

中华人民共和国国家知识产权局

邮政编码: 110004

A

辽宁省沈阳市和平区三好街24号
沈阳科苑专利商标代理有限公司
许宗富 周秀梅

发文日期:

2008 年 12 月 16 日

申请号: 200810238397.2



专利申请受理通知书

根据中华人民共和国专利法第二十八条及其实施细则第三十九条、第四十条的规定, 申请人提出的专利申请国家知识产权局专利局予以受理。现将确定的申请号和申请日通知如下:

申请号: **200810238397.2**

申请日: 2008 年 12 月 12 日

申请人: 烟台海岸带可持续发展研究所

发明名称: 一种铍膜电极的制备

经核实确认国家知识产权局专利局收到如下文件:

请求书	每份页数: 2	份数: 2	摘要	每份页数: 1	份数: 2
权利要求书	每份页数: 1	份数: 2	说明书	每份页数: 4	份数: 2
说明书附图	每份页数: 2	份数: 2	专利代理委托书		
费用减缓请求书			费用减缓请求证明		
实质审查请求					

简要说明

1. 根据专利法第二十八条规定, 申请文件是邮寄的, 以寄出的邮戳日为申请日。若申请人发现上述申请日与邮寄申请文件之日不一致时, 可在收到本通知书起两个月内向国家知识产权局专利局受理处提交意见陈述书及挂号条存根, 要求办理更正申请日手续。
2. 申请号是国家知识产权局给予每一件被受理的专利申请的代号, 是该申请最有效的识别标志。申请人向我局办理各种手续时, 均应准确、清晰写明申请号。
3. 寄给审查员个人的文件或汇款不具法律效力。
4. 中间文件、分案申请、要求本国优先权的申请应直接寄交国家知识产权局专利局受理处。

中华人民共和国国家知识产权局



审查员: 林红

0851-2-C11205

发明人：秦伟 王元娥 潘大为

说明书摘要

本发明涉及电极，具体地说是一种化学修饰的铋膜电极。将Nafion和离子载体按体积份数计为 1: 1-1: 1.5 超声 20-40 分钟，使之混合均匀，然后滴到打磨干净的玻碳电极表面，于室温下干燥，最后再用热风吹使其硬化，冷却至室温后将其置于含有 1000-1500 $\mu\text{g/L}$ 的Bi (III) pH 4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中，在搅拌的情况下施加-1.2 V的电位下沉积富集 180s，即得铋膜电极。本发明电极制作简单，小巧灵便，灵敏度高为 31.38 nA/nM，检出限可达 4.4×10^{-11} M，可以在环境监测、食品安全以及临床检测等应用领域使用，操作简单，测试过程短，并且可以用于检测海水、淡水、血液、尿样以及蔬菜中重金属的含量。

权 利 要 求 书

1. 一种铋膜电极的制备, 其特征在于: 将 Nafion 和离子载体按体积份数计为 1: 1-1: 1.5 超声 20-40 分钟, 使之混合均匀, 然后滴到打磨干净的玻碳电极表面, 于室温下干燥, 最后再用热风吹使其硬化, 冷却至室温后将其置于含有 1000-1500 $\mu\text{g/L}$ 的 Bi (III) pH 4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中, 在搅拌的情况下施加-1.2 V 的电位下沉积富集 180s, 即得铋膜电极, 所述离子载体为对重金属离子有良好选择性的有机配体物质。

2. 按权利要求 1 所述的铋膜电极的制备, 其特征在于: 所述硬化的玻碳电极冷却至室温后做为工作电极置于含有 1000-1500 $\mu\text{g/L}$ 的 Bi (III) pH 4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中, 以 Ag/AgCl 电极为参比电极、铂电极为对电极, 在搅拌的情况下施加-1.2 V 的电位沉积 180s, 即得铋膜电极。

3. 按权利要求 1 所述的铋膜电极的制备, 其特征在于: 所述 Nafion 为用优级纯的无水乙醇按重量比稀释的重量百分数为 1%, 其作用是作为一种导电载体, 提供阴离子位点, 实现阳离子萃取; 离子载体摩尔浓度为 2mmol/L。

说明书

一种铋膜电极的制备

技术领域

本发明涉及电极，具体地说是一种化学修饰的铋膜电极。

背景技术

溶出伏安法由于把有效的预富集和电化学检测技术结合为一体从而使之成为一种灵敏度很高的电化学分析手段，而选择合适的修饰材料则是使用该手段的关键。长期以来，汞膜和滴汞电极就以其高灵敏度、低背景电流、宽电位窗口、良好的重现性以及容易表面更新的特点得到了广泛应用。但是众所周知，汞是一种有毒的金属，会污染环境危害人们的健康，因此迫切需要寻找相应的替代物。而铋膜电极的性能则可以与汞相比不相上下，而且铋是绿色无毒、环境友好的金属。自从2000年问世以来逐渐成为人们研究的热点，但是铋膜修饰的玻碳电极选择性较差。

发明内容

本发明的目的在于提供一种灵敏度高、选择性好的铋膜电极的制备。

为实现上述，本发明采用的技术方案为：

铋膜电极的制备，其特征在于：将导电聚合物 Nafion 和离子载体按体积份数计为 1: 1-1: 1.5 超声 20-40 分钟，使之混合均匀，然后滴到打磨干净的玻碳电极表面，于室温下干燥，最后再用热风吹使其硬化，冷却至室温后将其置于含有 1000-1500 $\mu\text{g/L}$ 的 Bi (III) pH 4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中，在搅拌的情况下施加 -1.2 V 的电位下沉积富集 180s，即得铋膜电极，所述离子载体为对重金属离子有良好选择性的有机配体物质。

所述硬化的玻碳电极冷却至室温后置于含有 1000-1500 $\mu\text{g/L}$ 的 Bi (III) pH 4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中，以 Ag/AgCl 电极为参比电极、铂电极为对电极，铋膜电极为工作电极，在搅拌的情况下施加 -1.2 V 的电位下沉积富集 180s，然后在电位不变的情况下静止 15s，接着用微分脉冲伏安法从 -1.0V 正向扫描到 -0.3V，并记录扫描曲线，该过程中金属会被氧化并出现起氧化峰（例如：铅在 -0.6V 左右）。然后对工作电极施加 0.3V 的电位使铋和未被氧化的金属离子清除掉，完成铋膜电极的更新。

所述离子载体为 N,N-二甲基硫代乙酰胺。所述 Nafion 为用优级纯的无水乙醇按重量比稀释的重量百分数为 1%；离子载体为摩尔浓度 2mmol/L。

作用原理：离子载体为溶液中的金属离子提供了合适的空穴，而让金属离子顺利通过，同时把其它干扰离子阻挡在外，从而提高了测定的选择性；与离子载体结合的金属离子在负的电位下被还原，并与铋形成低温熔融的合金，这使得成核过程变得更容易，而达到很高的灵敏度。

本发明的优点在于: 本发明电极制作简单、小巧灵便、灵敏度高(31.38 nA / nM Pb²⁺)、检出限低(4.4 × 10⁻¹¹ M Pb²⁺), 可以在环境监测、食品安全以及临床检测等应用领域使用。

使用本发明电极操作简单, 测试过程短, 适合实时实地对样品进行检测, 并且可以用于检测海水、淡水、血液、尿样以及蔬菜中重金属的含量。

附图说明

图 1 为本发明电极的示意图, 其中, 1 为玻碳电极, 2 为 Nafion-ionophore 聚合物膜, 3 为铋膜。

图 2 为不同浓度的铅对测定电流的响应。

图 3 为本发明电极测定不同浓度铅的标准工作曲线。

具体实施方式

实施例 1

将玻碳电极打磨干净后在 0.5M 的硫酸溶液中扫循环伏安(20 次左右)至电极达到稳定状态, 然后吹干备用。

将重量百分数为 1% 的 Nafion(用优级纯的无水乙醇胺重量比稀释)和摩尔浓度为 2mmol/L(用色谱纯的四氢呋喃作溶剂)的离子载体按体积份数计为 1: 1 超声 30 分钟, 使之混合均匀, 然后取 3μL 滴到上述备用的玻碳电极表面, 于室温下干燥, 最后再用热风吹 1min 使其硬化, 冷却至室温后将其置于含有 1000μg/L 的 Bi(III) pH 4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中, 以 Ag/AgCl 电极为参比电极、铂电极为对电极, 铋膜电极为工作电极, 在搅拌的情况下施加-1.2 V 的电位下沉积富集 180s, 即得铋膜电极(参见图 1), 所述离子载体为: 铅离子载体(IV), 产品名称为: N,N-二甲基硫代乙酰胺, 购自 Sigma Aldrich 公司。

将制好的铋膜电极置于含铅浓度为 0-8 nM 的 pH 4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中测得一系列曲线如图 2 所示, 并将这些曲线的峰电流值即曲线的最高点对浓度作一直线如图 3 所示, 该直线的斜率为 31.38 nA / nM。

实施例 2

采用本发明制备的电极测定海水中的铅为例。

海水的预处理: 先用直径为 0.45 μm 的滤膜过滤, 再把滤液置于高压汞灯下消解 50 min 后用 0.1M 的醋酸盐缓冲液调节 pH 为 4.5。

测量过程:

1) 以实施例 1 制得的铋膜电极为工作电极, 插入含有 1000 μg/L 的 Bi(III) 的预处理好的海水中, 在搅拌的情况下用为-1.2 V 的电位富集 180s 使得铋和铅都沉积到电极表面。Ag/AgCl 电极(内充液为 3M 的 KCl)为参比电极, 铂电极为对电极, 然后在电位不变的情况下静止 15s, 接着用微分脉冲伏安法从-1.0V 正向扫描到-0.3V, 该过程中铅在-0.6V 出现一个氧化峰。然后对工作电极施加 0.3V 的电位 60s 使铋和未被氧化的铅清除掉, 测得第一个点后开始下一个循环。

2) 利用标准加入法在 1000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Bi (III) 的预处理好的海水中加入 0.4nM 的铅标准溶液, 再重复上述, 在搅拌的情况下用为-1.2V 的电位富集 180s 使得铋和铅都沉积到电极表面。Ag/AgCl 电极 (内充液为 3M 的 KCl) 为参比电极, 铂电极为对电极, 然后在电位不变的情况下静止 15s, 接着用微分脉冲伏安法从-1.0V 正向扫描到-0.3V, 该过程中铅在-0.6V 出现一个氧化峰, 测得第二个点。开始下一个循环

3) 同样地, 按照步骤 2 再加入 0.4nM 的铅标准溶液, 以同样的方式在 -1.2V 时富集 180s 后使之溶出并记录扫描曲线测得第三个点。

工作曲线: 把上述三个点做成一条工作曲线, 反向延长到与 X 轴相交得到海水中铅的浓度为 5.4 (± 0.29) nM。

以同样的方法测试了其它两个海水样品, 采用实施例 1 制得铋膜电极测定得到铅离子的摩尔浓度分别为 1.2 (± 0.09) 和 3.1 (± 0.16) nM。

实施例 3

采用本发明制备的电极测定有锡存在于溶液中铅的浓度。

在利用铋膜电极测定铅离子时, 存在于溶液中的锡的溶出峰与铅经常重叠, 因此会干扰铅的测定。采用本发明电极及现有的铋膜电极测定相同浓度铅和锡 (摩尔浓度为 5nM) 的溶液铅的浓度 (参见表 1),

表 1

电极	被测溶液	峰电位 / V	峰电流 / nA
现有的铋膜电极	Pb	-0.558	33.06
	Pb、Sn	-0.556	11.04
本发明电极	Pb	-0.646	186.2
	Pb、Sn	-0.646	181.1

由表 1 可知, 在现有铋膜电极上, 当只有铅存在时, 其溶出峰电流是 33.06nA, 但当铅和锡两种离子同时在溶液中存在时, 峰电流则是 11.04nA, 降低了近三分之二, 说明锡严重地干扰了铅的测定。而同样情况下, 在本发明电极上, 铅的溶出峰电流则只下降了 2.7%。说明在本发明电极上, 锡的存在不干扰铅的测定。其原因是本发明电极中的离子载体是铅离子的载体, 它为铅提供了合适的空穴, 只允许铅通过, 别的离子无法进入, 因此会排出其他离子的干扰, 从而使修饰的铋膜电极具有良好的选择性。另外, 在只有铅的溶液中, 本发明电极上铅的峰电流值也是铋膜电极上的六倍, 说明本发明电极的灵敏度比现有铋膜电极高得多。

实施例 4

本发明电极不仅可以用来测铅离子, 把聚合物膜中的离子载体 ionophore 换为镉、汞、银、锌、铜的离子载体 (分别是 ETH 1062, N,N'-二苄基-4, 13-重氮-18-冠-6, 0,0'-2[(2-甲硫基)乙基], 二硫化四乙基秋姆兰, N,N,N',N'-四环己基-2, 2'-亚硫基二乙酰胺), 按照同样的配比和制作方法可以测定海水、淡水、血液、尿样以及蔬菜中相应重金属离子的含量。

实施例 5

与实施例 1 不同之处:

将 Nafion 和离子载体按体积份数计为 1: 1.5 超声 20 分钟, 使之混合均匀, 然后滴到打磨干净的玻碳电极表面, 于室温下干燥, 最后再用热风吹使其硬化, 冷却至室温后将其置于含有 1500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Bi (III) pH 4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中。

实施例 6

与实施例 1 不同之处:

将 Nafion 和离子载体按体积份数计为 1: 1.3 超声 40 分钟, 使之混合均匀, 然后滴到打磨干净的玻碳电极表面, 于室温下干燥, 最后再用热风吹使其硬化, 冷却至室温后将其置于含有 1300 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Bi (III) pH 4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中。

实施例 7

与实施例 1 不同之处:

将 Nafion 和离子载体按体积份数计为 1: 1.2 超声 35 分钟, 使之混合均匀, 然后滴到打磨干净的玻碳电极表面, 于室温下干燥, 最后再用热风吹使其硬化, 冷却至室温后将其置于含有 1400 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Bi (III) pH 4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中。

说明书附图

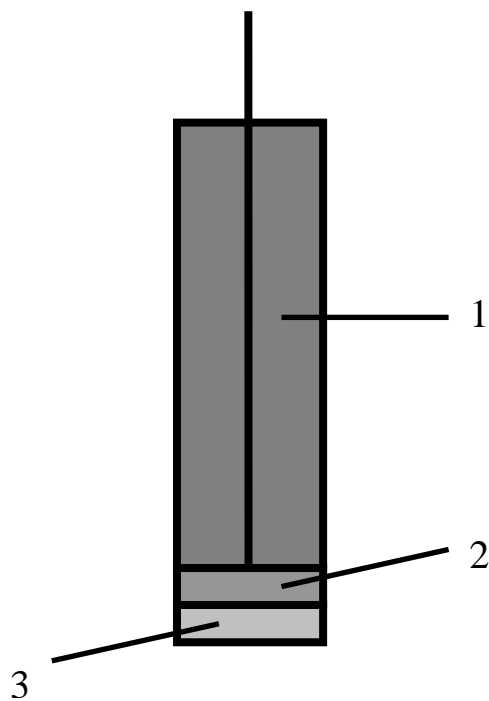


图 1

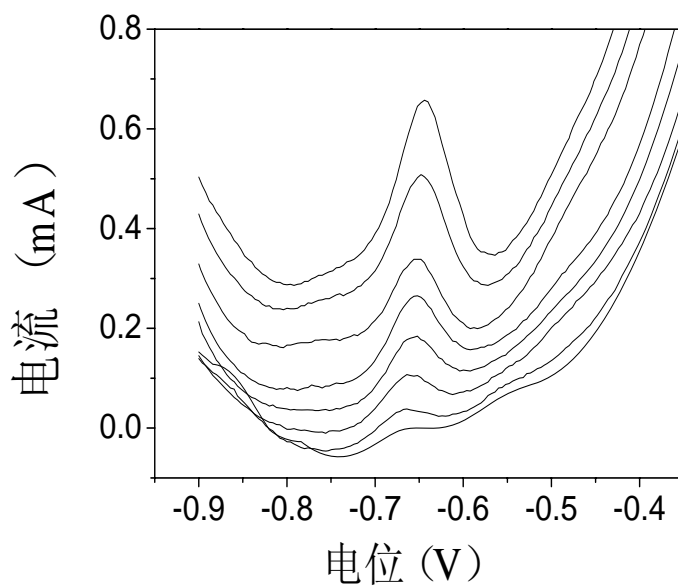


图 2

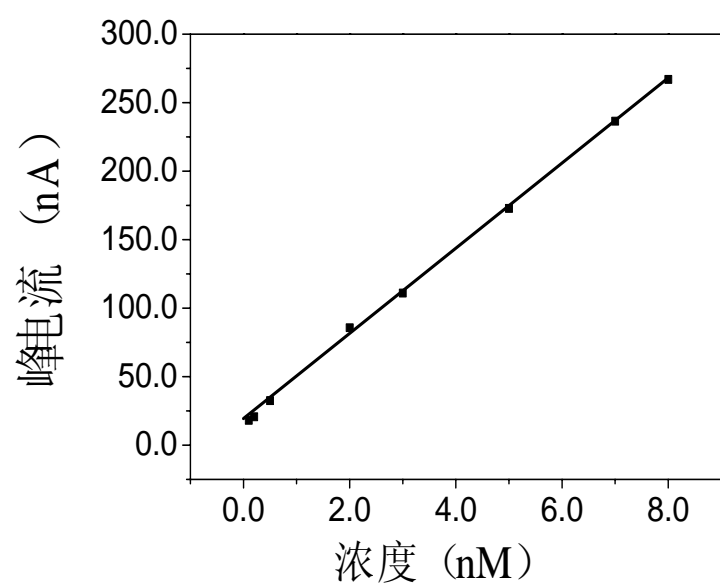


图 3