

# 鲁米诺在氧化铟锡玻璃上的电聚合及电化学发光性能研究

王智泳 郭文英 狄俊伟 屠一锋\*

(苏州大学化学化工学院, 苏州 215006)

**摘 要** 研究了鲁米诺在氧化铟锡 (Indium-tin oxide, ITO) 玻璃上的电聚合。通过循环伏安和紫外吸收光谱表征, 在酸性条件下可以实现鲁米诺对 ITO 电极的电聚合修饰, 聚合在 ITO 玻璃表面的鲁米诺保持良好的电化学发光性能, 考察了此修饰电极的性能以及相关因素对聚合膜的电化学发光强度的影响。

**关键词** 鲁米诺, 电聚合, 氧化铟锡玻璃, 电化学发光

## 1 引 言

氧化铟锡 (ITO) 透明导电膜玻璃于 20 世纪 70 年代初研制成功, 该膜层导电性能好, 可见光透射率高<sup>[1]</sup>。由于这些特性, ITO 被广泛的应用于光电转化装置的镀层电极<sup>[2]</sup>、电致发光装置<sup>[3]</sup>等。鲁米诺作为电化学发光分析 (electrochemiluminescence, ECL) 研究中一种重要的发光分子, 有较多的研究工作<sup>[4~6]</sup>, 本研究应用循环伏安法研究了酸性介质中鲁米诺在 ITO 玻璃上的电聚合行为, 探讨了影响 ITO 玻璃上鲁米诺聚合物电化学发光强度的一系列因素, 为应用 ITO 玻璃研制鲁米诺电化学发光微型电解池, 实现生化物质定量测定、酶催化电化学发光以及新型的 ECL 生物传感器的研究提供了良好的基础。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器装置与试剂

CHI660a 电化学工作站 (CHI 上海组装); GSZF-2 单光子计数器 (天津港东)。其他仪器及试剂见参考文献 [7]。电化学发光研究以 ITO 玻璃为工作电极, SCE 或银丝为参比电极, 铂丝为辅助电极。

鲁米诺 (AR, Fluka 公司), 其它试剂均为分析纯, 实验用水为二次亚沸蒸馏水。

### 2.2 实验方法

电极预处理: ITO 玻璃在丙酮溶液中超声波洗涤 15 min, 再放入 1 mol/L NaOH 的水/乙醇 (1/1) 溶液中超声波清洗, 随后用二次亚沸蒸馏水清洗后放入氯仿中浸泡 10 min, 取出后用 N<sub>2</sub> 吹干。电化学工作站采用阶跃恒电位电解和循环伏安方式工作, 工作参数包括上、下限电位及恒电位时间均根据实验需要设定。单光子计数器在进行阈值校正后可有效地消除背景光的干扰, 获得极高的检测灵敏度。吸取适量的 0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 (含 1 × 10<sup>-3</sup> mol/L 鲁米诺) 转移到电解池中, 采用循环伏安法进行电化学聚合, 电极经清洗后置于碱性的空白水溶液中施加阶跃电压, 记录光信号, 考察相关因素影响。

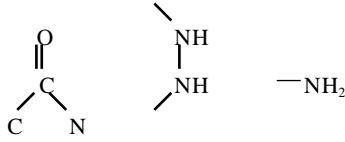
## 3 结果和讨论

### 3.1 鲁米诺在 ITO 玻璃上的电化学聚合及表征

在含鲁米诺为 1 × 10<sup>-3</sup> mol/L 的 0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, 在 -0.2 ~ 1.5 V 范围内, 以 0.1 V/s 扫速循环扫描 25 圈, 其循环伏安曲线见图 1。由图 1 可见, 随着圈数的增加, ITO 玻璃电极上的电流逐渐减小。这是鲁米诺在 ITO 电极表面聚合成膜的一个特征。其中氧化电流峰 1 和 3 分别对应鲁米诺单体的两步氧化反应, 峰 3 为第二步不可逆的氧化开环反应<sup>[8]</sup>。峰 1 电流有所增大, 峰形趋于对称, 表明电聚合后鲁米诺共扼单体的第一步氧化反应效率逐步提高, 而且表现出表面过程的特征。而峰 3 电流逐步减小直至基本为零, 表明当发生电聚合后, 鲁米诺共扼单体的第二步氧化开环反应不再发生。峰 2 电流随扫描过程逐步增大且逐步表现出对称性, 可判断为 ITO 表面鲁米诺聚合体的氧化电流峰, 因为聚

合后分子共扼体系增大, 所以其氧化电位较单体氧化电位更正。

以空白 ITO 玻璃为参比, 双光束测定 ITO 玻璃上电聚合鲁米诺的紫外吸收光谱曲线见图 2。鲁米诺水溶液的紫外吸收光谱(见图 2a)有 3 个吸收带, 最大吸收波长  $\lambda_{\max}$  分别是 221、301 和 348 nm。分别对应于鲁米诺的以下 3 个基团:



吸附在 ITO 电极表面的鲁米诺亦有 3 个形状相似的紫外吸收峰, 但吸收波长发生偏移, 吸光度亦有变化, 这是由于 ITO 玻璃表面的介质环境对鲁米诺的吸收光谱产生影响所致。由图 2 可见, 电聚合后鲁米诺的紫外吸收曲线上羧基的吸收峰消失, 而另外两个基团未发生明显改变, 由此可以推测鲁米诺分子中的两个羧基参与了电聚合, 形成了单键。这与循环伏安法的讨论也是一致的, 因为鲁米诺的第二步氧化反应就是发生在该羧基上的氧化开环反应, 而当该羧基在电化学氧化过程中发生电聚合后, 电化学开环氧化即不再发生。

在 pH 12 的碱性水溶液中, 分别对电聚合、简单吸附和空白 ITO 电极进行循环伏安测定, 吸附鲁米诺的 ITO 电极和空白 ITO 电极的循环伏安特性基本相似。而电聚合鲁米诺修饰 ITO 电极则有明显不同(见图 1a), 充电电流有一定程度的增加, 电极上表现出两对基本可逆的氧化还原峰, 分别对应于峰 1 和峰 2。同时, 在电聚合鲁米诺修饰的 ITO 电极上溶液放电电位明显正移。上述伏安性能充分证明了 ITO 玻璃表面电聚合鲁米诺修饰层的存在。

### 3.2 电聚合过程对聚鲁米诺修饰 ITO 电极发光强度的影响

电聚合的程度显著地影响修饰的 ITO 电极的 ECL 强度, 在含鲁米诺为  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 的 0.5 mol/L 的  $H_2SO_4$  溶液中, 从 -0.2 ~ 1.5 V, 通过改变扫描速度和扫描圈数均可改变电聚合的程度, 从而得到不同的发光强度(见图 3)。由图 3 可知, 扫速和圈数同时对鲁米诺聚合膜的聚合程度或厚度产生影响。在 100 mV/s 的扫速时, 经 30 圈扫描电聚合所获得的聚鲁米诺修饰 ITO 电极的 ECL 最强。

### 3.3 ITO 玻璃电极上鲁米诺电聚合修饰膜的 ECL 性能

将修饰过的 ITO 玻璃电极放入超声波振荡器中清洗, 然后在 pH = 12 的空白碱液中测定发光强度, 发现光强在发生锐减后趋于稳定(见图 4a); 若未经超声清洗处理的电聚合鲁米诺修饰 ITO 玻璃电极连续使用两星期, 发光强度的变化见图 4b。基于上述现象, 可以认为聚合物表面吸附一定数量的鲁米诺分子, 在未经处理和使用的情况下, 电聚合的鲁米诺分子和吸附的鲁米诺单体分子均有发光产生。若采用超声清洗, 这些分子迅速脱附而造成光强减弱, 最终得到聚鲁米诺的稳定发光。而对于未经超声清洗的修饰电极, 则在使用的最初一星期内, 发光强度几乎呈线性下降。在其后一星期, 发光强度趋于稳定。这是由于聚鲁米诺膜表面吸附有一定量的鲁米诺单体, 在使用初期表现出的是鲁米诺单体和聚合鲁米诺发光的总和。然而由于鲁米诺单体被不可逆氧化分解, 因此, 总光强中鲁米诺单体的贡献逐步减小, 直至吸附的鲁米诺消耗殆尽, 电极上只有鲁米诺聚合膜的电化学发光。

由于吸附的鲁米诺单体在实验条件下可以发生两步氧化反应, 第二步氧化反应的发光量子效率又

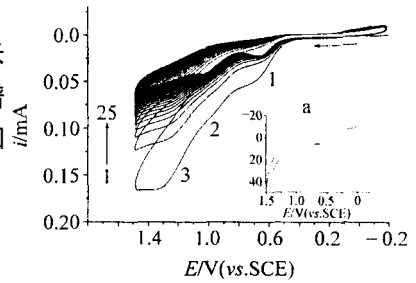


图 1 酸性溶液中鲁米诺电聚合过程的循环伏安图

Fig 1 The cyclic voltammogram of electrochemical polymerization process of luminal in acidic solution

a 聚鲁米诺修饰 ITO 电极在碱性溶液 (pH 12) 中的循环伏安图 (the cyclic voltammogram of modified indium-tin oxide (ITO) electrode in alkaline aqua of pH 12).

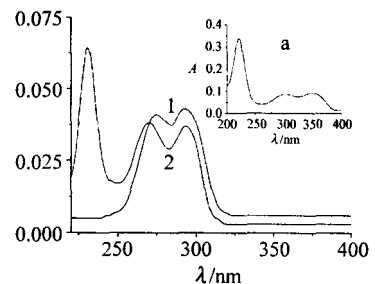


图 2 ITO 上的鲁米诺紫外吸收光谱

Fig 2 The ultraviolet-visible spectra of (1) polymerized and (2) adsorbed luminal on indium-tin oxide (ITO) glass  
1. 电聚合 (electro-polymerized); 2 浸泡吸附 (adsorbed within dipping); a 鲁米诺水溶液的紫外吸收曲线 (the UV-VIS curve of luminal in aqua solution)

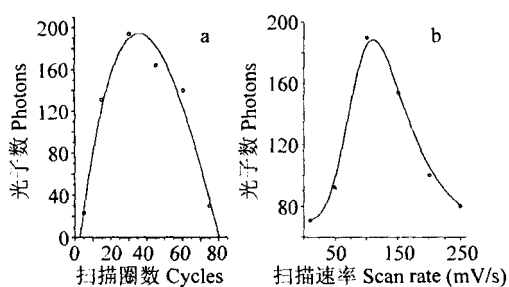


图 3 扫描圈数 (a)和扫速 (b)对 ECL 强度的影响

Fig 3 The effect of cycles of scan (a) and the scan rate (b) for electrochemiluminescence (ECL)

a 扫速 (scan rate) 0.1 V/s; b 扫描 30 圈 (scan 30 cycles)。

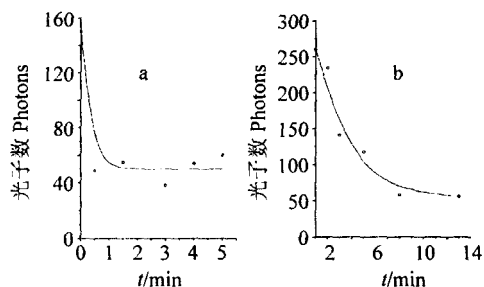


图 4 超声波洗涤时间 (a)和使用时间 (b)对 ITO 上鲁米诺发光强度的影响

Fig 4 The effect of supersonic treating (a) and using period on ECL intensity (b)

明显高于第一步氧化反应<sup>[9]</sup>,而电聚合后的鲁米诺不再发生第二步氧化开环反应,因此,即使吸附的鲁米诺的量很小,其对总发光强度的贡献是较大的(约为 65%~70%)。在超声洗脱或经一定周期的使用后,此部分光强衰减趋于零。此时,虽然总的 ECL 强度有所下降,但由于电聚合修饰的鲁米诺在此后的电解过程中发生可逆的氧化还原反应,因此表现出良好的稳定性(见图 5)。图中前 10 余个脉冲光强呈衰减趋势,是因为在最初的这些脉冲周期内,聚合膜内鲁米诺分子的氧化还原需约 1 min 达到平衡。ECL 强度达到稳定后作为实验中的光强检测数据,图 5 所记录的后 20 个脉冲光强的 RSD 为 2.2%。

## 4 结 论

上述研究表明,在 ITO 玻璃上通过电聚合方法可以实现对鲁米诺的固定。ITO 玻璃电极是一种适用于电化学发光研究的电极材料,并由于其良好的导电性和透光性而适于研制电化学发光电解池,从而应用于流动注射、液相色谱或毛细管电泳检测等。鲁米诺在 ITO 玻璃电极表面上的电聚合修饰将使这一研究目标的实现成为可能。

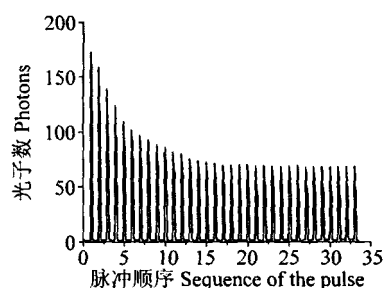


图 5 电聚合鲁米诺修饰 ITO 电极的 ECL 稳定性

Fig 5 The ECL stability of poly-lumol modified ITO electrode

## References

- 1 Fan Xizhi (范希智), Liu Xu (刘旭). *Optical Instruments* (光学仪器), **2000**, 22(4): 20~26
- 2 Pankove J I *Display Devices, Topics in Applied Physics*, Vol 40, Springer-Verlag, Berlin, **1980**
- 3 Meng L J, Li C H, Zhong G Z. *J. Lum in.*, **1987**, 39: 11~17
- 4 Tu Yifeng (屠一锋), Huang Bingqiang (黄炳强), Guo Wenying (郭文英), Chen Jin (陈瑾). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2002**, 30(6): 729~731
- 5 Zheng Xingwang (郑行望), Zhang Zhujun (章竹君), Wang Qi (王琦), Ding Hongchun (丁红春). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2003**, 31(9): 1076~1078
- 6 Lin Xiangqin (林祥钦), Sun Yugang (孙玉刚). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **1999**, 27(5): 497~503
- 7 Tu Yifeng (屠一锋), Guo Wenying (郭文英), Huang Bingqiang (黄炳强), Zhu Yayi (朱亚一). *Chinese Journal of Spectral Laboratory* (光谱实验室), **2001**, 18(2): 185~188
- 8 Huang Bingqiang (黄炳强), Guo Wenying (郭文英), Xu Yang (徐扬), Tu Yifeng (屠一锋). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), **2003**, 23(5): 849~851
- 9 Wang Zhiyong (王智泳), Guo Wenying (郭文英), Di Junwei (狄俊伟), Tu Yifeng (屠一锋). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), in press (待发表)

## The Studies of Electrochemical Polymerization of Luminal and the Electrochemiluminescence Properties on Indium-tin Oxide Glass Electrode

Wang Zhiyong, Guo Wenying, Di Junwei, Tu Yifeng\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

**Abstract** The indium-tin oxide (ITO) glass was applied as the electrode to study the electrochemical polymerization and electrochemiluminescent (ECL) behavior of luminal on its surface. The experimental results indicated that the luminal could be polymerized on the surface of ITO glass in acidic solution. The cyclic voltammetry and ultraviolet-visible spectrometry were applied to confirm the polymerization of luminal and the ECL property of polymerized luminal on ITO was well kept. Some other important factors had been also investigated.

**Keywords** Luminal, electrochemical, polymerization, indium-tin oxide glass, electrochemiluminescence

(Received 27 July 2004; accepted 31 January 2005)

## 中国蛋白质组学第三届学术大会 (第二轮通知)

为了促进我国蛋白质组学的研究与发展,由中国生物化学与分子生物学会蛋白质组学专业委员会(筹)和中国人类蛋白质组组织(CNHUPO)(筹)主办,中国科学院长春应用化学研究所承办,中国蛋白质组学第三届学术大会定于2005年7月25-27日在长春市召开。

### 一、会议安排:

本届学术会议设有大会报告、分会(专题)报告和墙报三种形式。大会将邀请国内外著名专家、院士和教授作蛋白质组学及相关领域的热点和难点问题的综述和专题报告。

会议同时举办与生物化学、分子生物学、蛋白质组学等研究领域相关的仪器、设备、试剂和新技术的展览、展示会(安排公司、厂商等 workshop)。

欢迎国内外学者和公司、厂商等参加会议并在论文摘要集中发布广告。

### 二、会议议题:

会议主要讨论蛋白质组学研究的现状及其进展,内容包括:功能蛋白质组学,药物蛋白质组学,疾病蛋白质组学,结构蛋白质组学,动物、植物、微生物蛋白质组学,蛋白质化学,蛋白质生物信息学,蛋白质相互作用,蛋白质组及相关技术,蛋白质组微分析与蛋白质芯片,抗体制备等。

### 三、联系方式:

长春市人民大街5625号 中国科学院长春应用化学研究所 李壮 邮政编码:130022;电话:(0431)5262057;5262421;13166872879;传真:(0431)5262057;E-mail:zli@ciac.jl.cn zlmeeting@yahoo.com.cn;

会议网址: <http://www.skleac.org>

来稿请注明:“蛋白质组学学术大会”

下载

1 本通知(Word文件,有公章); 2 本通知(pdf文件,有公章); 3 稿件模板; 4 参展信息

中国蛋白质组学第三届学术大会秘书处