

# 四唑基键合硅胶及聚苯胺修饰电极在电分析化学中的应用

## 摘 要

本论文包括两部分：

### 第一部分 文献综述

化学修饰电极领域的研究是当前电化学研究的热点，它代表了电极/电解液界面的一种新概念，不仅在电化学理论研究上有重要意义，而且有着广阔的应用研究。本部分首先简单介绍了化学修饰电极的定义和来源与兴起，然后介绍了化学修饰电极的制备和类型以及表征方法，着重综述了功能化硅胶和聚合物修饰电极的制备方法及其在电分析化学中的应用。

### 第二部分 研究报告

本部分主要展开了两方面的研究。一方面，通过电化学方法对四唑键合硅胶修饰碳糊电极(TSiE)进行表征，并研究了 TSiE 对阴离子的静电富集作用。另外，在 TSiE 上拟定了一种测定 Cu(II)离子的催化伏安方法。另一方面，以导电聚苯胺(PAN)膜的 pH 响应为例研究了一种新的电化学方法，并应用该方法对 Pt 上阳极氧化膜生长过程表征进行了探索。具体研究内容分述如下：

1. 考察了  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  和二茂铁在 TSiE 和硅胶修饰碳糊电极(SiE)上的伏安行为。通过计时电量法计算出  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 TSiE 和 SiE 上的富集容量分别为  $1.00 \times 10^{-11} \text{ mol}$  和  $2.98 \times 10^{-12} \text{ mol}$ ，6 min 内动力学平均吸附速率分别为  $2 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$  和  $5 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 。结果表明在强酸性条件下，TSiE 对阴离子如  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  等有静电富集作用，且富集效果随着阴离子电荷数的增加而增加，然而对荷正电的二茂铁有排斥作用。
2. 将四唑基与 Cu(II)离子的螯合作用以及  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的催化作用结合起来，研究了氧化剂  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  不存在和存在条件下，Cu(II)离子在 TSiE 上的电化学行为。在 pH 9.1 的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液，Cu(II)离子在 TSiE 上有一对氧化还原峰，还原峰峰电位和氧化峰峰电位分别为 -0.05 V 和 0.05 V (Vs. SCE)。与其在 SiE 上的伏安响应相比，Cu(II)离子在两支电极上的氧化还原峰峰电位没有变化，但由于四唑基与 Cu(II)离子的螯合作

用, Cu(II)离子在 TSiE 上的还原峰峰电流是它在 SiE 上还原峰峰电流的 2 倍。当体系中加入  $K_2S_2O_8$  后, 两峰峰电位不变, 还原峰峰电流增大, 产生催化峰, 催化峰峰电流是未加入  $K_2S_2O_8$  时还原峰峰电流的 3 倍。在此基础上拟定了一种测定 Cu(II)离子的催化伏安法, 线性范围为  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 检测限为  $5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3. 以导电聚苯胺(PAN)膜的 pH 响应为例建立一种电位诱导零流电位法。将 PAN 膜修饰铂丝串联在伏安仪三电极系统的工作电极端和辅助电极端, 然后将 PAN 膜修饰铂丝和参比电极浸入待测 pH 溶液中, 在工作电极端施加线性扫描电位  $E_{app}$ , 记录  $I-E$  曲线。在不同 pH 溶液中, 受修饰膜与溶液间界面电位的影响,  $I-E$  曲线沿着  $E$  轴移动。选取  $I-E$  曲线上回路电流  $I=0$  的电位—零流电位  $E_{zcp}$  作为测量参数, 零流电位  $E_{zcp}$  与溶液 pH 呈能斯特响应。在 pH1.81 ~ 6.80 范围内, 零流电位  $E_{zcp}$  随 pH 变化斜率为  $-56\text{mV} / \text{pH}$ 。与传统开路电位法相比, 本方法测得  $E_{zcp}$  值信号稳定, 重现性良好, 快速方便。

4. 将零流电位法用于 Pt 表面阳极氧化膜生长过程的表征。采用控制电位阳极氧化法来产生 Pt 阳极氧化膜, 初步探讨了零流电位法表征 Pt 表面阳极氧化膜生长过程的基本原理, 然后以 Pt 阳极氧化膜生长为例进行实验验证。实验表明, 零流电位  $E_{zcp}$  与 Pt 阳极氧化膜覆盖度  $\theta$  的对数  $\log \theta$  在一定范围内呈线性关系,  $E_{zcp}-\log \theta$  关系图中包含三条斜率不同的直线表明 Pt 阳极氧化膜生长过程中可能有三层不同形态的 Pt 阳极氧化膜生成。利用此关系可以对 Pt 阳极氧化膜覆盖度  $\theta$  进行简单计算, 该方法仪器简单、操作方便。

关键词: 四唑基键合硅胶, 聚苯胺, 修饰电极, 新电化学方法

# **Application of Tetrazole-bonded Silica and Polyaniline Modified Electrodes in Electroanalytical Chemistry**

## **Abstract**

This thesis involves two parts:

### **Part one Documents review**

Chemically modified electrodes (CMEs) are currently under intense investigation, owing to that it represents a new concept in electrode/electrolyte interface, with important significance in theoretics and application studies of electrochemistry. In this part of thesis, the definiens, origin and development of CMEs are mentioned, and the preparations, types and characterization techniques of CMEs are introduced subsequently. In addition, the preparation methods and applications in electrochemical analysis of functional silica and polymer modified electrodes are detailedly reviewed.

### **Part two Research report**

The second part of thesis is experiment part, including two aspects mainly. On the one hand, tetrazole-bonded silica modified carbon paste electrode (TSiE) was characterized by electrochemical manners, and its electrostatic accumulation for electroactive anions was studied. Furthermore, a catalytic voltammetric method for the determination of Cu(II) ion was proposed at TSiE. On the other hand, a novel electrochemical method, zero current potentiometry, was proposed taking pH response of conducting polyaniline (PAN) film as an example, and the process of anodic Pt oxide film growth was further characterized by above novel method. Specific research results are described as follows:

1. Voltammetric behaviors of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  and ferrocene at TSiE and silica modified carbon paste electrode (SiE) were examined, and the accumulation capacity and dynamics of TSiE and SiE for  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  and  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  were studied by chronocoulometry. The

accumulation capability of TSiE and SiE for  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  were  $1.00 \times 10^{-11}$  mol and  $2.98 \times 10^{-12}$  mol respectively, and their average adsorption rate were  $1.68 \times 10^{-12}$  mol $\cdot$ min $^{-1}$  and  $4.97 \times 10^{-13}$  mol $\cdot$ min $^{-1}$  respectively. The results demonstrated that the electroactive anions such as  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  were attracted at TSiE, and the accumulation was enhanced with the increase of negative charge numbers of anions. Contrarily, the accumulation of ferrocene with positive charge decreased.

2. Voltammetric behaviors of Cu(II) ion at TSiE were investigated in the absence and the presence of  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . The reduction and oxidation peak potential of Cu(II) ion at TSiE appeared -0.05 V and 0.05 V (vs. SCE) respectively in pH 9.1  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-NH}_4\text{Cl}$  buffer solution. Comparing with the voltammetric response of Cu(II) ion at SiE, the enhancement action was characterized by the increase of peak current, which resulted from the chemical chelation between tetrazole and Cu(II) ion. Catalytic reduction peak current generated in the presence of  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  was enhanced significantly three times compared with that in the absence of  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . A catalytic voltammetric method for the determination of Cu(II) ion was proposed, a linear range of  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  mol $\cdot$ L $^{-1}$  was obtained along with a detection limit of  $5 \times 10^{-8}$  mol $\cdot$ L $^{-1}$ .

3. A novel potential-induced zero current potentiometry was established, taking pH response of PAN film as an example. PAN film modified platinum was in series between the terminal joints of working electrode and counter electrode,  $I\text{-}E$  curves were obtained when linear sweep potential was applied. Owing to effect of interface potential between PAN film and the solution,  $I\text{-}E$  curves shifted along  $E$ -axis with variations of pH. Zero current potential  $E_{\text{zcp}}$  of  $I\text{-}E$  curves at the resulting zero current was measured, a Nernstian response was obtained between zero current potential  $E_{\text{zcp}}$  and pH of solution with a slope of -56 mV/pH in range of pH 1.81 ~ 6.80. Comparing to classical potentiometry (measured open circuit potential  $E_{\text{opc}}$ ), the proposed method exhibited a vast improvement over stability and precision of potential response.

4. Zero current potentiometry was used to characterize the growth of anodic Pt oxide films. The theoretical and experimental points of zero current potentiometry characterizing the growth of anodic Pt oxide films were studied simply. The experimental results illustrated that

the logarithm of Pt anodic oxide film coverage  $\log \theta$  was linearly proportional to zero current potential  $E_{zcp}$  in three different extensions, indicating there were three layers Pt anodic oxide films in different forms extended on Pt surface. Moreover, Pt anodic oxide film coverage was characterized by the linearity relationship.

**Key words:** Tetrazole-bonded silica, polyaniline, modified electrode, novel electrochemical method

## 西北大学学位论文知识产权声明书

本人完全了解西北大学关于收集、保存、使用学位论文的规定。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版。本人允许论文被查阅和借阅。本人授权西北大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所等机构将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》或其它相关数据库。

保密论文待解密后适用本声明。

学位论文作者签名： 聂富强 指导教师签名： 宋俊峰

2008年5月27日

2008年5月27日

---

## 西北大学学位论文独创性声明

本人声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得西北大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 聂富强

2008年5月27日

# 第一部分 文献综述

## 绪 论

化学修饰电极(CMEs)自 1975 年问世以来,以其独特的化学性能引起了分析工作者的广泛关注,研究的范围涉及有机合成、催化反应、电色显示、电分析化学等诸多方面,是当前电化学、电分析化学方面十分活跃的研究领域。化学修饰电极可利用丰富多彩的超分子、有机物、无机物、聚合物和生物物质等。在电极表面进行各式各样的修饰层设计,包括多元、多层、多组份、微型化等设计,赋予电极某种特定的化学和电化学性质,以便高选择性地进行所期望的反应,在提高选择性和灵敏度方面具有独特的优越性。因此,研究化学修饰电极的制备及其应用,对于电分析化学、电化学以及在线检测技术具有重要的理论意义和应用价值。

### 1 化学修饰电极的定义

1989年国际理论和应用化学联合会(IUAPC)对化学修饰电极的命名和定义提出了建议。化学修饰电极(CMEs)是由导体或半导体制作的电极,在电极表面接着或涂敷了具有选择性化学基因的单分子、多分子、离子的或聚合物的化学物薄膜,借 Faraday(电荷消耗)反应而呈现出此修饰薄膜的化学的、电化学的以及/或者光学的等性质<sup>[1]</sup>。

化学修饰电极可以理解为电极表面经分子设计、其表面被人工剪裁过的任何电极。这种修饰包括了对电极界面区的化学改变,因此它所呈现的性质与电极材料本身表面性质不同。对任何电化学反应来说,如果反应在裸电极上能够合理的、有选择性的和容易地进行时,电极表面的修饰则没有必要和毫无价值。电极表面的修饰强调必须改变电极/电解液界面的微结构而调制成某种特性<sup>[2]</sup>。

### 2 化学修饰电极的来源与兴起

化学修饰电极的来源和兴起与其他科学,特别是表面科学技术的发展是相辅相成的。从本质上看,化学修饰电极的研究就是利用电极表面上的微结构所提供的多种能利用的势场,使待测物进行有效的分离富集,借助控制电极电位又进一步提高选择性,而且还能把测定方法的灵敏性和修饰剂化学反应的选择性相结合,成为分离、富集和选择性三者合而为一的理想体系。

针对电极表面进行微结构的设计研究可以追溯到 19 世纪末和 20 世纪初,当时就有很多研究涉及到了汞电极及其周围溶液环境的界面性质。随着极谱学和滴汞电极的出现,特别是在 40 ~ 50 年代,已经很清楚的知道有很多的物质能在电极表面吸附。在分子水平上进行电极修饰的尝试源于 60 年代和 70 年代初。1973 年,美国夏威夷大学的 R. F. Lnae 及其导师 A. T. Hubbdar<sup>[3]</sup>发现,通过强吸附的方法将具有不同端基的烯烃类化合物引入洁净的铂电极表面,大大改变了吸附在电极表面上的 3-烷基水杨酸的电化学行为,标志着化学修饰电极的萌芽。1975 年 Miller<sup>[4]</sup>和 Murrya<sup>[5]</sup>分别独立报道了按人为设计对电极表面进行化学修饰的研究,标志着化学修饰电极的正式问世。Mllie 等在碳电极表面上键合具有光活性分子(S)-苯丙氨酸甲酯,成功制备了“手性电极”,并发现这种修饰电极亲一种旋光异构物而疏另一种。这项研究表明,通过电极表面的修饰,可将电极反应导向选择合成的途径。在此同时 Murray 及其小组研究出用共价键合进行电极表面修饰的方法,首次提出了“化学修饰电极”的命名,对这一领域的早期研究产生了强烈的影响。Murray 等的一系列研究说明,电极表面可按设计进行人工修饰、赋予电极更优良或特定的功能,从而使电化学获得了很有意义的进展。

化学修饰电极的出现突破了以往化学家所研究的范畴,随着其他学科特别是表面科学技术的发展,化学家把注意力转移到电极界面。特别是到 20 世纪 80 年代,各种谱学技术,如 X 射线光电子能谱<sup>[6]</sup>、俄歇电子能谱、低能电子衍射能谱以及二次离子能谱质谱等大量出现,它们能为电极表面化学状态的研究提供详细、精确的信息,显示了新的表面技术的威力,促使电化学家们考虑用这些技术进行电极表面微结构的表征,化学修饰电极进入一个崭新的时代。预计不久的将来,利用各种交叉科学技术进行电化学现场观测的方法,将对化学修饰电极的微结构特征有全面的了解,并将推动化学修饰电极的研究迅速发展。

### 3 化学修饰电极的制备与类型

化学修饰电极的制备是进行修饰电极研究的关键,修饰方法的设计、操作步骤、合理性与否以及优劣程度对化学修饰电极的活性、重现性和稳定性有直接的影响,是进行修饰电极研究和应用的基础。化学修饰电极按其修饰的方法一般分为共价键合型、吸附型、聚合物型和组合型等,但它们之间没有严格的界限。例如,聚合物可以制成吸附型修饰电极,共价键合聚合物在电极表面也可以制成聚合物型修饰电极。

#### 3.1 共价键合型



共价键合法<sup>[3,5]</sup>是将电极表面进行化学处理和修饰,然后将催化剂以共价键合的方式结合固定于电极表面,也可先在电极表面上修饰一层聚合物或合成高分子,然后将催化剂键合到载体上。一般分两步进行,第一步是电极表面的预处理,以引入键合基;第二步是进行表面有机合成,通过键合反应把预定功能团接着在电极表面<sup>[7,8]</sup>。常用的基体电极分为碳电极(热解石墨、玻碳和烧结石墨等)、金属(Pt、Au、Si、Ge等)和金属氧化物( $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{PbO}_2$ 等)电极。碳电极上进行化学修饰主要是对棱形面上的化学基处理。其中在碳电极表面引入共价键合基的途径有四种,既氧基、氨基、和卤基的引入以及碳表面的活化。例如,李佳<sup>[9]</sup>等用共价键合法把壳聚糖修饰在玻碳电极表面,该修饰电极在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$  (pH 2.60)底液中对  $\text{NO}_2^-$ 有良好的吸附性和选择性,峰电流与  $\text{NO}_2^-$ 的浓度呈较好的线性关系。而金属和金属氧化物电极的预处理是在其表面上产生羟基,然后与有机硅烷试剂反应<sup>[10]</sup>,通过氢键接着功能团。这种方法的手续繁琐、过程复杂而耗时,并且最终能接着在电极表面的预定功能团的覆盖量低。除特殊需要外,目前此法不经常应用。事实上,共价键合法不仅仅局限于电极表面修饰,而能用于一般各种固体表面的修饰<sup>[11-13]</sup>。

### 3.2 吸附型

吸附型主要是单分子层修饰电极,有时也可多分子层修饰电极。将修饰物质吸附在电极上主要通过以下四种方法进行:

a. 化学吸附型—在电解液中加入修饰物质,它们就会在电极表面形成热力学吸附平衡。强吸附性物质,如高级醇类、硫醇类、生物碱等都可以吸附在电极表面,但一般形成的是不完全的单分子层。如陈婉华、袁帅、胡成国<sup>[14]</sup>所报道的以 CATB(十六烷基三甲基溴化铵)化学吸附修饰于碳糊电极,然后采用线性扫描伏安法直接测定苯酚,在 pH = 8.0 的  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  磷酸盐缓冲溶液中,苯酚在 +0.63 V 出现一个灵敏的氧化峰,其峰电流与苯酚浓度在  $4.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  之间呈线性关系。化学吸附法是一个可逆的过程,与浓度、电解质液组成、电极电位等都有关系。该方法直接、简单,但修饰物质有限,修饰量一般也较少,在应用上有一定的限制。

b. 静电吸附型—在电解液中离子借助静电引力在电极表面集聚,形成多分子层,一般需要在高浓度  $10^{-1} \sim 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液中进行。金松子<sup>[15]</sup>等报道了以静电吸附作用制备的磷脂-月桂酸膜修饰玻碳电极测定多巴胺(DA),DA 在此修饰电极上能产生很灵敏的氧化峰电流,且峰电流与 DA 浓度呈良好线性关系。

c. LB(Langmuir-Blodgett)膜吸附型—将具有脂肪疏水端和亲水基团的双亲分子溶于挥发性的有机溶剂中,铺展在平静的水-汽界面上,待溶剂挥发后沿水面横向施加一定的表面压,这样溶质分子在水面上形成紧密排列的有序单分子膜。然后将单分子膜转移到固体电极表面,得到LB膜修饰电极。郭志坚<sup>[16]</sup>等采用循环伏安法研究了血红素与脑磷脂混合Y型LB膜在玻碳电极上的电化学行为,结果表明血红素LB膜对溶液中溶解氧的电化学还原有良好的催化作用,其催化还原过程具有不可逆电荷传递特性。LB膜法实质上是一种人工控制的特殊吸附方法,可以在分子水平上实现某些组装设计,完成一定空间次序的分子组合,可望在电催化、光电转换、电化学传感器以及分析方面得到广泛的应用<sup>[17-23]</sup>。

d. SA(Self Assembling)膜吸附型—与LB膜的制备不同,SA膜法<sup>[24]</sup>是通过分子的自组装作用,在固体电极表面上自然地形成高度有序的单分子层,从而使得SA法更加简单易行而且膜的稳定性好。Sagiv<sup>[25, 26]</sup>等开创性地发现和研究了在固/液界面上物质自然地“自组”成高度有序单分子层的方法。目前用SA膜法获得的单分子层有硫醇、二硫化物和硫化物在金表面<sup>[27-31]</sup>,脂肪酸在金属氧化物表面,硅烷在二氧化硅表面<sup>[32]</sup>以及磷酸在金属磷酸盐表面<sup>[33]</sup>上等。混合单层是上述的自组单分子层的进一步扩展<sup>[34]</sup>。通过改变链的长度,可直接检测电子转移速率与电极距离的依赖关系。同时,SA膜也可以形成双分子层。电极上SA膜在分子尺寸上、组织模型上以及膜的自然形成很类似于天然生物双层膜,同时具有离子(或分子)分子识别功能和选择性响应且稳定性高。因此可作为生物表面的模型膜进行分子识别。例如,在金电极面修饰上二硫醇的自组膜,并将四氯苯醌键合到电极表面,得到末端四氯苯醌的SA膜,该电极被应用于生物分子的电子传递机制研究<sup>[35]</sup>。把预先附着有Nafion膜的微铂盘电极直接浸泡在 $[\text{Cu(II)L}]\text{Cl}_2$ ( $\text{L}=\text{l,8-二乙醇基-1,3,6,8,10,13-六氮杂-14-冠-4}$ )液中,通过分子间作用力,使该配合物进入Nafion膜内,形成Nafion- $[\text{Cu(II)L}]$ 自组膜修饰电极,该电极的稳定性高和使用寿命长,可大大降低NO的过电位,实现一氧化氮在大环铜配合物修饰电极上的电催化氧化测定<sup>[36]</sup>。虽然SA膜能自然地形成,但是从另一方面看,它对基底电极—主要是金的(单晶面)要求很高,同时所用试剂需自行设计、合成,这是研究中遇到的两个主要难题。

### 3.3. 聚合物型

利用聚合物或聚合反应在电极表面形成修饰膜的电极修饰方法称为聚合物薄膜法。一般聚合物薄膜的制备对基底电极的表面状态要求不苛刻。修饰的聚合物有的是电子导

电的或是非导电的，往往靠某种化学吸附作用或对所接触溶液呈现低溶解度而接着在电极表面上。聚合物薄膜本身可能已含有化学的或电活性的基，或者需要通过第二步反应将预定活性基结合到聚合物薄膜上。其电极制备方法有氧化、还原沉积、有机硅烷综合等离子体电化学聚合等。

导电聚合物具有离子和电子双重导电性，目前研究较多的有聚吡咯，聚噻吩和聚苯胺及其衍生物聚合膜三大类型。

### 3.4 混合型及其他

混合法是将化学修饰剂和电极材料简单混合以制备组合修饰电极的一种方法。最常用的是制备化学修饰碳糊电极(CMCPE)。制备时，将一定量的修饰剂、石墨粉及粘合剂混合，研磨均匀制成CME。Halbert等<sup>[37]</sup>制得钴酞菁配合物的碳糊修饰电极，研究了修饰电极对半胱氨酸的催化氧化作用。另外，Milan等<sup>[38]</sup>制得18-烷基胺修饰碳糊电极，并将DNA修饰到电极上。Matuszewski等<sup>[39]</sup>首次将葡萄糖氧化酶(GOD)直接掺合到石墨和硅油的有机相中。

此外还有催化诱导沉积法、化学沉积法、离子体聚合法、 $\gamma$ -射线聚合法、干涂法、蒸着法等。

## 4 化学修饰电极的表征方法

化学修饰电极的表征是通过物理或化学的方法，验证功能分子或基团确已进入电极表面，其结构如何；修饰后电极的电活性、化学反应活性是否改变；电荷在修饰膜中传递速率改变情况等问题，这对于化学修饰电极的应用及基础理论的研究都是十分重要的。

化学修饰电极在反应前后可导致多种信号的变化(如在重量、光学、热学、声学、电化学、显微学等方面)，因此根据检测的信号不同可以运用电化学方法、光谱法、波谱法、表面分析能谱法、现场X-Ray衍射法、石英晶体微天平(QCM)、扫描显微镜等多种方法表征化学修饰电极。由于电化学方法是通过测量化学反应体系的电流(密度)、电量、电极电位和电解时间等与被分析物之间的函数关系来进行研究的，用简单的仪器设备便能获得有关的电极过程动力学的参数，因此，电化学方法的应用较为广泛。常用的电化学方法有循环伏安法、脉冲伏安法、计时电流法、计时库仑法、计时电位法以及电化学交流阻抗法(EIS)和旋转圆盘(环盘)电极法等。

修饰电极表面能对被测物进行选择性的富集分离或者具有催化性能是化学修饰电极

用于分析测定的主要原因之一。近年来随着材料科学的发展,越来越多新型材料的出现,并被逐渐应用到直接电化学分析和电化学研究中。作为新型材料中的功能化硅胶以及导电聚合物因其特别的物理化学性质自然也被用作修饰电极材料。下面就这两种类型材料修饰电极及其在电化学分析的应用进行简单的介绍。

5 功能化硅胶及其硅胶修饰电极概述

5.1 硅胶及其性质

硅胶的化学成分是二氧化硅,化学分子式为  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 是一种高活性、用途广泛的无机吸附材料,属于非晶体物质。不溶于水和任何溶剂,无毒无味,化学性质稳定,除了强碱、氢氟酸外不与任何物质发生反应。硅胶的化学组份和物理结构,决定了它具有许多其他同类材料难以比拟的特点:吸附性能高、热稳定性好、化学性质稳定、有较高的机械强度<sup>[40]</sup>。

硅胶表面的硅原子倾向于以结合单价羟基的形式与氧原子的四面体配位,故其表面主要存在着硅羟基(silanol)和暴露于表面的 Si-O-Si 键。硅羟基强吸附位点,而 Si-O-Si 则是疏水性的, Si-O-Si 上的  $\delta$  键通过  $d\pi\text{-}p\pi$  相互作用而强化。氧原子上的两个孤对电子都介入了相互作用,从而导致 Si-O-Si 部分不能产生给电子—受电子相互作用。就总体而言,硅胶中硅氧烷基团不是特别重要,硅羟基才是大家所关注的焦点,这是硅胶可以进行表面化学键合或改性的基础<sup>[41]</sup>。

作为进行硅胶表面化学键合或改性基础的硅羟基,由于其所含硅羟基类型不同,其硅羟基浓度也不同。通常,硅胶表面的硅羟基有五种存在形式(如图 1),即单个的自由型、表面硅氧烷型、双基型、相邻型和硅胶内部的硅羟基<sup>[42]</sup>。

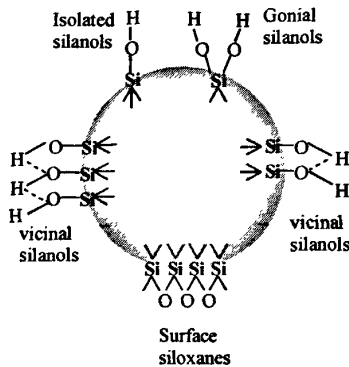


Fig.1 The forms of silanol on surface of silica.

根据文献报道,硅胶表面通过同位素交换的方法测定其硅羟基浓度为  $8.0 \pm 1.0$

$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ，不同种类的 Si-OH 具有不同的吸附或反应活性，其间的相对比例至今仍不明确。

### 5.2 硅胶功能化的合成方法

硅胶功能化有两种类型，一是负载型硅胶，即利用硅胶的吸附性能将含有螯合功能基团的化学试剂通过物理吸附，附着在硅胶表面，这种方法制备的改性硅胶，其对螯合试剂的吸附量较小，一般为  $10^{-12}\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。另一类为化学键合硅胶，通过合适的化学反应改变硅胶表面化学性质，将所需要的基团或配基牢固的联结在硅胶表面。值得注意的是，通过与硅羟基的化学反应对硅胶进行的改性，并不能使表面所有的硅羟基参加反应<sup>[43]</sup>。硅胶键合相种类繁多，按成键的类型分为硅酯型、硅碳型和硅氧烷型<sup>[40]</sup>。功能化硅胶制备方法如下<sup>[44]</sup>：

#### a. 硅酯型(Si-O-C 型)

利用硅胶的酸性特征，使硅胶表面的硅羟基与醇类进行酯化反应，把长的碳氢化合物键合到硅胶上。此类硅胶键合相在一定条件下有水解和醇解的可能性，热稳定性比硅氧烷型稍差。

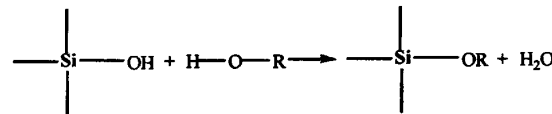


Fig. 2 Synthesis diagram of Si-O-C silica.

#### b. 硅碳型(Si-C 型)

将硅胶表面的硅羟基通过卤素的取代反应修饰为 Si-Cl 基团，再与格氏试剂、烷基锂或有机胺的衍生物反应即可制得 Si-C 键合相。

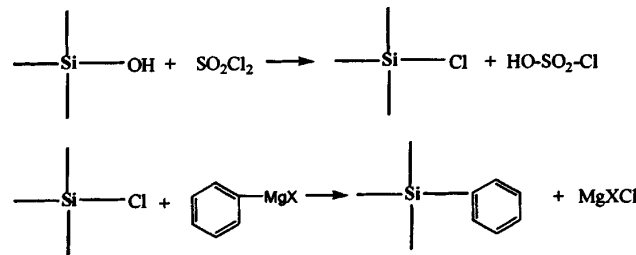


Fig. 3 Synthesis diagram of Si-C silica.

#### c. 硅氧烷型(Si-O-Si-C 型)

以有机氯硅烷或有机烷基硅烷与硅胶表面的硅羟基反应，生成 Si-O-Si-C 键合相，

这是制备化学键合固定相的最主要方法。

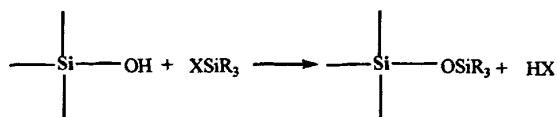


Fig. 4 Synthesis diagram of Si-O-C silica.

反应式中的 X 代表 -Cl、-OH、-OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 等官能团；R 代表 -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>、-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> 和苯环等。这种键合相的最大特点就是热稳定性好，应用范围广。

### 5.3 硅胶及其功能化硅胶化学修饰电极在电分析化学中的应用

功能化硅胶在色谱、光化学和电化学领域应用比较广泛。以硅胶为基底材料的化学修饰电极在电分析、电催化、选择性渗透电分析等<sup>[45-48]</sup>，特别是在电化学分析溶出伏安法中比较常见<sup>[49-51]</sup>。如张海丽等<sup>[52]</sup>以1-(4-甲酰氨基苯)-3-(4-偶氮苯基苯)-三氮烯键合硅胶(MBAPT-SG)为修饰剂，液体石蜡为粘合剂，制备MBAPT-SG修饰碳糊电极。在0.2 mol·L<sup>-1</sup> pH = 8.00 氨性缓冲底液中，于-1.20 V (vs. SCE) 的电位下富集，将Cd<sup>2+</sup>以Cd-MBAPT-SG 络合物的形式吸附在电极上，以阳极溶出伏安法测定。用相同的方法，他们使用1-(4-偶氮苯基苯)-3-丙基-三氮烯键合硅胶修饰碳糊电极用于测定饲料中的镉<sup>[53]</sup>。Sharma等<sup>[54]</sup>合成一种新的金精三羧酸树脂修饰硅胶，在pH 3.8 ~ 5.5条件下对Cr<sup>3+</sup>选择螯合作为Cr<sup>3+</sup>离子传感器。Campos等<sup>[55]</sup>将3-氨基丙基三乙氧基和 N-(β-氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷固定到硅胶上，得到季胺盐硅胶修饰电极，可用作ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>离子的电位传感器，并且从不同干扰离子中计算出电位选择性系数，干扰离子的影响顺序为F<sup>-</sup> > SCN<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>对ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>。此外，由于硅胶良好的生物相容性，将酶固定到硅胶表面获得生物传感器<sup>[56,57]</sup>也得到进一步的应用。如Lauro T等<sup>[58]</sup>将亚甲基蓝固定于磷酸钛上，然后涂于硅胶上制作新电极，在不同条件下使用循环伏安法和安培法评价新电极，并催化氧化NADH，制作NADH化学传感器。Au纳米植入3-甲基硅烷硅胶膜中，对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>具有电催化作用，电极表现出快速的电极响应、良好的稳定性以及重现性，已被用作H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的安培传感器<sup>[59]</sup>。以十六烷基溴化铵作模板，在250℃和450℃下，通过滴涂和烧结方式在硅和氧化铝基质上得到多孔硅胶膜，该膜对甲醇、乙醇、丙二醇、丁醇等有良好的电化学响应，可以作为酒精传感器，甚至可以分辨不同类别的酒<sup>[60]</sup>。通过硅胶表面硅羟基的活性可以得到不同化学性质功能化硅胶，将使其修饰电极在电化学分析中的应用越来越广泛。

## 6 聚合物修饰电极概述

聚合物薄膜修饰电极一出现就立即成为化学修饰电极中很重要的一个发展方向<sup>[61-65]</sup>，比其他任何类型修饰电极的应用更为广泛，这是因为它拥有许多优良的性质：

- (1) 大量的聚合物已有商品或可按已知的方法进行合成；
- (2) 修饰方法比较简便，如浇铸、蘸涂和电化学沉积等；
- (3) 聚合物薄膜通常是很稳定的；
- (4) 聚合物薄膜往往不溶解于某种溶剂或者可用交联及其他方法使其不溶；
- (5) 可方便地改变薄膜的厚度(一般  $10^{-7} \sim 10^{-3}$  cm 之间)；
- (6) 大量的(电活性)功能团可键合或者结合到聚合物薄膜上，从而固定在电极表面。
- (7) 可利用已有的聚合物化学和物理的丰富知识，来制备和研究聚合物薄膜修饰电极。

### 6.1 基体电极的种类

聚合物薄膜修饰电极对基体电极的表面状态要求并不苛刻，铂、金、银等贵金属电极因其较大的电化惰性，较高的氧化电位和较低的背景电流常被用作修饰电极的基体电极。用于制备基体电极的电极材料通常还有铂丝、铂网、微孔铂电极、金圆盘、铁电极、铜电极、玻碳电极、玻碳圆盘电极、石墨电极、碳纤维微电极等，其中最常用的是玻碳电极和铂电极。

在修饰前一般要对基体电极进行预处理，包括机械研磨抛光和化学活化。机械抛光可以获得洁净的电极表面。而经过活化以后电极表面会产生很多含氧基，有利于键合更多的活性基团，带来电极在测定中的灵敏度和选择性的提高<sup>[66]</sup>。

### 6.2 聚合物修饰电极的制备方法

#### 6.2.1 蘸涂、滴涂和旋涂法

将基体电极浸入聚合物溶液中，通过吸附作用在基体电极表面自然形成聚合物薄膜。当把电极从修饰液中取出时，将弱吸附的聚合物洗去，使其干燥即可。这种方法简单、省时，但膜的表面状态不好控制，重现性也不好。滴涂是取一定量聚合物或聚合物溶液滴加到电极表面，自然干燥<sup>[67]</sup>或放在红外灯下烘烤<sup>[68]</sup>后形成聚合物薄膜。用此方法可以很容易地控制聚合物的量，但电极表面较粗糙。将少量的聚合物溶液滴加到旋转的圆盘电极中心处，靠离心力将聚合液在电极表面均匀分散后干燥成膜，可以得到均匀度非常好的聚合物薄膜<sup>[69]</sup>。

#### 6.2.2 电沉积法

某些聚合物的溶解度会随氧化状态而改变,当聚合物薄膜被氧化或还原到其难溶状态时,在电极表面形成聚合物薄膜为电沉积法<sup>[70]</sup>。

### 6.2.3 电化学聚合

将基体电极浸入修饰剂的溶液中,通过电化学方法聚合可制得修饰电极。能用来进行电化学聚合的单体有:含乙烯基、羟基和氨基的芳香化合物,杂环、稠环多核碳氢化合物以及冠醚类等。单体在电极上电解氧化或电解还原,产生正离子自由基或负离子自由基,进一步进行缩合反应制成薄膜。常用的电聚合方法有恒电流法<sup>[71]</sup>、恒电位法<sup>[72]</sup>、循环伏安法<sup>[73]</sup>、等离子体聚合<sup>[74,75]</sup>等。恒电流法应用较广,易于控制聚合物薄膜的厚度,重现性好;恒电位法不能控制电聚合速度,直接影响重现性;用循环伏安法(CV)能够通过控制循环次数来控制聚合膜厚度,以获得性能较好的聚合物薄膜;等离子体聚合也能获得电化学活性好、性质稳定的聚合物薄膜。

### 6.3 聚合物修饰电极在电分析化学中的应用

聚合物修饰电极因其电化学相应信号强,活性基团浓度高,稳定性、选择性好等优点,特别是各种掺杂、共聚、包埋等技术日益应用于聚合物修饰电极的制备中以后,使其更加广泛地应用于电化学传感器、生物传感器等的各个方面。由表1可以看出,聚合物修饰电极对于各种有机物的测定均有相关报道,对一些无机离子的检测也具有较好效果。

近年来,针对于各种酚、醛类、氨基酸类、特别是神经递质类物质<sup>[76,77]</sup>的测定及分析研究较多,生物传感器的研究与应用也越来越受到重视与发展。如Pan等<sup>[78]</sup>将葡萄糖氧化酶(GOX)用惰性聚合物薄膜聚邻苯二胺(POAP)固定在普鲁士蓝(PB)修饰的铂微电极上,对葡萄糖的测定具有较高的灵敏度,检测限达到 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Brajter-Tpsh等人<sup>[79]</sup>研究了玻碳电极上过氧化的聚吡咯膜的离子选择渗透性,过氧化聚吡咯膜带负电荷对阴离子有排斥作用,阳离子可以通过该膜在电极上发生氧化还原。他们将该膜修饰在碳微电极上可检测抗坏血酸(AA)溶液中的多巴胺(DA)。Hulthe等<sup>[80]</sup>用 $\text{Cu}^{2+}$ 掺杂的Nafion膜修饰电极对含AA溶液中的DA进行检测,发现该膜对DA的响应优于纯的Nafion修饰电极。赵红等<sup>[81]</sup>研究了2-吡啶甲酸在玻碳电极上电化学聚合的实验条件及修饰电极的电化学特性,发现该修饰电极对DA和肾上腺素(EP)的电化学氧化有显著的催化作用,而对AA等阴离子没有响应。该课题组还采用循环伏安法将磺基水杨酸<sup>[82]</sup>、马尿酸<sup>[83]</sup>等修饰于玻碳电极表面,制备出对儿茶酚胺类化合物具有电催化作用的聚合膜修饰电极。Mo



**Table 1** Applications of polymer modified electrodes in electrochemical fields

测定物质	基体电极	修饰物质	测定方法	Ref
$\text{Bi}^{3+}$	GC	聚邻苯三酚	阳极溶出伏安法	86
$\text{I}^-/\text{I}_3^-$	铂盘电极	壳聚糖	半微分伏安法	87
$\text{Ca}^{2+}$	铂盘电极	聚吡咯-肝素	直接电位法	88
$\text{Cd}^{2+}$	GC	Nafion	阳极溶出伏安法	89
$\text{Hg}^{2+}$	碳微电极	PVC	阳极溶出伏安法	90
$\text{H}_2\text{O}_2$	GC	氯化血红素	CV	91
$\text{Ru}^{3+}$	GC	Nafion+1,10 二氮杂菲	微分脉冲伏安法	92
磷钼酸根	铂微盘电极	聚吡咯+磷钼酸根	CV	93
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	GC	聚中性红+ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	CV	94
$\text{O}_3$	Au	Nafion	CV	95
$\text{Zn}^{2+}$	玻璃圆盘电极	二苯基 24 冠 8+PVC	直接电位法	96
抗坏血酸	GC	聚 N,N-二甲基苯胺	电位阶跃	97
邻氨基苯酚	GC	Nafion	吸附伏安法	98
对苯二酚	GC	聚 5-磺基水杨酸	CV	99
尿酸	GC	过氧化聚吡咯	CV	100
多巴酚丁胺	GC	聚氨基吡啶 (POAP)	CV	101
酚磺乙胺	GC	聚氨基吡啶 (POAP)	CV	102
NADH	GC	聚阿魏酸	CV	103
黄嘌呤	GC	聚吡啶橙 (POAO)	多阶半微分伏安法	104
左旋咪唑	GC	Nafion	阴极溶出伏安法	105
去甲肾上腺素	GC	聚 L-赖氨酸	方波溶出伏安法	106
乳酸脱氢酶	碳纤维	聚亚甲基绿 (PMG)	恒电位	107
8-氮鸟嘌呤	石墨碳电极	环芬化合物	CV	108
扑热息痛	GC	聚吡啶红	CV	109
抗坏血酸	碳糊电极	聚苯胺+SDS	CV	110
甲哌氟丙嗪	GC	聚氨基苯+SWNTs	CV	111
$\text{H}_2\text{O}_2$	GC	聚磺酸氨基苯	CV+库伦法	112

等<sup>[84]</sup>采用过氧化的聚1,2-苯二胺修饰碳纤维来同时测定DA和AA, 检出限为 $2.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外, 张雷等<sup>[85]</sup>采用共价修饰的方法将谷氨酸修饰到玻碳电极表面, 用于同时测定尿酸(UA)和AA, 取得了令人满意的结果。

聚合物修饰电极对无机物的分析主要集中于重金属离子<sup>[89,90,92]</sup>及硝酸根、亚硝酸根离子及其它易对水体、食品产生污染的无机离子, 特别在硝酸根、亚硝酸根离子的分析上具有较大的使用价值, 也取得了较多的研究成果。

## 7 结论及论文立题依据

随着电化学方法和实验技术的不断发展, 化学修饰电极正发挥着越来越重要的作用, 特别各种新型材料被逐渐用于化学修饰电极, 在电化学基础理论研究、环境检测、生命科学等方面扮演着重要的角色, 并极大的拓展了电化学分析的范围。功能化硅胶和聚合物因其特殊的物理化学性质, 在电化学分析中被广泛用作电极修饰材料。鉴于四唑基具有特殊的电子性质以及导电聚苯胺具有良好的 pH 响应, 本文分别制备四唑基键合硅胶修饰碳糊电极(TSiE)和导电聚苯胺修饰铂丝电极, 研究了四唑基对电活性离子的作用以及对金属离子的螯合作用, 另外以导电聚苯胺的 pH 响应为例提出一种电位诱导零流电位法。本文创新点如下:

1. 鉴于四唑基特殊的电子性质, 将四唑基键合到硅胶表面, 制得四唑基键合硅胶修饰碳糊电极(TSiE)。详细研究了四唑基对电活性离子的作用, 发现对  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  等阴离子有静电富集作用, 并且随着阴离子电荷数的增加而增加, 而对荷正电的二茂铁有排斥作用。另外, 将四唑基与  $\text{Cu}(\text{II})$  离子的螯合作用以及  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的催化作用结合起来, 研究了在氧化剂  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  存在与不存在时,  $\text{Cu}(\text{II})$  在 TSiE 上的电化学行为。并以此拟定一种测定  $\text{Cu}(\text{II})$  离子的催化伏安方法。
2. 以导电聚苯胺膜的 pH 响应为例建立一种电位诱导零流电位法。通过聚苯胺修饰铂丝电极在 pH 1.81 ~ 6.80 范围内的 pH 响应, 初步讨论了该方法的装置、测定原理以及方法的稳定性等。并以此方法用于 Pt 表面阳极氧化膜生长过程表征。

## 参 考 文 献

- [1] 董绍俊, 车广礼, 谢远武等, 化学修饰电极(修订版), 北京: 科学出版社, 2003, 6.
- [2] 董绍俊, 车广礼, 谢远武等, 化学修饰电极(修订版), 北京: 科学出版社, 2003, 9.
- [3] Lane R. F., Hubbard A. T., J. Phys. Chem., 1973, 77: 1401.
- [4] Watkins B. F., Behling J. R., Kariv E., Miller L. L., J. Am. Chem. Soc., 1975, 97: 3549.
- [5] Moses P. R., Wier L., Murray R. W., Anal. Chem., 1975, 47: 1882.
- [6] Fleischmann M., Oliver A., Robinson J., Electrochim. Acta, 1986, 31: 899.
- [7] Buttry D. A., Electroanalytical Chemistry, New York, Taylor & Francis Ltd, 1991, 211.
- [8] 董绍俊, 化学学通报, 1981, 9: 12.
- [9] 李佳, 徐金瑞, 孙向英, 分析化学研究简报, 2002, 30: 206.
- [10] Untereker D. F., Lennox J. C., Wier L. M., Moses P. R., Murray R. W., J. Electroanal. Chem., 1977, 81: 309.
- [11] Elliott C. M., Maerse C. A., J. Electroanal. Chem., 1981, 119: 395.
- [12] Oymaa N., Yap K. B., Anson F. C., J. Electroanal. Chem., 1979, 100: 233.
- [13] Koval C. A., Anson F. C., Anal. Chem., 1978, 50: 223.
- [14] 陈婉华, 袁帅, 胡成国, 分析科学学报, 2005, 21: 54.
- [15] 金松子, 田文莉, 张春煦, 沈含熙, 静平, 分析科学学报, 2003, 19: 105.
- [16] 郭志坚, 白燕, 欧阳健明, 程涛, 分析测试学报, 2000, 221: 71.
- [17] Nishikata Y., Kakimoto M., Morikawa A., Kobayashi I., Hirata Y., Hishiyama K., Fujihira M., Chem. Lett., 1989, 209: 861.
- [18] Lee C. W., Bard A. J., J. Electroanal. Chem., 1988, 239: 441.
- [19] Zhang X., Bard A. J., J. phys. Chem., 1988, 92: 5566.
- [20] Daifuku H., Yoshimura I., Hirata I., Aoki K., Tokuda K., Matsuda H., J. Electroanal. Chem., 1986, 199: 47.
- [21] Fujihira M., Poosittisak S., J. Electroanal. Chem., 1986, 199: 481.
- [22] Miyasaka T., Watanabe T., Fujishima A., Honda K., Nature, 1979, 277: 638.
- [23] Miyasaka T., Watanabe T., Fujishima A., Honda K., J. Am. Chem. Soc., 1987, 100: 6657.

- [24] Ulman A., An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, San Diego: Academic Press, 1991
- [25] Sagiv J., J. Am. Chem. Soc., 1980, 102: 92.
- [26] Cohen S. R., Naaman R., Sagiv J., J. Phys. Chem., 1986, 90: 3054.
- [27] Porter M. D., Bright T. B., Allara D. L., Chidsey C E D., J. Am. Chem. Soc., 1987, 109: 3559.
- [28] Nuzzo R. G., Dubois L. H., Allara D. L., J. Am. Chem. Soc., 1990, 112: 558.
- [29] Bain C. D., Whitesides G M., Angew Chem., 1989, 28: 506.
- [30] Bain C. D., Evall J., Whitesides G M., J. Am. Chem. Soc., 1989, 111: 7155.
- [31] Bain C. D., Whitesides G M., J. Am. Chem. Soc., 1989, 111: 7164.
- [32] Gun J., Iscovici R., Sagiv J., J. Colloid. Interface Sci., 1984, 101: 201.
- [33] Lee H., KePley L J., Hong H. G., Akhter S., Mallouk T. E., J. Phys. Chem., 1988, 92: 2597.
- [34] Chidsey C. E. D., Bertozzi C. R., Putvinski T. M., Mujsee A. M., J. Am. Chem. Soc., 1990, 112: 4301.
- [35] 侯士峰, 杨可盛, 方惠群, 陈洪渊, 物理化学学报, 1998, 14: 640.
- [36] 赵庆琦, 陈实, 邓锐, 分析测试学报, 2001, 20: 9.
- [37] Halbert M. K., Baldwin R. P., Anal. Chem., 1985, 57: 59.
- [38] Millan K. M., Saraullo A., Mikkelsen S. R., Anal. Chem., 1994, 66 : 2943.
- [39] Matuszewski W., Trojanowicz M., Analyst, 1988, 113: 735.
- [40] 刘国珍, 余兆楼, 色谱柱技术, 北京, 化学工业出版社, 2001, 7.
- [41] 杨新立, 王俊德, 熊博晖, 色谱, 2000, 718: 308.
- [42] Zhuravlev L. T., Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 173: 1.
- [43] Garcia-Valls R., Hrdlicka A., Perutka J., Havel J., Deorkar N. V., Tavlarides L. L., Munoz M., Valiente M., Anal. Chim. Acta, 2001, 439: 247.
- [44] 庞雪蕾, 山东大学硕士毕业论文, 2001, 5.
- [45] Etienne M., Walcarius A., Electrochem. Commun., 2005, 7: 1449.
- [46] Song C., Villemure G., Microporo. Mesopor. Mat., 2001, 44-45: 679.
- [47] Aleixo L. M., Souza M. F. B., Godinho O. E. S., Neto G. O., Gushikem Y., Aleixo L. M.,

Fatima M. D., Souza B., Godinho O. E. S., Neto G. D. O., Gushikem Y., Moreira J. C., *Anal. Chim. Acta*, 1993, 271: 143.

[48] Sousa B., Bertazolli R., *Anal. Chem.*, 1996, 68: 1258.

[49] Etienne M., Bessiere J., Walcarius A., *Sens. Actuat. B*, 2001, 76: 531.

[50] Walcarius A., Despas C., Bessiere J., *Anal. Chim. Acta*, 1999, 385: 79.

[51] Marino G., Bergamini M. F., Teixeira M. S. F. S., Cavaleiro E. T. G., *Talanta*, 2003, 59: 1021.

[52] 张海丽, 周兴旺, 叶永康, 汪东才, 徐斌, 邹欣平, 湖北师范学院学报(自然科学版), 2002, 22: 1.

[53] 张海丽, 周兴旺, 粮食与饲料工业, 2005, 1: 46.

[54] Sharma R. K., Goel A., *Anal. Chim. Acta*, 2005, 534: 137.

[55] Campos E. A. D., Alfaya A. A. D. S., Ferrari R. T., Costa C. M. M., *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 240: 97.

[56] Singh A. K., Flounders A. W., Volponi J. V., Ashley C. S., Wally K., Schoeniger J. S., *Biosens. Bioelectron.*, 1999, 14: 703.

[57] Kros A., Gerritsen M., Sprakel V. S. I., Sommerdijk N. A. J. M., Jansen J. A., Nolte R. J. M., *Sens. Actuat. B*, 2001, 81: 68.

[58] Lauro T., Kubota, *Electrochim. Acta*, 1996, 41: 1465.

[59] Maduraiveeran G., Ramaraj R., *J. Electroanal. Chem.*, 2007, 608: 52.

[60] Innocenzi P., Martucci A., Guglielmi M., Bearzotti A., Traversa E., Pivin J. C., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, 21: 1985.

[61] Murray R. W., *Mater. Sci.*, 1984, 14: 15.

[62] 董绍俊, 应用化学, 1986, 3: 1.

[63] Doblhofer K., Armstrong R. D., *Electrochim. Acta*, 1988, 33: 435.

[64] Chidsey C. E. D., Murray R. W., *Science*, 1986, 231: 25.

[65] Rubinstein I., *Applied Polymer Analysis and characterization*. New York: Oxford University Press, 1991, 233.

[66] Kepley L. J., Bard A. J., *Anal. Chem.*, 1988, 60: 1459.

[67] 郑东红, 郑军伟, 陆天虹, 高等化学学报, 1997, 18: 360.

- [68] 杨庆华, 叶宪曾, 陶家洵, 北京大学学报(自然科学版), 1999, 35: 738.
- [69] Schroeder A. H., Kaufman F. B., Patel V., Engler E. M., J. Electroanal. Chem., 1980, 113: 193.
- [70] Sarac A. S., Bardavit Y., Prog. Org. Coat., 2004, 49: 85.
- [71] 孙元喜, 武陟学刊, 1998, 19: 33.
- [72] 孙登明, 陈宁生, 冷艳芳, 分析试验室, 2004, 23: 41.
- [73] 杨秋霞, 李国宝, 王雪琳, 济南大学学报(自然科学版), 2002, 16: 221.
- [74] Wang H., Li D., Wu Z. Y., Shen G. L., Yu R. Q., Talanta, 2004, 62: 199.
- [75] Wu Z. Y., Yan Y. H., Shen G. L., Yu R. Q., Anal. Chim. Acta, 2000, 412: 29.
- [76] Xiao Y. H., Guo C. X., Li C. M., Li Y. B., Zhang J., Xue R. H., Zhang S., Anal. Biochem., 2007, 371 : 229.
- [77] Lu L. P., Lin X. Q., Electrochem. Commun., 2008, 10: 704.
- [78] Pan D. W., Chen J. H., Nie L. H., Tao W. Y., Yao S. Z., Electrochim. Acta, 2004, 49: 795.
- [79] Hsueh C., Brajter-TPth A., Anal. Chem., 1994, 66: 2458.
- [80] Hulthe P., Hulthe B., Johannessen K., Engel J., Anal. Chim. Acta, 1987, 198: 197.
- [81] Zhao H., Zhang Y. Z., Yuan Z. B., Analyst, 2001, 126: 358.
- [82] Zhao H., Zhang Y. Z., Yuan Z. B., Anal. Chim. Acta, 2001, 441: 117.
- [83] Zhao H., Zhang Y. Z., Yuan Z. B., Electroanalysis, 2002, 14: 1031.
- [84] Mo J. W., Ogoreve B., Anal. Chem., 2001, 73: 1196.
- [85] Lin X. Q., Zhang L., Analyst, 2001, 126: 367.
- [86] 王艳玲, 刘海燕, 张国荣, 分析试验室, 2002, 21: 5.
- [87] 刘伟利, 吴庆生, 丁亚平, 理化检验-化学分册, 2004, 40: 145.
- [88] 杨可盛, 侯士峰, 方惠群, 无机化学学报, 1999, 15: 201.
- [89] 黄文胜, 杨春海, 张升晖, 分析试验室, 2003, 22: 80.
- [90] 但德忠, 陈文, 龚峰景, 分析化学, 2000, 28: 1150.
- [91] 刘有芹, 沈含熙, 分析化学, 2004, 32: 41.
- [92] 陈艳玲, 郭锋, 范畴等, 理化检验-化学分册, 2002, 38: 13.
- [93] 康彩艳, 张春光, 蒋勉等, 分析试验室, 1996, 15: 6.
- [94] 孙元喜, 周谷珍, 周性尧, 分析化学, 2000, 28: 1271.

- [95] Knake R., Hauser P. C., *Anal. Chim. Acta*, 2002, 459: 199.
- [96] Gupta V. K., Khayatb M. A., Minochac A. K., Kumar P., *Anal. Chim. Acta*, 2005, 532: 153.
- [97] Roy P. R., Saha M. S., Okajima T., Okajima T., Ohsaka T., *Electroanalysis*, 2004, 16: 289.
- [98] 张升晖, 吴康兵, 胡胜水, *分析科学学报*, 2002, 18: 373.
- [99] 赵红, 张玉忠, 袁卓斌, *分析试验室*, 2001, 20: 70.
- [100] 康天放, 沈国励, 俞汝勤, *五邑大学学报(自然科学版)*, 2001, 15: 1.
- [101] 汪振辉, 张岱, 张岩等, *分析试验室*, 2004, 23: 9.
- [102] 汪振辉, 张岱, 张岩等, *分析化学*, 2001, 29: 83.
- [103] 张玉忠, 赵红, 袁卓斌, *高等学校化学学报*, 2003, 24: 1765.
- [104] 汪振辉, 张永花, 周漱萍, *分析试验室*, 2001, 20: 1.
- [105] 冷宗周, 胡效亚, 于素华, *药学报*, 1995, 30: 531.
- [106] 赵艳霞, 马心英, 王琦等, *分析试验室*, 2005, 24: 71.
- [107] 习玲玲, 施清照, *分析化学*, 2001, 29: 1457.
- [108] 李国宝, 蒋晓杰, 王雪琳等, *济南大学学报(自然科学版)*, 2003, 17: 220.
- [109] 汪振辉, 张岱, 张岩等. *应用化学*, 2004, 21: 567.
- [110] Ambrosi A., Morrin A., Smyth M. R., Killard A. J., *Anal. Chim. Acta*, 2008, 609: 37.
- [111] Jin G. Y., Huang F., Li W., Yu S. N., Zhang S., Kong J. L., *Talanta*, 2008, 74 : 815.
- [112] Kumar S. A., Chen S. M., *J. Mol. Catal. A*, 2007, 278: 244.

## 第二部分 研究报告

### 第一章 四唑基键合硅胶修饰碳糊电极对阴离子富集作用研究

#### 1 引言

硅胶作为载体材料具有很多优点,如较大的比表面积、优良的生物相容性、良好的机械强度、高的化学惰性和热稳定性以及专一的表面化学反应性等。通过适合的化学反应将特定的官能团或配基以共价键固定于硅胶表面使硅胶功能化,以满足实际需求<sup>[1-4]</sup>。在电化学分析领域中,功能化硅胶主要应用于两个方面:一是将蛋白等生物分子固定于硅胶表面作为电极修饰材料,这种材料具有良好的催化性能,如将血红素固定到硅胶上作为电极修饰材料,对  $\text{H}_2\text{O}_2$  表现出良好的电催化作用<sup>[5]</sup>。二是以含 N、S、O 原子的有机官能团修饰硅胶作为电极修饰材料,利用有机官能团与过渡金属离子螯合作用,用于金属离子的溶出伏安测定。如 Cavalheiro 等<sup>[6]</sup>用 2-苯并噻唑硫醇功能化硅胶修饰碳糊电极,通过该基团与  $\text{Cd(II)}$  离子形成配合物,并在  $-1.1\text{ V}$  还原富集  $60\text{ s}$ ,溶出伏安法测定  $\text{Cd(II)}$  离子。Walcarius 等<sup>[7]</sup>将氨基丙基嫁接到硅胶表面,利用氨基与  $\text{Cu(II)}$  离子的螯合作用制得  $\text{Cu(II)}$  离子传感器。Regina 等<sup>[8]</sup>用 2-氨基噻唑功能化硅胶修饰电极测定乙醇燃料中的  $\text{Ni(II)}$  离子。Yantasee 等<sup>[9]</sup>将氨基甲酰磷酸自组装到硅胶表面作为修饰电极材料同时测定  $\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Cd(II)}$ 、 $\text{Pb(II)}$  等离子。随着越来越多不同性质的功能化硅胶的出现,进一步探索功能化硅胶在电分析化学中的应用十分必要。

唑类化合物成环氮原子上具有孤对电子,是良好的质子受体。其中,四唑基除了具有唑类化合物的质子受体特点外,它还可以是质子的给予体。四唑在强酸性溶液中为阳离子形式存在,可与阴离子基团产生静电作用;在碱性或弱酸溶液中,四唑基可解离形成五元共轭阴离子,并与溶质发生氢键、 $\pi$ - $\pi$  作用等。若将四唑基修饰到硅胶表面作为电极修饰材料,这些材料会带来新的分析应用。然而,迄今为止,四唑基键合硅胶用于电极修饰材料尚未报道。

鉴于以上四唑基的特殊性质,本文选用  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$  和二茂铁等荷电物质作探针,考察并比较了它们在四唑基键合硅胶修饰碳糊电极(TSiE)和硅胶修饰碳糊电极(SiE)上的伏安行为,探讨了四唑基对阴离子的静电富集作用,测量和比较了  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  在 TSiE 和 SiE 上的富集容量,并研究了其吸附动力学。



## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

碳粉(化学纯, 北京化学试剂厂); 硅油(色谱纯, 成都市科龙化工试剂厂); 二茂铁(分析纯, 北京化学试剂厂);  $K_3Fe(CN)_6$ (分析纯, 西安化学试剂厂);  $K_4Fe(CN)_6$ (分析纯, 天津化学试剂厂); 硅胶(日本 UJI Silysia 公司);  $\gamma$ -缩甘油醚基丙基-三甲氧基硅烷(天津市红岩试剂厂); 3-羟基丙腈(纯度 97%, Alfa 公司); 叠氮钠(北京化学试剂公司)。其余所用试剂均为分析纯, 实验用水均为二次蒸馏水。

CHI660 电化学工作站(美国 CHI 公司); 三电极系统: TSiE 或 SiE 为工作电极, 饱和甘汞(SCE)为参比电极, 铂丝电极为对极。本文中所有电位均相对于 SCE 而言, 所有实验均在室温下操作。

### 2.2 四唑基键合硅胶的制备

四唑基键合硅胶参考文献<sup>[10]</sup>方法制备。称取 2g 经酸处理的干燥硅胶于 100 mL 三颈瓶中, 加入干燥甲苯, 在 110 °C 下滴加适量  $\gamma$ -缩甘油醚基丙基三甲氧基硅烷, 反应 12 h。反应完毕, 依次用干燥甲苯、丙酮洗涤, 真空干燥。在干燥的环氧基硅胶中, 加 30 mL 二氧六环, 1.5 mL 3-羟基丙腈, 0.5 mL 三氟化硼乙醚溶液, 室温下搅拌反应 14 h。反应完毕, 依次用丙酮、水洗涤, 真空干燥。在键合 3-羟基丙腈的硅胶中, 加入水、 $NaN_3$  和  $ZnBr_2$ , 80 °C 搅拌反应 30 h。反应完毕, 用水洗涤至中性, 真空干燥, 即得如图 1 所示的四唑基键合硅胶。

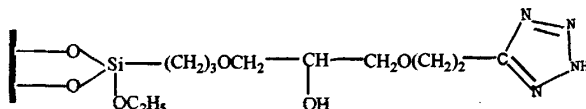


Fig. 1 The structure of tetrazole-bonded silica.

### 2.3 电极的制备与活化

电极的制备: TSiE 的制备: 将四唑基键合硅胶 0.03 g、碳粉 0.97 g 和硅油 0.2 g 在研钵中充分混合均匀, 装入塑料管(3 mm i.d.)中, 压紧, 用铜线导出。SiE 的制备: 将硅胶 0.03 g、碳粉 0.97 g 和硅油 0.2 g, 在研钵中充分混合均匀, 用同样的方法制得 SiE。将所制得电极的表面在称量纸上磨平抛光, 室温保存。

电极的活化: 为了获得灵敏稳定的响应电流, 在 -1.0 ~ 1.0 V 电位范围内, 将所制得的 TSiE 和 SiE 分别作工作电极, 在 0.05 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中以 0.1 V·s<sup>-1</sup> 扫描速率循环扫描多次至基线稳定。

## 2.4 实验方法

伏安行为实验: 分别以 TSiE 和 SiE 为工作电极, 分别在含  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  和二茂铁的  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 以  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  扫速速率在  $-0.2 \sim 1.0 \text{ V}$  电位范围内做循环伏安扫描, 记录循环伏安曲线。

吸附洗脱动力学实验: 在室温  $25^\circ\text{C}$ 、开路电位下, 分别将 TSiE、SiE 置于含  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 每隔一定时间  $t$  以  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  扫速在  $-0.2 \sim 1.0 \text{ V}$  电位范围内做循环伏安扫描, 记录循环伏安曲线。待  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  氧化还原峰峰电流不再增加时, 将电极放入  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中进行洗脱, 每隔一定时间  $t$  以  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  扫速在  $-0.2 \sim 1.0 \text{ V}$  电位范围内做循环伏安扫描, 记录循环伏安曲线。

计时电量法实验: 分别以 SiE 和 TSiE 为工作电极, 分别浸入  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和含  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,  $6 \text{ min}$  后, 使用单阶跃计时电量法测定, 以  $0.5 \text{ V}$  为起始电位,  $0 \text{ V}$  为终止电位, 阶跃持续时间  $0.25 \text{ s}$ , 记录  $Q-t$  曲线。

## 3 结果与讨论

### 3.1 TSiE 对 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的富集作用

首先考察了  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在具有相等几何面积的 SiE 和 TSiE 上的循环伏安行为。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 SiE 上  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中于  $0.48 \text{ V}$  出现一个氧化峰, 在  $0.36 \text{ V}$  出现一个还原峰位, 两峰峰电位差  $\Delta E_p \approx 0.12 \text{ V}$ , 氧化峰峰电流  $i_{pa}$  与还原峰峰电流  $i_{pc}$  之比  $i_{pa}/i_{pc} \approx 0.9$  (图 2 曲线 a)。在 TSiE 上,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的氧化还原峰的峰电位与其在 SiE 上的基本相同, 两峰峰电流之比  $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ , 但峰电流值在两种电极上的差异明显,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 TSiE 上的氧化还原峰峰电流是其在 SiE 上的 1.6 倍(图 2 曲线 b)。此外, 在  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中考查了扫描速率  $v$  和还原峰峰电流  $i_{pc}$  的关系, 当扫速  $v$  从  $0.025 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  增加到  $0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 SiE 上还原峰峰电流  $i_{pc}$  与  $v^{1/2}$  呈线性关系, 线性回归方程为  $i_{pc} / \mu\text{A} = 0.484 + 0.339(v / \text{V} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$  ( $r = 0.999$ ,  $n = 19$ )。在 TSiE 上, 当扫速  $v$  从  $0.025 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  增加到  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  还原峰峰电流  $i_{pc}$  与  $v$  呈线性关系, 线性回归方程为  $i_{pc} / \mu\text{A} = 1.175 + 0.012 v / \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $r = 0.997$ ,  $n = 6$ ); 当扫速  $v$  从  $0.12 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  增加到  $0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 还原峰峰电流  $i_{pc}$  与  $v^{1/2}$  呈线性关系, 线性回归方程为  $i_{pc} / \mu\text{A} = 1.645 + 0.067(v / \text{V} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$  ( $r = 0.996$ ,  $n = 13$ )。从以上实验可见,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 SiE、TSiE 上的伏安响应特征有明显差异。强酸性条件下, 尽管四唑基在硅胶上键合量很低(约为  $0.0068 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2}$ )<sup>[10]</sup>, 但  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 TSiE 上的氧化还原峰峰电流明显大于其在 SiE 上的氧化还原峰峰电流, 并且低扫速

时,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的电极过程为吸附控制。这些差异是由于在强酸性条件下, TSiE 上除了硅胶基体表面对  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  有吸附富集作用外, 硅胶表面键合的四唑基具有孤对电子的氮原子与  $\text{H}^+$  结合形成阳离子, 该阳离子与荷负电的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  有静电吸引, 使  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 TSiE 上富集。

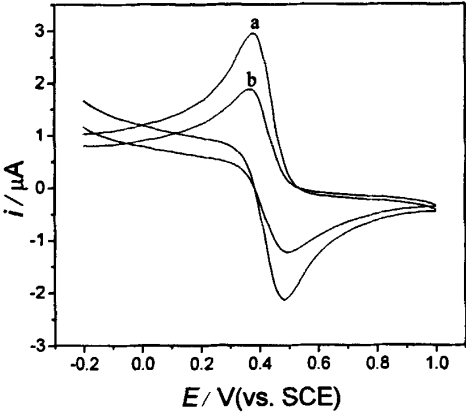


Fig. 2 Cyclic voltammograms of  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  at TSiE (a), SiE (b) in  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution.

为进一步研究四唑基质子化对  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 TSiE 电极上富集的作用。在 pH 1.8 ~ 9.9 的 Britton-Robinson (BR) 缓冲液中, 考察了 pH 对  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 TSiE 电极上还原峰峰电流的影响, 结果见图 3。随着 pH 的增大, 峰电流逐渐减小。当 pH 小于 5.3 时,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

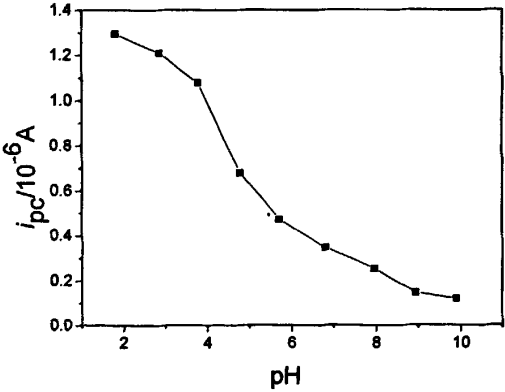


Fig. 3 Effect of pH on the reduction peak current  $i_{pc}$  for  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  at TSiE in BR buffer. 的氧化还原可逆性较好, 峰电流较大; 随着 pH 值的增大,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的可逆性变差, 峰电流逐渐减小; pH 大于 5.3 时,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的还原峰峰电流下降到用方波技术才可以检测出该峰的大小。 $i_{pc}$ -pH 关系图中曲线拐点处 pH 约为 5.2, 与文献<sup>[10]</sup>报道的四唑基的  $pK_a \approx 5$  相符。

### 3.2 TSiE 上 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的富集容量及表面浓度

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 SiE 和 TSiE 上的富集容量通过计时库仑法获得。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 SiE 和 TSiE 上于  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和含  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的  $Q-t$  曲线如图 4 所示, 电量  $Q$  与时间  $t$  的关系可以使用下式<sup>[11]</sup>表示

$$Q = 2nFACD^{1/2}t^{1/2}\pi^{-1/2} + Q_{dl} + nF\Gamma$$

上式中,  $Q_{dl}$  为对电双层充电的电量;  $\Gamma$  为  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在电极上的表面浓度, 其他字母含义为常见物理意义。根据所得  $Q-t$  曲线拟合出  $Q-t^{1/2}$  直线如图 5。由上式可知, 在  $Q-t^{1/2}$  线性关系中, 当溶液中没有  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  时, 则直线的截距为  $Q_{dl}$ ; 溶液中有  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  时,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在电极上吸附, 其直线截距要比空白溶液中大, 两个截距之差为吸附反应物还原所需电量  $Q_{ads} = nF\Gamma$ 。

由图 5 上各曲线的截距计算出  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 TSiE 和 SiE 上富集容量分别为  $1.00 \times 10^{-11} \text{ mol}$  和  $2.98 \times 10^{-12} \text{ mol}$ 。在含  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 利用氧化还原峰峰电流与不同扫速之间关系, 根据 Randles-Sevcik 方程计算出 SiE 和 TSiE 的有效面积为  $0.0338 \text{ cm}^2$ 。进一步得到  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 TSiE 和 SiE 上的表面浓度为  $2.96 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 约是其在 SiE 上的表面浓度  $8.82 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$  的 3 倍。

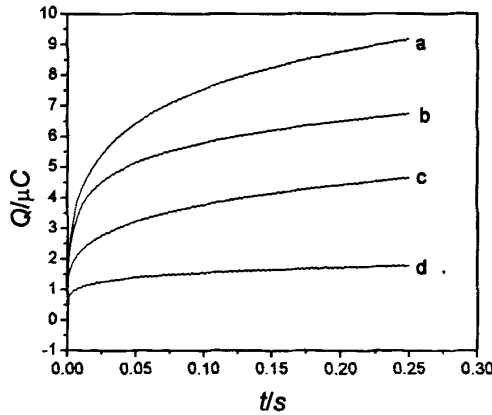


Fig. 4 The  $Q-t$  curves in the absence (b, d) and the presence (a, c) of  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  at SiE (a, b) and TSiE (c, d) in  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution.

### 3.3 TSiE 上 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的吸附动力学

在室温  $25^\circ\text{C}$  下, 分别研究了  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 TSiE 和 SiE 上的吸附动力学。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在 SiE 上的氧化还原峰电流随着时间的延长逐渐增大, 6 min 后达到最大值(图 6 曲线 b)。

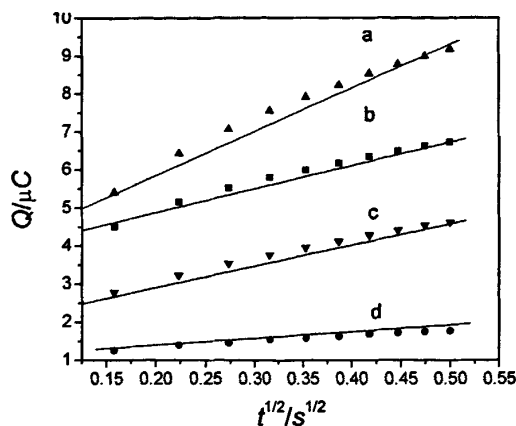


Fig. 5 The  $Q-t^{1/2}$  curves in the absence (b, d) and the presence (a, c) of  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe(CN)}_6^{3-}$  at SiE (a, b) and TSiE (c, d) in  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution.

$\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ 在TSiE上氧化还原峰电流起始值就比其在SiE上的大,甚至大于最大峰电流值大。理论上 $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ 的氧化还原峰起始峰电流在TSiE和SiE上应相等,起始电流值不相等是由于TSiE除硅胶本身对 $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ 的吸附作用外还有其四唑基对 $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ 的静电富集作用。随着富集时间的延长,氧化还原峰电流逐渐增大。6 min前, $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ 峰电流迅速增大,6 min后峰电流增大趋势变缓,40 min后,峰电流才逐渐达到最大值(图6曲线a)。比较图6曲线a和曲线b,可以看出, $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ 在TSiE上的吸附富集速率和富集容量明显大于其在SiE上的吸附富集速率和富集容量。

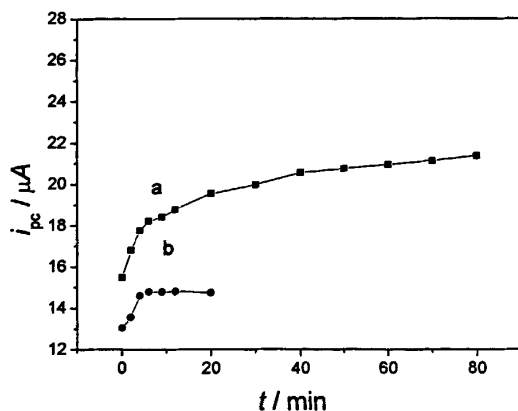


Fig. 6 The  $i_{pc}-t$  curve of  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  accumulation at TSiE(a) and SiE (b).

由于 $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ 在SiE上的氧化还原峰峰电流是其扩散电流和吸附电流之和,给吸附速率测定实验设计及结果计算带来诸多不便。本文由吸附富集初期的富集量来计算平均吸附速率。假定富集时间 $t=0$ 时, $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ 分别在TSiE和SiE上的富集量 $\Gamma=0$ 。由上述 $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ 的富集容量计算过程可知, $t=6 \text{ min}$ 时, $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ 在TSiE和SiE上的富集

量  $\Gamma$  分别为  $1.00 \times 10^{-11} \text{ mol}$  和  $2.98 \times 10^{-12} \text{ mol}$ , 通过公式  $k = \Gamma / t$  得出 6 min 内 TSiE 上的平均吸附速率为  $1.68 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ , 在 SiE 上的平均吸附速率为  $4.97 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

在含  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe(CN)}_6^{3-}$  的  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中,  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  在 TSiE 和 SiE 上分别富集 20 min 后, 然后在  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中进行洗脱。在 SiE 上,  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  的氧化还原峰峰电流随着洗脱时间的增加而迅速减小。洗脱 5 min 后,  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  氧化还原峰峰电流即趋于最小值(数量级  $10^{-8} \text{ A}$ ), 还原峰峰电流约是刚开始洗脱时还原峰峰电流的 8%, 9 min 后氧化还原峰电流减小到起始洗脱时峰电流值的 3%。然而, 在 TSiE 上洗脱 5 min 后,  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  的氧化还原峰峰电流减小到起始洗脱时峰电流值的 29%, 12 min 后氧化还原峰峰电流逐渐趋于最小值(数量级  $10^{-7} \text{ A}$ ), 峰电流约是起始洗脱时峰电流的 15%。这些现象表明四唑基键合硅胶修饰电极富集  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  的富集过程不是强吸附过程, 并且是一个不可逆的吸附过程<sup>[12-14]</sup>。

### 3.4 TSiE 对 $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ 的富集作用

为了进一步验证 TSiE 对荷负电离子的富集作用, 又考察了荷负电的  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  在 TSiE 和 SiE 上的伏安行为。图 7 是  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  分别在 SiE 和 TSiE 上的循环伏安图。 $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  还原峰峰电位在 0.38 V, 氧化峰峰电位在 0.48 V, 两峰峰电位之差  $\Delta E_p \approx 0.1 \text{ V}$ , 两峰峰电流之比  $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$  (图 7 曲线 b)。 $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  在 TSiE 上的氧化还原峰峰电位与其在 SiE 上的基本相同, 峰电流却是其在 SiE 上的 2 倍(图 7 曲线 a)。与  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  在 TSiE 上的伏安行为相比, 显然 TSiE 对荷负电荷数多的阴离子  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  的富集作用强于荷负电荷数少的  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ , 这表明 TSiE 对阴离子的富集作用随着阴离子电荷数量增加吸引力增强。

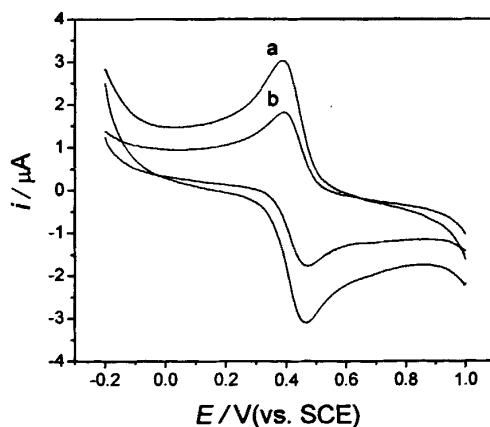


Fig. 7 Cyclic voltammograms of  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe(CN)}_6^{4-}$  at TSiE (a) and SiE (b) in  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution.

3.5 TSiE 对二茂铁的富集作用

用上述同样方法，考察了荷正电的二茂铁在 SiE 和 TSiE 上的伏安行为。二茂铁在这两种电极上还原峰峰电位均在 0.3 V，氧化峰峰电位均在 0.4 V，两峰峰电位之差  $\Delta E_p \approx 0.1\text{V}$ ， $i_{pa}/i_{pc} \approx 1.1$ 。与荷负离子的情形相反，二茂铁在 TSiE 上的还原峰峰电流与其在 SiE 上略有减小，而氧化峰峰电流比其在 SiE 上的明显减小(图 8)。显然，TSiE 对二茂铁几乎没有富集作用，反而表现有排斥作用。这是因为二茂铁在强酸溶液中以阳离子形式存在，而 TSiE 上四唑基也以阳离子存在，从而对荷正电的二茂铁有排斥作用，使其在 TSiE 上的伏安响应减小。这些事实说明静电吸引在荷正电四唑基对阴离子富集过程中起重要作用。

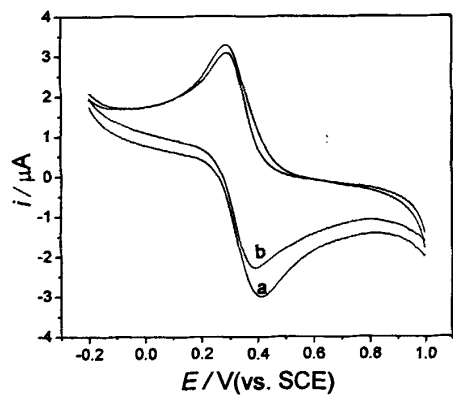


Fig. 8 Cyclic voltammograms of  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ferrocene at TSiE (a) and SiE (b) in  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution.

4 结论

研究表明 TSiE 上四唑基在强酸性条件下对阴离子  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  和  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  有静电富集作用，且随着阴离子荷负电荷数量的增加而增强，富集效果优于仅有单纯表面吸附作用的 SiE。然而，则与荷正电的二茂铁有静电排斥作用，从而使二茂铁在 TSiE 上的伏安响应减弱。

## 参 考 文 献

- [1] Etienne M., Walcarius A., Evaporation induced self-assembly of templated silica and organosilica thin films on various electrode surfaces, *Electrochem. Commun.*, 2005, 7: 1449 ~ 1456.
- [2] Song C., Villemure G., Electrode modification with spin-coated films of mesoporous molecular sieve silicas, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2001, 44 ~ 45: 679 ~ 689.
- [3] Aleixo L. M., Souza M. F. B., Godinho O. E. S., Oliveira N. G., Gushikem Y., Development of a chemically modified electrode based on carbon paste and functionalized silica gel for preconcentration and voltammetric determination of mercury(II), *Anal. Chim. Acta*, 1993, 271: 143 ~ 148.
- [4] Sousa B., Bertazolli R., Preconcentration and voltammetric determination of mercury(II) at a chemically modified glassy carbon electrode, *Anal. Chem.*, 1996, 68: 1258 ~ 1261.
- [5] Li J. H., Zhang L., Zhang Q., Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin immobilized in bimodal mesoporous silica and chitosan inorganic-organic hybrid film, *Electrochem. Commun.*, 2007, 9: 1530 ~ 1535.
- [6] Marino G., Bergamini M. F., Teixeira M. S. F. S., Cavaleiro E. T.G., Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalized amorphous silica in the cadmium determination in a differential pulse anodic stripping voltammetric procedure, *Talanta*, 2003, 59: 1021 ~ 1028.
- [7] Etienne M., Bessiere J., Walcarius A., Voltammetric detection of copper(II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica, *Sensor. Actuat. B*, 2001, 76: 531 ~ 538.
- [8] Regina M., Takeuchi A. L., Santos, Pedro M. P., Nelson R. S., A solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica for differential pulse adsorptive stripping analysis of nickel in ethanol fuel, *Anal. Chim. Acta*, 2007, 584: 295 ~ 301.
- [9] Yantasee W., Lin Y. H., Fryxell G. E., Busche B. J., Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid



self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS), *Anal. Chim. Acta*, 2004, 502: 207 ~ 212.

[10] 雷根虎, 熊小虎, 霍艳敏, 卫引茂, 郑晓辉, 以四唑为固定相配体的新型离子交换固定相的制备及色谱性能, *高等学校化学学报*, 2008, 29: 1 ~ 5.

[11] Gao X. X., Zhang M. P., Polarographic adsorptive complex wave of light rare earths with *o*-cresolphthalexon, *Anal. Chem.*, 1984, 56: 1912 ~ 1916.

[12] Lin C. L., Tien P., Chau L. K., Electrochemical behavior of an anion-exchanger modified electrode prepared by sol-gel processing of an organofunctional silicon alkoxide, *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 573 ~ 580.

[13] Lin T. A., Li G. Y., Chau L. K., Sol-gel monolithic anion-exchange column for capillary electrochromatography, *Anal. Chim. Acta*, 2006, 576: 117 ~ 123.

[14] Walcarius A., Ganesan V., Ion-exchange properties and electrochemical characterization of quaternary ammonium-functionalized silica microspheres obtained by the surfactant template route, *Langmuir*, 2006, 22: 469 ~ 477.

## 第二章 四唑基键合硅胶修饰碳糊电极催化伏安法测定铜

### 1 引言

功能化硅胶具有比表面积大、生物相容性好等优点,同时具有修饰基团的化学性质,满足了不同的实际需要<sup>[1-13]</sup>,在电化学分析中它被广泛用作电极修饰材料。应用功能化硅胶较多的两个方面是金属离子的测定<sup>[14-24]</sup>和生物传感器的研究<sup>[25-30]</sup>。在功能化硅胶修饰电极中,已报道用于测定金属离子的修饰基团有氨基甲酰磷酸<sup>[15]</sup>、2-氨基噻吩<sup>[16-18]</sup>、2-苯并噻唑硫醇<sup>[19]</sup>、氨基丙基<sup>[20]</sup>、3-n-PPyCl<sup>[21]</sup>、1-(4-甲酰氨基苯)-3-(4-偶氮苯基苯)-三氮烯<sup>[23]</sup>、1-(4-偶氮苯基苯)-3-丙基-三氮烯<sup>[24]</sup>等,利用修饰剂同金属离子的螯合作用以及硅胶的吸附作用使金属离子在电极上富集,然后进一步利用溶出伏安法等方法测定金属离子的含量。例如, Walcarius 等<sup>[20]</sup>制得氨基丙基键合硅胶(APS)修饰碳糊电极,利用氨基与 Cu(II)离子螯合作用在开路电位下富集 Cu(II)离子一段时间后,在酸性介质中于-0.5 V 下电解 60 s,然后通过阳极溶出方波伏安法进行测定,峰电流与 Cu(II)离子浓度  $5.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内有良好的线性关系。此外, Yantasee 等<sup>[15]</sup>将氨基甲酰磷酸自组装到硅胶表面作为修饰电极材料同时测定 Cu(II)、Cd(II)、Pb(II)等离子,获得良好效果。四唑基是富含 N 原子的基团,具有特殊的电子性质,可与金属离子螯合,但是四唑基键合硅胶作为电极修饰材料对金属离子的测定还未见报道。

本文在四唑基键合硅胶修饰碳糊电极(TSiE)上研究了在氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 存在和不存在情况下, Cu(II)离子在TSiE上的电化学行为。氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的存在对Cu(II)离子的还原峰峰电流有催化作用,催化峰电流约是原电流的3倍。基于此,拟定了一种测定Cu(II)离子的催化伏安法,该方法具有较好的选择性和灵敏度,可应用于Cu(II)离子的测定。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂和仪器

碳粉(化学纯,北京化学试剂厂);硅油(色谱纯,成都市科龙化工试剂厂); $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (化学纯,宜兴试剂三厂);  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH 9.1)缓冲溶液;四唑基键合硅胶(西北大学化学系卫引茂教授提供),其结构见第一章图1; Cu(II)离子标准溶液按常规方法用保证试剂配制,其余所用试剂均为分析纯,实验用水均为二次蒸馏水。

CHI 660型电化学工作站(CHI仪器公司,美国)用来进行伏安研究, CHI 660软件包

在Windows xp环境下控制工作站运行。JP-303型示波极谱仪(成都仪器厂), 三电极系统均为: 自制TSiE或SiE为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂丝电极为对电极。除非特别说明, 本文中所有电位均相对于SCE而言, 所有实验均在室温下操作。

## 2.2 电极的制备与活化

电极的制备: TSiE 的制备: 将 0.03 g 四唑基键合硅胶和 0.97 g 碳粉混合, 滴入 0.2 g 硅油, 在研钵中充分研磨, 混合均匀后, 装入塑料管(3 mm i.d.)中, 压紧, 用铜线导出。硅胶修饰碳糊电极(SiE)的制备: 将 0.03 g 硅胶和碳粉 0.97 g 混合, 用同样的方法制得 SiE。将所制得电极的表面在称量纸上磨平抛光, 室温保存。

电极的活化: 为了获得灵敏稳定的响应电流, 在 $-0.6 \sim 0.8$  V 电位范围内, 将所制得的 TSiE 和 SiE 分别作工作电极, 在 pH 9.1  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液中以  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率循环扫描多次至基线稳定。

## 2.3 实验方法

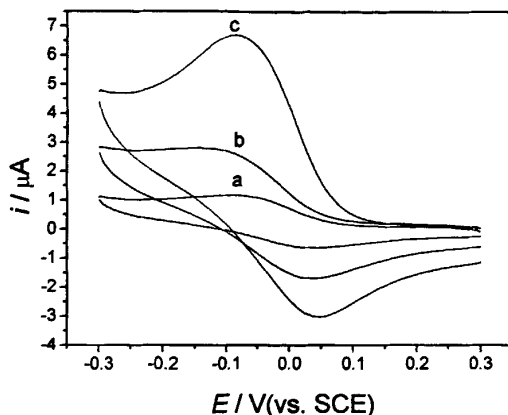
移取 10 mL 含有  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Cu(II)离子和  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$  (pH 9.1) 缓冲溶液于伏安池中, 在 JP-303 型极谱分析仪上, 用处理好的 TSiE 为工作电极, 于开路电位下搅拌富集 180 s 后, 以  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率在 $-0.3 \text{ V} \sim 0.3 \text{ V}$  电位范围内作线性循环伏安扫描, 记录 Cu(II)离子在 $-0.05 \text{ V}$ 处的一阶导数峰峰电流值, 并对 Cu(II)离子浓度作图得校准曲线。在 CHI 660 型电化学工作站上, 以  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描在 $-0.3 \sim 0.3 \text{ V}$  电位范围内做循环扫描, 记录循环伏安曲线。

每次测量完毕, 将电极置于  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$  (pH 9.1)缓冲溶液中, 以  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描在 $-0.6 \sim 1.0 \text{ V}$  电位范围内使用线性循环伏安扫描至该电极基线稳定, 以除去电极表面的 Cu(II)离子残留, 用清水冲洗后, 该电极可用于下一次测定。必要更新电极表面时, 从电极前端挤出 2~3 mm 四唑基键合硅胶糊, 抛光活化, 用水冲洗后即可使用。

## 3 结果与讨论

### 3.1 Cu(II)离子在 TSiE 上的伏安行为

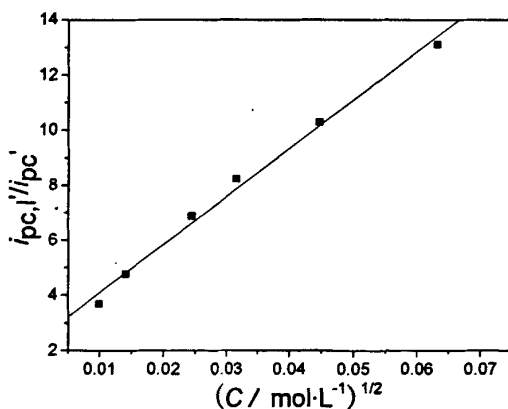
在 pH 9.1 的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液中, Cu(II)离子在 SiE 和 TSiE 上均有伏安响应(图 1)。在 $-0.30 \sim 0.3 \text{ V}$  的电位范围内做循环伏安扫描, Cu(II)离子在两支电极上均在 $-0.05 \text{ V}$  出现一还原峰,  $0.05 \text{ V}$  处出现一氧化峰, 分别对应于 Cu(II)离子还原为 Cu(0)和 Cu(0)氧化为 Cu(II)离子的电极过程。氧化峰与还原峰两峰峰电位差  $\Delta E_p \approx 0.10 \text{ V}$ , 氧化峰峰电流  $i_{pa}$  与还原峰峰电流  $i_{pc}$  之比  $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ 。然而 Cu(II)离子在 TSiE 上的峰电流值约是其在 SiE 上



**Fig. 1** Cyclic voltammograms at SiE (a) and TSiE (b,c) in  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH} = 9.1$ ) buffer containing: (a,b)  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Cu(II)}$  ion and (c)  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Cu(II)}$  ion and  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

的2倍。以上结果表明, TSiE上四唑基增强了 $\text{Cu(II)}$ 离子的伏安响应, 这归因于四唑基与 $\text{Cu(II)}$ 离子形成 $\text{Cu(II)}$ -Tetrazole配合物使 $\text{Cu(II)}$ 离子富集在电极表面, 从而导致 $\text{Cu(II)}$ 离子的伏安响应增大。

当扫速 $v$ 从 $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到 $0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,  $\text{Cu(II)}$ 离子在TSiE上还原峰峰电流 $i_{pc}$ 与 $v$ 呈线性关系, 线性回归方程为 $i_{pc}/\mu\text{A} = -0.411 + 3.76 v / \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $r = 0.994$ ,  $n = 10$ )。随着扫速 $v$ 的增加峰电流不断增大, 峰电位几乎没有变化, 氧化峰峰电流 $i_{pa}$ 与还原峰峰电流 $i_{pc}$ 之比 $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ , 说明电极反应是受吸附控制的可逆过程。



**Fig. 2** The relationship of the ratio  $i_{pc,1}'/i_{pc}'$  between catalytic peak current  $i_{pc,1}'$  and reduction peak current  $i_{pc}'$  with square root of  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  concentration.

当  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  加入到体系中时,  $\text{Cu(II)}$ 离子的伏安响应进一步增大。随着  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度的增加,  $\text{Cu(II)}$ 离子的氧化还原峰峰电流逐渐增大,  $\text{Cu(II)}$ 离子的还原峰峰电流增大了约

2 倍, 氧化峰峰电流增大 1 倍左右, 而两峰峰电位几乎没有变化。这说明, 在  $K_2S_2O_8$  存在下的电流是催化电流。 $K_2S_2O_8$  存在时的催化峰峰电流  $i_{pc,1}'$  和无  $K_2S_2O_8$  存在时的还原峰峰电流  $i_{pc}'$  之比  $i_{pc,1}'/i_{pc}'$  与  $K_2S_2O_8$  浓度的平方根在  $10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内呈线性关系(图 2), 线性回归方程为:  $i_{pc,1}'/i_{pc}' = 2.34 + 175(C / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1/2}$  ( $r = 0.996, n = 6$ )。当电位扫描速率从  $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  增加到  $0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 催化峰峰电流的电流函数  $i_{pc,1}'v^{-1}$  随着电位扫描速率的增加明显减小, 当  $v$  在  $0.05 \sim 0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  之间变化时, 其电流函数  $i_{pc,1}'v^{-1}$  变化趋于缓慢(图 3, 曲线 a)。而相应的该还原峰峰电流的电流函数  $i_{pc}'v^{-1}$  在  $0.05 \sim 0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  电位扫描速率  $v$  范围内, 电流函数变化不大(图 3, 曲线 b)。这些实验结果表明, 该催化峰是一个平行催化峰。

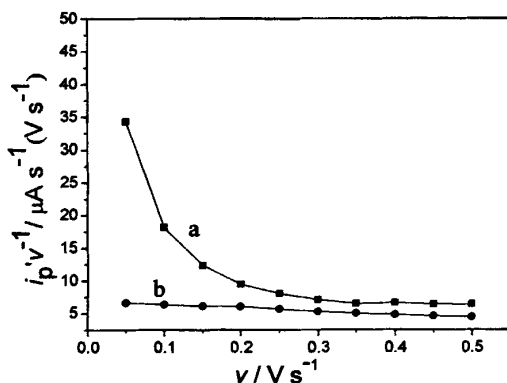
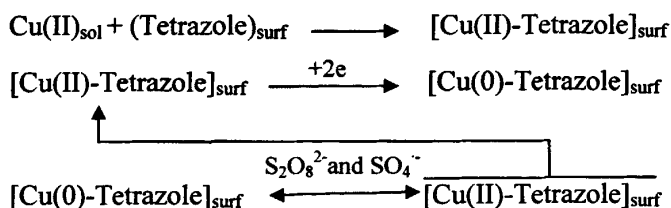


Fig. 3 Current function  $i_{pc,1}'v^{-1}$  of  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Cu(II) ion in  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH} = 9.1$ ) buffer in the presence ( curve a) and the absence ( curve b) of  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $K_2S_2O_8$ .

氧化剂  $S_2O_8^{2-}$  的还原是连续两单电子还原过程, 有中间体硫酸根自由基  $SO_4^{\cdot -}$  生成, 而自由基  $SO_4^{\cdot -}$  具有比  $S_2O_8^{2-}$  更强的氧化能力<sup>[31]</sup>。在本文条件下, 当 Cu(II)-Tetrazole 配合物中的 Cu(II) 离子发生还原时, 其还原产物立即被  $S_2O_8^{2-}$  和  $SO_4^{\cdot -}$  氧化, 从而使得还原峰峰电流增大。该催化峰产生过程可以表示如下:



而在氧化剂  $K_2S_2O_8$  存在的情况下, 氧化峰峰电流也有增大, 原因尚不清楚。

### 3.2 实验条件的优化

3.2.1 四唑基键合硅胶含量的影响

分别制备含四唑基键合硅胶含量为1%、2%、3%、4%、5%的TSiE进行实验。实验结果表明，Cu(II)离子催化峰电流随着TSiE中四唑基键合硅胶含量的增加而增加。但是四唑基硅胶含量超过3%，底电流变大。因此本文选用四唑基键合硅胶含量为3%的TSiE作为工作电极。

3.2.2 底液的选择

分别使用HCl、醋酸-醋酸钠、Britton-Robinson、磷酸盐和NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>Cl等缓冲溶液作为支持电解质，研究了其对Cu(II)-K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>体系中催化峰电流的影响。结果表明，Cu(II)-K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>体系的催化电流在NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>Cl和醋酸-醋酸钠缓冲溶液中的灵敏度较高，但是在醋酸-醋酸钠缓冲溶液中有较大的背景电流。为兼顾峰形和灵敏度，因此，选用NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>Cl缓冲液作为支持电解质。考察了pH 8.0~11范围内pH值对催化峰电流的影响 (图 4)。在pH 8.0~9.1范围内，催化峰电流随着pH值的增加而增大；在pH 9.1~11范围内，催化峰电流随pH值增大而降低。因此，本文选用pH 9.1的NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>Cl缓冲溶液作支持电解质。

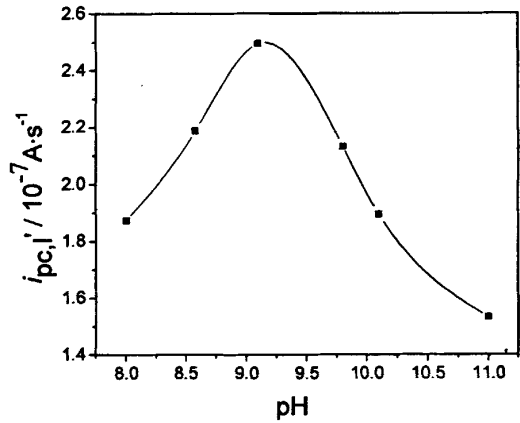


Fig. 4 Effect of pH values on catalytic peak currents of  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Cu(II) ion in NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>Cl buffer containing  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

3.2.3 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>浓度的影响

在pH 9.1的NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>Cl缓冲溶液中，无K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>存在时，还原峰峰电流较小，当加入K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>后，但峰电位不发生变化，还原峰峰电流增大，产生了催化电流。当K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>浓度在 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内变化时，催化峰峰电流随着K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>浓度的增加而增大；当K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>浓度在 $1.0 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内时，峰电流达到最大值，且

峰电流几乎不发生变化。本文选择 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

综上所述,最佳介质条件为: pH 9.1的  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液和 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  作为支持电解质。

## 4 分析方法的评价

### 4.1 线性范围

在选定的最佳实验条件下,利用线性循环伏安法记录Cu(II)离子在-0.05 V处催化峰的一阶导数峰峰电流。Cu(II)离子在-0.05 V处的催化峰的一阶导数峰电流 $i_{pc}'$ 与其浓度在 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系,线性回归方程为  $i_{pc}' / 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{s}^{-1} = 0.92 + 2.2 \times 10^7 C / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $r = 0.999, n = 10$ ),校准曲线截距的标准偏差 $s_1$ 为 $0.38 \times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{s}^{-1}$ 。依据 $3s_1/m$ 计算( $m$ 为校准曲线斜率),本方法的检测限为 $5 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 4.2 重现性

用同一支TSiE对 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Cu(II)离子标准溶液连续测定10次,相对标准偏差为2.8%。同时,用六支具有相同面积的TSiE对该溶液进行测定,相对标准偏差为3.9%。以上结果表明,TSiE具有较好的重现性和稳定性。

### 4.3 干扰研究

考察了一些常见的干扰物质对 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Cu(II)离子催化电流的影响。在峰电流改变不大于 $\pm 5\%$ 的范围内,除了100倍的 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 对测定有影响外,300倍的 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ ,500倍的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 以及大量 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 不干扰测定。

### 4.4 方法应用

为了验证该方法的适用性,制作模拟废水水样:移取10 mL自来水到50 mL容量瓶中,加入一定量的Cu(II)离子溶液,稀释至刻度,用以测定。按实验方法测定模拟废水水样中的Cu(II)离子含量,测定结果如表1所示。通过标准加入法做回收率实验,回收率在98.2 ~ 101.6 %之间。

## 5 结论

本文将四唑基与Cu(II)的螯合作用以及 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的催化作用结合起来,使Cu(II)离子在TSiE上的还原峰峰电流显著增强,从而拟定了一种测定Cu(II)离子催化伏安方法。该方法具有较好的选择性,可用于Cu(II)离子的含量测定。

**Table 1: Determination and recovery test of Cu(II) ion in sample**

样品 ( $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	RSD (%)	加入量 ( $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测定量 ( $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率 (%)	RSD (%)
5.12	3.4	2.00	1.985	99.3	3.2
5.09	3.3	4.00	4.062	101.6	2.1
5.18	3.8	6.00	5.891	98.2	2.6

## 参 考 文 献

- [1] Min C. K., Wu T. B., Yang W. T., Chen C. L., Functionalized mesoporous silica/polyimide nanocomposite thin films with improved mechanical properties and low dielectric constant, *Compos. Sci. Technol.*, 2008, 68: 1570 ~ 1578.
- [2] Jung S. B., Ha T. J., Park H. H., Investigation of the properties of organically modified ordered mesoporous silica films, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2008, 320: 527 ~ 534.
- [3] Silva L. C. C., Santos L. B. O. D., Abate G., Cosentino I. C., Fantini M. C. A., Masini J. C., Matos J. R., Adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in FDU-1 silica and FDU-1 silica modified with humic acid, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2008, 110: 250 ~ 259.
- [4] Baccile N., Babonneau F., Organo-modified mesoporous silicas for organic pollutant removal in water: Solid-state NMR study of the organic/silica interactions, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2008, 110: 534 ~ 542.
- [5] Ganesan V., Walcarius A., Ion exchange and ion exchange voltammetry with functionalized mesoporous silica materials, *Mat. Sci. Eng. B*, 2008, 149: 123 ~ 132.
- [6] Palaniappan A., Li X., Tay F. E. H., Li J., Su X. D., Cyclodextrin functionalized mesoporous silica films on quartz crystal microbalance for enhanced gas sensing, *Sensor. Actuat. B*, 2006, 119: 220 ~ 226.



- [7] Fattakhova-Rohlfing D., Wark M., Rathousky J., Electrode layers for electrochemical applications based on functionalized mesoporous silica films, *Sensor. Actuat. B*, 2007, 126: 78 ~ 81.
- [8] Zhang X. A., Wang J. F., Wu W. J., Qian S. W., Man Y. H., Immobilization and electrochemistry of cytochrome c on amino-functionalized mesoporous silica thin films, *Electrochem. Commun.*, 2007, 9: 2098 ~ 2104.
- [9] Meyer A., Hoffler S., Fischer K., Influence of the physical properties and handling of silica gel modified carbon paste electrodes on the phase transfer of solvated Cu(II) ions, *Anal. Chim. Acta*, 2006, 571: 105 ~ 112.
- [10] Sayen S., Walcarius A., Electrochemical modulation of the ligand properties of organically modified mesoporous silicas, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 581: 70 ~ 78.
- [11] Munteanu F. D., Okamoto Y., Gorton L., Electrochemical and catalytic investigation of carbon paste modified with Toluidine Blue O covalently immobilised on silica gel, *Anal. Chim. Acta*, 2003, 476: 43 ~ 54.
- [12] Lucca A. R. D., Santos A. D. S., Pereira A. C., Kubota L. T., Electrochemical behavior and electrocatalytic study of the methylene green coated on modified silica gel, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2002, 254: 113 ~ 119.
- [13] Kubota L. T., Gushikem Y., Cyclic voltammetric study of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  immobilized on silica gel surface coated with titanium(IV) oxide, *Electrochim. Acta*, 1992, 37: 2477 ~ 2480.
- [14] Madrakian T., Afkhami A., Zolfigol M. A., Solgi M., Separation, preconcentration and determination of silver ion from water samples using silica gel modified with 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin, *J. Hazard. Mater.*, 2006, 128: 67 ~ 72.
- [15] Yantasee W., Lin Y. H., Fryxell G. E., Busche B. J., Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS), *Anal. Chim. Acta*, 2004, 502: 207 ~ 212.
- [16] Takeuchi R. M., Santos A. L., Padilha P. M., Stradiotto N. R., Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based

carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica, *Talanta*, 2007, 71: 771 ~ 777.

[17] Filho N. L. D., Carmo D. R. D., Rosa A. H., An electroanalytical application of 2-aminothiazole-modified silica gel after adsorption and separation of Hg(II) from heavy metals in aqueous solution, *Electrochim. Acta*, 2006, 52: 965 ~ 972.

[18] Takeuchi R. M., Santos A. L., Padilha P. M., Stradiotto N. R., A solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica for differential pulse adsorptive stripping analysis of nickel in ethanol fuel, *Anal. Chim. Acta*, 2007, 584: 295 ~ 301.

[19] Marino G., Bergamini M. F., Teixeira M. F. S., Cavalheiro E. T. G., Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalized amorphous silica in the cadmium determination in a differential pulse anodic stripping voltammetric procedure, *Talanta*, 2003, 59: 1021 ~ 1028.

[20] Etienne M., Bessiere J., Walcarius A., Voltammetric detection of copper (II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica, *Sensor. Actuat. B*, 2001, 76: 531 ~ 538.

[21] Ribeiro E. S., Gushikem Y., Iron(II) tetrasulphophthalocyanine complex adsorbed on a silica gel surface chemically modified by 3-*n*-propylpyridinium chloride, *Electrochim. Acta*, 1999, 44: 3589 ~ 3592.

[22] Aleixo L. M., Fatima M. D., Souza B., Godinho O. E. S., Neto G. D. O., Gushikem Y., Moreira J. C., Development of a chemically modified electrode based on carbon paste and functionalized silica gel for preconcentration and voltammetric determination of mercury(II), *Anal. Chim. Acta*, 1993, 271: 143 ~ 148.

[23] 张海丽, 周兴旺, 叶永康, 汪东材, 徐斌, 邹欣平, 1-(4-甲酰氨基苯)-3-(4-偶氮苯基苯)-三氮烯键合硅胶混合碳糊电极溶出伏安法测定镉, *湖北师范学院学报(自然科学版)*, 2002, 22: 1 ~ 4.

[24] 张海丽, 周兴旺, 1-(4-偶氮苯基苯)-3-丙基-三氮烯键合硅胶修饰碳糊电极溶出伏安法测定饲料中镉的研究, *粮食与饲料工业*, 2005, 1: 46 ~ 47.

- [25] Tian F. M., Zhu G. Y., Toluidine blue modified self-assembled silica gel coated gold electrode as biosensor for NADH, *Sensor. Actuat. B*, 2004, 97: 103 ~ 108.
- [26] Pereira A. C., Santos A. D. S., Kubota L. T., *o*-Phenylenediamine adsorbed onto silica gel modified with niobium oxide for electrocatalytic NADH oxidation, *Electrochim. Acta*, 2003, 48: 3541 ~ 3550.
- [27] Santos A. S., Freire R. S., Kubota L. T., Highly stable amperometric biosensor for ethanol based on Meldola's blue adsorbed on silica gel modified with niobium oxide, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 547: 135 ~ 142.
- [28] Santos A. D. S., Gorton L., Kubota L. T., Nile blue adsorbed onto silica gel modified with niobium oxide for electrocatalytic oxidation of NADH, *Electrochim. Acta*, 2002, 47: 3351 ~ 3360.
- [29] Garcia C. A. B., Neto G. D. O., Kubota L. T., Grandin L. A., A new amperometric biosensor for fructose using a carbon paste electrode modified with silica gel coated with Meldola's Blue and fructose 5-dehydrogenase, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 418: 147 ~ 151.
- [30] Kubota L. T., Gouvea F., Andrade A. N., Milagres B. G., Neto G. D. O., Electrochemical sensor for NADH based on Meldola's blue immobilized on silica gel modified with titanium phosphate, *Electrochim. Acta*, 1996, 41: 1465 ~ 1469.
- [31] Liu N., Song J. F., Catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of copper (II) on a carbon paste electrode, *Anal. Biomed. Chem.*, 2005, 383: 358 ~ 364.

### 第三章 导电聚苯胺膜 pH 响应的电位诱导零流电位法

#### 1 引言

电位分析法的实质是在零电流条件下,通过测定两电极间的电位差(即所构成原电池的电动势)进行分析测定。在热力学平衡状态下,化学传感器的电位响应与“敏感膜/样品溶液”界面上主要响应离子的活度有密切关系。传统离子选择性电极电位传感器仅在恒定离子强度条件下对较高浓度的待测离子有较好较快的电位响应,而对相对低浓度的待测离子的响应时间往往较长<sup>[1,2]</sup>,测量误差也比较大。

近年来,一种“非平衡态”电位法利用恒电流(如直流电流<sup>[3,4]</sup>或者交流电流<sup>[5,6]</sup>)控制通过传感膜的离子迁移量,从而大大提高聚合物膜化学传感器电位法的检测限。如 Lindner 等<sup>[4]</sup>利用恒电流仪加微电流控制传统离子选择性膜上的离子流,当膜上的离子流达到平衡时,多余的浸入离子被除去,离子选择电极的检出限降到最低。利用此原理他们在 ETH 5435 型铅离子选择膜电极上获得  $3 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的能斯特响应。在聚合物膜传感器研究中,除了电流诱导技术,常规的脉冲伏安法是首选技术,将一系列电位脉冲施加到膜层上,得到样品溶液组分含量和电流的关系。利用此方法, Bakker 等<sup>[7]</sup>在 pH 响应膜上得到准能斯特响应斜率。然而,在测定过程中,样品中部分离子被敏感膜萃取进入膜内,造成分析信号漂移,这使得电极在每次使用后都必须通过外加洗脱电压将其从膜内洗脱出来,给实验带来一定的麻烦。除此之外,电流诱导技术仅仅适用于离子载体膜电极而不适用于其他固体膜电极,从而在一定程度上阻碍了电流诱导技术的进一步应用。

为了克服电流诱导电位法测量模式的缺点,本文建立一种电位诱导零流电位法(PIP)测量模式。众所周知,导电聚苯胺(PAN)膜和掺杂 PAN 膜修饰电极在 pH 响应上表现出良好的能斯特响应和超能斯特响应,被广泛用于 pH 传感器研究<sup>[8-16]</sup>。为此,本文以 PAN 膜的 pH 响应为例研究电位诱导电位法。通过电化学合成方法在 Pt 丝上制得 PAN 膜,然后将 PAN 膜修饰 Pt 丝串联入三电极系统中的工作电极端和辅助电极端,在工作电极端施加线性电位进行扫描,获得  $I-E$  曲线,取  $I-E$  曲线上一个特殊点—零流电位  $E_{zcp}$  (回路中零电流时的电位)作为本方法的测量参数。在 pH1.81 ~ 6.80 范围内,零流电位  $E_{zcp}$  和 pH 呈能斯特响应,能斯特响应斜率接近理论值  $-59 \text{ mV} / \text{pH}$ ,响应时间短,信号稳定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

CHI660 电化学工作站(美国 CHI 公司); KQ-50E 超声仪 (昆山超声仪器厂)。

硫酸苯胺(化学纯, 北京化学试剂厂); pH 1.81 ~ 6.80 Britton-Robinson (BR) 缓冲溶液。其他试剂均为分析纯。实验所使用水均为二次蒸馏水。本文中所有电位均相对于 SCE 而言, 实验均在室温下操作。

2.2 PAN 修饰 Pt 丝的制备

按文献<sup>[17]</sup>预处理 Pt 丝。首先将 Pt 丝在酒精灯上灼烧, 除去表面的杂质; 接着依次在 8 mol·L<sup>-1</sup> 硝酸和水中各煮沸 5 min, 待 Pt 丝冷却后用滤纸擦干; 然后将其依次置入丙酮和水中各超声振荡 10 min, 取出用滤纸擦干; 将经过上述处理的 Pt 丝置于 0.50 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, 在 -0.3 ~ 1.5 V (vs. SCE) 电位范围进行循环伏安扫描, 直至得到稳定的循环伏安图; 最后用水冲洗, 滤纸擦干待用。

以处理好的 Pt 丝为基体, 在 10 mL 含 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 硫酸苯胺的 1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, 以 -0.1 ~ 1.2V 电位范围内循环扫描 1 圈, 扫描速率为 0.1 V·s<sup>-1</sup>。然后, 在 -0.1 ~ 0.85 V 电位范围内进行循环扫描 30 圈, 扫描速率为 0.05 V·s<sup>-1</sup>, 制得 PAN 膜修饰 Pt 丝, 最后将制得的 PAN 膜修饰 Pt 丝用水清洗后待用。图 1 为以制得的 PAN 膜修饰 Pt 丝作工作电极在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安图。

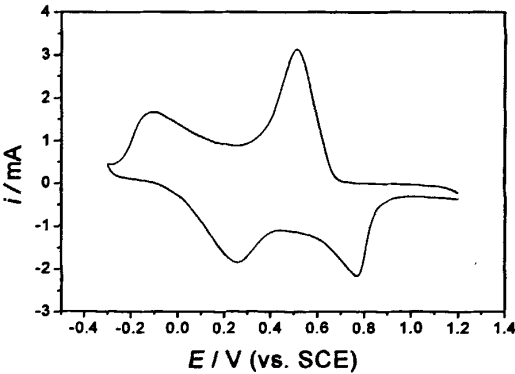


Fig. 1 Cyclic voltammogram of the prepared PAN film in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at a scan rate of 0.1 V·s<sup>-1</sup>.

2.3 pH 值的测定

电位诱导零流电位法(PIP): 将制备好的 PAN 膜修饰 Pt 丝按照图 2 示意图串联入工

作电极端和辅助电极端之间，然后将制得的 PAN 膜修饰 Pt 丝和饱和甘汞参比电极浸入不同 pH(1.81 ~ 6.80)值的 BR 溶液中，在 -0.1 ~ 0.4V 电位范围内施加线性电位进行扫描，扫描速率  $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ，记录  $I$ - $E$  曲线，测量  $I=0$  时的零流电位  $E_{zcp}$ ，绘制  $E_{zcp}$ -pH 关系曲线。每次测量后，将 PAN 膜修饰 Pt 丝用水冲洗数次即可用于下次测量。

传统开路电位法(OPC)：将制备好的 PAN 膜修饰 Pt 丝作为工作电极，另一 Pt 电极为对极，饱和甘汞电极为参比电极。测定时，将三个电极浸入 BR 溶液中，电位平衡时，记录平衡时的开路电位  $E_{opc}$ 。每次测量后，将 PAN 膜修饰 Pt 丝用水冲洗数次后用于下次测量。

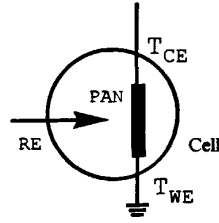


Fig. 2 Schematic diagram of the reconstructed three-electrode system.

Cell: Electrochemical cell;  $T_{WE}$ : Terminal joint of working electrode;  $T_{CE}$ : Terminal joint of counter electrode; RE: Reference electrode; PAN: PAN film modified platinum wire

### 3 结果与讨论

#### 3.1 零流电位 $E_{zcp}$ 与 pH

PAN 膜修饰 Pt 丝有一定电阻  $R$ ，该电阻值为 Pt 丝及 PAN 膜自身的电阻；该 PAN 膜修饰 Pt 丝有一定电容  $C$ ，电容来源于 PAN 膜/Pt 丝界面和 PAN 修饰膜本身。将 PAN 膜修饰 Pt 丝串联在三电极系统的工作电极端和辅助电极端，PAN 膜未浸入溶液中时，在工作电极端施加线性扫描电位  $E_{app}$ ，PAN 膜上没有电极反应发生时，回路电流  $I$  可以表示为

$$I = i \left\{ \frac{\varphi_{SCE} - E_{app}(t)}{R} \right\} + i_c \left\{ f \left( CA \frac{dE_{app}}{dt} \right) \right\} \quad (1)$$

式(1)中， $\varphi_{SCE}$  为饱和甘汞电极电位； $R$ 、 $C$  和  $A$  分别为 PAN 膜修饰 Pt 丝的电阻，电容和面积； $i_c$  是 PAN 膜修饰 Pt 丝电容  $C$  随线性扫描电位  $E_{app}$  变化的充电电流，是施加电位  $E_{app}$  的函数； $i$  是随线性扫描电位  $E_{app}$  变化流经 PAN 膜修饰 Pt 丝电阻  $R$  的直流电流，是施加电位  $E_{app}$  的函数。由于 PAN 膜修饰 Pt 丝电阻  $R$  值和电容  $C$  值都比较小，直流电

流  $i$  远大于充电电流  $i_c$ 。一般来说, 充电电流  $i_c$  一般很小, 与直流电流  $i\{\frac{\varphi_{SCE} - E_{app}(t)}{R}\}$  相比,

显现不出充电电流  $i_c$  对回路电流  $I$  的影响, 回路电流  $I$  主要取决于直流电流  $i$ 。回路电流  $I$  遵守欧姆定律, 施加电压  $E_{app}$  后得到一条  $I-E_{app}$  欧姆线。

当 PAN 膜与 pH 溶液接触后, 在 PAN 膜/溶液界面形成一个电双层, 产生附加的界面电位  $\Psi_{PAN}$  和界面电容  $C_2$ 。此时, PAN 膜电极电容  $C_1$  和界面电容  $C_2$  记为  $C$ 。施加一个连续变化的线性电位  $E_{app}$  时, 回路电流  $I$  的大小可以表示为

$$I = i\{\frac{\varphi_{SCE} + \Psi_{PAN} - E_{app}(t)}{R}\} + i_c\{f(CA\frac{dE_{app}}{dt})\} \quad (2)$$

式(2)中, 充电电流  $i_c$  和直流电流  $i$  相比十分微小, 而被忽略不计。此时式(2)可以被简化为

$$I = \frac{\varphi_{SCE} + \Psi_{PAN} - E_{app}(t)}{R} \quad (3)$$

从式(3)中可以看出,  $I-E_{app}$  曲线的斜率主要取决于 PAN 膜修饰 Pt 丝的电阻  $R$ , 界面电位  $\Psi_{PAN}$  的改变决定了  $I-E_{app}$  曲线的移动。

PAN 膜/溶液界面电位  $\Psi_{PAN}$  主要与 PAN 膜和溶液的性质有关, 当 PAN 膜和溶液的组成任何一个变化时, 都会引起界面电位  $\Psi_{PAN}$  的变化。实验过程中, PAN 膜不变, 界面电位  $\Psi_{PAN}$  主要取决于溶液的组成, 这里主要是溶液的 pH 值。pH 值改变时, PAN 膜/溶液界面电位  $\Psi_{PAN}$  随之发生变化, 使  $I-E_{app}$  曲线沿着电位轴发生移动(图 3)。

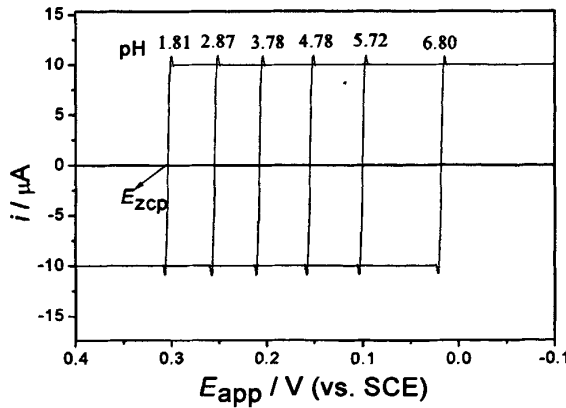
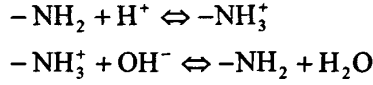


Fig. 3 Curves  $I-E$  of PAN film in the range of pH 1.81 ~ 6.80.

PAN 膜修饰 Pt 丝浸入 pH 溶液中, 对 PAN 膜/溶液界面而言, 界面电位  $\Psi_{PAN}$  主要

来源于两个方面：一是由于静电力作用下形成的双电层电位，二是修饰膜表面胺基和  $H^+$  交换作用产生的膜电位  $\varphi_{PAN}$ ，交换方程如下<sup>[18]</sup>



此时 PAN 膜电位  $\varphi_{PAN}$  与溶液  $H^+$  活度应符合下列关系：

$$\varphi_{PAN} = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H^+}'} \quad (4)$$

式(4)中， $\varphi^\circ$  为 PAN 膜电极电位， $a_{H^+}$  为溶液中  $H^+$  活度， $a_{H^+}'$  为 PAN 膜上  $-NH_2$  形成的  $-NH_3^+$  的活度，视其为一常数。此时， $\varphi_{PAN}$  其值为  $\varphi_{PAN} = K - \frac{2.303RT}{F} pH$ ， $K = \varphi^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}'$ 。

当回路电流  $I = 0$  时， $I-E_{app}$  曲线上的外加电位  $E_{app}$  被定义为零流电位  $E_{zcp}$ ，它可以被精确测量，因此作为本方法的测量参数。当施加线性电位时，在外加电位的诱导下 PAN 膜上的离子分布很快达到平衡，从而消除了扩散电位的影响，此时外加电位  $E_{app}$  与界面电位  $\varphi_{PAN}$  之间的关系为

$$E_{zcp} = E_{app} (I = 0) = \varphi_{SCE} + \varphi_{PAN} \quad (5)$$

由式(4)和式(5)导出零流电位  $E_{zcp}$  和 pH 的关系

$$E_{zcp} = K + \varphi_{SCE} - 0.059pH \quad (6)$$

随着 pH 值逐渐从 1.81 增加到 6.80，零流电位  $E_{zcp}$  不断负移(图 3)，所测得零流电位  $E_{zcp}$  与 pH 呈线性关系，线性回归方程  $E_{zcp} / V = 0.42 - 0.056pH$  ( $r = 0.996$ ,  $n = 6$ )，斜率为  $-56mV / pH$  (图 4)，实验结果与传统电位法结果相符<sup>[19,20]</sup>。显然，这种方法可以用来测定溶液中的 pH 值。

### 3.2 零流电位法稳定性研究

#### 3.2.1 实验参数对测定的影响

从制备的 PAN 膜的伏安行为(图 1)上可知，PAN 膜是电活性的，在  $-0.2 \sim 0.9 V$  电位范围内会因发生氧化还原反应，但是电位过大会导致苯亚胺阳离子 ( $-C_6H_5N^+$ ) 过度氧化，从而与 PAN 阳离子 ( $-C_6H_5N^+$ ) 发生交联反应使 PAN 降解<sup>[21]</sup>。为防止 PAN 降解，同时使有效电位窗口尽量大，实验施加线性电位范围选择在  $-0.1 \sim 0.4 V$ 。线性电位  $E_{app}$  施加后，一方面，电流绝大部分通过 Pt 丝，而不是 PAN 膜/溶液界面和溶液，从而避免了电极反应发生；另一方面，电流数量级是  $\mu A$ ，在 PAN 膜上的电位降  $IR$  很微小，大约



为  $10^{-8} \sim 10^{-4}$  V，因此，施加线性电位到电极两端在 PAN 膜/溶液界面仅会发生很微小的极化现象，而不足以引起 PAN 膜发生电极反应。实验表明，外加线性电位在不超过 0.4 V 时对测定无影响。

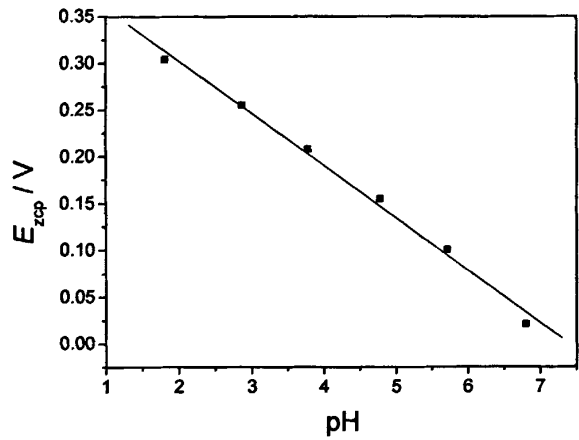


Fig. 4 The relationship of zero current potential  $E_{zcp}$  with pH.

### 3.2.2 零流电位法信号稳定性

使用传统开路电位法考察了 PAN 膜修饰 Pt 丝电极对 pH 的电位响应。图 5 为 PAN 膜在不同 pH 溶液中连续 400 s 内的开路电位  $E_{opc}$  响应，从图中可以明显看出电位一直漂移，特别是在  $H^+$  浓度较小 (pH 接近中性) 时，例如在 pH 6.80 BR 缓冲溶液中，开路

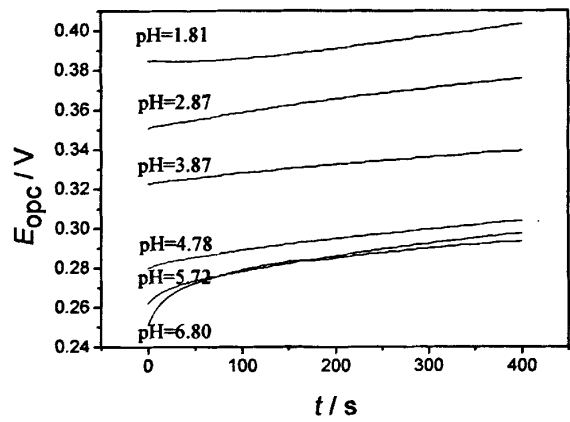


Fig. 5 Time  $t$  dependence of the open circuit potential  $E_{opc}$  on in various pH buffer.

电位  $E_{opc}$  信号达到稳定需要很长时间并且产生比较大的漂移。与开路电位法相比，本方法在外加电位的诱导下，PAN 膜与溶液之间的膜电位迅速达到平衡，响应时间短，电极浸入溶液即可立即测定，测定一个 pH 溶液仅需 10 s，响应时间大大缩短。

在不同 pH 值 BR 缓冲溶液中考察比较电位诱导零流电位法和开路电位法的信号稳定性, 每隔 20 s 分别使用两种不同方法测定回路中的零流电位  $E_{zcp}$  和开路电位  $E_{opc}$ , 分别做出  $E_{opc}-t$  关系曲线(图 6)和  $E_{zcp}-t$  曲线(图 7)。显然, 电位诱导零流电位法的信号稳定性高于开路电位法, 特别是 pH 接近中性时, 电位诱导零流电位法的信号稳定优势更为突出。在 pH 2.87 和 pH 6.80 时, 连续测定 10 次零流电位  $E_{zcp}$  的标准偏差分别为  $\pm 0.4$  mV 和  $\pm 0.6$  mV, RSD 分别为 0.14%和 2.8%; 连续测定 10 次开路电位  $E_{opc}$  的标准偏差  $\pm 4.6$  mV 和  $\pm 10.4$  mV, RSD 分别为 1.3%和 3.8%。

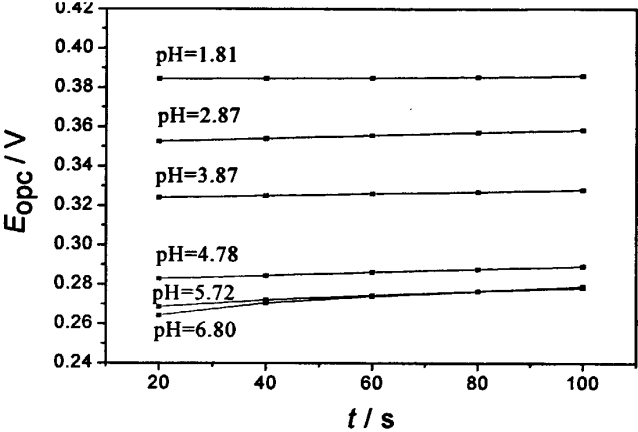


Fig. 6 Time  $t$  dependence of open circuit potential  $E_{opc}$  on in various pH buffer.

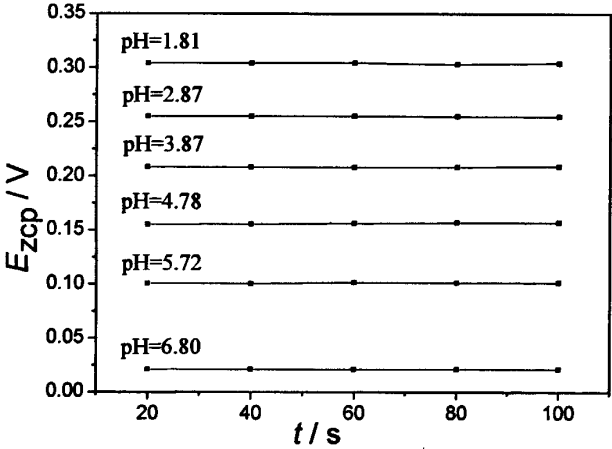


Fig. 7 Time  $t$  dependence of zero current potential  $E_{zcp}$  on in various pH buffer.

PAN 膜修饰 Pt 丝浸入溶液中后, 界面上正负离子由于扩散速度不同产生双电层电位差, 电位差的存在影响  $H^+$  在溶液和 PAN 膜之间相互交换的速度, 因此在开路电位法中电极响应时间较长并且产生较大电位漂移。而对电位诱导零流电位法而言, 由于外加

电位的影响,膜表面的电荷分布快速达到平衡。另外,外加电位诱导  $H^+$  在 PAN 膜上离子交换很快达到平衡,加快 PAN 膜对  $H^+$  的响应,从而避免电位漂移。因此,与开路电位法相比,本方法大大缩短了电极响应时间和提高了信号稳定性。

#### 4 结论

以 PAN 膜的 pH 响应为例建立一种电位诱导零流电位法。在 pH 1.81 ~ 6.80 范围内,零流电位  $E_{zcp}$  和 pH 呈线性关系,能斯特响应斜率  $-56\text{mV/pH}$ 。该方法测定 pH 快速方便,信号稳定,其应用范围不仅仅适用于离子载体膜电极,而且可以扩大到其他固体导电膜电极。

### 参 考 文 献

- [1] 万其进, 张学记, 张春光, 周性尧, 聚苯胺修饰碳纤维超微 pH 传感器研究及其在植物柱头活体测试中的应用, 高等学校化学学报, 1997, 18: 226 ~ 228.
- [2] 孙向英, 刘斌, 徐金瑞, 聚苯胺掺杂氨基化合物修饰电极的制作及其 pH 特性研究, 分析化学, 1996, 24: 120.
- [3] Morf W. E., Badertscher M., Zwickl T., Rooij N. F. D., Pretsch E., Effects of controlled current on the response behavior of polymeric membrane ion-selective electrodes, J. Electroanal. Chem., 2002, 526: 19 ~ 28.
- [4] Pergel E., Gyurcsanyi R. E., Toth K., Lindner E., Picomolar detection limits with current-polarized  $Pb^{2+}$  ion-selective membranes, Anal. Chem., 2001, 73: 4249 ~ 4253.
- [5] Shvarev A., Bakker E., Pulsed galvanostatic control of ionophore-based polymeric ion sensors, Anal. Chem., 2003, 75: 4541 ~ 4550.
- [6] Shvarev A., Bakker E., Reversible electrochemical detection of nonelectroactive polyions, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 11192 ~ 11193.
- [7] Long R., Bakker E., Spectral imaging and electrochemical study on the response

mechanism of ionophore-based polymeric membrane amperometric pH sensors, *Electroanalysis*, 2003, 15: 1261 ~ 1269.

[8] Slim C., Ktari N., Cakara D., Kanoufi F., Combellas C., Polyaniline films based ultramicroelectrodes sensitive to pH, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, 612: 53 ~ 62.

[9] Lindfors T., Ivaska A., Raman based pH measurements with polyaniline, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 580: 320 ~ 329.

[10] Lindfors T., Ervela S., Ivaska A., Polyaniline as pH-sensitive component in plasticized PVC membranes, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 560: 69 ~ 78.

[11] Brett C. M. A., Thiemann C., Conducting polymers from aminobenzoic acids and aminobenzenesulphonic acids: influence of pH on electrochemical behaviour, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 538-539: 215 ~ 222.

[12] Lindfors T., Ivaska A., pH sensitivity of polyaniline and its substituted derivatives, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 531: 43 ~ 52.

[13] Pandey P. C., Singh G., Tetraphenylborate doped polyaniline based novel pH sensor and solid-state urea biosensor, *Talanta*, 2001, 55: 773 ~ 782.

[14] Talaie A., Conducting polymer based pH detector: A new outlook to pH sensing technology, *Polymer*, 1997, 38: 1145 ~ 1150.

[15] Zhou X. Y., Cha H. Y., Yang C., Zhang W. M., Determination of pH using a polyaniline-coated piezoelectric crystal, *Anal. Chim. Acta*, 1996, 329: 105 ~ 109.

[16] Karyakin A. A., Vuki M., Lukachova L. V., Karyakina E. E., Orlov A. V., Karpachova G. P., Wang J., Processible polyaniline as an advanced potentiometric pH transducer. Application to biosensors, *Anal. Chem.*, 1999, 71: 2534 ~ 2540.

[17] 易德莲, 秦晓蓉, 刘娟, 曹淑超, 伍林, 聚苯胺修饰Pt电极的研究, *武汉科技大学学报(自然科学版)*, 2006, 29: 59 ~ 62.

[18] Miao Y. Q., Chen J. R., Fang K. M., New technology for the detection of pH, *J. Biochem. Biophys. Methods*, 2005, 63: 1 ~ 9.

[19] Hamdani K., Cheng K. L., Polyaniline pH electrodes, *Microchem. J.*, 1999, 61: 198 ~ 217.

[20] Focke W. W., Wnek G. E., Wei Y., Influence of oxidation state, pH, and counterion on the

conductivity of polyaniline, J. Phys. Chem., 1987, 91: 5813 ~ 581.

[21] Genies E. M., Boyle A., Lapko W. M., Tsintavis C., Polyaniline: A historical survey, Synth Met., 1990, 36: 139 ~ 182.

## 第四章 零流电位法用于 Pt 表面阳极氧化膜生长过程表征

### 1 引言

Pt 的阳极氧化膜生长动力学是一个相对较慢的过程, 是研究贵金属表面氧化物生长的典型范例, 通过恒电位法控制时间可以精确地研究它的阳极氧化过程<sup>[1]</sup>。在上个世纪, Pt 的阳极氧化过程及氧化相的生长已经被广泛研究<sup>[2-16]</sup>, 其表征和研究借助电化学<sup>[7,12,15,25]</sup>、光学、表面分析能谱法、石英晶体微天平<sup>[11]</sup>、X射线衍射法<sup>[6,8,9]</sup>以及扫描隧道显微镜<sup>[13]</sup>等方法, 已有的电化学表征方法如线性扫描伏安法(LSV)、循环伏安法(CV)<sup>[11]</sup>、交流循环伏安法(ACV)<sup>[15,16]</sup>等。这些方法大多是通过测量阳极氧化物还原脱附峰的大小、阳极氧化物的微分电容来表征, 测定程序繁琐复杂。

本文用零流电位法对 Pt 表面阳极氧化膜生长进行表征。采用控制电位阳极氧化法来产生 Pt 氧化膜, 初步探讨了零流电位法对 Pt 表面阳极氧化膜生长过程表征的基本原理, 然后以 Pt 阳极氧化膜生长为例对理论讨论进行了实验验证, 并进一步计算了 Pt 表面阳极氧化膜覆盖度  $\theta$ 。该方法仪器简单, 操作方便。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂及仪器装置

0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液; 实验用水为二次蒸馏水, 所用试剂均为分析纯。

CHI 660 电化学工作站(上海辰华公司)。

电极制备: 将一段直径为 1 mm 的 Pt 丝制成倒“几”字形状, 裸露长为 2 cm, 其余部分用绝缘材料封闭。电极处理: 电极经抛光处理后, 在浓硝酸中浸泡 10 min 后冲洗干净。使用前在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液中于 -0.8 ~ 0.8 V (vs. SCE) 电位范围内循环扫描 10 次, 得到纯净的 Pt 电极<sup>[26]</sup>。

测量装置: 按图 1 将电化学工作站的工作电极(WE)端与倒“几”字形 Pt 丝一端连接, 对极(CE)端连接一个单刀双掷开关 k, 开关 1 连接另一 Pt 丝电极作为电解时的对电极, 开关 0 连接在倒“几”字形 Pt 丝电极另一端。控制电位电解时, 将开关掷向 1 处, 此时构成的电极三电极系统为: 自制的倒“几”字形 Pt 丝作为工作电极, 另一 Pt 丝电极作为对极, 饱和甘汞电极作为参比电极。将开关掷向 0 处, 构成零流电位法测定装置, 参比电极为饱和甘汞电极。

## 2.2 实验方法

将 Pt 中间裸露部分浸入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液中, 图 1 装置中开关 k 掷向 0 处, 在  $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$  下进行线性伏安扫描, 扫描速率  $0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 记录  $I-E$  曲线, 记录  $I=0$  时的电位即零流电位  $E_{\text{zcp}}$ ; 将开关 k 掷向 1 处, 控制  $0.8 \text{ V}$  电位进行电解, 每电解  $5 \text{ s}$ , 记录下所消耗的净电量  $Q$  后; 将开关 k 掷向 0 处, 在  $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$  下进行线性伏安扫描, 扫描速率  $0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 记录  $I-E$  曲线, 记录  $I=0$  时的电位即零流电位  $E_{\text{zcp}}$ 。如此循环实验。

实验中, 所有电位均相对于饱和甘汞电极(SCE)。

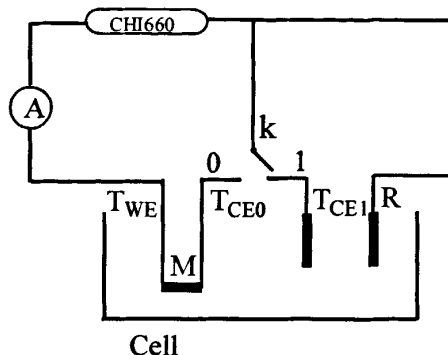


Fig. 1 Schematic diagram of proposed setup.

$T_{\text{WE}}$ : Terminal joint of working electrode;  $T_{\text{CE0}}$ : Terminal joint of Platinum wire;  $T_{\text{CE1}}$ : Terminal joint of auxiliary Platinum electrode; M: Platinum wire; R: Reference electrode; Cell: Electrochemical cell; k: Switch

## 3 结果与讨论

### 3.1 零流电位 $E_{\text{zcp}}$ 与 Pt 阳极氧化膜生长

将 Pt 丝串联入工作电极和辅助电极两端, 进行线性电位  $E_{\text{app}}$ (vs. SCE)扫描, 记录  $I-E$  曲线。如果 Pt 丝不与任何溶液接触时, 回路电流  $I$  决定于所施加线性扫描电位  $E_{\text{app}}$ 、Pt 丝电阻  $R$ 。回路电流  $I$  和  $E_{\text{app}}$  遵守欧姆定律

$$I = \frac{\varphi_{\text{SCE}} - E_{\text{app}}(t)}{R} \quad (1)$$

式(1)中,  $\varphi_{\text{SCE}}$  为饱和甘汞电极电位;  $R$  为 Pt 丝电阻; 回路电流  $I$  是流经 Pt 丝的直流电流, 是施加电位  $E_{\text{app}}$  的函数。

Pt 丝浸入 NaOH 溶液后, Pt 丝表面形成一个 Pt/NaOH 溶液界面, 界面电位为扩散电位, 记作  $\psi_0$ 。当施加电位  $E_{\text{app}}$  线性变化时, 回路电流  $I$  的大部分是直流电流用于导通

外,有一部分贡献于界面双电层的充放电。直流电流除决定于施加电位  $E_{app}$ 、Pt 丝电阻  $R$  外还受界面电位  $\psi_0$  的影响。此时,回路电流  $I$  与施加电位  $E_{app}$ 、Pt 丝电阻  $R$  及界面电位  $\psi_0$  间的关系为

$$I = i \left\{ \frac{\varphi_{SCE} + \psi_0 - E_{app}(t)}{R} \right\} + i_c \left\{ f \left( CA \frac{dE_{app}}{dt} \right) \right\} \quad (2)$$

式(2)中  $C$  和  $A$  分别为 Pt/NaOH 溶液界面电容和面积;  $i_c$  是充电电流,对于面积固定的电极来说,它仅是施加电位  $E_{app}$  扫描速率的函数;  $i$  为流经 Pt 丝的直流电流,是施加电位  $E_{app}$  的函数;其他字母含义和式(1)相同。一般来说,充电电流  $i_c$  很小,与直流电流  $i \left\{ \frac{\varphi_{SCE} - E_{app}(t)}{R} \right\}$  相比,显现不出充电电流  $i_c$  对回路电流  $I$  的影响,回路电流  $I$  主要取决于

直流电流  $i$ , 此时式(2)简化为

$$I = \frac{\varphi_{SCE} + \psi_0 - E_{app}(t)}{R} \quad (3)$$

由式(3)可见,在施加线性扫描电位  $E_{app}$  所得到  $I$ - $E$  曲线上,回路电流  $I = 0$  时,所施加线性扫描电位  $E_{app}$  与 Pt/NaOH 溶液界面电位  $\psi_0$  相等,此时的扫描电位  $E_{app}$  称为零流电位  $E_{zcp}$ 。零流电位  $E_{zcp}$  与界面电位  $\psi_0$ 、参比电极电位  $\varphi_{SCE}$  之间的关系为

$$E_{zcp,0} = E_{app}(I = 0) = \varphi_{SCE} + \psi_0 \quad (4)$$

在扫描电位  $E_{app}$ 、溶液性质等条件一定的情况下,零流电位  $E_{zcp}$  反映了相对应条件下 Pt/NaOH 溶液界面状态。

Pt 表面阳极氧化膜生长是一个缓慢复杂的过程,一般采用阳极极化氧化法来研究 Pt 表面阳极氧化膜生长过程,因此 Pt 电极的氧化物生长过程与其极化条件(电解液性质、极化电位等)有关,这些条件影响着它的生长动力学和生长机理<sup>[17-25]</sup>。当 Pt 丝浸入在 NaOH 溶液中,阳极氧化电位较低的情况下,电极上发生反应



Pt 表面生成的阳极氧化物为 PtO(Pt(OH)<sub>2</sub> 可以看作是 PtO 的水合物)。随着电解时间的延长,电解前的原 Pt/NaOH 溶液界面变成 PtO/NaOH 溶液界面、Pt/NaOH 溶液界面和 PtO/Pt 界面。随着 Pt 表面上生成 PtO 的量逐渐增加,形成的 PtO/NaOH 溶液界面和 Pt/NaOH



溶液界面在逐渐变化。PtO/NaOH 溶液界面也产生扩散电位，假定 PtO/NaOH 溶液和 Pt/NaOH 溶液界面的扩散电位相等，仍记作  $\psi_0$ 。Pt 阳极氧化后其产生的 PtO/Pt 界面  $\psi_i$  用能斯特方程做近似描述

$$\psi_i = E^\phi + s \log \frac{a_{\text{PtO},i}}{a_{\text{Pt},i}} \quad (5)$$

式(5)中， $E^\phi$  为 PtO / Pt 电对的标准电极电势； $a_{\text{PtO}}$  为 PtO 活度； $a_{\text{Pt}}$  是 Pt 的活度； $s$  为能斯特斜率， $s = \frac{2.303RT}{nF}$ ；其他字母含义为通常含义。此种情况下，PtO/NaOH 溶液界面、Pt/NaOH 溶液界面和 PtO/ Pt 界面的界面电位为  $(\psi_i + \psi_0)$ 。施加线性扫描电位  $E_{\text{app}}$  时，回路电流  $I$  的表达式为

$$I = \frac{\varphi_{\text{SCE}} + \psi_i + \psi_0 - E_{\text{app}}(t)}{R} \quad (6)$$

在所得  $I-E$  曲线上，当回路电流  $I = 0$  时，零流电位  $E_{\text{zcp}}$  与界面电位  $\psi_i$  等之间的关系为

$$E_{\text{zcp},i} = E_{\text{app},i}(I = 0) = \varphi_{\text{SCE}} + \psi_i + \psi_0 \quad (7)$$

由式(5)和式(7)，零流电位  $E_{\text{zcp},i}$  和  $\frac{a_{\text{PtO},i}}{a_{\text{Pt},i}}$  的关系为

$$E_{\text{zcp},i} = \varphi_{\text{SCE}} + E^\phi + s \log \frac{a_{\text{PtO},i}}{a_{\text{Pt},i}} + \psi_0 \quad (8)$$

式(8)表明，零流电位  $E_{\text{zcp}}$  的变化反映了 Pt/NaOH 溶液界面状态的变化，即 Pt 表面 PtO 膜的生长情况。当 Pt 丝表面没有 PtO 生成时，零流电位  $E_{\text{zcp}}$  反映的是 Pt/NaOH 溶液界面的状态，如式(4)所描述；当 Pt 丝表面有 PtO 生成时，零流电位  $E_{\text{zcp}}$  反映的是 PtO/NaOH 溶液界面、Pt/NaOH 溶液界面和 PtO/ Pt 界面的状态，如式(8)所描述。随着 Pt 丝表面 PtO 的量的增加(即由状态  $i$  到状态  $i+1$ )时，零流电位差  $\Delta E_{\text{zcp}}$  为

$$\Delta E_{\text{zcp}} = E_{\text{zcp},i} - E_{\text{zcp},i+1} = s \left( \log \frac{a_{\text{PtO},i}}{a_{\text{Pt},i}} - \log \frac{a_{\text{PtO},i+1}}{a_{\text{Pt},i+1}} \right) \quad (9)$$

相对于 Pt 丝本体而言，Pt 的量很大， $a_{\text{Pt}}$  可以看作为定值。式(9)可简化为

$$\Delta E_{\text{zcp}} = E_{\text{zcp},i} - E_{\text{zcp},i+1} = s \log \frac{a_{\text{PtO},i}}{a_{\text{PtO},i+1}} \quad (10)$$

根据活度定义可以知

$$\frac{a_{\text{PtO},i}}{a_{\text{PtO},i+1}} = \frac{M_{\text{PtO},i}}{M_{\text{PtO},i+1}} \quad (11)$$

式(11)中,  $M_{\text{PtO}}$  为生成 PtO 物质的量。随着 PtO 不断的生长, Pt 逐渐被生成的 PtO 膜覆盖, 当 Pt 丝表面完全被 PtO 覆盖时, 零流电位  $E_{\text{zcp}}$  反映了是 PtO/NaOH 溶液界面和 PtO/Pt 界面的状态。若将此时定义为覆盖度  $\theta = 1$ , 则有

$$E_{\text{zcp},\theta} - E_{\text{zcp},\theta=1} = s \log \frac{M_{\text{PtO},\theta}}{M_{\text{PtO},\theta=1}} = s \log \theta \quad (12)$$

显然, Pt 阳极氧化膜在 Pt 表面的生长覆盖度  $\theta$  可以用零流电位  $E_{\text{zcp}}$  和能斯特斜率  $s$  计算, 计算公式为

$$\theta = 10^{\frac{E_{\text{zcp},\theta} - E_{\text{zcp},\theta=1}}{s}} \quad (13)$$

### 3.2 零流电位 $E_{\text{zcp}}$ 对 Pt 阳极氧化膜生长过程的表征

为了验证以上理论, 用本方法考察了 Pt 在 NaOH 溶液中阳极氧化膜的生长过程。由于 Pt 表面氧化膜生长是一个缓慢复杂的过程, 为了加快氧化膜的生成、缩短研究时间, 本文采用控制电位阳极氧化法来产生 Pt 氧化膜。电解过程中生成 PtO 消耗的净电量与生成 PtO 量遵守法拉第定律

$$Q_{\text{PtO}} = nFM_{\text{PtO}} \quad (14)$$

式(14)中,  $n$  为电极反应电子转移数, 这里为 2;  $F$  为法拉第常数;  $M_{\text{PtO}}$  为电极反应中生成 PtO 物质的量。由式(12)和式(14)可得

$$E_{\text{zcp},\theta} - E_{\text{zcp},\theta=1} = s \log \frac{Q_{\text{PtO},\theta}}{Q_{\text{PtO},\theta=1}} = s \log \theta \quad (15)$$

设电解 3min 时, Pt 阳极氧化膜的覆盖度  $\theta = 1$ , 则由式(15)得到一系列  $\theta$  值, 并作出零流电位  $E_{\text{zcp},\theta}$  和  $\log \theta$  的关系图(图 2), 零流电位  $E_{\text{zcp},\theta}$  和  $\log \theta$  呈线性关系。 $E_{\text{zcp},\theta}$ - $\log \theta$  关系图中包含三段斜率不同的直线段, 线性回归方程分别为: a 区,  $E_{\text{zcp},\theta} / \text{V} = 0.1248 + 0.1376 \log \theta$  ( $r = 0.995, n = 13$ ); b 区,  $E_{\text{zcp},\theta} / \text{V} = 0.1247 + 1.379 \log \theta$  ( $r = 0.998, n = 9$ ); c 区,  $E_{\text{zcp},\theta} / \text{V} = -0.3222 + 4.259 \log \theta$  ( $r = 0.976, n = 10$ )。

理论上在阳极氧化膜生长过程中,  $\log \theta$  和零流电位  $E_{\text{zcp},\theta}$  呈线性关系。由于 Pt 阳极氧化膜形成是一个复杂的过程, 实验中  $E_{\text{zcp},\theta}$ - $\log \theta$  关系图中直线斜率的改变可能由 Pt

阳极氧化膜生长过程中结构和形态变化等引起。三段斜率不同的直线段表明 Pt 阳极氧化膜生长过程中生成三层不同结构状态的 PtO 膜。a 区内认为是第一层 Pt 阳极氧化膜生长, 直线段 a、b 的交点处为第一层 Pt 阳极氧化膜完全覆盖 Pt 表面(电解 3 min 时)。由于 b 区直线斜率约是 a 区斜率的 10 倍, 认为形成了第二层多孔氧化膜。同时, 在相同面积内由式(14)计算出 a 区生成 PtO 量(约为  $8.29 \times 10^{-9} \text{mol}$ )约是 b 区生成 PtO 量(约为  $4.04 \times 10^{-9} \text{C}$ )的 2 倍, 也表明 b 区内生成的氧化膜比第一层氧化膜疏松。然而 c 区直线线性变差, 直线斜率约是 a 区直线斜率的 30 倍, 是 b 区直线斜率的 3 倍, 可能由于此时生成的 PtO 膜状态不均匀, 形成了第三层无定形氧化膜。

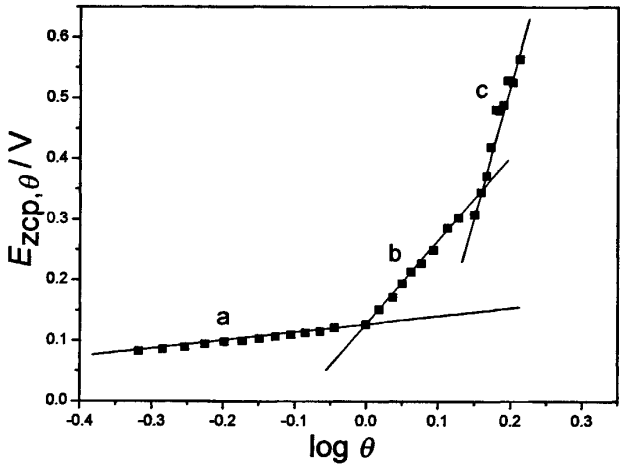


Fig. 2 The relationship of zero current potential  $E_{zcp, \theta}$  with the logarithm of PtO film coverage  $\log \theta$ .

对生成第一层 Pt 阳极氧化膜 (即 a 区 PtO 膜)而言, PtO 状态发生改变时(直线段 a、b 的交点处)看作第一层阳极氧化膜覆盖度  $\theta = 1$ 。由式(13)可以简单计算第一层 PtO 阳极氧化膜在 Pt 表面的覆盖度  $\theta$ 。第一层阳极氧化膜覆盖度  $\theta$  和零流电位  $E_{zcp, \theta}$  的关系为

$$\theta = 10^{\frac{E_{zcp, \theta} - 0.1263}{0.1376}} \quad (16)$$

由式(16)计算出零流电位  $E_{zcp, \theta}$  和所对应的阳极氧化膜覆盖度  $\theta$  如表 1 所示。从表 1 可以看出电解前, 实验中零流电位  $E_{zcp, \theta=0}$  对应的阳极氧化膜覆盖度  $\theta = 0.06$ , 接近理论上 Pt 丝上阳极氧化膜覆盖度  $\theta = 0$ , 可以近似认为是纯净的 Pt。

#### 4 结论

使用零流电位法表征 Pt 表面阳极氧化膜生长过程。实验结果表明, Pt 阳极氧化膜生长过程中可能有三种不同结构形态存在。在 Pt 阳极氧化膜生长过程中, 零流电位  $E_{zcp}$

与生成的 Pt 阳极氧化膜覆盖度  $\theta$  的对数  $\log \theta$  呈线性关系，近似符合能斯特关系，其更深层次的理论解释还需进一步的研究。该方法仪器简单、操作方便，为表征其他金属阳极氧化膜生长提供一种新思路。

**Table 1** The relationship of zero current potential  $E_{zcp, \theta}$  and its corresponding pt anodic oxide films coverage  $\theta$

$E_{zcp} / V$	-0.0424	0.0728	0.0827	0.0945	0.1029	0.1096	0.1146	0.1213	0.1263
$\theta$	0.06	0.40	0.47	0.58	0.67	0.75	0.82	0.92	1.0

参 考 文 献

[1] Angerstein-Kozłowska H., Conway B. E., Sharp W. B. A., The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes, J. Electroanal. Chem., 1973, 43: 9 ~ 36.

[2] Conway B. E., Tremiliosi-Filho G., Jerkiewicz G., Independence of formation and reduction of monolayer surface oxide on Pt from presence of thicker phase-oxide layers, J. Electroanal. Chem., 1991, 297: 435 ~ 443.

[3] Jerkiewicz G., Tremiliosi-Filho G., Conway B.E. J., Significance of the apparent limit of anodic oxide film formation at Pt: saturation coverage by the quasi two-dimensional state, Electroanal. Chem., 1992, 334: 359 ~ 370.

[4] Conway B. E., Jerkiewicz G., Surface orientation dependence of oxide film growth at platinum single crystals, J. Electroanal. Chem., 1992, 339: 123 ~ 146.

[5] Tremiliosi-Filho G., Dall A. L. H., Jerkiewicz G., Limit to extent of formation of the quasi-two-dimensional oxide state on Au electrodes, J. Electroanal. Chem., 1997, 422: 149 ~ 159.

[6] Hammond J. S., Winograd N., XPS spectroscopic study of potentiostatic and galvanostatic

oxidation of Pt electrodes in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HClO}_4$ , J. Electroanal. Chem., 1977, 78: 55 ~ 69.

[7] Conway B. E., Barnett B., Angerstein-Kozłowska H., Tilak V. B., A surface electrochemical basis for the direct logarithmic growth law for initial stages of extension of anodic oxide films formed at noble metals, J. Chem. Phys., 1990, 93: 8361 ~ 8373.

[8] You H., Zurawski D. J., Nagy Z., Yonco R. M., In-situ x-ray reflectivity study of incipient oxidation of Pt (111) surface in electrolyte solutions, J. Chem. Phys., 1994, 100: 4699 ~ 4702.

[9] Allen G. C., Tacker P. M., Capon A., Parsons R., X-ray photoelectron spectroscopy of adsorbed oxygen and carbonaceous species on platinum electrodes, J. Electroanal. Chem., 1974, 50: 335 ~ 343.

[10] Birss V. I., Chang M., J Segal., Tinum oxide film formation-reduction: an in-situ mass measurement study, J. Electroanal. Chem., 1993, 355: 181 ~ 191.

[11] Vatankhah G., Lessard J., Jerkiewicz G., Zolfaghari A., Conway B.E., Dependence of the reliability of electrochemical quartz-crystal nanobalance mass responses on the calibration constant,  $C_f$ : analysis of three procedures for its determination, Electrochim. Acta, 2003, 48: 1613 ~ 1622.

[12] Jerkiewicz G., Vatankhah G., Lessard J., Soriaga M. P., Park Y. S., Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements, Electrochim. Acta, 2004, 49: 1451 ~ 1459.

[13] Itaya K., Sugawara S., Sashikata K., In situ scanning tunneling microscopy of platinum (111) surface with the observation of monatomic steps, J. Vac. Sci. Technol. A, 1990, 8: 515 ~ 519.

[14] Sashikata K., Furuya N., Itaya K., In situ electrochemical scanning tunneling microscopy of single-crystal surfaces of Pt(111), Rh(111), and Pd(111) in aqueous sulfuric acid solution, J. Vac. Sci. Technol. B, 1991, 9: 457 ~ 464.

[15] Breiter M. W., Impedance on platinum from voltammetry with superimposed alternating voltage, J. Electroanal. Chem., 1964, 7: 38 ~ 49.

[16] Marian E., Geest V., Neil J., Dangerfield, David A., Harrington., An ac voltammetry study of Pt oxide growth, J. Electroanal. Chem., 1997, 420: 89 ~ 100.

- [17] Vetter K. J., Schultze J. W., The kinetics of the electrochemical formation and reduction of monomolecular oxide layers on platinum in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Part I. Potentiostatic pulse measurements, *J. Electroanal. Chem.*, 1972, 34: 131 ~ 139.
- [18] Vetter K. J., Schultze J. W., The kinetics of the electrochemical formation and reduction of monomolecular oxide layers on platinum in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Part II. Galvanostatic pulse measurements and the model of oxide growth, *J. Electroanal. Chem.*, 1972, 34: 141 ~ 158.
- [19] Conway B. E., Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process, *Prog. Surf. Sci.*, 1995, 49: 331 ~ 452.
- [20] Damjanovic A., Dey A., Bockris J. O. M., Electrode kinetics of oxygen evolution and dissolution on Rh, Ir, and Pt-Rh alloy electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1966, 113: 739 ~ 745.
- [21] Damjanovic A., Birss V. I., A study of the transition from oxide growth to O<sub>2</sub> evolution at Pt electrodes in acid solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1983, 130: 1688 ~ 1693.
- [22] Damjanovic A., Birss V. I., Hudson P. G., Oxygen evolution at platinum electrodes in alkaline solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133: 1621 ~ 1624.
- [23] Damjanovic A., Birss V. I., Oxygen evolution at platinum electrodes in alkaline solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134: 113 ~ 116.
- [24] Tremiliosi-Filho G., Jerkiewicz G., Conway B. E., Characterization and significance of the sequence of stages of oxide film formation at platinum generated by strong anodic polarization, *Langmuir*, 1992, 8: 658 ~ 667.
- [25] Jerkiewicz G., Borodzinski J. J., Studies of formation of very thin oxide films on polycrystalline rhodium electrodes: application of the Mott-Cabrera theory, *Langmuir*, 1993, 9: 2202 ~ 2209.
- [26] 赵川, 张君才, 宋俊峰, 低分子醇的流动注射双安培传感器, *分析化学*, 2002, 30: 661 ~ 664.

## 附录 攻读硕士期间完成论文情况

- 聂富强, 高伟, 宋俊峰, 导电聚苯胺膜pH响应的电位诱导电位法, 分析实验室(增刊), 2007, 26: 247 ~ 248.
- 聂富强, 熊晓虎, 卫引茂, 宋俊峰, 四唑基键合硅胶对阴离子富集作用研究, 2008年中西部地区无机化学、化工学术交流会会议论文, (已提交).
- Nie Fu-qiang, Song Jun-feng, Potential-induced potentiometric measurement approach for polyaniline pH response, to be submitted.
- Nie Fu-qiang, Song Jun-feng, The accumulation behavior of tetrazolyl-bonded silica modified carbon paste electrode, to be submitted.

## 致 谢

本论文是在导师宋俊峰教授的悉心指导下完成的。论文中大到论文的立意结构，小到每字每句，甚至每个标点符号，无不包含着他的智慧与心血。三年来，他在学习和生活上给了我很多的支持和帮助。在这里向他表示最诚挚的感谢！

诚挚感谢实验室高伟师兄、高羿同学以及实验室其他同学在学习和生活上给予我的支持和帮助！

感谢分析科学研究所的所有老师对我的关怀和帮助！

最后深深感谢我的家人这么多年来给予我的无私奉献和大力支持！

聂富强

2008年5月于西安