ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第3期

Vol.34 No.3

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第34卷 第3期
2013年3月15日

目 次

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

周耀渝[1,2], 汤琳[1,2*], 李贞[1,2], 刘媛媛[1,2], 杨贵德[1,2], 伍梦诗[1,2], 雷晓霞[1,2], 曾光明[1,2]

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 湖南大学环境生物与控制教育部重点实验室, 长沙 410082)

摘要: 通过化学还原的方法合成有序介孔碳负载纳米金粒子, 并构筑有序介孔碳载金/L-赖氨酸/纳米金复合膜修饰玻碳电极; 利用扫描电镜观察介孔碳和介孔碳复合膜的微观结构, 并用循环伏安法、电化学阻抗谱表征自组装电极的过程. 在此基础上用差分脉冲伏安法研究对苯二酚和邻苯二酚混合物在该电极上的电催化氧化, 研制了一种基于有序介孔碳载金/L-赖氨酸/纳米金复合膜修饰电极分别检测对苯二酚和邻苯二酚的传感器. 在最优的实验条件下, 该传感器在对苯二酚和邻苯二酚浓度为 $1\times10^{-6}\sim8\times10^{-4}$ mol·L^{-1} 的范围内具有良好的线性关系, 检出限分别为 3×10^{-7} mol·L^{-1}、7×10^{-7} mol·L^{-1}.

关键词: 有序介孔碳-纳米金粒子; L-赖氨酸; 对苯二酚; 邻苯二酚; 电化学传感器

中图分类号: X820 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2013)03-1211-07

Preparation of OMC-Au/L-Lysine/Au Modified Glassy Carbon Electrode and the Study on Its Detection Response to Hydroquinone and Catechol

ZHOU Yao-yu[1,2], TANG Lin[1,2], LI Zhen[1,2], LIU Yuan-yuan[1,2], YANG Gui-de[1,2], WU Meng-shi[1,2], LEI Xiao-xia[1,2], ZENG Guang-ming[1,2]

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control, Ministry of Education, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Ordered mesoporous carbon-Au nanoparticles (OMC-Au) nanocomposites were synthesized by a one-step chemical reduction route, and an OMC-Au/L-Lysine/Au composite film-modified glassy carbon electrode (GCE) was constructed. The microstructure of OMC and OMC-Au/L-Lysine/Au composite films were characterized by SEM, and the preparation process of OMC-Au/L-Lysine/Au modified glassy carbon electrode was investigated using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The electrocatalytic oxidation of hydroquinone and catechol on the modified electrode was discussed by differential pulse voltammetry in this study, and a sensor for separate determination of hydroquinone and catechol based on OMC-Au/L-Lysine/Au modified glassy carbon electrode was developed. Under the optimal conditions, the cathodic peak current was linearly related to hydroquinone concentration over ranges from 1.0×10^{-6} mol·L^{-1} to 8.0×10^{-4} mol·L^{-1} with a detection limit of 3.0×10^{-7} mol·L^{-1}, and linearly related to catechol concentration from 1.0×10^{-7} mol·L^{-1} to 8.0×10^{-5} mol·L^{-1} with a detection limit of 8.0×10^{-7} mol·L^{-1}.

Key words: ordered mesoporous carbon-Au nanoparticles; L-Lysine; hydroquinone; catechol; electrochemical sensor

对苯二酚(hydroquinone, HQ)和邻苯二酚(catechol, CC)是含有二羟基的同分异构体, 其具有高毒性和难于降解而污染环境、危害人体健康[1,2]. 苯二酚物质在环境中广泛存在, 是一种重要的有机化工原料, 在化妆品、染料、制药、农药等行业广泛运用[3,4]. 因此, 研究快速、方便且准确测定其含量的检测方法具有重要意义. 目前, 主要的测定方法有色谱法、紫外分光法[5,6]、同步荧光光谱法[7]、分光光度法[8,9]、导数光度法[10]、流动注射分析法[11], 但是, 这些方法前处理复杂而耗时, 样品基体效应大, 分析周期长, 对工作人员的操作水平要求高且仪器昂贵, 很难在中小型企业中推广应用, 例如: 采用分光光度法检测时, 由于对底物浊度的要求和光干扰物质的影响, 限制了其精确性和使用范围; 采用液相和气相色谱法检测, 检测前需要对样品分离, 分离过程通常需要预处理, 比较繁琐和耗时, 检测仪器比较昂贵, 且不便携带, 不能进行实时检测. 此外, 用酶催化法测定酚类物质也有报道[12~15], 但采用酶催化法测定时, 存在酶固定化过程复杂、酶存活时间短、成本较高且稳定性差等问题.

电化学方法可直接得到电信号, 易传递, 具有设计简单、成本低、易于微型化和多元化、并有多种

收稿日期: 2012-05-24; **修订日期**: 2012-08-01

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-11-0129); 中央高校基本科研业务费专项; 湖南省优秀博士学位论文科研项目; 教育部长江学者有创新团队发展计划项目(IRT0719); 国家自然科学基金项目(51222805, 50608029, 51039001, 50978088)

作者简介: 周耀渝(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境分析化学, E-mail: iluenjor@163.com

* 通讯联系人, E-mail: tanglin@hnu.edu.cn

电化学研究模式可供选择等优点,适合于自动控制和在线、灵敏、快速分析;此外,化学修饰电极制备简单、重现性好、性能稳定、抗干扰性好等优点而更受人们的青睐,将化学修饰电极用于检测酚类物质的方法很多[16~19]. 其中纳米颗粒具有高比表面积、高催化活性、特殊的物理性质及超小性,使其在传感器方面得到广泛的应用. 有序介孔碳(OMC)因其具有大的孔容,巨大的比表面积,规则排列的孔结构和化学稳定性被广泛应用于催化、氢存储、分离提纯、电极材料和吸附大分子等领域[20],但应用于电化学传感器中的研究还较少,相对于碳纳米管,有序介孔碳对某些分子具有更强,更稳定的电化学信号[21]. 其中,纳米金(AuNPs)的高催化活性和能通过自组装形成纳米结构的特点,使其在电化学传感器等研究应用方面有很大的进展[22~25]. 将纳米金组装在用氨基、巯基的修饰膜上是常用的固载纳米金的方法[26,27].

本研究构筑了一种有序介孔碳载金/L-赖氨酸/纳米金复合膜修饰电极,其中 L-赖氨酸在自组装过程中提供氨基,这种固定化过程还未曾有过报道,研发了一种基于该自组装修饰电极的 HQ、CC 传感器,采用循环伏安法、电化学阻抗谱等考察其对 HQ、CC 的检测响应性能,以期为 HQ、CC 的测定提供新方法.

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

嵌段共聚物 P_{123}($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$)购于 Sigma-Aldrich(USA),正硅酸乙酯(TEOS),对苯二酚,邻苯二酚,L-赖氨酸,氯金酸购于天津市大茂化学试剂厂,磷酸盐缓冲溶液(PBS)由 1/15 mol·L 磷酸二氢钾,1/15 $mol\cdot L^{-1}$磷酸氢二钠按比例配取,其它试剂均为分析纯,实验用水为超纯水(18.2 MΩ·cm, Milli-Q purification system). 电化学测定采用上海辰华仪器公司生产的 CHI660B 电化学系统与 50 mL 电解池中的三电极系统相连接. 三电极系统:以自组装修饰电极作为工作电极(即基底电极),饱和甘汞电极作为参比电极,铂片电极作为对电极. 所有工作均在室温(25℃)下完成. 实验用的仪器还包括扫描电子显微镜(JSM-6360LV,日本 JEOL 公司),德国高速台式冷冻离心机(Sigma-4K15,德国 Sigma 公司),实验室 pH 计(PHSJ-3F 型,上海仪电科学仪器股份有限公司),自制的石英管式炉,实验室电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9070,上海市三发科学仪器有限公司),箱式电阻炉(SRJX-4-13,北京市永光明医疗仪器厂).

1.2 合成 OMC 和 OMC-Au

采用 SBA-15 作为硬模板,蔗糖为碳源,根据文献[28,29]的方法加以改进制备 OMC. 以 Pluronic P_{123}($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$)为表面活性剂,正硅酸乙酯(TEOS)为硅源合成硅基分子筛 SBA-15. OMC 的合成以 SBA-15 为模板,蔗糖作为碳源,取 1 g(SBA-15),5 mL 水溶解蔗糖 1.25 g 和 0.14 g H_2SO_4 并加入 SBA-15,混合物在干燥箱 100℃ 中保持 6 h. 随后温度提高至 160℃ 并保持 6 h,使样品的颜色成为黑色. 浓 H_2SO_4 是蔗糖聚合的催化剂. 蔗糖的完全碳化过程是在自制的石英管式炉里进行的. 将复合物盛在自制石英管式炉的恒温区段,再通入惰性气体氮气. 通气 5 min 后以 2 $K\cdot min^{-1}$ 的速率升温到 1 173.15 K 并保持 2 h. 最终复合物两次在 3 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH 溶液中加热至 80℃ 并保持 10 min,使二氧化硅分子筛模板充分去除,过滤出来之后用去离子水洗涤到中性,在 100℃ 下干燥 4 h,即获得有序介孔碳 OMC. 有序介孔碳-金纳米粒子(OMC-Au)的制备过程:取 2 mg OMC 加入到 0.1% 氯金酸(100 mL)中,超声 24 h. 加入 1% 柠檬酸钠 1 mL,1 min 后,加入 1 mL 0.075% 硼氢化钠,超声约 30 min 后,直到溶液的颜色没有改变,然后将黑色的溶液离心,在4 000 $r\cdot min^{-1}$转速下高速旋转,而后用超纯水冲洗,最后放置 80℃ 下干燥.

1.3 GCE/(OMC-Au/L-Lysine/Au)电极的制备

首先取 OMC-Au(1 mg)加入到二甲基甲酰胺(1 mL)中,超声 1 h 直到有黑色的悬浮物质出现,即得到 1.0 $mg\cdot mL^{-1}$的 OMC-Au 悬浮液. 将玻碳电极(GCE,直径为 3 mm)依次用 1.0、0.3、0.05 μm 的氧化铝浆抛光,使之成镜面,依次在无水乙醇和二次蒸馏水中超声处理. 在修饰之前,将玻碳电极置于铁氰溶液中从 -0.2 ~ 0.8 V 进行循环伏安扫描直至得到稳定循环伏安曲线为止. GCE/(OMC-Au/L-Lysine/Au)修饰电极是按照以下程序组装的:在预处理后的 GCE 浸泡在 0.1% 的氯金酸溶液中,用循环伏安法沉积纳米金颗粒,随后将电极冲洗,晾干备用;然后将电极浸泡在 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ 的 L-赖氨酸溶液中,同样用循环伏安法电聚合 L-赖氨酸,随后将电极冲洗,晾干;最后将 5.0 μL,1.0 $mg\cdot mL^{-1}$ 的 OMC-Au 悬浮液滴加到电极表面,晾干,即得到 GCE/(OMC-Au/L-Lysine/Au).

1.4 电化学分析方法

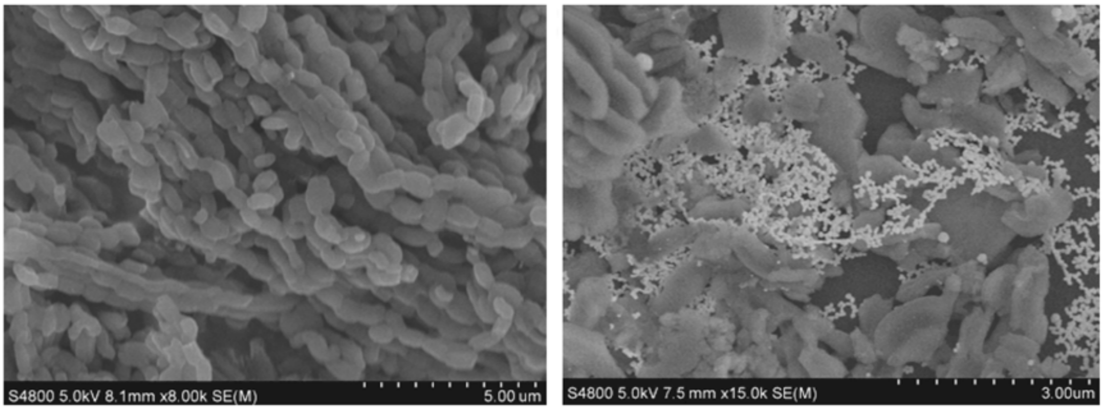
在盛有 10 mL 的 pH 为 6.5 的 PBS 电解池中,

将三电极体系在 －0.2～0.8 V，扫描速率 0.05 $V \cdot s^{-1}$下进行循环伏安扫描；用差分脉冲伏安法(DPV)测量时，扫描速率为 0.1 $V \cdot s^{-1}$，DPV 的振幅为 0.05 V，脉冲宽为 0.05 s，脉冲时间为 0.2 s，静止时间为 2 s. 整个实验过程均在室温下进行.

2　结果与讨论

2.1　OMC-Au/L-Lysine/Au 电极的表征

将制得的 OMC 和 OMC-Au/L-Lysine/Au 电极通过扫描电子显微电镜(SEM)进行表征. 由图 1(a)可知，OMC 粒子大部分为棒状，其长度约为 700～800 nm，宽度约为 300～500 nm；由图 1(b)可知底层的亮点即为自沉积的纳米金颗粒，OMC-Au 和 L-Lysine 依次在纳米金颗粒上面分布，说明有序介孔碳载金/L-赖氨酸/纳米金修饰电极的固定化过程是可行的. L-赖氨酸提供的氨基在电极制备中起关键作用，而 OMC 和金纳米粒子通过加速电子的转移对传感器具有增效作用.



(a) OMC　　(b) DMC-Au/L-Lysine/Au

图 1　OMC 和 OMC-Au/L-Lysine/Au 的 SEM 图

Fig. 1　SEM images of OMC and OMC-Au/L-Lysine/Au composite

此外，实验还通过循环伏安法和电化学阻抗谱法，在含有 5 $mmol \cdot L^{-1}$的 $K_3[Fe(CN)_6]$和 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ KCl 溶液中扫描，对制备电极的过程进行表征. 由图 2(a)可知，氧化峰电位分别为 90.06、79.46、71.83、63.01 μA，不仅表明在自组装 OMC-Au/L-Lysine/Au 电极中各个步骤都是成功的，而且还说明 OMC 和金纳米粒子对传感器都有增效作用；OMC-Au/L-Lysine/Au 中一对氧化还原峰的电位差 ΔE_p 为 98.4 mV，而 GCE 中氧化还原峰的电位差 ΔE_p 为 162.3 mV，表明 OMC-Au/L-Lysine/Au 电极比 GCE 电极具有大的电子表面积，电子传递速度更快.

电化学阻抗谱(EIS)的变化可以用以反映电极表面的电学性质变化，图 2(b)是 GCE、GCE/Au、GCE/Au/L-Lysine、GCE/Au/L-Lysine/OMC-Au 在 $K_3[Fe(CN)_6]$和 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ KCl 溶液中的 EIS 谱图，里面嵌入等效电路图，R_S 溶液电阻，R_{et}是电子转移电阻，R_{dl}为界面电容，R_W 为阻抗. 谱图由一个半

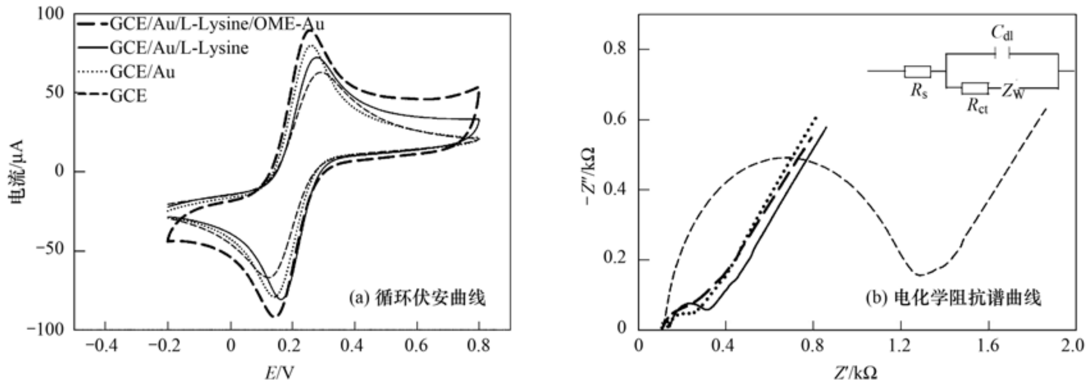


图 2　GCE/Au/L-Lysine/OMC-Au 电极自组装过程中的循环伏安曲线和电化学阻抗谱曲线

Fig. 2　Cyclic voltammetric responses and Electrochemical impedance spectra of the preparation process of OMC-Au/L-Lysine/Au modified glassy carbon electrode

圆和一条直线组成,在电压变化处于高频段时,阻抗谱呈半圆形,对应于电化学体系中界面电子转移受限情况,在电压变化处于低频段时,阻抗谱则呈直线形,对应于电解质溶液扩散受限过程,通过拟合半圆的直径,就可以计算出电子转移电阻 R_{et} 和溶液电阻 R_S[30]. 结果表明 GCE/Au/L-Lysine/OMC-Au 电阻为 117.21 Ω,GCE/Au 电阻为 253.25 Ω,GCE/Au/L-Lysine 电阻为 312.53 Ω,明显小于 GCE 的电阻 1 269.25 Ω. 循环伏安法和电化学阻抗谱法作为电极自组装过程中的两种不同的表征方法,在此实验中都表明 OMC-Au/L-Lysine/Au 电极在自组装过程中各个步骤是成功的,而且 OMC 和 AuNPs 都加速了电子的转移.

2.2 支持电解质 pH 值的影响

支持电解质 PBS 的 pH 值不同将影响电极产氧化峰电流的大小,实验研究了 pH 值在 4.5 ~9.2 范围内变化时与峰电流、峰电位的关系. 图 3(a) 说明,当 pH 值从 4.5 增加到 6.5 时,HQ 和 CC 的氧化峰电流都是增加的,当 pH 为 6.5 时达到最大值,此后随着 pH 值的增加氧化峰电流都减小. 此外,本实验还探究了氧化还原电位与 pH 值的关系,图 3(b) 表明,随着 pH 值的增加,HQ 和 CC 的氧化还原电位都不断减小,同时,两条线近似平行,表明 pH 值的变化对苯二酚两者间的电位差基本稳定. 对苯二酚浓度检测线性拟合方程:

$$E_{pa}(\mathrm{mV}) = 544.0 - 60.8\mathrm{pH} \quad (1)$$

邻苯二酚浓度检测线性拟合方程:

$$E_{pa}(\mathrm{mV}) = 674.5 - 64.8\mathrm{pH} \quad (2)$$

对苯二酚、邻苯二酚线性拟合方程的相关系数分别为0.952 8、0.977 8; 斜率都接近 59 mV, 当斜率接近 59 mV 时表明电解液中是两个电子和两个质子转移产生电流,表明 HQ 或者 CC 的氧化还原反应是两个电子和质子转移的过程. 因此,为了获得最大的灵敏度,pH =6.5 被选作 HQ、CC 检测的最佳条件.

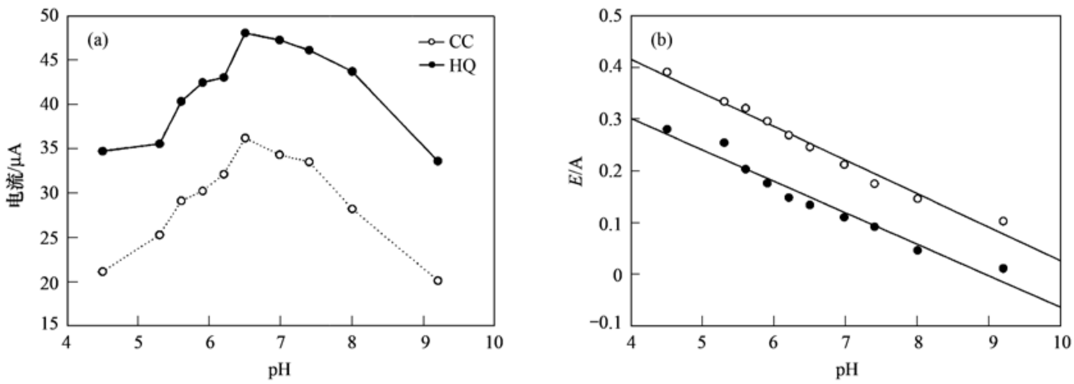


图 3 pH 值与对苯二酚、邻苯二酚氧化峰电流及峰电位的关系

Fig. 3 Diagrams of relationship between pH values and oxidation peak currents and peak potentials of HQ and CC

2.3 邻苯二酚、对苯二酚混合物在修饰电极上的电催化氧化

图 4 是最佳条件下,1.0×10^{-5} mol·L^{-1} HQ、1.0×10^{-5} mol·L^{-1} CC 的混合物在 GCE/Au/L-Lysine/OMC-Au 中的 DPV 图,从中可看出 HQ 和 CC 混合物在修饰电极上电催化氧化峰峰电流分别为 58.639 6 μA 和57.939 6 μA,氧化峰电位分别为 256.594 mV 和 138.244 mV,峰电位不同,电位差 ΔE_p 为 118.35 mV,当两者电位差为 100 ~125 mV 时,可以采用同时检测的方法对 HQ、CC 进行检测[31~40]. 在本实验中即使两者峰电位差达到 118.35 mV,但通过图 4 与图 5 同浓度的 HQ、CC 产生的峰电流 (P_{HQ} =41.39 μA、P_{CC} =53.72 μA) 相比,HQ 和 CC 混合物的峰电流明显增大,尤其是 HQ 的峰电流,而且峰电流有较小的部分重叠,说明两者存在一定的干扰,因此,采用分开检测的方法对 HQ、CC 进行检测.

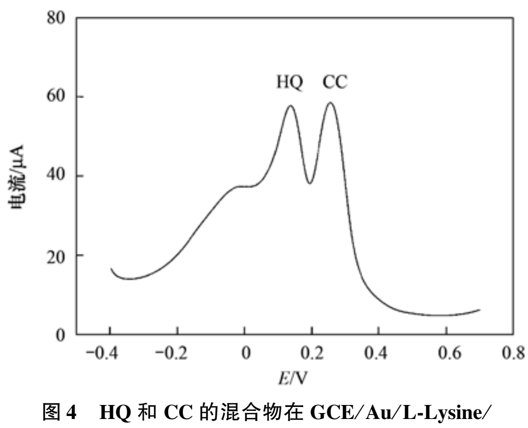
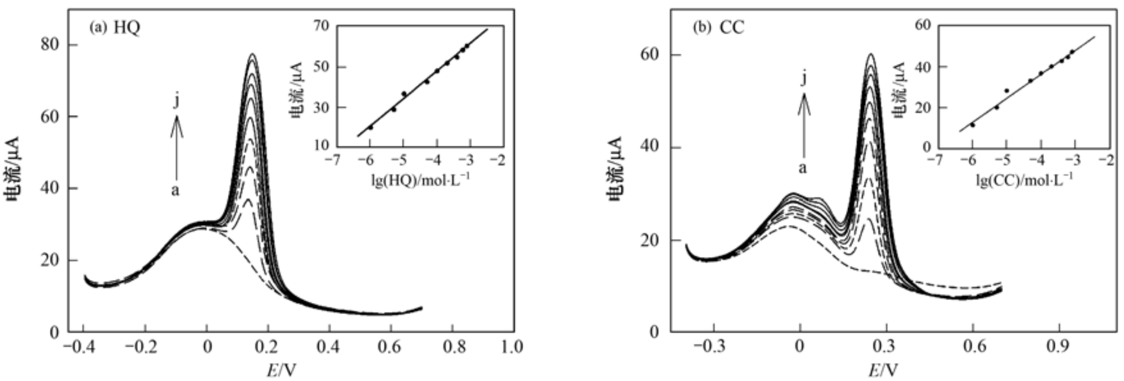


图 4 HQ 和 CC 的混合物在 GCE/Au/L-Lysine/OMC-Au 中的 DPV 图

Fig. 4 Differential pulse voltammograms responses to the mixture of CC and HQ at GCE/Au/L-Lysine/OMC-Au



a～j：0、1×10^{-6}、5×10^{-5}、1×10^{-5}、5×10^{-4}、1×10^{-4}、2×10^{-4}、4×10^{-4}、6×10^{-4}、8×10^{-4} mol·L^{-1}

图 5　HQ 和 CC 的 DPV 图(里面嵌入 DPV 峰电流和 HQ、CC 浓度的对数之间的线性图)

Fig. 5　DPVs for GCE/Au/L-Lysine/OMC-Au in different concentrations

2.4　对苯二酚、邻苯二酚工作曲线的建立和检测限

目前,对 HQ、CC 的检测一般都是采取同时检测的方法,将 HQ(或者 CC)浓度固定,CC(HQ)的按照一定梯度改变;或者将 HQ 和 CC 按等浓度同时加入,虽可做到同时检测两种物质,但 HQ 和 CC 之间影响却难以定量表示,而且在实际环境样品中 HQ 或 CC 的浓度不可能是固定,或者 HQ 和 CC 是等浓度,因此,同时检测存在一定问题. 本研究采用差分脉冲伏安法(DPV)分别对 HQ、CC 进行检测.

从图 5 可看出,在最佳条件下,峰电流大小随着 HQ、CC 浓度(1×10^{-6}～8×10^{-4} mol·L^{-1})的增加而加强,峰电流和 HQ、CC 浓度的对数成线性关系,线性拟合方程和相关系数 R^2 依次为:

$$P_{\mu A} = 109.3846 + 15.5844\lg[HQ] \quad (3)$$

相关系数 $R^2=0.9904$.

$$P_{\mu A} = 83.1685 + 11.706\lg[CC] \quad (4)$$

相关系数 $R^2=0.9821$.

HQ、CC 的检出限分别(空白检测结果的标准方差的 3 倍)为 3×10^{-7} mol·L^{-1}(HQ)、7×10^{-7} mol·L^{-1}(CC). 此外,将不同电化学传感器用于 HQ、CC 的测定进行了比较,如表 1 所示,结果表明,本工作中自组装的电极与其它电极相比虽灵敏度较低,但与其它电极相比,尤其是与介孔碳 CMK-3 修饰玻碳电极、有序介孔碳修饰玻碳电极相比,本研究传感器线性范围都更宽一些.

表 1　不同电化学传感器用于 HQ、CC 测定的比较

Table 1　Performance comparison of the fabricated electrode and other electrodes for hydroquinone and catechol detection

电极	检测方法	线性范围 $\times10^{-6}$/mol·L^{-1}		检测下限 $\times10^{-6}$/mol·L^{-1}		文献
		HQ	CC	HQ	CC	
多壁碳纳米管修饰玻碳电极	DPV	2～100	2～100	0.6	0.6	[31]
单壁碳纳米管修饰玻碳电极	DPV	0.4～10	0.4～10	0.12	0.26	[32]
石墨烯修饰玻碳电极	DPV	1～50	1～50	0.015	0.01	[33]
纳米金/碳纳米纤维/玻碳碳电极	DPV	9～500	5～350	0.86	0.36	[34]
离子液体修饰碳糊电极	DPV	10～1 500	—	4	—	[42]
介孔碳 CMK-3 修饰玻碳电极	DPV	1～30	0.5～35	0.1	0.1	[41]
有序介孔碳修饰玻碳电极	DPV	10～200	10～300	0.076	0.1	[43]
Au/L-Lysine/OMC-Au/GCE	DPV	1～800	1～800	0.3	0.7	本研究

2.5　电化学传感器的稳定性、重现性

本研究对自组装的传感器做了稳定性检测,修饰电极存放于室温空气中,每隔 5 d 用 DPV 法在最佳条件下测 1 次对 HQ、CC 的峰电流,连续 30 d,测得该电极对 HQ、CC 的响应电流值仍保留了初始值的 89% 和 81%. 除了良好的稳定性,该修饰电极还保持了较好的重现性,在最佳条件下,分别对 HQ 浓度 1×10^{-5} mol·L^{-1},CC 浓度 1×10^{-5} mol·L^{-1} 都重复测定 4 次,HQ、CC 相对标准偏差仅为 2.2%、3.1%. 表明该电极具有较好的稳定性和重现性.

2.6　共存物质干扰

笔者对在该修饰电极上测定 HQ、CC 时可能的干扰物进行了考察,结果表明,HQ、CC 两者因峰电位较近会产生较大的干扰,图(4)和图(5)表明,在 HQ(1.0×10^{-5} mol·L^{-1})或 CC(1.0×10^{-5} mol·L^{-1})加入同浓度 CC 或 HQ 中时峰电流有部分

重叠,而且峰电流都增大,产生的信号改变分别达 29.416%、7.283%,而其它无机物如 Na^+、K^+、Cl^-、NO^{3-}、SO_4^{2-}、Al^{3+}几乎不产生干扰,有机物葡萄糖、间苯二酚、硝基酚、苯酚也因峰电位相差大,共存时产生的干扰十分小,在 HQ 或 CC 中加入 25 倍浓度的有机物葡萄糖、间苯二酚、硝基酚、苯酚共存时产生的信号改变小于 5%. 表明该电极有较好的抗干扰能力.

3 结论

(1)本研究构筑了基于 OMC-Au/L-Lysine/Au 复合膜修饰玻碳电极,检测响应性能高,并且可较好的区分对苯二酚和邻苯二酚氧化峰,为 HQ、CC 的测定提供新方法.

(2)该修饰电极结合 DPV 法,对对苯二酚、邻苯二酚检测线性范围为 $1\times10^{-6}\sim8\times10^{-4}$ mol·L^{-1},检出限分别为 3×10^{-7} mol·L^{-1}、7×10^{-7} mol·L^{-1},与不同电化学传感器用于 HQ、CC 测定相比,该修饰电极具有较高的灵敏度和检测线性宽度.

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

参考文献:

[1] 李原婷, 李大伟, 宋伟, 等. 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[J]. 环境科学, 2011, **32**(2): 488-493.

[2] 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.

[3] 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.

[4] Tang L, Zeng G M, Liu J X, *et al*. Catechol determination in compost bioremediation using a laccase sensor and artificial neural networks[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, **391**(2): 679-685.

[5] 张书胜, 梁丽, 袁倬斌. 苯二酚异构体的电动毛细管色谱-玻碳微电极柱上安培检测分析方法研究[J]. 色谱, 1999, **17**(1): 52-54.

[6] Asan A, Isildak I. Determination of major phenolic compounds in water by reversed-phase liquid chromatography after pre-column derivatization with benzoyl chloride [J]. Journal of Chromatography A, 2003, **988**(1): 145-149.

[7] Pistonesi M F, Di Nezio M S, Centurión M E, *et al*. Determination of phenol, resorcinol and hydroquinone in air samples by synchronous fluorescence using partial least-squares (PLS)[J]. Talanta, 2006, **69**(5): 1265-1268.

[8] 陈莉莉, 金继红, 王洪梅. 小波变换-主成分回归分光光度法同时测定邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚三组分[J]. 分析科学学报, 2004, **20**(1): 57-59.

[9] 梁志华, 倪永年. PLS-分光光度法同时测定苯酚、邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚四组份[J]. 南昌大学学报(理科版), 1997, **21**(2): 118-122.

[10] 刘萍, 苏跃增. 因子分析-导数光度法同时测定苯酚、间苯二酚、对苯二酚混合体系的比较[J]. 分析试验室, 1999, **18**(1): 50-53.

[11] Garcia-Mesa J A, Mateos R. Direct automatic determination of bitterness and total phenolic compounds in virgin olive oil using a pH-based flow-injection analysis system [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, **55**(10): 3863-3868.

[12] 吕鹏, 史建国, 冯东, 等. 邻苯二酚双加氧酶传感器的研究[J]. 中国环境科学, 2005, **25**(4): 491-493.

[13] Liu S Q, Yu J H, Ju H X. Renewable phenol biosensor based on a tyrosinase-colloidal gold modified carbon paste electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, **540**(2): 61-67.

[14] Mailley P, Cummings E A, Mailley S, *et al*. Amperometric detection of phenolic compounds by polypyrrole-based composite carbon paste electrodes[J]. Bioelectrochemistry, 2004, **63**(1-2): 291-96.

[15] Rogers K R, Becker J Y, Cembrano J, *et al*. Viscosity and binder composition effects on tyrosinase-based carbon paste electrode for detection of phenol and catechol [J]. Talanta, 2001, **54**(6): 1059-1065.

[16] 李明齐, 何晓英, 蔡铎昌. 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.

[17] 张英, 袁若, 柴雅琴, 等. 纳米金修饰玻碳电极测定邻苯二酚[J]. 理化检验, 2007, **43**(6): 468-471, 475.

[18] 何星存, 李平, 莫金恒. 聚2,6-吡啶二甲酸膜对儿茶酚和对苯二酚电氧化的催化性能及其应用[J]. 化学研究与应用, 2000, **12**(2): 152-155.

[19] 蔡火操, 杜丹, 孙亚楠, 等. L-半胱氨酸自组装膜电极的表征及其对对苯二酚的差分脉冲伏安法测定[J]. 分析科学学报, 2002, **18**(2): 133-136.

[20] Ndamanisha J C, Guo L P, Wang G. Mesoporous carbon functionalized with ferrocenecarboxylic acid and its electrocatalytic properties [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, **113**(1-2): 114-121.

[21] Zhou M, Shang L, Li B L, *et al*. The characteristics of highly ordered mesoporous carbons as electrode material for electrochemical sensing as compared with carbon nanotubes[J]. Electrochemistry Communications, 2008, **10**(6): 859-863.

[22] Liu Y, Wu S, Ju H X, *et al*. Amperometric glucose biosensing of gold nanoparticles and carbon nanotube multilayer membranes [J]. Electroanalysis, 2007, **19**(9): 986-992.

[23] Manso J, Mena M L, Yáñez-Sedeño P, *et al*. Electrochemical biosensors based on colloidal gold-carbon nanotubes composite electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007, **603**(1): 1-7.

[24] Lim S H, Wei J, Lin J Y. Electrochemical genosensing

properties of gold nanoparticle-carbon nanotube hybrid [J]. Chemical Physics Letters, 2004, **400**(4-6): 578-582.

[25] Tang L, Zeng G M, Shen G L, *et al*. Highly sensitive sensor for detection of NADH based on catalytic growth of Au nanoparticles on glassy carbon electrode [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, **393**(6-7): 1677-1684.

[26] Humbert C, Busson B, Abid J P, *et al*. Self-assembled organic monolayers on gold nanoparticles: a study by sum-frequency generation combined with UV-vis spectroscopy [J]. Electrochimica Acta, 2005, **50**(15): 3101-3110.

[27] Kumar S, Zou S Z. Electrooxidation of carbon monoxide and methanol on platinum-overlayer-coated gold nanoparticles: effects of film thickness[J]. Langmuir, 2007, **23**(13): 7365-7371.

[28] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, *et al*. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores[J]. Science, 1998, **279**(5350): 548-552.

[29] Jun S, Jun S H, Ryoo R. *et al*. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, **122**(43): 10712-10713.

[30] Yu X B, Lv R J, Ma Z Q, *et al*. An impedance array biosensor for detection of multiple antibody-antigen interactions [J]. Analyst, 2006, **131**(6): 745-750.

[31] Ding Y P, Liu WL, Wu Q S, *et al*. Direct simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at C-nanotube-modified electrodes by derivative voltammetry [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, **575**(2): 275-280.

[32] 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: Chemical, 2007, **127**(2): 420-425.

[33] 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.

[34] Yu J J, Du W, Zhao F Q, *et al*. High sensitive simultaneous determination of catechol and hydroquinone at mesoporous carbon CMK-3 electrode in comparison with multi-walled carbon nanotubes and Vulcan XC-72 carbon electrodes [J]. Electrochim. Acta, 2009, **54**(3): 984-988.

[35] Ghanem M A. Electrocatalytic activity and simultaneous determination of catechol and hydroquinone at mesoporous platinum electrode [J]. Electrochemistry Communications, 2007, **9**(10): 2501-2506.

[36] Yin H S, Zhang Q M, Zhou Y L, *et al*. Electrochemical behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone at graphene-chitosan composite film modified glassy carbon electrode and their simultaneous determination in water samples[J]. Electrochimica Acta, 2011, **56**(6): 2748-2753.

[37] Bu C H, Liu X H, Zhang Y J, *et al*. A sensor based on the carbon nanotubes-ionic liquid composite for simultaneous determination of hydroquinone and catechol [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, **88**(1): 292-296.

[38] Ahammad A J 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.

[39] Liu Z M, Wang J H, Cao Y Y, *et al*. High sensitive simultaneous determination of hydroquinone and catechol based on graphene/BMIMPF6 nanocomposite modified electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, **157**(2): 540-546.

[40] 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.

[41] Huo Z H, Zhou Y L, Liu Q, *et al*. Sensitive simultaneous determination of catechol and hydroquinone using a gold electrode modified with carbon nanofibers and gold nanoparticles [J]. Microchimica Acta, 2011, **173**(1-2): 119-125.

[42] Zhang Y, Zhang J B. Comparative investigation on electrochemical behavior of hydroquinone at carbon ionic liquid electrode, ionic liquid modified carbon paste electrode and carbon paste electrode [J]. Electrochimica Acta, 2007, **52**(25): 7210-7216.

[43] Bai J, Guo L P, Ndamanisha 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.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 34 No. 3

Mar. 15, 2013

CONTENTS

《环境科学》第6届编辑委员会

环境科学
(HUANJING KEXUE)
(月刊　1976年8月创刊)
2013年3月15日　34卷　第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE
(Monthly　Started in 1976)
Vol. 34　No. 3　Mar. 15, 2013

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：90.00元　　国外发行代号：M 205

国内外公开发行