

基于吡啶偶氮类显色剂鱼饵模式构置新型纳米钴电化学传感器

何亚萍¹ 陈雯婕¹ 韩 权^{1,2} 武江艳² 杨晓慧¹ 霍燕燕¹

(1.西安文理化学工程学院,西安 710065;2.延安大学化学与化工学院,延安 716000)

摘 要 首先用显色剂 5-(5-溴-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯(5-Br-PADAT)在 pH=4.5 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中“钓”Co²⁺,将生成的 Co²⁺-5-Br-PADAT 修饰在氧化铟锡(ITO)玻璃电极上,然后采用电沉积法将其还原制备成纳米钴/ITO 修饰电极。基于此,构置出一种准确性高、灵敏度好的测定水合肼的电化学传感器,并建立了测定肼的新分析方法。结果表明,制备的 Co²⁺-5-Br-PADAT 络合物可以稳定存在,运用电化学方法还原的纳米钴通过扫描电镜鉴定为球状颗粒,催化结果显示纳米钴对水合肼具有良好的催化作用,且加入显色剂构置的传感器的性能显著优于无显色剂的情况。将该传感器用于模拟水样中水合肼的测定,相对回收率达 95%~105%,可以满足环境体系中微量组分的测定。

关键词 电化学传感器,电沉积,5-(5-溴-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯,肼,钴

Novel nano-cobal telectrochemical sensor fabricated based on bait mode of pyridine azo colorant

He Yaping¹ Chen Wenjie¹ Han Quan^{1,2} Wu Jiangyan^{1,2} Yang Xiaohui¹ Huo Yanyan¹

(1.Department of Chemical Engineering, Xi'an University, Xi'an 710065;

2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000)

Abstract A new chromogenic agent 5-(5-bromine-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene was used to capture cobalt ions in the acetic acid-sodium acetate buffer at pH=4.50, and then modified on the ITO glass electrode. The nano-cobalt/ITO modified electrode was prepared by reducing through the electrodeposition method. Based on this principle to design of a electrochemical sensor with high accuracy, high sensitivity for the determination of hydrazine. The results indicated that; the complexes formed by the reaction of 5-Br-PADAT with cobalt ions in the acetic acid-sodium acetate buffer at pH=4.50 can be stably present, and the nano-cobalt reduced by electrochemical method was identified as spherical particles by scanning electron microscopy. It shown that nano-cobalt had a good catalytic effect on hydrazine hydrate, and the performance of the sensor was significantly better than that without it. This sensor was used to simulate the determination of hydrazine hydrate in water samples. The recovery rate was between 95% and 105%, which can meet the determination of trace components in environmental system.

Key words electrochemical sensor, electrodeposition, 5-(5-bromine-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene, hydrazine, cobalt

研究发现,以吡啶偶氮类试剂分子中的氮原子作为配合原子,与亲氮金属反应,具有高度的选择性^[1];在吡啶环上引入不同的官能团对其配位性能有所影响^[2]。另外,以硝基、烷基和卤素作为吡啶环的取代基,当在吡啶环的 5 位上引入卤原子时,卤素

上未成对的孤对电子易与苯环中的大 π 键产生 p- π 共轭,降低分子的电子激发能,使吸收峰红移,增强显色剂的显色性能,所以卤素通常被视为一种助色基团;因这 3 种取代基的电负性强,具有强烈的诱导效应,可以优化显色反应的条件^[3]。本课题组前期

基金项目: 陕西省创新能力支撑计划(2018KJXX-090);国家自然科学基金(21445004、21545014、21643014);西安市科技计划项目(CXY1531WL22、2016CXWL09、2016CXWL18、2019KJWL13);陕西省大学生创新创业训练计划项目 201611080008、201613;陕西省教育厅重点实验室访问学者项目(14JS095);西安文理学院博士启动基金(06005017);陕西省分析化学重点学科资助(09009001)

作者简介: 何亚萍(1985-),女,博士,副教授,主要研究方向为纳米材料的可控制备及其电化学传感。

成功制备得到 5-(5-溴-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基苯胺(5-Br-PADAB),并研究了其与 Co^{2+} 的高选择性反应^[4]。 Co^{2+} 是(9-17) e^- 构型的金属离子,它的价电子层排布为 $[\text{Ar}]3d^7$,拥有未充满的 d 轨道,容易接受配体的电子对。控制溶液 $\text{pH}=4.5$,两分子的 5-Br-PADAT 中,位于吡啶环上的 N 原子有一对孤对电子,苯环 4 位氨基上的氮原子也含有孤对电子及偶氮基团,将其电子给了 Co^{2+} 的空轨道,形成配位键,得到一个六齿配合物,该六齿配合物具有较高的稳定性。据此,通过控制反应体系的 pH ,显色剂会将溶液中的 Co^{2+} 捕获,生成稳定的络合物 Co^{2+} -5-Br-PADAT。

水合肼又称联氨,被广泛应用于化工、医药、航天等领域。但是肼具有致癌性,对血液及神经系统会造成严重损害^[5]。因此,有必要研发一种新型的电化学传感器实现对肼的监测,以有效保障相关从业人员的安全。 Co 对肼中自由态的 N—N 键具有优异的催化氧化性能^[6-7],已广泛应用肼电催化氧化研究。基于此,本实验以 5-Br-PADAT 为“鱼饵”,将 Co^{2+} 钓到电极上使其有规律的富集,然后还原,实现对水合肼的高灵敏电化学检测。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三氧化二钴(光谱纯),河南万海化工产品有限公司;5-Br-PADAT(0.001mol/L),西安文理学院化学工程学院霍燕燕老师提供;丙酮(99.4%,AR)和无水乙醇(98%,AR),天津市富宇精细化工有限公司;氯化钠(AR)和水合肼(80%,AR),天津市河东区红岩试剂厂;磷酸氢二钠(AR)和磷酸二氢钾(AR),天津市天力化学试剂有限公司;氯化钾(AR),天津市盛奥化学试剂有限公司;实验用水均为超纯水;其他试剂除特殊说明外均为分析纯。

分析天平(AB104 型),Metler Tocado 公司;烘箱(XMTD-8222 型),上海精宏实验设备有限公司;数控超声波清洗器(SB-200DT 型),宁波新芝生物科技股份有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),上海东玺仪器设备有限公司; pH 计(PHS-3C 型),上海三信仪表厂;恒温磁力搅拌器(79HW-1 型),金坛市晶玻实验仪器厂;数字万用表(BM8320 型),深圳市宝安区新安兴泰电子工具商行;纯水仪(HHUP-A30 milipore 型),河南郑州南北仪器设备有限公司;X 射线衍射仪(XRD, D2 PHASER 型),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜

(SEM, JSM-6390A 型),日本电子株式会社;电化学工作站(CHI660E 型,配置三电极系统,以铂丝电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,ITO 电极及修饰 ITO 电极为工作电极),上海辰华仪器有限公司。

1.2 储备液配制

Co 储备液的配制:准确称取 0.4147g 三氧化二钴于 100mL 的烧杯中,加入 30mL 的 1:1(水与浓硝酸的体积比) HNO_3 ;待其完全溶解后,于沸水浴上加热煮沸;冷却后转入 250mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。 Co 储备液浓度为 0.01mol/L ,用时稀释成不同浓度的 Co^{2+} 标准液。

配合物的制备:向 4 个 10mL 的比色管中分别加入 0.5mL 浓度为 $1\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 、 $1\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 、 $1\times 10^{-5}\text{mol/L}$ 和 0mol/L 的钴(II)标液,2.0mL $\text{pH}=4.5$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液和 1.0mL $1\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的 5-Br-PADAT 乙醇溶液,摇匀;常温下反应 15min 后,用水稀释至刻度,摇匀,得到配合物 Co^{2+} -5-Br-PADAT。

1.3 修饰电极的制备

将规格为 $10\text{mm}\times 40\text{mm}$ 的条形氧化铟锡(ITO)玻璃电极经无水乙醇和丙酮溶液各超声 5min 后晾干^[14],用数字万用表检测出 ITO 玻璃的导电面;然后用斜口微量进样器分别吸取 $10\mu\text{L}$ 浓度为 $1\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 、 $1\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 、 $1\times 10^{-5}\text{mol/L}$ 和 0mol/L 的络合物滴涂在 ITO 导电面上;用指甲油涂抹电极,控制电极的导电面均为 1cm^2 ,晾干,得到 Co^{2+} -5-Br-PADAT/ITO 修饰电极。以 0.1mol/L 的 NaCl 溶液为支持电解质,采用循环伏安法制备得 CoNPs -5-Br-PADAT/ITO 修饰电极,并以不加显色剂、进行同样处理后的电极,标记为 CoNPs/ITO ,做参照实验。

2 结果与讨论

2.1 初步探索

2.1.1 催化性能的来源探究

分别测试 5-Br-PADAT/ITO、 CoNPs/ITO 和 CoNPs -5-Br-PADAT/ITO 在 0.4mmol/L 的水合肼溶液中的循环伏安图,研究不同修饰电极对肼的催化行为,如图 1 所示。由图可见,只有显色剂(曲线 a)时,并无显著的氧化还原峰出现,而有纳米钴的电极 CoNPs/ITO (曲线 b)和 CoNPs -5-Br-PADAT/ITO(曲线 c)则呈现出明显的氧化峰,尤其 CoNPs -5-Br-PADAT/ITO 的氧化峰最为显著。

可见,体系中显色剂 5-Br-PADAT 有效提升了目标电极的催化活性。

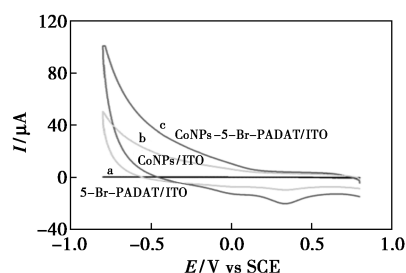


图 1 不同修饰电极在水合肼溶液中的循环伏安图

2.1.2 Co^{2+} 浓度对电催化性能的影响研究

Co^{2+} 浓度对水合肼电催化氧化性能的响应如图 2 所示,由图可见,在同一实验条件下,随着 Co^{2+} 浓度的降低,水合肼的氧化峰的峰电流逐渐增大,即 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO 修饰电极对水合肼的电催化氧化性能显著提升。这是由于金属前驱物浓度增大时,使得体系中生成的纳米 Co 发生团聚,催化时接触位点减少,导致催化活性降低。通过优化实验结果,最终选定 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 Co^{2+} 溶液为最佳浓度。

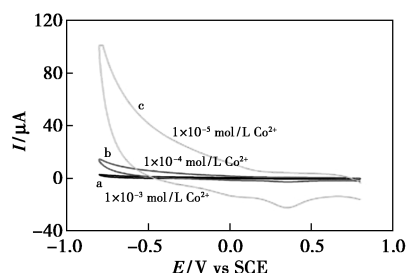


图 2 Co^{2+} 浓度对水合肼电催化氧化性能的响应

2.2 修饰电极的表征分析

2.2.1 SEM 分析

图 3 为 CoNPs/ITO 和 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO 的 SEM 图,由图可见,不加 5-Br-PADAT 时[图 3(a)],发生电沉积后生成的纳米钴呈球形,粒径介于几十纳米至二三百纳米之间,且分散的均匀性较差;加入 5-Br-PADAT 后, Co^{2+} 以配合物形式

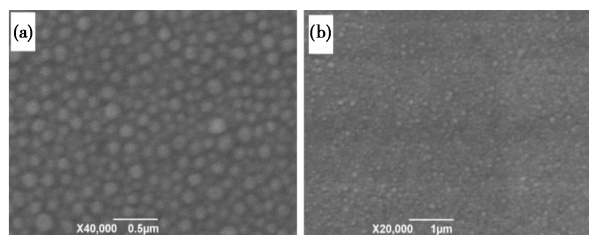


图 3 CoNPs/ITO(a)和 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO(b)的 SEM 图

存在,使得形成纳米 Co 的过电势增大,在同样的条件下,还原速度降低,形成的纳米 Co 呈现更小的尺寸,为直径在 40~50nm 的球状,且分布比较均匀[图 3(b)]。

2.2.2 XRD 分析

图 4 为 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO 的 XRD 谱图,由图可见,在 40~50°范围内的两个峰分别对应标准谱图(JCPDS1-1255)中六方密堆积结构晶体 Co 的(002)和(200),31°的最高峰为原料 Co_2O_3 的峰,由此确定该样品为纳米 Co。

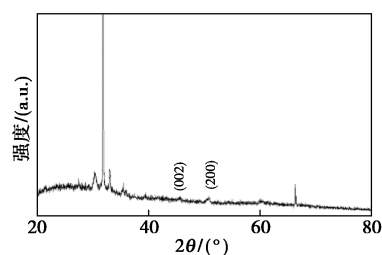


图 4 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO 的 XRD 谱图

2.3 修饰电极的电催化行为

2.3.1 循环伏安法的电催化响应研究

图 5 为 CoNPs/ITO 和 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO 在 0.1mol/L、pH=7.0 的磷酸缓冲溶液(PBS)中获得的循环伏安图。由图可见,在没有加入水合肼时,CoNPs/ITO 和 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO 在 0.1mol/L、pH=7.0 的 PBS 中都得到平滑曲线,没有显著的氧化峰和还原峰。随着水合肼的加入,两种修饰电极所获得的循环伏安图均呈现出氧化峰,并且随着水合肼浓度的增加,氧化峰电流也

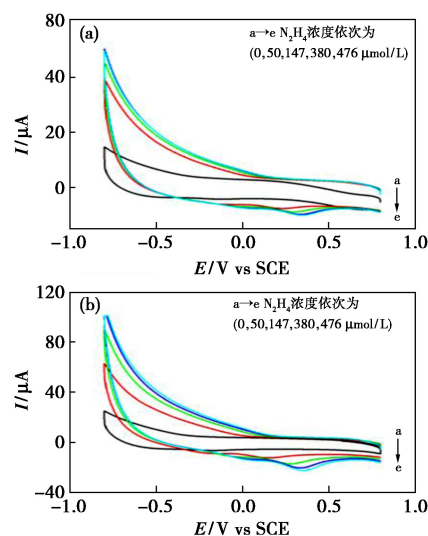


图 5 CoNPs/ITO(a)和 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO(b)在 PBS 缓冲溶液中的循环伏安图

随着增大,但是 CoNPs/ITO[图 5(a)]的峰电流比 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO[图 5(b)]的峰电流变化更加显著。以上结果表明,两种方法构置的传感器均对水合肼有催化氧化响应,且引入显色剂 5-Br-PADAT 显著提高了 CoNPs 在电极上负载后的性能。

2.3.2 安培响应测试

CoNPs/ITO 和 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO 在 0.1 mol/L, pH=7.0 的 PBS 缓冲溶液中连续加入 50 μ L 1×10^{-3} mol/L 水合肼获得的安培曲线见图 6。由图可见,连续将 50 μ L 浓度为 1×10^{-3} mol/L 的水合肼溶液加入体系中,CoNPs/ITO 和 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO 体系都呈现阶梯状的电流变化,且浓度越大电流阶跃越显著。而且,CoNPs-5-Br-PADAT/ITO 上的峰电流增幅明显高于 CoNPs/ITO,这与上述循环伏安法测定结果一致。随着水合肼浓度的不断增大,CoNPs-5-Br-PADAT/ITO 获得的峰电流呈逐渐上升趋势。所以以 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO 为传感装置测得电流与水合肼浓度的线性关系如图 7 所示,其线性方程为 $i_p (10^{-6} \text{ A}) = -3.5172 + 91.39953c (10^{-6} \text{ mol/L})$, $r^2 = 0.9992$,线性范围为 $2 \times 10^{-6} \sim 2.39 \times 10^{-4}$ mol/L,可满足环境体系中水合肼的测定要求。

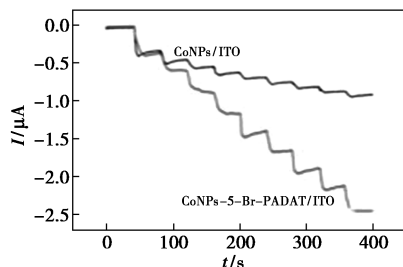


图6 CoNPs/ITO 和 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO 的安培测定曲线

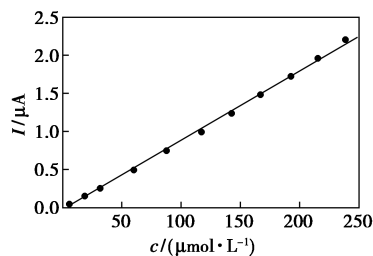


图7 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO 上获得的氧化电流与水合肼的关系曲线

2.3.3 模拟水样中水合肼的检测

取已知的适量水合肼加入到 PBS 缓冲溶液中,在选定的实验条件下,按照上述建立的电化学方法

进行分析,分析结果如表 1 所示。由表可见,测量结果在线性范围之内,相对回收率均在 95%~105% 之间,准确度高,表明制备的 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO 可用于样品的测定。

表1 模拟水样中水合肼的测定

样品	加入量/ ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	测得量/ ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对回收率/ %
1	5.80	5.58	96.2
2	8.57	8.74	101.9
3	11.09	10.76	97.0

3 结论

以新型显色剂 5-Br-PADAT 在 pH=4.50 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中“钓” Co^{2+} ,将其修饰在 ITO 电极表面制备得 Co^{2+} -5-Br-PADAT/ITO 修饰电极,进一步电化学还原制备得到 CoNPs-5-Br-PADAT/ITO。基于此,建立了快速检测水合肼的新方法。实验发现,5-Br-PADAT 的引入,有效地改善了纳米钴的形貌,提高了其对电催化氧化水合肼的性能。本实验为电化学传感器的构置,以及后续环境体系中的重金属处理和利用提供了新思路。

参考文献

- [1] 于秀兰,田松涛,孟凡金.吡啶偶氮类试剂在光度分析中的应用进展[J].岩矿测试,2011(2):131-137.
- [2] 霍燕燕,韩权,李欣,等.5-(5-溴-3-碘-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯的合成及其与铈(Ⅲ)显色反应的探讨[J].冶金分析,2018,38(8):48-52.
- [3] Han Q, Huo Y, Yang L, et al. Determination of ultra-trace cobalt in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline as the chelating agent[J]. Analytical Methods, 2015, 7(20): 8931-8935.
- [4] 张光,韩权,胡炎荣,等.2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺合成及其与铈反应的吸光光度研究[J].理化检验:化学分册,1990(4).
- [5] 刘维岩,杨瑜涛,李雪,等.反应型荧光探针在肼检测中的应用[J].化学试剂,2018(6).
- [6] 李春香,邱喜阳,周建红,等.电还原氧化石墨烯-铁氧化钴修饰电极对肼的测定[J].分析科学学报,2015,31(4):475-478.
- [7] 张杰.四氧化三钴纳米结构的形貌调控及其对水合肼的电化学检测研究[D].北京:北京化工大学,2015.

收稿日期:2018-09-14