

0037

中华人民共和国国家知识产权局

共 1 页

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:

2009 年 8 月 4 日

申请号: 200910017188.X



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: **200910017188.X**

申请日: 2009 年 7 月 31 日

申请人: 烟台海岸带可持续发展研究所

发明名称: 一种测定重金属离子的富集检测装置及其检测方法

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:2	份数:2	说明书	每份页数:5	份数:2
说明书附图	每份页数:3	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

0932-2-C11348

发明人：秦伟 王元娥 丁家旺

说 明 书 摘 要

本发明涉及富集检测池，具体的说是一种测定重金属离子的富集检测装置及其检测方法。两工作电极通过带有进样管与出水管的富集检测池相连，参比电极与对电极相对的插入富集检测池内；所述两工作电极分别为离子选择性电极和金电极；离子选择性电极底部黏附有聚合物敏感膜；待测样品与空白溶液的电位差，随待测样品中金属离子浓度的增加而增加，并且在一定浓度范围内成良好的线性关系。被测液中含有的重金属离子与离子选择电极中的离子载体能够结合形成配合物，在施加电流的同时会进入到聚合物敏感膜中，从而使电位值升高。本发明采用了电化学富集技术，通过选择合适的还原和氧化电位，使重金属离子有选择地进行富集溶出，显著地提高了检测方法的选择性和灵敏度。

权 利 要 求 书

1. 一种测定重金属离子的富集检测装置，包括工作电极、参比电极、对电极和富集检测池，其特征在于：两工作电极通过与带有进样管（5）和出水管（6）的富集检测池（4）相连，并且相对地插置于富集检测池（4）的上方和下方，参比电极（9）与对电极（7）分别插入富集检测池（4）内；所述两工作电极分别为离子选择性电极（1）和金电极（2）；离子选择性电极底部黏附有聚合物敏感膜（8）；

所述聚合物敏感膜为：按重量百分比为 29.6%：59.3%：1.1%：10%，将聚合物基体材料、增塑剂、离子载体和亲脂性盐混合，而后将上述混合物溶解在四氢呋喃溶液中，充分搅拌使之成为均匀溶液，混均后在室温下放置 10-12h，即得到弹性的聚合物敏感膜。

2. 按权利要求 1 所述的测定重金属离子的富集检测装置，其特征在于：所述对电极（7）与参比电极（9）位于同一水平面上，对称地设置于进样管（5）的两侧，进样管（5）的位置略低于出水管（6）。

3. 按权利要求 1 所述的测定重金属离子的富集检测装置，其特征在于：所述聚合物基体材料为 PVC、增塑剂为 o-NPOE、离子载体为 ETH 1062、亲脂性盐为 ETH 500。

4. 按权利要求 1 所述的测定重金属离子的富集检测装置，其特征在于：所述两工作电极离子选择性电极（1）和金电极（2）相对垂直设置于富集检测池（4）的上方和下方；离子选择性电极（1）内插有内参比电极（10），外设有电极外套（12），中空螺帽（3）夹持电极外套（12）；离子选择性电极（1）盛有内充液（11）。

5. 按权利要求 4 所述的测定重金属离子的富集检测装置，其特征在于：所述中空螺帽（3）为中空，内部插有用来装内充液以及内参比电极的移液枪的枪头，底部粘有聚合物敏感膜。

6. 按权利要求 1 所述的测定重金属离子的富集检测装置，其特征在于：样品由蠕动泵注入到池子中，然后对样品中的重金属离子进行富集和检测。

7. 按权利要求 1 所述的测定重金属离子的富集检测装置，其特征在于：所述两工作电极离子选择性电极（1）和金电极（2）分别通过导线连接于控制电位仪。

8. 一种按权利要求 1 所述的测定重金属离子的富集检测装置的检测方法，其特征在于：待测样品与空白溶液的电位差，随待测样品中金属离子浓度成的增加而增大，待测样品的检测，将样品溶液注入富集检测池内，

控制电位仪在金电极上施加合适的还原电位，使金属离子被还原富集，富集结束后，注入电解质溶液清洗电极，而后施加合适的氧化电位将被还原的金属溶出；溶出的重金属离子通过控制电位仪在离子选择性电极上进行检测，被测液中含有的重金属离子与离子选择电极中的离子载体能够结合形成配合物，在施加电流的同时会进入到聚合物敏感膜中，从而使电位值升高。

9. 按权利要求 8 所述的测定重金属离子的富集检测装置的检测方法，其特征在于：所述聚合物敏感膜为：按重量百分比为 29.6%：59.3 %：1.1%：10%，将聚合物基体材料、增塑剂、离子载体和亲脂性盐混合，而后将上述混合物溶解在四氢呋喃溶液中，充分搅拌使之成为均匀溶液，混均后在室温下放置 10-12h，即得到弹性的聚合物敏感膜。

10. 按权利要求 9 所述的测定重金属离子的富集检测装置的检测方法，其特征在于：所述聚合物基体材料为 PVC、增塑剂为 o-NPOE、离子载体为 ETH 1062、亲脂性盐为 ETH 500。

说明书

一种测定重金属离子的富集检测装置及其检测方法

技术领域

本发明涉及富集检测池，具体的说是一种测定重金属离子的富集检测装置及其检测方法。

背景技术

随着工业的迅速发展，越来越多的重金属离子被排放到河流中，最终汇集流入海洋，引起海水日益严重的污染问题。受到污染的海水不仅会危及海水中的微生物，破坏生态环境，还会危害人类的身体健康，因此，对海水中重金属离子的检测非常必要。但是由于海水成分复杂，盐度高，干扰物质众多，对重金属离子的检测仍然是个难题。ICP-MS 虽可以对海水中的重金属离子进行检测，但是该方法仪器昂贵、笨重、费时费力，很难实现现场快速检测。

发明内容

本发明的目的在于提供一种快速灵敏的测定重金属离子的富集检测装置及其检测方法。

本发明另一目的在于提供一种实现上述检测的离子选择性电极。

为实现上述目的，本发明采用的技术方案为包括工作电极、参比电极、对电极和富集检测池，其特征在于：两工作电极通过与带有进样管和出水管的富集检测池相连，并且相对地插置于富集检测池的上方和下方，参比电极与对电极分别插入富集检测池内；所述两工作电极分别为离子选择性电极和金电极；离子选择性电极底部黏附有聚合物敏感膜；

所述聚合物敏感膜为：按重量百分比为 29.6%：59.3%：1.1%：10%，将聚合物基体材料、增塑剂、离子载体和亲脂性盐混合，而后将上述混合物溶解在四氢呋喃溶液中，充分搅拌使之成为均匀溶液，混均后在室温下放置 10-12h，即得到弹性的聚合物敏感膜；

所述对电极与参比电极位于同一水平面上，对称地设置于进样管的两侧，进样管的位置略低于出水管；所述聚合物基体材料为 PVC、增塑剂为 o-NPOE、离子载体为 ETH 1062、亲脂性盐为 ETH 500；所述两工作电极离子选择性电极和金电极相对垂直设置于富集检测池的上方和下方；离子选择性电极内插有内参比电极，外设有电极外套，中空螺帽夹持电极外套；离子选择性电极盛有内充液；

所述中空螺帽为中空，内部插有用来装内充液以及内参比电极的移液

枪的枪头，底部粘有聚合物敏感膜；样品由蠕动泵注入到池子中，然后对样品中的重金属离子进行富集和检测；所述两工作电极离子选择性电极和金电极分别通过导线连接于控制电位仪；

所述的测定重金属离子的富集检测装置的检测方法是，待测样品与空白溶液的电位差，随待测样品中金属离子浓度成的增加而增大，待测样品的检测，将样品溶液注入富集检测池内，控制电位仪在金电极上施加合适的还原电位，使金属离子被还原富集，富集结束后，注入电解质溶液清洗电极，而后施加合适的氧化电位将被还原的金属溶出；溶出的重金属离子通过控制电位仪在离子选择性电极上进行检测，被测液中含有的重金属离子与离子选择电极中的离子载体能够结合形成配合物，在施加电流的同时会进入到聚合物敏感膜中，从而使电位值升高；

所述聚合物敏感膜为：按重量百分比为 29.6%：59.3 %：1.1%：10%，将聚合物基体材料、增塑剂、离子载体和亲脂性盐混合，而后将上述混合物溶解在四氢呋喃溶液中，充分搅拌使之成为均匀溶液，混均后在室温下放置 10-12h，即得到弹性的聚合物敏感膜；所述聚合物基体材料为 PVC、增塑剂为 o-NPOE、离子载体为 ETH 1062、亲脂性盐为 ETH 500。

作用原理：

1. 富集原理：本发明根据金属离子不同的还原电位，适当地选择所要还原金属离子的电位就可以实现某一种离子的还原，从而排除其他离子的干扰。本发明装置对重金属的富集是在金电极上实现的，还原富集之后再施加一个适当的正电位，使富集的重金属被氧化为离子重新溶出释放到溶液中。在此过程中，如果富集检测池的体积太大会使富集的重金属离子又被稀释，本发明富集检测池的体积只有 100 微升左右，而检测的离子选择电极与金电极之间距离仅 1.5 mm，因此，有效地降低了稀释的问题。

2. 检测原理：离子选择电极的聚合物敏感膜不含有离子交换位点，在不施加外加电流的情况下，重金属离子不会进入到敏感膜中。只有在施加脉冲电流的情况下才会进入膜相并产生电位变化。检测完毕后，通过对工作电极施加一个恒定开路电位，迫使进入膜相中的重金属离子重新回到样品溶液中，从而实现膜的更新，回到初始状态。为下一轮实验做准备。

本发明的优点在于：

1. 本发明采用了电化学富集技术，通过选择不同的还原和氧化电位，使重金属离子有选择地进行富集溶出，显著地提高了检测方法的选择性和灵敏度。

2. 本发明采用富集和检测于一体的微型装置，有效地降低了稀释的问题。

3. 本发明装置以铜离子为例做了对比实验，未富集时离子选择电极对铜的检出限为 8.3×10^{-11} mol/L，富集之后检出限则达 1.1×10^{-11} mol/L，相

对标准偏差仅为 2 %。电极在 10^{-6} — 5×10^{-11} mol/L 的铜离子溶液中有较好的能斯特响应，线性相关系数为 0.996。

4. 本发明电极设备简单，易于小型化和自动化，便于实现实时在线分析。

5. 本发明装置先将重金属离子通过控制电位在金电极上还原富集，而后通过施加适当的正电位使之溶出，最后在对向放置的离子选择性电极上检测，不仅有效地排除干扰离子的影响，而且显著地提高检测的灵敏度。本发明检测方法灵敏度高，选择性好，操作简便，速度快捷，不需要昂贵的仪器，容易实现现场在线检测。

附图说明

图 1 为本发明装置的示意图（其中，1 为离子选择性电极，2.金电极，3.中空螺帽，4.富集检测池，5.进样管，6.出水管，7.对电极，8.聚合物敏感膜，9.参比电极，10.内参比电极（即离子选择电极的工作电极），11.内充液，12.电极外套,13.导线）。

图 2-1 为采用本发明装置没有富集情况下检测图（其中空白溶液（0.1 mol/L 的 NaCl）与含有 1×10^{-9} mol/L 铜溶液的电位差比较）。

图 2-2 为采用本发明装置没有富集与富集之后两者的比较检测图，从图中可以看出，富集之后的电位值明显增大。

图 3 为本发明装置测定不同浓度铜离子的电位响应图（其中从下到上铜离子的浓度从 0 以十倍浓度递增至 1×10^{-5} mol/L）。

图 4 为本发明装置测定不同浓度铜离子的标准工作曲线。

具体实施方式

实施例 1

检测装置：两工作电极通过带有进样管 5 与出水管 6 的富集检测池 4 相连，进样管 5 与出水管 6 分别垂直于两工作电极所在的平面两侧。参比电极 9 与对电极 7 水平地插入富集检测池 4 内，并分别对称设置于进样管 5 的两侧。进样管 5 与出水管 6 平行但略低于出水管 6；所述两工作电极分别为离子选择性电极 1 和金电极 2，垂直地置于富集检测池 4 的上方和下方，金电极 2 的顶端连接有引出的导线 13 并分别通过导线连接于控制电位仪。离子选择性电极 1 内插有内参比电极 10（即离子选择电极的工作电极），外设有电极外套 12，中空螺帽 3 夹持电极外套 12；离子选择性电极 1 盛有内充液 11。中空螺帽 3 为中空，内部插有用来装内充液以及内参比电极的移液枪的枪头。离子选择性电极 1 底部黏附有聚合物敏感膜 8，离子选择性电极黏附有聚合物敏感膜 2 在富集检测池 4 上面的有机玻璃中空螺帽 3 上，工作时，将中空螺帽 3 旋到底就使之接触液面就可以工作（参见图 1）。

所述聚合物敏感膜为：按重量百分比为 29.6%：59.3%：1.1%：10%，将聚合物基体材料、增塑剂、离子载体和亲脂性盐混合，而后将上述混合物溶解在四氢呋喃溶液中，充分搅拌使之成为均匀溶液，混均后在室温下

放置 10-12h, 即得到弹性的聚合物敏感膜。所述聚合物基体材料为 PVC、增塑剂为 o-NPOE、离子载体为 ETH 1062、亲脂性盐为 ETH 500, 上述物质均购自 Sigma- Aldrich 公司。

检测方法: 待测样品与空白溶液的电位差, 随待测样品中金属离子浓度的增加而增大, 并在一定浓度范围成良好的线性关系。将样品溶液注入富集检测池内, 通过离子选择性电极和金电极连接的控制电位仪在金电极上施加选择合适的还原电位, 使金属离子被还原富集, 富集结束后, 注入电解质溶液即 0.1 mol/L 的 NaCl 清洗电极, 而后施加一个合适的氧化电位将被还原的金属溶出; 溶出的重金属离子通过控制电位仪在离子选择性电极上进行检测, 被测液中含有的重金属离子与离子选择电极中的离子载体能够结合形成配合物, 在施加电流的同时会进入到聚合物敏感膜中, 从而使电位值升高。

具体以测试铜离子为例, 其测定步骤如下:

a. 聚合物敏感膜的制备为: 按重量百分比为 1.1% 的离子载体 N,N-二丁基-2-[2-[2-(二丁基氨基)-2-黄氨基亚乙氧基]乙氧基] 硫代乙酰胺(ETH 1062), 10% 的亲脂性盐四(十二烷基)-四(4-氯苯基)硼酸铵(ETH 500), 29.6% 的基体材料聚氯乙烯 (PVC), 59.3% 的增塑剂邻-硝基苯辛醚 (o-NPOE), 共 345mg, 融入到 3 ml 四氢呋喃溶液中, 室温下搅拌 2h 后倒入固定在玻璃板上的直径 3.6 cm 的玻璃环中, 放置 12h 即得到有弹性的聚合物敏感膜, 厚度为 150 μm 。将所述敏感膜用打孔器取直径 0.6-0.8 cm 的敏感膜。

b. 将上述制备的聚合物敏感膜通过四氢呋喃黏附于中空螺帽 3 壁底部, 待干透之后, 把枪头放入到螺帽中插紧, 然后注入 0.1 mol/L 的氯化钠内充液, 即为离子选择性电极, 将离子选择性电极放入到 0.1 mol/L 的氯化钠溶液活化 24 小时。

c. 以金电极作为工作电极, 银丝为参比电极, 铂丝为对电极, 由 CHI760C 电化学工作站来控制。将 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液由蠕动泵注入到流通池中, 同时在金电极上施加 -0.5 V 电位, 使得铜离子在电极表面还原富集三分钟, 然后再用 0.1 M 的 NaCl 冲洗 2 min。停止注入样品, 同时选择 0.3 V 正电位将还原的铜氧化并扩散到溶液中, 此时再把工作电极换为离子选择性电极, 参比电极和对电极不变, 并施加 -3×10^{-6} A 的脉冲电流 1 秒钟, 记录最后 1ms 的电位值。测定结束后, 再施加一个恒定脉冲电位 60 秒, 使进入到敏感膜中的铜离子迁移出来, 并释放到溶液中, 从而使敏感膜回复到原始状态, 开始下一轮测定。以同样方法再注入含有 1×10^{-9} mol/L 铜的 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液, 也记录一个电位值 (参见图 2-2)。

d. 以同样的方法再测定 1×10^{-8} mol/L, 1×10^{-7} mol/L 的铜溶液, 并记录最后 1ms 的电位值, 得到一系列电位响应图 (如图 3)。

e. 以不同浓度的溶液所产生的电位差值 ΔEMF 为纵坐标, 以浓度的对数 $\log a$ 为横坐标, 绘制标准曲线 (如图 4)。

实施例 2

以测定海水中的铜离子为例。

海水的预处理：先用直径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤，再把滤液置于高压汞灯下消解 50min 后即可测定。

a.按上述实施例 1 所述的装置进行检测。将处理过的海水由蠕动泵注入到富集检测池 4 中，同时在金电极上施加-0.5 V 电位，使得铜离子在电极表面还原富集，三分钟之后，换成 $0.1\ \text{mol/L}$ 的 NaCl 溶液冲洗池子 2 分钟，然后停止注入样品，同时施加 0.3 V 正电位 1 分钟将还原的铜氧化并释放到溶液中，然后再把工作电极换为离子选择性电极，参比电极和对电极不变，并施加 $-3 \times 10^{-6}\ \text{A}$ 的脉冲电流 1 秒钟，记录最后 1ms 的电位值。测定结束后，再施加一个恒电位（开路电位）脉冲 60 秒，使敏感膜恢复到原始状态，开始下一轮测定。

b.利用标准加入法，在预处理过的海水样中加入 $2\ \text{nmol/L}$ 的铜离子标准溶液，以同样方式注入到池子中，并清洗，富集再检测，记录最后 1ms 的电位值，该值与步骤 a 中得到的值相减得到的差作为第一个点。

c.同样地，依次加入 $2\ \text{nmol/L}$ ， $2\ \text{nmol/L}$ 的铜标液得到第二，三个点。将这三个点连成直线，反向延长与横坐标相交得到样品中铜离子的含量。

d.依此，得到海水其他样品中的铜的含量。结果见下表，用本发明装置测得的结果与 ICP-MS 得到的结果相吻合。

样品	Cu (II) 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	
	本方法	ICP-MS
海水 1	1.33 ± 0.04	1.70 ± 0.08
海水 2	1.65 ± 0.05	1.98 ± 0.10
海水 3	1.52 ± 0.04	1.99 ± 0.10
海水 4	1.14 ± 0.03	1.73 ± 0.09

实施例 3

本发明检测装置还可以测定镉离子。离子选择性电极所用的离子载体 (ETH 1062) 对镉离子也有良好的响应，因此可将它用来测定镉离子。按照前述的方法，选择还原电位为-1.4 V，溶出电位为-0.5 V，以相同的方法检测镉离子。

实施例 4

将离子载体 (ETH 1062) 换成铅离子离子载体 Pb(IV) 即 N,N-二甲基硫代乙酰胺，按照同样的方法选择富集电位-1.2 V，溶出电位-0.3 V 可以测定铅离子。

说明书附图

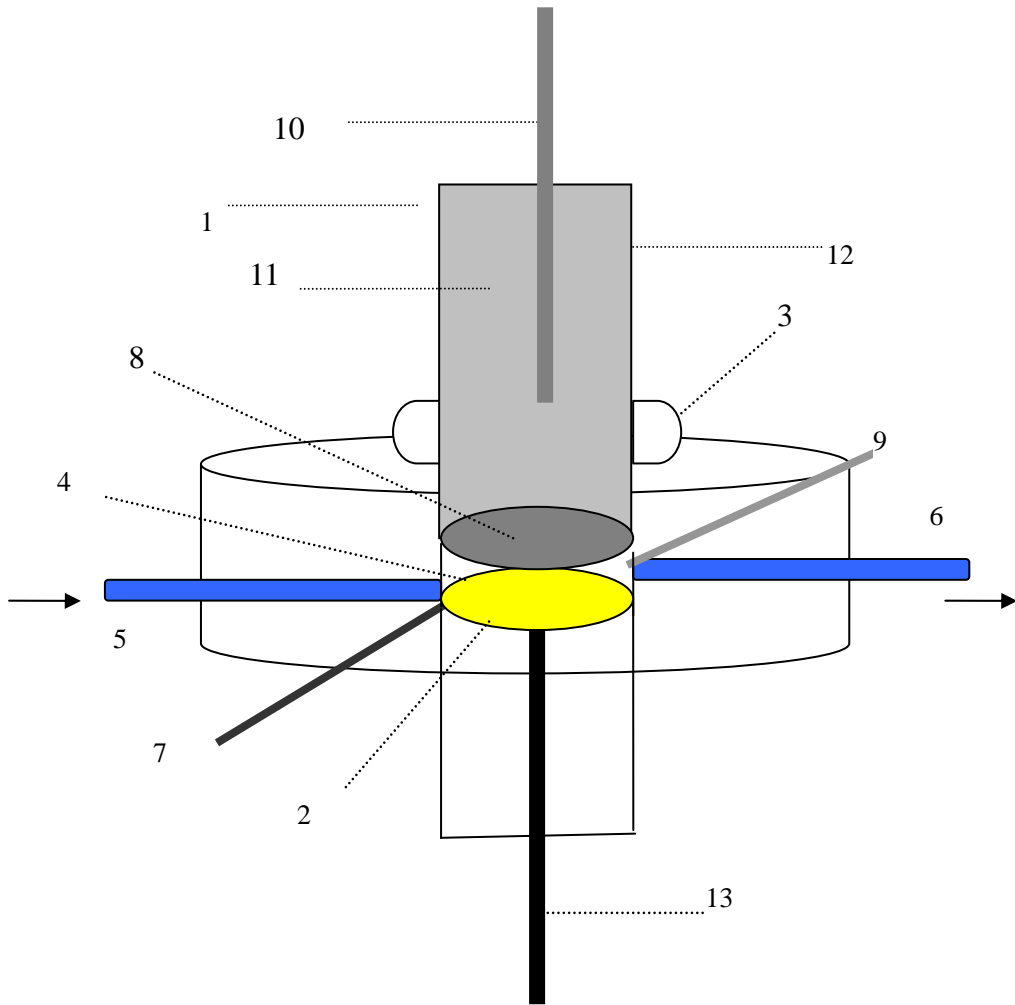


图 1

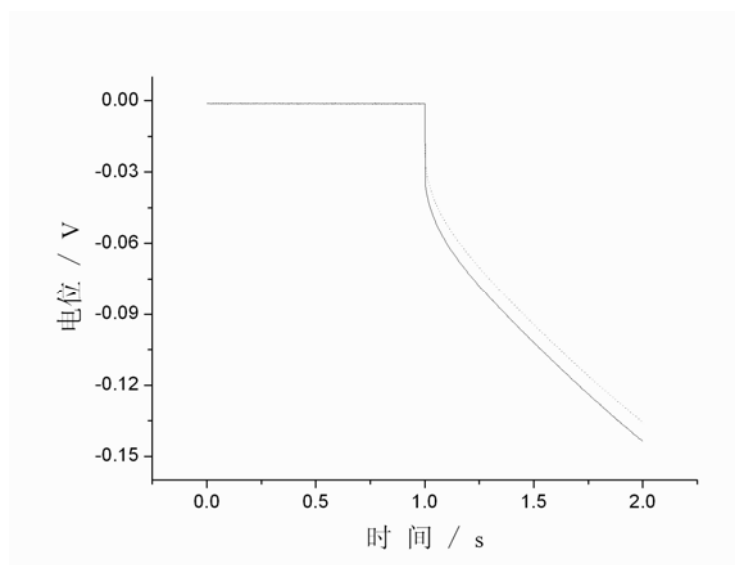


图 2 (1)

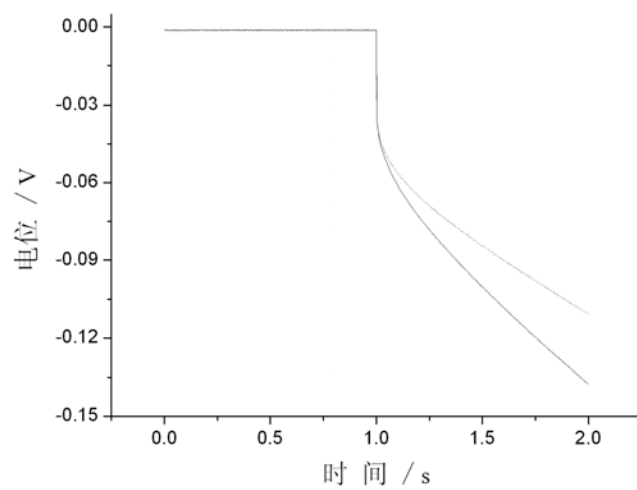


图 2 (2)

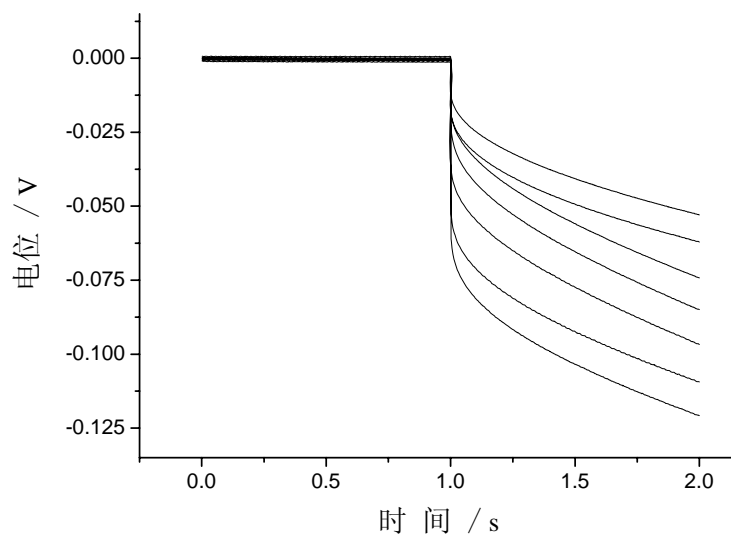


图 3

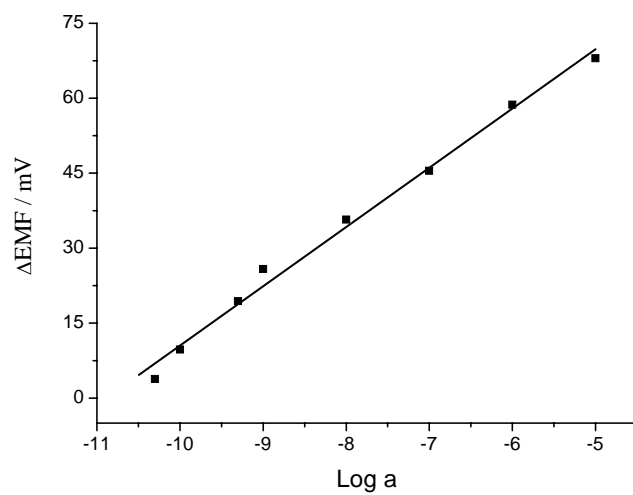


图 4