

综 述

电化学在分析化学联用技术中的应用 [1]

邓志威 朱尔一 王小如 庄峙厦 黄本立

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

随着科学技术的进步和科研、生产以及其它人类社会活动需要的提高, 电化学在分析化学领域得以迅速发展, 并形成了独具特色的分析方法—电化学分析。在近代分析化学领域里, 电化学与光谱学一样在生命科学、能源科学、信息科学、环境科学和广泛的生产实践活动中发挥着重要的作用。电化学分析具有方法简便、分析速度快、灵敏度高(对某些物质)、设备费用低廉、且便于实现自动化等优点, 不但可以用来进行物质的定性定量分析, 而且可以进行元素价态或物质形态分析; 所以电化学分析不仅在亚洲和东欧等地区的发展中国家得到广泛的应用, 而即使在美国、日本等经济发达的国家亦十分活跃。

今天, 电化学工作者仍在不断地引进和利用现代科学技术改善已有的方法并建立新的电化学分析方法, 同时积极参与联用技术的开发和利用。电化学除本身具有分析检测功能之外, 还具有富集和分离能力, 再加上电化学电解池制作简单、使用灵活、几何形状可根据环境的要求设计, 因而, 人们在采用联用技术时自然要考虑电化学。事实上, 电化学在联用技术应用中发挥着重要的作用。电化学与光谱、与色谱的联用在分析化学中已相当普遍。

本文将就光电化学与电化学荧光分析, 流动体系的电化学检测器和样品的电化学在线预处理三个方面来讨论电化学在分析化学联用技术中的应用。

1. 光电化学与电化学荧光分析

电化学和光学在分析化学中占有重要的地位。由电化学形成的电化学分析和由光学形成的光谱学是分析化学的两大重要分析检测手段。两者各具特色也各有不足之处。将电化学和光学结合起来常常可以达到取长补短的效果, 由此而产生了光谱电化学^[1]、电化学荧光^[2]和光电化学^[3]。光谱电化学是利用各种光谱学手段对电化学体系进行观察和研究的方法。它的出现和发展一直是以电化学电极反应的研究为主, 对此本文不再加以讨论。与光谱电化学不同, 在光电化学荧光和光电化学中, 光子是直接参与电化学的电极过程。但光子在光电化学和电化学荧光中起的作用有所不同; 前者需引入新的光源, 光子是通过几种不同的途径来参与电化学的电极反应, 因而光子在此可被视为“反应物”; 后者则不需要引入新的光源, 由电极反应诱发化学荧光现象, 光子是作为“产物”在氧化还原反应的过程中释放出来的, 这种现象被称为“电化学荧光”现象。由于光电化学和电化学荧光无论在理论研究和生产应用中都具有很重要的意义, 因而得到人们的普遍关注; 近年来, 分析化学工作者也开始利用光电化学的方法进行定性定量分析。

1.1 光电化学

光电化学是随着半导体科学的发展而产生的, 因而在讨论光电化学时首先要涉及到半导

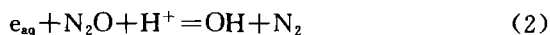
体电极的溶液电化学性质。在溶液中半导体电极与普通的金属电极比较, 物理和化学性质明显不同^[4]。在参与电化学反应时, 半导体电极是靠载流子来传递电子的。在黑暗中, 半导体电极内可提供参与电极反应的载流子的数目很少, 因而半导体电极上的电化学反应速度非常缓慢, 甚至观察不到。当有光线射到电极表面时, 电极中的载流子明显增加, 从而加快了电极反应速度^[5]。在溶液中, 半导体电极中的载流子对(电子-空穴对)自然分离; 多数载流子进入溶液, 而具有直接参与化学反应能力的少数载流子则滞留在电极表面。一般说来, 用 n-型半导体电极作阳极; 而 p-型半导体电极则用作阴极。例如: 六十年代末期, Fujishima 和 Honda^[5]等人选用 n-TiO₂ 作电极, 500W 的高压汞灯作光源, 在 pH=4.7 的 0.5mol/LKCL 溶液中观察电流-电压曲线的变化。实验结果表明: 在无光照的情况, 当在电极上施加较负的负电压时有氢气溢出, 但施加正电压即使高达+4.0V (相对于甘汞电极, 下同) 时, 几乎无阳极电流产生。当光照在电极表面上时, 情况则完全不同, 从-0.5V 起就开始有阳极电流产生; 而且随着电压向正向移动, 阳极电流迅速增加, 在+1V 左右达到饱和。显然阳极电流的产生与光的引入源有关。当入射光照到电极表面上时, 光子利用自身的能量将电极价带中的电子激活形成空穴, 后者则作为氧化剂将水分子氧化分解形成氧气:



Wrighton 等人^[6]在相同的实验条件发现, 阳极电流与入射光的波长和强度有关; 在上述条件下, 只有当入射光的波长小于 415nm 时才有阳极电流生成, 而这一波长的光子所具有的能量正好与 TiO₂ 的带宽 3.0eV 一致。当入射光的波长小于 415nm 时, 阳极的饱和电流与光的强度呈线性关系。Wrighton 等人还发现: 若是用 n-SiTiO₃ 代替 n-TiO₂ 作阳极, Pt 作阴极, 其他条件不改变的情况下就可以在阴极上定量地得到氢气^[7]。

人们还发现: 在光照下使用半导体电极(如 n-ZnO), 并在电解质溶液中加入少量的染料(例如, 5×10⁻⁵mol/L 罗丹明 B) 时, 阳极电流就会明显增加^[8]。例如: Gerischer^[9]以 n-ZnO 为电极, 以 1mol/L KCl 水溶液作为电解质溶液, 并使用了可调单色光源, 在+0.5V 下观察电流变化情况。无光照时没有电流产生, 光照下只有由于氧生成而产生的阳极电流; 加入 10⁻⁴mol/L 的染料罗丹明 B 后, 无光照时无电流, 而光照下, 除了上述的氧生成阳极电流外, 在 450nm—650nm 之间的光电流谱上出现了两个新的阳极电流峰。这一现象可能是由半导体与吸附在其表面上的受激染料分子之间的电荷转移造成的^[7]。除了 n-型半导体(如 n-TiO₂ 等)材料, 在 p-型半导体(如 GaAs、GaP、Cu₂O 等)材料上亦有此类现象发生^[10]。

近年来人们注意到金属电极在接受光照时, 可产生阴极电流^[11]; 若是溶液中存有某些亲电物质, 如 N₂O、H₃30⁻ 等, 由此产生的阴极电流就会明显增加^[12]。造成这一现象的原因是: 光照到电极表面时, 光子将能量传给了电子, 使其摆脱金属键的束缚溶于液相之中; 这类电子(e_{aq}⁻)可与亲电子物质发生不可逆反应。例如:



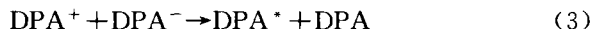
由此光激发出的自由电子不可能再回到电极上, 同时 OH⁻ 还可从电极上获得一个电子生成 OH⁻ 使阴极电流进一步增大。若无亲电子物质, 溶液中的光生电子会很快回到电极上; 因而阴极电流很小^[13]。

光除了可直接作用在电极上诱发电化学反应外, 还可以通过光引发化学反应生成电化学活性物质^[14]。例如: 在含乙醇 80%, 0.5mol/L NaOH 的碱性溶液中二苯甲酮接受光线后氧化并与乙醇作用生成二苯甲醇, 随后二苯甲醇聚合生成最终产物四苯乙二醇。该反应过程中的中介物二苯甲醇即具有电化学活性的物质, -0.8V 时就可可在电极上测到其氧化电流^[15]。该

方法不受半导体电极这一条件的限制, 实验中可根据反应要求采用金属电极、汞电极或碳电极等。多年来化学工作者常常用这种方法来研究光化学反应^[16], 随着脉冲光源^[17]、旋转电极^[18]等技术的引入, 该方法已成为光电化学中用以进行定性定量分析的手段。

1.2 电化学荧光

前面已经提到, 电化学荧光法实际上是通过电化学诱发的化学荧光现象。人们在实践中发现: 有电子传递发生的快速化学反应往往得到处于激发态的产物, 这类产物最终要通过释放荧光回到基态^[19,20]。例如: 9, 10-二苯基蒽 (DPA) 的正负离子基在乙腈中反应:



就伴随着蓝色的荧光出现。这是由于 DPA 的正负离子基反应的直接产物是处于激发态的 DPA^* , 在 DPA^* 退激回到基态过程中释放出荧光。

一般来讲只有剧烈氧化还原反应才能生成处于激发态的产物, 所以实验中往往需是强氧化剂或强还原剂, 这就给反应过程的控制造成了困难。目前除采用将氧化还原试剂直接引入反应器中外, 由电化学即时生成反应物中的氧化剂或还原剂的方法被广泛采用。最常用的技术是将含有反应物母体的溶液放入一特制的电解池内, 通过循环电压扫描在一个电极上依次生成反应所需的氧化剂和还原剂^[21]。例如: 在观察苯甲腈溶液中红荧腈 (R) 的化学荧光现象时, 选用扣状铂片作电极。电压首先向正电位方向扫描, 生成正离子 (R^+); 然后向负电位方向扫描, 生成负离子 (R^-)。在向负电位扫描时, 正负离子通过扩散碰撞后发生反应, 因而此时可以观察到荧光现象^[22]。另外, 也可以选用双电极 (如: 旋转式环-扣双电极)。在双电极上选择不同的电位, 这样氧化剂和还原剂就可以同时生成; 电极产物随即扩散、碰撞、发生反应, 并释放出荧光^[23]。

1.3 光电化学和电化学荧光在分析化学中的应用

与光谱电化学一样, 早期的光电化学主要用来作为物理化学研究的手段, 在化学反应机理和材料等的研究工作中发挥着重要的作用, 近年来才开始在分析化学领域显露头角。光电化学用于分析可追溯到六十年代中期^[24], 从七十年代初起以 Prone^[25]、Johnson^[26,27]、Albery^[28-31]等为首的研究小组开始对光电化学分析进行了比较深入的调查, 八十年代后这一方法进入了实用阶段, 上面提及的几种反应光电化学现象均在分析化学中得以应用。如今, 光电化学检测 (PED) 已经成为专业名词为分析化学工作者所接受和使用。在实验中, 旋转电极^[18]、修饰电极^[27]、脉冲技术^[17]等电化学分析手段已先后被移植过来。Weber 等人^[32,33]还将薄层电解池技术引用过来, 使光电化学成为液相色谱的重要检测手段。

光电化学对于测定某些有机物, 特别是含羟基化合物十分有效。Krull 等人^[34]发现在含 0.2mol/L NaCl 和 50% 的甲醇水溶液中数十种不具备电化学活性的含羟基化合物在光照下均可生成用于分析目的光电流; 用于测定苯甲醛、乙酰苯和二苯甲酮时, 检测极限可达几十个 ppb。Fox 等人^[35]用 TiO_2 电极通过伏安法测定了苯胺等检测极限也可达到 ppm 级。

除了有机物外, 光电化学还可以对无机物进行分析。Krull^[35]发现 I^- 、 IO_3^- 、 NO_2^- 、 CN^- 、 CrO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、等多种阴离子在 0.1mol/L NaCl, 20% 甲醇的水溶液中均有光电流产生, 并在随后发表的文章中对 I^- 和 IO_3^- 的光电化学现象及分析方法进行了详细的论述^[36]。Weber^[37]对 Ru (Ⅱ) 进行了测定, 检测限为 0.1nmol/L, 线性范围达到 5 个数量级。Barisci^[38]在测定铈时, 将光电化学和电化学结合, 一次可完成样品中 T1 (I) 和 T1 (Ⅱ) 的各自含量及总量的测定。

液相色谱-光电化学检测 (LC-hv-PED) 技术^[31-34]的建立使光电化学在分析化学领域得以

发挥更大的作用。据文献报导光电化技术已成功地测定了爆炸残留物中的炸药及硝基化合物^[39]、农作物中的残留有机磷杀虫剂^[40]、药品中的 B-内酰胺抗生素^[41]、生物液中巴比土酸基化合物^[42]、违法食品中的可卡因^[43]和各种食品添加剂中的二苯甲醛^[44]。最近, Krull 等^[45]又实现了胺基酸、缩氨酸和蛋白质的光电化学检测。

电化学荧光分析与光电化学分析几乎是同步发展的。六十年代末七十年代初, Bard^[46,47]、Fleet^[48,49]和 Huret^[50]等先后提出了用电化学荧光法在非极性溶液中测定多核芳香族碳氢化合物的可能性, 从此将电化学荧光引入了分析化学。进入八十年代, 随着液相色谱-电化学荧光检测 (LC-ECL)^[51-55]方法的出现, 电化学荧光分析进一步朝着实用方向发展。电化学荧光分析既可以用来检测含有荧光官能团的有机物, 也可以用来测定某些无机离子。Haapakka 实验室对电化学荧光分析的应用进行了广范的研究, 先后成功地对水样中的 40 余种有机物^[56]和 Tl (I)、Hg (II)、Cu (II)、Pb (II)、Ag (I) 等阳离子^[57]进行了测定。对有机物测定的检测限一般在 10 μ mol/L 以下, 测量水杨酸时可达 10nmol/L^[58], 线性范围宽达 4 个数量级。不久前, 电化学荧光法还用来测定酒类饮料中乙醇的含量^[59], 并取得了令人满意的结果。对上述几种阳离子来说检测限则更低些, 一般可达 10nmol/L, 其中 Tl (I) 的检测限最低, 可达 0.1nmol/L^[60]。最近, Danielson 等^[61]建立了一种新的电化学荧光分析金属阳离子的方法效果不错; 例如: 对 Eu (II) 测定的检测限低于 10nmol/L, 并有 5 个量级的线性范围。

光电化学和电化学荧光分析成功地将电化学和光学各自的某些特长结合在一起。由于在实验中电压和波长两组参数可供选用, 因而光电化学和电化学荧光分析不仅具有一定的通用性而且具有很好的选择性和很高的灵敏度, 使其成为一种行之有效的, 而且同时可进行定性和定量分析的检测手段。例如: 作为色谱的检测方法, 光电化学和电化学荧光分析已成功地应用于多组分同时测定和流出液组分的判别。此外光电化学和电化学荧光分析还保留了电化学分析设备简单易操作的优点, 为其进一步的开发和利用创造了条件, 是环境和生命科学中具有潜力的分析方法。(待续)

参考文献

- [1] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons Inc, .1980, Chapt, 14.
- [2] K. Rajeshwar, R. O. Leanz and N. R. Tacconi, *Anal. Chem.*, 1992, 64, 429A.
- [3] R. Memming, *Electroanal. Chem.*, 1979, 11, 1.
- [4] V. A. Myamlin and Yu. V. Pleskov, *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press, New, York, 1967.
- [5] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 1972, 238, 37.
- [6] M. S. Wrighton, D. S. Ginley, P. T. Wolczanski, A. B. Ellis, D. L. Morse, and A. Linz, *Prog, Natl. Acad. Sci.*, 1975, 72, 1518.
- [7] M. S. Wrighton, A. B. Ellis, P. T. Wolczanski, D. L. Morse, H. B. Abrahamson, and D. S. Ginley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 2774.
- [8] A. Fujishima and K. Honda, *J. Photochem. Son. Jpn.*, 1974, 37, 303.
- [9] H. Gerischer, *Photochem. Photobiol.*, 1972, 16, 243.
- [10] H. Tachikava and L. R. Faulkner, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, (P. T. Hissinger and W. R. Heineman Ed), Marcel Dekker, Inc. New York, 1984, Chap

23,

- [11] M. Heyrovsky and R. G. W. Norrish, *Nature*, 1963, 200, 880.
- [12] Yu. V. Gurevich, Yu. V. Pleskov, and Z. A. Rotenberg, *Photoelectrochemistry*, Plenum Press, New York, 1978.
- [13] G. C. Barker, D. Mckeown, M. J. William, G. Bottura, and V. Concialini, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1974, 56. 41.
- [14] T. Kuwana, *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 1 (A. J. Bard, Ed) Marcel Dekker, New York, 1966, Chap. 3.
- [15] G. L. Kirschner and S. P. Perone, *Anal. Chem.*, 1972, 44, 443.
- [16] S. P. Perone and H. D. Drew, *Analytical Photochemistry and Photochemical Analysis: Solids, Solutions, and Polymers* (J Fitzgerald, Ed), Marcel Dekker, New York, 1971, Chap. 7.
- [17] S. P. Perone and J. R. Birk, *Anal. Chem.*, 1966, 38, 1589.
- [18] D. C. Johnson and E. W. Resnick, *Anal. Chem.*, 1972, 44, 637.
- [19] D. M. Hercules, *Physical Methods of Organic Chemistry*, Part 1 (A. Weissberger and B. Rossiter, Eds.) Academic Press, New York, 1971.
- [20] A. J. Bard, C. P. Keszthelyi, H. Tachikawa, and N. E. Tokel, *Chemiluminescence and Bioluminescence* (D. M. Hercules, J. Lee, and M. Cormiereds), Plenum Press, New York, 1973.
- [21] T. Kuwana, *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 1 (A. J. Bard, Ed.), Marcel Dekker, New York, 1966, Chap. 3.
- [22] L. R. Faulkner and A. J. Bard, *Electroanal. Chem.*, 1977, 10, 1.
- [23] J. T. Malor, K. B. Prater, and A. J. Bard. *J Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 5959.
- [24] S. P. Perone and J. R. Birk. *Anal. Chem.*, 1966, 38, 1589.
- [25] G. L. Kirscher and S. P. Perone, *Anal. chem.*, 1972, 44, 443.
- [26] D. C. Johnson, and E. W. Resnick, *Anal. Chem.*, 1972, 44. 637.
- [27] B. G. Snider and D. c. Johnson, *Anal. Chim. Acta*, 1979, 106. 3.
- [28] W. J. Albery, M. D. Archer, N. J. field and A. D. Turner, *Discuss. Faraday Soc.*, 1973, 56, 28.
- [29] W. J. Albery, M. D. Archer, and R. G. Egdell, *J. Electranal. Chem.*, 1977, 82, 199.
- [30] W. J. Albery, W. R. Browen, F. S. Fisher and A. D. Turner, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 107, 1.
- [31] W. J. Albery, W. R. Browen, F. S. Fisher and A. D. Turner, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 107, 11.
- [32] S. G. Weber, D. M. Morgan and J. M. Elbiski, *Clin. Chem.*, 1983, 29. 1665.
- [33] D. M. Morgan, J. M. Elbicki and S. G. Weber, *Anal. Chem.*, 1985, 57. 1746.
- [34] W. L. Lacourse and I. S. Krull, *Anal. Chem.*, 1985, 57 1810.
- [35] M. A. Fox and T. Tien, *Anal, Chem.*, 1988, 60, 2278.
- [36] W. L. Lourse, C. M. Selavka and I. S. Krull, *Anal. Chem.*, 1987, 59, 1366.
- [37] J. M. Elbicki, D. M. Morgan and S. G. Weber, *Anal. Chem.*, 1985, 57, 1746.
- [38] J. N. Barisci and G. G. Wallace, *Electroanalysis*, 1992, 4, 139.

- [39] I. S. Krull, X. Ding, C. M. Selavka, K. Bratin, G. Forcier, J. Forensi. Sci. , 1984, 29, 449.
- [40] X. Ding, and I. S. Krull, Agric. Food. Chem. , 1984, 32, 622.
- [41] C. M. Selavka, I. S. Krull and K. Bratin, J. Pharm. Biomed. Anal. , 1988, 4, 83.
- [42] C. M. Selavka, and I. S. Krull J. Chromatogr. Sci. , 1985, 23, 499.
- [43] C. M. Selavka, I. S. Krull and I. S. Lurie, Forensi. Sci. , 1986, 31, 301.
- [44] W. R. Lacourse and I. S. Krull, Anal, Chem. , 1987, 59, 49.
- [45] L. Dou and I. S. Krull, Electroanalysis, 1992, 4, 381.
- [46] S. Cruser and A. Bard, Anal. Lett. , 1967, 1, 11.
- [47] S. Cruser and A. Bard, J. Am. Chem. Soc. , 1969, 91, 267.
- [48] B. Fleet, G. Kirkbright and C. Pickford, Talanta, 1968, 15, 566.
- [49] B. Fleet, P. Keliher, G. Kirkbright and C. Pickford, Analyst, 1969, 94, 847.
- [50] T. Huret and J. Maloy, J. Electrochem. Soc. , 1974, 121, 1178.
- [51] H. Schaper, J. Electroanal. Chem. , 1981, 129, 335.
- [52] H. Schaper and E. Schnedler, J. Phys. Chem. , 1982, 86, 4380.
- [53] H. Schaper and E. Schnedler, J. Electroanal. Chem. , 1982, 137, 39.
- [54] C. Blatchford and D. Malcolme-Lawes, J. chromat. , 1985, 321, 227.
- [55] C. Blatchford, E. Humphreys and D. Malcolme-Lawes, J. Chromator. , 1985, 329, 281.
- [56] K. Haapakka, J. Kankare and S. Kulmala, Anal. Chim. Acta, 1985, 171, 259.
- [57] K. Haapakka, J. Kankare and O. Pukakka, Anal, Chim. Acta, 1988, 207, 195.
- [58] K. Haapakka, J. Kankare and O. Pabakka, Anal. Chim. Acta, 1988, 208, 69.
- [59] J. N. Barisci and G. G. Wallace, Electroanalysis, 1992, 4, 439.
- [60] K. Haapakka, J. Kankare and S. Kulmala, J. Lumin. , 1984, 31/32, 966.
- [61] J. Sherman and N. Danielson, Anal. Chem. , 1987, 59, 490.

Application of Electrochemistry on Combined Technique of Analytical Chemistry (1)

Deng Z W Zhu E Y Wang X R
Zhuang S X Wang B L

(Dept. of Chem. , Xiamen Univ. , Xiamen\361005)