

文章编号:1674-2869(2019)02-0115-06

基于纳米 CeO_2 /膨胀石墨的四溴双酚 A 电化学传感

郑葛花,郭 畅,张媛媛*,曾 婷,万其进*

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:通过一步水热法合成 CeO_2 纳米立方体,通过简单的超声法将 CeO_2 纳米立方体与膨胀石墨(EG)复合,获得对四溴双酚 A(TBBPA)具有优异的电催化性能的 CeO_2 /EG 复合材料。采用透射电镜对 CeO_2 /EG 复合材料的形貌进行了表征,结果表明, CeO_2 纳米立方体高度分散在 EG 的表面。基于修饰玻碳电极(GCE),研究了 CeO_2 /EG 复合材料、EG 和 CeO_2 的电化学特性以及对 TBBPA 的分析应用。结果表明,表面复合 CeO_2 纳米立方体后,EG 的电化学传感性能得到极大增强,这主要是由于 CeO_2 和 EG 的协同作用,使得 CeO_2 /EG 复合材料具有更多的电化学活性位点和更快的电子转移速率。基于以上结果,制备了一种简单高效的分析检测 TBBPA 的电化学传感器,检出限为 3.4 nmol/L ($S/N=3$)。这种新的传感体系成功应用于实际水样的分析,在实际应用方面具有良好的潜能。

关键词: CeO_2 ; 膨胀石墨; 四溴双酚 A; 电化学传感器

中图分类号: O657.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.02.003

Electrochemical Sensing of Tetrabromobisphenol A Based on Nano- CeO_2 /Expanded Graphite

ZHENG Gehua, GUO Chang, ZHANG Yuanyuan*, ZENG Ting, WAN Qijin*

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

Abstract: CeO_2 nanocubes synthesized via one-step hydrothermal method were composited with expanded graphite (EG) under ultrasonication to obtain CeO_2 nanocubes/expanded graphite (CeO_2 /EG) with the high electrocatalytic performance toward tetrabromobisphenol A (TBBPA). The morphology of the prepared CeO_2 /EG composite was characterized by transmission electron microscopy. The results show that CeO_2 nanocubes are highly dispersed on the surface of EG. The electrochemical properties of CeO_2 /EG composites, CeO_2 and EG toward TBBPA were investigated based on glassy carbon electrode (GCE). The sensing properties of EG were improved after attached with CeO_2 nanocubes. Due to the combination of EG and CeO_2 , the CeO_2 /EG composites can provide more electroactive sites and faster electron transfer rate. A simple and efficient electrochemical sensor of TBBPA was successfully fabricated. The detection limit is 3.4 nmol/L for TBBPA. This new sensing system was successfully used in the actual water samples, showing great potential in practical applications.

Keywords: CeO_2 ; expanded graphite; tetrabromobisphenol A; electrochemical sensor

膨胀石墨(expanded graphite, EG)一种疏松多孔的新型全碳纳米材料,一般由天然鳞片石墨通过化学插层和高温膨化得到^[1],其制备成本低,具

有良好的导电性和化学稳定性,被广泛应用于超级电容器^[2]、锂离子电池^[3]、燃料电池^[4]、气体传感器^[5]和电化学催化^[6]等领域。然而基于 EG 的复合

收稿日期:2019-01-05

基金项目:国家自然科学基金(61701352)

作者简介:郑葛花,硕士研究生。E-mail:1477701080@qq.com

*通讯作者:万其进,教授,博士生导师。E-mail:rsqjinwan@163.com;

张媛媛,博士,讲师,硕士研究生导师。E-mail:yyzhang@wit.edu.cn

引文格式:郑葛花,郭畅,张媛媛,等. 基于纳米 CeO_2 /膨胀石墨的四溴双酚 A 电化学传感[J]. 武汉工程大学学报,2019,41(2):115-120,124.

材料在水体电化学传感方面的研究还很少。

四溴双酚A(Tetrabromobisphenol A, TBBPA)是电子器件领域应用最广泛的溴化阻燃剂之一^[7]。一系列的研究表明,TBBPA的有效水平含量在整个环境中都存在,包括野生动物的肉和肝脏^[8]、斑马鱼幼虫^[9]、食物^[10]、甚至人体内^[11]。此外,这些研究表明,TBBPA具有引起神经发育毒性的潜在危害,破坏甲状腺激素受体的功能进而威胁生命体健康。考虑到TBBPA的广泛存在和毒性作用,方便、快速、灵敏地检测TBBPA是急需解决的问题。虽然电化学传感具有快速、操作方便、便携式、低成本和现场监测等优点,但仍需迫切地研究TBBPA的电化学传感行为,因为TBBPA的电化学活性十分低。目前,已有一些TBBPA传感研究被报道^[12-14],然而,基于EG和金属氧化物复合材料的TBBPA传感研究则鲜有报道。

不同形貌的 CeO_2 ^[15-17]可由简单的水热法合成得到,近年来 CeO_2 在分析检测酚类污染物也有一些报道,如立方体 CeO_2 修饰电极检测双酚A^[18],棒状 CeO_2 修饰电极同时检测邻苯二酚、对苯二酚和间苯二酚^[19]。本文以简单可控的水热法合成 CeO_2 ,以 N,N -二甲基甲酰胺(N,N -Dimethylformamide, DMF)为分散剂,将EG与 CeO_2 进行超声混合,得到 CeO_2/EG 复合材料来提高电化学催化性能,应用于TBBPA的灵敏检测,该方法简单、成本低。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM, JEOL-JSM-7100F, 日本);X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD; AXS D8 Advance, Bruker, 德国)。纯水仪(NW系列超纯水系统,力康生物医疗科技控股有限公司);超声波清洗仪(KQ-100,昆山市超声仪器有限公司);电化学工作站(CHI660E,上海辰华公司);所有电化学测试采用的是三电极体系:玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE;直径为3.0 mm)和各种修饰电极为工作电极,辅助电极为铂丝电极,饱和甘汞电极为参比电极。本文所有的电位值均是相对于饱和甘汞电极的电位。

磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、铁氰化钾、亚铁氰化钾、氯化钾、氢氧化钠、DMF试剂(均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司);六水合硝酸铈(分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司);TBBPA(德国Dr. Ehrenstorfer实验室)。

1.2 修饰电极的制备

1.2.1 EG的制备 采用化学氧化法,以天然鳞片石墨为原料,浓硝酸/乙酸酐和氯酸盐为氧化剂和插层剂,采用输出功率为700 W的微波处理30 s,即制得EG。

1.2.2 CeO_2 的制备 以NaOH为碱源, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铈源,通过水热法制备 CeO_2 。将3.75 mol的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解到75 mL的6 mol/L的NaOH溶液中,搅拌10 min,转入到100 mL的反应釜内,将反应釜置于鼓风干燥箱内,180 ℃反应24 h。冷至室温,将产物洗涤、干燥、研磨,得到黄色粉末状固体。

1.2.3 $\text{CeO}_2/\text{EG}/\text{GCE}$ 修饰电极的制备 将GCE用纳米 Al_2O_3 抛光粉打磨,用无水乙醇、超纯水超声清洗,干燥,备用。准确称取2 mg的EG和2 mg的 CeO_2 ,用2 mL的DMF超声分散1 h,即得到总质量浓度为2 mg/mL的复合材料悬浊液(CeO_2/EG ,质量比为1:1)。将分散均匀的悬浊液取6 μL 滴涂到GCE表面,在红外灯下干燥,即成功制备了 $\text{CeO}_2/\text{EG}/\text{GCE}$ 修饰电极。用同样的方法制备 CeO_2/GCE 和 EG/GCE 修饰电极,用做对比。

2 结果与讨论

2.1 材料的透射电镜表征

首先对材料的形貌进行了表征,如图1分别为EG(a), CeO_2 (b), CeO_2/EG (c)的TEM图,经超声剥离后的EG为大的片层结构(a), CeO_2 为立方体状(b), CeO_2 纳米立方体的平均大小为40 nm;此外,复合材料的TEM图表明 CeO_2 纳米立方体均匀地附着在EG的片层上,如图1(c)所示。

2.2 材料的XRD表征

图2为 CeO_2/EG 复合材料和单独的 CeO_2 的XRD分析图,曲线I中衍射峰的信号强而尖锐,说明 CeO_2 样品的结晶度良好;且没有其它的杂峰,表明 CeO_2 样品的纯度较高。曲线II说明 CeO_2 与EG复合材料制备成功, CeO_2 与EG复合后的结晶度没有发生改变。

2.3 修饰电极的电化学特性

图3为不同修饰电极在含5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的0.1 mol/L KCl溶液中的循环伏安图[图3(a)]和电化学交流阻抗图[图3(b)]。在循环伏安图中,峰电流的大小反应了材料导电性的强弱,峰电流值越大导电性越强;在图3(a)中, CeO_2/GCE (曲线I),GCE(曲线II),EG/GCE(曲线III), $\text{CeO}_2/\text{EG}/\text{GCE}$ (曲线IV)的峰电流依次增大,说明 CeO_2/GCE

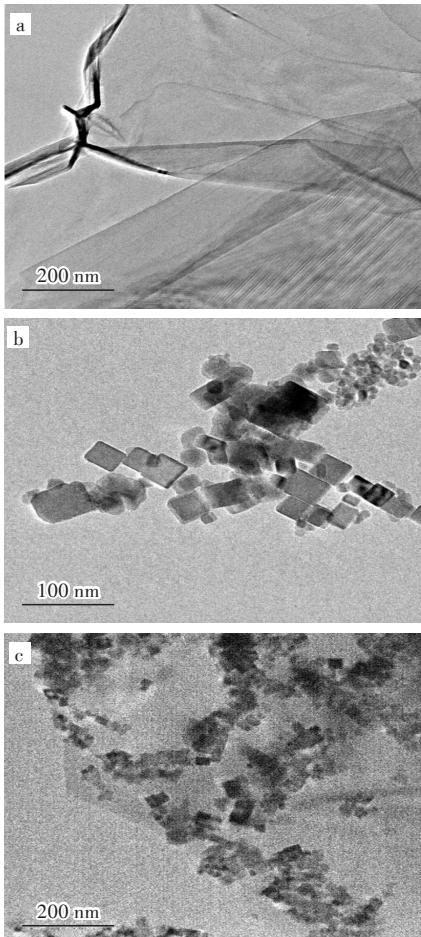


图1 TEM图:(a) EG,(b) CeO₂,(c) CeO₂/EG
Fig. 1 TEM images: (a) EG, (b) CeO₂, (c) CeO₂/EG

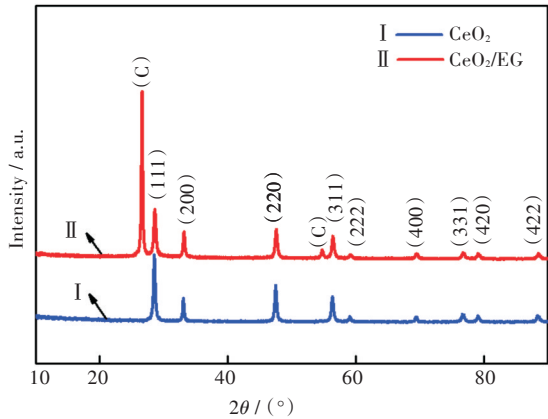


图2 XRD图:CeO₂(I),CeO₂/EG(II)
Fig. 2 XRD patterns of CeO₂(I) and CeO₂/EG(II)

导电性低于GCE,EG/GCE的导电性高于GCE,而CeO₂与EG复合后的CeO₂/EG/GCE的导电性则显著提高,优于单独的CeO₂、EG修饰电极的导电性。电化学交流阻抗技术表征的是电极表面传递电子的能力,图3(b)中,根据高频区域半圆直径的大小可评估电子传递阻抗的大小,半圆直径越小则电子传递阻抗越小。CeO₂/GCE(曲线I),GCE(曲线II),EG/GCE(曲线III),CeO₂/EG/GCE(曲线

IV)的直径逐渐减小,表明CeO₂/EG/GCE的阻抗最小,更有利于电子的传递。上述循环伏安图和电化学交流阻抗图的结果是相一致的,CeO₂/EG/GCE可提供更大的表面积,有利于电子的传递,检测TBBPA可能有更强的电化学响应信号。

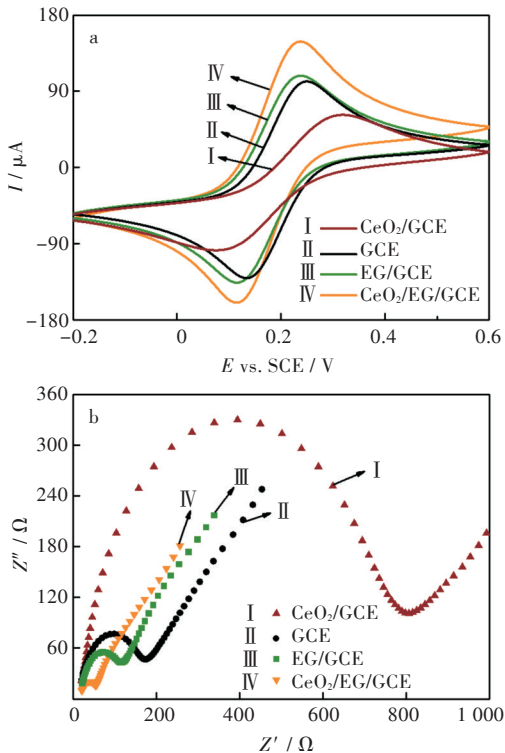


图3 不同电极在含5 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-}的0.1 mol/L KCl溶液中:(a)循环伏安图,(b)交流阻抗图谱
Fig. 3 Different modified electrodes in 0.1 mol/L KCl solution with 5 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-}:
(a) cyclic voltammograms, (b) electrochemical impedance spectroscopy nyquist plots

2.4 TBBPA在不同基底材料上的电化学行为

在pH 6.0的0.1 mol/L磷酸盐缓冲溶液中,用循环伏安法比较了浓度为500 nmol/L的TBBPA在不同基底材料上电化学氧化行为。在裸GCE上,TBBPA的氧化峰电流较小(图4曲线II),说明裸电极对TBBPA的催化作用较弱;在CeO₂/GCE上,在0.60 V得到TBBPA的氧化峰,其峰电流与GCE的峰电流相差不大(图4曲线I),表明TBBPA在CeO₂/GCE上的氧化活性比较弱。而TBBPA在EG/GCE上的氧化峰明显增强(图4曲线III);值得注意的是,TBBPA在CeO₂/EG/GCE(图4曲线IV)上得到一个尖锐的峰,且峰电流进一步增大,与裸玻碳电极上的氧化峰电流相比,TBBPA在CeO₂/EG/GCE修饰电极上的氧化信号增强倍数为5倍,这说明CeO₂/EG复合材料对TBBPA具有很高的电化学催化活性,对TBBPA的氧化具有显著增强效应,从而检测TBBPA的灵敏度得到了提高。

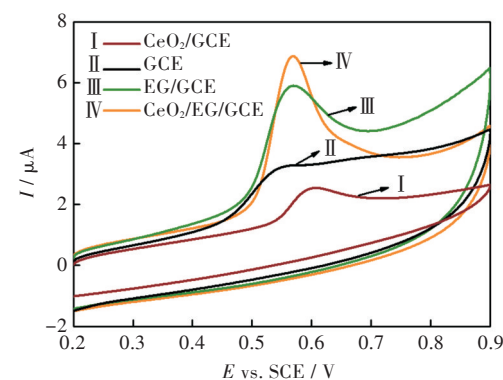


图 4 在 0.1 mol/L pH 6.0 的磷酸盐缓冲溶液中，500 nmol/L 四溴双酚 A 在不同修饰电极上的循环伏安图
Fig. 4 Cyclic voltammograms of 500 nmol/L TBBPA in 0.1 mol/L phosphate buffer solution with pH 6.0 on different modified electrodes

2.5 TBBPA 的氧化机理

2.5.1 缓冲溶液的选择 用循环伏安法研究了在不同 pH 值(5.0、5.5、6.0、6.5、7.0)的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中 TBBPA 的电化学行为,如图 5 所示。从循环伏安曲线可以看出,在修饰电极上只能看到一个氧化峰,表明 TBBPA 的氧化是一个不可逆过程,TBBPA 的氧化峰电位(E_{pa})随着 pH 值的增加而负移,表明此氧化过程中有质子参与反应。TBBPA 的氧化信号强弱随缓冲溶液的 pH 值的改变而变化,磷酸盐缓冲溶液 pH 在 5.0 到 7.0 区间内,峰电流随 pH 的增大呈现出先增大后减小的趋势,在 pH 为 6.0 时,TBBPA 在 $CeO_2/EG/GCE$ 修饰电极上得到最大的氧化峰电流,因此,选取 pH 6.0 的磷酸盐缓冲溶液为电解质进行实验。

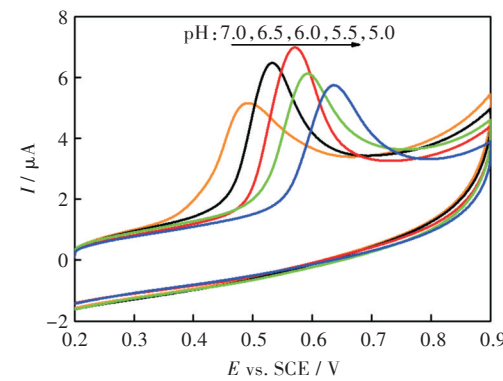


图 5 在 0.1 mol/L 不同 pH 值的磷酸盐缓冲溶液中，500 nmol/L TBBPA 在 $CeO_2/EG/GCE$ 上的循环伏安图
Fig. 5 Cyclic voltammograms of 500 nmol/L TBBPA on GCE in 0.1 mol/L phosphate buffer solutions with different pH values

2.5.2 扫描速率的影响 为了研究 TBBPA 的氧化机理,在 pH 为 6.0 的磷酸盐缓冲溶液中考察了

TBBPA 在不同扫描速率下(60、100、140、180、220、260、300 mV/s)的氧化行为。如图 6 所示,随着扫描速率的增加,TBBPA 的氧化峰的峰电位右移,电流不断增大,氧化峰电流(I_{pa})与扫速的平方根($v^{1/2}$)成正比,线性方程为 $I_{pa} = 22.72v^{1/2} - 1.706$ ($R=0.999$),表明 TBBPA 在 $CeO_2/EG/GCE$ 上的氧化是一个受扩散控制的电极过程。

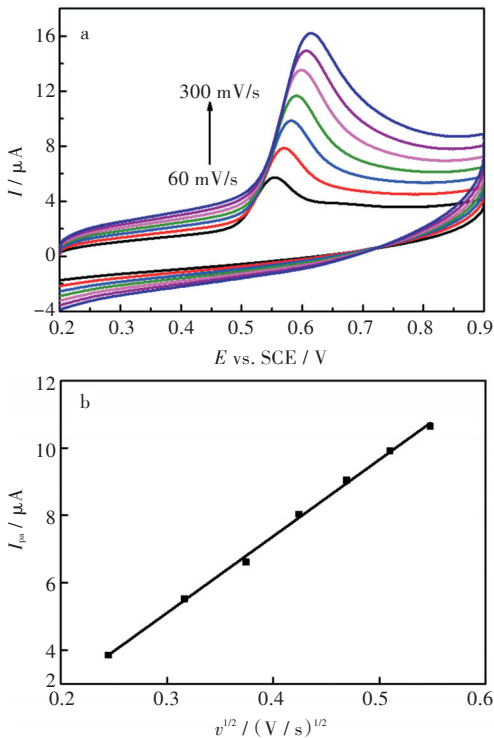


图 6 (a)不同扫描速率下,pH 6.0 磷酸盐缓冲溶液中 500 nmol/L TBBPA 的循环伏安图,(b)氧化峰电流与扫描速率平方根的线性关系
Fig. 6 (a) Cyclic voltammograms of 500 nmol/L TBBPA in pH 6.0 phosphate buffer solution at different scan rates, (b) the linear regression curve of peak currents versus the square root of scan rate

2.6 TBBPA 的伏安检测

为了更灵敏地检测 TBBPA,通过差分脉冲伏安法,考察了 CeO_2/EG 质量比、 CeO_2/EG 悬浊液体积和富集时间等实验条件对 TBBPA 催化氧化的影响。在优化的条件下,研究了 $CeO_2/EG/GCE$ 对 TBBPA 响应的线性范围和检出限。

2.6.1 CeO_2 与 EG 质量比的选择 在本实验中,选取 $m(CeO_2)/m(EG)$ 分别为 1:8、1:4、1:1、4:1 和 8:1 的复合材料制备修饰电极,探究 TBBPA 在不同电极上催化氧化的峰电流的差异,结果表明,随着复合材料中 CeO_2 比例的增加,氧化峰电流先增大后减小,当 $m(CeO_2):m(EG)$ 为 1:1 时,对 TBBPA 的催化效果最好[图 7(a)]。

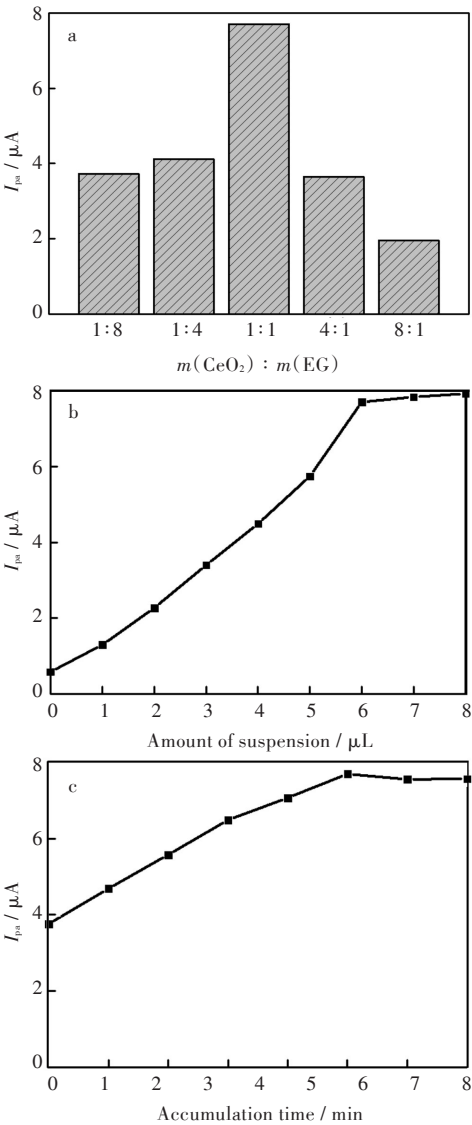


图7 峰电流与:(a) $m(CeO_2):m(EG)$ 质量比的关系,(b)修饰量的关系,(c)富集时间的关系

Fig. 7 Relationships between peak currents and (a) ratios of $m(CeO_2)$ to $m(EG)$, (b) amount of suspension, (c) accumulation time

2.6.2 CeO₂/EG复合材料的修饰量的优化 分别取2 mg/mL的CeO₂/EG悬浊液0、1、2、3、4、5、6、7、8 μL 制备修饰电极检测TBBPA,复合材料修饰量对TBBPA氧化峰电流的影响结果如图7(b)所示,当悬浊液修饰量从0 μL 增加到6 μL ,TBBPA的峰电流不断增大,过了6 μL 后峰电流趋于平稳。随着修饰量的增加,电极表面提供了更多的活性位点,能更好的催化TBBPA;然而,CeO₂/EG悬浊液修饰量大于6 μL 时,峰电流基本不变,可能是因为修饰量的过多覆盖了部分活性位点和阻碍了电子转移。因此,CeO₂/EG悬浊液的最佳修饰量为6 μL 。

2.6.3 富集时间的选择 富集时间对TBBPA氧化信号的影响,结果如图7(c)所示,当富集时间从

0 min增加到8 min时,TBBPA的氧化峰电流随着富集时间的增加先不断增大后保持基本不变。考虑到检测的效率和灵敏度,选择富集时间为6 min。

2.6.4 CeO₂/EG/GCE对TBBPA的伏安检测 修饰电极对不同浓度TBBPA的响应曲线如图8(a)所示,随着TBBPA浓度的增加,其氧化峰电流不断增加,且在TBBPA浓度在0 nmol/L至600 nmol/L的范围内,峰电流与其浓度呈线性关系,线性回归方程为: $I_{pa}=0.015\ 39\ c$,相关系数 $R=0.999$ 。根据检出限为3倍信噪比,计算得TBBPA的检出限为3.4 nmol/L。

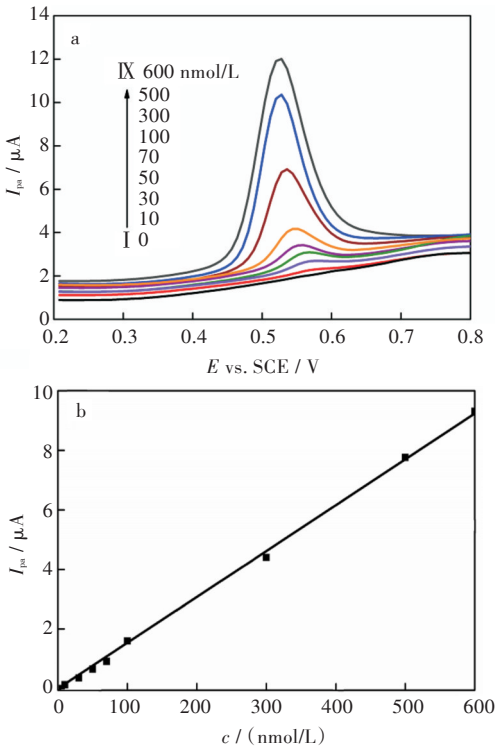


图8 (a)不同浓度TBBPA在CeO₂/EG/GCE上的差分脉冲伏安曲线,(b)TBBPA的线性校准曲线

Fig. 8 (a) Differential pulse voltammeters of TBBPA on CeO₂/EG/GCE with different concentrations, (b) calibration curve of TBBPA

2.7 稳定性、重现性、干扰实验

将同一支修饰电极,连续5次测试同一浓度的TBBPA,其峰电流仍保持原有值的95.5%,相对标准变差为4.2%。制备7支修饰电极测定TBBPA,进一步考察了复合材料修饰电极的重现性,氧化峰电流信号变化范围在5%以内,其相对标准偏差为2.7%。上述结果表明复合材料修饰电极测定TBBPA具有良好的稳定性与重现性。

实验测试了其它几种酚对TBBPA在CeO₂/EG/GCE修饰电极上氧化催化信号的影响。图9为

TBBPA 的电化学信号与分别加入不同酚后信号改变的对比图。结果表明同等倍数的辛基酚(OP)和双酚 A(BPA),5 倍的 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP),10 倍的对苯二酚(HQ)、邻苯二酚(CC)和间苯二酚(RS)对 300 nmol/L 的 TBBPA 的测定无干扰。

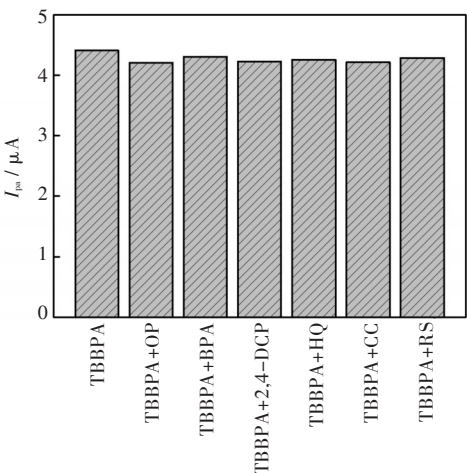


图 9 干扰物对 TBBPA 峰电流的影响

Fig. 9 Effects of interferences on peak currents of TBBPA

2.8 实际水样

利用加标回收法,考察了修饰电极在实际水样环境中(湖水)测定 TBBPA 的情况。结果如表 1 所示,回收率在 99.0%至 101.7%之间,相对标准偏差在 3.9%以内,说明该修饰电极具有应用于实际水样检测 TBBPA 含量的潜能。

表 1 水样中四溴双酚 A 的加标回收率(n=3)

Tab. 1 Recovery rates of TBBPA in water samples (n=3)			
加入量 / (nmol/L)	测得量 / (nmol/L)	回收率 / %	相对标准偏 差 / %
35	35.4	101.2	3.9
55	54.5	99.0	1.7
200	203.4	101.7	3.3

3 结 语

通过简单的超声混合方法将 CeO₂与 EG 相结合,成功构建了一种新的检测 TBBPA 的电化学传感体系。CeO₂/EG 复合材料得益于 CeO₂和 EG 的协同效应,加快了电子在电极表面的传递效率,且提供了更多的反应活性位点,实现了 TBBPA 在 CeO₂/EG/GCE 上的高灵敏检测。

参考文献

[1] LIAO N, LI Y, JIN S, et al. Effects of catalysts state on the synthesis of MWCNTs modified expanded graphite through microwave-assisted pyrolysis of ethanol [J].

Journal of Materials Science, 2017, 52(19): 1–11.

[2] LI H Y, YU Y, LIU L, et al. One-step electrochemically expanded graphite foil for flexible all-solid supercapacitor with high rate performance [J]. Electrochimica Acta, 2017, 228: 553–561.

[3] AN Y, FEI H, ZENG G, et al. Commercial expanded graphite as a low-cost, long-cycling life anode for potassium-ion batteries with conventional carbonate electrolyte [J]. Journal of Power Sources, 2018, 378: 66–72.

[4] LI H, ZHANG Y Y, WAN Q J, et al. Expanded graphite and carbon nanotube supported palladium nanoparticles for electrocatalytic oxidation of liquid fuels [J]. Carbon, 2018, 131: 111–119.

[5] YANG Y, TIAN C G, SUN L, et al. Growth of small sized CeO₂ particles in the interlayers of expanded graphite for high-performance room temperature NO_x gas sensors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013 (41): 12742–12749.

[6] BUAN M E M, MUTHUSWAMY N, WALMSLEY J C, et al. Nitrogen-doped carbon nanofibers on expanded graphite as oxygen reduction electrocatalysts [J]. Carbon, 2016, 101: 191–202.

[7] LÉVY-BIMBOT M, MAJOR G, COURILLEAU D, et al. Tetrabromobisphenol-A disrupts thyroid hormone receptor alpha function in vitro: Use of fluorescence polarization to assay corepressor and coactivator peptide binding [J]. Chemosphere, 2012, 87(7): 782–788.

[8] ZACS D, Rjabova J, IKKERLE E, et al. Brominated flame retardants and toxic elements in the meat and liver of red deer (Cervus elaphus), wild boar (Sus scrofa), and moose (Alces alces) from Latvian wildlife [J]. Science of the Total Environment, 2017, 621: 308–316.

[9] ZHU B, ZHAO G, YANG L H, et al. Tetrabromobisphenol A caused neurodevelopmental toxicity via disrupting thyroid hormones in zebrafish larvae [J]. Chemosphere, 2018, 197: 353–361.

[10] GARCIA L M, DRIFFIELD M, FERNANDES A R, et al. Occurrence of polybrominated diphenylethers, hexabromocyclododecanes, bromophenols and tetrabromobisphenols A and S in Irish foods [J]. Chemosphere, 2018, 197: 709–715.

[11] YIN N Y, LIANG S J, LIANG S X, et al. TBBPA and its alternatives disturb the early stages of neural development by interfering with the notch and wnt pathways [J]. Journal of Environmental Science and Technology, 2018, 52(9): 5459–5468.