ions

2.3.4 方法回收率测试

在上述实验条件下,对含 Cu(II)水样进行测试,分析结果见表 1。结果显示方法回收率为 $99.4\% \sim 100.7\%$, RSD 不超过 $\pm 1.75\%$,说明方法的准确性较好。

表 1 方法回收率

Table 1 Methods recovery

Sample $c_{Cu(II)}$ / ($\text{mmol} \cdot L^{-1}$)	Adding $c_{Cu(II)}$ / ($\text{mmol} \cdot L^{-1}$)	Determined $c_{Cu(II)}$ / ($\text{mmol} \cdot L^{-1}$)	Methods recovery / %
0.01	0.03	0.030 2	100.7 $\pm$ 0.4
	0.05	0.049 7	99.4 $\pm$ 0.3
	0.07	0.069 7	99.6 $\pm$ 0.1

参考文献:

- [1] Buschmann H J, Cleve E, Jansen K, et al. *Anal. Chim. Acta*, **2001**,**437**:157-163
- [2] Hernandez-Molina R, Sokolov M N, Sykes A G. *Acc. Chem. Res.*, **2001**,**34**:223-230
- [3] ZHANG Gui-Ling(张桂玲), XU Zhou-Qing(徐周庆), TAO Zhu(陶朱), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(6):655-659
- [4] LIAO Zi-Ji(廖自基). *The Pollution Hazard and Migrates Transformation of Micro Heavy Metal Element in Environment*(环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化). Beijing: Science Press, **1989**:163-192
- [5] Feng X, Xue S F, Tao Z, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, **12**:849-852
- [6] Mitkina T V, Naumov D Y, Kuratieva N V, et al. *Russ. Chem. Bull.*, **2006**,**55**(1):26-35
- [7] Buschmann H J, Zielesny A, Schollmeyer E. *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, **2006**,**54**(3/4):181-185
- [8] ZENG Qi-Hua(曾启华), XUE Sai-Feng(薛赛凤), TAO Zhu(陶朱), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2006**,**64**(10): 1085-1092

- [9] JIANG Ping-Yue(姜平月), XUE Sai-Feng(薛赛凤), TAO Zhu(陶朱), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**29**(8):1573-1577
- [10] FENG Yan(冯艳), XUE Sai-Feng(薛赛凤), TAO Zhu(陶朱), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2009**,**29**(11):3042-3046
- [11] LIU Zhou-Zeng(刘洲增). *Practical Polarography(实用极谱分析)*. Beijing: China Industry Press, **1966**:226-230
- [12] ZHANG Yu-Gen(张玉根), LI Jian-Min(李建民). *Chin. J. Phy.-Chem.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **1992**,**8**(2):251-254
- [13] JIA Li-Hui(贾丽慧), ZHAO Ai-Qing(赵爱清), WANG Zhong-Long(王忠龙). *J. China Three Gorges Univ.(Sanxia Daxue Xuebao)*, **2006**,**28**(4):81-384
- [14] HUANG Wei-Zeng(黄慰曾). *Electrochemistry and Electroanalytical Chemistry(电化学和电分析化学)*. Beijing: Peking University Press, **1983**:7-69
- [15] YANG Hui(杨辉), LU Wen-Qing(卢文庆). *Applied Electrochemistry(应用电化学)*. Beijing: Science Press, **2001**:34-37
- [16] YOU Wei(犹卫), GAO Zuo-Ning(高作宁). *Chin. J. Pharm. Anal.(Yaowu Fenxi Zazhi)*, **2009**,**29**(5):837-839
- [17] CAI Huai-Hong(蔡怀鸿), YANG Pei-Hui(杨培慧), CAI Ji-Ye(蔡继业). *Chin. J. Appl. Chem.(Yingyong Huaxue)*, **2007**,**24**(4):411-414
- [18] XU Bai(徐白). *Thesis for the Master of Qingdao University of Science & Technology(青岛科技大学硕士论文)*. **2007**.
- [19] LUO Chuan-Nan(罗川南), ZHOU Chang-Li(周长利), JIANG Sheng-Xiang(蒋生祥), et al. *Chin. J. Anal. Chem.(Fenxi Huaxue)*, **2003**,**31**(11):1291-1294
- [20] WU Hao-Qing(吴浩青), LI Yong-Fang(李永舫). *Electrochemical Kinetics(电化学动力学)*. Beijing: Higher Education Press, **1998**:95-124
- [21] LI Jin-Zhou(李锦州), XU Li-Ying(徐丽英), ZHENG Xiao-Dan(郑晓丹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(11):1614-1617