

文章编号:1674-2869(2017)01-0005-07

基于纳米钯/石墨烯增敏效应对双酚 A 的电化学检测

张子俊, 李 慧, 张媛媛, 杨年俊, 万其进*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430074

摘 要: 利用纳米钯/石墨烯材料构建一种测定双酚 A 的高灵敏电化学传感器. 本实验在石墨烯基底上电沉积钯纳米颗粒, 得到纳米钯/石墨烯-壳聚糖复合物修饰玻碳电极 (Pd/GR-Chit/GCE), 并通过扫描电子显微镜和电化学技术对其进行表征. 研究了双酚 A (BPA) 在 Pd/GR-Chit/GCE 上的电化学行为, 发现其氧化峰电流在 Pd/GR-Chit/GCE 表面得到显著的增强, 表明修饰电极对 BPA 表现出明显的电催化效果. 优化了钯纳米颗粒的沉积条件、石墨烯的滴涂量、pH 值、富集电位和富集时间等测定参数, 建立了一种快速简便测定 BPA 电化学新方法, 实验结果显示, 在 pH 7 的磷酸盐缓冲溶液中, BPA 峰电流与其浓度在 1.0×10^{-7} mol/L ~ 6.0×10^{-5} mol/L 范围内呈良好的线性关系, 检测限可达到 1.0×10^{-8} mol/L.

关键词: 钯纳米颗粒; 石墨烯; 壳聚糖; 双酚 A; 修饰电极

中图分类号: O657.1 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.01.002

Electrochemical Detection of Bisphenol A Based on Enhancement Effect of Palladium Nanoparticle/Graphene

ZHANG Zijun, LI Hui, ZHANG Yuanyuan, YAN Nianjun, WAN Qijin*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: A highly-sensitive electrochemical sensor was developed for the determination of bisphenol A (BPA) using palladium nanoparticle/graphene materials. Graphene were applied as the support to electrodeposit palladium nanoparticles, obtaining palladium nanoparticle/graphene-chitosan modified electrode (Pd/GR-Chit/GCE), which was characterized by scanning electron microscopy and electrochemical techniques. The electrochemical behaviors of BPA were studied, and the oxidation peak currents increased greatly on the surface of Pd/GR-Chit/GCE, indicating that Pd/GR-Chit has significant electrocatalytic effect toward the oxidation of BPA. The experiment parameters including deposition potential for Pd nanoparticles, modifier amount of graphene, pH value, accumulation potential and accumulation time were optimized, developing a novel, rapid and simple electrochemical method for the determination of BPA. It was found that the peak current of BPA is linear with its concentration over the range from 1.0×10^{-7} mol/L to 6.0×10^{-5} mol/L, and the detection limit is 1.0×10^{-8} mol/L.

Keywords: graphene; palladium nanoparticles; chitosan; bisphenol A; modified electrode

收稿日期: 2016-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(21275113)

作者简介: 张子俊, 硕士研究生. E-mail: 964655262@qq.com

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

引文格式: 张子俊, 李慧, 张媛媛, 等. 基于纳米钯/石墨烯增敏效应对双酚 A 的电化学检测[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(1): 5-11.

ZHANG Z J, LI H, ZHANG Y Y, et al. Electrochemical detection of bisphenol a based on enhancement effect of palladium nanoparticle/graphene [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(1): 5-11.

双酚A(bisphenol A, BPA)作为一种重要的有机化工原料,广泛应用于聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯树脂(PS)和环氧树脂(EP)等相关工业中,同时它也是一种雌性环境激素,研究表明即使低浓度的BPA也能干扰体内正常的分泌,导致性发育异常和精子的平均数量减少^[1].因此BPA的安全问题已经成为一个急需解决的问题,开发一种灵敏度高、选择性好、响应快的双酚A检测方法具有重要的意义.

检测BPA的方法主要有高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)、液相色谱-质谱联用法(LC-MS)等^[2-4].这些方法虽然灵敏度高,但是仪器设备昂贵,检测过程耗时,前处理繁琐.电化学分析由于操作简便、成本低、分析速度快、仪器简单便携、易实现现场自动化监测而受到越来越多的关注.目前,已有文献报道一些测定BPA的电化学方法,这些电化学方法主要基于以下电极材料构建的电化学传感器,例如分子印迹聚合膜^[5-6]、碳纳米管^[7-8]、石墨烯^[9-11]及量子点^[12]等.

近年来,石墨烯作为一种导电性能优异的二维片层碳质新材料而受到广泛关注^[13-14],同时关于合成负载各类不同金属纳米粒子的石墨烯-金属纳米粒子的复合材料的报道也日渐增多.在电化学传感器的构建中,石墨烯-金属纳米粒子复合材料也显示出了其重要作用,如Hong等^[15]利用石墨烯-纳米金复合材料制备出了对尿酸具有高灵敏响应的电化学传感器;Xu等^[16]制备出了银/氨基化石墨烯复合膜修饰电极对肾上腺素高效检测.通常制备石墨烯-金属纳米粒子的方法是在氧化石墨烯溶液中对金属前驱体直接化学还原^[17],这种方法需要高温、较长反应时间.而电化学还原则高效许多^[18],可以一步法制得催化性能优异的石墨烯-金属纳米粒子复合材料.壳聚糖是一种天然高分子衍生物,是自然界中唯一含游离氨基碱性基的阳离子多糖,其分子结构中有活性基团—OH、—NH₂等.本实验用滴涂法和电沉积的方法制备了纳米钯/石墨烯-壳聚糖复合物修饰电极,研究了双酚A在此电极上的电化学行为,发现电沉积纳米钯/石墨烯-壳聚糖复合物修饰电极对双酚A具有良好的电催化作用.该方法操作简便,灵敏度高^[19].

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

85-2型磁力加热搅拌器(巩义市予华仪器有限公司),WS70-1红外干燥箱(巩义市予华仪器有限公司),KQ-250型超声波清洗器(昆山

市超声仪器有限公司),ALC-110.4型电子天平(北京赛多利斯仪器有限责任公司),Heal Force SUPER NW型超纯水仪(力新仪器上海有限公司),电化学测试在CHI 760E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上进行的.采用传统三电极体系:工作电极为玻碳电极和Pd/GR-Chit/GCE电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极为铂丝电极.文中电位均相对于饱和甘汞电极而言.

双酚A(BPA)购于国药集团化学试剂有限公司,然后用分析纯乙醇溶解得到0.01 mol/L标准品储备液.石墨烯纳米片(GNP)购自Graphene super-market(美国),氯化钯(分析纯)购于国药集团化学试剂有限公司;一系列不同pH的磷酸盐缓冲液(PBS)是0.1 mol/L Na₂HPO₄和0.1 mol/L NaH₂PO₄溶液混合而成,实验用水均为超纯水,所有试剂均未经纯化而直接使用.

1.2 Pd/GR-Chit/GCE修饰电极的制备

取一定量的石墨烯分散在超纯水中,得到分散均匀的石墨烯悬浮液,再向其中加入一定量的壳聚糖,超声.在裸玻碳电极表面滴涂处理好的质量浓度为2 mg/mL的石墨烯-壳聚糖溶液,红外箱中干燥,即制得石墨烯-壳聚糖修饰电极.将制备好的修饰电极置于含有2 mmol/L氯化钯溶液中进行循环伏安扫描10圈,扫描速度为100 mV/s,扫描电位范围为-1.2~+2.0 V,将电极取出用二次水洗净,即制得纳米钯/石墨烯-壳聚糖复合膜修饰电极.

2 结果与讨论

2.1 不同修饰电极的SEM

图1为不同修饰电极表面的扫描电镜图.其中(a)图是在裸电极表面沉积纳米钯后的扫描电镜图,从图中可以看到纳米钯颗粒均匀的分散在电极表面,呈细线状长颗粒,钯粒子直径约60 nm,说明用循环伏安法(CV)可以使钯成功的均匀沉积上去.(b)图是在裸电极上滴涂壳聚糖分散的石墨烯后再沉积纳米钯的扫描电镜图,从图中可以清楚的看到石墨烯的片层结构,石墨烯上有线状纳米钯粒子.

2.2 修饰电极的交流阻抗特性

用交流阻抗法分别对Pd/GCE、GR-Chit/GCE和Pd/GR-Chit/GCE进行了表征.如图2所示,3种修饰电极在高频区均出现半圆,在低频区近似直线,同时可看出,单独的GR-Chit修饰电极和单独沉积纳米钯的修饰电极其在高频区半圆直径较大,表明在此条件下,阻抗较大,电子不易到达电

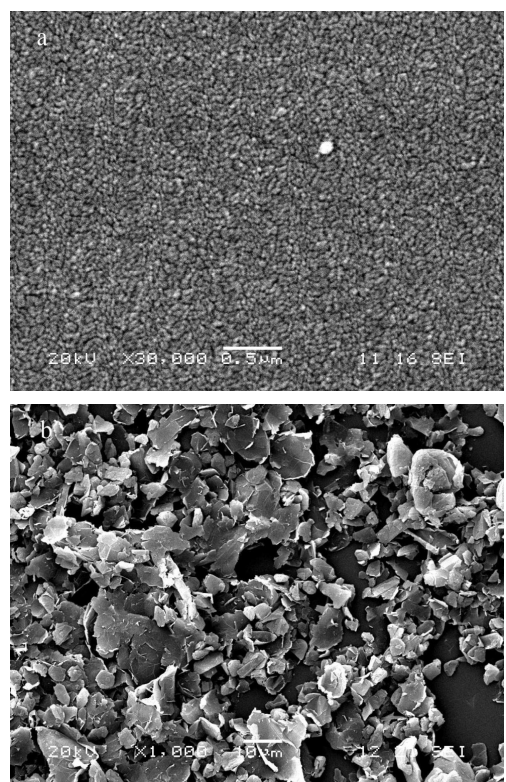


图1 不同修饰电极(a) Pd/GCE, (b) Pd/GR-Chit/GCE 表面的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of (a) Pd/GCE and (b) Pd/GR-Chit/GCE

极表面,不利于电子的传递,该反应受动力学控制.曲线 I 的半圆直径比曲线 II、III 要小,说明 Pd/GR-Chit/GCE 修饰电极的阻抗比其他两支修饰电极小,这是因为石墨烯和纳米钯都有利于电子的传递,在电极上既修饰石墨烯,又修饰纳米钯后,两者协同更利于电子的传递,使得 Pd/GR-Chit/GCE 的电导性大大的增强.

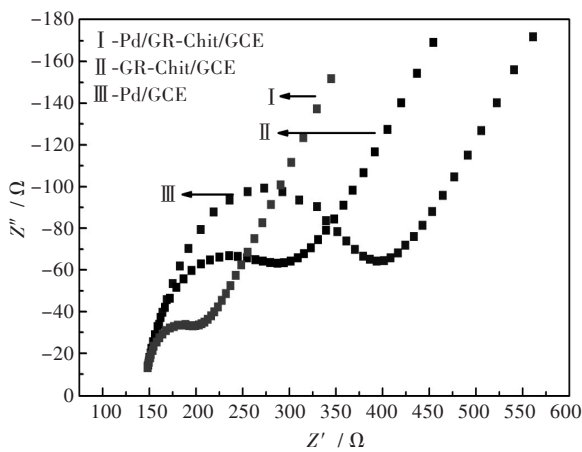


图2 5 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 在不同修饰电极上的交流阻抗图

Fig. 2 Nyquist impedance plots of 5 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ on different modified electrodes

2.3 双酚 A 在不同电极上的循环伏安图

图 3 为 Pd/GR-Chit/GCE (I), GR-Chit/GCE (II), Pd/GCE (III) 和裸电极 (IV) 在以 PBS 为底液,浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 的双酚 A 中的循环伏安图.由图可见,曲线 IV 几乎没有峰,这说明裸电极对双酚 A 几乎没有催化作用.在 Pd/GCE (III) 上有一个较弱的氧化峰,氧化峰电位为 0.58 V 左右,在 GR-Chit/GCE (II) 上的氧化峰电流比在 Pd/GCE (III) 上稍强,氧化峰电位为 0.53 V 左右,而在 Pd/GR-Chit/GCE (I) 上的氧化峰电流最强,氧化峰电位也为 0.53 V 左右.由 I、II、III、IV 这 4 条曲线可以说明纳米钯和石墨烯对双酚 A 是有电化学响应的,而且当纳米钯和石墨烯两层修饰物结合时对双酚 A 的催化效果最好,起到协同增强作用,从而使氧化电流增大.

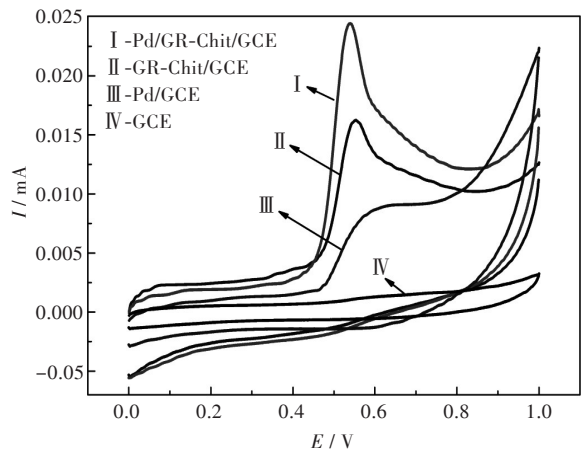


图3 1.0×10^{-4} mol/L 双酚 A 在不同电极上的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of 1.0×10^{-4} mol/L BPA on different modified electrodes

2.4 实验条件的优化

2.4.1 支持电解质的选择 实验比较了双酚 A 在各种不同缓冲溶液中的电化学行为,图 4 (a) 中 I、II、III、IV 4 条曲线是 Pd/GR-Chit/GCE 修饰电极分别在 PBS、BR、柠檬酸钠-柠檬酸、磷酸二氢钠-柠檬酸缓冲溶液中测定双酚 A 的循环伏安图,由图可知双酚 A 在 PBS 缓冲溶液中氧化峰峰形较好,基底电流较小,信噪比较高.

配制 pH 为 4~8 的磷酸缓冲溶液,研究双酚 A 的电化学行为随 pH 值的变化情况.图 4 (b) 中 I、II、III、IV、V 5 条曲线是 Pd/GR-Chit/GCE 修饰电极分别在 pH 为 4、5、6、7、8 的 PBS 中测定双酚 A 的循环伏安图,由图可知当 PBS 缓冲溶液的 pH 值为 7 时,双酚 A 的氧化峰电流最高,峰形最好,最稳定,因此,本实验选定 pH 值为 7 的 PBS 缓冲液作为电极支持电解质.

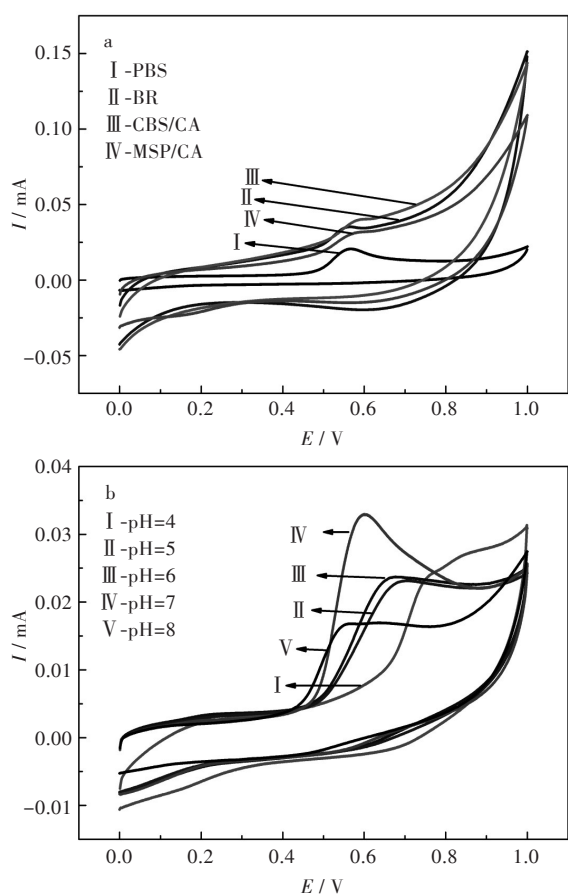


图4 (a)不同底液中和(b)不同pH的PBS缓冲液中双酚A在Pd/GR-Chit/GCE修饰电极上的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of BPA on Pd/GR-Chit/GCE (a) in different supporting electrolytes and (b) in 0.1 M PBS at different pH values

2.4.2 沉积电位范围的选择 实验考察了在同一条件下直接电沉积钯的电位范围对双酚A电化学行为的影响,沉积钯的电位范围分别设为 $-0.6\text{ V} \sim 2.0\text{ V}$ 、 $-0.8\text{ V} \sim 2.0\text{ V}$ 、 $-1.0\text{ V} \sim 1.0\text{ V}$ 、 $-1.2\text{ V} \sim 2.0\text{ V}$,由图5可知,随着沉积钯电位范围的变化,双酚A的循环伏安峰电流也随之变化,在 $-1.2\text{ V} \sim 2.0\text{ V}$ 时效果最佳,因此本实验选择沉积钯的范围为 $-1.2\text{ V} \sim 2.0\text{ V}$ 。

2.4.3 电沉积循环伏安扫描速度的选择 实验比较了在同一条件下直接电沉积钯的扫描速度对双酚A电化学行为的影响,图6中I、II、III、IV 4条曲线分别以 50 mV/s 、 75 mV/s 、 100 mV/s 、 125 mV/s 的扫描速度沉积纳米钯后得到Pd/GR-Chit/GCE修饰电极测定双酚A的循环伏安图,由图可知,随着沉积钯扫描速度的变化峰电流变化不大,当沉积钯的速度为 100 mV/s 时峰电流略大,因此本实验选择沉积钯的速度为 100 mV/s 。

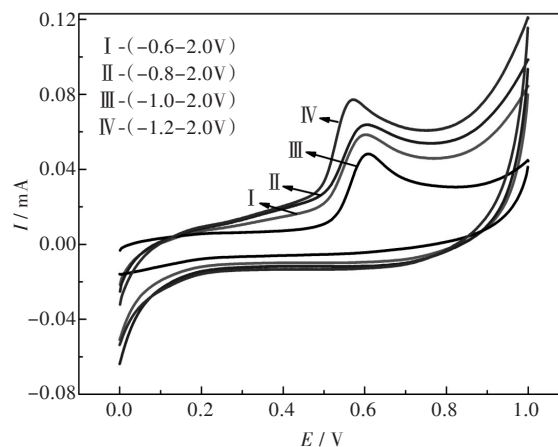


图5 双酚A在不同沉积电位范围条件下制备的Pd/GR-Chit/GCE上的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of BPA on Pd/GR-Chit/GCE at different deposition potential

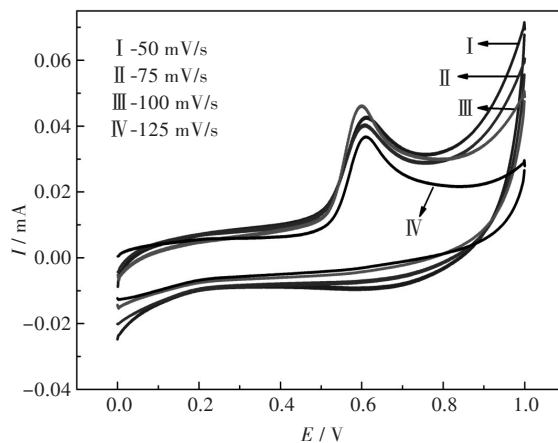


图6 双酚A在不同电沉积扫描速度下制备的Pd/GR-Chit/GCE上的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of BPA on Pd/GR-Chit/GCE prepared at different scanning rates of electrodeposition

2.4.4 电沉积循环圈数的选择 实验比较在同一条件下直接电沉积钯的循环圈数对双酚A电化学行为的影响,图7中I、II、III、IV 4条曲线分别是以5、10、15、20的循环圈数沉积纳米钯制备的修饰电极测定双酚A的循环伏安图,由图可知,随着沉积钯圈数的增加峰电流先增大后减小,当沉积圈数为10圈时峰电流最大,因此本实验选择沉积钯的循环圈数为10圈。

2.4.5 修饰剂GR-Chit滴涂量的选择 在其他实验条件不变的情况下,分别制备表面滴涂 $2\text{ }\mu\text{L}$ 、 $4\text{ }\mu\text{L}$ 、 $6\text{ }\mu\text{L}$ 、 $8\text{ }\mu\text{L}$ 、 $10\text{ }\mu\text{L}$ 修饰剂GR-Chit的修饰电极,再分别沉积Pd后,在浓度为 $1.0 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 的双酚A溶液中进行循环伏安扫描,研究不同的修饰剂用量对氧化峰电流的影响,实验结果如图8所示.当修饰液体积从 $2\text{ }\mu\text{L}$ 、 $4\text{ }\mu\text{L}$ 、 $6\text{ }\mu\text{L}$ 、 $8\text{ }\mu\text{L}$ 、 $10\text{ }\mu\text{L}$ 变化时,氧化峰的峰电流先不断增大,至 $6\text{ }\mu\text{L}$ 时增

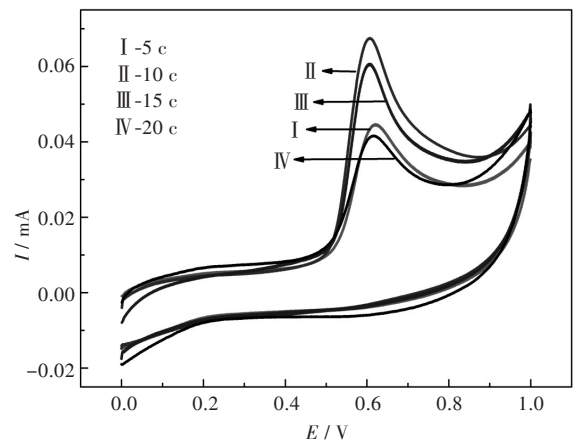


图7 双酚A在不同循环圈数制备的Pd/GR-Chit/GCE上的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammograms of BPA on Pd/GR-Chit/GCE prepared at different cycles

大到最大,而后又减小.可能原因是因为在修饰剂用量不断增加的同时,电极表面具有催化活性的GR-Chit的量也不断增加,纳米钯的沉积量也可以增加,但随着修饰剂用量继续增大到10 μL时,峰电流反而减小了,这是由于电极表面修饰膜变厚的同时,电绝缘物质的数量也相应的增加,从而导致电极表面电阻增大.因此本实验选择修饰剂的用量为6 μL.

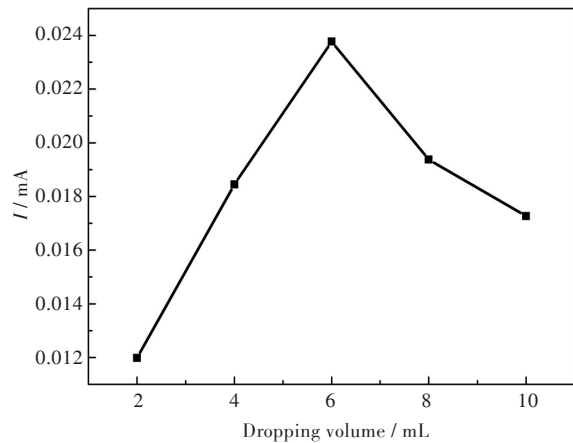


图8 GR-Chit的修饰量对双酚A的氧化峰电流的影响

Fig. 8 Effects of modifier amount of GR-Chit on the oxidation peak current of BPA

2.4.6 扫速的影响 研究了不同扫描速度下双酚A在Pd/GR-Chit/GCE修饰电极上的循环伏安法行为,如图9(a)所示.由图可以看出,双酚A的氧化峰电流随着扫描速度的增大而增大,在20 mV/s ~ 140 mV/s扫速范围内,氧化峰峰电流I与扫速v呈良好的线性关系(图9(b)),线性方程为 $I = 3.9 \times 10^{-4} v + 7.721 \times 10^{-3}$,其中I为双酚A的氧化电流(mA),v为扫描速率(mV/s),相关系数 $R=0.9988$.说明该电极上的电化学反应是一个受吸附控制的过程.

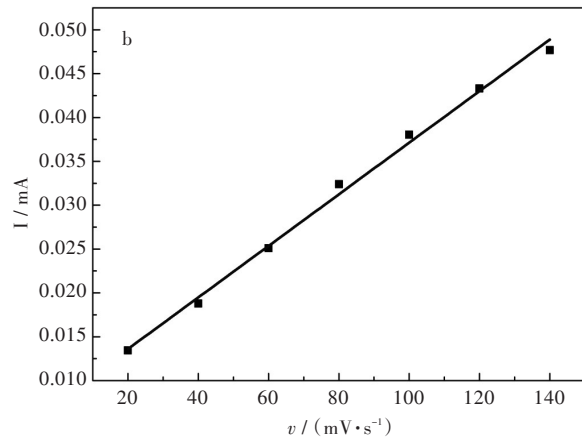
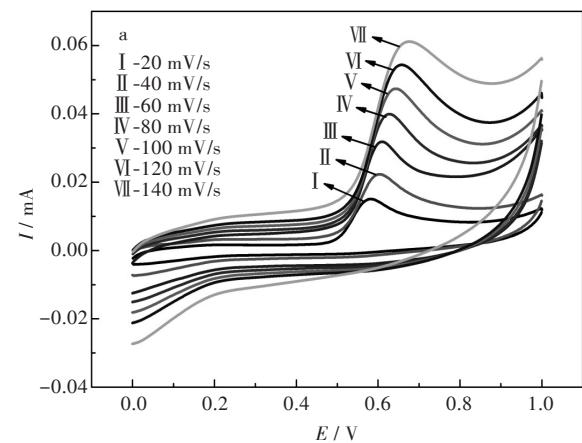


图9 在不同扫描速度下,(a)双酚A在Pd/GR-Chit/GCE上的循环伏安图,(b)双酚A的氧化峰电流

Fig. 9 (a) Cyclic voltammograms of BPA on Pd/GR-Chit/GCE and (b) peak currents of BPA at different scan rates

2.5 双酚A的测定

在最佳实验条件下,以Pd/GR-Chit/GCE修饰电极为工作电极,采用示差脉冲伏安法(DPV)来考察氧化峰电流与不同浓度的双酚A之间的关系.在该实验过程中,以pH为7.0的PBS缓冲溶液为底液.实验结果如图10(a)所示,由图可知,双酚A的氧化峰电流随着浓度的增加而增大,并且在 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的浓度范围内,其氧化峰电流与浓度呈良好的线性关系[图10(b)],其线性回归方程为 $I = 1.319 \times 10^{-3} c + 2.378 \times 10^{-3}$, $R=0.9996$.其中c为双酚A的浓度(mmol/L),I为双酚A的氧化峰电流(mA),其检出限则为 $1 \times 10^{-8} \text{ mol/L} (S/N=3)$.

2.6 Pd/GR-Chit/GCE复合膜修饰电极的稳定性与重现性

在最佳实验条件下,使用Pd/GR-Chit/GCE在 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的双酚A溶液中,用循环伏安法连续检测10次(见图11),峰电流基本稳定,其 $RSD = 4.1\%$.将制备的Pd/GR-Chit/GCE电极置于冰箱存放,每隔7 d测定 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的双酚A溶液,连续

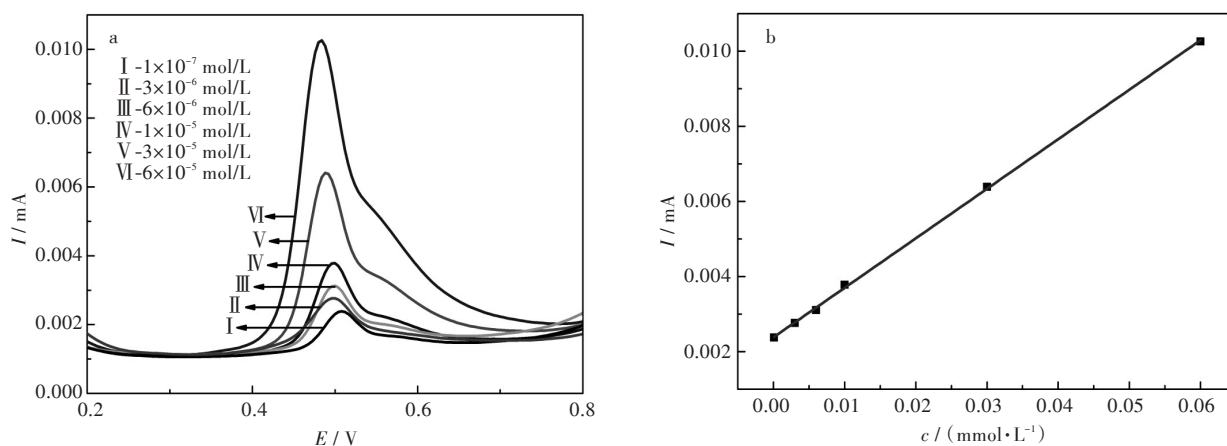


图 10 (a) 双酚 A 在 Pd/GR-Chit/GCE 上的示差脉冲伏安图; (b) 双酚 A 的线性校准曲线

Fig. 10 (a) Differential pulse voltammetry of BPA on Pd/GR-Chit/GCE electrode and (b) calibration curve for BPA

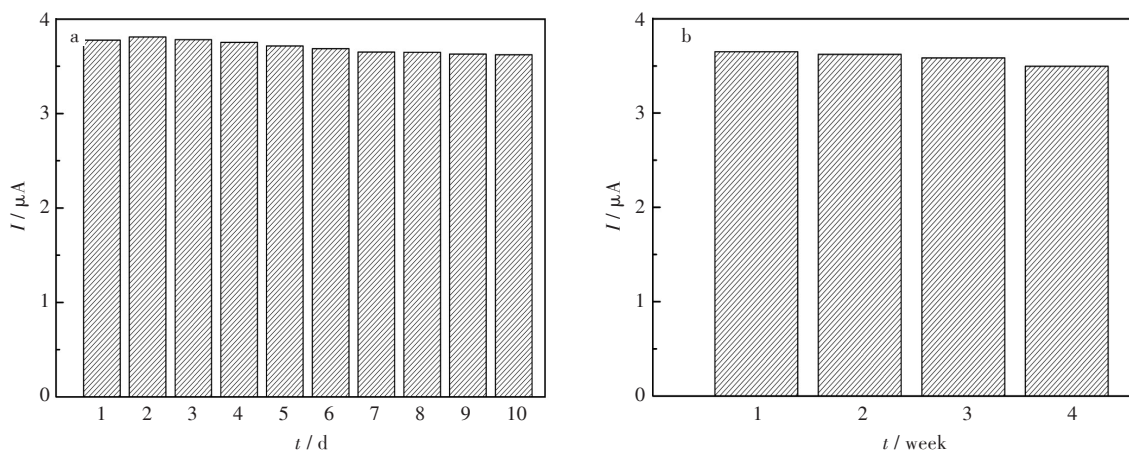


图 11 (a) 连续测定和 (b) 间隔测定 1×10^{-5} mol/L 双酚 A 的峰电流

Fig. 11 Peak currents of 1×10^{-5} mol/L BPA at (a) successive determination and (b) interval determination

测定四个星期,其峰电流为原来的 92.6%,表明该电极具有良好的稳定性和重现性,这点对于实际样品的分析测定意义重大。

2.7 干扰测试

在实际测验过程中,存在一些无机物和有机物会影响到最终的检测结果。因此,将 Pd/GR-Chit/GCE 复合膜修饰电极置于含有 1.0×10^{-5} mol/L BPA 的 0.1 mol/L PBS (pH = 7.0) 溶液中,加入了一些常见干扰物质,如 100 倍浓度的 Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 和 5 倍浓度对苯二酚(HQ)和邻苯二酚(CC)及 2 倍浓度的对甲基酚(p-CR),对氯苯酚(4-CP)和苯酚(PH)(见图 12)。实验结果显示,上述干扰物对修饰电极没有明显影响(氧化峰电流变化小于 10%),表明 Pd/GR-Chit/GCE 复合膜修饰电极对 BPA 的检测具有良好的选择性和较强的抗干扰能力。

3 结 语

成功制备了 Pd/GR-Chit/GCE 修饰电极,并采用 CV 法和 DPV 法研究了双酚 A 在其电极上的电

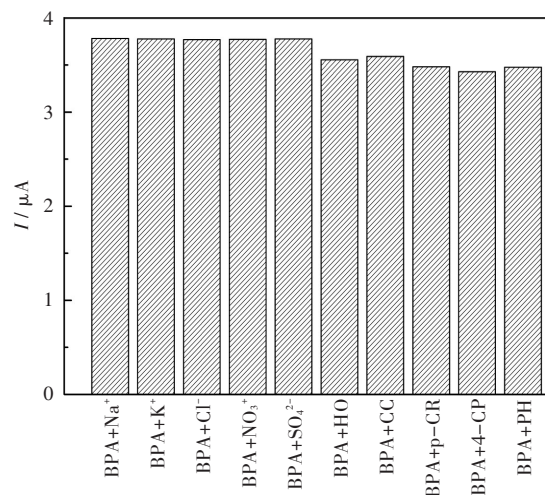


图 12 干扰物对双酚 A 峰电流的影响

Fig. 12 Effect of interferences on the peak current of BPA

化学行为。当纳米钯的沉积范围为 $-1.2 V \sim 2.0 V$, 沉积圈数为 10 圈, GR-Chit 用量为 $6 \mu L$, pH 为 7.0 的磷酸盐缓冲溶液为电极的支持电解质, 扫描速度为 $100 mV/s$ 时, 该修饰电极对双酚 A 的电催化

活性最佳. 双酚A的浓度在 6.0×10^{-5} mol/L~ 1.0×10^{-7} mol/L 范围内,其氧化峰电流与浓度呈良好的线性关系,其线性回归方程为 $I = 1.319 \times 10^{-3} c + 2.378 \times 10^{-3}$, $R=0.999\ 6$,其检出限为 1×10^{-8} mol/L ($S/N=3$). 此外,该电极灵敏度较高,并且具有良好的稳定性和重现性,具有较好的应用前景.

参考文献:

- [1] CHANG H S, CHOO K H, LEE B, et al. The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (edcs) in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172 (1): 1-12.
- [2] 王玉飞,陈衡平,陈晖. 桶装饮用水中双酚a的溶出及gc/ms分析[J]. *中国卫生检验杂志*, 2003, 13(5): 581-582.
- WANG Y F, CHEN H P, CHEN H. Detection of bisphenol a in barreled drinking water by gc/ms [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2003, 13(5): 581-582.
- [3] 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.
- LIU X Y, ZHANG H X, LIU M C. Analytical methods for the determination of phenolic environmental estrogens [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2007, 26(2): 288-294.
- [4] 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.
- LI J, LI R, LI Y Q, et al. Electrochemical behavior of bisphenol a at na-mmt-cmc/gce and its application [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2008, 27 (7) : 766-768.
- [5] TAN F, CONG L C, LI X N, et al. An electrochemical sensor based on molecularly imprinted polypyrrole/graphene quantum dots composite for detection of bisphenol a in water samples [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 233: 599-606.
- [6] LIU Y, ZHONG G X, LIU Z C, et al. Facile synthesis of novel photoresponsive mesoporous molecularly imprinted polymers for photo-regulated selective separation of bisphenol a [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 296: 437-446.
- [7] 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, 117: 14-18.
- [8] CHEN X M, REN T Q, MA M, et al. Voltammetric sensing of bisphenol a based on a single-walled carbon nanotubes/poly {3-butyl-1- [3- (n-pyrrolyl) propyl] imidazolium ionic liquid} composite film modified electrode electrochim [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 111: 49-56.
- [9] FAN H X, LI Y, WU D, et al. Electrochemical bisphenol a sensor based on n-doped graphene sheets [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 711: 24-28.
- [10] ZHENG Z X, DU Y L, WANG Z H, et al. Pt/graphene-cnts nanocomposite based electrochemical sensors for the determination of endocrine disruptor bisphenol a in thermal printing papers [J]. *Analyst*, 2013, 138(2): 693-701.
- [11] 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.
- [12] LI Y, XU J Y, WANG L K, et al. Aptamer-based fluorescent detection of bisphenol a using nonconjugated gold nanoparticles and cdte quantum dots [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 222: 815-822.
- [13] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [14] RAO C N R, BISWAS K, SUBRAHMANYAM K S, et al. Graphene, the new nanocarbon [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 2457-2469.
- [15] HONG W J, BAI H, XU Y X, et al. Preparation of gold nanoparticle/graphene composites with controlled weight contents and their application in biosensors [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114 (4): 1822-1826.
- [16] XU H H, WANG X L, CHEN R, et al. Voltammetric determination of epinephrine in the presence of uric acid based on aminated graphene and ag nps hybrid membrane modified electrode [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2014, 30(2): 205-210.
- [17] XU C, WANG X, ZHU J W. Graphene-metal particle nanocomposites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(50): 19841-19845.
- [18] JIANG Y Y, LU Y Z, LI F H, et al. Facile electrochemical codeposition of "clean" graphene-pd nanocomposite as an anode catalyst for formic acid electrooxidation[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 19: 21-24.
- [19] 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.