

CNPH-89-10

嘉南藥理學院教師專題研究計劃報告

金屬氧化膜電極對類固醇分析之研究



計畫主持人 唐自強

嘉南藥理學院 藥學系

執行期間 88年9月1日至89年6月30日

嘉南藥理學院教師專題研究計劃報告

計畫名稱 金屬氧化膜電極對類固醇分析之研究

計畫編號

執行期間 88 年 9 月 1 日至 89 年 6 月 30 日

計畫類別 V 個別型

主持人 唐自強

摘要

類固醇為人體內極為重要的生化分子，關係著人類生長及生殖的各種生化反應，因此對類固醇的分析極為重要。

使用高效率的毛細管電泳法分離類固醇可得良好的效果，然而受限於使用 UV 光吸收作為分離後偵測的方法，偵測極限較高，約數百 ppm，有許多學者致力於研究在 CE 上，做線上濃縮技術，以期降低偵測極限。

電化學分析方法為具有高靈敏度及低偵測極限的優點，在生化分子的偵測研究上逐漸受到重視。但工作電極表面逐漸產生的鈍化現象對於長時期 (long term) 大量樣品偵測之穩定性受到限制。近年來，研究學者解決的方法包括：使用具選擇性半透膜做成修飾電極；具催化及再生能力的金屬氧化膜電極；具清潔再生能力的脈波安培偵測法、及使用價格極為便宜的可丟棄式電極等。

以電化學分析法對類固醇的研究在文獻上極為少見。本計畫擬以具再生及催化能力的金屬氧化膜電極，對類固醇的偵測進行探討。並結合脈波安培偵測法優異的清潔再生能力，尋找能應用於大量樣品分析的最佳條件，以供其他研究學者作為 CE 或 HPLC 分離後進行偵測的工具。

關鍵字

類固醇 銅電極 脈波安培偵測

金屬氧化膜電極對類固醇分析之研究

以銅電極對醣類、胺基酸、及醇類等化合物之偵測有很多文獻報告，其偵測原理據 Xie 和 Huber 等人之推測，可能是因為在鹼性溶液中，銅金屬先行氧化成 CuO-OH 之自由基在金屬表面，而此自由基對於醣類、胺基酸、及醇類等化合物之 OH 基具有催化作用，而使其發生氧化，藉此以進行偵測。

然而對醣類、胺基酸、及醇類等化合物之氧化反應，因其氧化物容易附著於電極表面，造成電極鈍化現象，使得後續催化氧化反應無法進行。因此 Hughes 和 Johnson 等人利用脈波安培法對多醇類和醣類進行偵測以獲得較佳的結果。

脈波安培法為在電極上施加不同脈波電位，以兼顧偵測及電極表面更新 (renewal)。其方法為：先施加一氧化電位使電極表面產生可催化醣類或醇類之金屬氧化物-OH 自由基之活性中間體，以進行催化反應，並且於此脈波電位結束前進行氧化電流訊號偵測。隨後施加還原電位將電極表面氧化物排除，以清潔電極表面，有些文獻則施加更高之氧化電位，使電極表面產生劇烈氧化反應，以清除電極表面氧化物之吸附，然後再施加一適當電位，對電極做穩定處理 (conditioning)，以便進行下一個偵測循環。

本研究計畫以銅金屬作為工作電極，利用脈波安培法對固醇類物質進行偵測，發現在強鹼性溶液中，氧化銅電極對固醇類物質之氧化性催化反應效果不佳，施加高氧化電位時其氧化電流訊號微弱，推測其原因可能與固醇類物質之多環結構有關，亦即其多環結構造成 OH 基不易被氧化，因此若能將電化學活性良好之分子，與固醇類物質進行衍生，則可幫助固醇類物質之偵測，或降低其氧化電位；此外，使用電催化性質更佳之金屬電極（如金和鎳電極）則對固醇類物質之偵測，應有較佳之效果。

參考文獻

- 1 Chien, R. L.; Burgi, D. S. *J. Chromatogr.* 1991, 559, 141
- 2 Chen, N.; Terabe, S.; Nakagawa, T. *Electrophoresis* 1995, 16, 1457
- 3 Landers, J. P.; Palmer, J.; Munro, N. J. *Anal. Chem.* 1999, 71, 1679
- 4 Colon, L. A.; Dadoo, R.; Zare, R. N. *Anal. Chem.* 1993, 65, 476
- 5 Cazella, I. G.; Desimoni, E.; Cataldi, T. R. I. *Anal. Chim. Acta* 1991, 248,

- 6 Hughes, S.; Johnson, D. C. *Anal. Chim. Acta* **1983**, 149, 1
- 7 Xie, Y.; Huber, C. O. *Anal. Chem.* **1991**, 63, 1714
- 8 O'Shea, T. J.; Lunte, S. M.; LaCourse, W. R. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 948
- 9 Reim, R. E.; Van Effen, R. M. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 3203

