

# 银掺杂聚 *L*-甲硫氨酸修饰电极同时测定 对苯二酚和邻苯二酚

陈欢 马伟 孙登明\*

(淮北师范大学化学与材料科学学院 淮北 235000)

**摘 要** 用循环伏安法制备了银掺杂聚 *L*-甲硫氨酸修饰玻碳电极,研究了 对苯二酚和邻苯二酚在该修饰电极上的电化学反应,建立了同时测定对苯二酚和邻苯二酚的新方法。研究发现,在  $\text{pH} = 5.0$  的磷酸盐缓冲溶液中,扫速为  $100 \text{ mV/s}$  时,对苯二酚和邻苯二酚在银掺杂聚 *L*-甲硫氨酸修饰玻碳电极上均出现 1 对氧化还原峰,峰电位分别为:  $E_{\text{pa}} = 0.228 \text{ V}$ 、 $E_{\text{pc}} = 0.162 \text{ V}$  和  $E_{\text{pa}} = 0.347 \text{ V}$ 、 $E_{\text{pc}} = 0.287 \text{ V}$ ,二者的氧化峰电位差达  $119 \text{ mV}$ ,还原峰差达  $125 \text{ mV}$ 。在最佳的条件下,用差分脉冲伏安法同时测定邻苯二酚和对苯二酚的线性范围为  $3.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,检出限为  $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  (对苯二酚)和  $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  (邻苯二酚)。此法用于废水样中对苯二酚和邻苯二酚的测定,获得满意结果。

**关键词** 银掺杂聚 *L*-甲硫氨酸修饰电极,对苯二酚,邻苯二酚,同时测定,循环伏安法,差分脉冲伏安法

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2012)05-0576-09

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00287

对苯二酚(HQ)和邻苯二酚(CC)广泛应用于化工、燃料、医药和食品等方面,在人们的生活中有重要的意义,但它们是有毒性的有机物,在生产和应用过程中会进入水体,污染环境,危害人体健康,且难以降解<sup>[1]</sup>。并且它们是同分异构体,具有相同的官能团、结构,性质非常相似,相互干扰测定,因此,研究分离以及同时测定 HQ 和 CC 的新方法有重要意义。目前,测定 HQ 和 CC 的方法有荧光法<sup>[2]</sup>、色谱法<sup>[3]</sup>和电化学法<sup>[4]</sup>,但有些方法样品预处理麻烦,有些方法灵敏度低。氨基酸是生物体内重要的物质,具有酸碱两重性的特殊性质,将氨基酸修饰在电极表面制备的化学修饰电极响应快、灵敏度高、重现性好及稳定性强<sup>[5]</sup>。在氨基酸修饰电极中进行金属掺杂,可进一步提高聚合物修饰电极的灵敏度、稳定性和电子传递速率,但文献报道不多<sup>[6-8]</sup>,且多用于神经递质物质的测定,王春燕等<sup>[9]</sup>曾将聚谷氨酸修饰电极用于 HQ 和 CC 的测定,检出限均可达  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。本研究将银和 *L*-甲硫氨酸共聚制备了银掺杂聚 *L*-甲硫氨酸修饰玻碳电极(Ag-PLM/GCE),该电极对 HQ 和 CC 的氧化还原表现出良好的催化性能和选择性能,由于银的掺杂,修饰电极对 CC 和 HQ 测定的灵敏度、选择性及线性范围均高于文献<sup>[9]</sup>,不需分离可直接用于 HQ 和 CC 的同时测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

BAS 电化学分析系统(美国 BAS 公司),LK98C 电化学综合测试系统(天津市兰力科化学电子技术有限公司);pHS-3C 型酸度计(上海康仪仪器有限公司)。所有实验采用三电极系统,玻碳电极(GCE)或 Ag-PLM/GCE 为工作电极,铂丝为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极。

$1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  邻苯二酚(上海试剂三厂)和  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  对苯二酚(天津市科密欧化学试剂有限公司),按常规配制,避光冷存,使用时逐级稀释至所需浓度;*L*-甲硫氨酸溶液  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;磷酸盐缓冲溶液(PBS):pH 值为  $2.5 \sim 11.0$ ,用  $0.1 \text{ mol/L}$  NaOH、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液配制,在酸度计上校准。

其它试剂均为分析纯或优级纯,实验用水均为二次石英亚沸蒸馏水。

1.2 银掺杂聚 *L*-甲硫氨酸修饰电极的制备

按文献[6]方法将玻碳电极 ( $\Phi = 3.8\text{ mm}$ ) 进行预处理后,放入 10 mL 聚合液中,聚合液含  $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L AgNO}_3$ 、 $0.08\text{ mol/L HNO}_3$ 、 $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L L}$ -甲硫氨酸和  $0.15\text{ mol/L KNO}_3$ ,以玻碳电极为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,铂丝电极为对电极,在  $-0.8 \sim 2.7\text{ V}$  电位范围内,静置时间为 8 s,然后以  $100\text{ mV/s}$  扫描速率循环扫描 8 周,取出电极,用亚沸蒸馏水淋洗电极表面,晾干,即制得 Ag-PLM/GCE 修饰电极。

1.3 实验方法

在 10 mL 容量瓶中,加入 HQ 和 CC 标准溶液,用 PBS( $\text{pH} = 5.0$ ) 稀释至刻度,倒入电解池中,以 Ag-PLM/GCE 为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,铂丝为对电极,静置时间为 5 s,分别用循环伏安法(CV)和示差脉冲伏安法(DPV)进行测定,记录峰电位和峰电流。每次扫描结束后,修饰电极在空白底液中扫至无峰,即可进行下一次测定,这样可保持修饰电极良好的稳定性和重现性。

2 结果与讨论

2.1 银掺杂聚 *L*-甲硫氨酸修饰电极的聚合循环伏安曲线

图 1 为银和 *L*-甲硫氨酸在最佳聚合条件下聚合过程的循环伏安图。从图 1 可以看出,在聚合第 1 圈,分别在 0.5 和 1.0 V 左右出现 2 个氧化峰,0.5 V 左右的氧化峰可能是银发生氧化还原反应沉积形成的,1.0 V 左右的氧化峰可能是氨基酸氧化聚合产生的,并随着扫描次数的增加,氧化峰电位不变,氧化电流逐渐增大,但增大的幅度逐渐减小,至扫描曲线基本重合,表明随着聚合反应的进行,电极表面的聚合物薄膜趋于完整,聚合、沉积速度减缓。

2.2 HQ 和 CC 在修饰电极上的电化学行为

图 2 为  $5.00 \times 10^{-5}\text{ mol/L HQ(A)}$  和  $\text{CC(B)}$  于  $\text{pH} = 3.0$  PBS 中分别在裸电极 GCE(*a*)、银修饰电极 Ag/GCE(*b*)、聚 *L*-甲硫氨酸修饰电极 PLM/GCE(*c*) 和 Ag-PLM/GCE(*d*) 上的循环伏安曲线。由图 2 可见,HQ 和 CC 于扫描电位区间在 GCE 上有 1 对弱的氧化峰和还原峰,峰电流较小,表明电子的传质速率比较小。在 Ag/GCE、PLM/GCE 和 Ag-PLM/

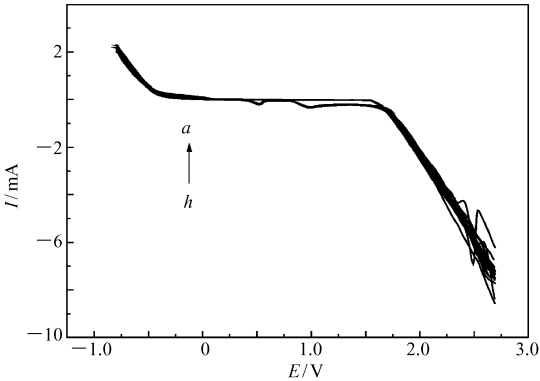


图 1 银掺杂聚 *L*-甲硫氨酸聚合过程的循环伏安曲线  
Fig. 1 Cyclic voltammetric curves of the silver and *L*-methionine in the polymerization process  
Scan rate:  $100\text{ mV/s}$ ; from curves *a* to *h* indicate the total number of sweeps

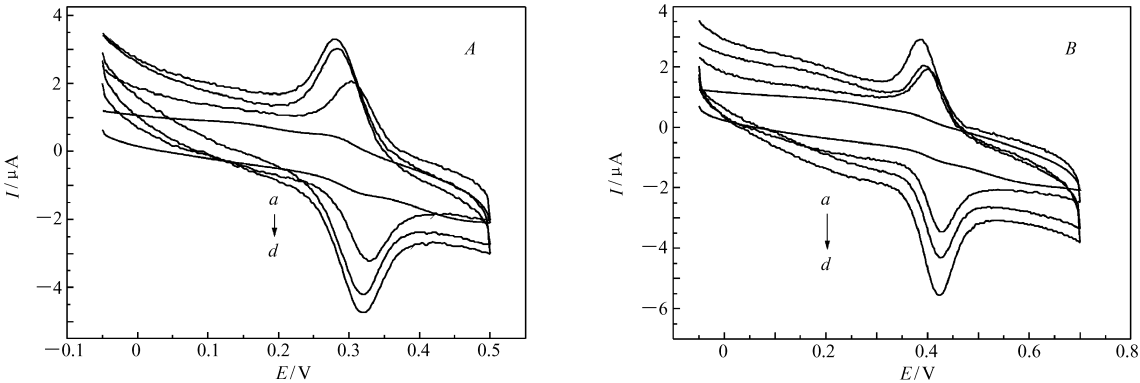


图 2 HQ(A) 和 CC(B) 在修饰电极上的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammetric curves of hydroquinone(A) and catechol(B) at modified electrodes

A: *a*. GCE; *b*. Ag/GCE; *c*. PLM/GCE; *d*. Ag-PLM/GCE. B: *a*. GCE; *b*. PLM/GCE; *c*. Ag/GCE; *d*. Ag-PLM/GCE; PBS:  $\text{pH} = 3.0$ ; scan rate:  $20\text{ mV/s}$

GCE 上有较明显的氧化还原峰,HQ 和 CC 在修饰电极上的峰电位见表 1。

表 1 对苯二酚和邻苯二酚在不同电极上的峰电位

Table 1 The peak potentials of hydroquinone and catechol on different electrodes									
Analyte	Electrode	$E_{pa}/\text{mV}$	$E_{pc}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$	Analyte	Electrode	$E_{pa}/\text{mV}$	$E_{pc}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
HQ	Ag/GCE	328	300	28	CC	Ag/GCE	426	396	30
	PLM/GCE	315	290	25		PLM/GCE	426	401	25
	Ag-PLM/GCE	316	284	32		Ag-PLM/GCE	421	391	30

由  $\Delta E = 59 \text{ mV}/n$ ,可判断  $n = 2$ 。说明 HQ 和 CC 在修饰电极上的氧化还原反应为 2 电子反应,结果与文献<sup>[10]</sup>一致。在不同的修饰电极上,以 Ag-PLM/GCE 对 HQ 和 CC 的催化作用最强,灵敏度最高。

2.3 测定条件的选择

2.3.1 pH 的影响 采用 CV 法,改变测量底液的酸度进行实验,结果见图 3。实验表明,在 pH 值 2.5 ~ 11.0 范围内,HQ 和 CC 氧化峰电位和还原峰电位随 pH 值的增大而负移,峰电位与 pH 值呈良好的线性

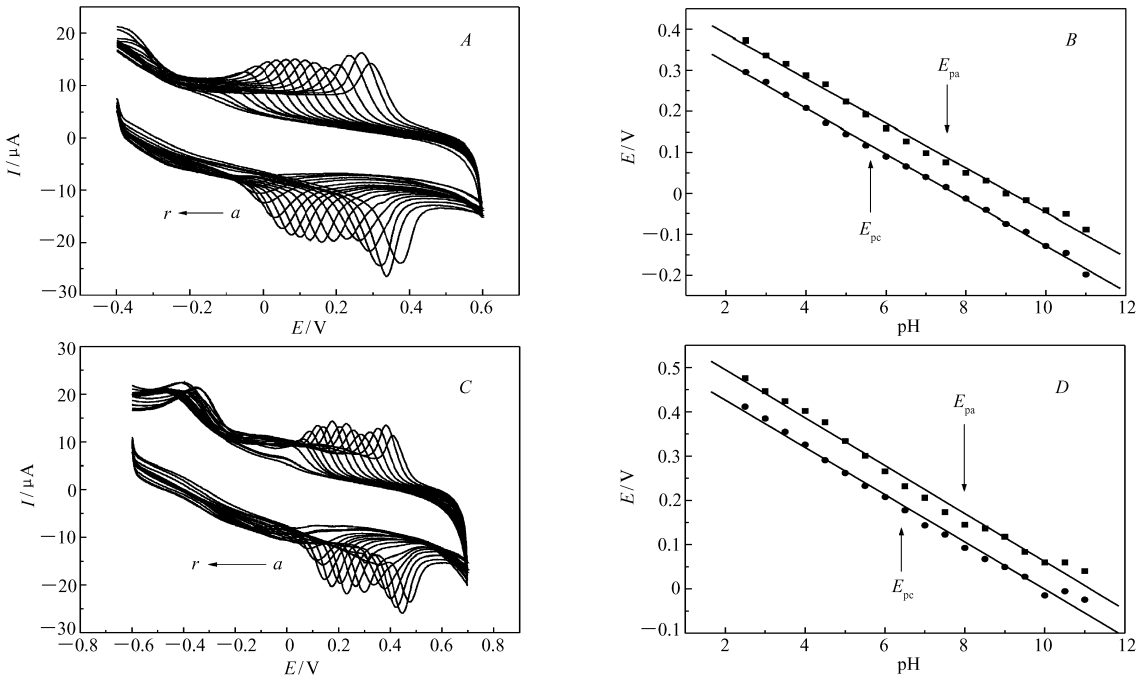
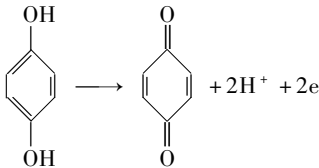


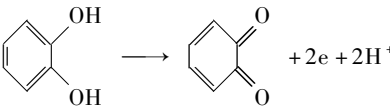
图 3 HQ(A)和 CC(C)在银掺杂聚 L-甲硫氨酸修饰电极上随 pH 值变化的 CV 曲线及峰电位与 pH 的关系曲线(B(HQ)、D(CC))

Fig.3 pH-dependent cyclic voltammetric curves of hydroquinone(A) and catechol(C) on Ag-PLM/GCE and the pH-dependent peak potential of HQ(B) and CC(D)

From a to r:pH:2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0; Scan rate: 120 mV/s(HQ), 100 mV/s(CC); c(HQ) = c(CC) = 5.00 × 10<sup>-5</sup> mol/L

关系,其线性回归方程为:  $E_{pa}(\text{V}) = 0.4981 - 0.05453\text{pH}$ ,  $r = 0.9967$ ,斜率为  $54.53 \text{ mV}/\text{pH}$ ,  $E_{pc}(\text{V}) = 0.4321 - 0.05605\text{pH}$ ,  $r = 0.9991$ ,斜率为  $56.05\text{mV}/\text{pH}$  (HQ);  $E_{pa}(\text{V}) = 0.6033 - 0.05416\text{pH}$ ,  $r = 0.9936$ ,斜率为  $54.16 \text{ mV}/\text{pH}$ ,  $E_{pc}(\text{V}) = 0.5330 - 0.0534\text{pH}$ ,  $r = 0.9960$ ,斜率为  $53.4 \text{ mV}/\text{pH}$  (CC)。这说明质子参与了 HQ 和 CC 的氧化还原反应,且为等电子等质子反应。即 HQ 和 CC 在修饰电极上的反应如 Scheme 1 所示。





Scheme 1 The reactions of HQ and CC occurred on modified electrodes

当 pH < 3.0 时, HQ 和 CC 的氧化峰电流随 pH 值增大而增大。当 pH > 3.0 时, 氧化峰电流随 pH 值增大而逐渐减小。碱性越大, 其氧化电流越来越小。当 pH = 3.0 时峰电流最大。采用 DPV, pH = 3.0 时, 修饰电极对 HQ 和 CC 的响应也达到最大值, 故单组分测定时, 选择 pH = 3.0 的缓冲溶液作为底液。

2.3.2 扫速的影响 改变扫描速率进行实验, 结果见图 4。从图 4 可见, 在 20 ~ 600 mV/s 范围内, 随着扫描速率的增加, HQ 和 CC 的氧化峰和还原峰电流不断增加。E<sub>pa</sub> 正移, E<sub>pc</sub> 负移, 表明反应的可逆性随扫描速率的增大而降低。峰电流与扫速的平方根成正比, 其回归方程分别为: I<sub>pa</sub> (μA) = 1.511 - 39.11v<sup>1/2</sup>, r = 0.9946, I<sub>pc</sub> (μA) = -1.456 + 34.66v<sup>1/2</sup>, 相关系数 r = 0.9955 (HQ); I<sub>pa</sub> (μA) = 2.08 - 31.12v<sup>1/2</sup>, r = 0.9978, I<sub>pc</sub> (μA) = -2.749 + 28.42v<sup>1/2</sup>, r = 0.9990 (CC)。表明 HQ 和 CC 在电极表面的氧化和还原过程主要受扩散控制, 扫描速率较小时, 响应电流较小, 扫描速率较大时, 充电电流较大且可逆性差。故本实验选 120 mV/s (HQ) 和 100 mV/s (CC) 的扫描速率进行实验。

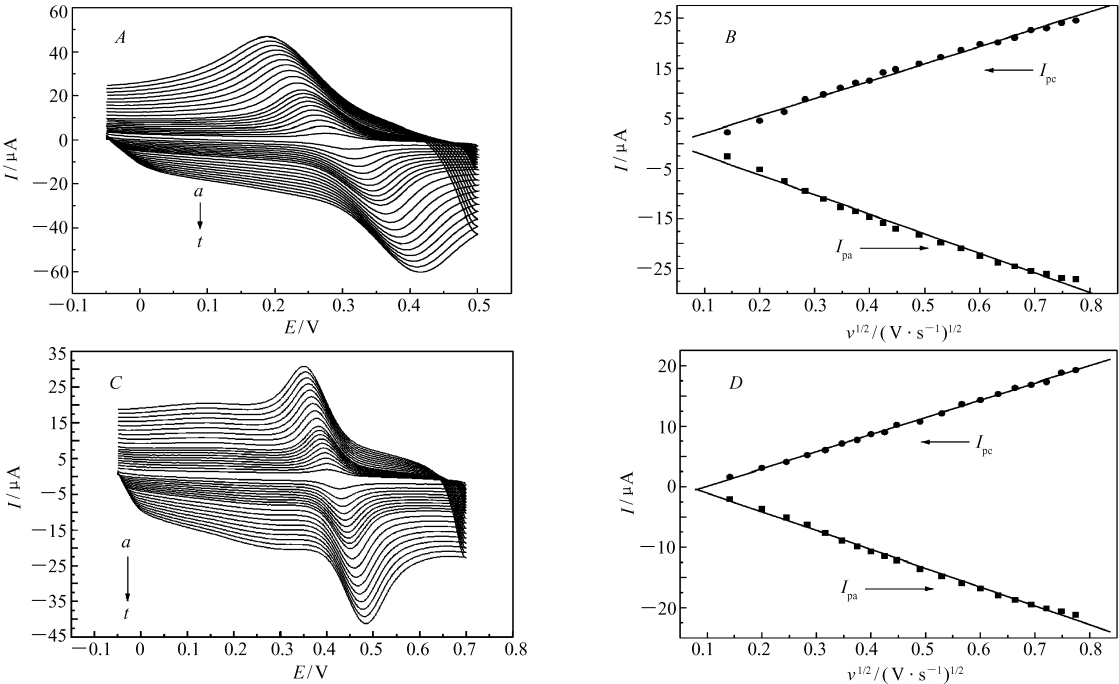


图 4 对苯二酚(A)和邻苯二酚(C)在不同扫速下的 CV 曲线和峰电流与扫速平方根的关系曲线(B(HQ), D(CC))

Fig. 4 Cyclic voltammograms of hydroquinone(A) and catechol (C) at Ag-PLM/GCE in pH = 3.0 PBS(A) and the relationship between the peak current and square root of scan rate(B(HQ), D(CC))

Scan rate from a to t: 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.24, 0.28, 0.32, 0.36, 0.40, 0.44, 0.48, 0.52, 0.56, 0.60 V/s; c(HQ) = c(CC) = 5.00 × 10<sup>-5</sup> mol/L

为进一步判断电极反应控制过程, 本文研究了 lg I<sub>p</sub> ~ lg v 的关系曲线, 由文献<sup>[11]</sup>可知, lg I<sub>pa</sub> ~ lg v 和 lg I<sub>pc</sub> ~ lg v 的斜率值介于 0.5 ~ 1.0 之间, 受到吸附和扩散的混合控制; 当斜率值为 0.5 时, 电极反应是纯扩散控制; 当斜率值为 1.0 时, 是纯吸附控制。在 20 ~ 600 mV/s 之间, I<sub>pa</sub> 和 I<sub>pc</sub> 随着扫描速率的增加不断增大。lg I<sub>pa</sub> 和 lg I<sub>pc</sub> 与 lg v 也呈线性关系, 线性回归方程分别为: lg I<sub>pa</sub> = 1.639 + 0.6428lg v, r = 0.9840; lg I<sub>pc</sub> = 1.585 + 0.6470lg v, r = 0.9836 (HQ); lg I<sub>pa</sub> = 1.526 + 0.6707lg v, r = 0.9926; lg I<sub>pc</sub> = 1.468 + 0.7002lg v, r = 0.9971 (CC)。由此可知, HQ 和 CC 的氧化和还原反应主要受扩散控制, 氧化峰和还原峰电流呈现扩散特征。

根据描述准可逆薄层电化学的 Laviron 理论<sup>[11]</sup>知:

$$E_{pa} = a + (2.303RT/(1 - \alpha)n_{\alpha}F)\lg v$$

(1)

$$E_{pc} = b - (2.303RT/\alpha n_{\alpha}F)\lg v$$

(2)

在 pH=3.0 条件下,对于氧化还原过程,扫速在 100~600 mV/s 范围内,对 HQ 和 CC 在 Ag-PLM/GCE 上的氧化还原峰电位和  $\lg v$  做关系曲线,线性关系为  $E_{pa} = 0.4329 + 0.1040 \lg v, r = 0.9903$ ;  $E_{pc} = 0.1861 - 0.07355 \lg v, r = 0.9913$  (HQ);  $E_{pa} = 0.4991 + 0.06707 \lg v, r = 0.9903$ ;  $E_{pc} = 0.3405 - 0.06098 \lg v, r = 0.9900$  (CC)。根据式(1)和(2) 求出电子转移数  $n_{\alpha}$  分别为 1.373 (HQ) 和 1.851 (CC); 电子传递系数  $\alpha$  分别为 0.585 8 (HQ) 和 0.523 8 (CC),接近理论值 0.5,符合准可逆过程的特征。当  $n\Delta E_p > 200$  mV 时,满足式(3)<sup>[11]</sup>:

$$\lg k_s = \alpha \lg (1 - \alpha) + (1 - \alpha) \lg \alpha - \lg \frac{RT}{n_{\alpha}Fv} - \frac{\alpha(1 - \alpha)n_{\alpha}F\Delta E}{2.3RT}$$

(3)

利用式(3)求得氧化反应速率常数  $k_s$  分别为 1.078 s<sup>-1</sup> (HQ) 和 2.103 s<sup>-1</sup> (CC)。  
计时电流法和计时电量法是电化学研究体系中用于测定固体电极面积以及研究扩散性质的常用方法。当电化学为扩散控制时,其电流与时间的关系服从于 Cottrell 方程<sup>[12]</sup>,即:当一个足够负的电势,使电极表面的氧化型物质的浓度变为 0,这个条件在更负的电势下能得以维持,此时的瞬间电流即为扩散电流  $I_d$  与  $t^{-1/2}$  呈线性关系:

$$I(t) = I_d(t) = \frac{nFAD^{1/2}c_0}{(\pi t)^{1/2}}$$

(4)

式中,  $I_d$  为极限扩散电流(A),  $c_0$  为溶液本体浓度(mol/cm<sup>3</sup>),  $A$  为研究电极的面积(cm<sup>2</sup>),  $F$  为法拉第常数,  $D$  为扩散系数(cm<sup>2</sup>/s),  $n$  为电子转移数,  $t$  为时间(s)。可作  $I_t \sim t^{-1/2}$  图,其斜率:

$$K' = \frac{nFAD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}}$$

(5)

即

$$D = \frac{(K'\pi^{1/2})^2}{(nFAc_0)^2}$$

(6)

通过求斜率  $K'$ ,即可求得扩散系数  $D$ 。  
图 5 和表 2 为  $5.00 \times 10^{-5}$  mol/L HQ 和 CC 在 pH=3.0 的 PBS 中,在 GCE(a)、Ag/GCE(b)、PLM/GCE(c) 和 Ag-PLM/GCE(d) 电极上的计时电流曲线和根据计时电流曲线计算的扩散系数。从图 5 和表 2 可以看出,在 Ag-PLM/GCE 上, HQ 和 CC 的扩散系数明显高于其它 3 个电极上的扩散系数,由于金属粒子与导电聚合物的协同效应,加速了 HQ 和 CC 的扩散,使峰电流增大。这与 HQ 和 CC 在修饰电极上的循环伏安法的结果一致。

表 2 对苯二酚和邻苯二酚在不同电极上的扩散系数

Table 2 The diffusion coefficients of hydroquinone and catechol on different electrodes				
Analyte	Electrode	Regression equation	Correlation coefficient	Diffusion coefficient/(cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )
HQ	GCE	$I = 1.044 \times 10^{-5} + 2.331 \times 10^{-4} t^{-1/2}$	0.991 7	$3.67 \times 10^{-5}$
	Ag/GCE	$I = -2.671 \times 10^{-5} + 5.013 \times 10^{-4} t^{-1/2}$	0.997 3	$1.70 \times 10^{-4}$
	PLM/GCE	$I = -2.313 \times 10^{-5} + 5.130 \times 10^{-4} t^{-1/2}$	0.998 3	$1.78 \times 10^{-4}$
	Ag-PLM/GCE	$I = -2.245 \times 10^{-5} + 6.079 \times 10^{-4} t^{-1/2}$	0.995 6	$2.50 \times 10^{-4}$
CC	GCE	$I = 1.245 \times 10^{-5} + 1.415 \times 10^{-4} t^{-1/2}$	0.993 8	$1.35 \times 10^{-5}$
	Ag/GCE	$I = -3.899 \times 10^{-6} + 6.694 \times 10^{-4} t^{-1/2}$	0.997 3	$3.03 \times 10^{-4}$
	PLM/GCE	$I = -5.109 \times 10^{-5} + 5.705 \times 10^{-4} t^{-1/2}$	0.999 1	$2.20 \times 10^{-4}$
	Ag-PLM/GCE	$I = -2.338 \times 10^{-5} + 7.017 \times 10^{-4} t^{-1/2}$	0.995 2	$3.33 \times 10^{-4}$

2.3.3 差分脉冲伏安法最佳条件的选择 采用差分脉冲伏安法对 HQ 和 CC 的最佳条件进行了选择,结果表明,当脉冲振幅为 0.07 V (HQ) 和 0.08 V (CC);脉冲宽度为 0.06 s (HQ) 和 0.07 s (CC);脉冲间隔为 0.08 s (HQ) 和 0.4 s (CC);电位增量为 0.001 V (HQ) 和 0.006 V (CC) 时,峰电流达到最大值。  
2.3.4 工作曲线、检出限、精密度和稳定性 用不同的方法对 HQ 和 CC 进行分别测定,其线性范围、线性回归方程和检出限的测定结果见表 3。

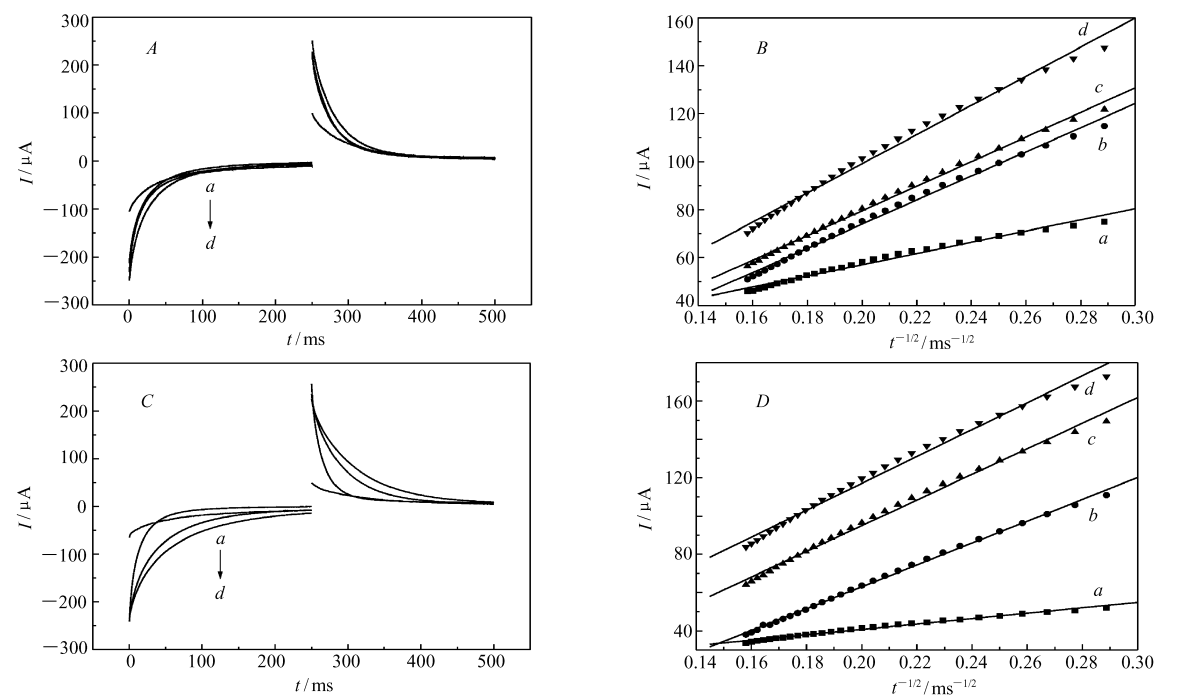


图5 对苯二酚(A)和邻苯二酚(C)在不同电极上的计时电流曲线及电流  $I$  与  $t^{-1/2}$  的关系曲线(B(HQ), D(CC))  
Fig.5 Chronoamperometry of hydroquinone (A) and catechol (C) on different electrodes and the relationship curves between  $I$  and  $t^{-1/2}$  (B(HQ), D(CC))

a. GCE; b. Ag/GCE; c. PLM/GCE; d. Ag-PLM/GCE; C, D; a. GCE; b. PLM/GCE; c. Ag/GCE; d. Ag-PLM/GCE

表3 对苯二酚和邻苯二酚的线性范围、回归方程、相关系数和检出限的测定结果

Table 3 Linear equations, regression equations, correlation coefficients and detection limits for detecting HQ and CC

Analyte	Method	Linear range/(mol·L <sup>-1</sup> )	Regression equation	Correlation coefficient	Detection limit/(mol·L <sup>-1</sup> )
HQ	CV	8.00 × 10 <sup>-7</sup> ~ 1.00 × 10 <sup>-5</sup>	$I_{pa} = -0.1955 - 2.781 \times 10^5 c$	0.999 0	7.0 × 10 <sup>-7</sup>
			$I_{pc} = 0.2788 + 2.754 \times 10^5 c$	0.998 0	
		1.00 × 10 <sup>-5</sup> ~ 1.00 × 10 <sup>-4</sup>	$I_{pa} = -2.353 - 1.023 \times 10^5 c$	0.991 6	
			$I_{pc} = 2.564 + 8.840 \times 10^4 c$	0.990 9	
	DPV	5.00 × 10 <sup>-7</sup> ~ 1.00 × 10 <sup>-5</sup>	$I = -2.52 - 1.207 \times 10^6 c$	0.995 4	3.0 × 10 <sup>-7</sup>
		1.00 × 10 <sup>-5</sup> ~ 1.00 × 10 <sup>-4</sup>	$I = -13.48 - 1.392 \times 10^5 c$	0.994 3	
CC	CV	8.00 × 10 <sup>-7</sup> ~ 1.00 × 10 <sup>-5</sup>	$I_{pa} = -0.1423 - 3.046 \times 10^5 c$	0.993 0	5.0 × 10 <sup>-7</sup>
			$I_{pc} = 0.1222 - 2.266 \times 10^5 c$	0.990 0	
		1.00 × 10 <sup>-5</sup> ~ 1.00 × 10 <sup>-4</sup>	$I_{pa} = -2.269 - 1.072 \times 10^5 c$	0.996 1	
			$I_{pc} = 1.520 + 9.345 \times 10^4 c$	0.992 8	
	DPV	5.00 × 10 <sup>-7</sup> ~ 1.00 × 10 <sup>-5</sup>	$I = -1.016 - 1.205 \times 10^6 c$	0.996 3	1.0 × 10 <sup>-7</sup>
		1.00 × 10 <sup>-5</sup> ~ 1.00 × 10 <sup>-4</sup>	$I = -12.47 - 1.493 \times 10^5 c$	0.990 6	

用 CV 法对 5.00 × 10<sup>-5</sup> mol/L 的 HQ 和 CC 进行 30 次平行测定的 RSD 分别为 3.6% 和 2.4%。该修饰过的电极放置 10 d,或测定 50 次,HQ 和 CC 的氧化还原峰电位不变,峰电流影响较小,基本不变。说明该电极具有很好的稳定性和较高的精密密度。

2.4 对苯二酚和邻苯二酚的同时测定

2.4.1 pH 值对对苯二酚和邻苯二酚同时测定的影响 5.00 × 10<sup>-5</sup> mol/L 的 HQ 和 CC 共存时,改变底液的酸度进行扫描。结果表明,在 pH 值 3.0 ~ 8.5 范围内,HQ 和 CC 的氧化峰电位随 pH 值的增大负移,峰电流随着 pH 值的增大先增大后减小;在 pH 值 3.0 ~ 5.0 时,HQ 的氧化峰电流变化不大,但 CC 在 pH = 3.0 时,峰电流最大;当 pH > 7.0 时,氧化峰电流逐渐变小;在 pH = 5.0 时,HQ 和 CC 的分离效果好,综合考虑它们灵敏度和分离的效果,选择 pH = 5.0 为底液的支持电解质。

2.4.2 扫描速率对对苯二酚和邻苯二酚测定的影响 在 5.00 × 10<sup>-5</sup> mol/L 的 HQ 和 CC 共存时,改变

扫描速率进行实验,结果表明,在 20 ~ 600 mV/s 范围内,随着扫描速率的增加,HQ 和 CC 的氧化峰和还原峰电流不断增加。 $E_{pa}$  正移, $E_{pc}$  负移,表明反应的可逆性随扫描速率的增大而降低。在低扫描速率的情况下,氧化电流和还原电流比较低且 HQ 和 CC 的分离效果差。在高扫描速率下,峰形变差,HQ 和 CC 峰的可逆性变差,且由于背景电流增大,影响分离效果。当扫描速率为 100 mV/s 时,HQ 和 CC 的分离效果和灵敏度好,故扫速选择 100 mV/s。

**2.4.3 对苯二酚和邻苯二酚共存时的循环伏安曲线** 在 pH = 5.0 的 PBS 溶液中进行扫描,比较了 HQ 和 CC 在 GCE(a)、Ag/GCE(b)、PLM/GCE(c) 和 Ag-PLM/GCE(d) 上的电化学行为,见图 6。由图 6 可知,在裸电极上,HQ 和 CC 有弱的氧化还原峰,二者不能分离。在 Ag/GCE 和 PLM/GCE 电极上,出现可逆性的氧化还原峰,但是峰电流比较小。在 Ag-PLM/GCE 上,HQ 和 CC 呈现出 1 对明显的氧化还原峰,峰电位分别为: $E_{pa}=0.228\text{ V}$ , $E_{pc}=0.162\text{ V}$  (HQ) 和  $E_{pa}=0.347\text{ V}$ , $E_{pc}=0.287\text{ V}$  (CC),氧化峰电位差为 119 mV,还原峰电位差达 125 mV,且氧化还原峰电流明显增加。因此不需分离可进行两组分的同时测定。

**2.4.4 工作曲线和检出限** HQ 和 CC 共存时,在选定的最佳条件下,采用 CV 法和 DPV 法,固定 HQ 浓度为  $5.00 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ ,改变 CC 浓度进行实验,峰电流( $\mu\text{A}$ )与 CC 浓度的线性范围和检出限分别为: $8.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ , $I_{pa}=0.5220 - 7.276 \times 10^4 c_{CC}$ , $r=0.9991$ , $I_{pc}=0.4119 + 7.313 \times 10^4 c_{CC}$ , $r=0.9978$ ,检出限为  $1.0 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$  (CV); $3.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ , $I=1.209 - 5.569 \times 10^5 c_{CC}$ , $r=0.9996$ , $1.00 \times 10^{-5} \sim 1.00 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ , $I=-3.493 - 1.243 \times 10^5 c_{CC}$ , $r=0.9954$ ,检出限为  $5.0 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$  (DPV)。固定 CC 浓度  $5.00 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ ,改变 HQ 浓度进行实验,峰电流( $\mu\text{A}$ )与 HQ 浓度的线性范围和检出限分别为: $3.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ , $I_{pa}=-0.9416 - 8.862 \times 10^4 c_{HQ}$ , $r=0.9961$ , $I_{pc}=0.355 + 7.479 \times 10^4 c_{HQ}$ , $r=0.9949$ ,检出限为  $1.0 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$  (CV); $1.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ , $I=0.9638 - 5.084 \times 10^5 c_{HQ}$ , $r=0.9927$ , $1.00 \times 10^{-5} \sim 1.00 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ , $I=-3.771 - 8.437 \times 10^4 c_{HQ}$ , $r=0.9911$ ,检出限为  $8.0 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$  (DPV)。

HQ 和 CC 浓度同时改变的 CV 曲线和 DPV 曲线见图 7。CV 和 DPV 法测定 HQ 和 CC 的工作曲线、线性范围、线性回归方程、相关系数及检出限见表 4。

表 4 同时测定对苯二酚和邻苯二酚的线性范围、回归方程、相关系数和检出限的结果

Table 4 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients and detection limits for simultaneous determination of hydroquinone and catechol

Analyte	Method	Linear range/(mol·L <sup>-1</sup> )	Regression equation	Correlation coefficient	Detection limit/(mol·L <sup>-1</sup> )
HQ	CV	$3.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-4}$	$I_{pa} = -0.934 - 6.743 \times 10^4 c$	0.990 5	$1.0 \times 10^{-6}$
			$I_{pc} = 0.9389 + 4.108 \times 10^4 c$	0.993 2	
	DPV	$3.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-5}$ $1.00 \times 10^{-5} \sim 1.00 \times 10^{-4}$	$I = -1.275 - 5.787 \times 10^5 c$	0.990 0	$8.0 \times 10^{-7}$
			$I = -6.555 - 6.102 \times 10^4 c$	0.992 4	
CC	CV	$3.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-4}$	$I_{pa} = -0.6492 - 5.799 \times 10^4 c$	0.995 7	$1.0 \times 10^{-6}$
			$I_{pc} = 1.004 + 6.958 \times 10^4 c$	0.992 4	
	DPV	$3.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-5}$ $1.00 \times 10^{-5} \sim 1.00 \times 10^{-4}$	$I = -1.883 - 7.619 \times 10^5 c$	0.990 2	$5.0 \times 10^{-7}$
			$I = -8.893 - 6.572 \times 10^4 c$	0.991 6	

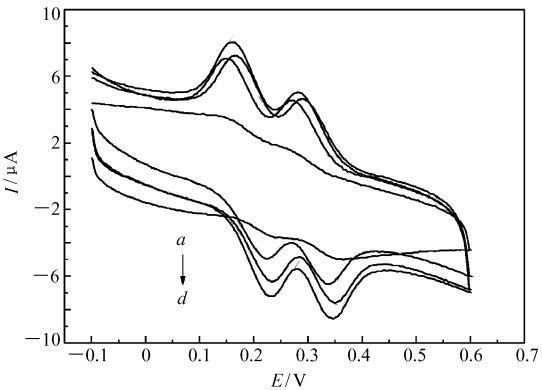


图 6 对苯二酚和邻苯二酚在 GCE(a)、Ag/GCE(b)、PLM/GCE(c) 和 Ag-PLM/GCE 电极上的循环伏安曲线  
Fig.6 Cyclic voltammetric curves of  $5.00 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$  hydroquinone and catechol on GCE(a), Ag/GCE(b), PLM/GCE(c) and Ag-PLM/GCE(d)  
PBS:pH=5.0; scan rate:100 mV/s

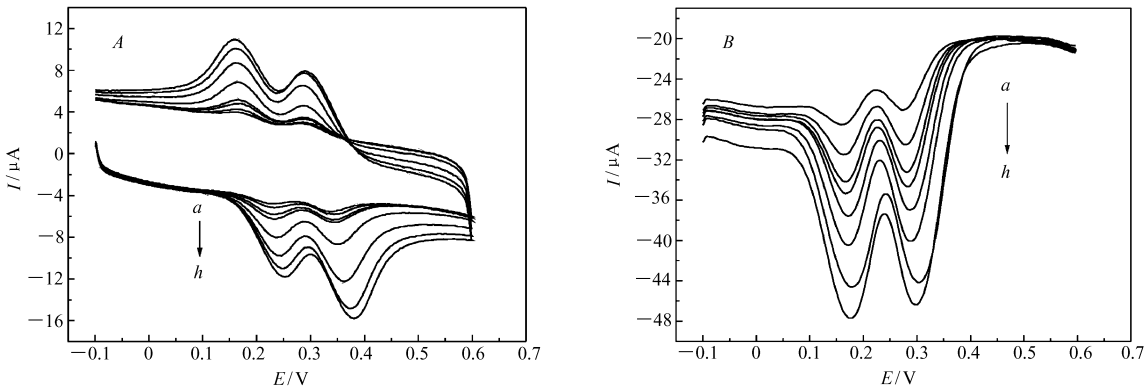


图7 二组分浓度同时改变的 CV 图(A)和 DPV 图(B)

Fig.7 Cyclic voltammetric curves(A) and differential pulse voltammetry curves(B) of hydroquinone and catechol From a ~ h;  $c(\text{HQ}) = c(\text{CC})$ :  $3.00 \times 10^{-6}$ ,  $5.00 \times 10^{-6}$ ,  $8.0 \times 10^{-6}$ ,  $1.0 \times 10^{-5}$ ,  $3.0 \times 10^{-5}$ ,  $5.0 \times 10^{-5}$ ,  $8.0 \times 10^{-5}$ ,  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L

2.5 共存物质的影响

在 10 mL 浓度为  $5.00 \times 10^{-5}$  mol/L 的 HQ 和 CC 共存的溶液中进行干扰实验,当允许误差在  $\pm 5\%$  以下,共存物质的允许量(mg)为:  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、间苯二酚、尿素( $\geq 1.0$  mg,未做最高限);  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (0.2 mg);  $\text{I}^-$ 、苯胺(0.1 mg,还原峰有干扰,氧化峰无干扰);苯酚、抗坏血酸(0.1 mg)。由此可见,本方法的选择性较高,一般样品可直接进行测定。

2.6 样品分析

取一定量的含酚废水样品,用 pH = 5.0 的 PBS 稀释至 10 mL,按实验方法进行测定,结果见表 5。

表5 样品分析的结果  
Table 5 Analytical results of samples

Sample	Analyte	Found/(mol·L <sup>-1</sup> )	RSD/%	Added/(mol·L <sup>-1</sup> )	Recovery/%
Waste	HQ	$2.6 \times 10^{-5}$	3.4	$3.0 \times 10^{-5}$	101.3
Water I	CC	$1.3 \times 10^{-5}$	4.1	$3.0 \times 10^{-5}$	97.6
Waste	HQ	$6.9 \times 10^{-5}$	3.2	$5.0 \times 10^{-5}$	99.8
Water II	CC	$7.4 \times 10^{-5}$	2.6	$8.0 \times 10^{-5}$	102.4

3 结 论

通过循环伏安法将银和 *L*-甲硫氨酸聚合修饰在玻碳电极上,制备了银掺杂聚 *L*-甲硫氨酸修饰电极,并对对苯二酚和邻苯二酚在修饰电极上的电化学行为进行了研究,建立了同时测定对苯二酚和邻苯二酚的新方法。通过在聚合物中掺杂金属,可明显提高灵敏度和选择性及电子传质速率。

参 考 文 献

[1] Zhao D M,Zhang X H,Feng L J,*et al.* Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol at PASA/MWNTs Composite Film Modified Glassy Carbon Electrode[J]. *Colloids and Surf B*,2009,**74**:317-321.

[2] LI Huaifen,XIE Chenggen,ZONG Jiajia,*et al.* Simultaneous Determination of Catechol and Hydroquinone by Synchronous Fluorescence Spectrometry[J]. *Metall Anal*,2009,**29**(9):31-35 (in Chinese).

李淮芬,谢成根,宗佳佳,等. 同步荧光法同时测定苯二酚中邻苯二酚和对苯二酚[J]. *冶金分析*,2009,**29**(9):31-35.

[3] HUANG Shaopeng,HU Jinrui,WANG Qiong. Simultaneous Determination of *o*-,*m*-,*p*-Dihydroxybenzene Isomer by Thin-Layer Chromatography[J]. *Chinese J Anal Chem*,1999,**27**(3):331-333 (in Chinese).

黄少鹏,徐金瑞,王琼. 薄层色谱法同时测定邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚异构体[J]. *分析化学*,1999,**27**(3):331-333.

[4] 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**:984-988.

- [5] Ma W, Sun D M. The Electrochemical Properties of Dopamine, Epinephrine and Their Simultaneous Determination at A Poly(*L*-methionine) modified Electrode[J]. *Russ J Electrochem*, 2007, **43**(12):1382-1389.
- [6] Hu W N, Sun D M, Ma W. Silver Doped Poly(*L*-valine) Modified Glassy Carbon Electrode for the Simultaneous Determination of Uric Acid, Ascorbic Acid and Dopamine[J]. *Electroanalysis*, 2010, **22**(5):584-589.
- [7] Hu W N, Sun D M, Ma W. Simultaneous Electrochemical Determination of Dopamine and Epinephrine with a Silver Doped Poly(*L*-glutamic acid) Modified Glassy Carbon Electrode[J]. *Chem Anal*(Warsaw), 2008, **53**(5):703-716.
- [8] WANG Guangfeng, LI Maoguo, KAN Xianwen, *et al.* Preparation of Ag Nanoparticle/*L*-cysteine Modified Gold Electrode and Its Application[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2005, **22**(2):168-171 (in Chinese).  
王广凤, 李茂国, 阚显文, 等. 纳米银/半胱氨酸修饰金电极的制备及对苯二酚的测定[J]. *应用化学*, 2005, **22**(2):168-171.
- [9] WANG Chunyan, YOU Tianyan, TIAN Jian. Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol with Poly(*L*-glutamic acid) Modified Electrode[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2011, **39**(4):528-533 (in Chinese).  
王春燕, 由天艳, 田坚. 聚谷氨酸修饰电极同时检测对苯二酚和邻苯二酚[J]. *分析化学*, 2011, **39**(4):528-533.
- [10] Sun W, Li Y Z, Yang M X, *et al.* Application of Carbon Ionic Liquid Electrode for the Electrooxidative Determination of Catechol[J]. *Sensors Actuators B: Chem*, 2008, **133**:387-392.
- [11] Laviron E. General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram in the Case of Diffusionless Electrochemical Systems[J]. *J Electroanal Chem*, 1979, **101**(1):19-28.
- [12] Cottrell F G. Walter Electron Transfer to Clostridial Rubredoxin: Kinetics of the Reduction by Hexaammineruthenium(II), Vanadous and Chromous Ions[J]. *Z Phys Chem*, 1902, **42**:385.

## Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol at Silver Doped Poly(*L*-methionine) Modified Glassy Carbon Electrode

CHEN Huan, MA Wei, SUN Dengming\*

(School of Chemistry and Materials Science, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China)

**Abstract** A silver doped poly(*L*-methionine) modified glassy carbon electrode was fabricated through cyclic voltammetric method. The electrochemical behaviors of hydroquinone and catechol on the silver doped poly(*L*-methionine) modified electrode were investigated. In a phosphate buffer solution with pH = 5.0, the modified electrode gave a pair of redox peaks at  $E_{pa} = 0.228$  V,  $E_{pc} = 0.162$  V for hydroquinone and  $E_{pa} = 0.347$  V,  $E_{pc} = 0.287$  V for catechol at the scan rates of 100 mV/s. Two peak differences for oxidation or reduction were 119 mV or 125 mV, respectively. Under optimized conditions, the oxidation peak currents were proportional to the concentrations of hydroquinone and catechol, respectively. The linear ranges for the simultaneous determination of hydroquinone and catechol using differential pulse voltammetry were  $3.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-4}$  mol/L. The detection limits were  $8.0 \times 10^{-7}$  mol/L for hydroquinone and  $5.0 \times 10^{-7}$  mol/L for catechol, respectively. The as-established protocol was successfully applied for the simultaneous determination of hydroquinone and catechol in waste water samples with satisfactory results.

**Keywords** silver doped poly(*L*-methionine) modified electrode, hydroquinone, catechol, simultaneous determination, cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry