

基于Bi@BiOCl/MWNTs的光电化学传感器超灵敏地检测对乙酰氨基酚

卑佳丽, 沈睿, 俞湘婷, 郭旭, 姚勇, 王锦*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2022年7月12日; 录用日期: 2022年7月23日; 发布日期: 2022年8月5日

摘要

目的: 本研究通过水热法合成了均匀的Bi@BiOCl微球, 结合多壁碳纳米管(MWNTs), 制备了Bi@BiOCl/MWNTs材料, 将其应用于对乙酰氨基酚(AC)的特异性光电化学检测。Bi@BiOCl/MWNTs/GCE检测AC时有显著的光电流响应, 这主要是由于在可见光照下, Bi与BiOCl产生光生电子(e⁻)空穴(h⁺)对, 可以吸附更多的AC至电极表面并氧化, 增加的光电流; 而MWNTs具有较强的导电能力, 传导光生电子以及AC被氧化产生的电子, 阻止电子空穴对的复合, 吸附更多的AC, 进一步提高光电流, 最终实现对AC的超灵敏性检测。该光电化学传感器检测AC时的浓度范围在0.5~300 μmol/L之间, 检出限为0.17 μmol/L, 表明Bi@BiOCl/MWNTs对AC具有较好的催化效果。该光电化学传感器具有特异性强、稳定性好和灵敏度高优点, 且对生物分子中酚类化合物的检测具有潜在的意义, 期待其在生物传感器的开发中具有广阔的应用前景。

关键词

多壁碳纳米管, 氯化铋, 对乙酰氨基酚, 光电化学传感器

Multiwalled Carbon Nanotubes/Bi@BiOCl Modified Electrode for Ultra-Sensitive Detection of Acetaminophen

Jiali Bei, Rui Shen, Xiangting Yu, Xu Guo, Yong Yao, Jin Wang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 12th, 2022; accepted: Jul. 23rd, 2022; published: Aug. 5th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 卑佳丽, 沈睿, 俞湘婷, 郭旭, 姚勇, 王锦. 基于Bi@BiOCl/MWNTs的光电化学传感器超灵敏地检测对乙酰氨基酚[J]. 分析化学进展, 2022, 12(3): 185-195. DOI: 10.12677/aac.2022.123024

Abstract

Purpose: In this study, homogeneous Bi@BiOCl microspheres were synthesized by hydrothermal method and combined with multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) to prepare Bi@BiOCl/MWNTs electrode, which was applied to the specific photochemical detection of acetaminophen (AC). Bi@BiOCl/MWNTs/GCE has a significant photocurrent response for detection of acetaminophen, which is mainly due to the photogenerated electron (e^-) hole (h^+) pair generated by Bi and BiOCl under visible light, which can adsorb more AC to the electrode surface and oxidize AC, increasing the photocurrent. MWNTs has strong electrical conductivity, conducts photogenerated electrons and electrons which AC was oxidized, prevents the recombination of electron hole pairs, absorbs more AC, further improves the photocurrent, and finally realizes the ultra-sensitive detection of AC. The concentration range of the photochemical sensor for AC detection was between 0.5 $\mu\text{mol/L}$ and 300 $\mu\text{mol/L}$, the detection limit was 0.17 $\mu\text{mol/L}$, indicating that Bi@BiOCl/MWNTs had a good catalytic effect on AC. The photochemical sensor has strong specificity, good stability and high sensitivity and potential significance for the detection of phenolic compounds in biomolecules. It is expected to have a broad application prospect in the development of biosensors.

Keywords

Multiwalled Carbon Nanotubes, BiOCl, Acetaminophen, Photochemical Sensors

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

对乙酰氨基酚(AC), 也被称为扑热息痛, 是一种广泛应用的药物止痛药, 对于关节炎, 背痛, 头痛, 和术后疼痛等症状有明显的的作用[1] [2] [3] [4]。AC 的药理机制可以解释为通过选择性抑制下丘脑体温调节中枢中前列腺素的合成来调节体温, 同时提高疼痛阈值, 达到镇痛的目的[5]。虽然该药在治疗中具有长期良好的安全性, 但使用高剂量 AC 时, 其主要水解降解产物对氨基酚会在人体内积累, 带来严重的细胞损伤和肝衰竭[6] [7] [8]。AC 中毒具有发病急性、早期症状隐蔽性等特点, 容易漏诊延误救治和抢救, 当 AC 血药浓度超过 200 $\mu\text{g/mL}$ (约 1.3 mM)时, 可诊断为 AC 中毒[9]。另外, 滥用此止痛药后, 过量排泄的 AC 以及对氨基酚会在环境中累积, 由于 AC 具有良好的水溶性和较差的降解性, 被认为是水中新兴的化学污染物之一, 会对环境造成极大损伤[10]。因此, 开发一种实时、准确的监测 AC 含量的方法是对人体健康和环境健康非常有意义的。迄今为止, 有许多方法被用在检测 AC, 如电化学传感法、荧光探针、毛细管电泳法和分光光度法[11] [12] [13] [14]。其中, 电化学方法具有检测限低、响应时间快、灵敏度高、可小型化等优点[15] [16] [17]。大多数电化学传感器最重要的因素是电极材料的组成和特性。因此, 构建具有潜在导电性和催化能力的电极材料来提高分析性能是相当关键的。

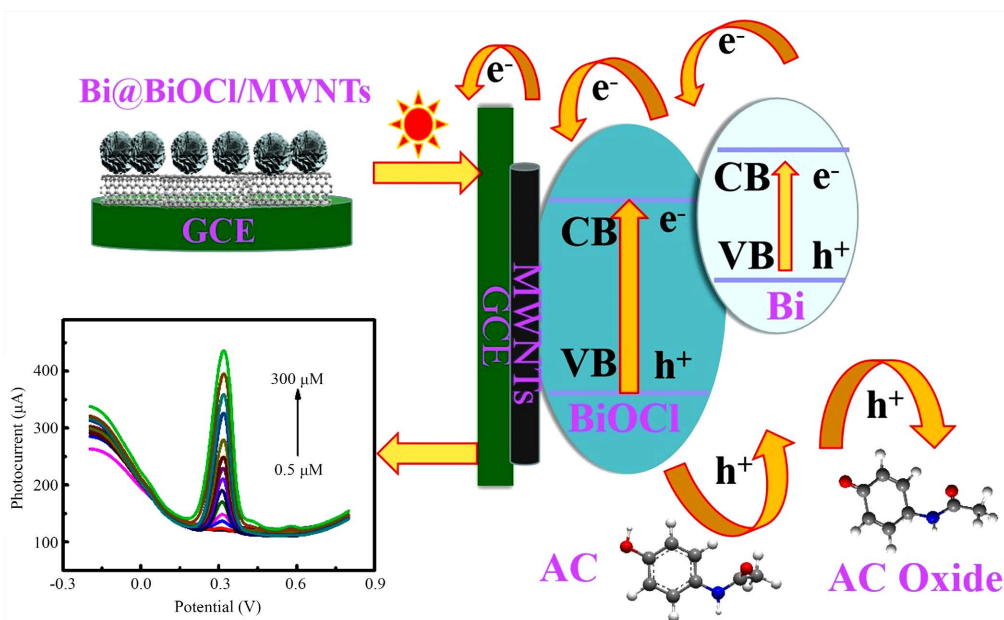
结构和形貌对纳米/微米材料的物理和化学性质有重要影响, 特别是光催化剂、光致发光材料、光电极和光敏材料[18]。三维分级结构光催化剂, 相比于一维、二维结构, 由于其结构和形态上的优势, 具有增加表面积, 增强光收集, 提高电子和空穴的分离和运输等优势, 引起了人们越来越多的关注[19] [20]。

文献报道的 3D 层次结构的 BiOCl 大多是由大量的纳米厚片状 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 组装而成的, 而这些纳米薄片被证实由于 BiOCl 的 2D 平面有利于改善载体转移, 因此其光催化性能得到了增强[21]。由层状结构引起

的 BiOCl 内部电场有利于增强光致电子空穴对的分离,从而产生优异的光催化性能。优良的光催化性能,加上优良的光吸收能力、良好的物理化学稳定性和低廉的制备成本,使 BiOCl 成为一种良好的光催化剂[22]。然而,大多数纳米片会自然地成长为相对较大的尺寸(无论是宽度还是厚度),尤其是宽度,在大多数情况下超过 500 纳米,并封装在一起,会影响其催化性能[23]。因此,减小 BiOCl 纳米片的尺寸被认为可以有效地改善光催化性能。一方面,体积较小有利于载体转移。另一方面,尺寸缩小的 BiOCl 纳米片可以更大程度地暴露,以提高吸收光的能力[24]。到目前为止,已经开发了多种方法来控制小尺寸的 BiOCl 纳米薄片。Ding 等通过调节 pH 值,通过简单的溶剂热途径,成功地合成了均匀的 BiOCl 微球,微球由纳米片组装而成,厚度可调[25]。除此之外,同时控制粒径和通过原位金属还原沉积制备含铋光催化剂可以进一步提高性能,例如 Bi@BiOCl 微球[26]。虽然 Bi@BiOCl 微球在一定程度上解决了其光学性能,但是相对较差的导电性限制了其在光电化学领域中的应用。

碳质材料是一类独特的高级材料,在电化学领域有着广泛的应用。近年来,利用碳质材料的优点将其与光电化学材料复合成为一个热点[27]。碳纳米管由同轴石墨圆柱体构成,分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管[28]。碳纳米管(CNT)的优异性能吸引了其在聚合物碳纳米管复合材料中的应用,并在静电放电材料、导电复合材料、光学发射器件、阻燃材料、高强度复合材料等方面得到了开发[29]。在多壁碳纳米管(MWNT)中,由于强的范德华引力,碳纳米管以聚集和纠缠网络的形式存在,与单壁碳纳米管相比,多壁碳纳米管由于成本较低而得到了广泛的应用[30]。其中,多壁碳纳米管的均匀分散和较强的界面附着力是提高纳米复合材料性能的关键[31]。

本课题通过水热法合成了均匀的 Bi@BiOCl 微球,结合 MWNTs,制备 Bi@BiOCl/MWNTs 电极,将其应用于 AC 的特异性光电化学检测。各种表征技术证明 Bi@BiOCl/MWNTs 材料已成功制备。其独特的物理化学性质使其具有优异的电催化活性。如流程图 1 所示,检测过程中,在光照的作用下,Bi 与 BiOCl 产生光生电子(e^-)空穴(h^+)对,可以吸附 AC 至电极表面并将其氧化,增加的光电流;而 MWNTs 具有较强的导电能力,传导光生电子以及 AC 被氧化产生的电子,阻止电子空穴对的复合,吸附更多的 AC,进一步提高光电流。在这三者的协同作用下,将实现对 AC 的高灵敏度和特异性光电化学检测。



Scheme 1. Detection mechanism of the photoelectronchemical sensor
流程图 1. 光电化学传感器的检测机理图

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

本实验中使用的所有试剂均为分析级。谷氨酸($C_5H_9NO_4$)购买自国药集团化学试剂有限公司, 磷酸二氢钠二水合物($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$)、铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$)、氯化钾(KCl)、五水合硝酸铋($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)、抗坏血酸($C_6H_8O_6$)购买自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 多巴胺($C_8H_{12}ClNO_2$)购买自上海市艾览化工科技有限公司, 十二水合磷酸氢二钠($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)、磷酸(H_3PO_4)、硝酸(HNO_3)购买自广东省西陇化工股份有限公司, 尿酸($C_5H_4N_4O_3$)、氯化钠(NaCl)、无水葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)、亚铁氰化钾三水合物($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$)、半乳糖($C_6H_{12}O_6$)购买自上海麦克林生化科技有限公司。

2.2. 实验仪器

通过扫描电镜(SEM: ZEISS Gemini SEM 300)对复合材料的形貌进行了表征。紫外可见光谱在岛津 UV-2501 PC 紫外可见光谱仪上进行了测量。用石墨单色器件和 $Cu K_{\alpha}$ 辐射($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)在 D8 Advance 超高速粉末衍射仪(Bruker)上获得了 XRD 数据, 该衍射仪主要工作在 $30^{\circ} \sim 90^{\circ}$ (2θ)范围内, 管电压为 80 kV。CHI 660D 电化学工作站(上海晨华仪器有限公司)和氙灯光源 CEL-S500/350/150 (北京中教金源科技有限公司)进行了所有的光化学/电化学测量。所有实验均采用传统的三电极系统进行。PBS 的 PH 值用 PH 计 (PHSJ-3F)测定。铂网电极、饱和甘汞电极(SCE)、玻碳电极(Glass Carbon Electrode, 型号: 3 mm-L)购买自上海市楚兮实业有限公司。

2.3. 实验方法

2.3.1. Bi@BiOCl 微球的制备

首先将 1.455 g 的 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 和 0.672 g 的 KCl 分别加入到 30 mL 乙二醇中, 超声分散后得到透明溶液。然后将 2.8 g 柠檬酸溶解到 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶液中, 在恒定的磁搅拌下, 逐滴加入 KCl 溶液。室温下继续搅拌 2 h, 将上述溶液移至 50 mL 高压釜中, $160^{\circ}C$ 加热 12 小时。之后在室温下冷却, 得到的沉淀物用超纯水和乙醇清洗若干次, 然后将制备好的样品冷冻干燥后保存待用。

2.3.2. MWNTs 的制备

首先, 将 1.0 g 多壁碳纳米管分散在 50 mL 浓硝酸(68 wt%)中, 通过超声处理 30 min, 然后在 $150^{\circ}C$ 油浴锅内加热回流 5 h。得到的产物用超纯水大量洗涤, 直到 pH 达到 7, 然后将制备好的样品冷冻干燥后保存待用。

2.3.3. MWNTs/Bi@BiOCl/GCE 的制备

先后滴涂 10 μL MWNTs(6 mg/mL)和 Bi@BiOCl (5 mg/mL)溶液至玻碳电极, 置于 $50^{\circ}C$ 的红外灯下烘干。

3. 结果与讨论

3.1. 制备材料的形貌表征

利用扫描电子显微镜(SEM)表征了样品的形貌。图 1(A)、图 1(D)显示了不同放大倍数的 MWNTs 的 SEM 图像, 显示了高度纠缠的条状结构。图 1(B)、图 1(E)为制备的 Bi@BiOCl 样品, 可以发现微小的纳米薄片密集堆积形成了均匀的三维结构微球表面, 微球表面产生了金属 Bi, 并均匀沉积; 样品都是近乎完美的球体, 尺寸相对较大, 约为 $3.5 \mu\text{m}$ 。在 MWNTs/Bi@BiOCl 的扫描电镜图可以发现, Bi@BiOCl 微球的尺寸相较于 MWNTs 较大, 立体置于 MWNTs 表面之上(图 1(C)、图 1(F))。

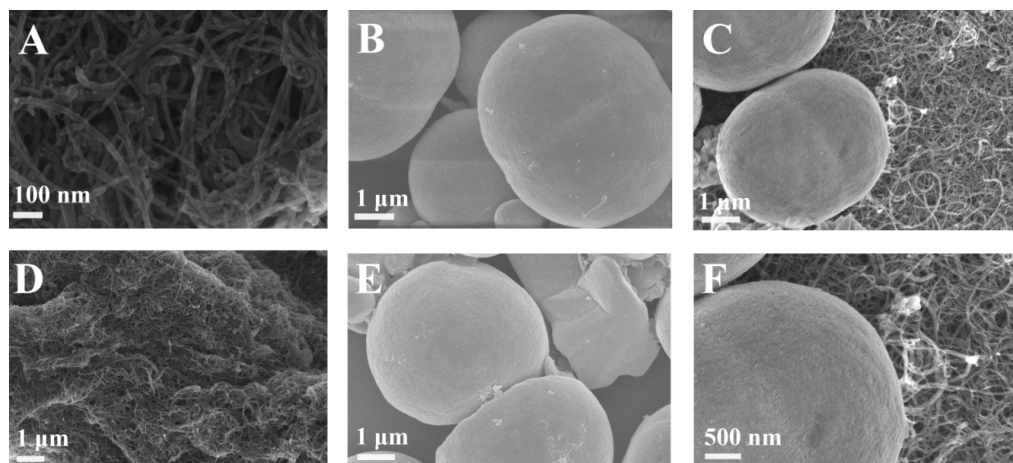


Figure 1. (A) (D) SEM images of MWNTs, (B) (E) SEM images of Bi@BiOCl, (C) (F) MWNTs/Bi@BiOCl at different magnifications

图 1. 不同放大倍数下的(A) (D) MWNTs 的扫描电镜图, (B) (E) Bi@BiOCl 的扫描电镜图, (C) (F) MWNTs/Bi@BiOCl 的扫描电镜图

3.2. 制备材料的物理表征

通过 X 射线衍射(XRD)分析了样品的晶体结构(图 2(A))。从红线可以看出, 所鉴定的峰均为 BiOCl 的四方结构(JCPDS No.06-0249 BiOCl), BiOCl 典型的衍射峰出现在 2θ 为 12.0° 、 22.6° 、 26.0° 、 32.7° 、 33.5° 、 41.0° 、 46.8° 、 48.7° 、 54.2° 、 58.7° 处, 分别对应于它的(001)、(002)、(101)、(110)、(102)、(112)、(200)、(113)、(104)、(212)晶面; Bi 典型的衍射峰出现在 2θ 为 27.2° 和 38.0° 处, 分别对应于它的(001)和(002)晶面, 证明了 BiOCl 表面 Bi 粒子的存在以及 Bi@BiOCl 的成功制备。MWNTs 的 X 射线衍射图(黑线)中包含了 MWNTs 在 26.0° 的(111)的特征峰, 表明了 MWNTs 的存在。通过紫外-可见漫射光谱对修饰材料 MWNTs 和 Bi@BiOCl 吸收光的能力进行了表征。如图 2(B)所示, MWNTs 和 Bi@BiOCl 分别在 245 和 265 nm 处有一个宽峰, 出峰较近, 符合相应的紫外出峰位置, 证明了 MWNTs 和 Bi@BiOCl 的成功制备 [32] [33]。

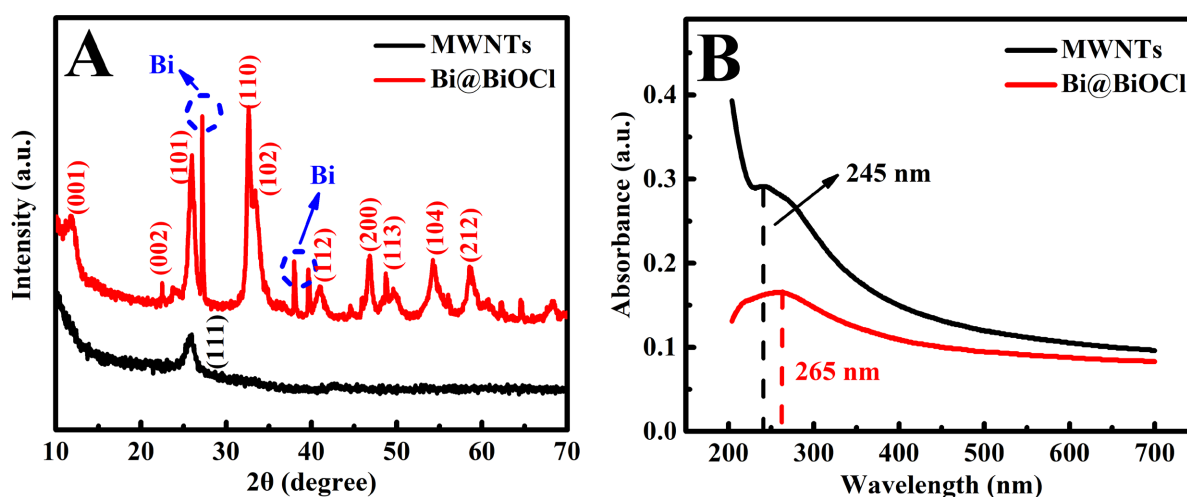


Figure 2. (A) The XRD patterns of MWNTs, Bi@BiOCl, (B) Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra (UV-vis) of MWNTs, Bi@BiOCl

图 2. (A) MWNTs、Bi@BiOCl 的 X 射线衍射图, (B) MWNTs、Bi@BiOCl 的紫外 - 可见漫反射光谱图

3.3. Bi@BiOCl、MWNTs 和 Bi@BiOCl/MWNTs 的电化学和光电化学性能

为了制备敏感高效的光电化学传感器,对材料浓度进行了优化。使 MWNTs 溶液浓度在 2~10 mg/mL 范围内测定。由图 3(A)可以看出,当 MWNTs 浓度为 6 mg/mL 时光电流达到峰值,可能是由于当 MWNTs 浓度高于 6 mg/mL 时,阻碍了 AC 与电极的接触,减少了被氧化的过程。由此可知,6 mg/mL MWNTs 可作为实验中修饰的 MWNTs 的浓度。图 3(B)显示了 Bi@BiOCl 的浓度对光电化学传感器光电流响应过程的影响,使 MWNTs 溶液浓度在 1~9 mg/mL 范围内测定,可以发现光电流在 Bi@BiOCl 的浓度为 5 mg/mL 时达到最大值。这是由于 Bi@BiOCl 有较大的阻抗,当浓度升高时,阻抗也随着浓度的升高而升高。因此,采用 5 mg/mL Bi@BiOCl 作为实验浓度。

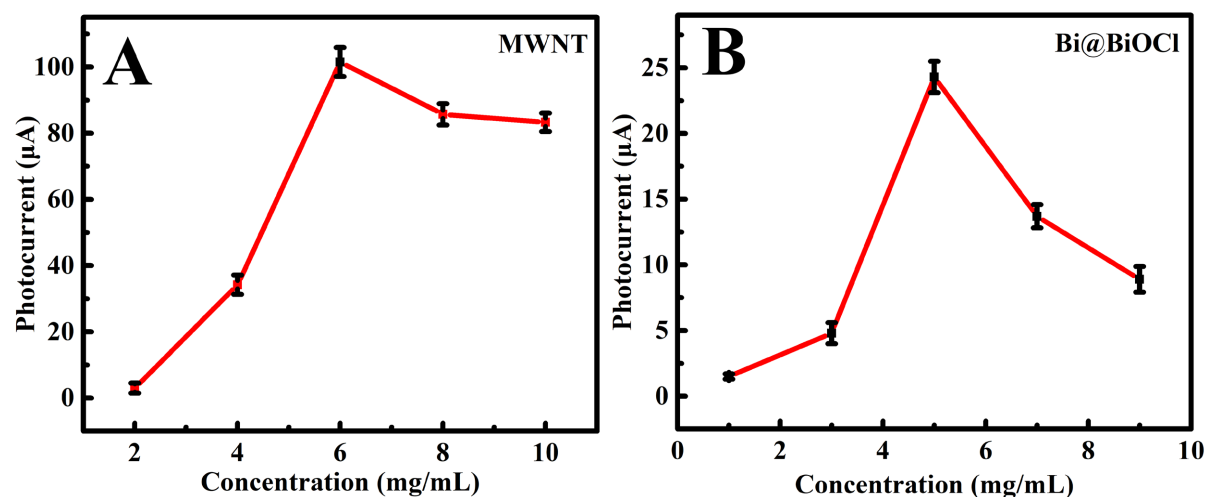


Figure 3. (A) The optimization of the concentrations of MWNTs on the photocurrent responses, (B) The optimization of the concentrations of Bi@BiOCl on the photocurrent responses

图 3. (A) 优化 MWNTs 浓度对光电流响应的影响, (B) 优化 Bi@BiOCl 浓度对光电流响应的影响

通过循环伏安法探究制备电极在光电化反应中的有效电荷的转移情况(图 4(A))。在 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 和 0.1 M KCl 溶液中, MWNTs 电极具有最大的氧化峰电流,这是由于 MWNTs 有较好的导电性。Bi@BiOCl 电极的氧化峰电流最低,而 Bi@BiOCl/MWNTs 略高于 Bi@BiOCl 电极,这主要是因为 MWNTs 的加入提高了材料的导电性。

为了表明所提出的 Bi@BiOCl、MWNTs 和 Bi@BiOCl/MWNTs 电极的分析性能,三个修饰电极用于通过差分脉冲伏安法(DPVs)和循环伏安法(CVs)定量检测 100 $\mu\text{mol/L}$ LAC 溶液。在图 4(C)和图 4(D)中,与 Bi@BiOCl/GCE 和 MWNTs/GCE 相比, Bi@BiOCl/MWNTs/GCE 电极上的氧化光电流最高。这主要是由 Bi@BiOCl 微球和 MWNTs 之间的协同作用引起的。一方面,在可见光照射下, Bi 与 BiOCl 产生光生电子(e^-)空穴(h^+)对,可以吸附更多的 AC 至电极表面并氧化,增加光电流;另一方面, MWNTs 具有较强的导电能力,传导光生电子以及 AC 被氧化产生的电子,阻止电子-空穴对的复合,吸附更多的 AC,进一步提高光电流。因此,虽然 Bi@BiOCl/MWNTs 的导电性没有 MWNTs 优异,但是由于对可见光的响应, Bi@BiOCl/MWNTs 依然展示了对 AC 最优的检测效果。在有光和无光的条件下的对 AC 的检测效果也可证明这一点(图 4(B))。Bi@BiOCl/MWNTs/GCE 在含有 100 $\mu\text{mol/L}$ AC 的 PBS 缓冲溶液(pH = 7.0)中的差分脉冲伏安曲线图中观察到的最高氧化峰电流在有光下约为 190.4 μA ,比在黑暗条件下(无光下约为 124.6 μA)高 65.8 μA 。

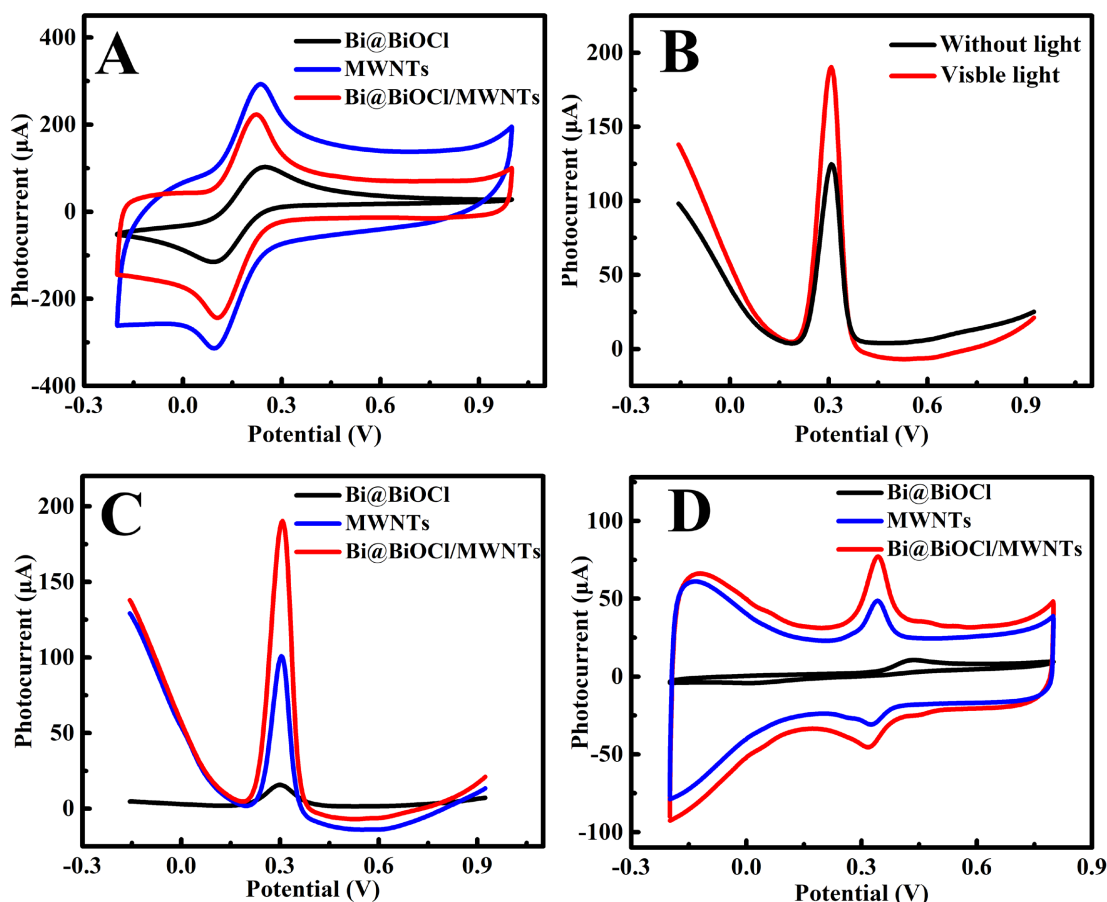


Figure 4. (A) CVs of Bi@BiOCl, MWNTs, Bi@BiOCl/MWNTs electrodes recorded in 1 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ + 0.1 mol/L KCl solution, (B) DPVs of Bi@BiOCl/MWNTs electrode recorded in 0.1 mol/L PBS (pH = 7.0) containing 100 $\mu\text{mol/L}$ AC under visible light and dark environment, (C) DPVs and (D) CVs of Bi@BiOCl, MWNTs and Bi@BiOCl/MWNTs electrodes recorded in 0.1 mol/L PBS (pH = 7.0) containing 100 $\mu\text{mol/L}$ AC

图 4. (A) Bi@BiOCl、MWNTs、Bi@BiOCl/MWNTs 在 1 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 和 0.1 mol/L KCl 的标准溶液中的循环伏安曲线图，循环伏安曲线图，(B) 在有光和无光的条件下，Bi@BiOCl/MWNTs 在含有 100 $\mu\text{mol/L}$ 对乙酰氨基酚的 PBS 缓冲溶液 (pH = 7.0) 中的差分脉冲伏安曲线图；Bi@BiOCl、MWNTs、Bi@BiOCl/MWNTs 在含有 100 $\mu\text{mol/L}$ 对乙酰氨基酚的 PBS 缓冲溶液 (pH = 7.0) 中的 (C) 差分脉冲伏安曲线图和 (D) 循环伏安曲线图

3.4. pH 和扫描速率对检测的影响

工作电极的扫描速率和溶液 pH 值是影响电化学反应过程的关键因素。为了探索 Bi@BiOCl/MWNTs 的光化学反应动力学因素，在可见光照射下研究了扫描速率和溶液中 pH 值对检测 AC 的影响。图 5(A) 显示了在 100 $\mu\text{mol/L}$ AC 溶液中，在扫描速度的范围为 20~200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时 Bi@BiOCl/MWNTs/GCE 的线性扫描伏安曲线 (LSV)。可以发现氧化峰电流 (I_{pa}) 随着扫描速度的增加有规律地增加，对应的线性回归方程为 $I_{\text{pa}} (\mu\text{A}) = 0.7507v + 25.4308$, ($R^2 = 0.9976$) (图 5(B))，表明 Bi@BiOCl/MWNTs 和 AC 之间的电子转移过程是电子参与的电化学反应，电极上的转移是吸附过程控制的[34]。图 5(C) 显示了 Bi@BiOCl/MWNTs/GCE 在不同 pH 溶液 (pH 范围从 4.0 到 9.0) 中的光电流响应。据观察，最大氧化峰电流出现在 pH 7.0 处。同时，氧化峰电位随 pH 增加而负移，相应的线性方程为 $E_{\text{pa}} = -0.0595 \text{ pH} + 0.7082$, ($R^2 = 0.9922$) (图 5(D))，其中斜率接近 59 mV/pH 的能斯特值，表明该 PEC 反应是两个质子和两个电子参加的反应过程[35]。

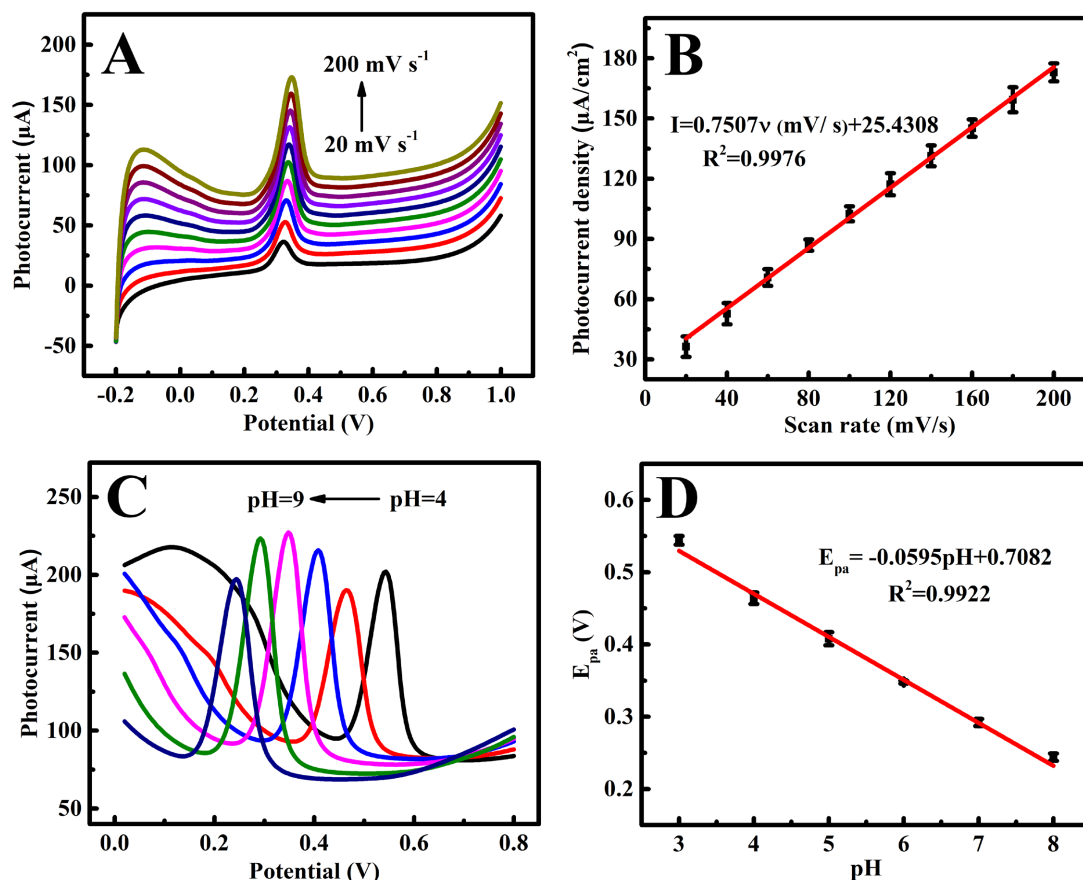


Figure 5. (A) The LSVs of scan rates of the Bi@BiOCl/MWNTs/GCE from 20 to 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in 100 $\mu\text{mol/L}$ AC, (B) The corresponding plots of anodic and cathode oxidation peak photocurrent densities versus the scan rates, (C) The CVs of the Bi@BiOCl/MWNTs/GCE in 0.1 mol/L PBS solution containing 100 $\mu\text{mol/L}$ AC under visible-light illumination at various pH values from 4 to 9, (D) Peak potential versus pH values

图 5. (A) 光照时, Bi@BiOCl/MWNTs/GCE 在扫描速率不同(20~200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)时的线性扫描伏安曲线图, (B) 相应的氧化峰电流和扫描速率之间的线性关系图, (C) 光照时, Bi@BiOCl/MWNTs/GCE 在含有 100 $\mu\text{mol/L}$ 对乙酰氨基酚的 PBS 缓冲溶液中不同酸碱度下(0.1 mol/L PBS pH = 4、5、6、7、8、9)的差分脉冲伏安曲线图, (D) 氧化峰电流和 pH 的线性关系图

3.5. 优化检测限, 稳定性, 抗干扰性的研究

通过差分脉冲伏安曲线构建的 Bi@BiOCl/MWNTs 传感器对不同浓度 AC 的 PEC 分析性能。如图 6(A) 所示, 光电流随着 AC 浓度从 0.5 $\mu\text{mol/L}$ 增加到 300 $\mu\text{mol/L}$ 而线性增强。线性回归方程(图 6(B))为 $I_1 = 2191C + 121.4$ ($R^2 = 0.9969$) ($0.5 \mu\text{mol/L} \leq C \leq 40 \mu\text{mol/L}$), $I_2 = 0.8097C + 191.2$ ($R^2 = 0.9938$) ($40 \mu\text{mol/L} \leq C \leq 300 \mu\text{mol/L}$), 计算的检出限为 0.17 $\mu\text{mol/L}$ 。

为了评价 Bi@BiOCl/MWNTs 传感器在可见光照射下对 AC 检测的耐久性, 在含有 100 $\mu\text{mol/L}$ AC 的 PBS 中循环伏安法连续扫描 Bi@BiOCl/MWNTs 电极 100 圈。在图 6(C)中, 100 圈的氧化峰电流都及其相近, 表明 Bi@BiOCl/MWNTs 电极具有良好的耐久性。为了估计 Bi@BiOCl/MWNTs/GCE 对 AC 分析的选择性, 选择添加具有相似化学结构或者在血液中共存的多巴胺(DA), 抗坏血酸(AA), NaCl, 尿酸(UA), 葡萄糖(Glu), 谷氨酸(GA), 半乳糖(Gal)作为干扰。Bi@BiOCl/MWNTs/GCE 上电流响应 I_p 和 I_{pa} 的相应变化(I_{pa} 分别是 100 $\mu\text{mol/L}$ AC 溶液中的氧化峰电流, I_p 为 AC 中分别添加 100 $\mu\text{mol/L}$ 的 DA、AA、NaCl、UA、Glu、GA、Gal 后的氧化峰电流) DPV 法测定。可以发现, 在加入不同的干扰物质后, Bi@BiOCl/

MWNTs/GCE 的氧化峰电流几乎没有变化(图 6(D)), 表明七种不同的干扰物质对 AC 的检测几乎没有影响。该结果表明 Bi@BiOCl/MWNTs/GCE 检测 AC 时特异性较高、干扰性较小, 具有优良的抗干扰性能。

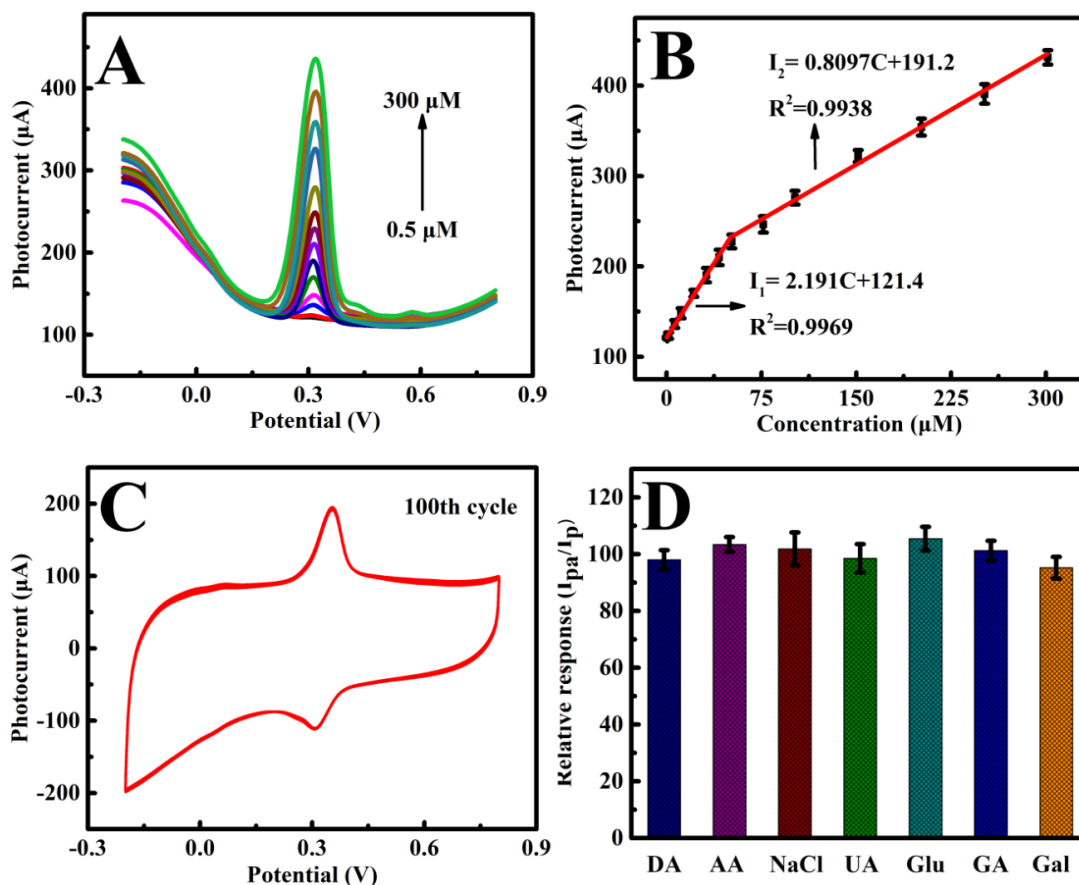


Figure 6. (A) The DPVs of Bi@BiOCl/MWNTs/GCE in 0.1 mol/L PBS (pH = 7.0) solution containing different concentrations of AC from 0.5 to 300 $\mu\text{mol/L}$, (B) The plots of the oxidation photocurrent densities versus the concentration of AC, (C) CVs of Bi@BiOCl/MWNTs/GCE in 0.1 mol/L PBS (pH = 7.0) solution containing 100 $\mu\text{mol/L}$ AC under visible-light illumination, (D) Relative analytical response (I_{pa}/I_p) for 100 $\mu\text{mol/L}$ AC in presence of compounds. The potential interferences are DA, AA, NaCl, UA, Glu, GA, Gal, respectively

图 6. (A) 光照条件下, Bi@BiOCl/MWNTs/GCE 在 0.1 mol/L PBS (PH = 7.0) 缓冲溶液中含有不同浓度对乙酰氨基酚时的差分脉冲伏安曲线图(0.5~300 $\mu\text{mol/L}$), (B) 相应的氧化峰电流和不同对乙酰氨基酚浓度之间的线性关系图, (C) 在有光的条件下, Bi@BiOCl/MWNTs/GCE 在含有 100 $\mu\text{mol/L}$ 对乙酰氨基酚的 PBS 缓冲溶液(pH = 7.0)中的循环伏安曲线图, (D) 100 $\mu\text{mol/L}$ 对乙酰氨基酚和存在干扰物质时的相对光电流值, 干扰物质分别为 100 $\mu\text{mol/L}$ DA (dopamine 多巴胺), AA (ascorbic acid 抗坏血酸), NaCl, UA (uric acid 尿酸), Glu (glucose 葡萄糖), GA (Glutamic Acid 谷氨酸), Gal (gactactose 半乳糖)

4. 结论

综上所述, 我们研发了一种基于 Bi@BiOCl/MWNTs/GCE 超灵敏性的光电化学传感器, 用于对 AC 的光电化学检测。在可见光照射下, Bi@BiOCl/MWNTs 电极检测 AC 时有明显的光电流响应, 较宽的检测范围(0.5~300 $\mu\text{mol/L}$)和较低检测限(0.17 $\mu\text{mol/L}$)。这可能是由于在检测 AC 的过程中, Bi 以及微球结构的 BiOCl 可吸收可见光产生电子空穴对, 可以吸附更多的 AC 至电极表面并氧化, 而 MWNTs 具有较强的导电能力, 传导光生电子并抑制光生电子-空穴复合, 实现 AC 的高灵敏、特异性检测。结合 Bi@BiOCl/MWNTs/GCE 具有稳定性好、灵敏度高等优点, 对生物分子中酚类化合物的检测具有潜在的

意义, 期待其在生物传感器的开发中具有广阔的应用前景。

基金项目

本项目由国家自然科学基金(批准号: 32101215)和南通大学开放基金项目支持(JFJN2213)。

参考文献

- [1] Martínez-Sánchez, C., Montiel-González, F. and Rodríguez-González, V. (2019) Electrochemical Sensing of Acetaminophen Using a Practical Carbon Paste Electrode Modified with a Graphene Oxide- Y_2O_3 Nanocomposite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **96**, 382-389. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.12.004>
- [2] Madrakian, T., Haghshenas, E. and Afkhami, A. (2014) Simultaneous Determination of Tyrosine, Acetaminophen and Ascorbic Acid Using Gold Nanoparticles/Multiwalled Carbon Nanotube/Glassy Carbon Electrode by Differential Pulse Voltammetric Method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **193**, 451-460. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.117>
- [3] Foroughi, M.M., Jahani, S. and Hassani Nadiki, H. (2019) Lanthanum Doped Fern-Like CuO Nanoleaves/MWCNTs Modified Glassy Carbon Electrode for Simultaneous Determination of Tramadol and Acetaminophen. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **285**, 562-570. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.069>
- [4] Wang, K.D., Wu, C., Wang, F., Jing, N. and Jiang, G.Q. (2019) Co/ Co_3O_4 Nanoparticles Coupled with Hollow Nanoporous Carbon Polyhedrons for the Enhanced Electrochemical Sensing of Acetaminophen. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**, 18582-18592. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04813>
- [5] Cernat, A., Tertis, M., Sandulescu, R., Bedioui, F., Cristea, A. and Cristea, C. (2015) Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanomaterials for Acetaminophen Detection: A Review. *Analytica Chimica Acta*, **886**, 16-28. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.05.044>
- [6] Shi, P.L., Xue, R., Wei, Y.L., Lei, X., Ai, J.B., Wang, T., Shi, Z., Wang, X., Wang, Q., Mohammed Soliman, F., Guo, H. and Yang, W. (2020) Gold Nanoparticles/Tetraaminophenyl Porphyrin Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites Modified Glassy Carbon Electrode for the Simultaneous Determination of p-Acetaminophen and p-Aminophenol. *Arabian Journal of Chemistry*, **13**, 1040-1051. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.09.008>
- [7] Zhang, Y., Jiang, X.T., Zhang, J.J., Zhang, H. and Li, Y.C. (2019) Simultaneous Voltammetric Determination of Acetaminophen and Isoniazid Using MXene Modified Screen-Printed Electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, **130**, 315-321. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.01.043>
- [8] Zhang, W.Q., Zong, L.K., Liu, S.Q., Pei, S., Zhang, Y.S., Ding, X.M., Jiang, B. and Zhang, Y.P. (2019) An Electrochemical Sensor Based on Electro-Polymerization of Caffeic Acid and Zn/Ni-ZIF-8-800 on Glassy Carbon Electrode for the Sensitive Detection of Acetaminophen. *Biosensors and Bioelectronics*, **131**, 200-206. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.01.069>
- [9] McGill, M.R. and Jaeschke, H. (2013) Metabolism and Disposition of Acetaminophen: Recent Advances in Relation to Hepatotoxicity and Diagnosis. *Pharmaceutical Research*, **30**, 2174-2187. <https://doi.org/10.1007/s11095-013-1007-6>
- [10] Alam, A.U., Qin, Y.H., Howlader, M.M.R., Hu, N.X. and Deen, M.J. (2018) Electrochemical Sensing of Acetaminophen Using Multi-Walled Carbon Nanotube and β -Cyclodextrin. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **254**, 896-909. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.127>
- [11] Berto, S., Carena, L., Chiavazza, E., Marletti, M., Fin, A., Giacomino, A., Malandrino, M., Barolo, C., Prenesti, E. and Vione, D. (2018) Off-Line and Real-Time Monitoring of Acetaminophen Photodegradation by an Electrochemical Sensor. *Chemosphere*, **204**, 556-562. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.069>
- [12] Ma, Y., Tian, H.G., Jin, Z.Y., Li, X.Y. and Li, Y.P. (2019) Observation of the Generation of Peroxynitrite in Mouse Liver after Acetaminophen Overdose with a Boronate-Based Ratiometric Fluorescence Probe. *RSC Advances*, **9**, 6510-6514. <https://doi.org/10.1039/C8RA10053E>
- [13] Lecoeur, M., Rabenirina, G., Schifano, N., Odou, P., Ethgen, S., Lebuffe, G. and Foulon, C. (2019) Determination of Acetaminophen and Its Main Metabolites in Urine by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Mass Spectrometry. *Talanta*, **205**, Article ID: 120108. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.07.003>
- [14] Glavanovic, S., Glavanovic, M. and Tomisic, V. (2016) Simultaneous Quantitative Determination of Paracetamol and Tramadol in Tablet Formulation Using UV Spectrophotometry and Chemometric Methods. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **157**, 258-264. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.12.020>
- [15] Kang, Y.J., Shang, N.Z., Lan, X., Wu, S.S., Zhao, J.C., Li, M. and Zhang, Y.F. (2022) Preparation of Pt Nanoparticles Embedded on Ordered Mesoporous Carbon Hybrids for Sensitive Detection of Acetaminophen. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **641**, Article ID: 128620. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128620>
- [16] Wei, M., Lu, W.B., Liu, G.Q., Jiang, Y.M., Liu, X.B., Bai, L.W., Cao, X.W., Jia, J.F. and Wu, H.S. (2021) Ni₂P Na-

- nosheets: A High Catalytic Activity Platform for Electrochemical Detection of Acetaminophen. *Chinese Journal of Chemistry*, **39**, 1849-1854. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202100043>
- [17] Niu, X., Bo, X.J. and Guo, L.P. (2021) Ultrasensitive Simultaneous Voltammetric Determination of 4-Aminophenol and Acetaminophen Based on Bimetallic MOF-Derived Nitrogen-Doped Carbon Coated CoNi Alloy. *Analytica Chimica Acta*, **1145**, 37-45. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.12.020>
- [18] An, S.Y., Shang, N.Z., Chen, B.Y., Kang, Y.J., Su, M., Wang, C. and Zhang, Y.F. (2021) Co-Ni Layered Double Hydroxides Wrapped on Leaf-Shaped Copper Oxide Hybrids for Non-Enzymatic Detection of Glucose. *Journal of Colloid and Interface Science*, **592**, 205-214. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.02.046>
- [19] Li, X., Yu, J.G. and Jaroniec, M. (2016) Hierarchical Photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, **45**, 2603-2636. <https://doi.org/10.1039/C5CS00838G>
- [20] Yu, C.L., Zhou, W.Q., Liu, H., Liu, Y., Dionysiou, D.D. (2016) Design and Fabrication of Microsphere Photocatalysts for Environmental Purification and Energy Conversion. *Chemical Engineering Journal*, **287**, 117-129. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.112>
- [21] Li, J., Yu, Y. and Zhang, L.Z. (2014) Bismuth Oxyhalide Nanomaterials: Layered Structures Meet Photocatalysis. *Nanoscale*, **6**, 8473-8488. <https://doi.org/10.1039/C4NR02553A>
- [22] Ye, L.Q., Su, Y.R., Jin, X.L., Xie, H.Q. and Zhang, C. (2014) Recent Advances in BiOX (X=Cl, Br and I) Photocatalysts: Synthesis, Modification, Facet Effects and Mechanisms. *Environmental Science: Nano*, **1**, 90-112.
- [23] Li, K., Liang, Y.J., Yang, J., Gao, Q., Zhu, Y.L., Liu, S.Q., Xu, R. and Wu, X.Y. (2017) Controllable Synthesis of {001} Facet Dependent Foursquare BiOCl Nanosheets: A High Efficiency Photocatalyst for Degradation of Methyl Orange. *Journal of Alloys and Compounds*, **695**, 238-249. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.204>
- [24] Xu, Y.Q., Hu, X.L., Zhu, H.K. and Zhang, J.B. (2016) Insights into BiOCl with Tunable Nanostructures and Their Photocatalytic and Electrochemical Activities. *Journal of Materials Science*, **51**, 4342-4348. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9745-6>
- [25] Ding, L.Y., Wei, R.J., Chen, H., Hu, J.C. and Li, J.L. (2015) Controllable Synthesis of Highly Active BiOCl Hierarchical Microsphere Self-Assembled by Nanosheets with Tunable Thickness. *Applied Catalysis B: Environmental*, **172-173**, 91-99. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.019>
- [26] Su, X.D., Hou, L.Q., Xia, L., Yu, X., Guo, J., Zhu, Y. and Zhang, Y.M. (2018) Citric Acid-Modulated *in Situ* Synthesis of 3D Hierarchical Bi@BiOCl Microsphere Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Performance. *Journal of Materials Science*, **54**, 4559-4572. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3176-5>
- [27] Huo, S.M., Lu, J. and Wang, X.Q. (2021) Electrodeposition of Ni on MWNTs as a Promising Catalyst for CO₂RR. *Energy Science & Engineering*, **9**, 1042-1047. <https://doi.org/10.1002/ese3.889>
- [28] Gou, Z.Q. (2021) The Synergistic Reinforcing Effects of Nano-Diamond and Chitosan-Grafted MWNTs in Starch Films. *Starch-Stärke*, **73**, Article ID: 2000277. <https://doi.org/10.1002/star.202000277>
- [29] Koutsoukis, A., Belessi, V. and Georgakilas, V. (2021) Solid Phase Functionalization of MWNTs: An Eco-Friendly Approach for Carbon-Based Conductive Inks. *Green Chemistry*, **23**, 5442-5448. <https://doi.org/10.1039/D1GC01043C>
- [30] Liao, Y., Liu, W.T., Jia, W.P., Wang, B., Chen, L., Huang, K., Montgomery, M.J., Qian, J., Lv, S. and Pfefferle, L.D. (2021) Bismuth Sulfide Strongly Coupled to Functionalized MWNTs Hybrids with Improved Thermoelectric Properties. *Advanced Electronic Materials*, **7**, Article ID: 2100468. <https://doi.org/10.1002/aelm.202100468>
- [31] Lee, K.S., Phiri, I., Kim, S.H., Oh, K. and Ko, J.M. (2021) Preparation and Electrical Properties of Silicone Composite Films Based on Silver Nanoparticle Decorated Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Materials*, **14**, Article No. 948. <https://doi.org/10.3390/ma14040948>
- [32] Shan, L.W., Bi, J.J. and Liu, Y.T. (2018) Roles of BiOCl(001) in Face-to-Faced BiOI(010)/BiOCl(001) Heterojunction. *Journal of Nanoparticle Research*, **20**, Article No. 170. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4272-9>
- [33] Ghorannevis, Z., Akbarnejad, E., Aghazadeh, B. and Ghoranneviss, M. (2017) Decoration of MWNTs by CdS Nanoparticles Using Magnetron Sputtering Method. *Silicon*, **10**, 709-714. <https://doi.org/10.1007/s12633-016-9516-7>
- [34] Wang, J., Lu, C., Chen, T.T., Hu, L.P., Du, Y.K., Yao, Y. and Goh, M.C. (2020) Simply Synthesized Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dot (NGQD)-Modified Electrode for the Ultrasensitive Photoelectrochemical Detection of Dopamine. *Nanophotonics*, **9**, 3831-3839. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0418>
- [35] Cui, S.Q., Li, L., Ding, Y.P., Zhang, J.J., Yang, H. and Wang, Y.Z. (2017) Mesoporous NiCo₂O₄-Decorated Reduced Graphene Oxide as a Novel Platform for Electrochemical Determination of Rutin. *Talanta*, **164**, 291-299. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.10.109>