

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.05.004

MG@ZIF7-MIP 的制备及对水环境中双酚 A 的电化学传感检测

李颖, 张永超, 霍苗苗, 高仲
(天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

摘要: 为了解决常规双酚 A 检测分析方法无选择性、需要标准样品、预处理过程复杂等缺陷, 以磁性石墨烯 (MG) 为基底、ZnO 作为 Zn 源在 MG 表面原位生长 ZIF-7, 合成了高效导电复合膜 MG@ZIF-7; 选择 MG@ZIF-7 为载体、内分泌干扰物双酚 A (BPA) 为模板分子、丙烯酰胺为功能单体、二乙烯基苯为交联剂, 采用表面分子印迹技术成功制备了分子印迹杂化膜 (MG@ZIF7-MIP), 并通过 TEM、XRD、XPS、FT-IR 等测试手段对其进行了分析表征; 构建了以 MG@ZIF7-MIP 修饰电极为工作电极的分子印迹电化学传感器, 对水环境中内分泌干扰物 BPA 进行选择检测。结果表明: MG@ZIF7-MIP 修饰电极对 BPA 的线性响应范围为 0.001-0.100 $\mu\text{mol/L}$ ($R = 0.9763$), 响应平衡时间为 4 min, 检测限为 9.84 ng/L ($S/N = 3$), 建立了一种快速响应、实用性强、高灵敏检测双酚 A 的分析方法。

关键词: 分子印迹电化学传感器; 金属有机骨架材料; 磁性石墨烯; ZIF-7; 酚类内分泌干扰物; 双酚 A

中图分类号: TQ139.2; TQ426.64 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-024X(2024)05-0024-07

Preparation of MG@ZIF7-MIP and electrochemical sensing detection of bisphenol A in aqueous environment

LI Ying, ZHANG Yongchao, HUO Miaomiao, GAO Zhong

(School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to solve the defects of conventional BPA detection methods such as no selectivity, the need for standard samples and complicated pretreatment process, a highly efficient conductive composite film MG@ZIF-7 was synthesized by growing ZIF-7 in situ on the surface of MG with magnetic graphene (MG) as the substrate and ZnO as the Zn source. MG@ZIF-7 was selected as the carrier, endocrine disruptor bisphenol A (BPA) as the template molecule, acryloyl as the functional monomer and divinylbenzene as the cross-linker, and the molecularly imprinted hybrid membrane (MG@ZIF7-MIP) was successfully prepared by surface molecular imprinting technique, which was analytically characterized by TEM, XRD, XPS, FT-IR and other testing methods. And a molecularly imprinted electrochemical sensor with MG@ZIF7-MIP modified electrode as the working electrode was constructed for the selective detection of endocrine disruptor BPA in aqueous environment. The results showed that the linear response range of MG@ZIF7-MIP modified electrode for BPA was 0.001-0.100 $\mu\text{mol/L}$ ($R = 0.9763$), the response equilibrium time was 4 min, and the detection limit was 9.84 ng/L ($S/N = 3$), a rapid response, practical and highly sensitive analytical method for the detection of BPA was developed.

Key words: molecularly imprinted electrochemical sensors; metal-organic frameworks (MOFs); magnetic graphene (MG); ZIF-7; phenolic endocrine disruptors; bisphenol A (BPA)

随着酚类精细化工原料、农药、防腐剂、抗氧化剂等

在工农业生产中的广泛应用, 水环境中酚类内分泌干扰物 (phenolic endocrine disrupting chemicals, pED-Cs) 的污染问题日趋严重^[1]。pEDCs 主要包含烷基酚 (alkylphenols, APs)、双酚 A (bisphenol A, BPA) 和氯酚 (chlorophenols, CPs), 其环境持久性、生物累积性、

收稿日期: 2023-01-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22078246); 天津市大学生创新训练计划项目(202110058087)

通信作者: 李颖(1979-), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为功能性 MOFs 材料的制备与应用。E-mail: ly@tiangong.edu.cn

高毒性和类雌激素活性引起人们广泛关注。其中 BPA 在人类日常生活中无处不在,从矿泉水瓶、医疗器械到食品包装都有它的“缩影”,长期使用将造成环境中不可忽视的 BPA 污染。尤其是水环境中 BPA 的污染问题与饮用水安全息息相关,水质中超痕量的 BPA 就可能对人类或动物的内分泌功能产生干扰,引发癌症、血液病、糖尿病、出生缺陷等各种疾病^[2-3],对生态环境及人类健康具有一定潜在威胁。目前,常规检测分析方法均需要对样品进行复杂的预处理过程,如何建立一种快速响应、实用性强、高灵敏检测超痕量酚类内分泌干扰物的新平台对水环境领域具有重要意义。

化学传感技术为解决这一问题提供了有效途径,其检测应用主要集中在电化学传感器^[4-7]、电化学发光传感器^[8-9]和光电化学传感器^[10-11]。各类传感器结构一般均由识别元件、信号转换器以及相应电路组成。其中,识别元件是传感器装置的关键部件,构成识别元件的敏感材料将直接决定传感器的灵敏度和选择性。目前,研究报道的构成 BPA 电化学传感器识别元件的敏感材料多为碳基纳米杂化材料和导电聚合物^[12-16]。这类敏感材料在检测水环境中 BPA 的应用研究中面临着比表面积小、无催化活性位点、对 BPA 无专一识别特异性等局限性,故设计合成一种比表面积大、导电性能强、灵敏度高、选择性好、具有催化活性的敏感材料,是制作响应速度快、检测灵敏度高、特异性识别 BPA 电化学传感器的关键。

石墨烯因其独特的二维纳米结构而受到广泛的关注,并在纳米科学和技术领域拥有巨大的应用前景。由于现有物理方法的局限性,通常采用化学修饰的方法来进一步改善石墨烯的物理化学特性^[17]。选择石墨烯材料作为基体,将其与纳米粒子、高分子材料、磁性材料相结合制备功能化石墨烯复合材料的研究已有诸多报道^[18]。本课题组成员在前期研究工作中,利用密度泛化理论模拟探讨了石墨烯、功能单体和模板分子之间的相互作用,发现石墨烯的引入提供了一个可以与模板分子轨道重叠的重要表面,由此产生的 $\pi-\pi$ 共轭效应可以增强功能单体和模板分子之间相互结合的稳定性^[19]。

金属有机框架(MOFs)材料具有比表面积大、高催化活性以及能够按照需要进行化学修饰等优点,已成为诸多领域的研究热点^[20-22]。MOFs 材料中的沸石咪唑酯骨架结构(ZIFs)材料具有更高的热稳定性和吸附能力。其中,ZIF-7 的正方体拓扑结构使其在有机溶剂、水和碱性溶液中具有良好的化学稳定性,由于其简单的制备方法和可控的纳米晶体结构,被广泛用于

储氢、吸附、分离和催化等研究领域。若将其与功能化石墨烯材料相结合,设计合成的导电 ZIF-7 复合材料有望具有更高的吸附能力、磁性分离性能与电化学活性。导电 ZIF-7 复合材料作为传感器敏感材料,不仅保留了功能化石墨烯材料的电化学性能,而且 ZIF-7 所具有的高比表面积、高催化活性等特性显著提高敏感材料对模板分子的富集效率与电化学检测信号^[23-24]。

另一方面,分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)是具有特定识别功能的超分子材料,已被广泛应用于一些研究领域^[25-27],如分离、催化、分析化学和生物传感。MIPs 是通过使用交联剂将模板分子和功能单体共聚合而形成前驱体,然后通过有机溶剂萃取清洗模板分子,这种印迹过程所形成的“印迹孔穴”与模板分子的大小、形状和理化性质相匹配,能够在其他干扰分子存在的情况下重复结合和识别模板分子。MIPs 类似于天然受体能够高亲和力和选择性结合模板分子,所具有的超级交联刚性结构使其能够在高温、酸性、碱性以及有机溶剂等环境中均具有良好的稳定性^[28-31]。为了实现 MIPs 对 pEDCs 的快速“捕获”,通常采用表面分子印迹技术将 MIPs 制备成二维薄膜结构,MIPs 膜对模板分子的选择性和敏感性,使其能够对水环境中的 pEDCs 进行快速、准确地特异性识别。

本文首先采用溶剂热法制备磁性石墨烯(MG)材料,并在其表面原位生长 ZIF-7 膜,合成二维结构均匀的 MG@ZIF-7 高效导电复合膜。再利用表面分子印迹技术制备具有超细、超薄纳米结构的 MIPs。最后,构建基于 MG@ZIF-7 高效导电复合膜的双酚 A 分子印迹电化学传感器,对水环境中痕量酚类内分泌干扰物进行高效选择性检测。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

试剂:硝酸锌(90%,分析纯)、苯并咪唑(99.99%,分析纯)、乙酸钠(98%)、柠檬酸钠(98%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;石墨粉(99.99%),阿法埃莎化学有限公司。

仪器:XRD-6000 型 X-射线衍射仪,日本岛津公司;TMG260-300 型透射电子显微镜,美国 Nicolet 公司;V3 型电化学工作站,美国普林斯顿公司。

1.2 实验材料制备

(1)氧化石墨烯(GO)的制备:首先将 3 g 石墨粉和 1.5 g NaNO_3 放入装有 69 mL 浓硫酸的三口烧瓶;然

后加入 9 g KMnO_4 , 10 °C 下反应 2 h; 再滴加 138 mL 二次水, 60 °C 下反应 1 h; 最后缓慢加入 420 mL 二次水和 30 mL H_2O_2 , 反应 15 min 后终止; 冷冻干燥, 研磨得粉状氧化石墨烯。

(2) 磁性石墨烯(MG)的制备: 取 1.62 g 六水氯化铁溶于 40 mL 的乙二醇和二乙二醇的混合溶液中超声 10 min, 向混合均匀溶液中加入 100 mg GO、0.35 g 柠檬酸钠和 4.32 g 无水乙酸钠, 将混合溶液放入反应釜中, 200 °C 下反应 12 h, 所得产物用无水乙醇洗 5 次后, 60 °C 下真空干燥得到 MG。

(3) MG@ZnO 的制备: 将 50 mg 的 MG、20 mg ZnO 加入到 50 mL 的无水乙醇中超声分散 2 h, 真空干燥后得到 MG@ZnO 。

(4) MG@ZIF-7 的制备: 将 10 mg MG@ZnO 、80 mg 苯并咪唑加入到 30 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中, 120 °C 下反应 2.5 h, 然后进行真空干燥得到 MG@ZIF-7 。

(5) MG@ZIF7-MIP 的制备: 将 55 mg BPA 和 0.1 g 丙烯酰胺溶解于 20 mL 的甲苯中, 超声完全溶解后加入 0.7 mL 二乙烯基苯; 然后将 50 mg MG@ZIF-7 加入上述反应体系, 60 °C 下反应 12 h。用乙酸与乙醇体积比为 1:4 的混合溶液萃取模板分子 BPA, 洗脱至紫外检测无 BPA 峰出现为止。真空干燥后得到 MG@ZIF7-MIP 分子印迹杂化膜。

1.3 结构表征

使用透射电子显微镜表征实验材料的微观结构; 使用 X-射线衍射仪表征实验材料的晶体结构, 2θ 范围为 10°~90°; 使用 V3 型电化学工作站对实验样品进行光电流响应测试。

1.4 性能测试

(1) 不同功能化石墨烯材料修饰电极的电化学性能: 首先, 分别将合成的 MG、 MG@ZnO 、 MG@ZIF-7 和 MG@ZIF7-MIP 等待测试的样品溶于二次水, 制备成质量浓度为 1 mg/mL 的混合溶液。分别取 20 μL 上述溶液滴加到处理好的玻碳电极表面, 室温下晾干待用。然后配置 5 mmol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (含 0.1 mol/L 的 KCl) 电解液和 0.1 mol/L 磷酸盐(PBS)缓冲溶液。最后通过循环伏安和电化学阻抗测试材料的电化学性能。

(2) MG@ZIF7-MIP 对 BPA 的吸附时间曲线检测: 利用差分脉冲伏安法进行检测分析, 将 MG@ZIF7-MIP 修饰电极置于 BPA 浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 PBS 溶液中, 经过 1~10 min 不同吸附时间后进行检测。

(3) MG@ZIF7-MIP 对 BPA 的等温吸附曲线检测: 利用差分脉冲伏安法进行检测分析, 将 MG@ZIF7-MIP

修饰电极分别置于不同浓度 PBA 的 PBS 溶液中, 吸附 4 min 后进行检测。

(4) MG@ZIF7-MIP 对 BPA 的选择性传感检测: 利用差分脉冲伏安法进行检测分析, 将 MG@ZIF7-MIP 修饰电极置于浓度均为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 BPA 及其竞争物质的 PBS 混合溶液中, 吸附 4 min 后进行检测。

2 结果与讨论

2.1 TEM 图分析

图 1 所示为 MG、 MG@ZnO 、 MG@ZIF-7 和 MG@ZIF7-MIP 的 TEM 电镜图。从图 1 中可以清晰地看出, 石墨烯基底为二维薄片层结构, 透光性良好。表面均匀分布着尺寸约为 300 nm 的 Fe_3O_4 磁性微球, 说明 MG 的成功制备。从 MG@ZnO 电镜图中能够看到 MG 表面存在分散均匀的 ZnO 纳米颗粒, 说明通过静电沉积将 ZnO 成功修饰到 MG 表面。并利用苯并咪唑作为刻蚀剂与有机配体, 将 MG 表面的 ZnO 晶种原位生长转化为一层膜状 ZIF-7, 形成高效导电复合膜 MG@ZIF-7 。选择 MG@ZIF-7 为载体, 通过表面分子印迹技术在其表面覆盖了一层透光率很低的黑色薄膜, 磁性微球也变得模糊不清, 证明双酚 A 分子印迹杂化膜 MG@ZIF7-MIP 的成功合成。

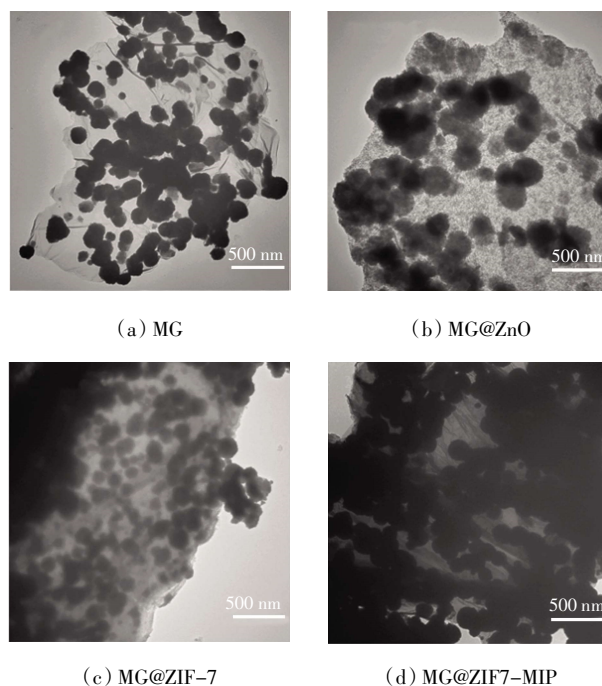


图 1 材料的 TEM 电镜照片

Fig.1 TEM images of materials

2.2 XRD 谱图分析

图 2 为 MG、 MG@ZnO 和 MG@ZIF-7 的 XRD 谱

图。由图2可知, MG谱线在 $2\theta=30.1^\circ$ 、 35.42° 和 43.05° 处出现了 Fe_3O_4 的各晶面衍射峰, 证实通过溶剂热一步还原法将 Fe_3O_4 磁性微球负载于石墨烯表面, 成功制备了磁性石墨烯。MG@ZnO谱线既含有 Fe_3O_4 的特征衍射峰, 又在 $2\theta=32.42^\circ$ 处出现了ZnO的特征衍射峰, 对应于ZnO六角型纤锌矿结构的(002)晶面, 说明ZnO粒子成功负载到MG表面。MG@ZIF-7谱线在 $2\theta=7.14^\circ$ 、 7.65° 、 12.05° 、 13.21° 、 16.27° 、 18.5° 、 19.78° 、 21.76° 处均出现了ZIF-7晶体结构的特征衍射峰, 同时ZnO的特征衍射峰随之消失, 再次说明通过有机配体苯并咪唑的溶剂刻蚀作用, 将MG@ZnO表面的ZnO原位生长为ZIF-7。

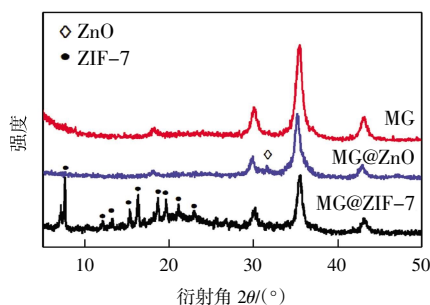
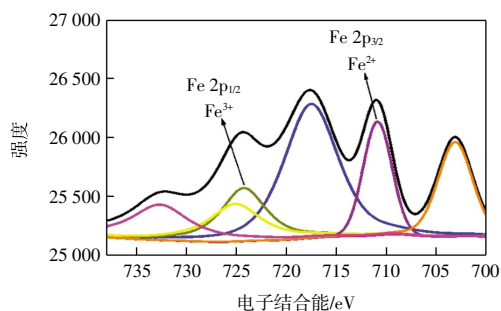


图2 材料的XRD谱图

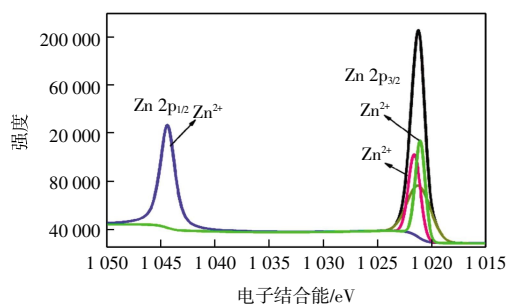
Fig.2 XRD pattern of materials

2.3 XPS谱图分析

图3所示为MG@ZIF-7的Fe元素和Zn元素谱图。



(a) Fe元素



(b) Zn元素

图3 MG@ZIF-7的各元素分峰拟合谱图

Fig.3 Fractionated spectra of each element of MG@ZIF-7

由图3可知, $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 的能谱峰出现在 711.6 eV 和 725.1 eV, Fe 元素存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 两种类型, 再次证明其结构中含有 Fe_3O_4 。Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$ 的能谱峰出现在 1 021.2 eV、1 022.5 eV 和 1 044.7 eV, Zn 元素主要以 Zn^{2+} 形式存在, 来自于 MG@ZIF-7 结构中的 ZIF-7。

2.4 FT-IR谱图分析

图4为GO、MG、MG@ZnO和MG@ZIF-7的红外光谱图。由图4可知, GO在 3440 cm^{-1} 处出现的羧基结构中O—H伸缩振动吸收峰、 1730 cm^{-1} 处出现的C=O伸缩振动吸收峰以及 1617 cm^{-1} 、 1052 cm^{-1} 处出现的C=C和C—O伸缩振动吸收峰, 说明天然石墨被充分氧化为氧化石墨烯。MG在 576 cm^{-1} 附近出现了Fe—O伸缩振动吸收峰, 而 1730 cm^{-1} 处的C=O伸缩振动吸收峰随之消失, 表明氧化石墨烯被还原为石墨烯的同时在其表面成功负载了 Fe_3O_4 。MG@ZnO表面ZnO粒子的存在并未使红外光谱发生明显变化。MG@ZIF-7在 1485 cm^{-1} 处和 872 cm^{-1} 处分别出现了有机配体苯并咪唑结构中C—H和N—H的弯曲振动吸收峰, 侧面说明ZnO被刻蚀生长为ZIF-7。

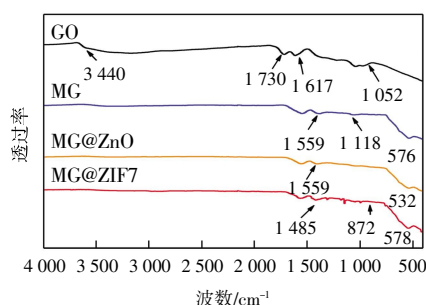


图4 材料的FTIR谱图

Fig.4 FTIR pattern of materials

2.5 实验材料的电化学性能分析

图5所示为MG、MG@ZIF-7和MG@ZIF-7-MIP这3种材料修饰电极的循环伏安曲线图。由图5可知, 裸电极(GCE)具有典型的电化学氧化还原峰, 氧化峰电流约为 $35\text{ }\mu\text{A}$, 电化学信号最弱。与裸电极相比, MG修饰电极的氧化峰电流值约为 $43\text{ }\mu\text{A}$, 说明 Fe_3O_4 的修饰改性提高了修饰电极的电子传输能力。MG@ZIF-7修饰电极的电信号明显强于MG, 氧化峰电流值约为 $89\text{ }\mu\text{A}$, 这是由于ZIF-7有机配体苯并咪唑的 π 键与石墨烯的 π 键形成一种 π - π 共轭效应加速了电子传递。MG@ZIF-7-MIP修饰电极由于其表面存在着不具有导电性能的MIPs膜, 严重阻碍了电子在电极表面的传递效率。当MG@ZIF-7-MIP修饰电极重新吸附BPA后, MIPs膜结构中的印迹孔穴被BPA分子占据,

使其电流响应信号进一步降低。因此,与 MG@ZIF-7 修饰电极相比, MG@ZIF7-MIP 吸附 BPA 前后 (图 5 中 d 和 e) 的氧化峰电流值相对减弱, 分别减小为 $61 \mu\text{A}$ 和 $53 \mu\text{A}$ 。

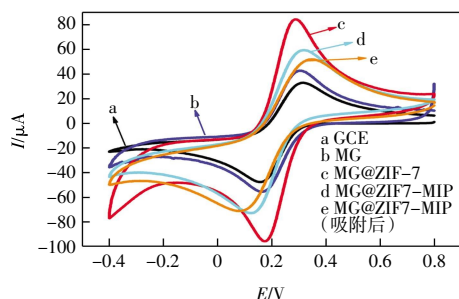


图 5 不同实验材料修饰玻碳电极的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of glassy carbon electrodes modified with different experimental materials

为了进一步证明 MG@ZIF7-MIP 修饰电极对模板分子 BPA 的吸附性能, 进行了电化学阻抗分析。电化学阻抗谱图中高频区的半圆直径对应电子转移阻抗, 半圆直径越小就表明电子转移的阻抗越小, 而低频区的直线部分主要对应电极的扩散效应。图 6 为 MG@ZIF7-MIP 修饰电极吸附 BPA 前后的电化学阻抗谱图, 阻抗频率为 $0.1 \sim 10\,000 \text{ Hz}$ 。由图 6 可知, 与 MG@ZIF7-MIP 修饰电极 (图 6 中 a) 相比, 修饰电极吸附 BPA 后的电子转移阻抗值明显增大, 再次说明模板分子 BPA 均匀吸附于 MG@ZIF7-MIP 修饰电极表面, 与循环伏安表征结果相符。

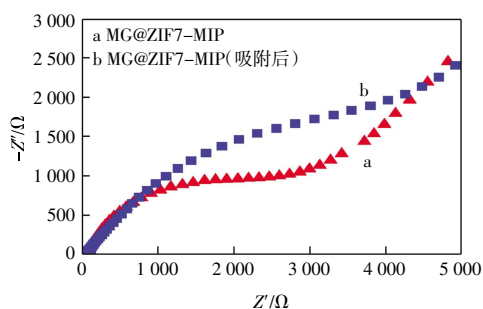


图 6 MG@ZIF7-MIP 修饰玻碳电极的电化学阻抗

Fig.6 Electrochemical impedance of MG@ZIF7-MIP-modified glassy carbon electrode

2.6 分子印迹电化学传感器的性能分析

图 7 所示为 MG@ZIF7-MIP 修饰电极对 BPA 的吸附时间响应曲线 (插图 7 为差分脉冲伏安法曲线)。由图 7 可知, MG@ZIF7-MIP 修饰电极对 BPA 的吸附量随着吸附时间的延长而增加, 电流信号也随之增强。在前 4 min 内响应电流快速增加, 4 min 左右基本达到吸附饱和, 电流信号趋于稳定。由此确定双酚 A 分子

印迹电化学传感器对 BPA 的吸附平衡时间为 4 min。

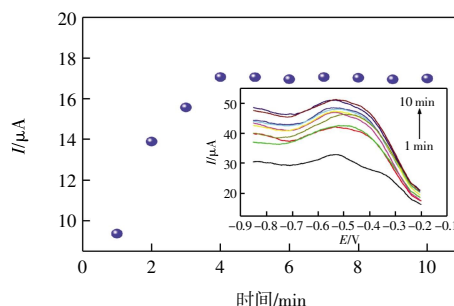


图 7 MG@ZIF7-MIP 修饰玻碳电极的吸附时间曲线

Fig.7 Adsorption time curves of MG@ZIF7-MIP-modified glassy carbon electrode

图 8 所示为 MG@ZIF7-MIP 修饰电极对 BPA 的等温吸附曲线, 检测浓度范围为 $0.001 \sim 30 \mu\text{mol/L}$ 。由图 8 可知, 随着体系中 BPA 浓度的增加, 修饰电极的电流信号随之增强。在 $0.001 \sim 8.000 \mu\text{mol/L}$ 的浓度范围内, 响应电流增加明显。当浓度达到 $10 \mu\text{mol/L}$ 后响应电流值趋于平衡, 说明 MG@ZIF7-MIP 对 BPA 的吸附量已达到平衡。其中, 在 $0.001 \sim 0.100 \mu\text{mol/L}$ 的浓度范围内, BPA 浓度 $C (\mu\text{mol/L})$ 与响应电流值 $I (\mu\text{A})$ 之间呈现出较好的线性关系 (见插图), 其线性回归方程为 $I = 5.265 2C + 6.603 2$, 回归系数 R 为 $0.976 3$ 。

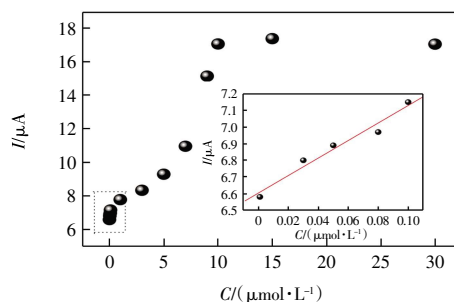


图 8 MG@ZIF7-MIP 修饰玻碳电极的等温吸附曲线

Fig.8 Isothermal adsorption curve of MG@ZIF7-MIP-modified glassy carbon electrode

根据式 (1) 计算得出 MG@ZIF7-MIP 修饰电极对 BPA 的检测限 (LOD) 为 9.84 ng/L ($S/N=3$)。这说明由 MG@ZIF7-MIP 作为敏感材料所构建的双酚 A 分子印迹传感器具有较强灵敏度, 有望实现对水环境中的痕量 BPA 进行高效传感检测。

$$\text{LOD} = 3\sigma/k \quad (1)$$

式中: σ 为空白样品差分脉冲电流响应值的标准偏差; k 为线性回归方程直线的斜率。

选择 2,4 二氯苯酚 (dichlorophenol, DCP)、间苯二酚 (resorcin, RE)、对苯二酚 (hydroquinone, HYD) 和邻苯三酚 (pyrogallol, PYR) 4 种与 BPA 结构相似的酚类

化合物作为竞争类似物,评价双酚A分子印迹电化学生传感器的选择性识别能力。图9所示为MG@ZIF7-MIP修饰电极对BPA的吸附选择性。

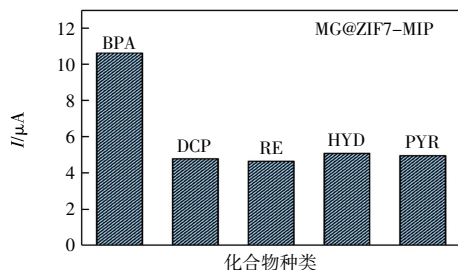


图9 MG@ZIF7-MIP修饰玻碳电极的吸附选择性

Fig.9 Adsorption selectivity of MG@ZIF7-MIP-modified glassy carbon electrode

由图9可知,在相同的实验条件下,MG@ZIF7-MIP修饰电极对BPA的响应电流值为10.57 μA,明显高于其他4种竞争类似物的电流响应信号。这是由于MG@ZIF7-MIP洗脱模板分子后,表面印迹孔穴的体积、结构及尺寸仅与BPA相匹配,并且印迹孔穴中含有只对BPA具有特异性吸附结合的认识位点。尽管竞争类似物的结构同BPA相似,但均与印迹孔穴不能完全匹配,致使电流响应信号相对较弱。由此证明,双酚A分子印迹电化学生感器对BPA表现出良好的选择性。

3 结论

本文采用溶剂热法制备了MG载体,选择ZnO为晶种在MG表面原位生长ZIF-7膜。再利用分子印迹技术在MG@ZIF-7表面形成MIP膜,并由MG@ZIF7-MIP作为传感器识别元件的敏感材料构建双酚A分子印迹电化学生感器,结果表明:

(1) MG和MG@ZIF-7具有二维片层结构,石墨烯表面Fe₃O₄和ZIF-7的引入提高了修饰电极的电子传输能力,MG@ZIF-7高效导电复合膜的电流响应信号最强、导电性能最佳。

(2) 双酚A分子印迹电化学生感器对BPA的响应平衡时间为4 min、线性响应浓度范围为0.001~0.100 μmol/L、检测限为9.84 ng/L,具有较强的灵敏度和选择性。

参考文献:

[1] 吕银知,赵建亮,姚理,等. 酚类内分泌干扰物在长江鱼体血浆中的生物富集[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 443-453.
LYU Y Z, ZHAO J L, YAO L, et al. Bioenrichment of phenolic endocrine disruptors in the plasma of fish from Yangtze

River[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(3): 443-453 (in Chinese).

- [2] 单菲菲,吴茵茵. 环境双酚A与生殖系统恶性肿瘤相关性的研究现状与进展[J]. 健康研究, 2018, 38(5): 532-537.
SHAN F F, WU Y Y. Research status and progress of environmental bisphenol A and reproductive malignancy[J]. Health Research, 2018, 38(5): 532-537 (in Chinese).
- [3] 沈杰,刘建超,陆光华,等. 双酚S和双酚F在水环境中的分布、毒理效应及其生态风险研究进展[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(5): 37-48.
SHEN J, LIU J C, LU G H, et al. Research progress on the distribution, toxicological effects and ecological risks of bisphenol S and bisphenol F in water environment[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(5): 37-48 (in Chinese).
- [4] ABERKANE F, BARAKAT A, ELAISSARI A, et al. Electrochemical sensor sbased on thioether oligomer poly (N-Vinylpyrrolidone)-modified gold electrode for bisphenol a detection[J]. Electroanalysis, 2019, 31(11):2112-2119.
- [5] KOYUN O, GORDUK S, GENCTEN M, et al. A novel copper (II) phthalocyanine-modified multiwalled carbon nanotube-based electrode for sensitive electrochemical detection of bisphenol A[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(1):85-92.
- [6] SHIM K, KIM J, SHAHABUDDIN M, et al. Efficient wide range electrochemical bisphenol: A sensor by self-supported dendritic platinum nanoparticles on screen-printed carbon electrode[J]. Sensors and Actuators B, 2018, 255: 2800-2808.
- [7] ZHANG H F, LUO F, WANG P L, et al. Signal-on electrochemiluminescence aptasensor for bisphenol: A based on hybridization chain reaction and electrically heated electrode[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 129: 36-41.
- [8] XU J, LEE E S, GYE M C, et al. Rapid and sensitive determination of bisphenol: A using aptamer and split DNAAzyme[J]. Chemosphere, 2019, 228: 110-116.
- [9] WANG H Y, LI R Y, LI Z J. Nanohybrid of Co₃O₄ and histidine-functionalized graphene quantum dots for electrochemical detection of hydroquinone[J]. Electrochimica Acta, 2017, 255: 323-334.
- [10] FENG S, YAN P C, LI X, et al. Exploitation of a photoelectrochemical sensing platform for bisphenol A quantitative determination using Cu/graphitic carbon nitride nanocomposites[J]. Chinese Chemical Letters, 2018(8): 30336.
- [11] FAN Z Z, FAN L F, SHUANG S M, et al. Highly sensitive photoelectrochemical sensing of bisphenol A based on zinc phthalocyanine/TiO₂ nanorod arrays[J]. Talanta, 2018, 189: 16-23.
- [12] SHABANI-NOOSHABADI M, ROOSTAEE M. Modification of carbon paste electrode NiO/graphene oxide nanocomposite and ionic liquids for fabrication of high sensitive voltammetric sensor on sulfamethoxazole analysis[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 220: 329-333.

- [13] CHASTA H, GOYAL R. N. A simple and sensitive poly-1,5-diaminonaphthalene modified sensor for the determination of sulfamethoxazole in biological samples[J]. *Electroanalysis*, 2015, 27(5): 1229-1237.
- [14] HONG X P, ZHU Y, ZHANG Y Z. Electrocatalytic response of poly (cobalttetraaminophthalocyanine)/multi-walled carbon nanotubes-Nafion modified electrode toward sulfadiazine in urine[J]. *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*, 2012, 13(6): 503-510.
- [15] CESARINO I, CESARINO V, LANZA M R V. Carbon nanotubes modified with antimony nanoparticles in a paraffin composite electrode: Simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 188: 1293-1299.
- [16] SGOBBI L F, RAZZINO C A, MACHADO S A S. A disposable electrochemical sensor for simultaneous detection of sulfamethoxazole and trimethoprim antibiotics in urine based on multiwalled nanotubes decorated with Prussian blue nanocubes modified screen-printed electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191: 1010-1017.
- [17] PARK S, RUOFF R S. Chemical methods for the production of graphenes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 217-224.
- [18] PARK S, AN J, PINER R D, et al. Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(21): 6592-6594.
- [19] LI Y, LI X, DONG C K, et al. A graphene oxide-based molecularly imprinted polymer platform for detecting endocrine disrupting chemicals[J]. *Carbon*, 2010, 48(12): 3427-3433.
- [20] HUANG Y F, WANG Y Q, ZHAO Q S, et al. Facile in situ hydrothermal synthesis of Fe₃O₄@MIL-101 composites for removing textile dyes[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(89): 47921-47924.
- [21] HUANG Y F, LIU M, WANG Y Q, et al. Hydrothermal synthesis of functionalized magnetic MIL-101 for magnetic enrichment of estrogens in environmental water samples[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(19): 15362-15369.
- [22] 郭文娟, 朱大伟, 代昭, 等. MOFs 材料对普洱茶中总黄酮的吸附[J]. *天津工业大学学报*, 2019, 38(2): 38-44.
- GUO W J, ZHU D W, DAI Z, et al. Adsorption of total flavonoids from Puer tea by MOFs[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2019, 38(2): 38-44 (in Chinese).
- [23] HUANG Y F, SUN X Y, HUO S H, et al. Core-shell dual-MOF heterostructures derived magnetic CoFe₂O₄/CuO (sub) microcages with superior catalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466: 637-646.
- [24] HUANG P, YAO L, CHANG Q, et al. Room-temperature preparation of highly efficient NH₂-MIL-101 (Fe) catalyst: The important role of -NH₂ in accelerating Fe(III)/Fe(II) cycling[J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 133026.
- [25] WANG M W, LIANG S R, BAI L G, et al. Green protocol for the preparation of hydrophilic molecularly imprinted resinin water for the efficient selective extraction and determination of plant hormones from bean sprouts[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1064: 47-55.
- [26] HE P Y, ZHU H J, MA Y, et al. Rational design and fabrication of surface molecularly imprinted polymers based on multi-boronic acid sites for selective capture glycoproteins[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 367: 55-63.
- [27] 申磊, 魏俊富, 赵孔银. 辐射接枝聚丙烯纤维制备蛋白质分子印迹聚合物水凝胶[J]. *天津工业大学学报*, 2009, 28(1): 19-22.
- SHEN L, WEI J F, ZHAO K Y. Preparation of protein molecular imprinted polymer hydrogel by radiation grafting of polypropylene[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2009, 28(1): 19-22 (in Chinese).
- [28] 李鸣芳, 王兵. 氯霉素印迹聚合物膜的制备及其吸附性能研究[J]. *天津工业大学学报*, 2012, 31(2): 10-14.
- LI M F, WANG B. Preparation of chloramphenicol imprinted polymer membranes and its adsorption characteristics[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2012, 31(2): 10-14 (in Chinese).
- [29] 宋云飞, 魏梦梦, 陈甜, 等. PP 纤维支撑蛋白质印迹海藻酸钙凝胶膜的制备和表征[J]. *天津工业大学学报*, 2016, 35(5): 5-10.
- SONG Y F, WEI M M, CHEN T, et al. Preparation and characterization of PP non-woven fiber supported protein molecular imprinted calcium alginate hydrogel film[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2016, 35(5): 5-10 (in Chinese).
- [30] MOTAHARIAN A, HOSSEINI M R M, NASERI K. Determination of psychotropic drug chlorpromazine using screen printed carbon electrodes modified with novel MIP-MWCNTs nanocomposite prepared by suspension polymerization method[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 288: 356-362.
- [31] ZHANG G H, YU Y, GUO M L, et al. A sensitive determination of albumin in urine by molecularly imprinted electrochemical biosensor based on dual-signal strategy[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 288: 564-570.

本文引文格式:

李颖, 张永超, 霍苗苗, 等. MG@ZIF7-MIP 的制备及对水环境中双酚 A 的电化学传感检测[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(5): 24-30.

LI Y, ZHANG Y C, HUO M M, et al. Preparation of MG@ZIF7-MIP and electrochemical sensing detection of bisphenol A in aqueous environment[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(5): 24-30 (in Chinese).