



RRPA88030277

(5.P)

# 行政院國家科學委員會

## 八十七年度專題研究計畫成果報告

### 題目

利用不同極性有機改質電極改善偵測生化物質能力之探討

計畫編號：NSC-88-2113-M-041-002

主持人：張朝明 嘉南藥理學院 醫藥化學系

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 利用不同極性有機改質電極改善偵測生化物質能力之探討

計畫編號：NSC-88-2113-M-041-002

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：張朝明 嘉南藥理學院 醫藥化學系

### 一、中文摘要

生化物質的偵測，對於醫學上的應用是相當重要的也是近代相當受到重視的研究領域。電化學分析法，由於具有高靈敏度、選擇性、經濟以及可結合微電極作為觸體偵測等特點，因此是一種用於生化物質偵測相當具有潛力的分析方法之一。然而，使用電化學分析法，一般除了分析物質必須在合適的電位範圍下具有直接或間接的氧化或還原的性質之外，另外必須使分析物與電極表面具有快速、容易及大量的電荷轉移以得到較大的氧化或還原電流的分析訊號。因此如何提升分析物與電極表面間的電荷轉移能力已成為目前重要的研究主題之一。

本計畫利用較親油性的非極性石臘油組合式碳電極。較具極性的環氧樹脂之組合式碳電極以及親水性的高極性探電極，探討電極表面對分析物的氧化還原特性。並比較不同電極在水溶液及有機溶液中的電化學性質。最後以環氧樹脂之組合式碳電極探討 Catechol, Hydroquinone 以及 Dopamine 等腦神經傳導的生化物質的電化學性質。

關鍵字：觸體偵測、電化學分析法、電荷轉移、生化化合物、複合電極

### Abstract

Electrochemical methods is a sensitive, selective, in vive and cost effective analytical technique. Using the methods for the detection of biochemical compounds is one of the important researches in the analytical application of the clinical medicine. In most sensitive electrochemical methods, a direct or indirect redox's reaction will be occurred. A efficiency of redox's reaction is dependant on the reaction of electron transfer between the analytes and the surface of electrode. Therefore to improve the efficiencies of charge transfer to get a high Redox's current in the detection of electrochemical analysis is one of the most active research areas today.

In the project, Several composited electrode of different polarity which are applied to increase the interaction for

similar analytes will be prepared as such carbon paste and epoxy-carbon electrodes. The electrochemical characteristics of the modified electrodes on the detection of a number of small molecules in the biochemical compounds including catechol and hydroquinone and dopamine will be studied.

**Keywords :** In vivo, Electro-Chemistry, Charge transfer, Compositing electrodes

## 二、緣由與目的

開發一種快速、靈敏及簡便的分析技術，作為生物化學物質的偵測，對於醫學上的應用是相當重要的也是近代相當受到重視的研究領域。電化學分析法，由於具有高靈敏度、選擇性、經濟以及可結合微電極作為簡便偵測等特點，因此是一種用於生物化學物質偵測相當具有潛力的分析方法之一。

然而，使用較靈敏的電化學分析法，一般除了分析物質必須在合適的電位範圍下具有直接或間接的氧化或還原的性質之外，另外必須使分析物與電極表面具有快速及容易的電荷轉移以得到較大的氧化或還原電流的分析訊號。因此提升分析物與電極表面間的電荷轉移能力已成為目前重要的研究主題之一。

對於分析物與電極表面間進行的電化學反應過程，整個電化學分析過程中所測得的氧化還原電流訊號，其強度主要基於電荷轉移的能力，而電荷

轉移的一相當重要過程就是必須使分析物吸附或結合在電極表面，以進行電荷轉移的電化學反應。因此如何有效的促使分析物吸附或結合在電極表面，即直接影響到電流訊號的產生。

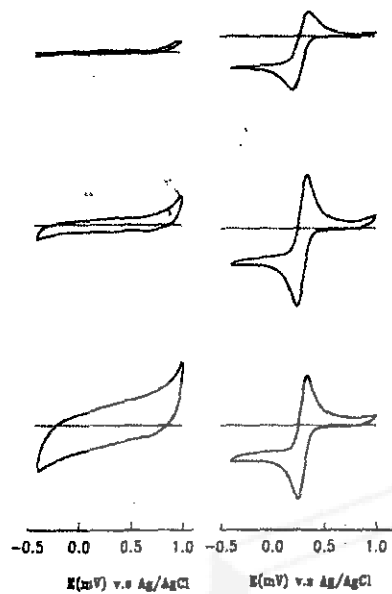
本研究則以不同材質的電極以改變電極表面的屬性，例如，無極性的有機物，極性的有機聚合物及親水性的碳物質，用於探討在不同背景溶液中的氧化還原反應。其次利用較合適的電極測試小分子的生化分析物的吸附及分佈能力。即擬利用低極性的有機聚合物以及具離子官能基之親水，約有機物質以改變電極表面性質，用以調整電極表面之極性及有機性使其能與大部份有機性的生化分析物同質性，如此則可有效的促使分析物吸附、分佈或結合在電極表面，以利于促使電子轉移的容易度。

## 三、結果與討論

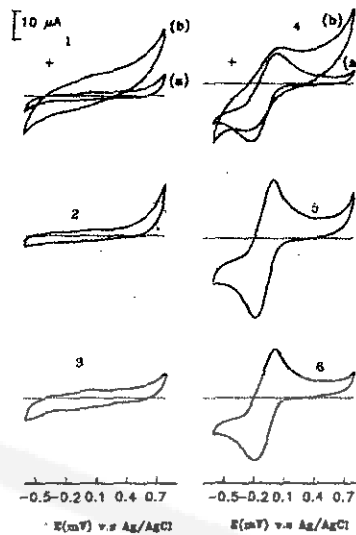
### 1. 複合催化厭水性電極的製備

Epoxy-carbon 複合式及 Carbon-paste 電極之製備：(1) Epoxy-carbon 複合式電極製備是利用 20 mg Epoxy AB 樹脂與 180 mg 碳粉末強力混合後，將其壓入一 PP holder，待其固化後及可得一 Epoxy-carbon 複合式電極。(2) Carbon-paste 電極的製備與一些發表的報告相同將一定量的碳粉與石蠟油(9:1)混合後壓入 PP holder 中即可得一 carbon-paste 電極。使用前 Epoxy-carbon 複合式電極以 1200 孔目的砂紙及 1  $\mu\text{m}$  的氧化鋁粉將鉛電極研磨拋光後以清水清洗。Carbon-paste 電極則直接以秤量紙磨平即可。

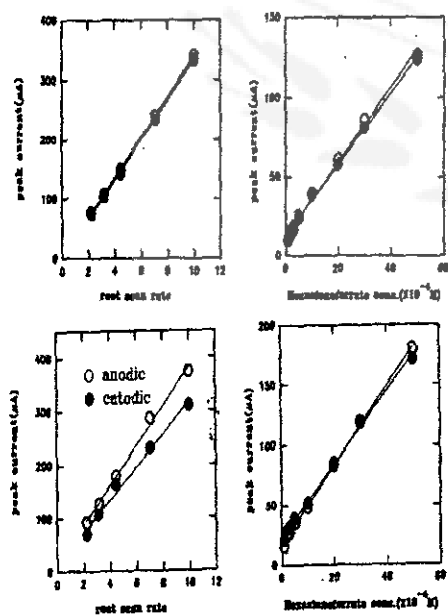
### 2. 電化學性質的探討



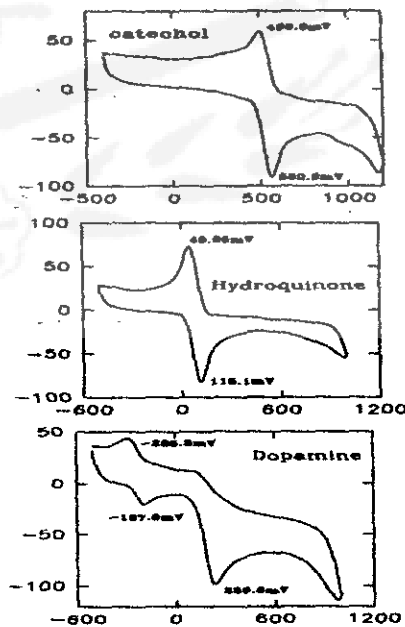
圖一、三種電極在水溶液中的 CV 測試圖



圖二、三種電極在 DMSO 中的 CV 測試圖



圖三、Epoxy-carbon 電極在水溶液及 DMSO 中的動力測試校正線



圖四、Epoxy-carbon 電極對三種生物物的 CV 測試圖

利用 EG&G PARK model 263 電化學電位儀中的循環伏特安培法分別利用玻璃碳電極，Epoxy-carbon 複合式及 Carbon-paste 電極測試在水溶液及有機溶液中 hexacyanoferrate(III) 的電化學性質。結果顯示在圖一及圖二中。圖一(1-3) 表示三種電極在 0.1M  $\text{KNO}_3/0.01\text{M HNO}_3$  水溶液中的背景 CV 圖。結果顯示 epoxy-carbon 電極具有比 glassy carbon electrode 低的殘餘電流。其次該電極的適當的電位範圍約為 1.6V。圖二(1-3) 表示三種電極在 0.1M  $\text{KNO}_3/0.01\text{M HNO}_3$  DMSO 溶液中的背景 CV 圖。結果顯示 epoxy-carbon 電極具有比 glassy carbon electrode 低的殘餘電流。其次該電極的適當的電位範圍約為 1.6V。圖一(4-6) 表示三種電極在 0.1M  $\text{KNO}_3/0.01\text{M HNO}_3$  水溶液中的  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  CV 圖。圖二(4-6) 表示三種電極在 0.1M  $\text{KNO}_3/0.01\text{M HNO}_3$  DMSO 溶液中的  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  CV 圖。結果顯示 carbon paste 電極因會溶解在有機溶液中，因此較 epoxy-carbon 電極不適用於有機系統中分析物的偵測。另外雖然 glassy carbon electrode 可適用於水及有機系統，然而，由於有較大的背景電流及不易改變電極特性的缺點，因此選擇 epoxy-carbon 電極則可改善以上的兩種電極的不足。

圖三(1-4) 分別表示以 epoxy-carbon 電極在水溶液及 DMSO 中測定  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  CV 時動力研究的結果圖。結果顯示 epoxy-carbon 電極在水溶液及 DMSO 中皆可得到與理論相符合的掃瞄速率及濃度的變化關

係。

### 3. 小分子的生化物的電化學性質探討

圖四表示利用 epoxy-carbon 電極對三種生化小分子的 CV 測定圖。從圖四(1-2)中顯示 Catechol 及 Hydroquinone 具有可逆的氧化還原反應，此結果與一般的 Glassy carbon 電極測量結果相同。而圖四(3)則顯示，兩步驟的氧化還原反應。從圖四另外可明顯定出分析電位分別為 0.56, 0.12 以及 0.24 V 的氧化電位。另外以 DPP 模式作的定量校正線亦可得到 0.995 以上的迴歸係數(20ppm-200ppm)。

### 四、參考文獻

1. M.D. Ryan, E.F. Bowden, J.Q. Chambers, *Anal. Chem.*, 66(1994)3668.
2. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, VCH, New York, 1994.
3. J.-L. Marty, D. Garcia, R. Bouillon, *Talanta*, Trends Anal. Chem. 14(1995)329.
4. J.L. Anderson, E.F. Bowden, P.G. Pickup, *Anal. Chem.*, 68(1996)3792.
5. C.M.A. Brett, J.F.L.C. Lima, M.B. Quinares Garcia, *Analyst*, 119(1994)1279.
6. J.V. Macpherson, S. Marcar, P.R. Uwin, *Anal. Chem.*, 66(1994)2175.
7. A. Popov, *Electrochim. Acta*, 40(1995)551.
8. T. Wandlowski, *J. Electroanal. Chem.*, 395(1995)83.
9. G. Jurek, *Electroanalysis*, 7(1995)895.
10. K. Weber, S.R. Cozger, *Anal. Chem.*, 66(1994)3164.
11. D. Jagersall, P.J. Kulesa, L.R. Faulkner, *J. Electrochem. Soc.*, 141(1994)140.
12. P. Fochet, P. Jurek, *Electrochim. Acta*, 40(1995)2569.
13. Z.Q. Peng, T. Sagara, K. Niki, *Anal. Chem.*, 67(1995)3564.
14. A.-M. Harbin, C.M.G. van den Berg, *Anal. Chem.*, 65(1993)3411.