

基于层状双金属氢氧化物/碳纳米管复合材料的 双酚 A 电化学传感器的构建及应用

曾 鹏^{a*1}, 聂江波^{a2}, 邓雪儿¹, 张 静², 彭天右^{*2}

(1. 肇庆学院食品与制药工程学院, 广东肇庆 526061;

2. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北武汉 430072)

摘 要:采用层状镍/铁双金属氢氧化物/碳纳米管复合材料(NiFe-LDH/CNT)构建了高灵敏度的双酚 A(BPA)电化学传感器,探讨了 BPA 在该传感器上的电化学反应和氧化反应动力学参数。实验结果表明,该传感器在磷酸盐缓冲溶液(PBS)中对 BPA 有较强的电催化作用,于 0.505 V 电位处出现灵敏的氧化峰。利用线性扫描伏安法检测 BPA 浓度线性范围为 0.05~50.0 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 9.8 nmol/L。该方法用于塑料和纺织品实际样品中 BPA 的定量检测,回收率在 96.0%~105%之间。该传感器成本低、灵敏度高、抗干扰能力强,为检测 BPA 提供了一种简便有效的方法。

关键词:层状双金属氢氧化物;碳纳米管;双酚 A;电化学传感器

中图分类号:O657.15

文献标识码:A

文章编号:1006-6144(2023)05-501-08

双酚 A(BPA)是一种广泛用于塑料制品的添加剂^[1],但其作为一类雌激素,即使低剂量也可能诱发人体的内分泌紊乱,阻碍神经传导,损害免疫功能,甚至导致器官异常和癌症等^[1,2]。因此,开发简便、快速、灵敏的方法监测环境及相关产品中的 BPA 具有重要意义。目前,BPA 检测方法有光度法^[3]、荧光法^[4]、气相色谱法(GC)和高效液相色谱法(HPLC)及其质谱(MS)联用技术等^[5,6]。其中,GC-MS 有较高的灵敏度(ppb 级)但需对分析样品进行衍生化处理。HPLC 由于 UV 检测器的限制,灵敏度不理想(ppb 级),不能检测痕量 BPA 残留,而光度法的应用面相对较窄。目前应用较多的是采用固相萃取富集 BPA 后,用 HPLC-MS 法分析微量或痕量 BPA,该法的灵敏度(ppb 级)和选择性均较高。另一方面,电化学传感器具有设备便宜、携带方便、灵敏度和选择性高等优点,因此是一种潜在的 BPA 高效检测技术^[7,8]。然而,BPA 在电极上的电化学反应不理想以及形成电聚合膜等因素导致 BPA 电化学检测的准确性偏低^[9]。此外,BPA 氧化反应通常需较高的过电位,这会导致电化学检测 BPA 的灵敏度和选择性较低^[7-10]。因此,探索高电催化活性、良好富集能力和稳定性的电极修饰材料在 BPA 电化学分析中有重要的意义^[11]。

在各类无机材料中,具有类水滑石结构的层状双金属氢氧化物(LDH)因具有高比表面积、离子交换能力和电催化活性等优点而在修饰电极领域备受关注^[11]。此外,LDH 的层和层间域的化学组成的可控性也便于与其他材料有效复合,获得可调节的表面积、吸附行为和电催化活性等,从而有利于其在电催化和吸附等领域的应用^[11,12]。例如,表面活性剂/LDH 复合膜基电极已用于各类酚的氧化和电化学检测^[13,14];壳聚糖/LDH 杂化材料也被用于构建苯酚的安培生物传感器^[15]等。

收稿日期:2022-11-30

修回日期:2023-02-02

基金项目:广东省普通高校重点领域专项(No. 2023ZDZX2069);大学生创新训练项目(No. X202310580158);国家自然科学基金(No. 21975190);湖北省创新群体项目(No. 2014CFA007)

* 通讯作者:曾鹏,男,博士,副教授,主要从事光电化学及其应用研究。E-mail:boriszenget@hotmail.com

彭天右,男,博士,教授,主要从事半导体材料的合成及其应用研究。E-mail:typeng@whu.edu.cn

a 同等贡献:聂江波,男,硕士,E-mail:903786612@qq.com

在LDH基复合材料的各类电化学应用中,LDH基电化学传感器因其较高的灵敏度、制作简便和低成本等优点而备受关注。然而,实际应用中LDH类无机材料因其绝缘性、易聚集和修饰膜易开裂等缺点而影响其电化学传感器的检测性能^[14-16]。为此,本研究构建了一种新型的层状镍/铁双金属氢氧化物/碳纳米管(NiFe-LDH/CNT)复合材料,并将其修饰玻碳电极(GCE)构建了一类高灵敏度的BPA电化学传感器。该复合材料将NiFe-LDH的强富集和高电催化活性以及CNT的有效电子传输有机结合,明显改善了BPA的电化学响应。详细研究了该传感器上BPA的电化学行为和氧化反应动力学参数,并成功地将其用于实际样品中痕量BPA的定量检测。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI 660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);三电极系统:玻碳电极(GCE, 0.12 cm²)或修饰GCE、饱和甘汞电极(SCE)和铂片分别用作工作电极、参比电极和对电极。FEI-Q25 场发射扫描电子显微镜(日本);D8 Advance X-射线衍射仪(德国);Thermo Fisher ESCALAB 250 X-射线光电子能谱仪(英国);AL204 型电子分析天平(Mettler Toledo);UPT-II-10T 超纯水器(优普)。

BPA 及其他化学品购于阿拉丁工业公司。多壁碳纳米管(CNT, 外径 10~20 nm)购于成都纳米科技公司。将该 CNT 在 68% 的硝酸溶液中 120 °C 回流 10 h 后,离心分离、水洗,60 °C 干燥得官能团化 CNT。磷酸盐缓冲溶液(PBS)用 0.1 mol/L 磷酸二氢钠和 0.1 mol/L 磷酸氢二钠溶液制备。用乙醇制备 BPA 储备溶液(1.0 mol/L),置于冰箱 4 °C 保存。采用 0.1 mol/L PBS 稀释 BPA 储备液制备 BPA 工作溶液。所用试剂均为分析纯级。实验用水均采用电阻为 18.25 MΩ·cm 的超纯水。

1.2 电极修饰材料与传感器制备

采用改进的文献方法^[17]制备镍/铁投料摩尔比为 3:1 的层状镍/铁双氢氧化物(NiFe-LDH)。将 3.270 g 的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 1.515 g 的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶于 15 mL 的水中配制溶液 A;将 0.960 g 的 NaOH 和 0.795 g 的 Na₂CO₃溶于 15 mL 的水中配制溶液 B。向 80 °C 水浴加热的烧瓶中加入 30 mL 水,搅拌下以 2.0 mL/min 的速率同时将溶液 A 和 B 滴加到烧瓶中,然后将混合液的 pH 值调至 10.0,继续搅拌 1 h 后,过滤,用超纯水洗涤至中性,100 °C 干燥后,研磨得到 NiFe-LDH。

将 20 mg 的 NiFe-LDH 和 30 mL 的 3% Nafion 乙醇溶液加入烧杯中,搅拌下滴加 30 mL 水后,超声处理 30 min。添加适量的官能团化 CNT 后,超声处理 2 h,获得均匀的 NiFe-LDH/CNT 悬浮液。将该悬浮体在红外灯下干燥,超纯水冲洗,100 °C 干燥 12 h 后,研磨获得 NiFe-LDH/CNT 复合材料。

1.3 传感器制备

分别用 1.0、0.3 和 0.05 μm 的 Al₂O₃ 粉末将 GCE 抛光至镜面状,依次用乙醇和水超声清洗 10 min 后,晾干备用。用微注射器取上述 NiFe-LDH/CNT 悬浮液分 3 次(8.0、8.0、9.0 μL)滴在 GCE 上。每次滴加后,红外灯干燥,然后用超纯水冲洗,并在空气中干燥。制备的修饰电极记为 NiFe-LDH/CNT/GCE,使用前在冰箱中 4.0 °C 储存。

1.4 实验方法

纺织品样(取自白色实验服)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料矿泉水瓶(超市购买)经过预处理,切割成碎片,用超纯水洗涤数次,真空干燥过夜。取 2.00 g 的该塑料或织物片和 25 mL 的水置于烧杯中,超声处理 30 min 后,80 °C 回流 12 h,然后 5 000 r/min 离心 15 min,将上清液收集在容积为 50 mL 的容量瓶中,并用 PBS(pH 7.0)稀释至刻度,用于 BPA 检测。

在含 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 的 1.0 mol/L KCl 溶液中,采用循环伏安法(CV)研究修饰电极的氧化还原性能。在含 BPA 的 0.1 mol/L PBS 中,采用 CV 法在 0.30~0.75 V 电位范围,50 mV/s 扫速,120 s 富集时间条件下研究电极上 BPA 的电化学行为。采用计时库伦法(CC)研究电极上 BPA 氧化反应的动力学参数。在含不同 BPA 浓度的 0.1 mol/L PBS 中,采用线性扫描伏安法(LSV)在 0.30~0.75 V 电位范围,50 mV/s 扫速和 120 s 富集时间条件下绘制工作曲线和测量检出限。所有电化学测量均在室温下采用三电极系统进行。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的结构表征

采用场发射扫描电镜(FESEM)表征制备材料的形貌(图1)。单纯的 NiFe-LDH 具有层状堆叠结构(图1(a)),而单纯的功能化 CNT 呈现较均匀的纳米管状形貌(图1(b))。在 NiFe-LDH/CNT 质量比为 1:2 的复合材料中 NiFe-LDH 层状堆叠结构附着在 CNT 表面(图1(c)),这有利于复合材料的吸附和物质/电子传输效率的改善,进而增强修饰电极上 BPA 的电化学响应。

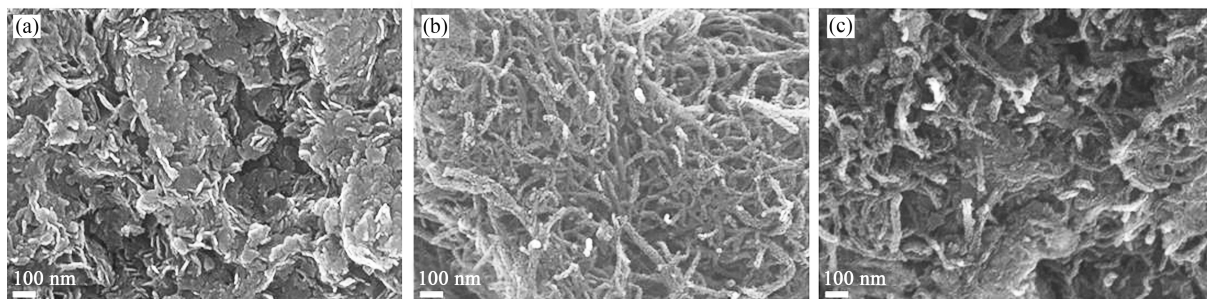


图1 NiFe-LDH(a),CNT(b)和 NiFe-LDH/CNT(c)的 FESEM 图
Fig.1 FESEM images of NiFe-LDH(a),CNT(b)and NiFe-LDH/CNT(c)

采用 X-射线衍射(XRD)技术表征制备材料的晶相(图2(a))。单纯的 NiFe-LDH 呈现出可归属为(003),(006),(012),(015),(018),(110)和(113)晶面衍射峰,表明该产物具有类似于六方镁铝水滑石的晶相结构^[12,17]。与六方镁铝水滑石的标准谱(PDF No. 89-0460)相比,NiFe-LDH 的衍射峰略微移向较低衍射角,表明 NiFe-LDH 的层间距和阳离子-阳离子间距略有增大。NiFe-LDH/CNT 质量比为 1:2 的复合材料在 $2\theta=25.9^\circ$ 和 42.9° 处显示出可归属于 CNT 的(002)和(100)晶面衍射峰,而其他衍射峰均可归属于 NiFe-LDH 的特征衍射,表明成功合成了 NiFe-LDH/CNT。采用 X-射线光电子能谱(XPS)表征制备材料中 Ni 和 Fe 的化学形态。单纯 NiFe-LDH 的 Fe 2p 高分辨谱在 711.1(Fe 2p_{3/2})和 724.9(Fe 2p_{1/2}) eV 处显示两个主结合能峰,表明其存在 Fe³⁺ 形态(图2(b))^[18];类似地,NiFe-LDH 的 Ni 2p 高分辨谱去卷积后可分出 855.4/873.2 eV 和 861.0/879.2 eV 的结合能峰,可归属于 NiFe-LDH 中的 Ni²⁺ 形态(图2(c))^[18]。NiFe-LDH/CNT 质量比为 1:2 的复合材料的 Fe 2p 和 Ni 2p 峰向高结合能方向分别移动了约 0.3 和 0.8 eV,表明引入 CNT 改变了 NiFe-LDH 中金属离子的电子平衡结构,从而可预期将会影响其电催化活性。

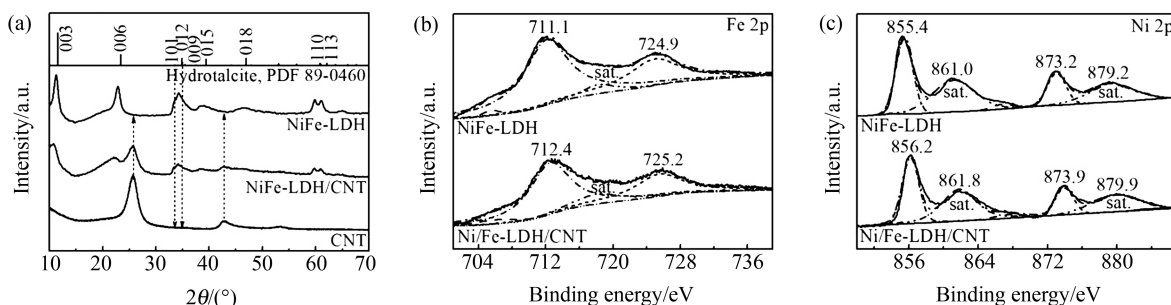


图2 NiFe-LDH 和 NiFe-LDH/CNT 的 XRD 图(a);NiFe-LDH 和 NiFe-LDH/CNT 的高分辨 Fe 2p(b)和 Ni 2p(c)XPS 谱
Fig.2 XRD patterns of NiFe-LDH and NiFe-LDH/CNT(a); High-resolution Fe 2p(b)and Ni 2p(c)XPS spectra of NiFe-LDH and NiFe-LDH/CNT

2.2 复合材料的电化学表征

以 5.0 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 为探针,采用 CV 法在 1.0 mol/L KCl 溶液中对修饰电极进行电化学表征。由图3(a)可见,裸 GCE 上可观察到一对氧化还原峰,其峰间电压差(ΔE_p)为 102 mV。CNT 修饰后峰电流(I_p)明显增加,而 ΔE_p (90 mV)有所降低,说明 CNT 可促进电极的电子转移速度。当修饰 NiFe-LDH/CNT 质量比为 1:2 的复合材料时, ΔE_p (81 mV)进一步降低,且 I_p 明显增加,表明复合材料更

便于 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 渗透,从而实现更有效的电子转移,这可归因于复合材料具有比CNT更大的比表面积,更多的活性位点和更好富集效果^[19]。在含0.10 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的KCl溶液中进行CC测试(图3(b)),并基于其 $Q-t^{1/2}$ 图(图3(b)插图),根据Anson方程^[20]计算GCE、CNT/GCE和NiFe-LDH/CNT/GCE的有效表面积分别为0.187、0.531和0.527 cm^2 。此外,CNT/GCE和NiFe-LDH/CNT/GCE在PBS缓冲溶液(PBS,0.1 mol/L,pH7.0,下同)中的CV图未显示氧化还原峰(图3c),表明制备材料在所选电位窗口为电化学惰性。

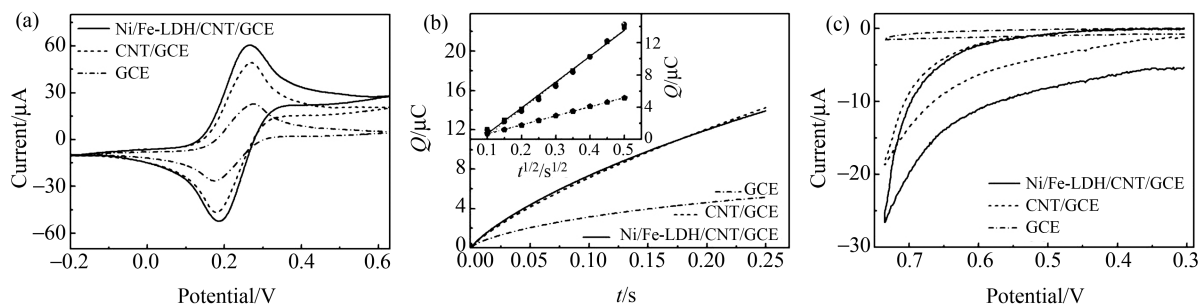


图3 GCE、CNT/GCE和NiFe-LDH/CNT/GCE在含 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的KCl溶液中的CV图(a);上述电极在含 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的KCl溶液中的 $Q-t$ 和 $Q-t^{1/2}$ 图(b);上述电极在PBS缓冲溶液中的CV图(c)

Fig. 3 CV curves of the GCE, CNT/GCE and NiFe-LDH/CNT/GCE in KCl solution containing $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (a); $Q-t$ and $Q-t^{1/2}$ curves of the above electrodes in KCl solution containing $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (b); CV curves of the above electrodes in PBS solution (c)

2.3 BPA在修饰电极上的电化学行为

在含50.0 $\mu\text{mol/L}$ BPA的0.1 mol/L PBS溶液中,采用CV法探讨了GCE、CNT/GCE和NiFe-LDH/CNT/GCE在50 mV/s扫速下BPA的电化学行为。由图4a可见,GCE在0.524 V处出现一极弱的氧化峰,说明裸GCE上BPA的吸附能力较弱和氧化反应较慢。CNT/GCE显示出更高的阳极电流和更小的阳极电位(0.507 V);而NiFe-LDH/CNT/GCE在更低的氧化电位(0.505 V)下观察到比CNT/GCE更高的阳极电流。此外,在修饰电极上未观察到还原峰(图4a),说明BPA在构建的电极上发生了不可逆的氧化反应^[7,17,19]。更重要的是,NiFe-LDH/CNT/GCE的阳极峰电位比文献报道电极(如MWCNT-MAM/GCE(0.56 V)^[16]和 $\text{Ni}_2\text{Al-LDH/GCE}$ (0.510 V)^[19])的更负。这表明NiFe-LDH和CNT的协同效应导致复合材料修饰电极可显著降低BPA氧化能,从而促进BPA的氧化。其中,NiFe-LDH不仅因其带正电荷的表面与电氧化过程中荷负电的BPA中间体形成强静电吸引而促进BPA的捕获^[16,19],而且其亦具备良好的催化活性^[19]。此外,CNT亦有助于扩大表面积促进BPA的富集及其与电极间的电子转移^[16,17,19]。

为了研究BPA的氧化反应动力学,测试了NiFe-LDH/CNT/GCE在含100 $\mu\text{mol/L}$ BPA的0.1 mol/L PBS中的计时电量($Q-t$)曲线(图4(b))。对应的 $Q-t^{1/2}$ 曲线列于图4(b)插图中,其呈现斜率为 2.24×10^{-5} 、截距为 8.90×10^{-7} C的线性关系。根据Anson方程^[20]可计算获得BPA的扩散系数(D)和法拉第电荷(Q_{ads})分别为 3.8×10^{-6} cm^2/s 和 8.90×10^{-7} C。进一步基于 $Q_{\text{ads}} = nF\Gamma_s$ 方程^[11]计算该电极上BPA的饱和吸附容量(Γ_s)为 8.70×10^{-12} mol/ cm^2 。采用Laviron方程^[20]可计算该电极上BPA不可逆氧化反应的电子转移速率常数(k_s)为 2.30×10^{-3} cm/s。这些结果表明BPA氧化是一个相对快速的反应过程。此外,在含100 $\mu\text{mol/L}$ BPA的0.1 mol/L PBS中NiFe-LDH/CNT/GCE的连续扫描CV图显示阳极峰在第二次扫描后完全消失(图4(c))。一般认为,沉积在电极上绝缘的BPA氧化或电聚合产物将导致修饰材料失活,从而阻止BPA连续氧化^[11,19]。因此,后续实验将采用第一次阳极扫描探索电化学氧化机理和进行BPA浓度测定。

为了探讨BPA的电化学氧化机理,考察了不同扫速($v=10\sim80$ mV/s)下NiFe-LDH/CNT/GCE在含10.0 $\mu\text{mol/L}$ BPA的0.1 mol/L PBS中BPA的电化学行为(图4(d))。其阳极峰电位(E_{pa})与扫速的对数($\ln v$)呈良好的线性关系(图4(e))。同时,阳极峰值电流(I_{pa})与扫速(v)线性关系良好(图4(e)插图),说明复合材料具有良好的BPA识别和捕获能力,且BPA氧化反应是吸附控制过程^[11,19]。对于吸附

控制的不可逆电极过程,基于 $E_{pa}-\ln v$ 的线性关系曲线(图 4(e)),依据 Laviron 方程^[21]可计算出 BPA 氧化过程的电子转移数(n)约为 2.0^[19]。此外,进一步探讨了 PBS 的 pH 值对 BPA 氧化反应的影响(图 4(f)),发现随着 pH 增大,响应峰电位负移,说明有质子参与该电极反应,且其 $E_{pa}-pH$ 呈良好的线性关系(图 4(f)插图),其线性方程斜率(-0.0569 V/pH)与能斯特方程理论斜率(-0.0592 V/pH)接近^[15],说明该电极上 BPA 氧化过程的电子转移数等于质子转移数。因此,BPA 在 NiFe-LDH/CNT/GCE 上的氧化机制是一个双电子双质子转移过程^[11,19]。

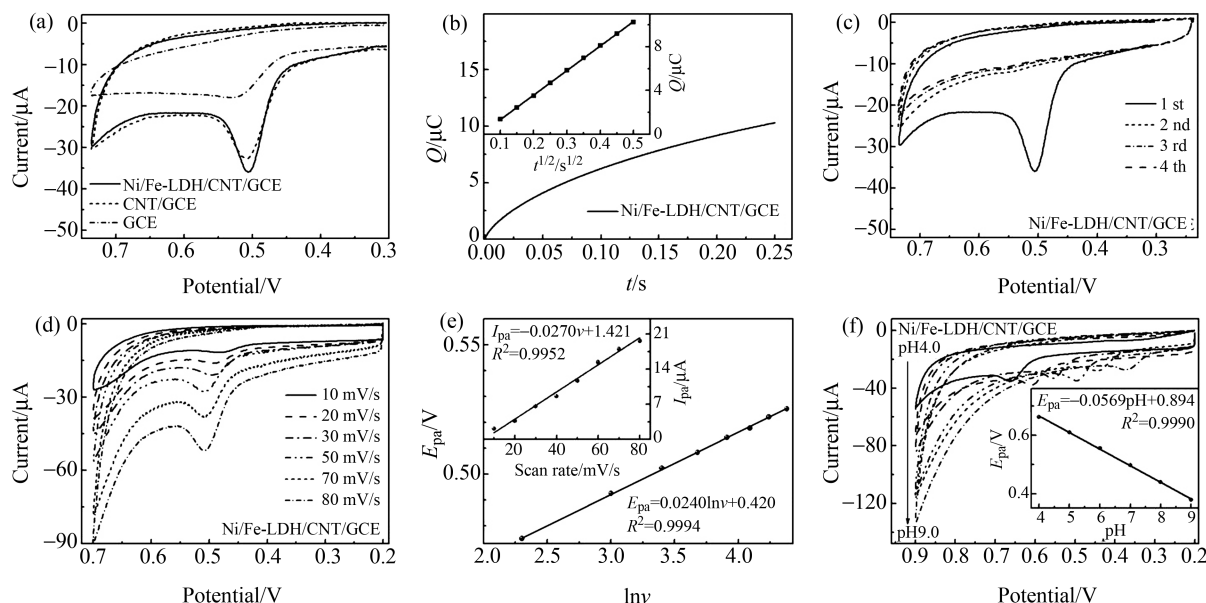


图 4 GCE, CNT/GCE 和 NiFe-LDH/CNT/GCE 在含 BPA 的 PBS 中的 CV 图(a); NiFe-LDH/CNT/GCE 在含 BPA 的 PBS 中的 $Q-t$ 和 $Q-t^{1/2}$ 图(b)及多次扫描 CV 图(c); NiFe-LDH/CNT/GCE 在含 BPA 的 PBS 中不同扫速下的 CV 图(d)及其 $E_{pa}-\ln v$ 和 $I_{pa}-v$ 线性关系曲线(e); NiFe-LDH/CNT/GCE 在含 BPA 的 PBS 中在不同 pH 值条件下的 CV 图及其 $E_{pa}-pH$ 线性关系曲线(f)

Fig. 4 CV curves of the GCE, CNT/GCE and NiFe-LDH/CNT/GCE in PBS with BPA(a); $Q-t$ and $Q-t^{1/2}$ curves(b) and multiple scanned CV curves(c) of the NiFe-LDH/CNT/GCE in PBS with BPA; CV curves of the NiFe-LDH/CNT/GCE in PBS with BPA at different scan rates(d) and the $E_{pa}-\ln v$ and $I_{pa}-v$ curves(e); CV curves of the NiFe-LDH/CNT/GCE in PBS with BPA at different pH values and the $E_{pa}-pH$ curve(f)

2.4 BPA 测定条件的优化及分析性能

2.4.1 BPA 测定条件的优化

从 PBS 溶液的 pH 值、富集时间、NiFe-LDH/CNT 质量比和负载量等方面进一步优化所构建的传感器的 BPA 检测条件。由图 5(a)可见, PBS 的 pH=7.0 时 I_{pa} 到达最大值, 随后开始减小。此外, 图 5(b)显示富集时间对 BPA 的 I_{pa} 的影响。随着富集时间的延长, 响应电流逐渐增大, 至 120 s 时吸附量趋于饱和, I_{pa} 增加趋势变缓^[11]。在含 10.0 $\mu\text{mol/L}$ BPA 的 PBS 溶液中探讨 NiFe-LDH/CNT 质量比和负载量对 BPA 检测性能的影响。发现随着负载量增加, I_{pa} 略有增加, 至 0.20 mg/cm^2 时达到最大值, 随后 I_{pa} 值明显下降(图 5(c)), 这可能是因为 GCE 上过多的修饰材料会导致 BPA 在较厚且不均匀的薄膜中传质不良所致。此外, I_{pa} 随着 NiFe-LDH/CNT 质量比的增大也呈现类似的变化趋势(图 5(d)), 至 1:2 时 I_{pa} 达到最大值。考虑到 BPA 的测定灵敏度、稳定性和工作效率, 后续分析实验中选择负载量为 0.20 mg/cm^2 、NiFe-LDH/CNT 质量比为 1:2 的复合材料修饰电极, 并在 0.1 mol/L PBS (pH 7.0) 中以富集时间为 120 s, 扫速为 50 mV/s 作为工作条件检测 BPA。

2.4.2 BPA 传感器的分析性能

在上述优化的检测条件下, 在 0.1 mol/L PBS 中, 采用 LSV 法研究了 NiFe-LDH/CNT/GCE 传感器上不同浓度 BPA 的电化学响应(图 5(e))。发现其 I_{pa} 与 BPA 浓度在 0.05 ~ 50.0 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系(图 5(f)), 回归方程为 $I_{pa} = -2.983c - 0.356$ ($R^2 = 0.9985$)。根据检出限公式 ($\text{LOD} = 3\sigma/k$, σ 是空白响应的标准偏差 (95% 置信水平, $n=5$), k 是灵敏度), 计算 BPA 的检出限为 9.8 nmol/L。本文所建立 BPA 传感器与已有文献检测性能对比见表 1, 由表 1 可见, NiFe-LDH/CNT/GCE 表现出比绝大多数文献报道的 CNT-或 LDH-相关材料修饰电极更宽的线性范围和较

低的检出限^[9,11,16,19,22-26]。本研究构建的传感器良好的 BPA 检测性能可归因于 NiFe-LDH 的层状堆叠结构、CNT 的导电性以及 NiFe-LDH 和 CNT 的协同效应,其有助于获得更大的表面积、更多暴露的活性中心、优异的催化性能、有效的电子转移和分子扩散。因此,NiFe-LDH/CNT/GCE 可作为 BPA 直接检测的理想传感器。

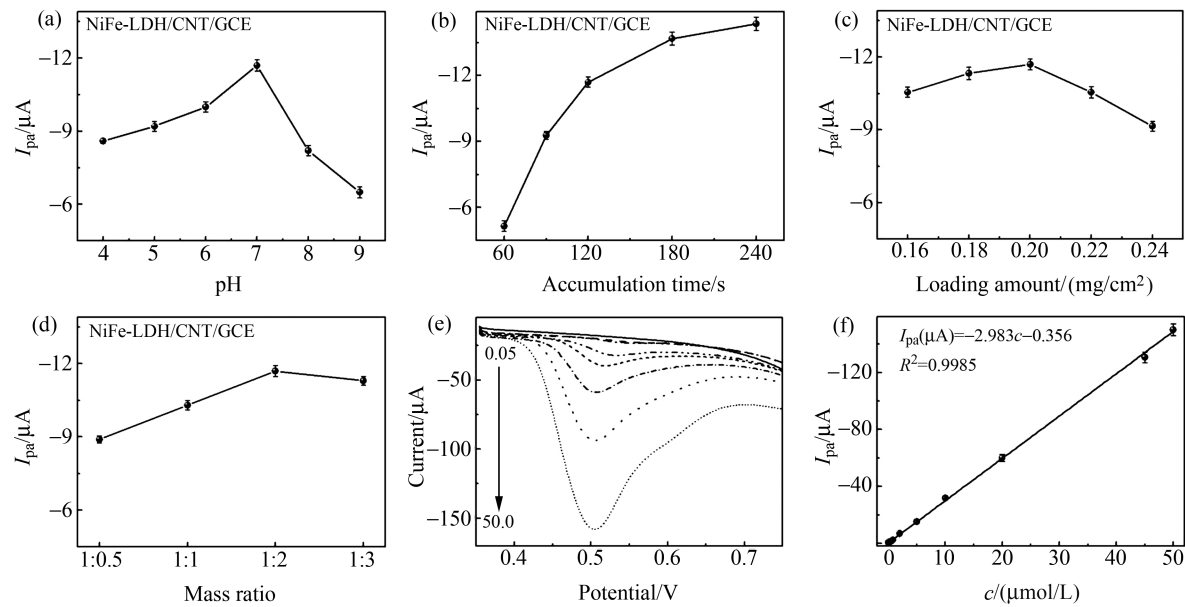


图 5 PBS 的 pH(a),富集时间(b),NiFe-LDH/CNT 负载量(c)及质量比(d)对 NiFe-LDH/CNT/GCE 的 BPA 阳极峰电流的影响。除非特别申明,测定条件为:0.1 mol/L PBS,10.0 μmol/L BPA,积累时间 120 s,负载量 0.20 mg/cm² 及质量比 1:2;NiFe-LDH/CNT/GCE 在含不同浓度的 BPA 的 0.1 mol/L PBS 中的 LSV 图(e)及其阳极峰电流与 BPA 浓度的线性关系曲线(f)

Fig. 5 Effects of the PBS's pH(a), accumulation time(b), loading content(c) and mass ratio(d) on the anodic peak current. Conditions: 0.1 mol/L PBS, 10.0 μmol/L BPA, accumulation time 120 s, loading content 0.20 mg cm⁻² and mass ratio 1:2 if otherwise stated. LSV curves of BPA on the NiFe-LDH/CNT/GCE in 0.1 mol/L PBS with different BPA concentrations(e) and the linear relationship between BPA concentration and peak current(f)

表 1 与文献报道的不同电极 BPA 检测性能对比
Table 1 Comparison of BPA determination performance of different electrodes reported previously

Electrode ^a	Method	Linear range (μmol/L)	Detection limit (nmol/L)	Ref.
MgAl-LDH/GCE	Differentialpulse voltammetry	0.01-1.05	5.0	[11]
MWCNT-MAM/GCE	Amperometry	0.01-40.8	5.0	[16]
ELDH/GCE	Differentialpulse voltammetry	0.02-1.51	6.8	[19]
PGA/MWCNT-NH ₂ /GCE	Differentialpulse voltammetry	0.1-10.0	20	[22]
MWCNT-Tyr/GCE	Amperometry	0.4-10.0	200	[23]
MWCNT-Tyr-SF-CoPc/GCE	Amperometry	0.05-3.0	30	[24]
SWCNT-Tyr-mineral oil/CPE	Amperometry	0.1-12.0	20	[25]
Pt/GR-CNT/GCE	Differentialpulse voltammetry	0.06-10.0	42	[26]
NiFe-LDH/CNT/GCE	Linearsweep voltammetry	0.05-50.0	9.8	This method

^a MWCNT: multiwall carbon nanotube, MAM: melamine, ELDH: exfoliated Ni₂Al layered double hydroxide, PGA: polyglutamic acid, Tyr: tyrosinase, SF: silk fibroin, CoPc: cobalt phthalocyanine, SWCNT: single wall carbon nanotube, CPE: carbon paste electrode, GR: graphene carbon, CNT: carbon nanotube.

2.5 稳定性、重现性和抗干扰能力

平行制备 7 支 NiFe-LDH/CNT/GCE,置于 4 °C 冰箱中储存 0、3、5、7、10、15 天后,在优化的检测条件下测定含 5.0 μmol/L BPA 的 0.1 mol/L PBS 的伏安响应,发现传感器即使储存 15 天后阳极峰电流仍能保持初始电流的 95.2%。用同样的方法平行制备 7 支传感器,并用于测定含 5.0 μmol/L BPA 的 0.1 mol/L PBS 的伏安响应,其相对标准偏差(RSD)为 5.9%。这些结果表明,构建的传感器及其 NiFe-LDH/CNT 复合材料膜具有良好的稳定性和重现性。

在优化的检测条件下,评估了一些常见的无机离子和有机物质(含酚类)干扰物对传感器的检测性能的影响^[11]。结果表明,在含 10.0 $\mu\text{mol/L}$ BPA 的 0.1 mol/L PBS 中加入 100 倍浓度的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ,50 倍浓度的甲醇、乙醇、对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚等共存物对 BPA 检测信号无明显的影响,相应的峰电流偏差小于 $\pm 4.9\%$ 。在所选有机干扰物中,甲醇和乙醇在选定的扫描电位范围内对 BPA 的伏安响应没有明显影响,而对苯二酚、间苯二酚和邻苯二酚仅在约 0.460 V 处呈现微弱的氧化峰,因其与 BPA 的氧化峰(0.505 V)电位差较大,而对 BPA 检测信号无明显影响。上述结果表明 NiFe-LDH/CNT/GCE 传感器对 BPA 具有良好的选择性和抗干扰能力,可用于实际样品检测。

2.6 实际样品检测

将 PET 矿泉水瓶和纺织品实际样品按文献方法^[7,11]预处理后制备测试样,以 LSV 法测定其中 BPA 含量,并采用该测试样进行加标回收实验。由表 2 可见,塑料和纺织品的测试样中的 BPA 浓度分别为 0.12 和 1.05 $\mu\text{mol/L}$,对应于 PET 瓶和实验服中的 BPA 含量分别为 0.69 和 6.01 $\mu\text{g/g}$ 。加标回收实验结果显示,BPA 回收率为 96.0%~105%,RSD 低于 3.6%。为验证该传感器的准确性,利用 HPLC 法检测上述测试样中的 BPA。色谱条件:色谱柱 Shim-pack VP-ODS(150 mm $\times$ 4.6 mm,5 μm);流动相甲醇:水(体积比 70:30);流速 0.5 mL/min;进样量 10 μL ;柱温 30 $^{\circ}\text{C}$;紫外检测波长 273 nm。测得塑料和纺织品的测试样中 BPA 浓度分别为 0.14 和 1.03 $\mu\text{mol/L}$,RSD 低于 2.3%。电化学法和 HPLC 法所得结果相吻合,说明构建的传感器对实际样品中的 BPA 检测具有良好的准确度。

表 2 实际样品中 BPA 的测定结果及回收实验($n=5$)
Table 2 Determination of BPA in real samples and recovery tests($n=5$)

Sample	LSV method				HPLC method	
	Added ($\mu\text{mol/L}$)	Found ($\mu\text{mol/L}$)	Recovery (%)	RSD (%)	Found ($\mu\text{mol/L}$)	RSD (%)
PET bottle	0	0.12	—	2.0	0.14	1.9
	0.50	0.60	96.0	2.6		
	1.00	1.17	105.0	3.2		
	2.00	2.15	101.5	3.4		
Textile	0	1.05	—	2.7	1.03	2.3
	0.50	1.56	102.0	2.2		
	1.00	2.02	97.0	3.6		
	2.00	3.11	103.0	3.4		

3 结论

采用层状镍/铁双金属氢氧化物/碳纳米管复合材料修饰 GCE 构建了高灵敏的 BPA 电化学传感器(NiFe-LDH/CNT/GCE)。在优化的检测条件下,BPA 在宽浓度范围内(0.05~50.0 $\mu\text{mol/L}$)线性关系良好、检测限低至 9.8 nmol/L。该 BPA 检测性能优于绝大多数文献报道的 CNT-或 LDH-相关材料修饰电极。此外,所构建的传感器具有良好的重现性、稳定性和抗干扰能力。该法成功用于塑料和纺织品中 BPA 的测定具有良好的准确度,为 BPA 检测提供了一种简便有效的方法。

参考文献:

[1] Verma D,Yadav A K,Mukherjee M D,et al. Journal of Environmental Chemical Engineering,2021,**9**:105504.
[2] Eftekhari A,Dalili M,Karimi Z,et al. Food Chemistry,2021,**358**:129763.
[3] Rezaee M,Yamini Y,Shariati S,et al. Journal of Chromatography A,2019,**1216**:1511.
[4] Li Y,Xu J Y,Wang L K,et al. Sensors and Actuators B:Chemical,2016,**222**:815.
[5] Meesters R J W,Schrolder H F. Analytical Chemistry,2002,**74**:3566.
[6] Arce M M,Ortiz M C,Sanllorente S. Microchemical Journal,2021,**168**:106413.
[7] Baccarin M,Ciciliati M A,Oliveira Jr O N,et al. Materials Science and Engineering:C,2020,**114**:110989.
[8] Zhang S F,Shi Y F,Wang J M,et al. Microchimical Acta,2020,**187**:241.
[9] Zheng Z X,Du Y L,Wang Z H,et al. Analyst,2013,**138**:693.

- [10] Li H X, Zhu F W, Xiang J, et al. *Anal Methods*, 2021, **13**:2338.
- [11] Yin H S, Cui L, Ai S Y, et al. *Electrochimica Acta*, 2010, **55**:603.
- [12] Nejati K, Asadpour-Zeynali K. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, **35**:179.
- [13] Hernandez M, Fernandez L, Borrás C, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2007, **597**:245.
- [14] Mousty C, Prevot V. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, **405**:3513.
- [15] Han E, Shan D, Xue H G, et al. *Biomacromolecules*, 2007, **8**:971.
- [16] Li Y G, Gao Y, Cao Y, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, **171-172**:726.
- [17] Huang Y X, Yang T T, Liang M L, et al. *Chemosphere*, 2019, **235**:143.
- [18] Zhou D J, Wang S Y, Jia Y, et al. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, **58**:736.
- [19] Zhan T R, Song Y, Tan Z W, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, **238**:962.
- [20] Anson F C. *Analytical Chemistry*, 1964, **36**:932.
- [21] Laviron E. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1974, **52**:355.
- [22] Lin Y, Liu K, Liu C, et al. *Electrochimica Acta*, 2014, **133**:492.
- [23] Ren J, Kang T F, Xue R, et al. *Microchimical Acta*, 2011, **174**:303.
- [24] Yin H S, Zhou Y L, Xu J, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2010, **59**:144.
- [25] Mita D G, Attanasio A, Arduini F, et al. *Biosensors & Bioelectronics*, 2007, **23**:60.
- [26] Huang Y, Li X F, Zheng S L, et al. *Talanta*, 2016, **160**:241.

Construction and Application of Bisphenol A Electrochemical Sensor Based on Layered Double Hydroxide/Carbon Nanotube Composite

ZENG Peng^{a*1}, NIE Jiangbo^{a2}, DENG Xueer¹, ZHANG Jing², PENG Tianyou^{*2}

(1. *School of Food and Pharmaceutical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061*;

2. *College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072*)

Abstract: A highly sensitive electrochemical sensor for Bisphenol A (BPA) was constructed using Ni/Fe layered double hydroxide/carbon nanotube composite (NiFe-LDH/CNT), and the electrochemical behavior and oxidation kinetic parameters of BPA on the fabricated sensor were deeply investigated. The research showed that BPA had good electrocatalytic behavior on the sensor in phosphate buffer solution (PBS), and a sensitive oxidation peak appeared at 0.505 V. The linear scanning voltammetry was used for BPA detection, and the sensor had a linear relationship of BPA in the range of 0.05–50.0 $\mu\text{mol/L}$ and a detection limit of 9.8 nmol/L. The method was applied to the quantitative determination of BPA in plastics and textile with the recoveries of BPA ranging from 96.0% to 105%. The sensor provides a simple and effective way for direct detection of BPA with low cost, high sensitivity and strong anti-interference ability.

Keywords: Metal layered double hydroxide; Carbon nanotube; Bisphenol A; Electrochemical sensor