

对甲基苯酚在 PLYS/TiO₂-CS 修饰电极上的电化学行为

蔡 惠,廖华玲,刘 义,万其进*

(武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室,

湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:在含赖氨酸的磷酸盐缓冲溶液中,用循环伏安法在制备好的纳米二氧化钛-壳聚糖玻碳电极上聚合聚赖氨酸薄膜,采用循环伏安法和示差脉冲法研究对甲基苯酚在聚赖氨酸/二氧化钛-壳聚糖修饰电极上的电化学行为.实验结果表明:聚赖氨酸/二氧化钛-壳聚糖修饰电极对对甲基苯酚的氧化具有良好的电催化作用,对甲基苯酚的浓度在 $6.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内与峰电流呈良好的线性关系;检测限可达 5.0×10^{-7} mol/L.该复合修饰电极可作为电化学传感器用于对甲基苯酚的含量测定及环境水体中实际样品的分析.

关键词:赖氨酸;纳米二氧化钛;壳聚糖;修饰电极;对甲基苯酚

中图分类号:O657.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.12.003

0 引 言

对甲基苯酚是制造防老剂 264(2,6-二叔丁基对甲酚)和橡胶防老剂的原料,在塑料工业中可制造酚醛树脂和增塑剂.它具有一定的水溶性,毒性较其他多元酚高,若管理不善,经雨水淋洗会造成地表、地下水系的污染,影响水体中水生生物的生存,并经过食物链威胁人类健康^[1].2001 年,中国卫生部颁布了新《生活饮用水卫生规范》,并于 2001 年 9 月 1 日起执行.其中规定邻、间、对甲酚等挥发酚以苯酚计,总含量不得超过 0.002 mg/L^[2].

测定对甲基苯酚的方法已经很多,如高效液相色谱法^[3-4],分光光度法^[5-6],气相色谱法^[7-10]等,但分光光度法的测定结果比实际水中的含量偏低.比色法准确度较高,但步骤繁多,灵敏度也较差.液相色谱法灵敏度不够高,气相色谱法需要衍生化处理,操作繁琐,重现性差,回收率低.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,在对对甲基苯酚的检测方面有着其优势.其中国外研究较多的是基于酪氨酸酶修饰电极制备的酚类传感器^[11-15],但这些修饰电极的制备条件较复杂和苛刻,检测限也只有 10^{-6} mol/L.

本研究将纳米二氧化钛分散于壳聚糖中,取

适量分散液滴涂于电极表面,干燥后置于一定浓度的赖氨酸溶液中进行聚合制备了聚赖氨酸/纳米二氧化钛-壳聚糖修饰电极,研究了对甲基苯酚在该修饰电极上的电化学行为,并对一系列模拟环境水样中的对甲基苯酚进行了电化学测定,得到了满意的实验结果.该电极有望用于实际污水中对甲基苯酚含量的测定.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI760B 电化学工作站(上海辰华仪器公司),电化学实验用三电极体系:修饰电极为工作电极,Pt 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参比电极而言).

赖氨酸(L-lys)(上海政翔化学试剂研究所)用磷酸盐缓冲液(PBS,pH6.98)配制成 2 mmol/L 储备液,使用前先通氮除氧.对甲基苯酚(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)配成 5×10^{-3} mol/L 的储备液.其它试剂均为分析纯.所有溶液均采用超纯水配制.所有实验均在室温下进行.

1.2 复合修饰电极的制备

1.2.1 纳米二氧化钛-壳聚糖修饰电极的制备

取纳米二氧化钛 1 mg 在 1 mL 0.3% 壳聚糖中超声分散,得纳米二氧化钛的壳聚糖悬浮液.然后

收稿日期:2011-10-31

基金项目:国家自然科学基金(21075096);湖北省教育厅科研计划重点项目(D20051501)

作者简介:蔡 惠(1986-),女,湖北荆州人,硕士研究生.研究方向:电化学与生物传感器.

指导老师:万其进,男,教授,硕士研究生导师.研究方向:生命分析化学、电分析化学与生物传感器.*通信联系人

用微量注射器取 5 μL 白色悬浊液滴涂在预处理好的玻碳电极表面,室温下晾干,即制得纳米二氧化钛-壳聚糖修饰电极($\text{TiO}_2\text{-CS/GCE}$).

1.2.2 聚赖氨酸/纳米二氧化钛-壳聚糖修饰电极

将制备好的修饰电极置于含有 2 mmol/L 赖氨酸的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 磷酸盐缓冲溶液中进行循环伏安扫描聚合. 图 1 为 L-赖氨酸在修饰电极上电聚合的循环伏安图. 由图可知随着圈数的增加,扫描电流不断增大,说明聚合正在进行. 电聚合完成后,可发现在电极表面有一层具蓝色光泽的物质,说明聚合膜已经形成,即制得聚赖氨酸/纳米二氧化钛/壳聚糖复合修饰电极($\text{PLYS/TiO}_2\text{-CS/GCE}$).

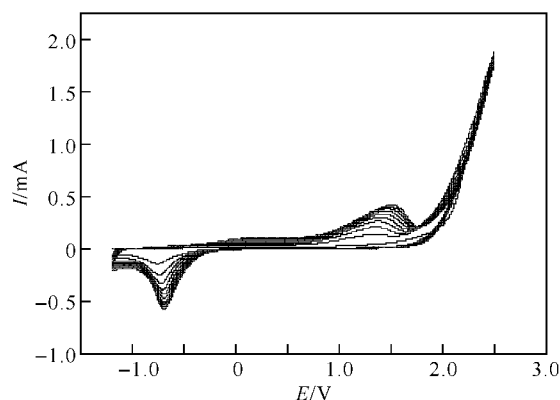


图 1 L-赖氨酸在纳米二氧化钛-壳聚糖修饰电极上电聚合的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms of polymerization of lysine on the $\text{TiO}_2\text{-CS/GCE}$

注:扫描速度为 100 mV/s,聚合圈数为 10 圈,扫描范围为 -1.2~2.5 V.

2 结果与讨论

2.1 不同电极在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 中的电化学响应

用循环伏安法研究了不同电极在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 中的电化学响应. 如图 2 所示,图中曲线 a 为 GCE,曲线 b 为 $\text{TiO}_2\text{-CS/GCE}$,曲线 c 为 PLYS/GCE ,曲线 d 为 $\text{PLYS/TiO}_2\text{-CS/GCE}$ 分别在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 中的电化学响应. 与 GCE 相比, $\text{TiO}_2\text{-CS/GCE}$ 、 PLYS/GCE 和 $\text{PLYS/TiO}_2\text{-CS/GCE}$ 复合修饰电极的峰电流都是增加的. 其中 $\text{PLYS/TiO}_2\text{-CS/GCE}$ 的峰电流最大,这表明复合修饰电极具有最大的有效面积. 最大的有效面积意味着复合修饰电极具有最高的电子催化活性.

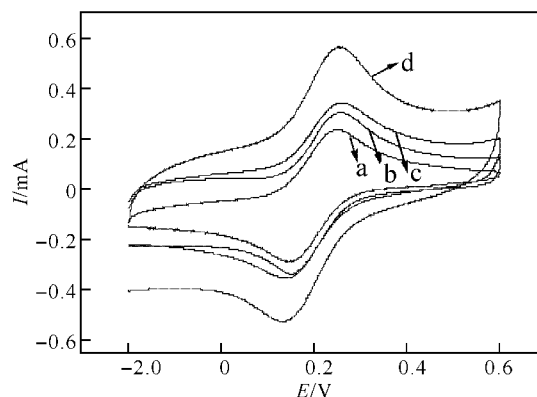


图 2 GCE(a)、 $\text{TiO}_2\text{-CS/GCE}$ (b)、 PLYS/GCE (c)和 $\text{PLYS/TiO}_2\text{-CS/GCE}$ (d)在 10.0 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液中的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of on GCE (a), $\text{TiO}_2\text{-CS/GCE}$ (b), PLYS/GCE (c) and $\text{PLYS/TiO}_2\text{-CS/GCE}$ (d) in 10.0 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$

注:扫速为 100 mV/s.

2.2 交流阻抗特性

用交流阻抗法分别对 GCE、 $\text{TiO}_2\text{-CS/GCE}$ 、 PLYS/GCE 和 $\text{PLYS/TiO}_2\text{-CS/GCE}$ 进行了表征,如图 3 所示. 由图 3 可知,裸电极在高频部分出现半圆,在低频区得到近似直线,表明了裸电极部分阻碍电子的传递. 而当裸电极聚上赖氨酸或滴涂二氧化钛的壳聚糖悬浮液后 $\text{TiO}_2\text{-CS/GCE}$ 和 PLYS/GCE 的阻抗都比裸电极的阻抗小,说明 $\text{TiO}_2\text{-CS}$ 和 PLYS 各自都能促进电子的传递. $\text{PLYS/TiO}_2\text{-CS/GCE}$ 的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-赖氨酸和二氧化钛-壳聚糖在修饰电极上相互促进,起到了增强电子传输的作用.

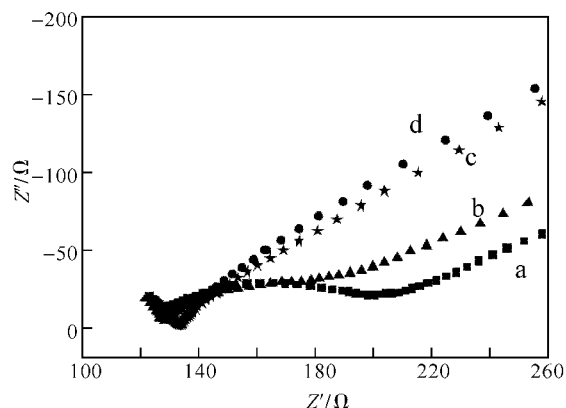


图 3 GCE (a)、 $\text{TiO}_2\text{-CS/GCE}$ (b)、 PLYS/GCE (c)和 $\text{PLYS/TiO}_2\text{-CS/GCE}$ (d)的交流阻抗图

Fig. 3 Impedance plots of on GCE (a), $\text{TiO}_2\text{-CS/GCE}$ (b), PLYS/GCE (c) and $\text{PLYS/TiO}_2\text{-CS/GCE}$ (d)

2.3 对甲基苯酚在不同电极上的电化学行为

图 4 为在含 5.0×10^{-4} mol/L 对甲基苯酚的磷酸盐缓冲溶液中,用不同的电极获得的循环伏安图.由图可见,与裸电极相比,对甲基苯酚在 TiO₂-CS/GCE 和 PLYS/GCE 上的氧化峰增大,峰电位略有负移. PLYS/TiO₂-CS/GCE 电极与 GCE 相比,氧化峰非常明显,表明复合修饰电极对对甲基苯酚具有很好的电催化氧化作用.

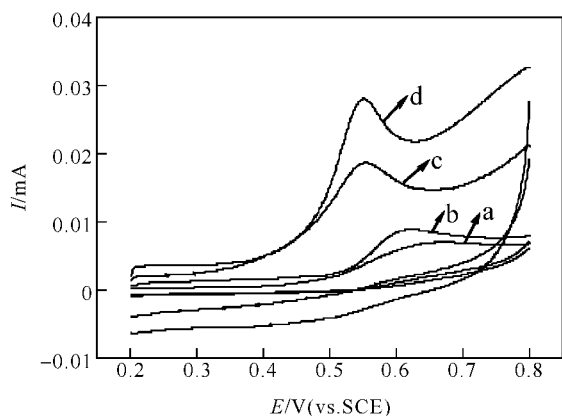


图 4 5.0×10^{-4} mol/L 对甲基苯酚在 GCE (a), TiO₂-CS/GCE (b), PLYS/GCE (c) 和 PLYS/TiO₂-CS/GCE (d) 上的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of 5.0×10^{-4} mol/L p-cresol on bare GCE(a), TiO₂-CS/GCE (b), PLYS/GCE (c) and PLYS/TiO₂-CS/GCE(d)

2.4 最佳实验条件的选择

2.4.1 聚赖氨酸/二氧化钛-壳聚糖修饰电极制备条件的选择

a. 聚赖氨酸膜厚度的选择. 由于 PLYS/TiO₂-CS/GCE 的性能与聚赖氨酸膜的厚度有关,考察了修饰不同厚度的聚赖氨酸膜对对甲基苯酚的响应情况. 图 5 为峰电流与电聚合扫描圈数的关系. 由图 5 可知,随着聚合厚度的增加,对对甲基苯酚的响应峰电力也随之增大,但当赖氨酸的修饰量达到一定程度后,对甲基苯酚的响应峰电流反而变小. 这可能是因为聚合膜太厚,阻碍了电子的传递. 通过实验得出,当电聚合赖氨酸 10 圈时,所制备的修饰电极对对甲基苯酚的响应最好. **b. 二氧化钛-壳聚糖滴涂量的选择.** 固定其它实验条件,在裸电极表面分别滴涂不同量的二氧化钛-壳聚糖悬浮液. 当悬浮液的体积从 2 L 到 8 L 变化时,氧化峰电流先增大后减小,如图 6 所示,这可能是由于二氧化钛-壳聚糖松散的堆积在电极表面,其对计量愈大则电阻愈大,故导致导电性变差,为了控制峰电流和空白电流的大小,选择二氧化钛-壳聚糖悬浮液的滴涂量为 $5 \mu\text{L}$.

2.4.2 支持电解质及 pH 值得选择 实验比较了对甲基苯酚在相同 pH 值得不同缓冲溶液如

NaAc~HAc、柠檬酸~柠檬酸钠、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \sim \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、PBS、HCl、 H_2SO_4 中的电化学行为,发现对甲基苯酚在磷酸盐缓冲溶液中氧化峰形较好,峰电流较高.

配制 pH5.8~7.5 范围的磷酸盐缓冲溶液,研究在扫速为 100 mV/s 时对甲基苯酚的电化学行为随 pH 值得变化情况. 实验发现当磷酸盐的 pH 值为 6.5 时,对甲基苯酚显示出良好的电化学活性,峰形好且峰电流大,故选定本实验的实验底液 pH 值为 6.5.

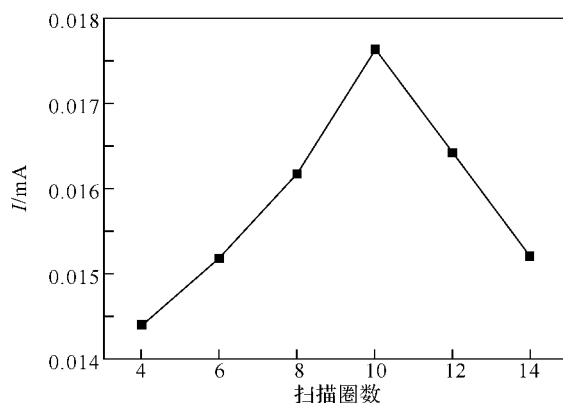


图 5 在 5.0×10^{-4} mol/L 对甲基苯酚溶液中峰电流与电聚合扫描圈数的关系

Fig. 5 In 5.0×10^{-4} mol/L p-cresol solution the relation of the oxidation peak current and polymerize circles

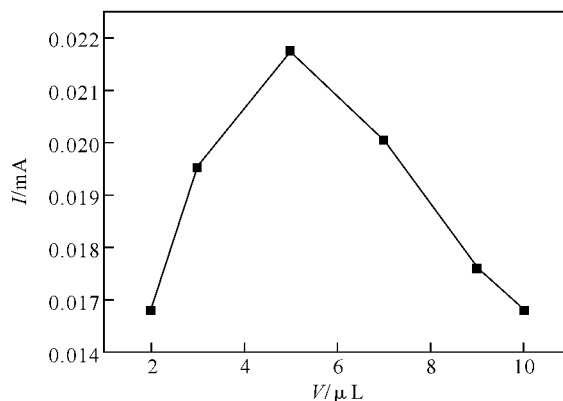


图 6 在 5.0×10^{-4} mol/L 对甲基苯酚溶液中氧化峰电流和滴涂体积的关系

Fig. 6 In 5.0×10^{-4} mol/L p-cresol solution plots of peak currents and volume

2.4.3 扫速的影响 在最佳实验条件下,将聚赖氨酸/二氧化钛-壳聚糖修饰电极置于 1.0×10^{-4} mol/L 对甲基苯酚中,研究了对甲基苯酚在不同扫描速率下的循环伏安行为. 图 7 为复合修饰电极在对甲基苯酚溶液中的不同扫描速度循环伏安图. 由图 7 可知,在扫速为 60~200 mV/s 范围内,对甲基苯酚在聚赖氨酸/二氧

化钛-壳聚糖修饰电极上的峰电流和峰电位明显随着扫速的增大而增大. 并且在该范围内, 峰电流与扫速呈现良好的线性关系. 线性回归方程为 $i_p, a(\mu A) = 1.46 + 0.009 v(mV/s)$, $R = 0.998$. 表明对甲基苯酚在聚赖氨酸/二氧化钛-壳聚糖修饰电极/溶液界面上的吸附为电极反应的控制步骤.

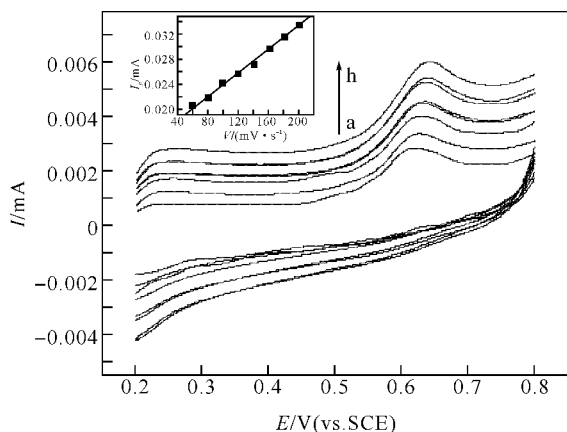


图 7 PLYS/TiO₂-CS/GCE 在 1×10^{-4} mol/L 对甲基苯酚溶液中不同扫描速度的循环伏安图

Fig. 7 Cyclic voltammograms of the PLYS/TiO₂-CS/GCE in 1×10^{-4} mol/L p-cresol

注: 扫速分别为: 60 (a), 80 (b), 100 (c), 120 (d), 140 (e), 160 (f), 180 (g), 200 (h) mV/s.

峰电流与扫速的关系表明对对甲基苯酚的电极反应速率决定步骤为吸附过程. 研究了富集电位和富集时间对其产生的影响. 在 $0.0 \sim 0.5$ V 范围的不同的电位下, 富集 25 s. 对甲基苯酚的氧化峰电流在 $0.0 \sim 0.4$ V 范围内随着富集电位增大峰电流增大, 但富集电位增加到 0.5 V 时峰电流又减小, 说明 0.4 V 是最佳富集电位. 富集时间对对甲基苯酚的氧化峰电流也产生很大的影响. 在前 60 s, 4.0×10^{-4} mol/L 对对甲基苯酚的氧化峰电流值随富集时间的增加而明显的增大, 60 s 后氧化峰电流随着富集时间的增大而减小, 说明 60 s 是最佳富集时间. 因此在实验中选择富集电位为 0.4 V 和富集时间为 60 s.

2.5 线性范围和检出限

在最佳实验条件下, 富集 60 s 后, 对甲基苯酚在 $6 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ mol/L 浓度范围内, 峰电流与对甲基苯酚浓度呈良好的线性关系 (图 8), 线性回归方程为 $i_p = 2.79215 + 0.86962 E^{-5} c(\text{mol/L})$,

相关系数为 $R = 0.998$ 检测限可达 5.0×10^{-7} mol/L.

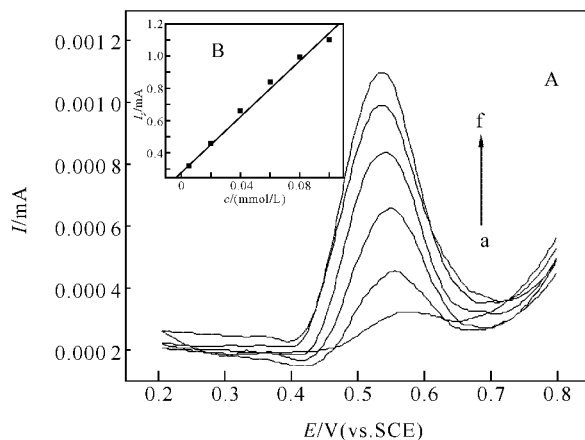


图 8 不同浓度的对甲基苯酚在复合修饰电极上的示差脉冲图 (A) 和峰电流和对甲基苯酚浓度的关系 (B)

Fig. 8 Differential pulse voltammograms for different concentrations of p-cresol at the PLYS/TiO₂-CS/GCE (A) and the relation between the peak currents and concentrations (B) of p-cresol in phosphate solution (pH6.5)

注: 浓度分别为 (a) 6.0×10^{-6} mol/L; (b) 2.0×10^{-5} mol/L; (c) 4.0×10^{-5} mol/L; (d) 6.0×10^{-5} mol/L; (e) 8.0×10^{-5} mol/L; (f) 1.0×10^{-4} mol/L.

2.6 稳定性与重现性

使用聚赖氨酸/二氧化钛-壳聚糖复合修饰电极平行测定 10 次 1×10^{-4} mol/L 的对甲基苯酚溶液, 峰电流基本稳定, 其相对标准偏差为 3.2%, 由此可以说明体系的重现性良好. 对比新制备的聚赖氨酸/二氧化钛-壳聚糖复合修饰电极, 使用在二次蒸馏水中放置一周后的电极测定同一浓度的对甲基苯酚溶液, 其峰电流无明显变化, 表明聚赖氨酸/二氧化钛-壳聚糖修饰电极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.

2.7 模拟环境水样的测定

配制不同浓度对甲基苯酚的模拟废水, 用聚赖氨酸/二氧化钛-壳聚糖修饰电极在 $0.2 \sim 0.8$ 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对甲基苯酚含量, 平行测定三次, 结果见表 1. 由表可见, 测定对甲基苯酚的回收率在 98.2%~102.3% 之间, 因此, 该修饰电极有望用于实际污水中对甲基苯酚含量的测定.

表 1 不同浓度的对甲基苯酚混合溶液的回收率

Table 1 Recoveries of p-cresol with different concentrations

样号	原始量/($\times 10^{-6}$ mol/L)	加入量/($\times 10^{-6}$ mol/L)	测得量/($\times 10^{-6}$ mol/L)	回收率/%
1	2.5	1.0	3.44	94
		2.0	4.53	101.5
		4.0	6.65	103.7
2	4.5	1.0	5.54	104
		2.0	6.47	98.5
		4.0	8.65	103.7

参考文献:

- [1] 濮文虹,郑燕琼,杨昌柱,等. 对甲酚在碳纳米管修饰电极上的电化学行为及其测定[J]. 新技术新工艺, 2009,12(9):100-103.
- [2] 中国卫生部. 生活饮用水卫生规范[S]. 北京:中国标准出版社,2001.
- [3] Ruban V F, Pokhvoshchev Y V. Determination of cresol isomers in aqueous solutions by microscale HPLC using a two-detector recording system[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2007, 62(5):463-465.
- [4] 张建玲,赵辉,邸尚志. 固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水酚类化合物和 2,4-滴[J]. 环境化学, 2006, 25(2):240.
- [5] 严进. 活性炭富集光度法测定水中痕量苯酚[J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42(10):813.
- [6] 樊静. 流动注射在线分离分光光度法测定痕量总酚[J]. 分析化学, 2003, 31(10):1199.
- [7] 张月琴,史雪岩,傅若农,等. 毛细管气相色谱法分析苯酚和甲酚位置异构体[J]. 北京理工大学学报, 2000, 20(3):380-384.
- [8] 赵起越,岳志孝. 气相色谱法分析固体废弃物中苯酚类物质[J]. 岩矿测试, 2001, 20(4):279-283.
- [9] 秦樊鑫,张明时,陈文生,等. 气相色谱法测定工业废水中挥发酚[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44(7):608.
- [10] 张明时,王爱民. 溴化衍生气相色谱法测定环境水体中的酚系物[J]. 色谱, 2000, 18(1):92-93.
- [11] Kim M A, Lee W Y. Amperometric phenol biosensor based on sol-gel silicate/Nafion composite film[J]. Anal Chim Acta, 2003, 479:143-150.
- [12] Abdullab J, Abmad M, Karuppiab N, et al. Immobilization of tyrosinase in chitosan film for an optical detection of phenol[J]. Sens Actuators B: Chem, 2006, 114:604-609.
- [13] Yu J, Lin S, Ju H. Mediator-free phenol sensor based on titania by a vapor deposition method[J]. Biosens Bioelectron, 2003, 19:509-514.
- [14] Li N, Xue M H, Yao H, et al. Reagentless biosensor for phenolic compounds based on tyrosinase entrapped within gelatine film[J]. Anal Bioanal Chem, 2005, 383:1127-1132.

Electrochemical behavior of p-cresol on Poly(Lysine)/nano TiO₂-chitosan modified electrodes and its determination

CAI Hui, LIAO Hua-ling, LIU Yi, WAN Qi-jin

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,
Key Lab for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: A novel Poly(Lysine)/nano TiO₂/chitosan-modified glassy carbon electrodes was fabricated. Polylysine film was prepared on nano TiO₂/Chitosan-modified electrodes by cyclic voltammetry in phosphate buffer solution. The electrochemical behavior of p-cresol on the poly(lysine)/nano TiO₂/chitosan-modified glassy carbon electrode is studied by cyclic voltammetry. Experiment result shows that p-cresol has good electrocatalytic activity on modified electrode and the peak currents of differential pulse voltammetry are linear to the p-cresol concentrations over the range of 6.0×10^{-6} — 1.0×10^{-4} mol/L. The detection limit is 5.0×10^{-7} mol/L.

Key words: Lysine; nano TiO₂; chitosan; modified electrode; p-cresol

本文编辑:张 瑞