

## 分析测试

# 电还原氧化石墨烯修饰电极 检测苯二酚异构体

丛 俏, 贾 祎, 高雪朦, 姚贺春, 常 春, 秦洪伟\*  
(渤海大学化学化工学院, 辽宁 锦州 121013)

**摘要:**基于氧化石墨烯修饰电极,通过简单的恒电位还原方式制备电还原氧化石墨烯修饰电极(rGO/GCE),采用循环伏安法(CV)和微分脉冲伏安法(DPV)研究了对苯二酚(HQ)、邻苯二酚(CT)、间苯二酚(RS)3种苯二酚异构体混合物在该电极上的电化学响应,并将检测条件逐步优化。结果表明,rGO/GCE可用于同时检测苯二酚的3种同分异构体,HQ、CT在rGO/GCE上的电位差为141.29 mV,CT、RS间的电位差为323.81 mV,线性范围分别为 $5.00 \times 10^{-5} \sim 2.00 \times 10^{-3}$ 、 $5.00 \times 10^{-5} \sim 2.00 \times 10^{-3}$ 、 $7.00 \times 10^{-5} \sim 3.00 \times 10^{-3}$  mol/L,检出限分别达到 $3.57 \times 10^{-7}$ 、 $3.62 \times 10^{-7}$ 、 $3.55 \times 10^{-6}$  mol/L。并将所制备电极应用于模拟水样,获得满意结果。

**关键词:**氧化石墨烯;修饰电极;电化学还原;苯二酚异构体

**中图分类号:**TQ468;X132

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2018)12-0226-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.12.052

## Determination of dihydroxybenzene isomers by electro-reduced graphene oxide modified electrode

CONG Qiao, JIA Yi, GAO Xue-meng, YAO He-chun, CHANG Chun, QIN Hong-wei\*  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

**Abstract:** Electro-reduced graphene oxide modified electrode (rGO/GCE) is prepared by simple constant potentiometric reduction method using graphene oxide modified electrode as template. Cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) methods are used to study the electrochemical response of the dihydroxybenzene isomers mixture on the electrode, which including hydroquinone (HQ), catechol (CT) and resorcinol (RS), and the experimental conditions are optimized gradually. It is indicated that rGO/GCE can be used to detect simultaneously the three isomers of dihydroxybenzene. The potential difference in rGO/GCE is 141.29 mV between HQ and CT, and 323.81 mV between CT and RS. The linear concentration ranges of HQ, CT and RS are  $5.00 \times 10^{-5} \sim 2.00 \times 10^{-3}$ ,  $5.00 \times 10^{-5} \sim 2.00 \times 10^{-3}$  and  $7.00 \times 10^{-5} \sim 3.00 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> respectively, and their detection limits are  $3.57 \times 10^{-7}$ ,  $3.62 \times 10^{-7}$  and  $3.55 \times 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup> separately. The satisfactory determination results are gained when the prepared electrodes are applied to simulated water samples.

**Key words:** graphene oxide; modified electrodes; electrochemical reduction; dihydroxybenzene isomers

苯二酚是一类可致癌的挥发酚,广泛用于合成行业及有机精细化工行业。其3种同分异构体邻苯二酚(HQ)常用于农药、树脂、涂料、香料、电子化学品等的合成;间苯二酚(RS)常用于橡胶、木材、乙烯基材料等的粘合剂;对苯二酚(CT)主要用作显影剂、天然橡胶以及合成橡胶的抗氧化剂<sup>[1]</sup>,具有较强刺激性和毒性,自然环境难以降解,对生态环境和人体健康造成很大威胁,许多国家和地区都认定其为环境监测的重要项目。我国国标《地表水环境质

量标准》(GB 3838—2002)和《地下水质量标准》(GBT 14848—93)均将挥发酚列为第2类水污染物,《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中还明确规定了最大允许排放质量浓度,挥发酚类污染物的最大允许质量浓度为0.5 mg/L<sup>[2]</sup>,苯二酚类污染物的质量浓度为0.3 mg/L<sup>[3]</sup>,因此建立一种准确快速同时检测苯二酚的方法具有重要的实际意义。

目前,常用的测定苯二酚类有机污染物的方法有色谱分析法、荧光法、化学发光法、分光光度法和

收稿日期:2018-05-31;修回日期:2018-10-12

基金项目:国家自然科学基金项目(41602351;51508026);辽宁省博士科研启动基金项目(201601344);大学生创新创业训练计划项目(201610167011)

作者简介:丛俏(1979-),女,博士,副教授,主要从事痕量金属的分析与检测方法的研究,congqiao@bhu.edu.cn;秦洪伟(1983-),男,博士,副教授,主要从事环境有机污染物及其毒性的电化学检测相关研究,通讯联系人,qinhongwei@bhu.edu.cn。

毛细管电泳法<sup>[4-7]</sup>,电化学方法由于分析成本低、灵敏度高、选择性好等优点,已逐步在苯二酚的分析测定中应用<sup>[8-12]</sup>。近年已出现多种修饰电极可对苯二酚异构体同时测定,但制备过程非常繁琐,且由于邻苯二酚和对苯二酚的物化性质相似,在样品中经常共存,很难将二者分离,依然难以实现准确快速同时检测3种异构体。

石墨烯(Graphene)近几年在各种修饰材料中显示出越来越优良的电化学性能<sup>[13]</sup>,是由紧密堆积的单层碳原子构成的准二维纳米材料,其碳原子间形成的 $\pi$ 键可以使电子具有很强的活动力,能够结合一些分子形成更稳定的化学键。氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)即将普通石墨烯氧化,使表面增加很多含氧官能团,从而使其性质更加活泼亲水,起到界面活性剂的作用,降低界面间的能量。经还原后的氧化石墨烯各位点相互结合能使电极表面更加稳定,排列更加有序,对很多反应具有十分优良的催化活性<sup>[14]</sup>。运用电化学方法还原氧化石墨烯,将石墨烯修饰于玻碳电极表面,可有效增大电极的比表面积,明显提高检测信号。为环境水体中苯二酚类有机污染物的同时检测提供一种简单快速、低成本、高灵敏度、高稳定性的检测方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

EC500 电化学工作站,天津高仕睿联光电科技有限公司生产;玻碳电极(GCE,  $\Phi=3$  mm)、铂电极、饱和甘汞电极(SCE),天津高仕睿联光电科技有限公司生产;KQ5200E 型超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司生产;PHS-3E 型酸度计,上海佑科仪器仪表有限公司生产;20  $\mu\text{L}$  微量移液器,大龙兴创实验仪器有限公司生产;JJ224BC 电子天平,美国双杰检测仪器厂生产。

氧化石墨烯粉末,南京先丰纳米材料科技有限公司生产;对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚,纯度 $\geq 99\%$ ,北京百灵威科技有限公司生产;浓硫酸、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、氯化钠、氯化钾、氢氧化钠、浓盐酸、铁氰化钾、亚铁氰化钾、无水乙醇、磷酸、柠檬酸、柠檬酸钠、乙酸和乙酸钠,天津市光复科技发展有限公司生产;实验所需试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 电还原氧化石墨烯修饰电极的制备

依次用直径 1.0、0.3、0.05  $\mu\text{m}$  的氧化铝浆粉抛光玻碳电极(GCE)表面后洗涤,分别置于二次蒸

馏水和无水乙醇中超声 1 min,将超声清洗过的电极于配置好的铁氰化钾溶液(5 mmol/L,含 0.2 mol/L KCl)中进行循环伏安法检验,达到检测要求后依次在二次蒸馏水和无水乙醇中各超声 2~3 min,待乙醇挥发后备用。

准确称取适量 GO 粉末加入二次蒸馏水中超声分散 20 h 得稳定的分散液,用微量移液器吸取 10  $\mu\text{L}$  GO 悬浊液垂直滴涂于 GCE 表面,于红外灯下干燥并恢复至室温后置于 pH=5 的磷酸缓冲溶液(PBS)中恒电位还原 720 s,即得电还原氧化石墨烯修饰电极(rGO/GCE)。使用前在铁氰化钾溶液中检测活性,于 pH=7.4 PBS 中在 0.0~+1.0 V 电位范围内多次循环伏安法扫描至信号稳定。

### 1.3 对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚的同时测定

以乙酸-乙酸钠缓冲溶液(HAc-NaHAc)为底液,分别配制 HQ、CT、RS 原液,取不同体积原液配制成不同浓度的苯二酚异构体混合物待测液。通过循环伏安法(CV)与微分脉冲伏安法(DPV)对 3 种异构体的混合物在 rGO/GCE 上的电催化氧化反应进行探讨,并检测模拟水样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 修饰电极的电化学表征

分别将 GCE 与 rGO/GCE 置于铁氰化钾溶液中进行循环伏安扫描测定,实验结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,GCE 与 rGO/GCE 在铁氰化钾溶液中检测到的可逆氧化还原峰电位差( $\Delta E_p$ )分别为 89 mV 和 71 mV。与 GCE 相比,rGO/GCE 的峰电流增大 1.3 倍,电流背景明显增强,充分说明该电还原氧化石墨烯修饰电极具有足以支持电催化氧化反应的有效面积<sup>[15]</sup>。

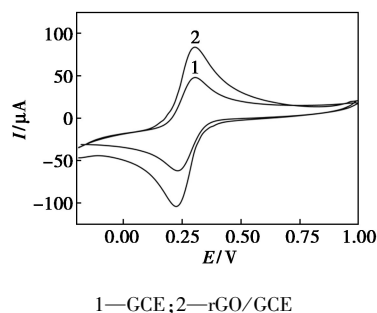


图 1 铁氰化钾溶液的循环伏安曲线

### 2.2 苯二酚异构体在 rGO/GCE 上的循环伏安特性

对苯二酚(10  $\mu\text{mol/L}$ )、邻苯二酚(10  $\mu\text{mol/L}$ )、间苯二酚(150  $\mu\text{mol/L}$ )在 rGO/GCE 上的微分脉冲

伏安曲线如图 2 所示。结果表明, rGO/GCE 具有很强的电化学活性。pH=5.5 时不同扫速下 3 种异构体混合物在 rGO/GCE 上的循环伏安曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出, HQ 的还原峰电流与氧化峰电流相比略有减小, CT 的还原峰电流减小明显, RS 没有出现还原峰。说明 HQ、CT 在 rGO/GCE 上的氧化还原过程准可逆, RS 在 rGO/GCE 上的氧化还原不可逆<sup>[16]</sup>。原因是: ①rGO 表面的富电子基团分别活化了 HQ、CT、RS 分子上不同位点的羟基, 削弱了 O—H 键原有的键能, 导致电荷密度的分布有所差异, 表现为在 rGO/GCE 上的反应难易程度不同<sup>[17]</sup>。②rGO/GCE 的工作面积一定, 参加反应的苯二酚总量一定, 造成 HQ、CT、RS 在电极上的反应发生竞争, 3 种异构体的氧化还原过程由易而难。事实上, 以上分析同时解释了单独测定 RS 与在混合溶液中检测 RS 时氧化峰电位相似和电流增大的现象。

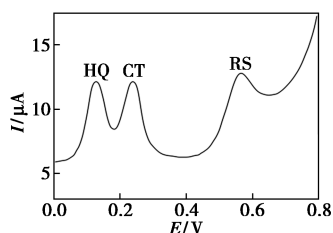
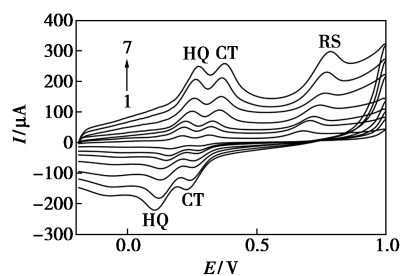


图 2 3 种苯二酚异构体在 rGO/GCE 上同时检测的微分脉冲伏安曲线



1—20 mV/s; 2—50 mV/s; 3—80 mV/s; 4—120 mV/s;  
5—160 mV/s; 6—250 mV/s; 7—300 mV/s

图 3 不同扫速下 3 种异构体混合物在 rGO/GCE 上的循环伏安曲线

## 2.3 测定条件的优化

### 2.3.1 电极修饰条件的优化

为了解电极修饰条件对 rGO/GCE 电化学性能的影响, 采用 DPV 法研究了氧化石墨烯修饰质量浓度 (0.2~1.0 mg/mL)、修饰量 (6.0~14.0 μL)、恒电位还原支持电解质种类 (乙酸-乙酸钠缓冲溶液、氢氧化钠-磷酸二氢钾缓冲溶液、柠檬酸-柠檬酸钠

缓冲溶液、硼砂缓冲溶液、PBS 缓冲溶液和硫酸溶液) 以及电化学还原时间 (150~1 200 s) 与检测峰电流大小的关系。结果表明, 氧化石墨烯质量浓度为 0.5 mg/mL、体积为 10 μL、PBS 缓冲溶液作为恒电位还原支持电解质、电化学还原时间为 720 s 时, 峰电流达到最大, 并将其作为最终电极修饰条件进行实验。

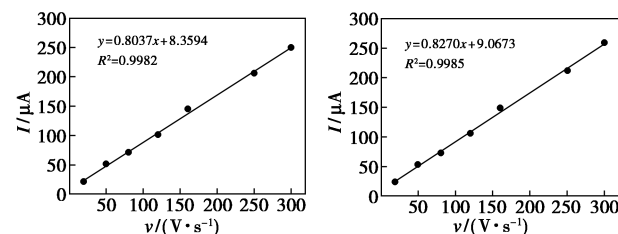
### 2.3.2 底液及 pH 的选择

以氢氧化钠-磷酸二氢钾缓冲溶液、HAc-NaHAc、柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液、磷酸二氢钠-磷酸氢二钾缓冲溶液和伯瑞坦-罗宾森缓冲溶液为底液, 分别考察了不同底液中 HQ、CT、RS 峰电流的大小。结果表明, 3 种异构体均在 HAc-NaHAc 中响应最好, 因此, 选择 HAc-NaHAc 缓冲溶液为底液。

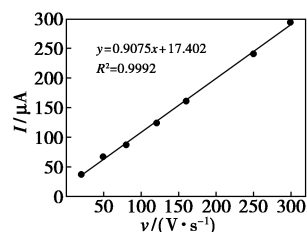
由于 HQ、CT、RS 的  $pK_a$  值分别为 9.85、9.4 和 9.4<sup>[18-20]</sup>, 在 pH 较高时易形成阴离子发生化学变质, 故在 pH 4.9~6.1 范围内考察 HQ、CT、RS 峰电流和峰电位的关系。结果表明, 3 种物质的峰电流均随 pH 的增大先变大后减小, pH 为 5.5 时峰电流达到最大, 故实验中将待测液 pH 调节为 5.5。

### 2.3.3 扫描速度的影响

由于 RS 无还原峰, 以 HQ、CT、RS 的氧化峰讨论扫描速度与峰电流间的关系, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 峰电流 ( $I_p$ ) 与扫速 ( $v$ ) 之间呈现明显的线性增长关系, 说明苯二酚异构体在 rGO/GCE 上是受吸附控制的过程<sup>[21]</sup>, 符合理论推测。



(a) 扫速与 HQ 氧化峰电流 (b) 扫速与 CT 氧化峰电流



(c) 扫速与 RS 氧化峰电流

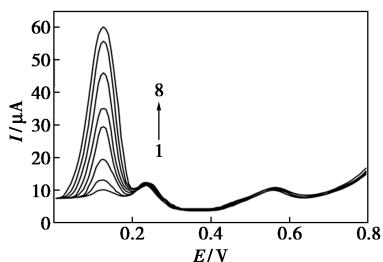
图 4 扫速与 HQ、CT、RS 氧化峰电流的线性关系

## 2.4 苯二酚异构体的同时测定

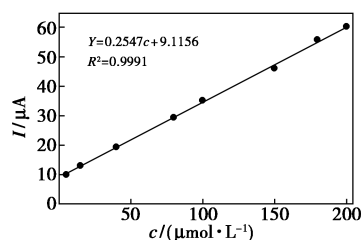
在最优条件下, 对不同浓度的苯二酚异构体混合物样品进行 DPV 检测, 结果如图 5 所示。由图 5

可以看出,3 种苯二酚异构体混合物样品的分离效果明显,按出峰电位由低到高依次为 HQ、CT 和 RS, HQ、CT 在 rGO/GCE 上的电位差为 141.29 mV,CT、RS 间的电位差为 323.81 mV。固定另外 2 种混合物样品浓度不变,HQ、CT、RS 的浓度与峰电流分别在  $5.00 \times 10^{-5} \sim 2.00 \times 10^{-3}$ 、 $5.00 \times 10^{-5} \sim 2.00 \times 10^{-3}$ 、

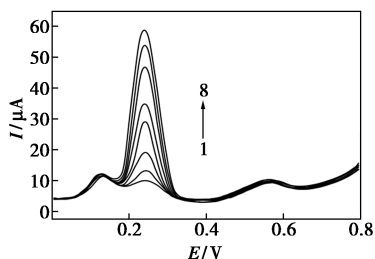
$7.00 \times 10^{-5} \sim 3.00 \times 10^{-3}$  mol/L 范围内呈良好的线性关系,检出限分别为  $3.57 \times 10^{-7}$ 、 $3.62 \times 10^{-7}$ 、 $3.55 \times 10^{-6}$  mol/L,回归方程分别为: $Y = 0.2547c + 9.1156$  ( $\mu\text{mol/L}$ ),  $R^2 = 0.9991$ ;  $Y = 0.2498c + 9.2664$  ( $\mu\text{mol/L}$ ),  $R^2 = 0.9996$ ;  $Y = 0.0486c + 5.4621$  ( $\mu\text{mol/L}$ ),  $R^2 = 0.9992$ 。



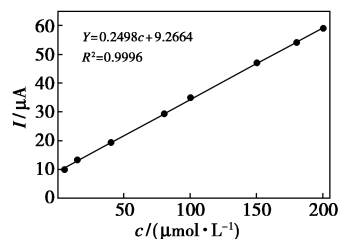
1—5  $\mu\text{mol/L}$ ; 2—15  $\mu\text{mol/L}$ ; 3—40  $\mu\text{mol/L}$ ; 4—80  $\mu\text{mol/L}$ ;  
5—100  $\mu\text{mol/L}$ ; 6—150  $\mu\text{mol/L}$ ; 7—180  $\mu\text{mol/L}$ ; 8—200  $\mu\text{mol/L}$   
(a) rGO/GCE 在不同浓度 HQ 的微分脉冲伏安图



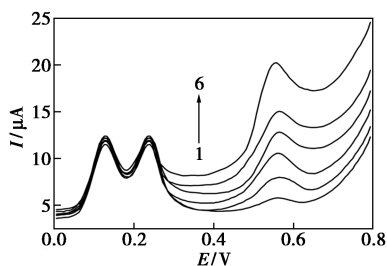
(b) 微分脉冲峰电流强度与 HQ 浓度的线性关系图



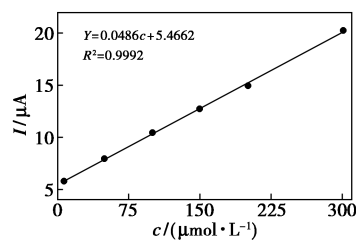
1—5  $\mu\text{mol/L}$ ; 2—15  $\mu\text{mol/L}$ ; 3—40  $\mu\text{mol/L}$ ; 4—80  $\mu\text{mol/L}$ ;  
5—100  $\mu\text{mol/L}$ ; 6—150  $\mu\text{mol/L}$ ; 7—180  $\mu\text{mol/L}$ ; 8—200  $\mu\text{mol/L}$   
(c) rGO/GCE 在不同浓度 CT 的微分脉冲伏安图



(d) 微分脉冲峰电流强度与 CT 浓度的线性关系图



1—7  $\mu\text{mol/L}$ ; 2—50  $\mu\text{mol/L}$ ; 3—100  $\mu\text{mol/L}$ ; 4—150  $\mu\text{mol/L}$ ;  
5—200  $\mu\text{mol/L}$ ; 6—300  $\mu\text{mol/L}$   
(e) rGO/GCE 在不同浓度 RS 的微分脉冲伏安图



(f) 微分脉冲峰电流强度与 RS 浓度的线性关系图

图 5 HQ、CT、RS 微分脉冲峰伏安图及峰电流与浓度的线性关系

## 2.5 稳定性和重现性

配制浓度分别为 10  $\mu\text{mol/L}$  (对苯二酚)、10  $\mu\text{mol/L}$  (邻苯二酚)、150  $\mu\text{mol/L}$  (间苯二酚)的 3 种苯二酚异构体的混合溶液,用同一支 rGO/GCE 电极对混合溶液连续平行测定 7 次,三者的相对标准偏差 ( $RSD$ ) 分别为 2.48% (HQ)、2.02% (CT) 和 2.56% (RS)。将修饰好的 rGO/GCE 电极放入冰箱 4℃ 保存 1 周再进行 DPV 测定,电流值分别下降了 8.23%、7.35% 和 9.26%,峰电位保持不变,表明该

修饰电极稳定性很好。

为测定 rGO/GCE 的重现性,同时制备了 5 支 rGO/GCE 电极,将上述浓度的苯二酚异构体混合溶液用于平行测定,三者的相对标准偏差 ( $RSD$ ) 分别为 2.47% (HQ)、1.84% (CT) 和 2.31% (RS),表明电极的重现性结果较好。

## 2.6 模拟水样的检测

分别配置 3 种苯二酚异构体母液,以不同体积混合得人工模拟水样,并同时按照最优实验条件进

行电化学检测,结果如表 1 所示。

表 1 模拟水样品组分实际浓度与  
微分脉冲伏安分析结果 ( $n=6$ )

样品	加入量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测得量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	相对标准 偏差/%	回收率/ %
HQ	10	9.901~10.302	2.866	99.0~103.0
CT	10	9.937~10.125	1.935	99.4~101.2
RS	150	154.36~162.81	2.305	102.9~108.5

### 3 结论

通过简单的恒电位还原方式成功制备了以氧化石墨烯修饰电极为基体的电还原氧化石墨烯修饰电极 (rGO/GCE),分别研究了 3 种苯二酚异构体在 rGO/GCE 电极上的电化学行为,探讨了同时测定 3 种苯二酚异构体的可行性,获得良好效果。HQ、CT 与 CT、RS 在 rGO/GCE 上的电位差分别达到 141.29 mV 和 323.81 mV,线性范围分别为  $5.00\times 10^{-5} \sim 2.00\times 10^{-3}$ 、 $5.00\times 10^{-5} \sim 2.00\times 10^{-3}$ 、 $7.00\times 10^{-5} \sim 3.00\times 10^{-3}$  mol/L,检出限分别为  $3.57\times 10^{-7}$ 、 $3.62\times 10^{-7}$ 、 $3.55\times 10^{-6}$  mol/L。电还原氧化石墨烯修饰电极较其他复合修饰电极在苯二酚异构体电化学检测中的分离效果明显,稳定性好,能够大大降低测定成本,为环境水质的污染物的快速现场检测提供新思路。

### 参考文献

- [1] Wang J, Park J, Wei X, *et al.* Room-temperature heterogeneous hydroxylation of phenol with hydrogen peroxide over  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ion-exchanged Na $\beta$  zeolite[J]. *Chem Commun*, 2003, (5): 628-629.
- [2] Xin H S, Zhang Q M, Zhou Y L, *et al.* Electrochemical behavior of catechol, resorcinol and hydrodroquinone at graphmechitosan composite film modified glassy carbon electrode and their simultaneous determination in water samples[J]. *Eletrochimica Acta*, 2011, 56 (6): 2748-2753.
- [3] Chen X, Parker S G, Zou G, *et al.*  $\beta$ -Cyclodextrin-functionalized silver nanoparticles for the naked eye detection of aromatic isomers[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(11): 6387-6394.
- [4] 额日和木,王旭,张煜琳,等.高效液相色谱法测定苯、苯酚、对苯醌、苯二酚和苯三酚[J]. *分析仪器*, 2014, 3: 34-38.
- [5] 赵小辉,周邦智,杨季冬,等.荧光光度法测定水体中痕量邻苯二酚[J]. *理化检验(化学分册)*, 2013, 49(5): 600-605.
- [6] Xie T, Liu Q, Shi Y, *et al.* Simultaneous determination of positional isomers of benzenediols by capillary zone electrophoresis with square wave amperometric detection[J]. *J Chromatogr A*, 2006,

1109(2): 317-321.

- [7] Li H, Pan B, Liao S H, *et al.* Formation of environmentally persistent free radicals as the mechanism for reduced catechol degradation on hematite-silica surface under UV irradiation[J]. *Environ Pollut*, 2014, 188: 153-158.
- [8] 代洪秀,王南,艾克百江·艾麦尔,林猛.GO/PPy/Pb $_3$ O $_4$  修饰电极的制备及其在电化学传感中的应用[J]. *山东大学学报(理学版)*, 2017, 52(9): 98-102, 110.
- [9] 白慧云,贺艳斌,贾瑞虹,等.纳米金修饰玻碳电极测定痕量邻苯二酚[J]. *长治医学院学报*, 2017, 31(3): 181-183.
- [10] 马心英,朱琪,张和平.聚三聚氰胺修饰玻碳电极测定食品中叔丁基对苯二酚[J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(7): 227-232.
- [11] 董永平,张超,张千峰.间苯二酚在金纳米粒子/碳纳米管修饰电极上的电化学行为[J]. *分析科学学报*, 2010, 26(3): 329-331.
- [12] 王勇.纳米电化学传感器在同时检测邻苯二酚与对苯二酚中的应用[D].开封:河南大学,2016.
- [13] Tan X C, Hu Q, Wu J W, *et al.* Electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer reduced graphene oxide and gold nanoparticles modified electrode for detection of carbofuran[J]. *Sensor Actuat B Chem*, 2015, 220: 216-221.
- [14] 郭长春.氧化石墨烯(GO)与磺化氧化石墨烯(SGO)的制备及其修饰电极电化学研究[D].青岛:青岛大学,2012.
- [15] Guo C X, Hu F P, Li C M, *et al.* Direct electrochemistry of hemoglobin on carbonized titania nanotubes and its application in a sensitive reagentless hydrogen peroxide biosensor[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, 24(4): 819-824.
- [16] 康辉.石墨烯基复合材料的制备及电化学性能研究[D].银川:宁夏大学,2013.
- [17] 何家洪,徐强,丁武泉,李强.L-组氨酸-赤藓红复合膜修饰电极同时检测对苯二酚、邻苯二酚[J]. *环境科学*, 2015, 36(4): 1365-1373.4.
- [18] 刘绮文.苯二酚位置异构体的毛细管电泳-方波安培分离检测[A].中国化学会、国家自然科学基金委员会化学部.第二届全国微全分析系统学术会议论文摘要集[C].中国化学会、国家自然科学基金委员会化学部, 2004: 2.
- [19] Yao H, Sun Y Y, Lin X H, *et al.* Electrochemical characterization of poly(eriochrome black T) modified glassy carbon electrode and its application to simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(20): 6165-6171.
- [20] Raghu P, Reddy T M, Reddaiah K, *et al.* A novel electrochemical biosensor based on horseradish peroxidase immobilized on Ag-nanoparticles/poly(L-arginine) modified carbon paste electrode toward the determination of pyrogallol/hydroquinone[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2013, 52(6-7): 377-385.
- [21] 许光日,范世鸽,陈昌国.金电极上苯二酚异构体的电化学性质及同时测定纳米金修饰玻碳电极测定痕量邻苯二酚[J]. *应用化学*, 2013, 30(5): 573-577. ■