

分析测试

# 螺旋霉素的电化学检测研究

秦洪伟<sup>1\*</sup>, 刘妍<sup>2</sup>

(1.常州纺织服装职业技术学院纺织学院, 江苏常州 213164;  
2.渤海大学化学与材料工程学院, 辽宁锦州 121013)

**摘要:**通过恒电位还原氧化石墨烯的方法制备电化学还原氧化石墨烯修饰电极(rGO/GCE),再结合浸渍法制备出电化学还原氧化石墨烯纳米银复合修饰电极(rGO-AgNPs/GCE)。考察了螺旋霉素(SPY)在rGO-AgNPs/GCE上的电化学响应情况,并对修饰量、电还原时间、浸渍时间、支持电解质种类及酸碱度等实验条件进行优化。结果显示,在 $2.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/L浓度范围内,SPY氧化峰电流与其浓度呈显著的线性关系,线性方程为 $I_p = 0.5285c + 26.085$ ,  $r = 0.9973$ ,检测下限为 $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L。稳定性、可重复性和回收率实验取得令人满意的结果。

**关键词:**纳米银;电化学还原氧化石墨烯;电化学检测;螺旋霉素

**中图分类号:** X132; O657.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)06-0245-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.045

## Study on electrochemical detection of spiramycin

QIN Hong-wei<sup>1\*</sup>, LIU Yan<sup>2</sup>

(1.School of Textile, Changzhou Vocational Institute of Textile and Garment, Changzhou 213164, China;  
2.College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

**Abstract:** Electrochemical-reduced graphene oxide modified electrode (rGO/GCE) is prepared through potentiostatic reduction of graphene oxide, and used to prepare electrochemical-reduced graphene oxide-nano silver composite modified electrode (rGO-AgNPs/GCE) by impregnation method. The electrochemical response of spiramycin on rGO-AgNPs/GCE is investigated, and a series of experimental conditions are optimized, including the amount of modification, impregnation time, electric reduction time, type and pH of supporting electrolyte. It is shown that the oxidation peak current of spiramycin has a significant linear relationship with its concentration in the range of  $2.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>, the linear equation is  $I_p = 0.5285c + 26.085$ , and the correlation coefficient is 0.9973, and the lowest detection limit is  $4.0 \times 10^{-7}$  mol·L<sup>-1</sup>. It also shows a satisfied result in stability, repeatability and recovery.

**Key words:** nano silver; electrochemical-reduced graphene oxide; electrochemical detection; spiramycin

螺旋霉素(spiramycin, SPY)是乙酰螺旋霉素的醋酸酯,具有广谱抗菌作用,主要对革兰阳性菌和某些革兰阴性菌起作用。近年来,此类药物的使用量飞速增长,这种不受控制的药物使用会对人类的健康产生直接影响,因为人体会对药物产生耐药性<sup>[1]</sup>,同时也会对环境产生间接问题。后者与城市污水处理厂排出的大量药物污染物进入生态系统有关。多项研究表明,城市常规污水处理厂产生的废水可能是人类消费药物对水环境造成污染的重要来源,因为污水处理厂的设计初衷并不能去除抗生素<sup>[2]</sup>。因此,SPY相关药物已经在自然环境中被发现,即地下水、地表水、土壤和沉积物样品以及水生

生物等<sup>[3-4]</sup>。此外,将处理过的废水用于农田灌溉可能会污染农业土壤,并导致植物对抗生素的吸收<sup>[5]</sup>。总之,抗生素在环境中表现出伪持续行为,在不同环境区域的积累可能威胁水生和陆地生态系统,并可能对人类和动物健康产生影响<sup>[6]</sup>。

相对于氧化石墨烯(GO)而言,电化学还原氧化石墨烯(rGO)修饰电极不易脱落,有更好的稳定性,rGO与纳米银(AgNPs)复合修饰电极,不仅能够保留二者优异的电化学性能,而且还能防止AgNPs修饰电极时可能出现的团聚现象<sup>[7-9]</sup>。本实验通过恒电位还原法和简单的浸渍法制备了rGO-AgNPs/GCE,二者的有效结合极大地提高了复合修饰电极

收稿日期:2022-06-10;修回日期:2023-04-03

基金项目:国家自然科学基金项目(41602351);辽宁省教育厅2021年度科学研究经费项目(面上项目)(LJKZ1031)

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研究,通讯联系人, qin-hw037@163.com。

的灵敏度和导电性。该方法操作简单、灵敏度高,稳定性良好。

## 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 型超声波清洗机(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);20  $\mu\text{L}$  微量移液器(大龙兴创实验仪器有限公司)等。

纳米银颗粒,20 nm(南京先丰纳米材料科技有限公司);氧化石墨烯粉末,纯度 $\geq 99\%$ (南京先丰纳米材料科技有限公司);螺旋霉素,纯度 $\geq 98\%$ (阿拉丁科技有限公司);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、硼酸、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

分别使用 3 种不同直径(1.0、0.3、0.05  $\mu\text{m}$ )的氧化铝粉末,对玻碳电极(GCE)进行预处理,待电极表面光滑如镜,置于浓度为 5.0 mmol/L(含 0.1 mol/L 氯化钾)的铁氰化钾溶液中进行循环伏安扫描测定,满足使用要求后,将上述电极分别置于二次蒸馏水、无水乙醇中超声清洗 3~4 min,乙醇挥发后待用。

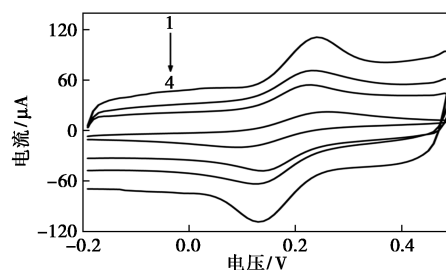
使用微量移液器吸取一定量配置好的 GO 修饰液,滴加到 GCE 表面,在红外灯下烤干,即制得 GO/GCE,利用恒电位还原法处理 GO/GCE,得到 rGO/GCE。将制备好的 rGO/GCE 放入一定质量浓度的纳米银(AgNPs)溶液中,浸泡一定时间取出,即得到 rGO-AgNPs/GCE。

## 2 结果与讨论

### 2.1 修饰电极的活性表征

分别以 4 种修饰电极 GCE、rGO/GCE、AgNPs/GCE 和 rGO-AgNPs/GCE 为工作电极,建立三电极体系,在 5.0 mmol/L 的铁氰化钾(含 0.2 mol/L KCl)溶液中进行循环伏安测定,如图 1 所示。由图可知,rGO-AgNPs/GCE 测得的氧化还原峰电位差( $\Delta E_p$ )远小于 GCE 检测到的  $\Delta E_p$ ,且 GCE 检测到

的峰电流极其微弱,而其他 3 种电极的氧化还原峰值均高于 GCE,其中 rGO-AgNPs/GCE 的峰值最大,约是 GCE 的 4.2 倍。由此可见,rGO-AgNPs 复合修饰电极使电极反应的有效表面积增大,同时具有电子传导性能好、催化性能高等特点。

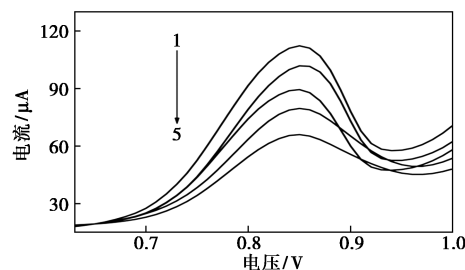


1—rGO-AgNPs/GCE;2—rGO/GCE;3—AgNPs/GCE;4—GCE

图 1 电极在铁氰化钾溶液中的循环伏安图

### 2.2 纳米银浸泡时间对螺旋霉素氧化峰电流的影响

保持其他条件不变,采用差分脉冲伏安法探讨了纳米银浸渍时间(20~60 min)与  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 SPY 氧化峰电流大小的关系,如图 2 所示。由图可知,氧化峰电流随着浸渍时间的不断增加先增大后减小,浸渍时间在 40 min 时,氧化峰电流值达到最大。这可能是因为,GO 与纳米银粒子的结合有效地避免了纳米银的团聚现象,进而提高了复合修饰电极的稳定性和复合修饰电极表面与 SPY 溶液之间的电子转移速率,随着浸渍时间的逐渐增加,修饰电极表面大量富集了纳米银粒子,使得 SPY 的吸附量变少,这样会减少复合修饰电极上实际检测到的 SPY 含量,也使氧化峰电流值降低。所以选择 40 min 为最佳浸渍时间。



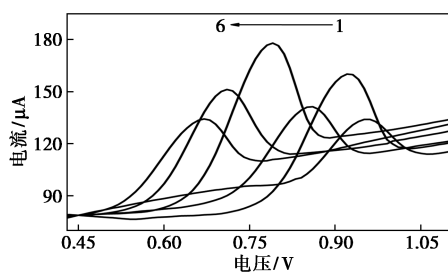
1—40 min;2—20 min;3—30 min;4—50 min;5—60 min

图 2 浸渍时间对螺旋霉素氧化峰电流值的影响

### 2.3 支持电解质及其 pH 对螺旋霉素氧化峰电流的影响

保持其他条件不变,将 rGO-AgNPs/GCE 作为工作电极,探讨了 SPY ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L) 的最佳支

持电解质,以及 pH 对检测氧化峰电流值的影响。研究 SPY 溶液分别在 0.1 mol/L 的 B-R、乙酸-乙酸钠、柠檬酸-柠檬酸钠、PBS、柠檬酸-磷酸氢二钠 5 种不同支持电解质中的差分脉冲伏安图,结果表明,SPY 在 B-R 缓冲溶液中获得了具有较高灵敏度、较低背景电流和良好重现性的最大氧化峰电流值。图 3 显示了不同 pH 的 B-R 支持电解质对氧化峰电流的显著影响,图中能够明显地看出 pH=9.0 的氧化峰电流值最大,随着 pH 增大,氧化峰电位向更负的方向移动,这表明 H<sup>+</sup>参与了反应<sup>[10]</sup>,氧化峰电位随 pH 的增加呈线性下降,线性方程为  $E_p(V) = -0.0613\text{pH} + 1.3387 (r = 0.9964)$ ,得到的斜率接近能斯特理论值 59.0 mV/pH,表明了有质子转移与电子转移数目相等<sup>[11]</sup>。考虑到测定的灵敏度,因此将 pH=9.0 的 B-R 溶液作为支持电解质,用于本研究后续的分析研究。



1—6;2—7;3—8;4—9;5—10;6—11

插图:SPY 氧化峰电位值与 pH 的线性关系

图 3 pH 对 SPY 氧化峰电流值的影响

#### 2.4 扫描速度对螺旋霉素检测的影响

在优化后的实验条件下,采用循环伏安法考察了不同扫描速度(40~160 mV/s)对  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 SPY 检测氧化峰电流值的影响。由图 4 可知,在 40~160 mV/s 范围内,氧化峰电流值随扫描速度线性增加,反向扫描未见还原峰,表明 SPY 在 rGO-AgNPs/GCE 表面的反应不可逆<sup>[12]</sup>。线性关系如图 5 所示,线性方程为  $I_p = 0.211v + 14.588 (r = 0.9967)$ ,说明 SPY 在 rGO-AgNPs/GCE 表面的氧化过程是典型的吸附控制过程<sup>[13-14]</sup>。此外还能观察到氧化峰电位随着扫描速度的增加而向正方向移动,进一步给出了氧化峰电位值与扫描速度的自然对数值的线性关系,线性方程为  $E_p = 0.0431 \ln v + 0.5215$ ,相关系数  $r$  为 0.9973,因此对于一个不可逆反应过程中,可利用 Laviron 方程<sup>[15]</sup>估算出 SPY 在 rGO-AgNPs/GCE 表面转移的电子数目为 1。

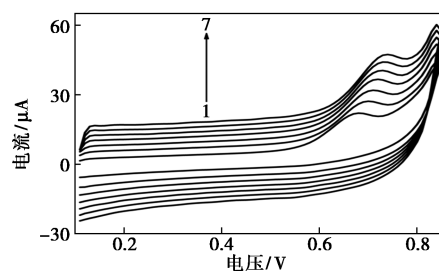
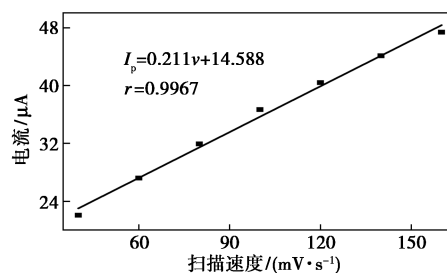
1—40 mV/s;2—60 mV/s;3—80 mV/s;4—100 mV/s;  
5—120 mV/s;6—140 mV/s;7—160 mV/s

图 4 不同扫速下螺旋霉素的循环伏安曲线

图 5 SPY 的氧化峰电流值与扫描速度的  
线性关系

#### 2.5 螺旋霉素在 rGO-AgNPs/GCE 表面的电化学检测

在优化条件下,采用 DPV 法探讨了不同浓度的 SPY 在 rGO-AgNPs/GCE 表面的电化学响应情况。图 6 表示氧化峰电流值的差分脉冲伏安图,随着 SPY 浓度的增加,氧化峰电流值逐渐增大,峰值电位在 850.0 mV 位置保持不变,并且发现在  $2.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 范围内,氧化峰电流值与 SPY 浓度呈良好的线性关系,线性方程为  $I_p = 0.5285c + 26.085$ ,相关系数  $r$  为 0.9973,检测限为  $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,可应用于水体中螺旋霉素的痕量检测分析。

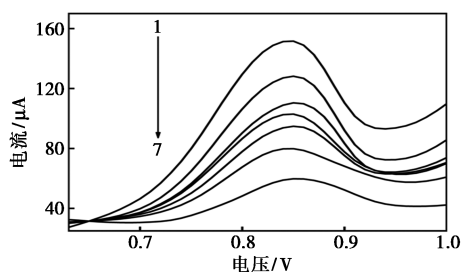
1— $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L;2— $8.0 \times 10^{-5}$  mol/L;3— $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L;  
4— $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L;5— $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L;6— $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L;  
7— $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L

图 6 不同浓度螺旋霉素的差分脉冲伏安图

#### 2.6 电极的稳定性、可重复性和加标回收实验

在最优实验条件下,以 rGO-AgNPs/GCE 为工

作电极,采用差分脉冲伏安法连续 6 次测量浓度为  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 SPY 溶液,以此来检测该复合修饰电极的可重复性,测量结果的相对标准偏差 (RSD) 为 1.72%,实验结果表明,该复合修饰电极具有良好的测定可重复性。此外,将 rGO-AgNPs/GCE 在环境温度下存放 10 d 后再次对  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 SPY 溶液进行 5 次平行检测,结果表明,氧化峰电流值基本保持不变,RSD 为 2.53%,验证了该复合修饰电极的稳定性和可重复性。为了检验 rGO-AgNPs/GCE 对实际样品中 SPY 检测的可行性,配制了浓度分别为  $1.0 \times 10^{-5}$ 、 $2.0 \times 10^{-5}$ 、 $3.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 20 mL SPY 样品。分别加入 5 mL  $5.0 \times 10^{-5}$  mol/L SPY 标准液,以 rGO-AgNPs/GCE 为工作电极,在最优实验条件下,采用差分脉冲伏安法进行加标回收率检测,测得 SPY 的平均加标回收率分别 102.49%、97.84%、101.96%,表明 rGO-AgNPs/GCE 可用于 SPY 的实际样品分析。

### 3 结论

采用滴涂法、浸渍法和恒电位还原法相结合制备了 rGO-AgNPs/GCE,以该电极为工作电极,研究了 SPY 在该电极上的电化学反应,并对一系列实验检测条件进行了讨论和优化。所建立方法对 SPY 检测的线性范围为  $2.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/L,线性方程为  $I_p = 0.5285c + 26.085$ ,相关系数  $r = 0.9973$ ,检测下限为  $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L。由于复合修饰材料优异的电子导电能力、大的比表面积和协同电催化作用,显著增强了 SPY 的电化学响应,使得 rGO-AgNPs/GCE 具有超高的灵敏度、卓越的选择性、稳定性和令人满意的加标回收率结果,可用于环境中真实样品的微量检测。

### 参考文献

- [1] Carlet J, Rambaud C, Pulcini C, *et al.* Alliance contre les bactéries multirésistantes: Sauvons les antibiotiques! [J]. *Annales Françaises d'Anesthésie et de Réanimation*, 2012, 31(9): 704-708.
- [2] Rodriguez-Mozaz S, Chamorro S, Marti E, *et al.* Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river [J]. *Water Research*, 2015, 69: 234-242.
- [3] Negreanu Y, Pasternak Z, Jurkevitch E, *et al.* Impact of treated wastewater irrigation on antibiotic resistance in agricultural soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(9): 4800-4808.
- [4] Serra-Compte A, Álvarez-Muñoz D, Rodríguez-Mozaz S, *et al.* Multi-residue method for the determination of antibiotics and some of their metabolites in seafood [J]. *Food & Chemical Toxicology*, 2017, 104: 3-13.
- [5] Wu X, Dodgen L K, Conkle J L, *et al.* Plant uptake of pharmaceutical and personal care products from recycled water and biosolids: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 536: 655-666.
- [6] Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(10): 2304-2347.
- [7] 冯永海. Au、Ag、Pd、Cu、Ni 纳米催化剂设计构筑与催化氧化还原研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2015.
- [8] 李慧. 纳米银增强荧光分析方法的研究与应用 [D]. 南京: 南京大学, 2013.
- [9] 谭彩霞, 董丽丽, 崔丹丹, 等. 纳米银及其复合材料修饰电极的电催化性能研究进展 [J]. *山东化工*, 2021, 50(3): 56-59.
- [10] Manasa G, Bhakta A K, Mekhalif Z, *et al.* Voltammetric study and rapid quantification of resorcinol in hair dye and biological samples using ultrasensitive maghemite/MWCNT modified carbon paste electrode [J]. *Electroanalysis*, 2019, 31(7): 1363-1372.
- [11] Bukkitgar S D, Shetti N P. Electrochemical behavior of theophylline at methylene blue dye modified electrode and its analytical application [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(10): 21474-21481.
- [12] 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 [J]. *应用化学*, 2013, 30(5): 573-577.
- [13] Talebpour Z, Maesum S, Jalali-Heravi M, *et al.* Simultaneous determination of theophylline and caffeine by proton magnetic resonance spectroscopy using partial least squares regression techniques [J]. *Analytical Sciences the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 2003, 19(7): 1079-1082.
- [14] 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.
- [15] Laviron E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1974, 52(3): 355-393. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。