

ITO 玻璃上鲁米诺的电化学发光行为研究

王智泳, 郭文英, 狄俊伟, 屠一锋*

苏州大学化学化工学院, 江苏 苏州 215006

摘要 鲁米诺在 ITO 玻璃上有良好的电化学发光, 检测灵敏度极高, 检测下限可达到 $10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 数量级。研究表明, 鲁米诺的电化学氧化反应分两步进行, 均伴随有电化学发光产生。虽然第一步反应的发光相对较弱, 但该电化学反应是可逆反应, 对研究电化学发光传感器十分有利, 结合 ITO 玻璃有良好的透光性, 可进一步研制电化学发光流动电解池。文章还考察了电学参数和溶解氧对 ITO 玻璃上鲁米诺 ECL 的影响, 并探讨了发光机理。

主题词 ITO 玻璃; 鲁米诺; 电化学发光; 机理

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)10-1564-04

引言

ITO(氧化铟锡)透明导电膜玻璃是 20 世纪 70 年代初研制成功的一种新型材料, 这种透明导电膜玻璃的膜层导电性能好, 电阻率可达 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, 可见光透过率高, 可达 85% 以上^[1]。由于这些特性, ITO 被广泛的应用于光电转化装置的镀层电极^[2], 电致发光装置^[3]等。本文用 ITO 玻璃作为电极研究了在碱性介质中鲁米诺的电化学发光(ECL)行为, 探讨了影响 ITO 玻璃上鲁米诺 ECL 强度的一系列因素, 为应用 ITO 玻璃研制鲁米诺电化学发光微型电解池, 实现生物物质定量测定、酶催化电化学发光以及新型的 ECL 生物传感器的研究提供了良好的基础。

1 试验部分

1.1 仪器装置与试剂

CHI660a 电化学工作站(CHI 上海组装), GSZF-2 单光子计数器(天津港东)。其他仪器及试剂见参考文献[4], 电化学发光研究以 ITO 玻璃为工作电极, 银丝为参比电极, 铂丝为辅助电极。

鲁米诺(Fluka)及其他试剂均为分析纯, 实验用水为二次亚沸蒸馏水。

1.2 实验方法

电极预处理: ITO 玻璃在无乙醇中超声波洗涤 2 min, 再用亚沸水超声波洗涤 2 min。

电化学工作站采用阶跃恒电位电解方式工作, 工作参数包括上、下限电位及恒电位时间均根据实验需要设定。单光子计数器在进行域值校正后可有效地消除背景光的干扰, 提高信噪比, 因此可得到极高的检测灵敏度。

吸取适量不同浓度的鲁米诺储备溶液和 NaOH 转移到电解池中, 施加阶跃电压, 记录光信号, 考察相关因素影响。

2 结果和讨论

2.1 ITO 玻璃电极上鲁米诺发光强度和浓度的关系

在 pH 12 的 KOH 水溶液中, 上限电位为 0.7 V, 下限电位为 0 V, 鲁米诺的 ECL 强度随浓度增强的情况, 见图 1 所示。

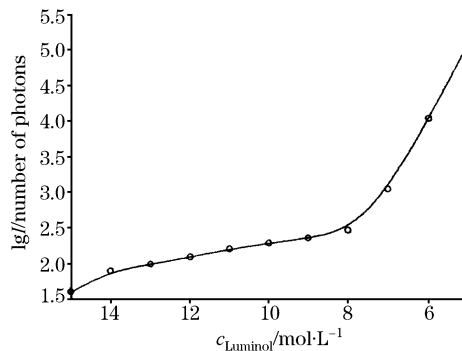


Fig. 1 The change of the ECL intensity of ITO electrode with the concentration of luminol

c: Concentration; I: Intensity

收稿日期: 2004-06-02, 修订日期: 2004-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(20275025)资助项目

作者简介: 王智泳, 1979 年生, 苏州大学化学化工学院硕士研究生

* 通讯联系人

由图可见, ITO 玻璃电极上鲁米诺的 ECL 响应随浓度呈现两段线性关系, 其检测灵敏度极高, 可达到 $10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 数量级, 浓度在 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 数量级以上时, ECL 响应灵敏度显著提高, 可认为这是由于溶液中鲁米诺浓度足够高时会在电化学反应产物之间发生能量转移从而使更多的鲁米诺被激发而产生发光。

2.2 发光强度和 pH 值的关系

由图(见图 2)可见 ITO 玻璃电极上鲁米诺 ECL 受溶液酸度影响情况与铂电极基本类似。碱性条件较有利于鲁米诺的 ECL。pH 12~14 是最有利的酸度范围。

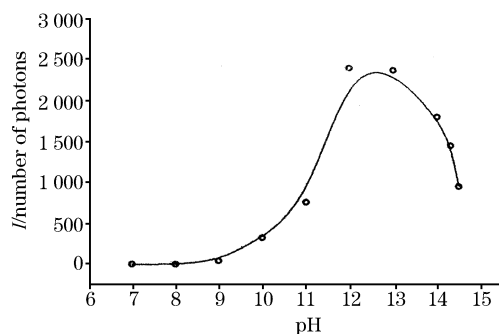
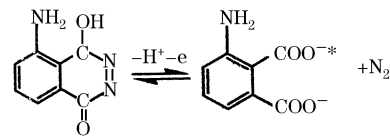
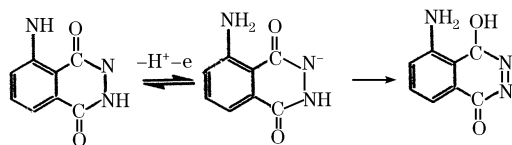


Fig. 2 The influence of acidity on the ECL intensity,

$$c_{\text{luminol}} = 4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.3 发光强度与阶跃电位的关系

实验中设定电解下限电位为 0 V, 在该电位时鲁米诺不发生电化学反应, 当电位上升时, 鲁米诺因氧化激发而发光, 不同上限电位时鲁米诺的发光强度见图 3。由于 ITO 玻璃电极在 1.0 V 以上电位电解时会有一定程度的发光产生, 该曲线已对 ITO 玻璃电极本身的发光进行了校正, 该曲线与鲁米诺的伏安氧化电流曲线(见图 4)基本一致。鲁米诺的电化学氧化是导致其发光的基本过程, 据文献报道和作者研究^[5, 6], 鲁米诺的电化学发光经历两步电化学氧化反应, 其电极反应及发光机理见 Scheme 1 (* 代表激发态),



Scheme 1 Reaction mechanism

其中第一步氧化反应并不伴随有发光现象, 需氧化至第二步方得到明显的电化学发光, 此时鲁米诺分子发生不可逆

的氧化。而在 ITO 玻璃电极表面观察到两步电化学发光, 且其上限电位基本对应鲁米诺的电化学氧化过程, 尽管第一步氧化反应所致电化学发光相对较弱, 但此氧化反应为可逆反应, 因而对测定更为有利, 尤其对研究电化学发光传感器将是十分重要的条件。本研究的测定是选择电解上限电位为 0.7 V, 主要是考虑这一因素, 且在此上限电位时 ECL 强度比较稳定而且可避免 ITO 玻璃电极本身的电致发光。

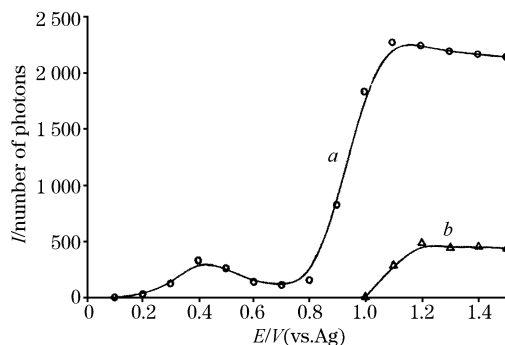


Fig. 3 The change of ECL intensity with the upper limiting potential

a, $c_{\text{luminol}} = 4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b, blank solution

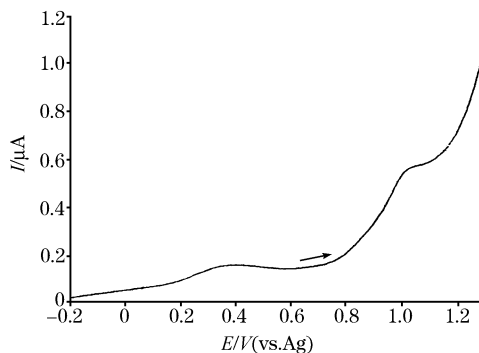


Fig. 4 The linear sweep voltammogram of luminol on ITO electrode

$$c_{\text{luminol}} = 4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

下限电位对鲁米诺电化学发光强度的影响见图 5 曲线 a, 当溶液中溶解氧水平较低(经通氮除氧, 曲线 b)时, 下限

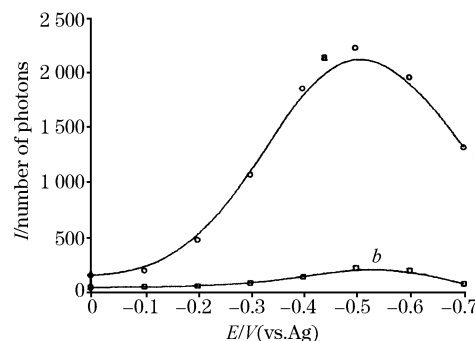


Fig. 5 The influence of the lower limiting potential

a, with presence of oxygen;

b, deoxygenated, upper limiting potential = 0.7 V;

$$c_{\text{luminol}} = 4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

电位对发光强度的影响很小。

2.4 溶解氧对发光强度的影响

溶解氧对 ITO 玻璃电极上鲁米诺电化学发光的影响见图 6。

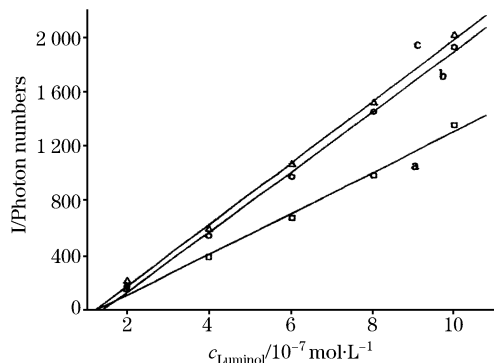


Fig. 6 The influence of the dissolved oxygen on ECL intensity of ITO electrode

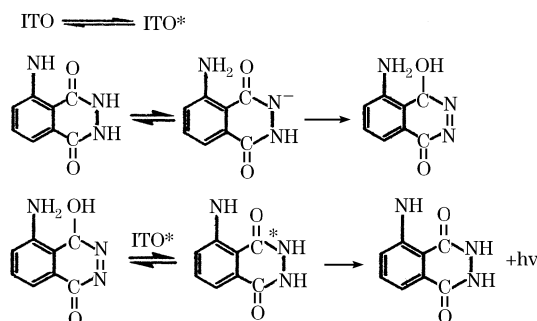
a, deoxygenated; b, with equilibrium of oxygen; c, saturated with oxygen, upper limiting potential=0.7 V and lower limiting potential=0 V

由上述结果可知,当阶跃电位为 0~0.7 V 时溶解氧对鲁米诺 ECL 的影响不很显著。经研究表明,一定条件下溶解氧对鲁米诺的电化学发光有明显的增敏作用^[7],有溶解氧存在时,因活性氧分子(氧自由基、 H_2O_2 、氢氧根自由基)的生成而增强鲁米诺氧化产物的激发产生较强的 ECL,这种增敏作用主要发生于鲁米诺的最终氧化产物。鲁米诺的氧化中间态并不发光,在有溶解氧的增敏作用时才有较弱的 ECL。本研究结果也表明,激励电脉冲下限电位改变至低于-0.2 V 时,溶液中的溶解氧在下限电位时被还原为活性氧,当电位阶跃至上限电位时,活性氢氧化鲁米诺的氧化中间态而对 ECL 起到增敏作用,鲁米诺氧化中间态的 ECL 显著增强(见图 5 曲线 a),发光强度随溶解氧浓度(0.72~13.34 $mg \cdot L^{-1}$ 范围内)线性增强,线性回归方程为: $I = 63.1 + 369.8c_{\text{溶解氧}} (mg \cdot L^{-1})$, $r = 0.998$ 。若溶液中溶解氧水平较低或下限电位高于-0.2 V,这种增敏作用基本不存在。

2.5 ITO 玻璃电极上鲁米诺的 ECL 机理

由上述讨论知若施加在 ITO 玻璃电极上的阶跃电位是 0~0.7 V,可以排除是溶解氧的增敏作用而导致鲁米诺的氧

化中间态发光,显然。本研究中无论溶液中溶解氧水平高低,鲁米诺的氧化中间态都存在发光现象,发光强度受溶解氧影响非常小,而且所选择的实验条件并不满足溶解氧增敏鲁米诺 ECL 的条件,因而为何在 ITO 玻璃电极上鲁米诺的氧化中间态能够发光是十分值得研究的问题。作者推测这是由于 ITO 玻璃电极表面的导电薄膜是氧化锡纳米粒子,当在电极上施加电压至一定值时,该薄膜有发光现象(见图 3 曲线 b),表明氧化锡纳米粒子能被阶跃电位激发而发光,而且极有可能在较低电位时即已被激发至一定的能级,当电极表面鲁米诺被氧化至中间态时,两者之间发生能量转移而导致鲁米诺氧化中间态激发而发光,且纳米粒子表面的电磁增强作用^[8]也可能在此发光过程中发挥作用。该过程的描述为可见 Scheme 2,



Scheme 2 Luminescence process

因而其发光机理只能解释为是由于氧化锡纳米粒子的存在而引起,可见 ITO 玻璃电极上鲁米诺的电化学发光过程有其自身的特殊性。

3 结论

通过上述研究表明,ITO 玻璃是一种很适用于电化学发光研究的电极材料,并由于其良好的导电性和透光性而适于研制电化学发光电解池从而应用于流动注射、液相色谱或毛细管电泳检测等。鲁米诺在 ITO 玻璃电极表面的电化学发光过程与 Pt 电极有所不同,在较低的电位即产生发光,此时鲁米诺仅仅发生了第一步氧化反应,此时的发光并非鲁米诺分子被完全氧化激发而产生,而可能是由于氧化锡在电解过程中能量升高并转移至鲁米诺而使其激发发光。

参 考 文 献

- [1] FAN Xi-zhi, LIU Xu, et al(范希智,刘旭,等). Optical Instruments(光学仪器), 2000, 22(4): 20.
- [2] Pankove J I. Topics in Applied Physics, Berlin: Springer-Verlag, 1980. 40.
- [3] Meng L J, Li C H, Zhong G Z. J. Lumin., 1987, 39: 11.
- [4] TU Yi-feng, GUO Wen-ying, HUANG Bing-qiang, et al(屠一锋,郭文英,黄炳强,等), Chinese J. Spectroscopy Lab. (光谱实验室), 2001, 18(2): 185.
- [5] Keijo E. Haapakka, Kankare J J. Anal. Chim. Acta, 1982, 138: 263.
- [6] GUO Wen-ying, XU Yang, HUANG Bing-qiang, et al(郭文英,徐杨,黄炳强,等). J. University of Science and Technology of Suzhou (苏州科技学院学报), 2003, 20(4): 48.
- [7] HUANG Bing-qiang, GUO Wen-ying, XU Yang, TU Yi-feng(黄炳强,郭文英,徐杨,屠一锋). Spectroscopy and Spectral Analysis(光

谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 849.

[8] Sokolov K, Chumanov G, Cotton T M. Anal. Chem., 1998, 70: 3898.

The Study on Electrochemiluminescence of Luminol on ITO Glass

WANG Zhi-yong, GUO Wen-ying, DI Jun-wei, TU Yi-feng*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006, China

Abstract The indium tin oxide(ITO) glass was applied as the electrode to study the electrochemiluminescent behavior of luminol on its surface. The experimental results indicated that it was an excellent electrode material for ECL of luminol with very high sensitivity. The detection limit of the luminol is as low as 10^{-15} mol · L⁻¹ order of magnitude. Compared with the voltammetric behavior of luminol, it was revealed that both the two oxidation processes of luminol led to the emission of ECL on the surface of ITO glass, which was different from the ECL behavior of luminol on platinum electrode. Although the ECL intensity of first step oxidation of luminol was relative weak than that of the second step oxidation, it was profitable because it was a reversible process and more stable. It might be useful to fabricate the flow-cell of ECL based on its ECL activity and transparence for light. The influences of the electric parameters and the dissolved oxygen on luminol's ECL on the ITO glass, and the mechanism were also studied in the present paper.

Keywords ITO glass; Luminol; Electrochemiluminescence; Mechanism

(Received Jun. 2, 2004; accepted Sep. 1, 2004)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者, 本刊要求作者重写, 这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文, 要求言简意明、确切地论述文章的主要内容, 英文摘要应与中文摘要一致, 且不加评论和补充解释。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息, 包括 4 个要素, 即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素, 例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下, 英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围, 以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据, 如检测限、相对标准偏差等; 结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单, 尽量采用被动式, 通常应有 10 个左右意义完整、语句顺畅的句子。英语词数以 150 至 200 个为宜, 不能太短; 也不要太长。用计算机单面隔行打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容, 换言之, 摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论, 不得简单重复题名中已有的信息; 不用非公知公用的符号和术语; 不用引文, 除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号, 除相邻专业的读者也能清楚地理解外, 在首次出现时必须加以说明, 例如用括号写出全称。