

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.00855

毛细管的交流阻抗特性研究

陈昌国* 李雷光 刘渝萍 范玉静

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要 采用交流阻抗法研究了电容耦合非接触电导检测池毛细管的阻抗特性, 分别考察了电极连接方式和毛细管内径对检测池阻抗的影响。实验表明: 高频时, 除去毛细管外层保护层会使检测池的阻抗减小, 有助于检测器灵敏度的提高; 采用铜箔作电极能够有效地消除电极与毛细管壁之间的空隙, 使得检测池在低频时阻抗减小。随着毛细管内径的变大, 阻抗依次减小。通过 Zview 软件拟合, 提出的简单的拟合等效电路为 R(RC)CPE。

关键词 毛细管电泳; 电容耦合非接触电导检测池; 交流阻抗; 等效电路

1 引言

毛细管电泳电容耦合非接触电导检测器 (Capacitively coupled contactless conductivity detector, C^dD) 的检测原理主要源于毛细管的交流阻抗特性。1980 年, Gaš 等^[1,2]提出了非接触电导检测法, 并首次用于粗内径毛细管等速电泳中。文献 [3] 和 [4] 将 C^dD 应用于毛细管电泳分析。

近 10 年来, 许多研究小组对 C^dD 进行了广泛研究^[5,6]。陈缙光等^[7]于 2002 年报道了高频电导检测法, 根据高频滴定原理, 设计了一套适用于毛细管电泳的高频电导检测装置, 并将其初步应用于混合无机离子的测定。谭峰等^[8]研制了一套 C^dD 系统, 对碱金属、碱土金属和短链脂肪有机酸进行了测定。王立新等^[9]基于电容耦合设计了一种激励信号发生器、检测池和检测电路一体化的新型毛细管电泳非接触电导检测器, 用于常见阴离子混合物 (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 和 H₂PO₄⁻) 的测定。

C^dD 的检测池是由两个相隔一定距离 (一般为几毫米) 的管状电极分别轴向套在毛细管上组成, 电极多由不锈钢注射器针头制成^[10], 也可采用铝箔或银漆制成^[4]。这种检测器将电极直接接在毛细管聚酰亚胺层外, 可以随意改变检测位置, 加工容易, 具有广普性 (类似于气相色谱仪的热导检测器 TD), 正逐步取代传统的接触式电导检测器^[11]。C^dD 的应用已先后扩展到离子色谱、高效液相色谱和微流控分析等方法中^[6,12,13], 在无机离子^[14]、有机离子^[15]和中性分子^[16]等方面的应用均有报道。C^dD 检测方法简单, 许多研究小组也对其工作原理和等效电路进行了理论分析^[18~21]。do Lago 等^[4]提出了基于神经网络法的复杂等效电路和简单的等效电路; Tuma 等^[20]研究了激发频率、电极长度和电极间距对检测性能的影响, 认为提高激发频率和缩短电极长度可以提高检测的灵敏度。Zemann^[3]和 Kubín^[21]等发现电极长度对分离效率、信号强度和重现性无影响。

为改进和提高 C^dD 的检测性能, 本实验采用电化学阻抗测定方法^[22]对毛细管的交流阻抗谱 (AC Imp) 进行了实验测定和等效电路拟合分析, 以期探索毛细管的阻抗特性, 并为改进毛细管电泳电容耦合非接触电导检测器的检测性能提供指导。

2 实验部分

2.1 实验设备

不同内径 (10, 25, 50, 75 和 100 μm, i d) 的弹性石英毛细管 (375 μm o d, 河北永年光导纤维厂); 医用 7# 注射器针头 (400 μm i d, 700 μm o d); 10 μm 厚的铜箔; AutoLab PGSTA T302 电化学工作站 (瑞士 Metrohm EcoChem 公司)。

2009-07-15 收稿; 2009-10-25 接受

本文系“211”工程三期建设项目 (No. S09103) 和天津市科技支撑计划重点项目 (No. 07ZCKFGX01800) 资助

* E-mail: cgchen@cqu.edu.cn

2.2 实验方法

取医用 7#注射器针头 (400 μm i d , 700 μm α d)用细锉截取长度为 4 mm 的针头,用 800 目的砂纸将其两端磨平,制作成 C⁴D 的检测电极。用铜箔制作成 4 mm 长的检测电极。实验时将毛细管穿过两个检测电极并调整好电极间距即可,如图 1 所示。阻抗测量时的极化电位 0 mV,交流幅值 350 mV。所得谱图采用 Zview 阻抗软件进行等效电路及其元件的拟合。

2.3 C⁴D 的检测器的工作原理

在激发电极上施加一定频率的交流电压,通过电容耦合,在接受电极一端产生电流信号。电流信号的大小与检测池内溶液的电导成正比,其对分析物响应公式^[97]如下:

$$V = R_G \left[\frac{1}{1 + \frac{fC}{G_S}} - \frac{1}{1 + \frac{fC}{G_{BGE}}} \right] fCV_{p-p} \quad (1)$$

式中: *f* 为激发频率, *V_{p-p}* 为激发电压, *G_{BGE}*, *G_S* 分别为缓冲溶液和样品溶液的电导, *C* 为等效电容, *R_G* 为信号放大增益。

由于激发电压正比于检测池间的总阻抗,在接受电极产生的电流信号。此信号与检测池材料的阻抗有关,通过降低检测池材料的阻抗可以提高电流信号,从而提高检测器的灵敏度。

3 结果与讨论

3.1 电极接触方式的影响

采用长 4 mm 的铜箔,与不锈钢针头电极相间 1 mm,测量毛细管 (内空)有无保护层时的交流阻抗谱,实验结果见图 2A 和 B。由图 2B 可见,针头和铜箔作电极时,在 10⁴ ~ 10⁶ Hz 高频段,去掉保护层之后,阻抗值变小,但在低频区,阻抗值则变大。当用铝箔测量时结果与铜箔基本相符。

图 3 的等效电路能够最好地拟合图 2 的阻抗谱,具体参数值见表 1。

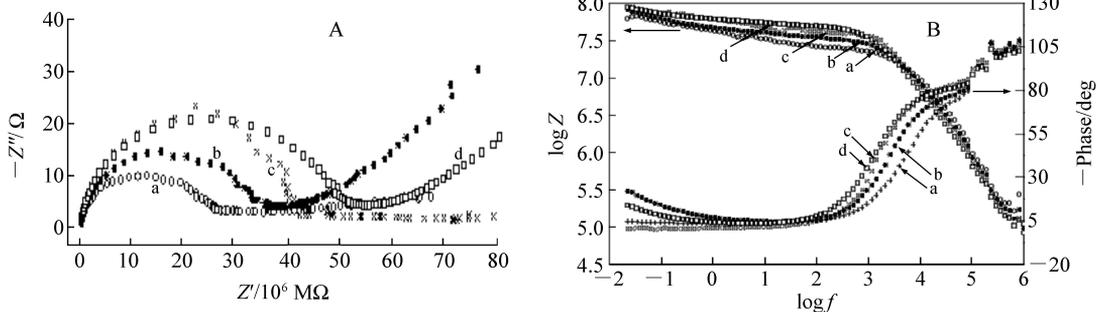


图 2 不同电极测得毛细管 (内空)的阻抗复平面图 (A)和阻抗 Bode 图 (B)

Fig 2 Nyquist plots (A) and Bode plots (B) of alternative current impedance (AC Imp) and its dependence on different electrode materials

- a 铜箔 毛细管未去保护层 (Copper foil-capillaries with Polyimide-coated);
- b 注射器针头 毛细管未去保护层 (Hypodermic needle-capillaries with Polyimide-coated);
- c 铜箔 毛细管去保护层 (Copper foil-capillaries without Polyimide-coated);
- d 注射器针头 毛细管去保护层 (Hypodermic needle-capillaries without Polyimide-coated)。

表 1 拟合图 2 阻抗谱所得参数

接触方式 Contact approach	电路元件 Circuitry element				
	R ₁ / (k)	C ₁ / (pF)	R ₂ / (M)	Z ₀ / (M)	n
a	69.85	1.390	2.2213	43.04	0.1128
c	37.44	1.9544	4.1349	75.19	0.0611
b	45.98	1.742	3.2578	23.55	0.3827
d	25.19	2.326	4.7137	20.58	0.3259

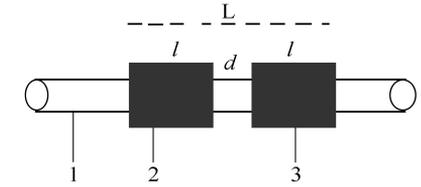


图 1 C⁴D 检测头的示意图

Fig 1 Detection cell of capacitively coupled contactless conductivity detector (C⁴D)

- 1. 毛细管 (Capillary);
- 2. 激发电极 (Excitation electrode);
- 3. 接受电极 (Detection electrode)。

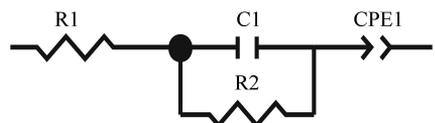


图 3 交流阻抗等效电路

Fig 3 Equivalent circuit for AC Imp

C_1 的阻抗可以用式 (2) 表示:

$$Z_w = -\frac{j}{2fC_1} = \frac{j}{2f \frac{2\epsilon_0 l}{\ln(R/r)}} \quad (2)$$

其中, Z_w 为 C_1 的阻抗值, l 是电极长度, ϵ_0 是真空介电常数, ϵ_r 为石英毛细管的介电常数, R 为毛细管外径; r 为毛细管内径。对测量时的部分容性元件 (C_x) 采用恒相元件 (CPE) Q 来拟合可以得到更好的结果, Q 的阻抗 Z_Q 定义如下:

$$Z_Q = Z_0 / (j)^n \quad (3)$$

其中: j 为单位虚部, ω 为角频率, n 为 CPE 弥散指数, Z_0 为 CPE 阻抗系数。若 $n=0$, Z_0 相当于等效电阻 R ; 若 $n=1$, Z_0 相当于等效电容的倒数; 若 $n=-1$, 则 Z_0 相当于等效电感; 若 $n=0.5$, Z_Q 为半无限扩散引起的 Warburg 阻抗。

图 2 中 b 和 d 曲线表示针头作为电极时, 毛细管有无保护层的阻抗特性。从复平面图可以看出, 在高频区: 都有一个容抗弧, 但去掉保护层之后, 容抗弧变大, C_1 和 R_2 也增大; 在低频区: 出现一条为夹角约为 45 的直线, 用恒相元 CPE1 拟合得到较好的效果, 这可能是由于毛细管壁与电极的耦合电容所引起。随着频率的减小, 耦合作用逐渐变小, 并且电极与毛细管壁之间有缝隙, 使得阻抗逐渐变大。CPE1-P 值均小于 0.5, 表明该恒相角元件主要起到电容的作用, 类似半无限扩散引起的 Warburg 阻抗。

当采用铜箔电极时, 在高频区同样只有一个容抗弧, 去掉保护层之后, 容抗弧变大, C_1 和 R_2 也增大; 而在低频区, 出现一条近似水平的直线。这可能是铜箔为电极时有效地消除了铜箔与毛细管壁之间的空隙。去掉保护层之后的阻抗值比未去掉保护层之后的阻抗值大, CPE1-P 值接近 0, 表明恒相元主要类似电阻的作用。

3.2 阻抗随毛细管内径的变化

采用长 4 mm, 厚 10 μm 的铜箔制作管状电极, 不同内径石英毛细管的交流阻抗如图 4 所示, 考虑到石英毛细管制作时固化温度的不同, 外层的聚酰亚胺保护层不同, 测试过程中去除了毛细管保护层。毛细管内未充溶液。根据图 3 的等效电路进行拟合所得各参数值如表 2 所示。

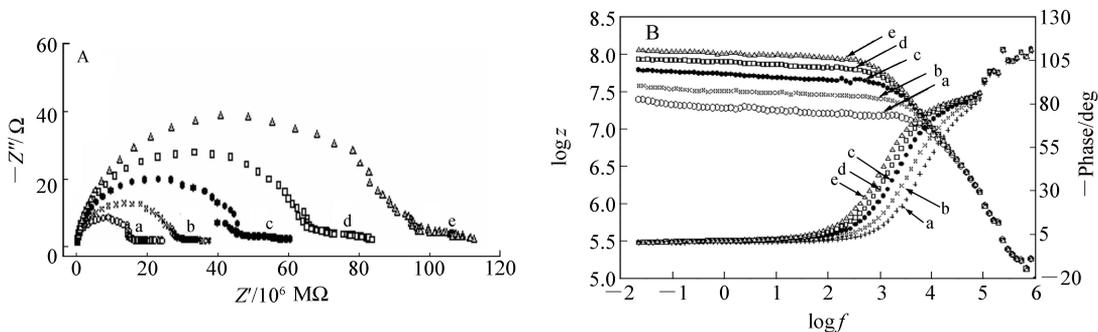


图 4 不同毛细管内径所得的复平面阻抗图 (A) 和 Bode 阻抗图 (B)

Fig 4 Nyquist plots (A) and Bode plots (B) of of AC Imp and its dependance on different capillary inter radii
a, 100 μm ; b, 75 μm ; c, 50 μm ; d, 25 μm ; e, 10 μm .

由图 4 和图 2 可知: 在复平面图中, $10^3 \sim 10^6$ Hz 高频段有一个容抗弧, 随着毛细管内径的减小, R_2 依次增大, 这是因为毛细管外径相同, 内径越小毛细管壁就越厚, 其相应阻值也变大。但 C_1 变化不大。在低频区出线一条基本不随内径的变化的水平直线。这可能是铜箔作电极时, 有效地消除了铜箔与毛细管壁之间的空隙。从 Bode 图中也可以看

表 2 拟合图 4b 阻抗谱所得参数

Table 2 Result obtained by fitting AC Imp in Fig 4b

内径 Radius (μm)	电路元件 Circuitry element				
	$R_1 / (k \Omega)$	$C_1 / (\text{pF})$	$R_2 / (M \Omega)$	$Z_0 / (M \Omega)$	n
100	59.12	1.480	14.69	15.79	0.046
75	58.19	1.483	26.04	30.73	0.028
50	58.62	1.502	42.71	177.62	0.010
25	57.83	1.513	61.19	292.39	0.007
10	58.03	1.520	87.71	215.98	0.010

出,在 $10^3 \sim 10^6$ Hz 高频段,随着毛细管内径的减小,检测池的总阻抗值逐渐变大;在中频和低频区出现平台,随着毛细管内径的变化,阻抗值不变。

3.3 小结

实验表明,交流阻抗法能从实验上有效表征毛细管(非接触电导检测池)的阻抗特性;铜箔电极有效地消除电极与毛细管壁之间的空隙,使得检测池阻抗在低频时减小,高频时除去毛细管外层保护层会使检测池的阻抗减小,从而提高非接触电导检测器的灵敏度。

References

- 1 Gaš B, Vacík J. *Chem. Listy*, **1980**, 74(2): 652 ~ 658
- 2 Gaš B, Denjanenko M, Vacík J. *Chromatogr*, **1980**, 192(2): 253 ~ 257
- 3 Zemann A J, Schnell E, Volgger D, Bonn G K. *Anal. Chem.*, **1998**, 70(3): 563 ~ 567
- 4 da Silva J A F, Do Lago C L. *Anal. Chem.*, **1998**, 70(20): 4339 ~ 4343
- 5 Tanyanyiwa J, Galliker B, Schwarz M A, Hauser P C. *Analyst*, **2002**, 127(2): 214 ~ 218
- 6 Pumera M. *Talanta*, **2007**, 74(3): 358 ~ 364
- 7 CHEN Zuan-Guang(陈缵光), MO Jin-Yuan(莫金垣). *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2002**, 23(5): 801 ~ 804
- 8 TAN Feng(谭峰), YANG Bing-Cheng(杨丙成), GUAN Ya-Feng(关亚凤). *Life Science Instruments* (生命科学仪器), **2004**, (1): 25 ~ 27
- 9 WANG Li-Xin(王立新), FU Chong-Gang(傅崇岗). *Journal of Transducer Technology* (传感器技术), **2005**, 24(10): 38 ~ 40
- 10 Tanyanyiwa J, Hauser P C. *Electrophoresis*, **2002**, 23(21): 3781 ~ 3786
- 11 Brito-Neto J G, da Silva J A F, Blanes L, do Lago C L. *Electroanalysis*, **2005**, 17(13): 1198 ~ 1206
- 12 Kuban P, Hauser P C. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1176(1-2): 185 ~ 191
- 13 Haddad P R, Nesterenko P N, Buchberger W. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1184(1-2): 456 ~ 473
- 14 Kuban P, Nguyen H T A, Macka M, Haddad P R, Hauser P C. *Electroanalysis*, **2007**, 19(20): 2059 ~ 2065
- 15 Gong X Y, Dobrunz D, Kum in M, Wiesner M, Revell J D, Wennemers H, Hauser P C. *Electrodriven Separation*, **2008**, 31(3): 565 ~ 573
- 16 Nguyen H T A, Kuban P, Phan V H, Hauser P C. *Electrophoresis*, **2007**, 28(19): 3500 ~ 3506
- 17 Kuban P, Hauser P C. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 607(1): 15 ~ 29
- 18 Novotny M, Opekar F, Stulik K. *Electroanalysis*, **2005**, 17(13): 1181 ~ 1186
- 19 Brito-Neto J G A, da Silva J A F, Blanes L, do Lago C L. *Electroanalysis*, **2005**, 17(13): 1207 ~ 1214
- 20 Tuma P, Opekar F, Stulik K. *Electrophoresis*, **2002**, 23(21): 3718 ~ 3724
- 21 Kuban P, Hauser P C. *Electrophoresis*, **2004**, 25(20): 3387 ~ 3397
- 22 Chen C G, Li L G, Si Y J, Liu Y P. *Electrochim. Acta*, **2009**, 54(27): 6959 ~ 6962

Alternative Current Impedance Characteristics of Capillary

CHEN Chang-Guo^{*}, LI Lei-Guang, LIU Yu-Ping, FAN Yu-Jing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract The impedance characteristics of capacitively coupled contactless conductivity detection (C^4D) cell in capillary electrophoresis was examined for different cell parameters by alternative current impedance (AC Imp) technique. The effect of the electrodes material and the radius of the capillary on the impedance behavior of C^4D cell were studied. As a result, the cell impedance decreased in the high frequency region without polyimide-coated on the capillary. The impedance increases with the increase of gap between the electrodes, which shows that tightly coupling of the electrodes to the outer wall of the capillary is needed. The impedance decreased with the increase of the radius of the capillary. The principle of axial contactless conductometric detector can effectively be explained by the simplest possible equivalent circuitry consisting of a capacitor, resistor, a second resistor and the Warburg impedance.

Keywords Capillary electrophoresis; Capacitively coupled contactless conductivity cell; Alternative current impedance; Equivalent circuitry

(Received 15 July 2009; accepted 25 October 2009)