

文章编号 1000-5013(2000)01-0028-06

组合式微型三电极体系的制作及应用

朱加燮 徐金瑞

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

摘要 以碳纤维束为工作电极, 铂丝为辅助电极, 银丝作为参比电极, 制作组合式微型三电极体系和微型电解池, 并应用于测定微升级试液. 采用线性扫描溶出伏安法测定血清及汗液中的铜, 其电积电压为 -0.5 V , 电积时间 2 min , 扫描电位 $0.0 \sim -0.5\text{ V}$, 扫描速度 $200\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 工作底液为 $0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液. 铜的溶出峰电流 i_p 与铜离子的浓度 C 在 $0.05 \sim 1.50\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系, 线性回归方程 $i_p = 0.178 + 22.0 C$, 相关系数为 0.9991 . 该方法灵敏度高、重现性好, 相对标准偏差为 3.70% .

关键词 复合电极, 铜, 阳极溶出伏安法

中图分类号 O 646.54

文献标识码 A

近年来, 微电极技术发展很快, 是当前电分析领域中活跃的研究方向之一^[1-3]. 微电极具有很小的时间常数, 可消除 IR 降, 且具有较大的法拉第电流与充电电流比等特点. 微电极周围的扩散层厚度很小, 使法拉第电流与对流作用分开, 具有较高的稳态传质扩散速度, 在溶出分析或伏安分析中, 可以避免流动因素带来的误差. 把微电极作为工作电极, 与参比电极和辅助电极组合在一起, 不仅具有使用方便、测量稳定性较好, 而且易于电极微型化. Ikariyama等^[4]将葡萄糖传感器与铂丝辅助电极和 Ag/AgCl 参比电极结合在一起, 用于测定微量样品中的葡萄糖浓度. 本文把碳纤维作为工作电极, Ag 作为参比电极, Pt 丝作为辅助电极, 制作了三电极组合式微电极. 研究铜离子在该电极上的阳极溶出伏安行为, 并应用于血清和汗液中铜的测定, 获得满意的结果.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

(1) BAS 100B/W 电化学分析仪(美国BAS公司), 超声波清洗器. 组合式微型三电极系统(自制, 工作电极为碳纤维束电极, Ag 电极为参比电极, 对电极为铂电极). (2) 铜标准溶液($1.00\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$). 用纯金属铜配制, 使用时稀释至所需浓度. 其它试剂均为分析纯. 试液配制均用二次蒸馏水.

收稿日期 1999-08-10

作者简介 朱加燮(1976-), 男, 助教

基金项目 福建省科委国际合作基金资助项目

1.2 组合式微电极及微电解池的制作

1.2.1 电极的制作 取长度约 2 cm 的碳纤维束($\approx 7 \mu\text{m}$, 日本 Toray 公司)和 2 cm 的银丝及铂丝($\approx 0.2 \text{ mm}$), 用焊锡固定其于铜丝($\approx 0.5 \text{ mm}$)的一端. 将环氧树脂分别涂在 3 根接触良好的电极上使其绝缘, 烘干(或风干)后将它们一起插入已拉细的毛细管中(内径约 1 mm). 注入环氧树脂, 垂直放置于恒温烘箱中, 于 80 放置 2 h 至完全固化. 将制成的电极(图 1)分别在 4, 5 号金相砂纸上研磨端面, 并在二次蒸馏水中超声波清洗后, 于含氯化物的试液中循环扫描 5 次即可使用.

1.2.2 微电解池的制作 如图 2 所示, 取 1.5 cm 长的聚氯乙烯塑料管(内径 2 mm), 封住一端, 即可用作微电解池. 溶液的振荡器用微型按摩笔混合搅拌, 并安装铁丝侧臂. 取微升量溶液注入管内, 将其置于振荡器的铁丝侧臂上. 振荡使溶液混合均匀, 振荡强度可由塑料管与振荡器之间的距离调节.

1.3 实验步骤

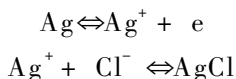
以 HCl 或氯化物溶液为支持电解质, 加入适量 Cu^{2+} , 搅拌均匀. 在预定电位下沉积后, 以选定速率扫描溶出, 记录线性扫描溶出伏安曲线. 扫描后, 电极在 +

0.20 V 下溶出 30 s, 即可用于下一次测定.

2 结果与讨论

2.1 组合电极预处理条件的选择

组合电极经端面磨光、超声波清洗后, 需在含一定浓度的氯化物试液中中和一定扫描电位范围内循环扫描多次, 使 Ag 电极表面发生氧化还原反应. 即



因此, Ag 丝可以在以氯化物为底液的测定中起 Ag/AgCl 参比电极的作用.

2.1.1 氯化物种类的选择 在铜离子浓度 C 为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 扫描电位为 $0 \sim -0.5 \text{ V}$, 扫描速度 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件下, 改变 HCl 或其它氯化物的种类, 结果均可得到比较满意的循环伏安曲线(图 3). 从图可见, 经 5 次循环扫描, 峰电位 E 和峰电流 i_p 已达稳定. 即电极端面磨光后, 在测定前, 电极只要预先循环扫描就可进行测定.

2.1.2 氯化物浓度的选择 以 HCl 为例, 选取 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液,

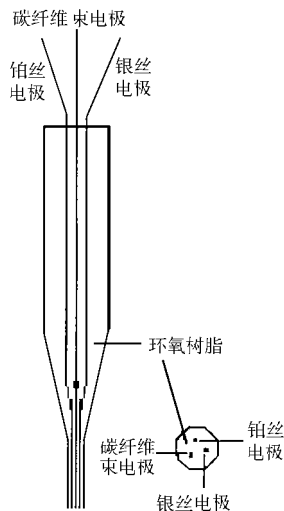


图 1 自制组合三电极示意图

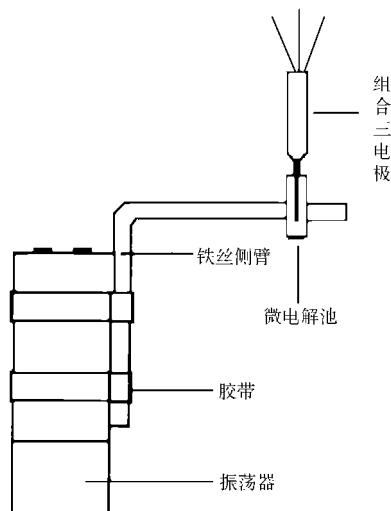


图 2 微电解池示意图

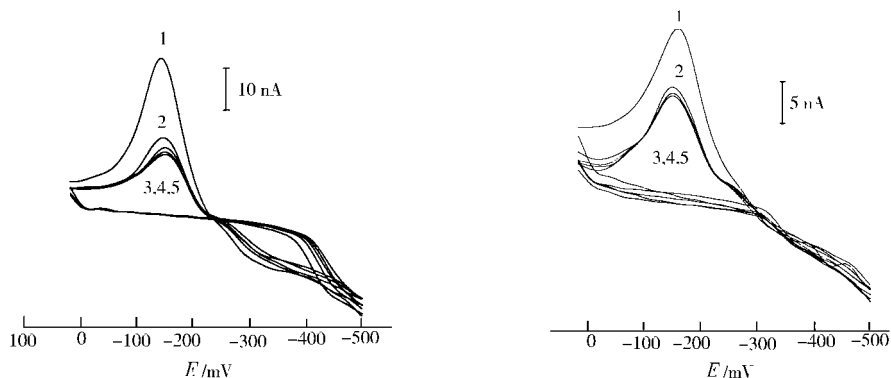
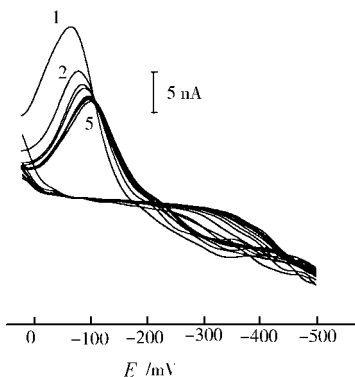
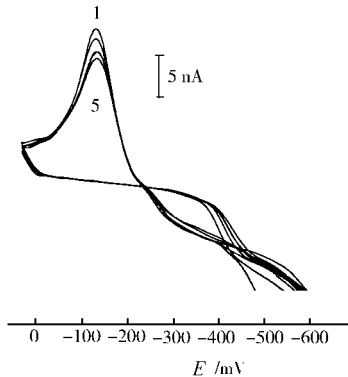
(a) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液(b) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液

图 3 氯化物种类改变后循环伏安曲线

其它条件同上,记录循环伏安曲线,如图 3(a) 和图 4 所示. 由图可见,随着氯化物浓度的减少,只有增加循环扫描的次数,才能使峰电位和峰电流稳定. 然而,即使氯化物浓度低至 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,5 次循环扫描也能保证参比电极的稳定性.

2.1.3 电极扫描电位范围的选择 保持 HCl 浓度和其它条件不变,改变扫描电位范围为 $0 \sim -0.7 \text{ V}$,记录循环伏安曲线,结果如图 5. 从图 3(a) 和图 5 可知,随着扫描电位范围的扩大,预处理循环扫描的次数可减少,峰电流和峰电位很快稳定. 因此,实验选择底液为 HCl, NaCl 或其它氯化物,预扫描电位 $0 \sim -0.5 \text{ V}$,扫描次数为 5 次,可得到稳定的 Ag/AgCl 电极.

图 4 氯化物浓度改变后 Cu^{2+} 循环伏安曲线图 5 电极扫描电位改变后 Cu^{2+} 循环伏安曲线

2.2 微电解池振荡条件的选择

在电化学测定中,由于微电极周围的扩散层密度很小,传质速率很大,对电解池的搅拌条件要求不高. 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 的溶液, Cu^{2+} 浓度为 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,扫描电位范围为 $0 \sim -0.5 \text{ V}$,电积时间为 2 min ,扫描速度 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件下,记录 Cu^{2+} 的线性扫描溶出曲线,如图 6 所示. 由图可知峰高与峰电位基本一致. 可见,测定过程中试液可以不用搅拌,也能得到满意的结果. 本实验安装的振荡器可用于添加标准溶液时,使试液振荡混合均匀.

2.3 Cu^{2+} 测定条件的选择

2.3.1 测定底液的选择 选择浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钾、氯化钠、氯化铵和盐酸作为测定铜的底液,按节 2.2 的实验条件进行阳极溶出实验. 结果表明,在盐酸和氯化物介质中,

铜的溶出峰形较好, 且灵敏度较高. 改变支持电解质浓度 (M) 进行实验, 如图 7 所示. 结果表

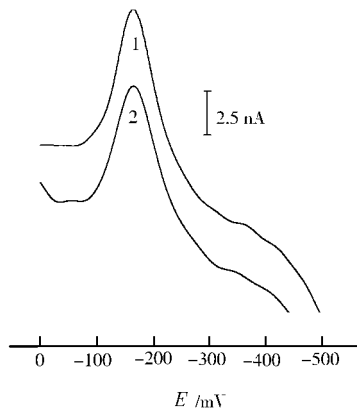


图 6 振荡条件改变后 Cu^{2+} 线性扫描溶出曲线

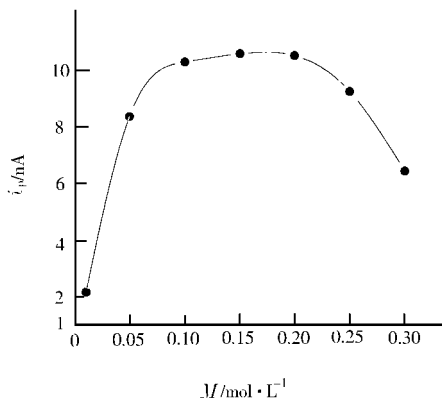


图 7 底液浓度对峰电流的影响

明, 在 $0.05 \sim 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液 (或 NaCl) 溶液中, 阳极溶出峰电流较大且相对平稳. 图 8 是以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 作为测定底液, 不同 Cu^{2+} 浓度的阳极溶出伏安曲线. 从图中可见, 不论 Cu^{2+} 浓度的高低, 均能得到好的峰形和峰高.

2.3.2 电积时间的选择 在氯化物浓度为 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 浓度为 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 电积电位为 -0.5 V 的情况下, 按实验步骤, 以不同的电积时间 (t) 进行实验 (图 9). 结果表明, 增加电积时间, 铜的溶出峰电流也增加. 电积时间在 5 min 内, 溶出峰电流与时间呈线性关系. 本实验选择电积时间为 2 min , 能满足测定灵敏度的要求. 增加电积时间, 可以增加测定的灵敏度.

2.3.3 电位扫描速度与溶出峰的关系 在上述实验条件下, 改变电位扫描速度 (v), 测定其与溶出峰关系 (图 10). 结果表明, 峰电流随着扫描速率的增大而增大, 在一定的电位扫描速率范围里 ($50 \sim 500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), 溶出峰电流与扫描速率成正比. 本实验选择溶出扫描速率为 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 增加电位扫描速度, 可增加测定灵敏度.

2.3.4 电积电位的选择 在上述实验条件下, 按实验步骤, 改变电积电位 E ($-0.4 \sim -1.0 \text{ V}$), 测定溶出峰电流, 如图 11 所示. 由图可见, 电积电位在 $-0.5 \sim -0.8 \text{ V}$ 范围内, 所得到的溶出峰电流稳定, 且峰电流较高. 为避免其它离子的干扰, 本实验选取电积电位为 -0.5 V .

2.3.5 干扰试验 在上述实验条件下, 进行干扰试验. 实验结果表明: 大量 Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} 不干扰测定; 200 倍 Ni^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 对测定无干扰. 但 10 倍的 Ag^+ , Pb^{2+} 有干扰.

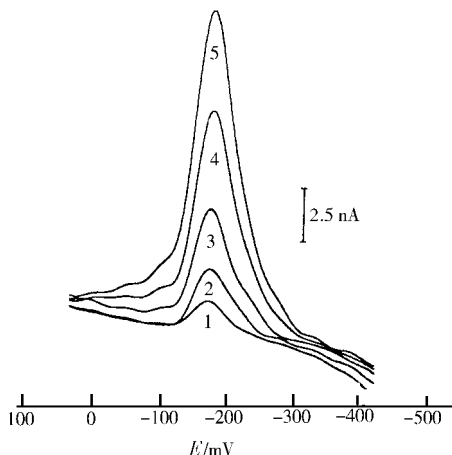


图 8 铜在电极上的线性扫描溶出曲线

1. $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 2. $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
3. $0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 4. $0.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
5. $0.60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

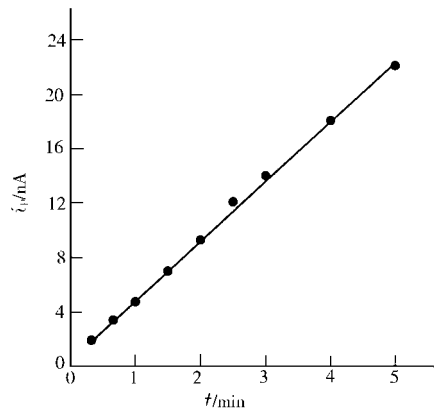


图9 电积时间与峰电流关系图

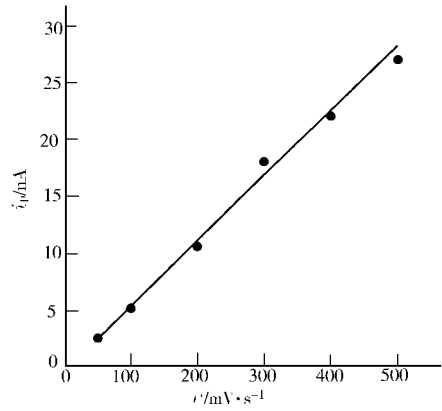


图10 扫描速度与峰电流关系图

2.3.6 铜离子浓度与溶出峰电流的关系 在上述实验条件下,溶出峰电流 i_p 与铜离子浓度 C 呈良好的线性关系(图12).线性回归方程为 $i_p=0.178+22.0C$, 相关系数为 0.999 1.

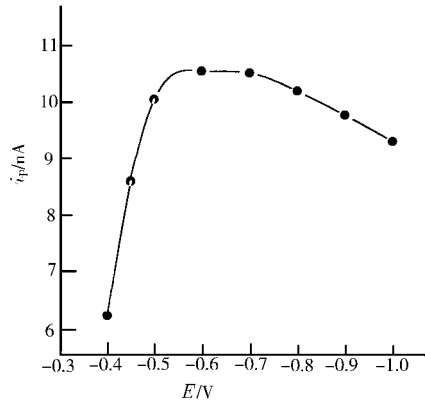


图11 富集电位对峰电流的关系

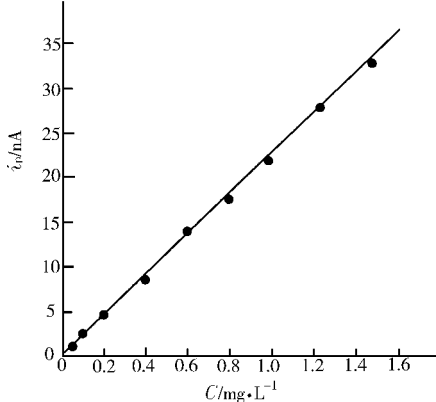


图12 C 与 i_p 的关系

2.4 测定方法的再现性试验

取 $0.20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的铜离子标准溶液(C_0), 分别进行连续 6 次平行测定, 计算测定的相对标准偏差(表1). 另取 $0.50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铜离子标准溶液, 进行 6 d 平行测定(每天一次, 如表中带* 标志的数据), 计算其测定的相对标准偏差(表1). 由此可见, 测定的精密性是比较好的.

表1 测定方法的再现性表

C_0 /mg · L ⁻¹	i_p /nA	S /nA	S_d / (%)
0.20	5.07	0.19	3.70
0.50*	9.71*	0.10	1.04
1.00*	20.34*	0.42	2.04
0.50	9.34	0.29	3.10
1.00	20.05	0.28	1.40

2.5 应用实例

取 0.10 mL 血清样品置于 5 mL 烧杯中, 加入 0.20 mL 浓硫酸进行加热, 逐滴加入过氧化氢溶液, 直到溶液褪变为无色. 蒸干溶液后加入 $0.50\text{ mL } 0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 溶液, 混合均匀后, 取 $50\text{ }\mu\text{L}$ 溶液置于自制微电解池中. 按前述方法进行溶出测定, 由标准加入法计算血清中铜含量. 结果得到血清中铜的 3 次平均含量为 $1.43\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 回收率为 98.4%.

取 50 μL 汗液置于自制微电解池中, 按前述方法进行线性扫描溶出测定. 由标准加入法计算汗液中铜含量, 结果得到汗液中铜的 3 次平均含量为 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 回收率为 105.2%.

3 结束语

本文所研制的组合式微型三电极体系, 使用方便, 在测定时不必搅动溶液. 它被用于铜的阳极溶出测定时, 灵敏度较高, 重现性好. 同时, 由于电极表面很小, 取微量的溶液体积即可满足测定的要求, 这在稀、贵样品及生物样品的分析中更显示其优越性.

参 考 文 献

- 1 张学记, 张悟铭, 周性尧等. 纳米级微电极的研究(I) [J]. 高等学校化学学报, 1993, 14, (7) 927 ~ 930
- 2 郭英凯, 邵梦欣. 斜削碳纤维束微电极伏安法测定体液环境中的神经递质 [J]. 分析化学, 1997, 25(5): 527 ~ 530
- 3 张祖训. 超微电极电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 1 ~ 87
- 4 Ikariyama Y, Shimada N, Yukiashi T, et al. Microbiosensing device for real time determination [J]. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1989, 62: 1864 ~ 1868

Preparation and Application of a Combination Type Micro-Tri-Electrode System

Zhu Jiexie Xu Jinrui

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract A combination type micro-tri-electrode system is prepared by the authors. The test solution of microliter grade is chosen for the use of measurement. This combined electrodes take carbon fiber bundle as working electrode, a platinum wire as auxiliary electrode and a silver wire as reference electrode. The response of copper in blood serum and sweat on this combined electrodes is evaluated by linear scanning stripping voltammetry. The conditions of which include an enriched potential of -0.5 V , an enriched time of 2 mins, a scanning potential of $0.0 \sim 0.5 \text{ V}$, a scanning velocity of $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, and a substrate solution of 0.10 mol/L HCl . The results are shown by the linear relationship between the peak height (i_p) and the concentration of copper (C) in the range of $0.05 \sim 1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; with a correlation coefficient of 0.999 1 and a relative standard deviation of 3.7%. This is a method with fairly high sensitivity and good reproducibility.

Key words combined electrodes, copper, anodic stripping voltammetry