维普资讯 http://www.cqvip.com

第19卷 第2期 重庆医科大学学报 Vol.19 No.2
1994 ACTA UNIVERSITATS SCIENTIAE MEDICINAE CHONGQING 1994

铜-嘌呤配位吸附波研究

检验系 丁世家 袁太先

提 要 本文提出了Cu(Ⅱ)——嘌呤配位吸附波。在pH为6.90的B·R缓冲溶液中，该波的峰电位为－0.240(V)(vs·SCE)，对极谱波的电流，电位性质和电极反应机理进行了研究，利用该波的一阶导数值i'_{pp}可测定铜离子浓度，检测下限为$9.0\times10^{-9}mol\cdot dm^{-3}$。

关键词 吸附波；铜；嘌呤
中图分类号 O657.14

利用金属离子同生物分子形成的配位吸附波，既可以测定金属离子浓度，又可以用来测定生物配体的浓度，且具有灵敏度高和选择性好的优点。本文提出了铜——嘌呤的极谱配位吸附波，在pH为6.90的BR缓冲液中，峰电位Ep为－0.240(V)(vs·SCE)，在9.0×10^{-6}－～$2.0\times10^{-7}mol\cdot dm^{-3}$范围内，铜(Ⅱ)与峰电流呈线性关系。探讨了各种实验条件对极谱波的影响，研究了极谱波的电流，电位性质以及反应机理。

仪器、试剂和方法

仪器 JP－2型示波极谱仪。三电极系统，极化电极为滴汞电极，对电极为铂片，参比电极为SCE。CS－501超级恒温槽，IBM286计算机。

试剂 称取0.3990g烘干$CuSO_4$，用二次蒸馏水(下同)溶解，转入250ml容量瓶中，定容得$1.00\times10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$的Cu(Ⅱ)标准溶液。

嘌呤 称取0.0721g纯嘌呤，用水溶解，然后转入100ml容量瓶中，即得$6.00\times10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$的嘌呤溶液。

BR缓冲液按常规方法配制

实验方法 取一定量的Cu(Ⅱ)标准溶液于250ml容量瓶中，加入嘌呤，用pH＝6.90的缓冲溶液稀释至刻度，摇匀并放置5分钟，取部分试液放入电解池中，通高纯氮5分钟，以JP－2型示波极谱仪记录极谱波，起始电位为0(V)，温度为25±0.5℃。

结 果

1 Cu(Ⅱ)——嘌呤极谱波的确定

在pH为6.90的BR缓冲溶液中，Cu(Ⅱ)在电位－0.0～0.50(V)范围内一阶导数波为一条斜线(图1a)。但当向此溶液中加入嘌呤时，于电位－0.240(V)处，产生一典型的一阶导数吸附波(图1c)，该波之i'_{pp}与Cu(Ⅱ)浓度及嘌呤浓度有关，如果溶液中只有嘌呤，而没有Cu(Ⅱ)，则导数波(图1b)。在试液中如加入表

维普资讯 http://www.cqvip.com

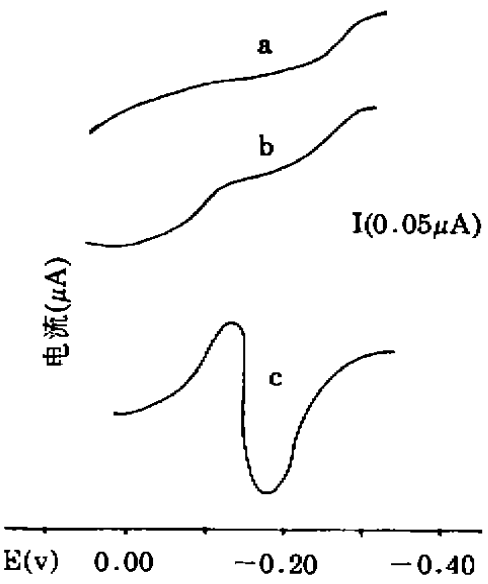


图1:Cu(Ⅱ)－嘌呤的一阶导数极谱波

a:4.00×10⁻⁶mol·dm⁻³Cu(Ⅱ)+B·R缓冲液
b:2.40×10⁻⁴mol·dm⁻³嘌呤+B·R缓冲液
c:a+b

面活性剂(如Tritonx－100,op)则图1c的极谱波峰高降低以至消失。该波的温度系数在19～40℃范围内为0.64%，在40～60℃范围内为－0.90%，作循环伏安法实验，正描出现对称峰曲线，负描时只有很小的扩散波。以上结果表明，Cu(Ⅱ)——嘌呤生成配合物并吸附在电极表面，产生一个CAEM过程的配位吸附波[1-3]产物并不在电极表面吸附。

2 影响配位吸附波的因素

(1) 底液的选择: 在NaAc—HAc,HCl,NaOH,BR等缓冲溶液中，Cu(Ⅱ)——嘌呤均能产生配位吸附波。但在B·R缓冲液中，波形最好，且电流，电位值稳定，所以本文选用B·R缓冲溶液作底液。

(2)底液浓度的选择 配制一系数不同浓度的底液，测得配位吸附波在各底液中i'_{pp}，可知当$C'_{BR}\geq 0.04$—0.2mol·dm⁻³时，i'_{pp}值趋于稳定，且缓冲液pH在6.0～7.0范围内，i'_{pp}最大$\Delta i'_{pp}/\Delta pH$最小，所以，底液浓度为C_{BR}:0.04—0.2mol·dm⁻³，pH值为6.90。

(3)嘌呤浓度的选择 实验结果显示，i'_{pp}与嘌呤的浓度有关，当嘌呤的浓度大于2.0×10^{-4}mol·dm⁻³时，i'_{pp}趋于稳定，此时i'_{pp}只与Cu(Ⅱ)有关，而嘌呤的浓度度对其影响很小，所以，本文实验除特别以外，嘌呤的浓度均选择为2.40×10^{-4}mol·dm⁻³。

(4)起始电位Ei的影响:Ei对i'_{pp}稍有影响，实验时选用零伏。

3 配位吸附波的电流、电位特性

实验结果证实，峰电流与Cu(Ⅱ)浓度(2.00×10^{-7}～9.00×10^{-6}mol·dm⁻³)(图二)，$m^{2/3}$、$t_1^{1/6}$呈正比，与配位能附波理论相符[2-3]，进一步证明该波为配位吸附波。

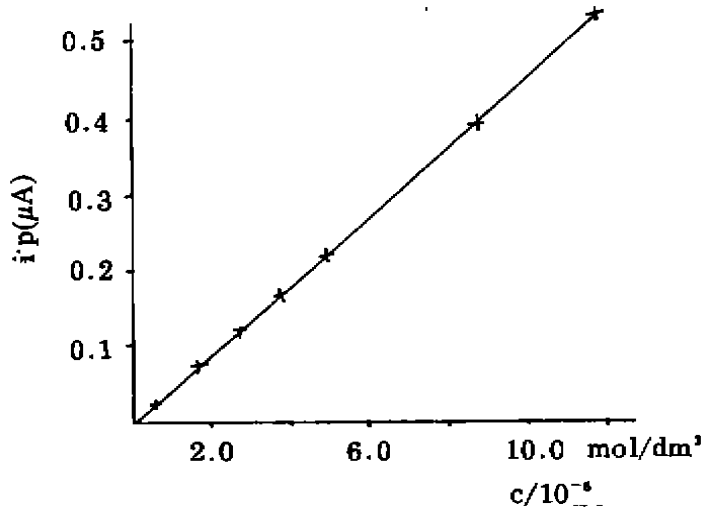


图2:Cu(Ⅱ)～$i''_{p(3)}$之关系曲线

维普资讯 http://www.cqvip.com

利用不同浓度Cu(Ⅱ)溶液，在JP－2型示波极谱仪上测定其一阶导数和二阶导数以及常规波的一些电化学参数[2-3]，[4-5]其结果如下：$W_{1/2}=0.0521(V)$，$r=1.21$，$|ip^{-}/ip^{\tau}|=1.53$，$|i''_{p(3)}/i''_{p(2)}|=0.49$，扩散系数$D=7.50\times10^{-8}cm^2/sec$，由手册可知，Cu(Ⅱ)在$1mol\cdot dm^{3}-NH_3-NH_4Cl$底液中，$D=9.50\times10^{-6}cm^2/sec$，在$0.1mol\cdot dm^{-3}$介质中，$D=8.91\times10^{-6}cm^2/sec$，在$1mol\cdot dm^{-3}KOH$介质中，$D=5.78\times10^{-6}cm^2/sec$，本文所得D值与文献报道的数值处于同一数量级，且介于上述数值之间，因此是合理的。

4 电极反应机理的探讨

在pH＝6.90的缓冲溶液中，嘌呤的主要存在形式为中性分子。按文献[6-7]的方法，测得Cu(Ⅱ)与嘌呤形成1：1的配合物，由前面的讨论可知，Cu(Ⅱ)——嘌呤配位吸附波属CAEM过程，电极反应为2电子的准可逆过程，因此，其可能的反应机理表示如下：

$$Cu(Ⅱ)+P\underset{R_i}{\overset{R_1}{\rightleftharpoons}}[Cu(Ⅱ)P]$$

$$[Cu(Ⅱ)P]\rightleftharpoons[Cu(Ⅱ)P]_{ads}$$

$$[Cu(Ⅱ)+P]_{ads}+2e\underset{R_h}{\overset{Rf}{\rightleftharpoons}}Cu(Hg)+[P]_{ads}$$

其中P表示嘌呤。

本文详细研究了Cu(Ⅱ)——嘌呤配位吸附波，利用此吸附波既可测定不同体系中的Cu(Ⅱ)浓度，又可固定Cu(Ⅱ)浓度而测定嘌呤的浓度，方法简便，灵敏度高。

参 考 文 献

1. 甘知行，等.化学学报1989;47(1),78
2. 丁世安，等.化学学报1991;49(4),400
3. 丁世家，等.化学学报1991;49(5),488
4. 丁世家，等.高等学校化学学报1991,12(7),750
5. E·Laviron J·Electro anal Chem.1979;101(1),79
6. F·Anson《电化学和电分析化学》，北京大学出版社
7. 高小霞，等.化学学报1982;40(7),611

(收稿日期 1994－01－20)

THE ADSORPTIVE—COMPLEX WAVE FO Cu(II)—Purine

Ding Shijia, et al

In this paper,the adsorptive－complex wave of Cu(II)—purine is proposed,In the supporting electrolyte of BR buffer solution at pH＝6.90,the peak potential of the wave is about －0.240V(vs.SCE).The behaviour of current－potential curve and the mechanism of electrode reaction were studied,several electrochemical parameters were determined,The concentration of Copper(II) can be measured by using the first deravative adsorptive－ complex ipp, the detection limitation is $9.00\times10^{-9}mol.dm^{-3}$.

KEY WORDS Adsorptire－Complex Wave; Cu,Purine