

己烯雌酚在多壁碳纳米管修饰电极上的电化学反应及其电化学测定

孙延一^{1,2}, 吴康兵¹, 胡胜水^{1*}

(1. 武汉大学 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072; 2. 襄樊职业技术学院, 湖北 襄樊 441021)

摘要: 目的 制作碳纳米管修饰电极, 并研究己烯雌酚在该电极上的电化学反应。方法 循环伏安法及线性扫描伏安法。结果 与裸玻碳电极(GCE)比较, 多壁碳纳米管修饰电极能显著提高己烯雌酚的氧化峰电流并降低其氧化电位。峰电流与己烯雌酚浓度在 $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 有良好的线性关系, 检测限为 $2.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 己烯雌酚溶液的相对标准偏差为 2.9%。结论 多壁碳纳米管对己烯雌酚的电化学氧化有明显的催化作用。

关键词: 碳纳米管; 化学修饰电极; 己烯雌酚; 电化学反应

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0513 - 4870(2003)05 - 0364 - 04

Volammetric behaviors of diethylstilbestrol and its determination at multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode

SUN Yan-yi^{1,2}, WU Kang-bing¹, HU Sheng-shui^{1*}

(1. Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. Technology College of Xiangfan, Xiangfan 441021, China)

Abstract: **Aim** To fabricate multi-wall carbon nanotube (MWNT) modified electrode and study the electrochemical behaviors of diethylstilbestrol at the MWNT modified electrode. **Methods** Cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry. **Results** The oxidation peak current of diethylstilbestrol increased remarkably and the peak potential shifted negatively at the MWNT-dihexadecyl hydrogen phosphate (DHP) modified glassy carbon electrode (GCE), in contrast to that at the bare GC electrode and DHP-modified GC electrode. The oxidation peak current is linear with the concentration of diethylstilbestrol over the range from 1×10^{-8} to $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The detection limit was $2.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The relative standard deviation ($n=10$) was 2.9% for $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ diethylstilbestrol. **Conclusion** The MWNT-DHP modified GCE exhibits catalytic activity to the oxidation of diethylstilbestrol.

Key words: carbon nanotubes; chemically modified electrode; diethylstilbestrol; electrochemical behavior

己烯雌酚是非甾体激素类药物参与许多重要的生理过程, 并可用于治疗前列腺癌症^[1]等多种疾病。另外, 己烯雌酚可以影响生殖能力^[2]和细胞内钙离子的水平^[3]。目前, 测定己烯雌酚主要用气相色谱法^[4]和光谱法^[5]。己烯雌酚分子中的酚羟基具有电

化学活性, 在多壁碳纳米管修饰玻碳电极上出现灵敏的氧化峰。而在同样的条件下, 己烯雌酚在裸玻碳电极上的电化学反应活性却低得多。在此基础上, 本文提出了一种直接测定己烯雌酚的电化学方法。

材料与amp;方法

试剂 双十六烷基磷酸(dihexadecyl hydrogen phosphate, DHP), Fluka 公司; 多壁碳纳米管用催化裂解的方法制备, 由华中师范大学纳米材料研究所提供, 并按照文献[6]的方法进行纯化; 己烯雌酚(中国药品生物制品检定所提供)溶于乙醇配成 1×10^{-2}

收稿日期: 2002-07-17.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60171023); 湖北省重点项目(20001 P0211); 湖北省自然科学基金资助项目(99J066)。

* 通讯作者 Tel: 86 - 27 - 87218904, Fax: 86 - 27 - 87647617,

E-mail: sshu@whu.edu.cn

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液。所用试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

仪器 366 型双恒伏安仪(EG&G,美国)和 3086 X-Y 记录仪。三电极系统:多壁碳纳米管修饰玻碳电极作为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝为对电极。

多壁碳纳米管修饰电极的制备 将多壁碳纳米管 1 mg 和 DHP 5 mg 加到二次蒸馏水 5 mL 中,超声分散得均一、浅黑色的溶液。玻碳电极(有效直径为 0.3 cm)用 $0.05 \mu\text{m}$ Al_2O_3 抛光,然后分别在无水乙醇和二次蒸馏水中超声清洗 1 min,红外灯下烘干。用微量进样器取 $10 \mu\text{L}$ 上述碳纳米管分散液滴加在抛光的玻碳电极表面,红外灯下挥去溶剂。

分析 取一定体积的 pH 7.0 磷酸缓冲溶液于 10 mL 电解池中,在 $-0.4 \sim 0.6$ V 用循环伏安法活化修饰电极直至循环伏安曲线稳定。然后加入己烯雌酚溶液,搅拌条件下开路富集 4 min,静止 30 s,记录从 $-0.4 \sim 0.6$ V 的线性扫描伏安曲线,测量 $+0.19$ V 的峰电流。

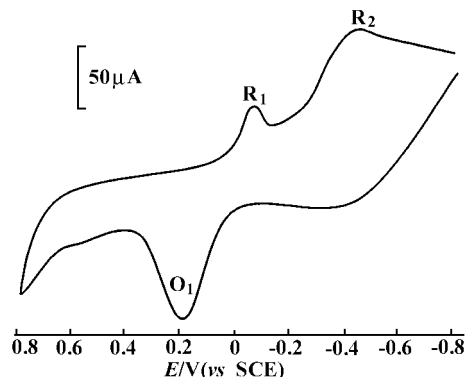
结果与讨论

1 己烯雌酚在多壁碳纳米管修饰电极上的电化学行为

$1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 己烯雌酚在 pH 7.0 的磷酸缓冲溶液中,在 MWNT-DHP 修饰电极上的循环伏安曲线见图 1。向阳极扫描过程中,在 $+0.19$ V 出现一个氧化峰(O_1),在反向扫描过程中,分别在 -0.08 V 和 -0.48 V 出现还原峰(R_1 和 R_2)。在阳极扫描过程中,己烯雌酚的两个酚羟基经过两电子两质子反应被氧化成羰基,得到醌式结构(峰 O_1);然后醌式结构被还原成酚羟基,在 -0.08 V 出现还原峰 R_1 ,还原峰 R_2 是由互变中间体的还原引起的,这一电极过程与文献^[7]报道的结论一致。由图 1 可知,氧化峰 O_1 比还原峰 R_1 和 R_2 灵敏度高,本文选用己烯雌酚的氧化峰 O_1 测定其浓度。

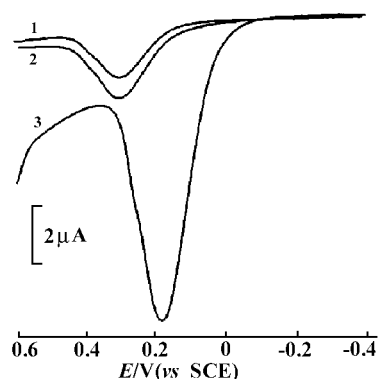
用线性扫描伏安法研究了己烯雌酚在裸玻碳电极、DHP 修饰玻碳电极和 MWNT-DHP 修饰电极上的氧化行为。开路富集 4 min 后, $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 己烯雌酚在裸玻碳电极(图 2 曲线 1)和 DHP 修饰玻碳电极(图 2 曲线 2)上有不灵敏的氧化峰,峰电位为 0.31 V。而在 MWNT-DHP 修饰玻碳电极上(图 2 曲线 3),氧化峰电流明显提高,峰电位负移到 0.19 V。这说明多壁碳纳米管对己烯雌酚的氧化具有催化特

性,一方面明显提高其氧化峰电流,另一方面降低其氧化峰电位,使其更容易氧化。



O_1 : Oxidation peak; R_1 and R_2 : Reduction peaks

Figure 1 Cyclic voltammograms of $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ diethylstilbestrol at multi-wall carbon nanotube (MWNT)-dihexadecyl hydrogen phosphate (DHP) modified glassy carbon electrode (GCE) in pH 7.0 phosphate buffer. Scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



1: Bare GCE; 2: DHP modified GCE; 3: MWNT-DHP modified GCE

Figure 2 Electrochemical behaviors of $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ diethylstilbestrol in pH 7.0 phosphate buffer. Scan rate: $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; Accumulation time: 4 min

2 pH的影响

在磷酸盐缓冲溶液中,用线性扫描伏安法研究了氧化峰电流和氧化峰电位与 pH 的关系。在 pH 从 3.0 逐渐增加到 7.0 的过程中,氧化峰电流随 pH 的增加而增加;当 pH 超过 7.0 后,氧化峰电流随 pH 的继续增加反而降低。氧化峰电位随 pH 的增加以 62 mV/pH 的速率向负电位移动,表明质子参与了己烯雌酚的氧化反应,且参加反应的质子数与电子数相等。这一结果与文献^[7]报道一致。本文选择 pH 7.0 的磷酸盐作为测定介质。

3 修饰剂用量的影响

多壁碳纳米管在电极表面的量会影响己烯雌酚

的氧化峰电流。氧化峰电流开始随多壁碳纳米管量的增加而逐渐增加,因电极表面催化活性位随多壁碳纳米管量的增加而增多,最终导致氧化峰电流也增加。当用量超过 15 μL 时,氧化峰电流反而降低,此时电极表面 DHP 的量增加,阻碍了己烯雌酚的传质和与电极之间的电子交换;另外蒸发溶剂需要较长的时间。

4 富集电位和时间的影响

富集能显著提高测定低浓度物质时的灵敏度。富集电位从 -0.70 V 变化到 +0.10 V,氧化峰电流几乎不变,说明富集电位不影响己烯雌酚在 MWNT-DHP 修饰电极上的氧化电流。本文富集在开路条件下进行。

富集时间对氧化峰电流的影响如图 3 所示。随富集时间的延长,己烯雌酚氧化峰电流逐渐增加,但当富集时间超过 4 min 后,峰电流增加缓慢,这是典型的吸附特征,说明己烯雌酚在电极表面发生了吸附。

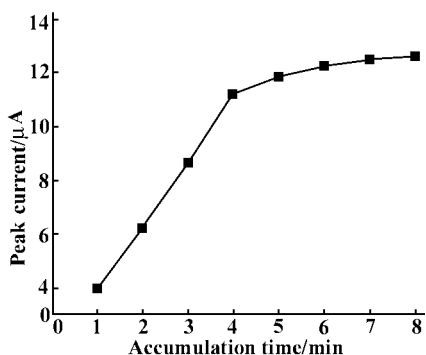


Figure 3 Effects of accumulation time on peak current of $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ diethylstilbestrol. Scan rate: $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

5 扫描速度的影响

用线性扫描伏安法研究了扫描速度对氧化峰电流的影响。氧化峰电流与扫描速度在 25 ~ 300 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 有良好的线性关系,说明己烯雌酚在多壁碳纳米管-DHP 修饰电极上的氧化过程受吸附控制。当扫描速度过高时,充电电流变大,不利于峰电流的测定。在获得较大峰电流的同时又要防止充电电流过大,扫描速度选为 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

6 线性、检测限及电极重现性

氧化峰电流与己烯雌酚在 $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 成线性,峰电流 ($i_p/\mu\text{A}$) 与浓度 ($C/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 遵循如下关系: $i_p = 1.123 \times 10^8 C + 0.3584$ ($r = 0.997$)。当浓度高于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氧化峰电

流随浓度增加而几乎不变,进一步说明己烯雌酚在修饰玻碳电极表面发生了吸附。开路富集 4 min 后,检测限为 $2.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (信噪比为 3)。

每次测定后,电极在空白底液中经过循环伏安扫描可以除去吸附在表面的己烯雌酚,从而恢复催化活性。在 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 己烯雌酚平行测定 10 次的相对标准偏差为 2.9%。这一结果说明修饰电极有很好的重现性和稳定性。

7 干扰实验

在此体系中研究了一些常见的金属离子和有机物对己烯雌酚测定的影响。 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$, Zn^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} ; $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 多巴胺(DA)、抗坏血酸(AA)、尿酸(UA)、维生素 E(VE) 几乎不干扰 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 己烯雌酚的测定(误差 < 1%)。而 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的雌二醇(E2)、雌三醇(E3)和雌酮(E1)对 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 己烯雌酚有一定的干扰(> 5%)。

8 己烯雌酚注射液中己烯雌酚含量的测定

将己烯雌酚注射液一支(标示量: $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 武汉制药四厂,批号: 20001109)用无水乙醇稀释至 100 mL,取不同体积的稀释液加入 10 mL 电解池中,在上述优化的条件下,用多壁碳纳米管修饰电极测定了注射液中己烯雌酚的含量为 $2.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,相当于标示量 101.8%。RSD < 4% ($n = 5$),说明此方法可用于实际样品中己烯雌酚的测定。

结论

本文报道了制备碳纳米管修饰电极的简便方法,研究了己烯雌酚在碳纳米管修饰电极上的电化学行为。碳纳米管是 1991 年发现的一种新型碳结构,具有特异的电化学性能,量子效应明显,比表面积大、稳定性高以及强吸附特性。这些优异性能预示着碳纳米管在众多领域有广阔的应用前景^[8-10]。本文利用表面活性剂的“双亲”性质,首次将多壁碳纳米管均一地分散在水中,通过挥发溶剂的方法制备碳纳米管修饰电极。多壁碳纳米管有很大的比表面积,对己烯雌酚表现出强的吸附特性,因此多壁碳纳米管修饰使己烯雌酚的电子交换更加容易,从而显著提高己烯雌酚的氧化峰电流,并降低其氧化过电位。

References:

[1] Bruce MS. The role of diethylstilbestrol in the treatment of prostate cancer [J]. *Urology*, 2001, 58(2): 108 - 113.

- [2] Goldberg JM, Falcone T. Effect of diethylstilbestrol on the reproductive function [J]. *Fertil Steril*, 1999 ,**72**(1) :1 - 7 .
- [3] Jan CR, Cheng JS, Roan CJ, *et al.* Effect of diethylstilbestrol (DES) on intracellular Ca^{2+} levels in renal tubular cells [J]. *Steroids*, 2001 ,**66**(6) :505 - 510 .
- [4] Barkatina EN, Volkovich SV, Venger ON. Simultaneous determination of diethylstilbestrol, testosterone, and 17β -estradiol residues in meat and meat products using gas-liquid chromatography [J]. *Anal Chem*, 2001 ,**56**(8) :740 - 743 .
- [5] Lopez CS, Lopez GAV, Martinez C. Automation of the photodegradation spectrophotometric method for the determination of diethylstilbestrol by flow injection [J]. *Anal Lett*, 2000 ,**33**(11) :2231 - 2242 .
- [6] Tsang SC, Chen YK, Green MLH, *et al.* A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1994 ,**372**(1) :159 - 161 .
- [7] Séquaris JM, Fritz J. Voltammetric detection and analysis of the behavior of diethylstilbestrol oxidation products [J]. *Electroanalysis*, 1992 ,**4**(1) :121 - 127 .
- [8] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991 ,**354**(1) :56 - 58 .
- [9] Ajayan PM. Nanotubes from carbon [J]. *Chem Rev*, 1999 ,**99**(7) :1787 - 1799 .
- [10] Luo HX, Shi ZJ, Li NQ, *et al.* Investigation of the electrochemical and electrocatalytic behaviors of single-wall carbon nanotube film on a glassy carbon electrode [J], *Anal Chem*, 2001 ,**73**(5) :915 - 920 .