

吸附溶出伏安法在环境检测和药物分析中的应用与进展

姜宪尘, 杜晓燕*

(哈尔滨医科大学公共卫生学院, 黑龙江哈尔滨 150081)

摘 要: 吸附溶出伏安法能够测量许多用通常电化学溶出分析难以定量的痕量金属和有机物, 并以其灵敏、简单、廉价等特性在环境检测和药物分析中大受欢迎, 它是以非电解过程将待测物吸附到工作电极上后, 再进行伏安扫描。该文总结了近年来国内外对吸附溶出分析法的研究进展及在环境检测和药物分析中的应用。

关键词: 吸附溶出伏安法; 环境检测; 药物分析

Application and progress of adsorptive stripping voltammetry in environmental determination and analysis of organic medicine

Jiang Xian-chen, Du Xiao-yan*

(Public Health College, Harbin Medical University, Harbin 150081, China)

Abstract: Adsorptive stripping voltammetry (AdSV) is used to determine trace metal and organic compounds which are determined difficultly by accustomed electroanalysis. AdSV is welcomed in environmental determination and analysis of organic medicine due to the characteristics of sensitiveness, simple, inexpensive and so on. The analytes are adsorbed on the working electrode by non-electrolysis procedure and then scan with voltammetry in AdSV. This paper summarizes the research both domestic and foreign to brief the application of adsorptive stripping voltammetry in environmental determination and analysis of organic medicine.

Key words: adsorptive stripping voltammetry; environmental determination; analysis of organic medicine

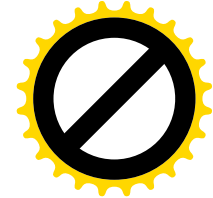
0 引言

吸附溶出伏安法 (AdSV) 是 70 年代后期才发展起来的溶出分析方法, 由于可测定对象广泛而受到关注。吸附溶出伏安法通过自发扩散或强制对流手段使电活性待测物质在电极表面吸附富集, 然后进行电位扫描, 根据所得的伏安曲线进行分析的方法。吸附溶出伏安法与通常的溶出伏安法的不同之处在于富集方式不同, 前者以吸附作为富集手段, 在整个富集过程中, 待测物质本身没有发生氧化还原反应, 后者以电解作为富集手段, 富集过程中存在着电子转移过程^[1]。吸附

溶出伏安法的这种不同的富集方法决定了它与其它伏安法的不同特点: (1) 灵敏度很高, 一般可达 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ mol/L}$, 对有些物质的测定甚至可达 10^{-11} mol/L ^[2], 有利于检测痕量的待测物; (2) 仪器结构简单, 简便快速, 操作方法简便, 痕量重金属和电活性药物可直接测定; (3) 利用改换介质法可以使溶出过程在一种与原始样品溶液不同组成的更为理想的溶液中完成。采用改换介质与微分脉冲伏安分析相结合的方法能使电活性物质的测定获得良好的选择性和更高的灵敏度^[3]。

在检测过程中, 电极的选择对吸附溶出伏安

* 通讯联系人, E-mail: duxiaoyan@163.com



法的灵敏度和稳定性至关重要。吸附溶出伏安法常用的电极主要有三种: ①) 汞膜电极: 一种镀以汞膜的固体电极, 常以玻碳电极、银电极或铂电极为基体。它具有较高的面积/体积比率。由于汞膜薄, 电极面积大, 搅拌速度可加快, 因而电沉积效率高。汞膜电极溶出峰高而尖, 分辨能力强。它的缺点是重现性较差, 膜薄易使溶解的金属达到过饱和, 形成金属间化合物, 产生相互干扰, 易受支持电解质组分的影响等。②) 化学修饰电极: 化学修饰电极采用非电解的富集方法, 不仅拓宽了溶出范围, 同时也提供了新的发展方向, 设计新的修饰物来提高伏安法的选择性和灵敏度。该法的关键是选择适宜的涂层修饰电极表面, 以便在伏安测定前有效地富集待测物。③) 铋膜电极: 由于汞膜电极的环境毒性和对工作人员的毒害作用, 且不能用于流动体系 (如 FIA 及色谱检测器) 和连续监测, 研究者们力求一种对环境无污染并且对工作人员无毒害作用的新电极来替代汞膜电极。铋膜电极是近年来出现的一种用于溶出伏安法的新型电极, 电化学性能与汞膜电极十分相似, 并且毒性可以忽略, 对它的研究日益增多, 已经用于痕量金属和一些有机物的定量检测, 是一种理想的“绿色环保”电极。

1 吸附溶出伏安法的应用

1.1 环境检测

1.1.1 重金属的测定

重金属在环境中普遍存在并可长期蓄积, 是不可降解的环境污染物, 常危害人体健康, 建立快速准确的测定方法具有实际意义, 吸附溶出伏安法由于仪器简单, 灵敏度高, 分析成本低而成为推荐方法之一。

较早的吸附溶出伏安法测定痕量重金属大部分用汞膜电极, 如在汞膜电极吸附溶出伏安法同时测定水中痕量铅和锌^[4]时, 周连君等人利用乙醛酸缩氨基硫脲 (GATSC) 与水中铅、锌形成络合物吸附在汞膜电极上, 并在乙酸-乙酸钠缓冲溶液中进行伏安扫描, 分别在 -0.63 V 和 -0.82 V 处得到铅、锌的还原峰。利用此法, 铅的检出限为 $2.0 \times 10^{-9}\text{ mol/L}$, 锌的检出限为 $8.0 \times 10^{-9}\text{ mol/L}$ 。另外, 张海民等^[5]在 HSCN-KSCN 溶液中直接用 SCN^- 作配合剂, 采用玻碳电极同位镀

汞膜的方法利用吸附溶出伏安法同时测定锌和锰, 产生灵敏的吸附波, 峰电位分别是 -1.14 V 和 -1.56 V , 线性范围分别为 $2.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 和 $1.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$, 也获得了令人满意的结果。但汞膜电极易造成污染环境, 对操作人员的健康也十分有害。因此, 许多学者正在研究新电极来代替汞膜电极, 如化学修饰电极。化学修饰电极常用的基体电极是碳糊电极, 如陈士昆^[6]利用槲皮素修饰的碳糊电极测定人血清中的铅。在浓度为 0.10 mol/L 的甲酸钠-盐酸缓冲溶液 ($\text{pH}=4.3$) 中, 于 -0.10 V 搅拌富集, -0.70 V 静止还原 40 s 后, 阳极化扫描, 于 -0.42 V 左右获得一灵敏的铅阳极溶出峰。在最佳条件下, 富集不同的时间, 其二阶导数峰电流与铅离子在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 8.0 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$ 范围内呈线性关系, 检出限为 $8.0 \times 10^{-10}\text{ mol/L}$, 同时对电极反应机理进行了讨论。赵巧玲^[7]提出了在碳糊电极上利用络合物中配体的氧化、还原峰测定金属离子的新方法。详细研究了镓 (Ⅲ)、锆 (Ⅳ)、铜 (Ⅱ) 与茜素 S (ARS) 形成的络合物的组成、结构和在碳糊电极上的吸附伏安行为, 并将其与汞膜电极上的吸附伏安行为进行了比较, 对两者之间的差异进行了探讨。该方法已成功应用于食品样品中微量镓、矿石样品中痕量锆的测定。化学修饰电极多数制作复杂或重现性不佳。近年来, 人们逐渐对铋膜电极产生了浓厚的兴趣, 因为铋膜电极的伏安特性与汞膜电极极为相似, 某些测定的灵敏度和重现性甚至超过了汞膜电极。并且, 铋膜电极是一种对环境和工作人员没有毒害作用的环保电极, 这更使人们增长了对它的研究兴趣。国外的科学家最早开始了铋膜电极的研究并把它用于环境分析, 如 A. Bobrowski 等人^[8]利用 $\text{Fe (Ⅲ)}-\text{TEA}-\text{BrO}_3^-$ 催化体系应用铋膜电极检测痕量的铁, 其灵敏度高, 精确度好 ($\text{RSD}=3.9\%$), 检出限可达 $7.7 \times 10^{-9}\text{ mol/L}$, 无需事先预浓缩样品, 电极可反复多次利用。Mieczysław Korolczuk^[9]等人研究了铋膜电极吸附溶出伏安法检测低于 $1 \times 10^{-10}\text{ mol/L}$ 的钴, 并同汞膜电极检测钴进行了对比, 发现铋膜电极检测钴所需要的富集时间更短。当加入溴化十六烷基三甲基铵 (CTAB) 和 $\text{N, N' - 双 - 2 - 乙磺酸}$ 哌嗪 (PIPES) 时, 使峰形增高, 检出限更低, 可达



1.8×10^{-11} mol/L。该研究还发现,如果在实验中加入 Pb(II),能使伏安图上的峰形更好,这是因为当 Pb(II)还原为类金属状态时能影响电极表面铋膜的微结构。近年来,国内利用铋膜电极检测重金属的研究也得到了发展,李建平^[10]利用铋膜电极,采用电位溶出法测定了水样及血样中的痕量铅、镉和锌,得到了灵敏的电位溶出峰,峰高和溶出电位与汞膜电极相近,说明铋膜电极可有效的代替汞膜电极。另有报道利用丁二酮脒修饰铋盘电极测定痕量钴^[11],使 Co(II)与铋盘电极表面修饰的丁二酮脒形成螯合物,并于 -1.2 V 附近产生一个灵敏的还原峰。该实验还研究了酸碱性对铋膜电极的影响,结果表明,在酸性及弱酸性溶液中基线比较平稳,没有背景峰出现;在中性溶液中,当扫描电位范围为 -0.2 ~ -1.4 V 时,铋电极在 -0.6 V 左右出现一个还原峰,于 -0.4 V 左右出现一个氧化峰,当扫描电位范围为 -0.7 ~ -1.4 V 时还原峰消失;在碱性溶液中,当扫描电位范围为 -0.2 ~ 1.4 V 时出现两个还原峰。这可以作为实验中 pH 值选择的参考。李新华等^[12]在检测蜂蜜中锌的试验中,在相同的试验条件下,比较了锌在铋膜电极、汞膜电极、裸玻碳电极上的溶出峰。试验发现,锌离子在铋膜电极上有灵敏的阳极溶出峰,其峰高比在汞膜电极上的峰高 1.82 倍。实验还发现聚乙烯醇对锌的溶出有明显的增敏作用。聚乙烯醇引入后使得溶出的基线平稳,峰形更好。

1.1.2 农药残留的检测

进入 90 年代以来,随着农业自动化程度的不断提高,新型高效农药随之大量涌现,但由此引起农药大量使用造成环境污染问题和食品中农药残留问题,越来越受到各国政府和公众的关注。加强对农药残留的监测和环境毒理研究,对于合理开发和正确使用农药,保护生态环境,保护人类健康,避免和减少不必要的农业损失等,具有重要的理论和实践意义^[13]。当前的农药残留分析还主要依靠色谱技术,但色谱技术费时、费钱、需要专业技术人员,并且不适合现场检测的需要,因此迫切的需要一种快速、灵敏、准确,并且适于现场检测的微量和痕量分析方法。电化学方法,尤其是吸附溶出伏安法恰好满足了这些要求,在农药及其它有机分析领域显示出较大的潜

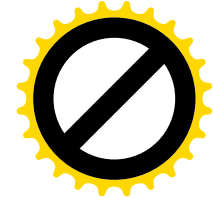
力和优越性,越来越引起人们的注意和关注。

目前已有一些相关的综述和文献报道了吸附溶出伏安法在农药残留分析中的应用。在有机磷农药方面,刘澄凡、王洪泽等^[14]报道了有机磷农药乐果的吸附溶出伏安法测定,以 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液为底液,选择合适的富集电位和富集时间对农药乐果进行检测,测得在 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L 乐果浓度范围内峰高与浓度有良好的线性关系,最低可检测到 1×10^{-8} mol/L。Bourque 等^[15]用吸附溶出伏安法分析了有机磷农药杀螟松、对硫磷、甲基对硫磷、西草净、异氯磷和谷硫磷,用乙酰胆碱酯酶与 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液相混合,然后涂于金电极上制成乙酰胆碱酯酶传感器进行有机磷农药测定, RSD 约为 10%。在含氮农药方面,Guiberteau 等^[16]对含氮农药吡虫啉在悬汞电极上的溶出伏安行为进行了研究,并采用预处理及液-液萃取和固-液萃取步骤以获较高的灵敏度,回收率在 90% 以上。对于含硫农药,也有许多报道采用吸附溶出伏安法进行检测^[17]。在除草剂的检测研究中, Pedrero 等^[18]用吸附溶出伏安法对有机介质中的除草剂敌草净进行了测定。Szczepaniak 等^[19]采用吸附溶出微分脉冲伏安法 (AdSDPV) 对除草剂进行了分析,其富集电位为 -0.5 V,还原电位为 -0.88 V,支持电解液为 0.1 mol/L 的高氯酸,用多次标准加入法测定实际样品,结果准确。Olmedo 等^[20]研究了 tribenuron 除草剂在 pH 为 4 的乙酸缓冲溶液中的电化学行为,并且进行了实际样品的测定。Skopalova 等^[21]用吸附溶出伏安法对 S-三氮杂苯除草剂进行了测定,并讨论了其极谱行为,所选底液为 pH6.5 ~ pH7.5 的 Britton - Robinson 缓冲溶液,还对 6 种除草剂的电化学行为进行了讨论,检出限为 0.1 ~ 0.9 $\mu\text{g/L}$ 。

农药残留检测发展的方向是更快速、更准确、更环保。随着吸附溶出伏安技术的不断发展和完善,该技术将会在我国的农药残留分析中起到更大的作用。

1.2 有机药物分析

药物分析对于药物质量的检查和控制,生物体液中药物含量的测定,以及对于药代动力学的研究起着重要的作用。由于有机药物中许多化合物都能吸附在电极上,选择最佳的富集条件即可



使之富集,因此吸附溶出伏安法用于有机药物的检测特别引起人们的重视,它干扰少,灵敏度高,检出限可达 10^{-12} mol/L,近几年吸附溶出伏安法用于药物分析的报道日益增多^[22]。

如在检测抗精神病药氟哌啶醇^[23]和氯扎平^[24]的实验中,两者所用电极都是悬汞电极,所用伏安法均为阴极方波吸附溶出伏安法,但在阴极形成不可逆的还原峰的机制不同,在测定氟哌啶醇时是还原 $\text{C}=\text{O}$ 双键,而在检测氯扎平时是还原偶氮甲碱官能团。利用此法对这两种药物进行测定的优点是在分析之前样品不需要预处理,避免了耗时的萃取或蒸发阶段,节省了大量的实验时间。检出限能够达到 10^{-10} mol/L。在抗结核药异烟肼(4-吡啶甲酰肼)的研究中,常用的电分析方法主要有单扫描伏安法、液相色谱-薄层安培法以及玻碳电极为工作电极的阴极溶出伏安法。金根娣等^[25]在此基础上又建立了铍膜玻碳电极阳极溶出伏安法测定异烟肼的方法,与前面的玻碳电极为工作电极的阴极溶出伏安法相比,该方法的优点在于不但测定的检出下限低、线性范围宽,更重要的是测定过程中电极不需进行抛光处理,只需在 0.3 V 时氧化即可。这样使得该方法操作更加方便,测定时电极的重现性更好。在喹诺酮类广谱高效抗菌新药氧氟沙星的检测中,目前的主要分析方法有分光光度法、HPLC、薄层色谱法、毛细管电泳法和离子选择电极法、交流示波滴定法、阴极吸附溶出伏安法、单扫描示波极谱法、差分脉冲极谱法等。在此基础上,高朋等^[26]利用碳糊电极廉价、无毒、表面易更新、在正电位区有较宽的电位窗口等优点,提出了用碳糊电极阳极吸附伏安法测定氧氟沙星的新方法,并探讨了氧氟沙星在碳糊电极上的伏安性质和电极反应机理,用于人尿样中痕量氧氟沙星的测定,得到满意的结果。另外也有文献报道利用吸附溶出伏安法测定抗高血压药尼古地平^[27]、头孢类药物^[28]、抗心绞痛药三甲氧苄啶^[29]、抗溃疡药泮托拉唑^[30]等。但在分析这些有机药物和其它的有机电活性物质时大多数用的是化学修饰碳糊电极和汞膜电极,碳糊电极制作复杂,汞膜电极本身具有毒性,均不是十分理想的工作电极。铍膜电极作为一种无汞电极以其毒性小、对溶解氧不敏感,有相对宽的负电位窗口,是理想的替代

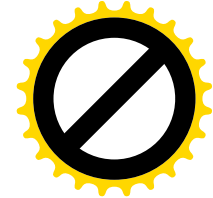
电极,吸引了不少理论研究工作,但现在对铍膜电极分析有机药物的研究还不成熟,文献报道较少。进一步研究铍膜电极在药物分析领域的应用将具有非常大的实用价值。

2 展望

综上所述,由于吸附溶出伏安法具有灵敏度高,选择性好,简单快捷、经济和宜于现场检测等特点,在环境检测和药物分析中具有实际意义。但是,吸附溶出伏安法也有不足之处,其主要来自溶液中可能存在的其它表面活性物质的干扰,如常发生竞争吸附使被测电流降低,应继续加强消除其它表面活性物质干扰的研究。另外,将吸附溶出伏安法和差减法、改换介质法这两种实验测定技术相结合也能降低背景电流,提高实验的灵敏度。采用差减溶出法测定吸附于电极上的有机物系借助于不同的预富集时间,并记录溶出电流之间的差值,由于背景电流与预富集时间无关得以消去,将预富集阶段增强的电流峰与差减方式加以校正的背景电流相结合是该法的一大优点。介质交换法是指溶出这一步骤可以在一种与原始样品溶液具有不同组成的更理想的溶液中来完成,这种方法已发现在重金属络合物的溶出伏安法测定中有较多好处。Joseph 等也已经证明采用此法能使那些强烈吸附在工作电极上的电活性分析物质的测定获得更高的灵敏度和良好的选择性^[31]。今后随着化学修饰电极的不断发展完善和铍膜电极的不断更新成熟,吸附溶出分析法的分析性能也将逐渐改善,同时将提供更加广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 李启隆. 有机药物分析与吸附伏安法[J]. 化学通报, 1994, (10): 13 ~ 17.
- [2] Arranz P, Arranz A, Moreda J M, et al. Stripping voltammetric and polarographic techniques for the determination of anti-fungal ketoconazole on the mercury electrode [J]. J Pharm Biomed Anal, 2003, 33(4): 589 ~ 596.
- [3] Wang J, Freiha B A. Differential pulse voltammetry with medium-exchange for analytes strongly adsorbed on electrode surfaces [J]. Anal Chim Acta, 1983, 148: 79.
- [4] 周连君, 尤进茂. 吸附溶出伏安法测定水中痕量镉



- [J]. 广东微量元素科学, 1994, 1 (2): 12 ~ 14.
- [5] 张海民, 任守信. 吸附溶出伏安法同时测定水中痕量 Zn 和 Mn[J]. 内蒙古大学学报, 2002, 33 (2): 161 ~ 166.
- [6] 陈士昆, 马健. 糊皮素修饰碳糊电极吸附溶出伏安法测定血清中的铅[J]. 阜阳师范学院学报: 自然科学版, 2005, 22 (2): 28 ~ 30.
- [7] 赵巧玲. 镓(Ⅲ)、锆(Ⅳ)、铜(Ⅱ)络合物在碳糊电极上的吸附伏安法研究[D]. 湘潭大学, 2003.
- [8] Borowski A, Nowak K, Zarebski J. Application of a bismuth film electrode to the voltammetric determination of trace iron using a Fe(III) - TEA - BrO₃ - catalytic system [J]. Anal Bioanal Chem. 2005, 382(7): 1 691 ~ 1 697.
- [9] Mieczyslaw Korolczuk, Aleksandra Moroziewicz, Malgorzata Grabarczyk. Determination of subnanomolar concentrations of cobalt by adsorptive stripping voltammetry at a bismuth film electrode [J]. Anal Bioanal Chem, 2005, 382: 1 678 ~ 1 682.
- [10] 李建平, 彭图治, 张雪君. 铋膜电极电位溶出法测定痕量铅、镉、锌[J]. 分析化学, 2002, 30 (9): 1 092 ~ 1 095.
- [11] 李建平, 王素梅. 修饰铋盘电极吸附伏安法测定痕量钴的研究[J]. 分析测试学报, 2005, 24 (6): 52 ~ 55.
- [12] 李新华, 张丽霞, 张炳芬. 聚乙烯醇增敏铋膜阳极溶出伏安法直接测定蜂蜜中锌[J]. 分析测试学报, 2006, 25 (5): 95 ~ 97.
- [13] 曲虹云, 张军民. 当前国际上先进的农药残留分析技术[J]. 黑龙江农业科学, 2000, 5: 37 ~ 39.
- [14] 刘澄凡, 王洪泽, 张亚利, 等. 农药乐果的吸附溶出伏安法测定 [J]. 青岛化工学院学报, 1992, 13 (5): 7 ~ 10.
- [15] Bourquer C L, Doguay M M, Gautreau Z M. The Determination of Reducible Pesticides by Adsorptive Stripping Voltammetry [J]. Int J Environ Anal Chem, 1989, 37 (3): 187 ~ 197.
- [16] Guiberteau A, Galeana Diaz T, Salinas F, et al. Indirect voltammetric determination of carbaryl and carbofuran using partial least squares calibration [J]. Anal Chim Acta, 1995, 305(1 - 3): 219 ~ 226.
- [17] Meyer A, Henze G. Detection of endocrine - disrupting pesticides by enzyme - linked immunosorbent assay (ELISA): application to atrazine [J]. Trends Anal Chem, 1997, 16(10): 554 ~ 562.
- [18] Pedrero D, Galvez R, Rodriguez E, et al. Determination of the herbicide desmetryne in organised media by adsorptive stripping voltammetry [J]. Talanta, 2001, 53 (5): 991 ~ 1 000.
- [19] Szczepaniak W, Czyaowicz B, Ren M. Voltammetric determination of Prometrine in soil and water [J]. Anal Chim Acta, 1995, 305(1 - 3): 207 ~ 211.
- [20] Olmedo C, De Ban L Coca M, Vega M, et al. Electrochemical study of the herbicide Tribenuron Determination in commercial samples [J]. Fresenius J Anal Chem, 1997, 357(7): 962 ~ 966.
- [21] Skopalova J, Kotoucek M. Adsorptive stripping voltammetric determination of azithromycin at glassy carbon electrode modified by electrochemical oxidation [J]. Fresenius J Anal Chem, 1995, 351(7): 650 ~ 655.
- [22] 杨志洁. 吸附伏安法在环境和药物分析中的应用与进展[J]. 大理师专学报, 1998, (5): 106 ~ 107, 119.
- [23] El - Desoky H S, Ghoneim M M. Voltammetric behavior and assay of the antibiotic drug cefazolin sodium in bulk form and pharmaceutical formulation at a mercury electrode [J]. J Pharm Biomed Anal, 2005, 38(3): 543 ~ 550.
- [24] Hammam E, Tawfik A, Ghoneim M M. Adsorptive stripping voltammetric quantification of the antipsychotic drug clozapine in bulk form, pharmaceutical formulation and human serum at a mercury electrode [J]. J Pharm Biomed Anal, 2004, 36(1): 145 ~ 156.
- [25] 金根娣, 杨阿喜, 张跃. 铋膜玻碳电极阳极溶出伏安法测定异烟肼的研究 [J]. 化工时刊, 2001, (12): 35 ~ 37.
- [26] 高朋, 石谨, 黎拒难, 等. 碳糊电极阳极吸附伏安法测定氧氟沙星[J]. 应用化学, 2005, (5): 27 ~ 31.
- [27] Stubauer G, Obendorf D. Determination of trace levels of nifedipine in urine and blood by adsorptive stripping voltammetry at the hanging mercury drop electrode[J]. Analyst, 1996, 121(3): 351 ~ 356.
- [28] Altinoz S, Temizer A. Differential pulse adsorptive stripping voltammetric determination of ceftriaxone at a static mercury dropping electrode [J]. J Pharm Sci. 1990, 79(4): 351 ~ 353.
- [29] Ghneim M M, Khashaba P Y, Beltagi A M. Determination of trimetazidine HCl by adsorptive stripping square - wave voltammetry at a glassy carbon electrode [J]. J Pharm Biomed Anal, 2002, 27(1 - 2): 235 ~ 241.
- [30] Radi A. Determination of pantoprazole by adsorptive stripping voltammetry at carbon paste electrode [J]. Farmaco, 2003, 58(7): 535 ~ 539.
- [31] 王国顺等译著. 电化学分析 - 溶出伏安法 [M]. 北京: 中国计量出版社, 1988. 205 ~ 207.