

非共价作用石墨烯-金纳米复合材料修饰电极的制备及检测双酚 A 的方法研究

刘洁, 丁金龙, 赵肃清, 秦静, 胡青青

(广东工业大学轻工化工学院, 制药工程实验室, 广东广州 510006)

摘要: 基于阳离子- π 非共价作用力制备石墨烯-金纳米复合材料 (graphene-AuNPs), 研究基于该纳米复合材料修饰玻碳电极建立电化学传感定量检测水样中双酚 A 的方法。采用扫描电镜 (SEM), EDS 能谱和 X-射线衍射 (XRD) 技术对该复合材料进行表征, 同时制备基于纳米材料修饰的玻碳电极 (graphene-AuNPs/GCE), 研究双酚 A 在修饰电极表面的电化学反应, 并将该传感器应用于实际样品中双酚 A 含量的检测。结果表明, 所制备的复合材料结构稳定, 分散无团聚现象, 粒子尺寸大小均匀; 所修饰的纳米材料电极对双酚 A 有明显的电催化性能, 双酚 A 在修饰电极上的电流响应是裸玻碳电极的 6.3 倍。在优化条件下, 双酚 A 在浓度为 5.7~570 ng/mL 和 570~2280 ng/mL 范围内与氧化峰电流呈线性, 检测限为 1.9 ng/mL (S/N=3)。将该修饰电极应用于水体样品中双酚 A 的检测, 回收率在 78.91~115.54%。

关键词: 石墨烯; 金纳米粒子; 双酚 A; 非共价作用

文章编号: 1673-9078(2017)4-201-206

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.4.031

Preparation of an Electrode Modified with Graphene-gold Nanoparticles Based on Non-covalent Interaction and Its Application for Bisphenol A Detection

LIU Jie, DING Jin-long, ZHAO Su-qing, QIN Jing, HU Qing-qing

(Department of Pharmaceutical Engineering, Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: A graphene-gold nanoparticle (graphene-AuNP) composite material was prepared based on cation- π non-covalent interaction and used to modify an electrochemical sensor for the quantitative detection of bisphenol A (BPA) in water samples. Scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectrum (EDS) and X-ray diffraction (XRD) techniques were utilized to characterize the graphene-AuNP composite material. Meanwhile, a graphene-AuNP modified glassy carbon electrode (graphene-AuNPs/GCE) was prepared, the electrochemical behavior of BPA on the surface of the graphene-AuNP/GCE was studied, and the developed sensor was applied to the detection of BPA levels in actual samples. The results showed that the composite material structure was stable, the particle size was uniform, and there was no aggregation. The modified electrode exhibited a significant electro-catalytic effect on BPA, and the current response of BPA on the modified electrodes was 6.3 times higher than that of the bare glass electrode. Under optimized conditions, BPA showed a linear relationship with the oxidation peak current in the concentration ranges of 5.7~570 ng/mL and 570~2280 ng/mL, with a limit of detection (LOD) of 1.9 ng/mL (S/N=3). The modified electrode was applied to the analysis of BPA in water samples, and the recovery rate ranged from 78.91 to 115.54 %.

Key word: graphene; gold nanoparticle; bisphenol A; non-covalent interaction

双酚 A (bisphenol A, BPA) 作为外援干扰物的

收稿日期: 2016-06-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41071176; 41271340); 广东省自然科学基金项目 (S2013030013338)

作者简介: 刘洁 (1990), 女, 硕士研究生, 研究方向: 电化学分析测试

通讯作者: 赵肃清 (1969), 男, 教授, 博士研究生, 研究方向为: 应用化学、生物制药及天然产物等研究

主要危害物之一, 经动物实验研究后发现, 长期接触 BPA 所产生的潜在危害, 即使在低的剂量浓度下, 也会致癌或者致畸形^[1,2]。BPA 被广泛运用于罐头食品和饮料的包装、奶瓶、水瓶、牙齿填充物所用的密封胶、眼镜片以及其他数百种日用品的制造过程中^[3,4]。因此双酚 A 及其环氧衍生物常存在于塑料制品中, 并且通过环境及水体, 进入哺乳动物体内, 或者从食品包装

容器和塑料薄膜中渗出,进入食品或饮料中,导致人类及动物的内分泌、免疫、神经系统异常,干扰人类和动物的生殖功能,影响卵细胞,损害染色体。

目前已报道了多种基于纳米材料检测双酚A的电化学方法。如以金纳米/还原石墨烯修饰玻碳电极^[5]、氧化锌/碳纳米管/离子液体修饰玻碳电极^[6]、电沉积金/氧化石墨烯修饰玻碳电极^[7]、纳米金/还原石墨烯/二氧化硅修饰玻碳电极^[8]、磁性纳米/还原氧化石墨烯修饰玻碳电极^[9]等作为工作电极建立传感器的电化学分析方法。其共同之处是在氧化石墨烯溶液中对金属前驱体进行直接化学还原,这样的复合材料结合不紧密,容易分离。

本研究利用阳离子- π 共轭作用^[10-12],利用长时间的搅拌增强石墨烯与金离子的作用力,尝试在纯粹金属离子与石墨烯 π 键作用力下,将金纳米修饰到纯石墨烯纳米块表面,实现稳定纳米复合材料的制备。并在此基础上建立基于石墨烯-金纳米的电化学传感器,实现快速检测水样中双酚A的目的。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

石墨烯纳米片购自北京华威锐科化工有限公司;氯金酸和双酚A购自上海阿拉丁试剂公司;其他试剂均为分析纯,使用前未经提纯;磷酸缓冲溶液用磷酸二氢钾和磷酸氢二钾配置,以0.1 M不同pH的磷酸缓冲溶液作为支持电解质;所有水溶液均用超纯水配置;CHI600D型电化学工作站(上海辰华仪器公司);实验采用三电极工作体系:玻碳电极(3 mm)为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极;ZEISS Ultra 55场发射扫描电子显微镜(德国Carl Zeiss);BRUKER D8 ADVANCE衍射仪(德国Bruker)。

1.2 graphene-AuNPs 纳米材料的制备

将石墨烯纳米片(20 mg)于无水乙醇中超声分散后,加入9.4 μ M的氯金酸混合,最终溶液体积为40 mL(乙醇:水为2:1),磁力搅拌12 h以上,得到纳米复合前驱物。加热到80 $^{\circ}$ C,加入1%柠檬酸钠,反应30 min。4500转离心,洗涤,干燥。

1.3 graphene-AuNPs 修饰玻碳电极的制备

将纳米复合材料(0.5 mg/mL)于N,N-二甲基甲酰胺中超声分散。滴涂于处理好的玻碳电极表面,制备graphene-AuNPs/GCE。

2 结果与讨论

2.1 graphene-AuNPs 复合材料表征

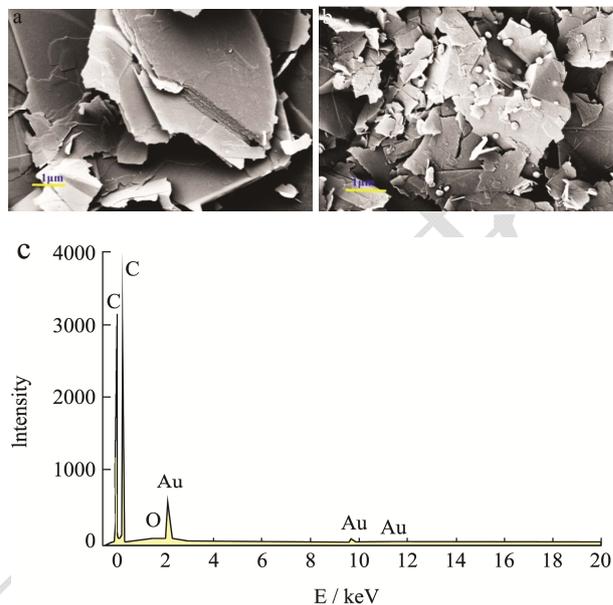


图1 石墨烯纳米片修饰上金纳米的SEM图及EDS能谱图

Fig.1 SEM image of graphene before and after modification with gold composites and EDS spectrum of graphene-AuNP composites

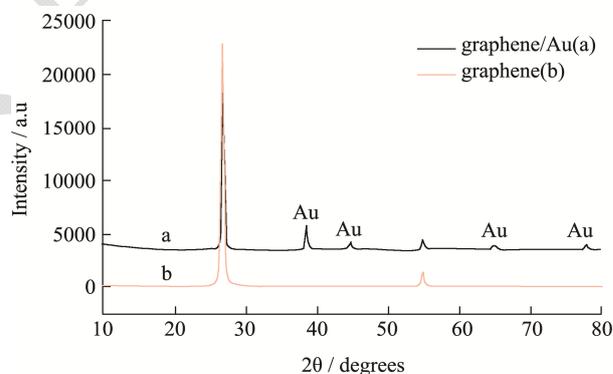


图2 Graphene-AuNPs和Graphene的X-射线衍射图

Fig.2 XRD pattern of graphene-AuNP composites

采用扫描电子显微镜对石墨烯纳米片和 graphene-AuNPs 纳米复合材料进行表征,结果如图1所示。从图1a中可以观察到,该石墨烯材料呈多层片状结构;经柠檬酸钠还原之后,如图1b中所示,在石墨烯表面均匀地分布着球形纳米颗粒,颗粒尺寸在50~200 nm之间,离心后复合材料为均一的黑色固体。证明金纳米颗粒还原后沉积在石墨烯表面并非通过重力作用沉降的,而是通过阳离子- π 作用力牢固结合到石墨烯上,因为简单的重力沉降会出现纳米颗粒团聚和堆积现象,且离心后红色的金纳米颗粒容易自动脱离石墨烯表面,除了黑色沉淀外,会有红色的共沉淀物。所以 SEM

及固体性状结果表明,通过阳离子- π 作用,金离子可以和石墨烯表面的 π 键牢固结合,简单的方式便可以制备石墨烯-金的纳米复合材料。图1c为改复合材料对应的EDS能谱图,结果显示,除了碳元素和微量的氧元素外,金元素以很大的质量比例存在,可以进一步证明复合材料表面有金元素产生。

为了进一步验证 graphene-AuNPs 复合材料,我们采用 XRD 技术对该材料进行表征,结果如图2所示。在原本石墨烯的衍射吸收基础上,在 $2\theta=38.8^\circ$ 、 $2\theta=44.2^\circ$ 、 $2\theta=64.5^\circ$ 和 $2\theta=77.5^\circ$ 处还分别出现了金粒子的特征衍射峰,且衍射吸收明显,说明复合材料中有金纳米粒子的产生,其存在没有改变石墨烯的晶型结构,该结论与扫描电镜技术及 EDS 能谱结果一致。

2.2 不同修饰电极的表征

2.2.1 循环伏安法和交流阻抗谱表征

$K_3[Fe(CN)_6]$ 和 $K_4[Fe(CN)_6]$ 是一对可逆的氧化还原电对,其电化学响应特性可求得电极的有效面积,判断电极响应是否正常,表征电极表面修饰膜,及在电化学交流阻抗技术中用作氧化还原探针等,而被广泛的应用在电化学传感器中。

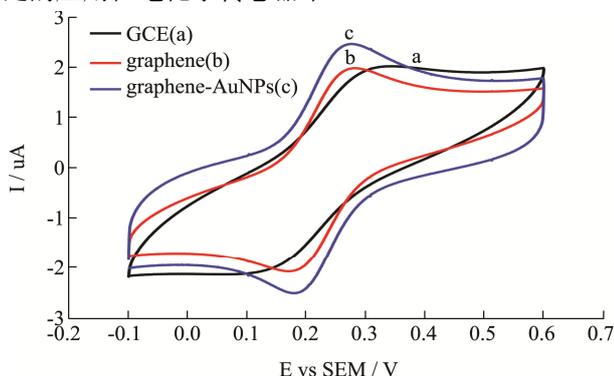


图3 不同电极的循环伏安谱图

Fig.3 CV curves of different electrodes

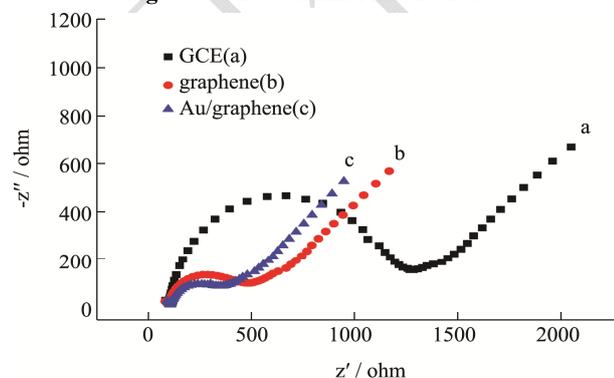


图4 不同电极的阻抗谱图

Fig.4 Nyquist plots of different electrodes

采用循环伏安法(CV)于 $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 溶液中表征不同电极的电化学行为,结果如图3所示。在 0.1

mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 和 0.1 M KCl 的支持电解质溶液中,裸玻电极(a)的氧化还原峰电压降(ΔE_p)为 170 mV。修饰上石墨烯之后, graphene/GCE 电极(b)的峰电流(ΔI_p)增大,电位差减小到 80 mV,说明 graphene/GCE 电极的电催化活性比裸玻电极有明显的增强,所以 $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 在电极上传递电子的能力提高。当电极修饰上 graphene-AuNPs 复合材料之后,在 CV 测试上表现为有更强的峰电流响应,原因可能是石墨烯在金纳米的偕同作用下,比表面积提高,从而增强了电极与底物之间的电子传递速度,最终使该复合材料修饰的电极具备更强的电催化活性。

电化学交流阻抗法(EIS)是一种以小幅度正弦波电位(或电流)为扰动信号的电化学测量方法,是一种常见的获取电极过程动力学信息及电极界面结构的电化学测试手段。采用交流阻抗法表征不同修饰电极的结果如图4所示,在高频区部分,裸电极的 Nyquist 图谱上表现为一个较大的半圆,说明电极表面电阻较大,电子传递受阻。修饰石墨烯后,电极表面的界面阻抗明显变小。其中修饰了 graphene-AuNPs 的电极表面阻抗值最小,说明石墨烯纳米材料能提高 $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 在电极表面的电子转移速率,而且金纳米粒子在石墨烯表面由于具备电催化性能,所以能进一步降低电子传递的阻力。此外,对比两种修饰电极的响应结果,也能证明金纳米粒子已成功修饰到石墨烯材料表面。

2.2.2 电极有效表面积和速率常数 k_s

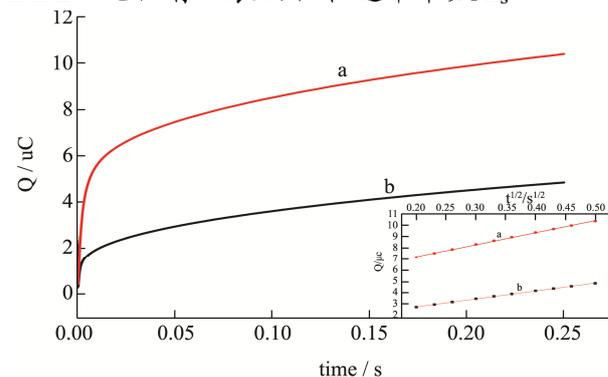


图5 GCE和graphene-AuNPs/GCE的Q-t曲线

Fig.5 Plot of Q-t curves of GCE and graphene-AuNPs/GCE

注:插图表示对应的 $Q-t^{1/2}$ 的线性拟合

GCE 和 graphene-AuNPs/GCE 电极有效表面积的计算,是以 0.1 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 作为标准物质,通过计时库仑实验,拟合电容与时间算数平方根($Q-t^{1/2}$)线性关系得到斜率,再根据下面的 Anson 公式计算得到:

$$Q(t) = \frac{2nFAcD^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + Q_{ads}$$

上式中, D 为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的扩散系数, $D=7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, Q_{dl} 为双层电荷, Q_{ads} 为法拉第电荷, $n=1$, $c=0.1 \text{ mM}$ 。

通过 Q 与 $t^{1/2}$ 做线性拟合, 得到 GCE 和 graphene-AuNPs/GCE 的 $Q-t^{1/2}$ 斜率分别为 6.93×10^{-7} 和 1.07×10^{-6} , 有效表面积 A 分别为 0.231 cm^2 和 0.357 cm^2 , 电极有效表面积增强 1.54 倍。结果表明, 裸玻碳电极修饰上 graphene-AuNPs 纳米复合材料之后, 该纳米复合材料能有效提高玻碳电极的比表面积, 即从循环伏安的结果显示为, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 在电极表面上氧化还原峰电压降变小。因此 graphene-AuNPs/GCE 电极能提高氧化还原物质与电极表面间电子传递速率。

2.2.3 溶液 pH 对双酚 A 电化学行为的影响

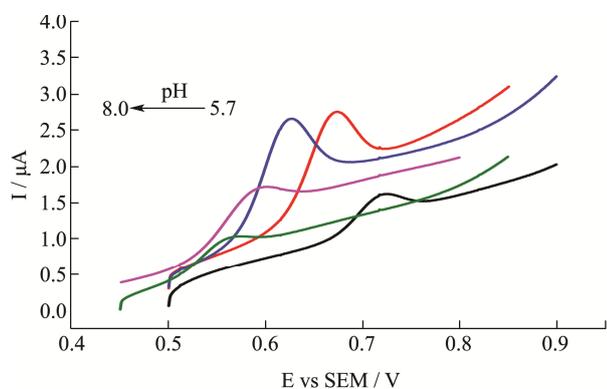


图6 不同pH值下BPA在graphene-AuNPs/GCE电极上的线性伏安曲线

Fig.6 CV curves of 11.4 $\mu\text{g/mL}$ BPA with the graphene-AuNPs/GCE electrode at different pH values

为了研究不同 pH 对双酚 A 氧化电位的影响, 在 pH 5.7~8.0 的磷酸缓冲溶液条件下, 采用线性伏安法测试 BPA 的氧化峰电位值(E_{pa})随 pH 的变化情况, 结果如图 6 所示。从结果可以看出, 随着 pH 值的变大, 双酚 A 的氧化电位不断负移, 这不仅说明在碱性条件下双酚 A 越容易被氧化, 而且进一步说明了双酚 A 的氧化过程有氢离子的参与。而且氢离子浓度越低, 双酚 A 催还氧化越容易, 说明双酚 A 氧化过程是脱氢的过程。所以在偏碱性条件下, 在较低的电压条件修饰电极便能将双酚 A 催化氧化形成醌。

2.2.4 扫描速度的影响

研究不同扫描速度下, BPA 的循环伏安曲线变化情况, 结果如图 7 所示。从图中可以观察到, 双酚 A 的氧化峰电流值随着扫描速度的增加不断增大。将峰电流值对扫描速度做线性拟合, 结果如插图, 发现双酚 A 在 10~300 mV/s 的扫描速度范围内, 其氧化峰电流值与扫描速度呈线性关系。由此可知, BPA 在 graphene-AuNPs/GCE 电极上的电化学氧化过程是吸附控制过程。

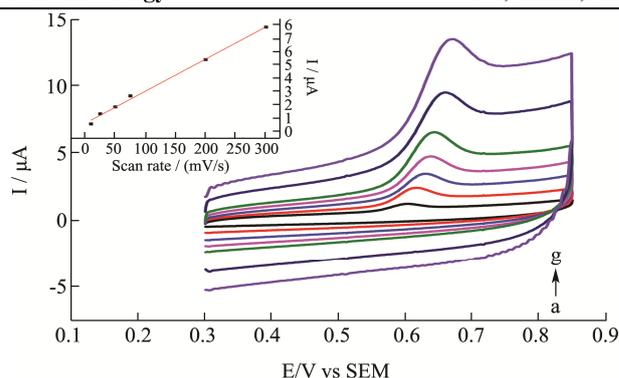


图7 不同扫描速度下BPA的循环伏安图

Fig. 7 CVs of the graphene-AuNPs/GCE electrode at different scan rates

注: 插图为峰电流和扫描速度的关系。

2.3 双酚 A 在不同修饰电极上的电化学行为

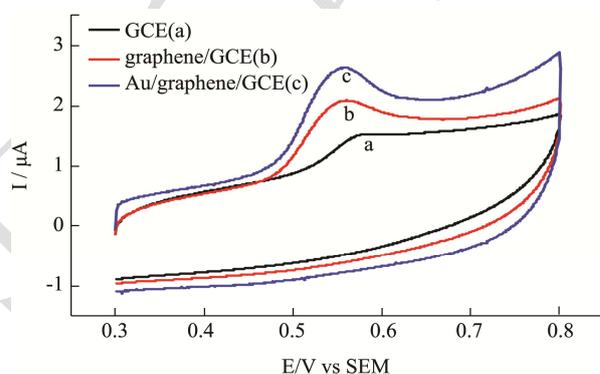


图8 BPA 在不同电极的循环伏安曲线

Fig. 8 CVs of BPA with different electrodes

图8为BPA在三个不同电极 GCE, graphene/GCE, graphene-AuNPs/GCE 的循环伏安曲线。在扫描电位 0.3~0.8 V, 扫描速度 50 mV/s 的条件下, 在 0.1 M PBS 含 2.28 $\mu\text{g/mL}$ BPA 的介质中进行循环伏安测试。由图结果可知, 在相同浓度的双酚 A 介质中, 裸玻电极上双酚 A 的氧化峰电流响应最小。而当电极修饰上石墨烯之后, BPA 的响应电流明显变大, 为裸玻电极的 3 倍。其中 graphene-AuNPs/GCE 电极上的电流响应最大, 约是 GCE 电极的 6.3 倍和 graphene/GCE 的 2.5 倍。且修饰了纳米材料的电极, BPA 的氧化电位都出现了负移, 说明双酚 A 在这两类电极上更容易被氧化, 修饰了纳米材料的传感器灵敏度更强, 具有强的抗污染能力。这三个电极的制备工艺、方法及实验条件相同, 表明电极的性能与纳米修饰物的类型有很大的关系, 尤其灵敏度与检测限密切相关。从实验结果可以看出, 金纳米可以明显提高电极的催化性能, 石墨烯由于含有 $\pi-\pi$ 共轭结构, 对含有共轭结构的双酚 A 有良好的非共价吸附作用, 从而明显的提高了 BPA 在电极上的富集能力和氧化活性。

2.4 双酚 A 的测定

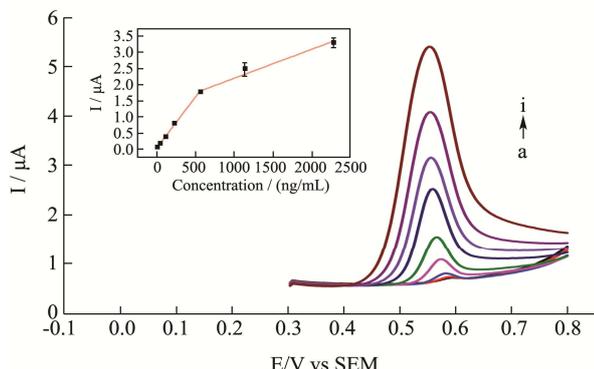


图9 不同浓度 BPA 标准液的差示脉冲伏安曲线

Fig.9 DPVs of graphene-AuNPs/GCE with various concentrations of BPA

注：插图表示峰电流与 BPA 浓度的关系图。

表 1 为本实验方案结果与其他方法的对比

Table 1 Performance comparison of the proposed biosensor for BPA detection with other sensors

Electrochemical Biosensor	Linear range / (ng/mL)	Detection Limit/(ng/mL)	references
Graphene-AuNPs/GCE	5.7~2280.0	1.9	This work
Tyrosinase-rGO-Cn/ITO	2.3~11400.0	0.2	[13]
ERGO-AuNPs/ GCE	6.8~23.0	2.3	[14]
rGO-Fc-NH ₂ /AuNPs/GCE	1.1~2280.0	0.5	[15]
SiO ₂ /rGO-AuNPs/GCE	6.8~273.6	1.1	[16]

我们采用开路搅拌富集的实验方案，对一系列浓度的双酚 A 标准溶液进行差示脉冲伏安扫描测试，建立基于 graphene-AuNPs/GCE 检测双酚 A 的线性方

程，其结果如图 9 所示。随着双酚 A 浓度的增加，其对应的峰电流强度也逐渐增强，当浓度超过 228 ng/mL 时，其 DPV 曲线严重变型而无法测定。通过拟合双酚 A 浓度与峰电流值的关系，得到 I_{pa} 与 BPA 浓度在 5.7~570 ng/mL 和 570~2280 ng/mL 间成线性，线性回归方程分别为：

$$I_{pa}=0.00325c+7.28\times 10^{-4}, \quad (R^2=0.992)$$

$$I_{pa}=9.136\times 10^{-4}c+1.256, \quad (R^2=0.983)$$

最低检测限为：1.9 ng/mL(S/N=3)。

该检测结果表明，采用复合材料修饰电极制备的电化学传感器，具有良好的灵敏度和宽的线性检测范围。与其他电化学检测双酚 A 的方法对比，本实验所得到的线性范围和最低检测限(LOD)与部分先前的报道结果相当，方法结果对比如表 1 所示。虽然不能达到更低的检测限，但是也已符合国家对于检测双酚 A 残留的浓度要求。此外，在制备工艺上，我们寻求更为简便的制备纳米复合材料的方法，通过非共价阳离子-π 键作用自组装得到中间体 graphene-Au³⁺，目前该方法很少用于石墨烯纳米材料上，多数选用氧化石墨烯或者还原氧化石墨烯，因为是该作用力在单纯的碳原子和离子间作用力弱，一般需要通过氧原子、氮原子等增强结合效果。在本次研究中，我们通过改进非共价作用时间及调节溶液介质条件，得到较为稳定的中间体，成功制备了 graphene-AuNPs 纳米复合材料，经离心分离可得到均一的黑色产物。在制备工艺上具有一定的研究价值和参考意义。

2.5 实际样品的检测

表2 加标回收检测水样中BPA的实验结果

Table 2 Determination of BPA in water samples

水样	理论浓度 / (ng/mL, n=3)	ES检测浓度 / (ng/mL)	回收率/100%	理论浓度 (ng/mL, n=3)	HPLC检测浓度 / (ng/mL, n=3)	回收率/100%
饮用水	11.40	12.72±0.31	115.54	57.00	NF	-
	57.00	49.81±4.91	87.37	114.00	114.97±1.06	100.85
	114.00	115.22±6.70	101.07	228.00	244.15±1.08	107.08
水龙头水	11.40	9.00±0.23	78.91	57.00	NF	-
	57.00	58.30±0.65	102.28	114.00	113.31±1.12	99.40
	114.00	111.14±0.75	97.49	228.00	245.10±1.74	107.50
雨水	11.40	10.37±0.15	91.00	57.00	NF	-
	57.00	57.60±1.14	101.04	114.00	114.47±1.39	100.41
	114.00	112.66±2.52	98.82	228.00	246.04±0.76	107.91

为了探究 graphene-AuNPs/GCE 电化学传感器在实际样品分析中的检测效果，本实验选用水体加样回收的方法进行检测。同时为了检验方法的可靠性，选用高效液相色谱进行方法准确性对比。结果如表 2 所

示，液相色谱对三种水体原样进行检测，没有出现双酚 A 的吸收峰，结果为阴性。利用所建立的 graphene-AuNPs/GCE 电化学传感器对加样回收的水样中双酚 A 含量进行测试，其回收率在 78.91~115.54%之间，

标准偏差均小于 7%。表明所建立的检测方法对实际样品中双酚 A 具有检测能力, 且与高效液相检测结果偏差不大。从两个对比结果来看, 虽然 HPLC 具备检测水样中双酚 A 的能力, 但是从 HPLC 的检测结果可以看出, 其检测限有一定的限制, 且样品前处理麻烦, 不具备实时检测的优势。所以与本方法相比, 本方法建立的传感器更具备优势。

3 结论

本研究中, 通过阳离子- π 作用能成功制备 graphene-AuNPs 纳米复合材料。利用该复合材料修饰玻碳电极制备 graphene-AuNPs/GCE 电化学传感器, 建立检测水样中双酚 A 的电化学分析方法。与已报道的双酚 A 电分析方法相比, 该传感器具备纳米材料制备方法新颖, 稳定性强, 重现性好, 制备工艺简便等优点。其线性范围为 5.7~570 ng/mL 和 570~2280 ng/mL, 对双酚 A 的检测范围宽, 最低检测限为 1.9 ng/mL(S/N=3), 能达到痕量双酚 A 的检测要求。传感器在水体样品中检测双酚 A 的回收率在 78.91~115.54%之间。表明所建立的电化学传感器检测方法能应用于环境监控, 检测水体中双酚 A 的含量。

参考文献

- [1] Vom Saal F S, Cooke P S, Buchanan D L, et al. A physiologically based approach to the study of bisphenol A and other estrogenic chemicals on the size of reproductive organs, daily sperm production, and behavior [J]. *Toxicology and Industrial Health*, 1998, 14(1-2): 239-260
- [2] Jahan S, Ain Q U, Ullah H. Therapeutic effects of quercetin against bisphenol A induced testicular damage in male Sprague Dawley rats [J]. *Systems Biology in Reproductive Medicine*, 2016, 62(2): 114-124
- [3] Sambe H, Hoshina K, Hosoya K, et al. Simultaneous determination of bisphenol A and its halogenated derivatives in river water by combination of isotope imprinting and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr A*, 2006, 1134(1-2): 16-23
- [4] Rowell C, Kuiper N, Preud'homme H. Is container type the biggest predictor of trace element and BPA leaching from drinking water bottles? [J]. *Food Chem.*, 2016, 202: 88-93
- [5] Niu X, Yang W, Wang G, et al. A novel electrochemical sensor of bisphenol A based on stacked graphene nanofibers/gold nanoparticles composite modified glassy carbon electrode [J]. *Electrochim Acta*, 2013, 98: 167-175
- [6] Najafi M, Khalilzadeh M A, Karimi-Maleh H. A new strategy for determination of bisphenol A in the presence of Sudan I using a ZnO/CNTs/ionic liquid paste electrode in food samples [J]. *Food Chem.*, 2014, 158(158): 125-131
- [7] 方燕,马琳琳,陕多亮,等.石墨烯-金纳米粒子复合膜修饰电极的制备及对双酚 A 的测定[J].*高等学校化学学报*,2015, 36(8):1491-1497
- [8] Liu E, Zhang X. Electrochemical sensor for endocrine disruptor bisphenol A based on a glassy carbon electrode modified with silica and nanocomposite prepared from reduced graphene oxide and gold nanoparticles [J]. *Anal. Methods*, 2014, 6(21): 8604-8612
- [9] 张进,徐岚,王亚琼,等.基于分子印迹电聚合膜的双酚 A 电化学传感器[J].*分析化学研究简报*,2009,37(7):1041-1044
- [10] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications [J]. *Chemical reviews*, 2012, 112(11): 6156-6214
- [11] ZHANG Jin, XU Lan, WANG Ya-Qiong, et al. Electrochemical sensor for bisphenol a based on molecular imprinting technique and electropolymerization membrane [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 37(7): 1041-1044
- [12] Granatier J, Lazar P, Prucek R, et al. Interaction of graphene and arenes with noble metals [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(26): 14151-14162
- [13] Vinodgopal K, Neppolian B, Lightcap I V, et al. Sonolytic design of graphene-Au nanocomposites. Simultaneous and sequential reduction of graphene oxide and Au (III) [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(13): 1987-1993
- [14] Reza K K, Ali M A, Srivastava S, et al. Tyrosinase conjugated reduced graphene oxide based biointerface for bisphenol A sensor [J]. *Biosensors & bioelectronics*, 2015, 74: 644-651
- [15] Pan D, Gu Y, Lan H, et al. Functional graphene-gold nano-composite fabricated electrochemical biosensor for direct and rapid detection of bisphenol A [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2015, 853(1): 297-302
- [16] Huang N, Liu M, Li H, et al. Synergetic signal amplification based on electrochemical reduced graphene oxide-ferrocene

- derivative hybrid and gold nanoparticles as an ultra-sensitive detection platform for bisphenol A [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2015, 853: 249-257
- [16] Liu E, Zhang X. Electrochemical sensor for endocrine disruptor bisphenol A based on a glassy carbon electrode modified with silica and nanocomposite prepared from reduced graphene oxide and gold nanoparticles [J]. *Anal. Methods*, 2014, 6(21): 8604-8612

现代食品科技