

2002-08-28

Thionine-glutathione Self-assembly Monolayer Modified Electrode and the Quasi-reversible Response of Dopamine

Cheng FANG

Zheng LUAN

Wu-Ming ZHANG

Xing-Yao ZHOU

Recommended Citation

Cheng FANG, Zheng LUAN, Wu-Ming ZHANG, Xing-Yao ZHOU. Thionine-glutathione Self-assembly Monolayer Modified Electrode and the Quasi-reversible Response of Dopamine[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002, 8(3): 301-305.

DOI: 10.61558/2993-074X.1463

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss3/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2002)03-0301-05

Th- GSH 单层膜修饰电极和多巴胺的准可逆响应

方 程, 栾 政, 张悟铭, 周性尧*

(武汉大学化学系, 湖北 武汉 430072)

摘要: 在谷胱甘肽(GSH)自组装膜(SAM)修饰的金电极表面共价固定硫堇(Th)分子, 研究其电化学性质及相关应用, 发现该电极对多巴胺(DO)有准可逆响应. 利用多巴胺的还原峰可在较高浓度的抗坏血酸(AA)存在条件下(100倍)对多巴胺进行检测, 线性响应范围为 $1.0 \sim 300 \mu\text{mol L}^{-1}$.

关键词: 谷胱甘肽; 硫堇; 多巴胺; 抗坏血酸; 自组装膜

中图分类号: O 657

文献标识码: A

最近 20 年里, 有关修饰电极的研究, 特别是关于含硫有机物在金属电极上如金表面自组装膜(SAM)修饰电极的研究正开展得如火如荼^[1~2], 而将一些感兴趣的化合物固定于预先在电极表面成膜的分子上, 已成为目前研究的热点. 染料修饰电极曾被广泛地研究过, 特别是硫堇修饰电极^[3]. 将硫堇分子共价固定在电极表面可制得各种电化学传感器, 如邓家祺等将硫堇和辣根过氧化物酶共价键合在电极上制得过氧化氢的传感器^[4], 而 Yoneyama 和 Schlereth 等则用于测量 NADH^[5], 陈洪渊等也制得抗坏血酸和 NADH 的传感器^[6].

本文在 GSH SAM 修饰的金电极表面共价键合固定硫堇(Th)分子, 然后对其电化学性能及应用进行研究.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

采用常规的三电极体系, 于室温下 (25 ± 2) 进行实验. 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝电极为对电极. 循环伏安实验用 Model RDE5 双恒电位仪, 方波实验是在 EG&G 273A Potentiostat/ Galvanostat (USA) 上完成的. Th(Chroma. Co)、GSH 和碳二亚胺(EDC, Aldrich)、DO (Sigma) 使用前均未经进一步提纯. AA 和其它试剂均为分析纯.

1.2 电极的制备

电极表面先用 $0.03 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉抛光, 经蒸馏水、乙醇清洗后, 放在 pirana(浓 H_2SO_4

收稿日期: 2001-12-15

* 通讯联系人, Tel: (86-27) 87684047; E-mail: xyzhou@whu.edu.cn

H_2O_2 30% = 3.7) 热溶液中浸泡 30 min. 取出, 再经蒸馏水清洗后置于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中并在 $+0.2 \sim +1.5 \text{ V}$ 范围内进行循环扫描, 直至得到稳定的循环伏安图(CV). 电极的真实表面积可由还原峰的峰面积求得. 将处理好的金电极放在谷胱甘肽水溶液 ($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中浸泡 16 h 后取出, 蒸馏水清洗后放在含有 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Th}$ 的 DMSO + 乙醇 (1:1) 溶液中浸泡 4 h (含 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDC}$), 取出, 用空白溶液、蒸馏水清洗后备用.

2 结果和讨论

2.1 GSH-Th SAM 修饰电极的电化学性质

图 1 示出 GSH-Th SAM 修饰电极的循环伏安(CV)曲线. 由图可以看到, pH 为 1.12 时, 伏安曲线出现了两对氧化还原峰, 其中与较低电位 (约在 $+0.10 \text{ V}$) 相对应的乃为 Th 单体的氧化/还原峰, 而在较高电位 (约为 $+0.40 \text{ V}$) 下所显示的峰对可能是双聚体 Th 产生的^[6]. 就单体而言, 其式量电位较之未键合在 GSH 上的有所负移, 同时峰峰电位差变大. 峰的正移可能是因为电极表面的 GSH 分子中的残留羧基对 Th 氧化过程有促进作用引起的, 如生成稳定中间体、或由于键合导致 Th 分子大共轭体系破坏等; 至于峰、峰电位差之变大则可能是由于键合 Th 后的 GSH SAM 膜变得更为致密从而使电子交换过程受到更强的阻碍作用所致. 从图 1 还可看出, 双聚体的峰电流较小, 表明其形成较为困难. 当溶液的 pH 值增大时, 单体的氧化还原峰逐渐负移乃至超出实验的电位扫描窗口, 此时双聚体的氧化还原峰也随之朝向负移并且峰电流变得越来越大. 这可能是因为较高 pH 的溶液中, GSH 分子中的残留羧基发生了去质子化, 去质子化的基团更加有利于携带 5~6 单位正电荷的双聚体 Th 进行电子交换, 也有利于单体与双聚体之间相互转化的平衡向双聚体方向移动.

实验发现, 图 1 峰电流与扫描速度成正比, 可见这是一个表面过程, 即所显示的氧化还原峰是由固定在电极表面上的 Th 产生的. 由峰面积估算出 Th 在电极表面的覆盖度, 约为 $3.8 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$, 较紧密堆积的单层 Th 覆盖度小得多 ($1.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[3], 这应该是由 GSH 本身在电极表面上的松散排列造成的, 而且 GSH 分子中的氨基不但阻碍了 Th 分子与羧基的键合作用, 同时也稀释了电极表面上用来键合 Th 的羧基浓度.

2.2 多巴胺(DO)的测量

(1) 酸性条件下 DO 的测量

图 2 示出于 $0.1 \text{ mol/L} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 加入 DO 或 AA 时, GSH-Th-SAM 修饰电极的循环伏安曲线. 如图可见在 $+0.40 \text{ V}$ 及 $+0.60 \text{ V}$ 附近出现两个比较明显的氧化峰, 且峰电流随加入之 DO 或 AA 浓度的增加而增大. 对 $+0.40 \text{ V}$ 左右的峰, 其归属尚不明确; 随着扫描过程的

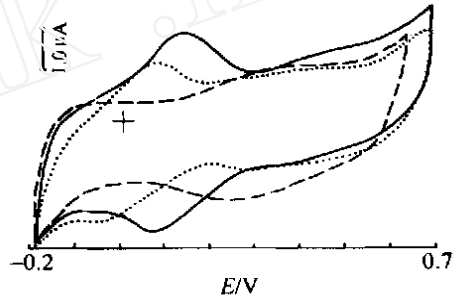


图 1 GSH-Th SAM 修饰电极于不同 pH 值时的 CV 图

Fig. 1 The CVs obtained on GSH-Th SAM modified electrode depended on the pH value of solution ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$), pH 1.12 (solid), pH 3.01 (dotted) and pH 4.50 (dashed), respectively. The potential scanning rate, $100 \text{ m} \cdot \text{Vs}^{-1}$

持续进行,该峰逐渐消失变小,而另一 +0.60 V 附近的氧化峰则应是溶液中的 DO 或 AA 在电极表面上被催化氧化所产生的,该峰电流大小与扫描速率的平方根成正比,可见其电极反应是一个由扩散控制的过程. 鉴于该氧化峰出现在 Th 双聚体的氧化峰附近,从而可说明 Th 双聚体确实存在,因为只有 Th 双聚体才会对 DO 或 AA 显示出明显的催化活性.

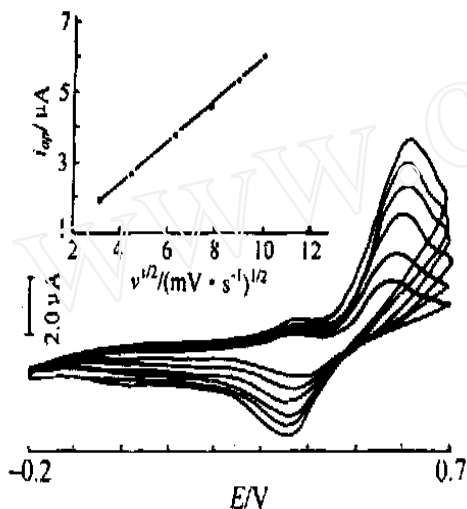


图2 GSH-Th SAM 修饰电极在 AA 或 DO 存在时的 CV 图

Fig. 2 The CVs obtained on Gsh-Th SAM modified electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ in the absence (solid) or in the presence of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{DO}$ (dashed). The potential scanning rate, $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

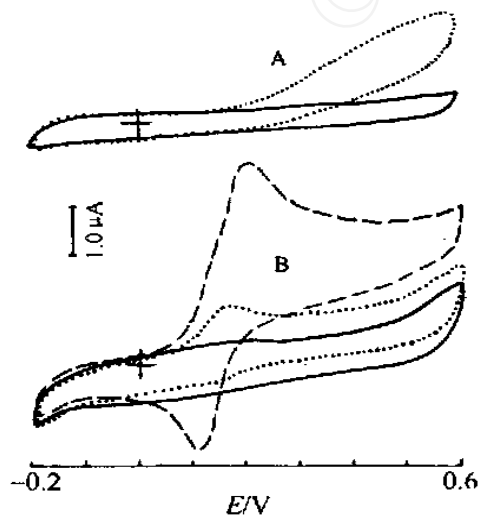


图3 中性条件下 GSH(A) 和 GSH-Th SAM(B) 修饰电极于 AA 或 DO 存在时的 CV 图

Fig. 3 The CVs obtained on (A) GSH SAM modified electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{DO}$ (dotted), and (B) GSH-Th SAM modified electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PBS}$ in the absence (solid) or in the presence of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AA}$ (dotted) or $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AA} + 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{DO}$ (dashed). The potential scanning rate, $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

在电极表面上被催化氧化后的 DO 可能由于氨基的质子化而带有正电荷,它和电极表面上去质子化的残留羧酸根基团之间存在比较强的静电作用,这种作用有利于电子传递,因此负扫时又可被还原而出现一个较强的与 +0.60 V 处氧化峰相对应还原峰,该峰位于 +0.30 V 附近,峰电流随其氧化峰电流的增长而增长,但当扫速较低时,峰电位会偏移到 +0.40 V 以上. 以上表明, GSH SAM 该电极对 DO 有准可逆的电化学响应,这可能与电极本身的结构有关. 值得指出,这一还原峰可以用来对 DO 进行定量分析. 由于 AA 分子不存在类似于 DO 分子中荷正电的基团,从而还原过程的电子传递较为困难,而且其氧化产物也会进一步分解.

(2) 中性条件下 DO 的测量

图 3(A)、(B) 分别示出在中性条件下于 AA 或 DO 存在时, GSH SAM 修饰金电极及 GSH-

Th SAM 修饰电极的伏安变化. 如图可见, 对 Th-GSH 修饰电极, DO 于 +0.30 V 附近显示一明显的氧化峰, 峰较尖, 同时还出现对应的还原峰, 该还原峰是 DO 氧化后所特有的, 因为 AA 在电极上氧化后并无类似的还原峰存在, 据此可利用该还原峰在 AA 存在条件下对 DO 进行测量. 对照图 4(B) 与图 2 可知, DO 的氧化过程也受溶液 pH 的影响, 在较高的 pH 下, 其可逆性要好一些, 由此亦可说明上述关于 DO 的氧化产物与电极表面残留羧基之间存在静电作用的假设是合理的, 因为 pH 较高时, GSH 分子中残留羧基的离解程度更大, 更有利于静电作用.

为了得到更高的分析灵敏度, 再选用方波伏安法来对 DO 进行定量测量, 结果如图 4 所示. 图中也是依据该还原峰作为定量分析的标尺, 可以看出 100 倍的 AA 对 DO 的测量几乎不产生干扰, 在 1.0 ~ 5.0 $\mu\text{mol/L}$ 范围内得到良好的线性响应.

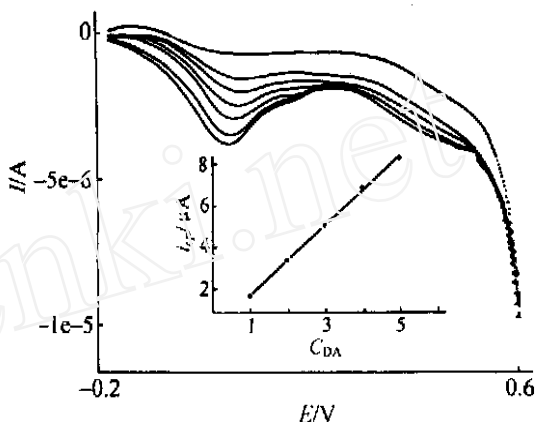


图 4 GSH-Th SAM 修饰电极在 AA 及不同浓度 DO 存在时的方波伏安图

Fig. 4 The square wave voltammogram obtained on the GSH-Th SAM modified electrode in 0.1 mol L^{-1} PBS depended on the concentration of AA + DO, 0 + 0, 100 + 0, 100 + 1.0, 100 + 2.0, 100 + 3.0, 100 + 4.0, 100 + 5.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, from up to down, respectively. Potential scanning rate, 120 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (step potential 2.0 mV, frequency 60 Hz) and pulse amplitude was 25 mV. Inserting, the relationship between the cathodic peak currents and the concentration of DO

Thionine-glutathione Self-assembly Monolayer Modified Electrode and the Quasi-reversible Response of Dopamine

FANG Cheng, LUAN Zheng, ZHANG Wu-Ming, ZHOU Xing-Yao*

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Thionine was bound onto a glutathione monolayer self-assembled on the surface of a gold electrode previously, the electrochemical characteristics of which were studied. It was found that dopamine had a quasi-reversible response and cathodic characteristics peak could be used to determine the concentration of dopamine in the range of 1.0 ~ 300 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in the presence of a higher concentration of ascorbic acid.

Key words: Glutathione, Thionine, Dopamine, Ascorbic acid, Monolayer

References:

- [1] Yang Sheng-Rong, Ren Si-Li, et al. Structure and self-assembly mechanism of self-assembled monolayers [J]. Chem. J. Chinese Universities, 2001, 22(3): 470.
- [2] Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers [J]. Chem. Rev., 1996, 96: 1533.
- [3] Kontrec J, Svetlicic V. The redox change and phase transformation in monolayer films of phenothiazines [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43: 389.
- [4] Ruan Chuanmin, Yang Ru, et al. A reagentless amperometric hydrogen peroxide biosensor based on covalently binding horseradish peroxidase and thionine using a thiol-modified gold electrode [J]. J Electroanal Chem, 1998, 455: 121.
- [5] Ohtani M, Kuwabata S, Yoneyama H. Electrochemical oxidation of reduced nicotinamide coenzymes at au electrodes modified with phenothiazine derivative monolayers [J]. J Electroanal Chem, 1997, 422: 45.
- [6] Xu Jing-Juan, Fang Huai-Qun, Chen Hong-Yuan. The electrochemical characteristics of gold electrode modified by thionine covalently bound to self-assembled cysteamine monolayer and its electrocatalytic oxidation for ascorbic Acid [J]. Chem. J. Chinese Universities, 1997, 18(5): 706.