

基于生物质碳材料的对硝基酚电化学传感器

高 阳¹, 韩鹏程¹, 郜名芳¹, 张 翔², 朱西挺¹, 张跃华^{1*}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²南通市生态环境监控中心, 江苏 南通

收稿日期: 2022年7月21日; 录用日期: 2022年8月16日; 发布日期: 2022年8月23日

摘 要

采用焦糖爆米花制备多孔生物质碳并用于修饰玻碳电极, 提出了一种对硝基酚的电化学传感器。通过对比扫速、pH等的影响, 探索最佳测试条件。在1~200 μM 之间对硝基酚的浓度与峰电流线性相关, 检测限为0.23 μM 。相对于其他一些对硝基酚的传感器, 检测限稍高, 性能稍差。原因可能是与爆米花本身结构有关, 部分纤维素不能通过后处理清除干净, 导致其电化学响应较弱。

关键词

多孔碳, 电化学, 传感器, 对硝基酚

p-Nitrophenol Electrochemical Sensor Based on Biomass Carbon Material

Yang Gao¹, Pengcheng Han¹, Mingfang Gao¹, Xiang Zhang², Xiting Zhu¹, Yuehua Zhang^{1*}

¹College of Chemistry and Chemical engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Nantong Ecological Environment Monitoring Center, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 21st, 2022; accepted: Aug. 16th, 2022; published: Aug. 23rd, 2022

Abstract

A p-nitrophenol sensor (p-NP) was proposed by porous carbon materials (PCMPC) prepared from caramel popcorn. The optimal test conditions were investigated by comparing the effects of scanning rates, pH and so on. The lower detection limits were found to be 0.23 μM and the range of linear relationship was 1~200 μM . Compared with other p-nitrophenol sensors, its detection limit is higher and the performance is worse. It probably has something to do with the structure of the popcorn. Part of cellulose could not be cleaned by post-treatment, resulted in weak electrochemical response.

*通讯作者。

Keywords

Porous Carbon, Electrochemistry, Sensor, P-Nitrophenol

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

日益严重的环境污染迫使人们寻找新的解决方法,用来检测环境中痕量的污染物。在众多的有机污染物中,硝基酚(p-NP)因其对人类、动物和植物的毒性作用而引起了人们的极大关注。这些污染物在生产、运输、使用过程中将排放到环境中,包括土壤、湖泊、河流和地下水等。氮氧化物经光化学反应生成硝基苯酚衍生物[1]。p-NP 很容易通过皮肤和粘膜进入体内,对哺乳动物胚胎、脏器均有毒性[2]。此外,p-NP 由于结构稳定,不易降解,因此,寻找有效可靠的方法对环境样品中的 p-NP 在低浓度水平下进行分析。

传统检测 p-NP 的方法包括色谱法[3]、毛细管电泳法[4]、荧光法[5]和分光光度法[6],但这些通常需要大型的仪器,分析过程冗杂,分析时间长。在这种情况下,电化学分析法由于其便利、可以原位检测和分析快速等各种优点,在 p-NP 的检测中受到了广泛的关注。Zhou 等[7]提出了一种电化学传感器用来检测 p-NP。合成了(2-羧基甲基)硫代-β-环糊精(AcSCD),并将其修饰金纳米粒子(AcSCD-AuNPs),将 AcSCD-AuNPs 引入介孔碳上制备了一种新型电极材料用于检测 p-NP。结果表明:线性范围为 0.1~10 μM 和 10~350 μM,检测限为 3.63 μg mL⁻¹。Chaudhary [8]报道了通过合成氧化钆纳米粒子,作为一种高效的电催化材料用于 p-NP 的检测。Anbumannan [9]制备了一种基于多壁碳纳米管/二氧化锰的纳米复合材料,用于水介质中微量 p-NP 检测的电化学传感器。其线性范围是 30~475 μM,检测限为 0.64 μM。

本文选取爆米花作为优质碳源,采用化学活化一步合成多孔生物质碳材料(PCMPC),用于 p-NP 的测定。利用循环伏安法(CV)等方法研究了 PCMPC/GCE 的选择性和稳定性。该研究有望用于测定实际水样中的 p-NP。

2. 实验部分

2.1. 试剂及仪器

对硝基酚从阿拉丁化学试剂公司购入。其他化学品均为分析级化学品,使用时无需进一步净化。实验用水来自 UIUPURE(UPC-I-10T)系统。

实验使用的是上海辰华 CHI660E 电化学工作站。在室温下(约 300 K),在含有 10 mL PBS 溶液的电解槽中进行。采用传统三电极系统,工作电极为裸或修饰的玻碳电极(上海辰华, $d = 3$ mm),对电极选取铂丝,参比电极则是饱和甘汞电极(上海雷磁)。用 pH-3c 数字 pH 计(上海雷磁)测量缓冲液的 pH 值。X 射线光电子能谱(XPS)在扫描 X 射线微探针 PHI Quantera II (Ulvac-PHI, INC)和 C60 枪上进行。用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker-D8-advance, Cu $k\alpha$ 辐射 $k = 0.15418$ nm)研究其结构。用扫描电子显微镜(SEM, Gemini SEM 300)和透射电子显微镜(TEM, je-2100hr)对其形貌进行表征。

2.2. 修饰电极的制备

焦糖味爆米花购买于当地超市,直接粉碎后过筛。称取一定质量的 KOH 也用研钵碾碎,按照质量比

KOH:C = 1:3 的放置在瓷舟中, 然后在氮气环境下, 管式炉中进行直接碳化。升温速率为 $4^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 氮气的流速为 15 mL min^{-1} 。碳化结束先后用 2 M HCl 和超纯水清洗 3 次。然后, 室温干燥 36 h 。将此法得到的材料记作 PCMPC, 控制不加 KOH 的对照组记为未活化 PCMPC。取 1 mg PCMPC 超声分散在 1 mL DMF 中, 并在后续实验中确定最优修饰量为 $4\text{ }\mu\text{L}$ 。

依次用 $1.0, 0.3$ 和 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 的氧化铝粉末对玻碳电极进行反复抛光。将 $4\text{ }\mu\text{L}$ 浓度为 1 mg mL^{-1} 的 PCMPC 均匀悬液滴到抛光后的玻碳电极上, 并在室温下干燥以供进一步使用。

3. 结果与讨论

3.1. PCMPC 的表征

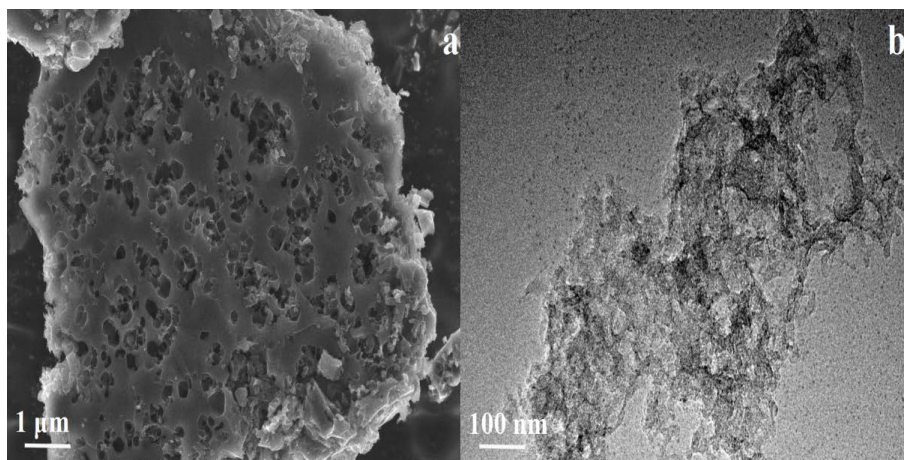


Figure 1. SEM(a) and TEM(b) of PCMPC

图 1. PCMPC 的扫描电镜 (a)和透射电镜(b)

用 SEM 和 TEM 对 PCMPC 的形貌进行了表征。如图 1 所示, PCMC 呈现圆盘状, 观察到不均匀的内部塌陷, 可能为 p-NP 提供运输的通道, 且表面的杂质不能通过碳化和后处理去除干净。

PCMPC 和未活化 PCMPC 的 XRD 图谱如图 2 所示。在 $2\theta = 24^{\circ}$ 处均出现宽而弱的鼓包峰, 在 43° 有弱 100 晶面的特征峰, 说明制得的多孔碳材料仍为无定形碳为主。

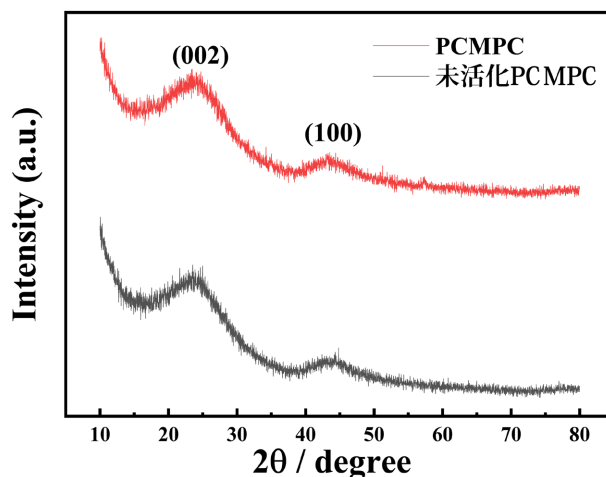


Figure 2. XRD patterns of PCMPC and unactivated PCMPC

图 2. PCMPC 和未活化 PCMPC 的 XRD 图谱

用 XPS 分析 PCMPC 表面的元素组成。如图 3a 所示, 样品表面主要含有 C、O。图 3b 和 3c 中, 分别对 C1s、O1s 进行分析, 碳主要有: C-OH (284.5 eV)、C-O-C (285.4 eV)、C=C (286 eV) 和 $\pi-\pi^*$ (287.1 eV) 等形式[10]。光谱在 531.2 eV、532 eV、533.4 eV 和 533.8 eV 处的峰分别为 O=C-OH、C-OH、C-O-C、H₂O 的形式[11]。

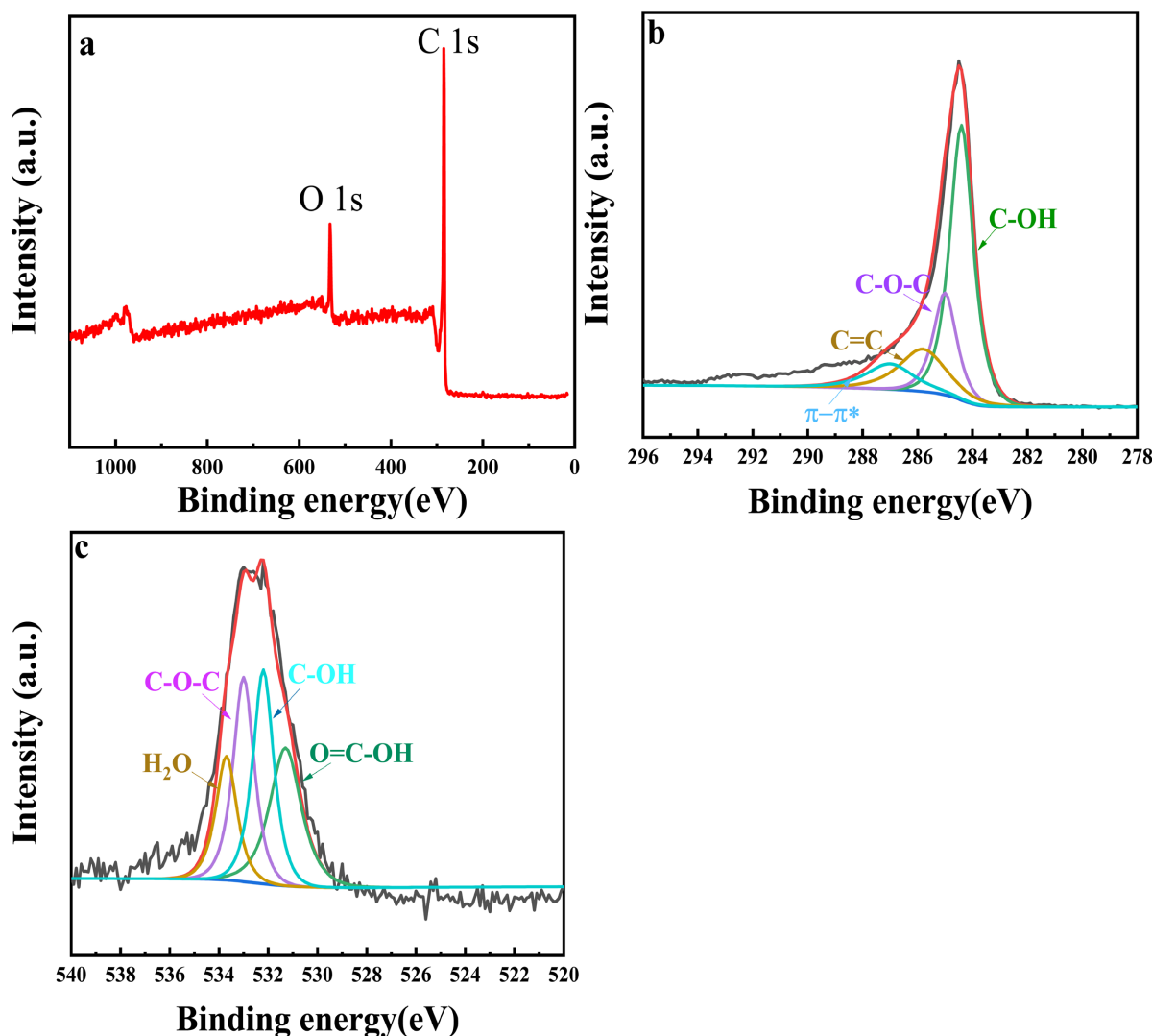


Figure 3. (a) XPS spectra of PCMPC. (b) XPS C1s spectrum of the PCMPC. (c) XPS O1s spectrum of the PCMPC

图 3. PCMPC 的 XPS 图(a), C1s 的分峰图(b), O1s 的分峰图(c)

3.2. 不同电极的电化学行为研究

图 4 为 PCMPC/GCE 上 p-NP 在 0.2 μ M PBS 中氧化还原的 CV 图。

由图 4 可见, 该曲线由 -0.7 V 处的一个还原峰和 0.1 V 左右的一对可逆峰组成。可能是因为硝基苯的自由基阴离子相对稳定。自由基的进一步还原、质子化和羟基的损失得到芳基亚硝基化合物。由于亚硝基的不稳定性, O 和 N 之间的双键容易质子化形成苯基羟胺中间体, 随后还原生成对芳基羟胺[12]。PCMPC/GCE 在空白 PBS 溶液中没有任何峰出现(曲线 b), 同比在含有 200 μ M p-NP 的 PBS 中有上述三个峰出现(曲线 c), 说明 PCMPC/GCE 可以对 p-NP 有电化学响应, 与同等条件下的 GCE 峰电流(曲线 a)

相比, 电流明显增强, 这可能与表面存在的含氧基团有关。

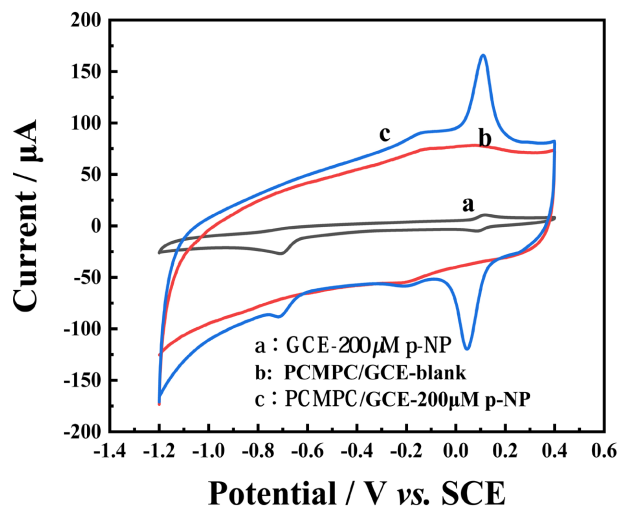


Figure 4. Cyclic voltammetry of the GCE(a) and PCMPC/GCE(c) in 0.2 M PBS containing 200 μM p-NP. Cyclic voltammetry of PCMPC/GCE(b) in 0.2 M PBS

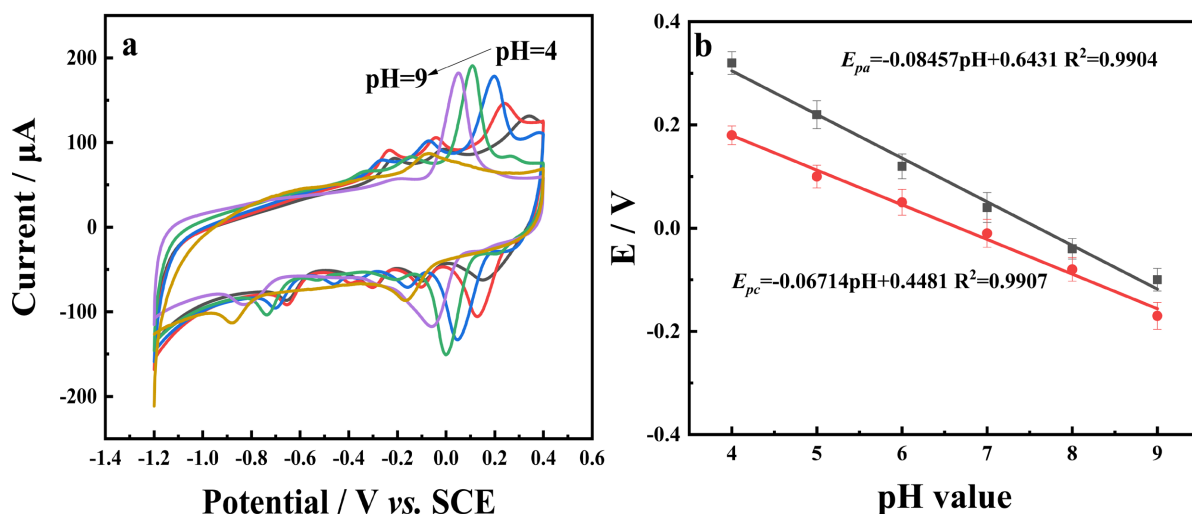
图 4. 玻碳电极 GCE(a)和修饰电极 PCMPC/GCE(c)在含有 200 μM p-NP 的 0.2 M PBS 中的 CV 曲线, 修饰电极 PCMPC/GCE(b)在空白 PBS 中的 CV 曲线, 扫描速率: 100 mV s^{-1}

3.3. pH 的影响

为了研究 pH 对 p-NP 氧化还原的影响, 采用 PCMPC/GCE 工作电极在不同 pH 的 PBS 溶液中进行循环伏安法测试。电流响应在 pH 值 4~7 之间逐渐增加, 在 7~9 之间下降(图 5a)。

如图 5a 所示, 随着 pH 值的增加, 氧化还原峰电位向负值移动。在这个范围内, pH 与峰电位之间存在关系如图 5b。方程为: $E_{pa} = -0.08457\text{pH} + 0.6431$, $R^2 = 0.9904$, $E_{pc} = -0.06714\text{pH} + 0.4481$, $R^2 = 0.9907$ 。

如图 5c 所示, pH 值为 7 时, 峰电流达到最大值。但当 pH 低于 7 时, 硝基的还原可能会受到 H^+ 的干扰。



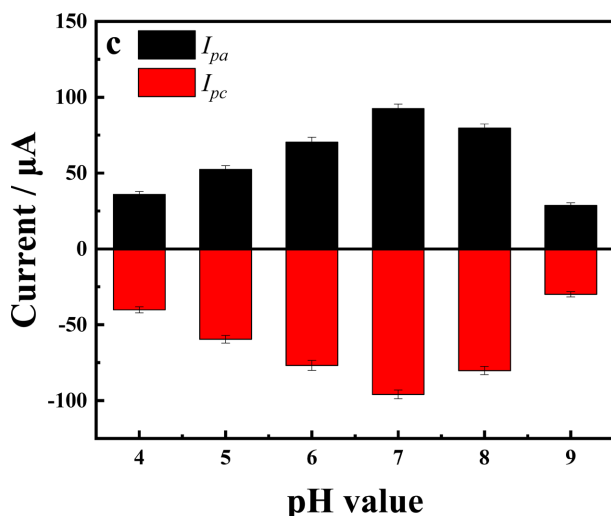


Figure 5. (a) CVs at PCMPC/GCE in PBS with different pH containing 200 μM p-NP. (b) Effect of pH value on the peak potentials. (c) Effect of pH value on the peak currents

图 5. 在不同 pH 的 PBS 溶液中, 200 μM p-NP 在 PCMPC/GCE 上的 CV 曲线(a); pH 值与氧化还原峰电位的关系(b); pH 值与氧化还原电流的关系(c)。扫描速率: 100 $mV s^{-1}$

3.4. 扫描速率的影响

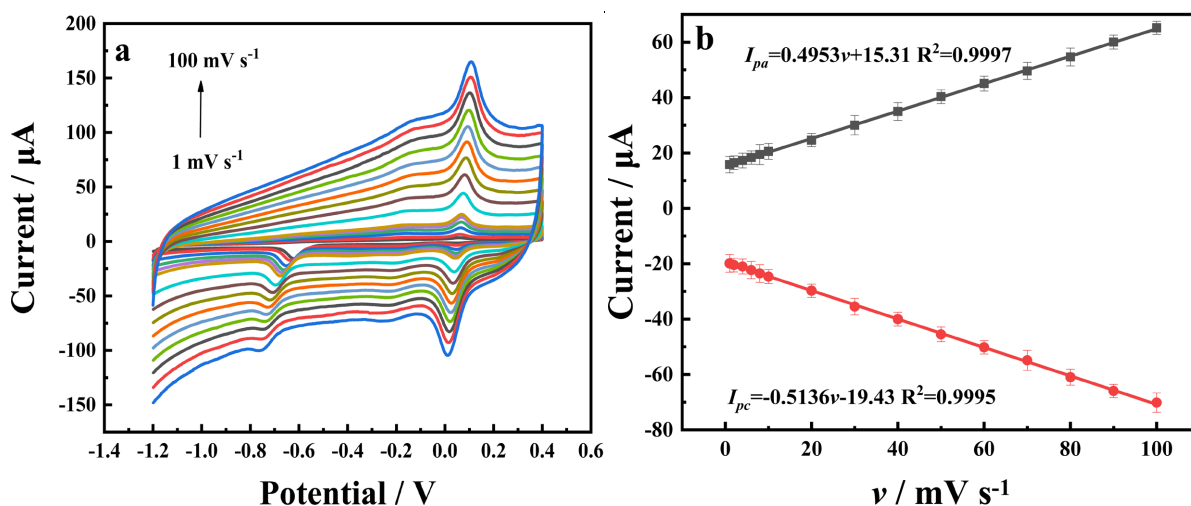


Figure 6. (a) CVs of 100 μM p-NP in PBS (pH 7.0) on the PCMPC/GCE with different scan rates ranging from 1 mVs^{-1} to 100 mVs^{-1} . (b) The dependence of peak current of p-NP on scan rate with different scan rates ranging from 1 mVs^{-1} to 100 mVs^{-1}

图 6. 不同扫速下 100 μM p-NP 在 PCMPC/GCE 上的 CV 曲线(a); 扫速与氧化还原峰电流之间的关系(b)

为了进一步研究 PCMPC/GCE 的电化学性能, 用 CV 法测试了电极不同扫速对 p-NP 峰电流的影响(图 6a)。图 6b 为 $-0.2 \sim 0.2$ V 之间的氧化还原峰电流强度与扫速之间的线性关系。 $I_{pa} = 0.4953\nu + 15.31$, $R^2 = 0.9997$, $I_{pc} = -0.5136\nu - 19.43$, $R^2 = 0.9995$ 。可得, p-NP 在 PCMPC/GCE 上, 在 $-0.2 \sim 0.2$ V 之间的反应为表面吸附控制。

3.5. p-NP 的定量检测

在优化的实验条件下, 利用 CV 得到 PCMPC/GCE 对 p-NP 的分析曲线。如图 7a 所示, p-NP 在不同

浓度下 CV 曲线。氧化峰电流随 p-NP 浓度增大而增大。在 1~200 μM 之间存在良好的线性关系: $I = 0.5324c + 11.03$, $R^2 = 0.9968$ (图 7a)。根据 $\text{LoD} = 3 \text{ S/m}$, p-NP 的检测限为 0.23 μM , 表明 PCMPC/GCE 电化学传感器可以灵敏稳定检测 p-NP, 效果令人满意。

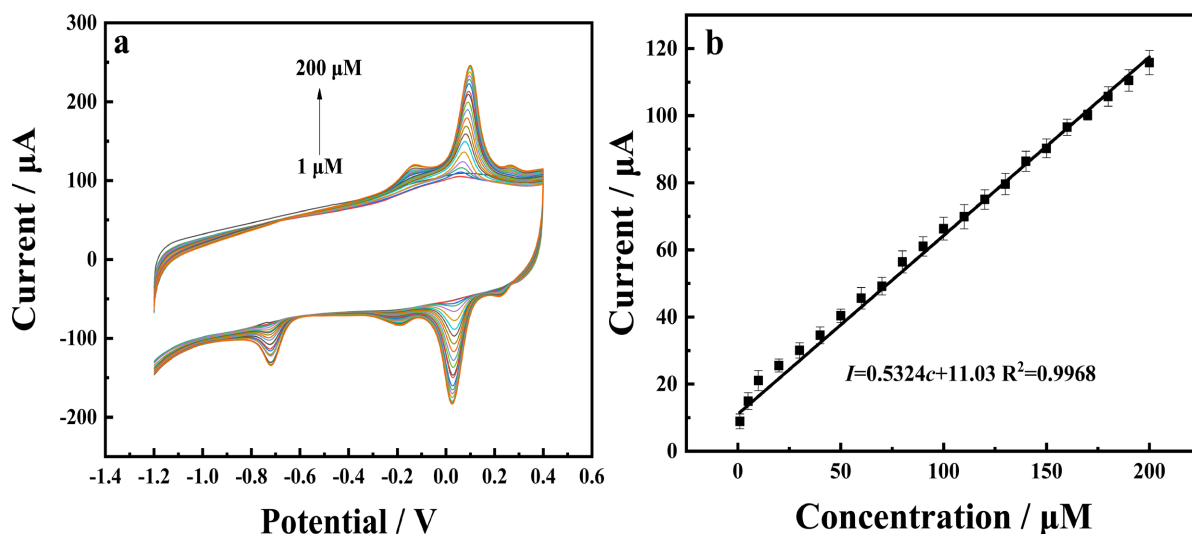


Figure 7. (a) CVs of PCMPC/GCE in 0.2 M PBS containing p-NP with the concentration ranging from 1 to 200 μM . (b) The dependence of peak currents on the concentrations of p-NP

图 7. 不同浓度 p-NP 在 PCMPC/GCE 上的 CV 曲线(a); 还原峰电流与浓度的关系(b)

3.6. 选择性和稳定性

选择性的研究是通过添加 10 倍浓度有机化合物和 100 倍无机离子后的氧化峰电流对比发现, 在含 p-NP 的 PBS 中加入咖啡酸、多巴胺、对苯二酚、对乙酰氨基酚、香草醛及各种无机离子等。在酚类物质存在情况下, p-NP 的响应电流几乎未收到影响(图 8a, 无机离子的干扰图中未展示), 表明 PCMPC/GCE 具有较好的选择性。在含有 p-NP 的 PBS 中, 用同一修饰电极进行了 30 次连续的 CV 测量。PCMPC/GCE 的重现性和稳定性令人满意(图 8b)。

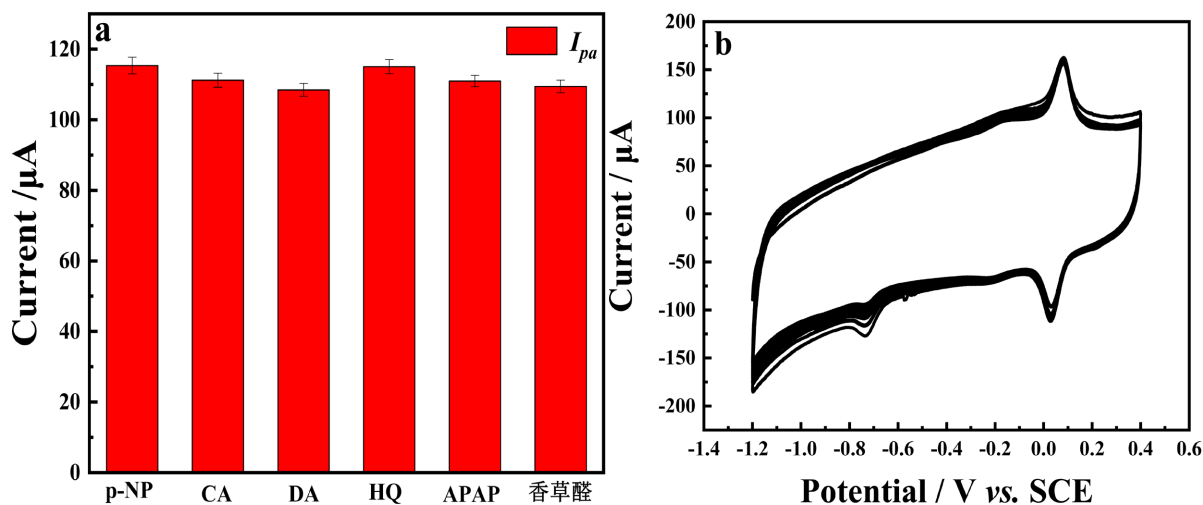


Figure 8. (a) Effect of different interferents. (b) The cyclic voltammograms for 30 cycles of PCMPC/GCE

图 8. p-NP 中加入不同干扰物的电流状图(a); 同一电极扫描 30 次的 CV 曲线(b)

4. 结论

以焦糖爆米花为原料, 采用化学活化一步法制备多孔生物质碳 PCMPC。以 PCMPC 修饰玻碳电极, 得到对硝基酚传感器。采用循环伏安法研究了对硝基酚在制备的传感器上的电化学响应。结果表明, 在 1~200 μM 之间对硝基酚的氧化峰电流与其浓度呈很好的线性相关, 检测限为 0.23 μM 。继续对材料制备工艺进行优化, 本文提出的电化学传感器有望在实际中进行应用。

基金项目

南通市社会民生科技项目资助(编号: MS12021052); 南通大学大学生创新训练项目资助(202110304018Z) 及南通大学大型仪器开放基金资助。

参考文献

- [1] Saadati, F., Ghahramani, F., Shayanijam, H., Piri, F. and Yaftian, M.R. (2018) Synthesis and Characterization of Nanostructure Molecularly Imprinted Polyaniline/Graphene Oxide Composite as Highly Selective Electrochemical Sensor for Detection of p-Nitrophenol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **86**, 213-221. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.02.019>
- [2] Ismail, M., Khan, M., Khan, S.B., Akhtar, K., Khan, M.A. and Asiri, A.M. (2018) Catalytic Reduction of Picric Acid, Nitrophenols and Organic Azo Dyes via Green Synthesized Plant Supported Ag Nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, **268**, 87-101. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.030>
- [3] Li, X., Cui, Y.Y., Yang, C.X. and Yan, X.P. (2020) Synthesis of Carboxyl Functionalized Microporous Organic Network for Solid Phase Extraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography for the Determination of Phenols in Water Samples. *Talanta*, **208**, 120434-120469. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120434>
- [4] Mine, M., Mizuguchi, H. and Takayanagi, T. (2020) Kinetic Analysis of Substrate Competition in Enzymatic Reactions with β -D-Galactosidase by Capillary Electrophoresis/Dynamic Frontal Analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **188**, 113390-113396. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113390>
- [5] Xiao, N., Liu, S.G., Mo, S., Li, N., Ju, Y.J., Ling, Y., Li, N.B. and Luo, H.Q. (2018) Highly Selective Detection of p-Nitrophenol Using Fluorescence Assay Based on Boron, Nitrogen Co-Doped Carbon Dots. *Talanta*, **184**, 184-192. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.114>
- [6] Xia, H., Zhang, W., Yang, Z., Dai, Z. and Yang, Y. (2021) Spectrophotometric Determination of p-Nitrophenol under ENP Interference. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, **2021**, 6682722- 6682732. <https://doi.org/10.1155/2021/6682722>
- [7] Zhou, Y., Zhao, J., Li, S., Guo, M. and Fan, Z. (2019) An Electrochemical Sensor for the Detection of p-Nitrophenol Based on a Cyclodextrin-Decorated Gold Nanoparticle-Mesoporous Carbon Hybrid. *Analyst*, **144**, 4400-4406. <https://doi.org/10.1039/C9AN00722A>
- [8] Chaudhary, S., Kumar, S., Kumar, S., Chaudhary, G.R., Mehta, S.K. and Umar, A. (2019) Ethylene Glycol Functionalized Gadolinium Oxide Nanoparticles as a Potential Electrochemical Sensing Platform for Hydrazine and p-Nitrophenol. *Coatings*, **9**, 633-648. <https://doi.org/10.3390/coatings9100633>
- [9] Anbumannan, V., Dinesh, M., Rajendra Kumar, R.T. and Suresh, K. (2019) Hierarchical α - MnO_2 Wrapped MWCNTs Sensor for Low Level Detection of p-Nitrophenol in Water. *Ceramics International*, **45**, 23097-23103. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.002>
- [10] Chen, X., Wang, X. and Fang, D. (2020) A Review on C1s XPS-Spectra for Some Kinds of Carbon Materials. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **28**, 1048-1058. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1794851>
- [11] Torrisi, L., Silipigni, L., Cutroneo, M. and Torrisi, A. (2020) Graphene Oxide as a Radiation Sensitive Material for XPS Dosimetry. *Vacuum*, **173**, 109175-109183. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109175>
- [12] Xue, J., Xiang, H., Wang, K., Zhang, X., Wang, S., Wang, X. and Cao, H. (2012) The Preparation of Carbon-Encapsulated Fe/Co Nanoparticles and Their Novel Applications as Bifunctional Catalysts to Promote the Redox Reaction for p-Nitrophenol. *Journal of Materials Science*, **47**, 1737-1744. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5953-2>