

1997-05-28

Study on the Preparation, Properties and Applications of the Polymer/Graphite Composite Electrode

Guohua Chen

Jinrui Xu

Recommended Citation

Guohua Chen, Jinrui Xu. Study on the Preparation, Properties and Applications of the Polymer/Graphite Composite Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997 , 3(2): Article 12.

DOI: 10.61558/2993-074X.3115

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss2/12>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

聚合物-石墨复合材料电极

陈国华* 徐金瑞

(华侨大学应用化学系 泉州 362011)

三轮智夫 金继业

(岐阜大学工学部 日本 501-11)

摘要 用石墨粉填充AS树脂,挤出成型制备了石墨-AS复合导电材料电极。电极具有较好的导电性、机械强度和操作稳定性,在多种底液中具有比玻碳电极更高的氢过电压值和小的残余电流。电极成功地用于Cu、In、Pb、Ag的测定并显示较好的选择性、稳定性和再现性;并可采用浸涂法方便地进行甲基蓝修饰,得到具有稳定电化学活性的修饰电极。

关键词 聚合物,石墨,电极,循环伏安

近年来,化学修饰电极研究仍然十分活跃,出现了各种修饰方法:如表面涂饰法^[1,2],共价键合法^[3,4],电化学聚合修饰法^[5,6]等。这些方法虽在很大程度上都能改善被修饰电极的灵敏度和选择性,但由于此类修饰都是在电极表面附上一层修饰膜,容易因修饰层不牢而脱落,或修饰膜厚度不均而影响电极性能。我们用聚合物与石墨粉复合,制备复合导电材料电极。该聚合物具有所需要的功能基团,制成的电极修饰基团丰富且能均匀地分布在电极的各个部位,又不易脱落。其不仅可如一般玻碳电极用于电化学测试,而且还可根据需要方便地再进行化学或物理修饰。该电极成功地用于矿泉水中Pb²⁺,显影废液中Ag⁺以及锌精矿中In³⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的测定,具有灵敏高、选择性、稳定性好的特点。

1 实验

1.1 主要仪器与设备

SK-160B 双辊炼塑机(永春轻工设备厂)。

挤出成型器:由XRZ-400 聚合物熔融指数测定仪改装而成(吉林大学机械厂出品)。

79-1 型溶出伏安仪(济南无线电厂)。

P1100 型溶出伏安仪(日本)。

1.2 试剂与材料

苯乙烯—丙烯腈共聚物(AS树脂,100P,日本)。

石墨粉(400目,光谱纯)。

各种离子标准溶液:10 μg/mL,使用时按需稀释

其他试剂均为分析纯, 溶液用二次蒸馏水配制

1.3 聚合物-石墨复合材料(G-A S)电极的制备

适量 A S 树脂溶解于甲苯/丙酮(V/V, 80/20)混合溶剂中, 加入一定量石墨粉, 激烈搅拌使之充分混合, 再加适量的乙醇使混合物沉淀。沉淀物于 60℃ 烘干, 再于 140℃ 的双辊炼塑机上混炼约 5 min, 280℃ 下由挤出器挤出成型——直径为 1.5 mm 条状, 折成所需长度即成电极

1.4 实验步骤

1) 三电极体系: 工作电极为直径 1.5 mm 的聚合物/石墨复合材料电极或直径 3 mm 的玻璃碳电极。测定前先用 6# 金相砂纸磨成镜面, 分别用二次水超声波洗涤; 参考电极为 232 型饱和甘汞电极或银-氯化银电极; 对电极为 2B 型铂丝电极

2) 测定步骤: 在 50 mL 容量瓶中加入一定量 KCl 底液, 再加入一定量金属离子标准溶液, 用 HCl 调节 pH 值, 二次蒸馏水稀释至刻度, 移入 50 mL 电解池, 定速搅拌。于给定电位下预富集一定时间, 静止半分钟, 以 250 mV/s 扫速扫至 +0.7 V (vs SCE), 记录二次微分阳极溶出伏安曲线, 然后于 +0.7 V (vs SCE) 下溶出一分钟, 再进行下一次测定

2 结果与讨论

2.1 制备方法及石墨粉用量对电极导电性的影响

石墨粉在电极中所占的比例以及石墨粉在树脂中的分散状态对电极的导电性有直接影响。本制备方法是首先使树脂溶于溶剂介质, 加入石墨粉通过激烈搅拌使石墨粉与树脂分子充分混合, 然后在沉淀剂乙醇作用下使混合物沉淀并使这种混合状态“固定”下来, 再经混炼就能使石墨粉在树脂中很好地分散(图 1), 并得到导电性良好的电极(表 1)。若简单地将石墨粉与 A S 树脂直接在炼塑机上混炼混合, 则石墨粉在树脂中分散不良(图 2)并导致电极导电性变差(表 1)。

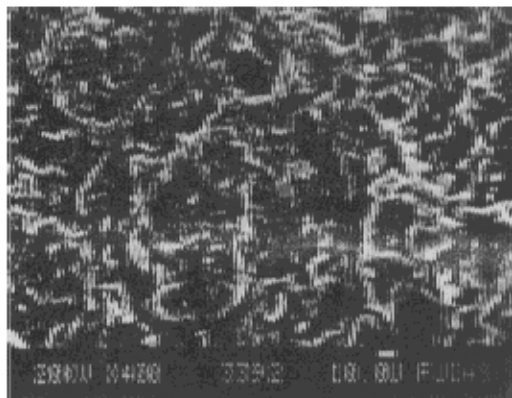


图 1 电极断裂面扫描电镜图

注: A S 经溶解后与石墨粉混合、沉淀、混炼

Fig 1 SEM micrographs of the section of G-A S electrode

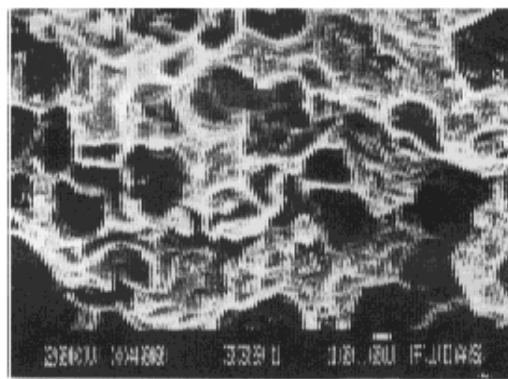


图 2 电极断裂面扫描电镜图

注: A S 树脂与石墨粉直接混炼复合

Fig 2 SEM micrographs of the section of G-A S electrode

表 1 不同复合方法所得电极的电阻率*

Tab 1 Resistance of electrodes made by different methods

复合方法	电极电阻率(kΩ/cm)
直接混炼	5~ 100
溶液分散-沉淀-混炼	0.1~ 5

* AS 树脂/石墨粉: 1 : 0.8~ 1.8

实验表明, 石墨粉比例增加, 电极导电性越好, 但当石墨粉的含量达到一定值时, 继续增加其含量, 导电性无明显提高, 反使电极脆性增加。石墨粉与树脂比例以 1 : 6 : 1 为宜, 以此制成的电极, 其导电性能最佳(电阻率 0.1 kΩ/cm), 且成型方便, 机械强度也较好。

2.2 G-AS 电极的循环伏安特性

循环伏安测试表明, G-AS 电极在 0.1 mol/L HCl, 0.1 mol/L KCl 和醋酸缓冲底液中, 均具有比玻碳电极更小的残余电流及较高的氢过电位(图 3), 因而该电极将具有更好的检出下限并可适应较高酸度的底液。

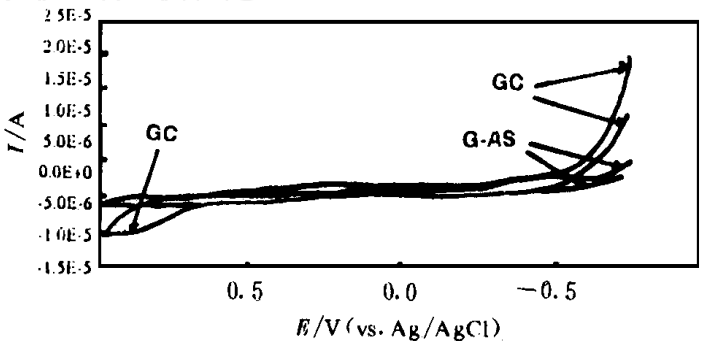
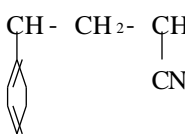


图 3 G-AS 电极和 GC 电极的循环伏安扫描曲线
底液: 0.1 mol/L HCl

Fig. 3 Cyclic voltammograms of glassy (GC) and graphite-AS composite (G-AS) electrodes in 0.1 mol/L HCl

2.3 电极测定的选择性

G-AS 电极表现出对某些金属离子的特殊选择性。例如采用 GC 电极同时测定 Pb²⁺、Cd²⁺ 时, In³⁺ 的存在将严重干扰测定; 若改用 G-AS 电极进行测定, 则上述三种离子的信号峰尖锐且互不干扰(图 4)。这可能是由于 G-AS 电极中聚合物组分



中所含的活性基团(-CN), 改变了这些离子的溶出峰电位, 使其溶出峰可分离出来。

在 Ag⁺、Pb²⁺ 的测定中, G-AS 电极表现出很好的抗干扰能力。在 Pb²⁺ 的测定中, 1 × 10⁴ 倍的 Cd²⁺, Cr³⁺, Ga³⁺, Al³⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Co²⁺, Ni²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻; 5 × 10³ 倍的 S²⁻, Fe³⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ba²⁺, PO₄³⁻ 及 1 × 10³ 倍的 Ti⁴⁺, Sr²⁺; 240 倍的 Ge²⁺; 80 倍的 Sb³⁺ 和 20 倍的 As³⁺, In³⁺ 不干扰测定。在 Ag⁺ 测定中, 1 × 10⁴ 倍的 Cd²⁺, In³⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Bi³⁺, Sb³⁺ 及 NO₃⁻, AC⁻, SO₄²⁻ 等均不干扰测定。Cu²⁺, Hg²⁺ 由于溶出电位与 Ag⁺ 很相近, 溶出后极易与 Ag 形成金属间化合物, 对 Ag⁺ 测定有干扰。在 50 mL 底液中加入 1% EDTA 0.2 mL, 则 40 倍的 Cu²⁺ 及 10 倍以下的 Hg²⁺ 均不干扰测定。

2 4 G-A S 电极的修饰改性

G-A S 电极的表面及内部存在大量均匀分布的化学基团,特别是-CN,不但极性大,便于进行物理涂覆修饰,亦可象玻碳电极那样进行各种化学键合修饰 图 5 是通过浸涂法制得的甲基兰(MB)修饰电极在 HCl 溶液中的循环伏安曲线 修饰电极经 50 Hz 扫描之后仍显示很好的重现性,可见MB 在电极上有良好的吸附

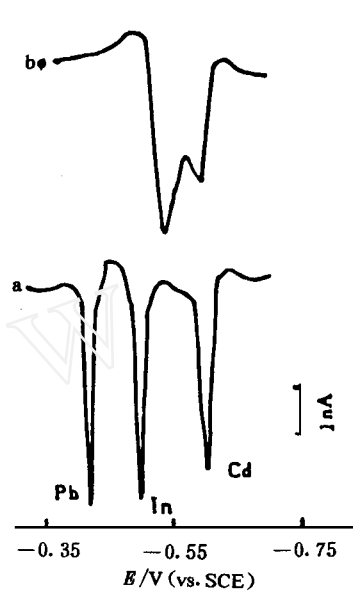


图 4 G-A S 电极和 GC 电极对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 In^{3+} 的阳极溶出伏安曲线

底液: 0.08 mol/L KCl (pH=4), 富集时间: 1 min, 富集电位: -1.3 V (vs. SCE)

a: G-A S 电极, Pb^{2+} : 10×10^{-9} , Cd^{2+} : 2×10^{-9} , In^{3+} : 0.16×10^{-6}

b: GC 电极, Pb^{2+} : 10×10^{-9} , Cd^{2+} : 2×10^{-9} , In^{3+} : 0.16×10^{-6}

Fig. 4 The anodic stripping voltammograms of Pb^{2+} , Cd^{2+} and In^{3+} observed on (a) G-A S composite electrode and (b) GC electrode

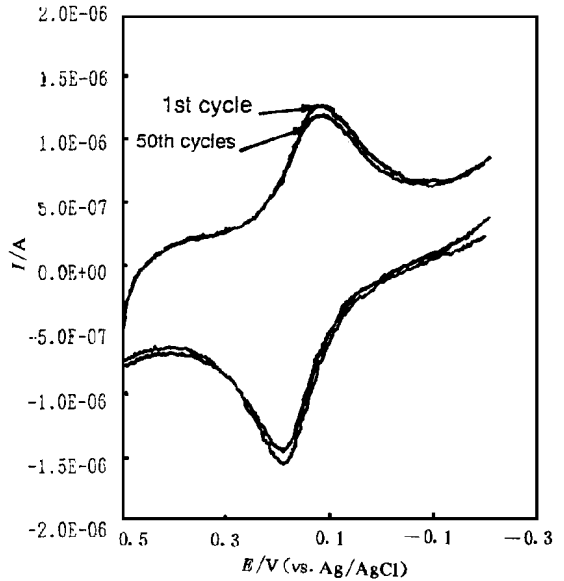


图 5 甲基兰修饰 G-A S 电极循环扫描伏安曲线

底液: 0.1 mol/L, 扫速: 20 mV/s

Fig. 5 Cyclic voltammograms of MB-G-A S modified electrode for the first and 50th scans in 0.1 mol/L HCl solution. Scan rate, 20 mV/s

3 应 用

1) G-A S 电极已成功地用于显影废水中的 Ag^+ 及矿泉水中的 Pb^{2+} 的测定 显影废水样品制备方法如下:

取 5 mL 样品于小烧杯中,加适量浓 HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , 加热至不冒白烟,加 10 mL 二次水,0.1 mL 浓 HNO_3 ; 加热溶解残渣,移入 25 mL 容量瓶中,加二次蒸馏水稀释至刻度作为贮样液 测定时准确移取 500 μ L 于含有 50 mL 底液的电解池中进行测定

矿泉水测试是在不改变浓度情况下直接进行 测定结果见表 2

表 2 显影废水中的 Ag^+ 和矿泉水中的 Pb^{2+} 测定结果及回收率

Tab 2 Results and recoveries for determination of lead and silver in water samples

样品	被测离子	测定值* ng/mL	添加值 ng/mL	测得总量 ng/mL	回收率 %	实际含量
显影废水	Ag^+	68.4	60	125.8	98.0	34.2 $\mu\text{g/mL}$
矿泉水	Pb^{2+}	6.6	10	16.4	98.0	6.6 ng/mL

* 4 次平均值

2) G-A-S 电极亦用于锌精矿中 In 、 Cu 、 Pb 、 Cd 的测定。样品的制备方法如下:

准确称取烘至恒重的锌精矿试样, 滴加 1 mL HCl 和浓 HNO_3 温热至完全溶解, 冷却后过滤, 滤液用少量 HCl 及二次水转移至 100 mL 容量中, 稀释至刻度。测定结果如表 3。

表 3 锌精矿中 In 、 Cu 、 Pb 、 Cd 的测定结果及回收率Tab 3 Results and recoveries for determination of In 、 Cu 、 Pb 、 Cd in zinc ore

被测离子	测定值* ng/mL	添加值 ng/mL	测得总量 ng/mL	回收率 %	实际含量 %
In	4.76	5.00	9.66	98.0	0.022
Cu	29.6	30.00	63.00	110	1.38
Pb	11.2	20.00	31.20	100	0.52
Cd	2.00	2.00	4.24	112	0.093

* 四次平均值

G-A-S 电极在上述实验条件下, 对 20.00 ng/mL Ag^+ , 10.00 ng/mL In^{3+} , 10.00 ng/mL Cu^{2+} , 10.00 ng/mL Pb^{2+} 及 2.50 ng/mL Cd^{2+} 的同一试样连续测定 20 次, 测得其变异系数分别为: 4.2%, 5.2%, 5.0%, 5.8% 及 4.8%, 表现出较好的再现性。

4 结 论

用 A-S 树脂与石墨粉填充复合, 挤出成型可制备价格低廉、稳定性好、灵敏度高、选择性优异的电分析电极。电极可进一步进行修饰以适应各种分析的需要。

Study on the Preparation, Properties and Applications of the Polymer/Graphite Composite Electrode

Chen Guohua* Xu Jinrui

(Dept. of Applied Chem., Huaqiao Univ., Quanzhou 362011)

Jin Jiyue Tomoo Miwa

(Faculty of Engineering, Gifu Univ., Gifu, Japan)

Abstract The graphite-AS composite electrodes, which show high electric conductivity, high mechanical strength and operation stability, were prepared by filling and extruding the AS copolymer with graphite powder. It exhibited a substantial hydrogen overvoltage and small residual current in different electrolytes, as compared with glassy carbon electrode. The electrode was applied to the determination of traces of Pb^{2+} in mineral water, Ag^+ in waste water and In^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} in zinc ore, and showed high stability, reproducibility and selectivity. Owing to the existence of abundant polar functional groups on the electrode, the electrode shows the good ability to be further modified with methylene blue by a dip-coating procedure.

Key words Polymer, Graphite, Electrode, Cyclic Voltammogram

References

- 1 Hoyer B, Florence T M, Batley G E. Application of polymer coated glassy carbon electrodes in anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.*, 1987, 59(13): 1 608
- 2 金利通, 同威, 方禹之. 吸附型化学修饰电极在分析化学中的应用. *分析试验室*, 1987, 6(8): 45
- 3 徐金瑞, 刘斌. 聚乙烯醇修饰电极的研制及应用. *分析化学*, 1992, 20(5): 527
- 4 Jinrui Xu, Bin Liu. Preconcentration and determination of lead ion at a chitosan modified glassy carbon electrode. *Analyst*, 1994, 119: 1 599
- 5 金文, 董绍俊. 磷钼酸掺杂的聚吡咯薄膜电极的表征. *物理化学学报*, 1994, 10(2): 183
- 6 Xu Jinrui, Zhuang Xiurun. Poly-salicylic acid modified glassy-carbon electrode and its application. *Talanta*, 1991, 38(10): 1 191