

The Electrochemical Behavior and Determination of p-Nitrophenol Based on Poly-Malachite Green/Multi-Walled Carbon Nanotube Composite Film Modified Electrode

Qijin WAN*, Fen YU, Ping YANG, Lanfang LI

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan, China,
Email: rsqijimwan@163.com

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 electrochemical behavior of p-nitrophenol on Poly-MG/MWCNTs/GCE was studied, and a method of detecting p-nitrophenol was developed. The peak current of p-nitrophenol was proportional to its concentration on the range 5.0×10^{-6} to 1.0×10^{-3} mol/L. The detection limit was 5.0×10^{-7} mol/L. According to the electrochemical response, Poly-MG/MWCNTs/GCE can be used as electrochemical sensor for detection and quantitative analysis of p-nitrophenol and the sample in the environment.

Keywords: composite modified electrode; p-nitrophenol; multi-walled carbon nanotubes; malachite green;

对硝基苯酚在聚孔雀绿/碳纳米管复合膜修饰电极上的电化学反应及其测定

万其进*, 余芬, 杨平, 李兰芳

武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化学过程省部共建教育部重点实验室, 武汉, 中国, 430073
Email: rsqijimwan@163.com

摘要: 将多壁碳纳米管分散在孔雀绿 (MG) 溶液中并滴涂在玻碳电极表面, 然后再电聚合一层孔雀绿膜, 制备了一种新型的聚孔雀绿/多壁碳纳米管复合修饰玻碳电极 (Poly-MG/MWCNTs/GCE)。研究了对硝基苯酚在该电极上的电化学反应, 结果表明: Poly-MG/MWCNTs/GCE 对对硝基苯酚有良好的电催化作用, 从而建立了一种直接测定对硝基苯酚的高灵敏度电分析方法。当对硝基苯酚的浓度在 5.0×10^{-6} ~ 1.0×10^{-4} mol/L 范围内时, 还原峰电流与浓度成线性关系, 检测限为 5.0×10^{-7} mol/L (S/N=3)。根据其伏安响应, Poly-MG/MWCNTs/GCE 复合修饰电极可作为电化学传感器用于对硝基苯酚的含量测定及环境水体中实际样品的分析。

关键词: 复合修饰电极; 对硝基苯酚; 多壁碳纳米管 (MWCNTs); 孔雀绿

1 前言

苯酚和苯酚的取代物由于它们的毒性在废水分析领域受到了极大的关注, 而对硝基苯酚作为其中的一种在美国被认为是相当危险的物质^[1-2]。到目前为止, 环境样品中对硝基苯酚的测定方法有分光光度法^[3]、荧光法^[4]、毛细管电泳法^[5]以及电分析化学法^[6-9]等。

*通讯作者

本文系湖北省教育厅科研基金资助项目 (D20091501)

本文旨在利用碳纳米管对对硝基苯酚的吸附性能, 并结合高聚物膜的分子识别性, 研究对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反应。结果表明, Poly-MG/MWCNTs/GCE 对对硝基苯酚具有良好的电催化作用, 据此可以建立其快速、灵敏的检测方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

CHI760B 电化学工作站 (上海辰华仪器公司); 电化学实验采用三电极体系: 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) 电极为工作电极, 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而言)。

多壁碳纳米管 (MWCNTs), 纯度 95% (深圳纳米港有限公司); 孔雀绿 (天津市化学试剂一厂), 配制成 1×10^{-3} mol/L 的水溶液, 避光保存; 对硝基苯酚 (上海化学试剂公司) 配制成 0.02 mol/L 水溶液, 避光保存; 其它试剂均为分析纯试剂, 使用前未经纯化处理。实验用水为超纯水, 所有实验均在室温下进行。

2.2 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, 记录对硝基苯酚在不同工作电极上的电化学扫描曲线。

3 结果与讨论

3.1 交流阻抗谱分析

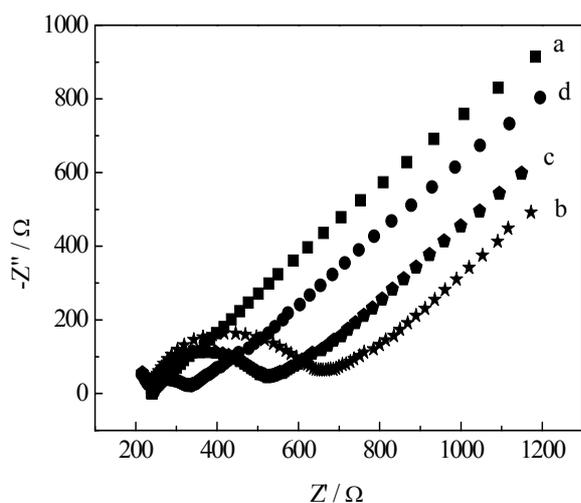


Figure 1. Impedance plots at different electrodes: GCE (a), MWCNTs/GCE (b), Poly-MG/GCE (c) and Poly-MG/MWCNTs/GCE (d)

图 1. 不同电极上的交流阻抗图谱: 裸电极 (a)、多壁碳纳米管修饰电极 (b)、聚孔雀绿修饰电极 (c) 和聚孔雀绿/多壁碳纳米管复合修饰电极 (d)

电化学交流阻抗 (EIS) 是表征修饰电极界面的强有力的工具, 可以通过电极表面与电解液之间的阻抗变化提供信息。用交流阻抗法对所制得的不同电极进行了表征。图 1 是不同电极在 0.1 mol/L KCl 含 5×10^{-3} mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液中的交流阻抗 (EIS) 谱图。在高频区的半圆部分代表是极限过程中的电子传递, 在低频区的直线部分代表的是扩散过程中的电子传递。根据图 1 所示, 裸电极的交流阻抗图 (a) 基本上是一条直线, 说明 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 非常容易到达电极表面发生反应, 电化学反应较快, 电极上几乎不存在阻挡电子传递的物质, 电极反应受扩散控制。对玻碳电极进行表面修饰后, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的阻抗谱在高频部分出现半圆, 而在低频区得到近似直线, 说明膜的形成部分阻碍了电子的传递。从图中可以清楚的看到, 氧化还原对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 在多壁碳纳米管修饰电极 (b)、聚孔雀绿修饰电极 (c) 和聚孔雀绿/多壁碳纳米管复合修饰电极 (d) 上的 R_{ct} 值逐渐减小, 说明电化学阻抗逐渐减小。相较于多壁碳纳米管修饰电极和聚孔雀绿修饰电极, Poly-MG/MWCNTs/GCE 更能够促进氧化还原对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的电子转移。

3.2 对硝基苯酚在不同电极上的循环伏安行为

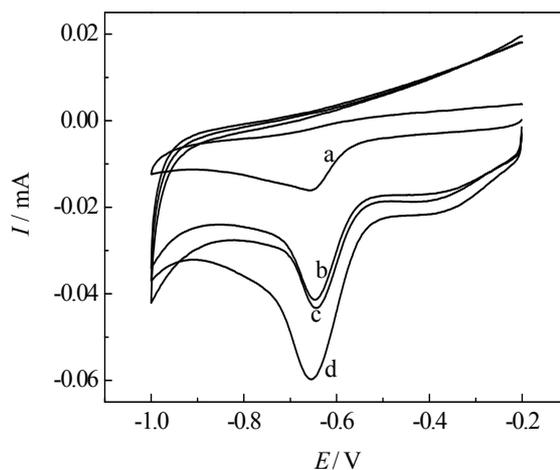


Figure 2 Cyclic voltammograms of 2.5×10^{-4} mol/L p-Nitrophenol on GCE (a), MWCNTs/GCE (b), Poly-MG/GCE (c) and Poly-MG/MWCNTs/GCE (d) at the scan rate of 50 mV/s

图 2. 2.5×10^{-4} mol/L 对硝基苯酚在裸电极 (a), 多壁碳纳米管修饰电极 (b), 聚孔雀绿修饰电极 (c) 和聚孔雀绿/多壁碳纳米管复合修饰电极上 (d) 上的循环伏安图, 扫速为 50 mV/s

图 2 为 2.5×10^{-4} mol/L 对硝基苯酚在不同电极上的循环伏安图。在裸电极上 (a)，对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，对硝基苯酚在 MWCNTs/GCE (b)、Poly-MG/GCE (c) 和 Poly-MG/MWCNTs/GCE (d) 上有良好的还原峰，峰电流明显增大。这表明这三种电极对对硝基苯酚都有较好的电催化作用。其中在 Poly-MG/MWCNTs/GCE 上，对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 对对硝基苯酚产生了显著的电催化还原作用。

3.2 对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 上扫速对对硝基苯酚电催化反应的影响 (图 3A)。在扫速 0.02 ~ 0.2V/s 范围内，对硝基苯酚在 Poly-MG/MWCNTs/GCE 上的还原峰电流随扫速的一次方增大而线性增加的，线性回归方程为： $I_{pc} = -1.394 \times 10^{-5} + 5.68329 \times 10^{-7}v$ ， $R=0.9995$ (图 3B)。上述表明对硝基苯酚在该修饰电极上的电极反应的过程为吸附控制的表面过程。

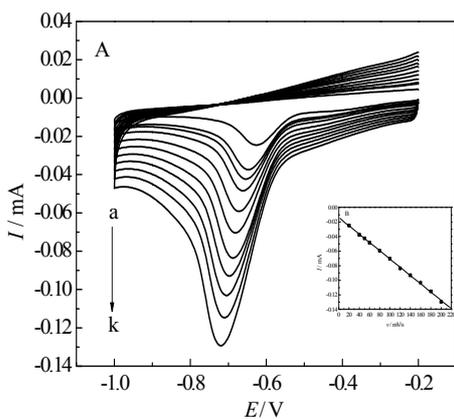


Figure 3A. Cyclic voltammograms for the Poly-MG/MWCNTs/GCE in 1×10^{-4} mol/L p-Nitrophenol solution, Scan rate from inner to outer were 20(a), 40(b), 50(c), 60(d), 80(e), 100(f), 120(g), 140(h), 160(i), 180(j), 200(k) mV/s

Figure 3B. Plots of peak currents vs. potential scan rate

图 3A 聚孔雀绿/多壁碳纳米管复合修饰电极在 1×10^{-4} mol/L 对硝基苯酚中不同扫描速度的循环伏安图，扫速从内到外分别为 20(a)，40 (b)，50 (c)，60 (d)，80 (e)，100 (f)，120 (g)，140 (h)，160 (i)，180 (j)，200 (k) mV/s

图 3B 还原峰电流与扫描速度的关系

(2) pH 值的影响

图 4A 是在 pH 6.0~8.0 范围的磷酸盐缓冲溶液中，对硝基苯酚在 Poly-MG/MWCNTs/GCE 上的循环伏安图。由图可见，随着 pH 的增大对硝基苯酚的还原峰电流先增大后减小 (图 4B)，在 pH=7.0 时，对硝基苯酚有最佳响应。

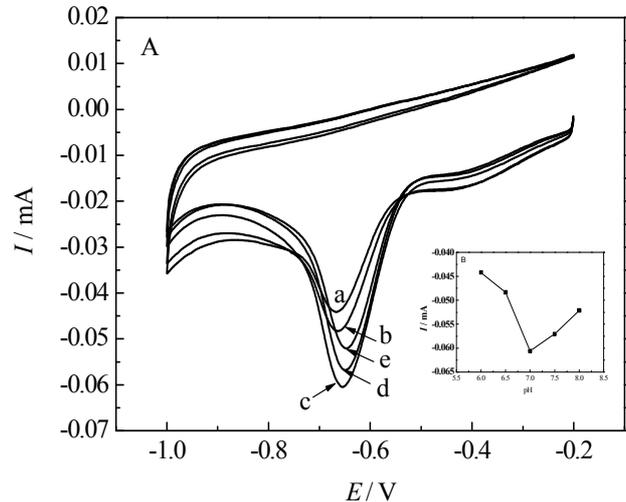


Figure 4A. Cyclic voltammograms of the Poly-MG/MWCNTs/GCE at different pH in p-Nitrophenol, pH=6.0(a), 6.5(b), 7.0(c), 7.5(d), 8.0(e) at a scan rate of 50 mV/s

Figure 4B. The relationship between the peak current and pH

图 4A 在不同 pH 的磷酸盐缓冲溶液中，对硝基苯酚在 Poly-MG/MWCNTs/GCE 上的循环伏安图，pH 值依次为 6.0 (a)、6.5 (b)、7.0 (c)、7.5 (d)、8.0 (e)，扫描速度：50mV/s

图 4B 峰电流与 pH 的关系曲线

3.3 对硝基苯酚的工作曲线和干扰研究

实验采用循环伏安法来测定对硝基苯酚的还原峰电流。图 5 是 Poly-MG/MWCNTs/GCE 在不同浓度的对硝基苯酚中的循环伏安图。在 $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内，对硝基苯酚的还原峰电流与其浓度有良好的线性关系。线性回归方程为： $I_{pc} = 0.00392 - 5.011c^{1/2}$ ；

相关系数 $R=0.9990$ 。当信噪比为 3 时，检测限为 5×10^{-7} mol/L。与裸电极相比，峰电流响应有所增加，检测限明显降低。同时，进行了常见物质的干扰试验，实验表明， Na^+ 、 K^+ 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、

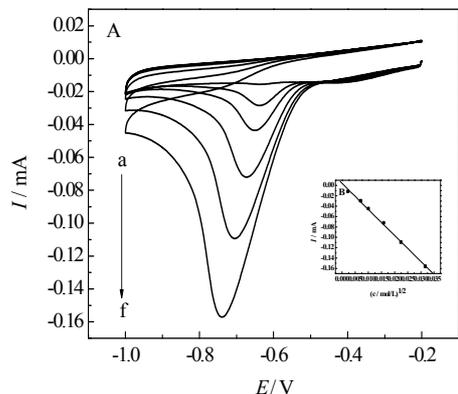


Figure 5A. Cyclic voltammograms of the Poly-MG/MWCNTs/GCE in different concentrations of p-Nitrophenol. The concentration of p-Nitrophenol: 5×10^{-6} (a), 5×10^{-5} (b), 1×10^{-4} (c), 2.5×10^{-4} (d), 5×10^{-4} (e), 1×10^{-3} (f) mol/L

Figure 5B. The peak currents of p-Nitrophenol f with the concentration of p-Nitrophenol

图 5A 对硝基苯酚在 Poly-MG/MWCNTs/GCE 上的循环伏安图, 对硝基苯酚的浓度分别为 5×10^{-6} (a), 5×10^{-5} (b), 1×10^{-4} (c), 2.5×10^{-4} (d), 5×10^{-4} (e), 1×10^{-3} (f) mol/L

图 5B 峰电流与对硝基苯酚浓度的关系

CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 等离子的浓度不大于对硝基苯酚浓度的 50% 时不影响测定结果。

3.4 稳定性与重现性

使用 Poly-MG/MWCNTs/GCE 对 1×10^{-4} mol/L 的对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。与新制备的 Poly-MG/MWCNTs/GCE 相比, 使用在超纯水中放置一周后的电极测定同一浓度的对硝基苯酚溶液, 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, 可以用于实际样品中对硝基苯酚分析测定。

References (参考文献)

- [1] Agency UEP Fed Regist, 1979, 44
- [2] Agency UEP Fed Regist, 1989, 52
- [3] Niazi A, Yazdanipour A Spectrophotometric simultaneous determination of nitrophenol isomers by orthogonal signal correction and partial least squares. J Hazard Mater, 2007, 146:421
- [4] Nistor C, Oubi A, Marco MP, Barceló D, Emnéus J Competitive flow immunoassay with fluorescence detection for determination of 4-nitrophenol. Anal Chim Acta, 2001, 426:185
- [5] Guo X, Wang Z, Zhou S the separation and determination of nitrophenol isomers by high-performance capillary zone electrophoresis. Talanta, 2004, 64:135
- [6] Yang C Electrochemical determination of 4-nitrophenol using a single-wall carbon nanotube film-coated glassy carbon electrode. Microchim Acta, 2004, 148:87
- [7] Liu Z, Du J, Qiu C, Huang L, Ma H, Shen D, Ding Y Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold. Electrochem Commun, 2009,11:1365
- [8] Kafi AKM, Chen A A novel amperometric biosensor for the detection of nitrophenol. Talanta 79:97 Electrochemical oxidative determination of 4-nitrophenol, 2009, 91
- [9] J. Chen, G. Yang, M. Chen and W. Li Sensitive determination of 4-nitrophenol based on multi-walled carbon nanotube/ionic liquid/chitosan composite film modified electrode. 2009, 45 (11): 1287~1291