

碳原子线修饰电极对尿酸的电催化作用

刘佳梅^{1,2}, 薛宽宏^{1,2}, 魏日兵^{1,2}, 陈邵鹏^{1,2}

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

(2. 江苏省生物医药功能材料工程研究中心, 江苏 南京 210097)

[摘要] 通过循环伏安法和差分脉冲伏安法研究了碳原子线(CAW)修饰电极对尿酸电化学反应的催化作用. 研究发现, 在含有0.5 mmol/L尿酸的pH=6.8的0.1 mol/L PBS缓冲溶液中, 尿酸在CAW修饰电极上的氧化峰电位比裸玻碳电极上的氧化峰电位负移0.049 V, 而氧化峰电流 i_{pa} 比裸玻碳电极增加了3.96倍, 说明碳原子线修饰电极对尿酸的电化学过程具有很好的催化作用.

[关键词] 碳原子线(CAW), 修饰电极, 尿酸, 电催化

[中图分类号] O643 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2006)02-0059-04

Electrocatalysis on the Oxidation of Uric Acid at the Carbon Atom Wire Modified Electrode

Liu Jiamei^{1,2}, Xue Kuanhong^{1,2}, Wei Ribing^{1,2}, Chen Shaopeng^{1,2}

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(2. Jiangsu Engineering Research Center for Bio-Medical Function Materials, Nanjing 210097, China)

Abstract: Electrocatalysis of carbon atom wire (CAW) modified electrode to the electrochemical reaction of uric acid was investigated by using cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry. It was found that, the anodic peak potential shifted negatively by 0.049V, and the anodic peak current increased by 3.96 times at the CAW modified electrode compared to the corresponding bare electrode in 0.1 mol/L PBS (pH = 6.8) containing 0.5 mmol/L uric acid, showing the high electrocatalytic activity of the modified electrode.

Key words: carbon atom wire (CAW), modified electrode, uric acid, electrocatalysis

0 引言

尿酸(UA)是嘌呤代谢的主要最终产物,当它在人体体液中的含量反常时,预示着人体可能患有某种疾病.因此,研究尿酸的化学反应机理、对其在人体体液中的含量进行测定,在临床医学中具有较大的现实意义.近年来,有许多关于尿酸的研究报道,如酶方法^[1]、高效液相色谱法^[2]、电化学分析法^[3-5]等.关于尿酸的研究已成为化学领域,尤其是电化学领域里的一个重要课题.

碳原子线(CAW)是单质碳的一种同素异形体,以 sp 杂化键合^[6-12].在本实验室,它由天然高分子淀粉、纤维素在铁系金属催化剂作用下,用热裂解制备法制得^[13].CAW具有大的比表面积,能导电,且在其端部含有一定量的羟基、羧基,这些特点使得它成为一种非常理想的电极修饰材料.经过研究发现碳原子线对许多生物分子如抗坏血酸^[14]、多巴胺^[15]、NADH^[16]、对苯二酚^[17]等有很高的催化活性.本文报告CAW修饰电极对尿酸的电催化作用.

收稿日期: 2005-11-18.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20473039), 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题基金资助项目(200405).

作者简介: 刘佳梅,女,1981—,硕士研究生,主要从事电化学的学习与研究. E-mail: jmlu81@163.com.

通讯联系人: 薛宽宏,1941—,教授,主要从事物理化学的教学与研究. E-mail: khxue@njnu.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电化学测量采用单室三电极体系在 CHI Model 440B 上进行,工作电极为碳原子线(CAW)修饰玻碳电极,对电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE). 实验中用到的仪器还有数控超声波清洗器(KQ—400DB 型,昆山市超声仪器有限公司),球磨机(南京大学仪器厂).

碳原子线由本实验室自制,尿酸和其余试剂均为分析纯,实验用水为二次石英重蒸馏水.

1.2 碳原子线的处理

将高温裂解制得的碳原子线经球磨机球磨后,用 6 mol/L 的盐酸加热处理,回流 6 h,以去除催化剂,用二次水清洗至中性,然后烘干待用. 本文实验中所用碳原子线经浓硝酸处理. 处理时,加入浓硝酸,在 100℃ 回流 1 h,再用二次水反复清洗至中性,烘干后得到处理过的碳原子线,用球磨机球磨后备用.

1.3 碳原子线修饰电极的制备

将玻碳电极用砂纸(2000 目)、Al₂O₃ 粉抛光至镜面,依次用二次水、无水乙醇、二次水超声清洗各 1 min. 称取 3 mg 经硝酸处理过的碳原子线于 1 mL 水中,超声波震荡 0.5 h 形成 3 mg/mL 黑色悬浊液,再吸取 8 μL 该溶液滴加在清洗干净且干燥的玻碳电极表面,待溶剂挥发后即制得 CAW 修饰电极.

2 结果与讨论

2.1 CAW 修饰电极对尿酸的电催化作用

图 1 是裸玻碳电极(曲线 a)和所制备的 CAW 修饰电极(曲线 b)在含有 0.5 mmol/L 尿酸的 pH = 6.8 的 0.1 mol/L PBS 中的循环伏安图,扫描速率:50 mV/s. 由图 1 可知,尿酸在裸玻碳电极上的氧化峰电位 $E_{pa} = 0.435$ V,而在 CAW 修饰电极上的氧化峰电位 $E_{pa} = 0.386$ V,因此尿酸在 CAW 修饰电极上的氧化峰电位比裸玻碳电极上的氧化峰电位负移 0.049 V,而且尿酸在 CAW 修饰电极上的氧化峰电流 i_{pa} 比裸玻碳电极增加了 3.96 倍. 这些都定性地说明了碳原子线修饰电极对尿酸的电化学过程具有很好的催化作用.

2.2 电解质对 CAW 修饰电极电催化作用的影响

图 2 是 CAW 修饰电极在含有 0.5 mmol/L 尿酸的不同电解质溶液中的差分脉冲伏安曲线,为了更清楚地比较不同电解质对 CAW 修饰电极电催化作用的影响,我们把图 2 中的差分脉冲伏安曲线上的重要参数列入表 1. 我们发现,尿酸在 0.1 mol/L PBS 中的电化学响应最好,在 0.5 mol/L HAc - NaAc 溶液中的电化学响应也比较强,因此,我们选择 0.1 mol/L PBS 作为本研究的电解质溶液.

表 1 CAW 修饰电极在含有 0.5 mmol/L 尿酸的不同电解质溶液中的差分脉冲伏安曲线的重要参数

电解质溶液	E_{pa}/V (vs. SCE)	$i_{pa}/\mu A$
0.1 mol/L PBS(pH = 6.8)	0.320	59.20
1 mol/L HAc-NaAc(pH = 4.0)	0.432	50.33
Briton-Robison(pH = 5.02)	0.632	27.10
0.05 mol/L HCl	0.652	27.00
0.5 mol/L H ₂ SO ₄	0.692	26.23

2.3 pH 对 CAW 修饰电极电催化作用的影响

图 3 是 CAW 修饰电极在含有 0.5 mmol/L 尿酸、不同 pH 值的 0.1 mol/L PBS 中的循环伏安曲线及其氧化峰电位、氧化峰电流与 pH 值的依赖关系曲线,扫描速率:50 mV/s. 由图 3 (B) 可以看到,在 pH = 4 -

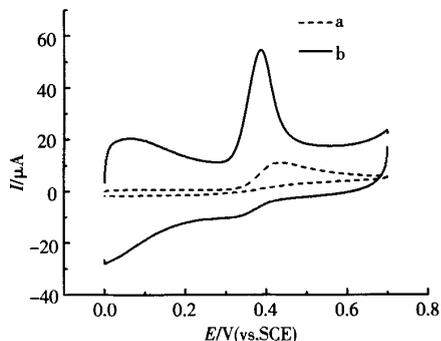


图 1 裸玻碳电极(曲线 a)和 CAW 修饰玻碳电极(曲线 b)在含有 0.5 mmol/L 尿酸的 pH=6.8 的 0.1 mol/L PBS 中的循环伏安图

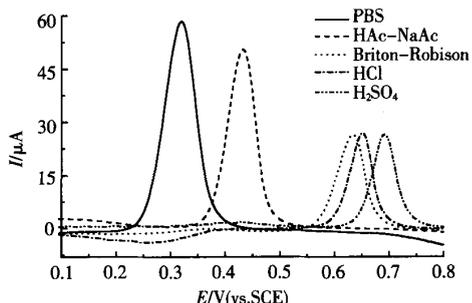
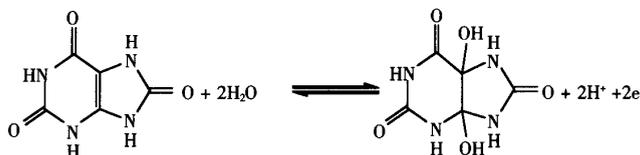


图 2 CAW 修饰电极在含有 0.5 mmol/L 尿酸的不同电解质溶液中的差分脉冲伏安曲线

9 的范围内,氧化峰电位 E_{pa} 与 pH 成线性关系,其回归方程为: $E_{pa} = 0.846 - 0.068 \text{ pH}$, 相关系数为 0.990. 该线性方程的斜率为 0.068 V, 与 25℃ 时的 RT/F 值 0.059 mV 相近, 说明在该电极反应过程中有相同数目的质子和电子参与电极反应. 由于峰电位随 pH 的减小, 即随 H^+ 浓度的增加而增加, 所以, 在反应方程式中, H^+ 应出现在尿酸的氧化态一边, 因而, 可以推测尿酸在碳原子线修饰电极上发生的电化学反应如下所示:



由图 3(C) 中的氧化峰电流与 pH 值的关系曲线可知, 尿酸的氧化峰电流在 pH = 6 - 7 范围时最大. 另外, 再考虑到人体体液的实际 pH 值, 所以我们在研究中选择 pH = 6.8 的 0.1 mol/L PBS 作为电解质溶液.

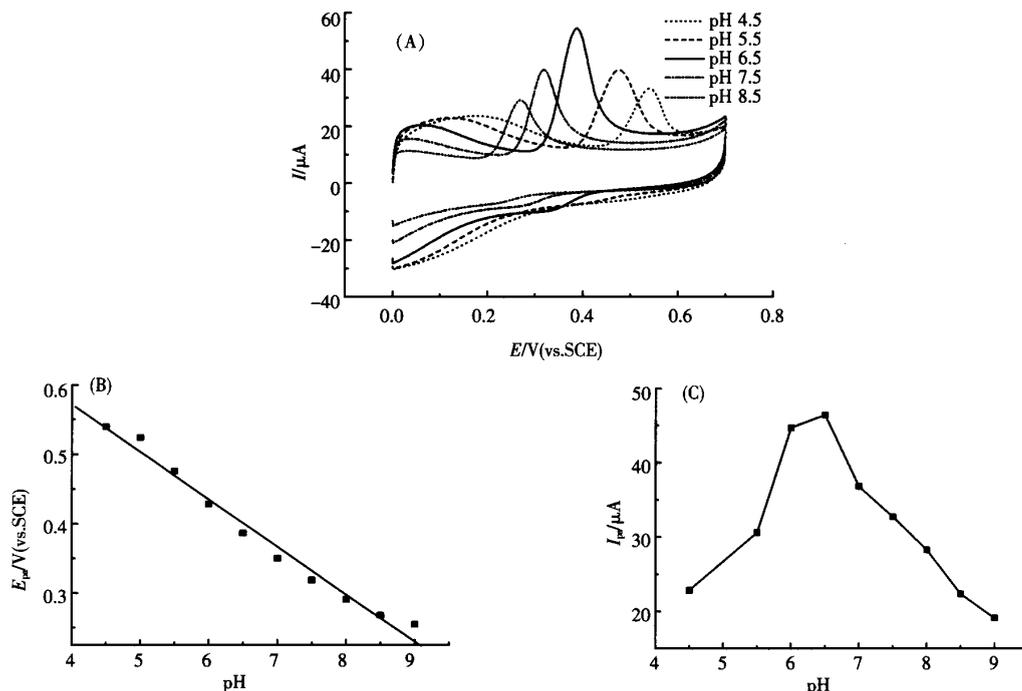


图 3 CAW 修饰电极在含有 0.5 mmol/L 尿酸、不同 pH 值的 0.1 mol/L PBS 中的循环伏安曲线 (A); E_{pa} -pH 曲线 (B); i_{pa} -pH 曲线 (C)

2.4 峰电流与扫速的关系

CAW 修饰电极在含有 0.5 mmol/L 尿酸、pH = 6.8 的 0.1 mol/L PBS 中, 循环伏安图中氧化峰电流与扫描速率的平方根之间的关系曲线示于图 4. 由图可知, 在 20 - 200 mV/s 的扫描范围内, 氧化峰电流 i_{pa} 与 $v^{1/2}$ 成直线关系, 其线性回归方程为: $i_{pa} = -22.7 + 271v^{1/2}$, 相关系数为 0.998, 说明这时该电极反应受扩散控制.

3 结论

在含有 0.5 mmol/L 尿酸、pH = 6.8 的 0.1 mol/L PBS 溶液中, 与裸玻碳电极相比, CAW 修饰电极上的循环伏安图上的氧化峰电位 E_{pa} 发生较大负移, 氧化峰电流 i_{pa} 大幅增加, 说明碳原子线修饰电极对尿酸的电化学过程具有很好的催化

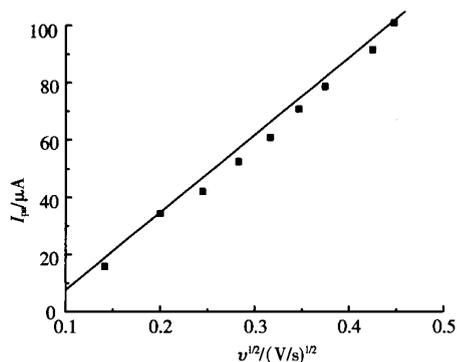


图 4 CAW 修饰电极在含有 0.5 mmol/L 尿酸、pH = 6.8 的 0.1 mol/L PBS 中, 氧化峰电流与扫描速率的平方根之间的关系曲线

作用. 实验表明, 该电极反应与溶液中的电解质性质及其 pH 值有关, 而在 pH = 6.8 的 0.1 mol/L PBS 中的电化学响应最大.

[参考文献]

- [1] Bhargava A K, Lal H, Pundir C S. Discrete analysis of serum uric acid with immobilized uricase and peroxidase[J]. *J Biochem Biophys Methods*, 1999, 39(3): 125 - 136.
- [2] Ross M A. Determination of ascorbic acid and uric acid in plasma by HPLC[J]. *Chromatogr B Biomed Appl*, 1994, 657(1): 197 - 200.
- [3] 李平, 吴守国, 张汉昌, 等. 尿酸在普鲁士蓝修饰电极上的电化学行为及其分析应用[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2005, 33(1): 77 - 79.
- [4] 孙延一. 尿酸在多壁碳纳米管修饰电极上的伏安法测定[J]. *理化检验: 化学分册*, 2003, 39(7): 381 - 383.
- [5] Dryhurst G. Electrochemical oxidation of uric acid and xanthine at the pyrolytic graphite electrode[J]. *J Electrochem Soc*, 1972, 119(12): 1659 - 1664.
- [6] Ravagnan L, Siviero F, Casari C S, et al. Photo-induced production of sp-hybridized carbon species from Ag-coated polytetrafluoroethylene (PTFE)[J]. *Carbon*, 2005, 43(6): 1337 - 1339.
- [7] Cataldo F. The simplest approach to prepare solutions of polyynes in hydrocarbons[J]. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46(21): 3665 - 3667.
- [8] Cataldo F. Polyynes: a new class of carbon allotropes. About the formation of dicyanopolyynes from an electric arc between graphite electrodes in liquid nitrogen[J]. *Polyhedron*, 2004, 23(11): 1889 - 1896.
- [9] Tsuji M, Kuboyama S, Matsuzaki T, et al. Formation of hydrogen - capped polyynes by laser ablation of C₆₀ particles suspended in solution[J]. *Carbon*, 2003, 41(11): 2141 - 2148.
- [10] Lagow R J, Kampa J J, Wei H C, et al. Synthesis of linear acetylenic carbon: the "sp" carbon allotrope[J]. *Science*, 1995, 267(5196): 362 - 367.
- [11] Kavan L. Electrochemical carbon[J]. *Chem Rev*, 1997, 97(8): 3061 - 3082.
- [12] Kavan I, Kastner J, Ertchak D P, et al. Molecular and Electron Spectroscopy of Carbyne Structures[M]//Heimann R B, Evsyukov S E, Kavan L. Carbyne and Carbynoid Structures. Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1999: 343 - 408.
- [13] Xue K H, Tao F F, Shen W, et al. Linear carbon allotrope-carbon atom wires prepared by pyrolysis of starch[J]. *Chem Phys Lett*, 2004, 385(6): 477 - 480.
- [14] Xue K H, Tao F F, Xu W, et al. Selective determination of dopamine in the presence of ascorbic acid at the carbon atom wire modified electrode[J]. *J Electroanal Chem*, 2005, 578(2): 323 - 329.
- [15] Xue K H, Tao F F, Yin Sh Y, et al. Investigation of the electrochemical behaviors of dopamine on the carbon atom wire modified electrode[J]. *Chem Phys Lett*, 2004, 391(4): 243 - 247.
- [16] 陶菲菲, 薛宽宏, 沈伟, 等. 碳原子线修饰电极的循环伏安行为及其对 NADH 的电催化作用[J]. *南京师大学报: 自然科学版*, 2005, 28(1): 62 - 65.
- [17] 徐雯, 薛宽宏, 尹寿银, 等. 碳原子线修饰电极对于对苯二酚电化学反应的催化作用[J]. *南京师大学报: 自然科学版*, 2004, 27(1): 68 - 70.

[责任编辑: 丁蓉]