

表面活性效应下强力霉素伏安行为 及其检测*

张旭志¹ 刘文文² 丁东生¹ 郭萌萌¹ 赵俊¹ 曲克明^{1①}

(1. 农业部水产品质量安全检测与评价重点实验室 山东省渔业资源与生态环境重点实验室
中国水产科学研究院黄海水产研究所 青岛 266071; 2. 中国海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

摘要 研究了表面活性效应对强力霉素(DOC)伏安行为的影响及表面活性剂存在下该分子的伏安检测方法。以 B-R 缓冲溶液(pH=2.0)为支持电解质, 2.0×10^{-4} mol/L 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的存在将明显有助于 DOC 的富集。在该实验条件下, DOC 在导电碳黑糊电极上发生 1 质子、2 电子转移的不可逆氧化, 过程受扩散控制。对表面活性剂种类及其浓度、缓冲液种类及 pH 值、富集电位及时间等影响伏安分析的因素进行了研究。优化条件下, DOC 的氧化峰电流与其浓度在 1.0×10^{-7} – 2.3×10^{-5} mol/L 范围内呈良好的线性关系, 检测限为 4.5×10^{-8} mol/L ($S/N=3$)。将该电化学方法应用于淡水渔业水样中痕量 DOC 的检测, 得到了较满意的结果(平均回收率为 97.44%–105.28%)。

关键词 强力霉素; 伏安行为; 表面活性剂; 电分析; 渔业环境监测

中图分类号 O657.1 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2015)05-0151-07

强力霉素(Doxycycline, DOC)又名脱氧土霉素、多西环素, 是一种长效广谱的半合成四环素类抗生素(Maryam *et al*, 2014; Ariza *et al*, 1992; Gurler *et al*, 2013), 除对革兰氏阳性菌和阴性菌有作用外, 还可抑制立克次体、肺炎支原体、砂眼支原体、阿米巴原虫等, 曾经被广泛应用于畜牧与水产养殖(Gurler *et al*, 2013; Oka *et al*, 1997; Kang *et al*, 2013)。一般情况下, 水产养殖生产中, 此类抗生素常作为饵料添加成分投放。大约只有 30% 的药物会被养殖生物进食(其中部分将残留于生物体内), 其余量则长期残留在水体及沉积物环境中(Kim *et al*, 2006)。在食品源生物体内及环境中残留的 DOC 将直接或间接对人类健康造成威胁(Kang *et al*, 2013; Gajda *et al*, 2009; Attia *et al*, 2011)。因此, 中国和欧盟制定了严格的限量标准(Le *et al*, 2012)。为确保食品安全和自然生态健康, 对各种食材及农产品原产地环境中该药物的检测与控制

都具有重要意义。

针对定量测定 DOC, 基于色谱、质谱、光谱、电化学原理的多种仪器分析方法已经得到研究与应用(Attia *et al*, 2011; Zhu *et al*, 2014; Surudee *et al*, 2006)。其中色谱及色-质联用和光谱方法具有高灵敏度、高特异性优点, 但因仪器贵重、操作繁琐、成本高而不易在一般实验室推广(Attia *et al*, 2011; Zhu *et al*, 2014)。比较而言, 基于电化学的方法, 包括毛细管电泳和电化学传感器, 具有仪器便携、检测成本低、应用能耗低等特点, 使得现场、廉价、快检技术的开发成为可能(Gupta *et al*, 2011)。近年来, Gurler 等(2013)研究了 DOC 在分子印迹电极上的伏安行为; Attia 等(2011)研究了 DOC 在玻碳电极和碳糊电极上的伏安响应, 并建立了检测方法; Surudee 等(2006)报道了利用镍掺杂金刚石电极检测 DOC 的方法; Vega 等(2007)研究了 DOC 在碳纳米管修饰电极上的伏安行

* 青岛市市南区科技发展资金(2013-12-012-ZH)资助。张旭志, E-mail: zhangxz@ysfri.ac.cn

① 通讯作者: 曲克明, 研究员, E-mail: qukm@ysfri.ac.cn

收稿日期: 2014-11-21, 收修改稿日期: 2015-02-03

为并建立了一种电流型检测方法; Shoukry 等(1987)研制并表征了具有较好特异性的 DOC 离子选择性电极。这些电化学方法都具有响应快、灵敏度较高等优点, 但操作仍然较为繁琐, 成本有待进一步降低。

研究发现, 一些种类表面活性剂的存在可以有效增强诸如二硝基苯酚(Wang *et al.*, 2006)和苯酚(Wang *et al.*, 2008)的伏安检测响应, 然而, 迄今为止, 还没有表面活性剂有助于电化学测定 DOC 的研究报道。本研究中, 以具有较高电活性面积和较低背景电流的导电碳黑糊电极 CCBDE(Zhang *et al.*, 2011、2012)为工作电极, 研究了阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对 DOC 伏安行为的影响, 并建立了一种操作简便、低成本的电化学检测方法, 进而应用于环境水样中痕量 DOC 定量测定。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

电化学实验采用 CHI660C 电化学分析仪(上海辰华仪器有限公司)。三电极系统由自制 CCBDE 工作电极(Φ 3.3 mm)、饱和甘汞参比电极和铂丝对电极组成。pHS-25 型数显 pH 计(上海雷磁仪器厂)用以测定溶液 pH 值。

DOC、导电碳黑和石蜡油分别购自德国奥德斯堡公司、山东淄博华光化工厂和天津市广成化学试剂有限公司。其他试剂购自上海试剂有限公司, 均为分析纯, 未经进一步纯化。实验用水为超纯水(厦门锐思捷中试纯水系统制备)。

1.2 电化学实验

CCBPE 工作电极的制备和更新参照 Zhang 等(2011、2012)的方法。如无特殊说明, 循环伏安法(CV)测定时扫速为 0.100 V/s。富集和扫描过程中待测液皆静止无搅拌。所有检测实验在(25±1)°C 条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 DOC 的伏安响应

以 pH=2.0 的 B-R 缓冲液为支持电解质, 1.0×10^{-5} mol/L DOC 在 CCBPE 上于 0.0–1.0 V 扫描范围内只出现 1 个氧化峰(图 1 曲线 a), 其氧化峰电位(E_{pa})为 0.636 V, 氧化峰电流(i_{pa})为 2.206 μ A。该电位比其在分子印迹电极(Gurler *et al.*, 2013)、玻碳电极、碳糊电极(Attia *et al.*, 2011)、镍掺硼金刚石电极(Surudee *et al.*, 2006)和碳纳米管修饰电极(Vega *et al.*, 2007)上都低, 表

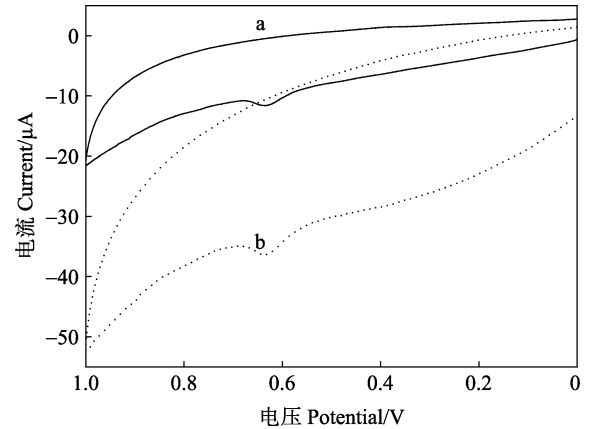


图1 1.0×10^{-5} mol/L DOC 在 CCBPE 上的循环伏安曲线
Fig.1 Cyclic voltammograms of 1.0×10^{-5} mol/L DOC on the CCBPE in the absence (a) and presence (b) of 2.0×10^{-4} mol/L SDBS

Supporting solution: B-R buffer solution of pH 2.0.
Accumulation time: 180 s. Accumulation potential: -1.300 V. Scan rate: 0.100 V/s. Quiet time: 5 s

明 CCBPE 对 DOC 的电氧化具有较好的催化活性。该氧化电流也明显高于先前报道各种电极上的氧化电流(Attia *et al.*, 2011; Surudee *et al.*, 2006; Vega *et al.*, 2007), 表明 CCBPE 测定 DOC 具有更好的灵敏度。

在 2.0×10^{-4} mol/L SDBS 存在下, 1.0×10^{-5} mol/L DOC 在 CCBPE 上的循环伏安曲线如图 1 曲线 b 所示。较之于曲线 a, E_{pa} 稍有下降(0.633 V), 说明该情况下 DOC 的电氧化过程中电子传递得到改善; i_{pa} 值达到 4.309 μ A, 约为曲线 a 数值的 1.95 倍, 表明阴离子表面活性剂 SDBS 对 DOC 的富集具有协同作用。

2.2 SDBS 作用机理探讨

SDBS 是一个具有长链疏水性基团的阴离子型表面活性剂, 该长链疏水性基团易于吸附在同样疏水性的 CCBPE 表面(Wang *et al.*, 2006), 形成一层负电荷中心分布在外的自组装分子膜。而 DOC 隶属四环素类抗生素(化学结构式见图 2-A), 具有 3 个 pKa 值: 3.3、7.7 和 9.7, 因此, 在不同的 pH 条件下其形态和空间结构各异。pH=2.0 时, 其主要呈阳离子形态。所以, 基于静电效应, SDBS 自组装分子膜层的存在有利于其在电极表面的富集(图 2-B)(Zhang *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2005)。同时, 可能由于自组装分子膜的存在改变了电极表面双电层的结构, 使得 DOC 氧化过程电子传递更加容易, 因而 E_{pa} 稍有下降。为了验证这个假设, 进行了另外一组实验: 将裸 CCBPE 在 2.0×10^{-4} mol/L SDBS 溶液中浸泡 180 s 后, 再用于 CV 扫描 1.0×10^{-5} mol/L DOC, 结果显示, E_{pa} 为 0.633 V, i_{pa} 值达到 3.938 μ A, 因此印证了 SDBS 吸附层的增敏效应。此外, 选用十

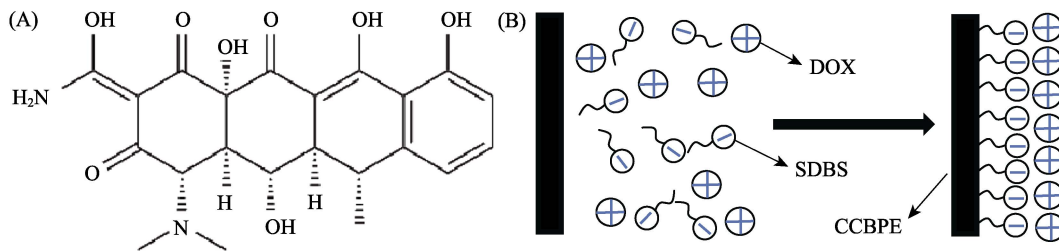


图 2 DOC 化学结构式(A)和表面活性效应作用示意(B)

Fig.2 Chemical structure of DOC (A) and the illustration of the surface activity effect on the accumulation of DOC on the CCBPE

二烷基三甲基氯化铵和十六烷基三甲基氯化铵做对比实验, 结果表明, 这两种阳离子表面活性剂致使 DOC 的 i_{pa} 值具有不同程度的降低, 这应该是因为其正电性自组装层阻碍了底物的传质过程(Zhu *et al*, 2014)。该实验从另一方面验证了所做假设的合理性。

2.3 表面活性效应下 DOC 的电化学行为

在 2.0×10^{-4} mol/L SDBS 存在下, 实验研究了 DOC 在 CCBPE 上的电化学行为。0.010–0.160 V/s 范围内, 不同扫速下 DOC 的循环伏安响应如图 3 所示。其电流值与扫速 v 的平方根呈线性关系(图 3), 回归方程为 $i_{pa}(\mu A) = 14.822v^{1/2} - 0.337 (R^2 = 0.9985)$, 表明此条件下电极反应的过程主要受扩散控制, 结论与 Attia 等(2011)和 Wangfuengkanagul 等(2004)的报道吻合。

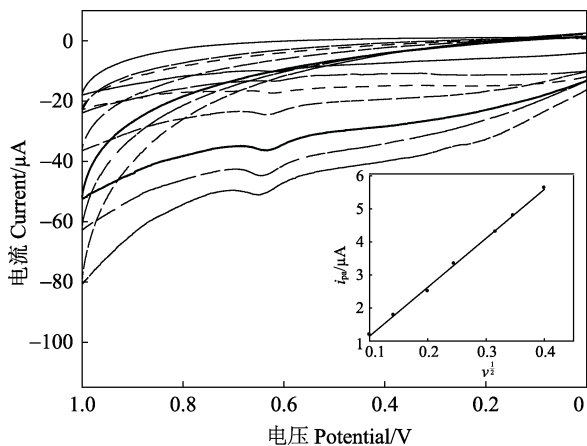


图 3 DOC 在 CCBPE 上于不同扫速下的循环伏安
Fig.3 Cyclic voltammograms of 1.0×10^{-5} mol/L DOC at the CCBPE in the presence of 2.0×10^{-4} mol/L SDBS Scan rate (V/s, from inside to outside): 0.010, 0.020, 0.040, 0.060, 0.100, 0.120 and 0.160. Inset: The plot of E_{pa} vs. $v^{1/2}$

扫速 v 对 E_{pa} 的影响结果显示(图 3), 在 0.010–0.160 V/s 范围内, E_{pa} 随扫速 v 的增加而增加, 且其值与扫速 v 的自然对数值 $\ln v$ 之间存在良好的线性关系, 回归方程为 $E_{pa}(V) = 0.0096 \ln v + 0.6615 (R^2 = 0.9927)$ 。pH 值对 DOC 伏安响应的影响结果见图 4, pH 在 1.8–2.4

范围内, E_{pa} 随 pH 值的增加而负移, 二者线性回归方程为 $E_{pa}(V) = -0.0316 \text{ pH} + 0.697 (R^2 = 0.9890)$, 表明 DOC 的电氧化过程有质子参加(Zhang *et al*, 2012)。

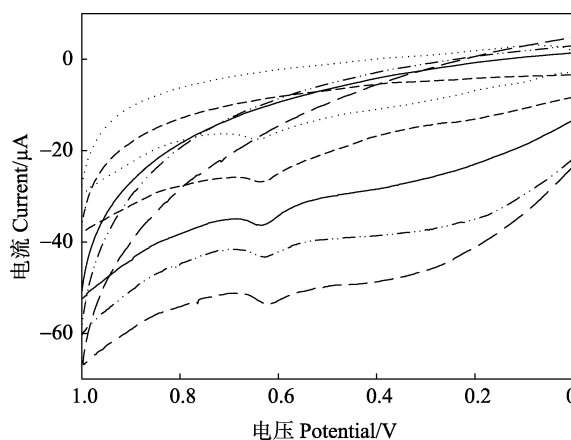


图 4 DOC 在 CCBPE 上于不同 pH 下的循环伏安响应
Fig.4 Cyclic voltammograms of 1.0×10^{-5} mol/L DOC at the CCBPE in B-R buffer solution of different pH

pH (from top to bottom): 1.8, 1.9, 2.0, 2.2, and 2.4. Other conditions are as in Fig.3

对于参加电极反应的质子数与电子数, 由不可逆波峰电位方程式(Bard *et al*, 1980):

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \left[0.780 + \ln \frac{D^{1/2}}{K_s} + \ln \left(\frac{\alpha n F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (1)$$

式中, α 为电子转移系数, D 为反应物的扩散系数, K_s 为电极反应的速率常数, F 为法拉第常数, n 为电子转移数, E^0 为标准电极电位。

由(1)式可以推导出(2)式(其中 K 为常数):

$$E_p = K + \frac{1}{2} \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{\alpha n F v}{RT} \quad (2)$$

再根据 E_p 与 $\ln v$ 的关系:

$$E_p = 0.6615 + 0.0096 \ln v \quad (3)$$

由(2)和(3)式可以得到:

$$\frac{1}{2} \frac{RT}{\alpha n F} = 0.0096 \quad (4)$$

根据不可逆吸附体系峰电流 i_p 与吸附电量 Q 关系式:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma v A}{4RT} = \frac{nFQv}{4RT} \quad (Q = nFA\Gamma) \quad (5)$$

式(5)中, Q 为循环伏安单一过程的氧化峰面积, A 为电极面积, Γ 为电极表面电活性物质的覆盖率, R 为摩尔气体常量, T 为热力学温度。利用 0.100 V/s 扫速下 CV 图上的氧化峰面积, 求得 $n=1.96 \approx 2$, 即在电极反应中有 2 个电子参与反应。又由(4)式可求得 $\alpha = 0.67$ 。再根据 Nernst 方程:

$$E_p = E^0 - 0.059 \frac{m}{n} pH \quad (6)$$

计算得知, $m=1.05 \approx 1$, 即参与 DOC 电氧化反应的质子数为 1。

2.4 测定条件的优化

2.4.1 表面活性剂种类与浓度影响 实验采用循环伏安法研究了 SDBS 和十二烷基硫酸钠两种阴离子表面活性剂对 DOC 伏安响应电流的影响, 结果显示, 二者都有增敏作用, SDBS 的增敏效果优于后者。进而研究共存 SDBS 浓度对增敏效果的影响(图 5), 在 $(0-2.0) \times 10^{-4}$ mol/L 范围内, i_{pa} 值随共存 SDBS 浓度的增加而增加; 当 SDBS 的浓度超过 2.0×10^{-4} mol/L 后, 其增敏效果反而下降。所以其他实验采用 SDBS 浓度皆为 2.0×10^{-4} mol/L。

2.4.2 支持电解质的选择 分别以 HAc-NaAc 缓冲溶液、B-R 缓冲溶液、Tris-HCl 缓冲溶液、PBS 缓冲溶液、柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液和 KCl 溶液为支持电解质, 在相同参数下扫描, 获得 1.0×10^{-5} mol/L

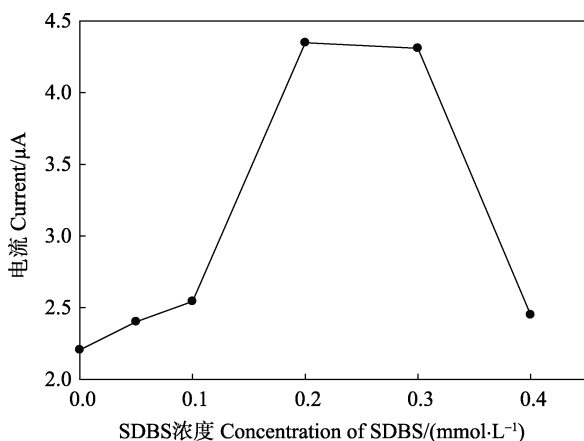


图5 DOC 的电流响应值与共存 SDBS 浓度的关系

Fig.5 The plot of peak current of DOC vs. concentration of SDBS

Other conditions are as in Fig.3

DOC 的 CV 响应, 结果表明, 只有在酸性电解质溶液中才会出现氧化峰, 结论与 Gurler 等(2013)、Surudee 等(2006)和 Vega 等(2007)的报道一致。在 B-R 缓冲液中峰形最好, 灵敏度最高, 且背景值较低。分别测得同浓度 DOC 在系列 B-R 缓冲液(pH 1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8)中的 i_{pa} 值, 结果与 Gurler 等(2013)报道的一致, 其在 pH=2.0 体系中具有最灵敏响应; 当 pH 高于 2.7 后, CV 曲线上没有可见氧化还原峰出现。其他实验中均以 pH=2.0 的 B-R 缓冲液为支持电解质。

2.4.3 富集电位与富集时间 一般情况下, 向工作电极施加适当的电位和选择合适的富集时间有助于在保证检测效率的同时提高灵敏度。按照作者以前报道的方法(Zhang *et al*, 2012、2014), 研究了富集电位和富集时间对检测的影响。结果显示: 1) 预设负电位有助于 DOC 的富集; 2) 在 $-1.0 - -1.3$ V 范围内, 相同富集时间条件下, i_{pa} 值随富集电位的增加而增加(这应该源于静电效应), 当电位低于 -1.3 V 时, 效果反而降低(图 6-A); 3) 在 0-180 s 范围内, i_{pa} 值随着富集时间的延长而快速增大, 然后增加值趋于减弱(图 6-B)。为了兼顾灵敏度和检测效率, 其他实验中富集电位和富集时间分别设定为 -1.3 V 和 180 s。此外, 实验还发现, 即使检测液中没有 SDBS 共存, 在工作电极上预设负电位也有助于 DOC 的富集, 但效果远逊于具有表面活性效应情况下。这说明 SDBS 自组装分子膜层对 DOC 的富集具有显著协同效应。

2.5 工作曲线

在最优条件下, 采用 CV 模式, 研究不同浓度 DOC 在缓冲溶液中的电流响应, 结果显示: 在 $1.0 \times 10^{-7} - 2.3 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内, 其浓度与 i_{pa} 呈良好的线性关系, 回归方程为 $i_{pa} (\mu A) = 0.2836 C_0 (\mu mol/L) + 1.0668 (R^2 = 0.9977)$, 检出限为 4.5×10^{-8} mol/L ($S/N=3$), 本方法的灵敏度优于已有报道(Attia *et al*, 2011; Surudee *et al*, 2006; Vega *et al*, 2007)。按照 Zhang 等(2011、2012)的方法, 研究 CCBPE 的再生性能及本检测方法的重现性, 结果显示: 相同条件下, 采用反复再生的同一枚电极测定同一份 1.0×10^{-5} mol/L DOC, 所得 i_{pa} 的相对标准偏差(RSD)为 7.71% ($n=6$); 用 6 枚同批制备的 CCBPE 检测同一份 1.0×10^{-5} mol/L DOC, 所得 i_{pa} 的 RSD 为 6.15% ($n=6$)。上述结果表明, 该方法具有较好的重现性和稳定性。

2.6 干扰实验

考察了实际淡水渔业水样中常见共存物质对

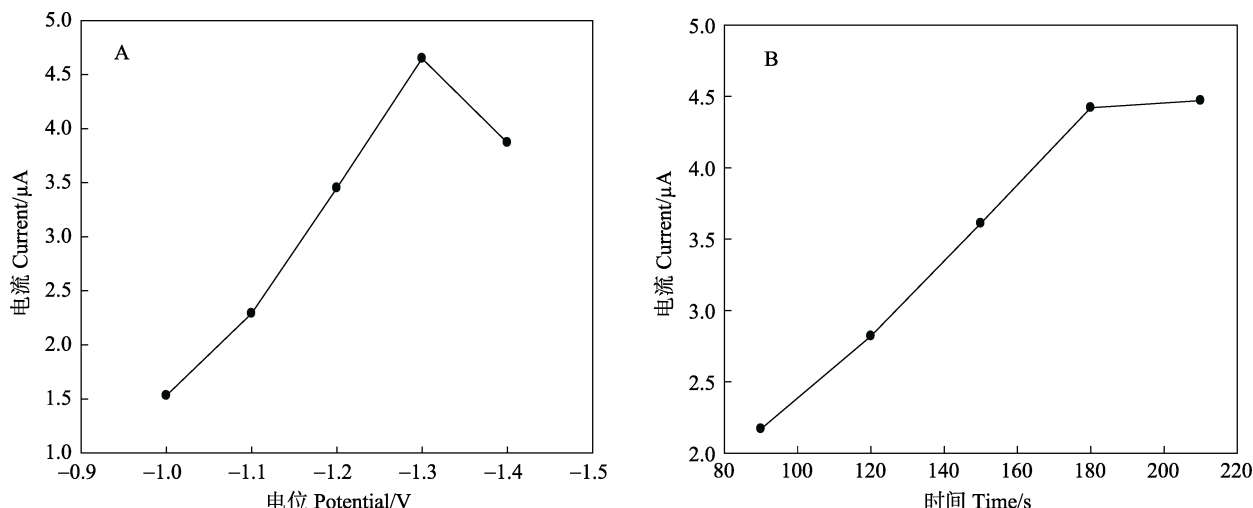


图 6 峰电流与富集电位(A)和富集时间(B)的关系

Fig.6 The plots of peak current vs. accumulation potential (A) and peak current vs accumulation time (B)

DOC 测定的影响(表 1)。一定浓度的无机盐离子(K⁺、Na⁺、NO₃⁻、PO₄³⁻等)对其检测没有产生明显影响。然而,可能是基于竞争吸附的原因,一些有机分子(特别是阳离子型的有机分子和含有苯环结构的有机分子)的存在会明显降低检测灵敏度。

2.7 实际样品中痕量 DOC 的检测

将所建立的电化学方法应用于淡水渔业水体中 DOC 检测。水样首先用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,然后取 5 ml 样品与等体积 B-R 缓冲液(pH=2.0)混合,最后采用 CV 模式扫描。用加标法得到平均回收率(表 2)。由平均回收率可以看出,本方法具有较好的准确度。

表 1 不同共存物质在 DOC 检测中的干扰水平

Tab.1 The effect of co-existing species on the detection of DOC

干扰物质 Co-existing species	浓度 Concentration (μmol/L)	i _{pa} 改变量 i _{pa} change(%)
Ca ²⁺ , Mg ²⁺	100	+2.1
Na ⁺ , K ⁺	100	+2.8
NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻	50	+1.7
抗坏血酸 Ascorbic acid	20	-19.8
己烯雌酚 Diethylstilbestrol	20	-28.5
钙黄绿素 Calcein	20	-23.7
孔雀绿 Malachite green	20	-16.2

表 2 实际淡水渔业水样样品的测定结果

Tab.2 Detecting results of samples from fresh fishery water

样品 Samples	检测值 Detected (μmol/L)	加标值 Added (μmol/L)	测得值 Measured (μmol/L)	平均回收率 Average recovery rate (% n=5)	RSD (%, n=5)
A	未检出 Not detected	5.00	5.09±0.29	102.32	4.54
B	未检出 Not detected	5.00	4.87±0.32	97.44	5.16
C	1.23	5.00	6.35±0.38	104.44	4.33
D	未检出 Not detected	5.00	4.93±0.34	99.12	5.12
E	未检出 Not detected	5.00	5.36±0.52	105.28	7.97
F	2.09	5.00	7.32±0.29	102.2	9.51

3 结论

CCBPE 工作电极上, DOC 具有灵敏的氧化峰。由于表面活性效应的协同作用, SDBS 对 DOC 的氧化具有明显的增敏作用。SDBS 共存下, 在 pH=2.0

的 B-R 缓冲溶液中 DOC 发生 1 质子、2 电子转移的不可逆氧化, 过程受扩散控制。在优化条件下, DOC 的检测限可达 4.5×10⁻⁸ mol/L, 优于以前报道的电化学方法。将该方法应用于淡水渔业水样中该物质的检测, 取得了满意结果。与基于色谱、质谱、光谱原理

的各种方法(Zhu *et al*, 2014; Granados-Chinchilla *et al*, 2012; Guo *et al*, 2012)相比,本电化学方法具有操作简便、费用低、响应快等明显特点,因而具有重要潜在推广价值。

参 考 文 献

- Ariza J, Gudiol F, Pallares R, *et al*. Treatment of human brucellosis with doxycycline plus rifampin or doxycycline plus streptomycin A randomized, double-blind study. *Ann Intern Med*, 1992, 117(1): 25–30
- Attia AK, Saber RA. Differential pulse voltammetric assay of antibacterial drug doxycycline hyclate. *Anal Bioanal Electrochem*, 2011, 3(3): 291–301
- Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, New York: Wiley&Sons, 1980, 222
- Gajda A, Posyniak A. Tetracyclines and their epimers in animal tissues by high-performance liquid chromatography. *Bull Vet Inst Pulawy*, 2009, 53(2): 263–267
- Granados-Chinchilla F, Sanchez J, Garcia F, *et al*. A novel green chemistry method for nonaqueous extraction and high-performance liquid chromatography detection of first-, second-, and third-generation tetracyclines, 4-epitetracycline, and tylosin in animal feeds. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(29): 7121–7128
- Guo L, Chen YQ, Zhang LY, *et al*. Development and validation of a liquid chromatographic/tandem mass spectrometric method for determination of chlortetracycline, oxytetracycline, tetracycline, and doxycycline in animal feeds. *J AOAC Int*, 2012, 95(4): 1010–1015
- Gupta VK, Jain R, Radhapyari K, *et al*. Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals—a review. *Anal Biochem*, 2011, 408(2): 179–196
- Gurler B, Ozkorucuklu SP, Kir E. Voltammetric behavior and determination of doxycycline in pharmaceuticals at molecularly imprinted and non-imprinted over oxidized polypyrrole electrodes. *J Pharmaceut Biomed*, 2013, 84: 263–268
- Huang W. Voltammetric determination of bisphenol A using a carbon paste electrode based on the enhancement effect of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). *B Kor Chem Soc*, 2005, 26(10): 1560
- Kang YJ, Kim DS, Kim KH. Evaluation of treatment efficacy of doxycycline and albendazole against scuticociliatosis in olive flounder (*Paralichthys olivaceus*). *Aquaculture*, 2013, 417: 192–195
- Kim SC, Carlson K. Occurrence of ionophore antibiotics in water and sediments of a mixed-landscape watershed. *Water Res*, 2006, 40(13): 2549–2560
- Le T, Zhao ZW, Wei W, *et al*. Development of a highly sensitive and specific monoclonal antibody-based enzyme-linked immunosorbent assay for determination of doxycycline in chicken muscle, liver and egg. *Food Chem*, 2012, 134(4): 2442–2446
- Maryam G, Ghodrattollah A. Fast removal and determination of doxycycline in water samples and honey by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *J Iran Chem Soc*, 2014, 12(1): 1
- Oka H, Ikai Y, Ito Y, *et al*. Improvement of chemical analysis of antibiotics. XXIII. Identification of residual tetracyclines in bovine tissues by electrospray high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr B Biomed Sci Appl*, 1997, 693(2): 337–344
- Surudee T, Anchana P, Narong P, *et al*. Use of nickel implanted boron-doped diamond thin film electrode coupled to HPLC system for the determination of tetracyclines. *Talanta*, 2006, 68: 1329–1335
- Shoukry AF, Badawy SS. Determination of tetracycline and related compounds using plastic membrane ionselective electrodes. *Microchem J*, 1987, 36(1): 107–112
- Vega D, Agüí L, González-Cortés A, *et al*. Voltammetry and amperometric detection of tetracyclines at multi-wall carbon nanotube modified electrodes. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 389(3): 951–958
- Wangfuengkanagul N, Siangproh W, Chailapakul O. A flow injection method for the analysis of tetracycline antibiotics in pharmaceutical formulations using electrochemical detection at anodized boron-doped diamond thin film electrode. *Talanta*, 2004, 64(5): 1183–1188
- Wang XG, Wu QS, Ding YP. Enhancement of surfactants in the electrochemical determination of phenols and the mechanisms research. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2008, 329(1): 119–124
- Wang XG, Wu QS, Liu W, *et al*. Simultaneous determination of dinitrophenol isomers with electrochemical method enhanced by surfactant and their mechanisms research. *Electrochim Acta*, 2006, 52(2): 589–594
- Zhang S, Wei S. Electrochemical determination of ciprofloxacin based on the enhancement effect of sodium dodecyl benzene sulfonate. *B Kor Chem Soc*, 2007, 28(4): 543–546
- Zhang XZ, Cui Y, Lv ZL, *et al*. Carbon nanotubes, conductive carbon black and graphite powder based paste electrodes. *Int J Electrochem Sci*, 2011, 6(12): 6063–6073
- Zhang XZ, Gu XL, Qu KM, *et al*. Voltammetric behavior of semicarbazide at graphene modified electrode and application to detection. *J Chin Chem Soc*, 2014, 61(6): 687–694
- Zhang XZ, Li M, Cui Y, *et al*. Electrochemical behavior of calcein and the interaction between calcein and DNA. *Electroanalysis*, 2012, 24(9): 1878–1886
- Zhu JH, Liu SP, Liu ZF, *et al*. A highly sensitive and selective assay of doxycycline by dual wavelength overlapping resonance Rayleigh scattering. *Spectrochim Acta A*, 2014, 124: 237–24

Voltammetric Behaviour of Doxycycline in the Presence of Surfactant and Its Determination

ZHANG Xuzhi¹, LIU Wenwen², DING Dongsheng¹, GUO Mengmeng¹, ZHAO Jun¹, QU Keming¹^①

(1. *Key Laboratory of Testing and Evaluation for Aquatic Product Safety and Quality, Ministry of Agriculture, Shandong Provincial Key Laboratory of Fishery Resources and Ecological Environment, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071;*
2. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003*)

Abstract The effects of surfactant on the voltammetric behavior of doxycycline (DOC) were investigated using conductive carbon black paste electrode (CCBPE) as working electrode. A new electrochemical method for determining DOC in aqueous solution was developed with the help of surfactant. The electrostatic interaction between the DOC molecules and the sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) by self-assembled on the surface of CCBPE promoted the accumulation of the analyte. In B-R buffer solution of pH 2.0, the presence of 2.0×10^{-4} mol/L SDBS significantly improved the sensitivity of detection of DOC. In the presence of SDBS, the voltammetric behavior of DOC was investigated by cyclic voltammetry. An irreversible and adsorption-controlled electrode reaction occurs with 1 proton and 2 electrons participation. Under the optimum conditions, the anodic peak current of DOC is proportional to its concentration in the range of 1.0×10^{-7} – 2.3×10^{-5} mol/L with a detection limit of 4.5×10^{-8} mol/L ($S/N=3$). Inorganic ions do not have negative effects on the determination, while organic molecules have positive effects probably due to the competitive adsorption function. The average recoveries in the range of 97.44%–105.28% were obtained. Thus, the developed method for the determination of DOC possesses advantages such as simple operation, fast response, low detection limitation, good recovery, and repeatability.

Key words Doxycycline; Voltammetric behavior; Surfactant; Electroanalysis; Fishery environmental monitoring

① Corresponding author: QU Keming, E-mail: qukm@ysfri.ac.cn