

丙酮酸在悬汞电极上的电化学反应及其与 Al(III)的相互作用

姚开安 王 娜 史艳青 倪海燕 杨正标 孙 成 汤勇铮 毕树平*

(南京大学污染控制与资源化国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

摘要: 研究了酸性、中性、碱性范围内丙酮酸在悬汞电极上的电化学反应, 对实验条件进行了优化, 在最佳条件下丙酮酸的还原峰电流和浓度有良好的线性关系。同时在不同 pH 值条件下研究了 Al(III)和丙酮酸的相互作用, 结果表明, 不同 pH 值范围内 Al(III)和丙酮酸的相互作用均为弱作用, 弱作用强度为酸性>碱性>中性。这种作用强度的差别可能来自于不同条件下 Al(III)的存在形态不同。

关键词: 丙酮酸; Al(III); pH 值; 电化学; 弱相互作用

中图分类号: O646; O614.3[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)12-2202-05

Pyruvic Acid: Electrochemical Behaviors at Hanging Mercury Drop Electrode and Interaction with Aluminum(III)

YAO Kai-An WANG Na SHI Yan-Qing NI Hai-Yan

YANG Zheng-Biao SUN Cheng TANG Yong-Zheng BI Shu-Ping*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: The electrochemical behaviors of pyruvic acid at the hanging mercury drop electrode were investigated in acidic, neutral and alkaline buffer solutions. Under the optimum experimental conditions, sensitive reduction waves were obtained by differential-pulse voltammetry (DPV) and there were linear relationships between the peak currents i_p and the concentration of pyruvic acid. The interaction between Al(III) and pyruvic acid at different pH values were also studied. The results show that there are weak complexing interaction between pyruvic acid and Al(III). The strength of the interaction between Al(III) and pyruvic acid at different pH values are as follows: acidic buffer solution > alkaline buffer solution > neutral buffer solution. The effect of pH values on the type of Al(III) species in solution might be responsible for this result.

Key words: pyruvic acid; Al(III); pH values; electrochemistry; weak interaction

作为生物体系中重要的有机小分子, 丙酮酸(pyruvic acid, Pyr)是多种代谢的共同中间产物, 因而它能把人体中许多代谢途径联系起来。丙酮酸在医药、化工、农业及食品工业等方面也应用广泛^[1]。正是由于丙酮酸的重要作用, 在其检测方面已有大量的研究工作, 较常用的是光度法和荧光法^[2,3]。荧光法灵敏度高但设备较贵, 而传统的光度法的检测下限一般只在 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (和胂生成胂, 于 440 nm 或 525 nm 处测胂的吸光率, 信噪比法)并且手续繁琐。随着高效液相色谱技术的发展, 采用各种检测器的

高效液相色谱被用于检测实际样品中的丙酮酸含量^[4,5], 但同样仪器较贵。电化学方法是一种重要的丙酮酸检测方法, 通过丙酮酸在电极上直接发生的电化学反应就可以实现丙酮酸的检测, 其检测下限一般在 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (直流或脉冲极谱法, 信噪比法), 具有较高灵敏度、需要试剂量小、操作方便并且仪器设备价格低的特点^[6,7]。现在很多的研究工作将各种酶与不同类型的传感器联系起来作为丙酮酸及其盐的生物传感器^[8-13], 应用于实际样品及在线检测^[14,15], 线性范围在一般在 $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

收稿日期: 2006-08-02。收修改稿日期: 2006-10-30。

国家自然科学基金(No.20575025)教育部博士点基金(No.20050284030)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: Bisp@nju.edu.cn

第一作者: 姚开安, 女, 30 岁, 博士研究生; 研究方向: 环境分析化学。

近来研究表明,铝与人体的一些疾病密切相关(透析脑病、帕金森症、阿尔海莫氏症、骨软化和贫血)。铝进入人体后能与多种组织器官以及相关的酶相互作用,影响其结构和功能。同时研究还发现,溶液中不同形态的铝物种具有不同的毒作用,而不同形态的铝物种的分布取决于体系的 pH 值、温度、离子浓度、配体等。丙酮酸是人体内多种重要酶的底物,因此研究不同 pH 值下 Al(III)和丙酮酸的相互作用有利于进一步了解环境中铝对人体的影响。

本研究使用电化学方法,在酸性、中性、碱性范围内对丙酮酸的测定条件进行了优化。在最佳条件下使用示差脉冲伏安法对丙酮酸进行测定,同时在不同的 pH 值条件下研究了 Al(III)和丙酮酸的相互作用。

1 实验部分

1.1 试剂

丙酮酸(生化试剂),纯度>98.5%,三(羟甲基)氨基甲烷(Tris),中国医药集团上海化学试剂公司。高纯铝粉(进口分装),纯度 99.99%。 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AlCl_3 储备液:由高纯铝粉溶于适量浓盐酸后定容至 100.00 mL。不同 pH 值及浓度(共轭酸碱的总浓度)的 HAc-NaAc 、 Tris-HCl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液,按分析化学手册配制。支持电解质为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl。所用化学试剂除特别说明外均为分析纯。实验器皿使用前在 1:10(V/V)硝酸中浸泡 24 h 后再用自来水、蒸馏水和二次石英重蒸水依次洗净。实验用水均为二次石英重蒸水。实验均在 N_2 气氛保护、恒温($25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$)条件下进行。

1.2 仪器

三电极系统:悬汞电极为工作电极(江苏电分析仪器厂),铂片电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。分析测定在上海辰华公司的 CHI660B 电分析仪上进行。示差脉冲伏安(DPV)参数为:扫速 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,脉冲幅度 50 mV,脉冲宽度 50 ms。79-1 型磁力加热搅拌器(国华仪器厂)。雷磁 PHS-2F 数字酸度计(上海精密科学仪器有限公司)。501 型超级恒温器(上海实验仪器厂)。

1.3 实验方法

1.3.1 丙酮酸的电化学反应

将 25 mL 试液(缓冲溶液)置于三电极系统,通氮除氧 10 min,并维持氮气氛。在选定的电位区间内记录示差脉冲还原峰电流。丙酮酸每加入一次,电磁搅拌溶液 2 min,静置 1 min 后记录丙酮酸示差脉冲还原峰电流。

1.3.2 丙酮酸与 Al(III)的相互作用

将 25 mL 试液(丙酮酸+缓冲溶液)置于三电极系统,通氮除氧 10 min,并维持氮气氛。记录示差脉冲还原峰电流。每注射一次 AlCl_3 溶液,电磁搅拌 5 min,静置 1 min 后记录示差脉冲还原峰电流。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 值条件下丙酮酸在悬汞电极上的电化学反应

在酸性、中性、碱性范围内用循环伏安法(CV)研究了丙酮酸在悬汞电极表面的电极过程性质,结果表明(图 1)丙酮酸在悬汞电极上的还原反应是不可逆的电化学过程,其还原过程为 $>\text{C}=\text{O} \rightarrow >\text{CHOH}$ 。

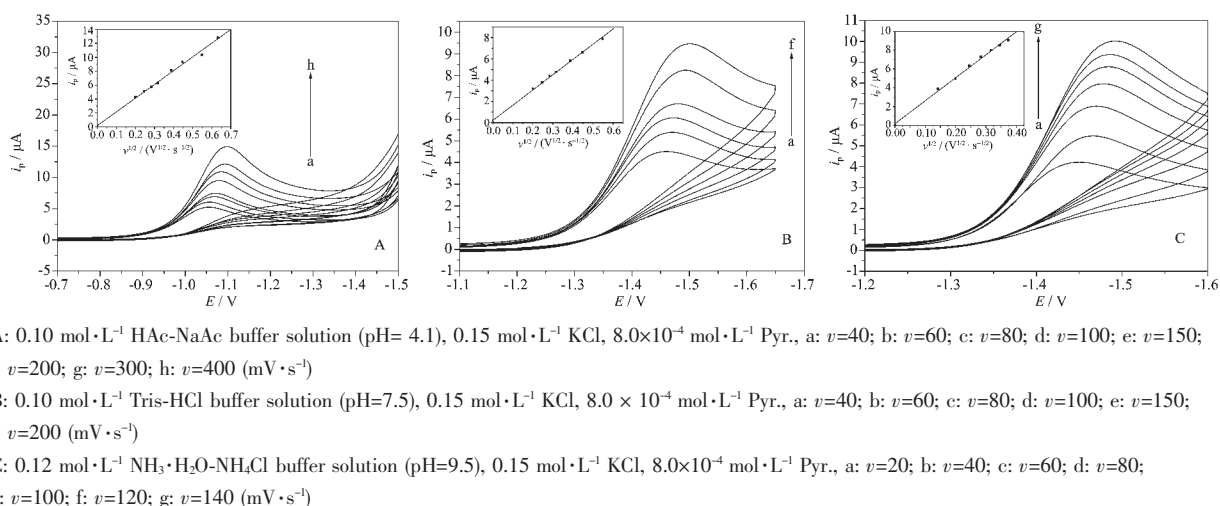


图 1 不同 pH 值条件下丙酮酸峰电流与扫速的关系

Fig.1 CV responses of Pyr at different pH values

同时在酸性、中性、碱性条件下丙酮酸的还原峰电流与扫描速率的平方根成正比,即 $i_p \sim v^{1/2}$ 呈线性关系,说明丙酮酸在悬汞电极表面的电极过程是受扩散控制的^[16,17]。

2.2 不同 pH 值下实验条件的优化及丙酮酸的 DPV 响应

丙酮酸还原峰电流的大小受到很多因素的影响,例如:缓冲溶液的 pH 值、浓度、支持电解质和温

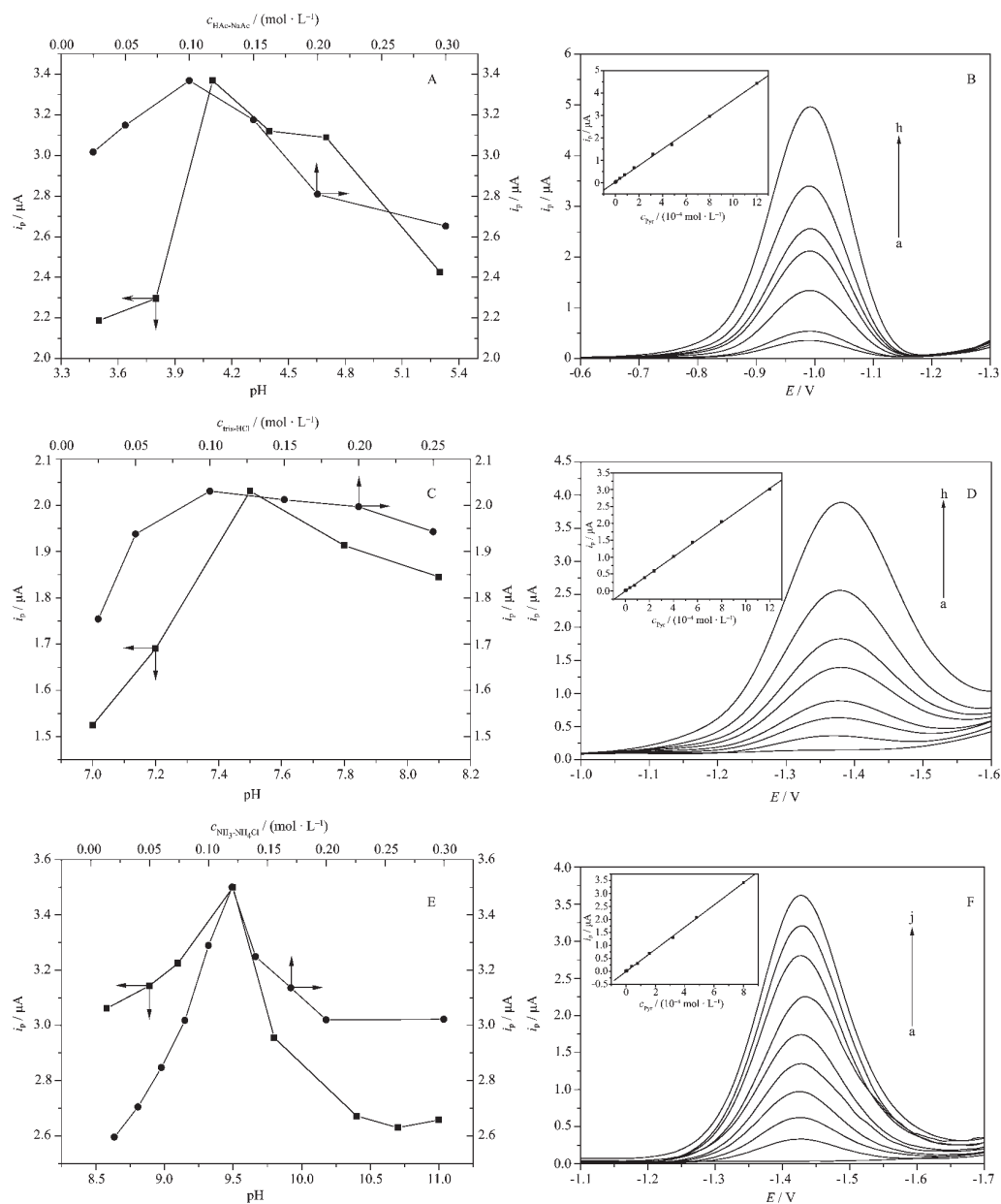


图 2 不同 pH 值范围内丙酮酸的 DPV 响应

- Fig.2 (A) Effects of pH values and concentration of HAc-NaAc on the DPV peak current of Pyr. at acidic condition
 (B) DPV responses of Pyr. a. 0.10 mol·L⁻¹ HAc-NaAc buffer solution (pH=4.1), 0.15 mol·L⁻¹ KCl; b. a+0.8; c. a+1.6; d. a+3.2; e. a+4.8; f. a+6.4; g. a+8.0; h. a+12 (10⁻⁴ mol·L⁻¹ Pyr.)
 (C) Effects of pH values and concentration of Tris-HCl on the DPV peak current of Pyr. at neutral condition
 (D) DPV responses of Pyr.: a. 0.10 mol·L⁻¹ Tris-HCl buffer solution (pH=7.5), 0.15 mol·L⁻¹ KCl; b. a+0.8; c. a+1.6; d. a+2.4; e. a+4.0; f. a+5.6; g. a+8.0; h. a+12 (10⁻⁴ mol·L⁻¹ Pyr.)
 (E) Effects of pH values and concentration of NH₃·H₂O-NH₄Cl on the DPV peak current of Pyr at alkaline condition
 (F) DPV responses of Pyr.: a. 0.12 mol·L⁻¹ NH₃·H₂O-NH₄Cl buffer solution (pH=9.5), 0.15 mol·L⁻¹ KCl; b. a+0.8; c. a+1.6; d. a+2.4; e. a+3.2; f. a+4.0; g. a+4.8; h. a+6.4; i. a+7.2; j. a+8.0 (10⁻⁴ mol·L⁻¹ Pyr.)

度。本工作在固定支持电解质为 $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KCl}$ 的实验条件下,对酸性、中性、碱性范围内缓冲溶液的 pH 值和浓度进行了优化,并在最佳条件下测定了丙酮酸的 DPV 响应峰电流与丙酮酸浓度的关系 (图 2)。

结果表明在最佳条件下,峰电流与丙酮酸浓度(酸性 $4.0\times 10^{-6}\sim 1.2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、中性 $4.0\times 10^{-6}\sim 1.2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、碱性 $4.0\times 10^{-6}\sim 8.0\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 均有良好的线性关系(表 1)。

表 1 不同 pH 值范围内丙酮酸的 DPV 响应
Table 1 DPV responses of Pyr. in different buffer solution

	HAc-NaAc buffer solution	Tris-HCl buffer solution	NH ₃ ·H ₂ O-NH ₄ Cl buffer solution
Optimum condition	0.10 mol·L ⁻¹ , pH=4.1	0.10 mol·L ⁻¹ , pH=7.5	0.12 mol·L ⁻¹ , pH=9.5
Linear regression equation	$i_p(\mu\text{A})=0.030\ 1+0.366c_{\text{Pyr}}$	$i_p(\mu\text{A})=-0.010\ 3+0.254c_{\text{Pyr}}$	$i_p(\mu\text{A})=-0.007\ 25+0.428c_{\text{Pyr}}$
Correlation coefficient (R)	0.999 6	0.999 8	0.999 6
Concentration range of Pyr (mol·L ⁻¹)	$4.0\times 10^{-6}\sim 1.2\times 10^{-3}$	$4.0\times 10^{-6}\sim 1.2\times 10^{-3}$	$4.0\times 10^{-6}\sim 8.0\times 10^{-4}$
Relative standard deviation (n=5, c _{Pyr} = $8.0\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.60%	0.90%	1.70%
Detection limit (3σ, mol·L ⁻¹)	1.5×10^{-6}	2.3×10^{-6}	2.0×10^{-6}
Spike level ($\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.0 1.2 1.5	1.2 1.6 2.0	1.0 1.6 2.0
Found ± SD ($\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, n=5)	0.95 ± 0.06 1.2 ± 0.07 1.5 ± 0.11	1.3 ± 0.09 1.6 ± 0.05 2.0 ± 0.05	0.98 ± 0.02 1.6 ± 0.05 2.0 ± 0.05
Average recovery	95% 100% 100%	108% 100% 100%	98% 100% 100%
Quantitative Limit / (mol·L ⁻¹)	1.0×10^{-5}	1.2×10^{-5}	1.0×10^{-5}

2.3 不同 pH 值下丙酮酸与 Al(III)的相互作用

加入铝离子前后丙酮酸峰电位基本不变,还原峰电流变化的程度与缓冲溶液的 pH 值和浓度有关。实验结果显示 pH=4.1, $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc-NaAc 溶液, $4.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Al(III)}$ 溶液; pH=7.5, $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Tris-HCl 溶液, $4.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Al(III)}$ 溶液; pH=9.5, $0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O-NH}_4\text{Cl}$ 溶液, $4.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Al(III)}$ 溶液时,丙酮酸的示差脉冲还原峰电流变化最大,也即加入铝离子前后比较,峰电流差最大。酸性和碱性条件下峰电流略有下降,而中性条件下峰电流则稍微上升。峰电流变化都不大说明酸性、中性、碱性范围内丙酮酸与 Al(III)之间的作用均为弱作用,其中弱作用强度酸性>碱性>中性(图 3)。

结果表明:有铝和无铝时,丙酮酸的 DPV 峰电位随底液 pH 值的变化情况基本一致,酸性(pH=3.5~5.3): $E_p(\text{V})=-0.693-0.077\text{ pH}$ ($R=0.969\ 2$); $E_p(\text{V})=-0.703-0.077\text{ pH}$ ($c_{\text{Al(III)}}=4.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $R=0.979\ 1$)
中性(pH=7.0~8.1): $E_p(\text{V})=-1.22-0.026\text{ pH}$ ($R=$

$0.985\ 3$); $E_p(\text{V})=-1.22-0.026\text{ pH}$ ($c_{\text{Al(III)}}=4.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $R=0.985\ 3$)
碱性(pH=8.6~11.0): $E_p(\text{V})=-1.040-0.042\text{ pH}$ ($R=$

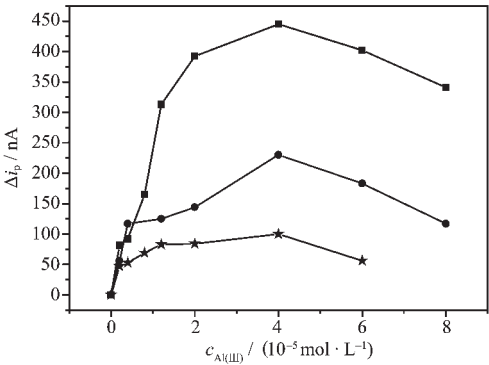


图 3 pH 值对 Δi_p 的影响
Fig.3 Effects of pH values on Δi_p : buffer solution, $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KCl}$, $8.0\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Pyr}$.
(-■-) in pH=4.1, $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HAc-NaAc}$ buffer solution($\Delta i_p=i_{p,\text{Pyr}}-i_{p,\text{AlAld}}$); (-★-) in pH=7.5, $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Tris-HCl}$ buffer solution($\Delta i_p=i_{p,\text{AlAld}}-i_{p,\text{Pyr}}$); (-●-)in pH=9.5, $0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O-NH}_4\text{Cl}$ buffer solution($\Delta i_p=i_{p,\text{Pyr}}-i_{p,\text{AlAld}}$)

0.984 7); $E_p(V) = -1.036 - 0.042 \text{ pH}$ ($c_{\text{Al(III)}} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $R = 0.981 2$)

在不同 pH 值范围内, 有铝和无铝时线性方程的斜率基本不变, 说明电极过程是相同的, 都是丙酮酸的电化学行为。

铝离子与配体的相互作用可以通过四种方式^[18]: (1) 形成水桥氢键、(2) 正负电荷相互吸引、(3) 与配体形成一个配位键、(4) 形成螯合键。其中(3)、(4)两种属于强配位形式, 而(1)(2)两种属于弱配位形式。由实验结果可以看到, 在不同 pH 值范围内 Al(III)和丙酮酸的相互作用均为弱作用, 所以认为 Al(III)和丙酮酸的相互作用应以(1)(2)两种方式为主。其中弱作用强度: 酸性 > 碱性 > 中性。这可能是由于在不同 pH 值范围内 Al(III)的存在形态不同。从本实验条件来看在酸性条件下溶液中占主导地位的应是各种单核铝的阳离子, 而碱性条件下则是 Al(OH)_4^- 形态。单核铝的阳离子与丙酮酸相互作用时, 阳离子与 COO^- 相互吸引, 结合相对紧密, 更易形成水桥氢键, 所以酸性条件下 Al(III)和丙酮酸的相互作用大于碱性。中性条件下 Al(III)主要以溶胶凝胶聚合物或无定形沉淀 Al(OH)_3 存在, 由于团聚所以其和配体的作用只能限于表面部分, 故两者的作用强度是最弱的。这种不同形态 Al(III)和配体有不同作用强度是普遍存在的^[19]。

3 结 论

在酸性、中性、碱性范围内对丙酮酸的测定条件进行了优化, 在最佳条件下使用示差脉冲伏安法对丙酮酸进行的测定表明峰电流和浓度均有很好的线性关系。在不同的 pH 值条件下研究了铝和丙酮酸的相互作用。结果表明, 在不同 pH 值范围内铝和丙酮酸的相互作用均为弱作用。其中弱作用强度酸性 > 碱性 > 中性。这可能是由于溶液的 pH 值影响了铝的存在形态, 使其和丙酮酸产生了不同程度的相互作用。弱相互作用普遍存在于生物体中: 多分子体系通过它结合而成, 金属离子与生物分子相互作用参与的生命过程。因而弱相互作用在生物大分子体系和生命过程中起到重要作用。但现在对弱相互作用的认识和分析都十分有限, 电化学方法是一种研

究弱相互作用简便而灵敏的方法^[20]。

参考文献:

- [1] Li Y, Chen J, Lun S Y. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2001**, **57**(4):451~459
- [2] Anthon G E, Barrett D M. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **2003**, **83**(12):1210~1213
- [3] JIANG Shu-Yan (蒋淑艳), QU Fu-Ning (曲复宁). *Fenxi Huaxue (Chinese Journal of Analytical Chemistry)*, **1997**, **25**(9):1064~1067
- [4] Yoo K S, Pike L M. *Scientia Horticulturae*, **2001**, **89**(4):249~256
- [5] Pailla K, Blonde-Cynober F, Aussel C. *Clinical Chemistry*, **2000**, **46**(6):848~853
- [6] Martin C, Huser H, Servat K, et al. *Electrochimica Acta*, **2005**, **50**(12):2431~2435
- [7] Siddiqui I, Pitre K S. *Reviews in Analytical Chemistry*, **2001**, **20**(1):63~73
- [8] Mizutani F, Yabuki S, Sato Y, et al. *Electrochimica Acta*, **2000**, **45**(18):2945~2952
- [9] Situmorang M, Gooding J J, Hibbert D B. *Electroanalysis*, **2002**, **14**(1):17~21
- [10] Revzin A F, Sirkar K, Simonian A. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2002, **81**(2~3):359~368
- [11] Maines A, Prodromidis M I, Tzouwarra-Karayanni S M. *Electroanalysis*, **2000**, **12**(14):1118~1123
- [12] Arai G, Noma T, Habu H, et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1999**, **464**(2):143~148
- [13] Ghica M E, Brett C M A. *Electroanalysis*, **2006**, **18**(8):748~756
- [14] Yao T, Yano T. *Talanta*, **2004**, **63**(3):771~775
- [15] Yao T, Yano T, Nishino H. *Analytica Chimica Acta*, **2004**, **510**(1):53~59
- [16] HU Jing-Bo (胡劲波), HUANG Qing-Quan (黄清泉). *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, **2001**, **46**(8):659~662
- [17] DI Jun-Wei (狄俊伟), JIN Min (金 民). *Fenxi Shiyanshi (Chinese Journal of Analysis Laboratory)*, **1995**, **14**(4):33~36
- [18] Sposito G. *The Environmental Chemistry of Aluminum*. Boca Raton, Florida: CRC Press, **1989**. 132
- [19] Shen Y H, Dempsey B A. *Environment International*, **1998**, **24**(8):899~910
- [20] LIANG Wen-Ping (梁文平), ZHUANG Qian-Kun (庄乾坤). *Perspective of Analytical Chemistry (分析化学的明天)*. Beijing: Science Press, **2003**. 295~302