

# N-N 二甲基甲酰胺/纳米银修饰电极 的制备与应用研究

陈章武<sup>1</sup> 邹惠园<sup>2</sup> 熊凯鹏<sup>1</sup> 申贵隽<sup>1\*</sup>

(1 大连大学 环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116622;

2 大连诚泽检测有限公司, 辽宁 大连 116000)

**摘要** 用 N-N 二甲基甲酰胺和纳米银对导电玻璃(ITO)进行修饰得到了 N-N 二甲基甲酰胺/纳米银修饰电极。研究了电极的电化学行为,在 pH = 6.64 的 PBS 缓冲溶液中,盐酸二甲双胍在 0.075~0.2 mg/mL 浓度范围内与氧化峰电流呈现很好的线性关系,线性方程为  $y = 317.19x + 30.076$ ,最低检出限为 0.0007 mg/mL,线性相关系数  $R^2$  为 0.9595。平行测量 5 组数据,其 RSD 值为 0.75%,在盐酸二甲双胍缓释片溶液中 5 次加标回收率平均值为 100.96%。精密度和准确度的分析结果表明该方法可应用于药物中盐酸二甲双胍含量的测定。

**关键词** N-N 二甲基甲酰胺;纳米银;玻璃电极(ITO);电化学响应;盐酸二甲双胍

**中图分类号:** O651 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2019)04-0000-00

## Preparation and Application Study of N-N Dimethylformamide/ Nano-silver Modified Electrode

CHEN Zhangwu<sup>1</sup>, ZOU Huiyuan<sup>2\*</sup>, XIONG Kaipeng<sup>1</sup>, SHEN Guijun<sup>1\*</sup>

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian, Liaoning 116622, China;

2. Dalian Chengzhe Testing Co., LTD, Dalian, Liaoning 116000, China)

**Abstract** N-N dimethylamide/nano-silver modified electrode was used to modify conductive glass (ITO) with N-N dimethylformamide and nano-silver. The electrochemical behavior of the electrode was studied. In PBS with pH 6.64 as buffer solution, metformin hydrochloride showed a good linear relationship with oxidation peak current within the concentration range of 0.075~0.2 mg/mL while linear equations was  $y = 317.19x + 30.076$ , and the minimum detection limit was 0.0007 mg/mL. The correlation linear coefficient  $r^2$  is 0.9595. Parallel measurement of 5 sets of data with an RSD value of 0.75 per cent. In metformin hydrochloride sustained-release tablet solution, the average recovery rate was 100.96 per cent after 5 times of standard addition. The results of precision and accuracy analysis showed that this

**收稿日期:** 2019-02-19 **修回日期:** 2019-04-09

**基金项目:** 2018 大连大学大学生创新创业训练计划项目资助(112582018008)

**作者简介:** 陈章武,男,本科生,学士,主要从事电化学研究。E-mail:876784624@qq.com;

\* **通信作者:** 申贵隽,男,教授,博士,主要从事电化学研究,E-mail:2052783762@qq.com。

**本文引用格式:** 陈章武,邹惠园,熊凯鹏,等. N-N 二甲基甲酰胺/纳米银修饰电极的制备与应用研究[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(4): -.

CHEN Zhangwu, ZOU Huiyuan, XIONG Kaipeng, et al. Preparation and Application Study of N-N Dimethylformamide / Nano-silver Modified Electrode[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): -.

method can be applied to the determination of metformin hydrochloride in medicine.

**Keywords** N-N dimethylformamide; nano silver; glass electrode (ITO); electrochemical response; metformin hydrochloride

## 前言

近些年来,有关导电玻璃(ITO)的电化学应用发展很快。大量的以玻璃电极(ITO)为基体的修饰电极研究与应用相继出现。例如,纳米银修饰电极检测卤素粒子的含量<sup>[1]</sup>、磷酸缓冲液中进行循环伏安扫描<sup>[2]</sup>、过氧化氢的安培计生物传感器<sup>[3]</sup>、太阳能电池的研究<sup>[4]</sup>、玻璃衬里设备<sup>[5]</sup>、聚氨基酞菁钴(CoTAPc)修饰电极<sup>[6]</sup>、氧化石墨(GO)/聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC)复合超修饰电极<sup>[7]</sup>、乙烯亚胺和聚丙烯酸分子层修饰电极<sup>[8]</sup>等等。也有采用水热法制备出二氧化钛纳米线阵列、然后使用电化学沉积法将金纳米颗粒修饰于二氧化钛纳米线阵列表面<sup>[9]</sup>的报道。然而,用以检测药物含量的导电玻璃修饰电极的报道不多。该实验以铟锡氧化物(ITO)导电玻璃为基体电极,先后修饰N-N二甲基甲酰胺和纳米银制备出可用于检测药物中盐酸二甲双胍含量的选择性化学修饰电极。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CS300 电化学工作站(武汉科思特仪器有限公司);三电极系统:以玻璃电极(ITO)为基体电极的N-N二甲基甲酰胺和纳米银修饰电极为工作电极,饱和甘汞电极(上海圣科仪器设备有限公司)为参考电极,铂丝电极(北京鹏达恒泰科技有限公司)为对电极;数控超声波清洗器(天津瑞普电子仪器公司)。试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

### 1.2 修饰电极的制备

#### 1.2.1 裸玻璃电极的预处理

将导电玻璃(ITO)依次用洗涤剂、稀盐酸、乙醇、去离子水超声清洗5 min,冷风吹干。

#### 1.2.2 基体电极的修饰

以导电玻璃(ITO)为基体电极,在N-N二甲基甲酰胺液体中,在静止的条件下于0~1 V范围内以100 mV/s的扫速循环扫描5周,至循环伏安曲线稳定。然后取出电极,并将该电极和参考电极和对电极置入5 mmol/L的硝酸银溶液中,在静止的条件

下于-0.2~-0.8 V范围内,用线性溶出伏安法修饰。扫速设置为0.5 mV/s,溶出时间为180 s。取出电极用去离子水淋洗电极表面,从而制得N-N二甲基甲酰胺/纳米银修饰电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁氰化钾在裸电极以及不同修饰电极的电化学响应

依次用N-N二甲基甲酰胺/纳米银电极、N-N二甲基甲酰胺电极、纳米银电极、纳米银/N-N二甲基甲酰胺电极、裸玻璃电极在 $1.5 \times 10^{-2}$  mol/L  $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中利用循环伏安法扫描(电流电位0~1 V,扫描速度50 mV/s),结果如图1所示。图1中N-N二甲基甲酰胺电极(曲线2),纳米银电极(曲线3)纳米银/N-N二甲基甲酰胺电极(曲线4)较裸玻璃电极(曲线5)氧化还原峰电流增加,表明N-N二甲基甲酰胺、纳米银、纳米银/N-N二甲基甲酰胺都分别聚合到了玻璃电极表面,促进了探针离子在电极表面的氧化还原。其N-N二甲基甲酰胺/纳米银电极(曲线1)氧化电流峰最高,但该电极的还原峰较其它电极低(较裸玻璃电极曲线5高),表明纳米银修饰到N-N二甲基甲酰胺电极上导电性(氧化电流)最好。

### 2.2 盐酸二甲双胍在不同修饰电极上的电化学响应

用pH=6.64的PBS缓冲溶液配制的浓度为0.1 mg/mL的盐酸二甲双胍溶液为测试液,依次用纳米银电极、N-N二甲基甲酰胺/纳米银电极、N-N二甲基甲酰胺电极、裸导电玻璃电极、纳米银/N-N二甲基甲酰胺电极于0~1 V范围内以50 mV/s扫描速度进行扫描。不同电极扫描的循环伏安扫描如图2所示。由图可见,(b)曲线-N-N二甲基甲酰胺/纳米银电极峰形最好。(d)曲线所代表的N-N二甲基甲酰胺修饰电极与(e)曲线-裸导电玻璃电极在扫描时均不出峰。(c)曲线-纳米银/N-N二甲基甲酰胺修饰电极在该样品中的氧化峰低于N-N二甲基甲酰胺/纳米银电极的氧化峰,而(a)曲线-纳米银电极氧化峰高于(b)曲线。

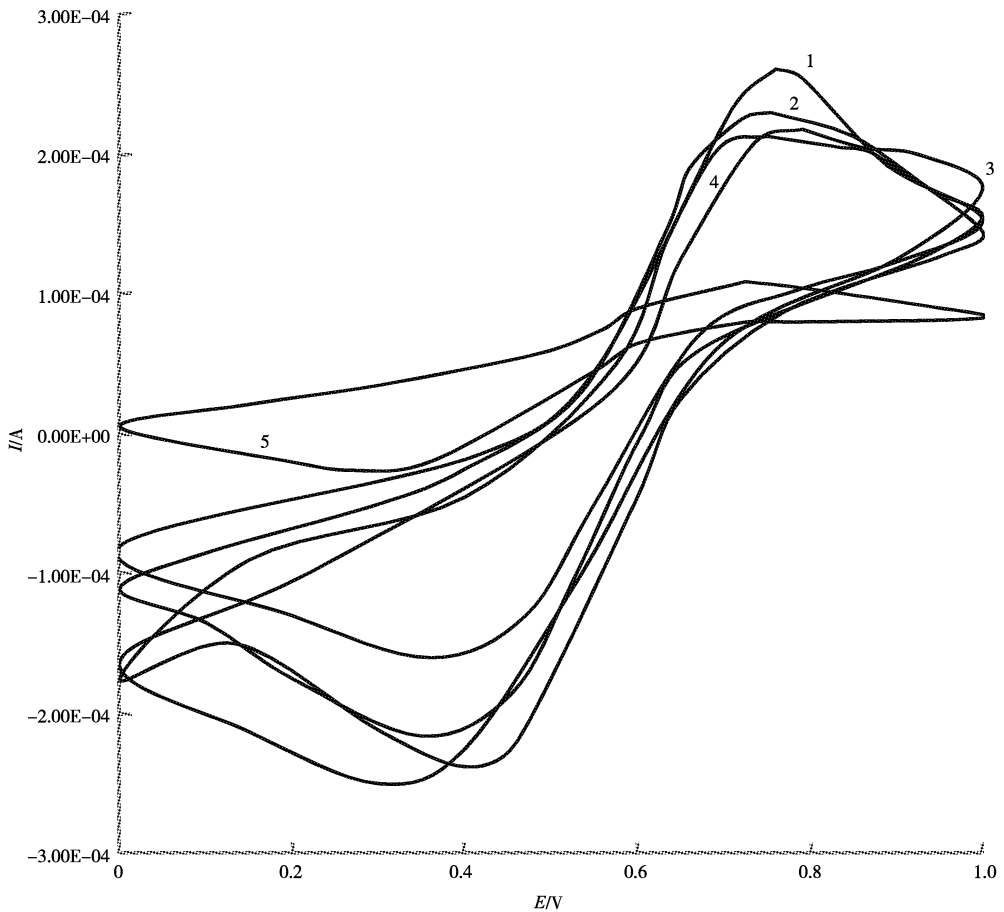


图 1 不同电极在铁氰化钾溶液中的循环伏安图

Figure 1 Cyclic voltammery of different electrodes in potassium ferricyanide solution.

1—N-N 二甲基甲酰胺/纳米银电极; 2—N-N 二甲基甲酰胺电极; 3—纳米银电极;  
4—纳米银/N-N 二甲基甲酰胺电极; 5—裸玻璃电极

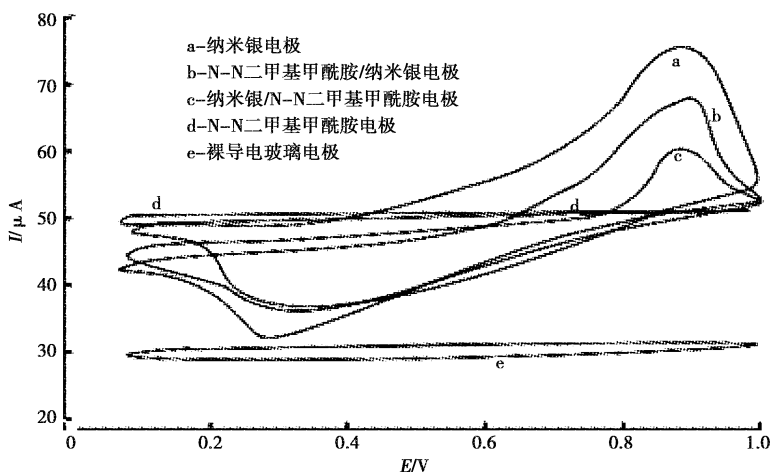


图 2 盐酸二甲双胍在不同修饰电极上循环伏安扫描曲线

Figure 2 Cyclic voltammery scanning curves of metformin hydrochloride at different modified electrodes

2.3 不同浓度的盐酸二甲双胍在纳米银修饰电极上的响应

用纳米银电极对用上述条件配制的 0.075、

0.1、0.15、0.2 mg/mL 盐酸二甲双胍溶液循环伏安扫描的线性见图 3(氧化峰电流得到线性图)。从图 3 中可以看出氧化峰线性方程为  $y = -129.98x$

+86.016,  $R^2=0.4108$ , 可见纳米银修饰电极的线性不好。

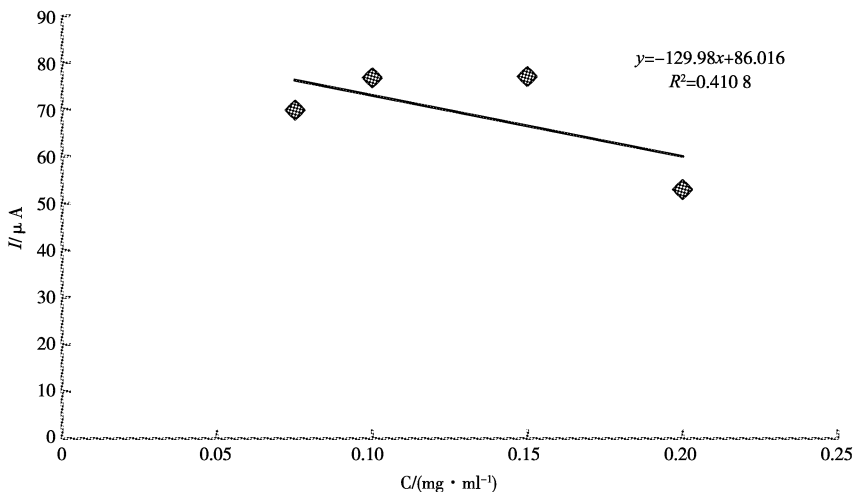


图3 纳米银修饰电极不同浓度药物扫描

Figure 3 Scanning of drugs with different concentration on Nano-silver modified electrode

由图1~3得知, N-N 二甲基甲酰胺/纳米银修饰电极对盐酸二甲双胍的响应最好。

#### 2.4 pH 值的影响

实验结果表明在  $\text{pH}=5.00\sim 6.64$  时, 随着缓冲溶液 pH 值的升高氧化峰电流在增加。当  $\text{pH}=6.64$  时, 氧化峰电流达到最大。当 pH 值继续增大, 氧化峰电流减小。由此可知在缓冲溶液  $\text{pH}=6.64$  时, N-N 二甲基甲酰胺/纳米银修饰电极对盐酸二甲双胍的响应最好。因此选择  $\text{pH}=6.64$  为缓冲溶液的最佳酸度。

#### 2.5 聚合膜(N-N 二甲基甲酰胺)厚度的影响

依次改变裸导电玻璃电极在 N-N 二甲基甲酰胺中得扫描圈数, 然后进行同一条件的纳米银修饰, 最后分别将制得的工作电极置于  $0.1 \text{ mg/mL}$  的盐酸二甲双胍溶液中的进行循环伏安扫描。分别得到修饰膜厚度不同时对氧化峰电流的影响曲线。如图4所示, 随着扫描圈数的增加氧化峰电流逐渐增加。当圈数大于5时, 氧化峰电流减小。由此可知, 在扫描圈数为5时所制备出的 N-N 二甲基甲酰胺/纳米银电极对盐酸二甲双胍的响应最好。

#### 2.6 扫描样品速率的影响

在上述最优条件下, 于扫描电压  $0\sim 1 \text{ V}$ , 扫描圈数为2圈, 只改变对  $0.1 \text{ mol/L}$  的盐酸二甲双胍标准溶液扫描的速率。分别选择速率为10、20、50、100、200  $\text{mV/s}$ , 实验结果如图5所示。

#### 2.7 盐酸二甲双胍溶液的浓度对氧化峰电流的影响

在最佳实验条件下, 在浓度范围  $0.075\sim 0.2 \text{ mg/mL}$  的盐酸二甲双胍溶液中进行循环伏安法扫

描, 结果如图6所示。由图所见, 随着盐酸二甲双胍溶液浓度增加, 氧化峰电流依次增加并且峰形很好, 氧化峰电流与盐酸二甲双胍浓度的线性方程为  $y = 317.19x + 30.076$ ,  $R^2 = 0.9595$ , 表明该电极线性良好。(Y 为电流, 其单位为  $\mu\text{A}$ ; x 为盐酸二甲双胍浓度, 其单位为  $\text{mg/mL}$ )。

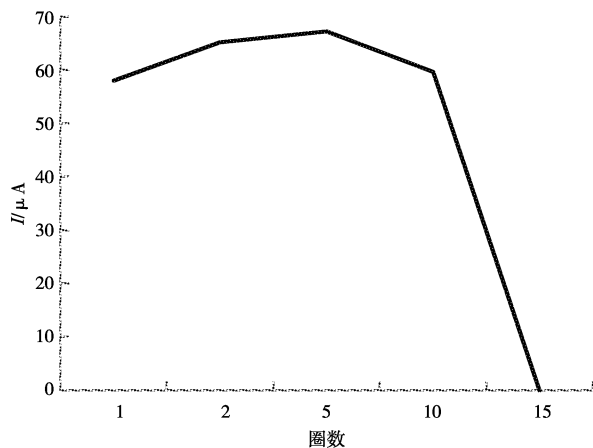


图4 N-N 二甲基甲酰胺聚合圈数的优化曲线

Figure 4 Optimal curve of the number of cycles for polymerization of N-N dimethylformamide

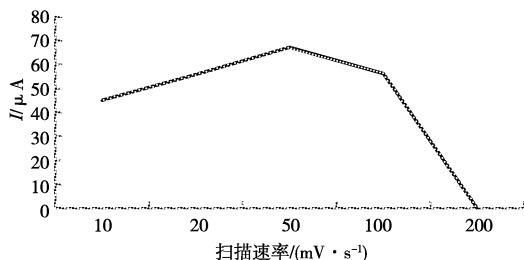


图5 扫描速率对峰电流的影响

Figure 5 Optimization of scanning rate of Standard liquid

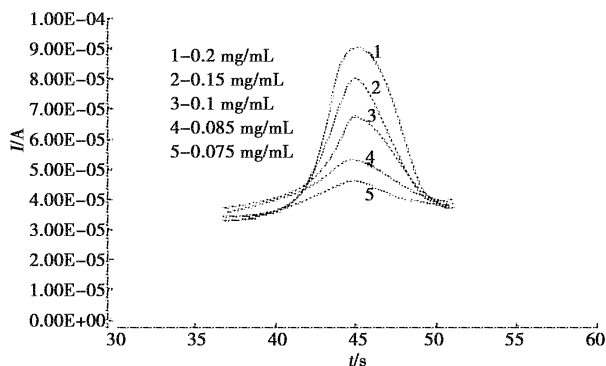


图6 不同浓度盐酸二甲双胍溶液的循环伏安曲线

Figure 6 Cyclic voltammogram of metformin hydrochloride solution with different concentrations

## 2.8 方法的精密度与准确度

取5粒有效含量均为500 mg/粒的盐酸二甲双胍缓释片碾碎,用上述提供的 pH=6.64 的 PBS(磷酸氢二钠-磷酸二氢钾)缓冲液配制出5份2 mg/mL 的样品溶液。分别从上述5份溶液中各取出1 mL,均用上述缓冲液稀释至20 mL,得到5份0.1 mg/mL 的盐酸二甲双胍缓释片测试溶液备用。

在优化后的电化学实验条件下,对上述的待测溶液进行循环伏安分析。平行测定5次所得的实验数据结果见表1。结果表明,相对标准偏差 RSD 为 0.75% 符合生物医药分析的要求。该 N-N 二甲基甲酰胺/纳米银修饰玻璃电极(ITO)可以应用于测定盐酸二甲双胍,其方法的精密度和重现性良好。

表1 精密度测定

Table 1 Precision measurement

序号	I(测氧化) $\mu$ A	C1(测得) mg/mL	C(测平均得值) mg/mL	标示值 mg/mL	m(测得) mg/片	M(标示值) mg/片	RSD(%)
1	61.795	0.1000		0.10	500	500	
2	61.446	0.0989		0.10	495	500	
3	62.049	0.1008	0.1002	0.10	504	500	0.75
4	61.985	0.1006		0.10	503	500	
5	61.922	0.1004		0.10	502	500	

取上述其中一份0.1 mg/mL 的盐酸二甲双胍缓释片溶液,依次加入一定量的盐酸二甲双胍标准品得到加标溶液进行5次加标测定结果如表2。结

果表明,平均回收率达到了100.96%,说明该电极的准确度符合生物医药分析基本要求。表明该电极准确度很高。

表2 回收率的测定

Table 2 Determination of recovery

加标前(mg/mL)	加标量(mg/mL)	I(氧化电流) $\mu$ A	C2(测加标后) mg/mL	回收率(%)	平均回收率(%)
0.1	0.02	67.948	0.1194	97.0	
0.1	0.04	73.912	0.1382	95.5	
0.1	0.06	81.588	0.1624	104.0	100.96
0.1	0.08	88.153	0.1831	103.9	
0.1	0.10	94.910	0.2044	104.4	

## 3 结论

通过电化学聚合方法以导电玻璃(ITO)为基体电极制得了选择性测定盐酸二甲双胍的化学修饰电极。该电极对盐酸二甲双胍的电化学催化效果很好,有较好的精密度和准确度。并且制作方法简单、性能稳定。该方法可以应用于药物中盐酸二甲双胍有效成分含量的检测。

### 参考文献

[1]马建文,樊丽妃,张英俊,等. 纳米银白组装多层膜修饰钨锡氧化物(ITO)电极的制备及电化学研究[J]. 化工科

技(*Science & Technology in Chemistry Industry*), 2009, 17(5):40~44.

[2]杜娜. 纳米银修饰电极的制备[J]. 河北化工(*Hebei Chemistry Engineering and Industry*), 2010, 33(2):15~17.

[3]Y. Wang, K. Qian, K. Guo et al. Electrochemistry and biosensing activity of cytochrome c immobilized in macroporous materials[J]. *Micro chemistry*. 2011, 175(1-2):87~95.

[4]C. Sima, C. Grigoriu and S. Antohe. Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO[J]. *Thin solid film*. 2010, 519(2):595~597.

[5] Y. Iizawa \*, T. Kawashima and T. Kodama.

- Development of conductive glass-lined equipment preventing accumulation of static charge[N] *Journal of Electrostatics*. 1999, 46(2-3):103~108.
- [6] 武冬梅, 郭黎平, 杜锡光, 等。pH 值对聚四氨基酞菁钴膜电化学和紫外光谱性质的影响[J]. *分析化学 (Chinese Journal of Analytical Chemistry)*, 2003, 31(8):920~922.
- [7] 朱俊武, 吴继科, 杨绪杰, 等。氧化石墨/PDADMAC 多层膜的制备及其电化学性能[J]. *南京理工大学学报(自然科学版) (Journal of Nanjing University of Science and Technology (Natural Science))*, 2009, 33(5): 692~695.
- [8] 董文明, 周群, 赵桂, 等。离子型聚合物修饰电极的电化学发光特性[J]. *光谱实验室 (Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory)*, 2006, 23(4):665~667.
- [9] 霍小鹤, 刘培培, 刘小强, 等。以金纳米颗粒-二氧化钛纳米线阵列为支架的电化学免疫传感的构建及其应用[J]. *化学研究 (Chemical Research)*, 2017, 28(1):113~119.