

基于聚 *L*-精氨酸修饰玻碳电极的 抗坏血酸电化学传感器的研究

张东霞, 黑莎莎, 张永明
(西京学院 应用理学系, 陕西 西安 710123)

摘要:研究了电化学方法制备聚 *L*-精氨酸修饰电活化玻碳电极 (PLA/GCME) 即抗坏血酸电化学传感器及抗坏血酸 (AA) 在该传感器上的电化学行为。结果表明, 传感器对 AA 具有较好的催化作用。AA 的氧化峰电流与其浓度在 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内呈现良好的线性关系, 检出限为 6.71×10^{-6} mol/L。传感器具有良好的重现性和稳定性。该方法用于实际样品的测定, 回收率在 98.3% ~ 104.1% 之间。

关键词: 循环伏安法; 抗坏血酸; 聚 *L*-精氨酸; 电极; 电化学传感器

中图分类号: O652.63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)08-0187-03

Electrochemical sensor of ascorbic acid based on glassy carbon electrode modified with poly (*L*-arginine)

ZHANG Dong-xia, HEI Sha-sha, ZHANG Yong-ming

(Department of Applied Science, Xijing University, Xi'an 710123, China)

Abstract: A poly (*L*-arginine) modified electrochemically activated glassy carbon electrode (PLA/CME) is prepared through cyclic voltammetry (CV), named as ascorbic acid (AA) electrochemical sensor. The electrochemical behavior of AA on this sensor is studied. The results indicate that electrochemical oxidative process of AA is catalyzed by the sensor. The oxidative peak current is linearly increased with the concentration of AA in the range of $1.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹. The detection limit for AA is 6.71×10^{-6} mol·L⁻¹. The sensor turns out to have good stability and reproduction quality. The proposed method is used in the analysis of practical samples with recovery rate in the range of 98.3% - 104.1%.

Key words: cyclic voltammetry; ascorbic acid (AA); poly(*L*-arginine); electrode; electrochemical sensor

维生素 C (Vc) 是一种水溶性维生素, 存在于新鲜蔬菜和水果中, 能防治抗坏血酸病, 又称抗坏血酸 (AA), 参与人体的代谢, 具有增强机体免疫及解毒作用。抗坏血酸在人体内不能合成, 须依靠膳食供给, 摄入过量, 可导致溶血^[1]。因此, 研究抗坏血酸的测定方法具有重要意义。

目前, 测定抗坏血酸常见的方法有电分析法、分光光度法^[2]、化学发光法^[3]、光谱法^[4]等。要实现快速、简便及微量分析, 首选电分析方法。现已研制出多种抗坏血酸传感器^[5-8]。玻碳电极 (GCE) 导电性好、硬度高、化学性稳定, 是一种常用的传感器。传感器性能依赖于材料本身及材料的表面性质。未经处理的 GCE 活性低, 为了提高传感器性能, 笔者将清洗干净的玻碳电极在 H₂SO₄ 溶液中进行电化学处理, 电极表面形成多孔水化膜^[9-10], 通过电聚合的方法将 *L*-精氨酸 (PLA) 修饰在电活化的玻碳电极上, 制备出基于 PLA/GCME 的 AA 电化学传感器, 用于 AA 的测定。该传感器制作简单, 对 AA 具

有较好的催化作用, 检出限低, 数据重现性好。

1 试验部分

1.1 仪器及试剂

CHI660E 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司生产; KQ520DE 型超声波清洗机, 昆山市超声仪器有限公司生产; 三电极系统: AA 电化学传感器为工作电极, 铂丝电极为辅助电极, Ag/AgCl 电极为参比电极; pHS-3C 型酸度计, 上海雷磁仪器厂生产。

L-精氨酸, 北京奥博星生物技术有限责任公司生产; 抗坏血酸, 西安化学试剂厂生产; 磷酸盐缓冲溶液 (PBS): pH = 2.0 ~ 8.0, 在酸度计上校准; 样品溶液为新鲜配制; 所有试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

1.2 AA 电化学传感器的制备

将玻碳电极 ($\Phi = 3$ mm) 在金相砂纸 (1200 目) 上打磨, 用去离子水清洗后, 分别用润湿的 0.05、0.3、1.0 μm 的 Al₂O₃ 抛光粉打磨至镜面, 将打磨好

的电极在超声水浴中清洗后,依次用乙醇、 HNO_3 (体积比为 1:1) 和去离子水超声清洗。然后在 1 mol/L H_2SO_4 水溶液中以 100 mV/s 在 $-0.5 \sim +1.4$ V 范围内进行循环伏安扫描,直至得到稳定的 CV 曲线,晾干备用。在 0.1 mol/L PBS (pH 6.0) 中,控制 L-精氨酸的浓度为 2.0×10^{-3} mol/L,在 $-1.2 \sim 2.0$ V 电位范围内以 120 mV/s 的扫描速率循环扫描 10 周,用去离子水淋洗电极表面,室温晾干,即为基于 PLA/GCME 的 AA 电化学传感器。

1.3 试验方法

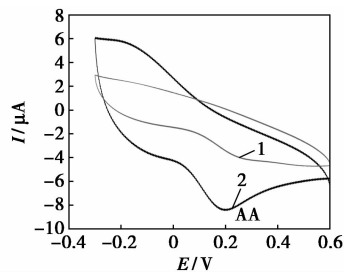
在电解池中,以 PBS 为底液,加入一定量的抗坏血酸(AA)标准溶液,插入三电极系统,静止 2 s,记录在不同实验条件下 AA 的循环伏安响应。每次扫描结束后,将三电极体系置于空白底液中扫描至稳定,用去离子水淋洗,即可再用。

2 结果与讨论

2.1 AA 在 AA 电化学传感器的电化学行为

以 pH 5.8 的 PBS 为底液,以 120 mV/s 的扫描速率,在 $-0.3 \sim 0.6$ V 电位范围对 1.0×10^{-3} mol/L AA 进行循环伏安扫描。 1.0×10^{-3} mol/L AA 与裸玻碳电极(曲线 1)和传感器(曲线 2)电极上的循环伏安图如图 1 所示。由图 1 可知,在传感器上的电流响应明显高于玻碳电极,峰电位为负,峰电流增大了 2.7 倍,说明 L-精氨酸催化了 AA 在传感器界面

上的氧化反应,提高了对 AA 检测的灵敏度。

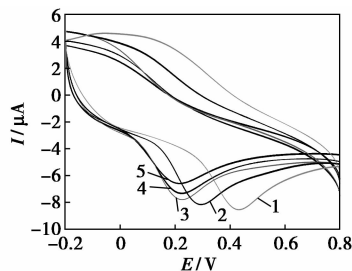


1—裸玻碳电极;2—传感器

图 1 AA 在裸玻碳电极和传感器上的循环伏安图

2.2 底液 pH 的影响

1.0×10^{-3} mol/L AA 的 pH 为 2.0、5.0、5.8、7.0、8.0 的 PBS 在传感器上的循环伏安图如图 2 所示。由图 2 可知,氧化峰的峰电位随溶液 pH 的增加明显负移,在 pH 大于 5.8 时,氧化峰电流降低。



1—pH=2.0;2—pH=5.0;3—pH=5.8;
4—pH=7.0;5—pH=8.0

图 2 AA 以不同 pH 的 PBS 为底液的循环伏安图

(上接第 186 页)

3 结论

高哌嗪溴盐既是生产高哌嗪的中间体,又可以通过高哌嗪来生产获得,在高哌嗪生产过程中,高哌嗪溴盐中间体的分析对于工艺过程中考察高哌嗪有非常重要的作用^[14-15],目前国内还没有成熟的分析方法,而笔者建立的高哌嗪溴盐的高效液相色谱方法,简单易行,准确度高,精密度好。

参考文献

- [1] 杨玉芬,崔建兰,要晓丽,等.高哌嗪及其衍生物的合成研究进展[J].化工中间体,2011,(7):38-40.
- [2] 翁婷婷,彭峰.哌嗪合成催化剂研究进展[J].广州化工,2009,(1):10-12.
- [3] 何燕.哌嗪生产应用与发展前景[J].化工中间体,2004,(1):5-7.
- [4] 韩生华,温雪山,陈建新.哌嗪类药物的现状及其研究进展[J].山西大同大学学报:自然科学版,2009,(3):37-39.
- [5] 李瑜,魏文珑,常宏宏,等.乙二胺为原料合成哌嗪及其衍生物

的研究进展[J].山西化工,2008,(1):21-24.

- [6] 霍冀川,吴瑞荣,舒远杰,等.氮杂环类含能材料热分解研究进展[J].爆破,2007,(4):21-25.
- [7] 蔡留青,崔建兰,李丽荣,等.N,N-1,4-二对甲苯磺酰高哌嗪的合成[J].应用化工,2008,(11):1359-1367.
- [8] 王道林,钱建华,刘琳,等.高哌嗪的新合成法[J].化学试剂,2006,(5):311-312.
- [9] 刘荣杰,鲍金勇,张彦,等.哌嗪合成新工艺[J].化学工程,2006,(6):68-71.
- [10] 王鹏,金韶华,松全才,等.1,4,6,6-四硝基-1,4-二氮杂环庚烷的制备及性质[J].火炸药学报,2000,(4):36-38.
- [11] Wang Hefang, Chen Ligong, Luan Dezhi, et al. A continuous process for the synthesis of homopiperazine catalyzed by Cu-based catalysts [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2006, (2): 22-27.
- [12] 伍新燕,吴成泰.含氮杂冠醚结构单元的吡啶咪唑螺苯并吡啶的合成和性质[J].应用化学,1998,(2):106-108.
- [13] 彭柱伦,朱友成.6-羟基高哌嗪氢溴酸盐的合成[J].中国医药工业杂志,1995,(3):135.
- [14] 黄云武.合成氮杂环化合物的新途径[J].化学世界,1993,(11):525-529.
- [15] Shigehara K, Watanabe H. Homopiperazine from N,N-diphenylethylenediamine; JP, 6823629 [P]. 1968-04-01. ■

综合考虑,pH为5.8的PBS作底液时的电催化作用较好。故选用pH 5.8的PBS作底液对AA进行测定。

2.3 扫描速率的影响

循环伏安法测定AA的氧化峰电流与扫描速度的关系如图3所示。由图3可知,在20~150 mV/s范围内,氧化峰电流 $I_{p.a.}$ 与扫描速度的平方根 $\nu^{1/2}$ 成线性关系。线性回归方程为 $I_{p.a.} = -0.389\nu^{1/2} - 1.134$,相关系数 $R = -0.9957$,表明AA电极反应的氧化过程受扩散控制。扫描速度过高时,充电电流大,不利于峰电流的测定。选择扫描速率为100 mV/s。

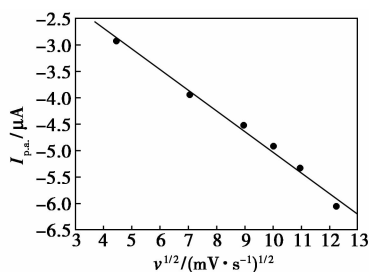


图3 氧化峰电流与扫描速度的关系图

2.4 线性范围和检出限

在PBS底液的pH为5.8,扫描速度为100 mV/s条件下,AA在传感器上的氧化峰电流与浓度在 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L范围内呈现良好的线性关系,如图4所示。线性回归方程为 $I_{p.a.} = -1.5711gc - 9.280$, $R = 0.9971$,检出限为 6.71×10^{-6} mol/L。

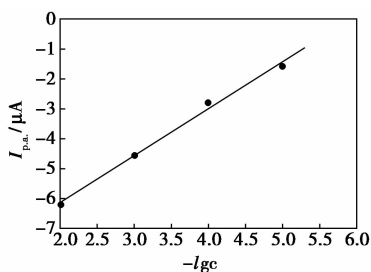


图4 氧化峰电流随浓度的变化曲线

2.5 稳定性和重现性

在优化的实验条件下,对 3×10^{-3} mol/L的AA连续测定8次,相对标准偏差为3.8%,表明该传感器具有良好的重现性。将实验制得的传感器保存于pH为5.8的PBS中,一星期后取出,按实验方法重新测定,氧化峰电流基本保持不变,说明其具有良好的稳定性。

2.6 实际样品的测定

将1片汤臣倍健Vc片(600 mg/片,每片含Vc 70.8 mg)研细后,称取0.2 g,用pH为5.8 PBS溶解,超声振荡5 min左右,定容至100 mL容量瓶中(Vc浓度约为 1.34×10^{-3} mol/L),移取15 mL于电解池中,按照试验方法平行测定3次,并做加标回收试验,回收率为98.3%~104.1%。其中,汤臣倍健Vc片原料中除Vc以外的其他成分,包括糖分、玉米淀粉、糊精、钛白粉、羟丙基甲基纤维素等物质均对测定结果无明显影响,说明该方法具有较好的选择性。

3 结论

利用电化学方法将L-精氨酸聚合在经过电活化处理后的玻碳电极上,制得抗坏血酸传感器。该传感器对抗坏血酸的电化学氧化有较好的催化作用,具有易制备、成本低、测定准确、灵敏度高和重现性好等优点,可用于实际样品中抗坏血酸的测定。

参考文献

- [1] 李树德,苏艳丹,邹成钢.抗坏血酸增强氯高铁血红素诱导的溶血[J].中国生物化学与分子生物学报,2006,22(2):158-162.
- [2] 蔡艳,王晓菊.阳离子表面活性剂催化光度法测定食品中抗坏血酸[J].食品科技,2013,38(5):290-292.
- [3] 陈昱瑾,黄玉明.壳聚糖功能化银纳米催化 H_2O_2 氧化鲁米诺化学发光法测定抗坏血酸[J].西南大学学报:自然科学版,2013,35(5):98-101.
- [4] 苏小东,贾云,李毅.银纳米粒子探针等离子共振散射光谱法测定抗坏血酸[J].应用化学,2010,27(12):1474-1477.
- [5] 赵伟,赵芳巧,肖宇,等.抗坏血酸分子印迹聚合物胶束及其电化学传感器的制备[J].功能高分子学报,2013,26(3):253-258.
- [6] 冯晓娟,石彦龙,周文华.多孔的修饰电极对抗坏血酸的电催化氧化[J].化工新型材料,2013,41(6):129-131.
- [7] 霍瑞伟,贾丽萍,姚飞,等.Nafion-离子液体-碳纳米管复合膜修饰电极的制备及用于抗坏血酸、多巴胺及尿酸的同时测定[J].中国科学:化学,2013,43(11):1572-1583.
- [8] 王朝霞,陈美凤,马心英.石墨烯修饰玻碳电极用于循环伏安法测定抗坏血酸[J].理化检验-化学分册,2012,48(3):321-327.
- [9] Kepley L J, Bard A J. Ellipsometric, electrochemical, and elemental characterization of the surface phase produced on glassy carbon electrodes by electrochemical activation[J]. Anal Chem, 1988, 60: 1459-1467.
- [10] Kente K R, McCreery R L. Effects of redox system structure on electron-transfer kinetics at ordered graphite and glassy carbon electrodes[J]. Anal Chem, 1992, 64: 2518-2524. ■