

文章编号: 1674-2869(2017)02-0113-07

辛基酚的碳化硅@膨胀石墨修饰电极法检测

严 鹏¹, 王庆虎², 余 俊¹, 张媛媛¹, 杨年俊¹, 李亚伟^{2*}, 万其进^{1*}

1. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205;

2. 武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地, 湖北 武汉 430081

摘 要:采用气相沉积法在膨胀石墨(EG)层片间生长碳化硅(SiC)晶须,制备出复合材料碳化硅@膨胀石墨(SiC@EG),并通过改变气相沉积的温度(分别为1 200 ℃、1 300 ℃、1 400 ℃)制备出不同形貌的SiC@EG。所得材料用扫描电镜和循环伏安法及交流阻抗技术进行表征,结果表明1 300 ℃下制得的SiC@EG具有较好的电化学性能,将其作为新型修饰电极材料应用于对酚类环境激素的检测,研究了辛基酚在SiC@EG修饰电极上的电化学行为。通过考察辛基酚在SiC@EG修饰电极上氧化行为的影响因素,对实验条件进行了优化。在最优条件下,辛基酚的氧化峰电流和浓度在0.1 μmol/L~10 μmol/L范围内呈现良好的线性关系,检测限达35 nmol/L。

关键词:碳化硅晶须;膨胀石墨;化学修饰电极;辛基酚

中图分类号: O657.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.02.003

Detection of Octylphenol using with Silicon Carbide @ Expanded Graphite Modified Electrodes

YAN Peng¹, WANG Qinghu², YU Jun¹, ZHANG Yuanyuan¹, YANG Nianjun¹, LI Yawei^{2*}, WAN Qijin^{1*}

1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

2. The Key State Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

Abstract: The composite materials of silicon carbide @ expanded graphite (SiC@EG) were prepared through the grown of Silicon carbide between the expanded graphite layers by vapor deposition. Different morphologies of SiC @ EG were developed by changing the temperature of vapor deposition from 1 200 ℃, 1 300 ℃ to 1 400 ℃, respectively, and they were characterized by scanning electron microscopy, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The SiC @ EG prepared at 1 300 ℃ shows the best electrochemical property, which was used a novel modified electrode material for the detection of phenolic environmental hormones, and the electrochemical behavior of octylphenol on SiC @ EG modified electrode was studied. The experimental conditions were optimized by investigating the effect of octylphenol oxidation on SiC @ EG modified electrode. Under the optimal conditions, the oxidation peak current and the concentration of octylphenol show a favorable linearity over the range of 0.1 μmol/L–10 μmol/L with the detection limit of 35 nmol/L.

Keywords: silicon carbide whisker; expanded graphite; chemical modified electrodes; octylphenol

收稿日期: 2016-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(21275113)

作者简介: 严 鹏, 硕士研究生. E-mail: 757246157@qq.com

*通讯作者: 李亚伟, 教授, 博士研究生导师. E-mail: liyawei@wust.edu.cn;

万其进, 教授, 博士研究生导师. E-mail: rsqjinwan@163.com

引文格式: 严鹏, 王庆虎, 余俊, 等. 辛基酚的碳化硅@膨胀石墨修饰电极法检测[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(2): 113-119, 126.

YAN P, WANG Q H, YU J, et al. Detection of octylphenol using with silicon carbide @ expanded graphite modified electrodes[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(2): 113-119, 126.

内分泌干扰化学物(endocrine disrupting chemicals, EDCs)是一种外源性干扰内分泌系统的化学物质,指环境中存在的能干扰人类或动物内分泌系统诸环节并导致异常效应的物质,它们通过摄入、积累等各种途径,并不直接作为有毒物质给生物体带来异常影响,而是类似雌激素对生物体起作用,即使数量极少,也能让生物体的内分泌失衡,使机体出现种种异常^[1]. EDCs在自然界中分布广泛,例如在植物(植物化学物质)、谷物、水果、蔬菜和真菌中均有存在. 人工EDCs包括烷基酚类、合成雌激素和酚类产品,已被广泛应用于洗涤剂、PVC产品,二噁英和药物等^[1-2]. EDCs的检测通常采用毛细管电泳和高效液相色谱方法再加上电化学检测或质谱分析或通过免疫化学技术进行检测. 这些方法具有高选择性和低检测极限,但操作相对复杂,检测成本高,更难以达到EDCs的原位监测的目的^[3-6]. 目前最简单、最有效的方法是使用电化学传感技术. Zheng^[7]等人使用滴涂法制备的多壁碳纳米管修饰电极(MWCNTs/GCE)实现了对辛基酚(Octylphenol, OP)的灵敏检测;Pan^[8]等人利用分子印迹法制备出的修饰电极(MIPE-DOT-Au/GNRs/GCE)实现了对OP的超灵敏检测,检测限可达1 nmol/L, Long^[9]等制备的分子印迹修饰电极(MIP/Co-Ni/GP/CE)对OP的检测限甚至达到了0.036 nmol/L. 分子印迹法大大提高了灵敏度和选择性,但制备过程繁琐,导致重现性不理想. 我们课题组对新的电极材料开发有极大兴趣,一直致力于使用简便易行的方法制备新材料的修饰电极实现对EDCs的灵敏检测^[10-12].

膨胀石墨是由可膨胀石墨经过高温加热或微波辐射之后,吸附在层间点阵中的化合物会发生分解,相对于平面内石墨片层大幅度的膨胀,生成蠕虫状的膨胀石墨(expand graphite, EG), EG是一种先进的碳材料,具有网络状孔隙结构,由于其特殊的结构,其拥有很多优良性能,如:柔韧性、高导电性、高吸附性等,目前已经广泛地应用于各种类型的复合材料的制备当中^[13-17]. 以单质Si粉作为硅源,在氮气气氛中热处理膨胀石墨,能在膨胀石墨缺陷处成核进而生长成 β -SiC晶须,形成膨胀石墨/ β -SiC晶须异质结构. 所得到的碳化硅@膨胀石墨(SiC@EG)复合材料具有膨胀石墨高孔隙率和电导率的特点,碳化硅晶须作为支撑,使其具有更为稳定的空间三维结构^[17].

本研究将不同温度下(分别为1 200 ℃、

1 300 ℃、1 400 ℃)制备的SiC@EG超声分散,滴涂于玻碳电极表面,制得碳化硅@膨胀石墨修饰电极(SiC@EG/GCE). 研究了辛基酚(Octylphenol, OP)、壬基酚(4-Nonylphenol, NP)和双酚A(Bisphenol A, BPA)在SiC@EG/GCE上的电化学行为,结果表明,相比单纯的膨胀石墨修饰电极,碳化硅晶须的引入提高了修饰电极的电化学活性,检测灵敏度得到显著提升,并实现了水溶液中OP的高灵敏检测.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660e 电化学工作站(上海辰华仪器公司), 实验采用三电极系统:以修饰电极为工作电极,铂丝电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极. 文中所用的电位值均是相对于饱和甘汞电极的电位. 微波炉(MM721AAU-PW, 美的, 700 W). JSM-5510LV (Electronics Co., Japan)扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM).

单质Si粉(小于45 μm , Si质量分数约为98.47%,安阳市远达硅业有限公司),膨胀石墨(膨胀石墨由粒径0.3 mm的可膨胀石墨微波加热制得),磷酸氢二钠和磷酸二氢钠(AR, 国药);铁氰化钾(AR, 国药);氯化钾(AR, 国药);辛基酚(AR, 国药);壬基酚(AR, 国药);双酚A(AR, 国药),其他试剂均为分析纯,实验用水为超纯水.

1.2 SiC@EG复合材料的制备

参照Wang^[17]等人合成方法,将含有单质Si粉和膨胀石墨的石墨坩埚置于氮气气氛中,分别经过1 200 ℃、1 300 ℃和1 400 ℃热处理3 h,然后自然冷却至室温,得到产品. 在加热过程中,升温速率为5 ℃/min.

1.3 修饰电极的制备

将玻碳电极(直径3 mm)依次用0.1 μm 和0.03 μm 的 α - Al_2O_3 抛光粉打磨抛光,用去离子水清洗表面,接着将电极置于 H_2SO_4 (0.1 mol/L)中进行进一步活化处理,用去离子水清洗表面,晾干,待用. 分别准确称量EG和不同温度下(1 200 ℃、1 300 ℃、1 400 ℃)制备的SiC@EG各6 mg,再分别置于2 mL质量分数0.1%壳聚糖溶液中,超声分散均匀,制得3 mg/mL分散液. 用微量进样器分别移取上述分散液5 μL 滴涂于经处理的玻碳电极表面,自然晾干,得到膨胀石墨修饰电极(EG/GCE)和三支碳化硅@膨胀石墨修饰电极(SiC@EG/GCE).

2 结果与讨论

2.1 SiC@EG 及 SiC@EG/GCE 的表征

2.1.1 不同材料的SEM表征 通过SEM可观察到SiC@EG以及修饰电极的形貌,由图1可以看出当热处理温度高于1 200 °C时大量 β -SiC晶须不仅原位生长在石墨层的边缘,也生长于石墨层表面^[17]. 这些 β -SiC晶须的直径大于60 nm(图1a),温度上升至1 300 °C时(图1b)直径大于80 nm, SiC晶须分布变广. 与1 300 °C热处理试样对比,1 400 °C时(图1c)试样中的 β -SiC晶须的数量显著增加,直径更大. 由此可以得出,随着反应温度升高,制得的材料SiC晶须的直径逐渐变大,并且晶须的分布变广^[17].

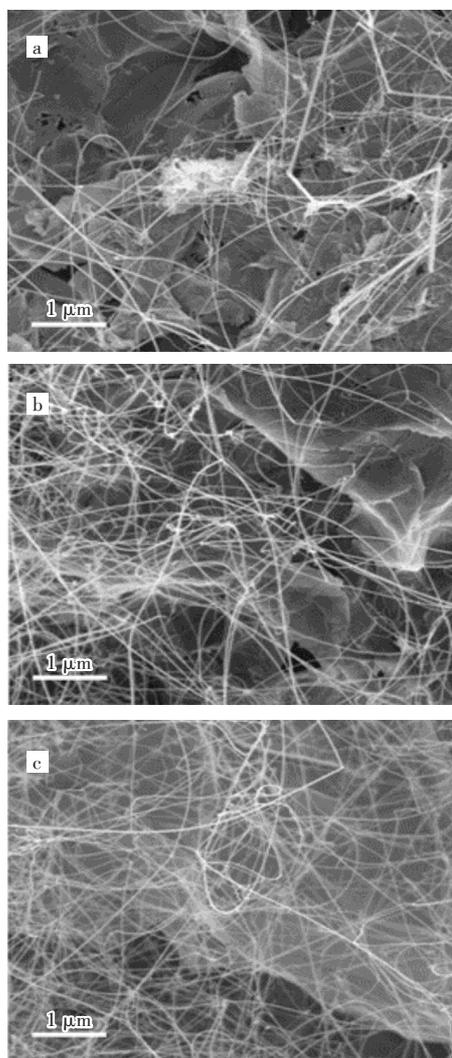


图1 不同温度下所制备SiC@EG的SEM图
(a)直径大于60 nm;(b)直径大于80 nm;(c)直径更大
Fig. 1 SEM images of as-prepared SiC@EG at different temperatures

(a) diameter > 60 nm; (b) diameter > 80 nm;
(c) larger diameter

图2为超声剥离后的EG(图2a)以及SiC@EG(图2b-d)在玻碳电极表面的SEM图. 膨胀石墨超声分散后形成块状无序堆叠的石墨片,而生长有SiC的膨胀石墨超声分离更为均匀, SiC晶须分布在石墨片间,使片层隔离开来形成空隙. 且随着热处理温度升高,石墨片层间的SiC晶须逐渐增多,且SiC晶须直径逐渐变大.

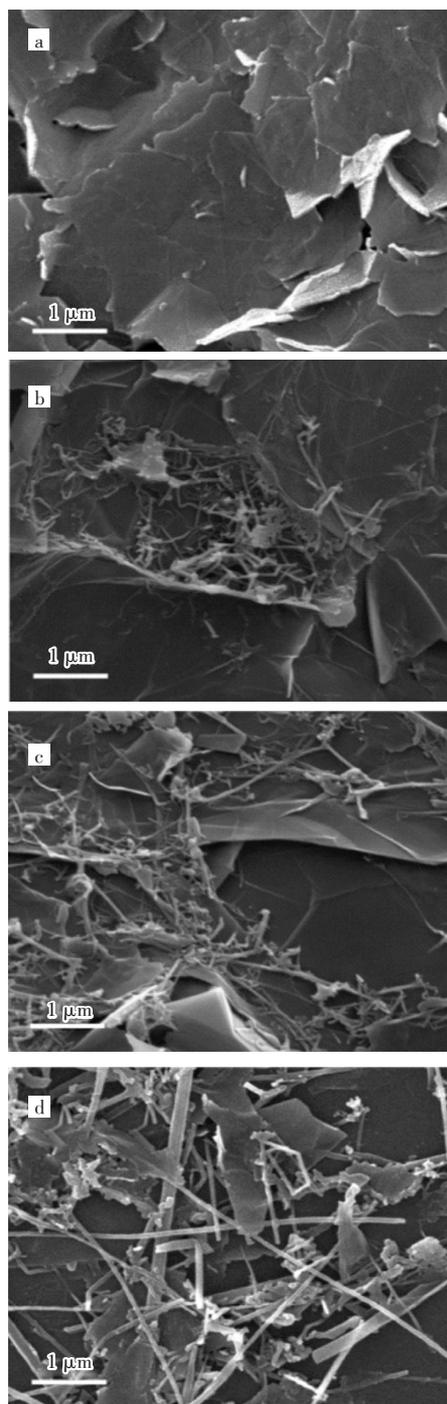


图2 不同修饰电极的SEM图 (a)超声剥离后的EG;(b-d) SiC@EG在玻碳电极表面的SEM图

Fig. 2 SEM images of different modified electrodes
(a) EG after ultrasonic dissection; (b-d) SEM images of the surface of glassy carbon electrode

2.1.2 不同基底材料在铁氰化钾中的电化学性质比较 图3为不同电极在 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中的循环伏安(cyclic voltammetry, CV)图(图3a)和电化学交流阻抗图谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)(图3b). 三支 SiC@EG/GCE 在 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液的循环伏安氧化(还原)峰电位均高于(低于)GCE和 EG/GCE. 且 1 300 °C 对应的电极(图3a曲线IV)高于 1 200 °C 和 1 400 °C 对应的电极(图3a曲线III和曲线V), EIS图显示界面电子传递阻抗(R_{ct} , 阻抗谱高频部分半圆直径)的大小, 半圆直径越小则电子传递阻抗越小, 电子转移速度越快^[18]. 三支 SiC@EG/GCE 半圆直径均小于 EG/GCE 和 GCE, 且 1 300 °C 对应电极(图3b曲线IV)有最小 R_{ct} , 这与 CV 测得数据结果相对应. 因此 1 300 °C 制得的 SiC@EG 作为电极修饰材料有最好的应用潜力.

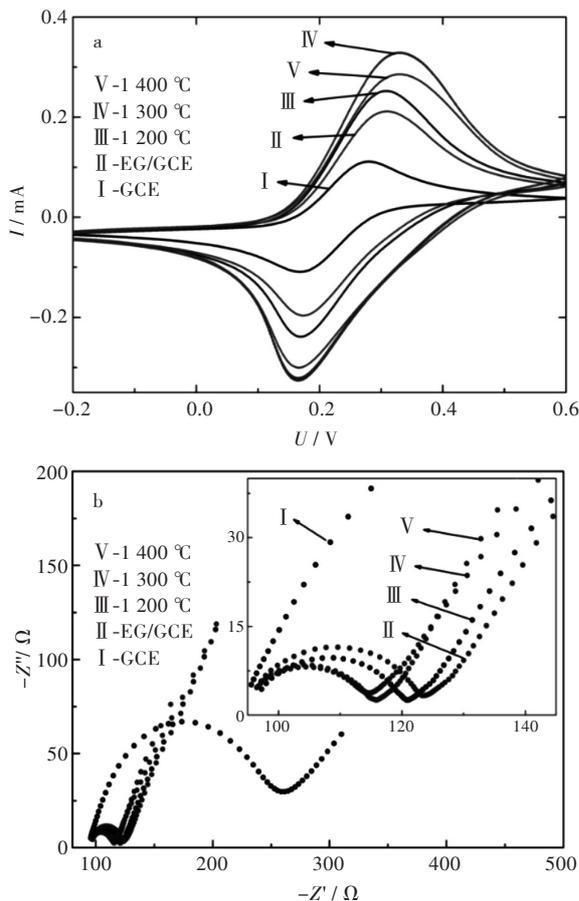


图3 (a)不同电极在 5 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中的循环伏安(CV)图和(b)电化学交流阻抗图谱(EIS)
(扫描速度 100 mV/s)

Fig. 3 (a) CVs and (b) EIS of different modified electrodes in 5 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ solution (scan rate 100 mV/s)

2.2.1 OP 在修饰电极上的电化学行为 图4为 10 $\mu\text{mol/L}$ OP 分别在裸 GCE(曲线 I)、EG/GCE

(曲线 II)和 SiC@EG/GCE(曲线 III, IV, V)上的循环伏安图. 由图4可见, GCE 对 OP 有一定响应, 在 0.55 V 附近有一个氧化峰, 峰电流为 5.2 μA ; 在玻碳电极上修饰了 EG 后, 修饰电极对 OP 的响应显著增强, 在 0.62 V 附近出现一个尖锐的氧化峰, 峰电流提升至 25.2 μA ; 而 OP 在 SiC@EG/GCE 上的氧化相比于 EG/GCE 又有明显提升, 在 0.60 V 附近出现氧化峰, 峰电流在 29.0 μA 以上, 在 1 300 °C 制备温度对应的 SiC@EG/GCE(d) 上的峰电流能达到 33.0 μA , 随着制备温度的上升, 峰电流先上升后下降. 说明 EG 和 SiC@EG 修饰在 GCE 表面后促进了 OP 在电极上的氧化, SiC 晶须的引入提高了电极的比表面积, 且在 1 300 °C 条件下制备的 SiC@EG 有最佳性能. 这可能是由于 SiC 晶须为半导体材料, 分散在石墨片层间提升了电极比表面积, 但过多的 SiC 晶须降低了电导率, 导致对 OP 的响应有一个先上升后下降的效果.

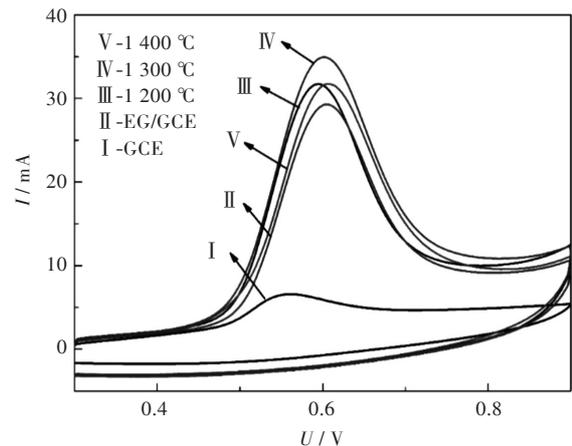


图4 10.0 $\mu\text{mol/L}$ OP 在不同修饰电极上的循环伏安响应
Fig. 4 CVs of 10 $\mu\text{mol/L}$ OP on different modified electrodes

2.2.2 扫描速度的影响 图5为 10 $\mu\text{mol/L}$ OP 在 SiC@EG/GCE(1 300 °C) 上不同扫描速度的 CV 曲线, 随着扫速的增加(20 mV/s 至 160 mV/s)氧化电位依次正移. 图5(c)所示为以扫描速度与对应的峰电流作图, 结果表明峰电流与扫速成正比, 说明 OP 在 SiC@EG 上的氧化是受吸附控制的^[19]. 峰电位(E_{pa})与扫速的自然对数 $\ln v$ 的关系图(图5c)显示 E_{pa} 与 $\ln v$ 也呈良好的线性关系, 斜率为 0.059 5, 相关系数 $r=0.998 7$, 根据 Laviron 方程可得其斜率为 $RT/\alpha nF$ (α : 电子转换系数, n : 电子转移数, F : 法拉第常数, T : 绝对温度), αn 的计算值为 0.571. 对于不可逆的电极反应, α 可取值为 0.5, 因此可得出该电极反应为单个电子转移^[20].

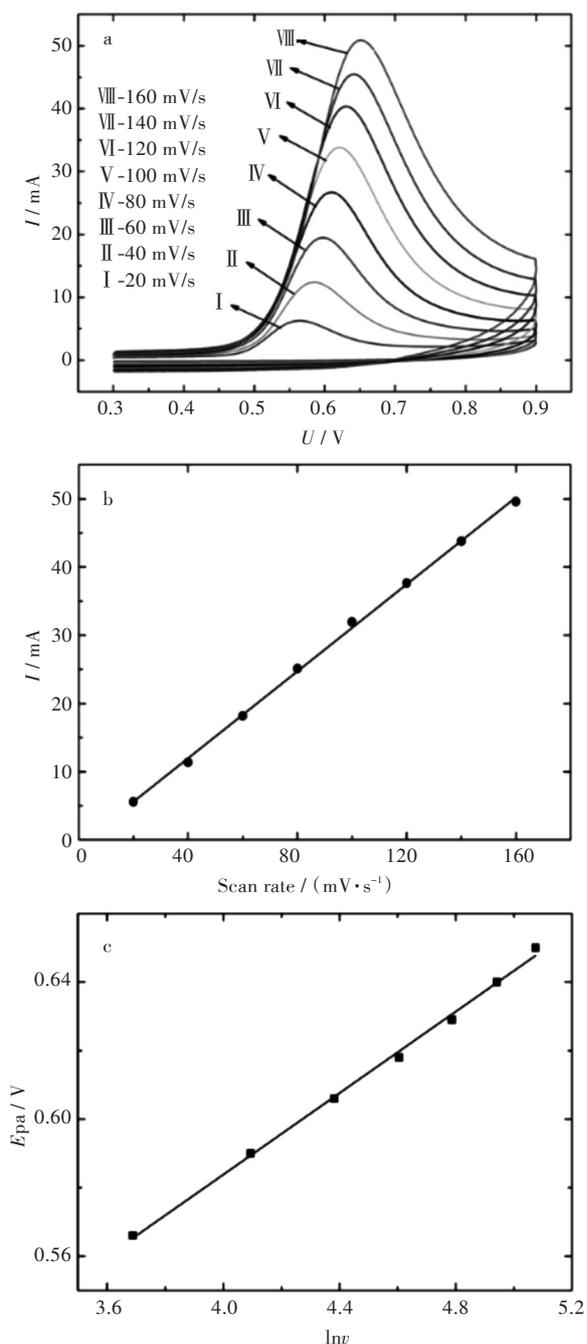


图5 (a)不同扫描速率下,OP在SiC@EG/GCE上的循环伏安图;(b)峰电流与扫描速率间的线性关系图;

(c) E_{pa} 与 $\ln v$ 间的线性关系图

Fig. 5 (a) CVs of 10 $\mu\text{mol/L}$ OP on SiC@EG/GCE at various scan rates; (b) Linear regression curves of peak currents versus the scan rates; (c) Linear regression curves for E_{pa} versus the $\ln v$

2.2.3 缓冲液 pH 的影响 通过改变缓冲溶液 pH,对 OP 在 SiC@EG/GCE 上的氧化机理做了探讨,图 6 显示了 pH 从 6.2~7.0 时,峰电位、峰电流与缓冲溶液 pH 的关系。随着 pH 的增大,峰电流先增大后减小,在 pH 为 6.6 时有最大值。峰电位随着 pH 增大逐渐正移,且 E_{pa} 与 pH 值呈线性相关,斜率

为 60 mVpH^{-1} ,这表明电极反应中有等量的质子和电子转移^[20]。

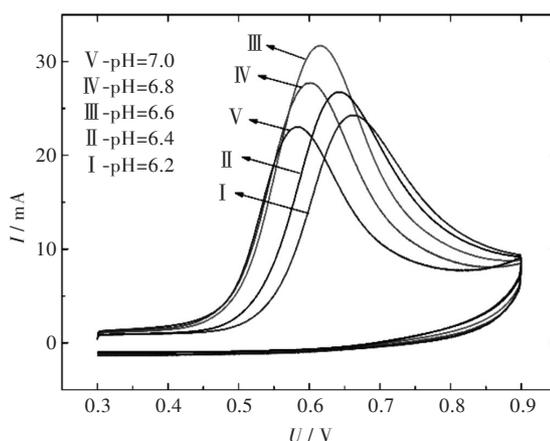


图6 不同 pH 的 PBS 缓冲液中 OP (10 $\mu\text{mol/L}$) 在 SiC@EG/GCE 上的循环伏安图响应图

Fig. 6 CVs of 10 $\mu\text{mol/L}$ OP on the SiC@EG/GCE in PBS with different pH values

2.2.4 SiC@EG 滴涂量的影响 电极表面滴涂的 SiC@EG 的量对 OP 在 SiC@EG/GCE 上的响应也是一个重要影响因素。过多的 SiC@EG 会导致修饰电极背景电流增大、稳定性变差和噪声增大,从而影响电极的性能。通过控制变量法,在保证其他条件一致的情况下,改变 SiC@EG 分散液滴涂在 GCE 表面的体积,考察电极表面 SiC@EG 滴涂量对 OP 电化学氧化的影响。图 7 为所移取的分散液体积从 2 μL 逐渐增加到 6 μL 时 OP 在电极上响应电流的变化情况。峰电流随着 SiC@EG 用量的增加先增大后减小。为了保证电极的稳定性和重现性我们选择 SiC@EG 滴涂量为 5 μL 。

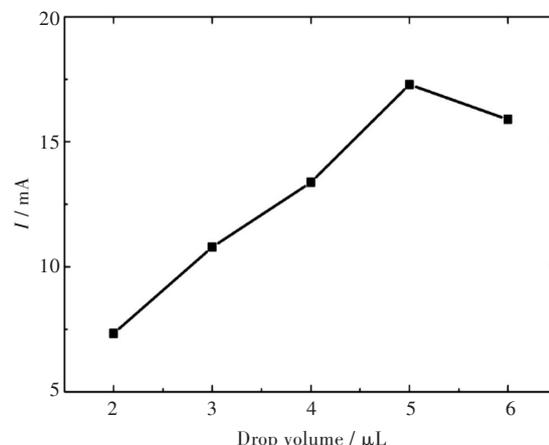


图7 SiC@EG 分散液滴涂量对 OP 氧化峰电流影响

Fig. 7 Effects of modifier amount of SiC@EG on the oxidation peak current of OP

2.2.5 OP、NP 及 BPA 在 SiC@EG/GCE 上的电化学氧化行为比较 在制备并研究了 SiC@EG/GCE

后,又研究了其他环境激素在该修饰电极上的电化学氧化行为.图8为0.1 mmol/L的OP、NP及BPA在SiC@EG/GCE电极上氧化的循环伏安图,由图可见SiC@EG/GCE对这三种酚类环境激素都有直接氧化作用,而且对OP的响应灵敏度最高,其对OP、NP及BPA的氧化电位分别在0.53 V、0.56 V和0.58 V.对多种环境激素进行同时检测是环境分析中的重点之一,但由于以上三种酚类环境激素在电极上的氧化电位比较接近, ΔE_{pa} 约为0.02 V~0.03 V,因此很难达到同时检测的目的,相关文献中也有相似的结论^[7].

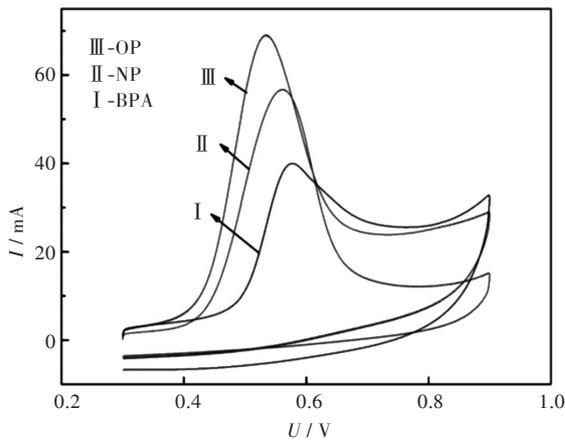


图8 不同酚类在SiC@EG/GCE上的循环伏安响应

Fig. 8 CVs of different phenols on SiC@EG/GCE

2.3.1 SiC@EG/GCE对OP的伏安检测 图9为静置吸附时间对OP在SiC@EG/GCE上响应电流的影响.随着吸附时间增加,响应电流逐渐上升,在10 min后峰电流不再显著增加,说明OP在电极上达到吸附饱和需要10 min左右.最终选择在玻碳电极表面滴涂5 μ L质量浓度为3 mg/mL的SiC@EG分散液为最佳用量;pH为6.6磷酸缓冲溶液为支持电解质溶液,在扫速100 mV/s条件下进行循环伏安法检测.

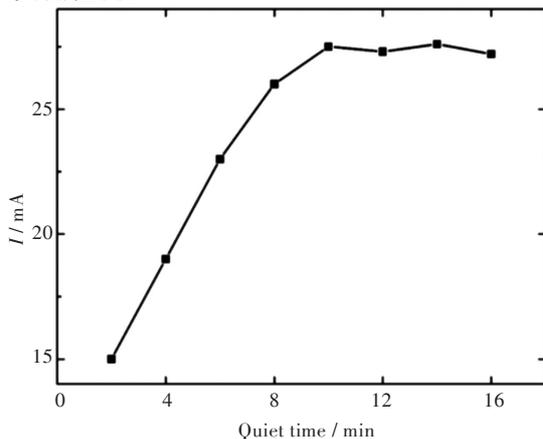


图9 静置时间与OP响应峰电流关系

Fig. 9 Relation of oxidation peak current with quiet time

图10a为最优条件下利用循环伏安法对OP进行线性检测的CV图.图10b为OP的峰电流与其浓度之间的关系.由图可见,峰电流 I_{pa} 与OP浓度 c 在0.1 μ mol/L~10 μ mol/L范围内呈现良好的线性关系.线性回归方程为 $I_{pa}/\text{mA}=0.311(c/\mu\text{mol/L})+1.479$,线性相关系数为 $R=0.998$,检测线可达到35 nmol/L.

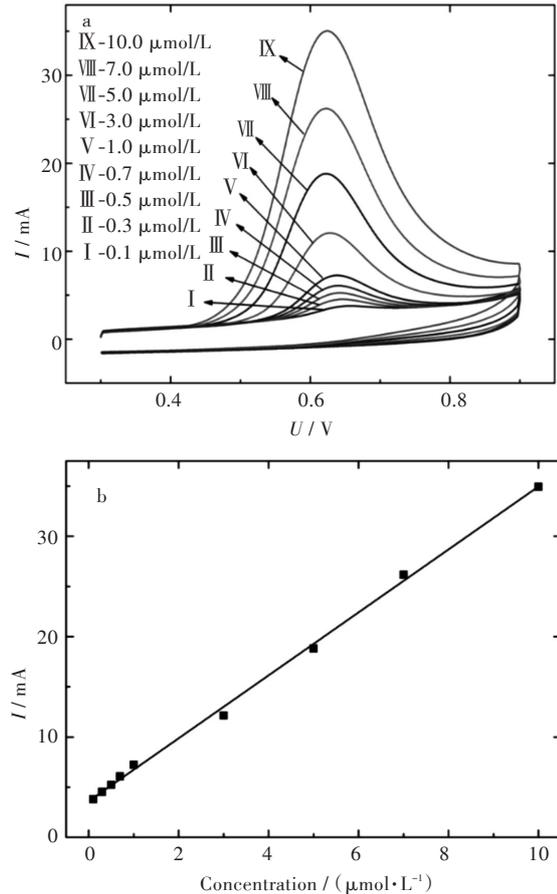


图10 (a)不同浓度的OP在SiC@EG/GCE上的循环伏安响应及(b)响应峰电流与浓度的线性关系

Fig. 10 (a) CVs of OP on SiC@EG/GCE with different concentrations and (b) linear regression curve of peak currents versus concentration

2.3.2 稳定性和重现性及重复性 在pH为6.6的磷酸钠缓冲溶液之中,使用SiC@EG/GCE对50 μ mol/L的OP进行连续扫描20圈,其相应电流值下降5.5%.连续检测30 d,其氧化峰电流基本稳定,相对标准偏差不高高于6.2%,说明该修饰电极具有良好的稳定性.相同条件下制备的5支新SiC@EG/GCE对50 μ mol/L的OP进行检测,5支电极的相对标准偏差小于4.5%;使用同一支电极进行5次检测,相对标准偏差小于7.3%,说明该修饰电极具有良好的重现性和重复性.

2.3.3 干扰试验 本实验考查了一些环境水样中常见的离子对OP测定的影响,如100倍的 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 等,均不对实验测定结果造成干扰,但10倍的NP和BPA对辛基酚测定有一定干扰。

2.3.4 模拟样品分析 为了考察此电极的实用性,以自来水作为模拟水样进行加标回收实验.将原始自来水用滤纸过滤,然后用0.10 mol/L PBS溶液稀释10倍,制成模拟水样.再向模拟水样中加入不同浓度的OP标准溶液,用标准加入法测定并计算回收率,测定结果如表1所示.在优化条件下,OP的回收率为96.0%~101.3%,说明此修饰电极可用于实际水样中OP含量的测定。

表1 模拟水样中辛基酚的加标回收率($n=5$)

Tab.1 Recoveries of OP in simulated water samples($n=5$)

加入量 added / ($\mu\text{mol/L}$)	测得量 found / ($\mu\text{mol/L}$)	回收率 recovery / %	相对标准偏差 RSD / %
0.50	0.48	96.0	2.1
4.00	4.05	101.3	1.5
10.00	9.88	98.8	2.3

3 结 语

使用气相沉积法于不同温度下在膨胀石墨间隙生长 $\beta\text{-SiC}$ 晶须,制备出具有空间三维结构的 SiC@EG ,将其应用于修饰电极的制备,制备的 SiC@EG/GCE 具有良好的稳定性和重现性,并用于对酚类环境激素的检测,结果表明 SiC@EG/GCE 对不同酚类有不同程度的响应,暂时无法达到多种酚类环境激素的同时检测目的,但为环境激素的灵敏检测提供了一种新的思路和方法。

参考文献:

[1] Endocrine disruptor [OL]. (2017-04-06) http://en.wikipedia.org/wiki/Endocrine_disruptor.

[2] DIAMANTI-KANDARAKIS E, BOURGUIGNON J P, GIUDICE L C, et al. Endocrine-disrupting chemicals: an endocrine society scientific statement[J]. *Endocrine Reviews*, 2009, 30(4): 293-342.

[3] GAO W H, LEGIDO-QUIGLEY C. Fast and sensitive high performance liquid chromatography analysis of cosmetic creams for hydroquinone, phenol and six preservatives[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(28): 4307-4311.

[4] LI D W, ZHAI W L, LI Y T, et al. Recent progress in surface enhanced Raman spectroscopy for the detection

of environmental pollutants [J]. *Microchim Acta*, 2014, 181(1): 23-43.

[5] WANG H Y, CHEN D L, WEI Y J, et al. A localized surface plasmon resonance light scattering-based sensing of hydroquinone via the formed silver nanoparticles in system [J]. *Spectrochim Acta*, 2011, 79(5): 2012-2016.

[6] JUDEFEIND A, VAN RENSBURG P J, LANGELAAR S, et al. Stable isotope dilution analysis of salicylic acid and hydroquinone in human skin samples by gas chromatography with mass spectrometric detection [J]. *Journal of Chromatography B*, 2007, 852(1/2): 300-307.

[7] ZHENG Q L, YANG P, XU H, et al. A simple and sensitive method for the determination of 4-n-octylphenol based on multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(9): 1717-1722.

[8] PAN Y H, ZHAO F Q, ZENG B Z. Electrochemical sensors of octylphenol based on molecularly imprinted poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene-gold nanoparticles) [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(71): 57671-57677.

[9] LONG F, ZHANG Z H, WANG J, et al. Cobalt-nickel bimetallic nanoparticles decorated graphene sensitized-imprinted electrochemical sensor for determination of octylphenol [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 168: 337-345.

[10] WAN Q J, CAI H, LIU Y, et al. Graphene nanoplatelets: electrochemical properties and applications for oxidation of endocrine-disrupting chemicals [J]. *Chemistry: a European Journal*, 2013, 19(10): 3483-3489.

[11] 杨平, 李兰芳, 蔡惠, 等. 双酚A在聚茜素红/碳纳米管电极上的伏安行为[J]. *武汉工程大学学报*, 2010, 32(11): 18-21, 24.

YANG P, LI L F, CAI H, et al. Voltammetric behavior of bisphenol A on poly(alizarin red)/mwcnts/gc composite modified electrode [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2010, 32(11): 18-21, 24.

[12] 蔡惠, 廖华玲, 刘义, 等. 对甲基苯酚在PLYS/TiO₂-CS修饰电极上的电化学反应[J]. *武汉工程大学学报*, 2011, 33(12): 13-17.

CAI H, LIAO H L, LIU Y, et al. Electrochemical behavior of p-cresol on poly(lysine)/nano TiO₂-chitosan modified electrodes and its determination [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2011, 33(12): 13-17.

[13] TOYODA M, INAGAKI M. Heavy oil sorption using exfoliated graphite: new application of exfoliated