

文章编号:1674-2869(2008)04-0020-05

# 多巴胺在聚牛磺酸膜上的伏安行为及选择测定

程若娟, 万其进<sup>\*</sup>, 王秀文, 余 芬, 龙 雨, 艾 军

(武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,  
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**在含牛磺酸的磷酸盐缓冲溶液中, 用循环伏安法在玻碳电极上制备聚牛磺酸薄膜. 采用循环伏安法研究多巴胺(DA)和抗坏血酸(AA)在聚牛磺酸膜修饰电极上的电化学行为. 实验结果表明聚牛磺酸膜修饰电极对DA的氧化具有良好的电催化作用和选择性, DA与AA氧化峰电位差达220 mV, 对DA的电流响应灵敏度高出AA近十倍. 在 $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$  mol/L范围内, DA的浓度与峰电流呈良好的线性关系, 相关系数为0.998 3, 检测限为 $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L. 该修饰电极能在AA共存时选择测定DA.

**关键词:**牛磺酸; 多巴胺; 抗坏血酸; 电催化作用; 选择测定

**中图分类号:** O657.1 **文献标识码:** A

## 0 引 言

多巴胺(DA)为儿茶酚胺类化合物, 它是哺乳动物中枢神经系统中重要的神经传递物质<sup>[1~2]</sup>. DA在机体内的浓度影响多种生理过程, 它在中枢神经、肾血流量及心血管等方面起着极大的作用, 其含量的改变可导致一些重要的疾病如精神分裂症和帕金森氏症<sup>[3]</sup>. 因此, DA的测定一直是电分析化学、生物和医学领域的研究热点. 通常测定DA的方法有分光光度法<sup>[4]</sup>、离子色谱法<sup>[5]</sup>和高效液相色谱法<sup>[6]</sup>. 由于DA是一种具有电化学活性的化合物, 所以可采用电化学方法检测其含量<sup>[7]</sup>. 但是在生物样品中, 一些共存物质如抗坏血酸(AA)等因其在固体电极上的氧化电位与DA相近, 其氧化物又污染电极, 所以在测定DA时AA的存在就会产生严重干扰<sup>[8]</sup>. 为解决这些问题, 一些修饰电极已经被用于检测DA<sup>[9~13]</sup>.

本实验采用电聚合的方法制备了聚牛磺酸膜修饰电极, 研究了DA和AA在该修饰电极上的电化学行为, 结果表明, 该修饰电极对DA具有良好的电催化作用和选择性, 当同浓度的DA与AA共存时, 该修饰电极对DA的响应更灵敏, 两者峰电位差达220 mV, 电流响应灵敏度相差近十倍, 故AA对DA的测定没有干扰. 该方法可用于在AA共存时选择测定DA及实际样品中DA的测定.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI760B电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); 电化学实验用三电极体系: 聚牛磺酸膜(Pta)电极为工作电极, Pt丝电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极(文中所有电位均相对参比电极而言).

牛磺酸(武汉中健科技发展有限公司)用磷酸盐缓冲液(PBS, pH=6.98)配制成2 mmol/L储备液, 使用前先通氮除氧. 盐酸多巴胺(Across-organics公司)配成 $5 \times 10^{-3}$  mol/L的储备液. 抗坏血酸(中国湘中地质实验研究所)配成 $2 \times 10^{-2}$  mol/L的储备液. 使用时用磷酸盐缓冲液稀释至所需浓度. 磷酸盐缓冲溶液采用 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 配制. 其它物质为分析纯, 使用前未经提纯. 所有溶液均采用二次蒸馏水配制, 所有实验均在室温下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚牛磺酸膜修饰电极的制备

取适量含 $2 \times 10^{-3}$  mol/L牛磺酸的磷酸盐缓冲溶液(pH6.98), 通入高纯氮气3 min除氧. 将活化处理好了的玻碳电极置于其中, 接通三电极系统并与仪器连接, 于-1.5~+2.5 V电位范围内, 以100 mV/s的扫速循环扫描10圈. 由图1可知, 随着扫描圈数的增加, 峰电流不断增加, 由此可以

收稿日期: 2007-11-29

基金项目: 湖北省教育厅重点项目(D200515003)及湖北省化学基础课实验教学示范中心研究创新基金资助

作者简介: 程若娟(1984-), 女, 湖北黄冈人, 大学本科生, 研究方向: 电分析化学.

指导老师: 万其进, 教授, 硕士生导师. 研究方向: 生命分析化学、电化学与生物传感器. \* 通讯联系人

推断,牛磺酸已经在玻碳电极表面聚合成膜。对比未经聚合处理的裸玻碳电极可以发现,电聚合后的电极表面有一层蓝紫色聚合物膜,膜结构致密均匀,在电极上附着牢固。聚合修饰好的电极用二次蒸馏水清洗干净后,放入磷酸盐缓冲溶液中保存备用。

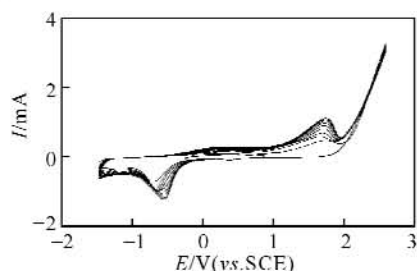


图1  $2 \times 10^{-3}$  mol/L 的牛磺酸在玻碳电极上电聚合的循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammograms of polymerization of  $2 \times 10^{-3}$  mol/L Taurine on the glassy carbon electrode in the potential range from -1 to 2.5 V at a scan rate of 100 mV/s

## 2.2 交流阻抗分析

图2为裸玻碳电极和聚牛磺酸膜修饰电极在含有  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  探针的 0.5 mol/L KCl溶液中的交流阻抗图(频率范围为 0.05~100 kHz,施加的电位幅度为 5 mV)。由图可知,聚牛磺酸修饰电极的阻抗比裸玻碳电极的阻抗小,聚牛磺酸修饰电极阻抗谱在所有频率范围内近似为一条直线,表明此时电极上不存在阻挡电子转移的物质, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  非常容易到达电极表面发生氧化还原反应,反应是受扩散控制的过程。说明聚牛磺酸修饰电极起到了增强电子传输的作用。与裸电极相比,聚牛磺酸修饰电极的电导性明显增强。

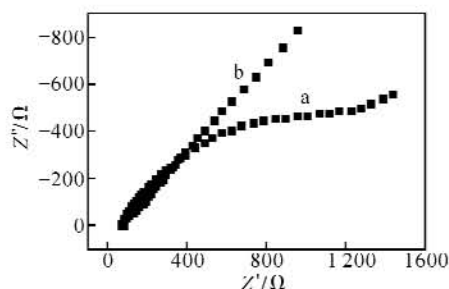
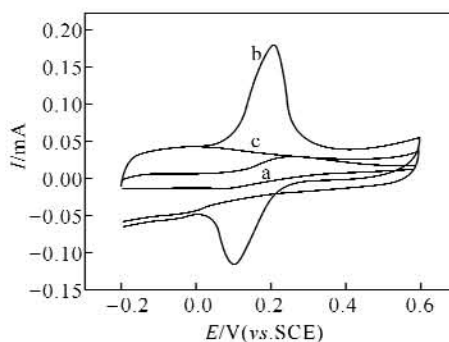


图2 在裸电极(a)和聚牛磺酸膜修饰电极(b)上的交流阻抗图  
Fig.2 Impedance plots at bare glassy carbon electrode(a) and polytaurine modified electrode(b)

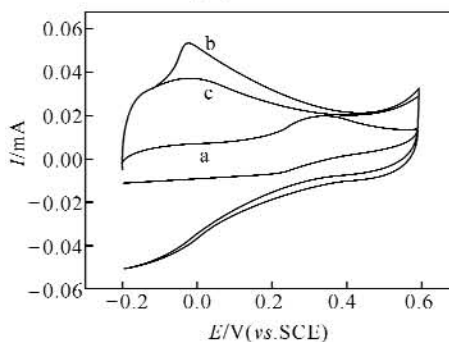
## 2.3 DA 和 AA 在修饰电极上的电化学行为

图3中A(c)、3中B(c)均为修饰电极在底液中的循环伏安图。图3中A为  $4.5 \times 10^{-4}$  mol/L 的 DA 在 PBS(pH7.38)缓冲溶液中的循环伏安图。由图可知,DA 在裸玻碳电极(a)上的氧化还原

峰很弱,氧化还原峰电位之差大约为 184 mV,而在聚牛磺酸膜修饰电极(b)上则呈现一对良好的氧化还原峰,氧化还原峰电位之差降低为 107 mV,峰电流明显增加。这表明,聚牛磺酸膜对 DA 的电化学氧化有明显催化作用,从而改善了电极对 DA 的检测下限。这种催化特性可理解为:在 PBS(pH7.38)缓冲溶液中,聚牛磺酸修饰电极对多巴胺的电催化作用,多巴胺以阳离子形式存在,而聚合物膜带负电荷,两者存在静电吸引,多巴胺中的羟基还可与聚合物膜中的氨基形成氢键,使得多巴胺易在聚合膜修饰电极上吸附,电化学反应更易进行,从而使氧化电流和还原电流增大。



(A) DA



(B) AA

图3 裸电极(a)和聚牛磺酸膜修饰电极(b)分别在  $4.5 \times 10^{-4}$  mol/L DA、AA 以及修饰电极在空白底液(c)中的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of bare electrode (a) and polytaurine modified electrode (b) in  $4.5 \times 10^{-4}$  mol/L DA+PBS(pH=7.38), AA+PBS(pH=7.38) and polytaurine modified electrode in PBS(pH=7.38)(c)

注:扫描速度为 50 mV/s。

图3中B为  $4.5 \times 10^{-4}$  mol/L 的 AA 在 PBS(pH7.38)缓冲溶液中的循环伏安图。由图可知,在裸玻碳电极(a)上 AA 响应相对较弱,其氧化峰电位为 0.344 V,而在聚牛磺酸膜修饰电极(b)上,AA 的氧化峰电位负移到 -0.017 V,降低过电位的同时峰电流也明显增加,说明聚牛磺酸膜修饰电极对 AA 也有显著的电催化作用。

图 4 是等浓度的 DA 和 AA 的混合液在聚牛磺酸膜修饰电极上的循环伏安图。在裸电极上, DA、AA 氧化峰重叠, 无法分离, 而从图 4 可见, 在聚牛磺酸修饰电极上, DA、AA 的氧化峰分别为 0.22 V 和 -0.004 V, 两者相差 220 mV 以上, 且 DA 的氧化峰电流为  $1.87 \times 10^{-4}$  A, AA 氧化电流为  $5.64 \times 10^{-5}$  A, 扣除基底电流后, 二者的电流响应灵敏度相差近十倍。可见修饰电极对 DA 的电流响应明显优于对 AA 的响应, 同时, 如此宽的氧化峰间距表明此修饰电极可用于在 AA 共存时选择性地测定 DA 而不受其干扰。

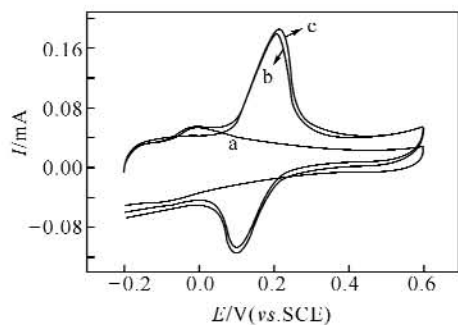


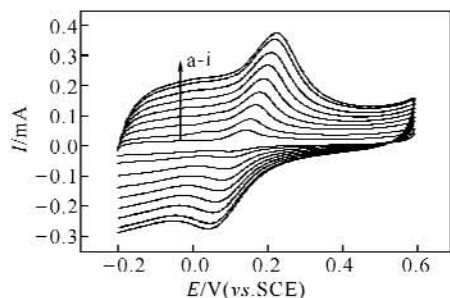
图 4 聚牛磺酸膜修饰电极在  $4.5 \times 10^{-4}$  mol/L AA(a)、 $4.5 \times 10^{-4}$  mol/L DA(b) 及混合物 ( $c_{AA} = c_{DA} = 4.5 \times 10^{-4}$  mol/L)(c) 中的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of polytaurine modified electrode in  $4.5 \times 10^{-4}$  mol/L AA(a),  $4.5 \times 10^{-4}$  mol/L DA (b) and mixtures of AA + DA ( $c_{AA} = c_{DA} = 4.5 \times 10^{-4}$  mol/L)(c)

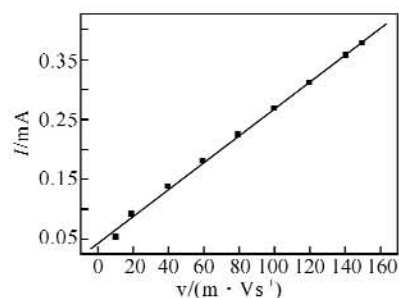
注: 扫描速度为 50 mV/s.

## 2.4 扫描速度的影响

图 5A 为在  $4.5 \times 10^{-4}$  mol/L 多巴胺溶液中, -0.2 ~ +0.6 V 电位范围内, 以不同扫描速度进行测定的循环伏安图。从图中可以看出, 随扫描速度的增加, 氧化峰电流与峰电位明显增大。在 10 ~ 150 mV/s 扫描范围内峰电流与扫描速呈良好的线性关系 (如图 5B 所示), 线性相关系数  $R = 0.9991$ , 表明多巴胺在聚牛磺酸膜修饰电极/溶液界面上的吸附为电极反应的控制步骤。



(A) 循环伏安图



(B) 氧化峰电流与扫描速度的关系

图 5 聚牛磺酸膜修饰电极在 DA + PBS (pH = 7.38) 的溶液中不同扫描速度时的循环伏安图及其线性关系

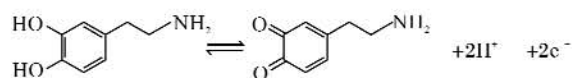
Fig. 5 Cyclic voltammograms for the polytaurine modified electrode in DA + PBS (pH 7.38) at different scan rates

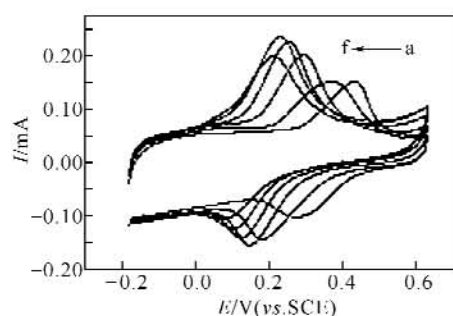
注: 扫描速度分别为 (a) 10 mV/s, (b) 20 mV/s, (c) 40 mV/s, (d) 60 mV/s, (e) 80 mV/s, (f) 100 mV/s, (g) 120 mV/s, (h) 140 mV/s, (i) 150 mV/s.

## 2.5 支持电解质和底液 pH 的影响

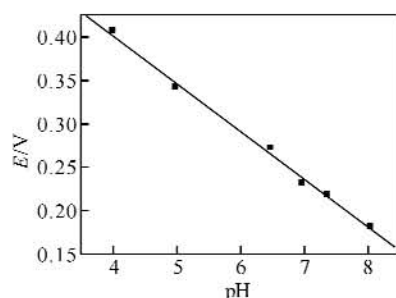
研究了不同支持电解质底液对 DA 在聚牛磺酸膜修饰电极上的循环伏安响应的影响, 发现在  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{K}_2\text{HPO}_4$  缓冲液中, 峰电流最大, 峰型最好, 故本实验以此缓冲液作为支持电解质。图 6A 是在 pH 4.0 ~ 8.04 的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{K}_2\text{HPO}_4$  缓冲液中, DA 在聚牛磺酸膜修饰电极上的 CV 图, 由图可见氧化峰电位值随 pH 值的增加从 0.4 V 负移到 0.18 V, 表明有质子参加反应。同时峰电流在 pH 5.0 ~ 7.38 时随 pH 值的增加而增大, 至 pH 7.38 时达到最大, 而后随 pH 值的增大而显著下降, 为保持和人体内相似的环境, 故本实验选定实验溶液 pH 7.38。

图 6B 是浓度为  $4.5 \times 10^{-4}$  mol/L DA 溶液在不同 pH PBS 溶液中的峰电位与溶液 pH 值的关系。由图可见, 峰电位随着溶液 pH 的增大而不断负移, 且与 pH 存在良好的线性关系, 关系式为:  $E_p = -0.05538 \text{ pH} + 0.6238$ , 相关系数  $R = 0.9985$ 。峰电位随 pH 的增加以 55 mV/pH 的速率向负电位移动, 表明质子参与了电极反应, 且与电极过程电子数相同<sup>[14]</sup>。由文献可知 DA 电氧化的电子转移数为  $n = 2$ <sup>[15]</sup>, 可求出电化学反应中的质子转移数  $m = 2$ 。多巴胺分子结构中的 2 个酚羟基是电活性基团, 因此可推断多巴胺在聚牛磺酸电极上的氧化还原反应是一个两电子两质子的准可逆过程, 其电催化氧化反应可表示为:





(A) 在不同 pH 溶液中的循环伏安图



(B) 峰电位与 pH 的关系曲线

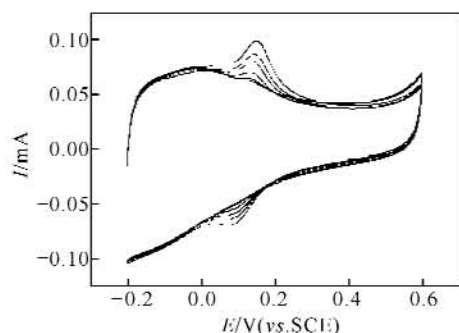
图6 在不同 pH 溶液中,DA 在聚牛磺酸膜修饰电极上的循环伏安图及对应峰电位与 pH 的关系曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of polytaurine modified electrode at DA with different pH in PBS solution and the relationship between the peak potential and pH

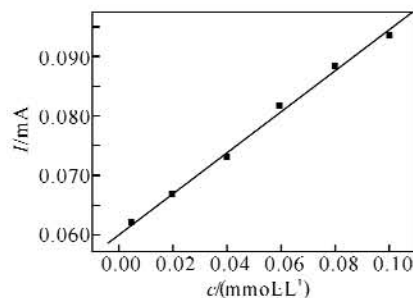
注:(a)pH=4.00,(b)pH=4.92,(c)pH=6.47,(d)pH=6.98,(e)pH=7.38,(f)pH=8.04;扫描速度为 50 mV/S.

## 2.6 线性范围和检出限

利用  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 的 DA 储备液及 PBS (pH=7.38) 缓冲溶液配制  $5 \times 10^{-6}$ 、 $2 \times 10^{-5}$ 、 $4 \times 10^{-5}$ 、 $6 \times 10^{-5}$ 、 $8 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-4}$  的 DA 标准系列. 循环伏安法扫描结果表明,在最佳实验条件下,DA 在  $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$  mol/L 浓度范围内,峰电流与 DA 浓度呈良好的线性关系(图 7B),线性回归方程为  $i_p = 6.01476 \times 10^{-5} + 0.34165c$  (mol/L) 相关系数为  $R = 0.9983$  检测限可达  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L,与文献<sup>[16~17]</sup>相当.



(A) 不同浓度 DA 的循环伏安图



(B) 峰电流与 DA 浓度的关系

图7 不同浓度的 DA 在聚牛磺酸膜修饰电极上的循环伏安图及峰电流与 DA 摩尔浓度的关系

Fig. 7 Cyclic voltammograms for different concentrations of DA at the polytaurine modified glassy carbon electrodes.

注:DA 的浓度(1)  $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L;(2)  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L;(3)  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L;(4)  $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L;(5)  $8.0 \times 10^{-5}$  mol/L;(6)  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L.

## 2.7 稳定性与重现性

使用聚牛磺酸膜修饰电极平行测定 10 次  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 的多巴胺溶液,峰电流基本稳定,其相对标准偏差为 3.2%,由此可以说明体系的重现性良好. 对比新制备的聚牛磺酸修饰电极,使用在二次蒸馏水中放置一周后的电极测定同一浓度的多巴胺溶液,其峰电流无明显变化,表明聚牛磺酸修饰电极具有较长的使用寿命和良好的稳定性,可以用于实际样品的分析测定.

## 参考文献:

- [1] Wightman R M, May L J, Michael A C. Detection of dopamine dynamics in the brain[J]. Anal Chem, 1998, 70: 769-779.
- [2] Smith T E, Devlin T M. Textbook of biochemistry with clinical correlations[M]. New York: Wiley-L, 1992.
- [3] Mo J W, Ogorevc B. Simultaneous measurement of dopamine and ascorbate at their physiological levels using voltammetric microprobe based on overoxidized poly(1,2-phenylenediamine)-coated carbon fiber[J]. Anal Chem, 2001, 73: 1196-1202.
- [4] Salcm F B. Spectrophotometric and titrimetric determination of catecholamines[J]. Talanta, 1987, 34: 810-812.
- [5] Guan C L, Ouyang J, Li Q L, et al. Simultaneous determination of catecholamines by ion chromatography with direct conductivity detection [J]. Talanta, 2000, 50: 1197-1203.
- [6] Sarre S, Michotte Y, Herregodts P, et al. High-performance liquid chromatography with electrochemical detection for the determination of levodopa, Catecholamines and their metabolites in rat

- brain dialysates[J]. J Chromatogr, 1992, 575: 207-212.
- [7] Hawley M D, Tatawawadi S V, Piekarski S, et al. Electrochemical studies of the oxidation pathways of catecholamines[J]. Chem Soc, 1967, 89: 447-450.
- [8] Zetterstrom T, Sharp T, Marsden C A, et al. In vivo measurement of dopamine and its metabolites by intracerebral dialysis: changes after d-amphetamine[J]. Neurochem, 1983, 41: 1769-1773.
- [9] Raj C R, Tokuda K, Ohsaka T. Electroanalytical applications of cationic self-assembled monolayers: square-wave voltammetric determination of dopamine and ascorbate[J]. Bioelectrochemistry. 2001, 53: 183-191.
- [10] 新桂英, 张玉忠, 杨周生. 聚吡啶红修饰玻碳电极在抗坏血酸共存时测定肾上腺素[J]. 分析实验室, 2004, (4): 1-4.
- [11] 赵红, 张玉忠, 袁倬斌. 聚 2-吡啶甲酸修饰电极伏安法测定多巴胺[J]. 分析化学, 2001, (10): 1157-1159.
- [12] 赵红, 张玉忠, 袁倬斌. 多巴胺在聚 2,4,6-三甲基吡啶修饰电极上的电化学反应[J]. 分析化学, 2002, (6): 650-653.
- [13] 新桂英, 张玉忠, 杨周生. 聚氨基磺酸修饰玻碳电极在抗坏血酸共存时测定肾上腺素[J]. 分析化学, 2005, (1): 83-86.
- [14] Hu S S, Wu K B, Yi C C, et al. Voltammetric Behavior and Determination of Estrogens at Nation-Modified Glassy Carbon Electrode in the Presence of Cetyltrimethylammonium Bromide[J]. Analytic Chimica Acta, 2002, 464 (1): 209-216.
- [15] 杨杭生, 彭图治, 沈报恩. 薄层光谱电化学研究多巴胺在碳纤维电极上的氧化过程[J]. 浙江大学学报(理学版), 2001, 28(3): 294-298.
- [16] 万其进, 喻玖宏, 王刚, 等. 聚茜素红膜修饰电极控制电位扫描法分别测定多巴胺和抗坏血酸[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21: 1651-1654.
- [17] 马伟, 孙登明. 聚 L-精氨酸修饰电极存在下同时测定多巴胺和肾上腺素[J]. 分析化学, 2007, 35 (1): 66-70.

## Electrochemical behavior of dopamine on polytaurine modified electrodes and its selective determination

CHENG Ruo-juan, WAN Qi-jin, WANG Xiu-wen, YU Fen, LONG Yu, AI Jun

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology;

Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education; Hubei Key Lab of

Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** A stable conducting film of polytaurine was prepared by electrochemical polymerization on the surface of glassy carbon electrode. It is used to electrochemically detect dopamine (DA) and ascorbic acid (AA). The results indicated that modified electrode have good electrocatalysis and selective determination on DA. The current response on DA is more than ten times to AA. It not only can improve the electrochemical behaviors of DA and AA, but also can resolve the mixed voltammetric response of DA and AA at GCE into two well-defined voltammetric peaks. The separation between the two peak potentials was 220 mV, which were large enough for the determination of DA in the presence of AA. Under selected conditions, the linearity of DA was in the range of  $5.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/L with a correlation coefficient of 0.998 3. The detection limit is  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L. This modified electrode can avoid the interference by AA for determination of DA and be used for quantitative determination of DA in real samples.

**Key words:** taurine; dopamine; ascorbic acid; electrocatalysis; selective determination

本文编辑: 张 瑞