

嵌入式超薄微晶纤维素/碳糊电极的构建及应用

汪振辉* 黄爱平 乔海燕 陈体伟 王 栋

(河南师范大学化学与环境科学学院 新乡 453007)

摘 要 以镍铬合金为基体,在其表面通过直接嵌入微晶纤维素修饰的碳糊膜,构建了嵌入式超薄微晶纤维素/碳糊电极(ISM/CPE)。用扫描电子显微镜和循环伏安法表征了电极的特性;以抗坏血酸(AA)为目标物考察其在该电极上的电化学反应。结果表明,在ISM/CPE上,AA的氧化峰电位为0.38 V,较传统碳糊电极负移了0.05 V;峰电流与AA的浓度在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L范围内呈良好线性关系,相关系数 $r = 0.9993$,检测限($S/N = 3$)为 7.5×10^{-7} mol/L。表明合金表面嵌入的超薄微晶纤维素/碳糊膜,改变了基体电极的电化学性质,可用于实际样品中AA的测定。

关键词 微晶纤维素,嵌入式超薄碳糊膜电极,伏安法,抗坏血酸

中图分类号:O657.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2009)07-0840-05

电极及其材料的性质对电化学研究具有重要的影响。碳糊电极(CPE)具有制备简单,表面容易更新,电位窗口宽,化学修饰方法灵活多样等特点,因此是一种常用的电极。但由于碳糊电极是通过挤压而成,电极自身的电阻受制作条件的影响;电化学测试过程中反应物还容易向松散的电极内部扩散,使得结果的重现性受到一定程度的影响。镍铬合金(NiCr)是一种应用广泛的金属材料,它具有很强的耐腐蚀性和很高的机械强度。由于它是一种很硬的金属,一般不适于直接用作工作电极。但这种合金的结构具有特殊性,扫描电子显微镜测试表明,其上具有规则排列的沟槽结构,沟槽的宽度在 $1 \sim 5 \mu\text{m}$,深度为 $20 \sim 80 \text{ nm}$ ^[1]。利用镍铬合金表面的这种特殊性质,在其表面嵌入其它电极材料用作研究电极。微晶纤维素(MCC)是一种纯净的天然纤维素解聚产物,属于半合成高分子化合物,不溶于水、稀酸和普通的有机溶剂,不易吸潮,有较强的干燥粘合性和较好的崩解性,故可用作压片时的粘合剂和崩解剂^[2,3]。由STM观察结果表明,微晶纤维素的基原纤维直径为 $2 \sim 3 \text{ nm}$,平行排列在一起,其本身呈螺旋状,基原纤维进一步聚合在一起形成微纤维^[4]。以MCC修饰的碳糊制备嵌入式超薄微晶纤维素/碳糊电极(ISM/CPE),可以改善传统CPE的电化学性质,提高其测定的灵敏度。化学修饰电极对AA的电催化氧化已有很多报道^[5-13],本文以ISM/CPE为电极研究抗坏血酸(AA)的电氧化,考察了ISM/CPE的电化学性质。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI660C型电化学分析仪(上海辰华仪器公司);KQ218型超声波清洗仪(昆山超声波仪器厂)。电化学实验用三电极体系:自制ISM/CPE为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝为对电极。

抗坏血酸(上海化学试剂分装厂),AA的储备液浓度为 0.02 mol/L ,微晶纤维素(上海化学试剂站),石墨粉(纯度99.85%,上海胶体化工厂),液状石蜡(河南新乡化玻站),其它试剂均为分析纯,实验用水为二次重蒸水。

2008-07-03 收稿,2008-09-09 修回

国家自然科学基金资助项目(20675026)

通讯联系人:汪振辉,男,教授;E-mail:zhenhui98@163.com;研究方向:生物电分析、电化学

1.2 电极的制备

将质量比为 8.35:1 的石墨粉和 MCC 在研钵中,加入一定量液体石蜡充分研磨,调成均匀的糊状,备用。截取一定长度的圆柱状镍铬合金,将其封入适当长度的玻璃管中,一端伸出玻璃管外用作电极接线,另一端打磨成平面,再在 10 μm 的金相纱纸上抛光,分别用 1:1 的 HNO_3 、无水乙醇和去离子水超声清洗 5 min,取出后用滤纸吸干表面水分,再置于含有 MCC 的碳糊中研磨,使 MCC/碳糊均匀嵌入其表面,然后用滤纸擦净玻璃管外的碳糊,用去离子水淋洗备用。

1.3 实验方法

在 10 mL 容量瓶中加入一定量的 AA,用 $\text{pH} = 5.9$ 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液稀释至刻度、摇匀,转移至电解池中。在 0~0.6 V 之间以 100 mV/s 速度扫描,电化学测量后将电极置于底液中循环扫描用以清洗电极表面,然后再用水淋洗、滤纸吸干其表面水份备用。

本文所有电位均为相对于 SCE 电极电位,所有电化学测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 ISM/CPE 的表面形貌

由于镍铬合金的硬度很高,一般不适于直接用作研究电极。但其表面形貌粗造,呈现规则的沟槽结构(见图 1a),有利于构建稳定的嵌入式超薄碳糊膜^[14]。碳糊中的石墨属于过渡型晶体。晶体中同层的 C 原子以 sp^2 杂化,形成 sp^2 - sp^2 δ 键结构,每个 C 原子以 3 个共价键与相邻的 3 个 C 原子相连。6 个 C 原子在同一平面上形成了正六边形的环,伸展形成无限平面层状结构。石墨层与层之间以范德华力结合,片层间结合疏松,因此容易滑动。但是由于同一层面碳原子间结合力很强,其结构十分稳定,经研磨、嵌压而无变化^[15]。MCC 呈平面型分子结构,是一种廉价的天然多功能高分子材料^[2,3]。其分子表面携带有一 OH 活性基团,与碳糊混合、嵌入镍铬合金表面可以形成稳定的薄膜,使其表面的活性点位大大增加,对 AA 的电氧化产生特殊的增敏作用。图 1b 是镍铬合金表面嵌入 MCC/碳糊后的扫描电子显微镜图,微晶纤维素与石墨片层交织在一起,形成微孔、渗透性结构。由图 1 可知,嵌入超薄 MCC/碳糊层后改变了镍铬合金表面的形貌。

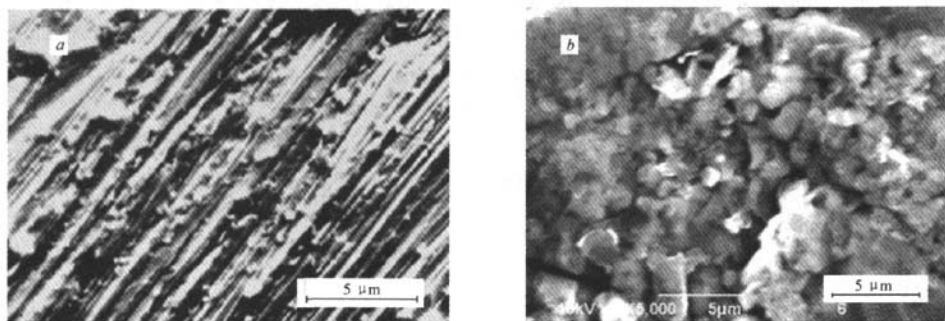


图1 镍铬合金(a)和 ISM/CPE(b)的扫描电子显微镜图

Fig. 1 SEM images of (a) nichrome substrate and (b) ISM/CPE

2.2 ISM/CPE 的电化学表征

以 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 为分子探针考察 ISM/CPE 的电化学响应情况,结果如图 2 所示。图 2 曲线 a 为 ISM/CPE 所测的 CV 图,其中 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的氧化峰出现在 0.27 V,还原峰在 0.18 V,2 个峰电位差 ΔE_p 约为 70 mV,峰电流比 i_{pa}/i_{pc} 约为 1;图 2 曲线 b 为用超薄碳糊电极所测 CV 曲线, ΔE_p 约为 90 mV,峰电流比约为 1。比较图 2 曲线 a 和 b 可知,MCC 的加入改变了纯的超薄碳糊电极(ISCPE)的性质,使其对同浓度 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的电流响应增强、电极反应的可逆性得到明显改善。图 2 曲线 c 为裸电极上

测得的 CV 图。图中可见,裸电极对 $K_4[Fe(CN)_6]$ 没有响应。由于 ISM/CPE 的膜极薄,使得反应物不能向电极纵深处扩散,因此,消除了电极的记忆效应,使测量结果的重现性得到改善。

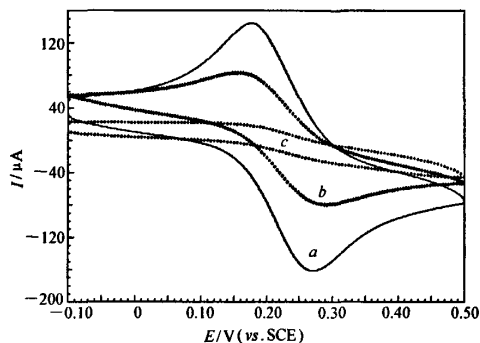


图2 $K_4[Fe(CN)_6]$ 在 ISM/CPE(a)、ISCPE(b) 和镍铬电极(c) 上的伏安图
Fig. 2 Voltammograms of $K_4[Fe(CN)_6]$ on
(a) ISM/CPE, (b) ISCPE and
(c) nichrome electrode
 $c(K_4[Fe(CN)_6]) = 1.0 \text{ mmol/L}$;
support electrolyte: 0.1 mol/L KNO_3

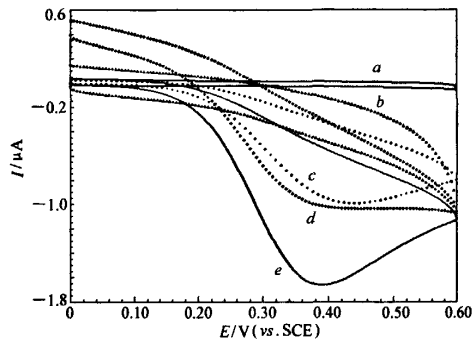


图3 AA 在不同电极上的循环伏安图
Fig. 3 Cyclic voltammograms of AA at
different electrodes
a. ISM/CPE in base solution; b. nichrome electrode;
c. the conventional MCC modified carbon-paste electrode;
d. ISCPE; e. ISM/CPE
 $c(AA) = 0.2 \text{ mmol/L}$;
 $pH = 5.9 \text{ HAc-NaAc buffer}$

2.3 AA 在不同电极上的伏安响应

分别考察了 AA 在 ISM/CPE、ISCPE、传统的 MCC/碳糊电极和镍铬合金电极上的伏安响应情况,结果如图 3 所示。图 3 曲线 b 为 AA 在镍铬合金电极上的 CV 图。图中可见,AA 在该电极上没有响应;在传统 MCC/碳糊电极上(图 3 曲线 c),在 0.43 V 处出现 AA 的氧化峰;在 ISCPE 上 AA 的氧化峰负移至 0.38 V(图 3 曲线 d),在 ISM/CPE 上(图 3 曲线 e),0.38 V 处出现了 AA 的氧化峰。与图 3 曲线 c 和 d 相比,AA 在 ISM/CPE 上的氧化峰电流明显增强。说明在 ISM/CPE 中由于加入的 MCC 与超薄碳糊产生协同作用,对 AA 的氧化电流表现出增敏性。

2.4 实验条件的选择

以不同 pH 值的 BR 缓冲溶液为底液,考察 AA ($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 的电化学响应情况。结果其峰电位随溶液 pH 值的增加而负移,表明 H^+ 参与了电极反应。pH 值在 2~3.5 范围内,AA 的氧化峰电流逐渐增高,pH=4 时,峰电流又有所降低;pH 值在 4.1~6.0 之间,峰电流呈逐渐上升趋势,其中 pH 值在 5.5~6.0 之间,AA 的氧化峰电流最高,峰电位最负。pH>6.5 之后,峰电流又逐渐下降,峰电位变化无规律。分别考察了不同支持电解质的影响,结果在 pH=5.9 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中峰形稳定、电流响应最灵敏。

AA 的氧化为不可逆电极反应,氧化峰电流受起始电位的影响十分明显。起始电位越正,其氧化峰电流越小,这是因为电极反应速度是电位的函数。适宜的起始电位为 0 V,电位扫描区间为 0~0.6 V。

以 AA 浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 为测试液,控制测定结果的相对误差在 $\pm 5.0\%$,分别考察常见无机离子和有机物的影响情况。结果发现,至少 200 倍的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等离子对 AA 测定无干扰;60 倍的葡萄糖和乳酸、40 倍的 L-半胱氨酸、80 倍的 L-酪氨酸、80 倍的色氨酸、140 倍的柠檬酸等不干扰 AA 的测定。

2.5 线性关系和检测限

在选择测定条件下,考察 AA 的 0.5 次微分电流与其浓度的响应关系,结果如图 4 所示。图中可

见,当 AA 的浓度范围在 0.001 ~ 1.0 mmol/L 时,呈现良好的线性关系,线性回归方程为: $I_p(\mu A \cdot s^{1/2}) = -0.03146 + 4.140c_{AA}(10^{-4} \text{ mol/L})$,相关系数 $r = 0.9993$,检测限 ($S/N = 3$) 为 $7.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

2.6 分析应用

取一定量的 V_c 药片,碾磨粉碎溶于水中,过滤除去不溶物,转移至 100 mL 棕色容量瓶中定容,从中量取 5.00 mL 滤液于 50 mL 棕色容量瓶中,以水稀释至刻度、摇匀,再从中取 0.10 mL 待测液于 10 mL 刻度管中,用 HAc-NaAc 缓冲溶液稀释至刻度、摇匀、倾入电解池中。用标准加入法进行定量测定并做回收率实验,结果见表 1。

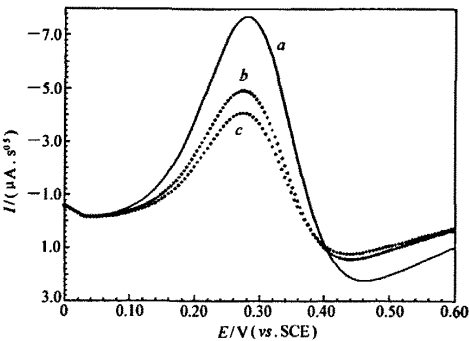


图 4 AA 在 ISM/CPE 上的微分伏安图
Fig.4 Differential voltammograms of AA at ISM/CPE
 $c(\text{AA})/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 20.0; b. 10.0; c. 8.0

表 1 样品测定结果
Table 1 Determination results of ascorbic acid($n = 9$)

Sample No.	Content/(mg (tablet))	Pharmacopoeia Method/(mg (tablet))	RSD/%	Added/mg	Found/mg	Recovery/%
1	99.5	100	2.6	0.60	2.63	100
				1.20	3.274	104
				1.80	3.836	100
2	99.2	100	3.4	0.60	2.62	101
				1.20	3.171	96
				1.80	3.74	96

参 考 文 献

1 Wang Z H,Dong X Y,Li J. *Sensors and Actuators B*[J],2008,**131**:411
2 ZHU Yu-Qin(朱玉琴),TANG Lie-Gui(汤烈贵),PAN Song-Han(潘松汉). *Guangzhou Chem Ind and Tech*(广州化工)[J],1993,**21**(3):8
3 SONG Xian-Liang(宋贤良),WEN Qi-Biao(温其标),GUO Hua(郭桦). *Polym Bull*(高分子通报)[J],2002,(4):47
4 ZHANG Yu-Zhong(张玉忠),LIU Jie(刘洁),GAO Pei-Ji(高培基),SHI Dong-Xia(时东霞),LIU Ning(刘宁),PANG Shi-Jin(庞世瑾). *J Chinese Electron Micro Soc*(电子显微学报)[J],1997,**16**(6):736
5 Zhang L. *Electrochim Acta*[J],2007,**52**:6 969
6 Yang N J,Wang X X. *Electrochim Acta*[J],2007,**52**:6 962
7 WANG Zhen-Hui(汪振辉),WANG Dong(王栋). *Chinese J Anal Lab*(分析实验室)[J],2008,**27**(4):1
8 HUANG Shan-Sheng(黄杉生),WU Qian(吴倩),LIU Guo-Dong(刘国东),YU Ru-Qin(俞汝勤). *Chinese J Anal Chem*(分析化学)[J],2001,**29**(10):1 140
9 LU Xiao-Quan(卢小泉),LV Bao-Qiang(吕宝强),XUE Zhong-Hua(薛中华),KANG Jing-Wan(康敬万). *Chinese J Anal Chem*(分析化学)[J],2003,**31**(6):686
10 CHEN Hong-Yuan(陈洪渊),XU Jing-Juan(徐静鹃),FANG Hui-Qun(方惠群). *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报)[J],1997,**18**(5):706
11 Sivanesan A,Kannan P,Abraham J S. *Electrochim Acta*[J],2007,**52**(28):8 118
12 ZHANG Xu-Zhi(张旭志),JIAO Kui(焦奎),ZHAO Chang-Zhi(赵常志),SUN Wei(孙伟),YANG Tao(杨涛). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J],2007,**24**(8):899
13 Janghel E K,Gupta V K,Rai M K,Rai J K. *Talanta*[J],2007,**72**(3):1 013
14 Wang Z H,Qiu K Y. *Electrochem Commun*[J],2006,**8**(7):1 075
15 WANG Zhen-Hui(汪振辉),ZHAO Zhi-Juan(赵志娟),ZHANG Ling-Ling(张玲玲),ZHAO Feng-Juan(赵凤娟),GUO Guo-Qiang(郭国强),ZHOU Shu-Ping(周淑萍). *Acta Chinese Sin*(化学学报)[J],2004,**62**(13):1 237

Fabrication of Inlaid Super-thin Microcrystalline Cellulose Modified Carbon Paste Film Electrode and Its Application

WANG Zhen-Hui*, HUANG Ai-Ping, QIAO Hai-Yan, CHEN Ti-Wei, WANG Dong
(College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007)

Abstract A novel inlaid super-thin microcrystalline cellulose modified carbon paste film electrode (ISM/CPE) was fabricated by direct inlaying microcrystalline cellulose modified carbon paste film on the surface of nichrome substrate. The characteristics of ISM/CPE were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and cyclic voltammetry. The electrochemical behavior of the electrode was examined with ascorbic acid (AA) as an object. The oxidation peak potential (E_{pa}) of AA was observed at 0.38 V, which was shifted by 0.05 V negatively compared to the E_{pa} at the conventional carbon paste electrode. The oxidation peak current was linearly proportional to the concentration of AA in a range of $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L with a correlation coefficient of 0.999 3 and a detection limit ($S/N=3$) of 7.5×10^{-7} mol/L, showing that the electrochemical properties of the substrate electrode were changed after super-thin microcrystalline cellulose modified carbon paste film was inlaid and it could be applied to the determination of AA in real samples.

Keywords microcrystalline cellulose, inlaid super-thin carbon paste film, Voltammetry, ascorbic acid

《应用化学》2009 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国化学会、中国科学院主办,中国科学院长春应用化学研究所承办,科学出版社出版,中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

欢迎广大科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员、图书馆订阅。

- 中国化学会 中国科学院主办,中国科学院长春应用化学研究所承办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 16.00 元,全年定价 192 元;中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)。
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016, 85262330 传真:0431-85685653

E-mail: yyhx@ciac.jl.cn

网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>