

石墨烯电化学传感器检测 4-氯苯氧乙酸的研究

杜科志¹, 杜海军^{1*}, 张艳¹, 张欣月¹, 杨蓉², 张姣姣²
(1. 贵州民族大学化学工程学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 贵州民族大学民族医药学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要:将利用电化学法制备的石墨烯溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺溶液中超声分散 1 h, 并滴涂在玻碳电极表面, 构建了一种基于石墨烯修饰电极的电化学传感器。利用循环伏安法和线性扫描伏安法探究了 4-氯苯氧乙酸在该修饰电极上的电化学行为, 差分脉冲伏安法检测了 4-氯苯氧乙酸的浓度。结果表明, 该传感器在浓度为 0.5~100 $\mu\text{mol/L}$ 的范围内呈良好的线性关系, 最低检出限为 0.13 $\mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$)。具有良好的稳定性和抗干扰能力, 将其应用于黄豆芽中的 4-氯苯氧乙酸的检测, 回收率为 93.36%~101.40%。

关键词:差分脉冲伏安法; 4-氯苯氧乙酸; 植物生长调节剂; 石墨烯修饰电极

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)09-0231-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.09.049

Determination of 4-chlorophenoxyacetic acid by graphene electrochemical sensor

DU Ke-zhi¹, DU Hai-jun^{1*}, ZHANG Yan¹, ZHANG Xin-yue¹, YANG Rong², ZHANG Jiao-jiao²

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

2. School of Ethnic-Minority Medicine, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Graphene prepared by electrochemical method is dissolved in *N,N*-dimethyl formamide solution and dispersed by ultrasound for 1 hour. An electrochemical sensor based on graphene-modified electrode is constructed by coating the dispersed graphene on the surface of glassy carbon electrode. The electrochemical behavior of 4-chlorophenoxyacetic acid on the graphene-modified electrode is investigated by cyclic voltammetry and linear scanning voltammetry, and the concentration of 4-chlorophenoxyacetic acid is determined by differential pulse voltammetry. The results show that the sensor has a good linear relationship in the concentration range of 0.5–100 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the minimum detection limit is 0.13 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($S/N=3$). It exhibits a good stability and strong anti-interference ability. As it is applied to the detection of 4-chlorophenoxyacetic acid in soybean sprouts, the recovery rate is in the range of 93.36%–101.4%.

Key words: differential pulse voltammetry; 4-chlorophenoxyacetic acid; plant growth regulator; graphene modified electrode

4-氯苯氧乙酸(4-chlorophenoxyacetic acid, 4-CPA)是一种具有生长素活性的植物生长调节剂,能够促进坐果、形成无籽果实,常被应用于瓜果蔬菜的种植中^[1]。4-氯苯氧乙酸是“问题豆芽”中主要植物生长调节剂残留物^[2-3],属于低毒的、低蓄积性药品,但人长期食用含 4-CPA 残留物的食物,会对健康形成危害^[4]。目前,对豆芽中 4-CPA 残留物的检测方法有离子色谱法^[5]、高效液相色谱法^[6]、气-质联用法^[7]、液-质联用法^[8-9]等。与这些检测方法相比,电化学法检测 4-CPA 残留物具有样品前处理简单、分析物消耗低、仪器便宜、响应迅速等优点,在植物生长调节剂残留物分析中有广泛应用。

石墨烯(Gr)作为广泛使用的理想电极材料,与其他修饰材料相比,除了有优异的弹性和刚度外^[10],还具有比表面积大和导电性好等优势^[11]。之前已成功构建石墨烯修饰电极,并应用于研究芦丁^[12]、溴氰菊酯^[13]等药品的检测中。在此之前,并未有人利用修饰电极构建电化学传感器对 4-CPA 残留物进行检测。

本文中利用电化学法制备 Gr,将 Gr 与 *N,N*-二甲基甲酰胺溶液混合,滴涂在玻碳电极(GCE)表面上,制备了石墨烯修饰电极(Gr/GCE),探究了 4-CPA 在该修饰电极上的电化学行为,发现该石墨烯对 4-CPA 具有良好的电催化活性,并将其应用于黄

收稿日期:2019-12-18;修回日期:2020-06-30

基金项目:国家自然科学基金项目(81860701);贵州省留学人员科技活动择优资助项目(黔人项目资助合同(2018)008号);贵州省普通高等学校“绿色化学与资源环境创新团队”项目(黔教合人才团队字[2015]62);贵州民族大学自然科学基金(校科字(2019)1号)

作者简介:杜科志(1995-),男,硕士生;杜海军(1970-),男,博士,教授,研究方向为电化学与储能材料,通讯联系人, hjd51@163.com。

豆芽的实际样品检测中。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LEO 1530 VP 扫描电镜(德国 LEO 公司); CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器公司);工作电极为玻碳电极,辅助电极为铂电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极(3 mol/L KCl);pHS-3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂);KQ-3200DB 型数控超声波清洗器(郑州豫华仪器制造有限公司);红外干燥箱。

石墨烯(自制);*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)(98%,天津市富宇精细化工有限公司);4-氯苯氧乙酸(98%,阿拉丁试剂(上海)有限公司);其他试剂(铁氰化钾、KCl、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、浓硫酸、浓盐酸、NaOH)均为分析纯;实验用水为超纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 玻碳电极的预处理

将玻碳电极(GCE)在抛光绒布上依次用 0.3、0.05 μm Al_2O_3 粉末打磨至镜面。用超纯水冲洗后,依次在无水乙醇和超纯水中超声清洗 3 min。利用循环伏安法在 5 mmol/L 铁氰化钾溶液中检验电极可以使用后,将电极于 0.5 mol/L 的硫酸溶液中,静止 5 min。在电位区间为 -0.2~2 V,扫描速度为 0.05 V/s 的条件下利用循环伏安法扫描至图像稳定,用水冲洗后烘干待用。

1.2.2 石墨烯修饰电极的构建

参照文献[12],利用电化学法制备石墨烯(Gr)。将 5 mg 自制的 Gr 于 5 mL DMF 溶液中超声分散溶解 1 h。取 5 μL Gr/DMF 溶液滴涂于玻碳电极表面,于红外灯下干燥。将制备好的石墨烯修饰玻碳电极(Gr/GCE)置于 pH=7 的 PBS 溶液中,利用循环伏安法在扫描速度为 0.1 V/s,电位区间为 0~1 V 的条件下扫描至图像稳定后,烘干待用。

1.2.3 电化学测试

将三电极系统插入 pH=5 的 PBS 缓冲溶液中,利用循环伏安法(CV)和线性扫描伏安法(LSV)探究了 50 $\mu\text{mol/L}$ 4-CPA 的电化学行为。利用差分脉冲伏安法(DPV)对黄豆芽中的 4-CPA 进行检测。使用后的 Gr/GCE 置于 pH=7 的 PBS 缓冲溶液中,利用 CV(电位区间为 0.8~1.5 V,扫描速度为 0.1 V/s)进行电极再生。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯的表征

从图 1 扫描电镜(SEM)图中,可以观察到利用

电化学法自制石墨烯的表面形貌。其中有片层结构,且形貌较为均匀,可以为电极表面反应提供更大的活性面积,有利于 4-CPA 吸附在电极表面,从而提高电子的传输效率。

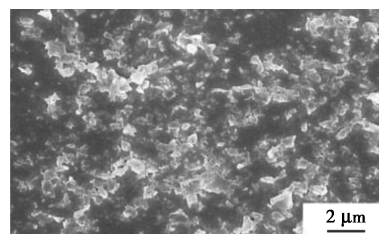
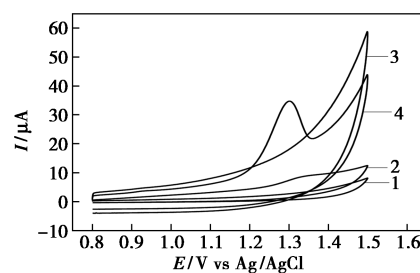


图 1 石墨烯的 SEM 图

2.2 4-CPA 在 Gr/GCE 上的电化学行为

利用 CV(扫描速度为 0.1 V/s,电位区间为 0.8~1.5 V)探究了 50 $\mu\text{mol/L}$ 的 4-氯苯氧乙酸在 pH=5 的 PBS 溶液中裸 GCE 和 Gr/GCE 的电化学行为。从图 2 中曲线 2、4 可以看出,在裸 GCE 上有一小的阳极氧化峰,峰电位为 1.355 V,峰电流为 0.934 8 μA ;在 Gr/GCE 上,有一较大的阳极氧化峰,峰电位为 1.297 V,峰电流为 17.46 μA 。可见,检测峰电位明显负移,且峰电流也明显增大,石墨烯修饰后的玻碳电极对 4-CPA 具有良好的电催化活性。从图 2 中曲线 1、3 可以看出,Gr/GCE 较裸 GCE 灵敏度明显增加,主要由于石墨烯材料具有较大的比表面积和电子传导能力。



1—GCE;2—GCE+50 $\mu\text{mol/L}$ 4-CPA;3—Gr/GCE;
4—Gr/GCE+50 $\mu\text{mol/L}$ 4-CPA

图 2 4-CPA 的电化学行为

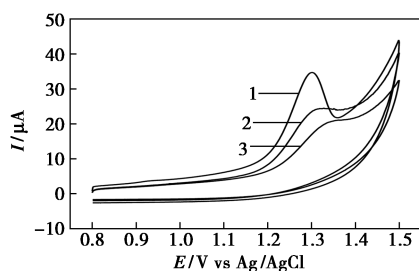
2.3 实验条件的选择

2.3.1 材料修饰量的选择

为了得到更好的检测效果,在滴涂量为 3~10 μL 的范围内,探究了电极的修饰条件。实验结果表明,由于石墨烯良好的导电性,随着滴涂量的增加,4-CPA 的响应峰电流逐渐增大。但电极的有效表面积有限,修饰材料过多会阻碍电子传输^[14],在滴涂量为 5 μL 时达到最大电流响应后,峰电流逐渐减小。因此,选择 5 μL 为实验最佳滴涂量。

2.3.2 支持电解质的选择

利用 CV(电位区间为 0.8~1.5 V,扫描速度为 0.1 V/s)考察在 pH=5 的 PBS、B-R 和 HAc-NaAc 不同缓冲溶液中 4-CPA 的检测效果。结果如图 3 所示,50 $\mu\text{mol/L}$ 的 4-CPA 在 PBS 缓冲溶液中峰型最佳,峰电流最大,所以选择 PBS 缓冲溶液作为支持电解质溶液。



1—PBS;2—HAc-NaAc;3—B-R

图 3 4-CPA 在不同缓冲溶液的循环伏安图

2.3.3 pH 的选择

从 4-CPA 的结构可以看出,由于羧基的存在,pH 会对电化学氧化过程有一定影响。因此,确定 PBS 缓冲溶液后,考察不同 pH 对 50 $\mu\text{mol/L}$ 的 4-CPA 在 Gr/GCE 上的峰电流响应情况。由图 4 所示,在 pH 为 3~11 的范围内,随 pH 的增大,峰电流先增大后减小。在 pH 为 5 时,在 PBS 中 Gr/GCE 检测 4-CPA 取得最大峰电流。因此,选择 pH 为 5 作为实验的最佳 pH。

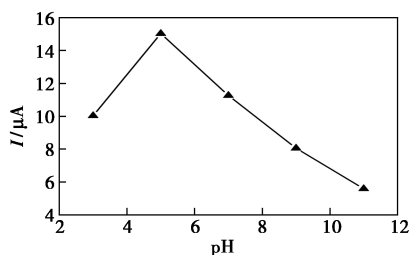
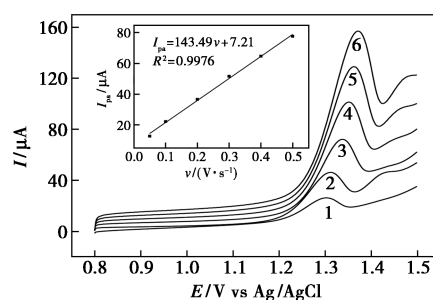


图 4 pH 与峰电流的关系

2.4 扫描速度的影响

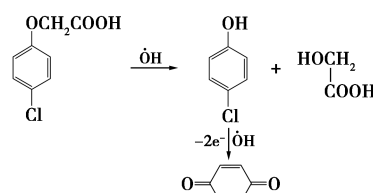
利用 LSV(电位区间为 0.8~1.5 V)在 pH 为 5.0 的 PBS 缓冲溶液中,考察了 50 $\mu\text{mol/L}$ 的 4-CPA 在扫描速度 0.05~0.5 V/s 的范围内氧化峰电流 I_{pa} 与扫描速度 v 之间的关系,结果如图 5 所示。随着扫描速度的增加,背景电流增大,峰型逐渐变窄,峰电位正移,氧化峰电流不断增强。 I_{pa} 与 v 呈良好线性关系,线性回归方程为 $I_{pa} = 143.49v + 7.21$ ($R^2 = 0.9976$),表明 4-CPA 在石墨烯修饰电极上的氧化反应受吸附控制。



1—0.05 V/s;2—0.1 V/s;3—0.2 V/s;4—0.3 V/s;
5—0.4 V/s;6—0.5 V/s

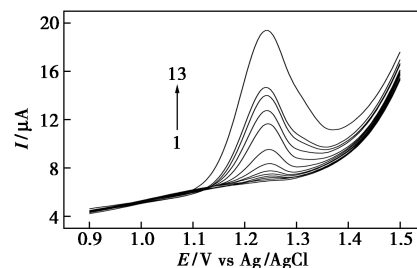
图 5 4-CPA 不同扫速下的线性扫描伏安图

由于反应受吸附控制,根据文献[15]峰电流吸附方程 $i_p = n^2 f^2 v A \Gamma_0^* / 4RT = nFQv / 4RT$ 。式中, F 为法拉第常数; Q 为氧化峰面积; R 为气体摩尔常数; T 为热力学温度; n 为反应电子数。可求得该电极反应中电子转移数 n 约为 2,因此,4-CPA 在 Gr/GCE 电极上发生 2 个电子转移的电氧化反应过程,机理如下:



2.5 线性范围及检测限

最优条件下,利用 DPV(电位区间 0.8~1.2 V,电位增量 0.004 V,振幅 0.05 V,脉冲宽度 0.05 s)探究了不同浓度下 4-CPA 的氧化峰电流响应情况。从图 6、图 7 可以看出,随着 4-CPA 浓度的增加,氧化峰电流增大,峰电流与 4-CPA 在浓度为 0.5~100 $\mu\text{mol/L}$ 的范围内呈良好的线性关系。在 0.5~20 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内,线性回归方程为 $I_{pa} = 0.2037c + 0.024$ ($R^2 = 0.9991$);在 20~100 $\mu\text{mol/L}$



1—0 $\mu\text{mol/L}$;2—0.5 $\mu\text{mol/L}$;3—1 $\mu\text{mol/L}$;4—1.5 $\mu\text{mol/L}$;
5—2 $\mu\text{mol/L}$;6—3 $\mu\text{mol/L}$;7—5 $\mu\text{mol/L}$;8—10 $\mu\text{mol/L}$;
9—20 $\mu\text{mol/L}$;10—30 $\mu\text{mol/L}$;11—40 $\mu\text{mol/L}$;12—50 $\mu\text{mol/L}$;
13—100 $\mu\text{mol/L}$

图 6 不同浓度 4-CPA 的 DPV 图

浓度范围内,线性回归方程为 $I_{pa} = 0.0935c + 2.378$ ($R^2 = 0.9951$),最低检出限为 $0.13 \mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$)。

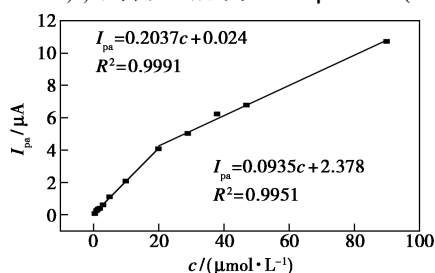


图 7 峰电流与浓度的关系

2.6 电极的稳定性及重现性

在 $\text{pH}=5$ 的 PBS 缓冲溶液中对 $50 \mu\text{mol/L}$ 的 4-CPA 使用同一根 Gr/GCE 进行重复检测,测量次数达 20 次峰电流的相对标准偏差为 4.92%。将该电极置于 4°C 冰箱中保存 1 周后,用同样的方法测得的氧化峰电流响应值下降了 6.9%。同时制备了 5 根 Gr/GCE 的测量结果表明,氧化峰电流的相对标准偏差为 8.1%。说明该电极具有较好的重现性和稳定性。

2.7 干扰试验

相对测量误差控制在 5% 以内,利用 DPV 探究了常见干扰物对 Gr/GCE 检测 4-CPA 的影响。实验结果表明,25 倍的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等,50 倍的葡萄糖、淀粉等对测定不产生干扰。6-苄氨基嘌呤(6-BA)也是毒豆芽的主要残留物^[16-17],通过实验发现 6-BA 的加入不会对 4-CPA 的检测造成干扰。可见所制备的 Gr/GCE 的抗干扰能力和选择性较好。

2.8 黄豆芽中 4-CPA 的检测

按照文献[18]的方法,做了一些改进。在锥形瓶中,加入 6 g 的 NaCl 和 30 mL 乙腈,再放入搅碎的黄豆芽 5 g,超声处理 15 min,离心,取上清液旋转蒸发至近干,用 5 mL 超纯水重复冲洗,用无水乙醇将样品于 50 mL 容量瓶中定容。利用 DPV 未在样品中检测出 4-CPA 残留,采用标准加入法进行回收率实验,结果如表 1 所示。

表 1 豆芽中 4-CPA 的回收率测定 ($n=3$)

样品	加入量/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收量/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
1	0	<LOD	—
2	10	10.14	101.4
3	30	28.01	93.3
4	50	47.21	94.4

3 结论

基于石墨烯修饰电极构建了 4-氯苯氧乙酸的

电化学分析方法,该方法具有制备成本低、快速、简便等优点。探究了 4-CPA 在该修饰电极上的电化学反应行为,发现该石墨烯修饰电极对 4-CPA 有良好的电催化活性,具有较宽的检测限和灵敏度,且稳定性良好。可用于实际样品黄豆芽中的检测,为实现现场快速检测植物生长调节剂残留提供了新思路。

参考文献

- [1] 牟艳莉,郭德华,丁卓平.瓜果中常用植物生长调节剂的限量及检测方法[J].农药,2013,52(6):398-401.
- [2] 杨婕,黄少文,孙远明,等.4-氯苯氧乙酸钠对绿豆芽生长的影响及其残留分析[J].食品工业科技,2015,36(15):104-108.
- [3] 王一茜,张广华,赵学志,等.对氯苯氧乙酸钠在绿豆芽中的残留量分析[J].食品科技,2013,38(10):316-319.
- [4] 刘红,曾志杰,李传勇,等.4-氯苯氧乙酸钠对小鼠的毒性及其残留分析[J].食品科学,2016,37(3):197-204.
- [5] 赵好,查河霞,赵士权.生活饮用水中 2,4-滴和 4-氯苯氧乙酸的固相萃取-离子色谱同时测定法[J].环境与健康杂志,2018,35(7):632-634.
- [6] 芦智远,冯歆轶,汪静雯,等.固相萃取-高效液相色谱法测定豆芽中 4-氯苯氧乙酸钠和 6-苄基腺嘌呤的残留量[J].化学分析计量,2017,26(5):55-58.
- [7] Qin G F, Zou K T, Tian L, et al. Determination of five plant growth regulator containing carboxyl in bean sprouts based on chemical derivatization by GC-MS[J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(9): 2628-2635.
- [8] Sack C, Vonderbrink J, Smoker M, et al. Determination of acid herbicides using modified QuEChERS with fast switching ESI+/ESI-LC-MS/MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(43): 9657-9665.
- [9] 魏赫,金红宇,王莹,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定中药材中 23 种植物生长调节剂残留量[J].中草药,2017,48(8):1653-1660.
- [10] Lee C, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [11] Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [12] 杜海军.石墨烯和荧光碳纳米颗粒的制备及其电化学特性的研究[D].广州:华南理工大学,2010.
- [13] 王俊博,董泽刚,兰天宇,等.石墨烯修饰电极差分脉冲伏安法测定溴氰菊酯的研究[J].化学试剂,2017,39(8):841-844.
- [14] 常青,马媛,贾文孝.基于四氧化三铁修饰传感器检测茶叶中儿茶酚[J].食品工业,2019,40(11):109-112.
- [15] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods, fundamentals and applications[M]. New York: Wiley & Sons, 1980: 595.
- [16] 陶柏秋,徐红颖.豆芽中的 6-苄基腺嘌呤含量测定[J].黑龙江畜牧兽医,2015,(19):292-293.
- [17] 王洪杰,王世彬,陈慧平,等.基于电沉积多孔碳修饰电极测定 6-苄氨基嘌呤的研究[J].化学试剂,2019,41(1):54-57.
- [18] 黄志波,何健安,梁志刚,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中 21 种植物生长调节剂[J].化学试剂,2019,41(4):392-397. ■