

The Study of the Hydrogen Peroxide Sensor Modified Carbon Paste Electrode by Co, Ni, Cu

Han Zong¹, Gendi Jin²

¹Jiangsu Xinghua Chushui Experimental School, Taizhou Jiangsu

²Yangzhou Polytechnic College, Yangzhou Jiangsu

Email: jsyzjgd@sina.com

Received: Jan. 8th, 2019; accepted: Jan. 22nd, 2019; published: Jan. 29th, 2019

Abstract

A cobalt, nickel and copper modified carbon paste electrode was prepared by electrode position and the electrochemical behavior of hydrogen peroxide was investigated. The determination of hydrogen peroxide was achieved by chronoamperometry, revealing that the concentration of hydrogen peroxide changed linearly with the current when the concentration ranged from 3.25×10^{-6} mol/L to 3.25×10^{-4} mol/L, and the detection limit is 3.0×10^{-7} mol/L. The methodology was applied in detection of actual samples, manifesting several features including high selectivity, quick analysis and easy operation.

Keywords

Carbon Paste Electrode, Modified, Hydrogen Peroxide, Chronoamperometry, Determination

钴、镍、铜修饰碳糊电极过氧化氢传感器的研究

宗 汉¹, 金根娣²

¹江苏省兴化楚水实验学校, 江苏 泰州

²扬州市职业大学, 江苏 扬州

Email: jsyzjgd@sina.com

收稿日期: 2019年1月8日; 录用日期: 2019年1月22日; 发布日期: 2019年1月29日

摘 要

用电沉积法在碳糊电极表面修饰钴、镍、铜制得修饰碳糊电极, 研究了 H_2O_2 在钴、镍、铜修饰碳糊电极上的电化学行为, 用计时安培法对 H_2O_2 进行了的测定, 在浓度为 3.25×10^{-6} mol/L~ 3.25×10^{-4} mol/L

范围内 H_2O_2 浓度与电流呈线性关系, 检出限为 $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。并且将该方法用于实际样品的检测, 结果表明该方法选择性好, 分析速度快, 操作简单。

关键词

碳糊电极, 修饰, 过氧化氢, 计时安培法, 测定

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碳糊电极是将导电性的石墨粉与憎水性的粘合剂(如石蜡)混合调成糊状, 然后填充到电极管中而制成的一类电极, 具有制作方便, 重现性好, 应用范围广和电位窗口范围宽等优点[1], 因而碳糊电极广泛应用于电化学分析研究等[2]。在碳糊中加入一定量的修饰剂可制得均匀的化学修饰碳糊电极(CMCPE)。由于特效性修饰剂的加入, 使测定的灵敏度、选择性进一步提高; 化学修饰碳糊电极还可用于富集待测组分。因此化学修饰碳糊电极是把分离、富集和选择性测定三者合而为一的理想体系[3]。

过渡金属钴、镍具有良好的催化性能, 是一种具有应用前景的氢析出催化剂[4]。铜在催化有机反应方面应用较为广泛[5]。

过氧化氢(H_2O_2)是工业生产、临床医学和环境科学等方面的重要物质, 许多氧化还原酶催化反应的产物, 通过测定 H_2O_2 的浓度可以间接测定酶催化底物的浓度[6] [7], H_2O_2 的测定方法主要有容量分析法[8]、光谱法[9] [10] [11] [12]、电化学方法[13]-[18]等。本文将钴、镍、铜利用电化学沉积的方法修饰到碳糊电极表面, 并研究了修饰碳糊电极对 H_2O_2 的电催化性能。结果发现, 钴、镍、铜修饰碳糊电极对 H_2O_2 的氧化还原性质具有较强的催化性能, 利用计时电流法对 H_2O_2 的测定取得较好的结果。

2. 实验部分

2.1. 仪器

CHI660a 电化学工作站(上海辰华仪器公司), 电子天平(北京赛多利斯天平有限公司), 电磁搅拌器(常州国华电器有限公司)。

2.2. 试剂

石墨粉: 光谱纯(SP) (国药集团化学试剂有限公司), 以下所用试剂均为分析纯(AR): 液体石蜡(徐州试剂厂), 过氧化氢($w = 24.90\%$ 高锰酸钾标准溶液标定)(上海桃浦化工厂), 硝酸钴(国药集团化学试剂有限公司), 硝酸镍(上海虹光化工厂), 硫酸铜(国药集团化学试剂有限公司)。实验中所使用的过氧化氢含量, 均经过 KMnO_4 标准溶液的滴定测量; 水为二次水。

2.3. 修饰碳糊电极的制备

2.3.1. 碳糊电极的制备

准确称取石墨粉 4.00 g 在研钵中, 然后称取 1.50 g 液体石蜡, 倒入研钵中, 研磨使其混合均匀。将所得碳糊填充到电极管中, 并在抛光纸上抛光, 使底部水平无凹陷或突出。

2.3.2. 修饰碳糊电极的制备

将制备好的碳糊电极在 25 mL 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中, 分别加入 1 mL 0.1 mol/L 硝酸钴、硝酸镍和硫酸铜溶液, 在 -1.2 V 的电位下电化学沉积 60 s, 得到钴、镍、铜修饰的碳糊电极。

2.4. 实验方法

修饰碳糊电极或碳糊电极为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。在电解池加入 0.1 mol/L NaOH 溶液 25.0 mL, 再加入 H_2O_2 溶液, 用循环伏安法进行试验, 电位扫描范围为 0.0 V~0.7 V, 扫描速度为 100 mV/s; 记录伏安曲线; 用计时安培法对 H_2O_2 的浓度进行测定。每次使用后, 将修饰碳糊电极表面的修饰碳糊除去, 用蒸馏水冲洗干净, 更新碳糊并重新修饰即可再次使用。

3. 结果与讨论

3.1. 修饰碳糊电极的电化学表征

将电极放在阻抗溶液: 2.5×10^{-3} mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.1$ mol/L KCl 中, 进行阻抗测定, 得到图 1。从图中可以看出铜钴镍修饰碳糊电极(曲线 1)上的阻抗半径比裸碳糊电极(曲线 2)小, 说明碳糊电极已修饰了铜钴镍, 且有利于过氧化氢电化学反应的进行。

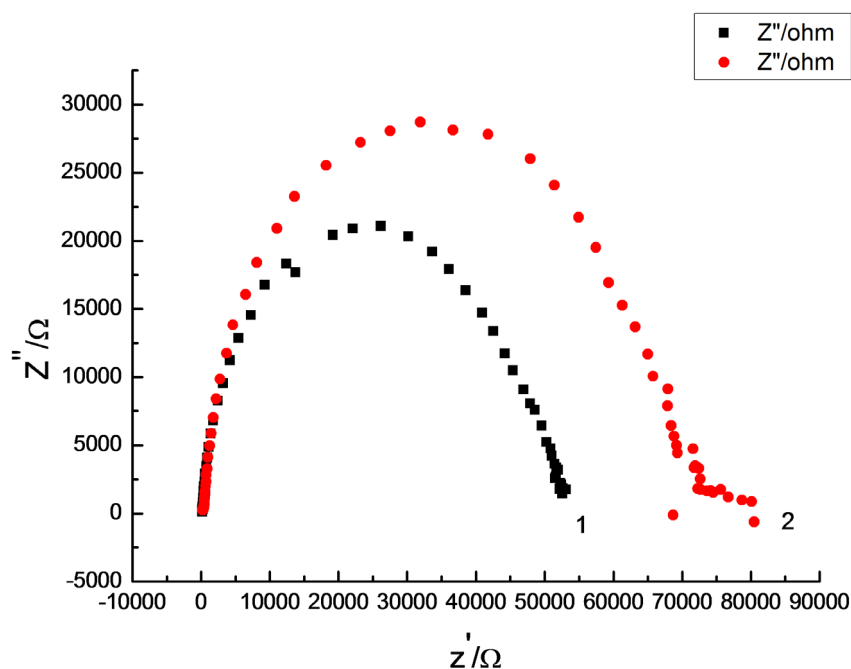


Figure 1. Electrochemical impedance spectroscopy of bare carbon paste electrode (CPE); (2) and Co Ni Cu modified carbon paste electrode (1)

图 1. 钴镍铜修饰碳糊电极和裸碳糊电极的阻抗图。(1) 修饰碳糊电极的阻抗图; (2) 裸碳糊的阻抗图

3.2. 修饰碳糊电极对过氧化氢的电化学催化

修饰碳糊电极做工作电极, 在 0.1 mol/L NaOH 溶液中, H_2O_2 浓度为 3.25×10^{-5} mol/L, 进行循环伏安法扫描, 扫描电位范围 0.0 V~0.7 V, 扫描速度为 100 mV/s; 记录伏安曲线(见图 2)。

从图 2 可以看出: 在 0.1 mol/L NaOH 溶液中, H_2O_2 在裸碳糊电极的氧化还原作用不明显。但钴镍铜修饰碳糊电极上出现明显的 H_2O_2 氧化还原峰。说明该电极对 H_2O_2 的氧化还原有催化作用。

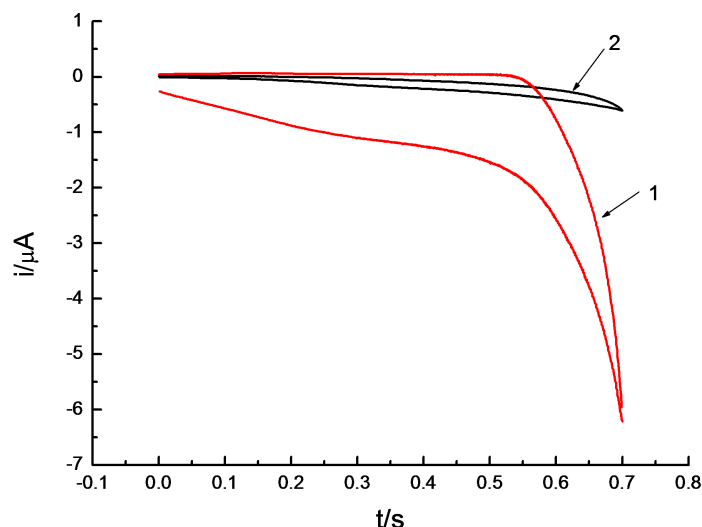


Figure 2. Cyclic voltammograms of different electrodes by sweeping potential from 0 V to 0.7 V. (1) CPE; (2) CPE/Co Ni Cu
图 2. 过氧化氢在不同电极上的 CV 图。(1) 钴镍铜修饰碳糊电极 CV 图; (2) 裸碳糊电极 CV 图

3.3. 底液的选择

以修饰碳糊电极为工作电极, 分别在 NaOH、KCl、KNO₃、NaAc、KH₂PO₄、NaAc-HAc (浓度均为 0.1 mol/L) 缓冲溶液中进行实验。结果表明在 0.1 mol/L NaOH 溶液中, 峰形较好且稳定, 选用其作为实验溶液。

3.4. 沉积时间对检测过氧化氢的影响

在 25 mL 0.1 mol/L H₂SO₄ 的底液中, 加入 1 mL 0.1 mol/L 硫酸铜、硝酸钴、硝酸镍溶液。将电极置于上述溶液中, 确定沉积电位 -1.2 V。改变沉积时间分别为 (20 s、40 s、50 s、60 s、80 s), 将钴镍铜修饰的碳糊电极置于 H₂O₂ 浓度为 3.25×10^{-5} mol/L 的 0.1 mol/L NaOH 溶液中, 工作电位为 0.2 V, 进行计时安培扫描, 得到图 3。从图中可以看出沉积时间由 20 s 延长至 80 s 时, 响应电流逐渐增大。如图当时间为 60 s 时过氧化氢更稳定, 所以最佳沉积时间为 60 s。

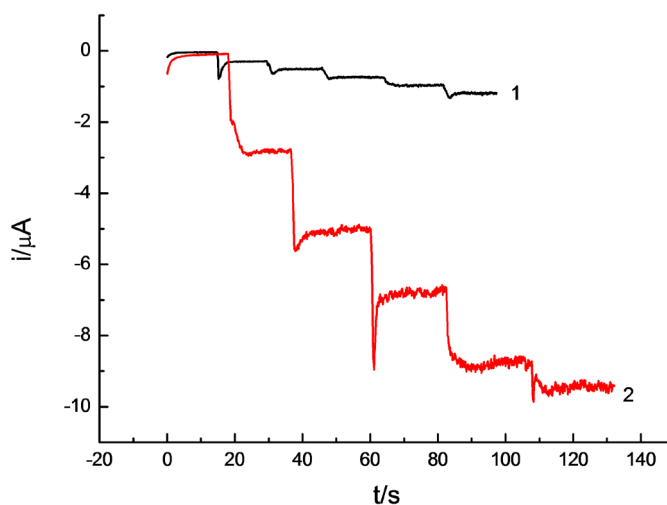


Figure 3. Amperometric response of different electrodes for successive addition of hydrogen peroxide to 0.1 mol/L NaOH solution at 0.2 V. (1) Deposition time: 20 s; (2) Deposition time: 60 s

图 3. 过氧化氢在不同沉积时间制得修饰电极上的计时安培图。(1) 沉积时间 20 s; (2) 沉积时间 60 s

3.5. 沉积电位对检测过氧化氢的影响

在 25 mL 0.1 mol/L H_2SO_4 的沉积液中, 加入 1 mL 0.1 mol/L 硫酸铜、硝酸钴、硝酸镍溶液。确定沉积时间 60 s, 改变沉积电位分别为(-1 V、-1.2 V、-1.3 V、-1.4 V、-1.5 V), 将钴镍铜修饰的碳糊电极置于 H_2O_2 浓度为 3.25×10^{-5} mol/L 的 0.1 mol/L NaOH 溶液中, 工作电位为 0.2 V, 进行计时安培扫描, 得到图 4。结果表明沉积电位由-1 V 至-1.5 V 时, 响应电流逐渐增大, 当沉积电位为-1.2 V 时葡萄糖稳定性好, 所以最佳沉积电位为-1.2 V。

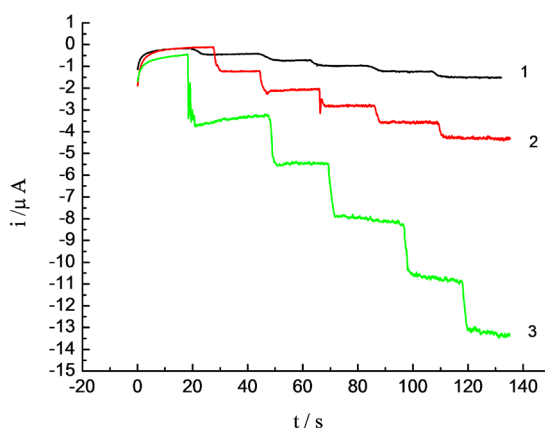


Figure 4. Amperometric response of different electrodes for successive addition of hydrogen peroxide to 0.1 mol/L NaOH solution at 0.2 V. (1) Deposition potential: -1.4 V; (2) Deposition potential: -1.1 V; (3) Deposition potential: -1.2 V

图 4. 过氧化氢在不同沉积电位制得的修饰电极上的计时安培图。(1) 沉积电位-1.4 V; (2) 沉积电位-1.1 V; (3) 沉积电位-1.2 V

3.6. 工作电位对检测过氧化氢的影响

用计时安培法测定过氧化氢时, 工作电位是重要的影响因素。在最佳条件下得到的修饰电极, 放入 H_2O_2 浓度为 3.25×10^{-5} mol/L 的 0.1 mol/L NaOH 溶液中, 研究不同工作电位(0.1 V、0.2 V、0.3 V、0.4 V、0.5 V)对检测过氧化氢的影响。结果见图 5。结果表明, 当工作电位由 0.1 V 增至 0.5 V 时, 电流响应应逐渐增强, 响应信号的增幅相对减小且背景电流明显增大。由于在较高工作电位下, 一些在低电位下稳定的物质可能被氧化。因此最佳工作电位是 0.2 V。

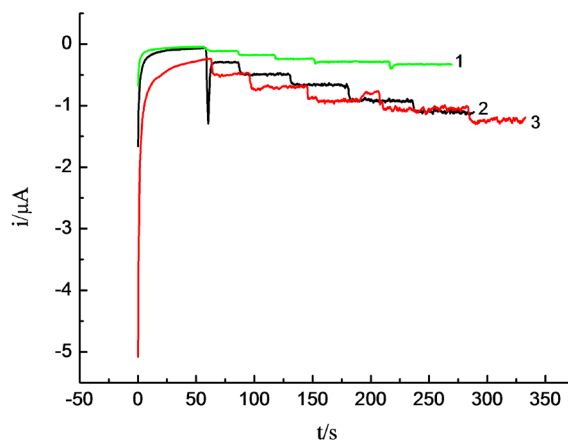


Figure 5. Amperometric response of hydrogen peroxide at different work potential. (1) Work potential: 0.3 V; (2) Work potential: 0.5 V; (3) Work potential: 0.2 V

图 5. 过氧化氢在不同工作电位下的计时安培图。(1) 电位为 0.3 V; (2) 电位为 0.5 V; (3) 电位为 0.2 V

3.7. 干扰试验

在 H_2O_2 浓度为 $3.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 0.1 mol/L NaOH 溶液中, 研究干扰情况。结果表明, 下列物质在该溶液中最少允许量为(给定允许误差 $\pm 10\%$): 1000 倍 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ; 500 倍葡萄糖、尿素、蔗糖、柠檬酸、草酸。10 倍抗坏血酸有干扰(图 6)。

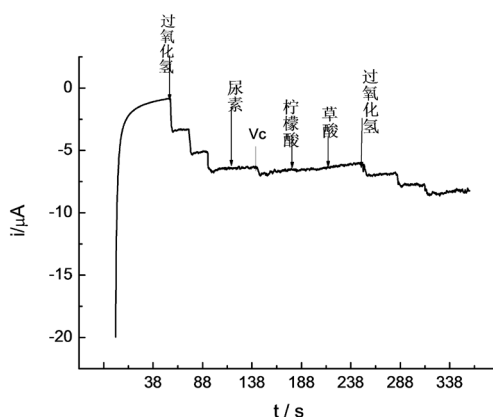


Figure 6. Amperometric response of hydrogen peroxide in the presence of the disturbance
图 6. 过氧化氢干扰实验计时安培图

3.8. 电极的重现性与稳定性

将钴镍铜修饰碳糊电极置于 H_2O_2 浓度为 $3.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 0.1 mol/L NaOH 溶液中, 连续测定 10 次, 峰电流的平均值为 $3.16 \times 10^{-6} \text{ A}$, 相对标准偏差为 3.5%。将制备好的电极在室温下放置 1 个月后, 同样条件下对过氧化氢进行检测, 其对过氧化氢的电流响应几乎不变, 说明电极的重现性好, 使用寿命长。另外电极在 H_2O_2 浓度为 $3.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 0.1 mol/L NaOH 溶液中, 用计时电流法测定 180 s, 电流值稳定, 结果见图 7。

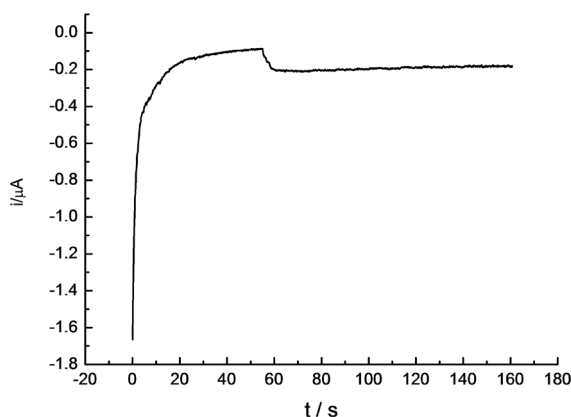


Figure 7. Amperometric response of hydrogen peroxide
图 7. 过氧化氢的计时安培图

3.9. 线性范围与检出限

在 $25 \text{ mL } 0.1 \text{ mol/L}$ 氢氧化钠溶液中, 工作电位为 0.2 V , 连续加入 12 次 $10 \mu\text{L } 0.08129 \text{ mol/L}$ 过氧化氢溶液, 用计时安培法对过氧化氢进行定量测定, 得到图 8。结果表明, 随溶液中过氧化氢浓度的增加,

响应电流不断增大。在 $3.25 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \sim 3.25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 浓度范围内, 响应电流与浓度呈良好的线性关系。见图 9, 线性方程为: $I(10^{-5} \text{ A}) = 0.3 + 0.005 C(10^{-5} \text{ mol/L})$, $r = 0.996$, 检出限为 $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

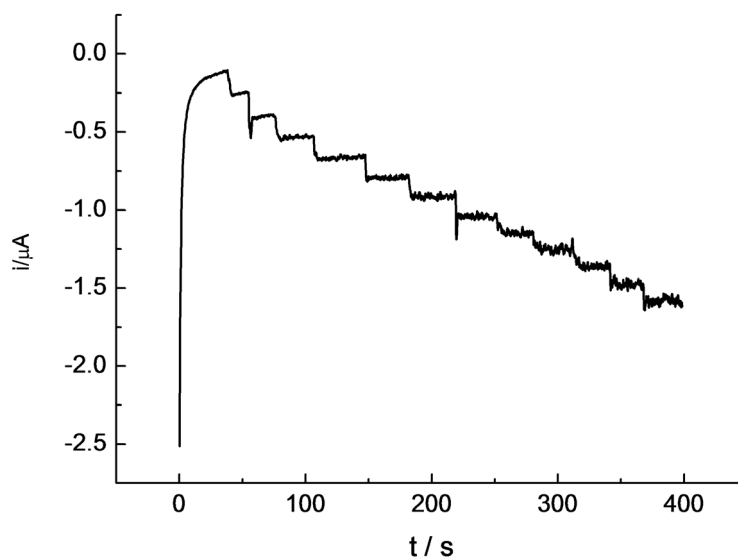


Figure 8. Amperometric response for successive addition of hydrogen peroxide to 0.1 mol/L NaOH solution at 0.2 V
图 8. 过氧化氢的计时安培曲线

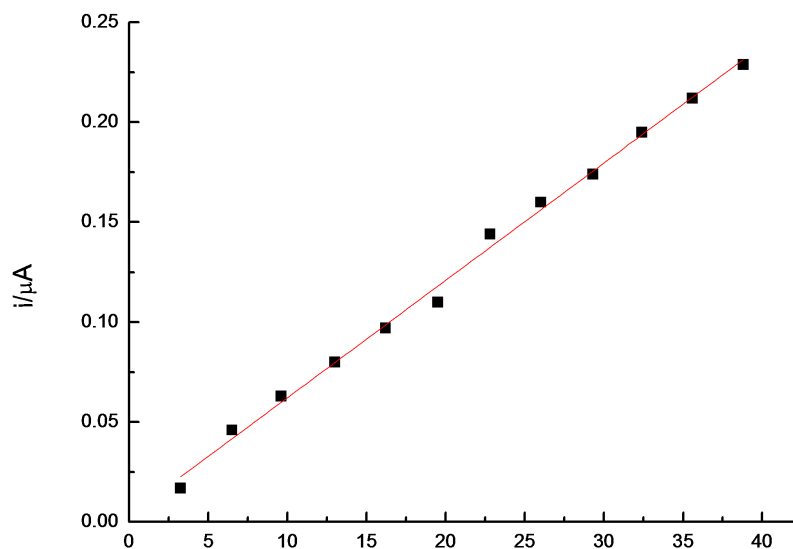


Figure 9. Relationship between current response and hydrogen peroxide concentration at CoNiCu/CPE
图 9. 过氧化氢电流与浓度的关系曲线

3.10. H_2O_2 回收率及样品测定

准确移取 H_2O_2 ($w = 30\%$) 25.00 mL 于 250 mL 容量瓶中进行定容, 得到 $w = 3\%$ 的 H_2O_2 样品溶液, 用 KMnO_4 溶液标定其准确浓度为 0.08129 mol/L。在 25.0 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液中, 加入一定量的 $w = 3\%$ 的 H_2O_2 样品溶液, 按实验方法测定过氧化氢含量, 并用标准加入法进行加标回收实验, 结果见表 1, 回收率在 94.5%~102.1% 之间, 平均回收率为 97.3%。在 25 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠的溶液中, 用本法和高锰酸钾滴定法对抑菌洗涤剂样品中的 H_2O_2 含量进行测定, 测定结果见表 2。

Table 1. The recovery of hydrogen peroxide**表 1.** 过氧化氢回收率测定

样品 $\text{H}_2\text{O}_2/10^{-5}\text{mol/L}$	加入量 $\text{C}(10^{-5}\text{mol/L})$	测定值 $\text{C}(10^{-5}\text{mol/L})$	回收率/%	平均回收率/%	RSD%
3.25	6.50	9.23	94.7		
6.50	6.50	12.28	94.5		
9.75	6.50	16.40	100.9		
13.00	6.50	19.16	98.3	97.3	3.3
16.25	6.50	22.00	96.7		
19.50	6.50	26.55	102.1		
22.75	6.50	27.50	94.0		

Table 2. The determination of hydrogen peroxide samples**表 2.** 过氧化氢样品检测

样品	本法测定样品过氧化氢含量	RSD%	高锰酸钾滴定法测定样品中过氧化氢含量	RSD%
1	3.17		3.06	
2	2.99	3.0	3.12	1.6
3	3.05		3.16	
平均值	3.07		3.11	

4. 结论

本实验用电位沉积法在碳糊电极表面修饰钴、镍、铜,研究了修饰碳糊电极的性能。结果表明,钴、镍、铜修饰碳糊电极对 H_2O_2 的电化学还原过程具有催化作用,用于实际样品中 H_2O_2 的测定取得较好的结果。测定的线性范围: $3.25 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \sim 3.25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 该电极具有灵敏度高、稳定性、重现性好等特点。

参考文献

- [1] 董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 2.
- [2] Hallett, J.P. and Welton, T. (2011) Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chemical Reviews*, **42**, 2071-2084. <https://doi.org/10.1021/cr1003248>
- [3] 卢小泉, 张焱, 康敬万, 等. 分析化学中的化学修饰碳糊电极[J]. 分析测试学报, 2001, 20(4): 88-93.
- [4] 葛梦展, 韩辉芳, 李炳蒙, 等. 钴镍双金属化合物/碳纳米管复合材料在电催化氢析出中的应用研究[J]. 化工技术与开发, 2018, 47(4): 17-21.
- [5] 张宇, 岑竞鹤, 熊文芳, 等. CO_2 : 羧基化反应的 C1 合成子[J]. 化学进展, 2018, 30(5): 547-563.
- [6] Yamamoto, K., Ohgaru, T., Torimura, M., et al. (2000) Highly-Sensitive Flow Injection Determination of Hydrogen Peroxide with a Peroxidase-Immobilized Electrode and Its Application to Clinical Chemistry. *Analytica Chimica Acta*, **406**, 201-207. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00650-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00650-9)
- [7] Karyakin, A.A., Gitelmacher, O.V. and Karyakin, E.E. (1995) Prussian Blue-Based First-Generation Biosensor. A Sensitive Amperometric Electrode for Glucose. *Analytical Chemistry*, **67**, 2419-2423. <https://doi.org/10.1021/ac00110a016>
- [8] 古映莹, 李丹. 高锰酸钾法、碘量法和铈量法测定过氧化氢的比较[J]. 理化检验(化学分册), 2007, 43(9): 788-789 + 79.
- [9] 朱金, 江信求, 陈永宁, 唐宁莉. 过氧化氢 - 钴 - 纳米银体系共振散射法测定痕量过氧化氢[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(12): 1754-1757.

- [10] 陶锁军, 张爱菊, 张小林. Fe(II)-铁氰化钾阻抑分光光度法测定消毒液中过氧化氢[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(2): 233-235.
- [11] 陈易晖, 刘艳, 周建立, 等. 高效液相色谱 - 紫外检测法测定食品中的过氧化氢[J]. 光谱实验室, 2009(2): 414-417.
- [12] 张倩, 付时雨, 李海龙, 等. 一种快速测定过氧化氢浓度的方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(3): 767-770.
- [13] 何世伟, 吴宏伟, 刁玲玲. 离子液体掺杂聚苯胺/纳米铜修饰电极制备及其在过氧化氢测定中的应用[J]. 分析化学, 2013, 41(5): 766-770.
- [14] 高艾, 王玉茹, 何锡文, 等. 聚多巴胺包埋 G-四联体/血红素 DNA 酶制备过氧化氢生物传感器[J]. 分析化学, 2012, 40(10): 1471-1476.
- [15] 李丽花, 徐琴, 王海燕, 胡效亚. 普鲁士蓝 - 多壁碳纳米管复合材料修饰电极测定过氧化氢[J]. 分析化学, 2007, 35(6): 835-838.
- [16] 刘艳, 牛卫芬, 徐岚. 基于层层自组装技术制备石墨烯/多壁碳纳米管共修饰的过氧化氢传感器的研究[J]. 分析化学, 2011, 39(11): 1676-1681.
- [17] 王奕琛, 姜秀娥. 基于碳载小尺寸银纳米颗粒的过氧化氢电化学传感器[J]. 分析化学, 2014, 42(5): 689-694.
- [18] 李理, 卢红梅, 邓留. 基于石墨烯和金纳米棒复合物的过氧化氢电化学传感器[J]. 分析化学, 2013, 41(5): 719-724.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-1557, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aac@hanspub.org