

碳纳米管和离子液体修饰电极对鸟嘌呤的电催化性能研究*

Electro-catalytic Oxidation of Guanine by Glassy Carbon Electrode Modified with Multi-walled Carbon Nanotubes and Room Temperature Ionic Liquid

朱文远,张桂宾,潘宏程,李建平

ZHU Wen-yuan, ZHANG Gui-bin, PAN Hong-cheng, LI Jian-ping

(桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西桂林 541004)

(Department of Chemistry and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要:以多壁碳纳米管(MWNTs)和疏水性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIMPF₆)按一定比例制备成胶体,修饰在电极表面制备成 MWNTs-BMIMPF₆/GCE 修饰电极,以铁氰化钾为电化学探针,用循环伏安法和交流阻抗法对修饰电极进行表征,考察鸟嘌呤在修饰电极上的电催化行为。结果表明,该修饰电极显著的增强了对鸟嘌呤的电催化性能,氧化峰电位负移,峰电流提高约 7~8 倍;以差分脉冲伏安法对溶液中的鸟嘌呤进行测定,其检测线性范围为 $1.5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4}$ mol/L,检出限为 2×10^{-7} mol/L。

关键词:碳纳米管 离子液体 鸟嘌呤 修饰电极

中图分类号:O657.13 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2010)03-0346-03

Abstract: A glassy carbon electrode (GCE) modified with multi-walled carbon nanotubes and room temperature ionic liquid was used for the determination of guanine. In order to investigate the electrocatalytic ability of modified GCE on guanine, the properties of the modified GCE were identified by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV). The results showed that compared with the bare GCE, modified GCE could significantly increase the electrocatalytic ability and oxidation peak currents of guanine. The peak current can increase 7~8 times. The linear detection limitation is $1.5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4}$ mol/L and the detection limitation is 2×10^{-7} mol/L.

Key words: carbon nanotubes, ionic liquid, modified electrode, guanine

自从 Iijima^[1]首次发现碳纳米管以来,由于其独特的物理、化学特性受到世界各领域的极大关注。利用碳纳米管对电极表面进行修饰,除了可将材料本身的物化特性引入电极界面外,同时也会拥有纳米材料的大比表面积、粒子表面带有较多的功能基团的特性,从而对某些物质的电化学反应产生特有的催化效应^[2~5]。室温离子液体(RTIL)是指室温及邻近温度下完全由阴、阳离子组成的液体物质,它具有电化学窗口宽,高离子导电性和良好的生物相容性

等特点^[6]。室温离子液体具有的独特性质越来越引起人们的关注,而且在电化学领域中的应用也越来越广泛^[7~9]。

本文利用多壁碳纳米管(MWNTs)和疏水性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIMPF₆)的特性,将两者按一定比例研磨制备成胶体,修饰在玻碳电极表面制备成修饰电极;优化电极制作条件,表征所得电极的电化学性能,考察鸟嘌呤在修饰电极上的电催化行为,并对其进行测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司生产);8S-1 型磁力搅拌器(江苏金坛市环宇科学

收稿日期:2010-06-20

作者简介:朱文远(1979-),男,讲师,主要从事电化学分析研究。

* 国家青年科学基金项目(20905016)和广西青年科学基金项目(0991082)资助。

仪器厂生产);三电极系统:以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。MWNTs 购买于深圳纳米巷有限公司(直径约 10 nm,纯度>95%);疏水性室温离子液体 BMIMPF₆ 购于中科院兰州化学物理研究所;磷酸盐缓冲液(PBS)(0.1mol/L, pH 值 7.0);铁氰化钾(K₃[Fe(CN)₆], 0.1mol/L KNO₃);鸟嘌呤、胞嘧啶和尿酸均购于上海华蓝化学科技有限公司;抗坏血酸购于汕头市西陇化工有限公司;其他试剂均为分析纯。

1.2 修饰电极的制备

MWNTs 在强酸溶液中氧化处理,在其表面引入羧基等基团^[10],取适量干燥的羧基化的 MWNTs 放在玛瑙研钵中,加入 BMIMPF₆。研磨 10 min,制备成 MWNTs-BMIMPF₆ 胶,然后取少量放在洁净的平板玻璃上。将处理好的玻碳电极(GCE)在粘有 MWNTs-BMIMPF₆ 胶的玻璃板上轻轻磨几圈,即可制得 MWNTs-BMIMPF₆/GCE 电极。使用前将修饰电极放入水中浸泡 2h。

1.3 实验方法

将三电极系统插入含有一定体积的鸟嘌呤标准液的 PBS 溶液(pH 值 7.0)中,在 -0.2~0.6 V 范围内记录循环伏安曲线;每次测定后在 PBS 空白溶液中循环伏安扫描 5 圈以除去吸附在电极上的鸟嘌呤,即可进行连续测定。

2 结果与分析

2.1 MWNTs-BMIMPF₆ 胶的制备条件优化

根据文献^[11]对制备 MWNTs-BMIMPF₆ 胶的实验条件进行优化。制备 MWNTs 和 BMIMPF₆ 比例为 1:1, 1:2 和 1:3 的胶体修饰电极并分别进行了实验,根据胶体黏度及相应修饰电极的伏安特性,确定 MWNTs 和 BMIMPF₆ 最佳比例为 1:2。

2.2 修饰电极的交流阻抗表征

在电化学中通常通过交流阻抗法来考察电极的修饰层导电性能。从图 1 中可以看出,GCE 电极谱图(图 1a)其高频部分出现明显的半圆,而修饰电极的谱线几乎成一条直线,表明由于 MWNTs 的高电子传导速率和 BMIMPF₆ 的良好离子导电性,电极表面的 MWNTs-BMIMPF₆ 胶修饰层有效地促进了电活性物质在电极表面的电子传递。

2.3 修饰电极的电化学性能表征

由图 2 可见,K₃[Fe(CN)₆]在修饰电极上的峰电流显著大于裸 GCE,约为后者的 7~8 倍;而且修饰电极的循环伏安曲线的背景电流也明显增大,这

是由于 MWNTs-BMIMPF₆ 胶具有良好的导电性,极大地促进了电子在电极表面的传递效率。

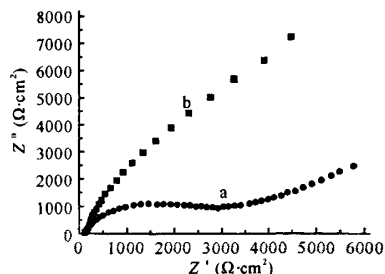


图 1 电极在 K₃[Fe(CN)₆] 中的交流阻抗图谱
a:裸 GCE;b:MWNTs-BMIMPF₆/GCE;

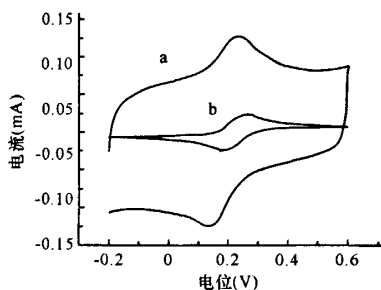


图 2 电极在 K₃[Fe(CN)₆] 溶液中的循环伏安曲线
a:MWNTs-BMIMPF₆/GCE;b:裸 GCE。

2.4 鸟嘌呤在修饰电极上的电化学行为

分别以裸 GCE 和 MWNTs-BMIMPF₆/GCE 为工作电极,在 pH 值为 7.0 的 PBS 溶液中进行循环伏安扫描,均未出现任何的氧化还原峰(分别对应于图 3a 和图 3c);当在上述溶液中加入一定体积的鸟嘌呤溶液,在搅拌状态下开路富集 3min,静止 15s 后采用循环伏安法扫描,结果显示,裸 GCE 上出现一个很小的氧化峰(图 3b),峰电位为 0.796V;MWNTs-BMIMPF₆/GCE 上则出现一个显著的氧化峰(图 3d),峰电位为 0.730V,而且后者的峰电流是前者的 7~8 倍。这表明,电极表面的修饰层对鸟嘌呤的响应具有增敏作用,同时响应电位负移,与文献^[12]报道结果一致。

2.5 支持电解质和 pH 值的选择

实验发现,在 pH 值均为 7.0 和浓度均为 0.1mol/L 的 NaCl/HAc-NaAc 缓冲液和 PBS 缓冲液中,响应电位依次降低,而峰电流则逐渐增大。因此,实验过程中选择 PBS 作为测定鸟嘌呤的支持电解质。进一步研究发现,PBS 支持电解质的 pH 值对电极响应有很大的影响,随着 pH 值的增大,峰电流先增大后减小,在 pH 值 7.0 时达到最大(图 4)。因此实验中采用 pH 值为 7.0 的 PBS 溶液作为支持电解质。

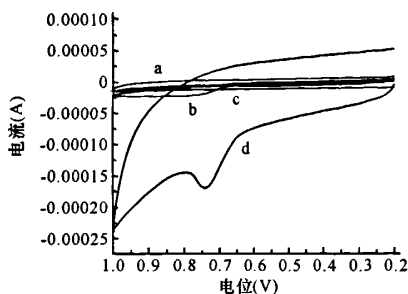


图3 裸GCE和MWNTs-BMIMPF₆/GCE对鸟嘌呤的响应

a: GCE; b: GCE + 1.0×10^{-4} mol/L 鸟嘌呤; c: MWNTs-BMIMPF₆/GCE; d: MWNTs-BMIMPF₆/GCE + 1.0×10^{-4} mol/L 鸟嘌呤。

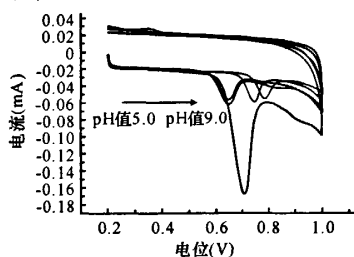


图4 pH值的影响

2.6 扫描速度的影响

当扫描速度小于 300 mV/s 时,峰电流与扫描速度符合方程式: $\log I_p = 0.903 \log v + 1.6461$ ($R^2 = 0.9952$),这说明鸟嘌呤的电极反应过程受扩散和吸附同时控制。当扫描速度大于 300 mV/s 时,随着扫描速率的增加,鸟嘌呤的氧化峰电位向正电位方向移动,峰电位与扫描速率的关系符合方程: $E_p = 0.0522 \log v + 0.7472$ ($R^2 = 0.9941$),这说明鸟嘌呤在 MWNTs-BMIMPF₆/GCE 电极上的氧化是不可逆过程。

2.7 富集时间的影响

实验发现,峰电流随富集时间的增加而增大,当富集时间达到 3 min 时,峰电流不再增加,说明鸟嘌呤在电极上的吸附达到饱和。因此,实验过程中鸟嘌呤的富集时间选择为 3 min 。

2.8 标准曲线和线性范围

以修饰电极为工作电极,采用差分脉冲伏安法分别对系列浓度的鸟嘌呤标准溶液进行测定并绘制标准曲线,发现氧化峰电流大小随鸟嘌呤的浓度增大而增大(见图5),线性回归方程为: $I_p = 0.277C + 2.5801$, $R^2 = 0.9956$,线性范围为 $1.5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

2.9 稳定性和重现性

将电极置于 pH 值为 7.0 的 PBS 溶液中隔离保

存,每隔 1d 对鸟嘌呤进行一次检测,结果表明 15d 后响应电流值仍保持初始电流的 97%。用同样的方法分别制备 5 只相同的电极,对同一鸟嘌呤溶液进行检测,其相对标准偏差 (RSD) 为 5.6%,这说明修饰电极在制备过程中易于控制,重现性好,可以实现批量处理。

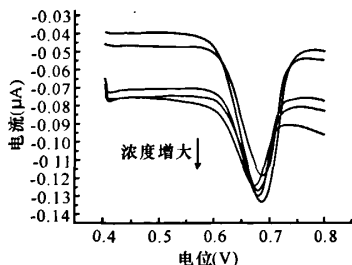


图5 不同鸟嘌呤浓度的差分脉冲伏安曲线

3 结束语

本文成功地制备了一种新型的 MWNTs-BMIMPF₆ 胶修饰电极,基于 MWNTs 较大的电活性表面和强电子导电性,以及 BMIMPF₆ 的溶剂效应和强离子导电性,该修饰电极显著地增强了鸟嘌呤在电极表面的电子传递能力和电催化性能;同时由于鸟嘌呤在该修饰电极表面具有富集效应,使得其催化电流进一步得到提高。此外,该修饰电极还具有制作简单和稳定性好的特点。

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] Arias P, Ferreyra N F, Rivas G A, et al. Glassy carbon electrodes modified with CNT dispersed in chitosan: Analytical applications for sensing DNA-methylene blue interaction[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009, 634(2): 123-126.
- [3] Balasubramanian K, Burghard M. Biosensors based on carbon nanotubes [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 385(3): 452-468.
- [4] 赫春香, 赵常志, 唐祯安, 等. 碳纳米管修饰电极对多巴胺和抗坏血酸的电催化氧化[J]. 分析化学, 2003, 31(8): 958-960.
- [5] 王海燕, 康龙华, 鲁小俊. 铁氰化钴-多壁碳纳米管修饰电极测定鸟嘌呤[J]. 扬州大学学报: 自然科学版, 2006, 9(002): 26-30.
- [6] Armand M, Endres F, MacFarlane DR, et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future[J]. Nat Mater, 2009, 8(8): 621-629.
- [7] 陈晓君, 宣健, 姜立萍, 等. 基于室温离子液体的有序多孔金膜葡萄糖传感器[J]. 中国科学: B 辑, 2009, 39(1): 1529-1535.

(下转第 356 页)

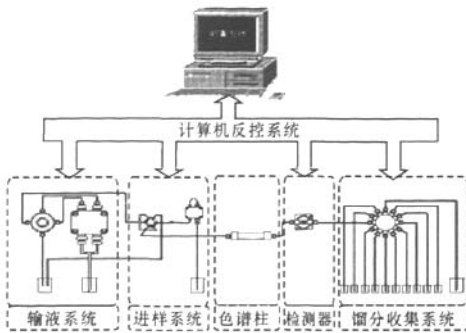


图2 高压制备色谱系统流程

4 制备色谱系统的色谱工作站与软件特点

高压制备色谱系统的色谱工作站与软件是在多年的色谱分析仪器使用经验的基础上开发而成,有操作方便、功能强大、运行稳定等诸多特点,其主要性能特点为:(1)具有国际标准的 Windows 界面风格,占用系统资源少,多线程、多任务并行处理技术,性能稳定,采样同时可播 dvd、听音乐。(2)数据查找图形预览文件带有样品信息说明,加上图谱图形预览,快速准确定位图谱数据文件。(3)快捷的操作界面图形化,直观方便。在同一窗口中定性、定量、校正曲线制作一次完成,可以对多个相同浓度和不同浓度的标准试样进行校准。(4)功能完善强大。面积、峰高与归一、校正归一、外标、内标、指数等多种定性、定量方法可供选择。自动零点扣除。根据色谱柱类型自动进行参数动态调整,完美积分,不漏峰,不错判峰。(5)多张谱图可以同时打印在一张报告中,可以分开坐标打印也可以合成在一个坐标中叠加打印。每张谱图的分析结果表可以打印在同一报告中同时给出统计结果。

5 应用实例

应用高压制备色谱系统对剑叶龙血素 C 进行

制备。取百合科植物剑叶龙血树 [*Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen.] 含脂木材提取的树脂状药材龙血竭,粉碎,用氯仿提取多次,滤过,合并滤液,回收氯仿,得氯仿提取物,经硅胶柱层析,用石油醚(60~90℃)-醋酸乙酯混合溶剂洗脱,收集含剑叶龙血素 C 的流分,合并,再进行硅胶柱层析,用石油醚(60~90℃)-醋酸乙酯混合溶剂洗脱,得粗结晶。将粗结晶用甲醇溶解,配成 50mg/ml 的溶液,采用制备色谱柱 Kromasil(15 mm × 250mm, 5μm),色谱条件以甲醇-水(85:15)为流动相,流速为 10 ml/min,检测波长为 295nm,收集 15~20min 的流分,合并流分,再经 50℃ 旋转蒸发器真空浓缩至干,得到无色针状结晶。该结晶经分析型 HPLC 检查,纯度达 98% 以上,收率为 90% 以上,最后用紫外、红外、质谱和核磁共振波谱确证结构为剑叶龙血素 C。

6 结束语

制备色谱设备造价高,我们研制开发的高压制备色谱系统造价低廉,在性能上可与进口仪器相比,性价比高,能分离提纯得到纯度大于 98% 以上的化学标准品,可以满足国内大多数科研及企业对中药化学标准品的要求。国外目前制备色谱已广泛用于药物及生物产品的纯化,而且发展迅速,但是因经济利益,国外各色谱公司对其技术严加保密,极少公开发表,与分析型色谱相比制备型色谱仍处于研究发展阶段。在我国 PHPLC 的研究与应用近年来虽有所发展,但是与国际水平相比差距甚远。作为一种高效的分离与纯化技术,PHPLC 在我国中药现代化进程中无疑具有广阔的发展与应用前景,纯化系统以及化学对照品的市场非常巨大,加速研究与积极推广使用无疑是对广大科技工作者的一大挑战和艰巨任务。

(责任编辑:邓大玉)

(上接第 348 页)

- [8] 李江文,赵发琼,肖萍,等. 氯丙嗪在离子液体 BMIMPF₆ 修饰玻碳电极上的伏安行为[J]. 分析化学, 2006, 34(9): 5-9.
- [9] 李小青. 氧化还原蛋白质在离子液体/纳米材料复合体系中的直接电化学[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2009.
- [10] Dettlaff-Weglikowska U, Benoit J M, Chiu P W, et al. Chemical functionalization of single walled carbon nanotubes[J]. Current Applied Physics, 2002, 2(6): 497-501.

- [11] Yan Q, Zhao F, Li G, et al. Voltammetric determination of uric acid with a glassy carbon electrode coated by paste of multiwalled carbon nanotubes and ionic liquid[J]. Electroanalysis, 2006, 18(11): 1075-1080.
- [12] Gao R, Zheng J. Direct electrochemistry of myoglobin based on DNA accumulation on carbon ionic liquid electrode[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(7): 1527-1529.

(责任编辑:韦廷宗)