

## 分析测试

## 石墨烯锰卟啉复合电极测定磺胺

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:**运用差分脉冲伏安法(DPV)研究了磺胺在石墨烯锰卟啉复合材料修饰电极(GR-MnTPP/GCE)上的电化学行为。结果表明,在pH=7.0的磷酸盐缓冲溶液中产生了一个不可逆的氧化峰,峰电位为0.89 V;同时在 $5.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4}$  mol/L范围内,磺胺的电化学检测峰电流与浓度呈现明显的线性关系,线性方程为 $y=0.114c+11.982$ ,相关系数 $R=0.9989$ ,平行测定的相对误差小于1.378% ( $n=7$ )。研究表明,利用石墨烯锰卟啉复合材料修饰电极对磺胺的电化学检测有良好的响应效果,可以应用于对磺胺的测定。

**关键词:**石墨烯; 锰卟啉; 磺胺; 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)08-0214-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.08.047

## Determination of sulfonamide 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:** Electrochemical determination of sulfonamide at graphene-manganese porphyrin composite modified electrode (GR-MnTPP/GCE) is studied by differential pulse voltammetry (DPV). The results show that an irreversible oxidation peak is generated with a peak potential of 0.89 V in the phosphate buffer solution with pH=7.0. At the same time, in the range of  $5.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>, the peak current of sulfonamide has a clear linear relationship with its concentration. The linear equation for electrochemical detection is  $y=0.114c+11.982$ , the correlation coefficient  $R=0.9989$ , and the relative error of parallel determination is less than 1.38% ( $n=7$ ). It is shown via research that the electrode modified with graphene-manganese porphyrin composite has a good response to the electrochemical detection of sulfonamide and can be applied to the determination of sulfonamide.

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

近几十年来,人类在享受工业文明带来的便利,推动全球经济高速发展的同时,也对人类、动植物以及生态环境产生了不小的危害。这些由工业生产而产生的化合物被排入水体,不仅造成了水体环境的污染,也影响了水体生物的生长。磺胺(SA)又名对氨基苯磺酰胺,是合成磺胺类药物的主要原料,同时其本身也可以作为抗菌类药物使用。磺胺类药物为人工合成的抗菌药,用于临床已近50年,具有抗菌谱较广、性质稳定、使用简便、生产时不耗用粮食等优点<sup>[1]</sup>。SA主要用于药物和个人护理产品的应用,是一种新型的环境污染物<sup>[2]</sup>。SA作为药物主要应

用于对畜牧疾病的有效治疗,但是过量的注入SAs会导致其在畜牧体内的残留,人类如果食用体内有SA残留的畜牧产品,会对人的身体健康造成影响<sup>[3-4]</sup>。目前关于磺胺的检测方法主要有液相色谱-串联质谱<sup>[5-8]</sup>、荧光法<sup>[9-10]</sup>,因此建立一种简单、高效、快速的检测方法迫在眉睫。

石墨烯(Graphene)是一种碳原子以sp<sup>2</sup>为杂化轨道,具有蜂窝状结构的二维碳材料,具有超薄、超高的韧度、超强的导电和导热性能以及独特的磁性能,是一种高强导电复合材料的理想填料<sup>[11]</sup>。以石墨烯为载体加入其他材料可以制备成更加优异的复

收稿日期:2019-12-02;修回日期:2020-05-29

基金项目:国家自然科学基金项目(41602351);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, qinhongwei@bhu.edu.cn; 尤国红(1981-),女,副教授,研究方向为射频信号处理、阵列信号处理、非高斯信号处理,通讯联系人, youguohong825@hotmail.com。

合材料。卟啉是有机杂环物质,具有与石墨烯类似 $\pi$ 共轭体系,金属卟啉具有金属活性位点<sup>[12]</sup>。与共价键相比,非共价键(如 $\pi$ - $\pi$ 堆积、静电吸引和氢键等)的结合方式既能保持卟啉大分子优良的电催化性能,又不会使石墨烯独特的电子特性和结构特征遭到破坏<sup>[13]</sup>。因此,本研究采用 $\pi$ - $\pi$ 非共价键形式合成了石墨烯锰卟啉复合材料(GR-MnTPP)。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与试剂

实验仪器:EC500 电化学工作站玻碳电极( $\Phi=3$  mm)、铂电极、饱和甘汞电极,天津高仕睿联光电科技有限公司生产;KQ5200E 型超声清洗仪,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  $\mu$ 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。

实验试剂:石墨烯,购自于南京先锋纳米有限公司;锰卟啉,购自于阮江华龙科技有限公司;磺胺,购自于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、氯化钠均购自于天津市光复科技;所有试剂均为分析纯,实验用水均为二次蒸馏水。

### 1.2 实验方法

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

分别用 0.3、0.5  $\mu$ m 的  $Al_2O_3$  粉末对玻碳电极(GCE)进行抛光,待电极表面如镜面般光滑时,用去离子水冲洗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二次蒸馏水和无水乙醇超声洗涤 5 min,室温下干燥备用。用微量移液枪取超声后的 GR-MnTPP 12  $\mu$ L 垂直滴涂到 GCE 表面,于 4 $^{\circ}C$  冰箱中过夜,自然干燥后即得到石墨烯锰卟啉复合材料修饰电极(GR-MnTPP/GCE)。

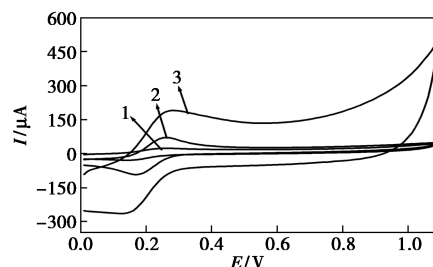
## 2 结果与讨论

### 2.1 电化学行为

#### 2.1.1 修饰电极的电化学表征

用未修饰的 GCE、石墨烯修饰电极(GR/GCE)、

GR-MnTPP/GCE 对铁氰化钾溶液进行循环伏安测定,测定曲线如图 1 所示。从图中可以看出,与 GCE 和 GR/GCE 相比,GR-MnTPP/GCE 的峰电流明显增加,表明以 GR-MnTPP 为修饰材料的复合修饰电极具有明显的电活性。

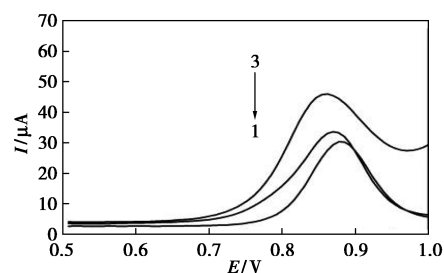


1—GCE;2—GR/GCE;3—GR-MnTPP/GCE

图 1 电极在铁氰化钾溶液的循环伏安图

#### 2.1.2 磺胺的电化学行为

研究了  $5.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的磺胺在 GCE、GR/GCE、GR-MnTPP/GCE 的差分脉冲伏安行为,如图 2 所示。图像表明,磺胺在 GCE 上有明显的氧化峰电流,在 GR/GCE 上氧化峰电流较 GCE 有所增强,但是在 GR-MnTPP/GCE 上磺胺的氧化峰电流增强极其明显。这表明 GR-MnTPP 复合材料使电极拥有更大的比表面积,从而对磺胺有更好的电催化能力。



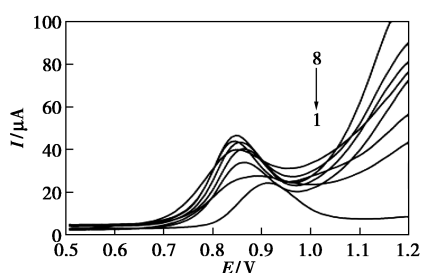
1—GCE;2—GR/GCE;3—GR-MnTPP/GCE

图 2 磺胺在 3 种不同电极上的差分脉冲伏安曲线

### 2.2 测定条件的优化

#### 2.2.1 修饰体积的选择

研究了 GR-MnTPP 修饰体积 3~13  $\mu$ L 时磺胺的差分脉冲伏安曲线的氧化峰电流的变化,结果如图 3 所示。由图可知,随着复合材料修饰体积的增加,差分脉冲伏安曲线的氧化峰电流逐渐增大,当修饰体积达到 12  $\mu$ L 时,峰电流值达到最大。当修饰体积超过 12  $\mu$ L 时,峰电流有所下降。因此,选择修饰体积为 12  $\mu$ L 作为研究的最佳修饰体积。



1—3 μL; 2—5 μL; 3—7 μL; 4—9 μL; 5—10 μL; 6—11 μL;  
7—13 μL; 8—12 μL

图 3 不同修饰体积下磺胺的差分脉冲伏安图

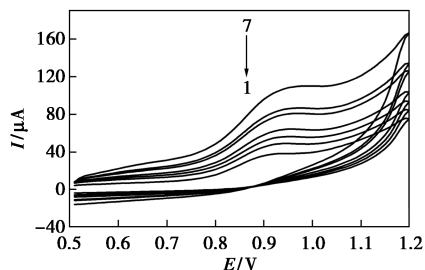
### 2.2.2 支持电解质和 pH 的选择

以柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液、氢氧化钠溶液、乙酸乙酸钠缓冲溶液、氯化钠溶液、氯化铵-氨水缓冲溶液、PBS 缓冲溶液为支持电解质,对同一浓度 ( $5.0 \times 10^{-5}$  mol/L) 的磺胺进行差分脉冲伏安测定,结果表明,磺胺在 PBS 缓冲溶液中峰电流值最高,电化学响应最好。所以,采用 PBS 缓冲溶液作为本研究的支持电解质。

此外,研究了 PBS 缓冲溶液的 pH 对磺胺电化学行为的影响。结果表明,随着 pH 的增大,其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 SA 的电化学响应变化,结果表明,峰电流随着 pH 的增高先增高后减小,当 pH = 7.0 时达到最大,因此将研究中待测液的 pH 调节为 7.0。

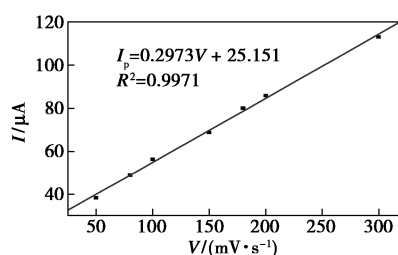
### 2.2.3 扫描速度的影响

采用循环伏安法在 80 ~ 300 mV/s 的扫描速度范围内考察了扫描速度对磺胺在 GR-MnTPP/GCE 电极上氧化峰电流和峰电位的影响。结果如图 4 所示,表明随着扫描速度的增加,氧化峰电流逐渐增大,氧化峰电流与扫描速度之间呈现明显的线性关系,线性方程为  $I_p = 0.2973v + 25.151$ ,  $R^2 = 0.9971$ 。表明磺胺在 GR-MnTPP/GCE 电极上的电催化氧化



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

(a) 不同扫速下磺胺的循环伏安图



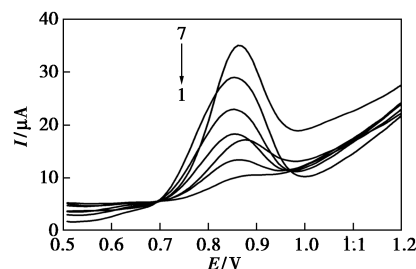
(b) 扫速与峰电流关系曲线

图 4 不同扫速下磺胺在 GR-MnTPP/GCE 上的循环伏安图

过程受吸附控制的影响<sup>[14]</sup>。综合考虑,选择 200 mV/s 为最佳的扫描速度。

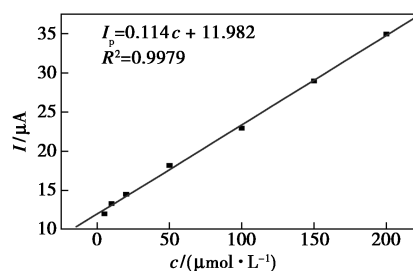
### 2.2.4 磺胺的浓度检测

应用 GR-MnTPP 修饰电极,在优化测定条件下,通过 DPV 法检测 SA,结果如图 5 所示。由图中可知,SA 在  $5.0 \times 10^{-6}$  ~  $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的浓度范围内,氧化峰电流与浓度呈现良好的线性关系,线性方程为  $I_p = 0.114c + 11.982$ ,  $R^2 = 0.9979$ ,检出限为  $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L。



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) 不同浓度的磺胺的差分脉冲伏安法



(b) 浓度与峰电流的关系曲线

图 5 不同浓度的磺胺的差分脉冲伏安图

### 2.3 稳定性和重复性的测定

配制  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的磺胺溶液,用同一支 GR-MnTPP 复合材料修饰电极测定磺胺,采用 DPV 法连续测定 7 次,所得结果的相对标准偏差 (RSD) 为 1.38%,这表明该修饰电极具有良好的重现性。将修饰好的 GR-MnTPP/GCE 电极放入 4℃ 冰箱冷

藏7 d 考察修饰的稳定性,取出后再次测量峰电流值下降了8.13%,表明修饰电极的稳定性良好。

### 3 结论

通过 $\pi$ - $\pi$ 非共价的方式合成了GR-MnTPP 纳米复合材料,并利用简单的滴涂方式修饰到电极表面,研究了磺胺在该修饰电极上的电化学响应,并对修饰材料的修饰量、扫描速度等实验条件进行优化。结果表明,该复合材料修饰能够有效地提高电催化活性,且操作简单、分析成本低、灵敏度高,为磺胺的测定方法的建立提供了一种新的思路。

### 参考文献

- [1] 赵涛,丘锦荣,蒋成爱,等.水环境中磺胺类抗生素的污染现状与处理技术研究进展[J].环境污染与防治,2017,39(10):1147-1152.
- [2] 秦世丽,苏立强,王鹏.磺胺类复合模板分子印迹聚合物的制备及其应用[J].分析实验室,2016,35(5):590-595.
- [3] 吴瑞涵.石墨烯纳米复合材料特性与制备的分析与研究[J].冶金与材料,2019,39(1):61,63.
- [4] 赵金,常俊斌,宁凡盛,等.高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中磺胺类药物残留测量结果的不确定度评定[J].计量技术,2018,(11):64-67.
- [5] 舒顺顺,米倩,李佳丽,等.液相色谱-串联质谱法检测猪肉中5种磺胺类药物残留[J].食品安全质量检测学报,2018,9(11):2836-2841.
- [6] 张宁.UPLC-MS/MS法检测运动营养品中磺胺类药物的残留[J].食品工业,2018,39(3):289-292.
- [7] 阚广磊,王小娟,魏洪涛,等.液相色谱-串联质谱法检测蜂蜜中15种喹诺酮类和17种磺胺类药物残留[J].食品安全质量检测学报,2017,8(9):3571-3578.
- [8] 杨梦晖,金晶,高仕谦,等.磁性固相萃取-高效液相色谱串联三重四级杆质谱法测定环境水样中的磺胺类抗生素残留[J].现代化工,2018,38(2):215-218.
- [9] 胡高爽,张燕,生威,等.上转换荧光猝灭试纸条检测牛奶中磺胺喹啉[J].食品科学,2017,38(24):224-229.
- [10] 吕玲.HPLC-荧光法可检测禽肉和蛋中的磺胺残留[J].中国家禽,2010,32(2):75.
- [11] 王明浩.石墨烯的研究进展及应用前景概述[J].科技与创新,2019,(20):140-141.
- [12] 夏爱清,邢翠娟,王彦娜,等.卟啉-氧化石墨烯类复合材料的研究进展[J].化学与生物工程,2018,35(7):6-9,56.
- [13] Zhang H Q, Feng Y Y, Tang S D, et al. Preparation of a graphene oxide-phthalocyanine hybrid through strong  $\pi$ - $\pi$  interactions [J]. Carbon, 2010, 48(1):211-216.
- [14] Rajesh B, Thampi K R, Bonard J M, et al. Carbon nanotubes generated from template carbonization of polyphenyl acetylene as the support for electrooxidation of methanol [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(12):2701-2708. ■

## 朗盛向苏伊士出售反渗透膜业务

7月20日,朗盛公司表示将重组其水处理技术业务,未来将专注于离子交换树脂业务,发展重心放在高端应用市场。

作为此次重组的一部分,朗盛向法国苏伊士集团出售反渗透膜业务。为此,两家公司已于2020年7月15日签署协议。双方同意不透露收购价格。朗盛预计交易将于2020年底完成。

朗盛集团管理董事会主席常牧天表示:“反渗透膜业务不再是我们特殊化学品战略重点。我们相信,该业务并入苏伊士集团后将获得必要支持,充分发挥其未来增长潜力。”

由朗盛德国比特菲尔德工厂生产的反渗透膜在苦咸水和海水处理中发挥着重要作用。苏伊士将接管该工厂、研究设施和所有员工。2019年,该业务的销售额

降至数千万欧元。

朗盛将进一步拓展离子交换树脂业务,计划未来几年投资8000万~1.2亿欧元,新建一座生产设施;离子交换树脂新工厂产能将达到20000~30000 m<sup>3</sup>,计划在未来5年内建成;朗盛将于近期确定具体厂址。目前朗盛的离子交换树脂在德国勒沃库森、德国比特菲尔德和印度吉哈加迪亚生产基地生产。

离子交换树脂为食品、制药等行业的现代清洁工艺做出重要贡献。在半导体行业中,离子交换树脂在芯片生产等工艺所需的超纯水生产过程中也起着关键作用。随着电动汽车的发展,电池行业对离子交换树脂的需求也将逐渐增长。离子交换树脂可用于提取锂、镍、钴等对电池生产至关重要的金属,此外也可用于发电、化工、微电子和饮用水处理。(余婷)