

2004-02-28

Electrochemical Investigation of the Dynamic Process for the Solid Supported Bilayer Lipid Membrane

ZHAO Yan

FANG Yan

Recommended Citation

ZHAO Yan, FANG Yan. Electrochemical Investigation of the Dynamic Process for the Solid Supported Bilayer Lipid Membrane[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(1): 70-74.

DOI: 10.61558/2993-074X.1548

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss1/12>

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(2004)01-0070-05

双层类脂膜成膜过程的电化学方法研究

赵艳, 方炎*

(北京市纳米光电子学重点实验室, 首都师范大学, 北京 100037)

摘要: 应用循环伏安法(CV)、计时电流法($I-T$)和开路电压法($V-T$)研究了导电玻璃支撑的双层类脂膜(ITO/ s -BLM)的成膜动力学过程。实验表明,导电玻璃(ITO)是一种理想的成膜支撑基底,ITO/ s -BLM膜具有成膜快稳定时间长的特点。与循环伏安法相比,计时电路法和开路电路法能更为详细地给出膜系统组装的瞬时信息。ITO/ s -BLM体系的膜电压实验值约为0.1 V。

关键词: 双层类脂膜;循环伏安;计时电流;开路电压

中图分类号: O 646

文献标识码: A

由于双分子层膜(Bilayer Lipid Membrane—BLM)系统在力学和光电等方面具有生物细胞膜的生物特性,是固定生物活性物质的理想材料。因此,其在物理、生物、化学、生物医学以及生物传感器的研制领域受到了极大关注^[1~4]。

早期传统平面类脂双层膜是在肥皂膜的基础上,根据光学原理,利用观察反射光颜色和条纹的变化来判断其形成过程。但传统平面双层类脂膜寿命较短(通常只有几小时),这大大限制了其在各领域的应用^[5,6]。直到近年来出现了具有较长寿命,固体支撑的双层类脂膜(Supported-Bilayer-Lipid-Membrane),才使进一步深入研究成为可能。然而,单凭光学的方法来监测和判断 s -BLM的动力学过程和成膜质量遇到了很大的困难。而新近的研究表明,循环伏安法在研究膜的电性能方面(以膜电阻,膜电容,膜电压和膜电流为主要参数)乃系一种强有力的手段,因而获得广泛应用^[7~9]。

本文以导电玻璃支撑的双层类脂膜(ITO/ s -BLM)为实验体系,在应用循环伏安技术研究 s -BLM成膜过程的基础上,以系统电流和膜电压为基本参数将计时电流法($I-T$),开路电压法($V-T$)技术引入 s -BLM膜研究体系,即时监测固体支撑类脂双层膜在成膜过程中电性能参数的变化,从而更利于对成膜过程的动力学研究。

1 实验

1.1 实验材料

成膜液:将卵磷脂溶于正癸烷中(浓度为2%),再加入 C_{60} 直到饱和,即得到含有 C_{60} 的卵

收稿日期:2003-05-12,修订日期:2003-09-11

通讯联系人,Tel:(86-10) 68902965 E-mail: zh_cnu@163.com

国家自然科学基金(20275024),北京市基金(2982010)资助

磷脂成膜液;电解液为 0.1 mol/L 的 KCl 溶液.无水甲醇、乙醇皆为分析纯.

成膜基底:将导电玻璃切割成适合实验需要的尺寸.经清洁剂反复清洗后,然后,再依次用乙醇,丙酮和去离子水清洗.为了确保导电玻璃的表面具有亲水性,再将其浸泡于甲醇溶液中 2~3 d,然后用去离子水冲洗干净,最后超声清洗.待导电玻璃晾干后,工作电极以外的面积部分用绝缘硅胶涂封,通过电位扫描,即得 ITO/S-BIM 膜.

1.2 实验仪器

采用三电极系统,ITO/S-BIM 为工作电极(WE),铂电极作为对电极(CE),金片为参比电极(RE).电化学测量使用 CHI660A 电化学工作站,文中所指电位均相对于参比电极.实验装置如图 1 所示.

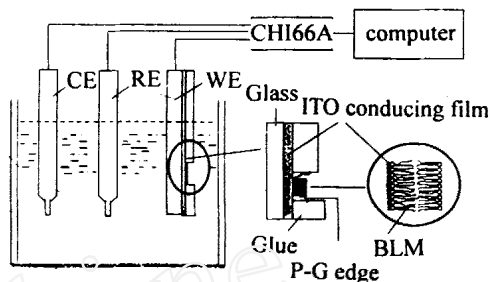


图 1 导电玻璃支撑的 BLM 成膜实验装置

Fig. 1 The experimental instrument for the ITO supported BLM formation. The ITO, Pt, Au served as working electrode, counter electrode, and reference electrode, respectively

2 结果与讨论

2.1 循环伏安法(CV)

根据文献^[4],对金属支撑的 s-BLM 膜电流和膜电压的关系可表示为:

$$i = \frac{AR_m C_m}{R_m + R_n} \left[\frac{V}{AR_m C_m} + \frac{R_m}{R_m + R_n} - \frac{2R_m}{R_m + R_n} \times \exp \left(- \frac{(R_m + R_n)(V + V_0)}{AR_n R_m C_m} \right) \right] + C_s A$$

式中, A 为扫描速率; R_m 为膜电阻; C_m 为膜电容; C_s 为分布电容; R_n 为非膜电阻(即界面电荷传递电阻和其他因素引起的电阻); $V_{t=0} = -V_0 + At = -V_0$.

实验表明,在 s-BLM 膜自组装的过程的不同阶段,将具有不同的膜电阻和膜电容.当扫描电压从 $-V_0 + V_0$ 持续循环变化时,可从伏安曲线的变化形状来了解 s-BLM 膜的自组装动力学过程.其典型的循环伏安曲线如图 2 所示.据此,可推测 s-BLM 成膜的动力学过程为:

1) 成膜初始阶段,相应的伏安曲线 a 任意波动起伏,表明此时附着在导电玻璃表面的卵磷脂分子取向是随机排列的,研究体系处于无序状态;

2) 随着扫描过程的持续,伏安曲线的形状趋向稳定(如曲线 b, c).表明此阶段无序状态的卵磷脂分子在极性溶液和电场的作用下,于亲水的导电玻璃表面重新排列,逐渐形成有序的双层类脂膜;

3) 反复扫描之后,伏安曲线形状不再变化(如曲线 d, e),表明此时具有稳定膜电容和稳定膜电阻的有序双层类脂膜完全形成.

值得一提,从图 2 曲线 a 至 e,扫描过程约经 10 min,成膜面积为 30 mm²,但膜的稳定性却可持续数日.由此可见,与由金、银等金属支撑的 BLM 相比,以导电玻璃为基底的 ITO/s-BLM 具有成膜面积大,速率快,稳定持续时间长的特点,这便于对相关修饰膜的光电特性和生物特性作进一步研究.

2.2 计时电流法 ($I-T$)

计时电流法是研究薄膜修饰电极的有利工具,而修饰后的 BLM 膜可具有双电极的功能,且在成膜稳定后,膜内电活性物质的扩散层厚度与膜厚度相当,图 3 为应用计时电流法测得的 s -BLM 成膜过程 $I-T$ 曲线. 诚如上述,在 s -BLM 膜形成过程中,膜的电参数均在不断地变化(见图 2);仅当 BLM 膜形成之后,系统才最终达到稳定状态,此时,即如图 3 所示,随着监测时间的延长,电流逐渐稳定在一定值.

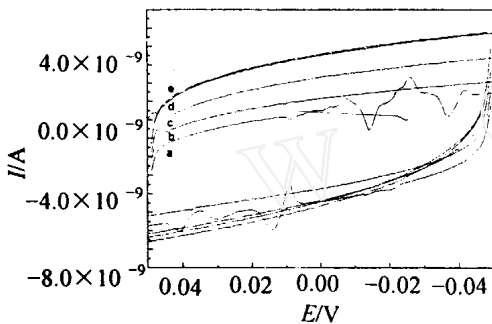


图 2 导电玻璃支撑地双层类脂膜成膜过程中典型的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms showed the dynamic process of ITO/ s -BLM formation. The lipid solution and electrolyte were described in section 1.1, and the electrodes were as same as Fig. 1 mentioned. The scan rate was 50mv/s and the experiment was performed at room temperature

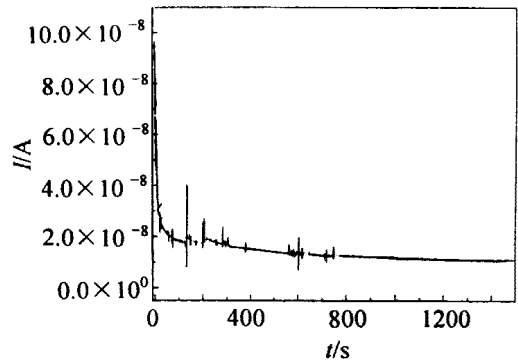


图 3 ITO/ s -BLM 膜成膜过程中的 $I-T$ 曲线

Fig. 3 $I-T$ curve of the ITO/ s -BLM formation process experimental conditions were same as in fig. 2

由图 3 可知,在 0~300 s 时间段内,电流变化比较复杂,这意味着类脂分子运动剧烈,分子处于杂乱无章的运动状态;300~700 s 时,电流变化幅值逐渐减小,分子排列逐步趋于双层有序状态;800 s 以后,电流趋于稳定,其间,虽稍有微弱变化,但双层有序类脂膜已基本形成. 1 000 s 以后电流曲线很平坦,表明该 s -BLM 膜具有很好的稳定性.

比较图 2 与图 3 可知,应用循环伏安法与计时电流法监测 s -BLM 成膜过程的动力学行为,两者的结论基本是一致的.

2.3 开路电压法 ($V-T$)

BLM 膜的跨膜电压 E_m 与溶液中离子的浓度及活性密切相关^[10]. 在膜形成的过程中,随着膜的自组装,膜附近离子浓度发生变化,从而使膜内外离子出现浓度差,造成跨膜电压的波动;而当膜稳定后,由于 BLM 具有选择吸收的功能,此时,膜内外离子的浓度差别也不再变化,从而跨膜电压趋于稳定.

将工作电极与参比电极分别放置在类脂膜的两侧,测出的开路电压应为两电极间溶液电

压与跨膜电压的和. 为准确测量膜电压, 应尽量减小工作电极与参比电极之间的距离. 如此便可近似认为系统的开路电压即为膜电压, 并可利用开路电压法来监测 BLM 的成膜过程.

图 4 给出应用开路电压法监测成膜过程的实验结果. 由图可知, 以导电玻璃支撑的 ITO/ σ -BLM 系统的跨膜电压大约在 0.1 V 左右, 而且其膜电压随时间的变化趋势与图 3 成膜动力学过程的进展是一致的: 即处于无序状态的类脂分子经过自组装 (约 800s), 逐渐形成有序排列的双层膜, 并长时间地保持稳定.

虽然循环伏安法, 计时电流法和开路电压法皆可用于监测 ITO/ σ -BLM 系统膜组装的微观动力学过程, 而且所得结果也大体一致. 但循环伏安法并不能给出成膜过程的瞬态信息. 进一步研究表明, CV 曲线的形状较多受到基底形态, 成膜液成分, 缓冲液浓度等多种因素的影响, 这对膜稳定性的研究难免存在一些困难. 而计时电流法和开路电压法则可弥补此方面的缺陷.

3 结 论

- 1) 导电玻璃 (ITO) 是一种理想的成膜支撑基底, ITO 工作电极具有成膜速率快, 稳定时间长的优点.
- 2) 循环伏安法 (CV), 计时电流法 ($I-T$) 和开路电压法 ($V-T$) 都能够比较一致地反映双层类脂膜的组装过程, ITO/ σ -BLM 体系的膜电压约为 0.1 V.
- 3) 与循环伏安法相比, 计时电流法 ($I-T$) 和开路电压法 ($V-T$) 可更加详细地给出膜系统组装的瞬态信息.

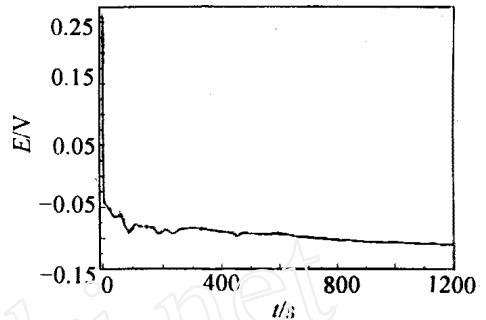


图 4 ITO/ σ -BLM 成膜过程中 $V-T$ 曲线

Fig. 4 $V-T$ curve of the ITO/ σ -BLM formation process, experimental conditions were same as in fig. 2

Electrochemical Investigation of the Dynamic Process for the Solid Supported Bilayer Lipid Membrane

ZHAO Yan, FANG Yan*

(Beijing Key Lab for Nano-Photonics and Nano-structure,
Capital Normal University, Beijing 100037, China)

Abstract: Three electrochemical methods, cyclic voltammetry, chronoamperometry and open-circuit potential had been used to study the dynamic process of the ITO (indium-tin oxide) conducting glass supported BLM (ITO/ σ -BLM) system. The results showed that the self-organization

process of the membrane could be simply, visually and feasibly reflected by the three methods. Furthermore, the membrane voltage of the ITO/ σ -BLM system was about 0.1V when measured by open-circuit potential.

Key words: Bilayer lipid membrane(BLM), Cyclic voltammetry(CV), Current-time($I-T$), Potential-time($V-T$)

References:

- [1] Gao H, Luo Guo-an. Electrochemical properties of bilayer lipid membranes and their applications in biosensor [J]. Journal of Analytical Science, 2002, 18(1): 70 ~ 73.
- [2] Liu Sheng-ping, Wei Yun-long, Cheng Xi-yun. Characteristics of bilayer lipid membrane and its application [J]. Journal of Transducer Technology, 2001, 20(7): 1 ~ 10.
- [3] Luo Li-qiang, Yang Xiu-rong. Bilayer lipid membrane and their application in electrochemical biosensor [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000, 28(9): 165 ~ 171.
- [4] Tien H T, Ottova A L. Supported planar lipid bilayer (σ -BLMs) as electrochemical biosensor [J]. Electchimica Acta, 1998, 43(23): 3587 ~ 3610.
- [5] Gao Hong, Luo Guo-an, Fengjun, et al. Photoelectric conversion properties of bilayer lipid membranes self-assembled on an ITO substrate [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 496: 158 ~ 161.
- [6] Trojanowicz M. Miniaturized biochemical sensing devices based on planar bilayer lipid membranes [J]. J Anal Chem., 2001, 371: 246 ~ 260.
- [7] Gu Li-qun, Wang Lei-guang, Xun Jun, et al. A new method for the determination of electrical properties of supported bilayer lipid membranes by cyclic voltammetry [J]. Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 1996, 39: 275 ~ 283.
- [8] Cui Xiao-li, Jiang Dian-lu, Li Jun-xin, et al. Assessing the apparent effective thickness of the supported hybrid bilayer membranes by electrochemical methods [J]. Journal of Sichuan University, 1999, 36(2): 302 ~ 306.
- [9] Kinji Asaka, Tien H T. Voltammetric study of charge transfer across supported bilayer lipid membrane (σ -BLMs) [J]. J. Biochem. Biophys. Methods, 1999, 40: 27 ~ 37.
- [10] Tien H T. Artificial Bilayer Lipid Membrane [M]. Beijing: Higher Education Publishing Company, 1987. 50 ~ 58.