

工作简报

一氧化氮在水杨醛谷氨酸合镍修饰碳黑微电极上的电催化氧化

邓培红, 张 军, 匡云飞

(衡阳师范学院 化学与材料科学系, 衡阳 421008)

摘 要: 制备了水杨醛谷氨酸合镍修饰碳黑微电极, 试验了修饰电极对一氧化氮的电催化氧化性能。试验结果表明, 在 pH 6.8 的磷酸盐中, 一氧化氮在该电极上的线性范围为 $4.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 检出限(3σ)为 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将此电极用于 3 种模拟样品的分析, 并在此基础上作回收率试验, 测得 $\text{RSD}(n=8)$ 值在 1.9%~2.8% 之间, 回收率在 97%~105% 之间。在一氧化氮浓度 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水平上进行精密度试验, 测得 $\text{RSD}(n=10)$ 为 2.2%。

关键词: 一氧化氮; 水杨醛谷氨酸合镍; 微电极; 电催化

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4020(2007)05-0377-03

Electrocatalytic Oxidation of Nitric Oxide at Carbon Black Microelectrode Modified with Nickel Complex of N-Salicylidene Glutamic Acid

DENG Pei-hong, ZHANG Jun, KUANG Yun-fei

(Dept. of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal College, Hengyang 421008, China)

Abstract: Preparation of carbon black microelectrode modified with nickel complex of N-salicylidene glutamic acid was described and electrocatalytic oxidation behavior of nitric oxide (NO) at the electrode was studied. As shown by the experimental results, in a phosphate buffer medium of pH 6.8, linear relationship was found between the catalytic peak current and concentration of nitric oxide in the range of $4.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ with a detection limit (3σ) of $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Precision was tested at the concentration level of $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of NO, the value of $\text{RSD}'s$ ($n=10$) obtained was 2.2%. In its application to the analysis of 3 simulated samples, the values of $\text{RSD}'s$ ($n=8$) and recovery found were in the ranges of 1.9%~2.8% and 97%~105% respectively.

Keywords: Nitric oxide; Nickel complex of N-salicylidene glutamic acid; Microelectrode; Electrocatalysis

一氧化氮作为新被认识的生物信使, 由于具有重要的生理作用已成为生命科学及其相关学科研究的热点。一氧化氮的分析成为研究其生理功能及建立其分布模型的重要环节, 它的测定方法主要有光谱法、电化学分析法以及利用一氧化氮的生理过程建立的间接测定法^[1-3], 只有电化学分析法才能实现一氧化氮的实时在体测定, 其中化学修饰电极用于一氧化氮的检测被研究得最多, 其关键是要寻找到

合适的化学修饰剂。已报道用于检测一氧化氮的电极表面修饰剂主要有过渡金属的卟啉^[3-5]、酞菁类^[6]、席夫碱^[7-12]等配合物, 它们对一氧化氮的电极过程都具有催化作用。

本文报道了水杨醛谷氨酸(Sal-Glu)合镍修饰碳黑微电极的制备方法和修饰电极对一氧化氮的电催化氧化性能。试验证明, 该修饰电极对一氧化氮的氧化过程具有良好的电催化作用, 用这种电极测定一氧化氮的含量, 方法简单、准确、结果满意。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

PE2400 元素分析仪; 8700 傅里叶红外光谱仪;

收稿日期: 2006-03-02

基金项目: 湖南省教育厅资助项目(02B027)

作者简介: 邓培红(1975—), 女, 广西南宁人, 讲师, 硕士, 从事生物电化学方面的研究。

JP-303 型极谱分析仪;LK98A 电化学分析系统;990 型 pH/电导计。

三电极系统:碳黑微电极为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。

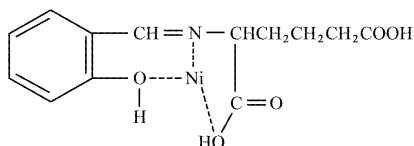
$\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液(PBS):pH 6.8。

一氧化氮标准溶液:亚硝酸钠与 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液反应发生的一氧化氮,经两次 $300\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液及一次水洗涤后,采用排水集气法收集于 250 mL 试剂瓶中,瓶口用橡皮塞塞紧并蜡封,用注射器注入 20 mL PBS 缓冲溶液,并充分振荡,静置 20 min 后,释放注射器活塞并充分振荡后置于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中 30 min 即得一氧化氮饱和溶液,浓度为 $1.8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。用另一注射器吸取一定体积一氧化氮饱和溶液用 PBS 缓冲溶液稀释可得到其他不同浓度的标准溶液。该方法基本消除与空气的接触,重现性较好。

试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水,试验所需溶液均用氮气保护。

1.2 水杨醛谷氨酸合镍的合成

参考文献[13]合成,经过元素分析和红外光谱检测,证实为目标产物,其结构如下:



1.3 微电极的制备

将混有 1.5%(质量分数,下同)水杨醛谷氨酸合镍的碳黑与固体石蜡按质量比 7 比 3 混合后,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 左右下将混合物装进 $\phi 0.2\text{ mm}$ 的毛细管中;上端插入铂丝后并用固体石蜡固定,在蜡纸上抛光即可使用。

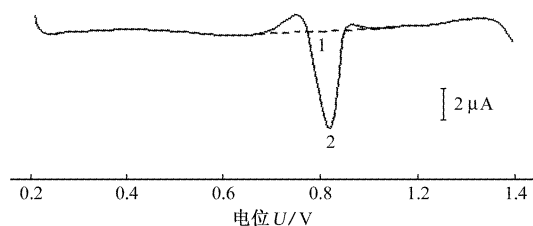
1.4 试验方法

以 pH 6.8 的 PBS 缓冲溶液为底液,加入一定量的一氧化氮饱和溶液,0.2 V 下静止 5 s,然后以 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速度向正电位扫描,记录 0.82 V 处的二次线扫伏安图(图 1)。

2 结果与讨论

2.1 水杨醛谷氨酸合镍含量对峰电流的影响

试验中采用不同质量的水杨醛谷氨酸合镍的碳黑制备成电极,同条件下对一氧化氮进行测定,试验发现:当水杨醛谷氨酸合镍的质量为 1.5% 时,峰电流最大;低于 1.5% 时,峰高急剧降低,大于 1.5%



1. pH 6.8 PBS 缓冲溶液(Blank solution of pH 6.8 PBS buffer)

2. $1+100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NO}$

图 1 NO 的二次线扫伏安图

Fig. 1 Voltammogram of I_p of NO

时,电流逐渐减小。

2.2 粘合剂对峰电流的影响

试验发现,以固体石蜡为粘合剂最为理想,同时,采用不同质量的石蜡作为粘合剂制备电极,同条件下对一氧化氮进行测定,发现当水杨醛谷氨酸合镍的碳黑与石蜡以质量比为 7 比 3 时,峰电流最大;低于 7 比 3 时峰电流逐渐降低。

2.3 pH 值对峰电流的影响

试验中采用不同 pH 值的 PBS 缓冲溶液对一氧化氮进行测定,结果发现当 pH 为 6.8 时峰电流最大;在 pH 为 6.15~7.20 时变化不大。当低于 6.15 时或高于 7.20 时峰电流逐渐减小。

2.4 起始电位对峰电流的影响

采用不同的起始电位测定同条件下一氧化氮的峰电流,发现起始电位在 0~0.50 V 时峰电流变化不明显。试验中选用起始电位为 0.20 V。

2.5 电极的稳定性

将该电极置于 pH 6.8 的 PBS 缓冲溶液中对 $1.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的一氧化氮连续扫描 200 次以上,对一氧化氮的响应电流基本不变;将该电极放置 2 周,其导电性能和对一氧化氮的响应未发生明显变化。

2.6 扫描速度与峰电流的关系

在扫描速度为 $50\sim 500\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内,试验证明峰电流与扫描速度的 0.5 次方根呈线性关系,线性方程为: $I_p = 1.362\text{ }4\nu^{0.5012}$ ($r = 0.987\text{ }7$),说明电极反应过程受扩散控制。

2.7 干扰试验

试验测定结果表明,一氧化氮浓度为 $1.0\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,10 的倍抗坏血酸、多巴胺、亚硝酸根;100 倍的 L-半胱氨酸、L-胱氨酸、尿素、葡萄糖等不干扰测定。

2.8 峰电流与一氧化氮浓度的关系

在 pH 6.8 的 PBS 缓冲溶液中,一氧化氮在该修饰电极上的催化电流与其浓度在 $4.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系;检出限 (3σ) 为 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一氧化氮进行平行测定 10 次, RSD 为 2.2%。

2.9 合成样品测定

向 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一氧化氮溶液中加入 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 多巴胺(DA)、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸根和血清,组成不同的被测样品,用该修饰电极在最佳试验条件下平行测定 8 次,测定结果见表 1。

表 1 合成样品中一氧化氮的测定结果 ($n=8$)

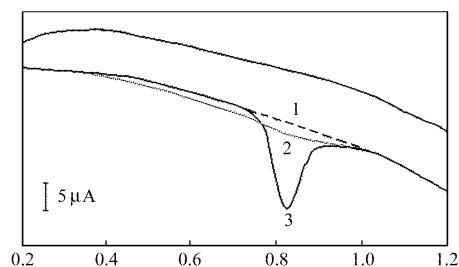
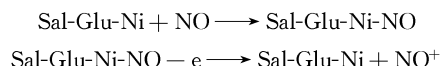
Tab. 1 Analyt. results of NO in simulated samples

样品组成 Components in sample	NO 测定平均值 Average value of NO found $c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 Recovery /%	RSD /%
PBS+血清+NO	1.02×10^{-6}	102	2.3
PBS+ NO_2^- +NO	0.97×10^{-6}	97	2.8
PBS+DA+NO	1.05×10^{-6}	105	1.9

3 修饰电极对一氧化氮的电催化氧化机理

分别以碳黑电极和修饰电极为工作电极,采用循环伏安法研究一氧化氮在修饰电极上的电化学反应,如图 2 所示。在 0.2~1.2 V 的电位范围内,用碳黑电极测试时,未见电流峰出现(曲线 1);同时,在以修饰电极为工作电极的空白溶液中也未见明显的峰电流(曲线 2);当加入微量的一氧化氮后,在 0.82V 处呈现很大的氧化峰电流(曲线 3)。

一般认为,过渡金属的希夫碱配合物可以与一些双原子小分子如一氧化碳、一氧化氮等生成轴向配位加合物,从而催化了一氧化氮的电化学还原或氧化。Hoshino^[7]、郑东红^[8]、毛兰群^[9]等曾研究了四配位平面型分子 Co(Salen)(即 N,N'-双水杨醛乙二胺合钴)与一氧化氮作用,认为 Co(Salen)能与一氧化氮形成轴向配位加合物,从而催化了一氧化氮的电化学氧化。本文所利用的水杨醛谷氨酸合镍是近乎平面型的分子,容易与一氧化氮形成轴向配位加合物,该加合物的一氧化氮比处于溶液中自由的一氧化氮更容易发生电化学氧化。因为电极表面加合物的形成降低了一氧化氮电化学氧化的活化能,从而使其阳极峰电位提前和氧化电流增大。其过程大致可表示如下:



1. pH 6.8 PBS 缓冲溶液+0.01 mmol · L⁻¹ NO, 碳黑微电极为工作电极 (pH 6.8 PBS buffer+0.01 mmol · L⁻¹ NO, at bare carbon black microelectrode)
 2. pH 6.8 PBS 缓冲溶液, 水杨醛谷氨酸合镍修饰碳黑微电极为工作电极 (pH 6.8 PBS buffer, at carbon black microelectrode modified with nickel complex of N-salicylidene glutamic acid)
 3. 2+0.001 mol · L⁻¹ NO
- 扫描速度 (Scanning rate): 100 mV · s⁻¹

图 2 NO 在修饰电极上循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of NO at modified electrode

参考文献:

- [1] 毛兰群, 田玉, 连惠婷, 等. 聚 N,N'-双水杨醛乙二胺合铁一氧化氮超微传感器的研究 [J]. 分析化学, 1998, 26(6): 689.
- [2] 朱芳, 莫金垣. 对 NO 生理作用的新认识及其电化学实时检测 [J]. 分析科学学报, 1998, 14(1): 74.
- [3] Stephane Trevin, Fethi Bedioui, Jacques Devynck. Electrochemical and spectrophotometric study of the behavior of electropolymerized nickel porphyrin films in the determination of nitric oxide in solution [J]. Talanta, 1996, 43(3): 303-311.
- [4] Fethi Bedioui, Stephane Trevin, Jacques Devynck, et al. Elaboration and use of nickel planar macrocyclic complex-based sensors for the direct electrochemical measurement of nitric oxide in biological media [J]. Biosensors & Bioelectronics, 1997, 12(3): 205-212.
- [5] Wu W C, Wang W, Kao L S, et al. Nitric oxide reduces blood pressure in the nucleus tractus solitarius: A real time electrochemical study [J]. Brain Research Bulletin, 2002, 57(2): 171-177.
- [6] 屠惠萍, 曹旭妮, 鲜跃仲, 等. 聚四氨基酞菁铜型传感器及其在 NO 测定中的应用 [J]. 分析化学, 1999, 27(6): 631-635.
- [7] Hoshion M, Konishi R, Tezuka N, et al. Photochemistry of nitrosyl metal complexes. Laser photolysis

(下转第 382 页)

60℃时峰值又开始随着温度的升高而降低。峰值增大是由于温度升高加速了氧化还原反应;而温度进一步升高,虽然反应速度加快了,但电极对碘的吸附大大降低了,两者相比后者的效果更为显著,所以峰值开始减小。

2.3.3 电极过程的可逆性

通过用循环伏安法对碘峰进行验证,结果发现峰形不对称,其一阶导数还原电位为-1.628 V,而氧化电位为-1.693 V,说明碘的氧化还原反应有一定的不可逆性。

2.3.4 电子转移数的测定

根据不可逆极谱波方程式 $E_{DME} = E_{1/2} - \frac{RT}{\alpha n}$

$\ln \frac{i_{irr}}{i_d - i_{irr}}$ 进行对数分析,当 $T=298\text{ K}$,假定电子转移系数 α 为 0.5,求得 $n \approx 6$ 。因此,碘离子被氧化剂定量氧化为 IO_3^- ,然后 IO_3^- 在银基汞膜电极上发生如下反应: $\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$ 。

2.4 工作曲线及检出限

按试验方法进行测定,绘制工作曲线,回归方程为: $Y = -16.443 + 14.325 X$,相关系数为 0.996 4;碘离子浓度在 $0 \sim 16\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与峰电流呈线性关系。经平行测定 11 次,其检出限为 $0.6\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.5 样品测定

称取烘干粉碎的样品 0.500 0 g 于银坩埚中,加入 $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液 10 mL 作为碘的固定剂,摇匀,使样品全部被 KOH 溶液浸润,在马弗炉中按文献[6]方法灰化处理。灰化后,向坩埚中加入去离子水 10 mL,用玻璃棒搅拌,使灰分充分溶解,

将提取液定量转移至 50 mL 容量瓶中,用水定容;静置 15 min 后,将容量瓶中的溶液过滤至 50 mL 干燥的锥形瓶中。

移取一定量样品处理液,按试验方法测定碘离子量,结果及加标回收率见表 1。

表 1 样品测定结果及回收率试验 ($n=6$)

Tab. 1 Analytical results of samples and recovery test

样品名称 Name of sample	试样中碘含量 Am't of iodine found in sample $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD /%	加入碘量 Am't of std. IO_3^- added $m/\mu\text{g}$	回收量 Am't recovered $m/\mu\text{g}$	回收率 Recovery /%
大米	1.66	0.85	0.171	0.168	98.6
面条	5.74	0.72	0.171	0.169	99.2
海带	1.94	0.75	0.171	0.167	97.8

参考文献:

- [1] 周济桂,魏春山.临床微量元素学[M].石家庄:河北科学技术出版社,1994:41,185.
- [2] GB/T 13025.7-1999 制盐工业通用方法碘离子的测定[S].
- [3] 张爱梅.溴酸钾氧化酸性间胺黄动力学光度法测食盐中微量碘[J].分析化学,1996,24(6):689.
- [4] 李春盛,关景武,孙春友.衍生气相色谱法测定食品中总碘[J].环境与健康杂志,1993,10(1):269.
- [5] 云自厚,张晓彤,张艳辉,等.反相离子对色谱法测定含碘药物的碘含量[J].中国卫生检验杂志,1997,7(5):269.
- [6] 刘兆霖.食盐中碘的测定[J].中国临床医药,1995,12:1558.

(上接第 379 页)

studies of nitrosylcobalt schiff bases in ethanol and toluene in the temperature range 160~300K[J]. J Phys Chem, 1996,100(32):13569.

- [8] 郑东红,郑伟军,陆天虹. N,N'-双水杨醛乙二胺合钴-全氟磺酸膜修饰电极的电化学研究[J]. 高等学校化学学报,1997,18(3):360.
- [9] 毛兰群,连惠婷,田玉,等. 聚 N,N'-双水杨醛乙二胺合钴修饰超微电极的制备及其在一氧化氮测定中应用的研究[J]. 分析科学学报,1998,14(4):273-277.
- [10] 何星存,邓锐,李平,等. 一氧化氮在 Nafion-钴席夫碱膜修饰电极上的电催化氧化及其测定[J]. 分析测

试学报,2000,19(2):35-38.

- [11] 谢祖芳,何星存,陈孟林. NO 在自组装 Nafion/Co(salen)膜修饰电极上的电催化氧化[J]. 广西师范大学学报,2001,19(1):67-71.
- [12] 何星存,蔡沛祥,莫金垣,等. 一氧化氮在聚钴-席夫碱修饰电极上的电催化氧化[J]. 分析试验室,2000,19(1):9.
- [13] 田大民,刘向云. 过渡金属谷氨酸希夫碱配合物的合成及表征[J]. 河南城建高等专科学校学报,2002,11(2):42-44.