

二苯基硫脲自组装膜电极的制备及其特性

连惠婷 孙向英 刘 斌 徐金瑞

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 藉金硫键将二苯基硫脲组装在金电极上, 形成二苯基硫脲自组装膜电极. 利用循环伏安法(CV)和微分脉冲伏安法(DPV), 考察氧化还原指示剂在自组装膜上的电子传递过程, 并运用离子通道理论探讨膜电极与醋酸根阴离子的作用机理. 实验结果表明, 二苯基硫脲自组装膜电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $V(\text{氯化钾}) : V(\text{乙氰})$ 为 3: 2 的混合底液中, 随着加入醋酸根阴离子浓度的增加, 指示剂的氧化还原峰峰流增大, 峰形查逆性变好, 且 DPV 峰电流与醋酸根阴离子浓度在 $0 \sim 0.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈现线性关系.

关键词 二苯基硫脲, 自组装膜, 醋酸根阴离子, 膜电极, 循环伏安法, 微分脉冲伏安法

中图分类号 O 646.2; TM 910.3

文献标识码 A

自组装单层分子膜的界面电子传递过程^[1-3]的研究工作主要有两类: 一类是研究溶液中氧化还原物质与电极之间的跨膜电子传递, 其中涉及到离子通道理论^[4]; 另一类是研究电活性自组装单分子膜与电极间的电子传递^[5]. 利用阴离子与自组装膜之间的氢键、静电等非共价键作用相结合, 使受体分子的性质改变而产生的光、电信号等的变化, 从而测定阴离子. 二苯基硫脲分子中含有双氨基, 使其成为可以和阴离子形成氢键的良好受体, 而它的巯基使其可组装在金表面上. 本文制备了二苯基硫脲自组装单层膜修饰电极, 并研究其对醋酸根离子的响应特性及作用机理.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

二苯基硫脲(DS)(AR 级, 上海化学试剂公司), 氯化钾及醋酸钾(AR 级, 广西西陇化工厂), 亚铁氰化钾/铁氰化钾(AR 级, 上海化学试剂公司), 乙氰(CH_3CN)(AR 级, 国药集团化学试剂有限公司), 实验用水为 Milli-Q 基础型纯化水系统(美国 Millipore 公司)提供的二次纯净水. BAS-100B 电化学综合分析仪(美国 BAS 公司), AB104-N 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司), CREST 超声波清洗器, UV-2401 紫外可见分光光度计(日本岛津公司).

1.2 实验步骤

1.2.1 电极的制备 (1) 金电极预处理. 金电极用 $0.05 \mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 抛光粉抛光, 用二次水清洗, 再用超声波清洗 5 min. 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中, 于 $-0.5 \sim 1.5 \text{ V}$ (vs. SCE, 下同略) 电位范围内循环扫描至稳定, 在伏安曲线上仅 $0.9 \sim 1.1 \text{ V}$ 处有一不可逆的还原峰. (2) 二苯基硫脲修饰金电极的制备. 取 1 mL 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二苯基硫脲乙醇溶液于带磨口塞的试管中, 将已预处理的金电极浸泡 24 h. 取出金电极并用无水乙醇清洗, 经高纯氮气吹干, 即得二苯基硫脲自组装膜金电极.

1.2.2 电化学实验 (1) 特性实验. 以自组装膜金电极为工作电极, SCE 为参比电极, 铂电极为对电极, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 底液中, 于 $-1.2 \sim 0 \text{ V}$ 电位范围内循环伏安扫描. 对照实验除工作电极是裸

收稿日期 2006-04-11

作者简介 连惠婷(1973), 女, 讲师, 主要从事分析化学的研究, 现为福州大学化学化工学院(福建 福州 350001)博士研究生. E-mail: liysong@hqu.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(20575023); 福建省自然科学基金资助项目(D0410019, D0310016); 国务院侨务办公室科研基金资助项目(03QZR12)

金电极外, 其他条件同上. (2) 对阴离子的响应实验. 以自组装膜金电极为工作电极, 在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KCl}$ 及 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KCl}$ 与 CH_3CN 的混和底液中, 分别以 $0.5\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铁氰化钾亚/铁氰化钾为指示电对, 在 $-0.4\sim 0.6\text{ V}$ 电位范围内进行循环伏安 (CV) 和微分脉冲伏安 (DPV) 扫描, 考察自组装膜金电极对 CH_3COO^- 的响应特性.

1.2.3 紫外吸收光谱特性测定 自组装膜金电极表面的二苯基硫脲在不同浓度的 CH_3COO^- 溶液中的紫外吸收光谱特性, 可以直接以 CH_3CN 为参比, 在 $1.0 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二苯基硫脲乙氰溶液中, 加入不同浓度的 CH_3COO^- , 于 $400\sim 250\text{ nm}$ 波长范围内进行紫外吸收光谱测定.

2 实验结果与讨论

2.1 电极的电化学特性

考察二苯基硫脲自组装膜金电极在 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KOH}$ 底液中的电化学特征^[6]. 由实验可以知道, 自组装膜电极的 CV 曲线在 -0.9 V 处有一不可逆还原峰, 而相同条件下的裸金电极, 其 CV 曲线在 -0.9 V 处则没有此峰. 这是由于吸附于金表面的硫还原脱附所致, 据此可以判定二苯基硫脲已自组装在金电极表面.

2.2 不同底液中电极的响应机理

(1) KCl 底液. 利用循环伏安法, 考察二苯基硫脲自组装膜金电极对 CH_3COO^- 的响应. 结果表明, 在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KCl}$ 底液中, 随着加入 CH_3COO^- 的增加, 指示电对的氧化还原峰峰电流降低, 峰的可逆性变差. 这是由于二苯基硫脲中含有易与其形成氢键的胺基, 使得指示电对在组装电极表面发生氧化还原作用的电子通道受到阻碍. 随着浓度的增大, 阻碍作用增大, 导致曲线的氧化还原峰电流降低, 可逆性变差. (2) $V(\text{KCl}):V(\text{CH}_3\text{CN})$ 为 3:2 的混合液. 由于 CH_3CN 为非质子化溶剂, 不容易形成氢键且极性比较大. 在 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KCl}$ 中加入 CH_3CN 作为底液, 在相同的条件下, 发现 CH_3COO^- 对指示电对的影响比未加入 CH_3CN 时大. 但是随着 CH_3CN 浓度增大, 指示电对的氧化还原峰可逆性降低. 这可能是因为含有 CH_3CN 的底液中, CH_3CN 中 $-\text{CN}$ 严重缺电子, CH_3CN 可与电极中的修饰物质二苯基硫脲形成吸附, 导致指示电对进行氧化还原作用的电子通道受到阻碍. 因此, 底液中 CH_3CN 浓度增大, 指示电对的氧化还原峰可逆性变差, 在 $V(\text{KCl}):V(\text{CH}_3\text{CN})$ 为 3:2 时, 变化最大. 在 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KCl}/\text{CH}_3\text{CN}$ 的底液中, 随着加入 CH_3COO^- 的增加 (图 1), 指示电的氧化还原峰峰电流增大, 峰形可逆性变好. 随着 CH_3COO^- 的加入, CH_3COO^- 与二苯基硫脲形成氢键, 将 CH_3CN 解吸附. 虽然 CH_3COO^- 与二苯基硫脲形成氢键时, 同样对指示电对进行氧化还原反应的电子通道起阻碍作用, 但比 CH_3CN 的吸附所引起的阻碍作用小. 随着 CH_3COO^- 浓度增大, 指示剂在自组装膜表面的电子传递越来越容易, 氧化还原峰可逆性逐渐变好. 二苯基硫脲自组装膜电极的响应机理, 如图 2 所示. 图 2 中, 曲线 1~7 的 CH_3COO^- 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 0, 0.0005, 0.0148, 0.0388, 0.0430, 0.0566, 0.0697.

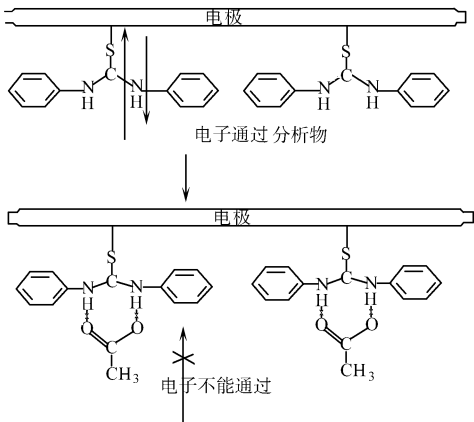


图 1 电极在 CH_3COO^- 溶液中的 CV 图

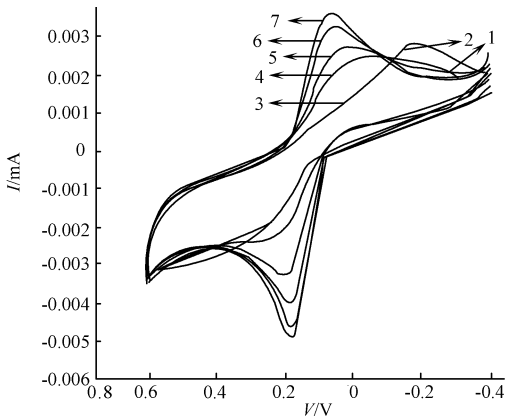


图 2 自组装膜电极对 CH_3COO^- 的响应机理

2.3 紫外吸收光谱特性

利用紫外吸光光度法, 考察在不同浓度的 CH_3COO^- 对二苯基硫脲的紫外吸收影响. 由实验可知,

在 CH_3CN 溶液中二苯基硫脲在 270 nm 处有较大吸收, 加入浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别 0 , 1.67×10^{-4} , 7.7×10^{-3} , 1.3×10^{-3} , 1.87×10^{-2} , 2.4×10^{-2} 的 CH_3COO^- 溶液后, 随着 CH_3COO^- 浓度增加, 吸收光谱波长蓝移, 峰高降低. 这可能是由于二苯基硫脲与 CH_3COO^- 形成弱氢键所致.

2.4 自组装膜电极对 CH_3COO^- 的响应特性

利用微分脉冲伏安法, 考察自组装金电极对 CH_3COO^- 的线性响应范围, 如图 3 所示. 图 3 中, 曲线 1~6 的 CH_3COO^- 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 0.065 , 0.057 , 0.048 , 0.039 , 0.024 , 0.015 .

由图 3 可知, 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl} / \text{CH}_3\text{CN}$ 混合底

液中, 随着 CH_3COO^- 浓度增加, DPV 峰电流不断增大, 在 $0 \sim 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内呈线性关系.

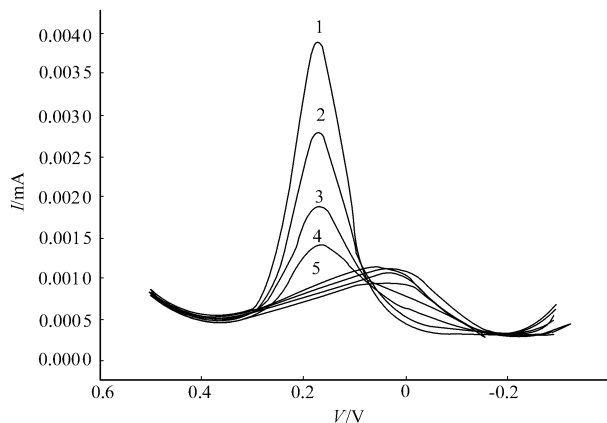


图 3 膜电极的 DPV 响应曲线

3 结束语

本文制作二苯基硫脲自组装单层膜金电极, 利用循环伏安法 (CV) 和微分脉冲法 (DPV), 考察了自组装膜的界面电化学特性, 并探讨其对阴离子 CH_3COO^- 的响应机理. 结果表明, 自组装修饰电极可用于阴离子的电化学识别, 拓展了对无氧化还原性阴离子的电化学检测思路.

参 考 文 献

- 1 Katsuyuki H A. Voltammetric detection of inorganic phosphatase using ion channel sensing with self assembled monolayers of a hydrogen bond forming receptor[J]. Biosensors Bioelectronics, 2003, 18(23): 261~ 267
- 2 Pratt M D, Beer P D. Anion recognition and sensing by mono and bis urea substituted ferrocene receptors[J]. Polyhedron, 2003, 22(5): 649~ 653
- 3 Ravenscroft M S, Finklea H O. kinetics of electron transfer to attached redox centers on gold electrodes in nonaqueous electrolytes[J]. J Phys Chem, 1994, 98(14): 3 834~ 3 850
- 4 Wilcox C S, Kim E, Romano D, et al. Experimental and theoretical studies of substituent effects in hydrogen bond based molecular recognition of a zwitterion by substituted arylurens[J]. Tetrahedron, 1995, 51(2): 621~ 634
- 5 Kato R, Nishizawa S, Hayashita T, et al. A thiourea based chromophore for selective binding and sensing of acetate[J]. Tetrahedron Lett, 2001, 42(30): 5 053~ 5 056
- 6 董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京: 科学出版社, 1995. 52~ 58

The Study on Preparation and Characteristics of Diphenylthiourea Self Assembled Monolayer Electrode

Lian Huiting Sun Xiangying Liu Bin Xu Jinrui

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract Diphenylthiourea were assembled onto the gold electrode surface with Au-S bond to form a diphenylthiourea self assembled monolayers (SAMs) Au electrode. The electron transfer process of the oxidoreduction indicator had been studied by cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) methods and the interaction mechanisms of the self assembled monolayer were discussed. Results showed that the curve shape of oxidation/reduction indicator was improved and the current increasing with the more adding of AC^- in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl} / \text{CH}_3\text{CN}$ (volume ratio= 3: 2) mixed solution. The linear relationship of the DPV currents and the concentrations means the SAMs electrode can be used in anion electrochemical recognition.

Keywords diphenylthiourea, self assembled monolayer, AC^- , cyclic voltammetry methods, differential pulse voltammetry methods