

抗坏血酸在石墨烯/聚苯胺复合膜修饰电极上的电化学反应

魏福祥*, 许 嫔, 何 礼, 张尚正

(河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018)

摘 要:通过原位聚合的方法制备石墨烯/聚苯胺复合物,并将其滴涂于玻碳电极表面,得到石墨烯/聚苯胺复合膜修饰电极。采用循环伏安法研究了抗坏血酸在石墨烯/聚苯胺复合膜修饰电极上的电化学反应。结果表明,在 pH=3.0 的磷酸盐缓冲溶液中,抗坏血酸在该修饰电极上出现一个明显的氧化峰,氧化峰电流与其浓度在 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系,检出限为 1.9×10^{-7} mol/L。该修饰电极可以用于维生素 C 片中痕量抗坏血酸的测定,加标回收率为 97.5%~105%。

关键词:修饰电极;石墨烯;聚苯胺;抗坏血酸;循环伏安法

中图分类号:O657.15 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6144(2014)03-389-04

抗坏血酸(Ascorbic Acid, AA)是人体必需的化合物,在氧化还原代谢反应中起调节作用。体内缺乏 AA 会导致坏血病、软组织出血及免疫力低下等多种病症。因此,测定 AA 的含量具有重要意义。目前常见的 AA 的分析方法有高效液相色谱法^[1]、分光光度法^[2]、荧光法^[3]和间接原子吸收法^[4]等。由于电化学方法具有灵敏度高,响应快速的优点,近年来出现了多种基于新型纳米材料的电化学分析检测 AA 的方法。董永平等^[5]研究了 AA 在铂纳米粒子/碳纳米管/聚吡咯复合修饰电极上的电化学反应,发现该修饰电极对于 AA 的电化学反应有很好的催化作用。Türke 等^[6]发现以聚乙烯作为修饰剂制备的聚乙烯/金电极对葡萄酒试样中的 AA 具有良好电催化作用。马旭莉等^[7]制备了铁氰化镍/聚苯胺/碳纳米管杂化膜修饰电极,该电极对 AA 具有较高的电催化氧化性能。

石墨烯(GP)是具有单层碳原子厚度的二维纳米材料,具有电子传递速率快、比表面积大^[8]、易于修饰/功能化等^[9]特点。聚苯胺(PANI)是一种典型的导电聚合物,GP 与 PANI 制备的复合材料不仅实现了材料性能的协同增强效应,同时还具有良好的电化学活性,在超级电容器电极材料方面展现出诱人的应用前景^[10]。因此,研究 GP/PANI 复合修饰电极的特性具有重要意义。但尚未有 GP/PANI 复合修饰电极测定 AA 的报道。本文采用循环伏安法(CV)研究了 AA 在 GP/PANI 复合膜修饰电极上的电化学反应,并用于维生素 C 片中痕量 AA 的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Reference 600 电化学工作站(美国, Gamry 公司); pH3-3C 型精密 pH 计(上海雷磁); S-4800-I 场发射扫描电子显微镜(日本, HITACHI 公司)。

石墨粉(天津博迪化工股份有限公司); 石墨烯(GP, 自制); 高锰酸钾(天津市永大化学试剂有限公司); 过硫酸铵(天津市永大化学试剂有限公司); 苯胺(天津市博迪化工股份有限公司); 硼氢化钠(天津市永大化学试剂有限公司); 抗坏血酸(AA, 国药集团化学试剂有限公司); 磷酸盐缓冲液由磷酸氢二钠和柠

收稿日期: 2013-06-06

修回日期: 2013-07-10

* 通讯作者: 魏福祥, 男, 教授, 主要从事传感器技术方面的研究。

檬酸按比例配制;其他试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验过程

1.2.1 GP的制备 采用氧化石墨还原法^[11]制备石墨烯。称取2g石墨粉在搅拌下缓慢加入到装有46mL浓硫酸的500mL大烧杯中,控制温度在4℃左右。再缓慢加入1gNaNO₃,然后缓慢加入6gKMnO₄,搅拌反应90min,溶液呈紫绿色。然后在38℃恒温水浴下保温30min。再缓慢加入88mL水稀释,保持温度98℃左右,反应30min。缓慢加入一定量5%过氧化氢,此时反应液变成金黄色,趁热过滤,用1mol/L稀盐酸洗涤,直至BaCl₂溶液检测无沉淀生成。样品在50℃下真空干燥24h,研磨得到氧化石墨粉末。最后在1g氧化石墨中加入1gNaBH₄,超声30min,用Na₂CO₃溶液调节pH至10,80℃下水浴加热1.5h,得到黑色的絮状沉淀,抽滤,用水和乙醇反复洗涤,50℃真空干燥24h,研磨得到GP粉末。

1.2.2 GP/PANI复合物的制备 采用原位聚合法^[10]制备GP/PANI复合物。在温度0℃下,加入50mL2mol/L盐酸,4.6mL苯胺和一定量的GP到三口瓶中,超声震荡30min,然后滴加50mL1mol/L过硫酸铵溶液,控制反应温度低于5℃,滴完后搅拌1h。抽滤,再分别用水和丙酮洗涤至滤液无色,60℃真空干燥24h,得到GP/PANI复合物。

1.2.3 修饰电极的制备 将玻碳电极(GCE)依次用0.5、0.03μm氧化铝粉末在麂皮上抛光成镜面,然后依次用硝酸(1+1)、无水乙醇、水超声波清洗3min,在0.5mol/L硫酸中用CV法活化,用水淋洗后室温下自然晾干,待用。取6mgGP/PANI复合物超声分散于6mL水中得复合物悬浮液。取5μL该悬浮液滴涂于表面处理过的GCE上,红外灯下烘干,即制得GP/PANI复合膜修饰电极。

1.3 实验方法

实验采用三电极系统:Ag/AgCl电极为参比电极,铂丝为对电极,修饰电极为工作电极。在含一定量AA的磷酸盐缓冲溶液(PBS)中,于-0.3~0.8V电位范围内进行CV扫描。每次扫描结束后,将修饰电极置于空白PBS中进行循环扫描,以除去吸附在电极表面的沉积物,恢复电极的催化活性。

2 结果与讨论

2.1 GP/PANI复合物的扫描电镜表征

图1为GP、PANI及其复合物的扫描电镜(SEM)图。由图1a可以看到GP的边缘出现了明显褶皱,成卷曲的片状,层数较多。这是由于GP呈大量片状,很容易产生叠加,导致其边缘模糊化。由图1b可以看到,PANI形成密集分布的管状结构。而从图1c发现,GP与PANI团簇混在一起,由于GP片层较大,形成PANI被GP包裹的团簇结构,这种结构增加了PANI之间的有效接触,有利于电子传输,提高复合物的电化学生性能。

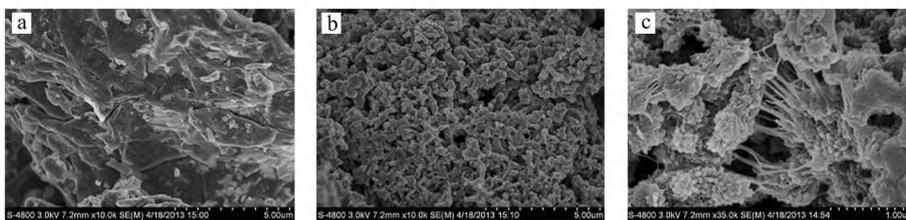


图1 石墨烯(a),聚苯胺(b)和石墨烯/聚苯胺复合物(c)的扫描电镜图
Fig 1 SEM images of GP(a),PANI(b) and GP/PANI(c) composite

2.2 GP/PANI修饰电极的电化学生活性

由图2可见,在pH=3.0的PBS中,GCE的CV曲线无氧化还原峰,在相同的条件下GP的CV曲线氧化还原峰极弱。GP/PANI的CV曲线分别在+0.41V和+0.32V出现了氧化峰和还原峰。此对氧化还原峰与PANI氧化态与还原态的相互转换有关,是还原态PANI/中间态PANI、高电位降解产生的对苯醌的氧化还原态和中间态PANI/氧化态PANI三个氧化还原电对相互叠加的结果。这说明GP/PANI具有良好的电化学生性质。

2.3 AA在复合膜修饰电极上的电化学生行为

为了研究GP/PANI修饰电极的电化学生性能,在含有0.1mmol/LAA的PBS(pH=3.0)中对GP/

PANI 修饰电极进行 CV 扫描。加入 AA 后(图 3b), +0.41 V 处的氧化电流明显增加,同时 +0.32 V 处的还原电流减小。说明 GP/PANI 修饰电极对 AA 有明显的催化氧化作用。这是由于 PANI 带正电荷,将体系中 AA 氧化的同时自身被还原,GP 大的比表面积加速了电子在修饰电极表面的传递,使体系氧化峰电流增加,氧化峰更明显。

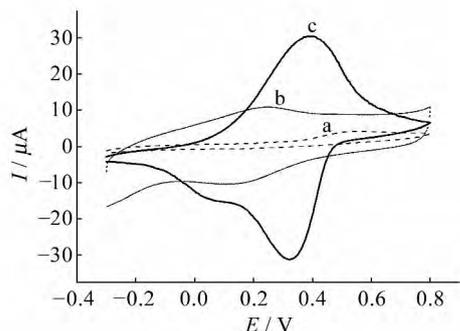


图 2 GCE(a)、GP(b)和 GP/PANI(c)修饰电极在 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液(pH 3.0)中的循环伏安图
Fig 2 CVs of GCE(a), GP(b) and GP/PANI(c) in 0.1 mol/L PBS(pH 3.0)

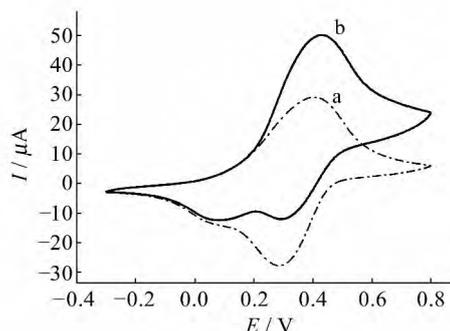


图 3 GP/PANI 修饰电极催化氧化 AA 的循环伏安图
Fig 3 CVs of GP/PANI in 0.1 mol/L PBS(pH 3.0) in the absent of (curve a) and presence of (curve b) 0.1 mmol/L ascorbic acid

2.4 pH 的影响

在 pH=2.0~9.0 的 PBS 中考察了酸度对 AA 在 GP/PANI 修饰电极上伏安行为的影响。结果表明:在 pH 为 3.0 时,AA 的氧化电流达到最大值。在 pH=2.0~9.0 的 PBS 中,AA 的氧化峰电位(E_{pa})随着 pH 值的增加明显负移,对 AA 氧化峰电位与溶液 pH 的关系可用下式描述: $E_{pa}=485.5-37.66\text{pH}$,二者呈线性关系,相关系数为 0.996。说明 AA 氧化过程有质子参与。因此选择测定的底液 pH 为 3.0。

2.5 扫速的影响

考察了扫速在 20~250 mV/s 范围内对 AA 氧化电流的影响。结果表明:氧化峰电位随着扫速的增加而正移,氧化峰电流(I_{pa})与扫速的平方根($v^{1/2}$)呈线性关系,回归方程为: $I_{pa}(\mu\text{A})=15.9v^{1/2}-45.28$,相关系数为 0.993。表明 AA 在复合修饰电极上的电化学反应过程受扩散速度控制。

2.6 线性范围和检出限

在最佳的条件下(pH=3.0 的 PBS,扫速为 50 mV/s),采用 CV 法对 AA 进行了测定。结果表明,AA 在 GP/PANI 修饰电极上的氧化峰电流(I_{pa})与浓度(c)在 $5.0\times 10^{-7}\sim 1.0\times 10^{-3}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系,线性方程为: $I_{pa}(\mu\text{A})=28.82+373.8c(\text{mmol/L})$,相关系数为 0.998,检出限为 1.9×10^{-7} mol/L。

2.7 电极的重现性和稳定性

将同一支电极在 0.1 mmol/L AA 溶液中平行测定 7 次,相对标准偏差为 2.21%,表明此电极具有较好的重现性。将上述电极室温下放置 10 d 后,再进行测定,与第一次峰电流相比,电流响应值下降 6.4%,表明此电极具有良好的稳定性。

2.8 样品分析

将 GP/PANI 修饰电极用于维生素 C 片中 AA 的测定。取维生素 C 片(标示值 100 mg/tablet)用研钵研碎,称取 0.0211 g 加水溶解,定容至 100 mL 容量瓶中,过滤后取 10 μL 再用 pH=3.0 的磷酸盐溶液稀释至 100 mL 容量瓶中(约 1.0×10^{-4} mol/L),分别取一定量于电解池中,进行加标回收实验(表 1)。实验结果表明,样品的回收率为 97.5%~105%。证明此修饰电极可用于实际样品中痕量 AA 的测定。

表 1 样品中抗坏血酸的测定结果($n=5$)

Table 1 Determination results of AA in samples($n=5$)

Sample	Original(10^{-4} mol/L)	Added(10^{-4} mol/L)	Found(10^{-4} mol/L)	Recovery(%)
1	1.00	1.00	2.05	105.0
2	1.00	2.00	2.99	99.5
3	1.00	3.00	3.94	98.0
4	1.00	4.00	4.90	97.5

3 结论

利用滴涂法制备了 GP/PANI 复合膜修饰电极,循环伏安法研究表明此修饰电极对 AA 有明显的电催化氧化作用。在 pH=3.0 的 PBS 中,AA 的氧化峰电流与浓度在 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系,检出限为 1.9×10^{-7} mol/L。该修饰电极具有良好的重现性和稳定性。经过实际样品测定表明,该修饰电极可用于维生素 C 片中痕量 AA 的测定。

参考文献:

- [1] LIU Shi-yao(刘世尧),BAI Zhi-chuan(白志川),LI Jia-na(李加纳). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志)[J],2012,**37**(7):901.
- [2] WANG Yan-fang(王艳芳),YANG Jing-zhi(杨景芝),SUN Yan-hua(孙衍华),FU Lei(付 蕾). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室)[J],2010,**24**(4):83.
- [3] GONG Shi-qiong(龚时琼),ZHAO Li-hua(赵丽华),CHEN Fang(陈 芳),ZHANG Feng(张 峰). Research and Exploration in Laboratory(实验室研究与探索)[J],2012,**31**(10):19.
- [4] MO Chao-qun(莫超群),ZHANG Liu-ling(张六龄),JIANG Zhao-tao(蒋召涛),GUO Hong-li(郭红莉),YAO Cheng-wei(姚程炜),HUANG Bao-mei(黄宝美). Chemical Research and Application(化学研究与应用)[J],2011,**23**(8):1099.
- [5] DONG Yong-ping(董永平),QI Fang-ling(齐芳玲),HUANG Li(黄 俐). Journal of Analytical Science(分析科学学报)[J],2012,**28**(3):431.
- [6] Türke A,Fischer W J,Beaumont N,Kilmartin P A. Electrochimica Acta[J],2012,**60**(15):184.
- [7] MA Xu-li(马旭莉),SUN Shou-bin(孙守斌),WANG Zhong-de(王忠德),YANG Yu-jiao(杨宇娇),HAO Xiao-gang(郝晓刚),ZANG Yang(臧 杨),ZHANG Zhong-lin(张忠林),LIU Shi-bin(刘世斌). New Carbon Materials(新型碳材料)[J],2013,**28**(1):26.
- [8] Kim K S,Zhao Y,Jang H,Lee S Y,Kim J M,Kim K S,Ahn J H,Kim P,Choi J Y,Hong B H. Nature[J],2009,**457**(7230):706.
- [9] Li J,Liu C Y,Cheng C. Electrochimica Acta[J],2011,**56**(6):2712.
- [10] Yan J,Wei T,Shao B,Fan Z J,Qian W Z,Zhang M L,Wei F. Carbon[J],2010,**48**(2):487.
- [11] Manepalli S K,Srimathi P,Davis R J,Kumar S. ECS Trans[J],2011,**35**(34):57.

Electrochemical Behavior of Ascorbic Acid at the Graphene/Polyaniline Composite Film Modified Electrode

WEI Fu-xiang*, XU Pin, HE Li, ZHANG Shang-zheng

(College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018)

Abstract: A composite film modified electrode was prepared by immobilizing the graphene/polyaniline composite onto the surface of glassy carbon electrode. The composite was synthesized by an in situ polymerization procedure. The electrochemical behavior of ascorbic acid (AA) at the graphene/polyaniline composite film modified electrode was studied by cyclic voltammetry. The results showed that an oxidation peak of AA was observed in phosphate buffer solution of pH 3.0, the peak currents varied linearly with the concentration of AA over the range from 5.0×10^{-7} to 1.0×10^{-3} mol/L with the detection limit of 1.9×10^{-7} mol/L. The modified electrode was applied to the determination of trace AA in Vitamin C samples with recoveries of 97.5%–105%.

Keywords: Modified electrode; Graphene; Polyaniline; Ascorbic acid; Cyclic voltammetry