

• 研究论文 •

金属离子对联吡啶钌电致化学发光影响的研究

陶颖^a 李梅金^a 章丽燕^{a,c} 陈曦^{*,a,b}

^a厦门大学化学化工学院化学系现代分析科学教育部重点实验室 厦门 361005)

^b厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室 厦门 361005)

^c福建龙岩学院化学与材料工程系 龙岩 364000)

摘要 在玻碳电极上, 联吡啶钌[Ru(bpy)₃²⁺]于+1.50 V (vs. Ag/AgCl)左右被氧化为Ru(bpy)₃³⁺, 该氧化态离子与碱性水溶液中(pH 8.2)的OH·反应生成激发态的Ru(bpy)₃^{2+*}而发光. 研究比较了15种金属离子对Ru(bpy)₃²⁺碱性水溶液电致化学发光的影响, 并对这些影响进行了初步的解释.

关键词 电致化学发光; 联吡啶钌; 金属离子

Effects of Metal Ions on the Electrochemiluminescence of Ru(bpy)₃²⁺

TAO, Ying^a LI, Mei-Jin^a ZHANG, Li-Yan^{a,c} CHEN, Xi^{*,a,b}

^a Key Laboratory of Analytical Sciences of Ministry of Education and Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

^b State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005)

^c Department of Chemical and Material Engineering, Longyan College, Longyan 364000)

Abstract Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) [Ru(bpy)₃²⁺] was oxidized to its oxidated state, Ru(bpy)₃³⁺, on a glassy carbon electrode at the potential of +1.50 V (vs. Ag/AgCl). Electrochemiluminescence (ECL) was caused by the reaction between Ru(bpy)₃²⁺ and hydroxyl radical, OH·, generating the excited state of Ru(bpy)₃^{2+*}. The effects of 15 kinds of metal ions on the Ru(bpy)₃²⁺ ECL were studied.

Keywords electrochemiluminescence; tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II); metal ion

由于联吡啶钌[Ru(bpy)₃²⁺]良好的水溶性, 化学稳定性和电化学可逆性, 其水相中的电致化学发光(ECL)的研究与分析应用, 倍受人们的关注^[1~5]. 一般认为Ru(bpy)₃²⁺的ECL是由于Ru(bpy)₃²⁺的电氧化产物和具有还原性的自由基离子作用, 生成激发态的Ru(bpy)₃^{2+*}而产生^[3]. 在碱性水溶液中, 许多共存物质如氨基酸^[6], 一些生物碱^[7]和带羟基的有机酸^[8]对Ru(bpy)₃²⁺的电致化学发光强度具有明显的增强作用. 金属离子对Ru(bpy)₃²⁺^[9]及其不同配体的Ru配合物^[10]的ECL的影响已有一些研究报道. 在研究过程中, 我们发现不同种类金属离子对其发光存在增强和猝灭的影响. 本研究工作考察不同金属离子对Ru(bpy)₃²⁺的电致化学发光影

响情况, 并对这些影响进行了初步的解释.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Ru(bpy)₃Cl₂·6H₂O购自Aldich化学有限公司, 不需要提纯直接使用; 15种金属离子(1 mg/mL)购自国家标准物质研究中心(北京), 实验用水为MILLIPORE纯水器(MILLIPORE公司, 美国)制备的超纯水. 其它试剂均为分析纯.

实验使用CHI 800电化学分析仪(上海辰华仪器公司), 三电极系统. 电解池本体由两块厚度分别为1.0和

* E-mail: xichen@xmu.edu.cn

Received December 22, 2005; revised April 13, 2006; accepted May 10, 2006.

国家自然科学基金(No. 20375033)和福建省科技项目(Nos. 2005I-030, 2004Y012)资助项目.

1.5 cm 的高压聚乙烯塑料组成, 其间用一片中间开有与玻碳电极直径相等的圆洞, 厚度为 50 μm 的特氟隆薄膜隔开, 电解池内体积为 1.5 μL . 三电极系统的工作电极为玻碳圆盘(22.1 mm^2), 流动相入口的不锈钢细管为辅助电极, Ag/AgCl(饱和 KCl 溶液)为参比电极. ECL 实验中所有的电压都是相对于该参比电极. 实验前玻碳圆盘电极用 0.3 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 依次进行处理, 然后在超纯水中超声清洗. 流动注射分析(Flow Inject Analysis, FIA)部分包括一台 HL-2 恒流泵(上海沪西分析仪器厂), 带有 20 μL 定量管的 Rheodyne 7725 进样阀(美国). 发光信号由光电倍增管(R464, 日本滨松)放大后, 用 GD-1 型微光测量仪(西安瑞科电子设备有限公司)转换为电压信号, 经色谱工作站(Echrom 98, 大连利特科学仪器有限公司)采集测量, 并记录于电脑. 实验的装置流程图如图 1 所示. 缓冲溶液的 pH 值均由梅特勒-托利多 Delta 320 pH 计(梅特勒-托利多公司, 瑞士)测定. 紫外可见吸收光谱由 DU-7400(贝克曼, 美国)分光光度计获得, 荧光光谱测量使用日立 F-4500(日本)荧光仪.

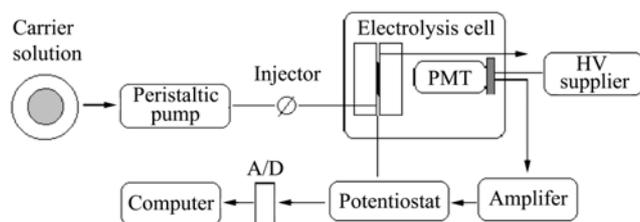


图 1 ECL-FIA 实验装置图

Figure 1 Setup for the ECL-FIA experiments

循环伏安实验使用上述 CHI 800 电化学分析仪. 工作电极为玻碳电极(Φ 4 mm), 电极前处理方法与上述相同, 辅助电极为铂电极, 参比电极为 Ag/AgCl(饱和 KCl 溶液), 循环伏安实验中所用的电压均相对于 Ag/AgCl, 在(25 \pm 2) 下进行.

1.2 实验操作

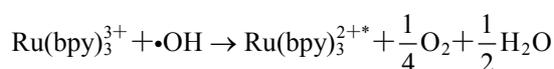
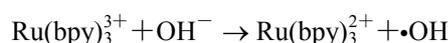
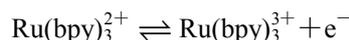
流动相使用含有 0.3 mmol/L $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 的 0.5 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(pH 8.2), 流速为 0.5 mL/min. 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 金属离子样品由进样阀注入流动体系, 并与流动相一起流过电解池, 原位电解发光. 光电倍增管负高压为 -900 V, 电解电压为 +1.5 V (vs. Ag/AgCl), 色谱工作站记录 ECL 强度与时间的关系曲线.

2 结果与讨论

2.1 金属离子对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 影响

对水溶液中 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的本底发光, Lin 等^[11,12]有过研究报道. 一般在施加正电压时, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 被氧化为

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 氧化水溶液中的氢氧根离子, 生成氢氧根自由基, 同时 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 进一步与该自由基反应生成激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 而发光. 实验发现在碱性水溶液中, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 强度随体系的 pH 值的增加而明显的增强. 当体系的 pH 从 7.0 变至 8.0 时, 其本底发光强度增加了 78%, 而 pH 从 8.0 变化至 9.0 时, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的本底发光增加了 142%, 进一步表明 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的本底发光强度与 OH^- 的浓度存在密切关系^[12].



图式 1 碱性水溶液中 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 与 OH^- 的 ECL 反应

Scheme 1 ECL reaction between $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ and OH^- in alkaline aqueous solution

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的发光强度也受共存金属离子种类和浓度的影响. 研究结果表明, 在所选择的缓冲溶液中, 分别注入 15 种浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的金属离子, W(VI), Ti(IV) 和 Co(II) 对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的发光强度有抑制, 其中 Co(II) 的抑制最为明显. 其它 12 种金属离子则对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的 ECL 有不同程度的增加, 其中 Fe(III), Pb(II) 和 V(V) 的增强作用比较明显(图 2).

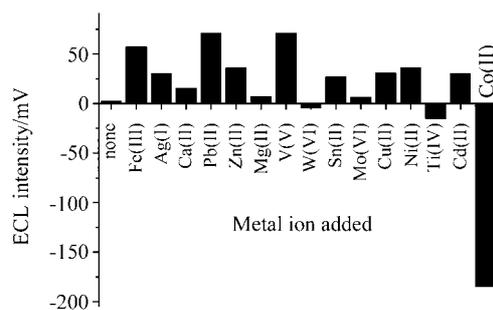


图 2 各种金属离子对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 强度的影响

Figure 2 Effects of various metal ions on the ECL intensity of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

Concentration of each metal ion: 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$

2.2 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 与金属离子共存时的紫外可见、荧光光谱和循环伏安实验

由于联吡啶的中心金属原子 Ru 和配体联吡啶的配位已达到饱和, 它们很难再与其它金属离子结合形成新的配合体. 从紫外可见光谱测定结果可以看出, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液在 242, 285, 452 nm 处有吸收峰, 而在溶

液中分别加入 1 $\mu\text{g/mL}$ 影响最明显的 V(V), Pb(II), Co(II)离子后, 未见有吸收峰强度的变化或新吸收峰的出现. 通过 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 的荧光实验可以发现, Co(II), V(V), Pb(II)离子的存在不改变 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 的最大发射波长($\lambda_{\text{max}}=596 \text{ nm}$)和荧光强度. 这表明在碱性水溶液中, 联吡啶钉与这些金属离子共存, 没有新配合物的出现. Co(II), V(V), Pb(II)离子的存在也不会导致 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 激发态的猝灭.

循环伏安实验结果表明, Ru(bpy) $_3^{2+}$ 的可逆氧化还原电位分别为 +1.08 和 +1.01 V(图 3b). 体系分别加入 1 $\mu\text{g/mL}$ V(V), Pb(II), Ru(bpy) $_3^{2+}$ 的氧化还原电位保持不变, 但氧化峰电流值有所增加(图 3c, 3d), 表明 V(V), Pb(II)离子对 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 的氧化有一定的促进作用. 由于表观扩散系数 D_{app} 反映了电荷传递速率的大小. 实验考察了 V(V), Pb(II)离子存在时, Ru(bpy) $_3^{2+}$ 在玻碳电极表面的表观扩散系数 (D_{app}) 的变化. 对 1.0 mmol/L Ru(bpy) $_3^{2+}$ 和分别含有 1 $\mu\text{g/mL}$ V(V), Pb(II)相同浓度的 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 溶液, 进行循环伏安实验, 获得不同电压扫描速率下的阳极峰电流值(i_p). 将阳极峰电流 i_p 与扫速平方根 $v^{1/2}$ 作图, 根据下式的 Randles-Sevcik 方程^[13]获得相应条件下的扩散系数(表 1).

$$i_p = 0.4463nFAc_0 \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D^{1/2}$$

式中 n 为电子转移数, F 为法拉第常数, A 为电极面积 (cm^2), c_0^* 为电活性剂浓度 (mol/cm^3), T 为绝对温度 (K), v 为电压扫描速率 (V/s), i_p 为峰电流 (A), D 为电活性剂扩散系数 (cm^2/s).

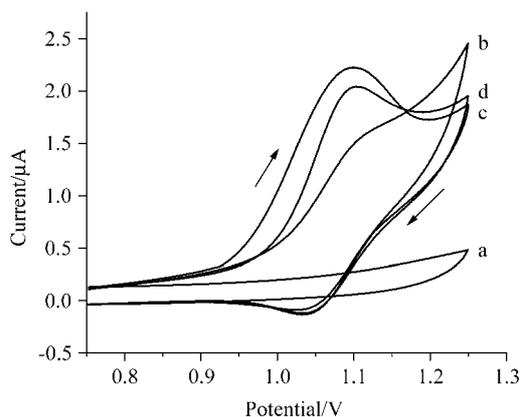


图 3 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 及 Ru(bpy) $_3^{2+}$ + Pb(II), Ru(bpy) $_3^{2+}$ + V(V) 溶液的循环伏安曲线

Figure 3 CV curves of Ru(bpy) $_3^{2+}$ and Ru(bpy) $_3^{2+}$ + Pb(II), Ru(bpy) $_3^{2+}$ + V(V) solutions

(a) 0.5 mol/L 磷酸缓冲溶液(phosphate buffer, pH 8.2); (b) a + Ru(bpy) $_3^{2+}$; (c) a + Ru(bpy) $_3^{2+}$ + Pb(II); (d) a + Ru(bpy) $_3^{2+}$ + V(V). Concentration of Ru(bpy) $_3^{2+}$: 1.0 mmol/L, concentration of metal ion: 1 $\mu\text{g/mL}$, scan rate of potential: 50 mV/s

由表 1 可以看出 $i_p \sim v^{1/2}$ 呈良好的线性相关性, 表明 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 在玻碳电极上的氧化过程受扩散控制. 表观扩散系数 D_{app} 变化趋势表明, Pb(II), V(V) 等金属离子的加入, 加快了 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 在玻碳电极表面的扩散, 提高了 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 的氧化速率, 从而增强了 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 的 ECL 强度.

表 1 磷酸缓冲溶液中 Pb(II), V(V)离子对 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 表观扩散系数的影响^a

Table 1 Effects of Pb(II) and V(V) ions on the D_{app} value of Ru(bpy) $_3^{2+}$ in phosphate buffer

| Solution | 斜率/ ($\text{A}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{V}^{-1/2}$) | R^2 | $D_{\text{app}}/$ ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) | RSD% |
|----------------------------|--|--------|--|------|
| Ru(bpy) $_3^{2+}$ | 6.35×10^{-5} | 0.9991 | 3.52×10^{-6} | 0.76 |
| Ru(bpy) $_3^{2+}$ + Pb(II) | 6.43×10^{-5} | 0.9988 | 3.62×10^{-6} | 1.13 |
| Ru(bpy) $_3^{2+}$ + V(V) | 6.59×10^{-5} | 0.9989 | 3.81×10^{-6} | 1.87 |

^a Concentration of buffer solution: 0.5 mol/L.

在碱性水溶液中, Co(II)离子在正电位扫描过程中被氧化为 Co(III)和 Co(IV)的氧化态形式 (Co^{III,IV} 或 Co $_3$ O $_4$), 该氧化物在玻碳电极上有强烈的吸附^[14]. 在 Co(II)的 CV 图(图 4b)中可以明显地看到 Co(II)不可逆的氧化峰, 其峰电位为 +1.32 V. 在含有 Co(II)的 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 的 CV 图中(图 4c)可以看到, 当体系中含有 1 $\mu\text{g/mL}$ 的 Co(II)时, Ru(bpy) $_3^{2+}$ 的氧化峰电流消失. 这些结果表明在施加电压条件下, Co(II)发生了氧化反应, 减少了 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 的氧化效率, 其电氧化产物 Co^{III,IV} 沉积于玻碳电极表面, 改变了电极的状态, 导致了电极对 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 氧化能力的下降, 猝灭了其 ECL 发光(图式 2).

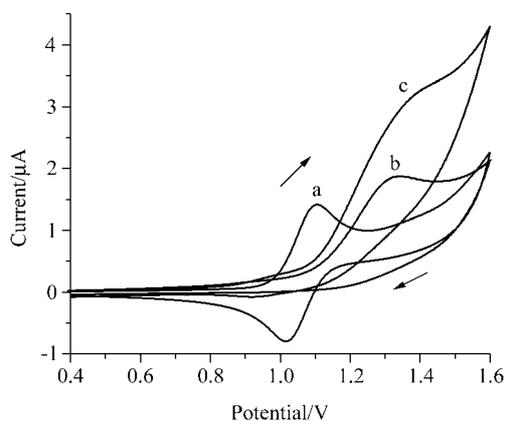
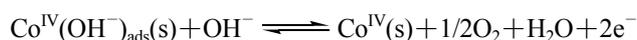
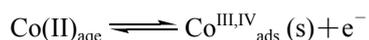


图 4 Ru(bpy) $_3^{2+}$ 及 Ru(bpy) $_3^{2+}$ + Co(II) 溶液的循环伏安曲线
Figure 4 CV curves of Ru(bpy) $_3^{2+}$ and Ru(bpy) $_3^{2+}$ + Co(II) solutions

(a) 1.0 mmol/L Ru(bpy) $_3^{2+}$; (b) 1 $\mu\text{g/mL}$ Co(II); (c) 1.0 mmol/L Ru(bpy) $_3^{2+}$ + 1 $\mu\text{g/mL}$ Co(II) in 0.5 mol/L phosphate buffer, pH 8.2, scan rate: 50 mV/s



图式 2 Co(II)在玻碳电极上的氧化过程^[14]

Scheme 2 Reaction process of Co(II) on a glassy carbon electrode

3 结论

考察的 15 种常见金属离子对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 强度有不同影响. $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{V}(\text{V})$ 等离子提高了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳电极表面的扩散能力, 增加了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的氧化速率, 增强了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的电致化学发光强度. $\text{Co}(\text{II})$ 在电极上的氧化反应, 降低了对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的电解效率, 同时氧化过程中生成产物吸附在电极表面, 导致 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的电致化学发光强度明显降低.

References

- Zu, Y. B.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3223.
- Yin, X. B.; Du, Y.; Yang, X. R.; Wang, E. K. *J. Chromatogr., A* **2005**, *1091*, 158.
- Greenway, G. M.; Knight, A. W.; Knight, P. J. *Analyst* **1995**, *120*, 2549.
- Richter, M. M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3003.
- Yi, C. Q.; Li, M. J.; Tao, Y.; Chen, X. *Chin. J. Anal. Chem.* **2004**, *32*, 1478 (in Chinese). (易常青, 李梅金, 陶颖, 陈曦, *分析化学*, **2004**, *32*, 1478.)
- Staffilani, M.; Hoss, E.; Giesen, U.; Schneider, E.; Hartl, F. E.; Josel, H. P.; DeCola, L. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7789.
- Chen, X.; Yi, C. Q.; Li, M. J.; Lu, X.; Li, Z.; Li, P. W.; Wang, X. R. *Anal. Chim. Acta* **2002**, *466*, 79.
- Chen, X.; Chen, W.; Jiang, Y. Q.; Jia, L.; Wang, X. R. *Microchem. J.* **1998**, *59*, 427.
- Xu, G. B.; Dong, S. J. *Analyst* **1999**, *124*, 1085.
- Muegge, B. D.; Richer, M. M. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 547.
- Massimo, Z.; Paolo, P.; Franco, M. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4934.
- Lin, J. M.; Qu, F.; Yamada, M. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *374*, 1159.
- Zhang, Z. X.; Wang, E. K. *Principles and Methods of Electrochemistry*, Science Press, Beijing, **2000** (in Chinese). (张祖训, 汪尔康, *电化学原理和方法*, 科学出版社, 北京, **2000**.)
- Casella, I. G.; Gatta, M. J. *Electroanal. Chem.* **2002**, *534*, 31.

(A0512223 CHENG, B.; FAN, Y. Y.)