

纳米金/4,4'-二巯基二苯硫醚自组装膜修饰金电极的制备及其电化学行为研究

李兰芳,杨 平,宋宏图,刘安昌,万其进*

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:利用自组装的方法在裸金电极上形成 4,4'-二巯基二苯硫醚自组装膜,再采用电沉积的方法,电还原氯金酸溶液修饰纳米金,制备了纳米金/4,4'-二巯基二苯硫醚自组装膜修饰金电极.运用循环伏安和交流阻抗等电化学方法,对所得电极进行研究和表征.实验表明:该修饰电极对对乙酰氨基酚的氧化具有良好的电催化作用,与裸金电极相比,在 pH=6.5 的磷酸盐缓冲溶液中,对乙酰氨基酚的氧化峰电流明显增加,峰电位负移,而且出现了一个明显的还原峰,整个电极过程以受扩散控制为主.

关键词:纳米金;4,4'-二巯基二苯硫醚;自组装;电沉积;对乙酰氨基酚

中图分类号:O657.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.12.002

0 引 言

自组装膜(SAM)是分子通过化学键相互作用自发吸附在固/液或气,固界面,形成热力学稳定和能量最低的有序膜.其中通过 Au—S 键(约 170 kJ/mol)自组装到金电极表面,构建致密、高度有序、稳定的硫金 SAM 体系^[1],具有成膜容易、制备简单、稳定性和有序性高等特点,成为自组装领域的主要研究对象.纳米金粒子,因其良好的光学、电学特性和生物相容性,受到分析化学工作者的极大关注^[2].

对乙酰氨基酚(paracetamol, AP),俗称扑热息痛,为乙酰苯胺类药物,具有解热、镇痛的功效.主要用于感冒发烧、关节痛、神经痛及偏头痛及手术后止痛等.因此,其分析测定方法在临床医学及药理学研究方面有重要意义.测定的方法主要有分光光度法、滴定法、色谱法、化学发光和电化学方法等^[3].

本研究利用双巯基化合物 4,4'-二巯基二苯硫醚(DMDPSE)中一端的巯基,先在金电极表面形成 DMDPSE 自组装膜(DMDPSE/Au),再于 DMDPSE 另一端的巯基上电沉积纳米金,构筑了 NG/DMDPSE/Au 修饰电极,然后对此电极进行

了电化学表征并研究了 AP 在该电极上的电化学行为,这不仅为在基质电极表面构建纳米材料提供了一个有效途径,而且对以纳米粒子为基础的具有特殊功能的生物传感器的制备具有一定的参考价值.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器公司);三电极系统:参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂丝电极,工作电极为金圆盘电极($\Phi=2\text{ mm}$)或双巯基金电极或纳米金双巯基金电极;CSB6L—180D 型超声波清洗仪(天津市考德斯科技有限公司).

4,4'-二巯基二苯硫醚(实验室合成);氯金酸(上海国药集团);对乙酰氨基酚(AR, Sigma 公司).空白底液为 pH=6.5 的磷酸盐缓冲溶液;其它试剂均为分析纯.实验均是在室温下进行.实验所用水均为超纯水.

1.2 修饰电极的制备

将按文献[4]处理好的金电极浸入通氮除氧的 4,4'-二巯基二苯硫醚溶液中,避光组装 24 h 后取出,再将电极悬于沉积液中,于 -200 mV 下电

收稿日期:2010-06-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21075096)及湖北省教育厅科研基金资助项目(D20091501)

作者简介:李兰芳(1986-),女,湖北汉川人,硕士研究生.研究方向:生物电分析.

指导老师:万其进,教授,硕士研究生导师.研究方向:生命分析化学、化学与生物传感器.*通讯联系人

还原 50 s,取出电极,用超纯水冲洗干净,即制得 NG/DMDPSE/Au 电极。

1.3 电化学实验

以 pH=6.5 的磷酸盐缓冲溶液为底液,在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶液或对乙酰氨基酚溶液中插入三电极系统,扫描电位范围为 0.3~0.75 V,扫描速度为 100 mV/s,记录循环伏安(CV)图和交流阻抗(EIS)图。每次扫描前用超纯水冲洗电极,并将其置于空白底液中扫描至无峰,这样才能保持修饰电极的稳定性和重现性。

2 结果与讨论

2.1 NG/DMDPSE/Au 电极制备

DMDPSE 为刚性双巯基分子^[5],该分子的两个巯基不会同时吸附在裸金电极表面,避免了一般的长链烷基双巯基化合物可能由于分子内的两个巯基同时吸附在金电极表面而形成环状结构,从而达到在裸金电极表面形成稳定、有序、致密单层膜的目的。所以本文以 DMDPSE 为桥梁,通过共价键合的自组装方法,先利用金表面与 DMDPSE 中一端的一SH 易形成强烈的复合键 Au-S 键连接裸金电极,另一端巯基-SH 也与电沉积获得的纳米金以 Au-S 键连接,构筑了 NG/DMDPSE/Au 修饰电极,如图 1 所示。

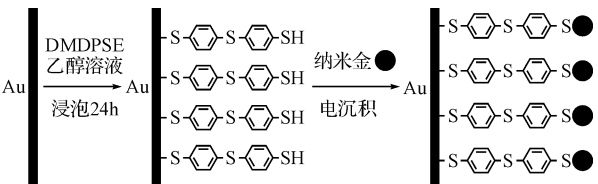


图 1 NG/DMDPSE/Au 电极制备示意图

Fig. 1 The schematic process of self-assembly Au nanoparticles

2.2 不同电极在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶液中的循环伏安行为

图 2 为不同电极在含有 0.1 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 和 0.1 mol/L KCl 溶液中的循环伏安图。由图中曲线 a 可知,裸金电极在铁氰化钾溶液中出现了一对明显的氧化还原峰;由曲线 b 可知,当 DMDPSE 一端的巯基自组装到金电极表面后,氧化还原峰几乎消失,可能是由于另一端巯基完全没有电活性,阻碍了电极表面的电子传递;曲线 c 为 NG/DMDPSE/Au 在上述溶液中的循环伏安图,由图可见氧化还原峰重新出现,并且峰电流明显增大,则表明纳米金已经构筑到另一端巯基上,其中纳米金粒子通过 4,4'-二巯基二苯硫醚骨架向金电极表面传递电子,电流增大的原因一方

面是由于纳米金粒子固有的大比表面积、高催化性能,促进了电极表面氧化还原过程的发生;另一方面可能是由于 DMDPSE 特有的对称结构,构成了一个共轭体系,对电流的传导起到一个媒介作用^[6],使得修饰电极上的氧化还原反应可逆性增强,电极的传质阻力变小^[7]。

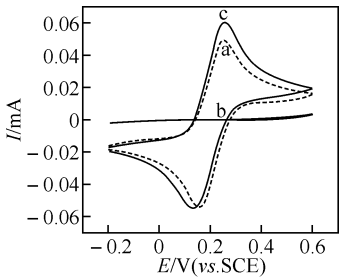
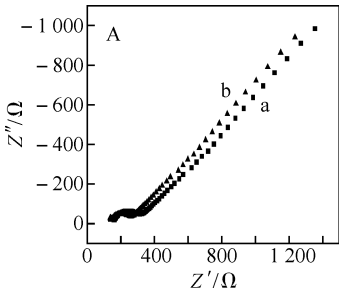


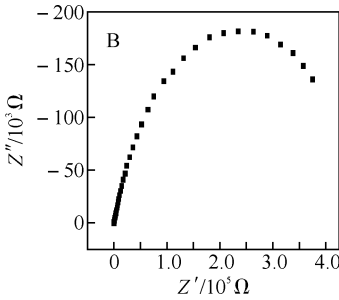
图 2 不同电极在 0.1 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ + 0.1 mol/L KCl 溶液中的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of different electrodes in 0.1mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ + 0.1 mol/L KCl

注:扫描速度为 100 mV/s,裸金电极(a),DMDPSE/Au 电极(b), NG/DMDPSE/Au 电极(c)。



A. 裸金电极(a), NG/DMDPSE/Au(b)



B. DMDPSE/Au

图 3 不同电极在 0.005 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ + 0.1 mol/L KCl 溶液中的交流阻抗图

Fig. 3 Impedance plots of different electrodes in 0.005 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ + 0.1mol/L KCl solution

注:频率范围是 0.1~10⁵。

2.3 不同电极的交流阻抗分析

图 3 为不同电极在 5 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶液中的交流阻抗图。由图 3(A)中曲线 a 可知,裸金电极的阻抗谱在较窄的高频部分出现一微小半圆,这表明在该有限频率范围内,电极是受传荷控制(即动力学控制)的,而在其它较宽的频率范围内基本是

一条直线,这表明 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 非常容易到达电极表面,电极是受传质控制(即扩散控制)的,故推测整个电极过程以传质控制(即扩散控制)为主^[8];图 3(B)是 DMDPSE/Au 修饰电极在同样条件下的阻抗图。DMDPSE 修饰到电极表面之后,高频部分半圆直径显著增大,表明整个电极过程由以传质控制为主变成传荷控制为主;图 3(A)中曲线 b 是纳米金沉积到 DMDPSE/Au 修饰电极表面后的交流阻抗图,与裸金电极的阻抗图(曲线 a)十分相似,但高频部分的半圆直径比裸金电极更小,这一结果与文献报道的一致^[9],这不仅说明纳米金已经修饰到双硫基自组装膜金电极上,而且表明在 NG/DMDPSE/Au 电极上的电极过程也是以传质控制为主,甚至传质性能比裸金电极更好。以上结果与 2.2 中的结论一致。

2.4 不同电极在 AP 溶液中的循环伏安行为

图 4 为不同电极在 0.25 mmol/L AP 溶液中的循环伏安图。由图可知,在裸金电极上 AP 只有一个氧化峰,峰电位接近 0.64 V,无明显还原峰,俨然是一不可逆电极过程;而在 DMDPSE/Au 修饰电极上,无任何氧化还原峰,这说明 DMDPSE 自组装到金电极上以后,该电极对 AP 无任何响应,进一步说明 DMDPSE/Au 修饰电极没有电活性;然而将纳米金沉积到 DMDPSE/Au 电极表面上去后,首先氧化峰重新出现,峰电位负移到 0.53 V, $\Delta E_p \approx 100$ mV,峰电流明显增大,电信号增强,接着在 0.45 V 处出现了一个明显的还原峰,峰电流为 1.62 μA 。这表明,AP 在 NG/DMDPSE/Au 电极上,表现出良好的准可逆性质。这可能是由于纳米金特有的高催化性能和良好的导电性,不仅对 AP 的电化学氧化有明显催化作用,而且在其电化学还原过程中,起到了增大 AP 和修饰电极之间电子传导速率^[10]的作用。

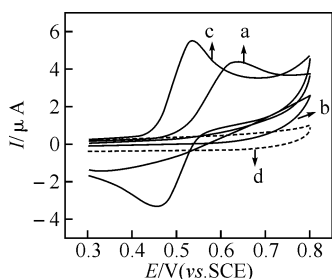


图 4 不同电极在 2.5×10^{-4} mol/L 对乙酰氨基酚溶液中的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of different electrodes in 2.5×10^{-4} mol/L AP

注:(a)裸金电极,(b)DMDPSE/Au 电极,(c)NG/DMDPSE/Au 电极,(d) NG/DMDPSE/Au 电极在空白溶液中。

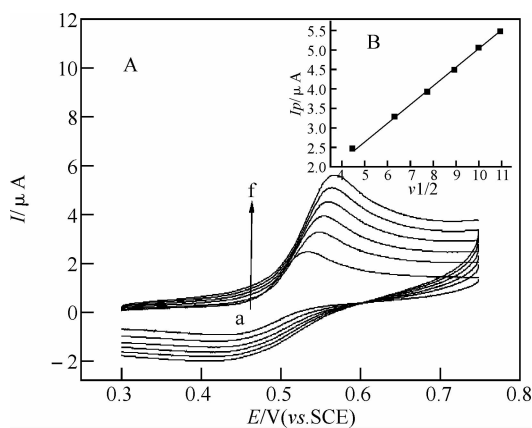


图 5 ANG/DMDPSE/Au 电极在 2.5×10^{-4} mol/L AP 溶液中不同扫速下的循环伏安图;图 5 B 氧化峰电流与扫速的关系

Fig. 5 A Cyclic voltammograms of NG/DMDPSE/Au electrode in 2.5×10^{-4} mol/L AP at the different of scan rate

注:A 中扫速分别为 20(a),40(b),60(c),80(d),100(e),120(f) mV/s.

2.5 扫描速率对 AP 氧化峰电流的影响

图 5A 为 NG/DMDPSE/Au 电极在 2.5×10^{-4} mol/L AP 溶液中不同扫速下的循环伏安图。由图可知,随着扫描速度的增加,氧化峰电位略有正移。扫速在 $20 \sim 120$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内,作氧化峰电流与扫速的平方根的关系图,发现氧化峰电流 I_{pa} 与扫描速度的平方根成正比(如图 5B),线性回归方程为 $I(\mu\text{A}) = 0.491 + 0.018v^{1/2}(\text{mV/s})$,相关系数 $R = 0.9994$,表明 AP 在 NG/DMDPSE/Au 电极上的电化学反应是主要是受扩散控制的。

2.6 支持电解质和底液 pH 的影响

分别选择 NaAc~HAc、PBS、磷酸盐缓冲溶液, $\text{NH}_3 \sim \text{NH}_4\text{Cl}$ 、柠檬酸~柠檬酸钠等作支持电解质,发现在磷酸盐缓冲溶液中,峰电流最大,峰型最好,故本实验以此缓冲液作为支持电解质。

以磷酸盐缓冲溶液为底液,在 pH4.9~7.3 范围内改变 pH 进行实验。结果表明:在 pH4.9~6.5 范围内,峰电流随着 pH 的升高而迅速增大;当 pH 超过 6.5 后,随着 pH 的升高峰电流反而减小;且在 pH4.9~7.3 范围内,随着 pH 的增大峰电位是逐渐负移的,这表明 AP 氧化过程有质子参与,这与文献^[11]中相符。故本实验选择测定底液的 pH 值为 6.5。

2.7 富集电位和富集时间的选择

研究了富集电位和富集时间对 AP 测定的影响。在 0.3~0.8 V 扫描电位范围内,固定富集时间 60 s,设定富集电位分别为 -0.4 V、-0.3 V、-0.2 V、-0.1 V、0 V,结果表明,AP 的氧化峰电

位不变,作氧化峰电流与富集电位的关系图发现峰电流先增大后减小(图 6),在富集电位-0.2 V 时,电流最大,故选取最佳富集电位-0.2 V. 设定富集时间分别为 0 s、10 s、20 s、30 s、40 s、50 s,作氧化峰电流与富集时间的关系图发现峰电流随富集时间的增加先增大,在 30 s 的时候达到最大值,然后随富集时间的继续增加,峰电流不变(图 7). 故在实验中选择富集时间为 30 s.

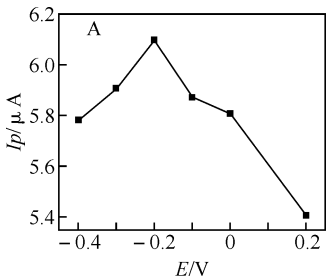


图 6 氧化峰电流与富集电位的线性关系图

Fig. 6 Plots of peak currents vs deposition

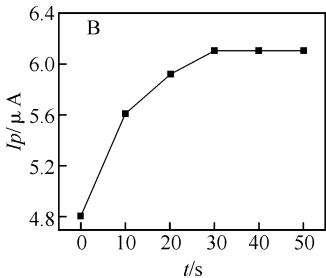


图 7 氧化峰电流与富集时间的线性关系图

Fig. 7 Plots of peak currents vs deposition time

2.8 稳定性与重现性

使用 NG/DMDPSE/Au 电极平行测定 10 次 2.5×10^{-4} mol/L 的 AP 溶液,峰电流基本稳定,其相对标准偏差为 2.7%,由此可以说明体系的重现性良好. 对比新制备的 NG/DMDPSE/Au 电极,使用在二次蒸馏水中放置一周后的电极测定同一浓度的 AP 溶液,其峰电流无明显变化,表明 NG/DMDPSE/Au 电极具有较长的使用寿命和良好的稳定性,可以用于 AP 的分析测定.

2.9 干扰实验

在选定的最佳条件下,对常用的药物赋形剂、无机离子等共存物进行修饰电极的干扰研究. 实验表明,100 倍的简单无机离子如: K^+ 、 Na^+ 、

Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等共存条件下对 AP 的测定不产生干扰. 50 倍的葡萄糖、苹果酸均不产生干扰.

参考文献:

[1] Schreiber F. Structure and growth of self-assembling monolayers[J]. Prog Surf Sci, 2000, 65: 161 - 256.

[2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(二部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2005: 171.

[3] Andrievski R A, Glezer A M. Size effects in properties of nanomaterials[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 1621 - 1624.

[4] 翟秀荣, 魏万之. 基于层层自组装的(壳聚糖/多壁碳纳米管)/玻碳电极电催化氧化 H_2O_2 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2009, 48(3): 65 - 68.

[5] 汪海燕, 柳鹏, 王晔. 纳米金双巯基修饰金电极差分脉冲伏安法测定多巴胺和抗坏血酸[J]. 电化学, 2007, 13(2): 127 - 131.

[6] Wan Qi Jin, Wang Xiao Xia, Wang Xing. Poly(malachite green) film: Electrosynthesis, characterization, and sensor application[J]. Polymer, 2006, 47: 7684 - 7692.

[7] Kang Jin Wan, Zhao Lin, Lu Xiao Quan. Electrochemical behavior of dopamine at a quercetin-SAM-modified gold electrode and analytical application[J]. Original paper, 2005, 9: 114 - 120.

[8] Bard A J, Faulkner L R. 电化学方法原理和应用[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 166.

[9] Tnog Yao Bin, Luo Hong Qun, LI Nian Bing. Simultaneous Determination of Uric Acid and Epinephrine on L-cysteine Self-Assembled Monolayer Modified Gold Electrode[J]. Journal of Southwest University: Natural Science Edition, 2008, 30 (5): 52 - 57.

[10] Wan Qi Jin, Wang Xiu Wen, Yu Fen, et al. Poly (taurine)/MWNT-modified glassy carbon electrodes for the detection of acetaminophen [J]. J Appl Electrochem, 2009, 39: 785 - 790.

[11] 程若娟, 万其进, 王秀文. 多巴胺在聚牛黄氨酸膜上的伏安行为及选择测定[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(4): 20 - 24.

(下转第 12 页)