

纳米铂-石墨烯修饰电极测定氧氟沙星

冯丽敏¹,薛强^{2*},李文博¹,许伟伟¹,贺小桐¹,李文婷¹

(1. 自然资源部国土(耕地)生态监测与修复工程技术创新中心,江苏省地质调查研究院,
江苏南京 210018;2. 中国地质大学(北京)水资源与环境工程北京市重点实验室,北京 100083)

摘要:采用多电位阶跃法将铂纳米颗粒(PtNPs)沉积于石墨烯(Gr)修饰的玻碳电极(GCE)表面,制备PtNPs/Gr/GCE修饰电极,用于测定氧氟沙星(OFL),并考察OFL在该修饰电极上的电化学行为。通过优化试验条件,方法分别在0.75 μmol/L~50 μmol/L和75 μmol/L~250 μmol/L范围内线性良好,检出限为0.02 μmol/L。将PtNPs/Gr/GCE修饰电极用于实际自来水和地下水样品测定,结果均为未检出,加标回收率为95.3%~102%,RSD为1.0%~2.8%。

关键词:氧氟沙星;铂纳米颗粒;石墨烯;差分脉冲伏安法;修饰电极;水质

中图分类号:O657.1 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2024)06-0054-04

Determination of Loxacin by Platinum Nanoparticles-Graphene Modified Electrode

FENG Limin¹, XUE Qiang^{2*}, LI Wenbo¹, XU Weiwei¹, HE Xiaotong¹, LI Wenting¹

(1. Technology Innovation Center for Ecological Monitoring & Restoration Project on Land(Arable), Ministry of Natural Resources, Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210018, China; 2. Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: A method for the determination of ofloxacin(OFL) by PtNPs/Gr/GCE modified electrode prepared by depositing platinum nanoparticles(PtNPs) on the surface of glassy carbon electrode(GCE) modified with graphene(Gr) was established using multi-potential step method. The electrochemical behavior of OFL on the modified electrode was studied. By optimizing the experimental conditions, the method had good linearity in the ranges of 0.75 μmol/L~50 μmol/L and 75 μmol/L~250 μmol/L. The detection limit was 0.02 μmol/L. Applying PtNPs/Gr/GCE modified electrode in determining practical tap water and groundwater samples, the results were not detected. The spiked recoveries were from 95.3% to 102%, and the relative standard deviations were from 1.0% to 2.8%.

Key words: Ofloxacin; Platinum nanoparticles; Graphene; DPV; Modified electrode; Water quality

氧氟沙星(OFL)属合成类喹诺酮类抗菌药物,主要通过抑制DNA回旋酶的合成和复制导致细菌死亡^[1],在临床抗感染治疗上具有抗菌广谱、抗菌作用强等优越性。在许多国家,OFL是使用量最多的药物之一,已被广泛应用于治疗人和动物的常见疾病。近年来,在国内外环境样品如土壤、地下水巾均检测出不同浓度的OFL^[2-3]。进入环境中的OFL对生态系统中的生物会造成潜在的威胁,也会通过食物链富集对人体产生极大危害,如毒性效

应、抗药细菌的产生及过敏反应等^[4-6]。常见的OFL检测方法主要有高效液相色谱法^[7]、分光光度法^[8]、毛细管电泳法^[9]和电化学检测法^[10-12]等。电化学方法简单快速、灵敏度高,尤其是基于纳米

收稿日期:2023-11-08;修订日期:2024-10-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41731282);北京市自然科学基金资助项目(8182049)

作者简介:冯丽敏(1991—),女,河南禹州人,工程师,硕士,研究方向为水文地球化学。

*通信作者:薛强 E-mail: xueqiang@cugb.edu.cn

材料的电化学传感器^[13],在OFL的分析检测领域占据着重要地位。

石墨烯(Gr)具有比表面积大、导电性强的特点^[14],铂纳米颗粒(PtNPs)具有杰出的电子传递能力、高化学稳定性和低电子阻力,二者在传感器和催化领域均发挥着重要作用^[15-16]。在Gr修饰的玻碳电极(GCE)上电沉积PtNPs,制备成的PtNPs/Gr/GCE修饰电极对OFL表现出优秀的电催化性能,将该修饰电极用于测定环境样品中OFL,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

三电极系统,包括GCE($\Phi=2\text{ mm}$)、铂丝对电极和Ag/AgCl参比电极,天津艾达恒晟公司;CHI 660D型电化学工作站,上海辰华仪器公司;SU8010型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;550i型能谱仪(EDS),日本日立公司;Arium 611 DI型超纯水器,德国赛多利斯公司。

OFL(99.8%),德国Dr. Ehrenstorfer公司;1.0 g/L的Gr分散液,南京先丰纳米材料公司; H_2PtCl_6 ,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 及其他试剂均为分析纯。不同pH值的PBS缓冲溶液由0.2 mol/L Na_2HPO_4 和0.2 mol/L NaH_2PO_4 溶液按不同比例混合配制。

1.2 样品采集与保存

水样采集参考《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164—2020),取样前褐色玻璃瓶在实验室用自来水、乙醇和去离子水分别清洗3遍后于150℃下烘干。水样采集后密闭避光冷藏(4℃)保存,若不能及时分析,则最多保存7 d。

1.3 PtNPs/Gr/GCE修饰电极的制备

GCE分别用1.0 μm 、0.3 μm 、0.05 μm 的 Al_2O_3 在鹿皮上抛光至镜面,在水和乙醇溶液中交替超声清洗,再用水清洗干净,氮气吹干备用。取4.0 μL 经超声分散均匀的0.1 g/L Gr分散液滴涂在GCE上,于烘箱中55℃下烘干,得到Gr/GCE。再将Gr/GCE置于含有5.0 mmol/L H_2PtCl_6 的0.1 mol/L KCl溶液中,采用多电位阶跃法,以0.5 V 2 s、-0.5 V 10 s定义为1个圈,连续电沉积10圈后取出,用水清洗、干燥,得到PtNPs/Gr/GCE修饰电极。

1.4 OFL的测定

以差分脉冲伏安法(DPV)在pH值为5.5的PBS溶液中定量分析OFL,控制电位在0 V~+1.2 V之间,电势增量0.008 V,脉冲幅度0.05 V,脉冲周期0.5 s,采样宽度0.016 7 s,静置时间2 s,OFL氧化峰电位为+0.96 V。

2 结果与讨论

2.1 修饰材料的表征

采用SEM对修饰材料的微观形貌进行表征,Gr和PtNPs/Gr的SEM表征分别见图1(a)(b)。由图1(a)可见,Gr显示具有典型的层状褶皱形结构,可以增大电极的比表面积。由图1(b)可见,Gr聚合PtNPs后,球形状的PtNPs良好地分散于Gr层片上,直径在40 nm~60 nm之间。通过EDS进一步表征PtNPs/Gr复合材料的元素组成,发现Pt元素质量占总元素质量的8.6%,验证了PtNPs已成功聚合在Gr层片上。

2.2 修饰电极的表征

分别将裸GCE电极和Gr/GCE、PtNPs/Gr/GCE修饰电极置于含有5.0 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的KCl(1.0 mol/L)溶液中,通过交流阻抗试验,得到各电极上的电化学阻抗表征谱图,并拟算出裸GCE电极和Gr/GCE、PtNPs/Gr/GCE修饰电极的阻抗值分别为5.0 k Ω 和2.2 k Ω 、0.3 k Ω ,表明Gr和PtNPs的协同作用可以提高传感器界面电子传递速度。

将裸GCE电极和Gr/GCE、PtNPs/Gr/GCE修饰电极分别置于含有5.0 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的KCl(1.0 mol/L)溶液中,得到一系列循环伏安图(CV)。裸GCE的CV曲线呈现出一对明显的氧化还原峰,峰电位差(ΔE_p)为0.18 V。当GCE电极修饰上Gr后,峰电流增大, ΔE_p 减小到0.13 V,

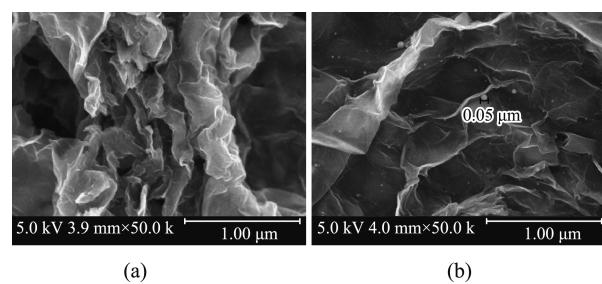


图1 Gr和PtNPs/Gr的SEM表征

Fig. 1 SEM characterization of Gr and PtNPs/Gr

继续电沉积 PtNPs 后, 峰电流进一步增大, ΔE_p 也减小到 0.09 V。按照 Randles-Sevcik 方程^[17] [见式(1)], 计算出裸 GCE 电极和 PtNPs/Gr/GCE 修饰电极的有效面积分别为 0.013 cm^2 和 0.022 cm^2 , 修饰后有效面积增大了近 1 倍, 这些数据均表明 Gr 和 PtNPs 的复合修饰材料具有优异的电化学性能, 并增强了电子的传递。

$$I_p = \pm (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C \nu^{1/2} \quad (1)$$

式中: I_p 为峰电流, A; n 为转移电子数; A 为电活性面积, cm^2 ; D 为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 在 1.0 mol/L KCl 溶液中的扩散系数, $7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$; ν 为扫速, V/s ; C 为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 浓度, mol/cm^3 。

2.3 OFL 在 PtNPs/Gr/GCE 修饰电极上的电化学响应

裸 GCE 电极和 Gr/GCE、PtNPs/Gr/GCE 修饰电极在 pH 值为 5.5、含有 $25 \mu\text{mol/L}$ OFL 的 PBS 溶液 (0.2 mol/L) 中的 DPV 对比结果见图 2。由图 2 可见, 与 Gr/GCE 修饰电极和裸 GCE 电极相比, PtNPs/Gr/GCE 修饰电极对 OFL 表现出极强的电化学响应, 峰电流显著提高。扣除背景值后, 3 种电极的峰电流依次为 $0.219 \mu\text{A}$ 、 $0.950 \mu\text{A}$ 、 $1.632 \mu\text{A}$, 通过 PtNPs/Gr/GCE 修饰电极的电流是裸 GCE 电极的 7.45 倍, 且峰电位相对负移了 0.018 V 。Gr 良好的导电性、大的比表面积和 PtNPs 高的催化性能可协同促进电子的转移, 表明 PtNPs/Gr/GCE 修饰电极可用于 OFL 的高灵敏分析。

2.4 测定条件优化

研究发现, 当 Gr 和 H_2PtCl_6 分别在 $0.05 \text{ g/L} \sim 0.1 \text{ g/L}$ 和 $1.0 \text{ mmol/L} \sim 5.0 \text{ mmol/L}$ 范围内时, OFL 在 PtNPs/Gr/GCE 修饰电极上的峰电流不断提高, 分别在 0.1 g/L 和 5.0 mmol/L 时达到最大。而当 Gr 和 H_2PtCl_6 分别在 $0.1 \text{ g/L} \sim 0.5 \text{ g/L}$ 和

$5.0 \text{ mmol/L} \sim 10.0 \text{ mmol/L}$ 范围内时, 峰电流则逐渐减小, 这是由于修饰材料浓度过大阻碍了电子在电极表面的传递。故确定 Gr 和 H_2PtCl_6 分别为 0.1 g/L 和 5.0 mmol/L 。

试验分别考察了 pH 值在 $3.0 \sim 7.0$ 范围内, PtNPs/Gr/GCE 修饰电极测定 OFL 峰电流的变化曲线。结果表明, 随着 pH 值的增大, OFL 峰电流先逐渐增大, 在 pH 值为 5.5 时达到最大值, 而 pH 值继续增大, 峰电流则逐渐减小。故确定缓冲溶液的最优 pH 值为 5.5。此外, 峰电位 E_p 随着 pH 值增大发生负移, 这主要是由于氢离子参与了电极反应过程。

采用 CV 方法研究了不同扫速对 OFL 峰电流的影响。结果表明, 随着扫速的增加, OFL 氧化峰电流逐渐增大, 扫速在 $25 \text{ mV/s} \sim 225 \text{ mV/s}$ 范围变化时, 其峰电流 I_p 与 ν 呈良好的线性关系, 线性方程为 $I_p = 0.698 6 \nu^{1/2} - 0.400 6 (R^2 = 0.992 3)$, 表明 OFL 在 PtNPs/Gr/GCE 电极上的反应过程主要受扩散作用控制。

2.5 方法效能验证

配制 OFL 的 $0.75 \mu\text{mol/L}$ 、 $1 \mu\text{mol/L}$ 、 $2.5 \mu\text{mol/L}$ 、 $5 \mu\text{mol/L}$ 、 $10 \mu\text{mol/L}$ 、 $25 \mu\text{mol/L}$ 、 $35 \mu\text{mol/L}$ 、 $50 \mu\text{mol/L}$ 、 $75 \mu\text{mol/L}$ 、 $85 \mu\text{mol/L}$ 、 $100 \mu\text{mol/L}$ 、 $125 \mu\text{mol/L}$ 、 $150 \mu\text{mol/L}$ 、 $200 \mu\text{mol/L}$ 、 $225 \mu\text{mol/L}$ 、 $250 \mu\text{mol/L}$ 的标准系列, 在最优试验条件下, 分别用 PtNPs/Gr/GCE 修饰电极进行 DPV 分析。以浓度为横坐标, 对应的峰电流响应值为纵坐标绘制标准曲线。OFL 分别在 $0.75 \mu\text{mol/L} \sim 50 \mu\text{mol/L}$ 和 $75 \mu\text{mol/L} \sim 250 \mu\text{mol/L}$ 范围内线性良好, 得到对应的线性回归方程分别为 $I_p = -0.013 9 + 0.057 9 C (R^2 = 0.998 6)$ 和 $I_p = 2.872 3 + 0.008 5 C (R^2 = 0.997 5)$ 。

依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020), 按照样品分析的全部步骤做空白试验, 平行测定 8 次。将各测定结果换算为样品中 OFL 的浓度, 计算 8 次平行测定的标准偏差 S 为 $0.008 \mu\text{mol/L}$, 按公式 $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S (t \text{ 取值 } 2.998)$ 计算得到方法检出限为 $0.02 \mu\text{mol/L}$ 。

2.6 方法的选择性、重现性和稳定性

对超纯水做加标回收试验, 恩诺沙星、氯霉素、林可霉素、强力霉素、土霉素和金霉素的加标量均为 $20 \mu\text{mol/L}$, 分别将 PtNPs/Gr/GCE 修饰电极置于上述各加标样中测定。按 1.4 所述测定, 与含有

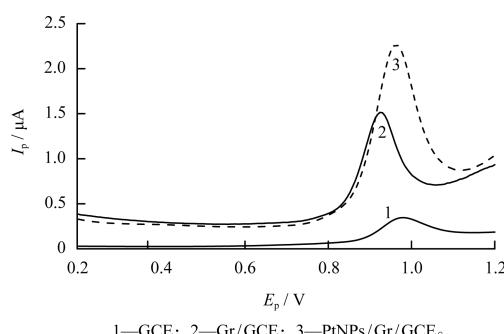


图 2 DPV 曲线

Fig. 2 DPV curves of OFL on the three electrodes

同等浓度的 OFL 标准溶液相比,修饰电极在其他抗生素溶液中均未出现与 OFL 峰电位近似且明显的氧化峰电流,表明该修饰电极对 OFL 的检测具有较高的选择性。7 支同样条件下制备的修饰电极测定 20 μmol/L 的 OFL, 测定结果的 RSD 为 3.9%, 重复性较好。同一传感器连续 7 次测定结果的 RSD 为 4.4%, 表明 PtNPs/Gr/GCE 传感器具有良好的稳定性。

2.7 实际样品测定

取中国地质大学(北京)的地下水及自来水作为实际样品, 样品经 0.45 μm 滤膜过滤, 按 1.4 所述测定, 并采用标准加入法做两个浓度水平(10 μmol/L、25 μmol/L)的加标回收试验, 平行试验 3 次。结果表明, 地下水和自来水中 OFL 均为未检出, 加标回收率为 95.3% ~ 102%, RSD 为 1.0% ~ 2.8%。

3 结语

在 Gr 修饰的 GCE 上电沉积 PtNPs, 构建了 PtNPs/Gr/GCE 修饰电极, 该修饰方法不仅增大了电极的比表面积, 还提高了电催化性能, 加快了电子在电极界面上的传递速率。在最优条件下, PtNPs/Gr/GCE 修饰电极对 OFL 的检测展现出较宽的线性范围和较低的检出限。该修饰电极具有灵敏度高、稳定性和重现性良好等优点, 为 OFL 的快速检测提供了一个新的思路。

〔参考文献〕

- [1] IMAMURA M, SHIBAMURA S, HAYAKAWA I, et al. Inhibition of DNA gyrase by optically active ofloxacin [J]. Antimicrob Agents Ch., 1987, 31(2): 325~327.
- [2] LYU J, YANG L S, ZHANG L, et al. Antibiotics in soil and water in China—A systematic review and source analysis [J]. Environ Pollut., 2020, 266(1): 115147.
- [3] LI Z, LI M, ZHANG Z Y, et al. Antibiotics in aquatic environments of China: A review and meta-analysis [J]. Ecotox. Environ. Safe., 2020, 199(11): 110668.
- [4] LI J Y, WEN J, CHEN Y Q, et al. Antibiotics in cultured fresh-
- water products in Eastern China: Occurrence, human health risks, sources, and bioaccumulation potential [J]. Chemosphere, 2021, 264: 128441.
- [5] 吴语, 闫万洋, 贾国正, 等. MIP 技术在水环境抗生素检测中的应用研究进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2023, 35(6): 10~14.
- [6] 袁孝康, 付绿倩, 陈华林, 等. 水产养殖中抗生素污染治理研究进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2023, 35(4): 1~6.
- [7] 张川, 胡冠九, 孙成. UPLC-ESI-MS/MS 法同时测定水中 7 种抗生素 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(3): 37~40.
- [8] 张利文, 董德明, 郭志勇, 等. 荧光分光光度法测定水样中氧氟沙星的含量 [J]. 科学技术与工程, 2016, 16(18): 111~115.
- [9] ZHOU J J, XU Z Q. Simultaneous separation of 12 different classes of antibiotics under the condition of complete protonation by capillary electrophoresis-coupled contactless conductivity detection [J]. Anal. Methods, 2022, 14(2): 174~179.
- [10] 王朝琳, 魏友利, 李薇, 等. 基于氧化锌/碳纳米纤维材料的氧氟沙星电化学传感器的构建及应用 [J]. 分析试验室, 2022, 41(2): 171~174.
- [11] 朱艳琼, 杨光, 韩宝三, 等. 碳纳米纤维负载金纳米粒子用于氧氟沙星的电分析检测 [J]. 分子科学学报, 2018, 34(4): 338~342.
- [12] 曹功勋, 刘翠娥, 满珊, 等. 基于 Au@ N-CDs 纳米复合材料电化学传感器检测左氧氟沙星 [J]. 分析科学学报, 2022, 38(4): 405~412.
- [13] 王依婷, 孙立震, 王思森, 等. 多壁碳纳米管修饰的分子印迹电极测定双酚 A [J]. 环境监测管理与技术, 2023, 35(4): 45~48.
- [14] 王玲, 刘远方, 高一帆, 等. 基于石墨烯/聚半胱氨酸的表面吸附和电化学催化高灵敏检测色氨酸 [J]. 分析试验室, 2022, 41(5): 552~557.
- [15] 王璐, 卫应亮, 王安亭. 铂纳米颗粒-甘氨酸功能化石墨烯电化学传感器的制备及在大豆苷元分析中的应用 [J]. 化学研究与应用, 2023, 35(5): 1082~1088.
- [16] LUAN F, WANG Y F, ZHANG S, et al. Facile synthesis of a cyclodextrin-metal organic framework decorated with Ketjen Black and platinum nanoparticles and its application in the electrochemical detection of ofloxacin [J]. Analyst, 2020, 145(5): 1943~1949.
- [17] LIU Y, SHE P, GONG J, et al. A novel sensor based on electrode-deposited Au-Pt bimetallic nano-clusters decorated on graphene oxide (GO)-electrochemically reduced GO for sensitive detection of dopamine and uric acid [J]. Sensor. Actuat. B-Chem., 2015, 221: 1542~1553.

启事

本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据-数字化期刊群、重庆维普中文科技期刊数据库, 凡被录用的稿件将同时在相关数据库产品中进行网络出版或提供信息服务, 其作者著作权使用费与本刊稿酬一并支付。如作者不同意将文章编入数据库, 请在来稿中注明, 本刊将做适当处理。