

## 碳纤维微电极研究

### XX. 甲苯胺蓝在碳纤维微盘电极上的电化学性质

鞠焜先 陈洪渊\*

(南京大学化学系 南京 210093)

**摘要** 研究了甲苯胺蓝在碳纤维微盘电极上的电化学行为, 探讨了 pH 对甲苯胺蓝电极反应过程的影响, 确定在  $\text{pH} < 3.7$ ,  $3.7 < \text{pH} < 5.5$  及  $\text{pH} > 5.5$  时, 参与电极过程的  $\text{H}^+$  数分别为 3, 2 和 1; 测定了甲苯胺蓝的扩散系数及在碳纤维微盘电极上的电荷转移系数  $\alpha$ , 标准电子转移速率常数  $k^\circ$  和式量电位  $E^\circ$ , 提出了不同 pH 下电极反应的机制. 对甲苯胺蓝在碳纤维微盘电极上的吸附性能进行了探索, 并测定了吸附控制条件下的动力学参数.

**关键词** 微电极, 碳纤维微盘电极, 甲苯胺蓝, 电极反应动力学, 伏安法

众所周知, 微电极经过十多年的发展已形成一个新的研究领域<sup>[1,2]</sup>. 而今, 对微电极进行化学修饰, 使之在生物分子的研究和测定方面充分发挥它的优越性<sup>[2,3]</sup>, 在常规电极上, 用染料分子进行化学修饰已有不少报道<sup>[4~7]</sup>, 但在微电极上这方面的研究还甚少. 本文以甲苯胺蓝为对象, 研究它在碳纤维微盘电极上的电化学性质, 以便为它在微电极上的修饰提供资料. 甲苯胺蓝是一种氧化还原指示剂, 它的式量电位随介质不同介于 0.1~0.3V (vs. SCE) 之间, 因而对血红蛋白、NADH 的氧化具有电催化作用<sup>[6,7]</sup>, 但它在电极上的电化学性质还未见详细报道, pH 对电极过程、电极反应动力学及吸附性能的影响也有待阐明. 本文用碳纤维微盘电极首次对上述问题开展了研究, 获得了有意义的结果和数据.

## 1 基本原理

在半径为  $r$  的微盘电极上, 低扫描速率时线性扫描伏安图出现阶梯形曲线, 扩散传质达到稳态, 其稳态极限电流为:

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

若已知电极反应的电子转移数  $n$ , 即可测得去极剂的扩散系数. 在阶梯形曲线上, 稳态电流与电位的关系为:

$$E = E_{1/2} + (RT/nF)\ln[(i_d - i)/i] \quad (2)$$

对于电极反应  $A + m\text{H}^+ + ne \rightleftharpoons B$ , 假定  $D_A = D_B$ , 则:

$$E_{1/2} = E^\circ + (RT/nF)\ln[f_A[A](f_H[\text{H}^+])^m / f_B[B]] \quad (3)$$

式中  $E^\circ$  为式量电位,  $f_A$ ,  $f_H$  和  $f_B$  为活度系数, 其它均为常规意义. 假定在稀溶液中各活度

系数均为 1, 那么:

$$E_{1/2} = K' + (mRT/nF)\ln[H^+] \quad (4)$$

当  $T$  为 293K 时,

$$E_{1/2} = K - (0.058m/n)\text{pH} \quad (5)$$

上式中  $K, K'$  均为常数. 若  $n$  已知, 根据实验测得的  $E_{1/2}$ -pH 曲线, 就能求得参加电极过程的  $H^+$  数.

由于微电极具有高速的传质速率, 使许多在常规电极上为可逆或准可逆的电极过程在微电极上转化为准可逆或不可逆<sup>[8]</sup>. 在较高扫描速率下, 微盘电极上的单扫描曲线为峰形, 并且峰电位与扫描速率有关, 此时的电极过程是平面扩散为主的准可逆或不可逆的电极过程, 因而可用常规平面电极的有关公式进行近似计算. 峰电位与扫描速率、电荷转移系数的关系为<sup>[9]</sup>:

$$E_p = A + [RT/(1-\alpha)nF]\ln v \quad (6)$$

式中  $A$  为与  $\alpha n$  有关的常数, 在同一体系中, 作  $E_p$ - $\ln v$  关系图, 由直线的斜率可得电荷转移系数  $\alpha$  (若已知  $n$ ). 在  $0.3 < \alpha < 0.7$  时, 通过测定  $\Delta E_p$  随  $v$  的变化, 再由此变化得出  $\psi$ , 用 Nicholson 的方程<sup>[10]</sup>可测定准可逆反应的  $k$ .

当电极过程受吸附控制时, 同样利用  $E_p$ - $\ln v$  曲线的斜率求得电极反应的电荷转移系数  $\alpha$ , 再利用 Laviron 的方法<sup>[11]</sup>:

$$\lg k = \alpha \lg(1-\alpha) + (1-\alpha) \lg \alpha - \lg(RT/nFv) - \alpha(1-\alpha)nF\Delta E_p / 2.3RT \quad (7)$$

可求得吸附条件下表观标准表面电子转移速率常数  $k$ .

## 2 实验

### 2.1 仪器

BAS-100B Electrochemical Analyzer 及 PA-1 Lowcurrent Module (美国 BAS 公司), FPG-310 Color Plotter (日本 Fujitsu 公司), PXJ-1 数字式离子计 (江苏电分析仪器厂), 501 型超级恒温槽 (上海实验仪器厂).

### 2.2 试剂

甲苯胺蓝 (TB) (B.H.D.分装) 未经进一步提纯, 配制 Britton-Robinson 缓冲溶液 (pH2 ~ 12,  $0.040\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 及磷酸盐缓冲溶液 (PBS, pH7.2,  $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 所用试剂均为分析纯, 所有实验用水均为石英亚沸二次蒸馏水.

### 2.3 实验方法

以 SCE 为参比电极, Pt 丝为辅助电极, 单丝碳纤维微盘电极 ( $r=4.0\mu\text{m}$ ) 为工作电极, 在不同 pH 体系中通  $N_2$  10min 后,  $N_2$  气氛下进行电化学实验. 实验时温度控制在  $20^\circ\text{C}$  ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ). 在研究溶液中 TB 的电化学性质时, 新制或新洗净的电极一放入含 TB 的溶液中立即开始扫描; 在研究 TB 在电极上的吸附性质时, 将电极饱和吸附 TB 后再在不含 TB 的支持电解质中进行实验.

## 3 结果与讨论

### 3.1 pH 及扫描速率对循环伏安图的影响

在不同 pH 的体系中, 甲苯胺蓝(TB)的循环伏安图都出现一对氧化还原峰, 峰电位随 pH 的增加而负移, 电极过程有  $H^+$  参加. 峰电位的差值  $\Delta E_p$  及峰电流  $i_p$  都与体系的 pH 有关. pH 一定, 在扫描速率较小 ( $< 20 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 时, 循环伏安图出现阶梯形曲线(图 1),  $i$  与  $v$  无关. 随着扫速增加, 曲线变为峰形, 峰电流  $i_p$  增加, 并且  $i_p$  与  $v^{1/2}$  成正比(图 2), 因此, 电极过程受扩散控制. 常规脉冲伏安图呈台阶形的实验现象也表明电极过程受扩散控制.  $i_p \sim v^{1/2}$  直线的斜率和截距随 pH 的不同而变化, 这表明 pH 不同, 与反应速率有关的碳纤维微盘电极表面的性能及质子化速率也发生变化.

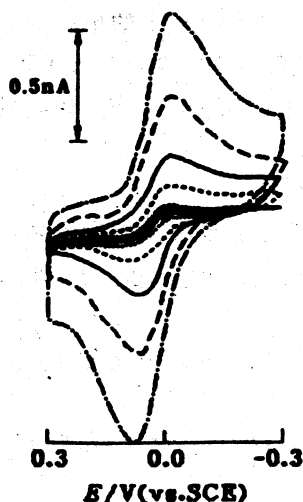


图 1 TB 在微盘碳纤维电极上的循环伏安图  
pH=7.2, [TB]= $1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 曲线— · — · —, —, —, —, —, — 分别为  $v=400, 200, 100, 40, 20$  及  $10 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

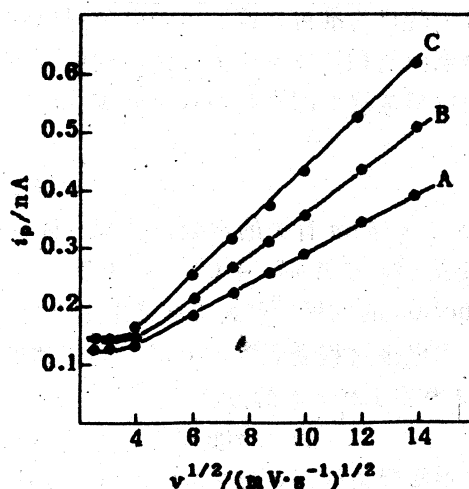


图 2  $i_p$  与  $v^{1/2}$  的关系  
[TB]= $1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , A, B, C 的 pH 分别为 2.2, 7.2, 10.1

### 3.2 甲苯胺蓝电极反应的电子转移数及扩散系数的测定

从图 2 可看出, 在很低扫描速率下, 电流与扫描速率关系不大, 因而, 此时电极过程中的扩散传质处于准稳态. 实验测得在六种不同 pH 溶液中  $E \sim \ln[(i_a - i) / i]$  关系曲线 ( $v=5 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 的斜率在 29.1~31.3mV 之间, 其平均值为 30.1mV, 由式 (2) 可得  $n=1.93$ , 因此电子转移数为 2, 与其它噻吩嗪类化合物一致<sup>[12]</sup>. 由稳态极限电流及式 (1) 求得 TB 的扩散系数  $D$  为  $4.5 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . 这些数据在文献中还未见报道,  $D$  值与亚甲基蓝的扩散系数 ( $D=7.6 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[13]</sup>) 在同一数量级.

### 3.3 pH 对半波电位的影响

在  $v=5 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时, TB 的伏安波随 pH 的增加而负移, 半波电位与 pH 的关系如图 3 所示. 曲线有两个转折点, 对应的 pH 值分别为 3.7 和 5.5. 在  $\text{pH} < 3.7$  时,  $\partial E_{1/2} / \partial \text{pH} = -87 \text{mV} / \text{pH}$ ; 在  $3.7 < \text{pH} < 5.5$  时,  $\partial E_{1/2} / \partial \text{pH} = -58 \text{mV} / \text{pH}$ ; 在  $\text{pH} > 5.5$  时,  $\partial E_{1/2} / \partial \text{pH} = -29 \text{mV} /$

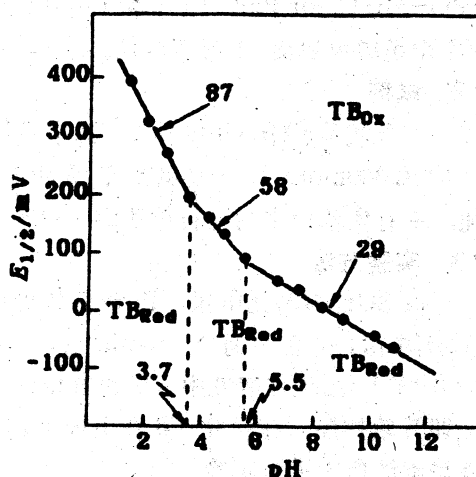


图 3  $E_{1/2}$  与 pH 的关系曲线  
[TB]= $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $v=5 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

pH. 上面已求得  $n=2$ , 由式 (5) 可得参与电极过程的质子数在  $\text{pH} < 3.7$ ,  $3.7 < \text{pH} < 5.5$  及  $\text{pH} > 5.5$  时分别为 3, 2 和 1.

### 3.4 峰电位与扫描速率的关系及 $\alpha$ 和 $k^{\circ}$ 的测定

当扫描速率增加时, 循环伏安图呈峰形, 不同 pH 条件下的循环伏安图的阴极峰电位均负移. 在  $v$  较大时,  $E_{p,c}$  与  $\ln v$  有线性关系, 其斜率平均值为 24.1mV, 由式 (6) 可得电荷转移系数为 0.53. 另外, 该体系的交流伏安、脉冲伏安及方波伏安法的阴极峰都呈对称峰形, 它们的半峰宽分别为 87, 86.6 和 87.8mV, 由此可求得的  $\alpha$  平均值为 0.52. 考虑到绝大多数分子量和分子结构不变的氧化态和还原态的扩散系数相近, 故可假定  $D_0 = D_R$ , 因而可用 Nicholson 方法求得电极反应的  $k^{\circ}$ , 并可由:

$$E^{\circ} = E_{p,a} - \alpha(E_{p,a} - E_{p,c}) \quad (8)$$

求得式量电位  $E^{\circ}$  (如表 1 所示). 结果表明: pH 对循环伏安曲线的  $\Delta E_p$ ,  $E^{\circ}$  和  $k^{\circ}$  的作用机制比较复杂, 它是几种完全不同的效果作用于整个电极过程. pH 越低, 越有利于 TB 的质子化, 并进而促进其还原过程, 但却不利于碳纤维表面能加速电极反应的基团 ( $\text{COO}^-$ ) 的形成; pH 增高, 能改善电极表面性能, 加大  $k^{\circ}$  值, 最终使反应加速. 这两种效果相反的因素又因参与电极过程的  $\text{H}^+$  数不同, 作用效果不同. 在  $1.5 < \text{pH} < 3.7$  时, 有 3 个  $\text{H}^+$  参与反应,  $k^{\circ}$  却随 pH 增大而增加, 因而电极表面性能的影响较大, 这是由于在较强酸性体系中, pH 变化时电极表面  $\text{COOH} / \text{COO}^-$  的比率变化较大;  $3.7 < \text{pH} < 5.5$  时, 2 个  $\text{H}^+$  参与,  $k^{\circ}$  随 pH 增大而减小, 质子化的影响为主; 在  $\text{pH} > 5.5$  后, 一个  $\text{H}^+$  参与,  $k^{\circ}$  又随 pH 增大而增大, 但变化不大, 因而, 电极表面与质子化的影响同时起作用.

表 1 表现标准电子转移速率常数的测定结果 ( $v = 200 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )

pH	1.5	2.2	2.9	3.7	4.2	4.8	5.5	6.7	7.3	8.3	9.0	10.1	10.7
$E^{\circ}(\text{mV})$	390	314	265	190	155	125	82	48	36	5	-10	-45	-60
$\Delta E_p(\text{mV})$	110	108	102	95	72	75	79	64	63	62	61	61	61
$k^{\circ} \times 10^3(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	1.39	1.49	1.65	1.94	3.44	3.29	2.84	4.79	4.94	5.09	5.24	5.24	5.24

### 3.5 电极反应历程

文献[14]报道了甲苯胺蓝氧化态和还原态的结构, 根据本文的上述结果并参考文献[7]报道的五种同类染料的电极反应机理, 推测甲苯胺蓝在碳纤维微盘电极上的反应历程如图 4 所示. 在  $\text{pH} < 3.7$  时, 醌式 TB (1) 可先结合一个质子生成 2, 再得两个电子、两个质子或直接得两个电子、三个质子而还原成氢醌式 3; 在  $3.7 < \text{pH} < 5.5$  时, 1 得两个电子、两个质子而还原成 4; 在  $\text{pH} > 5.5$  时, 1 得两个电子、一个质子而还原成 5; 还原态的 3 与 4 及 4 与 5 之间存在质子的离解平衡. 由于 3, 4 和 5 分别是在转折点为 pH3.7 和 pH5.5 的三个区间内得到的产物, 可以把它们看作是在这三个区间内存在的主要形式, 因此可求得 3 与 4 及 4 与 5 之间的质子离解常数分别为  $10^{-3.7}(2.0 \times 10^{-4})$  及  $10^{-5.5}(3.2 \times 10^{-6})$ .

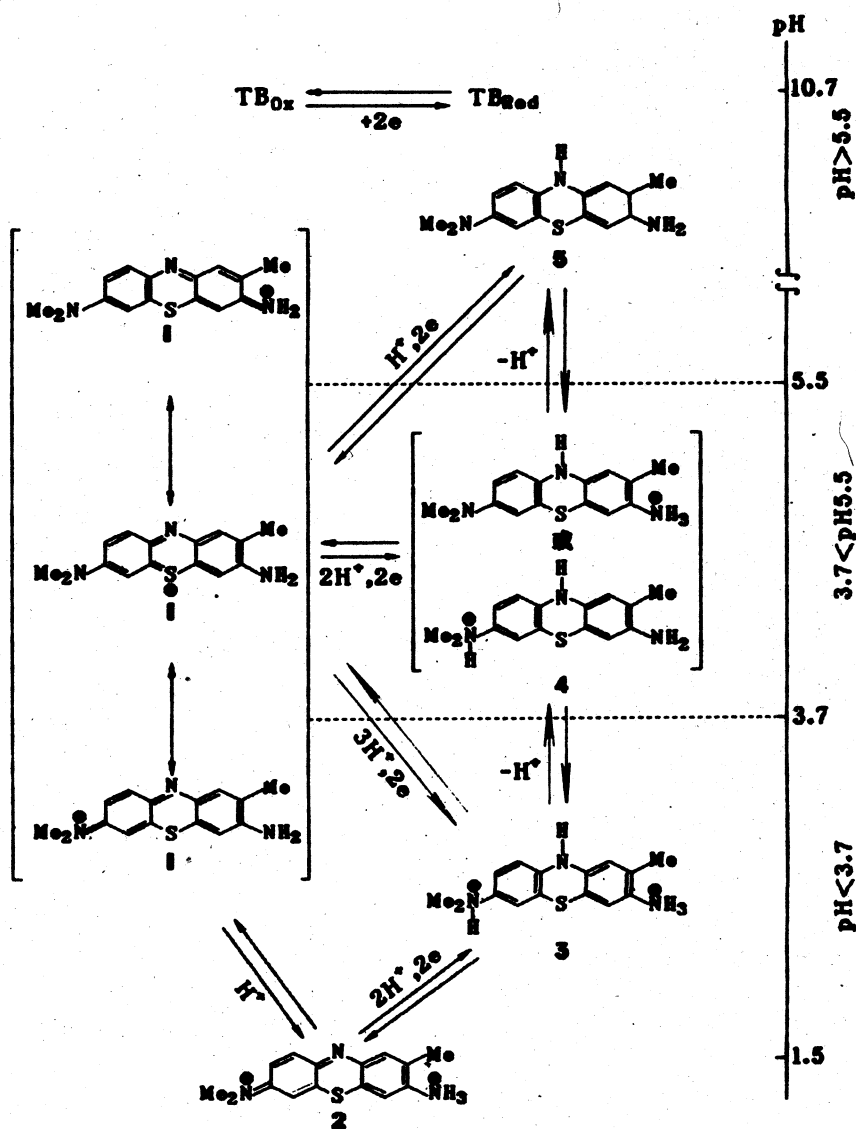


图4 甲苯胺蓝在碳纤维微盘电极上的反应历程

### 3.6 甲苯胺蓝在碳纤维微盘电极上的吸附性质

3.6.1 峰电流与扫描时间的关系 电极在含  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TB pH7.2 的 PBS 中于  $400\text{mV} \sim -400\text{mV}$  间作连续循环扫描 ( $v = 200\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 在一段时间内氧化还原峰峰电流都不断增加, 连续扫描至一定时间后峰电流达最大值 (图 5). 这表明 TB 在电极上有吸附.

3.6.2 吸附量与浸泡时间的关系 将电极在上述体系中浸泡后, 再在 pH7.2 的缓冲液中作循环扫描 ( $v = 200\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 随着浸泡时间的延长, 第一圈的峰电流增大, 并渐渐趋于稳定值 (图 6), 表明 TB 在电极上的吸附量随浸泡时间的增加而增加, 并达饱和.

3.6.3 吸附量的估测 电极饱和和吸附 TB 后, 在不含 TB 的 pH7.2 磷酸盐缓冲溶液中进行循环伏安扫描, 由伏安图阴极峰的峰面积  $S$  可测得还原过程所消耗的电量  $Q (= S/v)$ , 因而电极表面的吸附量为:  $\Gamma = Q/nFA = S/nFAv$  (9)

实验测得  $v=200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、饱和吸附时的  $S=3.1\times 10^{-11}\text{A}\cdot\text{V}$ ，电极面积为  $5.0\times 10^{-7}\text{cm}^2$ ，因而  $\Gamma_{\text{实验}}=1.6\times 10^{-9}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。文献[15]计算得到亚甲基蓝 (MB) 的理论单层饱和吸附量  $\Gamma_{\text{理论}}=2.2\times 10^{-10}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，TB 与 MB 的结构相近，因而  $\Gamma_{\text{理论}}$  相近。于是， $\eta=\Gamma_{\text{实验}}/\Gamma_{\text{理论}}=7.3$ 。由于碳电极表面的粗糙，通常可使实验值大于理论值约 5 倍左右<sup>[16]</sup>，因而 TB 在电极上的吸附是单分子层吸附。

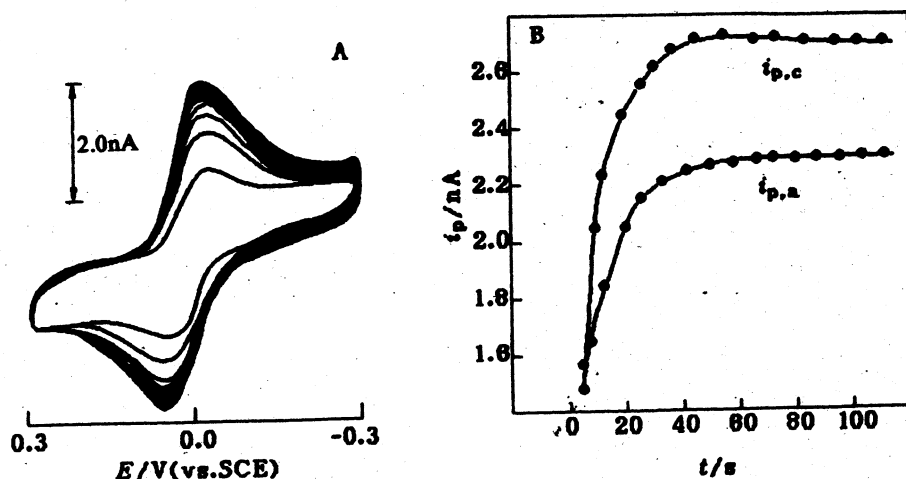


图 5 峰电流与连续循环伏安扫描时间的关系

A) 循环伏安图, B)  $i_p-t$  的关系曲线

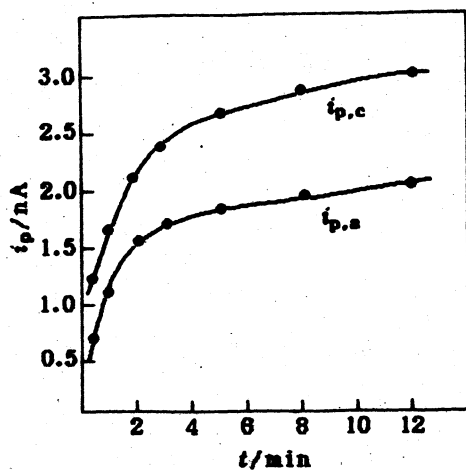


图 6 吸附量与浸泡时间的关系

$i_{p,c}$  为阴极化峰电流,  $i_{p,a}$  为阳极化峰电流

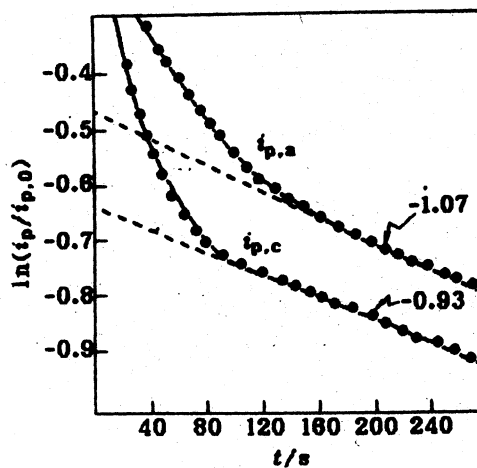


图 7 TB 的吸附稳定性

3.6.4 吸附的稳定性 将用上述方法浸泡过的电极在  $\text{pH}7.2$  缓冲溶液中于  $400\text{mV}\sim -400\text{mV}$  间作连续循环伏安扫描，峰电流不断下降，下降幅度渐渐减小(图 7)，峰电流的衰减基本上服从一级动力学规律，阴极峰与阳极峰的衰减速率常数分别为  $0.93\times 10^{-3}\text{s}^{-1}$  和  $1.07\times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ ，因而平均半衰期为 693 秒。如先将电极在  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中于  $-1.0\text{V}\sim +2.0\text{V}$  之间用  $v=20\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫描速率连续扫描 3min 进行预处理，然后再进行上述实验，则半衰期可达 5.2h，这可能是电化预处理后，碳纤维表面  $\text{COO}^-$  官能团增加，增强了

电极表面与 TB 之间的作用力, 从而使吸附稳定性增加之故.

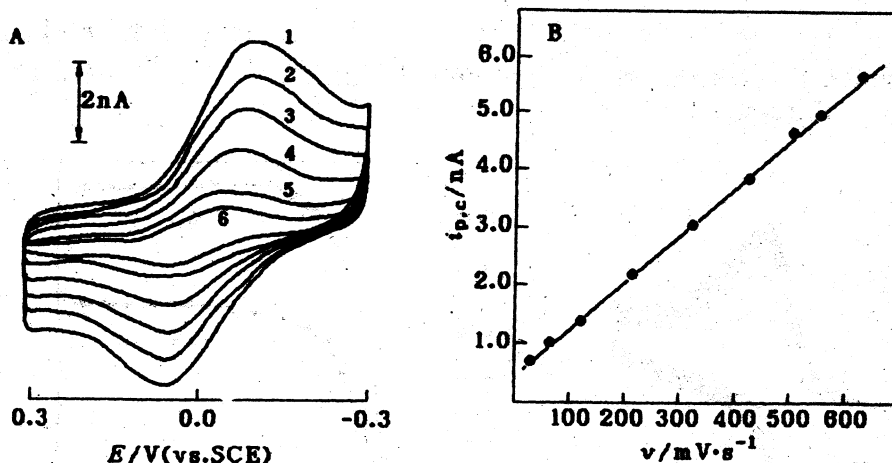


图8 峰电流与扫描速率的关系

A) 循环伏安图, 曲线 1~6:  $v=1000, 800, 600, 400, 200$  及  $100 mV \cdot s^{-1}$ , B)  $i_p-v$  的关系曲线

3.6.5 吸附控制下标准电极反应速率常数的测定 电极吸附 TB 饱和后, 在 pH7.2 缓冲溶液中进行循环伏安扫描实验发现: 峰电流与扫描速率成正比 (图 8), 因此, 此时的电极过程受吸附控制. 随着扫速增加, 阴极峰电位负移, 阳极峰电位正移, 峰电位与  $\ln v$  的关系如图 9 所示. 由曲线的斜率及式 (6) 可得阴极化可阳极化的电荷转移系数均为 0.51. 在 pH7.2 的缓冲体系中,  $v = 200 mV \cdot s^{-1}$  时, 峰电位之差为 54 mV, 因此, 可利用 (7) 式求得 TB 吸附在电极上的表观标准表面电子转移速率常数  $k = 2.72 s^{-1}$ .

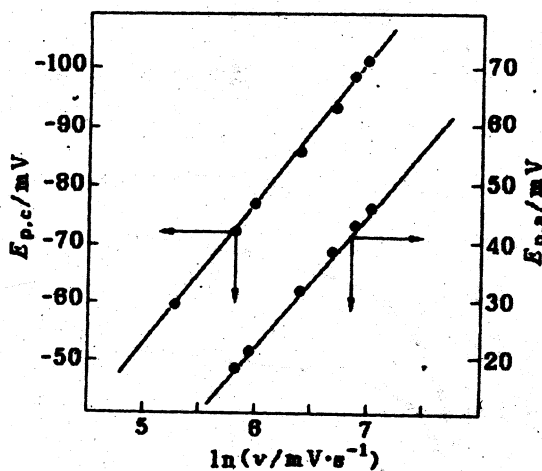


图9 峰电位- $\ln v$  的关系曲线

## 参考文献

- 1 Wightman, R. M.; Wipf, D. O., "Electroanalytical Chemistry", ed. by Bard A. J., New York, 1989, 15, 267.
- 2 Hurrell, H. C.; Abruna, H. D., *Anal. Chem.*, 1988, 60, 254.
- 3 Dong, S.; Che, G., *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 309, 103.
- 4 Gorton, L., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1986, 82, 1245.
- 5 Zhu, Y.; Dong, S., *Bioelectrochem. and Bioenergetics*, 1991, 26, 351.
- 6 周建迅, 汪尔康, 科学通报, 1991, 36(3), 240; Zhou, J., Wang, E., *Electroanalysis*, 1991, 3(3), 203.
- 7 Persson, B.; Gorton, L., *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 292, 115.
- 8 鞠焯先, 陈洪渊, 高 鸿, 高等学校化学学报, 1992, 13(11), 1374.
- 9 Bard, A. J.; Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980, p. 222.
- 10 Nicholson, R. S., *Anal. Chem.*, 1965, 37, 1351.
- 11 Laviron, E., *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 101, 19.
- 12 Ottaway, J. M., "Indicators", ed. by Bishop, E., Pergamon Press, Oxford, 1972, p.498.
- 13 Robert, H. W.; Shain, I., *Anal. Chem.*, 1967, 39, 1527.
- 14 Persson, B., *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 287, 61.
- 15 Ju, H-X.; Zhou, J.; Cai, C-X.; Chen, H-Y., *Electroanalysis*, 待发表.
- 16 吴辉煌, 蚁良东, 周绍民, 化学学报, 1990, 43, 33.

## Investigation on Carbon Fiber Microelectrodes

XX. The Electrochemical Behaviours of Toluidine Blue  
at a Carbon Fiber Microdisk Electrode

Ju, Huang-Xian    Chen, Hong-Yuan \*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210093)

**Abstract** The electrochemical behaviour of toluidine blue (TB) at a carbon fiber microdisk electrode was studied. The effect of pH on the electrode process was investigated, and the number of  $H^+$  in the electrode process is 3 at the range of 1.5~3.7, 2 at pH3.7~5.5 or 1 and pH5.5~10.7, respectively. The apparent standard heterogeneous electron transfer rate constant  $k^{o'}$ , and  $E^{o'}$  of TB at various pH on the carbon fiber microdisk electrode were determined. The overall electrode reaction mechanism of toluidine blue was proposed. The adsorbability of TB on the electrode was studied, and the kinetics parameters in the control of adsorption process were determined.