

3-巯基丙酸自组装金电极的制备及其对尿酸的电化学

宋宏图,舒 好,汪召豪,万其进*

(武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室,

湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:采取自组装的方法制备 3-巯基丙酸(3-mercaptopropionic acid,MPA)自组装膜修饰金电极,进而采用循环伏安、交流阻抗等电化学方法对该电极进行表征,计算电极有效面积为 $1.97 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$,研究了尿酸(uric acid,UA)在该修饰电极上的电化学行为,结果表明,MPA/SAM/Au 电极具有良好的稳定性和电化学活性,在 $\text{pH}=6.0$ 的磷酸氢二钠-柠檬酸($\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)缓冲溶液中,相比裸金电极,MPA/SAM/Au 电极对 UA 响应的峰电流较大,其氧化峰电流与尿酸的浓度在 $1.6 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 浓度范围内呈良好的线性关系,线性回归方程为 $i_p/(\mu\text{A})=0.7389+0.04046 c_0/(\mu\text{mol/L})$,相关系数 $R=0.9986$,检测限为 $5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$.

关键词:3-巯基丙酸;自组装膜;尿酸

中图分类号:O657.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.12.005

0 引 言

化学修饰电极是在传统电化学电极基础上发展起来的新研究方向,它是电化学和电分析化学的前沿研究领域^[1].常规电化学电极材料简单、结构单一、复合效应差^[2-4],应用上局限性极大.因此,近 20 年来化学修饰电极成为国际上电化学和分析化学家研究的热点^[5-6].化学修饰电极归根结底是一种传感器,是通过化学修饰的方法在电极表面进行分子设计,将具有优良化学性质的分子、离子、聚合物固定在电极表面,造成某种微结构,赋予电极某种特定的化学和电化学性质,实现底物的表面电催化和电化学改性^[7-9],并广泛地应用于生物科学、环境科学、分析测试和能源等领域,在提高选择性和灵敏度方面具有独特的优越性^[10-13];同时,通过对化学修饰电极的表征,进一步揭示物质的电荷传递规律和电极反应动力学^[14]的本质,丰富和发展了表面电化学和溶液电化学的基本理论和方法^[15-17].

尿酸(UA)又称为 2,6,8-三氧嘌呤,是嘌呤的代谢最终产物,其中的嘌呤环没有解开,其结构如图 1 所示.

正常情况下,人体内的尿酸大约有 1 200 mg,每天新生成约 600 mg,同时排泄 600 mg,处于平

衡状态.但如果体内产生过多来不及排泄或者尿酸排泄机制退化,则体内尿酸滞留过多,当血液尿酸质量浓度大于 7 毫克/毫升,使人体体液变酸,影响人体细胞的正常功能,长期置之不理将会引发痛风.随着人们饮食结构的改变,特别是富含蛋白质和嘌呤食物摄入的增加,人群中尿酸水平逐年上升.事实上,近年来研究发现,血尿酸还与肾损害密切相关,并与老龄、高血压、糖尿病等危险因素一起使肾功能损害的患病率逐年增加.因此对其测定方法的研究在生理功能和临床应用方面都具有重要的实际意义^[18].近年,测定尿酸的方法主要有酶法、伏安法、磷钨酸还原法、毛细管电泳法、液相色谱法、同位素稀释质谱法和电化学法^[19-21].

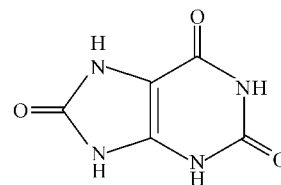


图 1 尿酸的结构图

Fig. 1 The structure of UA

20 世纪 30 年代酶试剂用于临床生化指标测定,20 世纪 70 年代得到了较大发展.临床上常用的检测尿酸的方法为单酶法,其基本原理是通过单一酶促反应后利用各种方法测定底物或者产物

收稿日期:2011-10-31

基金项目:国家自然科学基金(21075096);湖北省教育厅科研计划重点项目(D20091501)

作者简介:宋宏图(1985-),男,湖北荆州人,硕士研究生.研究方向:电分析化学与生物传感器.

指导老师:万其进,男,教授,硕士研究生导师.研究方向:生命分析化学、电分析化学与生物传感器.*通信联系人

的浓度来求待测物含量. 该反应利用磷酸盐作为缓冲体系,在一定温度下反应一定时间,观察吸光度值,通过计算可以得到尿酸的浓度值. 此方法虽然操作简单,但操作过程太复杂^[22-23].

伏安法是较常用的检测尿酸的方法,近年来伏安法检测尿酸在理论研究和实际运用于临床诊断上都取得了很大的发展. 伏安法检测尿酸常用的方法有以下两种:一种是微电极示差脉冲伏安法. 该方法是在电极表面修饰一层化学物质分子,赋予电极特定的性质,能有效地降低某些氧化还原物质的过电位,从而达到分离或同时测定的目的. 微电极示差脉冲伏安法常用的是聚甘氨酸修饰碳纤维微电极示差脉冲伏安法,利用碳纤维微电极(CFME)经过特定的电化学方法活化,活化后的 CFME 表面修饰一层聚甘氨酸膜,该膜电极对尿酸有近可逆的响应. 该方法测定结果较为准确,可望用于在线检测,但应用不是十分广泛. 另外一种方法是吸附溶出伏安法. 此法灵敏度高,有一定选择性,是测定尿酸的新方法. 该法抗干扰能力较强,操作简便,样品处理简单,易于推广. 上述系列方法中,很多内源物质、外源物质或者仪器本身对测量产生干扰. 后来人们研究发展利用高效液相色谱测定血清中的尿酸.

Siekman^[24]将 $[1,3-^{15}\text{N}_2]$ 尿酸标记物加入血清样品中,室温下充分混合 30 min,离子交换色谱进行净化,用乙酸将尿酸洗提出来,80 °C 氮气吹干,将残留物用甲基氨溶解,再次吹干. 用 N-甲基-N-三甲基硅烷基三氟乙酰胺进行三甲基硅烷化衍生,最后用气相色谱/质谱联用技术进行检测. 并根据同位素稀释法的原理计算血清中尿酸的含量. Ellerbe^[25]等也研究采用 $[1,3-^{15}\text{N}_2]$ 尿酸同位素标记物作为内标,利用 GC-ID/MS 方法测定血清中的尿酸. 在血清中加入 $[1,3-^{15}\text{N}_2]$ 尿酸同位素标记物,轻轻搅拌均匀,室温下静置一个晚上,充分平衡. 平衡后的混合物经阴离子交换色谱柱净化,然后用乙酸洗提,所得尿酸溶液在 60 °C 下用 N-甲基-N-三甲基硅烷基三氟乙酰胺进行衍生化反应. 然后用 GC-MS 分析. 在 GC-ID/MS 分析中,需要采用样品预处理手段,包括净化、离子交换、衍生化等等. 因此样品的前处理过程比较复杂、费时且成本较高.

Zhir^[26]等人采用反相液相色谱测定血清中的尿酸. Sakuma^[27]等人讨论了不同的样品前处理方法对测定血清中尿酸含量的影响. SeKi^[28]等人采用柱切换技术检测血清中的尿酸. 他们运用了 6 种不同的柱子连接后对样品进行分离和定值. 此

方法的样品前处理很简单,只需将血清稀释和过滤,但是需要使用复杂的柱切换设备. Grune^[29]等人用高效毛细管电泳法同时检测了系列嘌呤碱和核酸. Xu^[30]等人采用毛细管区带电泳对血清中的尿酸进行定性和定量.

于秀娟等^[31]研究了细胞色素 C 在 VB₁ 自组装膜修饰金电极上的电化学反应,有关化学修饰电极测定 DA 的方法已有报道^[32-34].

本研究是利用电化学方法,通过寻找合适的修饰剂来制作电化学修饰电极. 并以此为基础,建立价格低廉、方便快捷、灵敏度高、线性范围宽的测定 UA 的新型传感器.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI760B 电化学工作站(上海辰华仪器公司);三电极系统:金圆盘电极($\Phi=2\text{ mm}$)或修饰电极为工作电极,铂丝电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极;KQ250 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);Super NW 超纯水系统(Heal Force Development Co., Ltd).

3-巯基丙酸(MPA),尿酸(UA)(Aladdin Chemistry Co., Ltd);磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲液($\text{pH}=6.0$),利用 Na_2HPO_4 (0.2 mol/L)和柠檬酸(0.1 mol/L)配制而成;高纯氮气(武钢气体公司);其它试剂均为分析纯,实验用水为超纯水,溶液在使用之前均通 N_2 除氧;实验在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 MPA/Au 电极的制备

将金电极(Au)于金相砂纸上磨光,用 $0.05\text{ }\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ 粉末抛光成镜面,依次在无水乙醇和二次水中超声清洗各 5 min,干燥备用.

将打磨好的金电极在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 中进行循环伏安,以清洗电极表面上的杂质,活化电极. 然后浸泡在 5 mmol/L 的 MPA 溶液中进行自组装 24 h.

2.2 MPA/Au 电极的表征

2.2.1 MPA/Au 电极在铁氰化钾溶液中的电化学行为

图 2 为相同的条件下裸金电极(a)、MPA/Au 电极(b)在 0.005 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ + 0.1 mol/L KCl 溶液中的循环伏安图. 比较图中曲线(a)和曲线(b)可知,当 MPA 自组装到 Au 电极表面后,其在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液中的氧化还原峰电流减小,峰电位差加大,可逆性变差,这是由于 MPA 成功自组装到电极表面后在一定程度上阻碍电子在

金电极表面的传递。

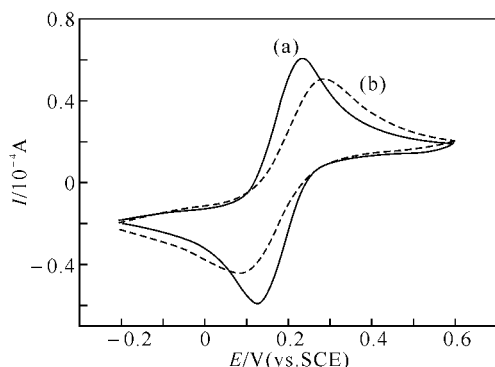


图 2 在 0.005 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ 中的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms in 0.02 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ solution with scan rate of 100 mV/s

注:(a)裸金电极,(b)3-巯基丙酸自组装金电极;扫速 100 mV/s.

2.2.2 MPA/Au 电极的交流阻抗图谱 交流阻抗法通过控制电化学系统的电流在小幅度的条件下随时间按照正弦规律变化,直接或者间接的测量系统的电势变化或者交流阻抗,进而分析电化学系统的反应机理、计算系统的相关参数.结果如图 3 所示,其中 a 和 b 分别代表裸金电极和 MPA/Au 电极在 0.005 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ 的溶液中的交流阻抗叠加图.在含有探针分子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 的情况下,复平面阻抗谱上的高频部分是受动力学控制的区域,低频部分是受扩散控制的区域.曲线 a(裸电极)和 b(修饰电极),可以看到较之裸金电极而言,MPA/Au 修饰电极在高频部分出现一个直径较大的圆弧,表明在高频区修饰电极的电阻相对裸电极的电阻要大.这可以说明 MPA 修饰剂中含有一个 $-\text{COOH}$,该基团带负电荷,阻碍电子在裸金电极表面的传递,这与不同电极在铁氰化钾中的循环伏安图实验结果相符合,进一步表明 MPA 成功组装到金电极表面.

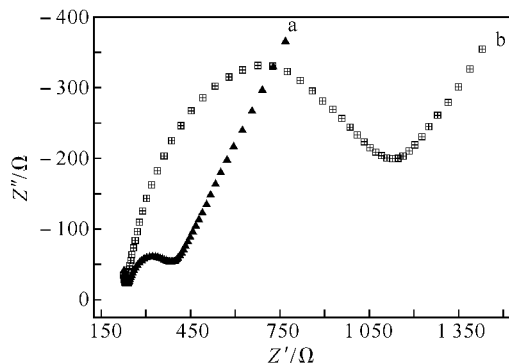


图 3 分别为(a)裸金电极,(b)MPA/Au 电极在 0.005 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ 溶液中的交流阻抗图

Fig. 3 Impedance plots of (a) bare gold electrode, (b) MPA/Au electrode in 0.005 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ solution

2.2.3 MPA/Au 在铁氰化钾溶液中峰电流与扫速的关系 本实验研究了在 MPA/Au 电极在在 0.005 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ 溶液中的不同扫速对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 氧化峰电流的影响.图 4 是峰电流从小到大对应的扫速,依次为 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 mV/s.由图 5 可知,在 0.02~0.20 V/s 的扫速范围内, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 在 MPA/Au 电极上氧化峰电流与扫速的平方根成线性关系.经分析其线性回归方程为 $i_p (\mu\text{A}) = 2.6936 + 3.3653 v^{1/2}$ (结果的单位为 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$), $R = 0.9987$.上式表明 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 在该电极上的氧化过程是受扩散控制的.对于受扩散控制过程的可逆氧化还原反应的峰电流,可由 Randles-Savcik 方程表示(25 °C 时):

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c$$

式中 i_p 为峰电流,单位为安培(A); n 为电子转移数, A 为电极的有效表面积,单位为 cm^2 ; D 为反应物的扩散系数,单位为 cm^2/s ; v 为扫描速度, V/s ; c 为反应物的浓度, mol/L .

由上式可知峰电流 i_p 与 $v^{1/2}$ 应该成直线关系,在一定条件下,如果已知反应物的扩散系数 D ,就可计算出电极的有效表面积 A .在本实验中扩散系数 D 可取 $6.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, c 为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,经计算修饰电极的有效表面积为 $1.97 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$,而裸金电极的理论表面积为 $3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$,比较可知金电极自组装后有效表面积减小到为原来的 62.6%,这是由于巯基虽然在电极表面形成一层致密的膜,修饰电极的有效总表面积仍然是减小的.

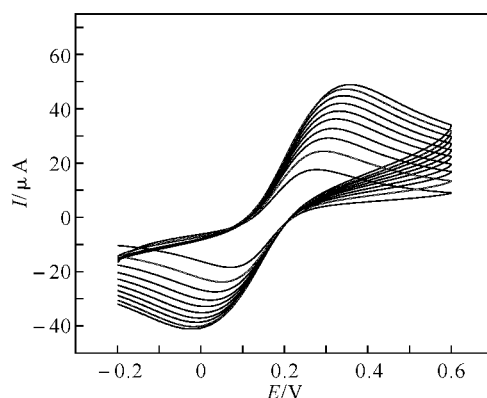


图 4 MPA/Au 电极在 0.005 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ 溶液中的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of MPA/Au with different scan rates in 0.005 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ solution

注:扫速分别为:20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 mV/s.

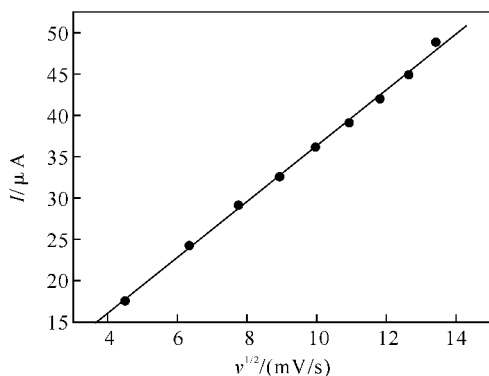


图 5 MPA/Au 电极在 0.005 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ 溶液中扫速的平方根与峰电流的线性关系图
Fig. 5 Linear ship between the oxidation peak current and scan rate while MPA/Au in 0.005 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ solution

2.3 尿酸在 MPA 自组装膜修饰金电极上的电化学行为及其测定

2.3.1 不同电极对 UA 的电化学响应 图 6 为不同修饰电极在 $\text{pH}=6.0$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 缓冲溶液中的循环伏安图:(a) MPA/Au 电极对 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L UA}$ 的 CV 图,(b) 裸电极对 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L UA}$ 的 CV 图,(c) 裸电极在底液中的 CV 图,(d) MPA /Au 电极在底液中的 CV 图. 由曲线(b)可知 UA 在裸金电极上有一定的响应,呈现一氧化峰;MPA 自组装到裸金电极表面后,如曲线(a),氧化峰电流明显增大,峰电位负移近 200 mV,表明 MPA 组装上电极表面后,对 UA 有非常良好的电催化作用. 由曲线(d)可知,MPA/Au 电极对底液没有响应,对比曲线(a),可说明曲线(a)中的氧化峰为 UA 的氧化峰.

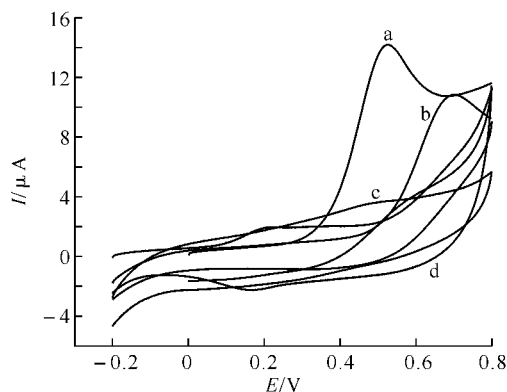


图 6 不同电极在 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 缓冲溶液 ($\text{pH}=6.0$) 中的循环伏安图

Fig. 6 Cyclic voltammograms of electrode UA ($\text{pH}=6.0$) disodium phosphate-citric acid buffer solution), and the scan rate is 100 mV/s

注:(a) MPA/Au 电极在 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L UA}$ 中的 CV 图,(b) 裸电极在 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L UA}$ 中的 CV 图,(c) 裸电极在底液中的 CV 图,(d) MPA/Au 电极在底液中的 CV 图.

2.3.2 底液的选择 在定量分析 UA 过程中,模拟生物体内环境使 UA 最大程度上保持生物活性,是保证测定结果正确性的必要条件,所以需要选择最佳分析底液. 本实验中,在选用不同底液时, pH 值均为 5.8,控制其它实验条件不变,将底液分别选为 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液(c),柠檬酸钠-柠檬酸缓冲液(d), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 缓冲液(a), $\text{NaAc} - \text{HAc}$ 缓冲液(b),然后测量 UA 标准溶液的 CV 图,作峰电流与不同底液的曲线图,如图 7,显然在 $\text{pH}=5.8$ 的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 缓冲液中,该修饰电极对 UA 的响应峰电流最大,所以最终试验选择 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 缓冲液作为底液.

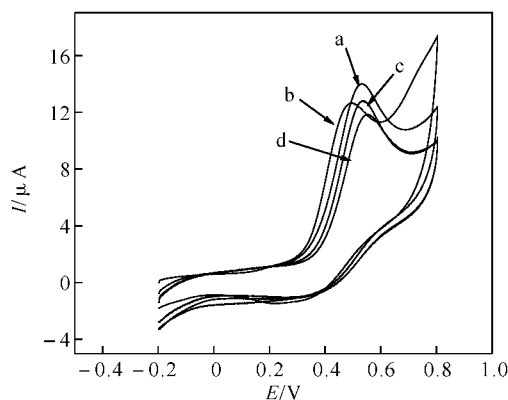


图 7 不同底液中 UA 的峰电流与底液的 CV 图
Fig. 7 Peak current of UA in different background solution

2.3.3 最佳 pH 的选择 该实验中,以 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 缓冲溶液为底液,在 $\text{pH} 5.0 \sim 7.0$ 范围内配制改变 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L UA}$ 溶液,研究修饰电极在扫速为 100 mV/s 时的电化学行为随 pH 值的变化情况. 如图 8 所示,在 $\text{pH} 5.0 \sim 6.0$ 范围内,峰电流随着 pH 的升高迅速增大;当 pH 超过 6.0 后,随着 pH 的升高峰电流反而减小. 故本实验选择测定底液的 pH 为 6.0.

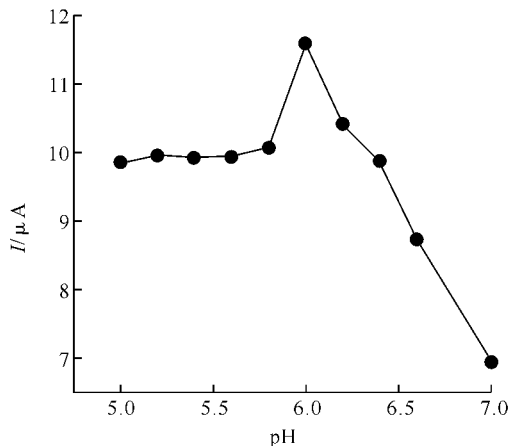


图 8 不同 $\text{pH} (5.0 \sim 7.0)$ 中 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L UA}$ 的峰电流与 pH 的折线图

Fig. 8 Peak current of $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L UA}$ in the solutions at different $\text{pH} (5.0 \sim 7.0)$

2.3.4 自组装时间的选择 MPA 分子几乎呈平面长链型,而且具有一个-SH,所以在自组装过程中 MPA 很容易组装到金电极的表面,快速地占据裸金电极表面的空白位点,形成一层致密的自组装膜,在一定程度上会影响电子在电极表面的传递过程,从而影响电极的电化学性能.所以在试验中有必要探讨最佳 MPA(8 mmol/L)自组装时间,使电极达到最佳电化学性质.控制其它试验条件不变,调整 MPA 自组装时间分别为 1 h(a)、2 h(b)、3 h(c)、6 h(d)、12 h(e)、18 h(f)、24 h(h)、30 h(g),测量该电极在 1×10^{-3} mol/L UA 标准溶液中的 CV 图,如图 9 可知,24 h 是最佳自组装时间.

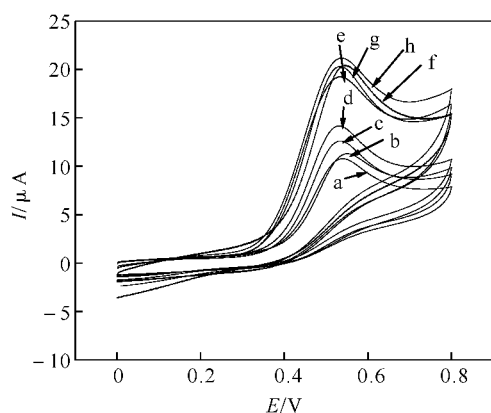


图 9 修饰电极在 MPA(8 mmol/L)溶液中不同组装时间对 UA 的 CV 图

Fig. 9 Cyclic voltammograms of UA by the different MPA/Au electrode in MPA solution at different time

注:1 h(a)、2 h(b)、3 h(c)、6 h(d)、12 h(e)、18 h(f)、24 h(h)、30 h(g).

2.3.5 标准曲线的绘制 如图 10,在 pH=6.0 的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 缓冲溶液中,利用示差脉冲技术测量浓度在 $1.6 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内 UA 标准溶液的电化学响应,电位扫描范围 0.0~0.8 V,扫速为 100 mV/s.由图 10 可知,UA 响应峰电流随着浓度的增大而呈线性增加,峰电位基本保持不变.

如图 11,是 UA 氧化峰电流与 UA 浓度的线性关系曲线,线性方程为 $i_p(\mu\text{A}) = 0.7389 + 0.04046 c_0/(\mu\text{mol/L})$,相关系数 $R = 0.9986$,检测限为 5×10^{-7} mol/L,这一结论说明 MPA/Au 电极在浓度范围为 $1.6 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ mol/L 内具有良好的线性关系,可以将其应用于实际 UA 试样溶液的浓度定量分析.

2.3.6 MPA/Au 修饰电极的稳定性和重现性

在本实验中,使用 MPA/Au 电极平行测定 1.2×10^{-4} mol/L 的 UA 溶液 20 次,如图 12 所示,从第二次之后峰电流基本稳定,由此可以说明体

系的重现性良好.然后,对比新制备的 MPA/Au 电极,用在二次蒸馏水中放置一周后的电极测定同一浓度的 UA 溶液,其峰电流无明显变化,表明 MPA/Au 电极具有较长的使用寿命和良好的稳定性,可以用于 UA 的分析测定.

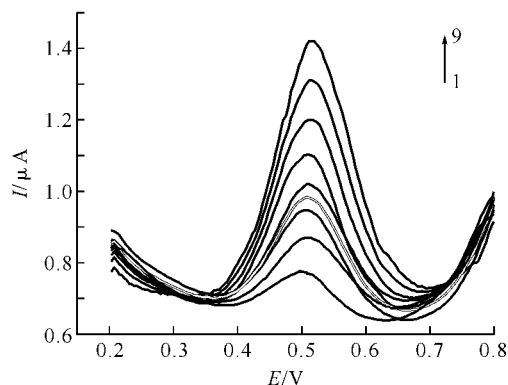


图 10 MPA/Au 电极在底液为 pH=6.0 的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 缓冲溶液的 UA 溶液中的示差脉冲曲线图

Fig. 10 Differential pulse voltammograms for different concentrations of UA at the MPA/Au

注:由上到下浓度分别为 1.6×10^{-4} , 1.4×10^{-4} , 1.2×10^{-4} , 9×10^{-5} , 7×10^{-5} , 6×10^{-5} , 5×10^{-5} , 3×10^{-5} , 1×10^{-6} mol/L;扫速 100 mV/s;pH=6.0.

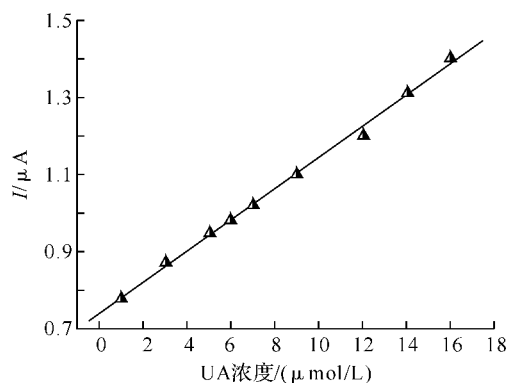


图 11 峰电流与 UA 浓度的线性相关曲线

Fig. 11 Linearship between the concentration of UA and the oxidation peak current

注:扫速 100 mV/s.

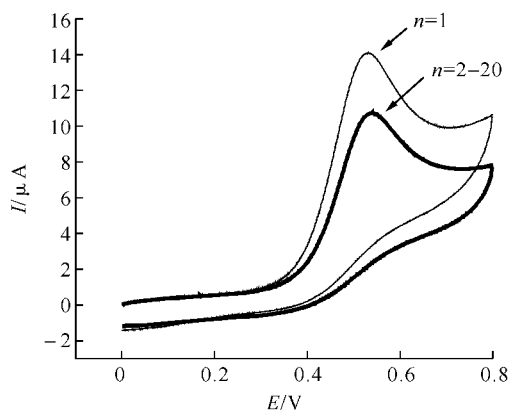


图 12 MPA/Au 修饰电极的稳定性

Fig. 12 The stability of the MPA/Au electrode

3 结 语

本研究以裸金电极为基体电极,以 3-巯基丙酸为修饰剂,运用自组装的方法,制备 3-巯基丙酸自组装修饰电极(MPA/Au)。相比伏安法测定尿酸(检测限一般在 1×10^{-7} mol/L 左右),MPA/Au 电极能够更迅速,准确,简便地测量 UA。

提高灵敏度和选择性一直是各种分析方法长期以来所追求的目标,可以利用不同修饰剂的混合自组装方法和电沉积纳米金方法来提高修饰电极的灵敏度和选择性。MPA/Au 修饰电极作为一种新型的化学传感器,由于其特有的稳定性,高灵敏性以及巨大的潜在应用价值,一定会得到越来越多人的关注。

参考文献:

- [1] 董绍俊,车广礼,谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京:科学出版社,1995.
- [2] 刘有芹,颜芸,沈含熙. 化学修饰电极的研究及其分析应用[J]. 分析化学,2006(4):7-9.
- [3] Watkins B F, Behing J R, Kariv E. Self-assembling gold nanoparticles to three-dimensional sol-gel network[J]. Chem Soc,1975,97:35-49.
- [4] Moses P R, Wier L, Murray R W. Chiral recognition and chiral sensing using zinc porphyrin dimmers[J]. Anal Chem,1975,47:1882.
- [5] 金利通,全威,徐金瑞,等. 化学修饰电极[M]. 上海:华东师范大学出版社,1992:284-286.
- [6] 董绍俊. 化学修饰电极在分析化学中的应用[J]. 分析化学,1988,16(10):951.
- [7] 金利通,方禹之. 聚合物型修饰电极及其在分析化学中的应用[J]. 分析试验室,1989,8(1):225-229.
- [8] Gerisher H Z. Porphyrin assemblies as chemical sensors[J]. Electrochem,1955,59:604.
- [9] Lane R F,Hubbrad A T. Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting[J]. Phys Chem,1973,77:1401.
- [10] Fleischmann M, Oliver A. Heavy metal ions detection in solution in sol-gel and with grafted porphyrin monolayers[J]. Electrochem Acta,1986,31:899.
- [11] 姜灵彦,传银,丽萍,等. 纳米材料修饰电极及其在电分析化学中的应用[J]. 化学研究与应用,2004,16(5):615-618.
- [12] Jia J B, Wang B Q, Wu A, et al. A method to construct a third-generation horseradish peroxidase biosensor[J]. Anal Chem,2002,74:2217-2223.
- [13] Patolsky F, Gabriel T, Willer I. Determination of serum uric acid by isotope dilution mass spectrometry as a new candidate definitive method[J]. Electroanal Chem,1999,479:69.
- [14] Jiang L P, Xu S, Zhu J M. Advances in nano silver with various morphologies[J]. Inorg Chem,2004,43:5877.
- [15] 贾铮,戴长松,陈玲. 电化学测量方法[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [16] 约瑟夫·王,朱永春. 分析电化学[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- [17] 万其进,王秀文. 聚合物/多壁碳纳米管修饰电极的电化学行为及其分析应用[D]. 武汉:武汉工程大学化工与制药学院,2008.
- [18] Cui Quan Yong. Correlation between acute myocardial infarction, cerebral infarction and serum uric acid[J]. Journal of Bengbu Medical College,2004(2):178-179.
- [19] Fei Jin Song, Ji Hong, Chen Fan Yuan. Clinical study on the association of serum uric acid and serum bilirubin with carotid atherosclerosis in aged patients with hypertension[J]. Modern Medicine Health,2004,14:1322-1323.
- [20] Li XL, Wu J, Shen G L. Chemopreventive and chemotherapeutic effects of intravesical silibinin against bladder cancer by acting on mitochondria[J]. Chemo-sensor,2006,26(2):43-47.
- [21] 曾涵,龚兰新,魏莉英. 尿酸在聚 6-甲基香豆素修饰的玻碳电极上的电化学行为[J]. 天然产物研究与开发,2010,22:24-28.
- [22] 林海凉. 多发性硬化的临床分析及血清尿酸与多发性硬化化关系的探讨[D]. 福建:福建医科大学第一临床医学院,2004.
- [23] 彭翠华,彭建宏. 快速消除溶血干扰检测血尿酸的方法[J]. 湖南医学高等专科学校学报,1999,1(3):19-21.
- [24] Siekmann L. Determination of uric acid in human serum by isotope dilution-mass spectrometer -tu[J]. Clin Chem Clin Biochem,1985,23:129-135.
- [25] Polly Ellerbe, Alex Cohen. Determination of serum uric acid by isotope dilution mass spectrometry as a new candidate definitive method[J]. Anal Chem,1990,62:2173-2177.
- [26] Azzedine Zhiri. Simultaneous determination of uric acid and creatinine in plasma by reversed-phase liquid chromatography[J]. Clin Chem,1985,31(1):109-112.
- [27] Ryoza Sakuma, Toshihiro Nishina. Deproteinizing methods evaluated for determination of uric acid in serum by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet detection[J]. Clin Chem,1987,33(8):1427-1430.
- [28] T Seki, Y Orita. Determination of Uric acid in Serum and Its Development[J]. Pharm Biomed Anal,1997,15:1621-1626.
- [29] T Grune, G Ross. Optimized Separation of purine bases and nucleosides in human cord plasma by capillary zone electrophoresis[J]. Anal Chem,1993,

- 636(1):105-111.
- [30] K Xu, L Hua, Determination of epitestosterone in human urine by off-line immunoaffinity solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. *Chromatogr B*, 1997, 694(2):461-466.
- [31] Yu Xiu Juan, Qu Xiao Gang, Lu Tian Hong. Preliminary transgenic research on the ren-2 gene [J]. *Chinese Anal*, 1994, 22(1):1111-1114.
- [32] Lin L Q, Chen J H, Yao H. Electrocatalytic properties of dopamine and uric acid at vitamin B1 self-assembled monolayer gold electrode [J]. *Bioelectrochemistry*, 2008, 73(1):11-17.
- [33] Zare H R, Rajabzadeh N, Ardakani Mazloum M. Electrocatalytic properties of dopamine and uric acid at vitamin B1 self-assembled monolayer gold electrode [J]. *Electroanal Chem*, 2006, 589(1):60-69.
- [34] Lin Xiang Qin, Kang Guang Feng, Chai Ying. Electrochemical behavior and determination of dopamine at ZnO nanorods intercalated graphite modified electrode [J]. *Chinese Anal Chem*, 2008, 36(2):157-161.

Preparation of 3-mercaptopropionic acid self-assembled gold electrode and its electrochemical investigations for UA

SONG Hong-tu, SHU Hao, WANG Zhao-hao, WAN Qi-jin

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,

Hubei Key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The 3-mercaptopropionic acid (MPA) self-assembled monolayers was prepared by immersing the bare gold electrode into the MPA solution for 24 h. The resulting substrates were characterized by Cyclic Voltammetry and EIS in $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ solution and showed the MPA was attached on the gold electrode, and the effective surface area of the modified electrode was $1.97 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$. Also, the result concluded that, in the $\text{pH} = 6.0$ disodium phosphate-citric acid ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) buffer solution, the response of UA determined by the MPA/Au electrode was that the peak current was that higher and the peak potential shifted negatively, compared to the bare electrode and that the whole electrochemical process was controlled by diffusion. The concentration linearity was $i_p/(\mu\text{A}) = 0.7389 + 0.04046c_0/(\mu\text{mol/L})$, $R = 0.9986$, in the solution range of $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} - 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ and determined the sample UA. The proposed method was convenient and feasible with satisfactory result.

Key words: MPA; self-assembled monolayer; uric acid

本文编辑:张 瑞



(上接第 19 页)

Improvement for synthesis of 6-methoxy-2(3H)-benzoxazolone

FENG Ju-hong, RONG Xia, MENG Xi, JU Xiu-lian

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Preparation of 6-methoxy-2(3H)-benzoxazolone from 2-nitro-5-methoxyphenol was improved. Hydrazine as the reductive reagent led to a convenient reaction and workup conditions. In present of nitrogen atmosphere, using urea instead of phenyl chloroformate as the formylation reagent reduced the production costs and obtained the pure product.

Key words: 6-methoxy-2(3H)-benzoxazolone; hydrazine; urea; synthesis

本文编辑:张 瑞