

甲醇-联吡啶钌(II)体系的电致化学发光研究

陈曦* 贾丽

(厦门大学化学系 国家教委材料和生命过程分析科学开放实验室 厦门 361005)

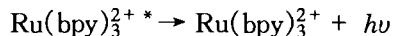
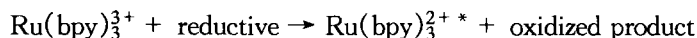
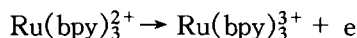
佐藤 昌宪

(京都工艺纤维大学纤维学部分析化学实验室 京都 606 日本)

摘要 研究了碱性溶液中甲醇-联吡啶钌(II)[Ru(bpy)₃²⁺]的电致化学发光行为.在玻碳电极上甲醇于+1.28V(vs. Ag/AgCl)处被氧化为甲氧基离子(CH₃O·),该自由基离子发生歧化反应,生成激发态的甲醛(HCHO*),发出波长为545nm的光.另一方面当体系含有少量的 Ru(bpy)₃²⁺ 时会得到较强的发光信号,发光波长为608nm,该发光起因于在甲醇的氧化电位下, Ru(bpy)₃²⁺ 被氧化成 Ru(bpy)₃³⁺, CH₃O·与 Ru(bpy)₃³⁺ 反应,生成激发态的 Ru(bpy)₃^{2+*} 而发光.

关键词 电致化学发光, 甲醇, 联吡啶钌(II)

近年来,联吡啶钌(II)[Ru(bpy)₃²⁺]的电致化学发光(ECL)在测定脂肪胺^[1]、草酸盐^[2]和氨基酸^[3]上的研究和在分析化学上的应用,正日益受到人们的重视.我们曾报道中性水溶液中微量维生素C的 Ru(bpy)₃²⁺-ECL测定,并发现许多带羟基的化合物均可使 Ru(bpy)₃²⁺ 的发光增强^[4].一般认为 Ru(bpy)₃²⁺ 的 ECL 是由于激发态 Ru(bpy)₃^{2+*} 的生成而引起:



人们对甲醇在酸性介质中的氧化机理已做了不少的研究.甲醇在铂电极表面被氧化,经过歧化反应生成羰基键,最后产物为CO₂^[5,6],而在碱性体系中最初产物是甲氧自由基(CH₃O·)^[7,8].在研究一元醇的 Ru(bpy)₃²⁺-ECL时,我们发现甲醇给出最强的 ECL.本文探讨碱性水溶液中,甲醇本身及甲醇和 Ru(bpy)₃²⁺ 体系的电致化学发光反应机理和测定的适宜条件,为醇类的测定提供一种新的方法.

1 实验

1.1 试剂

Ru(bpy)₃Cl₂·6H₂O 购自 Sigma 公司(St. Louis, MO, USA),无需进一步提纯直接使用.甲醇购自和光纯粹化学品有限公司(fluorescence grade, Osaka, Japan).2-氨基-5-萘酚-7-磺酸和盐酸邻硝基苯胍来自东京化学品工业公司(Tokyo, Japan),盐酸 1-乙基-3-(3-二甲

* 男,33岁,博士,现为厦门大学国家教委材料和生命过程分析科学开放实验室博士后

收稿日期:1996-10-23,博士后科学基金资助项目

氨基)碳化二亚胺对甲酸购于 Dojin 化学品公司(Kumamoto, Japan). 其它所有试剂均为优级纯. 实验用水为石英亚沸蒸馏水. 甲醇用水根据实验情况依次稀释.

1.2 仪器

自制 ECL 电解池, 该电解池结构见图 1, 电解池本体由两块厚分别为 1.0cm 和 1.5cm 的特氟隆塑料组成, 其间用一片被割成一定形状特氟隆塑料薄膜(厚度为 50 μ m)隔开, 使电解池的内体积保持为 1.5 μ L^[9]. 电解池使用三电极系统, 工作电极为玻碳圆盘(22.1mm²), 流动液出口的不锈钢细管作为辅助电极, 参比电极为 Ag/AgCl(饱和 KCl 溶液). 恒电位仪(Princeton Appl. Res., Co., Type 174A, USA)用以控制电解池的电解电位及进行伏安研究. 利用多道荧光检测器(IMUC-7000, Otsuka Electronics, Japan)进行 ECL 光谱测量.

流动注射分析(FIA)部分包括一台 DM 2M-1024(Saruki Ltd., Japan)蠕动泵, 带有 10 μ L 定量管的 Rheodyne 7021 进样阀(Cotati, CA, USA), 发光信号经相马 S-3400 化学发光仪转换放大后, 用 VP-6537A 笔式记录仪(National, Japan)记录. 实验装置见图 2.

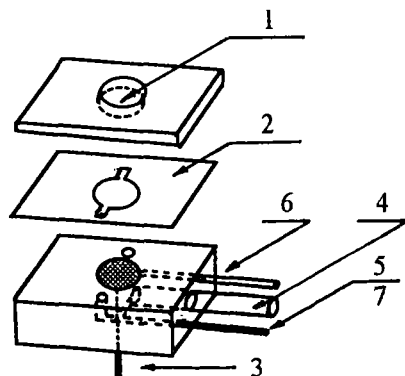


图1 薄层流动电解池

1. 石英窗, 2. 特氟隆薄片, 3. 工作电极,
4. 参比电极, 5. 对电极, 6. 流入口, 7. 流出口

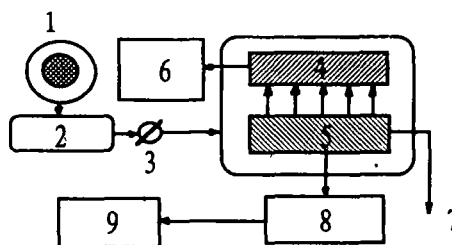


图2 ECL 测定装置

1. 载液, 2. 蠕动, 3. 六通进样阀,
4. 光电倍增管, 5. 电解池, 6. 发光信号记录,
7. 废液, 8. 恒电位, 9. 电解信号记录

1.3 实验操作

循环伏安实验在 10mL 电解池中进行. 为得到足够的灵敏度, 发光实验均使用薄层流动电解池. 当发光物注入并随载液流经电极表面出现最大发光信号时, 立即停止载液的流动, 以测量施加电压对发光强度的影响. 载液 pH 和支持电解质对发光强度的影响实验则与一般的 FIA 方法相同.

2 结果和讨论

2.1 载液中支持电解质的影响

Sasaki^[10]等报道各种电解质对甲醇氧化电流效率的影响, 其研究结果显示不同的阴离子对其电流效率影响较大, 依次为 $F^- \approx CO_3^{2-} > CN^- \approx OH^- > Cl^- \approx CH_3O^- > Br^-$. 由于存在这种影响, 为能得到较强的 ECL 信号, 比较了 CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Br^- , Cl^- , CH_3COO^- (浓度都为 0.2 mol·dm⁻³, pH 12.0) 时的甲醇及甲醇 - Ru(bpy)₃²⁺ 体系的发光情况, 发现使用 Cl^- 和 CH_3COO^- 能得到较强的发光. 考虑到研究对象是甲醇, 故采用 0.2 mol·dm⁻³ 的 KCl 为支持电解质.

2.2 循环伏安实验及施加电压对发光强度的影响

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和甲醇的循环伏安实验结果如图3A-a和3A-b所示, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在 +1.20 V 处的氧化为可逆, 而甲醇于 +1.28 V 处的氧化则为不可逆. 施加于工作电极电压发光强度的影响实验结果表明, 当电压大于 +1.0 V 时, 无论体系是否含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 均可观察到发光信号(图 3B, a', b'). 显然甲醇及甲醇- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的发光来自于它们的氧化.

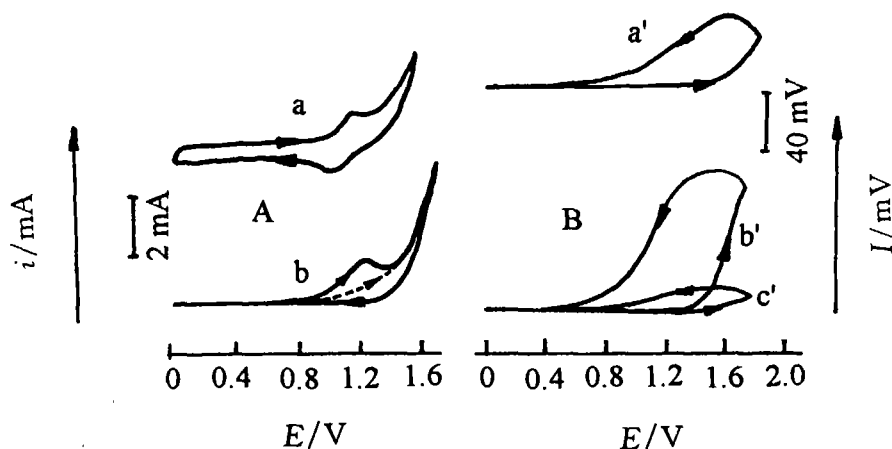
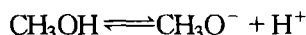


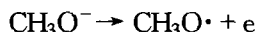
图3 循环伏安实验(A)及 ECL 与施加电压的关系(B)

- a. $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 联吡啶钌(II) + 底液; b. $50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲醇 + 底液; --- 底液;
 a'. $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 联吡啶钌(II) + 底液; b'. $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲醇 + a';
 c'. $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲醇; 电压扫描速度: 50 mV/s . 底液: $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl-KOH}$, pH 12.0

甲醇是一种很弱的酸, 25℃ 时其电离常数 $K_a = 1.0 \times 10^{-15}$ ^[11],



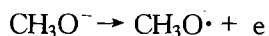
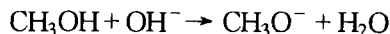
碱性溶液中甲醇的电氧化的第一步产物主要为自由基离子 $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$, 该自由基离子迅速发生歧化反应生成 HCHO ^[8]. Kellogg^[12] 曾指出羰基歧化的反应生成热为 481 到 627 kJ/mol, 而生成其电子激发态所需的能量通常小于 335 kJ/mol, 因此在它歧化过程中将有激发态的甲醛生成. 通过利用 2-氨基-5-萘酚-7-磺酸对甲醛^[13], 盐酸邻硝基苯肼和盐酸 1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳化二亚胺对甲酸^[14] 的比色测定结果证实, 在 +1.3 V 附近甲醇的电氧化产物主要为甲醛. 随施加电压的增大, 甲酸的生成量增加.



另一方面, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 本身在 +1.3 V 时有较弱的发光(图 3B-c'), 当体系中加入甲醇时, 发光强度增加. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 反应机理研究结果表明^[15,16], $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在 +1.3 V 左右被氧化为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, 激发态 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 的产生导致发光, 易生成自由基离子物质的加入会提高它的 ECL 强度.

2.3 pH 影响

一些研究表明, 在较大的 pH 范围内能够观察到 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 与一些化合物的 ECL^[2,4,17,18]. pH 对甲醇及甲醇- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 体系的 ECL 影响结果表明, 当 pH 值小于 10.0 时, 几乎观察不到发光, 随 pH 值增加, 两种体系的 ECL 值均增大, 当 pH 为 11.5 时, 体系的发光强度增大幅度趋缓. Iwakura^[8] 曾报道白金电极上甲醇钠的氧化过程为:



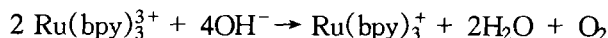
这表明 OH^- 浓度影响了甲氧自由基离子的生成. 甲醇及甲醇 - $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 体系的 ECL 中, $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 自由基离子的生成可能是决定体系有否发光的重要因素, OH^- 的存在有利于电氧化生成 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 自由基离子. 另一方面碱性水溶液中, 甲氧基与 OH^- 电化学反应的最终产物为甲酸根离子:



较高浓度的 OH^- 将加速甲氧基转化为甲酸根离子.

2.4 发光光谱

Karatani^[19]曾报道乙二醇电氧化生成甲醛时的 ECL 发光波长为 520nm. Bard^[15]指出 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 变为基态时释放的能量为 2.04 eV, 对应的发光波长为 608 nm. 图 4A, B 显示甲醇和甲醇 - $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 体系的发光波长不同. 甲醇的 ECL 波长为 545 nm, 甲醇 - $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 体系的 ECL 波长除有较弱的 545 nm 外, 还有强的发光波长 608nm. 在碱性 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 水溶液中, 可观察到比甲醇更强的本底发光, 且该发光随 pH 值的增大而增强. 碱性水溶液中, 强氧化性的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 将氧化 OH^- :



$\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 反应生成激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ ^[20]. 从本底发光的波长在 608nm 上分析, 这本底发光应该来自激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 的生成.

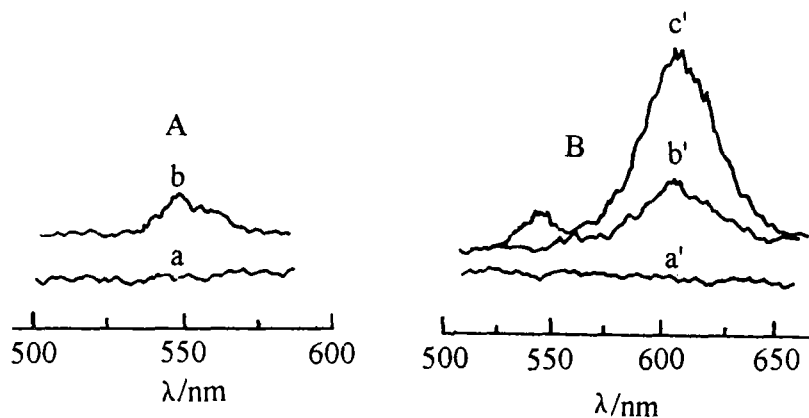


图 4 甲醇及甲醇 - 联吡啶钌(II)体系 ECL 光谱

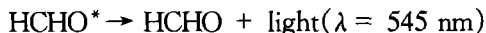
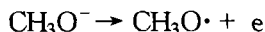
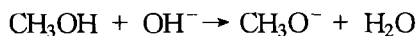
a. $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲醇(施加电压): 0 V; b. $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲醇(施加电压): +1.3 V);

a'. $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 联吡啶钌(II)(施加电压: 0 V); b'. $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 联吡啶钌(II)(施加电压: +1.3 V);

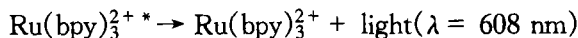
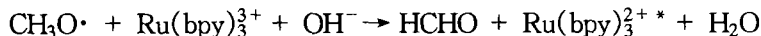
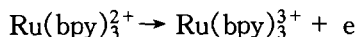
c'. $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 联吡啶钌(II) + $2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲醇(施加电压: +1.3 V)

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ^[2], 胺^[1], 氨基酸^[3]以及维生素 C^[4]的 ECL 反应都起因于氧化的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 与这些物质的自由基离子反应生成激发态 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 而致. Bard 指出三重激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 迁回基态时的发光波长是 608nm(2.04eV), 一些自由基离子将会增强这一过程^[21]. 由此推断在 +1.30V 时, 甲醇电氧化生成激发态的甲醛而发光. 而在甲醇 - $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 体系中的 608nm 发光应是 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 变为基态时引起的, 甲醇的电氧化中间产物——甲氧基离子与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的氧化产物反应, 增强了发光强度.

因此,甲醇的发光过程可能为:



甲醇 - $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 体系的发光除以上过程外,还可能存在以下历程:



不少一元醇也类似甲醇,其发光强度随碳链的增加而减弱, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的加入均会得到较强的发光信号.多元醇的发光强度还与羟基数目和位置有关.实验还发现在甲醇中加入其他一些荧光试剂也会提高其发光强度.这些都将进一步研究.

References

- 1 J. B. Noffsinger, N. D. Danielson, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 865.
- 2 I. Rubinstein, C. R. Martin, A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 1580.
- 3 W. Y. Lee, T. A. Nieman, *J. Chromatog. A*, **1994**, *111*, 659.
- 4 X. Chen, M. Sato, *Anal. Sci.*, **1995**, *11*, 749.
- 5 W. Vielstich, X. H. Xia, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 10421.
- 6 E. Herreto, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 10423.
- 7 G. Sundholm, *J. Electroanal. Chem.*, **1971**, *31*, 267.
- 8 C. Iwakura, T. Hayashi, S. Kikkawa, H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **1972**, *17*, 1085.
- 9 X. Chen, M. Sato, *J. Flow Injection Anal.*, **1995**, *12*, 54.
- 10 K. Sasaki, H. Urata, K. Uneyama, S. Nagaura, *Electrochim. Acta*, **1967**, *12*, 137.
- 11 S. H. Pine, "Organic Chemistry", Fifth Edition, McGraw - Hill International Editions, New York, **1987**, p. 99.
- 12 R. E. Kellogg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 5433.
- 13 O. M. Aly, S. D. Faust, *Anal. Chem.*, **1964**, *36*, 2200.
- 14 R. Horikawa, T. Tanimura, *Anal. Lett.*, **1982**, *15*, 1629.
- 15 N. E. Tokel, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 2862.
- 16 D. Ege, W. G. Becker, A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **1984**, *56*, 2413.
- 17 K. Uchikura, M. Kirisawa, *Anal. Sci.*, **1992**, *7*, 971.
- 18 N. B. Stephen, D. R. Bobbit, *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 166.
- 19 H. Karatani, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1994**, *79*, 71.
- 20 K. Yamashita, S. Y. Nishida, Y. Harima, A. Segawa, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 872.
- 21 H. S. White, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 6891.

Study on the Electrochemiluminescence Based on Tris(2,2' - bipyridine) ruthenium and Methanol

CHEN Xi* JIA Li

*(Department of Chemistry, The Research Lab of SEDC of
Analytical Science for Material and Life Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)*

SATO Masanori

*(Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Textile Science,
Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo 606, Japan)*

Abstract The luminescent electrooxidation of methanol in tris(2,2' - bipyridine) ruthenium (II) $[Ru(bpy)_3^{2+}]$ alkaline solution on a glassy carbon electrode has been studied. At the potential of + 1.28V (vs. Ag/AgCl), methanol was oxidized to methoxyl radical, and the excited formaldehyde was generated by a disproportionation reaction of the methoxyl radical to yield light emission with the wavelength of 545 nm. Brighter light emission could be found if small amount of $Ru(bpy)_3^{2+}$ was added. The luminescent wavelength was 608 nm because $Ru(bpy)_3^{2+}$ was oxidized to $Ru(bpy)_3^{3+}$ and reacted with methoxyl radical to produce the excited state of $Ru(bpy)_3^{2+*}$.

Keywords electrochemiluminescence, methanol, tris(2,2' - bipyridine) ruthenium(II)