

2006-11-28

## Electrochemical Behavior of Buprofezin on Glass-carbon Electrode

Qi WANG

Chang-guo CHEN

---

### Recommended Citation

Qi WANG, Chang-guo CHEN. Electrochemical Behavior of Buprofezin on Glass-carbon Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(4): 425-428.

DOI: 10.61558/2993-074X.1766

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss4/15>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2006) 04-0425-004

# 农药噻嗪酮在玻碳电极上的电化学反应

王 琪, 陈昌国\*, 司玉军, 杨祖洪, 李 琴

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

**摘要:** 应用循环伏安法 (CV)、线性扫描伏安法 (LSV)、微分脉冲伏安法 (DPV) 和方波伏安法 (SWV) 等研究了噻嗪酮在玻碳电极上的电化学反应, 并建立样品噻嗪酮的 SWV 测定法. 噻嗪酮在玻碳电极上的电还原涉及两电子/两质子和两质子的不可逆过程.

**关键词:** 噻嗪酮; 玻碳电极; 农药

**中图分类号:** O 657. 1

**文献标识码:** A

噻嗪酮 (2-特丁基亚氨基-3-异丙基-5-苯基-1, 3, 5-噻二嗪-4-酮, 简称 Bup, 结构式见图 1) 是我国近年来开发推广的一种抑制昆虫几丁质合成和干扰新陈代谢的新型选择性杀虫剂, 它对飞虱、叶蝉、粉虱及介壳虫等同翅害虫具有良好的防治效果和特效作用, 杀虫力高, 是常规杀虫剂 (如丙虫磷、仲丁威等) 毒力的 50~100 倍, 残留期长, 对天敌比较安全, 与其它农药无交互抗性. Bup 已广泛应用于水稻等农作物的虫害防治. 目前, 有关 Bup 的测定方法主要有: 气相色谱法<sup>[1]</sup>、高效液相法<sup>[2]</sup>、气质联用<sup>[3]</sup>等, 而电化学研究仅有滴汞电极上的报道<sup>[4]</sup>. 为此, 本文研究了 Bup 在玻碳电极上的电化学反应.

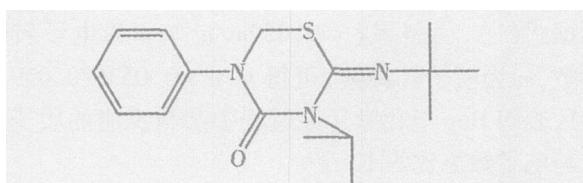


图 1 噻嗪酮的结构式  
Fig 1 Structure of Bup

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI 660B 电化学工作站 (上海辰华); 三电极

系统: 以玻碳电极 ( $\varnothing 4$  mm) 作工作电极, 饱和甘汞电极作参比电极 (SCE), 大面积的碳棒作对电极; PHS-2 型酸度计 (上海雷磁) 用于测量溶液的 pH 值; KS-300D 型超声波清洗机 (宁波科生仪器厂) 用于清洗电极及玻璃器皿.

噻嗪酮标准液 0.1 mmol/L: 取 Bup 0.003 05 g (由重庆民丰农化农药检验所提供, 纯度 > 98.8%), 经少量乙醇溶解后, 移至 100 mL 容量瓶中, 乙醇定容, 摇匀, 冰箱中保存待用.

B-R 缓冲溶液: 分别取 2.71 mL 85% 正磷酸、2.36 mL 冰乙酸和 2.47 g 硼酸于容量瓶中配成 0.04 mol/L 混合酸, 再将该混合酸与 0.2 mol/L 氢氧化钠按不同比例混合得不同 pH 值的缓冲溶液系列.

其它试剂均为分析纯, 溶液用二次蒸馏水配制.

### 1.2 实验方法

每次实验前玻碳电极均用细度递增的金相砂纸打磨光滑, 然后依次用 1:1 的乙醇、1:1 的 HNO<sub>3</sub> 以及二次水超声波清洗, 最后将电极置于 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, 于 2.0 ~ -1.0 V 电位区间内, 以 100 mV/s 的扫速扫描 20 周, 使电极活化, 并用蒸馏水洗净后备用.

将玻碳电极插入 B-R 缓冲液扫描至电响应

呈稳定值,然后取出电极,直接插入样品溶液静止富集一定时间,在  $-0.90 \sim -1.60$  V 区间内分别作 CV,LSV,DPV,SWV 等测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 支持电解质的影响

CV、LSV、DPV、SWV 等测试表明:在  $\text{pH} = 5.0$  的 B-R 缓冲液中, Bup 均能产生灵敏且稳定的还原峰.

### 2.2 循环伏安法 (CV)

在选定的扫描电位区间内,单独 B-R 缓冲液无氧化还原反应,当加入  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 的 Bup 后,于  $-1.380$  V 处产生一阴极还原峰.图 2 表明,随着扫描次数的增加,该还原峰电流迅速减少,说明反应物在电极表面有较强的吸附.而反向扫描却没有出现相应的氧化峰,可知在玻碳电极上 Bup 的电化学还原是一个不可逆的过程.

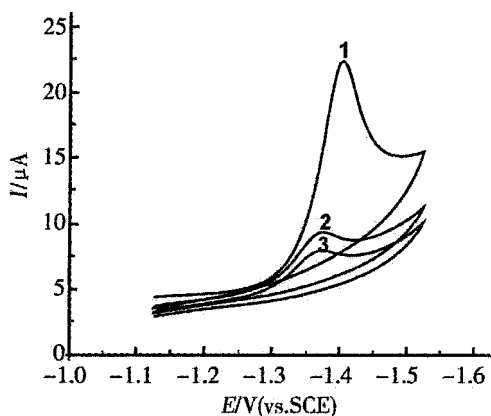


图 2 Bup ( $5 \times 10^{-5}$  mol/L) 在 B-R 缓冲溶液 ( $\text{pH} 5.0$ ) 中玻碳电极上连续 3 次循环伏安扫描曲线

Fig 2 Three continual cyclic voltammograms of the Bup ( $5 \times 10^{-5}$  mol/L) in B-R buffer solution ( $\text{pH} 5.0$ ) at glassy carbon electrode  
scan rate:  $50 \text{ mV/s}$

### 2.3 线性扫描伏安法 (LSV)

图 3 示明, Bup 还原峰电位随扫描速率的增加而逐渐负移,表现出不可逆峰的特征.实验同时给出在  $50 \sim 500 \text{ mV/s}$  扫描速率范围内,峰电流  $I_p$  与扫描速率  $v$  成线性关系 (见图 3 插图),可见 Bup 的电化学还原受吸附控制.

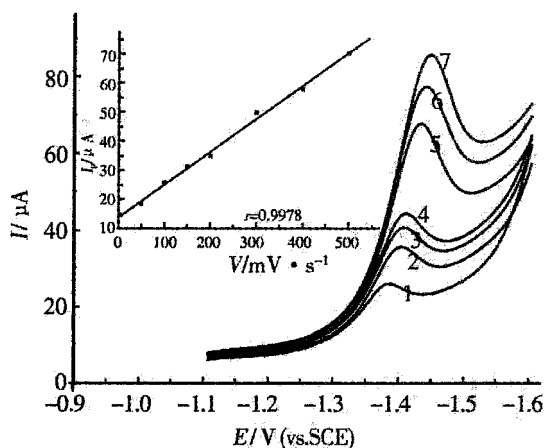


图 3 Bup 还原峰电流与扫速之间的关系

Fig 3 Variation of reductive peak current with scan rate for the Bup in B-R buffer solution ( $\text{pH} 5.0$ ) at glassy carbon electrode  
scan rate/ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ : 1) 50, 2) 100, 3) 150, 4) 200, 5) 300, 6) 400, 7) 500  
insert: linear relation between the peak current and scan rate

### 2.4 微分脉冲伏安法 (DPV)

DPV 实验发现,随着 B-R 缓冲溶液  $\text{pH}$  值的增加, Bup 的还原峰电位负移 (见图 4),表明该反应过程有质子参与反应,且当溶液  $\text{pH}$  值为  $3 \sim 7$  时,还原峰电位与  $\text{pH}$  呈良好的线性关系 (见图 4 插图),有:

$$E_p = -0.0536\text{pH} - 1.0736 \quad (1)$$

据式 (1),由斜率 ( $= 0.059m/n^{[5]}$ ,  $n$  为电子转移数,  $m$  为质子转移数) 可得  $m/n = 0.0536/0.059$

1,表明 Bup 电化学还原过程中参与反应的质子数与电子数之比为 1.

### 2.5 方波伏安法 (SWV)

方波伏安法能减少或者清除双电层充电电流的影响,用于测定有机物分子是一种灵敏度很高的检测方法<sup>[6]</sup>.实验过程方波的频率是决定 SWV 法灵敏度的最重要的参数.图 5 给出方波频率 ( $f$ ) 对 Bup SWV 测定的影响,由于 Bup 的还原是典型的不可逆反应,并遵循如下公式<sup>[7]</sup>:

$$\frac{E_p}{\log f} = \frac{2.3RT}{nF} \quad (2)$$

式中:  $f$  为频率,  $\alpha$  为传递系数 (一般取 0.5),  $n$  是参与反应的电子数.实验发现,室温下 Bup 的电化

学还原转移的电子数 ( $n$ ) 为 2, 与文献 [4] 一致。

对 SWV 测试, 影响峰值电流 ( $I_p$ ) 值的主要参数有: 方波频率 ( $f$ )、脉冲振幅 ( $E$ ) 和扫描增幅 ( $E_s$ )。实验发现,  $I_p$  随  $f$  的增加而增大, 但当  $f$  超过 100 Hz 后, 峰形严重失真; 当脉冲振幅  $E$  小于 50 mV 时,  $I_p$  与  $E$  是线性相关的, 至  $E$  大于 50 mV 后,  $I_p$  基本达到稳定; 又当  $E_s$  大于 3 mV 时, 峰电位负移而峰电流先有显著的增大而后再达到

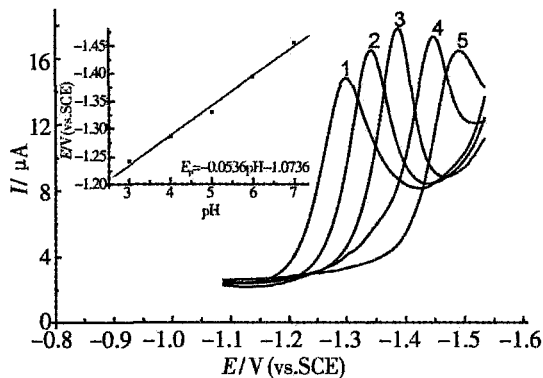


图 4 Bup 还原峰电位  $E_p$  随 pH 值的变化  
 Fig 4 Variation of reductive peak potential with different pH for the Bup in B-R buffer solution on glassy carbon electrode pH of the B-R buffer solution: 1) 3, 2) 4, 3) 5, 4) 6, 5) 7  
 insert: linear relation between peak potential and pH

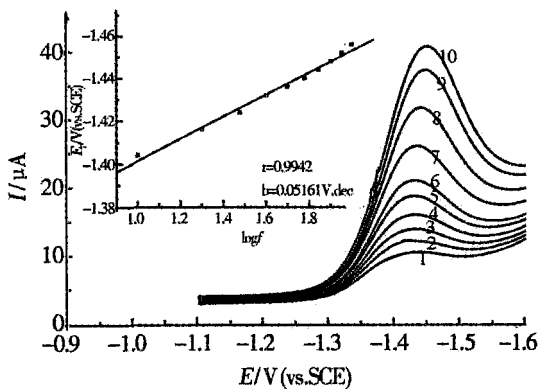


图 5 方波频率  $f$  对  $5 \times 10^{-5}$  mol/L Bup SWV 曲线的影响 (1 ~ 10 依次为 10 ~ 100 Hz)  
 Fig 5 Influences of frequency on the Bup SWV curves  
 Bup concentration:  $5 \times 10^{-5}$  mol · L<sup>-1</sup>,  $E = 50$  mV,  $E_s = 2$  mV, frequency: 10 ~ 100 Hz (from 1 to 10)  
 insert: linear relation between peak current and square wave frequency

一个平台, 表明  $E_s$  在 3 mV 以后, 峰电流的灵敏度下降了 (见图 6)。在  $f = 100$  Hz  $E = 50$  mV,  $E_s = 2$  mV 的测试条件下, 于 Bup 浓度 ( $c$ ) 为  $5 \sim 50 \times 10^{-6}$  mol/L 范围内,  $I_p$  与  $c$  成良好的线性关系 (见图 6 插图)。据此可作样品中 Bup 含量的测定。

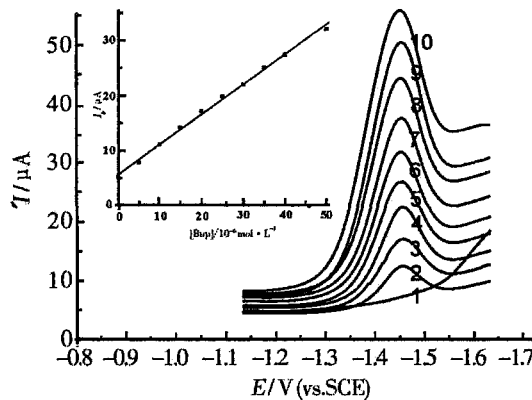


图 6 Bup 的 SWV 曲线  
 Fig 6 SWV curves ( $E = 50$  mV,  $E_s = 2$  mV,  $f = 100$  Hz) of the Bup with different concentrations/ $10^{-6}$  mol · L<sup>-1</sup>: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50  
 insert: linear relation between the peak current and Bup concentration

### 3 结 论

综上所述, Bup 的电化学还原是涉及两个质子、两个电子的过程。应用方波伏安法测定 Bup, 操作简便, 灵敏度较高, 干扰少, 可用于 Bup 的直接测定。

### 参考文献 (References):

- [1] Bozena Morzycka Simple method for the determination of trace levels of pesticides in honeybees using matrix solid-phase dispersion and gas chromatography [J]. Chromatography, 2002, 982: 267 ~ 273.
- [2] Lou Ming, Zhong Shaohua Monitoring of buprofezin in tea and soil by means of high performance liquid chromatography [J]. Pesticides, 1994, 33 (2): 18 ~ 19.
- [3] Kuniaki Kawata, Hiroyuki Mukai, Akio Yasuhara Monitoring of pesticides in air by gas chromatography-mass spectrometry and the use of quartz-fibre wool and activated carbon for sampling [J]. Chromatography, 1995, 710: 243 ~ 250.
- [4] Ibrahim M S, AlMagboul KM, Kamal M M. Voltam-

- metric determination of the insecticide buprofezin in soil and water[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2001, 432: 21 ~ 26
- [5] Guiberteau A, Galeano T, Mora N, et al Study and determination of the pesticide Imidacloprid by square wave adsorptive stripping voltammetry [J]. *Talanta*, 2001, 53: 943 ~ 949.
- [6] Codognato L, Machado S A S, Avaca L A. Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations[J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11: 1670 ~ 1675.
- [7] Natalia Ruiz de Erenchun, Zurrine Gomez de Balugera, Aranzazu Goicolea M, et al Determination of imidacloprid and its mayor metabolite in soils by liquid chromatography with pulsed reductive amperometric detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 349: 199 ~ 206.

## Electrochemical Behavior of Buprofezin on Glass-carbon Electrode

WANG Qi, CHEN Chang-guo<sup>\*</sup>, SI Yu-jun, YANG Zu-hong, LI Qi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** Electrochemical behavior of Bup has been investigated by means of cyclic voltammetry, linear sweep voltammetry, differential pulse voltammetry and square wave voltammetry. The results indicate that the electrochemical behavior of Bup on the surface of glassy carbon electrode is corresponding to a irreversible two-protons and two-electrons process with absorption. The square wave voltammetry for determination of Bup in actual samples has been established.

**Key words:** Buprofezin, Pesticide, Glassy carbon electrode