

离子液体对酪氨酸酶碳糊 电极电化学行为的影响

朱振中^① 胡小艳 孙唯 凌玮 赵顺祥

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号 214122)

摘 要 分别用循环伏安法、计时电量法和交流阻抗法考察了离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM]PF₆)对酪氨酸酶碳糊电极(T-CPE)电化学行为的影响。结果表明:离子液体酪氨酸酶碳糊电极(T-CPE-IL)比T-CPE对邻苯二酚有更灵敏的响应。离子液体的加入改善了T-CPE的表面性能,使邻苯二酚在电极表面的吸附电量由 2.08mC 增至 5.67mC,电子转移标准速率常数增加了约 2 个数量级,使电极反应的控制步骤由受电子转移控制转化为受扩散控制。

关键词 离子液体, 酪氨酸酶, 碳糊电极。

中图分类号:O657.1

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2008)05-0883-04

1 前言

离子液体是完全由离子组成的在室温下呈液态的盐,具有性质稳定、不易燃、导电性好和电化学窗口宽等特点,被广泛应用于材料、合成、生物催化和分离萃取等领域^[1-3]。近年来基于离子液体电化学和物理化学方面独特的性质而应用于化学修饰电极领域的有关报道渐多^[4-8]。离子液体对电极某些性能(如灵敏度、选择性等)的影响, Liu Hongtao^[4]等认为可能是由于离子液体加快了电子转移速率, Afsaneh Safavi 等则将此归因于离子液体对底物的吸附作用^[5]。进行离子液体在化学修饰电极特别是生物传感器中作用机理的深入研究,对其在电分析化学中的应用有着极其重要意义。

本文以酪氨酸酶碳糊电极(T-CPE)为研究对象,借助循环伏安法、计时电量法和交流阻抗法研究离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM]PF₆)的加入对其电化学行为的影响,探讨离子液体的作用机理。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Epsilon 电化学工作站(美国 BAS 公司);IMb 电化学工作站(德国 Zahner 公司);三电极系统:自制电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)(上海雷磁仪器厂)为参比电极,铂丝电极(上海雷磁仪器厂)为对电极。

酪氨酸酶根据文献[9]从新鲜马铃薯中提取(酶活为 35u/mg);[BMIM]PF₆根据文献[10]制备并表征。其他试剂均为分析纯,支持电解质为空气饱和的磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH= 6.5),所有水溶液均为二次蒸馏水配制。

^① 联系人, 手机: (0) 13915327270; E-mail: zhuzhzh@jiangnan.edu.cn

作者简介:朱振中(1963—),男,安徽省安庆市人,副教授,主要从事电分析化学工作。

收稿日期:2008-04-12;接受日期:2008-04-22

2.2 实验方法

酪氨酸酶碳糊电极(T-CPE)的制备: 石墨粉/石蜡油/酶粉(w/w) = 0.64 : 0.11 : 0.053。将一定量的石墨粉和酶粉混合均匀后,依次加入一定量的黏合剂,搅拌30min呈均一糊状。填入一长约40mm、直径为10mm的塑料管中,压实。在另一端插入一根铜丝作导线。电极表面打磨成镜面,用二次蒸馏水冲洗备用。

离子液体([BMIM]PF₆)酪氨酸酶碳糊电极(T-CPE-IL)的制备^[11]:方法与(T-CPE)的制备相似,石墨粉/离子液体/石蜡油/酶粉(w/w) = 0.64 : 0.245 : 0.045 : 0.07。

循环伏安扫描:IMb 电化学工作站,支持电解质为空气饱和的PBS(pH = 6.5),扫描范围为-1V—1V,扫描速度为200mV/s。

计时电量法:跃迁电压:-1V—1V,1V—-1V,支持电解质为空气饱和的PBS(pH = 6.5)。

交流阻抗:IMb 电化学工作站,支持电解质为K₃[Fe(CN)₆] + 0.1mol/L KCl,扫描频率为10⁴—0.1HZ,振幅为0.005V。

3 结果与讨论

3.1 离子液体对T-CPE 电极循环伏安特性的影响

分别考察T-CPE 及T-CPE-IL 在支持电解质(PBS, pH = 6.5)、邻苯二酚溶液中的循环伏安行为。两电极在PBS 溶液中均无吸收峰(图未显示),而在400μM/L 邻苯二酚中两种电极均出现氧化还原峰(见图1),且T-CPE-IL 峰电流大于T-CPE,即T-CPE-IL 比T-CPE 对邻苯二酚有更灵敏的响应。这可能是酚类物质被电极表面的离子液体吸附^[12],或由于离子液体的良好导电性,起到一个电子转移桥梁的作用,从而加速了电子转移^[4]。同时,发现T-CPE-IL 电极的峰电流与扫描速度呈良好的线性关系,表明电极过程受表面控制^[11]。

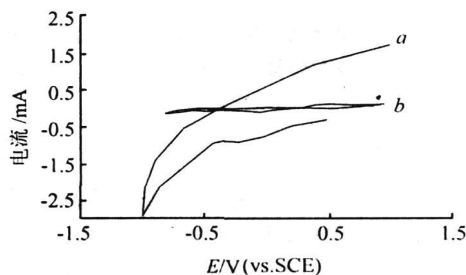


图1 邻苯二酚溶液(400μM/L)中的循环伏安图

a——T-CPE-IL; b——T-CPE 扫速: 200mVs⁻¹, 支持电解质: 空气饱和的0.05M PBS(pH 6.5)。

3.2 离子液体对T-CPE 电极吸附行为的影响

采用循环计时库仑法分别研究T-CPE-IL 和T-CPE 在400μM/L 邻苯二酚中的吸附行为。跃迁电位为1—-1V, -1—1V, 分别测定开路富集5min 后两电极的 $Q-t^{1/2}$ 曲线。电位阶跃后产生的总电量(Q)可以从Cottrell 公式的积分式求出^[13]:

$$Q = 2nFA CD^{1/2} \pi^{1/2} t^{1/2} + nFA \Gamma_0 + Q_{dl} \quad (1)$$

$$Q = Q_{diff} + Q_{ads} + Q_{dl} \quad (2)$$

式(1)中: n ——电子转移数; D ——扩散系数; F ——法拉第常数; t ——时间; Γ_0 ——反应物的吸附量; C ——被测物浓度; A ——电极表面面积。式(2)中 Q_{diff} ——扩散电量; Q_{ads} ——表面吸附物产生的电量; Q_a ——双电层充电电量。采用循环计时库仑法可消除 Q_{dl} ,通过两步跃迁得到的 $Q-t^{1/2}$ 直线的截距差可以判断溶液中的电活性物质是否在电极上吸附。截距的差值为吸附电量,若截距差值为0,则表明电极对电活性物质无吸附^[13]。因T-CPE 中的碳糊也可能对邻苯二酚产生吸附,故所制备的两电极(T-CPE-IL 和T-CPE)中碳粉含量相同。实验结果如图2 和图3 所示。比较图2、图3 可以看出,由T-CPE-IL 得到的两条直线的截距差值(图3)明显大于由T-CPE 得到的两条直线的截距差值(图2)。邻苯二酚在T-CPE-IL 和T-CPE 上的吸附电量分别为5.67mC 和2.08mC。上述结果表

明, 离子液体加入改善了 T-CPE 电极的表面性能, 使邻苯二酚在电极表面的吸附量明显增加。

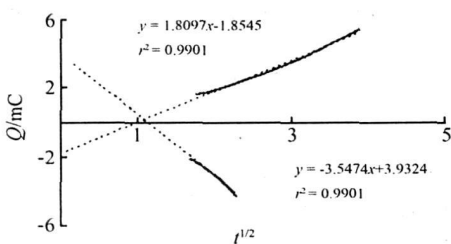


图 2 T-CPE 的计时库仑 $Q-t^{1/2}$ 图

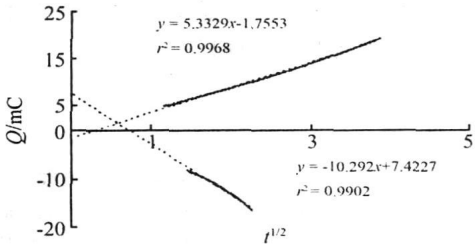


图 3 T-CPE-IL 的计时库仑 $Q-t^{1/2}$ 图

3.3 离子液体对 T-CPE 电极电子转移速率的影响

实验发现, T-CPE-IL 及 T-CPE 的峰电位随扫描速度的变化而改变。当峰间距大于 $0.20V/n$ 时, 峰电位(E_p)与扫描速度(v)间有如下关系^[14]:

$$E_p = f(\lg v) \tag{3}$$

若分别以氧化峰电位和还原峰电位对 $\lg v$ 作图, 则得二条直线。氧化峰和还原峰所对应的直线斜率值分别为 $-2.3RT/(1-\alpha)nF$ 和 $-2.3RT/\alpha nF$ 。通过下式可计算电子转移常数(α)和标准速率常数 κ ^[11]。

$$\lg \kappa = \alpha \lg(1-\alpha) + (1-\alpha) - \lg\left(\frac{RT}{nFv}\right) - \frac{[\alpha(1-\alpha)nF\Delta E_p]}{2.3RT} \tag{4}$$

式中: α ——电子转移常数; n ——反应过程中的电子转移数; ΔE_p ——峰电位差。

分别考察 T-CPE-IL 及 T-CPE 的峰电位在扫描速度从 $0.01V s^{-1}$ 到 $0.7V s^{-1}$ 范围内的变化, 结果见图 4。邻苯二酚在 T-CPE-IL 及 T-CPE 上的电子转移常数(α)和标准

表 1 邻苯二酚的电子转移常数 α 和标准速率常数 κ

	电子转移常数(α)	标准速率常数 κ_s ($cm s^{-1}$)
T-CPE	0.6	7.0×10^{-4}
T-CPE-IL	0.14	1.6×10^{-2}

速率常数(κ)列于表 1。标准速率常数显著增大, 即离子液体确实起到了电子转移桥梁的作用。

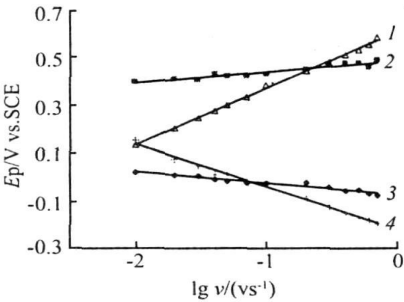


图 4 峰电位与 $\lg v$ 关系曲线
 E_{pa} 在 (1) T-CPE-IL, (2) T-CPE,
 E_{pc} 在 (3) T-CPE, (4) T-CPE-IL。

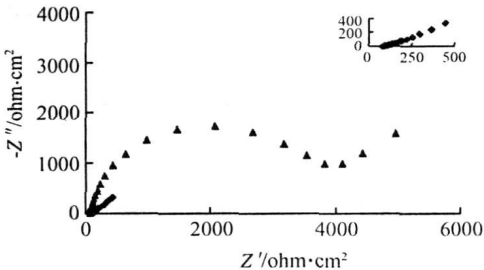


图 5 T-CPE 和 T-CPE-IL 的交流阻抗图
▲——T-CPE; ■——T-CPE-IL。

3.4 电极的交流阻抗研究

典型的交流阻抗谱图常包括一个半圆和一个直线两部分, 高频区的半圆部分对应的是电子转移控制步骤, 而直线部分对应的是扩散控制步骤^[15]。图 5 为 T-CPE-IL, T-CPE 在 $5.0 \times 10^{-4} mol/L$ $K_3[Fe(CN)_6]$ 和 $0.1 mol/L$ KCl 中的交流阻抗图。由图 5 可以看出, T-CPE-IL 的交流阻抗图在所测

频率范围内基本为一条直线,说明该电极反应是受扩散控制的。而 T-CPE 在高频处出现典型的半圆弧,表明该电极反应是受电子转移控制的。这表明离子液体的加入不仅加快了电子转移速率,而且也改变了电极反应历程。

参考文献

- [1] 王明慧,吴坚平,杨立荣. 离子液体及其在生物催化中的应用[J]. 有机化学, 2005, **25**(4): 364—374.
- [2] 丁卓,马英冲,徐云鹏. 室温离子液体在材料合成中的应用[J]. 化工新型材料, 2007, **35**(4): 4—7.
- [3] 何丽君,吕芳,伍艳. 室温离子液体在分离分析中的应用[J]. 分析测试学报, 2007, **26**(1): 139—144.
- [4] Liu H T, He P, Li ZY. An Ionic Liquid-Type Carbon Paste Electrode and Its Polyoxometalate-Modified Properties [J]. *Electrochem. Comm.*, 2005, **7**: 1357—1363.
- [5] Afsaneh Safavi, Norouz Maleki, Omran Moradlou *et al.* Simultaneous Determination of Dopamine, Ascorbic Acid, and Uric Acid using Carbon Ionic Liquid Electrode [J]. *Analytical Biochem.*, 2006, **359**: 224—229.
- [6] Yang F, Jiao L S, Shen Y F. Enhanced Response Induced by Polyelectrolyte-Functionalized Ionic Liquid in Glucose Biosensor Based on Sol-Gel Organic-Inorganic Hybrid Material [J]. *Journal of Electroanal. Chem.*, 2007, **608**: 78—83.
- [7] Wang S F, Xiong H Y, Zeng Q X. Design of Carbon Paste Biosensors Based on the Mixture of Ionic Liquid and Paraffin Oil as a Binder for High Performance and Stabilization [J]. *Electrochem. Comm.*, 2007, **9**: 807—812.
- [8] Mustafa Musameh, Joseph Wang. Sensitive and Stable Amperometric Measurements at Ionic Liquid-Carbon Paste Microelectrodes [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, **606**: 45—49.
- [9] 徐迪,庞朝乐,郭新东等. 酪氨酸酶催化对位取代苯酚和芳香胺的反应及其意义[J]. 有机化学, 2003, **23**(7): 724—727.
- [10] 方东,施群荣,巩凯. 咪唑型室温离子液体的绿色合成研究[J]. 化学试剂, 2007, **29**(1): 4—6.
- [11] 胡小艳,朱振中. 基于离子液体-石蜡油混合物为黏和剂的酪氨酸酶碳糊生物传感器的研制[J]. 分析试验室. 已录用待发表.
- [12] 李闯,张锁江,张建敏. 疏水性离子液体用于萃取酚类物质[J]. 过程工程学报, 2005, **5**(2): 148—151.
- [13] 张祖训,汪尔康. 电化学原理和方法[M]. 北京: 科学出版社, 2000. 449—450.
- [14] Laviron E. General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram in the Case of Diffusionless Electrochemical Systems [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **101**: 19—28.
- [15] 陈贤光,钱莹,张素娟,邹小勇. 基于纳米金和硫堇固定酶的过氧化氢生物传感器[J]. 化学学报, 2007, **65**(4): 337—343.

Effect of Ionic Liquid on the Electrochemical Behaviors of Tyrosinase Carbon Paste Electrode

ZHU Zhen-Zhong HU Xiao-Yan SUN Wei LING Wei ZHao Shun-Xiang

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

Abstract The effect of ionic liquid, 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate ([BMIM]PF₆), on the electrochemical behaviors of tyrosinase carbon paste electrode (T-CPE) was studied with cyclic voltammograms, chronocoulometry and alternative current impedance spectroscopy, respectively. Ionic liquid tyrosinase carbon paste electrode (T-CPE-IL) presented higher sensitivity and faster response-time for catechol than that of T-CPE. The addition of [BMIM]PF₆ could modify the surface characteristics of T-CPE, increase the adsorption capacity of catechol on the surface of the electrode from 2.08 mC to 5.67 mC, and greatly increase the standard rate constant of electron transfer more than 2 magnitudes. Moreover, the electrode reaction changed from electron transfer control to diffusion control.

Key words Ionic Liquid, Tyrosinase, Carbon Paste Electrode.