



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103424456 B

(45)授权公告日 2018.08.10

(21)申请号 201310312496.1

(22)申请日 2013.07.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103424456 A

(43)申请公布日 2013.12.04

(73)专利权人 华瑞科学仪器(上海)有限公司

地址 201815 上海市嘉定区嘉定工业区汇
旺东路990号

(72)发明人 于玉忠 周华方

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 马蔚钧 权陆军

(51)Int.Cl.

G01N 27/413(2006.01)

(56)对比文件

CN 101939862 A,2011.01.05,

CN 102621205 A,2012.08.01,

CN 103086976 A,2013.05.08,

CN 1941466 A,2007.04.04,

CN 1350640 A,2002.05.22,

审查员 瓮龙明

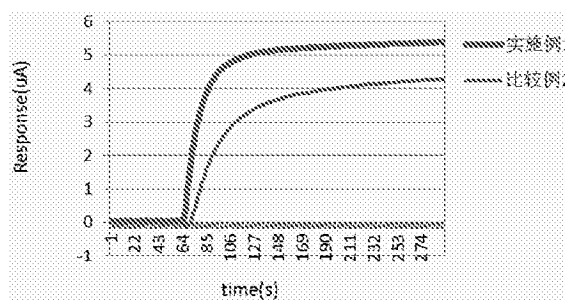
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种三电极电化学传感器

(57)摘要

本专利涉及电化学传感器领域,特别是涉及一种新颖的和改进的安培型三电极电化学传感器,以用来检测在气体中的毒性气体氨或胺类。本发明提供一种三电极电化学传感器,包括一个工作电极、一个参比电极和一个对电极,三个电极都和液相电解液相接触并通过电解液形成离子导通,所述工作电极由一个多孔的电子导体层组成,所述电子导体层中含有活性物质,所述活性物质选自锰化合物、钴化合物或铬化合物中的一种或多种的组合。本发明所提供了一种新型的、改进的电化学氨气传感器,将活性物质材料直接存在于工作电极,减少了活性物的丢失,也减少了活性物的浪费,同时也保存了活性物,而且传感器T90也得到了显著提高。



1. 一种用于检测氨气或胺类物质的三电极电化学传感器,包括一个工作电极、一个参比电极和一个对电极,三个电极都和液相电解液相接触并通过电解液形成离子导通,所述工作电极为多孔的电子导体层,所述电子导体层中含有活性物质,所述活性物质选自锰(II)化合物、钴(II)化合物或铬(II)化合物中的一种或多种的组合,其中所述锰(II)化合物选自氯化锰(II)、硝酸锰(II)和硫酸锰(II)中的一种或多种的组合,所述钴(II)化合物选自氯化钴(II)、硫酸钴(II)和硝酸钴(II)中的一种或多种的组合,并且所述铬(II)化合物选自氯化铬(II)、硫酸铬(II)和硝酸铬(II)中的一种或多种的组合。

2. 如权利要求1所述的三电极电化学传感器,其特征在于,所述参比电极和对电极均由Pt-Ru催化剂和憎水性粘合剂组成。

3. 如权利要求2所述的三电极电化学传感器,其特征在于,所述憎水性粘合剂为PTFE。

4. 如权利要求2所述的三电极电化学传感器,其特征在于,所述参比电极和对电极中,Pt-Ru催化剂的原子数配比为:Pt与Ru原子比为1:1-10。

5. 如权利要求1所述的三电极电化学传感器,其特征在于,所述多孔的电子导体层为多孔碳纸层,所述多孔碳纸层包含一个亲水多孔层和/或一个疏水多孔层,所述亲水多孔层中填充有活性物质。

6. 如权利要求5所述的三电极电化学传感器,其特征在于,所述多孔碳纸层由两层组成,分别为亲水多孔层和疏水多孔层,所述疏水多孔层位于透气接触面,所述亲水多孔层位于电解液接触面。

7. 如权利要求5所述的三电极电化学传感器,其特征在于,所述多孔碳纸层只由一层亲水多孔层组成,所述亲水多孔层中填充有活性物,所述多孔碳纸层由一个疏水的多孔PTFE膜覆盖。

8. 如权利要求1所述的三电极电化学传感器,其特征在于,所述活性物质由多聚物固定。

9. 如权利要求8所述的三电极电化学传感器,其特征在于,所述多聚物选自交联聚乙烯吡咯烷酮、氟化聚砷磺酸、全氟磺酸阳离子交换树脂或聚氨酯中的一种或多种的组合。

10. 如权利要求1所述的三电极电化学传感器,其特征在于,所述活性物质的添加量为4-16mg/cm²。

11. 如权利要求1所述的三电极电化学传感器,其特征在于,所述电解液选自LiCl水溶液或LiClO₄水溶液中的一种或两种的组合。

12. 权利要求1-11中任一权利要求所述的三电极电化学传感器在氨气或胺类物质检测领域的应用。

一种三电极电化学传感器

技术领域

[0001] 本专利涉及电化学传感器领域,特别是涉及一种新颖的和改进的安培型三电极电化学传感器,以用来检测在气体中的毒性气体氨或胺类。

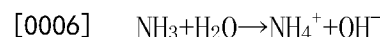
背景技术

[0002] 一种方法是商业应用的Sensoric GmbH 的氨气传感器,此种氨气传感器当有氨气存在时,氨气透过多孔的PTFE膜,达到工作电极,在工作电极上有一个直接的电化学电子转移反应。氨气直接在铂电极上被氧化,产生 N_2 和 H_2O 。这种传感器的缺点是氧化过程中的中间产物如 NH_{ad} 和 NH_2 将会堵塞铂催化剂的活性点,这将导致工作电极催化剂失活,同时也将导致在稳定的氨气浓度时,传感器信号降低,这将进一步导致在长时间氨气暴露时传感器失效。

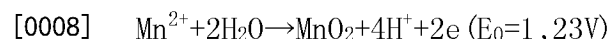
[0003] 以前检测氨气的装置通常包含以下原理:氨气透过多孔的PTFE膜,到达传感器,然后氨气和一种物质反应,产生了一种电化学活性物,这种电化学活性物可以在工作电极氧化。在专利GB2,225,859中,描述了一种氨气传感器,首先氨气透过PTFE膜,达到电极液,在电极液中氨气和一种非电化学活性物质,“Tris-HCL”反应。然后生成一种氨的三羟基甲基胺甲烷,这种物质可以很容易的在金电极或铑电极上被氧化,产生一个信号电流。但是这种传感器需要一个偏置电压以发生氧化反应。这将导致当传感器在第一次装在仪器上时长时间的稳定时间,同时传感器零点受到温度和湿度影响会发生非常不稳定的现象,这将进一步导致传感器检测限受到限制。

[0004] 另外一个专利US5234567在电解液中用了 I_2 来检测氨气。如果空气中有氨气存在的话,那么pH值发生变化,那么在工作电极上 I_2 将会被氧化成 IO_3^- ,而且在对电极上氧气将被还原。但是此种传感器需要一个偏置电压,通常是+300mV,同时传感器有很长的T90,通常是150s。

[0005] 同时在美国专利6,248,224中,描述了一种电化学氨气传感器,在电极液中有一种二价锰离子,在有氨气存在的情况下可以被氧化。只有当有氨气存在的情况下pH值将发生变化,反应方程式如下:



[0007] Mn^{2+} 离子可以直接在工作电极的电位下发生氧化反应,而不需要另外的偏置电压。工作电化学反应方程式如下所示:



[0009] 上述的传感器在传感器的溶液中包含最初一种活性物质,这是一个缺点,因为这种最初的电化学活性物将只在工作电极和工作电极附近被消耗。所含活性物,也就是 Mn^{2+} 离子,在参比电极和对电极或者在电解液储液槽中的 Mn^{2+} 离子将会被浪费,并且将降低传感器的容量(ppm NH_3 x 时间)。如果,举例来说,电解液含有0.5ml的2%MnCl₂溶液,那么在理论上根据法拉第定理传感器的容量只是40000ppm x h。但是只有小部分的电解液在工作电极附近可以被利用。而且上述传感器的T90较大,通常为70—150s。所以需要发明一种新的传感

器以克服以上缺点。

发明内容

[0010] 鉴于以上所述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种三电极电化学传感器,用于解决现有技术中的问题。

[0011] 为实现上述目的及其他相关目的,本发明第一方面提供一种三电极电化学传感器,包括一个工作电极、一个参比电极和一个对电极,三个电极都和液相电解液相接触并通过电解液形成离子导通,所述工作电极为多孔的电子导体层,所述电子导体层中含有活性物质,所述活性物质选自锰(II)化合物、锰(III)化合物、钴(II)化合物或铬(II)化合物中的一种或多种的组合。

[0012] 所述工作电极是一个气体扩散电极。

[0013] 优选的,所述参比电极和对电极均由Pt-Ru催化剂和憎水性粘合剂组成。

[0014] 更优选的,所述憎水性粘合剂为PTFE(聚四氟乙烯)。

[0015] 更优选的,所述参比电极和对电极中,Pt-Ru催化剂和憎水性粘合剂通过丝网印刷的方法负载在PTFE膜上。

[0016] 进一步优选的,所述参比电极和对电极中,憎水性粘合剂的添加量为5-50%。

[0017] 所述添加量5-50%具体指憎水性粘合剂在电极中的含量。本领域技术人员可根据经验适当调整憎水性粘合剂的含量。

[0018] 优选的,所述参比电极和对电极中,Pt-Ru催化剂的原子数配比为Pt与Ru原子比为1:1-10。

[0019] 更优选的,Pt-Ru催化剂原子数的配比为Pt与Ru原子比为1:2-4。

[0020] 优选的,所述多孔的电子导体层为多孔碳纸层,所述多孔碳纸层包含一个亲水多孔层和/或一个疏水多孔层,所述亲水多孔层中填充有活性物质。

[0021] 所述多孔碳纸层包含一个亲水多孔层和/或一个疏水多孔层,具体指所述多孔碳纸层包含一个亲水多孔层、或包含一个疏水多孔层、或包含一个亲水多孔层和一个疏水多孔层。

[0022] 更优选的,所述多孔碳纸层由两层组成,分别为亲水多孔层和疏水多孔层,所述疏水多孔层位于透气接触面,所述亲水多孔层位于电解液接触面。

[0023] 更优选的,所述多孔碳纸层只由一层亲水多孔层组成,所述亲水多孔层中填充有活性物,所述多孔碳纸层由一个疏水的多孔PTFE膜覆盖。

[0024] 进一步优选的,所述亲水多孔层的厚度为100-250um。

[0025] 更优选的,所述活性物质由多聚物固定。

[0026] 更优选的,多聚物与活性物质的质量比为1:1.5-20。

[0027] 本领域技术人员可根据经验,根据多孔碳纸的性质,选择适量的多聚物比例,以达到良好的活性物质固定效果。

[0028] 进一步优选的,所述多聚物选自交联聚乙烯吡咯烷酮、氟化聚砷磺酸、全氟磺酸阳离子交换树脂或聚氨酯中的一种或多种的组合。

[0029] 优选的,所述锰化合物选自氯化锰(II)、硝酸锰(II)、硫酸锰(II)、碳酸锰(II)、硫化锰(II)、氧化锰(II)、三氧化二锰(III)中的一种或多种的组合。

[0030] 优选的,所述钴化合物选自氯化钴(II)、硫酸钴(II)、硝酸钴(II)中的一种或多种的组合。

[0031] 优选的,所述铬化合物选自氯化铬(II)、硫酸铬(II)、硝酸铬(II)中的一种或多种的组合。

[0032] 对于钴化合物,工作电极电化学反应方程式如下



[0034] 对于铬化合物,工作电极电化学反应方程式如下



[0036] 更优选的,所述活性物质的添加量为4-16mg/cm²,较佳的为6-14mg/cm²,最佳的为8-12mg/cm²。由于多孔碳纸较薄,所以本发明中直接以面积计算活性物质的添加量。

[0037] 优选的,所述电解液选自LiCl水溶液或LiClO₄水溶液中的一种或两种的组合。

[0038] 更优选的,所述电解液的质量百分比浓度为20-60%。

[0039] 本发明第二方面提供所述三电极电化学传感器在氨气或胺类物质检测领域的应用。

[0040] 本发明所提供的电化学氨气传感器作为一种电流型传感器可以检测气体中的氨气或胺类,此种传感器包含一个工作电极,此工作电极和气相接触,还含有一个参比电极,和一个对电极,工作电极,参比电极和对电极和液相电解液相接触。所述工作电极内含有电化学活性物质,当有氨气时,首先一个化学前置过程也就是pH值发生变化,这将导致第二步电化学反应发生,这种活性材料中间体将发生电化学反应,将产生一个显示电流,此电流信号和氨和胺类的浓度成正比。

[0041] 如上所述,本发明所提供了一种新型的、改进的电化学氨气传感器,此发明将活性物质材料直接存在于工作电极,这就减少了活性物的丢失,也减少了活性物的浪费,同时也保存了活性物,而且传感器T90也得到了显著提高。

附图说明

[0042] 图1显示为本发明电化学传感器透视图。

[0043] 图2显示为实施例1检测结果示意图。

[0044] 元件标号说明

[0045] 10 氨气传感器

[0046] 12 壳体

[0047] 14 电解质槽

[0048] 16 对电极

[0049] 18 电解液膜

[0050] 20 参比电极

[0051] 22 电解液膜

[0052] 24 工作电极

[0053] 31 针脚

具体实施方式

[0054] 以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用,本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用,在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。

[0055] 须知,下列实施例中未具体注明的工艺设备或装置均采用本领域内的常规设备或装置;所有压力值和范围都是指绝对压力。

[0056] 此外应理解,本发明中提到的一个或多个方法步骤并不排斥在所述组合步骤前后还可以存在其他方法步骤或在这些明确提到的步骤之间还可以插入其他方法步骤,除非另有说明;还应理解,本发明中提到的一个或多个设备/装置之间的组合连接关系并不排斥在所述组合设备/装置前后还可以存在其他设备/装置或在这些明确提到的两个设备/装置之间还可以插入其他设备/装置,除非另有说明。而且,除非另有说明,各方法步骤的编号仅为鉴别各方法步骤的便利工具,而非为限制各方法步骤的排列次序或限定本发明可实施的范围,其相对关系的改变或调整,在无实质变更技术内容的前提下,当亦视为本发明可实施的范畴。

[0057] 如图1所示为本发明直接电流型氨气传感器10的剖面图。

[0058] 直接电流型氨气传感器10包含一个壳体12,壳体12是有内部空腔构造的聚合物、金属、陶瓷等材料形成的。壳体的内部空腔包含:一个贮存离子液体的电解质槽14,对电极16,参比电极20和工作电极24,对电极和参比电极由电解液膜18隔开,对参比电极和工作电极由电解液膜22隔开。针脚31和外电路相连,活性物质添加量为 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 左右。

[0059] 实施例1:

[0060] 将1000 mg MnCl_2 加入到5% Nafion 溶液中制成浆料,然后将此浆料用丝网印刷的方法印刷在Toray 碳纸TGP-H-060,制成工作电极。制成工作电极后,亲水多孔层的厚度为 $150\mu\text{m}$,面积为 1cm^2 ,疏水多孔层的为 $95\mu\text{m}$,面积为 1cm^2 。将没有活性物 MnCl_2 的碳纸层放在气相接触面,另外一层有活性物的碳纸层放在液相接触面,以30% LiCl 为电解液,以PTFE和Pt-Ru以业内所知的方法制备对电极和参比电极,Pt和Ru原子比为1:2,测得35ppm NH_3 ,灵敏度为 $0.151\mu\text{A}/\text{ppm}$,T90为40s,底电流为 0.04 uA ,分辨率为 0.04 ppm 。

[0061] 实施例2:

[0062] 将1000 mg MnCl_2 加入到5% Nafion 溶液中制成浆料,然后将此浆料用丝网印刷的方法印刷在Toray亲水性碳纸TGP-H-060,制成工作电极。制成工作电极后,亲水多孔层的厚度为 $250\mu\text{m}$,面积为 1cm^2 。将有活性物的碳纸层放在液相接触面,并在碳纸上覆盖多孔PTFE膜,膜厚度为 $200\mu\text{m}$,以30% LiCl 为电解液,以憎水性粘合剂PTFE和Pt-Ru以业内所知的方法制备对电极和参比电极,Pt和Ru原子比为1:3,测得35ppm NH_3 ,灵敏度为 $0.151\mu\text{A}/\text{ppm}$,T90为40s,底电流为 0.04 uA ,分辨率为 0.04 ppm 。

[0063] 比较例2:

[0064] 以金电极为工作电极,1% MnCl_2 为电解液(US 6248224),以PTFE和Pt-Ru 以业内所知的方法制备对电极和参比电极,测得传感器灵敏度为 $0.118\mu\text{A}/\text{ppm}$,T90为78s,底电流为 $0.01\mu\text{A}$,分辨率为 0.04ppm 。

[0065] 实施例3:

[0066] 将1000mg $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 加入到5%Nafion溶液中制成浆料,然后将此浆料用丝网印刷的

方法印刷在Toray碳纸TGP-H-060,制成工作电极。制成工作电极后,亲水多孔层的厚度为150um,面积为1cm²,疏水多孔层的为95um,面积为1cm²。将没有活性物Mn(NO₃)₂的碳纸层放在气相接触面,另外一层有活性物的碳纸层放在液相接触面,以20%LiCl为电解液,以PTFE和Pt-Ru以业内所知的方法制备对电极和参比电极,Pt和Ru原子比为1:4测得35ppm NH₃,灵敏度为0.16uA/ppm,T90为50s,底电流为0.02uA,分辨率为0.04ppm。

[0067] 实施例4:

[0068] 将1000 mg MnSO₄加入到5% Nafion 溶液中制成浆料,然后将此浆料用丝网印刷的方法印刷在Toray 亲水性碳纸TGP-H-060,制成工作电极。制成工作电极后,亲水多孔层的厚度为250um,面积为1cm²。将有活性物的碳纸层放在液相接触面,并在碳纸上覆盖多孔PTFE膜,膜厚度为200um,以60% LiCl 为电解液,以憎水性粘合剂PTFE和Pt-Ru以业内所知的方法制备对电极和参比电极,Pt和Ru原子比为1:2,测得35ppm NH₃,灵敏度为0.13uA/ppm,T90为55s,底电流为0.02uA,分辨率为0.05ppm。

[0069] 实施例5:

[0070] 将1000 mg MnS加入到5% Nafion 溶液中制成浆料,然后将此浆料用丝网印刷的方法印刷在Toray 碳纸TGP-H-060,制成工作电极。制成工作电极后,亲水多孔层的厚度为150um,面积为1cm²,疏水多孔层的为95um,面积为1cm²。将没有活性物MnS的碳纸层放在气相接触面,另外一层有活性物的碳纸层放在液相接触面,以30% LiCl 为电解液,以PTFE和Pt-Ru以业内所知的方法制备对电极和参比电极,Pt和Ru原子比为1:10,测得35ppm NH₃,灵敏度为0.10uA/ppm,T90为45s,底电流为0.01uA,分辨率为0.06ppm。

[0071] 实施例6:

[0072] 将1000mgMnCO₃加入到5%Nafion溶液中制成浆料,然后将此浆料用丝网印刷的方法印刷在Toray 亲水性碳纸TGP-H-060,制成工作电极。制成工作电极后,亲水多孔层的厚度为250um,面积为1cm²。将有活性物的碳纸层放在液相接触面,并在碳纸上覆盖多孔PTFE膜,膜厚度为200um,以50%LiCl为电解液,以憎水性粘合剂PTFE和Pt-Ru以业内所知的方法制备对电极和参比电极,Pt和Ru原子比为1:1,测得35ppm NH₃,灵敏度为0.12uA/ppm,T90为60s,底电流为0.03uA,分辨率为0.04ppm。

[0073] 实施例7:

[0074] 将1000mgMn₂O₃加入到5%Nafion溶液中制成浆料,然后将此浆料用丝网印刷的方法印刷在Toray碳纸TGP-H-060,制成工作电极。制成工作电极后,亲水多孔层的厚度为150um,面积为1cm²,疏水多孔层的为95um,面积为1cm²。将没有活性物Mn₂O₃的碳纸层放在气相接触面,另外一层有活性物的碳纸层放在液相接触面,以30%LiCl为电解液,以PTFE和Pt-Ru以业内所知的方法制备对电极和参比电极,Pt和Ru原子比为1:8,测得35ppm NH₃,灵敏度为0.11uA/ppm,T90为60s,底电流为0.02uA,分辨率为0.05ppm。

[0075] 实施例8:

[0076] 将1000mgMnO加入到5% Nafion 溶液中制成浆料,然后将此浆料用丝网印刷的方法印刷在Toray亲水性碳纸TGP-H-060,制成工作电极。制成工作电极后,亲水多孔层的厚度为250um,面积为1cm²,将有活性物的碳纸层放在液相接触面,并在碳纸上覆盖多孔PTFE膜,膜厚度为200um,以50% LiCl 为电解液,以憎水性粘合剂PTFE和Pt-Ru以业内所知的方法制备对电极和参比电极,Pt和Ru原子比为1:6,测得35ppm NH₃,灵敏度为0.13uA/ppm,T90为

55s,底电流为0.02uA,分辨率为0.05ppm。

[0077] 实施例9:

[0078] 将1000mgCoCl₂加入到5%Nafion溶液中制成浆料,然后将此浆料用丝网印刷的方法印刷在Toray亲水性碳纸TGP-H-060,制成工作电极。制成工作电极后,亲水多孔层的厚度为250um,面积为1cm²,将有活性物的碳纸层放在液相接触面,并在碳纸上覆盖多孔PTFE膜,膜厚度为200um,以35% LiCl 为电解液,以憎水性粘合剂PTFE和Pt-Ru以业内所知的方法制备对电极和参比电极,Pt和Ru原子比为1:9,测得35ppm NH₃,灵敏度为0.10uA/ppm,T90为45s,底电流为0.02uA,分辨率为0.05ppm。

[0079] 实施例10:

[0080] 将1000 mg Co (NO₃)₂加入到5% Nafion 溶液中制成浆料,然后将此浆料用丝网印刷的方法印刷在Toray碳纸TGP-H-060,制成工作电极。制成工作电极后,制成工作电极后,亲水多孔层的厚度为150um,面积为1cm²,疏水多孔层的为95um,面积为1cm²。将没有活性物Co (NO₃)₂的碳纸层放在气相接触面,另外一层有活性物的碳纸层放在液相接触面,以50% LiCl为电解液,以憎水性粘合剂PTFE和Pt-Ru以业内所知的方法制备对电极和参比电极,Pt和Ru原子比为1:5,测得35ppm NH₃,灵敏度为0.15uA/ppm,T90为60s,底电流为0.02uA,分辨率为0.05ppm。

[0081] 实施例11:

[0082] 将1000mgCoSO₄加入到5%Nafion溶液中制成浆料,然后将此浆料用丝网印刷的方法印刷在Toray 亲水性碳纸TGP-H-060,制成工作电极。制成工作电极后,亲水多孔层的厚度为250um,面积为1cm²,将有活性物的碳纸层放在液相接触面,并在碳纸上覆盖多孔PTFE膜,膜厚度为200um,以50% LiCl 为电解液,以憎水性粘合剂PTFE和Pt-Ru以业内所知的方法制备对电极和参比电极,Pt和Ru原子比为1:6,测得35ppm NH₃,灵敏度为0.11uA/ppm,T90为50s,底电流为0.02uA,分辨率为0.05ppm。

[0083] 实施例12:

[0084] 将1000mgCrCl₂加入到5%Nafion溶液中制成浆料,然后将此浆料用丝网印刷的方法印刷在Toray 亲水性碳纸TGP-H-060,制成工作电极。制成工作电极后,制成工作电极后,亲水多孔层的厚度为150um,面积为1cm²,疏水多孔层的为95um,面积为1cm²。将没有活性物CrCl₂的碳纸层放在气相接触面,另外一层有活性物的碳纸层放在液相接触面,以50% LiCl为电解液,以憎水性粘合剂PTFE和Pt-Ru以业内所知的方法制备对电极和参比电极,Pt和Ru原子比为1:6,测得35ppm NH₃,灵敏度为0.12uA/ppm,T90为40s,底电流为0.02uA,分辨率为0.05ppm。

[0085] 实施例13:

[0086] 将1000 mg Cr (NO₃)₂加入到5% Nafion 溶液中制成浆料,然后将此浆料用丝网印刷的方法印刷在Toray 亲水性碳纸TGP-H-060,制成工作电极。制成工作电极后,亲水多孔层的厚度为250um,面积为1cm²,将有活性物的碳纸层放在液相接触面,并在碳纸上覆盖多孔PTFE膜,膜厚度为200um,以50% LiCl 为电解液,以憎水性粘合剂PTFE和Pt-Ru以业内所知的方法制备对电极和参比电极,Pt和Ru原子比为1:6,测得35ppm NH₃,灵敏度为0.16uA/ppm,T90为56s,底电流为0.02uA,分辨率为0.05ppm。

[0087] 实施例14:

[0088] 将1000mgCrSO₄加入到5%Nafion溶液中制成浆料,然后将此浆料用丝网印刷的方法印刷在Toray碳纸TGP-H-060,制成工作电极。制成工作电极后,制成工作电极后,亲水多孔层的厚度为150um,面积为1cm²,疏水多孔层的为95um,面积为1cm²。将没有活性物CrSO₄的碳纸层放在气相接触面,另外一层有活性物的碳纸层放在液相接触面,以50% LiCl 为电解液,以憎水性粘合剂PTFE和Pt-Ru以业内所知的方法制备对电极和参比电极,Pt和Ru原子比为1:5,测得35ppm NH₃,灵敏度为0.10uA/ppm,T90为45s,底电流为0.02uA,分辨率为0.05ppm。

[0089] 综上所述,本发明有效克服了现有技术中的种种缺点而具高度产业利用价值。

[0090] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本发明的权利要求所涵盖。

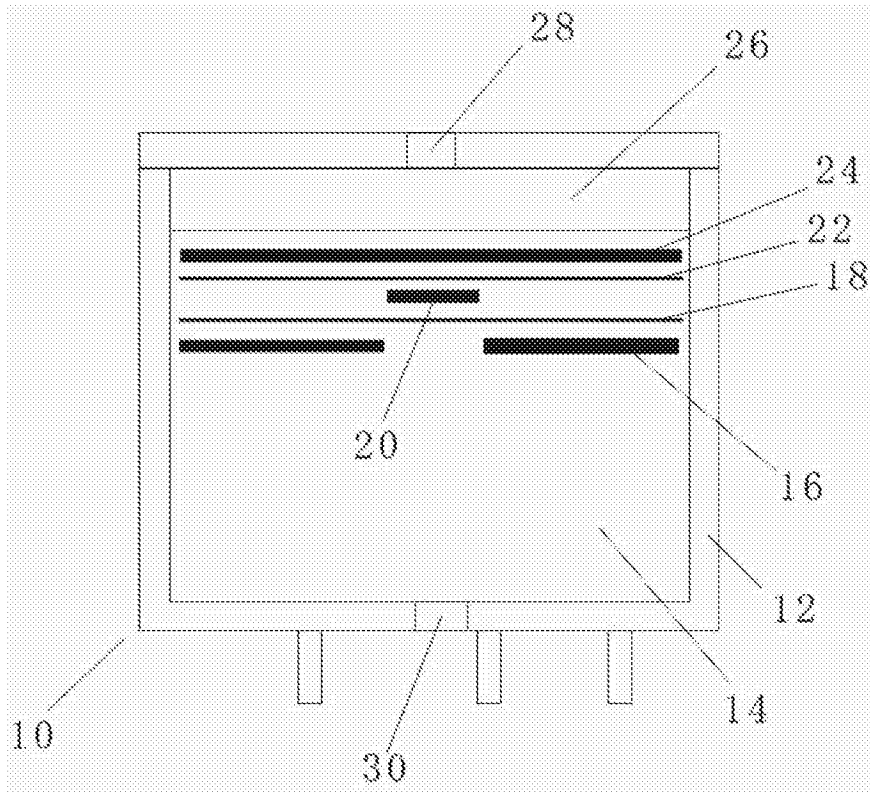


图1

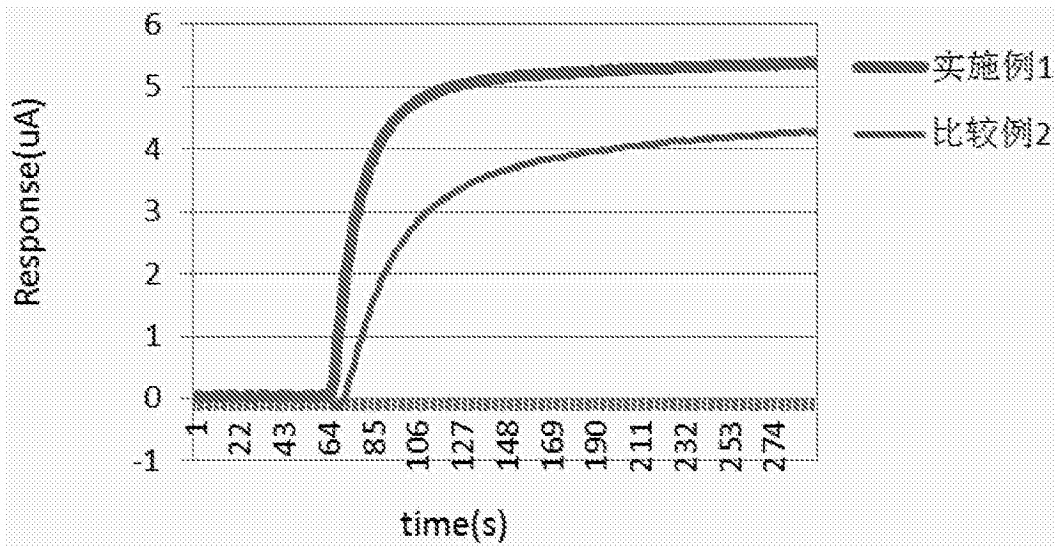


图2