

复合修饰电极测定 *p*-硝基苯酚新方法的研究与探讨

余 芬 杨 麟

万其进

(广州市特种承压设备检测研究院,广州 510080) (武汉工程大学,武汉 430074)

摘要 将多壁碳纳米管分散在孔雀绿溶液中并滴涂在玻碳电极表面,再电聚合一层孔雀绿膜,制备了一种新型的聚孔雀绿/多壁碳纳米管复合膜修饰玻碳电极。用电化学方法对所制得的复合修饰电极进行了表征,并研究了 *p*-硝基苯酚在该电极上的电化学行为。结果表明,所制备的复合修饰电极对 *p*-硝基苯酚有良好的电催化作用,从而建立了一种直接测定 *p*-硝基苯酚的高灵敏度电分析方法。根据其伏安响应,聚孔雀绿/多壁碳纳米管复合膜修饰玻碳电极可作为电化学传感器用于环境样品中 *p*-硝基苯酚含量的测定。

关键词 复合修饰电极 *p*-硝基苯酚 多壁碳纳米管 孔雀绿

近年来,导电聚合物/碳纳米管复合材料得到了很大的关注^[1],导电聚合物合成到碳纳米管上能够获得新的复合材料,这种复合材料拥有各组分的特性,每个组分的特性相互协同,可用于特定应用。芳香族硝基化合物是一类重要的有机原料,其电化学还原反应是有机反应领域的重要反应类型之一,而其还原产物芳族氨基化合物和芳族酚类化合物是重要的有机中间体。*p*-硝基苯酚是芳族硝基化合物中的一种,水中的 *p*-硝基苯酚主要来源于化工、制药行业,它有致癌作用。人们对它的测定方法进行了大量的研究,测定方法有分光光度法^[2]、色谱法^[3]。这两种方法操作比较繁琐,且对样品的纯度要求比较高,在实际工作中应用不广泛。关于硝基苯酚的电化学分析方法也有一些报道^[4,5]。

笔者利用碳纳米管对 *p*-硝基苯酚的吸附性能并结合高聚物膜的分子识别性,研究 *p*-硝基苯酚在聚孔雀绿/多壁碳纳米管复合修饰玻碳电极上的电化学行为。这种新型复合膜修饰电极是将多壁碳纳米管分散在孔雀绿溶液中并滴涂在玻碳电极表面,然后再电聚合一层聚孔雀绿膜,使多壁碳纳米管分散剂中的孔雀绿和聚合液中的孔雀绿在电极表面发生聚合反应,结果在玻碳电极表面和多壁碳纳米管周围形成了整体的孔雀绿聚合膜,牢牢地将多壁碳纳米管嵌在电极表面,不易脱落,既延长了电极的使用寿命和稳定性,又增大了电极的有效面积,降低了充电电流,同时也提高了灵敏度。该复合修饰电极能催化 *p*-硝基苯酚的还原反应,可用于 *p*-硝基苯酚的电化学测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

电化学工作站:CHI760B,上海辰华仪器公司;

三电极体系: 分别以玻碳电极(GCE)、聚孔雀绿/玻碳电极(Poly-MG/GCE)、多壁碳纳米管/玻碳电极(MWCNTs/GCE)、聚孔雀绿/多壁碳纳米管复合修饰玻碳电极(Poly-MG/MWCNTs/GCE)为工作电极,铂丝电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极(文中所有电位均相对于参比电极);

多壁碳纳米管(MWCNTs): 纯度 95%,深圳纳米港有限公司;

孔雀绿(MG): 分析纯,天津市化学试剂一厂,配制成 1.0×10^{-3} mol/L 的水溶液,避光保存;

***p*-硝基苯酚:** 分析纯,上海化学试剂公司,配制成 0.02 mol/L 水溶液,避光保存;

实验所用试剂均为分析纯,使用前未经纯化处理;

实验用水为超纯水,符合 GB/T 6682-2008《分析实验室用水规格和试验方法》中一级水的要求;

所有实验均在室温下进行。

1.2 修饰电极的制备

(1) MWCNTs/GCE 的制备

按文献[6]的方法对裸玻碳电极进行预处理,取 1.0 mg 羧基化多壁碳纳米管超声分散于 1.0 mL 孔雀绿溶液(1.0×10^{-3} mol/L)中。用微量进样器取 5 μ L 分散液滴涂在玻碳电极表面,室温下自然晾干,即制得 MWCNTs/GCE。

(2) Poly-MG/MWCNTs/GCE 的制备

将 MWCNTs/GCE 置于含有 5.0×10^{-4} mol/L 孔雀绿的磷酸盐缓冲溶液(pH 7.0)中,在 -1.0 ~ 2.5 V 电位区间以 100 mV/s 的扫速进行循环伏安扫描聚合,即制得 Poly-MG/MWCNTs/GCE。

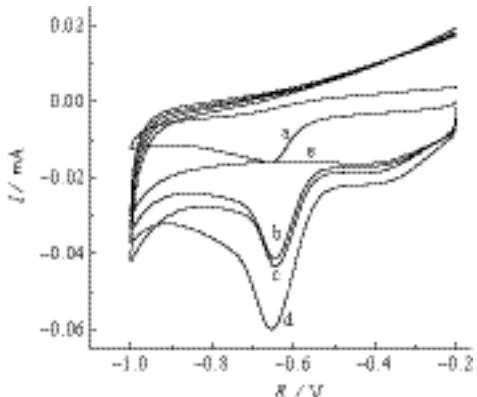
1.3 实验方法

采用三电极体系,以磷酸盐缓冲溶液(pH 7.0)为支持电解质,记录p-硝基苯酚在不同工作电极上的电化学扫描曲线。

2 结果与讨论

2.1 p-硝基苯酚在不同电极上的循环伏安响应

图1为 2.5×10^{-4} mol/L p-硝基苯酚在不同电极上的循环伏安图,扫速为50 mV/s。在裸电极上(曲线a),p-硝基苯酚还原峰电位 E_{pc} 为-0.65 V,还原峰电流 I_{pc} 为0.016 mA,没有氧化峰。与裸电极相比,p-硝基苯酚在MWCNTs/GCE(曲线b)、Poly-MG/GCE(曲线c)和Poly-MG/MWCNTs/GCE(曲线d)上有良好的还原峰,峰电流明显增大。这表明这3种电极对p-硝基苯酚都有较好的电催化作用。其中在Poly-MG/MWCNTs/GCE上,p-硝基苯酚的还原峰电流最大, I_{pc} 为0.06 mA。与裸电极相比,扣除基底电流后,其氧化峰电流相差近4倍。由此可见,Poly-MG/MWCNTs/GCE对p-硝基苯酚产生了显著的电催化作用。

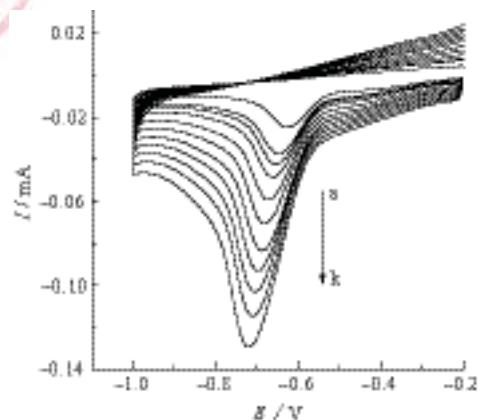


a—裸电极; b—多壁碳纳米管修饰电极; c—聚孔雀绿修饰电极;
d—聚孔雀绿/多壁碳纳米管复合修饰电极;
e—聚孔雀绿/多壁碳纳米管复合修饰电极在底液中的循环伏安图
图1 p-硝基苯酚在不同电极上的循环伏安图

2.2 p-硝基苯酚含量测定的影响因素

(1) 扫速的影响

用循环伏安法研究了在Poly-MG/MWCNTs/GCE上扫速对p-硝基苯酚电催化反应的影响(图2)。在扫速20~200 mV/s范围内,p-硝基苯酚在Poly-MG/MWCNTs/GCE上的还原峰电流(mA)与扫速(mV/s)的一次方呈线性关系,线性回归方程为 $I_p = -1.394 \times 10^{-5} - 5.68329 \times 10^{-7}v, r = 0.9995$ (图3)。这表明p-硝基苯酚在该修饰电极上的反应为受吸附控制的表面电极控制过程。



扫速(mV/s)从内到外分别为20(a)、40(b)、50(c)、60(d)、80(e)、100(f)、120(g)、140(h)、160(i)、180(j)、200(k)
图2 聚孔雀绿/多壁碳纳米管复合修饰电极在 1.0×10^{-4} mol/L p-硝基苯酚中不同扫描速度的循环伏安图

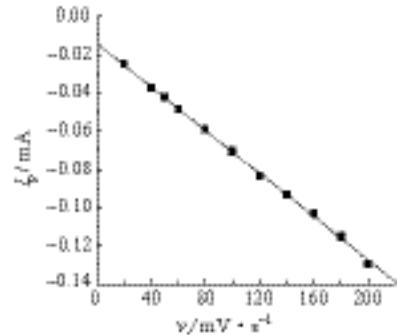


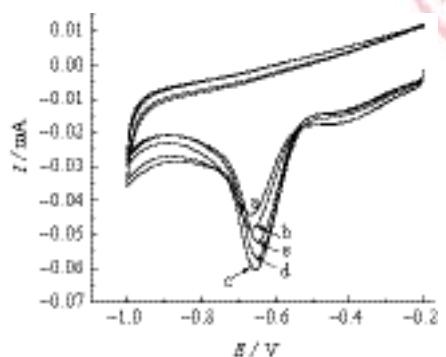
图3 还原峰电流与扫描速度的关系

(2) 富集的影响

研究了开路富集对p-硝基苯酚的测定所带来的影响。在扫描电位为-1.0~-0.2 V时,设定富集时间为10、20、30、40、50、60 s,p-硝基苯酚的还原峰电位不变,峰电流随富集时间的延长而增大,在30 s的时候达到最大值,然后随着富集时间的继续延长,峰电流反而减小并逐渐达到平衡。这可能是p-硝基苯酚在Poly-MG/MWCNTs/GCE表面上随着富集时间的延长而吸附量逐渐增加,但是吸附量过多反而使得电极表面的电子转移速度减慢而造成的。因此在实验中选择开路富集时间为30 s。

(3) pH值的影响

图4是在pH 6.0~8.0范围的磷酸盐缓冲溶液中,p-硝基苯酚在Poly-MG/MWCNTs/GCE上的循环伏安图。试验发现,随着pH值的增大p-硝基苯酚的还原峰电流先增大后减小(图5),在pH 7.0时,p-硝基苯酚的还原峰电流最大。还原峰电位 E_p (V)随pH增加有较小的正移,且峰电位的移动与pH值呈线性关系(图6),线性回归方程为 $E_p = -0.7318 + 0.0108 \text{ pH}, r = 0.9854$,表明该过程有



pH值依次为6.0(a)、6.5(b)、7.0(c)、7.5(d)、8.0(e)
扫描速度:50 mV/s

图4 在不同pH的磷酸盐缓冲溶液中,*p*-硝基苯酚在Poly-MG/MWCNTs/GCE上的循环伏安图

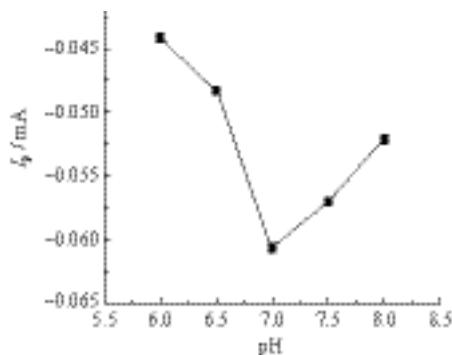


图5 峰电流与pH值的关系曲线

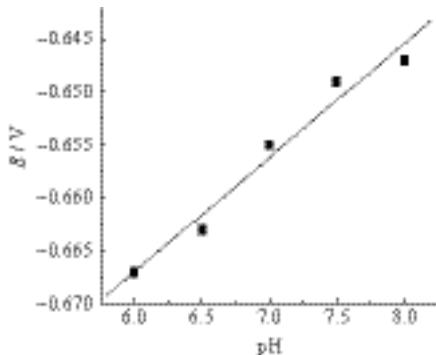


图6 峰电位与pH值的关系曲线

质子参加反应^[7]。

(4) MWCNTs 用量的影响

固定其它实验条件,在裸电极表面分别滴涂不同量的MWCNTs悬浮液,当悬浮液的体积从3、5、8 μL变化时,氧化峰电流虽然增大,但是峰电位也正向移动,且空白电流显著增大。这可能是由于随着多壁碳纳米管涂层的增厚使其电阻增大而引起的。为了控制峰电流和空白电流的大小,实验选择MWCNTs的用量为5 μL(1 mg/mL)。

(5) 聚合膜厚度的影响

聚孔雀绿膜的厚度对电极的性能也有很大影响。在电聚合时,不同的扫描圈数,可以得到不同厚

度的修饰膜。较厚的膜可以排除干扰,但是对被分析物的响应不敏感,而且增加了聚合时间降低了效率。如果所用的膜太薄,制得的电极则对干扰物质产生敏感的响应。实验研究了电聚合圈数分别为4、6、8、10、12圈时,Poly-MG/MWCNTs/GCE对*p*-硝基苯酚的响应,结果表明,聚合圈数为8圈时响应最好。

2.3 测定*p*-硝基苯酚的工作曲线和干扰研究

实验采用循环伏安法测定*p*-硝基苯酚的还原峰电流。在 $5.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L浓度范围内,*p*-硝基苯酚的还原峰电流 I_p (mA)与其浓度 c 的二分之一次方有良好的线性关系。线性回归方程为 $I_p = 0.00392 - 5.011c^{1/2}$,相关系数 $r = 0.9990$ 。当信噪比为3时,检出限为 5.0×10^{-7} mol/L,与裸电极相比,检出限明显降低。

进行了常见物质的干扰试验,结果表明,Fe³⁺、Cu²⁺、Al³⁺等离子以及苯二酚异构体的浓度不大于*p*-硝基苯酚浓度的50%时不影响测定结果。

2.4 稳定性与重现性

使用Poly-MG/MWCNTs/GCE对 1.0×10^{-4} mol/L的*p*-硝基苯酚溶液平行测定10次,峰电流基本稳定,其相对标准偏差为3.2%,由此可以说明该复合修饰电极体系的重现性良好。将新制备的Poly-MG/MWCNTs/GCE在超纯水中放置一周后测定同一浓度的*p*-硝基苯酚溶液,其峰电流变化不大,表明Poly-MG/MWCNTs/GCE具有较长的使用寿命和良好的稳定性,可以用于实际样品的分析测定。

3 结语

制备了聚孔雀绿功能化多壁碳纳米管复合材料修饰电极,研究了电化学聚合孔雀绿的条件及复合材料修饰电极的电化学特性,以及*p*-硝基苯酚在该电极上的电化学行为,并以此为基础建立了一种测量*p*-硝基苯酚含量的方法。该方法有望用于环境水体中酚类污染物的检测。

参考文献

- [1] 李丽花,徐琴,王海燕.普鲁士蓝-多壁碳纳米管复合材料修饰电极测定过氧化氢[J].分析化学,2007,35(6):835-838.
- [2] 宋敏,陈国松,张红漫.光催化氧化-分光光度法测定痕量对硝基苯酚[J].南京工业大学学报(自然科学版),2006,28(2):1-4.
- [3] 孟磊,郑先福,王永珊.高效液相色谱法测定工业废水中的硝基酚[J].光谱实验室,2007,24(5):868-871.
- [4] 任健敏,许元妹,曾百肇.对硝基苯酚在多壁碳纳米管修饰玻碳电极上的电化学行为及分析测定[J].化学研究与应用,

- 2006,18(7):860~862.
- [5] 付周周,周晓英,任晓娜,等.对硝基苯酚在铕离子掺杂类普鲁士蓝化学修饰玻碳电极上的电化学行为及分析测定[J].分析试验室,2008,27(4):29~32
- [6] 董绍俊,车广礼,谢远武.化学修饰电极[M].北京:科学出版社,2003.
- [7] 巴德·福克纳.电化学方法原理和应用[M].邵元华译.北京:化学工业出版社,2005.

NEW METHOD OF DETERMINING *p*-NITROPHENOL BY COMPOSITE MATERIALS MODIFIED ELECTRODE

Yu Fen, Yang Lin

(Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, Guangzhou 510080, China)

Wan Qijin

(Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT Using the high selectivity of the polymer film and the catalytic properties of carbon nanotubes, Poly-MG/MWCNTs/GCE was prepared by polymerizing of malachite green on the surface of multi-walled carbon nanotubes/glassy carbon electrode (MWCNTs/GCE). The conditions of electrochemical polymerization of malachite green and the electrochemical properties of Poly-MG/MWCNTs/GCE were investigated. By Studying the electrochemical behavior of *p*-nitrophenol on Poly-MG/MWCNTs/GCE, a method of detecting *p*-nitrophenol was developed. According to the electrochemical response, Poly-MG/MWCNTs/GCE can be used as electrochemical sensor for detection and quantitative analysis of *p*-nitrophenol.

KEYWORDS composite materials modified electrode, *p*-nitrophenol, multi-walled carbon nanotube, malachite green (MG)

《化学分析计量》征稿启事

《化学分析计量》是全国性分析测试、化学计量专业技术刊物,中国科技核心期刊,美国 CA 收录期刊,中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊,中国石油和化工行业优秀期刊,中国兵器工业优秀期刊,山东省优秀期刊。国内统一刊号:CN 37 - 1315/06,国际标准刊号:ISSN 1008 - 6145。双月刊,大 16 开本。单月 20 日出版。

1 征稿范围

分析测试技术,计量行业的法规、政策、标准,管理经验;标准物质的研制及应用,分析、计量仪器的新产品、新技术、新方法,仪器检定、使用、维修经验;相关专业管理技术、文献综述、专题讲座、专题评论、发展动态及相关信息、简讯等。

2 征稿要求和注意事项

2.1 论文要论点明确,叙述清楚,数据准确可靠;文字精炼流畅;引用资料给出参考文献。

2.2 来稿应附中、英文对照题目、作者单位、摘要及关键词、作者姓名及其汉语拼音。按照期刊编辑出版标准化、国际化的要求,特对中、英文摘要作如下规定:①研究性论文的摘要应写成报道性文摘,其中应包括研究对象、研究方法、研究结果与结论等内容;以第三人称编写;不要使用读者难以理解或易于错解的缩略语、简称、代号等;要求字数为 150~200 字。②综述性文章的文摘可以写成指示性文摘,内容应包括文章陈述的主要内容、成果的性质和水平等。以 100~150 字为宜。③应重视对中文摘要的翻译,尽可能使英文摘要与中文摘要相对应。

2.3 文稿简化字以国务院 1986 年 10 月重新公布的《简化字总表》为准;数字请按国家语言文字工作委员会等七个单

位公布的《关于出版物上数字用法的试行规定》书写;计量单位请用法定计量单位;特别欢迎以 E-mail 投稿。

2.4 本刊参考文献著录格式采用顺序编码制,以 GB 7714-2005 为依据,引用处依出现的先后顺序以阿拉伯数字排序,并用方括号标注。在文末将参考文献依次列出,其书写格式如下:

期刊:[序号]主要责任者(姓名要求姓在前、名在后,外文名只要首字母大写,不加缩写点).文题[J].期刊名(外文期刊可用标准缩写,不加缩写点),年,卷(期):起止页.

[1] 陶仁骥.密码学与数学[J].自然杂志,1984,7(7):527~529.

书籍:[序号]主要责任者.书名.版次(第 1 版不写)[M].出版地:出版单位,出版年,起止页.

[1] 林文修,魏健美,程旭红,等.分析化学进展[M].南京:南京大学出版社,1995:901~905.

会议文献:[序号]主要责任者.会议名称[C].文献题目.会议地点,会议日期.

[1] 唐凤军.第六届全国复合材料会议[C].碳/铝复合材料新工艺及设备的研制.北京,1990.

电子文献:[序号]主要责任者.题名:其它题名信息[文献类别].出版地:出版者,出版年(更新或修改日期)[引用日期].获取路径.

[1] TURCOTTE D L. Fractals and chaos in geology and geo-physics[M/OL]. New York:Cambridge University Press, 1992[1998-09-23]. <http://www.seg.org/reviews/mccorm30.html>.

3 来稿请发 E-mail 至:anameter@126.com 或 cam@cam1992.com 信箱。