

甲氧苄啶的电化学行为研究及伏安法测定

兰天宇^{1,2},董泽刚²,田荞菁¹,杜海军^{1*}

(1.贵州民族大学化学工程学院(民族医药学院),贵州 贵阳 550025;

2.贵州民族大学生态环境工程学院,贵州 贵阳 550025)

摘要:将裸玻碳电极在 0.2 mol/L NaH₂PO₄-Na₂HPO₄ 溶液中于 +1.7 V 恒电位处理 400 s 后,得到电活化玻碳电极(EGCE)。以 EGCE 为工作电极,研究了缓冲溶液、pH、富集时间、富集电压和扫描速度对甲氧苄啶(TMP)测定的影响。结果表明,EGCE 对 TMP 有较高的电化学响应。通过差分脉冲伏安法测试,TMP 的氧化峰电流与浓度分别在 1.25×10⁻⁷~3.0×10⁻⁵ mol/L、3.0×10⁻⁵~1.0×10⁻⁴ mol/L 范围内呈良好的线性关系,检出限为 8.2×10⁻⁸ mol/L(S/N=3)。该方法操作简单、快速,用于检测 TMP 的重现性和稳定性好。

关键词:甲氧苄啶;恒电位电活化;玻碳电极;差分脉冲伏安法

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)08-0100-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.08.021

Study on electrochemical behavior of trimethoprim and its determination via voltammetric method

LAN Tian-yu^{1,2}, DONG Ze-gang², TIAN Qiao-jing¹, DU Hai-jun^{1*}

(1.School of Chemical Engineering (School of Chinese Pharmacy), Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China; 2.College of Eco-Environmental Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

Abstract: An electro-activated glassy carbon electrode (EGCE) is prepared through activating a bare glassy carbon electrode (GCE) in a 0.2 mol·L⁻¹ NaH₂PO₄-Na₂HPO₄ buffer solution for 400 s by potentiostatic method at +1.7 V. By using EGCE as working electrode, the effects of buffer solution, pH, accumulation time, accumulation voltage and scanning rate on trimethoprim (TMP) detection are investigated. Study results show that EGCE has a higher electrochemical response to TMP than GCE. By differential pulse voltammetry, it is found that a linear relation exists between the oxidative peak current and the concentration of TMP under the optimal conditions, and the linear ranges are 1.25×10⁻⁷ to 3.0×10⁻⁵ mol·L⁻¹, 3.0×10⁻⁵ to 1.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹, respectively. The detection limit is 8.2×10⁻⁸ mol·L⁻¹ (S/N=3). This method is simple, fast, reproducible and stable for detection of TMP.

Key words: trimethoprim; potentiostatic electro-activation; glassy carbon electrode; differential pulse voltammetry

甲氧苄啶(Trimethoprim, TMP)是一种常见的磺胺类抗菌药物,对细菌二氢叶酸还原酶活性有选择性抑制作用,能够抑制许多革兰氏阳性和阴性细菌,从而在预防和治疗泌尿系统感染、肠炎和呼吸道感染等领域广泛使用。TMP 单独使用时,细菌容易产生耐药性,故通常与其他磺胺类药物(如磺胺甲噁唑)联合使用,发挥协同抗菌作用。目前对 TMP 的测定方法主要有分光光度法^[1,2]、高效液相色谱法^[3,4]、毛细管电泳法^[5-6]和双波长薄层扫描法^[7]等。

与上述测试方法相比,电化学方法由于灵敏度高、响应快、不需要昂贵的设备和复杂的样品前处理过程,广泛运用在医学、生物学和环境分析等领域。利用电化学方法测定 TMP 已有报道^[8-12],但几乎都利用化学修饰电极的方法,对电极的制备要求较高。玻碳是一种常用的电极材料,其背景电流小、表面易

修饰,且可使用的电位范围宽。TMP 可以通过裸玻碳电极测定,但检出限较高^[13]。研究发现,通过对玻碳电极进行恒电位氧化预处理,可以提高其对 TMP 的响应。因此,笔者研究了 EGCE 上甲氧苄啶的电化学行为及其伏安法测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660E 型电化学工作站,上海辰华仪器公司生产;PHS-2C 型精密酸度计,上海大普仪器有限公司生产;KQ-3200DB 型超声清洗器,郑州豫华仪器制造有限公司生产;TP-114 型电子天平,美国丹佛仪器公司生产;艾科浦 AJF-2001-M 型超纯水机,重庆颐洋企业发展有限公司生产。实验在三电极体系中进行,工作电极为电活化玻碳电极(EGCE)或

收稿日期:2018-11-12;修回日期:2019-05-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(81860701);贵州省留学人员科技活动择优资助项目(黔人项目资助合同[2018]008号);贵州省普通高等学校“绿色化学与资源环境创新团队”项目(黔教合人才团队字[2015]62)

作者简介:兰天宇(1989-),男,硕士,实验师,研究方向为功能材料和电分析化学,tianyulan1989@163.com;杜海军(1970-),男,博士,教授,研究方向为电化学与储能材料,通讯联系人,hjdu51618@sina.com。

裸玻碳电极(GCE),参比电极为Ag/AgCl(3 mol/L KCl)电极,辅助电极为铂电极。

甲氧苄啶,质量分数 $\geq 99\%$,Aladdin试剂公司生产;所用的其他试剂均为分析纯,在使用前未进一步纯化;试验用水为超纯水(电阻率为 $18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, 25°C)。

甲氧苄啶储备液($1.0\times 10^{-3} \text{ mol/L}$):准确称取 0.0145 g 甲氧苄啶样品溶于少量冰醋酸溶液中,然后用超纯水稀释并转移至 50 mL 容量瓶中,定容至刻度即得。 4°C 冰箱储存待用,其他浓度的溶液均由该溶液稀释得到。

Britton-Robinson缓冲溶液(pH 5.0):在 100 mL 磷酸、硼酸和醋酸(浓度均为 0.04 mol/L)混合液中加入 35 mL 的NaOH溶液(浓度为 0.2 mol/L)即得。其他pH BR溶液在酸度计上用HCl或NaOH溶液调节。

1.2 电活化玻碳电极的制备

直径 3 mm 的玻碳电极在电活化前依次用 0.3 、 $0.05 \mu\text{m}$ 氧化铝粉打磨、抛光至镜面,再在体积比为 $1:1$ 的无水乙醇、超纯水中分别超声清洗 3 min ,自然晾干。以处理后的玻碳电极为工作电极,铂电极为辅助电极,Ag/AgCl(3 mol/L KCl)电极为参比电极,在 $0.2 \text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液中于 $+1.7 \text{ V}$ 处理 400 s 后,再于 $0\sim 1 \text{ V}$ 范围内循环伏安扫描 10 圈至曲线稳定,得到电活化玻碳电极(EGCE)。

1.3 实验方法

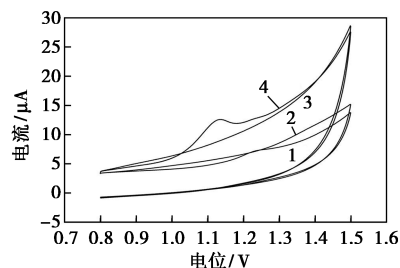
用循环伏安法(CV)、线性扫描伏安法(LSV)和差分脉冲伏安法(DPV)考察甲氧苄啶(TMP)的电化学行为。CV、LSV参数:电位区间为 $0.8\sim 1.5 \text{ V}$,扫描速度为 0.1 V/s ;DPV参数:电位区间为 $0.8\sim 1.5 \text{ V}$,电位增量为 0.004 V ,振幅为 0.05 V ,脉冲宽度为 0.05 s ,采样宽度为 0.02 s ,脉冲周期为 0.5 s 。在pH 5.0的BR缓冲溶液中,用标准加入法测定TMP含量。所有实验在室温(20°C)下进行,每次实验前均先通氮除氧 15 min ,再在 -0.2 V 电压下吸附 80 s 后测试。

2 结果与讨论

2.1 TMP在不同电极上的电化学行为

裸GCE和EGCE在含有 $5\times 10^{-5} \text{ mol/L}$ TMP的BR缓冲溶液中的循环伏安图如图1所示。从图1中可以看出,TMP在裸GCE和EGCE上都出现了1个氧化峰,空白溶液中均没有峰。循环伏安图上未

出现还原峰,说明TMP的电化学氧化过程是一个不可逆的过程。裸GCE上峰电位为 1.237 V ,峰电流为 $0.4814 \mu\text{A}$;EGCE上峰电位为 1.137 V ,峰电流为 $2.958 \mu\text{A}$ 。与裸GCE相比,EGCE上峰电位负移 0.1 V ,峰电流增加 5 倍多,说明EGCE对TMP有更高的电催化氧化活性,这主要归因于电极经氧化处理后,有利于被测物的吸附富集,同时促进了电子转移^[14-15]。

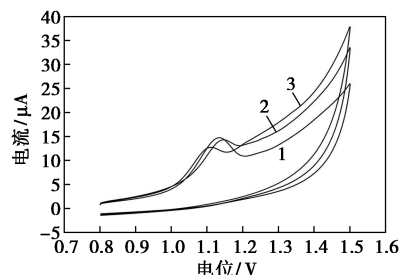


1—裸玻碳电极+ $5\times 10^{-5} \text{ mol/L}$ TMP;2—裸玻碳电极;
3—电活化玻碳电极;4—电活化玻碳电极+ $5\times 10^{-5} \text{ mol/L}$ TMP

图1 不同电极在BR缓冲溶液中的循环伏安图

2.2 试验条件的选择

利用循环伏安法在BR、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、HAc-NaAc等不同缓冲溶液中考察支持电解质对TMP测定的影响,结果如图2所示。由图2可以看出, $5.0\times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的TMP在BR缓冲溶液中峰电流最高,峰型最好,故选择BR缓冲溶液作为支持电解质溶液。



1—BR溶液;2—HAc-NaAc溶液;3— $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液

图2 TMP在不同缓冲溶液中的循环伏安图

确定BR作为支持电解质溶液后,利用循环伏安法考察了 $5.0\times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的TMP在不同pH电解质溶液中的电化学行为。pH与TMP氧化峰电流值之间的关系如图3所示。由图3可以看出,pH在 $3\sim 5$ 范围内,峰电流(I_{pa})随着pH的增大而增大,在pH为 5.0 时达到最大,随后下降。故选择pH 5.0 作为实验研究的最佳pH。另外,随着pH的增大,TMP峰电位变化不明显,说明没有质子参与TMP的阳极氧化反应,与文献[11,13]中的报道一致。

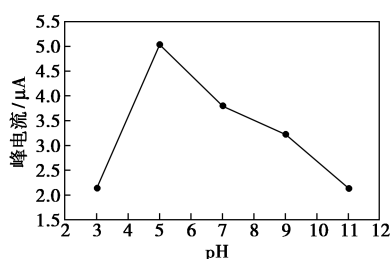
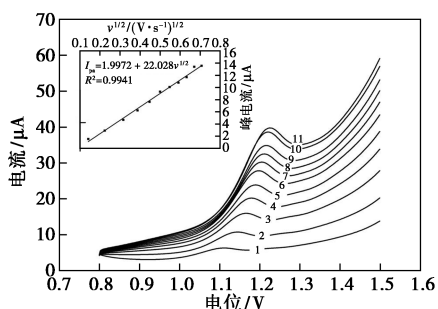


图 3 pH 与峰电流关系

在 pH 5.0 的 BR 缓冲溶液中,分别测定了 -0.4、-0.2、0、0.2、0.4 V 富集电压下 5.0×10^{-5} mol/L TMP 的峰电流。结果表明, -0.2 V 时 TMP 的峰电流最大。在 -0.2 V 富集电压下,分别富集 20、40、60、80、100、120 s 后进行测试,富集 80 s 测得的 TMP 峰电流最大。故实验选择富集电压 -0.2 V,富集时间 80 s。

2.3 扫描速度的影响

在 pH 5.0 BR 缓冲溶液中,考察了 5.0×10^{-5} mol/L 的 TMP 在不同扫描速度下氧化峰电流与扫描速度之间的关系,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着扫描速度的增加,氧化峰电流不断增加,峰电位正移,峰型也随着变宽,背景电流增大。氧化峰电流 I_{pa} 与扫描速度 ν 呈线性关系,线性回归方程为 $I_{pa} = 1.9972 + 22.028\nu^{1/2}$ ($R^2 = 0.9941$),表明 TMP 在 EGCE 上的反应受扩散控制。



- 1—0.02 V/s; 2—0.05 V/s; 3—0.1 V/s; 4—0.15 V/s;
- 5—0.2 V/s; 6—0.25 V/s; 7—0.3 V/s; 8—0.35 V/s;
- 9—0.4 V/s; 10—0.45 V/s; 11—0.5 V/s

图 4 TMP 在不同扫速下的线性扫描伏安图
(插图为峰电流与扫描速度关系)

氧化峰电位 E_{pa} 与扫描速度对数 $\lg \nu$ 的关系如图 5 所示。线性回归方程为 $E_{pa} = 80.814 \lg \nu + 995.43$ ($R^2 = 0.999$)。根据受扩散控制的完全不可逆过程方程式^[16]: $E_p = (b \lg \nu) / 2 + \text{constant}$, 其中 b 为 Tafel 斜率。对比 2 个方程式可知, $E_p - \lg \nu$ 直线斜率为 $b/2$, 即 $b = 2 \times 80.814 = 161.628$ mV。由于 $b = 2.303RT / [n(1-\alpha)F]$ (R 为 8.314 J/(mol·K), T 为

热力学温度 293.15 K, n 为参与电极反应电子转移数, α 为电子转移系数, F 为法拉第常数 96485 C/mol), 求得 $n(1-\alpha) = 0.36$ 。已知 $n = 4$ ^[17], 故电子转移系数 $\alpha = 0.91$ 。

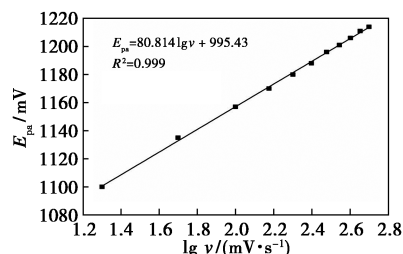
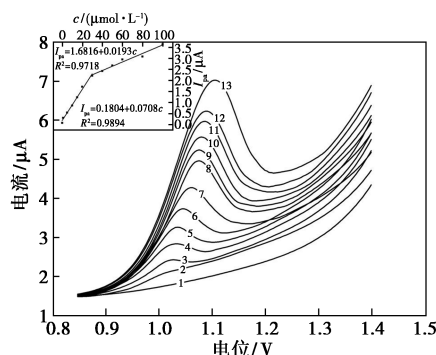


图 5 扫描速度对数与峰电位关系

2.4 工作曲线及检出限

最优条件下,不同浓度 TMP 的差分脉冲伏安图如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着 TMP 浓度的增加,氧化峰电流增大,峰电流与 TMP 浓度呈良好的线性关系。在 $1.25 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ mol/L 浓度范围内,线性回归方程为 $I_{pa} = 0.1804 + 0.0708c$ ($R^2 = 0.9894$); 在 $3.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 浓度范围内,线性回归方程为 $I_{pa} = 1.6816 + 0.0193c$ ($R^2 = 0.9718$),检出限为 8.2×10^{-8} mol/L ($S/N = 3$)。



- 1—0 μmol/L; 2—0.125 μmol/L; 3—1 μmol/L; 4—5 μmol/L;
- 5—10 μmol/L; 6—15 μmol/L; 7—20 μmol/L; 8—30 μmol/L;
- 9—40 μmol/L; 10—50 μmol/L; 11—60 μmol/L; 12—80 μmol/L;
- 13—100 μmol/L

图 6 不同浓度 TMP 的 DPV 图
(插图为峰电流与 TMP 浓度关系)

2.5 电极稳定性及重现性

在最优条件下,用同一支 EGCE 电极平行测定了 5.0×10^{-5} mol/L 的 TMP 在 BR 缓冲溶液 (pH 5.0) 中的峰电流,10 次测得的峰电流值相对标准偏差为 4.6%,说明该电极具有良好的重现性。将该电极置于 4℃ 冰箱中保存 1 周后,用同样的方法测得的氧化峰电流保持原电极初始检测电流强度的 92%,说明该电极的稳定性较好。

2.6 干扰试验

为考察常见无机离子和一些生物大分子等对 EGCE 电极检测 TMP 的干扰,在测试溶液中加入了一部分干扰物。结果表明,在相对测量误差 5% 内,50 倍的 K^+ 、 Na^+ 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- , 100 倍的柠檬酸、葡萄糖、淀粉对测定不产生干扰。因此,制备的修饰电极具有良好的选择性。

2.7 样品分析

取实验室自来水为实际样本,在最优条件下进行测定,未检出 TMP。加入一定量的 TMP 标准溶液后,利用加标回收的方法测定回收率,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, TMP 加标回收率为 91.20%~95.70%,表明该方法可应用于样品中甲氧苄啶的测定。

表 1 自来水中 TMP 的回收率测定 ($n=3$)

样品	加入量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检测回收量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %
1	5.00	4.56	91.20
2	10.00	9.38	93.80
3	20.00	19.14	95.70
4	40.00	37.96	94.90

2.8 不同修饰电极测定 TMP 的比较

不同修饰电极对 TMP 的测定结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,文献[9]中所用电极检出限最低,但制备较复杂。文献[13]中用未修饰的裸玻碳电极进行测试,但检出限最高。相比之下,本实验中所用电活化修饰玻碳电极检出限较低,且修饰方法简单,可用于 TMP 的快速检测。

表 2 不同修饰电极对 TMP 测定的比较

电极	检出限/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性范围/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考 文献
炭黑/Nafion 修饰玻碳电极	9.2×10^{-6}	80~1000	[8]
石蜡/碳纳米管-铈纳米粒复合电极	3.1×10^{-8}	0.1~0.7	[9]
聚吡咯分子印迹膜/石墨烯修饰玻碳电极	1.3×10^{-7}	1~100	[10]
碳纳米管/Nafion 修饰玻碳电极	7.05×10^{-7}	6~300	[11]
碳纳米管/普鲁士蓝纳米管修饰丝网印刷电极	6.0×10^{-8}	0.1~10.0	[12]
裸玻碳电极	9.31×10^{-7}	10.5~104	[13]
电活化玻碳电极	8.2×10^{-8}	0.125~30, 30~100	本文

3 结论

研究了 TMP 在电活化玻碳电极上的电化行为,建立了 EGCE 测定 TMP 的分析方法。在 pH 5.0 的 BR 缓冲溶液中, -0.2 V 电压下富集 80 s 后, EGCE 对 TMP 有明显的电化响应。TMP 在 EGCE 上的反应是受扩散控制的不可逆过程,电子转移系数为 0.91。与其他修饰电极相比,该电极检出限较低,且修饰方法简单,可用于 TMP 的快速检测。

参考文献

- [1] Hajian R, Haghghi R, Shams N. Combination of ratio derivative spectrophotometry with simultaneous standard additions method for determination of sulfamethoxazole and trimethoprim [J]. Asian Journal of Chemistry, 2010, 22(8): 6569-6579.
- [2] Givianrad M H, Saber-Tehrani M, Aberoomand-Azar P, et al. H-point standard additions method for simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in pharmaceutical formulations and biological fluids with simultaneous addition of two analytes [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, 78(3): 1196-1200.
- [3] Pedroso R C R, Peralba M C R, Santos J H Z, et al. Development of analytical methods for HPLC-UV to the antimicrobians tetracycline, sulfa-methoxazole and trimethoprim using zirconocene-based silica as pre-concentration/extraction systems [J]. Química Nova, 2011, 34(2): 206-212.
- [4] Rossmann J, Schubert S, Gurke R, et al. Simultaneous determination of most prescribed antibiotics in multiple urban wastewater by SPE-LC-MS/MS [J]. Journal of Chromatography B, 2014, 969: 162-170.
- [5] Gibbons S E, Wang C, Ma Y. Determination of pharmaceutical and personal care products in wastewater by capillary electrophoresis with UV detection [J]. Talanta, 2011, 84(4): 1163-1168.
- [6] Silva I S, Vidal D, Lago C L. Fast simultaneous determination of trimethoprim and sulfamethoxazole by capillary zone electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection [J]. Journal of Separation Science, 2013, 36: 1405-1406.
- [7] 石俊英, 赵汝海, 张文斌. 双波长薄层扫描法测定复方磺胺甲噁唑片中磺胺甲噁唑和甲氧苄氨嘧啶的含量 [J]. 药物分析杂志, 2005, 25(9): 1077-1078.
- [8] 赵文娟. 修饰电极的制备及对生物分子的电分离分析 [D]. 大连: 辽宁师范大学, 2011.
- [9] Cesarino I, Cesarino V, Lanz M R. Carbon nanotubes modified with antimony nanoparticles in a paraffin composite electrode; Simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 188: 1293-1299.
- [10] Da Silva H, Pacheco J G, Magalhães J M C S, et al. MIP-graphene-modified glassy carbon electrode for the determination of trimethoprim [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 52: 56-61.

(下转第 109 页)

进入 ZSM-5 晶格里,很好保持 ZSM-5 的结构,Ni 的引入能够加快电子迁移速率,降低光生电子空穴的复合几率,拓宽了光的响应范围,提高了光催化活性,是一种理想的光催化氧化脱硫催化剂。

(2)O₂ 和空穴在光催化氧化脱硫中起到很大的作用,进一步验证了光催化氧化脱硫机理。

(3)TiO₂/Ni-ZSM-5 光催化剂具有良好的光催化活性。最佳的催化剂制备条件:焙烧温度为 500℃、焙烧时间为 4 h、NiO 负载量为 1.2%、TiO₂ 负载量为 15%,此时,模拟柴油的最佳脱硫率 η 高达 88.36%。且有很好的稳定性和再使用性。

参考文献

- [1] Babich I V, Moulijn J A. Science and technology of novel processes for deepdesulfurization of oil refinery streams: A review [J]. Fuel, 2003, 82(6): 607-631.
- [2] Subhan F, Liu B S, Zhang Y, et al. High desulfurization characteristic of lanthanum loaded mesoporous MCM-41 sorbents for diesel fuel [J]. Fuel Processing Technology, 2012, 97(3): 71-78.
- [3] Wang W Y, Pan M X, Qin Y C, et al. Effects of surface acidity on the adsorption desulfurization of Cu (I) Y zeolites [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(5): 1175-1180.
- [4] Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel [J]. Catalysis Today, 2003, 86(1): 211-263.
- [5] 王超, 陈达, 刘妹, 等. TiO₂ 光催化还原 CO₂ 研究进展 [J]. 材料导报, 2011, 25(7): 38-46.
- [6] 谢明政, 冯玉杰, 栾鹏, 等. N, S 共掺杂纳米 TiO₂ 水解-溶剂热法合成及可见光催化活性 [J]. 无机化学学报, 2014, 30(9): 2081-2086.
- [7] Yao S H, Wang X X, Guo M, et al. Preparation and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ photocatalyst Co-doped with Fe and H₃PW₁₂O₄₀ [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2015, 62(2): 163-169.
- [8] Wu J C, Chen C H. A visible-light response vanadium-doped titaniumanocatalyst by sol-gel method [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 2004, 163(3): 509-515.
- [9] Zhang J, Zhao D, Wang J, et al. Photocatalytic oxidation of dibenzothiophene using TiO₂/bamboo charcoal [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(12): 3112-3117.
- [10] 吉向飞, 赵娇娇, 安转转, 等. 不同形貌 ZSM-5 分子筛的制备及其催化甲醇转化制烯烃性能 [J]. 燃料化学学报, 2015, 43(6): 747-753.
- [11] Na J, Liu G, Zhou T, et al. Synthesis and catalytic performance of ZSM-5/MCM-41 zeolites with varying mesopore size by surfactant-directed recrystallization [J]. Catalysis Letters, 2013, 143(3): 267-275.
- [12] Li X, Wang D, Cheng G, et al. Preparation of polyaniline-modified TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2008, 81(3): 267-273.
- [13] Wang Lei, Cai Haijun, Li Shuzhen, et al. Ultra-deep removal of thiophene compounds in diesel oil over catalyst TiO₂/Ni-ZSM-5 assisted by ultraviolet irradiating [J]. Fuel, 2012, 105(2): 752-756.
- [14] 王俊丰, 沈健, 任铁强. Ce-SBA-15 的制备及其苯酚甲醇烷基化性能 [J]. 分子催化, 2016, 30(6): 523-531.
- [15] 陈涌英, 陈平, 李永旺, 等. 催化反应动力学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 79-89.
- [16] 熊晶晶, 李可心, 黄黎明, 等. 介孔电气石 TiO₂ 复合材料的制备及其模拟太阳光催化性能 [J]. 复合材料学报, 2014, 31(6): 1481-1489.
- [17] Scanlon D O, Dunnill C W, Buckeridge J, et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂ [J]. Nature Materials, 2013, 12(9): 798-801.
- [18] Xu Y, Xu H, Wang L, et al. The CNT modified white C₃N₄ composite photocatalyst with enhanced visible-light response photoactivity [J]. Dalton Trans, 2013, 42(41): 7604-7613.
- [19] Zhang Xiaodong, Xie Xiao, Wang Hui, et al. Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C₃N₄ nanosheets for bioimaging [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(1): 18-21.
- [20] 张璐璐, 詹金友, 孙尧, 等. WO₃-TiO₂/SBA-15 的制备及其光催化氧化脱硫性能 [J]. 燃料化学学报, 2016, 44(6): 754-762.
- [21] 陈英, 刘宝生, 李建忠. 低含量 Ni 掺杂 TiO₂ 光催化剂及其在水溶液体系中的重复使用性能 [J]. 工业催化, 2009, 17(7): 59-65. ■
- [11] 刘学杰. 纳米复合材料修饰电极用于小分子电催化的研究 [D]. 大连: 辽宁师范大学, 2016.
- [12] Sgobbi L F, Razzino C A, Machado S A S. A disposable electrochemical sensor for simultaneous detection of sulfamethoxazole and trimethoprim antibiotics in urine based on multiwalled nanotubes decorated with Prussian blue nanocubes modified screen-printed electrode [J]. Electrochimica Acta, 2016, 191: 1010-1017.
- [13] Calaça G N, Pessoa C A, Wohnrath K, et al. Simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in pharmaceutical formulations by square wave voltammetry [J]. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, 2014, 6(9): 438-442.
- [14] Nagaoka T, Yoshino T. Surface properties of electrochemically pretreated glassy carbon [J]. Analytical Chemistry, 1986, 58(6): 1037-1042.
- [15] Shi K, Shiu K K. Scanning tunneling microscopic and voltammetric studies of the surface structures of electrochemically activation glassy carbon electrode [J]. Analytical Chemistry, 2002, 74(4): 879-884.
- [16] Golabi S M, Zare H R. Electrochemical oxidation of hydrazine at glassy carbon electrode modified electrodeposited film derived from caffeic acid [J]. Electroanalysis, 1999, 11(17): 1293-1300.
- [17] Rajit L, Jissy A K, Kumar K G, et al. Mechanistic study for the facile oxidation of trimethoprim on a manganese porphyrin incorporated glassy carbon electrode [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(44): 21858-21864. ■

(上接第 103 页)