

The Electrochemical Behavior and Determination of 4-tert-Octylphenol Based on Poly (L-lysine)/MWCNTs/GC Composite Modified Electrode

Ping YANG, Lanfang LI, Hui CAI, Hongtu SONG, Qijin WAN*

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan, China

Email: rsqjinwan@163.com

Abstract: poly L-lysine film was prepared on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) modified electrodes by cyclic voltammetry in phosphate buffer solution. The electrochemical behavior of 4-tert-Octylphenol on the poly (L-lysine)/MWCNTs/GC composite modified electrode (PL-lys/MWCNTs/GCE) is studied by cyclic voltammetry. Experiment result shows that the peak currents of linear sweep voltammograms are linear to the 4-tert-Octylphenol concentrations over the range of $5.6 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ mol/L. The detection limits was 5.0×10^{-7} mol/L. According to the electrochemical response, PL-lys/MWCNTs/GCE can be used as electrochemical sensor for detection and quantitative analysis of 4-tert-Octylphenol and the sample in the environment.

Keywords: lysine, the poly (lysine)/ MWCNTs/GC composite modified glassy carbon electrode, 4-tert-Octylphenol

辛基酚在聚L-赖氨酸/碳纳米管复合修饰电极上的电化学行为及其测定

杨平, 李兰芳, 蔡惠, 宋宏图, 万其进*

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: rsqjinwan@163.com

摘要: 本文以玻碳电极为基体电极, 制备了多壁碳纳米管修饰电极, 并利用循环伏安法将L-赖氨酸电聚合修饰于碳纳米管电极表面, 制备出对辛基酚具有良好电催化作用的聚L-赖氨酸膜/碳纳米管/玻碳复合(PL-lys/MWCNTs/GCE)修饰电极。研究了复合修饰电极对辛基酚电催化作用的最佳条件。结果表明, 辛基酚的浓度在 $5.6 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内与峰电流分段呈良好的线性关系; 检测限可达 5.0×10^{-7} mol/L。根据其伏安响应, PL-lys/MWCNTs/GCE 复合修饰电极可作为电化学传感器用于辛基酚的含量测定及环境水体中实际样品的分析。

关键词: L-赖氨酸; 多壁碳纳米管; 聚L-赖氨酸/多壁碳纳米管/复合修饰玻碳电极; 辛基酚

1 引言

辛基酚和壬基酚是重要的化工原料, 在环境中分布十分广泛, 并且含量极低, 不易检测。研究表明, 辛基酚和壬基酚作为内分泌干扰物质, 会在生物体内积累, 并通过食物链进入人体, 对人体癌细胞生长及生殖能力均会产生严重影响^[1], 因而已被欧盟列为优先有害物质^[2]。由于其使用的广泛性, 及在环境中存在的普遍性和持久性, 近年来已经成为国际上研究的热点^[3]。

目前, 测定辛基酚的方法已经很多^[4-9], 但大都需要复杂的前处理过程, 且昂贵, 不便于辛基酚的快速检测, 而电化学方法由于其低成本、设备简单、响应快速、灵敏度高和小型化等优点, 在对辛基酚的检测方面有着其优势。据我们所知, 目前很少有关于利用化学修饰电极测定辛基酚的报道。本文将采用聚L-赖氨酸膜/碳纳米管/玻碳复合修饰电极研究辛基酚的电化学行为, 寻求修饰电极对辛基酚电催化作用的最佳条件, 据此建立痕量辛基酚的电分析方法。

2 实验部分

*通讯作者

本文系湖北省教育厅科研基金资助项目 (D20091501)

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 L-赖氨酸/玻碳电极 (PL-lys/GCE)、多壁碳纳米管/玻碳电极 (MWCNTs/GCE)、聚 L-赖氨酸/多壁碳纳米管复合修饰玻碳电极 (PL-lys /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）；L-赖氨酸(L-lys)（上海政翔化学试剂研究所），用磷酸缓冲液(pH=8.7)配制成 10mmol/L 储备液，使用前先通氮除氧；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 聚 L-赖氨酸/多壁碳纳米管复合修饰电极 (PL-lys/MWCNTs/GCE) 的制备

称取处理好的多壁碳纳米管 1mg，用 0.5ml 二次水超声分散 30min，得到黑色碳纳米管悬浊液，向打磨好的电极表面上滴加 8 μ L 该悬浊液，自然干燥即得多壁碳纳米管修饰电极。将该修饰电极置于含 10 mmol/L L-赖氨酸的磷酸盐缓冲液(pH=8.7)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 8 圈，让 L-赖氨酸在 MWCNTs/GC 电极上电聚合，即可得聚 L-赖氨酸/多壁碳纳米管复合修饰电极 (PL-lys/MWCNTs/GCE)。

2.3 实验方法

实验采用三电极体系，以 pH=6.2 的磷酸盐缓冲溶液为支持电解质，记录辛基酚在 PL-lys/MWCNTs/GCE 上的电化学扫描曲线。

3 结果与讨论

3.1 交流阻抗谱分析

图 1 为裸玻碳电极和 PL-lys/MWCNTs/GCE 在含有 1×10^{-3} mol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 探针的 0.5 mol/L KCl 溶液中的交流阻抗图(频率范围为 0.05~100 kHz，施加的电位幅度为 5 mV)。由图可知，复合修饰电极的阻抗比裸玻碳电极的阻抗小，复合膜修饰电极阻抗谱在所有频率范围内近似为一条直线，表明此时电极上不存在阻挡电子转移的物质， $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 非常容易到

达电极表面发生氧化还原反应，反应是受扩散控制的过程。说明聚 L-赖氨酸和碳纳米管起到了增强电子传输的作用。与裸电极相比，复合修饰电极的电导性明显增强。

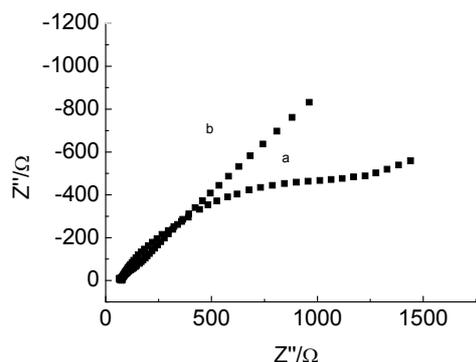


Figure 1. Impedance plots of bare glassy carbon electrode (a) and PL-lys/ MWCNTs/GC glassy carbon electrode (b)

图 1 裸电极(a)和复合修饰电极(b)上的交流阻抗图

3.2 辛基酚在不同电极上的循环伏安行为

图 2 为 5×10^{-4} mol/L 辛基酚在不同电极上的循环伏安图。在裸电极 a 上，辛基酚的氧化峰电位为 0.68V，没有还原峰。与裸电极相比，辛基酚在 PL-lys/GCE(b)、MWCNTs/GCE(c)和 PL-lys/MWCNTs/GCE(d)上有良好的氧化峰，峰电流明显增大。这表明这三种电极对辛基酚都有较好的电催化作用，其中在 PL-lys/MWCNTs/GCE 上，辛基酚的氧化峰电流最大，与裸电极相比，扣除基底电流后，其氧化峰电流相差近 5 倍。由此可见，PL-lys/MWCNTs/GCE 对辛基酚产生了显著的电催化作用。

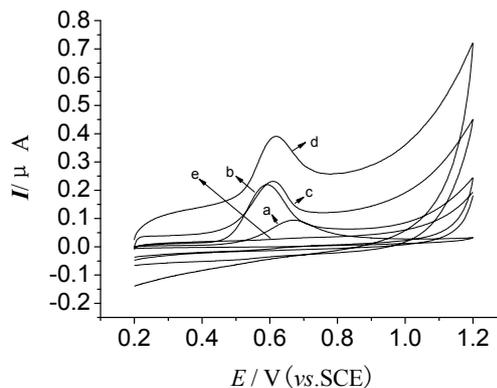


Figure 2. Cyclic voltammograms of 5×10^{-4} mol/L 4-tert-Octylphenol on bare GCE (a) , PL-lys/GCE (b) , MWCNTs/GCE (c) and

PL-lys/MWCNTs/GCE(d); and the CV of PL-lys/MWCNTs/GCE in buffer solution (e) . scan rate: 100 mV/s;

图2 0.5mmol 辛基酚在裸电极 (a), 聚 L-赖氨酸修饰电极 (b), 多壁碳纳米管修饰电极 (c), PL-lys/MWCNTs/GCE (d) 上的循环伏安图。(e) 为 PL-lys/MWCNTs/GCE 在底液中的循环伏安图。扫速为 100mVs⁻¹

用循环伏安法研究了辛基酚在 PL-lys/MWCNTs/GCE 上扫描速度对其峰电流的影响 (图 3)。在扫速 0.04~0.16V/s 范围内, 辛基酚在 PL-lys/MWCNTs/GCE 上的氧化峰电流是随扫速的一次方而线性增加的。线性回归方程为: $I_{pa}=0.03269+0.003312v$, $R=0.9973$ 。上述结果表明辛基酚在该修饰电极上的电极反应过程为吸附控制的表面过程。

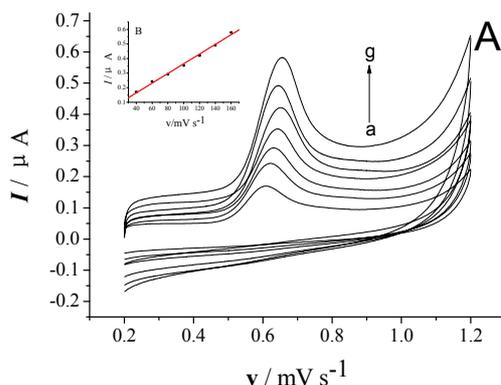


Figure 3A. Cyclic voltammograms of the PL-lys/MWCNTs/GCE in 5×10^{-4} mol/L 4-tert-Octylphenol(Scan rate from inner to outer were 40(a),60(b),80(c),100(d),120(e),140(f),160(g)mV/s)

Figure3B. The relationship between peak currents and potential scan rates

图3A PL-lys/MWCNTs/GCE 在 0.5mmol 辛基酚溶液中不同扫描速度的循环伏安图 (扫速分别为: 40(a),60(b),80(c),100(d),120(e),140(f),160(g)mV/s)
图3B 氧化峰电流与扫描速度的关系

3.3 影响辛基酚峰电流的因素

3.3.1 富集时间和富集电位

实验表明, 峰电位为 0.2V、富集时间为 60s 时辛基酚的峰电流最大, 故我们选择 0.2V 为最佳富集电位, 60s 作为最佳富集时间。

3.3.2 pH 的选择

实验表明, 在 pH6.2 的磷酸缓冲溶液中, 辛基酚的峰电流最大。故本文的所有实验均选择在 pH6.2 的磷酸缓冲溶液中进行。

3.4 辛基酚溶液标准曲线及其检测限

图(4A)为 PL-lys/MWCNTs/GCE 测得的不同浓度的辛基酚在 pH6.2 磷酸缓冲液中的循环伏安图, 由图可见, 氧化峰电流与辛基酚的浓度在 $5.6 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ M 范围内呈良好的线性关系, 对应的线性回归方程为: $I_{pa}=2.787 \times 10^{-5}+0.4145c$; 相关系数 $R=0.9986$; 检测限可达 5.0×10^{-7} mol/L (S / N=3)。

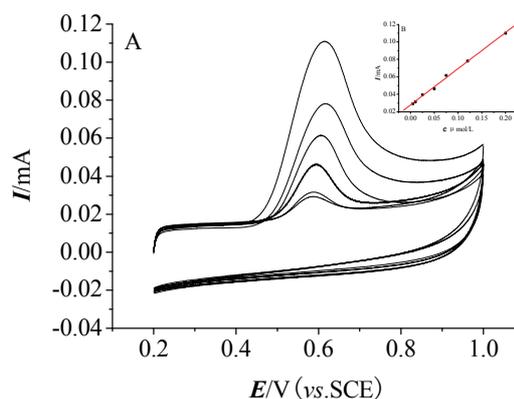


Figure 4A. Cyclic voltammograms of the PL-lys/MWCNTs/GCE in different concentrations of 4-tert-Octylphenol. The concentration of 4-tert-Octylphenol: (1) 5.6×10^{-6} , (2) 1.0×10^{-5} , (3) 5.0×10^{-5} , (4) 7.5×10^{-5} , (5) 1.2×10^{-4} , (6) 2.0×10^{-4} mol/L

Figure 4B. The relationship between peak currents and concentrations of 4-tert-Octylphenol

图4A 不同浓度辛基酚在 PL-lys/MWCNTs/GCE 上的循环伏安图。辛基酚浓度分别为 (1) 5.6×10^{-6} , (2) 1.0×10^{-5} , (3) 5×10^{-5} , (4) 7.5×10^{-5} , (5) 1.2×10^{-4} , (6) 2.0×10^{-4} mol/L

图4B 峰电流与辛基酚浓度的关系

3.5 稳定性与重现性

使用 PL-lys/MWCNTs/GCE 对 1.0×10^{-4} mol/L 的辛基酚溶液平行测定 10 次, 每次测定后, 将电极放入空白底液中扫描至无峰, 峰电流基本稳定, 其相对标准偏差为 3.0%, 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 PL-lys/MWCNTs/GCE 相比, 使用放置三天以后的电极测定同一浓度的辛基酚溶液, 其峰电流变化很小, 电极放置一周后再用来测定同一浓度的辛基酚溶液, 其峰电流减小 4.2%, 表明

PL-lys/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。

3.6 模拟环境水样的测定

配制不同浓度辛基酚的模拟废水, 用 PL-lys/MWCNTs/GCE 在 0~1.0 V 电位范围内、100

mV/s 扫速下, 测量峰电流, 用加标回收法获得模拟废水中辛基酚含量, 平行测定三次, 结果见表 1。由表可见, 测定辛基酚的回收率在 98.2%~102.3%之间, 相对标准偏差在 2.7~3.8 范围内。因此, 该修饰电极有望用于实际污水中辛基酚含量的测定。

Table 1 Recoveries of 4-tert-Octylphenol with different concentrations

表 1 不同浓度的辛基酚混合溶液的回收率

样号 Sample	原始量 Original($\times 10^{-8}$ mol)	加入量 Added($\times 10^{-8}$ mol)	测得量 Found($\times 10^{-8}$ mol)	回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)
1	8.1	8	16.0	98.2	3.8
		6	14.2	100.7	3.0
		4	12.2	102.3	2.9
		20	40.3	100.8	3.3
2	20.2	15	35.1	99.5	3.5
		10	30.4	101.8	2.7

References (参考文献)

[1] GIGER W, BRUNNER P H, SCHAFFNER C. 4-Nonylphenol in sewage sludge: Accumulation of toxic metabolites from non-ionic surfactants[J]. Science, 1984, 225: 623-625.

[2] European community: Directive 2000 / 60 / EC of the European Padiament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy[S]. October 2000.

[3] XIAO Quan-wei, LI Yuan-qian, wu De-sheng. Chinese Journal of chromatography[J], 2004, 22(6): 579.
肖全伟, 黎源倩, 吴德生, 中国色谱杂志[J], 2004, 22(6): 579.

[4] Cevdet Uguz, Inci Togan, Yildiz Eroglu, Ilyas Tabak, M ustafa Zengin, M esude Iscan. Environmental Toxicology and Pharmacology[J], 2003, 14: 87.

[5] Fulvio Ferrara, Fabio Fabietti, Mirella Delise, Enzo Furnari. Chemosphere[J], 2005, 59: 1145.

[6] Raquel C6spedes, Silvia Lacorte, Demetrio Raldfia, Antonio Ginebreda, Damia Barcel6, Benjamin Pifia. Chemosphere[J], 2005, 61: 1710.

[7] BABAY P A, GETTAR R T, SILVA M F, et al. Separation of nonylphenol ethoxylates and nonylphenol by non-aqueous capillary electrophoresis[J]. J Chromatogr: A, 2006, 1116(1/2): 277-285

[8] CESPEDES R, SKRYJova K, RAKOVA M, et al. Validation of an enzyme-linked immunosorbent assay(ELISA)for the determination of 4-nonylphenol and octylphenol in surface water samples by LC-ESI-MS I J I. Talanta, 2006, 70(4): 745-751.

[9] LATORRE A, LACORTE S, BARCELO D, et al. Determination of nonylphenol and octylphenol in paper by microwave-assisted extraction coupled to headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. JChromatogr: A. 2005, 1065(2): 251-256.