

学校编码: 10384

学号: 200425133

分类号_____密级_____

UDC _____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

镍电极催化氧化四环素类抗生素的研究
及在电化学检测中的应用

Study on Electrocatalytic Oxidation of Tetracyclines on nickel
electrode and its Application in Electrochemical Detection

潘 丹 梅

指导教师姓名: 胡 荣 宗 教授

专 业 名 称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2007 年 7 月

论文答辩时间: 2007 年 7 月

学位授予日期: 2007 年月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 7 月

**Study on Electrocatalytic Oxidation of Tetracyclines on
nickel electrode and its Application in Electrochemical
Detection**



**A Dissertation Submitted for the Degree of
Master of Science**

by

Danmei Pan

Supervisor: Professor Rongzong Hu

Department of Chemistry , Xiamen University

July 2007

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师的指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标出。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质和电子版，有权将学位论文用于非盈利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（），在 年解密后适用于本授权书。
- 2、不保密（）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论	1
1.1 一些电极对多羟基化合物的电催化氧化	1
1.1.1 金电极和铂电极.....	1
1.1.2 铜电极和镍电极.....	1
1.1.3 化学修饰电极.....	2
1.1.4 其他电极.....	3
1.2 安培检测器的结构与检测模式	3
1.2.1 安培检测池的结构.....	4
1.2.2 安培检测器的检测技术.....	7
1.3 四环素类抗生素及其检测方法	9
1.3.1 四环素类抗生素的结构与性质.....	9
1.3.2 药理学与毒理学特性.....	10
1.3.3 四环素类抗生素的检测方法.....	11
1.4 论文技术路线与创新意义	14
第二章 四环素在多种电极上电化学行为的研究.....	16
2.1 引 言	16
2.2 实验部分	17
2.2.1 实验仪器与试剂.....	17
2.2.2 实验方法.....	17
2.3 结果与讨论	18
2.3.1 四环素在不同电极上的电化学行为.....	18
2.3.2 各种电极对四环素的氧化行为的比较.....	25

2.3.3 电流-时间法检测四环素类抗生素	26
2.4 小结.....	26
第三章 镍电极安培流通池的研制及其在流动体系中的应用.....	28
3.1 镍电极安培流通池的研制及在流动注射分析中的应用	28
3.1.1 实验部分.....	28
3.1.2 实验结果与讨论.....	30
3.1.3 小结.....	36
3.2 高效液相色谱-镍电极安培流通池检测饲料中四环素类抗生素.....	37
3.2.1 实验部分.....	38
3.2.2 实验结果与讨论.....	39
3.2.3 小结.....	44
第四章 镍电极对多羟基化合物电催化氧化的探索研究.....	45
4.1 引 言	45
4.2 实验部分	45
4.2.1 实验仪器与试剂.....	45
4.2.2 实验方法.....	46
4.3 结果与讨论	46
4.3.1 化学镀镍电极和纯镍电极对四环素类抗生素响应.....	46
4.3.2 镍电极对某些多羟基化合物催化氧化性能的研究.....	48
4.4 小结.....	53
论文总结.....	54
参考文献.....	56
在学期间发表和交流的论文	65
致 谢.....	66

Contents

Abstract(in Chinese)	I
Abstract	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Catalytic oxidation of polyhydroxy compounds on some electrodes	1
1.1.1 Gold electrode and platinum electrode	1
1.1.2 Copper electrode and nickel electrode	1
1.1.3 Chemical modified electrode	2
1.1.4 Other electrodes	3
1.2 The structure and detection models of amperometric detector	3
1.2.1 The structure of amperometric detector	4
1.2.2 The detection models of the amperometric detector	7
1.3 Tetracyclines and the detection methods	9
1.3.1 The structure and characters of tetracyclines	9
1.3.2 Pharmacological and toxicological characters.....	10
1.3.3 The detection methods of tetracyclines.....	11
1.4 The technical scheme and innovation of this dissertation	14
Chapter 2 Studies on the electrochemical behavior of tetracycline on some electrodes	16
2.1 Introduction	16
2.2 Experimentation	17
2.2.1 Instruments and reagents.....	17
2.2.2 Procedures	17
2.3 Results and discussion	18
2.3.1 Electrochemical behavior of tetracycline on some electrodes.....	18
2.3.2 Comparison of the oxidation behacviors on some electrodes.....	25
2.3.3 Current-time response to tetracyclines.....	26
2.4 Conclusions	26

Chapter 3 Design of amperometric detection cell with nickel electrode and its application in flowing system.....	28
3.1 Design of amperometric detection cell with nickel electrode and its application in flow injection analysis	28
3.1.1 Experimentation.....	28
3.1.2 Results and discussion	30
3.1.3 Conclusions.....	36
3.2 Determination of tetracyclines in feeds by high performance liquid chromatography based on the amperometric detector.....	37
3.2.1 Experimentation.....	38
3.2.2 Results and discussion	39
3.2.3 Conclusions.....	44
Chapter 4 Study on the electrocatalytic oxidation of polyhydroxy compounds on nickel electrodes	45
4.1 Introduction.....	45
4.2 Experimentation.....	45
4.2.1 Instruments and reagents.....	45
4.2.2 Procedures.....	46
4.3 Results and discussion	46
4.3.1 Responses of tetracyclines on nickel electrodes	46
4.3.2 Electrocatalytic activities of some polyhydroxy compounds on nickel electrodes	48
4.4 Conclusions.....	53
Conclusions.....	54
References.....	56
Articles published and communicated.....	65
Acknowledgment.....	66

摘 要

镍对许多有机物有较高的电催化氧化活性，这些有机物包括醇类、酚类、醛类、胺类、腈类、希夫碱、类固醇、多羟基类和杂环化合物等。因此，镍电极对有机物的电化学催化氧化是一个研究热点。尽管人们对镍电催化氧化机理的探讨已经有不少报道，但多数是对伯醇催化氧化的研究，而对多羟基化合物(例如，四环素类和氨基糖苷类抗生素)的研究应用相对较少。在分析检测方面主要集中于镍修饰电极的报道，且大多仅限于流动注射分析中，还未见将纯镍电极用于色谱-安培检测的报道。

四环素类抗生素现在虽然很少用于人类，但其作为饲料添加剂仍然在大量使用。这类抗生素容易残留在食品中，危害人体健康，所以对四环素类抗生素的分析研究是一项很重要的工作。在众多分析方法中，高效液相色谱法的专属性强、灵敏度高，是四环素类药物检测的主要方法。

本论文根据镍对多羟基化合物的电催化氧化原理，在研究了纯镍电极对四环素的电催化氧化行为的基础上，研制了薄层式安培流通池，应用于高效液相色谱-安培检测法中，实现了对饲料样品中四环素类抗生素的分析测定，为高效液相色谱分析四环素类抗生素提供了新的检测方法。此外，为进一步寻找新型的镍电极材料及拓展镍电极在多羟基化合物电化学检测中的应用，论文还探索了化学镀镍和纯镍电极对醇类、糖类、链霉素族抗生素等其他多羟基化合物的电催化氧化响应。本论文内容分为以下四章：

第一章 简要介绍了一些电极对多羟基化合物的电催化氧化情况、目前常用安培检测器的结构与检测模式以及四环素类抗生素的分析检测方法。最后阐述了本论文研究的技术路线和创新意义。

第二章 研究了四环素在金、玻碳、汞膜、纯镍以及镍修饰电极上的电化学反应。选用催化氧化性能良好、响应稳定的纯镍为工作电极，进一步考察其对土霉素和强力霉素的电化学反应情况。

第三章 在研究纯镍电极对四环素类抗生素电催化氧化的基础上,将纯镍作为工作电极,研制了安培流通池,将其应用于流动体系分析检测中,本章内容分为两个节:

第一节 考察了流通池中电极的排布方式,以及所用垫片的厚度对响应信号的影响,确立较优的流通池结构。通过优化检测电位、载液浓度和流速等检测条件,建立流动体系安培检测 3 种四环素类抗生素(TCs)的方法。3 种 TCs 的线性范围为 0.1~100 mg/L,检出限在 35~45 $\mu\text{g/L}$ 之间,该方法成功地用于四环素类药物的分析。

第二节 将研制的镍电极安培流通池作为高效液相色谱的检测器,考察了流动相的组成、流动相的 pH 值以及柱温对 4 种 TCs 分离的影响,并通过柱后混合装置调节检测体系的 pH 值,建立色谱分离-电化学检测的分析方法。该方法对 4 种 TCs 的线性范围为 0.5~90 mg/L,检出限在 50~390 $\mu\text{g/L}$ 之间,并用于饲料中四环素类抗生素的测定。

第四章 为了寻找新型的镍电极材料,本章采用比表面积大,催化氧化活性优良的化学镀镍电极为研究对象,研究其对四环素类抗生素的电催化氧化响应。另外,本章还探讨了镍电极对醇类、糖类及氨基糖苷类抗生素等多羟基化合物的电催化氧化性能及相应的规律,为扩展镍电极对其他多羟基化合物的电化学分析打下基础。

关键词: 镍电极; 电催化氧化; 安培流通池; 四环素; 高效液相色谱; 饲料

Abstract

Nickel has preferable catalytic activity towards many organic compounds, including: alcohols, amines, polyhydroxy compounds and so on. The electrocatalytic oxidation of some organic compounds on nickel electrode is a focus topic. Many studies on the mechanism of nickel electrode based on primary alcohols are reported, but there are few researches in electrocatalytic mechanism of polyhydroxy compounds. Most of the present reports focused on the nickel modified electrodes used in flow injection analysis, there is no report about pure nickel electrode applied in liquid chromatographic-electrochemical detection.

Although tetracyclines (TCs) are rarely applied in the treatment for human being, they are widely used as feed additives. As a result, the residues of these antibiotics in food will disserve human health. It is important work to analyze tetracyclines. High performance liquid chromatography (HPLC) is a main method to detect TCs in numerous analytical technologies, owing to its powerful specialization and high sensitivity.

In this dissertation, a flow-through amperometric detection cell with nickel as the working electrode was designed based on the electrocatalytic oxidation of tetracycline on the nickel electrode. A new method to determine tetracycline was established which applied the nickel amperometric cell as the detector of HPLC. And it provides a new route for the detection of tetracyclines in HPLC. Meanwhile, electroless nickel plating electrode based on titanium substrate was prepared to compare with nickel electrode, they were also studied in electrocatalytic oxidation of alcohols, carbohydrates and streptomycins. There are four parts in this dissertation:

Chapter 1, the electrocatalytic oxidation mechanism of polyhydroxy compounds on some electrodes, the structure and detection models of the amperometric detector and the analytical methods of tetracyclines were introduced. Finally, the technical scheme and innovation of this dissertation were introduced.

Chapter 2, the electrochemical responses of tetracycline on gold, glassy carbon mercury, nickel and some nickel modified electrodes were studied. The nickel

electrode presented steady response and favorable catalytic activity, and then it was used to detect oxytetracycline and doxycycline.

Chapter 3, a flow-through amperometric detection cell with nickel as the working electrode was designed, based on the study of electrocatalytic oxidation of tetracyclines, and it was applied in flowing system. This chapter was divided into two sections:

Section 1, the collocation of the electrodes and the thickness of the gasket were optimized, and then the structure of the cell was fixed. Detection potential, consistency and flow rate of the carrying solution were discussed, and then a flow injection analysis of three tetracyclines was investigated. Standard calibration graphs were linear for 0.1-100 mg/L, and the detection limits (S/N=3) were 35-45 $\mu\text{g/L}$, and it was applied to detect the drug formulation.

Section 2, the nickel amperometric detection cell was used as the detector of HPLC, and the separation and detection condition were optimized. With the optimal conditions, four tetracyclines were well separated; the current response was linear with the concentration of them. The linear range was 0.5-90 mg/L with a detection limit of 50-390 $\mu\text{g/L}$. The method was applied to assess the contents of tetracyclines in feeds additive.

Chapter 4, in order to search a new material for the working electrode, the electrocatalytic oxidation of tetracyclines on the electroless nickel deposition electrode was studied. The new electrode had specific surface area which led to superior catalytic activity to tetracyclines. Then the electrocatalytic oxidation of alcohols, carbohydrates and streptomycins on nickel electrodes was studied, in order to extend the application in analyzing polyhydroxy compounds.

Keywords: Nickel electrode; Electrocatalytic oxidation; Amperometric flow-through cell; Tetracyclines; High performance liquid chromatography; Feeds

第一章 绪论

1.1 一些电极对多羟基化合物的电催化氧化

多羟基化合物指的是化学结构上含有丰富活性羟基的一类有机物，例如，乙二醇、丙三醇是多羟基小分子；糖类化合物属于多羟基醛、多羟基酮；皂草苷类、黄酮苷类、生物碱类、甾醇类化合物等属于天然多羟基化合物。四环素类抗生素的结构中含有多个活性羟基，也属于多羟基化合物。

一些过渡金属 (Au, Pt, Ni, Cu, Ru, Co等)对多羟基化合物具有良好的电催化氧化活性。在强碱性的溶液中，这些金属电极表面会形成金属氧化物或氢氧化物，对多羟基化合物具有一定的电催化氧化能力。

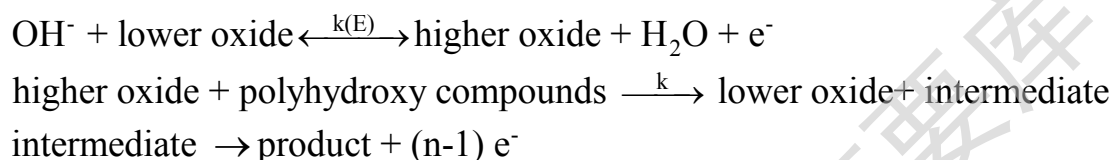
1.1.1 金电极和铂电极

金电极和铂电极是在流动体系安培检测中广泛应用的金属电极，最初由Johnson等人^[1]在糖类检测中发展起来，并不断应用到胺类、氨基酸、硫化物以及其他多种物质的分析，它们对羰基和羟基具有催化氧化的能力。与铂电极相比，金电极具有更宽的电位适用范围，应用范围更为广泛。在电极反应过程中，待测物首先吸附到电极表面，在较低的电位下，金电极表面形成的AuOH可以催化氧化糖类等多羟基物质，但氧化产物在电极表面的不断聚积会使电极钝化、响应灵敏度迅速下降。因此，为了保证电极响应的稳定性和重现性，必须使用脉冲安培法来清除电极表面的沉积物。

1.1.2 铜电极和镍电极

铜电极和镍电极对多羟基化合物具有良好的催化氧化活性。在碱性溶液中铜电极和镍电极表面会形成一层钝化膜，这层钝化膜具有催化氧化能力。铜电极的响应情况比较复杂，循环伏安过程中可以形成Cu(0)/Cu(I)，Cu(I)/Cu(II)的氧化还原对，氧化峰在-0.4 V Cu(I)，0.0 V Cu(II)，而还原峰在-0.5 V Cu(I)和-0.8 V Cu(0)。Cu(II)具有很强的螯合能力^[2, 3]，多羟基化合物容易与其形成配合物，使电极表面的钝化层溶解，氧化峰电流增加。因此，在直流安培检测条件下，铜电极可以用于检测醇类、糖类及相关化合物，响应灵敏度可以达到pmol/L。

镍电极对多羟基化合物也具有良好的催化氧化活性,人们对其催化氧化响应机理的研究主要是在伯醇电催化氧化的基础上发展起来的。在碱性溶液中,电极表面的Ni(0)首先被氧化成Ni(OH)₂, Ni(OH)₂进一步氧化成复杂的高价态氢氧化镍NiOOH或NiO(OH),而Ni(II)/Ni(III)的氧化还原对可以形成一对可逆性良好的氧化还原峰。NiOOH对多羟基化合物具有电催化氧化作用。镍电极氧化物对多羟基化合物的催化氧化过程^[4]如下所示:



目前,已经有将镍电极用于分析醇类^[5],糖类^[6-8]等物质的报道,这些报道中镍电极都呈现出良好的稳定性和重现性。

1.1.3 化学修饰电极

最近几年,化学修饰电极发展很快,它们可以用于制作电化学传感器。在玻碳电极上修饰金属Cu^[9, 10]、Ni^[11-13]和Co^[14]制成的化学修饰电极(CMEs)对多羟基类化合物具有良好催化活性。这些化学修饰电极已经成功地用于直流安培检测糖类^[15]、氨基酸^[16]和脂肪醇类^[17]化合物,它们都有良好的响应和较低的检出限。由于不需要用脉冲安培检测,这些电极的稳定性得到了较大的提高。

Esteban等人^[18]报道了将金属颗粒分散在有机薄膜中可以提高对多羟基化合物电化学催化活性。Xinhuang Kang等人^[19]报道了将金属铜颗粒电化学沉积到Nafion膜上,制成了Cu-Nafion修饰电极用于电催化氧化葡萄糖。Eramo等人^[20]在GC电极上修饰聚萘胺/Cu用于催化氧化多种糖类的研究。Reza Ojani等人也报道了将镍修饰在聚萘胺中制成碳糊修饰电极用于糖类化合物的催化氧化^[21],萘胺在电聚合过程中可以包埋特定的分子或离子,制成的聚合物具有良好的导电性,同时铜和镍对多羟基化合物具有良好的电催化氧化性能,因此制成的修饰电极性能稳定,灵敏度高。与传统的玻碳电极相比,这些化学修饰电极对糖类的氧化响应更为灵敏。

化学修饰电极可以改善电极响应的稳定性,提高选择性。将过渡金属颗粒电沉积到电极表面,可以提高电极的催化活性,而且不同的金属微粒之间可以形成协同效应,促进催化氧化反应的进行。另外,将金属颗粒电沉积或注入到无机或

有机薄层中,金属颗粒将三维立体地分散到聚合物中,可以形成具有较高活性的电极表面,有利于电催化氧化的进行。若使用特殊的粘合剂将金属颗粒掺杂到碳糊电极中,可以有效降低残余电流,提高电极的稳定性。

1.1.4 其他电极

其他的一些金属电极,例如银^[22、23]和钴电极^[24]在碱性溶液中电极表面也会形成高化合价的氧化物,对多羟基化合物也有催化氧化能力,但它们的催化能力相对较弱,只对某些物质有良好的响应。

目前,已经有将 Pt-Pd, Au-Cu, Ni-Ti, Ni-Cr 电极用于检测一些多羟基化合物的报道。这些合金或复合电极中的两种金属在催化氧化过程中形成一定的协同效应,提高了电极的催化氧化活性和响应的稳定性。Abbadì 等人^[25]的研究表明,铂电极的催化能力比较弱,掺杂铋制成 Pt-Bi 电极后可以大大提高 Pt 的催化活性。Innocenzo^[26]等人报道了将 Ni(OH)₂ 沉积到金电极表面制成 Au-Ni 复合电极,用于醛醇和糖类化合物的检测,这种 Au-Ni 复合电极拓宽了电极使用的电位范围,既可用于直流安培也可用于脉冲安培检测,该电极灵敏度高,稳定性良好,线性范围宽,并应用于茶叶中糖类化合物的检测。

1.2 安培检测器的结构与检测模式

电化学检测器(electrochemical detector, ECD)是根据电化学原理和物质的电化性质进行检测的。电化学检测器能够高灵敏地检出具有电活性的物质,实现了对不具有紫外-可见或荧光生色团的物质的检测,在高效液相色谱(HPLC)、毛细管电泳(CE)和流动注射分析(FIA)中发挥着不可替代的作用。

电化学检测器主要有安培、极谱、库仑和电导检测器四种。其中,安培检测器的应用最为广泛。它是一种测量电活性分子在工作电极表面发生氧化或还原反应而产生电流变化的检测器,由恒电位器和三电极系统组成。安培检测器因灵敏度高而得到快速发展,分析对象不断扩展,主要用于分析氨基酸^[27-30]、糖类^[31、32]、神经递质(如儿茶酚胺类^[33-36]、吲哚类^[37、38])、硝基化合物、酚类、醌类以及某些环境污染物^[39]。另外,无机阴离子和重金属离子等也是安培检测器分析检测的重要对象。目前,安培检测器在环境检测、活体代谢的分析、食品安全和临床医学等领域具有广阔的应用前景。

1.2.1 安培检测池的结构

安培检测器的电解池(简称安培检测池或安培池)有许多不同的几何结构和流动模式。对安培池的一般要求是:死体积小、传质速率快、信噪比高、响应灵敏,此外还要求检测池寿命长,工作电极和参比电极的响应重复性好。从流体动力学角度区分,常用的安培池结构主要有三种:薄层式(thin layer)、管式(tubular)和喷壁式(wall jet),它们的极限电流方程式和流动模式列于表1-1。

表1-1 三种不同流体动力学类型的安培检测池的特性

Table 1-1 The characteristic of three different amperometric detectors

安培检测池	极限电流方程式 ^[40]	流动模式
薄层式	$I=0.68nFD^{2/3}cbU^{1/2}l^{1/2}v^{-1/6}$	层流
管式	$I=2.035\pi nFD^{2/3}cV^{1/3}l^{2/3}r^{2/3}$	层流
喷壁式	$I=1.60knFD^{2/3}cV^{3/4}v^{-5/12}d^{-12}R^{3/4}$	涡流

表中: n =参与电极反应电子数; F =法拉第常数; D =扩散系数; I =极限电流; c =去极化剂浓度; U =溶液最大线速度; l =电极长度; b =电极宽度; r =管式电极半径; v =溶液体积粘度; V =溶液体积流速; d =喷嘴直径; R =盘电极半径

1. 薄层式检测池

薄层式检测池是最早、最常使用的安培检测池^[41, 42], 简称为薄层池。它被广泛用于生物样品组分的测定。这种检测池检测下限低, 线性响应范围广, 重现性良好。

薄层池的结构(见图1-1)通常由两块平板材料和夹在其中的聚四氟乙烯薄膜垫片组成。薄层池的容积由夹在中间的薄膜垫片的形状和厚度决定(膜厚度一般为50~150 μm , 容积一般为5~10 μL), 薄层通道容积过小会增大噪音, 从而影响检测灵敏度; 容积太大则会造成严重拖尾, 影响分离效果。溶液在检测池呈薄层状, 厚度在15~100 μm 之间。通过减小液层的厚度和增大流速可以提高薄层池的检测灵敏度。把电解技术应用到薄层池中, 即形成薄层电分析技术, 与常规的电分析技术相比, 它具有以下优点: 所需试样少、分析时间短、理论处理简单、结果准确、受震动和温度的影响较小。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库