

2019-08-28

## Electrochemical Detection of 4-Nitrophenol Based on Glassy Carbon Electrode Modified by TiO<sub>2</sub>NPs/RGO Composite

Lin-na JIU

Yong-qiang CHENG

*MicroNano System Research Center, Key Lab of Advanced Transducers and Intelligent Control System of the Ministry of Education & College of Information and Computer, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China, cyqty@163.com*

---

### Recommended Citation

Lin-na JIU, Yong-qiang CHENG. Electrochemical Detection of 4-Nitrophenol Based on Glassy Carbon Electrode Modified by TiO<sub>2</sub>NPs/RGO Composite[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2019 , 25(4): 180423.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180423

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol25/iss4/10>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180423

Artical ID:1006-3471(2019)04-0504-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(4): 504-510

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 二氧化钛纳米颗粒/还原氧化石墨烯 修饰玻碳电极在对硝基苯酚检测中的应用

酒琳娜,程永强\*

(太原理工大学信息与计算机学院微纳系统研究中心,  
教育部新型传感器与智能控制系统重点实验室,山西 晋中 030600)

**摘要:** 本文报道了用二氧化钛纳米颗粒(TiO<sub>2</sub>NPs)/还原氧化石墨烯(RGO)的复合物修饰玻碳电极检测微量对硝基苯酚(4-NP)的电化学方法. 本研究用扫描电子显微镜(SEM)对该复合材料形貌进行表征,用循环伏安法和交流阻抗谱对该复合物电极的电化学性能进行检测,表现出良好的电化学特性,采用差分脉冲伏安法对 4-NP 进行微量检测,结果令人满意,这主要得益于 TiO<sub>2</sub>NPs/RGO 复合物对 4-NP 有较高的催化活性,其电流峰值与浓度呈较高的线性关系,DPV 的检测范围为 10 μmol·L<sup>-1</sup> ~ 350 μmol·L<sup>-1</sup>, 检测限为 0.13 μmol·L<sup>-1</sup>. 与其他报道的一些电化学传感器相比,该传感器检测范围大,检测限低,且工作稳定,成本低,分析简单快速,具有很好的应有前景.

**关键词:** 二氧化钛纳米颗粒;还原氧化石墨烯;对硝基苯酚;差分脉冲伏安法

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

含酚废水是当今世界上危害大、污染范围广的工业废水之一,是环境中水污染的主要源头<sup>[1]</sup>. 酚类化合物的毒性以苯酚为最大,对硝基苯酚(4-NP)就是其中的一种,可经皮肤粘膜、呼吸道及消化道进入体内. 低浓度对硝基苯酚可引起蓄积性慢性中毒,高浓度对硝基苯酚可引起急性中毒以致昏迷死亡<sup>[2]</sup>. 对硝基苯酚被广泛应用于化学有机合成工业、塑料、医药、农药、油漆等,这些工业排出的废水中均含有对硝基酚,对环境和人体健康都有很大的威胁<sup>[3]</sup>. 因此,对 4-NP 的有效检测十分重要.

目前,对硝基苯酚常用的检测方法有气相色谱法<sup>[4]</sup>、液相色谱法<sup>[5-6]</sup>、紫外分光光度法<sup>[7]</sup>以及荧光光度法<sup>[8]</sup>,但这些方法通常成本比较昂贵,分析时间长<sup>[9-11]</sup>. 与这些方法相比,电化学方法检测操作方便,试验简单,且成本较低,分析时间短,有着显著的优势,近年来在有机物、重金属检测等领域得到了广泛的应用.

二氧化钛-作为氧化物半导体,在催化剂中具

有广泛的应用前景. 二氧化钛具有高化学稳定性,无毒性且具有易于获得氧化还原产生电子-空穴对的潜力等特点<sup>[12]</sup>,以它为主的材料已被用于许多方面,如光伏、光催化、传感器和生物医学科学等领域,且对于有机化合物例如酚类<sup>[13-14]</sup>具有良好的催化降解作用. 但催化剂 TiO<sub>2</sub> 的活性会受纳米颗粒聚集的影响,从而限制快速电子-空穴对重组. 还原氧化石墨烯良好的电化学传感材料,能够增加电子的传递速率,具有较大的比表面积,在石墨烯上负载特定的纳米粒子对有毒有机物具有良好的光电催化作用<sup>[15]</sup>,可以用作 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的良好载体以增强其性能催化活性并达到均匀分布聚合的效果<sup>[16]</sup>. 本研究采用了在还原氧化石墨烯里掺杂二氧化钛纳米颗粒对玻碳电极进行修饰,进而对 4-NP 进行电化学测量.

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

CS2350H 电化学工作站(中国,武汉科思特公司); 扫描显微镜 (FESEM, 日本,Hitachi 公司);

收稿日期:2018-04-23,修订日期:2018-06-12 \* 通讯作者, Tel: (86)13934114046, E-mail: cyqy@163.com

国家自然科学基金项目(No. 61471255, No. 51622507, No. 61474079, No. 61703298, No. 51705354)和山西青年基础研究项目(No. 201701D221110, No. 2015021092)资助

SFX550 超声波破碎仪 (美国, BRANSON 公司); KQ-300DE 数控超声波清洗机 (中国, 超声仪器有限公司).

二氧化钛粉末, 石墨烯粉末 (50  $\mu\text{m}$ , 西格玛奥德里奇有限公司), 4-NP,  $\text{HNO}_3$ , 乙醇,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 抛光粉粉末 (0.3  $\mu\text{m}$  和 0.05  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末) (国药集团化学试剂有限公司). 所有试剂均为分析级以上, 所有溶液配制均使用去离子水,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  溶液 (0.05  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 由  $\text{KCl}$ 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  配制, PBS 缓冲溶液 (0.067  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 由  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  配制, 其 pH 为 6.

### 1.2 制备 $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{RGO}$ 纳米复合物

还原氧化石墨烯的制备主要参照改进的 Hummers 方法<sup>[7]</sup>. 合成  $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{RGO}$  的步骤如下: 将 10 mL RGO 分散液 (0.5  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 超声破碎处理 20 分钟以防止团聚. 之后, 将超声处理后的 10 mL RGO 分散液与 10 mL 的  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  溶液 (1  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 混合在一起, 并在室温下搅拌 30 分钟以获得良好分散的溶液. 最后以 2000  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  的转速离心该混合分散溶液, 得  $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{RGO}$  复合物.

### 1.3 玻碳电极的修饰

实验采用三电极体系, 铂网、 $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极和玻碳电极 (直径 3 mm) 分别作为对电极, 参比电极和工作电极. 依次用 0.3  $\mu\text{m}$  和 0.05  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子对玻碳电极进行抛光, 然后分别用稀  $\text{HNO}_3$  溶液、乙醇和去离子水在超声波清洗器中洗涤电极. 清洁后的电极自然干燥, 得到纯净的玻碳电极. 将 5  $\mu\text{L}$  的  $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{RGO}$  纳米复合物溶液滴在纯净的玻碳电极上并自然干燥, 得到  $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{RGO}/\text{GCE}$  电极.

## 2 结果与讨论

### 2.1 RGO 和 $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{RGO}$ 复合材料形貌的表征

图 1(A) 为 RGO 的 SEM 照片, 可以看到 RGO 为表面有褶皱的片状结构, 这些褶皱极大地增加了它的表面积. (B) 为  $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{RGO}$  复合物的 SEM 照片,  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  均匀附着在 RGO 表面, 减少了片状 RGO 的堆叠. 同时, RGO 的存在也在一定程度上抑制了  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  的大量团聚, 这使得复合物的比表面积增大, 更有利于电子在电极表面的转移.

### 2.2 修饰电极的电化学性能表征

电化学中常采用 EIS 阻抗谱的变化来表征电

极表面的修饰过程, EIS 的半圆直径代表电极表面电子转移阻抗 ( $R_{ct}$ ) 的相对大小. 图 2(A) 表示不同修饰电极在 5  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  溶液中的 EIS 曲线. 从图中可见, 黑色谱线为 GCE 的阻抗谱, 其电子传递电阻 ( $R_{ct}$ ) 为 93  $\Omega$ ; 红色谱线是修饰了  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  的阻抗谱, 其电子传递电阻 ( $R_{ct}$ ) 为 390  $\Omega$ , 这是由于二氧化钛为半导体材料, 会阻碍电极表面的电子转移, 导致电化学阻抗相对变大. 蓝色谱线是修饰了 RGO 的阻抗谱, 具有较快的电子传递速率和较大的比表面积, 电阻相对  $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{GCE}$  的阻抗值减小. 从绿色谱线可以看出  $R_{ct}$  在复合物修饰的电极的值为 340  $\Omega$ , 与裸 GCE 先比, 阻抗有一定的增大, 这是由于  $\text{TiO}_2\text{NPs}$ 、RGO 的导电性均低于 GE, 阻抗的变化正好说明纳米复合物成功地修饰在电极表面. 同时用循环伏安法对修饰电极进行了表征, 结果如图 2(B) 所示. 在裸玻碳电极 (黑色曲线)、 $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{GCE}$  (红色曲线)、RGO/GCE (蓝色曲线)、 $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{RGO}/\text{GCE}$  (绿色曲线) 均出现一对峰

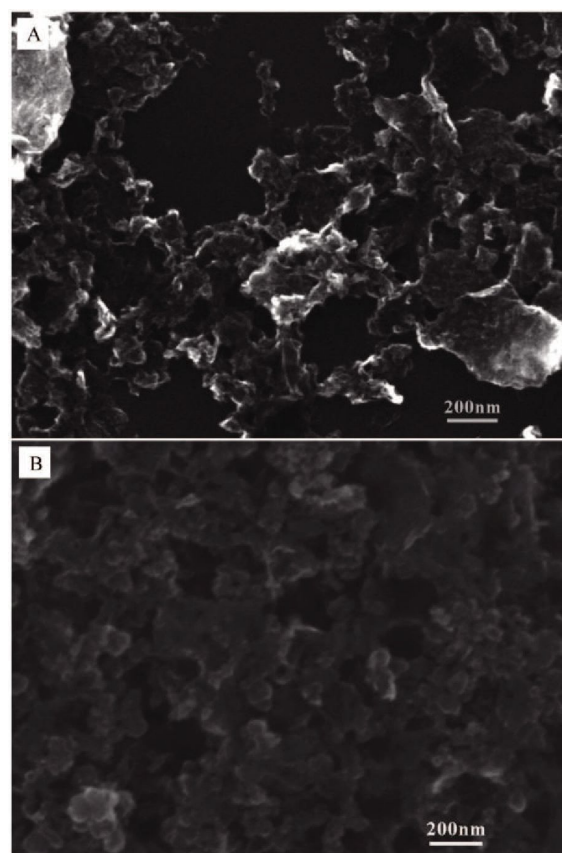


图 1 (A)RGO 和 (B) $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{RGO}$  的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of (A) RGO and (B) the as-prepared  $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{RGO}$

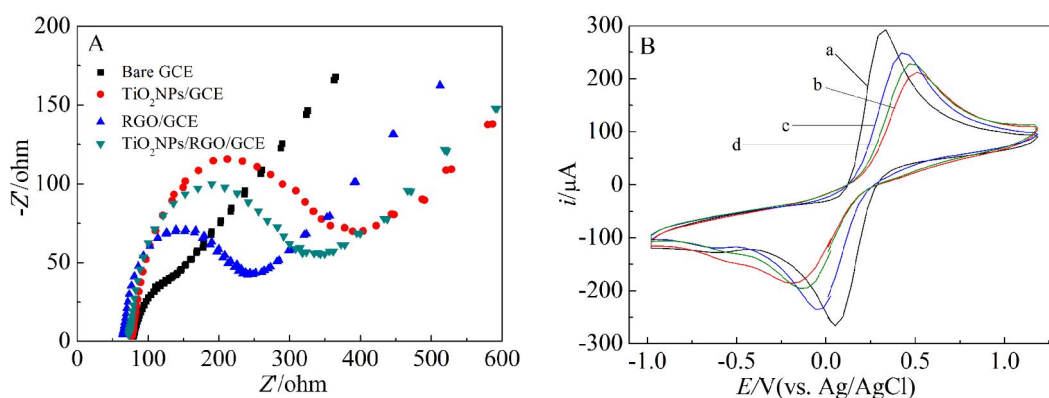


图 2 (A) 裸 GCE、TiO<sub>2</sub>NPs/GCE、RGO/GCE、RGO/TiO<sub>2</sub>NPs/GCE 在 5 mmol·L<sup>-1</sup> 的 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-4</sup> 溶液中的阻抗谱图; (B) 裸 GCE(曲线 a)、TiO<sub>2</sub>NPs/GCE(b)、RGO/GCE(c)、RGO/TiO<sub>2</sub>NPs/GCE(d) 在 5 mmol·L<sup>-1</sup> 的 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-4</sup> 溶液中的 CV 图, 扫描速率为 50 mV·s<sup>-1</sup>。

Fig. 2 (A) Nyquist plots and (B) cyclic voltammograms of bare GCE, TiO<sub>2</sub>NPs/GCE, RGO/GCE, TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE in the solution of 5 mmol·L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-4</sup>. Numbers in (B) refer to bare GCE (a), TiO<sub>2</sub>NPs/GCE (b), RGO/GCE (c) and TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE (d) at a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>.

形良好的氧化还原峰, 其氧化峰值电流依次为 292.5 μA、212.5 μA、249 μA 和 228.1 μA, 阻抗越大, 对应的峰值电流越小, 这与 EIS 的结果相一致。

### 2.3 修饰电极的电催化性能

为考察修饰电极对 4-NP 的电催化活性, 分别将裸 GCE、TiO<sub>2</sub>NPs/GCE、RGO/GCE、TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE 置于含有 20 μmol·L<sup>-1</sup> 4-NP 的 PBS 底液 (pH=6.0) 中, 以 50 mV·s<sup>-1</sup> 的扫速作循环伏安扫描, 扫描范围为 -0.5 ~ 0.8 V。从图 3(A) 比较可知, 4-NP 在 GCE 上未有氧化还原峰出现, 说明裸电极对 4-NP 基本无电催化活性。在 TiO<sub>2</sub>NPs/GCE 和 RGO/GCE 上有缓和的峰出现, 说明这两种电极对 4-NP 都有一定的电催化性, 而其在 TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE 上出现 1 个明显氧化峰和 1 个还原峰, 说明这种电极能极大地催化 4-NP 的电化学响应。这些氧化还原峰产生的原因可能是由于 4-NP 和 RGO 都含有苯环和类似苯环结构, 所以他们之间存在 “π-π” 效应, 使得吸附作用增强, 氧化还原峰电流增加。而复合薄膜上不仅含有类似苯环结构, 其含有的 TiO<sub>2</sub> 颗粒本身具有较强的催化作用。同时 4-NP 上带的硝基和羟基都显电负性, 易与 TiO<sub>2</sub>NPs 之间产生静电引力, 增强吸附作用, 使得 4-NP 在 TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE 上的氧化还原峰电流得到了更多的增加。同时, 分别用裸 GCE、TiO<sub>2</sub>NPs/GCE、RGO/GCE、TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE 对相同浓度的

4-NP (300 μmol·L<sup>-1</sup>) 进行 DPV 检测, 可以看出 DPV 响应在 TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE 的峰值电流达到最大, 这也验证了 TiO<sub>2</sub>NPs/RGO 复合物对 4-NP 具有较强的催化作用。另外, 改性电极在空白 PBS 底液中进行 CV 扫描时发现无太明显氧化还原峰, 而在 4-NP 浓度为 20 μmol·L<sup>-1</sup> 的 PBS 底液中进行 CV 扫描时发现明显的氧化还原峰, 说明在 -0.5 ~ 0.8 V 间的氧化还原峰来自于 4-NP 的电化学反应过程。

### 2.4 修饰电极对 4-NP 的 DPV 响应

本实验采用 DPV 方法进行检测, 来测试 TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE 改性电极对 4-NP 的测试性能。

图 4(A) 显示了 TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE 在浓度为 0.067 mol·L<sup>-1</sup>、pH 为 6.0 的 PBS 底液中不同的 4-NP 浓度对应的 DPV 响应图。随着浓度的增加, DPV 的峰电流也在增加, 所有峰电流对应的电位值基本一致, 大概在 0.21 处。图 4(B) 反映了峰电流与 4-NP 浓度的线性关系, 线性关系为:

$$i(\mu\text{A}) = 0.6c(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) + 3.128 \quad (R^2 = 0.993)$$

其中  $c$  代表 4-NP 的浓度。该方法的检测范围为 10 μmol·L<sup>-1</sup> ~ 350 μmol·L<sup>-1</sup>, 检测极限为 0.13 μmol·L<sup>-1</sup> (计算公式为  $c = \frac{3\sigma}{s}$ ,  $\sigma$  为浓度-电流曲线的截距的标准偏差,  $s$  为该曲线的斜率)。表 1 比较了不同电化学传感器对 4-NP 的检测性能。表中 TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE 传感器具有较大的检测范围, 较低的检测限, 具备一定的检测优势。



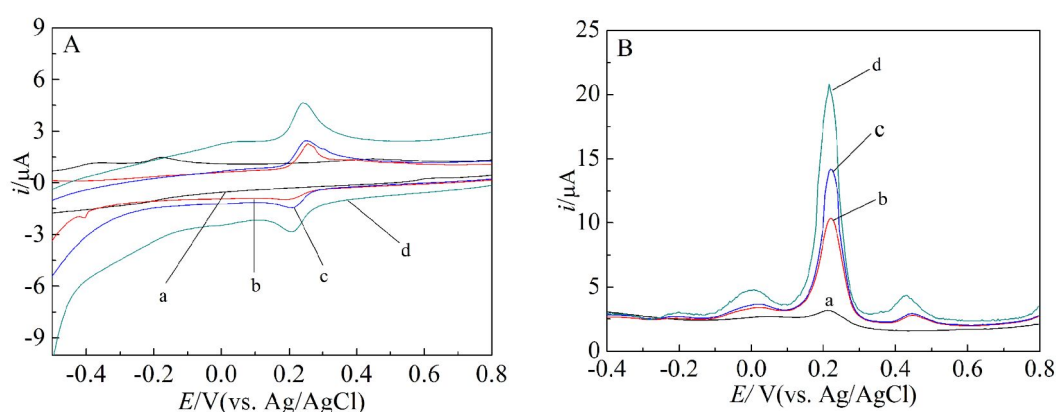


图3 (A)裸 GCE(a)、TiO<sub>2</sub>NPs/GCE(b)、RGO/GCE(c)、TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE(d)在 4-NP 浓度为 20 μmol·L<sup>-1</sup> 的 PBS 溶液(pH = 6.0)中的 CV 图,扫描速率 50 mV·s<sup>-1</sup>; (B)裸 GCE(a)、TiO<sub>2</sub>NPs/GCE(b)、RGO/GCE(c)、TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE(d)在 4-NP 浓度为 300 μmol·L<sup>-1</sup> 的 PBS 溶液(pH = 6.0)中的 DPV 响应图,幅度:20 mV;增量:5 mA;增加时间:200 ms;脉冲宽度:100 ms;扫描速率:50 mV·s<sup>-1</sup>。

Fig. 3 (A) CVs of bare GCE (a), TiO<sub>2</sub>NPs/GCE(b), RGO/GCE (c) and TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE (d) in the PBS solution (pH = 6.0) containing 20 μmol·L<sup>-1</sup> 4-NP with a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>; (B) DPV responses of bare GCE (a), TiO<sub>2</sub>NPs/GCE (b), RGO/GCE (c) and TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE (d) in the PBS solution (pH = 6.0) containing 300 μmol·L<sup>-1</sup> 4-NP. Amplitude: 20 mV; Increment: 5 mA; Pluse period: 200 ms; Pluse width: 100 ms; Scan rate: 50 mV·s<sup>-1</sup>.

## 2.5 修饰电极的抗干扰性及稳定性测试

本实验采用 2-硝基酚(2-nitrophenol, 与 4-NP 的结构以及基团相近) 作为干扰物质, 对 4-NP 的 DPV 响应测试的影响如图 5(A) 所示, 在 4-NP 浓度为 100 μmol·L<sup>-1</sup> 的 PBS 溶液中分别加入了不同浓度的 2-nitrophenol, 发现 4-NP 的峰值电流值仅有 1.3% 的浮动, 说明该电极对 4-NP 有良好的选择

性, 且抗干扰能力强。

在两周内监测了 TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE 电极对 100 μmol·L<sup>-1</sup> 的 4-NP 检测情况 (电极放置在 4 °C 的冰箱中保存), 以此来测试电极的稳定性. 图 5 (B) 显示了 DPV 峰值电流与不同天数之间的关系. 在第一周内, 电极测量结果基本保持不变, 在第二周储存期间, TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE 电极保留了初始

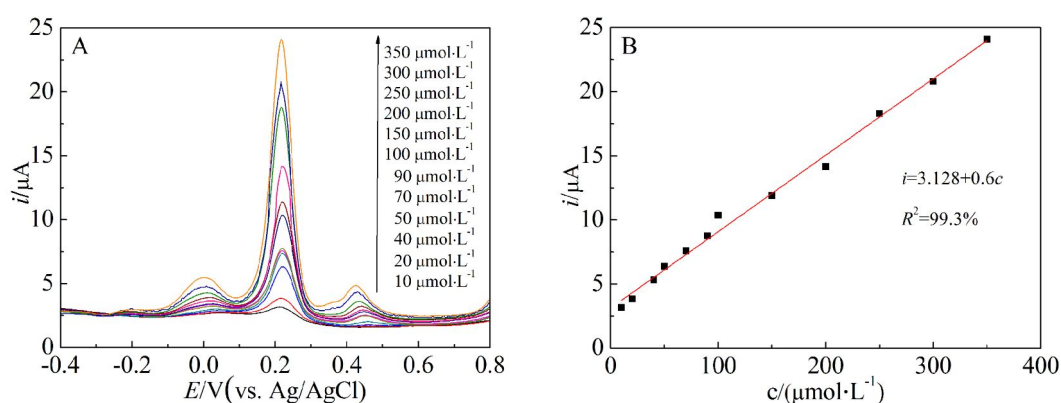


图4 (A)TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE 在浓度为 0.067 mol·L<sup>-1</sup>、pH 为 6.0 的 PBS 底液中不同的 4-NP 浓度对应的 DPV 响应图,幅度:20 mV;增量:5 mA;增加时间:200 ms;脉冲宽度:100 ms;扫描速率:50 mV·s<sup>-1</sup>; (B)DPV 峰电流与 4-NP 浓度的线性关系图,浓度范围 10 ~ 350 μmol·L<sup>-1</sup>。

Fig. 4 (A) DPV responses on TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE in 0.067 mol·L<sup>-1</sup> PBS (pH = 6.0) containing different concentrations of 4-NP. Amplitude: 20 mV; Increment: 5 mA; Pluse period: 200 ms; Pluse width: 100 ms; Scan rate: 50 mV·s<sup>-1</sup>; (B) Corresponding calibration plot for the DPV curves of 10 ~ 350 μmol·L<sup>-1</sup>.

表 1 不同电化学传感器对 4-NP 的检测比较

Tab. 1 Comparison of different sensors for detection 4-NP

Modified electrode	Linear range/( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Detection limit/( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Reference
pCu-GPE	50~850	1.91	[18]
Nano-gold/GCE	10~1000	8	[19]
HA-NP/GCE	1~300	0.6	[20]
TiO <sub>2</sub> NPs/RGO/GCE	10~350	0.13	This work

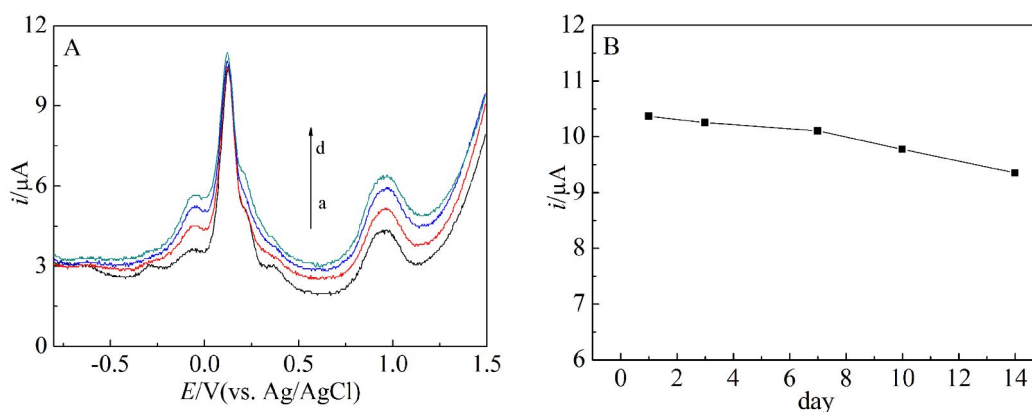


图 5 (A)TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE 在 4-NP 浓度为 100  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2-硝基酚浓度分别为 (a) 100  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b) 120  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c) 140  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , (d) 160  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 PBS 溶液中的 DPV 响应图; (B)TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE 电极在 4-NP 浓度为 100  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 PBS (PH = 6.0) 中的 DPV 响应峰电流与存储时间的关系曲线图。

Fig. 5 (A) DPV responses of TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE in the PBS solution (pH = 6.0) containing 300  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  4-NP and (a) 100  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b) 120  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c) 140  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , (d) 160  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  2-nitrophenol; (B) Peak current vs. storage time plot for TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE electrodes in PBS (pH = 6.0) with 4-NP concentration of 100  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

响应电流的 90.2%。

### 3 结 论

本文首先制备了 TiO<sub>2</sub>NPs/RGO 纳米复合材料,对其表面形貌用 SEM 技术进行了表征,然后将其应用于电化学传感器的制备中,并用 CV 和 EIS 技术对其进行了电化学性能表征. 本文采用在还原氧化石墨烯里掺杂二氧化钛纳米颗粒对玻碳电极进行修饰,通过测试不同电极对 4-NP 的 CV 和 DPV 响应,验证了该复合材料良好的电催化性能. 该传感器检测范围大,检测限低,稳定性强,抗干扰能力佳,且制作方法简单,成本低廉,具有很好的应用前景。

### 参考文献(References):

[1] Chen Z J, Niu Y Y, Zhao S, et al. A novel biosensor for p-nitrophenol based on an aerobic anode microbial fuel

cell[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 85: 860-868.

[2] Chatzimarkou A, Chatzimitakos T G, Kasouni A, et al. Selective FRET-based sensing of 4-nitrophenol and cell imaging capitalizing on the fluorescent properties of carbon nanodots from apple seeds[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 258: 1152-1160.

[3] Thirumalraj B, Rajkumar C, Chen S M, et al. Determination of 4-nitrophenol in water by use of a screen-printed carbon electrode modified with chitosan-crafted ZnO nanoneedles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 499: 83-92.

[4] Rahman M M, Marwani H M, Algethami F K, et al. Ultra-sensitive p-nitrophenol sensing performances based on various Ag<sub>2</sub>O conjugated carbon material composites [J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2017, 8: 73-82.

[5] Hofmann D, Hartmann F, Herrmann H. Analysis of nitrophenols in cloud water with a miniaturized light-phase rotary perforator and HPLC-MS[J]. Analytical and Bioanalyt-

- ical Chemistry, 2008, 391(1): 161-169.
- [6] Karaová J, Barek J, Schwarzová-Pecková K. Oxidative and reductive detection modes for determination of nitrophenols by high-performance liquid chromatography with amperometric detection at a boron doped diamond electrode [J]. Analytical Letters, 2016, 49(1): 66-79.
- [7] Kumar D R, Kesavan S, Baynosa M L, et al. 3,5-Diamino-1,2,4-triazole@electrochemically reduced graphene oxide film modified electrode for the electrochemical determination of 4-nitrophenol[J]. Electrochimica Acta, 2017, 246: 1131-1140.
- [8] Zhang W, Wilson C R, Danielson N D. Indirect fluorescent determination of selected nitro-aromatic and pharmaceutical compounds via UV-photolysis of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonate[J]. Talanta, 2008, 74(5): 1400-1407.
- [9] Naveen M H, Gurudatt, N G, Shim Y B. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review[J]. Applied Materials Today, 2017, 9: 419-433.
- [10] Wang P S, Xiao J Y, Liao A A, et al. Electrochemical determination of 4-nitrophenol using uniform nanoparticle film electrode of glass carbon fabricated facilely by square wave potential pulses[J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 448-455.
- [11] Nagaveni K, Sivalingam G, Hegde M S, et al. Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO<sub>2</sub>[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 48(2): 83-93.
- [12] Bell N J, Ng Y H, Du A, et al. Understanding the enhancement in photoelectrochemical properties of photocatalytically prepared TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide composite [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(13): 6004-6009.
- [13] Liu R H, Liu Y T, Liu C B, et al. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by CuInS<sub>2</sub> nanoparticles deposition onto TiO<sub>2</sub> nanotube arrays[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(5): 2434-2440.
- [14] Lin Y H, Zhang F, Pan D C, et al. Sunlight-driven photodegradation of organic pollutants catalyzed by TiO<sub>2</sub>/(ZnS)<sub>x</sub>(CuInS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(18): 8759-8763.
- [15] Shi P(石鹏), Wang B X(王伯轩), Song Q L(宋泉霖), et al. Application of Pb/Graphene modified electrode in the detection of 4-chlorophenol[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2015, 21(5): 488-495.
- [16] Chu L, Han L, Zhang X L. Electrochemical simultaneous determination of nitrophenol isomers at nano-gold modified glassy carbon electrode[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2011, 41(6): 687-694.
- [17] Jeffery A A, Rao S R, Rajamathi M. Preparation of MoS<sub>2</sub>-reduced graphene oxide (rGO) hybrid paper for catalytic applications by simple exfoliation-costacking[J]. Carbon, 2017, 112: 8-16.
- [18] Kawde A N, Aziz M. Porous copper-modified graphite pencil electrode for the amperometric detection of 4-nitrophenol[J]. Electroanalysis, 2014, 26(11): 2484-2490.
- [19] Karuppiah C, Palanisamy S, Chen S M, et al. Green biosynthesis of silver nanoparticles and nanomolar detection of p-nitrophenol[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014, 18(7): 1847-1854.
- [20] Yin H S, Zhou Y L, Ai S Y, et al. Electrochemical oxidative determination of 4-nitrophenol based on a glassy carbon electrode modified with a hydroxyapatite nanopowder[J]. Microchimica Acta, 2010, 169(1/2): 87-92.

## Electrochemical Detection of 4-Nitrophenol Based on Glassy Carbon Electrode Modified by TiO<sub>2</sub>NPs/RGO Composite

JIU Lin-na, CHENG Yong-qiang\*

*(MicroNano System Research Center, Key Lab of Advanced Transducers and Intelligent Control System of the Ministry of Education & College of Information and Computer, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)*

**Abstract:** 4-nitrophenol (4-NP) has become factitious pollution, and presented a serious threat to the nature and human health. It is necessary to develop a convenient and fast detection method. In this work, the glassy carbon electrode modified by titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>NPs)/reduced graphene oxide (RGO) composite as an electrochemical sensor was studied for the trace detection of 4-NP. The morphology of the composite was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The homogeneous mixing of titanium dioxide nanoparticles and reduced graphene oxide increased the specific surface area of the composite, and facilitated the electrochemical reaction of 4-NP. The electrochemical characteristics of the composite electrode were analyzed by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the solution of 5 mmol·L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>, showing excellent electrochemical performance. In 0.067 mol·L<sup>-1</sup> phosphate buffer solution with a pH of 6.0, differential pulse voltammetry was used to detect trace amounts of 4-NP. This method was satisfactory for the determination of 4-NP due mainly to the higher catalytic activity of TiO<sub>2</sub>NPs/RGO complexes for 4-NP. The current peak value and concentration of 4-NP showed a good linear relationship. The detection range was 10 μmol·L<sup>-1</sup> ~ 350 μmol·L<sup>-1</sup> and the detection limit was 0.13 μmol·L<sup>-1</sup>. Interferences of other pollution compounds, such as 2-nitrophenol, did not impact the sensing to 4-NP. In addition, the electrochemical sensor exhibited excellent repeatability and stability (The TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE electrodes retained 90.2% of the initial response current after two weeks). Compared with some other electrochemical sensors reported, this sensor had the advantages of a large detection range, low detection limit, stable operation, repeatable test, low cost, simple and rapid analysis, and based on these characteristics, the TiO<sub>2</sub>NPs/RGO/GCE electrochemical sensor can provide an efficient detection for 4-NP.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>NPs; RGO; 4-nitrophenol; differential pulse voltammetry