

对苯二酚在希夫碱铜配合物修饰电极上的电化学反应及其测定

曹亚飞 李 曦 董玉林 熊 燕 刘 信 李小雨 刘 鹏

武汉理工大学理学院, 武汉 430070

摘要 合成席夫碱过渡金属配合物 $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sal 为水杨醛, $\beta\text{-Ala}$ 为 β -丙氨酸, 3,5-DMPz 为 3,5-二甲基吡唑), 并采用电沉积方法制备 $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2]/\text{GC}$ 修饰电极, 考察对苯二酚在该修饰电极表面的电化学反应, 确定氧化电流与对苯二酚浓度之间的线性关系, 并优化检测条件。结果表明: $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2]/\text{GC}$ 修饰电极对对苯二酚有良好的催化作用, 且对苯二酚在修饰电极表面的电化学反应为扩散控制。在对苯二酚浓度为 4~120 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, 氧化峰电流与对苯二酚浓度之间存在良好的线性关系, 检出限为 0.28 $\mu\text{mol/L}$ 。

关键词 席夫碱铜配合物; 修饰电极; 对苯二酚; 电催化

中图分类号 O 657 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2013)04-0061-05

对苯二酚(HQ)是重要的化工原料和合成中间体, 常用于农药、香料、树脂、涂料的合成^[1], 但 HQ 有毒且难于降解, 对土壤和水环境产生严重的污染。因此, 研究灵敏、简便、快速、准确检测 HQ 的方法显得极为重要。目前检测 HQ 的常用方法有分光光度法^[2]、高效液相色谱法^[3]、毛细管电泳法^[4]和电化学分析法^[5-9]等。其中, 电化学方法由于具有灵敏度高、操作简单、响应迅速等优点, 被广泛用于 HQ 的测定。希夫碱是一类含有亚胺结构(C=N)的化合物, 由于其结构特殊, 希夫碱常用于配位化学。研究^[10-12]表明, 过渡金属离子一般含有可变化价态, 能够参与电子传递和氧化还原过程, 因此, 希夫碱过渡金属配合物常表现出良好的催化活性和生物活性, 并被广泛用于催化和分析领域。笔者合成了席夫碱过渡金属配合物 $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sal 为水杨醛, $\beta\text{-Ala}$ 为 β -丙氨酸, 3,5-DMPz 为 3,5-二甲基吡唑), 并将其用于玻碳电极的修饰, 制备 $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2]/\text{GC}$ 修饰电极。采用循环伏安法和差分脉冲伏安法研究 HQ 在该修饰电极上的电化学反应, 确定了氧化电流与 HQ 浓度之间的线性关系和检出限, 为检测 HQ 含量提

供了一种简单可行的方法。

1 材料与实验方法

1.1 仪器与试剂

CHI660D 型电化学工作站, 上海辰华仪器公司; KQ5200E 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; G2X-9030MBE 数码鼓风干燥箱, 上海博讯实业有限公司; FA2104N 型电子分析天平, 杭州汇尔仪器设备有限公司。对苯二酚(国药集团化学试剂有限公司)及其他试剂均为分析纯, 试验用水均为二次蒸馏水。磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH=7.3)由体积比为 1:1 的 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 配制而成。 $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 根据文献^[13]合成, 红外光谱表征与文献^[13]一致。

1.2 修饰电极的制备

分别用 1.0 和 0.3 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 水浆液将玻碳电极($\Phi=3.0\text{ mm}$)抛光成镜面, 再依次用丙酮和双蒸水超声清洗。将处理后的电极置于 0.5 mol/L H_2SO_4 中, 进行循环伏安扫描, 铂丝电极作辅助电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 电位扫描区间 -0.35~1.5 V, 扫描速率 0.1 V/s。待 CV(cyclic

收稿日期: 2013-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(51273155)、中央高校基本科研业务费专项(2012-1a-022)、武汉理工大学国家级大学生创新创业训练计划(20121049714003)和武汉理工大学开放实验基金项目(KF6020)

曹亚飞, 硕士研究生。研究方向: 配合物合成及其电化学性能。E-mail: cyfeiyh@163.com

通讯作者: 李 曦, 博士, 教授。研究方向: 材料热化学和生物材料。E-mail: lixi682004@yahoo.com.cn

voltammetry, 循环伏安法) 曲线稳定时, 玻碳电极完成预处理。

将预处理后的裸电极置于含一定浓度 $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1 mol/L NaNO_3 的 DMSO 溶液中, 进行循环伏安扫描, 电位扫描区间为 $-0.8 \sim 1.2 \text{ V}$ 。CV 扫描结束后, 用双蒸水将该电极冲洗干净, 即得 $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2]$ 修饰的玻碳电极, 表示为 $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2]/\text{GC}$ 电极。

1.3 试验方法

所有电化学试验均在室温条件下进行, 且采用三电极体系(玻碳电极或修饰电极为工作电极, 铂丝电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极)。将修饰电极置于 0.2 mmol/L 对苯二酚的 PBS 缓冲溶液中进行 CV 扫描, 电位扫描区间为 $-0.4 \sim 0.6 \text{ V}$ 。改变修饰液浓度、电沉积圈数、电催化扫描速率和 pH 等试验条件, 对比分析不同条件下 HQ 在修饰电极上的氧化峰电流, 优化试验条件。采用差分脉冲伏安法, 测定 $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2]/\text{GC}$ 电极检测氧化峰电流与 HQ 浓度关系的线性范围和检出限。

2 结果与分析

2.1 试验条件的选择

1) 配合物浓度的影响。将玻碳电极置于一定浓度 $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 0.1 mol/L NaNO_3 的 DMSO 溶液中进行 CV 扫描, 扫描范围 $-0.8 \sim 1.2 \text{ V}$, 扫描速率 0.1 V/s , 扫描圈数 10。随着扫描圈数的增加, 玻碳电极表面逐渐形成光亮的修饰膜。改变配合物浓度, 用修饰后的电极催化 0.2 mmol/L HQ 的 PBS ($\text{pH}=7.3$) 缓冲溶液, 扫描区间为 $-0.4 \sim 0.6 \text{ V}$, 扫描速率为 0.1 V/s , 得氧化峰电流与配合物电沉积浓度的关系(图 1)。结果表明, 当配合物浓度过高时, 氧化峰电流下降, 这是因为同离子效应阻碍电子的传递, 使配合物不能稳定吸附于电极表面; 当配合物浓度过低时, 氧化峰电流同样有下降趋势, 因为配合物浓度过低, 电极表面不能形成稳定的膜。因此, 本试验选用 0.6 mmol/L $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为电沉积的最佳浓度。

2) 电沉积圈数的影响。改变电沉积扫描次数, 配合物浓度选择 0.6 mmol/L , 电位扫描区间 $-0.8 \sim 1.2 \text{ V}$, 扫描速率 0.1 V/s 。用修饰后的电

极催化 0.2 mmol/L HQ 的 PBS ($\text{pH}=7.3$) 缓冲溶液, 扫描区间为 $-0.4 \sim 0.6 \text{ V}$, 扫描速率为 0.1 V/s , 得到电沉积扫描循环次数与催化 HQ 氧化峰电流之间的关系(图 2)。循环次数较少时, 配合物在电极表面覆盖不完全, 使修饰电极催化性能降低; 当循环次数较多时, 配合物修饰膜过厚, 阻碍了电子的传递, 同样使修饰电极催化性能降低。由图 2 可知, 当扫描次数为 10 时, 修饰电极对 HQ 有较好的催化作用。

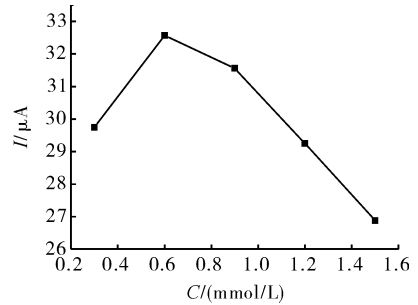


图 1 配合物浓度与催化 HQ 氧化电流值之间的关系

Fig. 1 The relationship between the catalytic oxidation of HQ current and the concentration of complex

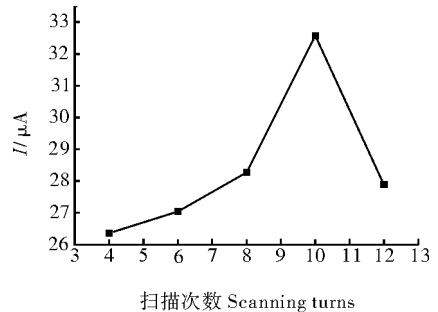


图 2 电沉积扫描次数与催化 HQ 氧化电流值之间的关系

Fig. 2 The relationship between the catalytic oxidation current of HQ and the scanning turns of electrolytic deposition

3) 电催化扫描速率的影响。将 $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2]/\text{GC}$ 电极置于 0.2 mmol/L HQ 的 PBS ($\text{pH}=7.3$) 缓冲溶液中, 扫描速率依次为 $5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 \text{ mV/s}$ 进行循环伏安扫描(图 3)。由图 3 可知, 随着扫描速率的增大, HQ 的氧化峰电流增大, 峰电位略微增大。氧化峰电流与扫描速率的平方根呈线性关系(图 4), 线性方程为: $I_p = 3.99\nu^{1/2} - 0.14$ ($R^2 = 0.9998$) 符合 Randles-Sevcik 方程, 表明该电极过程主要受扩散控制。

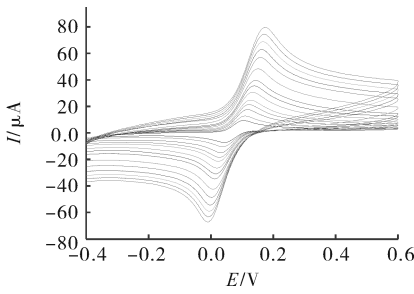


图 3 [Cu(Sal-β-Ala)(3,5-DMPz)₂]

修饰电极不同扫描速率下的循环伏安图

Fig. 3 CV for [Cu(Sal-beta-Ala)(3,5-DMPz)₂]

modified electrodes under different scanning rates

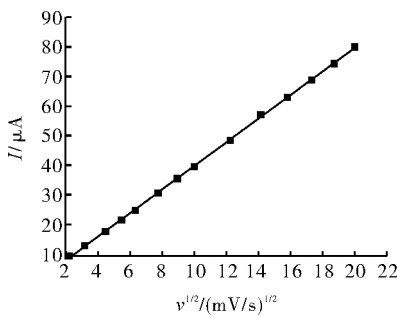


图 4 氧化峰电流值与扫描速率平方根的关系

Fig. 4 The relationship between the catalytic oxidation current of HQ and the square root of the scanning rate

4) pH 的影响。用 [Cu(Sal-β-Ala)(3,5-DMPz)₂]/GC 电极催化不同 pH 条件下的 0.2 mmol/L HQ 的磷酸缓冲溶液, 电位扫描区间为 -0.4~0.6 V, 扫描速率为 0.1 V/s。考察 pH 对 HQ 在修饰电极上电化学行为的影响(图 5, 图 6)。图 5 表明, 当 pH 小于 7.3 时, HQ 的氧化峰电流随 pH 的增大而增大; 当 pH 为碱性时, HQ 的氧化峰电流减小。因此, 选择 pH=7.3 的磷酸缓冲溶液为最佳 pH。由图 6 可知, HQ 的氧化峰电位与 pH 呈良好的线性关系, 线性方程: $E = -0.054\text{pH} + 0.49$ ($R^2 = 0.9915$)。斜率为 -54 mV/pH 与能斯特方程斜率 -59 mV/pH 接近, 说明 HQ 在修饰电极表面的电化学过程为等电子等质子过程。

2.2 [Cu(Sal-β-Ala)(3,5-DMPz)₂]/GC 电极对 HQ 的催化氧化

采用循环伏安法分别考察含有 2 mmol/L HQ 的 PBS(pH=7.3) 缓冲溶液在裸电极和 [Cu(Sal-β-Ala)(3,5-DMPz)₂]/GC 电极上的电化学行为(图 7)。由图 7 可知, 相较于裸电极, HQ 在 [Cu(Sal-β-Ala)(3,5-DMPz)₂]/GC 电极上发生可逆的氧化

还原反应, 氧化峰电流值增大, 氧化峰电位负移, 说明修饰电极加快了 HQ 氧化的电子传递速率, 对其氧化有明显的催化作用。

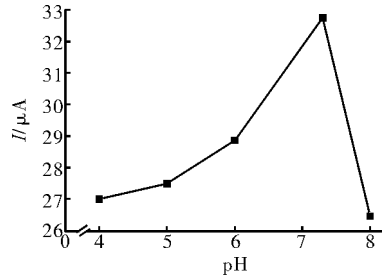


图 5 pH 值对 HQ 氧化峰电流的影响

Fig. 5 Effect of pH on the oxidation peak current of HQ

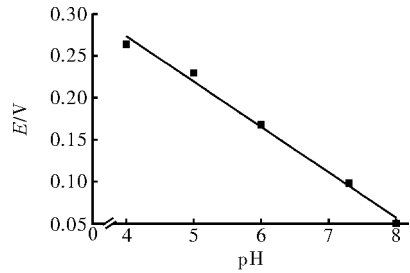
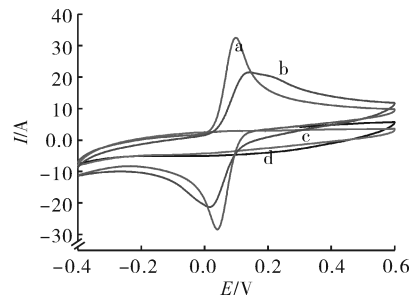


图 6 pH 对 HQ 氧化峰电位的影响

Fig. 6 Effect of pH on the electric potential of oxidation peak HQ



a: [Cu(Sal-β-Ala)(3,5-DMPz)₂]/GC 电极, 2 mmol/L HQ; b: 裸电极, 2 mmol/L HQ; c: [Cu(Sal-β-Ala)(3,5-DMPz)₂]/GC 电极, 未加 HQ; d: 裸电极, 未加 HQ。a: [Cu(Sal-β-Ala)(3,5-DMPz)₂]/GC electrode, 2 mmol/L HQ; b: Bare electrode, 2 mmol/L HQ; c: [Cu(Sal-β-Ala)(3,5-DMPz)₂]/GC electrode, without HQ; d: Bare electrode, without HQ.

图 7 GC 裸电极和 [Cu(Sal-β-Ala)(3,5-DMPz)₂]/GC 电极的 CV 图

Fig. 7 The CV of bare GC electrode and [Cu(Sal-β-Ala)(3,5-DMPz)₂]/GC electrode

2.3 差分脉冲伏安法测定 HQ

利用差分脉冲伏安法测定不同浓度的 HQ 的氧化峰电流(图 8)。结果表明, 随着 HQ 浓度的增

大,氧化峰电流也随之增大,且当 HQ 浓度在 4~120 $\mu\text{mol/L}$ 范围内,氧化峰电流与 HQ 浓度存在良好的线性关系,线性方程为: $I = 0.016C - 0.016$ ($R^2 = 0.9940$),检出限 0.28 $\mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$)。

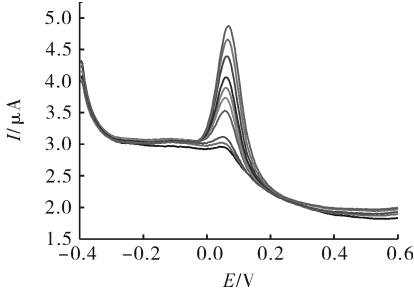


图 8 差分脉冲伏安法测定 HQ

Fig. 8 The determination of HQ DPV

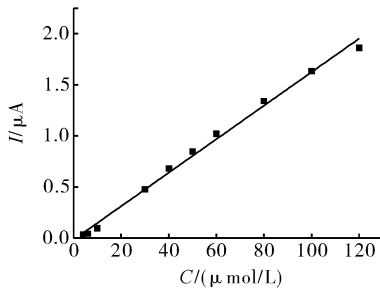


图 9 氧化电流与 HQ 浓度的关系

Fig. 9 The relationship between the catalytic oxidation current and the concentration of HQ

3 讨论

采用电化学方法催化 HQ 已有很多报道,其中所用修饰电极材料多种多样,但采用希夫碱配合物作为修饰物修饰电极催化 HQ 却鲜有报道。我们选用一种希夫碱配合物修饰玻碳电极催化 HQ。结果表明, $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2]$ 修饰电极对 HQ 有良好的催化作用,这可能是修饰在电极表面的 $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2]$ 可作为对苯二酚氧化时电荷传递的媒介,加速了氧化反应。由于 HQ 在 $[\text{Cu}(\text{Sal}-\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2]$ 修饰电极上的良好催化作用,将其用于 HQ 检测可大大提高检测的灵敏度。采用 DPV 方法对 HQ 含量进行测定,在 HQ 浓度为 4~120 $\mu\text{mol/L}$ 范围内,氧化峰电流与 HQ 浓度之间存在良好的线性关系,检出限为 0.28 $\mu\text{mol/L}$ 。与大多数报道的其他修饰电极^[14-19]相比,

采用该修饰电极检测 HQ 含量具有线性范围广、检出限低、制备简单、成本低等优点。因此,可将其用于土壤和水环境中对苯二酚的分析检测。

参 考 文 献

- [1] WANG J, PARK J N, WEI X Y, et al. Room-temperature heterogeneous hydroxylation of phenol with hydrogen peroxide over Fe^{2+} , Co^{2+} ion-exchanged Na beta zeolite [J]. Chemical Communications, 2003(5): 628-629.
- [2] UDDIN S, RAUF A, KAZI T G, et al. Highly sensitive spectrometric method for determination of hydroquinone in skin lightening creams: application in cosmetics [J]. International Journal of Cosmetic Science, 2011, 33(2): 132-137.
- [3] MARRUBINI G, CALLERI E, COCCINI T, et al. Direct analysis of phenol, catechol and hydroquinone in human urine by coupled-column HPLC with fluorimetric detection [J]. Chromatographia, 2005, 62(1/2): 25-31.
- [4] LI F, HU Y G, ZHANG H J, et al. Electrogenerated ferrate (VI) for CE-chemiluminescence detection to determine benzenediol isomers [J]. Journal of Separation Science, 2010, 33(4/5): 631-636.
- [5] WANG L, HUANG P F, BAI J Y, et al. Simultaneous electrochemical detection of hydroquinone and catechol in binary mixtures using poly (cysteine)-modified glassy carbon electrode [J]. Chemia Analytical, 2007, 52(1): 15-24.
- [6] WANG J, YIN H S, MENG X M, et al. Preparation of the mixture of graphene nanosheets and carbon nanospheres with high adsorptivity by electrolyzing graphite rod and its application in hydroquinone detection [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011, 662(2): 317-321.
- [7] LI Z J, SUN X L, XIA Q F, et al. Green and controllable strategy to fabricate well-dispersed graphene-gold nanocomposite film as sensing materials for the detection of hydroquinone and resorcinol with electrodeposition [J]. Electrochimica Acta, 2012, 85: 42-48.
- [8] DONG S Y, ZHANG P H, YANG Z, et al. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone by carbon paste electrode modified with hydrophobic ionic liquid-functionalized SBA-15 [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(12): 3861-3868.
- [9] WANG L T, ZHANG Y, DU Y L, et al. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone based on poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene-modified glassy carbon electrode [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(4): 1323-1331.
- [10] JAFARPOUR M, REZAEIFARD A, HADDAD R, et al. A reusable zirconium(IV) Schiff base complex catalyzes highly effi-

- cient synthesis of quinoxalines under mild conditions[J]. *Transition Metal Chemistry*, 2013, 38(1): 31-36.
- [11] BARDAJEE G R, MALAKOOTI R, JAMI F, et al. Covalent anchoring of copper-Schiff base complex into SBA-15 as a heterogeneous catalyst for the synthesis of pyridopyrazine and quinoxaline derivatives[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 27: 49-53.
- [12] ZHANG Z J, LI X, WANG C G, et al. A novel dinuclear Schiff-base copper(II) complex modified electrode for ascorbic acid catalytic oxidation and determination[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(4): 1252-1258.
- [13] 赵干卿. 希夫碱类铜配合物的合成、结构表征及其催化酚类氧化研究[D]. 镇江: 江苏大学图书馆, 2007.
- [14] QI H L, ZHANG C X. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at a glassy carbon electrode modified with multiwall carbon nanotubes[J]. *Electroanalysis*, 2005, 17(10): 832-838.
- [15] LIS J, XING Y, WANG G F. A graphene-based electrochemical sensor for sensitive and selective determination of hydroquinone[J]. *Microchimica Acta*, 2012, 176(1/2): 163-168.
- [16] WANG L, HUANG P F, BAI J Y, et al. Covalent modification of a glassy carbon electrode with penicillamine for simultaneous determination of hydroquinone and catechol[J]. *Microchimica Acta*, 2007, 158(1/2): 151-157.
- [17] WANG Z H, LI S J, LV Q Z. Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at single-wall carbon nanotube electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 127(2): 420-425.
- [18] KONG Y, CHEN, X H, YAO C, et al. A voltammetric sensor based on electrochemically activated glassy carbon electrode for simultaneous determination of hydroquinone and catechol[J]. *Analytical Methods*, 2011, 3(9): 2121-2126.
- [19] LI J, LIU C Y, CHENG H. Electrochemical detection of hydroquinone by graphene and Pt-graphene hybrid material synthesized through a microwave-assisted chemical reduction process[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(6): 2712-2716.

Electrochemical behavior and measurement of hydroquinone on Schiff base copper complex modified electrode

CAO Ya-fei LI Xi DONG Yu-lin XIONG Yan LIU Xin LI Xiao-yu LIU Peng

*College of Science, Wuhan University of Technology,
Wuhan 430070, China*

Abstract The Schiff base transition metal complex, $[\text{Cu}(\text{Sal-}\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was synthesized. The electrodeposition method was used to prepare $[\text{Cu}(\text{Sal-}\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2]$ modified electrodes. The electrochemical behavior of hydroquinone on the modified electrode surface was studied. The results showed that $[\text{Cu}(\text{Sal-}\beta\text{-Ala})(3,5\text{-DMPz})_2]$ modified electrodes had good catalytic effect on hydroquinone and the electrochemical process of hydroquinone on modified electrodes was diffusion-controlled. The modified electrode showed a widely linear concentration range for hydroquinone from $4 \mu\text{mol/L}$ to $120 \mu\text{mol/L}$ with a detection limit of $0.28 \mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$).

Key words Schiff base copper(II) complex; modified electrode; hydroquinone; electrocatalysis

(责任编辑:陆文昌)