

碳纤维微电极研究进展

鞠焜先 陈洪渊

(南京大学 化学系)

摘要: 本文介绍了碳纤维微电极(CFME)的制作及特性,综述了CFME研究的新进展,讨论了它的应用及其优越性。

在过去的十年中,固体微电极和微伏安法的研究取得了突破性的进展。文献逐年增加,应用日益广泛。由于下列原因,推动了这一领域的迅速发展。1.电分析化学家对有机分子测定及其氧化过程的研究兴趣大为增加。因滴汞电极的阳极电位受到限制,固体微电极的使用,使在有机介质和高阻溶液中进行电化学测定和动力学过程研究成为可能。2.利用固体微电极,电分析法有能力十分出色地获得复杂化学环境中的重要情报。它适应生命科学发展的需要,是进行动态监测活体组织中物质变化的独一无二的传感器。3.建立在电分析基础上的HPLC检测器,方法简单,性能优越,开辟了另一个重要新领域。4.微伏安电极所显示出来的各种稀罕特性如瞬时建立起与时间无关的稳态电流;高速传质速率(4 μm 直径的电极与30,000转/分的转速相当^[1]),使那些机械结构复杂的旋转圆盘电极望尘莫及;高电流密度却又是微小的电流,很低的IR降、很高的响应速度及特别微小的体积等,使它研究的范围扩展到许多前所未有的场所,激起许多部门科学工作者的浓厚兴趣。

一、碳纤维微电极的制作和发展

1.制作:许多材料都可用于固体微电极的制作,包括各种形态的碳材料和贵金属。碳的导电性好,价格便宜、化学惰性,不溶于汞、有较高的氢过电位。近年来出现了各种形态的微电极,尤其瞩目是碳纤维微电极。碳纤维是由多聚物纺织原料在高温下热解制得,常用的起始原料是Polycrylonitile(PAN)。有关碳纤维的制造和物理性质,已有专门介绍^[2],它具有较大的强度和弹性模数。导电性好、耐高温、耐磨、耐烧蚀,而且不溶于一般溶剂、直径小,因而广泛用作制微电极的理想材料。

碳纤维微电极的制备有许多报导^[3-5]。但由于它的直径小,常带静电,密封不易、处理过程易被玷污,因而给工作带来了困难,最简单的方法是先将碳纤维在丙酮中去污,再水洗、烘干后截取一段穿入事先用硅脂处理过的一端拉尖的玻璃毛细管,用针头注入少量快干胶于管尖口处,倒置固化后,灌入少量汞,用Ni—Cr丝作导线,以及用环氧树脂封口,待干后,将露出的碳纤维截成所需长度即成。如图1所示。

制成的微电极可以用两种方法检验密封的好坏:一是测电阻法^[5];另一个是利用循环伏安法。改变扫描速率, i_c/v 是常数表明密封成功^[6]。

2.发展:碳纤维微电极的研究开始于七十年代中期,最初的研究集中于库仑滴定^[7]。

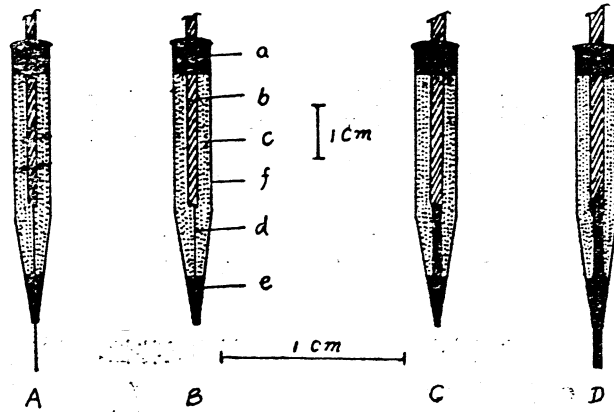


图1 碳纤维微电极的类型: A.微柱电极, B.微盘电极, C.多根纤维盘状电极, D.刷状电极

a.环氧树脂, b.Ni—Cr丝, c.汞, d.碳纤维, e.705胶, f.玻璃毛细管

Jenning's等将它用作库仑法的工作电极,用它产生碘来滴定硫代硫酸钠^[7]。与此同时, Jenning's发现碳纤维电极的电位良好地对pH响应^[7]。它的阻抗低不需内参比,不存在不对称电位,可用于微体积中pH传感器。近年来,由于电分析及痕量分析的需要,对于微电极的兴趣主要集中于伏安响应。由于其体积小,可用于普通电极难以进行的微体积、微区、甚至插入活体内的一个细胞,对之进行有关成份的测定,而不使被测对象受损。因而作为特殊传感器就格外引人注目。近十年来这方面的文献已达三百余篇,并且已在成倍增加。

二、碳纤维微电极的基本特性

与常规电极相比,微电极的伏安特性具有显著特点^[1]。由于电极的直径比经典电极的扩散层更小,引起了许多有趣的电化学反应。因为电极区域小,形成薄而稳定的半球形扩散层,产生了所谓边缘效应(图2)^[8]。传质速率快,新鲜的去极剂扩散到电极所需时间短,出现与时间无关的稳态电流。在低扫描速率时, L_{sv} 产生与DC极谱极类似的台阶形曲线,曲线平台即为极限电流,电流密度很大。在循环伏安中由于反应产物很快地离开电极表面,反扫过程与正扫的电极过程相同,两曲线重合(图3)^[9]。对于非平面扩散的

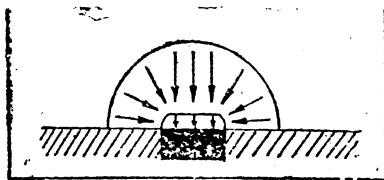


图2 微盘电极上扩散传质示意图

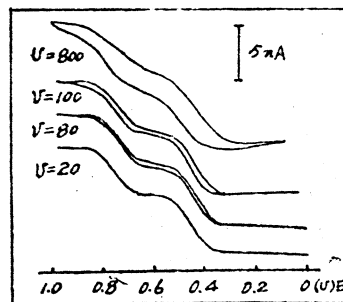


图3 $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{NBu}_4 \text{ClO}_4$ 乙腈溶液中 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 二茂铁甲基酮的循环伏安图与扫描速率关系。

电流电位关系为^[10]: $i = nFAC(D\sigma)^{1/2}\pi^{1/2}X(\sigma t) + nFADC(1/r)\theta(\sigma t)$ (1)

$$\sigma t = (nF/RT)vt \quad (2)$$

符号与单位均为常规意义。第一项为平面扩散部分, 第二项为球形扩散部分。在快扫描时第一项为主要因素, 因而可出现峰形。扫描速率不太快时第二项为主, 出现台阶形曲线。此时的极限电流为: $i_l = 4nFrDC$ (3)

此即为计时安培法的稳态电流公式, 也可以从Cottrell方程的修正式得到^[11]。在微盘电极上稳态扩散传质系数 m_s 为:

$$m_s = \frac{D}{\delta} = \frac{D \cdot i_d}{nFADC} = \frac{4D}{\pi r} \quad (4)$$

可见半径越小, m_s 越大。对于 $r = 5 \mu\text{m}$ 的碳纤维微电极 m_s 达 $1.3 \times 10^{-2} \text{cm/s}$ ($D = 5 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) 相当于旋盘圆盘电极 $\omega = 10,000$ 转/分时的传质系数^[12]。传输速度快, 使得常规电极上的可逆过程在微电极上会变得不可逆, 就象旋转圆盘电极一样。

微电极的另一特征是具有很大的信噪比^[5]。在 $v = 200 \text{mv/s}$, $r = 5 \mu\text{m}$ 时, 它是常规电极的252倍。事实上在暂态技术中电容电流的大小决定了法拉第电流可被测定的最短时间。由于微电极的RC时间常数小, 故可进行暂态测定, 且可在与常规电极相同信噪比条件下, 提高扫描速率进行高速测定。

由于流过微电极的电流小, iR 降很低, 因而可用于高阻抗溶液中进行电化学测定。对微盘电极, 溶液的电阻集中于电极表面附近, 计算公式是^[13] $R_s = \frac{\rho}{4r}$ (5)

理论上, 在稳态到达时, iR 降与电极体积无关。但实验表明, 电极体积越小, iR 降越低^[14], 因而微电极可在无支持电解质存在时测定那些易于与支持电解质发生反应的那些物质。

碳纤维微电极的表面预处理引起了伏安响应本质上的变化, 不仅使氧化峰更好地分辨, 而且峰电流增加10—100倍^[15], 并使峰形变好。氧化峰电位向负极移动, 可逆性增加, 提高了灵敏度。人们对碳纤维表面氧化及表面官能团进行了大量的研究^[16—18]。阳极氧化可产生醌或氢醌基团^[19], Ishitani^[17]的研究表明表面氧化使含氧基团的数量明显增加。灵敏度的提高就在于官能团化的表面有利于电活性物质更接近电极表面, 而且这些氧化官能团的高密度使电子转移更加容易^[20]。表面预处理使亲和 H_2Q 基团的表面浓度大为提高, 这就是所谓的电修饰^[20]。

三、碳纤维微电极的应用

1. 作为微探针的应用: 由于碳纤维的体积微小(直径 $10 \mu\text{m}$), 可以制成很小的探针(将碳纤维用环氧树脂封在 $\phi = 20 \mu\text{m}$ 的尖玻璃管中即可)。首先, 它可用于体内(in Vivo)及体外伏安检测, 这方面已取得突破性的成果^[15, 19—23]。在微电极上进行AA、DA、DOPAC、DOPA、5-HT、NE和尿酸的检测使人们对人脑中神经递质扩散过程有可能进行估计^[23, 24], 在药理分析中具有特殊的地位。对于研究神经系统中神经传导机理、生物体循环及器官功能等是不可多得的手段。随着微电极技术的发展, 它亦将成为诊治的有用工具。其次, 它可用于常规电极扩散层的检测^[25], Engstrom的实验表明, 检测的结果与理论完全一致^[25], 并画出了扩散层的轮廓。用作微探针, 它可用作流体中传质

扩散的测量^[26]。

2. 在分析化学中的应用: 由于碳纤维微电极的信噪比大, 在伏安分析中具有重要意义。Wehmeyer et al^[27]用循环伏安法测定 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 检测限达 $7.1 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$, 与常规电极上用DPV法相当。实际上残余电流比理想的要大, 如果制作工艺更好的话, 检测限可达 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$ 。用方波伏安法, MoCreery检测出 $2 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ 的二茂铁^[28]。

微电极上, 由于电流特小, 可采用二电极系统。已有实验证明, 用简单的二电极体系给出的实验结果与用恒电位的三电极体系相同^[29]。这对于光谱电化学的研究是有效的。由于溶液的阻抗引起的误差更小, 扩大了包含快反应的测量范围。产物因高速扩散迅速离开表面反应区, 使它基本上一直维持在初始状态, 因而这也降低了电化学产物的次级反应。同时可用微电极记录快速扫描的电讯号和同时记录光谱信号, 借以分析反应机理。Berry^[30]用碳纤维柱电极用作光谱电化学检测器—(2, 2'-联吡啶)合钨(I), 检测限达 10^{-9} mol/dm^3 。

在溶出分析中, 碳纤维电极得到了广泛应用^[31-33]。由于微电极上传质速率得到了大大的增强, 在电积期间不必搅拌, 而且可得到优良的ASV结果^[33]。由于简易的微电极具备这一优越的性能, 而使那些机械设计复杂的圆盘电极或管状电极相形见绌, 同时它又具有微体积的特点, 可在无支持电解质条件下检测, 它的应用必将越来越广泛。

由(4)可知: $\delta = \pi r/4$ (6)

因而微电极的扩散层极薄, 流动速率对电极的响应影响不大^[34], 而且非平面扩散增加了伏安响应的灵敏度, 所以它是流动体系中一个理想的检测工具。它对蠕动泵的溪流引起的脉冲不敏感。利用微电极的组合, 可提高流动检测的灵敏度^[34]。在采用伏安法检测的液相色谱技术中, 一般使用阻抗较高的溶剂而不能用通常的电化学方法检测, 但可用微电极。因此微电极适用于作流体场合及色谱分析的检测器^[35]。

3. 在电极过程及动力学研究中的应用: 随着碳纤维电极的应用日广, 在它上面进行电沉积的研究也引起莫大的兴趣。银^[36]、汞^[36-37]、铅^[38]等离子在碳纤维电极上的电沉积过程的研究以及电沉积过程的三角波扫描和恒电位电解的电流理论已见报导^[37-38]。计时电流法已用来估测成核时间, 成核速率和核数目等的研究工作^[37]。通过汞在碳纤维电极上的电沉积过程研究^[39], 可为微型汞膜电极的制备提供理论和实验依据, 并可从理论上解释溶出电位与LSV的扫描速率关系出现异常的原因^[33]。

由于微电极的双电层电容小, 传质速度快, 可以进行暂态研究, 测出传统电化学方法检测不到的一些半衰期短的中间产物。同时可使伏安法用于高速及高阻溶液中进行测量^[40]。电极的反应速率对电流电位曲线的影响更显著^[41], 从而可估测异相快电子转移的反应速率。利用快速扫描测定异相快电子转移动力学过程已见报导^[42]。低 iR 降, 在非导体的有机溶液中进行电化机理研究具有重要价值^[9, 42, 43]。可用于反应粒子和支持电解质起反应而不能加入支持电解质的高阻电化学体系^[43]。Malgorzata等报导了超微电极在高阻抗溶剂中的应用, 研究了 O_2 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 等在水溶液、苯酚在氯苯中的响应特性^[42]。用碳纤维微电极来检测肼及其甲基衍生物的氧化及二硝基苯、硝基苯和苯醌在水和非水介质中的还原^[44], 有机溶剂中二茂铁的氧化过程和扩散系数以及电子转移速率常数的测定都

已见报导^[9, 43]。

同时, 微电极上的扩散速度快, 循环扫描只产生与起始状态有关的相同的极化电流^[9], 可用于双电位阶跃计时安培法中进行电流的校正。平行催化反应的催化电流并不增加^[45], 通常出现在ECE机理中的影响得到消除^[46], 对于动力学控制的前行步骤得到增强^[25]。

4. 在修饰电极中的应用: 碳纤维微电极表面化学的另一个重要特征是可以对它进行化学修饰^[20]。化学活性物质可通过与表面C-O基团以共价键接到表面上, 同时还可利用高分子聚合物进行修饰^[47]。研究得最多的是用Nafion修饰碳纤维微电极, 测定活体组织中的多巴胺^[48], 消除了抗坏血酸对测定的干扰, 这在生化分析中具有重要意义。

四、微电极理论研究的新进展

在微电极应用研究得到发展的同时, 理论工作也有很大进展^[49-57]。Koichi Aoki^[49]等报导了微盘电极上扩散电流, 以及线性扫描伏安可逆电流的公式, 研究了微电极上可逆、准可逆以及不可逆等过程的线性扫描伏安理论, 同时对微柱电极上常规和示差脉冲伏安法进行了研究, 对 Fe^{2+}/Fe^{3+} 碳纤维微电极上不可逆过程的动力学参数进行了估算。

Heinze等^[50]研究了微盘电极的循环伏安理论。Ewing^[51]报导了微盘电极的脉冲伏安电流公式。Galus^[52]等对微电极上双电位阶跃、循环伏安和计时电流法进行了系统地研究。Amatore等^[53]研究了微柱电极上准可逆过程的动力学。对于微盘电极的交流伏安法^[54], 反向脉^[55]也有研究。此外, 组合微电极的边缘效应亦见报导^[56]。对微盘电极上的非稳态过程的研究已取得新进展^[57]。

结 束 语

碳纤维微电极问世虽不长, 而且尽管在电极的制作、预处理过程及性能、电极的使用寿命等仍存在问题, 它却在许多领域已取得惊人的成果。它在基础研究和应用研究所显示出来的能力表明: 它的潜力还远未充分发挥, 作为一个性能优异、强有力的微检测与传感探头, 它的前途广阔而光明, 对它的研究的兴趣和内容必将与日俱增。

参 考 文 献

- [1] R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, 53(1981)1125A
- [2] J. B. Donnet, in *Carbon Fiber, International Fiber Science and Technology Series*, M. Dekker, New York, 1984
- [3] 张玉涛、张寿松, *分析化学*, 12(1988)58
- [4] Jian-xing Feng, M. Brazell, et al., *Anal. Chem.*, 59(1987)1963
- [5] 陈洪渊、鞠规先、吴持平, *化学传感器*, 8(4)(1988)28
- [6] K. R. Wehmeyer, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.*, 196(1985)417
- [7] V. J. Jennings, P. Pearson, *Nature (London)*, 31(1975)256
- [8] 南谷忠昭、宫崎宽、池田正人、ふんせき, 143(1)(1986)778
- [9] 鞠规先、陈洪渊, *高等学校化学学报*, 待发表: BCEIA, 1989. 10, F86
- [10] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36(1964)706
- [11] Z. Soos, P. Lingane, *J. Phys. Chem.*, 68(1964)3821
- [12] Lin Sinru, Robert A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 60(1988)1845
- [13] J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 113(1966)501

- [14] A. M. Bond, M. Fleischman, J. Robison, *J. Electroanal. Chem.*, 168(1984)299
- [15] F. Gonon, C. M. Fombralet, M. J. Buda, *Anal. Chem.*, 53(1981)1386
- [16] H. Gunasingham, B. Fleet, *Analyst*, 107(1982)896
- [17] A. Ishitani, *Carbon*, 19(1981)269
- [18] A. Proctor, P. M. A. Shereood, *Carbon*, 21(1983)53
- [19] M. P. Brazell, C. A. Marsden, *Br. J. Pharmacol.*, 75(1985)539
- [20] 鞠焜先、陈洪渊、吴持平, *化学传感器*, 8(4)(1988)34
- [21] M. R. Cushman, B. G. Bennett, C. N. Anderson, *Anal. Chem.*, 130(1981)323
- [22] M. P. Brazell, C. A. Marsden, *Brain Res.* 249(1982)167
- [23] M. A. Dayton, et al., *J. Electroanal. Chem.*, 146(1983)189
- [24] F. Gonon, M. Buda, R. Cespuaglio, *Nature(london)*, 386(1980)902
- [25] R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, *Anal. Chem.*, 58(1986)844
- [26] E. W. Kristensen, R. L. Wilson, R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, 58(1986)986
- [27] K. R. Wehmeyer, M. R. Deakin, R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, 57(1985)1913
- [28] S. A. Schuette, R. L. Mcreery, *J. Electroanal. Chem.*, 191(1985)329
- [29] B. S. Robinson, R. L. Mcreery, *Anal. Chem.*, 57(1981)977
- [30] W. F. Berry, S. G. Weber, *J. Electroanal. Chem.*, 208(1986)77
- [31] J. P. Sottery, C. William Anderson, *Anal. Chem.*, 59(1987)140
- [32] J. Wang, J. M. Zadeii, *J. Electroanal. Chem.*, 246(1988)297
- [33] 陈洪渊、鞠焜先, *分析测试通报*, 待发表; BCEIA, 1989, 10, F87
- [34] W. L. Caudill, J. O. Howell, R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, 54(1982)2532
- [35] L. Fosdich, J. Anderson, *Anal. Chem.*, 58(1986)2481
- [36] J. Golas, J. Osteryoung, *Anal. Chal. Acta*, 192(1987)225
- [37] G. Guaawerdana, G. Hills, I. Montenegro, *J. Electroanal. Chem.*, 138(1982)225
- [38] S. Fletcner, C. S. Halliday, *J. Electroanal. Chem.*, 159(1983)267
- [39] 鞠焜先、陈洪渊, *化学学报*, 待发表
- [40] R. D. Snell, A. G. Keenan, *Chem. Soc. Rev.*, 8(1979)259
- [41] Koichi Aoki, Koichi Tokuda, *J. Electroanal. Chem.*, 235(1987)87
- [42] Molgorzata S., Z. Stojek, *J. Electroanal. Chem.*, 213(1986)189
- [43] A, M, Bond, J. Robison, *J. Electroanal. Chem.*, 168(1984)299
- [44] P. D. Janaakoudakis, P. Karakinas, E. Theodoridou, *Z. Pny. Chem.*, 129(1982)197
- [45] M. A. Dayton, J. C. Brown, K. J. Stutts, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* 52(1980)2392
- [46] T. E. Edmonds, Guoliang Ji, *Anal. Chim. Acta*, 151(1983)99
- [47] E. Theodoridou, J. O. Besenhard, H. P. Frizz, *J. Electroanal. Chem.*, 124(1981)87
- [48] Cheng H. Y., *Analyst*, 52(1980)2445
- [49] Kochi Aoki, Et al., *J. Electroanal. Chem.*, 160(1984)335, 171(1984)219, 182(1985)267, 206(1986)47, 245(1988)39, 247(1988)17, 199(1986)271, 247(1988)29
- [50] J. Heinze, Bunsenges, *Phys. Chem.*, 85(1981)1098
- [51] A. G. Ewing, M. A. Dayton, R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, 53(1981)1842
- [52] Z. Galus, J. O. Schenk, R. N. Adams, *J. Electroanal. Chem.*, 135(1982)1
- [53] C. A. Amatore, M. R. Deakin, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.*, 206(1986)23
- [54] A. S. Baranski, *J. Electrochem. soc.*, 133(1986)93
- [55] Linsinru, J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 60(1988)1135
- [56] J. Cassidy, J. Ghoroghchiam, F. Sarfarzi, J. J. Smith, *Electrochem. Acta*, 31(1986)629
- [57] M. Fleichman, J. Daschbach, S. Pons, *J. Electroanal. Chem.*, 205(1988)257, 269, 277, 285.