

2017-06-29

Cathodic Electrochemiluminescence of Meso-tetra(4-sulfophenyl)porphyrin/Potassium Peroxydisulfate System

Yan-fenga WANG

Dia LUO

Duo-liang SHAN

Xiao-quan LU

Key Laboratory of Bioelectrochemistry & Environmental Analysis of Gansu Province, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; luxq@nwnu.edu.cn

Recommended Citation

Yan-fenga WANG, Dia LUO, Duo-liang SHAN, Xiao-quan LU. Cathodic Electrochemiluminescence of Meso-tetra(4-sulfophenyl)porphyrin/Potassium Peroxydisulfate System[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(3): 307-315.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161042

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss3/6>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161042

Artical ID:1006-3471(2017)03-0307-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(3): 307-315

Http://electrochem.xmu.edu.cn

磺酸基卟啉的电化学发光研究及应用

王艳凤^a, 罗 荻^a, 陕多亮, 卢小泉^{*}

(西北师范大学化学化工学院, 甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 以四(4-磺酸基苯基)卟啉(TSPP)为发光体, 过硫酸钾($K_2S_2O_8$)为其反应剂, 构建了一个新的电化学发光(ECL)体系. 在扫描范围为0 ~ -1.5 V 时, 该体系出现两个阴极 ECL 峰, 分别为 TSPP 的还原峰(-0.8 V)和 $K_2S_2O_8$ 的还原峰(-1.2 V), 亚甲基蓝能有效猝灭四(4-磺酸基苯基)卟啉的电化学发光. 本文根据猝灭效率与亚甲基蓝浓度的线性关系, 建立了一种测定亚甲基蓝含量的新方法.

关键词: 电化学发光; 四(4-磺酸基苯基)卟啉; 阴极; $K_2S_2O_8$; 亚甲基蓝

中图分类号: O646.54

文献标识码: A

电化学发光分析法由于其灵敏度高、背景信号低、可控性好及操作简单等优点, 被广泛应用于医疗诊断^[1]、食品检测^[2-3]、水体检测^[4]及免疫传感^[5]等领域. 目前, 在电化学发光体系中被大量研究的发光体主要有三联吡啶钌^[3, 6-9]、鲁米诺^[10-14]、光泽精^[15-17]、吖啶酯^[18-19]以及半导体纳米材料^[20-22]等, 发展新的发光体依然是目前电化学发光研究的热点.

卟啉磺酸衍生物的合成、性能及应用研究一直是国内外学者感兴趣的研究内容. 早在 1962 年, Winkelman 就发现卟啉磺酸衍生物能与血清蛋白结合从而在血液中被运输, 最后聚集于肿瘤细胞中^[23]. Gomer 在 1989 年综述了水溶性卟啉在光动力治疗中的应用, 并报道了磺酸基卟啉作为光敏剂时其性能优于 Photofrin II^[24]. 另外, 研究者们发现在卟啉上引入亲水性取代基(如 $-SO_3H$)可改善其选择性和两亲性, 使其能更好地进入人体组织, 是一种性能较好的光敏剂^[25-26]. 在电化学发光领域中, Ho 等发现以三丙胺或者 $C_2O_4^{2-}$ 为共反应剂时, 四[(3-磺酸基-2,4,6-三甲基)苯基]卟啉(H_2TSMP)能够产生阳极电化学发光^[27].

亚甲基蓝(Methylene blue, MB)是一种吩噻嗪类有机荧光染料, 具有平面结构, 与吖啶类染料相似, 有两种存在形态—氧化态和还原态, 其氧化态

溶液呈蓝色, 被还原后为无色的还原态(LMB), 结构见图 1^[28]. 氧化态和还原态之间在一定条件下可以相互转化, 使其具有一定的电活性^[29], 在电化学中常被用作氧化还原探针^[30-32]. 陈洪渊课题组在 1999 年发现 MB 对 DNA 有插入作用, 可用于抗癌药物的体外筛选^[32]. 随后, 很多研究人员利用 MB 与 DNA 的这种特殊作用来检测 DNA^[30-31]. 另外, MB 的光化学性质及作用机理与血卟啉很相似, 被认为是一种新的光敏剂, 可用于癌症的光化学治疗^[33]. 然而, MB 的水溶液呈碱性, 且有毒. 由于其被广泛应用于棉、麻等物质的染色, 随着工业废水进入生态环境, 对环境造成危害, 检测并控制其含量是非常重要的. 检测 MB 的传统方法主要有分光光度法和间接碘量法^[34]. 2005 年, 陆益民将简便、准确的电位滴定法用于 MB 的测定^[35]. 近期, 胡勇军课题组采用一种新的质谱技术来原位测定 MB^[36]. 到目前为止, 检测 MB 的方法还十分有限, 发展一种快速、便捷的方法对其含量进行测定是十分必要的.

四(4-磺酸基苯基)卟啉(Tetra(4-sulfonic phenyl)porphyrin, TSPP)是结构最简单的卟啉磺酸衍生物, 其结构如图 2 所示. 实验发现, 在碱性水溶液中, TSPP 能够与过硫酸钾在电的激发下反应产生电化学发光现象, 其发射波长为 648 nm. 而 MB 的存

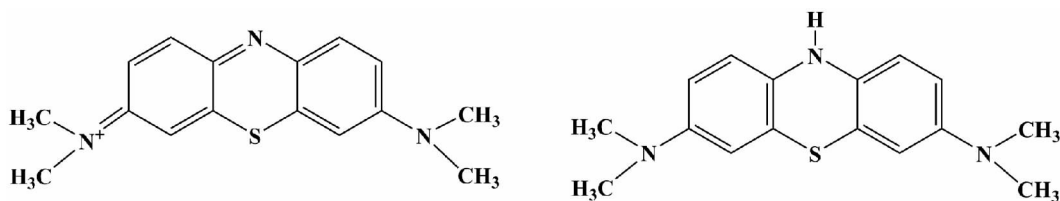


图 1 MB 的分子结构(左边:蓝色氧化态;右边:无色还原态)

Fig. 1 Molecular structures of MB (left) and LMB (right)

在会猝灭 TSPP 的电化学发光,因此,可根据猝灭效率与 MB 浓度的线性关系建立测定 MB 含量的新方法.

1 实验

1.1 仪器与试剂

实验采用传统的三电极体系,裸玻碳电极(GCE,直径 3.0 mm)作为工作电极,Ag/AgCl 电极(含饱和 KCl 溶液)作为参比电极,铂柱电极作为对电极. MPI-A 型毛细管电泳-电化学发光分析仪(西安瑞迈分析仪器有限公司)用于电化学及电化学发光实验;Metrohm 827 型台式酸度计(瑞士万通中国有限公司)用于溶液 pH 值的测定;UV-1102 紫外可见分光光度计(上海天美科学仪器有限公司)用于紫外光谱的测定;LS55 荧光分光光度计(美国 Perkin Elmer 公司)用于荧光光谱的测定;Vertex 70/70v 傅立叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 科技有限公司)用于红外光谱的测定;Mercury-400 plus 型核磁共振仪(Varian 公司,DMSO 为溶剂,TMS 作为内标)用于核磁谱的测定;电子天平(北京赛多利斯科学仪器有限公司)用于药品的称量;RE3000 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)用于有机溶剂的旋蒸.

过硫酸钾($K_2S_2O_8$,购于烟台市双双化工有限

公司);亚甲基蓝(购于天新精细化工开发中心).磷酸盐缓冲溶液(PBS)由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2HPO_4 和 KH_2PO_4 按一定比例配制,并用氢氧化钾(KOH)和盐酸(HCl)调节 pH 值.其它试剂均为分析纯且未经纯化,实验用水为超纯水,并在室温条件下进行所有实验.

1.2 TSPP 的合成与表征

TSPP 的合成与表征参照文献^[7].在 50 mL 圆底烧瓶中加入 10 mL 浓 H_2SO_4 ,将 500 mg 四苯基卟啉溶入其中,搅拌下加热到 120°C ,恒温反应 4 h 后冷却至室温,将其小心倒入 50 mL 冰水中.用 NaOH 浓溶液和 $NaHCO_3$ 稀溶液调节 pH 值为 8 到 9,浓缩至 20 mL 左右,用冰水冷却,过滤除去 Na_2SO_4 .用 50 mL 甲醇洗涤滤饼至淡黄色.滤液中加入 100 mL 甲醇,析出 Na_2SO_4 并过滤除去.旋干滤液再用 200 mL 甲醇溶解,再次过滤除去少量 Na_2SO_4 .浓缩滤液后在 120°C 下真空干燥 12 h 得粗产品.将粗产品溶于 20 mL 热甲醇中,再加入 200 mL 丙酮,搅拌析出沉淀,过滤得紫色固体.重复上述操作 3 次,将所得固体置于 120°C 下真空干燥 12 h 得产品.将 TSPP 与 KBr 混合压片用于红外光谱测定,将其溶于 $DMSO-d_6$ 进行核磁谱测定.

1.3 实验过程

首先,将 TSPP 分散于超纯水中配制成 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液, $K_2S_2O_8$ 溶于 PBS 中配制成 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液.每次实验之前,将玻碳电极表面在麂皮上依次用 $0.3 \mu\text{m}$ 和 $0.05 \mu\text{m}$ 的三氧化二铝粉末打磨抛光,然后用超纯水冲洗几次,再超声清洗数分钟,氮气吹干后使用.移取一定量的 TSPP 和 $K_2S_2O_8$ 储备液于 1.5 mL 的塑料离心管内,再用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS 稀释至 1 mL,混合均匀后,用移液枪吸取 $600 \mu\text{L}$ 混合液至电化学发光样品池内^[38],设置电位在 0 V 至 -1.5 V 之间进行循环伏安扫描,扫描速率为 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$,光电倍增管高压

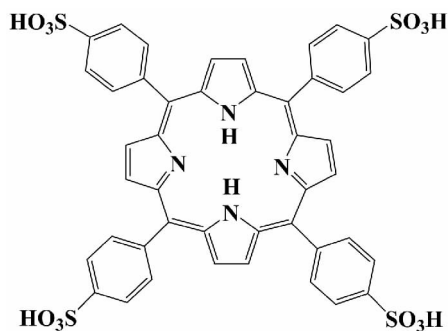


图 2 TSPP 的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of TSPP

设定为 800 V,同时记录电化学信号和电化学发光信号。

检测 MB 时,将 100 μL TSPP 和不同体积的 MB 溶液于 1.5 mL 的塑料离心管内混合均匀,再加入 100 μL $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 储备液,用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS 稀释至 1 mL,混合均匀后,用移液枪吸取 600 μL 混合液至电化学发光检测池内^[38],设置电位在 0 ~ -1.5 V 之间进行循环伏安扫描,扫描速度为 0.1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$,光电倍增管高压为 800 V,同时记录电化学信号和电化学发光信号。

2 结果与讨论

2.1 TSPP 结构的表征

图 3、4 分别为 TSPP 的红外光谱图和核磁氢谱图,数据如下:IR (KBr): $-\text{SO}_3\text{H}$ (1190 cm^{-1} , 1126 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 638 cm^{-1}). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.86 (s, 8H), 8.20(d, 8H, $J = 4.0\text{Hz}$), 8.06(d, 8H, $J = 8.0\text{Hz}$), -2.93(s, 2H)。

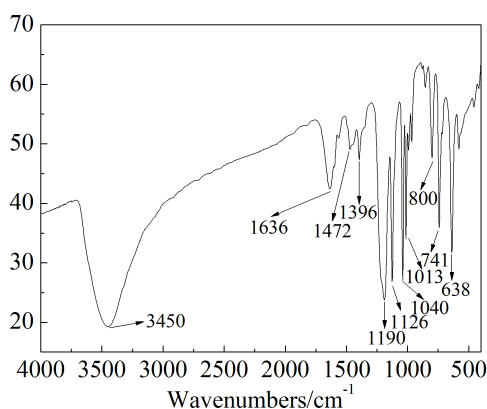


图 3 TSPP 的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectrum of TSPP

2.2 TSPP/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系的电化学和电化学发光行为

图 5 是 TSPP 与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在玻碳电极上的循环伏安曲线。从曲线 a 可以看出,TSPP 能够在 -0.7 V 左右被还原,其还原峰电流较弱。从曲线 b 可以看出, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的还原峰电位在 -1.2 V 左右,其原因是发生了一电子还原反应,此反应是不可逆的。曲线 c 是 TSPP 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的混合溶液的循环伏安图。与曲线 a、b 相比,混合溶液在 -0.7 V 和 -1.3 V 同时出现了两个还原峰,分别与 TSPP 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的还原峰一致,且峰电流都有所增强。TSPP 的还原峰电

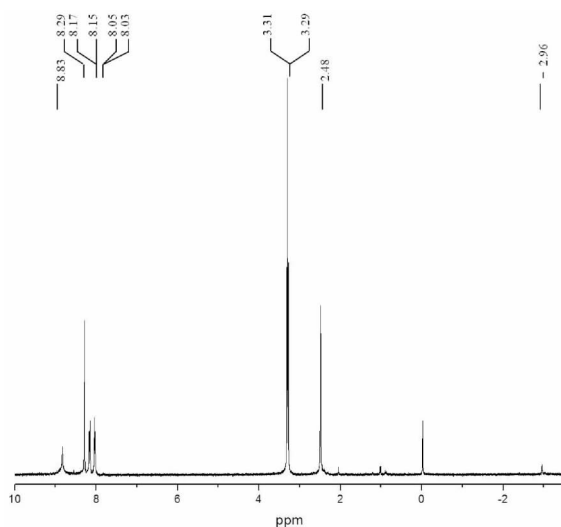


图 4 TSPP 的核磁氢谱图

Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of TSPP

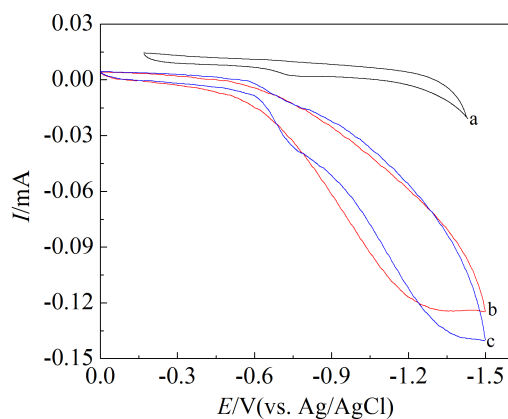


图 5 TSPP/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系的循环伏安曲线

a. TSPP; b. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; c. a+b

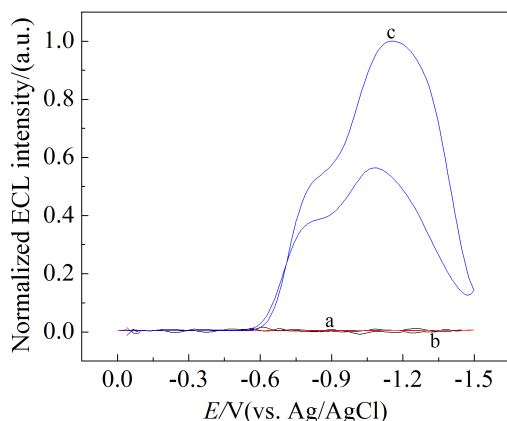
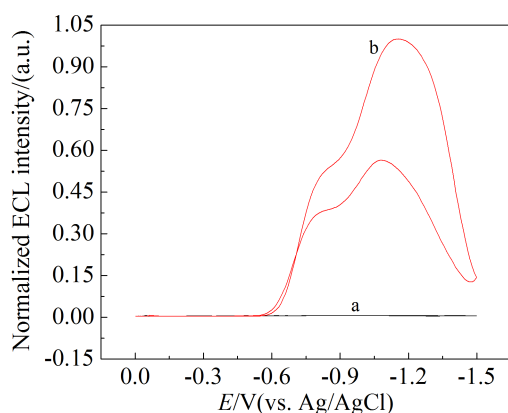
Fig. 5 CVs of TSPP (a), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (b) and a+b (c)

位几乎不变,而 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的还原峰电位负移了 0.1 V,这可能是由于 TSPP 的存在对 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的还原产生了一定的影响。

如图 6 所示,当只有 TSPP 或者 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 存在的时候,没有任何电化学发光信号产生(曲线 a 和 b)。而在两者的混合溶液中,随着扫描的进行,产生了一个很强的电化学发光信号(曲线 c),最大值出现在 -1.2 V,且在 -0.8 V 有一个肩峰。

2.3 实验条件的优化

电化学发光强度受诸多因素的影响,如不同的共反应剂及浓度、溶液的 pH 值、发光试剂的浓度等。为获得更高更稳定的电化学发光信号,作者

图 6 TSPP/K₂S₂O₈ 体系的电化学发光曲线a. TSPP; b. K₂S₂O₈; c. a+bFig. 6 ECLs of TSPP (a), K₂S₂O₈ (b) and a+b (c)图 7 TSPP 在不同的共反应剂存在时的电化学发光图 (扫速: 0.1 V·s⁻¹)a. H₂O₂; b. K₂S₂O₈Fig. 7 ECL intensity-potential curves of TSPP in the presences of H₂O₂ (Curve a) and K₂S₂O₈ (Curve b) at scan rate of 0.1 V·s⁻¹

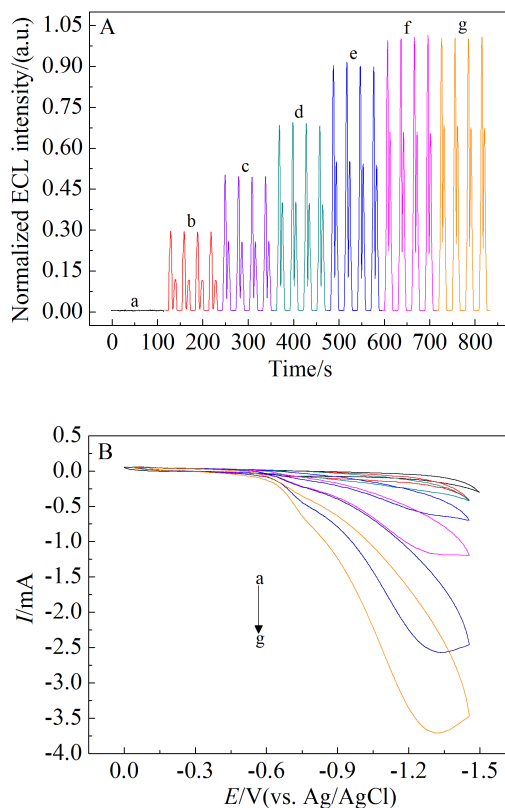
对影响电化学发光强度的条件进行了优化。

1) 共反应剂的影响

选择合适的共反应剂对于一个新的 ECL 体系是十分重要的, 对 ECL 强度、ECL 机理以及 ECL 效率都会产生一定的影响. 不同的 ECL 体系需要不同的共反应剂^[39-40], K₂S₂O₈ 和 H₂O₂ 是两种常见的还原-氧化型共反应剂^[41]. 因此, 作者考察了 K₂S₂O₈ 和 H₂O₂ 对体系 ECL 强度的影响. 从图 7 中可以看出, H₂O₂ 作为共反应剂, 不能使体系产生 ECL 信号(曲线 a), 而 K₂S₂O₈ 作为共反应剂, 体系有较强的 ECL 信号产生(曲线 b), 因此选择 K₂S₂O₈ 作为

共反应剂.

同时, 共反应剂的浓度对 ECL 强度也有很重要的影响. 图 8 分别是 TSPP 在不同浓度 K₂S₂O₈ 溶液中的电化学发光曲线和循环伏安曲线. 图 8A 表明, 随着 K₂S₂O₈ 浓度的增大, 在 0 ~ 1 × 10⁻² mol·L⁻¹ 范围内 ECL 强度急剧增强, 而在 1 × 10⁻² mol·L⁻¹ ~ 3 × 10⁻² mol·L⁻¹ 范围内增强得很缓慢且达到最大值. 同时, 从图 8B 中可以看出, 峰电流是随着 K₂S₂O₈ 浓度的增大而增大的, 说明电化学发光强度和峰电流的大小没有直接关系. 综合考虑使用共反应剂的效率, 选择共反应剂的浓度为 1 × 10⁻² mol·L⁻¹.

图 8 TSPP 在不同浓度的 K₂S₂O₈ 中的电化学发光图(A) 和循环伏安图(B) 扫速: 0.1 V·s⁻¹a. 0; b. 1 × 10⁻³ mol·L⁻¹; c. 2 × 10⁻³ mol·L⁻¹; d. 5 × 10⁻³ mol·L⁻¹; e. 1 × 10⁻² mol·L⁻¹; f. 2 × 10⁻² mol·L⁻¹; g. 3 × 10⁻² mol·L⁻¹Fig. 8 ECL intensity-time curves (A) and CVs (B) of TSPP/K₂S₂O₈ system in different concentrations of K₂S₂O₈ at scan rate of 0.1 V·s⁻¹a. 0; b. 1 × 10⁻³ mol·L⁻¹; c. 2 × 10⁻³ mol·L⁻¹; d. 5 × 10⁻³ mol·L⁻¹; e. 1 × 10⁻² mol·L⁻¹; f. 2 × 10⁻² mol·L⁻¹; g. 3 × 10⁻² mol·L⁻¹

2)溶液 pH 的影响

图 9 是不同 pH 值对 ECL 强度的影响. 从中可以看出,电化学发光强度随着 pH 值的增大而增大,这与 TSPP 在溶液中的存在形态有关. 在碱性溶液中,卟啉环上的磺酸基以 $-\text{SO}_3^-$ 形式存在,更利于电子传递.

3)TSPP 溶度的影响

对于 ECL 来说,并非发光试剂的浓度越高 ECL 强度越强,有时过高的浓度反而对 ECL 有猝灭作用. 为获得最有效的 ECL 效率,作者研究了 TSPP 浓度对 ECL 强度的影响. 图 10 是不同浓度的 TSPP 的电化学发光曲线. 随着 TSPP 浓度的增大,ECL 强度显著增强. 其主要原因是随着 TSPP 浓度的增大,体系中产生的激发态物质 TSPP^* 增多,从而使发光强度增强. 随后,浓度的增大对 ECL 强度几乎没有影响甚至有所降低,这可能是由于过多的发光试剂由于竞争反应反而猝灭了体系的 ECL 所致. 因此,选择 TSPP 浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.4 TSPP/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系电化学发光行为的稳定性

在最优实验条件下,作者对体系进行了连续的循环伏安扫描. 图 11 是连续 20 周的扫描结果,图中 20 周的 ECL 强度的相对标准偏差是 1.5%,

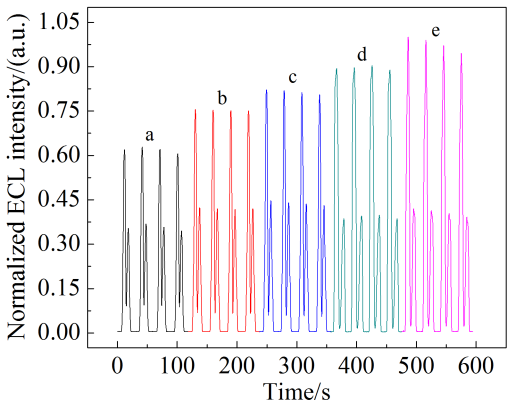


图 9 TSPP/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系在不同 pH 值条件下的电化学发光图(扫速: $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$)
a. pH = 6.0; b. pH = 7.0; c. pH = 8.0; d. pH = 9.0; e. pH = 10.0
Fig. 9 ECL intensity-time curves of TSPP/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system with different pH values at scan rate of $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$
a. pH = 6.0; b. pH = 7.0; c. pH = 8.0; d. pH = 9.0; e. pH = 10.0

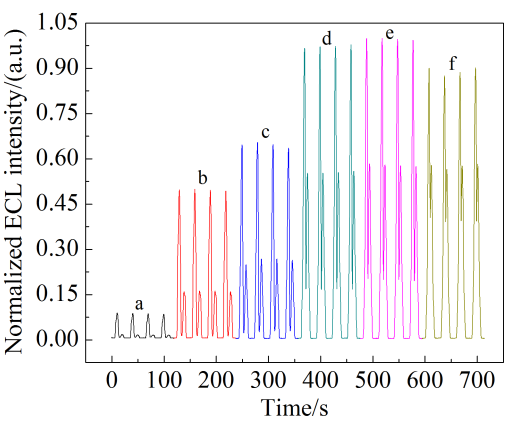


图 10 不同浓度的 TSPP 的电化学发光图(扫速: $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$)
a. $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b. $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c. $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; d. $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; e. $3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; f. $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Fig. 10 ECL intensity-time curves of TSPP/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system in different concentrations of TSPP at scan rate of $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$
a. $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b. $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c. $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; d. $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; e. $3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; f. $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

说明该体系具有较好的稳定性,不会随着扫描的不断进行,ECL 强度呈现不稳定的状态.

2.5 电化学发光机理的探讨

基于以上实验,作者发现该体系的 ECL 出现了两个峰,一个在 -0.8 V (峰 1),另一个在 -1.2 V (峰 2). 在 -0.8 V 时,TSPP 被还原成 TSPP^- ,而

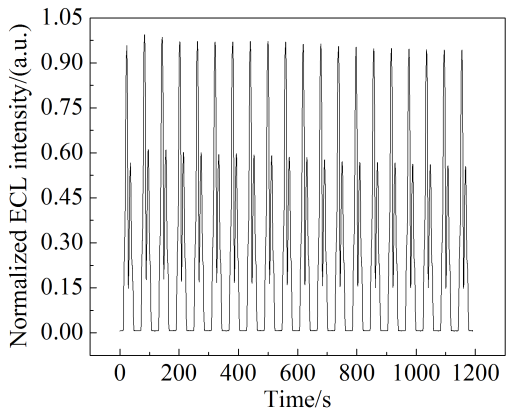
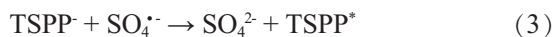
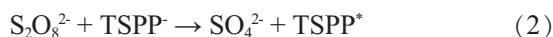
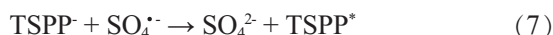
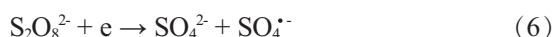


图 11 在最优实验条件下连续扫描 20 周的电化学发光图(扫速: $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$)
Fig. 11 ECL intensity-time curve under the optimize experimental condition upon continuous scanning for 20 circles at a scan rate of $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

$S_2O_8^{2-}$ 还没有从电极上得到电子被还原成 $SO_4^{\cdot-}$, 体系却产生了 ECL, 而 TSPP 和 $S_2O_8^{2-}$ 是不反应的, 说明 TSPP 和 $S_2O_8^{2-}$ 发生了反应, 因此, 峰 1 出现的机理如下^[42-44]:



随着扫描的进行, $S_2O_8^{2-}$ 开始被电极上的电子直接还原成 $SO_4^{\cdot-}$, $SO_4^{\cdot-}$ 的增多使得更强的峰 2 产生, 机理如下^[45-47]:



这两种机理的区别在于 $SO_4^{\cdot-}$ 的来源不同, 如

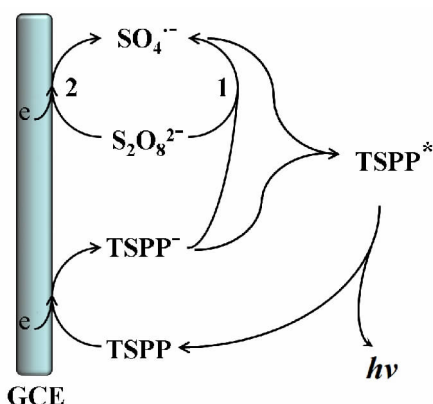


图 12 TSPP/ $K_2S_2O_8$ 体系的电化学发光机理图
Fig. 12 ECL mechanism of TSPP/ $K_2S_2O_8$ system

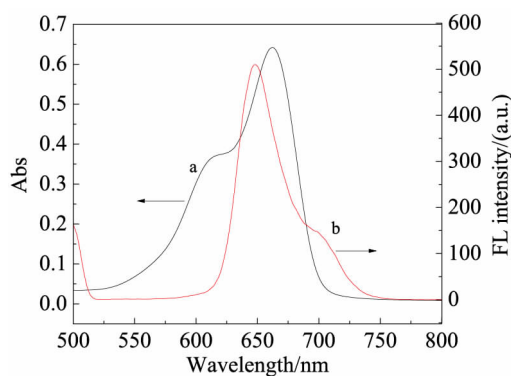


图 13 亚甲基蓝的紫外吸收光谱(a)和 TSPP 的荧光发射光谱(b)
Fig. 13 UV-absorbance of MB (curve a) and FL of TSPP (curve b)

图 12 所示. 由于 $S_2O_8^{2-}$ 直接从电极上得到电子, 反应式 6 的速率高于反应式 2, 使得峰 2 的强度高于峰 1.

2.6 亚甲基蓝对 TSPP/ $K_2S_2O_8$ 体系电化学发光的猝灭机理

共振能量转移 (RET) 是在生物化学研究中用于监测分子间相互作用和测量生物分子构象变化的有力技术, 发生共振能量转移的首要条件是选择一对合适的物质作为能量的供体和受体. 根据共振能量转移理论, 能量能否转移要满足以下两个条件: 1) 供体的发射光谱与受体的吸收光谱有一定的重叠; 2) 供体和受体的距离适当.

从图 13 可知, 亚甲基蓝的紫外吸收光谱和 TSPP 的荧光发射光谱有效重叠, 且两者通过 π - π 作用拉近距离, 具备共振能量转移的条件. 在体系中加入亚甲基蓝后, TSPP 的电化学发光强度明显下降, 说明 TSPP 与亚甲基蓝之间发生了共振能量转移.

2.7 亚甲基蓝含量的测定

图 14 中曲线 a 是玻碳电极在 TSPP/ $K_2S_2O_8$ 溶液中的电化学发光图, 曲线 b 是在 TSPP/ $K_2S_2O_8$ 溶液中加入亚甲基蓝后的电化学发光图. 从图中可以看出, 加入亚甲基蓝后电化学发光强度明显降低, 说明亚甲基蓝对 TSPP/ $K_2S_2O_8$ 体系的电化学发光有较强的猝灭作用.

图 15 是加入不同浓度的亚甲基蓝后, TSPP/ $K_2S_2O_8$ 体系的电化学发光图. 加入的亚甲基蓝能够猝灭 TSPP/ $K_2S_2O_8$ 体系的电化学发光. 在最

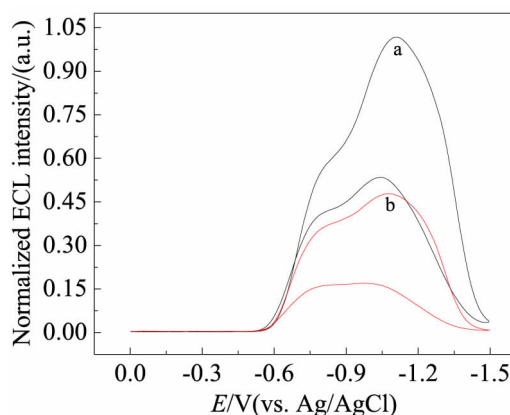


图 14 加入亚甲基蓝前(曲线 a)、后(曲线 b)TSPP/ $K_2S_2O_8$ 体系的电化学发光图
Fig. 14 ECLs of TSPP/ $K_2S_2O_8$ system without MB (curve a) and with MB (curve b)

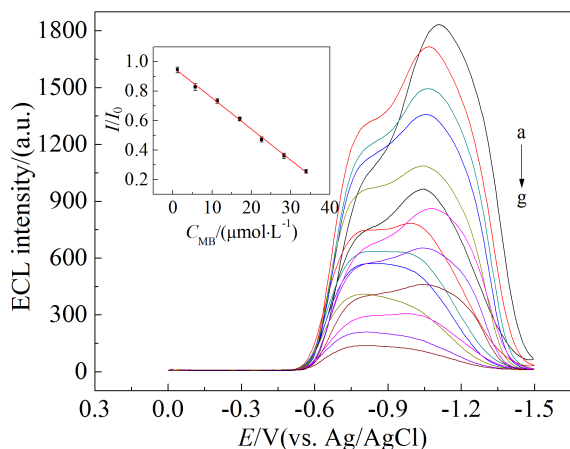


图 15 加入不同浓度 ($1.13 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 3.39 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 MB 时 TSPP/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系的电化学发光图 (内插图: 加入 MB 前后电化学发光强度的比值与 MB 浓度的线性关系)

Fig. 15 ECL-E curves of TSPP/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system in different concentrations of MB ($1.13 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 3.39 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). (Inset: the linear relation between I/I_0 and the concentration of MB. I and I_0 are the ECL intensities of TSPP/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system after and before adding MB, respectively.)

优实验条件下, 加入亚甲基蓝前后的电化学发光强度之比 (I/I_0) 与亚甲基蓝的浓度在 $1.13 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 3.39 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内有良好的线性关系 (如图内插图所示). 线性方程为 $I/I_0 = 1734 - 37.88C (10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 相关系数 $R^2 = 0.998$.

3 结论

本论文提供了一个新的电化学发光体系—四(4-磺酸基苯基)卟啉在共反应剂(过硫酸钾)存在的情况下能够产生阴极电化学发光. 并通过紫外吸收光谱、循环伏安和电化学发光等一系列实验对发光机理进行了探讨. 同时, 实验发现亚甲基蓝能有效猝灭 TSPP/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系的电化学发光. 根据加入猝灭剂—亚甲基蓝前后电化学发光强度的比值与猝灭剂浓度呈良好的线性关系, 有望建立一种高灵敏的测定亚甲基蓝含量的新方法. 另外, 亚甲基蓝对 TSPP/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系的猝灭机理还需要深入地探讨和研究.

参考文献(References):

[1] Bertolino C, MacSweeney M, Tobin J, et al. A monolithic silicon based integrated signal generation and detection

system for monitoring DNA hybridisation[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2005, 21(4): 565-573.

- [2] Rivera V R, Gamez F J, Keener W K, et al. Rapid detection of Clostridium botulinum toxins A, B, E, and F in clinical samples, selected food matrices, and buffer using paramagnetic bead-based electrochemiluminescence detection[J]. Analytical Biochemistry, 2006, 353(2): 248-256.
- [3] Huang B M, Zhou X B, Xue Z H, et al. Quenching of the electrochemiluminescence of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /TPA by malachite green and crystal violet[J]. Talanta, 2013, 106 (6): 174-180.
- [4] Luo L R, Zhang Z J, Chen L J, et al. Chemiluminescent imaging detection of staphylococcal enterotoxin C1 in milk and water samples[J]. Food Chemistry, 2006, 97(2): 355-360.
- [5] Wu L, Wang J S, Feng L Y, et al. Label-free ultrasensitive detection of human telomerase activity using porphyrin-functionalized graphene and electrochemiluminescence technique[J]. Advanced Materials, 2012, 24 (18): 2447-2452.
- [6] Shan D, Qian B, Ding S N, et al. Enhanced solid-state electrochemiluminescence of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium (II) incorporated into electrospun nanofibrous mat[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82 (13): 5892-5896.
- [7] Nepomnyashchii A B, Kolesov G, Parkinson B A. Electro-generated chemiluminescence of BODIPY, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, and 9,10-diphenylanthracene using interdigitated array electrodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(13): 5931-5936.
- [8] Lu X Q, Liu D, Du J, et al. Novel cathodic electrochemiluminescence of tris(bipyridine) ruthenium(II) on a gold electrode in acidic solution[J]. Analyst, 2012, 137(3): 588-594.
- [9] Lu X Q, Wang H F, Du J, et al. Self-quenching in the electrochemiluminescence of tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium (II) using metabolites of catecholamines as co-reactants[J]. Analyst, 2012, 137(6): 1416-1420.
- [10] Garcia-Segura S, Centellas F, Brillias E. Unprecedented electrochemiluminescence of luminol on a boron-doped diamond thin-film anode enhancement by electrogenerated superoxide radical anion[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(29): 15500-15504.
- [11] Wang D M, Zhang Y, Zheng L L, et al. Singlet oxygen involved luminol chemiluminescence catalyzed by graphene oxide[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(40): 21622-21628.
- [12] Shao K, Wang B R, Ye S Y, et al. Signal-amplified near-infrared ratiometric electrochemiluminescence aptasensor based on multiple quenching and enhancement effect

- of graphene/gold nanorods/G-Quadruplex[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(16): 8179-8187.
- [13] Ma G Z, Zhou J Y, Tian C X, et al. Luminol electrochemiluminescence for the analysis of active cholesterol at the plasma membrane in single mammalian cells[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(8): 3912-3917.
- [14] Wang D, Gao M X, Gao P F, et al. Carbon nanodots-catalyzed chemiluminescence of luminol: A singlet oxygen-induced mechanism[J]. *Journal Physical Chemistry C*, 2013, 117(37): 19219-19225.
- [15] Legg K D, Hercules D M. Electrochemically generated chemiluminescence of lucigenin[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1969, 91(8): 1902-1907.
- [16] Okajima T, Ohsaka T. Electrogenenerated chemiluminescence of lucigenin enhanced by the modifications of electrodes with self-assembled monolayers and of solutions with surfactants[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 534(2): 181-187.
- [17] Guo J Z, Cui H, Xu S L, et al. A new electrogenerated chemiluminescence peak of lucigenin in the hydrogen-evolution region induced by platinum nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2006, 111(2): 606-611.
- [18] Littigt J S, Nieman T A. Quantitation of acridinium esters using electrogenerated chemiluminescence and flow injection[J]. *Analytical Chemistry*, 1992, 64(10): 1140-1144.
- [19] Yang M L, Liu C Z, Hu X H, et al. Electrochemiluminescence assay for the detection of acridinium esters [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 461(1): 141-146.
- [20] Deng S Y, Lei J P, Huang Y, et al. Electrochemiluminescent quenching of quantum dots for ultrasensitive immunoassay through oxygen reduction catalyzed by nitrogen-doped graphene-supported hemin[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(11): 5390-5396.
- [21] Wang Y, Lu J, Tang L H, et al. Graphene oxide amplified electrogenerated chemiluminescence of quantum dots and its selective sensing for glutathione from thiol-containing compounds[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(23): 9710-9715.
- [22] Bao L, Sun L F, Zhang Z L, et al. Energy-level-related response of cathodic electrogenerated-chemiluminescence of self-assembled CdSe/ZnS quantum dot films[J]. *Journal of Physical Chemical C*, 2011, 115(38): 18822-18828.
- [23] Winkelman J. The distribution of tetraphenylporphinesulfonate in the tumor-bearing rat[J]. *Cancer Research*, 1962, 22(5): 589-596.
- [24] Gomer C J, Rucker N, Ferrario A, et al. Properties and applications of photodynamic therapy[J]. *Radiation Research*, 1989, 120(1): 1-18.
- [25] Engst P, Kubát P, Jirsa M. The influence of D₂O on the photophysical properties of meso-tetra (4-sulphonatophenyl) porphine, Photosan III and tetrasulphonated aluminium and zinc phthalocyanines[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1994, 78(3): 215-219.
- [26] Bonnett R. Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy[J]. *Chemical Society Reviews*, 1995, 24(1): 19-33.
- [27] Chen F C, Ho J H, Chen C Y, et al. Electrogenenerated chemiluminescence of sterically hindered porphyrins in aqueous media[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 499(1): 17-23.
- [28] Sagara T, Iizuka J, Niki K. Electoreflectance study of the redox reaction of methylene blue adsorbed on a pyrolytic graphite electrode[J]. *Langmuir* 1992, 8(3): 1018-1025.
- [29] Ju H X, Zhou J, Cai C X, et al. The electrochemical behavior of methylene blue at a microcylinder carbon fiber electrode[J]. *Electroanalysis* 1995, 7(12): 1165-1170.
- [30] Zhu N N, Zhang A P, Wang Q J, et al. Electrochemical detection of DNA hybridization using methylene blue and electro-deposited zirconia thin films on gold electrodes[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 510(2): 163-168.
- [31] Erdem A, Kerman K, Meric B, et al. Novel hybridization indicator methylene blue for the electrochemical detection of short DNA sequences related to the hepatitis B virus[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 422(2): 139-149.
- [32] Zhao G C, Zhu J J, Zhang J J, et al. Voltammetric studies of the interaction of methylene blue with DNA by means of β -cyclodextrin[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 394(2/3): 337-344.
- [33] Nishisaka T, Ennyu H, Takeno T, et al. Photodynamic therapy with methylene blue as photosensitizer[J]. *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 1993, 7: 867-873.
- [34] Li W L(李五林), Ye F Q(叶发青). The improvement of method of content of methylene blue[J]. *Journal of Mathematical Medicine(数理医药学杂志)*, 1995, 8(4): 334-336.
- [35] Lu Y M(陆益民). Determination of methylenblue by two-point potentiometric titration[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B Chemical Analysis(理化检验: 化学分册)*, 2005, 41(8): 580-581.
- [36] Yang Q, Hu Y J, Wei Y C, et al. *In situ* detection of methylene blue in tissues by laser desorption vacuum ultraviolet single photon postionization mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2013, 353(11): 12-18.
- [37] Li G C(李国成). Study on synthesis of water soluble amino and sulfonato substituted tetraphenylporphyrin[D].

- Chang Sha: Hunan University(湖南大学), 2005.
- [38] Lu X Q, Wang H F, Du J, et al. Self-quenching in the electrochemiluminescence of tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) using metabolites of catecholamines as co-reactants[J]. *Analyst*, 2012, 137(6): 1416-1420.
- [39] Liu X Q, Shi L H, Niu W X, et al. Environmentally friendly and highly sensitive ruthenium(II) tris(2, 2'-bipyridyl) electrochemiluminescent system using 2-(dibutylamino) ethanol as co-reactant[J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2007, 119(3): 425-428.
- [40] White H S, Bard A J. Electrogenerated chemiluminescence. Electrogenerated chemiluminescence and chemiluminescence of the $\text{Ru}(2, 2'\text{-bpy})_3^{2+}\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$ system in acetonitrile-water solutions[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 1982, 104(25): 6891-6895.
- [41] Zhang H R, Xu J J, Chen H Y. Electrochemiluminescence ratiometry: A new approach to DNA biosensing[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(11): 5321-5325.
- [42] Miao W J. Electrogenerated chemiluminescence and its biorelated applications[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(7): 2506-2553.
- [43] Richter M M, Bard A J, Kim W, et al. Electrogenerated chemiluminescence enhanced ECL in bimetallic assemblies with ligands that bridge isolated chromophores[J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(2): 310-318.
- [44] Richards T C, Bard A J. Electrogenerated chemiluminescence emission from sodium 9,10-diphenylanthracene-2-sulfonate, thianthrenecarboxylic acids, and chlorpromazine in aqueous media[J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(18): 3140-3147.
- [45] Richter M M. Electrochemiluminescence (ECL)[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(6): 3003-3036.
- [46] A melia M, Lincheneau C, Silvi S, et al. Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(17): 5728-5743.
- [47] Yang S L, Liang J S, Luo S L, et al. Supersensitive detection of chlorinated phenols by multiple amplification electrochemiluminescence sensing based on carbon quantum dots/graphene[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(16): 7720-7725.

Cathodic Electrochemiluminescence of Meso-tetra(4-sulfophenyl)porphyrin/Potassium Peroxydisulfate System

WANG Yan-feng^a, LUO Di^a, SHAN Duo-liang, LU Xiao-quan^{*}

(Key Laboratory of Bioelectrochemistry & Environmental Analysis of Gansu Province, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: A new electrochemiluminescence (ECL) system in aqueous solution was constructed by using meso-tetra(4-sulfophenyl)porphyrin (TSPP) as a luminophore and potassium peroxydisulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) as a reductive-oxidative coreactant. Upon sweeping from 0 V to -1.5 V, two cathodic ECL peaks were found simultaneously. One appeared at -0.8 V, which is corresponding to the reduction of TSPP, another at -1.2 V, that is attributed to the reduction of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. And methylene blue could quench the ECL of TSPP effectively. In accordance with the linearity between quenching efficiency and the concentration of methylene blue, a method to determine methylene blue was established. The ECL mechanism was also studied through a series of experiments.

Key words: electrochemiluminescence; meso-tetra(4-sulfophenyl)porphyrin; cathode; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; methylene blue