·监测技术 ·

纳米 TiO₂ - 碳纳米管复合膜修饰电极伏安法 测定水中 - 萘酚和 - 萘酚

卫应亮^{1,2},邵晨¹,韩华峰³,张路平¹,李超¹,刘宝军¹

(1. 郑州轻工业学院材料与化学工程学院,河南 郑州 450002; 2. 洛阳理工学院环境工程与化学系,河南 洛阳 471023; 3. 河南省环境保护厅,河南 郑州 450004)

摘 要:制备了一种新型的纳米 TO₂ - 碳纳米管复合膜修饰电极,在 pH值为 5.57的 NaAc - HAc缓冲溶液中,研究了 - 萘酚和 - 萘酚在该修饰电极上的电化学行为,据此建立了纳米 TO₂ - 碳纳米管复合膜修饰电极伏安法测定水中 -萘酚和 - 萘酚的方法。优化了试验条件, - 萘酚和 - 萘酚分别在 8.3 ×10⁻⁷ mol/L ~ 1.0 ×10⁻⁵ mol/L 和 7.8 × 10^{-7} mol/L ~ 1.0 ×10⁻⁵ mol/L 范围内,浓度与氧化峰电流呈良好的线性关系,开路富集 3 min,检出限分别为 3.5 × 10^{-7} mol/L和 2.3 ×10⁻⁷ mol/L,模拟水样测定的回收率为 97.6% ~ 101%。

关键词: - 萘酚; - 萘酚;纳米 TD₂;碳纳米管;修饰电极;伏安法;模拟水样 中图分类号: O657.1 **文献标识码**: B **文章编号**: 1006-2009(2009)04 - 0036 - 04

Voltammetric Determination of -naphthol and -naphthol by a Nano-TiO₂ /MW NTs Composite Film Modified Glassy Carbon Electrode

WEI Ying-liang^{1,2}, SHAO Chen¹, HAN Hua-feng³, ZHANG Lu-ping¹, LI Chao¹, LIU Bao-jun¹

 Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450002, China; 2 Department of Environment Engineering and Chemistry, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang, Henan 471023, China; 3 Department of Environmental Protection of Henan Province, Zhengzhou, Henan 450004, China)

Abstract: A new nano- TiO_2 /MWNTs composite film modified electrode was prepared In pH 5. 57 NaAc-HAc buffer solution, the electrochemical behavior of -naphthol and -naphthol were investigated with differential pulse voltammetry at the modified electrode Under the optimum experimental conditions, the linear calibration ranges were 8. 3 ×10⁻⁷ mol/L to 1. 0 ×10⁻⁵ mol/L for -naphthol and 7. 8 ×10⁻⁷ mol/L to 1. 0 ×10⁻⁵ mol/L for -naphthol The concentration and the current of oxidation peak showed good linear relationship. The detection limits of 3. 5 ×10⁻⁷ mol/L for -naphthol and 2. 3 ×10⁻⁷ mol/L for -naphthol in 3 m in open-circuit preconcentration The recoveries of simulated water samples were from 97. 6% to 101%.

Key words: -naphthol; -naphthol; Nano- TD_2 ; Carbon nanotubes; Modified electrode; Volammetry; Simulated water samples

随着化学工业的不断发展, 酚类化合物作为环 境污染中的主要有害物质, 给生物体及人类带来了 极大危害。 - 萘酚和 - 萘酚广泛应用于油脂、 香料、染料、药物和农药的合成与生产, 其中 - 萘 酚具有致癌、致畸、致突变的潜在毒性。由于二者 常共存于同一产品, 因而建立同时测定 - 萘酚和

收稿日期: 2008 - 12 - 28;修订日期: 2009 - 03 - 04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20871107);河南省杰 出青年科研基金资助项目(0612002700);河南省基础与前沿技术 研究计划基金资助项目(072300420010)

作者简介:卫应亮(1969—),男,河南洛宁人,副教授,博士,研 究方向为电分析化学。

- 萘酚的方法尤为重要。目前报道的分析方法 主要有紫外可见分光光度法、气相色谱法、高效液 相色谱法和电化学方法等^[1-7],有的仪器价格昂 贵,有的操作过程繁琐,有的灵敏度较低。而电化 学方法由于灵敏度高、选择性好、快速经济等优点、 近年来在分析领域得到了广泛应用。由于 - 萘 酚、 - 萘酚易于在电极表面吸附,从而导致电极 失活,因而采用电化学方法测定较为困难。今将一 种新型的纳米 TO: - 碳纳米管复合膜修饰电极用 Ŧ - 萘酚和 - 萘酚的同时测定 ,表现出较强的 抗污染能力,通过添加适量阳离子表面活性剂十六 烷基三甲基溴化铵(CTAB),可对二者的氧化峰电 流起到一定的增敏作用,从而提高测定灵敏度,用 于模拟水样的测定、结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

CH1830B型电化学分析仪,上海辰华仪器有限公司;三电极系统:工作电极为玻碳修饰电极或 裸玻碳电极 (GCE),辅助电极为铂电极,参比电极 为饱和甘汞电极。

多壁碳纳米管 (MWNTs),华中师范大学纳米 材料中心;双十六烷基磷酸 (DHP),瑞士 Fluka公 司;纳米 TO₂ (自制); - 萘酚、 - 萘酚标准品,中 国药品生物制品检定所; 1. 0 ×10⁻³ mol/L - 萘 酚、 - 萘酚标准储备液,用无水乙醇配制,置冰箱 中保存;其他试剂均为分析纯;试验用水为二次蒸 馏水。

1.2 修饰电极制备

碳纳米管按文献 [8]中方法纯化。在 1 mg纯 化后的碳纳米管中加入 1 mL 1 g/L DHP分散液, 超声分散 1 h,得到均一的黑色碳纳米管分散液。

二氧化钛 - 碳纳米管 (TO₂ - MWNTs)分散液 的制备方法是在 1 mg碳纳米管中加入 0.5 mg纳 米 TO₂粉末共同分散,其余同上。

将玻碳电极 (直径 3 mm)用 0.05 μ m A $_{L}O_{3}$ 抛 光粉抛光,依次在无水乙醇、50%硝酸溶液、二次蒸 馏水中超声清洗 2 min ~ 3 min,在红外灯下烘干。 分别将 3 μ L上述分散液滴加到两个处理过的玻碳 电极表面,室温挥发除去溶剂,即制得 MWNTs修 饰玻碳电极和纳米 TO₂ - MWNTs复合膜修饰玻 碳电极。

1.3 试验方法

2

室温下,在 10 mL容量瓶中,加入一定体积 - 萘酚和 - 萘酚标准储备液,用 pH值 = 5.57的 NaAc - HAc缓冲溶液稀释至刻度,移入电解池。 测定前,将修饰电极在空白溶液中循环伏安多圈扫 描,直至测量曲线稳定,再用差分脉冲伏安法 (DPV)测定,扫描区间为 0 V ~ 1 V。每次测定后, 将电极置于空白溶液中,循环伏安扫描 20圈,去除 电极表面吸附物,保证电极具有良好的重现性。

2 结果与讨论

2.1 - 萘酚和 - 萘酚在修饰电极上的电化学 行为

1 ×10⁻⁴ mol/L - 萘酚和 - 萘酚在裸电极、 MWNTs修饰电极、TO₂ - MWNTs复合膜修饰电极 上的循环伏安曲线见图 1,底液为 pH值 = 5.57的 NaAc - HAc缓冲溶液,扫描速度为 100 mV/s, 在 裸电极上,得到两个宽而弱的氧化峰,峰电流较小,

- 萘酚和 - 萘酚的氧化峰电位分别为 0.462 V 和 0.623 V。在 MWNTs修饰电极上,峰电流增大, 氧化峰电位分别为 0.426 V和 0.580 V,与裸电极 相比,分别负移 36 mV和 43 mV,说明 MWNTs对

- 萘酚和 - 萘酚的氧化起到了一定的催化作用。 其原因可能是 MWNTs特有的纳米尺寸、电子结构,以及碳管表面存在的拓扑缺陷能促进电子传 输,增强电子传递速率。在 TO₂ - MWNTs复合膜 修饰电极上,得到两个峰形良好的尖锐强峰,峰电 流与裸电极相比分别增大 6倍和 3倍,峰电位无明 显变化,表明与 MWNTs修饰电极相比, TO₂ -MWNTs复合膜修饰电极能更好地催化电极反应。 其原因可能是在 MWNTs催化作用的基础上,纳米 TO₂大的比表面积及对 - 萘酚和 - 萘酚的强 吸附作用,使电极表面浓度增加,从而产生较大的 氧化峰电流。



试验表明,随着扫描速度的增加, - 萘酚和 - 萘酚的氧化峰电流均迅速增加,在 20 mV/s~ 300 mV/s范围内,氧化峰电流与扫描速度成正比, 表明二者在修饰电极上的氧化过程受吸附控制。 同时,在上述范围内,二者的氧化峰电位随扫描速 度的增加而发生正移,峰电位与扫描速度的对数呈 良好的线性关系,回归方程分别为:

$$E_{pa} = 0.529 + 0.045 \ln v(r=0.997, - 5\%)$$
(1)

$$E_{\rm pa} = 0.702 + 0.042 \ln v (r = 0.997, - 5\%)$$

对于受吸附控制的完全不可逆反应,氧化峰电 位 (*E*_{pa})与扫描速度 (*v*)遵循以下关系式^[9-10]:

$$E_{\text{pa}} = E^{0} + \frac{RT}{(1 -)nF} \ln \frac{RTK_{\text{s}}}{(1 -)nF} + \frac{RT}{(1 -)nF} \ln v$$
(3)

根据式 (1)和式 (3),得到 (1 -) n = 0 611, 对于不可逆过程, 通常取 0 5,求得 n = 1。因此,

- 萘酚的电极过程为一电子过程。

同理,由式 (2)和式 (3),得到 (1 -) *n* = 0 693,求得 *n* = 1。因此, - 萘酚的电极过程也为 一电子过程。

2 3 支持电解质和 pH值的影响

分别考察了不同支持电解质如磷酸氢二钠 - 磷酸二氢钠、磷酸氢二钠 - 柠檬酸、NaAc - HAc, B. R缓冲溶液、磷酸二氢钾 - 氢氧化钠、硼酸 - 氯 化钾等对 - 萘酚和 - 萘酚在 TD₂ - MWNTs复 合膜修饰电极上氧化峰电位和峰电流的影响,结果 发现,在 NaAc - HAc缓冲溶液中,二者的氧化峰电 流最大且峰形较好。因此,该试验选择 NaAc -HAc缓冲溶液为支持电解质。

研究了 NaAc - HAc缓冲溶液 pH值对 - 萘酚和 - 萘酚氧化行为的影响,结果表明,二者的氧化峰电流随 pH值的增加均为先增大后减小,

- 萘酚的氧化峰电流在 pH值 = 5. 57时达到最大,

- 萘酚的氧化峰电流在 pH值 =4.52时达到最 大。考虑到当 pH值 =5.57时,二者的氧化峰峰形 较好,且 - 萘酚的氧化峰电流与 pH值 =4.52时 相比下降幅度较小,因而该试验选择最佳 pH值 = 5.57。试验还表明,在 pH值 3.31~5.57范围内, 二者的峰电位均随 pH值的增大而发生负移,说明 其在修饰电极上的电极过程均有质子参与,峰电位 与 pH值服从以下线性回归方程:

$$E_{pa} = 0.757 - 0.054 \text{pH}(r=0.993, - 5\%)$$
(4)

$$E_{pa} = 0.950 - 0.057 pH(r=0.989, - 5\%)$$

(5)

2009年 8月

根据式 (4)和式 (5)中的斜率,由能斯特方程 可知二者的氧化过程均为等电子等质子过程。由 此可判断二者在纳米 TO₂ - MWNTs复合膜修饰 电极表面的电极过程均为一电子一质子的氧化过 程,推测是二者苯环上活性较强的酚羟基被氧化成 羰基。pH值对 - 萘酚和 - 萘酚氧化峰电位的 影响见图 2。



图 2 pH值对氧化峰电位的影响

2.4 修饰剂用量和富集条件的影响

研究了修饰剂用量和富集条件对 - 萘酚和

- 萘酚在复合膜修饰电极上电化学行为的影响, 结果表明,随着修饰剂用量增加,二者的氧化峰电 流变化趋势一致,均为先增大后减小,在 3 µL时达 到最大;富集电位在 - 0.3 V ~ 0.20 V之间变化 时,二者的氧化峰电流均无明显变化,说明富集电 位不影响其伏安响应,因而该试验选择在开路条件 下富集。试验还发现,富集时间对氧化峰电流有影 响,在 3 min内,随富集时间增加,二者的氧化峰电 流不断增大,超过 3 min,峰电流变化趋于平稳,说 明此时达到了饱和吸附,富集时间再增加对氧化峰 电流贡献不大。因此,该试验选择修饰剂用量为 3 µL,富集时间为 3 min。

2.5 表面活性剂的影响

在含有 - 萘酚和 - 萘酚的 NaAc - HAc缓 冲溶液中,分别加入一定量的十二烷基苯磺酸钠 (SDBS,阴离子表面活性剂)和十六烷基三甲基溴 化铵(CTAB,阳离子表面活性剂),采用 DPV 法研 究了其影响。试验表明,CTAB对二者的氧化起到 了显著的增敏作用,随着其浓度增加,氧化峰电流

不断增大,超过 2 ×10⁻⁴ mol/L 后,峰电流开始逐 渐减小,可能是电极表面膜电阻加大,导致电流减 小;而 SDB S加入后,二者的氧化峰电流反而降低。

研究表面活性剂对萘酚氧化峰电流的影响机 理,可能是由于 CTAB属于含碳长链的阳离子表面 活性剂,其亲水的极性端易于吸附在玻碳电极表面 形成双层吸附膜,从而使其内层的亲水端指向玻碳 电极表面,外层的亲水端指向水溶液,内外层长链 憎水端相对形成带正电荷的膜。萘酚在水溶液中 可电离出萘酚阴离子,通过静电引力作用,更容易 结合到带正电的 CTAB 膜上,从而使萘酚在电极表 面的浓度升高,氧化电流相应增大。而阴离子表面 活性剂 SDBS与萘酚阴离子之间存在静电斥力,导 致氧化峰电流降低。

2.6 工作曲线与检出限

由于 - 萘酚和 - 萘酚在复合膜修饰电极 上的氧化峰电位相差 154 mV,所以可实现二者的 同时测定。 - 萘酚和 - 萘酚分别在 8.3 × 10^{-7} mol/L ~ 1.0 ×10⁻⁵ mol/L和 7.8 ×10⁻⁷ mol/L ~ 1.0 ×10⁻⁵ mol/L范围内,浓度 (µmol/L)与氧化 峰电流 (µA)呈良好的线性关系,工作曲线分别 为: *I* = 0 551 6 + 0 117 2*c* (*r* = 0 998 4); *I* = 0 854 1 + 0 101 0*c* (*r* = 0 999 5)。

开路富集 3 min, - 萘酚和 - 萘酚的检出限 分别为 3.5 ×10⁻⁷ mol/L和 2.3 ×10⁻⁷ mol/L。 2.7 修饰电极的重现性与稳定性

使用同一个修饰电极对 5 ×10⁻⁶ mol/L - 萘 酚溶液平行测定 7次,峰电流的相对标准偏差为 3 3%,重现性较好。使用后的修饰电极在空白底 液中循环伏安扫描 20圈,恢复电极催化活性,置 4 冷藏保存 10 d,再次使用时电流响应仅降低 2 8%,说明该修饰电极具有较长的使用寿命和良 好的稳定性。

2.8 干扰试验

在最佳试验条件下,控制相对误差为 ±5%,大 量常见无机离子如 200倍的 $K^+ \land A^{\dagger +} \land Ca^{2+} \land Cu^{2+} \land$ $Fe^{2+} \land Mg^{2+} \land CI^- \land NO_3^- \land SO_4^{2-} 对测定无干扰, 1.5 倍$ 的苯酚、邻苯二酚和 3倍的间苯二酚对测定有干扰。

2.9 模拟水样测定

室温下在自来水中加入一定量的 - 萘酚和

- 萘酚,制成模拟水样,在上述条件下测定(*n* = 5),结果见表 1。

表 1 模拟水样测定结果

样 品 ⁻	加入量		检出量		回收率	
	$c/(\mu mol \cdot L^{-1})$		$c/(\mu mol \cdot L^{-1})$		/ %	
	- 萘酚	- 萘酚	- 萘酚	- 萘酚	- 萘酚	- 萘酚
1	3. 00	3.40	2. 95	3. 32	98.3	97.6
2	4.80	5. 60	4.82	5. 58	100	99.6
3	9.00	9.60	9.13	9.65	101	101

3 结语

采用纳米 TD₂ - 碳纳米管复合膜修饰电极伏 安法同时测定水中 - 萘酚和 - 萘酚 ,方法灵敏 度高 ,稳定性好 ,符合水质分析的要求。

[参考文献]

- [1] 胡敬田,杨景和,周广军,等.荧光同步扫描-双波长标准加 入法同时测定 萘酚和 萘酚[J].分析化学,1996,24
 (9):1059-1061.
- [2] 张孝松,林长山,何天敬,等.反相高效液相色谱法同时测定 1-萘酚和2-萘酚[J].化学试剂,1989,11(3):129-131.
- [3] PREUSS R, ANGERER J. Simultaneous determination of 1- and 2-naphthol in human urine using on-line clean-up column-switching liquid chromatography-fluorescence detection [J]. Journal of Chromatography B, 2004, 801 (2): 307 - 316.
- [4] ALGAR SO, MARTOSN R, D'AZA M. A continuous flow system combined with a sensing fluorimetric transductor for the determination of -naphthol[J]. Microchemical Journal, 2002, 73 (3): 279 - 285.
- [5] LOPEZ M H, GONZALEZ M A. Synchronous-derivative phosphorimetric determination of 1- and 2-naphthol in irrigation water by employing -cyclodextrin [J]. Talanta, 1999, 49 (3): 679
 - 689.
- [6] 孙伟,韩军英. 萘酚的电化学性质及示差脉冲伏安法测定[J].化学分析计量,2003,12(4):13-15.
- [7] 郑兴宝. 流动注射法测定水和废水中的挥发酚 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(4): 23 24.
- [8] 吴康兵.碳纳米管化学修饰电极的制备、表征及分析应用研究[D].武汉:武汉大学,2004:42.
- [9] LAV RON E General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems[J]. J. Electroanal Chem., 1979(101): 19 - 28.
- [10] LAV RON E Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry [J]. J. Electroanal Chem., 1974 (52): 355 - 393.

- 39 —