

2008-05-28

Electrodeposition of Sol-gel Imprinted Films Modified Electrode and its Application for 3,4-Dihydroxybenzoic Acids Determination

Gui-lin WANG

Rong WANG

Xia-qin WU

Zong-rang ZHANG

Recommended Citation

Gui-lin WANG, Rong WANG, Xia-qin WU, Zong-rang ZHANG. Electrodeposition of Sol-gel Imprinted Films Modified Electrode and its Application for 3,4-Dihydroxybenzoic Acids Determination[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(2): 130-134.

DOI: 10.61558/2993-074X.1877

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss2/4>

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.

电沉积硅烷分子印迹膜修饰电极的制备及其应用

王桂林, 王 荣, 吴霞琴*, 章宗穰

(上海师范大学生命与环境科学学院化学系, 上海 200234)

摘要: 以 3, 4-二羟基苯甲酸作模板分子, 在玻碳电极表面恒电位沉积四甲氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷, 经无水乙醇将模板分子洗脱, 制得硅溶胶-凝胶分子印迹膜电极. 该电极能有效地抑制电化学氧化过程中 3, 4-二羟基苯甲酸的电聚合及其同分异构体 2, 4-二羟基苯甲酸对测定的干扰. 实验表明, 该修饰电极对 3, 4-二羟基苯甲酸测定的线性浓度范围为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓度检测下限为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

关键词: 3, 4-二羟基苯甲酸; 2, 4-二羟基苯甲酸; 分子印迹技术; 硅溶胶-凝胶分子印迹膜; 修饰电极

中图分类号: O646

文献标识码: A

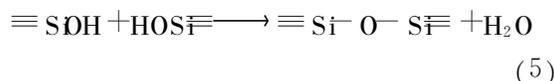
3, 4-二羟基苯甲酸 (3, 4-DHBA) 又称原儿茶酸, 具有良好的抗氧化、降血压和抗癌变作用, 是制备染料和药物的重要有机中间体. 因此, 探索一种快速、简易的测定方法具有重要的意义. 近年来, 已有关于使用高效液相色谱、化学发光等方法检测 3, 4-DHBA 的相关报道^[1-3]. 与其他方法相比, 电化方法具有设备简单, 可实现实时监测等优点. 然而, 3, 4-DHBA 在裸电极上会发生聚合导致电极被玷污而影响测定的准确性. 此外, 其共存物质如 2, 4-二羟基苯甲酸 (2, 4-DHBA) 的存在也会对测定产生干扰^[4-5]. 因此, 探索合适的电极修饰方法, 是实现电化测定 3, 4-DHBA 的关键之一.

分子印迹溶胶-凝胶膜是应用分子印迹技术赋予对目标分子特定识别或吸附能力的功能材料, 其识别原理在于它具有特定的印迹孔穴和对印迹分子有较强亲和力的结合基团. 硅溶胶-凝胶形成的分子印迹膜较薄、多孔, 膜内物质扩散速率相对较强, 且制备方法简单, 形成的膜具有物理刚性、化学以及热的稳定性等优点, 在电分析, 电催化, 传感器以及色谱分离等诸多领域显示广泛的应用前景^[6-8].

目前, 在电极表面制备硅溶胶-凝胶膜较多采用滴涂和旋涂法, 应用该法制备分子印迹膜操作快

速简单, 但也存在膜厚度不易控制、难以避免由表面张力造成的开裂等问题. Collinson 等应用计时安培法在玻碳电极表面电沉积了四甲氧基硅烷 (TMOS), 并由电化石英晶体微天平 (Electrochemical quartz crystal microbalance EQCM) 考察了 TMOS 的成膜过程. 原子力显微镜和电化探针法表征膜的结构, 并指出沉积过程它种微粒的嵌入对膜性质的影响, 其结论对电沉积硅胶制备分子印迹膜极具指导意义^[9-10].

当向电极表面施加较负的电位时, 可沉积硅烷膜电极反应如下:



反应 (1)、(2) 和 (3) 产生的 OH^- 促进了硅烷水解, 水解硅烷缩合、脱醇或脱水, 形成致密的硅烷网状结构. 该膜与传统的滴涂和旋涂法制得的膜相比, 制备过程中凝胶化过程和蒸发过程的分开, 使硅烷有充分水解和干燥的时间, 更有利于物质在膜内的扩散, 有效地避免了膜的开裂.

本文尝试利用分子印迹技术,探索电沉积法制备不同硅烷的硅溶胶凝胶分子印迹膜修饰电极,并考察修饰电极对 3,4-DHBA 的检测,解决测定过程 3,4-DHBA 氧化时伴随的电聚合,并消除可能出现的 2,4-DHBA 的干扰。

1 实验部分

1.1 仪器

电沉积以及相关电化学测试使用 CH1650 电化学工作站(上海辰华),常规三电极体系,工作电极为玻碳电极(上海辰华, $\Phi=3$ mm)或溶胶凝胶分子印迹膜修饰的玻碳电极,饱和甘汞电极作参比电极(文中所示电位均相对于 SCE),铂片为对电极。

1.2 试剂

四甲氧基硅烷(TMOS),苯基三甲氧基硅烷(PIMOS),3,4-DHBA,2,4-DHBA,及其它试剂均为分析纯,溶液用高纯水配制(Heal Force超纯水器,上海康雷)。

1.3 超薄硅溶胶凝胶分子印迹膜修饰电极的制备

电沉积液的配制:取 TMOS 500 μL , PIMOS 100 μL , 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 3,4-DHBA(乙醇溶液) 200 μL , 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钾溶液 2 mL, 无水乙醇 2 mL, 超声混合 10 min。

玻碳电极经 0.3 μm 的 Al_2O_3 粉末抛光成镜面,依次用乙醇和水超声清洗,然后,置于上述电沉积液(三电极体系),于 -0.9 V 恒电位条件下聚合 45 min,聚合完成后将工作电极取出,用超纯水清洗,20 $^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h,得到的电极置于无水乙醇、搅拌下洗涤 2 h,即成所需的印迹电极。

对照电极制备:除了不加模板分子(3,4-DHBA)外,其他步骤均同。

2 结果与讨论

2.1 3,4-DHBA 在裸电极上的电化学行为

图 1 示出裸玻碳电极在 4.0×10^{-4} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 3,4-DHBA (pH=2.5) 溶液中的循环伏安曲线。如图,3,4-DHBA 于第 1 圈扫描,在 0.509 V 和 0.435 V 附近显示一对氧化还原峰,随后峰电流呈减小趋势,峰电位差值略有增大。

从第 3 圈扫描开始,在 0.282 V 和 0.262 V 附近又出现一对新的氧化还原峰,且峰电流随扫描次

数增加而增大。这是由于含有酚羟基的芳香族化合物在较正的电位下被氧化为与苯氧负离子结构相似的基团,之后再转化为苯醌结构或发生二聚。通常情况下,此种低聚物还会在更负的电位下继续氧化^[11],进一步聚合增长成为长链,导致电极被玷污。

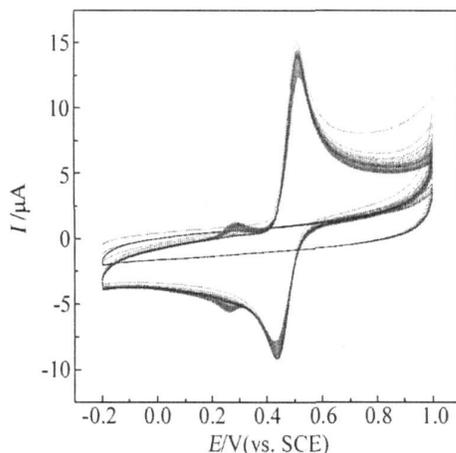


图 1 裸玻碳电极在 4.0×10^{-4} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 3,4-DHBA 的 KCl 溶液中 (pH=2.5) 的循环伏安图

Fig 1 Cyclic voltammograms of the bare GC electrode in KCl solution (pH=2.5) containing 4.0×10^{-4} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 3,4-DHBA scan rate, 0.1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$

2.2 硅烷结构对印迹效应的影响

据 Collinson 等报道^[9-10,12],由电沉积法制备的 TMOS 膜具有多孔结构。图 2 是单独以 TMOS 作聚合基质时制成的分子印迹电极和非印迹电极在含有 4.0×10^{-4} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 3,4-DHBA 的 KCl 溶液中的循环伏安图。如图,曲线 a、b 均在 0.48 V 附近呈现一对氧化还原峰,说明此时的 3,4-DHBA 可以穿过该分子印迹或非分子印迹的硅胶膜,并在电极表面发生氧化还原反应。实验同时发现,该修饰电极在溶液中停留一段时间后,显示出超微电极的一些电化学特征。可见单以 TMOS 作为聚合基质得到的膜孔隙较大,在溶液中稳定性也相对较差,不能被作为分子印迹膜应用于测定 3,4-DHBA。

图 3 示出以 TMOS 和 PIMOS 为硅源制备的分子印迹膜和非印迹膜修饰电极在 KCl 溶液中对 3,4-DHBA 的循环伏安响应。与仅使用 TMOS 做硅源所制得的非印迹膜修饰电极(图 2a)相比,图 3 曲线 a 并没有出现明显的 3,4-DHBA 氧化还原峰。说

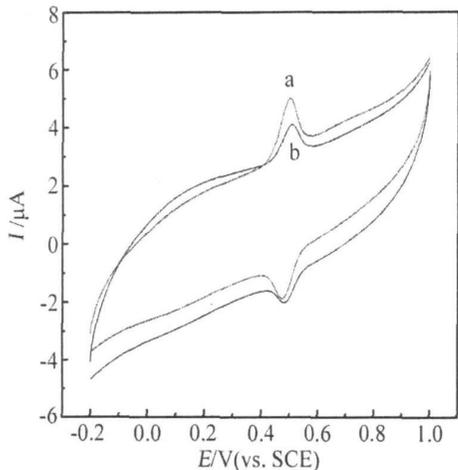


图 2 以 TMOS作硅源的非印迹膜 (a)和印迹膜 (b)修饰电极在 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 3,4-DHBA 的 KCl溶液中 CV曲线

Fig 2 Cyclic voltammograms of the non-imprinted (a) and imprinted (b) TMOS/GC electrode in KCl solution containing $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 3,4-DHBA scan rate: $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

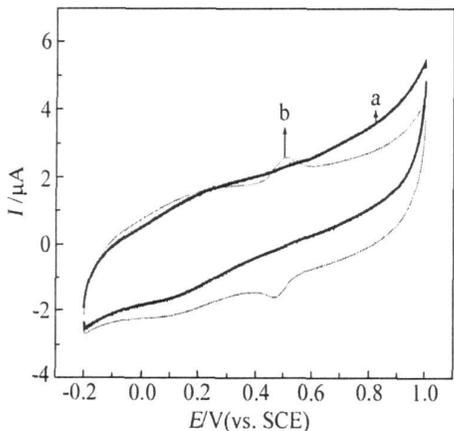


图 3 以 TMOS和 PTMOS为硅源的非印迹膜 (a)和印迹膜 (b)修饰电极在 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 3,4-DHBA 的 KC溶液中 CV曲线

Fig 3 Cyclic voltammograms of the non-imprinted (a) and the imprinted (b) TMOS-PTMOS/GC electrode in KCl solution containing $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 3,4-DHBA scan rate: $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

明于硅源中添加 PTMOS就可有效地降低硅凝胶膜的孔径,从而防止了 3,4-DHBA 扩散通过硅凝胶膜并在电极表面进行氧化还原反应.这一现象,与传统制备方法,加入一定量 PTMOS作为功能基团,可以对模板分子起到更加精确的空间定位作用的结论相一致^[13-16]

曲线 b 显示,对 3,4-DHBA-TMOS-PTMOS/GC 分子印迹电极,其 CV 曲线 (b) 仅在 0.472 V 和

0.505 V 附近出现一对氧化还原峰,表明溶液中的 3,4-DHBA 分子可在该分子印迹电极上发生可逆的氧化还原反应,并能有效地抑制 3,4-DHBA 在电化学氧化过程中的聚合副反应的发生.这可能是由于 3,4-DHBA-TMOS-PTMOS/GC 分子印迹电极的一个印迹孔穴只能识别和容纳一个分子,从而避免了氧化 3,4-DHBA 的聚合.相应机制有待于进一步深入研究.

2.3 3,4-DHBA-TMOS-PTMOS/GC 分子印迹电极的抗干扰性能研究

图 4 和图 5 分别是裸玻碳电极和 3,4-DHBA-TMOS-PTMOS/GC 分子印迹电极,在同时含有 3,4-DHBA 和 2,4-DHBA 的 KCl 溶液中测定的微分脉冲冲伏安图.图 4 示明,各 $E \sim I$ 曲线不仅在 0.28 V 处出现了聚合物的氧化峰,而且当 3,4-DHBA 浓度固定不变时,加入不同浓度 2,4-DHBA 后,3,4-DHBA 的峰电流显著减小,且峰电位发生偏移.说明在裸玻碳电极上 2,4-DHBA 分子对 3,4-DHBA 的测定具有明显的干扰作用.但在 3,4-DHBA-TMOS-PTMOS/GC 分子印迹电极上,3,4-DHBA 在低于 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度几乎不受加入 2,4-DHBA 的影响 (图 5).由此说明,3,4-DHBA-TMOS-PTMOS/GC 分子印迹电极对 3,4-DHBA 具有较强的选择性,在一定浓度范围内可以有效地避免 2,4-DHBA 对测定的干扰.

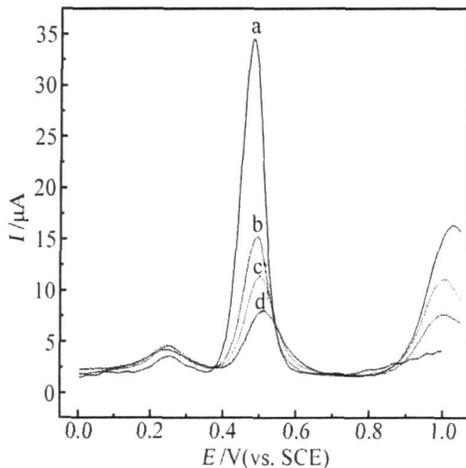


图 4 裸玻碳电极在含有 2,4-DHBA 的 3,4-DHBA 的 KCl 溶液中的示差脉冲伏安图

Fig 4 Differential pulse voltammograms of bare GC electrode in KCl solution containing $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 3,4-DHBA and different concentration of 2,4-DHBA concentration of $2,4\text{-DHBA}/10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: a) 0, b) 1.0, c) 2.0, d) 3.0

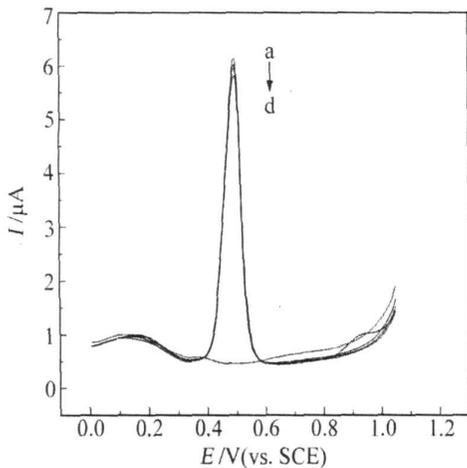


图 5 3,4-DHBA-TMOS-PTMOS/GC 分子印迹电极在含有 2,4-DHBA 的 3,4-DHBA 的 KCl 溶液中的示差脉冲伏安图

Fig 5 The differential pulse voltammograms of the 3,4-DHBA-TMOS-PTMOS/GC electrode in KCl solution containing $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 3,4-DHBA and different concentration of 2,4-DHBA concentration of 2,4-DHBA/ $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: a) 0, b) 1.0, c) 2.0 and d) 3.0

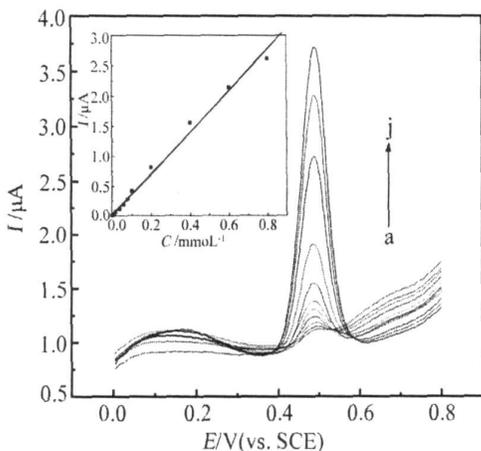


图 6 3,4-DHBA-TMOS-PTMOS/GC 分子印迹电极在含不同浓度 3,4-DHBA 的 KCl 溶液中的示差脉冲伏安图 (插图为峰电流对 3,4-DHBA 浓度作图)

Fig 6 The differential pulse voltammograms of the 3,4-DHBA-TMOS-PTMOS/GC electrode in KCl solution with different concentration of 3,4-DHBA concentration of 3,4-DHBA/ $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: a) 1.0, b) 2.0, c) 4.0, d) 6.0, e) 8.0, f) 10, g) 20, h) 40, i) 60 and j) 80 (insert is the plot of peak current versus different concentration of 3,4-DHBA)

2.4 线性范围和检测下限

图 6 示出 3,4-DHBA-TMOS-PTMOS/GC 分子印迹电极在 3,4-DHBA 的 KCl 溶液中的示差脉冲伏安曲线. 浓度范围 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 响应峰电流与 3,4-DHBA 的浓度呈现出良好的线性关系 (如图 6 插图所示), 相关系数 0.9911, 检测下限为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 结 论

利用分子印迹技术原理, 以 3,4-DHBA 为模板分子, 在玻碳电极表面电沉积硅烷, 制得了超薄硅溶胶凝胶分子印迹膜. 与传统制备方法相比, 该方法操作简单、快速, 膜较均匀、厚度易控, 避免膜的开裂^[10, 17]. 该印迹聚合膜可有效地消除测定过程中因 3,4-DHBA 发生电聚合而造成的电极玷污, 在一定浓度范围内排除了其同分异构体 2,4-DHBA 造成的干扰. 在 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内, 分子印迹电极对 3,4-DHBA 具有良好的线性响应.

参考文献 (References):

- [1] Cui Hua (崔华), Jiang Haiyan (蒋海燕), Meng Rong (孟荣), et al. Flow injection analysis of 3,4-dihydroxybenzoic acid with inhibited chemiluminescent detection [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis (in Chinese), 1999, 19 (3): 377-379.
- [2] Garcia Parrilla M C, Camacho M L, Heredia F J et al. Separation and identification of phenolic acids in wine vinegars by HPLC [J]. Food Chem, 1994, 50(3): 313-315.
- [3] Li Huaifen (李淮芬), Xie Chenggen (谢成根), Wang Jiahua (王佳骅). Determination of trace 3,4-dihydroxybenzoic acids by the flow-injection chemiluminescence [J]. Journal of Anhui Institute of Education (in Chinese), 2004, 22(3): 71-72.
- [4] Li Mingqi (李明齐), Cai Duochang (蔡铎昌), He Xiaoying (何晓英). The electrocatalytic investigation of 3,4-dihydroxybenzoic acid on the modified multiply wall carbon nanotubes [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2005, 11(4): 453-456.
- [5] Wang Guilin (王桂林), Wang Rong (王荣), Wu Xiqin (吴霞琴), et al. Molecular imprinted over-oxidized polypyrrole modified electrode for the detection of

- 3, 4-dihydroxybenzoic acid [J]. *Chemical Sensors* (in Chinese), 2007, 27(2): 31-36.
- [6] Lü Yunkai(吕运开), Yan Xiuping(严秀平). Preparation and application of molecularly imprinted sol-gel materials [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (in Chinese), 2005, 33(2): 254-260.
- [7] Maryanne M Collinson. Analytical applications of organically modified silicates [J]. *Mikrochim Acta* 1998, 129: 149-165.
- [8] Alain Walcarius, Daniel Mandler, James A Cox. Exciting new directions in the intersection of functionalized sol-gel materials with electrochemistry [J]. *J Mater Chem*, 2005, 15: 3663-3689.
- [9] Deepa P N, Mandakini Kanungo, Maryanne M Collinson, et al. Electrochemically deposited sol-gel derived silicate films as a viable alternative in thin-film design [J]. *Anal Chem*, 2003, 75: 5399-5405.
- [10] Maryanne M Collinson, Nathan Moore, Deepa P N, et al. Electrodeposition of porous silicate films from Ludox colloidal silica [J]. *Langmuir* 2003, 19: 7669-7672.
- [11] Linaleite de R H, Cagnet P, Wilhelm A M, et al. Anodic oxidation of 3, 4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment [J]. *Journal of Applied Electrochemistry* 2003, 33: 693-701.
- [12] Alexander N Khranov, Maryanne M Collinson. Sol-gel preparation of macroporous silica films by templating with polystyrene microspheres [J]. *Chem Commun* 2001, 767-768.
- [13] Sharon Fireman-shoresh, Iva Turyan, Daniel Mandler. Chiral electrochemical recognition by very thin molecularly imprinted sol-gel films [J]. *Langmuir* 2005, 21: 7842-7847.
- [14] Sharon Marx, Amalya Zaltsman, Iva Turyan, et al. Parathion sensor based on molecularly imprinted sol-gel films [J]. *Anal Chem*, 2004, 76: 120-126.
- [15] Sharon Marx, Zvi Liron. Molecular imprinting in thin films of organic-inorganic hybrid sol-gel and acrylic polymer [J]. *Chem Mater* 2001, 13: 3624-3630.
- [16] Zhaohui Zhang, Yumei Long, Shouzhao Yao, et al. Molecularly imprinted thin film self-assembled on piezoelectric quartz crystal surface by the sol-gel process for protein recognition [J]. *Biosensors and Bioelectronics* 2006, 21: 1244-1251.
- [17] Maryanne M Collinson, Hamming Wang, Rajendra Markote, et al. The effects of drying time and relative humidity on the stability of sol-gel derived silicate films in solution [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2002, 519: 65-71.

Electrodeposition of Sol-gel Imprinted Films Modified Electrode and its Application for 3, 4-Dihydroxybenzoic Acids Determination

WANG Gui-lin, WANG Rong, WU Xia-qin^{*}, ZHANG Zong-rang
(Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: The sol-gel molecularly imprinted films modified glassy carbon electrode was prepared by electrodeposition of tetramethoxysilane (TMOS) and phenyltrimethoxysilane (PTMOS) with chronoamperometry in the presence of template molecules 3, 4-dihydroxybenzoic acid (3, 4-DHBA) followed by extraction with ethanol. The modified electrode could successfully avoid the polymerization of oxidized 3, 4-DHBA and the interference of 2, 4-DHBA. A linear concentration response curve was obtained from $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ to $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, with the detected concentration limit of $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: 3, 4-dihydroxybenzoic acid; 2, 4-dihydroxybenzoic acid; molecular imprinted technique; silica sol-gel molecular imprinted films modified electrode