

doi:10.3969/j.issn.1000-9760.2013.06.006

# 双酚 A 在石墨烯-L-谷氨酸修饰电极上的电化学行为研究<sup>\*</sup>

杨 婕

(济宁医学院生物纳米技术与医学工程研究所, 山东 济宁 272067)

**摘 要** 以壳聚糖(CTS)为石墨烯的分散剂,将石墨烯修饰于玻碳电极(GCE)表面,然后通过循环伏安法(CV)在石墨烯修饰的电极表面电聚合 L-谷氨酸,制备了石墨烯-L 谷氨酸复合膜修饰电极,并利用该修饰电极研究双酚 A(BPA)的电化学行为。结果表明,修饰电极对 BPA 有较好的电催化作用,在 pH=6.5 的磷酸盐缓冲溶液(PBS)中,BPA 在修饰电极上有一个明显的氧化峰,峰电流与其浓度在  $1.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  与  $8.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  范围内呈现良好的线性关系。

**关键词** 双酚 A; 石墨烯; L-谷氨酸; 壳聚糖; 循环伏安法

**中图分类号:** O657.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-9760(2013)12-396-04

## Electrochemical behavior of bisphenol A at a graphene-L-glutamate modified glassy carbon electrode

YANG Jie

(Bio-nanotechnology &amp; Medical Engineering Institute, Jining Medical University, Jining 272067, China)

**Abstract:** The graphene-L-glutamate electrode was prepared by modified graphene used chitosan (CTS) as dispersion and polymerized with L-glutamic acid by cyclic voltammetry (CV). The electrochemical behavior of bisphenol A (BPA) at this electrode was investigated. The results showed that electrocatalytic activity of BPA on a modified glassy carbon electrode was better, in pH=6.5 phosphate buffer solution (PBS), and BPA had an obvious oxidation peak at the modified electrode. There was an excellent linearity between oxidation current and concentration of BPA in the range of  $1.0 \times 10^{-5}$  to  $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  and  $8.0 \times 10^{-5}$  to  $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ .

**Key words:** Bisphenol A; Graphene; L-glutamic acid; Chitosan; Cyclic voltammetry

双酚 A(BPA)又名 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷,简称二酚基丙烷(结构式如图 1 所示)。有研究报道证实 BPA 是一种雌性环境激素,塑料奶瓶等塑料制品中的 BPA 可能会影响婴幼儿的成长发育,并对儿童大脑和性器官造成损伤,长时间吸进 BPA 粉末有害于肝功能及肾功能,特别严重的是它会降低血液中血红蛋白的含量<sup>[1]</sup>。因此建立一种快速、灵敏、简便、准确的测定 BPA 的方法具有重要的意义。目前已经报道的 BPA 检测方法有气相色谱-质谱(GC-MS)法<sup>[2]</sup>、液相色谱法<sup>[3-4]</sup>、荧光法<sup>[5-6]</sup>、极谱法<sup>[7]</sup>及酶联免疫吸附法(ELISA)<sup>[8]</sup>等。液相色谱和 ELISA 等方法虽然灵敏度高,但仪器设备昂贵、前处理比较繁琐。电化学方法具有仪器简单、选择性好、灵敏度高等优点<sup>[9-17]</sup>。尽管已有

报道<sup>[11]</sup>利用化学修饰电极能提高 BPA 的测定灵敏度,但用石墨烯-L-氨基酸修饰电极对 BPA 的电化学行为的研究尚未报道。本文采用壳聚糖分散石墨烯,制备石墨烯修饰电极,利用循环伏安法(CV)聚合 L-谷氨酸,研究了 BPA 在 pH=6.5 的磷酸盐缓冲溶液(PBS)中的电化学行为,从而建立了测定 BPA 的新方法。

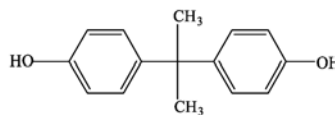


图 1 BPA 的结构式

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器公

<sup>\*</sup> [基金项目]国家自然科学基金(基金号:21175059);济宁医学院青年科学基金(基金号:JYQ2011KM008)

司),三电极体系:玻碳电极(GCE)为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为对电极;PHS-3C 精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司);KH-100DB 型数控超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司)。

BPA 用乙醇溶解,然后用 pH=6.5 的 PBS 配成系列浓度后置于冰箱保存,其它试剂均为分析纯;所用水为 3 次蒸馏水。

### 1.2 修饰电极的制备

玻碳电极用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光至镜面,每次打磨后用蒸馏水冲洗干净(用无水乙醇或超声波清洗均可),将石墨烯溶于壳聚糖(CTS)中,超声分散得到均一的浊液,移取  $4\ \mu\text{l}$  悬浊液置于已处理过的电极表面,并于红外灯下烘干备用,然后将电极放入  $5.0 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$  的 L-谷氨酸中,以玻碳电极为工作电极,在  $-0.8 \sim 2.0\ \text{V}$  电位范围内,以  $120\ \text{mV/s}$  扫描速率循环扫描 36 周,取出后晾干,备用(图 2)。

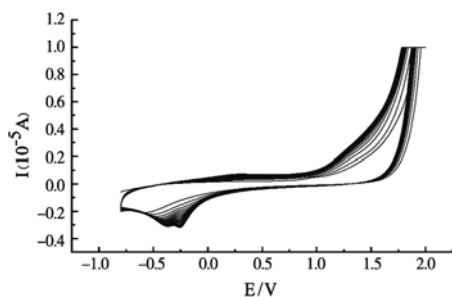


图 2 扫速为  $120\ \text{mV/s}$  时  $5.0 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$  L-谷氨酸在石墨烯修饰电极上的多扫描循环伏安图

### 1.3 实验方法

将修饰好的电极作为工作电极,放入含有一定浓度的 BPA 的溶液中,在  $-0.3 \sim 0.9\ \text{V}$  电位范围内,以  $100\ \text{mV/s}$  的扫描速率扫描并记录 BPA 的循环伏安图,每次测定后,修饰电极在空白底液 PBS 中用 CV 扫描直至基线稳定以去除电极表面的吸附物,并超声清洗。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BPA 在石墨烯-L-谷氨酸修饰电极上的循环伏安行为

在 pH=6.5 的磷酸盐缓冲溶液中,扫速为  $100\ \text{mV/s}$ ,采用 CV 比较了 BPA 在裸电极(曲线 a)、石墨烯修饰电极(曲线 b)、石墨烯-L-谷氨酸修饰电极(曲线 c)上的电化学行为(图 3)。结果表明,  $2.0 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$  的 BPA 在裸电极(曲线 a)和石墨烯

修饰电极(曲线 b)上的电化学响应微弱,而在石墨烯-L-谷氨酸修饰电极(曲线 c)上的氧化峰明显增高,氧化峰电位负移。这可能由于 L-谷氨酸对 BPA 具有较强的吸附能力和较高的富集效率,增加了它在电极表面的浓度,使得氧化峰电流增强。在循环扫描过程中,未观察到还原峰,说明 BPA 在此修饰电极上的电极反应是一个不可逆过程。

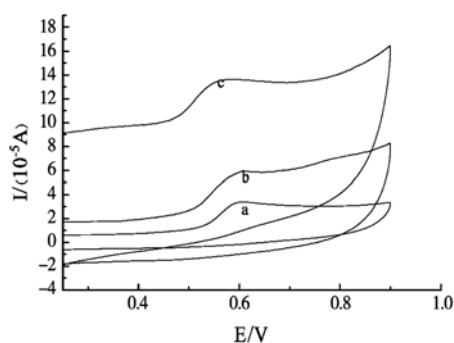


图 3 扫速为  $100\ \text{mV/s}$  时  $2.0 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$  的 BPA 在裸 GCE(a)、石墨烯修饰电极(b)、石墨烯-L-谷氨酸修饰电极(c)上的 CV 图

### 2.2 溶液的 pH 对 BPA 测定的影响

在扫速为  $100\ \text{mV/s}$ , pH 值从 5.0 增加到 6.5 时,  $2.0 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$  的 BPA 的氧化峰电流逐渐增加,其峰电位负移,且氧化峰电位(E)与 pH 之间呈现良好的线性关系。当 pH 值从 6.5 增加到 8.0 时,氧化峰电流不再增加,反而下降。结果说明, BPA 在 pH=6.5 的 PBS 中时,氧化峰形好,峰电流较高,修饰电极对 BPA 氧化的催化活性最大。因此,本文选择 pH 值为 6.5 的 PBS 作为最佳测定底液(图 4)。氧化峰电位 E 与 pH 之间的线性回归方程为  $E = -0.0663\ \text{pH} + 1.0407$  ( $r = 0.9713$ )(图 5),说明 BPA 在该电极上的反应过程中有质子参加了电极反应。

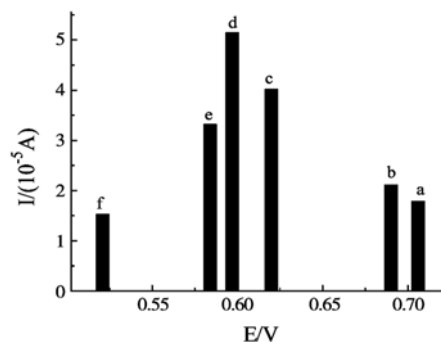


图 4 扫速为  $100\ \text{mV/s}$  时,  $2.0 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$  的 BPA 在不同 pH(a:5.0, b:5.6, c:6.0, d:6.5, e:7.0, f:8.0) 溶液中在修饰电极上的氧化峰电流(I)与电位(v)的关系图

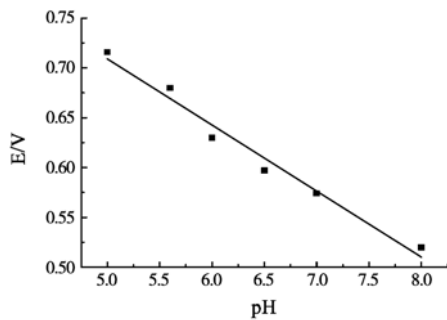
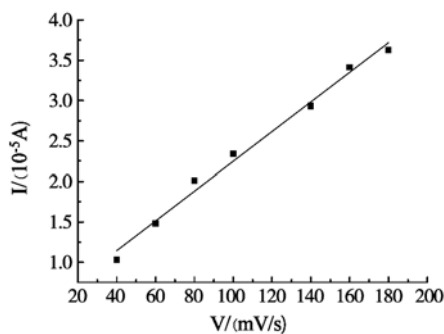


图5 氧化峰电位(E)与 pH 的关系图

### 2.3 不同扫速下 BPA 的测定

图5为  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 BPA 在 pH=6.5 的磷酸盐缓冲溶液中,在不同扫速下的循环伏安图。由图可知,在扫速为 40~180 mV/s 的范围内,随着扫速的增加,氧化峰电流逐渐增加,在扫速为 200~400 mV/s 范围内氧化峰电流随着扫速的增加而逐渐减小。氧化峰电流(I)与扫速(V)之间呈现良好的线性关系(图6),线性回归方程为  $I = 0.0184 V + 0.4093$  ( $r = 0.9887$ ),说明 BPA 在此修饰电极的反应受吸附过程控制。

图6  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 BPA 在 PBS 缓冲溶液 (pH=6.5) 中的氧化峰电流(I)和扫速(V)的关系图

### 2.4 BPA 的工作曲线

用 CV 对不同浓度的 BPA 进行测定,并讨论了氧化峰电流与 BPA 浓度之间的关系(图7)。结果表明,当 BPA 浓度在  $1.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-5}$  mol/L 范围内时,氧化峰电流与浓度呈线性关系,线性回归方程为  $I = 12.34C + 0.154$  ( $r = 0.9934$ ),浓度在  $8.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-4}$  mol/L 范围内时,线性回归方程为  $I = 1.567C + 1.34$  ( $r = 0.9890$ )。

### 2.5 干扰实验

研究了一些常见的无机离子对 BPA 测定的干扰。实验表明,在  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 BPA 溶液中,20 倍的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  不干扰

BPA 的测定。因此,实验建立的方法具有较好的选择性。

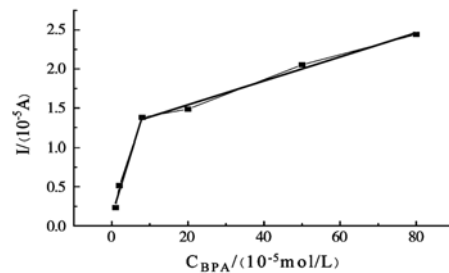


图7 扫速为 100 mV/s 时 BPA 的浓度(C)与氧化峰电流(I)之间的关系

### 2.6 电极的重现性

在最佳条件下,使用同一支修饰电极对  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 BPA 溶液平行测定多次,结果发现峰电流值的 RSD 较大,说明测定过程中 BPA 对石墨烯-L-谷氨酸修饰电极表面的毒害性较大,电极不可以在空白底液(即 pH=6.5 的 PBS)中活化而多次重复使用,即修饰 1 次只能测 1 次。

## 3 结论

通过滴涂法和循环伏安电聚合的方法将石墨烯和 L-谷氨酸修饰于玻碳电极表面,制备了石墨烯-L-谷氨酸修饰电极,并利用该修饰电极研究了 BPA 的电化学行为。发现该修饰电极对 BPA 具有良好的电催化作用而且 BPA 在修饰电极上的氧化峰电流与其浓度在  $1.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-5}$  mol/L 与  $8.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-4}$  mol/L 范围内呈良好的线性关系;BPA 在修饰电极上氧化还原是一个有质子参与的电化学过程。制备的修饰电极对 BPA 的测定具有较好的选择性,但修饰电极不能够用于多次重复测定。

### 参考文献:

- [1] 韩清,陈艳玲,周闻云,等. 双酚 A 在介孔碳修饰电极上的电化学行为及其测定[J]. 分析测试学报,2009,28(3):337-341.
- [2] 陈蕾,徐晓虹,田栋. 环境雌激素双酚 A 对脑和行为发育的影响[J]. 中国科学(C 辑:生命科学),2009,39(12):1111-1119.
- [3] 王玉飞,陈衡平,陈晖. 桶装饮用水中双酚 A 的溶出及 GC/MS 分析[J]. 中国卫生检验杂志,2003,3(5):581-582.
- [4] 刘文敏,许强,孟令. 高效液相色谱法测定涉水产品双酚 A 的意义[J]. 山东医药,2009,49(33):99-100.
- [5] 刘晓燕,张海霞,刘满仓. 酚类环境雌激素的色谱分析方法[J]. 分析测试学报,2007,26(2):288-294.

- [6] 余宇燕,庄惠生,沙玫,等. 荧光法测定食品包装材料中的双酚 A[J]. 分析测试学报,2006,25(5):99-101.
- [7] 唐舒雅,庄惠生. 荧光法测定水中双酚 A 残留的研究[J]. 工业水处理,2006,26(3):74-76.
- [8] 孙仕萍,马志东,张文德. 单扫示波极谱法测定食品包装材料中双酚 A 的研究[J]. 分析科学学报,2005,18(6):490-492.
- [9] 李江,李容,李永强,等. BPA 在 Na-MMT-CMC/GCE 修饰电极上的电化学反应与检测[J]. 分析测试学报,2008,27(7):766-68.
- [10] 张岩,庄惠生. 聚酸性蓝 62 膜修饰电极对双酚 A 的电催化氧化及其应用[J]. 分析科学学报,2013,29(1):49-52.
- [11] 匡云飞,邹建陵,李薇. 双酚 A 在壳聚糖石墨烯复合膜电化学传感器上的电化学反应及测定[J]. 分析实验室,2013,32(3):56-61.
- [12] Yin HS,Zhou YL,Ai SY, et al. Electrochemical behavior of bisphenol A at glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles, silk fibroin, and PAMAM dendrimers[J]. Microchim Acta,2010,170(1):99-105.
- [13] Yin HS,Zhou YL,Cui L, et al. Electrochemical oxidation be-

havior of bisphenol A at surfactant/layered double hydroxide modified glassy carbon electrode and its determination[J]. J Solid State Electrochem,2011,15(1):167-173.

- [14] Fan H,Li Y,Wu D,et al. Electrochemical bisphenol A sensor based on N-doped graphene sheets[J]. Anal Chim Acta,2012,711(28):24-28.
- [15] 何晓英,宋桃,樊光银,等. 双酚 A 在纳米金-离子液体复合修饰电极上的电化学反应及测定[J]. 分析测试学报,2011,30(5):42-46.
- [16] Cui YH,Li XY,Chen G. Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes[J]. Water Res,2009,43(7):1968-1976.
- [17] Tu XM,Yan LS,Luo XB. Electroanalysis of bisphenol A at a multiwalled carbon nanotubes-gold nanoparticles modified glassy carbon electrode[J]. Electroanalysis,2009,21(22):2491-2494.

(收稿日期 2013-09-01)

(上接第 395 页)

脊柱稳定结构对维持脊柱的正常形态和生理功能意义重大<sup>[9-11]</sup>。本实验破坏了颈椎前方静力平衡结构,这种平衡的失调导致后方黄韧带的受力改变,从而导致了黄韧带退变、增生、突向椎管,形态学表现为黄韧带纤维层次结构不清,玻璃样变性,后期出现纤维骨化,在生物化学方面表现为黄韧带中 TGF- $\beta$ 1 表达增加。

综上,前方椎间高度的降低及稳定性改变会导致后方黄韧带退变、拉伸、突向椎管,形成黄韧带叠压,引起 TGF- $\beta$ 1 的表达增加,这可能是引起黄韧带退变的主要因素之一,但由于黄韧带退变的机制较为复杂,我们研究的时间较短,是否还有其他细胞因子的参与,需要进一步的研究。

## 参考文献:

- [1] Jiang SD,Jiang LS,Dai LY. Degenerative cervical spondylo- listhesis;a systematic review[J]. Int Orthop,2011,35(6):869-875.
- [2] Ng HW,Teo EC, Lee KK, et al. Finite element analysis of cervical spinal instability under physiologic loading[J]. Spinal Disord Tech,2003,16(1):55-65.
- [3] Ratliff J,Voorhies R. Increased MRI signal intensity in asso- ciation with myelopathy and cervical instability: case report

and review of the literature[J]. Surg Neurol,2000,53(1):8-13.

- [4] 贾连顺. 颈椎病研究的现状进展和展望[J]. 中国矫形外科杂志,2001,11(8):733-734.
- [5] 毛宾尧,应忠追,胡裕桐,等. 颈椎黄韧带叠压症[J]. 中国矫形外科杂志,2001,8(10):949-952.
- [6] Hoogendoorn RJ,Wuisman PI,SmitTH, et al. Experimental intervertebral disc degeneration induced by chondroitinase ABC in the goat[J]. Spine,2007,32(17):1816-1825.
- [7] Wynn TA. Cellular and molecular mechanisms of fibrosis[J]. J Pathol 2008,214(2):199-210.
- [8] Gorelik L,Flavell RA. Transforming growth factor beta in T-cell biology[J]. Nat Rev Immunol,2002,2(1):46-53.
- [9] Smith LJ,Nerurkar NL,Choi KS, et al. Degeneration and re- generation of the intervertebral disc: lessons from develop- ment. [J] Dis Model Mech,2011,4(1):31-41.
- [10] Yoon JY,Chang H,Park KB, et al. Effect of the number of involved spinal cord segments on gait function in patients with cervical spondylotic myelopathy[J]. Asian Spine,2012,6(4):233-240.
- [11] Kotani Y,Takahata M,Abumi K, et al. Cervical myelopathy resulting from combined ossification of the ligamentum fla- vum and posterior longitudinal ligament: report of two cases and literature review[J]. Spine,2013,13(1):e1-e6.

(收稿日期 2013-10-22)