

[研究简报]

# 儿茶酚胺类神经递质在钌配位聚合物和 Nafion 双层膜修饰碳基电极上的电催化氧化及其痕量测定\*

倪静安 鞠先 陈洪渊

Dónal Leech

(南京大学化学系, 配位化学国家重点实验室, 南京, 210093) (国立爱尔兰大学化学系, Galway, 爱尔兰)

关键词 双层膜修饰电极,  $[Os(bpy)_2(PVP)_{10}Cl]Cl$ , Nafion, 儿茶酚胺, 电催化氧化  
分类号 O 657.1

多巴胺(DA)、肾上腺素(EP)和去甲肾上腺素(NE)等儿茶酚胺类神经递质是生物分子电化学研究的重要对象之一<sup>[1,2]</sup>。它们在固体电极上的电子传递速率非常缓慢,且其本身或反应产物易在电极表面吸附,导致电极表面的钝化<sup>[3]</sup>。利用具有特定功能的化学修饰电极可避免电极表面的污染,提供三维空间反应场,从而进行电催化测定<sup>[4-6]</sup>。莫金垣等<sup>[6]</sup>研究了血红素修饰电极上儿茶酚物质的电催化测定,其线性范围达  $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  DA 和  $8 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  EP。钌配位聚合物因其独特的电子转移特性已被广泛用于化学修饰电极的制备<sup>[7,8]</sup>。本文用玻碳及石墨电极作基底,讨论了  $[Os(bpy)_2(PVP)_{10}Cl]Cl(OsP)$  修饰碳基电极的制备及其电化学性质,研究了3种神经递质在OsP修饰电极上的电催化行为

## 1 实验部分

1.1 仪器与试剂 BAS 100B 电化学分析仪(BAS 公司, USA)。Model 636 RDE 环-盘电极系统(EG & G 公司, USA)。电化学测量用修饰或未修饰的玻碳(直径 5 mm)或蜡浸光谱纯石墨(直径 6 mm)工作电极,铂丝对电极和 SCE 参比电极。玻碳盘电极用于 RDE 实验。DA 和 EP 的测定用玻碳电极进行,NE 的测定用石墨电极进行。所有电化学实验溶液均除氧并在  $N_2$  气氛下进行。 $[Os(bpy)_2(PVP)_{10}Cl]Cl$  参照文献[7,9]方法合成和表征。5% Nafion EW 1100(Aldrich, USA)。DA、EP (Sigma, USA)。L-NE(Fluka Chemie AG)。尿酸(British Drug Houses, UK)。AA(上海化学试剂供应站)。其它试剂均为分析纯。水为二次蒸馏水。

1.2 修饰电极的制备 (1) 蜡浸光谱纯石墨电极的准备: 将光谱纯石墨棒于熔融的石蜡油中煮沸至无气泡逸出,取出冷凝后截成 1 cm 左右长度,嵌入玻璃管中,以环氧树脂封口。(2) 修饰电极的制备: 玻碳或石墨电极先后用  $0.3 \mu\text{m}$  和  $0.05 \mu\text{m}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 悬浊液抛光至镜面,二次水中超声洗净后在电极表面滴加一定量( $3 \mu\text{L}$  于玻碳电极,  $8 \mu\text{L}$  于石墨电极)的  $2 \text{ mg/mL}$  OsP 乙醇溶液,晾 30 min 后即得 OsP 修饰电极。Os(II/III)的平均表面覆盖度  $\Gamma$  在玻碳电极上为  $(4.66 \pm 0.79) \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ , 在石墨电极上为  $(1.05 \pm 0.30) \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ 。在上述 OsP 修饰电极上再滴加一定量(玻碳电极为  $2 \mu\text{L}$ , 石墨电极为  $4 \mu\text{L}$ )的 0.5% Nafion 乙醇溶液,晾 30 min 后即得 OsP-Nafion 修饰电极。

## 2 结果与讨论

2.1 OsP 修饰碳基电极的伏安行为 OsP 修饰碳基电极在  $0.1 \text{ mol/L}$  PBS 中的循环伏安图

收稿日期: 1998-06-16 联系人: 陈洪渊 第一作者: 倪静安, 男, 52 岁, 副教授, 无锡轻工大学

\* 国家自然科学基金(批准号: 29835110)和教育部留学回国人员基金资助课题

有一对与 Os(II/III) 电对相对应的氧化还原峰, 峰电流与扫速成正比, 平均式量电位在玻碳上为 + 329 mV, 在石墨上为 + 341 mV. 这对氧化还原峰的分离随着扫速增加而增加, 氧化峰与还原峰电流之比为 1 : 1, 表现为表面的电化学反应. 将修饰电极浸泡在 PBS 中 2 个月或连续循环扫描 2 h, 峰电流基本不变, 显示了很好的稳定性.

2.2 痕量儿茶酚胺类神经递质的电化学测定 儿茶酚胺类神经递质电化学测定的一个重要

问题是共存物质[主要是 AA 和尿酸(UA)]的干扰. Nafion 能排斥 AA 这样的负电荷干扰物质, 同时膜中存在阳离子传递通道, 已被广泛地用于化学修饰电极的制备<sup>[4,5]</sup>. Tudos<sup>[10]</sup> 等研究了神经递质在 Nafion 膜中的迁移情况. 本文制备的 OsP-Nafion 双层膜修饰电极得到了与无 Nafion 时有相同形状的循环伏安图, 且式量电位基本不变, 表明 Nafion 膜的覆盖不影响 OsP 的氧化还原性质(图 1 曲线 a),

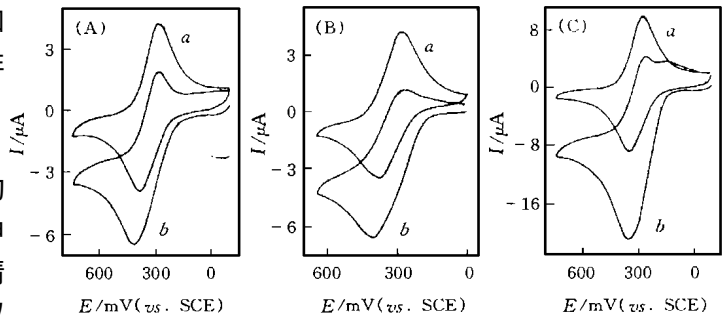


Fig 1 Cyclic voltammograms of OsP/Nafion modified glassy (A and B) and graphite (C)

Electrodes in pH 7.0 PBS for curve a and pH 7.0 PBS including 0.20 mmol/L DA at 40 mV/s(A), 0.10 mmol/L EP at 40 mV/s (B) and 0.29 mmol/L NE at 30 mV/s(C) for curve b

修饰电极对儿茶酚胺仍有很好的电催化作用(图 1 曲线 b), 且催化电流与扫速的平方根成正比. Nafion 膜有效地消除了 AA 等阴离子的干扰. 结果表明, 当儿茶酚胺的浓度为  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 时, 1 000 倍于 DA、200 倍于 EP 和 200 倍于 NE 浓度的 AA 分别对 DA、EP、NE 的测定不产生干扰; 同时, 20 倍于 EP 和 NE 浓度的 UA 也分别不干扰 EP 和 NE 的测定.

实验结果表明, 当 pH 在 5.9~8.6 之间时, 催化电流达到最大值. 故选用 pH 7.0 作为测定条件. OsP-Nafion 修饰电极的催化电流与儿茶酚胺类神经递质浓度在一定浓度范围内有线性关系. 利用循环伏安法测定儿茶酚胺类神经递质浓度时其线性范围、相关系数和检出限如表 1 所示.

用计时安培法测定, 在儿茶酚胺加入电解池后约 5 s 内, 响应电流就能达到稳态, 且电流与浓度在 0~0.16 (DA), 0~0.12 (EP) 及 0~0.31 (NE) mmol/L 范围内有线性关系. 8 次测定  $5.0 \times 10^{-7}$  mol/L DA、10 次测定  $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L EP 和 10 次测定  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L NE 的 SD 分别为 2.2%、1.2% 和 1.8%.

2.3 儿茶酚胺神经递质在 OsP-Nafion 修饰电极上电催化氧化的动力学研究 随着儿茶酚胺浓度增大, 催化电流与浓度的关系呈现类似于 Michaelis-Menten 动力学机理的曲线. 利用公式  $1/i_{cat} = 1/i_m + K_m/(i_m c)$  可求得米氏常数和最大催化电流<sup>[11,12]</sup>, 结果见表 2. 可见当米氏

Table 1 The linear ranges (lg<sub>icat</sub> vs. lg<sub>cCA</sub>) and detection limits of catecholamines

CA	Dual linear range <i>c</i> /(mol·L <sup>-1</sup> )	<i>r</i>	Detection limit <i>c</i> /(mol·L <sup>-1</sup> )
DA	$1.0 \times 10^{-8} \sim 1.8 \times 10^{-5}$	0.998	$5.0 \times 10^{-9}$
	$1.8 \times 10^{-5} \sim 4.0 \times 10^{-4}$	0.995	
EP	$4.0 \times 10^{-9} \sim 5.4 \times 10^{-6}$	0.995	$4.0 \times 10^{-9}$
	$5.4 \times 10^{-6} \sim 3.1 \times 10^{-4}$	0.996	
NE	$8.0 \times 10^{-8} \sim 4.4 \times 10^{-6}$	0.990	$1.8 \times 10^{-8}$
	$4.4 \times 10^{-6} \sim 2.9 \times 10^{-4}$	0.999	

Table 2 The values of *K<sub>m</sub>*, *i<sub>m</sub>* and *k<sub>ch</sub>* at OsP-Nafion modified electrodes

CA	<i>K<sub>m</sub></i> /(mmol·L <sup>-1</sup> )	<i>i<sub>m</sub></i> /μA	<i>k<sub>ch</sub></i> /(mol <sup>-1</sup> ·L·s <sup>-1</sup> )
DA	$1.3 \pm 0.1$	$88 \pm 5$	$(2.0 \pm 0.3) \times 10^4$
EP	$0.51 \pm 0.01$	$40 \pm 1$	$(2.3 \pm 0.1) \times 10^4$
NE	$1.7 \pm 0.1$	$86 \pm 4$	—

常数  $K_m$  较大时,  $i_m$  较大 EP 的  $K_m$  最小, 可能预示它与 OsP 或 Nafion 的亲合能力最强 通过旋转圆盘实验, 在旋转玻碳电极上利用公式  $1/i_{im} = 1/i_k + 1/i_{lev} = 1/(nFA k_{ch} \Gamma c) + 1/(0.62nFA \nu^{1/6} D^{2/3} c \omega^{1/2})$  [13] 可求得 OsP-Nafion 双层膜修饰电极上儿茶酚胺 (浓度为 0.10 mmol/L 时) 电催化反应的速率常数  $k_{ch}$ , 其结果列于表 2

### 参 考 文 献

- 1 Schenk J. O., Miller E., Adams R. N. J. Chem. Educ., 1983, **60**: 311
- 2 Pihel K., Schroeder T. J., Wightman R. M. Anal. Chem., 1994, **66**: 4 532
- 3 Lane B. F., Hubbard A. T. Anal. Chem., 1976, **489**: 1 287
- 4 Gerhardt G. A., Oke A. F., Nagy G. et al. Brain Res., 1983, **290**: 390
- 5 Capella B., Ghasemzadeh K., Adams R. N. Electroanalysis, 1990, **2**: 175
- 6 白燕 (BAI Yan), 莫金垣 (MO Jin-Yuan), 程 锵 (CHENG Qiang) et al. Analytical Laboratory (分析试验室), 1998, **17**: 5
- 7 Forster R. J., Vos J. G. Langmuir, 1994, **10**: 4 330
- 8 Heller A. J. Phys. Chem., 1992, **96**: 3 579
- 9 Forster R. J., Vos J. G. Macromolecules, 1990, **23**: 4 372
- 10 Tudos A. J., Ozinga W. J. J., Poppe H. et al. Anal. Chem., 1990, **62**: 367
- 11 Ju H., Leech D. Anal. Chim. Acta, 1997, **345**: 51
- 12 Persson B., Gorton L. J. Electroanal. Chem., 1990, **292**: 115
- 13 Rocklin R. D., Murray R. W. J. Phys. Chem., 1981, **85**: 2 104

## Electrocatalytic Oxidation and Trace Determination of Catecholamine Neurotransmitters at Osmium Complex Polymer and Nafion Dual-layer Membrane Carbon-base Electrode

NI Jing-An, JU Huang-Xian, CHEN Hong-Yuan\*

(Department of Chemistry, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210093)

D ūal Leech

(Department of Chemistry, National University of Ireland, Galway, Ireland)

**Abstract** The fabrication and electrocatalytic characteristics of osmium complex polymer  $[Os(bpy)_2(PVP)_{10}Cl]Cl$  (OsP) or OsP-Nafion dual-layer membrane modified carbon-base (glassy carbon or graphite) electrodes were studied. The electrocatalytic behaviour of these modified electrodes to the oxidation of catecholamines (dopamine, epinephrine and norepinephrine) was investigated. The kinetic parameters of these electrocatalytic reactions were obtained. The OsP-Nafion dual-layer membrane modified electrodes could eliminate efficiently the interference of ascorbic acid and could be used in quantitative determination of trace catecholamine levels. The modified electrodes showed excellent sensibility, selectivity and stability.

**Keywords** Dual-layer membrane modified electrodes,  $[Os(bpy)_2(PVP)_{10}Cl]Cl$ , Nafion, Catecholamines, Electrocatalytic oxidation

(Ed: K, G)