

石墨烯修饰电极同时测定邻苯二酚和对苯二酚

万其进*, 廖华玲, 刘 义, 魏 薇, 舒 好, 杨年俊

(武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北省新型反应器与
绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要:制备石墨烯玻碳修饰电极,进而采用循环伏安法、交流阻抗等电化学方法对该电极进行表征,研究该石墨烯修饰电极在邻苯二酚和对苯二酚上的电化学行为.结果表明,在石墨烯修饰电极上邻苯二酚的氧化峰电位和还原峰电位分别是 270 mV 和 161 mV,对苯二酚氧化峰电位和还原峰电位分别是 145 mV 和 64 mV,由于邻苯二酚和对苯二酚的氧化峰电位大约相差 125 mV,还原峰大约相差 97 mV,因此适合同时检测邻苯二酚和对苯二酚.邻苯二酚和对苯二酚的浓度在 $5.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内与峰电流分别呈良好的线性关系;且在 $8.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L 范围能同时检测邻苯二酚和对苯二酚,邻苯二酚的检测限可达 5.0×10^{-7} mol/L,对苯二酚的检测限可达 1.0×10^{-7} mol/L.该石墨烯修饰电极可作为电化学传感器用于邻苯二酚和对苯二酚的含量同时测定及环境水体中实际样品的分析.

关键词:石墨烯;修饰电极;示差脉冲法;邻苯二酚;对苯二酚

中图分类号:O657.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.02.004

0 引 言

石墨烯(Graphene),又称单层石墨,是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜,只有一个碳原子厚度的二维材料^[1].石墨烯是世上最薄却也是最坚硬的纳米材料^[2],导热系数高达 $5\,300\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[3],高于碳纳米管和金刚石,常温下其电子迁移率超过 $15\,000\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,又比纳米碳管或硅晶体高,而电阻率只约 $10^{-6}\ \Omega \cdot \text{cm}$,比铜或银更低,为目前世上电阻率最小的材料,其敏锐的导电性能用于电材料时有利于促进电子的转移,提供了一种新型的方式于电化学传感器和生物传感器^[4-11].因为它的电阻率极低,电子跑的速度极快,因此提供了一种新的方式来研究电化学和生物传感器.已有报道石墨烯成功的应用于研究和检测一些生物和有机分子,包括 DNA^[4-5],葡萄糖^[6-7],NADH^[5],过氧化氢^[5],多巴胺^[5,8-11],抗坏血酸^[5,8-11],尿酸^[5,8-11],血清素^[9]等.

邻苯二酚和对苯二酚是酚的两种同分异构体,是医药、食品和环境中的重要污染物.因此,建立一种快速、灵敏、简单、准确的测定邻苯二酚和

对苯二酚的方法非常有意义.已经报道的邻苯二酚和对苯二酚的检测方法有气相色谱(GC)分析方法、荧光光度法、吸光度比值导数法、紫外分光光度法及双波长比值法等^[12-16],但这些方法大都仪器昂贵,灵敏度低,且前处理复杂.相比于上述方法,电化学方法^[17]具有仪器简单、选择性好、灵敏度高等优点.用石墨烯修饰电极检测塑料和水样中的邻苯二酚和对苯二酚已有报道^[17-18].

本实验将 3 mg 石墨烯分散于 1 mL DMF 中超声分散 30 min,取适量分散液滴涂于已经处理好的玻碳电极表面,红外烘干,即制得石墨烯修饰电极(GR/GCE),用循环伏安法^[19]研究了 CC 和 HQ 在磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液中的电化学行为^[20],并对一系列浓度的 CC 和 HQ 进行了电化学测定,得到了较好的实验结果.该石墨烯修饰电极有望用于实际污水中邻苯二酚和对苯二酚含量的测定.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI760B 电化学工作站(上海辰华仪器公司),KQ-250 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有

收稿日期:2012-10-28

基金项目:国家自然科学基金(21075096,21275113)

作者简介:万其进(1957-),男,湖北鄂州人,教授,硕士研究生导师.研究方向:生命分析化学、电分析化学与生物传感器.

* 通信联系人

限公司),三电极系统:玻碳电极或修饰电极为工作电极;饱和甘汞电极为参比电极;铂丝电极为对电极。

石墨烯(Graphene Nanopowder 8 nm flakes);邻苯二酚和对苯二酚(上海三浦化工有限公司);磷酸氢二钠-柠檬酸溶液作为支持电解质; $K_3Fe(CN)_6$ 溶液:0.02 mol/L;避光保存.其它试剂均为分析纯,实验用水均为超纯水;实验均是在室温下进行。

1.2 石墨烯修饰电极的制备

将3 mg 石墨烯超声分散于1 mL DMF中,得到石墨烯悬浊液,然后用微量进样器取适量石墨烯分散液滴涂在预处理好的玻碳电极表面,红外烘干,即得到石墨烯修饰电极。

2 结果与讨论

2.1 GR/GCE 循环伏安特性

根据 Hrapovic 和 Yang 的观点^[21-22],纳米材料电活性表面积越大,电催化性能越好,灵敏度越高.因此,选择循环伏安法来计算修饰电极电活性表面积.图1为裸电极(a)和 GR/GCE(b)分别在 5×10^{-3} mol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 溶液中的循环伏安图,可以看出与裸电极相比,GR/GCE 的峰电流明显增加,这表明石墨烯修饰电极拥有较大的电活性表面积。

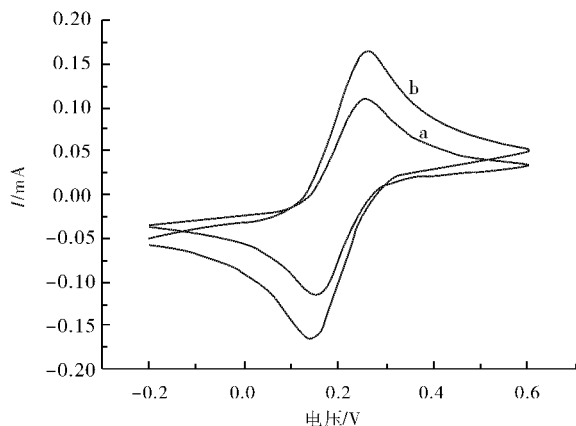


图1 裸电极(a)和石墨烯修饰电极(b)在 5×10^{-3} mol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 溶液中的循环伏安图

Fig. 1 CV of bare glassy carbon electrode(a) and GR/GCE(b) in 5×10^{-3} mol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ at scan rate of 100 mv/s

活性表面积可通过 Randles-Sevcik 方程 $I_p = 2.69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} \nu^{1/2} c$ 来计算.其中 n 代表参加氧化还原反应反应电子数, A 表示电极的活性表面积(cm^2), D 表示分子在溶液中的扩散系数(cm^2/s), c 为溶液浓度(mol/ cm^3), ν 表示电位扫描速度(v/s). $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 氧化还原体系是电

学研究最广泛的氧化还原对之一,属于单电子转移($n=1$).当浓度为 5×10^{-3} mol/L 时,扩散系数(D)约为 $(6.79 \pm 0.02) \times 10^{-6}$ cm^2/s .根据上述方程,可以计算出 GR/GCE 和裸电极的活性表面积的平均值分别为 0.17 cm^2 和 0.11 cm^2 ,GR/GCE 的活性表面积增加了 54.5%.活性表面积的增加表明 GR/GCE 具有更好的电催化活性,适合作为电化学传感器和生物传感器。

2.2 GR/GCE 的交流阻抗特性

用交流阻抗法分别对裸电极和 GR/GCE 进行了表征.如图2所示,在选定的频率范围内,裸玻碳电极(曲线a)上探针 $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 的阻抗谱图在高频部分出现半圆,在低频部分得到近似直线,这说明裸玻碳电极表面对电子的传递存在一定的阻抗,而在 GR/GCE(曲线b)上,探针 $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 的阻抗谱图基本上是一条直线,表明此时电极上不存在阻碍电子传递的物质, $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 非常容易达到表面发生氧化还原反应.说明石墨烯修饰层起到了增强电子传输的作用,与裸电极相比,GR/GCE 的电导性明显增强。

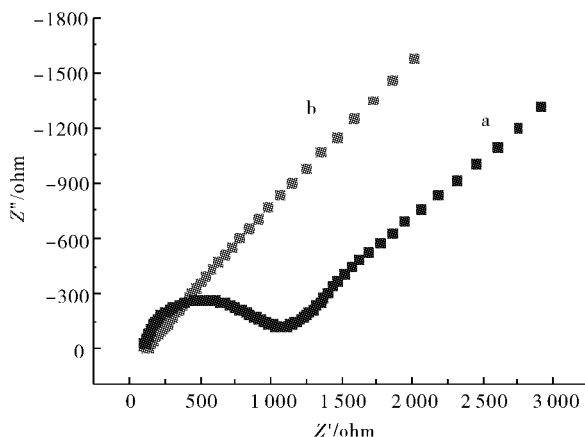


图2 裸电极(a)和石墨烯修饰电极(b)的交流阻抗图
Fig. 2 Impedance plots of bare glassy carbon electrode(a) and GR/GCE(b)

2.3 邻苯二酚和对苯二酚分别在不同电极上的电化学行为

图3为 5×10^{-4} mol/L 的邻苯二酚(CC)分别在裸电极(a)和 GR/GCE(b)上的循环伏安图.由此可见,邻苯二酚在裸电极上的电化学反应是不可逆的且响应相对较弱,其氧化峰电位是 486 mV,而在 GR/GCE 上的电化学反应是准可逆的且响应相对较强,其氧化峰电位是 270 mV,氧化峰电位负移了 216 mV,峰电流显著增大达到 276 mA.由此可见,GR/GCE 对邻苯二酚产生了明显的电催化作用。

图4为 5×10^{-4} mol/L 的对苯二酚(HQ)分别在裸电极(a)和 GR/GCE(b)上的循环伏安图。

由此可见,对苯二酚在裸电极上氧化过电位较高(大于 600 mV),而在 GR/GCE 上的电化学行为是准可逆的且响应相对较强,其氧化峰电位是 145 mV,氧化峰电流显著增大达到 257 mA. 由此可见,GR/GCE 对对苯二酚产生了明显的电催化作用.

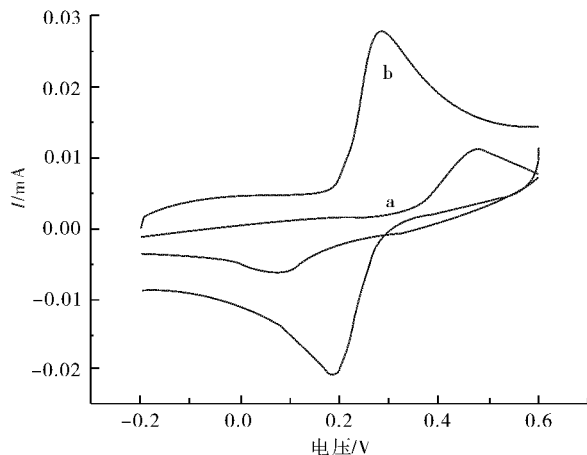


图 3 为 5×10^{-4} mol/L CC 在裸电极(a)和 GR/GCE 修饰电极(b)上的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of bare electrode(a) and GR/GCE(b) in 5×10^{-4} mol/L CC

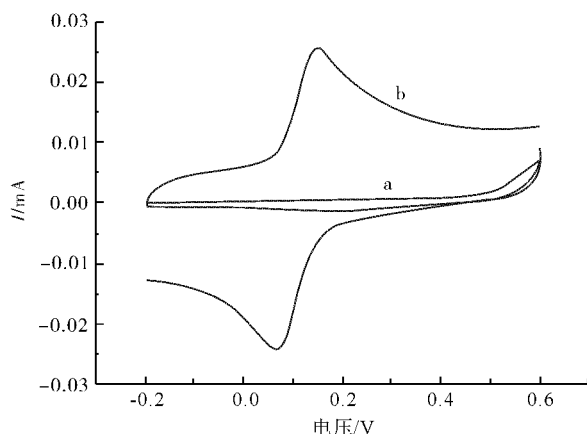


图 4 为 5×10^{-4} mol/L HQ 在裸电极(a)和 GR/GCE 修饰电极(b)上的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of bare electrode(a) and GR/GCE(b) in 5×10^{-4} mol/L HQ

2.4 最佳条件的选择

2.4.1 支持电解质及 pH 的选择 实验比较了邻苯二酚和对苯二酚在相同 pH 值的不同缓冲溶液如醋酸缓冲溶液、磷酸缓冲溶液、硫酸缓冲溶液、 KH_2PO_4 -NaOH 缓冲溶液、 Na_2HPO_4 -柠檬酸缓冲溶液中的电化学行为,发现邻苯二酚和对苯二酚都在 Na_2HPO_4 -柠檬酸缓冲溶液中表现出良好的电化学行为,二者的氧化还原峰较好,峰电流较高.

配制 pH5.4~6.0 范围的 Na_2HPO_4 -柠檬酸缓冲溶液,研究了邻苯二酚和对苯二酚在 GR/GCE 上的电化学行为随 pH 值的变化情况. 由图 5

可知,邻苯二酚在 Na_2HPO_4 -柠檬酸缓冲溶液中峰电位和峰电流随 pH 的变化并不明显,随 pH 的增大峰电位稍有负移且峰电流略有下降,因此本实验对邻苯二酚的测定底液 pH 值选择为 5.6,由图 6 可知,对苯二酚在 Na_2HPO_4 -柠檬酸缓冲溶液中峰电位和峰电流随 pH 的变化明显,随 pH 的增大峰电流先增大后减小,在 pH=5.8 时峰电流达到最大,故本实验对对苯二酚的测定底液 pH 值为选择 5.8.

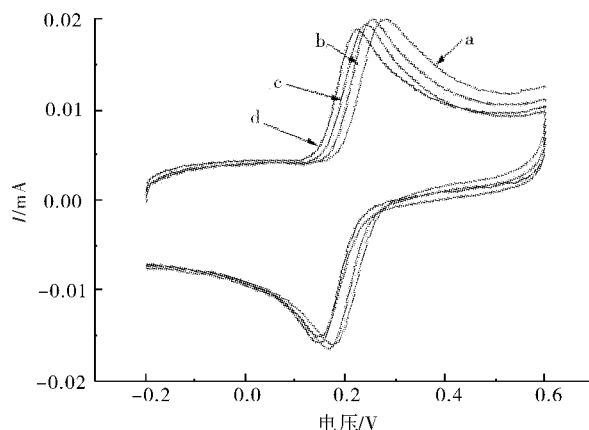


图 5 pH 对邻苯二酚在 GR/GCE 上的循环伏安图影响

Fig. 5 Cyclic voltammograms of GR/GCE in CC solution with different pH

注: a pH=5.4, b pH=5.6, c pH=5.8, d pH=6.0, 扫描速度: 100 mV/s.

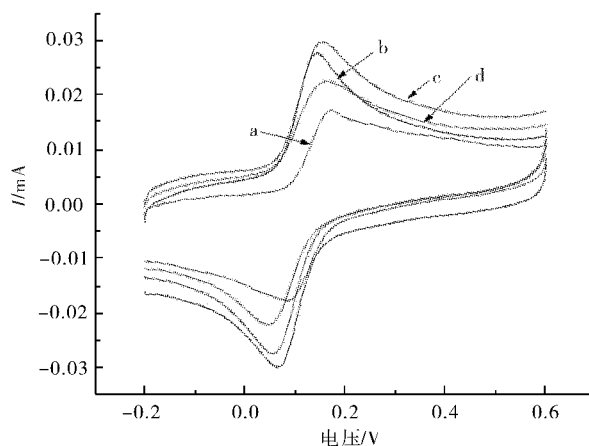


图 6 pH 对对苯二酚在 GR/GCE 上的循环伏安图影响

Fig. 6 Cyclic voltammograms of GR/GCE in HQ solution with different pH

注: a pH=5.4, b pH=5.6, c pH=5.8, d pH=6.0, 扫描速度: 100 mV/s.

2.4.2 滴涂量的选择 a. 石墨烯浓度的选择 在同一条件下分别滴涂 1 mg/mL、3 mg/mL 和 5 mg/mL 的石墨烯溶液在 GCE 电极上,测对苯二酚和邻苯二酚的响应,结果发现用 3 mg/mL 的石墨烯效果明显好一些.

b. 石墨烯滴涂次数的选择 在其它实验条件不变的情况下,在裸电极表面分别滴涂不同量的

石墨烯悬浊液,当悬浊液的滴涂量由 $4 \sim 18 \mu\text{L}$ (3 mg/mL)变化时,氧化峰电流先增大后几乎不变最后略有减小,这可能是由于石墨烯厚度增加到一定程度而阻碍了电子的传递,故导致导电性变差.为了得到最佳峰电流和峰电位,邻苯二酚(图7)选择滴涂 $16 \mu\text{L}$,对苯二酚(图8)选择滴涂 $12 \mu\text{L}$.

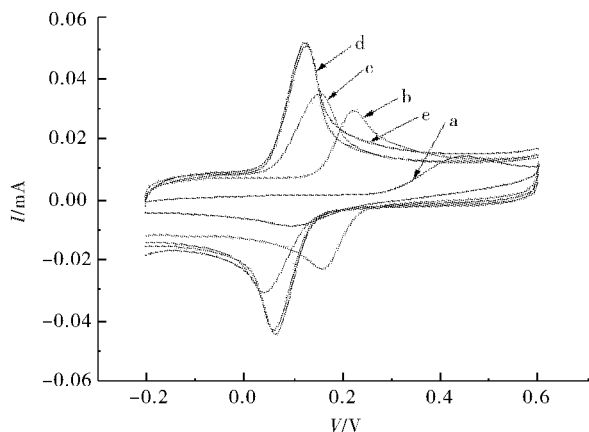


图7 邻苯二酚的峰电流与石墨烯滴涂量的关系

Fig. 7 The relationship between the peak current of CC and dispensing the quantity of graphene

注: 石墨烯滴涂量分别为 $4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 \mu\text{L}$.

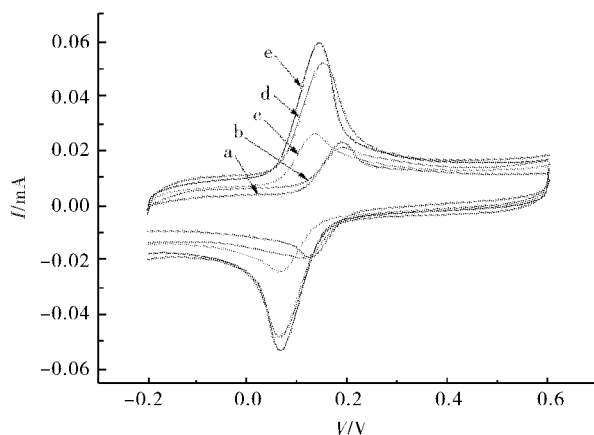


图8 对苯二酚的峰电流与石墨烯滴涂量的关系

Fig. 8 The relationship between the peak current of HQ and dispensing the quantity of graphene

注: 石墨烯滴涂量分别为 $4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 \mu\text{L}$.

2.4.3 扫速的影响 在其它条件不变的情况下,以不同的扫描速度分别对含邻苯二酚和对苯二酚的溶液进行 CV 扫描,如图9和10所示.从图中可知,随扫描速度的增加,二者的氧化还原峰电流明显增大.邻苯二酚(图9)在 $20 \sim 160 \text{ mV/s}$ 扫描范围内氧化还原峰电流与扫速呈良好的线性关系,线性回归方程为 $I_{\text{pa}} = -0.209\ 03 + 2.135E - 4c$,线性相关系数 $R = 0.998\ 6$ 表明石墨烯修饰电极/溶液界面上的电极反应为受扩散控制的电极过程,同样对苯二酚(图10)在 $20 \sim$

160 mV/s 扫描范围内氧化还原峰电流与扫速呈良好的线性关系,线性回归方程为 $I_{\text{pa}} = 0.637\ 78 + 1.222E - 5c$,相关系数 $R = 0.996\ 2$,表明石墨烯修饰电极/溶液界面上的电极反应为受吸附控制的表面电极过程.

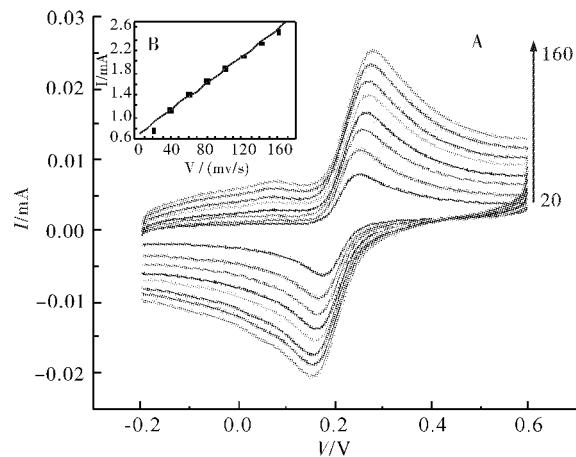


图9 GR/GCE 在 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 邻苯二酚溶液中不同扫描速度的循环伏安图(A)和峰电流与扫描速度的关系(B)

Fig. 9 Cyclic voltammograms of the GR/GCE in $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ CC(A) and the relation between the peak currents and different speed (B)

注: 扫速分别为 $20(a), 40(b), 60(c), 80(d), 100(e), 120(f), 140(g), 160(h) \text{ mV/s}$.

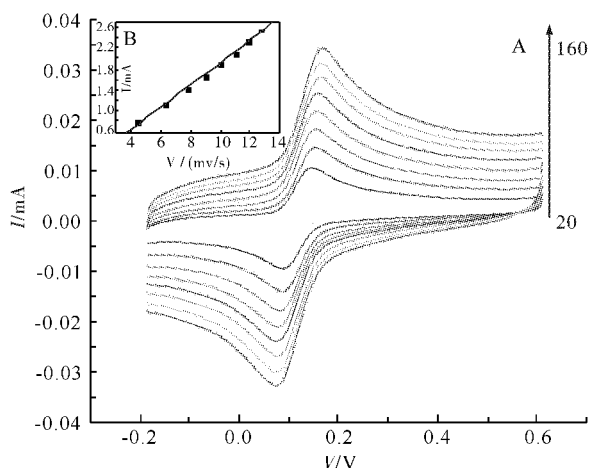


图10 GR/GCE 在 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 对苯二酚溶液中不同扫描速度的循环伏安图(A)和峰电流与扫描速度的关系(B)

Fig. 10 Cyclic voltammograms of the GR/GCE in $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ HQ(A) and the relation between the peak currents and different speed (B)

注: 扫速分别为 $20(a), 40(b), 60(c), 80(d), 100(e), 120(f), 140(g), 160(h) \text{ mV/s}$.

2.4.4 富集时间和富集电位的影响 由于对苯二酚在电极上的反应主要受吸附过程控制,所以每次测定前需要在选定电位条件下富集一段时间以达到良好的测定效果.研究不同富集时间对

峰电流的影响(图 11),随着富集时间的增大,峰电流先增大后减小,最佳富集时间为 20 s. 研究不同富集电位对电流的影响(图 12),随着富集电位的减小,峰电流先增大后减小,最佳富集电位为 -1.0 V.

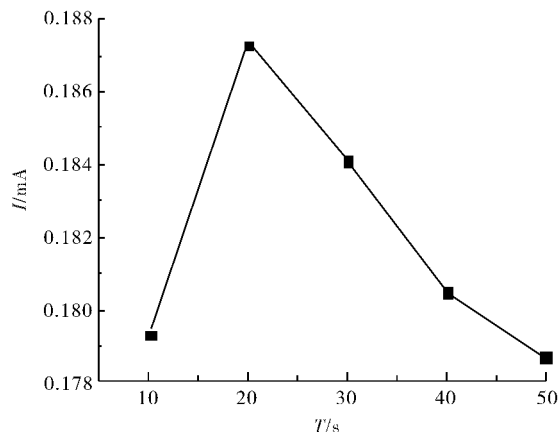


图 11 对苯二酚富集时间与峰电流的关系

Fig. 11 The relationship between the peak current of HQ and deposit time

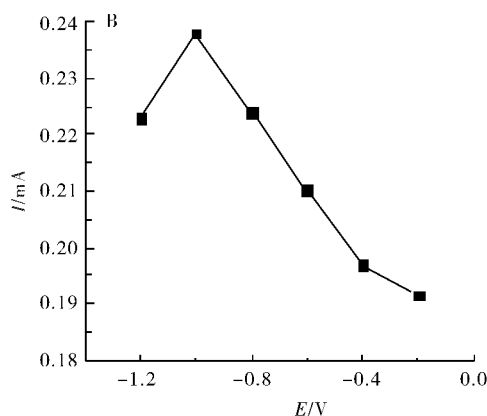


图 12 对苯二酚富集电位与峰电流的关系

Fig. 12 The relationship between the peak current of HQ and deposit electrodes

2.4.5 线性范围和检出限 图 13 为在 $\text{pH}=5.6$ 的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液为底液条件下,石墨烯修饰电极在不同浓度的邻苯二酚溶液中的示差脉冲伏安(DPV)图. 图 14 为在 $\text{pH}=5.8$ 的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液为底液条件下,石墨烯修饰电极在不同浓度的对苯二酚溶液中的示差脉冲吸附溶出伏安(DPADV)图. 在 $5.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 浓度范围内,邻苯二酚和对苯二酚的氧化峰与其浓度有良好的线性关系. 对应的线性回归方程:邻苯二酚是 $I_{\text{pa}} = 1.163\,21E - 6 + 0.029\,44c$; 相关系数 $R = 0.998\,2$; 检测限可达 5.0×10^{-7} mol/L; 对苯二酚是 $I_{\text{pa}} = 2.264\,17E - 6 + 0.335\,82c$; 相关系数 $R = 0.997\,7$; 检测限可达 1.0×10^{-7} mol/L.

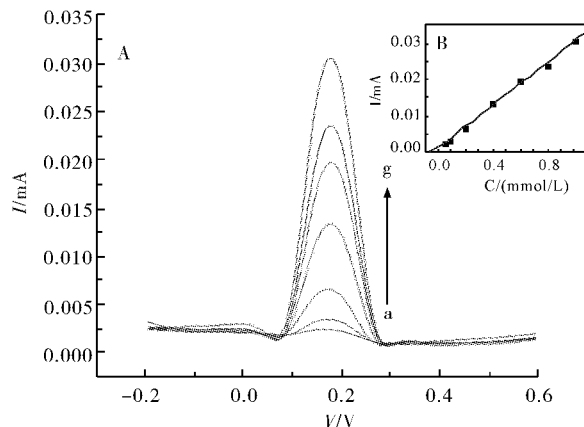


图 13 不同浓度的邻苯二酚在 GR/GCE 上的 DPV 图(A)和峰电流和邻苯二酚浓度的关系(B)

Fig. 13 DPV for different concentrations of CC at the GR/GCE(A) and the relationship between the peak currents and concentrations (B)

注: 浓度分别为(a) 4.0×10^{-6} , (b) 8.0×10^{-6} , (c) 2.0×10^{-5} , (d) 4.0×10^{-5} , (e) 6.0×10^{-5} , (f) 8.0×10^{-5} , (g) 1.0×10^{-4} mol/L.

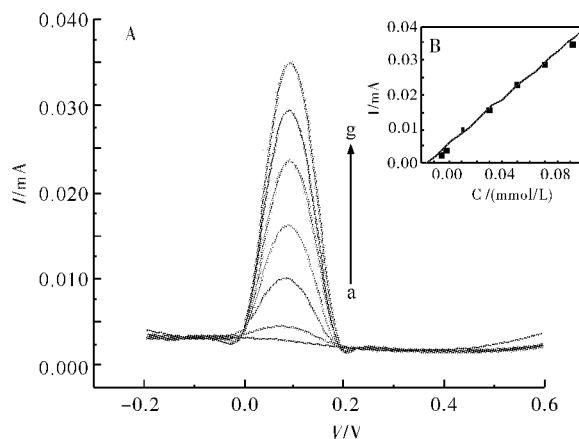


图 14 不同浓度的对苯二酚在 GR/GCE 上的 DPV 图(A)与峰电流和对苯二酚浓度的关系(B)

Fig. 14 DPV for different concentrations of HQ at the GR/GCE(A) and the relationship between the peak currents and concentrations (B)

注: 浓度分别为(a) 4.0×10^{-6} , (b) 8.0×10^{-6} , (c) 2.0×10^{-5} , (d) 4.0×10^{-5} , (e) 6.0×10^{-5} , (f) 8.0×10^{-5} , (g) 1.0×10^{-4} mol/L.

2.4.6 邻苯二酚和对苯二酚的同时测定 图 15 为在 $\text{pH}=5.8$ 的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液为底液条件下,裸电极和石墨烯修饰电极分别同时测定 2×10^{-4} mol/L 同浓度的邻苯二酚和对苯二酚溶液的 DPV 图,可知裸电极上出现一个小峰且完全不能将邻苯二酚和对苯二酚分开,而 GR/GCE 的峰电流明显增加而且能够很好的将邻苯二酚和对苯二酚的峰分开,这表明石墨烯修饰电极对邻苯二酚和对苯二酚的分离效果很好.

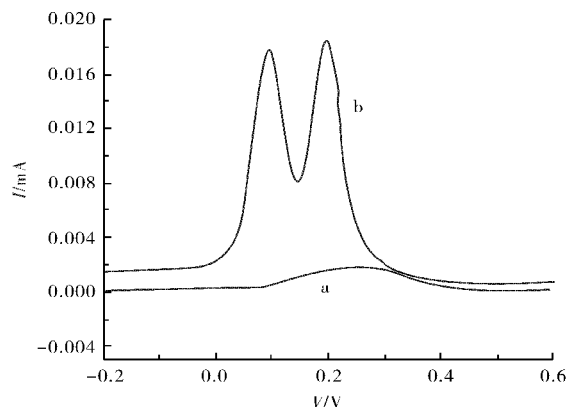


图 15 裸电极(a)和石墨烯修饰电极(b)
同时测定邻苯二酚和对苯二酚的 DPV 图

Fig. 15 DPV for simultaneous determination of HQ and CC with the bare electrode and the GR/GCE in phosphate solution

注: 浓度为 2×10^{-4} mol/L.

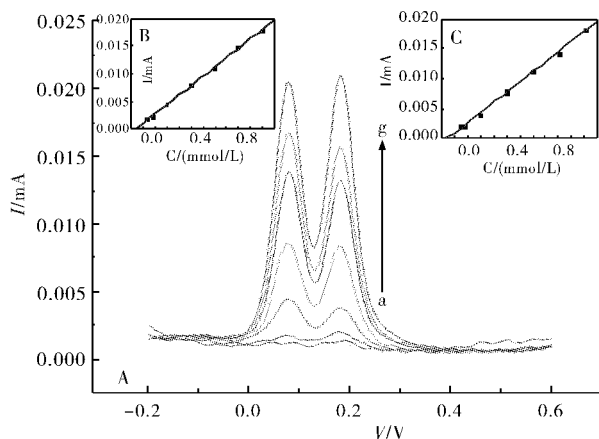


图 16 不同浓度的 HQ 和 CC 同时在 GR/GCE 上的 DPV 图(A)以及峰电流与 CC (图 B)和 HQ(图 C)的线性关系

Fig. 16 DPV for different concentrations of HQ and CC at the GR/GCE (A) and the relationship between the peak currents and concentrations of CC(B) and HQ(C)

注: 浓度分别为(a) 4.0×10^{-5} , (b) 8.0×10^{-5} , (c) 2.0×10^{-4} , (d) 4.0×10^{-4} , (e) 6.0×10^{-4} , (f) 8.0×10^{-4} , (g) 1.0×10^{-3} mol/L.

图 16 为在 pH=5.8 的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液为底液条件下, 石墨烯修饰电极对不同浓度的 CC 和 HQ 同时测定的 DPV 图. 在 $4.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L 浓度范围内, CC 和 HQ 的氧化峰均与浓度成良好的线性关系. 对应的线性回归方程: 对苯二酚是 $I_{pa} = 1.13929E-6 + 0.01677c$; 相关系数 $R = 0.9996$; 邻苯二酚是 $I_{pa} = 8.8101E-7 + 0.01715c$; 相关系数 $R = 0.9984$.

2.4.7 稳定性和重现性 使用石墨烯修饰电极分别平行测定 20 次 1×10^{-4} mol/L 的邻苯二酚和对苯二酚, 峰电流基本稳定, 邻苯二酚的相对标准偏差为 2.5%, 对苯二酚的相对标准偏差为 2.6%, 由此可以说明体系重现性良好, 对比新制备的石墨烯修饰电极, 分别使用放置一周后, 15 d 后以及一个月后的电极测定同一浓度的邻苯二酚和对苯二酚溶液, 其峰电流无明显变化, 表明石墨烯修饰电极具有较长的使用寿命和良好的稳定性, 可以用于实际样品的分析测定.

2.4.8 干扰实验 本实验在已选定的最佳条件下考察了一些废水中常见的离子对 2×10^{-5} mol/L 邻苯二酚和对苯二酚溶液进行测定的影响, 误差控制在 $\pm 5\%$ 以内, 100 倍的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 K^{+} 、 Ag^{2+} 、 Cl^{-} 、 NO_3^{-} 、 SO_4^{2-} 等离子以及 VB₁、VC、半胱氨酸、赖氨酸、葡萄糖、对硝基苯酚、尿酸等常见酚类物质对邻苯二酚和对苯二酚的测定不造成干扰.

2.4.9 模拟水样的测定 取叠翠湖中的水样配制不同浓度邻苯二酚和对苯二酚的模拟废水, 用 GR/GCE 在 $-0.2 \sim 0.8$ V 电位范围内, 100 mV/s 扫数下测定峰电流, 用加标回收法获得模拟废水中邻苯二酚和对苯二酚含量, 平行三次, 结果见表 1 和表 2. 由此可见, 测定邻苯二酚的回收率在 98.3%~114.3% 之间, 相对标准偏差在 0.2~3.0 范围内, 对苯二酚的回收率在 92.5%~108.6% 之间, 相对标准偏差在 0.6~3.5 范围内.

表 1 不同浓度的邻苯二酚混合液的回收率

Table 1 Recoveries of CC with different concentrations

样号	原始量/ (1×10^{-5} mol/L)	加入量/ (1×10^{-5} mol/L)	测得量/ (1×10^{-5} mol/L)	回收率/%	相对标准偏差/%
1	2.0	1.0	3.01	100.9	3.0
		2.0	4.28	114.3	1.2
		3.0	5.17	105.7	1.1
2	4.0	1.0	4.98	98.3	0.2
		2.0	6.21	110.5	1.5
		3.0	7.18	105.9	0.3

表 2 不同浓度的对苯二酚混合液的回收率
Table 2 Recoveries of HQ with different concentration

样号	原始量/ (1×10^{-5} mol/L)	加入量/ (1×10^{-5} mol/L)	测得量/ (1×10^{-5} mol/L)	回收率/%	相对标准偏差/%
1	2.0	1.0	2.92	92.5	2.8
		2.0	4.02	108.6	1.1
		3.0	5.07	102.1	0.7
2	4.0	1.0	5.05	104.6	3.5
		2.0	6.03	101.3	1.0
		3.0	6.89	96.5	0.6

致谢

感谢国家自然科学基金委的资助(国家自然科学基金 21075096, 21275113)。

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K. The rise of graphene[J]. Nat Mater, 2007, 6: 183-191.
- [2] Lee C G, Wei X D, Jeffrey W K, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321 (5887): 385-388.
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [4] Lu C H, Yang H H, Zhu C L, et al. A Graphene platform for sensing biomolecules[J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 48(26): 4785-4787.
- [5] Zhou M, Zhai Y M, Dong S J. Electrochemical biosensing based on reduced graphene oxide[J]. Anal Chem, 2009, 81: 5603-5613.
- [6] Shan C S, Yang H F, Han D X, et al. Water-Soluble graphene covalently functionalized by biocompatible polylysine[J]. Anal Chem, 2009, 81: 2378-2382.
- [7] Fu C L, Yang W S, Chen X, et al. Direct electrochemistry of glucose oxidase on a graphite nanosheet-Nafion composite film modified electrode [J]. Electrochem Commun, 2009, 11(5): 997-1000.
- [8] Wang Y, Li Y M, Tang L H, et al. Application of graphene modified electrode for selective detection of dopamine [J]. Electrochem Commun, 2009, 11: 889-892.
- [9] Alwarappan S, Erdem A, Liu C, et al. Probing the electrochemical properties of graphene nanosheets for biosensing application[J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 8853-8857.
- [10] Shang N G, Papakonstantinou P, McMullan M, et al. Marchetto-Free efficient growth, orientation and biosensing properties of multilayer graphene nanoflake films with sharp edge planes [J]. Adv Funct Mater, 2008, 18: 3506-3514.
- [11] Tang L H, Li Y M, Feng H B, et al. Preparation structure and electrochemical properties of graphene modified electrode [J]. Adv Mater, 2009, 19: 2782-2789.
- [12] 李强, 张建斌, 霍天瑞, 等. 对苯二酚合成过程中酚酞物质的气相色谱法分析[J]. 广州化工, 2011, 39 (1): 104-106.
- [13] 王微宏, 喻晓峰, 文莉. 紫外分光光度法同时测定苯酚、邻苯二酚、对苯二酚[J]. 中国现代医学杂志, 2002, 12(10): 86-88.
- [14] 李淮芬, 谢成根, 宗佳佳, 等. 同步荧光法同时测定苯二酚中邻苯二酚和对苯二酚[J]. 冶金分析, 2009, 29(9): 31-35.
- [15] 杜建中, 梁凤颜, 谭国兵. 双波长比值法测定苯二酚异构体的含量[J]. 福建分析测试, 2009, 18(12): 31-35.
- [16] 耿玉珍, 刘葵, 刘连伟. 吸光度比值导数法同时测定苯酚、邻苯二酚和对苯二酚[J]. 分析化学研究简报, 1997, 9(25): 1024-1026.
- [17] 李江, 李容, 李永强, 等. BPA 在 Na-MMT-CMC/GCE 修饰电极上的电化学行为与检测[J]. 分析测试学报, 2008, 27(7): 766-768.
- [18] Du H J, Ye J S, Zhang J Q, et al. Graphene nanosheets modified glassy carbon electrode as a highly sensitive and selective voltammetric sensor for rutin[J]. Electroanalysis, 2010, 10, 22(20): 2399-2406.
- [19] 杨平, 李兰芳, 蔡惠, 等. 双酚 A 在聚茜素红/碳纳米管电极上的伏安行为[J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(11): 18-21.
- [20] 蔡惠, 廖华玲, 刘义, 等. 对甲基本酚在 PLYS/TiO₂-CS 修饰电极上的电化学行为[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(12): 13-17.
- [21] Hrapovic S, Liu Y L, Male K B, et al. Electrochemical Biosensing Platforms Using Platinum Nanoparticles and Carbon Nanotubes [J]. Anal

Chem, 2004, 76(4): 1083-1088.
[22] Yang M H, Yang Y H, Liu Y L, et al., Platinum
Nanoparticles-Doped Sol-gel/Carbon Nanotubes co-

mposite Electrochemical Sensors and biosensors[J].
Bioelectron, 2006, 2(17): 1125-1131.

Simultaneous determination of catechol and hydroquinone in graphene modified electrode

WAN Qi-jin, LIAO Hua-ling, LIU Yi, WEI Wei, SHU Hao, YANG Nian-jun

(School of chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,
Key Lab for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: A novel graphene modified glassy carbon electrode was fabricated. The resulting substrates were characterized by Cyclic Voltammetry and EIS in $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ solution and showed the electrochemical behavior of catechol and hydroquinone on the graphene modified glassy carbon electrode. Experiment result shows that the catechol oxidation peak potential is 270 mV and reduction peak potential is 161 mV, and the hydroquinone oxidation peak potential is 145 mV and reduction peak potential is 64 mV on the graphene modified electrode, respectively. The oxidation peak potential distance is about 125 mV and the reduction peak potential distance is about 97 mV of catechol and hydroquinone which are suited for the simultaneous detection. Catechol and hydroquinone have good electrocatalytic activity on modified electrode and the peak currents of differential pulse voltammetry are liner to the catechol and hydroquinone over the range of $5.0 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L, respectively, and the graphene modified electrode can simultaneously detect catechol and hydroquinone in the rang of $8.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L. The catechol detection limit is 5.0×10^{-7} mol/L, the hydroquinone detection limit is 1.0×10^{-7} mol/L. So the graphene modified electrode can be used for analysis the facilitation of actual samples and electrochemical sensors and biosensors.

Key words: graphenes; modified electrodes; differential pulse methods; catechols; hydroquinones.

本文编辑:张 瑞