

羧基化碳纳米管共价层层自组装膜的构建及 对多巴胺的电化学检测

冯树清¹, 李顺兴^{1,2}, 李艳彩^{*1,2}

(1. 闽南师范大学化学与环境学院, 福建漳州 363000;

2. 福建省现代分离分析科学与技术重点实验室, 闽南师范大学, 福建漳州 363000)

摘 要:本文以乙二胺为连接剂共价层层自组装(LBL)羧基化的多壁碳纳米管(CM-WNTs),并用于多巴胺(DA)的电化学检测。层层自组装过程利用扫描电子显微镜(SEM)和傅里叶变换红外(FT-IR)光谱进行表征。与裸电极相比,修饰电极在较低的电势下对DA表现出优异的电催化特性。修饰层的厚度可通过组装层数进行有效控制,通过电化学实验优化选择组装5层羧基化多壁碳纳米管修饰电极。在0.1 mol/L pH=7.0的磷酸盐缓冲液(PBS)中氧化峰电流与DA浓度在6~370 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈线性关系,检测限(S/N=3)为0.532 $\mu\text{mol/L}$ 。

关键词:层层自组装;共价交联;乙二胺;羧基化碳纳米管;多巴胺

中图分类号:O657.1

文献标志码:A

文章编号:1006-6144(2014)03-303-06

多巴胺(DA)是生物体系中一种重要的儿茶酚胺类神经递质,作为哺乳动物中枢神经系统信息传递物质广泛分布于脑组织中。多巴胺的缺乏易导致一些诸如神经分裂症、帕金森氏症等神经性疾病。由于生物体内高浓度的抗坏血酸易在多巴胺的邻近电位内被氧化,因而要在裸电极上准确测定多巴胺而不受抗坏血酸干扰非常困难。基于各种电化学方法克服抗坏血酸干扰以准确测定多巴胺已有较多报道^[1-4]。

碳纳米管是由有限层数的石墨片层卷绕而成,具有准一维纳米结构。碳纳米材料具有优异的物理性能和超高的电导率,因此越来越多的科学研究者关注其在电化学传感器方面的应用^[5]。层层自组装(LBL)是一种非常有前景的成膜技术,广泛用于构建多功能纳米材料复合薄膜。然而,这种技术大多基于反应物之间诸如静电吸附^[6-7]等弱的化学作用力,所制备的化学修饰电极的电化学检测的稳定性和重现性有待进一步提高。而采用共价键进行层层自组装,通常都在基底上先修饰一层聚合物^[7-8],以此在电极表面获得功能化基团,将增大电解质溶液与电极表面的电阻。到目前为止,基于层层自组装全碳纳米管技术少有报道^[6,9]。结合碳纳米管的优异特性和层层自组装技术的特点,本实验构建了一种无聚合物的共价层层自组装羧基化全多壁碳纳米管(CMWNTs)膜修饰电极,并用于测定多巴胺。该修饰电极对多巴胺响应表现出良好的选择性和优异的稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),实验采用三电极系统:裸玻碳电极或修饰全碳纳米管的玻碳电极为工作电极,Ag/AgCl(3.0 mol/L KCl)电极为参比电极,铂丝电极为对电极。LEO 1530

收稿日期:2013-08-14

修回日期:2013-09-02

基金项目:福建省自然科学基金杰青项目(No. 2010J06005);福建省自然科学基金重点和青年创新项目(No. 2012Y0065, 2012J05031)

* 通讯作者:李艳彩,女,博士,副教授,研究方向:电分析化学。

扫描电子显微镜(德国)。Nicolet 360 傅里叶变换红外光谱仪。

多壁碳纳米管(MWNTs, 99%)购于深圳纳米港有限公司。N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)和 1-乙基-3-(3-二甲基丙胺)碳二亚胺氯化氢(EDC)购于阿拉丁试剂有限公司。多巴胺购于 Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司。0.1 mol/L 不同 pH 值的磷酸盐缓冲液(PBS)通过混合 0.1 mol/L NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 储备液配制。其他化学试剂均为分析纯;所有的溶液用二次去离子水配制。

1.2 MWNTs 的预处理

多壁碳纳米管的预处理参照文献[6]并做微小修改,即 MWNTs 在 67% 浓 HNO_3 中 140°C 下回流 2 h 获得羧基化的多壁碳纳米管,随后用去离子水冲洗至滤液呈中性,真空烘干备用。

1.3 多壁碳纳米管层层自组装膜修饰电极的制备

首先将 CMWNTs 用 6.0 mg/mL EDC 和 9.0 mg/mL NHS 活化 30 min。将羧基转化成碳化二亚胺酯。玻碳电极在粒径为 1.0、0.3、0.05 μm 的铝粉上抛光打磨之后分别在二次水、无水乙醇、二次水中交替超声 1 min。将新处理的电极置于 20 mmol/L KMnO_4 和 2 mol/L H_2SO_4 混合溶液中浸泡 45 min,然后浸入 6.0 mg/mL EDC 和 9.0 mg/mL NHS 的混合溶液中活化 1 h,然后浸入乙二胺溶液中 1 h,取出浸入活化的 1 mg/mL 的 CMWNTs 溶液中 1 h。重复上述活化、连接乙二胺及浸入活化 CMWNTs 的过程得到多层全多壁碳纳米管修饰膜的玻碳电极,记为 $(\text{CMWNTs-NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n/\text{GCE}$,如图 1 所示。

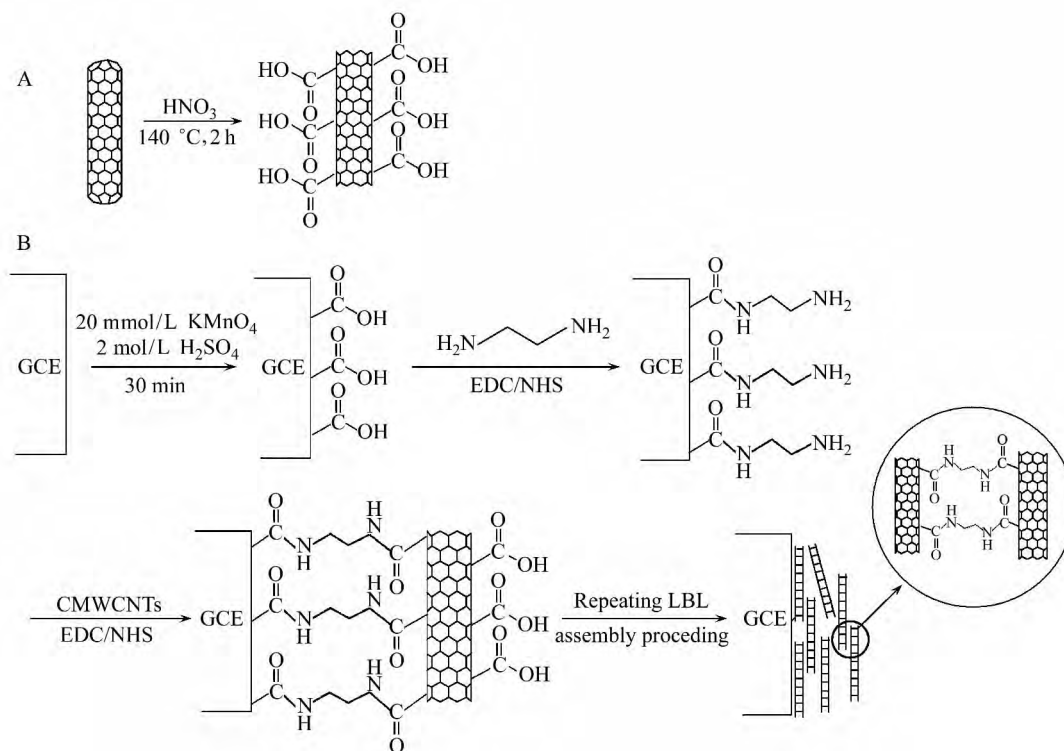


图1 (A) 多壁碳纳米管的羧基化过程示意图;(B)层层自组装羧基化多壁碳纳米管原理图
Fig. 1 (A) Pretreatment of MWNTs; (B) the fabrication of LBL covalent assembly process

2 结果与讨论

2.1 层层自组装膜修饰电极的表征

通过不同层数全多壁碳纳米管修饰电极的扫描电镜(SEM)图可见,组装 5 层的电极表面的碳纳米管相互连接,并形成具有良好纳米孔道的三维网络结构;三维网络结构不仅扩大了电极的比表面积,而且可以作为电子、离子转移通道,加速基质与电极表面的有效电子转移^[10-11],因而有望成为性能优良的电化学传感器。此外,组装 5 层(图 2B)与 3 层(图 2A)的电极表面相比 CMWNTs 明显增多,表明 CMWNTs 逐步组装到了电极的表面。通过傅里叶变换红外光谱数据表明层层自组装过程中羧基化多壁碳纳米管间形成了共价键。羧基化的多壁碳纳米管在 1720 cm^{-1} 和 1637 cm^{-1} 附近出现两吸收峰(图 2C 曲线 a),属于

羧基和醌结构中 $C=O$ 的伸缩振动,表明经过酸化处理后形成了羧基化多壁碳纳米管。而层层自组装全多壁碳纳米管膜除了保留 CMWNTs 上原有的吸收峰外,在 $1\ 648$ 、 $1\ 581$ 和 $1\ 068\ \text{cm}^{-1}$ 出现三个吸收带(图 2C 曲线 b),分别属于酰胺键中 $C=O$ 、 $C-N$ 、 $N-H$ 伸缩振动,由此可以说明层层自组装全多壁碳纳米管间形成了酰胺键^[12-14]。

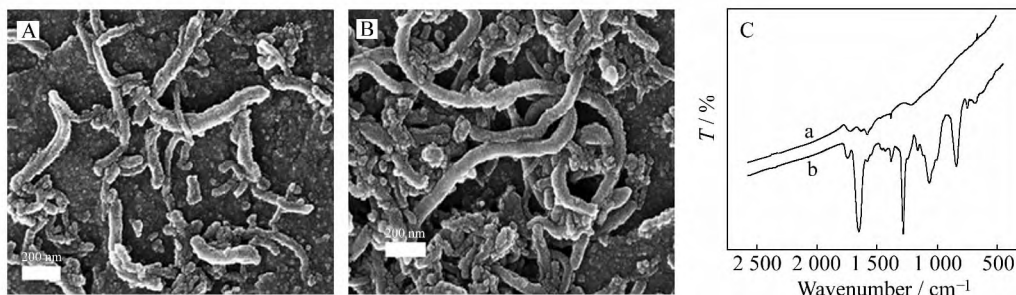


图 2 表面修饰 3 层(A)、5 层(B)全多壁碳纳米管修饰电极的 SEM 图;(C)羧基功能化碳纳米管(a)和层层组装羧基功能化碳纳米管(b)的红外光谱图

Fig. 2 SEM images of (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₃/GCE(A) and (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE(B); (C) FT-IR spectra of the CMWNTs (a) and LBL CMWNTs (b)

结合扫描电子显微镜和红外光谱数据,可以认为通过酰胺共价键层层自组装在玻碳电极表面形成了稳定、多孔、三维结构的全多壁碳纳米管膜。

2.2 层层自组装膜修饰电极对多巴胺的电催化性能

采用循环伏安法研究了裸电极和层层自组装膜修饰电极对多巴胺的电化学响应,如图 3。多巴胺在裸电极上的电化学响应为不可逆过程(图 3A 曲线 a);而其在修饰了 5 层全碳多壁碳纳米管的修饰电极上表现出较好的准可逆电化学响应(图 3A 曲线 d)。与裸电极相比,多巴胺在修饰电极上的电化学响应电流增大,过电位降低,表明全碳多壁碳纳米管修饰电极对多巴胺具有良好的电催化效应。

由图 3A 可知,随组装层数增加,DA 在全碳多壁碳纳米管修饰电极上的响应电流逐渐增加,氧化过电位逐渐降低;组装 5 层时响应电流达到最大值;组装 6 层时,修饰电极对 DA 的催化电流不再随组装层数的增加而增加,达到一个平台,组装层数和响应电流的关系如图 3B 所示。可能是组装 5 层时,有效活性催化位点达到最大,因而表现出经典的电催化反应特征。因此,选择组装 5 层羧基化多壁碳纳米管的玻碳电极进行后续实验。

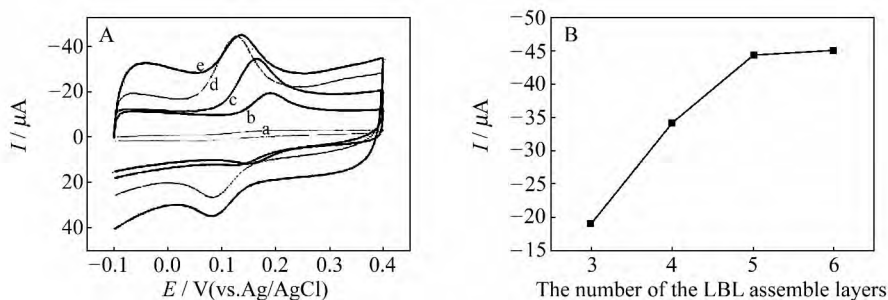


图 3 (A)裸电极(a)、(CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₃/GCE(b)、(CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₄/GCE(c)、(CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE(d) 和 (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₆/GCE(e)在含 $0.1\ \text{mmol/L}$ 多巴胺的 $\text{pH}=7.0$ PBS 中的循环伏安图,扫速 $100\ \text{mV/s}$; (B) 3 到 6 层全多壁碳纳米管膜修饰电极对多巴胺的响应电流与组装层数的关系曲线

Fig. 3 (A) Cyclic voltammograms of the bare GCE (a), the (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₃/GCE (b), the (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₄/GCE (c), the (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE (d) and the (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₆/GCE (e), in $\text{pH}=7.0$ PBS containing $0.1\ \text{mmol/L}$ DA, scan rate $100\ \text{mV/s}$; (B) the relationship between the DA response current and the LBL layers

2.3 pH 的影响

电化学氧化酚类化合物通常涉及质子转移而形成醌类^[15]。因此,酚类化合物的电化学响应往往受溶液 pH 值的影响。因此研究了多巴胺在 (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE 上的电化学响应随溶液 pH 值的变化,如图 4 所示。由图可见,在 $\text{pH}=6.0\sim 8.0$ 范围内多巴胺的电化学氧化电位和还原电位都随

pH 值升高而降低,表明质子直接参与多巴胺的电化学氧化还原过程中。阴极和阳极峰电位与溶液 pH 值呈线性关系,线性回归方程为: $E_{pa}(\text{V}) = -0.0676\text{pH} + 0.619 (R^2 = 0.9999)$; $E_{pc}(\text{V}) = -0.062\text{pH} + 0.528 (R^2 = 0.985)$ 。根据方程^[16] $dE_p/d\text{pH} = 2.303mRT/nF$,其中, m 是质子数, n 是电子数, m/n 可以通过氧化过程和还原过程分别计算出为 1.14 和 1.05,说明多巴胺在电化学氧化还原过程中传递的质子数和电子数相等。

2.4 扫速的影响

为进一步探讨多巴胺的电化学氧化还原机理,考察了 DA 在 (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE 上于不同扫描速率下的电化学响应,如图 5。在 10~500 mV/s 扫描速率范围内,电化学氧化还原峰电流随扫速增加而增大,并呈线性关系,线性回归方程为: $I_{pa} = 2.0 \times 10^{-7}v(\text{mV/s}) - 1.0 \times 10^{-7} (R^2 = 0.9994)$ 和 $I_{pc} = -3.0 \times 10^{-7}v(\text{mV/s}) - 7.0 \times 10^{-6} (R^2 = 0.9955)$,说明该电极反应为表面控制过程。

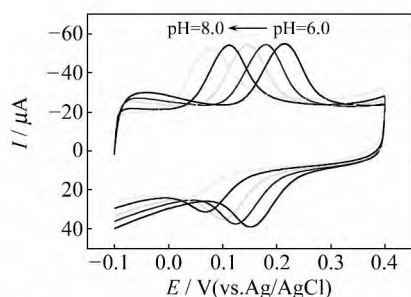


图4 (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE 在含有 0.1 mmol/L 多巴胺的不同 pH 磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of the (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE in PBS containing 0.1 mmol/L DA

scan rate: 100 mV/s.

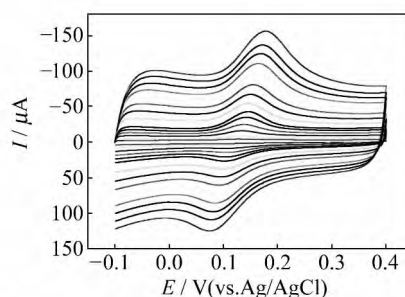


图5 不同扫速下 (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE 在含 0.1 mmol/L 多巴胺的 pH=7.0 的磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安图

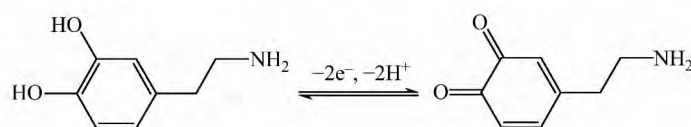
Fig. 5 Cyclic voltammograms of (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE in pH = 7.0 PBS containing 0.1 mmol/L DA at different scan rates

scan rate from inner to outer are 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 and 500 mV/s, respectively.

随着扫速增加,氧化峰电位正移而还原峰电位负移。当 $v > 0.25 \text{ V/s}$ 时, E_{pa} 和 E_{pc} 随 $\log v$ 的线性回归方程分别为: $E_{pa} = 0.0778\log v(\text{V/s}) - 0.0338 (R^2 = 0.9957)$ 和 $E_{pc} = -0.0512\log v(\text{V/s}) + 0.217 (R^2 = 0.9566)$ 。根据 Laviron 理论^[17],氧化峰电位和还原峰电位与 $\log v$ 的线性方程斜率分别对应于 $2.3RT/(1-\alpha)nF$ 和 $-2.3RT/\alpha nF$;基于 E_p 与 $\log v$ 线性回归方程的斜率,根据方程: $\log \frac{ka}{kc} = \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ 或 $\frac{ka}{kc} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$ (其中 ka 和 kc 是 E_{pa} 、 E_{pc} 与 $\log v$ 线性方程斜率)可以计算出 α 值为 0.60,并可估算出 n 大约为 2。表明多巴胺在 5 层全多壁碳纳米管膜上的氧化还原过程为两电子、两质子过程,与文献报道^[18] 的结论一致。

2.5 多巴胺的氧化还原机理

根据以上讨论,多巴胺在 (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE 上的氧化还原过程属于两电子、两质子过程,如下所示:



在 DA 的氧化还原过程中,带电体系在 $p-\pi$ 共轭(反应物)和 $\pi-\pi$ 共轭(产物)间转换。与反应物相比,产物的能量降低而更稳定;且由于 $\pi-\pi$ 作用更易使其与碳纳米管表面 sp^2 杂化碳原子形成强有力的吸附作用^[19-20]。因此,反应物更容易被氧化。与裸电极相比,DA 在 5 层全多壁碳纳米管修饰电极上的氧化过电位降低了 77 mV。由于碳纳米管具有优异的导电能力及在酸处理后羧基化的碳纳米管表面具有醌羰基,它可以在电位负扫过程中为氧化态的 DA 提供电子使其还原,因此全多壁碳纳米管修饰电极对 DA 的电化学响应由在裸电极上的不可逆过程变为准可逆过程。

2.6 线性范围与检测限

通过差分脉冲伏安法(DPV)研究了(CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE在pH=7.0的PBS中对DA的电化学响应。随着DA浓度增加,峰电流逐渐增大,如图6A。结果表明,在6~370 μmol/L范围峰电流值(I_{pa})与DA的浓度(c_{DA})存在良好的线性关系,回归方程为: $I_{pa}(\mu A) = -0.107c(\mu mol/L) - 0.893$ ($R=0.9995$),检测限(S/N=3)为0.532 μmol/L。

2.7 干扰与稳定性实验

(CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE在pH=7.0 PBS中同时加入抗坏血酸、多巴胺、对乙酰氨基酚的差分脉冲伏安表明抗坏血酸在0.0~0.5 V电势范围内没有电化学响应(图6B曲线b),表明该修饰电极在测DA时,抗坏血酸的存在对测试结果无影响;而多巴胺、对乙酰氨基酚的电催化氧化峰电位分别为0.156 V和0.366 V(图6B曲线a),峰峰电位差为0.210 V,因此可以实现多巴胺和对乙酰氨基酚完全分离而互相不产生干扰。

实验还研究了在多巴胺测定过程中可能存在的干扰,研究表明500倍的K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Al³⁺、Cl⁻、CO₃²⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻,100倍的2-硝基苯酚、3-硝基苯酚、4-硝基苯酚、2-氯苯酚、4-氯苯酚、尿素、葡萄糖等对5层修饰电极测定多巴胺无干扰。此外,实验表明该修饰电极具有优异的稳定性,在室温下保存5个月依旧能保持其最初响应电流的97%。

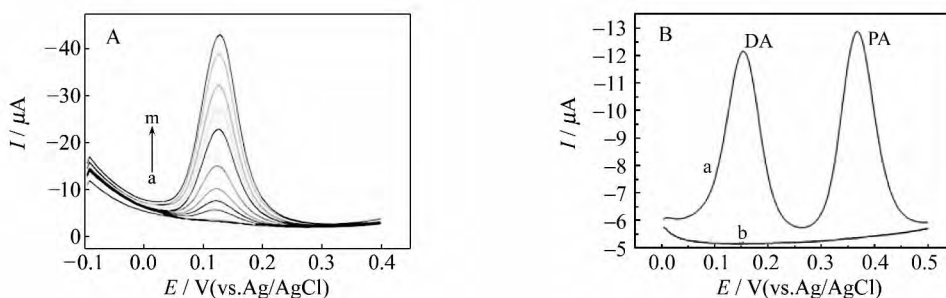


图6 (A)(CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE在含不同浓度多巴胺的pH=7.0 PBS的差分脉冲伏安图;(B)(CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE在含0.1 mmol/L抗坏血酸、多巴胺、对乙酰氨基酚(a)及在含0.1 mmol/L抗坏血酸(b)的pH=7.0 PBS中的差分脉冲伏安图

Fig. 6 (A) Differential pulse voltammograms of (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅/GCE in 0.1 mol/L pH=7.0 PBS containing different concentrations of DA; (B) Differential pulse voltammograms of (CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)₅ in 0.1 mol/L pH 7.0 PBS containing (a) 0.1 mol/L ascorbic acid, dopamine and, paracetamol (b) 0.1 mol/L ascorbic acid
a-m: 0, 6, 10, 20, 40, 60, 80, 120, 170, 220, 270, 320, 370 μmol/L.

3 结论

本文用乙二醇胺作为手臂分子以共价层层自组装羧基化的碳纳米管修饰玻碳电极。循环伏安实验表明多巴胺在修饰电极上的响应电流增加,氧化过电位降低。通过实验条件优化,共价组装5层的修饰电极对多巴胺表现出最佳的电催化特性。用差分脉冲伏安法测定修饰电极对多巴胺的线性响应范围为6~370 μmol/L,检测限为0.532 μmol/L,具有较好的选择性和稳定性,可以作为检测多巴胺的电化学传感器。

参考文献:

- [1] Zeng Y L, Li C X, Tang C R, Zhang X B, Shen G L, Yu R Q. Electroanalysis[J], 2006, **18**(5): 440.
- [2] Kim Y R, Bong S Y, Kang Y J, Yang Y, Mahajan R K, Kim J S, Kim H. Biosens Bioelectron[J], 2010, **25**(10): 2366.
- [3] Zare H R, Rajabzadeh N, Nasirizadeh N J. Electroanal Chem[J], 2006, **589**(1): 60.
- [4] Wang Y, Li Y, Tang L, Lu J, Li J H. Electrochem Commun[J], 2009, **11**(4): 889.
- [5] Roohollah T K, Gregory G W, Richard G C. Anal Chim Acta[J], 2008, **618**(1): 54.
- [6] Lee S W, Kim B S, Yang S H. J Am Chem Soc[J], 2009, **131**(2): 671.
- [7] Liu Y, Feng H B, Wu Y M, Joshi L, Zeng X Q, Li J H. Biosens Bioelectron[J], 2012, **35**(1): 63.
- [8] Sun Y Y, Wang H Y, Sun C Q. Biosens Bioelectron[J], 2008, **24**(1): 22.
- [9] Sun Y Y, Ren Q X, Liu X A. Biosens Bioelectron[J], 2013, **39**(1): 289.

- [10] Wang Q X, Zhang B, Lin X Q. *Sens Actuators B*[J], 2011, **156**(2):599.
- [11] Meng L, Wu P, Chen G X, Cai C X, Sun Y M, Yuan Z H. *Biosens Bioelectron*[J], 2009, **24**(6):1751.
- [12] Ge B, Tan Y, Xie Q, Ma M, Yao S. *Sens Actuators B*[J], 2009, **137**(2):547.
- [13] Rafat M, Li F F, Fagerholm P, Lagali N S, Watsky M A, Munger R, Matsuura T, Griffith M. *Biomaterials*[J], 2008, **29**(29):3960.
- [14] Staroszczyk H, Pielichowska J, Sztuka K, Stangret J, Kolodziejska I. *Food Chemistry*[J], 2012, **130**(2):335.
- [15] Yin H S, Ma Q, Zhou Y L, Ai S Y, Zhu L S. *Electrochim Acta*[J], 2010, **55**(23):7102.
- [16] Laviron E. *J Electroanal Chem*[J], 1974, **52**(3):355.
- [17] Laviron E. *J Electroanal Chem*[J], 1979, **101**(1):19.
- [18] Henstridge M C, Dickinson E J F, Aslanoglu M, Batchelor-cAuley C, Compton R G. *Sens Actuators B*[J], 2010, **145**(1):417.
- [19] Rochefort A, Wuest J D. *Langmuir*[J], 2009, **25**(1):210.
- [20] Nematollahi D, Shayani-Jam H, Alimoradi M, Niroomand S. *Electrochim Acta*[J], 2009, **54**(28):7407.

Covalent Layer by Layer Self-assembly Carboxylated MWNTs Films for the Detection of Dopamine

FENG Shu-qing¹, LI Shun-xing^{1,2}, LI Yan-cai^{*1,2}

(1. *College of Chemistry and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000;*

2. *Fujian Province Key Laboratory of Modern Analytical Science and Separation Technology, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000*)

Abstract: This work presents an excellent strategy to assemble a new carboxylic multi-wall carbon nanotubes(CMWNTs) thin film via covalent bond layer by layer self-assembly by using ethylenediamine as an arm linker. Scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy were used to characterize the assembly process. The modified electrode possesses a remarkable electrocatalytic activity towards dopamine at a lower potentials compared with the bare glass carbon electrode. The thickness of the CMWNTs film is easily controlled by changing the numbers of the cycles in the LBL assembly process, which can effectively tune the electrocatalytic activity of the film towards dopamine. The experiments showed that the five layers film has the best electrocatalytic activity. The constructed electrode with five layers showed a good sensitivity of $1.515 \mu\text{A}/(\text{mol/L}) \cdot \text{cm}^2$ to dopamine in the linear range of $6\text{--}370 \mu\text{mol/L}$ in $\text{pH}=7.0$ PBS, with a detection limit of $0.532 \mu\text{mol/L}$ ($\text{S/N}=3$). Furthermore, the CMWNTs film also showed good selectivity and excellent stability for the determination of dopamine.

Keywords: LBL assembly; Covalent bond; Ethylenediamine; Carboxylic multi-wall carbon nano-tubes; Dopamine