

硝基苯在碳纳米管修饰电极上的电化学反应及其分析应用*

李玉平^{1,2} 曹宏斌^{1*} 张 懿¹

(1 中国科学院过程工程研究所, 北京, 100080 2 中国科学院研究生院, 北京, 100039)

摘 要 硝基苯在碳纳米管修饰电极上的电化学反应表明, 硝基苯在 -0.50V 有一灵敏的还原峰, 为硝基苯得到四个电子还原为苯胺所形成, 电位继续负移, 苯胺能继续还原为苯胺。在扫描速度为 $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{pH}=5.0$ 和富集时间为 2min 的条件下, -0.50V 处的还原峰电流与硝基苯在 $1.5\text{--}150\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内线性关系良好, 线性系数为 0.99992 , 检测限为 $0.3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。应用于实际废水中硝基苯的测定, 相对标准偏差小于 5% ($n=10$), 相对误差为 $-5\% \text{--} +5\%$ 。

关键词 碳纳米管, 硝基苯, 化学修饰电极。

目前, 硝基苯的分析方法主要有气相色谱法^[1]和分光光度法^[2]。分光光度法操作繁琐费时, 且苯酚等干扰严重, 无法实现在线分析。气相色谱法操作复杂, 需要配套设备较多, 难以实现现场应急监测和在线分析。电化学方法是实现现场应急监测和在线分析的有效手段。由于碳纳米管具有独特的电子传递特性、明显的量子效应和强吸附特性等特点, 已成为电分析领域的研究热点^[3,4]。

本文研究了硝基苯在碳纳米管修饰碳糊电极上的氧化还原行为, 在 Britton-Robinson 缓冲溶液中实现了硝基苯的电化学测定。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

所有试剂均为分析纯, 硝基苯使用前经过减压蒸馏提纯, 苯胺和 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 使用前经过蒸馏提纯。多壁碳纳米管, 使用前用浓硝酸氧化法纯化。

电解槽为三电极 H 型电解槽, 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂电极。每次更换电解液和电极后均通入高纯氮 5min 除氧。电化学测量系统采用 M6e 电化学工作站 (德国 Zahner 公司)。

gilent 6890N 气相色谱仪, 色谱柱为 HP-5 毛细管柱。色谱条件: 柱流量 $1.2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 分流比为 $30:1$, 空气流量 $400\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 氢气流量 $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温 150°C , 汽化室温度 250°C , FD 温度 250°C 。使用三氯甲烷液液萃取测定。

1.2 修饰电极的制备

称取 5g 光谱纯石墨粉, 加入 3mL 液体石蜡, 研磨均匀后, 压入玻璃管 (内径 3mm) 的一端高度约 5mm , 另一端插入铜线做成碳糊电极, 电极表面打磨光滑。

将 1.5mg 碳纳米管加入 10mL 比色管中, 加入 1mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 超声分散 4min 用 $10\mu\text{L}$ 进样器取碳纳米管分散液于电极表面, 在红外灯下烘干。

2 结果与讨论

2.1 硝基苯的氧化还原行为

在 $\text{pH}=5.0$ 的 Britton-Robinson 缓冲溶液中, 硝基苯 ($18\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 在裸碳糊电极上没有明显的电化学响应 (图 1A), 说明碳糊电极对硝基苯的催化活性很低。经过碳纳米管修饰后, 出现了显著的氧化还原峰 (图 1B), 而且还原峰 a 尖锐, 显示出对硝基苯测定的高灵敏度, 且第三周后的扫描电流稳定。这可能是因为多壁碳纳米管对硝基苯的有效吸附, 加之碳纳米管具有促进电子交换的催化特性。随着富集时间增加, 峰电流增加, 但 1min 后增加缓慢, 符合吸附特征。实际测定选用 2min 在

第二周开始, 在 $-0.1V$ 左右出现了一个新的还原峰 c 。说明 c 可能是反应的中间产物还原所致。硝基苯还原的活性中间产物主要是亚硝基苯、苯胺以及碱性介质中可能产生的亚硝基苯负离子游离基。

图 2 是亚硝基苯在碳纳米管修饰电极上的循环伏安图, 亚硝基苯在碳纳米管上有一对可逆的氧化还原峰 b' 和 c' , 是亚硝基苯和苯胺的氧化还原耦合峰。 b' , c' 分别和图 1 中 b , c 的峰位置接近, 推测二者的氧化还原反应相同, 故 b 是硝基苯还原产生的苯胺氧化为亚硝基苯, c 是苯胺氧化成的亚硝基苯还原为苯胺, 所以, 峰 a 应为硝基苯得到四个电子还原为苯胺所形成。当电位继续负移, 苯胺可能继续还原为苯胺。从图 2 可看出, 亚硝基苯在 $-0.50V$ 没有响应, 对硝基苯的测定没有干扰。

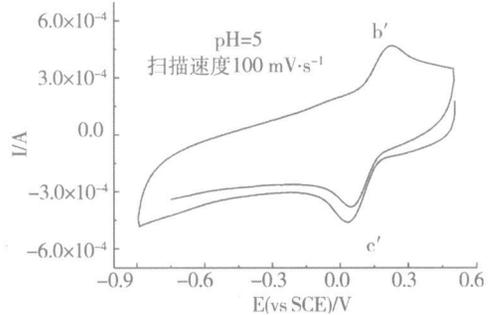
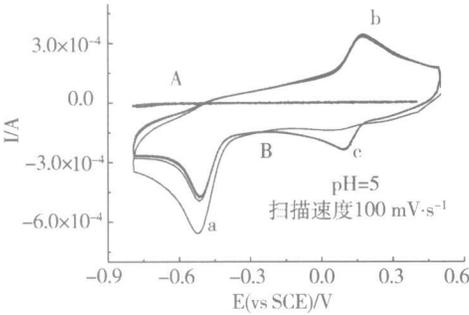


图 1 硝基苯在不同电极上的循环伏安图

图 2 亚硝基苯在碳纳米管修饰电极上的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms of nitrobenzene at carbon nanotubes modified electrode

Fig. 2 Cyclic voltammograms of nitrosobenzene at carbon nanotubes modified electrode

2.2 pH 值的影响

在 $pH = 2.0-9.0$ 的 Britton-Robinson 缓冲溶液中, 硝基苯在多壁碳纳米管上的电化学行为表明, 随着 pH 值的降低, 还原峰 a 的电流增加, 峰 a 电位正移, 但低于 $pH 3$ 后, 氧化还原峰显得平坦, 可逆性减弱。在 $pH = 4.5-5.5$ 之间, 峰电流较大, 且峰型较好, 可逆性好, 能得到稳定重复的氧化还原峰。这是由于硝基苯的还原反应需要质子的参与, pH 值的降低有利于还原反应的进行。但是 pH 值太低会出现析氢副反应, 使反应可逆性降低, 峰形变差。故选择 $pH = 5.0$ 的缓冲溶液作为分析体系。

2.3 纯化后多壁碳纳米管的 FTIR 谱图和 DMF 分散多壁碳纳米管的 TEM

FTIR 谱图 (图 3) 显示, 纯化后的碳纳米管在 $1740cm^{-1}$ ($\nu_{C=O, COOH}$)、 $1056cm^{-1}$ (ν_{C-OH})、 $2900cm^{-1}$ (ν_{C-H})、 $3419cm^{-1}$ ($\nu_{O-H, COH}$)、 $1390cm^{-1}$ (O-H 面外变形和 C-O 伸缩耦合振动) 和 $1650cm^{-1}$ (羧酸中氢键) 有明显的吸收峰, 说明硝酸处理后的多壁碳纳米管携带了丰富的羧基等含氧基团, 这也是碳纳米管对硝基苯具有较高催化活性的原因。由碳纳米管透射电镜图 (图 4) 可以看出, 碳纳米管分散均匀, 外径在 $20-30nm$ 之间, 管端已开口, 部分管壁出现缺陷, 碳纳米管这些特性促进了硝基苯还原的电子转移。

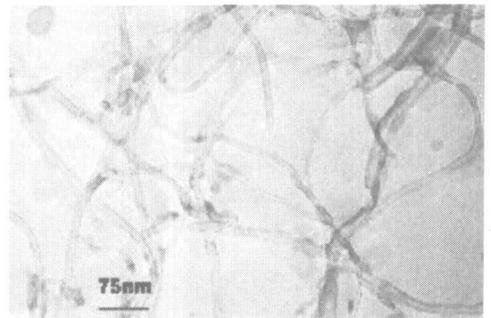
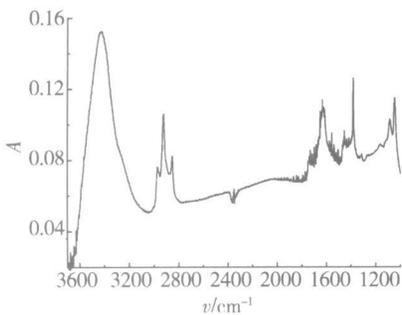


图 3 纯化后多壁碳纳米管的 FT-IR 光谱图

图 4 纯化后多壁碳纳米管的透射电镜图

Fig. 3 The FT-IR spectra of purified multi-wall carbon nanotubes

Fig. 4 The transmission electron microscopy of purified multi-wall carbon nanotubes

2.4 线性范围和检测限

在优化条件 ($\text{pH} = 5$, 扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 富集 2 min) 下, 硝基苯浓度在 $1.5 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与还原峰电流线性关系良好, 线性相关系数为 0.99992 , 检出限为 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (信噪比为 3)。

2.5 干扰试验

硝基苯废水中还含有苯酚、苯胺、亚硝基苯和偶氮苯等, 也是分光光度法测定硝基苯的干扰物质。结果表明, 在允许的测定误差 $\pm 5\%$ 内, 1000 倍 (摩尔比) 的苯酚、苯胺、亚硝基苯、葡萄糖和 500 倍 (摩尔比) 偶氮苯, 均不干扰硝基苯的测定, 同时大量存在的 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , I^{-} 、碱金属离子和 100 倍 (摩尔比) 的 Cu^{2+} , Ni^{2+} 和 Co^{2+} 等也未见明显干扰。

2.6 实际样品的测定

取 5 份浓度不等的硝基苯废水, 分别用本法和气相色谱法进行分析, 结果见表 1。不难发现, 本法精密度良好, 和气相色谱法的结果相符, 说明本法的测定是可靠的。

表 1 实际废水中硝基苯的测定

Table 1 analytical results of nitrobenzene in wastewater

| 样品 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 样品 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------------|------|-------|-------|------|--------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 本法结果 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 7.78 | 25.46 | 75.12 | 2.45 | 115.23 | 气相色谱 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 8.01 | 25.81 | 74.31 | 2.57 | 111.81 |
| RSD ($n=10$) $\%$ | 3.11 | 1.11 | 0.81 | 4.55 | 2.54 | 相对误差 $\%$ | -2.87 | -1.36 | 1.09 | -4.67 | 3.06 |

参 考 文 献

- [1] 张爱丽, 周集体, 滕丽曼等, 液-液微萃取气相色谱法测定小量水样中痕量硝基苯 [J]. 中国环境监测, 2001, 17 (5): 31-33
- [2] 国家环保局编, 水和废水监测分析方法, 北京: 中国环境出版社, 1998, 424-428
- [3] Brito P J, Santhanam K S V, Jayan PM, Carbon Nanotube Electrode for Oxidation of Dopamine [J]. *Bioelectrochemistry and Biomedicine*, 1996, 41: 121-125
- [4] 王宗花, 刘军, 颜流水等, 碳纳米管修饰电极的孔性界面对电分离多巴胺和抗坏血酸的影响 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24 (2): 236-240

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF NITROBENZENE AT MULTIWALL CARBON NANOTUBES MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE AND ITS ANALYSIS APPLICATION

LI Yuying^{1,2} CAO Hong-bin¹ ZHANG Yi¹

(1 Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(2 Graduate school of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

ABSTRACT

The electrochemical behavior of nitrobenzene at multi-wall carbon nanotubes modified carbon paste electrode was studied. A sensitive cathodic peak of nitrobenzene at multi-wall carbon nanotubes modified electrode was obtained at around -0.50 V , due to four electron reduction of nitrobenzene to phenylhydroxylamine. Phenylhydroxylamine was reduced to aniline via a two-electron process with the potential being more negative. The optimized analytical conditions were obtained with scan rate $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{pH} = 5$ and accumulation time 2 min . Under the optimized conditions the cathodic peak current (at -0.50 V) was linearly proportional to the concentration of nitrobenzene in the range of $1.5 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and a detection limit of $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ was obtained. The satisfying precision with $\text{RSD} < 5\%$ and accuracy with relative error range of $-5\% \sim +5\%$ were obtained by using the method to determine nitrobenzene in wastewater.

Keywords carbon nanotubes, nitrobenzene, modified electrode