

## 生物小分子次黄嘌呤在银电极上的电化性质

赵广超 王雪梅<sup>✓</sup> 陈洪渊<sup>\*</sup> Q526.203

(南京大学化学系, 南京 210093)

本文研究了银电极上次黄嘌呤的电化学特性。在含次黄嘌呤的醋酸~醋酸钠缓冲溶液中 (pH3.7), 在 0.35~0V 电位区间内, 银电极上出现一个还原峰, 扫速 50 mV/s 时, 其峰电位约在 0.15V。该电极过程为单电子单质子过程。电化学和光谱电化学结果表明: 这是由于次黄嘌呤与银形成难溶性化合物吸附于银电极表面而造成的。实验测得此难溶化合物的组成为 1:1, 其溶度积为  $3.10 \times 10^{-7}$ 。用 DPSV 作阴极溶出分析, 峰电流与次黄嘌呤浓度在  $8.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 范围内呈良好的线性关系, 此法可用于嘌呤类碱基的测定。

关键词: <sup>嘌呤</sup>次黄嘌呤 银电极 电化学 光谱电化学 阴极溶出

嘌呤分子在不同的电极上, 如: 石墨电极, 玻碳电极, 铂电极及汞电极表现出了不同的电化性质<sup>[1-3]</sup>。次黄嘌呤作为自然界中存在的一种嘌呤碱基, 它的电化性质也受到了人们的关注。Conway 等<sup>[4]</sup>用循环伏安法、光谱电化学等方法, 研究了次黄嘌呤在热解石墨碳电极的电化学氧化特性。我们<sup>[5]</sup>曾研究了次黄嘌呤在粗热解石墨碳电极上的分子定向作用。这些研究都是着眼于生物小分子本身的电化氧化还原性质, 而这些小分子与金属离子相互作用的研究也有重要意义, 因为微量的金属离子对人体的生理机能起着至关重要的作用。我们曾用电化学方法研究过铜与鸟嘌呤的相互作用<sup>[6]</sup>。本文直接使用银电极研究了次黄嘌呤与银的相互作用。实验发现, 在 0.20 mol/L pH=3.7 的 HAc~NaAc 缓冲溶液中, 次黄嘌呤溶液中银电极上出现一个还原峰。在扫速 50 mV/s 时其峰电位约在 150 mV, 该过程为单电子伴随单质子过程。电化学和光谱电化学实验表明, 这是由于银与次黄嘌呤形成难溶性化合物吸附于电极表面所造成的。用电化学和光谱电化学方法求得该化合物的组成为 1:1, 它的溶度积  $K_{sp}$  为  $3.10 \times 10^{-7}$ , 此性质可用于阴极溶出法测定次黄嘌呤的浓度, 使用示差脉冲阴极溶出伏安法 (DPCSV), 次黄嘌呤浓度在  $8.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 范围内, 阴极化峰电流与浓度有良好的线性关系。

## 1 实验部分

## 1.1 仪器和试剂

BAS-100A 型电化学分析系统 (美国 BAS 公司), 电化学实验采用三电极系统: 工作电极为直径 0.5 mm 长 0.5 cm 的银丝, 铂丝电极为对电极, 饱和甘汞电极作参比电极。紫外光谱测量用 UV-265 型分光光度计 (日本岛津公司); 光谱电化学池参考文献<sup>[7]</sup>自制; 电位控制用

收稿日期: 1996-06-03。 收修改稿日期: 1996-10-14。

国家自然科学基金资助项目。

\* 通讯联系人。

第一作者: 赵广超, 男, 32 岁, 硕士研究生, 研究方向: 生物电化学。

M636 型双恒电位仪(EG&G 公司)。

次黄嘌呤(Fluka 公司,进口分装,上海试剂采购供应站);醋酸,醋酸钠为分析纯;所用水为二次石英亚沸蒸馏水。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 电化学实验

在 pH 为 3.7 的 0.2 mol/L HAC~NaAc 缓冲溶液中,加入一定量的次黄嘌呤,通高纯氮气除氧,在氮气气氛下用三电极系统,在 350~0mV 间,进行电化学测量。

### 1.2.2 光谱电化学实验

在自制的光谱电化学池中,以银网为工作电极,镀 AgCl 的银丝为参比电极,铂丝电极为对电极,控制不同的电位,在 210-330 nm 范围内,以快扫描方式记录吸收光谱图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电化学特性

图 1 为在次黄嘌呤溶液中,在银电极上获得的循环伏安图,从图上只观察到一个还原峰。在扫速为 50 mV/s 时,其峰电位  $E_p = 150$  mV;峰电流  $i_{pc}$  与次黄嘌呤的浓度成正比。峰电位  $E_p$ 、峰电流  $i_p$  与扫描的起始电位有关,当扫描起始电位小于 250 mV(vs. SCE)时,则无任何峰出现;在大于 400 mV(vs. SCE)时,则在 300 mV 左右出现银的还原峰,实验时,选择扫描起始电位为 350 mV,这样可以获得一个波形良好、灵敏度较高的还原峰。

连续多次循环扫描发现,第一圈还原峰的峰电流明显大于第二圈的,且从第二圈开始趋于稳定,第二圈还原峰的峰电位比第一圈向正方向移动约 30 mV;同时,从示差脉冲伏安图上发现,其峰形不对称,前支上抬很多。这两种现象说明:有电极反应物吸附在电极表面。

在 10~150 mV/s 的低扫速情况下,还原峰电流  $i_p$  与扫速  $v$  成线性关系,但在扫速较大时, $i_p \sim v$  的直线发生弯曲(见图 2),这也说明:在低扫速时,电极反应属表面吸附型。

在 pH=3.7 的 HAC~NaAc 缓冲溶液中,在 350~0 mV 电位之间,以 50 mV/s 的扫速作循环伏安曲线,测量其峰电位  $E_p$  与半峰高处的  $E_p/2$  的差,得  $E_p - E_p/2 = 51$  mV,根据文献<sup>[9]</sup>得  $n=1$ 。

11;在同样的溶液中,作示差脉冲伏安曲线,测得其半峰宽为 104 mV,由此可得  $n=0.87$ ,由上述两种方法可知:该电极反应的电子数为 1。

有机化合物的电极过程常伴有质子的得失,因此溶液的 pH 值将对其氧化还原的峰电位

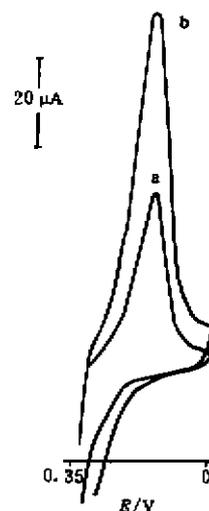


图 1 循环伏安图 ( $v=50$  mV/s)

Fig. 1 Cyclic voltammograms

a:  $C=4.0 \times 10^{-4}$ ; b:  $C=8.0 \times 10^{-4}$  (mol/L)

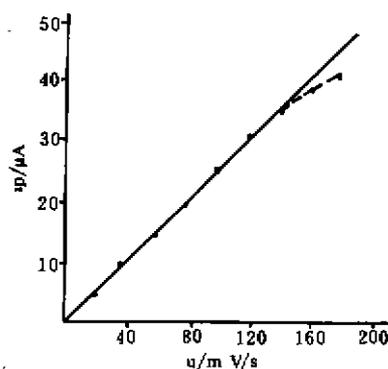


图 2 峰电流与扫速的关系

Fig. 2 Dependence of peak currents on scan rate

产生显著的影响。在本实验中,随着缓冲溶液 pH 的增大,其还原峰的峰电位逐渐负移,表明其还原过程中有质子结合进去。低扫速下( $v=10 \text{ mV/s}$ ),在 pH 为 3.5~6.5 范围内, $E_p$  随 pH 呈线性变化(图略),其线性方程式为: $E = 408.2 - 61.5 \text{ pH}$  (mV),  $r = 0.9985$ 。根据 Nernst 方程式和参加反应的电子数,可求得参加反应的质子数为 1。高扫速时, $i_p \sim v$  直线发生弯曲(见图 2)的原因就是由于  $\text{H}^+$  要从溶液扩散到电极表面参加反应跟不上电位变化所造成的。

2.2 光谱电化学

2.2.1 光谱电化学图

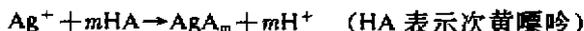
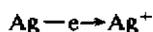
图 3 是上述缓冲溶液中,不同电位下次黄嘌呤溶液的紫外光谱图。图 3a 是其氧化过程,在这一过程中,随着电极电位(vs. Ag/AgCl)的升高,249 nm 处的吸收峰逐渐消失,但没有别的新峰产生;图 3b 是其还原过程,随着电极电位的变负,在氧化过程中消失的 249 nm 处的吸收峰又逐渐增加,最后还原到氧化前的状态。图 3 表明:随着电位的升高,银电极上银溶出,然后立即与次黄嘌呤形成难溶化合物附着于电极表面,故而次黄嘌呤的 249 nm 处的吸收峰逐渐消失;而当电位向负方变化时,化合物中银离子逐渐被还原,从而释放出次黄嘌呤,所以光谱恢复到原来状态。

2.2.2 光谱电化学图的 Nernst 分析

根据 Nernst 方程式  $E = E^\circ + RT/nF \ln([O]/[R])$  及  $A_i = LC$  可导出  $E = E^\circ + RT/nF \ln[(A_i - A_R)/(A_0 - A_i)]$ 。以 249 nm 处的吸光度数据用  $E \sim \lg[(A_i - A_R)/(A_0 - A_i)]$  作图,结果见图 4。图 4 是氧化过程的数据分析图,其直线斜率为 0.068,截距为 0.26V 这表明在氧化过程中,发生了单电子转移,这与电化学所得到的结果相一致。

2.3 溶度积的测定

根据电化学和光谱电化学结果,我们认为该电极反应为:



因此,  $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{HA}]^m / [\text{H}^+]^m$

根据 Nernst 方程式可得:  $E = E^\circ + RT/nF \ln K_{sp} [\text{H}^+]^m - mRT/nF \ln [\text{HA}]$ 。用  $E \sim \ln [\text{HA}]$  作图,其截距可求溶度积,而斜率可求化合物组成。

在 pH 3.7 的 0.2 mol/L HAc~NaAc 缓冲溶液中,用不同浓度 ( $2.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ ) 的

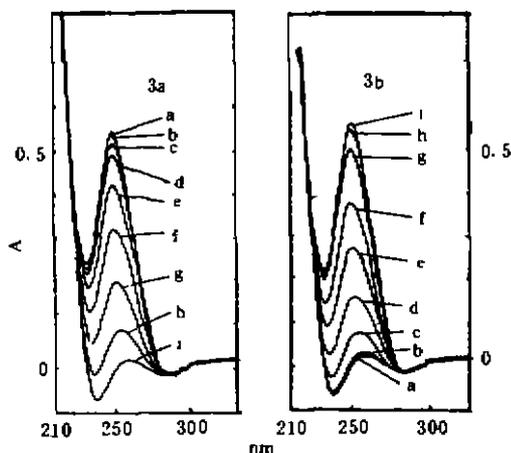


图 3 不同电位下次黄嘌呤的紫外光谱图  
Fig. 3 UV spectra of hypoxanthine at different potentials

a: process of oxidation; b: process of reduction in the process of oxidation; a: 0.050 b: 0.10 c: 0.151 d: 0.20 e: 0.223 f: 0.251 g: 0.274 h: 0.299 j: 0.324 (V) In the process of reduction: a: 0.25 b: 0.20 c: 0.15 d: 0.125 e: 0.099 f: 0.050 g: 0 h: -0.050 i: -0.099 (V)

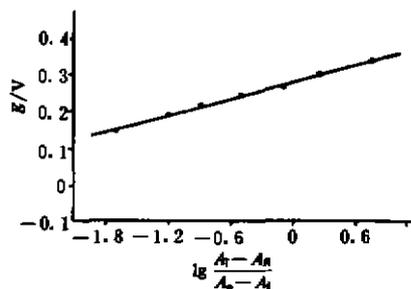


图 4 Nernst 方程分析图(氧化过程)  
Fig. 4 Analysis of Nernst equation (the process of oxidation)

次黄嘌呤溶液,以 50 mV/s 的扫速作线性扫描,峰电位  $E_p$  与  $\lg[HA]$  之间呈一线性关系(图略),其线性方程式为:  $E = -0.050 - 0.063 \lg C_{HA}$  (V) (vs. SCE), 线性相关系数  $r = 0.9999$ 。由该方程斜率可求得化合物组成  $m = 1$ , 这也与电极的单电子单质子过程相一致; 由截距可求得  $K_{sp} = 3.10 \times 10^{-7}$ 。

根据文献<sup>[9]</sup>, 光谱电化学图的 Nernst 分析中的截距  $E = E^\circ + RT/nF \ln f$ , 此处  $f = K_{sp} [H^+]/C_{HA}$ 。光谱电化学所用溶液  $pH = 3.7$ ,  $C_{HA} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , 在 2.2.2 中得到的截距  $E = 0.26 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl), 由此求得的  $K_{sp} = 4.01 \times 10^{-7}$ 。两种方法所得结果十分相近。这种化合物溶度积的数据文献未曾报道。

#### 2.4 阴极溶出峰电流与腺嘌呤浓度的关系

根据次黄嘌呤在银电极上的反应机理, 我们采用示差脉冲溶出伏安法(DPSV)来测定次黄嘌呤的浓度。在  $pH = 3.7$  的缓冲液中, 用  $E_{acc} = 300 \text{ mV}$ ,  $t_{acc} = 30 \text{ s}$ ,  $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $v = 20 \text{ mV/s}$  的 DPSV 实验条件, 在  $300 \sim 0 \text{ mV}$  之间进行 DPSV 实验, 峰电流与次黄嘌呤浓度在  $8.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  范围内成线性。其线性相关系数为  $r = 0.9987$ , 实验结果表明: 尿嘧啶不影响测量, 而腺嘌呤对测量有干扰。此方法可用于嘌呤类碱基的测定。

#### 参 考 文 献

- [1] Dryhurst, G. *Electrochemistry of Biological Molecules*, Academic Pr., New York, 1977, 81.
- [2] Bowling, R.; Parkard, R.; McCreery, R. L. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135, 1605.
- [3] Yao, Toshio *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1978, 51(10), 2973.
- [4] Conway, A. C.; Coyal, R. N.; Dryhurst, G. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 123, 243.
- [5] 朱世民, 翟文川, 陈洪渊, 化学学报, 1993, 51, 549 页。
- [6] 汪尔康主编, 分析化学进展, 南京大学出版社, 1994, 509.
- [7] Scherson, D. A.; Shntha, S.; Urbach, F. L. *Anal. Chem.*, 1988, 60(15), 1639.
- [8] 蒲国刚编著, 电分析化学, 中国科学技术大学出版社, 合肥, 1993, 170 页。
- [9] 谢远武, 董绍俊著, 光谱电化学方法—理论与应用, 吉林科学技术出版社, 长春, 1993, 42 页。

### ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF HYPOXANTHINE ON SILVER ELECTRODE

Zhao Guangchao Wang Xuemei Chen Hongyuan\*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

In this paper, electrochemical behavior of hypoxanthine on silver electrode was investigated. In acetate buffer ( $pH = 3.7$ ) a reduction peak was found in presence of hypoxanthine. The cathodic potential is about 0.15 V when sweep rate was 50 mV/s. The electrode reaction was one-electron transfer reaction with one proton. The results of experiments indicated that the hypoxanthine combined with silver to form a insoluble compound and this insoluble compound adsorbed on surface of silver electrode. For the insoluble compounds, its constitution was 1 : 1 and its solubility product was  $3.10 \times 10^{-7}$ . The peak current relates to the concentration of hypoxanthine in  $8.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  by using DPSV. This method can be used to test the base of purine.

Keywords: hypoxanthine silver electrode electrochemistry cathodic stripping