

磷钼杂多酸-*L*-半胱氨酸自组装超分子 pH 敏感膜电位传感器

王升富* 杜 丹 邹其超

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

摘 要 采用动电位静电吸附法制备了 Keggin 型磷钼杂多酸-*L*-半胱氨酸自组装超分子膜修饰金电极 ($\text{PMo}_{12}\text{-L-Cys/Au}$ 膜电极), 探讨了成膜机理. 水平衰减全反射 (ATR) FTIR 光谱技术研究表明, 超分子膜的形成是通过 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 阴离子与 *L*-Cys 中的一 NH_3^+ 阳离子之间静电作用实现. 与溶液中 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 相比, 超分子膜能在较宽的 pH 范围内稳定存在, 并对 H^+ 有灵敏的电位响应, 测定了 pH 敏感膜电位传感器的性能参数.

关键词 自组装超分子膜, pH 电位传感器, 磷钼杂多酸, *L*-半胱氨酸

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)03-0255-04

无机-有机复合材料的合成是目前令人关注的研究领域之一^[1], 利用杂多化合物的独特结构及其优异的导电性能, 将具有特定功能团的有机物通过化学键或非共价键作用与其结合形成电荷转移配合物的研究已得到广泛重视^[2,3]. 为了利用杂多酸在溶液中的特有性质, 人们发展了一系列利用杂多酸制备化学修饰电极的方法. 例如: 电化学沉积法^[4], 吸附法^[5]和导电聚合物掺杂法^[6]等. 近年来, 基于分子间静电相互作用的层层自组装技术引起了研究者的极大兴趣, 控制一定厚度的多层自组装复合膜可以构筑理想的超分子体系. 本文采用动电位法, 通过分子间静电相互作用, 将 Keggin 结构的 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 吸附于自组装在金电极表面的 *L*-Cys 单分子层上, 制得 $\text{PMo}_{12}\text{-L-Cys/Au}$ 膜电极, 探讨了成膜机理. 采用循环伏安 (CV) 和 ATR-FTIR 光谱技术表征了膜的组成及电化学性质. 实验发现, 该膜对 H^+ 有灵敏的电位响应, 测定了 pH 敏感膜电位传感器的性能参数. 该电极制备简单, 性能稳定, 具有一定的实用价值.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 CHI630A 电化学系统, 三电极体系: Au 盘 ($\phi = 2\text{ mm}$) 或 $\text{PMo}_{12}\text{-L-Cys/Au}$ 膜电极为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂片为对电极. FTIR 光谱仪 (Perkin Elmer 公司), 水平分辨率为 4 cm^{-1} . 酸度计-离子计 (pH-pX, ORION 818, 美国).

L-半胱氨酸 (生化试剂), 磷钼杂多酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (记作 PMo_{12}) 及其他试剂均为分析纯, 实验用水为石英二次去离子水.

1.2 $\text{PMo}_{12}\text{-L-Cys/Au}$ 膜电极的制备

按文献 [7] 方法制备 *L*-Cys/Au SAMs. 将此修饰电极插入含有 $5.0 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ PMo_{12} 的 H_2SO_4 溶液中, 于 $0.8 \sim 0.2\text{ V}$ 间以 100 mV/s 的扫描速率, CV 扫描 100 圈, 即制得 $\text{PMo}_{12}\text{-L-Cys/Au}$ 膜电极.

1.3 实验方法

将三电极体系插入 1.0 mol/L H_2SO_4 溶液中, 于 $0.8 \sim 0.2\text{ V}$ 间记录 CV 曲线, 扫速为 100 mV/s . 电位法测定采用 SCE 作参比电极, $\text{PMo}_{12}\text{-L-Cys/Au}$ 膜电极作指示电极. ATR-FTIR 光谱技术表征膜的组成. 所有实验均在室温条件下进行.

2001-06-28 收稿, 2001-11-22 修回

国家自然科学基金资助项目 (29971010) 和湖北省自然科学基金资助项目 (2000J007)

通讯联系人: 王升富, 男, 1964 年生, 硕士, 教授; E-mail: wsf1964@263.net; 主要从事电分析化学方面的研究

2 结果与讨论

2.1 PMO₁₂-L-Cys /Au膜的 FTIR表征

图 1a 1b 1d 谱中在 3 160~ 2 600 cm⁻¹之间均出现了一组“鞍峰”,是—NH₃⁺中 N—H 键伸缩振动吸收带,1 710 cm⁻¹为 COOH 的不对称伸缩振动峰(图 1a 因氨基酸以内盐的形式存在,COO⁻吸收移至 1 580 cm⁻¹处),图 1a 谱中 2 550 cm⁻¹处为—SH 吸收峰,图 1b 1d 谱中—SH 峰消失,这是因为 S—H 键断裂,S 与 Au 以 S—Au 键组装在金电极表面.图 1d 谱与图 1b 1c 谱相比,1d 谱中既观察到 L 半胱氨酸分子中—NH₃⁺、—COOH 基团特征吸收峰,又在 865 992 和 1 077 cm⁻¹处出现了 3 个 PMO₁₂O₄₀³⁻ 杂多阴离子的基本骨架振动峰,其中 865 cm⁻¹为 Keggin 结构杂多阴离子的特征峰,归属于 Mo₆O₆³⁻ 的不对称伸缩振动^[8].对照图 1c 谱,只是波数发生了不同程度的位移,这是由膜表面的一 NH₃⁺与 PMO₁₂O₄₀³⁻ 之间的静电相互作用使杂多阴离子笼状结构的电子云密度发生改变所引起的.这一结论与 Hasic 等^[9]报道的通过杂多阴离子与质子化的聚合物之间的库仑相互作用将 PMO₁₂O₄₀³⁻ 插入到聚苯胺中时观察到 Mo₆O₆³⁻ 振动峰的移动现象相符合,并且与 Liu 等^[10]在研究 PMO₁₂O₄₀³⁻-Ath 复合膜的 IR 光谱图时发现 PMO₁₂O₄₀³⁻ 峰的移动是由于 PMO₁₂O₄₀³⁻ 与 NH₃⁺ 之间的静电相互作用一致.

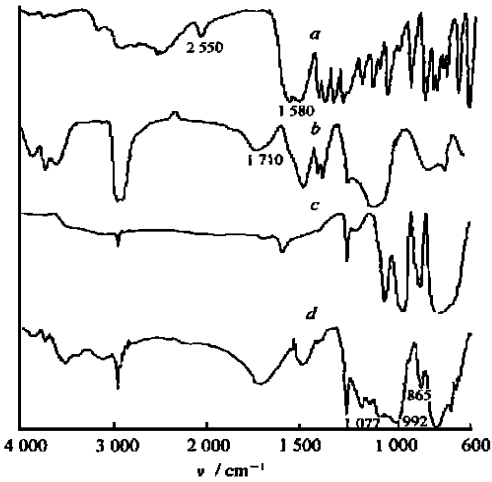
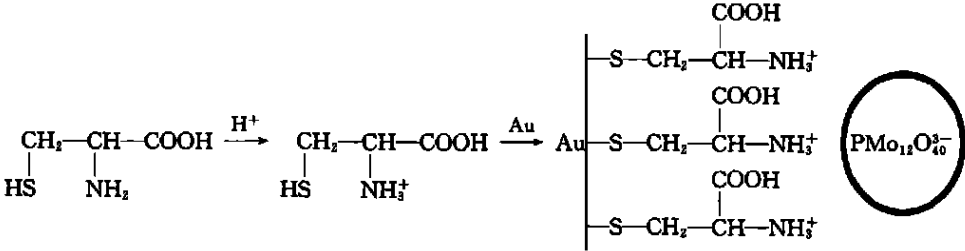


图 1 L 半胱氨酸晶体 (a)、L 半胱氨酸自组装膜 (b)、磷钼杂多酸晶体 (c)、磷钼杂多酸-L 半胱氨酸超分子膜 (d) 的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectra of (a) L-cysteine, (b) L-cys/Au SAM, (c) PMO₁₂ and (d) PMO₁₂-L-Cys/Au

2.2 PMO₁₂-L-Cys /Au膜电极的形成机理

PMO₁₂-L-Cys /Au 膜电极的形成过程如下式.分两步进行:首先在 H₂SO₄ 溶液中使 L-Cys 在 Au 电极表面以 S—Au 键形成自组装膜.由于在酸性条件下,L 半胱氨酸分子中的一 NH₃⁺质子化,形成—NH₃⁺阳离子(L 半胱氨酸的等电点为 5.07,等电点之前即 pH < 5.07 时,它以阳离子的形式存在),这样得到带正电荷的 L 半胱氨酸自组装单分子膜表面;再将 L-Cys /Au SAMs 电极插入含有 5.0 × 10⁻² mol/L 的 PMO₁₂ 溶液中,于 0.8~ 0.2 V 间以 100 mV/s 的扫速 CV 扫描,带正电荷的膜表面与溶液中带负电荷的杂多阴离子 PMO₁₂O₄₀³⁻ 通过正、负电荷的静电作用形成超分子,即制得 PMO₁₂-L-Cys/Au 膜电极.



Schematic formation route of PMO₁₂-L-Cys/Au CME

2.3 PMO₁₂-L-Cys /Au膜电极在 H₂SO₄ 中的伏安行为

在 1.0 mol/L H₂SO₄ 中,PMO₁₂-L-Cys /Au 膜电极于 0.8~ 0.2 V 间 CV 扫描出现了 2 对稳定、可逆的氧化还原峰(图 2),E_{pa1} = 0.57 V, E_{pc1} = 0.54 V; E_{pa2} = 0.41 V, E_{pc2} = 0.38 V, 2 对峰的 ΔE_p 值均为 30 mV,氧化还原峰电流之比约为 1. 由于 L-Cys /Au SAMs 在此电位范围不发生氧化还原反应,因此 CV 曲线上的 2 对峰应该是 PMO₁₂ 的 2 步可逆的 2 电子-2 质子氧化还原反应峰,其电化学反应式如下:

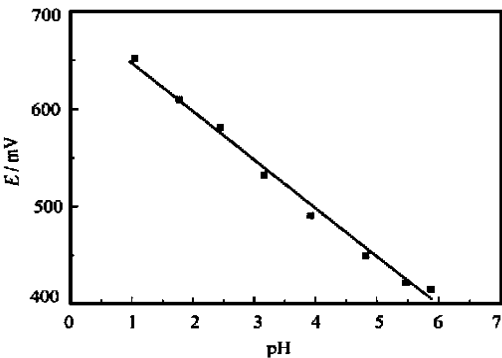
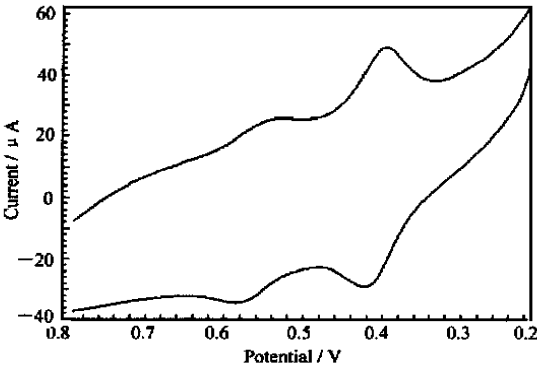
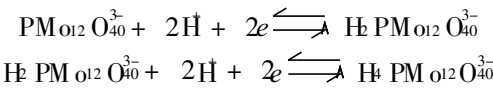


图 2 磷钼杂多酸-L-半胱氨酸膜电极在
1.0 mol/L H₂SO₄中的循环伏安图

图 3 E对 pH的关系图
Fig. 3 Plot of E vs pH

Fig. 2 Cyclic voltammograms of PMo₁₂-L-Cys/Au
in 1.0 mol/L H₂SO₄

2.4 PMo₁₂-L-Cys/Au的 pH电位传感器的性能参数

2.4.1 Nernst响应、线性范围和检测下限 PMo₁₂-L-Cys/Au膜电极对 H⁺有灵敏的电位响应,随着 pH的增加,膜电极电位负移,以 E(电位)对 pH作图(图 3),得到 Nernst响应斜率为 -50.55 mV/pH的直线.线性范围 pH为 0.48~6.68,回归方程为: E= -50.55pH+698.72(E: mV),线性相关系数 r=0.9965, pH检测下限为 8.00.

2.4.2 电位选择性系数 采用固定干扰混合溶液法,测定 PMo₁₂-L-Cys/Au膜电极对 Na⁺、K⁺、Mg²⁺的电位选择性系数分别为 K_{H⁺,Na⁺} = 8.71×10⁻², K_{H⁺,K⁺} = 7.58×10⁻², K_{H⁺,Mg²⁺} = 1.66×10⁻³.敏感膜的选择性即它对不同阳离子的选择性响应不同,这是由杂多酸膜本身十分致密的笼状结构所决定.由于水合阳离子半径按 Na⁺、K⁺、Mg²⁺顺序增大,相应的电位选择性系数依次减小,说明离子半径最小的 H⁺容易进入杂多酸的“笼”内并参与电极反应,离子半径较大的 Na⁺、K⁺、Mg²⁺则较难进入杂多酸的“笼”内发生电极反应,所以 K_{H⁺,Mg²⁺}值最小,这与前文研究的不同阴阳离子对杂多酸膜的影响所得结论一致^[6].

2.4.3 响应时间和稳定性 PMo₁₂-L-Cys/Au膜电极对 H⁺的电位响应较快,对 pH=3.08的溶液进行测定,响应时间为 4 s,对 pH=5.48的溶液进行测定,响应时间为 9 s.

PMo₁₂-L-Cys/Au膜电极连续反复测定 5 h,电位均稳定在平衡电位值±2 mV内;在 1.0 mol/L H₂SO₄溶液中于 0.8~0.2 V间经连续扫描 300圈以上,峰电位不变,峰电流仅下降 2%,而且膜电极放置至少 24 h仍不失去活性,表明膜具有很高的稳定性和电化学活性.

2.5 分析应用

PMo₁₂-L-Cys/Au膜电极制备过程简单、性能稳定,与溶液中的 PMo₁₂O₄₀³⁻相比,此膜能在较宽的 pH范围内稳定存在,并对 H⁺有灵敏的电位响应,具有一定的实用价值.本文对模拟废水样品进行了测定,并与 pH玻璃电极的标准方法对照,结果见表 1.

表 1 模拟水样 pH值的测定

Table 1 pH determination results for synthetic water samples

Sample	E/mV	This method	Glass electrode method	Sample	E/mV	This method	Glass electrode method
1	597	2.01	2.05	3	442	5.08	5.01
2	521	3.52	3.50	4	392	6.07	6.04

参 考 文 献

- 1 Schmidt H. *J Non-Cryst Solids* [J], 1988, **100** 51
- 2 LIU Jie(刘杰), WANG En-Bo(王恩波), WANG Zuo-Ping(王作屏). *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报) [J], 1998, **19**(8): 1200
- 3 WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许林). Introduction of Polyacid Chemistry(多酸化学导论) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1998 125
- 4 Keita B, Nadjio L. *J Electroanal Chem* [J], 1993, **354** 295
- 5 Dong S J, Wang B. *Electrochim Acta* [J], 1992, **27**: 11
- 6 WANG Sheng-Fu(王升富), DU Dan(杜丹), ZENG Bai-Zhao(曾百肇). *Chin J Appl Chem*(应用化学) [J], 2000, **17**(4): 358
- 7 DU Dan(杜丹), WANG Sheng-Fu(王升富). Achievements and Challenge in Analytical Chemistry(分析化学的成就与挑战) [M]. Chongqing(重庆): Publishing house of Southwest Normal University(西南师范大学出版社), 2000 759
- 8 Rocchiccioli-Deltcheff C, Thouvent R. *Spectrosc Lett* [J], 1979, **12** 127
- 9 Hasik M, Pron A, Pozniczek J. *et al. J Chem Soc Faraday Trans* [J], 1994, **90** 2099
- 10 Liu S Q, Tang Z Y, Bo A L. *et al. J Electroanal Chem* [J], 1998, **458** 87

Preparation of A pH Sensitive Film Gold Electrode

WANG Sheng-Fu^{*}, DU Dan, ZOU Qi-Chao

(College of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract A self-assembled supermolecular film gold electrode has been fabricated from Keggin type phosphormolybdate anions and *L*-cysteine based on the electrostatic attraction between $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ and surface- NH_2 of *L*-cysteine. Compared with $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, the supermolecular film electrode is effective in a wider pH range and shows a good response to H^+ . The cyclic voltammetry and (ATR) FTIR techniques were used in the electrochemical characterization. The formation of the films and the pH sensor behavior have been discussed. The major properties of the pH film sensor have been demonstrated.

Keywords phosphormolybdic anion, *L*-cysteine, self-assembled supermolecular film, pH potential sensor