

硼掺杂金刚石电极及其电分析应用*

高成耀¹ 常 明^{2,3**} 李晓伟^{2,3} 李翠平^{2,3}

(1. 中国人民武装警察部队学院 廊坊 065000; 2. 天津理工大学 天津市薄膜电子与通信器件重点实验室 天津 300191; 3. 天津大学 电子信息工程学院 天津 300072)

摘 要 一种新电极材料的发明往往会推动电分析测试的发展。硼掺杂金刚石(BDD)电极在电分析中具备宽电势窗口、低背景电流、耐腐蚀稳定性高和低吸附的特点,因而在电分析化学中引起了广泛的兴趣。本文对 BDD 电极的制备、表征和基本电分析性质进行了介绍,并对其在毛细管电泳、生物传感电极、痕量金属离子检测、化学修饰电极及化学需氧量快速测定方面的应用进行了综述。

关键词 硼掺杂金刚石电极 毛细管电泳 电化学生物传感器 化学修饰电极 痕量金属离子检测
中图分类号: O657.1; O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2011)05-0951-12

Electroanalytical Applications of Boron Doped Diamond Electrode

Gao Chengyao¹ Chang Ming^{2,3**} Li Xiaowei^{2,3} Li Cuiping^{2,3}

(1. Chinese Peoples Armed Police Forces Academy, Langfang 065000, China;
2. Tianjin Key Laboratory of Film Electronics & Communication Devices, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China; 3. School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract Discoveries of new materials have significant impact on development of new methods and instrumentation for eletroanalysis. Boron doped diamond (BDD) electrode occupies a special place as an electrode material with interesting applications in electroanalysis because of its superior properties such as a wide potential window, low background current responses, remarkable corrosion stability, an inert surface with low adsorption. BDD electrodes have attracted the interests of many researchers for electrophoresis. The object of this article is to discuss the recent results available in the literature concerning the application of BDD electrodes to electroanalysis such as capillary electrophoresis end-column detection, electrochemical biosensor, anodic stripping voltammetry for trace metal ion detection, modified diamond electrodes and chemical oxygen demand detection.

Key words BDD electrode; capillary electrophoresis end-column; electrochemical biosensor; chemical modified electrode; trace metal ion detection

Contents

- 1 Introduction to BDD electrode
- 2 Preparation and characterization
- 2.1 Preparation of BDD electrode

- 2.2 Characterization of BDD electrode
- 3 Properties of BDD for electroanalysis
- 3.1 Wide potential windows
- 3.2 Low background current responses
- 3.3 Remarkable corrosion stability

收稿: 2010 年 8 月, 收修改稿: 2010 年 11 月

* 国家自然科学基金项目 (No. 50972105)、国家高技术研究发展计划(863)项目 (No. 2009AA03Z444) 和天津市科技计划项目 (No. 10JCYBJC05900) 资助

** Corresponding author e-mail: changm@tjut.edu.cn

- 3.4 Inert surfaces with low adsorption
- 4 Electroanalysis application of BDD electrode
 - 4.1 Capillary electrophoresis end-column detection
 - 4.2 Electrochemical biosensor
 - 4.3 Anodic stripping voltammetry for trace metal ion detection
 - 4.4 Modified diamond electrodes
 - 4.5 Rapid chemical oxygen demand detection
- 5 Conclusions and outlook

1 引言

电化学检测分析方法具有高灵敏性、长期的稳定性、较快的反应速度、精确性和低成本的特点,在生物学和环境学中化学物种分析方向有重要的意义^[1-3]。电化学电极在电化学分析中起着举足轻重的作用,汞电极是最早用于电分析的电极材料,然而由于其毒性限制了一些样品的检测^[4]。一些贵金属电极的特性符合电化学分析要求,这些特性包括较好的生物适应性、稳定性和无毒性,但是由于一些不可避免的问题而没有得到广泛使用,这些问题主要是检测过程中形成氧化膜导致电极钝化,必须频繁地对电极进行预处理或其他活化电极的步骤^[5,6]。玻碳(GC)电极相对宽的电势窗口和较低价格,使其成为一种广泛使用于电化学探测的电极,但同样容易受到污染,在检测过程中会在电极上形成污垢而影响电分析的性能^[7]。

近几年一种新型的电极——硼掺杂金刚石(BDD)电极由于其优异的性能日益受到广大研究者的重视^[8-11]。金刚石是 sp^3 型碳原子面心立方结构,这种特殊结构使其与 sp^2 型结构的碳材料电极电化学性质完全不同,从而使BDD成为一种多方面性能均优于GC电极、热解石墨及其他形式电极的新型电极材料^[12]。

许多国家已竞相开展了对BDD电极的研究,投入大量资金和科研人员以开发其应用,形成了一个世界性的研究热点^[13]。这些应用包括电化学分析^[14-17],电合成^[18-21]和电分解^[22-27]。BDD电极表现出非常适合电分析的特性^[28-31],具备宽电势窗口、低背景电流、耐腐蚀、稳定性高和低吸附的特点,因而在电分析化学中引起了广泛的兴趣。BDD电极的优异性能不仅克服了传统电极的缺点,提高了灵敏度和检测限,而且很大程度上拓宽了电化学分析的对象。

2 BDD 电极制备与表征

2.1 BDD 电极制备

金刚石的面心立方结构使它在光、力、热、电、化学等方面都具有极其优越的性质。然而由于天然金刚石数量稀少,价格昂贵,人们很难利用金刚石的上述优异性能。因此人们努力寻找人工合成金刚石的方法,目前人工合成方法主要有高温高压法、炸药合成法、低压化学气相沉积(CVD)和水热溶剂热法等^[32]。其中低压化学气相沉积制备的金刚石膜成本低,质量高,并能有效对沉积的金刚石进行 P 型掺杂,使人们大规模应用金刚石的优异性能成为可能^[33]。在石墨相为稳态,金刚石为亚稳态的区域中,将各种过饱和的氢与含碳气氛等混合,经某种方式(如热丝、微波)活化后,生成碳原子、甲基原子团、乙炔等先驱活性基团,在合适的压力、衬底温度、活化源与衬底之间的距离、氢气与含碳气氛的比例及活化源功率下,在衬底上沉积出金刚石薄膜^[34]。CVD沉积金刚石膜过程中,通常反应气体为氢气和碳氢化合物,如甲烷、乙炔、甲醇、丙酮等,可以在Si、Mo、Ta、Ti和硬质合金等上形成金刚石膜。其中常用的CVD方法有:热丝(hot-filament)CVD法^[35],微波等离子体(microwave plasma)CVD法^[36],等离子体喷射(plasma jet)^[37]及燃烧火焰(combustion flame)CVD法^[38]。热丝法设备简单,成本低,适合大面积成膜,在热丝CVD法中,热丝温度通常为2 000—3 000℃,衬底温度为600—1 000℃,热丝与衬底距离6—8mm。CSEM公司使用该方法在Si和Nb衬底上沉积金刚石电极,沉积电极面积已达到0.5m²。由于金属丝的高温蒸发会将杂质引入到金刚石薄膜中,因此该方法不适合制备高品质的金刚石薄膜。微波CVD法利用微波的等离子能量激发等离子体,具有能量利用效率高的优点,同时由于没有电极放电的影响,等离子体纯净,是目前高质量、高速率制备金刚石薄膜的常用方法,但由于其价格昂贵,仅适于实验研究而不适于工业化应用。等离子体喷射和燃烧火焰CVD法生长金刚石薄膜的速度较快,可以制备自支撑金刚石薄膜,但该类方法材料成本较高。

纯净的金刚石膜是绝缘材料,其电阻率可以达到 $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上,为了达到在电分析方面的应用,必须使其变为能导电的电极。通过掺杂可以改变其电学性质,由绝缘体变为半导体甚至导体^[39]。掺硼可使金刚石膜转变为 P 型半导体,掺磷可转变为 N 型半导体。目前 N 型掺杂仍有一定的限制^[40],金刚

石掺杂主要集中在 P 型掺杂上。金刚石膜的 P 型掺杂方法基本有三种^[39]: (1) 以气体掺杂源(如辛硼烷、乙硼烷等)直接混入金刚石膜的生长气体中,通过金刚石膜气相合成过程中的掺杂,实现 P 型金刚石膜的制备。由于气体硼源的浓度易于实验控制,因此这种方法被许多研究者所采用。然而,气体硼源的毒性危害是该方法的致命缺点;(2) 以挥发性的液体含硼物质(如硼酸三甲酯、硼酸三乙酯等)作为掺杂源,这种方法在一定程度上既可减轻毒性危害又可以对气相中的硼浓度进行控制,但是腐蚀性及其他缺点还需要进一步克服;(3) 以固体含硼物质(如三氧化二硼、氮化硼、单质硼等)作为掺杂源放在反应室中,在高温碳氢等离子体的作用下,含硼固体首先转化为含硼气体混入反应气体中,从而获得气相硼浓度,实现 P 型金刚石膜的制备,这种方法几乎不具有任何毒性危害,是最早被用于金刚石气相合成的硼掺杂方法,但利用这种方法进行硼掺杂,金刚石中的硼杂质浓度不易于控制;(4) 利用离子注入和快速热处理方法进行硼掺杂。

作为电极使用的金刚石薄膜需要与导线连接才能构成电极。在使用非导电性基板的情况下,通常是在基板的表面蒸镀金属膜以形成导通的连接部位,然后使用环氧树脂粘结导线与金属膜制成电极。而在使用导电性基板的情况下(如 Ta, Ti, Nb),基板本身具有导电性,可用导线直接引出,然后用环氧树脂进行密封。

2.2 BDD 电极金刚石薄膜的表征

BDD 电极的表面形貌及其结构和品质采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、Raman 光谱、X 射线光电子能谱(XPS)进行分析,载流子浓度和电阻率采用霍尔效应系统测试^[41]。SEM 常常应用于观察金刚石表面的微观结构,包括粒子大小、结晶形态及其分布状况等。XRD 是一种金刚石相鉴定的常用方法,可以看到金刚石的(111), (220), (311), (400)等面的衍射峰,同时也可以根据峰的半高宽及 2θ 角来计算膜中的应力,估算出平均晶粒大小。Raman 光谱已经成为金刚石和类金刚石薄膜的主要表征方法之一,对于天然或 CVD 金刚石,它的晶格是正四面体结构,组成晶格的碳原子以 sp^3 键结合,其特征频率位移为 $1\,332\text{cm}^{-1}$; 石墨中的碳原子以 sp^2 键结合,其特征频率位移为 $1\,580\text{cm}^{-1}$, 无定形碳的 Raman 频谱则为一平缓的宽广波峰,频率位移为 $1\,450\text{—}1\,700\text{cm}^{-1}$ 。金刚石碳相谱峰强度 I_d 与非金刚石碳相谱峰的强度 I_n 的比值 I_d/I_n 定性地反

映了金刚石膜的纯度, I_d/I_n 越大,纯度越高。研究表明, sp^2 碳键的 Raman 散射效应大约是 sp^3 碳键的 50 倍以上。因此,测量 CVD 金刚石薄膜的 Raman 光谱,可以大致判断 sp^3 碳键的含量^[42,43]。此外, Raman 光谱还能判断金刚石薄膜的残存应力,一般来讲压应力会使 Raman 峰向高波数移动,拉应力反之。通过对金刚石薄膜的 XPS 分析,可以获知薄膜的表面组成状态和不同的表面端基。

3 BDD 电极电分析特性

3.1 高析氧电位

电极的析氧与析氢电位的电势差值,通常称为电极的电势窗口,是反映电极性能的一个重要的电学参数。对于电分析来说,每种要分析的物质的氧化还原电位不同,电极具有宽的电势窗口意味着有更多的物质有可能使用该种电极来进行电化学分析,这是关系到电极适用范围的问题^[2]。这是因为电极上发生氧化还原反应的同时,还存在着水电解析出氧气和氢气的竞争反应。例如:石墨电极在酸性介质中的析氧电位为 1.2V,而大多数有机物和生物分子的氧化电位通常在 1.0—2.0V 范围内,当被分析物质的氧化电位低于电极的析氧电位时,其在电极氧化过程中将有明确的电化学响应信号;相反,当被分析物质的氧化电位高于电极的析氧电位时,由于优先发生的析氧反应产生的电化学信号将严重干扰或完全掩盖了被分析物质的电化学响应,使得采用该电极进行有机物或重金属离子的电分析变得十分困难。常规电极和 BDD 电极的析氧电位如表 1 所示。BDD 电极由于其较高的析氧电位,相比常规电极,能够准确地分析在高电位发生氧化的物种^[44]。

表 1 常用电极和 BDD 电极的析氧电位, V vs NHE

Table 1 Oxygen overpotential of traditional and BDD anode

anode	oxygen overpotential/V	background $C\ H_2SO_4/$ $mol \cdot L^{-1}$
Pt	1.6	0.5
IrO_2	1.6	0.5
graphite	1.7	0.5
PbO_2	1.9	1
SnO_2	1.9	0.5
TiO_2	2.2	1
Si/BDD	2.3	0.5

利用 BDD 电极的这一性质,可以研究在高氧化还原电位下才可发生的电化学反应。图 1 为 $50\mu M$ 茶碱在 BDD 电极和玻碳电极上的循环伏安曲线,玻

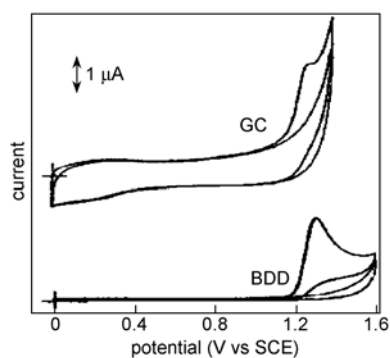


图1 茶碱在(a) BDD电极和(b) GC电极上的循环伏安曲线($\text{pH} = 1.8$; 浓度, $50 \mu\text{M}$; 扫描速度, $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)^[45]

Fig. 1 Cyclic voltammograms for theophylline at (a) BDD electrode and (b) GC electrode at $\text{pH} = 1.8$, concentration, $50 \mu\text{M}$; sweep rate, $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[45]

碳电极由于较小的析氧电位,析氧反应掩盖了茶碱在其上氧化的信号峰,使得检测无法进行,得到的信噪比为0.85,而BDD电极的高析氧电位使其能够明显确定氧化过程中的氧化峰,得到信噪比为92^[45]。

3.2 极低背景电流

图2是BDD、 RuO_2 、 IrO_2 、Pt电极在 $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线。可以看出BDD电极的背景电流非常小,在析氧电位和析氢电位之间的曲线比较平缓,而Pt、 RuO_2 、 IrO_2 电极则表现出较大的背景电流,背景电流由高到低的顺序为: $\text{RuO}_2 > \text{IrO}_2 > \text{Pt} > \text{BDD}$ 。在平衡电位下,BDD电极溶液界面只有极少量的电子发生转移,而且电子转移全部改变电极表面的界面双电层和空间电荷层,不存在法拉第电子转移过程,电极接近理想极化电

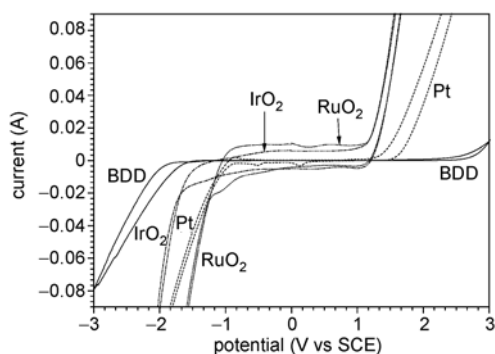


图2 BDD电极背景电流和其他常用电极的比较(支持电解液, $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$; 扫描速度, $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)^[46]

Fig. 2 Background current of BDD electrode and the other traditional electrode in $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[46]

极^[46]。利用BDD电极的极低背景电流这一特性分析检测氧化还原反应,可得到大大高于其他常规电极的信噪比,从而使痕量物质在BDD电极上的检测成为可能。背景电流与电极表面形成电子双电层的电容量有关,BDD材料电极表面的双电层为几个 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$,与GC等电极相比要小2个数量级。金刚石表面是 sp^3 结构的碳元素,表面C—O功能团的贡献对双电层电容很小,没有类似于其他碳电极的法拉第电容^[46]。背景电流越小则对分析检测的干扰越小,有利于检出限的进一步降低^[47]。

3.3 高化学稳定性

金刚石为稳定的 sp^3 结构,因此BDD电极与传统碳电极相比具有很高的稳定性。Comninellis等^[48]报道了使用电流密度为 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下对BDD电极进行极化,在硫酸溶液中氧化异丙醇长达400h之久,在电极上没有发现任何侵蚀或失去活性的迹象。在氢氟酸溶液中长时间电解,金刚石的表面形貌和电化学等特性基本保持不变, $\text{O}(1\text{s})/\text{C}(1\text{s})$ 率只有些许减少,电极具有很高的重

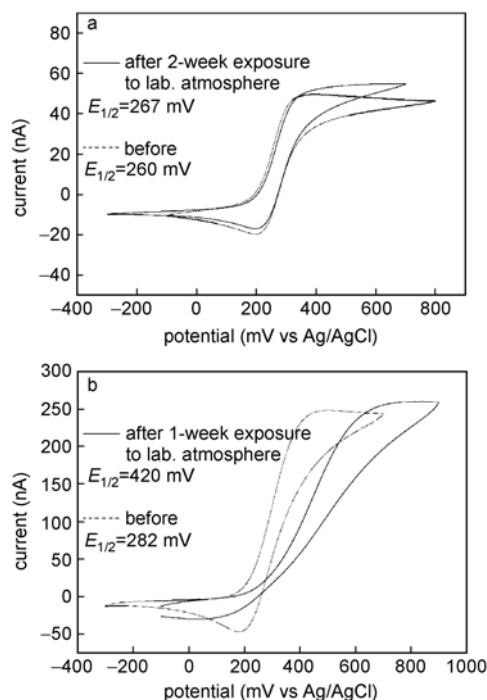


图3 (a) BDDME和(b)碳纤维微电极暴露在实验室环境一定时间后在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (支持底液 0.1 M KCl)溶液中的循环伏安曲线;扫描速度, $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[50]

Fig. 3 Cyclic voltammetric i - E curves for $1 \text{ mM Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ in 0.1 M KCl at (a) diamond and (b) carbon fiber microelectrode before and after laboratory atmosphere exposure. Scan rate = $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[50]

现性^[49]。图3为BDD电极和碳纤维微电极暴露在实验室环境一定时间在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (支持底液0.1M KCl)溶液中的循环伏安曲线:BDD电极在经过两周之后的伏安曲线跟暴露之前相差很小,电极的性质几乎保持不变。而碳纤维电极在经过仅仅一周之后,循环伏安曲线便发生比较明显的变化,表现出一定的不稳定性^[50]。

3.4 低吸附特性

金刚石对很多化学物种具有吸附惰性,这是BDD电极又一优异的电分析性能。常规GC电极由于其自身的特性,在环境污染物质电分析过程中电极表面经常会发生吸附污染“中毒”现象,所以为了保持电极的性能须经常对电极表面进行预处理。Swain和他的研究小组分别研究了在预处理的碳电极上、高定向热解石墨电极上(HOPG)和BDD电极表面上苯醌的吸附现象,发现BDD对苯醌的吸附最低^[49]。图4为BDD和GC电极在L-半胱氨酸(CySH)溶液中的循环伏安曲线^[51]。在GC电极上,CySH氧化过程导致电极表面钝化,在第一次扫描后就对反应有抑制性,在玻碳电极表面上的反应产物污染现象阻碍了实验的继续进行。而在BDD电极上未发生污染现象,5—300 mV s^{-1} 范围内峰电流与扫描速率的平方根成线性关系。从这点可以看

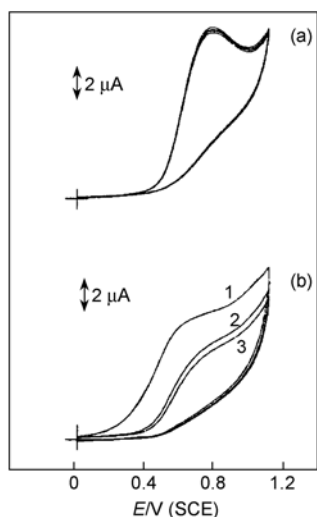


图4 BDD(a)和GC(b)电极在L-CySH溶液中的循环伏安曲线(初始电势, 0.0V (SCE); 扫描速度, 20 mV s^{-1})^[51]

Fig.4 Cyclic voltammograms in 0.5M KHCO_3 containing 1mM CySH; initial potential, 0.0V (SCE); sweep rate, 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (a) BDD electrode (five consecutive sweeps); (b) GC electrode (the numbers indicate the first, second and third sweeps)^[51]

出,BDD作为一种新型的电极材料,具有吸附惰性,较GC电极在电分析中有其优势。此外,在一些情况下,虽然检测过程不需要非常高的电位,但一些常规贵金属电极如铂电极表面由于中间产物的作用形成一层氧化膜将电极包裹而对分析信号产生影响。对于排除这种干扰,使用BDD作为分析电极也是一种较好的选择^[52],通过提高阳极电压,氧化膜在BDD表面被氧化降解,能够自动净化电极^[53]。

4 BDD 电极电分析应用

4.1 毛细管电泳,流动注射分析检测器

毛细管电泳(CE)是一种强有力的分离手段,它的基本原理是以毛细管为分离通道,依据样品中各组分之间的物理化学性质不同从而实现分离的一类分离技术^[54]。电化学检测技术由于其简便、灵敏度高的特点常跟毛细管电泳技术相结合来检测有关物质,称为毛细管-电化学分析法(CE-ED)。几乎所有传统CE-ED电极,如碳纤维和碳糊电极,都非常容易受到反应中间物、反应产物或其他污染物的强吸附影响而发生钝化;此外,随着时间的增长,电极表面显微结构和电化学性能会发生改变,发生表面氧化现象,而使电极重复性和稳定性变差^[55],从而要经常打磨和更换电极。而BDD电极由于其良好的电化学性能,在CE-ED检测中能研究在高电位下发生的氧化反应,并能提供良好的分析曲线、检测极限和响应精度,而且不需要对电极进行频繁处理,因而在CE-ED分析中有着非常好的应用前景。

具备优异性能的BDD电极能拓宽CE-ED方法的目标分析物种,这些目标分析主要包括生物学和环境学中的许多重要化合物,此类化合物氧化电位较高,并能使普通电极发生严重污染钝化问题。有研究者利用基于BDD电极检测器的CE-ED来分析芳族胺、嘌呤和其他相关化合物,表现出了高灵敏性和良好的再现性。而此类物种在传统电极上由于低灵敏性、高过电势和表面钝化现象,利用电化学方法分析较为困难。目前有利用传统碳电极检测芳香胺的报道,但由于其低灵敏性和较易钝化,使传统碳电极并不适合此类物质的检测。然而基于BDD电极优异的电化学特性,其CE-ED检测器能很好地克服这些缺点。图5比较了分别以BDD电极,平面印刷碳电极和GC电极为工作电极的微芯片检测器检测4-氨基酚,1,2-苯二胺,2-萘胺,2-氯苯胺和 σ -氨基苯甲酸芳族胺混合物的电泳图^[56],可以看出,基于BDD电极的检测系统检测效果有明显的改善,尤其

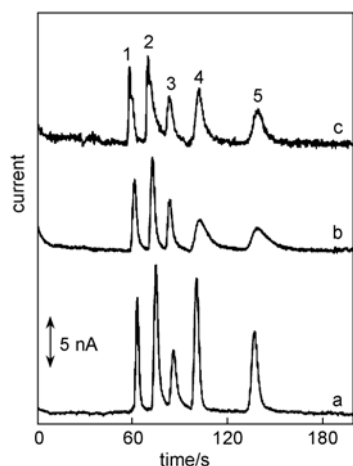


图5 以BDD电极(a),平面印刷碳电极(b)和玻碳电极(c)为工作电极的微芯片检测器检测(1) 4-氨基酚,(2) 1,2-苯二胺,(3)2-萘胺,(4) 2-氯苯胺和(5) σ -氨基苯甲酸芳族胺混合物的电泳图(分离电压, 1 500 V;注入电压, 2 000 V;工作电压,(a) 1.1 V,(b) +0.9 V,(c) +0.9 V (vs Ag/AgCl))^[56]

Fig. 5 Electropherograms of five aromatic amines detected at (a) BDD, (b) screen-printed carbon, and (c) glassy carbon electrodes. Sample mixture: (1) 50 μ M 4-AP, (2) 50 μ M 1,2-PDA, (3) 50 μ M 2-AN, (4) 100 μ M 2-CA and (5) 100 μ M σ -ABA. Operation conditions: separation buffer solution, 30 mM acetate buffer (pH = 4.5); separation voltage, +1 500 V; injection voltage, +2 000 V for 1 s; working potential, (a) +1.1 V, (b) +0.9 V, (c) +0.9 V (vs. Ag/AgCl)^[56]

是2-氯苯胺和 σ -氨基苯甲酸检测的灵敏性大大提高。BDD电极上能加较高的工作电压而对基线没有影响,而其他两种工作电极在加大工作电压的情况下基线电流噪声增大,使得信噪比降低。研究者通过检测图谱中的峰电流来判断电极的钝化现象,检验过程中BDD电极钝化趋势非常小,对于1,2-苯二胺和2-氯苯胺的电流峰值减小率分别为2.4%和9.1%,而在平面印刷碳电极上电流减少率分别为21.8%和41.0%,在玻碳电极上分别为28.3%和34.1%。BDD电极具备表面吸附惰性的特点,所以钝化现象并不明显,而基于 sp^2 的碳电极会由于分析物、反应中间产物不可避免的吸附而易于钝化。图6显示了在平面印刷碳检测器和BDD检测器上检测包括鸟嘌呤(a)、次黄嘌呤(b)、鸟嘌呤核苷(c)、黄嘌呤(d)和尿酸(e)的混合物的典型电泳图谱^[57]。该类混合物物质电化学氧化在较高的氧化电位和易于钝化的情况下进行,BDD电极由于其高析氧电位和吸附惰性及低背景电流的特点,得到了较

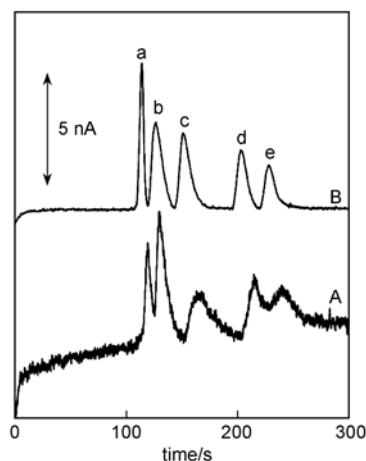


图6 在平面印刷碳电极(A)和BDD(B)电极上检测鸟嘌呤(a)、次黄嘌呤(b)、鸟嘌呤核苷(c)、黄嘌呤(d)和尿酸(e)混合物的典型电泳图谱^[57]

Fig. 6 Electropherograms for mixtures containing 50 μ M guanine (a); 100 μ M hypoxanthine (b); 100 μ M guanosine (c); 100 μ M xanthine (d); and 200 μ M uric acid (e) at the screen-printed carbon (A) and BDD (B) electrodes (operation conditions: separation voltage, 1 000 V; injection voltage, 1 000 V; injection time, 2 s; running buffer, 5 mM borate/10 mM phosphate buffer (pH = 8.2); detector potential, +1.3 V (vs. Ag/AgCl wire))^[57]

低的基线电流和较高的灵敏性,而平面印刷碳电极由于背景电流较大而且析氧电位较低,使得检测信噪比大大降低。

Cvacka等^[58]用毛细管电泳分离了多巴胺、儿茶酚和抗坏血酸,检测过程中BDD电极对被检测样品表现出良好的重现性,即便在分析之前没有对BDD电极进行预处理的条件下,电极在使用过程中没有发生任何污染和中毒现象。Shin等^[15]用BDD电极检测了多巴胺、去甲肾上腺素、肾上腺素,BDD电极表现出了极低的检测下限,达到20 nM。Fujishima等^[59]比较了BDD电极跟碳纤维电极检测氯酚过程中的表现,BDD电极表现出较低的噪声水平和更好的重现性。Swain等^[60]通过CE方法分离了各种氯酚,并得到了较低的检测限。Ngamukot等^[61]用BDD电极为工作电极检测了孔雀石绿和隐色孔雀绿,发现孔雀石绿和隐色孔雀绿分别在1—100 μ M和4—80 μ M范围内峰值电流与浓度成线性关系。Peckova等^[62]用BDD电极测试了生活饮用水和河水中的联苯派生物,检测限可以达到 $4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外,利用BDD电极为工作电极,用毛细管电泳可以较好地分离检测如硫代硫酸钠^[63]、类黄

酮^[64]、林肯霉素^[65]、甲硫咪唑^[66]、对乙酰氨基酚^[67]、溴化物和碘化物^[68]、四环素^[69]、 β -兴奋剂^[70]、氯霉素^[71]、磺酰胺、天冬氨酰苯丙氨酸甲酯^[72]、复合胺^[73]等化合物,分析物种进一步被拓宽。

4.2 电化学生物分析电极

电化学生物分析具有选择性高,分析速度快,操作简易和仪器价格低廉等特点,而且可以进行在线活体分析。而传感电极在电化学生物分析中具有重要的作用,其性能的高低直接影响生物分析的灵敏度。BDD 电极良好的生物兼容性和较好的电化学性质而被广泛应用于生物分析研究^[74]。

NADH 的检测在生物学中有重要的意义,常规电极如 GC 电极会在检测过程中产生不可逆的吸附而失去活性,而且会受到溶解氧的干扰。BDD 电极作为一种新型的生物分析电极克服了上述困难并成功用于检测 NADH。Fujishima 等^[75]报道了在 BDD 电极上检测 NADH 的过程,得到较好的伏安特性曲线,在其后几天的实验中氧化峰没有变化,保持着很好的稳定性,而 GC 电极表现较不稳定,其氧化峰在一小时后便发生明显的变化(图 7)。

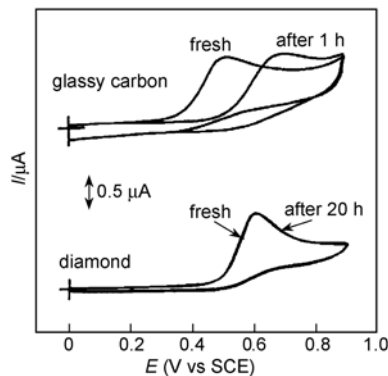


图 7 NADH 在玻碳和 BDD 电极上的伏安曲线(支持电解质 0.1M 磷酸盐 (pH = 7.0), 扫描速度, $20\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)^[75]

Fig. 7 Cyclic voltammograms for NADH at glass carbon and diamond electrode in 0.1M phosphate buffer (pH = 7.0). Sweep rate, $20\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[75]

生物胺在生物系统中作为重要的生物化学信使,由于高氧化电位的限制,用电化学检测方法有一定的困难。Swain 等^[76]报道了使用 BDD 电极检测几种多胺物质(乙二胺、腐胺、尸胺、精胺和亚精胺)时得到很好的氧化峰。Fujishima 等^[77]也报道了检测组胺和血清素过程, BDD 电极表现出较好的性质,检测限可达到 10nM ,而在 GC 电极上,由于其较

小的析氧电位,析氧过程对检测波峰发生较大影响。

茶精和茶碱也是一种在高电位下才发生氧化的物种,用常规电极很难灵敏的测定,而 BDD 是分析检测这些物质的极好选择。Fujishima 研究小组^[45]将这些化合物分离之后使用未经任何处理 BDD 电极进行伏安分析,在信噪比为 3 时茶精和茶碱检测限分别为 225nM 和 82nM 。此外,对实际血清样品的检测结果表明 BDD 电极有较好的重现性,没有任何蛋白质成分吸附在电极的表面。

DNA 核酸经分离后一般由紫外分光光度计或荧光检测器进行检测,由于缺乏较好的分析电极,采用电化学方法分析受到了一定的限制,其原因是核酸嘌呤和嘧啶氧化电位较高,析氧电流会对检测造成严重影响。BDD 电极具有比其他电极更高的析氧电位,是一种较好的电分析检测核酸电极材料。Fujishima 等^[78]报道了嘌呤和嘧啶在以氧为终端和以氢为终端的 BDD 电极上的伏安特性。BDD 电极对 DNA 的检测显示出快速性、高灵敏性以及稳定性的特点^[79,80],得到较低的检测限:s-DNA、ds-DNA 和 t-RAN 的检测限分别为 11.66 、 2.27 和 $1.5\mu\text{g L}^{-1}$ 。

尿酸是人体中嘌呤代谢的最终和主要产物,在电化学检测中常受到与其氧化电位相当的抗坏血酸维生素 C 的影响。而且采用常规电极分析会发生吸附现象,在测量之后需要对电极进行表面处理。Fujishima 等^[81]报道了利用 BDD 电极在抗坏血酸 C 的干扰下成功检测尿酸, BDD 电极在不需要任何预先处理的情况下使用 3 个月仍能保持较高稳定性和重复性。

谷胱甘肽普遍存在于植物和动物组织中,在氧化还原反应中十分重要, Spataru 等^[51]对谷胱甘肽氧化反应和氧化机制进行了研究,在氧化 BDD 电极上得到了两个良好的氧化峰。Terashima 等^[82]用氧化处理的 BDD 电极得到谷胱甘肽和谷胱甘肽二硫化物检测限分别为 1.4nM 和 1.9nM ,比 Bi-PbO₂ 电极有了很大的改进,电极具有较高的稳定性和重现性,实验还发现在谷胱甘肽检测过程中,阳极氧化处理的 BDD 电极虽然在数次使用后电极表面可能发生轻微钝化,但通过加一定的高电压可使电极恢复原来状态。此外,氨基酸^[83],多巴胺^[84],血红蛋白^[85,86],葡萄糖^[87-89],巯基丙氨酸^[90],色氨酸^[91],1-硝基苈、1-氨基苈^[92],草酸^[93,94]等在 BDD 电极上的检测均有相关的报道。

BDD 微电极具有传质速率快,IR 降和 RC 时间常数稳定、电流加和性、屏蔽和正反馈效应的特点,

关于 BDD 微电极在生物传感器中的应用出现了大量的报道。由于 BDD 微电极的体积很小,制成微探针之后,可以方便地插入活体,这种电极不损坏组织又不破坏体系原有的平衡,能适应动物体内错综复杂的生理环境。BDD 微电极响应速度快,能够快速响应生物体内物质的瞬间变化,非常适合神经递质的测定。Halpern 等^[95]报道了他们利用 BDD 微电极研究软体动物美国加州海兔的神经动力学,在一个 BDD 微电极上整合了神经刺激和传感系统,体外测定了血液中的复合胺浓度,获得了相关神经电活动图和神经刺激信息。Swain 等^[50, 96]用 BDD 微电极和视频录像方法追踪了 Sprague-Dawley 大鼠的内生去甲肾上腺素以及去甲肾上腺素在肠系膜的动脉收缩性反应中的作用。BDD 微电极在较宽电势范围内表现出极小的背景电流,对去甲肾上腺素有较高的灵敏性和重现性,电极暴露在实验室环境中 and 生物体内均没有发生电极钝化现象,BDD 微电极在复杂生物环境中表现出极好的性质。

4.3 痕量金属离子检测

溶出伏安法(AVS)被广泛用在痕量金属的检测分析中,具有灵敏度高、分析速度快、操作简便、仪器装备便宜的优点,其检测极限可达到 ppb 级到 ppt 级,而且一次测试可以分析多种重金属离子。在检测过程中,金属在电极上的富集过程是关键的一环,溶出伏安常用的电极主要有滴汞电极,或汞膜电极。然而这些电极都具有明显毒性,所以目前正在努力寻求用于痕量金属检测的无汞分析电极。BDD 具有的良好电化学特性使其成为痕量金属检测电极的选择之一^[97-99]。

McGaw 等^[100]发现尽管 BDD 电极在溶出伏安检测过程中灵敏度是汞电极的 1/3—1/5,但由于 BDD 电极上更低的背景电流和噪声,使得 BDD 电极的检测限跟 Hg-GC 电极一样低。检测限可达到 ppb, (如 50ppb Zn(II), 1.0ppb Cd(II), 5.0ppb Pb(II), 10ppb Cu(II), 1.0ppb Ag(I)), 电极的重复性误差低于 5%,实验结果表明 BDD 电极是一种可替代 Hg 的新型电极。

Sonthalia 等^[101]用纳米 BDD 电极用于废水中 Ag(I), Cu(II), Pb(II), Cd(II) 和 Zn(II) 等重金属的检测,发现 BDD 电极是一种可替代 Hg 电极的优良 AVS 电极,且纳米 BDD 要比传统微晶 BDD 表现出更好的性质。该小组采用纳米 BDD 电极差分脉冲方法检测了湖水、井水及废水中的重金属,与电感耦合等离子体质谱和原子吸收光谱所得

结果具有一致性。测试过程中 BDD 电极表现出较好的性质,具有较宽的线性范围,较低的检测限,极好的反应精度和准确度。

Manivannan 等^[102]比较了 BDD 电极和 GC-Hg 电极在检测痕量金属上的性能,BDD 电极具有非常低的背景电流,在一定范围内伏安峰电流表现出较好的线性,电极具有良好的重现性,较 GC-Hg 电极具有非常大的优势。Yoon 等^[97]用差分脉冲溶出伏安方法同时检测 Cd(II)、Pb(II)、Cu(II) 和 Hg(II) 离子,检测限分别达到 3.5、2.0、0.1 和 0.7ppb。

4.4 化学修饰电极

BDD 电极具有极高的化学稳定性和良好的电化学性能,但其仍有一定的局限性,通过表面化学修饰可以很大程度上改变电极的灵敏度和生物适应性等特征。对 BDD 电极表面进行修饰的第一步通常是要在表面上引入活性反应功能团。研究者已经用不同的方法成功地将一些具有特殊反应性能的功能团修饰到 BDD 的表面,如卤素、氨基、羰基、羧基等。这些活性功能基团修饰到 BDD 表面后,可以活化 BDD 薄膜表面以利于进一步引入各种需要的分子,可在 BDD 薄膜表面进行有机分子和生物分子的固定和修饰,也可以对 BDD 薄膜表面进行金属粒子尤其是贵金属纳米粒子及金属氧化物的修饰^[103, 104]。基于 BDD 化学修饰电极在电分析科学中取得了良好的效果^[105]。

Hamers 等^[106]研究首先在金刚石表面引进胺基功能团作为 DNA 分子的依托物,然后再固定 DNA,构建了生物分子检测传感器件,进行了相应 DNA 分子互补链的荧光识别,而且对比了以金刚石、硅片、玻璃碳、金片等多种基底构建的器件用于 DNA 互补链检测时的信号强度,发现金刚石无论在信号强度还是稳定性方面都明显优于其他基底。金刚石对生物分子的吸附性与兼容性也是其一个重要的特性,结果显示金刚石是用作生物传感器的理想衬底材料。Härtl 等^[107]在氢端纳米金刚石薄膜表面首先用光方法固定氨基,然后在此基础上固定蛋白质,得到了蛋白质修饰 BDD 生物传感器,经过化学修饰的电极在测试中得到了较好的重复性信号。虽然蛋白质分子通过自组装单层硫醇和二硫化物能在常规金属电极(如金)表面固定,但在氧化介质环境中金和自组装分子层的稳定性会变坏,此外在较低电位下会发生硫醇和二硫化物的电化学脱附作用,而金刚石/生物分子的 C—C 共价键显示了较常用金属修饰电

极的优越性。此外,经修饰的 BDD 电极显示出较碳基电极更低的背景电流和更宽的电势窗口,是一种较理想的酶基安培检测器。

只金芳等^[108]以 BDD 作为基底材料,通过光化学的方法将烯丙胺键合到 BDD 表面,采用共价键合进行酪氨酸酶的固定,并将其应用到酚类物质的检测,检测过程中得到了较好的线性关系, R^2 均大于 0.99,电极重现性良好,两周后测试峰电流值仅降到原来的 90%。Wang 等^[109]在纳米金刚石表面固定葡萄糖氧化酶,葡萄糖氧化酶保持了其生物催化活性,并用电极成功检测了过氧化氢,检测峰值电流与实际浓度成正比。徐静娟等^[110]将非掺杂金刚石用葡萄糖氧化酶修饰,结果显示修饰不仅提高了电荷转移速率,溶液氧的还原过程也有较大提高,电极能够在抗坏血酸维生素 C、对乙酰氨基酚、尿酸干扰的情况下检测葡萄糖,得到葡萄糖的检测限为 5 μM ,在 10 μM —15mM 范围内有较好的线性关系。吴婧等^[111]利用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 沉积氧化的 BDD 电极,成功研究了儿茶素自氧化形成的自由基中间体的电化学还原特性,并实现了对商业儿茶素的定量测定,对样品的测定与 HPLC 测定结果非常相近,结果令人满意。

Awada 等^[112]用 Hg 修饰金刚石电极,用于 Pb(II)和 Cu(II)等重金属离子的检测,达到较高的分析精度,检测限为 100nM。此外,还用银修饰 BDD 电极,发现荧光物质若丹明的 Raman 散射信号有了明显的提高^[113]。只金芳等^[114]将约 15nM 的金纳米粉粒对 BDD 电极进行修饰,金纳米粉粒采用间距为 20—50nm 的阵列,此修饰电极显示出较金微电极更小的背景电流。Sabahudin 等^[115]利用 Pt 纳米颗粒修饰 BDD 电极,检测 As(III)的检测限为 0.5ppb,修饰电极能对自来水和河流水中的 As(III)进行有效检测,并且发现氯离子和铜离子对检测结果干扰极小。Salimi 等^[116]利用电沉积方法在 BDD 薄膜表面修饰氧化铱,在较宽的 PH 范围内发现对 Hg(I)有良好的电催化性能,检测限、反应时间以及检测范围分别为 3.2nM、100 ms、5nM—5 μM 。Abdollah 等^[117]用氧化铱修饰金刚石电极来检测 As(III),修饰电极在宽 pH(2—8)范围内对 As(III)表现出较好的性质,检测限、灵敏度、响应时间和线性范围分别为 2nM、4.2 nAnM⁻¹, 60 ms 和 20nM—50mM。

4.5 化学需氧量(COD)测试

COD 测试在环境化学中有重要的作用,目前测

试 COD 方法多为重铬酸钾滴定法^[118],但该方法所需试剂费用高,而且存在二次污染。近年来开发了一种电化学需氧量(electrochemical oxygen demand, EOD)测定方法,该方法以一定的电极材料电化学氧化有机物所响应的电流作为检测信号,既不需要外加氧化剂,也不用对试样进行预处理,极大地简化了分析流程,缩短了测试时间,而且可以有效克服传统方法中的“二次污染”问题,是一种较好的 COD 测定方法。

目前 EOD 测定方法所用电极材料常采用氧化铅^[119]和氧化钨^[120]。但这些电极存在电势窗口不够大,不够稳定及易污染难以恢复活性的缺点,限制了此类电极材料在 EOD 测试中的应用。BDD 具有独特优异的电化学性能,将其应用于 EOD 测定中,促进了 COD 测试方法的发展^[121]。

全燮等^[121]以 BDD 为电极,采用电化学安培法进行了 COD 的测定,经过优选测试条件后,测试方法可以很好地用于模拟水样和实际水样的 COD 测定,检测限为 7.5mg/L。与传统方法相比,电极经过长时间和多次测量使用后重复性较好,且操作简易、耗时短、信号响应迅速。该小组还以 BDD 电极为检测元件,结合流动注射自动进样设备,组建成 COD 流动注射分析(FIA)系统^[122],在优化测试条件下,利用所配置的 FIA 系统,可以很好地完成模拟水样和实际废水 COD 的测定。该 FIA 系统不仅可以大大缩短分析时间,降低试剂用量,测定结果具有更好的重现性,而且测试灵敏,检测极限低至 1.0mg/L,从而使 COD 的测定实现了自动化。此外,只金芳等^[123]采用 BDD 电极作为传感电极电化学测定 COD,与目前商品化仪器中采用的 PbO_2/Ti 电极相比,在各自最佳使用条件下,使用 BDD 电极的检测信号有近 1 个数量级的优势。

5 结论与展望

BDD 电极由于其优异的宽电化学电势窗口、极低的背景电流和极高的电化学稳定性等电化学性能,使其在毛细管电泳检测、生物传感器、痕量物质检测及 COD 测试应用方面相对于常规电极有明显的优势,能大大提高分析精度,拓宽分析物种。

虽然 BDD 电极有着非常优良的特性和广泛的应用,但是一些问题尚待解决和探索:如非金刚石杂质相、掺杂剂的类型、浓度及分布、表面基团(H 或 O)、晶体缺陷、晶体取向等对其电化学性质的影响问题;表面再造性差,如何更好地导入固定活性基团

的问题;如何降低电极表面粗糙度将其应用于微电极方面的应用问题等。

尽管目前对 BDD 电极在电化学分析方面的研究尚停留在实验室阶段,但随着金刚石沉积成本的降低和人们对金刚石电极优越性能的认识,可以预计 BDD 电极将在分析科学领域的研究发挥不可估量的作用,并能在一定的时间内实现产业化应用到实际中。

参 考 文 献

- [1] Oyama M. *Anal. Sci.*, 2010, 26: 1—12
- [2] Huang J S, Liu Y, You T Y. *Anal. Meth.*, 2010, 2: 202—211
- [3] Valle M. *Electroanalysis*, 2010, 22: 1539—1555
- [4] Javanbakht M, Ganjali M R, Eshghi H, Sharghi H, Shamsipur M. *Electroanalysis*, 1999, 11: 81—84
- [5] Hoyer B, Jensen N. *Electroanalysis*, 2005, 17: 2037—2042
- [6] Lau C, Flechsig G U, Grundler P, Wang J. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 554: 74—78
- [7] Wang L, Huang P F, Bai J Y, Wu X W, Wang H J, Zhao Y Q. *Chem. Anal (Warsaw)*, 2007, 52: 15—24
- [8] 郑建波 (Jia J B). *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2007, 19: 1800—1805
- [9] Sartori E R, Medeiros R A, Rocha-Filho R C, Fatibello-Filho O. *Talanta*, 2010, 81: 1418—1424
- [10] Hu J, Lu X, Foord J S. *Electrochem. Commun.*, 2010, 12: 676—679
- [11] Geng R, Zhao G H, Liu M C, Lei Y Z. *Acta Phys-Chim. Sin.*, 2010, 26: 1493—1498
- [12] Panizza M, Cerisola G. *Electrochim. Acta*, 2005, 51: 191—199
- [13] Sur U K, Marken F, Seager R, Foord J S, Chatterjee A, Coles B A, Compton R G. *Electroanalysis*, 2005, 17: 385—391
- [14] Rao T N, Sarada B V, Tryk D A, Fujishima A. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, 491: 175—181
- [15] Shin D C, Sarada B V, Tryk D A, Fujishima A. *J. Anal. Chem.*, 2003, 75: 530—534
- [16] Musilova J, Barek J, Peckova K. *Chem. Listy*, 2009, 103: 469—478
- [17] Baron R, Wildgoose G G, Compton R G. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2009, 9: 2274—2282
- [18] Weiss E, Saez C, Groenen-Serrano K, Canizares P, Savall A, Rodrigo M A. *J. Appl. Electrochem.*, 2008, 38: 93—100
- [19] Canizares P, Arcís M, Sáez C, Rodrigo M A. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9: 2286—2290
- [20] Fardel R, Griesbach U, Putter H, Comninellis C. *J. Appl. Electrochem.*, 2006, 36: 249—253
- [21] Griesbach U, Zollinger D, Putter H, Comninellis C. *J. Appl. Electrochem.*, 2005, 35: 1265—1270
- [22] 李学敏 (Li X M), 汪家道 (Wang J D), 张振 (Zhang Z), 陈大融 (Chen D R). *清华大学学报 (J. Tsinghua University)*, 2004, 44: 1032—1035
- [23] Panizza M, Michaud P A, Cerisola G, Comninellis C. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, 507: 206—214
- [24] Troster I, Schafer L, Fryda M, Matthee T. *Water Sci. Technol.*, 2004, 49: 207—212
- [25] Martinez-Huitle C A, Quiroz M A, Comninellis C, Ferro S, De Battisti A. *Electrochim. Acta*, 2004, 50: 949—956
- [26] Chang M, Gao C Y, Jiang J Y. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156: E50—E54
- [27] Jiang J Y, Chang M, Pan P. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 3059—3063
- [28] Yano T, Tryk D A, Hashimoto K, Fujishima A. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145: 1870—1876
- [29] Wisniewski N, Reichert M. *Colloid Surface B*, 2000, 18: 197—219
- [30] Yano T, Popa E, Tryk D A, Hashimoto K, Fujishima A. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146: 1081—1087
- [31] Perret A, Haenni W, Skinner N, Tang X M, Gandini D, Comninellis C, Correa B, Foti G. *Diam. Relat. Mater.*, 1999, 8: 820—823
- [32] Jay L, Nikolay N, Vladimir T. *Innovative Superhard Materials and Sustainable Coatings for Advanced Manufacturing*, New York: Springer, 2005, 193—202
- [33] Das D, Singh R N. *Inter. Mater. Rev.*, 2007, 52: 29—64
- [34] Butler J E, Mankelevich Y A, Cheesman A, Ma J, Ashfold M N R. *J. Phys-Condens Mat.*, 2009, 21: art. no. 364201
- [35] Lin H Q, Lu W Z, Zuo D W, Yang C, Xu F. *Mach. Adv. Manufact. Technol. X*, 2010, 431/432: 21—24
- [36] Arnault J C, Saada S, Mer-Calfati C, Jomard F, Habka N, Barjon J, Chevallier J. *Phys. Lett. A*, 2010, 374: 3254—3257
- [37] Li C M, Wang L M, Chen L X, Liu Z, Hei L F, Lu F X. *Diam. Relat. Mater.*, 2009, 18: 1348—1352
- [38] McKindra T, O'Keefe M J, Xie Z Q, Lu Y F. *Mater. Charact.*, 2010, 61: 661—667
- [39] Goss J P, Eyre R J, Briddon P R. *Physica Status Solidib Basic Solid State Physics*, 2008, 245: 1679—1700
- [40] Nesladek M. *Semicond. Sci. Tech.*, 2005, 20: R19—R27
- [41] Boeyens J C A, Cook L M, Krane H G, Schoening F R L. *Z. Kristallogr.*, 1999, 214: 351—352
- [42] Fabisiak K, Szeiber M, Uniszkievicz C, Runka T, Kasprovicz D. *Cryst. Res. Technol.*, 2010, 45: 167—172
- [43] Niaura G, Ragauskas R, Dikcius A, Sebekas B, Kuodis Z. *Chemija*, 2009, 20: 78—83
- [44] Peckova K, Musilova J, Barek J. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2009, 39: 148—172
- [45] Spataru N, Sarada B V, Tryk D A, Fujishima A. *Electroanalysis*, 2002, 14: 721—728
- [46] Honda K, Rao T N, Tryk D A, Fujishima A, Watanabe M, Yasui K, Masuda H. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147: 659—664
- [47] 常明 (Chang M), 高成耀 (Gao C Y). *化学通报 (Chemistry)*, 2008, 12: 912—917

- [48] Gandini D, Michaud P A, Duo I, Mahe E, Haenni W, Perret A, Comninellis C. *New Diam. Front. C. Tec.*, 1999, 9: 303—316
- [49] Xu J, Chen Q, Swain G M. *Anal. Chem.*, 1998, 70: 3146—3154
- [50] Park J, Show Y, Quaiserova V, Galligan J J, Fink G D, Swain G M. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 583: 56—68
- [51] Spataru N, Sarada B V, Popa E, Tryk D A, Fujishima A. *Anal. Chem.*, 2001, 73: 514—519
- [52] Xu J, Swain G M. *Anal. Chem.*, 1998, 70: 1502—1510
- [53] Dejmova H, Scampicchio M, Zima J, Barek J, Mannino S. *Electroanalysis*, 2009, 21: 1014—1018
- [54] Dolnik V, Liu S R, Jovanovich S. *Electrophoresis*, 2000, 21: 41—54
- [55] 王钰蓉 (Wang Y R), 陈恒武 (Chen H W). *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2009, 21: 200—209
- [56] Shin D C, Tryk D A, Fujishima A, Muck A, Chen G, Wang J. *Electrophoresis*, 2004, 25: 3017—3023
- [57] Wang J, Chen G, Muck A Jr, Shin D, Fujishima A. *J. Chromatogr. A*, 2004, 1022: 207—212
- [58] Cvacka J, Quaiserova V, Park J, Show Y, Muck A, Swain G M. *Anal. Chem.*, 2003, 75: 2678—2687
- [59] Einaga Y, Sato R, Olivia H, Shin D, Ivandini T A, Fujishima A. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 3989—3995
- [60] Muna G W, Tasheva N, Swain G M. *Env. Sci. Tec.*, 2004, 38: 3674—3682
- [61] Ngamukot P, Charoenraks T, Chailapakul O, Motomizu S, Chuanuwatanakul S. *Anal. Sci.*, 2006, 22: 111—116
- [62] Peckova K, Jandova K, Maixnerova L, Swain G M, Barek J. *Electroanalysis*, 2009, 21: 316—324
- [63] Goodwin A, Lawrence A L, Banks C E, Wantz F, Omanovic D, Komorsky-Lovric E, Compton R G. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 533: 141—145
- [64] Pedrosa V A, Malagutti A R, Mazo L H, Avaca L A. *Anal. Lett.*, 2006, 39: 2737—2748
- [65] Boonsong K, Chuanuwatanakul S, Wangfuengkanagul N, Chailapakul O. *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2005, 108: 627—632
- [66] Sun J Y, Zheng C Y, Xiao X L, Niu L, You T Y, Wang E K. *Electroanalysis*, 2005, 17: 1675—1680
- [67] Wangfuengkanagul N, Chailapakul O. *J. Pharmaceut. Biomed.*, 2002, 28: 841—847
- [68] Wu J, Li X L, Lei C X, Wu X M, Shen G L, Yu R G. *J. Anal. Chem.*, 2005, 60: 1062—1068
- [69] Tretepvijit S, Chuanuwatanakul S, Einaga Y, Sato R, Chailapakul O. *Anal. Sci.*, 2005, 21: 531—535
- [70] Karuwan C, Mantim T, Chaisuwan P, Wilairat P, Grudpan K, Jittangprasert P, Einaga Y, Chailapakul O, Suntornsuk L, Anurukvorakun O, Nacapricha D. *Sensors-Basel*, 2006, 6: 1837—1850
- [71] Chuanuwatanakul S, Chailapakul O, Motomizu S. *Anal. Sci.*, 2008, 24: 493—498
- [72] Medeiros R A, de Carvalho A E, Rocha R C, Fatibello O. *Anal. Lett.*, 2007, 40: 3195—3207
- [73] Patel B A, Bian X H, Quaiserova-Mocko V, Galligan J J, Swain G M. *Analyst*, 2007, 132: 41—47
- [74] Zhou Y L, Zhi J F. *Talanta*, 2009, 79: 1189—1196
- [75] Fujishima A, Rao T N, Popa E, Sarada B V, Yagi I, Tryk D A. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 473: 179—185
- [76] Koppang M D, Witek M, Blau J, Swain G M. *Anal. Chem.*, 1999, 71: 1188—1195
- [77] Sarada B V, Rao T N, Tryk D A, Fujishima A. *Anal. Chem.*, 2000, 72: 1632—1638
- [78] Rao T N, Ivandini T A, Terashima C, Sarada B V, Fujishima A. *New Diam. Front. C. Tec.*, 2003, 13: 79—88
- [79] Apilux A, Tabata M, Chailapakul O. *Bioelectrochemistry*, 2007, 70: 435—439
- [80] Pividori M I, Alegret S. *Top Curr. Chem.*, 2005: 1—36
- [81] Popa E, Kubota Y, Tryk D A, Fujishima A. *Anal. Chem.*, 2000, 72: 1724—1727
- [82] Terashima C, Rao T N, Sarada B V, Kubota Y, Fujishima A. *Anal. Chem.*, 2003, 75: 1564—1572
- [83] Chiku M, Ivandini T A, Kamiya A, Fujishima A, Einaga Y. *J. Electroanal. Chem.*, 2008, 612: 201—207
- [84] Novotny M, Quaiserova-Mocko V, Wehrwein E A, Kreulen D L, Swain G M. *J. Neurosci. Meth.*, 2007, 163: 52—59
- [85] Zhang J D, Oyama M. *Microchem. J.*, 2004, 78: 217—222
- [86] Zhu J T, Shi C G, Xu J J, Chen H Y. *Bioelectrochemistry*, 2007, 71: 243—248
- [87] Xu Z Q, Jeedigunta S, Kumar A. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2007, 7: 2092—2095
- [88] Zhao W, Xu J J, Qiu Q Q, Chen H Y. *Biosens. Bioelectron.*, 2006, 22: 649—655
- [89] Su L, Qiu X P, Guo L H, Zhang F H, Tung C H. *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2004, 99: 499—504
- [90] Nekrassova O, Lawrence N S, Compton R G. *Electroanalysis*, 2004, 16: 1285—1291
- [91] Zhao G H, Qi Y, Tian Y. *Electroanalysis*, 2006, 18: 830—834
- [92] Yosypchuk O, Peckova K, Barek J. *Chem. Listy*, 2010, 104: 186—190
- [93] Ivandini T A, Rao T N, Fujishima A, Einaga Y. *Anal. Chem.*, 2006, 78: 3467—3471
- [94] Martinez-Huitle C A, Ferro S, De Battisti A. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 4027—4034
- [95] Halpern J M, Xie S, Sutton G P, Higashikubo B T, Chestek C A, Lu H, Chiel H J, Martin H B. *Diam. Relat. Mater.*, 2006, 15: 183—187
- [96] Park J, Galligan J J, Fink G D, Swain G M. *Anal. Chem.*, 2006, 78: 6756—6764
- [97] Yoon J H, Yang J, Kim J, Bae J, Shim Y B, Won M S. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2010, 31: 140—145
- [98] Langeloth M, Chiku M, Einaga Y. *Electrochim. Acta*, 2010, 55: 2824—2828
- [99] Chooto P, Wararatananurak P, Innuphat C. *Scienceasia*, 2010,

- 36: 150—156
- [100] McGaw E A, Swain G M. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 575: 180—189
- [101] Sonthalia P, McGaw E, Show Y, Swain G M. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 522: 35—44
- [102] Manivannan A, Seehra M S, Tryk D A, Fujishima A. *Anal. Lett.*, 2002, 35: 355—368
- [103] Szunerits S, Niedziolka-Jonsson J, Boukherroub R, Woisel P, Baumann J S, Siriwardena A. *Anal. Chem.*, 2010, 82: 8203—8210
- [104] Martinez-Huide C A, Fernandes N S, Ferro S, De Battisti A, Quiroz M A. *Diam. Relat. Mater.*, 2010, 19: 1188—1193
- [105] 关波(Guan B), 只金芳(Zhi J F). *科学通报(Chinese Science Bulletin)*, 2006, 51(5): 497—505
- [106] Yang W S, Auciello O, Butler J E, Cai W, Carlisle J A, Gerbi J, Gruen D M, Knickerbocker T, Lasseter T L, Russell J N, Smith L M, Hamers R J. *Nature Materials*, 2002, 1: 253—257
- [107] Hartl A, Schmich E, Garrido J A, Hernando J, Catharino S C R, Walter S, Feulner P, Kromka A, Steinmuller D, Stutzmann M. *Nature Materials*, 2004, 3: 736—742
- [108] Zhou Y, Zhi J. *Electrochem. Commun.*, 2006, 8: 1811—1816
- [109] Wang J, Carlisle J A. *Diam. Relat. Mater.*, 2006, 15: 279—284
- [110] Zhao W, Xu J J, Qiu Q Q, Chen H Y. *Biosens. Bioelectron.*, 2006, 22: 649—655
- [111] Wu J, Lei C, Yang H, Wu X, Shen G, Yu R. *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2005, 107: 509—515
- [112] Awada M, Strojek J W, Swain G M. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 42—45
- [113] Zhao J W, Tian R H, Zhi J F. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 4047—4052
- [114] Tian R H, Zhi J F. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9: 1120—1126
- [115] Hrapovic S, Liu Y, Luong J H T. *Anal. Chem.*, 2007, 79: 500—507
- [116] Salimi A, Alizadeh V, Hallaj R. *Talanta*, 2006, 68: 1610—1616
- [117] Salimi A, Hyde M E, Banks C E, Compton R G. *Analyst*, 2004, 129: 9—14
- [118] Han S P, Gan W E, Jiang X J, Zi H J, Su Q D. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2010, 90: 137—147
- [119] Ai S Y, Gao M N, Yang Y, Li J Q, Jin L T. *Electroanalysis*, 2004, 16: 404—409
- [120] Li J Q, Li L P, Zheng L, Xian Y Z, Jin L T. *Meas. Sci. Technol.*, 2006, 17: 1995—2000
- [121] Yu H B, Wang H, Quan X, Chen S, Zhang Y B. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9: 2280—2285
- [122] Yu H B, Ma C J, Quan X, Chen S, Zhao H M. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43: 1935—1939
- [123] Wang J, Zhi J F. CN101639459A, 2010