

基于激光雕刻石墨烯电极的伏安法实验教学新方案

周桢林, 陈思元, 刘仪, 胡成国*, 赵发琼

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

摘要: 伏安法是仪器分析课程的重要章节和教学难点, 其现有实验教学方案在理论融合和应用拓展等方面存在不足。本文通过引入较为前沿的激光雕刻石墨烯电极体系, 丰富内容如扩散电流理论和电催化现象模拟, 延伸应用如奶粉香兰素检测, 帮助学生深入理解方法的基本原理、研究动向和应用价值。实验综合成本低、电极可批量制备, 适合教学开展。

关键词: 伏安法; 实验教学; 激光雕刻石墨烯电极

中图分类号: G64; O6

A New Program of Voltammetry Experiment Teaching Based on Laser-Scribed Graphene Electrode

Zhenlin Zhou, Siyuan Chen, Yi Liu, Chengguo Hu*, Faqiong Zhao

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China.

Abstract: Voltammetry is an important chapter and teaching difficulty in the course of Instrumental Analysis. However, the existing experiment teaching program has shortcomings in theoretical integration and application expansion. This paper introduces a cutting-edge research progress in material sciences, *i.e.*, laser-scribed graphene technology, into voltammetry experiment teaching. The program enriches the experiment contents by introducing basic knowledge such as simulation of diffusion current theory and electrocatalytic phenomena, and extending applications such as vanillin detection in powdered milk. These new contents will help students to deeply understand the basic principles, research trends, and application value of the method. The comprehensive cost of the experiment is low, and the electrodes can be prepared in batches, thus making it suitable for experiment teaching.

Key Words: Voltammetry; Experiment teaching; Laser-scribed graphene electrode

伏安法是仪器分析课程的重要章节, 也是常用的测试手段, 在材料能源等领域应用广泛。在实际教学过程中, 师生反映伏安法理解困难, 是教学的难点与痛点。循环伏安法(CV)测定铁氰化钾电极反应参数是伏安法最基础的实验方案, 在众多高校广泛开设。然而, 该实验仍存在一些不足: 学生做完实验后, 对伏安图“峰型”的形成机理仍难以理解^[1], 对不同形状伏安图的变化规律不能领悟, 对伏安法的应用模式及前沿动态也无从感知。

现行伏安法实验教学常采用传统三电极体系, 包括玻碳工作电极(WE)、饱和甘汞参比电极(RE)和铂丝对电极(CE)(图1), 存在电极成本高、装置集成度差、可演示内容有限、试剂用量大等不足, 限制了实验教学的知识覆盖度和可拓展性。本论文将材料学领域的最新研究进展——激光诱导石墨

收稿: 2023-08-10; 录用: 2023-10-09; 网络发表: 2023-10-30

*通讯作者, Email: cghu@whu.edu.cn

基金资助: 拔尖计划 2.0 研究课题(20211042); 武汉大学本科教育建设综合改革项目(202237)

烯(laser-induced graphene, LIG)技术^[2]引入伏安法实验教学。该技术采用聚酰亚胺(PI)胶带作为原材料,经过一步激光雕刻即可制备出高导电、高电活性的LIG电极。激光雕刻技术具有批量生产和图形化设计能力,可快速批量制备成本低、形状尺寸可调控的集成化LIG三电极体系(图2),大幅降低电极处理时间和实验试剂用量,可在单位时间内开展内容更为丰富的实验。

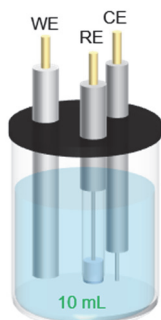


图1 传统三电极体系

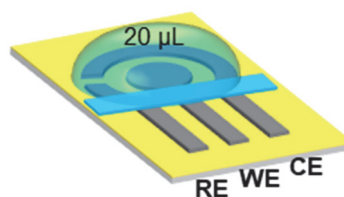


图2 LIG三电极体系

本实验设计在有限时间内融合多方法、多应用场景的实验内容,得到多种类型的伏安图,有助于理解伏安法的基本原理、应用模式和数据解析方法,主要新意包括:(1)加入扩散电流理论的验证实验,帮助学生理解多电位阶跃的图形转换与参数意义;(2)引入多个与应用紧密联系的伏安实验,如阳极溶出、微电极、电催化等,阐述其伏安原理及图形演化规律;(3)加入奶粉香兰素检测的样品实验,以展示伏安法的应用特性。

1 实验设计

1.1 实验目的

学习激光雕刻石墨烯电极的制备、封装和使用方法,由此理解三电极体系的结构原理及电化学工作站测定伏安曲线的方式。通过对典型性实验体系中伏安曲线形状变化规律的学习,掌握其图形解析方法,并通过对伏安参数的分析,判断电极反应的性质,从而达到通过实验教学深刻理解伏安重难点知识的目的。在此基础上,通过实际样品测试实验,了解伏安法作为一种重要的电化学测试技术的应用模式与应用场景。

1.2 实验原理

1.2.1 激光诱导石墨烯原理

激光诱导石墨烯(LIG)技术使用激光雕刻机直接在绝缘聚合物基底上雕刻石墨烯电极阵列,无需复杂的合成或制备过程。在本实验中,我们选用已被广泛接受的PI胶带作为LIG的前驱体,在空气中使用405 nm激光雕刻机可以将其转化为三维多孔石墨烯电极。LIG技术的作用原理是激光照射PI胶带时产生的瞬时高温诱导PI原位石墨烯化,结合激光雕刻设备的图案化加工能力,能在PI胶带表面快速批量制备高导电、高电活性的LIG电极。该方法的仪器设备廉价便携、制备过程简单可控、电极性能优良、材料成本低,可根据需求定制不同形状尺寸、功能多样的集成化三电极体系,非常适合伏安法实验教学。

1.2.2 伏安法概述

伏安法是一种以工作电极为探头、电位扫描信号为输入信号、电流-电位曲线为输出信号的电化学扫描分析方法^[3]。伏安法测试装置是由工作电极、参比电极和对电极组成的三电极体系(图1、图2)。其中,工作电极与参比电极组成电位回路,控制电位输入信号;工作电极与对电极组成电流回路,采集电流输出信号。

1.2.3 扩散电流理论

扩散电流理论是伏安法的理论基础，也是该章节学习的难点。将伏安法的连续动态电位扫描简化为一系列的多电位阶跃，通过电位阶跃固定物质消耗速度，然后研究该阶跃电位下的物质供应及扩散电流随时间的变化($i-t$ 曲线)，提取任一时刻下不同阶跃电位产生的扩散电流，即得到该时刻下的电流-电位关系曲线，从而建立扩散电流理论(图3)。

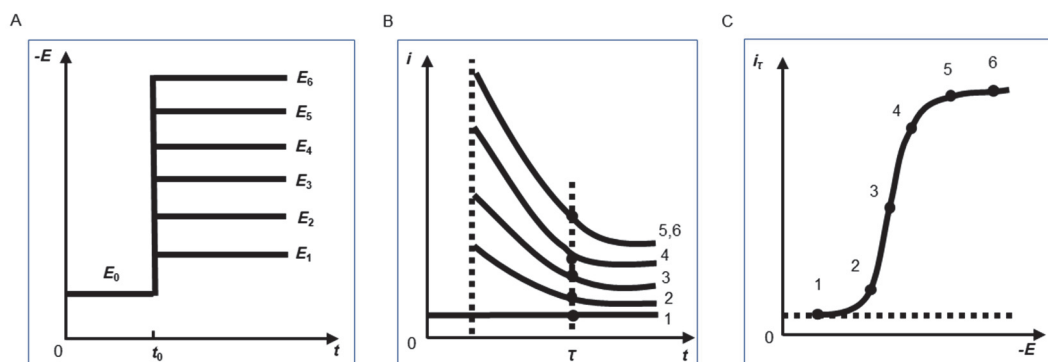


图3 基于多电位阶跃实验的扩散电流理论推导过程图

(A) 多电位阶跃波形; (B) 多电位阶跃实验对应的电流-时间关系曲线; (C) 多电位阶跃实验推导出的电流-电位关系曲线

1.2.4 伏安法公式

对于扩散控制的可逆电极反应，其伏安图的峰电流 i_p 与物质浓度 c 及电位扫描速率 v 之间的关系可用Randles-Sevcik方程^[4]描述： $i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} cv^{1/2}$ 。其中， i_p 与 c 之间的线性关系是伏安法的定量基础。同时，在电位扫描过程中，工作电极上发生的电极反应一般由两个基本过程控制：异相电子转移和溶液物质扩散。然而，实际的电极反应过程中可能还存在吸/脱附、化学转化等过程(图4)。通过研究 i_p 与 v 之间的关系，可以判断电极反应是吸附控制($i_p \propto v$)还是扩散控制($i_p \propto v^{1/2}$)的过程。

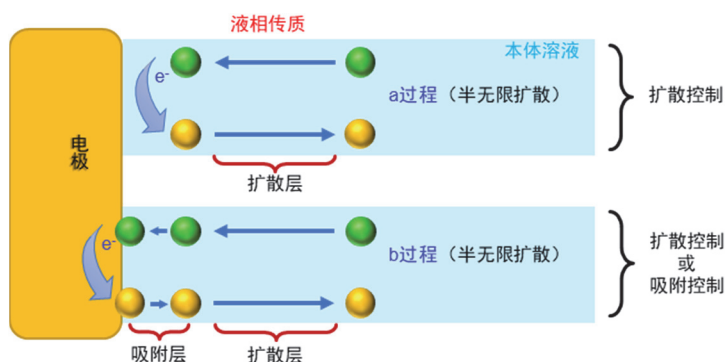


图4 实际电极反应过程

1.2.5 伏安图形解析

在伏安三电极测试体系中，工作电极上电流的形成涉及三个过程(图5)。其中，电极上电子运输速度远快于异相电子转移和液相扩散传质，这两个较慢步骤之间的“供求关系”决定了伏安图的形状特征。当电子转移速率快时，容易在电极表面附近产生浓度贫化，得到“峰型”伏安图；当扩散传质快时，容易达到稳态扩散模式，得到“S型”伏安图。下面利用阳极溶出伏安法、微电极和电催化这三个典型的伏安应用体系进行阐述。

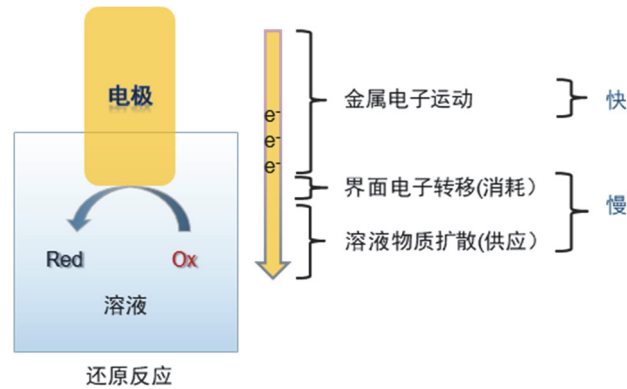


图5 电极反应过程

1.2.5.1 微电极

微电极在活体或单细胞电分析领域应用广泛。当常用圆盘电极的尺寸从常规毫米级降至接近或小于扩散层厚度时，溶液中物质的扩散传质模式由常规尺寸电极的平面供应变为微电极的三维半球形供应(图6)，极大加速了扩散传质速率，容易达到稳态扩散模式^[5]，其伏安图也由常规尺寸电极的“峰型”变为微电极的“S型”^[6]。

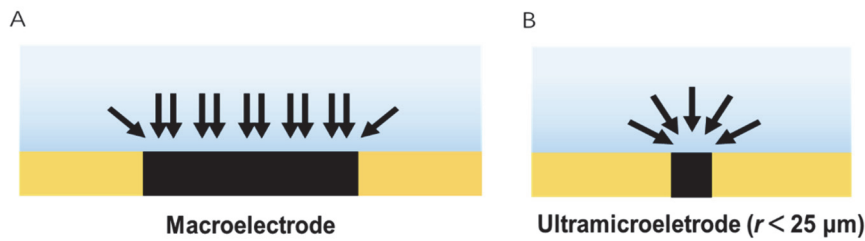


图6 常规尺寸电极(A)和微电极(B)的扩散传质供应模式示意图

1.2.5.2 电催化反应

血糖试纸常采用人工合成的电子媒介体，如二茂铁(Fc)，传导葡萄糖、葡萄糖氧化酶(GOD)与电极之间的电子转移(图7)。当仅存在Fc和GOD时，Fc氧化还原产生典型的“峰型”伏安图(过程a)；当加入高浓度葡萄糖后，通过一系列电子转移反应，可加快Fc的供应速度、形成稳态扩散模式，得到近乎“S型”伏安图(过程b)^[7]。

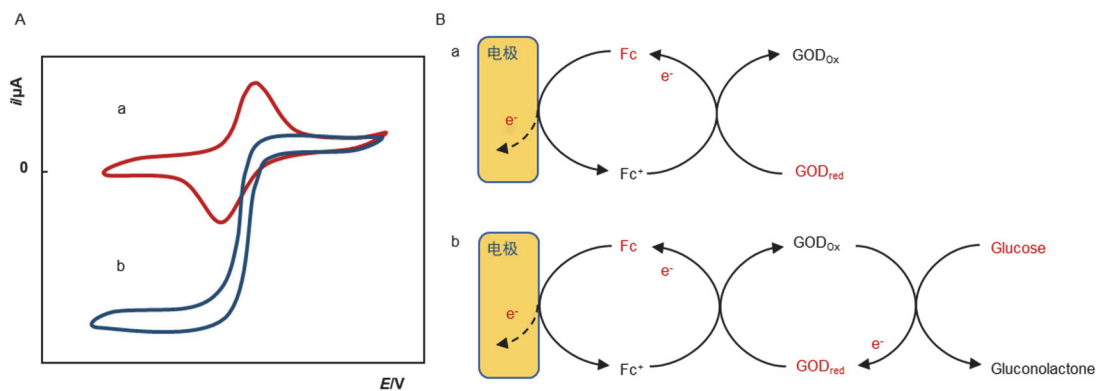


图7 电催化反应伏安示意图(A)及电极表面反应过程(B)

1.2.5.3 阳极溶出伏安法

阳极溶出伏安法是检测重金属离子最有效的电分析方法^[8]。该方法利用阴极恒电位电解将溶液中待测金属离子还原富集到电极表面形成金属单质或合金，然后阳极电位扫描使不同的金属单质在不同的电位被氧化而溶出(图8)。在阳极溶出过程中，富集态金属单质都在电极表面，其溶出过程只有消耗而无供应，因此阳极溶出伏安图一般为“峰型”而非“S型”。



图8 阳极溶出法的富集与溶出过程

1.2.6 样品实验——奶粉中香兰素的检测

LIG电极的高集成、高电活性及低成本特性使其可以用于许多实际样品的检测，例如奶粉中的香兰素含量测定。合理添加香兰素可改善奶粉口感，监测其添加是否超标对维护食品安全具有重要意义^[9]。奶粉样品选用市面上两种标注含或不含香兰素的样品，通过样品的加标法进行定性及半定量实验。

2 实验材料与步骤

2.1 试剂及仪器

本实验除使用常见的试剂耗材外，还用到如下试剂(表1)和仪器(表2)。

表1 实验原料及试剂

名称	化学式	纯度/规格	生产厂家
PI胶带	—	50 mm × 28 m	淘宝网3J旗舰店
β-D-葡萄糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	> 80.0%	梯希爱(上海)化成工业发展有限公司
葡萄糖氧化酶	—	100–250 U·mg ⁻¹	中国上海阿拉丁试剂有限公司
二茂铁甲酸	C ₁₁ H ₁₀ FeO ₂	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
香兰素	C ₈ H ₈ O ₃	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

表2 实验仪器

名称	生产厂家
激光雕刻机(T1 Pro 15 W, 405 nm)	上海雕途实业有限公司
CHI 660E电化学工作站	上海辰华仪器有限公司
三电极夹(PCB夹子, 单排3P, 中间间距2.0 mm)	淘宝网智能仪器店

2.2 实验步骤

2.2.1 LIG电极的制备

将宽5 cm的PI胶带粘贴到PET胶片上，清洗烘干后待用(步骤1)(图9)。在电脑上绘制工作电极直

径为3 mm的三电极阵列图案，用激光雕刻机对PI胶带进行雕刻(步骤2)，其雕刻功率35%、雕刻速度80%、聚焦高度2.4 cm。之后，用勾线笔蘸取适量指甲油，对LIG电极进行绝缘封装(步骤3)。可根据需要在参比电极的检测区域部位涂布Ag/AgCl。

裁剪一个LIG电极，用定制的电极夹夹住三个引线，并与电化学工作站相连。往LIG电极检测区滴加20 μL 测试溶液，即可开始实验。如无特殊说明，所有伏安法的电位扫描速率(ν)为100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，所有LIG电极均指集成工作、参比和对电极的三电极体系(图2)，且参比电极未涂布Ag/AgCl。

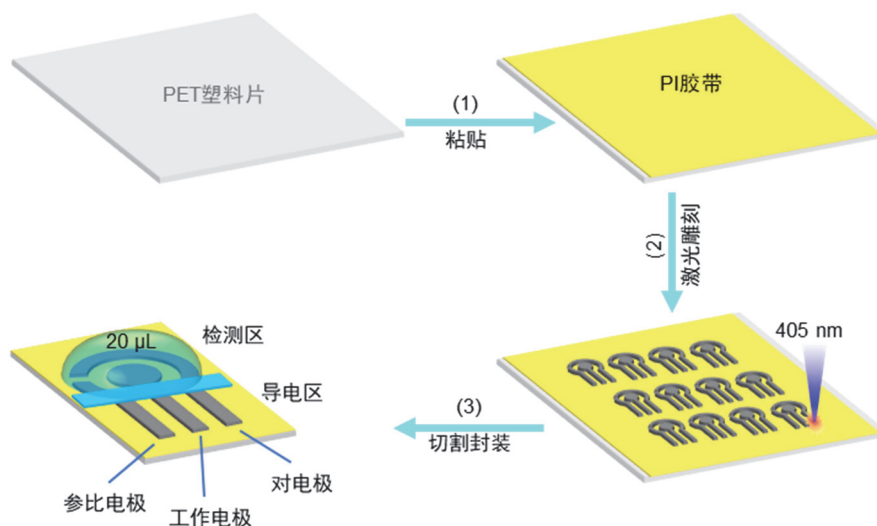


图9 常规尺寸LIG三电极体系的制备、封装及测试示意图

2.2.2 LIG电极性能测试

采用传统三电极体系(图1)，玻碳工作电极经过抛光清洗后在5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl中进行CV扫描，重复上述操作六次，测量其相对标准偏差(RSD)。

对于同一批次LIG电极，随机选取6个，在上述溶液中进行CV扫描，测量其RSD；随机选取不同批次的6个LIG电极，测量其RSD。

测试单个LIG电极在上述溶液中的多重循环伏安图，观察其稳定性及可重复使用性。

2.2.3 扩散电流理论的验证

使用单个LIG电极，分别在0.1、0.05、0、-0.05、-0.1、-0.125、-0.15、-0.2、-0.25及-0.3 V下进行电位阶跃实验：

- ① 用单个LIG电极测试1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl在不同电位下的 i_c-t 图。 i_c 为充电电流。
- ② 用单个LIG电极测试5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl在不同电位下的电流-时间曲线，得到 $(i_c + i_f)-t$ 图。 i_f 为法拉第电流。
- ③ 所有电位下的 $(i_c + i_f)-t$ 与 i_c-t 图相减得到 i_f-t 图，将其转化为 i_f-E 图。

2.2.4 Randles-Sevcik方程的验证

(1) 浓度关系

在500 μL 离心管中分别配制0、0.25、0.5、1.0、2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl混合溶液。使用单个LIG电极，对五份溶液从稀到浓进行CV测试。每个样品测完后，用移液枪和滤纸除去残留溶液，加入下一个高浓度溶液。

(2) 吸附或扩散控制判断

使用单个LIG电极，对5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl溶液进行CV测试，设置 ν 为10、25、50、100和150 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，取峰电流(i_p)对 $\nu^{1/2}$ 作图，考察其线性。

2.2.5 伏安图解析——微电极

(1) 微电极的制备

设置电极引线宽1 mm、长10 mm、间隔1 mm，批量雕刻该电极阵列，用指甲油封装中间位置，得到常规尺寸LIG电极。将工作电极的检测区用指甲油完全覆盖，干燥后用尖头镊子扎一个微孔，形成微环结构的LIG微电极(图10)。

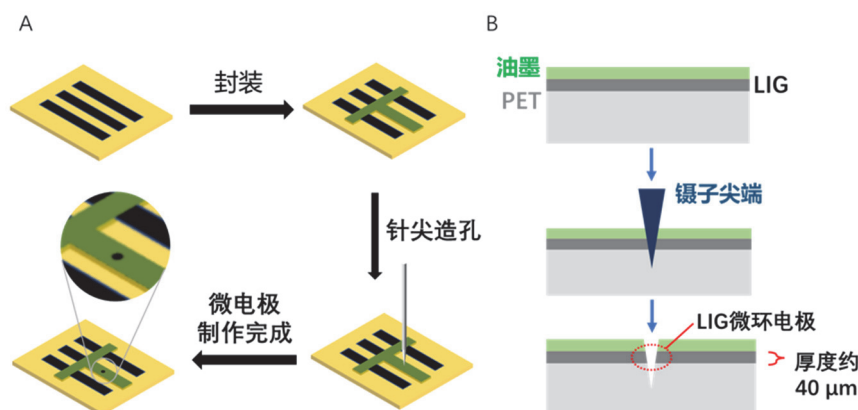


图10 LIG微电极的制备过程(A)及其结构(B)示意图

(2) 溶液测试

用常规尺寸和微电极LIG对 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 进行CV测试。

2.2.6 伏安图解析——电催化反应

(1) 溶液配制

向500 μL 离心管中加入20 μL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH 7.4)、10 μL $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ GOD水溶液和4 μL $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 二茂铁甲酸($\text{Fc}\text{-COOH}$)水溶液，充分混匀。

(2) 伏安测试

将10 μL 上述溶液与10 μL 水或10 μL $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液均匀混合，作为不含或含葡萄糖的测试溶液，进行CV测试。

2.2.7 伏安图解析——阳极溶出伏安法

(1) 溶液配制

用1% HAc (*V/V*)配制浓度 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 及 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 储备液，用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸配制 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Bi^{3+} 储备液。 Bi^{3+} 用于电解富集提高检测灵敏度。使用上述溶液配制含有 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 及 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Bi^{3+} 的溶液，标记为I；含有 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 及 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Bi^{3+} 的溶液，标记为II。

(2) 伏安法检测重金属离子

① 对1% HAc和II，分别进行线性扫描伏安法(LSV)测试，电位范围 $0 \rightarrow -1.2 \text{ V}$ ，无富集。

② 对I进行阳极溶出伏安法(ASV)测试。富集电位 -1.2 V ，富集时间180 s；溶出电位范围 $-1.2 \rightarrow 0 \text{ V}$ 。

2.2.8 样品实验——奶粉中香兰素的伏安检测

(1) 不含香兰素的奶粉样品

在500 μL 离心管中加入19 μL $150 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 奶粉溶液和1 μL $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 香兰素标液；另一个离心管中加入18 μL 奶粉溶液和2 μL 香兰素标液。对加与不加标的三个奶粉样品，进行微分脉冲伏安(DPV)测试，确定香兰素的氧化峰电位。

(2) 含香兰素的奶粉样品

在500 μL 离心管中加入100 μL 150 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 奶粉溶液和1 μL 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 香兰素标液；另一个离心管中加入50 μL 奶粉溶液和1 μL 香兰素标液。采用DPV法检测三个奶粉样品中的香兰素。

3 实验结果与讨论

3.1 电极性能测试

与传统三电极体系抛光电极重复使用不同，激光雕刻技术可批量制备LIG三电极体系。因此，LIG电极制备的可控性或重现性决定其能否用于实验教学。如图11所示，在信号强度、重现性和可逆性等方面，LIG电极与传统电极接近，同一批次效果更佳(图11A-C)。同时，单个LIG电极连续循环扫描10圈后，其伏安图形状和位置均无显著的变化(图11D)。因此，LIG具有较好的重现性和稳定性，可采用单个电极开展某些系列对照或控制实验。

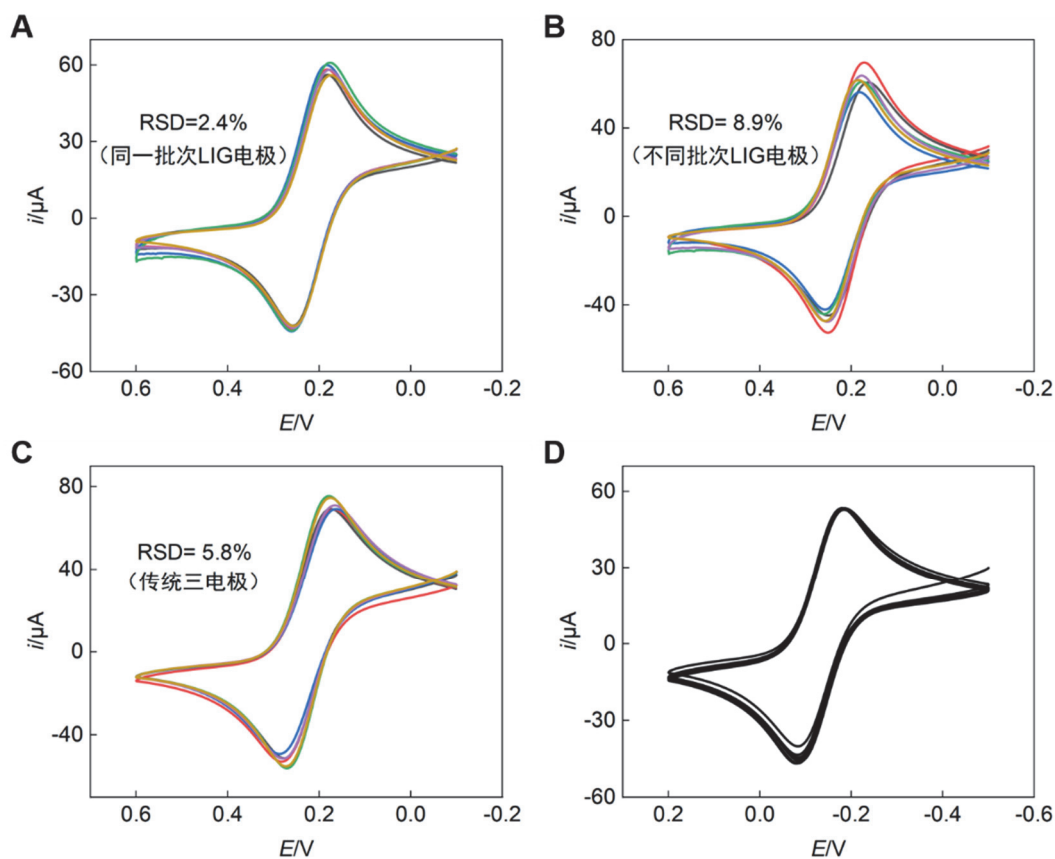


图11 电极性能测试伏安图

(A) 同一批次LIG电极的重现性；(B) 不同批次LIG电极的重现性；(C) 传统三电极的重现性；(D) 单个LIG电极的稳定性
电子版为彩图，后同

3.2 扩散电流理论的验证

实际电位阶跃实验中会产生双电层充放电的非法拉第电流 i_c ，而扩散电流理论仅适用于法拉第电流 i_f 。为此，分别在1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl(图12A)及5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl溶液中进行 $i-t$ 测试(图12B)。选定第40 s记录电流值，将其与阶跃电位作图，得到 $i-E$ 曲线(图12C)。5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl溶液得到的 i 值包含 i_f 和 i_c ，扣除KCl溶液中的 i_c 后，剩余电流 i_f 对 E 作图，得到“S型”曲线(图12D)及相关伏安参数，如半波电位 $E_{1/2}$ 和极限扩散电流 i_d ，由此验证扩散电流理论。

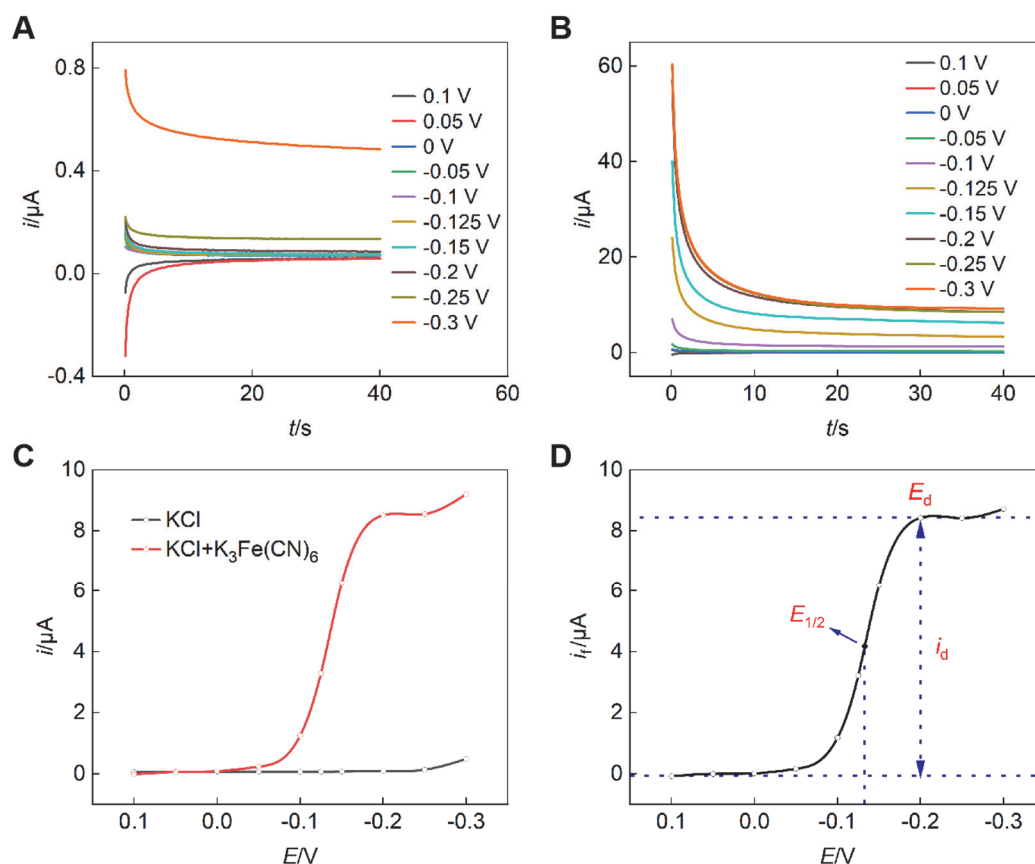


图12 扩散电流理论的验证实验结果

(A) 不同阶跃电位下, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl溶液的*i-t*图; (B) 不同阶跃电位下, $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl混合溶液的*i-t*图;
(C) 两溶液的*i-E*曲线对比图; (D) $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的*i-t-E*伏安曲线

3.3 Randles-Sevcik方程的验证

前期研究表明, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在LIG电极上的电极反应为扩散控制的可逆过程^[10], 其伏安图的峰电流 i_p 与物质浓度 c 、扫描速率 v 之间的关系可用Randles-Sevcik方程描述: $i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} cv^{1/2}$, 该理论公式的部分关系为图13的实验结果所证实。

3.4 伏安图解析——微电极体系

如图14所示, 常规尺寸LIG电极的氧化还原信号为“峰型”伏安图, 而LIG微电极为“S型”伏安图。因此, 通过简单可行的操作即可改变电极尺寸, 进而影响物质供应模式及伏安图形状, 有助于帮助学生理解和分析不同电极反应体系的异相电子转移与液相扩散传质行为特征。

另外, 常规电极的氧化和还原电流分别处于纵坐标零点的两侧, 分别对应于反应物 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和产物 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的反应信号; 然而, 微电极的“S型”伏安图基本上在横轴上侧, 即都为反应物 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的还原电流。这是微电极与常规尺寸电极的另一个差别, 源于微电极较大的扩散传质速率, 电极反应还原产物 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在反向扫描之前就已经扩散远离电极表面, 导致无反向的 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 氧化峰出现。

3.5 伏安图解析——电催化反应

对于使用Fc作为电子媒介体的葡萄糖电化学生物传感器, 葡萄糖、GOD、Fc和电极之间的物质及电荷传递对于其响应信号具有较大的影响。如图15所示, 葡萄糖加入前后, Fc的伏安图从其自身的“峰型”变化为近乎“S型”, 较好地验证了图7中的工作原理。

鉴于血糖试纸的普及使用及重要应用价值，该实验可有效激发学生对伏安法和安培法等重要电化学测试技术的学习兴趣。

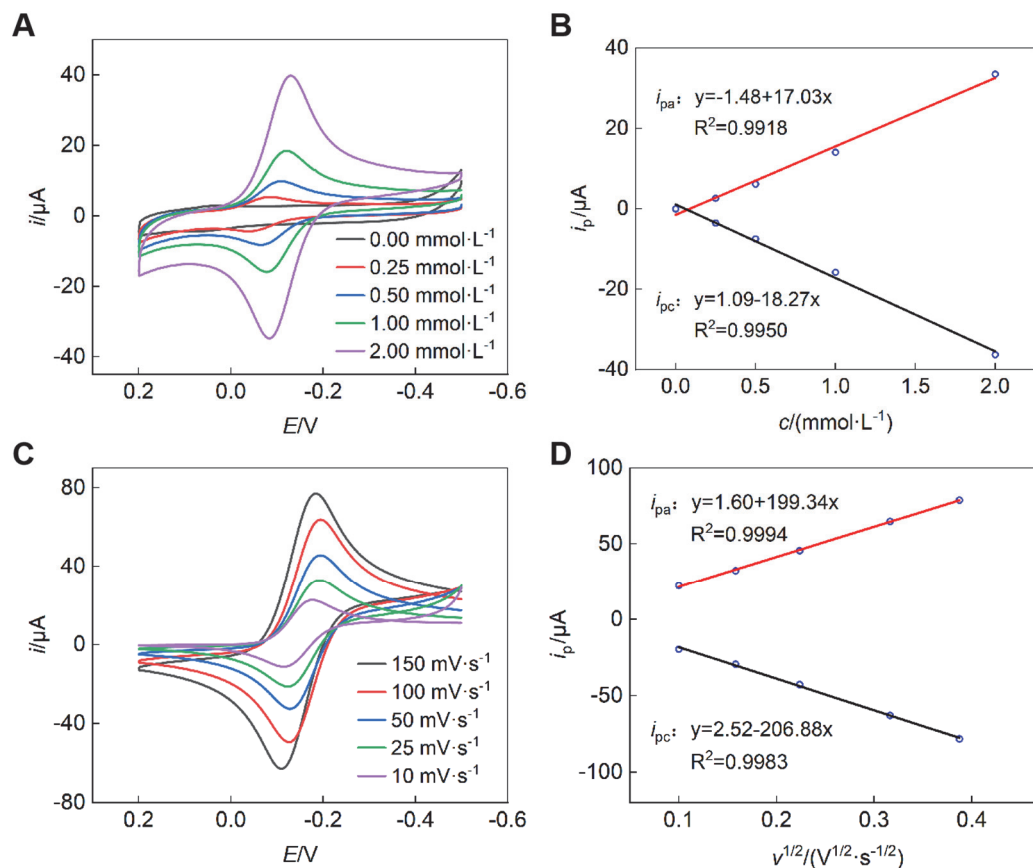


图13 伏安理论公式的验证实验结果

(A) 不同 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 浓度下， $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl混合溶液的CV图；(B) i_p - c 线性关系；
(C) 不同扫速下， $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl混合溶液的CV图；(D) i_p - $v^{1/2}$ 线性关系

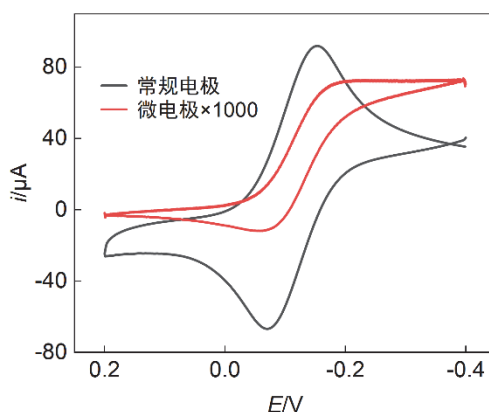


图14 LIG常规尺寸和微电极的CV图

测试条件： $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl混合溶液；电位扫描范围 $-0.4 - 0.2\text{ V}$ ；
由于微电极的电流为nA级，为便于对比观察，将其电流增大1000倍

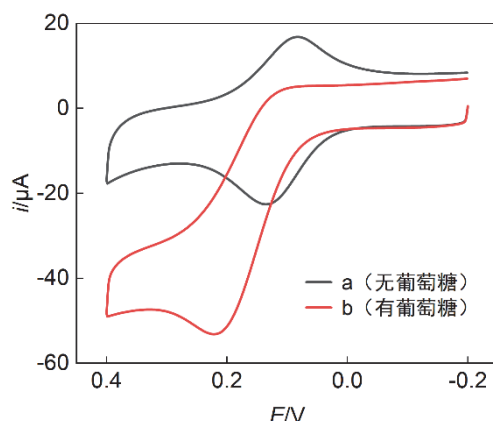
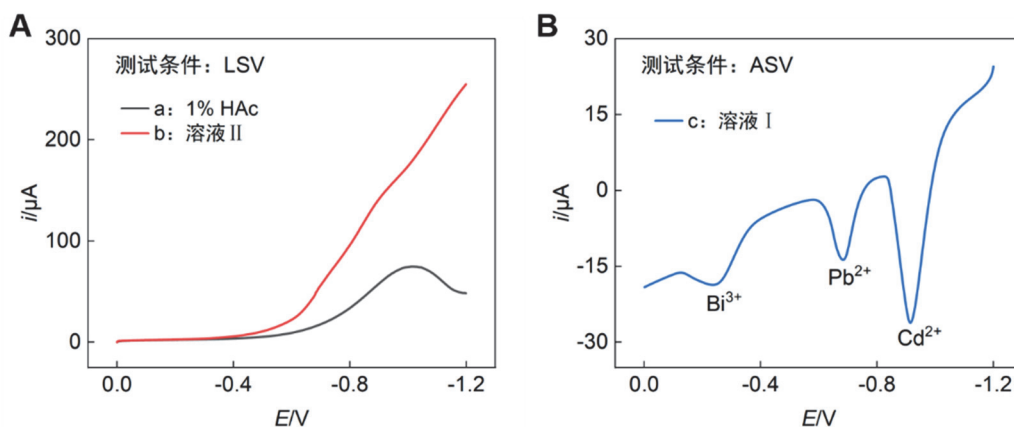


图15 电催化反应伏安示意图

3.6 伏安图解析——阳极溶出伏安法

如图16A所示,利用LSV法直接还原检测 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 时,未得到任何有用的峰型伏安信号(曲线b), -1.0 V 处溶解氧的干扰也较大(曲线a)。然而,采用ASV法时, $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 分别在不同的电位产生显著的“峰型”伏安信号,还可完全克服溶解氧的干扰(曲线c),其检测灵敏度显著提高。该实验不但可用于阐述伏安图形的变化规律,也可以实证溶出伏安法的工作原理及应用特点。

图16 阳极溶出法检测金属离子 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+}

(A) LSV测试1% HAc和溶液II; (B) ASV测试溶液I

3.7 样品实验——奶粉中香兰素的伏安检测

如图17所示,标注不含香兰素的奶粉中未检测到香兰素,而标注含有香兰素的奶粉中于 0.65 V 处出现香兰素的氧化峰,表明LIG电极可用于奶粉中香兰素的伏安检测。

4 教学实施与效果

对于实验方案的实施,授课教师可事先优化实验条件,并制作相应的实验教案与实验操作视频,供学生提前预习。在此基础上,可根据专业方向及课程学时设计实验教学内容(表3)。比如,常见的6学时课时安排,可以选择3.1 + 3.2、3.1 + 3.3或3.1 + 3.4–3.7中的单个拓展实验组合;对于12学时课时安排,可以选择3.1 + 3.2 + 3.3组合,也可以选择3.1 + 3.4 + 3.5两个拓展实验组合,或者选择3.1 + 3.6 + 原子吸收或3.1 + 3.7 + 色谱等其他仪器分析技术组合。

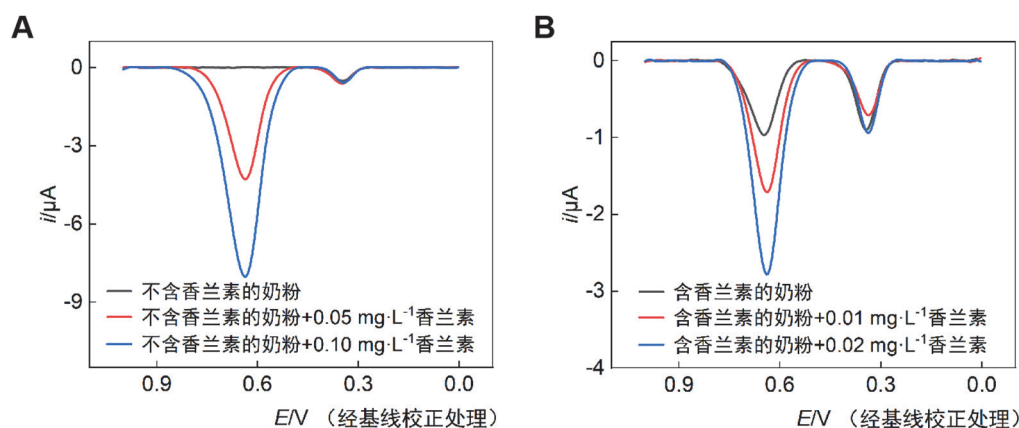


图17 香兰素的伏安分析

(A) 不含香兰素的奶粉; (B) 含香兰素的奶粉

表3 学时建议

实验内容	预计学时
3.1 LIG电极制备及性能	1.5
3.2 扩散电流理论的验证(含原理讲解)	4.5
3.3 Randles-Sevcik方程的验证(含原理讲解)	4.5
3.4 微电极实验(含原理讲解)	2(可拓展至4.5, 开展微电极与常规电极对照定量分析实验)
3.5 电催化实验(含原理讲解)	2(可拓展至4.5, 开展葡萄糖的伏安或安培定量分析实验)
3.6 阳极溶出伏安法(含原理讲解)	2(可拓展至4.5, 开展重金属离子的阳极溶出定量分析实验)
3.7 奶粉中香兰素的伏安检测(含原理讲解)	2(可拓展至4.5, 开展奶粉中香兰素的定量分析实验)

本文提出的伏安法实验教学新方案在LIG电极的基础上展开,使本科生能够提前接触到LIG技术这一研究前沿并理解其基本原理。由于LIG电极可承载多样化的实验内容,新实验方案的知识覆盖面广,能够促进学生在实验过程中深入学习和掌握诸如扩散电流理论、伏安图形解析及其变化机理等重难点知识;也能够增进学生对伏安法在实际生产生活中应用的了解,达到融会贯通的效果。实验还要求学生能够熟练操作电化学工作站,掌握CV、计时电流(CA)、DPV等电化学测试方法。

除此之外,本实验方案还对学生的动手操作能力提出了较高要求:包括如何在电极封装过程保证其良好的一致性、如何准确添加20 μL 溶液至电极测试区、如何控制针尖造孔的孔径及深度以达到微电极的效果等,这些也赋予实验一定的挑战度。关键操作的具体流程有相关视频作为辅助材料,可供学生提前预习,确保实验教学的顺利开展。通过实验训练,学生将从知识获取及操作技能培养等多个方面受益,以增强其获得感和成就感。

5 结语

通过分析现行本科教学中伏安法实验的局限,引入材料学前沿研究进展——激光诱导石墨烯技术,以性能优异、成本低廉的LIG电极代替传统三电极。同时拓展实验内容,一方面扩充基础实验的覆盖面,另一方面选取具有学术价值或实际应用的典型性伏安现象作为进阶(设计)实验内容。溶出伏安法、微电极和电催化实验的操作难度低、实验效果显著,实际样品测试富有实用性及趣味性,不但能帮助学生理解理论知识,还有利于增强动手能力和了解前沿技术。此外,对实验教学模式进行创新。实验设计层层递进,可根据专业方向自由组合打造个性化教学方案。在学时安排方面,可以根据需要将本实验方案不同内容组合使用,也可以适当增加定量分析实验内容,还可与其他电分析、

原子光谱或色谱等分析方法组合使用。简而言之，本实验方案涵盖伏安法重点理论，与教学相关性强，操作性佳，且紧密联系科技前沿，具有良好的推广前景。

参 考 文 献

- [1] 郭慧林, 程永亮, 李延, 郭晓辉. 大学化学, **2023**, 38 (9), 293.
- [2] Lin, J.; Peng, Z.; Liu, Y.; Ruiz-Zepeda, F.; Ye, R.; Samuel, E. L. G.; Yacaman, M. J.; Yakobson, B. I.; Tour, J. M. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 5714.
- [3] 胡成国, 华雨彤. 大学化学, **2021**, 36 (4), 2005071.
- [4] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. 电化学方法原理和应用. 第2版. 邵元华, 朱果逸, 董献堆, 张柏林, 译. 北京: 高等教育出版社, 2005: 3.
- [5] Heinze, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 170.
- [6] Dayton, M. A.; Brown, J. C.; Stutts, K. J.; Wightman, R. M. *Anal. Chem.* **1980**, 52, 946.
- [7] Cass, A. E. G.; Davis, G.; Francis, G. D.; Hill, H. A. O. *Anal. Chem.* **1984**, 56, 667.
- [8] 孙萍, 晏明国, 张鸿泽, 黄琦, 周林, 赵苒, 彭富刚, 刘培良. 电子科技大学学报, **2017**, 46, 784.
- [9] Moradi, O. *Food Chem. Toxicol.* **2022**, 168, 113391.
- [10] Costa, W. R. P.; Rocha, R. G.; Faria, L. V.; Matias, T. A.; Ramos, D. L. O.; Dias, A. G. C.; Fernandes, G. L.; Richter, E. M.; Muñoz R. A. A. *Microchim. Acta* **2022**, 189, 185.