

双酚 A 在聚茜素红/碳纳米管电极上的伏安行为

杨平,李兰芳,蔡惠,金士威,万其进*

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:在含茜素红的磷酸盐缓冲溶液中,用循环伏安法在制备好的碳纳米管修饰电极上电聚合茜素红膜,得到聚茜素红/碳纳米管复合修饰电极,并对复合修饰电极进行了电化学表征.研究了复合膜修饰电极对双酚 A 电催化作用的最佳条件.结果表明:双酚 A 的浓度在 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内与峰电流呈良好的线性关系;检测限可达 5.0×10^{-8} mol/L.该复合修饰电极可作为电化学传感器用于双酚 A 的含量测定及环境水体中实际样品的分析.

关键词:茜素红;碳纳米管;修饰电极;循环伏安法;双酚 A

中图分类号:O657.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.11.005

0 引言

双酚 A(BPA)是一种重要的化工原料,被广泛用于生产聚碳酸酯塑料和环氧树脂,也常作为塑料制品的抗氧化剂.双酚 A 属于有毒有害的有机污染物,具有致癌、致畸、致突变的潜在毒性.近年来,已有研究报道 BPA 是一种雌性环境激素,即使痕量的 BPA 也会对人体的生殖及后代生存能力产生负面影响^[1],因此,建立一种快速、灵敏、简便、准确的测定 BPA 的方法非常有意义.

已经报道的 BPA 的检测方法有气相色谱—质谱(GC-MS)法、液相色谱法、荧光法、极谱法及酶联免疫吸附法(ELISA)等^[2-8],但这些方法大都仪器昂贵,且前处理复杂.相比于上述方法,电化学方法^[9]具有仪器简单、选择性好、灵敏度高等优点.用碳纳米管修饰电极检测塑料和水样中的 BPA 已有报道^[10-11],但使用聚茜素红/碳纳米管修饰电极研究 BPA 的催化过程还尚未见文献报道.

本研究将碳纳米管分散于水中,取适量分散液滴涂于电极表面,干燥后置于一定浓度的茜素红溶液中电聚合制得聚茜素红/碳纳米管修饰电极(PAR/MWCNTs/CCE),用循环伏安法研究了 BPA 在磷酸盐缓冲溶液中的电化学行为,并对一系列浓度的 BPA 进行了电化学测定,得到了较好的实验结果.该修饰电极有望用于实际污水中双

酚 A 含量的测定.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI760B 电化学工作站(上海辰华仪器公司);CSB6L—80D 型超声波清洗器(天津市考德斯科技有限公司);ATC—210.3 型电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);工作电极:玻碳电极($\Phi=3$ mm)或复合修饰电极;对电极:铂丝电极;参比电极:饱和甘汞电极(SCE).

多壁碳纳米管 MWCNTs 纯度 95%(深圳纳米港);磷酸盐缓冲液: Na_2HPO_4 溶液 + KH_2PO_4 溶液配制成不同 pH 值的缓冲溶液; $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液:0.02 mol/L;高纯氮气(武钢气体公司);茜素红(AR)(北京红星化工厂)配制成 1.0×10^{-3} mol/L 水溶液,避光保存.其它试剂均为分析纯,实验用水均为超纯水;实验均是在室温下进行.

1.2 复合修饰电极的制备

1.2.1 碳纳米管修饰电极的制备 将 1 mg 羧基化碳纳米管超声分散于 1 mL 超纯水中,得到黑色悬浊液,然后用微量进样器取 5 μL 多壁碳纳米管分散液滴涂在预处理好的玻碳电极表面,室温下晾干,即得到碳纳米管修饰电极.

1.2.2 聚茜素红/碳纳米管修饰电极的制备 分别取 2 mL 1.0×10^{-3} mol/L 茜素红与 pH = 6.8 的

收稿日期:2010-06-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21075096)及湖北省教育厅科研基金资助项目(D20091501)

作者简介:杨平(1986-),男,湖北荆门人,硕士研究生.研究方向:生物电分析.

指导老师:万其进,教授,硕士研究生导师.研究方向:生命分析化学、化学与生物传感器.*通信联系人

磷酸盐缓冲溶液,将 MWCNTs/GCE 电极置于其中,接通三电极系统并与仪器连接,于 $-1.4 \sim +1.8$ V 电位范围内,以 100 mV/s 的扫描速率扫描 10 圈,所得即为 PAR/MWCNTs/GCE 修饰电极。

2 结果与讨论

2.1 PAR/MWCNTs/GCE 交流阻抗特性

用交流阻抗法分别对裸玻碳电极和 PAR/MWCNTs/GCE 进行了表征。如图 1 所示,在选定的频率范围内,裸玻碳电极上探针 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的阻抗谱图基本是一条直线,这说明了 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 非常容易到达电极表面发生反应,电化学反应较快,电极上不存在阻挡电子传递的物质。而在 PAR/MWCNTs/GCE 上,探针 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的阻抗谱图在高频部分出现半圆,而在低频区得到近似直线,说明复合膜的形成部分地阻碍了电子的传递,由于膜内的针孔缺陷,探针分子可以通过它到达电极表面。

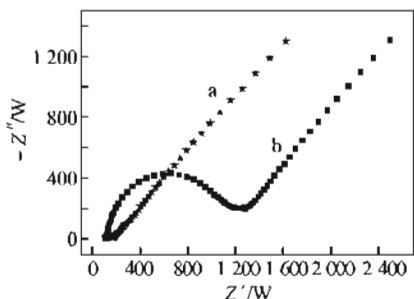


图 1 电极(a)和 PAR/MWCNTs/GCE(b)的交流阻抗图
Fig. 1 Impedance plots of bare glassy carbon electrode (a) and PAR/MWCNTs/GCE (b)

2.2 双酚 A 在不同电极上的电化学行为

图 2 为在含 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 对双酚 A 的磷酸缓冲溶液 ($\text{pH}=6.2$) 中,用不同的电极获得的循环伏安图。由图可见,双酚 A 在裸电极上可能过电位较高,在扫描电位范围内没有任何响应。然而,它在聚萘素红/碳纳米管复合修饰电极上于 0.55 V 处出现了一个较强的不可逆氧化峰,表明复合修饰电极对双酚 A 具有很好的电催化氧化作用。

2.3 最佳实验条件的选择

2.3.1 聚萘素红/碳纳米管修饰电极制备条件的选择 a. 聚萘素红膜厚度的选择。膜的厚度对电极的性能也有很大的影响。在电聚合时,不同的扫描圈数可以得到不同厚度的修饰膜。较厚的膜可以排除干扰,但是对被分析物的响应不敏感,而且增加了聚合时间降低了效率。对于聚萘素红/碳纳米管修饰电极膜厚的选择是基于电极的两点性质:一是确保电极膜有一定的厚度,这样才能确保

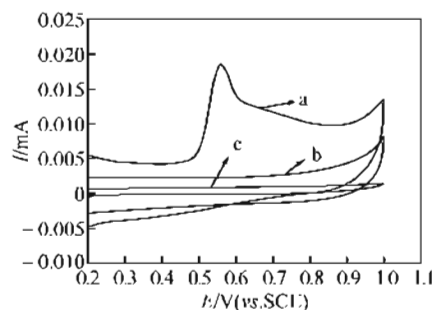


图 2 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ BPA 在 PAR/MWCNTs/GCE (a) 和裸电极 (b) 上的伏安图,及 PAR/MWCNTs/GCE 在底液中 (c) 的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms (CV) of PAR/MWCNTs/GCE (a), bare electrode (b) in $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ BPA and the CV of PAR/MWCNTs/GCE in buffer solution (c)

注:扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

电活性物质的催化氧化;二是电极膜的导电性,膜过厚电子不易通过,不能获得较高的峰电流。

通过记录 PAR/MWCNTs/GCE 在 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ AR 中的电流响应,考察了峰电流与聚合圈数的关系,如图 3 所示。

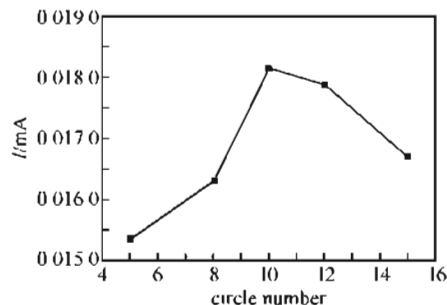


图 3 峰电流与聚合圈数的关系

Fig. 3 Variation of peak current with circle number

实验结果表明,在一定的条件下,电聚合圈数较少时,聚合物修饰电极对双酚 A 的响应电流也较小,当电聚合圈数为 10 圈时,修饰电极对双酚 A 的响应电流达到最大值,这是由于随着扫描圈数的增加,在电极表面聚合的萘素红越多,相应的活性位点持续增加,使其对目标物质的响应电流增大;修饰电极电聚合超过 10 圈后,修饰电极对双酚 A 的响应电流下降,这是由于膜厚增加,电子在膜中阻力变大,催化效果降低,导致响应电流降低。故本实验选用电聚合扫描圈数为 10 圈。

b. 碳纳米管滴涂量的选择。在其它实验条件不变的情况下,在裸电极表面分别滴涂不同量的碳纳米管悬浮液,当悬浮液的体积从 $3, 4, 5, 6, 7, 8 \mu\text{L}$ (1 mg/mL) 变化时,氧化峰电流先增大后减小,如图 4 所示。这可能是由于碳纳米管松散地堆积在电极表面,其堆积量愈大则电阻愈大,故导致导电性变

差.为了控制峰电流和空白电流的大小,选择碳纳米管的滴涂量为5 μL .

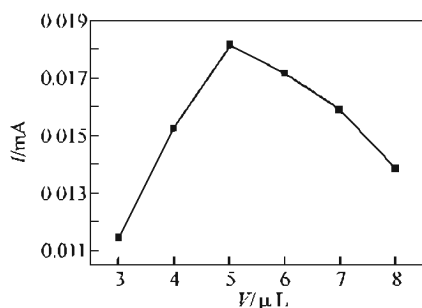


图4 峰电流与碳纳米管滴涂量的关系

Fig. 4 Dependence of peak current on volume of MWCNTs

2.3.2 支持电解质及pH值的选择 实验比较了双酚A在相同pH值的不同缓冲溶液如NaAc-HAc缓冲溶液、磷酸盐缓冲溶液、柠檬酸钠-HCl缓冲溶液中的电化学行为,发现双酚A在0.2 mol/L磷酸盐缓冲溶液中氧化峰形较好,峰电流较高.

配制pH5.8~8.0范围的磷酸缓冲溶液,研究在扫速为100 mV/s时BPA的电化学行为随pH值的变化情况(如图5A).实验发现当磷酸盐缓冲液的pH值为6.2时,BPA显示出良好的电化学活性,峰形好且峰电流大,故选定本实验的底液pH值为6.2.

由循环伏安图可知氧化峰电位随pH增大有一定的负移,且峰电位的移动与pH值的变化呈线性关系(图5B),线性方程为: $E_p(\text{V}) = 0.9003 - 0.05439 \text{ pH}$, $R = 0.9981$,表明该过程有质子参加反应.

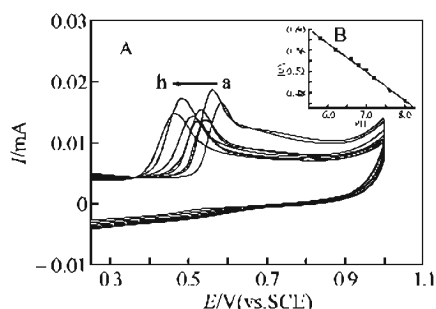


图5 (A)pH对双酚A在PAR/MWCNTs/GCE上的循环伏安图的影响(B)峰电位与pH的关系

Fig. 5 (A) Cyclic voltammograms of PAR/MWCNTs/GCE in BPA solution with different pH; (B) the relationship between the peak potential and pH

注:pH值依次为5.8(a)、6.2(b)、6.6(c)、6.8(d)、7.0(e)、7.2(f)、7.6(g)、7.8(h).

2.3.3 扫速的影响 在最佳实验条件下,将聚茜素红/碳纳米管复合修饰电极置于 1.0×10^{-4} mol/L BPA中,研究了BPA在不同扫描速率下的循环伏安行为(如图6A)从图中可以看出,在扫速为0.02~0.12 V/s范围内,双酚A在聚茜素红/碳纳米管修饰电极上的峰电流和峰电位明显随着扫速的增大而增大.并且在该范围内,峰电流与扫速的平方根呈现良好的线性关系(如图6B).线性回归方程为: $i_{pa} = 0.00151v^{1/2} - 0.00375$, $R = 0.9956$.表明双酚A在聚茜素红/碳纳米管修饰电极//溶液界面上的扩散为电极反应的控制步骤.

2.3.4 线性范围和检出限 图7A在pH=6.2的磷酸缓冲溶液为底液条件下,聚茜素红/碳纳米管修饰电极对不同浓度的双酚A溶液的循环伏安图.在 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L浓度范围内,双酚A的氧化峰电流与其浓度有良好的线性关系(图7B).对应的线性回归方程是: $i_{pa} = 0.00208 + 0.11655c$;相关系数 $R = 0.9997$;检测限可达 5.0×10^{-8} mol/L.

2.3.5 稳定性和重现性 使用聚茜素红/碳纳米管修饰电极平行测定10次 1×10^{-4} mol/L的双酚A溶液,峰电流基本稳定,其相对标准偏差为3.6%,由此可以说明体系的重现性良好.对比新制备的聚茜素红/碳纳米管修饰电极,使用在超纯水中放置一周后的电极测定同一浓度的双酚A溶液,其峰电流无明显变化,表明聚茜素红/碳纳米管修饰电极具有较长的使用寿命和良好的稳定性,可以用于实际样品的分析测定.

2.3.6 干扰实验 本实验考察了一些废水中常见的离子对双酚A的测定的影响,100倍的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等离子及邻苯二酚对双酚A的测定不造成干扰.

2.3.7 模拟环境水样的测定 配制不同浓度双酚A的模拟废水,用PAR/MWCNTs/GCE在0.2~1.0 V电位范围内、100 mV/s扫速下测量峰电流,用加标回收法获得模拟废水中双酚A含量,平行测定三次,结果见表1.由表可见,测定双酚A的回收率在96.3%~102.8%之间,相对标准偏差在2.3%~3.3%范围内.

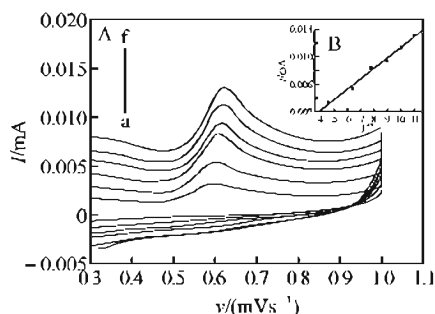


图6 (A)扫描速度对 PAR/MWCNTs/GCE 在 1.0×10^{-4} mol/L BPA 中循环伏安图的影响;(B)为峰电流与扫描速度的关系

Fig. 6 (A) Cyclic voltammograms for the PAR/MWCNTs/GCE in BPA + phosphate solution (pH6. 2); (B) Plots of peak currents vs. potential scan rate

注:(A)中扫描速率为:20(a), 40(b), 60(c), 80(d), 100(e), 120(f) mV/s).

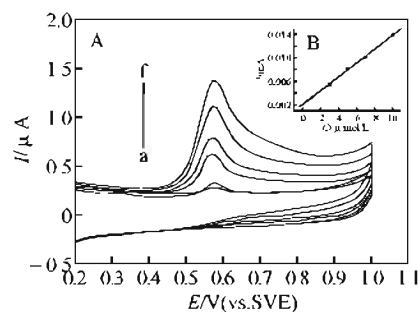


图7 (A)不同浓度的 BPA 在 PAR/MWCNTs/GCE 上的循环伏安图;(B)峰电流和 BPA 浓度的关系

Fig. 7 (A) Cyclic voltammograms for different concentrations of BPA at the PAR/MWCNTs/GCE; (B) the relation between the peak currents and concentrations of BPA in phosphate solution (pH6. 2)

注:(A)中浓度分别为:(a) 5.0×10^{-7} ; (b) 1.0×10^{-6} ; (c) 3.0×10^{-6} ; (d) 5.0×10^{-6} ; (e) 7.0×10^{-6} ; (f) 1.0×10^{-5} mol/L.

表1 不同浓度的双酚 A 混合溶液的回收率

Table 1 Recoveries of bisphenol A with different concentrations

| 样号 | 原始量/ (1×10^{-6} mol/L) | 加入量/ (1×10^{-6} mol/L) | 测得量/ (1×10^{-6} mol/L) | 回收率/ % | 相对标准偏差/ % |
|----|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------|--------------|
| 1 | 3.4 | 1.0 | 4.3 | 97.3 | 2.5 |
| | | 2.0 | 5.5 | 102.8 | 3.0 |
| | | 4.0 | 7.3 | 99.2 | 2.6 |
| 2 | 4.4 | 1.0 | 5.2 | 96.3 | 2.3 |
| | | 2.0 | 6.3 | 98.3 | 3.3 |
| | | 4.0 | 8.5 | 101.2 | 2.6 |

参考文献:

[1] LI Wen, SEIFERT M, XU Ying, et al. Comparative study of estrogenic potencies of estradiol, tamoxifen, bisphenol-A and resveratrol with two in vitro bioassays [J]. Environ Int, 2004, 30(3): 329-335.

[2] 王玉飞, 陈衡平, 陈晖. 瓶装饮用水中双酚 A 的溶出及 GC/MS 分析 [J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(5): 581-582.

[3] YOSHIDA T, HORIE M, HOSHINO Y, et al. Determination of bisphenol A in canned vegetables and fruit by high performance liquid chromatography [J]. Food Addit Contam, 2001, 18(1): 69-75.

[4] 刘晓燕, 张海霞, 刘满仓. 酚类环境雌激素的色谱分析方法 [J]. 分析测试学报, 2007, 26(2): 288-294.

[5] 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.

[6] 唐舒雅, 庄惠生. 荧光法测定水中双酚 A 残留的研究 [J]. 工业水处理, 2006, 26(3): 74-76.

[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, 2003, 31(2): 249.

[8] 孙仕萍, 马志东, 张文德. 单扫示波极谱法测定食品包装材料中双酚 A 的研究 [J]. 分析科学学报, 2002, 18(6): 490-492.

[9] 李江, 李容, 李永强, 等. 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.

[10] 刘秋香, 陈艳玲, 梁艳, 等. 双酚 A 在壳聚糖-FC-134-碳纳米管修饰电极上的电化学行为及其测定 [J]. 分析科学学报, 2007, 23(6): 701-704.

[11] 何琼, 常艳兵, 张承聪. 双酚 A 在多壁碳纳米管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.

(下转第 24 页)

Preparation of 2-phenoxyethanamine hydrochloride

FANG Zhi-wen^{1,2}, CHEN Da¹, WANG Kai¹, ZHOU Wei¹

(1. Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Department of Pharmaceutical Dosage, Wuhan Central Hospital of China Construction Third Engineering Bureau, Wuhan 430070, China)

Abstract: A new synthetic route of 2-phenoxyethylamine was explored that 2-chloroethylamine was chlorinated with ethanolamine as the starting material, and it condensed with the phenol to obtain 2-phenoxyethylamine to further form its hydrochloride, with a total yield of 75%. At the same time, the process of 2-phenoxyethylamine was improved with the starting materials phenol and cyclohexylamine, which made the original yield from 46.5% to 57% through changing reaction solvent, adding mode, treatment process and so on. As a result, the new route and technology changes can meet the need of industrial production better.

Key words: 2-phenoxyethylamine; chlorination; synthesis; procedure innovation

本文编辑:张瑞

☆

(上接第 21 页)

Voltammetric behavior of bisphenol A on poly (alizarin red) / MWCNTs/GC composite modified electrode

YANG Ping, LI Lan-fang, CAI Hui, JIN Shi-wei, WAN Qi-jin

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,
Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: Poly alizarin red film was prepared on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) modified electrodes by cyclic voltammetry in phosphate buffer solution, and the modified electrode was characterized. The electrochemical behavior of bisphenol A on the poly (alizarin red)/MWCNTs/GC composite modified electrode (PAR/MWCNTs/GCE) was studied by cyclic voltammetry. Experiment result shows that the peak currents of linear sweep voltammograms are linear to the bisphenol A concentrations over the range of $5.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L. The detection limits is 5.0×10^{-8} mol/L. The PAR/MWCNTs/GCE can be used as electrochemical sensor for detection and quantitative analysis of bisphenol A and the sample in the environment.

Key words: alizarin red; MWCNTs; modified electrode; cyclic voltammograms; bisphenol A

本文编辑:张瑞