

2009-02-28

## Electrochemical Properties of Functionalized Carbon Nanotubes and Their Applications in Analysis of 6-mercaptopurine

Bao-yi LU

Yan-yan LAI

Hong LI

---

### Recommended Citation

Bao-yi LU, Yan-yan LAI, Hong LI. Electrochemical Properties of Functionalized Carbon Nanotubes and Their Applications in Analysis of 6-mercaptopurine[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(1): 67-73.

DOI: 10.61558/2993-074X.1957

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss1/16>

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.

# 功能化碳纳米管的电化学性质及在 6-巯基嘌呤分析检测中的应用

陆宝仪, 赖艳艳, 李红\*

(华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006)

**摘要:** 采用修饰单壁碳纳米管 (SWNT, SWNT-COOH 或 SWNT-OH) 及多壁碳纳米管 (MWNT, MWNT-COOH 或 MWNT-OH) 的石墨电极研究配位阴离子  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  和配位阳离子  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  的电化学行为与吸附性能, 借助  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  在碳纳米管 (CNT) 的强吸附特性制备  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}/\text{CNT}/\text{C}$  修饰电极, 以其应用于 6-MP 的分析检测. 结果表明: 1) 在 CNT 修饰电极上  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-4-}$  呈现很好的氧化还原可逆性, 而  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  则显示明显的吸附控制特征. 2)  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  在多壁碳纳米管修饰电极上的吸附量较单壁碳纳米管大, 但经羧基化或羟基化后, 吸附量减小, 而且在羧基化表面的吸附量较羟基化的大. 3)  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  与 6-MP 间存在明显的相互作用, 其配位产物的还原峰电流与 6-MP 浓度呈线性关系.

**关键词:** 碳纳米管; 6-巯基嘌呤;  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ ; 电化学性质

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

碳纳米管 (CNT) 具有以碳原子之间通过  $sp^2$  杂化形成的六元环管状结构, 依照其碳原子层数结构的不同可分为单壁碳纳米管 (SWNT) 和多壁碳纳米管 (MWNT). 关于 CNT 的形貌、微结构及性能表达, 目前普遍使用的方法有拉曼光谱、X 射线衍射技术、红外光谱、热重分析、透射电镜、扫描电镜和高分辨透射电镜等<sup>[1-5]</sup>. 由于 CNT 表现出独特的电子性能和化学活性, 近年来以它作为制备修饰电极的优良材料在储氢、储锂、超级电容器以及电分析领域中已得到广泛的应用<sup>[6-10]</sup>, 并已证实 CNT 修饰电极具有改善生物大分子、有机小分子及媒质的氧化还原可逆性和降低反应过电位等优点<sup>[11-14]</sup>. 此外, 如于 CNT 上引入 -COOH、-OH 等活性基团, 即功能化修饰, 又可以进一步提高其反应活性<sup>[15-16]</sup>.

6-巯基嘌呤 (6-MP) 是临床上用于治疗急性白血病和绒毛膜上皮癌的重要抗肿瘤药物, 其效用与剂量明显有关. 目前, 对 6-MP 的分析主要有高效

液相色谱法、紫外光谱法、荧光光谱法及拉曼光谱法<sup>[17-20]</sup>. 由于嘌呤碱基在合适的电位条件下容易发生氧化或还原, 因此电化学法也成为研究 6-MP 的重要方法之一<sup>[21]</sup>. 本文研究了配位阴阳离子  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  和  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  在修饰单壁碳纳米管 (SWNT, SWNT-COOH 和 SWNT-OH) 和多壁碳纳米管 (MWNT, MWNT-COOH 和 MWNT-OH) 的石墨电极上的电化学行为与吸附性能, 进一步利用  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  在碳纳米管 (CNT) 上的强吸附特性, 制得  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}/\text{CNT}/\text{C}$  修饰电极, 并把它应用于 6-MP 的分析检测.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

797VA 伏安极谱仪 (瑞士 Metrohm); pH5-3C 精密酸度计 (上海雷磁); 三电极体系, 工作电极为裂解石墨电极 ( $\Phi = 4 \text{ mm}$ ), 参比电极为  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极 (Sat KCl), 对电极为 Pt 电极.

[Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>按文献方法合成与纯化<sup>[22]</sup>; 6-巯基嘌呤(6-MP, 上海国药集团化学试剂有限公司); 碳纳米管(内径 2~5 nm, 管长 10~30 μm, 成都有机化学试剂有限公司); 双十六烷基磷酸钠(DHP); 三羟甲基氨基甲烷(Tris 上海伯奥生物科技有限公司); 其它试剂均为分析纯. 支持电解质为 10 mmol·L<sup>-1</sup> Tris-HCl /50 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl (pH=7.2)缓冲溶液. 实验用水为二次重蒸水.

## 1.2 实验方法

### 1) CNT修饰石墨电极(CNT/C)的制备

石墨电极依次经粒度为 3.0 μm, 0.5 μm 和 0.1 μm 的氧化铝粉末在配套的抛光垫上抛光, 经二次重蒸水超声清洗 10 min, 红外灯下烘干备用. 取 3 mg CNT(单壁或多壁分别为 SWNT, SWNT-COOH, SWNT-OH, MWNT, MWNT-COOH 和 MWNT-OH)和 5 mg DHP, 加入 5 mL 二次重蒸水, 超声分散 50 min 得到均匀的黑色悬浮液. 用微量进样器取 10 μL 悬浮液滴加在石墨电极表面, 红外灯下挥发溶剂制得 CNT/C 修饰电极, 依次标记为 SWNT/C, SWNT-COOH/C, SWNT-OH/C, MWNT/C, MWNT-COOH/C 和 MWNT-OH/C 电极.

### 2) [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C 修饰电极的制备

将 CNT/C 修饰电极置于 0.20 mmol·L<sup>-1</sup> [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 溶液中于 0.5 ~ -0.3 V 电位区间内连续循环扫描 50 次, 将得到的 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C 修饰电极置于 Tris 缓冲溶液中浸泡 10 min 以除去电极表面未稳定吸附的 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>. 通过这样的方法可以获得 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/SWNT/C, [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/SWNT-COOH/C, [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/SWNT-OH/C, [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/MWNT/C, [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/MWNT-COOH/C 和 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/MWNT-OH/C 修饰电极.

以下除非特别说明, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 体系的支持电解质为 1.0 mol·L<sup>-1</sup> KCl 循环伏安扫描速率 0.1 V·s<sup>-1</sup>. 微分脉冲伏安图的阶跃电位取 4 mV, 调制幅值为 50 mV. 实验温度 26±1℃.

## 2 结果与讨论

### 2.1 功能化 CNT 的电化学性质

研究表明, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> 在铂、金、石墨等固体电极上具有很好的氧化还原可逆性<sup>[23-25]</sup>, 25

℃ 时, 其氧化峰电位与还原峰电位之差 (ΔE<sub>p</sub>) 约为 59 mV. 图 1 示出 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 在 MWNT-COOH/C 修饰电极上的循环伏安(CV)曲线. 从图可见, 在不同扫描速率下各 CV 曲线均呈现一对明显的氧化还原波, 归属为 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> 的氧化还原, 其还原峰电位 E<sub>p,c</sub> 为 0.20 V, 氧化峰电位 E<sub>p,a</sub> 为 0.27 V, 条件电位 E<sup>0'</sup> (E<sub>p,c</sub> 与 E<sub>p,a</sub> 和的一半) 为 0.25 V, ΔE<sub>p</sub> 为 70 mV, 峰电位基本不受扫速 (0.02 ~ 0.20 V·s<sup>-1</sup>) 影响. 据图可得, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 的还原峰电流与扫速平方根有良好的线性关系(见图 1 插图), 表明该电极过程主要受扩散控制.

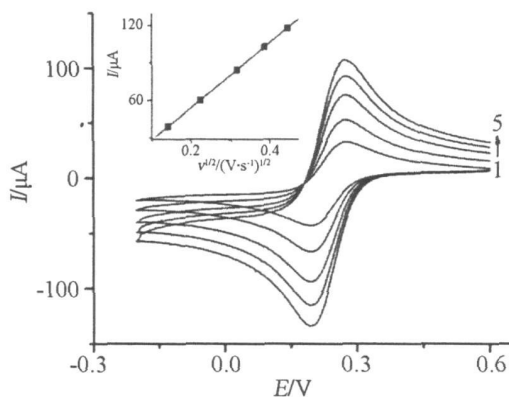


图 1 4.0 mmol·L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 在 MWNT-COOH/C 修饰电极上的循环伏安曲线  
扫速 /V·s<sup>-1</sup>: 1) 0.02, 2) 0.05, 3) 0.10, 4) 0.15, 5) 0.20, 插图为还原峰 I<sub>p,c</sub> 电流对扫速的平方根关系图

Fig 1 Cyclic voltammograms of 4.0 mmol·L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] at MWNT-COOH modified graphite electrode scan rate/V·s<sup>-1</sup>: 1) 0.02, 2) 0.05, 3) 0.10, 4) 0.15, 5) 0.20, inset is plots of cathodic peak I<sub>p,c</sub> vs square root of scan rate

实验同时示出, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> 在裸石墨电极、单壁碳纳米管 (SWNT, SWNT-COOH 和 SWNT-OH) 或多壁碳纳米管 (MWNT, MWNT-COOH 和 MWNT-OH) 等修饰电极上还原峰电流与扫速平方根均成良好的线性关系, 呈现很好的氧化还原反应可逆性. 表 1 列出 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> 在上述各电极上的氧化、还原峰电流、峰电位差以及根据 Randles-Sevcik 方程<sup>[26]</sup> 求算的电极有效面积 (A), 即

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} CAD^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

式中 C 为  $K_3[Fe(CN)_6]$  浓度, D 为  $K_3[Fe(CN)_6]$  的扩散系数, 室温下  $K_3[Fe(CN)_6]$  的扩散系数为  $6.4 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[26]</sup>,  $v$  为扫描速率, 以  $i_p$  对  $v^{1/2}$  作图, 由直线斜率可求得 A. 表 1 表明,  $K_3[Fe(CN)_6]$  在各 CNT 修饰电极上的峰电位差都比在石墨电极的小, 但峰电流增大, 表明前者确实可以明显提高该电极反应的可逆性. 此外, 单壁碳纳米管与多壁碳纳米管电极的有效面积相近, 且各 CNT 电极反应的峰电位和峰电流差别均不大, 表明它们都是良好电子传递体, 可为  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  提供高活性的反应场所.

Ozomena<sup>[27]</sup>指出, CNT 管上的碳原子均以  $sp^2$  杂化的方式成键, 并于管壁形成了高度离域化的  $\pi$  电子共轭体系, 借助  $\pi-\pi$  共轭作用可将含有  $\pi$  电子的目标分子固定在其管壁上. 本文即以连续的电位扫描法将  $[Co(phen)_3]^{3+}$  分别固定在单壁、多壁 CNT 修饰电极上, 从而获得稳定的  $[Co(phen)_3]^{3+}/CNT/C$  修饰电极. 图 2 示出 MWNT/C 修饰电极在含  $0.20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [Co(phen)_3]^{3+}$  溶液中连续扫描 50 次的 CV 曲线. 如图可见, 各 CV 曲线均有一对明显表征  $[Co(phen)_3]^{3+/2+}$  氧化还原的电流峰, 且其还原峰电流随扫描次数的增加而增大, 峰电位正移, 呈现明显的表面吸附特征, 但当扫描次数超过 20 次之后, 峰电流与峰电位基本不再变化, 意味着  $[Co(phen)_3]^{3+}$  在电极上的吸附已达平衡. 图 3 给出  $[Co(phen)_3]^{3+}/MWNT/C$  修饰电极在缓冲溶液中的 CV 曲线. 同样, 不同扫速下的 CV 曲线也均显示一对明显的氧化还原波,

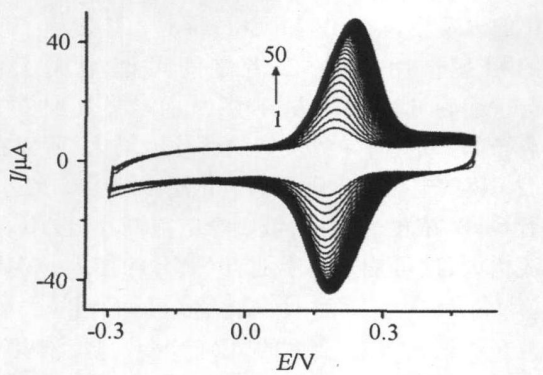


图 2 MWNT-COOH/C 修饰电极在含  $0.20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [Co(phen)_3]^{3+}$  溶液中的连续循环伏安扫描曲线

Fig 2 Repetitive cyclic voltammograms of the MWNT-COOH/C modified electrode in  $0.20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [Co(phen)_3]^{3+}$  solution

表 1 由  $K_3[Fe(CN)_6]$  循环伏安扫描得到的电化学参数  
Tab 1 Electrochemical parameters of the  $K_3[Fe(CN)_6]$  obtained from cyclic voltammograms

Electrodes	$I_{p,a}/\text{mA}$	$I_{p,c}/\text{mA}$	$\Delta E_p/\text{mV}$	$A/\text{cm}^2$
Graphite	0.08	0.08	91	0.09
SWNT/C	0.10	0.11	75	0.12
SWNT-COOH/C	0.09	0.09	72	0.10
SWNT-OH/C	0.10	0.10	76	0.11
MWNT/C	0.09	0.09	72	0.10
MWNT-COOH/C	0.08	0.09	76	0.10
MWNT-OH/C	0.10	0.10	71	0.12

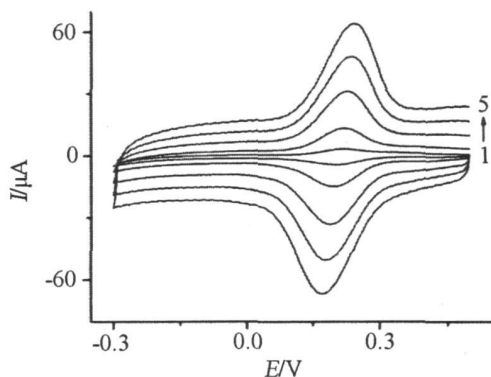


图 3  $[Co(phen)_3]^{3+}/MWNT-COOH/C$  修饰电极在缓冲溶液中不同扫速下的 CV 曲线  
扫速  $/V \cdot s^{-1}$ : 1) 0.02, 2) 0.05, 3) 0.10, 4) 0.15, 5) 0.20

Fig 3 Cyclic voltammograms of the  $[Co(phen)_3]^{3+}/MWNT-COOH/C$  modified electrode in buffer solution scan rate  $/V \cdot s^{-1}$ : 1) 0.02, 2) 0.05, 3) 0.10, 4) 0.15, 5) 0.20

其反应峰电流随扫速的增大而增大, 峰电位基本不受扫速影响 ( $0.02 \sim 0.20 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $E_{p,a}$  为  $0.23 \text{ V}$ ,  $E_{p,c}$  为  $0.19 \text{ V}$ ,  $E^0 = 0.21 \text{ V}$ ,  $\Delta E_p = 40 \text{ mV}$ , 此即可逆电极反应特征. 对比  $[Co(phen)_3]^{3+}$  在其它 5 种 CNT/C 修饰电极上的电化学行为, 结果表明,  $[Co(phen)_3]^{3+}$  在这些电极上均有一对氧化还原波, 还原峰电流密度与扫速成良好的线性关系 (见图 4), 表明  $[Co(phen)_3]^{3+}$  在 CNT 修饰电极上的电极反应主要受表面控制, 且其峰电流随扫速的变化符合以下关系式<sup>[28]</sup>

$$I_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma^* \quad (2)$$

表 2 6种 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C修饰电极的电化学参数

Tab 2 Electrochemical parameters of six [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C modified electrodes

Functionalized CNT	<i>I</i> <sub>p a</sub> / $\mu$ A	<i>I</i> <sub>p c</sub> / $\mu$ A	$\Delta E_p$ /mV	<i>E</i> <sup>0</sup> /V	$\Gamma \times 10^{10}$ /mol·cm <sup>-2</sup>
SWNT	17.4	19.1	30	0.178	18.5
SWNT-COOH	12.8	13.4	30	0.193	14.8
SWNT-OH	8.09	8.81	35	0.191	8.35
MWNT	22.4	25.3	30	0.208	28.3
MWNT-COOH	22.5	25.0	40	0.208	27.6
MWNT-OH	15.4	17.3	35	0.191	17.2

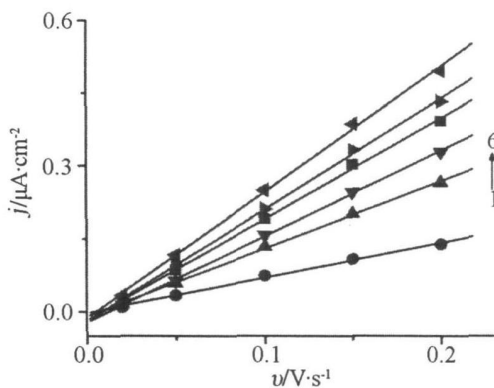


图 4 6种[Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C修饰电极在缓冲溶液中伏安扫描还原峰电流随扫速的变化

功能化 CNT:1) SWNT-OH (●), 2) SWNT-COOH (▲), 3) MWNT-OH (▼), 4) SWNT (■), 5) MWNT-COOH (▶), 6) MWNT (◀)

Fig. 4 Variation of the cathodic peak currents with scan rate for six [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C modified electrodes in buffer solution. functionalized CNT: 1) SWNT-OH (●), 2) SWNT-COOH (▲), 3) MWNT-OH (▼), 4) SWNT (■), 5) MWNT-COOH (▶), 6) MWNT (◀)

式中 A 为 CNT 修饰电极的有效面积,  $v$  为扫描速率,  $\Gamma^*$  为电极上 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 的吸附量,  $n$  为反应电子转移数, 由上式直线斜率可求得  $\Gamma^*$ , 结果如表 2 所列. 从图 4 及表 2 可以得出: 1) [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 在不同 CNT/C 修饰电极上的  $\Delta E_p$  为 30 ~ 40 mV, 表现出很好的的氧化还原反应可逆性. 2) [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 在多壁碳纳米管修饰电极上的吸附量较单壁碳纳米管的大. 原因可能是前者为多层碳管, 而 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 在碳纳米管的内外管壁上都具有较强的吸附能力. 3) 在羧基化或羟基化的 CNT, [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 的吸附量减小, 这可

能是因为含有修饰基团的 CNT 会使 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 与管壁之间产生  $\pi$ - $\pi$  共轭作用的空间位阻增大, 不利于它在 CNT 上的吸附. 4) 在羧基化的 CNT 表面, [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 的吸附量较羟基化的大. 这可能是羧基化的 CNT, 其一 COOH 在缓冲溶液 (pH = 7.2) 中部分以 -COO<sup>-</sup> 形式存在, -COO<sup>-</sup> 通过与 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 间的静电作用促进了 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 在 CNT 上的固定, 从而增加了它在 CNT 表面的吸附量.

## 2.2 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C 修饰电极在 6MP 分析检测中的应用

图 5 分别示出 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/MWNT-COOH/C 修饰电极在含不同浓度 6MP 溶液中的循环伏安 (CV) 和微分脉冲伏安 (DPV) 曲线. 从图可见, 6MP 的加入会导致出现一对新的氧化还原波 II 条件电位 -0.07 V. 实验已证实, 6MP 在 -0.3 ~ 0.5 V 电位区间内无氧化还原波, 由此推断图 5 波 II 的出现当与 6MP 和 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 发生了明显的相互作用有关, 二者之间可能生成了 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-6MP 复合物, 从而增强其配位中心离子的稳定性, 导致反应的活化能增大, 所以在较波 I 负的电位处出现新的氧化还原波<sup>[29]</sup>. 此外, 随着 6MP 浓度的增大, 波 I 峰电流减小, 波 II 峰电流增大, 这可能是由于随着 6MP 的加入, 6MP 与 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 作用形成 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-6MP 复合物浓度增大, 自由的 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 浓度减小所致.

实验表明, 6 种不同的 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C 修饰电极在不同浓度 6MP 溶液中均有相似的伏安行为 (包括 CV 和 DPV). 图 6 示出, 波 I (参见图

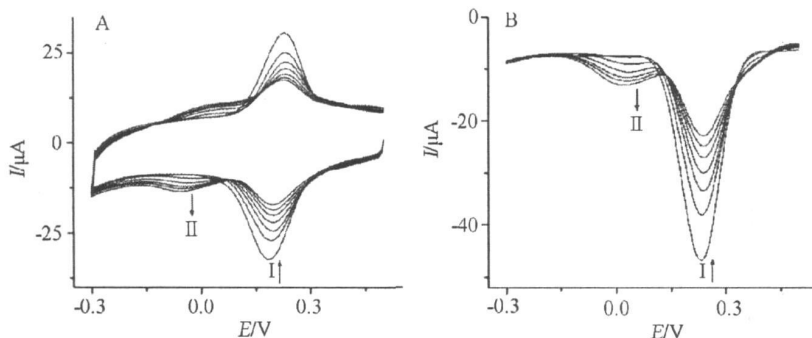


图 5 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/MWNT-COOH/C 修饰电极在不同浓度 6 MP 溶液中的循环伏安图 (A) 和微分脉冲伏安图 (B)  
 Fig. 5 Cyclic voltammograms (A) and differential pulse voltammograms (B) of the [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/MWNT-COOH/C modified electrode in the buffer solution containing 6 MP

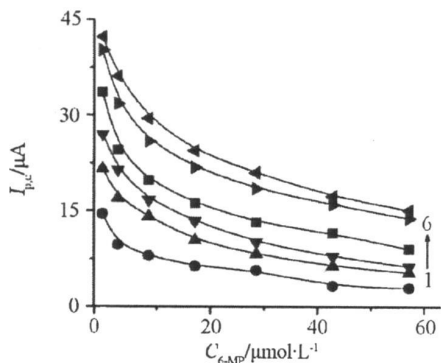


图 6 由 6 种 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C 修饰电极的微分脉冲伏安扫描还原波 I 峰电流随 6-MP 浓度变化关系图

Fig. 6 Cathodic peak currents for the wave I obtained from differential pulse voltammetric curves with six [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C modified electrodes as a function of 6-MP concentrations functionalized CNT: 1) SWNT-OH (●), 2) SWNT-COOH (▲), 3) MWNT-OH (▼), 4) SWNT (■), 5) MWNT-COOH (▶), 6) MWNT (◀)

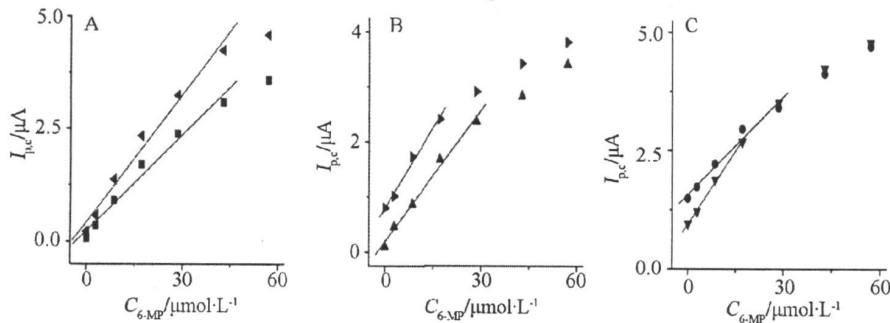


图 7 由 6 种 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C 修饰电极的微分脉冲伏安扫描还原波 II 峰电流随 6-MP 浓度变化

Fig. 7 Cathodic peak currents for the wave I obtained from the differential pulse voltammetric curves with six [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C modified electrodes as a function of 6-MP concentrations functionalized CNT: A) SWNT (■), MWNT (◀), (B) SWNT-COOH (▲), MWNT-COOH (▶), (C) SWNT-OH (●), MWNT-OH (▼)

5) 的还原峰电流与 6 MP 浓度呈抛物线关系, 并随 6 MP 浓度之增加而变化减缓直至趋于稳定, 这相当于 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 与 6 MP 的作用达到平衡. 对于波 II 则如图 7 所示, 具有相同功能基团的 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C 其还原峰电流与 6 MP 浓度呈现斜率相近的线性关系, 据此即可实现 6 MP 的定量检测. 各不同电极的相应检出限如表 3 所示. 其中, 多壁碳纳米管对 6 MP 的检测较单壁碳纳米管灵敏, 但羟基化或羧基化后的碳纳米管, 其检出限的范围反而减小.

### 3 结 论

1) [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> 在 CNT/C 修饰电极上呈现很好的氧化还原可逆性, [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 则表现出明显的吸附控制特征, 据此可制成 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C 修饰电极.

2) [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 在多壁碳纳米管修饰电极上的吸附量较单壁碳纳米管大, 经羧基化和羟基化

表 3 6 MP在不同 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C修饰电极上的检出限

Tab 3 Detection limit of the 6 MP at different [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/CNT/C modified electrodes

Functionalized CNTs	SWNT	MWNT	SWNT-COOH	SWNT-OH	MWNT-COOH	MWNT-OH
Detection limit/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0~42.9	0~42.9	0~17.2	0~17.2	0~28.6	0~28.6

后,其吸附量减小,但 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>在羧基化表面的吸附量较羟基化的大。

3) [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>与 6 MP之间存在明显的相互作用,而其作用产物的还原峰电流与 6 MP浓度存在线性关系,据此应用于 6 MP的电化学检测。

参考文献 (References):

[1] Escobar M, Moreno M S, Candal R J et al Synthesis of carbon nanotubes by CVD: effect of acetylene pressure on nanotubes characteristics [J]. Appl Surf Sci 2007, 254(1); 251-256.

[2] Hsu H L, Jehng J M, Sung Y, et al The synthesis characterization of oxidized multi-walled carbon nanotubes and application to surface acoustic wave quartz crystal gas sensor [J]. Mater Chem Phys 2008, 109(1); 148-155.

[3] Ramesh P, Okazaki T, Sugai T, et al Purification and characterization of double-wall carbon nanotubes synthesized by catalytic chemical vapor deposition on mesoporous silica [J]. Chem Phys Lett 2004, 84(1); 140-145.

[4] Murakami Y, Miyauchi Y, Chiashi S et al Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol [J]. Chem Phys Lett 2003, 374(1-2); 53-58.

[5] Zou H L (邹红玲), Yang Y L (杨延莲), Wu B (武斌), et al Purification and characterization of single walled carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition [J]. Acta Phys-Chim Sin 2002, 18(5); 409-413.

[6] Becher M, Haluska M, Hirscher M, et al Hydrogen storage in carbon nanotubes [J]. CR Phys 2003, 4(9); 1055-1062.

[7] Frackowiak E, Gautier S, Gaucher H, et al Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes [J]. Carbon 1999, 37(1); 61-69.

[8] Ye X Y (叶晓燕), Wang Y Z (王艳芝), Song H Y (宋海燕), et al A study on supercapacitor based on aligned carbon nanotubes [J]. Electrochemistry 2008, 14(1); 24-29.

[9] Yadegari H, Jabbari A, Heli H, et al Electrochemical

oxidation of deferiprone and its determination on a carbon nanotube modified glassy carbon electrode [J]. Electrochim Acta 2008, 53(6); 2907-2916.

[10] Okuno J, Maehashi K, Matsumoto K, et al Single-walled carbon nanotube arrayed microelectrode chip for electrochemical analysis [J]. Electrochem Commun 2007, 9(1); 13-18.

[11] Luo H X, Guo Z X, He N. Reversible electrochemistry of DNA on multiwalled carbon nanotube modified electrode [J]. Chinese Chem Lett 2007, 18(7); 861-864.

[12] Salimi A, Miranzadeh L, Hallaj R. Amperometric and voltammetric detection of hydrazine using glassy carbon electrodes modified with carbon nanotubes and catechol derivatives [J]. Talanta 2008, 75(1); 147-156.

[13] Salimi A, Kavosi B, Babaei A, et al Electroabsorption of Os(III) complex at single-wall carbon nanotubes immobilized on a glassy carbon electrode; application to nanomolar detection of bromate, periodate and iodate [J]. Anal Chim Acta 2008, 618(1); 43-53.

[14] Chen J, Bao J, Cai C, et al Electrocatalytic oxidation of NADH at an ordered carbon nanotubes modified glassy carbon electrode [J]. Anal Chim Acta 2004, 516(1-2); 29-34.

[15] Luo H X (罗红霞), Shi Z J (施祖进), Li N Q (李南强), et al Investigation on the electrochemical and electrocatalytic behavior of chemically modified electrode of single wall carbon nanotube functionalized with carboxylic acid group [J]. Chem J Chin Univer 2000, 21(9); 1372-1374.

[16] Tao Y, Lin Z J, Chen X M, et al Functionalized multiwall carbon nanotubes combined with bis(2,2'-bipyridine)-5,5'-diamino-1,10'-phenanthroline ruthenium(II) as an electrochemiluminescence sensor [J]. Sensor Actuat B-Chem 2008, 129(2); 758-763.

[17] Cao X N, Lin L, Zhou Y Y, et al Study of the interaction of 6 mercaptopurine with protein by microdialysis coupled with LC and electrochemical detection based on functionalized multi-wall carbon nanotubes modified electrode [J]. J Pharmaceut Biomed 2003, 32(3); 505-512.

[18] Shen X C, Jiang L F, Liang H, et al Determination of 6 mercaptopurine based on the fluorescence en-

- hancement of Au nanoparticles [J]. *Talanta* 2006, 69(2): 456-462.
- [19] Yang H, Liu Y, Liu Z et al Raman mapping and in situ SERS spectroelectrochemical studies of 6-mercaptopurine SAMs on the gold electrode [J]. *J Phys Chem B* 2005, 109(7): 2739-2744.
- [20] Madueño R, Sevilla JM, Pineda T et al A voltammetric study of 6-mercaptopurine monolayers on polycrystalline gold electrodes [J]. *J Electroanal Chem* 2001, 506(2): 92-98.
- [21] Sevilla JM, Pineda T, Madueño R et al Characterization of 6-mercaptopurine monolayers on Hg surfaces [J]. *J Electroanal Chem* 1998, 442: 107-112.
- [22] Grassini-Strazza G, Sinibaldi M. Preparation and characterization of cobalt(III) bipyridine and phenanthroline complexes [J]. *Inorg Chim Acta* 1980, 44: 295-297.
- [23] Zhang J J (张久俊), Lu J T (陆君涛), Cha C S (查全性), et al In-situ FTIR reflection-absorption spectroscopic measurements of ferrocyanide ions and thincyanate ions on Pt-Cu electrodes [J]. *J Instrumental Analysis* 1989, 8(6): 33-37.
- [24] Gu R A (顾仁敖), Yao J L (姚建林), Yuan Y X (袁亚仙), et al Raman spectroscopic studies of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redox process at gold electrode surfaces [J]. *Chem J Chinese U* 1997, 18(10): 1680-1682.
- [25] Wang J, Wang Y, Lv H et al Studies of interaction between iron(III) and intermediates of synthetic neuromelanin by means of cyclic voltammetry of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  and dopamine [J]. *J Electroanal Chem* 2006, 594: 59-64.
- [26] Gao Y N, Li N, Zheng L Q et al A cyclic voltammetric technique for the detection of micro-regions of  $\text{bm}[\text{PF}(6)]/\text{Tween} 20/\text{H}_2\text{O}$  microemulsions and their performance characterization by UV-Vis spectroscopy [J]. *Green Chem* 2006, 8: 43-49.
- [27] Ozoemena K I, Pillay J, Nyokong T. Preferential electroreduction of cobalt(II) tetraamminophthalocyanine at single-wall carbon nanotubes immobilized on a basal plane pyrolytic graphite electrode [J]. *Electrochem Commun* 2006, 8(8): 1391-1396.
- [28] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* [M]. New York: John Wiley and Sons 1980, 213-546.
- [29] Zhou C F, Du X S, Li H. Studies of interactions among cobalt(III) polypyridyl complexes, 6-mercaptopurine and DNA [J]. *Bioelectrochemistry* 2007, 70: 446-451.

## Electrochemical Properties of Functionalized Carbon Nanotubes and Their Applications in Analysis of 6-Mercaptopurine

LU Bao-yi LAI Yan-yan LI Hong\*

(School of Chemistry and Environment South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** The electrochemical behaviors and adsorption properties of single-walled carbon nanotubes such as SWNT, SWNT-COOH, and SWNT-OH and multi-walled carbon nanotubes including MWNT, MWNT-COOH, and MWNT-OH modified at a graphite electrode have been investigated by using  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  anion and  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  cation. It was shown that shows good redox reversibility of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  reactions on the existed carbon nanotubes (CNT) modified electrode. Based on the strong adsorptive property of  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  on the CNT surface, the  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}/\text{CNT}$  modified graphite electrode can be obtained by progressive potential sweeping and developed to monitor quantitatively 6-mercaptopurine (6-MP). The adsorption capacity of  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  on the multi-walled carbon nanotubes is higher than that of single-walled carbon nanotubes. For the carbon nanotubes with carboxylic or hydroxyl functionalized groups (CNT-COOH or CNT-OH), the adsorbed intensity was weakened, where the adsorptive intensity on the CNT-COOH surface was better. In addition, there was an obvious interaction between  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  and 6-MP. 6-MP was detected by monitoring the reductive current values of the  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ -6-MP complex generated by the interaction of  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  on the CNT modified graphite electrode with 6-MP.

**Key words:** carbon nanotubes, 6-mercaptopurine, cobalt(III) complexes, electrochemical properties