

ELEKTRODE IZ OGLJIKOVE PASTE ZA ANALIZO TEŽKIH KOVIN

Barbara Petovar, Matjaž Finšgar

STROKOVNI ČLANEK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

POVZETEK

Elektrode iz ogljikove paste (angl. *carbon paste electrodes*) so sestavljene iz mešanice ogljika v prahu in organskega lepljivega veziva, natlačene v nosilec. Uporabljen ogljik je najpogostejše grafit, lahko pa je tudi oglje, steklasti ogljik, fulereni, ogljikova nanovlakna ali ogljikove nanocevke. Veziva, ki z ogljikom naredijo pasto, so po navadi parafinska olja, silikonska olja ali masti, trde silikonske gume ali trden parafinski vosek. Gre za poceni in enostavne elektrode z majhno, obnovljivo površino in spremenljivo sestavo (vmešamo lahko modifikatorje). Elektrode iz ogljikove paste se uporabljajo za analizo različnih ionov, kompleksov, organskih substanc, farmacevtskih učinkovin in biološko pomembnih spojin v različnih vzorcih. Z elektrodami iz ogljikove paste izvajamo različne elektrokemijske tehnike: ciklično voltametrijo, diferenčno pulzno voltametrijo, amperometrijo, anodno, katodno in adsorpcijsko inverzno voltametrijo.

Ključne besede: elektrode iz ogljikove paste, ogljik v prahu, vezivo

Carbon paste electrodes for heavy metal analysis

ABSTRACT

Carbon paste electrodes are prepared by mixing carbon powder and an organic pasting binder. Thus prepared mixture is afterwards filled in a holder. The carbon powder is usually graphite, in some cases also glassy carbon, fullerenes, carbon nanofibers or carbon nanotubes. The applied binders are usually paraffin or silicone oils, silicone greases, silicone rubbers or paraffin wax. Carbon paste electrodes are cheap and easy to prepare. The electrode surface is very small and renewable. The advantage of carbon paste electrodes is also, that they can be modified in the preparation step. Prepared electrodes are used for determination of a variety of ions, complexes, organic molecules, pharmaceuticals and biologically important substances in different samples. With the so prepared electrode different electrochemical techniques can be employed: cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, amperometry, anodic, cathodic and adsorptive stripping voltammetry.

Keywords: carbon paste electrodes, carbon powder, binder

1 UVOD

Na podlagi polarografije in klasične kapalne živosrebrne elektrode je nastala ideja o kapalni ogljikovi elektrodi za sisteme, kjer živosrebrne elektrode ni mogoče uporabiti. Zelena kapalna ogljikova elektroda ni bila razvita, je pa nastal nov material s podobnimi lastnostmi [1–3].

Leta 1958 je bilo prvič izdano poročilo o novem tipu elektrod – elektrodah iz ogljikove paste (angl. *carbon paste electrodes*, CPE). Ogljikove paste so mešanice ogljika (po navadi grafita) in določenega veziva (lepljive tekočine). Prvič je o tem poročal Ralph Norman Adams z Univerze v Kansasu [4]. Do danes so postale ogljikove paste med najpogostejše uporabljenimi materiali za pripravo elektrod, sen-

zorjev in detektorjev. Zaradi svojih lastnosti so uporabne v različnih elektrokemijskih in elektroanalitskih meritvah [1–3].

2 OGLJIK

Ogljik v prahu je glavna sestavina ogljikove paste in zagotavlja pravilno delovanje elektrode ali senzorja pri elektrokemijskih meritvah. Delci ogljikovih materialov za ogljikove paste morajo dosegati naslednje pogoje:

- morajo biti reda velikosti mikrometra,
- morajo imeti enakomerno porazdelitev delcev,
- zahtevana je visoka kemijska čistota,
- morajo imeti nizke adsorpcijske sposobnosti [1].

Lastnosti pripravljene ogljikove paste so odvisne od vrste, kakovosti in količine ogljika v ogljikovi pasti. Najpogostejše uporabljen ogljik je grafit z velikostjo delcev med 5 μm in 20 μm . Uporabljene so bile tudi saje in oglje, acetilnske saje, steklasti ogljik v prahu z okroglimi delci, naraven in sintetični diamant v prahu, pene iz poroznega ogljika, ogljik v obliki mikrokroglic, fulereni, ogljikova nanovlakna in različne vrste ogljikovih nanocevk [1, 2].

3 VEZIVO

Tradicionalne ogljikove paste vsebujejo organske tekočine, ki mehansko povežejo posamezne delce grafita. Poleg tega vezivo prispeva tudi k lastnostim paste. Tipične zahteve za vezivne tekočine so:

- kemijska inertnost in elektrokemijska neaktivnost,
- visoka viskoznost in nizka hlapnost,
- minimalna topnost v vodnih raztopinah,
- netopnost v organskih topilih [1].

Najpogostejše uporabljene vezivne tekočine za pripravo ogljikovih past so mineralna (parafinska) olja, kot so mineralno olje znamke Nujol in Uvasol (pogosto se uporabi v spektroskopiji). Ponekod so bili uporabljeni tudi alifatski in aromatski ogljikovodiki in njegovi halogenski derivati, pa tudi silikonska olja in masti, trde silikonske gume in trden parafinski vosek [1, 2].

4 MEŠANICE OGLJIKOVH PAST

Prvo elektrodo iz ogljikove paste je pripravil Adams [4] tako, da je zmešal 1 g grafita in 7 mL bromoforma. Pasta je bila poimenovana kot Pasta 1–7.

Izbira bromoforma kot veziva je netipična, namreč izumitelj je bromoform uporabljal za zdravljenje kot dodatek v čaju, in ker je bil pri roki, ga je preizkusil z grafitom povezati v pasto. Druga pripravljena pasta, o kateri so poročali, je bila mešanica s tetraklorometanom. O razmerju mešanice pripravljene paste Adams ni poročal. Pri tretji vrsti ogljikove paste je bil za vezivo uporabljen močan elektrolit (koncentrirana kislina ali hidroksid) in nastale so elektroaktivne elektrode iz ogljikove paste [1].

Vse do danes se je razvilo še veliko različnih tipov elektrod, osnovanih na ogljikovi pasti. Tudi SPE (angl. *screen-printed electrode*) ogljikove elektrode so nastale iz elektrod na osnovi ogljikovih past. Elektrode, senzorji in celotne elektrokemijske celice so narejene iz strjenih past, nameščenih na inertno podlago (npr. keramične ali plastične materiale). Prednost SPE pred navadnimi ogljikovimi pastami pa so strojno kontrolirana proizvodnja, nizki stroški proizvodnje, majhne dimenzije elektrod in planarna struktura [1].

Pri pripravi ogljikovih past je le-te mogoče tudi modificirati z različnimi dodatki. Zato delimo ogljikove paste na nemodificirane (naravne, brez dodatkov) in kemijsko ali biološko modificirane. Z zasnovo elektrod iz biološko modificirane ogljikove paste lahko pripravimo biosenzorje. Prva znana modifikacija ogljikove paste je bil dodatek trdnega surfaktanta kot stabilizatorja ogljikove paste v organskih topilih (namen dodatka surfaktanta je, da pasta ne razpade). O tem je prvi poročal Marcoux s sodel. [1, 5]. Cheek in Nelson [1, 6] sta pripravila ogljikovo pasto s kemijsko predobdelanim grafitom, Ravichandran in Baldwin [1, 7] pa grobo obliko paste. Prvi biosenzorji so bili razviti na Japonskem [1, 8] in Poljskem [1, 9]. Biosenzor, razvit na Poljskem, je bil pripravljen z dodatkom glukozne oksidaze v pasto in uporabljen za amperometrično detekcijo glukoze [1, 9]. Šlo je za princip Clarkovega senzorja za detekcijo glukoze [10], s to razliko, da je bila elektroda iz paste.

Razvita je bila tudi posebna vrsta ogljikovih elektrod, pri čemer so ogljikove paste nosilec za živosrebrno, zlato, bizmutovo ali antimonovo površinsko plast [1, 3].

Najpogostejši kemijski modifikatorji ogljikovih past so kompleksanti, reagenti s katalitičnim učinkom, ionski izmenjevalci, SiO₂, organsko-anorganski hibridni materiali ipd. Najpogostejši biološki modifikatorji ogljikovih past so po navadi encimi ali tkiva, ki vsebujejo encime, kot na primer glukozna oksidaza kot dodatek v biosenzorjih za detekcijo glukoze. Drugi pogosti modifikatorji so tirozinaza in polifenol oksidaza za detekcijo fenolov in kateholov, alkoholna dehidrogenaza, laktatna oksidaza ipd. [1, 2].

Današnji modifikatorji so tudi nove oblike ogljika (nanocevke, nanovlakna, fulereni), nanomateriali in

nanokompoziti (npr. nanozlato), anorganski/organski hibridni materiali ali podlage, pripravljene s sol-gel metodo [1, 2].

5 NAČIN MODIFICIRANJA OGLJIKOVE PASTE

Modifikatorje lahko v ogljikovo pasto vključimo na različne načine. Prvi način je z *in situ* modifikacijo oziroma nalaganjem (npr. živosrebrna CPE, CPE z bizmutovo površinsko plastjo). Gre za enostaven in najpogosteje uporabljen način. Drugi način je mehansko dodajanje modifikatorjev v ogljikovo pasto v trdnem agregatnem stanju [1, 3, 7]. Modifikatorje lahko tudi uporabimo z raztapljanjem v tekoči pasti (predvsem ionske izmenjevalce). Znani način je tudi postopek impregnacije grafitnih delcev z raztopino modifikatorjev in poznejšim izparevanjem topila [1, 11].

6 ZASNOVA ELEKTROD IZ OGLJIKOVE PASTE

Adams [4], kot izumitelj ogljikovih past, je pripravil elektrodo tako, da je ogljikovo pasto natlačil v teflonsko palico z izvrtano luknjico in vstavil platinsko žičko za električni stik. Tak način konstruiranja elektrod je najpogostejši še danes, pri čemer nosilec po navadi oblikujejo sami elektrokemiki iz različnih cevok ali izvrtanih palic (steklenih ali plastičnih). Za nosilec je na primer mogoče uporabiti nastavek za pipetiranje. Ta je v tem primeru zapolnjen z ogljikovo pasto in žičko za električni stik [12]. Druga najpogostejša oblika nosilcev za ogljikovo pasto so batni nosilci (angl. *piston-driven*), ki jih je prvič predstavil Monien s sodel. [1, 3]. Zraven omenjenih obstaja še veliko različnih oblik nosilcev za uporabo ogljikove paste kot elektrode. **Slika 1** prikazuje ogljikovo pasto in nosilec.

Največja površina elektrode iz ogljikove paste, ki je bila poročana za praktično uporabo, je okrogla površina s premerom 20 mm [13]. Najmanjša površina elektrode, ki je bila uporabljena, je bila okrogla



Slika 1: Ogljikova pasta in nosilec tipa PE.W4.E1 proizvajalca BVT Technologies (Brno, Češka)

površina s premerom nekaj mikrometrov (mikroelektroda) [1, 14]. Najnovejša oblika uporabe ogljikovih past je z nanašanjem tankih trakov paste na majhen polimerni ali keramični nosilec in s tem priprava SPE [2].

7 LASTNOSTI OGLJIKOVH PAST

Ogljikove paste imajo visoko prevodnost in nizko polarizacijsko upornost (20–50 Ω). Navadno so nestabilne v nevodnih medijih, saj začnejo razpadati. Površino elektrod lahko hitro in enostavno obnovimo z mehansko odstranitvijo uporabljene površine. Pri tem uporabimo mehko papirnato brisačo ali moker papir [1]. Prednost te vrste elektrod je, da jih lahko pripravimo zelo hitro (približno 5 min) in četudi jih uporabimo večkrat, dajejo natančne rezultate [4]. Elektrode iz ogljikove paste so najbolj uporabne v elektrokemijskih študijah zaradi nizkega toka ozadja (primerljiv grafitnim elektrodam in kovinskim elektrodam), nizkih stroškov analize, enostavne priprave, možnosti vključitve različnih substanc v postopku priprave paste (možnost priprave modificiranih ogljikovih past), enostavne obnovljivosti površine elektrode in možnosti miniaturizacije elektrode [15].

8 UPORABA

Prvo praktično uporabo elektrod iz ogljikove paste je objavil Jacobs leta 1963 [16]. Predstavil je elektroanalizno študijo simultane določanja zlatih in srebrovih ionov brez predkoncentracije. Določene meje zaznavnosti so bile reda velikosti nM. Kasneje so bile razvite različne elektrode iz ogljikove paste. Najpogostejše so elektrode za analizo anorganskih ionov, določenih kompleksov in spojin, določanje organskih substanc in okoljskih onesnaževal, določanje farmaceutskih učinkovin in zdravil ter določanje biološko pomembnih spojin. Pri teh študijah so bile uporabljene različne elektrokemijske tehnike. Najpogostejše so ciklična voltometrija, diferenčna pulzna voltometrija, amperometrija, anodna, katodna in adsorpcijska inverzna voltometrija. V študijah so bili najpogostejši vzorci vod (morska, rečna, deževnica, industrijske odplake) sedimenti, minerali, kovine in zlitine, farmaceutske spojine, alkoholne in sladke pijače, rastlinska olja, hrana, biološke tekočine (kri, serum, urin), kozmetični izdelki ipd. Število objavljenih študij z leti zelo raste [1, 2].

Potencialno okno elektrod iz ogljikovih past pri elektrokemijskih meritvah je po navadi med -1 V in $+1$ V (proti nasičeni kalomelovi elektrodi, NKE), odvisno do pH in koncentracije izbranih raztopin [1].

9 PRIMERI UPORABE

Adams je pripravil pasto z mešanjem ogljika in organskih tekočin, dokler ni nastala homogena pasta. Primer je uporaba 1 g grafita in 7 mL bromoforma. Nosilec elektrode je bila teflonska cevka. Platinasta žička je bila vstavljena v teflonsko cevko za električni kontakt. Pasto je natlačil v teflonsko cevko, tako da je bila površina na koncu cevke gladka in poravnana z robovi cevke. Teflonsko cevko z ogljikovo pasto je za analize vstavil v raztopino na tak način, da je imela z raztopino stik le gladka in poravnana površina elektrode [4].

Apetrei s sodel. [15] je pripravil elektrode iz ogljikove paste z različnimi oblikami ogljika – grafit, ogljikove mikrokroglice in ogljikove nanocevke. Primerjali so zmožnost elektrod za detekcijo antioksidantov v vinu (askorbinska kislina, glutation, vanilinska kislina, katehol, galna kislina) z metodo ciklične voltetrije. Paste so bile pripravljene z mešanjem ogljikovega materiala z vezivom (mineralno olje Nujol z visoko čistostjo), dokler ni bila dosežena homogena struktura. Za posamezen ogljikov material so bile pripravljene paste z različnimi masnimi razmerji med ogljikom in vezivom: 1,0 : 1,5 za grafit, 1,0 : 1,6 za ogljikove mikrokroglice in 1,0 : 2,0 za ogljikove nanocevke.

Maso 0,1 g pripravljene paste so prenesli v brizgo 1,0 mL in stisnili. Bakrena žica je služila za kontakt. Površina elektrode iz ogljikove paste je bila nato ročno zglajena s čistim filter papirjem. Najboljše lastnosti v zvezi s kinetiko in stabilnostjo so pokazale elektrode iz ogljikovih mikrokroglic. Najnižjo mejo zaznavnosti za analizirane antioksidante so dosegle elektrode iz grafita. Pokazali so tudi, da so uporabljene elektrode sposobne selektivnosti med posameznimi antioksidanti v odvisnosti od njihove strukture in reaktivnosti [15].

Zayed s sodel. [17] je uporabil elektrodo iz ogljikove paste za detekcijo amilorid-hidroklorida (AmilCl) z metodo ciklične in diferenčne pulzne voltetrije. Kot delovno elektrodo so pripravili pasto iz grafita. Zmešali so 5,0 g grafita v prahu z 1,8 mL parafinskega olja. Mešanico so potem vstavili v nosilec (1 mL nastavka za pipetiranje z vstavljeno palico iz nerjavnega jekla s premerom 2 mm in tanko žičko z druge strani za električni stik) in površino zgladili na čistem papirju. Osnovni elektrolit je bila raztopina 0,04 M Britton-Robinsonov pufer s pH = 2,96. Ugotovili so, da je metoda linearna v območju 0,60–4,23 $\mu\text{g/mL}$ z mejo zaznavnosti 0,26 $\mu\text{g/mL}$ in mejo določljivosti 0,87 $\mu\text{g/mL}$ [17].

Wang s sodel. [18] je pripravil še boljše različico elektrod iz ogljikove paste; zmešal je mikrodelce steklastega ogljika z oljnim vezivom. Pripravljene

paste iz steklastega ogljika ponujajo visoko elektrokemijsko reaktivnost, široko potencialno okno z nizkim tokom ozadja, so poceni, priprava elektrod je enostavna z možnostjo modifikacij in površina elektrode je obnovljiva. Novi tip elektrode je bil pripravljen z mešanjem 70 mg 20–50 µm velikih delcev steklastega ogljika in 30 mg mineralnega olja ter 72 mg 0,4–12,0 µm velikih delcev steklastega ogljika in 28 mg mineralnega olja. Pasta je bila nato vstavljena v nosilec iz politetrafluoroetilena (PTFE). Vstavljena je bila še bakrena žička za električni stik. Površina elektrode je bila zglajena na papirju za tehtanje. Na podoben način so raziskovalci pripravili še elektrodo iz grafitne paste v masnih deležih grafit/olje = 70 % / 30 %. Elektrode so bile uporabljene za ciklično voltametrijo različnih spojin, preizkušene kot biosenzorji za glukozo z metodo kronoamperometrije in detekcijo težkih kovin (Zn, Cd, Pb, Cu) z metodo SW (angl. *square-wave*) inverzne voltametrije. V vseh preskusih so se elektrode iz steklaste ogljikove paste pokazale za uporabne, pri čemer postopek priprave dopušča nadaljnjo optimizacijo [18].

10 SKLEP

Ogljikova pasta je najpogosteje uporabljen material za pripravo elektrod, narejenih iz past. Elektrode iz ogljikove paste so uporabne v različnih raziskavah in elektroanalizi različnih vzorcev vsakdanje prakse. V primerjavi z obstoječimi živosrebrnimi elektrodami so elektrode iz ogljikove paste okolju prijaznejše. Ogljikovo pasto je mogoče enostavno pripraviti, pri čemer

ni visokih stroškov. Sestava paste (ogljik in vezivo) vpliva na njene lastnosti. Če želimo dodatno vplivati na lastnosti, lahko pri pripravi paste vmešamo različne modifikatorje. Slabost ogljikovih past je, da se organsko vezivo lahko raztaplja v raztopinah z večjim deležem organskih snovi. Ogljikovo pasto lahko v tankih plasteh nanese tudi na polimerni ali keramični nosilec in s tem pripravimo elektrodo tipa SPE.

11 LITERATURA

- [1] I. Švancara, K. Vytras, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang, *Electroanalysis*, 21 (2009), 7–28
- [2] I. Švancara, A. Walcarius, K. Kalcher, K. Vytras, *Central European Journal of Chemistry*, 7 (2009), 598–656
- [3] K. Vytras, I. Švancara, R. Metelka, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74 (2009), 1021–1033
- [4] R. N. Adams, *Analytical Chemistry*, 30 (1958), 1576–1576
- [5] L. S. Marcoux, K. B. Prater, B. G. Prater, R. N. Adams, *Analytical Chemistry*, 37 (1965), 1446–1447
- [6] G. T. Cheek, R. R. Nelson, *Analytical Letters*, 11 (1978), 393–402
- [7] K. Ravichandran, R. P. Baldwin, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 126 (1981), 293–300
- [8] T. Yao, S. Musha, *Analytica Chimica Acta*, 110 (1979), 203–209
- [9] W. Matuszewski, M. Trojanowicz, *Analyst*, 113 (1988), 735–738
- [10] L. C. Clark, C. Lyons, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 102 (1962), 29–45
- [11] R. P. Baldwin, J. K. Christensen, L. Kryger, *Analytical Chemistry*, 58 (1986), 1790–1798
- [12] L. Baldrianova, I. Švancara, S. Sotiropoulos, *Analytica Chimica Acta*, 599 (2007), 249–255
- [13] K. Sagar, J. M. Fernandez Alvarez, C. Hua, M. R. Smyth, R. Munden, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 10 (1992), 17–21
- [14] R. N. Adams, *Analytical Chemistry*, 48 (1976), 1126A–1138A
- [15] C. Apetrei, I. M. Apetrei, J. A. de Saja, M. L. Rodriguez-Mendez, *Sensors*, 11 (2011), 1328–1344
- [16] E. S. Jacobs, *Analytical Chemistry*, 35 (1963), 2112–2115
- [17] S. I. M. Zayed, H. A. M. Arida, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013), 1340–1348
- [18] J. Wang, Ü. Anik Kirgöz, J.-W. Mo, J. Lu, A. Nasser Kawde, A. Muck, *Electrochemistry Communications*, 3 (2001), 203–208