

# 对乙酰氨基酚在PCMC/GCE上的电化学行为和直接检测

陈 娇, 冀珊珊, 高 阳, 李盼盼, 郭 娇, 邵贝贝, 商艳芳, 张跃华\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年8月17日; 录用日期: 2023年11月3日; 发布日期: 2023年11月14日

## 摘 要

以胡萝卜为碳源, 氢氧化钾为活化剂, 制备生物质碳材料(PCMC)。以PCMC修饰玻碳电极, 用于对乙酰氨基酚的测定。结果表明: 在 $0.01 \mu\text{M}$ ~ $50 \mu\text{M}$ 范围内, 对乙酰氨基酚的浓度与电流呈现良好的线性关系, 检测限为 $6.18 \text{ nM}$ 。可能是由于活化剂氢氧化钾的引入, 与部分生物质碳反应, 使得材料的比表面积增大, 结合的位点增多, 从而增强了对对乙酰氨基酚的电化学响应。

## 关键词

多孔碳, 电化学, 传感器, 对乙酰氨基酚

# Electrochemical Behavior and Direct Detection of Acetaminophen on PCMC/GCE

Jiao Chen, Shanshan Ji, Yang Gao, Panpan Li, Jiao Guo, Beibei Shao, Yanfang Shang, Yuehua Zhang\*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 17<sup>th</sup>, 2023; accepted: Nov. 3<sup>rd</sup>, 2023; published: Nov. 14<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

Biomass carbon material (PCMC) was prepared with carrot as carbon source and potassium hydroxide as activator. The PCMC modified electrode was prepared for the determination of acetaminophen. The results showed that the concentration of acetaminophen showed a good linear relationship with the current in the range of  $0.01 \mu\text{M}$ ~ $50 \mu\text{M}$ , and the detection limit was  $6.18 \text{ nM}$ . It

\*通讯作者。

文章引用: 陈娇, 冀珊珊, 高阳, 李盼盼, 郭娇, 邵贝贝, 商艳芳, 张跃华. 对乙酰氨基酚在 PCMC/GCE 上的电化学行为和直接检测[J]. 物理化学进展, 2023, 12(4): 246-253. DOI: 10.12677/japc.2023.124026

might be ascribed to the reaction between activator potassium hydroxide and biomass carbon, which increased the specific surface area of the material and the number of binding sites, thus enhanced the electrochemical response to acetaminophen.

## Keywords

Porous Carbon, Electrochemistry, Sensor, Acetaminophen

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

扑热息痛是一种退烧和缓解疼痛的药物, 主要成分是对乙酰氨基酚(APAP), 可用于治疗成人和儿童的发烧、神经痛和关节炎等病症[1]。据报道, 每年以片剂、糖浆和注射剂的形式消耗的 APAP 大约 3~3.5 万吨之多。然而, 过量消耗 APAP 产生排放问题, 导致严重的水污染[2]。更值得注意的是, 其在水中的自然降解会产生有害化合物, 人体摄入会引发急性肝肾衰竭, 甚至会导致人类、动物或其他水生生物死亡。例如, APAP 通过水解而产生的 4-氨基苯酚对肾脏的毒害效果明显, 甚至会导致肾脏畸形[3]。因此, 对人类体液和环境中的 APAP 的检测关乎人类健康。目前的检测的技术有质谱[4]、滴定[5]、电泳[6]、高效液相色谱[7]、化学发光[8]、电化学[9]和光电化学传感器[10]等。在这些方法中, 电化学传感法由于其高效、低成本、便携、灵敏和小巧等优点而前景广阔。

在电化学传感器的构建过程中, 修饰电极的材料选择是十分重要的。通常使用的材料有金属、金属氧化物、导电聚合物或不同的纳米碳等[11]。Campos 等[12]制备了尺寸较大的碳球壳, 将这些碳球壳均匀地涂在玻碳电极上, 用于构建高效的电化学传感器检测汗液、唾液和尿液中的 APAP, 结果令人满意。Kushwaha 的课题组[13]采用壳聚糖接枝聚苯胺包裹氧化铁来研究扑热息痛的电化学传感。线性范围是 5  $\mu\text{M}$ ~100  $\mu\text{M}$ , 检测限为 5.7  $\mu\text{M}$ 。虽然先前制备的多孔碳材料效果不错, 但也有一些优缺点, 如稳定性和再现性稍差。通过控制材料的尺寸, 对材料复合、掺杂加以改善。具有纳米颗粒的复合材料提高了功能性、灵活性和相互作用等特性[14]。

本工作中, 以胡萝卜为碳前驱体, 采用化学活化法制备的多孔碳 PCMC。活化剂是 KOH, 可以与碳反应, 刻蚀部分碳骨架, 生成的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  并不稳定, 分解产生  $\text{CO}_2$  帮助造孔, 增加了材料的比表面积。通过条件优化, 得到了一种能检测 APAP 的化学修饰电极。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂及仪器

对乙酰氨基酚购于阿拉丁化学试剂公司。实验涉及的其他化学品均为分析纯, 直接使用。实验过程中去离子水来自 UIUPURE (UPC-I-10T) 系统。

实验使用的是上海辰华 CHI660E 电化学工作站。在室温下(约 300 K), 在含有 10 mL PBS 溶液的电解槽中进行。采用传统三电极系统, 工作电极为裸或修饰的玻碳电极(上海辰华,  $d = 3 \text{ mm}$ ), 对电极选取铂丝, 参比电极则是饱和甘汞电极。用 pH-3c 数字 pH 计(上海雷磁)测量缓冲液的 pH 值。X 射线光电子能谱(XPS)在扫描 X 射线微探针 PHI Quantera II (Ulvac-PHI, INC)和 C60 枪上进行。用 X 射线衍射仪(XRD,

Bruker-D8-advance, Cu  $k\alpha$  辐射  $k = 0.15418$  nm)和拉曼光谱仪(Raman, Renishaw invia)研究了其结构。用扫描电子显微镜(SEM, Gemini SEM 300)和透射电子显微镜(TEM, je-2100hr)对其形貌进行了表征。BET 测量由 TriStar II 3020 Version 3.02 (Micromeritics Instrument Corporation)执行。

## 2.2. 修饰电极的制备

将胡萝卜洗净切成 1 立方厘米左右的小块,放入烘箱中  $120^\circ\text{C}$  干燥 36 h。将干燥的胡萝卜用研钵碾碎,过筛备用。称取一定质量的 KOH 也用研钵碾碎,按照质量比 KOH:C = 3:1 的放置在瓷舟中,在氮气环境下,管式炉中进行直接碳化。升温速率为  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ ,氮气的流速为  $15\text{ mL min}^{-1}$ 。碳化结束先后用 2 M HCl 和超纯水清洗 3 次,干燥 24 h。将制备的材料命名为 PCMC,取 5 mg 超声分散到 5 mL DMF 中。经优化,最佳的修饰量为  $5\ \mu\text{L}$ 。控制其它因素不变,将不加入 KOH 制得的材料记作未活化 PCMC。

将  $5\ \mu\text{L}$  浓度为  $1\text{ mg mL}^{-1}$  的 PCMC 均匀悬液滴到抛光后的玻碳电极上,室温下干燥备用。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. PCMC 的表征

图 1(a)、图 1(b)分别为扫描电镜与透射电镜图。显示 PCMC 呈片状结构。

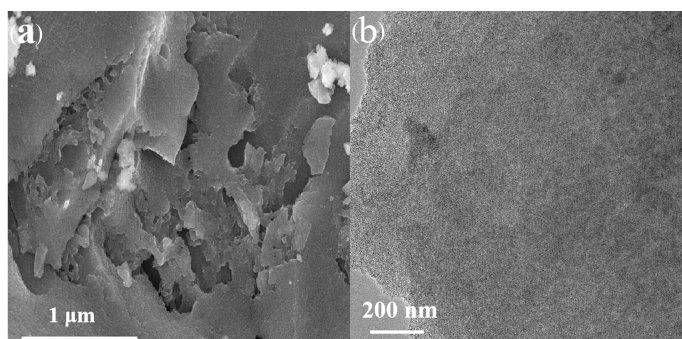


Figure 1. (a) SEM and (b) TEM of PCMC

图 1. PCMC 的(a) 扫描电镜和(b) 透射电镜

扫描电镜图可以看到材料表面的褶皱和塌陷,这样疏松的结构有利于目标分析物从缓冲溶液中吸附到电极表面。透射电镜图进一步确认 PCMC 为具有多孔形态的非均匀结构。这种结构有大的比表面积,以便更好地用于传感。透射电镜图中可以观察到片状碳的厚薄不均一,孔隙分布均匀。

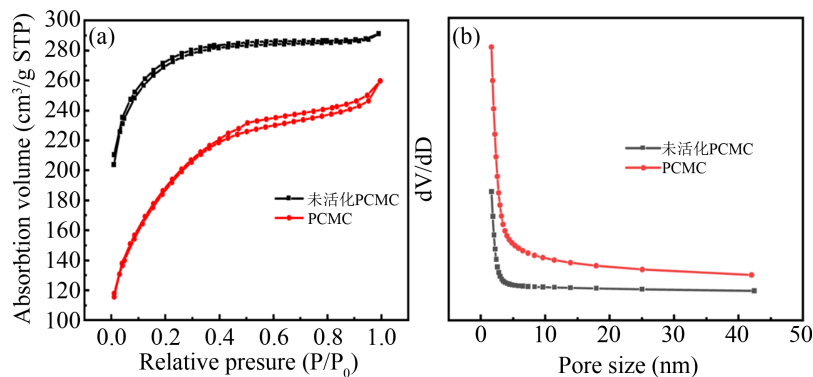


Figure 2. (a)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms; (b) Pore size distribution

图 2. (a) 氮气吸附-解吸等温线和; (b) 孔径分布图

图 2(a), 从氮气吸附和脱附等温线来看, 无论活化与否, 均为可逆吸附, 材料以微孔结构为主。图 2(b) 为孔径分布图, 经测试得平均孔径分别为 1.82 nm 和 1.12 nm。比表面积分别为  $251.51 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  和  $640.12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 。比表面积大可能是分子内氢键的相互作用, 保证了结构的稳定性, 改善了 2 维的平面化程度, 增大活性面积。

PCMC 和未活化 PCMC 的 XRD 曲线如图 3 所示。峰的演化表明, 活化剂 KOH 的加入, 对 PCMC 的 002 和 100 晶面影响不大。材料仍以无定形为主。

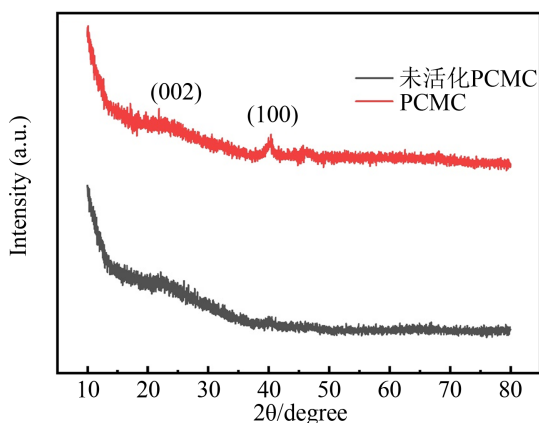


Figure 3. XRD patterns of PCMC and unactivated PCMC

图 3. PCMC 和未活化 PCMC 的 XRD 图谱

图 4 为 PCMC 的 XPS 图。XPS 的图谱表明材料表面氧含量较低, C 主要以 C=C-C、C-O、C-N 等形式存在, O 主要以水, 酚羟基, 羧基羧基等形式存在。

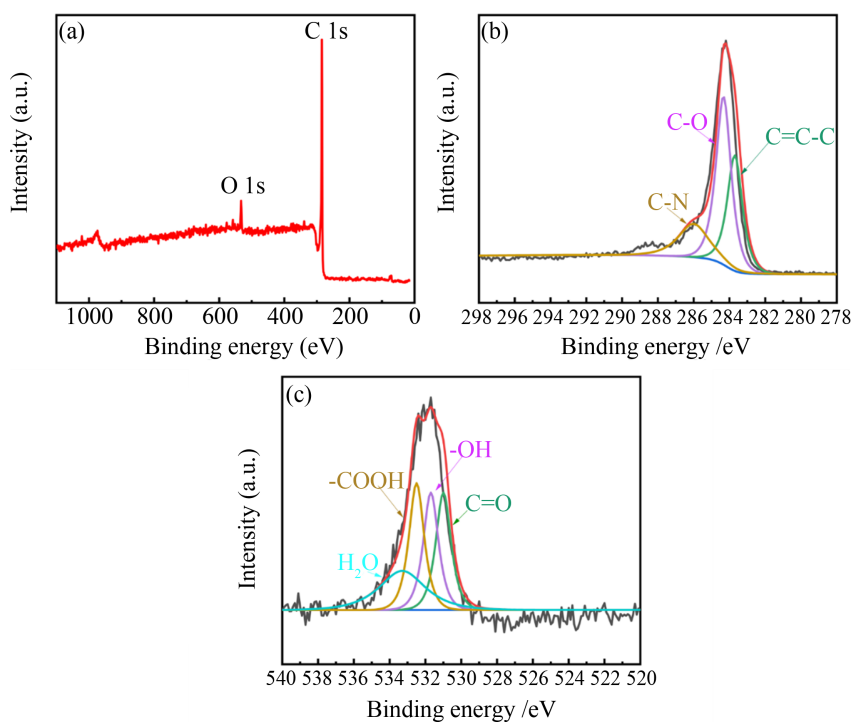
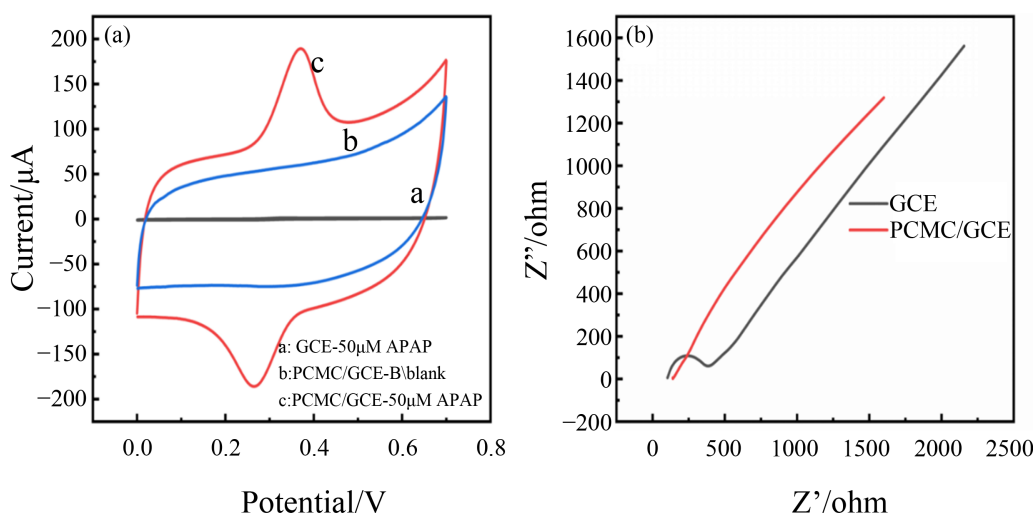


Figure 4. (a) XPS spectra of PCMC; (b) XPS C 1s spectra of PCMC; (c) XPS O 1s spectra of PCMC

图 4. (a) PCMC 的 XPS 图; (b) C 1s 的分峰图和(c) O 1s 的分峰图

### 3.2. 不同电极的电化学行为研究

以循环伏安法(CV)研究了 APAP 在不同电极上的电化学响应。如图 5(a)所示, APAP 在裸 GCE 上的氧化还原峰非常弱峰(曲线 a), PCMC 修饰的 GCE 表现出一对明显的氧化还原峰, 对应于 APAP 的氧化(0.35 V)和还原(0.25 V) (曲线 c), 修饰后电极在不含 APAP 的 PBS 中没有任何峰出现(曲线 b)。此外, 当制备的 PCMC 被修饰到 GCE 表面时, 这对氧化还原峰的电流响应也大大增加, 且背景电流也有一定程度的增加, 这可能是由于 PCMC 的大表面积和更好的电导率。PCMC 能进一步增加 APAP 的电极反应的原因主要是由于两个方面。首先, APAP 在 PCMC/GCE 上, 可能发生表面包膜行为与单层吸附的结合过程。因此, PCMC 可以在电极表面吸附更多的 APAP 分子, 从而获得更高的灵敏度[15]。其次, 将 PCMC 引入电极表面可以通过在多孔碳和 APAP 分子之间形成超分子配合物来提高检测灵敏度[16]。因此, PCMC/GCE 为对 APAP 的电化学测量提供了一个优越的反应界面。



**Figure 5.** (a) Cyclic voltammety of the PCMC/GCE and GCE in PBS containing 50  $\mu\text{M}$  APAP; (b) Nyquist plots of impedance spectra of different electrodes

**图 5.** (a) 修饰电极 PCMC/GCE 与裸电极 GCE 在 50  $\mu\text{M}$  APAP 的 PBS 中的 CV 图; (b) 不同电极的交流阻抗图

使用电化学阻抗谱(EIS), 在含 5 mM  $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  的 0.1 M 氯化钾溶液中, 研究了裸 GCE 和 PCMC/GCE 的电子转移能力。如图 5(b)所示, 与 GCE 电极相比, PCMC/GCE 的  $R_{ct}$  值非常小, 这主要是因为 PCMC 纳米材料具有较大的比表面积, 因而具有较高的电子转移能力。

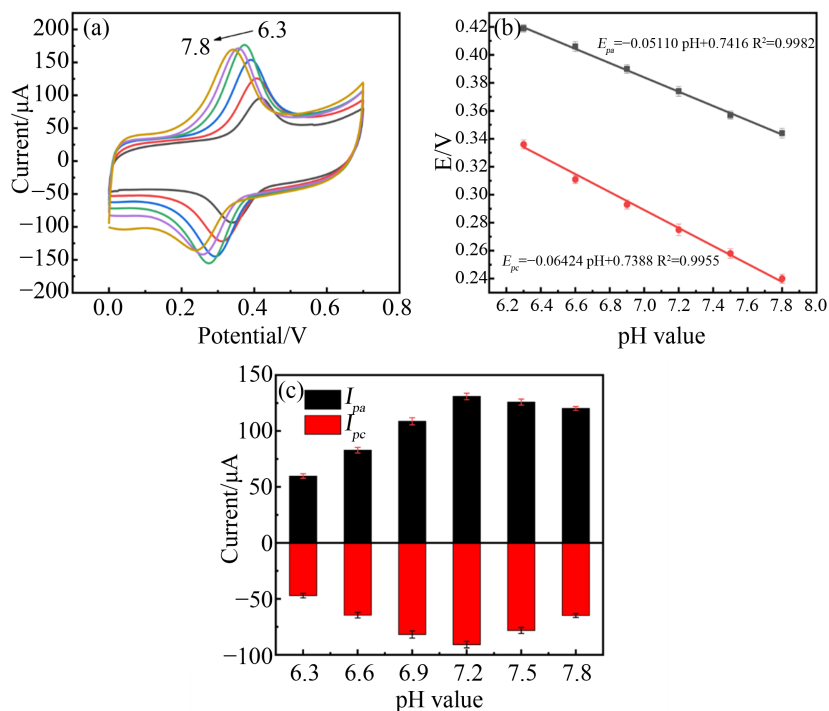
### 3.3. pH 的影响

图 6(a)为 PCMC 修饰的 GCE, 在不同 pH 的 PBS 溶液(6.3~7.8)中, APAP 的循环伏安曲线。可以看到, 随着 pH 值的增加, APAP 的氧化和还原电位都负移, 这表明 APAP 的电化学反应涉及质子的转移。如图 6(b)所示, 峰电位与 pH 的线性关系经拟合为:

$$E_{pa} = -0.05110 \text{ pH} + 0.7416 \quad R^2 = 0.9982 \quad (1)$$

$$E_{pc} = -0.06424 \text{ pH} + 0.7388 \quad R^2 = 0.9955 \quad (2)$$

其斜率值与 Nernst 方程得出的理论值非常接近[17], 表明 APAP 的氧化还原是一个伴随着等质子和等电子的过程。此外, 图 6(c)说明了氧化峰电流与 pH 值之间的关系。峰电流在 6.3~7.2 之间增加, 在 7.2~7.8 之间减小。因此, 选择 pH = 7.2 来测量 APAP。



**Figure 6.** (a) CVs of PCMC/GCE in 0.2 M PBS with different pH containing 50  $\mu\text{M}$  APAP; (b) Effect of pH value on the peak potentials; (c) Effect of pH value on the peak currents. Scan rate:  $100 \text{ mV s}^{-1}$

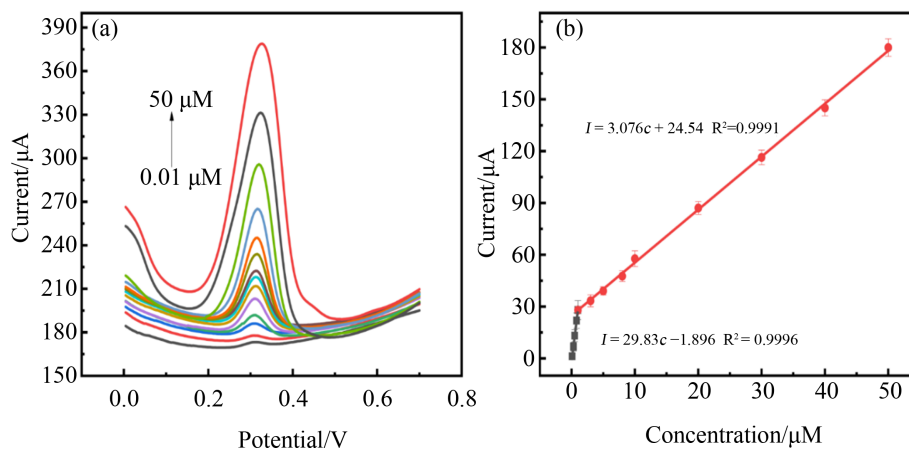
**图 6.** 在不同 pH 的 0.2 M PBS 溶液中, (a) 50  $\mu\text{M}$  APAP 在 PCMC/GCE 上的 CV 曲线; (b) pH 值对峰电位的影响; (c) pH 值对峰电流的影响; 扫描速率:  $100 \text{ mV s}^{-1}$

### 3.4. APAP 的定量检测

为了研究 PCMC/GCE 的传感性能, 我们采用 DPV 进行定量分析。图 7(a) 为在最优化的实验参数下, 不同浓度 APAP 在 PCMC/GCE 上的氧化峰信号。如图 7(b) 所示, 线性回归方程为:

$$I = 29.83c - 1.896 \quad R^2 = 0.9996 \quad 0.01 \mu\text{M} \sim 1 \mu\text{M} \quad (3)$$

$$I = 3.076c + 24.54 \quad R^2 = 0.9991 \quad 1 \mu\text{M} \sim 50 \mu\text{M} \quad (4)$$



**Figure 7.** (a) DPVs of APAP with different concentrations from 0.01  $\mu\text{M}$  to 50  $\mu\text{M}$ ; (b) The linear relationship between peak current and concentration of APAP

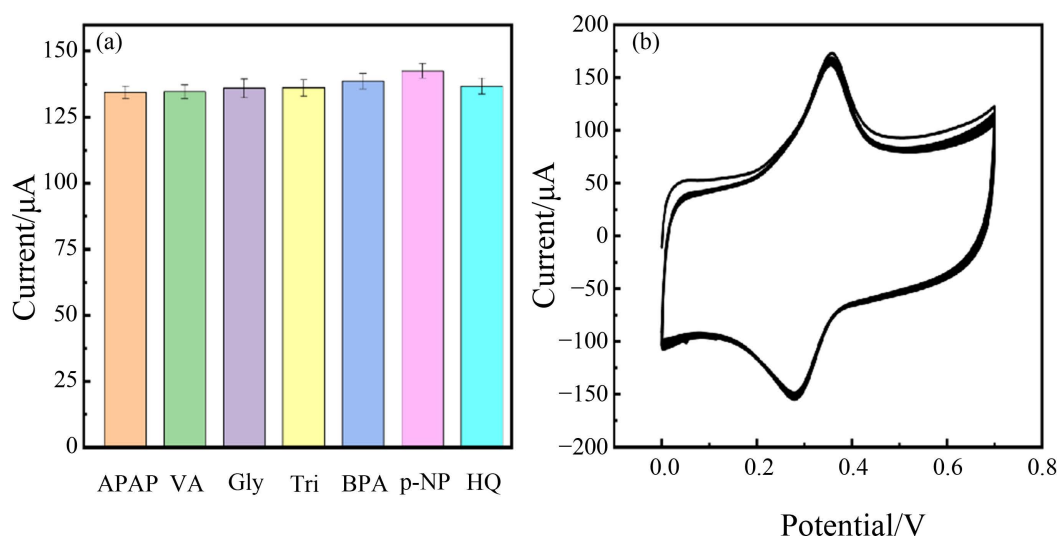
**图 7.** (a) 不同浓度 APAP 在 PCMC/GCE 上的 DPV 曲线; (b) 氧化峰电流与浓度的关系

峰电流与  $0.01\ \mu\text{M}\sim 50\ \mu\text{M}$  范围内的 APAP 浓度呈现分段线性关系。据  $\text{LoD} = 3\ \text{S/m}$  计算该方法的检测限为  $6.18\ \text{nM}$ 。材料的高灵敏度可能与材料界面的结构以及高电导率有关, 修饰电极材料表面积的增加也会导致电催化活性的增加[18]。综合分析特性表明, PCMC/GCE 可作为对 APAP 定量分析的电化学传感器。

### 3.5. 稳定性和选择性

为了验证 PCMC/GCE 的选择性和稳定性, 在含  $50\ \mu\text{M}$  的  $0.2\ \text{M}$  PBS ( $\text{pH} = 7.2$ ) 溶液中进行 CV 测定。通过比较  $50\ \mu\text{M}$  APAP 和加入干扰离子的 CV 氧化峰信号, 说明双酚 A、对硝基酚、香草醛、草甘膦、敌百虫、对苯二酚等都对检测 APAP 没有影响(图 8(a))。

通过使用同一电极对  $50\ \mu\text{M}$  APAP 进行 60 次重复测量, 研究了其的稳定性(图 8(b))。结果发现, 其初始电流响应并未发生太大改变。同样, 通过连续测量  $50\ \mu\text{M}$  APAP 的电流响应, 峰电流几乎没有下降。稳定性令人满意。



**Figure 8.** (a) Effect of different interferences; (APAP, Acetaminophen; VA, Vanillin; Gly, Glyphosate; Tri, Trichlorfon; BPA, Bisphenol A; p-NP, p-nitrophenol; HQ, Hydroquinone); (b) The cyclic voltammetry curves for 60 cycles of PCMC/GCE in  $0.2\ \text{M}$  PBS containing  $50\ \mu\text{M}$  APAP

**图 8.** (a)  $50\ \mu\text{M}$  APAP 中加入不同杂质的电流柱状图(APAP, 对乙酰氨基酚; VA, 香草醛; Gly, 百草枯; Tri, 敌百虫; BPA, 双酚 A; p-NP, 对硝基酚; HQ, 对苯二酚); (b) PCMC/GCE 在含有  $50\ \mu\text{M}$  APAP 的  $0.2\ \text{M}$  PBS 溶液中扫描 60 次的 CV 曲线

## 4. 结论

本工作以胡萝卜为碳源, 氢氧化钾为活化剂, 制备生物质碳材料(PCMC)。对材料的形貌及其结构进行了表征。以 PCMC 修饰玻碳电极, 用于对乙酰氨基酚的测定。结果表明: 在  $0.01\ \mu\text{M}\sim 50\ \mu\text{M}$  范围内, 对乙酰氨基酚的浓度与电流呈现分段线性关系, 检测限为  $6.18\ \text{nM}$ 。PCMC/GCE 的抗干扰能力强并具有较好的选择性, 制作成本低, 因此可作为未来对乙酰氨基酚传感的一种不错的替代方案。

## 基金项目

南通大学大学生创新训练项目资助(202310304174H)。

## 参考文献

- [1] Przybyła, G.W., Szychowski, K.A. and Gmiński, J. (2021) Paracetamol—An Old Drug with New Mechanisms of Ac-

- tion. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology*, **48**, 3-19. <https://doi.org/10.1111/1440-1681.13392>
- [2] Wang, W., Chen, M., Wang, D., Yan, M. and Liu, Z. (2021) Different Activation Methods in Sulfate Radical-Based Oxidation for Organic Pollutants Degradation: Catalytic Mechanism and Toxicity Assessment of Degradation Intermediates. *Science of the Total Environment*, **772**, 145522-145540. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145522>
- [3] Ogemdi, I.K. (2019) A Review on the Properties and Uses of Paracetamol. *International Journal of Pharmacy and Chemistry*, **5**, 31-35. <https://doi.org/10.11648/j.ijpc.20190503.12>
- [4] Shiea, J., Bhat, S.M., Su, H., Kumar, V., Lee, C.W. and Wang, C.H. (2020) Rapid Quantification of Acetaminophen in Plasma Using Solid-Phase Microextraction Coupled with Thermal Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **34**, e8564. <https://doi.org/10.1002/rcm.8564>
- [5] Chen, Y., Zhu, Y., Zhao, Y., Wang, J. and Li, M. (2021) Insight into CuX (CuO, Cu<sub>2</sub>O, and CuS) for Enhanced Performance of CuX/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposites-Based Acetaminophen Electrochemical Sensors. *Microchemical Journal*, **163**, 105884-105893. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105884>
- [6] Abdollahi Aghdam, A., Majidi, M.R., Veladi, H. and Omidi, Y. (2021) SU8/Glass Microchip Capillary Electrophoresis Integrated with Pt Electrodes for Separation and Simultaneous Detection of Phenylephrine and Acetaminophen. *Bio-Impacts*, **11**, 263-269. <https://doi.org/10.34172/bi.2021.35>
- [7] Mpayipheli, N., Mpupa, A. and Nomngongo, P.N. (2021) Vortex-Assisted Dispersive Molecularly Imprinted Polymer-Based Solid Phase Extraction of Acetaminophen from Water Samples Prior to HPLC-DAD Determination. *Separations*, **8**, 194-213. <https://doi.org/10.3390/separations8100194>
- [8] Xiao, Y., Wang, G., Yi, H., Chen, S., Wu, Q., Zhang, S., Deng, K., Zhang, S., Shi, Z.Q. and Yang, X. (2022) Electro-generated Chemiluminescence of a Ru (bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/Arginine System: A Specific and Sensitive Detection of Acetaminophen. *RSC Advances*, **12**, 3157-3164. <https://doi.org/10.1039/D1RA09371A>
- [9] Wei, M., Lu, W., Liu, G., Jiang, Y., Liu, X., Bai, L., Cao, X., Jia, J. and Wu, H. (2021) Ni<sub>2</sub>P Nanosheets: A High Catalytic Activity Platform for Electrochemical Detection of Acetaminophen. *Chinese Journal of Chemistry*, **39**, 1849-1854. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202100043>
- [10] Mohammadzadeh kakhki, R. and Yaghoobi Rahni, S (2022) A Sensitive Photoelectrochemical Sensor Based on a Green Nano-Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Modified Graphite Pencil Electrode for Determination of Acetaminophen. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **33**, 1798-1806. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07317-z>
- [11] Namsheer, K. and Rout, C.S. (2021) Conducting Polymers: A Comprehensive Review on Recent Advances in Synthesis, Properties and Applications. *RSC Advances*, **11**, 5659-5697. <https://doi.org/10.1039/D0RA07800J>
- [12] Campos, A.M., Raymundo Pereira, P.A., Mendonca, C.D., Calegari, M.L., Machado, S.A. and Oliveira Jr., O.N. (2018) Size Control of Carbon Spherical Shells for Sensitive Detection of Paracetamol in Sweat, Saliva, and Urine. *ACS Applied Nano Materials*, **1**, 654-661. <https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00139>
- [13] Kushwaha, C.S. and Shukla, S. (2020) Electrochemical Sensing of Paracetamol Using Iron Oxide Encapsulated in Chitosan-Grafted-Polyaniline. *ACS Applied Polymer Materials*, **2**, 2252-2259. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00239>
- [14] Pandey, N., Shukla, S. and Singh, N. (2017) Water Purification by Polymer Nanocomposites: An Overview. *Nanocomposites*, **3**, 47-66. <https://doi.org/10.1080/20550324.2017.1329983>
- [15] Fu, L., Lai, G. and Yu, A. (2015) Preparation of  $\beta$ -Cyclodextrin Functionalized Reduced Graphene Oxide: Application for Electrochemical Determination of Paracetamol. *RSC Advances*, **5**, 76973-76978. <https://doi.org/10.1039/C5RA12520K>
- [16] Devi, R.K., Muthusankar, G., Gopu, G. and Berchmans, L.J. (2020) A Simple Self-Assembly Fabrication of Tin Oxide Nanoplates on Multiwall Carbon Nanotubes for Selective and Sensitive Electrochemical Determination of Antipyretic Drug. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **598**, 124825-124835. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124825>
- [17] Zhang, X., Zhang, S., Yang, Y., Wang, L., Mu, Z., Zhu, H., Zhu, X., Xing, H., Xia, H. and Huang, B. (2020) A General Method for Transition Metal Single Atoms Anchored on Honeycomb-Like Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets. *Advanced Materials*, **32**, 1906905-1906913. <https://doi.org/10.1002/adma.201906905>
- [18] Zheng, X., Han, X., Cao, Y., Zhang, Y., Nordlund, D., Wang, J., Chou, S., Liu, H., Li, L. and Zhong, C. (2020) Identifying Dense NiSe<sub>2</sub>/CoSe<sub>2</sub> Heterointerfaces Coupled with Surface High-Valence Bimetallic Sites for Synergistically Enhanced Oxygen Electrocatalysis. *Advanced Materials*, **32**, 2000607-2000618. <https://doi.org/10.1002/adma.202000607>