

邮政编码: 110004

A

发文日期:

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

2008 年 12 月 16 日

申请号: 200810238398.7

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: **200810238398.7**

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: 一种测定水样重金属离子浓度的电化学传感器

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:5	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



申请人：烟台海岸带可持续发展研究所

发明人：潘大为 秦伟 王元娥 娄婷婷

说明书摘要

本发明涉及传感器，具体的说是一种测定水样重金属离子浓度的电化学传感器。具体为包括工作电极、参比电极和辅助电极，工作电极、参比电极和辅助电极分别通过导线连接于控制电位仪；工作电极由聚四氟乙烯管和夹于之中的碳电极组成，碳电极的底端连接有引出的引线，顶端设有敏感膜；敏感膜由纳米功能吸附材料、重金属离子载体和离子交换剂组成：每升分散剂中加入1 ~ 20 mmol的纳米功能吸附材料、质量比0.5% ~ 5%的离子交换剂和0.5 ~ 10 mmol离子载体混匀后，取1 μ L ~ 30 μ L均匀涂覆于碳电极表面。本发明成本低廉、工艺简单，选择性和灵敏度高，稳定性好，可以广泛应用于废水、淡水、海水、日常用品及体液中重金属离子的检测。

权 利 要 求 书

1. 一种测定水样重金属离子浓度的电化学传感器，包括工作电极、参比电极和辅助电极，其特征在于：工作电极（1）、参比电极（3）和辅助电极（2）分别通过导线连接于控制电位仪（4）；工作电极（1）由聚四氟乙烯管（7）和夹于之中的碳电极（5）组成，碳电极（5）的底端连接有引出的引线（6），顶端设有敏感膜（8）；

所述敏感膜为每升分散剂中加入 1 ~ 20 mmol 的纳米功能吸附材料、质量比 0.5% ~ 5% 的离子交换剂和 0.5 ~ 10 mmol 离子载体超声分散均匀后，取 1 μ L ~ 30 μ L 涂覆于碳电极表面，在 10 $^{\circ}$ C ~ 50 $^{\circ}$ C 蒸发 10 ~ 60 分钟。

2. 按权利要求 1 所述的测定水样重金属离子浓度的电化学传感器，其特征在于：所述重金属为铅，镉，铜，砷，汞，铬，银，锌，钴或镍。

3. 按权利要求 1 所述的测定水样重金属离子浓度的电化学传感器，其特征在于：所述纳米功能吸附材料为对重金属有吸附作用的纳米材料：纳米羟磷灰石、纳米二氧化钛、纳米四氧化三铁或碳纳米管。

4. 按权利要求 3 所述的测定水样重金属离子浓度的电化学传感器，其特征在于：所述纳米羟磷灰石：采用超声沉淀合成，控制钙：磷的摩尔比为 1:1 ~ 2:1 的比率，将磷酸氢二铵逐滴加入硝酸钙溶液中，控制溶液的 pH 值为 10 ~ 12，超声振荡 0.5 ~ 2.5 小时后过滤烘干，得到纳米羟磷灰石。

5. 按权利要求 1 所述的测定水样重金属离子浓度的电化学传感器，其特征在于：所述离子载体为对特定重金属离子有良好选择性的载体分子：电中性离子载体或电荷性离子载体。

6. 按权利要求 1 所述的测定水样重金属离子浓度的电化学传感器，其特征在于：所述离子交换剂为维持敏感膜电中性的材料：强酸性阳离子交换剂或弱酸性阳离子交换剂。

7. 按权利要求 1 所述的测定水样重金属离子浓度的电化学传感器，其特征在于：所述分散剂为易挥发的有机溶剂：N, N 二甲基甲酰胺、四氢呋喃、乙醇、丙酮或乙腈。

8. 按权利要求 1 所述的测定水样重金属离子浓度的电化学传感器，其特征在于：所述参比电极为饱和甘汞电极；辅助电极为铂片电极。

说明书

一种测定水样重金属离子浓度的电化学传感器

技术领域

本发明涉及传感器，具体的说是一种测定水样重金属离子浓度的电化学传感器。

背景技术

随着现代工业和交通的高速发展，环境重金属污染日益严重，已经成为影响人类健康和公众安全的一个重要社会问题。重金属元素可在人体内蓄积，能够引起贫血、神经机能失调或肾损伤等危害。随着人们对重金属危害的认识越来越深刻，各国都采取各种措施降低重金属的污染，准确快速有效地测定重金属含量已成为近年来分析方法研究中的重要内容。

目前测定水样中的重金属含量主要方法是原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法和电化学溶出伏安法。原子吸收光谱法是测定水样重金属浓度的一种重要方法，作为标准广泛应用于环境监测中，但该方法需要大型分析仪器-原子吸收光谱仪，测定步骤多，时间长，成本较高。同样原子荧光光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法也存在需要大型仪器设备、监测速度慢、连续性差、分析成本高和无法在线监测等缺陷。电化学溶出伏安法以其仪器成本低廉、操作方便、维持费用低、灵敏度高等优点，在重金属的连续测定中比上述方法具有一定的优势。然而一方面识别元件-传感器的制备比较繁琐，另一方面传感器的抗干扰能力和对铅的检测灵敏度都有待进一步提高。

随着纳米科学和纳米技术的快速发展，纳米材料受到了越来越多的关注。纳米材料经常呈现出本体材料所不具备的光、电、磁等特性。由于纳米材料有良好的化学稳定性、高的比表面积、优异的导电性和强的吸附能力等特点，纳米材料在传感器领域的应用越来越广泛。但是，基于纳米材料的传感器在选择性上仍然需要改进。

离子载体，通常用于电位型传感器中。尽管它们对特定的离子具有良好的选择性，但由于离子载体本身多为不导电的有机分子，所以在伏安分析中的应用受到限制。

发明内容

本发明的目的在于针对上述不足之处提供一种高灵敏、高选择性测定水样重金属离子浓度的电化学传感器。

为实现上述目的，本发明提供的技术方案是：

测定水样重金属离子浓度的电化学传感器，包括工作电极、参比电极和辅助电极：工作电极 1、参比电极 3 和辅助电极 2 分别通过导线连接于控制电位仪 4；工作电极 1 由聚四氟乙烯管 7 和夹于之中的碳电极 5 组成，碳电

极 5 的底端连接有引出的引线 6，顶端设有敏感膜 8；

所述敏感膜为每升分散剂中加入 1 ~ 20 mmol 的纳米功能吸附材料、质量比 0.5% ~ 5% 的离子交换剂和 0.5 ~ 10 mmol 离子载体超声分散均匀后，取 1 μ L ~ 30 μ L 涂覆于碳电极表面，在 10 $^{\circ}$ C ~ 50 $^{\circ}$ C 蒸发 10 ~ 60 分钟。

所述重金属为铅，镉，铜，砷，汞，铬，银，锌，钴或镍。所述纳米功能吸附材料为对重金属有吸附作用的纳米材料：纳米羟磷灰石、纳米二氧化钛、纳米四氧化三铁或碳纳米管。所述纳米羟磷灰石：采用超声沉淀合成，控制钙：磷的摩尔比为 1:1 ~ 2:1 的比率，将磷酸氢二铵逐滴加入硝酸钙溶液中，控制溶液的 pH 值为 10 ~ 12，超声振荡 0.5 ~ 2.5 小时后过滤烘干，得到纳米羟磷灰石。所述离子载体为对特定重金属离子有良好选择性的载体分子：电中性离子载体或电荷性离子载体。所述离子交换剂为维持敏感膜电中性的材料：强酸性阳离子交换剂或弱酸性阳离子交换剂。所述分散剂为易挥发的有机溶剂：N, N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、乙醇、丙酮或乙腈。所述参比电极为饱和甘汞电极；辅助电极为铂片电极。

本发明所具有的优点：选择性好、灵敏度高。

本发明采用纳米功能吸附材料，其对重金属离子具有良好的吸附作用，同时能够提供一种三维多孔结构，扩大电极有效面积，提高灵敏度；重金属离子载体是一种不导电的有机分子，但其对特定重金属离子有选择性吸附；离子交换剂对重金属离子有置换作用，和离子载体结合使用时，当离子载体吸附上重金属离子后，可以脱去离子交换剂上的氢离子，维持敏感膜的电中性；另外离子交换剂容易成膜，且膜非常稳定，能浇铸在电极表面形成稳定的修饰膜，提高传感器的稳定性。

本发明将纳米功能吸附材料的强吸附性、三维多孔结构和离子载体对重金属的选择性富集作用有机结合起来，实现了重金属的高灵敏、高选择测定。利用敏感膜中的纳米功能吸附材料和离子载体可以选择性的将重金属离子吸附到传感器的敏感膜表面，而对于其它干扰离子则被敏感膜中的离子交换剂和离子载体选择性的排斥，不能到达传感器表面，从而避免干扰。本发明成本低廉、工艺简单，稳定性好，可以广泛应用于废水、淡水、海水、日常用品及体液中重金属离子的检测。

附图说明

图1为本发明传感器的示意图（其中1为工作电极，2为辅助电极，3为参比电极，4为控制电位仪）。

图2为本发明传感器工作电极的示意图（其中5为碳电极基体，6为电极引线，7为聚四氟乙烯材料，8为敏感膜）。

图3为本发明对铅离子高灵敏性响应图。

图4为本发明对铅离子高选择性响应图。

具体实施方式

实施例1

如图 1 和 2 所示传感器：工作电极 1、参比电极 3 和辅助电极 2 分别由导线牵引连接于控制电位仪 4；工作电极 1 由聚四氟乙烯管 7 和夹于之中的碳电极 5 组成，碳电极 5 底端由引线 6 引出，顶端修饰有敏感膜 8；铂片电极作为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极，控制电位仪测定电流响应值。

敏感膜的制备为：每升 N, N 二甲基甲酰胺溶液中加入 1mmol 的纳米羟磷灰石、质量比为 0.5% 的阳离子交换剂 Nafion (美国 sigma-aldrich 公司) 和 0.5mmol 铅离子载体 4-叔丁基杯[4]芳烃-四(N, N-二甲基乙硫酰胺) (美国 Fluka 公司)，然后超声分散直至得到均一的分散液，将 1 μ L 的分散液均匀涂覆在碳电极表面，10 $^{\circ}$ C 蒸发溶剂 10 分钟得到敏感膜。

其中纳米羟磷灰石采用超声沉淀合成法制备，按照钙：磷的摩尔比为 1:1 ~ 2:1 的比率，将磷酸氢二铵逐滴加入硝酸钙溶液中，控制溶液的 pH 值为 10 ~ 11，超声振荡 0.5 小时后过滤烘干，得到纳米羟磷灰石粉末。该纳米羟磷灰石粉末的特征在于：针状结构，长为 50 ~ 100 nm，宽为 20 ~ 25 nm。

而后分别采用不同的工作电极对每升含铅离子 0.5 μ mol 的标准溶液进行测定，通过铅溶出伏安峰大小可知 (参见图 3)，采用本发明的敏感膜对铅的测定有最好的响应性能。其中：A 为碳电极、B 为 Nafion 修饰碳电极、C 为离子载体-Nafion 修饰碳电极、D 为纳米羟磷灰石-Nafion 修饰碳电极、E 为本发明电极。

实施例 2

与实施例 1 不同之处在于：

敏感膜的制备为：每升 N, N 二甲基甲酰胺溶液中加入 1mmol 的纳米羟磷灰石、质量比为 0.5% 的阳离子交换聚合物 Nafion (美国 sigma-aldrich 公司) 和 0.5mmol 铅离子载体 4-叔丁基杯[4]芳烃-四(N, N-二甲基乙硫酰胺) (美国 Fluka 公司)，然后超声分散直至得到均一的分散液，将 1 μ L 的分散液均匀涂覆在碳电极表面，10 $^{\circ}$ C 蒸发溶剂 10 分钟得到敏感膜。

采用本发明电极测定在每升含铅离子 0.5 μ mol 溶液和每升含铅离子、铜离子、镉离子和汞离子各 0.5 μ mol 浓度的混合溶液的干扰离子存在下的水样中铅离子浓度 (参见图 4)。右图中可知其中实线为每升含铅离子 0.5 μ mol 溶液响应；点线为每升含铅离子、铜离子、镉离子和汞离子各 0.5 μ mol 浓度的混合溶液响应；从该图可知在干扰离子存在下，本发明对铅离子仍有良好的选择性响应。

实施例 3

敏感膜为每升四氢呋喃溶液中加入 20 mmol 的纳米功能吸附材料、质量比 5% 的 Nafion 和 10 mmol 铜离子载体混匀后，取 30 μ L 均匀涂覆于碳电极表面。所述制备敏感膜时将纳米功能吸附材料、Nafion 和含铅离子载体用超声分散均一；并且涂覆到碳电极表面后在 50 $^{\circ}$ C 蒸发 60 分钟。所述离子载体为 N, N, N', N' -四(环己烷-2, 2'-硫代二乙酰基胺) (美国 Fluka 公司)；所述纳米功能吸附材料为纳米二氧化钛。

实施例 4

敏感膜为每升乙醇中加入 5mmol 的纳米功能吸附材料、质量比 1%的聚苯乙烯阳离子交换剂和 1 mmol 镉离子载体混匀后，取 5 μ L 均匀涂覆于碳电极表面。所述制备敏感膜时将纳米功能吸附材料、Nafion 和含铅离子载体用超声分散均一；并且涂覆到碳电极表面后在 20 $^{\circ}$ C 蒸发 20 分钟。所述离子载体为 N,N,N',N'-四丁基-3,6-二氧硫代二辛基酰胺(美国 Fluka 公司)。所述纳米功能吸附材料为纳米四氧化三铁。

实施例 5

敏感膜为每升丙酮中加入 10 mmol 的纳米功能吸附材料、质量比 2%的 Nafion 和 3 mmol 铅离子载体混匀后，取 8 μ L 均匀涂覆于碳电极表面。所述制备敏感膜时将纳米功能吸附材料、Nafion 和含铅离子载体用超声分散均一；并且涂覆到碳电极表面后在 30 $^{\circ}$ C 蒸发 30 分钟。所述离子载体为 N,N'-二十八烷基-N,N'-二丙基-3,6-二氧辛烷-1,8-二酰胺(美国 Fluka 公司)。所述纳米功能吸附材料为碳纳米管。

实施例 6

敏感膜为每升乙腈中加入 15mmol 的纳米功能吸附材料、质量比 3%的 Nafion 和 5 mmol 铅离子载体混匀后，取 10 μ L 均匀涂覆于碳电极表面。

所述制备敏感膜时将纳米功能吸附材料、Nafion 和含铅离子载体用超声分散均一；并且涂覆到碳电极表面后在 40 $^{\circ}$ C 蒸发 50 分钟。所述离子载体为：S,S'-亚甲基二(N,N-二异丁基二硫甲酰胺)。

所述纳米功能吸附材料为纳米羟磷灰石，纳米羟磷灰石采用超声沉淀合成，控制钙：磷的摩尔比为 2:1 的比率，将磷酸氢二铵逐滴加入硝酸钙溶液中，控制溶液的 pH 值为 11 ~ 12，超声振荡 2.5 小时后过滤烘干，得到纳米羟磷灰石粉末。

实施例 7

敏感膜为每升 N,N-二甲基甲酰胺溶液中加入 18 mmol 的纳米功能吸附材料、质量比 4%的 Nafion 和 8 mmol 铅离子载体混匀后，取 20 μ L 均匀涂覆于碳电极表面。所述制备敏感膜时将纳米功能吸附材料、Nafion 和含铅离子载体用超声分散均一；并且涂覆到碳电极表面后在 50 $^{\circ}$ C 蒸发 40 分钟。所述离子载体为 N,N,N',N'-四十二烷基-3,6-二氧辛烷二硫酰胺(美国 Fluka 公司)。所述纳米功能吸附材料为纳米羟磷灰石；纳米羟磷灰石采用超声沉淀合成，控制钙：磷的摩尔比为 1:1 的比率，将磷酸氢二铵逐滴加入硝酸钙溶液中，控制溶液的 pH 值为 10 ~ 11，超声振荡 1 小时后过滤烘干，得到纳米羟磷灰石粉末。

实施例 8

以本发明传感器测定实际水样中铅离子浓度为例：

对于干扰离子少的水样，可采用工作曲线法。具体步骤如下：首先将传感器插入一系列每升含铅(0.1, 0.5, 1, 2, 5 μ mol)的标准水样中，搅

拌（300 转/分钟）富集 10 分钟。再将电极插入盛有 pH4.4 的磷酸盐缓冲溶液的检测池中，通电，产生铅的电化学氧化电流信号。以电流信号和铅浓度关系绘制得到工作曲线；将传感器插入待测样品的测量池中，搅拌（300 转/分钟）富集 10 分钟。再将电极插入盛有缓冲溶液的检测池中，通电，产生铅的电化学氧化电流信号。通过对比工作曲线，可以得到待测样品中含铅浓度。

对于干扰离子较多的水样，可采用标准加入法。具体步骤如下：首先将传感器插入含铅的待测样品中，搅拌（300 转/分钟）富集 10 分钟。再将电极插入盛有缓冲溶液的检测池中，通电，产生铅的电化学氧化电流信号。往上述待测样品中加入一系列每升含铅 ($1 \mu\text{mol}$) 的标准溶液，按上述方法检测得到相应的铅电流信号。以铅浓度对电流信号作图，外推曲线即得到待测样品中含铅浓度。

同时采用本传感器和原子吸收光谱测定实际自来水样和湖水样的铅离子浓度可知（参见表 1），本发明能够准确测定实际样品水样中的铅离子浓度

样品	原子吸收光谱检测 (nM)	本发明检测 (nM)
湖水样品 1	61.8 ± 1.7	64.1 ± 2.7
湖水样品 2	37.8 ± 0.9	39.9 ± 2.0
湖水样品 3	38.5 ± 1.3	39.7 ± 2.1
自来水样品 1	50.6 ± 0.8	53.0 ± 1.0
自来水样品 2	55.5 ± 0.7	58.4 ± 1.1

本发明传感器，只要将离子载体选为相对应的重金属离子的载体分子，结合对该重金属离子有吸附作用的功能吸附材料，即可测定水样中相对应的重金属离子的浓度。

说明书附图

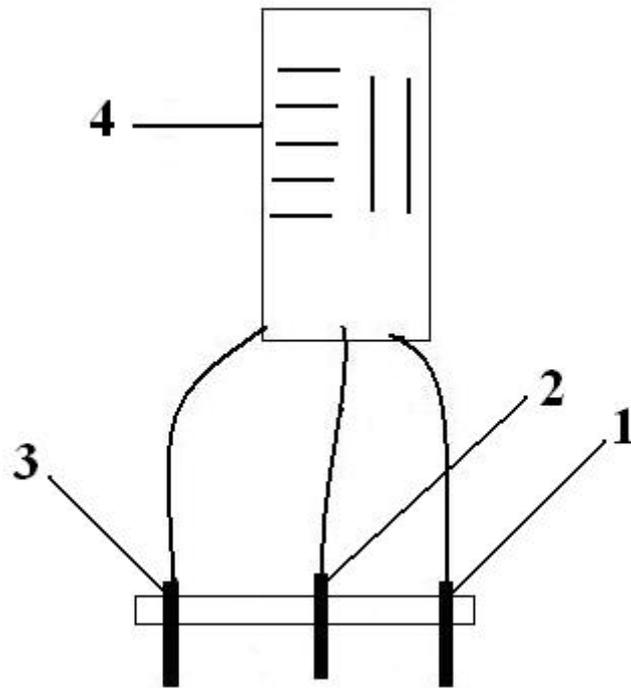


图 1

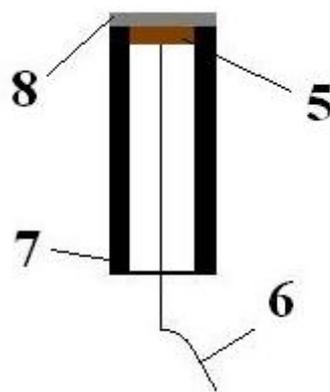


图 2

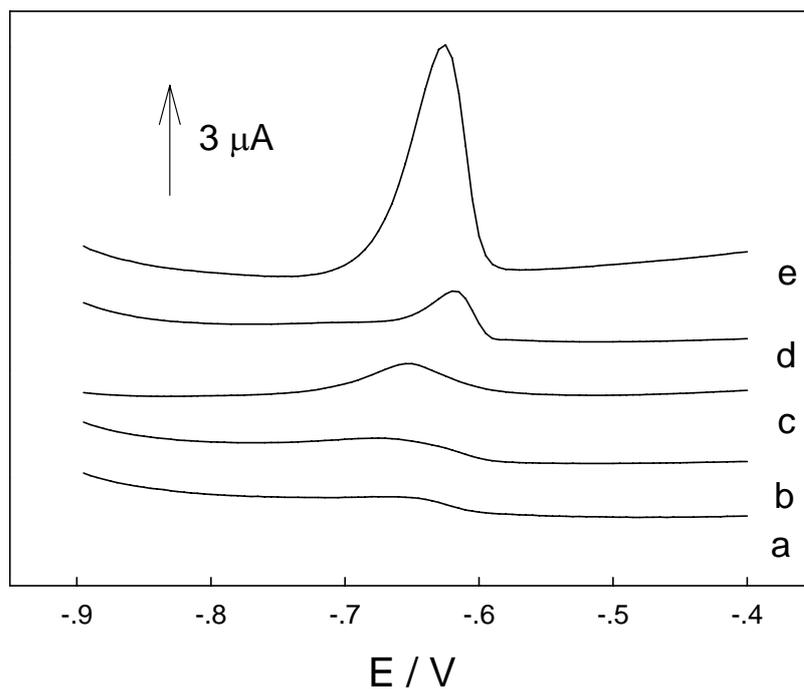


图 3

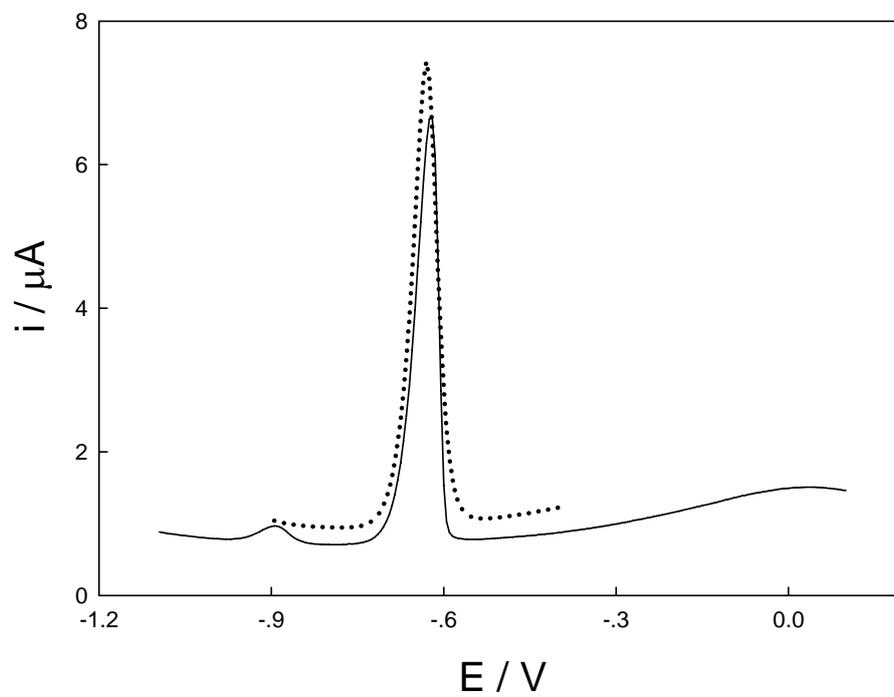


图 4