

三维多孔碳纳米材料用于烟用纸张中五氯苯酚的测定方法研究

朱翔¹, 汪宣¹, 徐继俊¹, 徐文君¹, 沈建敏¹, 蓝闽波², 赵红莉²

(1.上海烟草包装印刷有限公司 技术中心, 上海 200137; 2.华东理工大学, 上海 200237)

摘要: **目的** 建立烟用纸张中五氯苯酚(PCP)的快速电化学测定方法。**方法** 基于沸石咪唑酯骨架(ZIF)的ZIF-8、ZIF-67具有相同的晶胞参数和同构性,以ZIF-8@ZIF-67为模板制备三维纳米多孔碳(NGPC)。利用NGPC的高比表面积以及优异的电子传递效率构建的传感器(记作NGPC/SPCE)对PCP具有很好的响应。**结果** 在0.86 V的检测电位下,NGPC/SPCE具有较高的灵敏度($2.452 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)。传感器对PCP的检测具有良好的选择性。传感器对PCP检测具有较好的准确度和精密度。3个浓度梯度的回收率为95.7~98.6%;6次测试结果的相对标准偏差为2.07%。传感器对PCP的检测具有较好的长期稳定性。同一传感器连续检测25 d后,仍保持原先88.1%的响应。**结论** 文中构建的传感器适用于对烟用纸张中PCP的检测,并能获得理想的检测结果。

关键词: 烟用纸张; 三维多孔碳纳米材料; 电化学传感器; 五氯苯酚; 检测/监测

中图分类号: TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)03-0224-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.03.028

Determination of Pentachlorophenol in Cigarette Paper Using Three-dimensional Porous Carbon Nanomaterials

ZHU Xiang¹, WANG Xuan¹, XU Ji-jun¹, XU Wen-jun¹, SHEN Jian-min¹, LAN Min-bo², ZHAO Hong-li²

(1. Technical Center of Shanghai Tobacco Packaging Printing Co., Ltd., Shanghai 200137, China;

2. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a rapid electrochemical determination method of pentachlorophenol (PCP) in cigarette paper. Based on the same unit cell parameters and isomorphism of ZIF-8 and ZIF-67, the three-dimensional nanoporous carbon (NGPC) was prepared with ZIF-8@ZIF-67 as a template. Considering the advantage of the large specific surface area and high electron transfer efficiency of NGPC, the constructed sensor (named NGPC/SPCE) had a good response to PCP. At the detection potential of 0.86 V, the sensor had a high sensitivity ($2.452 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) with good selectivity. Besides, the sensor possessed good accuracy and precision for detection of PCP. The recovery results of the three concentration gradients were between 95.7%-98.6%. Additionally, the relative standard deviation of the six consecutive test results was 2.07%. The sensor had good long-term stability for detection of PCP. After 25 days of continuous detection, the sensor can still maintain 88.1% of the initial sensitivity. Thus, the sensor developed in the work is suitable for detection of PCP in cigarette paper with a satisfactory result.

KEY WORDS: cigarette paper; three-dimensional porous carbon nanomaterials; electrochemical sensor, pentachlorophenol; determination/monitoring

收稿日期: 2022-06-20

基金项目: 上海烟草集团有限责任公司科技项目(K2017-001); 上海烟草包装印刷有限公司科技项目(K2021-006)

作者简介: 朱翔(1989—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为烟草包装材料质量安全、纳米材料合成制备及应用。

五氯苯酚 (PCP) 被列为新型持久性污染物, 它不仅具有长期残留性、生物蓄积性和生物毒性, 对环境也具有破坏性^[1], 因此, 众多国家对 PCP 的使用做出了严格限制^[2]。(EU) 2021/277 规定 PCP 及其盐和酯类在物质、混合物或成品中含量不高于 5 mg/kg; 中国生态纺织标准和国际生态纺织协会的 oeko-tex 标准 100 附录 4 均对纺织品中的 PCP 残留量规定了不得超过 0.5 mg/kg (婴幼儿用品不得超过 0.05 mg/kg) 的限制; 国际生态纺织协会的 oeko-tex 标准 100 附录 6 对纺织品中的 PCP 残留量规定了不得超过 0.25 mg/kg (婴幼儿用品不得超过 0.05 mg/kg) 的限制。除国家标准外, 不同行业对 PCP 的使用也有严格的管控要求。烟草行业规定, 内衬纸等纸张中 PCP 含量不得高于 0.15 mg/kg; 家具行业对可接触的实木部件中 PCP 的限制不得高于 5 mg/kg, 婴童家具中的纺织品、皮革的 PCP 在限制不得高于 0.05 mg/kg, 在其他家具中不得高于 0.5 mg/kg; 纺织品行业规定纺织品中的 PCP 残留量规定了不得超过 0.5 mg/kg (婴幼儿用品不得超过 0.05 mg/kg) 的限制。

相较于光学、免疫学、色谱法等, 电化学法具有分析快速 (几秒~几分钟)、简单, 易于小型化 (如已经商业化的家用血糖测试仪), 成本低廉, 适用在各种环境下的现场分析检测等特点。然而, 五氯苯酚直接用于电化学检测也有一定的缺陷, 比如灵敏度较低、检测限较高等, 因此, 需要引入新的技术提高电化学检测的性能^[3-6]。朱翔等^[7]利用还原石墨烯 (rGO) 修饰的丝网印刷碳电极 (SPCE) 对 PCP 进行检测。该研究中 rGO 的合成方法较为简单, 且不引入其他贵金属材料, 检测成本较低, 但 rGO 的催化性能有限, 造成传感器的灵敏度较低 (仅为 $0.933\ 6\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), 需要寻找更高效的催化材料对 PCP 进行检测; 封亚辉等^[8]利用二氧化锰 (MnO_2) 纳米棒对五氯苯酚进行催化性能研究, 该材料利用 Mn^{4+} 作为催化中心, 因此具有较高的催化活性。然而, 该研究需要在 pH=7 的 Tris-HCl 缓冲溶液中进行, 对实际样品的检测具有一定的局限性。邓文明等^[9]利用超薄氮化碳构建了 PCP 高灵敏的电化学传感器, 该传感器具有较宽的线性范围 ($3.1\times 10^{-7}\sim 1.1\times 10^{-4}\text{ mol/L}$) 以及较低的检出限 (100 nmol/L)。然而超薄氮化碳的制备过程耗时长、操作复杂, 不仅材料的剥离时间耗时 4 h, 不同的剥离时间和剥离环境还对材料的形貌和性能都有较大影响, 因此, 需要寻找更高效的催化材料、更简便的材料制备过程、更普适的检测环境, 以满足复杂基质中 PCP 的高效、绿色检测。

多孔碳材料因其比表面积大、稳定性高、导电性能优异等特点受到众多领域的广泛应用^[10-14]。杨尚梅^[15]利用生物质碳/石墨烯复合多孔碳材料制备超级电容器, 由于该复合材料具有相对较高的石墨化程度、较少的结构缺陷以及三维孔状结构, 当电流密度为 0.5 A/g 时,

电容器的比电容达到了 180 F/g, 并表现出良好的电容行为。赵桂香等^[16]利用了氮硫共掺杂多孔碳制备高硫负载量的锂硫电池, 进而在一定程度上抑制了穿梭效应。当电流密度从 3 350 mA/g 恢复至 167.5 mA/g 时, 可逆容量达到首圈放电比容量的 80%, 几乎恢复至其初始值, 该材料作为电池正极材料时表现出了良好的循环稳定性和倍率性能。

多孔碳材料种类繁多, 对孔道结构的设计难易程度差别很大, 导致有些材料的合成步骤过于复杂。众所周知, 孔道的调控手段及其结构决定了合成后材料的性能, 因此, 需要利用材料活化、杂原子掺杂、缺陷工程 and 不同材料结构复合等手段对多孔碳纳米材料的孔隙、组成和电子结构等进行改性, 以达到满意的结果^[17-18]。其中, 沸石咪唑酯骨架 (ZIF) 由于具有孔可调性、热/化学稳定性等优点, 常作为多孔碳材料的制备前体物。其中, ZIF-8 虽然含氮量高、比表面积大、活性位点多, 但导电性能制约着它在电化学中的应用。经研究者发现, 与 ZIF-8 同构的 ZIF-67, 由于材料内钴离子的催化作用可改善材料的导电性能, 但与 ZIF-8 材料相比缺失了高含氮量和大比表面积。文中结合上述 2 种材料优势, 设计制备了 ZIF-8@ZIF-67 双基碳材料, 不仅保留了 ZIF-8 材料高的含氮量和丰富的活性位点, 另一方面通过 ZIF-67 材料的高度石墨化, 增强复合材料的导电性能。通过经进一步煅烧和酸处理得到三维氮掺杂多孔纳米碳材料 NGPC, 将 NGPC 材料修饰到 SPCE 上, 构建用于检测 PCP 的 NGPC/SPCE 电极, 评价其检测性能并应用于卷烟包装纸中 PCP 的检测。该方法具有准确度高、灵敏度高、选择性好等优点, 有望应用于缺乏专业仪器的场地进行 PCP 的检测/监测^[19-20]。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 五氯苯酚 (PCP, 纯度为 97%, Sigma-Aldrich Co., USA), 由此样品配制不同浓度 PCP 溶液用于检测, 并于 4 °C 避光保存。二甲基咪唑 (MeIm)、硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、磷酸氢二钾 (K_2HPO_4)、氯化钾 (KCl)、铁氰化钾 ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)、亚铁氰化钾 ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), 国药集团化学试剂有限公司; 乙酸乙酯, 色谱纯, 上海星可高纯溶剂有限公司; 甲苯 (AR)、硫酸 (GR)、盐酸 (质量分数为 36%~38%)、甲醇 (AR), 上海泰坦科技股份有限公司; 1,2-二氯苯 (纯度为 99.5%), 上海安谱实验科技股份有限公司; 氯化锂 (LiCl)、硫酸铜 (CuSO_4)、硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 上海凌峰化学试剂有限公司; Nafion®117 溶液 (质量分数为 5%, 乙醇和水); 其他所用试剂均为分析纯, 未经进一步纯化; 所有实验用水

均为超纯水 (18.2 M Ω ·cm)。

主要仪器: 半自动丝网印刷机 (WY-400P, 上海网谊丝印油墨有限公司); 电化学工作站 (CHI1040B, 上海辰华仪器有限公司); 透射电子显微镜 (TEM, JEM-1400, JEOL); 能谱仪 (EDS, Falcon, EDAX); 拉曼光谱仪 (Raman, Magna-IR550, USA); 转靶 X 射线多晶衍射仪 (XRD, D/MAX-2550, Rigaku Co., Japan); X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB-250Xi, Thermo-Fisher, USA); 电子天平 (ML 204, Mettler Toledo); 离心机 (H1850R, 长沙湘仪离心仪器有限公司); 超纯水制备机 (上海和泰仪器有限公司); 数控超声波清洗器 (KQ-100DA, 昆山市超声仪器有限公司); 真空管式炉 (40 nm $\times$ 800 nm, 上海微炉行业有限公司); 真空干燥箱 (上海一恒科学仪器有限公司)。

1.2 电极修饰材料的制备

氮掺杂多孔碳 (NPC) 的制备过程: 称取 1.68 g 硝酸锌、3.7 g 二甲基咪唑溶于 80 mL 甲醇溶液中, 室温下机械搅拌 24 h, 甲醇清洗 3 遍后 80 $^{\circ}$ C 真空干燥; 在 N₂ 氛围下, 将干燥后的 ZIF-8 置于管式炉中, 以 5 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至 900 $^{\circ}$ C, 恒温煅烧 2 h, 自然冷却后得到 NPC (Zn-NPC); 取 30 mL 质量分数为 10% 的 HCl 与 Zn-NPC 反应 1 h 以除去残留的锌组分; 纯水洗涤 3 遍, 真空干燥后得到产物 NPC^[20]。

石墨化多孔碳 (GPC) 的制备过程: 分别称取 0.45 g 硝酸钴和 5.50 g 二甲基咪唑溶于 20 mL 和 3 mL 甲醇溶液中, 室温下机械搅拌 24 h; 甲醇清洗 3 遍后 80 $^{\circ}$ C 真空干燥; 在 N₂ 氛围下, 将上述制备的 ZIF-67 置于管式炉中, 以 5 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至 900 $^{\circ}$ C, 恒温煅烧 2 h, 自然冷却后得到 GPC (Co-GPC); 取 30 mL 质量分数为 0.5% 的硫酸与 Co-GPC 在 80 $^{\circ}$ C 下反应 24 h 以除去钴纳米粒子, 纯水洗涤 3 遍, 真空干燥后得到产物 GPC^[21]。

氮掺杂石墨化多孔碳 (NGPC) 的制备过程: 分别称取 1.60 g 硝酸锌、0.078 g 硝酸钴和 3.70 g 二甲基咪唑各溶于 40、40、80 mL 甲醇溶液中, 室温下搅拌 24 h, 之后用甲醇洗 3 遍, 80 $^{\circ}$ C 真空干燥后得到产物 ZIF-8@ZIF-67; 将 ZIF-8@ZIF-67 置于 N₂ 保护下的管式炉中, 以 5 $^{\circ}$ C/min 的升温速率烧至 900 $^{\circ}$ C, 并恒温 2 h, 自然冷却后得到掺杂锌、钴纳米粒子的 NPC (Zn, Co-NPC); 取 30 mL 质量分数为 0.5% 的硫酸与 Zn, Co-NPC 在 80 $^{\circ}$ C 下反应 24 h 以除去锌、钴纳米粒子, 纯水洗涤 3 遍, 真空干燥后得到产物 NGPC^[22]。

1.3 丝网印刷碳电极的制备

丝网印刷碳电极 (SPCE) 包括基板为 PET 板、导电银层、碳工作层和绝缘层。具体制备过程: 在 PET 基底上印刷导电银浆, 在 120 $^{\circ}$ C 烘箱内热固化 40 min; 印刷导电碳浆形成碳工作层, 在 71 $^{\circ}$ C 下热固化 30 min; 印刷绝缘油墨覆盖中间导电部分, 在

80 $^{\circ}$ C 下热固化 10 min。

1.4 修饰电极的制备

分别称取 2 mg 上述合成的 3 种材料 NPC、GPC、NGPC, 分散于体积比为 1:3 的乙醇-水溶液中, 得到 2 mg/mL 的混合均匀溶液, 取出 8 μ L 滴在活化过的丝网印刷碳电极上, 置于干燥器中干燥。然后在电极表面滴加 2 μ L 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液, 室温下进行干燥, 得到所需的修饰电极, 分别记作 NPC/SPCE、GPC/SPCE、NGPC/SPCE。

1.5 电化学检测

采用三电极系统进行电化学检测: 修饰电极为工作电极, 铂丝为对电极, 饱和的银/氯化银 (Ag/AgCl、3 mol/L KCl) 为参比电极。电化学交流阻抗 (EIS) 主要用于分析不同材料修饰的电极的导电性能; 循环伏安法 (CV) 主要用于电极对分析物的定性检测; 计时电流法 (I-t) 主要用于优化实验参数、定量检测以及对该电极进行抗干扰性、稳定性、重复性等测试。

1.6 烟用纸张样品的制备

将烟用纸张剪成约 0.5 cm $\times$ 0.5 cm 的碎片, 混合均匀, 置于干净的密封袋中待用。准确称取 1.0 g 待测试样, 加入 40 mL 甲醇, 超声提取 30 min; 静置 5 min, 移取适量萃取液于离心管中, 以 5 000 r/min 的速率离心 5 min; 移取 1 mL 上清液, 经 0.22 μ m 有机相滤膜过滤得检测样品液。

2 结果与讨论

2.1 材料的合成与表征

图 1 为所合成材料的 TEM 图, 图 1a—c 分别对应合成的 ZIF-8、ZIF-67、ZIF-8@ZIF-67 3 种材料。图 1 中表明, 3 种材料的形貌为大小均匀的菱形十二面体, 与文献报道一致^[23]。图 1d—f 为 3 种材料经煅烧并酸处理后的产物 NPC、GPC、NGPC, 表明煅烧后 3 种产物的形状未改变, 并形成了褶皱和多孔结构。这是因为高温煅烧和酸处理的过程导致有机配体的碳化和材料骨架的些微坍塌而形成褶皱; 此外, 对 ZIF 材料直接煅烧可形成多孔结构。

图 2a 为 NPC、GPC、NGPC 3 种材料的 XRD 图, 其衍射峰值与文献报道中的一致, 表明它们拥有相同的晶胞数^[24]。从 NPC 的谱图中发现在 2 θ 的值为 25 $^{\circ}$ 和 44 $^{\circ}$ 处有 2 个宽的衍射峰, 归属于纳米碳材料中的 (002)、(101) 衍射, 其中较弱的 (002) 衍射峰表明 NPC 的石墨结晶度较低^[25-26]。GPC、NGPC 在 (002) 的衍射峰值为 26 $^{\circ}$, 表明形成了更高的石墨化, 这是由于 2 种材料的反应前驱体中均存在钴离子, 经高温煅烧后形成结合碳前体的 Co 纳米颗粒, 诱发形成石墨化, 且 GPC 石墨化的程度大于 NGPC 的^[27]。

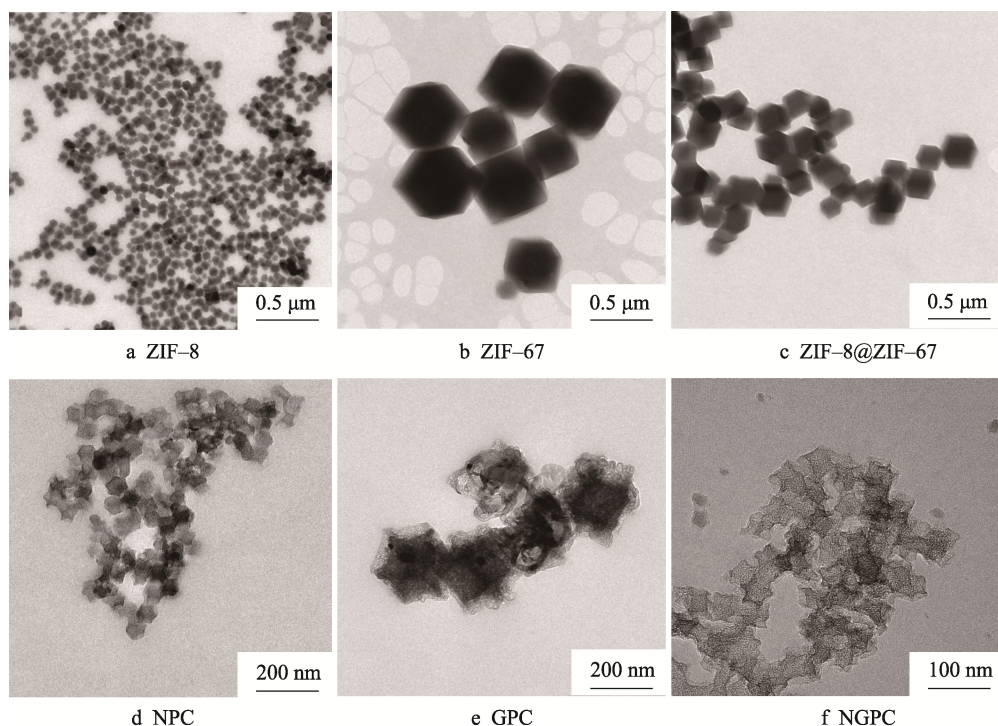


图 1 6 种材料的 TEM 表征图
Fig.1 TEM images of six materials

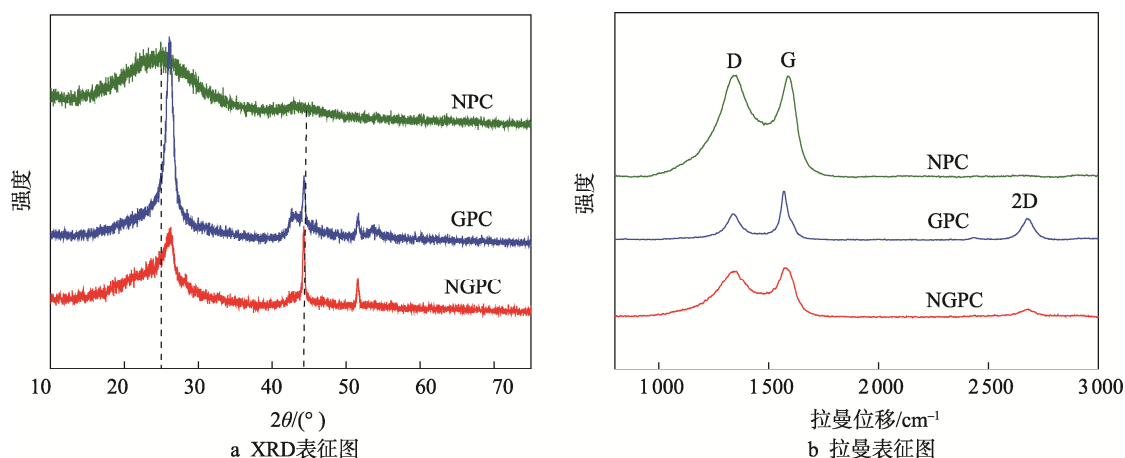


图 2 3 种材料的 XRD 表征图和 Raman 表征图
Fig.2 XRD patterns and Raman patterns of three materials

用拉曼光谱来研究碳材料的结构, 从图 2b 中可以看出 3 种材料均在 $1\ 350$ 、 $1\ 580$ 、 $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 左右出现了特征峰, 分别对应 D 峰、G 峰和 2D 峰^[28]。其中, D 的峰强度与碳材料中缺陷程度和无定型状态有关; G 的峰强度与碳材料中石墨烯的片层厚度有关; 2D 峰由石墨烯的区域边界声子震动产生, 其峰值随着材料中晶格缺陷程度的增加而减小^[27]。3 种材料均在 G 峰和 2D 峰位置出现肩峰, 表明它们存在石墨化结构; 此外, GPC、NGPC 在 2D 峰处肩峰明显, 表明具有较高的石墨化程度^[29], 且 GPC 的程度大于 NGPC 的; 而 NPC 由于材料中丰富的缺陷位点导致肩峰的衰减, 该峰值的降低是由其原因导致, 与 XRD 的结果一致。利用 I_D/I_G 的比值来进一步判断碳材料

的缺陷程度。NPC、GPC、NGPC 3 种材料的 I_D/I_G 比值分别为 1.95、0.98、1.5, 表明 NPC 拥有最多的活性缺陷位点。综上, 所合成的 NGPC 既具有丰富的活性位点, 又有良好的导电性能^[30]。

2.2 NGPC/SPCE 的电化学性能表征

CV 扫描技术以及 EIS 技术进行修饰电极的导电性表征。图 3a 是将 3 种修饰电极置于 5 mL 浓度为 5 mmol/L 的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (含 0.1 mol/L KCl) 溶液中, 进行循环伏安扫描 (电位窗口为 $-0.2 \sim 0.8\ \text{V}$, 扫速为 $50\ \text{mV/s}$)。图 3 中表明, NGPC/SPCE 电极的阳极和阴极电流最大, 该电流值越大, 表明电子传递速率越快, 电极的导电性能越好, 因此, NGPC/SPCE 修饰

电极的导电性最佳。这表明结合了2种材料优点的复合材料 NGPC 极大地增强了电极的导电性能。此外,3种电极 NPC/SPCE、GPC/SPCE、NGPC/SPCE 的电化学阻抗(EIS)结果见图3b。NPC/SPCE、GPC/SPCE 和 NGPC/SPCE 电极的 R_{ct} 分别为 121.2、315.2 和 85.99 Ω , 表明复合材料的导电性能最为优异,这是由于 NGPC 材料结合了 GPC 的高度石墨化特性以及 NPC/SPCE 的多活性缺陷位点,提高了导电性能,这一结论与它们在铁氰化钾溶液中的 CV 扫描结果一致。

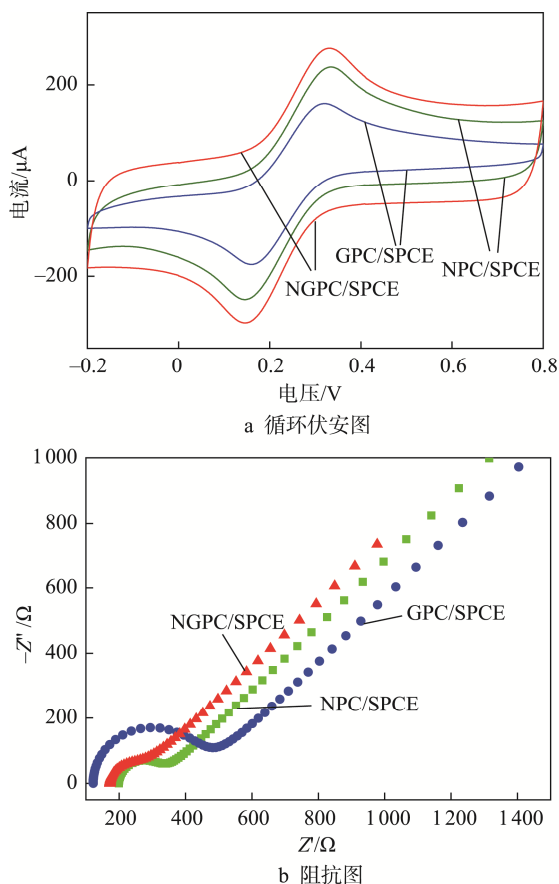


图3 3种传感器在浓度为5 mmol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液中的循环伏安和电化学阻抗
Fig.3 Cyclic voltammetry and electrochemical impedance plots of three sensors in 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ solution

2.3 PCP 的定性检测

使用 NGPC/SPCE 电极定性检测五氯苯酚。图4比较了 NGPC/SPCE 在有/无 PCP 时的循环伏安行为。图4中 0 V 左右的还原峰归属于丝网印刷碳电极典型的碳峰。当溶液中加入 4 mg/L 的 PCP 后,在 0.7~0.9 V 电位内出现一个明显的氧化峰,表明制备的复合电极 NGPC/SPCE 对 PCP 具有很好的响应,能对 PCP 进行检测。

2.4 条件优化及 PCP 的定量检测

在用 NGPC/SPCE 电极定量检测 PCP 前对电极的检测电位和缓冲溶液的 pH 值进行优化。

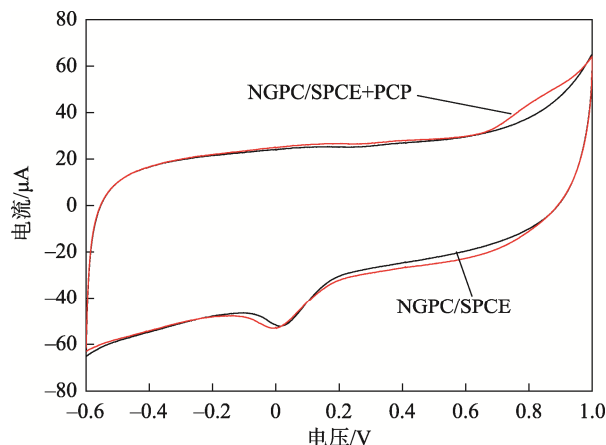


图4 NGPC/SPCE 在 0.1 mol/L 磷酸缓冲溶液 (pH 为 6.0) 中循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammogram of NGPC/SPCE in 0.1 mol/L phosphate buffer solution (pH=6.0)
注: 电位窗口为 -0.6~1.0 V; 扫速为 50 mV/s;
PCP 质量浓度为 4 mg/L。

首先,对 NGPC/SPCE 电极的检测电位进行优化。从图5的 PCP 氧化峰电位附近进行电位选择,在 0.70、0.74、0.78、0.82、0.86、0.90 V 6 种电位下利用 I-t 技术测定 PCP,结果见图5a。NGPC/SPCE 修饰电极对 PCP 的响应电流呈现先增大后减小的趋势,并在电位值为 0.86 V 时达到电位峰值,因此,PCP 的最优检测电位为 0.86 V。

接着,对缓冲溶液 PBS 的 pH 值进行优化。选取 4.0、6.0、7.0、8.0、10.0 的 5 种不同 pH 值浓度为 0.1 mol/L 的 PBS 缓冲溶液作为电解质溶液,使用 I-t 技术检测 PCP 的响应,得到结果见图5b。随着缓冲溶液 pH 值的逐渐增大,NGPC/SPCE 电极对 PCP 的响应电流表现出先增大后减小的趋势,并在 pH 值为 8.0 时达到最大值。其原因是此 pH 条件下,五氯苯酚部分以苯氧负离子的形式存在,部分以分子形式存在;材料中丰富的活性位点有助于吸附五氯苯酚分子;材料中大量的氮原子对苯氧负离子产生静电吸附作用,导致该材料表面有大量的五氯苯酚。综上所述,后续实验使用 0.86 V 作为检测电位,0.1 mol/L 的 PBS (pH 8.0) 溶液作为检测环境。

在最优的实验条件下,对五氯苯酚进行定量检测,在 0.1 mol/L PBS (pH 8.0) 中,连续加入不同质量浓度 PCP (0.2、0.4、0.7、1.0、1.6、2.2、4.2、6.2、9.2、12.2、16.2、22.2、30.2 mg/L) 所产生的计时电流响应(检测电位为 0.86 V vs. Ag/AgCl)的结果见图6a。随着五氯苯酚浓度的增大,该传感器产生的氧化电流随之增大,且响应时间小于 5 s。对五氯苯酚的浓度与其响应电流大小进行拟合(见图6b),标准曲线为 2 段线性,其中第 1 段范围为 2.2~30.2 mg/L,第 2 段范围为 0.2~2.2 mg/L,该传感器在此线性范围内的灵敏度为 $2.452 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$,对应的检测限为 0.010 mg/L ($S/N=3$)。

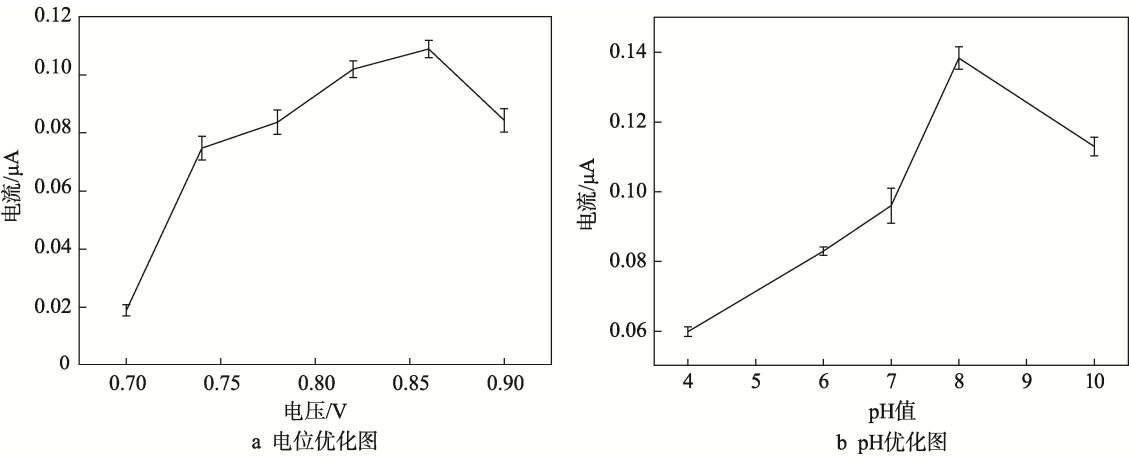


图 5 NGPC/SPCE 传感器的电位优化及 pH 优化图
Fig.5 Potential optimization and pH optimization of NGPC/SPCE sensors

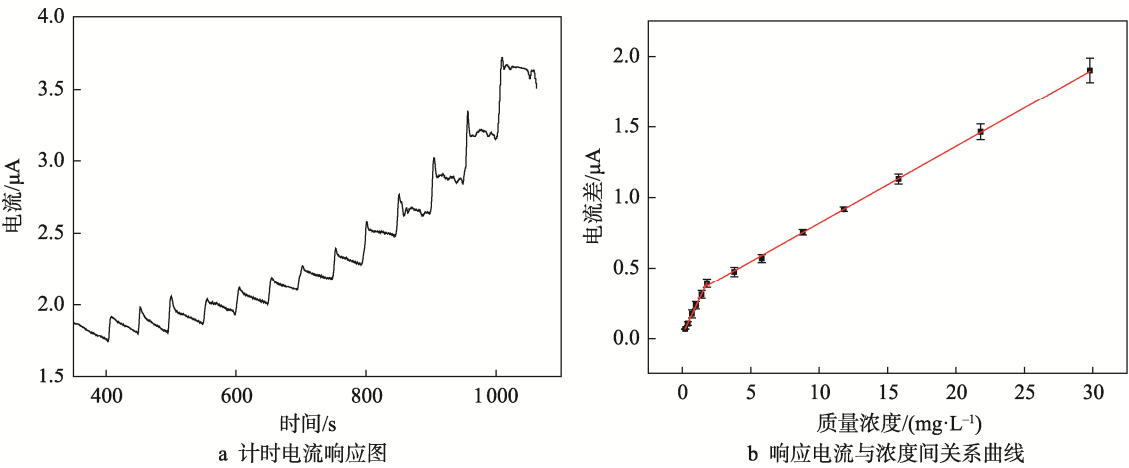


图 6 NGPC/SPCE 传感器的计时电流响应及响应电流与 PCP 之间的关系曲线
Fig.6 Chronoamperometric responses of NGPC/SPCE sensors and relationship between response current and PCP

如表 1 所示, 与其他一些 PCP 传感器相比, NGPC/SPCE 传感器比利用 rGO 构建的 PCP 传感器具有更高的灵敏度; NGPC/SPCE 传感器比利用 MnO_2 构建的传感器具有更低的检出限, 适合于样品中低残留的 PCP 检测; NGPC/SPCE 传感器比利用介孔二氧化硅复合材料构建的传感器具有更宽的线性范围, 满足不同浓度样品的检测。

结果表明 NGPC/SPCE 电极能够实现对五氯苯酚的良好检测, 原因在于: NGPC/SPCE 电极的多孔结构和丰富的活性位点, 具有富集作用, 可提高传感器响应电流大小; NGPC/SPCE 的电极性面积

大, 为五氯苯酚的氧化提供更大的反应界面; NGPC/SPCE 电极导电性能好, 有利于促进五氯苯酚与电极界面处的电子流动, 从而提高氧化反应的速率。

2.5 电极抗干扰性、重复性、稳定性评估

使用 200 mg/L 的 LiCl 和 CuSO_4 溶液, 1 mg/L 的 1,2-二氯苯溶液、乙酸乙酯、甲醇和甲苯进行干扰测试。结果见图 7, 加入其他干扰物质时, 电流并无明显变化, 说明这些干扰物质没有对五氯苯酚的检测产生干扰, 因此, 该电极具有较好的抗干扰能力。

表 1 不同传感器对 PCP 的检测性能比较
Tab.1 Comparison of analytical performance of various sensors for PCP sensing

传感器材料	灵敏度/ $(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	检出限/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	线性范围/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	参考文献
rGO	0.933 6	0.032	0.6~9.6	[7]
MnO_2		0.028	0.1~80	[8]
介孔二氧化硅复合材料		0.007	0.26~1.121	[31]
NGPC	2.452	0.010	2.2~30.2	文中

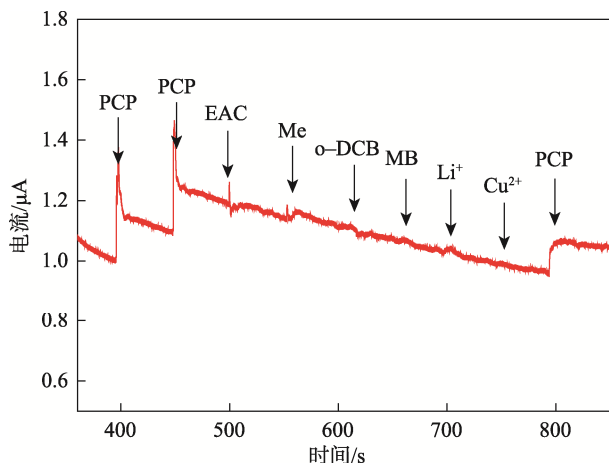


图7 NGPC/SPCE 对不同物质的 I-t 图
Fig.7 I-t plots of NGPC/SPCE for different substances

选取 6 根同一批次的 NGPC/SPCE 电极作为工作电极,连续加入 3 次质量浓度为 0.5 mg/L 的 PCP,得到对应的电流响应。由图 8 可知,这 6 根电极的响应电流大小差别不大,相对标准偏差为 2.07%,表明 NGPC/SPCE 电极材料拥有良好的重复性。

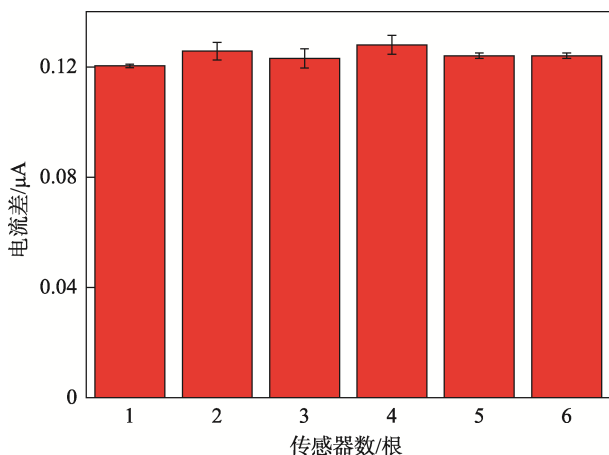


图8 6根 NGPC/SPCE 对 PCP
(0.5 mg/L) 的电流响应
Fig.8 Current response of six
NGPC/SPCEs to 0.5 mg/L PCP

使用计时电流技术,记录同一根 NGPC/SPCE 修饰电极每隔 2 d 对 PCP (0.5 mg/L) 进行测试的结果,见图 9。在 25 d 后,该电极对五氯苯酚的响应电流值仍保持在原先的 88.1%,表明该传感器具有良好的长期稳定性。

2.6 实际样品的加标回收实验

取包装提取液混合液 5 mL,向其中加入 0.2、0.4、0.6 mg/L 的 PCP 溶液,使用 I-t 技术记录 NGPC/SPCE 对 PCP 的响应电信号,所得回收率分别为 96.5%、95.7%和 98.6%,对应的相对标准偏差为 4.9%、3.1%和 6.4%。表 2 的结果表明该方法具有较高的准确度,能用于实际样品中对 PCP 的检测。

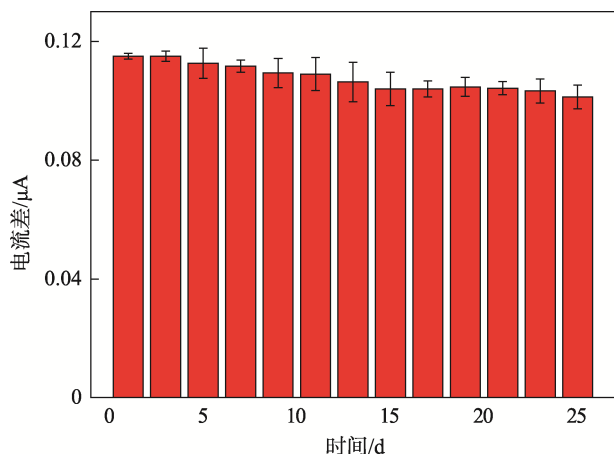


图9 NGPC/SPCE 在不同存储天数下对 PCP
(0.5 mg/L) 的电流响应
Fig.9 Current response of NGPC/SPCE for
0.5 mg/L PCP under different storage days

表2 NGPC/SPCE 在含有卷烟包装纸提取液中
对 PCP 检测的加标回收率

Tab.2 Spiked recovery of NGPC/SPCE for PCP determination in extracts containing cigarette wrappers

理论质量 浓度/(mg·L ⁻¹)	检测质量 浓度/(mg·L ⁻¹)	相对标准 偏差(n=3)/%	回收率/%
0.2	0.19	4.9	96.5
0.4	0.38	3.1	95.7
0.6	0.59	6.4	98.6

3 结语

文中通过一步法合成双金属 ZIF-8@ZIF-67,经过高温煅烧和酸处理将金属有机框架碳化多孔三维碳材料 NGPC,构建了用于测定五氯苯酚的电化学传感器 NGPC/SPCE。基于该复合材料 NGPC 的多孔结构、丰富的活性位点和良好的导电性能,NGPC/SPCE 电极实现了对五氯苯酚的高灵敏度检测;此外,它还具有良好的重复性、长期稳定性以及抗干扰能力。该传感器比 rGO 传感器具有更高的灵敏度;比利用 MnO₂ 构建的传感器具有更低的检出限,对于低浓度 PCP 检测具有较大优势;比利用介孔二氧化硅复合材料构建的传感器的线性范围宽,适用于不同产品中五氯苯酚的检测。

今后基于纳米技术的 PCP 传感器需要选择电子传递效率更高的材料,比如多孔材料、具有高选择性的生物基材料、多种复合材料等。同时,在设计传感器材料时应该更注重材料的绿色、环保、可循环属性,这不仅需要在减少材料合成过程中的溶剂使用量,还需使用绿色环保的原材料进行纳米材料的制备。此外,为提高传感器制备过程的自动化、精细化、个性化程度,可引入 3D 打印技术替代传统传感器的制备

过程,所制造的传感器批次间差异性将进一步降低,各部件的精密密度将更高,同时通过CAD、AI等软件设计的传感器可直接进行打印,过程更具多样性和选择性。

参考文献:

- [1] CAO Meng-hua, HOU Yao-zong, ZHANG E, et al. Ascorbic Acid Induced Activation of Persulfate for Pentachlorophenol Degradation[J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 200-205.
- [2] GON H D, BOLSCHER M V, VISSCHEDIJK A, et al. Emissions of Persistent Organic Pollutants and Eight Candidate POPs from UNECE Europe in 2000, 2010 and 2020 and the Emission Reduction Resulting from the Implementation of the UNECE POP Protocol[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(40): 9245-9261.
- [3] Somayeh T, Hadi B, Fariba G N, et al. Recent Developments in Polymer Nanocomposite-Based Electrochemical Sensors for Detecting Environmental Pollutants[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(3): 1112-1136.
- [4] KARIMI M H, KARIMI F, ALIZADEH M, et al. Electrochemical Sensors, a Bright Future in the Fabrication of Portable Kits in Analytical Systems[J]. *Chemical Record (New York, N Y)*, 2020, 20(7): 682-692.
- [5] ELHAM A, MASOUMEH G, SAEED S. Electrochemical Sensing Based on Carbon Nanoparticles: A Review[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 293(15): 183-209.
- [6] 马艺宁, 李洁. 柔性传感器技术及其在智能包装中的应用[J]. *包装工程*, 2022, 43(7): 225-232.
MA Yi-ning, LI Jie. Flexible Sensor Technology and Its Application in Intelligent Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(7): 225-232.
- [7] 朱翔, 陈惠兰, 汪宣, 等. 包装纸中五氯苯酚的快速检测[J]. *绿色包装*, 2019(2): 41-46.
ZHU Xiang, CHEN Hui-lan, WANG Xuan, et al. Rapid Determination of Pentachlorophenol in Packaging Paper[J]. *Green Packaging*, 2019(2): 41-46.
- [8] 封亚辉, 吴成媛, 查燕青, 等. MnO_2 纳米棒检测木制品中五氯苯酚[J]. *中国测试*, 2021, 47(12): 52-57.
FENG Ya-hui, WU Cheng-yuan, ZHA Yan-qing, et al. Detection of Pentachlorophenol in Wood Product Based on MnO_2 Nanomaterials[J]. *China Measurement & Testing Technology*, 2021, 47(12): 52-57.
- [9] 邓文明, 周鑫, 江吉周, 等. 超薄氮化碳的制备及电化学应用[J]. *武汉工程大学学报*, 2020, 42(3): 282-287.
DENG Wen-ming, ZHOU Xin, JIANG Ji-zhou, et al. Preparation and Electrochemical Application of Ultra-Thin Carbon Nitride[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2020, 42(3): 282-287.
- [10] 黄唯, 刘凤平, 黄秋萍, 等. 基于 ZIF-67 衍生的 C-N- Co_3O_4 多孔碳电化学传感器检测对乙酰氨基酚[J]. *分析试验室*, 2022, 41(3): 284-289.
HUANG Wei, LIU Feng-ping, HUANG Qiu-ping, et al. Electrochemical Sensor for the Determination of Acetaminophen Based on ZIF-67 Derived C-N- Co_3O_4 Porous Carbon[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2022, 41(3): 284-289.
- [11] MAÍSA A B, JOSÉ L D S, ACELINO C D S, et al. Electrochemical Sensors Based on Molecularly Imprinted Polymer on Nanostructured Carbon Materials: A review[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 840: 343-366.
- [12] LI X J, PING J F, YING Y B, et al. Recent Developments in Carbon Nanomaterial-Enabled Electrochemical Sensors for Nitrite Detection[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 113: 1-12.
- [13] 任腾飞, 朱竹军, 董鸿波, 等. 树脂包覆 ZIF-67 衍生物制备 Co-基氮掺杂多孔碳材料作为氧还原反应催化剂的研究[J]. *化学通报(印刷版)*, 2022, 85(7): 822-826.
REN Teng-fei, ZHU Zhu-jun, DONG Hong-bo, et al. Preparation of Nitrogen-Doped Co-Based Porous Carbon Materials with ZIF-67 Derivatives Coated Resin as ORR Catalysts[J]. *Chemistry*, 2022, 85(7): 822-826.
- [14] 何锡凤, 宋伟明, 张宏波, 等. 生物质多孔碳材料制备及电化学性能[J]. *齐齐哈尔大学学报(自然科学版)*, 2022, 38(3): 74-78.
HE Xi-feng, SONG Wei-ming, ZHANG Hong-bo, et al. Synthesis and Electrochemical Performance of Biomass Porous Carbon Materials[J]. *Journal of Qiqihar University (Natural Science Edition)*, 2022, 38(3): 74-78.
- [15] 杨尚梅. 生物质碳/石墨烯复合多孔碳材料制备及电化学性能研究[J]. *鲁东大学学报(自然科学版)*, 2022, 38(2): 187-192.
YANG Shang-mei. Preparation and Electrochemical Properties of Biomass-Based Carbon/Graphene Composite Porous Carbon Materials[J]. *Journal of Ludong University (Natural Science Edition)*, 2022, 38(2): 187-192.
- [16] 赵桂香, Wail Hafiz Zaki Ahmed, 朱福良. 氮硫共掺杂多孔碳材料的制备及其在锂硫电池中的应用[J]. *电化学*, 2021, 27(6): 614-623.
ZHAO Gui-xiang, AHMED W, ZHU Fu-liang. Nitro-

- gen-Sulfur Co-Doped Porous Carbon Preparation and Its Application in Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021, 27(6): 614-623.
- [17] 李奇, 秦天, 葛存旺. 碳纳米材料的功能化及其储能应用[J]. *南通大学学报(自然科学版)*, 2022, 21(2): 18-37.
- LI Qi, QIN Tian, GE Cun-wang. Preparation of Functionalized Carbon Nanomaterials and Their Energy Storage Applications[J]. *Journal of Nantong University (Natural Science Edition)*, 2022, 21(2): 18-37.
- [18] 朱胜, 盛建, 贾国栋, 等. 介孔碳纳米材料的制备与改性[J]. *无机化学学报*, 2022, 38(1): 1-13.
- ZHU Sheng, SHENG Jian, JIA Guo-dong, et al. Synthesis and Modification of Mesoporous Carbon Nanomaterials[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, 38(1): 1-13.
- [19] QU K Q, SUN Z, SHI C, et al. Dual-Acting Cellulose Nanocomposites Filled with Carbon Nanotubes and Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67)-Derived Polyhedral Porous Co_3O_4 for Symmetric Supercapacitors [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4: 670-683.
- [20] ZHANG Jin-tao, HU Han, LI Zhen, et al. Double-Shelled Nanocages with Cobalt Hydroxide Inner Shell and Layered Double Hydroxides Outer Shell as High-Efficiency Polysulfide Mediator for Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2016, 55(12): 3982-3986.
- [21] CHEN Yu-zhen, WANG Cheng-ming, WU Zhen-yu, et al. From Bimetallic Metal-Organic Framework to Porous Carbon: High Surface Area and Multicomponent Active Dopants for Excellent Electrocatalysis[J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2015, 27(34): 1502315.
- [22] BANERJEE R, PHAN A, WANG Bo, et al. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO_2 Capture[J]. *Science*, 2008, 319(5865): 939-943.
- [23] LOH G C, BAILLARGEAT D. Graphitization of Amorphous Carbon and Its Transformation Pathways[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(3): 033534.
- [24] JOSE M H R, RAUL P B, ALFREDO A E. An Overview of the Synthesis, Characterization, and Applications of Carbon Nanotubes[J]. *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, 2019, 5: 47-75.
- [25] FAN Jing-min, CHEN Jia-jia, ZHANG Qian, et al. An Amorphous Carbon Nitride Composite Derived from ZIF-8 as Anode Material for Sodium-Ion Batteries[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(11): 1856-1861.
- [26] CHEN Guang-da, XU Yang-yang, HUANG Lei, et al. Continuous Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Matrix for Boosting Oxygen Electrocatalysis in Rechargeable Zn-Air Batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 55(4): 183-189.
- [27] PETR L, RADIM M, MICHAL O. Spectroscopic Fingerprints of Graphitic, Pyrrolic, Pyridinic, and Chemisorbed Nitrogen in N-Doped Graphene[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(16): 10695-10702.
- [28] ZHAO Ju-jiao, QUAN Xie, CHEN Shuo, et al. Cobalt Nanoparticles Encapsulated in Porous Carbons Derived from Core-Shell ZIF67@ZIF₈ as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(34): 28685-28694.
- [29] CHANDRASEKARAN S, MURUGESAN S, RAJENDRA K R, et al. Co/Co-N@Nanoporous Carbon Derived from ZIF-67: A Highly Sensitive and Selective Electrochemical Dopamine Sensor[J]. *Electroanalysis*, 2018, 30(10): 2475-2482.
- [30] REN W C, SAITO R, GAO L B, et al. Edge Phonon State of Mono- and Few-Layer Graphene Nanoribbons Observed by Surface and Interference Co-Enhanced Raman Spectroscopy[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(3): 3-15.
- [31] MARÍLIA R D B, JOÃO P W, FRANCIELE D M M, et al. A High-Performance Electrochemical Sensor Based on a Mesoporous Silica/Titania Material and Cobalt(II) Phthalocyanine for Sensitive Pentachlorophenol Determination[J]. *Microchimica Acta*, 2022, 189(8): 269.

责任编辑: 曾钰婵