

1997-05-28

Electrochemical Behavior of Superoxide dismutase on Gold Minigrid with Thin Layer Cell

Xiaqin Wu

Qian Liu

Bin Xu

Xiaoyun Men

Zongrang Zhang

Recommended Citation

Xiaqin Wu, Qian Liu, Bin Xu, Xiaoyun Men, Zongrang Zhang. Electrochemical Behavior of Superoxide dismutase on Gold Minigrid with Thin Layer Cell[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997 , 3(2): Article 5.

DOI: 10.61558/2993-074X.3108

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss2/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

SOD 在薄层电池金微网栅电极上的电化学反应

吴霞琴* 刘倩 许兵 孟晓云 章宗穰

(上海师范大学化学系电化学研究室 上海 200234)

超氧化物歧化酶(Superoxide dismutase, 简称 SOD)能专一消除生物氧化产物超氧阴离子(O_2^-),因而在抵御疾病,预防衰老等方面起着重要的作用.国内外生化界和医学界于十几年前就对此进行了广泛和深入的研究,并已取得了可喜成绩^[1].然而,相关的基础研究工作仍有待深化,电化学方面的研究工作报导则尚不多见.由于所用研究方法及电极材料等的实验条件不同,得到的结果也不尽相同.如韩吉林等在汞电极上的初步研究结果表明,在比较负的电位处观察到两对氧化还原电流峰,而在玻碳,石墨和白金电极上均未得到电流响应^[2].Iyer 和 Schmidz 在金电极上观察到了 SOD 不可逆的氧化电流峰,但未见还原电流峰^[3].Borsari 和 Azab 借鉴了细胞色素 C 的研究工作经验,在几种电子传递促进剂的存在下,得出 SOD 在金电极上的反应为一准可逆电极过程^[4].本文作者则应用循环伏安法探索了 SOD 在薄层电池金微网栅电极上的电化学反应.

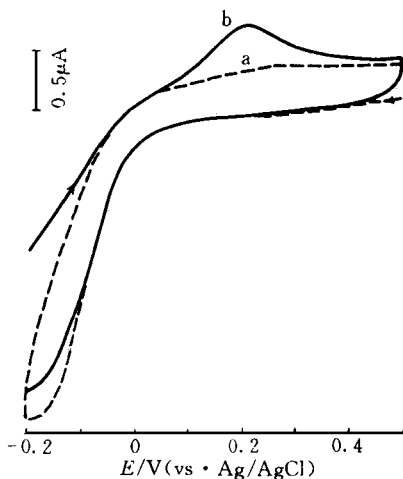


图1 SOD 在金丝电极上的 CV 曲线

研究溶液: $0.26 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SOD, $\text{pH} = 3.8$ 磷酸缓冲液
扫描速度: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a) 从 0.5 V 起扫; b) 在 -0.20 V 停留 10 min 后起扫

Fig. 1 Cyclic voltammograms of SOD at Au wire electrode

1 实验部分

电化学测量在 M 276 电化学测试系统(EG & G PARC)上进行,循环伏安曲线用 M RE0089 X-Y 记录仪(EG & G PARC)记录

研究电极分别为金丝电极($\Phi 1 \times 1 \text{ mm}$)和薄层电池的金微网栅电极(750 line per inch, $\text{lp}i$),薄层电池的液层厚度为 0.2 mm .研究电极使用前均经超声清洗及电化学处理.参比电极是 Ag/AgCl 电极,白金丝和白金片作对电极.以下所报导的电位均相对于 Ag/AgCl 的电极电位

牛红细胞铜, 锌-超氧化物歧化酶(华东理工大学)的比活力为 $6\ 000\ \mu/\text{mg}$ 其它试剂均为分析纯 各测试溶液皆用二次蒸馏水配制

2 结果与讨论

2.1 SOD 在金丝电极上的循环伏安曲线(CV 曲线)

作者首先在金丝电极上研究了 SOD 的电化学行为 以 $0.5\ \text{V}$ 为起始电位进行负向扫描时, CV 曲线上未见有电流响应(见图 1a). 但当于 $-0.2\ \text{V}$ 电位处稍作停留, 即阴极极化 $10\ \text{min}$ 后, 再作正向电位扫描, 则在 $0.22\ \text{V}$ 处可以观察到一明显的氧化峰电位, 然未见出现还原峰(见图 1b). 此与文献[3]报导的结果一致, 亦表明 SOD 在电极上的还原反应是一更为缓慢的过程 当在还原电位下延长阴极极化时间至 $20\ \text{min}$ 后, 则于氧化峰电流大幅度增加的同时, 在 $0.1\ \text{V}$ 处又出现了电流值较小的还原电流峰(见图 2b). 这一现象表明延长还原电位下的停留时间, 可使 SOD 在电极上的氧化组分增多, 同时也促进 SOD 还原过程的加速进行.

2.2 SOD 在薄层电池金微网栅电极上的伏安行为

作者用 $750\ \mu\text{i}$ 薄层电池的金微网栅电极作研究电极, 测试了 SOD 的电化学行为 由于该研究电极既具有微电极的特性, 又有薄层电池的特性, 因此所得结果与金丝电极大相径庭 在金丝电极上, 即使在还原电位下停留较长时间后, 也只能得到不对称的循环伏安图(见图 2b). 而在金微网栅电极上, 无需在负电位下作停留, 就能得到峰电流对称的循环伏安图(如图 3 所

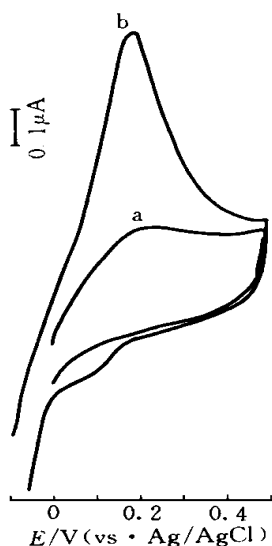


图 2 不同阴极极化时间对 SOD 伏安扫描的影响(实验条件同图 1).

阴极极化时间: a) $10\ \text{min}$, b) $20\ \text{min}$

Fig 2 Effect of different rest time (at $-0.1\ \text{V}$) on the cyclic voltammograms of SOD.

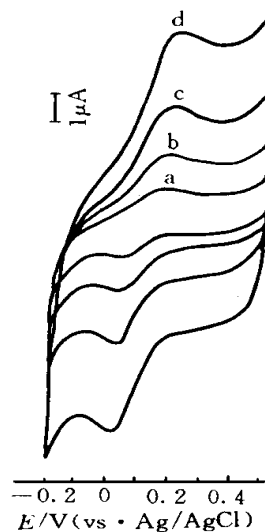


图 3 SOD 在薄层电池金微网栅电极上的 CV 曲线(研究溶液同图 1).

扫描速度 $/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$: a) 2; b) 5; c) 10; d) 20

Fig 3 Cyclic voltammograms of SOD on gold microgrid with thin-layer cell

示)。

此外,与上述金丝电极上的情况不同,无论是作正向扫描还是作负向扫描,CV 曲线的形状不变。从图 3 中可以清楚地看到,对称的氧化还原电流峰的峰电流之比接近 1;氧化还原峰电位之差 ΔE_p 约 100 mV 左右。计算所得式量电位 E^0 为 0.11 V。以峰电流对扫描速度的平方根 $v^{1/2}$ 作图,呈很好的直线关系。据此,可以推断 SOD 在薄层电池的金微网栅电极上的电子迁移反应是一准可逆过程。这是由于金微网栅电极具有微电极的时间常数小,响应快的性质,薄层电池的构型又有使电极反应在瞬间完成。这样,就使原来 SOD 在电极上进行较慢的还原过程得以加速进行,从而有可能测得近乎可逆的循环伏安曲线。经对不同扫描速度下的 SOD 在金微网栅电极上的循环伏安曲线测量后,按文献[5]提供的方法进行估算,得到的扩散系数 D 为 $2.79 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,速度常数 k^0 为 $4.09 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

Electrochemical Behavior of Superoxide dismutase on Gold Minigrad with Thin-Layer Cell

Wu Xiaojin* Liu Qian Xu Bin Men Xiaoyun Zhang Zongrang
(Elec. Division Dept. of Chem., Shanghai Teacher's Univ., Shanghai 200234)

Abstract The electrochemical behavior of superoxide dismutase (Cu, Zn-SOD) was investigated on gold wire electrode and gold minigrad with thin-layer cell by cyclic voltammetry. A quasi-reversible redox wave of SOD has obtained on gold minigrad thin-layer electrode, but only oxidation peak has observed on gold wire electrode. The electrochemical reaction parameters, such as the formal potential E^0 , diffusion coefficient D and standard rate constant k^0 were estimated.

Key words Superoxide dismutase, Gold minigrad, Cyclic voltammetry, Electrochemical reaction parameters

References

- 1 袁勤生 SOD 的研究进展 中国药理学杂志, 1995, 24(7): 387
- 2 韩吉林, 陈洪渊, 钱雯, 金生浩 天然铜锌超氧化物歧化酶的电化学行为研究 高等学校化学学报, 1994, 15(12): 1778~1780
- 3 Rajniyer, William E. Schmidt Observations on the direct electrochemistry of bovine Copper-Zinc superoxide dismutase *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 1992, 27: 393~404
- 4 M Borsari, H A Azab Voltammetric behaviour of bovine erythrocyte superoxide dismutase *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 1992, 27: 229~233
- 5 R S Nicholson Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics *Anal. Chem.*, 1965, 37(11): 1351