

# 复合纳米微粒修饰碳糊电极方波伏安法 检测水中甲基对硫磷<sup>\*</sup>

杨欣<sup>\*\*</sup> 赵子剑 唐玉莲

(怀化学院化学与化学工程系, 怀化, 418000)

**摘要** 采用溶胶-凝胶法合成纳米  $\text{ZrO}_2$ , 将其混合在石墨粉和碳纳米管(CNTs)中, 利用硅油做粘合剂, 制得一次性有机磷农药(OPs)检测碳糊电极( $\text{CNTs}/\text{ZrO}_2 \mid \text{CPE}$ ), 并对水中甲基对硫磷(MP)进行了检测. 采用扫描电镜(SEM)、X射线荧光光谱(XRFS)表征电极的制备过程, 采用循环伏安(CV)法和方波伏安(SWV)法研究MP的电化学性质. 在优化的实验条件下, MP浓度与峰电流的大小在  $5.0\text{--}1500.0 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  之间呈良好的线性关系, 线性相关系数为 0.9980, 检测限为  $2.6 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 用于实际水样中的添加回收率在 96%—104% 之间, 与气相色谱(GC)法所得结果一致.

**关键词** 甲基对硫磷, 纳米  $\text{ZrO}_2$  碳纳米管, 碳糊电极, 方波伏安法.

有机磷农药(Organophosphorus pesticides, OPs)是我国目前最常用的一类杀虫剂, 其在环境和食品中的残留已严重危害人类健康. 因此, 对OPs残留进行及时、准确的监控与检测十分必要. 传统的OPs检测方法如: 气相色谱(GC)法、高效液相色谱(HPLC)法、气相色谱/质谱(GC/MS)联用法, 尽管能比较准确地检测多种OPs残留量, 但其设备昂贵、样品前处理繁琐、分析周期长且需专门的操作人员和实验室<sup>[1-3]</sup>. 为了对环境中的痕量OPs残留进行现场分析, 研制一种便携式、低成本、高灵敏的分析方法具有显著的社会及经济效益. 电化学传感器具有灵敏度高、特异性强及易于自动化等优点, 非常适合于甲基对硫磷(Methyl parathion, MP,)等一些具有电化学活性的OPs残留现场快速筛查<sup>[4-5]</sup>.

目前报道的OPs类传感器主要是以乙酰胆碱酯酶(AChE)的催化活性为基础的抑制型酶传感器和有机磷水解酶(OPH)为基础的直接酶传感器, 上述传感器存在以下不足: 一是通常采用的AChE和OPH等酶在固定于电极过程中易失活, 电极不易长期保存; 二是常见的电极材料(如金、铂、玻碳等)价格昂贵, 使用成本高; 三是绝大部分酶传感器有效传感面积小, 也无法直接对样品中的MP等OPs进行富集, 导致其灵敏度不够<sup>[6-9]</sup>. 如何克服这些缺点已成为该类传感器能否成功走向OPs现场检测的关键. 近年来, 基于碳糊电极(Carbon paste electrode, CEP)的一次性电极得到了迅速发展, 其最大优点是能够批量生产、成本低、电极表面易更新、电位检测范围宽且为一次性使用, 避免了同一电极检测多个样本时的交叉干扰<sup>[10-11]</sup>. 碳纳米管(CNTs)具有比表面积大, 能明显促进生物分子的电子传递等特性<sup>[12-13]</sup>; 纳米氧化锆(Nano- $\text{ZrO}_2$ )具有对磷酸根的选择性吸附能力, 可以对OPs进行富集<sup>[14-15]</sup>, 降低传感器对OPs的检测限.

本文采用溶胶-凝胶法合成纳米  $\text{ZrO}_2$ , 将其混合在石墨粉和CNTs中, 利用硅油做粘合剂, 制得一次性MP检测碳糊电极( $\text{CNTs}/\text{ZrO}_2 \mid \text{CPE}$ ), 并对水中痕量MP进行了检测.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司; 三电极系统, 其中, 工作电极为  $\text{CNTs}/\text{ZrO}_2 \mid \text{CPE}$  电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极为铂电极); Zetasize Nano ZS90(ZEN 3690)纳米粒度仪

2010年9月4日收稿.

<sup>\*</sup> 湖南省教育厅科研基金(08C663, 10C1059); 怀化学院青年基金项目资助.

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人.

(马尔文仪器有限公司,英国);Hitachi S-3400N 型能谱扫描电镜(Hitachi 公司,日本);S2 RANGER X 射线荧光光谱仪(Bruker 公司,德国);GC-14B 型气相色谱仪(岛津公司,日本)。

1.0mg·mL<sup>-1</sup>的 MP 标准品(Sigma 公司);CNTs(深圳纳米港有限公司);氯化锆(上海展云化工有限公司);醋酸盐缓冲液、磷酸盐缓冲液、石墨粉(光谱纯)及其它试剂均为分析纯(上海国药集团);实验用水均为二次蒸馏水;实际水样为怀化学院附近采集的河流水、农田水,采样日期:2010 年 8 月。

1.2 纳米 ZrO<sub>2</sub> 的制备与表征

参照文献[15]的溶胶凝胶法。首先,用 HCl 调节 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 溶液的 pH 值为 0.5—1.0 左右,加入适量聚乙二醇(PEG)8000 作稳定剂,以此为母液;在连续快速搅拌中将与 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 等物质的量的 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶液缓缓滴入母液,得到透明溶胶;搅拌陈化数分钟再继续滴加过量的 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O,使溶胶逐渐转变为透明凝胶,进而聚沉为乳白色不透明的氧化锆前驱体的悬浊液。将上述氧化锆前驱体经过分解与焙烧得到纳米氧化锆。采用 Zetasize Nano ZS90(ZEN 3690)纳米粒度仪进行了粒度分析,其最大粒径为 47.6 nm,最小粒径为 18.3 nm,粒径分布宽度为 29.3 nm,占微粒数总量最多的粒径为 31.5 nm (43.3%)。

1.3 电极的制备

按  $w_{\text{石墨粉}}:w_{\text{硅油}}=70:30$  的质量比在研钵中 80 ℃ 混合均匀,将混合物填入聚四氟乙烯管中压实,内插铜线作为导线,即得裸 CPE 电极。

按  $w_{\text{石墨粉}}:w_{\text{硅油}}:w_{\text{CNTs}}=70:30:4$  的质量比充分混合均匀,按上述步骤制得 CNTs | CPE 电极。

按  $w_{\text{石墨粉}}:w_{\text{硅油}}:w_{\text{CNTs}}:w_{\text{ZrO}_2}=70:30:4:10$  的质量比充分混合均匀,按上述步骤制得 CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极。

使用前将电极表面在称量纸上打磨成镜面。须更新电极表面时,将碳糊挤出 2—3 mm 后在称量纸上抛光,洗净即可。

1.4 MP 残留分析

方波伏安(SWV)法检测:

(1)向 10 mL 容量瓶中加入 2.0 mL 的 pH=5.5 的醋酸盐缓冲液,再加入不同体积的标准 MP 溶液,使其最终浓度分别为 5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0、1000.0、1500.0 ng·mL<sup>-1</sup>,蒸馏水定容。

(2)移取适量的上述溶液于电解池中,将 CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极及参比电极,对电极等插入其中,通氮除氧 10 min。

(3)SWV 法采用负向扫描,扫描范围为: +0.2 V— -0.6 V,脉冲高度:25 mV,频率:60 Hz;

(4)根据峰电流与 MP 浓度得到标准曲线,采用标准曲线法进行 MP 定量。

GC 法<sup>[16]</sup>:色谱柱:DB-1701 石英毛细管柱,30 m×4 mm×0.32 μm;汽化室温度:240 ℃;柱箱温度:180 ℃;检测器温度 230 ℃;载气流速:80 mL·min<sup>-1</sup>;进样量:1 μL。

1.5 实际样品和回收率检测

为了评估该电极应用于实际水样检测的可行性,以自行采集的水样为代表测定其添加回收率。在 4.0 mL 醋酸盐缓冲液中加入 1.0 mL 水样,按照 1.4 节中方法进行检测。

2 结果与讨论

2.1 传感器制作过程各阶段获得电极的表征

采用扫描电镜(SEM)分别对裸 CPE 电极、CNTs | CPE 电极和 CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极表面进行了表征。图 1(a—c)显示裸 CPE 电极表面有明显的片状石墨层;CNTs | CPE 电极出现了明显的 CNTs 管网结构;CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极表面出现明显的颗粒状 ZrO<sub>2</sub>,这表明 CNTs、ZrO<sub>2</sub>能和石墨较好地混合均匀。

采用 X 射线荧光光谱(XRFS)对最终得到的 CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极表面进行了表征。结果表明,Zr-Lα<sub>1</sub>峰 2.1 keV,进一步说明 ZrO<sub>2</sub>被混合到 CPE 中。

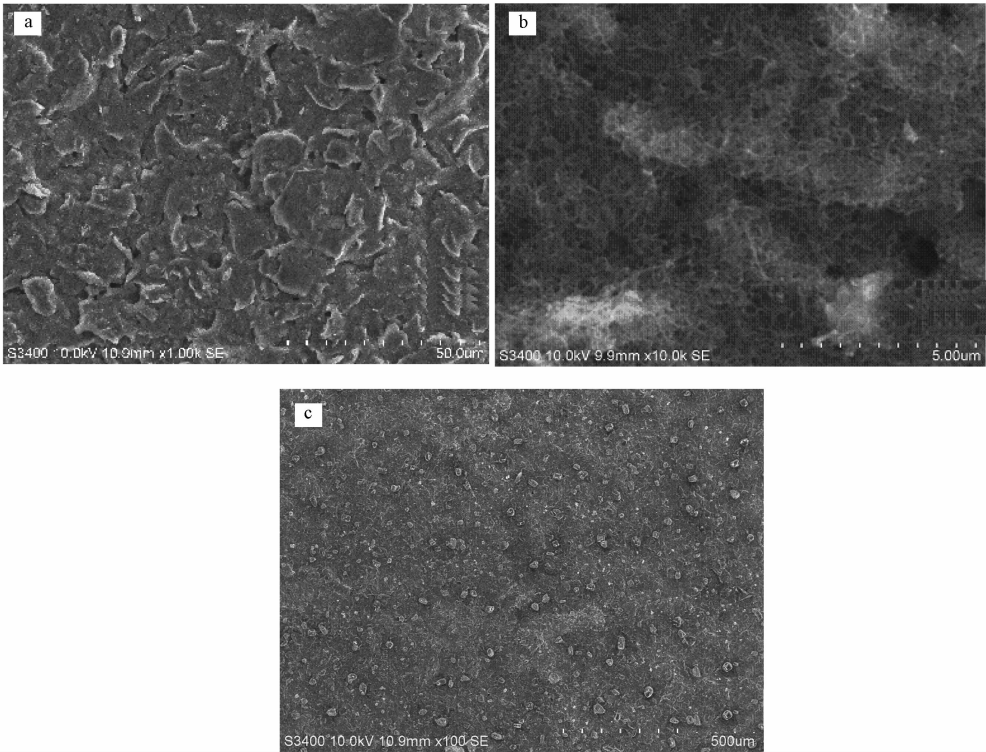


图1 CPE 电极(a)、CNTs | CPE 电极(b)、CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极(c)的扫描电镜图

Fig.1 The SEM images of bare CPE(a) , CNTs | CPE(b) , CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE(c)

2.2 MP 在不同电极的电化学特性

在含 1500.0 ng·mL<sup>-1</sup>的 pH = 5.5 醋酸盐缓冲液中,比较了 CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极、CNTs | CPE 电极和裸 CPE 电极的循环伏安(CV)曲线(图 2). 采用 CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极测定时出现一对明显的可逆氧化还原峰( $E_{pa}$ (阳极) = -0.033 V,  $E_{pc}$ (阴极) = -0.185 V)和一个不可逆的还原峰( $E_{pc}$ (阴极) = -0.717 V), -0.7 V 左右的不可逆峰对应—NO<sub>2</sub>转变成—NHOH;可逆氧化还原峰对应反应Ⅱ和Ⅲ之间的 2 电子转移. 这些反应机理与相关文献报道一致<sup>[17]</sup>. CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极的响应电流( $i_{pa}$ (阳极) = 7.494 μA,  $i_{pc}$ (阴极) = 7.182 μA)大于 CNTs | CPE 电极( $i_{pa}$ (阳极) = 5.161 μA,  $i_{pc}$ (阴极) = 5.884 μA),这是因为掺杂的 ZrO<sub>2</sub>吸附 MP,其响应电流的扩增效应大于由其本身不导电而引起的电流下降,CPE 电极的响应电流则很小.

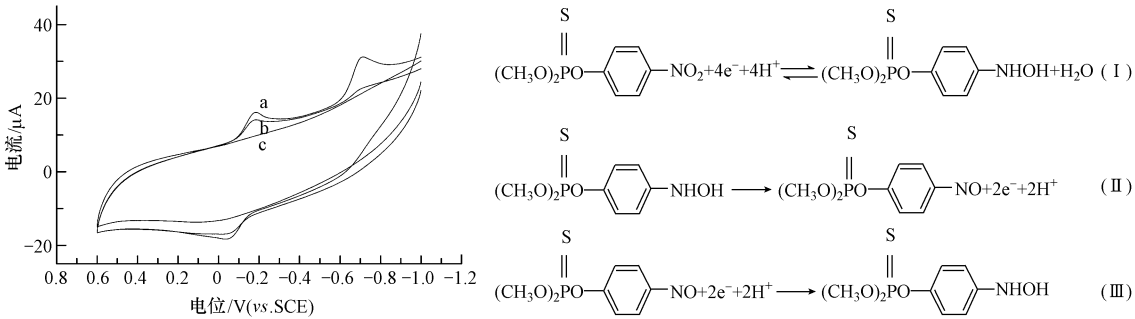


图2 CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极(a)、CNTs | CPE 电极(b)和裸 CPE 电极(c)的循环伏安图

MP 浓度: 1500 ng·mL<sup>-1</sup>; pH = 5.5; 富集时间:3 min; 平衡时间:0 s; 脉冲高度:25 mV; 频率:60 Hz

Fig.2 Cyclic voltammograms of MP on CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE (a) , CNTs | CPE (b) and bare CPE(c)

2.3 电极的制备及测定条件优化

2.3.1 CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极的组成

分别考察了  $w_{\text{石墨粉}}:w_{\text{硅油}}$  为 90:10、80:20、70:30、60:40 和 50:50 对检测 1500.0 ng·mL<sup>-1</sup> MP 的响应电

流来确定裸 CPE 电极的最佳制备条件. 结果发现,  $w_{\text{石墨粉}}:w_{\text{硅油}} = 70:30$  效果最好, 这可能是因为当两者比例太低时, 石墨粉粘接程度不好, 易于脱落和粉碎. 比例太高时, 电极导电性不好, 难以成型. 实验最终确定  $w_{\text{石墨粉}}:w_{\text{硅油}}$  为 70:30.

往  $w_{\text{石墨粉}}:w_{\text{硅油}} = 70:30$  的混合物中加入不同量的 CNTs, 考察了 CNTs | CPE 电极中 CNTs 的量对响应电流的影响(图 3), 结果显示, 响应电流随着 CNTs 量的增加而增大, 当 CNTs 量超过 4% 时, 响应电流基本不再改变且背景电流变得较宽, 故选择  $w_{\text{石墨粉}}:w_{\text{硅油}}:w_{\text{CNTs}} = 70:30:4$ .

往  $w_{\text{石墨粉}}:w_{\text{硅油}}:w_{\text{CNTs}} = 70:30:4$  混合物中加入不同量的  $\text{ZrO}_2$ , 考察了 CNTs/ $\text{ZrO}_2$  | CPE 中  $\text{ZrO}_2$  的量对响应电流的影响(图 3), 结果显示, 响应电流随着  $\text{ZrO}_2$  量的增加而增大, 当  $\text{ZrO}_2$  量超过 10% 时, 响应电流反而下降, 说明此时  $\text{ZrO}_2$  对 MP 的富集已经达到饱和, 由于  $\text{ZrO}_2$  不导电, 故选择  $w_{\text{石墨粉}}:w_{\text{硅油}}:w_{\text{CNTs}}:w_{\text{ZrO}_2} = 70:30:4:10$ .

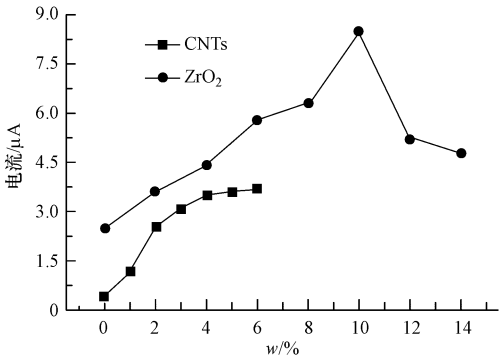


图 3 CNTs 和  $\text{ZrO}_2$  的量对 SWV 响应电流的影响

Fig. 3 The effect of the amount of CNTs and  $\text{ZrO}_2$  on the SWV current

2.3.2 缓冲液的选择与 pH

MP 浓度为  $500.0\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  时分别采用醋酸盐缓冲液, Britton-Robinson 缓冲液, 磷酸盐缓冲液作为检测体系检测 MP 的峰电流, 结果显示(图 4), 使用醋酸盐缓冲液在  $\text{pH} = 5.5$  时检测电流最强, 这可能是因为  $\text{pH} < 5.0$  时, 氢离子浓度过高导致灵敏度下降,  $\text{pH} > 5.5$  时 MP 发生水解.

2.3.3 平衡时间、频率、脉冲高度、富集时间和富集电压

对于  $500\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 MP 分别采用 0、5、10、15、20、25、30 s 为平衡时间并记录相应的伏安曲线, 结果表明, 平衡时间对响应电流基本没有影响, 为了缩短检测时间, 选择 0 s 作为平衡时间.

频率为 20—200 Hz 范围内考察了 MP 浓度为  $500.0\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  时的响应电流, 结果显示, 频率处在 40—80 Hz 之间时峰电流最强, 因此, 选择 60 Hz 作为合适的频率.

研究了脉冲高度为 15—125 mV 时的响应电流, 结果显示, 响应电流随脉冲高度的增加而增加, 脉冲高度高于 25 mV 时 MP 的伏安曲线变宽, 峰电流反而降低, 因此, 合适的脉冲高度为 25 mV.

在 0—180 s 之间随着富集时间的延长, SWV 峰电流不断增加(图 5), 超过 180 s 以后基本保持不变, 这表明电极与电解质溶液界面之间已达到富集平衡.

研究了富集电压为 +0.3 V—−0.5 V 时对峰电流的影响, 结果显示, 富集电压对峰电流基本无影响, 这是由于在此条件下, MP 为中性分子, 因此, 实验选择开路.

2.4 传感器对 MP 的测定

在优化的实验条件下, 传感器的 SWV 响应电流与 MP 浓度在  $5.0\text{—}1500.0\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  范围内呈线性关系(图 6), 线性回归方程为:  $\Delta i = 1.221 + 0.005c$  ( $R^2 = 0.9980$ ), ( $\Delta i$  为不同浓度的 MP 响应电流与背景电流:  $(0\text{ }\mu\text{A})$  之间的差值), 以 3 倍标准偏差法 ( $3\sigma$ ) 计算得到该方法的检测限为  $2.6\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

由本文建立的传感器与 GC 法及其它 MP 检测传感器综合比较的结果(表 1)可见, 本传感器对 MP 的检测下限和检测时间优于部分已报道的电极. 其原因可能为: (1) 电极中掺杂的纳米  $\text{ZrO}_2$  对 OPs 具有选择性富集能力, 由此大大降低了检测限; (2) 电极中掺杂的 CNTs 导电能力较强, 故而电子传递速度快, 提高响应电流, 进一步降低检测限.

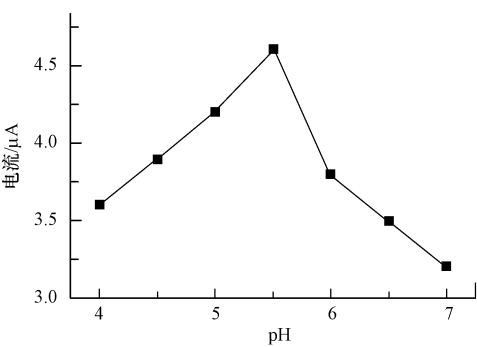


图 4 pH 对 SWV 响应电流的影响

Fig. 4 The effect of pH on the SWV current

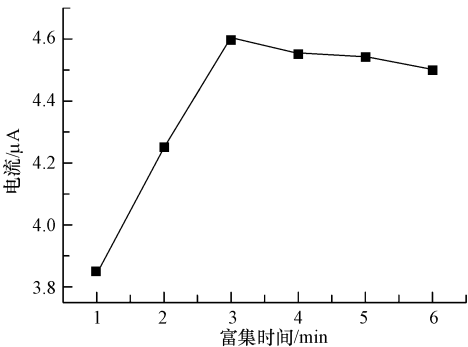


图 5 富集时间对 SWV 响应电流的影响

Fig. 5 The effect of accumulation time on the SWV current

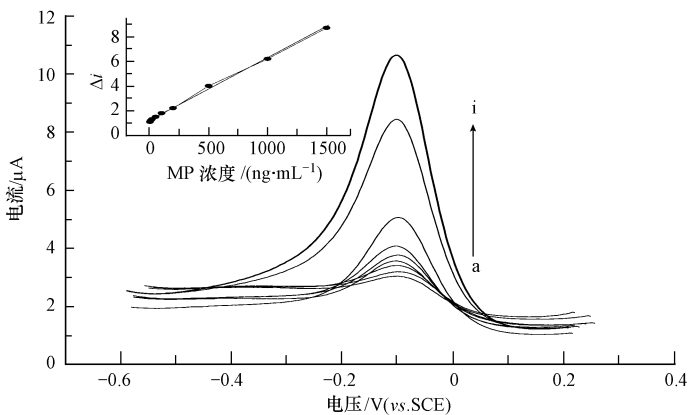


图 6 CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极对不同浓度 MP 的 SWV 图(内插图:Δ*i* 与 MP 浓度的线性关系图)

(MP 浓度(ng·mL<sup>-1</sup>): a. 5.0, b. 10.0, c. 20.0, d. 50.0, e. 100.0, f. 200.0, g. 500.0, h. 1000.0, i. 1500.0 ng·mL<sup>-1</sup>)

Fig. 6 SWV of different concentrations of MP on CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE under optimum conditions

表 1 本方法与 GC 法及其它 OP 传感器的性能对比

Table 1 The comparison of this method with GC and other OP sensors

| 检测方法(检测对象)                     | 线性范围/(ng·mL <sup>-1</sup> ) | 检测限/(ng·mL <sup>-1</sup> ) | 检测时间/min | 参考文献 |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------|------|
| CPE 电极(MP)                     | 5.0—1500.0                  | 2.6                        | 10       | 本文   |
| 汞电极(MP)                        | 58.0—1400.0                 | 5.8                        | 15       | [4]  |
| CPE 电极(对硫磷)                    | 7.0—275.0;275.0—2750.0      | 2.1                        | 12       | [5]  |
| ZrO <sub>2</sub> /Au 膜微电极(对硫磷) | 12.0—140.0                  | 3.0                        | 15       | [15] |
| 铋膜电极(MP)                       | 3.0—100.0                   | 1.2                        | 15       | [17] |
| GC 法(MP)                       | 2.8—1.5                     | 1.0 × 10 <sup>-2</sup>     | >30      | [16] |

2.5 电极的精密性、制备重复性、再生性及抗干扰性

通过对 3 个水样中 MP 的含量(经过 GC 法确认的空白水样中添加)进行测定以获得组内偏差,测定 MP 浓度为 500.0、1000.0 和 1500.0 ng·mL<sup>-1</sup> 时的组内变异系数分别为 3.1%、2.5% 和 2.2% ( $n=3$ ),说明该电极对 MP 检测具有良好的精密性。

由于使用的 CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极是同一批次制备,因此其结构完全相同(包括电极材料、面积和含量等),且只使用一次即抛弃(以避免同一电极检测多个样品时的交叉污染)。所以采用 5 个同一批次制备的 CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极,对 500.0 ng·mL<sup>-1</sup> 的 MP 进行测定,获得组间相对误差(RSD)为 4.2% ( $n=3$ ),说明该传感器具有较好的制备重复性。

CNTs/ZrO<sub>2</sub> | CPE 电极使用以后在称量纸上打磨 2 min 后,对 500.0 ng·mL<sup>-1</sup> 的 MP 测定的电流响应值为初始值的 98%,表明制作的电极具有较好的再生性。

MP 浓度为 500.0 ng·mL<sup>-1</sup>,相对误差小于 ±5% 的情况下,考察了干扰物对 MP 测定的影响,结果表

明,5000 倍浓度的葡萄糖,2000 倍浓度的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ ,1500 倍浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ ,200 倍浓度的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ,150 倍浓度的淀粉、糊精、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ ,50 倍浓度的硝基苯和苯酚,10 倍浓度的抗坏血酸、尿酸、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  对 MP 的测定无影响.

2.6 实际水样测定

在优化的实验条件下,20 个水样均未检出 MP 残留,这可能是由于广大农户较少或未使用该类农药,为验证本方法在实际水样检测中的可行性,在其中 4 个经过 GC 法确认的空白样品(A、B、C、D)中加入 MP 标准品,样品处理后进行回收率测定,采用本方法和 GC 法测定的结果见表 2,二者吻合性较好.加标回收率在 96%—104% 之间,说明本方法可用于实际水样中痕量 MP 的测定.

表 2 实际水样中 MP 检测结果( $n=3,\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ )  
Table 2 Determination results of MP in water samples ( $n=3,\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ )

| 样品 | 添加浓度 | 本法测定值 | 本法回收率/% | GC 测定值 |
|----|------|-------|---------|--------|
| A  | 50.0 | 52.0  | 104.0   | 51.0   |
| B  | 50.0 | 48.0  | 96.0    | 50.5   |
| C  | 50.0 | 48.5  | 97%     | 50.2   |
| D  | 50.0 | 49.0  | 98%     | 50.4   |

3 结论

以 CPE 电极为基材,通过向石墨粉中掺入 CNTs 和  $\text{ZrO}_2$  等纳米微粒,制备一次性 CNTs/ $\text{ZrO}_2$  | CPE 电极,对水样中痕量 MP 进行了检测,结果令人满意.与常规的 GC 法及普通的 MP 检测电极相比具有以下优点:(1)该一次性电极廉价、小巧、样品需要量少且同一批次制作的电极结果重现性良好,避免了同一电极检测多个样本时交叉干扰;(2)无需加入 AChE 等生物活性物质,检测条件温和(室温)、快速(10 min)、掺入 CNTs 扩增了响应电流使得灵敏度提高;(3)电极易更新且纳米  $\text{ZrO}_2$  能够特异性富集 OPs,降低检测限.综上所述,本研究构筑的一次性电极,是实现痕量 OPs 现场、快速、超灵敏检测可选用的最佳途径之一,可以作为 GC 法、色谱-质谱联用等方法的有益补充,在农残检测以及药物分析应用方面具有理论意义和潜在的实际应用价值.

参 考 文 献

[ 1 ] 王继臣. 气相色谱法测定水果中有机磷农药残留量[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(12):4835  
[ 2 ] 谢洪学,何丽君,伍艳,等. 基于离子液体的液相微萃取-高效液相色谱法测定水中有机磷农药[J]. 分析化学, 2007, 35(2): 187-190  
[ 3 ] 韩建平,高钧,葛志强. 丹参中有机磷农药残留量的气相色谱-质谱测定[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(6):550-552  
[ 4 ] 邱萍,倪永年. 甲基对硫磷的快速测定及电化学性质[J]. 南昌大学学报(理科版), 2003, 27(3):238-241  
[ 5 ] 杨小凤,杨丽珠,胡晓燕,等. 对硫磷在聚乙烯吡咯烷酮修饰碳糊电极上的电化学反应及其分析研究[J]. 分析试验室, 2009, 28(1):60-63  
[ 6 ] 张淑平,赵月峰,单联刚,等. 用于农药残留检测的电流型酶传感器[J]. 环境化学, 2008, 27(2):260-262  
[ 7 ] 高慧丽,康天放,王小庆,等. 溶胶-凝胶法固定乙酰胆碱酯酶生物传感器测定有机磷农药[J]. 环境化学, 2005, 24(6):707-710  
[ 8 ] 闵红,曲云鹤,李晓华,等. Au 掺杂  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子酶传感器的制备及其应用于有机磷农药检测的研究[J]. 化学学报, 2007, 65(20): 2303-2308  
[ 9 ] 杨欣,巫远招,谢东华,等. 基于复合纳米微粒修饰和磁性分离富集的一次性有机磷农药酶传感器[J]. 农药学学报, 2009, 11(4):441-448  
[ 10 ] Mhammedi M A El, Achak M, Chtaini A.  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ -modified carbon-paste electrode for the determination of trace lead( II ) by square-wave voltammetry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161: 55-61  
[ 11 ] 易兰花,田俐,费俊杰,等. 靛红在碳糊电极上的阴极吸附伏安法研究[J]. 分析科学学报, 2008, 24(3):331-334  
[ 12 ] 张璐,张耀东,漆红兰. 多壁碳纳米管修饰酶电极测定马拉硫磷[J]. 电化学, 2007, 13(4):431-435  
[ 13 ] Du D, Huang X, Cai J, et al. An amperometric acetylthiocholine sensor based on immobilization of acetylcholinesterase on a multiwall carbon nanotube-cross-linked chitosan composite[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387:1059-1065

- [14] Liu G D, Lin Y H. Electrochemical sensor for organophosphate pesticides and nerve agents using zirconia nanoparticles as selective sorbents [J]. Analytical Chemistry, 2005, 77, 5894-5901
- [15] Wang M, Li Z Y. Nano-composite  $\text{ZrO}_2/\text{Au}$  film electrode for voltammetric detection of parathion[J]. Sensors and Actuators B, 2008, 133: 607-612
- [16] 林昱, 蔡子平, 吴省三. 海水中甲基对硫磷和马拉硫磷的气相色谱法测定[J]. 海洋通报, 1999, 18(5):63-68
- [17] Du D, Ye X, Zhang J, et al. Cathodic electrochemical analysis of methyl parathion at bismuth-film-modified glassy carbon electrode[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53:4478-4484

## SQUARE WAVE VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF METHYL PARATHION IN WATER USING COMPOSITE NANO-PARTICLES MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE

*YANG Xin      ZHAO Zijian      TANG Yulian*

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Huaihua College, Huaihua, 418000, China)

### ABSTRACT

$\text{ZrO}_2$ -nanoparticles were synthesized through a sol-gel technique and mixed with carbon nanotubes (CNTs) and graphite powder to fabricate a disposable organophosphorus pesticide (OP) sensor ( $\text{CNTs}/\text{ZrO}_2 \mid \text{CPE}$ ) for the determination of methyl parathion (MP) in water. Different technologies were employed to characterize the construction processes and electrochemical properties of the sensor. Under optimum experimental conditions, the peak current is linear to MP concentration in the range of 5.0—1500.0  $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  ( $R^2 = 0.9980$ ) with a detection limit of 2.6  $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ . The recovery was 96%—104% in water. The analytical results were comparable with gas chromatography (GC) method. This convenient, fast and sensitive voltammetric test method is suitable for fast analysis for MP.

**Keywords:** methyl parathion,  $\text{ZrO}_2$ -nanoparticles, carbon nanotubes, carbon paste electrode, square wave voltammetry.