

“铟硫得福”——与尿酸的狭路相逢

李虹瑶, 刘友燕, 代璐微, 杨敏*, 王琪慧

成都师范学院化学与生命科学学院, 成都 611130

摘要: 尿酸是嘌呤在人体内代谢的最终产物, 如果人们长期食用嘌呤含量高的食物或者不新鲜的各种肉类, 使人体尿酸失衡, 就容易导致血液中尿酸过高, 引发一系列健康问题。本实验制备了一种新型 $Cd_2In_2S_5$ 纳米晶, 将 $Cd_2In_2S_5$ 纳米晶与丝网印刷碳柔性电极结合, 所得电极可用于尿酸检测。可通过检测尿酸含量来监测人体健康状况以及判断肉类新鲜程度。本实验创新性的将神奇的纳米材料走向市场, 让中小學生、大学生、社会人群都能明白尿酸检测原理。实验所用材料便宜易得, 操作简单, 可实现尿酸的居家检测。

关键词: 监测人体健康; 尿酸检测; 科普; $Cd_2In_2S_5$ 纳米晶; 判断肉类新鲜度

中图分类号: G64; O6

The Blessing of Indium Sulfide: Confronting the Narrow Path with Uric Acid

Hongyao Li, Youyan Liu, Luwei Dai, Min Yang*, Qihui Wang

College of Chemistry and Life Sciences, Chengdu Normal University, Chengdu 611130, China.

Abstract: Uric acid is the final product of purine metabolism in the human body. Prolonged consumption of high-purine foods or various meats that are not fresh can lead to imbalance of uric acid in the body, resulting in high levels of uric acid in the blood and triggering a series of health problems. In this experiment, a novel $Cd_2In_2S_5$ nanocrystal was prepared and combined with a screen-printed carbon flexible electrode for uric acid detection. Monitoring uric acid content can be used to assess human health and determine the freshness of meat. This experiment innovatively brings nano materials to the market, enabling elementary and secondary school students, university students, and the general public to understand the principles of uric acid detection. The materials used in the experiment are inexpensive and readily available, with simple operation, enabling home uric acid testing.

Key Words: Monitoring human health; Uric acid detection; Popularization of science; $Cd_2In_2S_5$ nanocrystals; Determining meat freshness

1 引言

随着社会不断发展, 人们的生活水平不断提高, 也越来越忽视日常饮食的均衡性, 长期摄入高脂肪、高热量、高糖类的食物, 各种富含嘌呤的食物, 或者不新鲜的肉类容易导致人体尿酸过高, 引发高尿酸血症, 传统的医院设备检查程序复杂, 耗时长, 越来越不能满足人们对及时便利的要求。所以找到一种可以实时监测尿酸的技术具有重要意义。传感技术在人们的生活中应用越来越广泛, 特别是在医疗健康方面发挥着重要作用, 如图1所示。随着人们对个人医疗保健和个人安全的日益关

收稿: 2023-11-29; 录用: 2024-02-04; 网络发表: 2024-04-16

*通讯作者, Email: 1621226973@qq.com

基金资助: 四川省高校重点实验室2023年开放课题(2023GNFZ-02); 大学生创新创业训练计划(S202314389159)

注, 传感器由于其小型化、便携性、非侵入性和即时性的优点, 作为状态监测的新分析工具已经引起了极大的关注。



图1 电化学传感器在人类生活中的广泛应用

为了实现尿酸的实时监测, 通过阅读大量文献, 本实验制得基于 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 柔性电极, 可实现汗液中尿酸的无创居家检测。具体如下:

(1) 本实验将尿酸的医学监测创新性地转化为居家检测, 中小学生在大人的指导下完成尿酸检测实验;

(2) 践行科研、科技, 科普“三科”综合教育, 引导人们重视科技与生活有机结合;

(3) 科普内容层次化, 对不同年龄段学生进行科普。面向中小學生, 播放相关科普视频与现场展示测试过程; 面向初高中生, 带领他们亲自动手体验柔性电极的制作过程以及测试操作; 面向本科生, 鼓励他们进入实验室, 感受从合成到测试的完整过程, 发现纳米材料的潜在价值。

2 实验部分

2.1 实验原理

通过阅读文献得知^[1,2], 尿酸属于一种弱酸, 尿酸通过负电位到正电位的施加过程中, 尿酸会被氧化失去电子, 成为尿囊酸, 如图2所示。

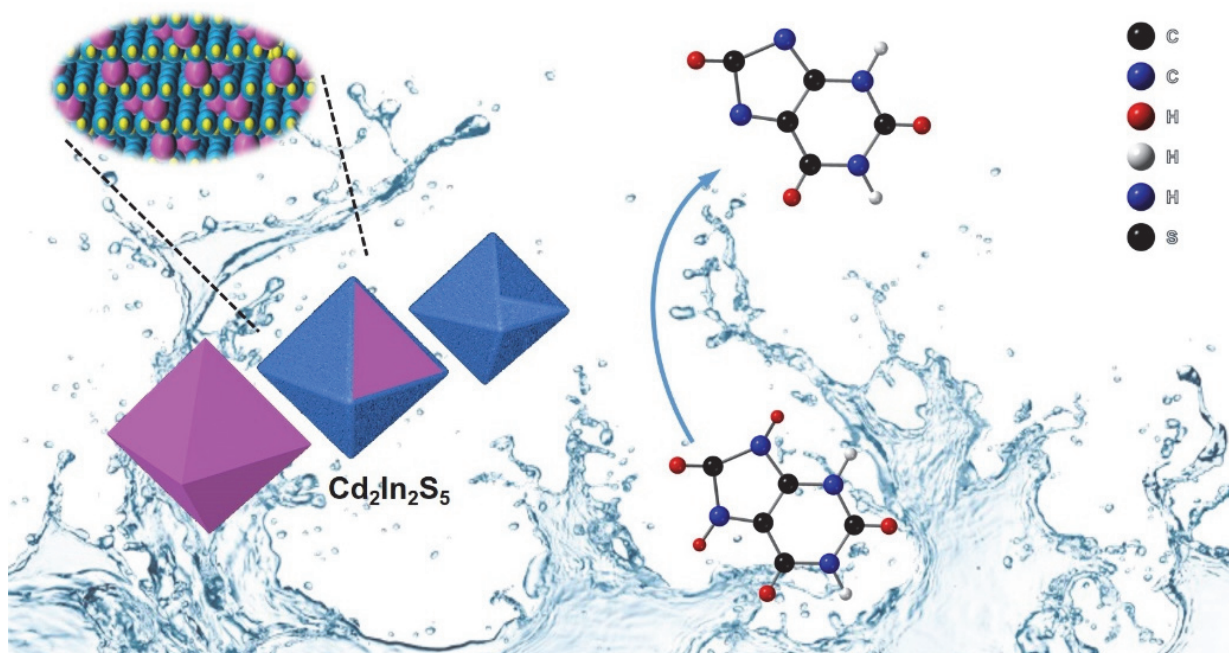


图2 尿酸检测机理示意图

电子版为彩图，下同

图3采用CV电化学测试，研究 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{GCE}$ 在含 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钾和 $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ - $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的铁氰化钾溶液中的氧化还原性能。如图3a所示，循环伏安曲线中的两个氧化还原峰，对应于铁氰化钾的氧化还原反应。对氧化还原峰和扫描速率进行线性拟合(图3b)，发现电流响应与扫描速率呈正相关。扫描速率的增加也导致了氧化峰的正移和还原峰的负移，表明 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{CPE}$ 发生了可逆反应。由此可看出 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{CPE}$ 可以发生良好的氧化还原反应。利用CV研究 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{GCE}$ 在含 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液中的传感机理。如图3c中显示循环伏安曲线中的氧化峰，对应尿酸的氧化反应，与文献报道传感机制一致^[1,2]。

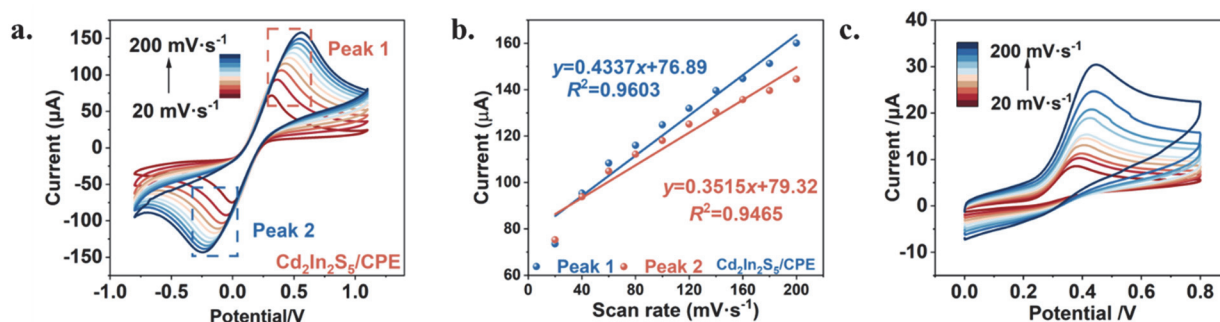


图3 (a) 在含有 $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 的电解液中，使用 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{CPE}$ 获得不同扫描速率(20 – $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下的CV曲线；(b) 扫描速率和CV曲线中氧化还原峰之间的线性关系；(c) 在含有 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿酸的电解液中，使用 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{CPE}$ 获得不同扫描速率(20 – $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下的CV曲线

2.2 试剂或材料

本实验试剂均购自探索平台，规格如表1所示，实验用水均为去离子水。

表1 试剂表

试剂名称	化学式	规格	厂家
四水合硝酸镉	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	AR	天津市华美泰克科技有限公司
硫代乙酰胺	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$	$\geq 99.0\%$	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硝酸铟水合物	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99.99%	上海麦克林生化科技有限公司
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	AR	成都金山化学试剂有限公司
氯化钾	KCl	$\geq 99.5\%$	成都金山化学试剂有限公司
铁氰化钾	$\text{K}_3\text{FeC}_6\text{N}_6$	AR	上海麦克林生化科技有限公司
亚铁氰化钾	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	AR	成都市科龙化工试剂厂
磷酸盐混合物	PBS	AR	广州硕谱生物科技有限公司

2.3 仪器和表征方法

本实验所用实验仪器汇总在表2中。

表2 实验仪器汇总

仪器名称	型号	厂家
恒温磁力搅拌器	T09-1S	上海司乐仪器有限公司
电子分析天平	梅特勒-托利多/ME104	梅特勒-托利多仪器(上海有限公司)
离心机	TG16G	湖南凯达科学仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9076A	上海精宏实验设备有限公司
电化学工作站	辰华CHI760E	上海辰华仪器有限公司
超声波清洗机	YM-060S	深圳市方奥微电子有限公司
扫描电子显微镜	Zeiss Merlin Compact	德国蔡司
高分辨透射电子显微镜	Talos F200S	美国Thermo Fisher Scientific
X射线粉末衍射仪	Ultima IV	日本Rigakun
X射线电子能谱	Escalab Xi+	美国Thermo Fisher Scientific

各项表征结果如图4所示，图4a为CdS、 CdIn_2S_4 、 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 和 $\text{Cd}_{1.5}\text{In}_2\text{S}_{4.5}$ 样品的粉末X射线衍射谱图，衍射峰在 26.45° 、 30.64° 、 43.88° 和 51.97° 分别为六方硫化镉相(JCPDS No. 89-0440)中(111)、(200)、(220)和(311)晶体平面。立方 CdIn_2S_4 相(JCPDS No. 27-0060)的 23.18° 、 27.24° 、 33.00° 、 43.31° 和 47.41° 处的衍射峰分别为(220)、(311)、(222)、(511)和(440)晶体平面；图4为CdS、 CdIn_2S_4 、 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 和 $\text{Cd}_{1.5}\text{In}_2\text{S}_{4.5}$ 的FT-IR图谱，其中 3425.5 cm^{-1} 处的宽带归因于O—H拉伸振动， 1615.2 cm^{-1} 处吸收峰对应于H—O—H对称拉伸振动， 1381.2 、 1103.8 、 1005.5 cm^{-1} 处的吸收带均属于C—N拉伸振动。 1180.4 cm^{-1} 处的吸收峰对应于In—S对称拉伸振动， 625.6 cm^{-1} 处的吸收峰对应于Cd—S对称拉伸振动；如图4c—4f所示是X射线光电子能谱(XPS)，根据在 284.6 eV 处的C 1s峰(图4c)，修正了XPS光谱中的结合能。 CdIn_2S_4 的高分辨率Cd 3d、In 3d和S 2p分峰拟合如图4d—4f所示，在 405.16 和 411.90 eV 处的峰分别对应于Cd $3d_{5/2}$ 和Cd $3d_{3/2}$ ，这说明Cd离子的氧化态为+2；在 444.76 和 452.30 eV 处的峰分别对应于In $3d_{5/2}$ 和In $3d_{3/2}$ ，这说明In离子的氧化态为+3(图4e)；在 161.44 和 162.51 eV 处的结合能分别对应于S $2p_{3/2}$ 和S $2p_{1/2}$ ，这说明S的氧化态为-2(图4f)。图4g—4i是采用扫描电子显微镜(SEM)检测所得样品的表面形

貌, CdS展现出来的是大小不均匀且不规则的立方状, CdIn₂S₄展现出来的则是较为规整的立方结构。Cd_{1.5}In₂S_{4.5}和Cd₂In₂S₅可以明显看出是八面体立方结构, 并且表面附着了一些较小的颗粒; CdIn₂S₄样品的TEM图像(图4j)显示为方块状。图4k是CdIn₂S₄的选区电子衍射图谱, 图4l为CdIn₂S₄的HRTEM分析结果, 其中所示的CdIn₂S₄的HR-TEM图显示了良好的晶格条纹。从晶格条纹测量到的0.598 nm的平面间距归因于CdIn₂S₄的(111)晶面。

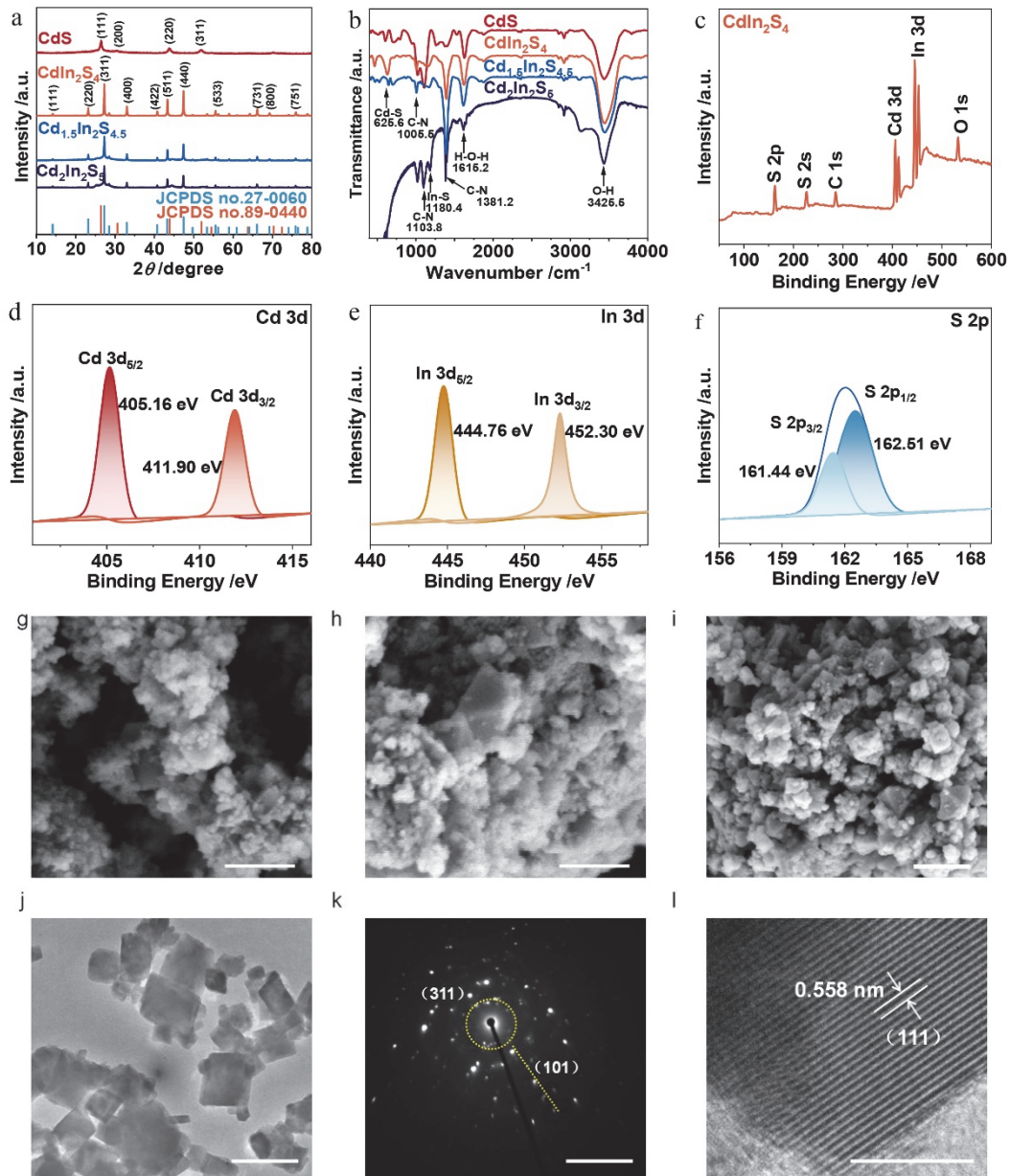


图4 (a) CdS, CdIn₂S₄, Cd_{1.5}In₂S_{4.5}和Cd₂In₂S₅的X射线衍射; (b) CdS, CdIn₂S₄, Cd_{1.5}In₂S_{4.5}和Cd₂In₂S₅的红外光谱; (c-f) CdIn₂S₄样品中(d) S 2p, (e) In 3d, (f) Cd 3d的XPS测量光谱; (g-i) Cd₂In₂S₅样品的SEM图像, 比例尺200 nm; (j) CdIn₂S₄的透射电子显微镜(TEM)图像, 比例尺200 nm; (k) CdIn₂S₄的选区电子衍射, 比例尺10 nm; (l) CdIn₂S₄的HRTEM分析结果, 比例尺20 nm

2.4 实验步骤

2.4.1 样品合成

采用一步水热法合成三元化合物 $\text{Cd}_x\text{In}_y\text{S}_z$ ，以 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 为例(图5)。

(1) 将0.8 mmol $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.8 mmol $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 和2.0 mmol $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ 加入去离子水(15 mL)和乙醇(15 mL)的混合溶液中，经30 min剧烈搅拌后形成均匀溶液。

(2) 将得到的溶液转移到特氟隆内衬不锈钢高压釜中，在160 °C条件下水热处理16 h。冷却至室温后，通过离心(8000 rpm, 3 min)收集产物，用去离子水和乙醇交替洗涤数次。最后，在60 °C的烘箱中干燥，将干燥后的样品进行研磨，最终得到 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 粉末。

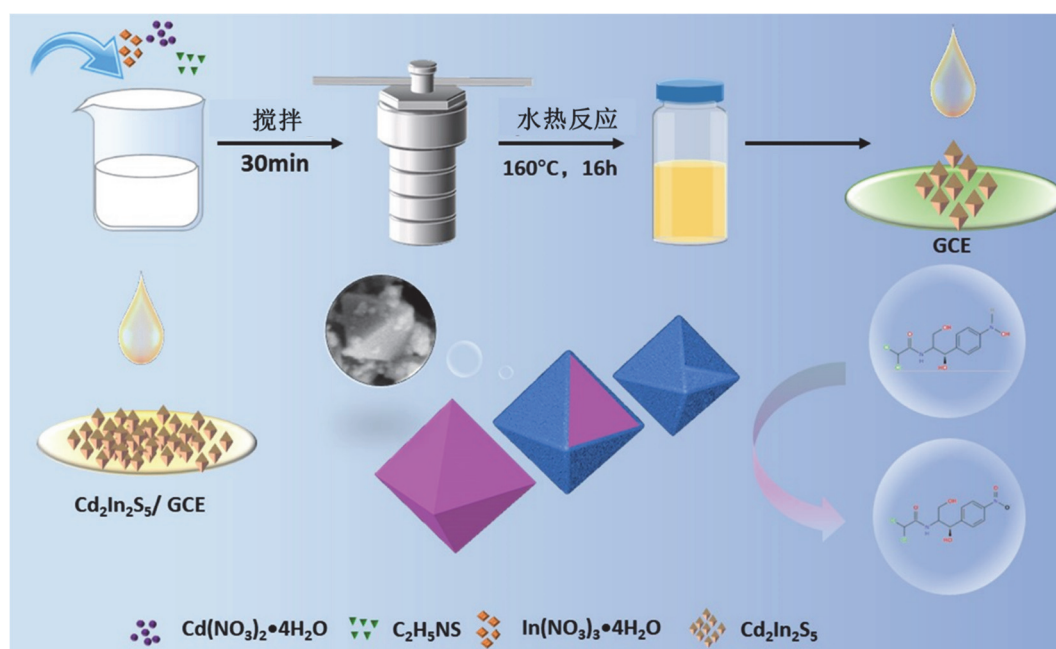


图5 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 合成过程示意图

2.4.2 电极制备

用电子分析天平准确称取2.0 mg $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 样品，用移液枪分别移取10 μL 萘酚溶液、0.5 mL乙醇和0.5 mL去离子水于玻璃样品瓶内制得分散液。将分散液置于超声波清洗机内超声2 h，使其分散均匀。再用移液枪移取3 μL 分散液滴到柔性电极工作电极表面，等到自然风干后再进行一次同样操作，等彻底风干后得到 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 柔性电极。

2.4.3 电化学测试

在柔性电极制作好之后，组装好测试装置(图6a)，连接电化学工作站对相应生物体进行测试(图6b)。图6c–6d是分别在0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的尿酸溶液中获得DPV以及绘制的浓度与峰电流强度的关系，说明所制得电极对尿酸具有良好响应。图6e讨论了在不同干扰因素下电极对尿酸的检测结果，由DPV曲线可以看出，在尿素以及乳酸这类人体汗液中常见物质的干扰下，检测结果并没有产生大的偏差，说明所制得传感材料可以排除其他物质的干扰，准确检测尿酸含量。除以上内容之外，本实验还讨论了电极的长期稳定性，如图6f所示，在经过50次循环之后的CV曲线与第一次的CV曲线高度重合，证明所得传感材料具有良好稳定性。

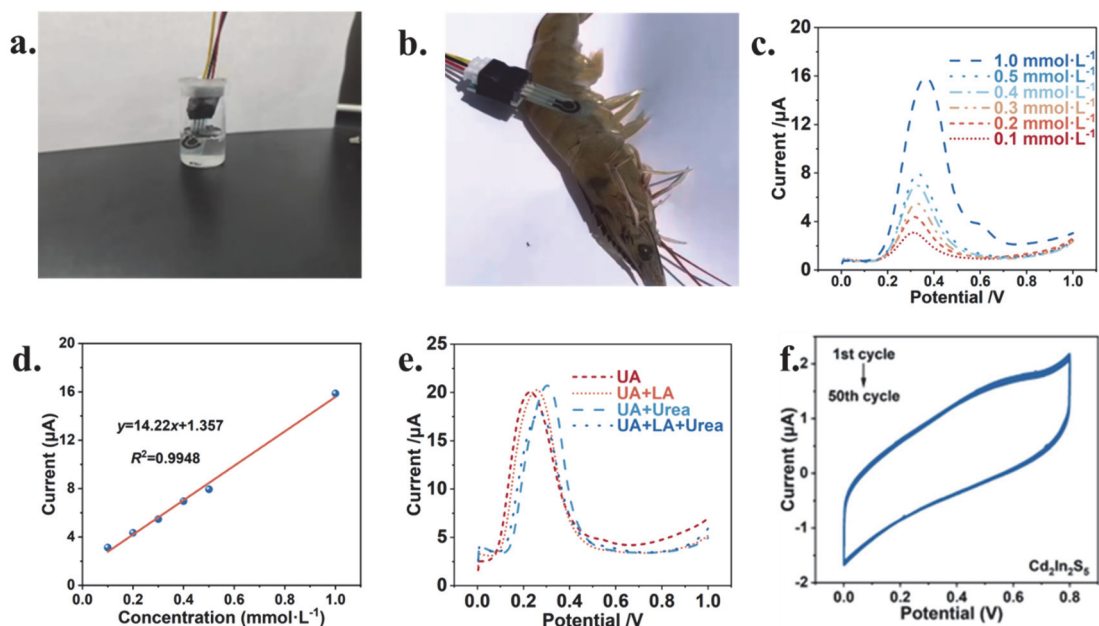


图6 (a) 电极测试组装图; (b) 生物体测试; (c) 分别在0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1 mmol·L⁻¹的尿酸溶液中获得DPV; (d) 浓度与DPV中氧化峰峰值的关系; (e) 分别在0.5 mmol·L⁻¹的尿酸(UA)溶液与乳酸(LA)、尿素(Urea)、尿酸和尿素的混合溶液中获得DPV曲线; (f) 负载电极在尿酸溶液中的50圈循环伏安曲线

3 科普展示与互动方案

3.1 科普地点及对象

本科普实验对展示地点要求低, 宽敞明亮的室内即可, 如教室等; 或者室外场所, 如市场、操场等均可作为展示地点。

根据参与者知识水平、年龄层次及科普预期达到的效果, 我们将对象分为三个阶段, 即中小學生与社会公众、初高中生、大学生, 进行梯度科普(图7), 力求科普效果最大化。



图7 梯度科普实施示意图

3.2 科普内容

3.2.1 中小學生

由于此阶段人群对化学知识了解较少，主要采取展示的方法进行科普，选取某一个小朋友收集他的汗液进行检测，向他们展示检测的结果，引起他们的好奇心，激发小朋友们学习化学的兴趣。

3.2.2 初高中生

此阶段学生已经具备了一定的基础化学知识，并具有较强的知识接受能力，所以可以向他们介绍尿酸形成原理以及造成的危害，引导他们自己动手完成柔性电极制作以及动物肉类中尿酸含量的检测，带领他们了解书本以外的知识，引导他们走出课本，将知识与实际生活相联系，拓宽他们的知识面。

3.2.3 化学及相关专业的本科生

此阶段人群具有足够的基础化学知识，可以向他们详细介绍尿酸的结构、尿酸的危害以及检测原理。利用校园已有的合成设备，让他们动手合成 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 纳米晶，观察它的形貌，系统地了解合成与测试过程。

3.2.4 社会人群

对社会人群，采取播放宣传视频、开展讲座的方式进行系统的科普教育，详细讲解尿酸过高的危害以及什么会导致尿酸过高、预防尿酸过高的方法等，提高社会公众的科学素养。

3.3 展示方案

本实验实现梯度科普。面向从中小學生到大学生及社会大众不同知识储备的人群。具体方案如下。

3.3.1 视频科普结合现场讲解——中小學生

给小朋友们播放我们已经做好的宣传视频，向他们讲解尿酸的危害。此时正处于夏季，随机选取一名小朋友采集了一些他的汗液，用提前准备好的电极等材料进行现场检测，让他们直观看到曲线变化。在科普活动结束后，学生们对化学学习表现出极大兴趣，并写下自己的感想，选取了其中三位同学的感想进行了反馈展示，如图8所示。

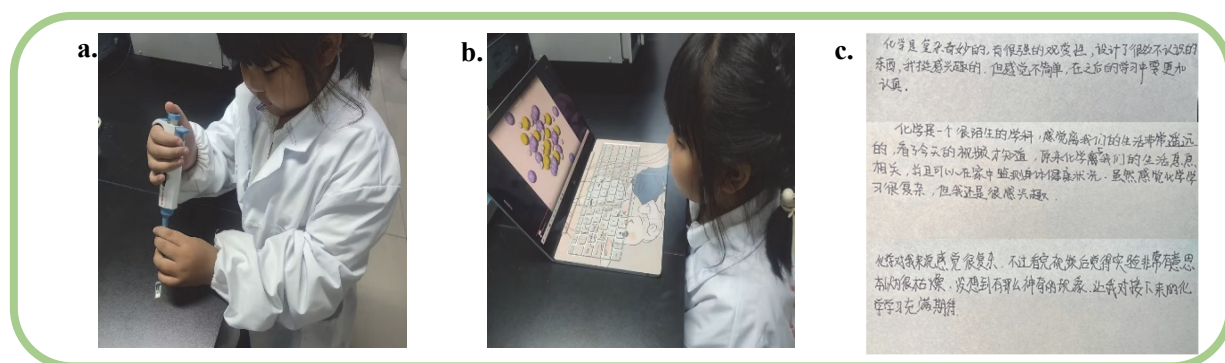


图8 学生线上科普过程及感想

3.3.2 在老师的带领下体验电极制作及检测过程——初高中生

初高中生具有一定化学实验基础，利用中学中已有的，以及部分本实验组自带的实验设备进行分散液的配制、柔性电极的制作、生物体前期处理以及检测的过程。让学生在老师的带领下自己进行实验操作，在过程中发现化学的奥妙，引发他们对化学的学习兴趣，如图9所示。



图9 初高中生体验电极制作过程

3.3.3 利用实验室的合成设备体验完整实验过程——本科生

对于有相应实验条件的在校本科生，鼓励他们走进实验室，更加深入地了解 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 纳米材料的神奇之处(图10)。带领他们体验合成、表征、测试的整个过程，并深入讲解尿酸的结构、检测原理，以及 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 纳米材料的晶胞结构等，并深入探讨它在其他方面的应用，发现它的潜在价值。

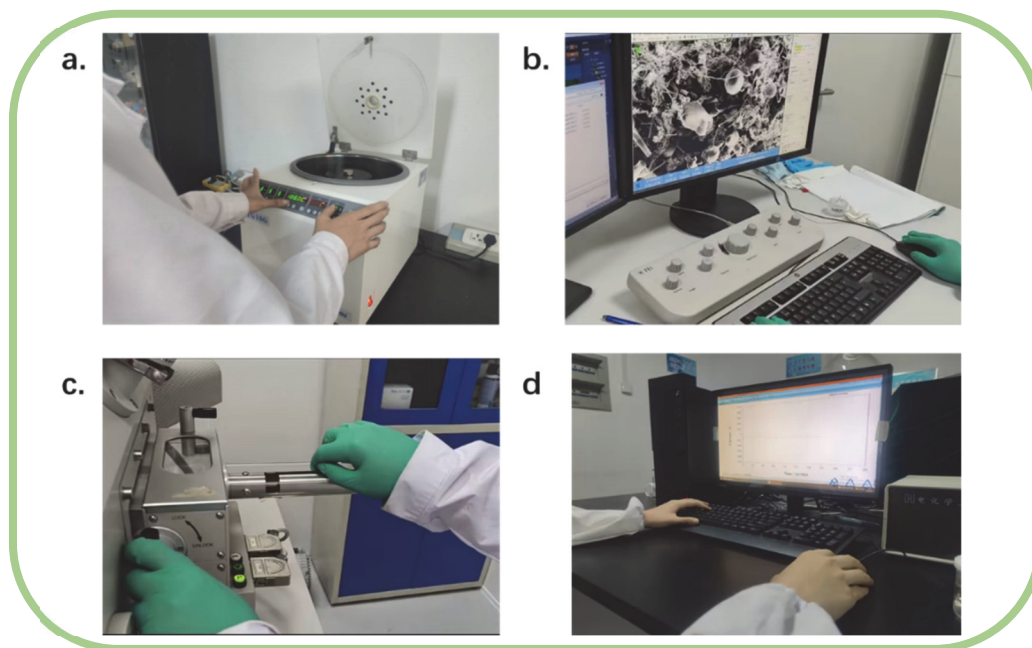


图10 本科生体验合成操作

(a) 离心机操作；(b) 扫描电子显微镜；(c) 扫描电子扫描显微镜；(d) 电化学工作站

3.3.4 开设相关讲座，科学辟谣，提高公众科学素养——社会公众

科普工作任重而道远，我们将继续运用所学知识、简单明了的图片、生动有趣的动画引领大众正确认识尿酸的危害以及预防措施，使他们具备辨别伪科学的能力，为提升公众科学素养尽一份力！

4 结语

本实验所制柔性电极可用于人体尿酸的无创实时检测，对人体汗液中尿酸的含量进行检测从而

初步判断人体健康状况, 预防相关疾病的发生; 也可在市场中通过检测各种肉类的尿酸含量初步判断其新鲜程度, 以免买到不新鲜的肉类, 操作方法较医学检测更加简单, 出结果的时间更短。本实验所制得 $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 纳米晶相比于其他多种纳米材料而言, 具有更低的检出限($0.08 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 如表3中所示), 面向不同年龄段学生以及缺乏基础化学知识的社会人群进行科普(图11), 将实验室与日常生活联系, 发现纳米材料的潜在应用价值; 以常见的五种肉类为测试对象, 通过电化学测试判断其新鲜程度, 与人们的生活紧密相关。



图11 网上流行的“降压药”(a-b)和网传高尿酸不能吃的豆腐(c)

表3 与其他样品检出限的对比

材料	测试方法	线性范围/ (μmol^{-1})	LOD/ (μmol^{-1})	样品	文献
uricase@MAF-7	<i>i-t</i>	2-70	2	人体汗液	[3]
FeCo/N-CDs	DPV	0.2-150	0.12	人体汗液	[4]
3D SACNT	CV	100-1000	1	人体汗液	[5]
IF/CB	DPV	1-41	0.935	人体汗液	[6]
alk-Ti ₃ C ₂ Tx	CV	1-1000	0.41	人体汗液	[7]
MIL(Fe)/Fe-JPBC ₇₀ /GCE	DPV	1-12	1	人体汗液	[8]
$\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$	<i>i-t</i>	0.5-150	0.08	人体汗液	This work

5 创新性声明

- (1) 将医学检测转化为居家检测, 操作简单, 各阶段人群都可实现;
- (2) 制得优异的纳米材料用于尿酸检测, 加强科学技术与生活的联系;
- (3) 制得电极稳定性高, 检出限低, 有良好可重复性和抗干扰能力。

参 考 文 献

- [1] Wei, X. D.; Zhu, M. M.; Li, J. L.; Liu, L.; Yu, J. Y.; Li, Z. L.; Ding, B. *Nano Energy* **2021**, 85, 106031.
- [2] Komkova, M. A.; Eliseev, A. A.; Poyarkov, A. A.; Daboss, E. V.; Evdokimov, P. V.; Eliseev, A. A.; Karyakin, A. A. *Biosens. Bioelectron.* **2022**, 202, 113970.
- [3] Xiao, J. Y.; Luo, Y.; Su, L.; Lu, J. F.; Han, W.; Xu, T. L.; Zhang, X. J. *Anal. Chim. Acta* **2022**, 1208, 339843.

- [4] Li, F.; Chen, J.; Wen, J. Y.; Peng, Y. Y.; Tang, X. M.; Qiu, P. *Sens. Actuators B Chem.* **2022**, 369, 132381.
- [5] Yang, M. Q.; Wang, H.; Liu, P.; Cheng, J. *Biosens. Bioelectron.* **2021**, 179, 113082.
- [6] Raymundo-Pereira, P. A.; Gomes, N. O.; Machado, S. A. S.; Oliveira, Jr., O. N. O. *Chem. Eng. J.* **2022**, 435, 135047.
- [7] Zhao, P.; Liu, Y. Y.; Chen, Y. Y.; Yang, M.; Zhao, S. X.; Qi, N.; Wang, Y. Z.; Huo, D. Q.; Hou, C. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 41369.
- [8] Qu, Z.; Muhammad, Y.; He, W. T.; Li, J. L.; Gao, J. H.; Fu, J. H.; Shah, S. J.; Sun, H. J.; Wang, J. X.; Huang, Z. Q.; *et al.* *Chem. Eng. J.* **2020**, 404, 126570.

2024年“结构化学教学研究会”年会在山西师范大学成功举办

2024年结构化学教学研究会于5月10–13日在山西师范大学化学与材料科学学院成功举办。来自北京大学、南开大学、兰州大学、山东大学、内蒙古大学、华中师范大学、陕西师范大学和山西师范大学等28所高校50余名教师参会。与会教师围绕着提高教学质量，聚焦结构化学教学中的学术性问题，发表了专题研究报告，进行了较深入的研讨。专题报告包括：AI和化学；晶系、晶族和晶胞；晶体学点群和空间群；分子点群判别方法的改进；计算化学在结构化学教学中的应用，以及一些新化合物中的化学键。

与会教师表示，这次会议务实、高效，会期虽短，收获却大。会议增强了参与单位之间的学术联系和合作。

与会教师感谢山西师大会务组及校、院领导的辛勤付出和盛情接待，期待来年长沙再会。

