

2005-11-28

The Electrocatalytic Investigation of 3,4-Dihydroxybenzoic Acid on the Modified Multiply Wall Carbon Nanotubes

Ming-qi LI

Recommended Citation

Ming-qi LI. The Electrocatalytic Investigation of 3,4-Dihydroxybenzoic Acid on the Modified Multiply Wall Carbon Nanotubes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(4): 453-456.

DOI: 10.61558/2993-074X.1687

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss4/20>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2005)04-0453-04

多壁纳米管修饰电极电催化 3, 4 - 二羟基苯甲酸研究

李明齐*, 蔡铎昌, 何晓英

(师范大学化学化工学院, 四川 南充 637002)

摘要: 应用循环伏安 (CV) 和方波伏安 (SWV) 法研究 3, 4 - 二羟基苯甲酸 (DHBA) 在多壁碳纳米管修饰的玻碳电极上的电催化行为. 实验表明: 该修饰电极对 DHBA 有较强的电催化作用. 由方波伏安法测定的氧化峰电流在 DHBA 浓度为 $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 和 $2.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内分段呈线性变化关系; 相关系数各为 0.9995 和 0.9992, 检测限 1.0×10^{-6} mol/L.

关键词: 多壁碳纳米管; 修饰电极; 3, 4 - 二羟基苯甲酸; 电催化

中图分类号: O 657.1

文献标识码: A

3, 4 - 二羟基苯甲酸 (DHBA), 又称原儿茶酸, 是一种广泛存在于水果、蔬菜、豆类、坚果、烟草等高等植物中的天然酚酸类化合物, 它具有良好的抗氧化、降血压和抗消化道、膀胱等器官癌变的作用, 是食品工业尤其是果汁饮料、酒类产品质量检测的重要指标. 同时又是制备染料和医药的重要有机中间体和常用的分析试剂, 在食品、医药、环境检测等领域建立高灵敏的 DHBA 检测方法具有十分重要的意义. 现有的 DHBA 测定方法主要有高效液相色谱法、紫外可见检测法及荧光检测法^[1, 2]、GC-MS^[3]、化学发光分析法^[4]等. 但其灵敏度和线性范围大都不理想, 加之检测程序繁琐或者抗干扰能力较差, 从而限制了它的应用. DHBA 含有两个酚羟基, 理论上应当可用电化学方法予以测定, 但至今尚未见有关此方面的报道. 作者将羧基化后的多壁碳纳米管修饰在玻碳电极上, 用循环伏安法和方波伏安法研究 DHBA 在该修饰电极上的电催化行为, 发现这一修饰电极对 DHBA 有显著的电催化作用, 峰电流显著增大, 灵敏度高, 加标回收实验结果令人满意.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

电化学实验使用 M283 型电化学系统 (美国, EG&G 公司), 三电极体系: 工作电极为玻碳电极

($\phi = 1\text{mm}$) 或羧基化后的多壁碳纳米管修饰电极; 饱和 KCl 甘汞电极 (SCE) 作参比电极; 铂片为辅助电极. 多壁碳纳米管 (MWCNT) 管径 30 ~ 50 nm (深圳尊业), DHBA 及其它试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 碳纳米管修饰电极的制备

碳纳米管预处理: 用 20% 的硝酸浸泡 MWCNT 24 h 之后过滤除去杂质, 再置于适量的浓 HNO_3 中 120 下回流 3 h, 经水稀释、过滤、反复洗至中性, 150 下烘干.

修饰电极制备: 将玻碳电极在抛光布上用 Al_2O_3 粉抛光至镜面, 经水冲洗, 再依次用浓 HNO_3 、1 mol/L HNO_3 和丙酮处理, 最后在二次水中超声清洗 1 min. 称取 10 mg 羧基化后的 MWCNT 于 20 mL DMF 中, 加入 1 mg 十二烷基磺酸钠表面活性剂, 超声分散, 移取 0.01 mL 分散液滴在处理后的电极表面, 置于红外灯下烘干, 再滴加一次, 经烘干后, 用二次水冲洗, 凉干备用.

1.3 实验方法

按实验装置将玻碳电极或修饰电极置入含有 DHBA 的 0.1 mol/L HCl 的三电极电解中, 经开路富集经 5 min 后, 于 0.3 ~ 1.0 V 电位区间内记录 DHBA 的循环伏安 (CV) 曲线. 为提高实验的灵敏度和重现性本实验采用方波伏安法 (SWV) 作定量

测量. 每次实验后将电极浸在浓 HNO_3 中 1 min 以更新电极表面. 所有实验均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 DHBA 在修饰电极上的电化学行为

图 1 示出 $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 DHBA 在修饰电极和裸玻碳电极上的 CV 曲线. 如图可见, 两种电极均显示一对氧化还原峰, 在裸玻碳电极 (曲线 a) 上, 峰形较宽, 峰电流较小, $E_{pa} = 640 \text{ mV}$, $E_{pc} = 595 \text{ mV}$, $E_p = 45 \text{ mV}$. 而在修饰电极 (曲线 b) 上, 峰形变好, 对应的 E_{pa} 和 E_{pc} 各正移了 5 mV 和 40 mV , $E_p = 10 \text{ mV}$, 相应的峰电流亦分别各增加了 5 倍多, 说明羧基化后的多壁碳纳米管加速了 DHBA 和电极间的电子传递速率, 对 DHBA 有较强的电催化作用. 又如图 1 所见, 该电极不论在修饰前后, 其 DHBA 的还原峰电流都比氧化峰电流小许多, 此说明该电极反应乃为一准可逆过程.

实验表明: 在浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 DHBA 溶液中, 于 $5 \sim 15 \text{ mV/s}$ 扫速范围内, DHBA 在修饰电极上显示的氧化峰电流均与扫速 (v) 呈线性关

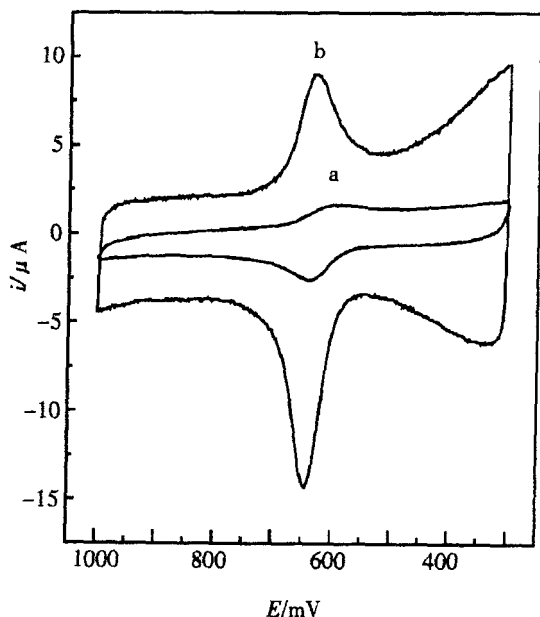


图 1 DHBA 在裸玻碳电极 (a) 和 MWCNT 修饰电极 (b) 上的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammogram of DHBA on the bare glassy carbon electrode (a) and on the MWCNT modified electrode (b)

$C_{\text{DHBA}}: 80 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, scan rate: 50 mV/s

系, 说明这时的电极过程受电化学反应步骤控制. 但在扫速为 $20 \sim 200 \text{ mV/s}$ 范围内, 则氧化峰电流与扫速的平方根 ($v^{1/2}$) 呈线性关系, 可见该电极反应已转化为扩散控制. 虽然与此对应的还原峰电流也随扫速而增大, 但与扫速不存在线性关系, 又从还原峰电流与氧化峰电流的比值也随扫速的增大看, 很可能这是由于其氧化产物的转化跟不上扫速的加快所致.

图 2 示出在 MWCNT 修饰电极上 DHBA 的峰电流随其浓度的增加而增加, 氧化峰电位基本恒定在 644 mV , 还原峰电位略正移, 但当浓度大于 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 还原峰电位又逐渐负移.

2.2 实验条件的选择

1) 基底液的选择

分别以 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 、 HCl 、 HAc-NaAc 、 KNO_3 、 KCl 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ 和 H_3PO_4 作基底液测定 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 DHBA 在 MWCNT 修饰电极上的循环伏安行为. 结果表明, DHBA 在 0.1 mol/L HCl 溶液中, 显示的其 CV 曲线其峰电流最大, 峰形最好. 据此本实验选择 HCl 作为 DHBA 测试基底液.

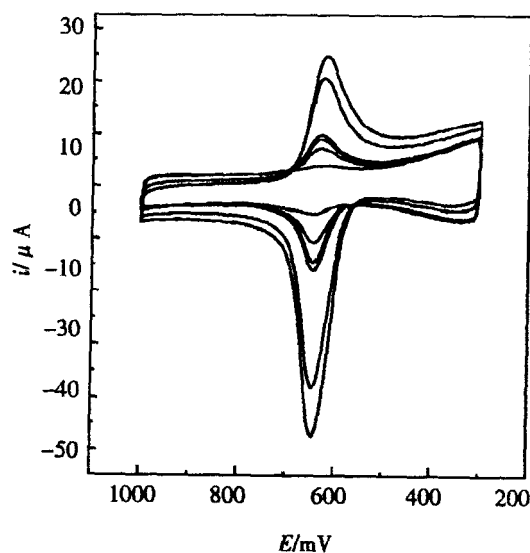


图 2 不同浓度的 DHBA 在 MWCNT 修饰电极上的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammogram of DHBA on the MWCNT modified electrode with various concentration $C_{\text{DHBA}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 8×10^{-5} , 1×10^{-4} , 6×10^{-4} , 8×10^{-4} from inside to outside, scan rate: 50 mV/s

2) 修饰剂用量的影响

实验表明, DHBA 的初始伏安电流均随电极修饰剂用量的增加而增大, 但如用量超过 0.02 mL 又会导致电极表面膜变厚, 阻碍了 DHBA 的传质和与电极之间的电子交换, 致使电流下降. 据此本实验 MWCNT 的用量选为 0.02 mL.

3) 富集电位和富集时间的选择

富集电位对 CV 峰电流没有影响, 本实验以开路电位作富集电位. 在此电位下改变富集时间, 发现峰电流先随时间的延长而增大, 且峰电流达到最大时所需的富集时间与 DHBA 浓度有关, DHBA 浓度越大, 富集时间愈短, 本实验选择低浓度富集, 时间约为 5 min.

2.3 线性范围与检测限

为提高测试的灵敏度、重现性和准确性, 本文选择方波伏安法 (SWV) 作定量测定. 图 3 为不同浓度的 DHBA 在修饰电极上的 SWV 图. 为了消除羧基化后的碳纳米管修饰电极上的残余电流影响, 图中各曲线均以该浓度下 i_c 的实验测定值扣除基

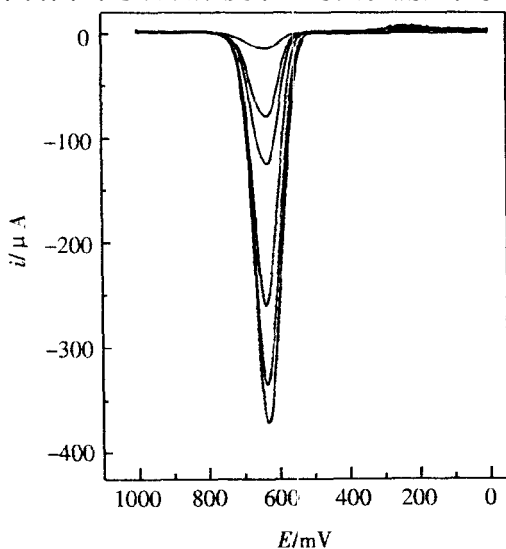


图 3 不同浓度的 DHBA 在 MWCNT 修饰电极上的方波伏安曲线 (SWV)

Fig 3 Square wave voltammogram of DHBA on the MWCNT modified electrode with various concentration

$E_s = 0.040 \text{ V}, f = 10 \text{ Hz}, E = 0.002 \text{ V}, C_{\text{DHBA}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (from inside to outside): $1 \times 10^{-5}, 5 \times 10^{-5}, 8 \times 10^{-5}, 1 \times 10^{-4}, 6 \times 10^{-4}, 8 \times 10^{-4}$

底液电流表示. 实验表明, DHBA 的氧化峰电流与其浓度在 $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 和 $2.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 范围内分段呈线性关系, 其回归方程分别为: $i_{pa} = 1.592 C + 1.6271$ (i_{pa} : $\mu\text{A}, C: \mu\text{mol/L}$), $i_{pa} = 0.1830 C + 229.65$ (i_{pa} : $\mu\text{A}, C: \mu\text{mol/L}$), 相关系数各为 0.9995 和 0.9992, 检测限为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$. 分别检验 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 和 $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 DHBA 含量, 5 次测定, 其相对标准偏差依次为 3.7% 和 3.1%.

图 1 DHBA 的回收率测定
Tab 1 Recovery test of DHBA

Original $c_0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Added $c_a / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Found $c_f / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Recovery $R / \%$
4.000×10^{-5}	2.000×10^{-6}	4.197×10^{-5}	98.5
4.000×10^{-5}	4.000×10^{-6}	4.403×10^{-5}	100.8
4.000×10^{-5}	6.000×10^{-6}	4.610×10^{-5}	101.7
4.000×10^{-5}	8.000×10^{-6}	4.821×10^{-5}	102.6
4.000×10^{-5}	1.000×10^{-5}	5.017×10^{-5}	101.7
4.000×10^{-4}	2.000×10^{-5}	4.202×10^{-4}	101.0
4.000×10^{-4}	4.000×10^{-5}	4.401×10^{-4}	100.3
4.000×10^{-4}	6.000×10^{-5}	4.595×10^{-4}	99.2
4.000×10^{-4}	8.000×10^{-5}	4.807×10^{-4}	100.9
4.000×10^{-4}	1.000×10^{-4}	4.989×10^{-4}	98.9

2.4 干扰离子

$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-$, Cu^{2+} 、酒精、核黄素、抗坏血酸、多巴胺、邻苯二酚、对苯二酚均不干扰测定 (以上后三者扫描范围内有峰但不干扰).

2.5 加标回收实验

加标回收实验见表 1, 结果令人满意.

参考文献 (References):

[1] M C Garcia - Parrilla, Camacho M L, Heredia F J, et al Separation and identification of phenolic - acids in wine vinegars by HPLC [J]. Food Chem., 1994, 50 (3): 313 ~ 315.

[2] Lores M, Garcia C M, Cela R. High-performance liquid chromatography of phenolic aldehydes with highly selective fluorimetric detection by means of postcolumn photochemical derivatization [J]. J. Chromatogr. A, 1994, 683 (1): 31 ~ 36

- [3] Franca A, Nicola D, Panajotis K, et al GC-MS Evaluation of phenolic compounds in virgin olive oil. *J. Agric. Food Chem.*, 1995, 43 (7) : 1802 ~ 1807.
- [4] Cui Hua (崔华), Jiang Hai-yan (姜海燕), Meng Rong (孟荣), et al Flow injection analysis of 3, 4-dihydroxybenzoic acid with inhibited chemiluminescent detection [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1999, 19 (3): 377 ~ 379.

The Electrocatalytic Investigation of 3, 4-Dihydroxybenzoic Acid on the Modified Multiply Wall Carbon Nanotubes

LIMing-qi*, CAIDuo-chang, HEXiao-ying

(College of Chemistry and Chemical Engineering China West Normal University, Nanchong 637002, China)

Abstract: The electrochemical behavior of 3, 4-dihydroxybenzoic acid (DHBA) on modified multiply wall carbon nanotubes electrode was investigated by cyclic voltammetry (CV) and square wave voltammetry (SWV). Results show that in 0.1 mol/L HCl solutions the modified carbon nanotube electrode has an obvious electrocatalytic effect on the oxidation and deoxidization of DHBA. The oxidation current of DHBA is linear to its concentration in the range of $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L and $2.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ mol/L with correlation coefficient of 0.9995 and 0.9992. The detection limit is 1.0×10^{-6} mol/L.

Key words: Multiply wall carbon nanotube, Modified electrode, 3, 4-dihydroxybenzoic acid, Electrochemistry