

# 吸附伏安法的进展

鞠滢先 陈洪渊

(南京大学化学系)

## 一 序 言

六十年代以来, 各类分析仪器都有了很大的发展, 电分析仪器也不例外。但是仪器所能达到的测试灵敏度毕竟受到噪声或方法本身的限制。因而, 许多有识之士又回过头来研究以化学手段使原来的方法和甚至使用更简单的仪器在灵敏度和选择性上有惊人的提高。正象美国著名化学家 A·莱廷纳所情辟指出的那样<sup>[1]</sup>: 当今, 化学又回到了分析化学。在电分析化学领域中, 情况正是这样。进入八十年代以来引起国内外分析化学家特别关注的课题之一, 便是配合吸附伏安法。它能奇迹般地将分析灵敏度提高1个至几个数量级之多, 达到 ppb 级或 ppt 级的水平, 并且亦有很高的选择性。今就以“吸附伏安法”为题, 对其理论和应用的进展作一综述。

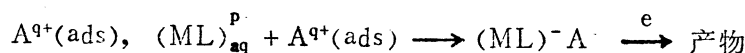
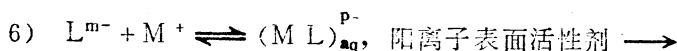
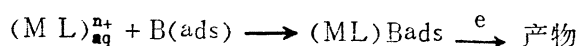
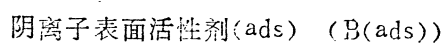
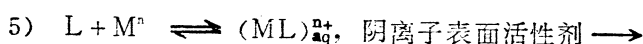
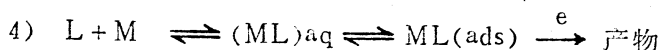
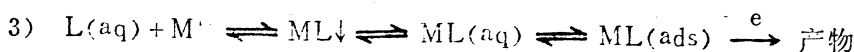
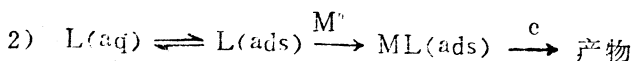
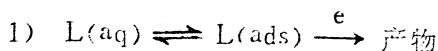
## 二 历 史

早在1942年 Brdicka<sup>[2]</sup>在研究亚甲兰时观察到物质在电极表面的吸附对电极反应有明显的影响。其后, 人们试图用有机试剂来提高无机离子的测定灵敏度<sup>[3]</sup>。Dean<sup>[4]</sup>进而提出了前波与后波的概念。1962年 Heyrovsky<sup>[5]</sup>对吸附现象进行了总结。六十年代, 进一步研究了吸附物对极谱电流的影响<sup>[6]</sup>, 其间利用吸附溶出伏安法测定有机试剂<sup>[7]</sup>和无机离子<sup>[8]</sup>有了发展。近十余年来, 吸附伏安法则迅速发展。从理论上对伏安法吸附行为的探讨<sup>[9-17]</sup>, 到近几年来有机试剂在无机分析中应用的突破<sup>[18, 19]</sup>, 提出了许多高灵敏度和高选择性的实用分析例证, 大大扩展了伏安分析法的应用范围。吸附伏安法就越来越引起人们的重视和兴趣。

## 三 类 型

吸附伏安法能提高灵敏度的主要原因是吸附导致的富集作用, 以及配合吸附后对电极反应的催化作用。其电极过程一般分三步: 1) 电活性物质在电极上的吸附平衡; 2) 电极界面上的电子交换; 3) 产物的吸附和解吸平衡。第一步往往是灵敏度的关键。去极剂本身(如大多数有机分子)能在电极上吸附的, 就有较高的灵敏度。凡不能在电极上吸附的去极剂, 则需要选择合适的螯合剂或沉淀剂或表面活性剂, 在一定的 pH 下, 使产生配合吸附, 或沉淀

吸附，或诱导吸附<sup>[22]</sup>，从而达到富集的目的，构成所谓吸附伏安法。它可以表达为下列几种类型：



(为简化起见，上述各式不考虑严格的电荷平衡)。

从吸附的对象看，可分为：1) 去极剂吸附；2) 配合物吸附；3) 沉淀物吸附；4) 诱导吸附。

这些吸附通常形成单分子层，它们受到化学力或物理力或电场力的作用而吸附于电极表面。

#### 四 有机试剂的应用

吸附伏安法所需要的配体是那些在电极上有吸附或生成化合物后在电极上有吸附的无机阴离子(如  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $S^{2-}$  等)，更常用的是有机试剂及一些表面活性剂。有机试剂可分为：有机沉淀剂、有机螯合剂及化学修饰电极用的特定有机试剂等几种类别<sup>[20]</sup>。

近年来发表的一些吸附伏安法的论文<sup>[23-24]</sup>绝大部分是利用有机化合物与金属离子生成有吸附性能的配合物，产生所谓“配合吸附波”<sup>[25]</sup>以及有电活性的有机物的分析<sup>[26,27]</sup>。

配合吸附波的形成有两种情况：1) 配位基(配体)在电极上吸附，形成的配合物在电极上吸附，中心离子放电；2) 配位基(配体)在电极上吸附，金属离子不在电极上吸附，但可形成配合物。在电极上配体放电形成配合吸附波。这两者配体必须在电极上吸附，形成的配合物必定要在电极上吸附。当然，也允许原先配体不吸附，形成配合物后才在电极上吸附。

一般来说，含不饱和键，尤其是分子含有苯环等共轭双键结构的有机试剂，其  $\pi$  电子可以和电极表面交叠、共享，因而较强烈地吸附在电极表面<sup>[28]</sup>。许多有机配体如 DMG<sup>[29]</sup>、邻菲罗啉<sup>[30]</sup>、铜试剂<sup>[31]</sup>、硝酸灵<sup>[32]</sup>、邻苯二酚<sup>[33]</sup>、茜素红<sup>[34]</sup>、BPR<sup>[35]</sup>、PAR<sup>[36]</sup>、FU<sup>[37]</sup> 及紫尿酸<sup>[38]</sup> 等都可担任这一角色。选用的有机试剂应遵循广义酸碱理论，并要有两

个或两个以上的给电子原子。最好间隔两个或三个原子以便形成五员或六员环。

从发展情况看,三元配合物在极谱分析中亦有特色<sup>[39]</sup>。许多混配配合物的形成,改变了二元配合体系的氧化还原特性和电活性<sup>[29]</sup>。有的中心离子往往是两个配体之间电子转移的媒介。这是具有催化性质的重要原因。三元配合体系有下列五类:1)金属离子—螯合剂—无机阴离子<sup>[40]</sup>;2)金属离子—螯合剂—小分子有机阴离子<sup>[41]</sup>;3)金属离子—螯合剂—金属离子<sup>[42]</sup>;4)金属离子—螯合剂—无机分子<sup>[43]</sup>;5)金属离子—螯合剂<sub>1</sub>—螯合剂<sub>2</sub><sup>[44]</sup>。可以期望这类配合物将是发展高灵敏度的吸附伏安法的重要途径之一。

有机沉淀剂的应用也有发展。它可以是碱性染料和有机酸或螯合剂<sup>[45]</sup>。当去极剂为络阴离子,可以用三苯甲烷、罗丹明类为沉淀剂。若去极剂为金属离子,则用二乙基二硫代磷酸盐或用DMG、HCP等试剂。通过其中的O、N、S等原子的孤对电子和该金属离子形成离子配位键,生成溶解度很小的内络盐。为了达到较高的灵敏度和选择性,要求沉淀剂具备下列性质:1)生成沉淀的 $K_{sp}$ 小;2)吸附能力强;3)有一定的选择性;4)空间障碍基团小;5)与pH关系不大,不受其他辅助试剂的影响;6)形成的沉淀稳定性好并有足够的电活性。

表面活性剂亦已用于伏安分析<sup>[46-47]</sup>,其中以阳离子型溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)<sup>[46]</sup>和非离子型聚乙烯醇(PVA)<sup>[47]</sup>的效果最为显著。有些表面活性剂还可以改善极谱波和电极的稳定性。如0.001% PVA可明显改善 $Co^{2+}$ —DMG— $NO_2^-$ 体系的催化波<sup>[48]</sup>。

## 五 理论研究的概况

吸附由扩散控制的解释首先由Brdicka<sup>[2]</sup>提出,1953年Koryta<sup>[49]</sup>导出了由极谱波方程求饱和吸附量的关系式。1960年Uolkova<sup>[6]</sup>对电活性物质吸附形成膜的影响作了研究。其后,Anson<sup>[9]</sup>提出了用计时电量法测吸附量,Srinivanssan<sup>[50]</sup>研究了吸附物的电活性情况。同时,常规脉冲的吸附特征<sup>[51]</sup>,计时电量法测电极上的吸附量<sup>[9]</sup>、以及电活性物质的吸附引起交流极谱的变化都有了深入的研究<sup>[10]</sup>。

1972年,Feldberg<sup>[11]</sup>提出电极表面吸附过程的模型,其后SLuytens<sup>[12]</sup>提出了产生前波和后波的原因。Laviron<sup>[62]</sup>用线性变位和交流极谱法对吸附极化剂产生的随后化学反应、以及吸附分子间有相互作用进行了研究。Denev<sup>[62]</sup>研究了Langmuir等温吸附逆向极谱,Karbainov<sup>[63]</sup>提出铍、汞齐吸附的溶出电化学理论。Laviron<sup>[65]</sup>推导了Frumkin等温吸附准可逆反应交流极谱的理论方程。Send<sup>[13]</sup>推导吸附过程的交流极谱、经典极谱的理论方程。Geana<sup>[66]</sup>研究了中间吸附耦联电荷转移的动力学方程。

八十年代初,Agladze<sup>[67]</sup>研究了中间产物电吸附引起的弛豫效应。Schimickier<sup>[68]</sup>提出了强吸附体系的电子转移模型。Laviron和Roullier<sup>[14]</sup>讨论了循环伏安电流方程对于亚单层吸附及表面修饰电极的适用性,以及在旋转圆盘电极上的理论<sup>[59]</sup>。Wang<sup>[60]</sup>分析强吸附物的溶剂交换。HepeI<sup>[61]</sup>研究了不可逆吸附的线性变位理论,Sangcoranayanan<sup>[16]</sup>报导了有机物的吸附理论模型。吸附对脉冲极谱的影响亦引起了人们极大的兴趣<sup>[62]</sup>。陈洪渊等<sup>[21]</sup>提出了各种极谱电流—温度关系的一般公式,研究了强弱吸附对直流、交流和脉冲极谱等产生不同的温度效应,以及它们的电流—温度曲线。张祖训推导了线性变位极谱吸附催化<sup>[63]</sup>、CAEL<sup>[64]</sup>和CAEM<sup>[64]</sup>过程吸附电流方程以及不可逆过程的络合吸附理论<sup>[65]</sup>,

还推导了有机物吸附的脉冲电流公式<sup>[66]</sup>和循环伏安吸附电流方程式<sup>[67]</sup>。

对于定性和定量解释固体电极表面效应的最杰出的贡献应归功于光谱表面分析<sup>[68]</sup>。光谱电化学的兴起和发展也为吸附伏安法的研究提供了强有力的工具<sup>[69]</sup>。

## 六 吸附波机理研究的方法

随着吸附伏安法应用的不断扩大,对电极过程机理的研究也日显重要,下述方法为此提供了重要信息。

1. **波高与汞柱高度的关系**<sup>[49]</sup>:由公式  $\bar{i}_a = K'm^{2/3}t_1^{-1/3}$  可知,吸附平均电流与汞柱高度  $h$  成正比。但这并没有包括所有吸附的情况。

2. **瞬时电流—时间关系曲线**<sup>[70]</sup>:吸附由各种不同的原因造成。若表面活性物质本身吸附,从吸附电流公式  $\bar{i}_a = Kt^{-1/2}$ ,可知吸附电流随时间的增长而降低。延长  $\bar{i}_a \sim t$  曲线下降部分至  $\bar{i}_a = 0$  时的  $t$  值,即为完全被覆盖时所需的时间。另一种情况是表面活性物质的吸附加速了电极反应,按吸附电流公式:  $\bar{i}_a = Km^{2/3}t^{2/3}$ ,电流随时间的增长而增加。

3. **交流极谱研究法**:在电活性物质吸附或解吸电位附近,微分电容有很大的变化,因而产生很大的非法拉第电流峰<sup>[71]</sup>。在吸附达到最大时,电流降低最大,从而可测得吸附量。

4. **电流与浓度的关系**:在吸附物浓度较低时,电流—浓度有线性关系;随着浓度增加,电流逐渐达到一极限值而与浓度无关,显示出 Langmuir 吸附等温线的形成。

5. **悬汞电极上富集时间  $t$  与  $i$  的关系**<sup>[72]</sup>:由此可以判定是否有吸附以及达到最大吸附量所需要的时间。

6. **电毛细管曲线**:如果物质在电极表面吸附,  $\tau(\sigma) \sim E$  (vs, SCE) 曲线较没有吸附的曲线低。可以认定是负离子或富电子中性分子吸附;反之,则是正离子吸附。如在汞的零电荷点附近降低,则可能是中性分子或带电荷量不大的离子吸附。

7. **温度系数**:吸附过程是放热反应,吸附平衡随温度改变而变更。对于强吸附体系,在温度范围内温度系数已成为零或出现负的温度系数。但是对弱吸附体系,DC 极谱电流仍有正的温度系数。交变信号极谱电流对吸附较 DC 敏感。吸附体系的峰电位也随温度的升高而正移<sup>[17]</sup>。

8. **脉冲极谱**:在 DPP 中,  $i_p \propto (\Delta E)^\alpha$ 。受扩散控制时,  $\alpha = 1$ ;受吸附控制时,  $\alpha = 2$ ;过程受两者同时控制时,  $1 < \alpha < 2$ <sup>[66]</sup>。同时,对 DPP 而言,有吸附时,  $i_p \propto ch^{2/3}$ 。对于 NPP (常规脉冲极谱),单滴快扫时出现峰状波形,说明存在吸附,而且峰的高度随取样时间的减小而增加<sup>[28]</sup>。

9. **示波极谱**:如果吸附速度很快,吸附完全受扩散控制,  $i_p \propto A, \tau_p^{0.5}$ 。若  $i_p \propto \tau_p^\alpha, \alpha < 0.5$ ,则说明吸附不能瞬间平衡,吸附过程的阴极和阳极波皆呈峰状,且阳极峰比阴极峰高得多<sup>[73]</sup>。

10. **交流换向器**:由于电还原产物随电解时间的延长而愈多地富集于电极表面<sup>[73]</sup>,使吸附波的阳极峰比阴极峰高得多。

11. **表面活性剂检验法**:表面活性剂的加入将对吸附波产生影响。如果电活性物质的吸附比表面活性剂强得多,那末峰高改变不明显,否则峰高下降。对于负离子吸附,阳离子表

面活性剂的加入不影响峰高，中性或阴离子表面活性剂就要使峰高降低，反之亦然。

12. **线性扫描和循环伏安法的比较**<sup>[69]</sup>：反应物 O 的强吸附出现后峰，弱吸附时观察不到分离的两峰。在高扫速时， $i_p \propto v$ ；在低扫速时， $i_p \propto v^{1/2}$ 。 $(i_p)_a/(i_p)_c < 1$ ，且随  $v$  的增大而降低。产物 R 强吸附时，出现前峰，前峰峰电流随  $v$  增长。 $(i_p)_a/(i_p)_d$  随  $v$  增长，但随  $C^*$  增长而衰减。产物 R 弱吸附时， $(i_p)_d$  增加， $(i_p)_c$  不变。 $(E_p)_c$  随  $v$  增加而增高。 $(i_p)_a/(i_p)_c > 1$ ，且随  $v$  增加而增加。

13. **循环伏安法**：强吸附时可逆体系的循环伏安曲线完全对称， $E_{pa} = E_{pc}$ ， $i_p \propto v$ 。对于不可逆过程的吸附波， $i_p \propto v$ ，但峰形不对称， $E_{pa} \neq E_{pc}$ 。不对称程度随不可逆程度增加而增加。从理论上讲可由此测定电极反应速率常数。

14. **测量电极上吸附量的方法**：常用的方法有：(a) 界面张力法<sup>[74]</sup>，(b) 交流电桥法<sup>[75]</sup>，(c) 循环伏安法<sup>[51]</sup>，(d) 计时电量法<sup>[76]</sup>，(e) 计时电势法<sup>[77]</sup>，(f) 其他方法，如由波高与汞柱关系，交流极谱也可测定吸附量<sup>[78]</sup>。对于悬汞电极的线性扫描而言，利用公式  $\Gamma_m = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot D_0^{1/2} C_0^* t_m^{1/2}$  ( $t_m$  = 吸附量达到最大值的时间)，即可求得  $\Gamma_m$ 。

15. **稳定常数的测定**：研究配合物吸附波时，其配合物或缔合物的稳定常数（或形成常数，或条件形成常数）可用下列二种方法求得：(a) ЯЧИМИРСКИЙ 方法<sup>[79]</sup> 以及 (b) 李南强和高小霞法<sup>[70]</sup>。

16. **固体电极上判断是否吸附的方法**<sup>[80,81]</sup>：方法(1)：将电极置于电解质中进行循环伏安扫描，对于有吸附的体系，电流将随扫描的周数增加而降低并趋于稳定值。方法(2)是将电极先置于含电活性物的溶液中一段时间，取出用水冲洗后，再放入空白溶液中进行循环伏安扫描，若有电流峰产生并且电流随时间增加而下降，那么电活性物质有强吸附。

## 七 吸附伏安法的应用概貌

吸附伏安法在分析化学中已经获得了极其广泛的应用，提出了许多高灵敏度、高选择性的分析方法。关于有机试剂在无机吸附波及络合吸附波中的应用文<sup>[82,83]</sup>已有较全面的总结。有机化合物的吸附分析亦有详述<sup>[84]</sup>，吕荣山<sup>[85]</sup>、彭图治<sup>[86]</sup>曾对吸附溶出分析作过评述，下面仅就近年来吸附伏安法的应用作一列表小结。

**其它方面**：吸附伏安法在修饰电极和流动分析中也具有重要意义。1981年 Ivaska<sup>[161]</sup>总结了伏安流通池在流动分析中的应用。Janata<sup>[162]</sup>又报导了流动注射分析与伏安检测，内容涉及吸附伏安的应用。Forsman<sup>[163]</sup>利用它测定了青霉酮酸。后来，Fogg<sup>[164]</sup>又测定了苯酚、苯胺、阿斯匹林及异烟肼。Wang<sup>[165]</sup>总结了流动注射分析中电位扫描伏安检测也同样可利用吸附方法。Tougas<sup>[166]</sup>用带有网状玻璃电极的流动注射伏安分析系统的停留线性扫描（在抗坏血酸存在下）测定多巴胺。Polta 等<sup>[167]</sup>报道了基于铂电极检测电活性吸附物质的流动注射脉冲安培法。韩吉林<sup>[168]</sup>等用吸附交流伏安流动分析测出  $10^{-12} \text{ mol/L}$  的叶酸。目前流动注射分析已普遍应用，可以预期，将引入更多的吸附伏安检测方法。

利用不可逆吸附也可以制成化学修饰电极<sup>[169-170]</sup>。Laviron<sup>[171]</sup>首先报导了氧化还原体系强吸附的线性伏安、交流极谱理论，并将这一结论用于修饰电极的研究上。董绍俊等<sup>[172]</sup>发展了薄层电化学法研究吸附分子的方法，对汞膜电极表面上电活性分子的吸附行为进行了

### 1. 无机物的吸附伏安法测定

测定物	方 法	灵 敏 度	文 献
Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> —铍试剂	2 ppb	87
As(IV)	阴极溶出法	痕 量	88
B(Ⅲ)	B(Ⅲ)—铍试剂	2 ppb	89
Cd <sup>2+</sup>	吸附溶出法	0.02~10 ppb	90
Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> —络黑 T	0.15 ppm	91
Co <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup> —3,5-Cl <sub>2</sub> -DMPAP	0.80 ppb	93
	Co <sup>2+</sup> —DMG—柠檬酸盐(大量 Ni <sup>2+</sup> 中)		92a
	Co <sup>2+</sup> —DMG—三乙醇胺	0.05 ppb	92b
Cr(VI)	Cr(VI)—氨基安替吡啉	6 × 10 <sup>-9</sup> mol/L	94
Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> —邻苯二酚	2.5 × 10 <sup>-11</sup> mol/L	33
	α—安息香脒—Cu <sup>2+</sup>	0.5 ppb	95
	Cu <sup>2+</sup> —咪唑	3.1 × 10 <sup>-8</sup> mol/L	96
Fe <sup>2+</sup>	阴极溶出吸附伏安法	5 × 10 <sup>-8</sup> mol/L	97
Ga <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup> —苯芴酮	0.2 ppb	98
Ge(IV)	茜素红—VOSO <sub>4</sub> -EDTA	1 × 10 <sup>-10</sup> mol/L	99
In <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup> —二甲酚橙	9.7 × 10 <sup>-7</sup> mol/L	100
Nb(V)	酒石酸-5-Br-PADAP	5 × 10 <sup>-11</sup> mol/L	101
Ni <sup>2+</sup>	Ni—DMG	10 <sup>-9</sup> ~10 <sup>-10</sup> mol/L	102
Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> —乳酸	0.24 ppb	103
	Pb <sup>2+</sup> —邻苯三酚红	5 × 10 <sup>-8</sup> mol/L	104
Pd <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup> —α-吡喃甲酰二脒	10 ppb	105
Sb(V)	Sb(V)—三苯甲烷类染料	10 <sup>-8</sup> mol/L	106
Se(IV)	吸附溶出伏安法	0.4 ppb	107
Si	Si(VI)-Sb(Ⅲ)-Mo(VI)杂多酸	8 × 10 <sup>-8</sup> mol/L	108
Ti(IV)	Cup—Ti(IV)	0.05 ppb	109
Ti <sup>4+</sup>	吸附溶出伏安法	5 × 10 <sup>-10</sup> mol/L	110
V(V)	V-5-Br-PAPA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3 × 10 <sup>-8</sup> mol/L	111
Zr(IV)	Zr—SAF—CTMAB	8.3 × 10 <sup>-9</sup> mol/L	112
Zn <sup>2+</sup>	阴极溶出伏安法	3 × 10 <sup>-10</sup> mol/L	113a
轻稀土	邻甲酚酞形成络合吸附波		113b

## 2. 有机物质的吸附伏安法测定

物 质	方 法	灵 敏 度	文 献
丁硫醇、环己硫醇	吸 附 溶 出 法	90 $\mu$ g/ml	114
DNA 碱基腺嘌呤	吸 附 脉 冲 伏 安 法	1.5 $\times 10^{-9}$ ~4.5 $\times 10^{-9}$ mol/L	116
痕量螯合剂	单 滴 方 波 极 谱	痕 量 级	115
氯 丙 嗪	吸 附 溶 出 伏 安 法	9.6 $\times 10^{-9}$ mol/L	117
核 黄 素	吸 附 溶 出 伏 安 法	8 $\times 10^{-11}$ mol/L	118
食品中的色素	吸 附 溶 出 伏 安 法	1 $\times 10^{-8}$ mol/L	119
维生素和辅酶	吸 附 溶 出 伏 安 法	10 $^{-10}$ mol/L	120
鞣 栗 碱	吸 附 溶 出 伏 安 法	1 $\times 10^{-9}$ ~1 $\times 10^{-6}$ mol/L	121
芳香硝基化合物	吸 附 溶 出 伏 安 法	1 $\times 10^{-9}$ ~1 $\times 10^{-6}$ mol/L	121
生物碱	吸 附 溶 出 伏 安 法	1 $\times 10^{-9}$ ~1 $\times 10^{-9}$ mol/L	122
有机药物	吸 附 溶 出 伏 安 法	2 $\times 10^{-10}$ mol/L	123
鼻 (笛) 酮	吸 附 溶 出 伏 安 法	1.6 $\times 10^{-10}$ mol/L	124
甲基鼻 (笛) 酮	吸 附 溶 出 伏 安 法	2 $\times 10^{-10}$ mol/L	124
孕 甾 甾 甾	吸 附 溶 出 伏 安 法	3.3 $\times 10^{-10}$ mol/L	124
三氯联苯	吸 附 溶 出 伏 安 法	1 $\times 10^{-6}$ mol/L	125
硫脲及其衍生物	吸 附 溶 出 伏 安 法	4 $\times 10^{-9}$ mol/L	126
维生素 B <sub>12</sub>	吸 附 溶 出 伏 安 法	2 $\times 10^{-9}$ mol/L	127
硫 羊 酸	吸 附 溶 出 伏 安 法	1 $\times 10^{-7}$ mol/L	128
道诺红菌素	吸 附 溶 出 伏 安 法	1 $\times 10^{-9}$ mol/L	129
细胞色素	吸 附 溶 出 伏 安 法	5 $\times 10^{-7}$ mol/L	130
5' 磷酸腺苷	吸 附 溶 出 伏 安 法	1 $\times 10^{-8}$ mol/L	131
青 霉 素	示 差 脉 冲 法	2 $\times 10^{-10}$ mol/L	132
氨基甲酸酯杀虫剂	阴 极 溶 出 伏 安 法	10~120ng	133
毛果芸香碱	阴 极 溶 出 伏 安 法		134
半胱氨酸	利 用 Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> 配合物		135
RNASE A, BSA	Cu <sup>2+</sup> 存在下吸附溶出		136
聚乙烯醇	线 性 扫 描, 吸 附 波		26
	吸 附 溶 出 伏 安 法		

物 质	方 法	灵 敏 度	文 献
多氯联苯	吸附溶出伏安法		27
盐酸氯丙嗪	吸附溶出伏安法		137
神经卵磷脂	吸附溶出伏安法		138
头孢菌素	吸附溶出伏安法		139
三硝基甲苯	在 Ag 电极吸附		140
硫脲嘧啶	阴极溶出伏安法		141
蛋白酶	快速可逆吸附波		142
呼吸色素过氧化酶	吸附修饰金电极		143
10 (3 二甲氧基-丙基)吩噻	碳盘电极上吸附		144
2-快雌(甾)二醇	DPP 吸附波		146
胆红素	静汞电极上吸附		90, 145
含三嗪、硝基的农药	吸附溶出伏安法		147
核黄素	吸附溶出伏安法		148
核苷酸	吸附溶出伏安法		149
NTA	吸附溶出伏安法		150
多巴胺	有过量1000倍的 $V_0$ 存在		151, 152
维生素 C	双扫高速伏安法		153
儿茶酚, 5-羟基吲哚	DPP 同时监测		154
抗坏血酸	在鼠体内		155
抗坏血酸	吸附溶出伏安法		156
维生素 E	示差脉冲 (5ppb)		157
氨基青霉素的降解产物	吸附波 ( $2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ )		158
$V_{B13}$	阴极溶出 ( $2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ )		159
卡那霉素	吸附波 ( $2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ )		160

研究。Price<sup>[173]</sup>成功地用 CME 测定有机物。他用的方法修饰电极表面手续简单，而且表面易于更新。只要把电极浸入该电活性溶液达到平衡即可。因而它得到广泛的应用。

## 八 结 束 语

综上所述，吸附伏安法无论在理论和应用方面都已取得了很大成果。它具有方法简单，仪器低廉、灵敏度高，选择性和重复性好等优点。不但可以用于常见金属元素的痕量测定，而且可以用于稀土、非金属元素、有机物、农药、药物、生物体液及其他生化物质的测定。这些物质可以是电活性物质，也可以是非电活性物质。灵敏度都很高。它已在冶金、地质、生物、医药、临床、环境科学和海洋科学等部门得到了广泛的应用，具有广阔的发展前景。

## 参 考 文 献

- [1] A. 莱廷纳，在南京大学的报告，1982.
- [2] R. Brdicka, Z. Elektrochem., 48, 278(1942),
- [3] Willward, et al., Anal. Chem., 22, 1264(1950).
- [4] J. A. Bean, H. A. Bryan, Anal. Chim. Acta, 16, 94(1957).
- [5] J. Heyrovsky, et al. 汪尔康译，《极谱学基础》，科学出版社，(1966).
- [6] V. Volkova, Nature, 185, 743(1960).
- [7] S. P. Perrone, T. J. Osteryoung, Anal. Chem., 36, 235(1964).
- [8] Ф.З. Вraithина, Ж. А. Ф., 21(11), 1842(1966).
- [9] F. C. Anson, Anal. Chem., 38, 54(1966).
- [10] B. Breyer, et al., Current Polarog. and Tensammetry, (N. Y.) 268(1963).
- [11] S. W. Feldberg, Electrochem. Calculations Stimu. and Instru. (N. Y.), 185(1972).
- [12] N. Siuyters-rehback, J. Electroanal. Chem., 65, 831(1975).
- [13] Sendamistagi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 3236(1979).
- [14] E. Laviron, L. Roullirr, J. Electroanal. Chem., 115, 65(1980).
- [15] E. Laviron, J. Electroanal. Chem., 124, 19(1981).
- [16] M. V. Sangcoranarayanan, S. K. Rangaralan, J. Electroanal. Chem., 176, 29, 45, 65, 99, 119(1984).
- [17] Chen Hong-yuan, Rolf Neeb, Fresenius Z. Anal. Chem., 318, 240(1984).
- [18] J. Wang, The Analyst, 110, 855(1985).
- [19] 金文睿，化学学报，43, 923(1985).
- [20] 张月霞，分析化学，11, 69(1983).
- [21] 刘瀚成，上海有色金属，11(1985).
- [22] K. Keim, H. D. Sopmmer, Fresenius Z. Anal. Chem., 301(3), 203(1980).
- [23] Ye Hua-Li, He Yon-Hon, Talanta, 31(8), 638(1984).
- [24] 黎拒难、赵藻藩，分析化学，12, 347(1984).
- [25] 高小霞，分析化学，11(1), 69(1983).
- [26] D. R. Ganterford, J. Electroanal. Chem., 98, 25(1979).
- [27] N. K. Lain, M. Kopania, Anal. Chim. Acta, 161, 315(1984).

- [28] 安森·F., 黄慰曾译, 《电化学与电分析化学》, 北京大学出版社, (1985);
- [29] 倪亚明、高小霞, 化学学报, 46, 651(1988).
- [30] 鞠煌先、陈洪渊, 1987年全国电分析化学会议论文集, (广州).
- [31] 姚修仁, 同(25), 10(10), 581(1982).
- [32] Chen Hong-yuan, Fang Hui-qun, Ju Huang-xian, Li Hui-bin, Rolf Neeb, *Acta Chimica Sinica English Edition*, No. 5, 413(1989).
- [33] C. M. G. Van den Berg, *Anal. Lett.*, 17(A19), 2141(1984).
- [34] 李南强、高小霞, 同(29), 41, 351(1983).
- [35] 谭政之, 同(25), 10, 525(1982).
- [36] 高小霞, 同(25), 12(1), 25(1984).
- [37] 汪尔康, 中科院应化所所刊, 13集, p18, 北京.
- [38] 董绍俊, 同(25), 9, 405(1981).
- [39] 徐其亨, 分析试验室, 5(3), 42(1986).
- [40] 舒柏崇, 冶金分析, 1, 4(1983).
- [41] 舒柏崇、谭政之, 分析化学, 8, 33(1980).
- [42] 黎拒难, 同(41), 12, 347(1984).
- [43] 张长康, 同(41), 8, 33(1980).
- [44] 杜祥云, 同(41), 12, 606(1984).
- [45] 慈云祥、周天泽, 《分析化学中的配位化合物》, 北京大学出版社, 1986.
- [46] 周如娥, 同(40), 1, 19(1984).
- [47] 王曙, 同(41), 4, 343(1976).
- [48] 王博英, 同(41), 8, 249(1980).
- [49] J. Koryta, *Collect. Czech. Chem. Commu.*, 18, 206(1953).
- [50] S. Srinivasan, E. Gleadi, *Electrochim. Acta*, 11, 321(1966).
- [51] G. C. Barker, *Z. Anal. Chem. Fr.*, 216, 215(1966).
- [52] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 100, 263(1979).
- [53] V. V. Denev, *Tr. Jyumen. Industr. In. T.* 22, 26(1974).
- [54] Karbainov, *Izv. Tom. Politekh. Inst.*, 258, 13(1976).
- [55] D. Geana, *Rev. Roum. Chim.*, 24, 543(1979).
- [56] O. V. Sushkova, T. R. Agládze, *Elektrokhimi.* 16, 1382(1980).
- [57] W. Schimickier, *J. Electroanal. Chem.*, 113, 159(1980).
- [58] E. Laviron, *Electroanal. Chem.*, 140, 247(1982).
- [59] J. Wang, *Anal. Chim. Acta*, 148, 79(1983).
- [60] Tadeusz Hepel, *J. Electroanal. Chem.*, 194, 89(1985).
- [61] F. Mas, *J. Electroanal. Chem.*, 158, 217(1983).
- [62] 张祖训等, 高等学校化学学报, 3, 466(1982); 6, 403(1985).
- [63] 张祖训等, 1981年电分析会议文集, 248.
- [64] 张祖训等, 化学学报, 41, 1021(1983).
- [65] 同上, 43, 346(1985).
- [66] 张祖训, 南京大学学报(化学专刊), 72(1984).
- [67] M. P. Soriaga, *J. Electroanal. Chem.*, 159, 101(1983).

- [69] M. C. Michael, R. B. Edmonds, *Anal. Chem.*, **59**, 2559(1987).
- [70] 高小霞, 《铂族元素极谱催化波》, 科学出版社, 1977.
- [71] B. Breyer, S. Hacopian, *Australian, J. Sci. Res., A*, 5500(1952).
- [72] 高小霞、焦奎, *化学学报*, **40**, 611(1982).
- [73] 董绍俊、汪尔康, *化学通报*, (2), 49(1965).
- [74] D. C. Grahame, *Chem. Comm.*, **18**, 206(1953).
- [75] J. Lawrence, D. M. Mohilner, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1596(1971).
- [76] M. T. Stankovich, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **88**, 189(1978).
- [77] S. V. Talwawadi, A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **36**, 2(1964).
- [78] 高鸿、张祖训, 《极谱电流理论》, 科学出版社, 1986.
- [79] Б.К.Б.Яцимирский, Н.Бупарин, *Ж. А. Ф.*, **7**, 1092(1962).
- [80] 陈洪渊、鞠煌先、吴持平, *化学传感器*, **8**(4), 28(1988).
- [81] 鞠煌先、陈洪渊、吴持平, *化学传感器*, **8**(4), 34(1988).
- [82] 陈水金, *岩石矿物及测试*, **5**, 77(1986).
- [83] 姚修仁、张立群, 《极谱催化波图谱》, 地质出版社, 1988.6.
- [84] 袁俾斌、王和, 1984年电分析会议文集, 37.
- [85] 吕荣山、张洲波, *分析化学*, **16**, 179(1988).
- [86] 彭图治, *电分析化学*, **2**(1), 10(1988).
- [87] 郑克勤, *分析化学*, **16**, 902(1988).
- [88] M. R. D. Othman, *J. Electroanal. Chem.*, **168**, 219(1984).
- [89] 莫茂生, *分析化学*, **15**, 414(1987).
- [90] Yan Weikung, et al., *Anal. Chem.*, **53**, 84(1981).
- [91] 央珍、孟凡昌、赵藻藩, *分析化学*, **16**, 812(1988).
- [92a] Chen Hongyuan, R. Neeb, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **314**, 657(1983).
- [92b] R. Neeb, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **315**, 118(1983).
- [93] 高鹏、张成寿, *分析化学*, **16**, 441(1988).
- [94] 施清照、吕荣山, 同(84), 419.
- [95] 孟凡昌、徐三伦, *分析化学*, **17**, 838(1989).
- [96] 林树冒、胡乃非, *高等学校化学学报*, **9**, 2(1988).
- [97] Van den Berg, *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 269(1984).
- [98] Van den Berg, *Talanta*, **31**, 1069(1984).
- [99] 李南强、李风梅, 同(39), 71, 10(1988)
- [100] 李启隆、李松梅, *分析测试通报*, **8**(3), 45(1989).
- [101] 金文睿, *分析化学*, **17**, 294(1989).
- [102] 金文睿, *应用化学*, **2**(2), 1(1985).
- [103] 姚慰宽、唐祠霖, *分析化学*, **17**, 68(1989).
- [104] 雷淑英, 同(100), **8**(4), 69(1989).
- [105] 徐泽明、曾宗英, *分析化学*, **15**, 501(1987).
- [106] 万楨、陈素检, *理化检验*, **23**, 354(1987).
- [107] 蔡乾涛, *高等学校化学学报*, **9**, 2(1988).
- [108] 陈立义、黄诚, *分析化学*, **17**, 931(1989).

- [109] Gemmer-colosv, R. Neeb, *Naturwissen-Schaften*, 73, 489(1986).
- [110] 金利通、李元生、方禹之, *分析化学*, 16(2), 97(1988).
- [111] 李益恒、徐金鹏、姚慰宽, *分析化学*, 17, 829(1989).
- [112] 王秀洁、陆淑引、隋凯, *分析化学*, 16, 1037(1988).
- [113a] Van den Berg, *Talanta*, 31, 1069(1984).
- [113b] 张曼平、高小霞, 同(84), 312.
- [114] V. Etara, M. Kopanica, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 50, 42(1985).
- [115] Zbigniew Stojek, et al., *Anal. Chem.*, 53, 847(1981).
- [116] 胡胜水, *分析化学*, 13, 578(1985).
- [117] 汪乃兴、宋鸿兹, *分析化学*, 14, 558(1986).
- [118] J. Wang, *Anal. Chem.*, 57, 158(1985).
- [119] A. G. Fogg, *The Analyst*, 111, 831(1986).
- [120] J. P. Hart, D. K. London, *Trends in Anal. Chem.*, 5, 20(1986).
- [121] R. Kalvoda, *Anal. Chim. Acta*, 162, 197(1984).
- [122] R. Kalvoda, *Anal. Chim. Acta*, 138, 11(1982).
- [123] V. Forsman, *Anal. Chim. Acta*, 146, 71(1983).
- [124] J. Wang, A. M. F. Percio, *Anal. Chim. Acta*, 171, 195(1985).
- [125] N. K. Lam, M. Copanica, *Anal. Chim. Acta*, 161, 315(1984).
- [126] V. Stara, M. Kopanica, *Anal. Chim. Acta*, 159, 105(1984).
- [127] H. Sawamoto, *J. Electroanal. Chem.*, 159, 105(1984).
- [128] H. Sawamoto, M. Kawazoe, *Review of polarog.*, 31, 126(1985).
- [129] J. Wang, Lin Meng-shan, *J. Electroanal. Chem.*, 221, 257(1987).
- [130] J. Wang, Lin Meng-shan, *J. Electroanal. Chem.*, 221, 257(1987).
- [131] 张祖训, *化学学报*, 42, 529(1984).
- [132] V. Forsman, *Anal. Chim. Acta*, 146, 71(1983).
- [133] R. C. Briner, *Anal. Chim. Acta*, 172, 31(1985).
- [134] K. Gromek, *Chem. Anal.*, 29, 389(1984).
- [135] J. Wang, *Anal. Chim. Acta*, 171, 215(1985).
- [136] J. A. Reynand, *Bioelectrochem. and Bioenerg.*, 15, 103(1986).
- [137] K. Takamura, S. Inoue, *E. Cherphaem. Bull.*, 31, 1821(1983).
- [138] J. M. Kaufman, M. Patriarche, *Electrochim. Acta*, 27, 721(1983).
- [139] A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta*, 146, 87(1983).
- [140] D. A. Fine, M. H. Miles, *Anal. Chim. Acta*, 153, 141(1983).
- [141] M. Hepel, R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, 149, 193(1983).
- [142] M. J. Eddowes, *Adv. Chem. Ser.*, 173(1982).
- [143] C. M. Eillott, *J. Electroanal. Chem.*, 137, 377(1982).
- [144] J. Wang, *J. Electroanal. Chem.*, 179, 251(1984).
- [146] A. M. Bond, *Anal. Chem.*, 56, 1222(1984).
- [147] H. Benadikova, *Anal. Lett.*, 17, 1519(1984).
- [148] H. Salvamoto, *J. Electroanal. Chem.*, 186, 257 & 279(1985).
- [149] H. Klukanova, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 12, 279(1984).

- [150] A. Voulgaropoulos, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **317**, 367(1984).
- [151] M. E. Rice, R. W. Adams, *Brain Res.*, **340**, 151(1985).
- [152] F. Marcinac, *Anal. Chem.*, **57**, 1778(1985).
- [153] J. Wang, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **12**, 193(1984).
- [154] F. Crespi, *Brain Res.*, **322**, 135(1984).
- [155] M. A. Ikeda, *Neurosci. Res.*, 171(1984).
- [156] B. Robert, R. L. McCreery, *Anal. Chem.*, **60**, 605(1988).
- [157] 奚治文、方梅、田保民, *分析化学*, **16**, 369(1988).
- [158] 胡胜水、何明礼、李培标, *分析化学*, **16**, 428(1988).
- [159] 汪大伍、吕荣山, *分析化学*, **17**, 438(1989).
- [160] 方宾、胡胜水、李培标、赵藻藩, *分析化学*, **17**, 636(1989).
- [161] A. Ivaska, *Bull. Czech. Chem. Commu.*, **46**, 2865(1981).
- [162] U. Janata, *Anal. Chim. Acta*, **139**, 105(1982).
- [163] U. Forsman, *Anal. Chim. Acta*, **139**, 133(1982).
- [164] A. G. Fogg, *The Analyst*, **108**, 840(1983).
- [165] J. Wang, *Anal. Chim. Acta*, **153**, 525(1983).
- [166] T. P. Tougao, *Anal. Chim. Acta*, **161**, 325(1984).
- [167] Polta, *Anal. Chem.*, **57**, 1373(1985)
- [168] Han Jilin, Chen Hongyuan, Gao Hong, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **334**, 621(1989)
- [169] J. C. Lennox, R. W. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 1373(1985).
- [170] C. A. Koval, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **50**, 223(1978).
- [171] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 263(1979).
- [172] 董绍俊, T. Kuwana, *化学学报*, **43**, 680(1985).
- [173] T. F. Price, R. P. Baldwin, *Anal. Chem.*, **52**, 1940(1980).

(收稿日期, 1989年12月)

## DEVELOPMENT OF ADSORPTION VOLTAMMETRY

Ju Huangxian      Chen Hongyuan

(Department of Chemistry, Nanjing University)

### ABSTRACT

The theories, methodologies and applications of adsorption voltammetry are discussed, and their new developments recently are reviewed with over 170 references.

• To whom correspondence should be addressed