



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102253095 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 23

(21) 申请号 201110185524. 9

(22) 申请日 2011. 07. 04

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 徐国宝 田野

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

G01N 27/30(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种碳糊电极及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种碳糊电极,包括:电极管壳、填充于所述电极管壳中的碳糊,以及与所述碳糊接触并由所述电极管壳内引出的电极引线;其中,所述碳糊包括石墨和磷酸三甲酚酯。本发明提供的碳糊电极残余电流低、制备方法简单、无毒、表面易于更新、价格便宜而且电位使用范围宽,比用硅油和石墨粉混合的碳糊电极的析氢过电位高约 200mV,重现性好。本发明还提供了一种碳糊电极的制备方法。

1. 一种碳糊电极,其特征在于,包括:电极管壳、填充于所述电极管壳中的碳糊,以及与所述碳糊接触并由所述电极管壳内引出的电极引线;
其中,所述碳糊包括石墨和磷酸三甲酚酯。
2. 根据权利要求1所述的碳糊电极,其特征在于,所述石墨与所述磷酸三甲酚酯按体积质量比为1~2:2~4。
3. 根据权利要求1所述的碳糊电极,其特征在于,所述电极管壳由石英玻璃或聚四氟乙烯制备。
4. 根据权利要求1所述的碳糊电极,其特征在于,所述电极引线为铜棒、银棒或不锈钢棒。
5. 根据权利要求1所述的碳糊电极,其特征在于,所述碳糊电极的析氢过电位为-1.6V。
6. 一种碳糊电极的制备方法,其特征在于,包括:
将石墨与磷酸三甲酚酯混合,得到碳糊;
将所述碳糊填装入电极管壳中;
将电极引线的一端装于所述电极管壳内部且与所述碳糊连接,将电极引线的另一端从所述电极管壳内部引出,得到碳糊电极。
7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述石墨与所述磷酸三甲酚酯按体积质量比为1~2:2~4。
8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述电极管壳由石英玻璃或聚四氟乙烯制备。
9. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述电极引线为铜棒、银棒或不锈钢棒。

一种碳糊电极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学分析领域,尤其涉及一种碳糊电极及其制备方法。

背景技术

[0002] 电分析化学是以测量某一化学体系或试样的电响应为基础建立起来的一类分析方法,具有能在浑浊溶液中操作、灵敏度高、易于微型化、电极体系的连续操作可以在线测定物质的变化等许多优点,近年来得到了广泛应用。但是,电分析化学中一般以金电极、铂电极、玻碳电极和石墨电极等作为工作电极,在使用过程中,由于电解产物的沉积或者电极表面的污染,这些电极的表面容易产生钝化现象,造成测量结果的重现性差,从而限制了电分析化学的实际应用。

[0003] 滴汞电极作为一种重要的电极形式,因有较高的灵敏度,稳定的重现性以及点位适用范围宽等优点被广泛应用,但同时存在着诸如有毒,易挥发,需后处理等缺点。

[0004] 1958年Adams报道了一种由碳粉和非电活性材料所组成的碳糊,通过挤压进入玻碳管,外接铜线而制成的新型电极,这便是最早的碳糊电极。此后人们用许多不同的方法制备以固体碳粉为基础的碳糊电极并用于电化学的研究中。由于碳糊电极的突出特点:电极残余电流低、制备方法简单、无毒、表面易于更新、电位使用范围宽而且价格便宜,因此这类电极被广泛应用于各个领域,如无机物分析、有机物分析、药物分析、电化学及生物传感器等领域。

[0005] 然而,单纯的碳糊电极作用是非常有限的,通过电极修饰的方法可以使碳糊电极具有一定的功能,即化学修饰碳糊电极。

[0006] 20世纪70年代中期出现的化学修饰碳糊电极,是在碳糊电极的基础上发展起来的,通过在碳糊中添加特殊成分或以其他方式使其具备某种功能,从而改变溶液相中电子转移速度较慢的现象,使电极能以较快的速度预定性的、有选择的进行反应,借以提高应用范围和灵敏度,降低背景电流和过电位;可以借富集、分离、催化和选择等反应对众多的物质进行分析测定。

[0007] 目前,一些文献报导了铋电极、硅油和石墨混合的碳糊电极,他们作为一种可以取代有毒的滴汞电极被广泛应用于各个领域。但是铋电极作为修饰电极时修饰物会吸附在电极表面,修饰物会随着发生电化学反应的进行而消耗。因此每次实验前都需要重新修饰,操作步骤繁琐,费时费力。而用硅油和石墨粉混合的碳糊电极的析氢过电位高,但涉及到电位更负的实验时,在电极表面会有氢气产生,会严重影响实验的重现性。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题在于提供一种碳糊电极及其制备方法,灵敏度高,重现性好,析氢过电位高,刷新容易,无毒环保。

[0009] 为了解决现有技术问题,本发明提供了一种碳糊电极,包括:电极管壳、填充于所述电极管壳中的碳糊,以及与所述碳糊接触并由所述电极管壳内引出的电极引线;

- [0010] 其中,所述碳糊包括石墨和磷酸三甲酚酯。
- [0011] 优选的,所述石墨与所述磷酸三甲酚酯按体积质量比为 1 ~ 2 : 2 ~ 4。
- [0012] 优选的,所述电极管壳由石英玻璃或聚四氟乙烯制备。
- [0013] 优选的,所述电极引线为铜线、银线、铝线或铜质螺丝、铁质螺丝。
- [0014] 优选的,所述碳糊电极的析氢过电位为 -1.6V。
- [0015] 本发明还提供了一种碳糊电极的制备方法,包括:
- [0016] 将石墨与磷酸三甲酚酯混合,得到碳糊;
- [0017] 将所述碳糊填充入电极管壳中;
- [0018] 将电极引线的一端装于所述电极管壳内部且与所述碳糊连接,将电极引线的另一端从所述电极管壳内部引出,得到碳糊电极。
- [0019] 优选的,所述石墨与所述磷酸三甲酚酯按体积质量比为 1 ~ 2 : 2 ~ 4。
- [0020] 优选的,所述电极管壳由石英玻璃或聚四氟乙烯制备。
- [0021] 优选的,所述电极引线为铜线、银线、铝线或铜质螺丝、铁质螺丝。
- [0022] 本发明提供了一种碳糊电极,所述碳糊电极包括:电极管壳、填充于所述电极管壳中的碳糊,以及与所述碳糊接触并由所述电极管壳内引出的电极引线;其中,所述碳糊包括石墨与磷酸三甲酚酯。本发明提供的碳糊电极使用有机粘结剂与石墨混合后得到碳糊,本发明提供的碳糊电极使用磷酸三甲酚酯作为粘结剂粘结碳糊制备成碳糊电极,由于磷酸三甲酚酯的分子结构中有很多疏水基团,所以有效的降低了电极表面 H^+ 的浓度。磷酸三甲酚酯与石墨粉混合后,改变了石墨粉表面的结构,对析氢有催化作用,提高了电极的析氢过电位,所以在用所述碳糊电极检测待测品电位时电极表面不会产生氢气气泡,所以电极的重现性很高,性能非常稳定。

附图说明

- [0023] 图 1 本发明提供的碳糊电极示意图。

具体实施方式

[0024] 为了进一步了解本发明,下面结合实施例对本发明的优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点而不是对本发明专利要求的限制。

[0025] 本发明提供了一种碳糊电极,包括:电极管壳、填充于所述电极管壳中的碳糊,以及与所述碳糊接触并由所述电极管壳内引出的电极引线;其中,所述碳糊包括石墨和磷酸三甲酚酯。

[0026] 如图 1 所示,本发明提供的电极管壳包括:碳糊 1、电极管壳 2、电极引线 3;所述碳糊 1 填充于所述电极管壳 2 中,为检测电流通过部分,所述电极引线 3 与所述碳糊 1 接触,并由所述电极管壳内引出。所述电极引线 3 能够将所述碳糊 1 从所述电极管壳 2 中挤出,以实现碳糊的更新。

[0027] 按照本发明,所述碳糊是碳糊电极的重要组成部分,是碳糊电极进行工作的关键。按照本发明,所述碳糊为石墨与磷酸三甲酚酯混合经过研磨制得,磷酸三甲酚酯作为粘结剂将石墨粉粘结,制备致密的碳糊,使电流在碳糊中传输时的残余电流低,另外磷酸三甲酚

酯为非极性材料,所以制备的碳糊表面易于更新;所述磷酸三甲酚酯与石墨按体积质量比优选为 1~2:2~4,更优选为 1~2:2~3,最优选为 1:2。

[0028] 按照本发明,所述电极管壳作为碳糊的载体,是碳糊电极的基础组成部分。本发明对所述电极管壳的材料没有特殊限制,优选为玻璃管或塑料管,更优选使用石英玻璃或聚四氟乙烯。本发明对所述电极管壳的长度没有特殊限制,优选为 3cm~10cm,更优选为 4cm~8cm。本发明对所述电极管壳的内径、外径没有特殊限制,优选内径为 1mm~5mm,外径为 3mm~8mm。

[0029] 按照本发明,所述电极引线的一端装于所述电极管壳内部且与所述碳糊连接,经电极引线的另一端由电极管壳内部引出,其作用在于挤出受污染的碳糊。本发明对所述电极引线的安装方式没有特殊限制,可以为直接插入,也可以为螺纹连接。本发明对所述电极引线的材质没有特殊限制,优选为金属棒,更优选为铜棒、银棒或不锈钢棒。本发明对所述电极引线的长度没有特殊限制,优选为 5cm~7cm。本发明对所述电极引线在电极管壳外的露出部分的长度没有特殊限制,优选为 1cm~7cm,更优选为 1cm~5cm,最优选为 1cm~4cm。本发明对所述电极引线的直径没有特殊限制,优选为 1mm~5mm。

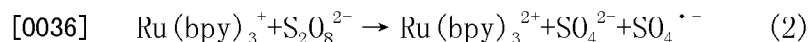
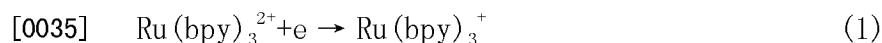
[0030] 本发明还提供了一种碳糊电极的制备方法,包括:将石墨与磷酸三甲酚酯混合,得到碳糊;将所述碳糊填入电极管壳中;将电极引线的一端装于所述电极管壳内部且与所述碳糊连接,将电极引线的另一端从所述电极管壳内部引出,得到碳糊电极。

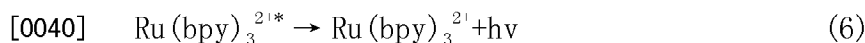
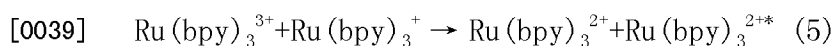
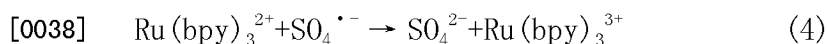
[0031] 本发明提供的制备方法,首先优选将石墨粉进行干燥,干燥温度为 20~40℃,干燥时间优选为 20~30h。将所述干燥后的石墨粉与磷酸三甲酚酯混合,磷酸三甲酚酯与石墨按体积质量比优选为 1~2:2~4,更优选为 1~2:2~3,最优选为 1:2。混合后经过研磨,得到碳糊。本发明对所述电极管壳的材料没有特殊限制,优选为玻璃管或塑料管,更优选使用石英玻璃或聚四氟乙烯。本发明对所述电极管壳的长度没有特殊限制,优选为 3cm~10cm,更优选为 4cm~8cm。本发明对所述电极管壳的内径、外径没有特殊限制,优选内径为 1mm~5mm,外径为 3mm~8mm。

[0032] 将所述碳糊填入电极管壳中,本发明对所述填装方法没有特殊限制,优选为本领域技术人员熟知的方法。在填装碳糊之前,优选对所述电极管壳进行本领域技术人员熟知的超声清洗,以去除杂质,减少测量时的干扰。

[0033] 最后将所述电极引线安装在电极管壳中,一端与所述碳糊接触,另一端由电极管壳中引出,本发明对所述电极引线的安装方式没有特殊限制,可以为直接插入,也可以为螺纹连接,优选使用螺纹连接。本发明对所述电极引线的材质没有特殊限制,优选为金属棒,更优选为铜棒、银棒或不锈钢棒。本发明对所述电极引线的长度没有特殊限制,优选为 5cm~7cm。本发明对所述电极引线在电极管壳外的露出部分的长度没有特殊限制,优选为 1cm~10cm,更优选为 1cm~8cm,最优选为 1cm~4cm。本发明对所述电极引线的直径没有特殊限制,优选为 1mm~5mm。

[0034] 本发明用吡啶钌电化学发光的方法测定 $S_2O_8^{2-}$ 来检测该碳糊电极的性能。循环伏安扫描在 0~-1.55 伏范围内进行,扫速 0.1 伏/秒,根据 ECL 强度对 $S_2O_8^{2-}$ 进行检测。检测原理如下:





[0041] 其中,原理(1)是循环伏安在 $0 \sim -1.55$ 方向扫描时, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 被还原成 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$;生成的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 还原 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基; $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基有强氧化性,氧化 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 分别生成激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$;原理(5)是 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 发生淬灭反应生成激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$;激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 产生 ECL 信号,实现对 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的检测。

[0042] 以下将用具体实施例详细阐述本发明方案,其中,本发明使用的石墨粉来源于国药集团化学试剂有限公司(51010760)和磷酸三甲酚酯来源于国药集团化学试剂有限公司(80134028)。

[0043] 实施例 1

[0044] 将石墨粉进行干燥,干燥温度为 30°C ,干燥时间为 20h。将所述干燥后的石墨粉与磷酸三甲酚酯混合,磷酸三甲酚酯与石墨按体积质量比优选为 1 : 2。混合后经过研磨,得到碳糊。取一聚四氟乙烯管,长 8cm,内径 3mm,8mm。将所述聚四氟乙烯管进行超声清洗然后将所述碳糊填装在聚四氟乙烯管中,取一长度为 6cm,直径为 2mm 的铜棒,插入所述聚四氟乙烯管中,另一端从电极管壳中引出。得到碳糊电极。

[0045] 实施例 2

[0046] 在 pH 为 7 的磷酸缓冲溶液中,用磷酸三甲酚酯与石墨粉为原料,混合制得的碳糊电极的析氢过电位为 -1.6V 。

[0047] 比较例 1

[0048] 用硅油与石墨粉为原料,混合制得的碳糊电极在磷酸缓冲溶液(pH 7)中的析氢过电位为 -1.4V 。

[0049] 由于该电极的析氢过电位很高,所以在实验所需的外加电位很负时,电极表面不会析出氢气,从而防止了析出的氢气对实验检测的影响。因此,新型碳糊电极的优势在于,它有更宽的实验电位窗,可以实现需要更负电位实验条件的检测。

[0050] 实施例 3

[0051] 以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 作为发光体系,用阴极电化学发光法测定三联吡啶钌($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{21}$)的浓度。

[0052] 取含有 10mM $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的 0.1M 的磷酸缓冲溶液为电解液,所述电解液的 pH 为 7.5。发光电位在 -1.4V , $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的检测限为 10^{-6}molL^{-1} 。

[0053] 以上对本发明提供的一种碳糊电极及其制备方法进行了详细的介绍,本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

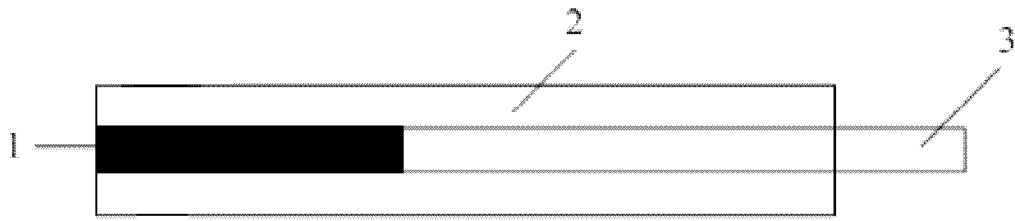


图 1