

2007-08-28

Electrocatalytic Separation for Dopamine and Ascorbic Acid Using Poly-Evans Blue Modified Glassy Carbon Electrode and Simultaneous Determination

Li-qing LIN

Xin-hua LIN

Hong YAO

Jing-hua CHEN

Guang-wen LI

Recommended Citation

Li-qing LIN, Xin-hua LIN, Hong YAO, Jing-hua CHEN, Guang-wen LI. Electrocatalytic Separation for Dopamine and Ascorbic Acid Using Poly-Evans Blue Modified Glassy Carbon Electrode and Simultaneous Determination[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(3): 329-333.

DOI: 10.61558/2993-074X.1832

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss3/20>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2007)03-0329-05

聚伊文思蓝修饰电极对多巴胺和 抗坏血酸的电分离及同时测定

林丽清, 林新华*, 姚宏, 陈敬华, 李光文

(福建医科大学药学院药物分析系, 福建福州 350004)

摘要: 研究多巴胺(DA)和抗坏血酸(AA)在聚伊文思蓝(Evans Blue)修饰电极上的伏安行为,建立差示脉冲伏安测定法.在pH 4.5磷酸盐缓冲液中,聚伊文思蓝修饰电极对DA和AA有显著的增敏和电分离作用.DA和AA氧化峰电流与浓度分别在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ mol/L和 $5.0 \times 10^{-6} \sim 1.05 \times 10^{-4}$ mol/L范围内呈良好的线性关系,检测限分别为 2.5×10^{-7} mol/L和 3.0×10^{-7} mol/L.当DA与AA共存时,由该修饰电极检测的二者氧化峰电位差达184 mV,故可同时测定DA和AA,并有效消除其它组分对DA测定的干扰,已用于实际样品中DA和AA含量的测定,结果令人满意.

关键词: 伊文思蓝; 修饰电极; 多巴胺和抗坏血酸; 电化学行为

中图分类号: O 657.1

文献标识码: A

多巴胺(DA)是哺乳动物一种非常重要的神经递质,体内多巴胺的失调是导致心脏病、帕金森氏症、神经肌肉失调和各种精神疾病的重要原因^[1].因此,对多巴胺测定方法的研究无论是在生理功能,还是临床应用方面都具有重要的意义.目前测定多巴胺的方法主要有分光光度法^[2]、荧光光度法^[3]、色谱法^[4]等,但这些方法的灵敏度较低.因DA含有两个酚羟基,虽可应用电化学方法测定其含量,但因生物体中大量抗坏血酸(AA)与DA共存,且二者在裸玻碳电极上氧化电位相接近,严重影响了DA的测定.文献上已有不少报道^[5,6],采用化学修饰电极即能有效解决这一难题.本文以电聚合方法制备聚伊文思蓝膜修饰电极,克服了双层膜修饰电极制备的复杂性^[7].电化学测试表明,该修饰电极对DA和AA有显著的增敏和电分离作用,能更有效地降低过电位,并可能同时测定共存时的含量.相关研究尚未见报道.

1 实验

1.1 仪器与试剂

CHI660B 电化学分析仪(上海辰华).三电极系统:玻碳电极为工作电极,铂丝电极为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极.

伊文思蓝(分析纯,Fluka公司),多巴胺对照品(中国药品生物制品检定所),磷酸缓冲液(PBS):由 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 和 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaCl配制,再用 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 和NaOH溶液调至所需pH值.盐酸多巴胺针剂(广州白云山明兴制药有限公司,浓度 10 g/L ,批号:060720),维生素C针剂(福州海王福药制药有限公司,浓度 0.25 g/mL ,批号:060805).其它试剂均为国产分析纯,实验用水为二次蒸馏水.

1.2 聚伊文思蓝膜修饰电极的制备

将玻碳电极依次用金相砂纸和 $0.05 \mu\text{m}$ 氧化铝粉末与水混合抛光,依次用1:1 HNO_3 、1:1乙醇和蒸馏水超声清洗.然后将电极置于含 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 伊文思蓝的PBS缓冲液中(pH 9.0),于 $-0.2 \text{ V} \sim +1.8 \text{ V}$ 电位区间内,以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

的扫速循环扫描 40 圈。聚合好的电极用蒸馏水清洗干净后,放入磷酸盐缓冲溶液保存备用。

1.3 实验方法

聚伊文思蓝修饰玻碳电极为工作电极,在 $-0.4 \sim +0.8$ V 电位区间测其循环伏安曲线,研究扫速、溶液 pH 值等对多巴胺电催化过程的影响。

以磷酸盐缓冲液 (pH4.5) 作底液,在 $-0.2 \sim +0.8$ V 区间内,测定多巴胺的差示脉冲伏安曲线,量取其氧化峰电流。

2 结果与讨论

2.1 聚伊文思蓝修饰电极的电化学性质

聚伊文思蓝修饰电极在 $0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, $-0.2 \sim +0.8$ V 电位区间内,其循环伏安扫描显示一对氧化还原峰,峰电位分别为: $E_{pa} = 0.3633 \text{ V}$, $E_{pc} = 0.2572 \text{ V}$ 。峰电流 I_p 与 v 呈良好的线性关系。峰电位基本不随扫速而改变。

有机染料的氧化还原反应,大多伴随着质子的传递。当有质子参与电极反应时,峰电位与体系中质子浓度相关。实验显示,聚伊文思蓝修饰电极的峰电位会随着底液 pH 值的增加而负移,即其氧化/还原过程伴随着质子的失去和结合。若以低扫速下测得的峰式量电位 $E^{\circ'}$ 对溶液的 pH 作图,则在 pH 值 2 ~ 9 范围内得到斜率为 -56.3 mV/pH 的直线,表明该电极反应质子转移数与电子转移数的比值约为 1。

2.2 DA、AA 在修饰电极上的电化学行为

图 1 分别示出 DA 和 AA 在裸玻碳电极和聚伊

文思蓝修饰电极上的循环伏安曲线。据图 1A,在裸玻碳电极(a)上,DA 的氧化和还原峰电位分别为 0.389 V 和 0.082 V , ΔE_p 为 307 mV ,此乃为不可逆电极过程。而在聚伊文思蓝膜修饰电极(b)上,氧化还原峰电流明显增强,氧化峰电位负移 0.091 V ,还原峰电位正移 0.189 V , ΔE_p 为 27 mV ,为可逆电极过程,表明聚伊文思蓝薄膜修饰电极对 DA 的氧化产生了明显的电催化作用。由可逆电极反应的判断依据: $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n(\text{mV})^{[8]}$,推算 $n = 2.18$,即电子转移数 n 为 2。

图 1B 示出,在裸玻碳电极(a)上,AA 响应相对较弱,不出现还原峰,是不可逆电极过程。而在聚伊文思蓝膜修饰电极(b)上,AA 氧化峰电位降低了 176 mV ,峰电流增强了近 10 倍,表现为准可逆电极反应。

又图 1C 显示,在裸玻碳电极(a)上,DA 和 AA 二者相互干扰不能分开,而在聚伊文思蓝修饰电极(b)上,二者的峰电位分离明显,峰电流也大大增强了。为揭示在裸玻碳电极上 DA 和 AA 二者互相干扰的原因以及聚伊文思蓝修饰电极的抗干扰作用,补充如下实验。以裸玻碳电极为工作电极,在含有 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L DA}$ 的 PBS (pH 4.5) 溶液中, $-1.00 \sim 1.00 \text{ V}$ 电位区间内,以 100 mV/s 的扫速循环伏安扫描 20 圈,取出,用水冲洗电极。再置于空白 PBS (pH 4.5) 溶液中扫描,发现仍有 DA 的氧化峰。此乃因吸附而残留于裸玻碳电极上的 DA 氧化所致。向底液中加入 AA,并未出现新峰,而是使 DA 的氧化峰电流增高。说明在裸玻碳电极上吸附态的 DA 可催化 AA 的氧化,使 AA 的氧化

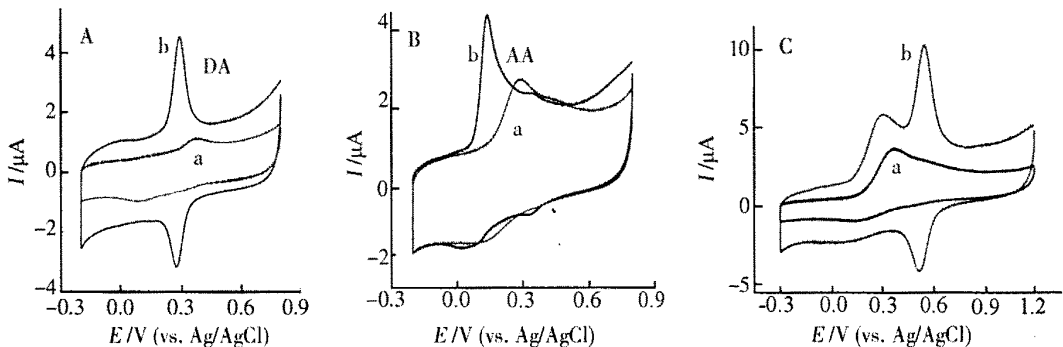


图 1 DA(A), AA(B) 及 DA 和 AA 混合物(C) 在裸电极(a) 和聚伊文思蓝膜修饰电极(b) 上的循环伏安曲线

Fig. 1 CV curves of the DA(A), AA(B) and bis-mixture DA and AA(C) at the bare electrode (a) or poly Evans Blue modified electrode (b) in pH 4.5 PBS scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

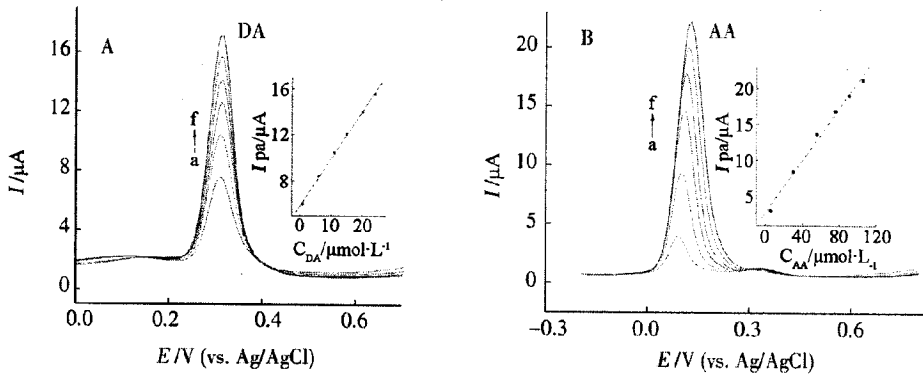


图2 DA(A)和AA(B)的DPV曲线及其峰电流随浓度变化关系

Fig. 2 The DPV of DA(A) and AA(B) at poly- Evans Blue modified electrode in pH 4.5 PBS and the variation of peak current I_{pa} with concentration C

A) DA concentration / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: a) 1; b) 9; c) 15; d) 20; e) 25; f) 30

B) AA concentration / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: a) 5; b) 30; c) 55; d) 75; e) 90; f) 105

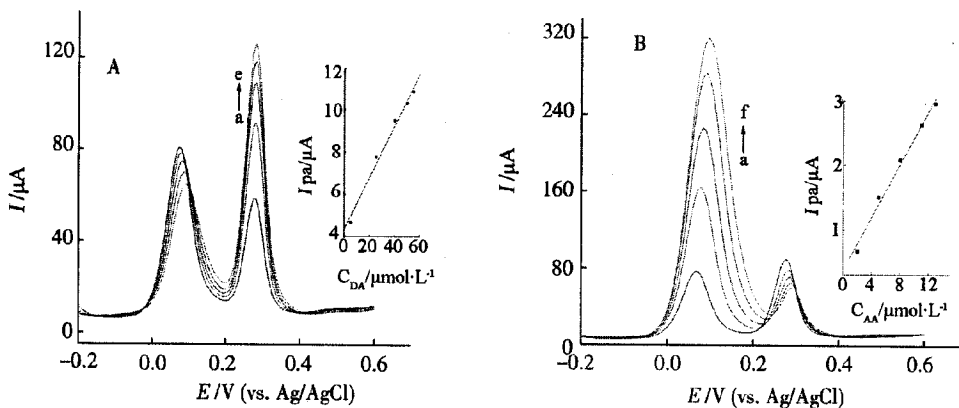


图3 不同浓度的DA(A)和AA(B)共存时的DPV曲线

Fig. 3 The DPVs of DA(A) and AA(B) in PBS(pH 4.5) at poly Evans Blue modified electrode (scan rate: $100\text{ mV}\cdot\text{S}^{-1}$)

A) $C_{AA} 28\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{DA}/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: a) 5, b) 25, c) 40, d) 50, e) 55,

B) $C_{DA} 10\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{AA}/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: a) 28.4, b) 70.9, c) 113.5, d) 156.1, e) 184.5

电位降低至接近于DA的氧化电位,从而使DA与AA的测定互相干扰.而在聚伊文思蓝修饰电极上,AA优先于DA被氧化,且AA在电极上没有吸附,故不会对随后DA的氧化产生干扰,从而消除了AA对DA测定的影响.

2.3 扫描速率对DA和AA的影响

实验表明,DA在聚伊文思蓝修饰电极上伏安扫描的氧化峰电流都随扫速的增加而增大.在20~160 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速范围内,其峰电流随扫速的变化呈线性关系 ($I_{pa} = 0.0448v(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}) +$

$0.537, r = 0.9992$);但氧化还原峰电位 E_{pa} 和 E_{pc} 基本不随扫描速率而改变,说明DA在该修饰电极上的反应是可逆的,并且该过程的控制步骤是DA在电极/溶液界面上的吸附.

在20~160 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速范围内,AA氧化峰电流与扫速的平方根呈良好的线性关系 ($I_{pa} = 0.1324v^{1/2}(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}) + 0.2475, r = 0.9995$),其氧化/还原峰电位也基本不随扫速的改变而移动,说明AA在该电极反应为扩散控制过程.

2.4 线性、检出限及电极重现性

图2示出差示脉冲伏安法分别测定DA和AA

标准溶液于聚伊文思蓝修饰电极的氧化峰电流随其浓度变化,以 $I_{pa} \sim C$ 作图,得标准曲线分别为 DA: $I_p = 0.3305C (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) + 5.710$, $r = 0.9995$, AA: $I_p = 0.1817C (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) + 2.774$, $r = 0.9953$, 浓度线性范围依次为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $5.0 \times 10^{-6} \sim 1.05 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. 检测限分别为 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 和 $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$. 分别对 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ DA 溶液和 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ AA 溶液平行测定 10 次,测得相对标准偏差 RSD 分别为 1.7% 和 2.3%.

2.5 干扰实验

在含有 $28 \mu\text{mol/L}$ AA 的测试溶液中,以 DPV 测定 DA 于聚伊文思蓝修饰电极的峰电流随其浓度的变化,结果如图 3A 所示. 如图,DA 峰电流随其浓度的增加而增大. 但 AA 的峰电流无明显的变化,而且,二者的峰电位差为 184mV. 又 DA 氧化峰电流与其浓度在 $5.0 \times 10^{-6} \sim 5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系,回归方程: $I_{pa} = 0.1235C (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) + 4.334$, $r = 0.9935$. 由此可见,AA 对 DA 测定没有干扰,从而可用此修饰电极在 AA 共存时测定 DA.

同法,若于试验溶液中固定 DA 浓度为 $10 \mu\text{mol/L}$,则类似的 DPV 测定,结果如图 3B 所示. 如图,AA 的氧化峰电流不断增大,AA 的氧化峰电流与其浓度于 $2.84 \times 10^{-5} \sim 1.845 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系,回归方程为 $I_{pa} = 0.2052C (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) + 0.3686$, $r = 0.9943$. 同时 DA 的氧化峰电流基本保持不变,因此可利用此修饰电极对 DA 和 AA 进行同时测定.

此外,实验发现,对含 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ DA 的测试溶液(相对误差 $\pm 5\%$),200 倍量的 L-胱氨酸、D-L- α -氨基丙酸、50 倍量的咖啡因、L-谷氨酸、 β -环糊精、葡萄糖、乳糖以及饱和的淀粉水溶液等均不干扰测定,表明该伊文思蓝修饰电极具有较好的选择性.

2.6 样品及回收率的测定

准确移取多巴胺针剂 (10 g/L , 批号:060720) 和维生素 C 针剂 (0.25 g/mL , 批号:060805) 各 1 mL 定容于 50 mL 容量瓶中作为样品溶液. 在 10 mL 容量瓶中加入 $10 \mu\text{L}$ 样品溶液,用 0.05 mol/L pH4.5 的 PBS 缓冲液稀释至刻度,摇匀,移入电解池,按上述实验条件下作 DPV 分析,以校准曲线法

测的 DA 和 AA 含量分别为 10.03 g/L 和 0.251 g/mL ,与药典方法测定结果一致.

在 10 mL 容量瓶中加入一定量的样品溶液,分别在样品中加入适量的 DA 和 AA 标准品溶液,用 0.05 mol/L pH4.5 的 PBS 缓冲液稀释至刻度,摇匀,移入电解池,按差示脉冲伏安法测定 6 次,平均回收率为 100.2%.

3 结 论

聚伊文思蓝修饰电极对 DA 和 AA 电化学行为有显著的增敏和电分离作用,能更有效地降低过电位,可用于针剂 DA 和 AA 二者的同时测定. 该方法灵敏度高,电极稳定性好,有一定的应用前景.

参考文献 (References):

- [1] Whitley R J, Meikle A W, Watts N B. Tietz textbook of clinical chemistry[M]. 2nd Ed, Buurtis C A, Ashwood E R Edrs. Saunders: Philadelphia, 1994. 1793.
- [2] WANG Huai-you (王怀友), SUN Yue (孙悦), TANG Bo (唐波). Spectrophotometric determination of dopamine[J]. Chin J Anal Lab, 2003, 22 (01): 45-47.
- [3] WU Xia (吴霞), TONG Shang-lun (童裳伦), SHU Ben-yu (苏本玉), et al. Determination of dopamine by fluorimetry[J]. Chin J Anal Chem, 1999, 27 (9) 1069-1071.
- [4] YANG Na (杨娜), LI Jing (李静), ZHANG Lei (张雷). HPLC determination of dopamine hydrochloride in dopamine hydrochloride and sodium chloride injection [J]. Chin J Pharm Anal, 2003, 23(3): 232-234.
- [5] Zhang Y Z, Cai Y J, Su S. Determination of dopamine in the presence of ascorbic acid by poly(styrene sulfonic acid) sodium salt/single-wall carbon nanotube film modified glassy carbon electrode [J]. Anal Biochem, 2006, 350 (2): 285-291.
- [6] Vasanth V S, Chen S M. Electrocatalysis and simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid using poly(3,4-ethylenedioxy) thiophene film modified electrodes[J]. 2006, 592 (1): 77-87.
- [7] Wang Zhenhui (汪振辉), Jia Jianbo (贾建波), Li Gongan (李工安), et al. Electrochemical behaviour of dopamine on the polythiophylline/naftion dual-layer modified glassy carbon electrode [J]. Chinese J Anal Chem, 2000, 28(5): 568-572.
- [8] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods fundamentals and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 166.

Electrocatalytic Separation for Dopamine and Ascorbic Acid Using Poly-Evans Blue Modified Glassy Carbon Electrode and Simultaneous Determination

LIN Li-qing, LIN Xin-hua^{*}, YAO Hong, CHEN Jing-hua, LI Guang-wen
(*Department of Pharmaceutical Analysis, Faculty of Pharmacy,
Fujian Medical University, Fuzhou 350004, China*)

Abstract: Voltammetric behavior of the Dopamine (DA) and ascorbic acid (AA) at Poly-Evans Blue modified electrode were studied and a novel method for determination of the content of DA and AA is established. In pH 4.5 phosphate buffer solution, the modified electrode shows enhanced sensitivity and excellent electrochemical discrimination to DA and AA. The relationship between oxidation peak current and the concentration of DA or AA is linear in the range of $1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ mol/L and $5.0 \times 10^{-6} \sim 1.05 \times 10^{-4}$ mol/L, the detection limit has been estimated as 2.5×10^{-7} mol/L and 3.0×10^{-7} mol/L, respectively. The oxidable potential difference of DA and AA was about 184 mV at Poly-Evans Blue modified electrode. So it is used to simultaneously determine the DA and AA without any interference. The interference of other components could be efficiently eliminated at the modified electrode, and this method can be used for determination of DA and AA in real sample with satisfactory results.

Key words: Evans blue; modified electrode; dopamine and ascorbic acid; electrocatalytic behavior