

钴酞菁修饰石墨电极检测微量过氧化氢的研究

吴 杰, 吕汪洋, 陈文兴

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 采用电沉积法将四氨基钴酞菁(CoTAPc)修饰于石墨电极(GE)的表面得到 GE-poly-CoTAPc 修饰电极, 用该电极对不同浓度 H_2O_2 溶液进行循环伏安和计时安培分析。结果表明, H_2O_2 在 GE-poly-CoTAPc 电极上比在裸 GE 电极上的起始氧化电位明显负移了 0.18 V, 峰电流 I_p 增加了 150.5 μA , GE-poly-CoTAPc 电极可用作过氧化氢的响应电极。工作电压为 1 V 时, 计时安培法分析得出 I_p 与 H_2O_2 的浓度在 19.48~194.8 μM 浓度范围内呈线性关系, 检测下限为 4.72 μM 。GE-poly-CoTAPc 修饰电极在 H_2O_2 溶液中平行 20 次计时安培分析发现电极的检测下限仅下降了 1.1%, 表明修饰电极具有优良的稳定性。

关键词: 钴酞菁; 石墨电极; 电沉积法; 过氧化氢

中图分类号: O621 **文献标志码:** A

0 引 言

过氧化氢是生活和工业生产中重要的氧化剂、消毒杀菌剂和漂白剂, 自 1818 年法国化学家 J. H. Thenard 发现以来, 一直在与人类息息相关的各个领域得到广泛的应用^[1]。然而在生产应用过程中, 由于过氧化氢的不完全消耗, 往往有大量残留的过氧化氢, 随着处理后的废水排放到自然环境, 这将导致非常严重的水污染^[2]。溶液中过氧化氢的检测方法一直是环保工作者的研究重点, 目前电化学检测方法具有检测速度快、精确(可用于 ppm 级)、稳定性好、能够定量检测等优点而备受关注。电极功能化是电化学检测技术的主流发展方向, 电化学检测技术中根据检测目的需要选择合适的功能电极。由于金属酞菁具有模拟过氧化氢酶的催化氧化性能, 若将金属酞菁修饰于适宜电极的表面, 就可以制备出检测过氧化氢的敏感电极^[3-5]。目前关于钴酞菁修饰石墨电极检测过氧化氢的研究还鲜见报道。本文选用四氨基钴酞菁作为催化剂, 通过电沉积法将四氨基钴酞菁修饰于石墨电极的表面, 制备得到一

种新型的修饰电极(GE-Poly-CoTAPc), 并研究了该电极对低浓度过氧化氢的检测性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

氨基钴酞菁、石墨棒(实验室自制); 过氧化氢(30%, 杭州高晶化工有限公司); 二甲基亚砜、铁氰化钾(分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司); 硝酸、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾(分析纯, 杭州高晶化工有限公司); 氢氧化钠、四丁基溴化钾(分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司)。

实验仪器: 光化学工作站(德国 ZAHNER), HI 324 磁力搅拌器(意大利 HANNA 公司), pH 211 型 pH 计(意大利 HANNA 公司)。

1.2 实验分析方法

1.2.1 循环伏特法

本文中修饰电极的制备和修饰电极的表征均采用了典型的循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)。在改性电极的制备中本文采用传统的三电极体系, 以石墨电极为工作电极和对电极, 以饱和 $\text{Hg}/$

收稿日期: 2012-10-25

基金项目: 国家自然科学基金(51103133); 浙江理工大学启动基金(1001803-Y)

作者简介: 吴 杰(1988-), 男, 江苏盐城人, 硕士研究生, 主要从事功能性纤维的研究。

通信作者: 陈文兴, 电子邮箱: wxchen@zstu.edu.cn

Hg_2Cl_2 (SCE) 为参比电极, 在四氨基钴酞菁的二甲基亚砜 (DMSO) 溶液中, 扫描速率: 50 mV/s , 扫描电压: $-1.3 \sim 0.8 \text{ V}$, 进行重复循环伏安曲线扫描; 在改性电极的表征中本文也采用传统的三电极体系, 以 GE-poly-CoPc 电极为工作电极, 以饱和 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 为参比电极, Pt 丝电极为对电极, 扫描速率: 50 mV/s , 扫描电压: $-0.2 \sim 1.3 \text{ V}$, 在过氧化氢的水溶液中进行循环伏安扫描。

1.2.2 计时安培法

计时安培法是在电解池上施加一个恒电位, 足够使溶液中某种电活性物质 (或称去极剂) 发生氧化或还原反应, 记录电流与时间变化曲线。本文中设定外加电压为 1 V , 采用传统的三电极体系, 以 GE-poly-CoPc 电极为工作电极, SCE 为参比电极, Pt 丝电极为对电极, 在过氧化氢水溶液中进行计时安培分析, 定性检测过氧化氢的浓度。

1.3 改性电极的制备

利用电聚合法在裸石墨电极上沉积钴酞菁 (CoPc) 制备改性电极。当 CoPc 上带有氧化性取代基时, 更有利于其在裸石墨电极表面沉积。例如, 氨基取代的 CoPc—四氨基钴酞菁的氧化, 会生成自由基, 该自由基攻击相临分子中的苯环, 诱导聚合物膜的形成。目前的研究中发现取代基的氧化, 包括含硫原子的取代基和含氮原子的氨基, 都更利于聚合物膜的生成。因为叔氨基上氮原子的孤对电子云密度比硫原子的要大, 所以叔氨基上的氮原子比硫原子更容易氧化。因此本文中采用四氨基取代的 CoPc, 利用电沉积法修饰石墨电极。

通过在 CoTAPc 的 DMSO 溶液中, $-1.3 \sim 0.8 \text{ V}$ 电压范围内, 重复循环伏安扫描, 将 CoTAPc 沉积到裸 GE 电极表面, 其中四丁基溴化氨 (TAB) 作为支持电解质。图 1 为重复扫描 65 圈后 CV 曲线的变化。从图 1 中我们发现, 在开始扫描数圈内, 阳极电流和阴极电流均随着重复扫描圈数的增加而逐步增加, 并且在电压 -0.205 V (vs SCE) 出现了新的宽峰。40 圈之后, 电压 -0.205 V (vs SCE) 的位置, 阳极电流不再增加, 而阴极电流一直呈现增加的趋势。新峰的出现是典型的电聚合特征, 表明已将 CoTAPc 成功地电沉积到石墨电极的表面。根据文献[6]的实验结果可知, 电聚合 CoTAPc 的 CV 曲线各有不同, 这可能是因为所使用的裸电极不同或酞菁溶液不同。CV 曲线没有清晰地显示出 $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ 的可逆氧化还原峰。重复扫描 40 圈之后, 电流不再出现明显的增加, 表明电聚合 CoTAPc 的

过程已经结束。这一特征可能是因为, 随着沉积膜厚度的增加电极表面的电阻增加, 通过膜传质的阻力增加, 电子传递效率开始下降^[7]。

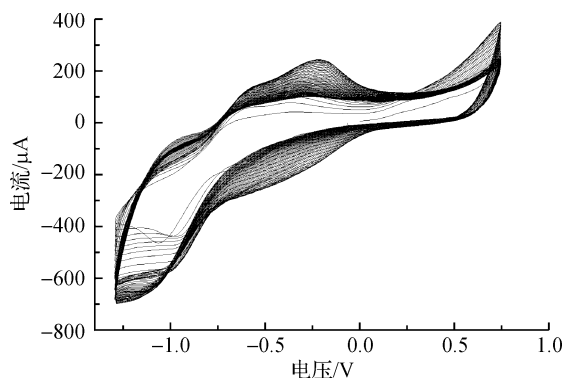


图1 石墨电极在 CoTAPc 的 DMSO 溶液中的重复循环伏安曲线

2 结果与讨论

2.1 电极的电化学行为表征

酞菁改性石墨电极的电化学行为首先利用 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液作为氧化还原作用探针来评定。图 2(a) GE-poly-CoTAPc(25scans), (b) GE-poly-CoTAPc(200scans), (c) 裸 GE 3 种电极在 $1 \text{ mM K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中的循环伏安曲线。从图 2 中可以发现 (a) GE-poly-CoTAPc (25 scans), (b) GE-poly-CoTAPc(200scans), (c) 裸 GE 三者具有大致相似的峰型, 都有一对明显的可逆氧化还原峰, 根据文献[8]记载可知此峰为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ 的可逆氧化还原峰。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ 在 3 种电极 (a) GE-poly-CoTAPc(25 scans), (b) GE-poly-CoTAPc(200 scans), (c) 裸 GE 上的峰电压 E_p 分别为 $0.218, 0.264, 0.416 \text{ V}$ (vs SCE), 峰电流 I_p 为 $735, 497, 214 \mu\text{A}$ 。结果显示酞菁修饰的修饰电极能降低 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ 的过电位, 增加 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ 的峰电流。这表明石墨电极上 CoTAPc 的引入促进了电子在电极表面的转移率, 并且增加了催化性能。通过比较 (a) 和 (b) 两种电极的 I_p , 发现 (a) GE-poly-CoTAPc(25 scans) 电极比 (b) GE-poly-CoTAPc(200scans) 电极的 I_p 降低了 $238 \mu\text{A}$ 。说明沉积圈数越多反而不利于电极催化性能的提高, 这可能是由于当电极表面覆盖的酞菁分子过多时, 会阻碍传质和导电性, 最终降低了电极的电流响应程度^[9]。所以本文选用 GE-poly-CoTAPc(25 scans) 电极作为修饰电极检测微量过氧化氢。

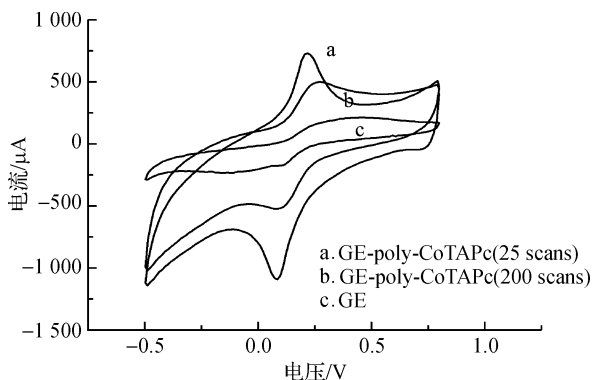
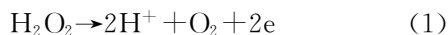


图2 不同电极在含有 1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ 的 0.1 M KCl 溶液中的 CV 曲线 (pH 7, 25°C)

2.2 过氧化氢在 GE-poly-CoTAPc 修饰电极上的电化学反应

选用 KH_2PO_4/K_2HPO_4 的磷酸缓冲溶液作为支持电解质溶液,考察了 GE-poly-CoTAPc 电极和裸 GE 电极在过氧化氢存在时的循环伏安行为,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, H_2O_2 在裸 GE 电极和 GE-poly-CoTAPc 电极上的 CV 曲线有明显差别,在 GE 作为电极时出现了微弱的氧化峰, I_p 为 96.5 μA , 起始氧化电位为 +0.37 V (vs SCE); 在以 GE-poly-CoTAPc 作为电极时,出现的初始氧化电位为 +0.19 V (vs SCE), I_p 为 247 μA 的氧化峰也是 H_2O_2 发生氧化反应失去电子产生的,反应方程式如下:



比较发现 H_2O_2 在 GE-poly-CoTAPc 电极上的起始氧化电位明显负移 0.18 V 左右,说明 CoTAPc 的存在可使 H_2O_2 在更低电压下发生氧化分解;而且 I_p 也增加了 150.5 μA , CoTAPc 的引入可以大大提高电极反应的响应强度。

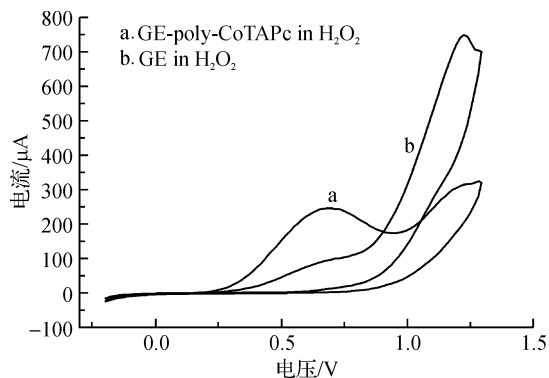
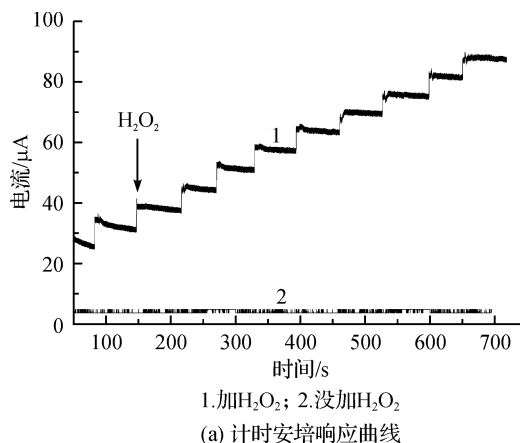


图3 GE 电极和 GE-poly-CoTAPc 修饰电极在缓冲溶液中的 CV 曲线 (pH 7, 25°C)

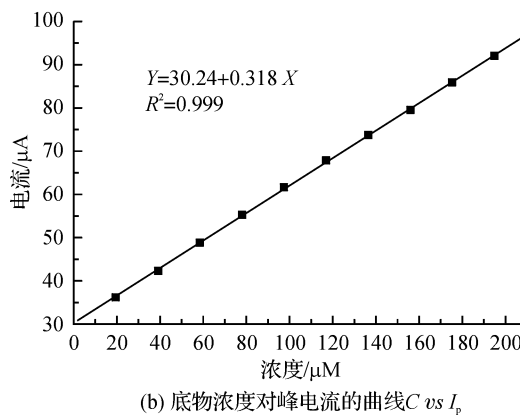
2.3 GE-poly-CoTAPc 对过氧化氢氧化化的计时安培分析

从图 3 可知,过氧化氢在 GE-poly-CoTAPc 修

饰电极上的 I_p 出现在 0.92 V 的位置,故选择较为合适的 1.0 V 作为计时安培法检测过氧化氢的工作电位。图 4 为磷酸缓冲溶液中 GE-poly-CoTAPc 和裸 GE 电极对过氧化氢加入(注入一定量的过氧化氢,响应曲线上升,待曲线稳定后,再次注入等量过氧化氢)的计时安培分析曲线。如图 4(a)所示,裸石墨电极对过氧化氢不仅不能产生尖锐的阶梯状响应,而且响应电流很弱,而当使用 GE-poly-CoTAPc 电极时,其响应十分灵敏、迅速,并能在较短时间内达到稳定状态。原因是引入的 CoTAPc 使 H_2O_2 的氧化电流增强。图 4(b)可知,GE-poly-CoTAPc 电极能使过氧化氢的氧化电流和浓度在 19.48 ~ 194.8 μM 范围内呈线性关系,电极的检测下限为 4.72 μM 。实验结果证明可以用 GE-poly-CoTAPc 修饰电极检测低浓度的 H_2O_2 。



1.加 H_2O_2 ; 2.没加 H_2O_2
(a) 计时安培响应曲线



(b) 底物浓度对峰电流的曲线 C vs I_p

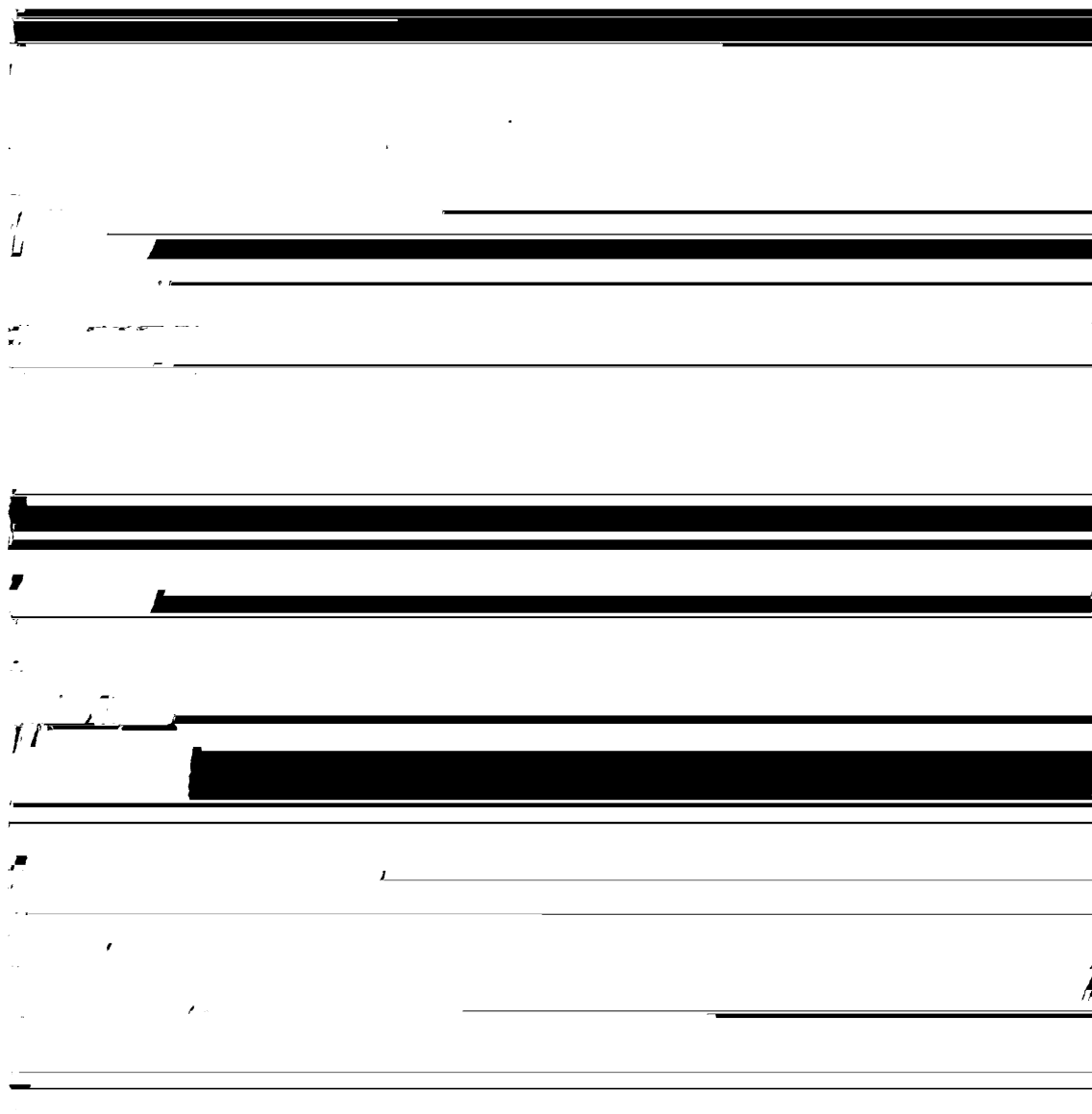
图4 pH 7 磷酸缓冲溶液中 GE-poly-CoTAPc 和裸 GE 电极对过氧化氢加入的计时安培分析曲线

2.4 pH 对 GE-poly-CoTAPc 修饰电极检测过氧化氢的影响

图 5(a)、(b)、(c)、(d)、(e) 分别为 GE-poly-CoTAPc 修饰电极在工作电压为 1.0 V, 支持电解液的 pH 为 4、5、6、7、8 时对过氧化氢的计时安培响应曲线。从图 5 中发现,当溶液的 pH 值从 4 变化到 8 时,

修饰电极能使过氧化氢的氧化电流和浓度在 $19.48 \sim 194.8 \mu\text{M}$ 范围内呈线性关系,检测下限分别为 7.69 、 6.69 、 4.74 、 4.72 、 $1.37 \mu\text{M}$,检测的最低浓度逐渐下降。特别是 pH 为 8 时,最低检测浓度达到 $1.37 \mu\text{M}$,说明该电极在碱性溶液中更易催化过氧化氢的氧化分解。这可能时由于 pH 为 8 时,过氧化氢本身

不稳定,比较容易分解。在碱性条件下 H_2O_2 容易形成 HO_2^- 离子, HO_2^- 是一种亲核试剂,引发过氧化氢分解,产生游离基;另一方面是因为 H_2O_2 在碱性条件下产生 HOO^- , HOO^- 与酞菁的配位能力强,酞菁在碱性条件下催化效果佳。因此该电极从弱酸性到弱碱性条件下均能有效检测过氧化氢。



(a) $\text{pH} 4$, (b) $\text{pH} 5$, (c) $\text{pH} 6$, (d) $\text{pH} 7$, (e) $\text{pH} 8$

图5 pH 值对 GE-poly-CoTAPc 修饰电极检测 H_2O_2 的影响 (25°C)

2.5 电极的稳定性

采用 GE-poly-CoTAPc 修饰电极在 H_2O_2 溶液中平行测定 20 次以判断电极的稳定性能,结果发现 GE-poly-CoTAPc 修饰电极第一次及第二十次在 H_2O_2 溶液中的氧化电流与 H_2O_2 浓度在 $19.48 \sim 194.8 \mu\text{M}$ 范围内呈线性关系,电极的检测下限分别为 4.67 、 $4.72 \mu\text{M}$,仅下降了 1.1% ,电极具有良好的稳定性。该修饰电极用于样品检测后,在去离

子水溶液中用循环伏安法连续扫描,可以去除吸附的过氧化氢,电极恢复活性,可重复使用。

3 结论

a) 在含有 TAB、CoTAPc 的二甲基亚砷溶液中,重复循环伏安扫描,制得 GE-poly-CoTAPc 修饰电极。用 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液表征该电极的电学性能,结果显示 CoTAPc 的引入能使 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4/}$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ 的 E_p 负移0.198 V, I_p 增加521 μA , 表明GE-poly-CoTAPc具有催化活性。

b) H_2O_2 在GE-poly-CoTAPc电极上比在裸GE电极上的初始氧化电位明显负移了0.18 V, I_p 增加了150.5 μA ;工作电压为1 V时,计时安培法分析得出 I_p 与 H_2O_2 浓度(C)在19.48~194.8 μM 浓度范围内呈线性关系,检测下限为4.72 μM ,表明GE-poly-CoTAPc电极可用于过氧化氢的响应电极。

c) 在pH为8过氧化氢溶液中,电极的灵敏度最高,达1.37 μM 。说明GE-poly-CoTAPc电极适宜在中性和弱碱性条件下测定过氧化氢浓度。

d) GE-poly-CoTAPc修饰电极在 H_2O_2 溶液中平行20次计时安培分析后,电极的检测下限仅下降1.1%,表明电极稳定性良好。

参考文献:

- [1] 陈群来. 我国过氧化氢的生产和应用[J]. 现代化工, 2001, 21(1): 11-14.
- [2] 许利君, 王凯雄, Kang J W. 过氧化氢测定方法研究及水处理过程中过氧化氢自动连续监测系统的设计构思[J]. 浙江大学学报: 理学版, 2003, 30(3): 303-305.
- [3] Prudence T, Tebello N. Electrocatalytic activity of arylthio tetra-substituted oxotitanium(IV) phthalocyanines towards the oxidation of nitrite[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(13), 4547-4553.
- [4] Kenneth I O, Tebello N. Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at gold electrode modified with iron phthalocyanine complex linked to mercaptopyrindine self-assembled monolayer[J]. Talanta, 2005, 67(1): 162-168.
- [5] Msimelelo S, Kenneth I O. Electrocatalytic behaviour of carbon paste electrode modified with iron(II) phthalocyanine (FePc) nanoparticles towards the detection of amitrole[J]. Talanta, 2006, 69(5): 1136-1142.
- [6] Maree S, Nyokong T. Electrocatalytic behavior of substituted cobalt phthalocyanines towards the oxidation of cysteine[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000, 492(2): 120-127.
- [7] Park S M, Lee H J. Recent advances in electrochemical studies of π -conjugated polymers[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2005, 26(5): 697-706.
- [8] Fernando C M, Murilo F C, Sergio A S, et al. Electrocatalytic behavior of glassy carbon electrodes modified with multiwalled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine for selective analysis of dopamine in presence of ascorbic acid[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 20(8): 851-857.
- [9] Milczarek G, Ciszewski. Preparation of phthalocyanine modified electrodes: an electrophoretic approach[J]. Electroanalysis, 2005, 17(4): 371-374.

Research on Detection of Trace Hydrogen Peroxide with Graphite Electrode Modified by Cobalt Phthalocyanine

WU Jie, LÜ Wang-yang, CHEN Wen-xing

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This research obtains GE-poly-CoTAPc modified electrode by modifying the surface of graphite electrode(GE) with CoTAPc with electrodeposition method and uses this electrode to conduct cyclic voltammetry and chronoamperometry on H_2O_2 solutions with different concentrations. The result shows that the initial oxidation potential of H_2O_2 on GE-poly-CoTAPc electrode moves by 0.18 V negatively than that on bare GE electrode; peak current I_p increases by 150.5 μA ; GE-poly-CoTAPc electrode can be used as the response electrode of hydrogen peroxide. When the working voltage is 1 V, chronoamperometry obtains that concentrations of I_p and H_2O_2 show a linear relation within the concentration range 19.48~194.8 μM and the lower limit of detection is 4.72 μM . 20 times of chronoamperometry on GE-poly-CoTAPc modified electrode in H_2O_2 solution find that the lower limit of detection of the electrode only decreases by 1.1%, indicating that the modified electrode has a good stability.

Key words: cobalt phthalocyanine; graphite electrode; electrodeposition method; hydrogen peroxide

(责任编辑: 许惠儿)