

# 掺磷钼杂多酸聚吡咯修饰铂微电极催化氧化测定多巴胺

## Electrocatalytic Determination of Dopamine by Polypyrrole Doped with Phosphomolybdic Acid Film

莫蔚明 李舒婷 康彩艳

Mo Weiming Li Shuting Kang Caiyan

(广西师范大学 桂林市三里店 541004)

(Guangxi Normal University, Sanliidian, Guilin, 541004)

**摘要** 对掺磷钼杂多酸聚吡咯电极的聚合、伏安行为,及其对多巴胺的电催化效应进行了研究。该膜电极性能稳定,多巴胺浓度在  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$  成线性关系,检测限为  $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ,用于多巴胺剂中多巴胺(DA)的含量测定获得满意的结果。

**关键词** 磷钼酸 聚吡咯 化学修饰电极 多巴胺

**Abstract** A polypyrrole doped with phosphomolybdic film modified electrode was made by electrochemically deposition in acidic pyrrole solution containing phosphomolybdic acid. The electrocatalytic oxidation of dopamine on the electrode was found and was further examined. The oxidation peak potential shifts negatively about 120 mv. The modified electrode can be used for determination of dopamine in the concentration range of  $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$  with detection limit  $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ . This method has been successfully applied to the analysis of dopamine in injection.

**Key words** phosphomolybdic acid, polypyrrole, chemically modified electrode, dopamine

中图法分类号 0626.13

神经递质在体测定是当前较活跃的研究领域<sup>[1,2]</sup>。儿茶酚类神经递质由于其易氧化并适于电分析,而成为主要研究对象。目前用于此类神经递质测定的伏安型微电极主要有两类:一类是化学修饰电极<sup>[3,4]</sup>,另一类是组织电极<sup>[5]</sup>。董绍俊等人发现杂多酸和同多酸修饰电极对  $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{IO}_3^-$  等的还原具有催化作用<sup>[6,7]</sup>,我们的研究表明,磷钼杂多酸修饰电极对多巴胺也具有催化氧化作用。其催化电流与多巴胺浓度在  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$  成线性关系。拓宽了磷钼酸修饰电极的应用范围。在此修饰电极的表面上修饰一层 Nafion膜,可去除抗坏血酸的干扰,电极的灵敏度未受影响。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

RDE-4型双恒电位仪(美国Pine公司),3086-XY函数记录仪(四川仪表厂),自制铂微电极( $d = 60 \mu\text{m}$ )为工作电极,铂丝对电极,饱和甘汞电极

为参比电极,所有电位值均相对于饱和甘汞电极。三电极系统置于铁屏蔽罩中。实验在通氮除氧条件下进行。

多巴胺(Sigma公司)分析纯,贮备液浓度为  $10^{-2} \text{ mol/L}$ ,置于冰箱避光保存。磷钼杂多酸(菱湖化工厂)分析纯,PY在氮气下蒸馏制得。其余试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。盐酸多巴胺注射液(上海天丰药厂)。

### 1.2 实验方法

微电极磨光成镜面,依次用 1:1  $\text{HNO}_3$ ,乙醇,水超声洗涤,将抛光清洗后的铂微电极浸入  $0.01 \text{ mol/L PY} + 0.005 \text{ mol/L}$  磷钼酸 +  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中,于  $0.0 \text{ V} \sim 0.7 \text{ V}$  循环扫描电聚合不同时间,即可制得不同厚度的磷钼杂多酸聚吡咯修饰电极。实验时,对多巴胺的电催化及分析研究是在  $0.0 \text{ V} \sim 0.7 \text{ V}$  电位间于  $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  底液中,分别加入不同体积的多巴胺标准溶液和盐酸多巴胺注射液,依次记录出相应的 CV图,绘出工作曲线,求出样品盐酸多巴胺注射液中多巴胺的含量。

1996-12-30收稿。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷钼杂多酸掺杂聚吡咯电极的制备及电化学表征

图 1 为掺杂磷钼杂多酸 PPY 膜在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  中的 CV 图。从中可发现,在 0.0 V~0.7 V 之间,磷钼酸在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  中有三对氧化还原峰,其峰电位分别为  $E_{pa1}=0.44$  V,  $E_{pc1}=0.41$  V,  $E_{pa2}=0.33$  V,  $E_{pc2}=0.31$  V,  $E_{pa3}=0.17$  V,  $E_{pc3}=0.14$  V。峰与扫速的一次方成正比,符合表面膜的一般特征。

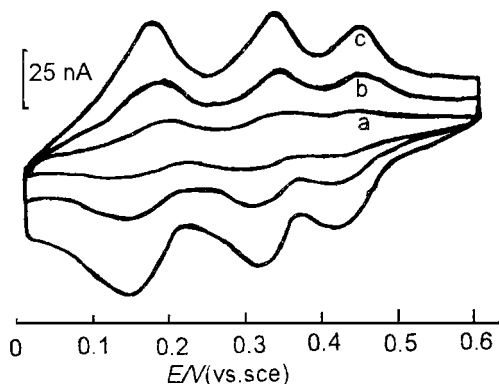


图 1 掺杂磷钼杂多酸聚吡咯膜电极在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  中的 CV 图

Fig. 1 A cyclic voltammogram of the microelectrode coated by the polypyrrole film doped with phosphomolybdic in 0.5 mol/L  $H_2SO_4$

扫速 Scan rate V (mV/s): a. 20; b. 50; c. 100

该修饰电极的稳定性很好,在 0.0 V~0.7 V 连续扫描上千次膜不会破坏。但溶液 pH 值 > 1 时,随 pH 值的增大,三对峰逐渐变得平坦直至消失,表明该膜在较高 pH 值下不稳定,易分解。当扫描电位负于 -0.1 V 时,此膜即使在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  中也不稳定,随扫描次数的增多峰变平坦,表明杂多酸被分解。

### 2.2 磷钼杂多酸-PPY 修饰电极对 DA 的电催化氧化

图 2 中 a、c 分别为 DA 在裸电极和修饰电极上的 CV 图。从中可看到,DA 在裸电极上的氧化峰电位为 0.68 V,而在修饰电极上其峰电位为 0.56 V,峰电位负移了 120 mV,而且后者峰电流比前者更大,这表明修饰电极对 DA 的氧化过程具有催化作用。此外我们还发现,修饰电极上 DA 的还原峰发生了正移,还原电流也增大了。这进一步表明,该修饰电极对 DA 的氧化还原过程均有催化作用。

### 2.3 溶液 pH 值对催化电流的影响

试验了修饰电极在 0.5 mol/L~2 mol/L  $H_2SO_4$  中对  $10^{-3}$  mol/L 多巴胺的催化效果。结果表明,在

1.0 mol/L  $H_2SO_4$  中,膜对 DA 的催化电流最大,催化效果最好。实验选用 1.0 mol/L  $H_2SO_4$  作为分析测试的底液。

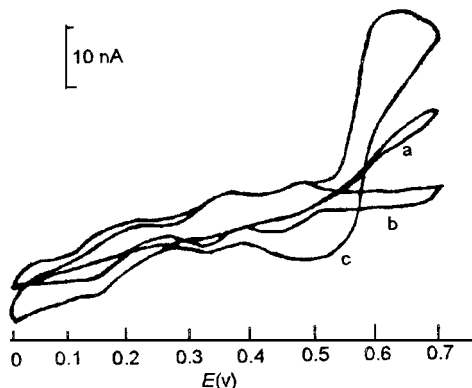


图 2 掺杂磷钼杂多酸聚吡咯膜电极对 DA 的电催化效应

Fig. 2 Electrochemical oxidation of DA in 1 mol/L  $H_2SO_4$  buffer solution

a. Pt 电极在 1 mol/L  $H_2SO_4$  和  $2 \times 10^{-4}$  mol/L DA 中;

b. 掺杂磷钼杂多酸聚吡咯膜电极在 1 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中;

c. 掺杂磷钼杂多酸聚吡咯膜电极在 a 的溶液中,  $V=100$  mV/s

On the bare (a) and modified electrode (b, c) with (a, c) and without  $2 \times 10^{-4}$  mol/L DA (b).  $V=100$  mV/s.

### 2.4 膜厚影响 DA 响应因素

当 py 浓度为 0.1 mol/L, 磷钼酸浓度为  $10^{-2}$  mol/L 时,循环扫描后在 Pt 微盘电极表面得到一层黑色的聚合膜,制得的 PPY 修饰电极在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  中具有稳定的 CV 行为,但对 DA 没有明显的催化作用或非线性关系,当 PY 浓度选用 0.01 mol/L, 磷钼酸浓度为 0.005 mol/L 时,扫速为 100 mV/s,循环扫描三次后可制得对 DA 催化作用最好的 PPY 修饰电极,结果见表 1 制备电极时,实验采用 PY 浓度为 0.01 mol/L, 磷钼酸浓度为 0.005 mol/L,  $H_2SO_4$  浓度为 0.5 mol/L, 循环扫描 3 次。

表 1 膜厚对 DA 响应的影响

Table 1 Influence of thickness of film on electrocatalytic oxidation of DA

电极号 Electrode number	PY, 磷钼酸及硫酸浓度 Concentration of PY phosphomolybdic acid and sulphuric acid (mol/L)	扫速 Scan rate (mV/s)	循环扫描次数 Scan time	催化电流 Catalytic current (nA)	检测范围 Detection rang (mol/L)
I	0.1 PY+ 0.005 磷钼酸 Phosphomolybdic acid+ 0.5 $H_2SO_4$	100	3		
			4		
			5		
II	0.05 PY+ 0.005 磷钼酸 Phosphomolybdic acid+ 0.5 $H_2SO_4$	100	3	12	非线性
III	0.01 PY+ 0.005 磷钼酸 Phosphomolybdic acid+ 0.5 $H_2SO_4$	100	3	24	$5 \times 10^{-5}$ ~ $10^{-2}$

(下转第 240 页 Continue on page 240)

表4 新型调剂强度对比试验结果

Table 4 Strength comparison between new mixed solution and chloride magnesium solution

试验编号 Number	调剂剂 Mixed solution	抗折强度 Bending strength (MPa)	抗压强度 Compressive strength (MPa)
12	1.21 g/cm <sup>3</sup> 氯化镁溶液 1.21 g/cm <sup>3</sup> Chloride magnesium solution	6.45	13.3
13	1.21 g/cm <sup>3</sup> 新型调剂剂 1.21 g/cm <sup>3</sup> New mixed solution	5.80	14.9
14	氯化镁溶液:新型调剂剂= 1:1 Chloride magnesium solution: New mixed solution= 1:1	6.44	15.0

强度试验采用水泥强度试验方法进行。料浆中均掺入占氧化镁重量 15% 的木屑作填充料。此外, 制品仍具有质轻、保温隔热性能好, 防火性能好等一系列优良性质。

### 3 结语

导致氯氧镁水泥制品返卤泛霜的根本原因是制品中存在着游离氯化镁, 各种改性措施只能减轻或推

迟制品返卤泛霜的出现, 要从根本上解决制品的返卤泛霜, 只能更换调剂剂, 选用不含氯离子的可溶性盐溶液取代氯化镁水溶液, 且不需加任何其他改性剂即可获得各种性能均优良的镁水泥制品。

致谢

莫测先、张俊、董健苗参加了课题试验工作, 在此谨致谢忱!

### 参考文献

- 涂平涛. 氯氧镁制品起卤泛霜成因及解决途径. 新型建筑材料, 1993, (2): 7~9.
- 王永华. 菱镁复合宝丽板的研制. 新型建筑材料, 1994, (7): 27~29.
- 邓德华, 张传美. 氯氧镁水泥制品起霜现象的原因及消除方法. 新型建筑材料, 1994, (5): 18~20.
- 于瀚. 关于氯氧镁水泥制品若干问题的讨论. 硅酸盐建筑制品, 1993, (5): 32~34.

(责任编辑: 莫鼎新)

(上接第 234 页 Continue from page 234)

### 2.5 分析应用

在所选条件下, 绘制标准曲线。标准曲线表明, 多巴胺浓度在  $5 \times 10^{-5}$  mol/L ~  $10^{-2}$  mol/L 范围内, 其催化电流与多巴胺浓度成线性关系。检测限为  $8.0 \times 10^{-2}$  mol/L。

### 2.6 干扰物质的影响

试验了多巴、抗坏血酸、肾上腺素、邻苯二酚、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $H_2O_2$ 等在电极上氧化还原行为。结果表明, 该修饰电极对儿茶酚胺类物具有不同程度的催化作用, 其中以对 DA 的催化效果最好。100 倍的  $Fe^{3+}$ 、200 倍的  $Fe(CN)_6^{4-}$ 、 $H_2O_2$ 对测定均无干扰,  $10^{-4}$  mol/L 以上的抗坏血酸对测定有干扰。

表2 样品分析结果

Table 2 Determination results of DA in the samples

样品 Sample	加入量或标准 值 Added or standard value (mol/L)	测得值 Found (mol/L)	相对标准 偏差 K/S (%)	回收率 Recovery (%)
合成样 Synthetic sample	$10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-5}$ (5)	0.9	104
	$5 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-4}$ (4)	1.5	106
	$8 \times 10^{-4}$	$7.8 \times 10^{-4}$ (6)	2.1	95
多巴胺注射液 DA injection	$6.5 \times 10^{-2}$ (2.0 mg/mL)	$6.3 \times 10^{-2}$ (6)	1.9	

### 2.7 Nafion 修饰复合膜消除抗坏血酸干扰

由于抗坏血酸的氧化电位和 DA 的相近, 因此抗坏血酸对 DA 的测定有干扰。为此, 我们在掺磷钼杂多酸聚吡咯修饰 Pt 微电极的最外层涂上一层 Nafion 膜, 由于静电排斥作用, 可以清除抗坏血酸的干扰, 240

100 倍的抗坏血酸不干扰测定。实验表明, 电极的灵敏度没有明显的变化。

### 2.8 样品分析

对合成样品及多巴胺注射液中多巴胺含量 (标示浓度为 2.0 mg/mL) 进行了测定, 结果见表 2。

从结果可见, 所拟方法的回收率为 95% ~ 106%。本法测得值与标准值相符。

### 参考文献

- 林志红, 齐文建, 李义勇. 波菜组织微电极的研制及其对神经递质多巴胺在体测定的可行性研究. 分析化学, 1992, 20 (6): 628~632.
- Gonon F, Buda M, Cespuuglic R, Jouret M, Pujol J F. Voltammetry in the striatum of chronic freely moving rats: detection of catechols and ascorbic acid. Anal. Chem., 1981, 223: 69.
- 胡深, 李培标, 程介克. 儿茶酚类神经递质的修饰微电极伏安法研究. 分析试验室, 1996, 15 (4): 1~3.
- Tudos A J, Ozinga W J J, Poppe H, KOK W T. Transport of catechols through perfluorinated cation-exchange films on electrodes. Anal. Chem. 1990, 62: 367~374.
- Joseph Wang and Meng Shan Lin Mixed plant Tissue-Carbon Paste Bioelectrode. Anal. Chem. 1988, 60: 1545~1548.
- 宋发益, 董绍俊. 同多钼酸聚吡咯薄膜修饰电极的制备及其电化学性能. 分析化学, 1992, 20 (10): 1140~1143.
- 金利通, 刘彤, 孙占贤等. 磷钼杂多酸修饰电极催化还原测定  $10_3$  与  $BrO_3$  的液相色谱电化学研究. 分析化学, 1993, 21 (10): 1117~1121.

(责任编辑: 莫鼎新 邓大玉)