

# 过氧化聚吡咯 聚乙烯吡咯烷酮修饰 碳糊电极测定废水中苯酚

汪晖, 王文昌, 陈智栋

(江苏工业学院化学工程系, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 建立了过氧化聚吡咯 (OPPy) 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 修饰碳糊电极测定废水中苯酚的方法。优化了试验条件, 苯酚的氧化峰电流在  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L ~  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 之间线性关系良好, 检出限为  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L。该电极制作简单, 选择性好, 测定灵敏度高, 精密度与准确度均符合要求。

**关键词:** 过氧化聚吡咯; 聚乙烯吡咯烷酮; 修饰碳糊电极; 苯酚; 废水

中图分类号: O657.13 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2007)03-0028-04

## Determination of Phenol in the Wastewater by Using a Carbon Paste Electrode Modified with an OPPy/PVP Film

WANG Hui, WANG Wen-chang, CHEN Zhi-dong

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

**Abstract** A new method of a carbon paste electrode coated with Overoxidized Polypyrrole (OPPy) and Polyvinylpyrrolidone (PVP) has been developed for determination of phenol in wastewater. Optimized the test condition, the linear relation of oxidation peak current and the concentration of phenol is good and the range between  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L to  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L. The detection limit is at  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L. The modified electrode is easily prepared and has high sensitivity and selectivity. The test result shows the accuracy and precision of the method meet the demand of the phenol determination.

**Key words** Overoxidized Polypyrrole; Polyvinylpyrrolidone; Modified carbon paste electrode; Phenol; Wastewater

苯酚是一种对人体有毒害作用的有机物, 造纸、炼焦、医药、农药和有机燃料生产中均能造成苯酚污染。苯酚是一种细胞原浆毒, 长期饮用被苯酚污染的水, 会造成慢性中毒<sup>[1]</sup>。目前常用的检测方法有紫外光谱法<sup>[2-4]</sup>、荧光法<sup>[5]</sup>和色谱法<sup>[6-8]</sup>, 这些方法样品预处理比较复杂, 而且要使用大量有毒试剂。用极谱法和碳糊电极法测定苯酚也有报道<sup>[9-12]</sup>, 但灵敏度不高。今采用过氧化聚吡咯和聚乙烯吡咯烷酮共同修饰碳糊电极测定苯酚, 灵敏度高, 电极制备简单, 表面易于更新, 样品基本无需预处理, 可应用于废水中苯酚的测定。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

LK 98B 型微机电化学分析仪, 天津兰力科公司。试验采用三电极系统: 过氧化聚吡咯-聚乙烯吡咯烷酮 (OPPy-PVP) 膜修饰碳糊电极为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 对电极采用铂丝。

聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 日本和光公司, 分子量为 1 000 000 ~ 1 500 000; 吡咯 (Py), 国药集团化学试剂有限公司; 苯酚、液体石蜡, 分析纯; 制备碳糊电极的石墨为光谱纯; 试验用水为去离子水。

#### 1.2 电极制备

收稿日期: 2006-09-12 修订日期: 2007-04-06

作者简介: 汪晖 (1981-), 男, 山东德州人, 在读硕士生, 主要从事电化学方面的研究。

按 5.67:1 的质量比准确称取石墨粉与液体石蜡,混合均匀调成碳糊<sup>[13]</sup>,装于内径为 3.0 mm 的玻璃管中,填充高度约 2.0 mm,用铜棒引出,压紧,在光滑的纸面上抛光,然后用去离子水洗净备用。

将上述电极置于含有 0.1 mol/L Py, 0.2 g/L PVP 和 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的修饰液中,在 0.0 V ~ +1.2 V 内以 60 mV/s 的速度循环扫描 35 次,然后在 0.1 mol/L NaOH 溶液中过氧化处理<sup>[12]</sup>,取出洗净即制得 OPPy-PVP 膜修饰电极。OPPy 膜碳糊电极的修饰方法同上,只是修饰液中不含 PVP。

PVP 修饰电极的制备方法为称取 0.5 g 石墨粉和 0.05 g PVP 充分混匀,用滴管滴加八九滴液体石蜡调成糊状,然后装于玻璃管中,在光滑的纸面上抛光,再用去离子水洗净备用。

### 1.3 试验方法

将修饰电极在含 0.1 mol/L KCl 的苯酚试液中开路富集 10 min,然后在 pH 值为 10.0 的 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液中采用线性扫描溶出伏安法测定。试验在 (25 ± 1) °C 的温度条件下进行,每次试验时,溶液应通氮除氧 5 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 苯酚在 OPPy-PVP 膜修饰电极上的电化学反应

采用循环伏安法研究了苯酚在碳糊电极、OPPy 膜修饰电极、PVP 修饰电极和 OPPy-PVP 膜修饰电极上的电化学反应。将上述 4 支电极分别置于苯酚浓度为  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的 0.1 mol/L KCl 试液中开路富集 10 min,此时苯酚溶液的 pH 值为 6.0 开路富集后,将电极置于 pH 值为 10.0 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中循环伏安测定,伏安曲线见图 1。

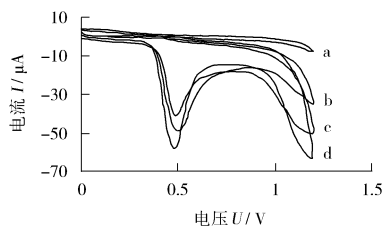


图 1 伏安曲线

当使用裸碳糊电极(图 1 中 a 线)时,在 0.65 V 处有一苯酚被氧化的微弱电流峰,说明该电

极对苯酚的富集能力很弱。当使用 OPPy 膜修饰电极(图 1 中 b 线)时,在 0.48 V 处出现了苯酚的氧化峰,说明该电极对苯酚有富集作用。这可能是由于在 pH 值为 6.0 的溶液中,苯酚主要以分子形态存在,与 OPPy 膜很容易形成氢键而被富集,在磷酸盐缓冲溶液中溶出时,被富集的苯酚一部分容易失去一个氢离子而带负电,由此负电子云密度高的 OPPy 膜排斥苯酚阴离子的吸附,导致苯酚的氧化峰负移<sup>[12]</sup>。当使用 PVP 修饰电极(图 1 中 c 线)时,在 0.53 V 处出现了苯酚的氧化峰,说明该电极对苯酚有富集作用,可归因于苯酚与 PVP 氢键作用的结果<sup>[10]</sup>。当使用 OPPy-PVP 膜修饰电极(图 1 中 d 线)时,在 0.48 V 处出现了氧化峰,该氧化峰电流约为 b 线的 1.8 倍和 c 线的 1.4 倍,可归因于 OPPy 与 PVP 的协同效应,使苯酚与修饰膜氢键的结合能力加强,吸附苯酚的效果更好。另外,苯酚的氧化峰电流随扫描速度的增加而增大,在 20 mV/s ~ 120 mV/s 内,氧化峰电流与扫描速度呈良好的线性关系,表明苯酚在修饰电极上的氧化过程受吸附控制。

### 2.2 PVP 质量浓度的影响

PVP 的酰胺基可以和苯酚的羟基形成氢键,提高富集效率,增大氧化峰电流。试验了 PVP 质量浓度对  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 苯酚氧化峰电流的影响,结果表明,峰电流随着 PVP 质量浓度的增加而增大,0.2 g/L 时达到最大值;PVP 质量浓度继续加大,峰电流下降,达到 0.6 g/L 时,峰电流的变化趋于平缓,可能是由于修饰液中 PVP 质量浓度过高,导致修饰电极的聚吡咯膜中掺杂了更多的 PVP,增大了电子传输阻力。该试验选择 PVP 质量浓度为 0.2 g/L。PVP 质量浓度对苯酚峰电流的影响见图 2。

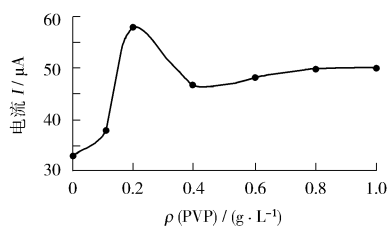


图 2 PVP 质量浓度对苯酚峰电流的影响

### 2.3 膜厚的影响

OPPy-PVP 膜的厚度对苯酚的氧化峰电流有

很大的影响。试验了  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 苯酚氧化峰电流与碳糊电极在修饰液中循环次数 (即膜厚) 的关系, 结果表明, 随着循环次数的增加, 电极表面的修饰剂含量增大, 对苯酚的富集能力提高, 氧化峰电流明显增大, 35 次时达到最大值; 循环次数继续增加, 膜的电阻增大, 电子传递速度减慢, 导致氧化峰电流下降。该试验在修饰电极时, 选择循环次数为 35 次。循环次数对苯酚峰电流的影响见图 3。

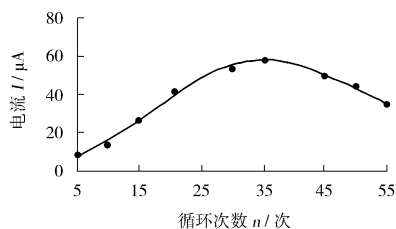


图 3 循环次数对苯酚峰电流的影响

#### 2.4 溶出介质的选择

分别以 0.1 mol/L KCl、KNO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 作为溶出介质试验, 发现苯酚在 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 中的溶出峰形良好, 且峰电流最大。同时试验了溶出介质的 pH 值对  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 苯酚氧化峰电流的影响, 发现 pH 值为 10.0 时苯酚峰电流最大, 可能是由于苯酚的解离常数 pK<sub>a</sub> = 9.98, 溶液 pH 值超过 10 时, 在修饰电极上以阴离子形态存在的苯酚质量浓度会超过分子形态, OPPy 结构中有过剩的负电荷存在, OPPy 膜排斥已吸附的苯酚, 由此 pH 值越大, 苯酚的峰电流越大 (pH 值在 10 以内), 同时氧化峰位移<sup>[12]</sup>。该试验选择 pH 值为 10.0 的 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 作为溶出介质。pH 值对苯酚峰电流的影响见图 4。

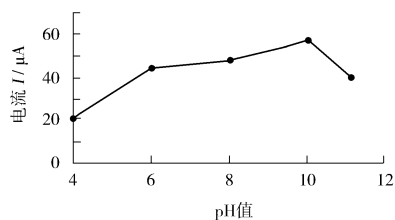


图 4 pH 值对苯酚峰电流的影响

#### 2.5 富集时间的影响

试验了富集时间对  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 苯酚氧

化峰电流的影响, 结果表明, 苯酚的氧化峰电流随富集时间的增加而增大, 超过 10 min 后, 峰电流增加缓慢, 表明苯酚在修饰电极上的吸附已趋于饱和。该试验选择富集时间为 10 min, 富集时间对苯酚峰电流的影响见图 5。

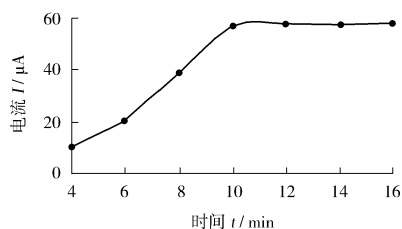


图 5 富集时间对苯酚峰电流的影响

#### 2.6 线性范围与检出限

苯酚的氧化峰电流在  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L ~  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 之间呈良好的线性关系, 线性方程为:  $I = 1820.9 + 57180c$ ,  $r = 0.9986$ 。开路富集 10 min 后, 检出限为  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L (信噪比为 3), 能满足我国废水中苯酚的检测要求。

#### 2.7 干扰试验

焦化废水中主要的酚类污染物是苯酚, 另外还有对甲基苯酚和对硝基苯酚等。试验了对甲基苯酚和对硝基苯酚对  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 苯酚测定的干扰, 结果表明, 100 倍的对硝基苯酚和 10 倍的对甲基苯酚对测定影响很小, 相对误差分别为 -3.9% 和 5.1%。

#### 2.8 模拟废水测定

根据焦化废水的主要成分配制  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 和  $5.1 \times 10^{-5}$  mol/L 两种浓度废水, 采用最优化条件测定 ( $n = 6$ ), 并作精密度与加标回收试验, 测定结果的 RSD 为 3.1% ~ 4.0%, 加标回收率为 95.0% ~ 105%。

### 3 结论

过氧化聚吡咯和聚乙烯吡咯烷酮都含有能与苯酚形成氢键的基团, 而且形成的膜是多孔性结构, 可以显著提高苯酚的富集效率。该电极制作简单, 容易更新, 检出限低, 重现性好, 经模拟焦化废水试验表明方法可行。

#### [参考文献]

[1] 周恒铎. 职业中毒检验 [M]. 北京: 人民卫生出版社,

- 1976-387
- [ 2 ] BOSCH F, FONT G, MANES J. Ultraviolet spectrophotometric determination of phenols in natural and waste waters with iodine monobromide [ J ]. Analyst, 1987, 112: 1335-1337
- [ 3 ] 叶芝祥, 杨迎春, 江奇. 紫外光谱法同时测定制药废水中苯酚和水杨酸的研究 [ J ]. 光谱实验室, 2000, 17(3): 273-276
- [ 4 ] 李姣, 何燕. 在线液膜萃取富集流动注射分光光度法测定水中痕量对硝基苯酚 [ J ]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(4): 13-15
- [ 5 ] 刘坚. 环境中酚的荧光法测定 [ J ]. 中国环境监测, 1990, 6(3): 12-13
- [ 6 ] 常永润, 路长荣. 气相色谱法测定焦化厂废水中的挥发酚 [ J ]. 中国环境监测, 1986, 2(2): 34-37
- [ 7 ] 黄钦明. 水中苯酚类的测定 [ J ]. 广东化工, 2001, 28(1): 48-50
- [ 8 ] GUIDO A, PIERO C G, SUE B. Simultaneous determination of

- 27 phenols and herbicides in water by high-performance liquid chromatography with multi-electrode electrochemical detection [ J ]. Journal of Chromatography, 1995(4): 357-358
- [ 9 ] 倪翠芳, 王建华. 单扫描极谱法测定水中痕量苯酚 [ J ]. 分析试验室, 1999, 18(6): 20-21
- [ 10 ] 吕少仿. 水中微量苯酚的碳纳米管化学修饰电极测定法 [ J ]. 环境与健康杂志, 2004, 21(2): 104-106
- [ 11 ] 王凯雄, 徐宝娟. 聚乙烯吡咯烷酮修饰碳糊电极法测定水中的苯酚 [ J ]. 浙江农业大学学报, 1996, 22(3): 249-253
- [ 12 ] YIH C, WU K B, HU S H. Adsorption stripping voltammetry of phenol at nafion-modified glass carbon electrode in the presence of surfactants [ J ]. Talanta, 2001, 55: 1205-1210
- [ 13 ] CHEN Z D, OKAMURA K, NAGAOKA T. Selective determination of tryptophan by using a carbon paste electrode modified with an overoxidized polypyrrole film [ J ]. Analytical Sciences, 2002, 18: 418-419

(上接第 27 页)

420-19  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间, 分离效果较好, 土壤中的杂质干扰得到了有效去除。

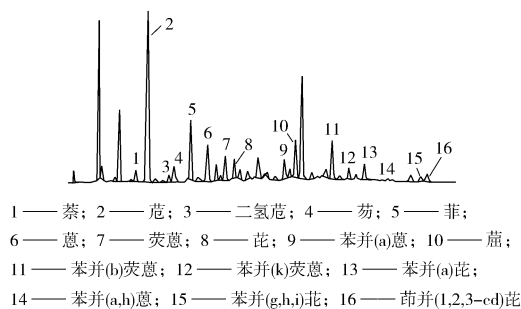


图 4 实际样品高效液相色谱峰

### 3 结论

采用 ASE 萃取 - SPE 净化 - HPLC 法测定土壤中的 PAHs 方法精密度良好, 空白加标试验的相对标准偏差在 1.2% ~ 12.7% 之间, 准确度较高, 基质加标回收率在 60.4% ~ 126% 之间。应用该方法测定实际土壤样品, 16 种 PAHs 均检出并达到较好的分离效果, 同时有效去除了杂质干扰, 能够满足土壤分析的要求。

#### [参考文献]

- [ 1 ] 占新华, 周立祥. 多环芳烃 (PAHs) 在土壤-植物系统中的环境行为 [ J ]. 生态环境, 2003, 12(4): 487-492
- [ 2 ] PRIEGO-CAPOTE F, LUQUE-GARCIA J L. Automated fast ex-

- traction of nitroated polycyclic aromatic hydrocarbons from soil by focused microwave-assisted soxhlet extraction prior to gas chromatography-electron-capture detection [ J ]. Journal of Chromatography A, 2003, 994: 159-167
- [ 3 ] ERICSSON M, COLM SJO A. Dynamic microwave-assisted extraction coupled on-line with solid-phase extraction determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment and soil [ J ]. Journal of Chromatography A, 2002, 964: 11-20
- [ 4 ] 俞飞, 林玉锁. 城市典型工业生产区及附近居住区土壤中 PAHs 污染特征 [ J ]. 生态环境, 2005, 14(1): 6-9
- [ 5 ] 崔艳红, 朱雪梅, 郭丽青, 等. 天津污灌区土壤中多环芳烃的提取、净化和测定 [ J ]. 环境化学, 2002, 21(4): 392-396
- [ 6 ] 刘静. 戴安公司 ASE 快速溶剂萃取技术——解决您化学实验样品前处理的最新技术 [ J ]. 检验检疫科学, 2003, 13(2): 58
- [ 7 ] 王丽平. 固相萃取技术在环境分析中的应用 [ J ]. 中国科技信息, 2005(7): 9
- [ 8 ] 胡健, 张国平, 刘从强. 固相萃取柱净化 - 液相色谱法测定大气中多环芳烃 [ J ]. 地球与环境, 2004, 32(3-4): 94-97
- [ 9 ] 文峰, 尹辉, 范莉, 等. 岷江成都段水中多环芳烃污染现状分析 [ J ]. 四川环境, 2005, 24(6): 77-79
- [ 10 ] EPA 3545A, Pressurized fluid extraction [ S ].
- [ 11 ] ANDREAS H, KLAUS-D IETER W. High extraction efficiency for POPs in real contaminated soil samples using accelerated solvent extraction [ J ]. Anal Chem, 2000, 72: 1294-1300
- [ 12 ] 陈慧, 黄要红, 蔡铁云. 固相萃取 - 气相色谱 / 质谱法测定水中多环芳烃 [ J ]. 环境污染与防治, 2004, 26(1): 72-74
- [ 13 ] 胡冠九. 美国环境有机污染物监测中的质量控制技术 [ J ]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(6): 44-46