DOI:10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.80268 [文章编号] 1003-5788(2024)04-0210-10

碳基复合材料修饰电化学传感器检测双酚 A 研究进展

Research review on the detection of BPA by electrochemical sensors modified with carbon-based composites

任惠敏[1,2,3] 张 博[1,2,3] 尹世鲜[4] 荣智兴[4] 王建辉[1,2,3]

REN Huimin[1,2,3] *ZHANG Bo*[1,2,3] *YIN Shixian*[4] *RONG Zhixing*[4] *WANG Jianhui*[1,2,3]

(1. 长沙理工大学食品与生物工程学院,湖南 长沙 410114;2. 湖南省预制菜工程技术研究中心,湖南 长沙 410114;3. 湖南省湘味餐调智造与质量安全工程技术研究中心,湖南 长沙 410023;4. 平江县劲仔食品有限公司,湖南 岳阳 414517)

(1. *School of Food Science and Bioengineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan* 410114, *China*; 2. *Hunan Provincial Engineering Technology Research Center of Prepared Dishes, Changsha, Hunan* 410114, *China*; 3. *Hunan Provincial Engineering Technology Research Center of Intelligent Manufacturing and Quality Safety of Xiang Flavored Compound Seasoning for Chain Catering, Changsha, Hunan* 410023, *China*; 4. *Pingjiang Jinzai Food Co., Ltd., Yueyang, Hunan* 414517, *China*)

摘要:双酚 A 作为一种应用最广泛的增塑剂,常用于食品的各类包装中。然而,食物和水源中双酚 A 的浸出以及在制造过程中双酚 A 的排放会危害人类健康。近年来,碳基复合材料因其独特的物理化学性质,在双酚 A 检测中展现出优异的性能,基于碳基复合材料修饰的电化学传感器快速检测双酚 A 已成为当前的研究热点。文章综述了双酚 A 以及碳基材料修饰电化学传感器在双酚 A 检测中的应用,并对双酚 A 电化学检测的发展方向进行了展望。

关键词:碳基复合材料;电化学传感器;双酚 A

Abstract: As one of the most widely used plasticizers, BPA is often used in various types of food packaging. However, the leaching of BPA from food and water and the emission of BPA in the manufacturing process can harm human health. In recent years, carbon-based composites have shown excellent performance in the detection of BPA due to their unique physical and chemical properties. The rapid detection of BPA by electrochemical sensors based on carbon-based composites has become a research hotspot. This article provides an overview of BPA and the application of carbon-based materials modified electrochemical sensors in the detection of BPA, as well as prospects for the development direction of electrochemical detection of BPA.

Keywords: carbon-based composites; electrochemical sensors; bisphenol A

双酚 A(bisphenol A,BPA;图 1)作为一类常见的化工原料,具有热稳定性高、抗老化性强、杀虫效果显著等特性,在包装制造、高分子材料制造、农用制剂等领域显现出极大的应用价值,已被广泛用于罐头食品和饮料的包装、奶瓶、水杯、眼镜片等日常用品的制造中。

然而,BPA 的过度使用会通过食物链富集到动物和人体内,引起氧化应激、内分泌失调、干扰免疫系统等问题,损害人体健康,研究表明,BPA不仅有雌激素效应、甲

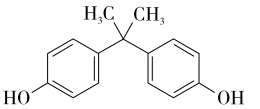

图 1 BPA 化学结构式[1]

Figure 1 Chemical structure formula of BPA

基金项目:湖南省科技创新领军人才支持计划项目(编号:2023RC1056);湖南省杰出青年科学基金项目(编号:2021JJ10007);湖南省重点领域研发计划项目(编号:2021NK2015);湖南省自然科学青年基金(编号:2023JJ40020)

作者简介:任惠敏,女,长沙理工大学在读硕士研究生。

通信作者:王建辉(1980—),男,长沙理工大学教授,博士。E-mail:wangjh0909@163.com

收稿日期:2024-02-21 **改回日期**:2024-04-12

状腺干扰效应和致肥胖效应,还具有一定的致畸性和胚胎毒性,会明显增加动物卵巢癌、前列腺癌、白血病等癌症的发生[2-5]。欧洲化学品管理局(ECHA)已宣布限制使用 34 种具有生殖毒性的双酚类物质;欧盟委员会卫生和食品安全总局建议禁止在食品接触材料中添加 BPA 及其相关物质,包括双酚 S(BPS)、双酚 F(BPF)和双酚 P(BPP)等;中国市场监管总局等相关部门也加强了对酚类、酚汀、酚酞及其酯类衍生物或类似物的违法添加行为的监管和打击力度,旨在保护消费者健康以及环境安全。

随着对 BPA 检测研究的不断深入,从传统的分光光度法到液相色谱—质谱联用技术(LC-MS)以及新型电化学传感检测技术的开发,检测方法呈现出多样化和高效性的特点。作为一种现代化的传感技术,电化学传感器可检测和分析不同环境中的化学或生物物质,并具有灵敏、简便、快捷的优势。其核心是由识别元件和转换器组成,作为具有一定电活性的 BPA 分子,可直接在电极表面发生电催化氧化反应,通过反应产生的电信号与浓度间建立的线性关系,实现对 BPA 的定量检测。电化学传感器的工作原理如图 2 所示。

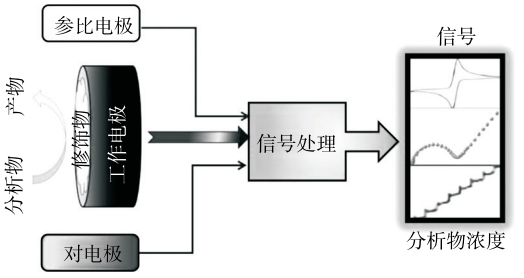

图 2　电化学传感器的工作原理[6]

Figure 2　Working principle of electrochemical sensor

但是,利用未修饰电极检测 BPA 会面临一些挑战,如灵敏度低、选择性和稳定性差等。因此,研究人员[7-8]针对 BPA 的检测探索了诸多可修饰电极表面的纳米材料,如金属及金属氧化物纳米材料、碳基纳米材料、分子印迹聚合物、金属有框架材料(MOFs)等。其中,碳基纳米材料具有良好的导电性、化学稳定性和较大的比表面积,是增强电化学传感器灵敏度和选择性的理想方案[9-10]。文章拟总结碳基复合材料修饰的电化学传感器在 BPA 检测方面的研究进展,归纳不同类型碳基纳米材料修饰电化学传感器在 BPA 检测研究中的应用,为碳基复合材料修饰电化学传感器在食品和环境安全领域的拓展应用提供依据。

1　碳基材料修饰电化学传感器在 BPA 检测中的应用

碳基材料特别是碳基纳米材料及其复合材料,因其优异的电化学性能、高灵敏度、低成本和易于制备等特点,成为构建高性能电化学传感器的重要材料之一。同时,碳基纳米材料因其独特的机械变形能力和特殊的原子结构(如直径为纳米级,长度达 100 μm 的大比表面积),成为构建小型化传感器的理想选择[11]。

1.1　石墨烯、石墨烯衍生物及其复合材料

石墨烯作为一种二维碳纳米材料,具有较强的导电性能,但不可逆的团聚现象限制了其应用。而以强氧化剂氧化石墨制备的氧化石墨烯材料(GO)具有层状结构和两亲性质,表面上的羟基、环氧基以及边缘上的羧基、羰基[12]等含氧官能团提高了石墨烯层的亲水性。但过多的含氧官能团会使其电子传递速率降低。为了提高 GO 的导电性,还原氧化石墨烯(rGO)应运而生,经还原后,一方面增强了材料的电子转移能力,另一方面保留的部分含氧官能团为复合其他纳米材料,如金(Au)、钯(Pd)、氧化锌(ZnO)、L-精氨酸等[13-17]提供了结合位点,利于电极的后修饰过程。

1.1.1　石墨烯及其复合材料　BPA 电化学传感检测性能的优劣强烈依赖于电极材料的性质[18-19]。为进一步提高其性能,石墨烯通常与其他材料,特别是拥有高导电性的金属材料复合使用,以提高 BPA 的检测灵敏度。Zou 等[20]利用原位自组装技术将金纳米粒子(AuNPs)和石墨烯纳米片(GNPs)复合,并修饰在玻碳电极(GCE)表面。由于 GNPs 的多层结构以及 AuNPs 呈现出的电化学活性,使构筑的复合材料(GNPs-AuNPs)具有良好的电子转移能力,在 BPA 测定过程中,该传感器展现出极低的检出限(LOD)(0.027 nmol/L),且在水样 BPA 分析中表现出了较高的准确性。Zhang 等[21]研制了一种基于三维纳米多孔硅化铂(NP-PtSi)合金复合石墨烯(GR)的新型电化学传感器。该传感器在 0.3～85.0 μmol/L 范围内与电流响应值呈良好的线性关系,LOD 值为 0.11 μmol/L,并被成功应用于乳制品中 BPA 的测定。Su 等[22]利用金钯纳米粒子(AuPdNPs)复合石墨烯纳米片(GNs)构筑了 AuPdNPs/GNs/GCE 电极。GNs 可以通过 π-π 相互作用作为 BPA 的高效吸附剂[23];此外,在还原氧化石墨烯过程中,GNs 残留的含氧基团(如羟基)可以与 BPA 的羟基形成氢键,进一步增强对 BPA 的吸附能力。该电极实现了对食品包装中 BPA 含量的高灵敏度检测,LOD 值为 8 nmol/L。

1.1.2　石墨烯衍生物及其复合材料　石墨烯衍生物电催化性能的提升同样依赖于与其他纳米材料,尤其是金属及其氧化物的复合[24-25]。如图 3 所示,Zha 等[26]报道了一种基于金、氧化锌、还原氧化石墨烯三元复合材料(Au/ZnO/rGO)构建的电化学传感器。该传感器利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的疏水性有效富集了 BPA,在添加 CTAB 后,BPA 的分析性能比未添加的提高了 3.8 倍;

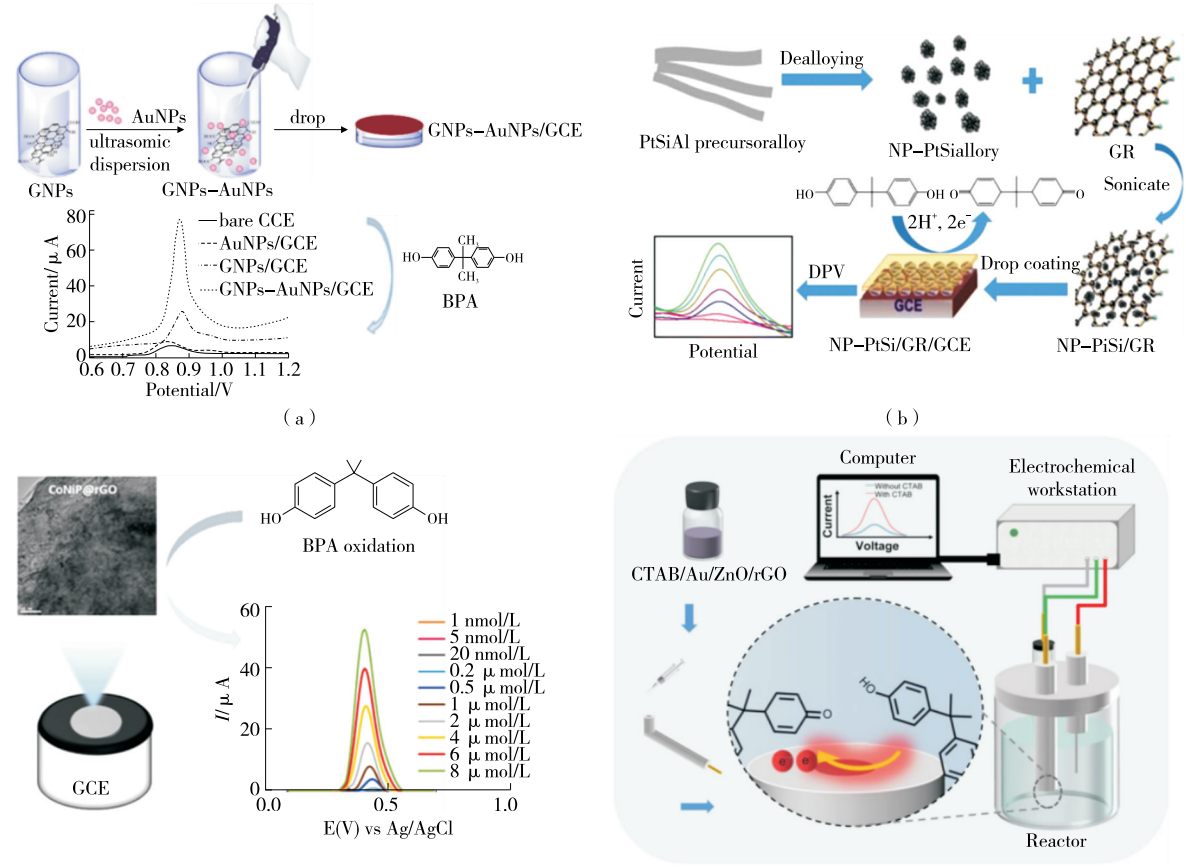

图 3　石墨烯、石墨烯衍生物及其复合材料修饰的 BPA 电化学传感器制作过程示意图[20−21,25−26]

Figure 3　Schematic example of the production process of BPA electrochemical sensor modified with graphene, graphene derivatives and their composites

利用 rGO 和 Au 优异的电子传递性质，显著提高了对痕量 BPA 的电化学检测性能。最优条件下，该传感器展现出了两个线性检测区间，分别为 10～1 340，1 340～10 000 nmol/L，LOD 值为 4.95 nmol/L，此外，该传感器还显示出良好的选择性和再现性，适用于实际样品中 BPA 的检测。Yuan 等[27]利用二硫化钼(MoS_2)纳米花、二硫化钴(CoS_2)纳米多面体和 rGO 通过简单的两步水热法制备了新型复合材料电极 MoS_2-CoS_2/rGO/GCE。由于 3 种纳米材料的协同作用，该传感器表现出较宽的线性范围(0.02～200.00 nmol/L)和较低的 LOD 值(2.5 nmol/L)。

杂原子掺杂(氮、硫、磷、卤素等)也被认为是进一步增加石墨烯衍生材料电化学性能的有效方法[28−29]。Wang 等[30]采用 I 掺杂和碘化氢(HI)还原氧化石墨烯的方法制备了 I-rGO 材料并负载至 GCE 上，构建了一种新型 BPA 检测电化学传感器。由于 I 掺杂可以引起石墨烯几何和电子结构的变化，从而提高电催化性能，最佳试验条件下，该传感器在0.04～4.50 μmol/L 具有良好的线性响应，LOD 值低至 0.02 μmol/L。

此外，通过在电极表面固定生物物质(如抗体、酶和蛋白质等)来构建电化学生物传感器可以促进杂化纳米材料交联的形成，提高石墨烯衍生材料的电荷转移能力和稳定性[31]。Cincotto 等[32]将漆酶(Lac)纳米材料与聚吡咯-3-羧酸、氧化锑(Sb_2O_5)、rGO 复合修饰 GCE，构建了用于 BPA 测定的电化学生物传感器，该传感器对 BPA 具有良好的电化学响应，在 0.1～1.0 μmol/L 的线性范围内，LOD 值为 9.9 nmol/L，且该传感器在自来水中 BPA 的检测中也表现出了良好的选择性，不受其他酚类物质，如 17β-雌二醇、雌三醇、孕酮、儿茶酚、对苯二酚、抗坏血酸和多巴胺的干扰。

1.2　碳纳米管及其复合材料

碳纳米管是电化学传感器修饰中重要的一维纳米材料，按照层数分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)，其管状结构增加了比表面积、易于功能化，石墨状结构使其具有高导电性，但其在水中的分散性和溶解度较差，限制了其高导电性的有效利用。

通过在碳纳米管表面修饰特定的分子或聚合物，可

以实现对物质的特异性识别和检测,如通过丙烯酰胺功能化 MWCNTs 表面印迹法制备的己烯雌酚分子印迹电化学传感器[33],以及基于纳米金/羧基化碳纳米管的电化学传感器检测茶叶中多酚物质[34]等。其次,碳纳米管与离子液体、半导体材料、染料有机分子等多种材料的复合使用也是提高电化学传感器性能的重要手段[35-36]。例如,MWCNTs/三元镍钴铝水滑石(NiCoAl-LDH)电极材料被用于同时测定多种痕量酚类物质[37],该复合修饰不仅提高了检测的准确性,还降低了 LOD 值,进一步证明了多种材料之间的协同效应在制备选择性好、灵敏度高的化学传感器中的应用价值[38]。

1.2.1　SWCNTs 及其复合材料　SWCNTs 是包裹在一个集成圆柱体中的单层石墨烯片,可以视为由单层石墨烯卷曲而成的纳米结构。目前,化学气相沉积法是可控制备碳纳米管的主要方法——在化学气相沉积反应过程中,碳源在催化剂表面裂解,从而制备 SWCNTs[39]。由 sp^2 碳原子组成的蜂窝结构赋予了 SWCNTs 优异的机械和物理性能以及极强的稳定性[40]。此外,SWCNTs 还具有较高电导率,可提高电极电子传递速率和灵敏度,是一种理想的 BPA 电化学检测复合材料增强相[41]。Gao 等[42]利用 SWCNTs/β-CD 偶联物(SWCNTs-CD)修饰 GCE,构建了一种可测定水溶液中 BPA 的高灵敏电化学传感器。循环伏安(CV)测定表明,改性电极对 BPA 具有较强的催化氧化能力活性,在 0.543 V 处有明显的氧化峰,归因于 SWCNTs 优异的电催化性能和 β-CD 对分子的高识别与富集的协同作用,电流与浓度在 10.8～18.5 μmol/L范围内呈线性响应,灵敏度可达 1 256 μA·L/mmol,LOD 值较低(1.0 nmol/L),最终成功用于实际塑料样品浸出 BPA 的测定(回收率为 95%～103%)。Zhang 等[43]采用羧基化 SWCNTs(f-SWCNT)复合聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PC4)配合物的方式,制备了一种可检测 BPA 的电化学传感器(图 4)。基于 f-SWCNT 优异的电催化性能和 PC4 优异的导电性,其氧化峰电流与 BPA 含量在0.099～5.794 mmol/L 范围内呈线性相关,LOD 值为 0.032 mmol/L。Nasehi 等[44]利用氧化钛(TiO_2)、SWCNTs 和 1-己基 3-甲基咪唑六氟磷酸(HMH)扩增碳糊电极(CPE),设计了电化学传感器,以检测井水、市政用水和饮料中的 BPA 浓度,在 pH 5.0 下,TiO_2-SWCNTs/HMH/CPE 对 BPA 具有较强的催化作用,其峰电流值相较裸 CPE 电极约增强了 7.77 倍;采用 DPV 测量 TiO_2-SWCNTs/HMH/CPE 的线性检测范围为 3.0 nmol/L～450 μmol/L,且具有纳摩尔水平的 LOD 值(1.0 nmol/L)。

1.2.2　MWCNTs 及其复合材料　MWCNTs 是由多层石墨烯片组成,形成的类似树干环状的同心嵌套圆柱体结构。这些纳米管的直径通常在纳米级别,层间距约为

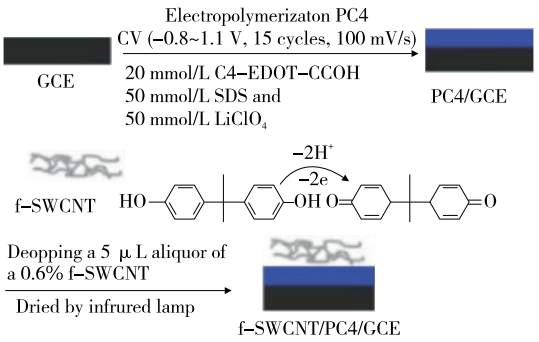

图 4　单壁碳纳米管及其复合材料修饰的 BPA 电化学传感器制作过程示意图[43]

Figure 4　Schematic example of the fabrication process of BPA electrochemical sensor modified by SWCNTs and their composites

0.34 nm,长度可达数百微米[45]。与 SWCNTs 相比,MWCNTs 展现出更高的电导率以及更好的刚性,不易发生弯曲、扭曲现象,这一特性使得 MWCNTs 成为电化学传感器中固定金属材料的理想载体。Lu 等[46]研究发现,MWCNT 的高表面积显著提高了与硫化铜(CuS)复合的成功率,经复合后,该修饰电极对 BPA 具有较好的电催化效果,具有较宽的线性范围(0.5～100.0 μmol/L),LOD 值为 50 nmol/L。

MWCNTs 纳米材料修饰的电极表面稳定性通常不佳,因此,可将其与生物大分子结合,构建纳米复合材料,以克服 MWCNTs 之间的范德华力,进一步提高金属纳米材料的负载、提高电化学传感器的稳定性[47]。如图 5 所示,Ali 等[48]以 β-环糊精(β-CD)、MWCNTs 复合修饰丝网印刷碳电极(SPCE),检测水中微量的 BPA。由于 β-CD 的亲水性和 MWCNTs 的共同作用,传感器在 125 nmol/L～2 μmol/L 和 2～30 μmol/L 范围内与 BPA 浓度呈线性响应,LOD 值低至 13.76 nmol/L。该传感器也展现出了良好的重现性,同时,湖水和自来水实际样品检测得到的 BPA 回收率为 96.05%～108.70%,利用该方式构建的传感器可为大范围监测水中的 BPA 含量提供新思路。

此外,MWCNTs 的性能可以通过表面改性进一步提升。例如,通过引入羧基、醇羟基或季铵盐等功能性基团,可以改善其热稳定性、亲水性等[51]。Sarikaya 等[50]通过在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬底上喷墨打印磺酸基(SO_3H)改性的高缺陷 MWCNTs,制备了 BPA 电化学传感器。结果表明,SO_3H 功能化的 MWCNTs 提高了碳纳米管基水性油墨的稳定性,可以制备出高达 20 mg/mL的高浓度油墨。该传感器的线性范围为 60～700 μmol/L,LOD 值为 0.7 μmol/L,同时该传感器在对牛奶的 BPA 检测中获得了较高的回收率(96.49%～101.66%),证明了其在实际样品中的适用性。

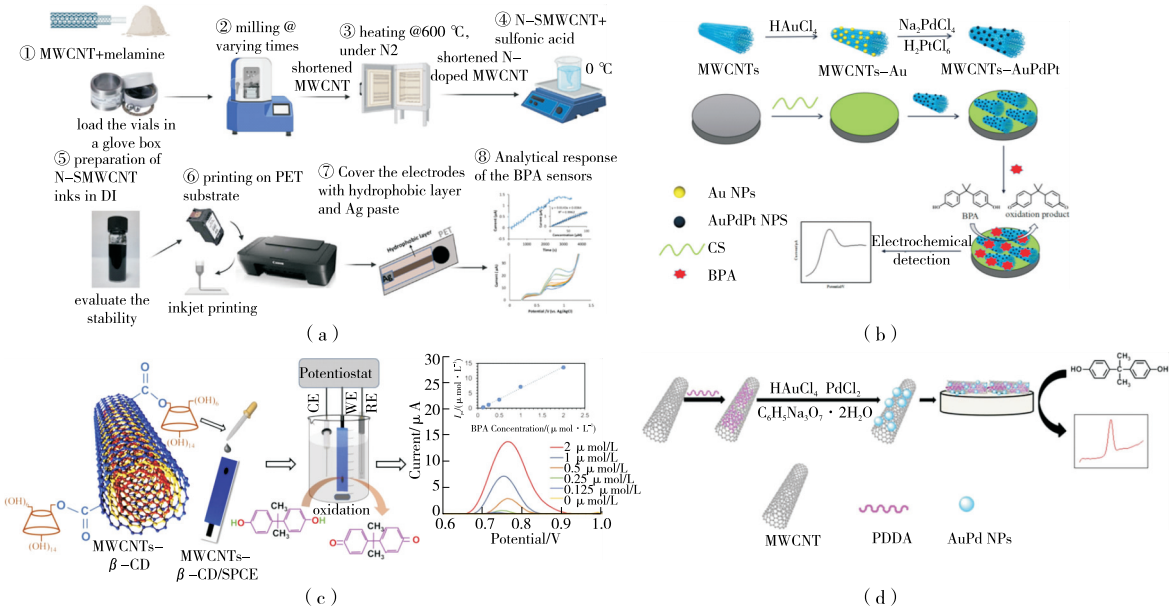

图 5　多壁碳纳米管及其复合材料修饰的 BPA 电化学传感器制作过程示意图[47-50]

Figure 5　Schematic example of the fabrication process of BPA electrochemical sensor modified by MWCNTs and their composites

1.3　氮化碳及其复合材料

氮化碳特别是石墨相氮化碳(g-C_3N_4),具有化学稳定性高、催化性能好、易于合成、成本低、表面积大等优势,是一种优异的电极修饰材料。Chen 等[52]用冻干双氰胺制备的石墨氮化碳(g-C_3N_4)对 GCE 表面进行修饰,以提高其在检测食品中 BPA 的性能。最佳条件下,该方法能够实现 0.01～75.00 μmol/L 线性范围内的 BPA 检测,具有极低的 LOD 值(9.0 nmol/L)。该传感器具有较好的稳定性、重现性和抗干扰性,并对实际样品(饮用水、牛奶和橙汁)中的 BPA 测定展现出了良好的回收率(95.6%～104.0%),为食品样品中 BPA 的快速、灵敏分析提供了新方案。

尽管 g-C_3N_4 具有类似石墨烯的 C—N sp^2 键以及 π 电子,具有比石墨烯更多的活性边缘位和空腔,但其电导率差,电子迁移速度慢,限制了其在电化学传感器中的应用[53]。为了克服这一缺点,可以将其与金属及其氧化物纳米粒子、聚合物和其他碳基材料进行复合[54]。Zou 等[55]通过一步高温热分解法和浓盐酸质子化法制备了具有层状结构的 g-C_3N_4,并利用镀膜法和恒电位沉积技术在 g-C_3N_4/GCE 电极表面成功制备了 AuNPs。该电极对 BPA 展现出了优异的电催化能力,通过 DPV 分析,最优条件下 BPA 的线性检测范围为 0.1～6.5 μmol/L,LOD 值为 0.017 6 μmol/L,最终该电极成功应用于婴儿配方奶粉样品中 BPA 的定量检测。Ponnaiah 等[56]采用超声法制备了钌纳米颗粒、聚苯胺和石墨氮化碳(Ru^0/PANI/g-C_3N_4)三元纳米复合材料,并将其修饰于 GCE 表面,用于检测人和动物尿液样本中的 BPA。由于平行于 BPA 和 PANI 表面的 π-π 堆叠排列结构在相同电压下会加速电子转移,当 PANI 复合到 g-C_3N_4 纳米材料后,电极性能得到了提升;此外,Ru^0 的加入进一步增加了比表面积,使 Ru^0/PANI/g-C_3N_4/GCE 拥有了较强的电子转移能力。结果表明,该方法线性范围较宽(0.01～1.10 μmol/L),且拥有纳摩尔级的 LOD 值(0.18 nmol/L)。Deveci 等[57]提出了一种基于硼功能化石墨氮化碳(B-g-C_3N_4)和石墨烯量子点(GQDs)的高灵敏分子印迹电化学传感器,用于 BPA 的选择性测定。基于分子印迹聚合物的选择性和高稳定性,以及 GQDs/B-g-C_3N_4 纳米复合材料的增敏性能,该新型分子印迹电化学传感器检测 BPA 的线性范围为 1.0×10^{-5} ～ 1.0×10^{-3} μmol/L,LOD 值为 3.0×10^{-3} nmol/L,并在实际样品测定中呈现出良好的稳定性、重复性和选择性。

近年来,氮化碳也被广泛应用于光电化学(PEC)传感器领域。PEC 作为电化学传感器的新发展方向,因其操作简便和低能耗等显著优势而备受瞩目。在构建 PEC 传感器过程中,光活性电极的开发尤为关键。尽管已有 TiO_2[58-59]、氯氧化铋(BiOCl)和 ZnO[60]等半导体材料在 PEC 传感器上应用的先例,但其主要适用于紫外光环境,难以满足在可见光条件下进行 PEC 传感的需求。相比之下,氮化碳因其优异的光催化活性、可调节的带隙宽度,成为可见光下 PEC 传感器领域的重要材料。如图 6 所示,Xu 等[61]设计了一种基于 Cu(I)和氮化碳复合修饰的(Cu/g-C_3N_4)PEC适体传感器测定BPA。引入Cu(I)可

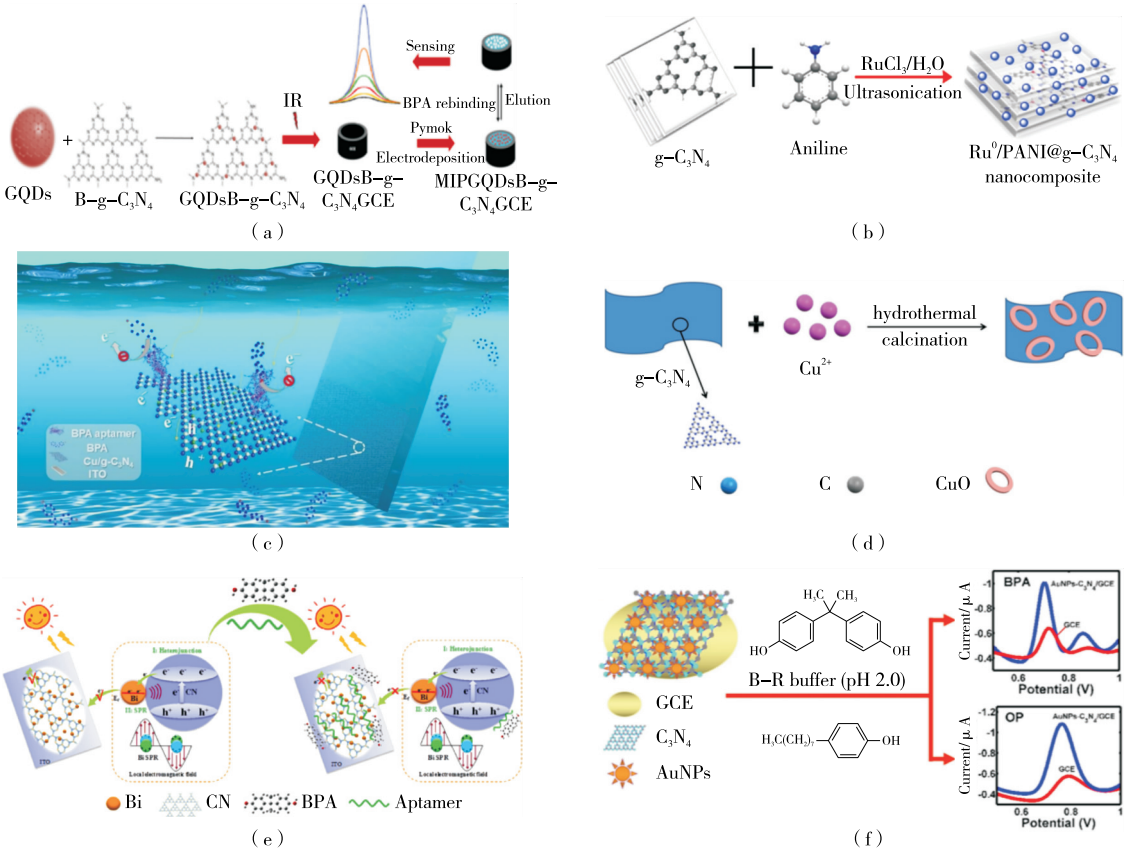

图 6　氮化碳及其复合材料修饰的 BPA 电化学传感器制作过程示意图[55－57,61－63]

Figurea 6　Schematic example of the manufacturing process of BPA electrochemical sensor modified with carbon nitride and its composite materials

以显著提高 g-C_3N_4 的可见光吸收能力和电导率,该 PEC 传感器的响应光电流信号与 BPA 浓度的对数之间具有良好的拟合线性关系,检测范围为 5.00×10^{-11}～5.00×10^{-5} g/L,LOD 值低至 1.60×10^{-11} g/L,可适用于环境水中 BPA 的检测。Yan 等[62]利用铋微球/氮化碳异质结(Bi/CN)材料增强光电耦合性能,成功构建了一种高效、灵敏的 BPA 检测传感器。Bi 对 Bi/CN 的异质结效应和表面等离子体共振(SPR)效应,显著提升了 CN 的光吸收能力,从而产生了更多的电子—空穴对。该过程不仅加速了载流子的分离,还促进了电荷在异质结间的有效转移,有效抑制了电子—空穴复合现象,进而显著提高了 PEC 传感器的性能,在 0.02～2 000.00 ng/L 的宽线性范围内,该传感器拥有 0.006 7 ng/L 的低 LOD 值。Yang 等[63]通过水热法和煅烧法合成了 g-C_3N_4、CuO 和 g-C_3N_4/CuO-x(x 为 3,6,9)3 种材料,用于制备检测 BPA 的 PEC 适体传感器,比较后发现,g-C_3N_4/CuO-6 具有良好的导电性和较宽的线性范围(0.02～10.00,50～1 200 ng/L)。

1.4　碳点及其复合材料

碳点(CDs)是指尺寸＜20 nm、具有荧光性质的碳颗粒[64],因其具有量子尺寸小、发光效率高、生物相容性好等特点,在电化学传感器中的应用前景广阔。如图 7 所示,Yao 等[65]研究了一种基于 AuNPs 和氮、硫、磷共掺杂碳点(N,S,P-CDs)修饰 GCE 的电化学传感器。AuNPs 与抗 BPA 适配体上硫醇末端之间的金硫(Au-S)键将抗 BPA 适配体固定至 GCE 上;引入的 N,S,P-CDs 增加了界面的活性位点,提高了修饰电极的电子转移能力,该传感器在 0.01～120.00 μmol/L 的浓度范围内具有较高的灵敏度,LOD 值为 0.527 3 nmol/L,该电极可用于检测食品和环境污染中 BPA。Örenli 等[66]采用离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BF4)、碳量子点(CQD)和 AuNPs 对 SPCE 进行改性并进一步修饰酪氨酸酶(Ty),构建了 BPA 的电化学生物传感器(Ty/AuNP/CQD-IL/SPCE),该传感器的线性范围和 LOD 值分别为 0.02～4.00 μmol/L,6.2 nmol/L,在实际矿泉水样品检测中 BPA 回收率达到 97.4%～102.6%。Zhan 等[2]采用 MOFs、AuNPs 和电还原碳点(ErCD)一锅电沉积法原位制备了 AuNPs-ErCDs-MOFs 复合材料。AuNPs、ErCDs 和 AuNPs-ErCDs 均能加速 MOFs 的电沉积,且可作为良好的导电剂提高 MOFs 材料的导电性。该传感器可在 0.07～0.50,0.5～1.3 μmol/L 线性范围内检测 BPA 浓度,

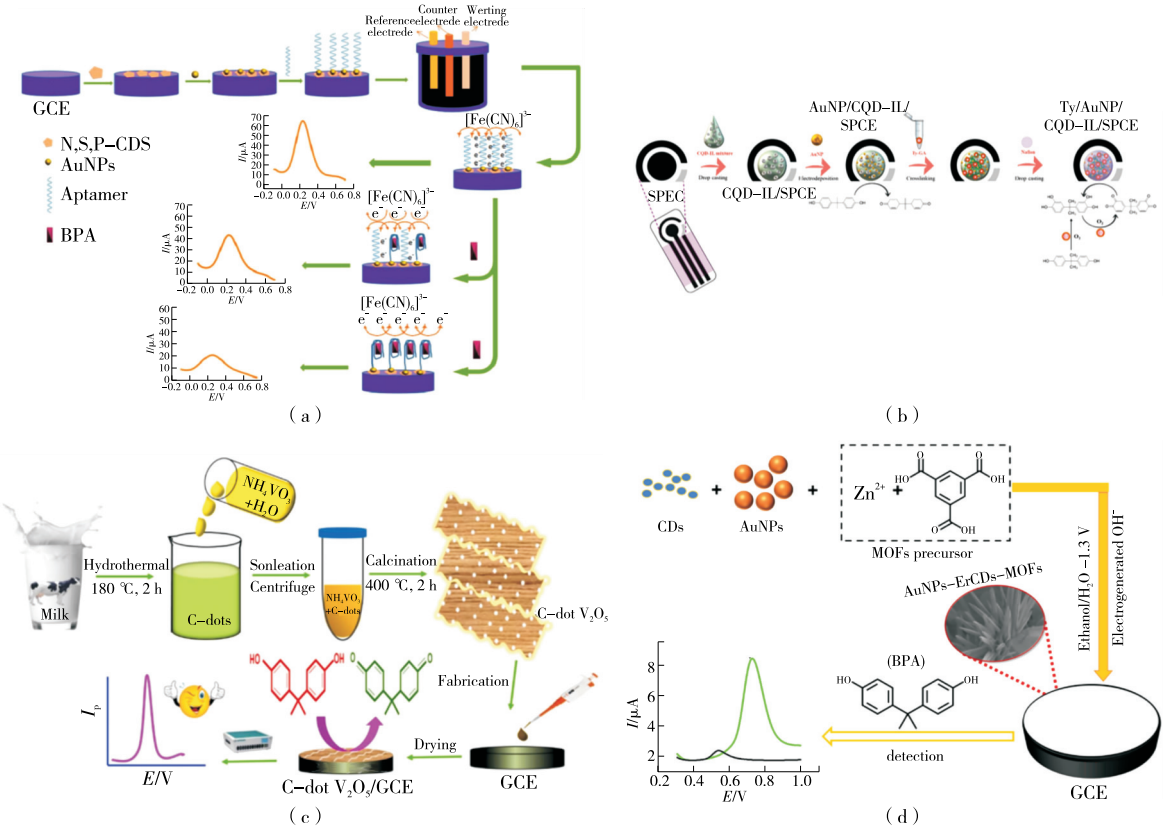

图 7　碳点及其复合材料修饰的 BPA 电化学传感器制作过程示意图[2,65-67]

Figure 7　Schematic example of making process of BPA electrochemical sensor modified with carbon dots and its composite material

检出限为 32 nmol/L。Rajesh 等[67]采用热分解法制备了一种新型 CDs-五氧化二钒(CDs-V_2O_5)纳米多孔材料。CV 和电化学阻抗法(EIS)分析证实,C-dot-V_2O_5/GC 具有较大的电化学活性面积(ECSA)和较小的电子转移电阻(Rct),线性范围为 0.005 μmol/L～9.2 mmol/L。该传感器具有低检出限(8.0×10^{-10} mol/L)和高灵敏度[0.068 1 μA/(μmol·L)]。通过对饮用水和牛奶样品的加标分析,获得了满意的回收率(97.91%～100.8%),验证了该传感器对实际食品样品检测的适用性。

2　结论与展望

目前,有关碳基材料修饰电化学传感器检测双酚 A 的研究均集中在提升其灵敏度、检测范围以及对实际样品检测准确度等阶段,对于检测过程中的设备便携性、材质灵活性以及降低制备成本等方面研究较少。目前一些新材料、新制备方式如 3D 打印技术的引入,可提高传感器的定制化水平,为复杂样品中双酚 A 的分析检测提供新的解决方案[68]。此外,碳基柔性材料的应用可提高检测设备的便捷性,为环境和健康监测提供新的思路,并在可穿戴、小型便携设备等领域展现出巨大的应用潜力[69]。未来如何进一步提高传感器的稳定性、扩大其应用范围将是研究发展的重要方向,可以考虑结合绿色合成技术以及应用新型材料等手段[70]来进一步提升双酚 A 电化学传感器的性能,降低成本,以满足实际检测需求。

参考文献

[1] RAJENDRAN J, KANNANT S, DHANASEKARANL S, et al. Preparation of 2D graphene/MXene nanocomposite for the electrochemical determination of hazardous bisphenol A in plastic products[J]. Chemosphere, 2021, 287: 132106.

[2] ZHAN X H, HU S Y, WANG J Q, et al. One-pot electrodeposition of metal organic frameworks composite accelerated by gold nanoparticles and electroreduced carbon dots for electroanalysis of bisphenol A in real plastic samples[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 346: 130499.

[3] 姜侃, 张慧, 曹慧, 等. 盐析辅助液液萃取-HPLC-MS/MS 法检测液态乳中 13 种双酚类和烷基酚类物质[J]. 食品与机械, 2022, 38(12): 32-36, 225.
JIANG K, ZHANG H, CAO H, et al. Salting-out assisted liquid-liquid extraction coupled with HPLC-MS/MS for determination of 13 kinds of bisphenols and alkyl phenol compounds in liquid dairy products[J]. Food & Machinery, 2022, 38(12): 32-36, 225.

[4] 唐吉旺, 袁列江, 肖泳, 等. 高效液相色谱—串联质谱法测定食

品塑料包装材料中双酚 A 和壬基酚[J]. 食品与机械, 2023, 39(1): 37-41.
TANG J W, YUAN L J, XIAO Y, et al. Determination of bisphenol A and nonylphenol in food packaging material by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food & Machinery, 2023, 39(1): 37-41.

[5] XU X Q, LIU A M, HU S Y, et al. Synthetic phenolic antioxidants: Metabolism, hazards and mechanism of action[J]. Food Chemistry, 2021, 353: 129488.

[6] MARLINDA A, AN'AMT M N, YUSOFF N, et al. Recent progress in nitrates and nitrites sensor with graphene-based nanocomposites as electrocatalysts [J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2022, 34: e00162.

[7] 韩爽, 丁雨欣, 冷秋雪, 等. 分子印迹电化学传感器在食品检测中的研究进展[J]. 食品与机械, 2021, 37(2): 205-210.
HAN S, DING Y X, LENG Q X, et al. Research progress of molecularly imprinted electrochemical sensor in food detection[J]. Food & Machinery, 2021, 37(2): 205-210.

[8] 丁同英, 袁航. 分子印迹传感器在真菌毒素检测中的应用研究进展[J]. 食品与机械, 2021, 37(12): 197-201.
DING T Y, YUAN H. Research progress of molecular imprinting sensor in mycotoxin detection[J]. Food & Machinery, 2021, 37(12): 197-201.

[9] FU S S, ZHU Y, ZHANG Y, et al. Recent advances in carbon nanomaterials-based electrochemical sensors for phenolic compounds detection[J]. Microchemical Journal, 2021, 171: 106776.

[10] PAN M F, YIN Z J, LIU K X, et al. Carbon-based nanomaterials in sensors for food safety[J]. Nanomaterials, 2019, 9(9): 1 330.

[11] MORADI O. Electrochemical sensors based on carbon nanostructures for the analysis of bisphenol A: A review[J]. Food and Chemical Toxicology, 2022, 165: 113074.

[12] KIM Y R, BONG S B, KANG Y J, et al. Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 25(10): 2 366-2 369.

[13] VERMA D, YADAV A K, MUKHERJEE M D, et al. Fabrication of a sensitive electrochemical sensor platform using reduced graphene oxide-molybdenum trioxide nanocomposite for BPA detection: An endocrine disruptor [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105504.

[14] 程欣蕾, 杨武英, 杜娟. 高表面增强拉曼散射活性 rGO-AuNPs 的合成及其在氧氟沙星检测中的应用[J]. 食品与机械, 2023, 39(8): 48-54.
CHENG X L, YANG W Y, DU J. Synthesis of reduced graphene oxide-gold composite nanomaterials with high SERS activity and application of ofloxacin detection[J]. Food & Machinery, 2023, 39(8): 48-54.

[15] GHANBARI S, AHOUR F, KESHIPOUR S. An optical and electrochemical sensor based on l-arginine functionalized reduced graphene oxide[J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 19398.

[16] WANG Y, LIANG Y, ZHANG S, et al. Enhanced electrochemical sensor based on gold nanoparticles and MoS_2 nanoflowers decorated ionic liquid-functionalized graphene for sensitive detection of bisphenol A in environmental water[J]. Microchemical Journal, 2021, 161: 105769.

[17] HE S G, MA Y, ZHOU J Y, et al. A direct "touch" approach for gold nanoflowers decoration on graphene/ionic liquid composite modified electrode with good properties for sensing bisphenol A [J]. Talanta, 2019, 191: 400-408.

[18] JIAO S F, JIN J, WANG L. Tannic acid functionalized N-doped graphene modified glassy carbon electrode for the determination of bisphenol A in food package[J]. Talanta, 2014, 122: 140-144.

[19] WU L D, DENG D H, JIN J, et al. Nanographene-based tyrosinase biosensor for rapid detection of bisphenol A[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2012, 35(1): 193-199.

[20] ZOU J, ZHAO G Q, TENG J, et al. Highly sensitive detection of bisphenol A in real water samples based on in-situ assembled graphene nanoplatelets and gold nanoparticles composite [J]. Microchemical Journal, 2019, 145: 693-702.

[21] ZHANG S F, SHI Y F, WANG J M, et al. Nanocomposites consisting of nanoporous platinum-silicon and graphene for electrochemical determination of bisphenol A [J]. Microchimica Acta, 2020, 187(4): 241.

[22] SU B Y, SHAO H L, LI N, et al. A sensitive bisphenol A voltammetric sensor relying on AuPd nanoparticles/graphene composites modified glassy carbon electrode[J]. Talanta, 2017, 166: 126-132.

[23] ZHANG Y, ADAMS R D, SILVAL F M D. Absorption and glass transition temperature of adhesives exposed to water and toluene [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 50: 85-92.

[24] 耿俊豪, 李雪芝, 周建平, 等. 基于 rGO-AuNPs 修饰丝网印刷电极的电化学生物传感器快速检测甲基对硫磷[J]. 食品与机械, 2024, 40(1): 47-54.
GENG J H, LI X Z, ZHOU J P, et al. Rapid detection of methyl parathion by electrochemical biosensor based on Rgo-AuNPS modified screen-printed electrode[J]. Food & Machinery, 2018, 40(1): 47-54.

[25] AMORIM I, YU Z P, LIU L F. Cobalt-nickel phosphide supported on reduced graphene oxide for sensitive electrochemical detection of bisphenol A[J]. Heliyon, 2024, 10(2): 24070.

[26] ZHA A Y, ZHA Q B, LI Z, et al. Surfactant-enhanced electrochemical detection of bisphenol A based on Au on ZnO/reduced graphene oxide sensor [J]. Rare Metals, 2023, 42(4): 1 274-1 282.

[27] YUAN J J, HUANG B J, LU Y C, et al. Ultrasensitive electrochemical detection of bisphenol A using composites of MoS_2 nanoflowers, CoS_2 nano-polyhedrons and reduced graphene

oxide[J]. Environmental Chemistry Letters, 2022, 20(5): 2 751-2 756.

[28] ZHANG X, WANG K P, ZHANG L N, et al. Phosphorus-doped graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of acetaminophen[J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1 036: 26-32.

[29] KAUSHAL S, KAUR M, KAUR N, et al. Heteroatom-doped graphene as sensing materials: A mini review[J]. RSC Advances, 2020, 10(48): 28 608-28 629.

[30] WANG K P, HUJ M, ZHANG X. Sensitive electrochemical detection of endocrine disruptor bisphenol A (BPA) in milk based on iodine-doped graphene [J]. Microchemical Journal, 2022, 173: 107047.

[31] CANEVARI T C, CINCOTTO F H, NAKAMURA M, et al. Efficient electrochemical biosensors for ethynylestradiol based on the laccase enzyme supported on single walled carbon nanotubes decorated with nanocrystalline carbon quantum dots[J]. Analytical Methods, 2016, 8(39): 7 254-7 259.

[32] CINCOTTO F H, OLIVEIRA F J, TRAVASSOS A C O, et al. Sensitive electrochemical biosensor for bisphenol A based on laccase immobilized on polypyrrole-3-carboxylic/Sb_2O_5/reduced graphene oxide hybrid nanomaterial[J]. Electroanalysis, 2023, 35(11): e202300086.

[33] 苏立强, 姜国强, 于亭亭, 等. 基于多壁碳纳米管表面印迹的己烯雌酚分子印迹电化学传感器制备及应用[J]. 环境化学, 2020, 39(12): 3 511-3 516.
SU L Q, JIANG G Q, YU T T, et al. Preparation and application of diethylstilbestrol molecularly imprinted electrochemical sensor based on multi-wall carbon nanotubes [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(12): 3 511-3 516.

[34] 王芳, 刘子超, 王海宾, 等. 基于纳米金/羧基化碳纳米管的电化学传感器检测茶叶中多酚物质[J]. 太原理工大学学报, 2022, 53(4): 612-621.
WANG F, LIU Z C, WANG H B, et al. Detection of polyphenols in tea by electrochemical sensor based on gold/carboxylated carbon nanotubes[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2022, 53(4): 612-621.

[35] ZHANG Y J, CHANG B, YANG Q, et al. A sensitive electrochemical sensor based on La-SnO_2 NF/CNTs modified glass carbon electrode for bisphenol A detection[J]. Materials Letters, 2022, 327: 133005.

[36] ZHOU Y, SHE X Y, WU Q, et al. Monoclinic WO_3 nanosheets-carbon nanotubes nanocomposite based electrochemical sensor for sensitive detection of bisphenol A[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 915: 116355.

[37] LI Z, ZENG H Y, CAO X J, et al. High-sensitive sensor for the simultaneous determination of phenolics based on multi-walled carbon nanotube/NiCoAl hydrotalcite electrode material [J]. Microchimica Acta, 2021, 188(9): 308.

[38] 唐婧. 基于碳纳米管复合修饰电极对酚类物质的检测研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2017.
TANG J. Study on the detection of phenols based on carbon nanotube composite modified electrode [D]. Hefei: Anhui University, 2017.

[39] 杨金龙. 单壁碳纳米管的控制生长与生长动力学[J]. 物理化学学报, 2020, 36(8): 16-17.
YANG J L. Controlled growth and growth kinetics of single-walled carbon nanotubes[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2020, 36(8): 16-17.

[40] LI Y, GEORGES G. Three decades of single-walled carbon nanotubes research: Envisioning the next breakthrough applications[J]. ACS Nano, 2023, 17(20): 19 471-19 473.

[41] 吉忠海, 张莉莉, 汤代明, 等. 金属催化剂控制生长单壁碳纳米管研究进展[J]. 金属学报, 2018, 54(11): 1 665-1 682.
JI Z H, ZHANG L L, TANG D M, et al. Research progress on controlled growth of single-walled carbon nanotubes by metal catalysts[J]. Acta Metallica Sinica, 2018, 54(11): 1 665-1 682.

[42] GAO Y, CAO Y, YANG D G, et al. Sensitivity and selectivity determination of bisphenol A using SWCNT-CD conjugate modified glassy carbon electrode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199: 111-118.

[43] ZHANG L, WEN Y P, YAO Y Y, et al. Electrochemical sensor based on f-SWCNT and carboxylic group functionalized PEDOT for the sensitive determination of bisphenol A [J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(4): 517-522.

[44] NASEHI P, MOGHADDAM M S, REZAEI S N, et al. Monitoring of bisphenol A in water and soft drink products using electrochemical sensor amplified with TiO_2-SWCNTs and ionic liquid[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2022, 16(3): 2 440-2 445.

[45] BEITOLLAHI H, MOVAHEDIFAR F, TAJIK S, et al. A review on the effects of introducing CNTs in the modification process of electrochemical sensors[J]. Electroanalysis, 2019, 31(7): 1 195-1 203.

[46] LU X C, SONG L, DING T T, et al. CuS-MWCNT based electrochemical sensor for sensitive detection of bisphenol A[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2017, 53(4): 366-373.

[47] HAN E, PAN Y Y, LI L, et al. Development of sensitive electrochemical sensor based on chitosan/MWCNTs-AuPtPd nanocomposites for detection of bisphenol A[J]. Chemosensors, 2023, 11(6): 11060331.

[48] ALI M Y, ALAM A U, HOWLADER M M R. Fabrication of highly sensitive bisphenol A electrochemical sensor amplified with chemically modified multiwall carbon nanotubes and β-cyclodextrin [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2020, 320: 128319.

[49] SARIKAYA S, IPEKCI H H, KOTAN H, et al. Inkjet printing of highly dispersed, shortened, and defect-rich MWCNTs to construct flexible electrochemical sensors for the detection of bisphenol A in

milk samples[J]. Carbon, 2023, 214: 118362.

[50] MO F Y, XIE J W, WU T T, et al. A sensitive electrochemical sensor for bisphenol A on the basis of the AuPd incorporated carboxylic multi-walled carbon nanotubes [J]. Food Chemistry, 2019, 292: 253-259.

[51] BUZAEVA M V, MAKAROVA I A, VAGANOVA E S, et al. Surface modification of multiwalled carbon nanotubes to impart technological properties[J]. Reviews and Advances in Chemistry, 2023, 13(2): 160-166.

[52] CHEN F Z, JIANG Z Y, YANG S Y. Dicyandiamide-derived g-C_3N_4 as an efficient electro-catalyst for detection of bisphenol A in food [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2024, 185(10): 478.

[53] GAN X R, ZHAO H M, SCHIRHAGL R, et al. Two-dimensional nanomaterial based sensors for heavy metal ions[J]. Microchimica Acta, 2018, 185(10): 478.

[54] YAN K, YANG Y H, ZHANG J D. A self-powered sensor based on molecularly imprinted polymer-coupled graphitic carbon nitride photoanode for selective detection of bisphenol A[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2018, 259: 394-401.

[55] ZOU M M, ZOU S Y, HU C Y, et al. Fast and sensitive detection of bisphenol A and 4-n-octylphenol in foods based on a 2D graphitic carbon nitride (g-C_3N_4)/gold nano-composite film[J]. Chemistry Africa, 2021, 4(2): 367-377.

[56] PONNAIAH S K, PERIAKARUPPAN P, MUTHUPANDIAN S. Ultrasonic energy-assisted in-situ synthesis of Ru^0/PANI/g-C_3N_4 nanocomposite: Application for picomolar-level electrochemical detection of endocrine disruptor (Bisphenol-A) in humans and animals[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 58: 104629.

[57] DEVECI H A, KAYA M M, KAYA I, et al. Bisphenol A imprinted electrochemical sensor based on graphene quantum dots with boron functionalized g-C_3N_4 in food samples[J]. Biosensors-Basel, 2023, 13(7): 725.

[58] WANG L P, MENG Y, ZHANG Y, et al. Photoelectrochemical aptasensing of thrombin based on multilayered gold nanoparticle/graphene-TiO_2 and enzyme functionalized graphene oxide nanocomposites[J]. Electrochimica Acta, 2017, 249: 243-252.

[59] WANG L, DASH S, NG C Y, et al. A review of computational tools for design and reconstruction of metabolic pathways [J]. Synthetic and Systems Biotechnology, 2017, 2(4): 243-252.

[60] HOU H L, LIU H B, GAO F M, et al. Packaging $BiVO_4$ nanoparticles in ZnO microbelts for efficient photoelectrochemical hydrogen production[J]. Electrochimica Acta, 2018, 283: 497-508.

[61] XU L, DUAN W, CHEN F, et al. A photoelectrochemical aptasensor for the determination of bisphenol A based on the Cu (I) modified graphitic carbon nitride [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400: 123162.

[62] YAN P C, MO Z, XU L, et al. Plasmonic Bi microspheres doped carbon nitride heterojunction: Intensive photoelectrochemical aptasensor for bisphenol A [J]. Electrochimica Acta, 2019, 319: 10-17.

[63] YANG L Q, ZHAO Z J, HU J, et al. Copper oxide nanoparticles with graphitic carbon nitride for ultrasensitive photoelectrochemical aptasensor of bisphenol A[J]. Electroanalysis, 2020, 32(7): 1 651-1 658.

[64] 陶淞源, 朱守俊, 杨柏. 新型碳基发光纳米材料—碳点: 研究进展及展望[J]. 科学观察, 2019(6): 35-37.
TAO S Y, ZHU S J, YANG B. New carbon-based luminescent nanomaterials: Carbon points: Research progress and prospects[J]. Scientific Observation, 2019(6): 35-37.

[65] YAO J, LIU C H, YANG M. An ultrasensitive and highly selective electrochemical aptasensor for environmental endocrine disrupter bisphenol A determination using gold nanoparticles/nitrogen, sulfur, and phosphorus Co-doped carbon dots as signal enhancer and its electrochemical kinetic research [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(13): B1 161-B1 170.

[66] ÖRENLI D, KAÇAR S C, ÖZTÜRK F, et al. Electrochemical (bio)sensors based on carbon quantum dots, ionic liquid and gold nanoparticles for bisphenol A [J]. Analytical Biochemistry, 2023, 662: 115002.

[67] RAJESH K, KUMAR D R, BALAJI B P, et al. Carbon dot-V_2O_5 layered nanoporous architectures for electrochemical detection of Bisphenol A: An analytical approach[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5): 108206.

[68] JYOT I, REDONDO E, ALDUHAISH O, et al. 3D-printed nanocarbon sensors for the detection of chlorophenols and nitrophenols: Towards environmental applications of additive manufacturing [J]. Electrochemistry Communications, 2021, 125: 106984.

[69] 亮田, 蓝海天, 静李, 等. 基于碳基材料的柔性电化学传感器研究进展[J]. 分析化学进展, 2021, 11(3): 108-116.
LIANG T, LAN H T, JING L, et al. Research progress of flexible electrochemical sensors based on carbon-based materials [J]. Advances in Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 108-116.

[70] DONAR Y O, BILGE S, BAYRAMOGLU D, et al. Recent developments and modification strategies in electrochemical sensors based on green nanomaterials for catechol detection [J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2024, 41: e00223.