

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告 對伏特安培法中充電背景電流進行真實時間扣除之電化學偵測 系統研究

A Study of Real-time Charging Current Subtraction System Applied in Linear Scan Voltammetry

計畫編號：NSC 90-2113-M-041-003

執行期限：90 年 08 月 01 日至 91 年 07 月 31 日

主持人：唐自強 嘉南藥理科技大學 藥學系

一、中文摘要

使用線性掃瞄伏安法 (Linear Scan Voltammetry, LSV) 對電化學活性分析物進行偵測時，受限於電位掃描時所產生之影響，以致於作低濃度分析物偵測時，巨大之充電背景電流伴隨著分析物微弱訊號（法拉第電流），使得定電位儀無法藉由提高放大倍率以增加對分析物訊號偵測之靈敏度，因為會造成定電位儀訊號偵測之過載 (overload)。而提高電位掃瞄速率雖可增加法拉第電流值但是因為充電電流與電位掃瞄速率成正比，法拉第電流卻只與電位掃瞄速率平方根成正比，因此若無法消除充電電流則提高電位掃瞄速率對降低偵測極限並無幫助。

本研究使用自行設計之雙工作電極定電位儀，透過類比/數位及數位/類比轉換介面裝置，由電腦控制之電位施加及訊號擷取，利用差分電路將二工作電極之偵測訊號（一為樣品溶液，一為空白溶液）在真實時間 (real time) 進行相減，在對工作電極施加電位時，可在真時 (real time) 時間內消除充電背景電流，因而可以獲得純粹之法拉第電流，卻無充電背景電流干擾，同時可調高定電位儀靈敏度（放大倍率）而無過載現象，及提高電位掃瞄速率進而降低線性掃瞄伏安法偵測極限。

關鍵詞：線性掃瞄伏安法、法拉第電流、充電背景電流、雙工作電極

Abstract

In this report, a dual-working electrodes potentiostat with real-time charging current subtraction system was developed. By using differential-circuit following dual-working electrodes current-to-voltage convertor, the charging current accompanying the analytical Faraday current could be subtracted in real-time.

As a result of this study, an order of detection limit lower than other researchers studies could be obtained by using LSV.

Keywords: Linear scan voltammetry, Faraday current, charging current, dual-working electrode.

二、緣由與目的

在電化學伏安法中巨大之充電背景電流常常限制對分析物之偵測極限，而加快電位掃瞄速率雖然可以提高法拉第波峰電流值，但是充電背景電流亦隨之提高，並且法拉第波峰電流隨掃瞄速率平方根成正比增加，而充電背景電流卻直接隨掃瞄速率成正比，其淨結果則為無法提高定電位

儀靈敏度以偵測微弱之法拉第波峰電流。

對於充電背景電流之消減曾有許多學者討論，如對電雙層電容引起之充電電流使用數位模擬方法⁽¹⁾，交流安培測定法⁽²⁾、波峰取樣法⁽³⁾間接扣除法⁽⁴⁾以消滅之。

然而前述學者所提出的方法並未在測定樣品溶液時，作立即的背景充電電流消滅，只是著重於將所測得之結果作背景充電電流之篩選、剔⁽¹⁻³⁾，或者作另一次空白溶液測定，以作事後之扣除⁽⁴⁾。

本研究計畫擬發展具有真實時間(Real-time)對背景充電電流消滅之雙工作電極定電位儀偵測系統，在真實時間內將背景充電電流直接消滅，如此可同時提高電位掃瞄速率及定電位儀靈敏度，而不會有過載現象(Over-Load)，進而降低伏安法的偵測極限。

三、結果與討論

本真實時間背景扣除雙工作電極定電位儀，參考文獻⁽⁵⁾記載之電路裝置，使用三電極偵測系統。參考溶液及樣品溶液置於二燒杯中並分別使用相同材質及面積之白金工作電極 W_0 、 W_1 進行偵測，自製之定電位儀由個人電腦透過 AD/DA 介面卡(PCL1800)進行電位控制及訊號擷取經真實時間扣減充電電流之法拉第訊號。

圖 1 為分別將二工作電極置於相同濃度之 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 溶液中進行雙工作電極訊號校正測試，亦即以 W_1 為分析物訊號(圖 1a) W_0 為背景扣除之訊號(圖 1b)，因二者使用相同電極面積以及偵測相同分析物之溶液，所以所獲得之訊號在真實時間進行相減時幾乎可以完全扣除(圖 1c)，由此可以驗證本背景扣除系統之適用性。

圖 2, 3, 4, 5 為使用不同電位掃瞄速率對 $0.5\text{mM } \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 進行背景校正測試之

結果，當掃瞄速率由 0.04V/sec 逐漸增高至 0.24V/sec 時，充電背景電流及法拉第電流亦隨之升高，但是經背景充電電流校正後仍可得到相當純粹之法拉第電流，並且提高定電位儀之靈敏度而無過載現象。

圖 6 為使用 0.24V/sec 掃瞄速率對 $40\text{ }\mu\text{M } \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 進行雙工作電極背景校正測定之結果，未經背景充電電流校正前以循環伏安法掃瞄之伏安圖對 $40\text{ }\mu\text{M } \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 之偵測不易辨認法拉第波峰電流，而經校正後之淨法拉第電流伏安圖則可清楚的辨認並測量其波峰電流值

圖 7 為本雙工作電極定電位儀以線性掃瞄伏安法(LSV)對不同濃度 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ($20.0 \sim 840.0\text{ }\mu\text{M}$) 進行測試所得檢量線，其線性相關係數為 0.9983 。而在相同條件下使用 CHI 630A 定電位儀所測量最低濃度則約為 $180.0\text{ }\mu\text{M}$ ，顯見本偵測系統降低偵測極限之可行性。

四、計畫成果自評

使用本真實時間背景扣除雙工作電極定電位儀可藉由差分電路在真實時間將二工作電極之訊號進行相減以扣除電極之背景充電電流，同時可在提高電位掃瞄速率下，將定電位儀之靈敏度調高而仍可避免定電位儀過載的現象。

由實驗結果得知本定電位儀符合研究計畫構想，並且在目前成果中已可比其他學者所得偵測極限低一個數量級，但本研究因控制程式撰寫因素，電位掃瞄速率只達 0.24V/sec ，未來若能加強控制程式提高掃瞄速率則可更加發揮本定電位儀之功能。

本定電位儀未來發展將進一步朝向在同一溶液中使用雙電極差分電位方式，消滅背景電流訊號以及脈波伏安法之應用。

五、參考文獻

1. Z. X. Deng, X. Q. Lin, J. Electroanal. Chem. 464 (1999) Iss 2, 215
- 2 M. B. Gelbert, D. J. Curran, Anal.Chem. 60 (1988) Iss 6, 560)
- 3 A. Poojary, S. R. Rajagopalan, Proceeding of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences, 97 (1986) Iss3-4, 437)
- 4 M.A. Hayes, E. W. Kristensen, W. G. Kuhr, Biosensors & Bioelectronics, 13 (1998) 1297
- 5 T. C. Tang, A. Deng, H.Jung. Huang, Anal. Chem. 74 (2002) 2617

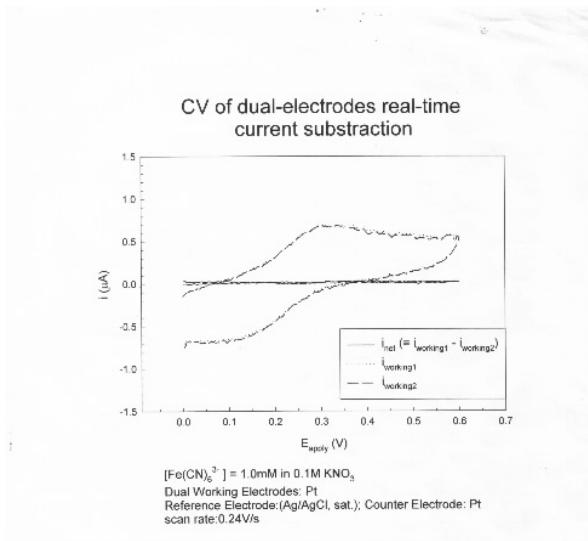


圖 1

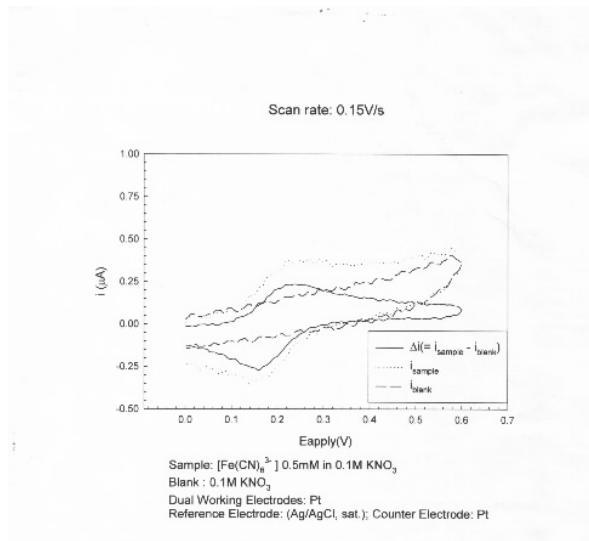


圖 4

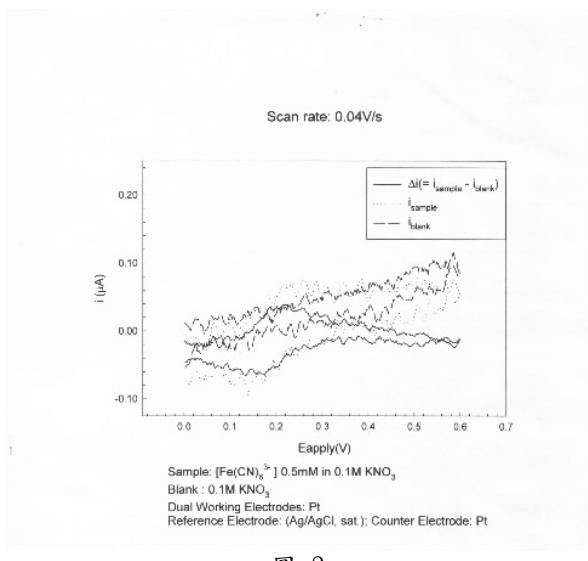


圖 2

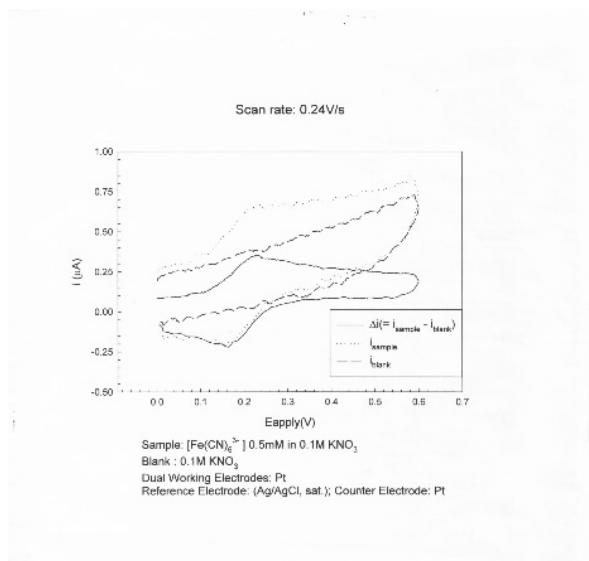


圖 5

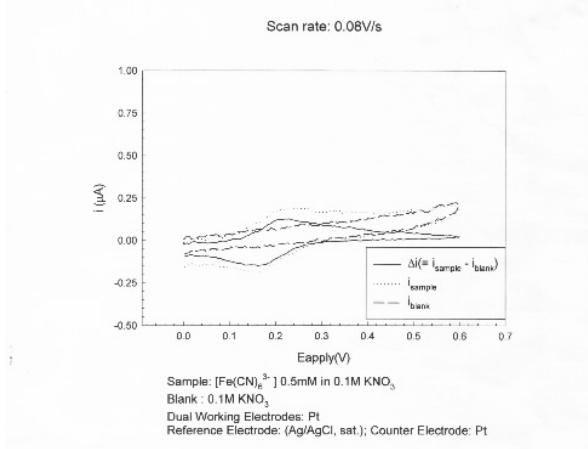


圖 3

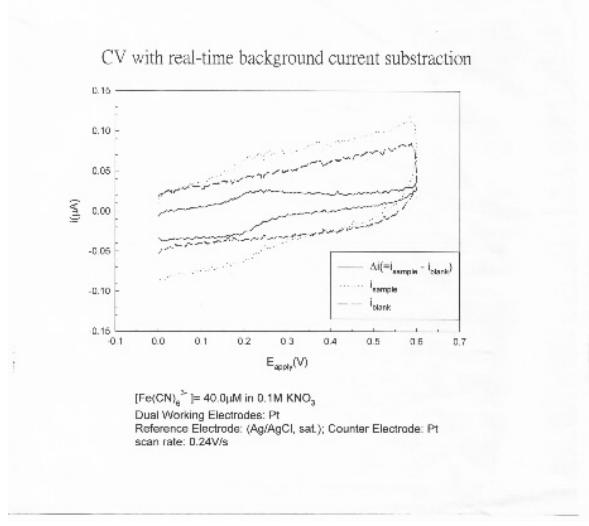


圖 6

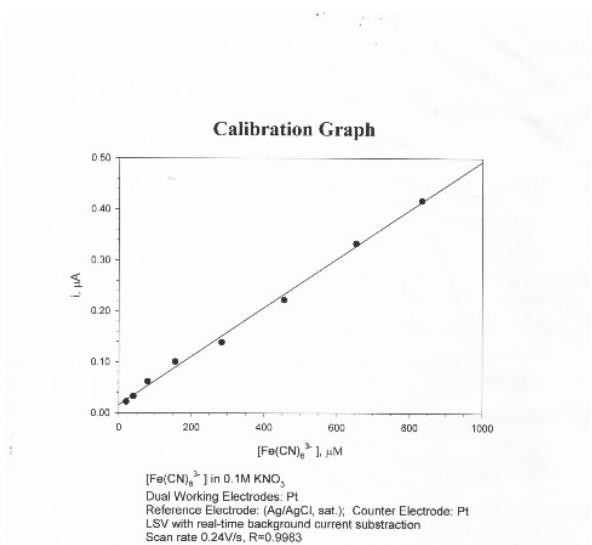


圖 7

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※ 對伏特安培法中充電背景電流進行真實時間扣除之電化
學偵測系統研究

※ A Study of Real-time Charging Current Subtraction System Applied in Linear Scan

※ Voltammetry

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2113-M-041-003

執行期間：90 年 08 月 01 日 至 91 年 07 月 31 日

計畫主持人：唐自強 嘉南藥理科技大學 藥學系

共同主持人：

計畫參與人員：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：嘉南藥理科技大學 藥學系

中華民國 91 年 10 月 24 日