



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109564181 A

(43)申请公布日 2019.04.02

(21)申请号 201880002996.6

(74)专利代理机构 上海翼胜专利商标事务所  
(普通合伙) 31218

(22)申请日 2018.06.14

代理人 翟羽

(30)优先权数据

62/519,934 2017.06.15 US

(51)Int.Cl.

G01N 27/30(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

G01N 27/403(2006.01)

2019.01.30

G01N 33/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IL2018/050665 2018.06.14

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/229780 EN 2018.12.20

(71)申请人 拉莫特特拉维夫大学有限公司

地址 以色列特拉维夫市

(72)发明人 费尔南多·帕托洛斯基

瓦迪姆·卡利夫斯基

伯瑞斯·费拉诺瓦斯基

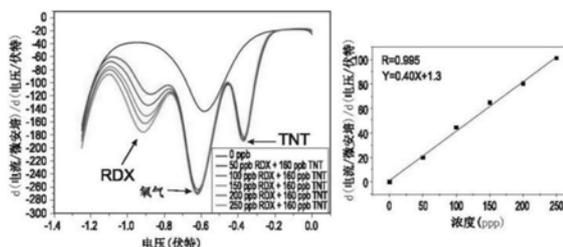
权利要求书3页 说明书38页 附图27页

## (54)发明名称

含硝基化合物的电化学检测

## (57)摘要

本发明提供一种碳电极,所述碳电极具有与共价附着于电极表面的含硝基化合物形成电荷转移复合物的官能部分;以及本发明亦提供一种制备这种电极的方法。本发明还提供了多种整合所述碳电极的感测系统和将所述碳电极用于电化学检测含硝基化合物的方法。



1. 一种感测电极,其特征在於:包括:一碳电极;以及共价连接到所述电极的一表面的一官能部分,所述官能部分与一含硝基化合物形成一电荷转移复合物。
2. 如权利要求1所述的电极,其特征在於:所述碳电极是一碳纤维电极。
3. 如权利要求1或2所述的电极,其特征在於:所述碳电极是一碳纤维微电极。
4. 如权利要求1至3中任一项所述的电极,其特征在於:所述碳电极是一碳纸微电极。
5. 如权利要求1至4中任一项所述的电极,其特征在於:所述碳电极具透气性。
6. 如权利要求1至4中任一项所述的电极,其特征在於:所述碳电极是具有多个表面反应性基团的一表面修饰碳电极。
7. 如权利要求6所述的电极,其特征在於:所述多个表面反应性基团包含多个羟基。
8. 如权利要求1至7中任一项所述的电极,其特征在於:所述官能部分的一长度小于2纳米,或小于1.5纳米,或小于1纳米。
9. 如权利要求1至8中任一项所述的电极,其特征在於:所述官能部分包含一给电子部分。
10. 如权利要求9所述的电极,其特征在於:所述给电子部分是被一给电子基团取代的C<sub>1-10</sub>烷基。
11. 如权利要求10所述的电极,其特征在於:所述给电子基团是胺。
12. 如权利要求9至11中任一项所述的电极,其特征在於:所述官能部分包括被所述给电子部分取代的甲硅烷基或硅氧烷。
13. 如权利要求12所述的电极,其特征在於:所述甲硅烷基或硅氧烷进一步被至少一个烃基取代。
14. 如权利要求1至13中任一项所述的电极,其特征在於:所述官能部分包含被氨基烷基取代的甲硅烷基,所述烷基的长度为1至10个碳原子。
15. 如权利要求14所述的电极,其特征在於:所述烷基的长度为1至5个碳原子。
16. 如权利要求1至15中任一项所述的电极,其特征在於:所述电极可用于在将所述电极整合在进一步包含一电解质的一电化学电池中时确定一样品中一含硝基化合物的存在及/或含量程度。
17. 一种感测系统,其特征在於:包括如权利要求1至16中任一项所述的感测电极,所述感测电极可连接到一电源。
18. 如权利要求17所述的感测系统,其特征在於:所述感测电极形成一电化学电池的一部分。
19. 如权利要求17或18所述的系统,其特征在於:更包括一电解质溶液,所述电解质溶液与所述感测电极接触。
20. 如权利要求19所述的系统,其特征在於:所述电解质的pH值低于8或低于7。
21. 如权利要求19或20所述的系统,其特征在於:所述电解质的pH值为3至7,或4至7。
22. 如权利要求19至21中任一项所述的系统,其特征在於:所述电解质包括一含水溶剂和一有机溶剂的一混合物。
23. 如权利要求19至22中任一项所述的系统,其特征在於:所述电解质包含季铵盐。
24. 如权利要求18至23中任一项所述的系统,其特征在於:更包括用于将一样品引入所述电化学电池的一装置。

25. 如权利要求17至24中任一项所述的系统,其特征在于:在将所述系统与一样品接触之前,不具有用于对所述系统进行除气的一装置。

26. 如权利要求17至25中任一项所述的系统,其特征在于:更包括一电源与所述感测电极电性连接。

27. 如权利要求17至26中任一项所述的系统,其特征在于:更包括一装置用于测量所述感测电极的一电化学参数。

28. 如权利要求17至27中任一项所述的系统,其特征在于:更包括一电流测量装置,用于测量在所述感测电极处产生的一电流或一电流的变化。

29. 如权利要求26所述的系统,其特征在于:所述电源被配置为向所述感测电极施加一变化电位。

30. 如权利要求28所述的系统,其特征在于:更包括一装置用于对应于所述变化电位确定所述电流的变化。

31. 如权利要求17至30中任一项所述的系统,其特征在于:所述电化学电池被配置成使得当具有一含硝基化合物的一样品与所述感测电极接触时,对应于向所述感测电极施加的电位而产生的一电化学参数的存在及/或含量程度用以代表所述含硝基化合物的存在及/或含量程度。

32. 如权利要求31所述的系统,其特征在于:所述系统被配置用于对应于施加到所述感测电极的一改变电压来确定所述电流的一变化,所述变化用以代表所述含硝基化合物的存在及/或含量程度。

33. 如权利要求31或32所述的系统,其特征在于:所述系统更包括一数据处理器,被配置用于建立所述含硝基化合物的一指纹区,所述指纹区是对应于—改变电位(伏安图)的所述电流的一变化。

34. 如权利要求33所述的系统,其特征在于:所述数据处理器还被配置为进入所述含硝基化合物的指纹区的一数据库,以在所述数据库中搜寻与所述含硝基化合物所建构的指纹区相配的一数据库指纹,并基于所述相配的数据库指纹识别所述含硝基化合物。

35. 如权利要求34所述的系统,其特征在于:所述数据处理器还被配置为确定一样品中所述识别的含硝基化合物的一含量程度,所述确定是使用下列中的至少一种:(i) 储存在一计算器可读取介质上的一校准曲线;(ii) 存储在一计算器可读取介质上的一查找表;以及(iii) 导数和所述含量程度之间的一预定关系。

36. 一种检测一样品中一含硝基化合物的方法,其特征在于:所述方法包括:将所述样品与如权利要求1至15中任一项的一感测电极接触;

向所述感测电极施加电位;以及

测量所述感测电极的一电化学参数,其中所述参数的存在及/或含量程度用以代表所述样品中所述含硝基化合物的存在及/或含量程度。

37. 如权利要求36所述的方法,其特征在于:所述电化学参数包括在所述感测电极处产生的一电流,其中所述电流的存在及/或含量程度用以代表所述含硝基化合物的存在及/或含量程度。

38. 如权利要求36或37所述的方法,其特征在于:所述方法不对所述系统进行除气。

39. 如权利要求36至38中任一项所述的方法,其特征在于:所述样品是一流体样品。

40. 如权利要求39所述的方法,其特征在于:所述样品是一气态样品。

41. 如权利要求36至40中任一项所述的方法,其特征在于:所述样品包含氧气。

42. 如权利要求36至41中任一项所述的方法,其特征在于:使所述样品与所述感测电极接触的步骤包括:使包含所述样品的一电解质溶液与所述感测电极接触。

43. 如权利要求42所述的方法,其特征在于:所述电解质中溶解的氧气的一浓度至少为1ppm。

44. 如权利要求36至43中任一项所述的方法,其特征在于:所述样品中的所述含硝基化合物的一可检测浓度低于100ppb,或低于50ppb。

45. 如权利要求16所述的电极、如权利要求31至35中任一项所述的系统或如权利要求36至44中任一项所述的方法,其特征在于:所述含硝基化合物是一含硝基的炸药。

46. 如权利要求16或45所述的电极、如权利要求31至35或45中任一项所述的系统或如权利要求36至45中任一项所述的方法,其特征在于:所述样品包含至少两种含硝基化合物,并且其中所述确定为确定每种所述化合物的存在及/或含量程度。

47. 一种制备如权利要求1至16中任一项的所述电极的方法,其特征在于:所述方法包括:

将一化合物耦合在一碳电极上,其中所述碳电极的一表面的至少一部分具有多个第一反应性基团,所述化合物具有所述官能部分及与所述第一反应性基团形成一共价键的一第二反应性基团;

从而制备所述电极。

48. 如权利要求47所述的方法,其特征在于:所述方法还包括:在所述耦合之前,在所述碳电极的所述表面的所述至少一部分上产生所述第一反应性基团。

49. 如权利要求48所述的方法,其特征在于:所述产生所述反应性基团包括:使所述碳电极进行氧气等离子体处理。

## 含硝基化合物的电化学检测

### [0001] 技术领域及背景技术

[0002] 在本发明的一些实施例中,是有关于一种化学物的检测,更具体地但非限定地,有關於一种新颖的电极,以及使用它们的系统和方法,其可用于含硝基化学物的电化学检测,例如含有硝基的炸药。

[0003] “炸药”是一种化学不稳定的分子,具有快速的自动分解速率,伴随着大量热和气体产物的演变。在过去十年中,痕量和超痕量炸药探测的发展有了很大的增长,这主要是由于恐怖主义行为的全球化以及以前用于军事目的的污染土地的回收。

[0004] 此外,用于制备爆炸物的原材料的可用性以及越来越多地获得关于制备这些炸药的信息,几乎任何具有足够意愿和互联网连接的人都可以制备炸弹。通过边境、公共场所、机场等的大量人员对当前的安全检查技术产生了巨大的挑战。同样的挑战也适用于家庭和建筑物的安全。最终目标是能够快速有效地筛选每一个过往的人,而不需要延迟人员的流量,如果可能的话,不产生人为接触。

[0005] 炸药,尤其是隐藏的爆炸物,在周围空气中具有非常低的蒸气压或“特征”。使用塑料包装,炸药的有效蒸汽压可降低1000倍。因此,痕量炸药的检测方法继续受到许多目标分析物的低挥发性的困扰。

[0006] 在过去100年中最常用的高爆炸药之一是2,4,6-三硝基甲苯(TNT),它不仅构成直接的安全威胁,而且由于生产、储存、和试爆点附近的土壤和水污染而引起的环境问题很严重。

[0007] 目前用于爆炸物痕量检测的分析程序通常涉及收集蒸气样品并用敏感方法分析它们。已经报导了几种用于检测TNT和其他爆炸物的方法。这些基于电化学、离子迁移谱、气相色谱、高效液相色谱、表面增强拉曼光谱,核四极共振和中子活化分析光致发光、表面声波器件、微悬臂梁、荧光聚合物、表面等离子体共振、石英晶体微量天平、免疫传感器和其他方法。这些方法对于爆炸物检测是可靠的,但涉及耗时的程序,高成本和须由合格的工作人员操作,这限制了它们在现场条件下的应用。

[0008] 其他方法涉及受过训练的动物,包括狗、小鼠和蜜蜂,并利用其高度敏感的嗅觉进行痕量爆炸物检测。然而,这些方法需要对动物进行强烈且昂贵的训练,并由专家进行处理。

[0009] 电化学检测方法利用电极,浸入电解质中,并连接到电位计,电位计测量在电位施加时在电极之间流动的电流。通常,在电化学反应期间,电极的电位是变化的。电流在电极之间流动,这是电解质中存在电化学反应性物质的特征。电化学检测方法和装置通常是高度灵敏的、相对简单的、可手持的、低成本和可靠的。

[0010] 利用电化学传感器检测含硝基化合物非常简单:硝基基团具有高度电化学反应性,可以通过应用典型的负电位容易地还原成胺[Bratin等人,分析化学应用,130,295-311,(1981)]。因此,已经提出了许多策略来设计用于检测硝基炸药的工作电极。目前所使用的设计是可变的,包括例如贵金属及其合金、用二茂铁或醌衍生物化学改性的碳电极、用介孔有序碳改性的玻璃碳、氯化血红素类似物(酞菁和卟啉)、用导电聚合物改性的玻璃碳

(卟啉-硫醇)、碳/TiO<sub>2</sub>复合电极、碳/Sn核壳电极、卟啉/石墨烯混合改性玻碳、石墨烯改性玻碳电极、二维分子印迹烷烃-硫醇修饰金纳米粒子和丝网印刷电极。

[0011] 然而,所用的吸附伏安法,需旋转圆盘电极来长期积累;溶出伏安法,低稳定性表面改性、预浓缩和脱气常常使检测方案复杂化并限制这些设计在检测含硝炸药中的实际应用。

[0012] 用于电化学检测含硝基化合物的电极的有效设计应该执行高稳定性、还原反应的快速动力学、高灵敏度和短的测量时间。

[0013] 在大气条件下电化学测量中最明显的限制之一是样品中存在溶解氧。电化学水溶液中的溶解氧浓度为约0.25毫莫耳每升(约8ppm) [Julia, P.L.C.和Coso, E.B., 致敬Josep M. Costa教授 (eBook) 2a部分, 21世纪初的电化学和腐蚀趋势, (巴塞罗那大学出版社的出版物, 2004)], 并且在非水溶性电化学溶液中高得多 [Achor, J.M和Hussey, 分析化学, 52, 601-602, (1980)]. 因此, 溶解氧浓度比硝基爆炸性分析物高几个数量级。结果, 溶解氧还原的电流足够强烈, 导致硝基芳烃的部分掩蔽和硝基胺峰的完全掩蔽 [Bratin等, 1981, 同上]。

[0014] 这种限制通常通过脱气处理, 通过鼓泡惰性气体, 例如氩气或氮气, 除去氧气。通常, 需要10-15分钟的脱气以在约5毫升的样品中获得有效的氧去除。这种冗长的程序不符合实时检测含硝炸药的要求 [W. Chen, Y. Wang, C. Bruckner, C.M. Li, Y. Lei, 生物化学传感器驱动, 2010, 147. 191-197]。

[0015] 世界知识产权组织专利号W02011/154939和W02014/111944描述了利用官能化纳米线检测含硝化合物的纳米器件。纳米线的特征在于通过与其形成电荷转移复合物而与含硝基化合物相互作用的一官能部分。

[0016] 世界知识产权组织专利号W0 2005/050157、W0 2006/090401和W0 2007/029245教示了用于检测空气中痕量的硝基芳族化合物的系统, 其利用由氨基-芳香族化合物或含氮杂环化合物改性的碳电极。

[0017] 其他背景技术包括Chaubey, A和Malhotra, B.D提出的生物传感器。生物感测暨生物电子期刊, 17, 441-456, (2002); Zang等人, 分析化学应用, 683, 187-191, (2011); 美国专利号US 6,872,786; 陈等人, 生物化学传感器驱动, 147, 191-197, (2010); Filanovsky, B等人, 进阶官能材料, 17, 1487-1492, (2007); Grigoriant, I等人, 电化学应用, 54, 690-697, (2008); 郭等人, 电致化学, 23, 885-893, (2011); 陈等人, 化学-亚洲期刊6, 1210-1216, (2011); 王等人, 传感器期刊, 11, 7763-7772, (2011); Cizek, K等人, 分析化学应用, 661, 117-121, (2010); 加利克等人, 电致化学, 23, 1193-1204, doi: DOI 10.1002/elan.201000754 (2011); 世界知识产权组织专利号W02010/120546、W02010/227382、W02015/059704、W0 2017/098518; Engel, Y等人, 国际化学编辑, 49, 6830-6835, (2010); Dwivedy等人, 色谱学杂志, A 29, 120-125 (1967); 以及Lichtenstein, A等人, 国际光谱学杂志, 5, (2014)。

## 发明内容

[0018] 本发明人现已设计并成功实施了一种用于含硝基化合物的电化学检测的新颖感测系统。所设计的系统可以检测改变的含硝基化合物, 可以在一个循环中区分结构不同的

含硝基化合物(如硝基芳烃、硝酸酯和硝基胺化合物),并可以在溶解氧的存在下有效地进行电化学检测,从而避免了在检测操作之前去除氧气的需要。可以操作传感系统,使得含硝基化合物的一可检测浓度低于20ppb甚至更低,并且检测时间在小于20秒内,因此在现场条件下非常有用。

[0019] 本文公开的感测系统基于碳电极,优选为碳纤维电极,更优选为碳纤维微电极,其在其表面被改性。通过使其表面经受氧气等离子体及/或通过其与一含硝基化合物形成一电荷转移复合物的一官能部分共价连接与来修饰电极。

[0020] 本文公开的感测系统和方法通过高灵敏度、选择性(复杂)和实时工作方式满足用于检测爆炸物的灵敏且稳健方法的要求,同时,其具有高采样率和多重功能,同时保持操作简单性和可靠性。这里公开的感测系统可以设计为手持设备,具有最小化重量和成本和小型化的尺寸。

[0021] 根据本发明的一些实施例的一目的,提供了一种感测电极,包括:一碳电极;以及共价连接到所述电极的一表面的一官能部分,所述官能部分与一含硝基化合物形成一电荷转移复合物。

[0022] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述碳电极是一碳纤维电极。

[0023] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述碳电极是一碳纤维微电极。

[0024] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述碳电极是一碳纸微电极。

[0025] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述碳电极具透气性。

[0026] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述碳电极是具有多个表面反应性基团的一表面修饰碳电极。

[0027] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述碳电极是具有多个表面反应性基团的表面修饰电极,并且所述官能部分或多个官能部分与这些表面反应性基团的至少一部分连接。

[0028] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述多个表面反应性基团包含多个羟基。

[0029] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述官能部分的一长度小于2纳米,或小于1.5纳米,或小于1纳米。

[0030] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述官能部分包含一给电子部分。

[0031] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述给电子部分选自下列组合所组成的群组:由一给电子基团取代的C<sub>1-10</sub>烷基、由一给电子基团取代的C<sub>1-10</sub>链烯基、被一给电子基团取代的芳香基、被一给电子基团取代的环烷基、包含作为一给电子基团的杂原子的杂脂环基,以及包含作为一给电子基团的杂原子的杂芳基。

[0032] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述给电子部分是被一给电子基团取代的C<sub>1-10</sub>烷基。

[0033] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述给电子基团选自胺、烷氧基、硫代烷氧基、芳氧基及硫代芳氧基所组成的群组中。

[0034] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述给电子基团是胺。

[0035] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述官能部分包括硅原子。

[0036] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述官能部分包括被所述给电子部分取代的甲硅烷基或硅氧烷。

- [0037] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述甲硅烷基或硅氧烷进一步被至少一个烷基取代。
- [0038] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述官能部分包含被氨基烷基取代的甲硅烷基,所述烷基的长度为1至10个碳原子。
- [0039] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述烷基的长度为1至5个碳原子。
- [0040] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述官能部分选自自由氨基丙基取代的甲硅烷基和被氨基丙基取代的硅氧烷。
- [0041] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述甲硅烷基进一步被2个烷基取代。
- [0042] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述官能部分通过-Si-O-键共价连接到所述碳电极上。
- [0043] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述电极可用于在将所述电极整合在进一步包含一电解质的一电化学电池中时确定一样品中含硝基化合物的存在及/或含量程度。
- [0044] 根据本发明的一些实施例的一目的,提供了一种感测系统(传感器),包括根据任何相应实施例及其任何组合的感测电极,所述感测电极可连接到一电源。
- [0045] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述感测电极形成一电化学电池的一部分。
- [0046] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述电化学电池还包括一参考电极。
- [0047] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述电化学电池还包括一辅助电极。
- [0048] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述系统还包括用于使一电解质溶液与感测电极接触的一入口。
- [0049] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述系统还包括用于将一电解质溶液引入所述电化学电池的装置。
- [0050] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述系统还包括一电解质溶液,所述电解质溶液与所述感测电极接触。
- [0051] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述电解质的pH值低于7,如在本文任何相应实施例中所述。
- [0052] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述电解质具有酸性pH值。
- [0053] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述电解质包括一含水溶剂和一有机溶剂的一混合物。
- [0054] 根据本文所述的任何实施例中的一些,所述电解质包含季铵盐。
- [0055] 根据本文所述的任何实施例中的一些,所述系统还包括一样品入口或用于使样品与感测电极接触的任何其他装置。
- [0056] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述系统进一步包括一样品入口或用于将样品引入所述电化学电池的任何其他装置。
- [0057] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述系统还包括一气体出口。
- [0058] 根据本文所述的任何实施例中的一些,在将所述系统与一样品接触之前,不具有用于对所述系统进行除气的一装置。。
- [0059] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述系统还包括一电源与所述感测电极电

性连接。

[0060] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述系统更包括一装置用于测量所述感测电极的一电化学参数。

[0061] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述系统更包括一电流测量装置,用于测量在所述感测电极处产生的一电流或一电流的变化。

[0062] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述电源被配置为向所述感测电极施加一变化电位。

[0063] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述系统更包括一装置用于对应于所述变化电位确定所述电流的变化。

[0064] 根据本文所述的任何实施例中的一些,所述电化学电池被配置成使得当具有一含硝基化合物的一样品与所述感测电极接触时,对应于向所述感测电极施加的电位而产生的一电化学参数的存在及/或含量程度用以代表所述含硝基化合物的存在及/或含量程度。

[0065] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述系统被配置用于对应于施加到所述感测电极的一改变电压来确定所述电流的一变化,所述变化用以代表所述含硝基化合物的存在及/或含量程度。

[0066] 根据本文所述的任何实施例中的一些,所述系统更包括一数据处理器,被配置用于建立所述含硝基化合物的一指纹区,所述指纹区是对应于—改变电位(伏安图)的所述电流的一变化。

[0067] 根据本文所述的任何实施例中的一些,所述数据处理器还被配置为进入所述含硝基化合物的指纹区的一数据库,以在所述数据库中搜寻与所述含硝基化合物所建构的指纹区相配的一数据库指纹,并基于所述相配的数据指纹识别所述含硝基化合物。

[0068] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述数据处理器还被配置为确定一样品中所述识别的含硝基化合物的一含量程度,所述确定是使用下列中的至少一种:(i) 储存在一计算器可读取介质上的一校准曲线;(ii) 存储在一计算器可读取介质上的一查找表;以及(i ii) 导数和所述含量程度之间的一预定关系。

[0069] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述预定关系包括一线性关系。

[0070] 根据本发明的一些实施例的一目的,提供了一种检测一样品中一含硝基化合物的方法,所述方法包括:

[0071] 将所述样品与根据任何相应实施例及其任何组合的一感测电极接触;

[0072] 向所述感测电极施加电位;以及

[0073] 测量所述感测电极的一电化学参数,其中所述参数的存在及/或含量程度用以代表所述样品中所述含硝基化合物的存在及/或含量程度。

[0074] 根据本文所述的任何实施例中的一些,使感测电极与样品接触包括将所述样品引入根据权利要求27至45中任一项所述的感测系统。

[0075] 根据本文所述的任何实施例中的一些,所述电化学参数包括在所述感测电极处产生的一电流,其中所述电流的存在及/或含量程度用以代表所述含硝基化合物的存在及/或含量程度。

[0076] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述方法不对所述系统进行除气。

[0077] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述样品是一流体样品。

- [0078] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述样品是一气态样品。
- [0079] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述样品包含氧气。
- [0080] 根据本文描述的任何实施例中的一些,使所述样品与所述感测电极接触的步骤包括:使包含所述样品的一电解质溶液与所述感测电极接触。
- [0081] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述电解质中溶解的氧气的一浓度至少为1ppm。
- [0082] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述样品中的所述含硝基化合物的一可检测浓度低于100ppb,或低于50ppb。
- [0083] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述含硝基化合物是一含硝基的炸药。
- [0084] 根据本文描述的任何实施例中的一些,炸药选自以下组成:2-硝基甲苯、3-硝基甲苯、4-硝基甲苯、2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、2,4-二硝基甲苯、3,4-二硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯、乙二醇二硝酸酯(EGDN)、硝化甘油(NG)、环三亚甲基三硝胺(cyclonite;RDX)、季戊四醇四硝酸酯(PETN)、同环素(octogen;HMX)、硝酸铵、1,2,3-丙二酸三硝酸酯配方、及其任何混合物。
- [0085] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述样品包含至少两种含硝基化合物,并且其中所述确定为确定每种所述化合物的存在及/或含量程度。
- [0086] 根据本文描述的任何实施例中的一些,所述含硝基化合物处于流体状态。
- [0087] 根据本文所述的任何实施例中的一些,所述含硝基化合物处于气态。
- [0088] 根据本文所述的任何实施例中的一些,所述样品中的含硝基化合物的可检测浓度低于100ppb或低于50ppb。
- [0089] 根据本发明的一些实施例的一目的,提供了一种制备如任何本发明实施例的所述电极的方法,所述方法包括:
- [0090] 将一化合物耦合在一碳电极上,其中所述碳电极的一表面的至少一部分具有多个第一反应性基团,所述化合物具有所述官能部分及与所述第一反应性基团形成一共价键的一第二反应性基团;从而制备所述电极。
- [0091] 根据本文所述的任何实施例中的一些,在所述耦合之前,在所述碳电极的所述表面的所述至少一部分上产生所述第一反应性基团。
- [0092] 根据本文所述的任何实施例中的一些,所述产生所述反应性基团包括:使所述碳电极进行氧气等离子体处理。
- [0093] 除非另有定义,否则本文使用的所有技术及/或科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。虽然在本发明实施例的实施或测试中可以使用与本文所述方法和材料类似或等同的方法和材料,下面描述的方法和/或材料为例示性的。如果发生矛盾,专利说明书包括其定义,将受到限制。另外,这些材料、方法和实例仅是说明性的,并非用以限制。
- [0094] 本发明实施例的方法及/或系统的实现可以关于手动地、自动地或者其组合地执行或完成选择的任务。而且,根据本发明方法及/或系统的实施例的实际仪器和设备,可以通过硬件、通过软件、或通过韧体或其组合通过使用操作系统来实现几个选择的任务。
- [0095] 例如,根据本发明的实施例执行选定任务的硬件可以被实现为芯片或电路。作为软件,根据本发明实施例的选定任务可以被实现为由使用任何合适的操作系统的计算器执

行的多个软件指令。在本发明例示性实施例中,根据本文描述的方法及/或系统的例示性实施例的一个或多个任务由诸如用于执行多个指令的计算平台的数据处理器执行。可选地,数据处理器包括用于存储指令及/或数据的挥发性内存和/或用于存储指令和/或数据的非挥发性内存,例如磁性硬盘和/或可移动介质。可选地,也提供网络连接。更可选地提供显示器及/或用户输入设备,例如键盘或鼠标。

## 附图说明

[0096] 这里仅通过举例的方式参考附加的图式来描述本发明的一些实施例。现在具体参照附图详细说明,强调的是,所示出的细节是作为例示并且出于对本发明实施例的说明性讨论的目的。就这一点而言,对于本领域技术人员而言,利用附图进行的描述对于可以如何实践本发明的实施例是显而易见的。

[0097] 在附图中:

[0098] 图1显示了根据本发明一些实施例的用于检测含硝基化合物的例示性电化学系统的示意图。

[0099] 图2A-2B显示了根据本发明的一些实施例的碳纤维(CF)微电极的化学改性的示意图(图2A,示意图左);以及扫描电子显微镜(二次电子)图像和X射线光电子能谱分析前的碳(C)、氧(O)、氮(N)和硅(Si)分析(图2A,图右上)和之后(图2B,图右下)的改性[缩写:乙醇(EtOH);3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷(APDMES);氢氧化钾(KOH)]示意图;以及根据本发明的一些实施例中可用于碳纤维(CF)微电极的气相化学改性的装置(图2B)示意图。

[0100] 图3A呈现了根据本发明的一些实施例的未改性的CF微电极(CP;黑线)和例示性氨基改性的CF微电极(CP-APDMES;红线)的比较差分脉冲伏安曲线图。背景溶液分别含有0.25体积莫耳浓度氯化钾、在pH4.0的邻苯二甲酸盐水溶液/乙腈混合物中有5毫莫耳每升的四丁基碘化铵,体积比为7/3。差分脉冲伏安法在0.05秒的调变时间、0.1秒的间隔时间和50毫伏特的振幅调变下进行。

[0101] 图3B显示根据本发明的一些实施例中未改性的CF微电极(未处理的电极;红线)以及进行氧气等离子体处理的一CF微电极(氧气等离子体处理的电极;黑线)的比较差分脉冲伏安曲线。背景溶液分别含有0.25体积莫耳浓度氯化钾、在pH4.0的邻苯二甲酸盐水溶液/乙腈混合物中有5毫莫耳每升的四丁基碘化铵,体积比为7/3。差分脉冲伏安法在0.05秒的调变时间、0.1秒的间隔时间和50毫伏特的振幅调变下进行。

[0102] 图4A-4C显示了使用氨基改性的CF微电极获得的差分脉冲伏安法的指纹区(左)和校准曲线(右),针对0-160ppb的2-甲基-1,3,5-三硝基苯(TNT),间隔20ppb(图4A);针对0-250ppb的1,3,5-三硝基氢-1,3,5-三嗪类(RDX),间隔50ppb,存有160ppb TNT(图4B);以及0-400ppb[3-硝基氧-2,2-双(硝基氧基甲基)丙基]硝酸酯(PETN),间隔50ppb(图4C)。差分脉冲伏安法在0.05秒的调变时间、0.1秒的间隔时间和50毫伏特的振幅调变下进行。背景溶液分别含有0.25体积莫耳浓度氯化钾、在pH4.0的邻苯二甲酸盐水溶液/乙腈混合物中有5毫莫耳每升的四丁基碘化铵,体积比为7/3。

[0103] 图5A-5G显示使用氨基修饰的CF微电极和包含磷酸盐缓冲液,50mM,pH6.5作为水溶液,与乙腈(与磷酸盐缓冲液的比例为3/7),5毫莫耳每升四丁基高氯酸铵和250毫莫耳每升氯化钾的电解质溶液获得的线性扫描伏安法测量值。在60秒期间引入空气(图5A),在15

秒期间内引入TNT蒸气(图5B),在15秒期间内引入RDX蒸气(图5C),以及在15秒期间内引入PETN蒸气(图5D);并且使用经等离子体处理的碳纸微电极和相同电解质获得的测量值,在60秒期间内引入空气(图5E),在15秒期间内引入TNT蒸汽(图5F),并在15秒期间内引入RDX蒸汽(图5G)。

[0104] 图6显示了用APDMES改性的碳纸微电极进行的线性扫描伏安法实验中获得的数据,以及包含磷酸氢二钠缓冲液,100毫莫耳每升,pH8.8作为水溶液,与乙腈(与磷酸盐缓冲液的比例为3/7),5毫莫耳每升四丁基高氯酸铵和250毫莫耳每升氯化钾的电解质溶液,并在第一次扫描(红色)和5次扫描(蓝色)后,引入TNT蒸气。

[0105] 图7A-7B显示在电化学测量中使用如图所示用不同官能团改性的碳纸微电极以及含有0.25体积莫耳浓度氯化钾、在pH6.6的邻苯二甲酸盐水溶液/乙腈混合物中有5毫莫耳每升的四丁基碘化铵,以7/3的水溶液/有机溶液体积比计,并将7%的TNT作为蒸气引入电池时(图7A),以及在将2ppm的RDX作为蒸气引入电池时(图7B)所获得的数据。

[0106] 图8A-8D显示了在引入空气时用未改性的ELAT亲水性普通电极所获得的数据(图8A),以及在引入空气时(图8B)、引入RDX时(图8C)、以及引入TNT时(图8D),用APDMES改性的ELAT亲水性普通电极所获得的数据。

[0107] 图9A-9D显示了在引入空气时用未改性的1071 HCB普通碳布电极所获得的数据(图9A),以及在引入空气时(图9B)、引入RDX时(图9C)、以及引入TNT时(图9D),用APDMES改性的1071 HCB普通碳布电极所获得的数据。

[0108] 图10A-10D显示了在引入空气时用未改性的Panex 30碳纤维织物电极所获得的数据(图10A),以及在引入空气时(图10B)、引入RDX时(图10C)、以及引入TNT时(图10D),用APDMES改性的Panex 30碳纤维织物电极所获得的数据。

[0109] 图11A-11D显示了在引入空气时用未改性的Freudenberg H23碳纸电极获得的数据(图11A),以及在引入空气时(图11B)、引入RDX时(图11C)、以及引入TNT时(图11D),用APDMES改性的Sigracet 39AA碳纸电极所获得的数据。

[0110] 图12A-12D显示了在引入空气时用未改性的Sigracet 39AA碳纸电极获得的数据(图12A),以及在引入空气时(图12B)、引入RDX时(图12C)、以及引入TNT时(图12D),用APDMES改性的Freudenberg H23碳纸电极所获得的数据。

## 具体实施方式

[0111] 在本发明的一些实施例中,是有关于一种化学物的检测,更具体地但非限定地,有关于一种新颖的电极,以及使用它们的系统和方法,其可用于含硝基化学物的电化学检测,例如含有硝基的炸药。

[0112] 在详细解释本发明的至少一实施例之前,应当理解的是,本发明在其应用中不一定限于以下描述中阐述的组件及/或方法及/或在附图及/或实施例中所示出的构造和设置细节。本发明能够具有其他实施例或以各种方式实施或执行。

[0113] 为了寻求改进的含硝基化合物的电化学检测系统,使其具有增强的选择性和灵敏度,同时避免了复杂和耗时的程序,本发明人已经意识到工作电极由柔性材料制成,可以很容易地并且稳定地进行改性,并且可以对其进行操作以优化其表面,从而提高其灵敏度。

[0114] 本发明人特别寻求一种系统,所述系统允许操作氧还原动力学,以便在电解质溶

液中进行含硝化合物的电化学检测,同时克服由溶解氧的存在引起的灵敏度的降低。本发明人已经认识到,可以通过化学改性工作电极的表面或/及使用合适的电化学背景来实现影响氧背景信号(峰值)而无需耗时的步骤(例如在避免进行脱气的同时)。

[0115] 在构思本发明的同时,本发明人已经考虑利用碳电极,由于碳材料的柔韧性,并且特别设想碳纳米微电极具有允许适当的信噪比的形态,并且具有潜力地能有效与降低成本作为碳电极以及灵敏的传感器组件,并符合严格的爆炸痕迹检测要求。

[0116] 在将本发明付诸于实践的同时,本发明人利用了给电子基团,其可以与含硝基化合物中的亲电子硝基形成电荷转移复合物。本发明人认为,在碳电极表面上形成这种复合物将允许在电极表面上选择性地浓缩含硝基的分析物,从而提高灵敏度。另外,本发明人已经找出在含有溶解氧的环境中提供有效检测的条件,以便提供受控的电化学背景并且避免在检测之前存有对所述系统进行脱气的需要。

[0117] 如下面的实施例部分所示,本发明人确实设计了一种感测系统,它能在溶解氧存在下在一个循环中同时检测痕量的硝基-芳香基、硝酸-酯类以及硝基-胺爆炸物。所述电化学系统具有高灵敏度,允许含硝基化合物的检测浓度低至1-10ppb,允许对含硝基化合物进行实时和连续监测,通过快速程序操作,同时避免耗时的纯化和预浓缩过程,允许在约10-20秒内检测,不含标记物,从而避免使用激发和成像技术的需要,能够同时检测多种含硝基化合物;易于与实验室芯片系统/电化学系统整合,可以小体积样品操作;是可重复使用的;并使用低成本和低能耗的结构和操作。

[0118] 所设计的电化学系统能够在溶解氧的存在下有效地检测含硝化合物,例如可以用于水性环境,例如海水、容器中、开放场地和任何其他具有含氧化合物的环境。此外,所述系统更可以有效地用于检测空气样品中的含硝基化合物。

[0119] 所述系统可以配置成具有最小尺寸,有效且用户友善的递送装置,用于在用户界面处将所述样品引入系统。

[0120] 现在参考附图1,图1示出了可用于本发明实施例的例示性电化学电池的示意图,所述电化学电池包括如本文所述的感测(工作)电极16。

[0121] 图2A示出了根据本发明的一些实施例的制备例示性感测电极的过程示意图。通过在碳纤维电极表面上产生游离羟基引入给电子基团,如胺类,并通过共价连接一硅氧烷与电极表面上的所述羟基,与缺电子硝基基团形成电荷转移复合物,而简单地制备电极。图2B呈现了根据一些本发明实施例中用于实现感测电极的制备的例示性装置。

[0122] 图3A呈现了根据本发明的一些实施例的未改性的(CF)微电极(CP;黑线)和例示性氨基改性的CF微电极(CP-APDMES;红线)在差分脉冲伏安法中所获得的数据。根据本发明的一些实施例,使用例示性背景溶液进行测量,所述背景溶液分别含有0.25体积莫耳浓度氯化钾、在pH4.0的邻苯二甲酸盐水溶液/乙腈混合物中有5毫莫耳每升的四丁基碘化铵,体积比为7/3。如图3A所示,使用根据本发明实施例的电极观察到氧还原电位的降低为200毫伏特。

[0123] 图3B呈现了根据本发明的一些实施方案,在用氧气等离子体(红线)处理时,使未改性碳纤维(CF)微电极(黑线)和CF微电极在差分脉冲伏安法中获得的数据。根据本发明的一些实施例,使用例示性背景溶液进行测量,所述背景溶液分别含有0.25体积莫耳浓度氯化钾、在pH4.0的邻苯二甲酸盐水溶液/乙腈混合物中有5毫莫耳每升的四丁基碘化铵,体积

比为7/3。如图3B所示,使用根据本发明实施例的电极观察到氧还原电位的降低超过200毫伏特。

[0124] 图4A-4C示出了各种含硝基化合物的差分脉冲伏安法指纹区(左)和校准曲线(右),各种含硝基化合物特征在于结构可变性、在浓度变化下、以及它们的组合。如其中所示,本文公开的系统允许在溶解氧的存在下进行所有含硝基化合物及其任选组合的检测,因为所述系统区分各种含硝基化合物和溶解的氧的还原峰值。

[0125] 图5A-5G及图6显示了在不同pH下根据一些本发明实施例的改性电极在不同pH值下进行的线性扫描伏安法测量,显示电化学检测可以在低于8的不同pH值下进行。图7A和7B显示了所述碳电极的可能的化学改性的可改变性,其允许成功检测各种含硝基化合物,其进一步允许使用多个不同改性电极的一数组产生每种含硝基化合物的指纹区。

[0126] 图8A-12D示出了可用于本发明实施例的多种碳纤维电极的可改变性。

[0127] 这些数据清楚地表明,根据本发明实施例的感测系统能够对含硝基化合物,例如含硝基的炸药进行灵敏的、具选择性的、多重的和高采样率的电化学检测。

[0128] 因此,本发明的实施例提供了改进的感测电极,以及利用其检测样品中的含硝基化合物的感测系统和方法,其特别适用于在溶解氧存在下检测含硝基化合物。

[0129] 感测电极

[0130] 根据本发明的一些实施例,提供了一种感测电极,包括:一碳电极;以及共价连接到所述电极的一表面或连接到所述电极的表面上的一部分的一官能部分,所述官能部分与一含硝基化合物形成一电荷转移复合物。

[0131] 根据本发明的一些实施例,所述碳电极具有至少一个纳米级或微米级尺寸。

[0132] “微米级尺寸”是指电极的至少一个尺寸小于1毫米,或者在0.1微米至900微米的范围内。

[0133] “纳米级尺寸”是指电极的至少一个尺寸小于1微米,或者在0.1纳米至900纳米的范围内。

[0134] 纳米级或微米级尺寸取决于电极的形状。如果电极通常成形为圆柱形,则至少一个尺寸可以是电极的长度和直径中的一个或两个。如果电极通常成形为矩形,则至少一个尺寸可以是电极的长度和宽度中的一个或多个。

[0135] 具有一个或多个微米级或纳米级尺寸的电极在本文和本领域中也称为微电极。

[0136] 碳电极或微电极可由玻璃碳、丝网印刷碳、碳膜、碳纤维、碳糊、碳纳米管等制成。

[0137] 根据本发明的一些实施例,碳电极是碳纤维电极,或碳纤维微电极(在本文中也可互换地称为“碳微纤维电极”)

[0138] 碳纤维(CF)电极是包含成形为纤维结构(例如长丝)的基本碳(例如石墨)的电极。通常但非必要地,CF电极具有微米级尺寸或甚至纳米级尺寸的直径或厚度(宽度),通常但不限于10微米至500微米,或50微米至200微米,或50微米至100微米,或50微米至50微米,或50微米至20微米。通常但非必要地,CF电极的长度(高度)为约100微米至约50毫米,或约100微米至约1毫米,或约100微米至约800微米,包括任何中间值和其间的子范围。具有微米级或纳米级范围中的至少一个尺寸的CF电极是CF微电极。

[0139] 在一些实施例中,CF微电极进一步包括一机械支撑物,其包覆或围绕电极的至少一部分,留下例如100微米至100微米的一突出尖端,其为电极的未支撑的暴露部分。

[0140] CF微电极可以是单管或多管电极。

[0141] 在一些实施例中,CF微电极是一具透气性的电极。气体可渗透电极允许检测气态样品(例如空气)及/或分析物,同时避免通过一专用气体入口引入所述样品的需要。

[0142] 本文所用术语“透气性”是指电极的特征在于通过平面的透气性高于 $0.3\text{cfm}/\text{ft}^2$ 至0.25微米,当根据标准测定法测量时,例如ASTM 737-96,ISO 5636,ISO 4638,ISO 9237以及TAPPI T460。

[0143] CF微电极可以是碳织物电极或碳纸电极。碳织物电极可由织造或非织造碳丝或长丝束制成。两种电极类型优选是透气性电极。

[0144] 可用于本发明实施例的示例性市售透气性碳织物微电极包括但不限于普通碳布,例如以ELAT销售的电极-Hydrophilic PlainCloth®,1071 HCB普通碳布,Panex30®。

[0145] 可用于本发明实施例的示例性市售透气性碳纸微电极包括但不限于由Freudenberg FCCT销售的电极,例如Freudenberg H23,Spectracarb家族的电极,Sigracet 39AA,市售的电极商品名称为AvCarb®(例如,AvCarb P75)和类似的透气性碳纸电极。

[0146] 任何市售的CF微电极可以作为一原料,用于提供根据本发明实施例的一CF微电极,在其至少一部分表面上产生如本文所述的官能部分。

[0147] 在本文所述的任何实施例的一些中,CF微电极是碳纸电极。

[0148] 在本文所述的任何实施例的一些中,CF微电极(例如碳纤维微电极)的特征在于每几何平方厘米的一表面积为至少10-50平方厘米,包括其间的任何中间值和子范围。

[0149] 在一些实施例中,CF微电极可通过导电线电性连接到感测系统的多个其他部分,例如导电金属箔,例如但不限于为镍箔。

[0150] 本发明实施例的CF微电极在其表面的至少一部分(例如,电极表面的暴露部分)中具有(带有、包含有)一官能部分。

[0151] 在本文所述的任何实施例的一些中,CF微电极在其表面的至少一部分中具有(带有、包含有)如本文所述的多个官能部分。

[0152] 在本文所述的任何实施例的一些中,本发明实施例的CF微电极的特征在于连接至其表面的至少一部分(例如,所述电极表面的一暴露部分)的官能部分,并且在一些实施例中,官能部分是共价连接到所述表面的至少一部分上。

[0153] 在本文所述的任何实施例的一些中,CF微电极的特征在于如本文所述的多个官能部分连接至其表面上的至少一部分,并且在这些实施例的一些中,至少一部分,优选为大部分或全部,所述官能部分共价连接至表面上的至少一部分。

[0154] 在本文所述的任何实施例的一些中,CF微电极表面上的官能部分的平均密度为每平方厘米至少 $10^{10}$ 个官能部分,或每平方厘米至少 $10^{11}$ 个官能部分,并且可以是例如约 $10^{10}$ 至约 $10^{13}$ 个官能部分,或所述电极的表面每平方厘米包括约 $10^{11}$ 至约 $10^{13}$ 个官能部分。

[0155] 在本文所述的任何实施例的一些中,官能部分是与一含硝基化合物相互作用的部分,通过官能部分与含硝基化合物形成电荷转移复合物。

[0156] 如IUPAC中所定义的,“电荷转移复合物”是电子供体和电子受体的复合物,其特征为电子跃迁到一激发态,其中电子电荷从供体部分转移到受体部分。

[0157] 由于含硝基化合物中的硝基作为吸电子基团,因此含硝基化合物通常包含缺电子的区域,并且由于这些区域与(多个)硝基之间的电子共振,可能表现出部分正电荷。

[0158] 在本文所述的任何实施例的一些中,官能部分是给电子部分或包括给电子部分。

[0159] 不受任何特定理论的束缚,设定所述给电子部分与含硝基化合物中的带正电荷的区域形成电荷转移复合物。

[0160] 因此,在本文所述的任何实施例的一些中,在如本文所述的电荷转移复合物中,在一电子供体基团中的所述给电子部分通过如本文所述的改性纳米结构连接至CF电极,并且所述电子受体是含硝基的基团。

[0161] 如本文所用的关于部分或基团的术语“给电子”描述如本文所定义的包含至少一个给电子原子的一部分或基团。

[0162] 如本文所用术语“给电子原子”描述一化学基团中能够将一个或多个电子提供给一电子受体(例如,表现出缺电子的原子或分子)的任何原子,以便与所述电子受体相互作用(例如通过形成电荷转移复合物)。通常,给电子原子的特征在于存在自由电子对。本领域已知各种杂原子(例如磷、硫、氮)能够作为给电子原子。另外,螯合性氮杂环碳烯中的碳原子(例如,含氮杂环碳烯,其为本文所述的五元或六元杂脂环或杂芳环)可以是合适的给电子原子。

[0163] 在本文所述的任何实施例的一些中,官能部分的长度小于2纳米、小于1.5纳米、甚至小于1纳米。这允许形成含硝基化合物和给电子基团的电荷转移复合物,且所述给电子基团靠近所述电极表面,从而提高包含所述电极的感测系统的灵敏度。根据本发明实施例的示例性给电子部分包括但不限于烷基、烯基、炔基、芳香基和环烷基,各自被一个或多个给电子基团取代。

[0164] 在本文所述的任何实施例的一些中,如本文所述的取代的烷基、烯基、炔基、芳香基或环烷基的长度小于5纳米、小于2.5纳米、甚至小于1纳米。

[0165] 在本文所述的任何实施例的一些中,给电子部分是烷基、烯基或炔基,长度为1至10个碳原子,并且被一个或多个给电子基团取代。

[0166] 在本文所述的任何实施例的一些中,本文所述的烷基、烯基或炔基的长度为1至9个碳原子、或1至8个碳原子、或1至7个碳原子、或1至6个碳原子、或1至5个碳原子、或1至5个碳原子、或1至4个碳原子、或1至3个碳原子、或1至2个碳原子,或1个碳原子。

[0167] 在本文所述的任何实施例的一些中,本文所述的烷基、烯基或炔基的长度为1至3个碳原子。

[0168] 在本文所述的任何实施例的一些中,所述给电子部分是具有1至9个碳原子、或1至8个碳原子、或1至7个碳原子、或1至6个碳原子,或1至5个碳原子、或1至5个碳原子、或1至4个碳原子、或1至3个碳原子、或1至2个碳原子,或1个碳原子的长度的烷基,和在一些实施例中,它是长度为1-4个碳原子的烷基,并且包含一个或多个如本文所定义的给电子基团。

[0169] (多个)给电子基团优选位于烷基、烯基或炔基的远程,相对于电极的表面,以便暴露于与含硝基化合物相互作用。

[0170] 在本文所述的任何实施例的一些中,给电子部分是一环状部分,例如芳香基或环烷基,其包含一个或多个作为取代基的给电子基团。取代基优选位于暴露于与含硝基化合物相互作用的位置。

[0171] 在本文所述的任何实施例的一些中,所述环状部分的长度小于2毫米,并且在一些实施例中,环状部分包含1至3个稠合环。

[0172] 在本文所述的任何实施例的一些中,所述官能部分是环状部分,例如杂脂环族或杂芳基,其包含作为给电子基团的杂原子(例如一给电子原子)。

[0173] 在本文所述的任何实施例的一些中,杂原子是氮原子,其可以是例如具有环状部分的环的取代或未取代的仲胺的一部分。在氮原子是取代胺的情况下,取代基优选增强其给电子性质,即具有电子诱导效应的取代基(例如烷基),但不具有硬脂酸阻碍(例如较低的烷基,如甲基或乙基)。

[0174] 示例性的给电子基团包括但不限于胺、烷氧基、硫代烷氧基、芳氧基和硫代芳氧基,以及包含在环状部分中的给电子原子。

[0175] 在本文所述的任何实施例的一些中,给电子基团是胺,如本文所定义。在这些实施例的一些中,胺可以是伯胺、仲胺或叔胺。

[0176] 胺可以是未取代的,即为伯胺;或取代的,即如本文所定义的仲胺或叔胺。在胺被取代的情况下,取代基优选增强其给电子性质,即具有电子诱导作用的取代基(例如烷基),但不具有硬脂酸阻碍(例如低级烷基,如甲基或乙基)。

[0177] 在本文所述的任何实施例的一些中,给电子基团是胺、胺是伯胺。

[0178] 在本文所述的任何实施例的一些中,给电子基团是胺、胺是仲胺。

[0179] 在本文所述的任何实施例的一些中,给电子部分是氨基烷基,烷基的长度为1-10个碳原子。

[0180] 在一些实施例中,烷基的长度为1-5个碳原子。

[0181] 在一些实施例中,给电子部分是氨基丙基。

[0182] 在一些实施例中,给电子部分是N-甲基氨基丙基。

[0183] 需要进一步注意的是,给电子部分的较强的给电子性能使得在与含硝基化合物的相互作用中能够显示出具有较低的缺电子特性。

[0184] 例如,虽然TNT表现出高度的缺电子特性,但具有较少硝基取代基的化合物或含脂肪族硝基的化合物对于使用氨基丙基给电子的部分的检测方法可能不太敏感,然而,这些化合物将在方法中使用一更强的给电子部分,例如N-甲基丙胺而相互作用。

[0185] 在本文所述的任何实施例的一些中,官能部分包含被一个或多个本文所述的给电子部分取代的硅原子。

[0186] 在本文所述的任何实施例的一些中,官能部分包含被一个或多个本文所述的给电子部分取代的甲硅烷基。

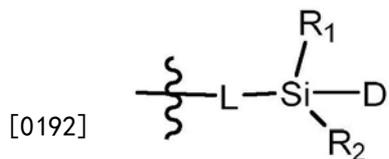
[0187] 在本文所述的任何实施例的一些中,官能部分包含被一种或多种本文所述的给电子部分取代的原硅酸酯(甲硅烷基醚;硅氧烷)。

[0188] 在本文所述的任何实施例的一些中,甲硅烷基或硅氧烷进一步被一个或多个取代基取代,如本文所述,优选通过烃取代基,例如烷基、烯基、炔基、环烷基、烷芳基及/或芳香基,各自任选地取代。

[0189] 在一些实施例中,甲硅烷基或硅氧烷被一种或多种烷基取代,优选如本文所述的中或低级烷基,例如一个或两个甲基取代基。

[0190] 不受任何特定理论的束缚,假设硅原子的疏水取代基(例如烃取代基)稳定了所述电极的表面上的化学修饰,例如通过减少与系统中存在的亲核物质(如羟基离子)的相互作用(排斥),相互作用可导致硅纳米结构的分解。

[0191] 在本文所述的任何实施例的一些中,官能部分由下式I表示:



式 I

[0193] 其中曲线表示电极表面的一连接点(例如,连接至电极表面上的一反应性基团);

[0194] D是如本文所述的给电子部分;

[0195]  $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地为如本文所述的烃取代基、烷氧基、芳氧基、氢、如本文所述的给电子部分(D)或L(还具有与电极表面上的反应性基团的连接点);以及

[0196] L是键结,或者是氧,或者是在如本文所述的第二反应性基团与电极的表面上的第一反应性基团共价偶联时产生的。

[0197] 在一些实施例中, $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地为如本文所述的烷基,并且在一些实施例中, $R_1$ 和 $R_2$ 分别为甲基。

[0198] 在一些实施例中,L是氧,使得官能部分通过-Si-O-键共价连接至电极表面。

[0199] 由式I表示的官能部分,其中D包含胺作为给电子基团,在本文中也称为氨基-硅氧烷或由氨基-硅氧烷产生的部分。

[0200] 在一些实施例中,官能部分通过单-Si-O-键连接至电极表面。在一些实施例中,此类官能部分在电极表面中形成单层。

[0201] 在一些实施例中,通过在化合物中官能部分所衍生的一反应性基团与电极表面上一兼容的反应性基团之间形成共价键,将官能部分共价连接至电极表面。官能部分是在化合物与电极表面上的反应性基团共价连接时形成的部分。

[0202] 例如,由式I表示的一官能部分,其中L是氧,由相应的硅氧烷或原硅酸酯产生,其特征在于官能部分非为氧、羟基、烷氧基或芳氧基。

[0203] 电极表面上的反应性基团是固有的或可以在适当的处理后产生。

[0204] 在一些实施例中,对如本文所述的CF微电极进行表面改性,以产生表面反应性基团(在本文中也称为第一反应性基团)。这样的表面改性可以通过例如在表面上附着到双官能连接分子上的内在官能团来进行,所述双官能连接分子在其一个末端包含能够与这些内在官能团形成键的反应性基团,并且在另一个末端中,反应性基团可以与官能部分形成键结(即与一化合物中产生官能部分的一反应性基团形成键结)。这种表面改性可替代地包括产生表面反应性基团的其他处理(例如,通过电极表面上的内部官能团的氧化或还原)。用于化学改性电极的示例性方法包括但不限于,用聚合物膜涂覆,官能部分的共价连接,溶胶-凝胶技术,物理吸附和氧气等离子体处理。

[0205] 在一些实施例中,所产生的表面(第一)反应性基团使电极或其一部分对例如氧产生还原反应,从而加速氧还原并提高感测效率。

[0206] 因此,表面改性的CF电极提供两反应性基团,用于将官能部分共价连接到电极表面,并且反应性基团在氧存在下提高感测效率。

[0207] 在一些实施例中,产生官能部分的化合物在连接到电极之前包含反应性基团,所述反应性基团可以容易地与电极表面上的(第一)反应性基团反应,从而与表面形成一共价

键。这种反应性基团在本文中也称为第二反应性基团。

[0208] 在本文所述的任何实施例的一些中,电极是如本文所述的表面改性电极,其特征是具有表面羟基(本文中也称为第一反应性基团)。这些表面反应性基团可以通过化合物中产生官能部分的兼容的反应性基团(在本文中也称为第二反应性基团)参与官能部分的共价连接。

[0209] 选择与所选电极上的(第一)反应性基团相容的(第二)反应性基团在本领域技术人员的能力范围内,特别是考虑到本文提供的启示。

[0210] 在一些实施例中,碳纤维电极在其表面上具有或被修饰以具有羟基(第一)反应性基团,并且产生所述官能部分的化合物包含能够与电极表面上的游离羟基基团形成共价键的(第二)反应性基团。示例性的这种(第二)反应性基团包括但不限于卤化物和醇盐类,其可以作为游离基团以形成醚键、羧酸或酯,其可以通过酯化或反式酯化形成酯键,以及可以形成具-Si-O-键的卤代硅烷和原硅酸酯(硅氧烷),如本文中通过式I举例说明的。

[0211] 根据本发明的一些实施例,官能部分通过本文所述的任何一种键结与纳米结构连接。

[0212] 根据本发明的一些实施例,官能部分通过-O-Si-键与纳米结构连接。

[0213] 碳纤维电极表面上的游离羟基可以例如通过氧气等离子体处理产生。

[0214] 在一些实施例中,给电子部分是氨基烷基,并且官能部分衍生自氨基烷基三硅酸酯,例如氨基丙基三硅酸酯或N-甲基氨基丙基三硅酸酯,或优选衍生自氨基烷基二烷基烷氧基硅烷。

[0215] 在一些实施例中,给电子部分是氨基烷基,并且官能部分衍生自进一步被卤化物或三原硅酸酯或优选二烷基烷氧基硅烷取代的氨基烷基。

[0216] 包含如本文所述的给电子部分和适于与如本文所述的纳米结构共价形成的反应性基团的其他双官能化合物预期用于在电极表面上产生如本文所述的官能部分。

[0217] 本文在任何相应实施例中描述的感测电极也可互换地称为改性的CF电极,或改性的CF微电极,或氨基改性的CF电极,及其改变和变化。

[0218] 根据本发明一些实施例的一目的,提供了制备如本文所述的感测电极的方法,所述方法包括将一化合物耦合在一碳电极上,其中所述碳电极的一表面的至少一部分具有多个第一反应性基团,如本文所述,所述化合物具有所述官能部分及与所述第一反应性基团形成一共价键的一第二反应性基团。

[0219] 选择第一反应性基团和第二反应性基团以便在它们之间形成共价键彼此兼容,如本文所述,并且耦合在多种条件下进行(例如化学试剂,化学环境如pH值及/或物理条件)例如热、辐射等),用于促进第一反应性基团和第二反应基团之间的共价键的形成。

[0220] 根据本文所述的任何实施例,第一反应性基团和第二反应性基团可以通过化学反应,如亲核取代反应,加成-消除反应,狄尔斯-阿德勒反应和任何其他导致形成共价键的相互作用的反应。本领域技术人员容易认识到形成共价键的反应,参与这种反应的反应基团和促进这种反应的条件。

[0221] 在一些实施例中,耦合在气相下进行,使得以官能部分和第二反应性基团为特征的化合物为气态。在这些实施例的一些中,促进耦合的条件(如本文所述形成共价键)使得所述化合物为气态形式。这些条件通常包括升高的温度(例如50-150°C)和降低的压力,在

所述压力下化合物的蒸汽压高。示例性的这种条件在下面的实施例部分中描述。

[0222] 在本文所述的任何实施例的一些中,所述方法还包括:在所述耦合之前,在所述碳电极的所述表面的所述至少一部分上产生所述第一反应性基团。

[0223] 在本文所述的任何实施例的一些中,作为非限制性实例,通过氧化电极一部分的表面以在电极表面或其一部分产生羟基及/或醛或酮或羧酸酯基团来产生第一反应性基团。

[0224] 在本文所述的任何实施例的一些中,所述产生所述反应性基团包括:使所述碳电极进行氧气等离子体处理。

[0225] 在下面的实施例部分描述了如本文所述的碳电极的表面改性和制备感测电极的例示性方法。

[0226] 感测系统

[0227] 在本文所述的任何实施例的一些中,如本文所述的感测电极可用于电化学检测一样品中的含硝基化合物。

[0228] 在本文所述的任何实施例的一些中,如本文所述的感测电极可用于电化学检测一样品中含硝基化合物的存在及/或含量程度。

[0229] 在本文所述的任何实施例的一些中,如本文所述的感测电极可用于在将所述电极整合在电化学电池中时检测一样品中含硝基化合物的存在及/或含量程度。

[0230] 在本发明的一些实施例中,提供了一种电化学电池,其包括如本文任何对应实施例及其任何组合中所述的感测电极。所述感测电极在使用,并且在本文中也称为工作电极。

[0231] 在本发明的一些实施例中,提供了一种感测系统,其包括如本文任何对应实施例及其任何组合中所述的感测电极。这种感测系统也称为传感器。

[0232] 在本发明的一些实施例中,提供了一种感测系统,其包括如本文任何对应实施例及其任何组合中所述的电化学电池。

[0233] 以下描述了本发明的电化学电池的一些实施例。

[0234] 在一些实施例中,感测电极电性连接到一电源,并且所述电池被配置成使得当所述电池被操作时,其至少一部分,即所述电池具有如本文所述的官能部分共价连接到其上的部分,接触分析物(含硝基化合物或含有它的样品)。

[0235] 在本发明的一些实施例中,所述电化学电池还包含一参考电极。预期为任何市售或通常设计的参考电极。在一些实施例中,参考电极是含水参考电极。示例性可用的参考电极包括但不限于银/氯化银电极(例如Ag/AgCl/饱和KCl电极,例如由Metrohm销售)、标准甘汞(例如饱和甘汞)电极(SCE)、标准氢电极(SHE)、普通氢电极(NHE)、可逆氢电极(RHE)、铜-铜(II)硫酸盐电极(CSE)、pH电极、钯氢电极、动态氢电极(DHE)以及极汞-硫酸汞电极(MSE)。

[0236] 参考电极也电性连接到电源,并且电池被配置成使得当其操作时,在感测电极和参考电极之间施加电位差(电压)。

[0237] 在一些实施例中,电化学电池遵循三电极设计并且还包括辅助电极。优选但非限制性的是,辅助电极是铂电极。可以考虑市售或通常设计的任何其他辅助电极。非限制性实例包括金电极、碳电极和碳/金电极。

[0238] 在一些实施例中,辅助电极电性连接到感测电极。

[0239] 在本文所述的任何实施例的一些中,所述电化学电池更包括一电流测量装置,用

于测量在所述感测电极处产生的一电流或一电流的变化。作为在感测电极的表面处或附近(在其附近)发生的氧化还原反应的结果。在一些实施例中,所述装置(例如安培计、皮科仪)电性连接到辅助电极和感测电极。

[0240] 图1中示出了根据本发明的一些实施例的三电极电化学电池10的示例性组件的示意图。

[0241] 电化学电池10包括如本文所述的一感测电极12,其作为工作电极。感测电极12至少在其表面的一部分上具有如本文所述的官能部分16,并且任选且优选地还具有如本文所述的表面反应性基团(未示出)。当所述电池运作时,所述电极具有官能部分16的部分应该与分析物接触,例如通过接触其中溶解有分析物的电解质18。感测电极12构成电化学电池10的一半。参考电极22构成所述电池10的另一半。电源20通过电线24电性连接到感测电极12和参考电极22。电源20被配置,在感测电极12和参考电极22之间施加电压,例如通过向一个电极施加电位差。任选地,但非限制性的,电池10还包括辅助电极26和电流测量装置28,并且装置28电性连接到感测电极12和辅助电极26。

[0242] 为了使电化学电池(例如电池10)运作,至少感应电极(电极12)应该与图1所示的电解质接触。电化学电池(例如电池10)可以包括电解质(例如电解质18,如图1中所示),或者可以包括装置(例如入口,图1中未示出),用于将电解质引入电池,以便至少与感测电极(例如感测电极12)接触。

[0243] 根据本发明实施例的电化学电池可以遵循本领域已知的任何设计,并且可以包括一个或多个感测电极,以及参考电极及/或辅助电极中的一个或多个。示例性设计包括但不限于旋转盘环电极、超威电极或丝网印刷电极。

[0244] 电化学电池10的组件的配置如图1所示。图1仅用于说明目的,不应视为以任何方式进行限制。

[0245] 电化学电池10可以是例如盖板玻璃(或其他惰性材料,如铁氟龙或石英)烧杯的形式,包含其中浸有三个电极的样品溶液。在一些实施例中,电化学电池10是微电池或薄层电池。

[0246] 电化学电池10还可包括用于将样品与电解质18(图1中未示出)混合/搅拌的装置。

[0247] 电化学电池10还可以包括用于监测及/或控制电池内部温度的装置(图1中未示出)。

[0248] 如本文和本领域所用,电解质是导电材料或介质。电解质可以是固体或流体,并且可以本身使用或当溶解在极性溶剂(例如水)中时使用。当溶解的是溶剂时,它被称为电解质溶液。在电化学电池的背景下,电解质也称为背景溶液。

[0249] 在本文中所用术语“电解质”还包括“电解质溶液”。

[0250] 在如本文所述电化学电池(例如电池10,图1)中,当电池运作时,至少感测电极(例如感测电极12)接触电解质(例如电解质18)。在一些实施例中,当电池运作时,所有电极都接触电解质(例如电解质18)。在一些实施例中,所有电极接触相同的电解质,如图1中所示。在一些实施例中,一个或多个电极与不同于与所述感测电极接触的所述电解质的电解质接触,并且一膜片插入在不同电解质之间。

[0251] 在本文所述的任何实施例的一些中,电解质溶液(例如电解质溶液18,图1)的特征在于pH低于8,或pH低于7,或pH低于6,或pH低于5。或更低。在一些实施例中,电解质溶液的

pH范围为1至7,或1至6.5,或3至7,或3至6.5,或4至6.5,或3至4,包括任何中间值和其间的子范围。在一些实施例中,电解质溶液的pH为约4。如下文实施例部分所示,本文所述的酸性pH在灵敏度和含硝基化合物浓度与检测到的电流之间的线性相关性方面提供最佳感测。在一些实施例中,电解质溶液的pH为约6.5。如下面的实施例部分所证明的,这种pH提供了有效的感测,同时避免了与电解质水溶液水解产生的信号的任何可能的重迭。

[0252] 在本文所述的任何实施例的一些中,电解质溶液(例如电解质18)是水溶液或包含水溶液。

[0253] 在本文所述的任何实施例的一些中,电解质溶液(例如电解质18)包含水溶液和有机溶剂的混合物。

[0254] 例示性的水溶液包括缓冲溶液,例如邻苯二甲酸盐缓冲溶液、磷酸盐缓冲溶液或提供所需pH值的任何其他缓冲溶液,如本文所述。如本文所述提供pH值的缓冲溶液是本领域技术人员公知的。

[0255] 例示性的有机溶剂包括水混溶性溶剂,优选极性及/或非质子溶剂,并且进一步优选地,溶剂其中可溶解含硝基化合物及/或溶剂其中可溶解所本文所选的有机季铵盐。

[0256] 适合的有机溶剂优选地进一步为能够抑制或减少水的电解及/或扩大水的电化窗口,例如高达-2伏特。

[0257] 适合的有机溶剂优选进一步为与本文所述的电化学电池或系统化学兼容(例如化学惰性)。在一些实施例中,有机溶剂的特征在于与塑料及/或通常用于建构电化学电池或系统的任何其他聚合物材料化学兼容。

[0258] 例示性的溶剂是乙腈,但也可考虑其他溶剂,例如二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、碳酸亚丙酯、乙醇、甲醇及其任何混合物。另一种例示性溶剂是乙醇。

[0259] 水溶液和有机溶剂之间的体积比可以为例如10:1至1:1,或5:1至1:1,或3:1至1:1,或5:1至3:1,包括其间的任何中间值和子范围。例如,电解质溶液可包含90体积百分比水溶液和10体积百分比有机溶剂,或80体积百分比水溶液和20体积百分比有机溶剂,或75体积百分比水溶液和25体积百分比有机溶剂,或70体积百分比水溶液和30体积百分比有机溶剂,或65体积百分比水溶液和35体积百分比有机溶剂,或60体积百分比水溶液和40体积百分比有机溶剂,或55体积百分比水溶液和45体积百分比有机溶剂,或50体积百分比水溶液和50体积百分比有机溶剂。在一些实施例中,电解质溶液包含70体积百分比水溶液和30体积百分比有机溶剂。

[0260] 在本文所述的任何实施例的一些中,电解质溶液(例如电解质溶液18,图1)包含可溶性盐(例如水溶性盐,或可溶解于构成电解质的溶剂混合物中的盐)。任何可溶性盐预期通常用于电解质溶液中使用来增加离子强度,通常为无机盐,氯化钾是非限制性的例示性盐。盐的浓度通常至少部分地决定电解质溶液的离子强度,并且可以为例如0.1莫耳至1莫耳,或0.1莫耳至0.5莫耳,包括其间的任何中间值和子范围。在一些实施例中,盐的浓度为0.25莫耳。

[0261] 在本文所述的任何实施例的一些中,电解质溶液优选除无机盐外还包含季铵盐,优选有机季铵盐。

[0262] 有机季铵盐可由下式表示:

[0263]  $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$

[0264] 其中： $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 分别独立地为烷基、环烷基或芳香基，或者两个或多个一起形成杂环（杂脂环或杂芳基）； $X$ 是阴离子，例如卤化物（例如氯化物、硼化物、碘化物）、高氯酸盐、硼酸盐和任何其它可接受的阴离子。

[0265] 阴离子的选择可以使得它对水的电化学窗口是惰性的，也就是说，阴离子优选具有比氢氧化物高的标准电极电位。

[0266] 在一些实施例中，阴离子不是卤化物。

[0267] 在一些实施例中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 分别独立地为烷基，并且在一些实施例中，分别独立地为具有1至4个碳原子的烷基。

[0268] 在本文所述的任何实施例的一些中，有机季铵盐可溶于如本文任何相应实施例中所述的电解质溶液中。

[0269] 可用于本发明实施例的示例性有机季铵盐包括常用的相转移催化剂。

[0270] 在本文所述的任何实施例的一些中，季铵盐的浓度低于0.5莫耳，或低于0.2莫耳，或低于0.1莫耳。在一些实施例中，季铵盐的浓度范围为1至10毫莫耳，包括其间的任何中间值和子范围。在一些实施例中，季铵盐的浓度为5毫莫耳。

[0271] 在本文所述的任何实施例的一些中，季铵盐有助于提供氧还原及/或含硝化合物还原的尖峰。

[0272] 季铵盐的非限制性实例是四丁基碘化铵和四丁基高氯酸铵，但也考虑了其他季铵化合物。

[0273] 根据本发明实施例的例示性的电解质溶液描述于以下实施例部分中。如其中举例说明的，当与如本文所述的一感测电极结合使用时，电解质溶液包括如本文所述的具有低于7的pH值的一水性缓冲溶液、一有机溶剂、一无机盐和一低浓度的有机季铵盐的一混合物，能够减低甚至减少由溶解氧的存在引起的掩蔽效应（例如通过减少氧还原的过电位及/或增加含硝基化合物还原的电位和发生氧气并且允许进行电化学检测，同时避免对电池或系统进行脱气（例如从中排出氧气）的需要。

[0274] 在本文所述的任何实施例的一些中，当电解质中的氧浓度为至少1ppm，或至少10ppm，至少20ppm，或至少30ppm，或更高，如本文所述的一电化学电池及/或包含其的感测系统是可操作的。

[0275] 在本文所述的任何实施例的一些中，当电解质中的氧浓度为至少1ppm，或至少10ppm，或至少20ppm，或至少30ppm，或更高时，使用如本文所述的电化学电池及/或包含其的感测系统进行含硝基化合物的电化学检测。

[0276] 在本文所述的任何实施例的一些中，当电解质中的氧浓度高于电解质中的含硝基化合物的浓度的至少10倍，或至少20倍，或至少30倍，或至少50倍，或至少100倍，或至少1000倍，或至少5000倍，甚至更高时，如本文所述的电化学电池及/或包含其的感测系统是可操作的。

[0277] 在本文所述的任何实施例的一些中，当电解质中的氧浓度高于电解质中的含硝基化合物的浓度的至少10倍，或至少20倍，或至少30倍，或至少50倍，或至少100倍，或至少1000倍，或至少5000倍，甚至更高时，使用如本文所述的电化学电池及/或包含其的感测系统进行含硝基化合物的电化学检测。

[0278] 在本文所述的任何实施例的一些中，本文所述的感测系统及/或电化学电池不具

有在使感测电极与样品接触之前对系统或电池进行除气的装置。这种装置通常包括用于将惰性气体如氩气或氮气引入电池的物理装置,以及任意的可连接到装置的惰性气体源;及/或用于化学除脱氧的装置,例如锌或硫酸钠。

[0279] 在本文所述的任何实施例的一些中,本文所述的感测系统及/或电化学电池不具有用于在电解质溶液中使惰性气体起泡的装置及和/或用于将电池及/或系统连接到惰性气体的来源的装置。

[0280] 在本文所述的任何实施例的一些中,本文所述的感测系统及/或电化学电池不含锌、硫酸钠或可与氧气反应的任何其他化学试剂及/或没有使氧气与这些化学试剂接触的手段。

[0281] 在本文所述的任何实施例的一些中,如本文所述的系统还包括用于将所述样品引入电化学电池的装置。样品应被引入电池,使其与感测电极接触。

[0282] 在一些实施例中,感测系统包括用于将样品引入电化学电池的装置,使得其接触传感电极。

[0283] 在一些实施例中,感测系统包括用于将样品引入电化学电池的装置,使得其与电解质溶液混合或溶解在电解质溶液中。

[0284] 在一些实施例中,通过入口将样品引入电化学电池,入口在本文中也称为样品入口。在一些实施例中,入口端口被配置用于将气态样品引入电池。在一些实施例中,入口端口被配置用于将液体样品引入电池。在一些实施例中,将流体(气态及/或液态)样品使其起泡后引入到电解质溶液中,并且将入口端口配置为用于实现这种起泡。

[0285] 在本文所述的任何实施例的一些中,所述系统没有样品入口。这是通过碳纤维电极实现的,碳纤维电极是可透气性的,因此气体样品可以通过其进入电化学电池。

[0286] 在本文所述的任何实施例的一些中,用于将样品引入电化学电池的装置包括一泵或一帮浦装置。在样品为气态的情况下,例示性的泵是空气泵。泵或帮浦装置可以与本实施例的CF微电极接触,使得泵送的样品渗透通过电极并因此被引入电池或系统。或者,所述泵或所述帮浦装置与电解质接触,使得泵送的样品与电解质接触或混合。

[0287] 在一些实施例中,如本文所述的系统还包含一气体出口。

[0288] 在本文所述的任何实施例的一些中,如本文所述的一感测系统可通过配置至少如本文所述的感测电极和电解质以及用于将感测电极电性连接到电源的电气装置来操作。如本文所述,通过使一样品接触(例如溶解)电解质的方式为将所述样品引入电化学电池中,通过如本文所述的电源向感测电极施加电位,测量表示含硝基化合物参与的电化学反应的电化学信号。

[0289] 在本文所述的任何实施例的一些实施例中,电化学信号是在感测电极处对应于所述电位产生的电流,并且通过一电流测量装置测量所述信号。测量的电流指出所述样品中含硝基化合物的存在及/或含量程度(例如含量、浓度)。

[0290] 在本文所述的任何实施例的一些中,电化学电池包括一参考电极,并且通过在感测电极和参考电极之间施加电压来实现施加一电位。

[0291] 电源被配置为根据任何已知的伏安法将电位施加到感测电极,如在下文中进一步详细描述,涉及感测方法的实施例中。

[0292] 在一些实施例中,电源被配置为向感测电极施加变化的电位,并且在一些实施例

中,电源被配置为施加线性变化的电位(如在线性扫描伏安法中);阶梯式变化的电位;方块波形变化的电位;或者脉冲变化电位(正常脉冲或差分脉冲),如下面进一步详细描述。

[0293] 在一些实施例中,电源被配置为施加差分脉冲电位。

[0294] 在一些实施例中,所述系统被配置为确定对应于变化的电位而产生的电流,并且在一些实施例中,所述系统被配置为用于对应变化的电位测定在感测电极处产生的电流的变化。

[0295] 在本文描述的任何实施例中的一些实施例中,所述系统被配置为当样品未引入电化学电池时,对应于电位的变化,测定电流或电流的改变,相较于在感测电极处产生的一电流或一电流的改变。这样的数据在此也称为“背景电流”,并且在一些实施例中,系统被配置为从测定的电流或电流的变化中减去背景电流。

[0296] 在一些实施例中,所述系统可在差分脉冲伏安法模式下操作,并且被配置为对应于电位的变化确定相对于电位的变化(所施加电位的导数)的电流变化,如本领域所知。

[0297] 通常但非必要地,所述系统被配置为用于提供伏安图,所述伏安图呈现与所使用的伏安法一致的数值。

[0298] 根据任何相应实施例,可以通过配置为处理接收信号的设备来确定电流的变化(例如,所施加的变化电位的模式和对应生成的当前数据),以便根据需要提供一个值或一组值(例如相对于所施加电位的导数的电流变化,或任何其他伏安图)。这种设备在这里也称为信号处理器。

[0299] 在一些实施例中,所述信号处理器是一数据处理器,例如配置用于接收和分析信号的计算机。信号处理器从每个生成的信号或一组信号中提取指示含硝基化合物的电化学反应的参数(例如伏安图),并因此指示含硝基化合物的存在及/或含量程度。

[0300] 在本发明的一些实施例中,信号处理器配置成建构含硝基化合物的指纹区,例如使电解质与含硝基化合物接触并施加变化电位的某种模式时获得的伏安图(例如,分脉冲电位)。

[0301] 在本发明的一些实施例中,信号处理器被配置成建构多个含硝基化合物的指纹区数据库,例如使电解质与含硝基化合物接触并应用变化的电位(例如,差分脉冲电位)的某种模式所获得的伏安图数据库。所述数据库可以包括用于每种含硝基化合物的几个伏安图,每个伏安图用于变化电位的不同模式及/或范围及/或施加速率,及/或用于每个不同电解质。

[0302] 在本发明的一些实施例中,信号处理器被配置成搜索所述数据库中的多个含硝基化合物的指纹区,例如,如本文所述的伏安图数据库,用于与所接收的指纹区相配的指纹,并对应地识别含硝基化合物。

[0303] 在本发明的任何实施例的一些中,信号处理器被配置成通过进入及/或处理相关数据来确定样品中鉴定的含硝基化合物的含量。这样的数据可以包括针对不同浓度的所识别的含硝基化合物所获得的,例如校准曲线,例如伏安图,或者在伏安法测量中获得的特定值(例如还原峰值),并存储在计算器上的可读取介质。例如,信号处理器可以进入校准曲线,搜索与系统运作时获得的值相配的值(例如还原峰值),并识别与所述值相配的所识别的含硝基化合物的浓度。替代地或另外地,数据包括存储在计算器的可读取介质上的查找表,其可以搜索与测量值相配的值并且指示所识别的含硝基化合物的含量。进一步任选地或另外

地,所述数据包括测量值与所鉴定的含硝基化合物的含量之间的预定关系。例如,如果这种预定关系包括线性关系,则信号处理器可以基于预定关系通过外推法确定所识别的含硝基化合物的含量。

[0304] 在本文所述的任何实施例的一些中,如本文所述的感测系统还包括另外的感测电极,其被配置成在接触除含硝基化合物之外的化合物时产生一电信号。在这些实施例的一些中,附加的感测电极形成另外的电化学电池的一部分。配置这样的系统使得样品被引入其中并接触两个感测电极。因此产生的电信号指示含硝基化合物和另一种化合物的存在/不存在和含量(如果存在)。

[0305] 在一些实施例中,此类感测系统进一步包含如本文所述的信号处理器,其被配置成识别如本文所述的含硝基化合物,并识别其他化合物,并且任选地,进一步确定每个样品中被识别的化合物的含量。

[0306] 在一些实施例中,附加的感测电极是一碳电极,其被修饰以检测另外的化合物。

[0307] 在一些实施例中,附加的感测电极被配置成检测除了含硝基炸药之外的爆炸物,例如含过氧化物的化合物。

[0308] 在本文所述的任何实施例的一些中,如本文所述的感测系统包含多个(例如两个、三个或更多个)如本文所述的经修饰的CF微电极,其中至少一部分的CF微电极被修饰以便具有第一官能部分和至少另一部分的CF微电极具有与第一官能部分不同的第二官能部分,其中两个官能部分与本文任何相应实施例中所述的含硝基材料相互作用。

[0309] 在这些实施例的一些中,所述感测系统包括三个、四个或更多个部分的CF微电极,每个微电极具有与本文所述的含硝基化合物相互作用的不同官能部分。

[0310] 在这些实施例的任何一些中,所述感测系统包括多个电化学电池或多个电化学半电池,每个电化学电池或电化学半电池可单独连接到一电源,并且任选地,每个电化学电池或电化学半电池可单独连接到如本文所述的用于测量电化学参数的装置。

[0311] 在这些实施例的任何一些中,多个测量装置的每一个可以独立地连接到一信号处理器,或者,所有测量装置都连接到同一个信号处理器。

[0312] 这种感测系统可以为不同的含过氧化物的化合物产生不同的识别指纹区,并且根据本文提供的教示允许使用例如专用数据库,基于这种指纹数据库鉴定含硝基化合物。

[0313] 电化学检测

[0314] 根据本发明一些实施例的一目的,提供了一种检测一样品中含硝基化合物的方法,同时利用本文任何对应实施例中所述的感测电极。

[0315] 在一些实施例中,如本文所述的方法利用一感测电极和一电解质溶液,如本文在任何对应实施例中所述。

[0316] 在一些实施例中,如本文所述的方法利用感测系统,如本文在任何对应实施例中所述。

[0317] 在一些实施例中,如本文所述的方法不具有在进行检测之前对电解质或包含电解质的电池或系统进行脱气的步骤。在一些实施例中,所述方法不向电池引入惰性气体,例如,没有在电解质溶液中使一惰性气体起泡。

[0318] 在一些实施例中,当检测时电解质中溶解氧的浓度为至少1ppm,及/或高于至少一个数量级(或者两个或三个或更多个)时,执行如本文所述的方法。如本文所述,电解质中含

硝基化合物的浓度低于上述数量级。

[0319] 在本文中术语“检测”、“测定”及其衍生用语和术语“感测”可互换使用，并且是指确定含硝基化合物的存在及/或含量程度。

[0320] 在一些实施例中，如本文所述的方法是以电化学检测含硝基化合物的方法。

[0321] 在一些实施例中，所述方法通过使如本文所述的任何对应实施例中的感测电极与一样品接触，并将一电位施加到感测电极来实现。

[0322] 在一些实施例中，所述方法还通过在将所述电位施加到感测电极时测量电化学参数来实现，并且在一些实施例中，电化学参数是在感测电极处产生的一电流或者在感测电极处的电流的变化。电化学参数的存在及/或含量程度代表含硝基化合物的存在及/或含量程度。

[0323] 在一些实施例中，感测电极在任何对应实施例中形成如本文所述的电化学电池的一部分，或在任何对应参数中形成如本文所述的感测系统的一部分，并且是如本文所述，使感测电极与样品接触，并通过将样品引入电化学电池或系统来实现。

[0324] 如本文所述，可以通过一样品入口或通过一泵将所述样品引入电池或系统。

[0325] 在一些实施例中，通过将所述样品引入电解质溶液来实现将感测电极与样品接触，优选为如本文任何对应实施例中所述的电解质溶液。

[0326] 在一些实施例中，通过一透气性的感测电极与气体样品接触，例如借助于如本文所述的空气帮浦，实现将感测电极与样品接触。在一些实施例中，电解质和感测电极形成如本文所述的电化学电池或感测系统的一部分，并且在这些实施例的一些中，所述感测电极接触电解质。

[0327] 在一些实施例中，所述方法还包括在将样品引入电解质之前或之后使感测电极与电解质接触。

[0328] 在一些实施例中，在将感测电极与样品接触之后立即执行向所述感测电极施加电位。

[0329] 在一些实施例中，在将感测电极与引入所述样品的电解质接触之后立即执行向感测电极施加电位。

[0330] 在一些实施例中，如本文所述，在电解质中溶解氧的浓度为至少1ppm的同时进行施加电位。

[0331] 在一些实施例中，感测电极形成如本文所述的电化学电池的一部分，并且通过在感测电极和参考电极之间施加电压来施加电位。

[0332] 在一些实施例中，所述电位是一变化的电位。

[0333] 在一些实施例中，通过伏安法实验测量电化学参数。伏安法测量在本领域中也称为恒电位电化学分析。

[0334] 如本领域中已知的，进行伏安法实验以通过测量对应于施加变化的电位而产生的电流或电流的变化来获得分析物的信息(例如存在、识别及/或含量)。

[0335] 为了通过恒电位电化学分析获得分析物(例如如本文所述的含硝基化合物)的定量测量，应监测用于分析物的还原/氧化的电子量。在热力学平衡中，电极表面的氧化还原反应性物质的比例可以通过能斯特方程得到：

$$[0336] \quad E = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \left( \frac{C_O}{C_R} \right)$$

[0337] 其中 $C_O$ 是氧化形式的浓度, $C_R$ 是还原形式的浓度, $E$ 是电极电位, $E^0$ 是标准电极电位, $R$ 是气体常数(8.314J/Kmol), $T$ 是温度(绝对温度), $n$ 是参与氧化还原反应的电子数, $F$ 是法拉第常数(96,487库仑)。

[0338] 整个量测的电流由法拉第电流和非法拉第充电背景电流组成。通过电化学反应获得的法拉第电流表现为根据法拉第定律,这意味着1摩尔的氧化还原活性物质将涉及 $n \times 96,487$ 库仑的电荷变化。

[0339] 通过伏安法实验以最简单的形式检索的信息以 $I=f(E)$ 的伏安图获得。

[0340] 伏安图是电流与电位曲线,用于描述由于施加的电位及其导出的电流而在电极处执行的分析物的电化学反应。根据化学反应的复杂性,它可能具有复杂的多阶梯形状。

[0341] 在一些实施例中,并且取决于所使用的伏安法的类型,电位连续地或逐步地或以脉冲形式变化。

[0342] 在一些实施例中,施加到感测电极的电位或变化电位使得含硝基化合物中的一个或多个硝基的还原或至少部分还原,通常为对应的一个或多个胺基基团。

[0343] 可应用于如本文所述的感测电极的示例性电位范围为0至约-2伏特。

[0344] 伏安法实验可分为线性扫描伏安法和循环伏安法。

[0345] 循环伏安法是电化学分析的过程,其中施加的电压是多角形或单三角形。得到的工作电极的电流与线性三角形电位扫描图称为循环伏安图,而工作电极的电流与线性电位扫描图称为线性扫描伏安图。循环伏安法通常是用于确定分析物的还原电位,介质的影响和电化学反应的热力学以及动力学的初步过程。

[0346] 对应于三角形电位,最初仅包含氧化物质的电化学电池的测量电流逐渐增加至 $E_p$ [红色]处的尖峰,随后当与电极表面相邻的大多数物质减少时电流减小。当反转电位的方向时,在相反方向上的电流的逐渐增加在 $E_p$ [ox]处的尖峰处结束,其中化学反应朝向氧化形式的相反方向进行。当与电极表面相邻的大多数物质被氧化时,电流减小直到电位反转等。

[0347] 由于电化学反应位于工作电极和电解质溶液之间的界面处,导致伏安图的尖峰的还原和氧化物质被集中到与电极相邻的窄扩散层。结果,曲线峰值的形状取决于扩散速率。峰值的倾斜度与电极表面上的电活性粒子浓度相关,而急剧下降仅取决于时间,并且由于扩散有限而导致表面附近没有电活性粒子。

[0348] 为了增加伏安测量的灵敏度,可以以非法拉第背景电流为代价来增加所获得的伏安图中法拉第电流的份额。通过在称为“脉冲伏安法”的技术中应用一系列短持续时间的潜在步骤(每个持续时间为几毫秒)来实现这种改变。在每个潜在步骤结束时,获得两种不同的电流衰减率:尖锐的指数衰减到可忽略的水平是充电电流的特征,而法拉第电流的典型衰减更慢。通过后一种情况下记录电流信号,更多的信号归因于法拉第电流,而充电电流的贡献可以忽略不计。差分脉冲伏安图是从脉冲切断后获得的电流减去预脉冲电流得到的,相对于施加的电位而绘制。由此对应增加了灵敏度。差分脉冲伏安法技术根据所施加的电位波形的形状和电流采样技术而变化。

[0349] 除了提高灵敏度外,差分脉冲伏安法还可以根据参与氧化还原反应的电子数分析峰的宽度,检测具有相似氧化还原电位的两种不同分析物。用于差分伏安法测量的示例性值对于电流脉冲幅度为25-50毫伏特,对于扫描速率为5毫伏特/秒,同时还考虑更陡的幅度和更快的扫描速率。

[0350] 在本文描述的任何实施例的一些中,电位是差分脉冲变化电位。

[0351] 在本文所述的任何实施例的一些中,变化电位的范围在-2伏特到+1伏特之间,包括其间的任何中间子范围。

[0352] 在本文所述的任何实施例的一些中,在本文所述的方法中测量的电化学参数是相对于施加电位的导数的电流变化,但是可以预期为任何其他伏安图。

[0353] 在本文所述的任何实施例的一些中,测量的电化学参数由信号处理器处理,如本文在任何对应的实施例中所述,从而确定样品中一种或多种含有硝基化合物的存在、组成及/或含量。

[0354] 在本文所述的任何实施例的一些中,从引入样品以接触感测电极到测量电化学参数的时间范围小于2分钟,或小于1分钟,或甚至小于30秒,或小于20秒,或更少。

[0355] 在本文所述的任何实施例的一些中,所述方法还包括,在将样品与感测电极接触之前(例如在将样品引入电化学电池之前)施加电位,并测量电化学参数,从而测量背景信号。在一些实施例中,在测量由接触传感系统和样品产生的电化学参数时,从测量的电化学参数中减去背景信号。

[0356] 在本文所述的任何实施例的一些中,所述方法还包括在测量电化学参数之后,向感测电极施加相反的电位,从而再生所述电极。

[0357] 在本文所述的任何实施例的一些中,如本文所述的方法在如本文所述的含氧环境中实施。

[0358] 样品:

[0359] 如本文所用术语“含硝基化合物”包括含有一个或多个硝基的化合物,其连接于例如饱和或不饱和的直链或环状烃骨架。

[0360] 因此,含硝基的化合物可以由被一个或多个硝基取代的脂族或脂环族或芳族烃部分组成。烃部分可任选地被一个或多个杂原子中断,例如氮、氧、硫、磷、硅、硼。如本文所述,烃部分可任选地被其他取代基进一步取代。

[0361] 在本文所述的任何实施例的一些中,含硝基化合物包含被一个或多个硝基取代的芳香族部分(例如芳香基)。

[0362] 在一些实施例中,含硝基化合物是炸药。

[0363] 如本文所用术语“炸药”包括爆炸性材料、爆炸性残余物(例如爆炸时获得的物质)和与爆炸性材料相关的材料(例如用于制备爆炸性材料的原始材料)。

[0364] 含硝基的炸药包括但不限于基于硝基芳香族的炸药、基于硝胺的炸药、基于硝酸酯的炸药和基于硝酸盐的无机炸药。

[0365] 可通过利用本文所述的方法、装置和系统检测的示例性含硝基化合物包括但不限于:2-硝基甲苯;3-硝基甲苯;4-硝基甲苯;2,4,6-三硝基甲苯(TNT);2,4-二硝基甲苯;3,4-二硝基甲苯;2,6-二硝基甲苯;乙二醇二硝酸酯(EGDN);硝化甘油(NG);硝酸纤维素;硝酸铵;环三亚甲基三硝胺(cyclonite;RDX);季戊四醇四硝酸酯(PETN);同环素(octogen;

HMX); 2,4,6-三硝基苯基甲基硝胺(Tetryl); 苦味酸; 1,2,3-丙二酸三硝酸酯及其任何混合物及/或制剂, 包括例如1,2,3-丙二酸三硝酸酯制剂(例如NitroBid); C-2(RDX、TNT、DNT和NG); C-3(RDX、TNT、DNT、Tetryl和NG); C-4(RDX和PETN); Semtex(RDX和PETN); Detasheet炸药(RDX和PETN); 炸药(EDGN和NG); Pentolite炸药(PETN+TNT); PTX-1(RDX、TNT和Tetryl); PTX-2(RDX、TNT和PETN); 以及Tetryol炸药(TNT和Tetryl)。

[0366] 在此, 含硝基化合物也可互换地称为分析物。

[0367] 样品包括怀疑含有含硝基化合物的样品, 使得本文所述的系统和方法用于确定含硝基化合物的存在和任意的含量程度(浓度或量), 并且进一步任意地具有同一性(例如含硝基化合物的化学组成。任意地, 已知样品含有含硝基化合物, 并且本文所述的方法和系统用于确定含硝基化合物的量(含量)及/或特性。

[0368] 在本文所述的任何实施例的一些中, 样品是流体样品, 并且可以是液体样品或气体样品。

[0369] 在本文所述的任何实施例的一些中, 样品是空气。

[0370] 在本文所述的任何实施例的一些中, 含硝基化合物处于流体状态(例如处于液态或气态)。

[0371] 如本文所用术语“流体”定义为倾向于流动并符合其容器轮廓的物质。典型的流体包括液体和气体, 但也可包括自由流动的固体颗粒。

[0372] 在本文所述的任何实施例的一些中, 含硝基化合物处于气态。

[0373] “气态”是指至少一部分化合物为蒸气形式。因此, 例如化合物在室温下可以是液体或固体, 但是, 它在某种程度上是挥发性的, 使得其一部分在室温下呈气态。或者, 在加热含有所述化合物的样品时, 所述化合物可以处于这种气态。

[0374] 如本文所述, 由于本文所述的方法和系统可用于检测超痕量的含硝基化合物, 因此气态化合物的部分可以是超定律, 如下文进一步详述。

[0375] 在本文所述的任何实施例的一些中, 所述样品中含硝基化合物的浓度低于1微摩尔。

[0376] 在本文所述的任何实施例的一些中, 样品中含硝基化合物的浓度范围为1微摩尔至1阿摩尔、或1微升至1纳摩尔、或1微升至1皮摩尔、或1微摩尔至1飞摩尔、或1纳摩尔至1皮摩尔、或1纳摩尔至1飞摩尔、或1纳摩尔至1阿摩尔、或1皮摩尔至1飞摩尔、或1皮摩尔至1阿摩尔、或1飞摩尔至阿摩尔。

[0377] 含硝基化合物的浓度包括化合物在空气或其他气体样品中的蒸气浓度, 以及液体样品中化合物的浓度。

[0378] 因此, 在本文所述的任何实施例的一些中, 本文所述的方法和系统可用于检测具有超低蒸气压的低挥发性含硝基化合物, 而不会在与所述系统接触之前浓缩样品及/或加热样品。

[0379] 在本文所述的任何实施例的一些中, 所述样品包含两种或更多种含硝基化合物, 例如两种或更多种硝基-芳香族化合物, 或者例如两种或更多种含硝基的炸药的混合物, 每种不同的化学族(例如硝基芳族化合物、硝酸酯化合物和硝基胺化合物的混合物)。如下面的实施例部分中举例说明的, 当样品中存在两种或更多种这样的化合物时, 本文所述的系统能够检测每种含硝基化合物。

[0380] 在本文所述的任何实施例的一些中,所述样品包含一种或多种含硝基化合物,以及一种或多种另外的目标化合物(目标化合物或分析物)。

[0381] 在本文所述的任何实施例的一些中,所述样品包含氧。

[0382] 如果所述样品是气态样品(例如空气),则所述样品固有地包含氧气,并且当其溶解在电解质中时,溶解氧也存在于电解质中。

[0383] 如果所述样品是液体样品,例如海水或来自任何其他水源,则它还包含溶解氧。

[0384] 可以使用本文所述的方法和系统本身分析如本文所述的样品,无需进一步处理。

[0385] 预计在本申请成熟的专利期间,将开发许多相关电极和电化学电池配置,并且所用术语电极和电化学电池的范围旨在包括所有这些新技术的前身。

[0386] 如本文所用的术语“约”是指 $\pm 10\%$ 或 $\pm 5\%$ 。

[0387] 如本文所用的术语“包括(comprises)”、“包括(comprising)”、“包括(includes)”、“包含(including)”、“具有(having)”及其词形变化是指“包括但不限于”。

[0388] 如本文所用的术语“由.....组成”是指“包括但不限于”。

[0389] 如本文所用的术语“基本上由.....组成”是指组合物、方法或结构可包括额外的成分、步骤及/或部件,但只有当额外的成分、步骤及/或部件实质上不改变所要求保护的组合物、方法或结构的基本特征及新特征。

[0390] 本文所使用的单数型式“一”、“一个”及“所述”包括复数引用,除非上下文另有明确规定。例如,术语“一化合物”或“至少一种化合物”可以包括多个化合物,包括其混合物。

[0391] 在整个本申请中,本发明的各种实施例可以以一个范围的型式存在。应当理解,以一范围型式的描述仅仅是因为方便及简洁,不应理解为对本发明范围的硬性限制。因此,应当认为所述的范围描述已经具体公开所有可能的子范围以及该范围内的单一数值。例如,应当认为从1到6的范围描述已经具体公开子范围,例如从1到3,从1到4,从1到5,从2到4,从2到6,从3到6等,以及所数范围内的单一数字,例如1、2、3、4、5及6,此不管范围为何皆适用。

[0392] 每当在本文中指明数值范围,是指包括所指范围内的任何引用的数字(分数或整数)。术语,“第一指示数字及第二指示数字”之间的范围”及“第一指示数字”到“第二指示数字”的范围”在本文中可互换,并指包括第一及第二指示数字,及其间的所有分数及整数。

[0393] 如本文所用的术语“方法(method)”指的是用于完成一特定任务的方式(manner),手段(means),技术(technique)和程序(procedures),包括但不限于,那些方式,手段,技术和程序,其是已知的,或是从已知的方式,手段,技术或程序很容易地被化学,药理,生物,生化及医学领域从业者所开发。

[0394] 如本文所用的术语“胺”描述 $-NR'R''$ 基团和 $-NR'$ -基团,其中 $R'$ 和 $R''$ 各自独立地为氢、烷基、环烷基、芳基,如这些术语在下文中所定义。

[0395] 因此,胺基可以是一级胺,其中 $R'$ 和 $R''$ 两者都是氢、二级胺(其中 $R'$ 是氢并且 $R''$ 是烷基,环烷基或芳基)、或者三级胺,其中 $R'$ 和 $R''$ 各自独立地是烷基、环烷基或芳基。

[0396] 可任选地, $R'$ 和 $R''$ 可以各自独立地为羟基烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、胺、卤化物、磺酸盐、亚砷、膦酸盐、羟基、烷氧基、芳氧基、硫羟基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮基、磺酰胺、羰基、C-羧酸盐、O-羧酸盐、N-硫代氨基甲酸盐、O-硫代氨基甲酸盐、脲、硫脲、N-氨基甲酸盐、O-氨基甲酸盐、C-酰胺、N-酰胺、胍基、胍和胍。

[0397] 如本文所用的术语“胺”用于描述-N R' R”基团,其中胺是如下定义的尾端基团,并且在本文中用于描述-NR' -基团,其中胺是一连接基团。

[0398] 当化学基团在本文中被称为“尾端基团”时,它被解释为通过其一个原子与另一个基团(取代基)连接的取代基。

[0399] 在本文中,如本文所用的术语“连接基团”描述了通过其两个或多个原子与化合物中的另一部分连接的基团(取代基)。

[0400] 如本文所用的术语“烷基”描述包括直链和支链基团的饱和脂族烃。优选地,烷基具有1至20个碳原子。每当一个数值范围-例如“1-20”-被陈述,这指的是所述基团(在这种情况下为烷基)可含有1个碳原子、2个碳原子、3个碳原子…等,最多包括20个碳原子。更优选地,烷基是具有1至10个碳原子的中等大小的烷基。除非另有说明,最优选的烷基是具有1至5个碳原子的低级烷基。烷基可以被取代或未被取代。取代的烷基可以具有一个或多个取代基,其中每个取代基可以独立地例如羟基烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、胺、卤化物、磺酸盐、亚砷、膦酸盐、羟基、烷氧基、芳氧基、硫羟基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮基、磺酰胺、C-羧酸盐、O-羧酸盐、N-硫代氨基甲酸盐、O-硫代氨基甲酸盐、脲、硫脲、N-氨基甲酸盐、O-氨基甲酸盐、C-酰胺、N-酰胺、脘基、胍和胍。

[0401] 所述烷基可以是尾端基团,在上文中所定义的所述术语,其中它连接于单个相邻原子或连接基团,因为如上文所定义的所述术语,其长链中通过至少两个碳原子连接两个或多个基团。

[0402] 如本文所用的术语“氨基烷基”在本文中用于描述被胺取代的烷基,如本文所定义。在一些实施例中,胺取代烷基中的末端碳原子。

[0403] 如本文所用的术语“环烷基”描述了一个或多个环不具有完全共轭 $\pi$ 电子系统的全碳单环或多个稠环(即共享相邻碳原子对的环)基团。实例包括但不限于环己烷、金刚烷、降冰片烷、异冰片基等。环烷基可以被取代或未被取代。取代的环烷基可以具有一个或多个取代基,其中每个取代基可以独立地例如羟基烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、胺、卤化物、磺酸盐、亚砷、膦酸盐、羟基、烷氧基、芳氧基、硫羟基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮基、磺酰胺、C-羧酸盐、O-羧酸盐、N-硫代氨基甲酸盐、O-硫代氨基甲酸盐、脲、硫脲、N-氨基甲酸酯、O-氨基甲酸酯、C-酰胺、N-酰胺、脘基、胍和胍。环烷基可以是尾端基团,因为如上文所定义的所述术语,其中它连接于单个相邻原子或连接基团,如本文所定义,其在两个或更多个位置连接两个或更多个基团。

[0404] 如本文所用的术语“芳基”描述具有完全共轭 $\pi$ 电子系统的全碳单环或稠环多环(即共享相邻碳原子对的环)基团。芳基可以被取代或未被取代。取代的芳基可以具有一个或多个取代基,其中每个取代基可以独立地例如羟基烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、胺、卤化物、磺酸盐、亚砷、膦酸盐、羟基、烷氧基、芳氧基、硫羟基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮基、磺酰胺、C-羧酸盐、O-羧酸盐、N-硫代氨基甲酸盐、O-硫代氨基甲酸盐、脲、硫脲、N-氨基甲酸盐、O-氨基甲酸盐、C-酰胺、N-酰胺、脘基、胍和胍。芳基基团可以是如上文所定义的尾端基团,其中它连接于单个相邻原子或连接基团,如本文所定义的,在其两个或更多个位置连接两个或更多个部分。

[0405] 如本文所用的术语“杂芳基”描述在环中具有一个或多个原子(例如氮、氧和硫)的单环或稠合环(即共享相邻原子对的环),另外,具有完全共轭的 $\pi$ 电子系统。非限制性地,杂

芳基的实例包括吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、恶唑、噻唑、吡唑、吡啶、嘧啶、喹啉、异喹啉和嘌呤。杂芳基可以被取代或未被取代。例如羟基烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、胺、卤化物、磺酸盐、亚砷、膦酸盐、羟基、烷氧基、芳氧基、硫羟基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮基、磺酰胺、C-羧酸盐、O-羧酸盐、N-硫代氨基甲酸盐、O-硫代氨基甲酸盐、脲、硫脲、O-氨基甲酸盐、N-氨基甲酸盐、C-酰胺、N-酰胺、脘基、胍和胍。杂芳基可以是如上文所定义的尾端基团，其中它连接于单个相邻原子或连接基团，如本文所定义，在其两个或更多个位置连接两个或更多个基团。代表性的例子是吡啶、吡咯、恶唑、吡啶、嘌呤等。

[0406] 如本文所用的术语“杂脂环族”描述在(多个)环中具有一个或多个原子，如氮、氧和硫的一单环或稠环基团。所述环也可以具有一个或多个双键。但是，环没有完全共轭 $\pi$ 电子系统。代表性的例子是哌啶、哌嗪、四氢呋喃、四氢吡喃、吗啉代、草酰胺等。杂脂环可以被取代或未被取代。例如，羟基烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、胺、卤化物、磺酸盐、亚砷、膦酸盐、羟基、烷氧基、芳氧基、硫羟基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮基、磺酰胺、C-羧酸盐、O-羧酸盐、N-硫代氨基甲酸盐、O-硫代氨基甲酸盐、脲、硫脲、O-氨基甲酸盐、N-氨基甲酸盐、C-酰胺、N-酰胺、脘基、胍和胍。杂脂环基团可以是如上文所定义的尾端基团，其中它连接于单个相邻原子或连接基团，如本文所定义的，在其两个或更多个位置连接两个或更多个部分。代表性的实例是哌啶、哌嗪、四氢呋喃、四氢吡喃、吗啉代等。

[0407] 如本文所用的术语“氧化胺”描述 $-N(OR')(R)$ 或 $-N(OR)R$ 基团，其中 $R'$ 和 $R$ 如本文所定义。所述术语是指 $-N(OR')(R)$ 在胺氧化物为末端基团的情况下，如所述短语在上文中定义，并且在胺-肟为末端基团的情况下为 $-N(OR)R$ 基团，如这个术语在上文中定义。

[0408] 如本文所用术语“卤化物”和“卤代物”描述氟、氯、溴或碘。

[0409] 如本文所用术语“卤代烷基”描述如上定义的烷基，其进一步被一个或多个卤素取代。

[0410] 如本文所用术语“硫酸盐”描述了 $-O-S(=O)_2-O R'$ 尾端基团，如在上文中所定义的所述术语，或者 $-OS(=O)_2-O$ 连接基团，如在上文中所定义的所述术语，其中 $R'$ 如上文所定义。

[0411] 如本文所用术语“硫代硫酸盐”描述了 $-O-S(=S)(=O)-OR'$ 尾端基团或 $-O-S(=S)(=O)-O$ 连接基团，如在上文中所定义的所述术语，其中 $R'$ 如上文所定义。

[0412] 如本文所用术语“亚硫酸盐”描述了 $-O-S(=O)-OR'$ 尾端基团或 $OS(=O)O$ 基团连接基团，如所述术语在上文中所定义的，其中 $R'$ 如上文所定义。

[0413] 如本文所用术语“硫代亚硫酸盐”描述了 $-O-S(=S)-OR'$ 尾端基团或 $-O-S(=S)-O$ 连接基团，如所述术语在上文中所定义的，其中 $R'$ 如上定义。

[0414] 如本文所用术语“亚磺酸酯”描述了 $-S(=O)-OR'$ 端基或 $-S(=O)-O$ 基团连接基团，如所述术语在上文中所定义的，其中 $R'$ 如上文所定义。

[0415] 如本文所用术语“亚砷”或“亚磺酰基”描述 $-S(=O)R'$ 尾端基团或 $-S(=O)-$ 连接基团，如所述术语在上文中所定义的，其中 $R'$ 如上文所定义。

[0416] 如本文所用术语“磺酸酯”描述了 $-S(=O)_2-R'$ 尾端基团或 $-S(=O)_2$ 连接基团，如在上文中所定义的所述术语，其中 $R'$ 如本文所定义。

- [0417] 如本文所用术语“S-磺酰胺”描述了-S(=O)<sub>2</sub>-N R'R”尾端基团或-S(=O)<sub>2</sub>-NR'-连接基团,如在上文中所定义的所述术语,R'和R”如本文所定义。
- [0418] 如本文所用术语“N-磺酰胺”描述了R'S(=O)<sub>2</sub>-NR”-尾端基团或S(=O)<sub>2</sub>-NR'-连接基团,如在上文中所定义的所述术语,其中R'和R”如本文所定义。
- [0419] 如本文所用术语“二硫化物”是指-S-SR'-尾端基团或-S-S-连接基团,如在上文中所定义的所述术语,其中R'如本文所定义。
- [0420] 如本文所用术语“羰基”或“碳酸盐”描述-C(=O)-R'尾端基团或-C(=O)-连接基团,如在上文中所定义的所述术语,其中R'如本文所定义。
- [0421] 如本文所用术语“硫代羰基”描述-C(=S)-R'尾端基团或-C(=S)-连接基团,如在上文中所定义的所述术语,其中R'如本文所定义。
- [0422] 如本文所用术语“肟”指的是a=N-OH尾端基团或a=N-O-连接基团,如在上文中所定义的所述术语。
- [0423] 如本文所用术语“羟基”指的是-OH基团。
- [0424] 如本文所用术语“烷氧基”指的是如本文所定义的-O-烷基和-O-环烷基两者。
- [0425] 如本文所用术语“芳氧基”指的是如本文所定义的-O-芳基和-O-杂芳基。
- [0426] 如本文所用术语“硫代羟基”指的是-SH基团。
- [0427] 如本文所用术语“硫代烷氧基”指的是如本文所定义的-S-烷基基团和-S-环烷基基团。
- [0428] 如本文所用术语“硫代芳氧基”指的是如本文所定义的-S-芳基和-S-杂芳基。
- [0429] 如本文所用术语“氰基”指的是-C≡N基团。
- [0430] 如本文所用术语“异氰酸酯”指的是-N=C=O基团。
- [0431] 如本文所用术语“硝基”指的是-NO<sub>2</sub>基团。
- [0432] 如本文所用术语“酰基卤”指的是-(C=O)R”基团,其中R”是如上所定义的卤化物。
- [0433] 如本文所用术语“偶氮”或“双氮”指的是-N=NR'尾端基团或-N=N连接基团,如在上文中所定义的所述术语,R'如上文所定义。
- [0434] 如本文所用术语“C-羧酸盐”指的是-C(=O)-OR'尾端基团或-C(=O)-O连接基团,如在上文中所定义的所述术语,其中R'如本文所定义。
- [0435] 如本文所用术语“O-羧酸盐”指的是-OC(=O)R'尾端基团或-OC(=O)连接基团,如在上文中所定义的所述术语,其中R'如本文所定义。
- [0436] 如本文所用术语“C-硫代羧酸酯”指的是-C(=S)-O R'尾端基团或-C(=S)-O连接基团,如在上文中所定义的所述术语,其中R'如本文所定义。
- [0437] 如本文所用术语“O-硫代羧酸酯”指的是-OC(=S)R'尾端基团或-OC(=S)连接基团,如在上文中所定义的所述术语,其中R'如本文所定义。
- [0438] 如本文所用术语“N-氨基甲酸酯”指的是R”OC(=O)-NR'-尾端基团或OC(=O)-NR'-连接基团,如在上文中所定义的所述术语,R'和R”如本文所定义。
- [0439] 如本文所用术语“O-氨基甲酸酯”指的是-OC(=O)-NR'R”尾端基团或-OC(=O)-NR'连接基团,如在上文中所定义的所述术语,R'和R”如本文所定义。
- [0440] 氨基甲酸酯可以是直链或环状的。当为环状时,R'和碳原子在O-氨基甲酸酯中连

接在一起形成一环。或者，R'和O连接在一起形成N-氨基甲酸酯环。环状氨基甲酸酯可以用作连接基团，例如，当形成的环中的原子与另一个基团连接时。

[0441] 如本文所用术语“O-硫代氨基甲酸盐”指的是 $-OC(=S)NR'R''$ 尾端基团或 $OC(=S)NR'$ 连接基团，如在上文中所定义的所述术语，R'和R''如本文所定义。

[0442] 如本文所用术语“N-硫代氨基甲酸盐”指的是 $R''OC(=S)NR'$ 尾端基团或 $OC(=S)NR'$ 连接基团，如在上文中所定义的所述术语，R'和R''如本文所定义。

[0443] 如本文所用术语“S-二硫代氨基甲酸酯”指的是 $-SC(=S)NR'R''$ 尾端基团或 $SC(=S)NR'$ 连接基团，如在上文中所定义的所述术语，R'和R''如本文所定义。

[0444] 如本文所用术语“N-二硫代氨基甲酸酯”指的是 $R''SC(=S)NR'$ 尾端基团或 $-SC(=S)NR''$ 连接基团，如在上文中所定义的所述术语，R'和R''如本文所定义。

[0445] 如本文所用术语“脲基”，也称为“脲素”指的是 $-NR'C(=O)-NR''R'''$ 尾端基团或 $NR'C(=O)-NR''$ 连接基团，如这些术语在上文中所定义，其中R<sub>z</sub>和R''如本文所定义，且R'''如本文对R'和R''所定义。

[0446] 如本文所用术语“硫脲基”，也称为“硫脲”指的是 $-NR'-C(=S)-NR''R'''$ 尾端基团或 $-NR'-C(=S)-NR''$ 连接基团，其中R'、R''和R'''如本文所定义。

[0447] 如本文所用术语“C-酰胺”指的是 $-C(=O)-NR'R''$ 尾端基团或 $-C(=O)-NR'$ 连接基团，如这些术语在上文中所定义，其中R'和R''如本文所定义。

[0448] 如本文所用术语“N-酰胺”指的是 $R'R''C(=O)-NR''$ 尾端基团或 $R'R''C(=O)-N$ 连接基团，如这些术语在上文中所定义，其中R'和R''如本文所定义。

[0449] 如本文所用术语“脒基”指的是 $R'R''NC(=N)$ 尾端基团或 $-R'NC(=N)$ 连接基团，如这些术语在上文中所定义，其中R'和R''如本文所定义。

[0450] 如本文所用术语“胍”描述 $-R'NC(=N)-NR''R'''$ 尾端基团或 $-R'NC(=N)-NR''$ 连接基团，如这些术语在上文中所定义，其中R'、R''和R'''如本文所定义。

[0451] 如本文所用术语“胼基”描述了 $-NR'-NR''R'''$ 尾端基团或 $-NR'-NR''$ 连接基团，如这些术语在上文中所定义，R'、R''和R'''如本文所定义。

[0452] 如本文所用术语“甲硅烷基”描述 $SiR'R''R'''$ 端基或 $SiR'R''$ 连接基团，因为这些术语如上文所定义，其中R'、R''和R'''中的每一个如本文所定义。

[0453] 如本文所用术语“甲硅烷氧基”或“硅氧烷”或“烷氧基硅烷”描述 $-Si(OR')R''R'''$ 端基或 $Si(OR')R''$ 连接基团，因为这些术语如上文所定义，其中每个R'、R''和R'''的定义如本文所述。

[0454] 如本文所用术语“硅氮烷”描述 $-Si(NR'R'')R'''$ 端基或 $Si(NR'R'')$ 连接基团，因为这些术语如上文所定义，其中R'、R''和R'''各自如本文所定义。

[0455] 如本文所用术语“硅酸盐”或“三硅酸盐”描述 $O Si(OR')(OR'')(OR''')$ 端基或 $O Si(OR')(R'')$ 连接基团，因为这些术语如上文所定义，R'、R''和R'''如本文所定义。

[0456] 如本文所用术语“酰胼”描述 $-C(=O)-NR'NR''R'''$ 端基或 $-C(=O)-NR'-NR''$ 连接基团，因为这些术语如上文所定义。其中R'、R''和R'''如本文所定义。

[0457] 如本文所用术语“硫代酰胼”描述 $-C(=S)-NR'NR''R'''$ 端基或 $-C(=S)-NR'-NR''$ 连接基团，因为这些术语如上文所定义。其中R'、R''和R'''如本文所定义。

[0458] 如本文所用术语“亚甲基胺”描述 $NR'CH_2CH=CR''R'''$ 端基或 $NR'CH_2CH=CR''$ 连接基

团,因为这些术语如上文所定义,其中R'、R"和R"'如本文所定义。

[0459] 应当理解的是,为了清楚起见,在单独的实施例的上下文中描述的本发明的某些特征也可以在单个实施例的组合中提供。相反,为了简洁起见,在单个实施例的上下文中描述的本发明的各种特征也可以单独提供或以任何合适的子组合提供或者在本发明的任何其他描述的实施例中合适提供。在各种实施例的上下文中描述的某些特征不被认为是那些实施例的必要特征,除非所述实施例在没有那些组件的情况下不起作用。

[0460] 如上所述以及如下面的权利要求部分所要求保护的本发明的各种实施方式和目的将在以下实施例中寻求实验支持。

[0461] 实施例

[0462] 现在参考以下实施例,其连同以上描述以非限制的方式说明了本发明的一些实施方式。

[0463] 材料及实验方法

[0464] 碳纤维微电极(也称为微碳纤维电极):

[0465] Spectracarb™2050A-1050碳纸微电极,0.18毫米厚,取得自美国的Engineered Fiber Technology。

[0466] 从AvCarb材料溶液获得0.245毫米厚的AvCarb®P75碳纸微电极。

[0467] Freudenberg H23碳纸微电极,0.210毫米厚,取得自德国Freudenberg FCCT。

[0468] 从SGL碳材获得Sigracet 39AA碳纸微电极,厚度约0.280毫米。

[0469] ELAT-亲水性PlainCloth®碳纤维微电极,厚度为0.406毫米,从Fuel Cell Store获得。

[0470] 普通碳布-从AvCarb材料溶液获得的厚度约为0.350毫米的1071 HCB碳纤维微电极

[0471] Panex 30碳纤维织物碳织物微电极,约0.020毫米厚,得自AbCarb材料溶液。

[0472] 除非另有说明,否则在所有实验中使用面积为0.35平方厘米的电极样品。

[0473] 镍箔(厚度0.125毫米,≥99.9%),四丁基碘化铵(TBA-I≥98.0%,电化学级),乙腈(99.8%)和乙醇(≥99.5%)购自以色列的Sigma-Aldrich。

[0474] 2,4,6-三硝基甲苯(TNT,在乙腈中为1.000毫克每毫升),1,3,5-三硝基过氢-1,3,5-三嗪(RDX,在乙腈中为1.000毫克每毫升),[3-硝基氧基-2],2-双(硝基氧基甲基)丙基]硝酸酯(PETN,在乙腈中为1.000毫克每毫升),购自AccuStandard,美国。

[0475] Parafilm PM996购自以色列Alex Red。

[0476] 所有其他试剂均来自自己知供货商。

[0477] 在所有实验中使用Millipore Mill-Q水(去离子水,18Mega Ohm)。

[0478] 使用Quanta 200FEG环境扫描电子显微镜进行扫描电子显微镜(SEM)测量。

[0479] 使用5600多技术系统(PHI,USA)在UHV( $2.5 \times 10^{-10}$ 托基础压力)下进行X射线光子能谱(XPS)测量。用AlK $\alpha$ 单色光源(1486.6eV)照射样品,并使用0.8毫米的狭缝孔径通过球形电容分析仪分析结果电子。仅在表面分析样品。他们在测量期间没有充电。

[0480] 除非另有说明,在所有实验中使用三电极电池(体积3ml),其中铂(Pt)电极(0.4平方厘米)作为对向电极,银-氯化银(Ag-AgCl),用3摩尔氯化钾作为参考电极,用双结盐桥(瑞士万通)和微碳纤维(0.35平方厘米,直径0.18毫米),或微碳纤维化学修饰电极(0.35平

方厘米)使用直径0.18毫米的工作电极。

[0481] 由微碳纤维纸(0.18×20×5毫米)和镍箔(0.2×25×5毫米)作为集电器(电接触)制备未改性的工作电极;Parafilm进行了与碳接触的微碳纤维的连接和绝缘。在室温下用约2公斤/平方厘米的压力将具有集电器的电极压制30秒。小心地用乙醇洗涤电极,用蒸馏水冲洗并在室温下干燥。

[0482] 使用Autolab PGSTAT 302N进行差分脉冲伏安法,具有基线校正方案;条件为:调变时间=0.05秒,间隔时间=0.1秒,振幅调变=50mV。

[0483] 除非另有说明,否则使用Autolab PGSTAT 302N以0.1伏/秒的扫描速率进行线性扫描伏安法。

[0484] 实验例1

[0485] 微碳纤维电极的化学改性和特征

[0486] 微碳纤维电极化学改性:

[0487] 用异丙醇洗涤在改性过程中使用的所有设备,在氮气流下干燥并在100W下进行等离子体处理10分钟。

[0488] 通常,在表面改性之前,将碳微电极浸入乙醇中5分钟并用去离子水洗涤。此后,通过暴露于1%氢氧化钾(去离子水中的重量百分比)10分钟,然后用去离子水温和洗涤,活化碳微电极的表面。

[0489] 微碳纤维电极在30-60瓦特下在0.2-0.4托下进行氧气等离子体处理3-10分钟。

[0490] 使用先前公开的氧化有机表面上的氨基硅烷改性进行在溶液相中具有氨基硅烷单层的碳微电极的示例性改性[Dixit等人,自然实验期刊,6,439-445,(2011)],并且如图2A中所示。

[0491] 一旦电极表面经过预处理(例如氧化),就用3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷(APDMES)或另一种氨基硅氧烷衍生物进行处理,以进一步进行硅烷改性。使微碳纤维电极在玻璃密封反应器中在80℃下与3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷反应2小时。

[0492] 使用如图2B所示的装置在气相中进行另一个示例性改性。气相改性可用于多种改性碳微电极的大规模生产。

[0493] 将碳微电极和含有氨基硅氧烷衍生物的小瓶置于如图2B所示的装置中。将所述装置放入加热至100℃的烘箱中。在烘箱中产生真空,并将装置在这些条件下保持4小时。然后对烘箱进行蒸汽清洗,除去含有氨基硅氧烷衍生物的小瓶,将装置放回加热的烘箱中,在减压和100℃下再保持3小时。在蒸汽清洁之后,将装置从烘箱中取出并将电极从装置中取出并保持在密闭容器中直至使用。

[0494] 在另一种方法中,使预处理的碳微电极在85℃下在真空(-0.1MPa)烘箱(真空干燥箱,BIOBASE®)中与胺-硅氧烷的蒸气反应16小时。

[0495] 一旦获得,所有改性的电极用异丙醇洗涤并用氮气流干燥。

[0496] 化学改性微碳纤维电极的扫描电子显微镜和X射线光电子能谱分析:

[0497] 通过预处理(例如氧化)并随后改性碳微电极(碳纸或碳纤维微电极),获得单层氨基与电极的长期共价结合,如图2A(左)中的APDMES的示例性碳纸电极(Spectracarb 2050A-1050)的化学改性示意图所示。

[0498] 进一步在图2A中,呈现了电极的改性针对碳(C),氧(O)氮(N)和硅(Si)分析前(上

图) 和后(下图)的扫描电子显微镜(二次电子)和X射线光电子能谱原子浓度图。

[0499] 根据扫描电子显微镜图像,微碳纤维电极(改性前)由具有几微米宽度的粗糙纤维组成,这有助于电极的有效表面积。

[0500] X射线光电子能谱分析显示在氨基部分改性之前和之后微碳纤维电极表面上的碳(C)、氧(O)、氮(N)和硅(Si)的原子浓度。氧原子浓度的升高表示改性后微碳纤维电极表面的氧化。具有相同原子浓度值的氮和硅的原子浓度的升高表示用3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷对微碳纤维表面进行了成功的化学改性。

[0501] 所述改性方法的优点是单层胺的稳定性。当在室温下储存在干燥空气中时,观察到的电极寿命长于一个月(数据未显示)。

[0502] 实验例2

[0503] 通过化学改性的微碳纤维电极减少氧气

[0504] 硝基炸药的电化学还原包括至少3-4个阶段,从硝基、亚硝基和氯化胺作为胺的中间产物[例如参见Chua等人,分析化学期刊,116,4243-4251,(2012)]。将硝基化合物还原成胺不仅涉及电子的转移,还涉及质子的转移。因此,具有低pH的背景溶液已用于测试其性能的实验。

[0505] 初步实验表示,氯化钾、乙腈和低浓度季铵盐在pH 4.0的邻苯二甲酸盐水溶液中的最佳混合物已经充分改善了氧气峰值的形状,形成了两个单独的电化学窗口,用于硝基芳烃、硝酸酯和硝基胺检测。在下文的实施例4中提供了用于确定电解质(背景)溶液的最佳pH的测定的详细描述。

[0506] 如上所述进行差分脉冲伏安法,使用Spectracarb™2050A-1050,未经修饰的或通过APDMES修饰的(如图2A中所示),并测量获得的氧还原峰。获得的差分脉冲伏安曲线示于图3A-3B中。黑线表示用未改性电极(CP)得到的数据,红线表示氨基改性电极(CP-APDMES)得到的数据。背景溶液分别含有0.25体积莫耳浓度氯化钾、在pH4.0的邻苯二甲酸盐水溶液/乙腈混合物中有5毫莫耳每升的四丁基碘化铵,体积比为7/3。

[0507] 如图3A所示,在混合背景电解质中测试的未改性电极的差分脉冲伏安曲线显示氧的还原峰在约-0.9伏特处获得,而阴极窗口限制在-1.3伏特。这表示有两个电化学窗口可用于检测:第一个窗口从0到-0.6伏特打开,第二个窗口从-1.0伏特到-1.2伏特打开。

[0508] 在相同的背景电解质中,APDMES改性的电极的差分脉冲伏安曲线显示氧气的还原峰值在约-0.7伏特处获得,并且阴极窗口限制在-1.4伏特处。因此,在这种情况下可用于检测的两个电化学窗口为0至-0.45伏特和-0.8伏特至-1.3伏特。

[0509] 因此表示改性微碳纤维电极的电化学窗口更宽,从而允许在足够短的检测时间内和单个循环中检测硝基-芳香族、硝酸-酯和硝基-胺爆炸物。

[0510] 此外,可以看出,碳纸微电极的化学改性已使氧的过电位降低了约200毫伏特。

[0511] 还如上所述进行差分脉冲伏安法,用于测量由未改性的碳纸电极和经过等离子体处理的电极获得的氧还原峰。获得的差分脉冲伏安曲线如图3B所示。在图中,红线表示用未改性电极(未处理电极)获得的数据,黑线表示对经过等离子体处理的同一电极(氧气等离子体处理过的电极)获得的数据。背景溶液分别含有0.25体积莫耳浓度氯化钾、在pH4.0的邻苯二甲酸盐水溶液/乙腈混合物中有5毫莫耳每升的四丁基碘化铵,体积比为7/3。

[0512] 如图3B所示,等离子体处理电极的电化学窗口比未处理电极的电化学窗口宽,并

且氧气的过电位降低约200毫伏特。

[0513] 实验例3

[0514] 在溶解氧存在下检测硝基芳香族和硝基胺类炸药

[0515] 如上所述制备的氨基改性碳电极能够在溶解氧存在下使用差示脉冲伏安法进行基于硝基的炸药的校准曲线和指纹印刷,如本文所述。

[0516] 图4A-4C示出了在TNT(图4A)、RDX(图4B)和PETN(图4C)的差分脉冲伏安法扫描中获得的数据,其中APDMES修饰的电极如图2A所示并在实施例3中描述,作为示例性的胺改性的碳纸微电极,如本文所述。背景溶液分别含有0.25体积莫耳浓度氯化钾、在pH4.0的邻苯二甲酸盐水溶液/乙腈混合物中有5毫莫耳每升的四丁基碘化铵,体积比为7/3。

[0517] 通过连续添加20ppb的TNT,在0-160ppb的浓度范围内进行2-甲基-1,3,5-三硝基苯(TNT)的差分脉冲伏安指纹和校准曲线。在160ppb TNT存在下,1,3,5-三硝基氢-1,3,5-三嗪类(RDX)的差分脉冲伏安指纹图和校准曲线通过依次添加50ppb的RDX进行,浓度范围为0-250ppb。通过依次添加50ppb的PETN,在0-400ppb的浓度范围内进行[3-硝基氧基-2,2-双(硝基氧基甲基)丙基]硝酸酯(PETN)的差示脉冲伏安指纹和校准曲线。

[0518] 如图4A(左)所示,在TNT的差分脉冲伏安扫描期间,出现三个电流峰值;在-0.35伏特、-0.90伏特和在约-0.65伏特的另一个峰值,被氧气峰值掩盖。当通过如本文所述的改性碳电极测量时,两个峰的组合及其形状可用作TNT的“指纹”。校准曲线(图4A,右)示出了TNT浓度在电流的导数中相对于电压( $dI/dE$ )的线性相关性,其将灵敏度增加到 $1\mu A/(ppb \cdot \text{伏})$ 。

[0519] 与硝基芳香族炸药相比,硝基胺类炸药是电化学分析的更复杂的目标,因为它具有低挥发性和峰值与氧还原峰的重迭。通过利用本文所述的改进的碳微电极获得的更宽的电化学窗口,可以在溶解氧的存在下甚至在存在其他爆炸物的情况下进行硝基胺类炸药的检测。

[0520] 在TNT存在下进行1,3,5-三硝基氢-1,3,5-三嗪类(RDX)的检测,所得数据示于图4B中。如图所示,在RDX的差分脉冲伏安扫描期间,只有一个电流峰值出现在-0.90伏特。当通过改性碳电极测量时,电压组合中的峰的形状可以用作RDX的“指纹”。

[0521] 在与TNT检测相同的条件下进行[3-硝基氧基-2,2-双(硝基氧基甲基)丙基]硝酸酯(PETN)的检测,所得数据示于图4C中。如图所示,在PETN的差分脉冲伏安扫描期间,仅-1.05伏出现一个电流峰,其形状与RDX峰不同。当通过改性的微碳纤维电极测量时,电压组合中的峰的形状可以用作PETN的“指纹”。校准曲线(图4C,右)显示硝酸酯基炸药的浓度与电流相对于电压( $dI/dE$ )的导数之间的线性相关性,其将灵敏度增加至约 $2\mu A/(PPB \cdot \text{伏特})$ 。

[0522] 炸药的探测在12秒内完成。

[0523] 如本文所示,使用本发明实施例的改性电极的检测以区分来自普通硝基芳香族炸药的信号和来自普通硝基胺和硝酸酯炸药的信号。这些能力对于在野外条件下探测爆炸物至关重要。

[0524] 重要的是,基于硝基芳香族的炸药的检测可以通过单次短测量来进行。

[0525] 改性碳电极的另一个优点是其对测量条件的高稳定性。所提出的电极可以执行超过100次循环,并且具有至少一个月的长保质期。

[0526] 实验例4

[0527] 优化电解质溶液

[0528] 乙腈是示例性的水混溶性溶剂,其提供含硝基炸药的快速溶解。例如参见Sanoit等人,电化学期刊,54,5688-5693。

[0529] 为了增加混合背景的电导率,加入0.25M氯化钾。

[0530] 为了找到理想的感测条件,在0到13的各种pH值下检测各种浓度的TNT,如下:

[0531] Emstat 2恒电位仪(Palmsens)作为电化学系统。电化学电池体积:1mL;工作电极:Toray SGL纸;电极平均尺寸:0.5平方厘米;参考电极:Ag/AgCl,在饱和氯化钾中;对向电极:Pt 0.4平方厘米。使用APDMES修饰的Spectracarb®2050A-1050。

[0532] 进行电化学(线性扫描伏安法)测量,起始电位为-0.1伏特,终止电位为1.1伏特,扫描速率为0.1伏特/秒。

[0533] TNT以2至18的浓度进行测试,由200ppm TNT的储备溶液制备。

[0534] 背景溶液组合是35毫升磷酸盐缓冲液,15毫升乙腈,0.5毫升氯化钾饱和溶液。

[0535] 背景溶液的pH值如下:0,1,3,4,7,9,11,12和约13。

[0536] 通过将TNT引入电化学电池来操作该系统,然后将背景溶液与移液器混合以获得均匀的溶液。

[0537] 下表1总结了在电解质溶液的各种pH值下TNT获得的平均还原电位。值得注意的是,仅在pH 1时才检测到TNT的第一次减少。

[0538] 表1

[0539]

pH	电压[伏特] (平均)
0	无信号
1	0.34,0.69
3	0.43
4	0.51
7	0.52
9	0.52
11	0.50
12	0.54
13	无信号

[0540] 基于Randles-Sevcik方程式产生证明电流和检测到的TNT浓度之间相关性的图(依赖性 $I_p=f(C)$ ):半电池反应中的电流和不同参数之间的关联的方程式:

$$[0541] \quad I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot A D^{0.5} n^{1.5} \gamma^{0.5} C$$

[0542] 其中:n是参与氧化还原反应的电子数;A是电极区域;D是试验化合物在溶液中的扩散系数;C是本体溶液中分析物的浓度; $\gamma$ 是潜在的扫描速率。

[0543] 在pH 1下获得的数据产生线性 $I_p=f(C)$ 曲线, $R^2=0.9872$ 。然而,这样的pH对于执行感测不是理想的。

[0544] 在pH 3和pH 4下获得的数据也产生线性图。

[0545] 在pH 7和pH 9下获得的数据产生较少的线性图并且表明系统在约10ppm的浓度下达到饱和。

[0546] 在较高的pH值,pH 11和12时,溶液在TNT的约6ppm处已经达到饱和。

[0547] 在考虑实际的情况、灵敏度和线性度(这对于建立信号与浓度之间的关联非常有用)的同时,获得的数据表明酸性pH适合于检测含硝基化合物,例如TNT,优选pH低于5,例如2-5或3-5、或3-4、或4。

[0548] 因此,使用邻苯二甲酸盐缓冲液pH4.0/乙腈(7/3体积/体积百分比)的混合背景电解质溶液进行一些实验。

[0549] 发现5毫莫耳每升的四丁基碘化铵(TBA-1)改善了氧气峰形,并有助于分离TNT、氧气和RDX峰。

[0550] 使用包含磷酸盐缓冲液,50毫莫耳每升,pH6.5作为水溶液,乙腈(与磷酸盐缓冲液的比例为3/7),5毫莫耳每升四丁基高氯酸铵和250毫莫耳每升氯化钾的电解质溶液进行另外的实验,使用相同的电化学系统。

[0551] 在指定的时间段内,使用10-20升/分钟容量的空气泵将测试的炸药的蒸汽泵入电池。

[0552] 图5A-5E显示了在用APDMES改性的碳纸微电极进行的实验中获得的数据,在60秒期间内引入空气(图5A),在15秒期间内引入TNT蒸汽(图5B),在15秒期间引入RDX蒸气(图5C),并且在15秒期间引入PETN蒸汽(图5D)。

[0553] 图5E-5G显示在用等离子体处理的碳纸微电极(Spectracarb™2050A-1050)进行的实验中获得的数据,在60秒期间内引入空气(图5E),在15秒期间内引入TNT蒸气(图5F),并在15秒期间内引入RDX蒸气(图5G)。

[0554] 可以看出,当使用修饰电极时,观察到还原峰与氧还原峰的更大实质差异。

[0555] 在考虑实际情况、灵敏度、线性度,并且考虑到工作电位应优选在水的电化学窗口之外时,所获得的数据表明pH值6.5也适合于检测含硝基化合物。

[0556] 还用电解质溶液进行另外的实验,所述电解质溶液包含磷酸氢二钠缓冲液,100毫莫耳每升,pH8.8作为水溶液,乙腈(与磷酸盐缓冲液的比例为3/7),5毫莫耳每升高氯酸四丁基铵和250毫莫耳每升氯化钾,使用相同的电化学系统,同时使用如上所述的空气泵引入测试炸药的蒸气(1-60秒,例如3-20秒)。

[0557] 图6显示了在第一次扫描(红色)和5次扫描(蓝色)后,在引入TNT蒸气时用APDMES修饰的碳纸微电极进行的实验中获得的数据。当采用高pH电解质溶液时,所获得的数据进一步支持较差的检测性能。

[0558] 实验例5

[0559] 通过改变含胺部分化学改性的碳纸微电极

[0560] 具有不同官能团的碳纸微电极的化学改性根据上文实施例2中所述的程序,使用具有各自官能团和硅酸盐部分的相应起始材料进行。使用如上文实施例3中所述的电化学装置进行测量。

[0561] 电解质溶液含有0.25M氯化钾,5毫莫耳每升四丁基高氯酸铵,在含水缓冲液中,25毫莫耳每升磷酸盐pH6.6/乙腈混合物,7/3水/有机溶液体积比。

[0562] 将TNT(1ppm)作为溶液引入电池,如上所述。使用线性扫描伏安法模式[参数:扫描速率=0.1伏特/秒,E步骤=0.005伏特],使用EmStat进行测量,数据表示为d(电流)/d(电压)作为电压的函数。获得的数据显示在图7A中,显示所有测试中改性的电极优于未改性的电极,而氨基苯基取代的电极不太优选。所获得的数据进一步显示通过不同的改性产生

不同的信号,从而表示当使用各自具有不同改性的电极数组时,可以产生含硝基化合物的指纹。

[0563] 在另一组实验中,将RDX (2ppm) 作为溶液引入电池,并使用方波伏安法模式进行测量[E步骤=0.005伏特,幅度=0.05V,频率=7.0Hz]。获得的数据显示在7B4中,所示的数据与图7A中所示的数据一致。

[0564] 实验例6

[0565] 碳纤维电极

[0566] 用APDMES改性各种碳纸微电极和碳织物微电极,如上文实施例2中所述用于气相制备,并在TNT和RDX的检测中进行测试。

[0567] 使用如上文实施例3中所述的电化学装置,使用如本文所述的电解质溶液(pH 6.5)和乙腈或乙醇作为有机溶剂进行测量。

[0568] 在使用如本文所述的空气泵在20-30秒内以线性扫描伏安法模式将测试样品的蒸气引入电池中时进行测量。

[0569] 图8A-8D显示了在引入空气时用未改性的ELAT亲水性普通电极所获得的数据(图8A),以及在引入空气时(图8B)、引入RDX时(图8C)、以及引入TNT时(图8D),用APDMES改性的ELAT亲水性普通电极所获得的数据。

[0570] 图9A-9D显示了在引入空气时用未改性的1071 HCB普通碳布电极所获得的数据(图9A),以及在引入空气时(图9B)、引入RDX时(图9C)、以及引入TNT时(图9D),用APDMES改性的1071 HCB普通碳布电极所获得的数据。

[0571] 图10A-10D显示了在引入空气时用未改性的Panex 30碳纤维织物电极所获得的数据(图10A),以及在引入空气时(图10B)、引入RDX时(图10C)、以及引入TNT时(图10D),用APDMES改性的Panex 30碳纤维织物电极所获得的数据。

[0572] 图11A-11D显示了在引入空气时用未改性的Freudenberg H23碳纸电极获得的数据(图11A),以及在引入空气时(图11B)、引入RDX时(图11C)、以及引入TNT时(图11D),用APDMES改性的Sigracet 39AA碳纸电极所获得的数据。

[0573] 图12A-12D显示了在引入空气时用未改性的Sigracet 39AA碳纸电极获得的数据(图12A),以及在引入空气时(图12B)、引入RDX时(图12C)、以及引入TNT时(图12D),用APDMES改性的Freudenberg H23碳纸电极所获得的数据。

[0574] 数据表示为d(电流)/d(电压)与电压的函数关系,并显示对于所有测试电极,可以看到测试的含硝基化合物的信号与氧气峰值分离(氧气峰值通常在左侧,在一更负电位处)。

[0575] 虽然本发明结合其具体实施例而被描述,显而易见的是,许多替代、修改及变化对于那些本领域的技术人员将是显而易见的。因此,其意在包括落入所附权利要求书的范围内的所有替代、修改及变化。

[0576] 在本说明书中提及的所有出版物、专利及专利申请以其整体在此通过引用并入本说明书中。其程度如同各单独的出版物、专利或专利申请被具体及单独地指明而通过引用并入本文中。此外,所引用的或指出的任何参考文献不应被解释为承认这些参考文献可作为本发明的现有技术。本申请中标题部分在本文中用于使本说明书容易理解,而不应被解释为必要的限制。

**10**

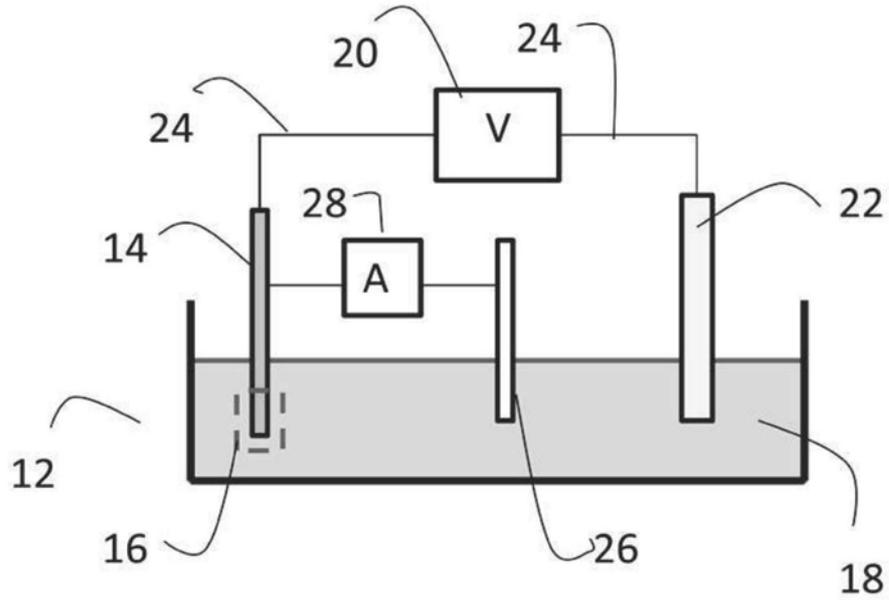


图1

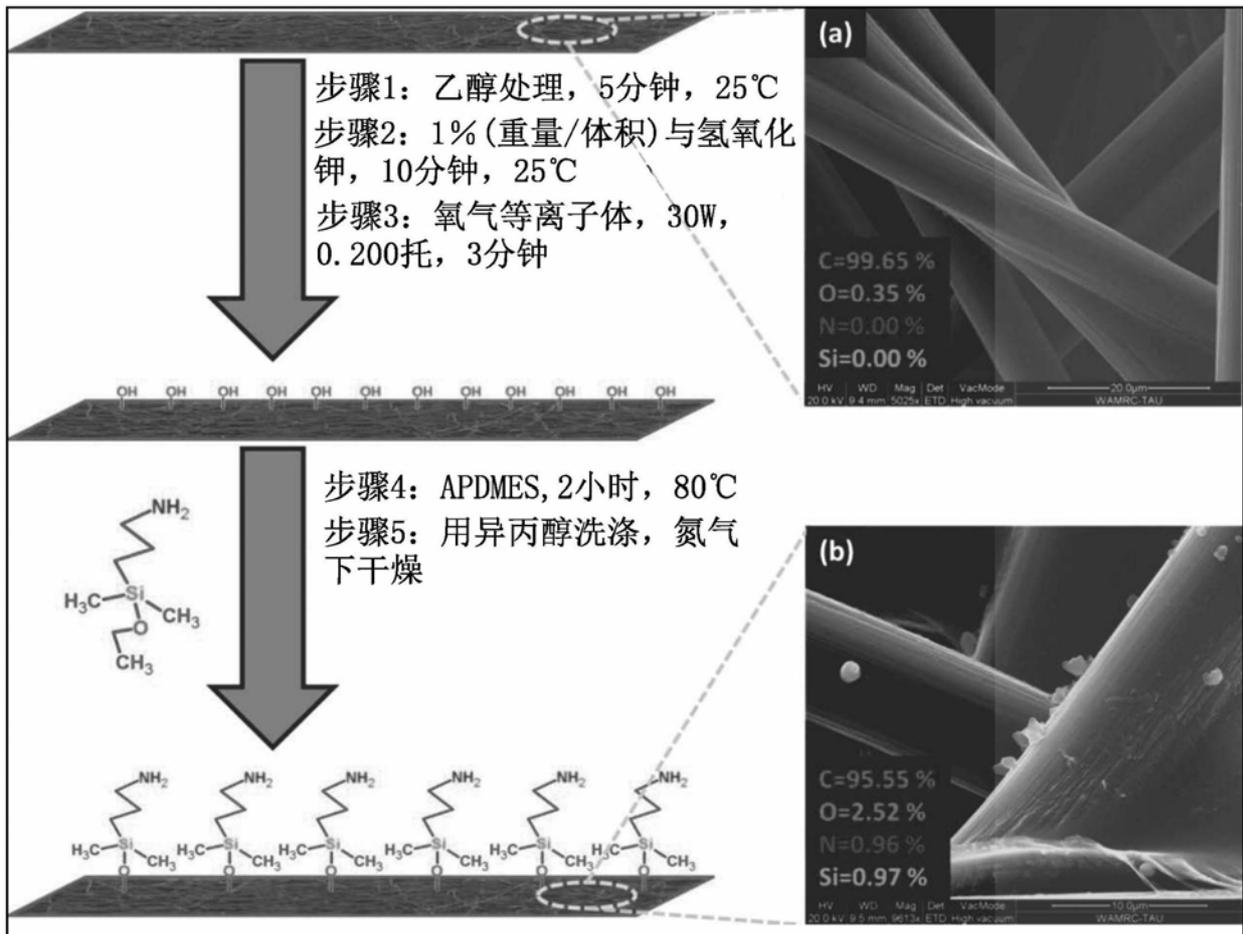


图2A

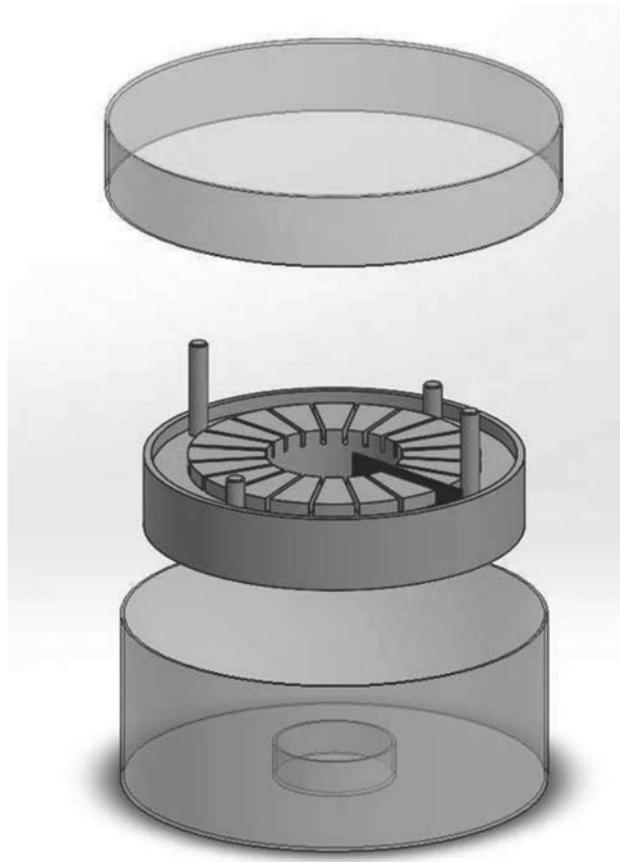


图2B

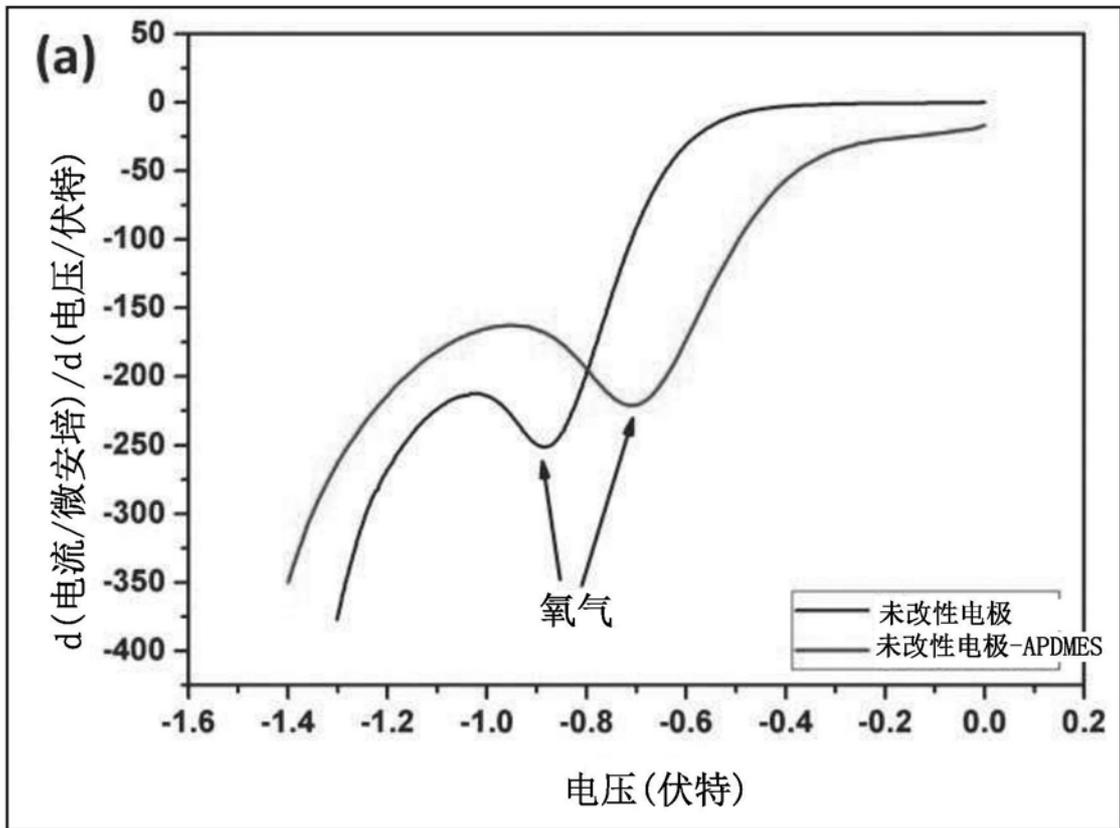


图3A

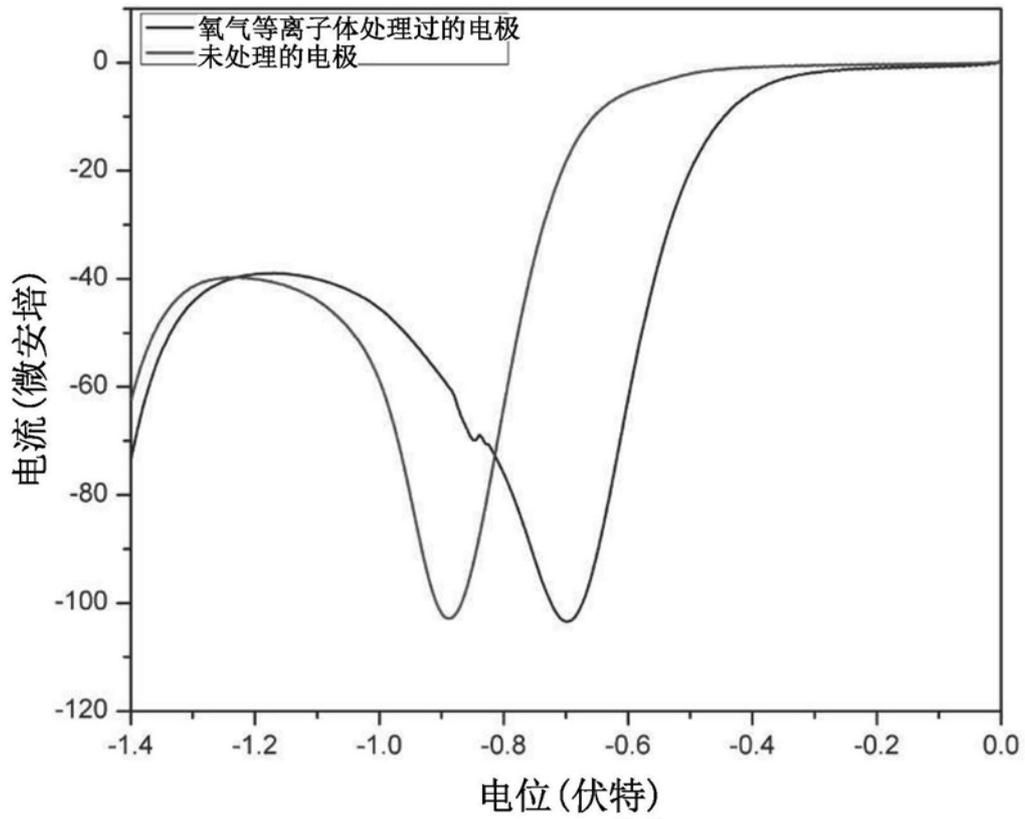


图3B

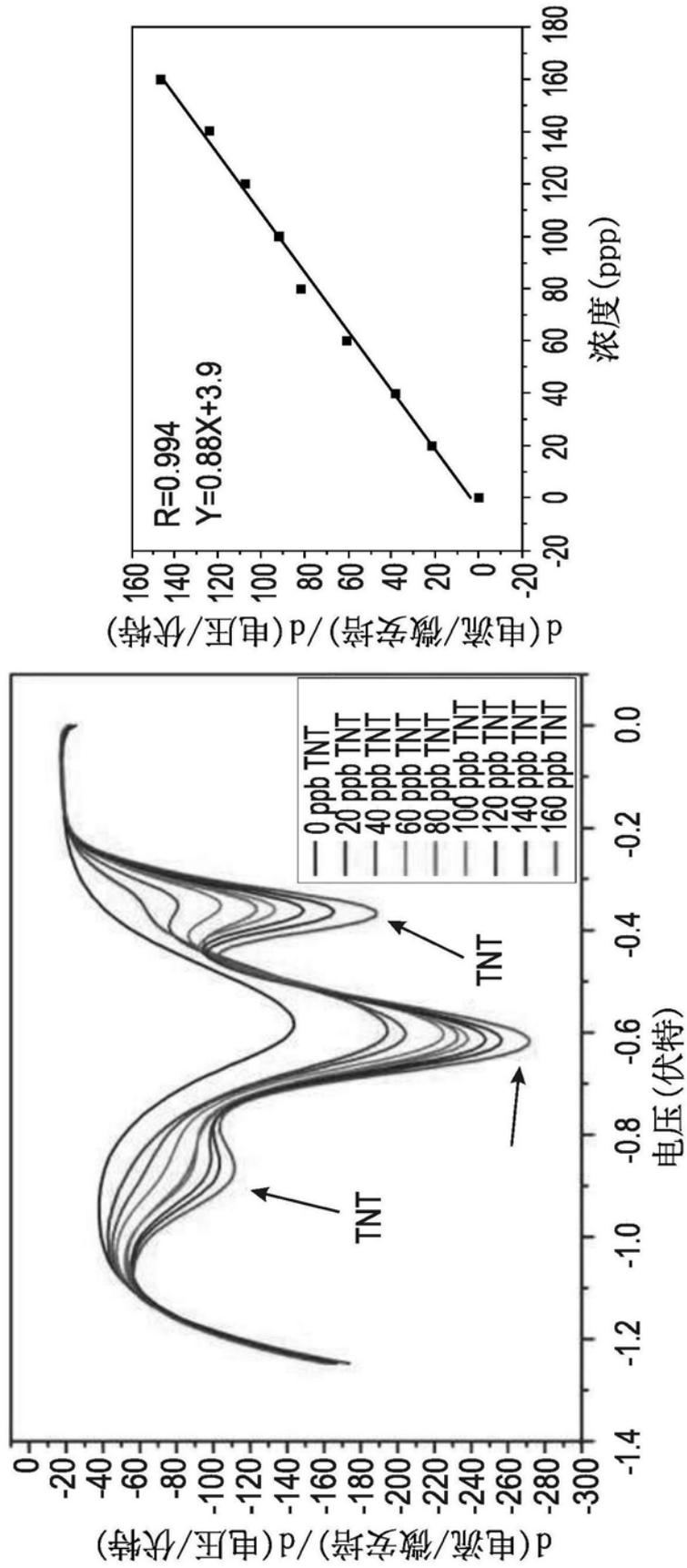


图4A

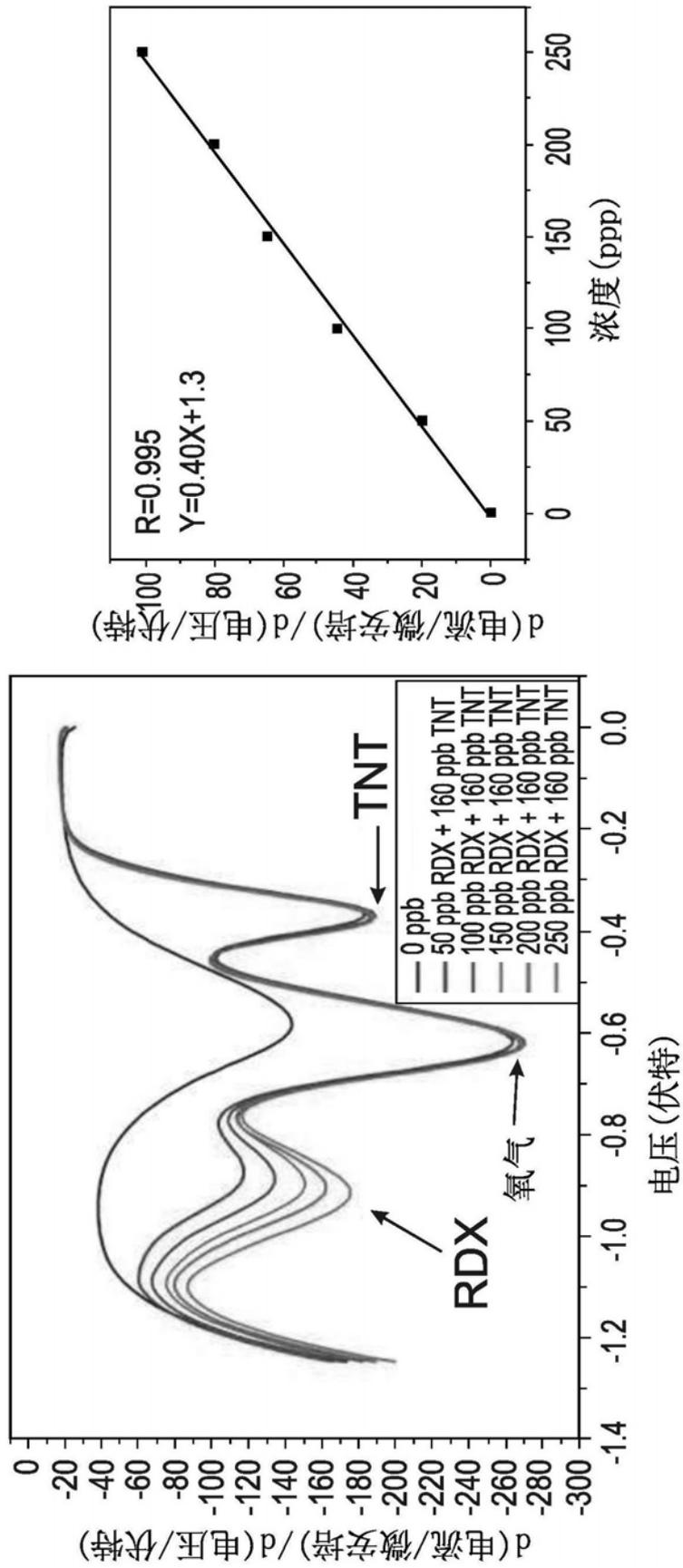


图4B

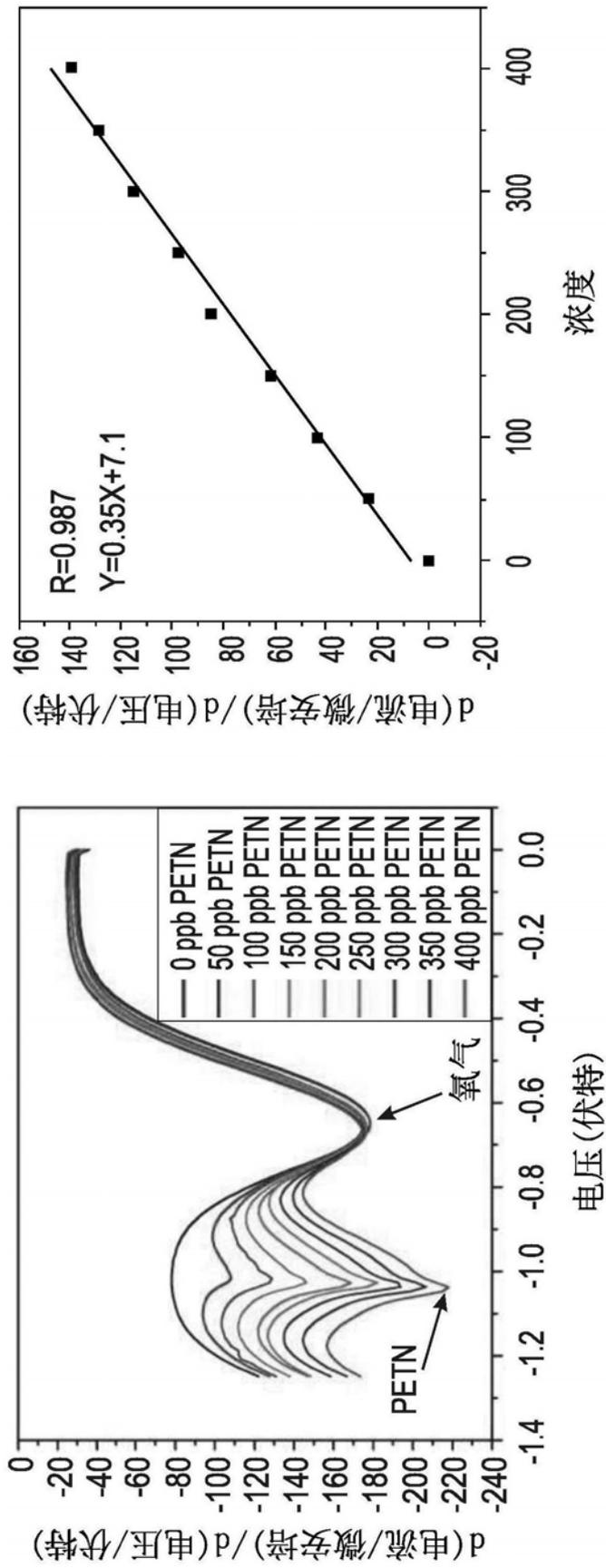


图4C

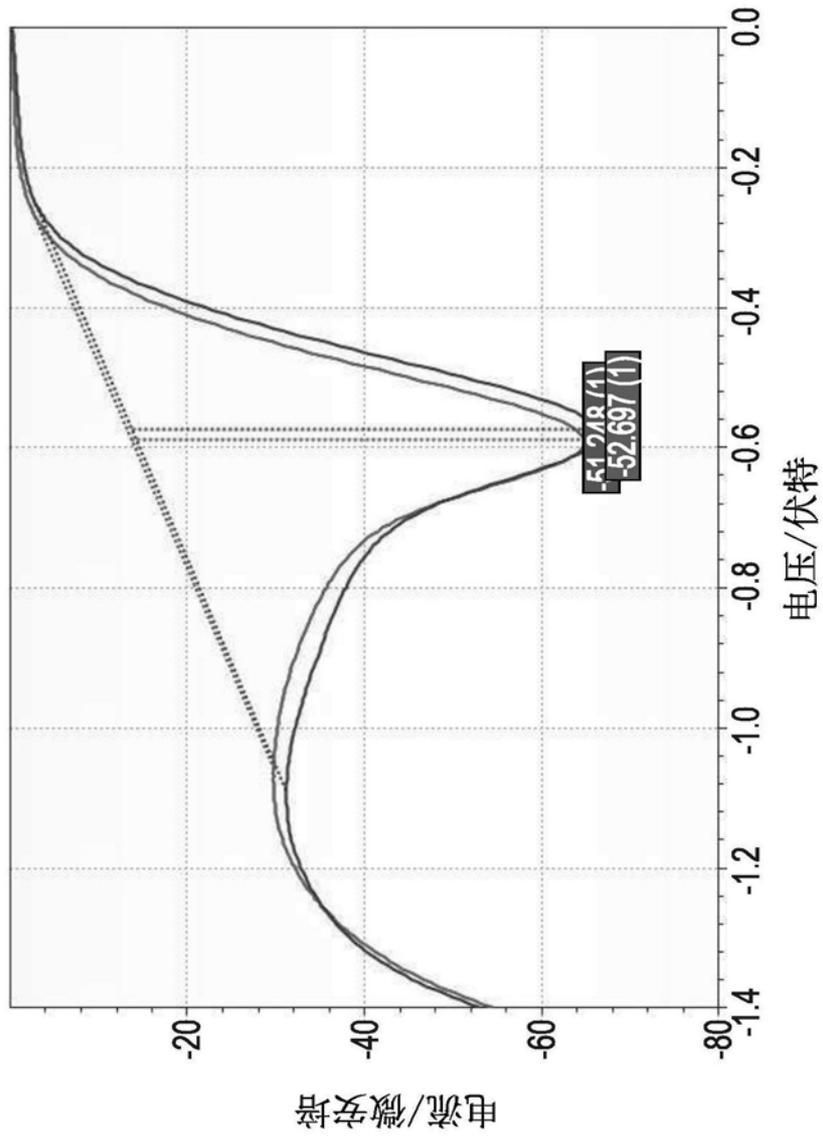


图5A

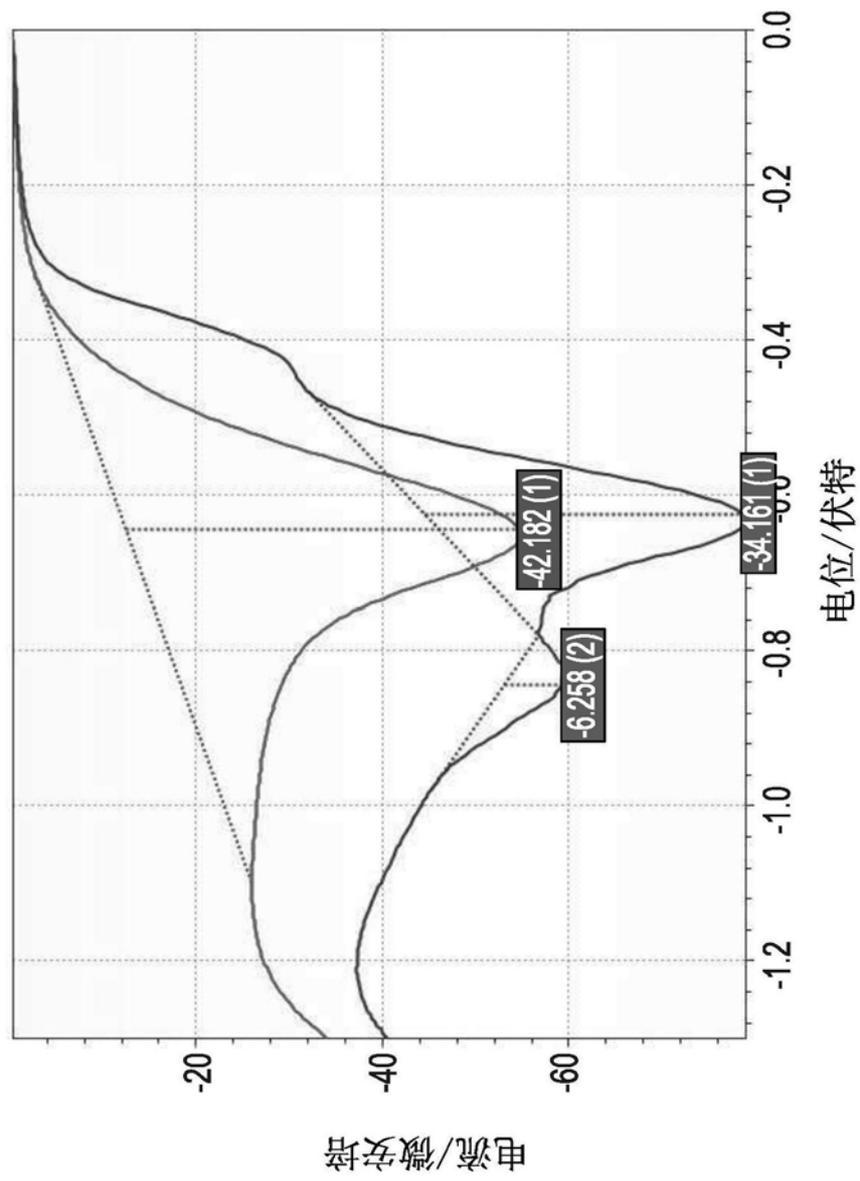


图5B

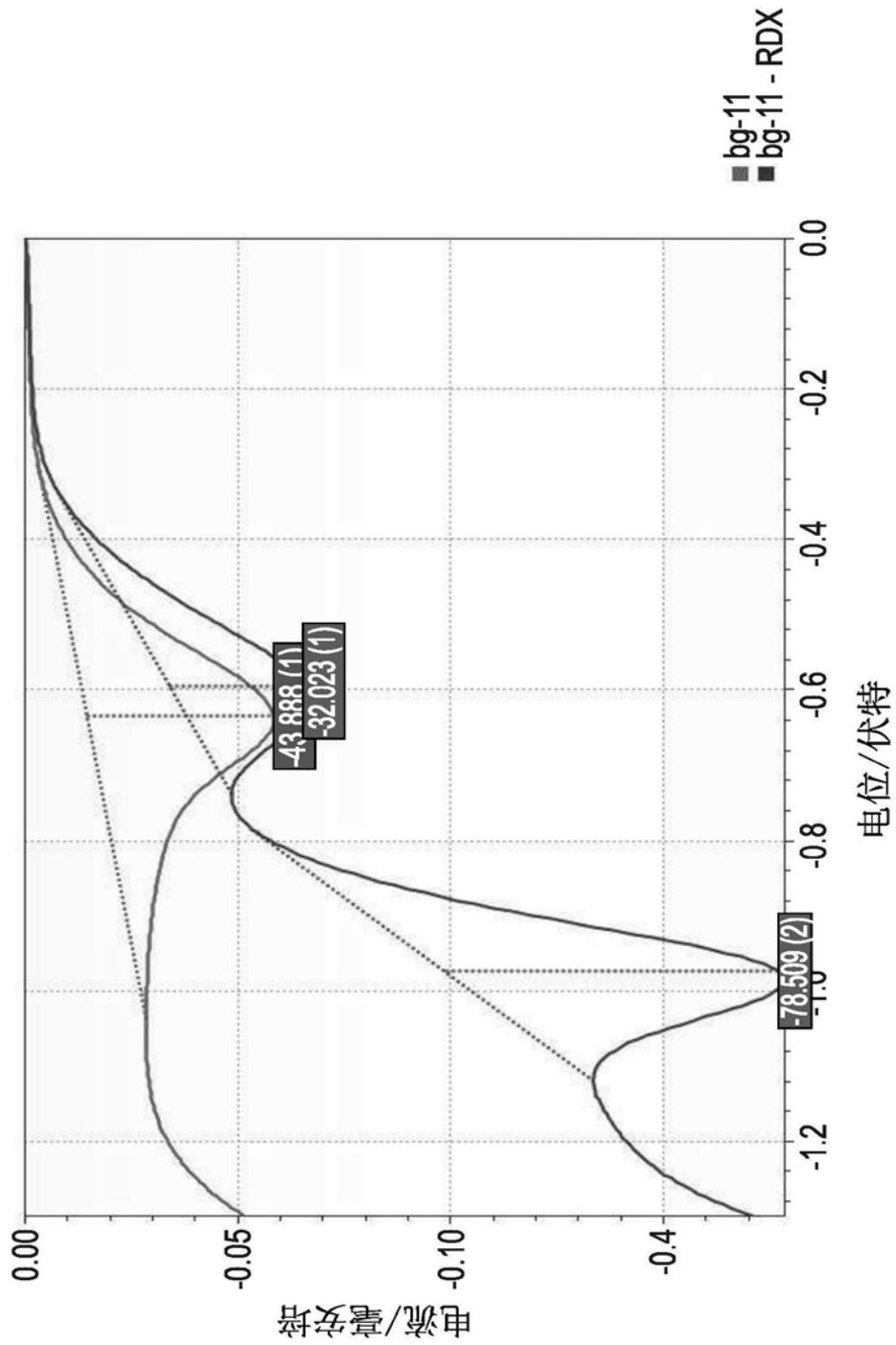


图5C

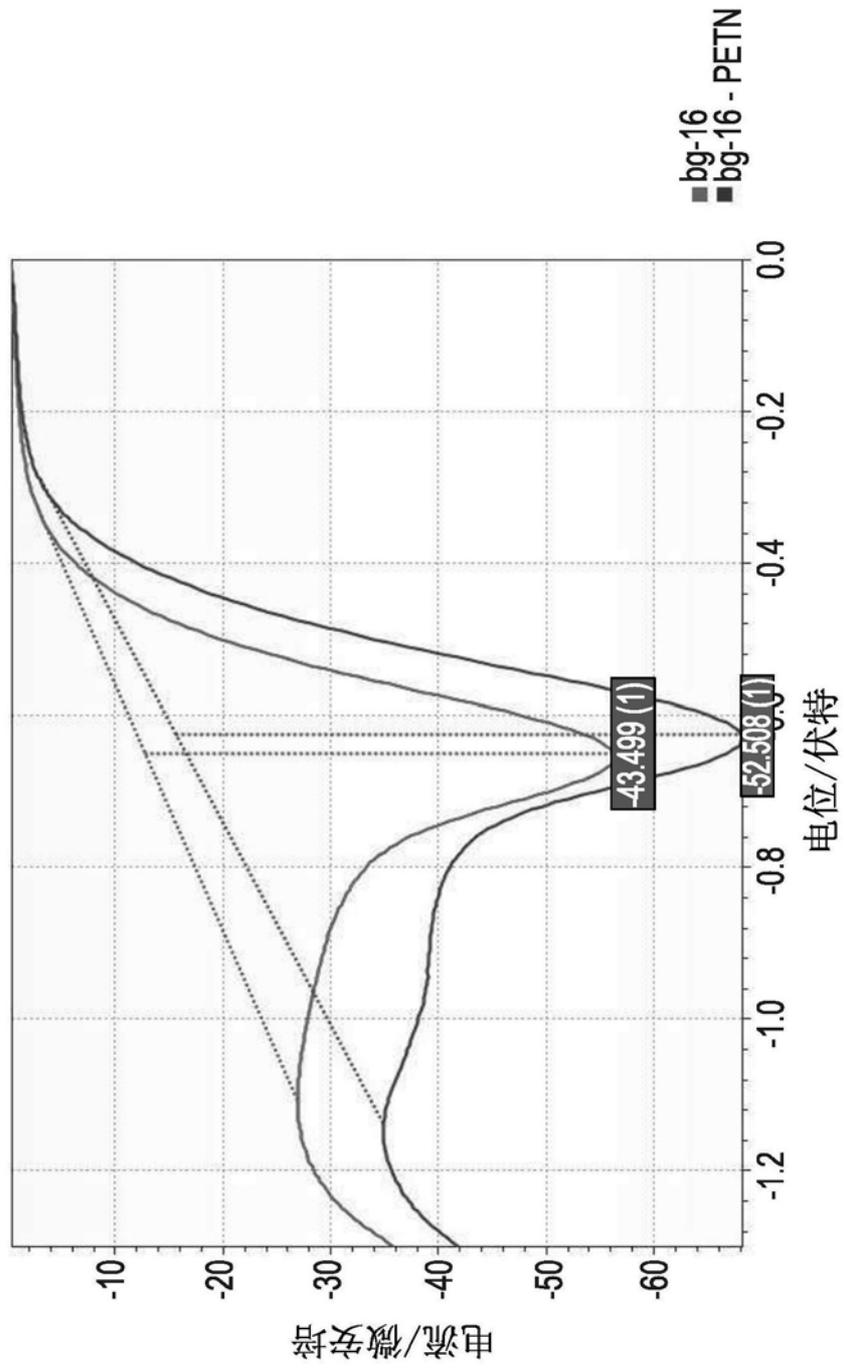


图5D

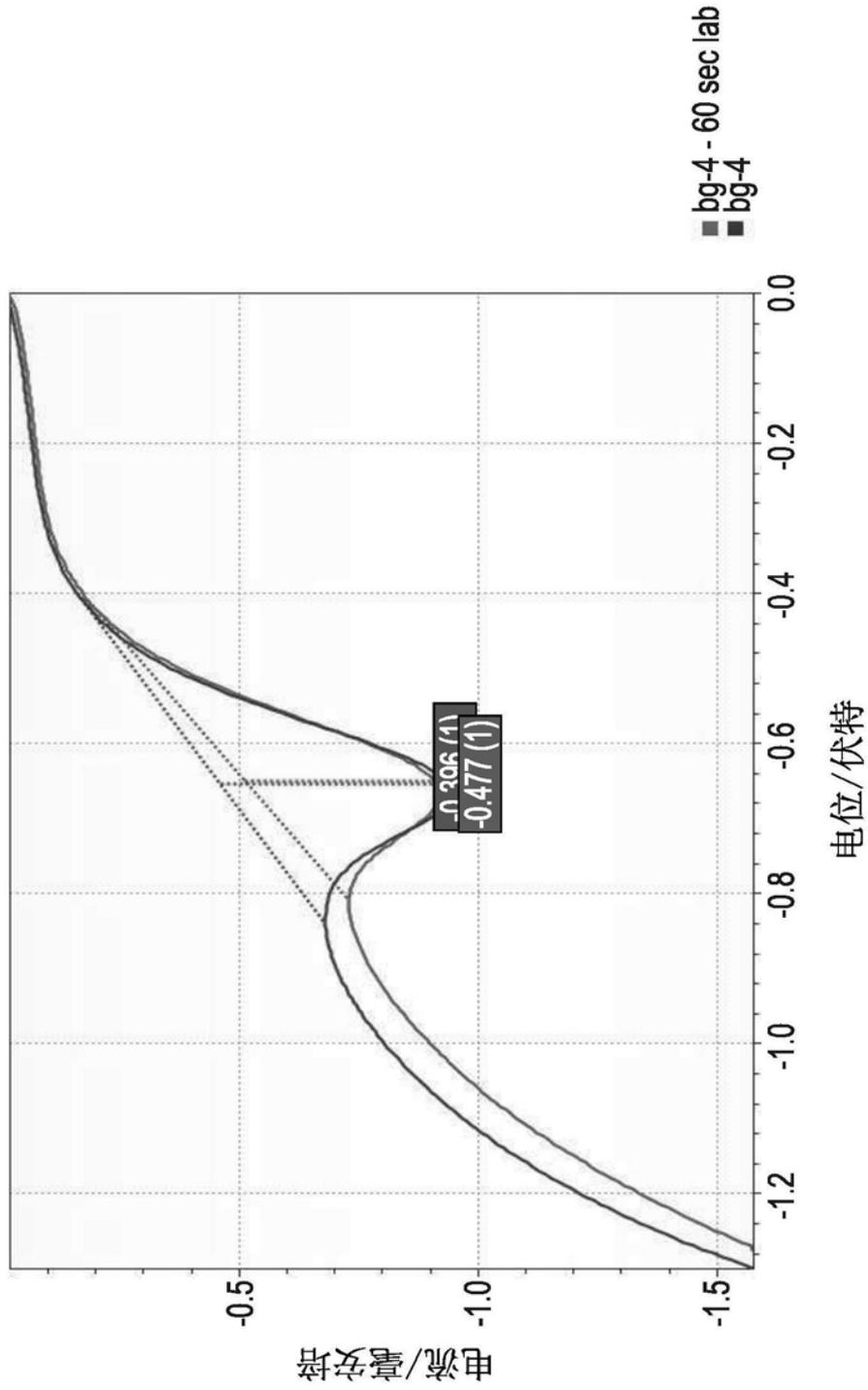


图5E

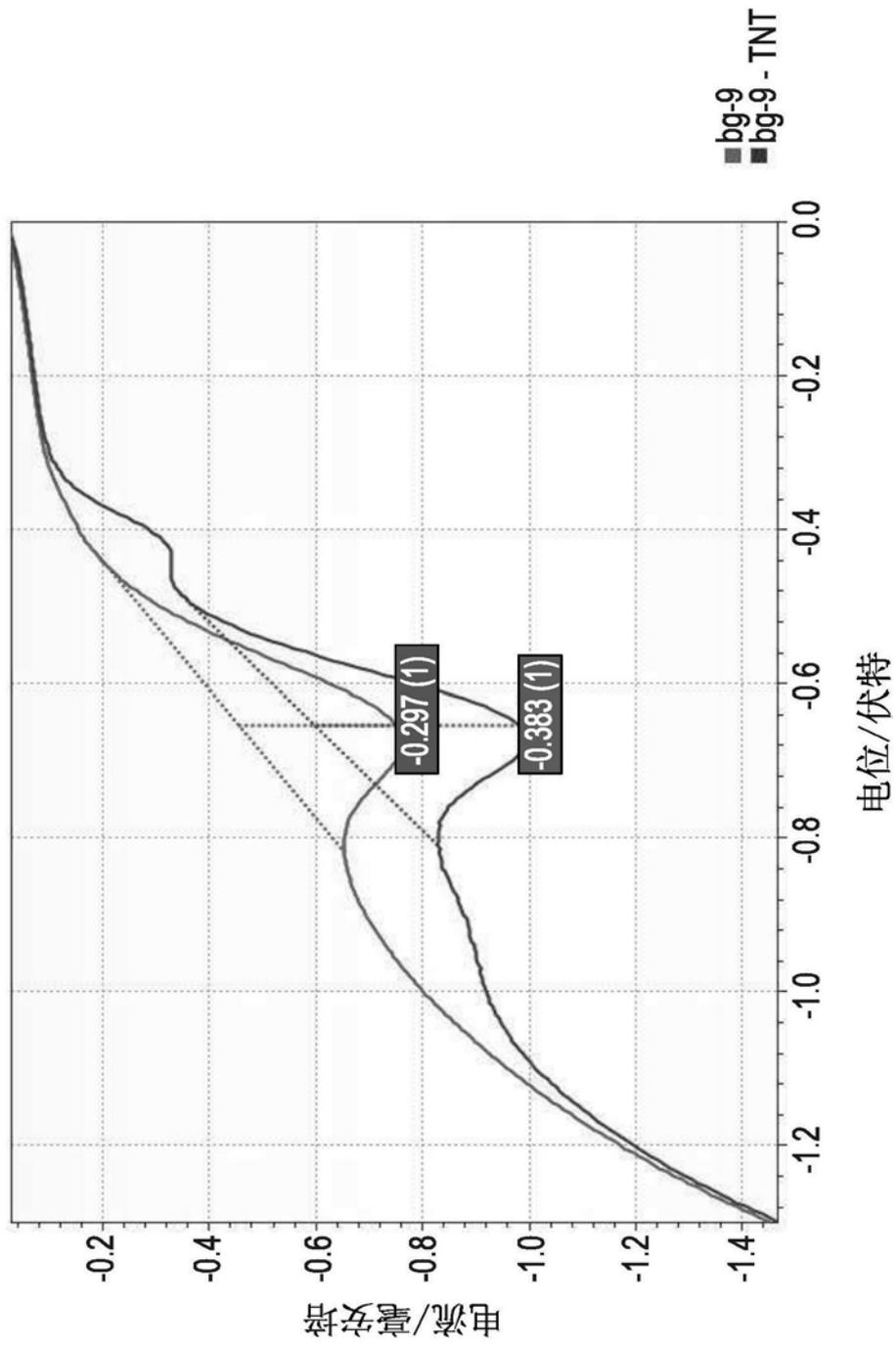


图5F

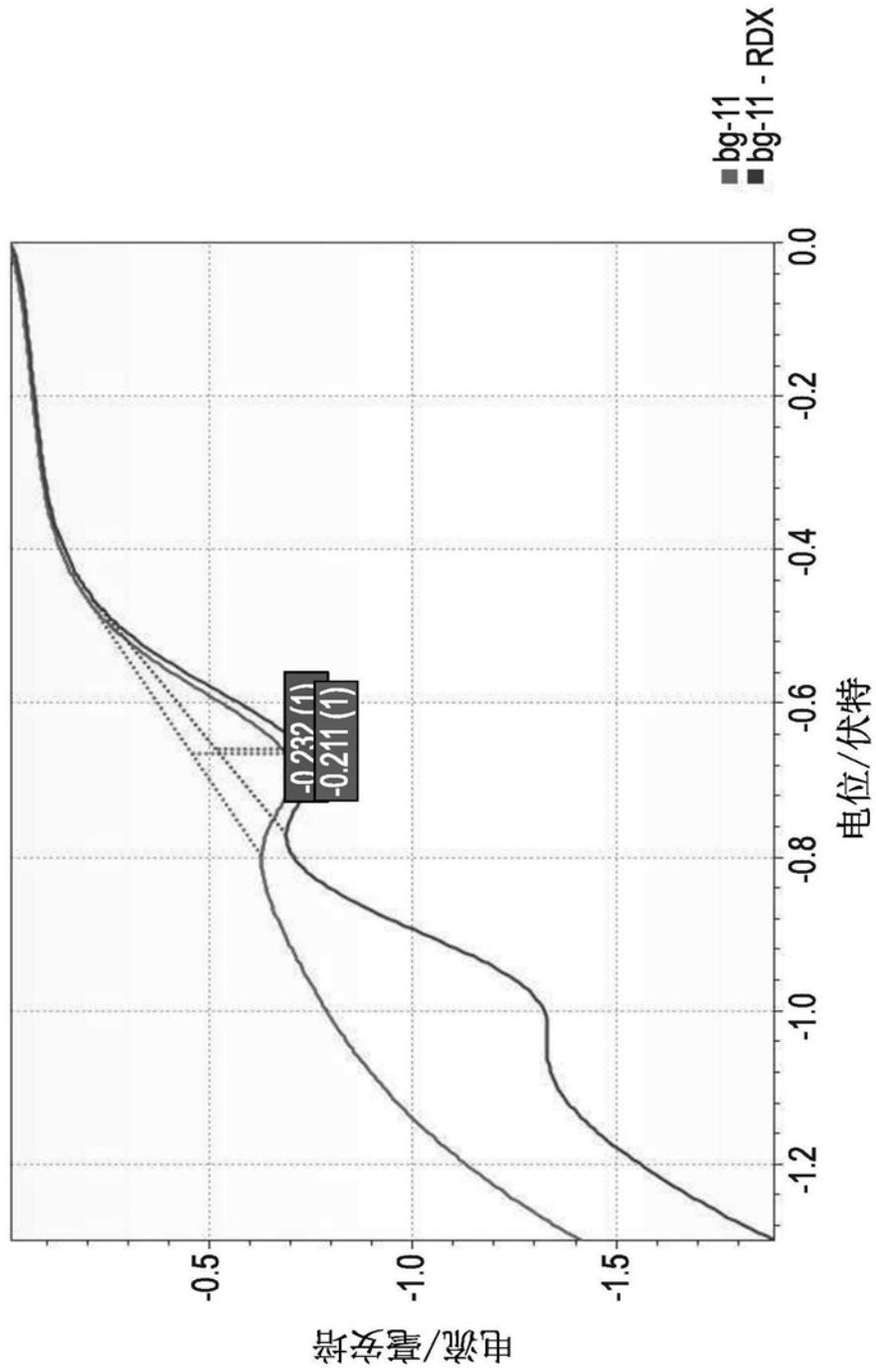


图5G

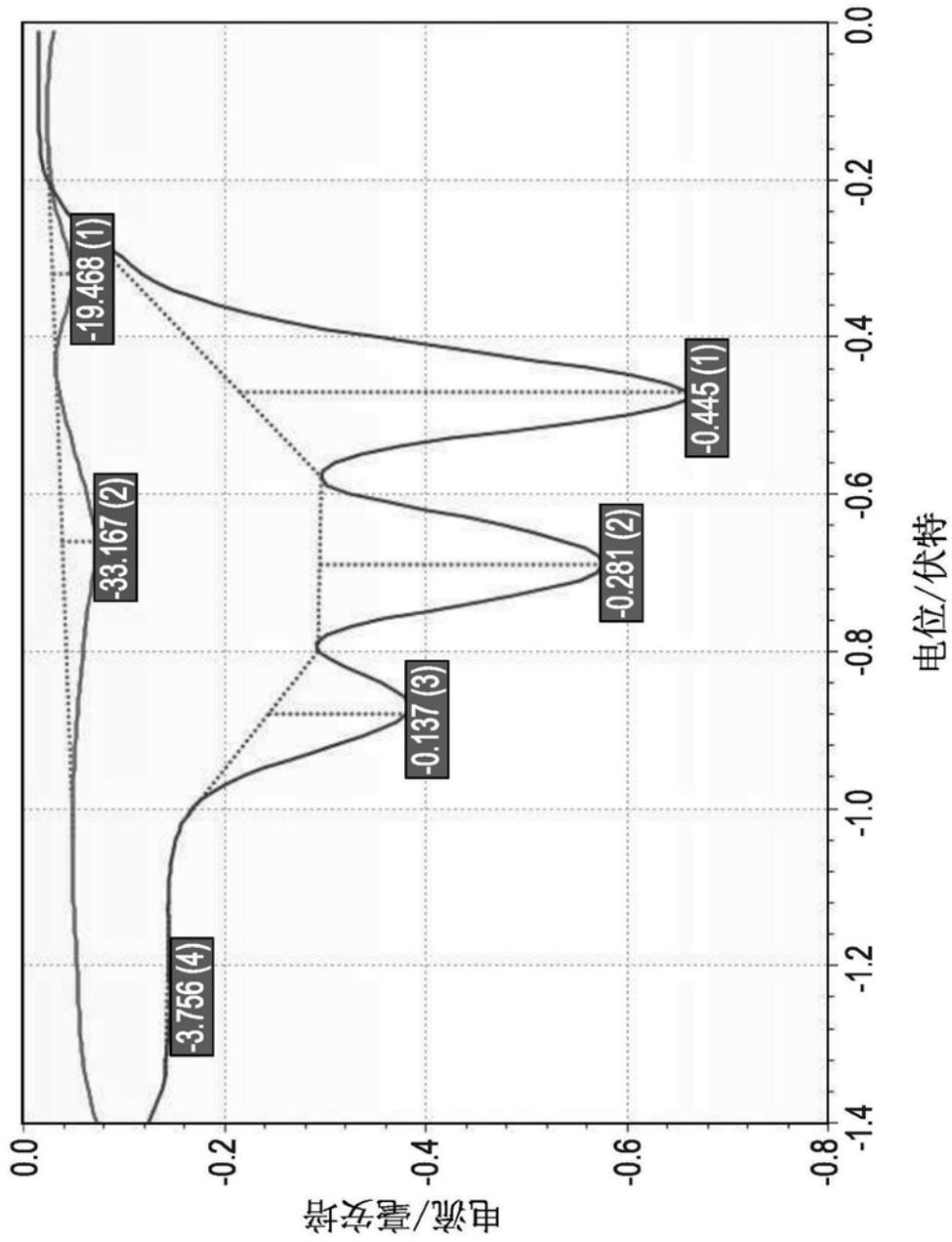


图6

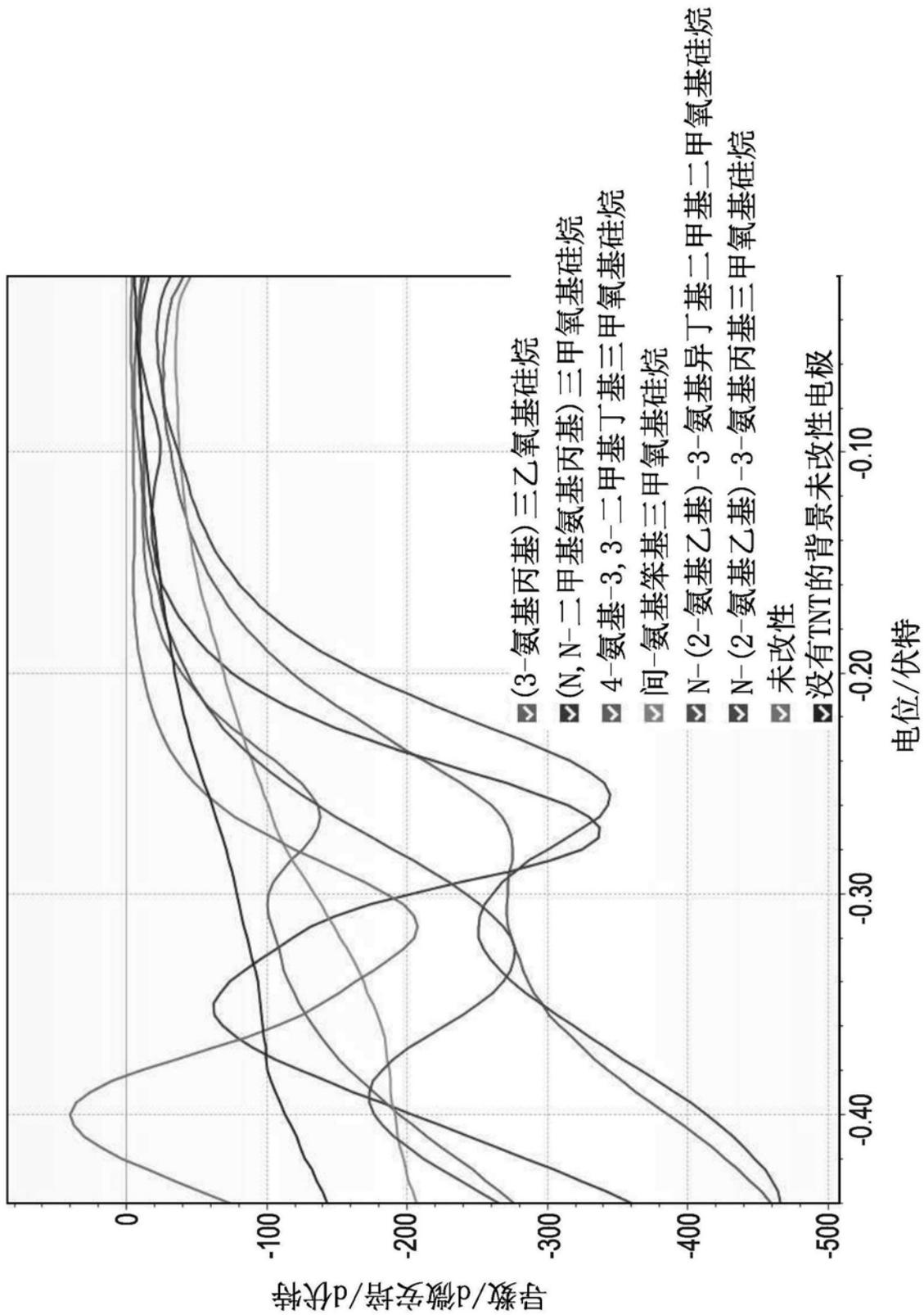


图7A

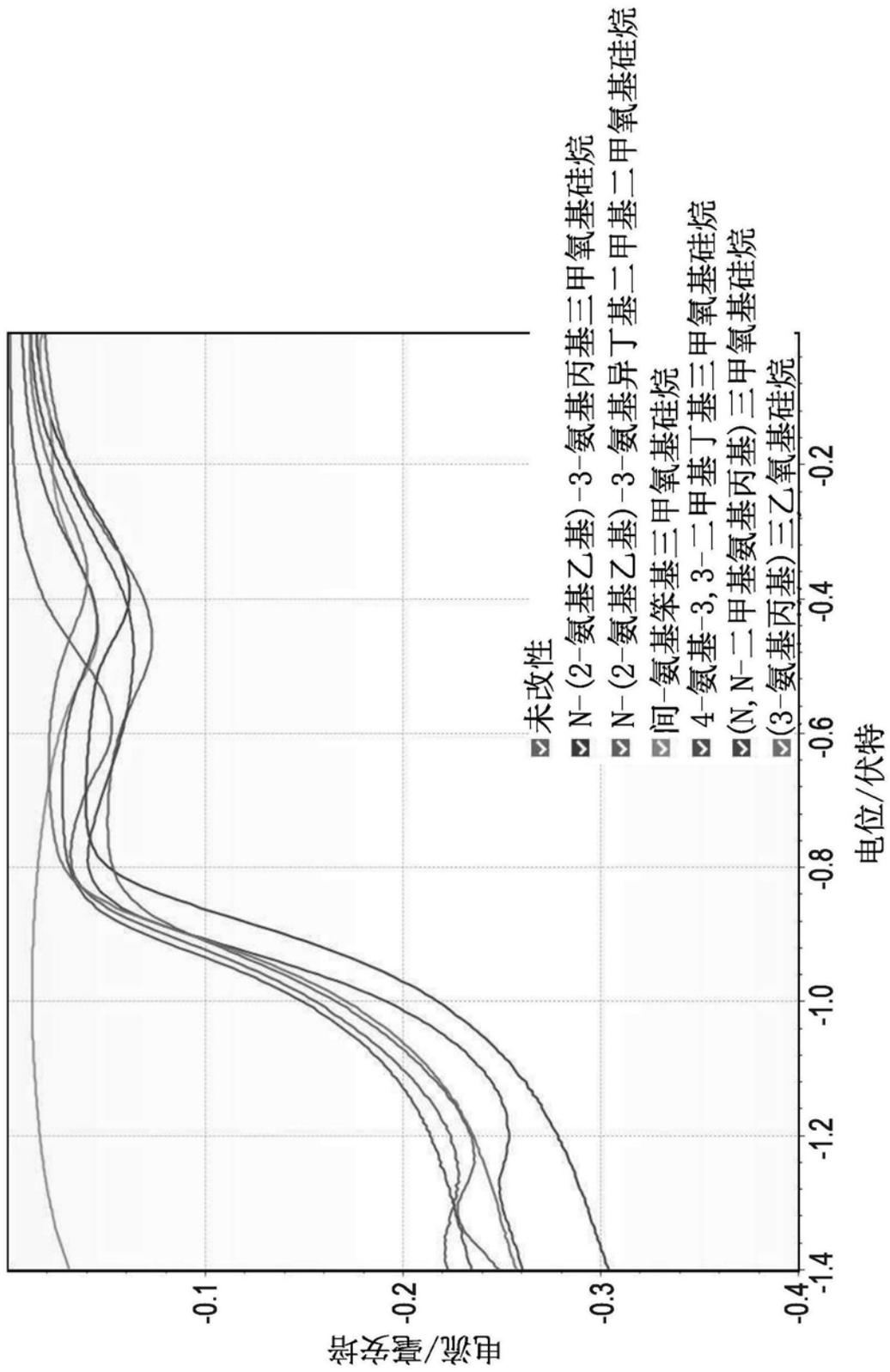


图7B

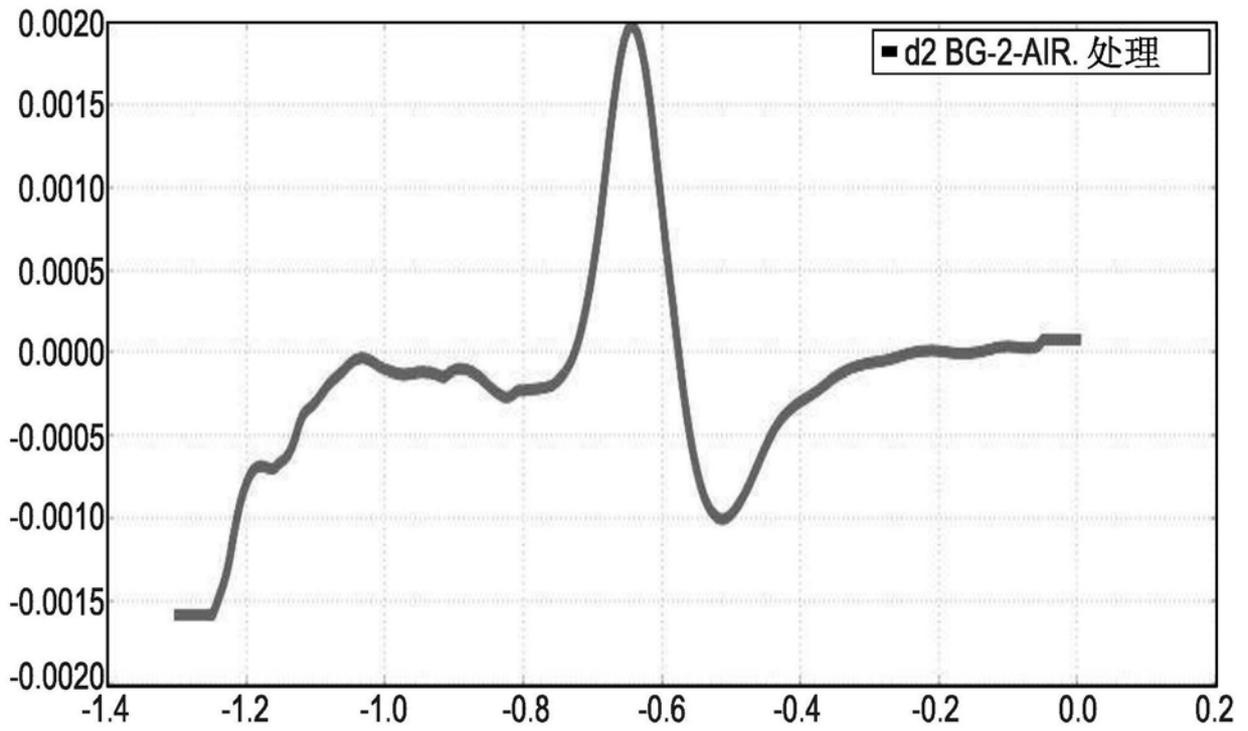


图8A

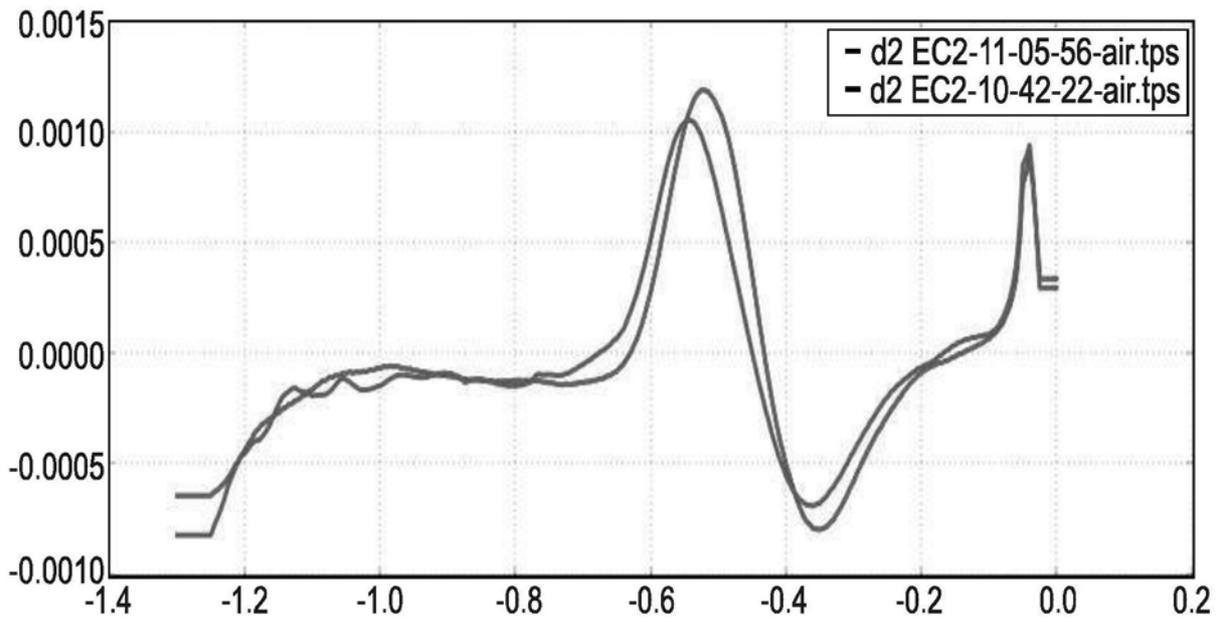


图8B

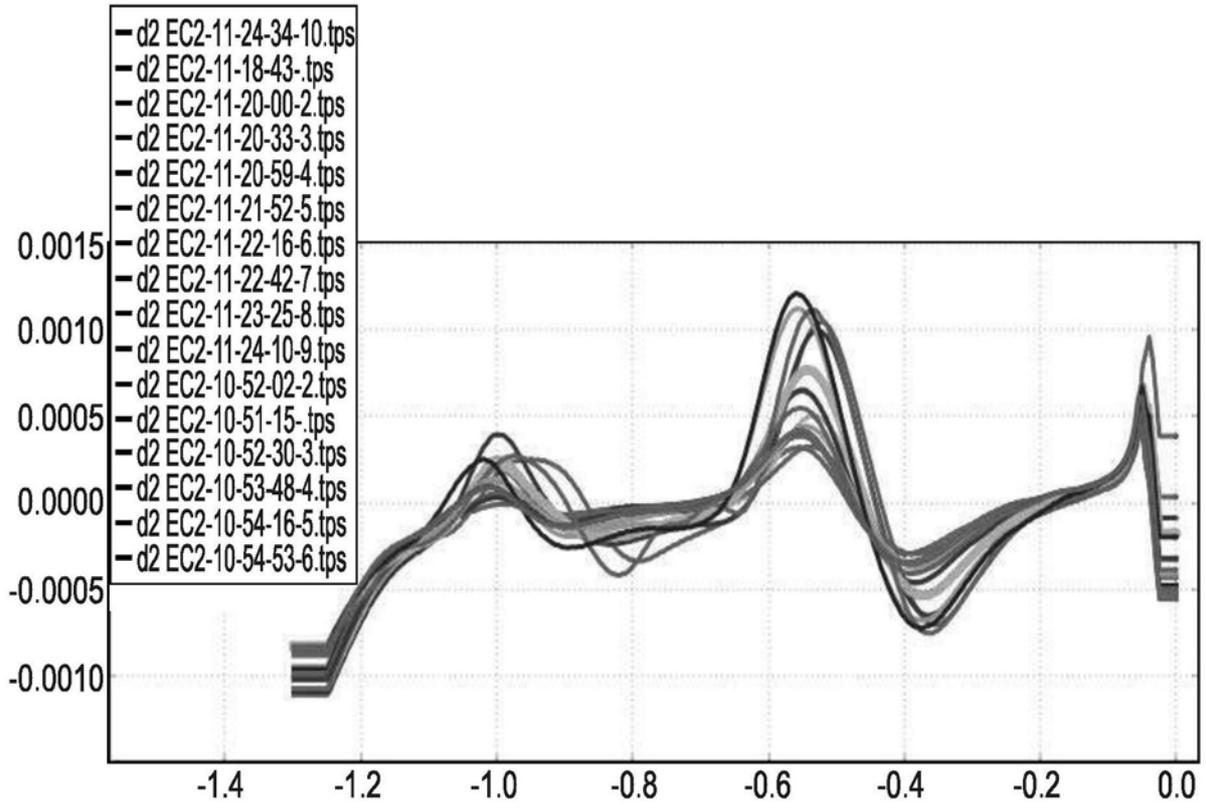


图8C

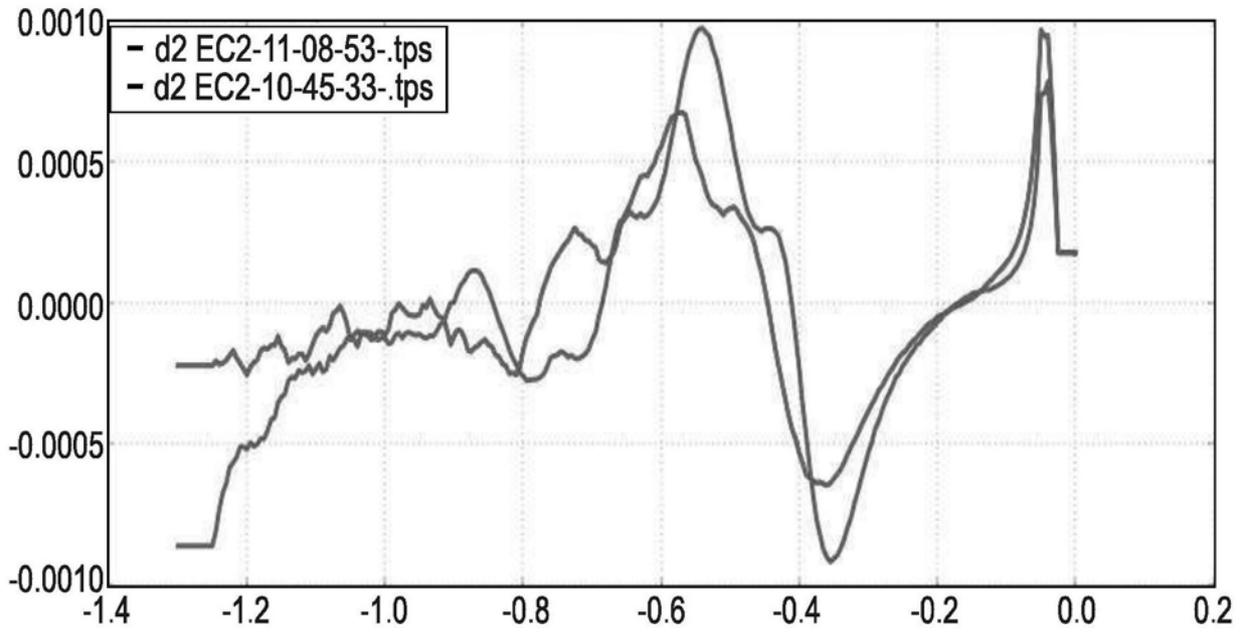


图8D

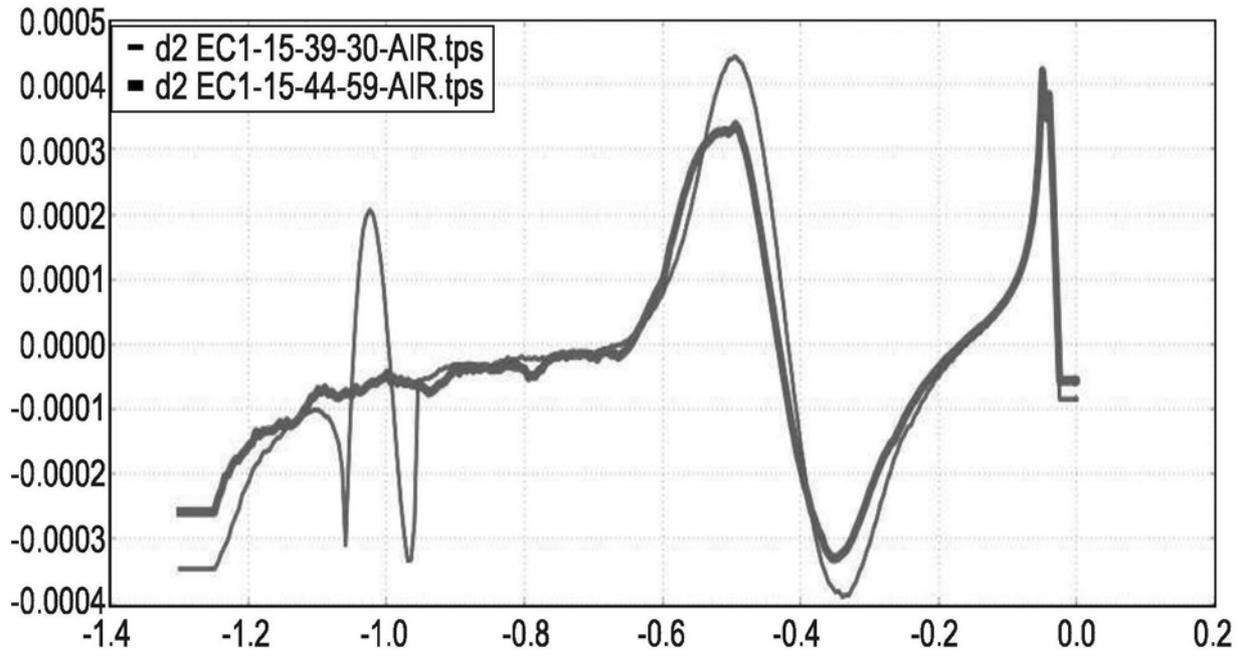


图9A

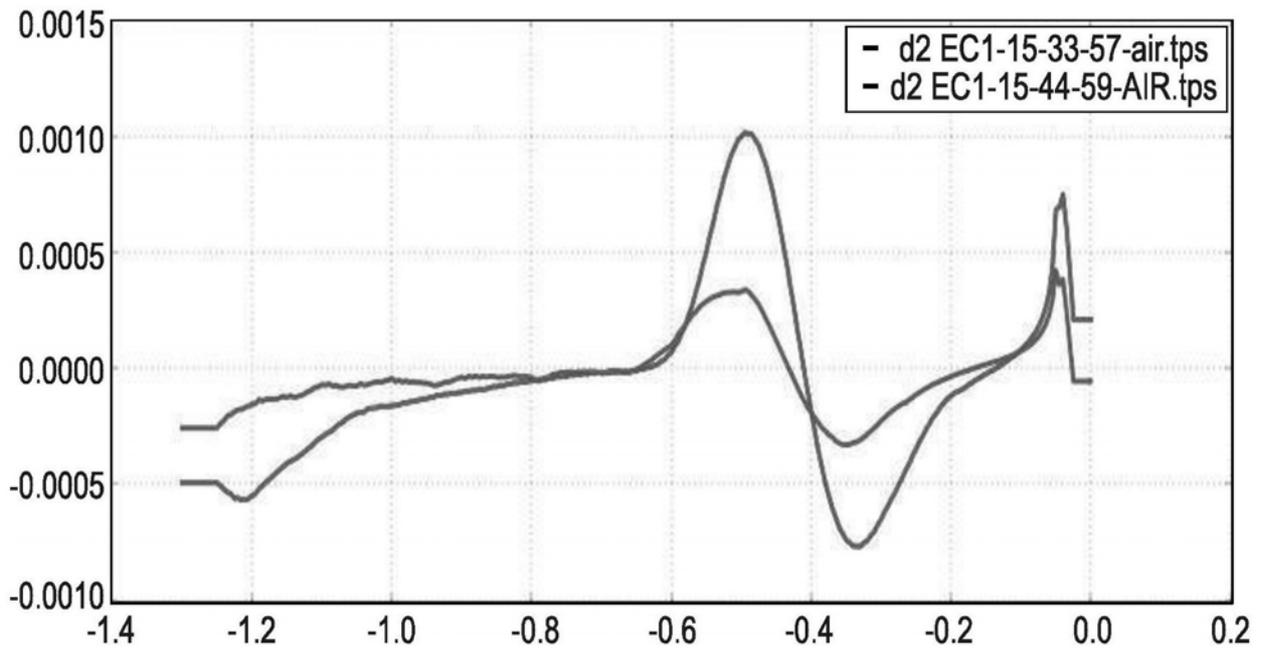


图9B

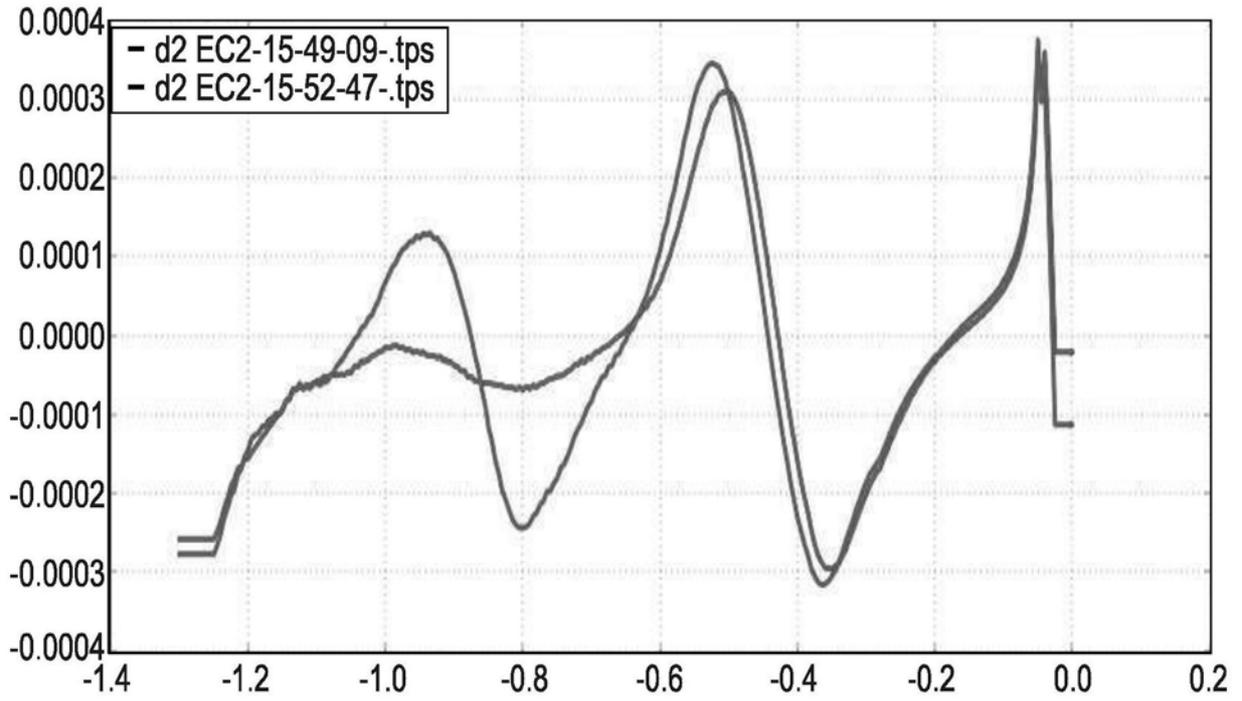


图9C

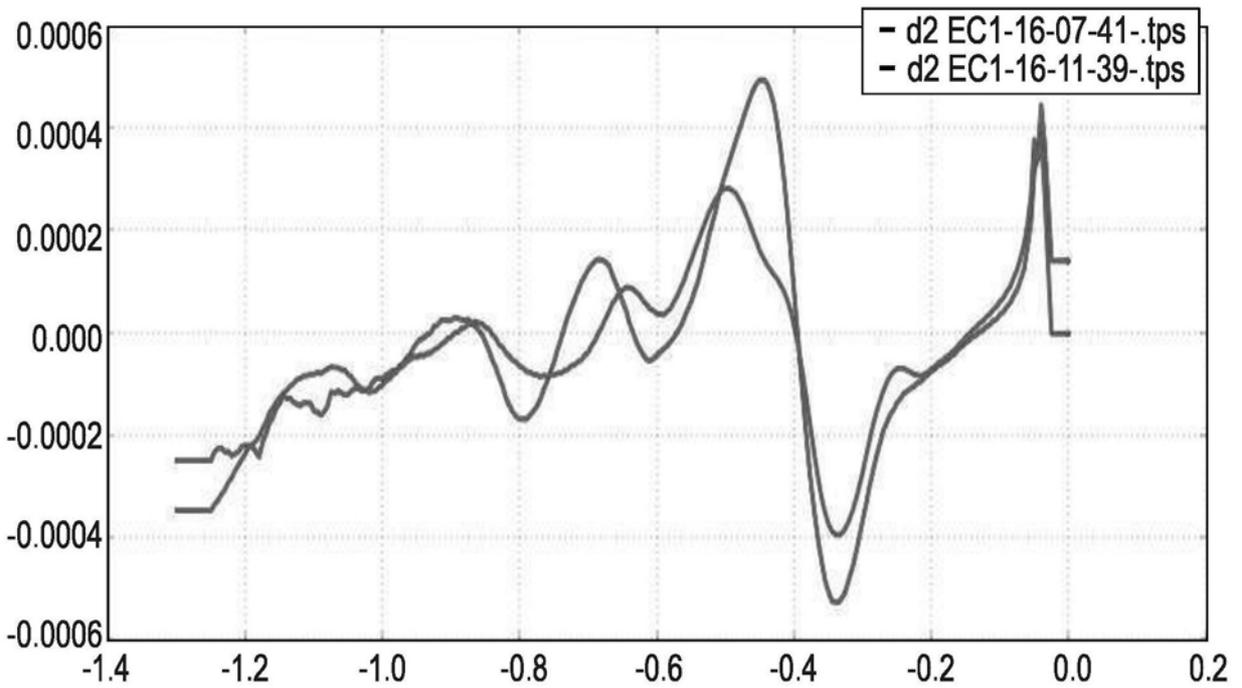


图9D

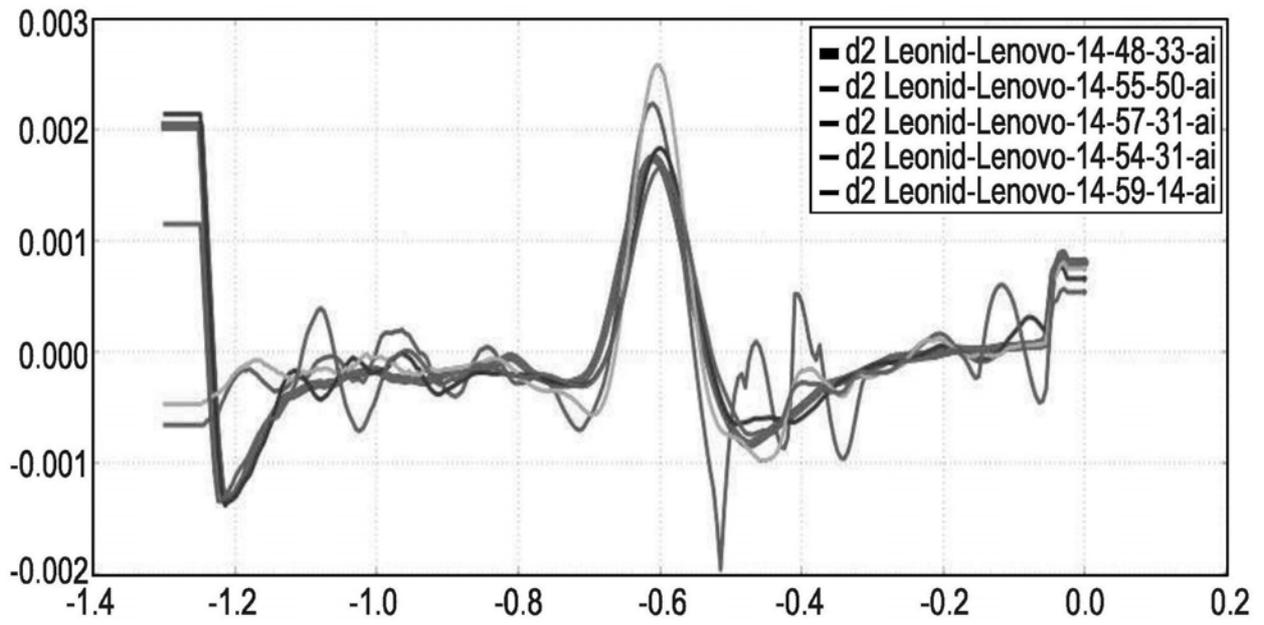


图10A

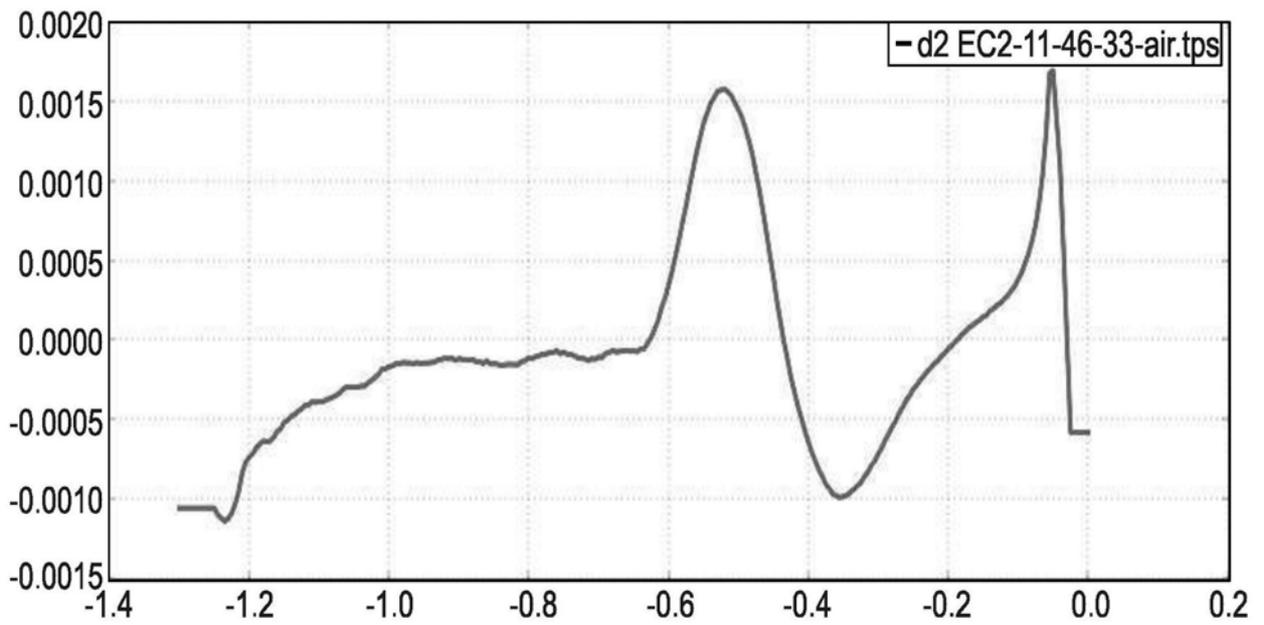


图10B

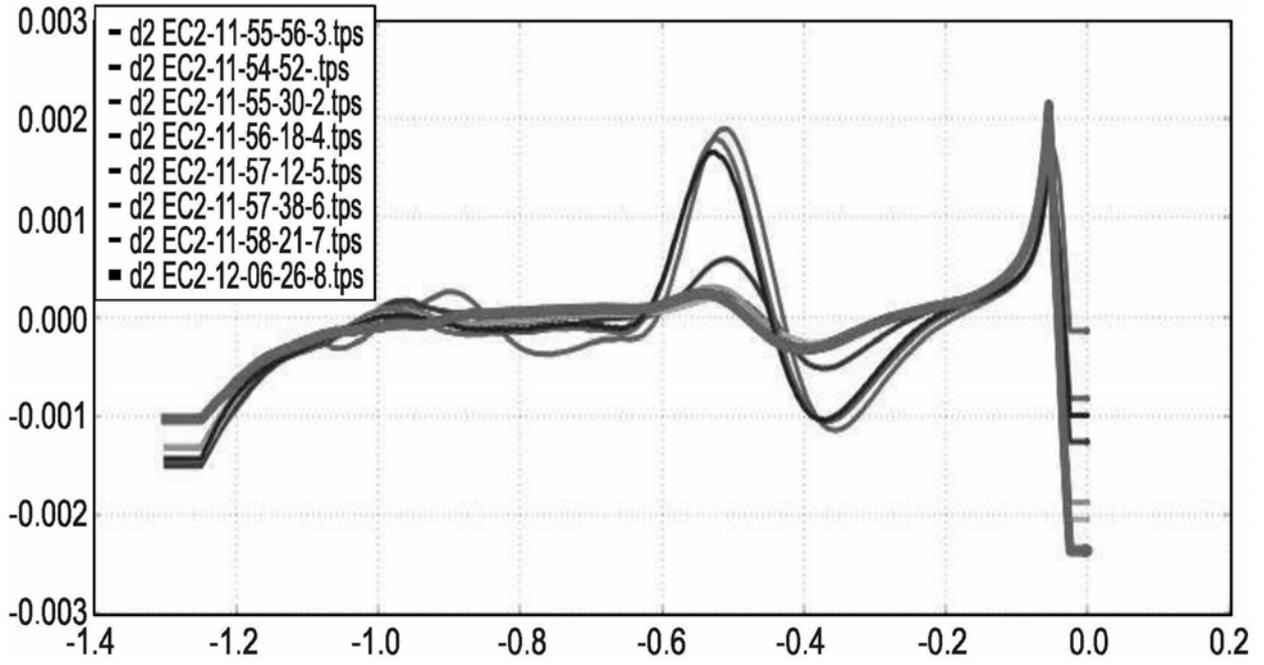


图10C

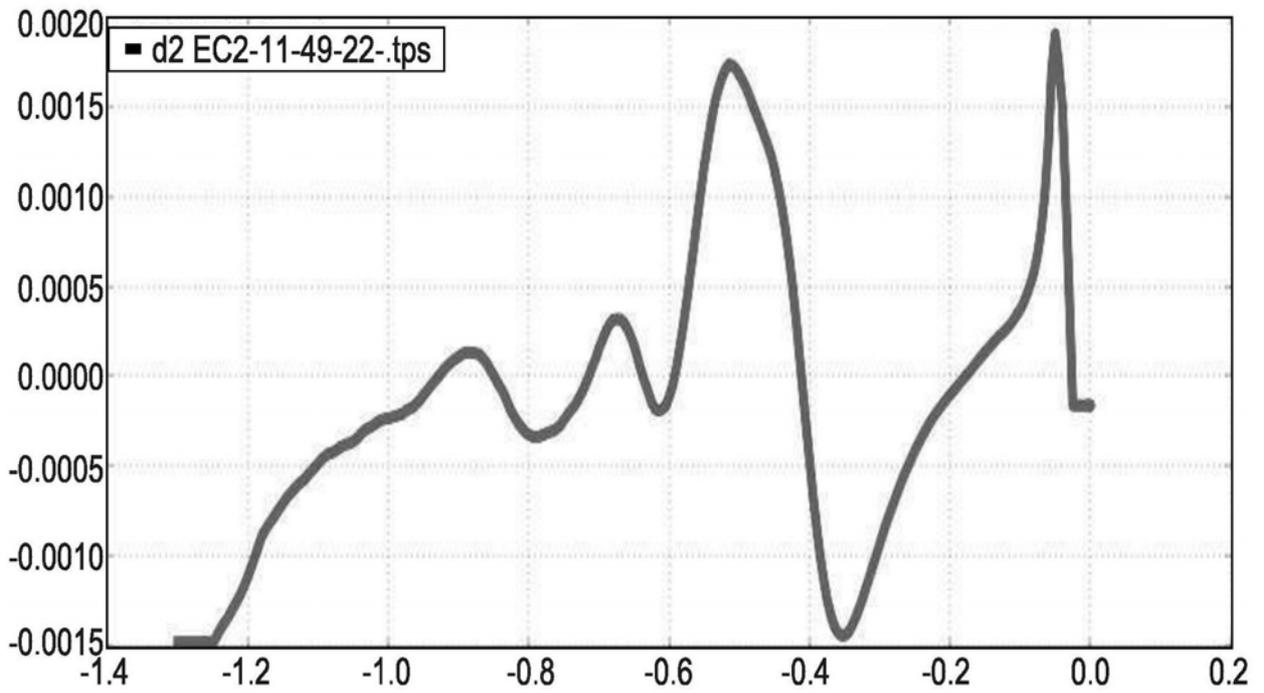


图10D

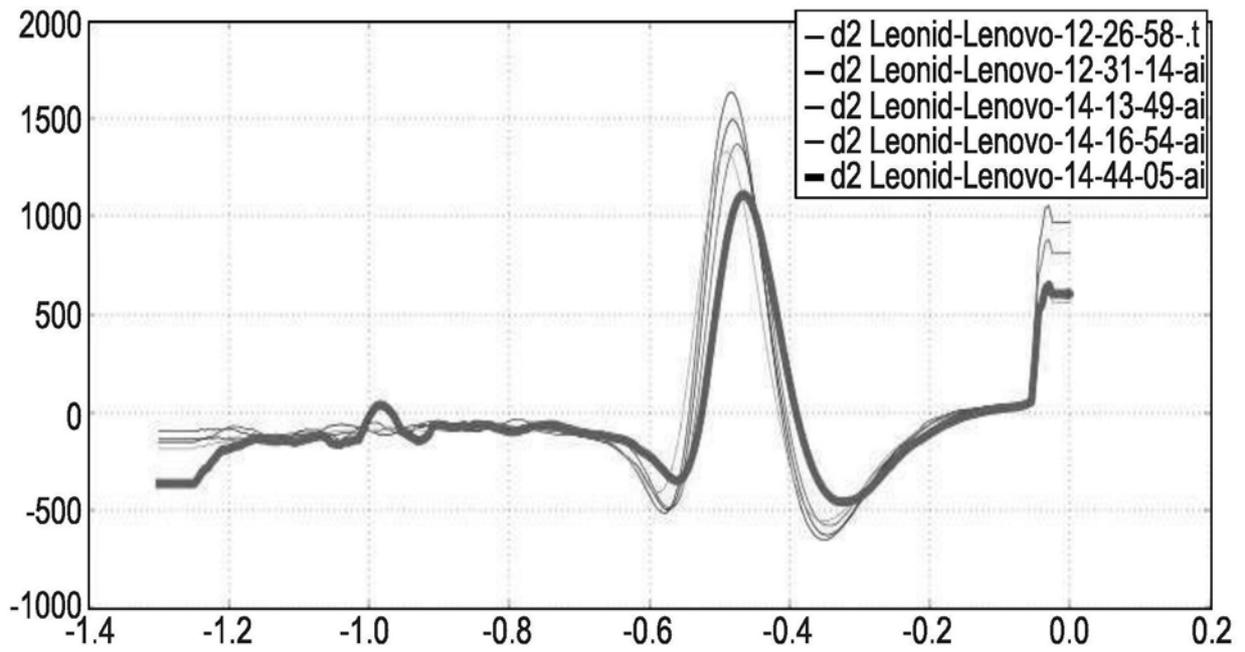


图11A

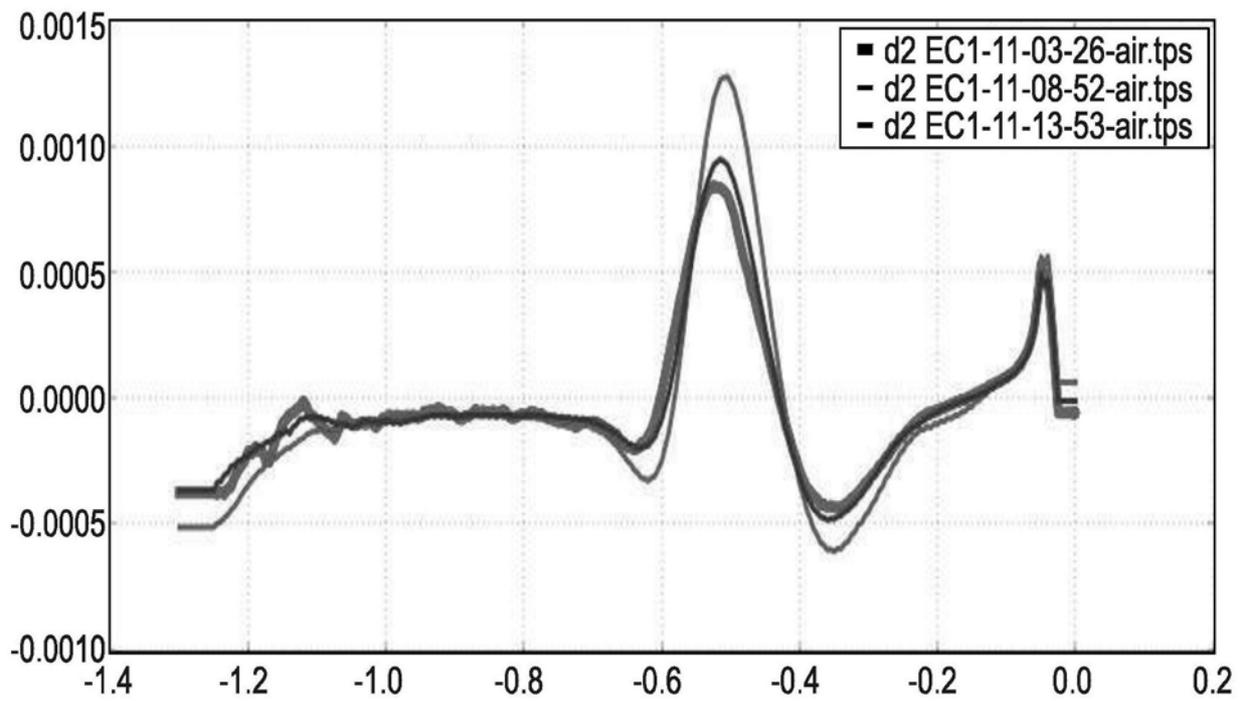


图11B

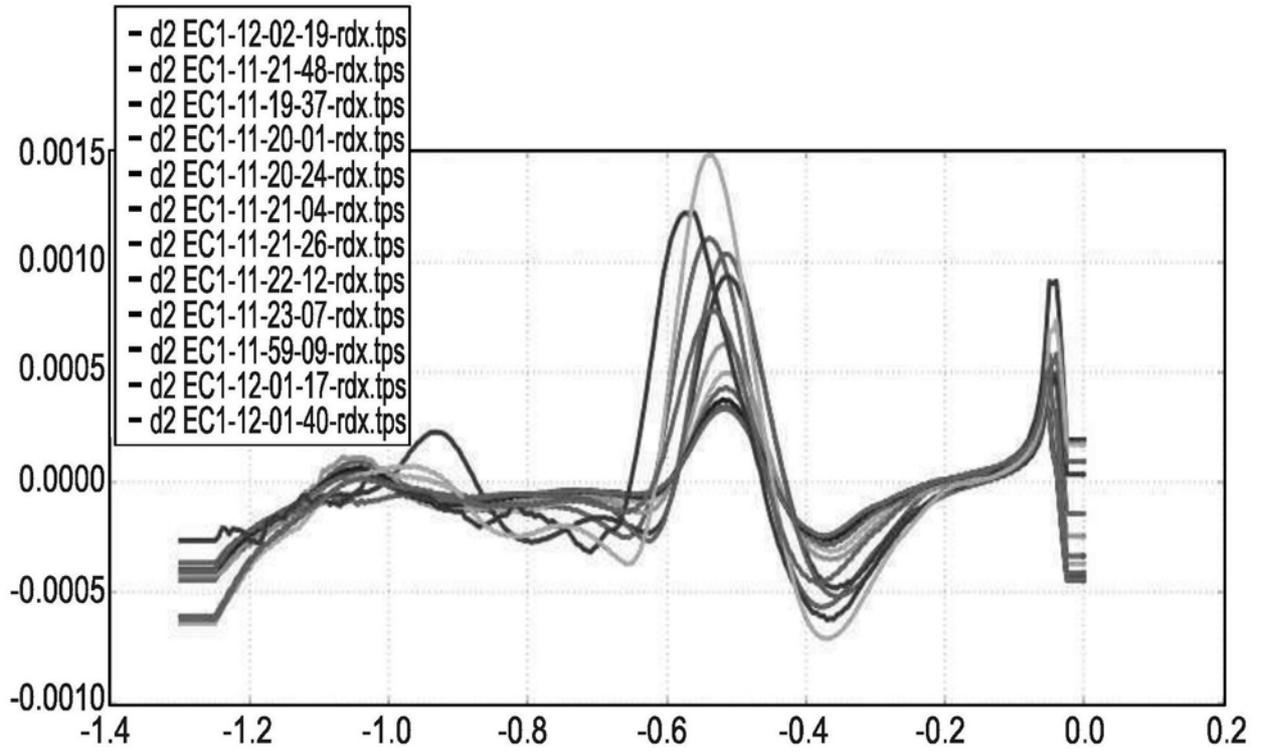


图11C

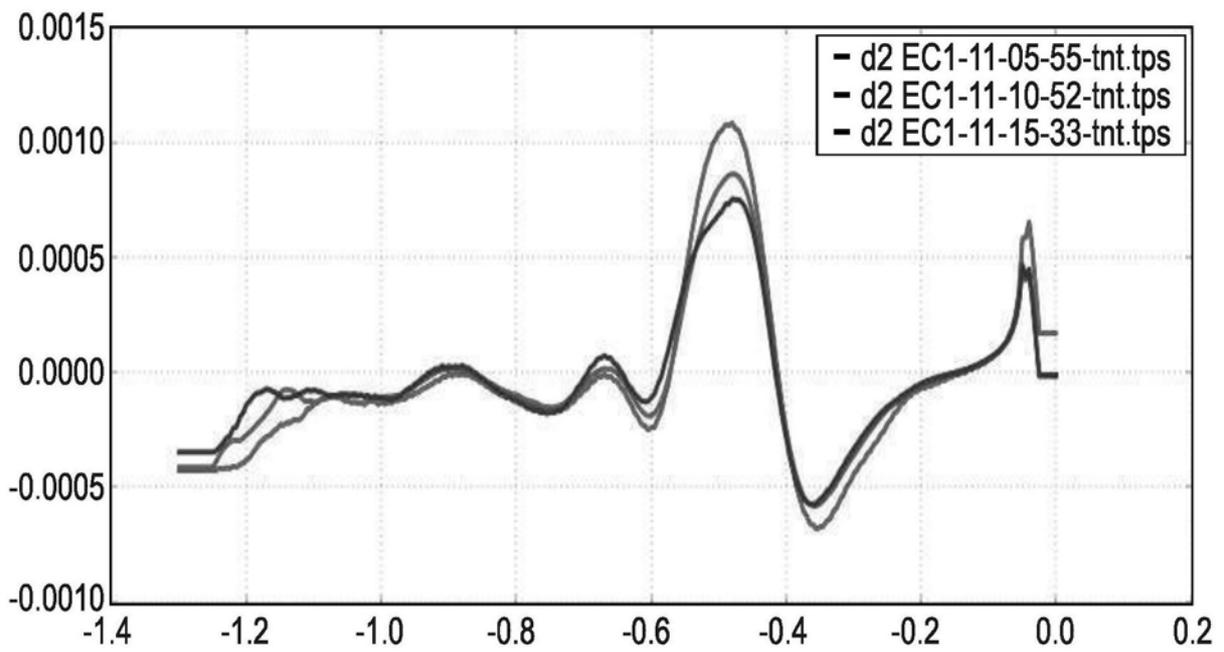


图11D

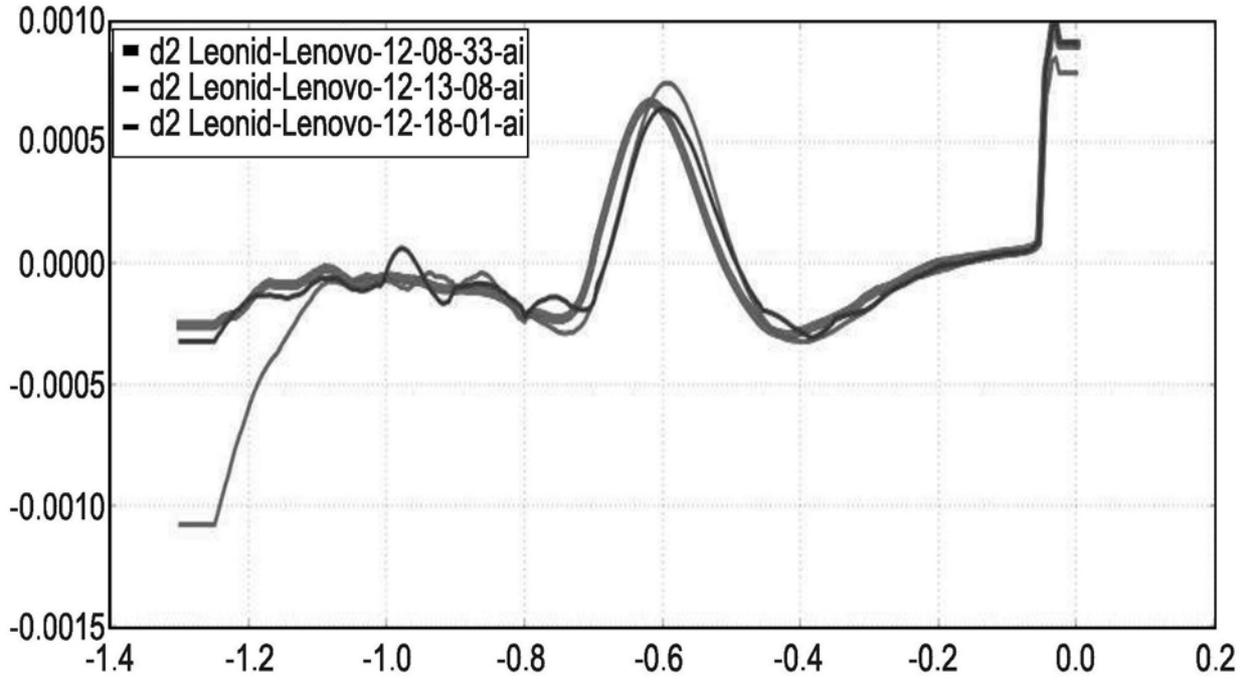


图12A

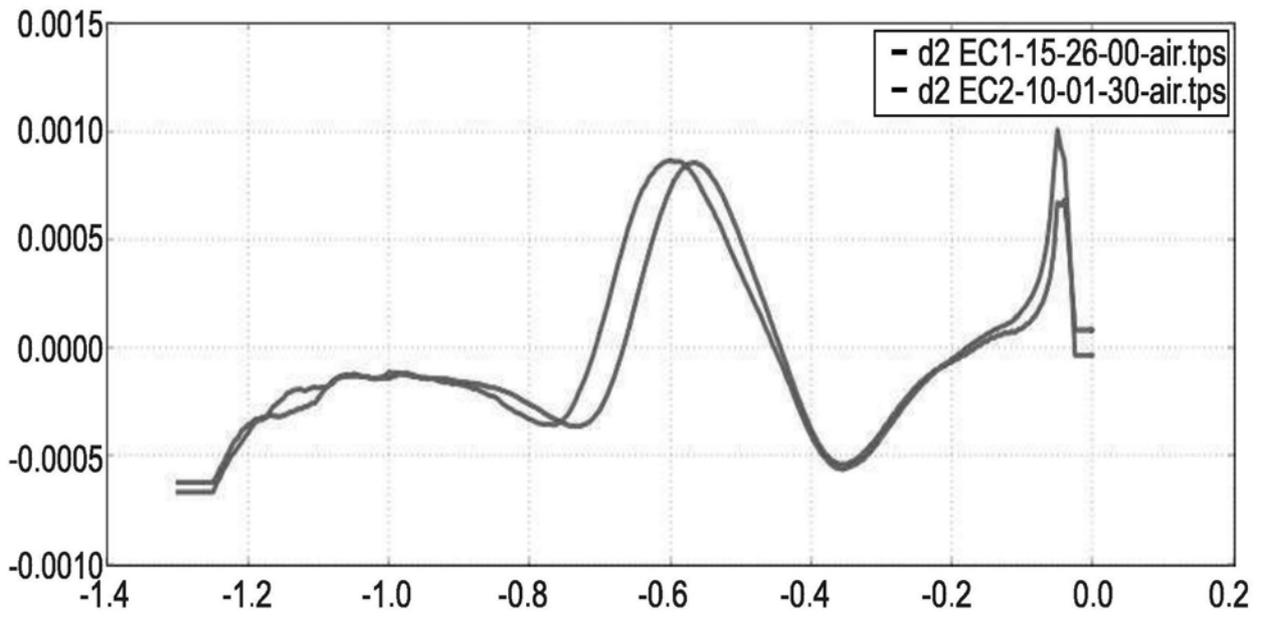


图12B

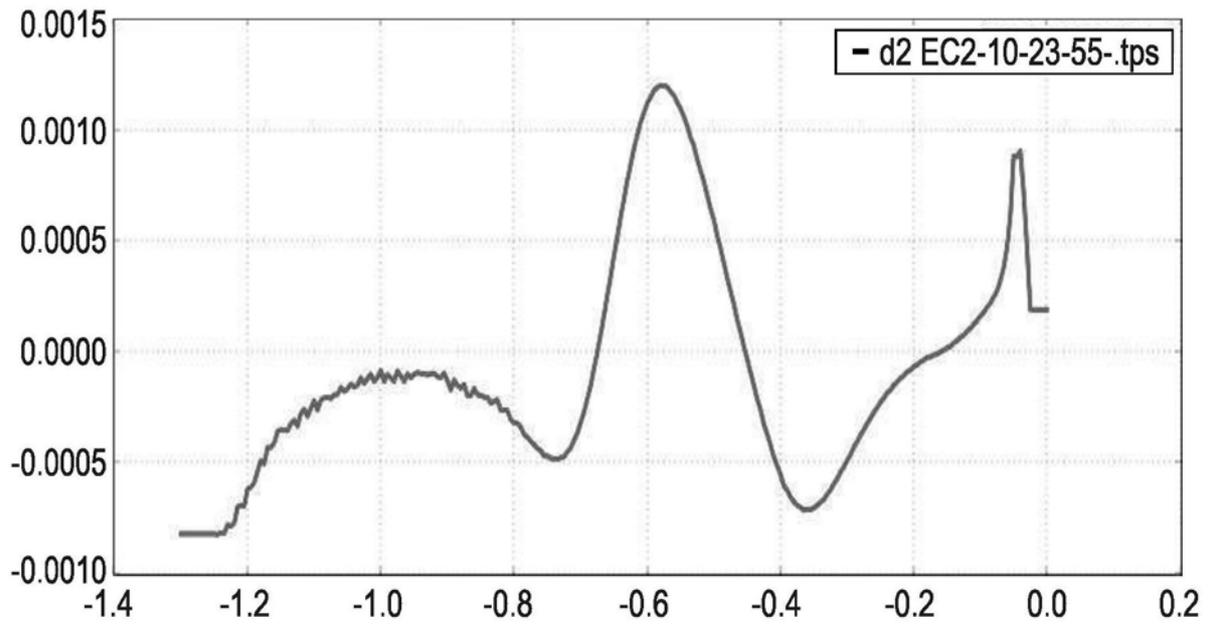


图12C

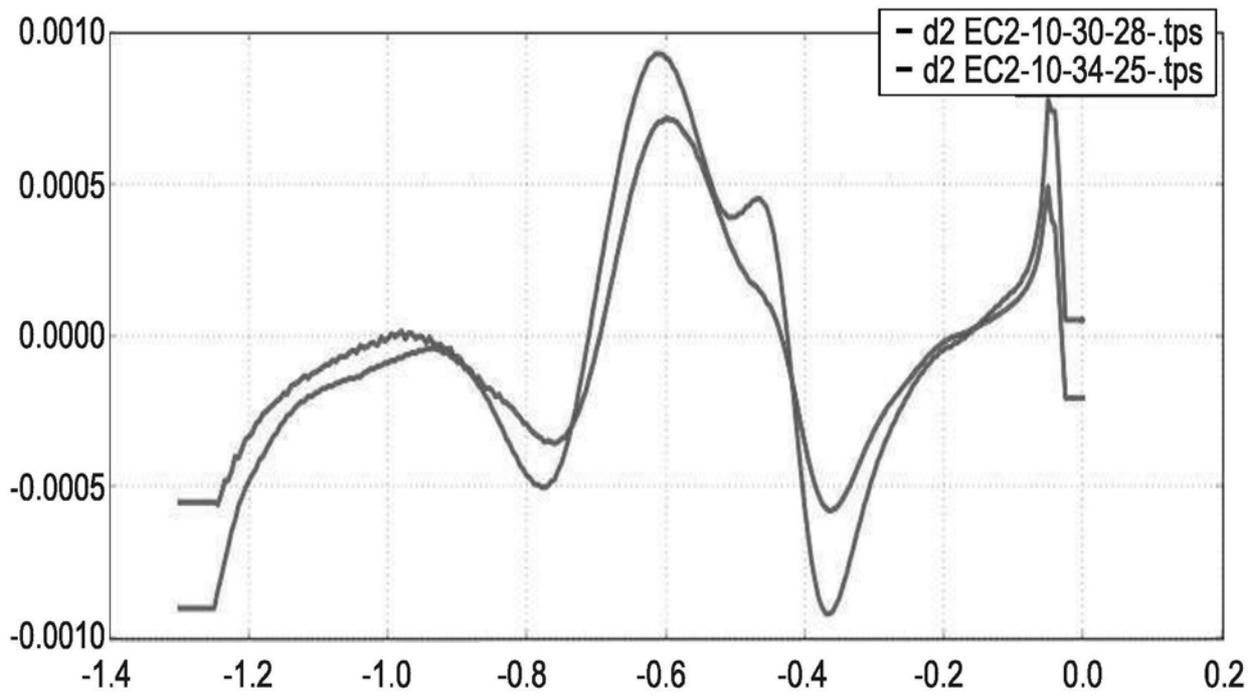


图12D