

Au/GC 电极对水中 15 种苯酚衍生物的测定

崔艳萍^{1*}, 王卫星¹, 杨昌柱², 濮文虹²

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉 430074; 2. 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 研究了 15 种不同取代基苯酚衍生物在纳米金/玻碳(Au/GC)电极上的电化学响应. 测试表明:该电极对 15 种苯酚衍生物的电化学反应各呈现出不同程度的电催化作用;与 GC 和平面金电极相比,苯酚衍生物的氧化峰电流均有所增加,氧化电位受待测物反应活性影响较大;水杨酸在 Au/GC 电极上响应迅速,电流灵敏度是 GC 电极的 1.8 倍;该电极可用于多种苯酚衍生物的痕量测定.

关键词: 纳米金; 酚类衍生物; 电化学测定

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

酚类化合物广泛应用于焦化、农药等诸多工业中,也是工业废水的主要成分. 此类化合物毒性较强,被视为第一类污染物. 据欧盟“城市水标准 91/271/EC”,规定排放废水中酚类物质的最高浓度应低于 1 mg/L. 因此有关废水中酚类物的测定和监控已成为环境分析研究的重要课题之一.

本文借助种子媒介法,将纳米金粒子修饰在玻碳表面,以测定不同取代基的酚衍生物的电化学特性. 该电极对多种酚衍生物的氧化均具有电催化作用,且呈现较低的检测限,有望用于水中痕量酚衍生物的检测.

1 试验部分

1.1 仪器及试剂

仪器:VMP2/Z 电化学工作站(Princeton applied research Co.),CHI660A 电化学工作站(上海辰华);超纯水制备仪(Dubuque, USA).

试剂:溴代十六烷基三甲胺(CTAB,美国 Amresco 公司),氯金酸,抗坏血酸(AA,分析纯,中国医药上海化学试剂公司),其它试剂均为分析纯.

酚类物质溶液均由 pH 7.0 的磷酸盐缓冲溶液(PBS)新鲜配置,去离子水电阻 $> 18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

1.2 Au/GC 电极及测定

GC 表面预处理及 Au/GC 电极制备参阅文献

[1-2].

传统三电极体系:分别以平面金、玻碳和纳米金/玻碳电极作工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂片为对电极. 测试前通入高纯氮气(99.99%,武钢集团)除氧 15 min 以上,室温下保持氮气氛围测试,循环伏安扫速:100 mV/s.

计时电流测定:电极放入搅拌状态的 10.0 mL PBS 溶液中,施加一定的电位,待电流稳定后,用微量注射器反复加入一定浓度、体积的目标物质,室温下测试.

2 结果与讨论

2.1 苯酚衍生物的电化学响应

平面金、玻碳及纳米金电极在无和含有 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 苯酚的 PBS 溶液中的循环伏安曲线如图 1 所示. 可以看出,在 3 种电极上苯酚分别于 0.912 V、0.778 V 和 0.729 V 出现一个明显的氧化峰,其中 Au/GC 电极的峰电位较 GC 和平面金电极的负移,其响应峰电流约为平面金电极的 3 倍. 说明该纳米金对苯酚氧化有明显的电催化作用,且灵敏度明显优于其他电极,更适用于水中苯酚浓度的测定.

图 2 分别给出平面金、玻碳及纳米金修饰电极在含有邻苯二酚(A)、间苯二酚(B)、对苯二酚(C)和间苯三酚(D)的 PBS 溶液中的循环伏安曲线.

收稿日期:2011-04-06, 修订日期:2011-05-27 * 通讯作者, Tel: (86-27)67883477, E-mail: cyp.h@163.com

国家自然科学基金(No. 40902070)、中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质教育部重点实验室开放基金(No. BGEG1013)和中国地质大学(武汉)校优秀青年教师资助计划(No. CUGQNL0902)资助

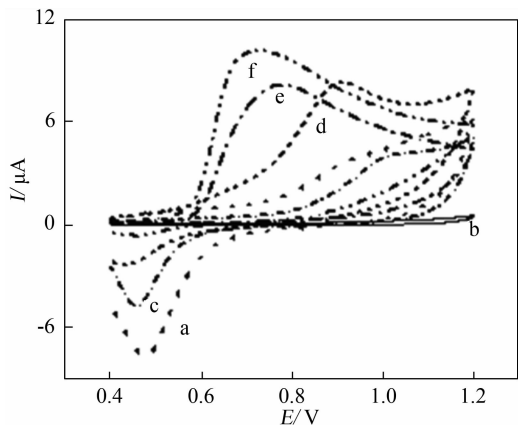
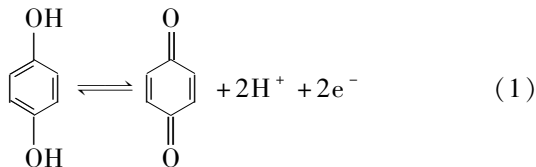


图 1 平面金、GC 和 Au/GC 电极在不含(a~c)和含有 1.0×10^{-3} mol/L 苯酚(d~f)的 PBS 溶液(pH 7.0)中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of the planar gold, GC and Au/GC electrodes in PBS (pH 7.0) solutions without (a~c) or with 1.0×10^{-3} mol/L phenol (d~f)

如图,暂且不论平面金电极,与 GC 电极相比,邻苯二酚在 Au/GCE 电极的氧化峰电位负移 70 mV,峰电流增加 $0.4 \mu\text{A}$ (A). 说明该电极对邻苯二酚具有一定的电催化作用. 间苯二酚在玻碳和 Au/GC 电极的氧化峰电位基本不变(B),均为 0.62 V. 但前者的氧化峰电流提高了 22.0%.

对苯二酚在玻碳电极转化为对苯醌的反应是一个准可逆的氧化还原过程:



$$E_{\text{pa}} = 0.242 \text{ V}, E_{\text{pc}} = -0.074 \text{ V}, \Delta E = 316 \text{ mV}$$

与裸玻碳电极相比,对苯二酚在纳米金电极表面的氧化峰电位负移了 30 mV,其 ΔE 减小 50

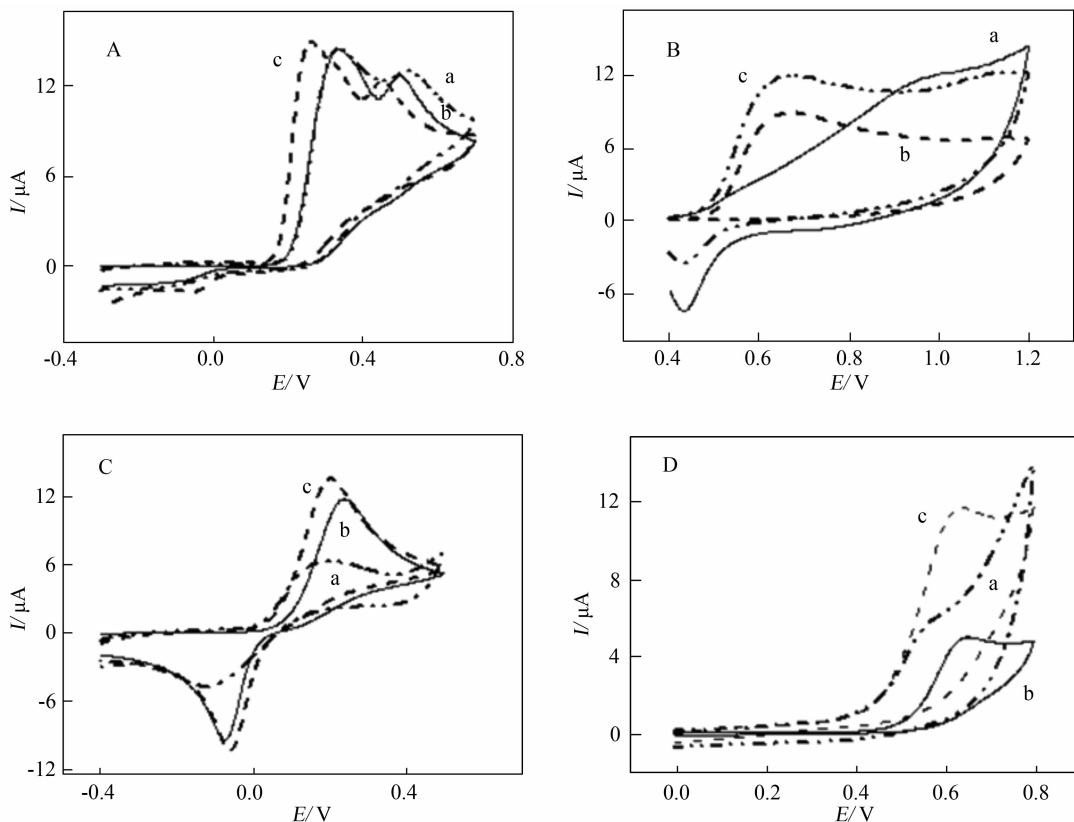


图 2 平面金(a)、GC (b) 和 Au/GC (c) 电极在 1.0×10^{-3} mol/L 邻苯二酚(A)、间苯二酚(B)、对苯二酚(C)和间苯三酚(D)的 PBS 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of the planar gold (a), GC (b) and Au/GC (c) electrodes in PBS (pH 7.0) solutions containing 1.0×10^{-3} mol/L catechol (A), resorcinol (B), hydroquinone (C) and phloroglucinol (D)

mV(C). 可见在 Au/GC 电极上对苯二酚更容易发生氧化还原反应,其氧化峰电流是平面金电极的 2.3 倍,其电催化作用明显优于对间苯二酚的电催化.

间苯三酚在平面金电极上显示的氧化峰较弱(D),意味在该金电极上这一衍生物较难氧化. 但在纳米金电极上却出现了一个明显的氧化峰,与平面金电极和玻碳电极的响应峰相比,其氧化峰电流显著增加,为 GC 电极的 2 倍,同时峰电位负移. 显示纳米金电极对间苯三酚的电化学氧化也有明显的电催化作用.

比较以上 5 种酚衍生物在 Au/GC 电极上的氧化峰电位,顺序为:苯酚 > 间苯三酚 > 间苯二酚 > 邻苯二酚 > 对苯二酚,其中对苯二酚最易氧化.

从苯二酚衍生物看,因其苯环上两个羟基相对位置不同,电荷密度分布也不一样. 当两个羟基处于对位时,电荷密度最大,邻位的次之,间位的最小. 电荷密度越大的位点越易发生氧化,因此可以推断:间苯二酚的氧化电位最高,对苯二酚的最低,邻苯二酚的介于中间. 至于间苯三酚,则由于取代基的对称性,使电荷密度分布均匀,与苯二酚的相比,氧化电位有所增加,这在本测试结果中也得以证实.

图 3 比较了 15 种酚衍生物在平面金、GC 及 Au/GC 电极上的响应电流. 实验发现,与玻碳和平面金电极相比,Au/GC 电极上大部分酚衍生物

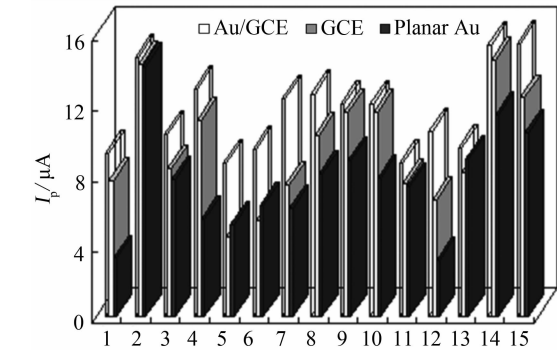


图 3 15 种酚衍生物在平面金、GC 及 Au/GC 电极的响应电流

Fig. 3 Response currents of 15 kinds of phenolic compounds at planar gold, GC and Au/GC
1. phenol, 2. catechol, 3. resorcinol, 4. hydroquinone, 5. phloroglucinol, 6. *o*-nitrophenol, 7. *m*-nitrophenol, 8. *p*-nitrophenol, 9. *o*-chlorophenol, 10. *p*-chlorophenol, 11. *o*-cresol, 12. *m*-cresol, 13. *p*-cresol, 14. salicylic acid, 15. *o*-aminophenol

的氧化峰都有大小不等的电位负移,并且测定物均表现出峰电流增加. 总而言之,Au/GC 电极对 15 种酚衍生物的电化学氧化都有一定的电催化作用.

2.3 Au/GC 电极酚衍生物的浓度测定

图 4 示出应用计时电流法测定水杨酸在 GC 电极(a)和 Au/GC (b)电极上的响应电流随其浓度的变化曲线.

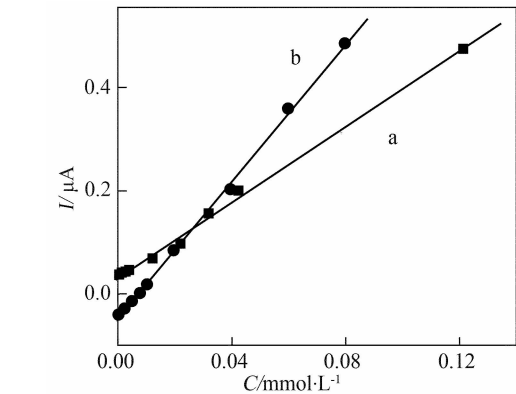


图 4 GC (a) 和 Au/GC (b) 电极水杨酸的响应电流随浓度变化曲线
Fig. 4 The variations of response currents with salicylic concentrations at GC (a) and Au/GC (b)

如图,对 GC 电极,水杨酸的线性响应浓度范围为: $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.22 \times 10^{-4}$ mol/L,线性回归方程: $I_p(\mu A) = 0.0310 + 3.647 C$ (mmol/L) (相关系数 $r=0.9983$, 采样点数 $n=9$). 而 Au/GC 电极水杨酸的线性响应浓度范围: $5.0 \times 10^{-7} \sim 8.0 \times 10^{-5}$ mol/L,线性回归方程: $I_p(\mu A) = -0.0459 + 6.569 C$ (mmol/L) ($r=0.9994, n=15$). 可见 Au/GC 电极 ~ 水杨酸的响应浓度下限更低;灵敏度提高了 1.8 倍(文献[3] 浓度范围下限 7.0×10^{-6} mol/L). 表明该电极更适用于水中痕量水杨酸的测定.

除水杨酸外,表 1 同时列出 13 种苯酚衍生物在 Au/GC 电极上计时电流响应随其浓度变化线性方程.

可以看出, Au/GC 电极对酚类物质在较低的浓度范围内均有较好的电流响应,适用于水体中多种痕量酚类物质的测定.

3 结 论

Au/GC 电极对 15 种苯酚衍生物均有较好

表1 苯酚衍生物在 Au/GC 电极上计时电流响应随浓度变化线性方程
Tab.1 Linear relationship of the response currents with phenolic compounds concentrations at Au/GC

Phenolic compound	Linear range/mol · L ⁻¹	Linear equation/ μA ~ mmol · L ⁻¹	<i>r</i>	<i>n</i>	References
Salicylic acid	5.0 × 10 ⁻⁷ ~ 8.0 × 10 ⁻⁵	<i>I</i> _p = -0.0459 + 6.569 <i>C</i>	0.9994	15	Lower limit better than [3]
Phenol	1.0 × 10 ⁻⁷ ~ 2.0 × 10 ⁻⁵	<i>I</i> _p = 0.0236 + 11.336 <i>C</i>	0.9985	14	Lower limit better than [4-5]
Hydroquinone	2.0 × 10 ⁻⁷ ~ 9.0 × 10 ⁻⁵	<i>I</i> _p = -0.0025 + 10.454 <i>C</i>	0.9964	16	Lower limit better than [6]
Resorcin	1.0 × 10 ⁻⁷ ~ 4.0 × 10 ⁻⁵	<i>I</i> _p = 0.0252 + 9.326 <i>C</i>	0.9979	15	
Phloroglucin	1.0 × 10 ⁻⁷ ~ 1.5 × 10 ⁻⁴	<i>I</i> _p = 0.0161 + 8.331 <i>C</i>	0.9993	17	
<i>o</i> -nitrophenol	5.0 × 10 ⁻⁶ ~ 2.5 × 10 ⁻⁴	<i>I</i> _p = 0.4840 + 0.217 lg <i>C</i>	0.9982	12	Lower limit better than [7]
<i>m</i> -nitrophenol	1.0 × 10 ⁻⁷ ~ 3.0 × 10 ⁻⁵	<i>I</i> _p = 0.0367 + 9.941 <i>C</i>	0.9988	14	
Paranitrophenol	2.0 × 10 ⁻⁷ ~ 4.0 × 10 ⁻⁵	<i>I</i> _p = 0.0274 + 5.936 <i>C</i>	0.9985	13	Lower limit better than [8-9]
<i>o</i> -chlorophenol	3.0 × 10 ⁻⁷ ~ 1.0 × 10 ⁻⁵	<i>I</i> _p = 0.0297 + 11.167 <i>C</i>	0.9974	12	Lower limit better than [10]
<i>p</i> -chlorophenol	1.0 × 10 ⁻⁷ ~ 2.0 × 10 ⁻⁵	<i>I</i> _p = 0.0104 + 7.677 <i>C</i>	0.9972	16	Lower limit better than [10]
<i>o</i> -cresol	1.0 × 10 ⁻⁷ ~ 1.0 × 10 ⁻⁵	<i>I</i> _p = 0.0103 + 11.571 <i>C</i>	0.9992	12	
<i>m</i> -cresol	1.0 × 10 ⁻⁷ ~ 1.0 × 10 ⁻⁵	<i>I</i> _p = 0.0119 + 18.231 <i>C</i>	0.9987	12	Lower limit better than [10]
<i>p</i> -cresol	1.0 × 10 ⁻⁷ ~ 5.0 × 10 ⁻⁶	<i>I</i> _p = 0.0108 + 17.272 <i>C</i>	0.9960	8	Lower limit better than [10]
<i>o</i> -aminophenol	3.0 × 10 ⁻⁷ ~ 3.0 × 10 ⁻⁵	<i>I</i> _p = 0.0130 + 12.948 <i>C</i>	0.9996	21	

的电催化性能;响应电流与浓度呈良好的线性关系,该电极对水杨酸的电流响应灵敏度是 GC 电极的 1.8 倍,而且浓度检测下限也明显降低.

参考文献(References):

[1] Cui Y P, Yang C Z, Zeng W, et al. Three dimensional monolayer of 3-mercaptopropionic acid assembled on gold nanoparticles for electrochemical determination of trace Cu (II) [J]. Analytical Letters, 2007, 40 (11): 2151-2160.

[2] Cui Y P, Yang C Z, Zeng W, et al. Electrochemical determination of nitrite using a gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode prepared by the seed-mediated growth technique [J]. Analytical Sciences, 2007, 23 (12): 1421-1425.

[3] Wang F C(王福昌), Chai Y Q(柴雅琴), Yuan R(袁若), et al. A selective membrane electrode for salicylate ion based on a bis-salicylaldoxime complex of copper (II) as ionophore [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2006, 34 (5): 725-728.

[4] Sanz V C, Mena M L, Pingarrón J M, et al. Development of a tyrosinase biosensor based on gold nanoparticles-

modified glassy carbon electrodes: Application to the measurement of bioelectrochemical polyphenols index in wines [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 528 (1): 1-8.

[5] Lu W, Wallace G G, Imisides M D. Development of conducting polymer modified electrodes for the detection of phenol [J]. Electroanalysis, 2002, 14 (5): 325-332.

[6] Li M Q(李明齐), He X Y(何晓英), Cai D C(蔡铎昌). Electrocatalytic investigation of p-dihydroxybenzene and catechol with MWCNT modified electrode [J]. Journal of Analytical Science (分析科学学报), 2006, 22 (3): 299-302.

[7] Rodríguez I N, Leyva J A M, Hidalgo de Cisneros J L H. Use of a carbon paste modified electrode for the determination of 2-nitrophenol in a flow system by differential pulse voltammetry [J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 344 (3): 167-173.

[8] Wang Z H(王宗花), Luo G A(罗国安), Xiao S F(肖素芳), et al. Electrocatalytic behavior of nitrophenol isomers at α-cyclodextrin incorporated carbon nanotubes-coated electrode [J]. Chemical Research in Chinese Universities (高等学校化学学报), 2003, 24 (5): 811-813.

- [9] Ren J M (任健敏), Xu Y M (许元妹), Zeng B Z (曾百肇). Electrochemical behavior and determination of p-nitrophenol at a multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode [J]. Chemical Research and Application (化学研究与应用), 2006, 18 (7): 860-862.
- [10] Serra B, Benito B, Pingarrón J M, et al. Graphite-tylon- peroxidase composite electrochemical biosensors [J]. Electroanalysis, 2001, 13 (8/9): 693-700.

Electrocatalytic Determination of 15 Kinds of Phenolic Compounds by Novel Gold Nanoparticles-Modified Glassy Carbon Electrode

CUI Yan-ping^{1*}, WANG Wei-xing¹, YANG Chang-zhu², PU Wen-hong²

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode (Au/GC) was used to detect 15 kinds of phenolic compounds. In the cyclic voltammetry measurements, the peak currents of phenolic compounds at Au/GC electrode were all increased as compared with GC electrode and planar gold electrodes, and the oxidation potentials were determined by the activity of analytes. Besides, the electrocatalysis of salicylic acid was studied at Au/GC electrode. The results showed that there was a good linear relationship between the oxidation current and the concentration of salicylic acid, and the current sensitivity was 1.8 fold higher than that obtained on GC electrode. Trace phenolic compounds determination could be realized on the modified electrode.

Key words: gold nanoparticles; phenolic compounds; electrochemical determination