

2009-05-28

Electrochemical Characteristics of VitaminB₆ at Polybromocresol Green Modified Electrode

Jun YAO

Jiang-yuan LI

Yang LUO

Recommended Citation

Jun YAO, Jiang-yuan LI, Yang LUO. Electrochemical Characteristics of VitaminB₆ at Polybromocresol Green Modified Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 224-227.

DOI: 10.61558/2993-074X.1985

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/20>

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.

盐酸吡哆辛在聚溴甲酚绿修饰电极的电化学特性

姚 军, 李将渊*, 罗 洋

(西华师范大学化学化工学院, 应用化学与污染技术四川省重点实验室, 四川 南充 637002)

摘要: 应用循环伏安法、线性电位扫描法研究盐酸吡哆辛 (VB₆) 在聚溴甲酚绿修饰电极上的电化学特性。在 pH=4 HAc-NaAc 缓冲溶液, 0.7~1.2 V 电位区间, 盐酸吡哆辛在聚溴甲酚绿电极有一不可逆氧化峰 (0.978 V), 转移电子数 n 为 1, 质子数 m 为 1, 传递系数 α 为 0.37。VB₆ 氧化峰电流与其浓度 $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内呈线性关系, 相关系数 0.9967, 样品加标平均回收率为 100.06%, 检出下限为 2×10^{-6} mol/L。

关键词: 盐酸吡哆辛; 溴甲酚绿; 修饰电极; 电化学; 动力学

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

盐酸吡哆辛 (VB₆) 为常用的抗肿瘤药物^[1], 也是一种重要的维持人体代谢平衡的物质, 广泛存在于动植物体中^[2]。对 VB₆ 的检测在临床和基础研究中具有重要意义。常见的测定法有高效液相色谱法^[3]、分光光度法^[4]、极谱滴定法^[5]、电位法^[6]等。这些方法设备昂贵, 样品预处理较复杂, 步骤繁琐。本文制备聚溴甲酚绿电极 (PBG), 研究 VB₆ 在该电极上的电化学特性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI618B 电化学工作站 (上海辰华), KQ-400DB 型超声波清洗器 (昆山超声仪器有限公司), EST180-4 电子天平, 金相试样抛光机 (上海尚光显微镜有限公司), pH S-3C 酸度计 (江苏江分电分析仪器有限公司), 玻碳电极 ($\varphi=4$ mm), 饱和甘汞电极 (SCE), 铂电极 (自制)。

盐酸吡哆辛 (Vitamin B₆, 成都科龙化工试剂厂), 溴甲酚绿 (上海三爱思试剂有限公司), 实验试剂均为分析纯, 溶液用二次水配制。

1.2 电极

玻碳基底用金相砂纸打磨, 0.05 μ m 氧化铝抛

光, 依次经丙酮、乙醇、10% NaOH、1:1 HNO₃ 溶液超声清洗 3 min, 二次水超声清洗 5 min。将基底电极置于 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中, 以循环伏安法在 -0.5~1.5 V 电位区间, 电位扫描活化 20 次, 扫速 100 mV/s。

将玻碳基底置入 1.0×10^{-3} mol/L 溴甲酚绿 (BG) + 0.5 mol/L NaNO₃ 混合液中, 扫描电聚合 20 次, 电位区间 -1.0~1.8 V, 扫速 100 mV/s 之后用二次水洗净, 干燥即得 PBG 电极^[7]。

1.3 测试

电解液为 pH=4 HAc-NaAc 缓冲溶液, 工作电极 PBG 电极, 辅助电极铂, 参比电极饱和甘汞电极 (文内所给电位均相对于 SCE), 在 VB₆ 溶液中测试循环伏安、线性扫描曲线。室温通高纯氮气除氧。测试后, 将电极置于底液中循环扫描至无电流峰出现, 再继续下一次测定。

2 结果与讨论

2.1 VB₆ 电位扫描特性

图 1 示出 VB₆ 在 HAc-NaAc 缓冲溶液中于玻碳电极和 PBG 电极上的 CV 曲线, 由图可见 VB₆ 于两电极 0.978 V 处, 均出现不可逆氧化峰, 但

PBG 电极氧化峰电流明显增大.

图 2A 示出 VB₆ 氧化峰电流随 LSV 扫速的变化, 其峰电流与扫速平方根呈直线关系 (图 2B), 相关系数 R=0.9974, 线性回归方程: $i_p = 2.2023 + 0.8008v^{1/2}$ (i_p : μA , v : mV/s), 表明该氧化过程具有扩散控制特征^[8].

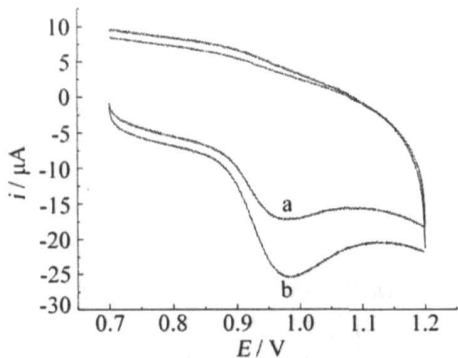


图 1 VB₆ 在 HAc-NaAc 缓冲溶液中 (pH=4) 于 PBG 电极上的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms of the VB₆ at PBG modified electrode in HAc-NaAc (pH=4)
a. bare GC electrode, b. PBG modified electrode
scan rate: 200mV/s

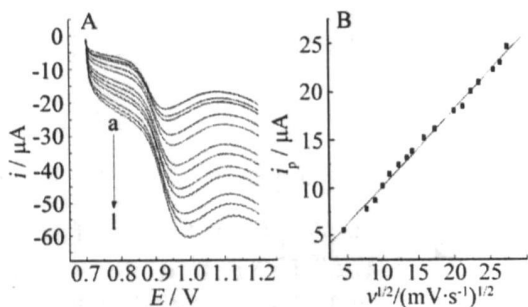


图 2 PBG 电极线性扫描(A)和 $i_p \sim v^{1/2}$ (B)变化曲线

Fig.2 Linear sweep voltammograms of the VB₆ at PBG modified electrode in HAc-NaAc (pH=4) with various scan rates (A) and the relationship between peak currents and square root of scan rates (B)
scan rates (a ~ l)/ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$: 150, 180, 200, 250, 300, 400, 450, 500, 550, 650, 700 and 750

据 Laviron^[9]公式: $i_p = nFQv/4RT$, 求得电子数 $n=1.01 \approx 1$. 依 Butler-volmer公式^[10]: $E_p = E^0 - (RT/\alpha nF) \ln(RTK^0/\alpha nF) + (RT/2\alpha nF) \ln v$ 以 $E_p - \ln v$ 作图, 即如图 3所示在 80~700 mV/s 范围内呈良好的线性关系, 得传递系数 $\alpha=0.37$, 符合不可逆反应的规律^[11].

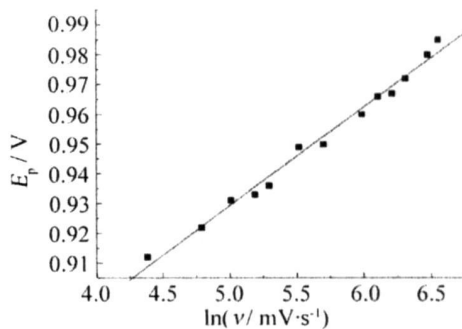


图 3 VB₆ 在 HAc-NaAc缓冲溶液中 (pH=4)于 PBG 电极上氧化的 $E_p \sim \ln v$ 变化关系

Fig.3 The relationship of the $E_p \sim \ln v$ for VB₆ at PBG modified electrode
supporting electrolyte HAc-NaAc (pH=4) containing $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L VB}_6$

分别测定 VB₆ 在不同支持电解质溶液 (浓度均为 0.1 mol/L)中的电化学行为, 结果表明, 在 NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 KCl 溶液中, VB₆ 氧化仅有弱电流响应; 对 HCl 、 H_3PO_4 、 NaOH 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NH_4Cl 溶液, 不出现 VB₆ 氧化电流峰; 只在 HAc-NaAc缓冲溶液中, VB₆ 氧化有明显的伏安响应, 峰电流最大. 图 4A 示出在 0.1mol/L HAc-NaAc溶液中伏安扫描 VB₆, 峰电位随 pH增加而负移, 在 pH 3~7.5间, 峰电位与 pH值呈线性关系, 线性回归方程: $E_p (\text{V}) = 1.1488 - 0.0583\text{pH}$ (如图 4B), 相关系数 -0.9925. 如式峰电位随 pH增大以 58 mV/pH 幅度负移, 这进一步说明该电极过程有质子参与 VB₆ 的氧化, 并且是等电子等质子反应^[12].

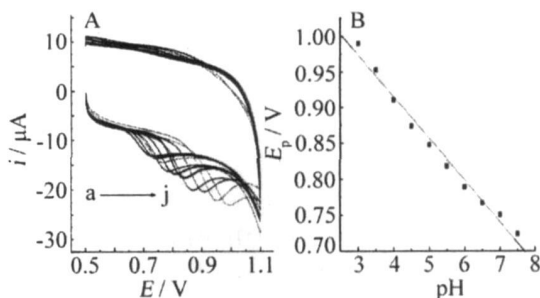


图 4 在不同 pH 的 HAc-NaAc溶液中 VB₆ 于 PBG 电极上的 CV 曲线变化 (A)及其峰电位 $E_p \sim \text{pH}$ 变化关系 (B)

Fig.4 Cyclic voltammograms of the VB₆ at PBG modified electrode in HAc-NaAc with various pH (A) and the relationship between peak potential and pH (B)
pH (a ~ j): 7.5, 7, 6.5, 6, 5.5, 5, 4.5, 4, 3.5 and 3

2.2 检测条件优化

1)支持电解质

表 1 VB₆ 样品测定及加标回收

Tab 1 Determination results of the VB₆ samples and recovery

Sample	Original $c_0 / (10^{-4} \text{ mol/L})$	Added $c_a / (10^{-4} \text{ mol/L})$	Found $c_f / (10^{-4} \text{ mol/L})$	Recovery R / %
1	3.7676	2.00	5.5835	90.80
2	3.8856	2.00	5.7237	91.91
3	4.3130	2.00	6.5018	109.44
4	4.6185	2.00	6.7894	108.55
5	4.8611	2.00	6.8527	99.58

2) 线性关系与检出下限

图 5 示明在 $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 浓度范围内, VB₆ 于 PBG 电极的伏安扫描氧化峰电流与其浓度呈线性关系. 线性方程: $i_p = 7.8252 + 76.2690c$ ($i_p: \mu\text{A}$, $c: \text{mmol/L}$), 相关系数: 0.9967, 检出下限: $2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

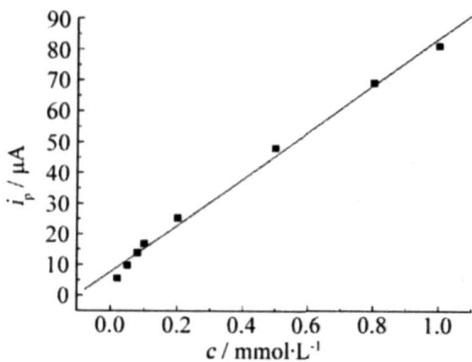


图 5 VB₆ 在 HAc-NaAc 缓冲溶液中 (pH=4) 于 PBG 电极上的峰电流与浓度变化关系

Fig 5 The relationship of VB₆ between peak currents and concentrations in HAc-NaAc (pH=4) at PBG modified electrode

3) 电极稳定性

上述伏安扫描实验, 于每次测定后, PBG 电极用二次水清洗, 空白底液内循环扫描若干次, 以除去吸附的 VB₆, 恢复电极活性. 再于最佳实验条件下对 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ VB₆ 溶液连续 5 次平行测定, 其氧化峰电流分别为: -2.217×10^{-5} 、 -2.139×10^{-5} 、 -2.189×10^{-5} 、 -2.110×10^{-5} 和 $-2.107 \times 10^{-5} \text{ A}$, 相对标准偏差 2.27%. PBG 电极在 VB₆ 溶液中连续扫描 150 次, 峰形基本不变. 该电极于室温下避光保存 4 d 电化学响应仍达 85%, 表明其有较好的稳定性.

4) 干扰实验

在 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ VB₆ 溶液掺入常见无机离子、氨基酸、糖类以及神经递质, 结果显示, 在相对误差 $\leq 5\%$ 的情况下, 400 倍 Na^+ 、200 倍 K^+ 、200 倍 SO_4^{2-} 和 200 倍 Cl^- 、50 倍葡萄糖、5 倍对苯二酚等浓度抗坏血酸不干扰测定; 而 10 倍多巴胺、5 倍酪氨酸及等浓度尿酸对测定有干扰.

5) 样品测定

在优化条件下, 采用工作曲线分析 VB₆ 样品含量, 再分别向各样品加入 VB₆ 标准溶液进行加标回收检测 (如表 1). VB₆ 加标回收率在 90.80% ~ 109.44% 之间, 平均回收率 100.06%, 能满足常规分析的要求.

3 结 论

在 HAc-NaAc 缓冲溶液 (pH=4) 中, VB₆ 于 PBG 电极上的氧化 (0.978 V) 是一单电子单质子不可逆反应, 该反应受扩散控制, $\alpha=0.37$. 在 $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围内, 氧化峰电流与浓度呈线性关系, 常见无机离子、糖类等不干扰测定, 电极稳定. VB₆ 样品平均回收率为 100.06%.

参考文献 (References):

[1] Wang Lian-peng (王连朋), Shen Yong-zhuang (申永壮), Liang Yun-ai (梁云爱). Study on quantitative analysis of pyridoxine hydrochloride and its preparation by secondary derivative differential pulse polarography [J]. Chemical Analysis and Meterage 2003, 12 (2): 24.

[2] Yang Yu-jun (杨育军), Lv Xiao-hua (吕晓华), Liu Kuai-zhi (刘快之), et al On electrochemical quality and determination of vitamin B₆ [J]. Journal of Zhengzhou University, 2000, 32(2): 81.

[3] Gregory J Dugal R. Determination of VB₆ by high performance liquid chromatography [J]. J Food Chem.

- 1991, 39(5); 899-905.
- [4] Liang Yun-ai(梁云爱), Zhang Tian-min(张天民). Spectrophotometry application in the analysis of drug [J]. Chinese J Medicinal Anal 1994, 14(3): 14-16.
- [5] Li Xuan(李宣), Zhu Jun-jie(朱俊杰), Lu Zong-gui(卢宗桂). Determination of Vitamin B₆ by polarography[J]. Pharmaceutics Bulletin 1986, 21(2): 77.
- [6] Liang Yun-ai(梁云爱), Lin Dong-wen(林东文). Oscillopolarographic determination of vitamin B₆ content [J]. Chinese J Medicinal Anal 1989, 9(1): 132.
- [7] Wan Qi-jin(万其进), Yu Jiu-hong(喻玖宏), Yang Nian-jun(杨年俊), et al. Differential pulse stripping voltammetric determination of folic acid by polybromocresol green modified electrode [J]. Journal of Analytical Science 2002, 18(2): 174.
- [8] Xu Xi-qin(许秀琴), Cai Duo-chang(蔡铎昌), Zou Ru-yi(邹如意), et al. Quantitative analysis of vitamin B₆ by cyclic voltammetry [J]. Chinese J Appl Chem 2004, 21(10): 1017.
- [9] Zhu Jun-jie, Gong Yue, Zhang Jin-jie, et al. Voltammetric response of myoglobin at a modified silver electrode [J]. Electroanalysis 2005, 9(13): 1030-1032.
- [10] Zhang Zu-xun(张祖训), Wang Er-kang(汪尔康). Electrochemical principles and methods [M]. Beijing: Science Press 2000.
- [11] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods fundamentals and applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press 2005.
- [12] Virej C, Kauffmann J M, Braun J. Electrochemical characteristics of a new type of non-steroidal anti-inflammatory drug: the piroxicam [J]. Analysis 1985, 113(3): 134-140.

Electrochemical Characteristics of Vitamin B₆ at Polybromocresol Green Modified Electrode

YAO Jun, LI Jiang-yuan*, LUO Yang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University;

Laboratory of Applied Chemistry and Pollution Control Technology, Nanchong 637002, Sichuan, China)

Abstract: Electrochemical characteristics of VB₆ were investigated at PBG modified electrode by Cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry. The VB₆ produced an irreversible oxidation peak at 0.978 V (Vs SCE) in HAc-NaAc (pH=4.0) buffer solution over the potential range of 0.7 to 1.2 V. The electron number, the proton number, the transfer coefficient were determined to be 1, 1 and 0.37, respectively. The oxidation peak currents of VB₆ versus its concentration showed a linear relationship in the concentration range of $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-5}$ mol/L with the correlation coefficient of 0.9967 and the detection limit of 2×10^{-6} mol/L. The recovery was 100.06%.

Key words: vitamin B₆; bromocresol green; modified electrode; electrochemistry