

# 碳基材料负载 $\text{CeO}_2$ 对磺胺甲噁唑的 伏安分析

胡华丽<sup>1</sup>, 艾纪星<sup>1</sup>, 张艳<sup>1</sup>, 王鑫<sup>1</sup>, 周欢喜<sup>2</sup>, 杜海军<sup>1\*</sup>  
(1. 贵州民族大学化学工程学院, 贵州 贵阳 550025;  
2. 贵州民族大学机械电子工程学院, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 为了改善  $\text{CeO}_2$  纳米粒子单独使用时较严重的团聚现象, 在超声作用下将  $\text{CeO}_2$  与多壁碳纳米管 (MWCNTs) 形成复合材料, 并利用 SEM、Raman、XRD 等方法对材料进行表征, 发现  $\text{CeO}_2$  纳米粒子具有明显的分散效果。将复合材料修饰到玻碳电极上 (GCE) 构建检测磺胺甲噁唑 (Sulfamethoxazole, SMX) 的电化学传感器。对检测条件如 pH、支持电解质、修饰材料用量等进行优化。在优化条件下通过 LSV 法对 SMX 进行电化学分析, 结果表明, 该电极具有良好的选择性、稳定性, 实际样品检测中回收率为 88.3%~107.8%。

**关键词:** 多壁碳纳米管;  $\text{CeO}_2$ ; 电化学传感器; 电化学分析; 磺胺甲噁唑

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)11-0111-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.021

## Determination of sulfamethoxazole by carbon-based material supported $\text{CeO}_2$ nanoparticles composite modified electrode

HU Hua-li<sup>1</sup>, AI Ji-xing<sup>1</sup>, ZHANG Yan<sup>1</sup>, WANG Xin<sup>1</sup>, ZHOU Huan-xi<sup>2</sup>, DU Hai-jun<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

2. School of Mechatronics Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** In order to reduce the serious agglomeration of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles when they are used alone,  $\text{CeO}_2$  and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) form a composite material under the action of ultrasound. The composite is characterized by scanning electron microscope (SEM), Raman, X-ray diffraction (XRD) and other methods. It is found that  $\text{CeO}_2$  nanoparticles have a significant dispersion effect. The composite is modified onto the surface of glassy carbon electrode (GCE) to construct an electrochemical sensor for detecting sulfamethoxazole (SMX). Subsequently, optimization experiments are performed on detection conditions such as pH, supporting electrolyte, and the amount of modified materials used. Electrochemical analysis on SMX is performed by LSV method under the optimized conditions. Experimental results show that the electrode has good selectivity, stability and repeatability, by which the recovery rate in actual sample detection is 88.3%–107.8%.

**Key words:** multi-walled carbon nanotubes;  $\text{CeO}_2$ ; electrochemical sensor; electrochemical analysis; sulfamethoxazole

二氧化铈 ( $\text{CeO}_2$ ) 具有良好的催化活性、吸附性和储能性等特殊性质<sup>[1]</sup>, 同时纳米  $\text{CeO}_2$  具有成本低、电化学氧化还原特性优异、环境友好等优点, 是一种优良的电极修饰材料<sup>[2]</sup>。单独  $\text{CeO}_2$  纳米粒子做电极修饰材料时容易发生团聚, 不仅大大降低其对待测物提供的活性位点, 对电子的转移造成了较大的阻碍<sup>[3]</sup>, 多壁碳纳米管 (Multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) 是一种新型的碳纳米材料<sup>[4]</sup>, 具有较大的比表面积、较强导电性能和高化学稳定

性, 因此多壁碳纳米管在电化学传感构建中起着重要的作用。

磺胺类药物在医疗领域中被认为是一类不可或缺的抗生素<sup>[5]</sup>, 在兽药中, 磺胺类药物被广泛用于预防和治疗牛、猪和家禽的呼吸道或胃肠道感染<sup>[6]</sup>。磺胺甲噁唑 (Sulfamethoxazole, SMX) 是磺胺类药物中应用最广泛的一种, SMX 在治疗各类疾病的同时还存在着各种副作用<sup>[7-10]</sup>, 包括造成胃肠紊乱、超敏反应和多种血液异常等<sup>[11]</sup>。除此之外, 此

收稿日期: 2021-11-15; 修回日期: 2022-09-01

基金项目: 国家自然科学基金 (81860701, 82060714); 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); 贵州民族大学自然科学基金资助项目 (校科字 (2019) 1 号)

作者简介: 胡华丽 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向为电化学分析, 1750670962@qq.com; 杜海军 (1970-), 男, 博士, 教授, 研究方向为电化学分析, 通讯联系人, hjdk51@163.com。

类药物溶解性较差,在人体、动物体甚至在水体系统中都容易形成累积<sup>[12]</sup>,对人类和动物的健康都造成了一定的威胁,所以探索定性及定量检测该药物的方法有着重要的意义。当前,对 SMX 的检测方法有拉曼光谱法<sup>[13]</sup>、荧光光谱法<sup>[14]</sup>、分光光度法<sup>[15]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[16]</sup>、液相色谱法<sup>[17]</sup>、电化学分析法<sup>[18-21]</sup>等。电化学方法因其操作简单、检测速率快和设备便携、价廉等而成为了一种使用越来越广泛的分析方法<sup>[22]</sup>。

笔者将 MWCNTs 与水热法制备的 CeO<sub>2</sub> 纳米粒子在 *N,N*-二甲基甲酰胺中超声后得到 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs 复合材料。通过滴涂法将复合材料修饰到玻碳电极上对 SMX 进行灵敏检测,2 种材料复合后电极的导电性和电催化性能得到较大的提高。同时,对复合材料构建传感器的灵敏度、检测范围、稳定性、重复性、选择性进行分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI 660E 电化学工作站,上海辰华仪器公司生产;KQ-3200DB 型超声清洗仪,郑州豫华仪器制造有限公司生产;PHS-2C 精密酸度计,上海大普仪器有限公司生产;工作电极为玻碳电极(Glassy carbon electrode, GCE),辅助电极为铂电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极(3 mol/L, KCl);反应釜(聚四氟乙烯内衬,100 mL)。

磺胺甲噁唑(98%)、六水合硝酸铈[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]、六次甲基四胺(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>), Aladdin 生产;多壁碳纳米管,先丰纳米生产;其他试剂均为分析纯,使用前未进一步纯化,实验室用水为超纯水。取 0.012 9 g SMX,溶解后稀释定容至 50 mL,得 0.1 mol/L SMX 母液置于棕色瓶,于 5℃ 的冰箱中保存,随后所需其他浓度溶液均由该母液得到。

### 1.2 CeO<sub>2</sub> 的制备

将 0.02 mol/L 六水硝酸铈和 0.002 mol/L 六次甲基四胺加入到 40 mL 的去离子水和 40 mL 的无水乙醇后,磁力搅拌 20 min,充分混合。将混合溶液转移到容积为 100 mL 的聚四氟乙烯内衬中,密封到不锈钢反应釜中,置于 180℃ 烘箱中反应 20 h,反应结束后降温至室温,将溶液中的固体用去离子水、乙醇洗涤 3 次,并在 60℃ 烘箱中干燥 12 h 后将其置于 500℃ 管式炉中煅烧 6 h,即可得到 CeO<sub>2</sub> 纳米粒子,密封备用。

### 1.3 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 的制备

准确称取 10 mg 前期制备的 CeO<sub>2</sub> 纳米粒子和 20 mg 的 MWCNTs,加入到 *N,N*-二甲基甲酰胺中超声后得 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs 分散液,密封保存。经过不同粒径的三氧化二铝打磨、抛光至镜面的 GCE 放在体积比为 1:3 的乙醇和水的混合液中超声 3 min 后,紧接着放入超纯水中超声 3 min 后置于室温下风干,备用。随后准确移取 6 μL CeO<sub>2</sub>/MWCNTs 复合材料分散液滴涂到 GCE 表面,使其在 GCE 表面形成均匀的薄膜,室温下干燥即可得到 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 电极。

### 1.4 电化学检测

用 pH=2 的 BR 缓冲溶液作为测定的支持电解质,每次使用之前都用循环伏安法(CV,扫速为 0.1 V/s,电位窗口 0.6~1.4 V)将修饰好的电极扫至稳定,再用 LSV 考察 SMX 的最佳检测条件(pH、缓冲溶液、修饰材料滴涂量等),并在优化条件下对 SMX 的实际样品进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征

CeO<sub>2</sub>、MWCNTs 和 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs 的 SEM 图如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,CeO<sub>2</sub> 纳米粒子单独存在时发生严重的团聚现象,分散性较差。由 1(b)中可以看出,MWCNTs 多重交织在一起,留下了许多缝隙,因此为 CeO<sub>2</sub> 的负载留出大量的空间。由图 1(c)中可以看出,经过复合后,CeO<sub>2</sub> 均匀分布在 MWCNTs 织成的网面及空隙中,得到了较好的分散,明显降低了 CeO<sub>2</sub> 的团聚现象,证实了前期对材

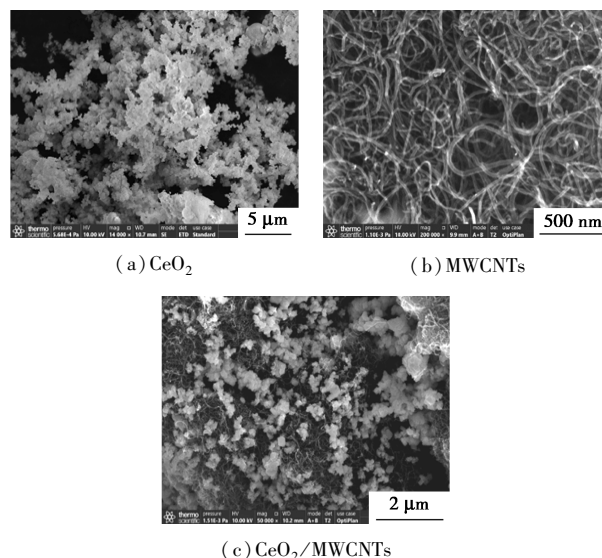
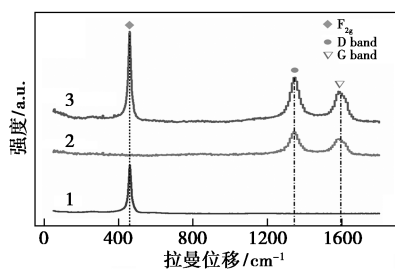


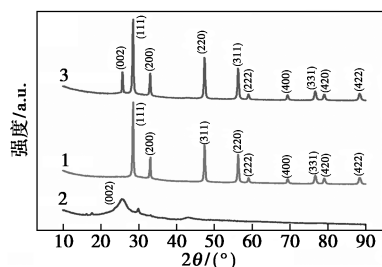
图 1 CeO<sub>2</sub>、MWCNTs 和 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs 的 SEM 图

料效果的预判。CeO<sub>2</sub> 得到分散后可大大降低电化学反应过程中电子传递的阻力,同时为 SMX 提供了更多的活性位点<sup>[23]</sup>,增加电化学反应信号,从而提高检测限和灵敏度。

CeO<sub>2</sub>、MWCNTs、CeO<sub>2</sub>/MWCNTs 的 Raman 和 XRD 分析结果如图 2 所示。



(a) Raman



(b) XRD

1—CeO<sub>2</sub>; 2—MWCNTs; 3—CeO<sub>2</sub>/MWCNTs

图 2 CeO<sub>2</sub>、MWCNTs、CeO<sub>2</sub>/MWCNTs 的 Raman 和 XRD 图

由图 2(a) 中可以看出, CeO<sub>2</sub>/MWCNTs 复合材料在 465、1 337、1 582 cm<sup>-1</sup> 处有明显的特征峰出现<sup>[24]</sup>,且出峰位置与 CeO<sub>2</sub>、MWCNTs 相比较是一致的,分别对应于 CeO<sub>2</sub> 的(F<sub>2g</sub>)特征峰和 MWCNTs 的 D 带(无序、缺陷或金刚石带)与 G 带(石墨带或切相带)的特征峰,表明 CeO<sub>2</sub> 与 MWCNTs 材料复合成功并具有良好的石墨化效果,有利于电化学反应过程中的电子转移<sup>[25]</sup>。从图 2(b) 中可以看出, CeO<sub>2</sub> 的衍射峰出现在 28.55、33.08、47.48、56.33、59.08、69.40、76.69、79.07° 和 85.5°, 分别对应二氧化铈的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420)和(422)晶面<sup>[26-28]</sup>, 25.5° 处对应的是多壁碳纳米管的(002)晶面,在复合材料的 XRD 中均出现以上特征峰,进一步证明 2 个材料的成功复合。

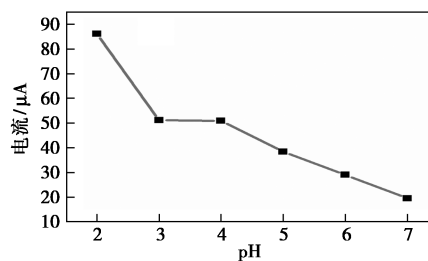
## 2.2 优化条件

### 2.2.1 pH 的选择

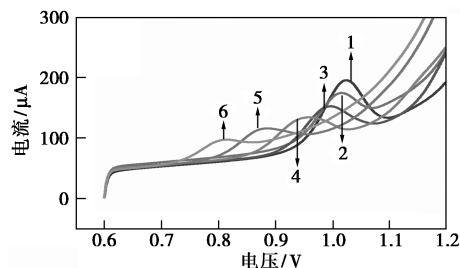
为探究 SMX 在 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 电极上的电化学反应是否受 pH 变化的影响,使用 LSV 方法进行探究(电位范围为 0.6~1.2 V,扫描速率为

0.1 V/s),结果如图 3 所示。由图 3(a) 中可以看出, pH=2 时 SMX 在 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 电极上的电化学反应信号最大,得到最高的峰电流。随着 pH 逐渐增加,峰电流值逐渐减小,所以在后续实验中以 pH 为 2 的缓冲溶液作支持电解质。

由图 3(b) 中可以看出, pH 从小到大的过程中,峰电位在不断往左移动,表明 SMX 在 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 电极上发生的电化学反应有质子参与。且峰电位与 pH 成线性关系:  $E_{pa} = -0.051\text{pH} + 1.155$ ,  $R^2 = 0.977$ ,斜率为 0.051,与 Nernst 方程中理论值 0.0591 接近,表明 SMX 在 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 电极表面的氧化过程中有相同数量的电子和质子参与。



(a) 电流信号随 pH 的变化情况



1—pH=2; 2—pH=3; 3—pH=4; 4—pH=5; 5—pH=6; 6—pH=7

(b) 不同 pH 缓冲溶液中 SMX 的 LSV 曲线

图 3 不同 pH 缓冲溶液对电流信号的影响

### 2.2.2 滴涂用量和缓冲溶液的选择

为了得到 SMX 在 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 电极上的最佳电化学反应效果,在 3~7 μL 的范围内对 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs 复合材料的滴涂用量进行选择,结果如表 1 所示。

表 1 复合材料使用量对电流信号的影响

$V_{\text{CeO}_2/\text{MWCNTs}}/\mu\text{L}$	3	4	5	6	7
$I_{pa}/\mu\text{A}$	20.94	36.81	52.33	60.77	43.72

由表 1 可知,在 3~6 μL 之间,随着滴涂量的增加,电流响应信号也随着增加。这是因为随着修饰材料用量的增多,电极表面为 SMX 提供的电化学反应活性位点越多,使得更多的 SMX 在电极表面吸附而产

生电流响应。到达 7  $\mu\text{L}$  时, 电流响应在减小, 造成此现象的原因是 GCE 的表面积有限, 修饰材料过多会使修饰在电极表面的材料发生堆叠, 减少电极表面的活性位点, 导致 SMX 在电极表面产生的电化学信号逐渐减弱<sup>[29]</sup>。因此, 在后续实验中将选择 6  $\mu\text{L}$  复合材料对 GCE 进行修饰。

在扫描速率为 0.1 V/s 条件下, 分别比较了 pH 均为 2 的 BR、PBS、KHP 3 个缓冲溶液中 SMX 的电流响应, 结果如图 4 所示。

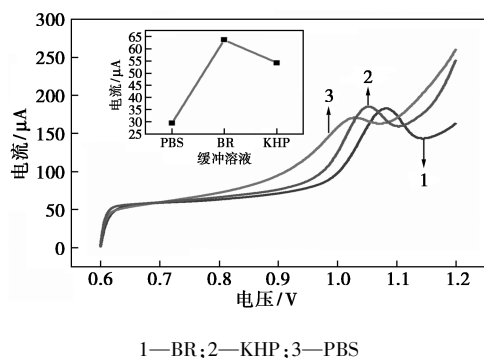


图 4 SMX 在不同缓冲溶液中的电化学行为

由图 4 中可明显看出, 在不同支持电解质中的电化学响应差异较大, 因此, 支持电解质对 SMX 的检测具有实质性影响。并且 SMX 在 BR 缓冲溶液中的电流响应信号最大, 所以在后续实验中均选择 pH=2 的 BR 缓冲溶液作为 SMX 在  $\text{CeO}_2/\text{MWCNTs}/\text{GCE}$  电极上电化学行为探究的支持电解质。

### 2.3 SEM 在电极上的电化学行为

#### 2.3.1 SMX 在不同电极上的电化学行为

在 pH=2 的 BR 支持电解质中, SMX 分别在 GCE、 $\text{CeO}_2/\text{GCE}$ 、 $\text{MWCNTs}/\text{GCE}$ 、 $\text{CeO}_2/\text{MWCNTs}/\text{GCE}$  电极上的电化学响应如图 5 所示。

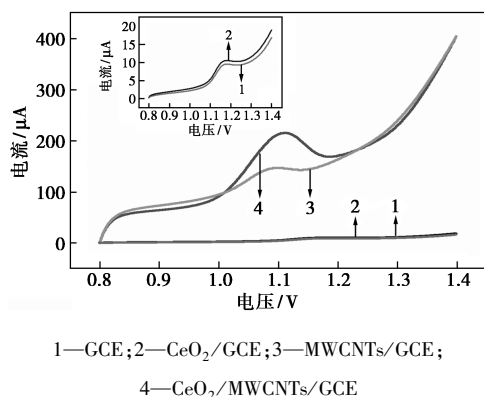


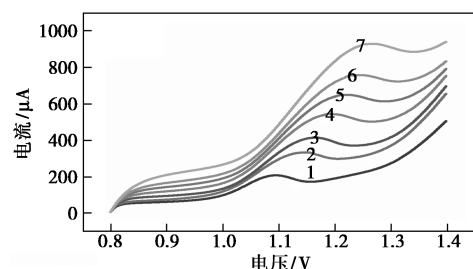
图 5 SMX 在不同电极上的电化学行为

由图 5 中可以看出,  $\text{CeO}_2/\text{GCE}$  电极与裸电极 GCE 的电流响应相差不大, 这是因为  $\text{CeO}_2$  在没

有 MWCNTs 的情况下容易发生团聚现象, 不仅大大降低其对待测物的吸附性能, 更对电化学行为中电子转移造成了较大的阻碍, 因此没有明显提高 SMX 的电流响应信号。SMX 在  $\text{CeO}_2/\text{MWCNTs}/\text{GCE}$  电极上的峰电流最大, 证明  $\text{CeO}_2/\text{MWCNTs}$  复合材料修饰 GCE 后提高了电极对 SMX 检测的灵敏度。主要原因是 MWCNTs 良好的导电作用促进电子在电极表面的传递速率,  $\text{CeO}_2$  优异的电化学氧化还原特性、良好的催化活性、良好的吸附性使得更多的 SMX 在电极表面产生电氧化, 电流响应信号增大。同时,  $\text{CeO}_2/\text{MWCNTs}/\text{GCE}$  电极上的峰电位 (1.1 V) 相对 GCE 电极 (1.18 V) 产生了明显负移, 进一步证实  $\text{CeO}_2/\text{MWCNTs}$  增强了 SMX 的电催化活性, 使得 SMX 在电极表面可产生良好的响应, 增加检测的准确性和灵敏度。

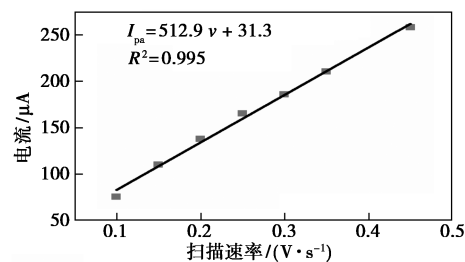
#### 2.3.2 不同扫速下 SMX 的电化学行为

不同扫描速率、pH=2 的 BR 支持电解质溶液中, 利用线性伏安法探究扫描速率 ( $v$ ) 对  $\text{CeO}_2/\text{MWCNTs}/\text{GCE}$  电极上  $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  SMX 氧化峰电流 ( $I_{pa}$ ) 的影响, 结果如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出, 随着扫描速率的增加, SMX 的电流响应信号也在不断增大, 并取峰电流值作图, 结果如图 (b) 所示。得到线性回归方程为  $I_{pa} = 512.9v + 31.3$ ,  $R^2 = 0.995$ , 峰电流值 ( $I_{pa}$ ) 与对应的扫描速率 ( $v$ ) 呈线性关系, 表明在该电极上 SMX 氧化过程受吸附控制。



1—0.1 V/s; 2—0.15 V/s; 3—0.2 V/s; 4—0.25 V/s; 5—0.3 V/s; 6—0.35 V/s; 7—0.45 V/s

(a) 伏安图



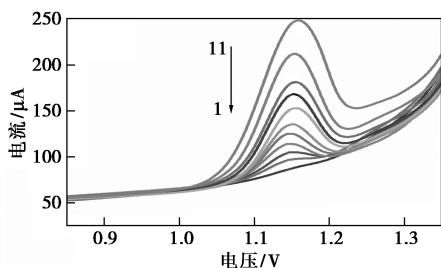
(b) 峰电流与扫描速率的线性关系

图 6 在不同扫速下 SMX 在  $\text{CeO}_2/\text{MWCNTs}/\text{GCE}$  电极上的伏安图和峰电流与扫描速率的线性关系

根据电化学公式  $I_{pa} = n^2 F^2 v A \Gamma_0^* / (4RT) = nFQv / (4RT)$  [30], 计算出平行实验中  $n$  的平均值为 1.3, 所以转移的电子数为 1, 由 2.2.2 可知, 质子数于电子数的比值为 1:1, 表明 SMX 在 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 电极上反应有 1 个电子和 1 个质子参与。

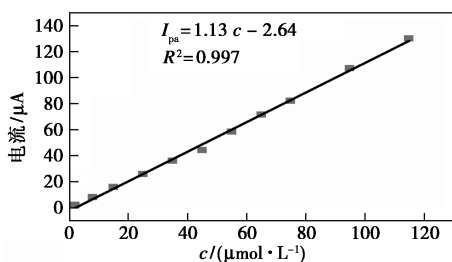
### 2.3.3 工作曲线与检测限

在 pH=2 的 BR 缓冲溶液中(扫描速率为 0.1 V/s; 电位范围为 0.8~1.4 V)对 SMX 的浓度范围在  $2 \times 10^{-6} \sim 1.15 \times 10^{-4}$  mol/L 进行检测, 不同浓度的 SMX 溶液的线性伏安图如图 7(a) 所示。由图 7(a) 中可以看出, 随着 SMX 浓度的不断增大, 电流响应也在逐渐增大。取不同浓度的峰电流作图, 结果如图 7(b) 所示, 得回归方程为  $I_{pa} = 1.13c - 2.64$  ( $I_{pa}$ :  $\mu\text{A}$ ,  $c$ :  $1 \times 10^{-6}$  mol/L),  $R^2 = 0.997$ , 结果表明, 峰电流与浓度成良好的线性关系, 检测线 (LOD) 为  $9.7 \times 10^{-8}$  mol/L。



1— $2 \times 10^{-6}$  mol/L; 2— $8 \times 10^{-6}$  mol/L; 3— $1.5 \times 10^{-5}$  mol/L;  
4— $2.5 \times 10^{-5}$  mol/L; 5— $3.5 \times 10^{-5}$  mol/L; 6— $4.5 \times 10^{-5}$  mol/L;  
7— $5.5 \times 10^{-5}$  mol/L; 8— $6.5 \times 10^{-5}$  mol/L; 9— $7.5 \times 10^{-5}$  mol/L;  
10— $9.5 \times 10^{-5}$  mol/L; 11— $1.15 \times 10^{-4}$  mol/L

(a) 线性伏安图



(b) 峰电流与 SMX 浓度的线性关系

图 7 不同浓度 SMX 在 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 电极上的线性伏安图和峰电流与 SMX 浓度的线性关系

### 2.4 抗干扰能力、重复性和稳定性

抗干扰能力决定了该电极在应用中所能接受的检测环境, 同时决定电极的应用范围, 所以在分别加入 50 倍的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、尿素、2,4-二氯苯酚、萘乙酸、甘氨酸、呋虫胺的情况下, 对 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 电极进行抗干扰能力的检测, 结果如

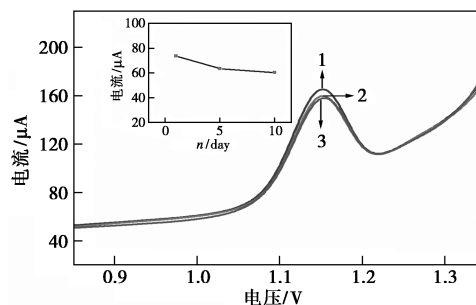
表 2 所示。

表 2 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 电极的抗干扰能力测定

干扰物	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$
$I_{pa}/\mu\text{A}$	60.72	59.84	65.31	62.33	64.89
干扰物	尿素	2,4-二氯苯酚	萘乙酸	甘氨酸	呋虫胺
$I_{pa}/\mu\text{A}$	63.31	68.21	63.56	66.42	63.89

由表 2 中可以看出, 该电极对 SMX 的测定受以上物质干扰较小, 回收率在 87.5%~101.3% 之间, 因此, 该电极抗干扰能力较强, 可应用于实际检测中。

电极材料的稳定性和重复性研究是评估电极的一个重要因素, 使用同一根电极经过第 1 次测定后, 放置 5℃ 的冰箱中保存 5 d 后, 在相同条件下进行第 2 次测定, 再保存, 经过 5 d 后进行第 3 次测定, 结果如图 8 所示。由图 8 中可以看出, 5 d 后峰电流保留值为 90%, 10 d 后峰电流保留值为 84%, 证明 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 电极经过长时间存放后检测效果仍然较好。采用同种方法修饰的 10 根电极, 在相同条件下对同一浓度的 SMX 进行检测, 结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 得到的峰电流差值较小, 说明 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs 复合材料修饰的电极重复性较好。



1—1 d; 2—5 d; 3—10 d

图 8 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 电极的稳定性测定结果

表 3 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 电极的重复性测定

No.	1	2	3	4	5
$I_{pa}/\mu\text{A}$	60.22	62.76	65.49	66.55	63.56
No.	6	7	8	9	10
$I_{pa}/\mu\text{A}$	68.70	70.76	66.66	65.32	68.67

### 2.5 实际样品的检测

将 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs/GCE 电极应用于河水中 SMX 的检测, 河水取自贵阳花溪平桥处河水, 分别在 10 个不同的地方各取 50 mL 混合均匀后, 经过静置、过滤处理后得待测物。在对样品进行检测时, 用

100 mL BR 缓冲溶液 (pH = 2) 对 100 mL 样品进行稀释, 优化条件下取 10 mL 稀释后的样品进行加标回收检测, 结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出, 在河水中未检测出 SMX, 加入标准溶液后检测, 回收率在 88.3% ~ 107.8% 之间, RSD 在 1.7% ~ 3.5% 之间, 可见测定效果较好, 表明该电极适用于实际样品的检测。

表 4 河水中 SMX 的回收检测

样品	添加量/ (mol·L <sup>-1</sup> )	回收量/ (mol·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	标准偏差 (RSD)/%
1	0	—	—	—
2	5×10 <sup>-6</sup>	4.56×10 <sup>-6</sup>	91.2	3.4
3	2×10 <sup>-5</sup>	1.76×10 <sup>-5</sup>	88.3	2.1
4	5×10 <sup>-5</sup>	5.39×10 <sup>-5</sup>	107.8	2.6
5	8×10 <sup>-5</sup>	7.88×10 <sup>-5</sup>	98.5	3.5
6	1×10 <sup>-4</sup>	9.73×10 <sup>-5</sup>	97.3	1.7

### 3 结论

将 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs 修饰电极应用于 SMX 的检测中, 检测范围为 2×10<sup>-6</sup> ~ 1.15×10<sup>-4</sup> mol/L, 检测线 (LOD) 为 9.7×10<sup>-8</sup> mol/L。结果表明, CeO<sub>2</sub> 和 MWCNTs 复合材料修饰在 GCE 上明显提高了对 SMX 检测的灵敏度和检测限, 同时 CeO<sub>2</sub>/MWCNTs 修饰电极表现出优异的稳定性、重复性、抗干扰能力, 并且该材料制备成本低、合成方法简便快速。通过对河水中 SMX 的测定, 表明该方法能够应用于实际检测中, 因此, CeO<sub>2</sub>/MWCNTs 复合材料有望在痕量测定 SMX 的研究中得以应用。此外, 选择对待测物质具有更高灵敏度、低检测限和良好选择性的功能材料对碳基材料进行改性, 并应用于磺胺类及其他水体污染物的单独或同时检测的材料是很有必要的。

### 参考文献

[1] Tinti V B, Kabir A, Han J K, *et al.* Gigantic electro-chemo-mechanical properties of nanostructured praseodymium doped ceria [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(16): 7583–7589.

[2] Sarpoushi M R, Nasibi M, Golzar M A, *et al.* Electrochemical investigation of graphene/cerium oxide nanoparticles as an electrode material for supercapacitors [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 26: 374–378.

[3] Nie X, Zhang R, Tang Z, *et al.* Facile fabrication of CeO<sub>2</sub>/electrochemically reduced graphene oxide nanocomposites for vanillin detection in commercial food products [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(7), 1356.

[4] 刘晓鹏, 刘国强, 邓培红, 等. 多壁碳纳米管修饰玻碳电极伏安法测定香草醛 [J]. *分析测试学报*, 2019, 38(3): 312–317.

[5] Akay C, Özkan S A. Simultaneous LC determination of trimethoprim and sulphamethoxazole in pharmaceutical formulations [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2002, 30(4): 1207–1213.

[6] Meshki M, Behpour M, Masoum S. Application of Fe doped ZnO nanorods-based modified sensor for determination of sulfamethoxazole and sulfamethizole using chemometric methods in voltammetric studies [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 740: 1–7.

[7] Andrade L S, Rocha-Filho R C, Cass Q B, *et al.* Simultaneous differential pulse voltammetric determination of sulfamethoxazole and trimethoprim on a boron-doped diamond electrode [J]. *Electroanalysis*, 2009, 21(13): 1475–1480.

[8] Arvand M, Ansari R, Heydari L. Electrochemical oxidation and differential pulse voltammetric determination of sulfamethoxazole using carbon nanotube paste electrode [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2011, 31(8): 1819–1825.

[9] Dirany A, Sirés I, Oturan N, *et al.* Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water [J]. *Chemosphere*, 2010, 81(5): 594–602.

[10] Arvand M, Ansari R, Heydari L. Electrochemical oxidation and differential pulse voltammetric determination of sulfamethoxazole using carbon nanotube paste electrode [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2011, 31(8): 1819–1825.

[11] Balasubramanian P, Settu R, Chen S M, *et al.* Voltammetric sensing of sulfamethoxazole using a glassy carbon electrode modified with a graphitic carbon nitride and zinc oxide nanocomposite [J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(8): 396.

[12] 兰天宇, 董泽刚, 杜海军. 基于纳米银/多壁碳纳米管修饰电极的电化学法测定磺胺甲噁唑 [J]. *分析测试学报*, 2019, 38(11): 1321–1327.

[13] Markina N E, Markin A V, Weber K, *et al.* Liquid-liquid extraction-assisted SERS-based determination of sulfamethoxazole in spiked human urine [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1109: 61–68.

[14] Lichtenwalner D M, Suh B, Lorber B, *et al.* Rapid assay for determination of trimethoprim and sulfamethoxazole levels in serum by spectrofluorometry [J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 1979, 16(5): 579–583.

[15] Nesměrák K, Kroiherová A, Baptistová A, *et al.* Spectrometric determination of trimethoprim and sulfamethoxazole in tablets by automated sequential injection technique [J]. *Monatshfte Für Chemie-Chemical Monthly*, 2020, 151(8): 1311–1316.

[16] Ying Z, Agarwal K C, Beylot M, *et al.* Assay of the acetyl-CoA probe acetyl-sulfamethoxazole and of sulfamethoxazole by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytical Biochemistry*, 1993, 212(2): 481–486.

[17] Nevado J J B, Peñalvo G C, Bernardo F J G. Simultaneous determination of sulfamethoxypridazine, sulfamethoxazole, sulfadimethoxine and their associated compounds by liquid chromatography [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 442(2): 241–248.

(下转第 121 页)

## 参考文献

- [1] Hou Chunjuan, Jiang Qingzhe, Song Zhaozheng, *et al.* Combined heating and chemical treatment for oil recovery from aging crude oil [J]. *Waste Management & Research*, 2016, 34(7): 686–690.
- [2] Cui Z, Wu L, Sun M, *et al.* Synthesis of dodecyl lauroyl benzene sulfonate and its application in enhanced oil recovery [J]. *Tenside Surfactants Detergents*, 2013, 48(5): 408–414.
- [3] 张广良, 杨效益, 郭朝华. 磺化反应器进展 [J]. *日用化学工业*, 2011, 41(3): 211–215.
- [4] 牛金平, 袁少明, 韩向丽, 等. 气-液喷射式磺化反应器的应用研究 [J]. *应用化工*, 2004, 33(1): 16–20.
- [5] Roberts D W. Optimisation of the linear alkyl benzene sulfonation process for surfactant manufacture [J]. *Organic Process Research & Development*, 2003, 7(2): 172–184.
- [6] 罗岑, 李颖, 吴冰, 等. 微反应技术在提升精细化工安全中的应用 [J]. *现代化工*, 2019, 39(4): 63–66.
- [7] 王晓东, 刘健, 宋智谦, 等. 微通道反应器中合成 2,4-二甲基-6-硝基苯酚的连续流工艺的研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(11): 188–191.
- [8] 李忠于, 黄伟, 管庆宝, 等. 微反应器中合成二甲基二烯丙基氯化铵的研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(7): 205–207, 213.
- [9] 刘康, 黄瑶, 李斌栋. 微反应器中溶剂-非溶剂法制备纳米 TATB [J]. *现代化工*, 2020, 40(10): 202–206.
- [10] 王燕, 马航, 何俊杰, 等. 微反应器合成磷酸三丁酯工艺研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(7): 185–188.
- [11] 主凯, 赵玉潮, 陈光文, 等. 微反应器中十二烷基苯液相  $\text{SO}_3$  磺化过程 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2015, 31(3): 201–207.
- [12] Geng Y, Huang J, Xu J H, *et al.* Efficient synthesis of dodecylbenzene sulfonic acid in microreaction systems [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2020, 149: 107858.
- [13] 徐建鸿, 耿宇昊, 黄晋培. 一种循环微反应器中合成十二烷基苯磺酸的方法; 中国, CN201910215449.2 [P]. 2019–06–21.
- [14] Li P, Xu Y, Liu S, *et al.* Continuous sulfonation of hexadecylbenzene in a microreactor [J]. *Green Processing and Synthesis*, 2021, 10(1): 219–229.
- [15] 陈彦全, 韩梅, 焦凤军, 等. 微反应器中甲苯液相  $\text{SO}_3$  磺化工艺研究 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2013, 29(3): 253–259.
- [16] 陈光文, 袁权, 焦凤军, 等. 一种微反应器中合成石油磺酸盐的方法; 中国, CN201010206998.2 [P]. 2011–12–28.
- [17] Gilbert E E, Veldhuis B, Carlson E J, *et al.* Sulfonation and sulfation with sulfur trioxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1953, 45(9): 2065–2072.
- [18] Slc M, Deraet X, Van A G, *et al.* Aromatic sulfonation with sulfur trioxide: mechanism and kinetic model [J]. *Chemical Science*, 2016, 8(1): 680–688.
- [19] Hans, Cerfontain. Sulfur trioxide sulfonation of aromatic hydrocarbons [J]. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays Bas*, 1985, 104(6): 153–165.
- [20] David, W, Roberts. Sulfonation technology for anionic surfactant manufacture [J]. *Organic Process Research & Development*, 1998, 2(3): 194–202. ■
- .....
- (上接第 116 页)
- [18] Tkachenko O S, Souza L V, Deon M, *et al.* AgNP-decorated SBA-15 for MWCNT paste modified electrode: A sensor for simultaneous voltammetric determination of paracetamol and sulfamethoxazole [J]. *Electroanalysis*, 2021, 33(1): 29–37.
- [19] Shahsavari M, Tajik S, Sheikhshoae I, *et al.* Fabrication of nanostructure electrochemical sensor based on the carbon paste electrode (CPE) modified with ionic liquid and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$  for electrocatalytic sulfamethoxazole detection [J]. *Topics in Catalysis*, 2022, 65(5): 577–586.
- [20] Balasubramanian P, Settu R, Chen S M, *et al.* Voltammetric sensing of sulfamethoxazole using a glassy carbon electrode modified with a graphitic carbon nitride and zinc oxide nanocomposite [J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(8): 396.
- [21] Yari A, Shams A. Silver-filled MWCNT nanocomposite as a sensing element for voltammetric determination of sulfamethoxazole [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1039: 51–58.
- [22] Sipa K, Brycht M, Leniart A, *et al.*  $\beta$ -Cyclodextrins incorporated multi-walled carbon nanotubes modified electrode for the voltammetric determination of the pesticide dichlorophen [J]. *Talanta*, 2018, 176: 625–634.
- [23] Wu W, Jia M, Zhang Z, *et al.* Sensitive, selective and simultaneous electrochemical detection of multiple heavy metals in environment and food using a lowcost  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles/fluorinated multi-walled carbon nanotubes sensor [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 175: 243–250.
- [24] Wang B, Gao R, Zhang D, *et al.* Ceria-promoted Co@NC catalyst for biofuel upgrade: synergy between ceria and cobalt species [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(13): 8541–8553.
- [25] Zhang T, Jin H, Fang Y, *et al.* Detection of trace  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions via porous activated carbon supported palladium nanoparticles modified electrodes using SWASV [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 225: 433–442.
- [26] Hartati Y W, Topkaya S N, Gaffar S, *et al.* Synthesis and characterization of nanoceria for electrochemical sensing applications [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(27): 16216–16235.
- [27] Hu X, Chen J, Qu W, *et al.* Sulfur-resistant ceria-based low-temperature SCR catalysts with the non-bulk electronic states of ceria [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8): 5435–5441.
- [28] Wang Q, Yeung K L, Bñares M A. Operando Raman-online FT-IR investigation of ceria, vanadia/ceria and gold/ceria catalysts for toluene elimination [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 364: 80–88.
- [29] 张江艺. 氮化硼基电化学传感在农药残留中的检测研究 [D]. 西安: 西北大学, 2019.
- [30] Wan H, Zou Q, Yan R, *et al.* Electrochemistry and voltammetric determination of tannic acid on a single-wall carbon nanotube-coated glassy carbon electrode [J]. *Microchimica Acta*, 2007, 159(1): 109–115. ■