

文章编号:2095-7386(2019)03-0032-05

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2019.03.007

石墨烯修饰碳棒电极测定 3-硝基-4-氨基苯酚

许亚兰,杨 明

(武汉轻工大学 化学与环境工程学院 武汉 430023)

摘 要:利用滴涂法制备了石墨烯修饰碳棒电极,采用循环伏安法和交流阻抗测量研究了3-硝基-4-氨基苯酚在该修饰电极的电化学行为。在优化条件下,利用差分脉冲伏安法对3-硝基-4-氨基苯酚进行定量分析,在 $5 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内,3-硝基-4-氨基苯酚响应电流与浓度呈良好的线性关系,相关系数 $R^2=0.9961$,检出限为 1×10^{-8} mol/L($S/N=3$)。与液相和气相色谱方法比较,石墨烯修饰碳棒电极成本低、操作简单、灵敏度高、稳定性好。

关键词:石墨烯修饰碳棒电极;3-硝基-4-氨基苯酚;差分脉冲伏安法;测定

中图分类号:O 657.1

文献标识码:A

Determination of 4-amino-3-nitrophenol with graphene modified carbon rod electrode

XU Ya-lan, YANG Ming*

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023 China)

Abstract: A graphene modified carbon rod electrode for the determination of 3-nitro-4-aminophenol was prepared by drop coating method. The electrochemical behaviors of 3-nitro-4-aminophenol on the modified electrode was investigated by cyclic voltammetry and A. C. impedance. Under the optimized conditions, differential pulse voltammetry was utilized for the quantitative analysis of 3-nitro-4-aminophenol. It was found that there was a good linear relationship between the response current and the concentration of 3-nitro-4-aminophenol over the range from 5×10^{-8} to 1×10^{-5} mol/L, with the correlation coefficient of 0.9961 and the detection limit of 1×10^{-8} mol/L($S/N=3$). Compared with liquid phase and gas chromatography methods, the graphene modified carbon rod electrode was convenient to prepare with low cost, and it exhibited high sensitivity and long-time stability, and could be used in the determination of 3-nitro-4-aminophenol.

Key words: grapheme modified carbon rod electrode; 3-nitro-4-aminophenol; differential pulse voltammetry; determination

收稿日期:2019-03-28.

第一作者:许亚兰(1992-)女,硕士研究生,E-mail:1821879969@qq.com.

通讯作者:杨明(1963-)男,博士,教授,E-mail:ymnju@163.com.

基金项目:湖北省教育厅科技计划项目(D20171703).

1 引言

随着社会生活水平的提高,染发成为美容的主要方式之一。3-硝基-4-氨基苯酚是一种具有还原性的有色染料,常被用于染发剂原料^[1],而染发剂的主要危害就来自于原料^[2]。该类染料具有一定的致敏性和致癌性,长期使用会对身体健康造成伤害^[3],例如导致头发脱落、皮肤过敏、恶性肿瘤、肝脏损坏等,同时也危害生殖系统健康。

已报道的对于染发剂中染料的检测方法包括高效液相色谱法^[4,5]、气相色谱-质谱法^[6,7]和高效液相色谱-质谱法^[8,9]、薄层色谱^[10]、毛细管电泳法^[11,12]、气相色谱^[13]等。采用气相色谱-质谱法,对仪器的污染严重;而采用高效液相色谱和高效液相色谱-质谱法,所用仪器成本高,操作繁琐;薄层色谱步骤复杂,准确度低^[14]。电化学分析方法具有操作简单、响应快、灵敏度高、仪器价格低廉等优点^[15]。石墨烯呈二维蜂窝状晶格结构,是一种新的碳质材料,其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^[16]。笔者以石墨烯为传感材料,利用碳棒为载体,制备石墨烯修饰碳棒电极,采用电化学检测方法对 3-硝基-4-氨基苯酚进行了定量分析,该修饰电极成本低、制备简单、响应快、灵敏度高。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器公司); PHS-3C 实验室 pH 计(杭州奥立龙仪器有限公司);三电极体系:石墨烯修饰碳棒电极为工作电极,饱和 KCl 溶液为参比电极,铂片电极为对电极; 85-2 型恒温磁力搅拌器(予华仪器有限责任公司); 超声清洗机(昆山禾创超声仪器有限公司);玻璃干燥器。

3-硝基-4-氨基苯酚、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、N,N-二甲基甲酰胺、KCl、铁氰化钾、亚铁氰化钾,所有试剂均为分析纯(国药试剂公司),实验室自制石墨烯,实验用水均为超纯水。

2.2 石墨烯修饰碳棒电极的制备

将碳棒先在粗砂纸上进行打磨,然后用 0.05 μm 氧化铝粉末在麂皮上打磨抛光成镜面,蒸馏水冲洗,再用一定配比的乙醇和超纯水进行超声

清洗,于玻璃干燥器中干燥备用。

称取一定量实验室自制的石墨烯,将其分散在 10 mL N,N-二甲基甲酰胺中,配成石墨烯分散液。用胶头滴管取一定量石墨烯分散液滴加在碳棒电极表面,放入玻璃干燥器中干燥一定时间,即制得石墨烯修饰碳棒电极。

2.3 实验方法

以制备的石墨烯修饰碳棒电极为工作电极,饱和 KCl 溶液为参比电极,铂电极为对电极,0.1 mol/L 磷酸型缓冲液(pH=7.0)为支持电解质,用循环伏安法以及交流阻抗测量技术对电极制备过程进行表征,采用差分脉冲伏安法对 3-硝基-4-氨基苯酚进行测定。

3 结果与讨论

3.1 修饰电极的交流阻抗图

将 5 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 5 mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 组成的氧化还原电对作为探针分子,介质溶液为 0.1 mol/L 的磷酸盐缓冲溶液(PBS),通过交流阻抗法研究了该修饰电极的表面性质。如图 1 所示,曲线 a、b 分别为裸碳棒电极和石墨烯修饰碳棒电极的阻抗图,当裸碳棒电极修饰石墨烯之后,阻抗增加。

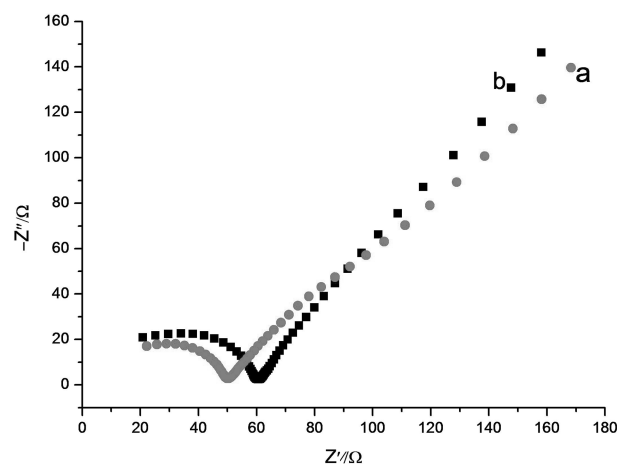


图1 碳棒电极(a)和石墨烯修饰碳棒电极(b)的交流阻抗图

3.2 3-硝基-4-氨基苯酚在修饰电极上的电化学生物及反应机理

在 0.1 mol/L 的 PBS(pH=7.0) 中,3-硝基-4-氨基苯酚的浓度为 5×10^{-6} mol/L,图 2 中 a、b 分别为 3-硝基-4-氨基苯酚在裸碳棒电极和石墨烯修饰碳棒电极的循环伏安图。结果表明,裸电极对

3-硝基-4-氨基苯酚无明显的电化学响应,而石墨烯修饰碳棒电极对 3-硝基-4-氨基苯酚的氧化还原电流增加,说明石墨烯修饰碳棒电极对 3-硝基-4-氨基苯酚产生了电催化作用。

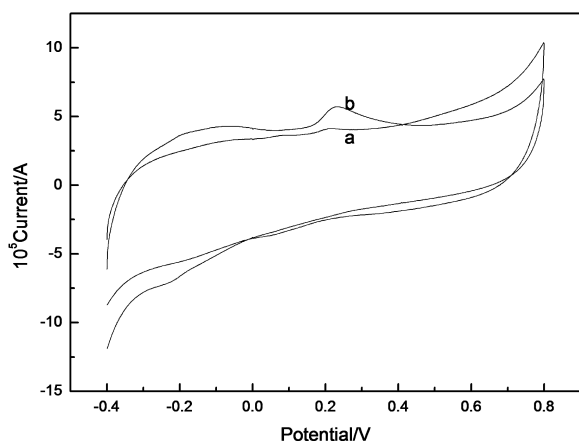
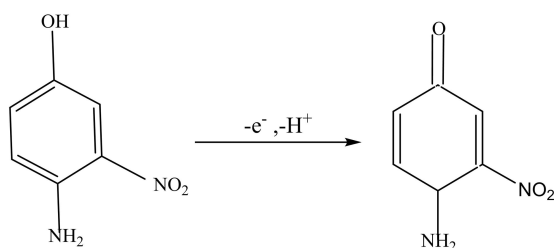


图 2 3-硝基-4-氨基苯酚在裸碳棒电极(a)和石墨烯修饰碳棒电极(b)上的循环伏安图

根据文献报道^[17],苯环上的酚羟基能在正电位 0.2 V 左右发生不可逆反应,而苯胺的氧化电位为 0.9 V 左右,因此 3-硝基-4-氨基苯酚的氧化反应主要是由苯环上的酚羟基的氧化还原反应引起的,电化学催化氧化 3-硝基-4-氨基苯酚的反应方程式如下所示。



3.3 扫速对 3-硝基-4-氨基苯酚的影响

图 3 为 3-硝基-4-氨基苯酚在石墨烯修饰碳棒电极上,扫描速率在 20~150 mV/s 范围内的循环伏安图。由图可知,随着扫描速率的增加,氧化电流 I_p 响应值随扫描速率 v 的增加而增大,且符合方程 $I_p = 1.44489 + 0.07363v$ ($r^2 = 0.9993$),表明 3-硝基-4-氨基苯酚在石墨烯修饰碳棒电极上的氧化是吸附控制的过程,同时产生的氧化峰随扫描速度的增加而逐渐向正电位移动,这进一步说明在此条件下该反应式不可逆的。

3.4 pH 对 3-硝基-4-氨基苯酚的影响

支持电解质 PBS 缓冲液的 pH 对 3-硝基-4-氨基苯酚的电化学电流响应强度有一定的影响,采用循环伏安法在 pH 值为 5.8~8.0 的范围内考察了

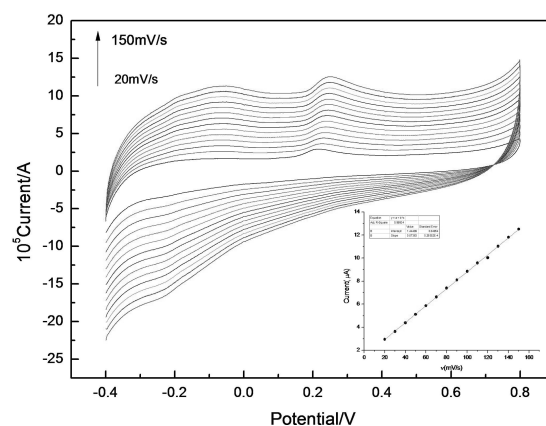


图 3 石墨烯修饰碳棒电极在不同扫速下的循环伏安图

pH 对 3-硝基-4-氨基苯酚峰电流的影响,如图 4 所示,pH 在 5.8~7.0 范围内,随着 pH 的增大,峰电流逐渐增大,当 pH 大于 7.0 时,随 pH 增大峰电流减小。因此,选用 pH=7.0 的 PBS 缓冲液作为支持电解质。

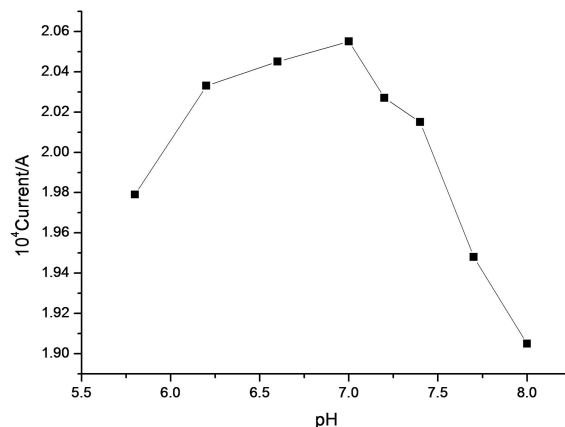


图 4 3-硝基-4-氨基苯酚在石墨烯修饰碳棒电极上产生的氧化峰电流与 pH 的关系

3.5 3-硝基-4-氨基苯酚的 DPV 测定

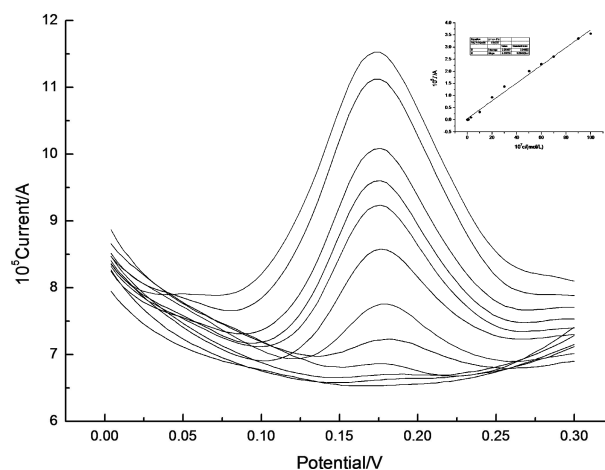


图 5 3-硝基-4-氨基苯酚的 DPV 图

图 5 是在 0.1 mol/L 的 PBS(pH=7.0) 中, 扫描电位为 0.0~0.3 V, 不同浓度 3-硝基-4-氨基苯酚的 DPV 图。随着 3-硝基-4-氨基苯酚浓度的增加, 峰电流增大, 在 $5 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内, 3-硝基-4-氨基苯酚峰电流与浓度呈良好的线性关系, 线性方程为 $y = 0.02758 + 0.03682x$, $R^2 = 0.9961$, 根据信噪比等于 3(S/N) 的规则, 检出限约为 1×10^{-8} mol/L。

3.6 干扰试验

在此体系中考察了一些常见的离子对 3-硝基-4-氨基苯酚测定的影响。在 1.0×10^{-5} mol/L 的 3-硝基-4-氨基苯酚溶液中, 分别加入 200 倍的 K^+ 、

Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Br^- 、 Cl^- 、 Cd^{2+} 等无机离子, 100 倍的葡萄糖、柠檬酸及苯酚、苯胺、硝基苯等, 几乎不干扰其测定, 说明该修饰电极有较好的抗干扰性。

3.7 样品的回收实验计算

在最优的实验条件下, 采用标准加入法对不同浓度的 3-硝基-4-氨基苯酚进行了加标回收实验。在含一定量 3-硝基-4-氨基苯酚的 PBS 溶液中分别加入 90 μ L、150 μ L 的浓度为 0.001 mol/L 的 3-硝基-4-氨基苯酚, 计算回收率, 测定结果及回收率如表 1 所示。

表 1 3-硝基-4-氨基苯酚的回收率 (n=3)

Sample	Initialize Concentration /mol $\cdot$ L $^{-1}$	Added / μ L	Determinate concentration / mol $\cdot$ L $^{-1}$	Recovery/ %
1	3×10^{-6}	90	6.12×10^{-6}	102.02
2	3×10^{-6}	150	7.93×10^{-6}	99.2

3.8 电极的重现性和稳定性

石墨烯修饰碳棒电极制备简单、操作方便, 用其对 1.0×10^{-5} mol/L 的 3-硝基-4-氨基苯酚溶液重复测定 8 次, RSD 为 1.64%, 说明其具有良好的稳定性。将该修饰电极保存在干燥器中 60 d, 峰电流基本保持不变, 这表明所制备的电极稳定性较好。

4 结论

本文利用石墨烯修饰碳棒电极对 3-硝基-4-氨基苯酚进行检测, 用普通的碳棒电极代替了常用的玻碳电极, 费用较低, 同时该电极制备简单、实验操作简便、响应效果好、灵敏度高, 对于电化学分析方面具有实际意义。

参考文献:

- [1] 祝伟霞, 王彩娟, 杨冀州, 等. 高效液相色谱法同时测定染发剂中 11 种氨基苯酚[J]. 色谱, 2012, 30(9): 870-875.
- [2] 杨兆弘. 染发的健康风险与医学防护[J]. 中国工业医学杂志, 2010, 23(5): 397-399.
- [3] 朱会卷, 朱英. 染发剂的安全性及其检测方法研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(7): 888-890.
- [4] 王海瑞, 陈少波, 徐振东. 高效液相色谱法同时测定染发剂中 10 种染料组分[J]. 分析测试技术与仪器, 2018, 24(1): 28-33.
- [5] Lai Y, Wang H, Dong Q, Chen H, Lin R, Cai

Y. Simultaneous determination of 13 components in oxidative hair dyes by high-performance chromatography using an ion-pair reagent[J]. J Cosmet Sci, 2012, 63: 321-331.

- [6] Akyüz M, Ata S. Determination of aromatic amines in hair dye and henna samples by ion-pair extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2008, 47: 68-80.
- [7] 赖莺, 陈和秀, 林睿, 等. 气相色谱-质谱法同时测定氧化型染发剂中的 17 种染料[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(10): 2286-2292.
- [8] 陈梦, 胡磊, 许立, 等. 高效液相色谱-质谱法同时测定染发剂中 33 种禁用染料[J]. 日用化学工业, 2016, 46(6): 359-364.
- [9] Eggenreich K, Golouch S, Toscher B, Beck H, Kuehnelt D, Wintersteiger R. Determination of 4-amino-m-cresol and 5-amino-o-cresol and metabolites in human keratinocytes (HaCaT) by high-performance liquid chromatography with DAD and MS detection[J]. J Biochem Biophys Methods, 2004, 61: 23-34.
- [10] Koh D, Tan C, Ng S K, Tan B T, Leow Y H, Goh C L. Screening for p-phenylenediamine (PPD) in hair-care products by thin-layer chromatography (TLC) [J]. Contact

Dermatitis,2000,43:182-183.

- [11] Masukawa Y. Separation and determination of basic dyes formulated in hair care products by capillary electrophoresis[J]. J Chromatogr A,2006,1108:140-144.
- [12] Wang Shuping,Huang Tuen -Hwei. Separation and determination of aminophenols and phenylenediamines by liquid chromatography and micellar electrokinetic capillary chromatography [J]. Anal Chim Acta, 2005,534: 207-214.
- [13] Schettgen T,Heinrich K,Kraus T,Gube M. Determination of 2,5-toluylenediamine(2,5-TDA) and aromatic amines in urine after personal application of hair dyes: kinetics

and doses[J]. Arch Toxicol,2011,85: 127-133.

- [14] 钱跣,金柔男,赵亮,等. 高效液相色谱-紫外检测法同时测定染发剂中的 20 种染料成分[J]. 第二军医大学学报,2014,35(1): 110-114.
- [15] 邓培红,梁姣丽,陈冬儿,等. β -环糊精功能化石墨烯修饰电极同时测定邻硝基苯酚与对硝基苯酚[J]. 分析测试学报,2018,37(2): 204-210.
- [16] Geim A K,Novoselov K S. The Rise of Graphene[J]. Nat Mater,2007,3(6):183-191.
- [17] 罗启枚,王辉宪,等. 石墨烯修饰玻碳电极测定邻苯二酚[J]. 应用化学,2012,29(9): 1070-1074.

(上接第 12 页)

- [30] Predrag K,Jane H,Olga L,et al. C. elegans dysferlin homolog fer-1 is expressed in muscle,and fer-1 mutations initiate altered gene expression of muscle enriched genes [J]. Physiological Genomics,2009,40(1):8-14.
- [31] Austin M U,Liau W S,Balamurugan K,et al. Knockout of the folate transporter folt-1 causes germline and somatic defects in C. elegans [J]. BMC Developmental Biology, 2010,10(3): 46.
- [32] Guo X,Li Q,Shi J,et al. Perfluorooctane sulfonate exposure causes gonadal develop-

mental toxicity in Caenorhabditis elegans through ROS-induced DNA damage [J]. Chemosphere,2016,155:115-126.

- [33] Anderson G L,Boyd W A,Williams P L. Assessment of sublethal endpoints for toxicity testing with the nematode Caenorhabditis elegans[J]. Environmental toxicology and chemistry,2001,4(20):833-838.
- [34] Wang YW,Wang Y. Degradation of lignocellulose and changes of several polysaccharide degrading enzyme activity[J]. Microbiology China,1989,16(3): 137-140.

(上接第 26 页)

- [5] 林瑞民,王大力. 补骨脂中两种黄酮类成分的高效液相色谱测定[J]. 中国中药杂志,2002,27(9):669.

- [6] 李俊娟. 补骨脂高效液相色谱法指纹图谱研究[J]. 中医学报,2012,27(170):855.

- [7] 张羽,孟宪生. 补骨脂药材的 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中国中药产业,2011,8(05-06):12.