

多巴胺在聚 *L*-天冬氨酸修饰电极上的催化氧化及测定^{*}

梁汝萍^{1,2}, 邱建 宇¹, 蔡沛祥¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 萍乡高等专科学校化工系, 江西 萍乡 337055)

摘 要: 研究了聚 *L*-天冬氨酸修饰电极的制备及其电化学性质。实验表明, 该修饰电极对神经递质多巴胺的电化学氧化有显著的催化作用, 使电极反应过程的可逆性变好, 峰电流明显增大。采用差示脉冲伏安法对多巴胺进行定量分析, 线性范围为 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L, 检出限为 5.0×10^{-8} mol/L。该聚合物修饰电极具有良好的选择性, 能有效地排除抗坏血酸对测定的影响, 用于合成样品分析, 结果令人满意。

关键词: *L*-天冬氨酸; 修饰电极; 多巴胺

中图分类号: O629 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 01-0119-03

多巴胺 (dopamine, DA, 又名 3 羟酪胺) 是神经中枢系统内重要的神经递质, 体内 DA 的失调与心脏病、帕金森氏症、甲状腺荷尔蒙含量、神经肌肉失调和各种精神疾病有关^[1]。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。目前测定 DA 的方法主要有微透析法^[2]、HPLC 法^[3]、GC-MS^[4]法和化学发光法^[5]。由于 DA 具有电化学活性, 故可用电化学方法进行直接测定, 且方法简便。但抗坏血酸 (ascorbic acid, AA) 与 DA 共存于体液中, 它们在裸电极上的阳极峰电位严重重叠, 因此难以实现 AA 共存条件下对 DA 的直接测定。在生理 pH 条件下, DA 为阳离子而 AA 为阴离子, 在电极表面修饰一层具有阳离子交换功能的 Nafion 膜, 利用其表面所带负电荷与 AA 阴离子的静电排斥作用可消除 AA 的干扰, 但由于 DA 在 Nafion 膜中的扩散速度较慢, 使得检测的灵敏度降低。

阴离子聚合物膜修饰电极因具有独特的三维空间结构和高浓度的负电荷活性基表面, 因而可有效排除 AA 的干扰, 增加 DA 的传质速率, 降低过电位, 从而提高测定的选择性和灵敏度。本文以 *L*-天冬氨酸 (*L*-aspartic acid) 为修饰剂, 通过电化学聚合修饰于铂盘电极表面, 制成聚 *L*-天冬氨酸修饰电极。由于 *L*-天冬氨酸分子中既有带负电荷的羧基, 又含有富电子的氮杂原子, 所以聚 *L*-天冬氨酸修饰电极既能很好地催化 DA 的电极反应, 又能有效地排除 AA 对测定的影响。结果表明, 该聚合物膜修饰电极具有制备简单、灵敏度高、选择性好

和线性范围宽等优点, 用于样品分析, 获满意结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂 CHI660A 型电化学工作站 (美国 CHI 公司); 超声波清洗器 (明珠电器有限公司); 三电极系统: 裸铂盘电极或聚 *L*-天冬氨酸修饰电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝电极为对电极。

多巴胺 (DA, Serva 公司); *L*-天冬氨酸 (第二军医大学政翔化学试剂研究室); 多巴胺注射液 (广州明兴制药厂); $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{HPO}_4 - 0.1 \text{ mol/L KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液 (PBS, pH=7.4); 高纯氮气 (广州气体厂); 所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

1.2 修饰电极的制备 将铂盘电极 ($d=0.3 \text{ mm}$) 在 800 目的金相砂纸上打磨, 然后用 Al_2O_3 糊抛光, 再依次用丙酮— HNO_3 (体积比为 1:1) 和二次蒸馏水超声洗涤, N_2 吹干备用。

将经以上处理过的铂盘电极置于 1.0×10^{-3} mol/L 的 *L*-天冬氨酸溶液中, 在 $-1.2 \sim 2.0 \text{ V}$ (vs SCE) 电位范围内, 以 100 mV/s 的扫描速度循环扫描 15 周, 取出后用双蒸水清洗, 即得聚 *L*-天冬氨酸修饰电极。

1.3 实验方法 采用循环伏安法 (CV) 研究修饰电极对 DA 的电化学催化, 采用差示脉冲伏安法 (DPV) 进行定量测定。电化学测量使用三电极系统: 修饰电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝电极为对电极。 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{HPO}_4 - 0.1$

* 收稿日期: 2002-08-24

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (011105)

作者简介: 梁汝萍 (1974 年生) 女, 博士研究生; 通讯联系人: 蔡沛祥; E-mail: caipx@21cn.com

mol/L KH_2PO_4 缓冲溶液 (PBS, pH=7.4) 为支持电解质, 电位扫描速率为 100 mV/s, 电位扫描范围为-0.4~0.8 V。

2 结果与讨论

2.1 电化学聚合 电化学聚合采用循环伏安法进行。聚合物膜修饰电极的催化能力和抗干扰能力与膜上活性基的多少和膜的厚度有关, 因此聚合物膜必须控制适当的厚度以确保对 DA 的良好催化作用和对 AA 足够的排除能力。膜的厚度可以通过单体的浓度、电位扫描区间、扫描次数等条件来控制。实验结果表明, 单体浓度为 10^{-3} mol/L, 工作电位控制在-1.2~2.0 V 之间, 以 100 mV/s 的扫描速度连续扫描 15 圈, 可得性能良好的聚合物膜。

2.2 多巴胺在聚 L-天冬氨酸修饰电极上的电化学特性 图 1 为裸电极和聚 L-天冬氨酸修饰电极在 DA 和 PBS 中的循环伏安曲线。由图可见, DA 在裸电极上有一对不可逆的氧化还原峰, $E_{pa}=0.335$ V, $E_{pc}=0.073$ V, 峰电位之差(ΔE)为 262 mV, 如图 1(a) 所示; 修饰电极在 PBS 中没有响应, 而在 DA 溶液中则呈现一对峰形良好的准可逆的氧化还原峰, $E_{pa}=0.215$ V, $E_{pc}=0.137$ V, ΔE 降至 78 mV, DA 在聚 L-天冬氨酸修饰电极上电极反应的可逆性变好, 并且峰电流显著增大, 如图 1(b) 和(c) 所示, 初步表明聚 L-天冬氨酸修饰电极对 DA 的电化学反应过程有明显的催化作用。而图 1(b) 又似有吸附特性, 为进一步验证修饰电极对 DA 的催化氧化作用, 考察了扫描速度与峰电流的关系。

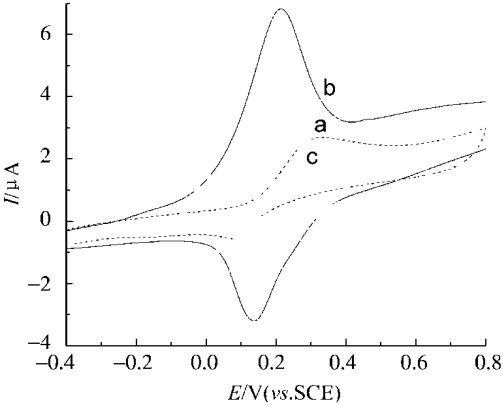


图 1 裸电极和聚 L-天冬氨酸修饰电极在 DA 和 PBS 中的循环伏安曲线

Fig 1 The CV curves of bare electrode (a), modified electrode (b) in 1.0×10^{-4} mol/L dopamine solution and modified electrode (c) in pH 7.4 buffer solution with the scan rate of 100 mV/s

为了考察扫描速度对 DA 在聚 L-天冬氨酸修饰电极上电化学行为的影响, 以不同的扫描速度(v)对峰电流(I)作图, 得到 DA 在聚 L-天冬氨酸修

饰电极上 v 与 I 的关系曲线。当 v 在 20~300 mV/s 范围内扫描时, 得到的 $I-v$ 曲线为一条向下弯曲的曲线, 而 $I-v^{1/2}$ 曲线则为一直线, I 与 $v^{1/2}$ 成线性关系, 线性回归方程为:

$$I_{pa}(\mu A) = 1.052 + 0.431 2v^{1/2}(\text{mV/s}),$$
$$r = 0.998 5$$

表明 DA 在修饰电极上的电极反应过程主要受扩散控制, 进一步证实了聚 L-天冬氨酸修饰电极对 DA 的电化学反应过程具有催化作用。

2.3 聚 L-天冬氨酸修饰电极的稳定性 聚合物膜在电极上具有很好的附着力, 且不溶于 0.1 mol/L HCl、0.1 mol/L NaOH、丙酮和乙醇等有机溶剂。将修饰电极置于 5.0×10^{-5} mol/L 的 DA 溶液中连续扫描 30 min 或浸泡在 PBS 中 2 周后, 发现其对 DA 的催化性能基本不变, 表明该修饰电极具有良好的稳定性和较长的使用寿命。

2.4 聚 L-天冬氨酸修饰电极的选择性 AA 是生物样品中 DA 检测的最主要干扰组分。在裸电极上, AA 于 0.3~0.4 V 之间有一较宽的不可逆氧化峰, 与 DA 的阳极峰重叠较严重, 而在聚 L-天冬氨酸修饰电极上, 该峰完全消失, 即使 AA 浓度高达 10^{-3} mol/L 时仍无响应。 10^{-3} mol/L 的 NO_2^- 、葡萄糖、尿酸、柠檬酸和 L-精氨酸等物质亦不干扰测定, 表明该修饰电极能有效地排除生物体中常见干扰物质对 DA 测定的影响, 具有良好的选择性。

2.5 多巴胺的定量测定 在模拟生理条件下, 采用 DPV 法对 DA 进行定量检测。结果表明, DA 在聚 L-天冬氨酸修饰电极上的阳极峰电流 (I_{pa}) 与其浓度在 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内成良好的线性关系, 线性回归方程为:

$$I_{pa}(\mu A) = 0.200 1 + 0.122 7c(\mu\text{mol/L}),$$
$$r = 0.998 9$$

方法的检出限为 5.0×10^{-8} mol/L。对 5.0×10^{-5} mol/L DA 平行测定 11 次的 RSD 为 2.7%。

2.6 样品分析 将一支盐酸多巴胺注射液移至 50 mL 的棕色容量瓶中定容, 再分别用 PBS 适当稀释, 其中 3 号样品中加入 AA 使其最终浓度为 1.0×10^{-3} mol/L, 所有样品均按实验方法进行分析测定, 结果如表 1 所示。

表 1 样品中 DA 的测定结果¹⁾
Tah 1 Determination results of DA in injection

样品	标准值 (mg·L ⁻¹)	测定值 (mg·L ⁻¹)	RSD/%	RE/%
1	2.0	2.06	3.8	103
2	2.0	1.96	2.7	98
3	2.0	2.04	3.2	102

1) $n=5$ (下转第 122 页)

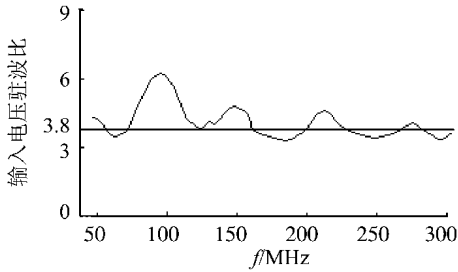


图 1 柱面类螺旋天线的 VSWR 随频率的变化

Fig. 1 VSWR of the cylindrical spiral-like antenna vs frequencies

平面→柱面, 事实上, 任何一种适当的拓扑变换, 都可在某种已知性能的天线的基础上设计出一种性能相当的新型天线。进一步的研究工作正在进行。

参考文献:

[1] DANESH M, ZUNIGA J-C, CONCILIO F. Fixed low frequency broadband wireless access radio systems[J] . IEEE Communications Magazine, 2001, 9(9) : 134—138.
[2] EIDE E S. Ultra wideband transmit/receive antenna pair for ground penetrating radar[J] . IEE Proc Microwave, Antennas & Propagation, 2000, 147(3) : 231—235.
[3] CHO W S, KANDAM, HWANFG H J, et al. A disk-loaded thick cylindrical dipole antenna for validation of an EMC test site from 30 to 300 MHz[J] . IEEE Trans on EMC, 2000, 42(2) : 172—180.
[4] 谢处方, 邱文杰. 天线原理与设计[M] . 西安: 电子科技大学出版社, 1987.

New Technique for the Design of Small Ultra Wideband Antennas

JIANG Hong yan, LONG Yun liang

(Department of Electronics & Communication Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A new technique for the design of small ultra wideband antennas is presented, and it has been verified basically by the numerical analysis of a cylindrical spiral like antenna.

Key words: electromagnetic theory; antenna; ultra wideband

(上接第 120 页)

参考文献:

[1] WHITLEY R J, MEKLE A W, WATTS N B. Tietz Textbook of Clinical Chemistry[M] . 2nd ed. Saunders, Philadelphia, 1994, 1739—1764.
[2] HORN T, BAUCE L, LANDGRAF R. Microdialysis with high NaCl causes central release of amino acids and dopamine [J] . J Neurochem, 1995, 64(4) : 1632—1644.
[3] 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(2) : 207—212.
[4] GAUDRY D, CARLSEN S, KHEMANI L, et al. Determination of the dopamine agonist CGS 15855A in human plasma by gas chromatography/ mass spectrometry [J] . Anal Lett, 1989, 22(10) : 2307—2321.
[5] DEFTEREOS N T, CALOKERINOS A C, EFSTATHIOU C E. Flow injection chemiluminometric determination of epinephrine, norepinephrine, dopamine and L-dopa [J] . Analyst, 1993, 118: 627—632.

The Electrocatalytic Oxidation and Determination of Dopamine at Poly (L Aspartic acid) Modified Electrode

LIANG Ru ping^{1,2}, QIU Jian ding^{1,2}, CAI Pei xiang¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Department of Chemical Engineering, Pingxiang College, Pingxiang 337055, China)

Abstract: The preparation and the electrochemical characteristics of poly (L aspartic acid) modified electrode have been investigated. The experimental results show that the polymer modified electrode has strong catalytic effect towards the electrochemical oxidation of dopamine (DA) . The linearity of DA in the range of $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L with detection limit of 1.0×10^{-8} mol/L and the correlation coefficient of 0.998 9 are obtained from differential pulse voltammetry (DPV) using the traditional three electrode system. The detection is free from the interference of some biological substances such as ascorbic acid, nitrite and L arginine. A satisfactory determination result of DA in injection is obtained by this method.

Key words: L aspartic acid; modified electrode; dopamine; electrocatalytical oxidation