

文章编号 1000-5013(2001)03-0264-04

金属杂多酸聚吡咯修饰电极的制备及应用

孙向英 刘 斌 徐金瑞

(华侨大学材料科学与工程学院)

摘要 在圆盘电极上,用电化学方法将单缺位 Dawson 型金属取代磷钨杂多酸盐[$\alpha_2\text{-K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Ni}^{(\cdot)}\text{OH}_2) \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, $\alpha_2\text{-K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Co}^{(\cdot)}\text{OH}_2) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$]的阴离子(P_2W_{17})掺杂到聚吡咯(PPy)薄膜中,制成 PPy/ P_2W_{17} /GC 化学修饰电极.研究电极对 NO_2^- 电还原过程的催化机理.其还原电流 i_{pc} 值与 NO_2^- 浓度在 $7.41 \times 10^{-6} \sim 8.24 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.74 \times 10^{-4} \sim 1.21 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,呈良好的线性关系.其中检测下限为 $3.10 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,可用于酸雨中 NO_2^- 的测定.

关键词 磷钨杂多酸盐,聚吡咯,化学修饰电极,亚硝酸根

中图分类号 O 611.66 : O 633.5 : O 657.15 : O 613.616.5

文献标识码 A

酸雨尤其是闽南地区雨中 NO_x 的危害十分突出,如何快速准确检测酸雨中 NO_x ,是该领域所研究的热门课题^[1].杂多酸盐(HPA)具有良好的氧化还原性能^[2,3].杂多酸根是带有负离子的大阴离子,它们可作为对离子掺杂到导电聚合物膜中,从而赋予该聚合物一些特定的性能.把金属取代磷钨杂多酸作为电极修饰物制成聚吡咯膜电极,可用于酸雨中 NO_2^- 的直接测定.本文介绍了将合成的镍、钴取代磷钨杂多酸,在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中,制备成 Dawson 型磷钨杂多酸聚吡咯薄膜修饰电极(PPy/ P_2W_{17} /GC),并研究其电化学行为和电催化性能.结果发现,在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,掺杂到聚吡咯的 P_2W_{17} 对 NO_2^- 的电还原有很好的催化性能.与空白 GC 电极相比,降低过电位 700 mV 以上, NO_2^- 的浓度在 $7.41 \times 10^{-6} \sim 8.24 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.74 \times 10^{-4} \sim 1.21 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内,催化峰电流与 NO_2^- 浓度呈良好线性关系($R = 0.996$),检测下限达 $3.10 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI832 电化学分析仪(上海辰华仪器公司),超声波清洗仪(上海声源超声波仪器设备有限公司),三电极体系(饱和甘汞参比电极、铂片对电极和圆盘玻碳工作电极). $\alpha_2\text{-K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Ni}^{2+}\text{OH}_2) \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, $\alpha_2\text{-K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Co}^{2+}\text{OH}_2) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 按文献[4]合成.本实验以 $\text{K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Co}^{2+}\text{OH}_2)$ 为例.所用试剂均为分析纯,溶液均用二次蒸馏水配制,实验前通入氮气除氧.

1.2 电极的预处理与活化

收稿日期 2001-01-12 作者简介 孙向英(1965-),女,副教授

基金项目 福建省自然科学基金资助项目,福建省科学技术委员会国际合作基金资助项目

Copyright © 2001 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved. http://www.interscience.wiley.com

先将基体玻碳电极(GC)在6#砂纸上磨,并在麂皮上打磨至光亮.用二次蒸馏水洗净后,分别用1:1硝酸、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液、丙酮和二次蒸馏水超声波清洗5 min.然后移入 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,在 $1.5 \sim -1.5 \text{ V}$ 电位区间内循环伏安(CV,下同)扫描6次($v = 0.4 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$).移入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,在 $1.0 \sim -1.0 \text{ V}$ 电位区间内CV扫描10次($v = 0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$).最后取出电极,用二次蒸馏水冲洗后待修饰.

1.3 PPy/ P_2W_{17} /GC 化学修饰修饰电极的制备

将已经过预处理和活化的玻碳电极置于 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3\text{P}_2\text{W}_{17}\text{CoO}_{61}$ - $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PPy}$, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的电聚合溶液中,在 $0.8 \sim -0.1 \text{ V}$ 范围内CV扫描10次($v = 0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$).取出电极,分别用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和二次蒸馏水清洗.这时,在电极表面得一层薄膜,即得到 $\text{PPy}/\text{P}_2\text{W}_{17}/\text{GC}$ 化学修饰电极(为方便起见,本文修饰电极均以此表示).将其置于 25°C 温度下保存使用.

2 结果与讨论

2.1 $\text{PPy}/\text{P}_2\text{W}_{17}/\text{GC}$ 化学修饰电极在硫酸溶液中的电化学行为

图1为 $\text{PPy}/\text{P}_2\text{W}_{17}/\text{GC}$ 化学修饰电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中CV曲线.在 $0.6 \sim -0.7 \text{ V}$ 范围内,CV线上有3对稳定的氧化还原峰(E_{pa} , E_{pc} 分别为氧化峰和还原峰电位).即 $E_{\text{pc}_1} = 0.062 \text{ V}$, $E_{\text{pc}_2} = -0.322 \text{ V}$, $E_{\text{pc}_3} = -0.630 \text{ V}$; $E_{\text{pa}_1} = 0.119 \text{ V}$, $E_{\text{pa}_2} = -0.288 \text{ V}$, $E_{\text{pa}_3} = -0.591 \text{ V}$.实验表明,在制备杂多酸聚合膜时,导电聚合物聚吡咯膜在聚合过程中与多酸离子磷钨钴发生某种程序的键合.所以,其稳定性和导电性均较好,得到的CV曲线峰电流较大,峰形对称而且稳定.考虑到杂多酸的氧化还原过程复杂,且伴随着质子的转移.因此,可以推测电极上发生的电化学反应式为



2.2 $\text{PPy}/\text{P}_2\text{W}_{17}/\text{GC}$ 化学修饰电极对 NO_2^- 电催化还原

将制得的修饰电极移入空白介质 H_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中,在 $0.6 \sim -0.7 \text{ V}$ 范围内扫描至峰电流稳定后,加入标准 NO_2^- 溶液,并记录CV曲线,如图2所示.图中曲线1,2,3的 NO_2^-

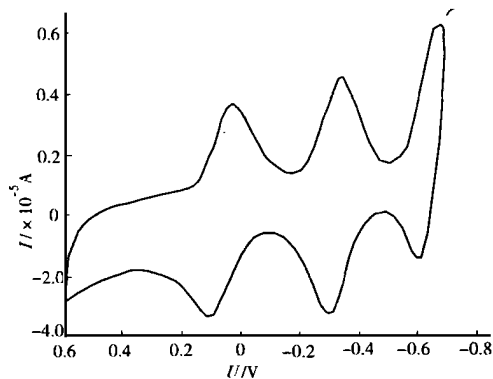


图1 P_2W_{17} 在GC电极上的CV图

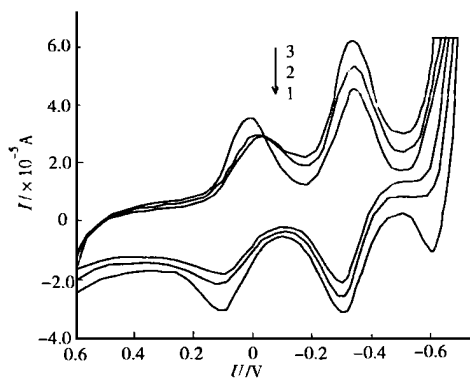


图2 化学修饰电极对 NO_2^- 响应的CV图

溶液浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)分别为 0.2 , 20×10^{-4} 和 5.09×10^{-4} .可以看出,膜电极在 NO_2^- 还原时的

膜电极相应电位处($E_{pc_2} = -0.322\text{ V}$), 出现明显增大的还原电流. 随着 $C_{NO_2^-}$ 浓度增大, 还原电流增大. NO_2^- 在裸 GC 电极的还原电位较负, 活化能过高. 所制得的修饰电极降低 NO_2^- 的电位和活化能, 使其得以在 -300 mV 附近被还原. 由上述膜反应及文献 [5] 可推测, PPy/ P_2W_{17} /GC 膜修饰电极催化还原 NO_2^- 机理是 $[H_{2n}P_2W_{17}MO_{61}]^{5-} + NO_2^- \longrightarrow [H_{2n-x}P_2W_{17}MO_{61}]^{5-} + NO + \frac{x}{2}H_2O (M = Co^{2+}, Ni^{2+})$.

2.3 电聚合掺杂条件的选择

经实验选择 $0.8 \sim -0.1\text{ V}$ 为聚合电位范围. 因为当上限低于 0.75 V 时, 吡咯不能在 GC 电极直接成膜. 可能该电位下, 难以产生引发聚合反应的自由基反应所引起. 但上限太高, 膜会因过度氧化而失去导电性; 下限过低, 生成的膜的稳定性和导电性都较差. 改变 PPy 浓度(C_A) 和 P_2W_{17} 浓度(C_B) 发现, 当 $C_A = 0.02\text{ mol} \cdot L^{-1}$, $C_A/C_B = 2$ 时, 制得的修饰电极具有较大的峰电流, 且对 NO_2^- 离子较灵敏响应. 聚合时以 $50\text{ mV} \cdot s^{-1}$ 的扫速聚合为宜(考虑到灵敏度和稳定性). 在 $0.5\text{ mol} \cdot L^{-1}H_2SO_4$ 介质中聚合和使用时, 修饰电极稳定, 峰电流大且灵敏度高. 另外, 整个过程维持较低的试液温度很重要, 因为聚吡咯膜很容易被氧化而失去导电性.

2.4 扫描速度与峰电流 i_{pc} 的关系

PPy/ P_2W_{17} /GC 修饰电极氧化还原电位基本不随扫描速度(v) 的变化而变化, 峰电流与扫描速度呈线性关系($v > 250\text{ mV}$). 该峰对应电极反应主要表现为非扩散控制的特征, 如图 3, 4 所示. 图 3 中曲线中 1~7 扫描速度($mV \cdot s^{-1}$) 分别为 250, 220, 180, 140, 100, 70 和 50.

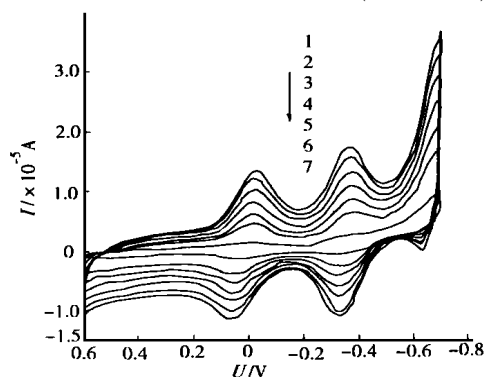


图 3 不同扫描速度下的 CV 曲线图

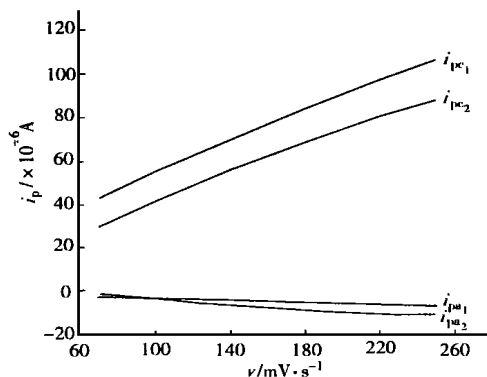


图 4 峰电流与扫描速度的关系

2.5 共存离子的影响和修饰电极的稳定性

在所选条件下, 固定 NO_2^- 浓度为 $2.5 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot L^{-1}$, 常见阴离子 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Pb^{2+} , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 均对测定无干扰. PPy/ P_2W_{17} /GC 修饰电极在 $0.5\text{ mol} \cdot L^{-1}H_2SO_4$ 中连续扫描 40 次, 其 i_{pc} 值降低 4%. 在 2°C 冰箱中放置 7 d, 对 NO_2^- 离子的电催化还原活性不变. 表明在选定条件下, 制得的修饰电极是很稳定的.

2.7 分析应用

在所选的条件下, 采用微分脉冲伏安扫描(DPV) 定量测定 NO_2^- 浓度($C_{NO_2^-}$), 还原电流随 $C_{NO_2^-}$ 的增加而增加. 实验在 $E_{pc_2} = -0.322\text{ V}$ 处峰电流进行定量测定, i_{pc} 与 $C_{NO_2^-}$ 在 $7.41 \times 10^{-6} \sim 8.24 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot L^{-1}$ 和 $3.74 \times 10^{-5} \sim 1.21 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的范围内, 呈良好的线性关系.

直接用于雨水样品测定, 3 次平行测定的回收率平均值为 92%。结果与文 [6] 报道基本吻合。

3 结束语

本研究成功制备了金属取代磷钨杂多酸聚吡咯修饰电极, 并用于样品中 NO_2^- 测定。该修饰电极制备简单、活化容易、抗干扰能力强, 可制成便于携带的传感器, 适用于酸雨中 NO_2^- 的自动就地监测。

参 考 文 献

- 1 胡春华, 郑玲哲. SO_2/NO_x 测定技术的最新发展[J]. 环境科学与技术, 1999, (2): 46~49
- 2 Sun Eenling, Zhang Song, Liu Huizhang, et al. Electrocatalytic reduction of nitrite at a glassy carbon electrode surface modified with palladium() substituted kegin type heteropolytungstate[J]. Analytical Chimica Acta., 1999, 388: 101~103
- 3 Toth J E. Auson electrocatalytic reduction of nitrite and nitric oxide to ammonia with iron-substituted polyoxotungstates[J]. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111: 2 444~2 451
- 4 David K L, Warren K M, Thomas N, et al. Highly oxidation resistant inorganic-porphyrin analogue polyoxometalate oxidation catalysts. (I) The synthesis and characterization of aqueous-soluble potassium salts of $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{M}^{n+}\text{OH}_2)^{(n-10)}$ and Organic Solvent Soluble Tetra-*n*-butylammonium Salts of $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{M}^{n+}\text{Br})^{(n-11)}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) [J]. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 7 209~7 213
- 5 董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京: 科学出版社, 1995. 287~290
- 6 庄会荣, 冯尚彩, 任秀莲. 溴酸钾氧化吡红催化光度法测定痕量亚硝酸根离子[J]. 分析实验室, 1998, 17 (2): 72~74

Preparing and Using Modified Electrode with Metal-Substituted Phospho-Heteropolytungstate Doping into Its PPy Film

Sun Xiangying Liu Bin Xu Jinrui

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract By doping electrochemically the anion P_2W_{17} of Dawson type metal-substituted phospho-heteropolytungstate with one defect site, namely, $[\alpha\text{-K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Ni}^{2+}\text{OH}_2) \cdot 17\text{H}_2\text{O}, \alpha\text{-K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Co}^{3+}\text{OH}_2) \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$ into polypyrrole (PPy) film on a disk electrode, a PPy/ P_2W_{17} /GC chemically modified electrode is prepared. The mechanism of its catalysis of NO_2^- electrochemical reduction process is studied. A good linear relation of its reduction current I_{pc} value and $C_{\text{NO}_2^-}$ is shown within the range $7.41 \times 10^{-6} \sim 8.24 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $1.74 \times 10^{-4} \sim 1.21 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. It has a detection limit above $3.10 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. It can be used for determining NO_2^- in acid rain.

Keywords phospho-heteropoly tungstate, polypyrrole, chemically modified electrode, nitrite