

微球状 Co_3O_4 修饰电极检测邻苯二酚

武媛媛, 晋日亚*, 乔怡娜, 刘晶敏, 周俊

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要:采用水热法在 400℃ 的条件下煅烧并形成 Co_3O_4 微球, 通过 XRD 粉末衍射、SEM 等对 Co_3O_4 结构及形貌进行表征, 并用循环伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV) 和电化学阻抗谱法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 对 Co_3O_4 的电化学性能进行表征。利用 Co_3O_4 修饰玻碳电极 ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$) 并通过方波伏安法 (Square wave voltammetry, SWV) 检测邻苯二酚, 在 3.3~33 $\mu\text{mol/L}$ 的浓度范围内, 邻苯二酚浓度和峰电流值呈线性关系, 回归方程的相关系数为 0.995, 检测限 (LOD) 为 0.42 $\mu\text{mol/L}$ (3σ 法), 灵敏度为 0.029 $\mu\text{A}\cdot(\mu\text{mol/L})^{-1}$ 。同时进行了电极的稳定性实验, 经 10 次循环, 其峰电流的相对标准偏差 (RSD) 为 0.25%。还对实际水样进行加标回收实验, 该电极对实际水样的检测呈现出良好的性能。

关键词:微球状 Co_3O_4 ; 电化学检测; 方波伏安法; 邻苯二酚

中图分类号: TB34; X5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)10-0134-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.10.032

Determination of catechol by using Co_3O_4 microsphere modified electrode

WU Yuan-yuan, JIN Ri-ya*, QIAO Yi-na, LIU Jing-min, ZHOU Jun

(School of Chemical and Environmental Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The Co_3O_4 microspheres are synthesized through hydrothermal method calcining at 400℃. The structure and morphology of Co_3O_4 microspheres obtained are characterized by X-ray power diffraction (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM). The electrochemical performances of Co_3O_4 microspheres are characterized by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Glassy carbon electrode (GCE) is modified by Co_3O_4 microspheres. Then $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ electrode is used to detect catechol by square wave voltammetry (SWV) method. Results show that if the concentration of catechol is in the range of 3.3 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ to 33 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the concentration of catechol is linear with peak current value with the correlation coefficient of regression equation being 0.995. The detection limit is 0.42 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3σ method) and the sensitivity is 0.029 $\mu\text{A}\cdot(\mu\text{mol/L})^{-1}$. Besides, the stability of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ electrode is also detected through experiments, and results indicate that the relative standard deviation (RSD) for peak current is 0.25% after 10 cycles. It is also applied to the determination of catechol in real water samples using the standard addition method and exhibits a good performance as well.

Key words: Co_3O_4 microsphere; electrochemical detection; square wave voltammetry; catechol

邻苯二酚是二羟基苯的异构体, 作为重要的化工原料广泛应用于制革、化妆品、农药、香料、医药、染料、药物和摄影等行业^[1-3], 因此, 化工行业的废水中含有大量的邻苯二酚及其同系物等有机污染物。邻苯二酚在很低的浓度下也具有很高的毒性, 且难降解, 易经食物链进入动、植物体内, 进而进入人体, 对人体和环境造成很大的危害^[4]。传统检测邻苯二酚的方法有: 高效液相色谱-紫外检测法^[5]、气相色谱/质谱联用^[6]、化学发光^[7]、同步荧光^[8]和基于 pH 的流动注射分析^[9]等, 这些方法在精确检测邻苯二酚的同时还具有耗时多、人工成本和经济成本大等缺点。相比于传统方法, 电化学检测方法具有成本低、响应速度快、选择性好、灵敏度高等优点^[10-11], 吸引了国内外学者的广泛关注。到目前为止, 已有许多学者应用各种电极材料检测邻苯二

酚^[12-15], 并具有良好的长期稳定性和重现性, 在实际水样中的检测性能良好。

近年来, 国内外对微米、纳米级的过渡金属氧化物做电极材料都有极大的关注, Co_3O_4 是一种重要的过渡金属氧化物, 并广泛应用于催化剂、气体传感器、磁性材料、锂离子电池电极、超级电容器等方面^[16-18], 笔者通过水热法合成 Co_3O_4 微球, 并将其用作电极修饰材料, 对邻苯二酚进行电化学检测, 并通过多种方法对其性能进行表征。

1 实验

1.1 实验仪器和药品

电化学工作站 (CHI660e), 上海辰华仪器有限公司生产; 超高分辨钨灯丝扫描电镜 (SU-3500), 天美 (中国) 科学仪器有限公司生产; 多功能 X 射线衍

收稿日期: 2017-04-20

作者简介: 武媛媛 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境功能材料, 18235149023@163.com; 晋日亚 (1968-), 男, 工学博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为环境安全、三废污染控制及其资源化技术, 通讯联系人, jrya@nuc.edu.cn。

射仪(Ultima IV),北京理化赛思科技有限公司生产;电子天平(AL204),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产。

硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),天津市河东区红岩试剂厂生产;尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$),天津市北辰方正试剂厂生产;氟化铵(NH_4F),天津市登峰化学试剂厂生产;邻苯二酚($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$),天津市光复精细化工研究所生产; $0.05 \mu\text{m}$ 氧化铝抛光粉(Al_2O_3),上海三磨实业有限公司生产。以上试剂均为分析纯,使用前没有进行进一步纯化。实验用水为超纯水(标准型超纯水机,WP-UPT-10型,四川沃特水处理设备有限公司生产),电阻为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2 制备 Co_3O_4 及修饰电极

采用水热法合成 Co_3O_4 ,制备过程中未使用任何表面活性剂。具体制备过程如下:取 $2 \text{ mmol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $8 \text{ mmol NH}_4\text{F}$ 和 $15 \text{ mmol CO}(\text{NH}_2)_2$,溶于 40 mL 去离子水中,在室温下磁力搅拌 30 min ,使其成为均一透明溶液。将混合溶液移至 50 mL 聚四氟乙烯作内衬的不锈钢高压釜中。将高压釜放入烘箱内,在 110°C 的条件下反应 10 h 。反应结束后待高压釜冷却至室温,离心收集反应后粉紫色的样品,并用去离子水和乙醇分别清洗 4 次,并在 60°C 恒温干燥箱中干燥 6 h 。然后,将样品置于 400°C 的中温箱式马弗炉中煅烧 3 h ,得到黑色的 Co_3O_4 粉末。

将 $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末倒于抛光绒布上,用蒸馏水将其稀释至水浆,在绒布上打磨至镜面光滑,将玻碳电极置于去离子水中超声处理 1 min ,氮气吹 5 min ,备用。用移液枪取 $10 \mu\text{L}$ 分散均匀的 1 mg/mL 的 Co_3O_4 溶液滴至打磨好的玻碳电极表面,常温下自然晾干,制得 Co_3O_4 修饰的玻碳电极。

1.3 分析方法

采用 X-射线衍射(XRD)对 Co_3O_4 进行晶体结构的表征,采用扫描电子显微镜(SEM)对制备的 Co_3O_4 表面进行表征。利用上海辰华公司生产的 CHI660e 电化学工作站对制备的 Co_3O_4 进行循环伏安曲线(Cyclic Voltammetry, CV)和电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)测试,表征其电化学性能。采用方波伏安法(Square wave voltammetry, SWV)检测水中痕量的邻苯二酚,该检测分为 3 个步骤:①富集,选用电流-时间曲线($i-t$ 曲线),富集过程中打开磁力搅拌器,富集电压为 0 V ,富集时间为 120 s ;②用 SWV 进行检测,溶出过程要将其磁力搅拌器关闭,溶出的电压窗口为 $0.1 \sim 0.6 \text{ V}$,邻苯二酚的浓度范围为 $3.3 \sim 33 \mu\text{mol/L}$;

③脱富,选用 $i-t$ 曲线,脱富的过程要将磁力搅拌器打开,脱富电压为 0.7 V ,脱富时间为 270 s 。

在邻苯二酚浓度为 $9.9 \mu\text{mol/L}$ 的条件下进行 10 次方波溶出伏安循环,以证明 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 的稳定性。

1.4 实际水样检测

为了进一步证明制备的工作电极在实际水样中检测邻苯二酚同样适用,对实际样品(自来水、汾河水)中的邻苯二酚进行标准加标回收测定。浓度分别为 $5 \mu\text{mol/L}$ 和 $10 \mu\text{mol/L}$ 的邻苯二酚分别添加到每个样品中进行方波伏安测定。

2 实验结果与讨论

2.1 Co_3O_4 材料的表征

Co_3O_4 的 XRD 表征如图 1 所示。由图 1 中可以看出,所有衍射峰都可以从标准的 pdf 卡片(JCPDS card no. 42-1467)中找到,表明制备的 Co_3O_4 是一个纯的面心立方相的晶体。

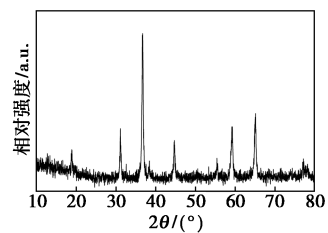


图 1 Co_3O_4 的 XRD 图

Co_3O_4 的 SEM 照片如图 2 所示。从图 2 中可以看到大量光滑、大小均一,粒径约在 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 的球状 Co_3O_4 颗粒,微球形的 Co_3O_4 具有较大的比表面积,有利于被检测的邻苯二酚吸附在其表面,发生氧化还原反应。

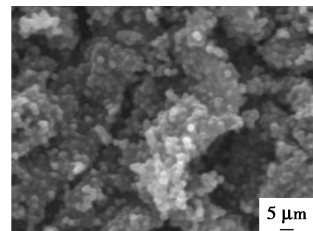
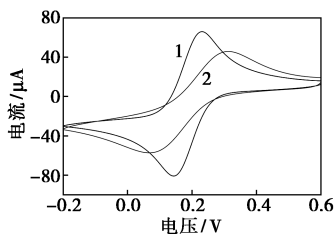


图 2 微球状 Co_3O_4 的 SEM 图

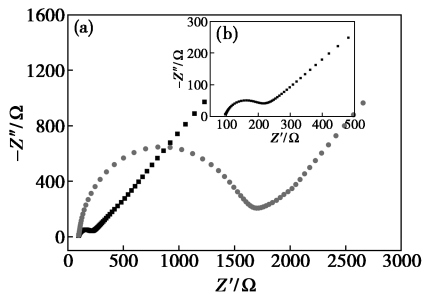
2.2 Co_3O_4 修饰电极的表征

裸玻碳电极和 Co_3O_4 修饰电极的 CV 曲线如图 3 所示,裸玻碳电极和 Co_3O_4 修饰电极的 EIS 曲线如图 4 所示。由图 3 可以看出, Co_3O_4 成功修饰在电极上, Co_3O_4 对电子在电极表面的传输速度有一定的阻碍作用。



1—裸玻碳电极;2—Co₃O₄ 修饰电极

图 3 裸玻碳电极和 Co₃O₄ 修饰电极的 CV 曲线



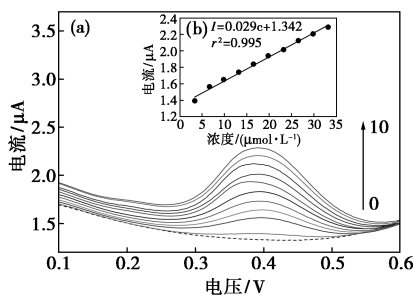
1—裸玻碳电极;2—Co₃O₄ 修饰电极

图 4 裸玻碳电极和 Co₃O₄ 修饰电极阻抗曲线

交流阻抗图由 2 部分组成,即呈半圆形的高频区和直线形的低频区。高频区的半圆直径等同于电子转移电阻,发生在电极表面;而低频区直线的斜率越小,表示电阻值越大,该过程由扩散控制的。从图 4 中可以看出,裸玻碳电极的电化学阻抗比较小,该电极反应比较容易发生。而 Co₃O₄ 修饰电极的高频区,Co₃O₄ 修饰电极的电化学阻抗较大,Co₃O₄ 修饰到玻碳电极上在一定程度上阻碍了电极表面电子的传输,低频区的斜线与 X 轴的夹角与玻碳电极的夹角相似,表明 Co₃O₄ 修饰电极的电极反应也比较容易发生。此结果与 CV 测试结果一致。

2.3 对痕量邻苯二酚检测分析

Co₃O₄ 修饰电极检测水中邻苯二酚的方波伏安曲线如图 5 所示,在 0.1 mol/L 的 PBS (pH 5.8) 缓冲溶液中用方波伏安法检测邻苯二酚,在该实验条件下,邻苯二酚的溶出峰在 0.4 V 处出现。邻苯二酚的浓度范围为 3.3~33 μmol/L,由图 5 可以看出,随着邻苯二酚浓度的升高,峰电流也在有规律地增加。邻苯二酚浓度与峰电流直线的回归曲线如图 5 中插图所示,经拟合,证实 Co₃O₄ 修饰电极检测的邻苯二酚的浓度与电流呈线性关系,其回归方程为 $I = 0.029c + 1.342$,回归系数 $r^2 = 0.995$,经计算,其检测限 $LOD = 0.42 \mu\text{mol/L}$ (3σ 法),灵敏度为 $0.029 \mu\text{A}/(\mu\text{mol/L})$,结果表明,Co₃O₄ 修饰电极可以用于邻苯二酚的检测。



0—空白;1—3.3 μmol/L;2—6.6 μmol/L;3—9.9 μmol/L;
4—13.2 μmol/L;5—16.5 μmol/L;6—19.8 μmol/L;
7—23.1 μmol/L;8—26.4 μmol/L;9—29.7 μmol/L;
10—33.3 μmol/L

图 5 Co₃O₄/GCE 修饰电极的方波伏安曲线
(内插图浓度为峰电流曲线)

在邻苯二酚浓度为 9.9 μmol/L 的条件下,经 10 次方波伏安法检测邻苯二酚如图 6 所示。从图 6 可以看出,在同一浓度下重复检测 10 次,邻苯二酚的溶出电流值相差很小,经计算,溶出峰电流的相对标准偏差 (RSD) 为 0.25%,表明该电极对邻苯二酚的检测具有良好的稳定性。

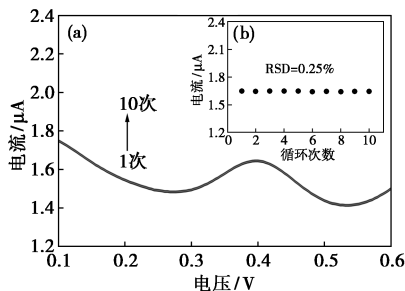


图 6 邻苯二酚重复检测 10 次方波伏安曲线
(内插图为峰电流和检测次数的关系)

2.4 实际样品检测分析

采用加标回收法测定了 2 个实际样品中邻苯二酚的浓度,结果如表 1 所示。结果表明,制备的 Co₃O₄ 修饰电极是一种可靠、有效的对苯二酚检测的电化学传感器。此外,其他污染物在水样中的干扰几乎可以忽略不计。

表 1 邻苯二酚实际样品检测 (n=3)

样品	邻苯二酚 加入量/ (μmol·L ⁻¹)	峰电流/ μA	邻苯二酚 检出量/ (μmol·L ⁻¹)	回收率/ %	RSD/ %
自来水	5	1.492±0.0002	4.9±0.1	98.37	0.6
	10	1.638±0.0003	10.2±0.1	103.32	0.2
汾河水	5	1.487±0.0007	5.1±0.2	102.79	1.7
	10	1.643±0.0005	10.4±0.3	105.21	1.4

3 结论

(1) 利用水热法合成了面心立方晶形的 Co_3O_4 微球, 结果表明, 制备的 Co_3O_4 表面光滑、大小均一, 粒径约在 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 。

(2) CV 和 EIS 分析结果表明, 在不掺杂其他任何修饰剂的情况下, Co_3O_4 成功修饰到玻碳电极上, 且二者结果都证明仅有 Co_3O_4 修饰在电极表面时, 在一定程度上阻碍了电极表面电子的传输。

(3) 通过方波伏安溶出法检测邻苯二酚的实验结果表明, 在 $3.3\sim 33\ \mu\text{mol/L}$ 的浓度范围内, 邻苯二酚浓度与溶出峰电流的大小呈线性关系, 回归方程的相关系数 r^2 为 0.995, 检测限为 $1.92\ \mu\text{mol/L}$ 。

(4) 在 $9.9\ \mu\text{mol/L}$ 的浓度下进行 10 次方波伏安法检测, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.25%。

(5) 对实际样品检测的结果表明, 制备的 Co_3O_4 修饰电极是一种可靠、有效的对苯二酚检测的电化学传感器, 其快速、准确、低成本、稳定性好的特点使其具有很大的应用前景。

参考文献

- [1] Qu Jianying, Wang Yong, Dong Ying, *et al.* Sensitive determination of catechol using a glassy carbon electrode modified with *L*-cysteine and ZnS: Ni/ZnS quantum dots [J]. *Anal Methods*, 2015, 7(11): 260–265.
- [2] Tang Lin, Zhou Yaoyu, Zeng Guangming, *et al.* A tyrosinase biosensor based on ordered mesoporous carbon-Au/*L*-lysine/Au nanoparticles for simultaneous determination of hydroquinone and catechol [J]. *Analyst*, 2013, 138(4): 3552–3560.
- [3] Dong Yongping, Zhou Ying, Wang Jiao, *et al.* Electrogenated chemiluminescence of quantum dots with lucigenin as coreactant for sensitive detection of catechol [J]. *Talanta*, 2016, 146(8): 266–271.
- [4] Fu Jiapeng, Pang Zengyuan, Jie Yang, *et al.* Hydrothermal growth of Ag-doped ZnO nanoparticles on electrospun cellulose nanofibrous mats for catechol detection [J]. *Electroanalysis*, 2015, 27(6): 1490–1497.
- [5] Dykstra Peter, Hao Junjie, Koev Stephan T, *et al.* An optical MEMS sensor utilizing a chitosan film for catechol detection [J]. *Sensors and Actuators B*, 2009, 138(2): 64–70.
- [6] Moldoveanu Serban C, Kiser Melissa. Gas chromatography/mass spectrometry versus liquid chromatography/fluorescence detection in the analysis of phenols in mainstream cigarette smoke [J]. *J Chromatogr. A*, 2007, 1141(1): 90–97.
- [7] Li Hao, Kong Weiqian, Liu Juan, *et al.* Fluorescent N-doped carbon dots for both cellular imaging and highly-sensitive catechol detection [J]. *Carbon*, 2015, 91(4): 66–75.
- [8] Takahiro Kanamori, Muneki Isokawa, Takashi Funatsu, *et al.* Development of analytical method for catechol compounds in mouse urine using hydrophilic interaction liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *Journal of Chromatography B*, 2015, 985(2): 142–148.
- [9] Marcelo F Pistonesi, Di Nezio María Susana, Centurión María Eugenia, *et al.* Determination of phenol, resorcinol and hydroquinone in air samples by synchronous fluorescence using partial least-squares (PLS) [J]. *Talanta*, 2006, 69(5): 1265–1268.
- [10] Mbouguen J K, Ngameni E, Walcarius A. Quaternary ammonium functionalized clay film electrodes modified with polyphenol oxidase for the sensitive detection of catechol [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, 23(2): 269–275.
- [11] Tay Siok-Wei, Hong Liang, Liu Zhaolin. Generation of high spin state in the spinel Co_3O_4 nano-domains through interfacial induction [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 100(12): 60–67.
- [12] Jiang Yimin, Jia Lingpu, Yu Shengjiao, *et al.* An In-ZnO nanosheet-modified carbon nanotube-polyimide film sensor for catechol detection [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(2): 6656–6662.
- [13] Ju Seo Hee, Kang Yunchan. Effects of dopant materials on the characteristics of the nano-sized Co_3O_4 powders prepared by spray pyrolysis [J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2010, 11(5): 527–532.
- [14] Yue Xiaoyue, Pang Shuping, Han Pengxian, *et al.* Carbon nanotubes/carbon paper composite electrode for sensitive detection of catechol in the presence of hydroquinone [J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 34(7): 356–359.
- [15] Fu Jiapeng, Li Dawei, Li Guohui, *et al.* Carboxymethyl cellulose assisted immobilization of silver nanoparticles onto cellulose nanofibers for the detection of catechol [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 738(11): 92–99.
- [16] Ge Danhua, Geng Hongbo, Wang Jiaqing, *et al.* Porous nano-structured Co_3O_4 anode materials generated from coordination-driven self-assembled aggregates for advanced lithium ion Batteries [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(6): 9689–9694.
- [17] Makhlof M T, Abu-Zied B M, Mansoure T H, *et al.* Nanocrystalline Co_3O_4 spinel prepared by combustion method as a catalyst for direct decomposition of N_2O [J]. *Research and Reviews: Journal of Chemistry*, 2015, 4(4): 14–25.
- [18] Kang Jin Gu, Ko Young Dae, Park Jae Gwan, *et al.* Origin of capacity fading in nano-sized Co_3O_4 electrodes: Electrochemical impedance spectroscopy study [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2008, 3(10): 390–394. ■