

桑色素功能化碳纳米管修饰电极对多巴胺与抗坏血酸的电化学行为研究

Electrochemical Behaviors of Ascorbic Acid and Dopamine on Morin Incorporated Carbon Nanotubes Modified Electrode

张菲菲, 王宗花, 孙锡泉, 夏延致

(青岛大学 纤维新材料与现代纺织实验室 国家重点实验室培育基地, 山东 青岛 266071)

ZHANG Fei-fei, WANG Zong-hua, SUN Xi-quan, XIA Yan-zhi

(Laboratory of Fiber Materials and Modern Textile, the Growing Base for

State Key Laboratory, Qingdao University, Qingdao 266071, Shangdong, China)

摘要: 通过电聚合的方法构造了桑色素功能化碳纳米管修饰电极(morin/MWNTs/GCE), 以多巴胺(DA) 和抗坏血酸(AA) 为模型化合物, 考察了该修饰电极的电催化作用与机理。结果表明: DA 与 AA 在 Morin/MWNTs/GCE 上的峰电流比裸电极、碳纳米管修饰电极明显增大, 氧化峰电位差达 210 mV, 可实现多巴胺的灵敏测定。AA 存在下, DA 在 $1.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ mol/L 浓度范围内与峰电流有良好的线性关系, 方法检出限 2.0×10^{-8} mol/L。

关键词: 桑色素; 碳纳米管; 修饰电极; 多巴胺; 抗坏血酸

中图分类号: O657.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0312-04

Abstract: A novel modified electrode (morin/MWNTs/GCE) was constructed by electro-polymerizing morin onto multi-walled carbon nanotubes on the surface of glassy carbon electrodes. Taking dopamine (DA) and ascorbic acid (AA) as model compounds, the modified electrode showed good electro-catalytic effect, at the same time the mechanism was studied. The oxidation peak current of DA and AA were the biggest than that at bare and MWNT modified electrodes, with the anodic peak potential difference (ΔE_{pa}) was 210 mV. A differential pulse voltammetric technique for measurement of dopamine over the range of $1.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ mol/L had been developed in the presence of AA. The detection limit was 2.0×10^{-8} mol/L.

Key words: morin; carbon nanotube; modified electrode; dopamine; ascorbic acid

碳纳米管^[1]问世以来, 由于独特的力学、电子及化学特性, 成为人们研究的热点。将碳纳米管用于电极修饰, 除了能将其本身的物化特性引入电极界面外, 同时也会由于碳纳米管大比表面效应、表面携带功能基团多而对某些物质的电化学反应产生特有的催化效应^[2-5]。近年来将碳纳米管功能化后修饰在电极表面的研究成为新的热点之一^[6-10]。碳纳米管功能化的方法主要有共价功能化和非共价功能化两种。共价改性碳纳米管又可以粗略分为两类, 即直接在碳纳米管表面进行基团链接改性和通过碳纳米管表面的羧基进行化学改性。这两类共价改性的方法都会不同程度的破坏碳纳米管的结构并影响其性能。非共价化学改性是指对碳纳米管表面进行物理处理, 而碳纳米管的 sp^2 杂化状态几乎不发生变化。碳纳米管非共价功能

化的方法主要有聚合物功能化、淀粉功能化、生物分子功能化、芳香环化合物功能化^[11, 12]等。

桑色素(Morin)是一种常见的黄酮类试剂, 含有多个羟基及共轭体系, 因此, 能够通过 $\pi\pi$ 堆积作用与碳纳米管相连。将这类物质非共价修饰在碳纳米管表面, 可以进一步发展碳纳米管非共价修饰的新方法。

本工作首次将桑色素分子采用电聚合的方法非共价修饰到碳纳米管上, 制备的修饰电极新颖灵敏、重现性好, 修饰量可以通过聚合圈数进行控制。将其用于模型化合物多巴胺(DA)和抗坏血酸(AA)的电化学行为研究, 结果表明, 制得的修饰电极具有良好的催化作用, DA 和 AA 的氧化峰位分离达 210 mV。本工作从非共价修饰方面研究了提高 CNT 选择性的途径, 以期实现多巴胺的在体测定。

1 实验

1.1 仪器与试剂

CHI 660C 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);三电极系统:参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂丝电极,工作电极为玻碳电极、碳纳米管修饰电极、桑色素功能化碳纳米管修饰电极。SK5200H 型超声波清洗仪。桑色素(Morin, $2\text{H}_2\text{O}$, 上海迈坤化工有限公司)、DA(Aldrich 公司)、AA(上海化学试剂厂)、多壁碳纳米管(由清华大学友好提供),其他试剂均为分析纯,实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 修饰电极的制备

玻碳电极的处理:将玻碳电极(GCE)在金相砂纸上打磨后,分别用 $0.3\ \mu\text{m}$ 和 $0.05\ \mu\text{m}$ Al_2O_3 粉末在麂皮上磨成镜面,用水洗净,再在水中超声波清洗 2 min,用水洗净,凉干备用。

碳纳米管修饰电极(MWNTs/GCE)的制备:将 2 mg 纯化的多壁碳纳米管(MWNTs)超声分散于 1 mL 水中,取 6 μL 滴在处理好的玻碳电极表面,红外灯下烤干备用。

桑色素功能化多壁碳纳米管修饰电极(Morin/MWNTs/GCE)的制备:①电聚合液的制备:称取 0.1692 g 桑色素(Morin, $2\text{H}_2\text{O}$), 0.1101 g 间苯二酚溶于 20 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,转移至 50 mL 的容量瓶中,用 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)定容。即得含 0.01 mol/L 桑色素(Morin), 0.02 mol/L 间苯二酚的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液,并以此为桑色素(Morin)的电化学聚合底液;②电极修饰方法:将制得的碳纳米管修饰电极,置于上述电聚合液中,控制电位在 $-1.0 \sim 1.0\ \text{V}$,扫速为 $0.1\ \text{V/s}$,循环扫描 20 圈,用蒸馏水冲洗凉干,即制得桑色素功能化碳纳米管修饰电极(Morin/MWNTs/GCE)。

2 结果与讨论

2.1 桑色素功能化多壁碳纳米管的电化学生物行为

图 1 为 DA 与 AA 在 Morin/MWNTs/GCE 上的示差脉冲伏安(DPV)图。由图 1 可见,DA 与 AA 共存时,在 Morin/MWNTs/GCE 上两者峰电位差达到 210 mV,两峰可完全分开。

2.2 DA 在 Morin/MWNTs/GCE 电极上的电化学生物行为

图 2 为 $2 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ DA 溶液在裸玻碳电极、碳纳米管修饰电极、桑色素功能化多壁碳纳米管修饰电极上的 CV 曲线。DA 在碳纳米管修饰电极上的峰电流较裸电极明显增加,峰位差变小($\Delta E_{p,\text{裸}} = 0.165\ \text{V}$, $\Delta E_{p,\text{MWNT}} = 0.074\ \text{V}$)。说明 MWNT 对 DA 的氧

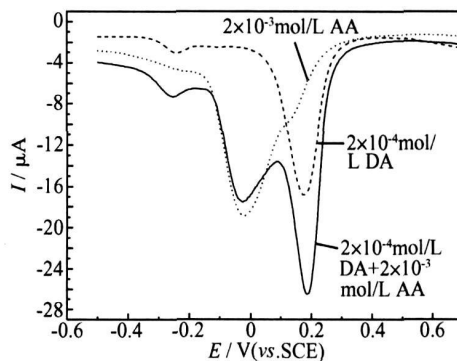


图 1 DA 和 AA 在 morin/MWNTs/GCE 电极上的示差脉冲伏安曲线

Fig 1 DPVs of DA and AA at the morin/MWNTs/GCE

化还原具有催化作用;当在 MWNT 修饰电极上再电聚合上桑色素后,所得电极的峰电流同 MWNT 修饰电极相比又明显增大,电位差减小为 $\Delta E_{p,\text{Morin/MWNT}} = 0.067\ \text{V}$,说明桑色素的加入在有效提高电极对 DA 的检测灵敏度的同时,进一步改善了 DA 氧化还原的可逆性。这可能是因为桑色素所携带的醌基和羟基可以看作是质子的授受体,在 DA 的氧化和还原两个过程中均能促进反应平衡,从而提高了反应的氧化还原电流。

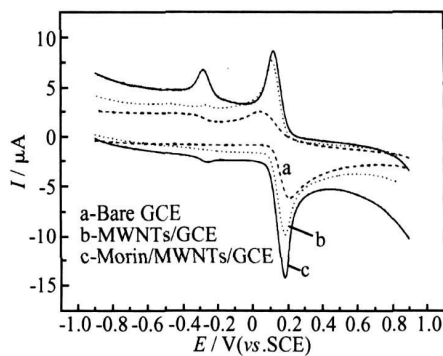


图 2 $2 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ DA 在不同电极上的循环伏安图

Fig 2 The CVs of $2 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ DA at different electrodes

在 $5 \sim 500\ \text{mV/s}$ 扫速范围内,DA 的氧化峰和还原峰都与扫速的平方根成正比,说明 DA 的氧化还原是一个扩散控制过程。图 2 中 $-0.28\ \text{V}$ 左右出现了一个小峰,这个峰只在桑色素功能化碳纳米管测定含有 DA 的溶液时出现,分析认为可能是由于多巴胺与聚合在碳纳米管上的桑色素发生反应引起的。

2.3 DA+AA 在 Morin/MWNTs/GCE 电极上的电化学生物行为

图 3 为 DA 和 AA 混合液在裸电极、MWNT/

GCE 和 Morin/MWNTs/GCE 上得到的 DPV 图。如图 3 所示,在裸电极上无法将 DA 与 AA 分开,而在 MWNT/GCE 和 Morin/MWNTs/GCE 上都可以将 DA 和 AA 的氧化峰分开,并且在两个电极上 DA 和 AA 的峰电位都明显负移, Morin/MWNTs/GCE 电极的分离效果明显比 MWNT/GCE 电极要好得多,峰位差 ΔE_p 达 210 mV,峰电流也显著增大。

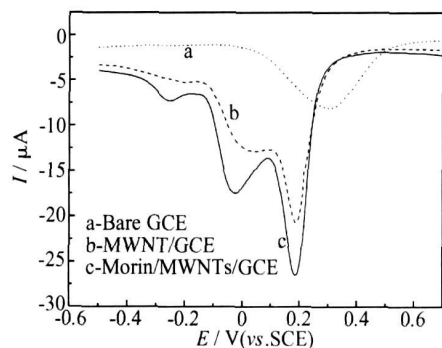


图 3 2×10^{-4} mol/L DA + 2×10^{-3} mol/L AA 的示差脉冲伏安图

Fig 3 DPVs of 2×10^{-4} mol/L DA + 2×10^{-3} mol/L AA

图 4 为桑色素功能化碳纳米管的扫描电镜图。碳纳米管特有的管、空腔及携带的 $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$ 基团提供了较多的反应位点,而桑色素自身也携带有醌基和羟基,当其采用电聚合方法修饰到碳纳米管表面后,在不破坏碳纳米管原有结构特性的基础上,进一步增加了 CNT 的活性点密度,此外电聚合上的桑色素薄膜是在 CNT 的立体空间结构上形成的,构成了许多微孔和沟道,更易于分子、离子的穿入或移出,增加了导电面积和催化活性点,因此对 DA 和 AA 的催化分离效果十分显著。由于桑色素自身含有大的共轭芳香环与碳纳米管形成 $\pi\pi$ 堆积(见图 5),在 CNT 表面有一定程度的吸附,而经过电聚合后,桑色素的附着更加牢固,制得的电极十分稳定,扫描数圈峰电流一直不变。

2.4 实验条件的优化

2.4.1 聚合电位和圈数

结果表明,在 $-1.0 \sim 1.0$ V 电位范围内,聚合修饰电极对 DA 的响应电流最大,故选用聚合电位为 $-1.0 \sim 1.0$ V。

实验结果表明,聚合扫描圈数太少,修饰电极对 DA 的响应电流小。聚合 20 圈时,响应电流达到最大值。20 圈后,响应电流下降,这可能是由于聚合时间长,膜厚度增加,电子在膜中阻力变大,导致电流降低。因此,选择聚合扫描圈数为 20。

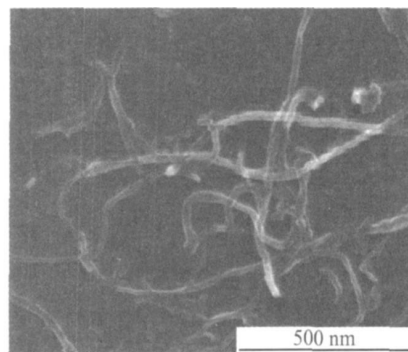


图 4 桑色素功能化碳纳米管的扫描电镜图

Fig. 4 SEM image of incorporated carbon nanotubes

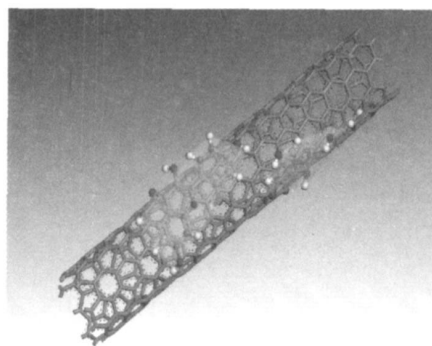


图 5 桑色素与碳纳米管作用的示意图

Fig. 5 Schematic interaction between morin and the CNTs

2.4.2 溶液 pH 值

实验表明,桑色素功能化碳纳米管修饰电极测定 DA 允许的 pH 范围较宽, pH 在 $4.0 \sim 10.0$ 之间,随着 pH 值的升高,氧化峰和还原峰的峰电位负移。pH 改变对 DA 峰电流影响不大。pH 较低时,灵敏度有所降低,这可能是溶液的酸性增强,聚合膜中结合了部分 H^+ ,使其正电荷增加,不利于带正电荷 DA 的吸附,使 DA 的氧化还原电流降低。为利于体液分析,本实验选用 pH 为 7.0 的 PBS。

2.4.3 静置时间

改变静置时间进行实验,结果表明:静置时间小于 10 s,峰电流随静置时间的延长而增加;静置时间为 10 s,峰电流最大,10 s 之后峰电流趋于稳定。故本实验选用静置时间为 10 s。

2.5 工作曲线、重现性和稳定性

在最佳实验条件下,DA 在 $1.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ mol/L 浓度范围内与峰电流有良好的线性关系,线性回归方程为: $i_p (\mu\text{A}) = -0.06 - 87.92 C (\text{mmol/L})$, $r = 0.9995$,方法检出限 2.0×10^{-8} mol/L。

用桑色素功能化碳纳米管修饰电极对 2.0×10^{-4} mol/L DA 溶液连续测定 10 次, RSD 为 1.6%, 间断测定 8 次, RSD 为 3.6%。该修饰电极在室温下放置 20 d 或连续测定 50 次以上或在 0.1 mol/L H_2SO_4 , 0.1 mol/L NaOH 和 95% 乙醇溶液浸泡 1 h 后, 对 DA 的响应电流基本不变, 说明该电极稳定性良好。

2.6 干扰实验

对浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 的多巴胺溶液进行测定, 允许测定误差控制在 $\pm 5\%$ 以内, 试验了一些体内常见的金属离子、阴离子、氨基酸以及一些神经递质类物质对多巴胺测定的影响。实验表明: 1.0×10^{-2} mol/L 以上的 D, L-(氨基丙酸、L-谷氨酸、氨基乙酸、L-组氨酸、L-半胱氨酸、葡萄糖、柠檬酸、L-酪氨酸、抗坏血酸(AA); 1.0×10^{-3} mol/L 乳糖、辛可宁; 10 mg 以上的 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 对多巴胺的测定均无干扰。由此可见, 本法的选择性较高。

3 结论

(1) 研究了碳纳米管的非共价功能化途径。采用电聚合的方法将桑色素分子牢固地非共价修饰到碳纳米管的侧壁, 制备的桑色素功能化多壁碳纳米管修饰电极(Morin/MWNTs/GCE)稳定性和重复性较好, 克服了碳电极暴露面敏感的缺点。

(2) 通过对模型化合物 DA 和 AA 的电化学研究发现, 制得的电极性能比单独修饰了碳纳米管的电极催化效果更好, 灵敏度更高, 有效的将碳纳米管的结构特性与桑色素的分子特性相结合。该电极对 DA 的响应灵敏, 更利于在大量的 AA 存在下实现对 DA 的测定。AA 存在下, DA 在 $1.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ mol/L 浓度范围内与峰电流有良好的线性关系, 线性回归方程为: $i_p(\mu\text{A}) = -0.06 - 87.92 C(\text{mmol/L})$, $r = 0.9995$, 方法检出限 2.0×10^{-8} mol/L。

参考文献

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56–58.
- [2] 王宗花, 刘军, 颜流水, 等. 碳纳米管修饰电极的孔性界面对电分离多巴胺和抗坏血酸的影响[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(2): 236–240.
- [3] SALIMI A, IZADI M, HALLAJ R, et al. Simultaneous determi-

nation of ranitidine and metronidazole at glassy carbon electrode modified with single wall carbon nanotubes [J]. Electroanalysis, 2007, 19(16): 1668–1676.

- [4] DENG C Y, CHEN J H, CHEN X L, et al. Boron-doped carbon nanotubes modified electrode for electroanalysis of NADH [J]. Electrochemistry Communication, 2008, 10: 907–909.
- [5] ZHENG W, ZHOU H M, ZHENG Y F, et al. A comparative study on electrochemistry of laccase at two kinds of carbon nanotubes and its application for biofuel cell [J]. Chemical Physics Letters, 2008, 457: 381–385.
- [6] WANG Z H, XIAO S F, CHEN Y. Electrocatalytic and analytical response of β -cyclodextrin incorporated carbon nanotubes modified electrodes toward guanine [J]. Electroanalysis, 2005, 17(22): 2057–2061.
- [7] WANG Z H, XIAO S F, CHEN Y. β -Cyclodextrin incorporated carbon nanotubes modified electrodes for simultaneous determination of adenine and guanine [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 589: 237–242.
- [8] SELVARAJ V, VINOBA M, ALAGAR M. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on Pt and Pt Ru nanoparticles modified multiwalled carbon nanotubes [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 322: 537–544.
- [9] XIANG L, ZOU Y J, SUN L X. Direct electrochemistry and electrocatalysis of cytochrome c immobilized on gold nanoparticles-chitosan-carbon nanotubes modified electrode [J]. Talanta, 2007, 74(2): 206–211.
- [10] AGUILA, PENAFARFAL C, YANEZ SEDENO P. Poly-(3-methylthiophene)/carbon nanotubes hybrid composite modified electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(28): 7946–7952.
- [11] 肖素芳, 王宗花, 罗国安. 碳纳米管的功能化研究进展[J]. 分析化学, 2005, 33(2): 261–266.
- [12] LOURDES A, PALOMAY S, PINGARRON J M. Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry, a review [J]. Analytical Chimica Acta, 2008, 622: 45–47.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20475029); 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(2004BS04008); 国家基础研究项目(2006CB708603)

收稿日期: 2008-06-12; 修订日期: 2008-08-24

作者简介: 张菲菲(1982—), 女, 硕士, 从事电分析化学研究。

通讯作者: 王宗花(1964—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事碳纳米管在光度分析领域中的应用工作, 联系地址: 青岛大学国家培育基地-纤维新材料与现代纺织重点实验室 509 室(266071)。E-mail: wangzonghua@qdu.edu.cn