

## 分析测试

## 卡马西平的电化学检测研究

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

(1.渤海大学化学与材料工程学院, 辽宁锦州 121013;

2.渤海大学物理科学与技术学院, 辽宁锦州 121013)

**摘要:**利用滴涂法和简单的恒电位还原法制备性能稳定的电化学还原氧化石墨烯和多壁碳纳米管复合修饰电极(rGO/MWCNTs-GCE),运用循环伏安法(CV)和差分脉冲伏安法(DPV)研究了卡马西平(CBZ)在所制备的修饰电极上的电化学行为,并对测定条件进行了优化。结果表明,CBZ在 $6.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4}$  mol/L浓度范围内,氧化峰电流值与浓度呈明显的线性关系,检出限为 $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L。优化实验条件后的电极呈现出良好的灵敏度、稳定性和重现性,可用于卡马西平快速检测。

**关键词:**氧化石墨烯;多壁碳纳米管;电化学检测;卡马西平

中图分类号:X132;O657.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)03-0238-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.047

## Study on electrochemical detection of carbamazepine

QIN Hong-wei<sup>1</sup>, LIU Yan<sup>1</sup>, ZHAO Wei<sup>1</sup>, YOU Guo-hong<sup>2\*</sup>

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

2.College of Physical Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

**Abstract:** A stable electro-reduced graphene oxide and multi-walled carbon nanotube composite modified electrode (rGO/MWCNTs-GCE) is prepared jointly by drip coating method and simple constant potential reduction method. Cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) are used to study the electrochemical response of carbamazepine (CBZ) on rGO/MWCNTs-GCE, and the electrochemical detection conditions are optimized. The results show the oxidation peak current value of CBZ has an obvious linear relationship with the concentration in the range of  $6.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>, with a detection limit of  $1.0 \times 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup>. Under optimal conditions, the composite modified electrode exhibits satisfactory stability, sensitivity and reproducibility, suitable for rapid detection of CBZ.

**Key words:** graphene oxide; multi-walled carbon nanotubes; electrochemical detection; carbamazepine

卡马西平(carbamazepine, CBZ)是大环内酯类抗生素抑制药物,是临床最常用的抗癫痫药之一,该药对三叉神经痛、尿崩症及狂躁症亦有较好的疗效<sup>[1]</sup>,由于该药物的广泛使用,使得卡马西平成为了环境中检测到最多的药物之一。卡马西平属于水体中普遍存在的痕量有机污染物,虽然它们在环境中的浓度较低,但由于极性较强以及具有较强的生物活性,常规生物处理工艺(如活性炭吸附、臭氧氧化)对CBZ的去除率低于40%<sup>[2]</sup>,并且长期存在于环境中时很难被降解,近年来污水处理厂二级出水、地表水、地下水等水环境中常被检测到<sup>[3-6]</sup>,是水体中具有持久性和生物难降解性的物质<sup>[7]</sup>,可能通过食物链和饮用水等方式危害人体健康,与人类的

日常生活息息相关。目前检测水体中卡马西平的高效液相色谱法<sup>[8-10]</sup>、色谱-质谱联用法<sup>[11-12]</sup>及流动注射化学发光法<sup>[13-14]</sup>等方法操作复杂且设备昂贵,还容易造成试剂浪费。因此,建立一种水体中卡马西平简单、快速、高效的灵敏度检测具有重要意义。

多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)具有独特的表面结构、良好的机械强度、优越的导电能力<sup>[15]</sup>,混酸酸化后的MWCNTs分散性得到大大提高,使得复合材料更平整均匀,电导率更高<sup>[16]</sup>,在电化学方面得到广泛应用。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)具有较高的电导率、良好的亲水性、机械强度大等优点,是制备修饰电极的理想材

收稿日期:2021-04-08;修回日期:2022-01-10

基金项目:国家自然科学基金项目(41602351);辽宁省教育厅2021年度科学研究经费面上项目(LJKZ1031);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,博士,副教授,研究方向为纳米修饰电极的制备和环境污染物及其毒性电化学检测方法, qinhw037@163.com;尤国红(1981-),女,博士,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。

料之一,通过电还原法可以减少其表面含氧基团的数量来提高导电性<sup>[17]</sup>。本文中将酸化后高导电的MWCNTs引入电化学还原后的氧化石墨烯中,结合2种物质的结构优势,得到了单一材料无法获得的优良的电导率<sup>[18]</sup>,制备了性能更加优异的电还原氧化石墨烯多壁碳纳米管复合修饰电极(rGO/MWCNTs-GCE),为检测水体中卡马西平提供了可行性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

EC550 电化学工作站(天津高仕睿联光电科技有限公司);三电极系统:玻碳电极( $\Phi = 3\text{ mm}$ )、铂电极、饱和甘汞电极;KQ5200E 型超声波清洗仪(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);JJ224BC 电子天平(美国双杰检测仪器厂);10  $\mu\text{L}$  微量移液器(大龙兴创实验仪器有限公司)。

氧化石墨烯、多壁碳纳米管,质量分数 $\geq 99\%$ (南京先丰纳米材料科技有限公司);卡马西平,纯度 $\geq 98\%$ (北京百灵威科技有限公司);磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、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);实验所需试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 电极的制备

依次用直径 1.0、0.3、0.05  $\mu\text{m}$  的氧化铝粉将玻碳电极表面抛光,清洗后将电极置于铁氰化钾溶液(5.0 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超声 2~3 min,乙醇挥发后待用。

准确称取一定质量的 GO 与 MWCNTs 粉末加入二次蒸馏水充分超声得到稳定的分散液,用微量移液器吸取一定体积悬浊液垂直滴涂于洁净的 GCE 表面,于红外灯下烘干后在 pH=5.0 的磷酸盐缓冲溶液(PBS)中还原 500 s 即得到 rGO/MWCNTs-GCE。

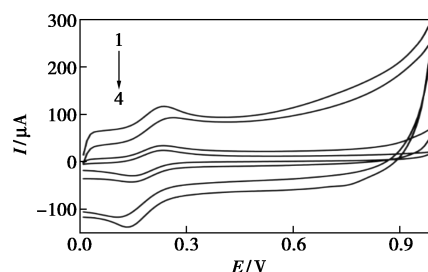
### 1.3 实验方法

以 rGO/MWCNTs-GCE 为工作电极建立三电极体系,选用 pH=5.0 的 PBS 缓冲溶液为底液配制不同浓度的卡马西平待测液,在一定条件下采用循环伏安法(CV)和差分脉冲伏安法(DPV)对卡马西平溶液进行电化学检测。

## 2 结果讨论

### 2.1 电极的电活性

分别将裸电极(GCE)、多壁碳纳米管修饰电极(MWCNTs-GCE)、电化学还原氧化石墨烯修饰电极(rGO-GCE)和 rGO/MWCNTs-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,rGO 和 MWCNTs 都能提高电极反应的可逆性,加速电极表面的电子转移速率,并具有优良的电导率,而 rGO/MWCNTs-GCE 峰电流明显增加且电流值最大,这表明 rGO/MWCNTs 复合材料增加了电极的导电性与电活性<sup>[16]</sup>。

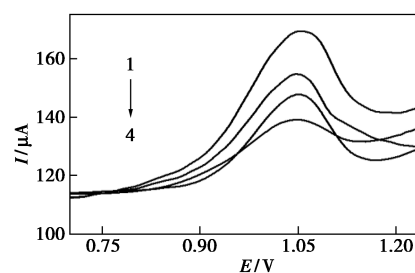


1—rGO/MWCNTs-GCE;2—rGO-GCE;3—MWCNTs-GCE;  
4—GCE

图 1 电极在铁氰化钾溶液的循环伏安图

### 2.2 卡马西平的电化学行为

研究了  $4.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$  的 CBZ 在不同电极上的差分脉冲伏安行为,结果如图 2 所示。由图 2 可知,CBZ 在 GCE 上检测到的峰电流极其微弱,在 rGO/MWCNTs-GCE 则出现极强的电化学响应,峰电流值最大。这是因为 rGO 和 MWCNTs 的复合,不仅有效阻止氧化石墨烯片层之间的堆积还能为片层之间的电子传输搭建桥梁<sup>[18]</sup>,这也表明了 rGO/MWCNTs-GCE 对 CBZ 有较好的电催化能力。



1—rGO/MWCNTs-GCE;2—MWCNTs-GCE;3—rGO-GCE;  
4—GCE

图 2 卡马西平在 4 种不同电极上的差分脉冲伏安图

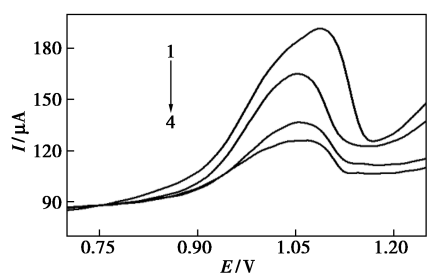
## 2.3 检测条件的优化

### 2.3.1 电极修饰条件的优化

为了解电极修饰条件对 rGO/MWCNTs-GCE 电化学性能的影响,利用控制变量法和 DPV 法考察了不同条件下 CBZ ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L) 的电化学响应情况。在 pH=5.0 的 PBS 缓冲溶液为支持电解液条件下,探究了修饰体积 (4~9  $\mu\text{L}$ )、氧化石墨烯和多壁碳纳米管的质量浓度比、电化学还原时间 (300~900 s) 对氧化峰电流大小的影响。结果表明,修饰体积为 6  $\mu\text{L}$ ,氧化石墨烯和多壁碳纳米管的质量浓度比为 1:1、电化学还原时间为 500 s 时峰电流值最大,并将其作为本研究的最佳修饰条件。

### 2.3.2 缓冲溶液及 pH 的选择

以柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液、PBS、柠檬酸-磷酸氢二钠、乙酸-乙酸钠缓冲溶液为支持电解质,对  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 CBZ 进行差分脉冲伏安测定,测定结果如图 3 所示,CBZ 在 PBS 缓冲溶液中有极强的电化学响应,峰电流值最高,而在其他电解质溶液中电化学响应不明显。



1—PBS; 2—柠檬酸-柠檬酸钠; 3—乙酸-乙酸钠;  
4—柠檬酸-磷酸氢二钠

图 3 卡马西平在不同缓冲溶液中的差分脉冲伏安图

此外,在 pH=4.0~9.0 的范围内用差分脉冲伏安法研究了 PBS 的 pH 对 CBZ 电化学检测结果的影响,结果表明,随着 pH 的不断增大,CBZ 的氧化峰电位不断负移,这是由于去质子化加速了氧化过程,在 pH 过高时易形成阴离子发生化学变质。CBZ 氧化峰电位与 pH 的线性关系为  $E_p(V) = -0.0731\text{pH} + 1.349$ ,相关系数  $r = 0.9925$ 。由能斯特方程可知,线性方程的斜率为  $0.0591 m/n$ ,其中  $m$  和  $n$  表示反应过程中涉及的质子和电子数,计算得出  $m/n$  约等于 1,表明 CBZ 在 rGO/MWCNTs-GCE 上的电极反应有相同的质子和电子参与<sup>[19]</sup>。

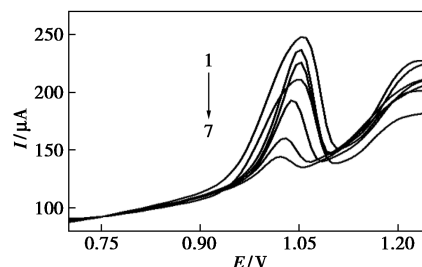
### 2.3.3 扫描速度的影响

研究了 60~300 mV/s 范围内的循环伏安扫描

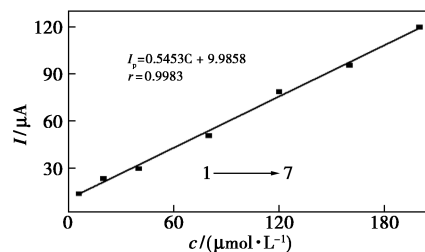
速度在 rGO/MWCNTs-GCE 上对 CBZ ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L) 电化学响应的影响。氧化峰电流值随扫描速率的增加而增大,反向扫描未见还原峰,表明 CBZ 在 rGO/MWCNTs-GCE 上的电化学反应是不可逆的。探究了氧化峰电流值随扫描速度的变化规律,线性方程为  $I_p = 0.1989v + 51.229$ ,相关系数  $r = 0.9960$ ,表明 CBZ 在 rGO/MWCNTs-GCE 表面上具有典型的吸附控制过程。另外也探讨了氧化峰电位值与扫描速度的自然对数值的相关关系,两者呈良好的线性相关,线性方程为:  $E_p(V) = 0.0815 \ln v + 0.7723$ , $r = 0.9965$ ,根据 Laviron 方程估算出 CBZ 在 rGO/MWCNTs-GCE 电极上的电化学反应转移的电子数  $n$  为 1<sup>[20]</sup>。

## 2.4 卡马西平的浓度检测

在最优实验条件下,对不同浓度的 CBZ 进行 DPV 检测,结果如图 4 所示。CBZ 的峰电流值随着浓度的增加而增大。在  $6.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4}$  mol/L 范围内,氧化峰电流值与 CBZ 浓度呈正比,线性方程为:  $I_p(\mu\text{A}) = 0.5525C(\mu\text{mol/L}) + 8.8545$ , $r = 0.9983$ ,最低检测限为  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L。与其他电化学方法相比,rGO/MWCNTs-GCE 具有较高的灵敏度和较宽的线性范围,具有检测 CBZ 的潜力。



(a)



(b)

1— $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L; 2— $1.6 \times 10^{-4}$  mol/L; 3— $1.2 \times 10^{-4}$  mol/L;  
4— $8.0 \times 10^{-5}$  mol/L; 5— $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L; 6— $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L;  
7— $6.0 \times 10^{-6}$  mol/L

图 4 不同浓度卡马西平的差分脉冲伏安图

## 2.5 稳定性和重现性

为评估所制备复合修饰电极的稳定性,使用其

对同一 CBZ 样品检测 10 次,并将所制备修饰电极置于冰箱中 4℃ 保存 7 d 后再次检测同一样品,结果发现,CBZ 氧化峰电流值没有明显降低,说明 rGO/MWCNTs-GCE 具有良好的稳定性。为了测试所制备复合修饰电极的重现性,使用平行制备 5 支 rGO/MWCNTs-GCE,分别对  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L CBZ 进行电化学检测,结果见表 1。研究发现,CBZ 氧化峰电流值的相对标准偏差  $RSD = 2.19\%$ ,表明该复合电极具有良好的重现性。

表 1 5 支电极的平行测定结果

	峰电流值/ $\mu\text{A}$					RSD/%
	1	2	3	4	5	
数值	60.86	58.79	60.48	62.37	59.83	2.19

### 3 结论

采用滴涂法和恒电位还原法相结合制备了 rGO/MWCNTs-GCE,探索了 CBZ 在该电极上的电化学行为,并对实验的最佳检测条件进行了讨论和优化,建立了 CBZ 的电化学检测方法。结果发现,所建立方法对 CBZ 检测的线性范围为  $6.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4}$  mol/L,最低检测限为  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L,线性方程为  $I_p = 0.5525C + 8.8545$ ,相关系数  $r = 0.9983$ ,rGO/MWCNTs 复合修饰显著提高了电极的电催化氧化活性,且 rGO/MWCNTs-GCE 对 CBZ 的检测具有良好的重现性和稳定性。

### 参考文献

- [1] Bertilsson L, Tomson T. Clinical pharmacokinetics and pharmacological effects of carbamazepine and carbamazepine-10,11-epoxide. An update[J]. *Clinical Pharmacokinetics*, 1986, 11(3): 177-198.
- [2] 程起跃, 薛罡, 张良亮. 常规工艺强化去除给水系统中的卡马西平[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(7): 38-41.
- [3] Esen M, Ahel M, Terzi S, et al. The occurrence of contaminants of emerging concern in Slovenian and Croatian wastewaters and receiving Sava river[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650(1): 2446-2453.
- [4] Papageorgiou M, Kosma C, Lambropoulou D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 543: 547-569.
- [5] Yang L, He J T, Su S H, et al. Occurrence, distribution, and attenuation of pharmaceuticals and personal care products in the riverside groundwater of the Beiyun River of Beijing, China [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2017, 24(18): 1-14.
- [6] Na L, Wei J X, Dong X L, et al. Concentrations distribution and ecological risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in Taihu Lake[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(9): 3515-3522.
- [7] Chen M, Cooper V I, Deng J, et al. Occurrence of pharmaceuticals in Calgary's wastewater and related surface water [J]. *Water Environment Research*, 2015, 87(5): 414-425.
- [8] Guo Z L, Yu Y, Song H P. Determination of carbamazepine, oxcarbazepine and their active metabolites in human plasma by HPLC and clinic application[J]. *Chinese J Hospital Pharm*, 2018, 38(9): 934-938.
- [9] Yang S R, Yao X M, Zou J, et al. Simultaneous determination of carbamazepine and its metabolites in animal matrix using ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2018, 34(4): 221-226.
- [10] Lu J, Chen T C. Determination of phenytoin sodium, phenobarbital and carbamazepine in human serum by ultraperformance liquid chromatography[J]. *Chinese J Clin Pharmacol*, 2015, 31(2): 119-121.
- [11] Sheng L H, Chen H R, Huo Y B, et al. An isotope dilution liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for determination of carbamazepine in wastewater [J]. *Chinese Meas Test*, 2015, 41(5): 46-49.
- [12] Zhou L P, Chen J, Guo J M, et al. Determination of carbamazepine and its metabolites in biological samples from a poisoned patient by GC-MS analysis[J]. *Chinese J Pharmacol Toxicol*, 2016, 30(9): 961-966.
- [13] Xiong X Y, Zhang Q Z, Xiong F M, et al. Determination of carbamazepine in pharmaceuticals by flow injection chemiluminescence method[J]. *Chinese J Anal Lab*, 2009, 28(1): 56-59.
- [14] Xiong H T, Nie F, Tang Z H, et al. Flow injection chemiluminescence determination of carbamazepine [J]. *Chinese J Anal Lab*, 2012, 31(1): 72-75.
- [15] Wang P, Ghoshal S, Gulgunje P, et al. Polypropylene nanocomposites with polymer coated multiwall carbon nanotubes [J]. *Polymer*, 2016, 100(7): 244-258.
- [16] 黎大为, 高召顺. 酸化处理对铜/碳纳米管复合材料导电性能影响研究[J]. *工艺与技术*, 2020, 617(11): 96-97.
- [17] 上官小东, 吕娟. 石墨烯化学修饰电极在电分析化学中的应用 [J]. *宝鸡文理学院学报*, 2017, 37(4): 29-43.
- [18] Zhang Y, Ren J, Zhao Y, et al. A porous 3D-RGO@MWCNT hybrid material as Li-S battery cathode [J]. *Beilstein J Nanotech*, 2019, 10: 514-521.
- [19] Laviron E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1974, 52(3): 355-393.
- [20] Marzouk S, Ufer S, Buck R P, et al. Electrodeposited iridium oxide pH electrode for measurement of extracellular myocardial acidosis [J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(23): 5054-5054. ■