

电化学在分析联用技术中的应用 [2]

邓志威 朱尔一 王小如 黄本立

(厦门大学化学系 厦门 361005)

2. 流动体系中的电化学检测器

由于速度快、样品需要量小和易于实现自动化等原因,包括色谱、流动注射、电泳等方法在内流动体系分析技术越来越受到分析化学工作者的青睐。流动体系分析的研究、开发和利用已经成为近代分析化学的一大特色,而检测器和检测方法又是流动体系分析研究工作中的重要内容。人们根据电学、光学、生物化学、热学等原理,研制出众多的流动体系检测器和检测方法。如同经典分析化学一样,在众多的流动体系的检测器和检测方法中光谱和电化学占据着主导地位。

上文已经提到:电化学检测具有设备经济、操作简单、灵敏度高,检测器受环境的几何条件限制较小等特点;此外电化学本身的控制源和响应信号均为电子学的物理量,这一特点为自动化控制提供了便利条件。因而无论是在流动体系分析的理论研究,还是在应用上,电化学检测都发挥着重要的作用^[1-5]。电化学检测在流动体系中的应用不是一个新的课题,在工业生产线上电化学在监测中的应用早已为人们所接受^[1]。然而在流动体系分析蓬勃发展的今天,电化学检测在流动体系分析中应用的研究仍是电分析化学工作者的重要课题。实际上,流动体系分析的出现和普及有力地推动了电化学分析研究的发展。

2. 1 电化学检测

流动体系电化学检测是利用电化学手段对处于流动状态下的某种化学物质进行定性和定量测量的分析方法。既将电分析化学方法运用到流动体系中,从而形成一种有别于经典电分析化学的分析方法。原则上讲,大部分现有的电化学分析方法均可在流动体系中使用^[1];但效果上却有很大的差异。除了各种电化学检测方法自身的特点及对分析样品的适应性外,流动体系的特性是造成这种差异的重要原因。因而在采用一种电化学检测方法时,不仅要考虑电化学分析方法的特点,还要兼顾到流动体系的特性。在流动体系的电化学检测器和检测方法的设计中,既要满足灵敏度、精确度、线性范围等常规的分析测量参数的要求,又要对检测器的信号峰形特性、噪音特性、选择性、稳定性给与充分地考虑。

2. 1. 1 信号的峰形特性 峰形特性是检测器动力学性能的反映,代表了检测器跟踪流动体系中所测物质浓度变化的能力。对理想的检测器来说,其输出信号应准确地反映所测物质在测量瞬间的浓度变化情况;然而在实际测量中,由于受检测器信号响应速度限制和所测物质在流动过程中的浓度梯度变化的影响,测量信号与理想信号之间总有一定的差距。为了获取最佳检测效果,使实际测量信号真实地反映样品的浓度及其它特性的目的,就必须对信号的

峰型特性加以研究。

检测器的动力学性能取决于检测原理、检测器设计、测量条件等众多因素,其研究工作涉及到化学工程学、化学动力学、分析化学等多学科。因而是一个复杂,且较难从理论上直接准确描述的课题。到目前为止,人们多采用分步化简的方法来解决这个问题^[1]。既将流动体系的检测过程分为样品向检测器引入和待测物质从溶液内向敏感元件的响应区(电极表面)迁移两个部分,分别加以处理。前一部分体现了流动体系中溶液的流动特性,后一部分则反映了待测物质在溶液中的迁移特性。这样,依据动力学,电化学和数学原理就可以推导反映流动体系电化学检测动力学特性的数学模型^[6-14]。这些数学模型对检测方法的选择和检测器的设计起着指导作用,为响应信号的峰型预测提供了理论依据。在实际工作中,人们也采用对实验结果进行总结归纳的方法来描述检测器的信号的峰型特性^[15]。

在实践中,人们发现检测池的死体积对信号的峰形特性影响很大。池的死体积是指检测器获取稳定信号时所需引入溶液的最小体积。死体积的大小取决于检测池的几何形状、流动体系特性、流动体系与检测池的接口方式、检测方法等。它与池的物理体积有关,但显然不是一个概念。在一些检测器(如:紫外可见光吸收光谱检测器)中,只要流动体系与检测池的接口方式适当,死体积就等于池的物理体积。但在电化学检测器中,死体积与池的物理体积的差别很大。因为电化学检测器获取的信号只与电极附近溶液中的电化学活性物质的浓度有关,所以死体积可小于池的物理体积。例如:采用 Wall-jet 电解池时,溶液从流动体系流进进入检测池后,以很高的流速直接喷打在电极表面;这样池的物理体积可以大于 1 毫升^[16-18],但死体积仅有几微升。就流动体系检测器的动力学特性而言,减小检测池的体积显然有利于信号峰形特性的改善。但池体积太小对电化学检测并不一定有利;例如:在电分析化学电解池中,为克服 iR 降和保持电极表面各点电位的均匀性,希望工作电极与参比电极和辅助电极之间的距离越小越好,池体积太小很难满足这一需要。因而,在电化学检测的设计中,既要考虑流动体系的特性又要考虑电化学特性;在很难同时完全满足各自要求的情况下,在两者间寻求一种平衡以达到最好的检测效果^[1]。

2. 1. 2 噪音特性 在无检测物存在的情况下,一理想检测器的响应信号应为零,但对一个实际检测器来说是很难做到的。任何真实的检测信号中,除了包含有用的测量信号外,都或多或少地含有其它成份的无用信号。在信号分析时,人们常常将这些与检测物无关的无用信号归为一类称为噪音。在分析化学领域中,噪音是一个具有普遍意性的问题。抑制和消除噪音一直是分析化学工作者科研工作的重点课题之一。Ott^[19]、Lankelma 和 Poppe^[20]、Morgan 和 Webber^[21]、Davis 和 Giddings^[22]、Rooijen^[23]等先后就电分析化学分析和流坳体系电化学检测中噪音的来源及其抑制的方法发表过专著或文章。

噪音信号可分为本底噪音、高频噪音、低频噪音、信号漂移和突发噪音等几种。本底噪音主要是由于充电电流和流动溶液的不纯(含有某些非检测物类的电化学活性物质)造成的。检测器电子学线路中的某些电子学特性(如:信号放大器的漏电流)也是产生本底噪音的原因。本底噪音的大小一般是恒定的;因而,在检测系统设计过程中,有时可以对其不加考虑;只要在信号处理阶段采用扣除本底的方法就可消除这类噪音对测量结果的影响。但在微量分析中,必需在测量之前或测量过程中采取适当的方法对这类噪音加以抑制或去除;否则会影响测量的精度。高频噪音主要来源于动力电源和电子学线路对外界高频信号的感应,高频噪音出现有碍于信噪比的提高。在现代电化学检测器的设计中,一般都采用屏蔽和滤波等措施来抑制高频噪音。低频噪音和突发噪音主要是检测器设计不合理或操作方法不当等原因造成

的；这类噪音的频率与测量信号的变化频率相近，对测量结果影响较大；所以在检测器设计时必需考虑如何避免此类噪音的产生。信号漂移主要与检测器的稳定性有关；对电化学检测而言，实验条件（如：温度、压力、流速、溶液组成）的变化亦会造成信号的漂移。一般讲信号的漂移对测量结果影响不大，但却增加了测量的难度。在时间较长的大量样品测试或工业监测中，要及时对检测器进行调零和适时地进行刻度。

噪音信号的产生显然对检测不利，是提高检测灵敏度和精确度的一大障碍。近年来，化学计量学^[24]发展很快，并广泛地应用于信号处理工作中，成了解决信号噪音问题的一个重要手段。但其毕竟是一种辅助方法。若想解决噪音问题还必须在检测器的设计和检测方法以及实验条件的选择上下功夫。实际上只要知道噪音产生的原因，采取适当的措施，噪音即可得到抑制或消除，达到提高信噪比的目的。

2. 1. 3 选择性 选择性是指检测在对某种特定物质测量时，排除体系中其它物质干扰的能力。这种能力越强则选择性越高。若在检测中，检测器的响应信号仅与样品中的某一种物质有关，而与样品中含有的其它物质无关，该检测器即为具有专项选择的检测器。与之相反的是非选择性检测器。

在工业生产线的监测，环境监测和流动注射分析中，一般来说，检测器的选择性越高越好。采用高选择性检测器可以减少样品预处理步骤，加快检测速度。在液相色谱的检测时，则首先考虑采用非选择性检测器。这样有利于实现多组分的同时测定，提高检测效率。当然，当色谱的分离效果不佳时，采用高选择性检测器可增大测量信号的信噪比，从而提高测量的灵敏度和精确度。可见选择性对测量结果的影响不能一概而论，采用选择性高的检测器还是非选择性检测器应根据具体工作而定。

2. 1. 4 稳定性 这是一个关系到测量结果可靠程度的重要特性。可靠的检测系统应能在长时间连续测量时保持良好的稳定性。

2. 2 检测方法

前文已经提到几乎所有的电分析化学的检测方法都可以用来作为流动体系的检测方法。其中以电势法、伏安法、库仑法和电导法最为常用。

2. 2. 1 电势法 (Potentiometry) 电势法是根据 Nernst 方程建立起来的定量分析的方法；其特点是在测量中不引入电荷转移过程，因而属于无电流检测技术。若采用离子选择电极，其响应信号—溶液与电极表面接触时形成的双电层平衡液解电势 (E) 与溶液中的离子活度 (a) 有如下关系：

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln (a_i + K_{ij} a_j) \quad (1)$$

E_0 是一个与实验条件有关的常数； a_i 和 a_j 分别代表检测离子 i 和干扰离子 j 的活度； K_{ij} 是 i 离子选择电极对 j 离子的选择性系数。其它参数均具有常规的物理意义。

电势法是具有选择性的测量方法。其特点是：使用简单、稳定性好、无需除氧、检测池的设计和制作简单。电势法在流动体系的连续监测中的应用十分普遍^[25-26]，在流动注射分析中也有很高的应用价值。但电势法有其明显的不足之处：a. 溶液必需有一定的离子强度，并要在测量过程中保持恒定；b. 信号响应的速度较慢；c. 响应信号与检测物的浓度呈非线性关系，因而给标准刻度造成困难；d. 灵敏度一般不高。这些弱点在一定程度上限制了电势法在液相色谱检测上的应用。

在电势法测量中，虽然也采用其它种类的电极^[27,28]，但最常用的电极是具有选择性的离

子选择电极^[29,30]。离子选择电极的种类很多,选择性的差别也很大。如用于检测 pH 的玻璃电极的选择性很高,而硝酸根离子选择电极的选择性则很差。在流动体系的连续监测和流动注射分析中,往往采用选择性较高的离子选择电极。在液相色谱检测中,人们一般采用选择性较差的电极,但有时也采用具有一定选择性的电极来提高色谱的分离效果。近年来,化学敏感场效应管传感技术发展很快,在电势法测量中可以用来代替离子选择电极^[31-32]。与离子选择电极比较,这类半导体传感元件具有阻抗小(离子选择电极的阻抗很大,在 $10^5 \Omega$ 以上)、响应速度快和体积小(可以用来安装小型多电极检测器)等优点,更适合在流动体系中应用。但制备困难,稳定性不好,目前还不能取代离子选择电极在电分析化学中的地位。

离子选择电极检测池的制作简单,但设计时有两点需加以考虑。一是参比电极问题。在流动体系中,普通参比电极的液解电势的重现性较差,容易产生电极封闭现象,从参比电极内渗漏出来的离子可能对测量有干扰。对上述问题目前还没有一个理想的解决办法。Koryta 和 Stulik^[33]采用了双离子选择电极法,Winefordner 和 Taylor 等^[34-36]建立了双检测池零点跟踪法,Fleet 和 Simpson^[37,38]则在参比电极的改进上进行了尝试。以上方法在实际应用中均取得了一定的效果。二是流体迁移电势 (steaming potential) 问题。流体迁移电势^[39,40]是一种电动力学现象,在流动体系检测中是一种噪音源;其大小与溶液的流速、溶液中的离子强度以及溶液引入管的长度和内径有关。有流动体系检测中该电势是无法消除的。理想情况下是保持流速和离子强度的恒定,从而消除因该电势对测量的影响。

Morf^[25]和 Stulik^[4]对离子选择电极检测池设计进行了较详细的讨论,并对现有的多种多样检测池进行了归纳总结。最简单的是流通式检测池^[42-44];这类检测池结构简单,维修方便,池内还可以装入搅拌磁铁(搅拌可以提高电极的响应速度和提高电极的稳定性)。缺点是:池的内体积较大(一般为 ml 级),样品的需要量大;电极表面上容易产生溶液或气体滞留现象。此类检测池比较适合在工业生产的连续监测中使用。另一类是从伏安检测技术中移植过来的薄层式和墙喷式检测池。这类检测池的死体积较小(μl 级),响应速度快,适用于流动注射分析。此类检测池的组装比较困难。在为数不多的高效液相色谱离子选择电极检测器中,上述两类检测池都有使用,只是池内部结构有所不同,池的死体积往往也更小些。例如:Simon^[45]为毛细管色谱设计的双室微分电势法检测池。该检测池具有很高的灵敏度(1nmol/l),一定的线性范围(2—3 个量级)和较快的响应速度。检测结果可以同离子交换色谱的电导检测媲美。

2.2.2 伏安检测 伏安检测及下面提到的库仑法同属非零电流检测技术,在测量时电荷转移过程参与了电极反应,在测量的电子学回路中有电流形成。伏安检测是在控制电压的情况下,通过跟踪工作电极上产生的氧化还原电流对电活性物质进行分析测试的检测技术。在一定的实验条件下,氧化还原反应的极限电流 (i_L) 与溶液中电活性物质的平衡浓度 (C°) 成正比:

$$i_L = K_m C^\circ \quad (2)$$

K_m 为一个与电活性物质的质量迁移有关的常数。伏安检测的基本测试方法有伏安法 (Voltammetry),极谱法 (polarography) 和安培法 (amperometry)。伏安法又是其中最基本的方法;极谱法除采用了滴汞电极外,在其它技术特点上与伏安法没有什么差异;而安培法则是在恒定的工作电压下,通过跟踪极限电流对电活性物质进行定量测量的方法。

伏安检测具有灵敏度高、精度好、响应速度快和检测池死体积小等优点。但与电势法比较,伏安检测的选择性不高。测量时常常遇到基质或非检测电活性物质干扰的问题。在实际工作中,往往需要对起始工作电压和电压扫描范围进行精心选择来抑制这类干扰。然而也正

是由于选择性不高这一特点导致了伏安技术在色谱检测中的广泛应用。伏安检测是一种较通用的流动体系检测技术。近年来,交流、脉冲、方波、微分和溶出等改进型方法^[47,48]先后在流动体系检测中得到应用,使伏安检测在流动体系中的应用更加广泛。伏安检测对实验环境有一定的要求,其响应信号的大小和峰形不仅与电极的选择和检测池的设计有关,而且受温度和流速的影响;在实验中温度或流速的微小变化都可能造成测量结果的失真。

电极材料的选择是伏安检测设计中的一个重要环节。电极的工作电压范围,电极表面活性的稳定性,电极化学动力学性能,残存电流的大小及稳定特性等均与电极材料有关。目前较常用的电极材料有汞、碳、铂、金等以及近年来出现高分子导电材料。

汞电极在电分析化学的历史上占有重要的地位;并且早在五十年代初^[49]就被引用到流动体系的检测中。然而,随着新型电极材料的发现和引入,以及流动技术的普遍采用,近年来,人们对汞电极目前的价值和未来的地位的看法发生了分歧。Kissinger^[50]认为:“尽管电极表面易于更新和较高的氢的过电位使了汞电极在某些实用中具有独到之处,但怀疑到下个世纪汞电极是否能保住其现有的地位。实际上,目前已有许多的办法可以在电分析化学测量中取代汞电极。”而Johnson等^[51]则认为:“就仪器分析而言,Kissinger关于在某些情况下固体电极可以取代汞电极的看法或许是正确的。但汞电极还将生存下去,并且一定能在下一世纪的电分析化学中继续占有一席之地。象固体电极一样,汞电极在流动体系的伏安检测的实际应用中具有很好的前景。”汞电极确实存有不足之处。除汞本身是一种对人体有害的物质外,汞的自身氧化电位较低,因而不适合用于对大多数仅参与氧化反应的有机物的测定。此外,由于汞的液态特征,汞电极的机械稳定性较差。大多数汞电极的电极表面在流动体系中存在着振动现象,进而造成测量信号本底噪音过大。尽管如此,汞仍被视为良好且独具特色的电极材料^[52],目前还找不到一种材料或方法来取代汞在电分析化学中的地位。实际上,争论不但没有减弱人们对汞电极的兴趣,反而促进了人们对汞电极的进一步开发和利用。近年来,流动体系检测技术的普及也为汞电极的发展提供了新的机会。

早期的汞电极流动体系检测器主要采用的是经典的滴汞电极^[53]。有此类电极组成的检测器一般都存在着池的死体积较大、电极表面在流动体系中振动现象严重和充电电流较大等不足;而且,由汞滴造成的机构堵塞和电极反应产物的反相扩散造成的进样系统堵塞等现象也时有发生。在实践中,人们根据流动体系的特性,先后将悬汞电极^[54]、快速滴汞电极^[55]、固着式汞电极^[56]等不同类型的汞电极引入流动体系。同时在电极表面更新技术上,除继续采用经典的重力控制法外,还采用了压力控制法^[57]、机械控制法^[58-60]、温度控制法^[61]等新的技术。新型汞电极和电极表面更新技术的引入不同程度地克服了早期汞电极流动体系检测中存在的不足,为汞电极在流动体系检测中应用的推广创造了条件。

在此顺便提一下汞膜电极。汞膜电极虽仍以汞为原材料,但就其物理和化学性质来说,已失去了以滴汞电极为代表的纯汞电极许多基本特性^[62]。所以在流动体系中使用时,人们一般将其作为固体电极(修饰电极)对待^[63,64]。有很大的差别。(续完)

参考文献

- [1] K. Stulik and V. Pacakova "Electroanalytical Measurements in Flowing Liquids" John Wiley & Sons New York, 1987.
- [2] D. C. Johnson, S. G. Weber, A. M. Bond, R. M. Wightman, R. E. Shoup, I. S. Krull, Anal. Chim. Acta, 1986, 180, 187.
- [3] P. T. Kissinger, "Laboratory Techniques in Electrochemical Chemistry" P. T. Kissinger and W. R.

- Heineman (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1984, Chapt 22.
- [4] R. P. W. Scott, "Liquid Chromatography Detectors", Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [5] 汪尔康, "分析化学前沿", 陈鸿 (主编), 科学出版社, 北京, 1991, 第七章, P126.
- [6] H. Poppo, *Anal. Chim. Acta*, 1980, 114, 59.
- [7] J. C. Sternbery "Advances in Chromatography", J. C. Giddings and Keller (Ed.) Dekker, New York, 1966, Vol 2, P205.
- [8] J. F. K. Huber, *J. Chromatog. Sci.*, 1969, 7, 172.
- [9] J. J. Kirkland, W. W. Yau, H. J. Stoklosa and C. H. Dilks, *J. Chromat. Sci.*, 1977, 15, 303.
- [10] J. C. Giddings, "Dynamics of Chromatography, Part I" Dekker, New York, 1965.
- [11] C. F. Poole and S. A. Schutte, "Contemporary Practice of Chromatography", Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [12] V. G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1962.
- [16] J. M. Elbick, D. M. Morgan and S. G. Weber, *Anal. Chem.*, 1984, 56, 978.
- [17] H. Ganasingham, *Anal. Chim. Acta*, 1984, 156, 139.
- [18] B. T. Tay and K. P. Ang, *Anal. Chem.*, 1984, 56 2422.
- [19] H. W. Oh, "Noise Reduction Techniques In Electronic System", Wiley, New York. 1976.
- [20] J. Lankelma and H. Doppe, *J. chromatogr.*, 1976, 125, 375.
- [21] D. M. Morgan and S. G. Webber, *Anal. Chem.*, 1984, 56, 2560.
- [22] J. M. Davis and J. G. Giddings, *Anal. Chem.*, 1983, 55, 418.
- [23] H. W. Van Rooijen and H. Poppe. *J. Liq. Chromatogr.*, 1983, 6, 2157.
- [24] 俞汝勒, "化学计量学导论".
- [25] W. E. Morf and W. Simon, "Potentiometric Flow-through Detectors and their Clinical Application", in "Trends in Analytical Chemistry", E. Pungor and I. Buzas (Ed2.), Akademiai Kiado, Budapest, 1984.
- [26] P. L. Bailey, *Ion-selective Electrode Rev.*, 1979, 1, 81.
- [27] G. S. Sittampalam and G. S. Wilson, *Trends Anal. Chem.*, 1984, 3, 96.
- [28] G. Mattock, *Trans. Soc. Instrum. Technol.*, 1964, 16, 173.
- [29] J. H. Wang and E. Copeland, *Proc. Natl. Acad. Acad. Sci. U. S. A.*, 1973, 70, 1909.
- [30] T. Akiyama, K. Kinoshita, Y. Horita and E. Niki, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1980, 1431.
- [31] J. Janata and R. J. Huber, *Ion-Selective Electrode Rev.*, 1979, 1, 31.
- [32] J. Janata and R. J. Huber, *Solid State Chemical Sensors*, Academic Press, New York, 1985.
- [33] J. Koryta and K. Stulik, "Ion-Selective Electrodes", Cambridge university Press, Cambridge, 1983, Chapter 5.
- [34] H. V. Malmstadt and J. D. Winefordner, *Anal. Chim. Acta*, 1959, 20, 283.
- [35] R. A. Durst and J. K. Taylor, *Anal. Chem.*, 1967, 39, 1374.
- [36] R. A. Durst, E. L. May and J. K. Taylor, *Anal. Chem.*, 1968, 40, 977.
- [37] B. Fleet and A. Y. W. Ho, *Ion-Selective Electrodes*, E. Pungor (Ed), Akademiai Kiado, Budapest, 1979, p17.
- [38] R. J. Simpson, *Ion-Selective Electrode Methodology*, A. K. Covington (Eds), CRC Press, Boca Raton, Vol. 1.
- [39] P. Van den Winkel, J. Mertens and D. L. Massart, *Anal. Chem.*, 1974, 46, 1765.
- [40] M. Vandeputte, L. Dryon and D. L. Massart, *Anal. Chim. Acta*, 1977, 91, 113.
- [41] P. Petak and K. Stulik, *Anal. Chim. Acta*, 1986, 185, 171.
- [42] P. L. Bailey, *Ion-Selective Electrode Rev.*, 1979, 1, 81.
- [50] W. Kemula, *Rocz. Chem.*, 1952, 26, 281.
- [52] Z. Galus, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger and W. R. Heineman (Ed), Dekker New York, 1984.
- [53] W. Kemula, *Rocz. Chem.*, 1952, 26, 281.
- [54] W. M. Peterson, *Am. Lab.*, 1979, 11, 69.
- [55] W. Kutner, J. Pebowski and W. Kemula, *J. Chromatogr.*, 1980, 191, 47.
- [56] D. L. Rabenstein and K. Saetre, *Anal. Chem.*, 1977, 49, 1036.
- [57] M. L. Foresti and R. Guidelli, *J. Electroanal. Chem.*, 1976, 197, 158.
- [58] W. Kemula and Z. Kublic, *Anal. Chim. Acta*, 1958, 18, 104.
- [59] T. R. Fresenius, *Z. Anal. Chem.*, 1989, 335, 493.
- [60] W. A. Bayer and S. P. Perone, *Anal. Chem.*, 1983, 55, 412.
- [61] J. W. Pons, J. Baschbach and S. Pons, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 239, 427.

(下转第 88 页)