

铂微粒修饰固体石蜡碳糊电极 对过氧化氢的电催化特征及分析应用

Electrocatalysis Characters of Determination of Platinum-dispersed Carbon Paste Electrode with Solid Paraffin as a Binder on Hydrogen Peroxide

李建平 陈文 舒柏崇*
Li Jianpin Chen Wen Shu Baichong

(桂林工学院应用化学系 桂林市建干路12号 541004)

(Dept. of Applied Chem., Guilin Institute of Tech., 12 Jianganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 研究铂微粒修饰的固体石蜡碳糊电极 (Pt-SCPE) 对 H_2O_2 的电催化行为。在 pH 值 4.6 的柠檬酸盐 - 0.03 mol/L 硝酸钾溶液中, 用该电极 H_2O_2 在 + 0.18V (vs. SCE) 可产生灵敏的还原电流, 线性范围为 1.0×10^{-1} mol/L ~ 3.0×10^{-7} mol/L, 检出限为 7.5×10^{-8} mol/L。Pt-SCPE 与液体石蜡碳糊电极比较, 在峰电位、线性响应范围、检出限方面有更好的结果。用该电极测定样品中的过氧化氢, 获得满意结果。

关键词 碳糊电极 固体石蜡 铂 过氧化氢

中图法分类号 O 657.13

Abstract The platinum-dispersed carbon paste electrode with solid paraffin as a binder (Pt-SCPE) was prepared and used for determination of hydrogen peroxide. In 0.03 mol/L KNO_3 and pH 4.6 sodium citrate buffered solution, H_2O_2 could be reduced on Pt-SCPE, and produce a sensitive wave with peak potential at + 0.18 V. The liner response was obtained for the concentration of H_2O_2 in the range of 3.0×10^{-7} mol/L to 1.0×10^{-1} mol/L, and the detection limit was 7.5×10^{-8} mol/L. As compared with Pt-liquid carbon paste electrode, Pt-SCPE showed more advantages in peak potential, linear response range and detection limit. The satisfied results were obtained in several samples' analysis.

Key words carbon paste electrode, solid paraffin, platinum, hydrogen peroxide

碳糊电极 (CPE) 与金属电极相比, 具有电位窗较宽、残余电流小、表面易更新修饰、制备简便等优点^[1]。在 CPE 表面修饰金属微粒作为氧化还原中心, 既保持了金属电极特点又通常比一般金属电极更具催化活性, 在物质的测定中具有较高的灵敏度^[2]。但常见的 CPE 为采用液体石蜡作粘合剂的碳糊电极 (LCPE), 在其表面沉积的金属微粒易随碳粒脱落而损失, 导致测定的重现性变差。固体石蜡碳糊电极 (SCPE) 相较于 LCPE 有能降低过电位、表面光洁稳定、重现性好等特点, 因此 SCPE 的研究应用近来受到关注^[3-6]。本文研究了铂微粒修饰的 SCPE 对 H_2O_2 的电催化行为, 并用于微量 H_2O_2 的测定。方法具有线性范围宽、灵敏度高、重现性好, 电极使用寿命长等

特点。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

JP3-型示波极谱仪 (山东电讯七厂), 采用三电极系统: SCE 作参比电极, 自制铂微粒修饰固体石蜡碳糊电极 (Pt-SCPE) 作工作电极, 铂丝作辅助电极。光谱纯石墨粉 (200目)。

镀铂溶液: 含 Pt (IV) 500 μ g/ml, pH 值 3.0 的 KCl-HCl 介质。 H_2O_2 标准溶液: 按文献 [7] 配制并进行标定。

pH 值 4.6 柠檬酸盐缓冲液

所用试剂均为分析纯, 水为蒸馏水

1.2 工作电极的制备

1.2.1 电极制备及预处理

将 0.18 g 固体石蜡熔化后与 0.90 g 石墨粉搅匀, 填充入 \varnothing 4 mm 玻璃管中, 一端插入铜丝。凝固后

2000-07-3 收稿。

* 桂林有色矿产地质研究院, 桂林, 541004 (Research Institute of Geology for Mineral Resource, Guilin, Guangxi, 541004, China)

除去管外多余碳糊，并在光滑打印纸上抛光，制成 SCPE，冲洗后置于 0.03 mol/L KNO_3 溶液中备用。另将 0.30 g 石墨粉与 0.2 ml 液体石蜡混匀后按上述方法制成 LCPE 备用。将 SCPE、LCPE 于柠檬酸盐缓冲溶液中在 -0.3 V~1.0 V 之间进行循环伏安法扫描，直至得到稳定的伏安曲线。

1.2.2 电极的修饰及活化

将电极置于镀铂溶液中，在 -0.4 V~ -1.0 V 间进行阴极化扫描，扫描速度为 100 mV/s，扫描 400 次后，将电极在 0.25 mol/l KNO_3 溶液中于 -0.3 V~1.0 V 间以 200 mV/s 扫描速度循环伏安法扫描 15~20 次进行活化电极。

1.3 实验方法

取一定量 H_2O_2 标准溶液于 25 ml 比色管中，加入 0.25 mol/l KNO_3 溶液 3 ml，pH 值 4.6 柠檬酸盐缓冲液 3 ml，用水定容，摇匀后取部分溶液移至 25 ml 烧杯中，在极谱仪上进行阴极化扫描，读取 0.18 V 处波高。

2 结果与讨论

2.1 实验条件

2.1.1 SCPE 中物料比例及镀铂量对电极性能的影响

实验发现，SCPE 中碳粉与石蜡的重量比越大，则电极对 H_2O_2 的响应信号越大，但碳糊粘性下降，碳粒易脱落。为兼顾以上因素，本文选择碳粉与石蜡比为 5:1。通过改变镀铂时的扫描次数控制电极表面的镀铂量，结果表明，对于 2.56×10^{-3} mol/L H_2PtCl_6 电解液，随扫描次数增加，所得电极对 H_2O_2 的催化电流按扫速平方根关系线性增加，当扫描次数超过 400 次时，峰电流几乎不再增加。本文选择扫描 400 次。

2.1.2 底液条件的影响

对 KNO_3 、 NaNO_3 、 KCl 、 K_2SO_4 等介质进行实验后表明，在 KNO_3 溶液中 H_2O_2 的响应电流最大，背景电流低， KNO_3 浓度为 0.03 mol/L~0.07 mol/L 时催化电流有最大值；溶液 pH 值对 H_2O_2 还原有较大影响，酸度过高背景电流值较大，溶液偏碱性， H_2O_2 易水解。对多种弱酸性缓冲溶液进行试验后，本文选择 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - HNO_3 缓冲液，其 pH 值影响如图 1。本文确定底液 pH 值为 4.6。

2.2 Pt-SCPE 对 H_2O_2 的电催化特征

2.2.1 温度的影响

随温度的升高， H_2O_2 的还原电流增大，在 283 K~294 K 时温度系数 a 约为 9.7% /K，在 294 K~319

K 时约为 2.8% /K，同时还还原峰电位 E_p 随温度升高而逐渐正移，这都说明该还原电流具有动力电流的性质^[8]。

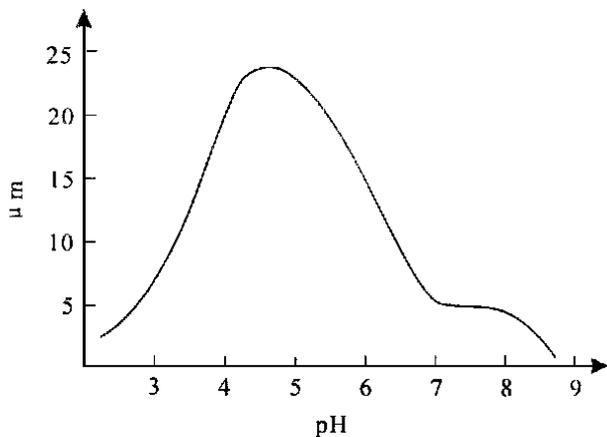


图 1 酸度的影响

Fig. 1 Effect of acidity

2.2.2 扫描速度

扫描速度在 100 mV/s~400 mV/s 内， H_2O_2 的还原峰电流与扫速 $v^{1/2}$ 呈线性关系，回归方程为： $i_p = -5.8 \times 10^{-3} + 6.93 \times 10^{-4} v^{1/2}$ ， $r = 0.9984$ ；扫速在此范围内，随 v 增大， E_p 负移，峰电位 E_p 与 $\ln v$ 亦呈线性关系，说明电极反应过程的可逆性较差。

2.2.3 循环伏安试验

采用 Pt-SCPE 作工作电极阴极化扫描时得到较高的还原电流 (图 2)，说明 Pt-SCPE 有明显的催化作用。阳极化扫描时于 0.32 V 产生一个与阴极波相同方向的微小电流，这表明极谱波具有平行催化电流的特征。

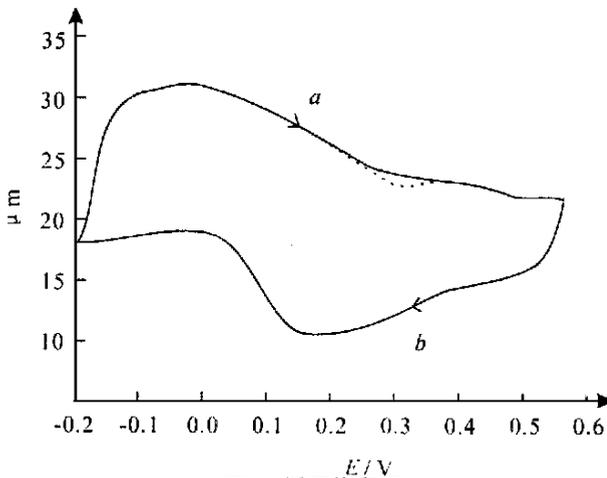


图 2 循环伏安图

Fig. 2 Single-sweep Cyclic voltammery diagram

a 阳极化扫描 Anodising sweep; b 阴极化扫描 Cathodic sweep

2.3 Pt-SCPE 与 Pt-LCPE 电催化的分析性能比较

在选定的溶液条件下，两电极对 H_2O_2 电催化的分析性能如表 1。

表1 Pt-SCPE与 Pt-LCPE催化性能比较

Table 1 The comparison of electrocatalytic characters of Pt-SCPE and Pt-LCPE

电极 Electrode	峰电位 Peak potential (V)	线性范围 Linearity range (mol/L)	校正曲线* Calibration curve	检出限 Detection limit (mol/L)
Pt-LCPE	0.10	$8.0 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-6}$	$\lg i_p = -1.88 + 0.135 \lg C$ (0.9950)	6.2×10^{-7}
Pt-SCPE	0.18	$1.0 \times 10^{-1} \sim 3.0 \times 10^{-7}$	$\lg i_p = -1.76 + 0.260 \lg C$ (0.9998)	7.5×10^{-8}

* 括号内数字为曲线的相关系数 The values in brackets are correlation coefficient.

表2 样品分析结果

Table 2 Analytical results of samples

样品 Sample	测定值 Measured values (mol/L)				平均值 Average (mol/L)	RSD (%)	KMnO ₄ 法 (mol/L)	
消毒水 1 Sterilized water 1	0.611	0.625	0.625	0.625	0.611	0.619	1.2	0.624
消毒水 2 Sterilized water 2	0.583	0.570	0.583	0.570	0.583	0.578	1.2	0.569
雨水 Rainfall	2.64 $\times 10^{-6}$	2.91 $\times 10^{-6}$	2.64 $\times 10^{-6}$	2.73 $\times 10^{-6}$	2.73 $\times 10^{-6}$	2.73 $\times 10^{-6}$	4.0	-

另取上述试液进行加标回收试验,测得回收率为 100.5% ~ 105.0%

2.4 电极的使用寿命与重现性

将制得的 Pt-SCPE连续使用 2个月,催化性能(校准曲线)无明显变化。每周 1次对 1.0×10^{-5} mol/L H₂O₂进行测定,相对标准偏差为 10.2% (n = 9)。

3 应用

取适量雨水及经稀释的消毒水(1号样分别为江西扬子洲制药厂和广东恒键制药厂产品),采用 Pt-SCPE按实验方法进行测定,同时用 KMnO₄容量法^[7]比较,结果见表 2

参考文献

1 Wang J, Naser N, Angnes L et al. Metal-dispersed carbon paste electrodes. Anal Chem, 1992, 64 (11): 1285-

1288.
2 董绍俊,车广礼,谢远武.化学修饰电极.北京:科学出版社,1995.14.
3 毛庆禄,吴守国,张汉吕.固体石蜡作粘合剂的碳糊电极.分析化学,1995,23(6):648-651.
4 王怀生,张爱梅,崔慧.固体石蜡作粘合剂的纯碳糊电极的电化学活性及其应用于色氨酸的测定.分析化学,1997,25(1):85-88
5 李建平,刘碧波,吴秉功.固体石蜡碳糊硅钼酸电极的研制及应用.分析化学,1998,26(3):279-282
6 李建平,吴秉功.固体石蜡碳糊磷钼酸根电极的研制与应用.理化检验-化学分册,1998,34(12):533-535.
7 中华人民共和国标准:GB1616-88.
8 李启隆.电分析化学.北京:北京师范大学出版社,1995.64.

(责任编辑:蒋汉明)

(上接第 27 页 Continue from page 271)

3 样品分析

3.1 化学试剂中微量铁的测定

准确称取分析纯邻苯二甲酸氢钾(KHC₈H₄O₄)、氢氧化钠、亚硫酸氢钠各 1.0000 g,以少量水溶解,用稀硫酸把氢氧化钠溶液调至 pH 值 4~5,邻苯二甲酸氢钾和亚硫酸氢钠不用调 pH 值,定容至 50 ml 移取 5.0 ml 试液于 25 ml 比色管中,按实验方法测定,同时做加标回收试验,结果见表 1

3.2 水样中微量铁的测定

取饮用水 500 ml,加入少许盐酸,加热浓缩至约 25 ml,冷却,用氢氧化钠调 pH 值至 4~5,定容至 50 ml,取适量水样按实验方法测定,同时做加标回收试验,结果见表 1

3.3 发样中微量铁的测定

采集成人发样 1 g~2 g,洗净,放入 100℃~110℃烘箱中,干燥 2 h,冷却。准确称取洗净烘干的发样 0.5000 g,加入 10 ml 浓硝酸,于 20℃左右的电热板上加热消解至体积约 4 ml (溶液呈深黄色),取下稍冷,加入 4.0 ml 高氯酸和 4.0 ml 浓硫酸,继续加热蒸发至溶液清亮,保持体积约 2.0 ml,冷却,用氢氧化钠调 pH 值 4~5,定容至 50 ml 取适量发样溶液,按实验方法测定,同时做加标回收试验,结果见表 1

参考文献

1 张文德. Fe(III)-PGR-CPC 显色反应的研究及其应用.理化检验(化学分册),1993,29(3):146-148.
2 Z 马钦科著,元素的分光光度测定.郑用熙等译.北京:地质出版社,1983.266

(责任编辑:蒋汉明)