

纳米银石墨烯多壁碳纳米管 复合修饰电极检测双酚 A

秦洪伟¹, 赵文鹏¹, 刘妍¹, 连爽¹, 尤国红^{2*}

(1. 渤海大学化学与材料工程学院, 辽宁锦州 121013;

2. 渤海大学物理科学与技术学院, 辽宁锦州 121013)

摘要:利用浸渍法和电化学还原法制备了纳米银石墨烯多壁碳纳米管复合修饰电极(AgNPs/GR/MWCNTs/GCE),采用循环伏安法(CV)表征了复合电极的电化学性能,研究了双酚A(BPA)在AgNPs/GR/MWCNTs/GCE上的电化学行为,并在此基础上使用差分脉冲伏安法(DPV)探讨了AgNPs/GR/MWCNTs/GCE检测BPA的可行性。结果表明,在 $8.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L范围内,BPA的电化学检测峰电流值与其浓度呈明显的线性关系,线性方程为 $I_p = 1.076 1C - 5.153 6$,相关系数 $r = 0.999 4$ 。研究表明,AgNPs/GR/MWCNTs/GCE可用于BPA的电化学检测。

关键词:石墨烯;多壁碳纳米管;纳米银胶体;电化学还原;双酚A

中图分类号:X132;O657.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)02-0261-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.049

Determination of bisphenol A by Ag nanoparticles/graphene/multi-walled carbon nanotubes composite modified electrode

QIN Hong-wei¹, ZHAO Wen-peng¹, LIU Yan¹, LIAN Shuang¹, YOU Guo-hong^{2*}

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China;

2. College of Physical Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: Nano-silver/graphene multi-walled carbon nanotube composite modified electrode (AgNPs/GR/MWCNTs/GCE) is prepared via impregnation method and electrochemical reduction method, and its electrochemical performance is characterized by cyclic voltammetry method. Electrochemical behavior of bisphenol A (BPA) on AgNPs/GR/MWCNTs/GCE is studied, and differential pulse voltammetry method is employed to explore the feasibility of using AgNPs/GR/MWCNTs/GCE to detect BPA. Results show that under the optimal conditions, the electrochemical detection peak current height of BPA has an obvious linear relationship with its concentration in the range of $8.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹, with a linear equation of $I_p = 1.076 1C - 5.153 6$ and a correlation coefficient of 0.999 4. It is shown that AgNPs/GR/MWCNTs/GCE has a good response to the electrochemical detection of BPA and can be used for the detection of BPA.

Key words: graphene; multi-walled carbon nanotube; nano-silver colloid; electrochemical reduction; bisphenol A

双酚A(bisphenol A, BPA)又称2,2-双酚基丙烷,是一种环境污染物,是塑料生产中的重要组分^[1]。它被广泛用作环氧树脂和聚碳酸酯材料的添加剂,这些材料因透明、强韧和轻巧的特性而广泛应用于食品的外包装、饮料容器、阻燃剂以及医用工具中^[2]。在制造和生产过程中低浓度BPA的直接排放和使用过程中的无处理排放是水环境中BPA的主要来源^[3]。研究证明,暴露在环境中的BPA在人体的不同组织器官中积累,会对神经系统、生殖系统、免疫系统和内分泌系统产生一系列的不良影响,不但与生殖器缺陷、儿童发育有关,而且还与糖尿病

和心脏病有直接关联,对人类的健康造成严重的威胁^[4-5]。目前对于BPA的检测方法主要有高效液相色谱-荧光法^[6-7]、液相色谱-串联质谱法^[8]、高效液相色谱法^[9-10]、气相色谱-质谱法^[11]。由于这些方法使用的仪器价格昂贵且操作复杂,因此亟需建立一种简单、快速、高效的检测方法。

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)具有良好的亲水性和较大的比表面积,是一种广泛用于电极修饰的纳米级材料,但是其结构中含有各种含氧基团会降低氧化石墨烯的电子传输能力^[12-13]。通过电化学还原法可以减少其表面含氧基团的数量来提高导

收稿日期:2020-10-25;修回日期:2020-12-14

基金项目:国家自然科学基金项目(41602351);2019年度辽宁省自然科学基金指导计划项目(2019-ZD-0504)

作者简介:秦洪伟(1983-),男,博士,副教授,研究方向为纳米修饰电极的制备和环境污染物及其毒性电化学检测方法研究, qinhongwei@bhu.edu.cn;尤国红(1981-),女,博士,副教授,主要从事射频信号处理、阵列信号处理、非高斯信号处理的研究,通讯联系人, youguohong825@hotmail.com。

电性^[14]。多壁碳纳米管(MWCNTs)具有良好的导电能力、机械强度和催化性能,但因有大 π 键,使其在水中容易发生团聚,加入GO可以增加它的分散性^[15-16]。纳米银(AgNPs)具有较大的比表面积、抗菌性、高导电率和生物相容性等优点^[17]。结合三者的优点,通过电化学法和浸渍法制备出操作简单、分析成本低、灵敏度高和性能稳定的复合电极AgNPs/GR/MWCNTs/GCE。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

实验仪器:EC550 电化学工作站、饱和甘汞电极、铂电极、玻碳电极($\Phi=3$ mm),天津高仕睿联光电科技有限公司生产;PHS-3E 型酸度计,上海佑科仪器仪表有限公司生产;KQ5200E 型超声清洗仪,昆山市超声仪器有限公司生产;JJ224BC 电子天平,美国双杰检测仪器厂生产;10 μ L 微量移液器,大龙兴创实验仪器有限公司生产。

实验试剂:氧化石墨烯、多壁碳纳米管、纳米银胶体(20 nm, 0.1 mg/mL),南京先丰纳米材料科技有限公司;双酚 A,阿拉丁试剂(上海)有限公司;无水乙醇、铁氰化钾、亚铁氰化钾、氯化钾、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、柠檬酸、柠檬酸钠、乙酸和无水乙酸钠,所有试剂均为分析纯;实验室用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

分别用 1.0、0.3、0.5 μ m 的氧化铝粉对玻碳电极进行抛光打磨,使电极表面光滑如镜后,置于铁氰化钾溶液(5 mmol/L, 含 2 mol/L KCl)中进行伏安检测,达到要求后,冲洗电极,再依次将电极放入二次蒸馏水和无水乙醇中分别超声 3 min,待乙醇挥发干净后备用。

准确称取一定质量的氧化石墨烯和多壁碳纳米管,加入一定量的二次蒸馏水,充分超声后,得到 1 mg/mL 的 GO-MWCNTs 均匀混合修饰液。用微量移液枪吸取 10 μ L 修饰液垂直滴涂到裸电极表面,在红外灯下烘干后,放入 AgNPs 中浸泡一定时间,取出后二次蒸馏水清洗,并置于酸性 PBS 中恒电位还原,得到 AgNPs/GR/MWCNTs/GCE。

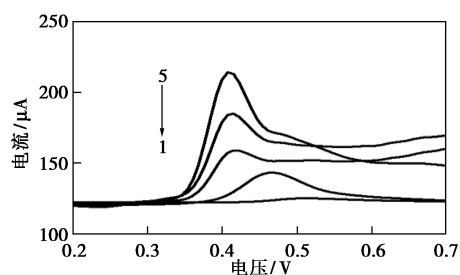
2 结果与讨论

2.1 电化学行为

用未修饰的玻碳电极(GCE)、多壁碳纳米管修饰电极(MWCNTs/GCE)、石墨烯修饰电极(GR/

GCE)、石墨烯多壁碳纳米管(GR/MWCNTs/GCE)、AgNPs/GR/MWCNTs/GCE 对铁氰化钾溶液进行循环伏安测定,结果表明,与其他修饰电极相比,AgNPs/GR/MWCNTs/GCE 的峰电流值最大,说明 AgNPs/GR/MWCNTs/GCE 有良好的电活性。

同时研究了 6.0×10^{-5} mol/L 的双酚 A 在 GCE、MWCNTs/GCE、GR/GCE、GR/MWCNTs/GCE、AgNPs/GR/MWCNTs/GCE 的差分脉冲伏安行为,如图 1 所示。AgNPs/GR/MWCNTs/GCE 与其他复合电极相比,峰电流值最大,说明该电极对双酚 A 有良好的响应。



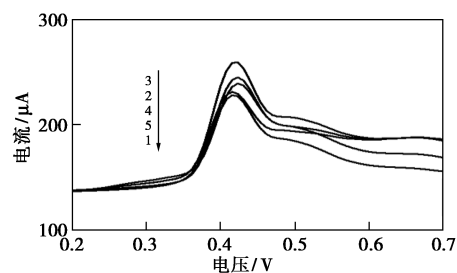
1—GCE; 2—MWCNTs/GCE; 3—GR/GCE;
4—GR/MWCNTs/GCE; 5—AgNPs/GR/MWCNTs/GCE

图 1 双酚 A 在 5 种不同电极上的
差分脉冲伏安曲线

2.2 测定条件的优化

2.2.1 GO-MWCNTs 修饰量的选择

研究了 GO-MWCNTs 修饰量在 2 ~ 10 μ L 时 8.0×10^{-5} mol/L 双酚 A 的差分脉冲伏安曲线的峰电流值的变化,结果如图 2 所示。由图可知,随着修饰量的增加,峰电流值不断增大,当修饰量为 6 μ L 时,峰电流值达到最大。当修饰量继续增大时,峰电流值逐渐减小。这可能是由于开始时随着 GO-MWCNTs 修饰量的增大,复合电极的有效表面积随之增大,导致峰电流值增大。当修饰量过多时,会导致修饰膜变厚,阻碍电子传递。因此,选择 6 μ L 作为最佳修饰量。



1—2 μ L; 2—4 μ L; 3—6 μ L; 4—8 μ L; 5—10 μ L

图 2 不同修饰量下双酚 A 的差分脉冲伏安图

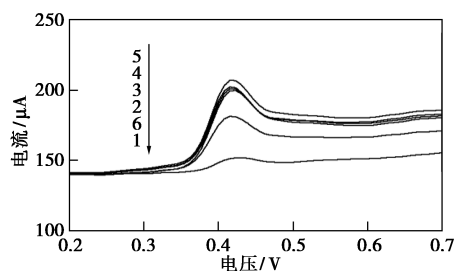
2.2.2 纳米银质量浓度和浸泡时间的选择

探讨了纳米银质量浓度与检测峰电流值大小之间关系。随着浸泡纳米银浓度的增加, BPA 的差分脉冲伏安曲线的氧化峰电流值也逐渐增大, 当质量浓度达到 0.01 mg/mL 时, 峰电流值达到最大。当浸泡浓度超过 0.01 mg/mL 时, 峰电流值有所下降。因此接下来的实验选择 0.01 mg/mL 的纳米银。

考察了纳米银浸泡时间对双酚 A 的差分脉冲伏安曲线峰电流的影响。随着纳米银浸泡时间的增加, 差分脉冲伏安曲线的氧化峰电流值逐渐增大, 当浸泡 30 min 时, 峰电流值达到最大, 随后, 随着浸泡时间的增大, 峰电流值有明显的减小, 因此选择 30 min 为最佳浸泡时间。

2.2.3 氧化石墨烯还原时间的选择

研究了氧化石墨烯还原时间对双酚 A 的差分脉冲伏安曲线峰电流值的影响, 结果如图 3 所示。由图可知, 随着还原时间的增大, 峰电流值不断增大, 当还原时间为 1 600 s 时, 峰电流值达到最大, 再增加还原时间峰电流值有所减小, 因此选择 1 600 s 为最佳还原时间。



1—800 s; 2—1 000 s; 3—1 200 s; 4—1 400 s;
5—1 600 s; 6—1 800 s

图 3 氧化石墨烯不同还原时间下双酚 A 的差分脉冲伏安图

2.2.4 富集时间的选择

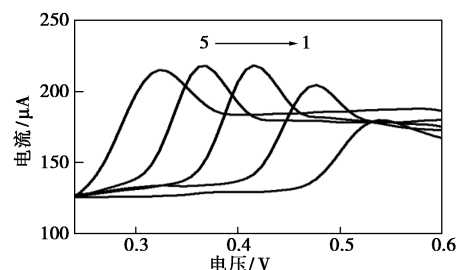
采用时间-电流法对双酚 A 进行富集, 并用差分脉冲伏安曲线考察富集时间对峰电流值的影响。随着富集时间的增加, 峰电流值逐渐变大, 当富集 500 s 时, 峰电流值达到最大, 500 s 后峰电流值变化不大, 可能是达到吸附平衡。因此最佳富集时间为 500 s。

2.2.5 支持电解质和 pH 的选择

分别以磷酸氢二钠-磷酸二氢钾缓冲溶液、磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液、柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液、乙酸-乙酸钠缓冲溶液为支持电解质, 对同一浓度的双酚 A 进行差分脉冲伏安测定。双酚 A 在磷酸氢二钠-磷酸二氢钾缓冲溶液中的峰电流值最

高, 电化学响应最好。所以接下来本实验采用磷酸氢二钠-磷酸二氢钾缓冲溶液作为支持电解质。

同时, 还研究了磷酸氢二钠-磷酸二氢钾缓冲溶液的 pH 对双酚 A 电化学行为的影响, 结果如图 4 所示。由图可知, 随着 pH 的增大, 双酚 A 的峰电流值先增大后减小, 在 pH=7.0 时达到最大, 且峰型最好。因此本研究选择 pH=7.0 的缓冲溶液作为底液。双酚 A 的氧化峰电压 (E_p) 随着 pH 的增加向负电位移动, 且呈现良好的线性关系, $E_p(V) = -0.0533pH + 0.7966$, $r = 0.9960$, 发现斜率与理论值 0.0592 mV 接近^[18], 说明双酚 A 在复合修饰电极上的电催化氧化过程中有相同数量的电子与质子参与。



1—5.0; 2—6.0; 3—7.0; 4—8.0; 5—9.0

图 4 不同 pH 下双酚 A 的差分脉冲伏安图

2.2.6 扫描速度的影响

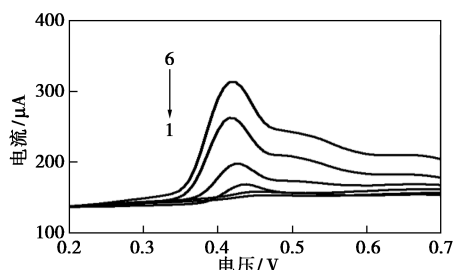
考察了采用循环伏安法在 120~280 mV/s 的扫描速度范围内, 扫描速度对双酚 A 在复合电极上氧化峰电流值的影响。结果表明, 双酚 A 的峰电流值随着扫描速度的增加而不断变大, 扫描速度与峰电流值之间有明显的线性关系, 线性方程为 $I_p = 1.2528v + 89.133$; 相关系数 $r = 0.9991$, 说明双酚 A 在复合电极上是受吸附控制的过程^[19]。

此外, 为了进一步探究双酚 A 在复合修饰电极表面参与反应的电子数目, 利用双酚 A 的氧化峰电压 (E_p) 对扫描速度的对数进行线性拟合, 发现 E_p 与扫描速度的对数 ($\ln v$) 呈现明显的线性关系: $E_p = 0.0424 \ln v + 0.2535$, $r = 0.9971$ 。根据 Laviron 方程^[20]可以估算出参与电极反应的电子数目 $n \approx 1$, 因此该电化学反应过程中参与反应的电子数为 1。

2.2.7 双酚 A 的浓度检测

在优化条件下, 通过 DPV 法, 使用修饰的复合电极检测双酚 A, 结果如图 5 所示。由图可知, 双酚 A 的氧化峰面积和峰电流值随着浓度的增加而逐渐变大。说明修饰的复合电极对双酚 A 有较好的响应。以双酚 A 浓度为横坐标, 氧化峰电流的峰高为

纵坐标,做 I_p-C 关系曲线。可知,双酚 A 在 $8.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 的浓度范围内,氧化峰峰高与浓度呈良好的线性关系,线性方程为 $I_p = 1.076 1C - 5.153 6$, $r = 0.999 4$,检出限为 4.0×10^{-6} mol/L。



1—8 $\mu\text{mol/L}$; 2—10 $\mu\text{mol/L}$; 3—20 $\mu\text{mol/L}$; 4—40 $\mu\text{mol/L}$;
5—80 $\mu\text{mol/L}$; 6—100 $\mu\text{mol/L}$

图 5 不同浓度双酚 A 的差分脉冲伏安图

2.3 稳定性和重复性的测定

配制 4.0×10^{-5} mol/L 的双酚 A 溶液,用同一只修饰的复合电极检测双酚 A,采用差分脉冲伏安法连续 7 次平行测定,得到相对标准偏差 (RSD) 为 1.79%,说明该修饰电极具有较好的重现性。将修饰好的复合电极放入冰箱,4℃ 保存 7 d 后,再次检测相同浓度的双酚 A,峰高下降了 9.2%,说明该修饰电极的稳定性较好。

3 结论

通过简单的方法成功制备出纳米银石墨烯多壁碳纳米管复合修饰电极 (AgNPs/GR/MWCNTs/GCE),用于内分泌干扰物双酚 A 的检测,并对双酚 A 在复合电极上的电化学行为进行了研究,同时探究了检测双酚 A 浓度的最佳实验条件,结果表明,优化条件下双酚 A 的电化学检测线性范围为 $8.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L,回归方程为 $I_p = 1.076 1C - 5.153 6$, $r = 0.999 4$,检出限为 4.0×10^{-6} mol/L。该复合电极分析成本低、灵敏度高、性能稳定并操作简单,为双酚 A 的检测方法提供了一种新的参考思路。

参考文献

- [1] Jemmel D, Mehiri C, Dridi C, *et al.* Development of a new bisphenol A electrochemical sensor based on a cadmium (II) porphyrin modified carbon paste electrode [J]. *RSC Advances*, 2020, 10:31740-31747.
- [2] Ganesh K, Nandini N, Chen S M, *et al.* Hydrothermal synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles as an efficient electro catalyst for the electrochemical detection of bisphenol-A [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44:7698-7707.
- [3] 吴皓,孙东,蔡卓平,等.双酚 A 的内分泌干扰效应研究进展 [J]. *生态科学*, 2017, 36(3):200-206.
- [4] 万方予.纸制品中双酚 A 对人体健康的影响 [J]. *低碳世界*, 2020, 10(1):11-12.
- [5] Ali H, Mukhopadhyay S, Jana N R. Selective electrochemical detection of bisphenol A using a molecularly imprinted polymer nanocomposite [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43:1536-1543.
- [6] 孙怡琳,亢洋,郑龙芳,等.衍生化-磁固相萃取高效液相色谱荧光检测内分泌干扰物 [J]. *分析化学*, 2019, 47(1):95-101.
- [7] 赖红娟,李婷,郭培春,等.高效液相色谱-荧光法测定一次性纸杯中的双酚 A [J]. *当代化工*, 2017, 46(3):569-571.
- [8] Gao G W, Chen H P, Zhu L, *et al.* Simultaneous determination of bisphenol A and tetrabromobisphenol A in tea using a modified QuEChERS sample preparation method coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical Methods*, 2017, 9:6769-6776.
- [9] 刘芸,丁涛,吴斌,等.高效液相色谱-四极杆四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱测定乳粉及乳制品中的壬基酚和双酚 A [J]. *环境化学*, 2015, 34(8):1574-1577.
- [10] 韩玮.高效液相色谱法测定食品接触材料中的双酚 A [D]. 青岛:青岛科技大学, 2015.
- [11] 邵敏,陈永亨,李晓宇.人体血清中的多溴联苯醚-邻苯二甲酸酯和双酚 A 的连续在线分离及气相色谱-质谱测定 [J]. *分析化学*, 2012, 40(8):1139-1146.
- [12] 饶红红,薛中华,王雪梅,等.基于电化学还原氧化石墨烯的电化学传感 [J]. *化学进展*, 2016, 28(2):337-352.
- [13] He H K, Gao C. Graphene nanosheets decorated with Pd, Pt, Au, and Ag nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalysis applications [J]. *Science China Chemistry*, 2011, 54(2):397-404.
- [14] 贺全国,梁静,李广利,等.基于 MnO₂ 纳米线-还原石墨烯复合修饰电极的多巴胺电化学检测 [J]. *分析化学*, 2018, (3):438-445.
- [15] Agui L, Yanez-Sedeno P, Pingarron J M. Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 622(1/2):11-47.
- [16] Zhu Z Z. An Overview of carbon nanotubes and graphene for biosensing applications [J]. *Nano-Micro Letters*, 2017, 9(3):1-25.
- [17] Chandra A, Singh M. Biosynthesis of amino acid functionalized silver nanoparticles for potential catalytic and oxygen sensing applications [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5:233-257.
- [18] Li Y H, Zhai X R, Liu X S, *et al.* Electrochemical determination of bisphenol A at ordered mesoporous carbon modified nano-carbon ionic liquid paste electrode [J]. *Talanta*, 2016, 148:362-369.
- [19] 许光日,范世鸽,陈昌国.金电极上苯二酚异构体的电化学性质及同时测定 [J]. *应用化学*, 2013, 30(5):573-577.
- [20] Laviron E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1974, 52(3):355-393. ■