

离子液体修饰碳糊电极的研究及应用进展

尤梦薇

浙江师范大学, 化学与生命科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2023年1月27日; 录用日期: 2023年2月17日; 发布日期: 2023年2月28日

摘要

碳糊电极是一种实验室常见的电极材料, 在电化学的研究中被常用做工作电极。离子液体修饰碳糊电极作为改良的碳糊电极, 在电化学检测中得到较好发展。本文对离子液体修饰碳糊电极的研究及应用进展进行综述, 希望离子液体修饰碳糊电极在未来的应用中发挥更大的作用。

关键词

离子液体, 碳糊电极, 电化学分析法

Progress in Research and Application of Ionic Liquid/Carbon Paste Electrode

Mengwei You

College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Jan. 27th, 2023; accepted: Feb. 17th, 2023; published: Feb. 28th, 2023

Abstract

Carbon paste electrode is a kind of electrode material commonly used in laboratory and is used as working electrode in electrochemical research. Ionic liquid modified carbon paste electrode as an improved carbon paste electrode has been developed well in electrochemical detection. In this paper, the research and application progress of ionic liquid modified carbon paste electrode are reviewed, hoping that ionic liquid modified carbon paste electrode will play a greater role in the future application.

Keywords

Ionic Liquids, Carbon Paste Electrodes, Electrochemical Analysis



1. 引言

电化学分析法是仪器分析的重要组成部分,是目前学术界研究的热门。由于碳糊电极(CPE)具有灵敏度高、选择性佳和无毒无害等优点,在电化学的研究中被常用做工作电极[1]。但由于存在性能不稳定的问题,学者们开始将传统的碳糊电极改良成性能优良的修饰电极,使其具备多种优点,从而拓宽碳糊电极的应用范围。由于离子液体性能良好,改良的离子液体修饰碳糊电极在电化学研究中具有成本低、响应速度快、携带性高以及选择性好等优点,因此引起了学者们对此种电极的广泛关注。本文通过探究目前学术界对离子液体修饰碳糊电极的研究及应用进展,希望离子液体修饰碳糊电极在未来的发展中发挥更大的作用。

2. 离子液体修饰碳糊电极研究进展

2.1. 碳糊电极研究进展

碳糊电极(CPE)是一种实验室常见的电极材料,制作简单、材料易得。但是实验室自己制备的电极性能不稳定,制备过程、制备材料、表面状态及使用次数和时间等因素都对电极的性能存在很大的影响。就目前的研究状况看,碳糊电极多用于测定无机离子[2]、有机物[3]、电化学反应机理[4]、金属催化剂及超导材料的研究,以及对食品中部分成分的检测[5]和药物的分析,在目前碳糊电极的制备以及研究已经相对成熟,在此基础上,研究人员们将传统的碳糊电极作为研究基础,在制备过程中添加各种化学修饰剂,优化电极的性能,以期待得到性能更加优良的电极。

2.2. 离子液体研究进展

离子液体又称室温熔盐和有机离子液体,通常是由一些体积相对较大的有机阳离子和相对较小尺寸的无机阴离子构成。离子液体具有导电性高、稳定性好、不挥发等优点,在电分析化学领域有很多用途。目前,学术界对离子液体的研究较为丰富。例如,Rozniecka等(2005) [6]在电极表面上修饰碳纳米管和离子液体组合成的凝胶,得到的修饰电极大大增强了离子的导电性。Zhang等(2005) [7]在离子液体中溶入大量的单壁碳纳米管,从而将制备的碳纳米管离子液体膜修饰电极用于葡萄糖的测定。王晓琳(2016) [8]等阐述了离子液体对电化学传感器及电化学生物传感器的性能改良,发现离子液体在此方面的发展前景广阔。Padhan等(2017) [9]将一种双功能离子液体作为溶剂对钕铁硼磁铁滤液中的Nd和Pr进行萃取。徐梦文(2018) [10]等阐述了离子液体生物传感器领域的最新进展,揭示了离子液体在未来生物电化学传感领域的发展趋势以及发展前景。孟嘉琦(2020) [11]研究了离子液体做为溶剂在萃取中的发展和应用。

2.3. 离子液体修饰碳糊电极研究进展

离子液体修饰碳糊电极通常是将一定量的离子液体修饰剂加入传统碳糊电极中制备而来。相比于传统碳糊电极,这种电极不仅继承了传统碳糊电极的性质,而且拥有离子液体的优点,电极的检测灵敏度、选择性都高于传统碳糊电极,此外电极表现出较强的电催化活性和优先富集待测组分等特性。

已经有很多研究者制备出不同种类的离子液体修饰碳糊电极,并将其电化学性能检测结果与传统碳糊电极进行比较,吴思远等(2016) [1]将离子液体 1-丁基-2,3-二甲基咪唑四氟硼酸盐与石墨粉和石蜡油按

照一定比例互相混合后制备成一种新型 IL-CPE, 采用循环伏安法在铁氰化钾溶液中对未加离子液体的碳糊电极以及该 IL-CPE 的电化学行为进行了探究, 最终的探究结果显示 IL-CPE 的氧化还原峰更加明显。罗贵铃(2018) [12]等以离子液体 N-丁基-N-甲基哌啶六氟磷酸盐为修饰剂与石墨粉和液体石蜡相混合制备成一种新型 IL-CPE, 以铁氰化钾作为电化学探针研究了此电极的电化学性能, 并与传统碳糊电极进行对比。尚永辉等(2019) [13]用 N-丁基吡啶三氟甲磺酸盐离子液体修饰碳糊电极, 然后用于研究木犀草素的电化学行为。通过大量的对比性研究发现, 经过离子液体修饰的碳糊电极在电流响应, 可逆性等方面都优于传统的碳糊电极。

3. 离子液体修饰碳糊电极的应用进展

3.1. 离子液体修饰碳糊电极在生物分子中的应用进展

随着学术界对基因结构与功能研究的不断深入, 学者们开始将离子液体修饰的碳糊电极应用于生物分子方面。近些年, 大多数学者通过制备不同种类的离子液体修饰碳糊电极用于测定多巴胺的电化学行为, 研究结果均表明该类修饰电极对多巴胺响应情况良好对多巴胺有很好的催化作用[14] [15] [16]。西孟颖(2011) [17]用 Ni/Al 水滑石修饰的离子液体碳糊电极、Nafion-MWCNTs/CILE 离子液体修饰电极、1-乙氧基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体修饰电极、羟基功能化离子液体 1-(3-氯-2-羟基丙基)吡啶醋酸盐修饰碳糊电极、离子液体 1-(3-氯-2-羟基丙基)-3-甲基咪唑醋酸盐修饰电极五种不同类型的离子液体分别对多巴胺、腺嘌呤、三磷酸腺苷、单磷酸腺苷和胸腺嘧啶的电化学行为进行研究, 取得较好的研究结果。王秀振(2012) [18]把离子液体修饰的碳糊电极的基础上用石墨烯纳米复合材料修饰得到最终的工作电极, 利用循环伏安法和脉冲伏安法对腺嘌呤、鸟苷、腺苷、多巴胺等分子进行电化学检测, 也取得较好的效果。

3.2. 离子液体修饰碳糊电极在环境检测中的应用进展

由于电化学方法在环境检测中的广泛运用, 学者们开始基于离子液体修饰的碳糊电极应用于环境检测方面。通过阅读文献发现, 目前学者们对离子液体修饰剂制备的碳糊电极在环境检测中主要应用于对汞、铅、砷重金属离子的电化学检测中。比如, 王志强[19]在制备的离子液体修饰碳糊电极表面修饰一层金膜, 采用方波阳极溶出伏安法对农业水中的汞离子进行检测, 电极中离子液体的添加以及金膜的修饰都大大提高了碳糊电极对汞离子检测的灵敏性和选择性。张英(2011) [20]等将多壁碳纳米管-离子液体复合材料修饰在电极上, 进一步采用同位电镀铋膜法对 Pb (II)的含量进行测定。Nagles (2012) [21]等采用离子液体修饰汞膜电极利用阳极溶出伏安法测定 Pb (II)的含量。杜平(2014) [22]制备了谷氨酸-纳米金-石墨烯修饰的离子液体碳糊电极并应用于水样中铅的检测, 实验结果显示此电极对水样中 Pb (II)的信号响应和选择性良好。李静(2015) [23]等选用离子液体正己基吡啶六氟磷酸盐, 将其作为一种制备碳糊电极的修饰剂和粘合剂, 与石墨粉按照 1:2 的质量比混合均匀, 制备了相应的 IL-CPE, 然后采用预镀铋膜法将 Bi (III)还原沉积到电极表面, 进一步应用于检测分析 Pb (II)。毛小庆(2015) [24]等采用离子液体和 Cu₂O 同时修饰碳糊电极, 将离子液体优良的导电性和黏合性以及 Cu₂O 优良的催化性能结合, 使碳糊电极的稳定性和寿命都得到提高, 实现了 Cu₂O/IL/CPE 电极对水样中 As (III)的高灵敏、高选择性检测。

3.3. 离子液体修饰碳糊电极在药物分子中的应用进展

目前, 较多的学者开始将离子液体修饰的碳糊电极用于对各种药物分子进行研究, 并且研究结果发现药物小分子在这种修饰电极上的响应状况良好。王东健等(2003) [25]将[bmim] PF₆、液体石蜡和石墨粉按照一定比例混合制成修饰碳糊电极, 采用循环伏安法(CV)和微分脉冲伏安法(DPV)对槲皮素(QUE)的电化学行为进行探究, 槲皮素在治疗和预防衰老、癌症和心血管疾病具有重要意义。张亚等(2011) [26]用循

环伏安法和方波伏安法探究了乙酰氨基酚在离子液体/碳糊电极上的电化学反应行为, 实验结果表明乙酰氨基酚在离子液体/碳糊电极上氧化还原反应的响应信号良好。上官晓东和李健等(2014) [27]将一种疏水的离子液体[bmim] PF6 修饰碳糊电极用于检测尼群地平, 实验数据证明该种修饰电极对尼群地平有较好的响应, 尼群地平对于治疗高血压意义重大, 并且还被应用于临床医学, 所以对尼群地平的检测很有必要。闫莉莉等(2015) [28]采用循环伏安法探究了花旗松素在碳纳米管(MWCNTs)和 N-丁基吡啶六氟磷酸盐([Bu Py] PF6)复合修饰碳糊电极上的电化学反应行为, 花旗松素对于防治肿瘤癌症, 心脑血管疾病, 解毒护肝等方面研究意义深远。上官小东和肖雪红等(2017) [29]先用离子液体(N-己基吡啶六氟磷酸盐, [HPy] [PF6])与石墨粉混合制备 IL-CPE; 再在电极表面滴涂石墨稀溶液, 采用循环伏安法对乙酰氨基酚进行电化学研究, 发现该方法检测乙酰氨基酚具有较好的相应效果。

4. 总结

近年来 IL-CPE 在电化学检测中得到较好发展, 但由于离子液体的吸水性特性容易造成离子液体修饰碳糊电极的性能降低, 同时由于其在制备方法和过程上存在一定缺陷, 因此, 可以通过探究一种新的制备方法或加入一种新型的性能稳定的粘合剂提高电极的整体性能。相信在不久的将来, IL-CPE 的性能将变得更加优越, 在环境监测、食品安全以及药物安全等更多领域发挥更大的作用。

参考文献

- [1] 吴思远, 闫丽君, 牛燕燕, 等. 一种新型离子液体修饰碳糊电极的制备与性能表征[J]. 海南师范大学学报(自然科学版), 2016, 29(3): 282-285.
- [2] Hu, C.G., Wu, K.B., Dai, X., *et al.* (2003) Simultaneous Determination of Lead(II) and Cadmium(II) at a Diacetyl-dioxime Modified Carbon Paste Electrode by Differential Pulse Stripping Voltammetry. *Talanta*, **60**, 17-24. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00116-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00116-4)
- [3] Wang, J., Rivas, G., Luo, D., *et al.* (1996) DNA-Modified Electrode for the Detection of Aromatic Amines. *Analytical Chemistry*, **68**, 4365-4369. <https://doi.org/10.1021/ac960650e>
- [4] Kerrnan, K., Meric, B., Ozkan, D., *et al.* (2001) Electrochemical DNA Biosensor for the Determination of Benzo(a)pyrene-DNA Adducts. *Analytica Chimica Acta*, **450**, 45-52. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01346-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01346-0)
- [5] 刘莹, 朱睿, 刘刚, 等. 三聚氰胺在碳糊电极上的电化学反应[J]. 吉林工程技术师范学院学报, 2019, 35(12): 98-100.
- [6] Rozniecka, E., Niedziolka, J., Sirieix-Plenet, J., *et al.* (2005) Ion Transfer Processes at the Room Temperature Ionic Liquid Aqueous Solution Interface Supported by a Hydrophobic Carbon Nanofibers—Silica Composite Film. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **587**, 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.11.002>
- [7] Zhang, Y.J., Shen, Y.F., Li, J.H., *et al.* (2005) Electrochemical Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes in Large Quantities at a Room-Temperature Ionic Liquid Supported Three-Dimensional Network Electrode. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, **21**, 4797-4800. <https://doi.org/10.1021/la050026+>
- [8] 王晓琳, 郝京诚. 基于离子液体构筑的电化学生物传感器研究进展(英文) [J]. 科学通报, 2016, 61(16): 1281-1295.
- [9] Padhan, E. and Sarangi, K. (2017) Recovery of Nd and Pr from NdFeB Magnet Leachates with Bi-Functional Ionic Liquids Based on Aliquat 336 and Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, **167**, 134-140. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.11.008>
- [10] 徐梦文, 韦秋曦, 胡晔, 等. 基于离子液体的生物电化学传感器[J]. 武汉大学学报(理学版), 2018, 64(1): 17-27.
- [11] 孟嘉琦. 离子液体的发展及在萃取中的应用[J]. 清洗世界, 2020, 36(3): 21-22.
- [12] 罗贵铃, 郝春华, 牛燕燕, 等. 吡啶类离子液体修饰碳糊电极的制备与电化学性能研究[J]. 山东化工, 2018, 47(15): 4-6.
- [13] 尚永辉, 孙家娟, 孙晓梅, 等. 木犀草素在离子液体修饰碳糊电极上的电化学反应研究[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(3): 503-506.
- [14] Sun, W., Li, Y.Z., Duan, Y.Y., *et al.* (2008) Direct Electrocatalytic Oxidation of Adenine and Guanine on Carbon Ionic Liquid Electrode and the Simultaneous Determination. *Biosensors Bioelectronics*, **24**, 988-993. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.07.068>

- [15] 张静, 王薇, 方磊, 等. 4A 沸石/离子液体修饰碳糊电极的电化学行为及其对多巴胺的测定[J]. 西南科技大学学报, 2012, 27(2): 20-23.
- [16] 张亚, 张宏芳, 郑建斌, 等. Nafion/离子液体修饰碳糊电极在抗坏血酸和尿酸存在下选择性测定多巴胺[J], 分析试验室, 2008, 27(12): 34-37.
- [17] 西孟颖. 多巴胺和碱基类小分子在碳离子液体电极上的直接电化学与电分析[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
- [18] 王秀振. 石墨烯纳米复合材料修饰离子液体碳糊电极测定小分子的研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- [19] 王志强. 农产品及其产地环境中重金属快速检测关键技术研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国农业大学, 2014.
- [20] 张英, 任旺, 李敏娇. 多壁碳纳米管-离子液体修饰电极同位镀铋膜测定铅离子[J]. 化学传感器, 2011, 31(3): 62-65.
- [21] Nagles, E., Arancibia, V., Rios, R., *et al.* (2012) Simultaneous Determination of Lead and Cadmium in the Presence of Morin by Adsorptive Stripping Voltammetry with a Nafiononic Liquid-Coated Mercury Film Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, **7**, 5521-5533.
- [22] 杜平. 谷氨酸-纳米金-石墨烯修饰的离子液体碳糊电极测定水样中铅的研究[J]. 冶金分析, 2014, 34(5): 10-14.
- [23] 李静, 王文成, 范钦莉, 等. 铋膜修饰碳离子液体糊电极测定痕量铅离子的研究[J]. 海南师范大学学报(自然科学版), 2015, 28(4): 400-403.
- [24] 毛小庆, 徐西腾, 王苗苗, 等. 氧化亚铜/离子液体修饰碳糊电极检测水中痕量 As(III) [J]. 现代化工, 2015, 35(10): 182-186.
- [25] 王东健, 王远, 邢丽杰. 槲皮素在离子液体[bmim]PF₆ 修饰碳糊电极上的电化学行为[J]. 广东化工, 2013, 40(14): 63-64+ 69.
- [26] 张亚, 杜芳艳. 对乙酰氨基酚在离子液体修饰碳糊电极上的电化学行为及其测定[J]. 分析试验室, 2011, 30(1): 32-35.
- [27] 上官小东, 李健. 离子液体[Bmim][PF₆]修饰碳糊电极电化学测定尼群地平[J]. 纺织高校基础科学学报, 2014, 27(3): 368-373.
- [28] 闫莉莉, 高云涛, 李晓芬. 花旗松素在碳纳米管-离子液体修饰碳糊电极上的电催化氧化及其测定[J]. 化学研究与应用, 2015, 27(7): 1003-1008.
- [29] 上官小东, 肖雪红, 邓亚娟, 等. 对乙酰氨基酚在石墨烯修饰离子液体碳糊电极上的电化学行为及其测定[J]. 宝鸡文理学院学报(自然科学版), 2017, 37(2): 36-41.