

# TiO<sub>2</sub> /HAP/MWCNT 纳米复合薄膜修饰电极伏安法测定 工业废水中邻苯二胺

李俊华\*<sup>1,2</sup> 邝代治<sup>1,2</sup> 冯泳兰<sup>1,2</sup> 刘梦琴<sup>1,2</sup>

( 衡阳师范学院化学与材料科学系<sup>1</sup>, 功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室<sup>2</sup>, 衡阳 421008)

**摘要** 利用壳聚糖溶液分散纳米二氧化钛( TiO<sub>2</sub> )、纳米羟基磷灰石( HAP )和多壁碳纳米管( MWCNT )制备了新型纳米复合薄膜修饰电极。基于此电极建立了一种无汞、高灵敏度测定痕量邻苯二胺( *o*-PDA )的方法。采用扫描电镜( SCE )、循环伏安( CV )和交流阻抗( EIS )等方法对修饰电极进行了表征;并研究了 *o*-PDA 在修饰电极上的电化学反应和动力学性质。结果表明 *o*-PDA 在 TiO<sub>2</sub> /HAP/MWCNT 修饰电极上出现了灵敏的氧化峰(  $E_{pa} = 0.538\text{V}$  ),说明纳米复合薄膜对 *o*-PDA 的氧化有较好的协同催化作用;氧化过程是一个 2 电子和 2 质子参与的不可逆过程,电极过程受到扩散步骤控制,其标准速率常数为  $1701\text{ s}^{-1}$ ;利用此氧化峰可以进行痕量 *o*-PDA 的检测,其峰电流与 *o*-PDA 浓度在  $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$  范围内呈良好的线性关系,相关系数为 0.9976,检出限可达  $1.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ ;复合薄膜修饰电极稳定性较好,可用于工业废水中 *o*-PDA 的现场快速检测,加标回收率在 98.6% ~ 104.6% 之间。

**关键词** 纳米二氧化钛; 纳米羟基磷灰石; 碳纳米管; 化学修饰电极; 邻苯二胺

## 1 引言

邻苯二胺( *o*-PDA )是一种重要的精细化工中间体,用作农药中间体时是多菌灵和甲基硫菌灵的原药,也用于阳离子染料和还原染料的生产;它还能用于橡胶防老剂、毛皮染料、显影剂及表面活性剂等化工产品的生产<sup>[1]</sup>。*o*-PDA 毒性较强,具有致癌性和致畸性(大鼠经口半致死剂量 LD<sub>50</sub> 为 1070 mg/kg),对生态环境及人体健康危害极大,被最早列入我国 14 类环境污染黑名单。目前,监测 *o*-PDA 的方法主要有双电流滴定法<sup>[1]</sup>、分光光度法<sup>[2]</sup>、毛细管电泳安培法<sup>[3]</sup>和胶束电动毛细管色谱法<sup>[4]</sup>等。这些测定方法虽然十分重要,但所使用的仪器价值较高、试剂消耗量大,不能满足现场快速检测的需求。电化学测定方法具有灵敏度高、操作简单并且花费较少等优点,可以应用于污染物的快速检测。

碳纳米管( CNTs )由于其具有明显的量子效应、大的比表面积、高的稳定性以及强的吸附特性而成为研究热点<sup>[5-7]</sup>。将 CNTs 应用于电化学传感器制备中不仅能降低底物的过电位、促进电子传递、增大电流响应,对其进行酸化处理后还能对某些物质产生特有的吸附或催化效应<sup>[8]</sup>。纳米 TiO<sub>2</sub> 具有颗粒小、比表面积大、磁性强、光催化性能和吸收性能好等优点,还兼具表面活性大、热导性和分散性好、所制悬浮液稳定以及对人体无害等诸多优越性能<sup>[9]</sup>,而被广泛地应用于光催化降解有机物、太阳能电池组装和高活性修饰电极制备等领域。羟基磷灰石( HAP )无毒且具有多孔结构和较强吸附能力,可应用于电化学传感器的制备<sup>[10]</sup>。本研究以纳米 TiO<sub>2</sub>、纳米 HAP 和多壁碳纳米管( MWCNT )为主要载体,将其分散到壳聚糖溶液中形成纳米复合薄膜;基于 TiO<sub>2</sub> /HAP/MWCNT 纳米复合薄膜修饰玻碳电极( Glassy carbon electrode, GCE )建立了现场快速测定 *o*-PDA 的电化学方法;采用各种电化学方法考察了修饰电极的电化学性能。采用本方法对工业废水中 *o*-PDA 含量进行了测定,结果令人满意。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

CHI660D 型电化学工作站(上海辰华仪器公司); JSm6700F 型场发射扫描电镜(日本 JEOL 公司);

2011-04-17 收稿; 2011-06-15 接受

本文系湖南省教育厅创新平台开放基金( Nos. 09K099, 10K010 )和衡阳市科技局工业科技支撑计划项目( Nos. 2009KG23, 2009KG50 )资助

\* E-mail: junhua325@yahoo.com.cn

超声波清洗机(宁波海曙科生超声设备公司); pH S-3C 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)。

MWCNT(纯度 >95% ,深圳纳米港公司); 纳米  $\text{TiO}_2$ (纯度 >99% ,德国 Digussa 公司); 壳聚糖(脱乙酰度 75% ~ 85% ,Sigma 公司); *o*-PDA ,  $\text{CaCl}_2$  ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{NaOH}$ (分析纯 ,天津大茂化学试剂厂);  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$  缓冲溶液(PBS); 其它试剂均为分析纯 ,实验用水为二次蒸馏水。

## 2.2 修饰电极的制备及活化

制备纳米 HAP: 将适量  $\text{H}_3\text{PO}_4$  加入烧杯中 ,用  $\text{NaOH}$  调至 pH 9 ~ 13 后 ,边搅拌边缓慢加入  $\text{CaCl}_2$  溶液 ,同时加入适量表面活性剂 ,抑制晶粒的长大; 将反应液移入高压釜中 ,设定反应温度为 200  $^\circ\text{C}$  ,反应 10 h 后 ,溶液进行离心、洗涤、干燥 ,收集待用。MWCNT 使用前先进行纯化处理<sup>[8]</sup>。裸 GCE( $\Phi = 3$  mm) 依次用 0.3 和 0.05  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉抛光成镜面 ,用无水乙醇、 $\text{HNO}_3$ (1: 1, V/V) 和水超声清洗待用。取处理过的 MWCNT 和纳米 HAP 以及纳米  $\text{TiO}_2$  各 2 mg ,加入到 20 mL 0.2% 壳聚糖溶液中 ,超声分散 30 min ,取此悬浊液 5  $\mu\text{L}$  均匀滴加在处理好的 GCE 表面上 ,用红外灯烘干即得  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}/\text{GCE}$ 。为了进行比较 ,分别将纳米  $\text{TiO}_2$ 、纳米 HAP 和 MWCNT 单独分散 ,按上述方法制成  $\text{TiO}_2/\text{GCE}$ 、 $\text{HAP}/\text{GCE}$  和  $\text{MWCNT}/\text{GCE}$  待用。修饰电极每次测量后在空白 PBS 底液于 1.0 ~ -1.0 V 之间进行 CV 扫描 ,至曲线无明显氧化峰 ,以除去沉积在复合薄膜中的 *o*-PDA ,然后进行下一次测量。

## 2.3 实验方法

以裸电极和不同修饰电极为工作电极 ,铂片电极为辅助电极 ,饱和甘汞电极(SCE) 为参比电极组成三电极体系 ,进行交流阻抗(EIS)、循环伏安法(CV) 和示差脉冲伏安(DPV) 测定 ,记录相应的实验曲线; 实验前溶液通  $\text{N}_2$  除氧 15 min ,测量过程中保持  $\text{N}_2$  在溶液上方; 实验在 0  $^\circ\text{C}$  下进行。

# 3 结果与讨论

## 3.1 修饰电极表面形貌分析

采用扫描电子显微镜观察不同修饰电极表面的形态变化。图 1 中 a ~ d 分别为 MWCNT , HAP ,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}$  薄膜放大 10 万倍后的扫描电镜图。从图 1 可见 ,MWCNT 呈线条状 ,HAP 呈管点状 , $\text{TiO}_2$  呈球形状; 而  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}$  膜则像花簇一样展开 ,MWCNT 和 HAP 类似花杆和花枝 , $\text{TiO}_2$  类似花蕾 ,纳米复合薄膜在整体上呈现出三维网状结构 ,这种多孔网状的结构非常适合被测物质的吸附和固定。3 种纳米材料在壳聚糖溶液中超声 30 min 后静止放置 2 个月也未出现团聚现象 ,说明该溶液能将它们很好地分散。纳米材料直径多在 20 ~ 60 nm 范围内 ,能很好地形成纳米复合膜; 加上壳聚糖本身也有较好的成膜性 ,使得形成的纳米复合膜与电极表面结合紧密 ,增大了电子传递速率 ,显著提高了复合薄膜修饰电极的催化性能。

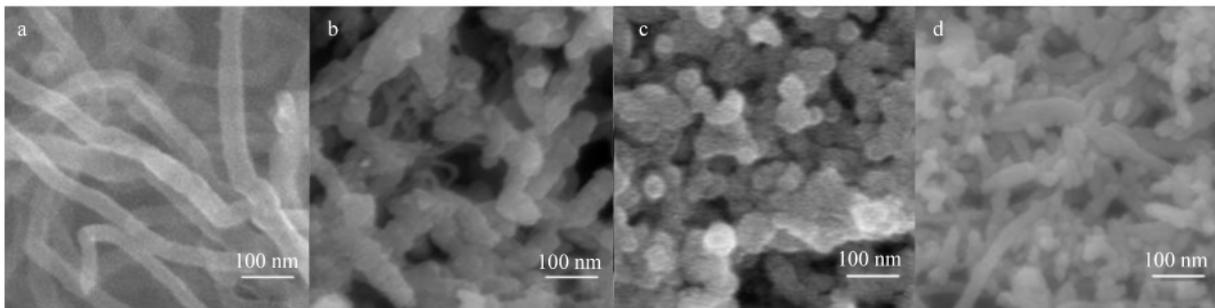


图 1 MWCNT( a ) ,HAP( b ) , $\text{TiO}_2$ ( c ) 和  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}$ ( d ) 薄膜的 SEM 图(  $\times 100000$  )

Fig.1 SEM images of MWCNT( a ) ,hydroxylapatite ( HAP ) ( b ) , $\text{TiO}_2$ ( c ) and  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}$  ( d ) films(  $\times 100000$  )

## 3.2 电极制备过程的电化学表征

电化学中常采用 EIS 的阻抗谱变化表征电极表面的修饰过程 ,EIS 的半圆直径代表电极表面电子转移阻抗( $R_{ct}$ ) 的相对大小。图 2 表示以 2.5 mmol/L  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  为探针 ,不同电极在 0.1 mol/L KCl 底液中的 EIS 谱。从图 2 可见 ,探针离子在裸 GCE( a ) 和  $\text{TiO}_2/\text{GCE}$ ( b ) 上近似出现了一条直线 ,未

见半圆形电子阻抗谱形成,说明此时电子很容易到达电极表面,未修饰电极和  $\text{TiO}_2$  膜修饰电极的电化学阻抗很小,其电极过程主要受扩散步骤控制。在  $\text{HAP}/\text{GCE}$  (c),  $\text{MWCNT}/\text{GCE}$  (d) 和  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}/\text{GCE}$  (e) 上,探针离子于高频区出现一个半圆,对应电化学极化;随后低频区出现一条直线,对应于浓差极化。探针离子在  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}/\text{GCE}$  上的电化学阻抗值  $R_{\text{et}}$  小于其在  $\text{HAP}/\text{GCE}$  上的  $R_{\text{et}}$ ,但大于其在  $\text{MWCNT}/\text{GCE}$  上的  $R_{\text{et}}$ ,说明  $\text{HAP}$  膜的电子转移阻抗最大, $\text{MWCNT}$  膜的电子阻抗最小,复合膜的阻抗位于两者之间;阻抗的变化正好说明纳米复合膜成功地修饰在电极表面;同时也说明纳米复合膜中随  $\text{TiO}_2$  和  $\text{MWCNT}$  的加入利于电极表面与活性物质之间形成电子通道,从而提高了电子在复合薄膜修饰电极上的转移速率;虽  $\text{HAP}$  提高电子转移速率能力相对小一些,但  $\text{HAP}$  和  $\text{MWCNT}$  的加入有利于薄膜形成多孔网状结构,从而有利于更多的活性物质吸附在电极表面。

为考察修饰电极的电化学性能,在相同底液中作循环伏安研究(图 3)。从图 3 可见,探针离子在  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}/\text{GCE}$  (e) 上的氧化还原峰电流远大于其在裸  $\text{GCE}$  (a),  $\text{TiO}_2/\text{GCE}$  (b),  $\text{HAP}/\text{GCE}$  (c) 和  $\text{MWCNT}/\text{GCE}$  (d) 上的氧化还原峰电流;这说明电子在复合薄膜修饰电极上的转移速率最快,利于活性物质发生氧化还原反应,从而使得氧化还原峰电流急剧增加。同时在  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}/\text{GCE}$  上的氧化和还原峰电流大小相近,峰电位差较小,说明探针离子在此修饰电极上的电化学反应是一个可逆过程。在不同扫速下,可根据 Randles-Sevcik 方程<sup>[11]</sup> 计算修饰电极的有效表面积:

$$I_{\text{pa}} = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_{\text{R}}^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (1)$$

其中  $I_{\text{pa}}$  为阳极峰电流,  $n$  为电子转移数,  $A$  为电极表面积,  $D_{\text{R}}$  为扩散系数,  $C_0$  为溶液本体浓度,  $v$  为电位扫速。对于  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $n = 1$ ,  $D_{\text{R}} = 7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 通过计算可知  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}/\text{GCE}$  的有效表面积为  $0.0813 \text{ cm}^2$ ; 相比  $\text{HAP}/\text{GCE}$  ( $0.0395 \text{ cm}^2$ ),  $\text{TiO}_2/\text{GCE}$  ( $0.0441 \text{ cm}^2$ ) 和  $\text{MWCNT}/\text{GCE}$  ( $0.0561 \text{ cm}^2$ ) 的表面积分别增加约 106%, 84% 和 45%, 说明由 3 种纳米材料构成的复合薄膜具有最大的比表面积和更多的活性位点。

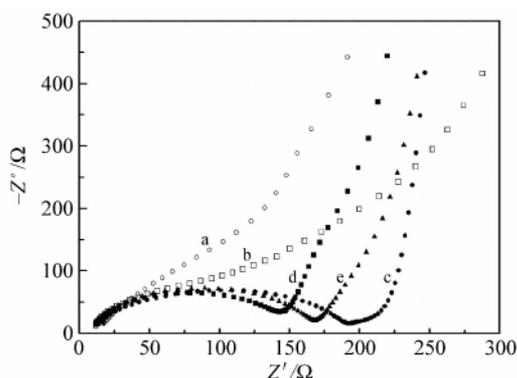


图 2 裸  $\text{GCE}$  (a),  $\text{TiO}_2/\text{GCE}$  (b),  $\text{HAP}/\text{GCE}$  (c),  $\text{MWCNT}/\text{GCE}$  (d) 和  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}/\text{GCE}$  (e) 的交流阻抗图

Fig. 2 Alternating current impedance (EIS) of bare  $\text{GCE}$  (a),  $\text{TiO}_2/\text{GCE}$  (b),  $\text{HAP}/\text{GCE}$  (c),  $\text{MWCNT}/\text{GCE}$  (d) and  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}/\text{GCE}$  (e)

频率范围(Frequency range):  $0.1 \sim 10^5 \text{ Hz}$ ; 偏置电位(Applied potential):  $0.2 \text{ V}$ 。

### 3.3 修饰电极的电催化性能

将裸电极和 4 种新制修饰电极置于含有  $1.0 \text{ mmol/L}$   $o$ -PDA 的 PBS 底液 (pH 6.8) 中,在  $0.2 \text{ V}$  电位下富集  $100 \text{ s}$ ,以  $0.05 \text{ V/s}$  的扫速作循环伏安扫描。从图 4 可知  $o$ -PDA 在裸  $\text{GCE}$  (a),  $\text{TiO}_2/\text{GCE}$  (b) 和  $\text{HAP}/\text{GCE}$  (c) 上均未出现较为明显的氧化还原峰,说明这 3 种电极对  $o$ -PDA 氧化的催化作用非常小;而其在  $\text{MWCNT}/\text{GCE}$  (d) 和  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}/\text{GCE}$  (e) 上出现一个明显氧化峰,峰电位分别为  $0.482$  和  $0.538 \text{ V}$ ,说明这两种电极对  $o$ -PDA 的氧化有一定催化作用。相比  $\text{MWCNT}/\text{GCE}$   $o$ -PDA 在纳

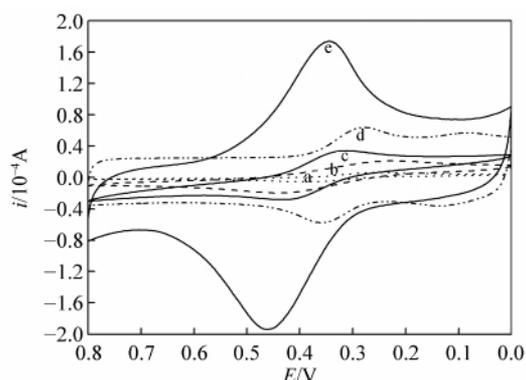


图 3 裸  $\text{GCE}$  (a),  $\text{TiO}_2/\text{GCE}$  (b),  $\text{HAP}/\text{GCE}$  (c),  $\text{MWCNT}/\text{GCE}$  (d) 和  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}/\text{GCE}$  (e) 的循环伏安图

Fig. 3 CVs of bare  $\text{GCE}$  (a),  $\text{TiO}_2/\text{GCE}$  (b),  $\text{HAP}/\text{GCE}$  (c),  $\text{MWCNT}/\text{GCE}$  (d) and  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}/\text{GCE}$  (e) 扫速(Scan rate):  $0.05 \text{ V/s}$ 。

米复合膜修饰电极上的氧化峰电位正移 56 mV,峰型较好且峰电流明显增加。较大的氧化过电位说明了 TiO<sub>2</sub>/HAP/MWCNT 膜对 *o*-PDA 有着较好的吸附作用;根据电化学与热力学间的关系式  $\Delta G = -nFE = -RT \ln K$  得  $\ln(K_2/K_1) = (nF/RT) \Delta E$  取  $n=2$  进行计算可知,*o*-PDA 与复合膜间的吸附(缔合)常数  $K_2$  比其与 MWCNT 膜的吸附(缔合)常数  $K_1$  大约 108 倍;同时较大的氧化峰电流也说明电子在复合膜上转移速率较快,其对 *o*-PDA 电催化性能最好。

为近一步比较 MWCNT 和 TiO<sub>2</sub>/HAP/MWCNT 薄膜单位修饰量对 *o*-PDA 的催化效果,可通过催化效率的计算进行定量比较;即

$$\eta_{\text{cat}} = (i_{\text{pa}2} - i_{\text{pa}1}) / (Q_{\text{f}2} - Q_{\text{f}1}) \quad (2)$$

其中,  $\eta_{\text{cat}}$  为催化效率,  $i_{\text{pa}2}$  和  $i_{\text{pa}1}$  分别为被催化物质在复合膜修饰电极和 MWCNT 修饰电极上的氧化峰电流,  $Q_{\text{f}2}$  和  $Q_{\text{f}1}$  分别为对应膜自身氧化峰的积分电量,正比于修饰物质的电活性单元的数量。与 MWCNT 膜相比, TiO<sub>2</sub>/HAP/MWCNT 膜对 *o*-PDA 的氧化催化效率提高了约 12 倍。这主要是因为纳米复合膜三维多孔结构提高了活性中心密度,即其与底物有效接触面积增大,同时此膜具有的更好的电化学可逆性,有利于电荷传输,加速电子转移速率,从而使催化氧化峰电流大大增加。图 4d 和图 4e 未出现还原峰,说明 *o*-PDA 在这两种电极上电催化氧化过程是不可逆过程。实验表明,在空白 PBS 底液中 TiO<sub>2</sub>/HAP/MWCNT/GCE 未出现氧化峰;当 PBS 底液中含有 *o*-PDA 时出现一个氧化峰;说明此峰对应 *o*-PDA 的氧化,利用此氧化峰可测定痕量 *o*-PDA。图 4f 和图 4g 表示了对苯二胺(*p*-PDA) 和间苯二胺(*m*PDA) 在本实验条件下无明显氧化峰出现,对本实验测定无影响;这因为 *p*-PDA 在较低的电位(0~0.2 V) 下即可氧化<sup>[12]</sup>;而 *m*PDA 的电催化氧化需较低的 pH 值(1.0~3.5)<sup>[13]</sup>。

### 3.4 *o*-PDA 测定的优化条件

**3.4.1 支持电解质及 pH 值的影响** 以 TiO<sub>2</sub>/HAP/MWCNT/GCE 为工作电极,分别选用含有 1.0 mmol/L *o*-PDA 的 NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl, KCl, KNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaAc-HAc 和 PBS 等溶液作为支持电解质进行电化学测量。结果表明,在 PBS 缓冲液中 *o*-PDA 的氧化峰灵敏度较高,峰型较好,峰电流最大且电极的稳定性较好。在不同 pH 值的 PBS 底液中,考察了 *o*-PDA 在修饰电极上氧化峰电流和峰电位的变化情况。实验表明,在 pH 3.8~7.8 的 PBS 缓冲溶液中 *o*-PDA 在修饰电极上都有响应,且峰电流变化不大;而氧化峰电位随着 pH 值增加而明显负移,说明有质子参与反应。拟合出的氧化峰电位与 pH 值基本呈线性关系(图 5) 线性方程为  $E_p = 0.9978 - 0.0695 \text{ pH}$ , 方程的斜率非常接近于电子数和质子数相等的电化学反应理论值(-0.0592 V/pH)<sup>[14]</sup>。这说明 *o*-PDA 在该复合薄膜修饰电极上的氧化还原反应为等电子质子过程。当 pH > 7.3 时 *o*-PDA 出现沉淀现象; pH 较小时,修饰电极不稳定。因此,本实验选择 pH 6.8 的 PBS 缓冲液作为支持电解质。

**3.4.2 电位扫描速度的影响** 图 6 为 TiO<sub>2</sub>/HAP/MWCNT/GCE 在含 1.0 mmol/L *o*-PDA 的 PBS 底液中(pH = 6.8) 于不同扫速下循环伏安图。随扫描速率的增加,氧化峰电流在增加,且氧化峰电位正移。扫速在 0.02~0.30 V/s 的范围内 *o*-PDA 的氧化峰电流与电位扫描的平方根呈线性相关,线性方程为  $i(10^{-4} \text{ A}) = 3.0798v^{1/2} - 0.2315$  相关系数  $R^2 = 0.9929$ ;表明电极反应受扩散过程控制<sup>[15]</sup>。对于一个不可逆过程,根据 Laviron 公式<sup>[16]</sup>:

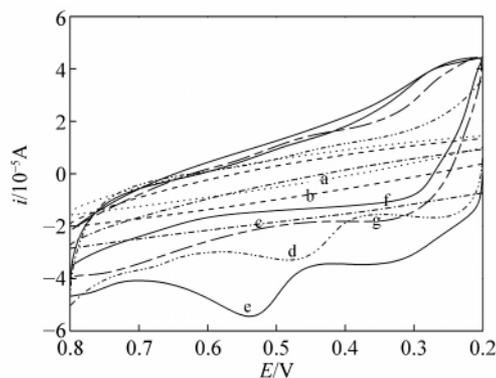


图 4 *o*-PDA 在裸 GCE (a), TiO<sub>2</sub>/GCE (b), HAP/GCE (c), MWCNT/GCE (d), TiO<sub>2</sub>/HAP/MWCNT/GCE (e) 上以及 *p*-PDA (f), *m*PDA (g) 在 TiO<sub>2</sub>/HAP/MWCNT/GCE 上的循环伏安曲线

Fig. 4 CVs of *o*-phenylenediamine (*o*-PDA) at bare GCE (a), TiO<sub>2</sub>/GCE (b), HAP/GCE (c), MWCNT/GCE (d), TiO<sub>2</sub>/HAP/MWCNT/GCE (e), and *p*-PDA (f), *m*PDA (g) at TiO<sub>2</sub>/HAP/MWCNT/GCE

富集电位和时间(Accumulation potential and time): 0.2 V, 100 s; 扫速(Scan rate): 0.05 V/s.

$$E_p = E^0 + \left( \frac{2.303RT}{\alpha n F} \right) \log \left( \frac{RTk^0}{\alpha n F} \right) + \left( \frac{2.303RT}{\alpha n F} \right) \log v \quad (3)$$

其中,  $\alpha$  表示电子转移系数,  $k^0$  为标准速率常数,  $n$  表示电子转移数,  $v$  表示扫描速度,  $E^0$  表示标准电位, 其它符号表示其通常的物理意义。 $\alpha n$  可根据  $E_p$  对  $\log v$  的斜率算出 ( $E_p = 0.6039 + 0.0481 \log v$ ,  $R^2 = 0.9871$ )。此处  $T = 273 \text{ K}$ ,  $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ,  $F = 96480 \text{ C/mol}$ 。通常对于不可逆电极过程,  $\alpha = 0.5$ <sup>[17]</sup>。据此得出 *o*-PDA 氧化反应的  $n = 2.25$ , 电子转移数应取整数值, 故 *o*-PDA 在复合薄膜修饰电极上的氧化反应是一个 2 电子 2 质子参与的过程。如果  $E^0$  已知,  $k^0$  也可根据  $E_p$  对  $\log v$  的截距算出; 而  $E^0$  可以通过  $E_p$  对  $v$  曲线外推到纵坐标得到<sup>[18]</sup>; 据此得出  $E^0 = 0.5292 \text{ V}$ ;  $k^0$  计算为  $1701 \text{ s}^{-1}$ 。

**3.4.3 富集电位和富集时间的影响** 当富集电位在  $-0.5 \sim 0.5 \text{ V}$  变化时, *o*-PDA 在复合膜修饰电极上的氧化峰电流无明显变化。为便于操作, 本实验选择电位扫描起始点电位 ( $0.2 \text{ V}$ ) 为富集电位, 考察富集时间和峰电流的关系。结果表明, 峰电流随富集时间的增加而增大, 但富集时间超过  $100 \text{ s}$  后, 峰电流增加不明显, 因此, 富集时间选用  $100 \text{ s}$ 。

### 3.5 线性关系和检出限

在优化条件下选择示差脉冲伏安法 (DPV) 对 *o*-PDA 进行线性测定。在  $\text{pH} 6.8$  的 PBS 底液中, 当富集电位为  $0.2 \text{ V}$ , 富集时间  $100 \text{ s}$ , 电位增量  $0.01 \text{ V}$ , 振幅  $0.05 \text{ V}$ , 脉冲宽度  $0.2 \text{ s}$ , 脉冲周期  $0.5 \text{ s}$  时, *o*-PDA 氧化峰电流与其浓度在  $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的范围内呈良好的线性关系 (图 7), 线性方程为  $i_p (10^{-4} \text{ A}) = 0.02451C (10^{-5} \text{ mol/L}) - 0.10465$ ; 相关系数为  $0.9976$ 。根据  $DL = K\text{Sb}/r$  可得检出限为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  ( $DL$  为检出限;  $\text{Sb}$  为空白液测定 20 次所得信号标准偏差;  $K$  为根据一定置信水平确定的系数, 本研究中  $K = 3$ ;  $r$  为方法的灵敏度, 即校准曲线的斜率)。

### 3.6 干扰离子的影响和复合薄膜修饰电极的稳定性

在最佳优化条件下, 考察了多种无机离子和有机物质对  $1.0 \text{ mmol/L}$  *o*-PDA 的氧化峰电流的影响。结果表明, 测量误差控制在  $\pm 5\%$  以内,  $500$  倍的  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  等无机离子均不干扰测定;  $10$  倍以内的乙醇、抗坏血酸、尿酸和苯二酚异构体等有机物不干扰测定。

在同一实验条件下, 用相同条件下制备的 6 支修饰电极分别对  $1.0 \text{ mmol/L}$  *o*-PDA 进行测定, 所得结果的相对标准偏差 (RSD) 为  $2.4\%$ ; 用同一修饰电极在 6 个不同时间段对  $1.0 \text{ mmol/L}$  *o*-PDA 进行测定, RSD 为  $1.4\%$ 。结果表明,  $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{MWCNT}/\text{GCE}$  具有较好的稳定性和重现性。

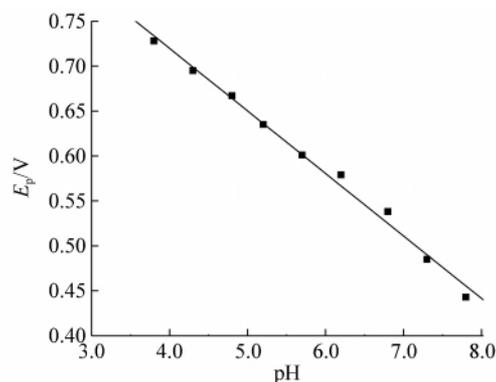


图 5 峰电位  $E_p$  与  $\text{pH}$  的关系

Fig. 5 Relationship between peak potentials  $E_p$  and  $\text{pH}$

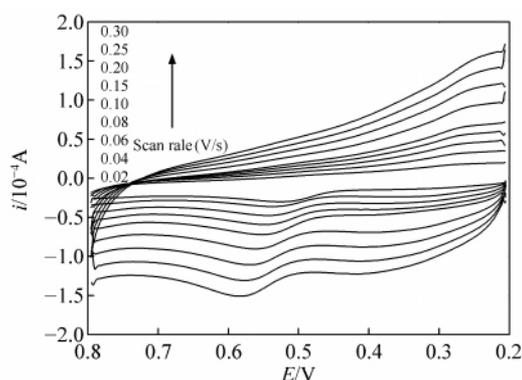


图 6 *o*-PDA 在不同扫速下的循环伏安曲线

Fig. 6 CVs of *o*-PDA at different scan rates ( $0.02 \sim 0.30 \text{ V/s}$ )

富集电位和时间 (Accumulation potential and time):  $0.2 \text{ V}$ ,  $100 \text{ s}$ 。

富集电位和时间 (Accumulation potential and time):  $0.2 \text{ V}$ ,  $100 \text{ s}$ 。

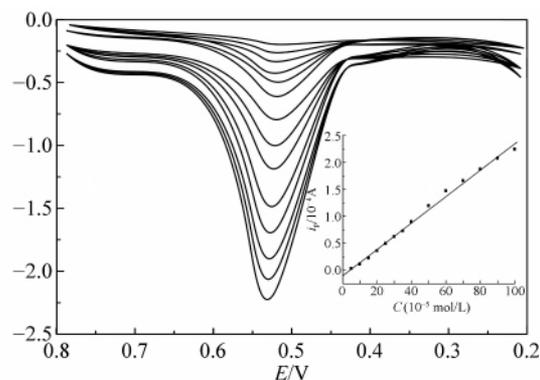


图 7 *o*-PDA 在不同浓度下的示差脉冲伏安曲线

Fig. 7 DPVs of *o*-PDA at different concentrations

富集电位和时间 (Accumulation potential and time):  $0.2 \text{ V}$ ,  $100 \text{ s}$ 。

### 3.7 样品分析

在使用 *o*-PDA 为原料的化工厂中取工业废水 4 份, 每份 1.0 L 过滤后浓缩近干, 用 pH 6.8 的 PBS 稀释至 10 mL 电解池。在本研究确定的实验条件下, 采用 DPV 法测定了废水中 *o*-PDA 的含量, 其平均值为  $3.71 \times 10^{-4}$  mol/L (每个样品测定 5 次, 取平均值)。同时进行了加标回收实验, 回收率在 98.6% ~ 104.6% 之间(表 1), 结果令人满意。

表 1 工业废水中邻苯二胺含量的测定结果

Table 1 Determination results of *o*-phenylenediamine in industrial wastewater

样品号 Sample No.	测得值 Found ( $10^{-4}$ mol/L)	加入量 Added ( $10^{-4}$ mol/L)	总测得值 Total found ( $10^{-4}$ mol/L)	回收率 Recovery (%)	样品号 Sample No.	测得值 Found ( $10^{-4}$ mol/L)	加入量 Added ( $10^{-4}$ mol/L)	总测得值 Total found ( $10^{-4}$ mol/L)	回收率 Recovery (%)
1	2.81	3.0	5.77	98.6	3	3.35	3.0	6.40	101.5
2	3.45	3.0	6.42	99.1	4	5.22	3.0	8.46	104.6

### References

- 1 Wang Y, Yao G, Zhu P, Hu X. *Analyst*, **2011**, 136(4): 829 ~ 834
- 2 ZHA Hong-Ping, DONG Rui-Bin (查红平, 董瑞斌). *Arid Environ. Monitor.* (干旱环境监测), **2007**, 21(3): 132 ~ 134
- 3 Dong S, Chi L, Zhang S, He P, Wang Q, Fang Y. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, 391(2): 653 ~ 659
- 4 Wang, S P, Huang T H. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 534(2): 207 ~ 214
- 5 YE She-Fang, ZHONG Li-Ming, WU Yi-Hui, ZHANG Qi-Qing(叶社芳, 钟李明, 吴艺晖, 张其清). *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2009**, 30(3): 497 ~ 501
- 6 Li J H, Zhang F X, Wang J Q, Xu Z F, Zeng R Y. *Anal. Sci.*, **2009**, 25(5): 653 ~ 657
- 7 ZHOU Na, YANG Tao, JIAO Kui, SONG Cai-Xia(周娜, 杨涛, 焦奎, 宋彩霞). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2010**, 38(3): 301 ~ 306
- 8 Li J H, Kuang D Z, Feng Y L, Zhang F X, Liu M Q. *Microchim. Acta*, **2011**, 172(3): 379 ~ 386
- 9 Jo W K, Kim J T. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 164(1): 360 ~ 366
- 10 Wang B, Zhang J J, Pan Z Y, Tao X Q, Wang H S. *Biosens. Bioelectron.*, **2009**, 24(5): 1141 ~ 1145
- 11 Rezaei B, Damiri S. *Sens. Actuators B*, **2008**, 134(1): 324 ~ 331
- 12 LI Min, YANG Chang-Ying, ZHOU Wen-Kai, ZHU Min (李敏, 杨昌英, 周文凯, 朱敏). *Chinese J. Appl. Chem.* (应用化学), **2010**, 27(9): 1093 ~ 1098
- 13 YANG Shu-Chang, LIU Yong-Jun, WANG Guang-Can (杨书昌, 刘拥军, 王光灿). *Chinese J. Anal. Labo.* (分析实验室), **2010**, 29(5): 98 ~ 101
- 14 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. New York: Wiley, **2001**: 230 ~ 231
- 15 Gosser D K. *Cyclic voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. New York: VCH, **1993**: 43 ~ 44
- 16 Laviron E. *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 101(1): 19 ~ 28
- 17 Li C. *Colloids Surf. B*, **2007**, 55(1): 77 ~ 83
- 18 Wu Y H, Ji X B, Hu S S. *Bioelectrochemistry*, **2004**, 64(1): 91 ~ 97

