

• 研究论文 •

玻碳电极上 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的吸附及其电致化学发光的研究

赵 丽^a 陶 颖^a 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)

摘要 通过电化学循环伏安法和电致化学发光方法,研究了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳电极上的吸附,研究表明, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的浓度和与玻碳材料接触的时间,直接影响了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳上的吸附. 还考察了吸附的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳电极上被氧化后脱附的情况.

关键词 电致化学发光; 联吡啶钌; 玻碳电极; 吸附

Study of Adsorbed $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ on Glassy Carbon Electrode and Its Electrochemiluminescence

ZHAO, Li^a TAO, Ying^a CHEN, Xi^{*a,b}

(^a Department of Chemistry and the Key Laboratory of Analytical Sciences of the Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

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

Abstract The adsorption of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ on a glass carbon electrode has been investigated by cyclic voltammetry (CV) and electrochemiluminescence (ECL). Experimental results show that the adsorption of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ on the surface of glass carbon electrode was obviously affected by the concentration of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and immersion time. The luminescent intensity decreases in the repetitive CV scan caused by the divorce of the oxidation product, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, which made a great intensity change in the initiatory of ECL measurement.

Keywords electrochemiluminescence; $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$; glass carbon electrode; adsorption

电致化学发光(Electrochemiluminescence, ECL)主要是通过电化学手段,利用待测体系中的某些化合物在电化学反应中生成不稳定的电子激发中间态,当该物质从激发态跃迁回基态时产生光辐射,该光辐射强度与待测物质的含量存在一定的线性关系.产生ECL的物质可以是有机分子,有机-金属离子配合物或其它类型物质^[1].其中联吡啶钌 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 由于具有水溶性好、试剂稳定、氧化还原可逆、发光效率高、可电化学再生及激发态寿命长等优点^[2],在ECL方面的研究和应用,受到人们的关注^[3~7],而利用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在离子交换功能材

料上的吸附和固定,进一步扩展了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 的研究和应用范围^[8].一般认为当电极施加双阶跃正负脉冲时, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 由于电化学反应产生氧化形态 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 和还原产物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ (如图1); ECL 反应产生的激发态 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 与光致发光(Photoluminescence or PL)产生的激发态类似.在光致发光中金属配体电子转移(MLCT),电子从 Ru 的 $d\pi$ 轨道被激发到配体的 π^* 轨道然后经过系间窜跃至 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的第一激发三重态,不稳定的激发态分子 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 在回到基态过程以光辐射形式释放能量^[9,10].在ECL中完成较高能量的电子

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

Received May 21, 2005; revised August 5, 2005; accepted October 20, 2005.

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

转移到吡啶配体的 π^* 轨道上也能产生 MLCT 跃迁激发态, 随即 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 衰变为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 并产生如同光致发光的光谱^[4]. 当体系中含有还原或氧化性物质时, 在工作电极上施加正电压, 也可生成激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 而发光. 我们在流动体系的 ECL 的测量中发现, 其发光强度在样品初次注入时, 发光强度最大, 然后逐次降低, 一般在第四次注样后, ECL 强度趋稳. 为探求该现象的原因并提高 ECL 测量的稳定性和重现性, 本文利用循环伏安和 ECL 发光方法对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳基底上的吸附进行了研究. 结果表明 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳电极上有不可逆的强烈吸附, 而其电氧化产物容易从电极上脱附.

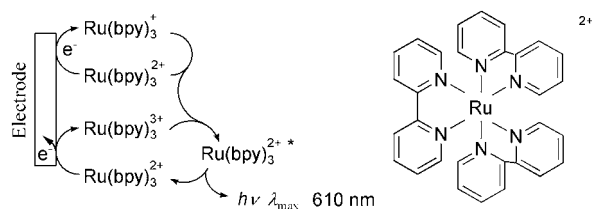


图 1 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的结构及 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳电极上的 ECL 过程

Figure 1 Structure of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and proposed mechanism for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL system

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 购自 Aldrich 化学有限公司, 不需要提纯直接使用. 草酸(AR)购自江苏无锡化工厂, 其它试剂均为分析纯. 实验用水为 MILLIPORE 纯水器(MILLIPORE 公司, 美国)制备的超纯水.

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液(pH=8.0, 9.0), $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸, 使用时用缓冲溶液稀释.

1.2 仪器

实验使用 CHI 800 电化学分析仪(上海辰华仪器公司)的三电极系统控制电解电压, 电解池本体由两块厚度分别为 1.0 和 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 $50 \mu\text{m}$ 的特氟隆薄膜隔开, 使电解池内体积为 $1.5 \mu\text{L}$ (如图 2 所示). 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做为辅助电极, 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 Ag/AgCl (饱和 KCl 溶液). 在 ECL 过程中电极表面性能直接影响测定的灵敏度. 在实验前先用金相砂纸打磨, 再用 0.3 和 $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 依次进行电极抛光处理,

然后用超纯水超声清洗, 再用滤纸将附着的水滴吸去, 使电极表面均匀光滑. FIA 部分包括一台 HL-2 恒流泵(上海沪西分析仪器厂), 带有 $20 \mu\text{L}$ 定量管的 Rheodyne 7725 进样阀(美国). 光电倍增管负高压为 -950 V , 发光信号由光电倍增管(日本滨松, R464)转换后, 用 GD-1 型微光测量仪(西安瑞科电子设备有限公司)放大, 经色谱工作站(Echrom 2000, 大连利特科学仪器有限公司)采集, 记录于电脑. 实验的装置流程图如图 3 所示. 缓冲溶液的 pH 值使用 Delta 320 pH 计(梅特勒-托利多公司, 瑞士)测定.

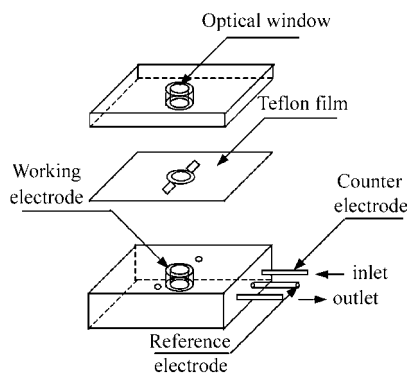


图 2 电解池结构图

Figure 2 Sketch of electrolytic cell

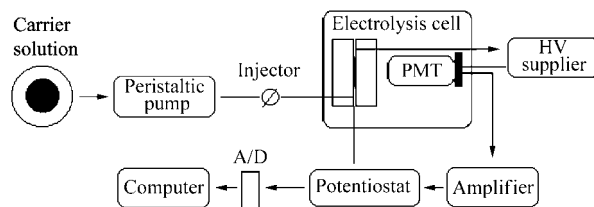


图 3 ECL-FIA 实验装置图

Figure 3 Setup for the ECL-FIA experiments

循环伏安(CV)实验的工作电极为玻碳电极($\Phi 4 \text{ mm}$), 辅助电极为铂电极, 参比电极为 Ag/AgCl , CV 在 $(25 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行. 玻碳电极表层状态利用场发射扫描电镜(FE-SEM; JSM-7400F, JEOL, Japan)检测.

1.3 实验步骤

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 CV 实验在 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH 8.0 磷酸盐缓冲溶液中进行, 电位扫描范围为 $0.6 \sim 1.3 \text{ V}$.

玻碳电极($\Phi 4 \text{ mm}$)在含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH 8.0 磷酸盐缓冲溶液中, 浸泡 30 min, 使其表面吸附 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. 玻碳电极用超纯水冲洗后于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH 8.0 磷酸盐缓冲溶液中, 在扫描电位 $0.6 \sim 1.3 \text{ V}$ 范围内进行循环伏安扫描研究.

吸附 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 玻碳的 ECL 实验利用停流方式获得. 在含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的溶液中通过上述方法在玻碳 (22.1 mm^2) 上吸附 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 获得工作电极, 用超纯水冲洗. 以 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pH 8.0 磷酸盐缓冲溶液作为流动相, 控制流速为 $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 注射的草酸浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 当草酸流经玻碳电极表面时, 停止流动相的流动, 并开始电位扫描. 扫描电压范围为 $0\sim 1.3 \text{ V}$, 扫速为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳电极上的吸附

$2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在 $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲溶液中 (pH=9.0) 的首次扫描循环伏安曲线如图 4 所示. 其氧化峰出现在 $+1.08 \text{ V}$ 附近, 还原峰为 $+1.01 \text{ V}$ 左右, 两峰电位差为 70 mV , 显示出 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳上较好的氧化-还原可逆性. 氧化峰电位随扫描速度的增大向正向移动, 而还原峰电位负向移动. 在 $5\sim 160 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描范围内, 氧化峰电流与扫描速度的平方根成正比 (如图 4 插图), 表明电极过程是一个具有较好可逆性的扩散控制过程.

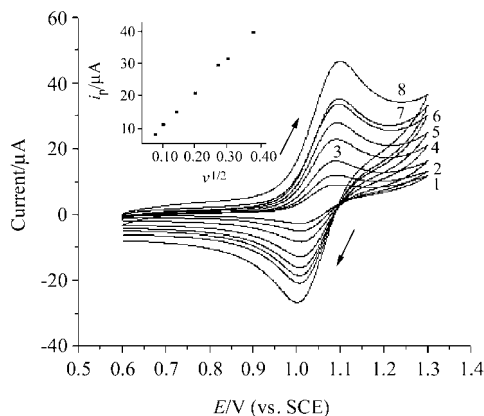


图 4 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲溶液 (pH 8.0) 中不同扫描速度下的循环伏安曲线

从 1 到 8 电压扫描速度依次为: $5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 160 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 插图: 扫速与峰电流强度关系曲线

Figure 4 CV responses of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ phosphate buffer (pH 8.0)

Scan rate from line 1 to 8 is $5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 160 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Inset: linearity of the peak current and the scan rate

实验发现在 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下多次循环伏安扫描时, 初次扫描的氧化峰电流最大, 氧化峰电流约为还原峰电流的 1.5 倍, 第二和第三次扫描的峰电流降低, 分别约为初扫值的 72% 和 67%, 其后的多次扫描的氧化和还原峰电流基本保持不变. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液静置 5 min 后或搅拌后进行 CV 测定, 氧化峰电流与上述第三次扫

描值相近. 该结果表明后续扫描峰电流的降低并非由扩散速率的滞后导致, 而可能是由于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 吸附在玻碳电极上. 在初扫时其浓度较高, 呈现出较大的氧化峰电流, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 氧化为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 后, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 在电极上脱附, 导致还原峰电流增加不明显, 同时其后扫描的氧化峰电流降低. 在相同浸泡时间 (30 min) 条件下, 当玻碳浸于不同浓度的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液中, 其吸附量有所差别. 通过循环伏安曲线的面积 Q 与电压扫描速度 $v^{-1/2}$ 的直线关系和截距 (图 5), 可以获得电极上吸附的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 化合物的量. 如果不存在电极的吸附, 这些直线都具有相同的截距并且经过空白电量校正后, 都应该通过原点 [11]. 从图中可以看出, 随着体系中 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 浓度的增加, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳上的吸附量增大.

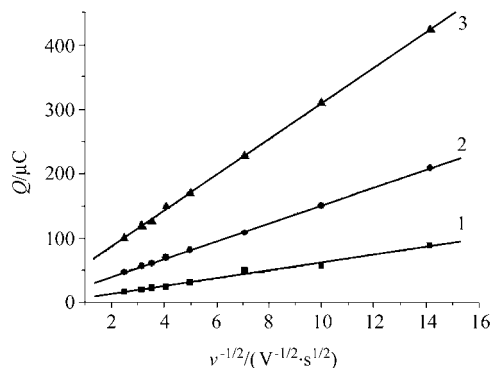


图 5 不同浓度 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 吸附于玻碳电极被氧化的电量-扫描速率关系图

$0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲溶液 (pH=8.0); 曲线 1 到 3 代表 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 浓度依次为: $0.1, 1.0, 2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Figure 5 $Q-v^{-1/2}$ curve at different concentrations of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ on a glassy carbon electrode in $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ phosphate buffer (pH=8.0)

Curves 1 to 3, concentrations of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$: $0.1, 1.0, 2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳电极上的吸附与玻碳浸入固定 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 浓度的溶液中的时间也有密切的关系. 图 6 显示玻碳电极浸入 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液不同时间的 FE-SEM 图. 由于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在电子束轰击下, 在 FE-SEM 图中呈现发光斑点. 从图中可以发现, 随玻碳浸入时间的增加, 玻碳电极表面的发光斑点明显增加, 说明电极表面吸附的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 量增加. 实验结果表明, 当电极浸入 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液时间达到 20 min 后, 其吸附量变化不太明显.

2.2 玻碳吸附 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 CV 研究

在 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸缓冲溶液 (pH 9.0), 吸附在玻碳上的联吡啶钌在不同扫速 ($0.01\sim 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) 下仍有较好的循环伏安特性 (如图 7). 氧化峰电位为 $+1.06 \text{ V}$,

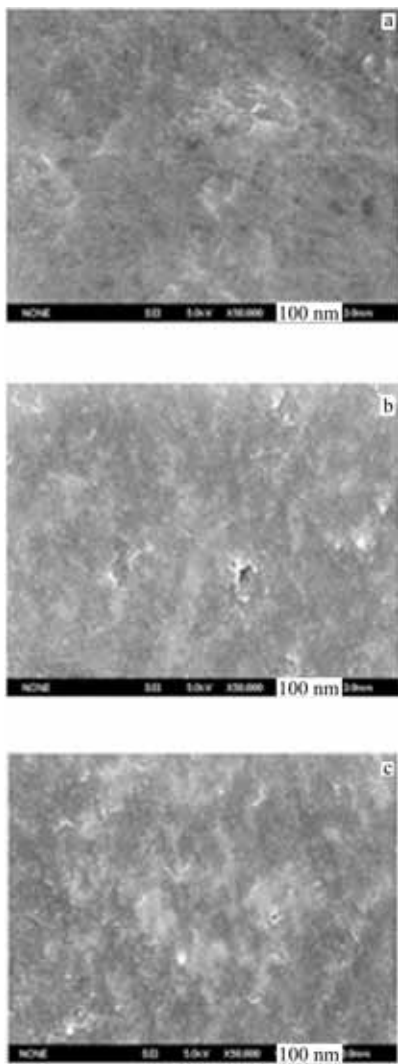


图6 玻碳电极吸附 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 FE-SEM 图
玻碳电极浸入 $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液

Figure 6 FE-SEM images of glassy carbon immersed into $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution
0 min (a), 10 min (b), 30 min (c)

还原峰的电位为 $+0.92 \text{ V}$ (vs. SCE), 并呈现了较为对称的峰形. 以峰电流 i_p 对扫描速度 $v^{1/2}$ 作图, 得一直线, 直线方程为 $i_p/\mu\text{A} = 78.067 (v^{1/2}/\text{s}^{-1/2}) + 1.9626$, $R^2 = 0.999$. 且在扫速较低时, 峰电位与扫速相关程度不很明显. 多次重复循环伏安扫描时, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的氧化和还原峰电流逐渐下降且最后消失, 表明可能在电压扫描过程中 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 被氧化为生成了亲水性更强的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, 而 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 容易在玻碳表面脱附.

2.3 玻碳吸附 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL

在使用如前所述方法制备的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{GC}$ 工作电

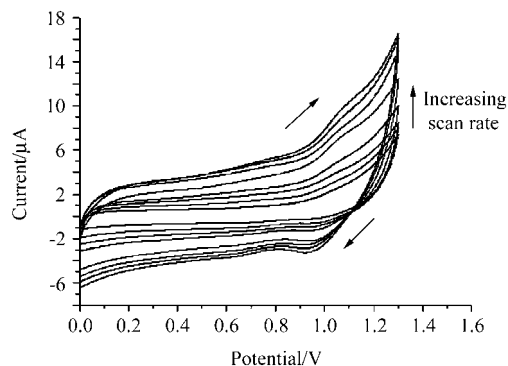


图7 吸附 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的玻碳电极在 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲溶液 ($\text{pH}=9.0$) 中不同扫描速度 ($0.01\sim 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) 下的循环伏安曲线

Figure 7 CV curves of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ adsorbed on GC at various scan rates ($0.01\sim 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) in $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ phosphate buffer ($\text{pH} 9.0$)

极检测 ECL 信号, 在其循环伏安氧化峰电压相同位置也观测到明显的电致化学发光信号(如图 8). 在略大于其氧化电压时 ECL 信号达到最大值, 随之有大幅度下降, 随扫描次数的增多信号减弱至消失. 表明 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳电极上有不可逆的强烈吸附, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在氧化电压的作用下, 其氧化产物从电极上(图 8)脱附并扩散到流动相中. ECL 强度同样随电极浸泡的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液浓度和时间的不同而改变. 当 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 浓度为 $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 浸泡时间大于 20 min 时, ECL 强度保持不变. 进一步研究发现, 没有经过浸泡的抛光玻碳电极进行同样的 ECL 实验, 无法得到发光信号.

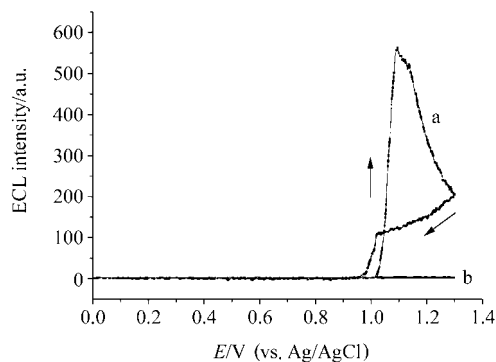


图8 玻碳(a)吸附 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和(b)抛光的玻碳电极在 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲溶液 ($\text{pH} 8.0$) 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸溶液中 ECL 曲线图, 电压扫描速度: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Figure 8 ECL intensity transient of (a) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{GC}$ electrode and (b) bare GC electrode in $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ phosphate buffer/ $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ oxalic acid, $\text{pH} 8.0$. In each case, the potential was scanned from 0 to 1.30 V at $v = 0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

3 结论

电化学和 ECL 实验表明 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳电极上有较强烈的吸附作用, 这种强烈吸附可能是因为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 分子中的吡啶基团与电极表面官能团中的 π 电子或 n 电子之间的相互作用而引起的. 吸附 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的玻碳电极上 ECL 发光情况和电化学的相似, 表明由于能量转移和电子转移可以造成激发态在电极表面的猝灭, 吸附状态的联吡啶钌仍能产生发光信号. 这些研究结果表明, 应用玻碳电极的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 时, 初次发光信号的采集和使用, 必须考虑 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳电极上的吸附情况. 由于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在玻碳电极上被氧化后容易脱附, 因此为减少 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 前期吸附的影响, 采用第四或第五次的 ECL 信号, 将会有助于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 体系 ECL 检测重现性的提高.

References

- 1 Richter, M. M. *Chem. Rev.* **2003**, *104*, 3003.
- 2 Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759.
- 3 Hercules, D. M.; Lytle, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4745.
- 4 Tokel, N. E.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2862.
- 5 Rubinstein, I.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 512.
- 6 White, H. S.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6891.
- 7 Ege, D.; Becker, W. G.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 2413.
- 8 Lin, J. M.; Qu, F.; Yamada, M. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *374*, 1159.
- 9 Crosby, G. A.; Demas, J. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2841.
- 10 Houten, J. V.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4853.
- 11 Anson, F. *Chemistry and Electrochemical Analysis*, Translated by Huang, W. Z., Proofed by Gao, X. X.; Yang, W. Z., Beijing University Press, Beijing, **1981** (in Chinese). (Anson, F. 讲授, 黄慰曾等编译, 高小霞, 杨文治校, 电化学和电化学分析, 北京大学出版社, 北京, **1981**.)

(A0505219 LU, Y. J.; FAN, Y. Y.)