

Determination of Bisphenol A in Polycarbonate Plastic Products Using Single-Walled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode

Zhiling Feng, Qing Liu, Shishi Feng, Yingying Lin, Sisi Lin, Xuexiang Weng*

Department of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: 297919620@qq.com, *xuexian@zjnu.cn

Received: Oct. 15th, 2015; accepted: Nov. 9th, 2015; published: Nov. 13th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Direct electrochemistry of bisphenol A (BPA) at the single-walled carbon nanotubes (SWNTs) modified glassy carbon electrode (GCE) is studied in this paper. The experimental results show that the electrochemical behavior of BPA on carbon nanotubes modified electrode is an irreversible electrochemical oxidation process controlled by adsorption in phosphate buffer solution (pH 8.0). Under the optimised experimental conditions, the proposed biosensor exhibits a wide linear range of 0.04 - 8 μM with a low detection limit of 23 nM. This method is simple, fast and suitable for analysis of BPA in polycarbonate products.

Keywords

Bisphenol A, Single-Walled Carbon Nanotubes, Cyclic Voltammetry (CV)

单壁碳纳米管修饰电极测定聚碳酸酯塑料中的双酚A

冯志玲, 刘青, 冯施施, 林莹莹, 林思思, 翁雪香*

浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华

*通讯作者。

Email: 297919620@qq.com, *xuexian@zjnu.cn

收稿日期: 2015年10月15日; 录用日期: 2015年11月9日; 发布日期: 2015年11月13日

摘要

用循环伏安法(CV)研究了环境激素双酚A (BPA)在单壁碳纳米管(SWNTs)修饰电极上的电化学反应。实验结果表明, 在pH = 8.0的磷酸盐缓冲溶液中, BPA在碳纳米管修饰电极上的电化学反应是受吸附控制的不可逆电化学氧化过程。在优选的实验条件下, 峰电流与BPA浓度在0.04~8 μM 范围内呈良好的线性关系, 其中检测限为23 nM (3倍信噪比)。该方法简单, 快速, 灵敏, 可用于矿泉水瓶等塑料制品中BPA的检测。

关键词

双酚A, 单壁碳纳米管, 循环伏安法

1. 引言

双酚 A (Bisphenol A, BPA)是一种重要的有机化工原料, 由于它能使聚碳酸酯等塑料产品变得透明、耐用、防摔等特点而被广泛用于生产婴儿奶瓶、太空杯、矿泉水瓶、塑料餐具等[1]-[3]。近年来, 有研究表明, BPA 是一种具有弱雌激素活性的环境内分泌干扰素, 具有模拟雌性激素的作用, 即使少量存在也能使动物产生雌性早熟、精子数下降、前列腺增生等疾病且对胎儿及婴幼儿的影响更为明显[4]。目前, 我国、美国、欧洲及加拿大等国家已逐步禁止了在食品包装或容器中使用 BPA。因此, 建立一种快速、灵敏、简便、准确的 BPA 痕量快速检测技术具有重要意义。目前, 已报道的 BPA 的分析测试方法, 主要有分光光度法[5] [6]、色谱法[7]-[10]、荧光法[11]-[13]、酶联免疫吸附法[14] [15]和电化学方法[16]-[18]等。其中电化学检测法由于其灵敏度高, 简单、快速且易于微型化从而实现实时、现场检测而备受关注。

为了进一步提高电化学检测的灵敏度, 在检测电极上修饰电催化性能优异的纳米材料是首选。碳纳米管自 1991 年被发现以来, 由于其比表面积大, 电子传递能力强, 响应时间快而且电极产物污染小等优点, 在过去的 25 年里已成为传感器领域的领军材料[19]-[21]。碳纳米管可分为单壁碳纳米管(SWNTs) 和多壁碳纳米管(MWNTs)两类。目前已有关于 MWNT 用于 BPA 检测的报道[22] [23]。

本文建立了 SWNT 修饰电极检测 BPA 的电化学方法, 并探讨了 BPA 在修饰电极上的氧化机理及相关动力学行为。在最优化的实验条件下, 对聚碳酸酯塑料制品中的双酚 A 进行了检测, 取得了令人满意的结果。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器公司); 电化学实验用三电极系统: 碳纳米管修饰电极为工作电极, 铂丝电极为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极; pHs-4CT 型精密酸度计(上海大普仪器有限公司); BSA224S 电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司); SB-3200DTD 超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司); 微量进样器; 可调微量锁紧移液器。

SWNTs 购自深圳纳米港有限公司(直径约 1 nm), BPA 购于上海生工生物公司, 配置成 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

的乙醇标准溶液备用。N,N-二甲基甲酰胺(DMF)购自上海菲达工贸有限公司,其余试剂均为分析纯以上,所有电化学实验都在室温下进行。

2.2. 修饰电极的制备

将玻碳电极(GCE)分别用粒径为 0.3 μm 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光粉抛光成镜面,并依次用二次蒸馏水、无水乙醇和二次蒸馏水超声清洗 3 min 左右,取出后在室温下自然晾干,备用。取一定量的 SWNTs 固体用 DMF 溶剂超声分散 2 h。混合均匀后,滴 5 μL 至抛光好的玻碳电极表面,阴凉干燥处自然风干即得所需的修饰电极(SWNTs/GCE)。

2.3. 试验方法

在 0.1 mol·L⁻¹ Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 缓冲溶液(PBS)中,插入三电极体系,用循环伏安法考察不同 pH 值、不同扫描速率下, BPA 在 SWNTs/GCE 上的电化学响应。

2.4. 实际样品提取

将当地超市购得的矿泉水瓶和食品包装袋剪碎,各称取 2 g 左右的样品于烧杯中,加入 30 mL 去离子水,超声溶解 30 min 后于 70°C 中加热 48 h,过滤,收集滤液,样品重复收集 2 次,定容至 100 mL 待测。

3. 结果与讨论

3.1. BPA 在碳纳米管修饰电极上的电化学行为

图 1 是扫描电位范围为 0.1~0.8 V 时,在 0.1 M 的磷酸盐(pH = 8.0)缓冲溶液中,6 μM 的 BPA 在 GCE (曲线 b)和 SWNTs/GCE 上(曲线 c)的循环伏安响应。由图可知, BPA 在电极上的氧化是一个完全不可逆的过程,其氧化峰电位由裸玻碳电极上的 0.51 V 负移至碳纳米管修饰电极上的 0.44 V,而且在碳纳米管修饰电极上,峰电流显著增加,这说明了碳纳米管修饰电极对 BPA 有较好的电催化作用。这种催化作用可归因于:一方面,碳纳米管比表面积大,导致 BPA 在电极表面的富集量明显增加,从而使峰电流增大;另一方面,由于碳纳米管具有良好的导电能力,使电子转移速率加快,因而 BPA 的氧化过电位得以降低。

3.2. 电解液及相应 pH 的选择

为了考察不同的缓冲体系对 BPA 催化氧化的影响,我们选用了三种常用缓冲溶液作为考察对象,分别是邻苯二甲酸-盐酸缓冲溶液(pH 2.2~3.8),乙酸-乙酸钠缓冲液(pH 2.6~5.8)和磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲液(pH 3.8~10.2)。实验结果发现 BPA 在 pH 较高的 PBS 体系中的响应灵敏度高且峰形好。通过比较 BPA 在不同 pH 值的 PBS 溶液中的循环伏安曲线(图 2)可知:pH 值在 3.8~10.2 范围内变化时,氧化峰电位随着溶液 pH 的增加而负移,说明 BPA 在碱性介质中更容易发生氧化反应。而且, BPA 在 pH = 8.0 的缓冲溶液中的氧化峰电流相对最大。因此,实验选择 pH 8.0 的磷酸盐缓冲溶液为最佳支持电解质。

此外,氧化峰电位与 pH 值呈线性关系(图 3),线性方程为 $E_{pa} = 0.9911 - 0.0599 \text{ pH}$,这表明 BPA 的氧化过程是和 H^+ 有关的,从直线的斜率 -0.0599 mV/pH 可知,此氧化过程中质子转移数和电子转移数相等。

3.3. 峰电流与扫描速度的关系及 BPA 氧化机理的考察

电位扫描速度也对 BPA 在修饰电极上的循环伏安行为也有较大影响。在 pH 8.0 的磷酸盐缓冲溶液中,扫速越高,氧化峰电流越大。扫描速率从 20~500 mV 范围内变化时, BPA 的氧化峰电流与扫描速率呈良

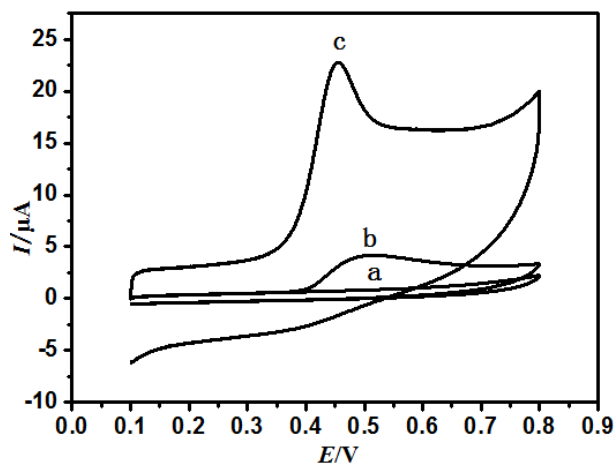


Figure 1. Cyclic voltammograms obtained at bare GCE (curve b) and SWNTs/GCE (curve c) in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS (pH 8.0) with $6 \mu\text{M}$ BPA. Curve a is cyclic voltammogram of GCE in blank PBS. Scan rate: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图 1. $6 \mu\text{M}$ 的 BPA 在 GCE (曲线 b) 和 SWNTs/GCE 上 (曲线 c) 的 CV 图; 曲线 a 为 GCE 在空白 PBS ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 8.0) 中的 CV 图

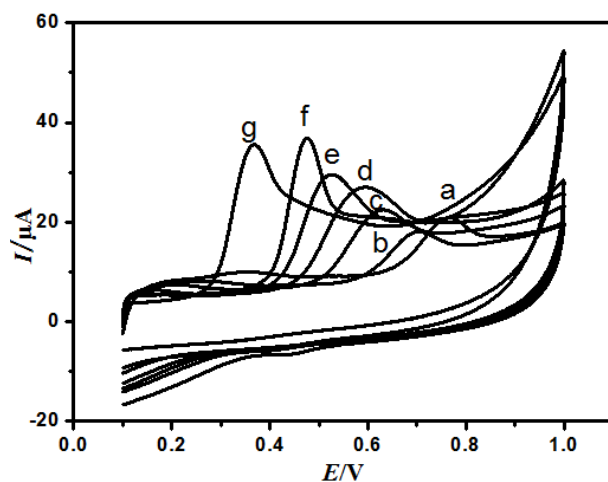


Figure 2. Cyclic voltammograms of $10 \mu\text{M}$ BPA at SWNT/GCE in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS with different pH (a) pH = 3.8, (b) pH = 5.5, (c) pH = 6.2, (d) pH = 6.9, (e) pH = 7.4, (f) pH = 8.0, (g) pH = 10.2; Scan rate: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图 2. 不同 pH 值 PBS 溶液中, $10 \mu\text{M}$ BPA 溶液在 SWNT/GCE 上的 CV 图, (a) pH = 3.8; (b) pH = 5.5; (c) pH = 6.2; (d) pH = 6.9; (e) pH = 7.4; (f) pH = 8.0; (g) pH = 10.2

好的线性关系(图 4(b)), 这说明 BPA 的氧化过程是一个吸附控制的过程[24] [25]。由于 BPA 溶液的氧化是一个不可逆的吸附控制的过程, 所以氧化峰电位和扫描速度应该满足 Laviron 方程[26] [27]:

$$E_{pa} = E^0 + RT/[anF] \ln [RTk_s/anF] + [RT/anF] \ln v \quad (1)$$

其中, α 是电子转移系数, 无量纲, 对于完全不可逆的电极过程, α 取 0.5; k_s 是表面反应速率常数, s^{-1} ; R 是气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})$; T 为温度, 本方法中均取 298 K ; F 是法拉第常数, 取 $96,480 \text{ C/mol}$; v 是扫描速度, mV/s ; E^0 是标准电位 V 。由图 4(a)可知, 在扫描速率范围 $20\sim 500 \text{ mV/s}$ 内与 $\ln v$ 的线性方

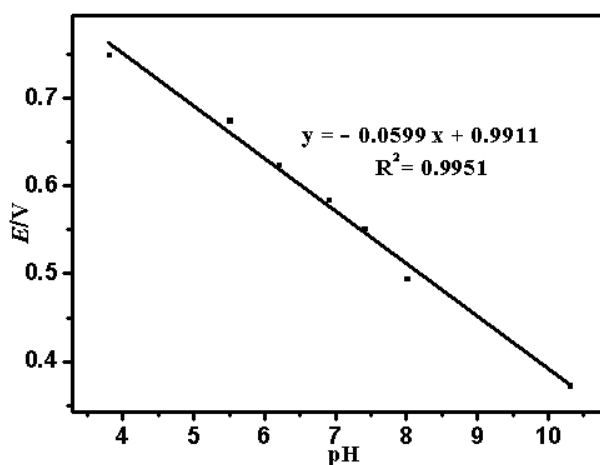


Figure 3. Calibration curve of E_{pa} to pH
图 3. 氧化峰电位 E_{pa} 与 pH 值的关系图

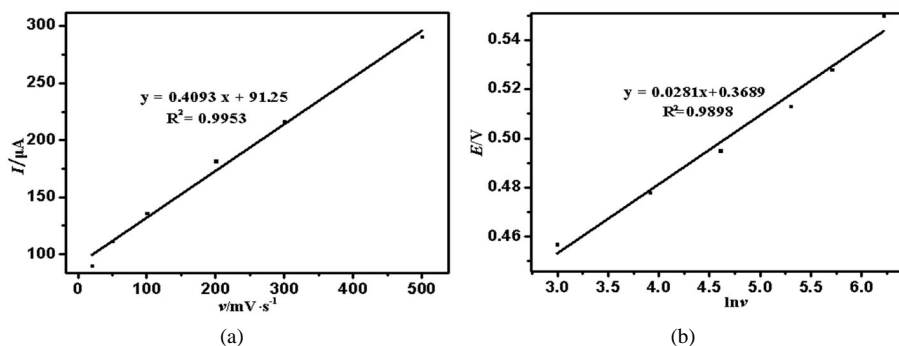
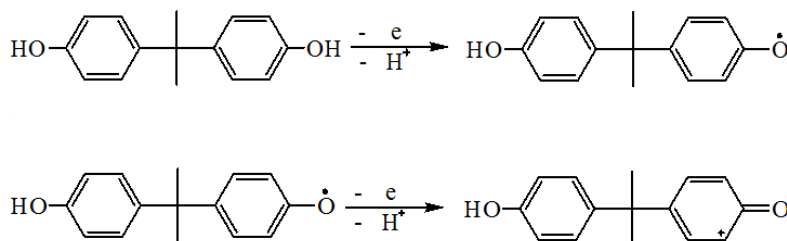


Figure 4. Effect of pH on the oxidation current (a), oxidation potential (b) on the response to $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BPA

图 4. 不同扫速时 $40 \mu\text{M}$ 的 BPA 溶液的(a)氧化峰电流(b)氧化峰电位与扫描速率之间的线性关系图, 扫速范围为 20, 50, 100, 200, 300, 500 mV/s

程为: $E_{pa} = 0.0281 \ln \nu + 0.3689$, 该式结合 Laviron 方程可计算得 n 约等于 2。这个结果意味着 BPA 在碳纳米管电极表面的电化学氧化过程涉及 2 个电子和 2 个质子的过程, 这与文献的研究结果相符[28]。



3.4. 线性范围与检出限

在优化的实验条件下, 微分脉冲伏安法(DPV)显示, 峰电流随着 BPA 浓度的增大而增大, 二者的关系如图 5 所示。在 $0.04 \sim 8 \mu\text{M}$ 范围内浓度与峰电流呈良好的线性关系, 其线性回归方程为: $I/\mu\text{A} = 3.2316c/\mu\text{M} + 0.3378$, $R^2 = 0.9981$, 其中, 检测限为 23 nM (3 倍信噪比)。

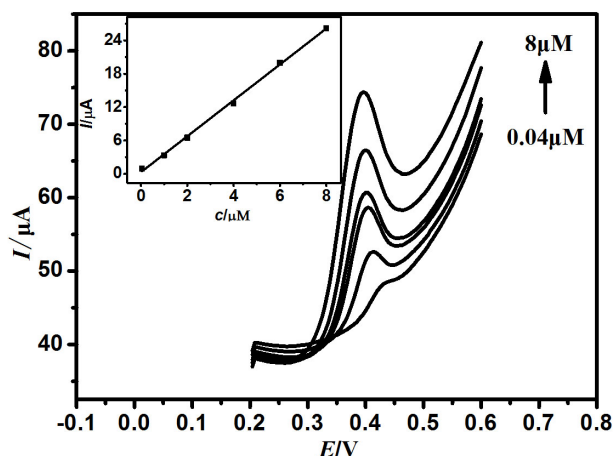


Figure 5. DPVs of BPA at various concentration in PBS (pH = 8.0)

图 5. 不同浓度的 BPA 在 PBS 8.0 中的 DPV 图, 内插图为浓度与峰电流的线性拟合图

Table 1. Determination of BPA in the spiked plastic products samples

表 1. 在塑料制品的容器中检测 BPA 的加标回收率

Samples	Measured (μM)	Added (μM)	Found (μM)	Recovery (%)	RSD (n = 3)
农夫山泉	1.54	4.0	5.67	103.3	5.0 %
康师傅	1.59	4.0	5.51	98.0	5.2 %
娃哈哈	1.61	4.0	5.45	96.0	4.3 %
食品包装袋	2.01	4.0	5.92	97.8	4.5 %
奶瓶	1.05	4.0	5.30	106.3	5.8 %

Recovery = (Found - Measured)/Added \times 100%.

3.5. 共存离子的影响

实验结果表明, 在优化的体系中, 研究了一些常见无机盐离子及有机化合物对 BPA 的影响。当 BPA 的含量为 5×10^{-6} M, 其无机盐离子: K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , CO_3^{2-} , NO_3^- 及有机化合物: 甲醇, 乙醇, 苯酚其浓度为 5×10^{-6} 时, 对 BPA 的测定几乎无干扰(其误差小于 5%)。

3.6. 实际样品的检测

为了验证该电极的实际检测能力, 我们采用标准加入法测试了几个不同品牌矿泉水瓶中的 BPA 含量。实验结果如表 1 所示, 不同样品中的加标回收率为 96.0.3%~106.3%, 表明该方法可用于实际样品的检测。

4. 结论

本文用涂层法制备了 SWNT 修饰电极, 并考察了该电极对 BPA 的电化学氧化机理及动力学过程。同时, 构建了该修饰电极检测聚碳酸酯塑料制品中 BPA 的方法, 实验结果令人满意。

致 谢

感谢浙江省自然科学基金(LQ12B05002)和科学基金会的资助。

参考文献 (References)

- [1] Liao, C. and Kannan, K. (2011) High Levels of Bisphenol A in Paper Currencies from Several Countries, and Implications for Dermal Exposure. *Environmental Science & Technology*, **45**, 6761-6768. <http://dx.doi.org/10.1021/es200977t>
- [2] Schwartz, A.W. and Landrigan, P.J. (2012) Bisphenol A in Thermal Paper Receipts: An Opportunity for Evidence-Based Prevention. *Environmental Health Perspectives*, **120**, A14-A15. <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1104004>
- [3] Fromme, H., Kuchler, T., Otto, T., et al. (2002) Occurrence of Phthalates and Bisphenol A and F in the Environment. *Water Research*, **36**, 1429-1438. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00367-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00367-0)
- [4] 陈蕾, 徐晓虹, 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, 2009, 39(12): 1111-1119.
- [5] Zhuang, Y., Zhou, M., Gu, J., et al. (2014) Spectrophotometric and High Performance Liquid Chromatographic Methods for Sensitive Determination of Bisphenol A. *Spectrochim Acta, Part A*, **122**, 153-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.11.015>
- [6] Poorahong, S., Thammakhet, C., Thavarungkul, P., et al. (2013) Online In-Tube Microextractor Coupled with UV-Vis Spectrophotometer for Bisphenol A Detection. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **48**, 242-250. <http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2013.726592>
- [7] Yang, X., Diao, C.P., Sun, A.L., et al. (2014) Rapid Pretreatment and Determination of Bisphenol A in Water Samples Based on Vortex-Assisted Liquid-Liquid Microextraction Followed by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. *Journal of Separation Science*, **37**, 2745-2750. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.201400577>
- [8] Bahramifar, N., Rahnama, R. and Saberimoghaddam, S. (2014) Trace Determination of Bisphenol-A in Landfill Leachate Samples by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Followed by High Performance Liquid Chromatography. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, **28**, 329-338. <http://dx.doi.org/10.4314/bcse.v28i3.2>
- [9] Liao, C. and Kannan, K. (2012) Determination of Free and Conjugated Forms of Bisphenol A in Human Urine and Serum by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, **46**, 5003-5009. <http://dx.doi.org/10.1021/es300115a>
- [10] Li, X. and Franke, A.A. (2015) Improvement of Bisphenol A Quantitation from Urine by LCMS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **407**, 3869-3874. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-015-8563-z>
- [11] Huang, H., Feng, Z.Q., Li, Y.X., Liu, Z.N., Zhang, L., Ma, Y.H. and Tong, J. (2015) Highly Sensitive Detection of Bisphenol A in Food Packaging Based on Graphene Quantum Dots and Peroxidase. *Analytical Methods*, **7**, 2928-2935. <http://dx.doi.org/10.1039/C4AY03080J>
- [12] Huang, H., Li, Y.X., Liu, J.T., Tong, J. and Su, X.G. (2015) Detection of Bisphenol A in Food Packaging Based on Fluorescent Conjugated Polymer PPESO 3 and Enzyme System. *Food Chemistry*, **185**, 233-238. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.076>
- [13] Wu, X.Q., Zhang, Z., Li, J.H., You, H.Y., Li, Y.B. and Chen, L.X. (2015) Molecularly Imprinted Polymers-Coated Gold Nanoclusters for Fluorescent Detection of Bisphenol A. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **211**, 507-514. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.115>
- [14] Lu, Y., Peterson, J.R., Gooding, J.J. and Lee, N.A. (2012) Development of Sensitive Direct and Indirect Enzyme-Linked Immunosorbent Assays (ELISAs) for Monitoring Bisphenol-A in Canned Foods and Beverages. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **403**, 1607-1618. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-012-5969-8>
- [15] Miao, W.B., Wei, B.W., Yang, R.J., Wu, C.H., Lou, D., Jiang, W. and Zhou, Z.J. (2014) Highly Specific and Sensitive Detection of Bisphenol A in Water Samples Using an Enzyme-Linked Immunosorbent Assay Employing a Novel Synthetic Antigen. *New Journal of Chemistry*, **38**, 669-675. <http://dx.doi.org/10.1039/C3NJ01094E>
- [16] Zhou, L., Wang, J.P., Li, D.J. and Li, Y.B. (2014) An Electrochemical Aptasensor Based on Gold Nanoparticles Dotted Graphene Modified Glassy Carbon Electrode for Label-Free Detection of Bisphenol A in Milk Samples. *Food Chemistry*, **162**, 34-40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.04.058>
- [17] Pan, D.D., Gu, Y.Y., Lan, H.Z., Sun, Y.Y. and Gao, H.J. (2015) Functional Graphene-Gold Nano-Composite Fabricated Electrochemical Biosensor for Direct and Rapid Detection of Bisphenol A. *Analytica Chimica Acta*, **853**, 297-302. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2014.11.004>
- [18] 李江, 李容, 李永强, 舒海娟, 蔡铎昌. BPA 在 Na-MMT-CMC/GCE 修饰电极上的电化学行为与检测[J]. 分析测试学报, 2008, 27(7): 766-768.
- [19] Yang, N., Chen, X.P., Ren, T.L., Zhang, P. and Yang, D.G. (2015) Carbon Nanotube Based Biosensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **207**, 690-715. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.040>
- [20] Liew, K.M., Lei, Z.X. and Zhang, L.W. (2015) Mechanical Analysis of Functionally Graded Carbon Nanotube Reinforced Composites: A Review. *Composite Structures*, **120**, 90-97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.09.041>
- [21] Janas, D. and Koziol, K. (2014) A Review of Production Methods of Carbon Nanotube and Graphene Thin Films for

- Electrothermal Applications. *Nanoscale*, **6**, 3037-3045. <http://dx.doi.org/10.1039/c3nr05636h>
- [22] 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), 2004, 26(1): 70-74.
- [23] 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学行为及测定[J]. 分析实验室, 2012, 31(3): 47-50.
- [24] Laviron, E. and Roullier, L. (1980) General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram for a Surface Redox Reaction with Interactions between the Adsorbed Molecules: Applications to Modified Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **115**, 65-74. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(80\)80496-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80496-7)
- [25] 吴浩青, 李永舫. 电化学动力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [26] Laviron, E. (1979) General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram in the Case of Diffusionless Electrochemical Systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **101**, 19-28. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3)
- [27] Laviron, E. (1974) Adsorption, Autoinhibition and Autocatalysis in Polarography and in Linear Potential Sweep Voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **52**, 355-393. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80448-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80448-1)
- [28] Yin, H.S., Zhou, Y.L., Ai, S.Y., Chen, Q.P., Zhu, X.B., Liu, X.G. and Zhu, L.S. (2010) Sensitivity and Selectivity Determination of BPA in Real Water Samples Using PAMAM Dendrimer and CoTe Quantum Dots Modified Glassy Carbon Electrode. *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 236-243. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.041>