

碳纤维微电极的研究**

II. 表面特性与用Nafion修饰电极

鞠焯先 陈洪渊* 吴持平

(南京大学 化学系) (南京大学 生物系)

摘 要

用电化学方法研究了碳纤维微电极的表面性质, 阐述了电化学预处理提高测定灵敏度的原因。碳纤维电极与玻碳电极表面有相似的结构。 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-/\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OH}/-\text{C}-\text{OH}$ 基团的比率决定了响应的电流密度。讨论了碳纤维电极对pH响应根源及其应用。用Nafion修饰的碳纤维电极消除了维生素C对多巴胺、去甲肾上腺素和肾上腺素测定的干扰。这三种神经递质类物质在碳纤维电极上均有吸附性。

碳纤维微电极的研究近年来有很大的进展, 它可用作生物物质微量分析的传感器以及修饰电极的基体^[1]。由于它的体积小, 可用在特别小的区域内工作, 进行活体分析时甚至不损坏被测对象, 因而在体内分析中具有特别重要的意义^[1-8]。

许多研究者都注意到通过电化学前处理可以提高电极反应速度, 但原因并不清楚^[1]。本文通过电化学预处理前后背景电流的变化, 利用对氢醌体系和对pH响应的研究, 探讨表面结构改变与响应灵敏度的关系; 并寻求延长电极使用寿命的途径。国外曾报道用Nafion修饰的碳纤维电极成功地测定了活体组织中的多巴胺^[2, 9]。本文考证了涂Nafion的修饰电极能消除抗坏血酸的干扰, 而对多巴胺, 肾上腺素和去甲肾上腺素仍有基本上不受衰减的响应, 因而在有大量抗坏血酸存在下可进行这三种物质的测定。实验证明, 这类物质在碳纤维电极上都有吸附性。

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)79-1型循环伏安仪(山东济南无线电厂)。pH计(上海第二分析仪器厂)。X-Y记录仪(重庆电表厂)。波型发生器(山东海洋学院)。

试剂: 盐酸多巴胺与L-去甲肾上腺素(GR)(Switzerland Fluka AG.)。DL-肾上腺素, AR., (Sigma Chemical Co.)。其它所有试剂均为国产AR级试剂。PBS缓冲液: 由8.0gNaCl, 2.9gNa₂HPO₄, 0.2gKCl, 0.2gKH₂PO₄和0.1gMgCl₂·6H₂O配成1000ml溶液。所有实验用水均为二次石英亚沸蒸馏水。

* 通讯联系人。

** 国家自然科学基金资助的项目。

电极本身在 +0.5V 的这个峰是由 $-C-OH$ 与 $-C=O$ 基团间转化引起的。Ishitani^[15] 指出碳化和热处理碳纤维，表面的氧化仅改变 $COOH/CO/COH$ 的比例，而且证明碳纤维在 97% H_2SO_4 中的阳极氧化而后还原可以使表面大量官能团化。XPS 也证明了在 $0.5 mol/dm^3 H_2SO_4$ 中碳纤维的阳极化过程可以增加表面氧化物的浓度^[16]。官能团化的表面有利于电活性物质更接近电极表面，而且这些氧化物官能团的高密度使电子转移更加容易^[17]。我们的实验结果，从各方面说明了这些规律。经过电化学预处理以后电极的背景电流增加到原来的 5~10 倍。不难理解，背景电流增加的原因，一是表面粗糙度的增加使充电电流增加；再则是活性官能团密度增加，因而在扫描过程中电极自身基团氧化还原所造成。

2. 电极对氢醌的响应

如前所述，在 H_2SO_4 溶液中，电极本身的峰电位与氢醌的峰电位一致。氢醌的浓度达到 $1 \times 10^{-6} mol/dm^3$ 时，即能用单扫描检出。氢醌的水溶液在各种条件下的循环伏安图如图 4 所示。在无支持电解质时的伏安图如图 4(a)，在该体系中加入 KCl ，图形没有改变。当加入 H_2SO_4 后，阳极化与阴极化的峰电流均增加，峰电位差减小。显然，这一电极过程与 H^+ 有关。

在 PBS 溶液中，HQ 的循环伏安图显示了明显的吸附性。而且，经过处理后的电极的吸附性增强。显而易见，这与电极表面活化官能团数目的增加有关。

3. 电极对 pH 的响应

实验证明，碳纤维电极对溶液的 pH 接近 Nernst 响应。文献^[18] 亦曾有报道。未经电化学预处理的碳纤维电极对碱性溶液的响应不理想。由于它与玻璃电极的响应机制不相同，故浸泡不能使性能获得改善。但经过电化学处理之后，电极对高达 pH 11 的溶液响应。因此，碳纤维微电极可直接用来测定 pH，也可作为中和滴定的指示电极。上述事实进一步证明了经过电化学预处理的碳纤维表面具有似氢醌/醌式的平衡的构想。图 5 比较了分别用玻璃电极和碳纤维电极作为指示电极的中和滴定曲线。

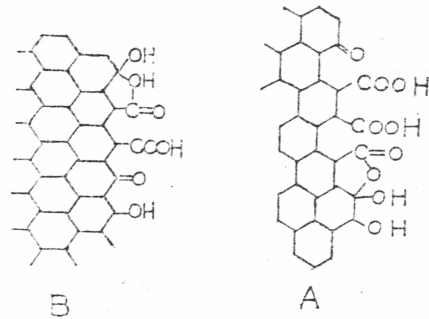


图3 玻碳电极表面的含氧基团

A. 在干燥氧气中生成

B. 在有水存在下氧化生成

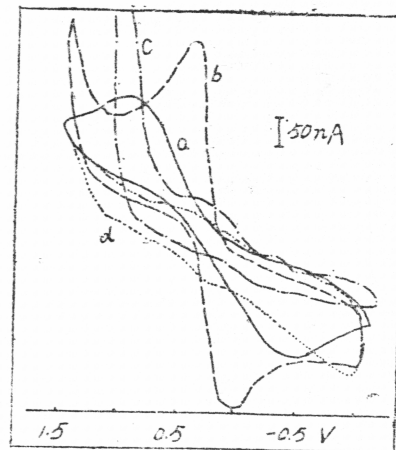


图4 氢醌的水溶液在各种条件下的循环伏安图

a) ———, $[HQ] = 2 \times 10^{-4} mol/dm^3$;

b) - - -, a) + $0.02 mol/dm^3 H_2SO_4$;

c) - · - ·, a) + $0.02 mol/dm^3 NaOH$;

d) ·····, $[H_2SO_4] = 1 mol/dm^3$, $v = 400$
mv/s.

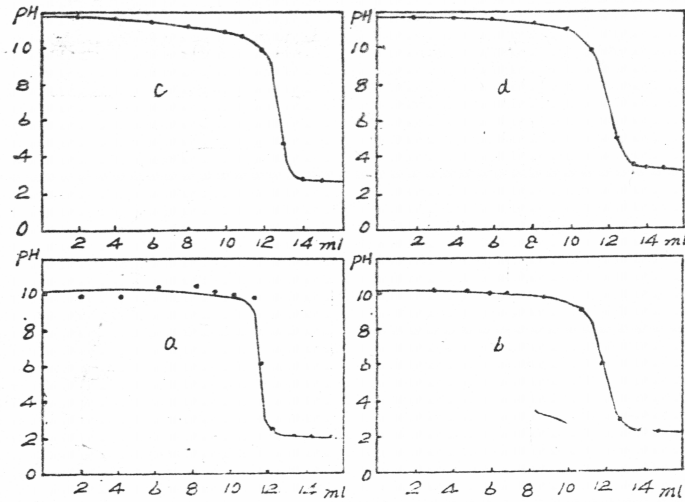


图5 以碳纤维微电极和玻璃pH电极为指示电极的中和滴定曲线(HCl溶液滴定NaOH溶液)

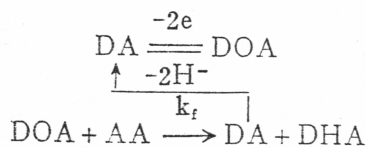
- a) 未经任何处理的碳纤维微电极 b) 浸泡二天的碳纤维微电极
c) 经电化学预处理的碳纤维微电极 d) pH玻璃电极

碳纤维电极对pH的响应迅速，范围广阔，它又具有可以做成体积特别微小电极的优点，故在特殊场合下，它将是一个理想的指示pH的工具。

4. 对维生素C、多巴胺、肾上腺素和去甲肾上腺素的响应

碳纤维微电极在生物分析中的应用已有报道^[1-8]。实验表明，这四种物质在体液中的峰电位在0.2~0.45V之间（体液可由PBS溶液模拟）。它们的峰形相仿，故互相干扰。特别是体液中大量维生素C的存在，对其余三种物质的测定有很大的干扰作用。维生素C的氧化过程为不可逆，它的半波电位（PBS中）为+0.45V（VS.SCE）。

事实上，DA的氧化（DA = 多巴胺），在AA（AA = 维生素C）存在时，是一个均相催化过程^[13]：



只是由于电极很小，传质效率很高，相当很高的搅拌效应，平行催化过程中产生的DA大部份向主体溶液中扩散，只有很少一部分回到电极表面氧化，因此催化反应增加的电流不大，但是这一点却构成了比常规玻璃碳有更好的抗AA干扰的能力。也正是出于这个原因，DA循环伏安曲线上的阴极化电流明显减少。

维C（AA）对多巴胺（DA）、肾上腺素（E）及去甲肾上腺素（NE）的干扰情况如图6所示。

5. 多巴胺、肾上腺素及去甲肾上腺素在碳纤维电极上的吸附

对上述物质的PBS溶液进行连续循环伏安扫描发现，阳极峰与阴极峰，特别是阳极峰峰高随扫描次数的增加逐步降低。这一事实说明这三种物质在碳纤维电极上均有吸附性。

第一次扫描的峰比以后扫描产生的峰高。在扫速较低时,还原峰较低而且不变,因为氧化产物有足够的时间扩散而离开电极表面,以致使还原峰始终维持在某一个水平上。

如将微电极在分别含有上述物性的PBS溶液中泡浸片刻,然后再放到纯PBS溶液中进行循环扫描,所得的伏安曲线如图6所示。三种物质的氧化还原峰再现,随着扫描时间的延续,峰高降低,直至消失。表明了吸附的存在。

6. 用Nafion修饰电极

将微电极浸入Nafion溶液(5%聚四氟全氟磺酸盐衍生物的乙醇溶液)数秒钟后取出凉干,重复数次即成。涂层的厚薄可用AA与DA溶液加以检验。如涂有Nafion的电极已基本不响应AA,而DA的峰仅降低涂前峰高的5%左右,即认为涂层厚度适宜。

修饰电极的另一种方法是,将处理干净的碳纤维电极通过电击法涂上Nafion。即:取Pt丝一段弯成圈状,挂上Nafion液滴,接通3V电源。(Pt连“负”极,碳纤维电极接“正”极)让微电极尖端插入Nafion液滴几秒钟,同时间歇性地断通电源。取出电极并在60℃下烘干即成。实验证明这二种方法都有效,而前一种方法似更简便易行。

7. Nafion修饰的碳纤维微电极对DA, NE和E的响应

经过Nafion修饰过且厚度合适的电极对AA浓度低于 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 的溶液已无响应,而对DA有基本相同的灵敏度,NE、E的峰高也未受到影响。Nafion膜只对正常生理的pH条件下带正电荷的神经递质阳离子呈现通透性^[4],而阻止AA离子通过。峰高与DA、NE和E的浓度成线性关系。结果如表1所示。

用前述的方法可以证明,DA、NE与E在修饰Nafion膜的碳纤微电极上同样具有吸附性。

以Nafion修饰过的电极具有较长的寿

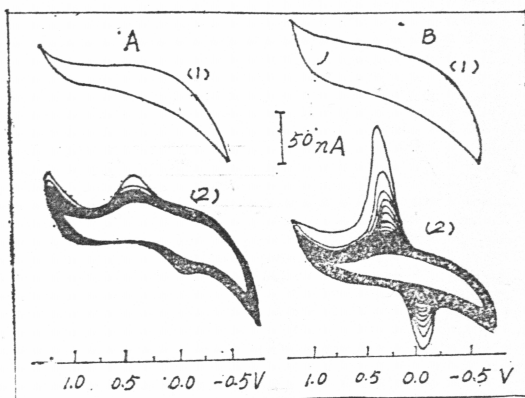


图6 吸附性的检验
A. 未经电化学预处理 B. 经过电化学预处理
(1) 未曾在DA溶液中浸泡 (2) 曾在DA溶液中浸泡, 尔后用水冲洗。v = 400mv/sec

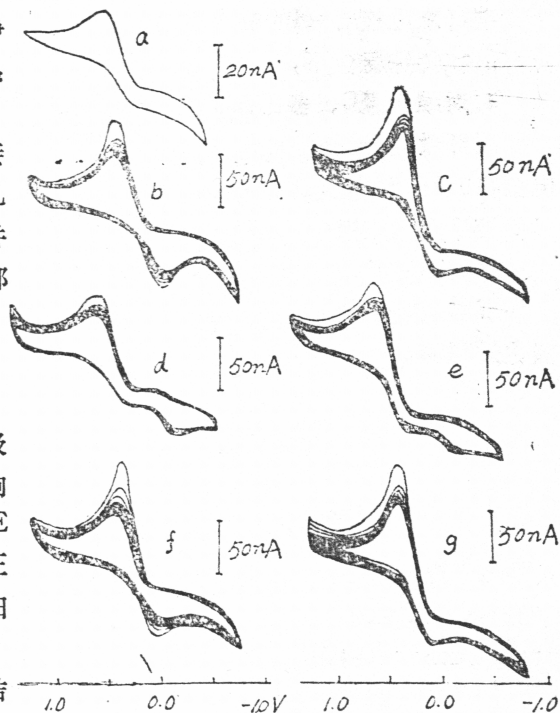


图7 DA、E、和NE溶液均含有AA时的伏安曲线
v = 400mv/sec, 支持电解质pps溶液,
浓度单位: mol/dm^3 a) $\text{AA} \times 10^{-4}$,
b) $\text{DA} \times 10^{-4}$, c) a+b, d) $\text{E} \times 10^{-4}$,
e) a+d, f) $\text{NE} \times 10^{-4}$, g) a+f.

表1 Nafion修饰电极的电流与各种神经递质浓度的关系

μA 体系	md/dm^3	2×10^{-4}	4×10^{-4}	6×10^{-4}	8×10^{-4}	10×10^{-4}	检出限 mol/dm^3
DA+PBS		0.092	0.185	0.270	0.362	0.457	1×10^{-6}
NE+PBS		0.124	0.242	0.402	0.486	0.613	1×10^{-6}
E+PBS		0.087	0.173	0.263	0.349	0.439	2×10^{-6}

命, 可以在数周之内稳定地工作。修饰后的电极的电阻有不同程度的增加。

参 考 文 献

- [1] T. E. Edmonds, Anal.Chim.Acta, 175(1985)1
- [2] C. A. Gerhart, A. Oke, et al., Brain, Research, 290(1984)390
- [3] 角谷忠昭, 宫崎亮, 池田正人, ふんせき, 139(11)(1986)778
- [4] F. G. Gonon, C. M. Fombarlet, M. J. Buda, J. F. Dujol, Anal. Chem., 53(1981)1386
- [5] J. A. Stamford, Anal. Chem., 58(1986)1033
- [6] M. Adriance, J. B. Justice, Jr., Anal. Chem., 59(1987)405
- [7] Jian-Xian Feng, M. Brazell, et al., Anal.Chem., 59(1987)1863
- [8] Jean-Lue Ponchon, Raymonel Cespuglio, et al., Anal. Chem., 51(1979)1483
- [8] 盛玲玲, 杨红英, 邓家祺, 1987年全国电分析化学学术会议论文集(上册)B.极谱法, P.73
- [9] Cheng H. Y., Analyst, 52(1980)2445
- [10] 陈洪渊, 鞠规先, 高等学校化学学报(待发表). 化学传感器, 8(1988)28
- [11] A. Proctor, P. M. A. Sherwood, Carbon, 21(1983)53
- [12] Melanie Porn, R. L. McCreery, Anal. Chem., 59(1987)1615
- [13] M. A. Dayton, A. G. Ewing, R. M. Wightman, Anal. Chem., 52(1980)2392
- [14] 藤平正道, 长哲郎, ふんせき, 7(1978)495
- [15] Ishitani, Carbon, 19(1981)269
- [16] A. Proctor, P. M. A. Sherwood, Carbon, 21(1983)53
- [17] H. Gunasing, B. Fleet, Analyst, 107(1982)896
- [18] J. E. Morgan, et al., Analyst, 110(1985)639

(上接47页) 以实现肾细胞内的电生理研究, 其结果将另文报导。

致谢: 本研究由美国国立卫生研究所提供资助, 资助号HL16152。柯尔逊小姐为订购试剂、仪器提供了竭诚的帮助。诚此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] C.P.Pui, G.A.Rechnitz and R.F.Miller, Anal.Chem., 50(2), 330-333(1978).
- [2] Josep.Joseph, Anal.Chem.Acta, 169, 249-256(1985).
- [3] Daniel Ammann, Franz Lanter, Rolf A.Steiner, Peter Schulthess, Yoshio Shigo, and Wilhelm Simon, Anal.Chem., 53, 2267-2269(1981).

* 现通信地址: 中国湖北武汉同济医科大学环境医学研究所