

双酚 A 在石墨烯修饰电极上的电化学行为

彭莹,季露露,汪娇,董永平

(安徽工业大学化学与化工学院,安徽 马鞍山 243032)

摘要:采用循环伏安法研究双酚 A 在石墨烯修饰电极上的电化学行为,探讨石墨烯修饰量、pH 值、电解质等条件对该化学修饰电极的影响。结果表明:石墨烯对双酚 A 的电化学氧化过程具有催化作用;石墨烯修饰量 30 μL 、扫速 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $\text{pH}=7.0$ 为测定双酚 A 的最佳条件;双酚 A 浓度在 8~16 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,电极峰电流与双酚 A 浓度呈线性关系,相关系数为 0.993 2;石墨烯修饰电极可用于双酚 A 的检测。

关键词:石墨烯;双酚 A;化学修饰电极;循环伏安法;测定

中图分类号:O 657.1 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1671-7872.2017.04.009

Electrochemical Behaviors of Bisphenol A on Graphene Modified Electrode

PENG Ying, JI Lulu, WANG Jiao, DONG Yongping

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

Abstract: Electrochemical behaviors of bisphenol A (BPA) on the graphene modified electrode were explored by cyclic voltammetric method, and the effects of the modification amount of graphene, pH value, and electrolyte on the electrochemical response were investigated. Results show that: graphene has catalytic effect on the electrochemical oxidation of bisphenol A; the optimal experimental conditions of BPA determination is that the modification amount of graphene is 30 μL , the sweep speed is 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, and pH value is 7.0; the peak current varies linearly with the concentration of bisphenol A in the range of 8–16 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the correlation coefficient is 0.993 2, indicating that the modified electrode can be used for detection of bisphenol A.

Key words: graphene; bisphenol A; chemically modified electrode; cyclic voltammetry; determination

双酚 A(BPA)可用于合成聚碳酸酯塑料等高分子材料,广泛存在于饮料包装盒、牙齿固封胶以及其他日用品添加剂中。作为内分泌干扰素, BPA 可能诱发糖尿病、肥胖等疾病,对脑和行为发育也有重要影响^[1-2]。为了准确检测食品中的 BPA 迁移量,研发简单快速、灵敏度高的检测方法具有重要意义。现有检测方法主要有色谱法^[3]、荧光法^[4-5]、紫外法^[6]、极谱法^[7]、酶联免疫分析法^[8]以及电化学方法^[9-11]等。其中电化学方法灵敏度高、分析速度快、易操作、成本低。何琼等^[12]研究双酚 A 在多壁碳纳米管化学修饰电极上的电化学行为,发现多壁碳纳米管薄膜一定程度上可以催化双酚 A 的氧化,显著提高双酚 A 的氧化峰电流,据此建立一种简单灵敏的检测方法。韩清等^[13]采用壳聚糖分散有序介孔碳材料,制备有序介孔碳修饰玻碳电极,用循环伏安法研究双酚 A 在有序介孔碳修饰电极上的电化学行为,结果表明介孔碳修饰电极对双酚 A 有强烈的电催化作用。但双酚 A 在石墨烯修饰电极上的电化学行为尚未见报道。本文研究双酚 A 在石墨烯修饰的玻碳电极上的电化学行为,探讨石墨烯的修饰量、pH 值、支持电解质种类等实验条件对双酚 A 电化学行为的影响,以实现双酚 A 的电化学检测。

收稿日期:2017-01-08

基金项目:安徽工业大学大学生创新训练项目(201610360158)

作者简介:彭莹(1993—),女,安徽宣城人,硕士生,研究方向为电分析化学。

通信作者:董永平(1973—),男,安徽寿县人,博士,教授,研究方向为电分析化学。

1 实验部分

1.1 材料的制备

采用Hummers方法制备氧化石墨烯^[4],将其超声分散得到氧化石墨烯,再用肼还原得到石墨烯。石墨烯修饰电极的制备过程:将玻碳电极($\Phi=3$ mm)用不同粒度 Al_2O_3 粉末打磨抛光,于水中超声清洗0.5~1 min后,在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中进行循环伏安扫描,至得到稳定的循环伏安曲线。移取一定量超声分散均匀的石墨烯溶液($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)修饰在电极上,室温下自然晾干。

1.2 主要仪器、试剂及配制

CHI 760D 电化学工作站(上海辰华仪器公司),采用三电极系统:石墨烯修饰玻碳电极(GN/GE)为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝电极为辅助电极。

磷酸氢二钠,磷酸二氢钠,铁氰化钾,氯化钾,双酚A等试剂均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。实验用水为二次蒸馏水。

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH7.4的磷酸缓冲溶液(PBS)的配制:将已经配制好的 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 混合,并用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 和 H_3PO_4 调节pH至7.4。

$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液的配制:取0.032 9 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和0.745 5 g KCl,用超纯水定容于100 mL的容量瓶中。

$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双酚A母液的配制:取0.114 g 双酚A,用PBS定容于100 mL容量瓶中,根据实验稀释使用。

2 实验结果与讨论

2.1 电极的电化学行为

2.1.1 石墨烯修饰电极在铁氰化钾溶液中的电化学行为

图1是石墨烯修饰量分别为0, 5, 10, 15, 25 μL 的修饰电极在铁氰化钾($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$)溶液中循环伏安曲线。由图1可看出:空白电极(修饰量为0 μL)在铁氰化钾溶液中氧化峰电位为0.035 V,还原峰电位为-0.012 V,氧化还原峰电位差为0.347 V;电极上修饰5 μL 石墨烯后,氧化还原峰电位差为0.131 V,随着石墨烯修饰量的增加,氧化还原峰电位差逐渐减小,氧化还原峰电流逐渐提高,表明石墨烯对双酚A的电化学氧化过程具有催化作用。主要是因为石墨烯具有良好的导电能力和电子传递性能,可以促进电极表面的电子转移,使电极反应灵敏度增高。

2.1.2 BPA在石墨烯修饰电极上的电化学行为

图2为石墨烯修饰电极(修饰量10 μL)和空白电极(Bare/GE)分别在pH=7.4的PBS溶液和 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双酚A溶液中的循环伏安曲线。由图2中a和c曲线可知,石墨烯修饰电极和空白电极在PBS溶液中均没有明显的氧化峰。但是在双酚A溶液中,对比空白电极(曲线b),石墨烯修饰电极(曲线d)氧化峰电位减小,峰电流增大2倍。石墨烯具有良好电子传递性能,因此修饰电极对双酚A具有更好的电化学响应,显著提高氧化峰电流。在阴极扫描中未出现还原峰,说明BPA在此修饰电极上的电

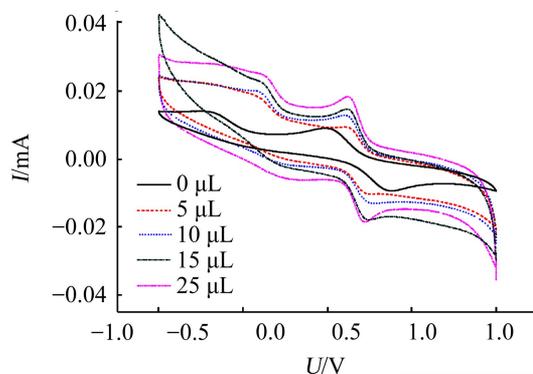


图1 不同修饰量石墨烯修饰电极在铁氰化钾溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltage-current curves of electrode modified with different amount of graphene in $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solution

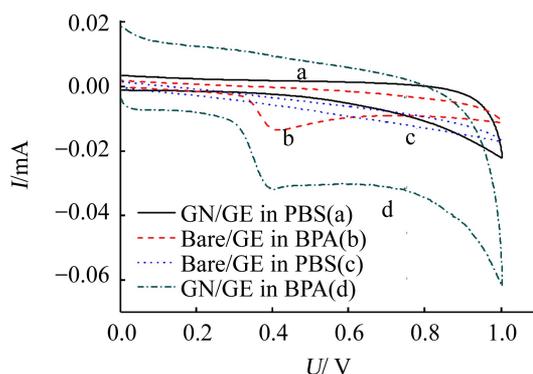


图2 石墨烯修饰和空白玻碳电极在PBS和BPA溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltage-current curves of a bare/GE and a GN/GE in PBS and bisphenol A solution

极反应是一个不可逆过程。

2.2 实验参数对BPA测定的影响

2.2.1 修饰剂用量对BPA测定的影响

在pH=7.4的PBS和 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双酚A中测定修饰剂量对双酚A测定的影响,结果见图3。由图3可知,修饰剂用量在5~30 μL 范围内(图3中从上至下依次对应a~f),随着修饰剂用量的增加,氧化峰电流逐渐增加。故实验中选择修饰剂用量为30 μL 。

2.2.2 pH值的影响

当双酚A浓度为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,扫描电位为0.3~0.9 V、扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,测定双酚A在不同pH值缓冲溶液的循环伏安曲线见图4。由图4可知,随着缓冲溶液pH值增大,峰电位负移、氧化峰电流增大,表明电极反应过程中有质子参与电极反应。当pH值为7.0时,双酚A的峰电流最大,所以本实验选择pH=7.0的缓冲溶液为电解质。

2.2.3 电解质对BPA测定的影响

当双酚A浓度为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,扫描电位为0.3~0.9 V、扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、石墨烯修饰量为10 μL 时加入不同电解质(3份100 mL双酚A稀释液中分别加入0.01 mol的KCl, KBr, KNO_3),测定单一电极的循环伏安曲线,结果如图5所示。加入电解质后,与空白电极(曲线d)的循环伏安曲线比较,虽然氧化峰电流增加将近2倍,但是峰电位正移。说明电解质对石墨烯修饰电极检测双酚A会产生不利影响,可能原因是高浓度电解质的存在干扰了双酚A向电极表面的扩散过程,导致过电位增加。因此在双酚A的测定过程中未加入其他电解质。

2.2.4 不同浓度BPA的测定

在石墨烯修饰剂量为30 μL 、扫速 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、pH值为7.0的最佳条件下测定双酚A,结果示于图6。石墨烯修饰电极在双酚A浓度在 $0.8 \times 10^{-5} \sim 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,氧化峰值电流逐渐增加,并且浓度与氧化峰电流呈良好的线性关系: $I = -0.000 11 - 0.011 4c, r = 0.993 2$ 。该数据表明石墨烯修饰电极可用于检测双酚A的含量。

2.2.5 修饰电极的稳定性

当双酚A浓度为 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、外加电压为0.3~0.9 V、扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、修饰剂量为5 μL 时,研究单一石墨烯修饰电极在双酚A溶液中的稳定性,4次测定的循环伏安曲线(分别标为a~d)如图7所示。结果表明,同一根电极修饰量相同时,在不同次测量中的电化学信号具有良好的重现性,说明修饰电极的稳定性较好。

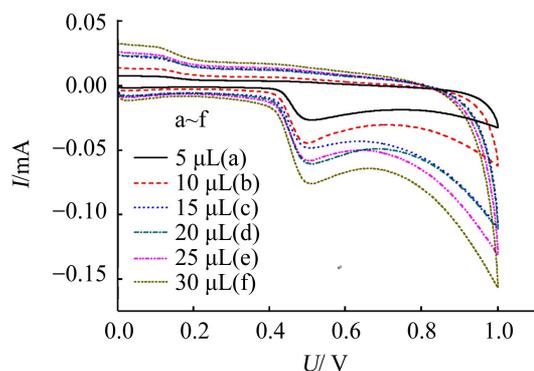


图3 不同石墨烯修饰剂用量在BPA溶液中的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltage-current curves of GN/GE in different amount of bisphenol A solution

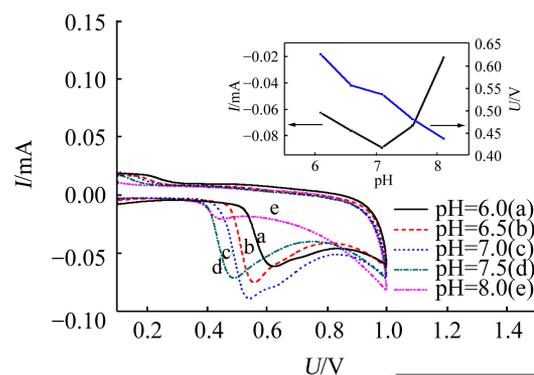


图4 不同pH值条件下双酚A的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltage-current curves of electrode modified with different pH values in bisphenol A solution

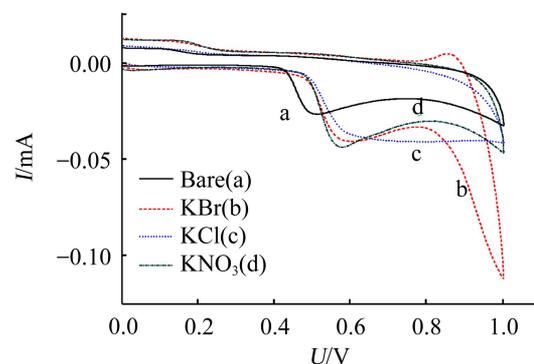


图5 KCl/ KNO_3 / KBr 对双酚A测定的影响

Fig. 5 Effects of KCl/ KNO_3 / KBr on determination of bisphenol A

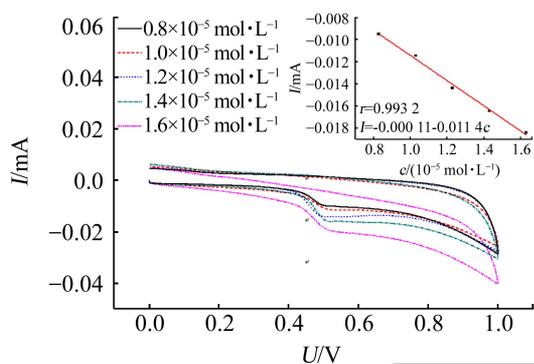


图6 石墨烯修饰电极测定不同浓度的BPA溶液

Fig. 6 Determination of different concentration of BPA solution by graphene modified electrode

2.2.6 干扰试验

通过加入多种可能的干扰物质,对该电化学体系检测双酚A的选择性进行研究。实验结果如图8。由图8可知,在选定的最佳实验条件下,在 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的双酚A母液中分别添加100倍的L-半胱氨酸,葡萄糖,抗坏血酸,对苯二酚,多巴胺,对比不添加干扰物质时,电流强度相对误差可控制在5%以内,表明这些添加物干扰比较小。

3 结论

石墨烯修饰电极可促进电极表面电子传递速度,对双酚A的氧化过程具有电催化作用。双酚A在石墨烯修饰玻碳电极上的氧化峰电流显著增大。双酚A浓度在 $0.8 \times 10^{-5} \sim 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,氧化峰电流与BPA浓度呈线性关系,线性方程 $I = -0.00011 - 0.0114c$,相关系数 $r = 0.9932$ 。该方法具有电极制备简单、灵敏度较高、稳定性较好的特点。

参考文献:

- [1] 陈蕾,徐晓红,田栋. 环境雌激素双酚A对脑和行为发育的影响[J]. 中国科学C辑:生命科学,2009,39(12):1111-1119.
- [2] VANDENBER G L N, HAUSER R, MARCUS M, et al. Human exposure to bisphenol A (BPA)[J]. *Reprod Toxicol*, 2007, 24(2): 139-177.
- [3] 唐熙,陈高群,梁鸣,等. 气相色谱法测定塑料奶瓶中迁移出的双酚A[J]. 福建分析测试,2010,19(4):13-15.
- [4] 余宇燕,庄惠生,沙玫,等. 荧光法测定食品包装材料中的双酚A[J]. 分析测试学报,2006,25(5):99-101.
- [5] FAN J, GUO H Q, LIU G G, et al. Simple and sensitive fluorimetric method for determination of environmental hormone bisphenol A based on its inhibitory effect on the redox reaction between peroxy radical and rhodamine 6G[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 585(1):134-138.
- [6] 任霁晴,贾大兵,壮亚峰. 紫外分光光度法测定塑料制品中双酚A[J]. 吉林化工学院学报,2007,24(4):40-42.
- [7] 张文德,马志东,郭忠. 食品包装材料中双酚A的极谱测定[J]. 分析化学,2013,31(2):249-250.
- [8] KIM A, LI C, JIN C F, et al. A sensitive and reliable quantification method for bisphenol A based on modified competitive ELISA method[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(7):1204-1209.
- [9] ZHONG S X, TAN S, GE L, et al. Determination of bisphenol A and naphthols in river water samples by capillary zone electrophoresis after cloud point extraction[J]. *Talanta*, 2011, 85(1):488-492.
- [10] DENG P H, XU Z F, KUANG Y F. Electrochemically reduced graphene oxide modified acetylene black paste electrode for the sensitive determination of bisphenol A[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 707:7-14.

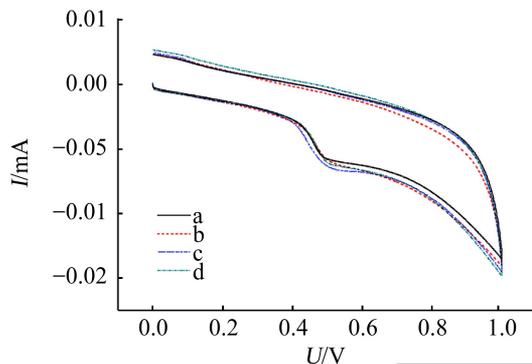


图7 单一电极重复测定BPA溶液

Fig. 7 Repeated determination of BPA solution by single electrode

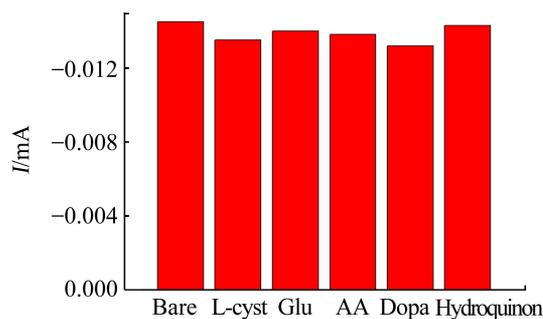


图8 干扰物对体系电流的影响

Fig. 8 Effects of interferent on the current of system

- with mass spectrometry[D]. Lincoln: University of Nebraska, 2008.
- [6] KIM S, KOO I, WEI X, et al. A method of finding optimal weight factors for compound identification in gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Bioinformatics*, 2012, 28(8):1158-1163.
- [7] KIM S, KOO I, JEONG J, et al. Compound identification using partial and semi-partial correlations for gas chromatography-mass spectrometry data[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(15):6477-6487.
- [8] KOO I, KIM S, ZHANG X. Comparative analysis of mass spectral matching-based compound identification in Gas chromatography mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1298(13):132-138.
- [9] WANG B, SHEN H, FANG A, et al. A regression model for calculating the second dimension retention index in comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1451:127-134.
- [10] ZHANG J, WEI X L, ZHENG C H, et al. Compound identification using random projection for gas chromatography mass spectrometry data[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2016, 407:16-21.
- [11] WEI X, KOO I, KIM S, et al. Compound identification in GC-MS by simultaneously evaluating mass spectrum and retention index[J]. *Analyst*, 2014, 139(10):2507-2514.
- [12] 宋爽. 气相色谱-质谱联用仪的纯净谱图提取与检索算法的研究[D]. 天津:天津大学, 2012:2-4.
- [13] 凌康. 基于位置敏感哈希的相似性搜索技术研究[D]. 南京:南京大学, 2012:14-16.

责任编辑:丁吉海

(上接第 359 页)

- [11] DENG P H, XU Z F, KUANG Y F. Electrochemical determination of bisphenol A in plastic bottled drinking water and canned beverages using a molecularly imprinted chitosan - graphene composite film modified electrode[J]. *Food Chemistry*, 2014, 157: 490-497.
- [12] 何琼, 常艳兵, 张承聪. 双酚 A 在多壁碳纳米修饰电极上电化学性质及其测定研究[J]. *云南大学学报(自然科学版)*[J], 2004, 26(1):70-74.
- [13] 韩清, 陈艳玲, 周闻云, 等. 双酚 A 在介孔碳修饰电极上的电化学行为及其测定[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(3):337-341.
- [14] HUMMERS S, OFFEMAN R. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6):1339.

责任编辑:丁吉海