

苯二酚在聚吡咯膜修饰电极上的催化反应*

李一峻 刘俊利 董绍俊

(中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放实验室, 长春 130022)

关键词: 儿茶酚, 聚吡咯, 修饰电极, 传感器

儿茶酚等有机化合物是人体内的电活性物质, 直接参予人体内的各种生理过程. 有关这类物质的电化学反应一直是生物化学和化学领域的重要研究课题之一. 但这些物质在固体电极上的电极反应迟缓, 过电位高, 检测比较困难. 利用化学修饰电极可以对这类物质的电极反应进行催化, 可制成各种电流式传感器^[1], 特别是聚合物膜修饰电极传感器有催化效率高、稳定性好等优点^[2], 是目前电化学传感器研究中的一个主要方面.

聚吡咯膜 (PPy) 修饰电极自从出现以来已得到了广泛的应用, 在电分析化学领域更具有稳定性好, 制备条件简便等优点. 一些在固体电极表面上不易发生反应的物质可在 PPy 膜电极上得到很好的催化电流响应^[3,4]. 董绍俊等人曾报道过 PPy 膜电极对儿茶酚和对苯二酚的反应有催化作用^[5]. 本文用循环伏安法和旋转圆盘电极法研究了邻苯二酚 (儿茶酚) 及其同分异构体对苯二酚和间苯二酚在玻碳电极和 PPy 膜电极上的电化学反应, 并探讨了利用 PPy 膜电极制备儿茶酚电流式传感器的可能性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

吡咯: Fluka 进口分装, 经氮气气氛下蒸馏后使用. 邻苯二酚: 化学纯, 军事医学科学院. 对苯二酚: 分析纯, 北京市北郊农场化工厂. 间苯二酚: 分析纯, 上海试剂三厂. 其它试剂均为分析纯, 实验用水均为二次蒸馏水.

RDE-4 双恒电位仪, PINE 仪器公司 (美国). M-379 数字库仑计, PARC 公司 (美国). ASR 转速控制器, PINE 仪器公司. Gould Series 60000 x-y 记录仪, 辽宁精密仪器厂.

玻碳圆盘电极 (0.46cm^2) (PINE 仪器公司) 使用前分别用 1, 0.3, $0.05\mu\text{m}$ α -氧化铝粉末抛光后在二次水中超声清洗. 自制 Ag/AgCl (饱和 KCl) 用作参比电极, 本文中所有电位均相对于此参比电极. 铂片用作对极.

1.2 实验方法

所有电极反应均在普通三电极电解池中进行. 底液均为 $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 磷酸盐缓冲液 + $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl (pH=6.8), 被研究物质的浓度为 $5\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. 分别用玻碳电极和聚吡

1994-04-09 收到初稿, 1994-10-11 收到修改稿. 联系人: 董绍俊. * 国家自然科学基金资助项目

咯膜电极进行循环伏安实验和旋转圆盘电极实验。

在含 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 吡咯和 $0.1\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ 对甲苯磺酸钠的水溶液中以 0.65V 进行恒电位聚合, 聚合前溶液中通氮 10 分钟除氧. 通过的电量为 22mC 时停止聚合, 取出电极, 用水清洗后备用, 此电极以 PPy/GC 表示.

在玻碳电极上 (0.07cm^2) 以上述方法聚合一层 PPy 膜 (聚合电量 3.87mC). 电极经清洗后放入池底有磁子的电解池中, 注入 10mL 缓冲液, 将电极电位置于 0.4V 直至背景电流下降至零. 在中等搅拌速度下, 逐次加入 $10\mu\text{l}$ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的儿茶酚溶液, 记录电流随时间的变化.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安行为

图 1 为儿茶酚在玻碳电极 (a) 及 PPy/GC(b) 电极上的循环伏安图. 由图可以看出, 在玻碳电极上, 儿茶酚的电极反应完全受异相电子传递动力学控制, 循环伏安图上的峰峰电位差为 480mV , 表现出不可逆的循环伏安行为. 在 PPy/GC 电极上儿茶酚从在 GC 电极上的不可逆电极反应转变为准可逆的电极反应, 峰峰电位差为 310mV , 比在玻碳电极上减少了 150mV , 而氧化峰电位减少了 120mV . 对于对苯二酚来说, 可观察到类似的现象 (见表 1). 显然, PPy/GC 电极对此二种酚有较显著的催化作用.

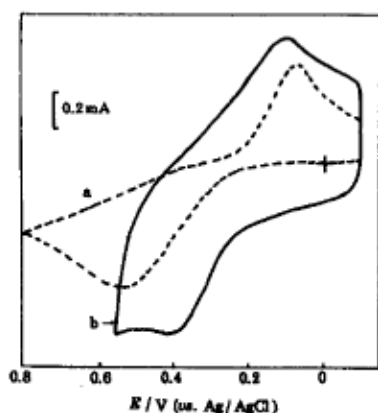


图 1 儿茶酚在 GC(a) 和 PPy/GC(b) 电极上的循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammograms of catechol

Electrolyte: $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ phosphate and $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl solution (pH=6.8). Scan rate: $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.
Electrode: (a) GC. (b) PPy/GC

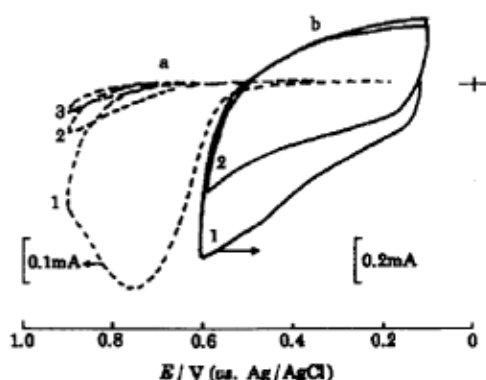


图 2 间苯二酚在 GC(a) 和 PPy/GC(b) 电极上的循环伏安图

Fig.2 Cyclic voltammograms of resorcinol on GC (a) and PPy/GC (b) electrode

Figures indicate the cycle number. Background solutions are same as Fig.1. Scan rate: $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图 2 为间苯二酚在 GC 电极 (a) 和 PPy/GC 电极 (b) 上的循环伏安图. 间苯二酚的电化学行为与儿茶酚和对苯二酚完全不同, 在循环伏安图上只出现一个氧化峰而无还原峰, 属于伴随着后行化学反应的电极反应机理. 随扫描次数的增加, 氧化峰电流急剧下

降, 扫描三圈后, 循环伏安图上无任何 Faraday 电流. 此循环伏安图与电化学聚合非活性的聚合物的过程十分相似, 所以也有可能是电极表面形成了某种电非活性聚合物所致^[6]. 间苯二酚在 PPy/GC 电极上的氧化峰在 0.48V, 比在 GC 电极上降低了 270mV, 说明 PPy 膜对间苯二酚也有较好的催化作用. 图中看不到间苯二酚的还原峰, 与在 GC 电极上的循环伏安图类似, 经过几圈扫描后循环伏安图只显示出 PPy 膜的背景电流, 说明间苯二酚也可在 PPy 膜表面电聚合生成非电活性聚合物, 阻碍了电子传递.

2.2 旋转圆盘电极上的动力学行为

图 3 为儿茶酚在旋转 PPy/GC 电极上的伏安图. 与 GC 电极相比可知, 由于 PPy 膜对儿茶酚的催化作用, 出现稳态扩散电流的电位比在 GC 电极上大大降低. 根据文献^[7], 旋转圆盘电极上的电流符合 Koutecky-Levich 方程:

$$1/i = 1/i_k + 1/i_{lev} \quad (1)$$

其中

$$i_k = nFAkc^* \quad (2)$$

$$i_{lev} = 0.62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c^* \quad (3)$$

上式中 i 为实验测得的盘电流, i_k 为动力学电流, i_{lev} 为 Levich 电流. A 为电极面积, ν 为溶液的动力学粘度, D 和 c^* 分别为反应物的扩散系数和浓度, ω 为盘电极的转速.

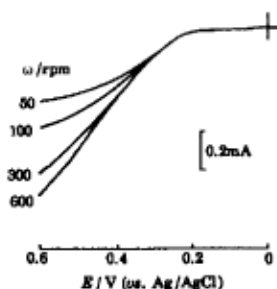


图 3 儿茶酚在旋转 PPy/GC 电极上的循环伏安图

Fig.3 Voltammograms of catechol on rotating PPy/GC electrode. Scan rate: $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Figures indicate the rotating rate. Solution are same as Fig.1

以 $1/i$ 对 $\omega^{-1/2}$ 作图可得直线, 由直线的截距可求得 i_k 值, 进而根据 (2) 式求出异相电子传递速率常数 k . 在不同电位下确定 k 值, 便可根据 Butler-Volmer 公式 (4) 求得异相电子传递标准速率常数 k^0 .

$$k = k^0 \exp[(1 - \alpha)nF/RT(E - E^0')] \quad (4)$$

根据 Andrieux 和 Saveant 等人^[8,9] 提出的聚合物膜修饰电极上的电催化反应理论, 电流应包括反应物在膜/溶液界面上发生反应产生的电流及反应物扩散进膜内与膜内的活性

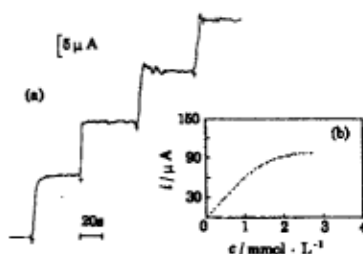


图 4 (a) 儿茶酚在 PPy 电极上的电流响应曲线, (b) 儿茶酚的校正曲线

Fig.4 (a) Current response of catechol on PPy/GC electrode, Applied potential: $+0.4\text{V}$. Solution is same as Fig.1

(b) Calibration curve of catechol

中心反应所产生的电流等, 他们认为聚合物膜上的动力学过程可用类似 Koutecky-Levich 方程的形式描述:

$$1/i = 1/i_F + 1/i_A \quad (5)$$

其中 i_A 为在裸电极上的 Levich 电流, i_F 为实际测得的聚合物膜上电极反应的 Koutecky-Levich 曲线的截距, 是各种动力学因素的总效果, 数学处理十分复杂, 只有在某些极限情况下才能用于实际问题的定量处理. 如果仍将此动力电流表达成与 (2) 式相同的形式:

$$i_F = nFAk'c^* \quad (6)$$

则可求出不同电位下的 k' 值, 此值为表观异相电子传递速率常数, 包含了各种动力学因素的影响. 从这些 k' 值根据 (4) 式可求出表观异相电子传递标准速率常数 k° , 此 k° 即为将 PPy 膜看作电极, 儿茶酚和对苯二酚在此电极上电子传递的动力学参数. 以 $1/i$ 对 $\omega^{-1/2}$ 作图, 求出 k' 值后以 $\ln k'$ 对 $(E - E^{\circ})$ 作图, 根据直线的斜率求出 k° 值见表 1.

表 1 三种苯二酚在 GC 电极和 PPy/GC 电极上反应的动力学参数
Table 1 Kinetic parameters of dihydroxyphenylene on GC and PPy/GC electrodes

	GC			PPy/GC		
	catechol	hydroquinone	resorcinol	catechol	hydroquinone	resorcinol
E_{pa}/V	0.53	0.34	0.75	0.41	0.27	0.48
E_{pc}/V	0.07	0.02	—	0.10	0.04	—
$\Delta E_p/mV$	460	320	—	310	230	—
$10^4 k^{\circ}/cm \cdot s^{-1}$	3.2	4.1	—	9.6	47.0	—

从表 1 可看出, 儿茶酚和对苯二酚在 PPy/GC 膜电极上反应的异相电子传递标准速率常数有较大的提高. 二者 PPy/GC 电极上的 k° 值分别比它们在 GC 电极上的反应提高了 3 倍和 11.5 倍. PPy 膜电极对这三种酚类的催化作用和抗坏血酸在 PPy 膜电极上的催化作用相似^[4], 可能是由于聚合物链和反应物分子之间的相互作用的结果. PPy 膜对儿茶酚和对苯二酚催化效率的差异反映了取代基位置对电子传递空间位阻效应的影响.

2.3 儿茶酚的检测

从表 1 中可看到, 儿茶酚在 PPy/GC 电极上的氧化峰电位比在 GC 电极上降低了 120mV, 这样就有可能在相对较低的电位下检测儿茶酚的含量, 避免电活性杂质的干扰. 将聚合好的 PPy/GC 电极放入空白缓冲溶液中 (pH=6.8), 将电位置于 0.4V 直至电流衰减为零, 在中等搅拌速度下, 用微量注射器每次加入 10 μ L 0.2mol \cdot dm⁻³ 的儿茶酚溶液. 图 4(a) 为电流响应曲线. 由图可见, 电极对儿茶酚的响应时间非常短, 加入儿茶酚后不到 1 秒即可达到稳态响应电流. 以稳态响应电流对儿茶酚浓度作图如图 4(b) 所示, 在 0.2mmol \cdot dm⁻³ ~ 1.2mmol \cdot dm⁻³ 范围内, 稳态电流响应与儿茶酚浓度成线性关系, 检测上限可达 ~ 2mmol \cdot dm⁻³. 如果进一步优化聚合条件, 相信此种修饰电极对儿茶酚的线性响应范围可以得到进一步增加.

参 考 文 献

- 1 Borman S. *Anal. Chem.*, **1987**, **59**:1091A
- 2 Hillman A R, in *Electrochemical Science & Technology of Polymers*, ed. Linford R G. Amsterdam, Elsevier Applied Sciences, Amsterdam, 1987, pp. 103-291
- 3 Ikeda O, Okabayashi K, Yoshida N, Tamura H. *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, **191**:157
- 4 Saraceno R A, Pack J G, Ewing A G. *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, **197**:265
- 5 Dong S, Ding J. *Synth. Met.*, **1988**, **24**:273
- 6 Geise R J, Adams J M, Barone N J, Yacynych A M. *Biosensors & Bioelectronics*, **1991**, **6**:151
- 7 巴德 A J, 福克纳 L R. 电化学方法, 北京: 化学工业出版社, 1986 年, 第八章
- 8 Andrieux C P, Saveant J M. *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, **134**:163
- 9 Anson F C, Saveant J M, Shigehara K. *J. Phys. Chem.*, **1983**, **87**:214

Electrocatalytic Oxidation of Dihydric Phenol on Polypyrrole Film Modified Electrodes

Li Yijun Liu Junli Dong Shaojun

(Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The electrochemical behavior of catechol, hydroquinone and resorcinol on GC and PPy/GC electrode surface were studied by CV and RDE method. The results indicated that these three substances could be oxidized electrocatalytically on PPy film electrode. The possibility of fabrication of amperometric electrochemical sensor for catechol was also studied.

Keywords: Catechol, Polypyrrole, Modified electrode, Sensor