

PDA/GO/Ru(bpy)₃²⁺复合纳米材料的制备固态电化学发光应用

朱晓艳, 张立, 邱建丁, 梁汝萍*

(南昌大学 化学系, 江西 南昌 330031)

*联系人: 电话: 0791-3969518. E-mail: rpliang@ncu.edu.cn

电化学发光(ECL)的研究和应用日益受到人们的关注。联吡啶钌(Ru(bpy)₃²⁺)的ECL检测技术具有灵敏度高、检测限低、线性范围宽及检测对象广泛等特点^[1], 成为ECL研究的重要方向。但在流动体系的液相ECL检测应用中, Ru(bpy)₃²⁺的消耗量大, 环境污染严重, 分析成本高。与传统的液态电化学发光相比, 固态电化学发光可以减少分析过程中试剂的消耗并简化实验装置, 易实现ECL仪器的小型化^[2]。本文通过多巴胺(dopamine, DA)在自聚合为聚多巴胺(polydopamine, PDA)的过程中, 直接将石墨烯(GO)和Ru(bpy)₃²⁺固定于电极表面, 发展了一种简单环保的发光试剂固定化方法, 制备了GO-PDA-Ru(bpy)₃²⁺复合物修饰电极, 不仅有效防止了Ru(bpy)₃²⁺的泄漏, 还大大提高了Ru(bpy)₃²⁺的发光效率。

1、GO-PDA-Ru(bpy)₃²⁺修饰电极制备

采用 Hummers 方法制备氧化石墨烯^[3]。室温下, 将 800 μL 50 mM 的 Ru(bpy)₃Cl₂ 溶液加入到 1.5 mL 的 Tris-HCl 缓冲液中(10 mM, pH 8.5), 快速搅拌下逐渐将 200 μL GO 和 143 mg DA 加入到上述溶液中, 随着溶液颜色由褐色变成黑色, 即得到 GO-PDA-Ru(bpy)₃²⁺ 纳米复合物的悬浊液。经离心收集和清洗后, 超声溶解在 1 mL PBS(10 mM, pH 8.0)中。取 5 μL 该混合溶液滴涂到玻碳电极(GCE)表面, 得到 GO-PDA-Ru(bpy)₃²⁺修饰电极。

2、结果与讨论

由图1A内插图可见, 裸电极在PBS中没有氧化还原峰, 当在电极表面修饰了GO-PDA-Ru(bpy)₃²⁺复合物后, CV图中则出现了Ru(bpy)₃²⁺的良好氧化还原峰。在PBS中加入三丙胺(TPA)后, GO-PDA-Ru(bpy)₃²⁺复合物修饰电极的氧化峰电流显著增加, 还原峰电流明显减小, 表明TPA对Ru(bpy)₃²⁺的电化学反应有催化作用。图1A为在PBS (100 mM, pH =8.0)溶液中, 50 mV s⁻¹扫描速率下电极表面不同修饰状态的电化学发光强度-电位图。与裸电极相比, GO-PDA-Ru(bpy)₃²⁺复合物修饰电极上出现了Ru(bpy)₃²⁺的发光信号, 在PBS中加入TPA后, 其发光信号显著增加, 表明TPA对Ru(bpy)₃²⁺的ECL有增敏作用。进一步比较了GO-PDA-Ru(bpy)₃²⁺及PDA/Ru(bpy)₃²⁺复合物修饰电极对TPA的ECL响应, 发现GO-PDA-Ru(bpy)₃²⁺修饰电极在 1.5×10^{-5} M TPA中ECL值为PDA/Ru(bpy)₃²⁺修饰电极的2倍。这可能由于GO优良的导电性能有利于电子在电极表面的传递, 以及GO表面负电基团与Ru(bpy)₃²⁺的静电作用和其大的比表面积可以增加Ru(bpy)₃²⁺的固载量。

在优化的实验条件下, 将制备的传感器用于不同浓度TPA的ECL响应检测。如图1B所示, GO-PDA-Ru(bpy)₃²⁺修饰电极在TPA浓度为 5.0×10^{-9} - 5.0×10^{-5} mol/L范围内与ECL强度呈线性关系, 检出限为 5×10^{-10} mol/L。与PDA-Ru(bpy)₃²⁺电极

相比, GO-PDA-Ru(bpy)₃²⁺修饰电极对TPA的检出限降低了20倍, 线性范围更宽, 实现了对TPA的高灵敏检测。PDA优异的化学稳定性和生物相容性, 将使该传感器在生物医学检测领域展现良好的应用前景。

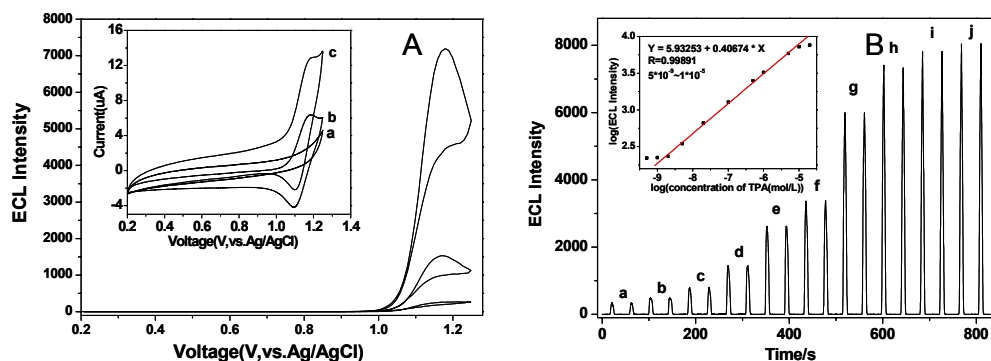


图 1A. 电极表面不同修饰状态的 ECL 强度-电位图 (a) 裸电极和(b) GO-PDA-Ru(bpy)₃²⁺电极在 PBS 中, (c) (b)+1.5×10⁻⁵ M TPA 中的 ECL-V 图; 内插图: 修饰电极的 CV 图。扫描速率: 50 mV s⁻¹, 100 mM PBS, pH =8.0。图 1(B). 传感器对不同浓度 ATP 的电化学发光响应; ATP 浓度为(a) 5.0×10⁻⁹; (b) 2.0×10⁻⁸; (c) 5×10⁻⁸; (d) 1.0×10⁻⁷; (e) 2.0×10⁻⁷; (f) 1.0×10⁻⁶; (g) 2.0×10⁻⁶; (h) 1.0×10⁻⁵; (i) 2.0×10⁻⁵; (j) 5.0×10⁻⁵ mol L⁻¹; 内插图: ECL 与 TPA 浓度间的线性关系曲线。

致谢: 基金项目: 国家自然科学基金(20865003, 20805023)和江西省自然科学基金(2007JZH2644)。

参考文献:

1. Sun, X.; Du, Y.; Zhang, L.; Dong, S.; Wang, E., *Anal. Chem.* **2007**, 79, 2588-2592.
2. Wei, H.; Wang, E., *TrAC Trends Anal. Chem.* **2008**, 27, 447-459.
3. Hummers, W. S.; Offeman, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339-1339.

A novel solid-state electrochemiluminescence sensor based on Graphene Oxide-dopamine-Ru(bpy)₃²⁺ nanocomposites

Xiao-Yan Zhu, Li Zhang, Jian-Ding Qiu, Ru-Ping Liang*

Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, P. R. China

Abstract: For the first time, a facile approach was proposed to immobilize Ru(bpy)₃²⁺ on the GO by chemical polymerization of DA and electrostatic interaction between Ru(bpy)₃²⁺ and the negatively charged groups of GO. By using dopamine as a stable anchor layer, the GO-PDA-Ru(bpy)₃²⁺ nanocomposites could be easily synthesized and then immobilized onto the electrode. With the perfect electric conductivity, increasing specific surface area of GO and the chemical stability of PDA, the modified electrode could be utilized as an excellent ECL sensor for the detection of TPA with high sensitivity and good stability. The experimental results demonstrated that the as-prepared sensor provided a feasible platform for the high-efficiency detection of biomedicine and contaminants from waste water.