

文章编号 1000-5013(2001) 04-0366-05

NO₂⁻ 在维生素 B₁₂修饰电极上催化氧化

连惠婷 孙向英 徐金瑞

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要 研究维生素 B₁₂(VB₁₂) 修饰电极的制备, 考察其对 NO₂⁻ 及共存离子的作用情况, 对催化作用机理做初步探讨. VB₁₂修饰电极在 0.1 mol·L⁻¹ KCl 底液中对 NO₂⁻ 有良好的电化学催化作用和选择性, 其催化电流在 NO₂⁻ 浓度为 0.10 ~ 2.00 mol·L⁻¹ 范围内呈线性关系, NO₂⁻ 的浓度低至 0.01 mol·L⁻¹ 仍可定量测定. 天然水中常见的离子不干扰测定, 应用于雨水和湖水中 NO₂⁻ 的测定, 回收率为 101% ~ 103%.

关键词 维生素 B₁₂, 化学修饰电极, 电催化, 亚硝酸根

中图分类号 Q 563⁺.4 : O 657.15 : O 643.31 : O 613.61

文献标识码 A

维生素 B₁₂(VB₁₂) 及其辅酶的结构平面咕啉环类似于卟啉^[1], 与卟啉有着较相似的催化性质. 文献 [2] 将 VB₁₂ 修饰玻碳电极应用于分子氧的电催化还原, 文献 [3] 将 VB₁₂ 修饰普通热解石墨电极应用于分子氧和巯基化合物的研究, 均取得良好结果. 亚硝酸盐能与人体内的胺类物质反应成为高度致癌的亚硝胺类物质, 因此是水质分析监测的重要项目之一. 目前常用比色法、荧光法和极谱法, 但选择性不好. 化学修饰电极由于具有良好的选择性^[4], 近年来已有应用于 NO₂⁻ 测定的报道, 如文献 [5, 6] 等用杂多化合物和同多酸化合物修饰电极测定水中 NO₂⁻. 但是, 获得的灵敏度、稳定性均不够理想. 本文利用维生素 B₁₂ 吸附于玻碳上, 制备了 VB₁₂ 修饰电极, 灵敏度高、稳定性较好. 将其应用于湖水及酸雨中 NO₂⁻ 的测定, 结果令人满意.

1 实验部分

1.1 主要设备与仪器

VB₁₂ 修饰液(VB₁₂ 固体溶于水配制成一定浓度的溶液), NaNO₂ 标准溶液(0.01 mol·L⁻¹), 多巴胺(美国), KCl 溶液(0.01 mol·L⁻¹), 磷酸缓冲液^[7](500 mL 溶液中含 4.539 g KH₂PO₄ 和 2.969 g Na₂HPO₄·2H₂O, pH 值为 5.56). CHI 710 电化学分析仪(美国), 其电解池是以 VB₁₂ 修饰玻碳圆盘电极为工作电极, KCl 饱和甘汞电极为参比电极和铂电极为对电极的三电极体系. 所指电位均相对于参比电极而言, 试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 修饰电极的预处理及制备

将基体玻碳圆盘电极(Φ = 3 mm) 在 5[#] 金相砂纸上磨平后, 再用 Al₂O₃ 粉(100 目) 于麂皮

收稿日期 2001-02-16 作者简介 连惠婷(1973-), 女, 助教

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 reserved. http://www

上打磨成镜面,用二次蒸馏水冲净.分别于1:1 硝酸、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 、丙酮和二次蒸馏水中超声洗涤.采用三电极体系,以 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 为底液,在 $-0.1 \sim 1.3 \text{ V}$ 电位范围内用循环伏安法扫描活化,红外烘干后冷却.用微量进样器吸取一定浓度和体积的 VB_{12} 修饰液,以滴涂方法修饰于玻碳电极上,待其均匀扩散后,置于冰箱中风干等用.

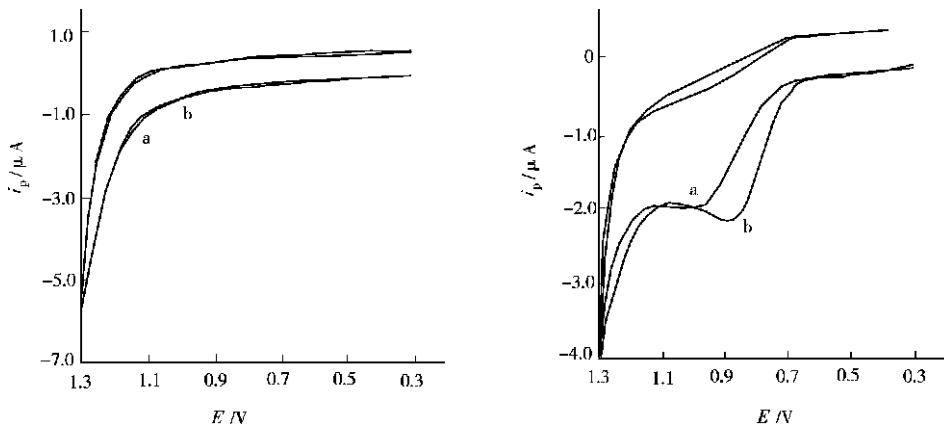
1.3 实验方法

实验采用三电极体系,利用循环伏安法对 VB_{12} 的电催化行为进行考察.同时,用微分脉冲伏安法考察线性范围及选择性(脉冲宽度为 0.05 V , 振幅为 0.05 V , 周期为 0.2 s). 试验溶液均预先通氮除氧 10 min .在整个体系实验过程中,处于 N_2 保护氛围下.在考察修饰电极性能之前,修饰电极先以循环伏安法和在底液 $0.3 \sim 1.3 \text{ V}$ 范围内,扫描至基线稳定.对照电极为未修饰电极,经同样活化后放置于冰箱中待用.实验数据均由计算机采集记录及处理.

2 结果与讨论

2.1 VB_{12} 修饰电极对 NO_2^- 氧化的催化作用

利用循环伏安法(CV),考察 VB_{12} 修饰电极对 NO_2^- 氧化的催化作用.图1是 VB_{12} 修饰电极(曲线 b)和未修饰电极(曲线 a)在 $\text{KCl}(\text{pH}=7)$ 的空白底液和含有 $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NO_2^- 溶液中的 CV 图.结果表明,图1(a)中扫描曲线 a, b 基本吻合.图1(b)中,曲线 b 的峰电流较曲线 a 的峰电流明显增大,峰电位负移约 120 mV , 峰形有了较明显改善.这表明 VB_{12} 修饰电极对 NO_2^- 氧化有催化作用.



(a) 空白底液

(b) $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_2^-$ 溶液

图1 VB_{12} 修饰电极在 KCl 溶液中的 CV 图

2.2 VB_{12} 修饰电极膜厚度对 NO_2^- 氧化的影响

在同一条件下,改变修饰液中 VB_{12} 浓度和体积,来调节修饰电极的膜厚度.实验中, VB_{12} 溶液($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 $0.2, 0.5, 0.7$ 和 1.0 . 根据上述的修饰方法,制备了不同膜厚度的修饰电极.利用循环伏安法,在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 底液和 $0.3 \sim 1.3 \text{ V}$ 电位范围内考察 NO_2^- 的响应情况.结果表明,随着修饰液浓度和体积的增加, VB_{12} 膜厚度增大,其响应峰电流值也增加.但修饰液浓度和体积过大,修饰膜过厚,导致电极导电性能下降,因此峰电流反而下降.本实验选定 $20 \mu\text{L}$ 的 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{VB}_{12}$ 来修饰电极,可得到比较好的峰形和较高的峰电流.

2.3 底液对 NO_2^- 氧化的影响

在 $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_2^-$ 和上述选择的实验条件下, 分别考察了支持电解质为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$, pH 值分别为 3, 4, 5.56, 7, 8 和 9 的磷酸盐缓冲溶液, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的底液中 NO_2^- 氧化峰电流情况. 结果发现, 以 HCl , H_2SO_4 为底液时, 未见 NO_2^- 氧化峰. 以 $\text{pH} = 5.56$ 的磷酸盐缓冲溶液及 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 为底液时, NO_2^- 氧化峰电流最大, 峰形最好. 本实验选择 KCl 为底液. 改变底液中 KCl 的浓度, 其它实验条件同上, 考察 KCl 浓度对 NO_2^- 峰电流的影响. 结果表明, 以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 为底液, 能得到比较高的峰电流. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 底液中, 改变底液的 pH 值, 考察了 pH 对 NO_2^- 响应的影响. 结果表明, pH 为 7.0 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 底液能使测定的灵敏度提高.

2.4 扫描电位对 NO_2^- 氧化的影响

用 VB_{12} 修饰电极, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 底液 ($\text{pH} = 7$), $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_2^-$ 和电位范围为 $-1.2 \sim 1.2 \text{ V}$ 的条件下扫描, 其 NO_2^- 氧化峰电位在 $0.8 \sim 0.9 \text{ V}$ 之间. 考察扫描起始电位 (V) 为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5, 它们 (V) 分别到 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 和 1.5 的电位范围中 NO_2^- 的 CV 扫描图. 结果表明, 下限电位从 0.1 V 到 0.5 V 对峰形并无影响; 上限电位大于 1.3 V 时, 可能因 VB_{12} 过氧化而导致峰形变化. 所以, 本实验选择扫描电位在 $0.3 \sim 1.3 \text{ V}$.

2.5 扫描速率对 NO_2^- 氧化的影响

在相同条件下, 分别试验了扫描速率 ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 为 20, 50, 80, 100, 120, 150, 180, 200, 250 和 300 的扫描图. 结果表明, 随着扫描速率的上升, 峰电流也随之上升, 且基本呈现线性关系. 但是, 在峰电流提高的同时, 其峰形未见改善, 而且扫描太高, 峰电流不稳定. 本实验选择扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.6 干扰离子影响

在上述选定条件下, 固定 NO_2^- 浓度为 $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用微分脉冲伏安法 (DPV) 考察了多种干扰离子对 NO_2^- 测定的干扰情况. 结果表明, 10 倍量的 Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} 和 H_2O_2 ; 100 倍量的 NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} 和维生素 C 对测定无干扰; 等量的 HCO_3^- 不影响 NO_2^- 氧化峰电流, 但使其峰形变宽了. 改用 pH 值为 6.86 的磷酸盐缓冲液作为底液, 考察了 VB_{12} 修饰电极对 NO_2^- 和多巴胺

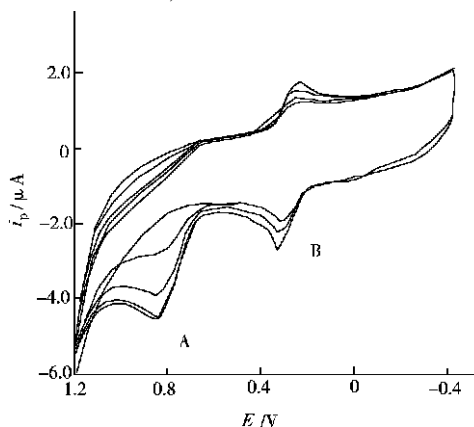


图2 NO_2^- 和 DA 的 CV 图

(DA) 的响应情况, 如图2所示. 图中峰 A 是修饰电极对不同浓度 NO_2^- 的响应情况, 峰 B 则是对不同浓度多巴胺的响应情况. 当固定 NO_2^- 浓度, 加入一定量的多巴胺, 峰 A 不变而峰 B 增高; 反之, 峰 B 不变而峰 A 增高. 这表明, DA 不干扰 NO_2^- 测定. VB_{12} 修饰电极可望用于 NO_2^- 和多巴胺的同时测定.

2.7 NO_2^- 峰电流与其浓度关系

利用 DPV 方法考察了 VB_{12} 修饰电极对不同浓度 NO_2^- 的催化响应情况, 如图3所示. 图中曲线 a ~ e 的 NO_2^- 浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 0, 0.05, 0.10, 0.15 和 1.00. 实验结果表明, NO_2^- 的浓

度低至 $0.01\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,VB₁₂修饰电极对NO₂⁻仍有灵敏响应.在 $0.10\sim 2.00\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内,它与峰电流线性关系良好,如图4所示.其线性方程 $Y=-1.596\ 68+2.100\ 54X$,相关系数 $R=0.999\ 1,N=20$.

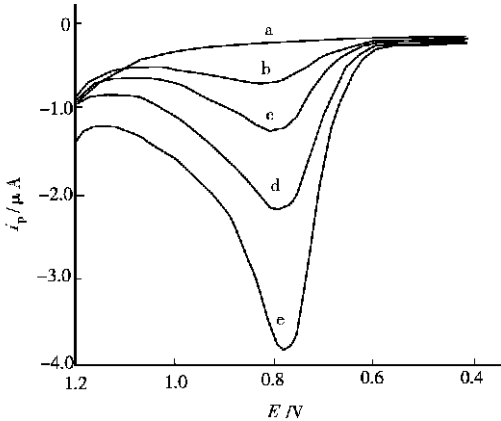


图3 不同浓度NO₂⁻的DPV曲线

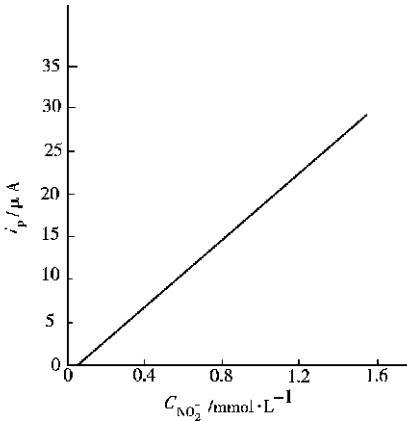


图4 NO₂⁻催化峰电流与浓度的关系

2.8 重现性和稳定性

用循环伏安法对同一样品连续扫描10次后,其峰电流的变异系数为2.7%.扫描30次后,其峰电流虽然有下降,但变化幅度小于3.0%.VB₁₂修饰电极放置冰箱中3 d后进行检测,峰电流基本保持稳定.

2.9 试样的测定及回收率的测定

直接取各水样配制成 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KCl溶液,采用三电极体系.根据所选定的实验条件和步骤,利用VB₁₂修饰电极以标准加入法,测定了雨水和湖水中NO₂⁻的含量,结果如表1所示.表中 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水样含量(是3次平行测定的平均值), $M_{\text{NO}_2^-}$ 为NO₂⁻加入量, $M_{\text{总}}$ 为测量总量, K 为回收量, η 为回收率.

表1 天然水样中NO₂⁻的测定

项 目	$M_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$M_{\text{NO}_2^-} / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$M_{\text{总}} / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$K / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\eta / (\%)$
雨水1	0.118	0.100	0.218	0.221	101.2
雨水2	0.124	0.100	0.224	0.228	102.0
雨水3	0.135	0.100	0.235	0.239	101.7
湖 水	0.091	0.100	0.191	0.197	103.3

3 修饰电极催化响应机理探讨

VB₁₂中心钴离子,可以有3个氧化态表现形式Co⁰,Co⁺,Co²⁺.其中Co⁰表现为亲电性,Co⁺为自由基,Co²⁺具有强的亲核性.在本实验底液条件和电位范围内,VB₁₂的钴价态应该是Co⁰.根据实验结果,可以推测其反应机理为

$\text{Co-VB}_{12} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{Co-VB}_{12} - \text{NO}_2; \text{Co-VB}_{12} - \text{NO}_2 - \text{e}^- \rightarrow \text{Co-VB}_{12} + \text{NO}_2$
循环扫描伏安图的上半部为VB₁₂氧化过程,下半部为VB₁₂还原过程.因此,VB₁₂催化了NO₂⁻的氧化反应.从伏安图可见,NO₂⁻的反应是不可逆的.

4 结束语

本文利用 VB₁₂ 吸附在玻碳电极上制备的 VB₁₂ 修饰电极, 其对 NO₂⁻ 表现了良好的电催化氧化作用和选择性. 方法简单易行、稳定性较好、抗干扰能力较强, 可用于雨水及地面水中 NO₂⁻ 的测定. 可望用于水或生物体中微量的 NO₂⁻ 和多巴胺的同时测定.

参 考 文 献

- 1 郑东红, 陆天虹, 席时权. 维生素 B₁₂ 及其衍生物的电化学研究[J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(3): 381 ~ 387
- 2 Qin Q, Dong S. Rapid determination of kinetic parameters for the electrocatalytic reduction of O₂ by vitamin B₁₂ adsorbed on glassy carbon electrode[J]. Electrochimica Acta., 1993, 38(15): 2 297 ~ 2 303
- 3 Zaga J H, Aguirre M J, Parodi C G, et al. Electrocatalytic activity of vitamin B₁₂ adsorbed on graphite electrode for the oxidation of cysteine and glutathione and the reduction of cystine[J]. J. Electroanal. Chem., 1994, 374: 215 ~ 222
- 4 孙向英, 刘 斌, 徐金瑞. pH 及电位敏感的聚苯胺膜用于药物释放[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2000, 21(1): 24 ~ 27
- 5 王宝兴, 董绍俊. 同多酸和杂多酸修饰微电极的电化学研究[J]. 分析化学, 1992, 20(9): 1 069 ~ 1 077
- 6 杨 志, 王宅中. 磷酸钨杂多酸吡咯膜修饰电极的制备及其电化学性能研究[J]. 化学传感器, 1998, 18(2): 59 ~ 64
- 7 甘肃师范大学化学系《简明化学手册》编写组编. 简明化学手册[M]. 兰州: 甘肃人民出版社, 1990. 787 ~ 789

Catalytic Oxidation of Nitrite on Vitamin B₁₂ Modified Electrode

Lian Huiting Sun Xiangying Xu Jinrui

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

Abstract The preparation of vitamin B₁₂ (VB₁₂) modified electrode is studied, its action on nitrite and coexisting ions is inspected, and the mechanism of its action on catalysis is initially investigated. VB₁₂ modified electrode shows good electrochemical catalysis and selectivity on nitrite in 0.1 mol·L⁻¹ KCl supporting electrolyte. Its catalytic current exhibits a linear relation with nitrite concentration in the range of 0.10 ~ 2.00 mmol·L⁻¹. The lower limit of nitrite concentration for quantitative determination is 0.01 mmol·L⁻¹. The electrode can be applied to the determination of nitrite in rainwater and lake water with a recovery index of 101% ~ 103%. Its determination will not be interfered by common ions in natural water.

Keywords vitamin B₁₂, chemically modified electrode, electrocatalysis