# 基于氧化锌@金纳米复合材料/玻碳电极电化学 传感器检测双酚 A

# 崔虹1\*,陈星1,刘宝林2

(1. 黄河水利职业技术学院环境工程学院, 开封 475004; 2. 河南大学化学化工学院, 开封 475004)

摘要:目的 制备氧化锌@金纳米复合材料/玻碳电极(zinc oxide@gold nanocomposites/glassy carbon electrode, ZnO@Au/GCE)电化学传感器对双酚 A 进行检测分析。方法 合成了氧化锌纳米花(zinc oxide nano flower, ZnO)并在 ZnO 上面生长纳米金(gold nanocomposites, Au)制备了新型的 ZnO@Au 纳米复合材料。以 ZnO@Au 为修饰材料,采用玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)构建了 ZnO@Au/GCE 传感器。通过对缓冲 液、ZnO@Au 修饰量的优化,确定 ZnO@Au/GCE 的最佳工作条件,对双酚 A 进行检测分析。结果 ZnO@Au 不仅导电性、稳定性好而且具有良好的催化性,可有效提高 ZnO@Au/GCE 的灵敏度。双酚 A 浓度与氧化峰电 流分别在 0.05~1.00 µmol/L 和 1.0~240.0 µmol/L 范围内呈线性关系,检出限(*S/N=*3)为 0.021 µmol/L,加标检测结 果与高效液相色谱法一致,且该传感器重复性、稳定性较好,对常见干扰物有良好的抗干扰能力。结论 ZnO@Au/GCE 操作简便、快捷且准确度高,可用于双酚 A 的快速定量分析。

关键词: 双酚 A; 电化学传感器; 氧化锌纳米材料; 金纳米粒子

# Detection of bisphenol A based on zinc oxide@gold nanocomposites/glassy carbon electrode electrochemical sensor

CUI Hong<sup>1\*</sup>, CHEN Xing<sup>1</sup>, LIU Bao-Lin<sup>2</sup>

College of Environmental Engineering, Yellow River Conservancy Technical Institute, Kaifeng 475004, China;
 College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China)

**ABSTRACT: Objective** To prepare zinc oxide@gold nanocomposites/glassy carbon electrode (ZnO@Au/GCE) electrochemical sensor for the detection and analysis of bisphenol A. **Methods** Zinc oxide nano flower (ZnO) was synthesized and gold nanocomposites (Au) were grown on ZnO to prepare a new type of ZnO@Au nanocomposites. ZnO@Au/GCE sensor was constructed using ZnO@Au and glassy carbon electrode (GCE). Optimum working conditions were determined by optimizing the buffer and ZnO@Au for the detection and analysis of bisphenol A. **Results** ZnO@Au not only had good conductivity and stability, but also had good catalysis, which could effectively improve the sensitivity of ZnO@Au/GCE. The sensor exhibited linear relationships between bisphenol A concentration and oxidation peak current from 0.05 to 1.00  $\mu$ mol/L and from 1.0 to 240.0  $\mu$ mol/L, the limit of detection was 0.021  $\mu$ mol/L (*S*/*N*=3), the results of spiked detection were consistent with those of high performance liquid chromatography and the

\*通信作者:崔虹,硕士,讲师,主要研究方向为环境、食品科学、配合物的制备检测及应用。E-mail: 542334361@qq.com

基金项目:河南省高等学校重点科研项目计划(21A170015)

Fund: Supported by the Key Scientific Research Projects of Colleges and Universities in Henan Province (21A170015)

<sup>\*</sup>Corresponding author: CUI Hong, Master, Lecturer, Yellow River Conservancy Technical Institute, No.102, Unit 2, Building 46, Lirenju, Kaifeng 475004, China. E-mail: 542334361@qq.com

sensor had good repeatabilities, stabilities, and had good anti-interference abilities to common interferents. **Conclusion** ZnO@Au/GCE is simple, rapid, accurate, and can be used for rapid quantitative analysis of bisphenol A.

**KEY WORDS:** bisphenol A; electrochemical sensor; zinc oxide nanomaterials; gold nanoparticles

# 0 引 言

双酚 A (bisphenol A, BPA),又名二酚基丙烷,在食品、饮料、医疗器械等塑料制品的加工制造中被广泛应用,与人们的日常生活息息相关<sup>[1-3]</sup>。研究发现,长期接触或服用含双酚 A 的食物可引起人体内分泌系统紊乱、心脑血管疾病,甚至产生致癌的风险<sup>[4-8]</sup>,对人们的身体健康产生严重的危害。因此,研究一种快速检测方法对塑料制品中BPA 进行快速定量分析、实时监测的意义重大。

目前,关于 BPA 的检测方法主要有高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC)<sup>[9-10]</sup>、质谱 法(mass spectrometry, MS)<sup>[11-12]</sup>以及荧光法等<sup>[13-14]</sup>。这些传 统方法虽能实现 BPA 的定量分析, 但存在设备体积大、 仪器操作复杂、需要专门人员操作等不利因素,不适合快 速定量分析[15-17]。电化学分析法由于具有便携[18]、灵巧 以及灵敏度高[19]、操作简单等优势[20],能够有效地弥补 传统方法的不足<sup>[21]</sup>,在 BPA 的快速定量分析方面应用潜 力巨大<sup>[22-23]</sup>。尤其是近些年纳米材料的出现, 使得 BPA 电化 学传感器的检出限和灵敏度有了进一步的突破。目前,常用 的纳米修饰材料主要有碳基质纳米复合材料、金属纳米复合 材料以及半导体纳米复合材料等。这些材料虽然能够提高电 极的灵敏度,但也存在着分散性差、成本高以及催化性、生 物相容性不好等缺点,因此研究一种具有超高比表面积、良 好导电性、催化性和生物相容性且成本低廉的新型纳米复合 材料并制备用于 BPA 检测的电化学传感器具有重要意义。

氧化锌纳米花(zinc oxide nanoflowers, ZnO)是一种 四散花状的新型纳米材料,与常规的氧化锌纳米材料相 比,不仅具有无毒、成本低等优点,而且具有更大的比表 面积和电化学稳定性,且对电化学反应具有良好的催化 作用<sup>[24-25]</sup>。金纳米粒子(gold nanoparticles, Au)具有较好的 导电性,可以有效提高传感器灵敏度,研究发现当Au粒径 小于 5 nm 时,其不仅导电性增强而且还具有较好的催化 性、选择性和稳定性<sup>[26]</sup>。因此,本研究结合 ZnO 和 Au 的 优势,制备一种具有超高比表面积、导电性好且具有良好 生物相容性的新型氧化锌纳米花@金纳米复合材料(zinc oxide nanoflowers@gold nanoparticles, ZnO@Au)并构建氧 化 锌 @ 金 纳 米 复 合 材 料/ 玻 碳 电 极 (zinc oxide@gold nanocomposites/glassy carbon electrode, ZnO@Au/GCE)传 感器对 BPA 进行检测分析,以期为实现 BPA 的快速定量分 析及实时监控保障人们的饮食健康与安全提供一种操作简 便且成本低廉的新方案。

# 1 材料与方法

# 1.1 试 剂

乙酸锌、十六烷基三甲基溴化铵(分析纯,国药集团化 学试剂有限公司);盐酸、硝酸、铁氰化钾、磷酸氢二钠、 磷酸二氢钠、氢氧化钠、盐酸羟胺(分析纯,天津市大茂化 学试剂厂);氯金酸[分析纯,凯码生化(天津)有限公司]; 硼氢化钠(分析纯,上海广诺化学科技有限公司);双酚 A(分析纯,上海琳帝化工有限公司); 王水(自制)。

#### 1.2 仪器与设备

SLM-N250 微型反应釜(北京世纪森朗实验仪器有限 公司); 85-2 型磁力搅拌器(杭州旌斐仪器科技有限公司); CHI-660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

#### 1.3 实验方法

- 1.3.1 ZnO@Au 的制备
  - (1)ZnO 的制备

ZnO 参考文献[25]进行制备并稍改动,分别称取 3.0 g 的乙酸锌和 12.0 g 的氢氧化钠置于 150 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 超纯水,超声分散 5 min 使其完全溶解,然后向其 中加入 3.0 g 的十六烷基三甲基溴化铵搅拌均匀,将混合溶液 转移至 SLM-N250 微型反应釜中在 150 ℃、500 r/min(离心 直径 58 mm)条件下高温煅烧 12 h,最后将固体产物洗涤干 燥,即得 ZnO 纳米材料。

(2)ZnO@Au 的制备

取 50 mL 质量浓度为 1.0 mg/mL 的 ZnO 分散液于 100 mL 锥形瓶中,向其中加入 0.5 mL 的氯金酸(1.0 mg/mL)和 6.0 mL 的碳酸钾(1.0 mg/mL),搅拌均匀。然后在 2000 r/min 的转速 搅拌条件下,加入 0.5 mL 的硼氢化钠溶液(1.0 mg/mL,新鲜 配制)重复滴加 3 次。将所得混合液 12000 r/min 离心 5 min,洗 涤后将产物转移至 50 mL 锥形瓶中超声(功率 240 W)分散均匀, 在 2000 r/min 的搅拌条件下,加入 0.1 mL 的氯金酸(1.0 mg/mL) 和 250 μL 1.0 mg/mL 的盐酸羟胺,搅拌 30 min,使其完全反 应,最后 12000 r/min 下离心 5 min,将固体产物洗涤后 50 °C 真空干燥,即得 ZnO@Au。

# 1.3.2 ZnO@Au/GCE 的制备

GCE 参考文献[27]处理并稍改动,将处理好的 GCE 置 于王水中浸泡 5 min,随后置于 1.0 mol/L 的硫酸溶液中电位 -1~1 V 循环伏安(cyclic voltammetry, CV)扫描 20 圈进行活 化处理。用移液枪吸取 6 μL 质量浓度为 1.0 mg/mL 的 ZnO@Au 分散液,均匀滴加在活化后的 GCE 表面,室温干 燥, 即得 ZnO@Au/GCE。

1.3.3 样品处理

取 500 mL 的饮料瓶, 然后向其中注满超纯水, 置于阴 凉处静置 10 d, 然后分别取 200 mL 静置液配制 0.1 mol/L 的 磷酸氢二钠和磷酸二氢钠溶液, 并调节至 pH 为 6.8 对其进 行定量分析。

#### 1.4 数据处理

采用 Origin 8.5 进行数据分析和处理,并绘制图表。

# 2 结果与分析

#### 2.1 ZnO@Au 的扫描电镜表征

采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对制备好的 ZnO@Au 进行表征,结果如图 1 所示。由 图 1 可知,制备的 ZnO 为纳米花状,其由无数 ZnO 纳米线 围绕一核心构成纳米花且呈现四射散开状态,单支纳米线 粗细约为 20 nm,这可以为电化学反应提供更多的接触位点, 有利于电化学反应的发生。在每支纳米线上均匀的负载着 Au,纳米金粒子直径大小约 5 nm,且分布相对均匀,这有 利于加快 ZnO 表面电子的转移速率,提高 ZnO 的导电性。



注: ZnO(左×20000); ZnO@Au(右×200000)。 图 1 ZnO和 ZnO@Au的 SEM 图 Fig.1 SEM images of ZnO and ZnO@Au

## 2.2 ZnO@Au/GCE 的电化学表征

以 10 mmol/L 的铁氰化钾为电解质溶液分别对 GCE、 ZnO/GCE 和 ZnO@Au/GCE 进行交流阻抗(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)表征,结果如图 2 所示。



从图 2 可知, GCE 的阻抗为 379.15 Ω, 修饰 ZnO 纳米 花后阻抗降低为 181.78 Ω, 与 GCE 相比, 阻抗降低了 52.06%, 这说明 ZnO 纳米花具有良好的导电性, 能有效降 低电极的阻抗。当在 ZnO 纳米花表面负载 Au 后 ZnO@Au/GCE 降低为 57.20 Ω, 与 ZnO/GCE 和 GCE 相比阻 抗分别降低了 68.53%和 84.91%, 这是因为 Au 纳米粒子不 仅本身具有很好的导电性, 而且当其粒子粒径小于 5 nm 时, 其导电性可进一步增强, 有利于提高电子间的传递速率, 增 加电流响应, 故当在 ZnO 纳米花表面负载 Au 纳米粒子后 ZnO@Au 可进一步降低电极的阻抗, 提高传感器的灵敏度。

## 2.3 BPA 的电化学行为

以 pH 6.8 的磷酸盐缓冲溶液(phosphate buffer solution, PBS)为电解质溶液,分别采用不同的传感器对 0 和 1.0 μmol/L 的 BPA 进行差分脉冲(differential pulse voltammetry, DPV) 扫描,其结果如图 3 所示。



注: a: GCE (0 µmol/L); b: GCE (1.0 µmol/L); c: ZnO/GCE (1.0 µmol/L); d: ZnO@Au/GCE (1.0 µmol/L)。 图 3 BPA 的 DPV 曲线 Fig.3 DPV curves of BPV

从图 3 分析可知, GCE 在 0 µmol/L 的 BPA 中无氧化 峰产生,在 1.0 µmol/L BPA 中的 0.43 V 附近出现了明显的 氧化峰电流,且峰电流大小为 0.946 µA。当在 GCE 上面修 饰 ZnO 后,ZnO/GCE 在 1.0 µmol/L 的 BPA 中测得的峰电 流为 1.356 µA,与 GCE 相比峰电流提高了 43.34%;当在 GCE 上面修饰 ZnO@Au 后,ZnO@Au/GCE 在 1.0 µmol/L 的 BPA 中测得的峰电流为 2.343 µA。这是因为一方面 ZnO 具有良好的催化性及高比表面积和间隙,能为电极表面电 化学反应提供稳定的环境,另一方面纳米金具有极好的导 电性和生物相容性,因此当在电极表面修饰ZnO@Au 后可 以有效地促进电极表面电化学反应的进行,加快电子转移 速率,进而有效提高传感器的灵敏度。

## 2.4 缓冲液 pH 的优化

以 pH 为 6.2~7.4 的 PBS 为电解质溶液, 分别在此条 件下采用 ZnO@Au/GCE 对 1.0 µmol/L 的 BPA 进行 DPV 扫描, 来研究 pH 对 ZnO@Au/GCE 的影响。结果表明 PBS 的 pH 对 ZnO@Au/GCE 有一定的影响,呈现先增大后减小 的趋势,且当 pH 为 6.8 时峰电流最大为 2.347 μA。这是因 为 pH 越高, BPA 的氧化电位越低,这可有效地降低背景电 流的干扰,但当其 pH 过高时会使 ZnO@Au 上的金纳米粒 子氧化,破坏电极的稳定性,进而导致峰电流降低<sup>[28]</sup>,因 此选 pH 为 6.8 的 PBS 为电解质溶液。

## 2.5 ZnO@Au 修饰量的优化

分别采用 3、4、5、6、7 和 8 μL 的 ZnO@Au 修饰 GCE 制备 ZnO@Au/GCE 对 1.0 μmol/L 的 BPA 进行 DPV 扫描,来研究 ZnO@Au 对 ZnO@Au/GCE 的影响。研究发 现,ZnO@Au 对传感器的影响表现为先增大后减小的趋 势。ZnO@Au 虽然具有良好的导电性、催化性以及生物相 容性且能为电化学反应提供稳定的环境等,但当其修饰过 多时会影响到其在电极表面的吸附,容易脱落,破坏稳定 的电化学反应体系,进而导致峰电流减弱,降低传感器的 灵敏度,因此,选取 6 μL 的 ZnO@Au 修饰 GCE 制备 ZnO@Au/GCE。

#### 2.6 BPA 在电极表面的反应动力学研究

在最佳实验条件下,分别采用 50、80、100、150 和 200 mV/s 的扫描速率对对 1.0 μmol/L 的 BPA 进行 CV 扫描, 来研究 BPA 在电极表面的反应,结果见图 4。

从图4可知,随着扫描速率的增大BPA的氧化峰电流 逐渐增大,且氧化峰电位正移,氧化峰电流 Ip 和扫描速率 V呈线性关系,线性方程为 Ip=0.0524V-0.2529 (r<sup>2</sup>=0.9992), 这说明 BPA 在 ZnO@Au/GCE 表面的电化学反应是受吸附 控制的,与文献[29-30]报道一致。

#### 2.7 ZnO@Au/GCE 选择性研究

向 1.0 μmol/L 的 BPA 中加分别入 20 倍的邻苯二酚、 对苯二酚、苯酚、尿酸、四溴双酚、多巴胺和抗坏血酸等 常见干扰物,然后再对其进行 DPV 扫描,并做空白对照, 对传感器的选择性进行研究,其结果如图 5 所示。



注: A: CV 曲线图; B: 线性拟合图。 图 4 BPA 在不同扫描速率下的 CV 曲线 Fig.4 CV curves of BPA at different scanning rates





从图 5 可知,常见干扰物对 ZnO@Au/GCE 的影响在 1.41%~4.93%之间,最大误差小于 5%,这是因为不同物质 的电化学反应电势和峰电位不同,故在一定的反应电势和 反应电位下会产生不同的反应氧化峰电流。由此说明 ZnO@Au/GCE 有良好的选择性,对常见的干扰物有较好 的抗干扰能力,说明该传感器具有良好的抗干扰能力。

#### 2.8 ZnO@Au/GCE 重复性和稳定性研究

采用制备好的 ZnO@Au/GCE 对 1.0 µmol/L 的 BPA 连续 DPV 扫描 10 次对其重复性进行研究,结果显示 10 次峰电流 的相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 1.92%, 说明 ZnO@Au/GCE 的重复性较好。将制备好的 ZnO@Au/GCE 在 0~10 ℃条件下密封保存 30 d 后对 1.0 µmol/L 的 BPA 进行 DPV 扫描,发现其 30 d 后其对 BPA 的检测效果仍可达到 最初的 95.82%,说明制备的 ZnO@Au/GCE 稳定性较好, 可批次制作保存备用。

#### 2.9 标准曲线绘制

在最佳条件下分别对 0.05~240.0 μmol/L 的 BPA 进行 DPV 扫描, 结果见图 6。





Fig.6 Relationship curves between concentratiosn of BPA and oxidation peak currents

从图 6 可知, BPA 浓度与氧化峰电流分别在 0.05~1.00 μmol/L和1.0~240.0 μmol/L范围内呈线性关系,线 性方程分别为 Ip=2.441*C*+0.012 (*r*<sup>2</sup>=0.9976)和 Ip=0.2441*C*+ 1.051 (*r*<sup>2</sup>=0.9968),检出限(*S*/*N*=3)为 0.021 μmol/L,线性范 围较宽,检出限较低,满足对实际样品的检测需求,可用 于实际样品的定量分析。

#### 2.10 实际样品检测

第10期

在最佳实验条件下分别采用 ZnO@Au/GCE 和高效液 相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC) 对实际样品进行检测分析,均未检出 BPA,然后向其中加 入 BPA 使其摩尔浓度分别为 0.1、10.0 和 100.0 μmol/L,对 其进行加标回收率实验,其结果见表 1。

从表 1 可知, ZnO@Au/GCE 对 BPA 的平均回收率在

96.54%~102.5%之间,与 HPLC 的平均回收率结果一致, 且对 3 个梯度的加标误差最大为 3.46%,小于 5%,说明其 可信度较高,满足检测需求。

# 3 结 论

本研究制备了新型的 ZnO@Au 纳米复合材料,并构 建了 ZnO@Au/GCE。制备的 ZnO@Au 导电性、催化性较 好,可有效提高传感器的灵敏度。ZnO@Au/GCE 具有良好 的稳定性、重复性和抗干扰能力,对 BPA 的检测线性范围 较宽、检出限低且操作简单、成本低。通过对实际样品的 分析表明,其对实际样品的检测结果与 HPLC 一致,可信 度较高,制备的 ZnO@Au/GCE 克服了传统方法设备体积 大、操作烦琐的弊端,为 BPA 的快速定量分析提供了一种 新的方案,可用于 BPA 的快速检测分析。

Table 1Results of average recoveries of BPA (n=3)				
方法	加标浓度/(µmol/L)	检测浓度/(μmol/L)	平均回收率/%	RSDs/%
ZnO@Au/GCE	0.1	0.1025	102.50	1.89
	10.0	9.7630	97.63	0.97
	100.0	96.5400	96.54	2.01
HPLC	0.1	0.0989	98.90	1.74
	10.0	9.9230	99.23	1.13
	100.0	97.2500	97.25	0.95

表 1 BPA 的平均回收率结果(n=3) Table 1 Results of average recoveries of BPA (n=5)

#### 参考文献

- SHI RG, LIANG J, ZHAO ZS, *et al.* An electrochemical bisphenol A sensor based on one step electrochemical reduction of cuprous oxide wrapped graphene oxide nanoparticles modified electrode [J]. Talanta, 2017, 169: 37–43.
- [2] RAZAVI I, GHOLAM HR, BEHJAT D, et al. A new electrochemical aptasensor based on MWCNT-SiO<sub>2</sub>@Au core-shell nanocomposite for ultrasensitive detection of bisphenol A [J]. Microchem J, 2019, 146: 1054–1063.
- [3] KYUBIN S, JEONGHUN K, MOHAMMED S, et al. Efficient wide range

electrochemical bisphenol-A sensor by self-supported dendritic platinum nanoparticles on screen-printed carbon electrode [J]. Sens Actuator B Chem, 2018, 255: 2800–2808.

- [4] ARIF UA, JAMAL DM. Bisphenol A electrochemical sensor using graphene oxide and β-cyclodextrin-functionalized multi-walled carbon nanotubes [J]. Anal Chem, 2020, 92: 5532–5539.
- [5] NAJIB BM, MARIANA EG, CHERIF D, et al. Electrochemical sensor based on multiwalled carbon nanotube and gold nanoparticle modified electrode for the sensitive detection of bisphenol A [J]. Sens Actuator B Chem, 2017, 253: 513–522.
- [6] HUANG XZ, HUANG DH, CHEN JY, et al. Fabrication of novel

第13卷

electrochemical sensor based on bimetallic Ce-Ni-MOF for sensitive detection of bisphenol A [J]. Anal Bioanal Chem, 2020, 412(4): 849–860.

[7] 王秋秋,张娟华,徐彦博,等.一体化类三维石墨烯/石墨电极对双酚
 A 的电化学检测[J].浙江师范大学学报(自然科学版), 2021, 44(3): 286–293.

WANG QQ, ZHANG JH, XU YB, *et al.* Integrated pencil graphite electrode with 3D graphene-like surfaces for electrochemical determination of bisphenol A [J]. J Zhejiang Norm Univ (Nat Sci Ed), 2021, 44(3): 286–293.

- [8] LIU BZ, YAN JL, WANG M, *et al.* Molecularly imprinted electrochemical sensor for the detection of bisphenol A [J]. Int J Electrochem Sci, 2019, 14: 3610–3617.
- [9] PEI DN, ZHANG AY, PAN XQ, et al. Electrochemical sensing of bisphenol A on facet-tailored TiO<sub>2</sub> single crystals engineered by inorganic-framework molecular imprinting sites [J]. Anal Chem, 2018, 90(5): 3165–3173.
- [10] LIU LY, ZHAO Q. A simple fluorescence anisotropy assay for detection of bisphenol A using fluorescently labeled aptamer [J]. J Environ Sci, 2020, 97: 19–24.
- [11] 黄诗思,曾延波,杨义文,等.基于聚多巴胺包覆的 Zr-MOF 的电化学 传感器对双酚 A 的检测[J]. 分析测试学报, 2021, 40(10): 1446–1452.
  HUANG SS, ZENG YB, YANG YW, *et al.* Detection of bisphenol A using an electrochemical sensor based on polydopamine coated Zr-MOF [J]. J Instrum Anal, 2021, 40(10): 1446–1452.
- [12] 佘小燕, 聂江波, 肖江蓉, 等. 金属复合材料基电化学传感器在双酚 A 检测中的应用研究[J]. 分析科学学报, 2021, 37(3): 379–387.
  SHE XY, NIE JB, XIAO JR, *et al.* Recent progress on the application of metal composite-based electrochemical sensors in bisphenol A detection
  [J]. J Anal Sci, 2021, 37(3): 379–387.
- [13] LEI XL, DENG ZY, ZENG YB. A novel composite of conductive metal organic framework and molecularly imprinted poly (ionic liquid) for highly sensitive electrochemical detection of bisphenol A [J]. Sens Actuator B Chem, 2021, 339: 127–138.
- [14] LIGNESH D, SUSHMEE B. One-pot synthesis of rGO supported Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanospheres for ultra-selective sensing of bisphenol A and hydrazine in water samples [J]. IEEE Sens J, 2021, 21(4): 4152–4159.
- [15] HUANG XZ, HUANG DH, CHEN JY, et al. Fabrication of novel electrochemical sensor based on bimetallic Ce-Ni-MOF for sensitive detection of bisphenol A [J]. Anal Bioanal Chem, 2020, 412(4): 849–860.
- [16] LIU Y, YAO L, HE LZ, *et al.* Electrochemical enzyme biosensor bearing biochar nanoparticle as signal enhancer for bisphenol A detection in water [J]. Sensors, 2019, 19(7): 1619–1632.
- [17] LUIZA AM, LEONARDO EOI, VANESSA PS, et al. Electrochemical detection of bisphenol A by tyrosinase immobilized on electrospun nanofibers decorated with gold nanoparticles [J]. Electrochem, 2021, 2(1): 41–49.
- [18] FAIROUZ A, ABDOULLATIF B, ABDLHAMID E, et al. Electrochemical sensor based on thioether oligomer poly (N-vinylpyrrolidone)-modified gold electrode for bisphenol A detection [J]. Electroanal, 2019, 31: 1–9.
- [19] 何祖宇,李普旺,周闯,等.基于纳米金/聚赖氨酸修饰的丝网印刷电 极免疫传感器对双酚 A 的灵敏检测[J].分析测试学报,2020,39(12): 1508-1514.

HE ZY, LI PW, ZHOU C, et al. Sensitive detection of bisphenol A using an immunosensor based on nano-gold/poly-L-lysine modified screen-printed

electrode [J]. J Instrum Anal, 2020, 39(12): 1508–1514.

- [20] 王毅梦, 王书民, 樊雪梅, 等. 基于 ERGO/AuNPs-CS 复合膜修饰电极 测定双酚 A[J]. 分析实验室, 2020, 39(11): 1312–1316.
  WANG YM, WANG SM, FAN XM, *et al.* Determination of bisphenol A using ERGO/AuNPs-CS modified electrode [J]. Chin J Anal Lab, 2020, 39(11): 1312–1316.
- [21] JOHANNA RR, ASHLEY LB, CAROL FK. Prenatal exposure to bisphenol A and hyperactivity in children: A systematic review and meta-analysis [J]. Environ Int, 2018, 114: 343–356.
- [22] LIN LK, LIA AS. Bisphenol A detection using gold nanostars in a SERS improved lateral flow immunochromatographic assay [J]. Sens Actuator B Chem, 2018, 276: 222–229.
- [23] ZHANG B, MENG HY, WANG X, et al. Fe<sup>3+</sup> doped ZnO-Ag photocatalyst for photoelectrochemical sensing platform of ultrasensitive Hg<sup>2+</sup> detection using exonuclease III-assisted target recycling and DNAzyme-catalyzed amplification [J]. Sens Actuator B Chem, 2018, 255: 2531–2537.
- [24] RISHABH J, ANUPMA T, PRAVEEN K, et al. Au/ZnO nanocomposites decorated ITO electrodes for voltammetric sensing of selenium in water [J]. Electrochim Acta, 2018, 290: 291–302.
- [25] HE BS, DONG XZ. Hierarchically porous Zr-MOFs labelled methylene blue as signal tags for electrochemical patulin aptasensor based on ZnO nano flower [J]. Sens Actuator B Chem, 2019, 294: 192–198.
- [26] TIMOTHY T, MGRANT N, ISHWAR N, et al. Ripening of nanowiresupported gold nanoparticles [J]. J Nanopart Res, 2009, 11: 2137–2143.
- [27] WANG YY, LI CY, YE XX, *et al.* Polymerized ionic liquid functionalized graphene oxide nanosheets as a sensitive platform for bisphenol A sensing [J]. Carbon, 2018, 129: 21–28.
- [28] 于浩,冯晓,陈晓霞,等.还原氧化石墨烯-多壁碳纳米管复合膜负载 金纳米粒子修饰玻碳电极检测双酚 A[J].分析化学,2017,45(5): 713-720.

YU H, FENG X, CHEN XX, *et al.* Electrochemical determination of bisphenol A on a glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles loaded on reduced graphene oxide-multi-walled carbon nanotubes composite [J]. Chin J Anal Chem, 2017, 45(5): 713–720.

- [29] 孙新堂, 王玉华, 朱瑞娟, 等. 金-石墨烯修饰电极电化学检测塑料瓶 中双酚 A[J]. 分析实验室, 2021, 40(1): 86–90. SUN XT, WANG YH, ZHU RJ, et al. Electrochemical detection of bisphenol A in different plastic samples based on gold nanoparticlegraphene modified electrode [J]. Chin J Anal Lab, 2021, 40(1): 86–90.
- [30] 屈永祥,曹瑞拼,胡耀娟,等. 氮掺杂碳纳米管用于双酚A的电化学检测[J]. 分析科学学报, 2019, 35(5): 612–616.
   QU YX, CAO RP, HU YJ, *et al.* Nitrogen doped carbon nanotube for the electrochemical detection of bosphenol A [J]. J Instrum Anal, 2019, 35(5): 612–616.

(责任编辑: 于梦娇 郑 丽)

# 作者简介



崔 虹,硕士,讲师,主要研究方向为 环境、食品科学、配合物的制备检测及应用。 E-mail: 542334361@qq.com