

第 1 章 电化学分析法

Electrochemical Analysis

第一节 概述

1、分类

电化学分析法是基于电化学原理与物质的电化学性质而建立的一种分析方法。分为三种类型：

（1）根据特定条件下溶液中离子浓度与电化学电池中某一电参量（电导、电位、电流、电量）之间的关系建立的分析方法；

(2) 通过化学电池中某一电参数突变来指示滴定分析终点的方法；

(3) 通过电极反应将试样中待测组分转化为固相析出而与其它组分分离的方法

。

第 1 类方法是最常用的电化学分析法：

- 1、电导分析法
- 2、电位分析法（与离子选择性电极法）
- 3、电解与库仑分析法
- 4、极谱与伏安分析法
- 5、电化学传感器

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

电位分析

$$\frac{U}{R|I}$$

电导分析

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

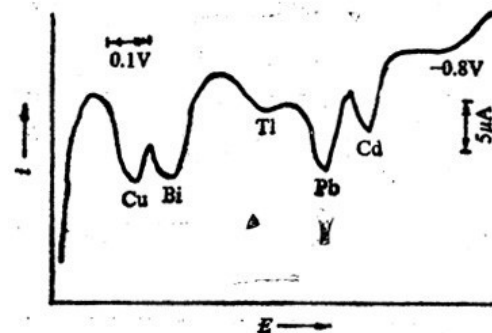
库仑分析

$$Q = it$$

$$m = \frac{MQ}{nF}$$

伏安分析

$$\Delta U = R \Delta I$$

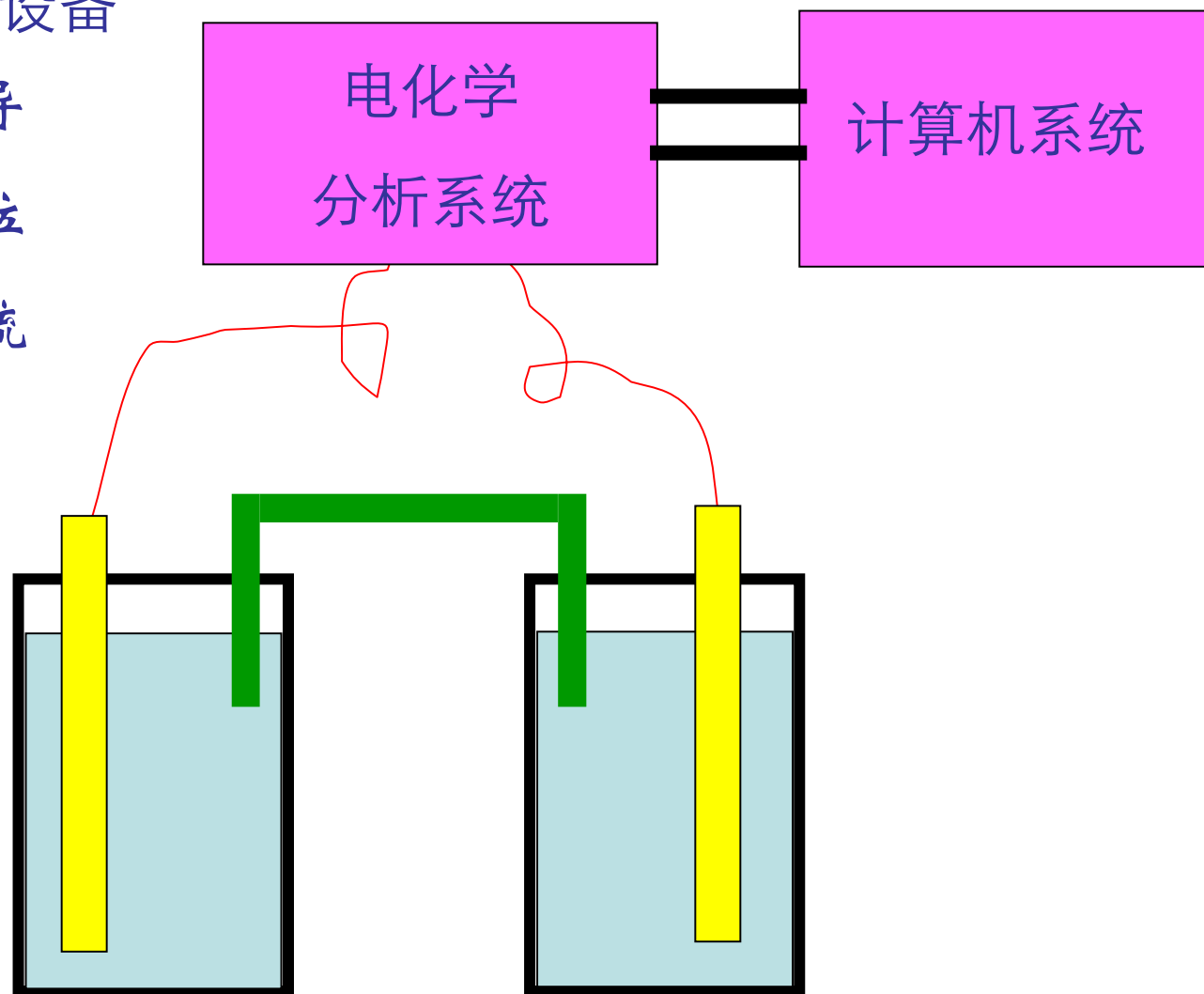


2、基本仪器设备

电导

电位

电流



3. 原电池和电解池

原电池：将化学能直接转变成电能的装置

在化学电池内，发生氧化反应的电极称为阳极，发生还原反应的电极称为阴极。阳极和阴极上所发生的氧化还原反应如下：

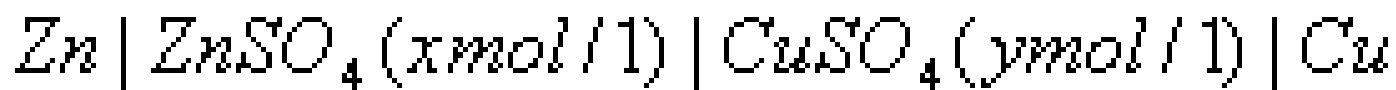
在阳极上 $\text{Zn} \Rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$

在阴极上 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \Rightarrow \text{Cu}$



在上述化学电池内，单个电极上的反应称为半电池反应。若两个电极没有用导线连接起来，半电池反应达到平衡状态，没有电子输出；当用导线将两个电极连通构成通路时，有电流通过，构成原电池。

为了简化起见，常用符号来表示化学电池。



习惯：将阳极写在左边，阴极写在右边。

两边的垂线表示金属与溶液的相界。此界面上存在的电位差，称为电极电位。

中间的垂线表示不同电解质溶液的界面。该界面上的电位差，称为液体接界电位。

它是由于不同离子扩散经过两个溶液界面时的速度不同导致界面两侧阳离子和阴离子分布不均衡而引起的。若两电解质溶液用盐桥连接，则用两条垂线表示，用这样两条线表示液体接界电位已完全消除。

□ 原电池的电动势为：

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{阴}} - E_{\text{阳}} + E_j - IR$$

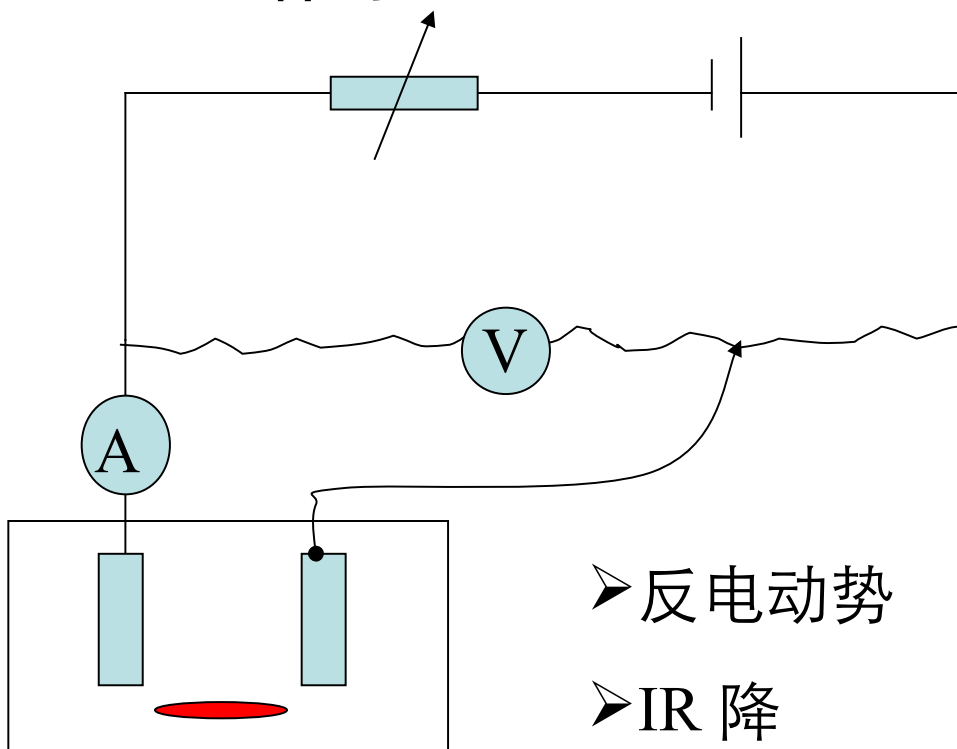
式中， $E_{\text{阴}}$ 是阴极电极电位， $E_{\text{阳}}$ 是阳极电极电位， E_j 是液体接界电位， IR 是溶液的电阻引起的电压降。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

$$E_{\text{电池}} \sim C$$

□ 电解池：将电能转化为化学能的装置

□ 工作原理：

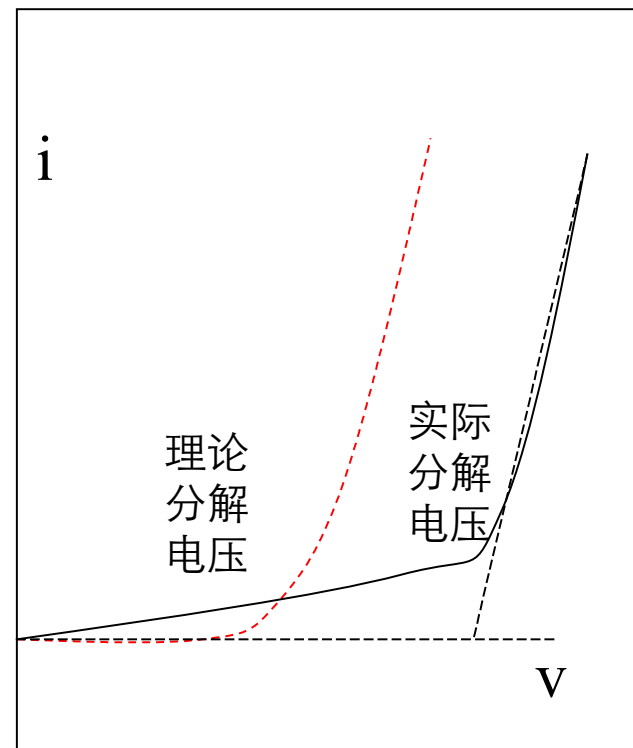


➤ 反电动势

➤ IR 降

➤ 液接电位

➤ 超电压



电化学分析的关键是电极：

Pt 电极系统——电解分析和库仑分析

离子选择性电极——电位分析和电位型传感器

滴汞、铂碳或微铂电极——极谱与伏安分析、电流型传感器

3、电化学分析的特点：

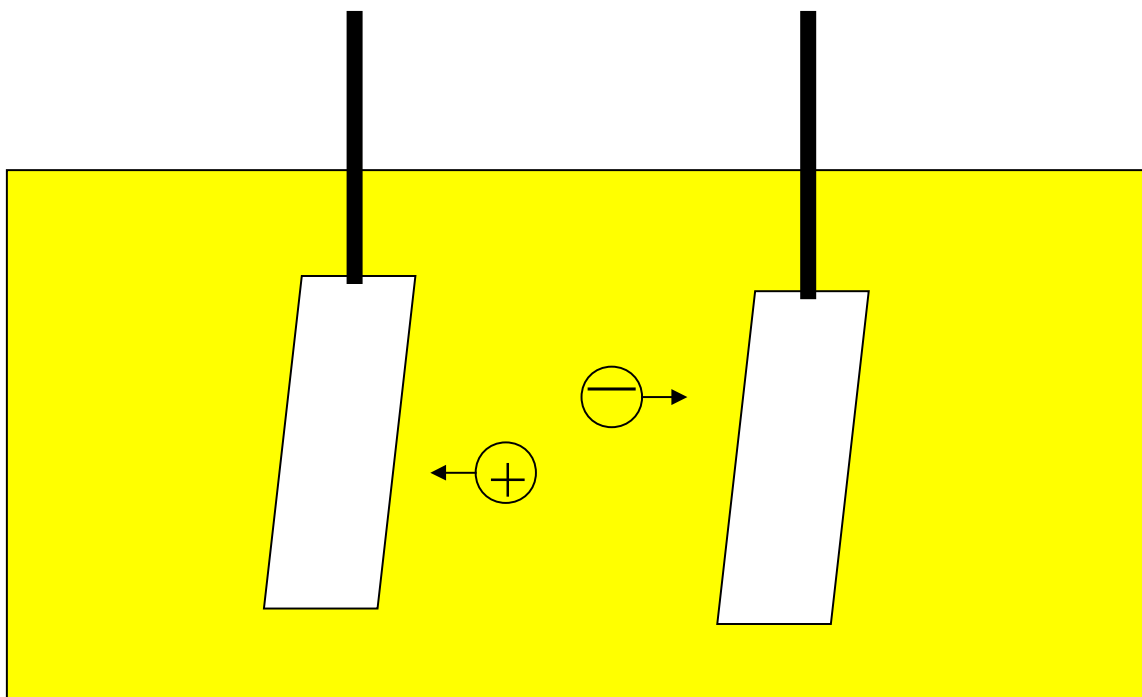
1、仪器简单，价格较光学分析仪器便宜；

2、灵敏度高，如极谱分析可达 10^{-12} M；

4. 电导分析法

由于电导分析比较简单，教材没有讲。

电导分析的一个重要用途是测量水的纯度。如果水的纯度达到 18M，则认为是高纯水。



(1) 电导分析的理论基础

欧姆定律

$$I = \frac{U}{R}$$



U: 电压(V), I: 电流(A), R: 电阻(Ω)

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

ρ 是电阻率; L 材料的长度; S 面积

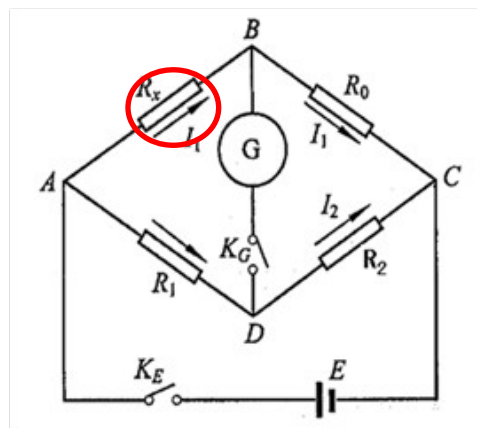
$$G = \frac{1}{R}$$

G 电导

(2) 电导分析的测量装置

- 电导是电阻的倒数，因此电导值的测量，实际上是通过电阻值的测量再换算的，也就是说电导的测量方法应该与电阻的测量方法相同。
- 但在溶液电导的测定过程中，当电流通过电极时，由于离子在电极上会发生放电，产生极化引起误差，故测量电导时要使用频率足够高的交流电，以防止电解产物的产生。
- 另外，所用的电极镀铂黑是为了减少超电位，提高测量结果的准确性。

1. 惠斯通电桥



电桥平衡时 $I_G = 0$

$$I_1 R_X = I_2 R_1$$
$$I_1 R_0 = I_2 R_2$$

$$\therefore \frac{R_X}{R_0} = \frac{R_1}{R_2}$$

$$R_X = \frac{R_1}{R_2} R_0$$

测量时，选择适当的电阻作为 R_0 和 R_2 ，用一个可变电阻作为 R_1 ，被测电阻 R_X ，调节 R_1 使电桥平衡，而且可利用高灵敏度的检流计来测零，故用电桥测电阻比用欧姆表精确。

(3) 电导分析的应用

水的纯度评价

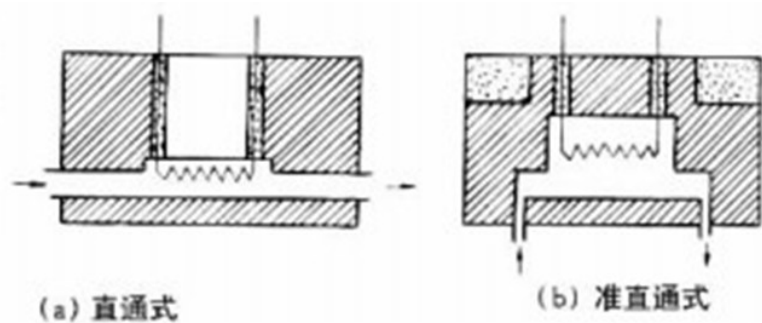
水的电导率反映了水中无机盐总量，是水质纯度检验的一项重要指标。水的电导率越小（或电阻率越大），表示水的纯度越高。

但是，应注意，对于水中的细菌、悬浮物等非导电性物质和非离子状态的杂质对水纯度的影响不能检测。

水质	特纯水	优质	普通	最优	优质	劣质	海水
类型		蒸馏水	蒸馏水	天然水	灌溉水	灌溉水	
电 导 率	$10^{-2} \sim 10^{-1}$	$10^{-1} \sim 1$	$1 \sim 10$	$10 \sim 10^2$	$10^2 \sim 10^3$	$10^3 \sim 10^4$	$10^4 \sim 10^5$
$/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$							

气体分析

- 当待测气体组份被载气带入热导池中由于组份和载气的热传导率不同，因而使热敏元件温度发生变化，并导致电阻发生变化，从而导致电桥不平衡，输出电压信号，此信号的大小与被测组份的浓度成函数关系，再由记录仪或色谱数据处理机进行换算并记录下来。

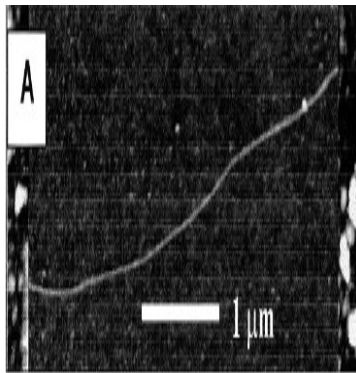


某些气体和蒸汽的热导系数

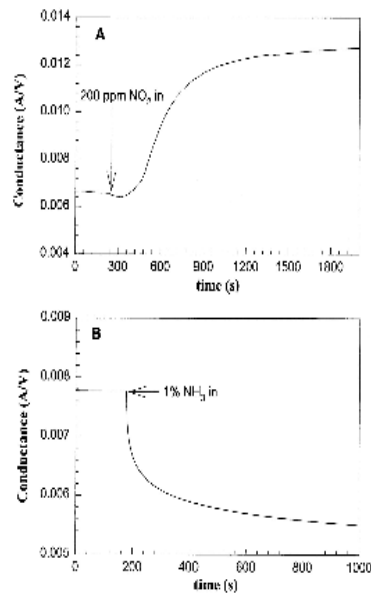
气体	0°C	100°C	气体	0°C	100°C
H ₂	17.41	22.4	甲烷	3.01	4.56
He	14.57	17.41	乙烷	1.80	3.06
N ₂	2.43	3.14	丙烷	1.51	2.64
空气	2.17	3.14	正丁烷	1.34	2.34
CO ₂	1.47	2.22	甲醇	1.42	2.30

纳米传感

Semi-conducting Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors for NH₃ and NO_x.

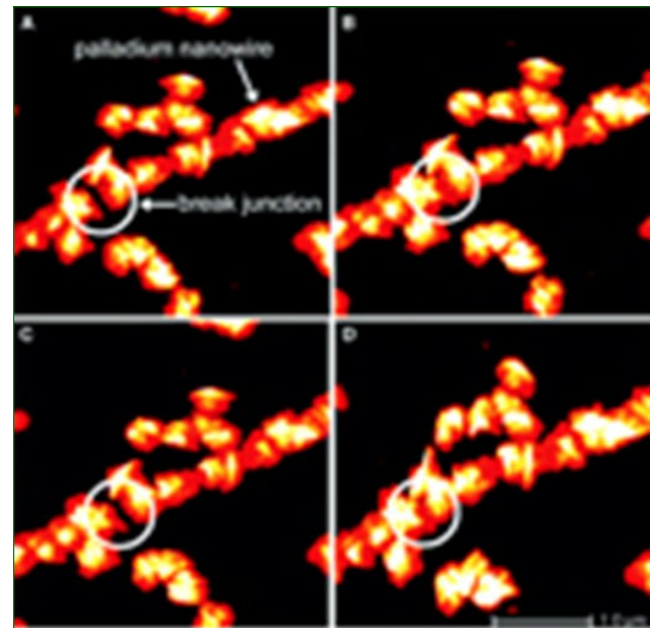


diameter is ~1.8 nm.
The metal electrodes consist of 20-nm-thick Ni, with 60-nm-thick Au on top.



**J. Kong et al., *Science*,
287: 622, 2000**

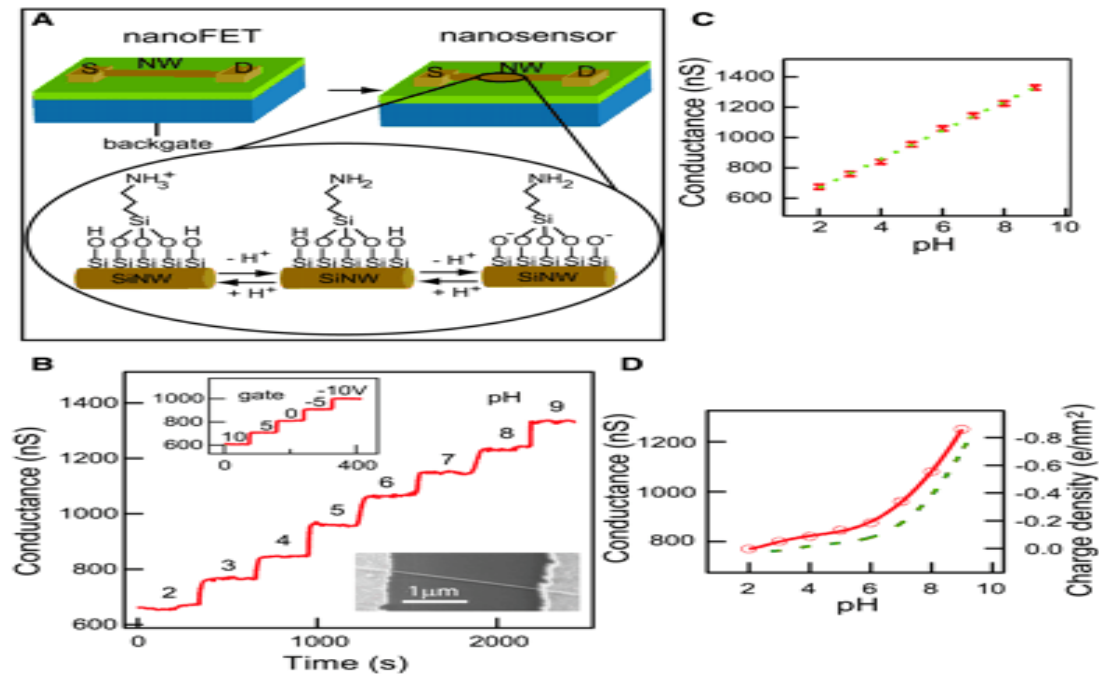
Hydrogen Sensors / Palladium Mesowire Arrays



**F. Favier et al., *Science*,
293: 2227, 2001**

纳米传感

Electronically-based Nano-sensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Chemical Species



Y. Cui et al. *Science*, 293:1289, 2001



Coherence Resonance in a Single-Walled Carbon Nanotube Ion Channel

Chang Young Lee, *et al.*
Science **329**, 1320 (2010);
 DOI: 10.1126/science.1193383

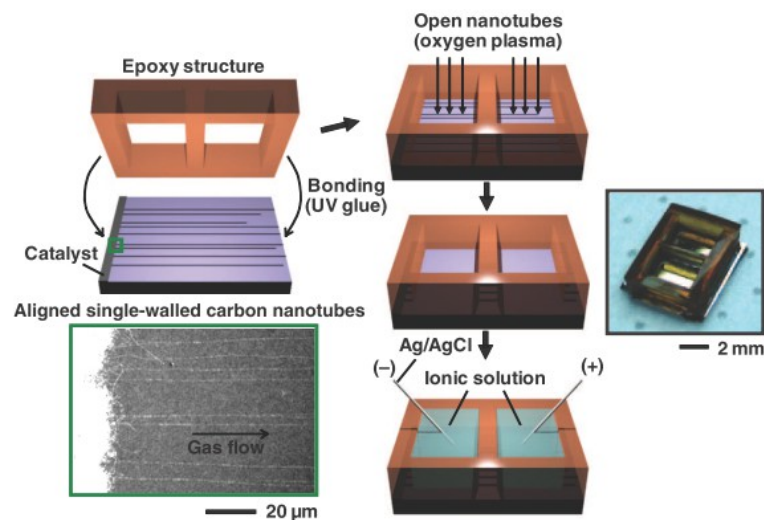
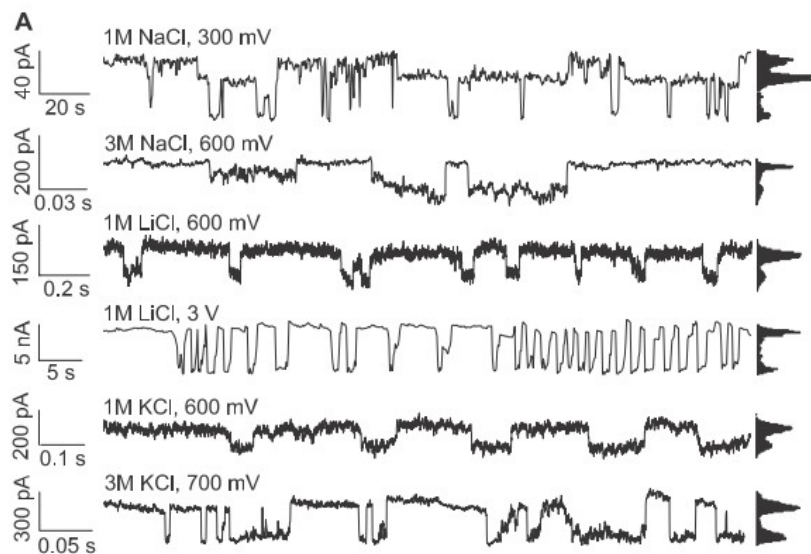


Fig. 1. Fabrication of SWNT ion channels. An epoxy structure with two compartments is bonded onto a substrate with ultralong and aligned CVD-grown nanotubes (scanning electron microscope image). Plasma etching removes the SWNT at the reservoir bottoms, opening both ends of nanotubes that span the divider between compartments. Both compartments are filled with ionic solution, and the electroosmotic current through the nanotubes is monitored. The epoxy structure serves as a mask during plasma etching and as an efficient inhibitor of exterior transport along the nanotube (figs. S4 to S6). UV, ultraviolet.

第二节 电位分析法

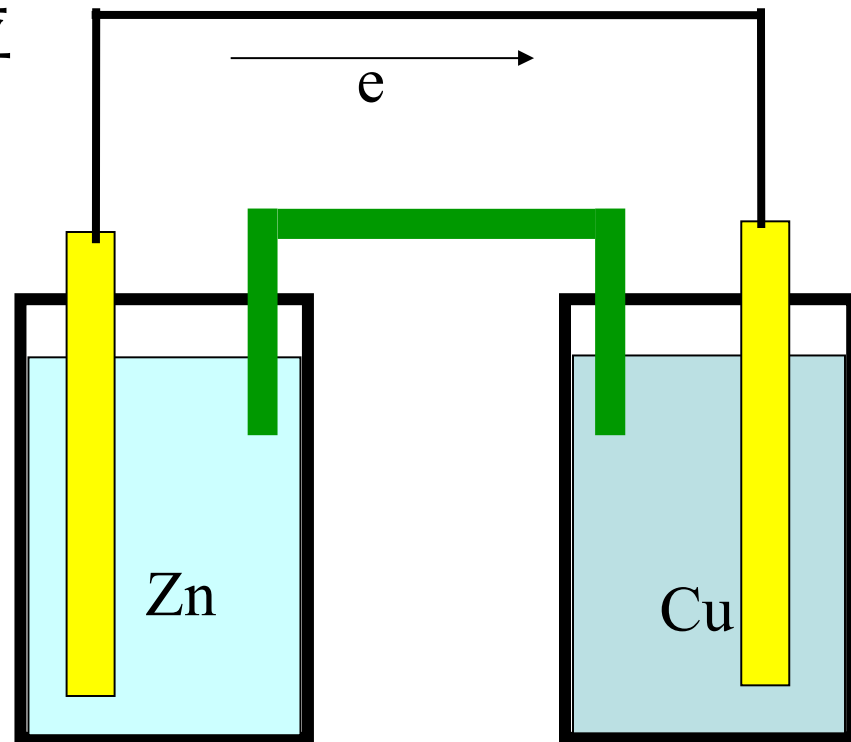
一、化学电池与电极电位



$$E_{\square\square} = E_{\square} - E_{\square} + E_j - IR$$

$$E_{\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}} + 0.059/n \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

当 Cu^{2+} 溶液的浓度确定后，根据电动势的改变，即可确定 Zn^{2+} 溶液浓度的变化。

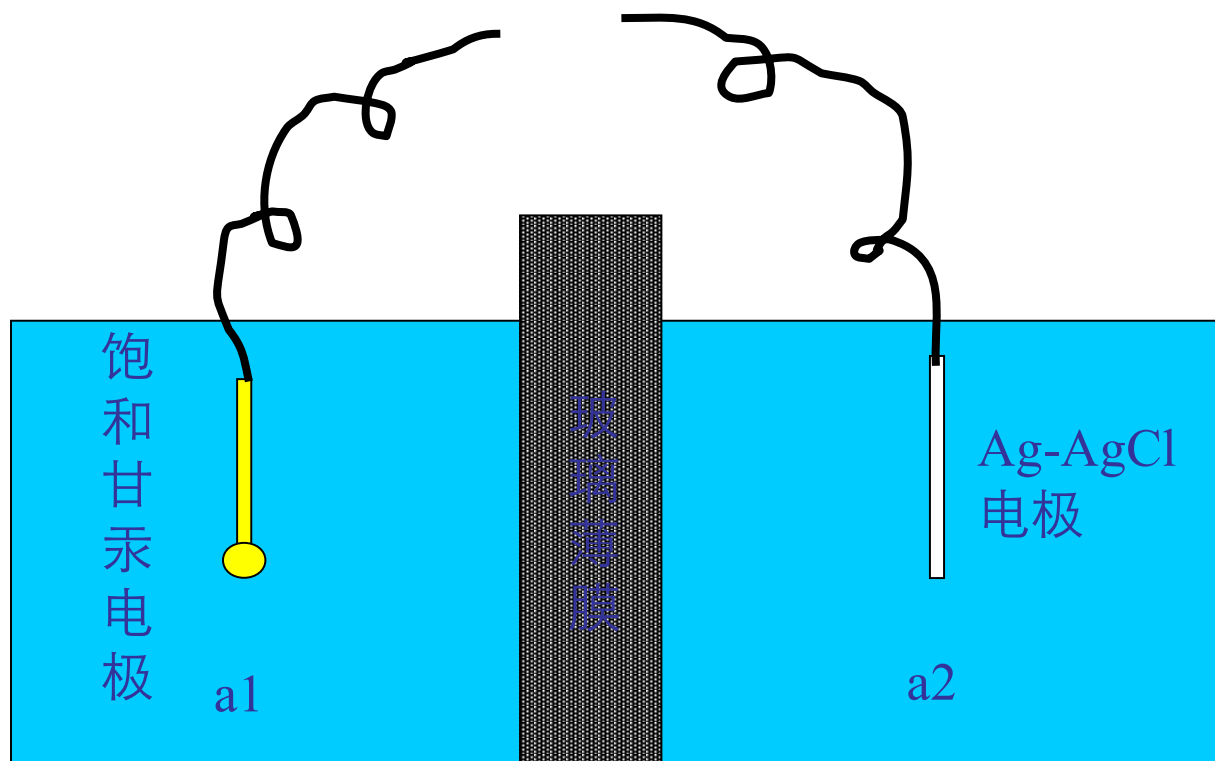


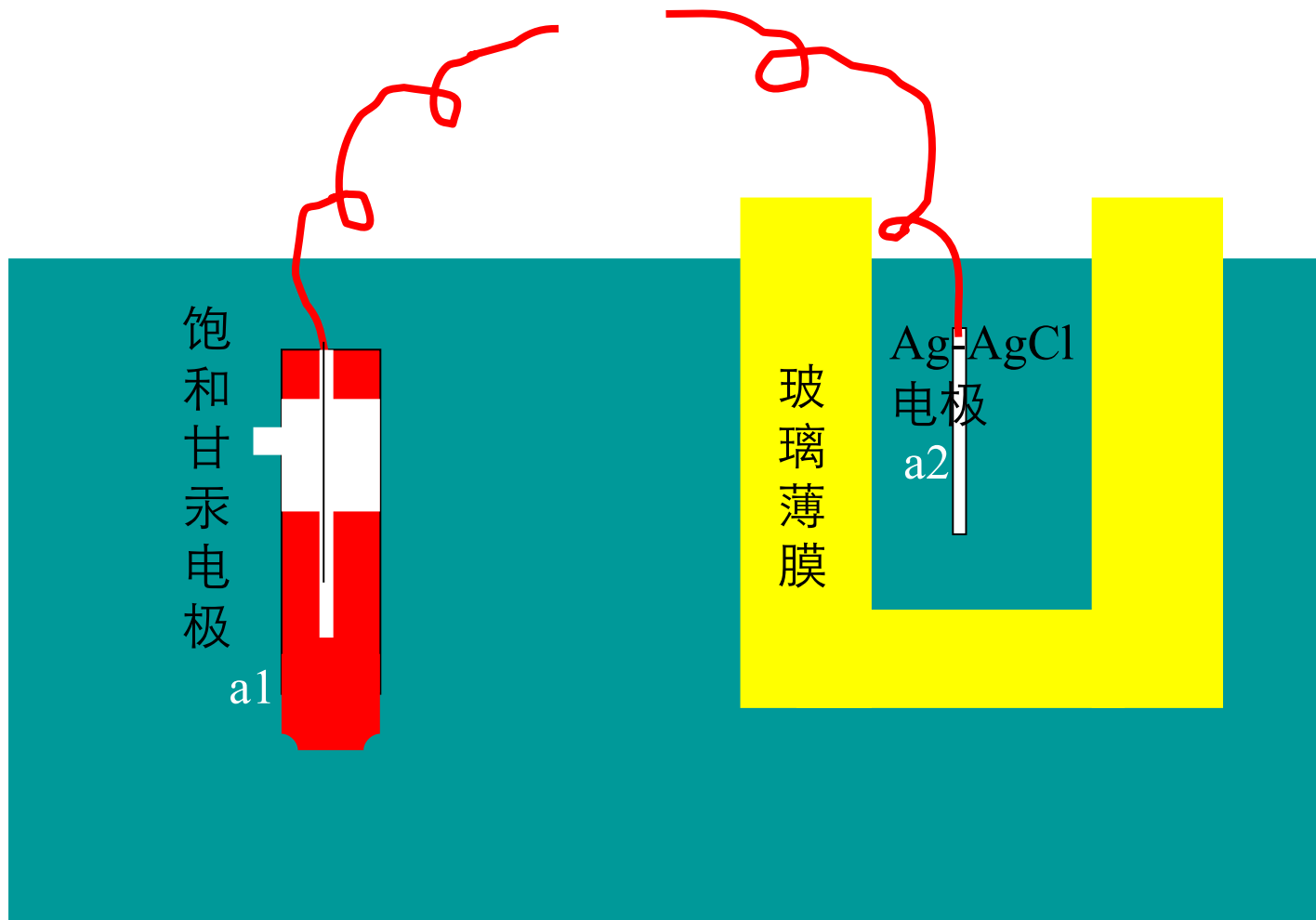
问题

- 1、如果要测定 H^+ 离子，应该用什么电极？
- 2、如果要测定药物或蛋白质，应该用什么电极？

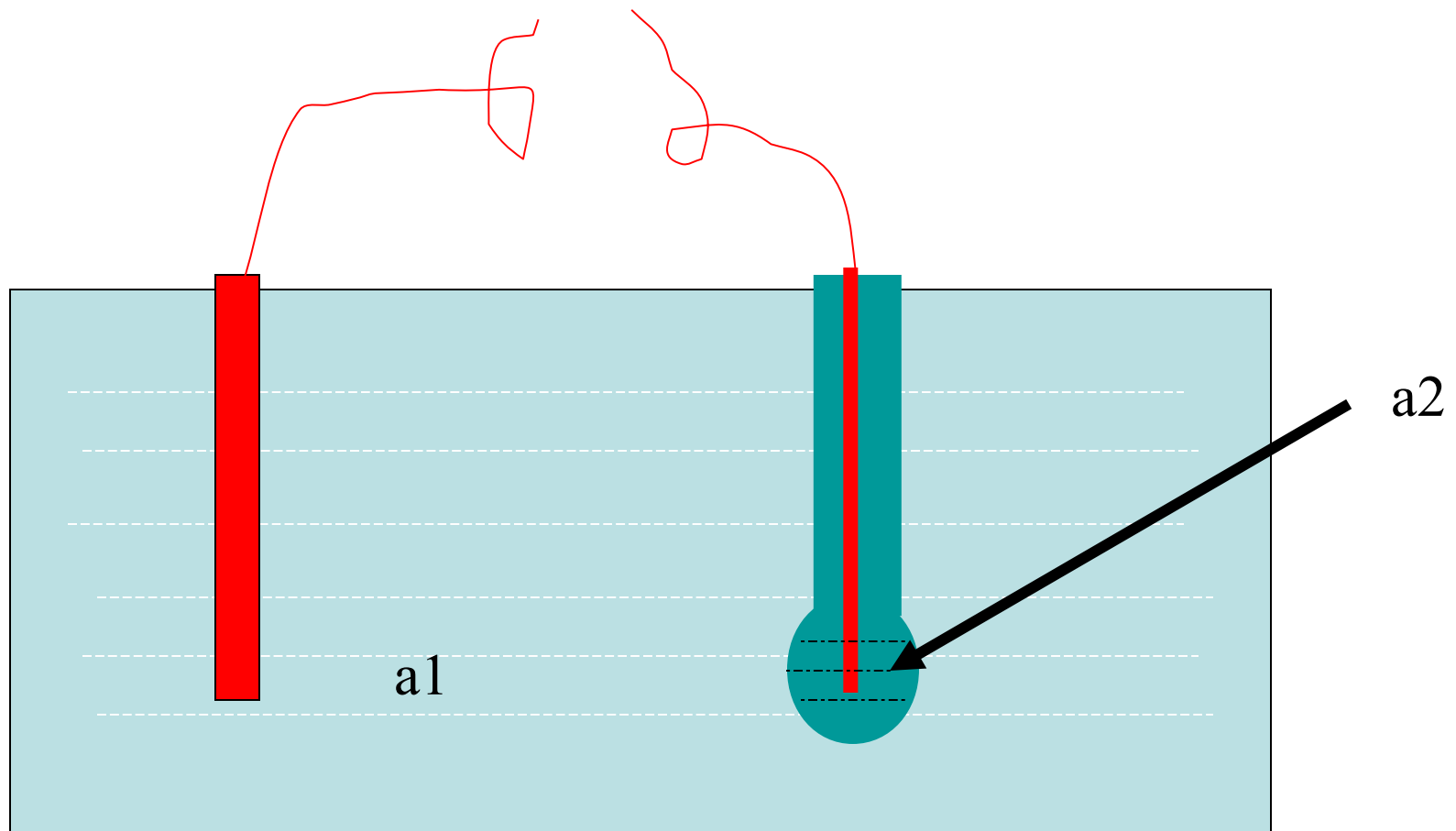
二、玻璃膜电极

实验发现，插在两个具有不同 pH 值的溶液间的薄而导电的玻璃薄膜两侧有电位差现象，这一电势可以通过在每个溶液中各放一支参比电极的方法加以测量。





60 年代，根据这一原理，人们设计了 pH 电极：



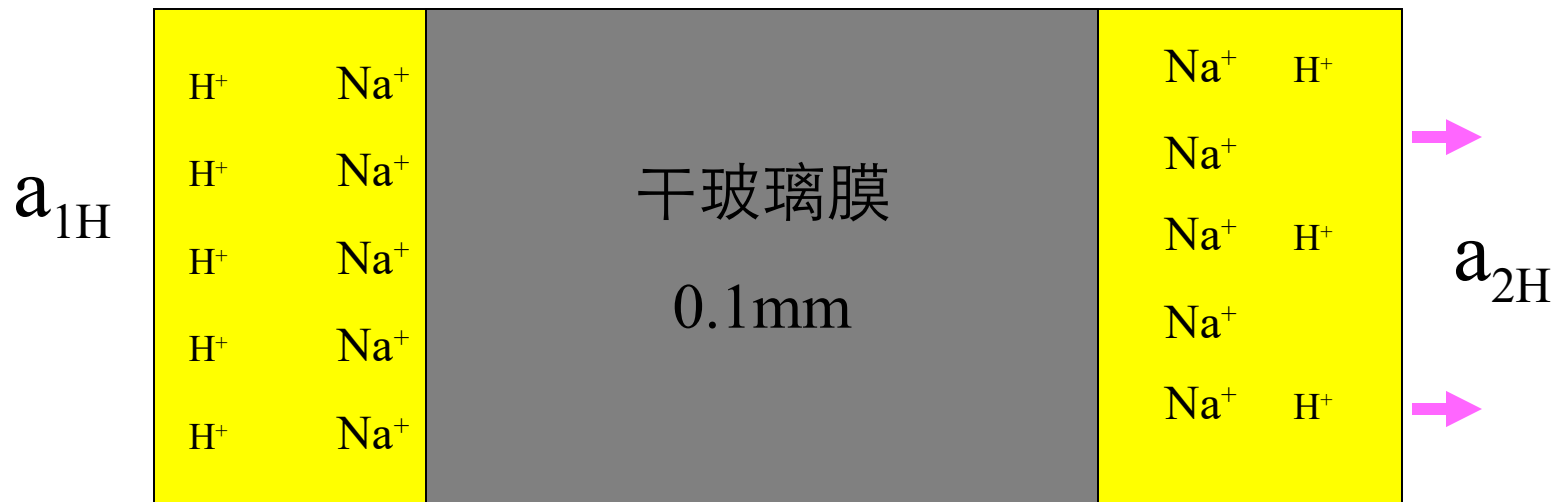
采用这一装置，两参比电极间的电位差与 H^+ 活度间的关系是：

$$E = k + 0.0591 \lg \frac{a_1}{a_2}$$

$$= k' + 0.0591 \lg a_1$$

$$= k' - 0.059 pH$$

为什么一个玻璃薄膜能对 pH 产生特殊响应?



H^+ 浓差梯度导致扩散电位

问题

这种电极能否用于 Na^+ 的响应？

$$E = k'' + 0.059 \lg(a_{\text{H}} + K_{\text{H}/\text{Na}} b_{\text{Na}})$$

当 $[\text{H}^+] \gg [\text{Na}^+]$ $K_{\text{H}/\text{Na}} b_{\text{Na}}$ 可以忽略。

当 $[\text{Na}^+]$ 浓度很大时，出现误差，称为钠差。

$K_{\text{H}/\text{Na}}$ 称为选择性系数

$$E = K + \frac{2.303RT}{n_i F} \lg(\alpha_i + \sum k_{ij} \alpha_j^{n_i / n_j})$$

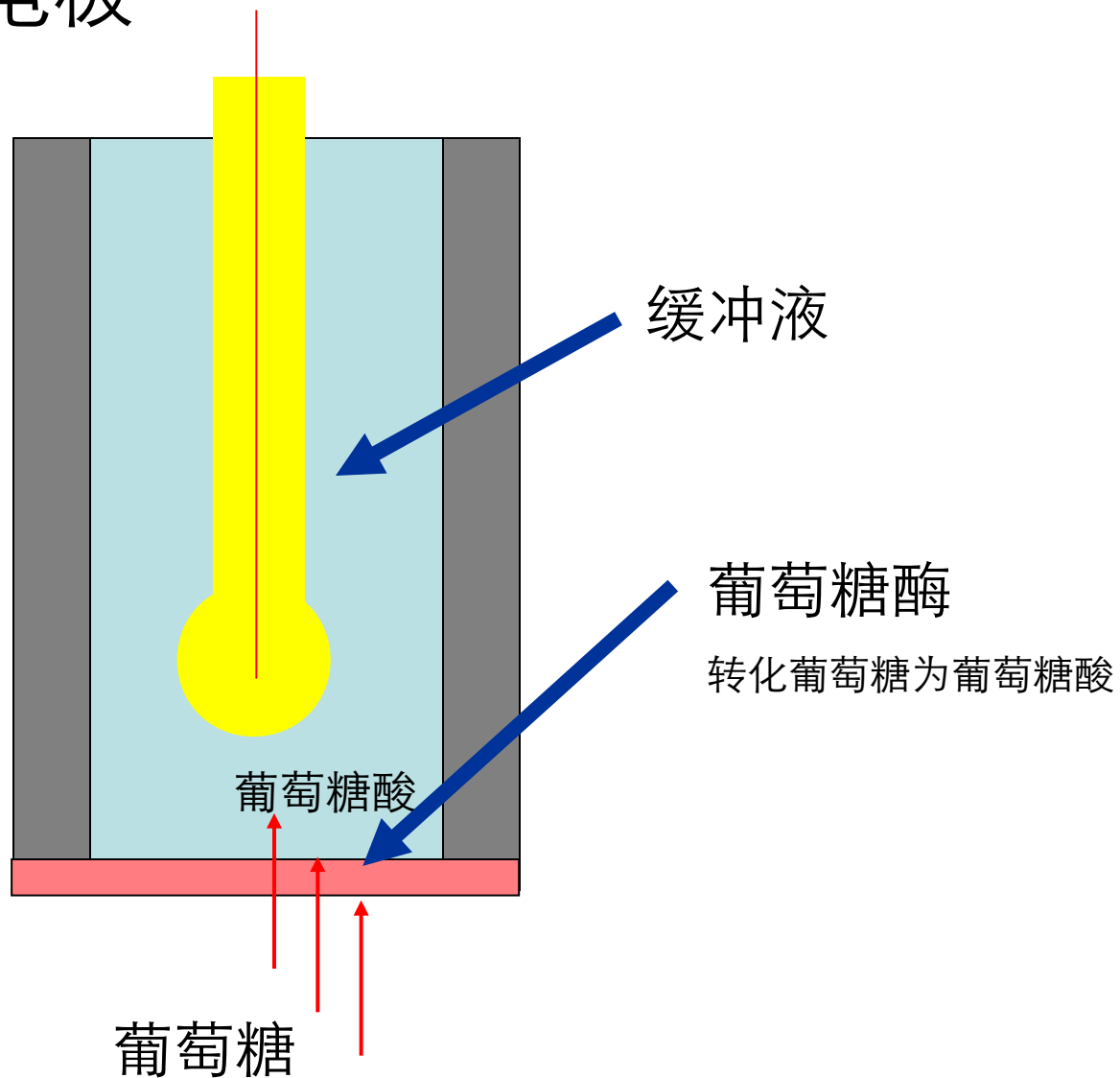
i—— 表示待测离子

J—— 表示共存离子

K_{ij}—— 称为选择系数

选择性系数越小，表示电极对该待测离子选择性越好。

葡萄糖电极

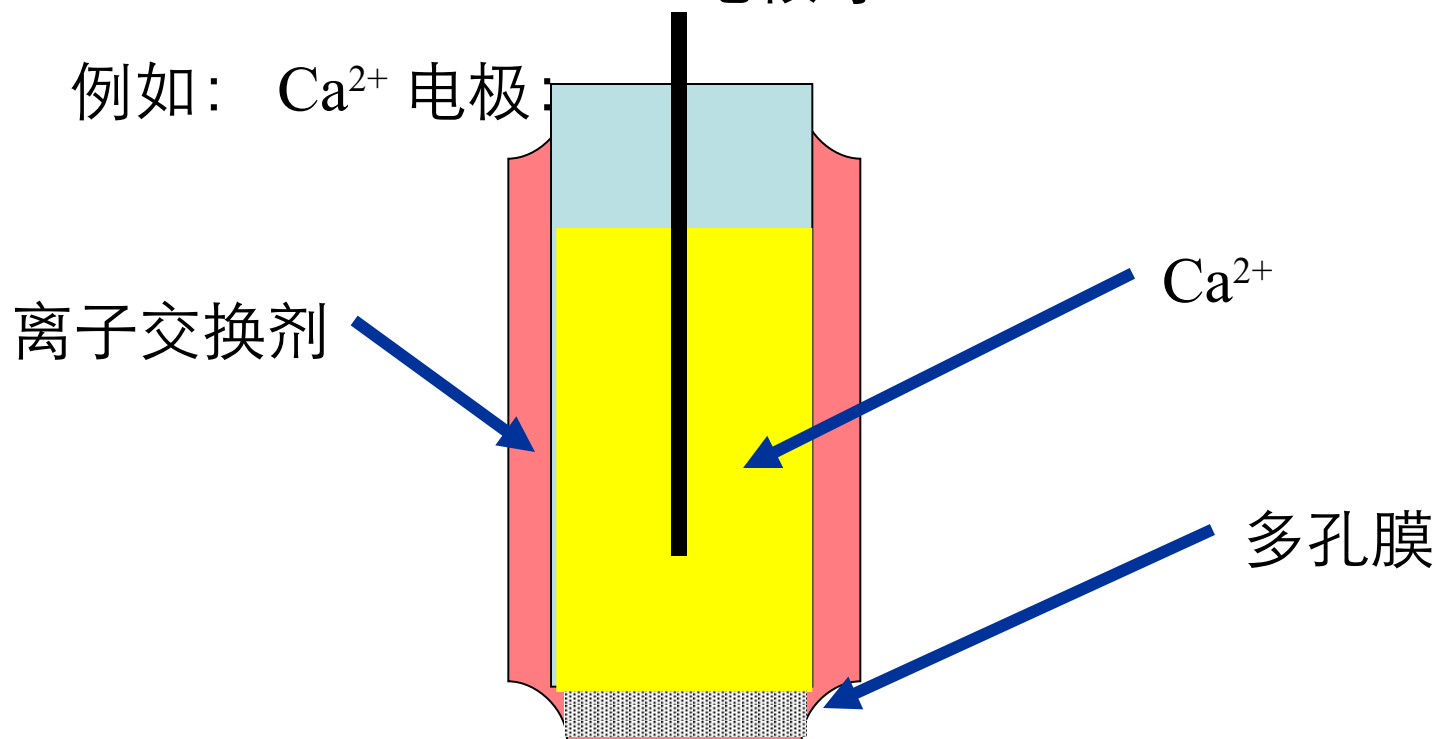


三、离子选择性电极

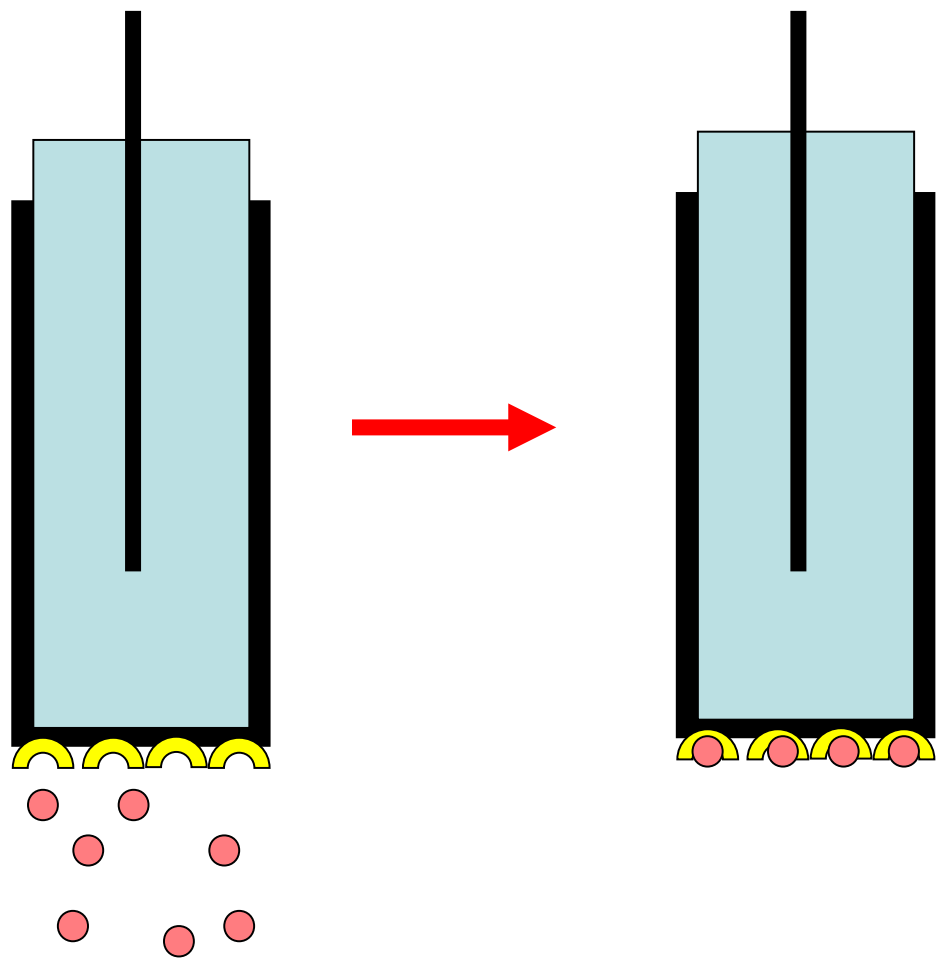
根据这一原理，又设计了多种离子选择性电极，
如

F^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 电极等。

例如： Ca^{2+} 电极：



免疫电极



纳米金修饰玻碳电极固载抗体电位型白喉类毒素免疫传感器的研究

唐点平 袁 若^{*} 柴雅琴 刘 颜 钟 霞 戴建远

(西南师范大学化学化工学院 重庆 400715)

摘要 将巯基乙胺(AET)固载到玻碳电极(GCE)表面,进而化学吸附纳米金(NG),并通过半胱氨酸(Cys)用戊二醛(GA)作交联剂将白喉抗体(anti-Diph)固定在玻碳电极上,从而制得高灵敏电位型白喉类毒素(Diph)免疫传感器.通过循环伏安法考察了电极表面的电化学特性,并对该免疫传感器的性能进行了详细的研究.该传感器对白喉类毒素检测的线性范围是 $24 \sim 600 \text{ ng mL}^{-1}$,斜率为 38.9 mV/decade ,线性相关系数为 0.9979,检出限为 5.2 ng mL^{-1} ,并将其用于生物制品中白喉类毒素的检测,其结果令人满意.

关键词 白喉,玻碳电极,纳米金,电位型免疫传感器

Potentiometric Diphtheria Immunosensor Based on a Glassy Carbon Electrode Modified with Colloidal Gold and Anti-Diph

TANG, Dian-Ping YUAN, Ruo^{*} CHAI, Ya-Qin LIU, Yan ZHONG, Xia DAI, Jian-Yuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest China Normal University, Chongqing 400715)

Abstract A novel potentiometric immunosensor for the detection of diphtheria antigen (Diph) has been developed by means of self-assembly to covalently immobilized diphtheria antibody (anti-Diph) on a glassy carbon electrode. At first,

JOURNAL TOOLS

- Get New Content Alerts
- Get RSS feed
- Save to My Profile
- Get Sample Copy

JOURNAL MENU

[Journal Home](#)

FIND ISSUES

[Current Issue](#)
[All Issues](#)
[Virtual Issues](#)

FIND ARTICLES

[Early View](#)
[Accepted Articles](#)
[Most Accessed](#)
[Most Cited](#)
[Reviews](#)
[Editors' Choice](#)

GET ACCESS

[Subscribe / Renew](#)

FOR CONTRIBUTORS

[Author Guidelines](#)
[For Referees](#)
[OnlineOpen](#)
[Submit an Article](#)

ABOUT THIS JOURNAL

[Contact](#)
[Editorial Board](#)
[For Journalists](#)
[News](#)
[Overview](#)
[Advertise](#)
[Society Information](#)

SPECIAL FEATURES

[Very Important Papers](#)
[Hot Papers](#)
[Tag Cloud](#)
[In the media...](#)
[Editorials: The Heat is On](#)

Communication

Potentiometric Sensing of Neutral Species Based on a Uniform-Sized Molecularly Imprinted Polymer as a Receptor†

Rong-Ning Liang^{1,2,3}, De-An Song^{1,2,3},
Rui-Ming Zhang^{1,2,3}, Wei Qin Prof.^{1,2,3}

Article first published online: 2 MAR 2010

DOI: 10.1002/anie.200906720

Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH &
Co. KGaA, Weinheim

Issue



Angewandte Chemie
International Edition
Volume 49, Issue 14, pages
2556–2559, March 29, 2010

Additional Information (Show All)

[How to Cite](#) | [Author Information](#) | [Publication History](#) | [Funding Information](#)

Abstract

Article

References

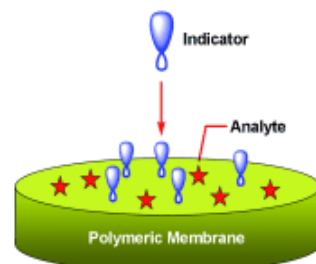
Supporting Information

Cited By

[View Full Article with Supporting Information \(HTML\)](#) | [Get PDF \(523K\)](#)

Keywords:

ion-selective electrodes; molecular recognition; molecularly imprinted polymers; receptors; sensors



Sensing changes: A uniform-sized molecularly imprinted polymer (MIP), employed as a receptor, can be incorporated into a polymeric membrane used as an ion-selective electrode for the potentiometric sensing of neutral species (see scheme). Changes in the binding sites of the MIP in the membrane phase induced by recognition of the analyte are measured by using an indicator ion that has a molecular structure similar to that of the analyte.

SEARCH

In this issue

[Advanced >](#) [Saved Searches >](#)

ARTICLE TOOLS

- Get PDF (523K)
- Save to My Profile
- E-mail Link to this Article
- Export Citation for this Article
- Request Permissions

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

电位分析

$$\frac{U}{R|I}$$

电导分析

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

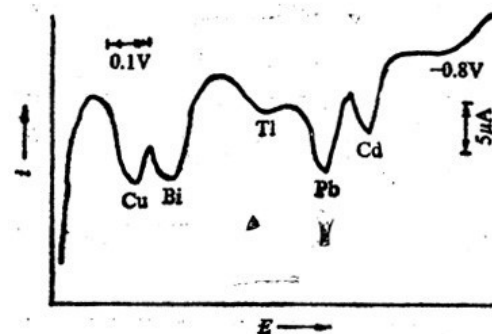
库仑分析

$$Q = it$$

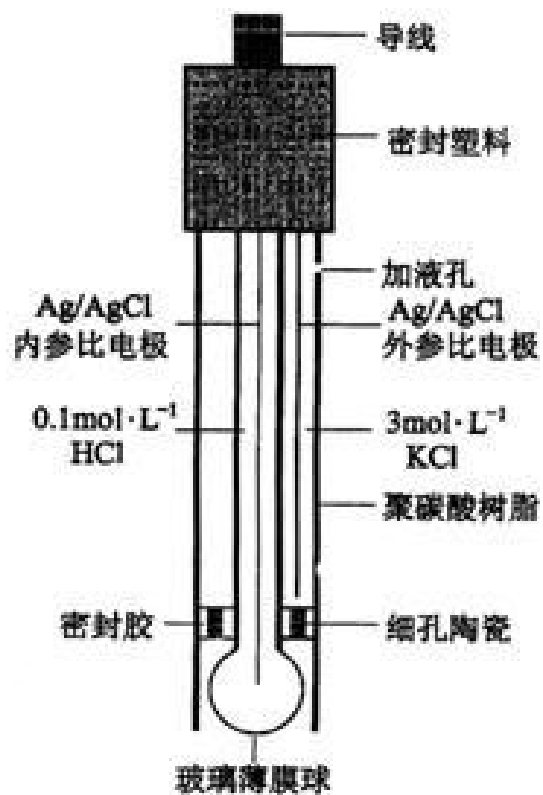
$$m = \frac{MQ}{nF}$$

伏安分析

$$\Delta U = R \Delta I$$



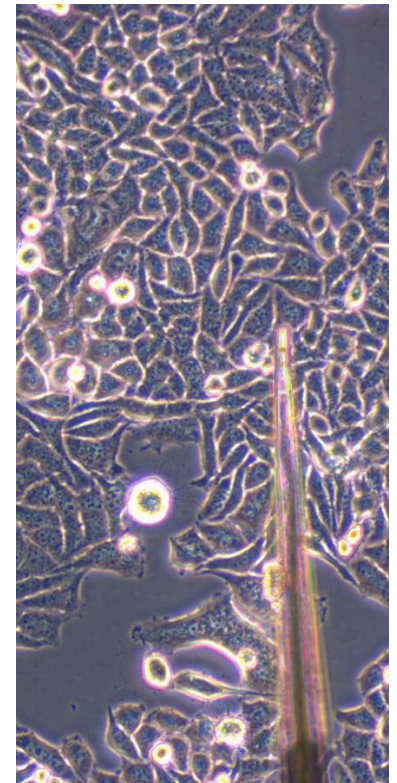
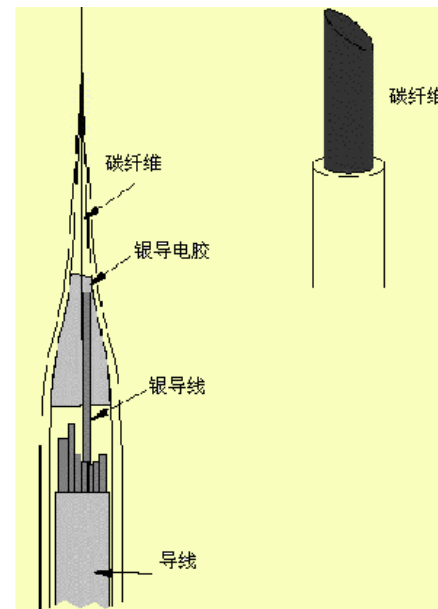
pH 复合电极



复合 pH 电极的结构示意图

电极的类型

- **微电极**是碳纤维或其他材料（如铂）制成，其直径几微米或几纳米。微电极具有扩散传质速率快、信噪比大等优点，它能直接插入生物体内进行测定，为快速活体分析提供了重要的研究方法。
- **修饰电极**是通过吸附、共价键键合或高聚物涂层等方法把官能团接到导体表面而做成的。例如，在抛光的玻碳表面滴加适量的冠醚和 Nafion 的混合溶液，使其自然挥发晾干，即可制得 Nafion 聚合物薄膜修饰电极。几年来，修饰电极的研究无论在制备方法、修饰剂组成以及电极过程理论等方面都有了很大进展。



电极的类型

1. **第零类电极**：它是由一种惰性金属如 Pt 与含有可溶性的氧化态 / 还原态物质的溶液所组成。如 Pt 电极插入 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 溶液中所组成的电极；惰性金属本身并不参加电化学反应，仅起传导电子的作用。
2. **第一类电极（金属电极）**：一个相界面例如： $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}$ 电极，电极电位为：

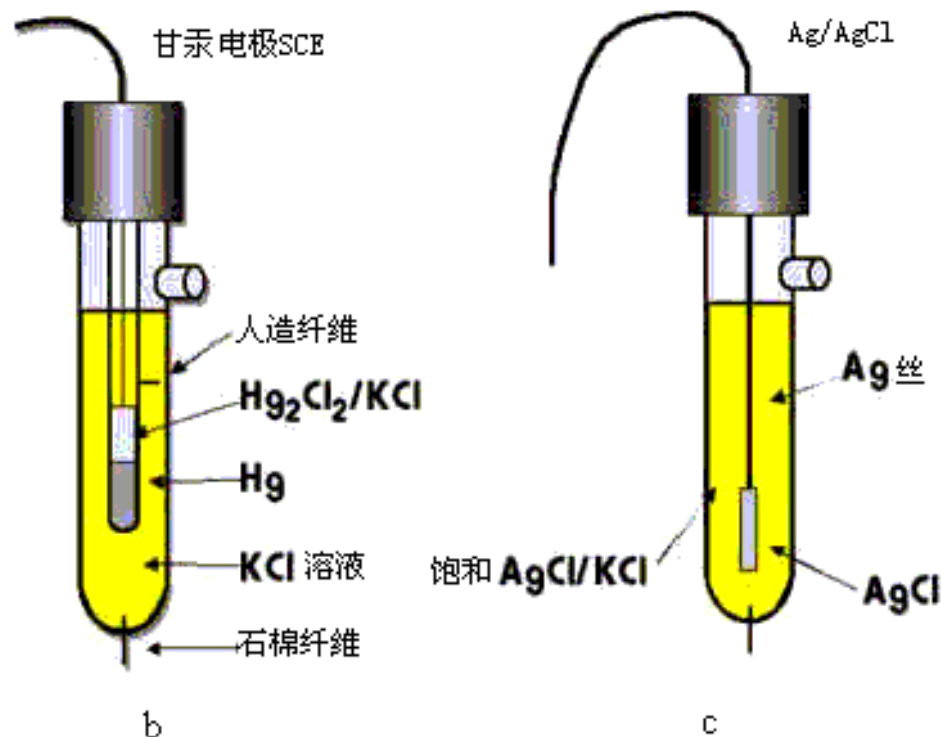
$$E_{(\text{Mn}^{+} / \text{M})} = E_{(\text{Mn}^{+} / \text{M})}^{\circ} - 0.059 \lg a_{(\text{Mn}^{+})}$$

3. **第二类电极**：金属 - 金属难溶盐电极，二个相界面，常用作参比电极，
如 $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^{-}$
4. **第三类电极**：金属与两种具有相同阴离子的难溶盐（或难离解）的络离子以及含有第二种难溶盐（或难离解的络离子）的阳离子处于平衡状态时所组成，
如 $\text{Ag} \mid \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \mid \text{CaC}_2\text{O}_4 \mid \text{Ca}^{2+}$ 。
5. **膜电极**：具有敏感膜并能产生膜电位的电极，称为膜电极。各种离子选择性电极基本上都是膜电极，这类电极不同于金属基电极，它以固体膜或液体膜为探头，其膜电位是由于离子的交换或扩散而产生的，而没有电子转移，其膜电位与特定的离子活度的关系符合能斯特公式。

参比电极

常用参比电极的电极电势

参比电极	温度 (°C)	电极电势 (V)
Hg Hg ₂ Cl ₂ 饱和 KCl	25	0.245
Hg Hg ₂ Cl ₂ 1N KCl	25	0.280
Hg Hg ₂ Cl ₂ 0.1N KCl	25	0.333
Ag AgCl 饱和 KCl	25	0.198
Ag AgCl 0.1N HCl	25	0.287
Hg HgO 0.1N NaOH	25	0.164



细胞膜电位测量

1991 年 E. 内尔、B. 萨克曼（德国）因发明膜片钳技术而获得生理和医学诺贝尔奖

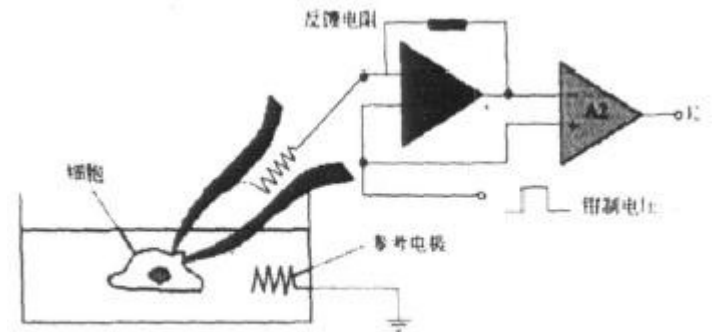
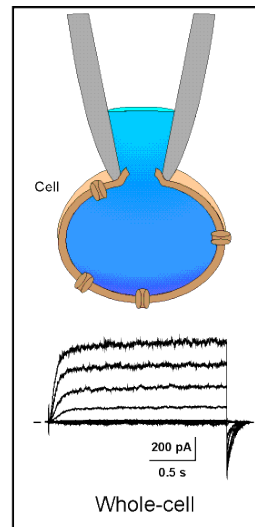
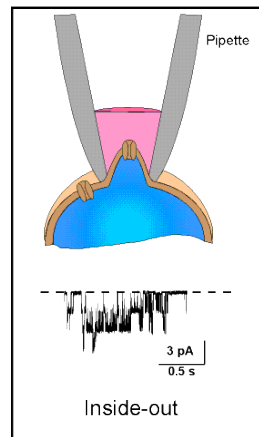
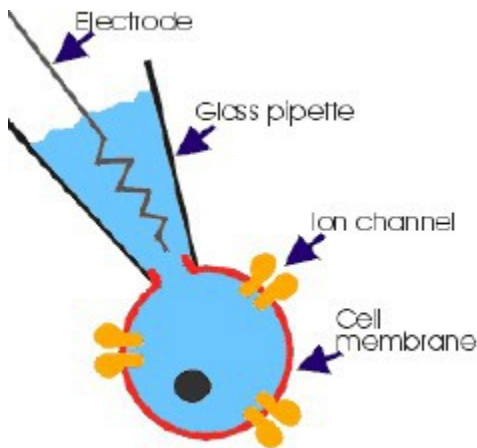
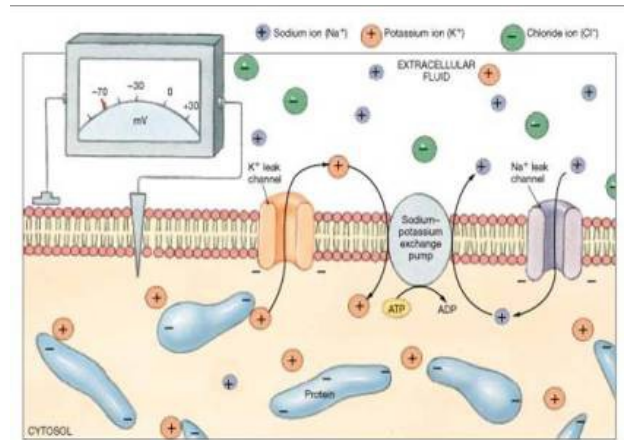
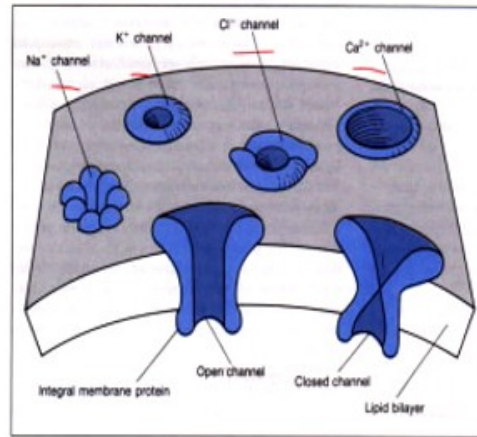


图1 膜片钳技术原理图

四、电位分析的定量方法

直接电位法

电位滴定法

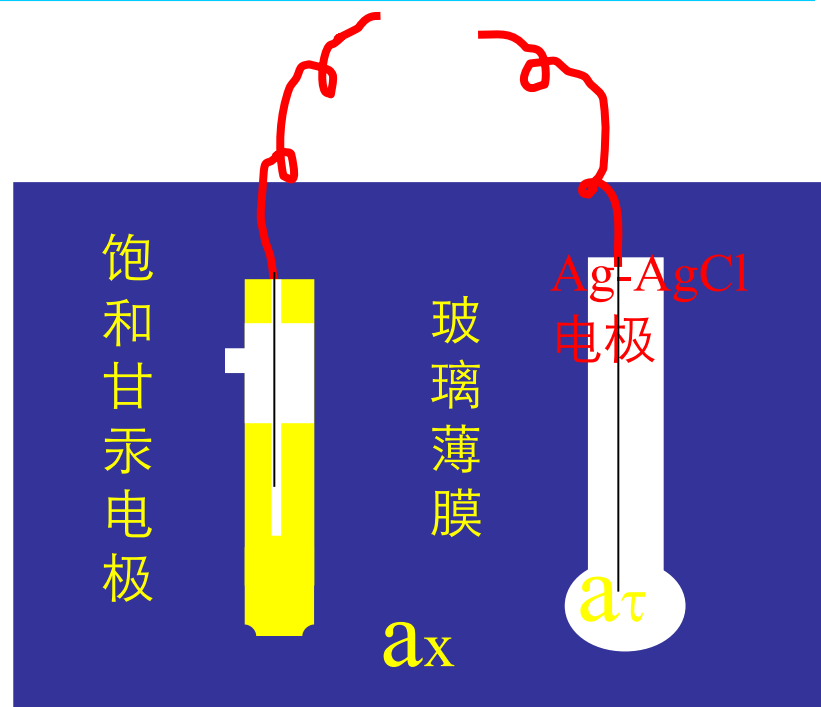
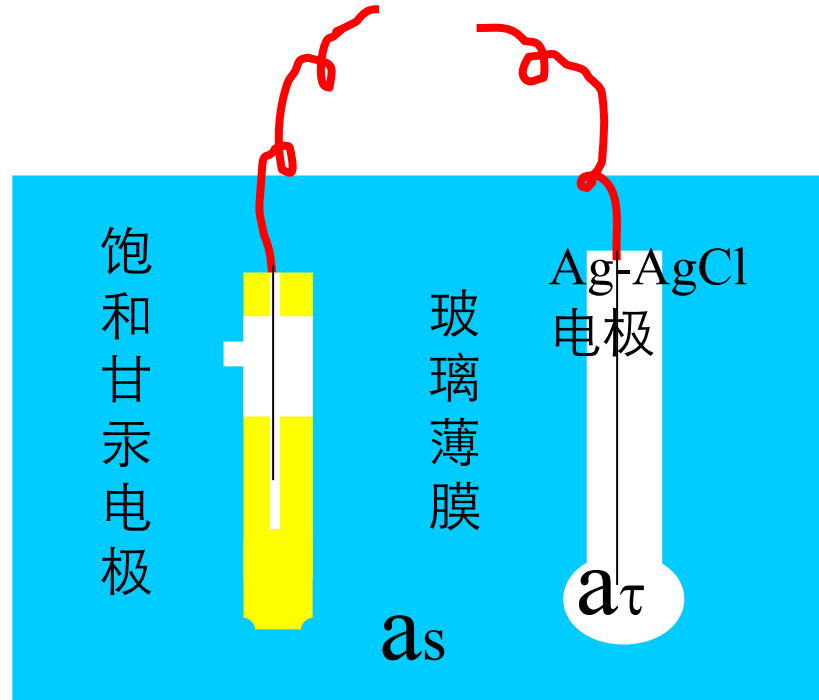
(1) 直接电位法

pH 测量

$$E_s = k - 0.059 \text{pH}_s$$

$$E_x = k - 0.059 \text{pH}_x$$

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s - \frac{E_s - E_x}{0.059}$$



溶液浓度测量——标准加入法

$$E_x = k - 2.303 \frac{RT}{nF} \lg f c_x$$

$$E_{x,s} = k' - 2.303 \frac{RT}{nF} \lg f(c_x + \Delta c)$$

$$\Delta c = \frac{c_s V_s}{V_x}$$

(测量条件基本相同)

$$k = k'$$

(加离子强度调节缓冲剂)

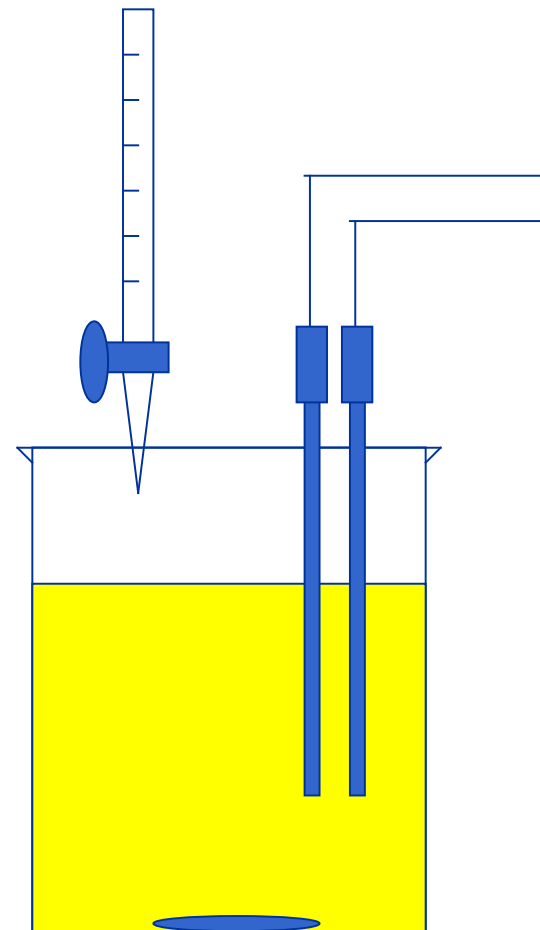
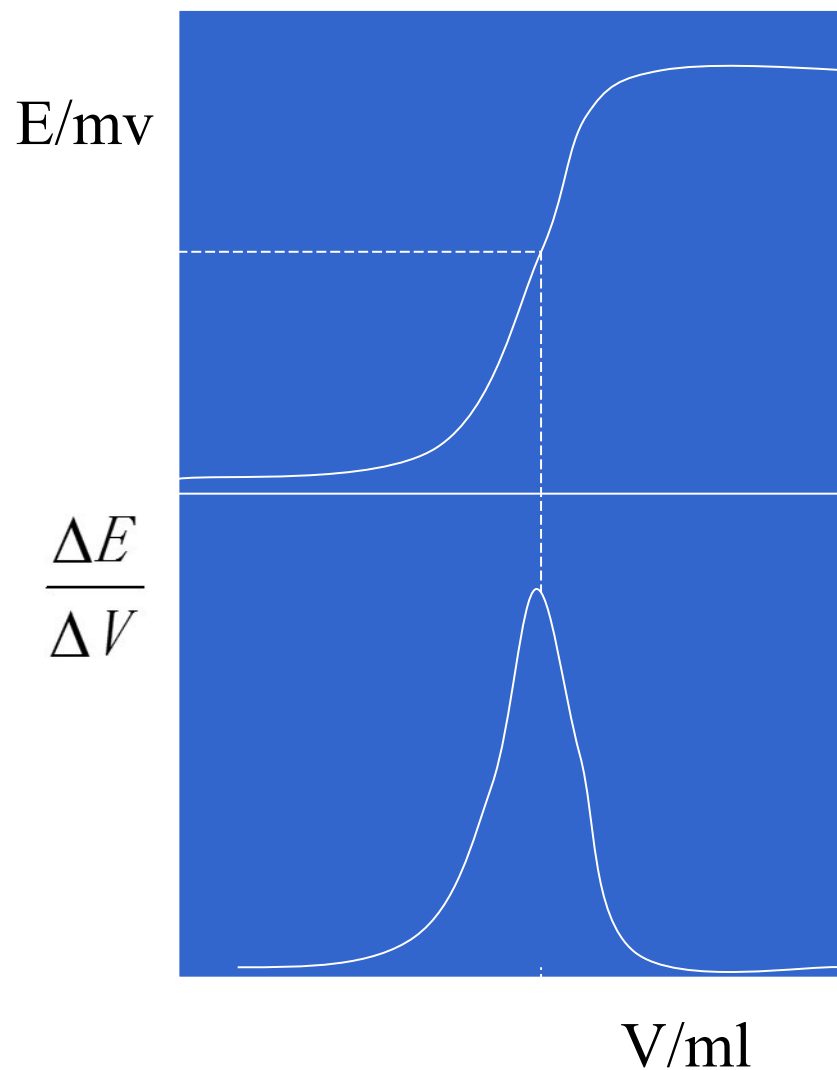
$$f = f'$$

$$\Delta E = 2.303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{c_x + \Delta c}{c_x}$$

$$\Delta E = s \lg \frac{c_x + \Delta c}{c_x}$$

由两次测量的电位差可以求出未知浓度 C_x

(2) 电位滴定法



$$a = 0.500$$

$$E_{Fe}^{\theta'} = 0.68\text{v}$$

$$a = 0.999$$

$$E_{Fe}^{\theta'} = 0.86\text{v}$$

$$a = 1.000$$

$$E_{sp} = 1.06\text{v}$$

$$a = 1.001$$

$$E_{Fe}^{\theta'} = 1.26\text{v}$$

$$a = 2.000$$

$$E^{\theta'} = 1.44\text{v}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

电位分析

$$\frac{U}{R|I}$$

电导分析

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

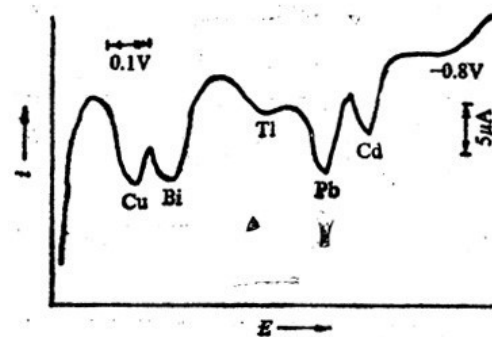
库仑分析

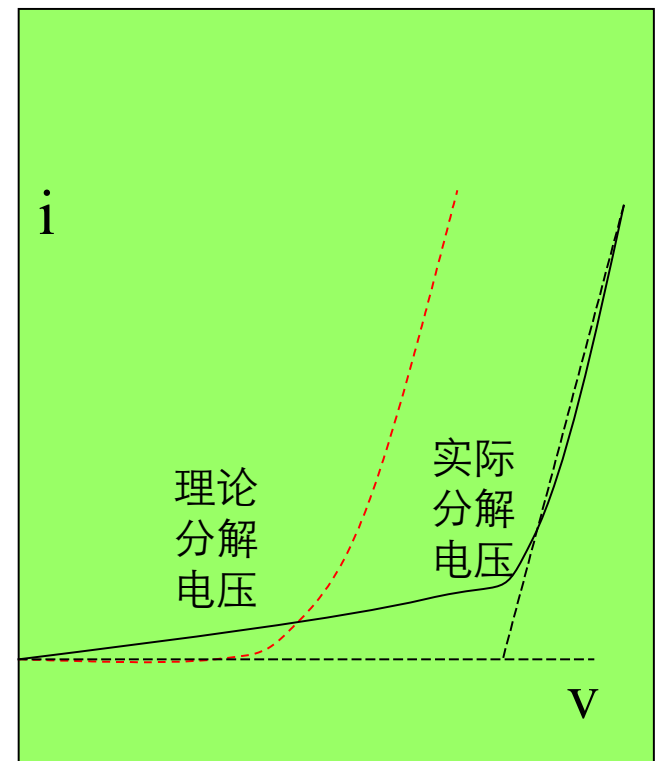
$$Q = it$$

$$m = \frac{MQ}{nF}$$

伏安分析

$$\Delta U = R \Delta I$$

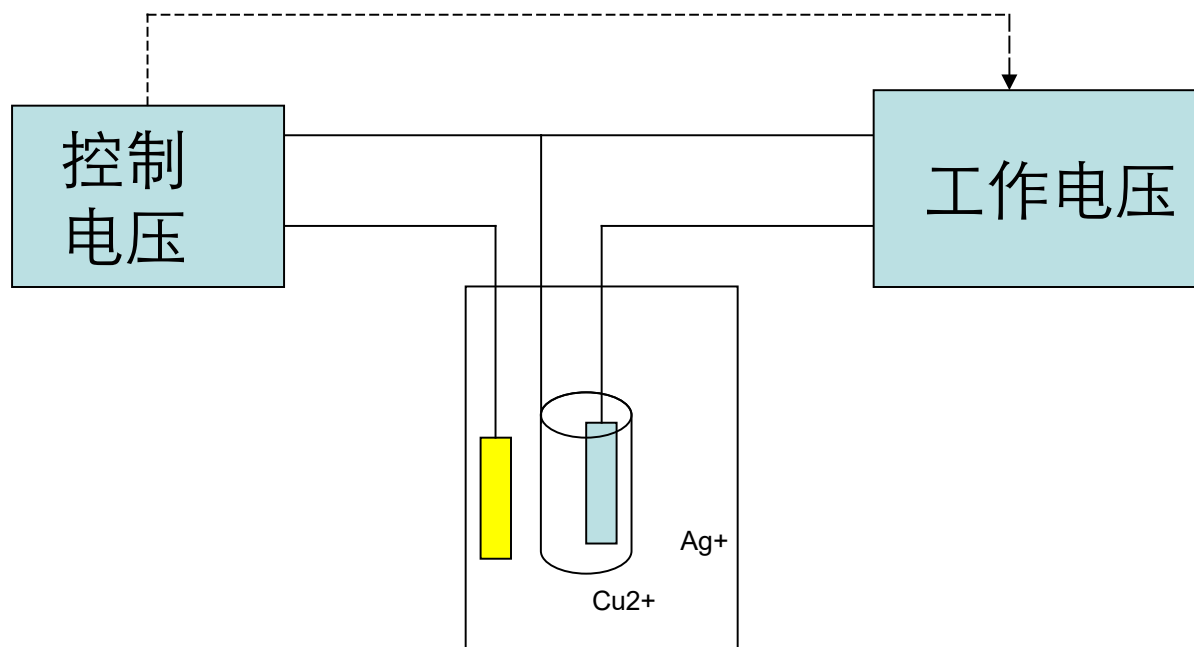




二、电解分析法

电解分析 { 控制电位电解分析
恒电流电解分析
汞阴极电解分析

控制电位电解分析法



举例： 1.0 mol/L Cu和0.01 mol/L Ag的分离：

Ag的析出电位：

$$E_{Ag} = 0.799 + 0.059 \lg 0.01 = 0.681(V)$$

Cu的析出电位：

$$E_{Cu} = 0.337 + \frac{0.059}{2} \lg 1.0 = 0.337(V)$$

Ag先析出。当Ag的浓度降至 $10^{-6}M$ 时，电位为：

$$E_{Ag} = 0.799 + 0.059 \lg 10^{-6} = 0.445(V)$$

Cu仍然不能析出，达到分离的目的。

三、库仑分析法

通过测量电解中消耗的电量进行分析的一类方法。

$$m = \frac{MQ}{nF}$$

m——电极上析出物质的量

M——分子量或原子量

$$Q = it$$

n——参与电极反应的电子数

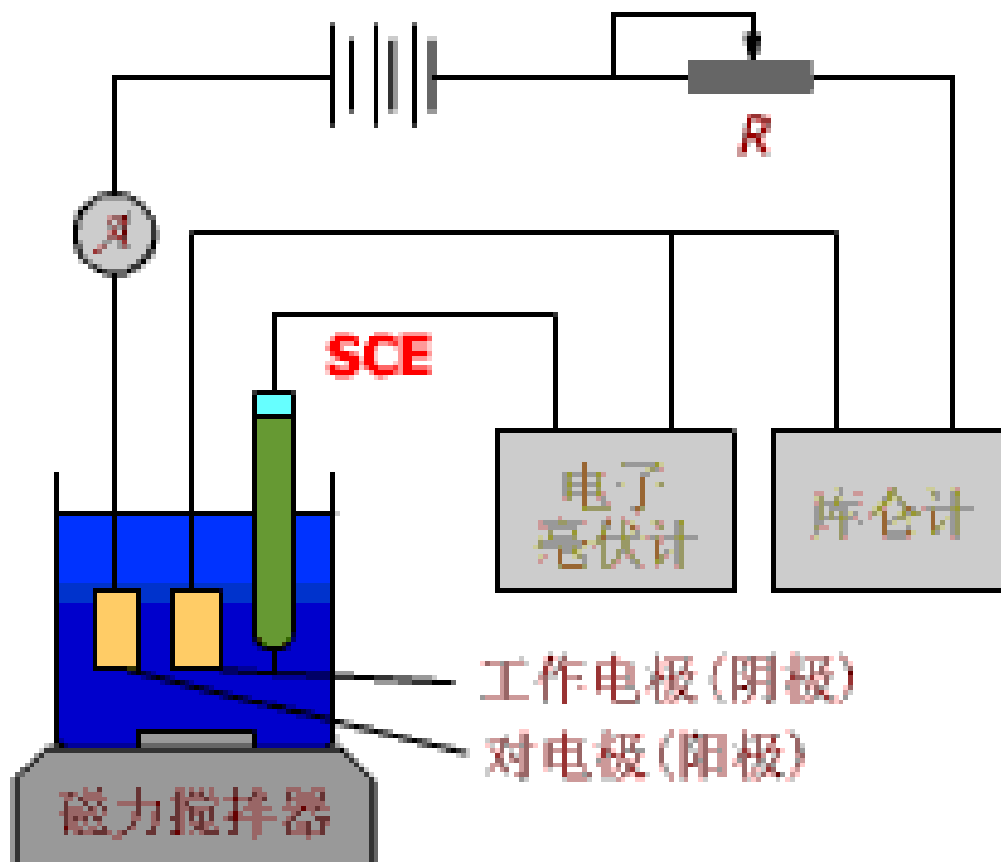
$$m = \frac{Mit}{nF}$$

F——法拉第常数 (96486.7C/mol)

控制电位库仑分析

恒电流库仑分析

库仑分析



控制电位库仑法的基本装置

控制电位库仑分析

$$dQ = i_t dt$$

$$Q = \int_{t=0}^t i_t dt$$

$$i_t = i_0 e^{-kt}$$

$$Q = \int_{t=0}^t i_t dt = \int_{t=0}^t i_0 e^{-kt} dt = \frac{i_0}{2.303k} (1 - 10^{-kt})$$

当 t 增大时, $-kt$ 减小, $kt > 3$, 后一项可以忽略:

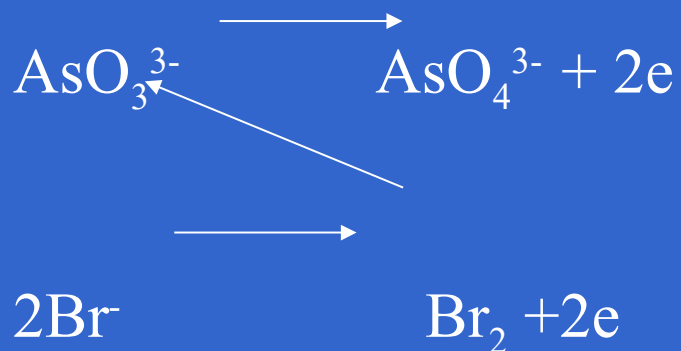
$$Q = \frac{i_0}{2.303k} \quad \lg i_t = \lg i_0 - \frac{k}{2.303} t$$

问题：

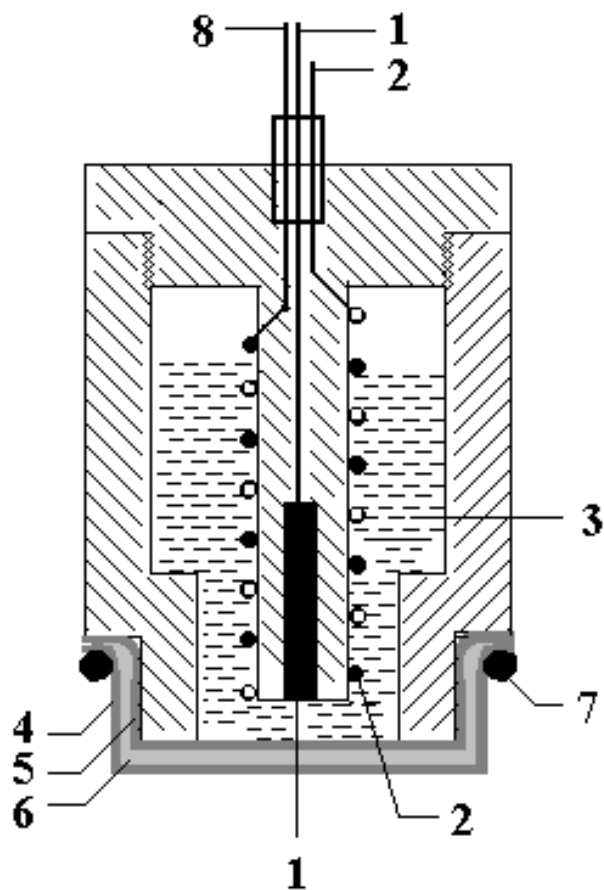
怎么样实现恒电流分析？

恒电流库仑分析——库仑滴定

库仑法测定 Na_3AsO_3



四、电流型传感器

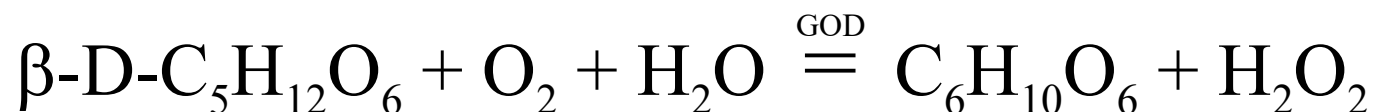


酶 Pt/H₂O₂ 电极的基本原理图

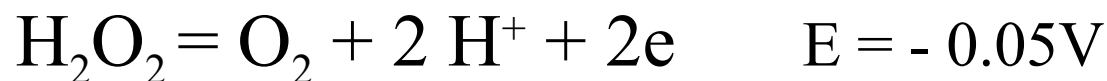
- 1—— 工作电极（铂柱）
- 2—— Ag-AgCl 参比电极
- 3—— 电解液
- 4， 5—— 透析膜
- 6—— 葡萄糖氧化酶（ GOD ）
- 7—— 固定圈
- 8—— 辅助电极

工作原理

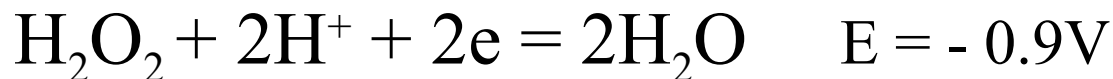
酶催化葡萄糖的反应



电极上的氧化反应

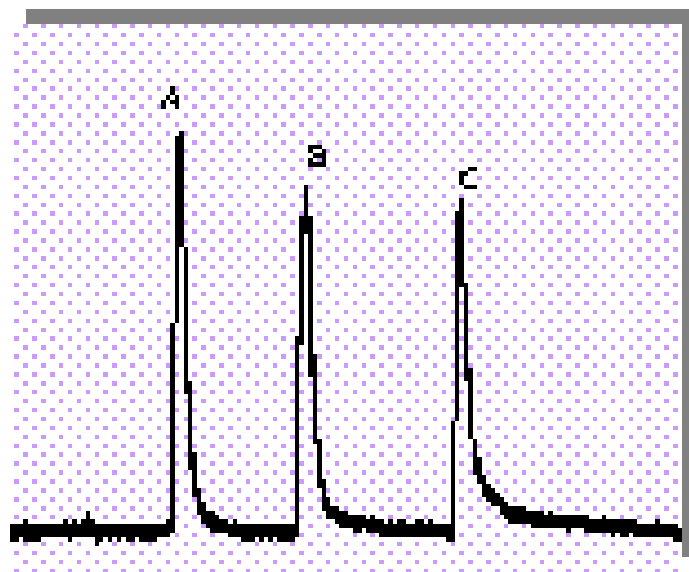


电极上的还原反应



高
E
低

实验结果



纳米颗粒增强的葡萄糖生物传感器*

唐芳琼 孟宪伟 陈 东 冉均国 苟 立 郑昌琼

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101; 四川大学无机材料系, 成都 610065)

摘要 研制的纳米增强葡萄糖传感器是用纳米憎水 Au 颗粒、亲水 Au 颗粒、憎水 SiO_2 颗粒以及 Au 和 SiO_2 颗粒混合与聚乙烯醇缩丁醛(PVB)构成复合固酶膜基质, 用溶胶-凝胶法固定葡萄糖氧化酶(GOD), 组成葡萄糖生物传感器. 实验表明, 纳米颗粒可以大幅度提高固定化酶的催化活性, 响应电流从相应浓度的几十纳安增强到几千纳安, 电极响应迅速, 1 min 达到稳态. 探讨了纳米颗粒效应在固定化酶中所起的作用, 开辟了制备直接电子传递第三代生物传感器的新途径和纳米颗粒应用的新领域.

关键词 固定化酶 (GOD) 纳米 Au 颗粒 纳米 SiO_2 颗粒 灵敏度

生物传感器是利用生物物质作为识别元件, 将被测物的浓度与可测量的电信号关联起来. 生物传感器中研究最多的是酶传感器. 根据酶与电极间电子转移的机理大致可将酶生物传感器分为三代: 在葡萄糖传感器中, 采用酶的天然介体—氧的催化原理设计制作的酶传感器称为第一代生物传感器; 第二代生物传感器将人工合成的媒介体掺入酶层中, 减少了空间氧的干扰; 第三代生物传感器是指在不媒介体存在下, 利用酶与电极间的直接电子传递制作的酶传感

血糖仪



血糖值正常范围：

空腹 血糖值 3.9-----6.1 mmol\|

餐后 1 小时 血糖值 4.4-----11.1 mmol\|

餐后 2 小时 血糖值 4.4-----7.8 mmol\|

餐后 3 小时 血糖值 3.9-----6.1 mmol\|

餐后 3 小时血糖值与空腹血糖值越接近，说明血糖越平稳，波动小。

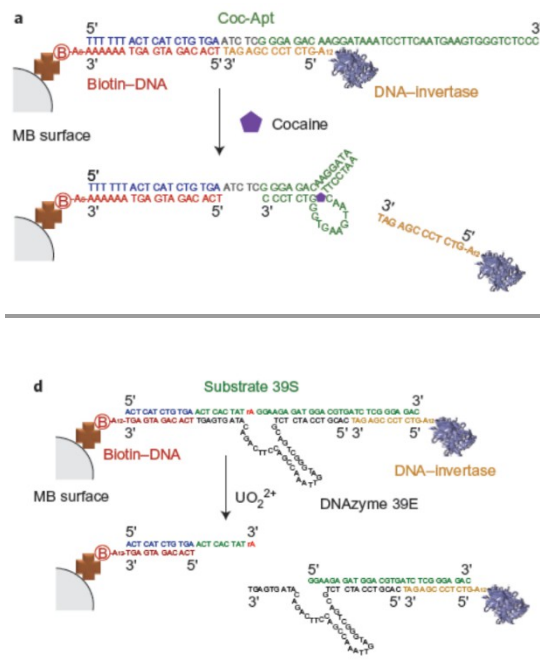
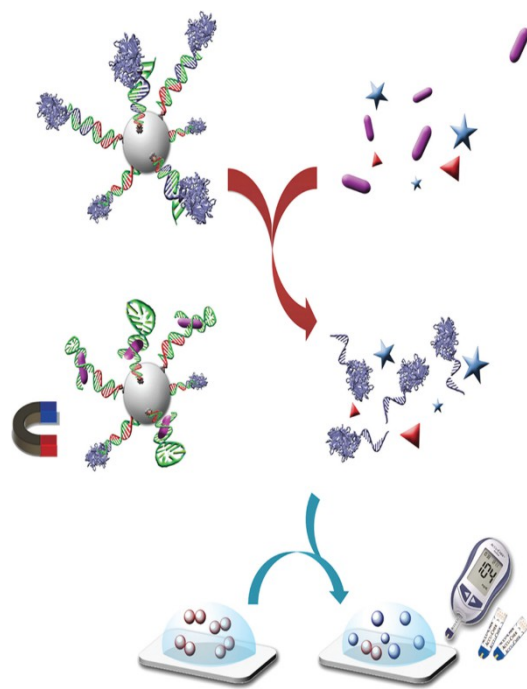
测糖试纸条



在测糖试纸的葡萄糖氧化酶电极两端施加恒定电压（300mV），然后向电极间滴入血液，固定在电极上的葡萄糖氧化酶与血液中的葡萄糖发生氧化还原反应，由化学反应所产生的自由电子在电场的作用下将发生定向移动，从而形成响应电流。这就是血糖仪测试的基本原理。

Using personal glucose meters and functional DNA sensors to quantify a variety of analytical targets

Yu Xiang and Yi Lu*



将一段 DNA 和蔗糖酶结合在这些磁珠上，当靶标与 DNA 结合，蔗糖酶就会从磁珠上释放。磁铁吸出剩余的、结合有未释放蔗糖酶的磁珠。然后将该样品溶液混入另一个含有蔗糖的溶液中。蔗糖酶分解蔗糖为葡萄糖，放入血糖仪，血糖仪给出初始样品中靶标物质浓度的读数。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

电位分析

$$\frac{U}{R|I}$$

电导分析

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

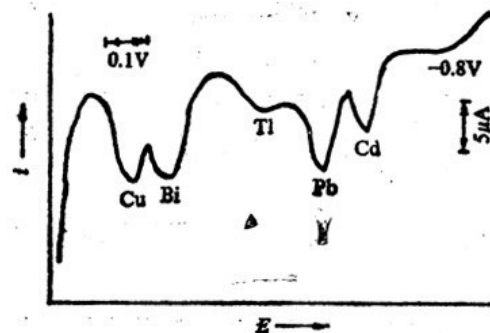
库仑分析

$$Q = it$$

$$m = \frac{MQ}{nF}$$

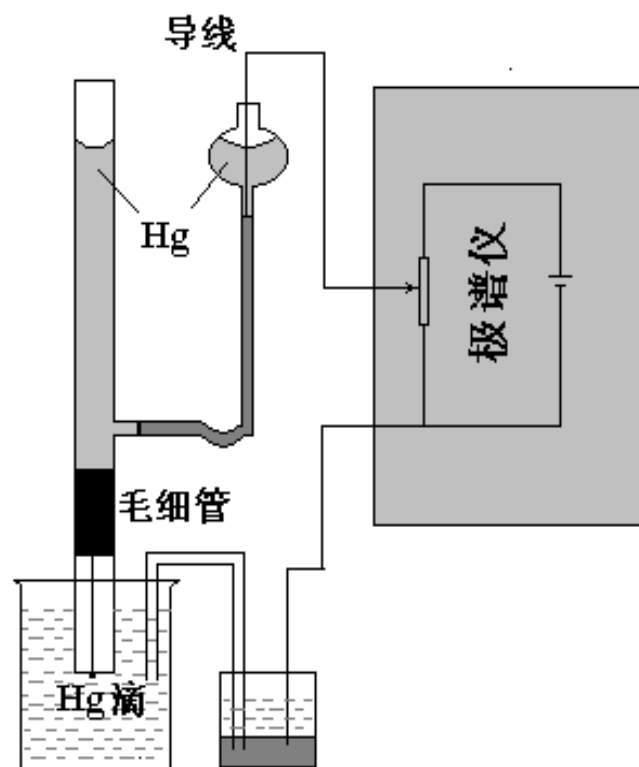
伏安分析

$$\Delta U = R \Delta I$$

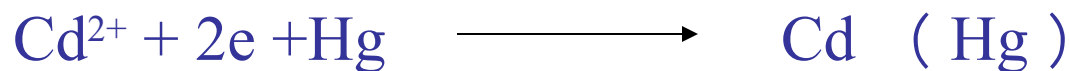


第四节 极谱分析法

一、极谱波的形成



设 Cd^{2+} 的电解，电极反应为：

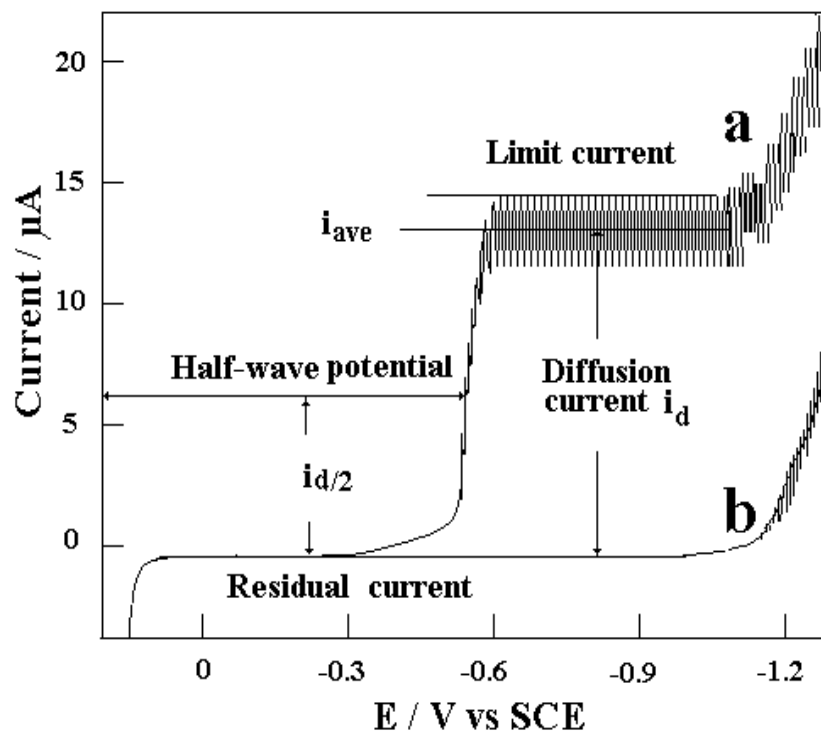


分三个阶段

（1）电位尚未负到 Cd 的还原电位；

（2） Cd 开始还原，扩散电流产生；

（3）极限扩散电流产生。



i

极限扩散电流 I_d

d

电流上升阶段 i

残余电流 I_r

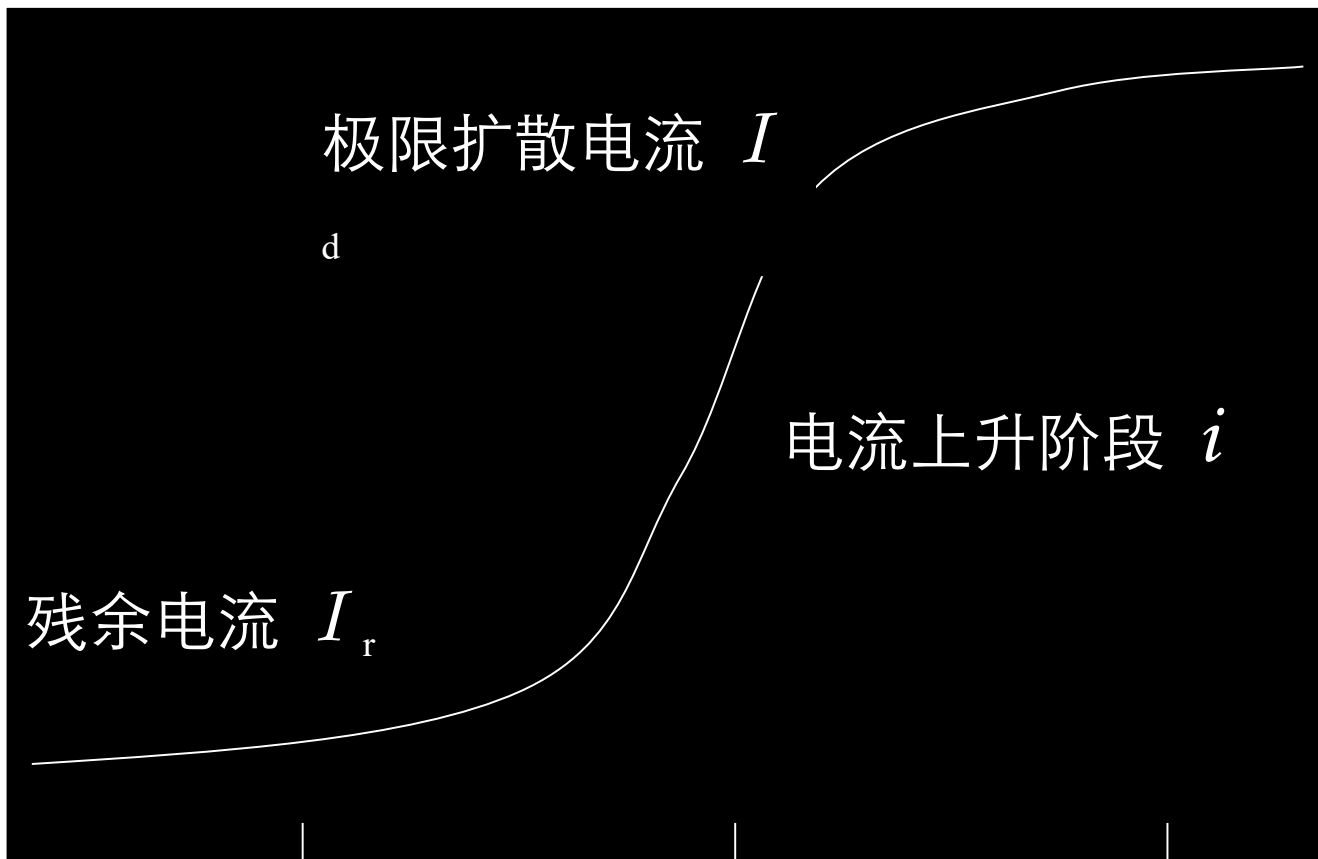
-0.2

-0.5

-1

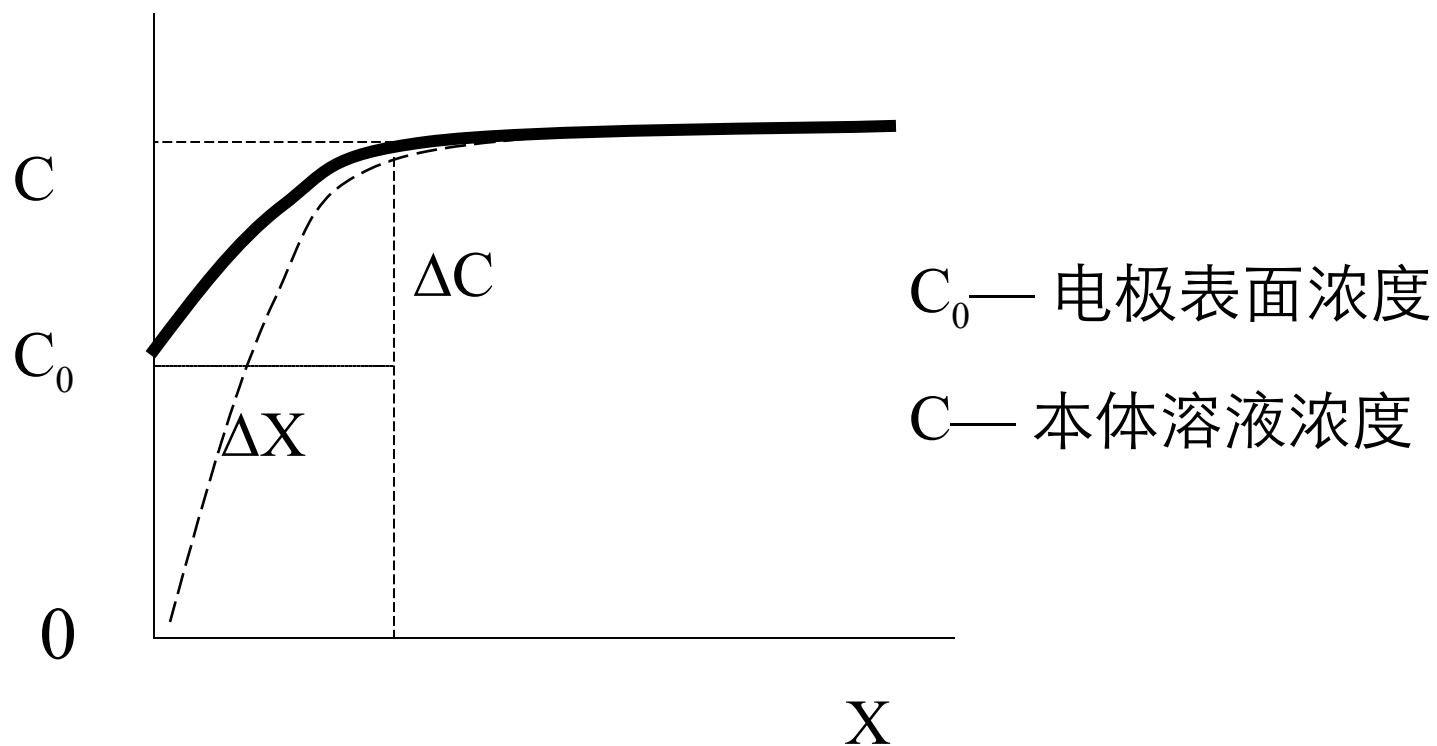
E

(V)



问题

为什么会产生极限扩散电流呢？



$$i \propto \frac{\Delta C}{\Delta X} = \frac{[Cd^{2+}] - [Cd^{2+}]^0}{\delta}$$

$$i = k_s ([Cd^{2+}] - [Cd^{2+}]^0)$$

当电位进一步增大：

$$i = k_s [Cd^{2+}]$$

这是极谱定量分析的基础。

2、极限扩散电流方程

从上式中已知: $i = k_s [Cd^{2+}] = k_s c$

K_s 代表什么物理含义?

Ilkovic 方程: $i_{d,max} = 706nD^{\frac{1}{2}}mt^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}c$

$$i_{d,ave} = 607nD^{\frac{1}{2}}mt^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}c$$

$\left\{ \begin{array}{l} D \text{ 扩散系数} \\ m \text{ 汞滴的流速} \\ t \text{ 汞滴的寿命} \end{array} \right.$

$mt^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}$ 称为毛细管常数

$$m \propto h$$

h 为汞柱高度

$$t \propto \frac{1}{h}$$

$$m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} \propto h^{\frac{1}{2}}$$

$$i = k_s [M^{n+}] = k_s c$$

$$I_{d,ave} \propto h^{\frac{1}{2}}$$

实验中用来验证极限电流是否受扩散控制。

三、半波电位 $E_{1/2}$

半峰高处对应的电位称为半波电位。

离子	非络合介 质中	1M KCN	1M KCl	1M NH_4Cl
Cd^{2+}	-0.59	-1.18	-0.64	-0.81
Zn^{2+}	-1.0	-0.72	-1.00	-1.35
Pb^{2+}	-0.4	-1.36	-0.44	-0.67
Ni^{2+}	+0.02	-1.45	-1.20	-1.10
Co^{2+}			-1.20	-1.29
Cu^{2+}			+0.04	-0.24

若混合溶液中有几种被测离子，当外加电位加到某一被测物质的分解电位时，这种物质便在滴汞电极上还原，产生相应的极谱波。然后电极表面继续极化直到达到第二种物质的析出电位。如果溶液中几种物质的析出电位相差较大，就可以分别得到几个清晰的极谱波。

四、极谱分析的特殊性

{ 电极的特殊性
 电解条件的特殊性

1、参比电极和工作电极（电极的特殊性）

参比电极——饱和甘汞电极

面积大、电流密度小，属于去极化电极；

工作电极——滴汞电极

面积小、电流密度大，属极化电极

滴汞电极的优点：

(1) 不断更新

(2) 在汞电极上氢的超电位大，可在 pH 较低时分析其它离子

问题：

除滴汞电极外，还有什么电极能够满足这一要求？

微铂电极？

2、电解条件的特殊性

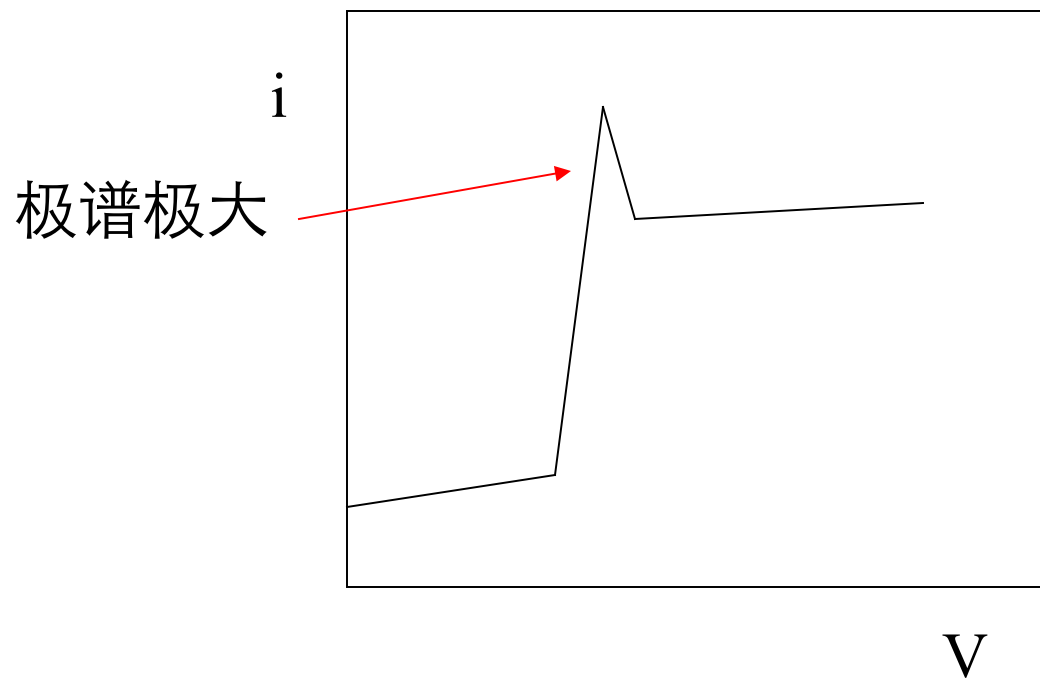
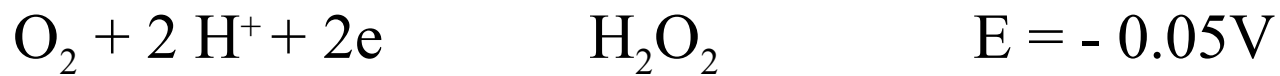
离子到达电极表面除扩散外，还有迁移和对流，后两者应该除去。

(1) 消除**迁移电流**——加支持电解质，
使池内阻变小，电压降低。

(2) 消除**对流电流**——不搅拌消除。

(3) 消除**氧波和极谱极大**——

极谱分析还需加入除氧剂和表面活性剂，以除氧和消除极谱极大。



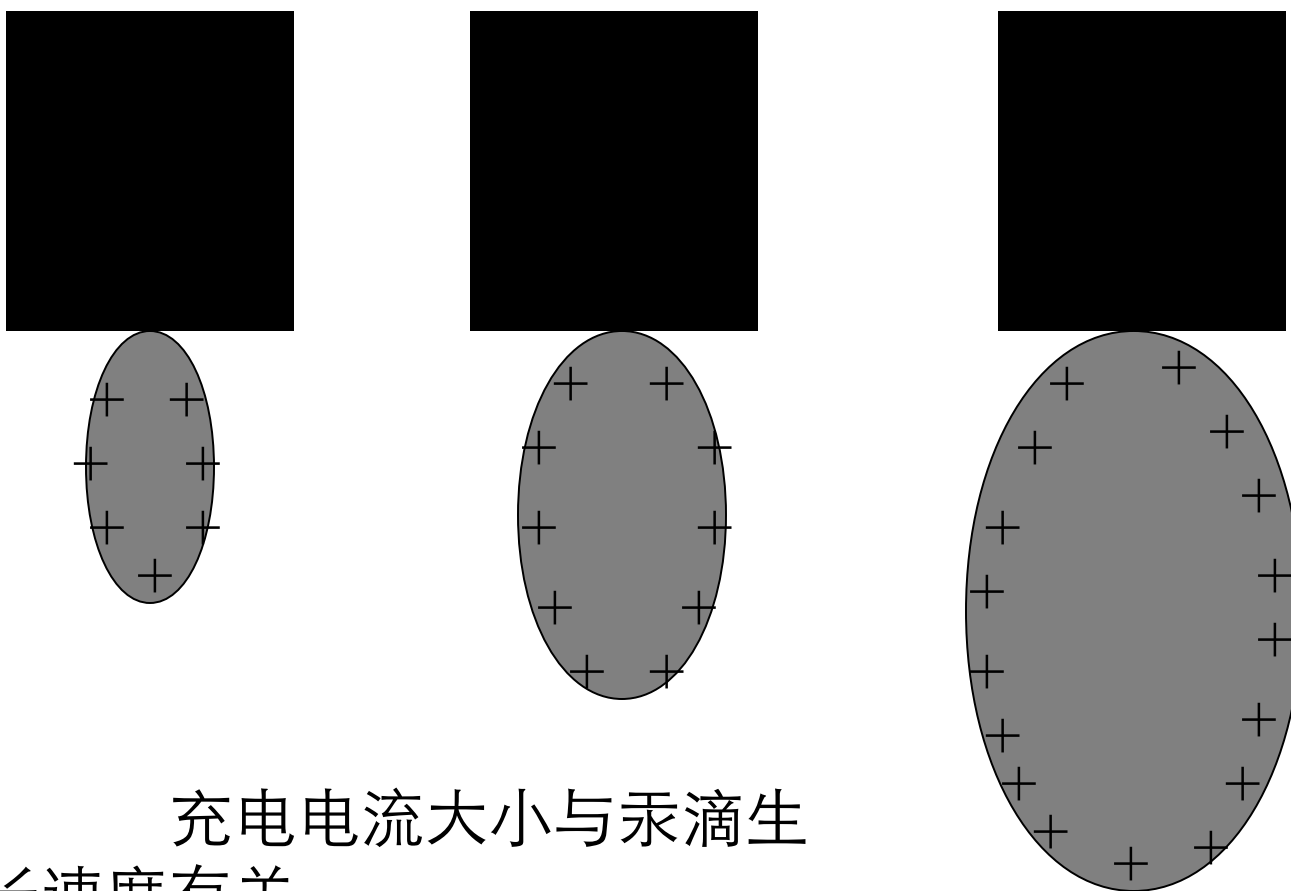
五、极谱分析的局限：

汞电极的特性——电容电流（充电电流）

当无电压时，甘汞电极带正电，滴汞电极不带电，甘汞电极向滴汞电极充电，产生充电电流，与电解方向相反，为负充电电流。

当电压很大时，甘汞电极带负电，形成正充电电流。

充电电流大小为 10^{-7} A，相当于 10^{-5} M，是提高灵敏度的障碍。

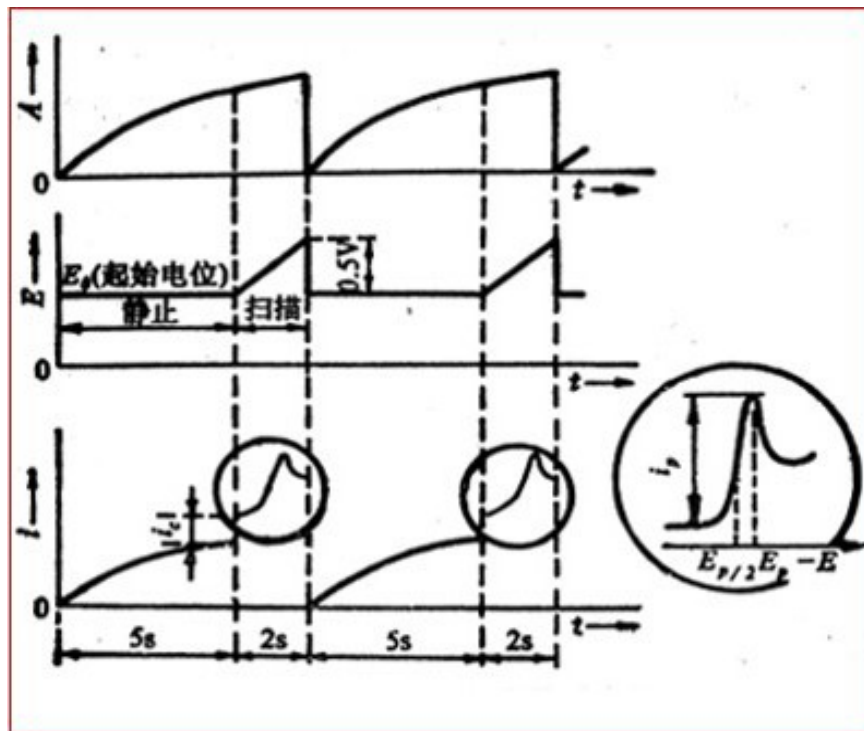


充电电流大小与汞滴生长速度有关。

六、消除充电电流的方法（新极谱分析法）

1、单扫描示波极谱法

单扫描示波极谱法是在一个汞滴生成的后期，在电解池两极上快速施加一锯齿波脉冲电压，用示波器记录在一个滴汞上所产生的整个电流 - 电压曲线。单扫描示波极谱仪工作原理如图所示。



电容电流 \dot{i}_c 是随时间 t 按指数衰减的：

$$i_C = \frac{E}{R} e^{-\frac{t}{RC}}$$

式中 E 是脉冲电压， C 是滴汞电极和溶液界面双电层的电容， R 是包括溶液电阻在内的整个回路的电阻。 RC 称为时间常数。当 $t = RC$ ，

$$e^{-\frac{t}{RC}} = 0.368$$

即此时的 \dot{i}_c 仅为初始时的 36.8%；若衰减时间为 5 倍的 RC ，则 \dot{i}_c 只剩下初始值的 0.67% 了。可以忽略不计。

单扫描示波极谱法的特点是：

（1）单扫描示波极谱法是在 dA/dt 变化较小的滴汞生长后期快速施加极化电压的，因此，有利于减小因滴汞电极面积变化而引起的电容电流，也有利于加快分析速度。

（2）施加极化电压速度快，得到峰形波，灵敏度比经典极谱法高约 2 个数量级，最低测定下限可达到 10^{-7}mol/l 。

峰电位 E_p 与经典极谱波的半波电位 $E_{1/2}$ 之间的关系，对还原和氧化波分别为：

$$E_p = E_{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} - \frac{28}{n} (mV, 25^\circ C)$$

$$E_p = E_{1/2} + 1.1 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} + \frac{28}{n} (mV, 25^\circ C)$$

峰电流 i_p 与被测物质浓度的关系，对可逆波为：

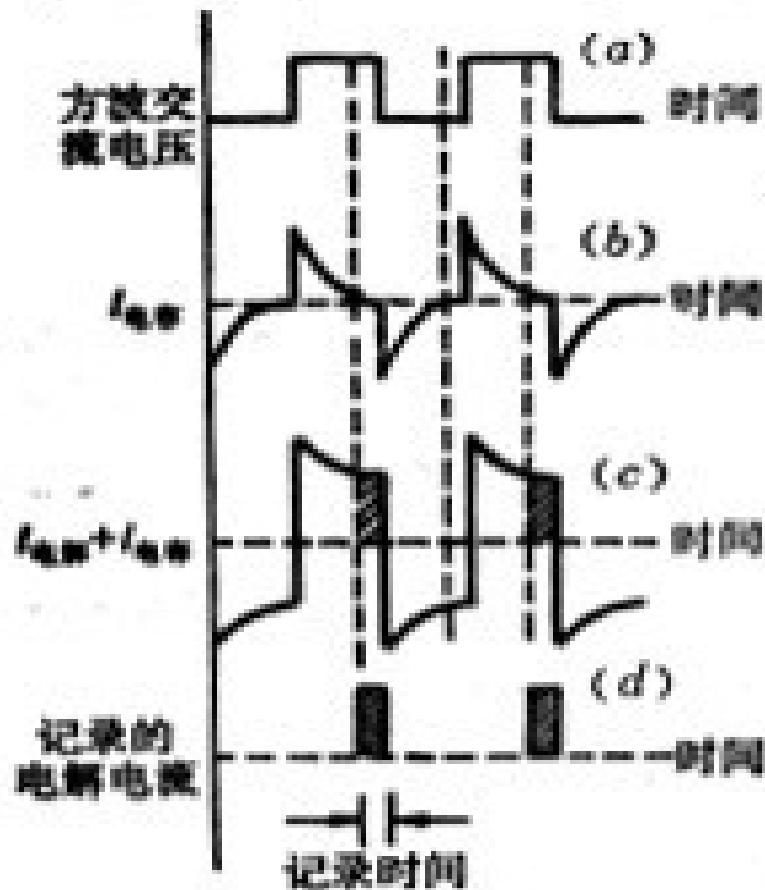
$$i_p = k' n^{3/2} D^{1/2} m^{2/3} t^{2/3} v^{1/2} C$$

$v = dV/dt$ 是施加极化电压的速度，单位为 V/s 。

可逆波——电流受扩散速度控制的极谱波。

2、方波极谱法

方波极谱法是将一频率通常为 250Hz、振幅为 10-30mV 的方波电压叠加到直流线性扫描电压上，然后测量每次叠加方波电压改变方向的一瞬间通过电解池的交流电流。方波极谱仪的工作原理如图所示。方波极谱法可以克服和消除电容电流的影响。



方波极谱的峰电流方程是：

$$i_p = 1.40 \times 10^7 n^2 E_s D^{1/2} AC$$

式中：

E_s 是方波电压振幅，单位为 V

C 是被测物质浓度，单位为 mol/ml

方波极谱法的特点：

（1）分辨能力高，抗干扰能力强。可以分辨峰电位相差 25mV 的相邻两极谱波。

（2）测定灵敏度高。方波极谱有效地消除了电容电流的影响。使检出限可以达到 10^{-8} - 10^{-9} mol/l 。

（3）为了充分衰减 I_c , 要求 RC 要小， R 必须小于 100Ω ，为此溶液中需加入大量支持电解质，通常在 1mol/l 以上。因此，在进行痕量组分测定时，对试剂的纯度要求很高。

食品中苏丹红 I 号的单扫示波极谱测定法

张文德

(唐山市疾病预防控制中心, 河北 唐山 063000)

摘 要:为快速、简便检测食品中的苏丹红 I 号,探讨了测定食品苏丹红 I 号的单扫示波极谱法。在 10%丙酮介质中,苏丹红 I 号在电位 $E_p = 0.860 \text{ V (vs SCE)}$ 产生灵敏的二阶导数极谱催化波,在 $0.2 \sim 5.0 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$ 范围与波高呈良好的直线关系,相关系数 $r = 0.9992$ 。最低检出限为 $0.05 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$ 。用标准加入法测得试样加标回收率为 $84.0\% \sim 98.5\%$, RSD 为 4.6% 。该方法操作简便、灵敏、快速,适用于辣椒制品、火锅汤料及番茄酱等食品中苏丹红 I 的测定。

关键词:苏丹红 I;染料;食品;极谱法

Determination of Sudan I in Foods by Oscilloscopic Polarography

ZHANG Wen-de

(Tangshan Municipal Center for Disease Prevention and Control, Hebei Tangshan 063000, China)

Abstract: A rapid determination method for sudan I in foods was reported. In the solution of 10% acetone, sudan I produced a sensitive second order derivative polarographic wave by oscilloscopic potential $-0.860 \text{ V (vs SCE)}$. The linearity was shown in the range of $0.2 \sim 5.0 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$, $r = 0.9992$. The detection limit was $0.05 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$. The recovery was $84.0\% \sim 98.5\%$, $RSD = 4.6\%$. The method was simple, sensitive and rapid.

Key word: Sudan I; Dyes; Food; Polarography

食品中苏丹红的检测方法主要为高效液相色谱法(HPLC)^[1]。本文探讨了苏丹红染料的极谱波行为,发现在丙酮溶液中,苏丹红 I 号在电位 $E_p = 0.860 \text{ V (vs SCE)}$ 处产生灵敏的二阶导数极谱催化波。通过研究反应条件、极谱波特征及共存物质的影响,建立了用示波极谱法测定食品中苏丹红 I 号染料的分析方法。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂 电位溶出分析仪(山东电讯七厂),滴汞电极、甘汞电极和铂电极。

苏丹红 I 标准溶液 称取苏丹红 I 50.0 mg ,用丙酮溶解至 100 ml ,该溶液含苏丹红 10.5 mg/ml 。使用液用丙酮分别稀释为 0.01 mg/ml 。

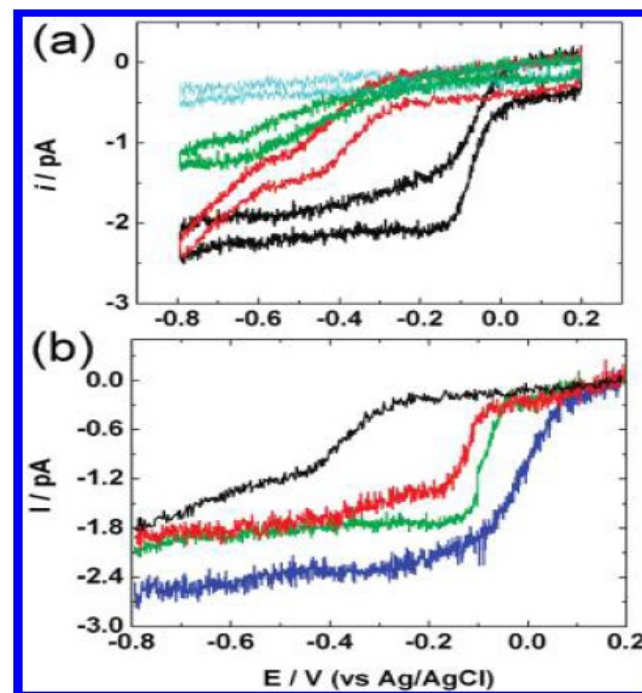
其它试剂为分析纯。



Yongxin Li, Jonathan T. Cox, and Bo Zhang*

Department of Chemistry, University of Washington, Seattle, Washington 98195-1700

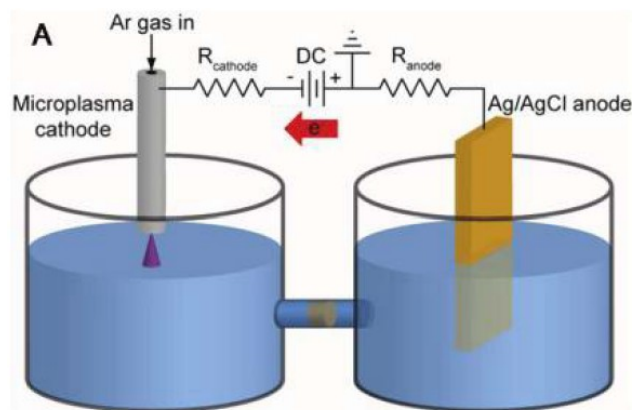
Received November 5, 2009; E-mail: zhang@chem.washington.edu



Electron-Transfer Reactions at the Plasma–Liquid Interface

Carolyn Richmonds, Megan Witzke, Brandon Bartling, Seung Whan Lee, Jesse Wainright, Chung-Chiun Liu, and R. Mohan Sankaran*

Department of Chemical Engineering, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio 44106-7217, United States



用低温等离子电极进行电化学分析的优点：

- (1) 电极表面可不断更新；
- (2) 电极面积小，电荷密度大
- (3) Ar 无毒，环境友好

极谱分析优点：

- (1) 汞电极表面能够不断更新
- (2) 汞滴面积小，电荷密度大
- (3) 汞有毒，环境不友好

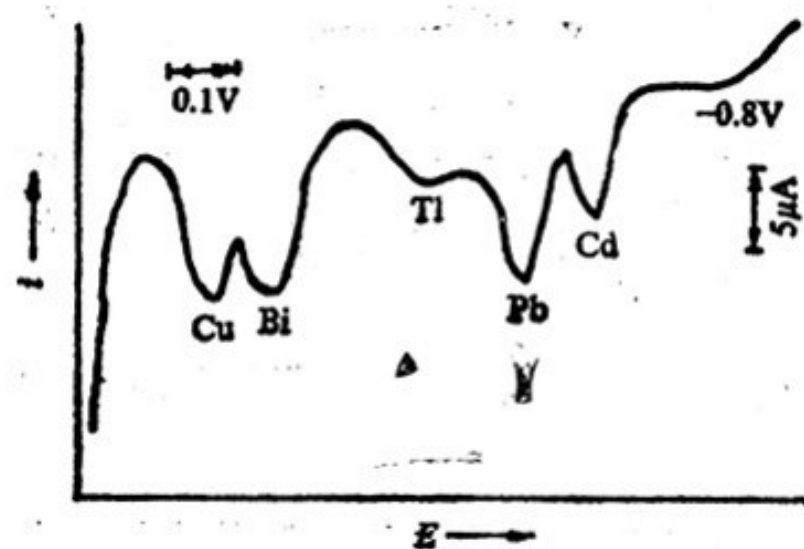
汞电极上金属离子超电位大，可测比氢活泼元素

3、溶出伏安法

1、介绍

溶出伏安法是将电化学富集与测定方法有机地结合在一起的一种方法。先将被测物质通过阴极还原富集在一个固定的微电极上，再由负向正电位方向扫描溶出，根据溶出极化曲线来进行分析测定。

。



2、电积时间与富集效率

溶出伏安法的关键步骤是富集，富集是一个控制电位电解的过程，电积分数 x 与电积时间 t_x 的关系是：

$$t_x = -\frac{V\delta \lg(1-x)}{0.43DA}$$

V 溶液体积； δ 扩散层厚度； D 扩散系数； A 电极面积

通过增大搅拌速度和电极面积可以缩短富集的时间。

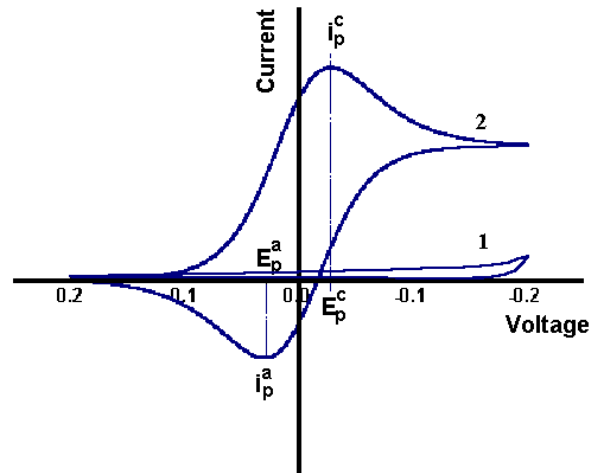
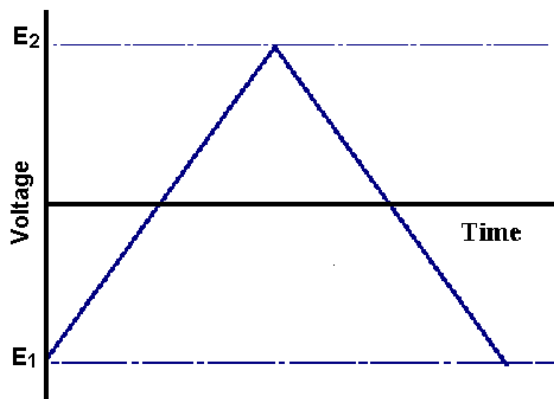
富集因素 K 指溶液中待测物电积到电极上的浓度 C_H 与被测物在溶液中的原始浓度 C 的比值：

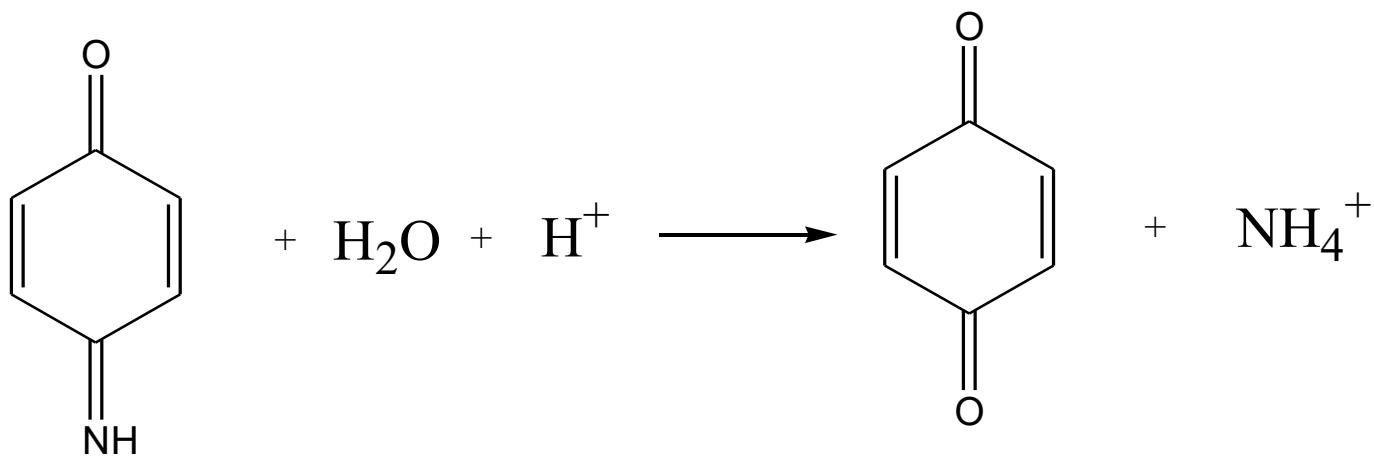
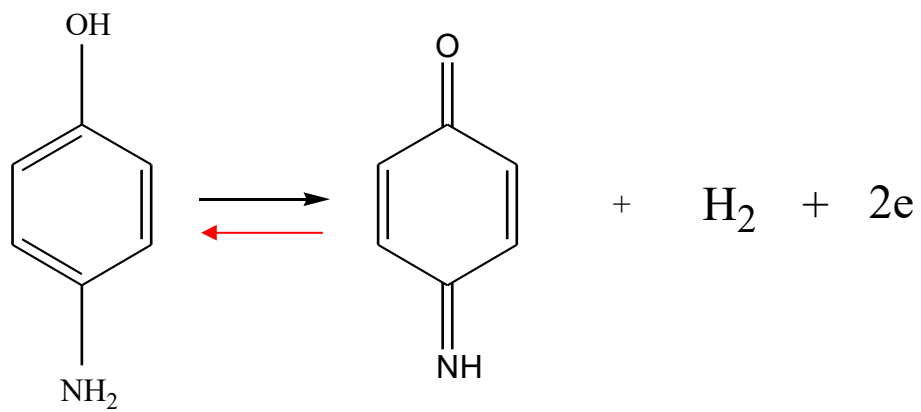
$$K = C_H / C$$

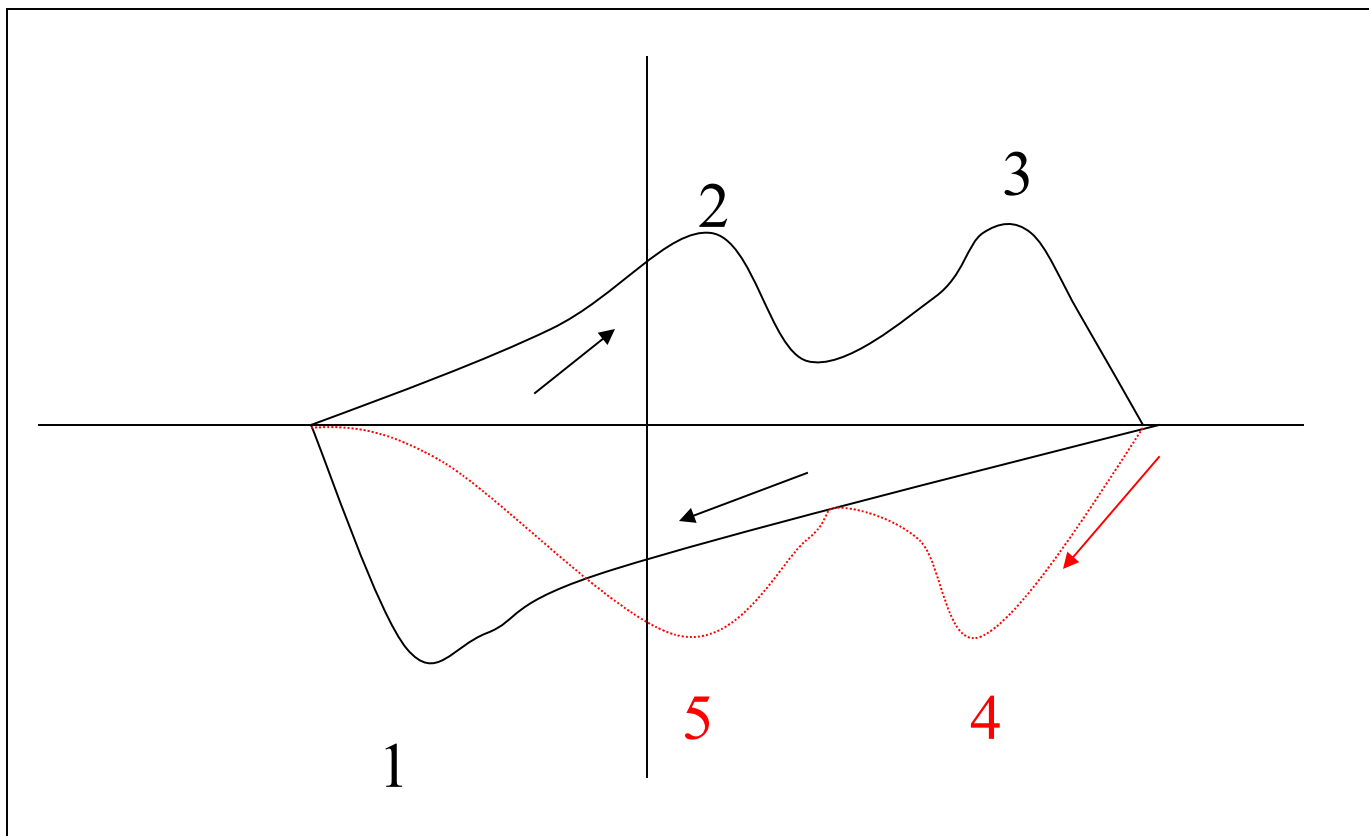
溶出伏安法最大的优点是灵敏度非常高，阳极溶出法检出限可达 10^{-12} mol/l，阴极溶出法检出限可达 10^{-9} mol/l。溶出伏安法测定精度良好，能同时进行多组分测定，且不需要贵重仪器，是很有用的高灵敏分析方法。

第五节 循环伏安法

极谱分析所获得的电流响应与电位的关系称为线性伏安扫描。如果扫描信号为三角波信号，所获得的电流响应与电位信号的关系称为循环伏安扫描。







第六节 扫描电化学显微镜简介

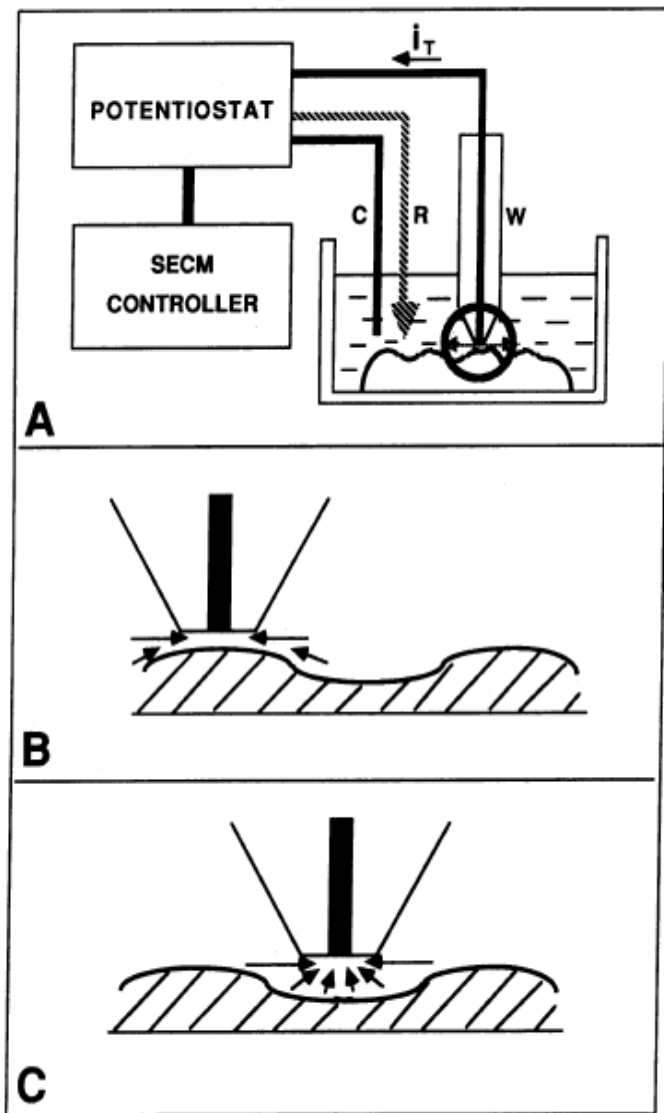


图 A SECM 探头逼近基底示意图

W 为探头，R 为参比电极，C 为辅助电极

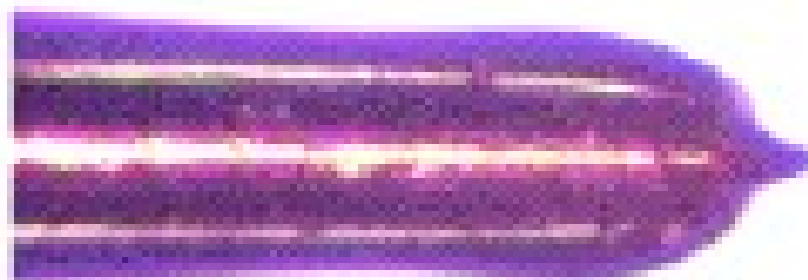
图 B A 中探头逼近绝缘基底区域的放大

图 C 探头离基底的远近影响

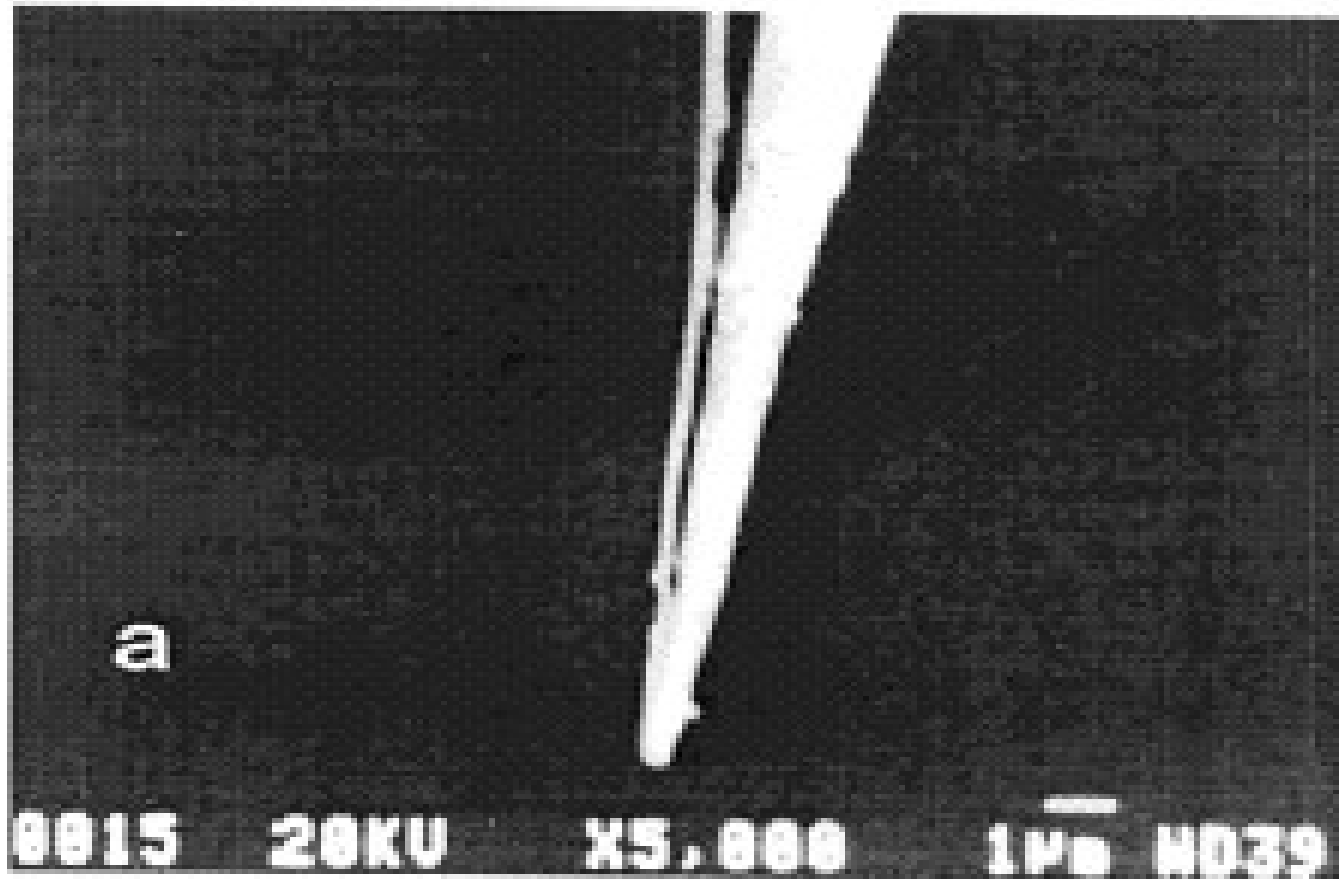


25 μm

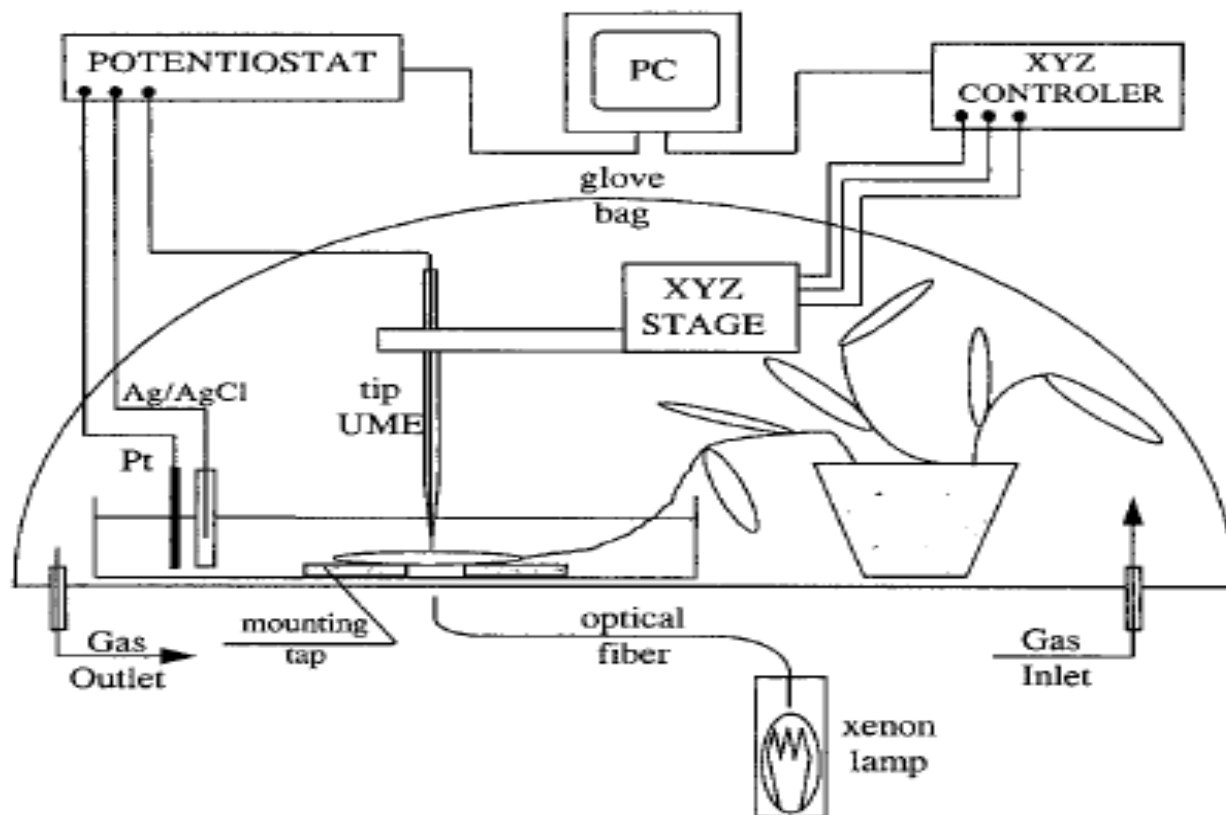
Optical images of two conical Pt tips



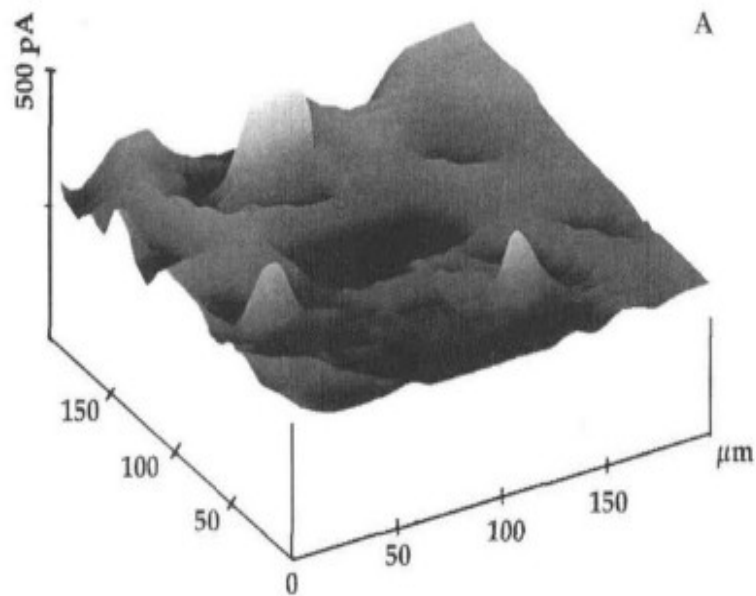
- Bard, A.J. Anal. Chem.2004, 76,3646



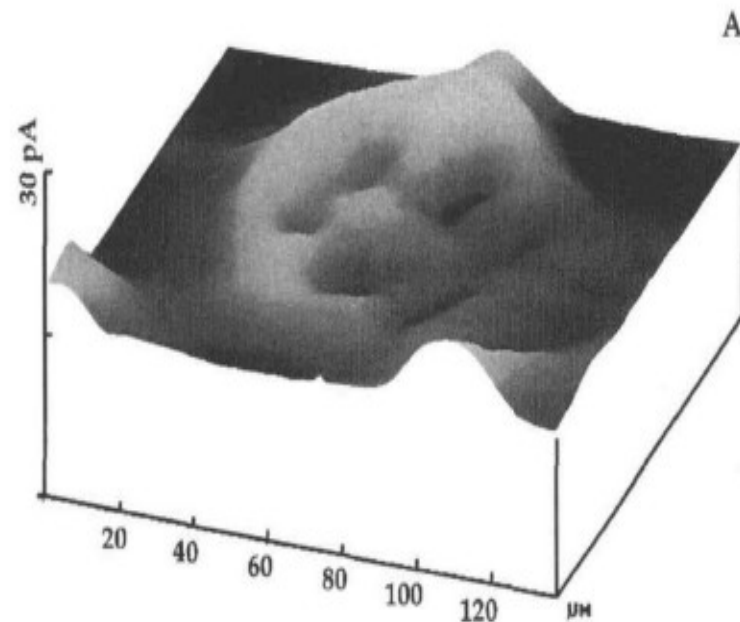
- SEM images of the nanoelectrodes
- Yuanhua Shao, Anal. Chem. 2001, 73, 5346.



实时研究植物叶细胞的扫描电化学显微镜装置图



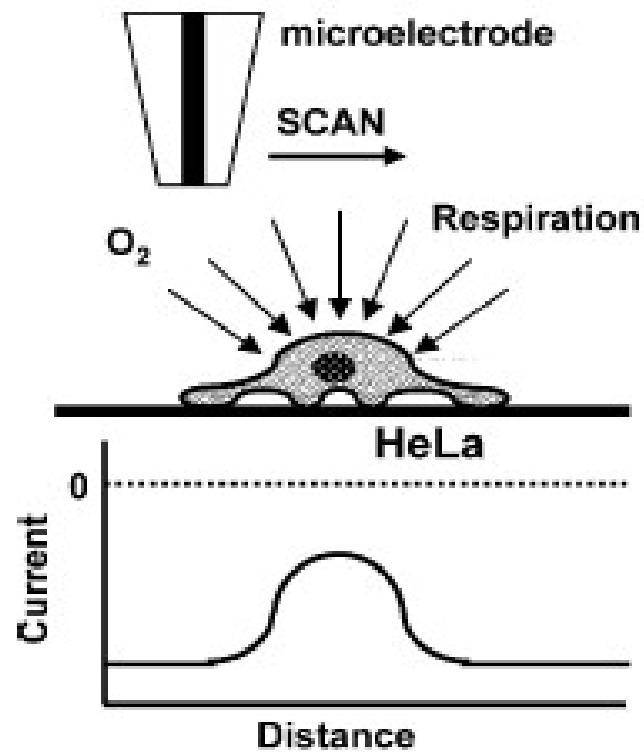
在光照下绿叶区中三个气孔释放氧气的 SECM 图像



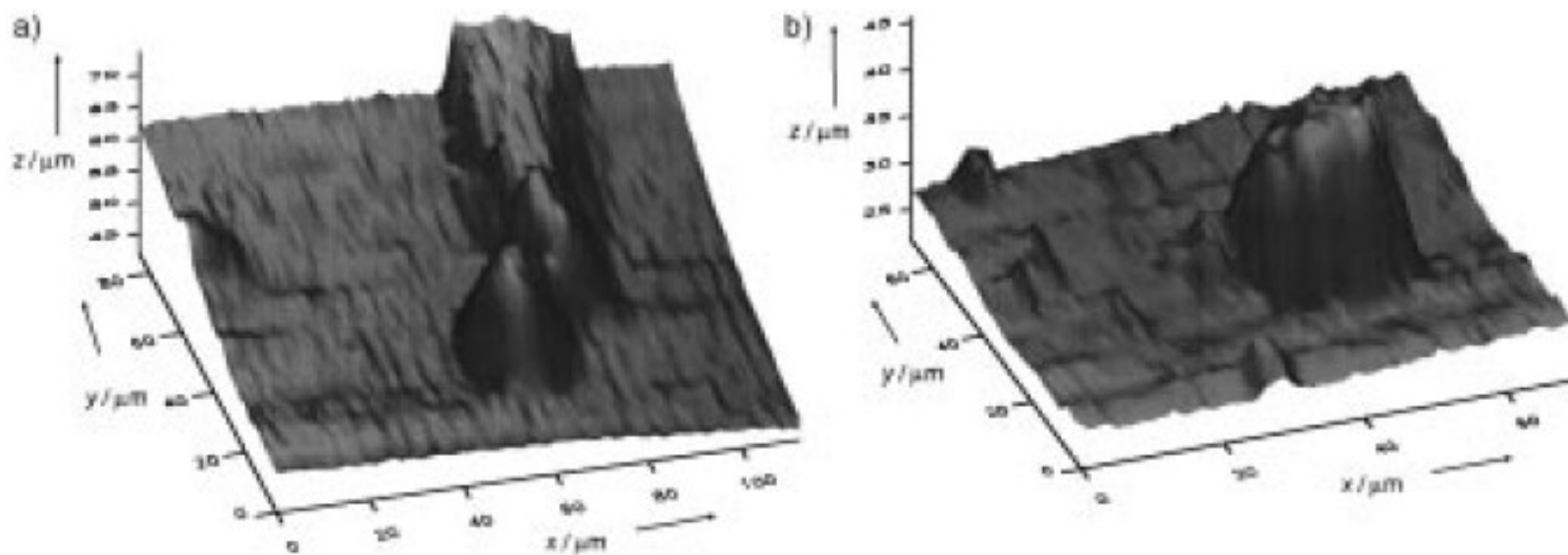
在光照下白叶区中单个气孔的 SECM 图像

x,y 坐标代表位置，z 坐标代表通过反馈模式得到的探头电流

由图可以看出绿叶区的氧气释放量远远大于白叶区



SECM 检测单个 HeLa 细胞的方法



利用理想硬度的碳纤维电极得到生物样品形貌图

A) 为一组 PC12 细胞的形貌图

B) 为单个 PC12 细胞形貌图

SECM 用于单细胞研究的优势

- 一、对细胞的活性及形态无太大影响，可以实现活体实时测定
- 二、只对电活性物质有响应，选择性好
- 三、可测定跨膜电荷传递速度，进而研究细胞的氧化还原活性

存在的问题

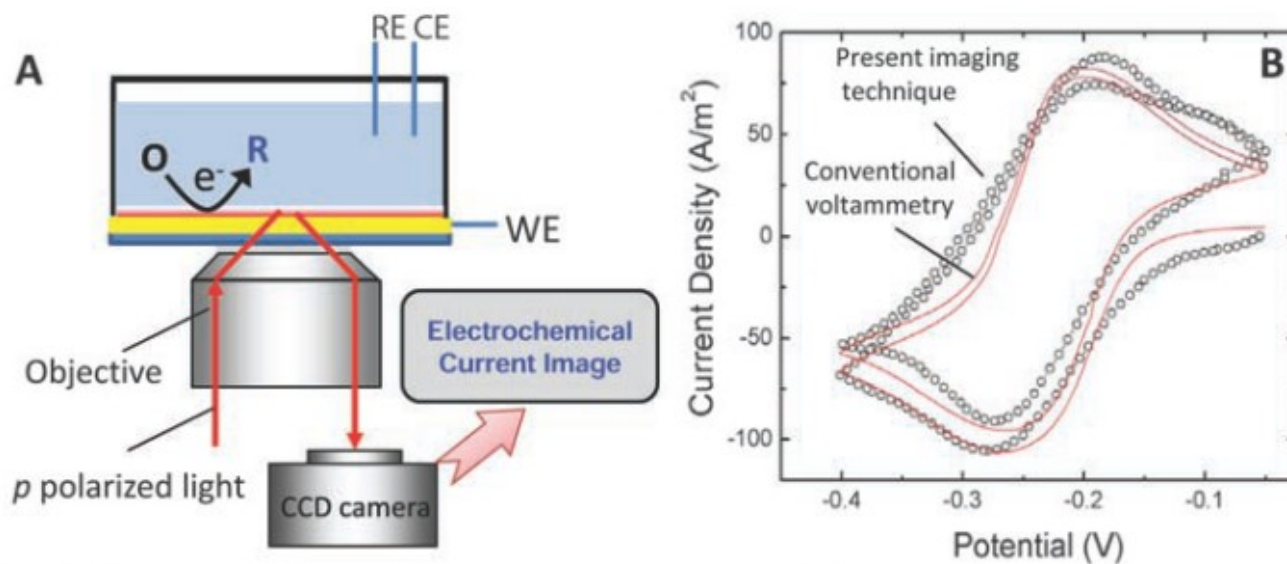
探头距离细胞越近图像越清楚对细胞的破坏越大
高密度细胞不易判别和进行图像分析

Imaging Local Electrochemical Current via Surface Plasmon Resonance

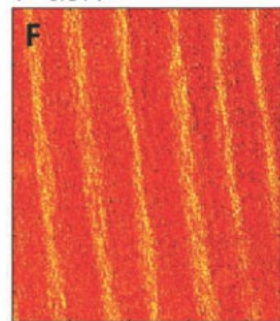
Xiaonan Shan *et al.*

Science **327**, 1363 (2010);

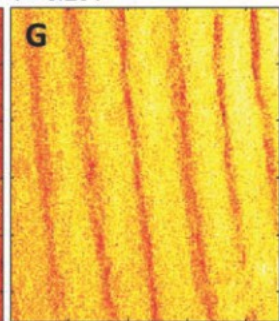
DOI: 10.1126/science.1186476



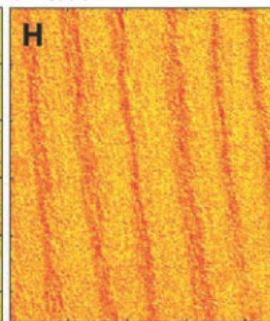
$V = -0.31\text{V}$



$V = -0.20\text{V}$



$V = -0.1\text{V}$



第 1 章 电化学分析 作业

- 1 , 4 , 6 , 8 , 11 , 13 , 15 , 17
- 思考题（不用做在作业本上）
 - 从 web of science 查一下，目前（近 3 年）在 SCI 文献最多的电化学传感器（**electrochemical sensor**）是哪一种类型（电导、电位、电流、极谱与伏安），举一例说明其原理与电极结构。