

# 石墨烯修饰玻碳电极测定邻苯二酚

罗启枚 王辉宪 刘登友\* 王 玲

(湖南农业大学理学院应用化学系 长沙 410128)

**摘 要** 制备了用于测定邻苯二酚(CAT)的石墨烯修饰电极,并应用循环伏安法研究了CAT在该修饰电极上的电化学反应;用差分脉冲伏安法研究了测试底液的pH值对该修饰电极性能的影响,结果表明,此修饰电极在含不同浓度CAT的PBS溶液(pH=7.0)中测定,响应电流与CAT浓度在 $5.0 \times 10^{-8} \sim 5.6 \times 10^{-4}$  mol/L范围内有良好的线性关系,相关系数 $r=0.9919$ ,检出限为 $6.68 \times 10^{-9}$  mol/L( $S/N=3$ )。与其它几种修饰电极相比,石墨烯修饰电极制备简单、响应时间快、操作简便,稳定性和重现性良好,有应用价值。

**关键词** 石墨烯,测定,差分脉冲伏安法,邻苯二酚

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)09-1070-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00416

邻苯二酚(CAT)是一种重要的酚类化合物,被广泛用作有机化工、合成精细化学品的基本原料,同时也是对环境和人体均有较大毒性的有机污染物<sup>[1]</sup>。因此,从其应用和防止污染两方面考虑,建立快速、方便且准确测定其含量的方法十分必要。由于CAT具有电化学活性,容易被氧化的特点,化学修饰电极可以提供快速的电子转移的表面和催化底物的反应,特别是纳米材料高比面积,高催化活性,特殊的物理性质及超小性使其在传感器方面得到了广泛的应用,如纳米金、纳米碳管等化学修饰电极广泛应用于酚类物质的检测<sup>[2-9]</sup>。石墨烯(Graphene, GE)是碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的一种碳质新材料,其高表面,本身优异的电化学性能,高化学物理稳定性以及生物相容性等性质而受到生物化学和材料化学界的普遍关注。石墨烯具有许多独特的物理化学性质,如高比表面积、高电荷转移速率、高导电性、高机械强度和易于修饰等<sup>[10-11]</sup>。由于其性能比碳纳米管(CNT)更加优越而受到广泛关注<sup>[12-14]</sup>,被用于超灵敏传感器<sup>[15]</sup>和电化学传感器<sup>[16]</sup>等领域。

本研究直接将石墨烯修饰在玻碳电极(GC)上面,制备了石墨烯修饰电极,并考察了CAT在该电极上的电化学反应。与其它修饰电极相比,石墨烯修饰电极制备简单、响应时间快、操作简单,稳定性和重现性好,有应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

CHI760C型电化学工作站(上海辰华仪器公司);SK3300H型超声波清洗仪(上海科导超声仪器有限公司);MEC-112B型磁力搅拌器(江苏江分仪器有限公司);三电极体系:石墨烯修饰玻碳电极或者裸玻碳电极为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。CNTs和氧化石墨由湖南大学化工学院提供;*N,N*-二甲基甲酰胺、硝酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、胍、无水乙醇、邻苯二酚(CAT)及其它试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水

### 1.2 石墨烯的制备

按照文献[17]方法,取100 mg直径为0.15 mm的氧化石墨放入装有100 mL蒸馏水的250 mL圆底烧瓶中,用超声波振荡至溶液清晰透明无颗粒状物质时,加入50 mL胍溶液,加热至100℃,回流24 h,过滤并用水和无水乙醇洗涤后干燥。制得黑色的粉末石墨烯,密封保存待用。

### 1.3 石墨烯修饰玻碳电极的制备

称取 10 mg 石墨烯分散在 10 mL  $N,N$ -二甲基甲酰胺中,配成 1 g/L 的石墨烯分散液,待用。

将玻碳电极( $\Phi=3$  mm)在金相砂纸上打磨后,用 0.05  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  悬浊液将电极在麂皮上抛光成镜面,并依次于硝酸溶液(体积比为 1:1)和二次蒸馏水中各超声 3 min,于干燥器中晾干备用。

用微量进样器取 10  $\mu\text{L}$  石墨烯分散液滴加在玻碳电极表面,在室温下干燥 8 h,即制得石墨烯修饰玻碳电极。

### 1.4 实验方法

以自制的石墨烯修饰玻碳电极为工作电极,SCE 为参比电极,铂电极为对电极,0.1 mol/L PBS ( $\text{pH}=7.0$ ) 溶液为支持电解质,用循环伏安法对电极制备过程进行表征,采用差分脉冲伏安法对 CAT 进行测定,所有实验均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 修饰电极的交流阻抗图

图 1 为石墨烯修饰玻碳电极的交流阻抗图。从图 1 可以看出,裸露玻碳电极的阻抗图几乎成 1 条直线,说明这一步是扩散控制过程,阻抗很小,当修饰石墨烯以后,在高频部分出现了一定半径的圆弧,说明用石墨烯修饰以后,阻抗增加。

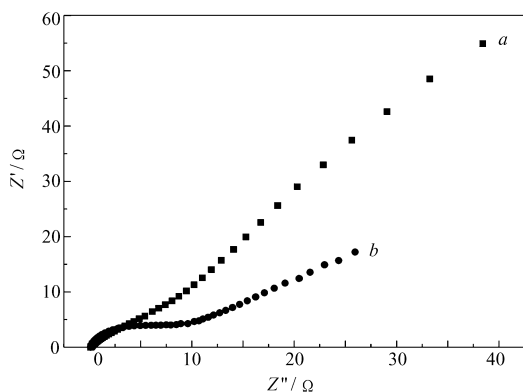


图 1 玻碳电极(a)和石墨烯修饰玻碳电极(b)的交流阻抗图

Fig.1 Impedance spectroscopy of bare GC electrode (a) and GE modified electrode(b)

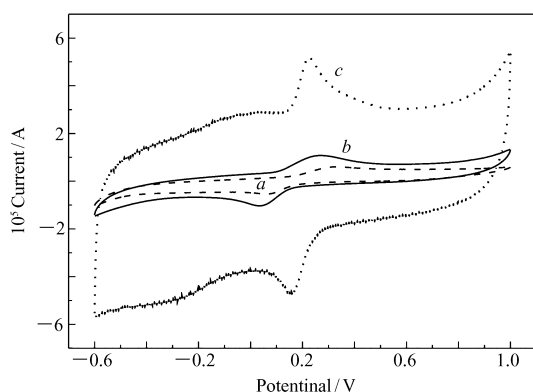


图 2 CAT 在裸玻碳电极(a)、CNTs 修饰玻碳电极(b)和石墨烯修饰玻碳电极(c)上的循环伏安图

Fig.2 CV of CAT at bare GC electrode(a), CNTs modified electrode(b) and GC/GE modified electrode(c) in 0.1 mol/L PBS buffer solution ( $\text{pH}=7.0$ ) containing  $1.61 \times 10^{-4}$  mol/L CAT

The scan rate is 100 mV/s

### 2.2 CAT 在不同修饰电极上的电化学行为

图 2 为 CAT 分别在裸玻碳电极、碳纳米管(CNTs)修饰玻碳电极和石墨烯修饰玻碳电极上的 CV 图。结果表明,CAT 在裸玻碳电极(图 2 曲线 a)上出现了 1 对弱的氧化还原峰,其  $E_{\text{pa}}$  和  $E_{\text{pc}}$  分别为 0.335 和 0.062 V,  $\Delta E_p=0.273$  V;相同浓度的邻苯二酚在 CNTs 修饰玻碳电极上(图 2 曲线 b)也出现了 1 对氧化还原峰,且氧化还原峰电流增加,其  $E_{\text{pa}}$  和  $E_{\text{pc}}$  减小,分别为 0.277 和 0.035 V,  $\Delta E_p=0.242$  V。而相同浓度的邻苯二酚在石墨烯修饰玻碳电极上(图 2 曲线 c)的氧化还原峰电流明显加大,峰电位降低,其  $E_{\text{pa}}$  和  $E_{\text{pc}}$  分别为 0.226 和 0.152 V,  $\Delta E_p$  仅为 0.074 V,反应的可逆性变好,说明石墨烯修饰玻碳电极对邻苯二酚产生了电催化氧化作用。这是因为:邻苯二酚中 2 个羟基处于邻位,2 个羟基之间的电荷密度较大,容易被石墨烯氧化。

### 2.3 扫速对 CAT 的影响

图 3 为 CAT 在石墨烯修饰玻碳电极上,扫描速率在 20 ~ 160 mV/s 范围内的循环伏安图。由图 3 可

以看出,随着扫描速率的增加,氧化还原峰电流响应值均随扫描速率的增加而增大,并与扫描速率的平方根成正比。氧化峰电流  $I_a$ 、还原峰电流  $I_c$  与扫描平方根的回归方程分别为:  $I_a (\mu A) = -22.13 + 1.8737v^{1/2}$  和  $I_c (\mu A) = 10.373 - 0.7583v^{1/2}$ , 相关系数 ( $R^2$ ) 分别为 0.991 5 和 0.991 4 (见图 3 插图), 说明电极表面的氧化还原反应受扩散过程控制。

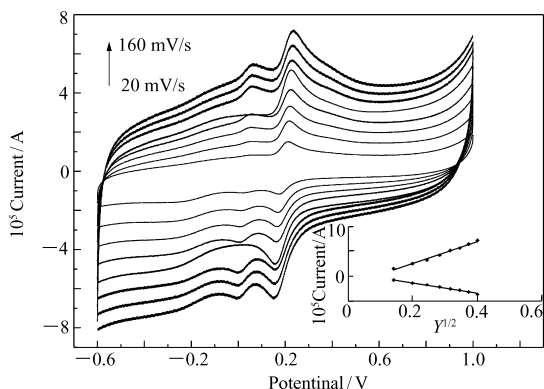


图 3 石墨烯修饰玻碳电极在不同扫速下的循环伏安图

Fig. 3 CV of GC/graphene modified electrode in 0.1 mol/L PBS buffer solution (pH = 7.0) containing  $1.61 \times 10^{-4}$  mol/L CAT at different scan rate

The scan rate is 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, and 160 mV/s from arrow respectively

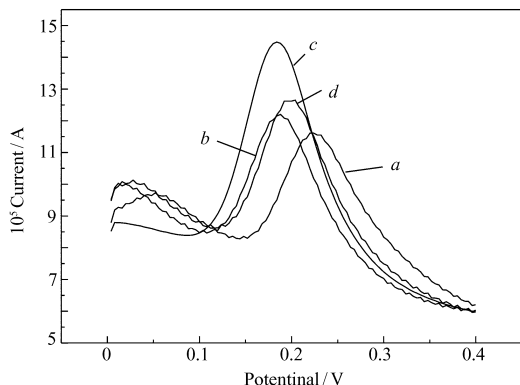


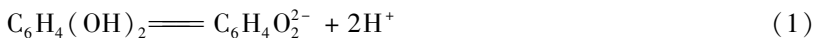
图 4 pH 值对 CAT 催化氧化影响的 DPV 图

Fig. 4 Effect of pH on the direct electron transfer to CAT

pH: a. 6.4; b. 6.8; c. 7.0; d. 7.4

## 2.4 底液 pH 值对邻苯二酚电催化响应的影响

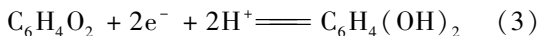
图 4 为 pH 值在 6.4 ~ 7.4 范围 CAT 的 DPV 图。从图 4 可知, CAT 在 pH = 7.0 时, 氧化峰电位最小, 峰电流值最大, 这是因为 CAT 是弱有机酸, 在溶液中按式 (1) 电离, 但其电离度很小:



式中,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$  离子在电极上被氧化成  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ,



总的电极反应为:



从以上反应机理可知, 溶液 pH 值的影响和实验结果是一致的。因此, 本实验选择 pH = 7.0 的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液作支持电解质。

## 2.5 CAT 的 DPV 测定

图 5 为在 PBS (pH = 7.0) 中扫描电位为 0 ~ 0.4 V, 静置时间为 2 s, 扫描速度为 100 mV/s 的条件下, 不同浓度 CAT 的 DPV 图。随着 CAT 浓度的增加, 氧化峰电流增大, 且 CAT 的氧化峰电流与浓度在  $5.0 \times 10^{-8} \sim 5.6 \times 10^{-4}$  mol/L 范围内呈良好的线性关系, 线性方程为  $i (\mu A) = 0.6551 + 0.413c$  ( $\mu\text{mol/L}$ ),  $r = 0.9919$  (见图 5 中插图)。根据信噪比等于 3 ( $S/N = 3$ ) 的规则, 得到检出限约为  $6.68 \times 10^{-9}$  mol/L。

## 2.6 其它共存物质的干扰试验

在  $5.6 \times 10^{-4}$  mol/L 的邻苯二酚溶液中, 分别

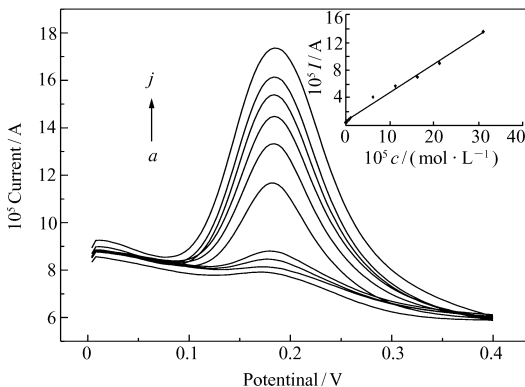


图 5 CAT 的 DPV 图

Fig. 5 Differential pulse voltammogram of CAT

The concentration is 0,  $5.0 \times 10^{-8}$ ,  $6.0 \times 10^{-6}$ ,  $1.1 \times 10^{-5}$ ,  $6.1 \times 10^{-5}$ ,  $1.11 \times 10^{-4}$ ,  $1.61 \times 10^{-4}$ ,  $2.11 \times 10^{-4}$ ,  $3.06 \times 10^{-4}$  and  $5.6 \times 10^{-4}$  mol/L, respectively, and the scan rate is 100 mV/s

加入 200 倍的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等无机离子和 100 倍的克百威、西维因、VC、苯酚以及 2-氨基苯酚、2,4-二硝基苯酚时,几乎对 CAT 的测定不产生干扰,说明此电极具有较好的抗干扰性。

2.7 样品的回收实验

取一定量的实际水样,向其中加入 CAT 溶液,搅拌均匀,用本实验制备的修饰电极对其测定,根据响应电流值,在标准曲线上查得相应的 CAT 浓度,平行测定 3 份,作回收率实验,测定结果如表 1 所示。

表 1 CAT 的回收率( $n=3$ )  
Table 1 Recovery of CAT( $n=3$ )

Initiative concentration/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Normal added concentration/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Determinate concentration $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Recovery/%
$1.25\times10^{-6}$	1.5	$1.529\times10^{-4}$	101
$2.5\times10^{-6}$	1.5	$1.5936\times10^{-4}$	104
$7.5\times10^{-6}$	1.5	$1.6683\times10^{-4}$	105

2.8 石墨烯修饰电极重现性、稳定性及其它修饰电极的比较

石墨烯修饰玻碳电极的优势是制备简单、操作方便、响应时间快及重现性良好,用其对  $1.61\times10^{-4}\text{ mol/L}$  的 CAT 溶液重复测定 8 次,RSD 仅为 3.2%。稳定性好,该修饰电极在冰箱( $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ )放置 30 d 后,峰电流仅下降 4.0%。与其它修饰电极相比,该修饰电极具有较宽的线性范围和较低的检测下限,结果见表 2。该电极可以用于检测邻苯二酚。

表 2 几种同修饰电极的线性范围及检测限  
Table 2 Linear range and the detection limit of different modified electrode

Different modified electrode	Linear range/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Detection limit/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	References
DNA/CNTs/GC	$5.0\times10^{-6}\sim4.0\times10^{-5}$	$1.0\times10^{-6}$	[12]
PMG/CNTs/GC	$3.0\times10^{-5}\sim1.19\times10^{-3}$	$3.1\times10^{-5}$	[7]
CNTs/GC	$5.0\times10^{-6}\sim1.1\times10^{-3}$	$2.7\times10^{-6}$	[3]
GE/GC	$5.0\times10^{-8}\sim5.6\times10^{-4}$	$6.68\times10^{-9}$	this work

3 结 论

本文以石墨烯修饰玻碳电极实现了对邻苯二酚的检测,该修饰电极具有制备简单、操作方便、响应时间快及重现性良好等优点,与其它修饰电极相比,该修饰电极具有较宽的线性范围和较低的检测,对研究邻苯二酚的检测具有重要的意义。

参 考 文 献

[1] Zhang S,Zhao H,John R A. Dual-phase Biosensing System for the Determination of Phenols in Both Aqueous and Organic Media[J]. *Anal Chim Acta*,2001,**441**(1):95-105.

[2] LUO Qimei, LIU Dengyou, WANG Huixian, *et al.* Electrochemical Determination of Catechol with Nano-gold/carbon Nanotubes Modified Graphite Electrode[J]. *Chinese J Environ Sci*,2010,**30**(10):1349-1352 (in Chinese).  
罗启枚,刘登友,王辉宪,等. 纳米金/碳纳米管修饰石墨电极测定邻苯二酚[J]. *中国环境科学*,2010,**30**(10):1349-1352.

[3] WU Fanghui, ZHAO Guangchao, WEI Xianwen. Electrocatalytic Activity of Multi-walled Carbon Nanotubes Modified Electrode for *P*-benzenediol[J]. *Chinese J Anal Chem*,2004,**32**(8):1057-1060 (in Chinese).  
吴芳辉,赵广超,魏先文. 多壁碳纳米管修饰电极对对苯二酚的电催化作用[J]. *分析化学*,2004,**32**(8):1057-1060.

[4] QIAN Gongming, YANG Changzhu, ZHANG Jingdong. The Electrochemical Behavior and Detection of Catechol on Nanoplatinum Modified Glassy Carbon Electrode[J]. *J Anal Sci*,2010,**26**(1):83-86 (in Chinese).  
钱功明,杨昌柱,张敬东. 纳米铂修饰玻碳电极对邻苯二酚的电化学氧化及测定[J]. *分析科学学报*,2010,**26**(1):83-86.

[5] Li N, Xue M H, Yao H, *et al.* Reagentless Biosensor for Phenolic Compounds Based on Tyrosinase Entrapped within Gelatine Film[J]. *Anal Bioanal Chem*,2005,**383**:1127-1132.

[6] Sani S, Muhid M N M, Hamdan H. Design, Synthesis and Activity Study of Tyrosinase Encapsulated Silica Aerogel(TESA)

- Biosensor for Phenol Removal in Aqueous Solution[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2011, **59**:7-18.
- [7] Umasankar Y, Periasamy A P, Chen S M. Electrocatalysis and Simultaneous Determination of Catechol and Quinol by Poly(malachite green) Coated Multiwalled Carbon Nanotube Film[J]. *Anal Biochem*, 2011, **411**(1):71-79.
- [8] Tan Y Y, Guo X X, Zhang J H, *et al.* Amperometric Catechol Biosensor Based on Polyaniline Polyphenol Oxidase[J]. *Biosens Bioelectron*, 2010, **25**(7):1681-1687.
- [9] Portaccio M, Tuoro D Di, Arduini F, *et al.* A Thionine-Modified Carbon Paste Amperometric Biosensor for Catechol and Bisphenol A Determination[J]. *Biosens Bioelectron*, 2010, **25**(9):2003-2008.
- [10] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, **3**(6):183-191.
- [11] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F. Two Dimensional Atomic Crystals[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, **102**(30):10451-10453.
- [12] Zheng Y Q, Yang C Z, Pu W H, *et al.* Carbon Nanotube-based DNA Biosensor for Monitoring Phenolic Pollutants[J]. *Microchim Acta*, 2009, **166**(1/2):21-26.
- [13] Shen C S, Yang H F, Song J F, *et al.* Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase and Biosensing for Glucose Based on Graphene[J]. *Anal Chem*, 2009, **81**(6):2378-2382.
- [14] Wang Y, Li Y M, Tang L H, *et al.* Application of Graphene-Modified Electrode for Selective Detection of Dopamine[J]. *Electrochem Commun*, 2009, **11**(4):889-892.
- [15] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, **6**(9):652-655.
- [16] Fu C L, Yang W S, Chen X, *et al.* Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase on a Graphite Nanosheet-Nafion Composite Film Modified Electrode[J]. *Electrochem Commun*, 2009, **11**(5):997-1000.
- [17] MA Wenshi, ZHOU Junwen. Preparation of A Dispersible Graphene[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2010, **31**(10):1982-1986 (in Chinese).
- 马文石, 周俊文. 一种可分散性石墨烯的制备[J]. 高等学校化学学报, 2010, **31**(10):1982-1986.

## Determination of Catechol with Graphene Modified Glassy Carbon Electrode

LUO Qimei, WANG Huixian, LIU Dengyou\*, WANG Ling

(Department of Applied Chemistry, College of Science, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

**Abstract** A graphene modified glassy carbon electrode was fabricated for the determination of catechol. The electrochemical behaviors of the modified electrodes were investigated by cyclic voltammetry (CV). The influence of the solution pH on the modified electrode was studied by differential pulse voltammetry (DPV). It was found that there was a good linear relationship between the response current and the concentration of catechol over the range from  $5.0 \times 10^{-8}$  to  $5.6 \times 10^{-4}$  mol/L, with the correlation coefficient of 0.9919 and the detection limit of  $6.68 \times 10^{-9}$  mol/L ( $S/N = 3$ ). Compared with other modified electrode, the graphene modified glassy carbon electrode was convenient to prepare, and it exhibited a fast response time and long-term stability, and could be used in the determination of catechol.

**Keywords** graphene, determination, differential pulse voltammetry, catechol