

二茂铁/L-半胱氨酸修饰电极的电化学行为及电催化性能*

邓湘辉 阚显文 尉艳 张文芝 刘红英 方宾

(安徽师范大学化学与材料科学学院, 安徽 芜湖 241000)

摘要 利用配对试剂将二茂铁酰胺键合在 L-半胱氨酸自组装单层膜(SAM)表面, 制成稳定的二茂铁/L-半胱氨酸修饰电极. 该电极在 pH 7.0 的磷酸盐缓冲液中有一对很好的氧化还原峰. 运用循环伏安法和交流阻抗谱详细研究了修饰电极的电化学行为, 测得电子转移系数为 0.66, 表观电极反应速率常数为 6.86 s^{-1} . 该修饰电极对肾上腺素有很好的催化作用, 峰电流与肾上腺素浓度在 $2.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 范围内呈现良好的线性关系.

关键词: 二茂铁酰胺, L-半胱氨酸, 自组装单层膜, 电催化, 肾上腺素

中图分类号: O646

二茂铁(Fc)及其衍生物在水溶液中具有很高的稳定性, 其氧化还原中心在电位扫描过程中能发生氧化还原反应, 还能活化反应物或增大电子的转移速率^[1]. 将二茂铁作为一种电子媒介体修饰在基体电极上制备伏安传感器, 在电化学和电分析化学中有很大的应用价值^[2]. 但是, Fc 不易在电极表面稳定吸附^[3], 为提高其在电极表面的稳定性, 人们尝试使用许多方法^[4-8], 如用含二茂铁的聚硅烷修饰电极^[5]或合成带有特殊官能团的二茂铁衍生物^[6-7]. 但这些方法较麻烦、费时.

自组装技术以其热力学稳定, 均匀一致, 高密堆积和低缺陷等特性引起了人们的极大兴趣^[9-12]. 它稳定性高, 对某些分子或离子具有高选择性的识别功能, 利用自组装单层膜上分子识别行为的电化学研究使新型传感器的研制得到很大的发展^[9-10]. 还可以通过设计和控制自组装单层膜的尾部基团将它应用于更多领域, 如传感器的研制和电子传递与表面电化学的研究^[11-12].

本研究利用配对试剂将二茂铁衍生物与自组装膜表面末端基团发生配对键合反应使二茂铁牢固地键合在电极表面. 并采用循环伏安法和交流阻抗谱研究该修饰电极的电化学行为, 同时利用循环伏安和示差脉冲等手段研究了修饰电极对肾上腺素(EP)的催化作用.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI660B 电化学工作站(美国 CHI 公司), KQ-118 超声波清洗器, pH S-3C 酸度计.

二茂铁酰胺(FcAI, 99%, 江苏威特化工厂), L-半胱氨酸(L-Cys, 中国惠兴生化试剂有限公司), 肾上腺素(Sigma 公司), *N,N'*-二环己基碳亚酰胺(DCC, ACROS), 实验缓冲溶液为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ PBS(磷酸盐缓冲溶液), pH 值用盐酸和氢氧化钠溶液调整, 其他试剂均为分析纯. 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 实验方法

二茂铁/L-半胱氨酸修饰电极的制备: 金电极经 $0.05 \mu\text{m}$ 的超细抛光粉抛光呈镜面, 洗净, 将其置于 Piranha 溶液(浓 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}_2$, 体积比为 3:1)中浸泡 10 min, 依次用无水乙醇、水充分超声洗净. 然后在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 H_2SO_4 中于 $-0.2 \sim 1.5 \text{ V}$ 扫描至得到洁净金电极的还原峰形. 将处理好的金盘电极浸入 $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 L-半胱氨酸水溶液中组装 24 h, 取出, 洗净电极表面, 再将此浸入 $50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pH 7.4 的 PBS 缓冲液(内有 $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 FcAI 和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 DCC)40 h^[13-14]后, 取出用 PBS 洗净电极表面, 即制得二茂铁/L-半胱氨酸修饰电极.

电化学实验以金盘($\phi=2 \text{ mm}$)或二茂铁/L-半胱氨酸修饰电极为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂丝为对电极的三电极电化学池中进行; 实

2005-04-12 收到初稿, 2005-05-30 收到修改稿. 联系人: 方宾(E-mail: fangbin@ahnu.edu.cn; Tel: 0553-3869303). * 教育部科技研究重点项目(00177)及安徽省自然科学基金(050460301)资助

验前通氮 10 min 后进行伏安测试, 所有实验均在室温条件下进行.

2 结果与讨论

2.1 二茂铁/L-半胱氨酸修饰电极的电化学行为

实验表明, L-Cys/Au 自组装电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ PBS 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiClO_4 的缓冲溶液中, 于 $0.4 \sim -0.2 \text{ V}$ 间扫描没有氧化还原峰(图 1a). 但与相同条件下裸金电极相比(图 1b), 背景电流明显降低. 这是因为 L-半胱氨酸在金电极表面形成了单分子层, 减少了电极/溶液界面的微分电容, 从而背景(充电)电流降低. 二茂铁/L-半胱氨酸修饰电极在 pH 7.0 的 PBS 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiClO_4 中有一对很好的氧化还原峰(图 1c), 氧化峰和还原峰分别为 0.144 V 和 0.074 V , 其式量电位为 0.109 V , 峰电位之差为 70 mV , 与二茂铁电对的值接近^[5].

峰电流之比 $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$, 且不会随扫描速率而变化, 由此说明, 该电极反应为准可逆反应过程. 峰电流在低扫速下 ($10 \sim 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 与扫速呈正比, 电极反应呈现表面波性质. 当扫描速率达到 $1000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上时, 峰电位差值(ΔE)随扫描速率的增大而增大, 据 Laviron^[6]公式

$$E_p = E^0 + (2.303RT/\alpha nF)(\lg(RT k_0/\alpha nF) - \lg v) \quad (1)$$

$$\Delta E = (2.303RT/\alpha nF)(\lg(RT k_0/\alpha nF) - \lg v) \quad (2)$$

可求得电子转移系数 α 和反应速率常数 k_0 . 实验表明扫描速率在 $2000 \sim 3500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内, ΔE 与扫描速率对数呈线性关系(图 2), 回归方程为

$$\Delta E = -0.04572 \lg v - 0.1255, R = 0.9958.$$

据斜率可求得电子转移系数为 0.66 , $k_0 = 6.86 \text{ s}^{-1}$.

在含有探针分子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的情况下, 复平面阻抗谱上能反映两方面的信息. 高频部

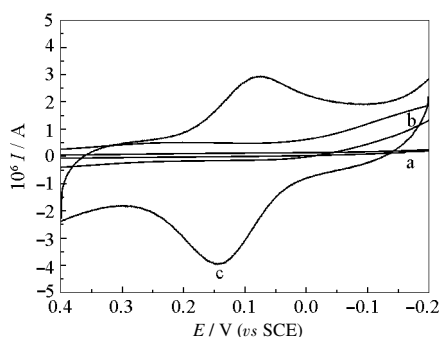


图 1 PBS 缓冲溶液(pH=7.0)中的循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammograms in PBS buffer (pH = 7.0) at scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

a) L-Cys/Au; b) bare gold electrode; c) FcAl/L-Cys/Au

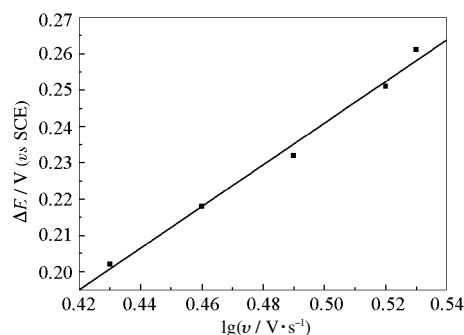


图 2 峰电位差值与扫描速率的关系

Fig.2 Dependence of ΔE on scan rate

分是受动力学控制的区域, 低频部分是受扩散控制的行为. 图 3a 是裸金电极在 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 时的阻抗谱. 在高频部分没有出现半圆部分, 基本是条直线, 表明在此条件下, 反应是受扩散控制, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 非常容易达到电极表面. 由图 3b 可见, 在阻抗谱的高频部分出现半圆, 这是由于 L-Cys 的等电点为 5.02, 在 pH 7.0 的 PBS 中, L-Cys/Au 自组装膜带负电荷, 对荷负电的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 探针分子起排斥作用, 即 L-Cys 修饰层对电荷传输有阻碍作用, 因此阻抗明显增大. 当键合上二茂铁酰胺后, 在电极反应过程中荷正电的 Fc^+ 与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 相吸引, 使 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 比仅修饰 L-半胱氨酸的电极容易到达表面, 因而阻抗相对减小, 见图 3c.

2.2 二茂铁/L-半胱氨酸修饰电极对肾上腺素(EP)的电催化氧化

用循环伏安法考察了电催化实验, EP 在裸金电极上无明显电化学响应; 而在二茂铁/L-半胱氨酸修饰电极上有一对氧化还原峰(见图 4), 且随着 EP 浓度的增加, 氧化峰电流明显增大, 相应的还原峰减

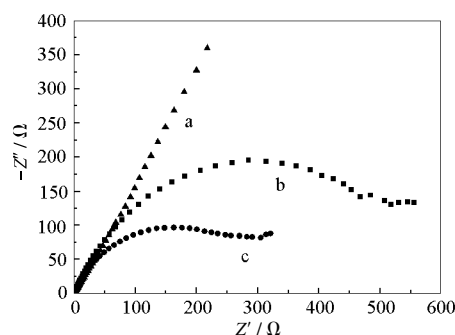


图 3 Nyquist 阻抗图

Fig.3 Nyquist impedance plots

a) bare gold electrode; b) L-Cys/Au; c) FcAl/L-Cys/Au

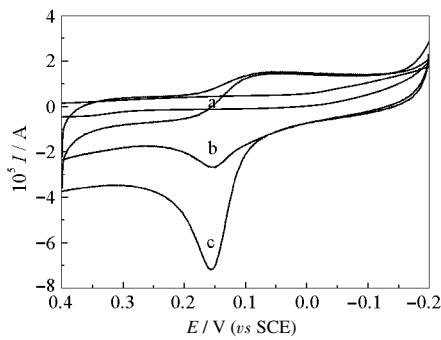


图 4 含 EP 的 PBS 缓冲溶液(pH=7.0)中的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of EP in PBS buffer (pH =7.0)

- a) bare gold electrode, 0.5 μmol·dm⁻³ EP;
- b) FcAlL-Cys/Au, 0.5 μmol·dm⁻³ EP;
- c) FcAlL-Cys/Au, 2.0 μmol·dm⁻³ EP

小. 表明该修饰电极对 EP 有很强的催化活性. 这是因为二茂铁在这个反应体系中是作为电子媒介体催化肾上腺素氧化为肾上腺素醌, 还原态的二茂铁在电极上再氧化, 产生的氧化峰电流随 EP 浓度的增大而增大, 氧化态的二茂铁立即又被 EP 所还原, 所以在 EP 存在下, 此修饰电极的氧化电流增大, 还原电流减小.

为进一步考察 EP 在修饰电极上的化学特性, 利用示差脉冲法考察了 pH 对二茂铁/L-半胱氨酸修饰电极的影响. 实验表明: 氧化峰电位随着 pH 的增大而负移. 在 pH 2.0~8.0 范围内, 其氧化峰电位与 pH 呈线性关系(图 5), 线性方程为 $E_{pa}=0.226-0.0492 \text{ pH}$, $R=0.9966$. 斜率为 -49.2 mV/pH . 表明肾上腺素在电极上发生两电子及两质子的反应. 依据文献[17], 可得出反应机理为:

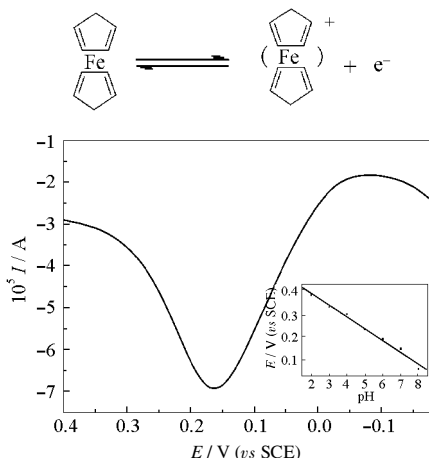
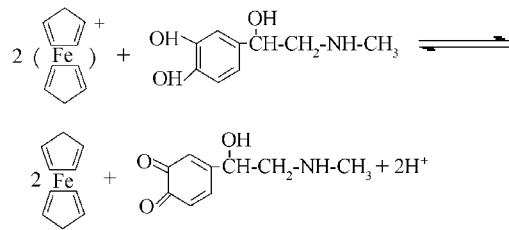


图 5 I-E 曲线及其峰电位与 pH 的关系

Fig.5 The I-E curve and the dependence of anode peak potential (E_{pa}) on pH



2.3 扩散系数的测定

当扫速在 $10\sim 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 变化时, EP 在二茂铁/L-半胱氨酸修饰电极上的峰电流与扫速的平方根成正比, 线性方程为 $i_p=0.0184+0.1917v^{1/2}(\mu\text{A})$, 相关系数 $R=0.9981$, 表明 EP 在二茂铁/L-半胱氨酸修饰电极上过程受扩散控制. 据 Randles^[18]公式

$$i_p=2.69\times 10^5 n^{3/2}AD_{\text{app}}^{1/2}c_0v^{1/2}$$

求得扩散系数为 $1.98\times 10^{-7} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

2.4 电极的稳定性

电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ PBS 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ LiClO₄ 中, 于 $-0.2\sim 0.4 \text{ V}$ 区间连续扫描 100 周, 或将电极在室温下放置 48 h 后, 峰电位基本不变, 对肾上腺素的响应电流仅下降 2.4%. 说明该电极有良好的稳定性.

3 结论

通过设计和控制自组装单分子膜的尾部基团制得二茂铁/L-半胱氨酸自组装修饰电极, 得到的电子转移系数和表观电极反应速率常数分别为 0.66 和 6.86 s^{-1} . 电极对肾上腺素有好的催化活性. 电极响应快速、灵敏、稳定性好. 可望在电催化、光电转换、电化学及传感器等方面得到新的应用.

References

- 1 Lu, Z. L.; Dong, S. J. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1986**, *2*(5): 408 [吕紫玲, 董绍俊. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1986**, *2*(5): 408]
- 2 Dong, S. J.; Song, F. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1992**, *8*(1): 82 [董绍俊, 宋发益. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1992**, *8*(1): 82]
- 3 Brooks, S. L.; Ashby, R. E.; Turner, A. P. F. *Biosensors*, **1987**, *3*: 45
- 4 Gass, A. E. G.; Davis, C.; Francis, G. D. *Anal. Chem.*, **1984**, *56*(4): 667
- 5 Gorton, L.; Karan, H. L.; Hale, P. D.; Inagaki, T.; Okamoto, Y.; Skotheim, T.A. *Anal. Chim. Acta*, **1990**, *228*: 23
- 6 Johnson, G.; Gorton, L.; Pelterson, L. *Electroanalysis*, **1989**, *1*(1): 49

- 7 Nicola, C. F.; Christopher, R. L. *Anal. Chem.*, **1988**, **60**: 2473
- 8 Dong, S. J.; Wang, B.X.; Liu, B. F. *Biosens. Bioelectron.*, **1991**, **1**: 215
- 9 Abbott, N. L.; Whitesides, G. M. *Langmuir*, **1994**, **10**: 1493
- 10 Liu, A. C.; Chen, D. C.; Lin, C. C.; Chou, H. H.; Chen, C. H. *Anal. Chem.*, **1999**, **71**: 1549
- 11 Malem, F.; Mandler, D. *Anal. Chem.*, **1993**, **65**: 37
- 12 Sun, L.; Cao, R. M.; Ricco, A. J. *Langmuir*, **1993**, **9**: 1775
- 13 Katz, E.; Itzhak, N.; Willner, I. *Langmuir*, **1993**, **9**: 1392
- 14 Kerman, K.; Morita, Y.; Takamura, Y.; Tamiya, E. *Electrochemistry Communications*, **2003**, **5**: 887
- 15 Molinero, V.; Calvo, E. J. *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, **445**: 17
- 16 Laviron, E. *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, **101**: 19
- 17 Hawley, M. D.; Tatawawadi, S.V.; Piekarski, S.; Adams, R.N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, **89**: 447
- 18 Randles, J. E. B. *Trans. Faraday Soc.*, **1948**, **44**: 327

Electrochemical and Catalytic Properties of Ferrocene/L-cysteine Modified Electrode*

DENG, Xiang-Hui KAN, Xian-Wen YU, Yan ZHANG, Wen-Zhi LIU, Hong-Ying FANG, Bin
(College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

Abstract Stable electrode modified by aminylferrocene/L-cysteine(L-Cys) was fabricated successfully by linking aminylferrocene to L-Cys self-assembled monolayer(SAM) with coupling reagent. The modified electrode exhibits a pair of reversible redox peaks in pH 7.0 phosphate buffer solution. The electrochemical behaviors of the modified electrode were explored in detail with cyclic voltammetry and a.c. impedance. The apparent electron transfer coefficient and standard rate constant were calculated to be 0.66 and 6.86 s^{-1} for the modified electrode respectively. The modified electrode shows electrocatalytic activity for oxidation of epinephrine (EP) in pH 7.0 phosphate buffer solution. The peak current was proportional to the concentration of EP in the range of $2.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Keywords: Aminylferrocene, L-cysteine, Self-assembled monolayer, Electrocatalysis, Epinephrine