

# 饮用水中硝基苯的电化学检测

刘晓伟\*, 顾援农, 王伟浩

(洛阳职业技术学院, 洛阳 471000)

**摘要: 目的** 采用碳球复合纳米金金刚石电极(carbon sphere composite gold nanoparticles/ diamond electrode, Cs-Au/NBDD)传感器定量分析水中硝基苯。**方法** 以碳球复合纳米金为基质, 金刚石电极为工作电极, 制备 Cs-Au/NBDD 传感器。**结果** Cs-Au 具有良好的导电性和电催化作用, 能有效促进电化学反应的进行, 使氧化峰电流提高了 30.78%, 提高了 Cs-Au/NBDD 灵敏度。利用 Cs-Au/NBDD 对水中的硝基苯进行定量分析, 硝基苯浓度与其氧化峰电流在 0.002~0.065 g/L 呈良好的线性关系, 线性方程为  $Y=58.1894X-0.034$ ,  $r^2=0.9982$ , 检出限( $S/N=3$ )为 0.00124 g/L, 且该传感器重复性较好, 加标回收率在 98%~100.5%之间, 精密度较高。**结论** 该方法准确、可靠, 可用于硝基苯的快速定量分析。

**关键词:** 硝基苯; 碳球复合纳米金; 传感器; 电化学

## Electrochemical detection of nitrobenzene in drinking water

LIU Xiao-Wei\*, GU Yuan-Nong, WANG Wei-Hao

(Luoyang vocational and Technical College Luoyang 471000, China)

**ABSTRACT: Objective** To quantitatively analyze nitrobenzene in water using carbon sphere composite gold nanoparticles/diamond electrode (Cs-Au/NBDD) sensor. **Methods** Cs-Au/NBDD sensor was prepared by using carbon spheres composite gold nanoparticles as the matrix and diamond electrode as the working electrode. **Results** CS-Au had good electrical conductivity and electrocatalysis, which could effectively promote the electrochemical reaction, increase the oxidation peak current by 30.78%, and improve the CS-Au /NBDD sensitivity. Nitrobenzene in water was quantitatively analyzed by CS-Au/NBDD. The concentration of nitrobenzene and its oxidation peak current showed a good linear relationship between 0.002–0.065 g/L. The linear equation was  $Y=58.1894X-0.034$ ,  $r^2=0.9982$ , the limit of detection ( $S/N=3$ ) was 0.00124 g/L, and the repeatability of the sensor was good, the recoveries were 98%–100.5%, and the precision was high. **Conclusion** This method is accurate and reliable, and can be used for rapid quantitative analysis of nitrobenzene .

**KEY WORDS:** nitrobenzene; carbon sphere composite gold nanoparticles; sensor; electrochemistry

## 0 引言

硝基苯, 又名密斑油, 是精细化工和制药行业的重要

化工原料和中间体, 在染料、香料、炸药等生产过程中发挥着重要作用。硝基苯在生产过程中很容易在水中残留对人们的饮食和健康造成严重威胁<sup>[1-3]</sup>, 研究发现当水中硝

基金项目: 河南省科技攻关项目(212102310386)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Henan Province (212102310386)

\*通信作者: 刘晓伟, 硕士, 副教授, 主要研究方向为食品安全、食品工艺。E-mail: liuxiaowei021@126.com

\*Corresponding author: LIU Xiao-Wei, Master, Associate Professor, Luoyang vocational and Technical College, No.6, Keji Road, Yibin District, Luoyang 471000, China. E-mail: liuxiaowei021@126.com

基苯含量达到 33 mg/L 时即可造成水中生物的死亡, 人的肝脏和肾脏的损伤, 对人的身体健康造成严重威胁<sup>[4-7]</sup>。因此, 建立一种方便快捷的检测方法对生活饮用水中硝基苯的含量进行实时监测, 具有重要意义。

目前, 硝基苯的检测方法主要有气相色谱法、高效液相色谱法等<sup>[8-10]</sup>。这些方法虽然具有检出限低、灵敏度高的优点, 但设备体积笨重、操作复杂、机器和人力成本较高, 因此不适合硝基苯的快速定性分析。电化学法由于具有设备体积小、操作便捷等优势, 在快速分析检测方面潜力巨大, 成为硝基苯定量分析的理想方法之一<sup>[11-14]</sup>。

金刚石电极(diamond electrode, NBDD)由于具有电位宽、氧化电位低、背景电流小、稳定、灵敏度高、耐腐蚀等优良性能, 在电化学研究中被广泛使用<sup>[15]</sup>。Cs 纳米材料由于具有较高比表面积、导电性好等优点在电化学分析方面具有较大的应用潜力, 同时纳米金的引入能够与碳球发挥良好的协同作用, 促进电化学反应进行, 减小电极表面阻抗, 增加电流响应, 提高电极灵敏度<sup>[16-20]</sup>。目前, 虽然关于 Cs 和 Au 的相关研究已有出现, 但关于 Cs 复合纳米金在硝基苯检测方面的报道较少, 因此, 本研究以 NBDD 和碳球复合纳米金(carbon sphere composite gold nanoparticles, Cs-Au)为基质, 制备传感器对硝基苯进行定量分析, 以期相关部门对水的定量检测提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

硝基苯(分析纯, 广东翁江化学试剂有限公司); 盐酸、硫酸、硝酸、硫酸钠(分析纯, 新光化工试剂厂); 铁氰化钾(分析纯, 无锡市亚泰联合化工有限公司); 氢氧化钠(分析纯, 上海德榜化工有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

CHI-660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)(日本电子株式会社); AL104 型电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; 85-2 磁力搅拌器(金坛区白塔安瑞试验仪器厂)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 Cs-Au/NBDD 电极的制备

碳球(Cs)参考 AWAN 等<sup>[16]</sup>研究制备, Cs-Au 参考姜海洋等<sup>[15]</sup>研究制备。将 NBDD 用王水浸泡 20 min, 后用无水乙醇、二次蒸馏水进行超声清洗后, 自然干燥, 备用。用 10  $\mu$ L 移液枪准确吸取 5  $\mu$ L 的 1.000 mg/mL 的 Cs-Au 溶液滴于 NBDD 表面, 然后置于 25  $^{\circ}$ C 条件下自然干燥, 即得 Cs-Au/NBDD 传感器。

#### 1.3.2 实际样本处理

选取自来水作为实际样品。准确称取硝基苯 0.5 g, 置

于 50 mL 烧杯中, 向其中加入 20 mL 无水乙醇溶解, 然后转移至 100 mL 容量瓶中无水乙醇定容即得 5 g/L 的硝基苯母液。用 50  $\mu$ L 移液枪分别准确称取 20、30、40  $\mu$ L 硝基苯母液于 5 mL 硫酸电解质溶液中(以自来水为溶剂), 即得 0.02、0.03 和 0.04 g/L 的硝基苯-电解质溶液。

## 2 结果与分析

### 2.1 Cs-Au 的形貌表征

利用 FESEM 对 Cs-Au 进行形貌表征, 其结果如图 1 所示。由图 1 可知, 制备好的 Cs-Au 呈均匀的球形结构, 且大小均匀, 制备好的 Au 纳米可以均匀地附于 Cs 表面, 直径约为 50 nm 左右。

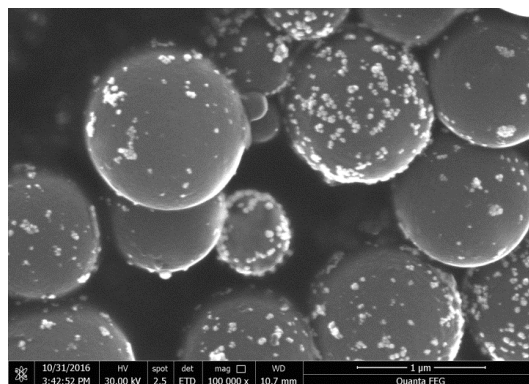
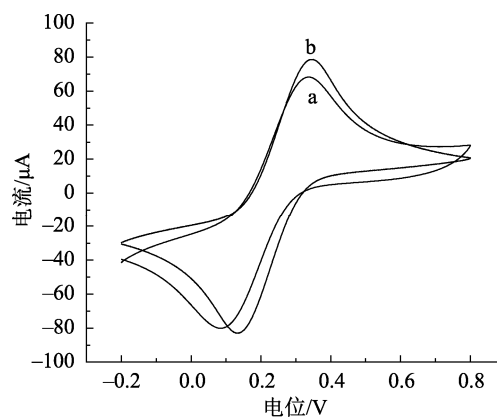


图 1 Cs-Au 的 FESEM 图

Fig.1 FESEM image of Cs-Au

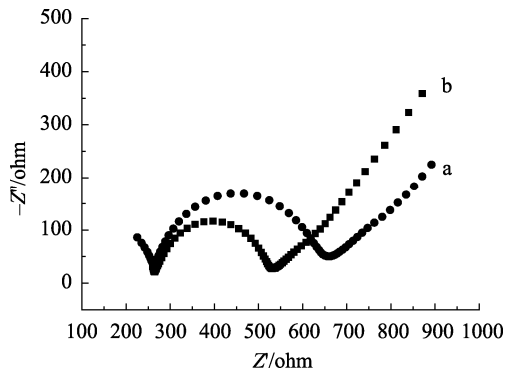
### 2.2 NBDD 和 Cs-Au/NBDD 的电化学表征

分别以 10 mmol/L 和 5 mmol/L 的  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  为支持电解质溶液对 NBDD 和 Cs-Au/NBDD 进行循环伏安(cyclic voltammetry, CV)和交流阻抗分析, 其结果见图 2、图 3。



注: a: NBDD; b: Cs-Au/NBDD。

图 2 不同传感器 5mmol/L 的  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  溶液中的循环伏安曲线  
Fig.2 Cyclic voltammetry of different sensors in 5mmol/L  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$



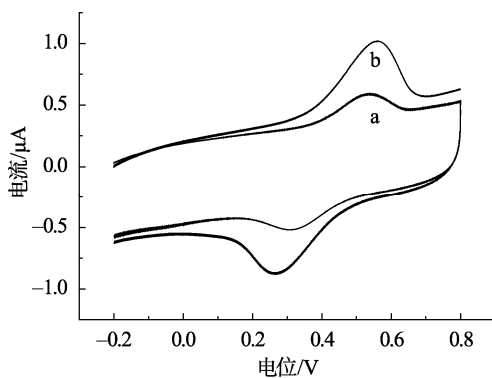
注: a: NBDD; b: Cs-Au/NBDD。

图 3 不同传感器 10 mmol/L 的  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  溶液中的交流阻抗图  
Fig.3 Electrochemical impedance spectroscopy of different sensors in 10mmol/L  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

由图 2 可知, NBDD 在 5.0 mmol/L  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  溶液中的氧化峰电流(oxidation peak current,  $I_p$ )为 54.87  $\mu\text{A}$ , 经 5  $\mu\text{L}$  的 Cs-Au 修饰后  $I_p$  为 71.76  $\mu\text{A}$ , 与 NBDD 相比  $I_p$  提高了 30.78%; 由图 3 可知, NBDD 的阻抗为 397.1  $\Omega$ , 经 5  $\mu\text{L}$  的 Cs-Au 修饰后 Cs-Au/NBDD 的阻抗为 266.8  $\Omega$ , 与 NBDD 相比, 阻抗降低了 48.84%。这说明 Cs-Au 能够有效降低电极表面阻抗, 提高电流响应。

### 2.3 硝基苯在金刚石电极上的电化学反应

以 1.0 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为支持电解质溶液, 分别用 NBDD 和 Cs-Au/NBDD 对 0.01 g/L 硝基苯进行循环伏安扫描, 其结果如图 4 所示。



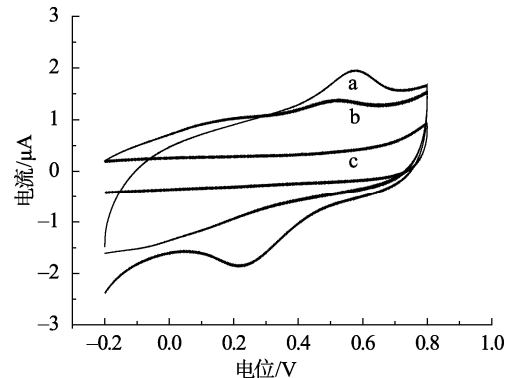
注: a: NBDD; b: Cs-Au/NBDD。

图 4 不同传感器在 0.01 g/L 硝基苯中的循环伏安扫描曲线  
Fig.4 Cyclic voltammetry of different sensors in 0.01 g/L nitrobenzene

由图 4 可知, NBDD 电极的氧化峰电流  $I_p$  为 0.195  $\mu\text{A}$ , Cs-Au/NBDD 的氧化峰电流  $I_p$  为 0.3946  $\mu\text{A}$ , 与 NBDD 电极相比氧化峰电流提高了 102.36%, 说明 Cs-Au 具有良好的导电性以及电催化作用, 能够有效增强电流响应, 提高电极灵敏度。

### 2.4 缓冲溶液的选择

分别以 1.0 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、1.0 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和 1.0 mol/L 的  $\text{KCl}$  为支持电解质溶液, 用 Cs-Au/NBDD 对 0.01 g/L 硝基苯进行循环伏安扫描, 其结果如图 5 所示。



注: a:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; b:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; c:  $\text{KCl}$ 。

图 5 不同电解质溶液条件下的循环伏安曲线  
Fig.5 Cyclic voltammetry curves under the condition of different electrolyte solution

由图 5 可知, 0.01 g/L 硝基苯在 1.0 mol/L 的  $\text{KCl}$  溶液中没有明显的氧化峰产生, 在 1.0 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的  $I_p$  为 0.1803  $\mu\text{A}$ , 在 1.0 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的  $I_p$  为 0.4076  $\mu\text{A}$ , 与 1.0 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解质溶液相比  $I_p$  提高了 126.68%, 这说明 Cs-Au/NBDD 在 1.0 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中具有较好的电化学活性, 能够有效提高电极的灵敏度。因此, 选取  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为支持电解质溶液。

### 2.5 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度的选择

分别以 0.3、0.5、0.7、1.0、和 1.5 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为支持电解质溶液, 利用 Cs-Au/NBDD 对 0.01 g/L 硝基苯进行循环伏安扫描, 其结果如图 6 所示。

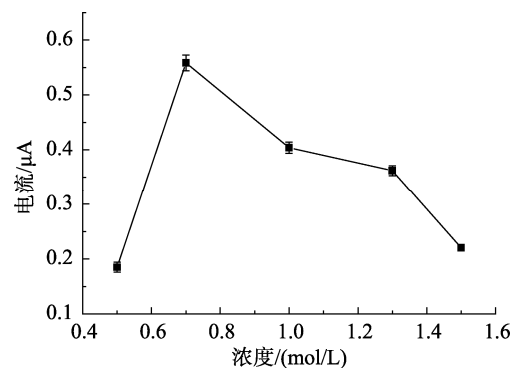


图 6  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度对 Cs-Au/NBDD 传感器的影响 ( $n=3$ )  
Fig.6 Effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration on the response of Cs-Au/NBDD biosensor ( $n=3$ )

由图 6 可知, 随着  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度的增加, 硝基苯在

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解质溶液中测得的氧化峰电流呈现先增大后减小的趋势, 且当 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为 0.7 mol/L 时, I<sub>p</sub> 最大为 0.5586 μA, 因此选择 0.7 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为支持电解质溶液。

## 2.6 修饰量的选择

以 0.7 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为, 分别以 3、4、5、6、7、8 和 9 μL 1 mg/mL 的 Cs-Au 修饰 NBDD 制备 Cs-Au/NBDD 对 0.01 g/L 硝基苯进行循环伏安扫描, 其结果如图 7 所示。

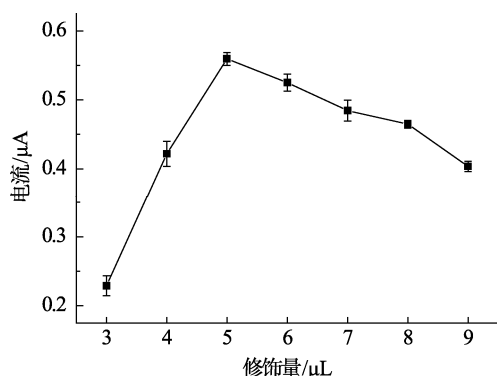


图 7 Cs-Au 修饰量对 Cs-Au/NBDD 传感器的影响( $n=3$ )  
Fig.7 Effect of Cs-Au loading on the response of Cs-Au/NBDD biosensor ( $n=3$ )

由图 7 可知, 随着 Cs-Au 修饰量的增加, Cs-Au/NBDD 在 0.01g/L 硝基苯中测得的氧化峰电流先增大后减小, 且当修饰量为 5 μL 时 I<sub>p</sub> 达到最大为 0.5593 μA, 这是因为 Cs-Au 虽然导电性良好, 但当其修饰量过多时, 电极表面涂层较厚, 使电极表面钝化, 影响电化学反应的进行, 增加阻抗进而降低峰电流, 因此, Cs-Au 的修饰量选择 5 μL。

## 2.7 建立标准曲线

在上述实验条件下用 Cs-Au/NBDD 分别对 0.002~0.075 g/L 的硝基苯进行循环伏安扫描, 结果如图 8 所示。

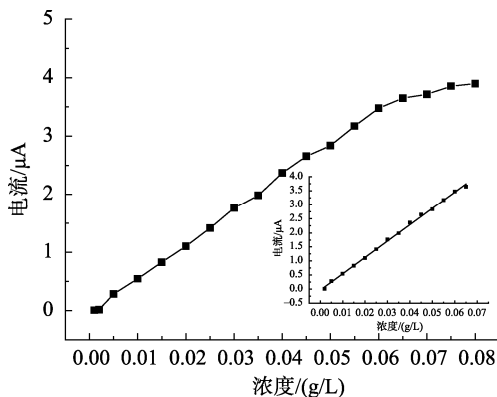


图 8 硝基苯浓度与 I<sub>p</sub> 间的关系曲线  
Fig.8 Relationship curve between I<sub>p</sub> and concentration of nitrobenzene

由图 8 可知, 硝基苯浓度与其 I<sub>p</sub> 在 0.002~0.065 g/L 范围内呈良好的线性关系, 线性方程为  $Y=58.1894X-0.034$  ( $X$  代表硝基苯浓度),  $r^2=0.9982$ , 相关性较好, 检出限( $S/N=3$ )为 0.00124 g/L。

## 2.8 重复性实验

以 0.7 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为支持电解质溶液在最佳实验条件下对 0.01 g/L 硝基苯进行连续循环伏安扫描 10 次, 其结果如图 9 所示, 0.01 g/L 硝基苯连续 CV 扫描 10 次, 其相对标准偏差为 2.176%, 重复性较好。

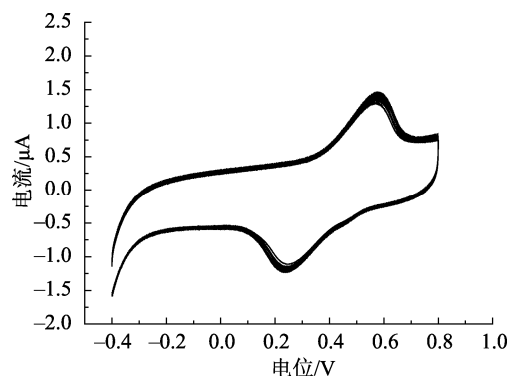


图 9 扫描 10 次的循环伏安曲线  
Fig.9 Cyclic voltammetric curve for 10 times

## 2.9 实际样品检测

用 Cs-Au/NBDD 对不同浓度的硝基苯进行加标回收实验, 其结果见表 1。

表 1 硝基苯在硫酸溶液中的回收率( $n=3$ )  
Table 1 Recoveries of nitrobenzene in sulfuric acid solution ( $n=3$ )

初始浓度 $c_1$ /(g/L)	加标浓度 $c_2$ /(g/L)	检测浓度 $c_3$ /(g/L)	回收率/%
0	0.02	0.0197	98.5
0	0.03	0.0286	98
0	0.04	0.0402	100.5

从表 2 分析可得, 硝基苯的加标回收率为 98%~100.5%, 回收效果较好, 精密度较高, 可用于实际样品中硝基苯的定量分析。

## 3 结论

本研究在碳球复合纳米金的基础上制备了 Cs-Au/NBDD 传感器, 对水中硝基苯进行定量分析。研究发现, Cs-Au 导电性良好, 能够有效提高 Cs-Au/NBDD 灵敏度。利用 Cs-Au/NBDD 对水中的硝基苯进行定量分析, 硝基苯浓度与其 I<sub>p</sub> 在 0.002~0.065 g/L 范围内呈良好的线性

关系, 检出限( $S/N=3$ )为 0.00124 g/L, 在最佳实验条件下用 Cs-Au/NBDD 对不同浓度的硝基苯进行加标回收实验, 其加标回收率在 98%~100.5%之间, 回收效果较好, 精密度较高, 且该传感器重复性较好, 连续循环伏安扫描 10 次, 其相对标准偏差为 2.176%, 符合实验要求, 可用于实际样品中硝基苯的定量分析。

## 参考文献

- [1] 滕军. 工业品中苯胺类、硝基苯类化合物及硫化物含量检测方法研究 [D]. 上海: 东华大学, 2019.
- TENG J. Study on determination methods of aniline, nitrobenzene compounds and sulfide content in industrial products [D]. Shanghai: Donghua University, 2019.
- [2] 罗尔伦, 王杰, 黎永乐. 水中酚类化合物的检测方法研究进展[J]. 现代食品, 2017, (6): 70-72.
- LUO EL, WANG J, LI YL. Research progress on detection methods of phenolic compounds in water [J]. Mod Food, 2017, (6): 70-72.
- [3] 杨培珍. 超重力强化臭氧氧化降解水中硝基苯反应动力学及机理研究 [D]. 太原: 中北大学, 2019.
- YANG PZ. Kinetics and mechanism of degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ozonation enhanced by high-gravity technology [D]. Taiyuan: North University of China, 2019.
- [4] DUAN XY, XU F, WANG Y, *et al.* Fabrication of a hydrophobic SDBS-PbO<sub>2</sub>anode for electrochemical degradation of nitrobenzene in aqueous solution [J]. Electrochim Acta, 2018, 282: 662-671.
- [5] 武开业, 张小娟. 高效液相色谱法测定蔬菜中硝基苯[J]. 分析仪器, 2020, (1): 96-99.
- WU KY, ZHANG XJ. Determination of nitrobenzene in vegetable by RP-HPLC [J]. Anal Instrum, 2020, (1): 96-99.
- [6] 郭超. 胶态微泡沫携带纳米铁在土壤中的传输特性及对硝基苯污染的处理效果[D]. 长春: 吉林大学, 2019.
- GUO C. Transmission characteristics of nano iron in soil and treatment of nitrobenzene pollution by colloidal micro foam [D]. Changchun: Jilin University, 2019.
- [7] 戴宝成, 陶乐, 韩峰, 等. 气相色谱检测水中硝基苯分析方法的优化 [J]. 化学分析计量, 2016, 25(1): 84-86.
- DAI BC, TAO L, HAN F, *et al.* Optimization of gas chromatography for the analysis of nitrobenzene in water [J]. Chem Anal Meter, 2016, 25(1): 84-86.
- [8] 邹晨阳, 马建明, 龚文杰. 高效液相色谱法测定蔬菜中五氯硝基苯残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(12): 2587-2588.
- WU CY, MA JM, GONG WJ. Determination of pentachloronitrobenzene residues in vegetables by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, 18(12): 2587-2588.
- [9] 王美飞, 杨丽莉, 胡恩宇, 等. 液-液萃取-气相色谱法同时测定地表水中 17 种硝基苯类和氯苯类化合物[J]. 中国环境监测, 2011, 27: 19-22.
- WANG MF, YANG LL, HU EY, *et al.* Simultaneously determination for 17 nitrobenzene-compounds and chlorobenzene-compounds by liquid-liquid extraction-gas chromatography [J]. Environ Monit China, 2011, 27: 19-22.
- [10] 沈安祺, 闫则威, 贾丽华, 等. 萘酰亚胺荧光光纤传感膜选择性检测间二硝基苯[J]. 分析实验室, 2020, 39(7): 844-848.
- SHEN AQ, YAN ZW, JIA LH, *et al.* Selective detection of m-dinitrobenzene by naphthalimide fluorescent fiber sensor [J]. Chin J Anal Lab, 2020, 39(7): 844-848.
- [11] 刘艳, 郑秋燕. 石墨烯修饰电极检测硝基苯[J]. 分析实验室, 2018, 37(12): 1398-1401.
- LIU Y, ZHENG QY. Study of electrochemical detection of nitrobenzene based on graphene modified electrodes [J]. Chin J Anal Lab, 2018, 37(12): 1398-1401.
- [12] 黄素珍, 康天放, 鲁理平. 检测硝基苯的类石墨氮化碳修饰电化学传感器研究[J]. 分析测试学报, 2016, 35(1): 48-53.
- HUANG SZ, KANG TF, LU LP. Study on graphitic carbon nitride modified electrochemical sensors for determination of nitrobenzene [J]. J Instrum Anal, 2016, 35(1): 48-53.
- [13] YANG PZ, LUO S, LIU YZ, *et al.* Degradation of nitrobenzene wastewater in an acidic environment by Ti(IV)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> in a rotating packed bed [J]. Environ Sci Poll Res, 2018, 25(25): 25060-25070.
- [14] YANG PF, LUO S, ZHANG DS, *et al.* Extraction of nitrobenzene from aqueous solution in impinging stream-rotating packed bed [J]. Chem Eng Process: Process Intensification, 2018, 124: 255-260.
- [15] 姜海洋, 金华丽, 李晓伟. 基于铂碳球修饰金刚石电极检测污水中苯酚的研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2016, 37(3): 91-95.
- JANG HY, JIN HL, LI XW. Detection of phenol in sewage based on NBDD modified by Pt/CS nanoparticles [J]. J Henan Univ Technol (Nat Sci Ed), 2016, 37(3): 91-95.
- [16] AWAN Z, MARIA C, YUN JH, *et al.* Improved electrocatalytic activity of carbon materials by nitrogen doping [J]. Appl Catalysis B: Environ, 2014, 147(6): 633-641.
- [17] 李晓伟. 基于氮掺杂碳球的电化学传感器对铅、镉的检测研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2016.
- LI XW. Detection of lead and cadmium by electrochemical sensor based on nitrogen doped carbon spheres [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2016.
- [18] 金华丽, 姜海洋. 基于氮掺杂碳球生长金的酶传感器检测蔬菜中的克百威[J]. 食品科学, 2017, 38(24): 296-301.
- JIN HL, JIANG HY. Development of acetylcholinesterase biosensor for detection of carbofuran in vegetables based on nitrogen-doped carbon sphere-gold nanoparticles composite modified electrode [J]. Food Sci, 2017, 38(24): 296-301.
- [19] JIAO W, LIU Y, LIU W, *et al.* Degradation of nitrobenzene-containing wastewater with O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by high gravity technology [J]. China Petroleum Process Petrochem Technol, 2013, 15(1):85-94.
- [20] QIAO ZA, GUO BK, BINDER AJ, *et al.* Controlled synthesis of mesoporous carbon nanostructures via a "silica-assisted" strategy [J]. Nano Lett, 2013, 13: 207-212.

(责任编辑: 王 欣)

## 作者简介



刘晓伟, 硕士, 副教授, 主要研究方向为食品安全, 食品工艺。  
E-mail: liuxiaowei021@126.com