

多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极同时检测水中苯二酚异构体的研究

李原婷, 李大伟, 宋伟, 龙亿涛*

(华东理工大学结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要:采用丝网印刷技术和滴涂法制备了一种可抛型的多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极,并将其用于水中的对苯二酚、邻苯二酚和间苯二酚等苯二酚异构体的同时检测.苯二酚在此修饰电极上的循环伏安行为考察显示,该电极可较好地地区分 3 种异构体的氧化峰,对其氧化还原反应有明显的电催化作用;以差分脉冲伏安法检测对苯二酚、邻苯二酚和间苯二酚的混合水样,其峰电流与浓度分别在 $8.20 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-3}$ 、 $8.20 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-3}$ 和 $1.64 \times 10^{-5} \sim 1.16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系,检出限分别达 4.34×10^{-6} 、 3.42×10^{-6} 和 $6.70 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;对污染水样进行测定,加标回收率为 96.2% ~ 104.9%. 研究结果表明,多壁碳纳米管修饰的丝网印刷电极可用于苯二酚异构体污染水样的现场快速检测.

关键词:多壁碳纳米管;丝网印刷电极;苯二酚;现场;快速;同时检测

中图分类号:X830.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)02-0488-06

Investigation on Simultaneous Determination of Dihydroxybenzene Isomers in Water Samples Using Multi-Walled Carbon Nanotube Modified Screen-Printed Electrode

LI Yuan-ting, LI Da-wei, SONG Wei, LONG Yi-tao

(Key Laboratory for Advanced Materials & Department of Chemistry, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A disposable electrode, multi-walled carbon nanotube modified screen printed electrode (MWCNT/SPE), had been fabricated using screen printing technology and drop-coating method to determine dihydroxybenzene isomers (hydroquinone, catechol and resorcinol). The cyclic voltammetry behavior of dihydroxybenzene isomers had been investigated with the MWCNT/SPE. The results reveal that MWCNT/SPE, which shows a strong electrocatalytic activity for the oxidation of dihydroxybenzenes, can entirely separate the oxidation peaks of them. According to differential pulse voltammetry tests, the peak currents of dihydroxybenzene isomers are linear to their concentrations at the range of $8.20 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-3}$, $8.20 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-3}$ and $1.64 \times 10^{-5} \sim 1.16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, with the detection limits of 4.34×10^{-6} , 3.42×10^{-6} and $6.70 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ for hydroquinone, catechol and resorcinol, respectively. For the determination of dihydroxybenzene isomers in water samples, the value of recovery found by standard addition method was in the range of 96.2% -104.9%. These results indicate MWCNT/SPE can be applied to rapid *in-situ* determination of dihydroxybenzenes-polluted water samples.

Key words: multi-walled carbon nanotube; screen-printed electrode; dihydroxybenzene; *in-situ*; rapid; simultaneous determination

对苯二酚 (hydroquinone, HQ)、邻苯二酚 (catechol, CC) 和间苯二酚 (resorcinol, RC) 是苯二酚 (dihydroxybenzene, DHB) 的 3 种同分异构体,在其生产和使用过程中,由于操作不当或意外泄漏等原因引起的苯二酚水污染事故偶有发生,危害环境和人体健康^[1-3]. 因此,建立一种快速简便,且能在现场同时测定苯二酚各组分的方法十分必要.

目前,苯二酚的主要检测方法有色谱法^[4]、光度法^[5]和电化学法^[6]. 其中,电化学法因具有响应快、灵敏度高、操作简单且花费较少等优点而受到人们关注^[7,8]. 近年来,研究人员利用碳纳米管、纳米金颗粒等纳米材料制备修饰电极,用于水中苯二

酚污染物的电化学检测,取得了较好的效果^[9-13]. 但此类研究主要采用玻碳电极、金电极或铂电极等进行,电极在每次使用前大多需要预处理,且多次使用后容易造成交叉污染,降低检测的精度和重现性.

丝网印刷电极 (screen-printed electrode, SPE) 具有制作简单、价格低廉、便于携带、可一次性使用等特点,将其用于制作电化学传感器,有助于避免上述电化学技术在污染物检测中的不利问题^[14],从

收稿日期:2010-03-30;修订日期:2010-05-27

基金项目:国家高新技术研究发展计划(863)项目(2008AA06A406)

作者简介:李原婷(1986~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境污染物的现场快速检测,E-mail: joice319@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: ytlong@ecust.edu.cn

而促进其在污染物现场快速检测中的推广应用. 本研究制备了多壁碳纳米管修饰的丝网印刷电极 (multi-walled carbon nanotube modified screen printed electrode, MWCNT/SPE), 考察了苯二酚在该修饰电极上的循环伏安行为, 并利用差示脉冲伏安法 (differential pulse voltammetry, DPV) 对水样中 3 种苯二酚异构体进行现场同时定量检测, 以期对苯二酚异构体污染水样的现场快速检测提供一种简便易行的有效方法.

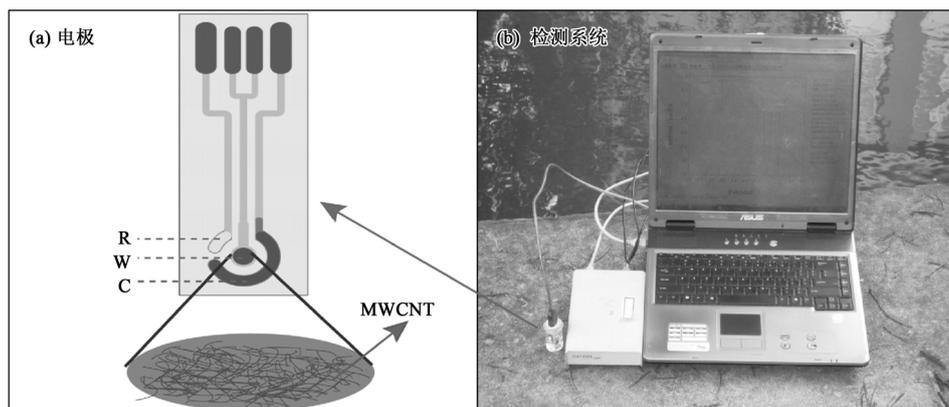
1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

实验材料: 对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚 (AR, 阿拉丁试剂有限公司, 上海); $K_3Fe(CN)_6$ (AR, 国药

化学试剂有限公司, 上海); 不同 pH 值的磷酸盐缓冲溶液 (PBS), 用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 配制. 多壁碳纳米管 (管径 $10 \sim 30 \text{ nm}$, 管长 $5 \sim 15 \mu\text{m}$, 深圳纳米港有限公司); 导电碳浆、导电银浆 (英剑纳米科技有限公司, 徐州); 绝缘浆 (爱迪克科技股份有限公司, 台湾); 990 溶剂 (上海网谊). 其它试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水.

实验仪器: 扫描电子显微镜 (JSM-6360LV, JEOL 公司, 日本); 丝网印刷机 (AT-259A, 东远精技工业有限公司, 台北). 电化学实验均由一套便携式电化学检测系统完成, 包括: 一台电化学工作站 (CHI1232A, 上海辰华公司), 一台个人笔记本电脑和丝网印刷组合式三电极, 电极通过自制的接口与电化学工作站相连 (见图 1).



W: 工作电极, C: 对电极, R: Ag/AgCl 参比电极

图 1 多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极和便携式电化学检测系统示意

Fig. 1 Schematic diagrams of multi-walled carbon nanotube modified screen-printed electrode and portable electrochemical detecting system

1.2 实验方法

1.2.1 多壁碳纳米管的纯化

MWCNT 的纯化参照文献 [15] 进行. 量取 50 mL 浓硝酸置于 100 mL 三口烧瓶中, 加入 500 mg MWCNT, 在 140°C 油浴中恒温回流 12 h. 离心分离后水洗至中性, 烘干备用. 硝酸处理后的 MWCNT 断裂处可修饰上羧基、羟基等基团.

1.2.2 丝网印刷电极的制备

根据自行设计的电极结构图, 采用聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 板作为基底, 参照文献 [16, 17] 的工艺印制丝网印刷电极. 制备的电极为三电极体系, 工作电极和对电极均为碳电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极. 每支电极的工作区域面积约为 3.1 mm^2 .

1.2.3 多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极的制备

在室温条件下, 采用计时电流法将电极在 PBS 缓冲液 ($\text{pH} = 7.0$) 中活化 200 s, 施加电位 2 V. 活化完毕后用超纯水洗净, 置于空气中风干. 将 MWCNT 分散在醋酸中配制成一定浓度的 MWCNT 悬浮液, 取 $2 \mu\text{L}$ 滴涂于干燥的 SPE 工作电极区域, 风干后即可使用. 图 2 为未修饰的 SPE 与 MWCNT/SPE 工作电极表面的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 图. 可以明显看出, 大量不规则缠绕的 MWCNT 分布在电极表面, 形成多孔的立体网状结构.

1.2.4 电化学方法同时测定苯二酚异构体

采用循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 考察了苯二酚的 3 种同分异构体在 MWCNT/SPE 上的电化学行为; 用 DPV 法对模拟水样和实际水样中的苯二酚异构体进行了定量测定.

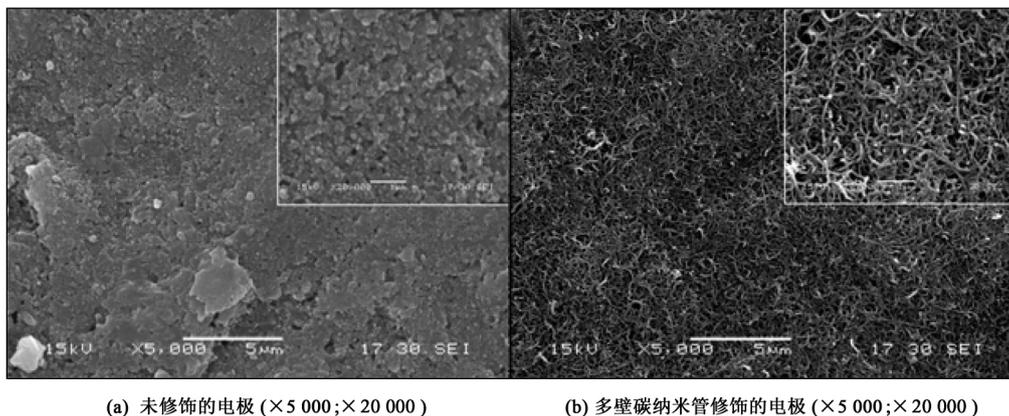


图2 未修饰的丝网印刷电极与多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极的扫描电子显微镜图

Fig. 2 Typical SEM images of SPE and MWCNT/SPE

2 结果与讨论

2.1 苯二酚在 MWCNT/SPE 上的电化行为

图3是苯二酚混合溶液(各组分均为 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)在未修饰的SPE和MWCNT/SPE上的CV图,底液为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的PBS缓冲溶液($\text{pH} = 7.0$),扫速为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.从图3中可看到:在裸电极上,3种苯二酚的氧化峰不能被同时分开;而在修饰电极上则出现3个完整的氧化峰,三者间的峰电位差均大于 100 mV .这可能是由于MWCNT是一种多孔结构,因此对不同的苯二酚会产生不同的空间位阻,影响它们吸附到电极表面的速率,导致不同的苯二酚有不同的峰电位;另外,HQ、CC和RC的电子云密度依次减少,电活性也依次减小,还原性

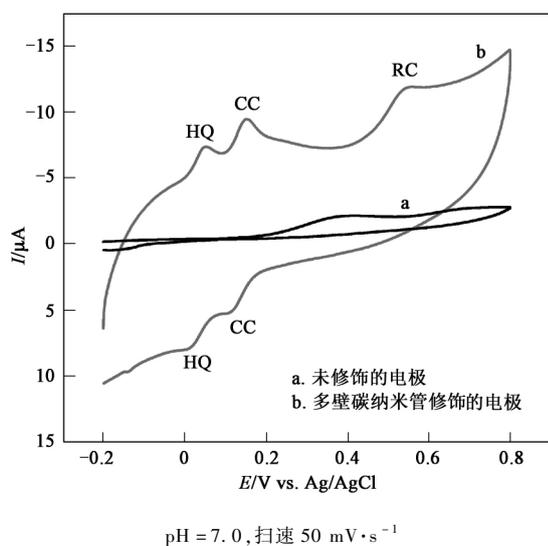


图3 未修饰的丝网印刷电极和多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极在 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯二酚混合溶液中的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dihydroxybenzenes solution on SPE and MWCNT/SPE

则依次增加,造成氧化峰电位的逐渐增加。

从图3中还可看到,在修饰电极上,3种苯二酚的峰电流显著增加,可能的原因是:MWCNT纯化后在表面引入了 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 等活性基团,可以与苯二酚内的 $-\text{OH}$ 形成氢键,电子可能通过 $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$ 键传递;同时,MWCNT有特殊的电子结构和丰富的活性位点,能够催化电化学反应,它巨大的表面积也能够增加电极的有效面积^[11].因此,与裸电极相比,MWCNT/SPE可增加检测的灵敏度。

2.2 测定条件的优化

2.2.1 MWCNT 修饰量的影响

实验考查了MWCNT修饰量对修饰电极电化性能的影响,结果表明:HQ、CC和RC的氧化峰电流开始均随MWCNT修饰量的增加而增大;当修饰量超过 4 ng 后,氧化峰电流下降(见图4).这可

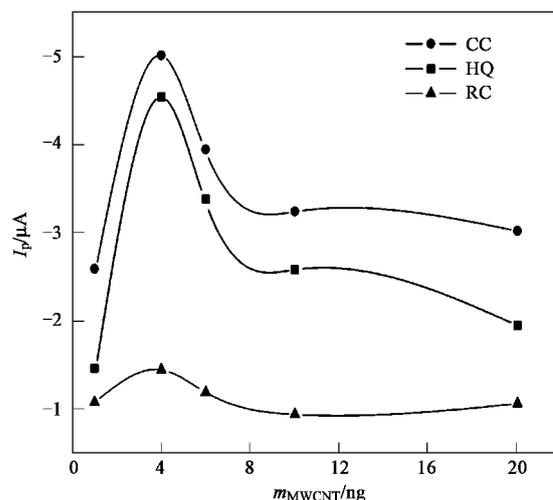


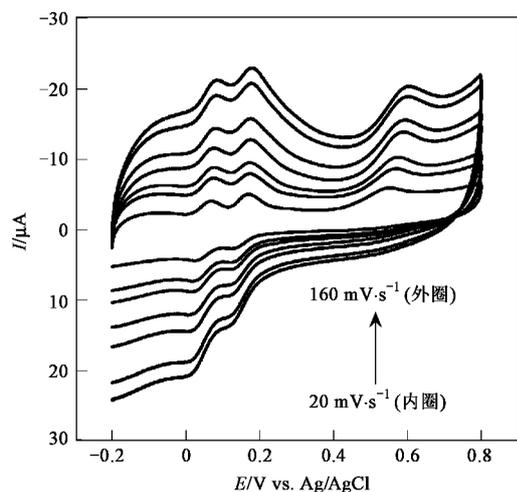
图4 MWCNT 修饰量与对苯二酚、邻苯二酚和间苯二酚氧化峰电流的关系

Fig. 4 Diagrams of relationship between the amount of modified MWCNT and oxidation peak currents of HQ, CC and RC

能是随着 MWCNT 修饰量的增加,电极表面的催化活性位点增加,导致峰电流变大;而超过一定量后,修饰膜变厚,阻碍了苯二酚的传质和与电极间的电子交换^[18]. 本实验 MWCNT 的修饰量选为 4 ng.

2.2.2 扫速的影响

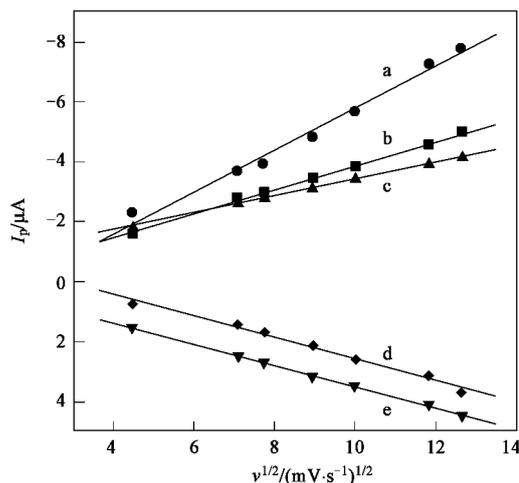
图 5 和图 6 为不同扫速下 MWCNT/SPE 在 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯二酚混合溶液中的 CV 图及峰电流与扫速的关系. 如图 5 所示,随扫描速率(由内圈至外圈扫描速率分别为 20、50、60、80、100、140、160 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 的增加,氧化和还原峰电流都在增加,氧化峰电位正移,还原峰电位负移. 在 20 ~



扫速: 20、50、60、80、100、140、160 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, pH=7.0

图 5 不同扫速下 MWCNT/SPE 在 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯二酚混合溶液中的循环伏安图

Fig. 5 Diagrams of cyclic voltammetric of $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dihydroxybenzene isomers solution on MWCNT/SPE at different scan rate



a: 邻苯二酚的氧化峰电流; b: 对苯二酚的氧化峰电流;
c: 间苯二酚的氧化峰电流; d: 邻苯二酚的还原峰电流;
e: 对苯二酚的还原峰电流

图 6 峰电流与扫速的关系

Fig. 6 Relationship between peak currents and scan rates

$160 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速范围内, HQ、CC 和 RC 的氧化峰电流和还原峰电流与扫速的平方根线性相关, 相关系数均在 0.99 以上, 线性较好(图 6). 以上结果表明电极反应受扩散过程控制.

2.2.3 底液 pH 值的影响

由于质子参与电极反应, 因此苯二酚的电化学行为受电解质酸度影响. 图 7(a) 是 pH 值与 HQ、CC 和 RC 氧化峰电位的关系. 在实验 pH 值范围 (5.5 ~ 8.0) 内, 三者的氧化峰电位均随 pH 值的增加发生负移; 同时, 3 条线近似平行, 表明 pH 值的

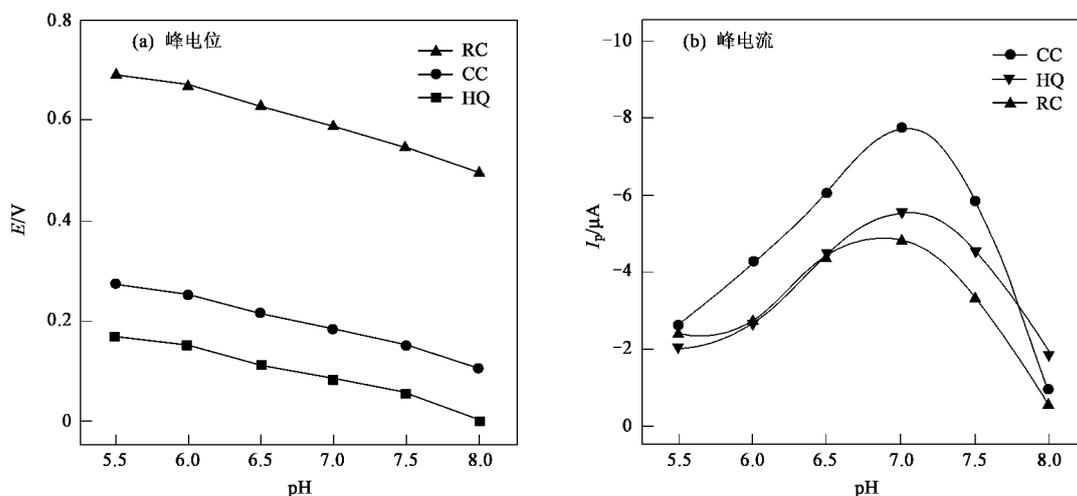


图 7 pH 值与对苯二酚、邻苯二酚和间苯二酚氧化峰电位及峰电流的关系

Fig. 7 Diagrams of relationship between pH values and oxidation peak potentials and peak currents of HQ, CC and RC

变化对苯二酚异构体的分离影响不大. 图 7(b) 为 pH 值与三者氧化峰电流间的关系. HQ、CC 和 RC 的氧化峰电流均随 pH 值的增加先增大后减小, 在 pH = 7 时达到最大, 故实验选择测定的 pH 值为 7.

2.3 定量检测

图 8 分别是 HQ、CC 和 RC 不同浓度的 DPV 图 (固定另外 2 种苯二酚浓度为 $8.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). 图 9 是 HQ、CC 和 RC 的标准曲线图. 由图 9 可见, 三者的峰电流与浓度分别在 8.20×10^{-6}

$\sim 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (HQ)、 $8.20 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (CC) 和 $1.64 \times 10^{-5} \sim 1.16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (RC) 范围内呈良好的线性关系, 线性回归方程和相关系数 R 依次为:

$$I_p (\mu\text{A}) = 8.1822 + 24.0270c (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$(R = 0.9914)$$

$$I_p (\mu\text{A}) = 9.5739 + 92.5954c (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$(R = 0.9913)$$

$$I_p (\mu\text{A}) = -0.8098 + 12.1213c (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$(R = 0.9967)$$

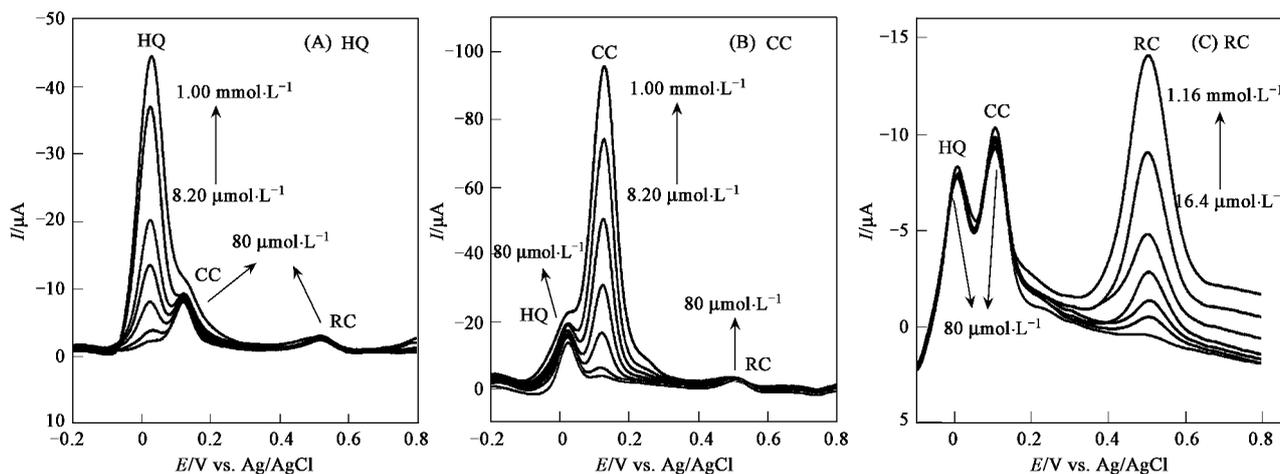


图 8 对苯二酚、邻苯二酚和间苯二酚在 MWCNT/SPE 上的差示脉冲伏安图 (pH = 7.0)

Fig. 8 Differential pulse voltammetry diagrams of HQ, CC and RC on MWCNT/SPE at pH = 7.0

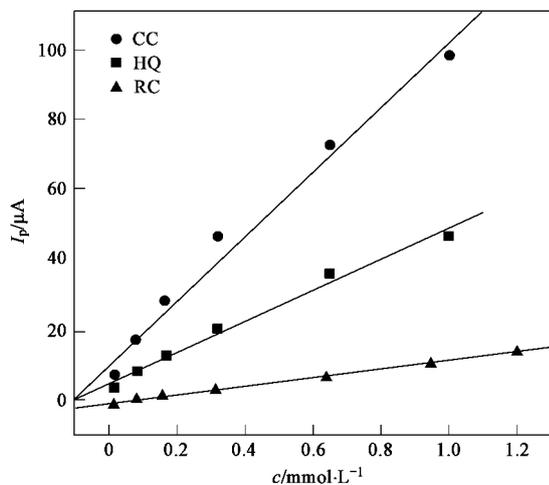


图 9 对苯二酚、邻苯二酚和间苯二酚的标准曲线

Fig. 9 Calibration curves of HQ, CC and RC

三者的检出限 (空白检测结果标准方差的 3 倍) 分别为 $4.34 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (HQ)、 $3.42 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (CC) 和 $6.70 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (RC).

2.4 重现性

电极电化学性能的重现性直接影响实验结果的准确性. 本研究从 200 支同批制备的电极中随机选取 20 支进行修饰, 并在同一天中用其测定苯二酚的混合溶液 (各组分均为 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 所得结果的相对标准偏差 (RSD) 分别为 2.5% (HQ)、2.3% (CC) 和 3.1% (RC). 实验结果表明 MWCNT/SPE 有良好的测量精度和重现性.

2.5 干扰实验

选择了一系列地表水中可能存在的物质进行干扰实验, 研究结果表明: 在 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯二酚混合溶液中, 1 000 倍的 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 Ac^- 、 NO_3^- 和 Cu^{2+} ; 100 倍的乙醇、丙酮和 5 倍的苯胺、苯酚、对硝基酚不干扰苯二酚异构体的同时测定. 这表明本方法可用于实际水样的测定.

2.6 实际水样的测定

以相同的实验条件, 用 MWCNT/SPE 结合 DPV 方法, 检测苯二酚浓度均为 $8.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的自来水与河水的模拟污染水样. 检测结果见表 1, 测

定 5 次,显著性水平 $\alpha = 0.05$,回收率为 96.2% ~ 104.9%。这表明该检测方法的稳定性、重复性较好,能够适应较大批量苯二酚异构体污染水样的现场测定。

表 1 水样中苯二酚异构体的回收率 ($n=5, \alpha=0.05$)

Table 1 Recovery of dihydroxybenzene isomers from water samples ($n=5, \alpha=0.05$)

样品	化合物	加入量 $\times 10^{-5}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	测量值 $\times 10^{-5}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率 /%
自来水	HQ	8.00	7.92	99.00
	CC	8.00	8.13	101.63
	RC	8.00	8.35	104.38
河水	HQ	8.00	8.27	103.38
	CC	8.00	7.71	96.25
	RC	8.00	8.39	104.88

3 结论

(1) 本研究制备的多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极可较好地地区分 3 种苯二酚异构体的氧化峰,并显著提高其检测灵敏度。

(2) 该修饰电极结合 DPV 方法,对对苯二酚、邻苯二酚和间苯二酚的检测线性范围分别为 $8.20 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-3}$ 、 $8.20 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-3}$ 和 $1.64 \times 10^{-5} \sim 1.16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,检出限分别是 4.34×10^{-6} 、 3.42×10^{-6} 和 $6.70 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 该修饰电极的测量精度、重现性和抗干扰能力较好,且制作成本低、携带方便、可一次性使用,配合便携式电化学工作站,能够适应较大批量苯二酚污染水样的现场快速检测。

参考文献:

- [1] 章毅,曾光明,汤琳,等. 基于磁性纳米粒子固定技术的漆酶传感器用于垃圾堆肥中邻苯二酚的检测[J]. 环境科学, 2007, **28**(10):2320-2325.
- [2] 张燕,张耀斌,赵慧敏,等. 酚类污染物解离态与非解离态光解特性及其速率常数的预测[J]. 环境科学, 2010, **31**(3):720-724.
- [3] 龙峰,施汉昌,何苗,等. 倏逝波荧光免疫传感器在环境检测中的研究进展[J]. 环境科学, 2008, **29**(3):545-550.
- [4] Cui H, He C X, Zhao G W. Determination of polyphenols by high-performance liquid chromatography with inhibited chemiluminescence detection[J]. Journal of Chromatography A, 1999, **855**(1):171-179.
- [5] Nagaraja P, Vasantha R A, Sunitha K R. A sensitive and selective spectrophotometric estimation of catechol derivatives in pharmaceutical preparations[J]. Talanta, 2001, **55**(6):1039-1046.
- [6] Carvalho R M, Mello C, Kubota L T. Simultaneous determination of phenol isomers in binary mixtures by differential pulse voltammetry using carbon fibre electrode and neural network with pruning as a multivariate calibration tool[J]. Analytica Chimica Acta, 2000, **420**(1):109-121.
- [7] 汪涵. 电化学技术在环保领域的应用[J]. 化工环保, 2005, **25**(5):361-363.
- [8] Nasr B, Abdellatif G, Canizares P, et al. Electrochemical oxidation of hydroquinone, resorcinol, and catechol on boron-doped diamond anodes [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(18):7234-7239.
- [9] Bai J, Guo L P, Ndamaniha J C, et al. Electrochemical properties and simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at ordered mesoporous carbon-modified electrode [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, **39**(12):2497-2503.
- [10] Han L, Zhang X L. Simultaneous voltammetry determination of dihydroxybenzene isomers by nanogold modified electrode [J]. Electroanalysis, 2009, **21**(2):124-129.
- [11] Ding Y P, Liu W L, Wu Q S, et al. Direct simultaneous of dihydroxybenzene isomers at C-nanotube-modified electrodes by derivative voltammetry [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, **575**(2):275-280.
- [12] 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, 2007, **127**(2):420-425.
- [13] 宋伟,张磊,石磊,等. 纳米金修饰丝网印刷电极检测水中对苯二酚[J]. 环境化学, 2010, **29**(1):132-136.
- [14] Renedo O D, Alonso L M A, Arcos M M J. Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications[J]. Talanta, 2007, **73**(2):202-219.
- [15] Lee G W, Kim J, Yoon J, et al. Structural characterization of carboxylated multi-walled carbon nanotubes [J]. Thin Solid Films, 2008, **516**(17):5781-5784.
- [16] Zhang L, Li D W, Song W, et al. High sensitive on-site cadmium sensor based on AuNPs amalgam modified screen-printed carbon electrodes [J]. IEEE Sensors Journal, doi: 10.1109/JSEN.2010.2046408.
- [17] Calvo M E B, Renedo O D, Martinez M J A. Determination of lamotrigine by adsorptive stripping voltammetry using silver nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes [J]. Talanta, 2007, **74**(1):59-64.
- [18] 李明齐,何晓英,蔡锋昌. 碳纳米管修饰电极对对苯二酚和邻苯二酚的电催化研究[J]. 分析科学学报, 2006, **22**(3):299-302.