

2011-11-28

Electrochemical Behaviors of Hydroquinone on Polypyrrole/STAB-NaMMT/GC Electrode

Rong LI
lirong406b@126.com

Jian XIONG

Wei-qiong ZHU

Yuan-yuan HAN

Jin XU

Xiao-ying HE

Recommended Citation

Rong LI, Jian XIONG, Wei-qiong ZHU, Yuan-yuan HAN, Jin XU, Xiao-ying HE. Electrochemical Behaviors of Hydroquinone on Polypyrrole/STAB-NaMMT/GC Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(4): Article 18.

DOI: 10.61558/2993-074X.2871

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss4/18>

This Research Notes 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.

聚吡咯/STAB-NaMMT/GC 电极对苯二酚的电化学行为研究

李容*, 熊健, 朱伟琼, 韩园园, 徐进, 何晓英

(西华师范大学 化学化工学院, 化学应用与污染控制技术重点实验室, 四川 南充 637002)

摘要: 利用十八烷基三甲基溴化铵(STAB)和聚吡咯(PPy)钠基蒙脱土制备了 PPy/STAB 钠基蒙脱土/GC 电极(PPy/STAB-NaMMT/GC). 用循环伏安法和方波溶出伏安法(SWSV)研究了对苯二酚在该电极上的电化学生行为. 实验表明,在 pH 6.0 PBS 电解液中,对苯二酚在该电极的电极反应受扩散控制,转移的电子数与质子数相等,即 $n = m = 1$,电极有效面积 $A = 0.031 \text{ cm}^2$. 在优化条件下,方波溶出法峰电流与对苯二酚浓度于 $8.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 范围内呈线性关系,检测下限 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$,回收率达到检测要求,结果令人满意.

关键词: 蒙脱土; 聚吡咯/STAB-钠基蒙脱土/GC 电极; 对苯二酚; 电化学生行为

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

对苯二酚(Hydroquinone, HQ),是农药、涂料和染色剂等的重要化工原料,但其剧毒和难降解,给环境造成严重污染,也是环境监测的重要指标. 目前,对苯二酚的分析检测方法主要有荧光法^[1]、酶催化法^[2]、电化学法^[3-4]等,其中电化学法简便、快捷、可靠.

蒙脱土有独特的层状结构,吸附性较好,其嵌入离子交换能力强,以及热稳定性好,已广泛用于电极修饰^[5]. 但该物的吸附性和导电性仍有一定的局限. 借助离子交换、掺杂可制得改性的蒙脱土复合材料^[6-8]. 本文利用 STAB 和 PPy 作天然钠基蒙脱土复合改性,以期改善吸附容量及导电性. 用循环伏安法、方波溶出伏安法研究了该电极在对苯二酚 PBS 缓冲液中的电化学生行为,并在优化实验条件下实现了对对苯二酚的定量分析,样品加标回收率测定结果较佳.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI760d 电化学工作站(上海辰华), KQ-400DB 型数控超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司), FA1004 上皿电子天平(上海精科天平厂),

恒温恒湿干燥箱(天津试验设备厂), pHs-3C 型数字式酸度计(江苏电分析仪器厂),微量进样器(50 μL , 上海安亭微量进样器厂). 三电极系统由工作电极($\phi = 4.0 \text{ mm}$),饱和甘汞(SCE)为参比电极,铂片为辅助电极组成.

NaMMT(浙江丰虹粘土化工有限公司),吡咯,对苯二酚(配制成 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 标准液),十八烷基三甲基溴化铵均购自成都科龙试剂厂, PBS 缓冲溶液(0.1 mol/L 的 Na_2HPO_4 和 0.1 mol/L KH_2PO_4 溶液调配),羧甲基纤维素钠(CMC),以上试剂均为分析纯,实验用水均为三次蒸馏水.

1.2 预处理和修饰电极

玻碳基底在 0.05 μm Al_2O_3 及 3000# 金相砂纸打磨成镜面,分别用硝酸(1:1), 10% NaOH 溶液、无水乙醇和三次蒸馏水超声清洗 2 min. 三次水冲净,室温晾干备用.

PPy/STAB-NaMMT/GC^[9]:将 STAB 与 NaMMT 按质量比 1:2 组合,记为 STAB-NaMMT,取 0.05 g PPy/STAB-NaMMT 与 0.025 g CMC 混合,加入 5 mL 无水乙醇超声混匀即得悬浊液. 取 6 μL 该悬浊液滴涂于处理后的玻碳基底表面,烘干备用.

1.3 测试

循环伏安法测定在不同 pH 电解质溶液中和扫速下对苯二酚在 PPy/STAB-NaMMT/GC 电极上的电化学反应, 计时电量法测定该电极有效面积. 方波溶出伏安法优化参数, 并测定对苯二酚还原峰电流随其浓度变化的线性范围、干扰因素及回收率.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安测试

图 1 示出 PPy/STAB-NaMMT/GC (a) 和 NaMMT/GC(b) 两种电极 (扫速 0.1 V/s) 在 1×10^{-4} mol/L 对苯二酚 PBS 缓冲溶液中的循环伏安 (CV) 曲线. 如图可见, 对苯二酚在两种电极上均出现一对氧化还原峰, 且 PPy/STAB-NaMMT/GC 电极的电化学响应更强.

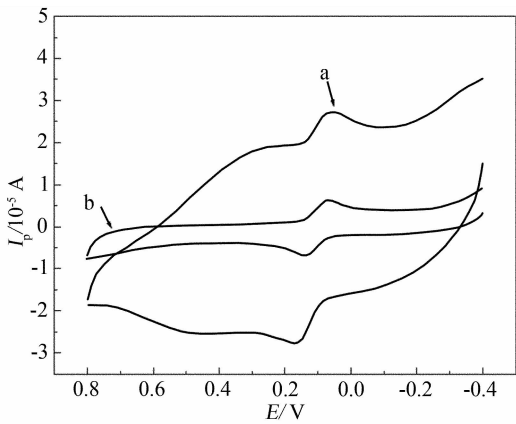


图 1 1.0×10^{-4} mol/L 对苯二酚 (pH = 6.0 的 PBS) 在 PPy/STAB-NaMMT/GC (a), NaMMT/GC (b) 电极的循环伏安曲线

Fig. 1 CV curves of HQ (1.0×10^{-4} mol/L, pH = 6.0, PBS) on the PPy/STAB-NaMMT/GCE (a) and NaMMT/GCE (b)

图 2 为在不同 pH 的对苯二酚-PBS 溶液中, 对苯二酚于 PPy/STAB-NaMMT/GC 电极上的循环伏安曲线 (a) 及其在 pH 均为 6.0 的 BR、PBS 和 HAc-NaAc 缓冲溶液中的循环伏安曲线 (b). 如图可见, 对苯二酚在 pH = 6.0 的 PBS 缓冲溶液中峰电流大、峰形好, 且其氧化峰电位与溶液 pH 值呈线性关系 ($E_{pa} = 0.516 - 0.0562 \text{ pH}$, $r = 0.994$), 说明 H^+ 参与了反应, 反应转移电子数等于质子数 ($m = n$)^[10].

图 3 给出了扫描速率对对苯二酚氧化峰电

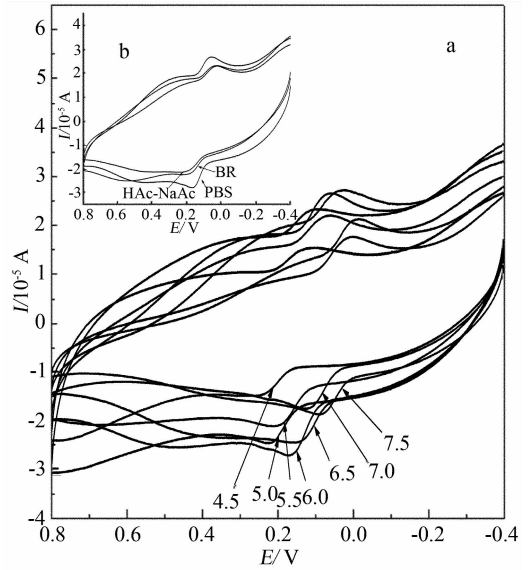


图 2 PPy/STAB-NaMMT/GC 电极在不同 pH 值的对苯二酚 + PBS 中 (a) 及其在 pH 6.0 的 3 种缓冲溶液中 (b) (pH = 6.0) 的循环伏安曲线

Fig. 2 CV curves of the PPy/STAB-NaMMT/GC electrode in HQ PBS solutions (1.0×10^{-4} mol/L) with different pH valves (a) and in three HQ buffer solutions with pH = 6.0 HQ concentration 1.0×10^{-4} mol/L

流的影响. 结果表明: 扫速增加, 氧化峰电位正移, 还原峰电位负移, 氧化峰与还原峰电流均升高. 氧化峰电流与扫速的平方根成正比, 线性方程: $I_{pa} (10^{-5} \text{ A}) = 0.0246 + 1.696\nu^{1/2}$, $r = -0.998$. 同时氧化峰电流对数与扫速对数也呈线性关系,

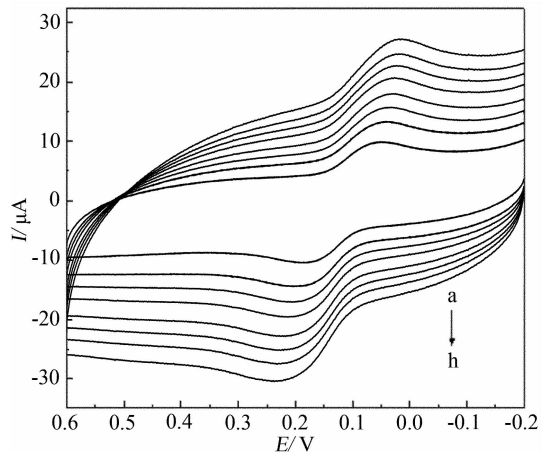


图 3 对苯二酚在 PPy/STAB-NaMMT/GC 电极的循环伏安曲线 (扫速 (a ~ h) / $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$: 50 ~ 320)

Fig. 3 CV curves of 1.0×10^{-4} mol/L HQ-PBS (pH = 6.0) at PPy/STAB-NaMMT/GC electrode with different scan rates (ν (a ~ h) / $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$: 50 ~ 320)

线性方程为: $\log I_{pa} = 0.544 + 0.49 \log \nu$, $r = -0.998$, 说明对苯二酚在 PPy/STAB-NaMMT/GC 电极上的电极反应受扩散控制^[11]。

峰电位与扫速的自然对数呈线性关系, 线性方程为 $E_{pa} = 0.2717 + 0.0339 \ln \nu$, $r = 0.993$ 。由 $E_{pa} = E_0 - (RT/\alpha nF) \ln(RTK_0/\alpha nF) + (RT/2\alpha nF) \ln \nu$ ^[12], 求得在 $T = 288 \text{ K}$, $\alpha = 0.4$ 时, 电子转移数 n 约为 1, 因此反应转移的电子数等于质子数, 即 $n = m = 1$ 。

在 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 0.1 mol/L 的 KCl 混合溶液中测定 PPy/STAB-NaMMT/GC 电极计时电量 Q , 得出: $Q = -1.114 \times 10^{-6} + 1.813 \times 10^{-5} t^{1/2}$, $r = 0.999$, 根据 Cottrell 方程^[13] 算出电极有效面积 $A = 0.031 \text{ cm}^2$ 。

2.2 方波溶出伏安法

图4示出 PPy/STAB-NaMMT/GC (a) 和 NaMMT/GC (b) 两种电极在 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 对苯二酚的 PBS 溶液中的方波溶出伏安曲线。从图看出, 两种电极均呈现明显还原峰, 且前者 (a) 的还原峰电流大, 峰形好, 说明对苯二酚在该电极上有更好的溶出伏安响应。

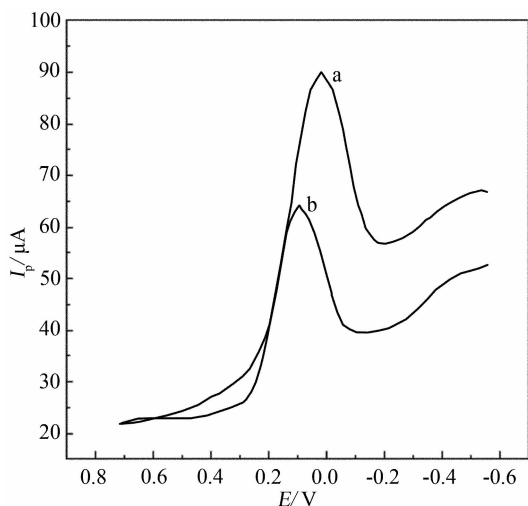


图4 对苯二酚在 PPy/STAB-NaMMT/GC (a) 和 NaMMT/GC (b) 电极的方波溶出伏安曲线

Fig. 4 Square wave stripping voltammetry of the HQ at PPy/STAB-NaMMT/GC (a) and NaMMT/GC (b)

经优化, 以上方波溶出伏安法的最佳检测条件分别为: 沉积电位 1.18 V 、电位增量 0.038 V 、方波频率 5 Hz 、方波幅度 0.055 mV 、电沉积时间 20 s 。

由此得出, PPy/STAB-NaMMT/GC 电极上对苯

二酚的还原峰电流与其浓度变化关系如图5所示。可见, 在 $8.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 浓度范围内, 还原峰电流与其浓度呈线性关系, 线性回归方程: $i_p (\mu\text{A}) = 4.884 + 0.473C (10^{-5} \text{ mol/L})$, $r = 0.996$, 检测限 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。以同一支电极, 取 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 对苯二酚溶液平行测定 5 次。得相对标准偏差 RSD 为 3.26%, 重现性良好。

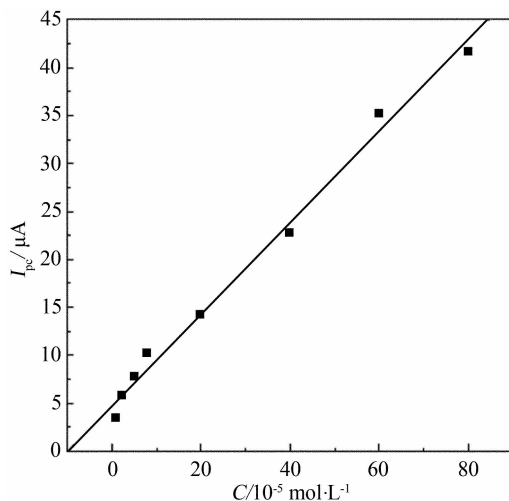


图5 PPy/STAB-NaMMT/GC 电极对苯二酚还原峰电流与其浓度变化关系

Fig. 5 Relationship between I_{pc} of HQ and its concentrations for the HQ at PPy/STAB-NaMMT/GC

2.3 干扰测试

在 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 对苯二酚的 PBS ($\text{pH} = 6.0$) 溶液中, 500 倍的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 离子和 50 倍的苯酚、L-色氨酸和葡萄糖等均不干扰以上对苯二酚测试。

2.4 回收率

取不同浓度的对苯二酚溶液, 以 PPy/STAB-NaMMT/GC 作工作电极, 在所选最佳条件下, 方波溶出伏安法测定对苯二酚的回收率。如表 1 所示, 回收率在 97.2% ~ 100.5% 之间, 结果令人满意。

3 结论

循环伏安法和方波溶出伏安法测定对苯二酚在 PPy/STAB-NaMMT/GC 电极上的电化学行为。得出在对苯二酚 $8.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 浓度范围内与其还原峰电流呈线性关系, 检测下限 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。应用本方法测定对苯二酚的回收率, 达到检测要求。

表1 对苯二酚的回收率测定结果

Tab.1 Recovery results of HQ

Original/ $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Added/ $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Found/ $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Recovery /%
2.0	0.5	2.461	98.4
2.0	1.0	3.015	100.5
2.0	1.5	3.402	97.2

参考文献 (References) :

- [1] Qi W J(齐文娟), Chen L H(陈兰化). A study on kinetic fluorometric determination of hydroquinone [J]. Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2010, 26(2):243-245.
- [2] Zhang H, Yang C, Li C K, et al. Functional assembly of a microbial consortium with autofluorescent and mineralizing activity for the biodegradation of organophosphates [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(17):7897-7902.
- [3] Liu Z R(刘赵荣), Wang Y C(王玉春), Gong Q J(弓巧娟), et al. Study of hydroquinone's electrochemical behaviors on the electrode modified with analogous Prussian blue film doped with copper(II) Ion [J]. Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2010, 29(2):171-175.
- [4] Rodriguez-Lopez M, Rodes A, Herrero E, et al. Domain-selective reactivity of hydroquinone-derived adlayers at basal pt(hkl) single-crystal electrodes [J]. Langmuir, 2009, 25(17):10337-10344.
- [5] Gan T A, Hu C G, Chen Z L, et al. Direct electrochemical determination of methyl jasmonate in wheat spikelet at a nano-montmorillonite film modified electrode by derivative square wave voltammetry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(16):8942-8947.
- [6] Diaconu G, Micusik M, Bonnefond A, et al. Macroinitiator and macromonomer modified montmorillonite for the synthesis of acrylic/MMT nanocomposite latexes [J]. Macromolecules, 2009, 42(9):3316-3325.
- [7] Boukerma K, Piquemal J Y, Chehimi M M, et al. Synthesis and interfacial properties of montmorillonite/poly-pyrrole nanocomposites [J]. Polymer, 2006, 47(2):569-576.
- [8] Yao H B, Tan Z H, Fang H Y, et al. Artificial nacre-like bionanocomposite films from the self-assembly of chitosan-montmorillonite hybrid building blocks [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(52):10127-10131.
- [9] Su H X(苏海霞), Zeng X R(曾幸荣). Preparation and conductivity of PPy/OMMT nanocomposites [J]. Chemistry and Adhesion(化学与黏合), 2005, 27(3):127-130.
- [10] Vire J C, Kauffmann J M, Braun J, et al. Caracteristiques electrochimiques dun nouvel antiinflam-matoire non-steroidien: le piroxicam [J]. Analisis, 1985, 13(3):134-140.
- [11] Cai D C(蔡铎昌). Electrochemical Research Methods(电化学研究方法) [M]. Chengdu: University of Electronic Science Technology Press(电子科技大学出版社), 2005:9.
- [12] Zhang Z X(张祖训), Wang E K(汪尔康). Electrochemical Principles and Methods(电化学原理和方法) [M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 2000.
- [13] Han X X(韩晓霞), Gao Z N(高作宁). Electrochemical behavior of dopamine at dodecyl benzenesulfonate self-assembled monolayers modified electrode and its application [J]. Acta Pharmaceutica Sinica(药学报), 2007, 35(4):413-417.

The Electrochemical Behaviors of Hydroquinone on Polypyrrole/STAB-NaMMT/GC Electrode

LI Rong^{*}, XIONG Jian, ZHU Wei-qiong, HAN Yuan-yuan, XU Jin, HE Xiao-ying
(Chemical Synthesis and Pollution Control Key Laboratory of Sichuan Province,
School of Chemistry and Chemical Industry, China West Normal University,
Nanchong 637002, Sichuan, China)

Abstract: The PPy/STAB-MMT/GC electrode was made using montmorillonite modified by STAB and polypyrrole (PPy). The electrochemical behaviors of hydroquinone on the PPy/STAB-MMT/GC electrode were researched by cyclic voltammetry and square wave stripping voltammetry (SWSV). The results showed that the electrode reaction occurred on the hydroquinone electrode was controlled by diffusion in PBS (pH = 6.0). The number of electron transfer was equal to the number of protons ($n = m = 1$) with the effective area of PPy/STAB-NaMMT/GC electrode $A_{\text{eff}} = 0.031 \text{ cm}^2$. Under the optimized conditions, the linear response of peak current in SWSV with the concentration of hydroquinone in a range of $8.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ was observed, and the detect limitation was $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$. The recovery of hydroquinone to testing requirements was satisfactory.

Key words: montmorillonite; PPy/STAB-NaMMT/GC electrode; hydroquinone; electrochemical behavior

美国电化学会《Interface》刊登“锂离子电池界面表征”专辑

美国电化学会会员刊物《Interface》每期刊登由学会各学组 (Division) 分别组稿的专辑, 由知名专家撰文评述各相关领域的进展和发展方向。专辑内容丰富, 论述中不仅列出了各专门领域的近期重要文献, 也表述了作者对相关问题的观点。还起到了不同电化学研究领域学者互相交流的作用。深受电化学家和研究生的关注和欢迎。以 2011 年为例, 先后刊出了以石墨烯、与可再生能源相关的电沉积以及锂离子电池界面表征为主题的 3 期专辑。新近出版的 2011 年第 3 期 (秋季) 刊出了“锂离子电池界面表征”专辑, 集中评述了与锂离子电池相关的材料、电极和电池的原位表征方面的进展和发展方向。锂离子电池在诸多种类的化学电源中备受关注。为了改善和提高现有锂离子电池的性能, 对所涉及的材料、电极和电池的界面采用多种有效的方法进行原位表征, 起着重要作用。该期专辑的论文目录如下:

1. *In Situ* Characterization of Lithium Ion Battery Materials, Electrodes, and Cells
2. *In Situ* X-Ray Spectroscopy and Imaging of Battery Materials
3. *In Situ* Analytical Electron Microscopy for Probing Nanoscale Electrochemistry
4. *In Situ* Scanning Probe Microscopy of Interfacial Phenomena in Batteries
5. Electrode/Electrolyte Interface Studies in Lithium Batteries Using NMR
6. *In Situ* NMR Studies of lithium Ion Batteries

《Interface》刊物的当期和以往各期的电子版可免费从美国电化学会网站下载阅览。刊物的网站地址如下: <http://www.electrochem.org/dl/interface>。中国化学会《电化学》杂志的网页也已建立了与《Interface》刊物的链接, 供本刊读者方便使用。