

PVP-GR/GCE 电化学检测塑料制品中双酚 A 的研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.03.002

贺全国¹ 刘晓鹏¹

邓培红² 刘军¹

李福枝¹ 李广利¹

1. 湖南工业大学

生命科学与化学学院

湖南 株洲 412007

2. 衡阳师范学院

化学与材料科学学院

湖南 衡阳 421008

摘要: 针对塑料制品中双酚 A (BPA) 检测问题, 制备了聚乙烯吡咯烷酮-石墨烯复合膜修饰玻碳电极 (PVP-GR/GCE) 并建立了 BPA 的电化学检测方法。通过扫描电子显微镜对 PVP-GR 的形貌进行了表征; 以循环伏安法分别对 GCE、PVP/GCE、GR/GCE 以及 PVP-GR/GCE 进行了电化学表征; 采用二阶导数线性扫描伏安法研究了 PVP-GR/GCE 对 BPA 的电化学性能; 对检测条件进行了优化, 并在最佳检测条件下对该电化学检测方法的线性范围、检测限、重现性、再现性、稳定性、选择性以及样品加标回收率进行了研究。实验结果表明: PVP-GR 仍具有 GR 的特有性能, 且其在水溶液中的分散性优于 GR; $K_3[Fe(CN)_6]$ 在 PVP-GR/GCE 上的氧化峰电流最大, 即 PVP 的引入改善了 GR 的水溶性, 使 PVP-GR/GCE 的电化学性能增强; BPA 在 PVP-GR/GCE 的电化学响应较裸 GCE 明显增强; 在最佳检测条件下, BPA 的氧化峰电流与其浓度在 0.01~0.40 $\mu\text{mol/L}$ 和 0.40~60.00 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系, 检测限为 8.0 nmol/L (信噪比为 3), 且该方法具有良好的选择性、灵敏度、重现性和稳定性, 并成功被用于塑料制品中 BPA 的检测, 回收率为 97.3%~105.2%。

关键词: 聚乙烯吡咯烷酮; 石墨烯; 双酚 A; 二阶导数线性扫描伏安法; 塑料制品

中图分类号: O657.1; O613.71

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2018)03-0008-08

1 研究背景

双酚 A (bisphenol A, BPA) 被广泛用于聚碳酸酯塑料和环氧树脂的生产, 常见于婴儿奶瓶、饮料罐、食品容器, 以及牙科用填充物和密封剂等塑料制品中。研究表明, 微量的 BPA 可从这些塑料制品中浸出^[1], 不仅在环境样品中检测到 BPA, 而且在尿液和血液等人体体液标本中也检测到 BPA。据报道, BPA 具有雌激素活性, 是一种环境内分泌干扰物,

人类及动物长期接触 BPA 后会导致神经系统、内分泌系统、生殖系统和免疫系统出现异常。因此, 研究快速、简便、可靠的 BPA 检测方法具有重要意义。

目前已有多种方法用于 BPA 的检测, 如气相色谱法^[2]、高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC)^[3]、荧光光谱法^[4]、酶联免疫分析法^[5]、流动注射化学发光法^[6]和电化学法。其中电化学法因其具有响应速度快、成本低、灵敏度

收稿日期: 2018-03-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61703152), 湖南省自然科学基金资助项目 (2016JJ4010, 2018JJ3134), 株洲市科技计划基金资助项目 (201707-201806)

作者简介: 贺全国 (1973-), 男, 湖南常德人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事纳米生物功能材料方面的研究, E-mail: hequanguo@126.com

通信作者: 邓培红 (1975-), 女, 广西南宁人, 衡阳师范学院教授, 主要从事电化学分析方面的研究, E-mail: dph1975@163.com

高、选择性好、可实时检测等优点而备受关注。为了增强 BPA 的电化学响应, 不同的电极修饰材料如石墨烯纳米纤维 / 金纳米粒子复合物^[7]、磁性纳米粒子 / 石墨烯^[8]、硫堇^[9]、富勒烯 -C60^[10]、单链 DNA 包裹的单壁碳纳米管^[11]、硼掺杂金刚石^[12] 等已被应用于 BPA 的检测。本课题组开展了水杨醛改性壳聚糖^[13]、电化学还原氧化石墨烯^[14] 和分子印迹壳聚糖 - 石墨烯复合物^[15] 修饰电极材料用于 BPA 检测的研究。

石墨烯 (graphene, GR) 是一种新型碳材料, 具有优异的导电性、化学稳定性, 且具有较大的比表面积^[16-18]。GR 虽然具有非常优异的理化性质, 但其表面呈化学惰性, 由于范德华力使其在水溶液或极性溶剂中极易团聚, 极大地限制 GR 在修饰电极中的应用。聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 是一种水溶性聚合物, 将 PVP 引入 GR 片层中可有效防止 GR 的聚集。N. Ruecha 等人^[19] 将石墨烯、聚乙烯吡咯烷酮和聚苯胺 (polyaniline, PANI) 复合得到纳米材料 GR-PVP-PANI, 并将其用于胆固醇生物传感器的制备, 研究表明, 纳米复合材料中添加少量 PVP 可以显著提高 GR 的分散性并提高电极的导电性, 从而提高生物传感器的灵敏度。C. Saengsookwaow 等人^[20] 制备了一种氮掺杂石墨烯 - 聚乙烯吡咯烷酮 - 纳米金修饰丝网印刷碳电极用于方波伏安法测定胍, 其线性检测范围为 2~300 $\mu\text{mol/L}$, 检测限为 0.07 $\mu\text{mol/L}$ 。Liu Q. 等人^[21] 基于聚乙烯吡咯烷酮 - 石墨烯制备了多巴胺 (dopamine, DA) 电化学传感器, 该传感器对多巴胺的氧化具有良好的电催化活性, 且不受抗坏血酸 (ascorbic acid, AA) 的干扰。本课题组以聚乙烯吡咯烷酮 - 石墨烯复合膜修饰玻碳电极 (glass carbon electrode, GCE), 制备了 PVP-GR/GCE, 并将其用于食品添加剂香草醛的检测, 在最佳检测条件下, 香草醛的氧化峰电流与其浓度在 0.02~100.00 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系, 检测限为 10 nmol/L^[22]。但将 PVP-GR/GCE 用于 BPA 的检测还未见文献报道。本文将 PVP-GR/GCE 用于 BPA 的检测, 探讨了 BPA 在该修饰电极上的电化学反应行为和氧化机理, 为样品中 BPA 含量的检测提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1) 试剂

双酚 A、聚乙烯吡咯烷酮、石墨粉均购于国药集

团化学试剂有限公司; 铁氰化钾、高锰酸钾和硝酸钠均购于天津市大茂化学试剂厂; 无水乙酸钠购于西陇化工股份有限公司; 无水乙醇、乙酸铵、乙酸钠、酒石酸钠均购于阿拉丁 (上海) 试剂有限公司; 超纯水为实验室自制。

2) 仪器

极谱分析仪, JP-303E 型, 成都仪器厂; 电化学工作站, CHI660D 型, 上海辰华仪器公司; 三电极体系即 PVP-GR/GCE ($\Phi 3 \text{ mm}$) 为工作电极、饱和甘汞电极 (saturated calomel electrode, SCE) 为参比电极、铂丝电极为对电极, 实验室自制; 精密酸度计, SH2601 型, 上海大普仪器有限公司; 超声波清洗机, KS-150EI 型, 宁波海曙科生超声设备公司; 扫描电子显微镜, EVO18 型, 德国蔡司 ZEISS。

2.2 PVP-GR 复合物的制备

参照文献 [14], 以石墨粉合成氧化石墨。将 50 mg 氧化石墨分散于 100 mL 超纯水中, 在超声波清洗机中超声剥离 2 h, 得到质量浓度为 0.5 g/L 的金黄色氧化石墨烯胶体 (graphene oxide, GO)。将 20.0 mL 上述制备的 GO 与 10.0 mg PVP 在烧瓶中混合, 室温下搅拌 10 min, 再加入 20 μL 质量分数为 80% 的水合肼溶液和 80 μL 质量分数为 25% 的氨水, 于 95 $^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h。反应结束时获得黑色悬浊液, 该悬浊液即为 PVP-GR 悬浊液, 其可在室温下稳定存放 2 个月。按上述方法不添加 PVP 制备 GR 以用于对比实验。

2.3 修饰电极的制备

将 GCE ($\Phi 3 \text{ mm}$) 用粒径为 0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光粉抛光成镜面, 再将 GCE 先后置于蒸馏水、无水乙醇、蒸馏水中各超声 1 min, 烘干待用。用微量注射器移取 5 μL PVP-GR 悬浊液滴于 GCE 表面, 红外灯下烘干, 即得 PVP-GR/GCE。按上述方法制备 GR/GCE 用于对比实验。

2.4 表征方法

采用扫描电子显微镜对 PVP-GR 的微观形貌进行表征, 工作电压为 30 kV。采用循环伏安法对 PVP-GR/GCE 的电化学进行表征, 以浓度为 1.0 mmol/L 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液作为电化学探针, 浓度为 0.1 mol/L 的 KCl 溶液作为支持电解质, 电位扫描区间为 -0.2~0.8 V, 扫描速率为 0.1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2.5 BPA 检测条件优化

为提高检测方法的灵敏度, 采用二阶导数线性

扫描伏安法对检测条件进行优化。1) 考察 PVP-GR 修饰量对 BPA 氧化峰电流的影响。将 GCE 抛光处理后, 用微量注射器分别移取 3, 5, 8, 10 μL 的 PVP-GR 悬浊液并滴于 GCE 表面, 红外灯下烘干, 将制备的 PVP-GR/GCE 在相同的条件下 (以浓度为 0.1 mol/L 的 H_3PO_4 溶液作为支持电解质, 富集电位为 0 V, 富集时间为 120 s, 电位扫描区间为 0.2~1.0 V, 扫描速率为 $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) 检测浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 BPA, 分析其氧化峰电流。2) 考察支持电解质种类对 BPA 氧化峰电流的影响。支持电解质分别为磷酸盐缓冲液 (pH 值为 2.0~9.0)、HAc-NaAc 缓冲液 (pH 值为 3.0~6.0)、HAc-NH₄Ac 缓冲液 (pH 值为 3.0~6.0)、酒石酸-酒石酸钠缓冲液 (pH 值为 3.0~6.0)、(CH₂)₆N₄-HCl 缓冲液 (pH 值为 3.0~6.0) 以及浓度为 0.1 mol/L 的 HClO₄、H₂SO₄、HCl、H₃PO₄、HAc 和 KCl 溶液。3) BPA 在修饰电极表面的氧化过程为吸附控制, 故对富集电位和富集时间也进行了优化。首先在不同富集电位 (-0.3~0.3 V) 富集 120 s, 测定 BPA 的氧化峰电流。接着在富集电位 0 V 下富集不同时间 (30~180 s), 测定 BPA 的氧化峰电流。

2.6 标准曲线的绘制

称取 0.228 g BPA, 用适量乙醇溶解, 再用超纯水定容至 100 mL, 配制成浓度为 1×10^{-2} mol/L 的标准储备液, 将其置于棕色瓶中在 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中保存。用吸量管准确移取一定量的 BPA 标准储备液, 用超纯水逐级稀释定容, 得到浓度范围为 0.1×10^{-3} ~1.0 mmol/L 的标准工作液。用吸量管准确移取一定量的不同浓度的 BPA 标准工作液加入至电解池中, 并加入 1.0 mL 浓度为 1 mol/L 的 H_3PO_4 溶液作为支持电解质, 再加入适量超纯水稀释至 10 mL, 得到一系列不同浓度的标准测试液。以 PVP-GR/GCE 为工作电极, SCE 为参比电极, 铂丝电极为对电极组成三电极体系, 将三电极连接好作为电化学测试仪, 再将三电极插入到标准测试液中, 于 0 V 下搅拌富集 120 s, 静置 5 s, 以 $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率在 0.2~1.0 V 的电压范围内进行伏安扫描, 记录二阶导数线性扫描伏安曲线, 记录不同浓度的 BPA 标准溶液对应的氧化峰电流值 (每个浓度测量 3 次), 用氧化峰电流的平均值对标准测试液的浓度值绘制标准曲线, 得到线性范围和检测限。

2.7 抗干扰实验

在浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 BPA 标准溶液中分别加

入不同浓度的干扰物, 在最佳的条件下测定 BPA 的氧化峰电流, 与不加干扰物时 BPA 的氧化峰电流对比, 在允许相对误差为 $\pm 5\%$ 范围内, 计算各种干扰物的允许量与 BPA 浓度的比值。

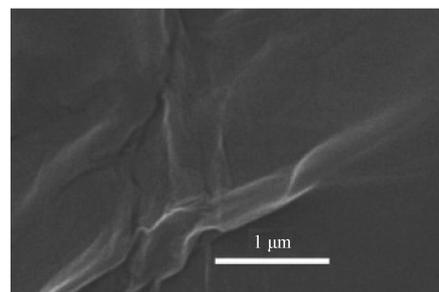
2.8 样品检测

从超市购买了聚碳酸酯 (polycarbonate, PC) 材质的婴幼儿奶瓶和水瓶, 聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 材质的水瓶和食品包装袋 4 种塑料制品, 分别编号为 1, 2, 3, 4。根据文献 [13] 中的方法, 制备样品溶液; 取 0.5 mL 样品溶液, 加入 1 mL 浓度为 1.0 mol/L 的 H_3PO_4 溶液, 定容至 10 mL, 采用二阶导数线性扫描伏安法检测样品中 BPA 的含量。

3 结果与讨论

3.1 PVP-GR 形貌表征及分散性

防止 GR 聚集是构建基于 GR 的修饰电极的关键步骤, 故本文选择 PVP 改善 GR 在水溶液中的分散性能。图 1 为 GR、PVP-GR 的形貌表征及分散性图。由图可知: 1) 褶皱状和片层状为 GR 特有的形貌性状, 表明 PVP-GR 仍具有 GR 的特性; 2) GR 分散于水溶液中, 几天后出现沉降现象; 3) PVP-GR 分散于水溶液中数月未出现沉降现象, 表明 PVP-GR 在水溶液中的分散性能优于 GR。



a) PVP-GR 的扫描电镜图



b) GR 分散图



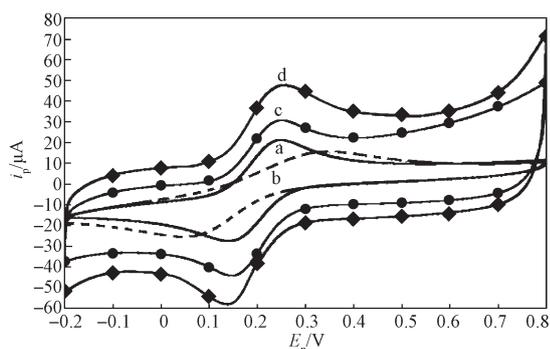
c) PVP-GR 分散图

图 1 PVP-GR 的形貌表征图及 GR、PVP-GR 的分散液图

Fig. 1 Morphology characterization of PVP-GR and the dispersion of GR and PVP-GR

3.2 不同修饰电极的电化学表征

图 2 为浓度为 1.0 mmol/L 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液在 GCE、PVP/GCE、GR/GCE 和 PVP-GR/GCE 上的循环伏安图。由图可知: 1) 在以 GCE 为工作电极的循环伏安曲线上, 可观察到一对准可逆的氧化还原峰, 两峰电位差 ΔE_p 为 0.109 V, 氧化峰电流 i_{pa} 和还原峰电流 i_{pc} 分别为 1.403 μA 和 1.478 μA ; 2) 当以 PVP/GCE 为工作电极时, ΔE_p 增加至 0.287 V, i_{pc} 减小, 这表明 PVP/GCE 不利于电子的传递; 3) 当以 GR/GCE 为工作电极时, $K_3[Fe(CN)_6]$ 的 i_{pa} 和 i_{pc} 显著增加, 分别增加至 28.260 μA 和 32.430 μA 时, 其 ΔE_p 为 0.093 V, 这表明 GR/GCE 能有效提高电子传导速率; 4) 当以 PVP-GR/GCE 为工作电极时, $K_3[Fe(CN)_6]$ 在 PVP-GR/GCE 的 i_{pa} 比在 GR/GCE 的 i_{pa} 进一步增加, 这说明 PVP 改善了 GR 的水溶性, 电化学性能显著增强。



a: GCE; b: PVP/GCE; c: GR/GCE; d: PVP-GR/GCE

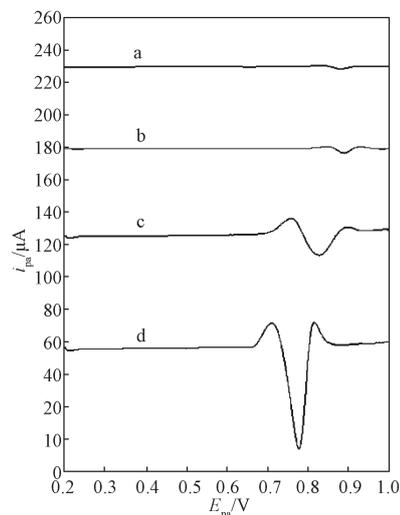
图 2 浓度为 1 mmol/L 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 在不同修饰电极上的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of 1 mol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ on modified different electrodes

3.3 BPA 在不同修饰电极上的二阶导数线性扫描伏安行为

二阶导数线性扫描伏安法是一种广泛使用的伏安分析技术, 可以提高定量分析的灵敏度和选择性^[23]。图 3 为 BPA 在 4 种不同工作电极 (GCE, PVP/GCE, GR/GCE 和 PVP-GR/GCE) 中的二阶导数线性扫描伏安法图。由图 3 可知: 1) 在以 GCE 为工作电极时, 如曲线 a 所示, BPA 于 0.912 V 时出现一弱的氧化峰, i_{pa} 为 1.781 μA , 这表明 BPA 在 GCE 上的电子转移非常缓慢; 2) 当以 PVP/GCE 为工作电极时, 如曲线 b 所示, BPA 的氧化峰电流稍有增加, E_{pa} 为 0.892 V, i_{pa} 为 3.844 μA ; 3) 当以 GR/GCE 为工作电极时, 如曲线 c 所示, BPA 在约 0.846 V 处有

良好峰形的氧化峰, i_{pa} 为 20.220 μA ; 4) 在以 PVP-GR/GCE 为工作电极时, 如曲线 d 所示, BPA 于 0.880 V 处产生具有尖锐峰形的氧化峰, i_{pa} 为 78.690 μA 。这说明 PVP-GR/GCE 充分发挥了 PVP 和 GR 的协同效应, 使得复合修饰电极对 BPA 具有更高的催化活性。



a: GCE; b: PVP/GCE; c: GR/GCE; d: PVP-GR/GCE

图 3 10 $\mu mol/L$ BPA 在不同修饰电极上的二阶导数线性扫描伏安图

Fig. 3 Second-order derivative linear scan voltammograms of 10 $\mu mol/L$ BPA recorded at different electrodes

3.4 BPA 电化学反应机理

在浓度为 0.1 mol/L 的 H_3PO_4 溶液中, 本课题组考察了在不同的扫描速率下, 浓度为 10 $\mu mol/L$ 的 BPA 溶液在 PVP-GR/GCE 上的电化学行为。当扫描速率从 20 $mV \cdot s^{-1}$ 增加到 200 $mV \cdot s^{-1}$ 时, BPA 的 i_{pa} 呈线性变化 (见图 4), 线性方程为 $i_{pa} = 0.011 6v + 2.942 4$, 拟合优度 $R^2 = 0.992 2$, 这表明 BPA 的电极反应受吸附控制。实验发现, 随扫描速率增加, BPA 的氧化峰电位 E_{pa} 正移。且 E_{pa} 随扫描速率的对数值 $\ln v$ 呈线性变化 (见图 5), 线性方程为 $E_{pa} = 25.74 \ln v + 763.5$, $R^2 = 0.994 8$ 。对于不可逆的电极过程, 由 Laviron 方程^[24]可知, E_{pa} 与 $\ln v$ 线性关系的斜率为 $RT/\alpha nF$, 其中 α 为电荷转移系数, R 为摩尔气体常数 ($8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$), T 为开尔文温度, n 为电子转移数, F 为法拉第常数 ($96 480 C/mol$)。在完全不可逆的电极过程中 α 通常为 0.5。因此可计算 $n \approx 2$, 即 BPA 在 PVP-GR/GCE 上的氧化反应为 2 电子参与的反应。

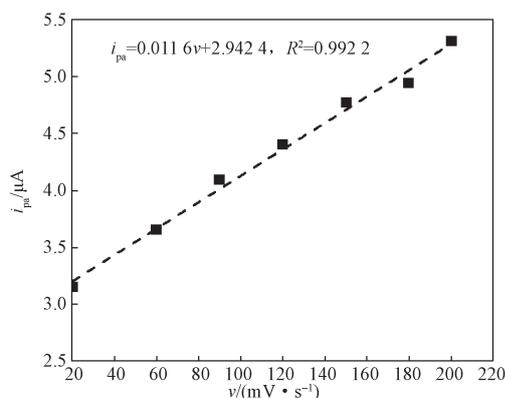


图4 氧化峰电流与扫速速率关系图

Fig. 4 Relationship between oxidation peak current and scan rate

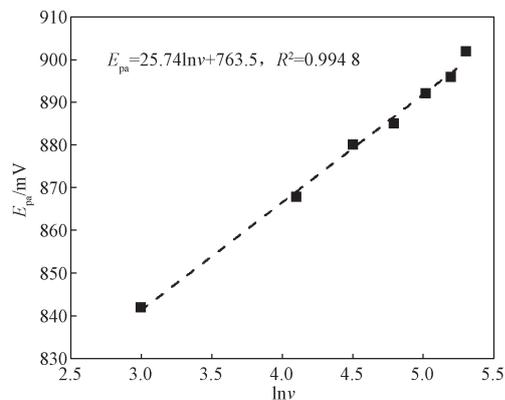


图5 氧化峰电位与扫速速率对数的关系图

Fig. 5 Relationship between peak potential and napierian logarithm of scan rate

3.5 测检条件优化

以BPA的 i_{pa} 作为考察依据,优化了测检条件(包括材料修饰量、电解质种类、富集电位和富集时间)。首先探究了不同复合材料修饰量对BPA的 i_{pa} 的影响,当修饰量为 $5\mu\text{L}$ 时,BPA的 i_{pa} 值最大,响应最灵敏。接着考察了在不同支持电解质中的BPA在PVP-GR/GCE电极上响应信号,结果表明,BPA在浓度为 0.10 mol/L 的 H_3PO_4 溶液中峰形最佳且 i_{pa} 值最高。因此选择浓度为 0.10 mol/L 的 H_3PO_4 溶液作为BPA定量分析的支持电解质。然后考察了富集电位和富集时间对BPA氧化峰电流的影响,实验结果表明,当富集电位在 $-0.30\sim 0.30\text{ V}$ 范围内变化时,BPA的 i_{pa} 值变化不大,这说明富集电位对BPA的 i_{pa} 值无影响;当富集时间增加时,BPA的 i_{pa} 值增大,当富集时间为 120 s 时峰电流达到最大,继续延长富集时间, i_{pa} 变化不大,这说明BPA在电极表面的吸

附已达到了饱和。故选择最佳富集电位为 0 V ,最佳富集时间为 120 s 。后续实验在上述最佳条件下进行。

3.6 线性范围和检测限

在优化的检测条件下,采用二阶导数线性扫描伏安法测定了BPA的 i_{pa} 与浓度 c 之间的关系,结果表明:BPA的 i_{pa} 与 c 在 $0.01\sim 0.40\mu\text{mol/L}$ 和 $0.40\sim 60.00\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系(如图6所示),线性方程分别为:

$$i_{pa} = \begin{cases} 21.643c + 1.312, R = 0.9938, 0.01 \leq c \leq 0.40; \\ 7.437c + 6.613, R = 0.9985, 0.40 < c \leq 60.00 \end{cases}$$

经检测,该方法的检测限为 8.0 nmol/L (信噪比为3)。

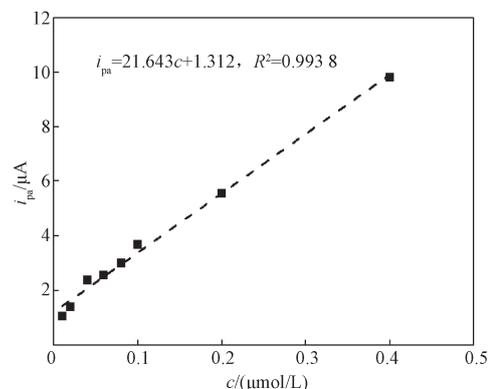
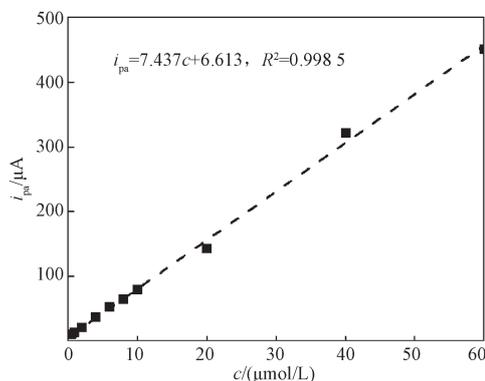
a) c 为 $0.01\sim 0.40\mu\text{mol/L}$ b) c 为 $0.40\sim 60.00\mu\text{mol/L}$

图6 BPA的浓度与氧化峰电流的关系曲线

Fig. 6 Linear relationship between oxidation peak current and different concentrations of BPA

3.7 PVP-GR/GCE 重现性、再现性和稳定性测试

1) PVP-GR/GCE 重现性测试

表1为同1支PVP-GR/GCE电极对浓度为 $10\mu\text{mol/L}$ 的BPA溶液连续测试7次的结果。由表1可知,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 3.95% ,结果表明该PVP-GR/GCE电极具有较好的重现性。

表 1 PVP-GR/GCE 的重现性

Table 1 The repeatability of PVP-GR/GCE for determination of BPA

测定次数	电流 / μA
1	78.79
2	75.58
3	73.28
4	75.45
5	78.76
6	82.69
7	76.91
平均值	77.35
RSD/%	3.95

2) PVP-GR/GCE 再现性测试

表 2 为 7 支 PVP-GR/GCE 电极分别测试对同一浓度的 BPA 溶液的测试结果。

表 2 PVP-GR/GCE 的再现性

Table 2 The reproducibility of PVP-GR/GCE for determination of BPA

测试电极	电流 / μA
1	78.24
2	74.13
3	73.27
4	73.28
5	77.76
6	81.69
7	80.91
平均值	77.04
RSD/%	4.60

由表 2 可知, RSD 为 4.6%, 测试结果表明该

表 3 BPA 在实际样品中的加标回收实验及高效液相色谱检测结果

Table 3 Determination of BPA in plastic samples

样品	检测值 ^a /($\mu\text{mol/L}$)	加入量/($\mu\text{mol/L}$)	加样后检测值 ^a /($\mu\text{mol/L}$)	回收率/%	HPLC 的检测值 ^b /($\mu\text{mol/L}$)
1	0.342(± 0.012)	0.50	0.868(± 0.036)	105.2	0.371(± 0.020)
2	0.458(± 0.024)	0.50	0.963(± 0.042)	101.0	0.417(± 0.016)
3	2.241(± 0.076)	2.00	4.309(± 0.172)	103.4	2.264(± 0.045)
4	1.072(± 0.036)	1.00	2.045(± 0.049)	97.3	1.058(± 0.043)

注: 上标 a、b 表示检测值为平均值 \pm 置信区间, 置信度为 95%

4 结语

本课题组制备了 PVP-GR/GCE, 建立了 BPA 的电化学检测方法。采用二阶导数线性扫描伏安法对所制备的 PVP-GR/GCE 进行研究, 并以 BPA 为目标分析物, 研究了该方法的重现性、再现性和稳定性。实验结果表明, PVP-GR/GCE 对 BPA 的电化学检测具有较高的灵敏度和较宽的线性范围, 线性范围为 0.01~0.40 $\mu\text{mol/L}$ 和 0.40~60.00 $\mu\text{mol/L}$, 检测限为 8.0

$\mu\text{mol/L}$ (信噪比为 3)。同时 PVP-GR/GCE 具有良好的选择性和较强的抗干扰能力, 可用于塑料制品中 BPA 含量的检测。

3) PVP-GR/GCE 稳定性测试

用 1 支 PVP-GR/GCE 对浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 BPA 连续测定 200 次, 其电流响应基本不变。将 PVP-GR/GCE 于室温下干态保存, 每隔 1 d 重复测定, 1 周后 PVP-GR/GCE 响应电流为初始电流的 93.2%, 1 个月后响应电流为初始电流的 90.1%。结果表明, PVP-GR/GCE 电极具有较好的稳定性, 可将其应用于实际样品中 BPA 的检测。

3.8 抗干扰实验

为了考察 PVP-GR/GCE 的抗干扰性, 在最佳的检测条件下, 探讨了常见的无机离子及有机物对 BPA 检测的干扰。结果表明, 在允许相对误差为 $\pm 5\%$ 范围内, 100 倍的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- , 10 倍的对硝基苯酚、邻硝基苯酚、间硝基苯酚、对苯二酚, 5 倍的对氨基苯酚和等量的苯酚、邻氨基苯酚, 均不干扰 BPA 的检测。

3.9 样品分析

为了评价修饰电极的实际应用能力, 将其应用于塑料样品中 BPA 的检测。分析方法见 2.8 节, 采用标准加入法进行检测, 回收率为 97.3%~105.2%。为了检验方法的准确性, 采用高效液相色谱法同时对样品进行检测, 两者检测结果如表 3 所示。由表可知, 两种测试方法的结果基本一致, 这表明 PVP-GR/GCE 可用于实际样品中 BPA 的检测。

$\mu\text{mol/L}$ (信噪比为 3)。同时 PVP-GR/GCE 具有良好的选择性和较强的抗干扰能力, 可用于塑料制品中 BPA 含量的检测。

参考文献:

- [1] YAMAMOTO T, YASUHARA A. Quantities of Bisphenol a Leached from Plastic Waste Samples[J]. Chemosphere, 1999, 38(11): 2569-2576.

- [2] SHIN H S, PARK C H, PARK S J, et al. Sensitive Determination of Bisphenol A in Environmental Water by Gas Chromatography with Nitrogen-Phosphorus Detection After Cyanomethylation[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 912(1): 119-125.
- [3] ZHAO R S, WANG X, YUAN J P, et al. Solid-Phase Extraction of Bisphenol A, Nonylphenol and 4-Octylphenol from Environmental Water Samples Using Microporous Bamboo Charcoal, and Their Determination by HPLC[J]. *Microchimica Acta*, 2009, 165(3/4): 443-447.
- [4] WANG X, ZENG H, ZHAO L, et al. Selective Determination of Bisphenol A (BPA) in Water by a Reversible Fluorescence Sensor Using Pyrene/Dimethyl β -Cyclodextrin Complex[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 556(2): 313-318.
- [5] KURUTO-NIWA R, TATEOKA Y, USUKI Y, et al. Measurement of Bisphenol A Concentrations in Human Colostrum[J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 1160-1164.
- [6] WANG S H, WEI X T, DU L Y, et al. Determination of Bisphenol A Using a Flow Injection Inhibitory Chemiluminescence Method[J]. *Luminescence*, 2005, 20(1): 46-50.
- [7] NIU X, YANG W, WANG G, et al. A Novel Electrochemical Sensor of Bisphenol A Based on Stacked Graphene Nanofibers/Gold Nanoparticles Composite Modified Glassy Carbon Electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 98(16): 167-175.
- [8] ZHANG Y, CHENG Y, ZHOU Y, et al. Electrochemical Sensor for Bisphenol A Based on Magnetic Nanoparticles Decorated Reduced Graphene Oxide[J]. *Talanta*, 2013, 107(2): 211-218.
- [9] PORTACCIO M, TUORO D D, ARDUINI F, et al. A Thionine-Modified Carbon Paste Amperometric Biosensor for Catechol and Bisphenol A Determination[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 25(9): 2003-2008.
- [10] RATHER J A, WAEL K D. Fullerene-C60 Sensor for Ultra-High Sensitive Detection of Bisphenol-A and Its Treatment by Green Technology[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 176(6): 110-117.
- [11] MORAES F C, SILVA T A, CESARINO I, et al. Effect of the Surface Organization with Carbon Nanotubes on the Electrochemical Detection of Bisphenol A[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 177(1): 14-18.
- [12] PEREIRA G F, ANDRADE L S, ROCHA-FILHO R C, et al. Electrochemical Determination of Bisphenol A Using a Boron-Doped Diamond Electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 82(21): 3-8.
- [13] DENG P H, XU Z F, FENG Y L. Sensitive Determination of Bisphenol A in Plastic Products by Derivative Voltammetry Using an Acetylene Black Paste Electrode Coated with Salicylaldehyde-Modified Chitosan[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2013, 93(11): 1116-1131.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [17] 贺钰, 蔡华飞. 石墨烯及石墨烯基复合柔性透明电极的研制[J]. *包装学报*, 2016, 8(1): 14-19.
HE Yu, CAI Huafei. Synthesis of Graphene and Graphene-Based Flexible Transparent Electrode [J]. *Packaging Journal*, 2016, 8(1): 14-19.
- [18] 龙永红, 钟云飞, 杨丹君, 等. 反应条件对石墨烯/银导电性能的影响研究[J]. *包装学报*, 2017, 9(1): 72-78.
LONG Yonghong, ZHONG Yunfei, YANG Danjun, et al. Influence of Reaction Conditions on Conductivity of Graphene Composite Silver[J]. *Packaging Journal*, 2017, 9(1): 72-78.
- [19] RUECHA N, RANGKUPAN R, RODTHONGKUM N, et al. Novel Paper-Based Cholesterol Biosensor Using Graphene/polyvinylpyrrolidone/polyaniline Nanocomposite[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 52(2): 13-19.
- [20] SAENGSOOKWAOW C, RANGKUPAN R, CHAILAPAKUL O, et al. Nitrogen-Doped Graphene-Polyvinylpyrrolidone/gold Nanoparticles Modified Electrode as a Novel Hydrazine Sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 227: 524-532.
- [21] LIU Q, ZHU X, HUO Z H, et al. Electrochemical Detection of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid Using PVP/Graphene Modified Electrodes[J]. *Talanta*, 2012, 97: 557-562.
- [22] DENG P H, XU Z F, ZENG R Y, et al. Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of Vanillin Based on an Acetylene Black Paste Electrode Modified

- with Graphene-Polyvinylpyrrolidone Composite Film[J]. Food Chemistry, 2015, 180: 156-163.
- [23] DENG P H, FEI J J, ZHANG J, et al. Determination of Molybdenum by Adsorptive Anodic Stripping Voltammetry of Molybdenum-Alizarin Violet Complex at an Acetylene Black Paste Electrode[J]. Food Chemistry, 2011, 124(3): 1231-1237.
- [24] LAVIRON E. Adsorption, Autoinhibition and Autocatalysis in Polarography and in Linear Potential Sweep Voltammetry[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1974, 52(3), 355-393.

Polyvinylpyrrolidone-Graphene Composite Modified Glassy Carbon Electrode for Electrochemical Determination of Bisphenol A in Plastic Products

HE Quanguo¹, LIU Xiaopeng¹, DENG Peihong², LIU Jun¹, LI Fuzhi¹, LI Guangli¹

(1. College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang Hunan 421008, China)

Abstract: A electroanalytical method was proposed for the determination of bisphenol A (BPA) based on polyvinylpyrrolidone-graphene composite modified glassy carbon electrode (PVP-GR/GCE). Morphology and property of PVP-GR/GCE were examined by scanning electron microscopy and cyclic voltammetry. Electrochemical performance of PVP-GR/GCE for detection of BPA has been investigated by second-order derivative linear sweep voltammetry. The linearity range, detection limit, repeatability, reproducibility, stability, selectivity and sample adding standard recovery under the optimal condition were researched. The PVP-GR/GCE showed enhancement effect on the detection of BPA. Influencing factors including the amount of casted PVP-GR, pH of buffered solution, accumulation potential as well as time were optimized. The results showed PVP-GR was of the properties of GR, with the dispersibility in water solution better than that of GR; the oxidation peak current of $K_3[Fe(CN)_6]$ was greatest in PVP-GR/GCE, which indicated the adding of PVP improved GR water solution, and enhanced the electrochemical property. Under optimal conditions, a linear relationship between concentration of BPA and response current was obtained in the range of 0.01~0.40 $\mu\text{mol/L}$ and 0.40~60.00 $\mu\text{mol/L}$ with the detection limit of 8.0 nmol/L (S/N: 3). The PVP-GR/GCE exhibited good selectivity, sensitivity, reproducibility and high stability. The PVP-GR/GCE was successfully applied in the determination of BPA in real samples with the recovery of 97.3%~105.2 %.

Keywords: polyvinylpyrrolidone; graphene; bisphenol A; second-order derivative linear sweep voltammetry; plastic products