

以 Sephadex 为基质的光纤铜传感器的研究

卢建忠

(南京大学化学系 南京 210093)

章竹君*

(陕西师范大学化学系 西安 710062)

摘要 本文发展了一种新的光纤铜传感器, 用 DEAE Sephadex 为基质, 通过电价键固定亚硝基红盐作为指示剂, 该传感层在 520nm 波长下, 反射光强度的变化与铜离子的浓度呈函数关系. 用流动法和平衡法对传感器特性进行了研究, 响应时间为 5 秒, 且可逆性好, 已成功应用于自来水和废水中痕量铜离子的直接测定.

关键词 铜传感器, 反射光, 流动法, 平衡法

金属离子传感器的报道不多, 且主要集中于碱金属、碱土金属和其它少数几种金属离子^[1~3], 金属离子传感器研究工作的主要困惑问题有两个, 一是由传感器膜基质传质过程所控制的响应时间较长, 二是由指示反应的键合常数太大所造成的灵敏度与传感器可逆性之间的矛盾. Seitz 等曾报道一种以纤维素为基质的钙黄绿素荧光静态猝灭的铜传感器^[4], 响应时间为 5min, 又由于所形成的配合物稳定常数太大, 造成了响应的不可逆. Freman 等曾用光纤吸收光谱法测定电镀液中水合离子的浓度^[5], 灵敏度很低, 线性范围为 $50 \sim 500 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 而且干扰很多. 本文发展了一种新的光纤铜传感器, 用 DEAE Sephadex 为基质, 通过电价键固定亚硝基红盐作为指示剂, 该传感层在 520nm 波长下, 反射光强度的变化与铜离子的浓度呈函数关系. 分别用流动法和平衡法对传感器特性的研究表明: 该传感器具有以下三个重要的优点: 第一, DEAE Sephadex 是含有二乙胺基基团的葡聚糖, 它在水中膨胀后呈无色透明凝胶, 传质阻力很小, 传感器达到响应平衡的时间仅为 5s; 第二, 它在 $200 \sim 800 \text{ nm}$ 之间无吸收, 不存在光学干扰; 第三, 基质上固定亚硝基红盐与铜离子的配合物稳定常数为 6.29×10^6 , 且在稀盐酸溶液中分解, 这就使传感器既有较好的灵敏度, 又有很好的可逆性.

1 实验

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 光纤化学传感器的检测装置采用 Perkin Elmer LS-50 发光光谱仪, 配备透光率约为 1% 的挡光片.

传感器的结构如图 1 所示. 波长为 520nm 的人射光由双臂光纤的一臂引入, 传感膜上的反射光则经另一臂输

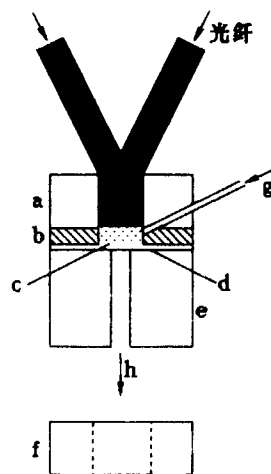


图 1 传感器结构图

(a) 上层池体; (b) 橡胶垫片; (c) 载体; (d) 滤膜; (e) 下层池体 (流动法用); (f) 下层池体 (平衡法用); (g) 溶液进口; (h) 溶液出口

入检测系统, 用流动法或平衡法进行铜离子的测定.

1.1.2 试剂 铜离子标准溶液由其纯金属或盐按常规方法配制为 0.1mg/mL 的贮备液, 再逐步稀释至所需浓度; 醋酸-醋酸钠缓冲溶液浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, pH 4.0; 亚硝基红盐溶液为 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; A-50-1 20 DEAE Sephadex 载体.

1.2 实验方法

在 0.10g DEAE Sephadex 中, 加入 20mL 亚硝基红盐溶液, 搅拌 30min , 过滤, 用二次蒸馏水洗涤, 除去未固定的亚硝基红盐后, 置于水中保存.

取约 1mg 固定亚硝基红盐的载体, 放入图 1 由滤膜和橡胶垫片构成的小池中 ($4\times 1\text{mm}$), 小池上端用光纤塞紧, 使光纤公共端面刚好与载体接触, 下端用下层池体 e 固定 (流动法), 然后用蠕动泵从溶液进口输入标准或待测铜离子溶液. 平衡法则用下层池体 f 固定后直接插入铜离子溶液中. 在 520nm 波长处, 记录铜(II)离子的响应曲线, 信号以相对反射光强度表示, 定义为单独固定试剂的反射光强度减去配合物的反射光强度. 用流动法时, 可用斜率法或固定时间法进行定量. 用平衡法时, 则将传感器浸入铜离子溶液 5s 后, 达到反应平衡时的相对反射光强度进行定量. 测试完成后, 用 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的盐酸溶液洗脱铜(II)离子, 随后通过缓冲液, 恢复至所需 pH 值后进行下一次测定.

2 结果与讨论

2.1 光谱特性

DEAE Sephadex 在水中膨胀成无色透明的凝胶状颗粒, 在 $200\sim 800\text{nm}$ 波长下不存在吸收, 图 2 中绘出了亚硝基红盐与铜离子的配合物在 DEAE Sephadex 载体上反射光谱图, 最大反射波长为 520nm .

2.2 酸度的影响

铜离子浓度一定时, 相对反射光强度在 pH $3.0\sim 5.0$ 的 HOAc-NaOAc 缓冲溶液中保持不变. 溶液酸度低于 pH 3 时, 相对反射光强度急剧下降, 在 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸溶液中, 配合物完全被破坏, 相对反射光强度下降到零.

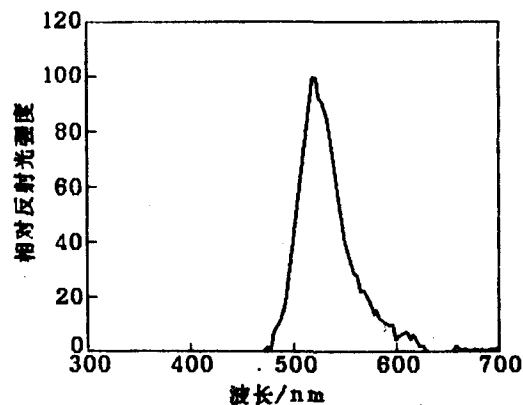


图2 铜亚硝基红盐配合物反射光谱图

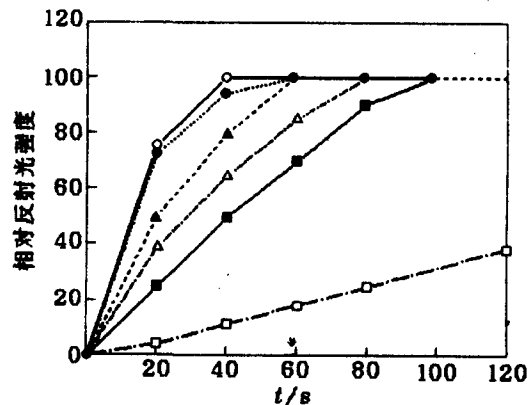


图3 载体上不同含量铜离子的响应曲线

○— $10\mu\text{g/mL}$; ●— $5.0\mu\text{g/mL}$; ▲— $1.0\mu\text{g/mL}$;
△— $0.8\mu\text{g/mL}$; ■— $0.5\mu\text{g/mL}$; □— $0.1\mu\text{g/mL}$

2.3 传感器的响应特性

分别用流动法和平衡法研究了铜离子在传感层上的响应特性, 图3表示不同浓度的铜离

子在 6.0 mL/min 流速下, 以 DEAE Sephadex 为载体, 在传感层上的响应曲线, 铜离子浓度愈小, 响应曲线的斜率也愈小, 使传感层达到饱和的时间也愈长。

采用流动法进行操作时, 铜离子的吸附是一种动力学过程, 铜离子浓度可以采用斜率法或固定时间法进行测定。两种方法测定铜离子的线性范围均为 $0 \sim 1.0 \mu\text{g/mL}$, 回归方程为 $\Delta I = 0.28 + 51.24c_m$ (固定时间法) 和 $\Delta S = 0.014 + 2.56c_m$ (斜率法), 相关系数分别为 0.990、0.991。

图 4 表示出不同浓度的铜离子在 DEAE Sephadex 为载体的传感层上, 用平衡法所测响应曲线, 5s 内均可达成响应平衡, 经铜离子吸附饱和的传感层可用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 将铜离子全部迅速洗脱, 从铜离子传感层上的吸附-洗脱循环曲线 (图 5) 表明传感层上的响应迅速而又可逆, 并有很好的重现性。

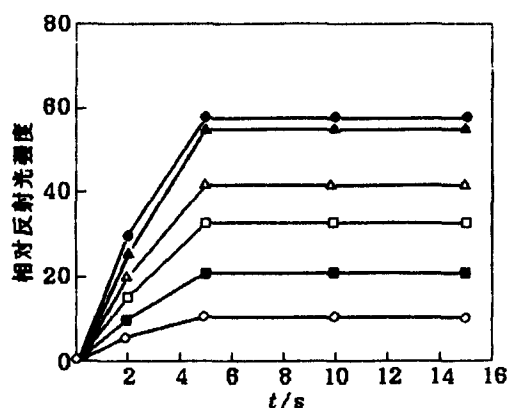


图 4 响应曲线

○— $0.025 \mu\text{g/mL}$; ■— $0.05 \mu\text{g/mL}$; □— $0.1 \mu\text{g/mL}$;
△— $0.15 \mu\text{g/mL}$; ▲— $0.25 \mu\text{g/mL}$; •— $0.375 \mu\text{g/mL}$

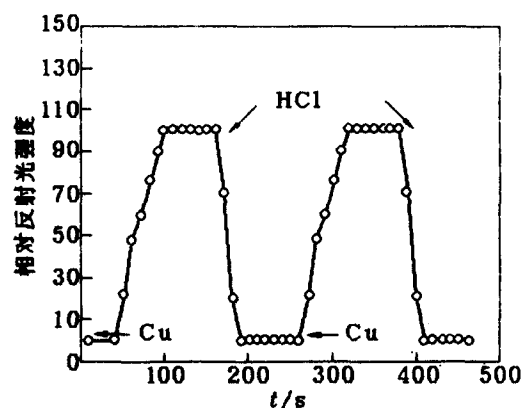


图 5 吸附-洗脱循环曲线

HCl: 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
Cu: 浓度为 $1.0 \mu\text{g/mL}$

根据反射光谱理论, 相对反射光强度与固体表面配合物的浓度在一定范围内成正比, 如前文所提出的理论^[1], 如果金属离子与固定化试剂形成 1:1 的配合物, 而用平衡法测定时与固定化试剂结合的金属离子的量小于在溶液中金属离子的量, 则有下列关系:

$$\Delta I = kKc_m c / (1 + Kc_m) \quad (1)$$

这里 ΔI 为相对反射光强度, k 为比例常数, c_m 为溶液中金属离子浓度, c 为传感层中固定化试剂的量, K 为金属与固定化试剂形成配合物的稳定常数。

图 6 绘出了平衡法所得到的理论曲线和铜的实验曲线, 二者有着良好的一致性。在 $0.02 \sim 0.25 \mu\text{g/mL}$ 范围内有良好的线性关系, 其回归方程为 $\Delta I = 2.196 + 56.33c_m$, 相关系数为 0.994, 检测下限为 10 ng/mL 。

(1) 式还可改写为 $c_m / \Delta I = c_m / kc + 1 / kKc$, $c_m / \Delta I$ 与 c_m 的关系是线性的, 从该直线的斜率和截距可以计算出固定化亚硝基红盐与铜离子形成配合物的条件稳定常数为 6.29×10^6 。比在相同条件下溶液中配合物的稳定常数 12.5×10^6 要小。

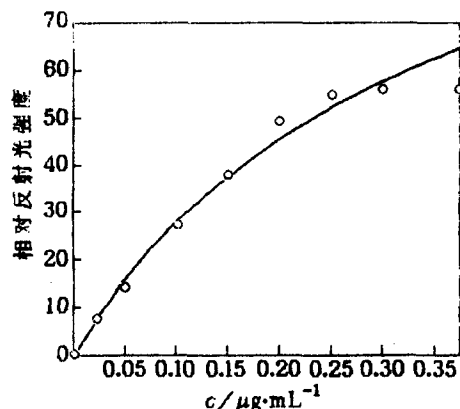


图 6 平衡法工作曲线

实线为理论曲线, 点为实验数据

2.4 外来离子的影响

用固定化亚硝基红盐作指示剂, 当铜含量为 $0.5\mu\text{g}/\text{mL}$ 时常见的离子对铜的测定干扰较小, 1000 倍的 K(I) , Na(I) , Mg(II) , Ca(II) , 100 倍的 Mn(II) , Cd(II) , Sn(II) , Se(II) , Au(III) , Ag(I) , Cr(III) , 10 倍的 Al(III) , Zn(II) , Pd(II) , Fe(III) , 5 倍的 Ni(II) , 不干扰, 但 Co(II) 的干扰严重. 然而钴-亚硝基红盐配合物难以用 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCl}$ 加以破坏, 可借此消除 Co(II) 的干扰.

2.5 试样分析

按上述方法直接对未经处理的自来水及废水中痕量铜离子进行测定. 从取样到测出结果可在 1min 内完成, 测定的相对标准偏差小于 4.0%, 回收率在 95~105% 之间. 测定结果如下表所示:

表 1 水样中铜的测定

| 样 品 | 加入铜量 (ng/mL) | 测得铜量* (ng/mL) | 净回收量 (ng/mL) | 回收率 (%) | 化学发光法测得值* ^[6] (ng/mL) |
|-------------|-----------------|------------------|-----------------|------------|-------------------------------------|
| 自 来 水 | 0 | 35 ± 3.8 | — | — | 37 ± 3.0 |
| | 20 | 54 ± 3.0 | 21 | 105 | |
| | 40 | 74 ± 2.2 | 38 | 95 | |
| | 60 | 97 ± 1.7 | 60 | 100 | |
| | 80 | 119 ± 1.1 | 78 | 97.5 | |
| 废水 | — | 125 ± 1.5 | — | — | 124.6 ± 2.0 |

* 平均值 \pm 7 次结果的标准偏差 (%).

参考文献

- 1 Zhujun, Zhang, W.R. Seitz, *Anal. Chim. Acta.*, **1985**, 171, 251.
- 2 O.S. Wolfbeis, " *Molecular Luminescence Spectroscopy*", Part II, ed. by S.G. Schulman, Wiley-Interscience, New York, **1988**, p. 129.
- 3 K. Watanabe, E. Nakagawa, H. Yamada, H. Hisamoto, *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 2704.
- 4 L.A. Saari, W.R. Seitz, *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 810.
- 5 J.E. Freman, A.G. Childers, A.W. Steele, G.M. Hieftjz, *Anal. Chim. Acta*, **1985**, 121, 177.
- 6 章竹君, 董文英, 科学通报, **1984**, 29, 477.

A Fiber-optic Copper Sensor with DEAE Sephadex as a Substrate

LU Jian-Zhong

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210093*)

ZHANG Zhu-Jun *

(*Department of Chemistry, Shanxi Normal University, Xi'an 710062*)

Abstract A fiber-optic sensor for copper based on reflection has been developed. It is prepared by immobilizing Nitroso-R salt on the DEAE Sephadex, the change of the reflected intensity at 520nm is proportional to the concentration of copper. The characteristics of the sensor have been studied by using the equilibrium and kinetics method. Because DEAE Sephadex is a colourless and transparent gel containing diethylamine glucan with low mass transfer resistance in water, the sensor reaches 90% of steady-static in 5 seconds; the sensor has no optical influence owing to no absorption at all in the visible region; the complex decomposes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl, so the sensor has good sensitivity as well as good reversibility and has been successfully applied to the determination of copper ion in natural water and waste water.