

# 石墨烯锰卟啉复合电极 测定苯二酚异构体

秦洪伟<sup>1</sup>, 闫彬<sup>1</sup>, 王鑫<sup>1</sup>, 刘妍<sup>1</sup>, 尤国红<sup>2\*</sup>

(1.渤海大学化学化工学院, 辽宁锦州 121013; 2.渤海大学工学院, 辽宁锦州 121013)

**摘要:**通过  $\pi$ - $\pi$  非共价的方式合成了石墨烯-锰卟啉复合材料, 并将其修饰到玻碳电极表面, 通过差分脉冲伏安法(DPV)实现了对苯二酚异构体的同时测定。结果表明, 在 pH=5.0 的乙酸-乙酸钠底液中, 一定浓度范围内, 苯二酚 3 种异构体的差分脉冲峰电流强度与 3 种异构体浓度之间呈良好的线性关系, 电化学检测的线性范围分别为对苯二酚(HQ)  $5.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-3}$  mol/L、邻苯二酚(CT)  $5.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-3}$  mol/L、间苯二酚(RS)  $5 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-3}$  mol/L, 相关系数  $R$  分别为 0.999 5、0.998 6、0.999 6。表明该方法能灵敏、快速、准确地对 3 种异构体进行同时测定。

**关键词:**石墨烯; 锰卟啉; 苯二酚; 差分脉冲伏安法; 复合材料

中图分类号: TQ468; X132

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)01-0225-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.01.048

## Determination of dihydroxybenzene isomers by graphene-manganese porphyrin composite electrode

QIN Hong-wei<sup>1</sup>, YAN Bin<sup>1</sup>, WANG Xin<sup>1</sup>, LIU Yan<sup>1</sup>, YOU Guo-hong<sup>2\*</sup>

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China;

2.College of Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

**Abstract:** Graphene-manganese porphyrin composite materials are synthesized by  $\pi$ - $\pi$  stacking interaction way and applied on the surface of glassy carbon electrodes. Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers is achieved by means of differential pulse voltammetry (DPV). The results indicate that good linear relationships exist between the checking pulse peak current intensities and the concentrations of three dihydroxybenzene isomers, respectively within a certain concentration range in the sodium acetate solution with a pH value of 5.0. The linear concentration ranges are  $5.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> for hydroquinone,  $5.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> for catechol and  $5 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> for resorcinol. The correlation coefficients are 0.999 5, 0.998 6, and 0.999 6, respectively. It is proved that this method can determine three dihydroxybenzene isomers accurately, quickly and sensitively.

**Key words:** graphene; manganese porphyrin; dihydroxybenzene; differential pulse voltammetry; composite materials

环境是人类赖以生存的基础, 随着社会、工业、经济的不断发展, 环境不断遭到破坏, 环境污染问题日益凸显。水环境污染作为环境污染的一种, 对人类的生存和发展有着密不可分的影响。酚类化合物作为一种原型质污染<sup>[1]</sup>, 对人类的健康和水体环境都有一定的危害。人类饮入被酚类污染的水源, 会破坏细胞使其丧失生命活性, 长期饮用, 会引起慢性中毒, 贫血、头晕、记忆力减退等症状, 严重的可引发癌症甚至丧失生命<sup>[2]</sup>。所以, 对水环境中有机污染物的检测日益重要。目前, 对于水体中苯二酚类有机污染物的测定方法主要有色谱-质谱联用技术<sup>[3]</sup>、荧光法<sup>[4]</sup>、化学发光法<sup>[5]</sup>、分光光度法<sup>[6]</sup>、毛

细管电泳法<sup>[7]</sup>、流动注射分析法<sup>[8]</sup>。这些检测方法大都费用昂贵, 同时又对检测人员的要求较高, 费时、费力。由于电化学分析法<sup>[9-13]</sup>具有分析成本低、灵敏度高、选择性好等优点<sup>[14]</sup>, 不失为一种能够快速准确灵敏测定苯二酚异构体的方法。

石墨烯是大  $\pi$  结构的物质, 具有良好的导电、导热能力、高韧性和大的比表面积<sup>[15]</sup> 以及超强的光学性能等, 使其成为应用在光电装置及生物电催化方面的理想材料<sup>[16]</sup>。卟啉属于有机杂环化合物, 金属卟啉属于大  $\pi$  结构, 同时拥有金属的活性位点<sup>[17]</sup>, 因此是一种具有良好电催化性能的电子媒介体<sup>[18]</sup>。卟啉也属于大  $\pi$  结构物质, 两者间离域  $\pi$

收稿日期: 2019-09-20; 修回日期: 2019-11-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41602351); 2019年度辽宁省自然科学基金指导计划项目(2019-ZD-0504)

作者简介: 秦洪伟(1983-), 男, 副教授, 研究方向为纳米修饰电极的制备及环境污染物毒性电化学检测方法研究, qinhongwei@bhu.edu.cn; 尤国红(1981-), 女, 副教授, 主要从事射频信号处理、阵列信号处理、非高斯信号处理的研究, 通讯联系人, youguohong825@hotmail.com。

共轭体系很容易结合形成复合物<sup>[17]</sup>,从而影响卟啉的各类性质。卟啉与石墨烯复合的方式主要是共价键作用和非共价键作用<sup>[19]</sup>。共价键作用主要是利用石墨烯和卟啉所带官能团使其通过酰胺键、酯键和烷氧键等共价方式连接,从而将卟啉类化合物作用于石墨烯表面。非共价键作用主要有  $\pi$ - $\pi$  堆叠、静电作用和氢键结合,其中, $\pi$ - $\pi$  非共价键作用的方式具有简单方便且不易破坏大分子结构等优点<sup>[20]</sup>,为石墨烯与金属卟啉的非共价功能化提供了依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与试剂

实验仪器:EC500 电化学工作站,天津高仕睿联光电科技有限公司;三电极体系:玻碳电极( $\Phi = 3 \text{ mm}$ )、铂电极、饱和甘汞电极均为天津高仕睿联光电科技有限公司;KQ5200E 型超声清洗仪,昆山市超声仪器有限公司;PHS-3E 型酸度计,上海佑科仪器仪表有限公司;20  $\mu\text{L}$  微量移液器,大龙兴创实验仪器有限公司;JJ224BC 电子天平,美国双杰检测仪器厂。

实验试剂:石墨烯,购自南京先锋纳米有限公司;锰卟啉购自阮江华龙科技有限公司;对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚(质量分数  $\geq 99.9\%$ ),购自北京百灵威科技有限公司;无水乙酸、无水碳酸钠、乙醇、铁氰化钾、*N,N*-二甲基甲酰胺、柠檬酸、柠檬酸钠、氢氧化钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠均购自天津市光复科技有限公司;实验用水均为二次蒸馏水。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 修饰电极的制备

将 0.5 mg/mL 的石墨烯与 1 mg/mL 的锰卟啉按体积比 1:2 超声 30 min,即得到石墨烯锰卟啉复合材料(GR-Mn TPP)。

玻碳电极(GCE)用 0.3、0.5  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末进行抛光,用去离子水洗净之后将电极放入配置好的铁氰化钾溶液(5 mmol/L,含 0.2 mol/L KCl)中进行循环伏安检测,达到标准之后将电极放入超声清洗器中依次用去离子水和无水乙醇超声洗涤 5 min,自然条件下干燥,备用。用微量移液枪取超声后的 GR、GR-Mn TPP 10  $\mu\text{L}$  各垂直滴涂到玻碳电极表面上,于 4 $^{\circ}\text{C}$  冰箱中过夜,自然干燥后即得到石墨烯修饰电极(GR/GCE)和石墨烯锰卟啉复合材料修饰电极(GR-Mn TPP/GCE)。

#### 1.2.2 实验内容

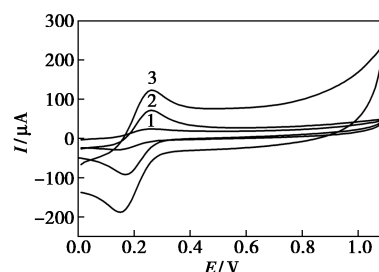
采用三电极体系,以 GCE 电极或修饰 GCE 电极为工作电极,铂电极为对电极,Ag/AgCl(饱和 KCl)为辅助电极,采用循环伏安(CV)、时间-电流( $I-t$ )、差分脉冲伏安法(DPV)在磷酸盐缓冲溶剂(PBS, pH=7.0)中,研究 GR、GR-Mn TPP 的催化还原性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电化学行为

#### 2.1.1 修饰电极的电化学表征

分别将 GCE、GR/GCE 和 GR-Mn TPP/GCE 置于铁氰化钾溶液中,测定的循环伏安曲线如图 1 所示。从图中可以看出,GCE 检测到的峰电流极其微弱,与 GCE 相比,GR/GCE 检测到的峰电流值增加明显,而 GR-Mn TPP/GCE 检测到的峰电流增加极其明显,经计算可知,GCE、GR/GCE 和 GR-Mn TPP/GCE 在铁氰化钾溶液中检测到的可逆氧化还原电位差( $\Delta E_p$ )分别为 120、110、90 mV。与 GCE 相比,GR/GCE 和 GR-Mn TPP/GCE 检测峰电流分别增大了 2.35、5.18 倍,表明 GR-Mn TPP 修饰材料的复合修饰电极具有明显的电活性。

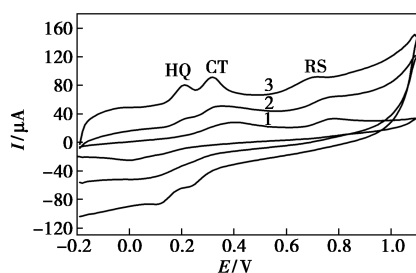


1—GCE;2—GR/GCE;3—GR-Mn TPP/GCE

图 1 铁氰化钾溶液的循环伏安图

#### 2.1.2 3 种异构体标准溶液在裸电极和复合电极的循环伏安图

分别将 GCE、GR/GCE 和 GR-Mn TPP/GCE 放入到浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的 HQ、CT、RS 3 种异构体溶液中进行循环伏安扫描测定,测定结果如图 2 所示。由图可知,在 GCE 的测定结果中,只有 CT 和 RS 的 2 个氧化峰,在 GR/GCE 电极的测定结果出现 HQ、CT、RS 3 个氧化峰,而在 GR-Mn TPP/GCE 的测定结果中,则出现 HQ、CT、RS 3 个极其明显的氧化峰和 HQ、CT 2 个比较明显的还原峰。表明 GR-Mn TPP/GCE 电极具有更大的电催化氧化的有效面积和更强的电活性。



1—GCE;2—GR/GCE;3—GR-Mn TPP/GCE

图2 3种异构体标准溶液在GCE、GR/GCE及GR-Mn TPP/GCE的循环伏安图

## 2.2 测定条件的优化

### 2.2.1 电极实验条件的优化

采用DPV法研究了石墨烯浓度(0.1~1.0 mg/mL)、锰卟啉浓度(0.5~2.0 mg/mL)、GR-Mn TPP复合材料滴涂量(5~20  $\mu\text{L}$ )、富集时间(240~720 s)对苯二酚3种异构体测定结果的影响。实验结果表明,石墨烯浓度为0.5 mg/mL、锰卟啉浓度为1 mg/mL条件下,滴涂量为10  $\mu\text{L}$ 且富集时间为360 s时,测得的峰电流强度最大,将以上条件作为电化学检测的最优条件。

### 2.2.2 底液和pH的选择

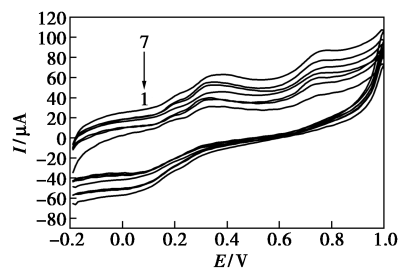
以柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液、氢氧化钠-磷酸二氢钾缓冲溶液、乙酸-乙酸钠缓冲溶液、PBS缓冲溶液为底液,对苯二酚3种异构体进行测定,结果表明,3种异构体在乙酸-乙酸钠缓冲溶液中峰电流值最高,电化学响应最好。所以,本实验采用乙酸-乙酸钠缓冲溶液作为本次实验的底液。

考察了pH对苯二酚异构体电化学行为的影响。结果表明,随着pH的增大,氧化电位均负向移动,在pH过高时易形成阴离子发生化学变质。因此,在pH=4.0~9.0的范围内考察3种异构体,结果表明,峰电流均随着pH的增高先增高后减小,当pH=5.0时达到最大,因此将实验中待测液的pH调节为5.0。

### 2.2.3 扫描速度的影响

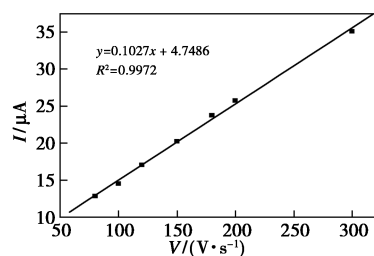
采用循环伏安法考察了扫描速度对对苯二酚(50  $\mu\text{mol/L}$ )、邻苯二酚(50  $\mu\text{mol/L}$ )、间苯二酚(100  $\mu\text{mol/L}$ )3种异构体在GR-Mn TPP/GCE电极上氧化峰电流和峰电位的影响,在80~300 mV/s的扫描速度范围内,氧化峰电流与扫描速度呈线性关系,结果如图3、图4所示。HQ、CT、RS的氧化峰电流与峰电位的线性方程分别为 $y=0.1027x+4.7486$ ,  $R^2=0.9972$ ;  $y=0.1116x+17.247$ ,  $R^2=0.9975$ ;  $y=$

$0.1879x+29.456$ ,  $R^2=0.9954$ 。表明苯二酚3种异构体在GR-Mn TPP/GCE电极上的电氧化受吸附控制<sup>[21]</sup>。

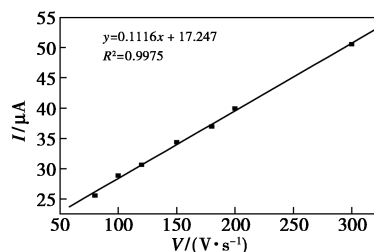


1—80 mV/s;2—100 mV/s;3—120 mV/s;4—150 mV/s;5—180 mV/s;6—200 mV/s;7—300 mV/s

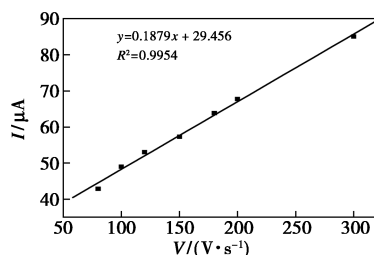
图3 不同扫速下3种异构体的循环伏安图



(a)扫描速度与HQ氧化峰电流



(b)扫描速度与CT氧化峰电流



(c)扫描速度与RS氧化峰电流

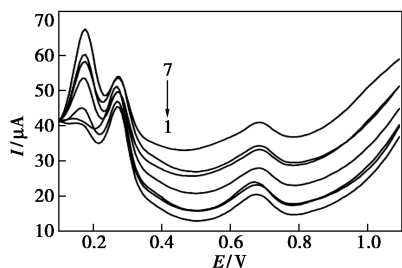
图4 扫描速度与HQ、CT、RS的氧化峰电流的线性关系

### 2.2.4 苯二酚3种异构体的同时测定

应用GR-Mn TPP修饰电极,在优化测定条件下,通过DPV法同时检测HQ、CT、RS,结果如图5所示。保持2个组分的含量不变,改变单一组分含量。在0~1.0 V电压范围内,检测到3个明显的氧化峰,表示通过DPV法同时测定3种苯二酚异构体

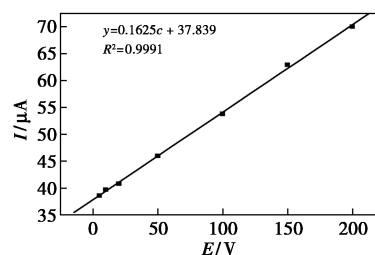
是可行的。电压为 0.17、0.27、0.67 V 时所呈现的峰分别归属于 HQ、CT、RS。保持 CT 和 RS 浓度不变, HQ 的氧化电流随着浓度的增大而增大, 呈现良好的线性关系, 线性浓度范围是  $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-3}$  mol/L, 线性方程为  $y = 0.1625c + 37.839$ ,  $R^2 = 0.9991$ 。同理可知, 图 5(d)、(f) 表示的是固定 HQ 和 RS、CT 和 HQ 的浓度, 改变 CT 和 RS 的含量时, CT 和 RS

的氧化电流随着 CT 和 RS 含量的增加而增大, 并且呈现良好的线性关系, 线性响应浓度范围是  $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-3}$  mol/L 和  $5 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-3}$  mol/L, 线性方程分别为  $y = 0.1135c + 27.275$ ,  $R^2 = 0.9973$  和  $y = 0.0566c + 4.2011$ ,  $R^2 = 0.9993$ 。实验结果表明, 固定 2 种组分含量改变单一组分含量时, 对其他 2 种组分的电化学检测结果影响并不明显。

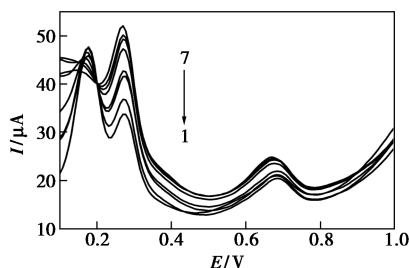


1—5 μmol/L; 2—10 μmol/L; 3—20 μmol/L; 4—50 μmol/L;  
5—100 μmol/L; 6—150 μmol/L; 7—200 μmol/L

(a) 不同浓度 HQ 的微分脉冲伏安图

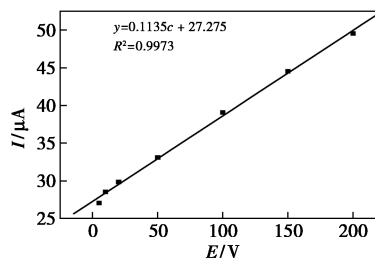


(b) 微分脉冲峰电流强度与 HQ 浓度的线性关系图

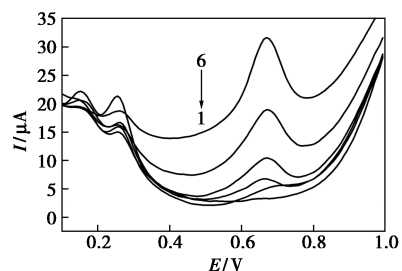


1—5 μmol/L; 2—10 μmol/L; 3—20 μmol/L; 4—50 μmol/L;  
5—100 μmol/L; 6—150 μmol/L; 7—200 μmol/L

(c) 不同浓度 CT 的微分脉冲伏安图

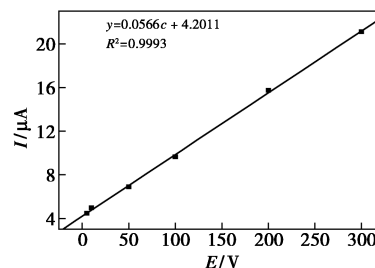


(d) 微分脉冲峰电流强度与 CT 浓度的线性关系图



1—5 μmol/L; 2—10 μmol/L; 3—50 μmol/L; 4—100 μmol/L;  
5—200 μmol/L; 6—300 μmol/L

(e) 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 苯二酚 3 种异构体的工作曲线

### 2.2.5 稳定性和重现性的测定

用同一支 GR-Mn TPP/GCE 测定 3 种苯二酚异构体的混合溶液, 3 种异构体的浓度分别为 HQ 50 μmol/L、CT 50 μmol/L 和 RS 100 μmol/L, 采用 DPV 法连续 7 次测定 3 种异构体, 所得的相对标准偏差 (RSD) 分别为 3.043% (HQ)、2.132% (CT)、2.536% (RS), 3 种异构体的 RSD 均小于 5%, 表明

该电极具有良好的重现性。将修饰好的电极放入 4℃ 冰箱冷藏考察电极的稳定性, 每隔 8 h 取出测 3 种异构体的电流值, 15 d 后该电极仍保留响应电流的 78%, 表明修饰电极具有良好的稳定性。

## 3 结论

利用一种简单的方法合成了 GR-Mn TPP 纳米

复合材料,并将其修饰到电极表面,构建了用于对苯二酚异构体测定的研究,结果表明,该复合材料修饰电极能够有效地提高电催化活性,3种苯二酚异构体在一定浓度范围内,检测所得氧化峰电流值与浓度均呈明显的线性关系,且3种同分异构体氧化峰电位差异明显,表明所制备的修饰电极可实现3种苯二酚异构体的同时检测,为苯二酚异构体的同时测定方法的建立提供了新的思路。

### 参考文献

- [1] 王清云,佟永纯,徐新建,等.  $\text{Sn}^{4+}/\text{TiO}_2$  光催化降解邻硝基苯酚的试验与理论研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(5): 21-24.
- [2] 尚永辉,王黛琳,彭怡婷,等. 苯酚及3种苯二酚异构体在多壁碳纳米管修饰玻碳电极上的电化学行为研究及循环伏安法测定水样中总酚含量[J]. 理化检验:化学分册, 2018, 54(9): 1020-1024.
- [3] 何勇. 水环境监测中色谱-质谱技术的运用[J]. 科技视界, 2019, (11): 39-40.
- [4] 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): 600-601, 613.
- [5] 李淮芬,谢成根. 化学发光法测定废水中对苯二酚[J]. 分析仪器, 2006, (1): 34-36.
- [6] 韩长秀,唐雪娇,智建辉,等. 分光光度法测定废水中的间苯二酚[J]. 南开大学学报:自然科学版, 2006, (2): 100-102.
- [7] 李玉杰,李圣芳. 毛细管电泳技术的应用[J]. 化工管理, 2019, (13): 84-85.
- [8] 覃炎玉. 应用流动注射分析法测定水中的硫化物和挥发酚[J]. 广东化工, 2019, 46(6): 224-225.
- [9] 王卫星,朱宇,崔艳萍,等. 碳纳米管修饰电极对苯二酚3种异构体的研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(4): 74-78.
- [10] Feng Shuqing, Zhang Yayun, Zhong Yanmei, et al. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol using covalent layer-by-layer self-assembly of carboxylated-MWNTs[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 733: 1-5.
- [11] 张颖,李澳,张琴,等. 改性石墨烯修饰电极同时测定苯二酚异构体[J]. 广州化工, 2017, 45(11): 125-128.
- [12] 刘小花,白海鑫. 石墨烯-Nafion 修饰电极同时测定邻苯二酚、对苯二酚[J]. 河南科学, 2014, 32(1): 20-23.
- [13] 张祥琼,刘波,张凌云. 电化学分析法在水质分析与监测中的应用综述[J]. 城镇供水, 2018, (1): 31-35.
- [14] 秦洪伟,宋相孟,尤国红,等. 基于多壁碳纳米管修饰电极的磺胺的电化学检测[J]. 应用化工, 2017, 46(10): 2048-2052.
- [15] 李春晓,刘优成. 石墨烯的检测和分析方法详述[J]. 新材料产业, 2018, (8): 57-63.
- [16] 郑龙珍,叶丹,熊乐艳,等. 石墨烯-铁卟啉复合材料的制备及其  $\text{H}_2\text{O}_2$  传感器应用研究[J]. 分析科学学报, 2013, 29(3): 361-366.
- [17] 牛丽娟. 石墨烯-卟啉复合材料制备及其氧还原性能的研究[D]. 开封: 河南大学, 2018.
- [18] 朱娇,关毅. 卟啉复合石墨烯的制备及其可见光催化研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(2): 16-18, 21.
- [19] 叶丹. 石墨烯-金属卟啉复合材料的制备及其在电化学领域的应用[D]. 南昌: 华东交通大学, 2013.
- [20] 罗宿星,伍远辉,代小容,等. 苏丹红 I 在锰卟啉/氧化石墨烯-多壁碳纳米管修饰电极上的电化学行为及测定[J]. 化学通报, 2012, 75(11): 1031-1035. ■
- [12] 郭亚丽. 厌氧生产 1,3-丙二醇菌株的分离鉴定及发酵特性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
- [13] Dong X Y, Xiu Z L, Li S, et al. Dielectric barrier discharge plasma as a novel approach for improving 1,3-propanediol production in *Klebsiella pneumoniae* [J]. Biotechnology Letters, 2010, 32(9): 1245-1250.
- [14] 牟英,王元好,修志龙,等. 高效液相色谱法测定 1,3-丙二醇发酵液中的有机酸[J]. 分析化学, 2006, 34(S1): 183-186.
- [15] 王元好,董悦生,修志龙. 梯度洗脱高效液相色谱法快速测定 1,3-丙二醇发酵液中有有机酸[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(1): 126-130.
- [16] 王元好. 微氧发酵制备 1,3-丙二醇及其代谢流量分析[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [17] 陈成翔. 1,3-丙二醇的下游分离及中试研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [18] 绳傲楠. 生物基 1,3-丙二醇的萃取分离及萃取器设计[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [19] 随婧,卢志刚,孙丰文,等. 羰基化合物的检测方法及其在生物质液化产业中的应用分析[J]. 生物质化学工程, 2015, 49(2): 47-52.
- [20] 刘国琴,尹诗琴,汪学德. 气相色谱-质谱联用法测定食用油脂中的缩水甘油酯[J]. 现代食品科技, 2016, 32(5): 289-294.
- [21] 王伟岗,唐双双,陆源. 气相色谱法测定食品中 12 种有机酸[J]. 理化检验, 2017, 53(11): 1313-1317.
- [22] Zea L, Moreno J, Ortega J M, et al. Comparative study of the  $\gamma$ -butyrolactone and pantolactone contents in cells and musts during vinification by *threesaccharomyces cerevisiae* races [J]. Biotechnology Letters, 1995, 17(12): 1351-1356. ■

(上接第 224 页)