

异咯嗪蒙脱石修饰电极的电化学行为

吴志斌 林原 章道道 吴浩青*

(复旦大学化学系 上海 200433)

董绍俊

(中科院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 应用十六烷基三甲基溴化铵对蒙脱石进行改性,成功地制备稳定性良好的异咯嗪蒙脱石修饰电极。用循环伏安法对此修饰电极的电化学行为进行了研究,测定了异咯嗪在蒙脱石膜内的化学扩散系数,对异咯嗪在改性蒙脱石中电极反应机制进行了探讨。

关键词 异咯嗪,蒙脱石,化学修饰电极

近二十多年,化学修饰电极的理论与应用研究有了很大发展,现已成为电化学和电分析化学及其相关学科的重要研究方向^[1]。在众多种类的化学修饰电极中,由无机或有机矿物材料制作的所谓 Clay-modified electrode 是重要的一类修饰电极。而蒙脱石化学修饰电极又是这类电极的典型代表^[2]。蒙脱石是具有层状结构和阳离子交换性质的矿物,有着灵活多变的吸附性质,许多无机、有机及生物分子均可负载在蒙脱石上,从而制成功能性电极。异咯嗪是黄素辅酶及蛋白的活性基团,在生命过程中起着重要作用,但有关蒙脱石修饰电极的制成还未见报道。我们的研究已制备出稳定性良好的异咯嗪蒙脱石修饰电极,并对其电化学行为进行了研究,对异咯嗪蒙脱石修饰电极的电极反应机制进行了探讨。

1 实验

1.1 仪器和试剂

JH3C 晶体管恒电位仪(上海电子元件工厂),XFD-3 型超低频信号发生器(上海电子元件二厂),3036 型 X-Y 记录仪(四川电表厂),PHS-3 型酸度计(上海华侨仪表厂)等仪器的电流、电位测量均经校正。

蒙脱石是由南京地质研究所提供的钠型蒙脱石(NaMont)已经纯化。7-羧基,10-甲基异咯嗪(AE)为本实验室合成。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), N_2SO_4 等试剂均为分析纯。

实验采用三电极系统,工作电极为铂盘基蒙脱石修饰电极,电极面积为 0.42 cm^2 。对电极为铂丝,饱和甘汞电极为参比电极。 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} N_2SO_4$ 为支持电解质。溶液用三蒸水配制,温度控制在 25 ± 0.2 ,实验时用氩气除氧并对电解池进行保护。

1.2 修饰电极的制备及实验方法

方法 I: 将 NaMont 分散在三蒸水中, 搅拌 24 h, 配成 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaMont 溶液, 用微量注射器将 $25 \mu\text{L}$ 的溶液均匀地滴在 Pt 电极表面, 置于空气中自然凉干, 然后浸入 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 IA E 中, 30 min 后取出, 用三蒸水冲洗表面, 然后浸入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 底液中, 循环扫描至电流稳定。在 100% 的相对湿度下, 蒙脱石的密度值为 $1.79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 由此估算出膜的厚度为 $0.67 \mu\text{m}$ ^[3]。

方法 II: 将按 I 法制得的蒙脱石电极先浸入 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB 溶液, 15 min 后, 取出用水冲洗表面, 然后再浸入 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 IA E, 30 min 后取出, 用三蒸水淋洗表面, 置于 Na_2SO_4 底液中, 循环扫描至电流稳定。

2 结果和讨论

2.1 CTAB 对异咯嗪蒙脱石修饰电极伏安行为的影响

图 1 为两种不同方法制得的异咯嗪蒙脱石修饰电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 底液中的循环伏安图。曲线 a, b 分别为采用方法 II 和方法 I 制作的电极。

如图曲线 a 的峰电流比曲线 b 的大了近一倍。实验中还发现, 在同一条件下, 经 CTAB 修饰的蒙脱石异咯嗪电极, 其数次峰电流测定值的相对误差均不超过 2%, 而不含 CTAB 的修饰电极对其相对误差至少达 5% 左右。说明经过 CTAB 修饰改性后, 不但电极的响应电流大而且还极稳定。以下的研究用电极均由方法 II 制作。

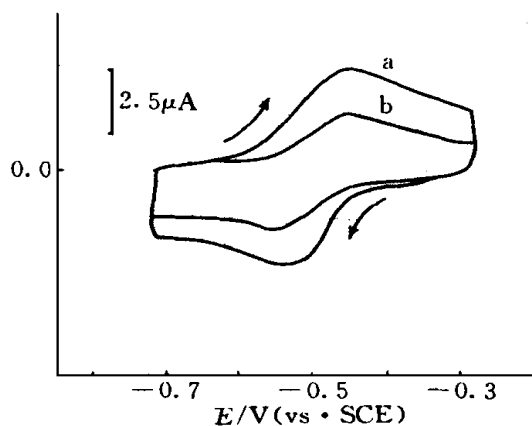


图 1 异咯嗪蒙脱石修饰电极的循环伏安图

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 底液,

$\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0$

a: 电极经 CTAB 修饰,

b: 电极无 CTAB 修饰

Fig. 1 Cyclic voltammograms of IA E confined montmorillonite clay modified electrode

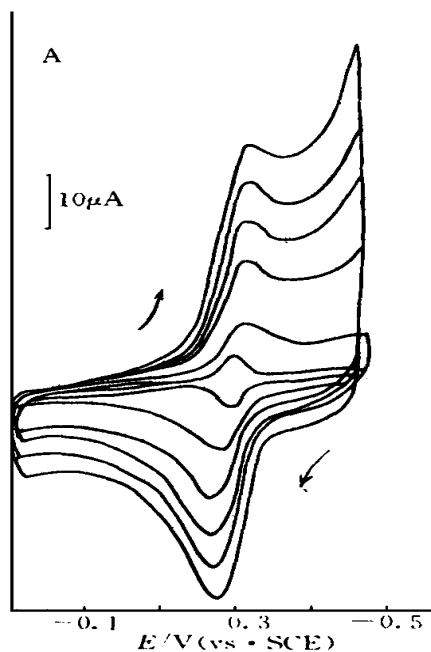


图 2 IA E 循环伏安图

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 底液, $\text{pH} = 4.55$,

扫速依次为 1, 10, 30, 50, 70, $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 2 Cyclic voltammograms of IA E

2.2 异咯嗪蒙脱石修饰电极峰电流与扫速的关系

图 2 为异咯嗪蒙脱石修饰电极随扫描速率变化的循环伏安图. 由图可知, 当慢扫时 ($v < 2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), 伏安曲线呈对称峰型, 且峰电流与扫描速率 $v^{1/2}$ 成正比 (见图 3). 这是典型的有限边界扩散伏安曲线^[4]. 可以设想, 在很慢的扫速下, 其扩散边界层远远大于修饰电极膜的厚度, 此时的循环伏安曲线实际上是整体电解的表面过程; 当峰电流与扫描速率 $v^{1/2}$ 成正比

2.3 膜内异咯嗪浓度及化学扩散系数的测定

异咯嗪在蒙脱石修饰电极中的扩散行为是有限扩散过程. 按图 2, 对扫速 $v = 1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的伏安曲线进行积分, 得电量 Q , 由法拉第定律, 则膜内异咯嗪的浓度 C^*

$$C^* = Q/nFh \quad (1)$$

式中 $n = 2$ 为反应电子数, F 为法拉第常数, $A (= 0.42 \text{ cm}^2)$ 为电极面积, $h (= 0.67 \mu\text{m})$ 为膜的厚度. 当膜内反应处于半无限扩散时, 据 Randles 公式

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} \tilde{D}^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (2)$$

将式(1)代入式(2), 得

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{1/2} \tilde{D}^{1/2} Q / Fh \cdot v^{1/2} \quad (3)$$

以 i_p 对 $v^{1/2}$ 作图得图 3, 由直线斜率可算得化学扩散系数 $\tilde{D}^{1/2}$.

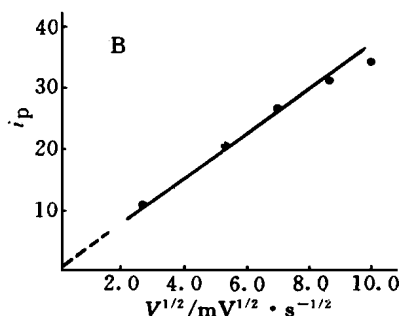


图 3 AE 伏安扫描峰电流 i_p 与 $v^{1/2}$ 的关系

Fig 3 Relationship of i_p vs. $v^{1/2}$ for CV scan of AE

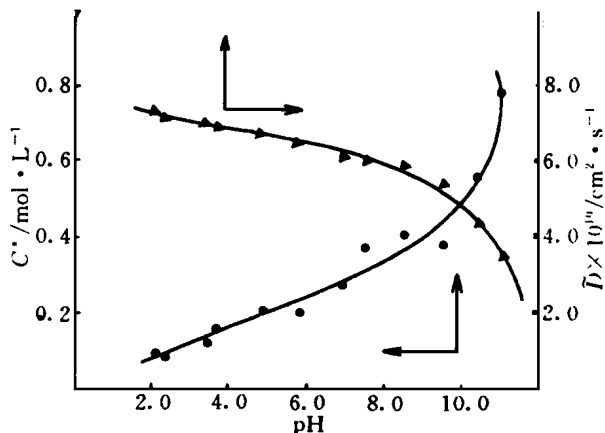


图 4 膜内 AE 浓度, 化学扩散系数与 pH 的关系

Fig 4 Relationship between the concentration in film, diffusion coefficient and pH

图 4 给出了 C^* 及 \tilde{D} 值随溶液 pH 变化关系. 由图可知随着 pH 的增加, 蒙脱石修饰电极内的异咯嗪的浓度呈下降趋势, 而扩散系数反而上升. 这可能是由于当 pH 增大时, OH^- 参与了离子交换, 使得异咯嗪在蒙脱石中的含量减少所致. 又按扩散系数, 由 Daham s 公式^[3]

$$\tilde{D} = D_0 + KC^* \quad (4)$$

其中 D_0 为物理扩散系数, K 为与质点间相互作用有关的参数. 从上式可知, 虽然 pH 增大, C^* 减少, 但质点间相互作用参数 K 与物理扩散系数 D_0 都发生了变化, 使得其化学扩散系数增大.

2 4 反应机制探讨

2 4 1 异咯嗪在蒙脱石电极上的修饰

蒙脱石是具有层状结构和阳离子交换性质的矿物, 其层状结构单元本身带负电荷, 当蒙脱石在 Pt 电极表面成膜后, 其行为可用图 5A 及 B 表示, 其中长方形方块表示蒙脱石的一个结构单元, 带负电荷。一般蒙脱石在电极表面象图 2A 那样紧密有序排列较少, 而大多数是以图 2B 中的形式存在。对于一些中性的或带负电荷的有机或无机分子, 虽然同蒙脱石没有离子交换作用, 但却能部分地吸附在蒙脱石无序排列的缺陷位置上而呈现电化学响应, 如 $K_3Fe(CN)_6$ 蒙脱石修饰电极^[5]等, 所用 IAE 与 $Fe(CN)_6$ 相似, 在一定 pH 下带负电荷 (见式(5)), 因此也能吸附于蒙脱石膜中, 而呈现电化学响应。由于这种吸附作用的随机性, 因此每次得到的电流值有一定的差异。当经过 CTAB 改性后, 由于 CTAB 是阳离子表面活性剂, 在带负电荷的蒙脱石单元层表面通过离子交换形成具有阴离子交换性质的双层结构^[6]。对于带负电荷的 IAE, 通过这种双层结构, 更容易修饰于蒙脱石电极表面, 见图 5C。

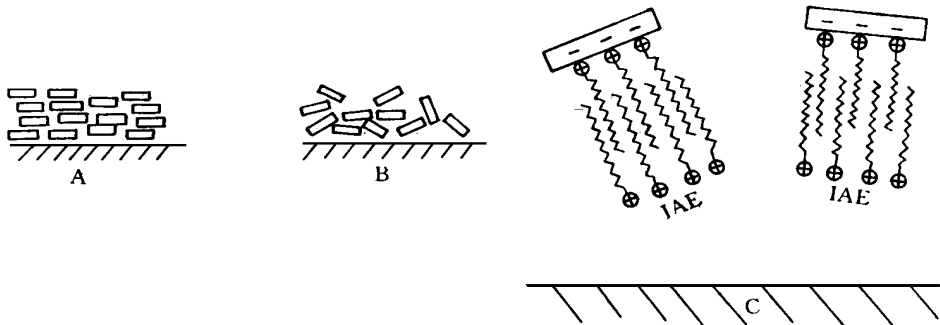


图 5 蒙脱石在 Pt 电极表面的状态

Fig 5 The behaviors of moutrillonite on Pt electrode

2 4 2 电极反应机制

图 6 示出 IAE 蒙脱石修饰电极的峰电位 E_p 随 pH 变化关系。图中 pH 增大, 峰电位负移且出现三个直线段, 两个拐点分别在 pH 6.6 和 pH 9.8 左右。其 E_{pa} , 三个线段的斜率分别为 $-0.062 V/pH$, $-0.013 V/pH$, $-0.058 V/pH$ 。

E_{pc} 三个线段斜率分别为 $-0.070 V/pH$, $-0.020 V/pH$, $-0.075 V/pH$ 。这一现象同异咯嗪在溶液中的行为是一致的^[7]。说明质子参加了电极反应。出现的两个拐点与异咯嗪上第 3 位和第 5 位上质子电离有关, 并由其 PK_a 决定。因此, 可以认为异咯嗪在蒙脱石修饰电极上的氧化还原行为同在溶液中的行为相似, 其电极反应机制是两个 $1e^-$ 反应叠过程, 总体是两个电子反应, 其反应式为^[8]

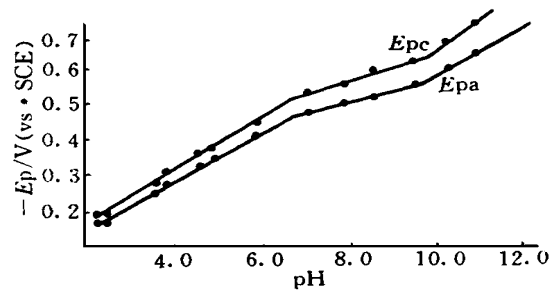
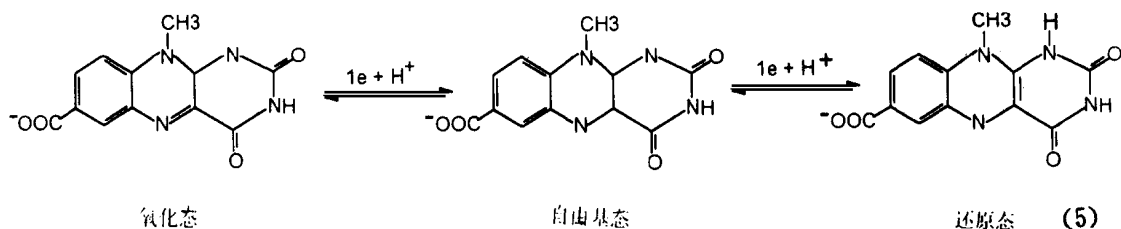


图 6 IAE 蒙脱石修饰电极峰电位 E_p 与 pH 的关系 $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig 6 Relationship between E_p and pH for IAE confined montmorillonite clay modified electrode



3 结 论

异咯嗪能够修饰于蒙脱石电极上,但蒙脱石经过 CTAB 改性后,异咯嗪蒙脱石修饰电极的电化学响应增大,性能稳定。异咯嗪在蒙脱石膜内的电化学反应行为同在溶液中相似,其在蒙脱石膜中的浓度及化学扩散系数均与 pH 值有关。

Electrochemical Behaviors of Isoalloxazine Confined in Montmorillonite Clay Modified Electrode

Wu Zhibin Lin Yuan Zhang Daodao Wu Haoqin

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Dong Shaojun

(Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract A cyclic voltametric investigation of stability and redox properties of isoalloxazine on cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) modified montmorillonite clay platinum electrode in aqueous solution has been performed. pH-dependent film concentrations and apparent diffusion coefficients were measured. The mechanism of the charge transport process with in the clay film were discussed.

Key words Isoalloxazine, Montmorillonite, Modified electrode

References

- 董绍俊, 车广礼, 谢元武. 化学修饰电极. 北京: 科学出版社, 1995
- Ghosh P K, Bard A J. Clay modified electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105: 5 691~ 5 693
- Okajima, T, Ohsaka T, Oyama N. Electrode kinetics of [Ru(NH₃)₆] complex confined in montmorillonite clay coatings on graphite electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 315: 175~ 189
- Aoki K, Tokuda K, Matsuda H. Theory of linear sweep voltammetry with finite diffusion space. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 146: 417~ 424
- Liu H Y, Anson F C. Electrochemical behavior of cationic complexes incorporated in clay coatings on graphite electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 184: 411~ 417
- Brahimi B, Labbe P, Reverdy G. Electrochemical behavior of clay modified electrodes in the presence of cationic surfactant. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 267: 343~ 349
- Janik B, Elving P J. Polarography of purine and pyrimidine nucleosides and nucleotides. *Chem. Rev.*, 1968, 68: 295~ 316
- Mallik B, Gani D. Kinetics of electron transfer in a mono-linked isoalloxazine gold electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 326: 37~ 49