第 23 卷 第 2 期 环 境 化 学 Vol. 23, No. 2
2004 年 3 月 ENVIRONMENTAL CHEMISTRY March 2004

电化学法同时测定水样中的间硝基酚和对硝基酚*

郝俊英 任守信**
(内蒙古大学化学化工学院, 呼和浩特, 010021)

摘 要 用微分脉冲伏安法同时测定了水样中含间硝基酚和对硝基酚的混合体系, 在 0.1 mol·l^{-1}乙二胺-0.5mol·l^{-1}氯化铵 (pH= 8.50) 底液中于- 0.50V 和- 0.69V (*vs* Ag/AgCl) 处出现两个灵敏度高且互不干扰的吸附波. 间硝基酚和对硝基酚分别在 4.0× 10^{-7}—8.0× 10^{-5}mol·l^{-1}和 2.0× 10^{-7}—4.0× 10^{-5}mol·l^{-1}范围内与峰电流 i_p 呈良好的线性关系. 检测限分别为 8.0× 10^{-8}mol·l^{-1}和 6.0× 10^{-8}mol·l^{-1}. 本法可用于环境废水中微量间硝基酚和对硝基酚的同时测定. 另外, 对双组分体系的吸附性质和电极反应机理作了研究.

关键词 微分脉冲伏安法, 间硝基酚, 对硝基酚.

对于间硝基酚 (*m*-NP) 和对硝基酚 (*p*-NP) 的测定, 目前, 采用单组分酚的方法较多, 有人曾用光度法进行过双组分的同时测定[1], 但此法的检测范围偏高, 用于废水中微量酚的测定, 略有不足. 我们也曾用化学计量学方法同时测定多组分混合物[2, 3], 但方法比较复杂费时.

本文采用微分脉冲伏安法直接进行同时测定, 提出了一种灵敏、可靠的同时测定 *m*-NP 和 *p*- NP 双组分混合体系的方法, 并研究了双组分体系的吸附性质和电极反应机理.

间硝基酚和对硝基酚的同时测定

1.1 实验方法

BAS-100A 电化学分析仪 (美国); PAR-303A 静态滴汞电极 (三电极系统: 工作电极 HMDE, 参比电极 Ag/AgCl, 对电极 Pt 丝); PHS-3B 型精密 pH 计.

m-NP 和 *p*-NP 标准溶液: 分别准确称取 *m*-NP 0.1391g, *p*-NP 0.1391g, 在室温下用水溶解, 并用水稀释定容至 100ml 容量瓶中. 溶液浓度为 1.0× 10^{-3}mol·l^{-1}, 冰箱中保存, 用时稀释.

0.10mol·l^{-1}乙二胺-0.50mol·l^{-1}氯化铵溶液: 称取 13.39g 氯化铵, 量取 3.34ml 乙二胺, 分别以水溶解定容至 500ml 容量瓶中, 用时以 1∶1 配制 (体积比), pH= 8.50.

取适量 *m*-NP 和 *p*-NP 溶液置于 25ml 比色管中, 加入 10.0ml 乙二胺-氯化铵 (pH= 8.50) 底液, 用水稀释到刻度, 摇匀后移入电解池中, 通氮气除氧 2min, 在- 300—- 900mV范围内进行扫描, 结果表明, 在- 0.50V 和- 0.69V 处出现两个灵敏度高且互不干扰的吸收波.

2003 年 4 月 16 日收稿.
* 国家自然科学基金 (29965001) 和内蒙古自然科学基金 (2002080201l5) 资助项目. ** 联系人

1.2 线性范围及检测限

在试验条件下, *m*-NP 和 *p*-NP 溶液的浓度分别在 4.0×10^{-7}—8.0×10^{-5} mol·l^{-1}和 2.0×10^{-7}—4.0×10^{-5} mol·l^{-1}范围内和峰电流呈良好的线性关系. 回归方程分别为 $i_p=0.0728+0.3422C$ 和 $i_p=-0.0828+0.4187C$, 相关系数分别为 0.9997 和 0.9998. 检测限分别为 8.0×10^{-8} mol·l^{-1}和 6.0×10^{-8} mol·l^{-1}.

1.3 回收率实验

取适量 *m*-NP 和 *p*-NP 以 $L_9(3^4)$ 正交法平行配制 9 组溶液, 用本法测定, *m*-NP 和 *p*-NP 的回收率范围分别为 91.2% —108.9% 和 95.5% —102.6%, 相对标准偏差分别为 5.77% 和 2.00%.

1.4 干扰实验

当 *m*-NP 和 *p*-NP 溶液浓度分别在 2.0×10^{-5} mol·l^{-1}, 允许误差不超过±5% 的情况下, 500 倍的 K^+, Na^+, Mg^{2+}, NO_3^-, SO_4^{2-}, NO_2^-; 50 倍的 Ca^{2+}, Cu^{2+}, 苯酚, 甲萘酚; 5 倍的 Mn^{2+}, Hg^{2+}, 苯胺, 甲萘胺; 0.5 倍的 Co^{2+}, Ni^{2+}, 对硝基苯; 0.05 倍的对硝基苯胺均不干扰.

1.5 水样测定结果

取适量水样, 经处理后按实验方法平行测定 8 次, *m*-NP 和 *p*-NP 的平均测定结果分别为 3.22×10^{-7} mol·l^{-1}和 4.97×10^{-7} mol·l^{-1}, 其加标回收率范围分别为 92.7% —105.7% 和 86.8% —103.4%, 平均加标回收率分别为 97.7% 和 96.8%, 相对标准偏差分别为 5.09% 和 5.70%.

双组分体系的吸附性质

2.1 表面活性剂的影响

本实验研究了明胶 (A)、十二烷基苯磺酸钠 (B)、四甲基氯化铵 (C)、四丁基碘化铵 (D) 四种表面活性剂对体系的影响, 结果如图 1 所示.

加入表面活性剂后, 使体系的峰电流 i_p 下降, 以至消失, 说明体系具有吸附性. 这是因为加入的表面活性剂使汞滴的表面张力减小, 从而使其吸附能力减小甚至消失. 但表面活性剂性质不同, 对电极过程的影响也不同[4,5].

2.2 电毛细管曲线 (ECM)

将空白底液和含有适量 *m*-NP 和 *p*-NP 的底液分别在 -300mV —-900mV 范围内扫描, 制取电毛细管曲线, 见图 2. 后者的电毛细管曲线明显低于前者, 且在 -0.50V 处出现一切口. 说明在含有 *m*-NP 和 *p*-NP 的溶液中, 电活性物质的吸附能力较强, 使汞滴表面张力减小致使汞滴自由下落时间缩短, 表明该体系在电极上具有吸附特性.

2.3 循环伏安法 (CV)

在实验条件下, 连续循环伏安图中 (图 3) 正扫时出现两个还原峰, 反扫时无峰, 说明该体系在电极上的还原是不可逆的; 多次扫描时, 第二周期峰电流明显低于第一周期峰电流, 其后各周期峰电流达一定值. 由此可知, 双组分体系为一完全不可逆的弱吸附体系[6].

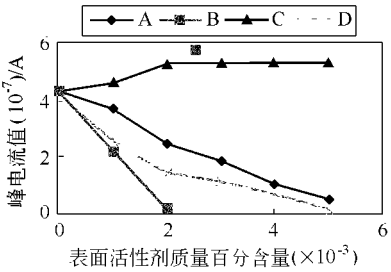

图　表面活性剂对峰电流的影响

!"#　Effect of content of surfactant on i_p

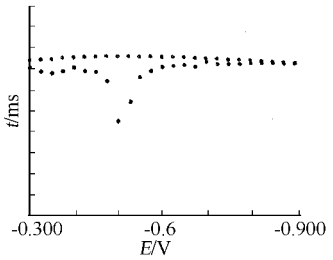

图　电毛细管曲线

!"#　Graph of ECM

2.4　计时库仑法 (CC)

在实验条件下，以双电位阶跃计时库仑法测定，结果如图 4 所示．从图中看出，反向阶跃的截距明显小于正向阶跃的截距；同时反向阶跃的斜率比正向阶跃的斜率要大．证明此体系具有典型的吸附性特征．

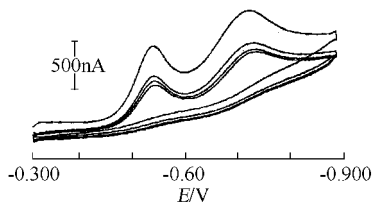

图 $　m-NP 和 p-NP 的连续循环伏安曲线

!"# $　Continuous cyclic voltammogram of m-NP and p-NP

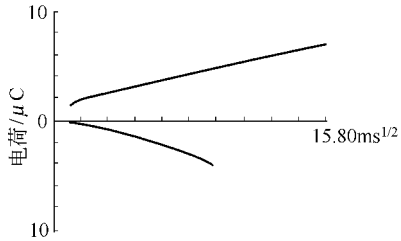

图 %　计时库仑曲线

!"# %　Graph of CC

$　不可逆体系电极反应参数的测定

3.1　电子转移数的测定

根据不可逆吸附体系峰电流 i_p 和吸附电量 Q_a 的关系[7]：

$$i_p = n^2F^2A\Gamma\upsilon/4RT = Q_a nF\upsilon/4RT \quad (1)$$

可测得电极反应的电子转移数 n．

本文将线性扫描伏安法 (LSV) 和计时库仑法 (CC) 联用，在不同浓度下分别测出相应的 i_p 和 Q_a(T = 20℃)．根据 i_p-Q_a 的关系，可求得 n 值．

m-NP 和 p-NP 的 i_p-Q_a 关系曲线分别为 $i_p = -4.9787 + 2.5066Q_a$ (r = 0.9948) 和 $i_p = -6.4326 + 2.3181Q_a$ (r = 0.9911)．计算得 n 值分别为 2.11 和 1.95，则 n 值均约为 2．因此，可认为 m-NP 和 p-NP 在电极上的还原均为二电子反应．

3.2　动力学参数 αn_α 与表面电极反应速率常数 k_s 的测定

对于反应物吸附的不可逆过程，峰电位 E_p 与扫描速率 υ 的关系为[8]：

$$E_p = E^{0'} + (RT/\alpha n_\alpha F)\,\mathrm{Ln}(RT/\alpha n_\alpha F)\,k_s - (RT/\alpha n_\alpha F)\ln\upsilon \quad (2)$$

式中，$E^{0'}$ 为式电位，可由 E_p-υ 曲线外推至 υ = 0 得到．

本实验求得 *m*-NP 和 *p*-NP 的 $E^{0'}$ 分别为 - 0.5650V 和 - 0.7284V. 作 E_p- lnυ 图, 得两条直线分别为 $E_{p间}$ = - 0.5743 - 0.01339 lnυ (r = 0.9938); $E_{p对}$ = - 0.7388 - 0.01492 lnυ (r = 0.9969).

从上面的直线斜率可求得 $\alpha n_{\alpha间}$ = 1.88; $\alpha n_{\alpha对}$ = 1.68. 因为 n 值均为 2, 则传递系数分别为 $\alpha_{间}$ = 0.94, $\alpha_{对}$ = 0.84; 从截距求得 *m*-NP 和 *p*-NP 的表面电极反应速率常数 k_s 分别为 0.16s^{-1} 和 0.17s^{-1}.

3.3 吸附量 Γ 的测定

本文的吸附量是利用计时库仑曲线求得. 当反应物有吸附时, 体系的总电量为[6]:

$$Q = Kt^{1/2} + Q_{dl} + Q_{ads} \quad (3)$$

式中, Q_{dl} 为双电层充电电量, Q_{ads} 为吸附反应物还原所需电量. 利用 Q-$t^{1/2}$ 曲线的截距, 扣除 Q_{dl} 后可求得 Q_{ads}, 此时 Q_{ads} = $nFA\Gamma$.

由于本体系是只有反应物吸附的体系, 故采用双阶跃计时库仑法测定, 根据其正向和反向阶跃的截距差值计算吸附量 Q_{ads}. 其中, n = 2, 悬汞电极面积 A = 0.017cm^2, F 为法拉第常数. 实验结果表明, 吸附量 Γ 先随 *m*-NP 和 *p*-NP 的浓度增长而增大, 当酚浓度 $C \geqslant 6.0 \times 10^{-5}$ mol·l^{-1} 后, Γ 基本达到定值, 不再随浓度的增加而增大, 表明此时已达到饱和吸附. 此时 *m*-NP 和 *p*-NP 的饱和吸附电量分别为 $6.90 \times 10^{-7} C$ 和 $8.85 \times 10^{-7} C$, 由此可测得饱和吸附量分别为 $\Gamma_{间} = 2.10 \times 10^{-10}$ mol·cm^{-2}, $\Gamma_{对} = 2.59 \times 10^{-10}$ mol·cm^{-2}.

Bard[7] 给出了不可逆吸附体系的饱和吸附量 Γ_s 与峰电流 i_p 的关系式

$$\Gamma_s = 2.718RTi_{pc}/(n\alpha n_\alpha F^2 A\upsilon) \quad (4)$$

m-NP 和 *p*-NP 达到饱和吸附的平均峰电流分别为 $2.03 \times 10^{-6} A$ 和 $2.20 \times 10^{-6} A$. 将有关参数代入上式, 得饱和吸附量分别为 $\Gamma_{间} = 1.88 \times 10^{-10}$ mol·cm^{-2}, $\Gamma_{对} = 2.33 \times 10^{-10}$ mol·cm^{-2}.

两种方法求得的饱和吸附量 Γ_s 基本相同, 其平均值为 $\Gamma_{间} = 1.99 \times 10^{-10}$ mol·cm^{-2}, $\Gamma_{对} = 2.46 \times 10^{-10}$ mol·cm^{-2}. 假设此时电极表面完全被单层酚分子所覆盖, 且分子间无空隙, 则每个酚分子在汞电极上所占面积分别为 0.835nm^2 (间硝基酚) 和 0.675nm^2 (对硝基酚).

参 考 文 献

[1] 汤晓东, 孙红霞, 徐嘉凉, 比光谱-导数分光光度计 (计算) 法同时测定邻硝基酚、间硝基酚或对硝基酚二元混合物的含量 [J]. 石油化工, 2001, $8& (6): 471-474

[2] 高玲, 任守信, 全光谱技术同时测定混合物中对-硝基酚、邻-硝基酚和 2,4-二硝基酚 [J]. 分析测试学报, 1997, ' (6): 1-4

[3] Ren Shourxin, Gao Ling, Simultaneous Quantitative Analysis of Overlapping Spectrophotometric Signals Using Wavelet Multiresolution Analysis and Partial Least Squares [J]. *Talanta*, 2000, (& 1163-1173

[4] 海洛夫斯基 J 著, 汪尔康译. 极谱学基础 [M]. 北京: 科学出版社, 1966, 227

[5] 李启隆, 络合吸附体系吸附性的研究 [J]. 分析实验室, 1991, & 55-60

[6] Anson F 著, 黄慰曾编译, 电化学和电分析化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1981, 30-31, 59-63

[7] Bard A J, Faulkner L R, Electrochemical Methods [M]. New York: John Wiely and Sons, 1980, 522, 525

[8]　Laviron E J, Adsorption, Autoinhibition and Autocatalysis in Polarography and in Linear Potential Sweep Voltammetry [J]. *Electroanal. Chem. Intefac. Electrochem.*, 1974, ((1—2) : 355—393

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF *m*- AND *p*-NITROPHENOL BY DIFFERENTIAL PULSE VOLTAMMETRY

HAO Jun-ying　　*REN Shou-xin*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot, 010021)

)*+, -). ,

The simultaneous determination of *m*-nitrophenol and *p*-nitrophenol in binary mixtures had been studied with differential pulse voltammetry in the paper. The *m* and *p*-nitrophenol gave the sensitive adsorptive waves at − 0.50V and − 0.69V (*vs*. Ag/AgCl) in a solution of 0.1mol•l^{-1} $C_2H_8N_2$-0.5mol•l^{-1} NH_4Cl (pH= 8.50). The peak currents were proportional to the concentration of *m*-nitrophenol and *p*-nitrophenol respectively in the range of 4.0×10^{-7}—8.0×10^{-5}mol•l^{-1} and 2.0×10^{-7}—4.0×10^{-5}mol•l^{-1}. Their detection limits were 8.0×10^{-8}mol•l^{-1} and 6.0×10^{-8}mol•l^{-1}. This method had been successfully applied to determine trace *m* and *p*-nitrophenol in waste water. The electrochemical behavior and reaction mechanism of the system were studied.

/01234567 differential pulse voltammetry, *m*-nitrophenol, *p*-nitrophenol.