

文章编号: 1000-5862(2014)05-0476-05

多壁碳纳米管-石墨烯复合膜修饰电极 电化学检测异烟肼

刘冉彤, 郑笑晨, 金君, 简选, 于浩*

(延安大学化学与化工学院, 陕西 延安 716000)

摘要: 采用水合肼还原法制备了多壁碳纳米管(MWCNT)-石墨烯(GR)纳米复合物(MWCNT-GR), 并采用滴涂法制备了此纳米复合物修饰的玻碳电极(MWCNT-GR/GCE)。研究了该修饰电极上异烟肼(Isoniazid, INZ)的电化学行为。结果表明: 在pH值为4.0的HAc-NaAc缓冲溶液中, 异烟肼在0.35 V处产生一灵敏的不可逆氧化峰。线性扫描伏安法测定异烟肼的线性范围为 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限为 $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N=3$)。用该法测定了异烟肼注射液中的含量, 结果令人满意。

关键词: 多壁碳纳米管; 石墨烯; 化学修饰电极; 异烟肼

中图分类号: O 657.1

文献标志码: A

0 引言

异烟肼(4-吡啶甲酰肼, 又称雷米封), 临床上主要用于防治各种类型的活动性结核病, 尤其适用于结核性脑膜炎, 与链霉素对氨基水杨酸钠等合用, 能减小结核杆菌的耐药性^[1]。长期使用异烟肼, 可能导致肝毒性患者的炎症反应, 触发系统性红斑狼疮^[2]。因此, 研究异烟肼的分析检测方法对在药物分析和临床医学等领域具有重要的意义。目前, 已有色谱法^[3]、化学发光法^[4]和电化学^[1, 5]等方法用于不同样品中异烟肼含量的测定, 其中电化学方法具有仪器简单、灵敏度高等特点, 受到了人们的重视。异烟肼本身具有一定的电化学活性, 可以用电化学方法直接检测。但异烟肼在传统固体电极表面电极反应的过电位高, 且灵敏度低。因此, 近年来人们制备了各种化学修饰电极以改善其分析性能^[1, 5-7]。

在电化学传感领域, 碳基纳米材料以其良好的物理化学性质得到了广泛的研究和应用^[8-11]。为了进一步提高此类纳米材料的电化学传感性能, 最近人们开始关注不同形态碳基纳米材料的复合物的制备及在电化学中的应用^[10-11]。W. Seunghye 等^[10]采用水合肼还原法从氧化石墨烯和碳纳米管混合溶液中制备了石墨烯/碳纳米管复合物, 研究了该复合物

修饰电极对过氧化氢的电化学行为。发现复合物比单一的石墨烯和碳纳米管具有更高的电催化活性。

本文采用水合肼还原法制备了多壁碳纳米管-石墨烯纳米复合物, 并采用滴涂法制备了此纳米复合物修饰的玻碳电极, 研究了该修饰电极上异烟肼(Isoniazid, INZ)的电化学行为。结果表明, 该修饰电极对异烟肼的电化学过程具有高的催化活性, 并采用线性扫描伏安法测定了注射液中异烟肼的含量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器公司), 三电极系统: 工作电极为 MWCNT-GR/GCE 修饰电极或玻碳电极(GCE), 对电极为铂丝电极, 以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。文中所用的电位均以饱和甘汞电极为参比电极。

天然鳞片石墨(碳的质量分数为99.9%, 粒径小于 $30 \mu\text{m}$, 青岛莱西市南墅发达石墨公司), 异烟肼对照品(INZ, 中国药品生物制品检定所), 多壁碳纳米管(MWCNT, 深圳纳米港有限公司), 尿酸(UA, 分析纯, 国药化学试剂有限公司), 抗坏血酸(AA, 分析纯, 天津市新纯化学试剂研究所), 其它试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

收稿日期: 2014-05-08

基金项目: 陕西省自然科学基金(2010JQ2005)资助项目。

通信作者: 于浩(1971-), 男, 陕西岐山人, 副教授, 博士, 主要从事化学修饰电极方面的研究。

1.2 多壁碳纳米管-石墨烯复合膜修饰电极的制备

玻碳电极依次用 0.5、0.3 和 0.05 μm 氧化铝粉末抛光至镜面,然后依次用丙酮、乙醇、去离子水洗涤,晾干备用。氧化石墨烯(GO)采用改进的 Hummers 法制备^[12],多壁碳纳米管参考文献[13]的方法进行预处理。

多壁碳纳米管-石墨烯纳米复合物参照文献[10]的方法制备。将 0.037 5 g 的 GO 与 0.012 5 g 的 MWCNT 置于盛有 100 mL 水的圆底烧瓶中,依次加入 1 mL 质量分数为 35% 的水合肼和 7 mL 质量分数为 28% 的氨水,搅拌均匀后,在 95 $^{\circ}\text{C}$ 下回流 1 h,过滤,真空干燥后即得多壁碳纳米管-石墨烯纳米复合物,记为 MWCNT-GR。

称取此复合材料 2.5 mg 超声分散到 10 mL DMF 中,移取 5 μL 分散液滴涂于处理好的玻碳电极表面,室温晾干,即得多壁碳纳米管-石墨烯纳米复合物修饰电极,记为 MWCNT-GR/GCE。采用相似方法制备了碳纳米管修饰电极(MWCNT/GCE)和石墨烯修饰电极(GR/GCE)。

1.3 实验方法

循环伏安法实验:将冲洗干净的修饰电极置于不同溶液中,记录相应的循环伏安图。

X-射线粉末衍射实验:取适量制备好的多壁碳纳米管-石墨烯纳米复合物置于仪器的样品台上,在管电压 40 kV,管电流 30 mA,步长 0.02 $^{\circ}$,扫描范围 10 $^{\circ}$ ~ 80 $^{\circ}$,扫描速度 1 $^{\circ}/\text{min}$ 条件下记录 XRD 图谱。

2 结果与讨论

2.1 多壁碳纳米-管石墨烯纳米复合物的表征

图 1 分别为多壁碳纳米管(a)、石墨烯(b)和多壁碳纳米管-石墨烯复合物(c)的 XRD 衍射图。由图 1 可见,碳纳米管在 2θ 角为 25.94 $^{\circ}$ 和 43.01 $^{\circ}$ 处分别给出 2 个尖锐的衍射峰(a)。根据文献报道的结果,这 2 个衍射峰分别为 (002) 和 (100) 晶面的衍射峰^[14]。而石墨烯在 2θ 约 25.94 $^{\circ}$ 附近出现 1 个宽的衍射峰(b)。根据文献报道的结果,这一衍射峰为石墨烯(002)晶面的衍射峰。与碳纳米管相比,石墨烯衍射峰变宽是由于氧化石墨烯被还原时石墨烯的空间完整性被破坏,无序度增加所致^[15]。由图 1(c)可见,多壁碳纳米管-石墨烯复合物在 2θ 值为 25.94 $^{\circ}$ 左右出现一宽的衍射峰,说明复合物中含有石墨烯;同时,在 2θ 角为 25.94 $^{\circ}$ 和 43.01 $^{\circ}$ 处出现了 2 个较

尖的衍射峰,说明复合物中含有碳纳米管。以上结果说明,采用本文方法得到了多壁碳纳米管-石墨烯 2 种碳基纳米材料的复合物^[10]。

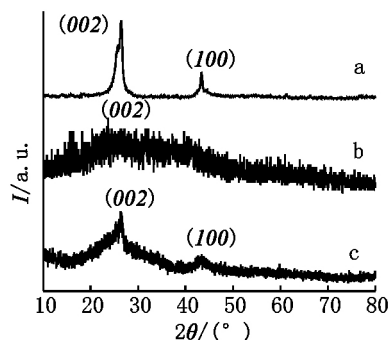


图 1 XRD 衍射图

2.2 异烟肼在 MWCNT-GR/GCE 修饰电极上的电化学行为

图 2 为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 INZ 分别在裸玻碳电极(A)、MWCNT/GCE(B)、GR/GCE(C)和 MWCNT-GR/GCE(D)上的循环伏安图。

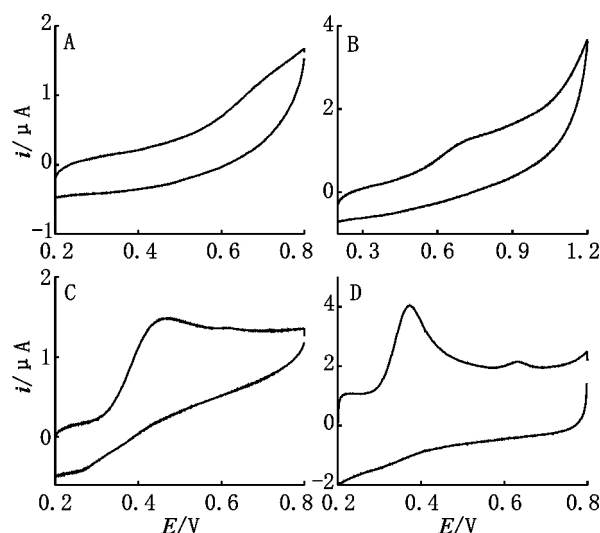


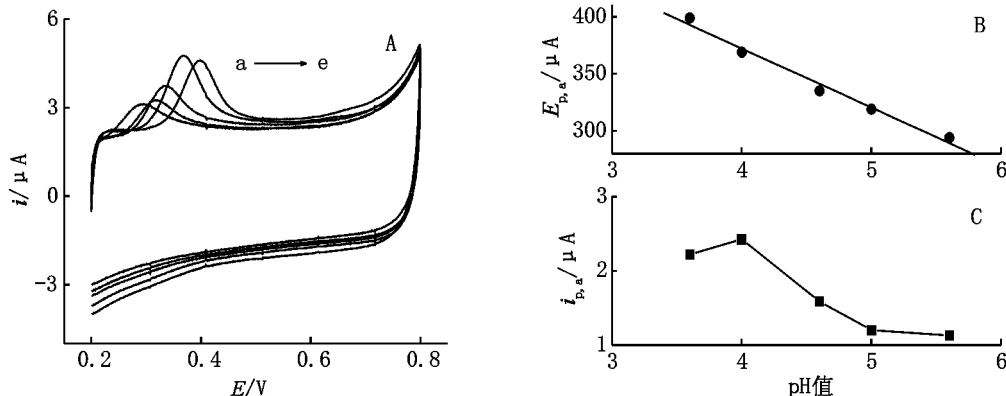
图 2 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ INZ 在 GCE (A), MWCNT/GCE (B), GR/GCE (C) 和 MWCNT-GR/GCE (D) 上的循环伏安图

由图 2 可见,在裸玻碳电极上,INZ 在研究电位范围内没有明显的氧化还原峰。在 MWCNT/GCE 修饰电极上,INZ 在 0.68 V 左右给出 1 个很小的不可逆氧化峰;在 GR/GCE 修饰电极上,INZ 在 0.47 V 处给出 1 个不可逆氧化峰。而在 MWCNT-GR/GCE 修饰电极上,INZ 在 0.35 V 处给出 1 个尖锐的不可逆氧化峰。通过对比可以看出,INZ 在 MWCNT-GR/GCE 修饰电极上电氧化时过电位更低,电流响应更大,这说明 MWCNT-GR 纳米复合物对 INZ 具有更高的电催化活性,高的电催化活性得益于复合物中碳纳米管和石墨烯的协同作用^[10]。

2.3 pH 值的影响

采用循环伏安法考察了溶液酸度对 INZ 电化行为的影响. 图 3(A) 为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 INZ 在不同 pH 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中的循环伏安图(扫描速率为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). 由图 3 可见, 随 pH 值的增大, INZ 的氧化峰电位逐渐负移, 且氧化峰电位与 pH 值间呈良好的线性关系(见图 3(B)), 线性

方程为 $E_{pa}(\text{mV}) = 579.5 - 51.8 \text{ pH}$, 相关系数 $R = 0.992 0$, 斜率为 $-51.8 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$. 从斜率可知, 参加 INZ 氧化反应的电子数和质子数之比为 1:1, 与理论值接近^[1]. 氧化峰电流随 pH 值的增大先增大后减小(见图 3(C)), 在 pH 值为 4.0 时, INZ 的氧化峰电流最大, 峰形最好, 故选 pH 值为 4.0 的 HAc-NaAc 缓冲溶液为支持电解质溶液.



(A) cyclic voltammograms (B) E_{pa} -pH (C) i_{pa} -pH pH 值 (a ~ e): 3.6 4.0 4.6 5.0 5.6; $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

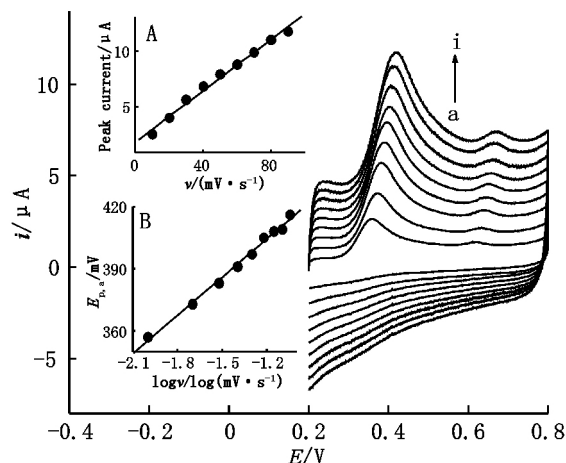
图 3 酸度的影响

2.4 扫描速率的影响

图 4 为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ INZ 在 MWCNT-GR/GCE 修饰电极上于不同扫描速率下的循环伏安图. 由图 4 可见, 随着扫描速率的增加, INZ 的氧化峰电流随之增大. 且在 $10 \sim 90 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的范围内, 峰电流与扫描速率的一次方呈线性关系(见图 4(A)), 线性方程为 $i_p = 1.95 + 0.113 v$, 相关系数 $R = 0.995 0$. 这表明 INZ 在 MWCNT-GR/GCE 上的反应过程为吸附控制过程, 这与文献报道的结果一致^[1]. 另外, 随着电位扫描速率的增大, 氧化峰电位逐渐正移. 且峰电位与电位扫描速率的对数呈线性关系(见图 4(B)), 线性方程为: $E_{pa}(\text{mV}) = 0.478 + 61.4 \lg v$ ($R = 0.996 4$). 对于受吸附控制的完全不可逆电极过程, 峰电位与电位扫描速率间的关系可用下式表示:

$$E_{pa} = E^{0'} + (RT/\alpha nF) \ln(RT k^0/\alpha nF) + (RT/\alpha nF) \ln v,$$

其中 $E^{0'}$ 为式量电位(V); T 为温度(K); α 为电极反应电子传递系数; n 为电子转移数; k^0 为电极反应的速率常数(s^{-1}); F 为法拉第常数. 根据斜率 $= RT/\alpha nF$ 求得 $\alpha n = 1.04$; 对于不可逆过程, α 通常取 0.5, 由此可知异烟肼的电氧化过程有 2 个电子参与. 因此, 异烟肼的氧化是一个 2 电子 2 质子的过程, 这与文献报道的结果一致^[1].



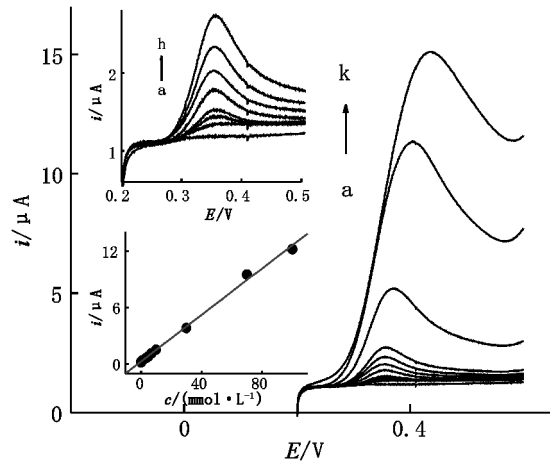
Scan rate (a ~ i): 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

图 4 不同扫速下 INZ 在 MWCNT-GR/GCE 上的循环伏安图

2.5 线性范围、检出限

图 5 为不同浓度的 INZ 在 MWCNT-GR/GCE 修饰电极上的线性扫描伏安图. 在优化条件下, 阳极峰电流与 INZ 的浓度在 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系, 线性方程为 $i_{pa}(\mu\text{A}) = 0.265 + 0.123 c(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 相关系数 $R = 0.998 2$. 检出限 ($S/N = 3$) 为 $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 与文献报道的结果相比(见表 1), MWCNT-GR/GCE 修饰电极用于测定 INZ 具有线性范围宽、检出限低

等特点,这得益于复合物中碳纳米管和石墨烯的协同作用^[10].



$c(a \sim k): 0, 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0, 30.0, 70.0, 100.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

图 5 加入不同浓度 INZ 时的线性扫描伏安图和校正曲线
表 1 不同修饰电极测定 INZ 时的分析性能

Type of electrodes	Linear range/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Detection Limits/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Reference
MWCNT/GCE	$2.0 \times 10^{-6} \sim 2.3 \times 10^{-4}$	9.7×10^{-8}	[1]
MWCNT/GCE	$1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	5.0×10^{-7}	[5]
Polypyrrole/GCE	$4.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-3}$	3.2×10^{-6}	[7]
Au electrode	$4.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-5}$	1.5×10^{-7}	[16]
MWCNT-GR/GCE	$1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$	5.0×10^{-8}	present work

2.6 修饰电极的稳定性、重复性

在优化实验条件下,连续 10 次测定 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 异烟肼的相对标准偏差为 3.2%. 同一批制备的 5 支修饰电极测定 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 异烟肼的相对标准偏差为 5.1%. 室温放置 30 d 后进行重新测试,修饰电极对 INZ 的电流响应几乎不变,表明该修饰电极具有较好的稳定性和重复性.

2.7 干扰实验

电化学检测 INZ 时最主要的干扰物质是样品中共存的易氧化物质如 AA、UA、葡萄糖及 L-半胱氨酸等. 在含有 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DA 的 HAc-NaAc 缓冲溶液(pH 值为 4.0)中考差了一些主要的干扰物质对 INZ 定量测定的时干扰. 结果表明,当相对误差不超过 $\pm 5\%$ 时,50 倍的 L-半胱氨酸、100 倍的 UA、200 倍的 AA、500 倍的葡萄糖不干扰测定. 常见无机离子均不干扰测定.

2.8 样品分析

取异烟肼针剂 1 支,全部转移至 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度. 再准确移取一定量上述样品溶液于 25 mL 容量瓶中,用 HAc-NaAc 缓冲溶液(pH 值为 4.0)定容至刻度. 然后按实验方法用标准曲线法定量测定. 将测定结果换算为原针剂中的含量,6 次平行测定结果的平均值为 $97.5 \text{ mg}/2 \text{ mL}$,与标示量 $100 \text{ mg}/2 \text{ mL}$ 相符,相对标准偏差为 2.2%,加标回收率为 98.5% ~ 101.0%.

3 参考文献

[1] 瞿万云,王宏,吴康兵. 异烟肼在多壁碳纳米管修饰电极上的电化学行为及电化学测定 [J]. 分析化学研究简报, 2005, 33(10): 1431-1434.

[2] Bikash K J, C Retna R. An nanoparticle decorated silicate network for the amperometric sensing of isoniazid [J]. Talanta, 2010, 80: 1653-1656.

[3] 吴春生. 高效液相色谱-蒸发光散射检测器法同时测定烟肼丁醇片中盐酸乙胺丁醇和异烟肼含量 [J]. 中国药业, 2013, 22(19): 38-40.

[4] 马明阳,吕九如. 高碘酸钾-鲁米诺后化学发光的研究: 流动注射——后化学发光法测定异烟肼 [J]. 分析科学学报, 2007, 23(1): 13-16.

[5] Saeed S, Mandana A. Multi-walled carbon nanotube paste electrode for selectrue wltammetric detection of isoniazid [J]. Microchim Acta, 2007, 157: 149-158.

[6] Yang Gongjun, Wang Cunxiao, Zhang Rui, et al. Poly (amidosulfonic acid) modified glassy carbon electrode for-determination of isoniazid in pharmaceuticals [J]. Bioelectrochemistry, 2008, 73: 37-42.

[7] Mir Reza M, Abolghasem J, Karim A Z. Voltammetric behavior and determination of isoniazid in pharmaceuticals by using overoxidized polypyrrole glassy carbon modified electrode [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 589: 32-37.

[8] 简选,于浩,金君,等. 聚 L-组氨酸/石墨烯复合膜修饰电极对多巴胺和尿酸的同时测定 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2013, 37(3): 32-37.

[9] 袁慧珍,宋永海,张梅,等. 磷钼酸/壳聚糖功能化的石墨烯多层膜修饰电极及其电化学行为 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2013, 35(5): 512-516.

[10] Seunghye W, Yang-Rae K, Taek D C, et al. Synthesis of a graphene-carbon nanotube composite and its electrochemical sensing of hydrogen peroxide [J]. Electrochimica Acta, 2012, 59: 509-514.

[11] 赵冬梅,李振伟,刘玲弟,等. 石墨烯/碳纳米管复合材

- 料的制备和应用进展 [J]. 化学学报, 2014, 72(2): 185-200.
- [12] William S H, Richard E O. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [13] 邱军, 王建国, 屈泽华, 等. 氧化处理方法与多壁碳纳米管表面羧基含量的关系 [J]. 新型碳材料, 2006, 21(3): 270-272.
- [14] 刘杨, 崔岫, 薛晓蕾, 等. 多壁碳纳米管的纯化研究 [J]. 化学研究与应用, 2001, 13(6): 650-652.
- [15] Wang Zhijuan, Zhou Xiaozhu, Zhang Juan, et al. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase [J]. Journal of Physical Chemistry, 2009, 113(32): 14071-14075.
- [16] Xia Haoyun, Hu Xiaoya. Determination of isoniazid using a gold electrode by differential pulse voltammetry [J]. Analytical Letters, 2005, 38(9): 1405-1414.

The Electrochemical Detection of Isoniazid on a MWCNT/Graphene Composite Film Modified Electrode

LIU Ran-tong, ZHENG Xiao-chen, JIN Jun, JIAN Xuan, YU Hao*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an Shangxi 716000, China)

Abstract: The multi-walled carbon nanotube/graphene composite (MWCNT-GR) were synthesized by using hydrazine as a reduction agent. Based on this, a MWCNT-GR composite film modified glass carbon electrode (MWCNT-GR/GCE) was fabricated. The electrochemical behavior of isoniazid (INZ) on this modified electrode was investigated carefully. The results showed that an irreversible oxidation peak at 0.35 V of ING was observed on cyclic voltammograms in HAc-NaAc buffer solution (pH 4.0). The linear range for determination of INZ by LSV was $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ with the detection limit of $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$). Finally, this method was successfully employed to determine isoniazid in injection.

Key words: multi-walled carbon nanotube; graphene; chemically modified electrode; isoniazid

(责任编辑: 刘显亮)