

碳纳米管/石墨烯负载四氨基钴酞菁电极 用于亚硝酸盐的检测

许斌彬, 黄三庆, 吕汪洋, 陈文兴

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 采用共混法制备出了碳纳米管/氧化石墨烯负载四氨基钴酞菁, 修饰玻碳电极(CNT/GO/CoTAPc/GCE), 研究亚硝酸盐在该电极上的电化学反应行为。结果显示: CNT/GO/CoTAPc/GC电极对亚硝酸盐的氧化有良好的电催化活性; 在0.1M, pH=7的磷酸盐缓冲溶液中, 电流计时法检测亚硝酸盐的线性范围为 $8.4 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L, 灵敏度为15.98 $\mu\text{A}/\text{mM}$, 检出限为 8.4×10^{-8} mol/L(3 s_b)。

关键词: 碳纳米管; 石墨烯; 四氨基钴酞菁; 电化学检测; 亚硝酸盐

中图分类号: O657.15

文献标志码: A

0 引言

亚硝酸盐是一种工业用盐, 被广泛地用于食品添加剂、染料助剂和抗腐蚀剂, 同时, 它也是自然界中氮循环的中间产物之一。然而, 亚硝酸盐却严重威胁着人类的健康: 一方面, 它能与人体中的氨基结合形成致癌物, 另一方面, 它能与人体中的血红蛋白结合, 使血红蛋白失去输送氧的能力, 导致缺氧死亡^[1]。因此, 非常有必要寻找出一种更优良的方法, 用以检测亚硝酸盐。检测亚硝酸盐的方法有光度法^[2]、色谱法^[3]和电化学法^[4]等, 相比于其他检测方法, 电化学检测法具有仪器简单、分析速度快、灵敏度高、成本低等特点, 因而被广泛的研究和应用^[5]。

酞菁是一种由人工合成的18电子大共轭体系的化合物, 它的结构与自然界中存在的卟啉类似。金属酞菁具有优良的催化性能, 常被用于电化学催化氧化, 是一种优良的催化剂^[6], 可用于电化学检测亚硝酸盐, 但金属酞菁由于其导电性不佳而在检测亚硝酸盐的使用上受到限制。碳纳米管是一种一维纳米材料, 具有很多优良的物理和化学性能, 由于其

抗腐蚀性、良好的化学稳定性、优异的导电性和大比表面积而被广泛地应用与各种催化剂的载体^[7]。优异的导电性使得碳纳米管能加快电化学反应过程中的电子转移速率, 促进催化剂催化作用。大比表面积有利于催化剂均匀负载^[8]。氧化石墨烯与碳纳米管一样, 以sp²杂化为主, 与碳纳米管不同的是, 它具有二维片层结构, 具有更好的吸附作用, 也常被用于催化剂的载体^[9]。

本文将四氨基钴酞菁、碳纳米管及氧化石墨烯三者相结合, 制备CNT/GO/CoTAPc/GC电极, 以充分利用四氨基钴酞菁的电催化性能、碳纳米管的导电性能及氧化石墨烯的吸附性能。进一步研究亚硝酸盐在该修饰电极下的电化学反应行为, 为亚硝酸盐的检测提供新思路。

1 试验

1.1 仪器及试剂

CHI660E电化学工作站(上海华辰仪器有限公司); 三电极系统: 碳纳米管/氧化石墨烯/四氨基钴酞菁修饰电极(CNT/GO/CoTAPc/GC)为工作电

收稿日期: 2014-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51133006)

作者简介: 许斌彬(1989-), 男, 浙江金华人, 硕士研究生, 主要从事功能高分子材料方面的研究。

通信作者: 陈文兴, E-mail: wxchen@zstu.edu.cn

极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝为对电极;KQ-100DB型数控超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司)。

碳纳米管(直径10 nm,长1~2 μm ,东京化成工业株式会社);石墨烯(厚度6~8 nm,百灵威科技有限公司);四氨基钴酞菁系实验室制备,亚硝酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠(杭州高精细化工有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(天津市永大化学试剂有限公司)。所有的试剂均为分析纯,水为二次去离子水。

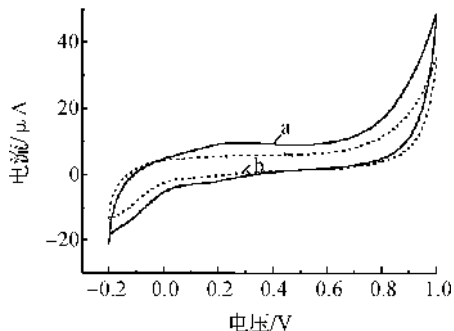
1.2 CNT/GO/CoTAPc/GC电极的制备

将10 mg CNT、5 mg GO加入到5 mL的1 mM CoTAPc的DMF溶液中,超声分散2 h,充分过滤、清洗、干燥后制得CNT/GO/CoTAPc。取1 mg制备的CNT/GO/CoTAPc分散到1 mL的DMF溶液中,超声分散得到1 mg/mL的悬浮液。玻碳电极先用砂纸进行打磨、抛光,在得到表面光亮的玻碳电极后,分别用超纯水和酒精进行超声清洗,烘干后备用。取10 μL 的CNT/GO/CoTAPc滴在玻碳电极的表面,在60℃的烘箱中干燥10 min,制得CNT/GO/CoTAPc/GC电极。

2 结果与讨论

2.1 电极的表征

图1为不同电极在0.1 M、pH=7.0 PBS缓冲溶液中的循环伏安曲线,扫描速度为25 mV/s。从图1可以看出,对比GC电极,CNT/GO/CoTAPc/GC电极在电压为0.22 V的位置会出现一个明显的电化学氧化峰。此峰是由CoTAPc中 Co^{II} 被氧化为 Co^{III} 所引起的,在通电的条件下,de-CoTAPc/CNTs/GC中的二价态的钴失去一个电子后,生成了三价态的钴。峰的出现表明CoTAPc已经成功稳定地负载在CNT和GO表面,并且发挥出了较好的电化学催化氧化性能。除峰电流的产生以外,从图

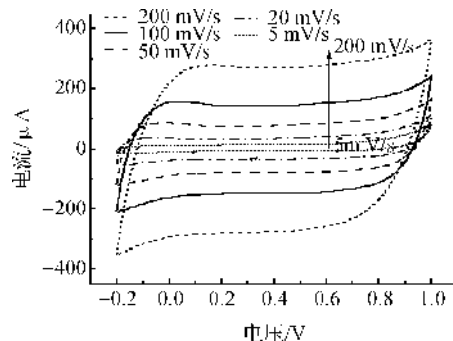


a. CNT/GO/CoTAPc/GC电极; b. GC电极

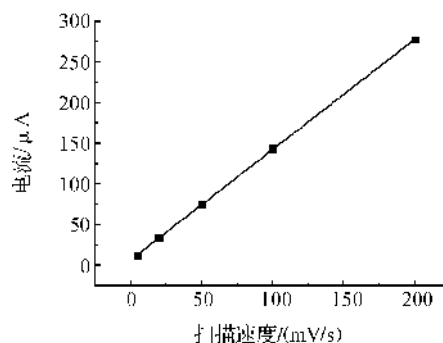
图1 不同电极在pH=7.0的PBS缓冲溶液中的循环伏安曲线

1还可观察到,在同一电压下,CNT/GO/CoTAPc/GC电极所对应的电流比GC电极的大。这是由于CNT/GO/CoTAPc/GC电极中的CNT和GO提高了电极的导电性能和电子的转移能力^[10]所致。

采用循环伏安实验对CNT/GO/CoTAPc/GC电极的电化学性能进行了表征。在0.1 M、pH=7.0 PBS缓冲溶液中,电位范围为-0.2~1.0 V,以不同的扫描速率进行实验。结果(见图2)显示在电压为0.22 V的时候,循环伏安曲线上会产生一个氧化峰,这表明CoTAPc在电极上起到了作用。在图2(a)中可观察到,随着扫描速度的增加,循环伏安电流随之不断增大。图2(b)显示在CNT/GO/CoTAPc/GC电极在0.22 V电压下,扫描速率在5~200 mV/s范围内,氧化峰电流与扫描速率成正比,线性相关系数为0.998。这表明CNT/GO/CoTAPc/GC电极的电化学过程是一个表面控制过程,电化学反应的速度是由扩散控制的。



(a) CNT/GO/CoTAPc/GC电极在pH=7.0的PBS缓冲溶液中不同扫描速度下的循环伏安曲线



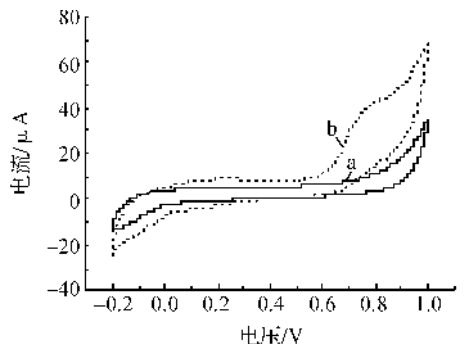
(b) CNT/GO/CoTAPc/GC电极在0.22 V电压下,峰电流与扫描速度的相关曲线

图2 CNT/GO/CoTAPc/GC电极在缓冲溶液中的循环伏安曲线

2.2 CNT/GO/CoTAPc/GC电极在亚硝酸盐中的电化学行为

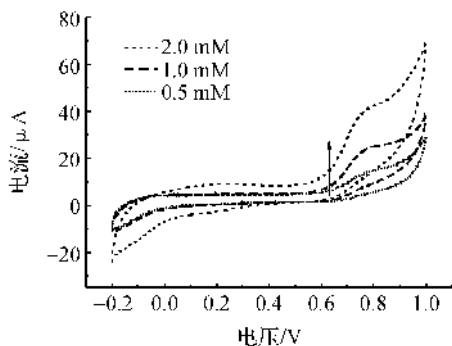
图3(a)为不同电极在含有2 mM亚硝酸盐中的循环伏安曲线,对比结果显示,GC电极在循环伏安曲线中没有出现氧化峰;而CNT/GO/CoTAPc/GC电

极在电压为 0.75 V 位置出现了一个明显的氧化峰。此峰的产生是由于溶液中的亚硝酸根离子在通电的条件下,被电极上的 CoTAPc 氧化成了硝酸根离子,且电流响应明显比 GC 电极大。这说明 CNT/GO/CoTAPc/GC 电极对亚硝酸盐有很强的电化学氧化性能。图 3(b) 的循环伏安曲线中可以观察到,在电压为 0.75 V 的时候,氧化峰电流随着亚硝酸盐浓度的增大逐渐增大。这表明,CNT/GO/CoTAPc/GC 电极可以有效地检测出溶液中亚硝酸盐的浓度。



a. GC 电极, b. CNT/GO/CoTAPc/GC

(a) 不同电极在 2 mM 亚硝酸中的循环伏安曲线



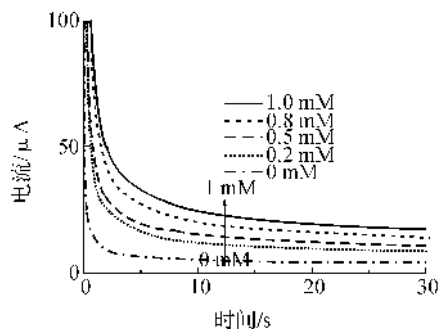
(b) CNT/GO/CoTAPc/GC 电极在不同浓度亚硝酸溶液中的循环伏安曲线

图 3 不同电极在亚硝酸钠溶液中的循环伏安曲线

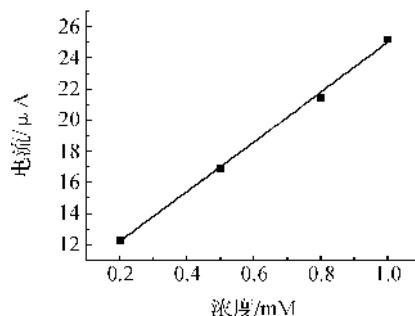
2.3 电流计时实验

为了定量地检测亚硝酸盐,在 0.75 V 的恒电压下,对 CNT/GO/CoTAPc/GC 电极在不同浓度的亚硝酸钠溶液中进行电流测试。这种方法能快速、直接地测出 CNT/GO/CoTAPc/GC 电极对亚硝酸盐的电化学检测性能。图 4(a) 显示了在 0.75 V 的恒电压下,CNT/GO/CoTAPc/GC 电极对不同浓度的亚硝酸盐的电流响应。为了进一步找出浓度和电流之间的关系,用电极稳定后 (30 s) 的电流来表示 CNT/GO/CoTAPc/GC 电极对亚硝酸盐浓度的响应。以亚硝酸盐的浓度和响应电流的变化作出线性相关曲线(图 4b),从图中可观察到响应电流与浓度成正比,线性相关系数为 0.998。线性相关方程为 $I = 8.99 + 15.98c$ (mM),检测下限为 8.4×10^{-8}

mol/L,电流响应与亚硝酸盐浓度在 $8.4 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L 内线性相关性好。



(a) CNT/GO/CoTAPc/GC 电极在 0.75 V 恒电压下对不同浓度的亚硝酸钠的电流响应



(b) 浓度与响应电流之间的相关曲线

图 4 恒电压 0.75 V 下的电流计时曲线

2.4 CNT/GO/CoTAPc/GC 电极的稳定性及抗干扰实验

使用该电极对 2 mM 的亚硝酸钠进行连续平行测验 10 次,其响应电流的标准偏差为 1.5%。将该电极放置 7 d 后,响应电流减小不到 1.8%。这表明该电极具有较好的电化学稳定性。对于包含 0.2 M 的 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Br^- 、 HCO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 等干扰离子的 0.2 mM 亚硝酸盐溶液进行电流响应实验,结果如图 5 所示。图 5 表明,响应电流不随干扰离子的存在而发生变化,常见干扰离子的存在不会对 CNT/GO/CoTAPc/GC 电极检测亚硝酸盐产生影响,该电极具有良好的抗干扰能力。

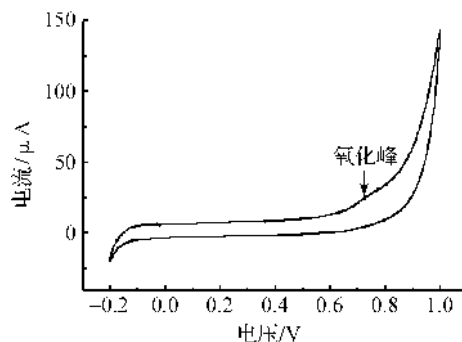


图 5 干扰离子存在下,修饰电极对 0.2 mM 亚硝酸钠的循环伏安曲线

3 结 论

利用 CoTAPc 与 CNT 和 GO 之间的吸附作用,制备了 CNT/GO/CoTAPc/GC 电极,并采用循环伏安法对该电极的电化学催化性能、电化学稳定性进行表征。实验表明,CoTAPc 成功地负载在 CNT 和 GO 上,CNT 和 GO 使得电极的电子转移能力增强,CoTAPc 显示了相应的电化学催化性能。该电极能对亚硝酸钠进行检测,产生相应的电流响应,在 $8.4 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内响应电流与浓度有很好的线性关系,检测下限可达到 8.4×10^{-8} mol/L。此外,该电极还具有较好的电化学稳定性和抗干扰能力。这些都表明 CNT/GO/CoTAPc/GC 电极能有效地应用于亚硝酸盐的检测,且能取得良好的检测结果。

参考文献:

- [1] Rahim A, Santos L S, Barros S, et al. Electrochemical detection of nitrite in meat and water samples using a mesoporous carbon ceramic SiO_2/C electrode modified with In situ generated manganese (II): phthalocyanine [J]. *Electroanalysis*, 2014, 26(3): 541-547.
- [2] Kodamatani H, Yamazaki S, Saito K, et al. Selective determination method for measurement of nitrite and nitrate in water samples using high-performance liquid chromatography with post-column photochemical reaction and chemiluminescence detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(15): 3163-3167.
- [3] Bru M, Burguete M I, Galindo F, et al. Cross-linked poly(2-hydroxyethylmethacrylate) films doped with 1, 2-diaminoanthraquinone(DAQ) as efficient materials for the colorimetric sensing of nitric oxide and nitrite anion [J]. *Tetrahedron Letters*, 2006, 47(11): 1787-1791.
- [4] Pham X H, Li C A, Han K N, et al. Electrochemical detection of nitrite using urchin-like palladium nanostructures on carbon nanotube thin film electrodes [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 193: 815-822.
- [5] Wang Z, Liu X, Yang M, et al. Electrochemical detection of nitrite based on difference of surface charge of self-assembled monolayers[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2014, 9: 1139-1145.
- [6] Maringa A, Antunes E, Nyokong T. Electrochemical behaviour of gold nanoparticles and Co tetraaminophthalocyanine on glassy carbon electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 121: 93-101.
- [7] Zhang C, Hu J, Wang X, et al. High performance of carbon nanowall supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation[J]. *Carbon*, 2012, 50(10): 3731-3738.
- [8] Winjobi O, Zhang Z, Liang C, et al. Carbon nanotube supported platinum-palladium nanoparticles for formic acid oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(13): 4217-4221.
- [9] Zhang D, Fang Y, Miao Z, et al. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide and dendritic copper nanoclusters on glassy carbon electrode for electrochemical detection of nitrite[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 107: 656-663.
- [10] Li P, Ding Y, Wang A, et al. Self-assembly of tetrakis (3-Trifluoromethylphenoxy) phthalocyaninato cobalt (II) on multiwalled carbon nanotubes and their amperometric sensing application for nitrite[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(6): 2255-2260.

Electrochemical Detection of Sodium Nitrite by Cobalt-tetra-amino-phthalocyanine (CoTAPc) Electrode Loaded with Carbon Nanotube/Graphene Oxide

XU Xiao-bin, HUANG San-qing, 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: CoTAPc loaded with carbon nanotube/graphene oxide was prepared by blending method to embellish glassy carbon electrode (CNT/GO/CoTAPc/GCE). Electrochemical behavior of nitrite on the electrode was studied. The results show that CNT/GO/CoTAPc/GC electrode exhibits excellent electrochemical catalytic property for nitrite. In 0.1 M pH 7.0 phosphate buffered solution, linear range of nitrite detected with current chronometry is $8.4 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L; the sensitivity is 15.98 $\mu\text{A}/\text{mM}$; the detection limit is 8.4×10^{-8} mol/L ($3s_b$).

Key words: carbon nanotube; graphene oxide; cobalt-tetra-amino-phthalocyanine (CoTAPc); electrochemical detection; nitrite

(责任编辑: 张祖尧)