

综 述 (101 ~ 106)

超 微 电 极 技 术 与 应 用

谢锦春¹, 崔志立¹, 薛 峰¹, 张晔晖¹, 徐晓洁²

(1. 中国农业大学生物物理系, 北京 100094; 2. 北京农学院, 北京 102206)

摘 要: 综述超微电极的特点、分类、制备; 超微电极在生物体细胞分析、单分子分析、固体电化学、化学动力学参数测定及痕量物质检测等方面的应用。

关键词: 超微电极; 超微碳纤维电极; 超微阵列电极; 超微修饰电极

中图分类号: O657.72

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2004)02-0101-06

超微电极测试技术是 20 世纪 70 年代末开始发展起来的电化学和电分析化学的前沿领域, 作为一种重要的测试技术, 在许多方面的应用中显示了其优越性, 为人们对物质的微观特性进行探索提供了一种有力的手段。超微电极是指电极的一维尺寸为微米级 (10^{-6} m) 至纳米 (10^{-9} m) 级的一类电极。当电极的一维尺寸从毫米级降低至微米级时, 表现出许多优良的电化学特性, 在理论上比常规电极更适用于电化学反应过程中的热力学和动力学研究。超微电极的尺寸很小, 在检测过程中基本不破坏被测物体, 可用于生物活体分析。随着纳米技术、微机械加工技术和材料科学的发展, 推动了超微电极技术的发展。

1 超微电极的基本原理与特点

超微电极的电解过程与常规电极的电解过程在本质上是相同的。当电极体系发生氧化还原反应时, 电极表面产生浓度梯度, 形成去极剂从溶液本体朝着电极表面的扩散传质作用。以超微圆盘电极为例, 垂直于电极表面方向的扩散称为线性扩散, 沿着半径方向的扩散称为非线性扩散或径向扩散, 对于超微电极, 非线性扩散起主导作用。超微圆盘电极的扩散传质速率 M 可以公式 (1)^[1] 表示:

$$M = \frac{4D}{r} \quad (1)$$

D 为扩散系数, r 为电极半径, r 越小, 扩散速率越快。超微电极电流的扩散传质速率很高, 以至于

在常规电极上某些可逆的过程, 在超微电极上会变得不可逆, 这就可以在无需借助暂态技术的情况下对快速化学过程和伴随化学反应进行研究。

在电解池系统中, 如果电极电位发生阶跃变化, 则电极表面双电层所导致的充电电流 I_c 与时间 t 的关系如公式 (2)^[1]:

$$I_c = \frac{E}{R} \exp\left[-\frac{t}{RC_s}\right] \quad (2)$$

E 表示阶跃电位的幅度, R 为电解池内阻, 双层电容量为 C_s , t 为阶跃电位持续时间。 I_c 与 t 呈指数衰减关系。由于 C_s 与电极面积呈正比关系, 因此充电电流也与电极的面积呈指数关系。如果电极的半径越小, 则 I_c 的衰减就越快。超微电极的电流在短时间内即能达到稳态, 电极的响应时间很短, 适用于各种暂态电化学方法, 如方波伏安法、脉冲伏安法、阶跃电位法、快速扫描伏安法等。

流经超微电极的电流为法拉第电流与充电电流的加和。超微电极上的法拉第电流密度很大, 而且充电电流的衰减很快, 有助于提高法拉第电流与充电电流的比值, 增大信噪比, 可明显提高分析的灵敏度, 降低检测限。超微电极适用于微量、痕量物质的测定。超微电极的电流密度虽然很大, 但由于其半径可以做到微米、纳米尺寸, 电极表面积很小, 电流强度还是很小, 一般只有 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ A, 因此电解池系统所造成的欧姆压降 IR 很小, 不会对伏安曲线的性质产生明显的影响。可用于高阻介质中的电化学测量, 适用于低支持电解质浓度、气相体系、半固

收稿日期: 2003-11-03; 修订日期: 2004-03-11.

作者简介: 谢锦春 (1978 -), 女, 硕士, 生物物理专业.

态和固态体系。

2 超微电极的分类与制作

按电极的制作材料,超微电极分为:超微铂电极、超微金电极、超微银电极、超微钨电极以及超微碳纤维电极。

按电极的形状,超微电极可分为超微以下几种类型:超微圆盘电极、超微圆环电极、超微圆柱电极、超微球形电极、超微半扁球电极、超微带状电极、超微阵列电极及超微叉指形电极。这些超微电极的制备方法在很多文献中都有介绍^[1~3]。

2.1 超微碳纤维圆盘电极

超微圆盘电极因为它的构造和制备相对简单,是实验中最常用的电极。超微圆盘电极的制备通常把细金属丝、碳纤维封入拉制好的玻璃管或嵌入塑料管中,这种导线末端的平面作为电极的表面。图 1 是超微圆盘碳纤维电极的示意图。碳纤维与铜丝焊

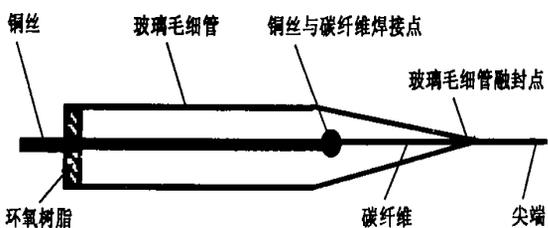


图 1 超微碳纤维圆盘电极

Fig. 1 Scheme of carbon fiber ultramicro-disk electrode

接,封入玻璃毛细管,露出 1 cm 尖端,在煤气灯下将玻璃毛细管尖端烧融使碳纤维密封于毛细管内,将碳纤维在煤气灯上继续进行火焰蚀刻,可制成如图 1 所示的超微圆盘碳纤维电极,电极尖端直径可达到纳米级。

2.2 超微阵列电极

超微阵列电极是指由多个电极集束在一起所组成的外观单一的电极,其电流是各个单一电极电流的加和。这类电极保持了原来单一电极的特性,又可以获得较大的电流强度,提高了测量的灵敏度。超微阵列电极的独特优点使其具有较好的应用前景,已用于流动分析、色谱、电泳的检测器。超微电极阵列常用的制备方法主要是微蚀刻法和模板法。本文介绍纳米级超微阵列铂电极的样模法制备^[4],其制备流程如图 2 所示。

多孔氧化铝具有垂直于表面、相互平行而分离的纳米孔,且孔径、孔间距和孔深可通过改变电氧化条件进行调控。氧化铝常用于制备各种纳米点、线阵列。如图 2,铝片 a 经氧化后,表面形成 15 ~ 20 μm 的氧化膜。图中的 b 为氧化后的铝片,其下部为尚未氧化的铝基质,上部为氧化铝,而氧化铝由上面的多孔层和下面的厚约几十纳米的阻挡层组成,由于阻挡层不导电,所以在直流沉积之前,必须先除去阻挡层。在途径 I(b → c → d → e → f) 中,将氧化铝膜 c 与金属铝基底剥离并除去氧化铝底部的阻挡层,得

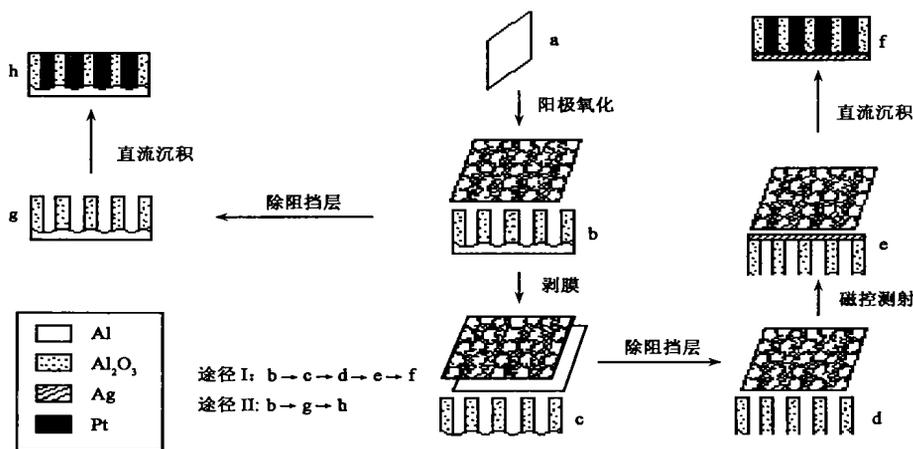


图 2 纳米阵列 Pt 电极的制备流程图

Fig. 2 The schematic diagram of procedures to prepare an array of Pt nanoelectrodes

到其纳米孔上下贯通的氧化铝膜 d,接着利用磁控溅射在它的表面覆盖一层厚约 100 ~ 300 nm 的导

电介质(如 Au、Ag 等)成为 e,并用恒电流沉积法沉积铂 Pt,从而制得纳米阵列电极 f。在途径 II(b → g

h) 中, 不经过剥离过程, 对阳极氧化铝 b 进行电流回复处理以减薄氧化铝底部的阻挡层, 以减薄后的氧化铝作阴极, 以饱和甘汞电极作参比电极, 在 5 mmol/L $K_2PtCl_6 + 30 \text{ g/L } H_3BO_3$ 溶液中施以较大的还原电流以使底部的阻挡层完全击穿, 得到 g, 再以较小的恒电流直接沉积 Pt, 从而也可制得纳米阵列 Pt 电极。

2.3 超微电极的化学修饰

电极化学修饰是超微电极应用与研究的一个重要方面。电极化学修饰是在电极表面进行分子设计, 将具有良好化学性质的分子、离子、聚合物设计固定在电极表面, 使电极具有某种特定的化学和电化学性质, 排除非测定物质的干扰, 使其高选择地进行预期反应, 拓宽微电极的分析领域, 提高电极的选择性和灵敏度。常用的电极化学修饰方法有共价键合法、聚合物薄膜法、组合法等方法。有关化学修饰电极的制备方法, 董绍俊^[5]作了详细的介绍。

下面介绍一种新的电极修饰技术 - 离子注入方法^[6]。离子注入方法是一种新的材料表面改性技术。用该技术制备的电极稳定性好、重现性好、催化活性高。修饰电极选用的基体通常为玻碳、金、铂等金属。如钴/玻碳 (Co/GC) 离子注入修饰超微电极, 它是以 GC 为基体, 以 Co 为注入离子, 其制作过程: 将碳纤维依次用丙酮、NaOH (1 mol/L)、 HNO_3 (1 mol/L)、超声波清洗 3~5 min, 蒸馏水多次冲洗, 再用滤纸擦干后, 用金属蒸汽弧 (MEVVA) 源离子注入机进行离子注入, 能量为 40 keV, 注入 Co 离子纯度高于 99.9%, 注量为 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 注入束流为 1 mA/cm²。将碳纤维与导线相连, 穿入玻璃毛细管, 露出 1 cm 尖端, 用胶黏法或火焰蚀刻法使碳纤维与玻璃管融合, 即可制得 Co/GC 离子注入修饰超微电极。用该电极对甲氨蝶呤进行伏安测定, 检出限达 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, 用于市售药片的测定, 结果令人满意。O' Shea^[7]成功地将钴酞菁 (CoPc) 修饰碳糊微电极和葡萄糖氧化酶修饰碳糊微电极应用于毛细管电泳 (CE) - 电化学 (EC) 系统。CoPc 大大提高了电极对硫醇基半胱氨酸和谷胱甘肽的响应, 对这两种化合物的检出限分别为 3.1×10^{-8} 和 $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。经葡萄糖氧化酶修饰的碳糊电极可用于葡萄糖的 CE 分离与 EC 检测。这两种电极表现出良好的选择性、稳定性和重现性。超微修饰电极的制作与应用在彭图治^[8]、陈洪渊^[9,10]、李启隆^[11]等的文献中也有较详细的报道。

3 超微电极的应用

每年都有许多超微电极的应用文献报道, 本文主要就超微电极在生物细胞分析、单分子分析、固体电化学、化学动力学参数测定、痕量物质测定这几个方面的应用进行介绍。

3.1 超微电极用于生物细胞分析

细胞是有机体结构与生命活动的基本单位, 具有多种维持细胞生物活性的电活性物质。细胞的体积极小, 所要测定的物质又是微量的, 细胞内的生化反应时间是毫秒级, 所以细胞分析技术需满足样品体积小、高选择性、高灵敏度、响应速度快等要求, 超微电极是满足这些测试要求的最理想的方法。超微电极可以置于细胞周围环境也可以插入细胞内部, 在基本不损伤细胞又不影响细胞生理功能的情况下实时定量地监测单个细胞内的电活性物质及其变化。

Ewing 等^[12]于 1990 年使用毛细管电泳和碳纤维电极首次对单个神经细胞中多巴胺及 5-羟酪胺进行了活体分析, 并对池塘蜗牛的单个脑神经细胞中的多巴胺进行了研究。何立铭^[13]等用 5~7 μm 的碳纤维超微电极记录单个突触小泡的量子化递质释放。

黄卫华^[14]课题组将自行研制的低噪音碳纤维纳米电极 (尖端直径为 100~300 nm) 用于动态时空监测单个鼠嗜铬神经瘤细胞 (PC12) 中神经递质多巴胺的受激释放。实验采用双电极系统: 工作电极为碳纤维纳米电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极。实验过程中, 细胞一直处于平衡盐溶液中, 以维持其正常的生理活性。如图 3 所示, 在倒置显微镜下, 采用精密三维微操纵器将碳纤维纳米电极尖端置于距离细

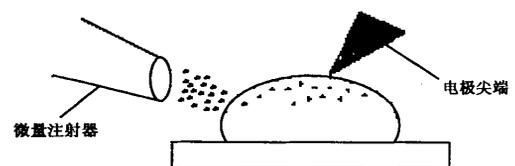


图 3 纳米电极监测单个囊泡量子释放

Fig. 3 Nanoelectrode used for detecting of dopamine from single PC12 cell

胞 1 μm 处, 并控制其在细胞表面的不同部位; 用控制微量注射器在距细胞约 100 μm 处注射 1 mmol/L 尼古丁刺激 PC12 细胞, 每次注射量约 60 nL。由于

纳米电极的尖端直径与胞内单个囊泡直径相近,可以直接靠近单个囊泡,检测到单峰信号仅仅对应于胞内一个囊泡的多巴胺释放信号,能检测到细胞释放的空间差异.检测结果表明,细胞不同部位多巴胺受激释放的时间及量均有显著差异,证实多巴胺在细胞中的非均匀分布.该电极还可对细胞神经递质五羟色胺(5-HT)进行快速扫描伏安测定^[15].

超微电极还可用于细胞光合作用、呼吸作用研究.Matsue^[16~18]研究组在这方面作了很多研究.该研究组将铂/碳圆环超微电极用于细胞光合作用研究,监测海洋羽藻(*Bryopsis plumosa*)叶绿体 O₂还原电流随光照强度的变化,观察到光强度为 25 klx 时 O₂的生成速率(oxygen evolution rate)是 5×10^{-13} mol/s,而暗反应的速率为 1×10^{-13} mol/s,低于 25 klx 时没有峰值响应,大于 25klx 的光强度增加时, O₂还原电流增加.并用超微电极安培法测定苯醌(BQ)对单个海藻原生质体光合作用、呼吸作用的影响.同时,还用扫描电化学显微镜技术(SECM),以超微电极作探针,定量测定渗入细胞膜的氧化还原物质.可检测单个活细胞周围光合作用生成氧速率及呼吸作用消耗氧的速率.

3.2 超微电极用于单分子分析

用电化学方法研究单分子,是近年来提出的一种新的检测技术,可以测定半反应电势、自由能、扩散系数和动力学参数.1989年,Bard研究小组研制了新型的分析仪器-扫描电化学显微镜(scanning electrochemical microscopy, SECM).该系统可表征电化学界面,为单分子检测提供重要的手段. SECM以超微电极作为针尖,通过针尖靠近浸泡在溶液中的基底时所产生的流经探针和基底之间的电流来研究和了解基底的结构特性.通过垂直于基底方向的扫描,SECM可以探索基底表面扩散层中的电化学反应.

Bard^[19]等用 Pt 圆盘电极(半径约为 10~20 nm)作探针, TiO₂作基底,电活性分子选用 CP₂FeTMA⁺分子,研究单分子的电化学反应.电活性分子以扩散的形式在探针和基底之间穿梭,发生氧化还原反应,产生电流.该电流可用于检测在针尖与基底之间被捕获的 CP₂FeTMA⁺分子.实验中可选用 SECM,也可以选用扫描隧道显微镜(STM),导电基底也可选用铟锡氧化物(ITO).

3.3 固体电化学中的应用

传统电极多用于电极/溶液的反应体系中.而在

电极/固体界面体系中,物质的传质阻力很大,电导率低,IR降很大,常规电极无法在这样的体系中正常工作.而超微电极可以克服这些不利的因素.流过超微电极的电流强度一般只有 $10^{-9} \sim 10^{-12}$,因此电解池体系所造成的 IR降很小,对伏安曲线的性质不会产生明显的影响,适合于研究半固态、固态电解质中的电化学反应.

Maryanne^[20]等在超微电极上用循环伏安法和计时电流法研究铁氰化钾(K₃Fe(CN)₆)和二茂铁甲醇(FeCH₂OH)镶嵌入硅石的扩散速率.13 μm 的 Pt 微盘电极做工作电极,AgCl-Ag 电极做参比电极.在掺杂浓度未知的情况下,用计时电流法测得 FeCH₂OH 的扩散速率从 4×10^{-6} cm²/s 减至低于 0.6×10^{-6} cm²/s,而 K₃Fe(CN)₆的扩散速率基本保持 2×10^{-6} cm²/s 不变.研究结果表明在固体中的扩散速率的影响因素除了溶胶结构以外,还有掺入物质的性质.董绍俊研究组^[21]运用超微电极研究电活性物质在聚合物电解质中的扩散系数、异相电子转移速率常数和电子自交换常数等.此外,他们还设计合成新型的聚合物电解质,研究电活性物质在低分子量聚合物电解质中的电化学反应,制备的聚合物电解质的分子量较低(几千~二万),在离子传导性能方面与聚乙二醇有很大的不同,对用超微电极研究固体电解质体系有着重要意义.

3.4 化学动力学参数的测定

超微电极的欧姆压降和电解池时间常数很小,有利于获得快速反应、中间体反应的动力学信息.超微电极常用于快速电子转移、电子转移中的化合偶联、扩散系数的测定等领域.

宋永红^[22]等采用微电极伏安技术,研究异丙醇在 Pt 微盘电极($rd = 10 \mu\text{m}$)上氧化的稳态和暂态的电化学反应,得出系列重要的动力学参数:异丙醇氧化反应的反应电子数 n 为 1.95,扩散系数 D 为 3.22×10^{-5} cm²/s,传递系数 值为 0.12,电极体系的交换电流密度 I_0 为 3.0×10^{-4} A/cm²,标准速度常数 K_s 为 1.60×10^{-4} cm/s.由计算结果可以推测,异丙醇在 Pt 微盘电极上酸性水溶液体系中的氧化过程由稳态传质扩散及电化学极化联合控制,其中,异丙醇分子到电极表面的扩散吸附为快速步骤,吸附的异丙醇分子在电极表面脱氢为慢步骤;异丙醇在 Pt 微盘电极上的电化学反应为异丙醇脱氢生成丙酮的电子转移反应. Kaoru^[23]等用循环伏安法、计时电流法和阻抗光谱扫描电化学方法研究 Li

离子引出及插入单个 LiMn_2O_4 粒子微电极的动力学过程,测得 Li 离子在电极的微粒上的最大迁移电阻和表观扩散系数。

3.5 痕量物质的测定

超微电极的检测限很低,适合用于痕量物质的测定,在生命科学、环境水质分析、食品工业等领域得到较为广泛的应用。

Blanco^[24]用碳纤微电极测定苹果生长期间的二氢玉米素(DHZ)和二氢玉米素核糖苷(DHZR)。DHZ和DHZR属于细胞分裂素,在作物中含量很少,但具有极其重要的作用。将电极置于 0.05 mol/L AcH/Ac^- 缓冲液中,pH值为4.0,测DHZ时,扫描速率为 800 mV/S,检出限为 40.0 ng/mL;测DHZR,扫描速率为 900mV/S,检出限为 14.0 ng/mL。于建忠^[25]用碳纤维束复合微电极测定人发中微量铅。研制的碳纤维束电极的横截面大,提高了测定的灵敏度,检测限达 0.1 ng/mL,可用于活体测定。Sonia Maria da Silva^[26]用碳纤维超微电极在无支持电解质的条件下测定水中的铅含量,线性响应范围为 10.0~50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$,检测限为 0.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。该技术可应用于环境水质的检测。Rosemary^[27]用金超微电极阵列检测地下水砷含量,检测限为 0.05 ppb。除了铅、砷,超微电极还可检测铜、锌、汞、锡等重金属^[28]。Coatanea^[29]等用超微电极检测植物油和动物脂肪中的维生素E的含量,该方法与色谱法相比,能较好评估VE的总含量。Claudio^[30]等在碳超微园盘电极上用循环伏安法测定植物油的抗氧化剂:丁羟基茴香醚(BHA)和二丁羟基甲苯(BHT)。

4 展望

材料科学、微机械加工技术、纳米技术等学科的发展,不断推动着超微电极技术的发展与应用领域的拓宽。超微电极已渗透到许多科学技术领域,具有重要的科学价值和广阔的发展前景。可以预见,超微电极将在以下方面得到更多研究与发展:

微机械系统(MEMS)是一种精密的微电子加工技术。随着微机械系统的发展,超微电极的尺寸可以做到更小,电极的形状可以根据不同的应用需求进行设计,电极的性能会得到不断的提高。

超微电极修饰技术拓展了分析对象,提高分析的精度。电极修饰是当前超微电极应用研究的一个较为活跃的领域。作为电极修饰的物质种类越来越多,修饰的方法更成熟。

超微电极在生物化学、环境保护、应用医学等领域得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] 张祖训. 超微电极电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 379~386.
- [2] Zoski C G. Ultramicroelectrodes: design, fabrication, and characterization[J]. *Electroanalysis*, 2002, 14: 1 041-1 051.
- [3] 梁汉璞, 赵燕, 张亚利. 纳米微电极研究进展[J]. 青岛大学学报, 2003, 16(2): 68-73.
- [4] 孙冬梅, 薛宽宏. 纳米阵列铂电极的样模法制备与应用[J]. *分析化学*, 2000, 10: 1 308~1 312.
- [5] 董绍俊, 车广礼. 化学修饰电极[M]. 北京: 科学出版社, 1995, 8~43.
- [6] 尚军, 孙自杰, 胡劲波, 等. 甲氧蝶呤在 Co/GC 离子注入修饰超微电极上的电化学行为[J]. 北京师范大学学报, 2003, 39(4): 220~225.
- [7] O'Shea T J, Lunte S M. Chemically modified microelectrodes for capillary electrophoresis/ electrochemistry[J]. *Anal Chem*, 1994, 66: 307~311.
- [8] 杨丽菊, 彭国治. 蒙脱土修饰碳纤维电极的制备及其应用于活体测定脑神经递质[J]. 高等化学学报, 2001, 22: 197~200.
- [9] 龚毅, 叶蕾, 陈洪渊. 钨-聚乙烯吡咯配合物修饰电极对肾上腺素的电催化氧化[J]. 高等化学学报, 2000, 21: 202~205.
- [10] 顾凯, 朱俊杰, 陈洪渊. 血红蛋白在L-半胱氨酸微银修饰电极上的电化学行为[J]. *分析化学研究简报*, 1999, 27: 1 172~1 174.
- [11] 毛燕宁, 胡劲波, 李启隆, 等. 吡柔比星在钴离子注入修饰微电极上电化学行为及其应用[J]. 高等化学学报, 2001, 22(8): 1 310-1 314.
- [12] Olefirowicz T M, Ewing A G. Capillary electrophoresis in 2 and 5 μm diameter capillaries: application to cytoplasmic analysis[J]. *Anal Chem*, 1990, 62: 1 872-1 876.
- [13] 何立铭, 段开来, 张晨, 等. 微碳纤维电极与细胞量子化分泌的记录方法[J]. *生物物理学报*, 2002, 18(2): 147~155.
- [14] 黄卫华, 张丽瑶, 程伟, 等. 纳米电极时空分辨监测单个PC12细胞多巴胺量子释放[J]. 高等化学学报, 2003, 3: 425~427.
- [15] 黄卫华, 庞代文, 程克介, 等. 一种新型低噪音碳纤维纳米电极[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(9): 1 561-1 563.
- [16] Matsue T, Oike S, Abe T, *et al.* An ultramicroelec-

- trode for determination of intracellular oxygen: light-irradiation-induced change in oxygen concentration in algal protoplast *Biochim [J]*. *Biophys Acta*, 1992, 1101: 69 ~ 72.
- [17] Yasukawa T, Uchida I, Matsue T. Microamperometric measurements of photosynthetic activity in a single algal protoplast [J]. *Biophys Journal*, 1999, 76: 1 129-1 135.
- [18] Yasukawa T, Kaya T, Matsue T. Characterization and imaging of single cells with scanning electrochemical microscopy [J]. *Electroanalysis*, 2000, 12: 653 ~ 659.
- [19] Fan F F, Kwak J, Bard A J. Single molecule electrochemistry [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 9 669-9 675.
- [20] Maryanne M C, Pedro J Z, Hanming W, *et al.* Diffusion coefficients of redox probes encapsulated within sol-gel derived silica monoliths measured with ultramicroelectrodes [J]. *Langmuir*, 1999, 15: 662-668.
- [21] 齐力, 欧阳吾焯, 董绍俊. 低分子量聚合物电解质的合成与性能 [J]. *功能高分子学报*, 2002, 15: 430-436.
- [22] 宋永红, 尤金跨, 林祖赓. 异丙醇在 Pt 微盘电极上的电化学氧化. *电源技术 [J]*. 1998, 22(6): 93 ~ 95.
- [23] Kaoru D, Mohamed M, Minoru U, *et al.* Kinetic study of Li-ion extraction and insertion at LiMn_2O_4 single particle electrodes using potential step and impedance methods [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A425 ~ A429.
- [24] Blanco M H, Quintana L H, Hernandez L. Determination of dihydrozeatin and dihydrozeatin rooside in apples by anodic stripping voltammetry with a carbon fiber microelectrode [J]. *Anal Chem*, 1999, 364: 254-260.
- [25] 于建忠, 邵梦欣. 斜削碳纤维束复合微电极研制及 ASV 法测定人发中微量铅 [J]. *分析测试学报*, 1997, 16(3): 22-26.
- [26] Sonia Maria da Silva. Determination of lead in the absence of supporting electrolyte using carbon fiber ultramicroelectrode without mercury film [J]. *Electroanalysis*, 1998, 10: 722 ~ 725.
- [27] Rosemary F, Samuel P K. On-site analysis of arsenic in groundwater using a microfabricated gold ultramicroelectrode array [J]. *Anal Chem*, 2000, 72: 2 222-2 228.
- [28] Gavino S, Marie I P, Paola C P. Microelectrodes for the determination of heavy metal traces in physiological conditions. Hg, Cu and Zn ions in synthetic saliva [J]. *Electroanalysis*, 2002, 14: 1 512-1 520.
- [29] Coatanea M, Darchen A, Hauchard D. Electroanalysis at ultramicroelectrodes of oils and fats - Application to the determination of Vitamin E [J]. *Sens Actuators, B Chem*, 2001, 76: 539-544.
- [30] Claudio C, Hector F. Synthetic antioxidants in edible oils by square-wave voltammetry on ultramicroelectrodes [J]. *JAOCSS J Am Oil Chem Soc*, 2000, 77: 731-735.

Ultramicroelectrode and its Application

XIE Jir-chun¹, CUI Zhi-li¹, XUE Feng¹, Zhang Ye-hui¹, XU Xiao-jie²

(1. China Agricultural University, Beijing 100094, China;

2. Beijing Agricultural College, Beijing 102206, China)

Abstract: The character, classification and fabrication of UME were reported. The application of UME in cell detection, single molecule analysis, solid electrochemistry, dynamic parameter testing and microanalysis were also described.

Key words: ultramicroelectrode; carbon fiber ultramicroelectrode; array of ultramicroelectrode; modified ultramicroelectrode

Classifying number: O657.72