

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第4期

Vol.36 No.4

**2015**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

中美空气质量指数(AQI)对比研究及启示 ..... 高庆先,刘俊蓉,李文涛,高文康(1141)

2013年1月北京市PM<sub>2.5</sub>区域来源解析 ..... 李璇,聂滕,齐珺,周震,孙雪松(1148)

2013年1月北京市一次空气重污染成因分析 ..... 程念亮,李云婷,张大伟,聂滕,邱启鸿,徐文帅(1154)

上海大气总悬浮颗粒物中金属的可溶性特征 ..... 常燕,冯冲,瞿建国,张经(1164)

厦门春季PM<sub>10</sub>中PAHs成分谱特征及其与气象要素相关性分析 ..... 张健,樊曙先,孙玉,张悦,魏锦成(1173)

硫氧同位素示踪南京北郊大气PM<sub>2.5</sub>中硫酸盐来源 ..... 魏英,郭照冰,葛鑫,祝胜男,姜文娟,石磊,陈姝(1182)

结合激光雷达分析2014年春季南京地区一次大气污染过程 ..... 包青,贺军亮,查勇,程峰,李倩楠(1187)

春季华东高山背景区域PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>2.5-10</sub>中水溶性无机离子特征 ..... 苏彬彬,张智胜,陶俊,许榕洋,纪贤鑫,刘心东,张若宇(1195)

落叶燃烧排放的颗粒物及有机碳、元素碳的研究 ..... 杨伟宗,刘刚,李久海,徐慧,吴丹(1202)

四川省秸秆露天焚烧污染物排放清单及时空分布特征 ..... 何敏,王幸锐,韩丽,冯小琼,毛雪(1208)

深圳市船舶排放清单与时空特征研究 ..... 杨静,尹佩玲,叶斯琪,王水胜,郑君瑜,区家敏(1217)

超细颗粒通过建筑狭缝的传输特性 ..... 孙在,陈秋方,蔡志良,杨文俊,汪晗(1227)

空调病房真菌气溶胶浓度及粒径分布特征 ..... 张华玲,冯鹤华,方子梁,王本栋,李丹(1234)

基于氢氧稳定同位素的黄土高原云下二次蒸发效应 ..... 靳晓刚,张明军,王圣杰,朱小凡,董蕾,任正果,陈粉丽(1241)

黄河小浪底水库水沙调控对DOC输送的影响 ..... 张永领,王明仕,董玉龙(1249)

调水调沙工程长期实施对黄河口近岸沉积物粒度分布与黏土矿物组成特征的影响 ..... 王苗苗,孙志高,卢晓宁,王伟,王传远(1256)

春季生物作用对山地岩溶池水地球化学特征的影响 ..... 于正良,杨平恒,赵瑞一,李林立,张琳,童小容,罗刚(1263)

降雨期间岩溶城镇区地下水重金属变化特征及来源解析 ..... 任坤,杨平恒,江泽利,王尊波,师阳,王凤康,李晓春(1270)

北江和珠江广州河段水体的三卤甲烷风险评价 ..... 钟惠舟,韦朝海(1277)

丰水期洪湖水水质空间变异特征及驱动力分析 ..... 李昆,王玲,李兆华,王祥荣,陈红兵,吴忠,朱鹏(1285)

三峡库区典型干-支流相互作用过程中的营养盐交换:以梅溪河为例 ..... 操满,傅家楠,周子然,邓兵,王雨春,汪福顺(1293)

营养盐输入对太湖水体中磷形态转化及藻类生长的影响 ..... 王睿喆,王沛芳,任凌霄,王超,王颖(1301)

一小型藻华池塘浮游植物群落动态及其影响因子研究 ..... 杨文,朱津永,张克鑫,万莉,陆开宏(1309)

昌黎生态监控区夏季浮游植物群落年际变化特征分析 ..... 梁晓林,杨阳,王玉良,张月明,赵志楠,韩晓庆,张鉴达,高伟明(1317)

河道曝气提升河流水质的WASP模型研究 ..... 朱文博,王洪秀,柳翠,张建,梁爽(1326)

γ辐射降解水中的盐酸环丙沙星的研究 ..... 祝胜男,郭照冰,赵永富,葛鑫,魏英,陈姝,王静(1332)

电化学氢化物发生法处理含铈废水及对铈的回收 ..... 陈京晶,张国平,李海霞,付志平,欧阳小雪,吴琼(1338)

Fe-MCM-41催化臭氧氧化间甲酚废水 ..... 孙文静,王亚曼,卫皇墨,王森,李旭宁,李敬美,孙承林,安路阳(1345)

生物阳极及其反转为生物阴极降解氯霉素 ..... 孔德勇,梁斌,云慧,王爱杰,任南琪(1352)

308 nm光作用下α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面HNO<sub>3</sub>的光解 ..... 陆军,孙云东,谢晶晶,赵军,邹家骥,朱承强(1359)

L-组氨酸-赤藓红复合膜修饰电极同时检测对苯二酚、邻苯二酚 ..... 何家洪,徐强,丁武泉,李强(1365)

酞基功能型高分子生物载体(PET-AQS)制备及催化生物反硝化特性研究 ..... 许晴,侯正浩,田秀蕾,牛春梅,郭延凯,廉静,郭建博(1374)

枯草芽孢杆菌对土臭素和2-甲基异冰片的降解动力学特性 ..... 马念念,罗国芝,谭洪新,姚妙兰,王晓用(1379)

嗜咪降解菌筛选及其对焦化废水强化处理 ..... 李静,李文英(1385)

Fe<sup>3+</sup>对同步硝化反硝化过程氮元素迁移转化及N<sub>2</sub>O释放的影响 ..... 李浩,闫玉洁,谢慧君,贾文林,胡振,张建(1392)

内循环半短程亚硝化工艺运行条件与微生物群落研究 ..... 赵志瑞,焦海华,崔丙健,黄迪,曹世超,王云,刘上千,马斌,白志辉(1399)

利用处理含4-氯苯酚模拟废水的剩余污泥培养普通小球藻 ..... 王璐,陈秀荣,闫龙,何怡萱,施震东(1406)

进水渗滤液总氮和BOD<sub>5</sub>/TN对填埋场反应器反硝化和厌氧氨氧化协同脱氮的影响 ..... 杨盈盈,陈奕,李明杰,谢冰(1412)

重庆金佛山土壤中PAHs含量的海拔梯度分布及来源解析 ..... 师阳,孙玉川,梁作兵,任坤,袁道先(1417)

湖南攸县典型煤矿和工厂区水稻田土壤镉污染特征及污染途径分析 ..... 张敏,王美娥,陈卫平,牛俊杰(1425)

沟渠化对三江平原湿地铁元素沉积过程的影响 ..... 苏文辉,于晓菲,王国平,栾金花,邹元春(1431)

施用磷酸盐和沸石对土壤镉形态转化的影响 ..... 王秀丽,梁成华,马子惠,韩月(1437)

不同条件下皂苷对污染壤土中Cu、Pb的淋洗修复 ..... 邓红侠,杨亚莉,李珍,许岩,李荣华,孟昭福,杨亚提(1445)

陕北某化工企业周围污灌区土壤-作物系统重金属积累特征及评价 ..... 齐雁冰,楚万林,蒲洁,刘梦云,常庆瑞(1453)

有机无机缓释复合肥对不同土壤微生物群落结构的影响 ..... 王菲,袁婷,谷守宽,王正银(1461)

玉米对铅胁迫的响应及体内铅化学形态研究 ..... 程海宽,张彪,景鑫鑫,杨素勤,赵鹏,孙晓雪,周志云(1468)

硼铈交互作用对水稻吸收积累铈和硼的影响 ..... 向猛,黄益宗,蔡立群,保琼莉,黄永春,王小玲,乔敏,胡莹,金姝兰,李季,王斐(1474)

丛枝菌根真菌对不同含盐量湿地土壤中芦苇生长的影响 ..... 郭江源,郭伟,毕娜,付瑞英,赵文静,赵仁鑫,王立新(1481)

滨海区芦苇和香蒲耐盐碱性及除氮磷效果对比研究 ..... 陈友媛,孙萍,陈广琳,王宁宁(1489)

不同温度下的土壤微生物呼吸及其与水溶性有机碳和转化酶的关系 ..... 吴静,陈书涛,胡正华,张旭(1497)

工业VOCs经济手段和工程技术减排对比性分析 ..... 王宇飞,刘昌新,程杰,郝郑平,王铮(1507)

《环境科学》征订启事(1216) 《环境科学》征稿简则(1248) 信息(1163,1194,1248,1424)

# L-组氨酸-赤藓红复合膜修饰电极同时检测对苯二酚、邻苯二酚

何家洪, 徐强, 丁武泉, 李强\*

(重庆文理学院环境材料与修复技术重庆市重点实验室, 重庆 402160)

**摘要:** 利用循环伏安法制备了 L-组氨酸-赤藓红复合膜修饰玻碳电极 (L-His-Erythrosine/GCE)。采用扫描电镜 (SEM) 观察修饰电极的表面形貌结构, 并用电化学阻抗谱 (EIS)、循环伏安法 (CV) 表征修饰电极的电化学性能。在此基础上用差分脉冲伏安法 (DPV) 研究了对苯二酚 (HQ) 和邻苯二酚 (CC) 混合物在该电极上的电催化氧化, 结果表明, L-His-Erythrosine/GCE 对 HQ 及 CC 的电化学氧化具有显著的催化作用, 两种异构体在该修饰电极上的氧化过电位明显降低, 峰电流显著增大, 二者氧化峰电位间隔达 108 mV, 表明制备的修饰电极可用于 HQ 和 CC 的同时检测。在最佳实验条件下, HQ 与 CC 浓度在  $1.2 \times 10^{-6} \sim 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内与氧化峰电流呈良好线性关系, 检出限分别为  $0.19 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (HQ) 和  $0.16 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (CC) ( $S/N = 3$ )。另外, 此修饰电极具有较好的重现性和较强的抗干扰能力, 将修饰电极用于实际水样品中 HQ 和 CC 的测定, 其加标回收率分别为 99.9% ~ 100.6% (HQ)、99.2% ~ 100.2% (CC)。

**关键词:** L-组氨酸; 赤藓红; 修饰电极; 邻苯二酚; 对苯二酚

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)04-1365-09 DOI: 10.13227/j.hjcx.2015.04.031

## Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol Based on L-Histidine-Erythrosine Composite Film Modified Glassy Carbon Electrode

HE Jia-hong, XU Qiang, DING Wu-quan, LI Qiang\*

(Chongqing Key Laboratory of Environmental Materials and Remediation Technology, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

**Abstract:** By using cyclic voltammetry method, L-histidine and erythrosine was electrodeposited on the surface of glassy carbon electrode (GCE) to obtain the modified electrode (denoted as L-His-Erythrosine/GCE). The morphology of L-His-Erythrosine/GCE was characterized by scanning electron microscopy (SEM), and the electrochemical property characterization of L-His-Erythrosine/GCE was investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV) techniques. The electrocatalytic oxidation of hydroquinone (HQ) and catechol (CC) on the modified electrode was discussed by differential pulse voltammetry (DPV) in this study. The L-His-Erythrosine/GCE had shown an excellent electrocatalytic activity for HQ and CC. The oxidation overpotentials of HQ and CC decreased significantly and the corresponding oxidation currents increased remarkably. Due to the large separation of oxidation peak potentials (108 mV), concentrations of HQ and CC can be easily determined simultaneously. Under the optimum conditions, the oxidation peak currents for both HQ and CC increased linearly with the respective concentrations in the  $1.2 \times 10^{-6}$  to  $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  concentration range, with the detection limits of  $0.19$  and  $0.16 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $S/N = 3$ ), respectively. Furthermore, the modified electrode exhibited good reproducibility and selectivity. The modified electrode was successfully applied to the simultaneous determination of HQ and CC in actual water samples, the recoveries got by standard addition method were in ranges of 99.9% - 100.6% (HQ) and 99.2% - 100.2% (CC).

**Key words:** L-histidine; erythrosine; modified electrodes; hydroquinone; catechol

对苯二酚 (HQ) 与邻苯二酚 (CC) 两种酚类异构体作为重要的化工原料被广泛用于摄影、染料、化妆品及制药等行业<sup>[1]</sup>。然而, 二者具有较强毒性和刺激性, 且在环境中难以自然降解, 对人体及环境有较大危害, 已被许多国家和地区认定为环境污染物而限制其排放<sup>[2]</sup>, 我国国标 (GB 8978-1996) 中也明确规定了挥发酚的最大允许排放量为  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[3]</sup>, 苯酚类化合物最大允许量不超过  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[4]</sup>。因此, 构建苯二酚异构体的快速、准确测定方法对保护人体健康及实现生态环境可持续发

展具有十分重要的现实意义。

目前, 用于苯二酚异构体痕量检测的分析方法主要有高效液相色谱法<sup>[5]</sup>、荧光光度法<sup>[6]</sup>、化学发光法<sup>[7]</sup>、分光光度法<sup>[8]</sup>、气相色谱/质谱法<sup>[9]</sup>、毛

收稿日期: 2014-08-27; 修订日期: 2014-11-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41101223); 重庆市教育委员会项目 (KJ131205, KJ131203); 重庆市永川区科委项目 (Yeste, 2013nc8001); 重庆文理学院重点项目 (Z2013CH16)

作者简介: 何家洪 (1982~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境分析化学, E-mail: hejiahong9418@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: szrl688@163.com

细管电泳法<sup>[10]</sup>、流动注射分析法<sup>[11]</sup>等,然而这些方法大多存在仪器设备昂贵、操作过程冗长、试剂消耗量大及需对样品进行复杂前期预处理等不足<sup>[12]</sup>,严重制约了其实际推广应用. 相对于这些分析方法,电化学分析法因其准确度高、响应灵敏、操作简便、成本低廉、抗干扰能力强等优势而受到极大关注<sup>[13,14]</sup>. 由于苯二酚具有电化学活性,容易被氧化,故可采用电化学分析法进行检测<sup>[15]</sup>,但对苯二酚和邻苯二酚两种异构体的结构和理化性质十分相似,其氧化还原电位相近,当采用传统电极进行分析检测时,两种异构体氧化还原峰重叠严重,导致其电流响应与物质浓度不呈现线性关系而无法准确测定<sup>[16,17]</sup>. 对传统工作电极进行修饰改进不仅可有效增大电极比表面积增强检测信号,同时也可增强电极选择性,提高分析灵敏度. 近年来,石墨烯<sup>[18]</sup>、碳纳米纤维<sup>[19]</sup>、聚苯胺/MnO<sub>2</sub><sup>[20]</sup>、离子液体<sup>[21]</sup>、Pt/ZrO<sub>2</sub>-RGO 复合材料<sup>[22]</sup>、CdSe 纳米材料<sup>[23]</sup>及有序介孔碳载金/L-赖氨酸/纳米金复合材料<sup>[24]</sup>等材料被引入修饰电极制备并用于苯二酚异构体的同时检测,较好地解决了二者测定中相互干扰的实际问题. 在现有修饰电极研究中有有机物聚合薄膜修饰电极因其良好稳定性、重现性、催化性及较多活性位点等优势而备受青睐<sup>[25]</sup>.

目前有关电化学法测定 HQ 和 CC 的研究虽多有报道,但将 L-组氨酸与赤藓红复合修饰于玻碳电极表面,用于 HQ 和 CC 同时检测的研究尚未见报道. 本研究以玻碳电极为基底,L-组氨酸与赤藓红为初始试剂,利用电化学聚合法制得 L-组氨酸-赤藓红复合膜修饰电极,采用循环伏安法、差分脉冲伏安法等考察其对 HQ 和 CC 的检测响应性能,以期为 HQ 和 CC 的同时高灵敏检测提供新方法.

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); KQ3200E 型超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司); PHS-3C 型精密酸度计(上海大普仪器有限公司); PAR2273 电化学工作站(美国 EG&G 公司); 场发射电子扫描显微镜(Zeiss Ultra 55, 德国 ZEISS 公司).

对苯二酚(HQ)、邻苯二酚(CC)购于上海青析化工有限公司; K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]、K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]、NaOH 和 KCl 购于国药集团化学试剂有限公司、L-组氨酸(L-histamine)购于成都市科龙化工试剂厂;

赤藓红(Erythrosine)购于天津光复精细化工研究所,所有试剂均为分析纯,实验用水均为二次蒸馏水.

### 1.2 修饰电极的制备

将玻碳电极(GCE)依次用 0.3 μm 和 0.05 μm 的氧化铝砂浆在麂皮上抛光至镜面,再分别用硝酸(1+1)、丙酮、无水乙醇、蒸馏水超声洗涤后放入含有 5 mmol·L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] + 0.5 mol·L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> 的混合溶液中,在 -0.6 ~ +0.6 V 电位区间进行循环伏安扫描直至得到稳定循环伏安曲线为止,然后用蒸馏水将电极洗净待用.

将上述预处理后的 GCE 浸入含有 1 × 10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup> 赤藓红和 1 × 10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup> L-组氨酸的混合溶液中,以 100 mV·s<sup>-1</sup> 的扫速在 -1.2 ~ 1.2 V 电位区间内循环扫描 13 圈后取出,即制得 L-His-Erythrosine/GCE.

### 1.3 实验方法

取适量苯二酚异构体溶解于 NaOH-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 缓冲液(pH 6.0)中,以 GCE 或 L-His-Erythrosine/GCE 为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝电极为对电极,分别用循环伏安法(CV)和差分脉冲伏安法(DPV)进行测定,记录峰电位和峰电流. 整个测定过程均在室温下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

图 1(a)为 GCE 的表面形貌,其表面结构光滑平整,表明 GCE 表面未吸附任何物质. 当进行 L-组氨酸与赤藓红聚合修饰后,电极表面覆盖了一层结构粗糙的“龟裂”状结构薄膜[图 1(b)],其中发亮区域即为 L-组氨酸,而“龟裂”状结构膜为赤藓红沉积所致,表明两种修饰物均被成功修饰于 GCE 表面. 该粗糙表面结构可有效增大电极的比表面积,更有利于目标待测分子在电极表面的吸附.

### 2.2 交流阻抗分析

电化学阻抗谱(EIS)是研究电化学反应中电子转移的有效工具<sup>[26]</sup>. 图 2(A)为不同电极在 5 mmol·L<sup>-1</sup> Fe[(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> + 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KCl 溶液中的 EIS 图谱. 从中可知,曲线均由高频区产生的半圆和低频区产生的直线两部分组成,这表明电极过程在高频时受电子转移控制,在低频时受扩散控制. 由曲线 a 可知,GCE 的阻抗值约为 1 650 Ω,而曲线 b 则表明 L-His-Erythrosine/GCE 的阻抗值约为 753 Ω,较 GCE 明显降低,说明 L-His-Erythrosine 复

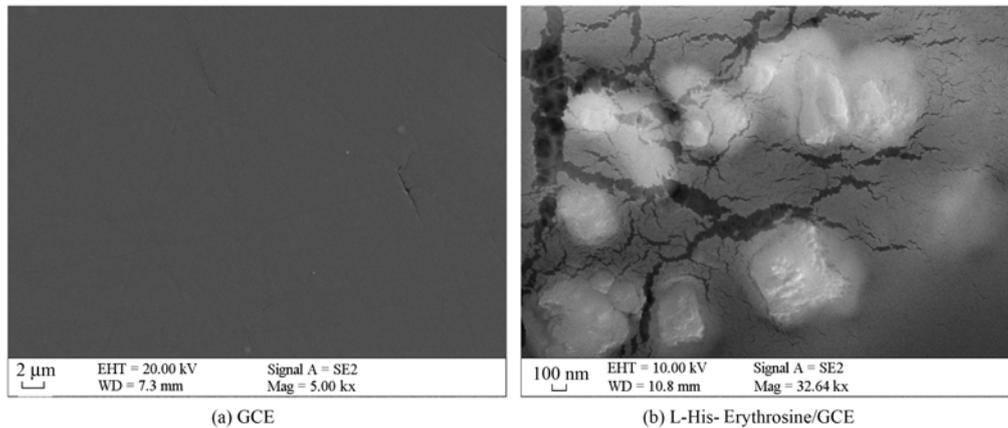


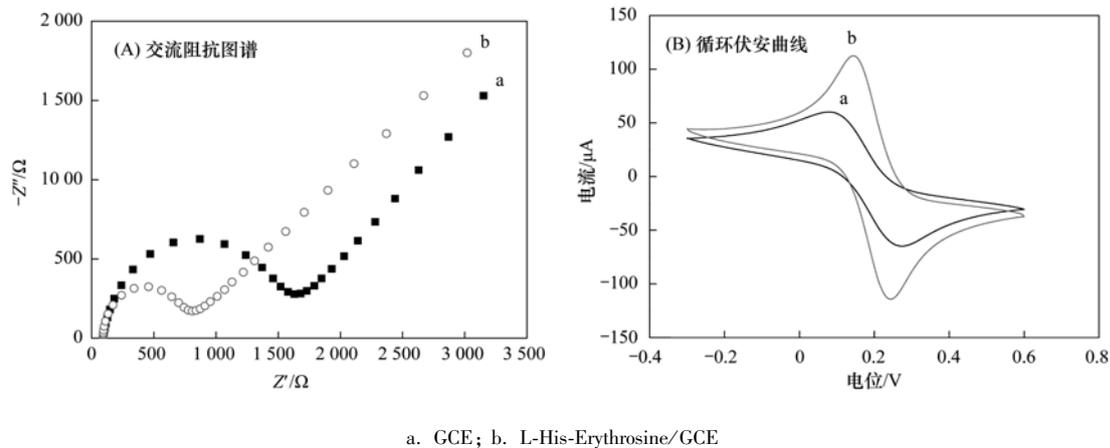
图 1 GCE 和 L-His-Erythrosine/GCE 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of bare GCE and L-His-Erythrosine/GCE

合膜在电极表面和电解质之间形成了良好的电子通道,提高了  $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  电子对在电极上的扩散.

图 2(B) 为相应电极在上述溶液中的 CV 曲线. 结果表明扫描探针在 GCE 上的氧化还原峰电位差 ( $\Delta E$ ) 为 0.191 V, 而在 L-His-Erythrosine/GCE 上其

氧化还原峰电位差  $\Delta E$  降至 0.095 V, 且峰电流增大了 1.8 倍, 表明电极经过修饰后电化学活性明显增强. 根据文献 [27] 可计算 GCE 和 L-His-Erythrosine/GCE 的有效面积分别为  $0.095 \text{ cm}^2$  和  $0.140 \text{ cm}^2$ , 聚合修饰后电极的有效面积增大了 1.47 倍, 其电催化活性显著改善.

图 2 不同电极在  $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$  溶液中的电化学阻抗图谱和循环伏安曲线Fig. 2 EIS and CV curves of different electrodes in  $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$  solution

### 2.3 L-His-Erythrosine/GCE 的电催化作用

图 3 为  $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HQ}$  和  $\text{CC}$  在 GCE 和 L-His-Erythrosine/GCE 上的 CV 曲线. 结果表明, 在裸电极上两种异构体氧化还原反应可逆性较差, 其  $\Delta E$  分别为 0.389 V 和 0.349 V, 且峰电流值较小. 而相同条件下, 两种异构体在修饰电极上的电化学可逆性得到明显改善,  $\Delta E$  分别降低至 0.079 V 和 0.056 V, 且峰电流明显增大, 表明 L-His-Erythrosine 复合膜具有较高的电催化能力, 可以加速电化学氧化反应的电子转移速率.

图 4(A) 为 GCE 和 L-His-Erythrosine/GCE 在含

$20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HQ}$  与  $\text{CC}$  的  $\text{NaOH-KH}_2\text{PO}_4$  溶液中的 CV 曲线图. 曲线 a 可知, GCE 上出现了一个较宽的氧化峰及两个较弱的还原峰, 而在 L-His-Erythrosine/GCE 上则产生两对独立的氧化还原峰, 且峰电流较 GCE 明显增大, 二者氧化峰电位差值为 105 mV, 说明两种苯二酚异构体在修饰电极表面发生独立的电化学反应, 允许在其中一种物质存在的情况下选择性地检测另一种物质, 或者是同时检测两种物质. 图 4(B) 为 GCE 和 L-His-Erythrosine/GCE 在上述混合溶液中的 DPV 曲线图, 结果表明 HQ 与 CC 在 GCE 上氧化峰重叠为一个宽峰, 峰电

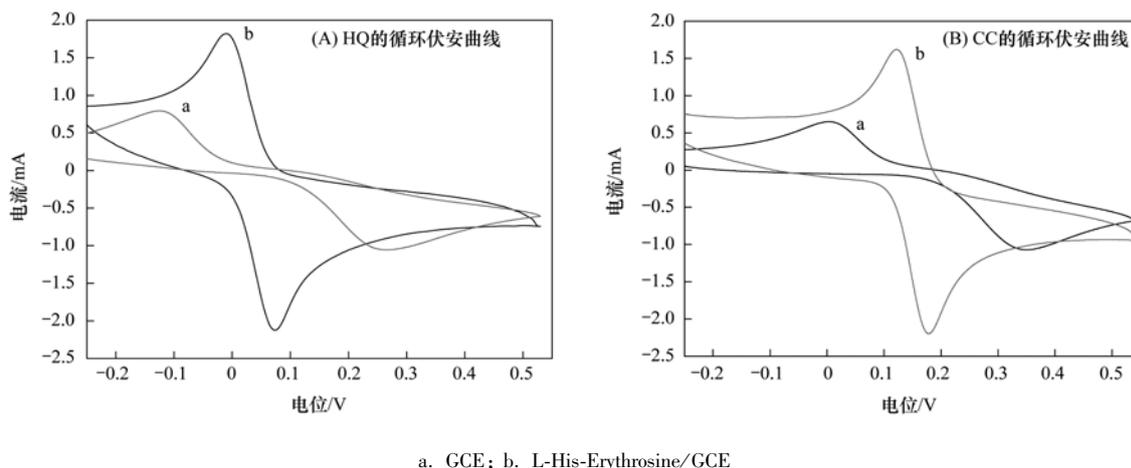


图3 GCE与L-His-Erythrosine/GCE分别在HQ和CC溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves of GCE and L-His-Erythrosine/GCE in HQ and CC

流较小;而在L-His-Erythrosine/GCE上为完全分开的两个氧化峰,峰电流较GCE明显增加,氧化电位显著降低,二者峰电位差值达108 mV,当两者峰电位差为100~125 mV时,可对HQ和CC两种异构体进行同时测定<sup>[24]</sup>,表明本修饰电极可用于二者的同时检测。

虽然HQ与CC互为同分异构体,其组成相似,都有两个酚羟基,但由于其羟基位置不同,电荷密度的分布也就不同,从而导致其氧化还原难易程度有所差异。苯二酚异构体中两个羟基位置处于苯环对位时其电荷密度较大,邻位次之,间位时最小,在进行伏安扫描时电荷密度大的部分易被氧化而先出峰,所以HQ的氧化峰电位较CC低,而当其氧化产物还原时,则是电荷密度小的部分易于被还原,因此电荷密度较小的CC比电荷密度大的HQ先被还原,最终体现为HQ和CC在L-His-Erythrosine/GCE上的氧化还原峰电位明显分离,这为HQ与CC的同时检测提供了有利条件。

#### 2.4 支持电解质和酸度的选择

分别以 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{HAc-NaHAc}$ 、 $\text{NaOH-KH}_2\text{PO}_4$ 和B-R缓冲溶液作支持电解质,考察溶液介质条件对两种苯二酚异构体测定结果的影响。结果表明,在 $\text{NaOH-KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液中两种异构体氧化峰电位差值最大,且响应峰电流较大。因此选用支持电解质为 $\text{NaOH-KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液。

考察了pH在4.0~7.0范围内HQ和CC在L-His-Erythrosine/GCE上的电化学响应。从图5(A)可知,随着pH的增大,苯二酚异构体的氧化峰电流先增大后减小,在pH为6.0时达最大值。这可能是由于:①HQ和CC的 $\text{pK}_a$ 分别为9.85<sup>[28]</sup>和9.4<sup>[29]</sup>,在较大pH值时HQ和CC会逐步去质子化形成阴离子,而修饰电极表面由于沉积阴离子染料赤藓红而带负电,且L-组氨酸在高pH条件下也显现出负电性,使得苯二酚和修饰物之间的静电排斥作用随pH值的增大而增强,引起电极表面待测

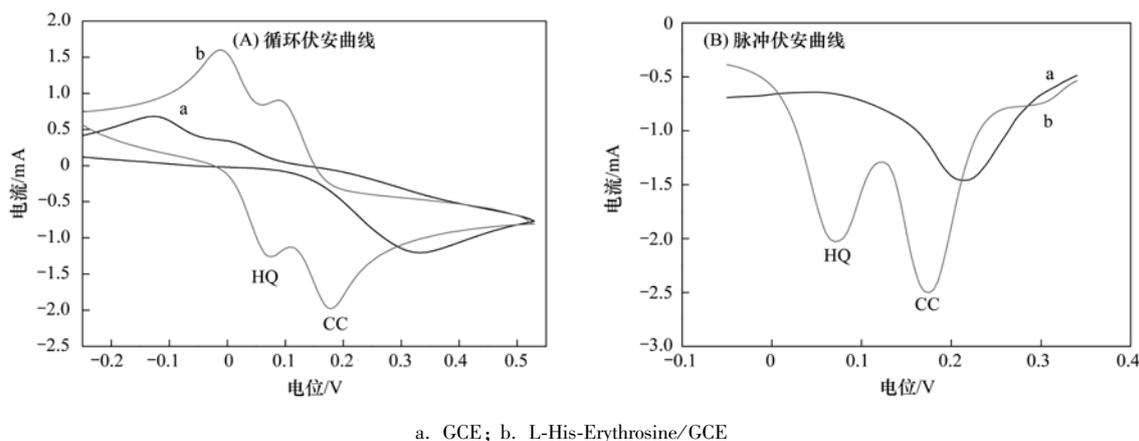


图4 GCE和L-His-Erythrosine/GCE在HQ与CC混合溶液中的循环伏安曲线和脉冲伏安曲线

Fig. 4 CVs and DPVs of GCE and L-His-Erythrosine/GCE in HQ and CC

物吸附量降低从而导致峰电流减小。②两种苯二酚的氧化峰电位( $E_{pa}$ )和还原峰电位( $E_{pc}$ )随 pH 值的增大而负移,表明质子直接参与了氧化过程<sup>[30]</sup>,在高 pH 条件下会因缺乏质子而不利于电极反应。因此,本研究选用 pH = 6.0 的 NaOH-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 作为电解液。图 5(B)为 HQ 和 CC 的氧化峰电位和 pH 值之间的关系。HQ 和 CC 的氧化峰

电位( $E_{pa}$ )与 pH 之间的线性回归方程式分别为  $E_{pa}(V) = -0.0599 \text{ pH} + 0.4306$  ( $r = 0.9895$ ) 和  $E_{pa}(V) = -0.0607 \text{ pH} + 0.5555$  ( $r = 0.9952$ ), 直线斜率分别为  $-59.9 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$  和  $-60.7 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ ,均接近于理论值  $-59.2 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ ,表明两种苯二酚异构体在该修饰电极上发生的是等电子等质子的氧化还原过程<sup>[31]</sup>。

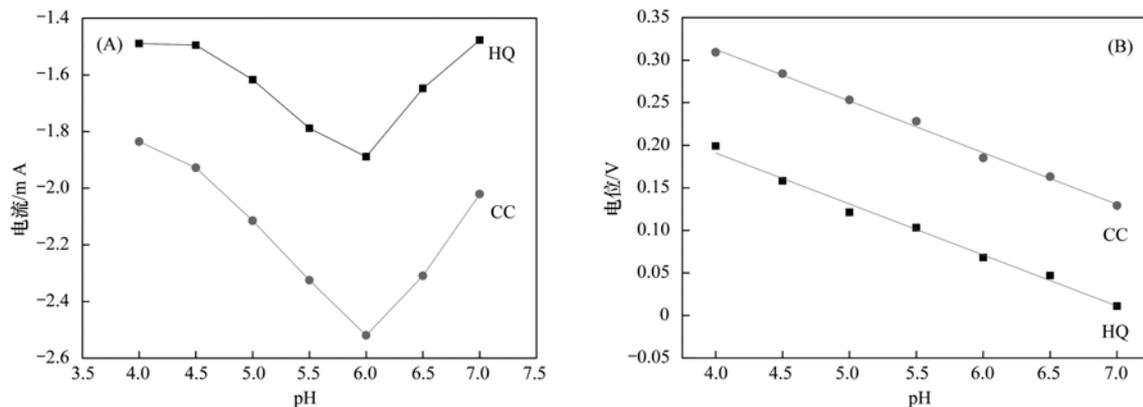


图 5 pH 值与 HQ、CC 氧化峰电流及氧化峰电位的关系

Fig. 5 Diagrams of relationship between pH values and oxidation peak currents and oxidation peak potentials of HQ and CC

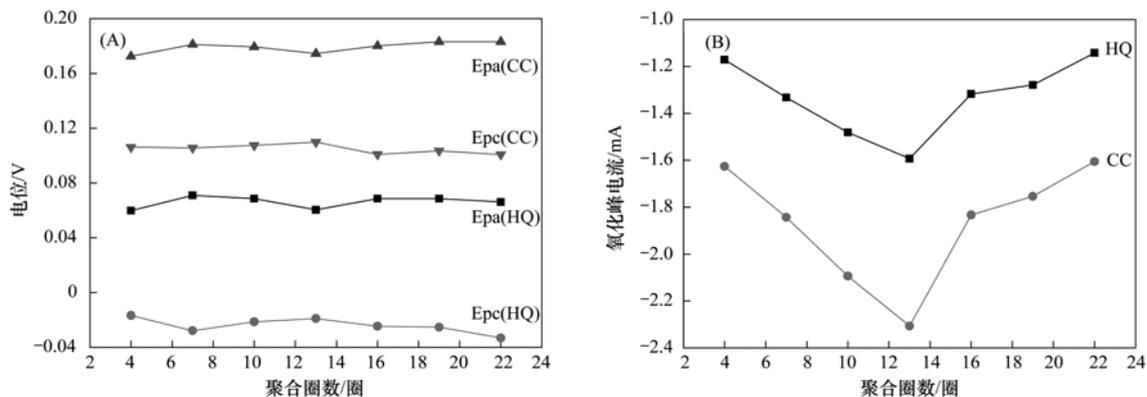
## 2.5 修饰层厚度对修饰电极性能的影响

修饰膜厚度也是影响修饰电极性能的一个重要因素。当底物浓度和扫描速度恒定时,可通过改变聚合过程的扫描圈数来实现膜厚度的有效控制<sup>[32]</sup>。为了解膜厚度对修饰电极性能的影响,研究了不同厚度膜电极在同一待测液中的氧化还原响应。由图 6(A)可知,当扫描圈数为 13 圈时, HQ 与 CC 氧化还原峰电位差值最小,电极反应可逆性最佳,同时图 6(B)也表明两种苯二酚异构体氧化峰电流在 13 圈时达最大值,此后逐渐减小,这主要是由于复合膜的阻抗值随膜厚度增大而逐渐增大,阻碍了电子传

递<sup>[33]</sup>。本研究选用聚合修饰圈数为 13 圈。

## 2.6 扫描速率的影响

考察了在  $20 \sim 280 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速度范围内二者峰电流的影响。结果表明,随着扫描速度的增加,两种苯二酚异构体氧化还原峰电流逐渐增大,且峰电流与扫描速度的二次方根呈现良好线性关系,其回归方程为:  $I_{pa}(\text{mA}) = 1.101 - 0.3102 v^{1/2}$ ,  $r = 0.9883$ ,  $I_{pc}(\text{mA}) = -1.022 + 0.2881 v^{1/2}$ ,  $r = 0.9911$  (HQ);  $I_{pa}(\text{mA}) = 1.002 - 0.3407 v^{1/2}$ ,  $r = 0.9912$ ,  $I_{pc}(\text{mA}) = -1.037 + 0.2489 v^{1/2}$ ,  $r = 0.9927$  (CC),表明两种异构体在修饰电极表面的



检测溶液为含  $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HQ 和 CC 的 NaOH-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH = 6.0) 缓冲液

图 6 L-His-Erythrosine 膜聚合圈数对峰电位与氧化峰电流的影响

Fig. 6 Relationship of peak potential and oxidation peak current to scan cycle number for L-His-Erythrosine electrodeposition

电极过程是受扩散控制. 此外,随着扫描速度增加,氧化峰电位逐渐正移,而还原峰电位逐渐负移,表明该反应是一个准可逆过程. 在扫速过低时,峰电流较弱,灵敏度较低;过高时其充电电流变大,影响测定的准确性,为在获得较大峰电流的同时又防止充电电流过大影响测定,本实验选用扫速为  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

研究了扫描速率对氧化还原电位的影响. 在  $20 \sim 280 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速度范围内, HQ 与 CC 氧化还原峰电位与扫速自然对数  $\ln v$  呈线性关系,其线性回归方程分别为:

$$E_{\text{pa}}(\text{V}) = -0.0516 + 0.0308 \ln v (\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$r = 0.9675$$

$$E_{\text{pc}}(\text{V}) = 0.0669 - 0.0232 \ln v (\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$r = 0.9872 (\text{HQ})$$

$$E_{\text{pa}}(\text{V}) = 0.0802 + 0.0261 \ln v (\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$r = 0.9511$$

$$E_{\text{pc}}(\text{V}) = 0.1769 - 0.0188 \ln v (\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$r = 0.9872 (\text{CC})$$

根据描述准可逆薄层电化学的 Laviron 理论<sup>[34]</sup>可知,  $E_{\text{pa}} = a + RT \ln v / (1 - \alpha) n_{\alpha} F$ ;  $E_{\text{pc}} = b - RT \ln v / \alpha n_{\alpha} F$ ,求得 HQ 和 CC 的电子转移数  $n_{\alpha}$  分别为  $1.94 \approx 2$  和  $2.34 \approx 2$ ,电子传递系数  $\alpha$  分别为  $0.57$  和  $0.58$ ,均接近理论值  $0.5$ ,符合准可逆过程的特征.

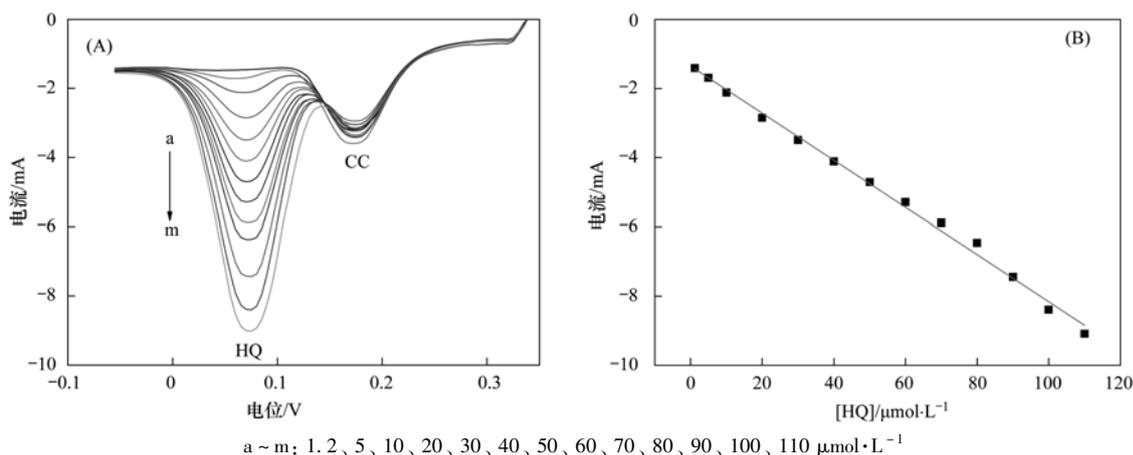


图 7 HQ 的 DPV 曲线和 HQ 浓度与 DPV 峰电流的关系

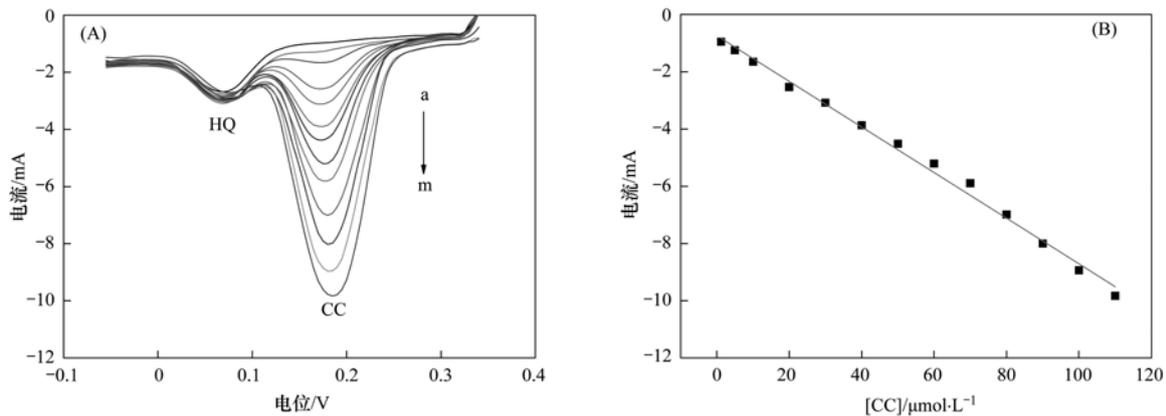
Fig. 7 DPVs for L-His-Erythrosine/GCE in different concentrations of HQ and relationship of DPV peak current and HQ concentration

L-His-Erythrosine/GCE 对两种苯二酚异构体电化学氧化过程具有较强催化作用的主要原因在于: ① 由于 L-组氨酸分子中存在富电子的氮杂原子,可与苯二酚分子中的酚羟基形成氢键,这可使羟基活化,从而削弱 O—H 键的键能,有利于电子通过

## 2.7 HQ 和 CC 的选择性测定

由图 7 可知,当 CC 浓度恒定为  $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, HQ 在浓度  $1.2 \sim 110 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内与其氧化峰电流呈线性关系,线性回归方程为:  $i_{\text{pa}}(\text{mA}) = -0.0681C (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) - 1.3535$ ,  $r = 0.9951$ ,检出限为  $0.19 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 图 8 表明,当混合溶液中保持  $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HQ 恒定不变时, CC 浓度在  $1.2 \sim 110 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内与其氧化峰电流呈线性关系,线性回归方程为:  $i_{\text{pa}}(\text{mA}) = -0.0797C (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) - 0.7431$ ,  $r = 0.9939$ ,检出限为  $0.16 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 此外,将不同电化学传感器用于 HQ 和 CC 的测定进行了比较,如表 1 所示. 结果显示,本研究制备的修饰电极与其他修饰电极相比虽线性范围较小,但其对 HQ 和 CC 的电分离效果更佳,两种苯二酚异构体在该电极上的氧化峰电位差达  $108 \text{ mV}$ ,明显大于聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/氧化石墨烯修饰玻碳电极及 Zn-Al 双氢氧化物-聚丙烯酸功能化多壁碳纳米管修饰玻碳电极的分离电位,说明用本修饰电极同时测定 HQ 和 CC 时二者相互干扰程度更小. 另外,与其他电极相比,尤其是与聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/氧化石墨烯修饰玻碳电极、Zn/Al 层状双氢氧化物膜修饰玻碳电极、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/氧化石墨烯修饰玻碳电极相比,本传感器检出下限更低,方法灵敏度更高一些,更利于对环境痕量苯二酚污染物的准确测定.

N...H—O 键传递. ② L-组氨酸分子结构中存在带负电荷的羧基,且复合膜中的赤藓红也显负电性,这使复合膜修饰电极表面总体带负电荷,在  $\text{pH} = 6.0$  条件下,苯二酚异构体带正电荷,在静电引力作用下,修饰电极对苯二酚分子的吸附作用增强,从而使



a ~ m: 1.2、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 8 CC 的 DPV 曲线和 CC 浓度与峰电流的关系

Fig. 8 DPVs for L-His-Erythrosine/GCE in different concentrations of CC and relationship of DPV peak current and CC concentration

表 1 各种修饰电极检测 HQ 和 CC 的比较

Table 1 Comparison of the electrochemical sensor for HQ and CC detection

电极	测定方法	氧化峰电位差 /mV	线性范围/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		检出限/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		文献
			HQ	CC	HQ	CC	
聚(多巴胺)-还原氧化石墨烯修饰玻碳电极	DPV	103	1 ~ 250	1 ~ 230	0.62	0.74	[14]
石墨介孔碳修饰玻碳电极	DPV	103	2 ~ 50	2 ~ 70	0.37	0.31	[35]
聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/氧化石墨烯修饰玻碳电极	DPV	100	2.5 ~ 200	2 ~ 400	1.6	1.6	[36]
Zn-Al 双氢氧化物-聚丙烯酸功能化多壁碳纳米管修饰玻碳电极	DPV	100	20 ~ 200	10 ~ 200	0.54	0.27	[37]
聚(对氨基苯甲酸)修饰玻碳电极	DPV	105	1.2 ~ 600	2 ~ 900	0.4	0.5	[38]
Zn/Al 层状双氢氧化物膜修饰玻碳电极	DPV	104	12 ~ 800	3 ~ 1500	9	1.2	[39]
L-组氨酸-赤藓红修饰玻碳电极	DPV	108	1.2 ~ 110	1.2 ~ 110	0.19	0.16	本研究

得氧化还原峰电流增大.

## 2.8 稳定性和重现性

用同一修饰电极对含  $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HQ 和 CC 的混合溶液连续平行测定 8 次, 二者峰电流的 RSD 分别为 3.7% (HQ) 和 3.1% (CC); 在相同条件下制备 6 支修饰电极对上述混合溶液进行平行测定, 其氧化峰电流的 RSD 分别为 3.4% (HQ) 和 2.8% (CC). 将修饰电极在  $4^\circ\text{C}$  条件下保存 2 周后再次进行 DPV 检测, 结果显示该电极对 HQ 和 CC 的氧化峰电流较初次测定值分别下降了 7.4% 和 8.3%, 而氧化峰电位基本未变. 表明制得的修饰电极具有良好的重现性与稳定性.

## 2.9 干扰实验

采用 DPV 法对常见共存物质进行干扰测定. 在含  $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HQ 和 CC 混合物的  $\text{NaOH-KH}_2\text{PO}_4$  溶液中, 控制相对误差小于  $\pm 5\%$  时, 100 倍的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ac}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$ ; 50 倍的苯酚、甘氨酸、葡萄糖、抗坏血酸; 20 倍的尿酸、间苯二酚、脯氨酸、蛋氨酸对测定均无干扰, 可见该复合膜修饰电极具有较好的选择性和较高的抗电极污染能力.

## 2.10 样品分析

为考察方法实用性, 将 L-His-Erythrosine/GCE 用于自来水, 江水和工业废水中 HQ 和 CC 的含量测定, 并进行加标回收实验, 结果见表 2.

表 2 实际水样中 HQ 和 CC 的检测<sup>1)</sup> ( $n=6$ )

Table 2 Determination results of HQ and CC in water samples ( $n=6$ )

样品	测得量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		加入量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		回收值/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		回收率/%		RSD/%	
	HQ	CC	HQ	CC	HQ	CC	HQ	CC	HQ	CC
自来水	—	—	40	40	39.94	40.09	99.9	100.2	2.13	2.06
江水	—	—	40	40	40.16	39.67	100.4	99.2	2.97	2.41
工业废水	7.47	8.32	40	40	47.71	48.29	100.6	99.9	3.14	1.96

1) “—”未检出

### 3 结论

(1) 本研究采用循环伏安法制备了具有较大比表面积的 L-组氨酸-赤藓红复合膜修饰玻碳电极,该修饰电极对 HQ 和 CC 具有较好的电分离作用和电催化活性, HQ 和 CC 无需经过分离即可同时被检出,可为两种异构体的同时检测提供新的方法选择。

(2) 结合 DPV 分析法,本研究制备的修饰电极对 HQ 和 CC 的检测线性范围为  $1.2 \sim 110 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,检出限分别为  $0.19 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.16 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,与文献报道用于 HQ 和 CC 同时检测的电化学传感器相比,该修饰电极具有较好的电分离效果和较高的检测灵敏度。

(3) 该复合膜修饰电极具有较高测量精度,较好的重现性、稳定性和较强的抗干扰能力,若与便携式电化学工作站结合使用可实现 HQ 和 CC 的现场快速检测。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Huang K J, Wang L, Liu Y J, *et al.* Synthesis and electrochemical performances of layered tungsten sulfide-graphene nanocomposite as a sensing platform for catechol, resorcinol and hydroquinone [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2013, **107**: 379-387.
- [ 2 ] Feng X, Gao W W, Zhou S H, *et al.* Discrimination and simultaneous determination of hydroquinone and catechol by tunable polymerization of imidazolium-based ionic liquid on multi-walled carbon nanotube surfaces [ J ]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, **805**: 36-44.
- [ 3 ] Xin H S, Zhang Q M, Zhou Y L, *et al.* Electrochemical behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone at grapheme-chitosan composite film modified glassy carbon electrode and their simultaneous determination in water samples [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(6): 2748-2753.
- [ 4 ] Chen X, Parker S G, Zou G, *et al.*  $\beta$ -Cyclodextrin-functionalized silver nanoparticles for the naked eye detection of aromatic isomers [ J ]. *ACS Nano*, 2010, **4**(11): 6387-6394.
- [ 5 ] Gao W H, Cristina L Q. Fast and sensitive high performance liquid chromatography analysis of cosmetic creams for hydroquinone, phenol and six preservatives [ J ]. *Journal of Chromatography A*, 2011, **1218**(28): 4307-4311.
- [ 6 ] Wang H Y, Chen D L, Wei Y J, *et al.* A localized surface plasmon resonance light scattering-based sensing of hydroquinone via the formed silver nanoparticles in system [ J ]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2011, **79**(5): 2012-2016.
- [ 7 ] Li S F, Li X Z, Xu J, *et al.* Flow-injection chemiluminescence determination of polyphenols using luminal- $\text{NaIO}_4$ -gold nanoparticles system [ J ]. *Talanta*, 2008, **75**(1): 32-37.
- [ 8 ] Sirajuddin, Bhangar M I, Niaz A, *et al.* Ultra-trace level determination of hydroquinone in waste photographic solutions by UV-vis spectrophotometry [ J ]. *Talanta*, 2007, **72**(2): 546-553.
- [ 9 ] Judefeind A, Rensburg P J, Langelaar S, *et al.* Stable isotope dilution analysis of salicylic acid and hydroquinone in human skin samples by gas chromatography with mass spectrometric detection [ J ]. *Journal of Chromatography B*, 2007, **852**(1-2): 300-307.
- [ 10 ] Dong S Q, Chi L Z, Yang Z Y, *et al.* Simultaneous determination of dihydroxybenzene and phenylenediamine positional isomers using capillary zone electrophoresis coupled with amperometric detection [ J ]. *Journal of Separation Science*, 2009, **32**(18): 3232-3238.
- [ 11 ] José A, Mesa G, Mateos R. Direct automatic determination of bitterness and total phenolic compounds in virgin olive oil using a pH-based flow-injection analysis system [ J ]. *Agricultural and Food Chemistry*, 2007, **55**(10): 3863-3868.
- [ 12 ] He K Y, Wang X S, Meng X H, *et al.* Amperometric determination of hydroquinone and catechol on gold electrode modified by direct electrodeposition of poly ( 3, 4-ethylenedioxythiophene ) [ J ]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **193**: 212-219.
- [ 13 ] Feng S Q, Zhang Y Y, Zhong Y M, *et al.* Simultaneous determination of hydroquinone and catechol using covalent layer-by-layer self-assembly of carboxylated-MWNTs [ J ]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, **733**: 1-5.
- [ 14 ] Zheng L Z, Xiong L Y, Li Y D, *et al.* Facile preparation of polydopamine-reduced graphene oxide nanocomposite and its electrochemical application in simultaneous determination of hydroquinone and catechol [ J ]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, **177**: 344-349.
- [ 15 ] Ahammad A S, Rahman M M, Xu G R, *et al.* Highly sensitive and simultaneous determination of hydroquinone and catechol at poly ( thionine ) modified glassy carbon electrode [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(14): 5266-5271.
- [ 16 ] Li S J, Qian C, Wang K, *et al.* Application of thermally reduced graphene oxide modified electrode in simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers [ J ]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, **174**: 441-448.
- [ 17 ] Hong Z Q, Zhou L H, Li J X, *et al.* A sensor based on graphitic mesoporous carbon/ionic liquids composite film for simultaneous determination of hydroquinone and catechol [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2013, **109**: 671-677.
- [ 18 ] Du H J, Ye J S, Zhang J Q, *et al.* A voltammetric sensor based on graphene-modified electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone [ J ]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, **650**(2): 209-213.
- [ 19 ] Guo Q H, Huang J S, Chen P Q, *et al.* Simultaneous determination of catechol and hydroquinone using electrospun carbon nanofibers modified electrode [ J ]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, **163**(1): 179-185.
- [ 20 ] Prathap M A, Satpati B, Srivastava R. Facile preparation of polyaniline/ $\text{MnO}_2$  nanofibers and its electrochemical application in the simultaneous determination of catechol, hydroquinone, and

- resorcinol [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, **186**: 67-77.
- [21] Wang X, Wu M, Li H, *et al.* Simultaneous electrochemical determination of hydroquinone and catechol based on three-dimensional graphene/MWCNTs/BMIMPF<sub>6</sub> nanocomposite modified electrode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **192**: 452-458.
- [22] Vilian A E, Chen S M, Huang L H, *et al.* Simultaneous determination of catechol and hydroquinone using a Pt/ZrO<sub>2</sub>-RGO/GCE composite modified glassy carbon electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **125**: 503-509.
- [23] Cao X, Cai X L, Feng Q C, *et al.* Ultrathin CdSe nanosheets: Synthesis and application in simultaneous determination of catechol and hydroquinone [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, **752**: 101-105.
- [24] 周耀渝, 汤琳, 李贞, 等. 有序介孔碳载金/L-赖氨酸/纳米金修饰电极的制备及其对邻苯二酚、对苯二酚的检测响应研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(3): 1211-1217.
- [25] Jin G Y, Huang F, Li W, *et al.* Sensitive detection of trifluoperazine using a poly-ABSA/SWNTs film-modified glassy carbon electrode [J]. *Talanta*, 2008, **74**(4): 815-820.
- [26] Sun X Y, Hu S, Li L F, *et al.* Sensitive electrochemical detection of hydroquinone with carbon ionogel electrode based on BMIMPF<sub>6</sub> [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, **651**(1): 94-99.
- [27] Guo C X, Hu F P, Li C M, *et al.* Direct electrochemistry of hemoglobin on carbonized titania nanotubes and its application in a sensitive reagentless hydrogen peroxide biosensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, **24**(4): 819-824.
- [28] Yao H, Sun Y Y, Lin X H, *et al.* Electrochemical characterization of poly(eriochrome black T) modified glassy carbon electrode and its application to simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, **52**(20): 6165-6171.
- [29] Raghu P, Reddy T M, Reddaiah K, *et al.* A novel electrochemical biosensor based on horseradish peroxidase immobilized on Ag-nanoparticles/poly(L-arginine) modified carbon paste electrode toward the determination of pyrogallol/hydroquinone [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2013, **52**(6-7): 377-385.
- [30] Zhang J B, Sun L, Yoshida T. Spectroelectrochemical studies on redox reactions of eosin Y and its polymerization with Zn<sup>2+</sup> ions [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, **662**(2): 384-395.
- [31] Dong Y P, Pei L Z, Chu X F, *et al.* Electrochemical behavior of cysteine at a CuGeO<sub>3</sub> nanowires modified glassy carbon electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, **55**(18): 5135-5141.
- [32] Guo C X, Lei Y, Li C M. Porphyrin functionalized graphene for sensitive electrochemical detection of ultratrace explosives [J]. *Electroanalysis*, 2011, **23**(4): 885-893.
- [33] Guo C X, Ng S R, Khoo S Y, *et al.* RGD-Peptide functionalized graphene biomimetic live-cell sensor for real-time detection of nitric oxide molecules [J]. *ACS Nano*, 2012, **6**(8): 6944-6951.
- [34] 何家洪, 张胜涛, 邢少华, 等. L-半胱氨酸/普鲁士蓝复合修饰玻碳电极的制备及电化学性能[J]. *分析化学*, 2013, **42**(10): 1561-1565.
- [35] Yuan X L, Yuan D S, Zeng F L, *et al.* Preparation of graphitic mesoporous carbon for the simultaneous detection of hydroquinone and catechol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **129**: 367-374.
- [36] Si W M, Lei W, Zhang Y H, *et al.* Electrodeposition of graphene oxide doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film and its electrochemical sensing of catechol and hydroquinone [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, **85**: 295-301.
- [37] Bai P F, Fan G L, Li F. Novel Zn-Al layered double hydroxide/carbon nanotube nanocomposite for electrochemical determination of catechol and hydroquinone [J]. *Materials Letters*, 2011, **65**(15-16): 2330-2332.
- [38] Yang P, Zhu Q Y, Chen Y H, *et al.* Simultaneous determination of hydroquinone and catechol using poly(*p*-aminobenzoic acid) modified glassy carbon electrode [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **113**(5): 2881-2886.
- [39] Li M G, Ni F, Wang Y L, *et al.* Sensitive and facile determination of catechol and hydroquinone simultaneously under coexistence of resorcinol with a Zn/Al layered double hydroxide film modified glassy carbon electrode [J]. *Electroanalysis*, 2009, **21**(13): 1521-1526.

## CONTENTS

Comparative Analysis and Inspiration of Air Quality Index Between China and America .....	GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, LI Wen-tao, <i>et al.</i>	(1141)
Regional Source Apportionment of PM <sub>2.5</sub> in Beijing in January 2013 .....	LI Xuan, NIE Teng, QI Jun, <i>et al.</i>	(1148)
Formation Mechanism of a Serious Pollution Event in January 2013 in Beijing .....	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i>	(1154)
Soluble of Metals within TSP in Shanghai .....	CHANG Yan, FENG Chong, QU Jian-guo, <i>et al.</i>	(1164)
Analysis of Component Spectral Characteristics of PM <sub>10</sub> -Bound PAHs and the Influence of Weather Conditions During Spring in Xiamen .....	ZHANG Jian, FAN Shu-xian, SUN Yu, <i>et al.</i>	(1173)
Tracing Sources of Sulfate Aerosol in Nanjing Northern Suburb Using Sulfur and Oxygen Isotopes .....	WEI Ying, GUO Zhao-bing, GE Xin, <i>et al.</i>	(1182)
Analysis of an Air Pollution Process Using LiDAR in Nanjing, Spring of 2014 .....	BAO Qing, HE Jun-liang, ZHA Yong, <i>et al.</i>	(1187)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>2.5-10</sub> in Mountain Background Region of East China in Spring .....	SU Bin-bin, ZHANG Zhi-sheng, TAO Jun, <i>et al.</i>	(1195)
Emission of Particulate Matter, Organic and Elemental Carbon from Burning of Fallen Leaves .....	YANG Wei-zong, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i>	(1202)
Emission Inventory of Crop Residues Field Burning and Its Temporal and Spatial Distribution in Sichuan Province .....	HE Min, WANG Xing-rui, HAN Li, <i>et al.</i>	(1208)
Marine Emission Inventory and Its Temporal and Spatial Characteristics in the City of Shenzhen .....	YANG Jing, YIN Pei-ling, YE Si-qi, <i>et al.</i>	(1217)
Characteristic of Ultrafine Particles Transferring Through Building Envelopes .....	SUN Zai, CHEN Qiu-fang, CAI Zhi-liang, <i>et al.</i>	(1227)
Airborne Fungal Aerosol Concentration and Distribution Characteristics in Air-Conditioned Wards .....	ZHANG Hua-ling, FENG He-hua, FANG Zi-liang, <i>et al.</i>	(1234)
Effect of Below-cloud Secondary Evaporation in Precipitations over the Loess Plateau Based on the Stable Isotopes of Hydrogen and Oxygen .....	JIN Xiao-gang, ZHANG Ming-jun, WANG Sheng-jie, <i>et al.</i>	(1241)
Effect of the Runoff-sediment Control of the Xiaolangdi Reservoir on DOC Transport .....	ZHANG Yong-ling, WANG Ming-shi, DONG Yu-long	(1249)
Effects of Long-term Implementation of the Flow-Sediment Regulation Scheme on Grain and Clay Compositions of Inshore Sediments in the Yellow River Estuary .....	WANG Miao-miao, SUN Zhi-gao, LU Xiao-ning, <i>et al.</i>	(1256)
Influences of Biological Processes on Geochemical Characteristics: An Example of a Mountain Karst Pool in Spring Season .....	YU Zheng-liang, YANG Ping-heng, ZHAO Rui-yi, <i>et al.</i>	(1263)
Variation Characteristics and Sources of Heavy Metals in an Urban Karst Groundwater System during Rainfall Event .....	REN Kun, YANG Ping-heng, JIANG Ze-li, <i>et al.</i>	(1270)
Risk Assessment of Trihalomethane Production Using the Beijiang River and the Pearl River, Guangzhou as Drinking Water Sources .....	ZHONG Hui-zhou, WEI Chao-hai	(1277)
Spatial Variability Characteristics of Water Quality and Its Driving Forces in Honghu Lake During High Water-level Period .....	LI Kun, WANG Ling, LI Zhao-hua, <i>et al.</i>	(1285)
Nutrient Exchange Between Meixi River and Yangtze River Due to the Typical Interaction Process of the Three Gorges Reservoir and Its Tributary .....	CAO Man, FU Jia-nan, ZHOU Zi-ran, <i>et al.</i>	(1293)
Effects of Nutrient Inputs on Changes of Phosphorus Forms and Phytoplankton Growth in Taihu Lake .....	WANG Rui-zhe, WANG Pei-fang, REN Ling-xiao, <i>et al.</i>	(1301)
Community Dynamics of Phytoplankton and Related Affecting Factors in a Eutrophicated Small Pond .....	YANG Wen, ZHU Jin-yong, ZHANG Ke-xin, <i>et al.</i>	(1309)
Yearly Changes of Phytoplankton Community in the Ecology-monitoring Area of Changli, Hebei in Summer .....	LIANG Xiao-lin, YANG Yang, WANG Yu-liang, <i>et al.</i>	(1317)
Improvement of River Water Quality by Aeration: WASP Model Study .....	ZHU Wen-bo, WANG Hong-xiu, LIU Cui, <i>et al.</i>	(1326)
Radiolytic Decomposition of Ciprofloxacin Hydrochloride in Aqueous Solution Using $\gamma$ Irradiation .....	ZHU Sheng-nan, GUO Zhao-bing, ZHAO Yong-fu, <i>et al.</i>	(1332)
Removal of Antimony in Wastewater by Electrochemical Hydride Generation and the Recovery of Antimony .....	CHEN Jing-jing, ZHANG Guo-ping, LI Hai-xia, <i>et al.</i>	(1338)
Degradation of <i>m</i> -Cresol with Fe-MCM-41 in Catalytic Ozonation .....	SUN Wen-jing, WANG Ya-min, WEI Huang-zhao, <i>et al.</i>	(1345)
Bioanode and Inversion of Bioanode to Biocathode for the Degradation of Antibiotic Chloramphenicol .....	KONG De-yong, LIANG Bin, YUN Hui, <i>et al.</i>	(1352)
Photolysis of Gaseous HNO <sub>3</sub> on the $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Films Under 308 nm UV Light .....	LU Jun, SUN Yun-dong, XIE Jing-jing, <i>et al.</i>	(1359)
Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol Based on L-Histidine-Erythrosine Composite Film Modified Glassy Carbon Electrode .....	HE Jia-hong, XU Qiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i>	(1365)
Preparation and Characterization of Quinone Functional Polymer Biocarrier (PET-AQS) for Bionitrification Catalysis .....	XU Qing, HOU Zheng-hao, TIAN Xiu-lei, <i>et al.</i>	(1374)
Kinetic Characteristics of Degradation of Geosmin and 2-Methylisoborneol by <i>Bacillus subtilis</i> .....	MA Nian-nian, LUO Guo-zhi, TAN Hong-xin, <i>et al.</i>	(1379)
Screening of a Highly Efficient Quinoline-degrading Strain and Its Enhanced Biotreatment on Coking Waste Water .....	LI Jing, LI Wen-ying	(1385)
Effect of Ferric Iron on Nitrogen Immigration and Transformation and Nitrous Oxide Emission During Simultaneous Nitrification Denitrification Process .....	LI Hao, YAN Yu-jie, XIE Hui-jun, <i>et al.</i>	(1392)
Running Condition and Bacterial Community Associated with the Partial Nitritation System .....	ZHAO Zhi-rui, JIAO Hai-hua, CUI Bing-jian, <i>et al.</i>	(1399)
Using Excess Activated Sludge Treated 4-Chlorophenol Contained Waste Water to Cultivate <i>Chlorella vulgaris</i> .....	WANG Lu, CHEN Xiu-rong, YAN Long, <i>et al.</i>	(1406)
Effects of Total Nitrogen and BOD <sub>5</sub> /TN on Anaerobic Ammonium Oxidation-Denitrification Synergistic Interaction of Mature Landfill Leachate in Aged Refuse Bioreactor .....	YANG Ying-ying, CHEN Yi, LI Ming-jie, <i>et al.</i>	(1412)
Altitudinal Gradient Distribution and Source Analysis of PAHs Content of Topsoil in Jinfo Mountain, Chongqing .....	SHI Yang, SUN Yu-chuan, LIANG Zuo-bing, <i>et al.</i>	(1417)
Characteristics and Inputs of Cd Contamination in Paddy Soils in Typical Mining and Industrial Areas in Youxian County, Hunan Province .....	ZHANG Min, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i>	(1425)
Effects of Canalization on the Iron Deposition in Sanjiang Plain .....	SU Wen-hui, YU Xiao-fei, WANG Guo-ping, <i>et al.</i>	(1431)
Effects of Phosphate and Zeolite on the Transformation of Cd Speciation in Soil .....	WANG Xiu-li, LIANG Cheng-hua, MA Zi-hui, <i>et al.</i>	(1437)
Leaching Remediation of Copper and Lead Contaminated Lou Soil by Saponin Under Different Conditions .....	DENG Hong-xia, YANG Ya-li, LI Zhen, <i>et al.</i>	(1445)
Accumulation Characteristics and Evaluation of Heavy Metals in Soil-Crop System Affected by Wastewater Irrigation Around a Chemical Factory in Shenmu County .....	QI Yan-bing, CHU Wan-lin, PU Jie, <i>et al.</i>	(1453)
Effects of Organic and Inorganic Slow-Release Compound Fertilizer on Different Soils Microbial Community Structure .....	WANG Fei, YUAN Ting, GU Shou-kuan, <i>et al.</i>	(1461)
Response of Maize to Lead Stress and Relevant Chemical Forms of Lead .....	CHENG Hai-kuan, ZHANG Biao, JING Xin-xin, <i>et al.</i>	(1468)
Effect of Boron-antimony Interaction on the Uptake and Accumulation of Antimony and Boron by Rice Seedling .....	XIANG Meng, HUANG Yi-zong, CAI Li-qun, <i>et al.</i>	(1474)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth of Reeds in Wetland Soils with Different Salt Content .....	GUO Jiang-yuan, GUO Wei, BI Na, <i>et al.</i>	(1481)
A Contrastive Study on Salt-alkaline Resistance and Removal Efficiency of Nitrogen and Phosphorus by <i>Phragmites australis</i> and <i>Typha angustifolia</i> in Coastal Estuary Area .....	CHEN You-yuan, SUN Ping, CHEN Guang-lin, <i>et al.</i>	(1489)
Soil Microbial Respiration Under Different Soil Temperature Conditions and Its Relationship to Soil Dissolved Organic Carbon and Invertase .....	WU Jing, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i>	(1497)
Comparison Analysis of Economic and Engineering Control of Industrial VOCs .....	WANG Yu-fei, LIU Chang-xin, CHENG Jie, <i>et al.</i>	(1507)

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军  
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明  
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年4月15日 第36卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 4 Apr. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行