

doi: 10.19969/j.fxcxb.20101206

# 基于无序介孔碳的全固态自支撑聚合物膜 铅离子选择性微型电极

高 杨<sup>1,3</sup>, 丁家旺<sup>1,2</sup>, 尹坦姬<sup>1,2</sup>, 秦 伟<sup>1,2\*</sup>

- (1. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境过程重点实验室, 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 将无序介孔碳材料填充到尖端直径约 150  $\mu\text{m}$  的毛细玻璃管内, 利用其多孔结构将铅离子选择性敏感膜吸附于电极尖端内部, 制备了基于无序介孔碳的全固态自支撑聚合物膜铅离子选择性微型电极( $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$ )。采用循环伏安法(CV)和电化学阻抗法对所制备电极的电化学性质进行表征, 并考察了其电位响应性能。结果表明, 基于无序介孔碳的微型电极具有微电极所特有的“S”型循环伏安曲线, 且由于电极材料的多孔性表现出较大的双电层电容特性, 所构建的 $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$ 测定 $\text{Pb}^{2+}$ 的线性范围为 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/L, 响应斜率为 $(28.9 \pm 0.5)$  mV/dec, 检出限为 $4.0 \times 10^{-8}$  mol/L。该 $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$ 表现出良好的选择性、稳定性和重复性, 并成功应用于海岸带沉积物加标孔隙水中 $\text{Pb}^{2+}$ 的测定。该文为微型电极的制备提供了一种简单、便捷的方法, 并为微环境或微量样品中离子的测定提供了一种有效的检测手段。

**关键词:** 聚合物膜离子选择性电极; 微型电极; 无序介孔碳; 全固态; 铅离子

**中图分类号:** O657.1; O614.433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2021)08-1219-05

## Preparation of an All-solid-state Self-supported $\text{Pb}^{2+}$ -selective Miniaturized Electrode Based on Disordered Mesoporous Carbon

GAO Yang<sup>1,3</sup>, DING Jia-wang<sup>1,2</sup>, YIN Tan-ji<sup>1,2</sup>, QIN Wei<sup>1,2\*</sup>

- (1. CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Shandong Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** An all-solid-state self-supported  $\text{Pb}^{2+}$ -selective miniaturized electrode ( $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$ ) based on disordered mesoporous carbon was fabricated by filling the disordered mesoporous carbon as the self-supporting material into a capillary glass tube with a tip diameter about 150  $\mu\text{m}$ , and adsorbing the ion-selective polymeric membrane into the porous structure of disordered mesoporous carbon. The electrochemical behaviors of the proposed electrode were characterized by using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, and the potentiometric performance of the  $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$  was also investigated. Experiments results indicated that the disordered mesoporous carbon-based miniaturized electrode showed a typical "S" cyclic voltammogram and a large double-layer capacitance because of the porous structure, and the proposed  $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$  exhibited a Nernstian potentiometric response in the linear range of  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/L with a response slope of  $(28.9 \pm 0.5)$  mV/dec and a detection limit of  $4.0 \times 10^{-8}$  mol/L. In addition, the proposed electrode showed excellent selectivity, stability and reproducibility, and was successfully applied in the determination of  $\text{Pb}^{2+}$  in pore water. This work provides a simple and convenient method for the preparation of the miniaturized electrodes, and is promising for the determination of ions in micro-environments or with

收稿日期: 2020-10-12; 修回日期: 2020-11-05

基金项目: 国家自然科学基金(21677172, 41706110); 国家重点研发计划重点专项(2016YFC1400700); 山东省泰山学者计划(TSPD20181215)

(C)\* 通讯作者: 秦伟, 博士, 研究员, 研究方向: 电分析化学, E-mail: Jwqin@yia.ac.cn. Copyrights reserved. <http://www.cnki.net>

micro/small volumes.

**Key words:** polymeric membrane ion-selective electrode; miniaturized electrode; disordered mesoporous carbon; all-solid-state; lead ion

微型离子选择性电极具有响应速度快、检出限低、样品量小等特性<sup>[1]</sup>, 已成为检测微环境及微量样品中各种离子的有效手段, 在生物分析和环境监测领域具有广泛的应用前景<sup>[2]</sup>。传统微型离子选择性电极的制备是先将内充液填充到毛细管内, 再将离子选择性敏感膜吸附在毛细管尖端制备而成<sup>[3-4]</sup>。这种液体接触式电极的制备方法不仅存在试剂渗漏、不易携带、保养困难等问题, 而且所制备的微型电极由于受到电极内充液中主离子从液膜相进入样品溶液相的离子通量的影响, 其检出限较高<sup>[5-7]</sup>。

全固态离子选择性微型电极的提出有效解决了传统液体接触式离子选择性微型电极的不足, 且该类电极无需维护内充液, 具有持久耐用、便于保存、检出限低等优势<sup>[6]</sup>。对于全固态离子选择性微型电极的制备, 通常采用贵金属或碳纤维作为电极基体材料, 在其表面滴涂或者电沉积导电聚合物后, 再将离子选择性膜滴涂于电极尖端制备而成<sup>[5-10]</sup>。其中, 导电聚合物起离子-电子传导作用<sup>[7]</sup>, 用于改善全固态微型电极的稳定性。但这种全固态微型电极的制备方式存在步骤繁琐、操作复杂等问题, 且由于离子选择性敏感膜外露, 导致电极膜的机械强度较差, 难以满足实际环境的长期多次检测需求。因此, 需要发展制备步骤简单、电极膜机械强度高的全固态离子选择性微型电极。

本文以无序介孔碳为离子-电子传导材料, 将其填充到毛细管内, 并利用介孔碳的多孔性质将聚合物铅离子选择性敏感膜吸附在微型电极尖端的内部, 制备全固态自支撑聚合物膜铅离子选择性微型电极( $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$ )。无序介孔碳材料的使用不仅起到作为电极基体材料的作用, 而且其大的比表面积和良好导电性可作为固体接触传导层用于改善电极电位的稳定性。本文所发展的全固态自支撑微型电极具有制备简单、电极膜机械强度高的优点, 适用于微环境或微量样品中铅离子含量的检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI 660E及CHI 1020C电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); P-1 000毛细玻璃管熔点拉伸仪(Sutter仪器有限公司), 毛细玻璃管(批号: 190890, 1.0 mm × 0.58 mm × 10 cm, Warner仪器有限公司)。

高分子量聚氯乙烯(PVC)、邻硝基苯基辛基醚(*o*-NPOE)、铅离子载体IV(叔丁基杯[4]芳烃-四(N, N-二甲基硫代乙酰胺)、氯化钠( $\geq 99.999\%$ )购自Sigma-Aldrich; 亲脂性阳离子交换剂四(3, 5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠(NaTFPB)、N, N-二甲基三甲基硅胺、癸二酸二辛酯(DOS)胺购自Alfa Aesar; 环氧树脂胶购自3M公司; 无序介孔碳粉末(型号: XFP05, 比表面积:  $\sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ )购自南京先丰纳米技术有限公司; 乙醇、四氢呋喃、硝酸铅均为分析纯, 购自国药集团试剂有限公司。电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水由Pall Cascada实验室制水系统制备。

### 1.2 微型电极的制备

采用熔点拉伸仪将毛细玻璃管拉制尖端为 $150 \mu\text{m}$ 的两部分。将毛细玻璃管尖端浸泡在97% N, N-二甲基三甲基硅胺中, 并放置在真空干燥箱内,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘烤3 h, 进行硅烷化疏水处理<sup>[10-11]</sup>。取出毛细玻璃管置于阴凉处2~3 h备用。随后, 使用无序介孔碳对毛细玻璃管进行填充(长度约2 cm), 并在显微镜下观察其尖端, 保证尖端部分完整且不存在明显空隙。

精确称量250 mg铅离子选择性敏感膜组分(1.57%铅离子载体、0.48% NaTFPB、32.65% PVC、65.30% *o*-NPOE), 将其溶解于2 mL四氢呋喃中, 磁力搅拌5 h后备用<sup>[12]</sup>。将填充无序介孔碳的微型电极浸没于该膜溶液中, 利用毛细效应将铅离子选择性敏感膜溶液吸附在多孔无序介孔碳中; 随后, 使用DOS对无序介孔碳尾部进行液封, 制造真空结构, 并使用铜丝与之相连形成导电通路; 之后, 利用环氧树脂胶, 将铜丝固定于玻璃管末端。将所制备的电极在恒温恒湿干燥箱中保存过夜后, 依次置于土壤模拟溶液(含 $10^{-4} \text{ mol/L KNO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{MgSO}_4$ 和 $10^{-3} \text{ mol/L NaCl}$ )<sup>[13]</sup>背景下的 $10^{-3}$ 、 $10^{-6}$ 、 $10^{-9} \text{ mol/L Pb}(\text{NO}_3)_2$ 中, 分别活化4、4、12 h后备用。

### 1.3 微型电极的测试与表征

采用CHI 660E 电化学工作站对微型电极进行循环伏安法(CV)、电化学阻抗法(EIS)性能测试, 其中, 工作电极为无序介孔碳填充的微型电极或不同蘸膜时间的  $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$ , 参比电极为  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (3 mol/L KCl) 电极, 对电极为铂丝电极。

采用CHI 1020C 电化学工作站, 对所制备的  $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$  电位进行测试, 实验时将电极置于法拉第屏蔽箱中消除外界干扰。离子活度根据 Debye-Hückel 方程计算, 并根据 Henderson 公式对液接电位进行校正<sup>[14]</sup>。采用分别溶液法<sup>[15]</sup>对  $\text{Pb}^{2+}$  选择性敏感膜进行选择系数测试。

### 1.4 样品的采集与测定

为了考察  $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$  的实际应用, 课题组于 2020 年 9 月 16 日采集海岸带沉积物进行孔隙水中  $\text{Pb}^{2+}$  的测定。采集地点: 北纬  $37^{\circ}26'1''$ , 东经  $121^{\circ}34'27''$ 。样品采样时, 首先将聚乙烯管(直径为 11 cm) 插入沉积物中, 然后将含有沉积物的聚乙烯管缓慢取出, 封好并置于保温箱中, 带回实验室<sup>[12]</sup>。将获得的样品进行真空抽滤, 滤液以 5 000 r/min 离心 15 min, 收集上清液, 用浓  $\text{HNO}_3$  将样品酸化至 pH 4.0<sup>[12]</sup>。由于孔隙水中  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度较低, 实际测定时对样品进行了加标处理。将加标样品分成两份, 采用标准加入法, 分别用于  $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$  和阳极溶出伏安法(ASV, 使用 Metrohm 797 VA Computrace) 测定, 沉积电位为 -1.15 V, 沉积时间为 120 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微型电极的制备与表征

无序介孔碳填充的微型电极及  $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$  的制备过程如图 1A 所示。电极制作过程中, 借助显微镜观察其尖端变化。如图 1B 所示, 介孔碳均匀填充在毛细管尖端, 且尖端完整, 无明显空隙。根据显微镜放大倍数, 估算出尖端直径约为 150  $\mu\text{m}$ 。

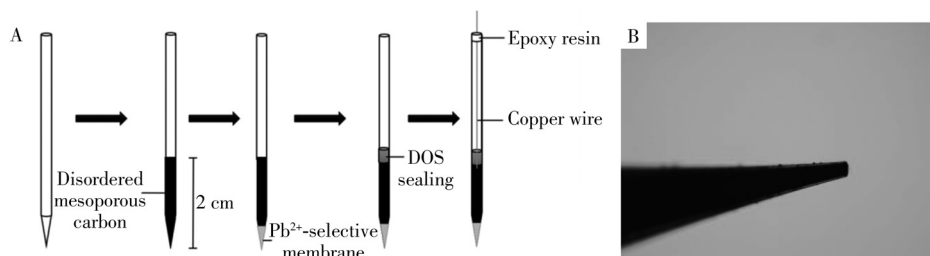


图1 基于无序介孔碳的  $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$  制备过程示意图(A)及微型电极尖端(直径约 150  $\mu\text{m}$ )的显微电镜图(B)

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation processes for the  $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$  based on disordered mesoporous carbon(A) and the microscopy profile image of the miniaturized electrode with a tip size of 150  $\mu\text{m}$ (B)

在含 0.4 mmol/L  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  的 0.1 mol/L KCl 溶液中, 采用循环伏安法(CV)对无序介孔碳微型电极的电化学性质进行表征(如图 2)。结果显示, 与碳纤维微电极(尖端直径为 7  $\mu\text{m}$ , 图 2 插图)相比, 所制备的无序介孔碳微型电极表现出微电极所特有的典型“S”型循环伏安曲线, 且由于无序介孔碳材料的多孔特性增大了电极的比表面积, 使得电极还同时具有较大的双电层电容<sup>[7]</sup>。此结果非常有利于全固态离子选择性微型电极的构建<sup>[16]</sup>。

本实验通过将无序介孔碳填充的微型电极置于铅离子选择性敏感膜溶液中, 利用毛细作用吸入敏感膜溶液以制备  $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$ 。因此, 蘸膜时间会影响电极的响应性能。在含 0.4 mmol/L  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  的 0.1 mol/L KCl 溶液中, 考察了不同蘸膜时间(0、5、10、12、15、30 min)的循环伏安图和电化学阻抗图, 结果如图 3 所示。随着蘸膜时间的加长, 吸附在介孔碳表面上的铅离子选择性敏感膜逐渐加厚, 造成  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  氧化还原峰逐渐减小, 15 min 后氧化还原峰电流基本消失(图 3A); 电化学阻抗图也表明, 随着蘸膜时间的加长,  $\text{Pb}^{2+}$ -IS $\mu\text{E}$  在高频区的半径逐渐增大, 且在 15 min 后达到稳定(图 3B)。上述结果表明, 铅离子选择性敏感膜的存在阻碍了电子转移, 使得微型电极阻抗逐渐变

### 2.2 Pb<sup>2+</sup> - IS $\mu$ E 的电位响应性能

将Pb<sup>2+</sup> - IS $\mu$ E 浸泡在一系列含Pb<sup>2+</sup>的溶液中活化后,测定其电位响应性能。如图4所示,随着Pb<sup>2+</sup>浓度的降低,电位呈下降趋势,响应时间为10~15 s,且该微型电极在1.0×10<sup>-7</sup>~1.0×10<sup>-4</sup> mol/L Pb<sup>2+</sup>浓度线性范围内呈现能斯特响应(图4),响应斜率为(28.9±0.5) mV/dec,检出限为4.0×10<sup>-8</sup> mol/L。

### 2.3 Pb<sup>2+</sup> - IS $\mu$ E 的稳定性与可逆性

对所制备Pb<sup>2+</sup> - IS $\mu$ E 的稳定性和可逆性进行考察。将电极在1.0×10<sup>-5</sup>、1.0×10<sup>-6</sup> mol/L Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>中连续检测12 h,结果显示电极电位未发生明显漂移,漂移值分别0.2 mV/h 和0.02 mV/h。此结果表明,所构建Pb<sup>2+</sup> - IS $\mu$ E 可用于较长时间连续测试。进一步将电极反复在1.0×10<sup>-5</sup>、1.0×10<sup>-6</sup>、1.0×10<sup>-7</sup> mol/L Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液中测定,结果显示电极电位基本保持恒定值。此结果表明,所构建Pb<sup>2+</sup> - IS $\mu$ E 可逆性良好,可重复使用。

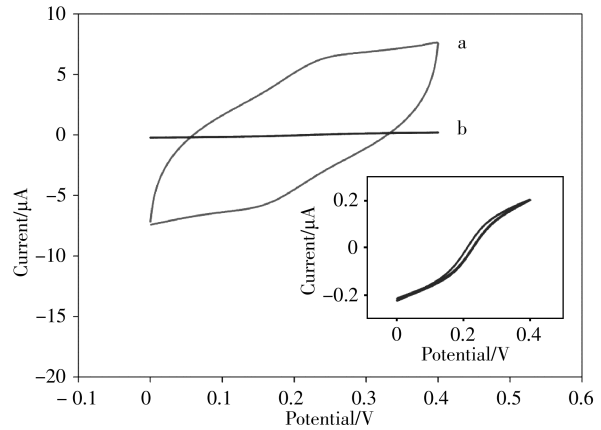


图2 基于无序介孔碳的微型电极(a)与碳纤维微电极(b)在0.4 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]溶液中的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms for the disordered mesoporous carbon-based miniaturized electrode(a) and the carbon fiber-based microelectrode(b) in 0.4 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] scan rate: 100 mV/s, 0.1 mol/L KCl; inset: CV curve for the carbon fiber-based microelectrode

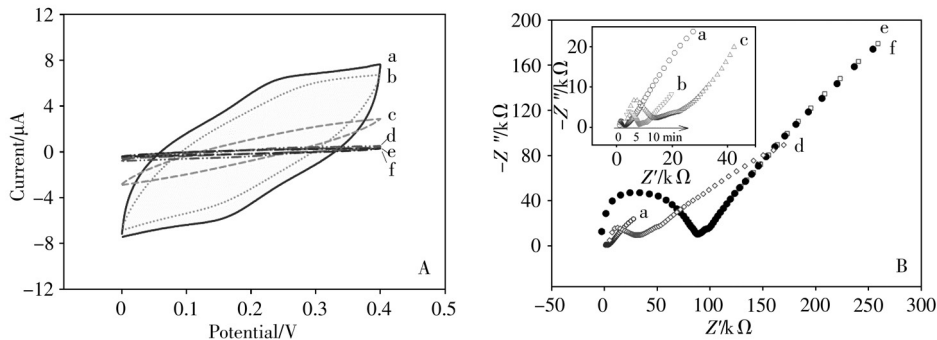


图3 不同蘸膜时间制备的Pb<sup>2+</sup> - IS $\mu$ E在0.4 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]中的循环伏安图(A)及电化学阻抗图(B)

Fig. 3 Cyclic voltammograms(A) and impedance spectra(B) for Pb<sup>2+</sup> - IS $\mu$ E prepared by different dipping times in 0.4 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

scan rate: 100 mV/s; amplitude: 10 mV; frequency range: 0.8 Hz - 300 kHz; 0.1 mol/L KCl; dipping time (a - f): 0, 5, 10, 12, 15, 30 min

### 2.4 Pb<sup>2+</sup> - IS $\mu$ E 的选择性

考察了所使用的铅离子选择性敏感膜的选择性。结果表明,该敏感膜对K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、H<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>的选择性系数的对数值(logK)分别为-6.3±0.2、-12.3±0.2、-12.8±0.2、-6.6±0.4、-6.9±0.2。结果表明铅离子选择性敏感膜具有良好的选择性,碱金属和碱土金属的共存基本不干扰Pb<sup>2+</sup>电位的测定,该结果与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>。

### 2.5 实际应用

海岸带海域是人类排放污染物的主要汇聚地,也是海洋重金属等污染物的主要源区。Pb<sup>2+</sup>作为一种重要的重金属污染物<sup>[18]</sup>,其在水体中可以通过吸收、絮凝及沉淀等作用进入沉积物中,因此,对海岸带沉积物孔隙水中

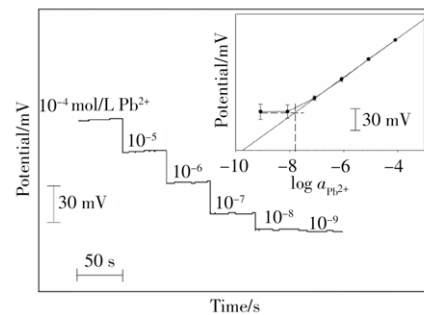


图4 Pb<sup>2+</sup> - IS $\mu$ E 的实时电位响应曲线图

Fig. 4 Time traces of the potential response for Pb<sup>2+</sup> - IS $\mu$ E

inset: calibration curve for Pb<sup>2+</sup> - IS $\mu$ E



Pb<sup>2+</sup>的测定具有重要意义。实验分别采用 Pb<sup>2+</sup> - ISμE 和 ASV 法对加标孔隙水中 Pb<sup>2+</sup> 浓度进行测定, 表 1 结果显示, 两种方法检测结果的平均值基本吻合, 且标准偏差基本一致。表明所发展的 Pb<sup>2+</sup> - ISμE 可用于沉积物孔隙水中 Pb<sup>2+</sup> 的测定。

### 3 结 论

本文基于无序介孔碳为自支撑材料发展了 Pb<sup>2+</sup> - ISμE。该微型电极表现出良好的电位响应性能, 对 Pb<sup>2+</sup> 的检测线性范围为  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/L, 响应斜率为  $(28.9 \pm 0.5)$  mV/dec, 检出限为  $4.0 \times 10^{-8}$  mol/L。此外, 该微型电极具有良好的稳定性和可逆性, 可用于海岸带沉积物孔隙水中 Pb<sup>2+</sup> 的测定。

#### 参考文献:

- [1] Bakker E, Pretsch E. *TrAC-Trends Anal. Chem.*, **2008**, 27(7): 612 - 618.
- [2] Hao J, Xiao T F, Wu F, Yu P, Mao L Q. *Anal. Chem.*, **2016**, 88(22): 11238 - 11243.
- [3] Morf W E, Kahr G, Simon W. *Anal. Lett.*, **1974**, 7(1): 9 - 22.
- [4] Thomas R C, Simon W, Oehme M. *Nature*, **1975**, 258(1): 754 - 756.
- [5] Lamaka S V, Taryba M G, Zheludkevich M L, Ferreira M G S. *Electroanalysis*, **2009**, 21(22): 2447 - 2453.
- [6] Rubinova N, Chumbimuni - Torres K, Bakker E. *Sens. Actuators B*, **2007**, 121(1): 135 - 141.
- [7] Shao Y Z, Ying Y B, Ping J F. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(13): 4405 - 4465.
- [8] Gyurcsányi R E, Nybäck A S, Tóth K, Nagy G, Ivaska A. *Analyst*, **1998**, 123(6): 1339 - 1344.
- [9] Szucs J, Lindfors T, Bobacka J, Gyurcsányi R E. *Electroanalysis*, **2016**, 2(8): 778 - 786.
- [10] Sundfors F, Bereczki R, Bobacka J, Tóth K, Ivaska A, Gyurcsányi R E. *Electroanalysis*, **2006**, 18(13/14): 1372 - 1378.
- [11] Ma X M, Armas S M, Soliman M, Lytle D A, Chumbimuni - Torres K, Tetard L, Lee W H. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(4): 2126 - 2133.
- [12] Zhao G T, Ding J W, Qin W. *Anal. Chim. Acta*, **2019**, 1073(27): 39 - 44.
- [13] Li L Z, Yu S Y, Peijnenburg W J G M, Luo Y M. *Plant. Soil*, **2017**, 414(1/2): 1 - 12.
- [14] Li Y G, Lu J F. *Theory of Electrolyte Solution*. Beijing: Tsinghua University Press (李以圭, 陆九芳. 电解质溶液理论. 北京: 清华大学出版社), **2005**.
- [15] Bakker E, Pretsch E, Bühlmann P. *Anal. Chem.*, **2000**, 72(6): 1127 - 1133.
- [16] Yin T J, Pan D W, Qin W. *Anal. Chem.*, **2014**, 86(22): 11038 - 11044.
- [17] Ceresa A, Pretsch E. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 395(1/2): 41 - 52.
- [18] Lü J B, Zhang Y H, Meng F B, Liu G, Xu H. *J. Instrum. Anal.* (吕菊波, 张亚会, 孟凡斌, 刘刚, 徐慧. 分析测试学报), **2018**, 37(1): 92 - 97.

(责任编辑: 龙秀芬)

表 1 Pb<sup>2+</sup> - ISμE 和 ASV 法测定海岸带沉积物加标孔隙水中 Pb<sup>2+</sup> 的结果对比 ( $n = 3$ )

Table 1 Comparison for the detection results of Pb<sup>2+</sup> in coastal sediment spiked pore water by the Pb<sup>2+</sup> - ISμE and ASV methods ( $n = 3$ )

Sample No.	Pb <sup>2+</sup> - ISμE method	ASV method
	(μmol/L)	(μmol/L)
1	0.54 ± 0.04*	0.50 ± 0.01
2	0.63 ± 0.02	0.64 ± 0.03
3	0.52 ± 0.01	0.54 ± 0.01
4	0.75 ± 0.02	0.76 ± 0.02

\*: average value ± SD