

多壁碳纳米管-PEDOT 复合修饰电极的制备及对双酚 A 的测定

张胜健*, 李敏, 王珍珍

(太原工业学院化学与化工系, 山西 太原 030008)

摘要:采用循环伏安法在玻碳电极(GCE)上沉积一层聚 3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT),然后将多壁碳纳米管(MWCNT)悬涂在制备好的电极表面,制备出多壁碳纳米管/PEDOT 复合修饰玻碳电极。通过循环伏安法研究双酚 A 在该修饰电极上的电化学行为,实验发现,在 pH 为 7.0 的磷酸盐缓冲溶液(PBS)中,双酚 A 在 MWCNT/PEDOT-GCE 上出现不可逆氧化峰,其峰电流与浓度在 0.051~4.121 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系,检出限为 0.024 $\mu\text{mol/L}$ 。结果表明,所制备的修饰电极增强了双酚 A 电化学信号,复合电极具有良好的稳定性、重现性和抗干扰能力。

关键词:多壁碳纳米管; PEDOT; 修饰电极; 双酚 A

中图分类号: O657

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)11-0216-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.11.048

Preparation of MWCNT-PEDOT composite film modified glassy carbon electrode and its application in determination of BPA

ZHANG Sheng-jian*, LI Min, WANG Zhen-zhen

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: A layer of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) is deposited onto a glassy carbon electrode by means of cyclic voltammetry method and then multiwall carbon nanotubes (MWCNT) are coated on the prepared electrode surface to obtain a composite film modified electrode (MWCNT-PEDOT-GCE). The electrochemical behavior of bisphenol A (BPA) on the modified electrode is studied by cyclic voltammetry method. It is found that BPA presents an irreversible oxidation peak on MWCNT-PEDOT-GCE when it is in phosphate buffer solution with a pH of 7.0. This peak current has a good linearity with the concentration of BPA in the range of 0.051 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ to 4.121 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The general linear relationship is $I = 22.72c + 4.19$, $R^2 = 0.994$, with a detection limit of 0.024 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The results indicate that the prepared modified electrode enhances the electrochemical signal of BPA, and the prepared composite electrode has good stability and reproducibility.

Key words: multiwall carbon nanotubes; PEDOT; modified electrode; bisphenol A

双酚 A (BPA) 是目前使用最广泛的有机化工原料之一,主要用于生产聚碳酸酯、不饱和聚酯树脂和环氧树脂等高分子材料,也常用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂、热稳定剂、橡胶防老剂、农药和涂料等精细化工产品^[1-4]。在塑料制品的制造过程中,添加双酚 A 可增加塑料的透明度,提高防腐性和耐用性,因此双酚 A 常存在于婴儿奶瓶、饮料包装、食品包装、医疗器械和供水管道等日常用品中。但双酚 A 是一种内分泌干扰物质,会对动物和人体的内分泌系统产生不良影响^[5]。许多传统的方法,如酶联免疫分析法^[6]、高效液相色谱法^[7]、分子印迹法^[8]、气相-质谱分析法^[9]等已应用于双酚 A 的检测。这

些手段灵敏度高、检出限低、选择性好,取得了较令人满意的效果,但均需要大量样本及复杂昂贵的仪器。与这些手段相比,电化学方法具有成本低、制备方便、反应快、表面更新方便、灵敏度高、选择性高、适应性强等优点。

3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)是制备聚 3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)的单体,最早是在合成斑螫素的副产物中被分离提取出来^[10]。常用的合成方法有电化学聚合法、化学氧化聚合法、有机金属偶联聚合法等^[11]。PEDOT 具有较高的稳定性及高导电率,同时可进行掺杂及去掺杂,用于传感器的研究可提高检测的灵敏度,目前 PEDOT 应用在生物/化学传

收稿日期:2019-02-20;修回日期:2019-09-16

基金项目:太原工业学院院基金项目(2016LZ01)

作者简介:张胜健(1986-),男,博士,讲师,研究方向为电化学,通讯联系人,zsj151732@163.com。

感器上的研究越来越多^[12]。碳纳米管由于具有高比表面积、强吸附性、高强度、高稳定性等特点,多壁碳纳米(MWCNT)管被广泛地应用在修饰电极,碳纳米管不仅能够增强电子传递速率、选择性、灵敏度,还能够减小过电位及氧化还原电位差^[13-14]。笔者将多壁碳纳米管和 PEDOT 复合修饰到玻碳电极表面上,利用两者的协同作用制备复合修饰电极,并研究双酚 A 在修饰电极上的电化学行为。

1 实验

1.1 仪器与试剂

CHI660 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;KQ3200E 型超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司生产;JSM-7001F 场发射电子扫描显微镜,日本电子生产。

$K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $K_4[Fe(CN)_6]$ 、KCl、*N,N*-二甲基甲酰胺、十二烷基硫酸钠,国药集团化学试剂有限公司生产;3,4-乙撑二氧噻吩、双酚 A,上海麦克林生化科技有限公司生产。

1.2 修饰电极的制备

用混酸处理多壁碳纳米管,过滤,洗涤至中性;分散剂采用 *N,N*-二甲基甲酰胺,超声 30 min,得到质量浓度为 1 mg/mL 的碳纳米管悬浊液。3 mm 的玻碳电极(GCE)依次用 0.3、0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光,然后分别在蒸馏水、乙醇、蒸馏水中超声 2 min。电沉积 PEDOT,沉积液为 0.01 mol/L 的 EDOT、0.1 mol/L 的 $KClO_4$ 、0.02 mol/L 的十二烷基硫酸钠溶液,在 0~1.1 V 下,循环伏安扫描 5 圈,扫速为 50 mV/s。

1.3 实验方法

循环伏安测试(CV)在 50 mg/L 的双酚 A 溶液中,在 0.3 V 搅拌条件下富集 120 s,记录各电极在 0.3~0.8 V、扫速 50 mV/s 条件下的循环伏安曲线。测试完成后在磷酸缓冲溶液(PBS)中按照 100 mV/s 的扫描速率循环伏安扫描 20 圈,清除电极表面的双酚 A,可用于连续测试。差分脉冲伏安法(DPV)在 BPA 溶液中以 0.3~0.8 V、脉冲宽度 0.1 s、电势增量 4 mV、脉冲宽度 50 mV 的条件下进行检测。电化学阻抗谱测试在 50 mmol/L $Fe[(CN)_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ 溶液中进行,频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$,扰动信号 $\pm 5 \text{ mV}$ 。所有电化学测试均采用三电极体系,其中玻碳电极为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极(SEC)为参比电极,

在常温下进行。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

不同电极的 SEM 对比图如图 1 所示。

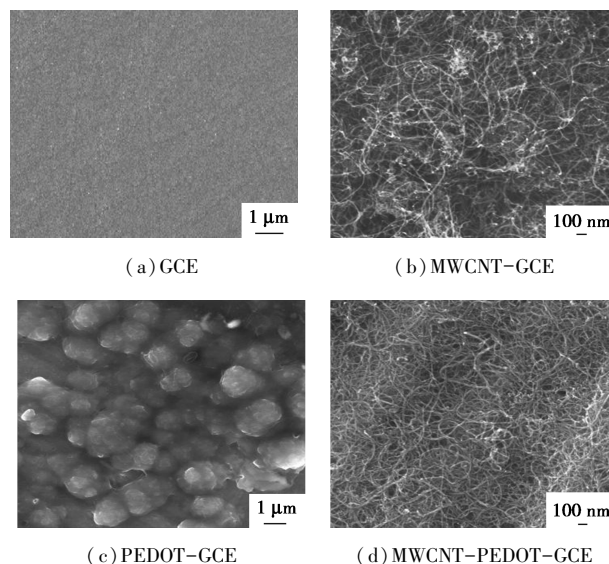


图 1 不同电极的 SEM 对比图

从图 1 中可以看出,GCE 的表面光滑平整,表明 GCE 表面已经被打磨干净,没有吸附任何物质;而 PEDOT-GCE 的表面凹凸不平,有凸起,这是 PEDOT 已成功沉积于电极表面;MWCNT-PEDOT-GCE 表面只能看到管状堆积结构,表明悬涂的 MWCNT 将 PEDOT 已完全覆盖。PEDOT-GCE 的凹凸表面以及碳纳米管的堆积结构都能够有效增大电极的表面积,有利于被测物质的吸附。

不同电极在 50 mmol/L $Fe[(CN)_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ 溶液中的循环伏安曲线如图 2 所示。

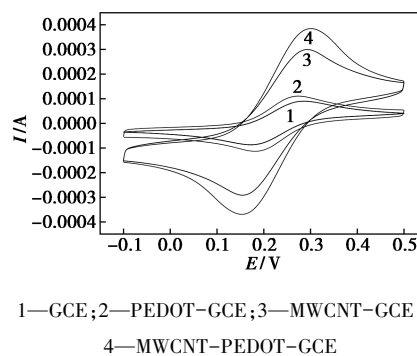


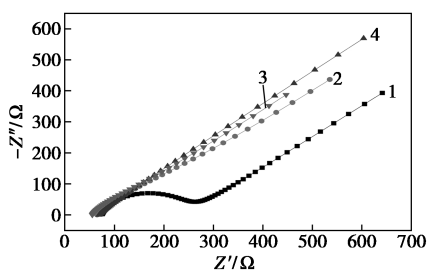
图 2 不同电极在 50 mmol/L $Fe[(CN)_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ 溶液中的循环伏安曲线

从图 2 中可以看出,各修饰电极的峰电流均增大,PEDOT 电极略有增大,其中含有碳纳米管的

2 种修饰电极峰电流最大,表明碳纳米管能够明显增强电化学活性和电化学反应有效面积,其中 PEDOT 与多壁碳纳米管两者能够起到协同作用。

2.2 修饰电极的电化学表征

电化学阻抗谱(EIS)可提供阻抗变化的信息,是描述不同修饰电极电子传递的有效工具^[15],不同电极在 50 mmol/L $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ 溶液中的 EIS 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,电极的 Nyquist 曲线是由高频区的半圆部分及低频区的直线部分两部分组成,频率较高的半圆部分受电荷转移电阻(R_{ct})控制,半圆的直径相当于电荷转移电阻;低频区受扩散过程控制。对图 3 中的 EIS 图进行拟合处理,可知 GCE、MWCNT-GCE、PEDOT-GCE、MWCNT-PEDOT-GCE 的 R_{ct} 分别为 1 045、121、88、54 Ω 。较低的电荷转移电阻表明电极具有极高的电荷转移,在 50 mmol/L $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ 溶液中的循环伏安曲线表明含有多壁碳纳米管的 MWCNT-GCE、MWCNT-PEDOT-GCE 具有更多的活性点和极高的电荷转移能力。对比不同电极的 R_{ct} 值,结果表明,PEDOT 的加入能够增强修饰电极的导电性能,MWCNT 可以增强修饰电极的电荷转移能力。MWCNT-PEDOT-GCE 的 R_{ct} 值小于其他电极,表明 MWCNT、PEDOT 能够起到协同作用,能够更快地进行电荷转移。



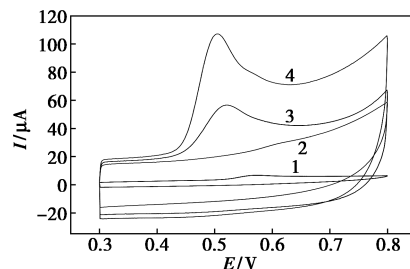
1—GCE;2—PEDOT-GCE;3—MWCNT-GCE;
4—MWCNT-PEDOT-GCE

图 3 不同电极在 50 mmol/L $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ 溶液中的电化学阻抗谱图

2.3 BPA 在不同电极上的循环伏安行为

不同电极在 3 mmol/L 的 BPA 溶液中的循环伏安曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出,GCE、MWCNT-GCE、MWCNT-PEDOT-GCE 电极均对双酚 A 有电催化活性,PEDOT-GCE 对双酚 A 的响应极弱,BPA 在 MWCNT-GCE、MWCNT-PEDOT-GCE 电极的氧化峰均在 0.51 V 附近,裸电极的氧化峰在 0.58 V 附近,不同于 BPA 在磷酸缓冲溶液中的循环

伏安曲线,表明 BPA 可在 MWCNT-GCE、MWCNT-PEDOT-GCE 上发生氧化反应。另外,在循环伏安曲线上没有出现还原峰,表明该反应是一个不可逆反应。BPA 在 MWCNT-PEDOT-GCE 上的氧化峰明显强于 MWCNT-GCE 的氧化峰,表明 MWCNT-PEDOT-GCE 具有优异的导电性及催化性。

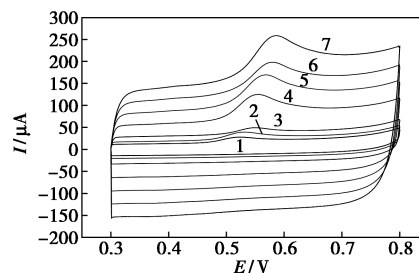


1—GCE;2—PEDOT-GCE;3—MWCNT-GCE;
4—MWCNT-PEDOT-GCE

图 4 不同电极在 3 mmol/L BPA 溶液中的循环伏安曲线

2.4 扫速的影响

复合修饰电极在 BPA 缓冲溶液中不同扫速下的循环伏安曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出,随着扫描速率的增加,阳极峰值电流逐渐增大,在 10~200 mV/s 的扫速范围内,构建的峰值电流(i_{pa})与扫速 $v^{1/2}$ 的线性关系如图 6 所示,线性方程为 $i_{pa} = -25.43 + 8.67V^{1/2}$, $R^2 = 0.994$ 。表明 BPA 在复合修



1—10 mV/s;2—20 mV/s;3—30 mV/s;4—50 mV/s;
5—100 mV/s;6—150 mV/s;7—200 mV/s

图 5 MWCNT-PEDOT-GCE 在不同扫速下含 3 mmol/L BPA 的 0.1 mol/L PBS(pH=7.0) 溶液中的循环伏安曲线

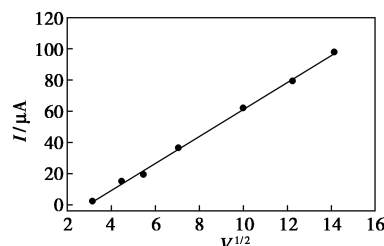


图 6 扫描速率与氧化峰电流间线性关系

饰电极上的氧化反应属于吸附控制过程;同时 BPA 的氧化电位与扫速的对数 $\ln v$ 的线性关系如图 7 所示,线性方程为 $E_{pa} = 0.455 + 0.024 \ln v$ 。

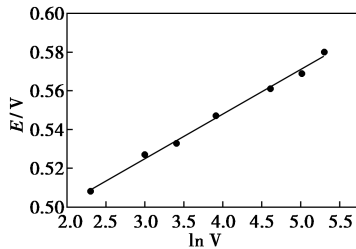


图 7 扫描速率与氧化峰电位的线性关系

对于不可逆过程,根据 Laviron 理论^[16], E_{pa} 遵循以下等式:

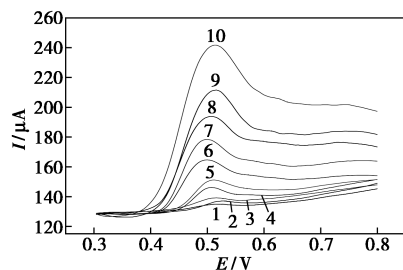
$$E_{pa} = E_0 + (RT/\alpha nF) \ln(RT k_0/\alpha nF) + (RT/\alpha nF) \ln v$$

其中: α 为电子转移系数; k_0 为标准速率常数; n 为电荷转移数; F 为法拉第常数; T 为绝对温度。根据 E_{pa} 与 $\ln v$ 的线性关系,线性关系的斜率为 $RT/\alpha nF$, 其中: F 取 96 485, T 取 293, $R=8.3145$ 。一般来讲,在不可逆反应中 α 取 0.5,所以在双酚 A 的电化学氧化中,电荷转移系数约为 2。根据文献[4]可知,在双酚 A 的电化学氧化中电子数与质子数是相等的,所以双酚 A 在 MWCNT-PEDOT-GCE 的氧化过程是两质子和两电子的过程。

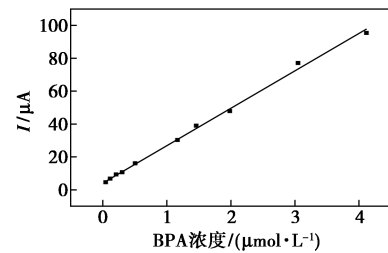
2.5 线性范围及检出限

配制一系列不同浓度的 BPA 溶液,采用 DPV 法确定复合修饰电极峰电流与浓度的线性关系,结果如图 8 所示。

由图 8 可以看出,峰电流与 BPA 的浓度在 $0.051 \sim 4.121 \mu\text{mol/L}$ 的范围内呈线性关系,线性关系为 $I = 22.72c + 4.19$, $R^2 = 0.994$,检出限为 $0.024 \mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$)。



1—BPA 为 $0.051 \mu\text{mol/L}$; 2—BPA 为 $0.121 \mu\text{mol/L}$;
3—BPA 为 $0.214 \mu\text{mol/L}$; 4—BPA 为 $0.309 \mu\text{mol/L}$;
5—BPA 为 $0.511 \mu\text{mol/L}$; 6—BPA 为 $1.172 \mu\text{mol/L}$;
7—BPA 为 $1.465 \mu\text{mol/L}$; 8—BPA 为 $1.988 \mu\text{mol/L}$;
9—BPA 为 $3.054 \mu\text{mol/L}$; 10—BPA 为 $4.121 \mu\text{mol/L}$
(a) MWCNT-PEDOT-GCE 与不同浓度 BPA 的 DPV 曲线



(b) BPA 浓度与 DPV 峰电流曲线

图 8 在 0.1 mol/L PBS 溶液中不同浓度 BPA 的 DPV 曲线及 BPA 浓度与 DPV 峰电流曲线

2.6 干扰性实验

采用 DPV 法进行抗干扰实验,在 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 BPA 溶液中,50 倍浓度的 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 Ac^- 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Br^- 均对复合修饰电极无干扰;50 倍浓度的对苯二酚、邻苯二酚、苯酚、尿酸、抗坏血酸有机物质对 BPA 的峰电位、峰电流均无影响,表明复合修饰电极具有极强的抗干扰能力及选择性。

2.7 稳定性及重复性

采用 DPV 法,利用复合修饰电极测定 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ BPA 溶液浓度 20 次,相对标准偏差 (RSD) 为 0.78%,表明修饰电极对 BPA 的测量具有极高的重现性。将修饰电极放置 10、20 d,室温下 7 次平行测定 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ BPA 溶液的峰电流,标准偏差分别为 2.34%、3.65%,约为起始电流的 96.3%、91.6%,表明复合修饰电极具有很好的稳定性。

2.8 实际样品测试

为进一步考察复合修饰电极用于实际检测 BPA 试样的实用性,取矿泉水样品,避光保存,采用标准加入法,测定加标回收率,结果见表 1。

表 1 矿泉水中加入不同浓度双酚 A 的回收率

样品	加入量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	回收量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%
1	5	5.03	100.6
2	10	10.11	101.1
3	15	14.96	0.997
4	20	20.15	100.75

3 结论

利用多壁碳纳米管的大比表面积、PEDOT 的优良导电性能复合修饰在玻碳电极上,制备出 MWCNT-PEDOT-GCE 电极, MWCNT-PEDOT-GCE 能够实现对双酚 A 的检测,且具有很好的电催化活

性。在 0.051 ~ 4.121 $\mu\text{mol/L}$ 范围内双酚 A 在 MWCNT-PEDOT-GCE 上呈线性关系,线性关系为 $I=22.72c+4.19$, $R^2=0.994$, 检出限为 0.024 $\mu\text{mol/L}$, 具有较高的电灵敏度。复合修饰电极具有极高的稳定性、重现性和抗干扰能力。

参考文献

- [1] 韩清,陈艳玲,周闻云,等.双酚 A 在介孔碳修饰电极上的电化行为及其测定[J].分析测试学报,2009,28(3):337-341.
- [2] 何琼,常艳兵,张承聪.双酚 A 在多壁碳纳米修饰电极上电学性质及其测定研究[J].云南大学学报:自然科学版,2004,26(1):70-74.
- [3] 何晓英,宋桃,樊光银,等.双酚 A 在纳米金-离子液体复合修饰电极上的电化行为及测定[J].分析测试学报,2011,30(5):543-548.
- [4] Zhang L, Wen Y P, Yao Y Y, *et al.* Electrochemical sensor based on f-SWCNT and carboxylic group functionalized PEDOT for the sensitive determination of bisphenol A [J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(4): 517-522.
- [5] Carlsen E, Giwercman A, Keiding N, *et al.* Declining semen quality and increasing incidence of testicular cancer: Is there a common cause? [J]. Environmental Health Perspectives, 1995, 103(S7): 137-139.
- [6] 李月明,张磊,周丽华,等.酶联免疫法检测食品中的双酚 A 残留[J].食品研究与开发,2012,33(6):139-141.
- [7] 张学俊,吴仁安.高效液相色谱法分析矿泉水中酚类化合物[J].色谱,1998,16(6):530-531.
- [8] 杨瑜珠.环境水样中分子印迹法检测双酚 A 的研究进展[J].山东工业技术,2016,(7):13-14.
- [9] 王玉飞,陈衡平,陈晖.桶装饮用水中双酚 A 的溶出及 GC/MS 分析[J].中国卫生检验杂志,2003,13(5):581-582.
- [10] Groenendaal L, Jonas F, Freitag D, *et al.* Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future [J]. Advanced Materials, 2000, 12(7): 481-494.
- [11] 聚 3,4-乙撑二氧噻吩基复合膜修饰电极的制备及其应用研究[D].青岛:青岛科技大学,2014.
- [12] 刘艳,涂心满.双酚 A 在氮掺杂多壁碳纳米管修饰电极上的电化行为及测定[J].分析试验室,2012,31(3):47-50.
- [13] 于浩,冯晓,陈小霞,等.还原氧化石墨烯-多壁碳纳米管复合膜负载金纳米粒子修饰玻碳电极检测双酚 A [J].分析化学,2017,45(5):713-720.
- [14] 秦洪伟,宋相孟,尤国红,等.基于多壁碳纳米管修饰电极的磺胺的电化学检测[J].应用化工,2017,46(10):2048-2052.
- [15] Sun X, Hu S, Li L, *et al.* Sensitive electrochemical detection of hydroquinone with carbon ionogel electrode based on BMIMPF₆ [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011, 651(1): 94-99.
- [16] 何家洪,张胜涛,邢少华,等.L-半胱氨酸/普鲁士蓝复合修饰玻碳电极的制备及电化学性能[J].分析化学,2013,41(10):1561-1565. ■
- [17] 李健,王菁华,杨阿龙,等.金纳米球和金纳米棒的制备及其光热催化性能[J].无机化学学报,2018,34(9):1610-1614.
- [18] Choi Y, Kang S, Cha S H, *et al.* Platycodon saponins from Platycodon radix (platycodon grandiflorum) for the green synthesis of gold and silver nanoparticles [J]. Nanoscale Research Letters, 2018, 13(23): 1-10.
- [19] Molnár Z, Bódi V, Szakacs G, *et al.* Green synthesis of gold nanoparticles by thermophilic filamentous fungi [J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 1-12.
- [20] Hamelian M, Varmira K, Veisi H. Green synthesis and characterizations of gold nanoparticles using Thyme and survey cytotoxic effect, antibacterial and antioxidant potential [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology B Biology, 2018, 184: 71-79.
- [21] Pan R, Jiang Y, Sun L, *et al.* Gold nanoparticle-based enhanced lateral flow immunoassay for detection of Cronobacter sakazakii in powdered infant formula [J]. Journal of Dairy Science, 2018, 101(5): 3835-3843. ■

(上接第 215 页)

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>