

碳纤维微电极的研究**

I. 微电极的制作、预处理及伏安特性

陈洪渊* 鞠焜先 吴持平

(南京大学 化学系) (南京大学 生物系)

摘要: 本文介绍了碳纤维微电极的制作及预处理方法;多方面研究了碳纤维微电极的伏安特性,各种参数对伏安曲线的影响,为进一步研究和应用提供了资料。本文还研究了氢醌在碳纤维微电极上的响应以及电极所显示的传感pH功能。

在过去的十年中,用于电分析的固体电极获得了很大的发展^[1]。由于固体微电极体积小,具有特殊效应带来的电化学特性和特殊的应用场合,因而激起了人们极大的研究兴趣^[1-5]。

近年来,以碳纤维为材料的微电极的制作和研究工作发展迅速^[1,3-12]。它具有相当高的灵敏度和适应性,可用于非电解质或高电阻溶液;在电化学的研究中可进行复杂体系的研究,测出扩散层内浓度剖面随时间变化甚或检测短寿命中间体的形成^[14];以及各种动力学参数^[1]。特别是生命过程研究中进行活体分析,更显示了它的优越性^[3]。经过电修饰或化学修饰后的碳纤维电极,其伏安特性可获得巨大改善^[1,6,9],本文探讨碳纤维微电极的制备、预处理、伏安特性及其与各种参数的依赖关系等问题;同时还从它对氢醌的响应,提出判别固体电极吸附的方法。

仪器与试剂

仪器: XJP—821(B)型新极谱仪(江苏电分析仪器厂,长春应化所),读数显微镜(上海光学仪器厂)。3036型X—Y记录仪(重庆电表厂)。SDJ—1数字电化学计(江苏金坛分析仪器厂)。DDS—11A电导率仪(上海雷磁厂)。波型发生器(山东海洋学院),79—1循环伏安仪(济南无线电厂)。

试剂: 配制 $K_4Fe(CN)_6$ 、 H_2SO_4 、抗坏血酸、PBS缓冲液的化学试剂均为AR级,PBS缓冲液系由8.0gNaCl, 2.9g Na_2HPO_4 , 0.2gKCl, 0.2g KH_2PO_4 , 0.1g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 配成1000ml溶液,所有实验用水均为二次亚沸石英蒸馏水。多巴胺溶液,由盐酸多巴胺(Switzerland Fluka AG,含量>99%)配成 $1 \times 10^{-2} mol/dm^3$ 贮备液。

** 国家自然科学基金资助的项目

* 通信联系人

电极材料：碳纤维（上海碳素厂，上海合成纤维研究所，日本株式会社），聚丙烯腈（PAN）型，直径 $7\mu\text{m}$ ，Ni—Cr丝，室温胶SW—3型（上海合成树脂研究所），6101型环氧树脂，二乙烯三胺，南大705硅橡胶。

电极制备及实验方法

电极制备：碳纤维电极的制备方法虽有许多报导^[7-12]，但是由于碳纤维的直径小，常带静电，密封不易，处理过程中亦易被沾污，因而给制备工作带来了困难。不同的制备方法固然对电极性能和寿命发生影响，就是同一种制法，其性能也常依赖于工艺过程。因此如何把握最佳的制备工艺和检验方法还是一个不断需要探索的问题。我们采取了各种不同制法，最简单易行而且能获得好成品的办法是：先将碳纤维在丙酮中浸洗去污，再水洗，烘干后截取一段穿入事先用硅脂处理过的玻璃毛细管，极小心地用针尖注入少量快干胶于尖管口处，倒置固化后，灌入少量汞，用Ni—Cr丝做导线，以及用环氧树脂或SW—3胶封口，待干后，将露出的碳纤维用手术刀截成所需的长度，即成。电极的检验：以比较法用电导率仪或惠斯顿电桥测量。 $\phi 7\mu\text{m}$ 碳纤维的电阻约在 200Ω 左右，如电阻过小，表明封口有渗漏；过大则接触不良。实验方法：以碳纤维电极为工作电极，Pt丝为对电极，小型的AgCl/Ag电极为参比电极，在特制的小型电解池中用各种试液进行卷积伏安，循环伏安、线性扫描等各项测试。

结果与讨论

1. 电极预处理的影响

用事先未经任何处理的碳纤维制成的电极分别在 $1\text{mol}/\text{dm}^3\text{H}_2\text{SO}_4$ ， $6\text{mol}/\text{dm}^3\text{HNO}_3$ ， $1\text{mol}/\text{dm}^3\text{NaOH}$ 和丙酮中浸泡。发现用NaOH浸泡8小时后的在PBS溶液中线性扫描峰电流约为未浸泡时的1.5倍。经过8小时以上浸泡，电流不再增加，用 H_2SO_4 浸泡并不影响电流。用 HNO_3 浸泡，电流亦有所增加，如先用 HNO_3 浸泡4小时，而后再用NaOH浸泡4小时，电流增至1.6倍左右。若用1.5次卷积伏安法，电流增为原来的3倍。如用丙酮浸泡，则可使电流增加5~10倍，这种预处理主要是去除电极表面上的沾污。

电化学预处理对电极性能的改善和稳定性的提高至关重要。将电极置于支持电解质中在一定的电压范围内循环扫描数十次，电极的性能可获改善。电极搁置不用后往往由于表面吸附而使波形紊乱或出现异常，经过循环扫描以后可使电极表面活性物质脱附，同时电化学处理过程中可使碳纤维电极表面的活性基团的比例发生有利于测定的转变，即进行所谓电修饰，经过良好电修饰的电极，波形良好重复，连续9小时工作，循环伏安图重复不变。本实验通用70Hz的三角波在PBS支持电解质中将电极在 $0\sim+3\text{V}$ 区间连续循环极化处理。将电极放在 $1\text{mol}/\text{dm}^3\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中在 $-1.0\sim+2.5\text{V}$ 之间用循环伏安仪快速扫描1分钟也收到好效果。

2. 恒电位电解曲线

微电极有强烈的边缘效应。在静止溶液中达到稳定电流的时间很短，与玻碳电极上所得相应结果的比较如图 1 所示。实验表明，电解电流达到稳定状态所需的时间与 r^2 成正比，且恒定的电流密度 i/A 与 r 成反比，结果与文献[3]一致。图(2)验证了这一结论，同时验证了下述公式^[12]：

$$i_l = 4nFDc_r \quad (1)$$

3. 循环伏安曲线，法拉第电流/充电电流比值的考察

对于各种形状的电极，其双电层电容的充电电流可近似地用下式表示

$$i_c = AC^\circ dV_1 \dots \dots (2)$$

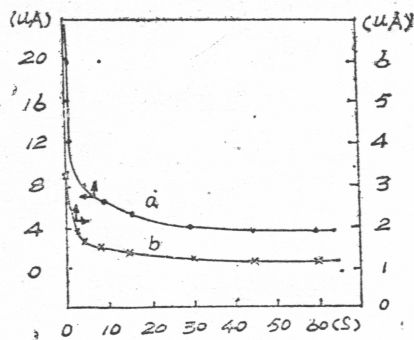


图1. 恒电位电解曲线(静止溶液)。
 $1 \times 10^{-2} \text{mol/dm}^3 \text{Fe(CN)}_6^{4-} + 0.5 \text{mol/dm}^3 \text{KCl}$ 。
 (a) 玻碳电极; (b) 碳纤维微电极

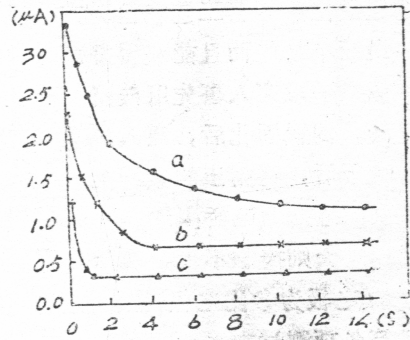


图2. 恒电位电解曲线与半径的关系
 (a) $r = 20 \mu\text{m}$, (b) $r = 15 \mu\text{m}$, (c) $r = 7 \mu\text{m}$ 。
 恒定电压: $+0.6 \text{V (VS. AgCl/Ag)}$

在一定扫描速度下，微电极上极限电流可由(1)式表示，因而声噪比 i_l/i_c 为：

$$\eta_1 = (i_l/i_c)_{\text{微电极}} = 4nFC^\circ D / \pi r C^\circ dV_1$$

对于常规电极的法拉第峰电流与电容电流的比为：

$$\eta_2 = (i_p/i_c)_{\text{常规}} = 0.443nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \sqrt{D} C_0 / V_2^{1/2} C^\circ d$$

$$\xi = \eta_1 / \eta_2 = 4(DRT)^{1/2} / 0.446(nF)^{1/2} V_1 \pi r \quad (3)$$

在 $t^\circ = 25^\circ\text{C}$, $n = 1$, $D = 10^{-5} \text{cm}^2/\text{Sec}$, 并设 $V_1 = V_2 = V$ 时，则有： $\xi = 17800/rv^{1/2}$ ，当 $V = 200 \text{mV/s}$, $r = 10 \mu\text{m}$ 时， $\xi = 126$ ，若电极半径继续缩小， ξ 还将增大。因微电极上充放电时间极短，故在相同声噪比的情况下，缩小半径，可提高扫描速度，进行高速测定。氢醌在微电极和普通玻碳电极上的循环伏安如图 3 所示。

4. 电流与扫描速度及半径的关系

微电极由于其半径较普通电极大幅度地缩小，时间与空间的相对关系发生了激烈的变化，形成了所谓边缘效应。于是出现“奇异”的特性。在循环电位扫描速度较低时，由于边缘效应，分子扩散流量的大小与电解速度相当，正扫期间形成的产物(氧化或还原态)，在回扫到原来时已基本全部向主体溶液扩散，致使回扫时的电极反应与正扫时发生的反应

相同，其情形与可逆的经典极谱波相似。因此在理想的情况下，它的循环伏安曲线是一条重叠的“乙”型曲线，由于实际情况并不都是理想的，或因扫速相应于半径而言尚嫌过高，故出现一个“滞后环”。电极半径足够小而且在低扫速时，极限电流与扫速无关，半径增大，或半径一定，扫速增大，电流峰出现，峰电流与 $V^{1/2}$ 成正比，实验结果验证了理论分析。

5. 峰电位与扫描速率的关系

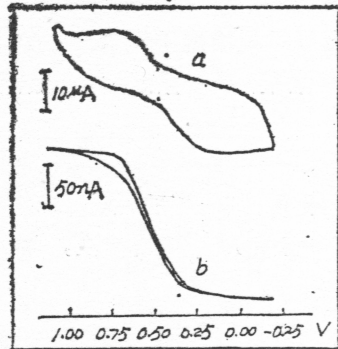


图3. 循环伏安图

(a) 玻碳电极；

(b) 碳纤维微电极；

$[HQ] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

在pH7.4的PBS溶液中， $V = 200 \text{ mV/s}$ 。

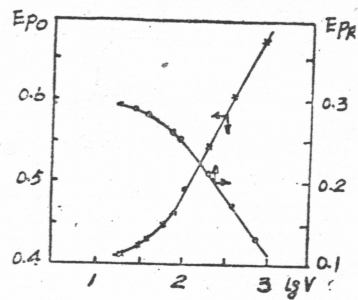


图4. $E_p - \lg V$ 曲线

$[Fe(CN)_6^{4-}] = 6 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

$[KCl] = 0.01 \text{ mol/dm}^3$ 。

在扫速不大时，常规电极上可逆体系的线性扫描极谱峰电位与扫速无关。超过一定范围后，峰电位与 $\lg v$ 成正比例，图4表明，随着 V 的增大，这种关系对微电极也存在。实验表明对于 $Fe(CN)_6^{4-}$ 体系，当 V 较大时，循环伏安图出现阳极峰和阴极峰， ΔE_p 从约46mV开始逐渐增大。但微电极的临界扫描速度大，故可以工作在更高的扫速下而获得较普通电极为好的峰。

6. 碳纤柱状微电极长度与电流的关系

当电极的长度 $> 1 \text{ mm}$ 时，去极剂氢醌的电流与电极长度成正比，若长度 $< 1 \text{ mm}$ 时，这个关系不复存在，因为底平面和边缘效应不可忽视。电流不再随长度的缩短而明显的减小，实验结果与理论分析是一致的。

7. 氢醌在碳纤维电极上的响应

实验发现，在酸性溶液(H_2SO_4)中电极自身形成的循环伏安曲线形状及峰电

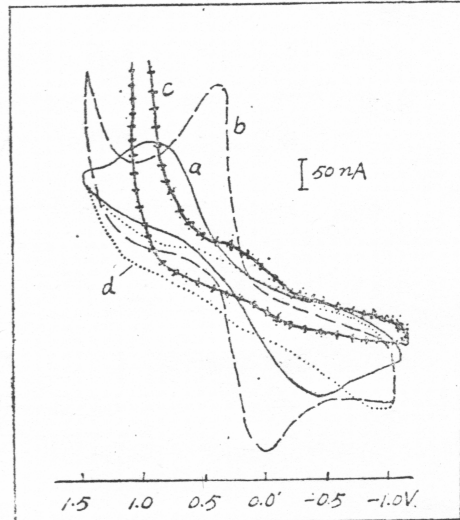


图5. 氢醌在三种介质中的循环曲线

$V = 400 \text{ mV/s}$ 。

(a) ———— $2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 氢醌

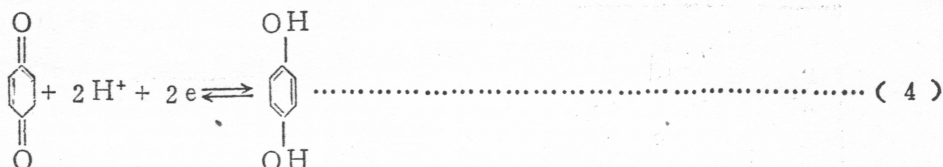
(b) ————, (a) + $0.02 \text{ mol/dm}^3 H_2SO_4$ 。

(c) - · - · - ·, (a) + $0.02 \text{ mol/dm}^3 NaOH$ 。

(d) ······, $1 \text{ mol/dm}^3 H_2SO_4$ 。

位, 与置于氢醌的酸性溶液中所得的曲线相同。用碳纤维电极能检出低至 10^{-6}mol/dm^3 的氢醌。

氢醌水溶液在无支持电解质时的循环曲线如图5(a), 加入KCl后伏安图无明显改变。加入 H_2SO_4 后, 并随着浓度的增大, 正、反两方向的峰电流增加, 峰电位差减小。(图5(b)), 如加入NaOH溶液, 则两峰下降, 直至消失(图5(c)), 证明了氢醌的氧化—还原电极反应:



是受到 H^+ 的控制。在碱性溶液中反应受到抑制。这里要特别指出的是, 在酸性溶液中碳纤维电极有氢醌(Pt)电极的功能, 在一定pH范围内它能指示 H^+ 的浓度, 暗示电极表面有类似的醌式结构的功能。(详见另文报道)。

8. 碳纤表面对氢醌的吸附行为

图6是氢醌在碳纤微电极上于PBS溶液中的几次循环伏安曲线的记录, 每次电极静置后的第一次扫描有较大的阳极峰, 经数次扫描后阳极峰逐步降到稳定值, 而阴极峰则基本不变。如将电极在HQ溶液中浸泡片刻后取出用 H_2O 冲洗, 再在PBS溶液中扫描, 则出现明显的HQ峰, 随着时间的延续, 此峰逐渐降低直至消失。这一事实表明HQ(还原态)在

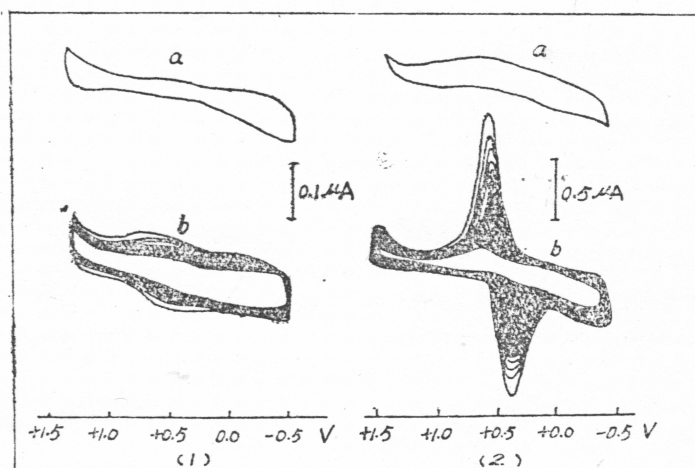


图6. 氢醌吸附性的检验。

(a)在PBS空白溶液中的循环伏安曲线 (b)在HQ溶液中浸泡过的循环伏安图 $V = 500 \text{mV/sec}$.
(1)电极未经过处理 (2)电极经电化学处理

碳电极上有强烈的吸附, 而且在经校正电位电化学扫描处理后的电极上的吸附更明显。可见处理后的电极表面亲和HQ的基团的表面浓度大为提高。用这一简易方法不仅可以判定反应物或产物是否在电极表面吸附及其强弱, 同时还可能结合电极的电修饰历史进行人为

的控制。

9. 几种电活性物质的峰电流与浓度的关系

氢醌、亚铁氰化钾、多巴胺、去甲肾上腺素和抗坏血酸等(亚铁氰化钾以 0.01mol/dm^3 KCl为支持电解质, 其余均以PBS ($\text{pH}=7.4$)为支持电解质), 在 $10^{-3}\sim 5\times 10^{-6}\text{mol/dm}^3$ 范围内, 斜率 $\frac{nA}{\text{mol/dm}^3}$ 分别为 6.3×10^4 , 8.0×10^6 , 4.98×10^5 , 9.38×10^5 , 和 1.76×10^6 , 斜率的变差系数在 $3\sim 9\%$ 之间, 这些物质的检出限分别为 2.5×10^{-6} , 1.0×10^{-6} , 1×10^{-6} , 和 $5\times 10^{-6}\text{mol/dm}^3$, 对于神经递质的优良响应, 正显示它在生化或活体分析中的应用前景。

结 束 语

关于碳纤维电极的研究的历史并不长, 它作为特定场合下的传感器, 特别是在生命活体内对某些生命物质的监测, 或在微区内作为一种探头, 或在高阻溶液中作某些参数的测定, 或以它为基体进行化学修饰, 将还有许多研究工作要做, 它的前途方兴未艾, 它可能成为电化学中的一种有力工具。

参 考 文 献

- [1] T.E. Edmonds, Anal. Chim. Acta, 175(1985)1.
- [2] 李长明, 化学通报, NO.1(1987)33.
- [3] 角谷忠昭, ぶんせき, 143(1)(1986)778.
- [4] 陈洪渊, 1987年全国电分析化学会议论文集, 专题报告.
- [5] R.M. Wightman, Anal. Chem., 53(1981)1125A.
- [6] Jean-Lue Donchon, et al., Anal. Chem., 51(9)(1979)1483.
- [7] M.A. Dayton, J.C. Brown, K.F. Stuff and R.M. Wightman, Anal. Chem., 52(1980)946.
- [8] J.E. Morgan, V.J. Jennings and J. Lindley, Analyst, 110(1985)639.
- [9] Jian-Xing Feng, M. Brazell, et al., Anal. Chem., 59(1987)1963.
- [10] 张玉涛, 张寿松, 1987年全国电分析化学会议论文集(下), D. 溶出法P.1.
- [11] Henry Ouon et al., Anal. Chem., 58(2)(1986)407.
- [12] Jonathon O. Howell and R.M. Wightman, Anal. Chem., 56(1984)524.
- [13] 藤平正道, 长哲郎, ぶんせき, 7(1987)495.
- [14] Royce C. Engstrom et al., Anal. Chem., 58(4)(1986)844.