

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01N 27/30

G01N 21/76 C25B 11/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410010765. X

[43] 公开日 2005 年 1 月 12 日

[11] 公开号 CN 1563968A

[22] 申请日 2004.3.29

[21] 申请号 200410010765. X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 董绍俊 郭志慧

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 聚合物/碳纳米管复合物膜电化学发光传感器的制备方法

[57] 摘要

本发明属于聚合物/碳纳米管复合物膜电化学发光传感器的制备方法。采用聚合物/碳纳米管复合物膜固定吡啶钉。将碳纳米管溶解于离子交换型聚合物 Nafion 中，混合均匀后直接滴涂到电极表面，室温放置使溶剂充分挥发，形成一层复合物膜，然后将此复合物膜修饰电极浸入吡啶钉的水溶液中一段时间，取出用二次水充分冲洗，自然干燥，即可得到稳定的电化学发光传感器。它灵敏度高、重现性好、响应快速、使用寿命长并且所需发光试剂量少。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种聚合物/碳纳米管复合物膜电化学发光传感器的制备方法，将 5%Nafion 的乙醇溶液加无水乙醇稀释得到 0.5%—2.5% 的 Nafion 溶液 A，称取 0.1—0.2 毫克碳纳米管加入 A 溶液中，超声振荡 20—60 分钟得到溶液 B，用微量注射器移取 5—10 微升溶液 B 滴涂到玻碳电极表面，室温放置 0.5—5 小时，使溶剂充分挥发，形成一层复合物膜，然后将此复合物膜修饰电极浸入 0.5—5 mM 的吡啶钌水溶液中 20—40 分钟，取出用二次水充分冲洗，自然干燥，即制得电化学发光传感器。

聚合物/碳纳米管复合物膜电化学发光传感器的制备方法

技术领域

本发明属于聚合物/碳纳米管复合物膜电化学发光传感器的制备方法。

背景技术

电化学发光 (ECL) 是电化学激发产生的化学发光, 具有仪器简单、灵敏度高、反应可控性好等优点, 它可被用作多种物质的分析和测定。吡啶钉的电化学发光体系是应用最广泛的, 但其反应大多数是在溶液中进行的。由于吡啶钉在电极表面的反应是可逆的, 它可以被循环使用, 所以若将其固定在电极表面, 则可以节约昂贵的试剂、简化实验装置和操作以及扩大应用范围, 更为重要的是可以发展可更新的电化学发光传感器。近年来, 对固定吡啶钉的方法文献已有报道, 如 Zhang, X., Bard, A. J., *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 5566 将吡啶钉的衍生物制备成 L-B 膜和自组装单层膜, 但是他们在有机溶液或高的电位下容易脱附; 再如 Rubinstein, I., Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 6642 等将吡啶钉固定在阳离子交换型的聚合物 Nafion 膜中, 但是单纯的 Nafion 膜比较致密, 电子在其中传递速度比较慢而且电化学稳定性也不太好。为了解决这个问题 Khramov, A. N., Collinson, M. M., *Anal. Chem.*, 2000, 72, 2943 等又发展

了多种含有 Nafion 的复合物膜。这些方法中和 Nafion 形成复合物膜的其他物质均为不导电性的, 这样只能通过改善膜的物理结构来提高发光活性。因而仍然需要寻找新的材料和固定化方法来发展更为稳定、灵敏的电化学发光传感器。

发明内容

本发明的目的是提供一种聚合物/碳纳米管复合物膜电化学发光传感器的制备方法。

Nafion 是一种非常稳定的阳离子交换剂, 它与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 之间具有强的静电作用, 而且 Nafion 对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的交换选择系数特别高, 因此 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 能被很稳定的交换在 Nafion 膜中, 保证传感器的重现性和稳定性; 加入碳纳米管可使电极具有大的表面积和多孔结构, 这样就大大的提高了传感器的灵敏度; 加入碳纳米管可以防止 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 扩散进入 Nafion 的疏水区, 从而提高传感器的稳定性和灵敏度; 电子导电性的碳纳米管在膜中作为导电通道连接 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 位点和电极; 碳纳米管由于大的表面积、疏松的结构和荷负电的性质有利于吸附更多的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, 这样也提高了传感器的灵敏度; Nafion 在传感器中既作为阳离子交换剂又作为成膜材料和碳纳米管的溶剂。

本发明将 5%Nafion 的乙醇溶液, 用无水乙醇稀释到 0.5%—2.5% 得到溶液 A, 称取 0.1—0.2 毫克碳纳米管加入 A 溶液中, 超声振荡 20—60 分钟得到溶液 B, 用微量注射器移取 5—10 微升 B 液滴涂到玻碳电极表面, 室温放置 0.5—5 小时, 然后将此复合物膜修饰电极浸入 0.5—5 mM 的吡啶钌水溶液中 20—40 分钟, 取出用二次水充分冲洗,

自然干燥即制得电化学发光传感器。该传感器对于检测 TPA 的线性范围：3nM — 0.1 mM，检测限为 1 nM，稳定性在 2 个月以上。

本发明制备的聚合物/碳纳米管复合物膜电化学发光传感器，制备工艺简单、耗时少。传感器灵敏度高、响应快、重现性好、使用寿命长且所需发光试剂量少。

具体实施方式

实施例 1：将 5%Nafion 的乙醇溶液用无水乙醇稀释到 0.5% 得到溶液 A，称取 0.1 毫克碳纳米管加入 A 溶液中，超声振荡约 20 分钟得到溶液 B。用微量注射器移取 5 微升 B 液滴涂到玻碳电极表面，室温放置 0.5 小时形成复合物膜，然后将此复合物膜修饰电极浸入 0.5 mM 的吡啶钌水溶液中 20 分钟，取出用二次水充分冲洗，自然干燥即制得电化学发光传感器。该传感器在含三丙胺的磷酸缓冲液中 0.5—1.5V 范围内循环电位扫描，用 ECL 峰值信号定量三丙胺，检测三丙胺的线性范围：3nM — 0.1 mM，检出限为 1 nM，稳定 80 天。

实施例 2：将 5%Nafion 乙醇溶液用无水乙醇稀释到 1.0% 得到溶液 A，称取 0.15 毫克碳纳米管加入 A 溶液中，超声振荡约 30 分钟得到溶液 B。用微量注射器移取 6 微升 B 液滴涂到玻碳电极表面，室温放置 2 小时形成复合物膜，然后将此复合物膜修饰电极浸入 1.0 mM 的吡啶钌水溶液中 30 分钟，取出用二次水充分冲洗，自然干燥即制得电化学发光传感器。该传感器在含草酸钠的磷酸缓冲液中 0.5—1.5V 范围内循环电位扫描，用 ECL 峰值信号定量草酸盐，检测草酸盐的线性范围：50 nM—0.9 mM，检出限为 20 nM，稳定 75 天。

实施例 3: 将 5%Nafion 的乙醇溶液用无水乙醇稀释到 2.0% 得到溶液 A, 称取 0.2 毫克碳纳米管加入 A 溶液中, 超声振荡约 40 分钟得到溶液 B。用微量注射器移取 8 微升 B 液滴涂到玻碳电极表面, 室温放置 4 小时形成复合物膜, 然后将此复合物膜修饰电极浸入 2.0 mM 吡啶钉的水溶液中 30 分钟, 取出用二次水充分冲洗, 自然干燥即制得电化学发光传感器。该传感器在含三丙胺的磷酸缓冲液中 0.5—1.5V 范围内循环电位扫描, 用 ECL 峰值信号定量三丙胺, 检测三丙胺的线性范围: 3nM — 0.1 mM, 检测限为 1 nM, 稳定 73 天。

实施例 4: 将 5%Nafion 的乙醇溶液用无水乙醇稀释到 2.5% 得到溶液 A, 称取 0.2 毫克碳纳米管加入 A 溶液中, 超声振荡约 60 分钟得到溶液 B。用微量注射器移取 10 微升 B 液滴涂到玻碳电极表面, 室温放置 5 小时形成复合物膜, 然后将此复合物膜修饰电极浸入 5.0 mM 吡啶钉的水溶液中 40 分钟, 取出用二次水充分冲洗, 自然干燥即制得电化学发光传感器。该传感器在含草酸钠的磷酸缓冲液中 0.5—1.5V 范围内循环电位扫描, 用 ECL 峰值信号定量草酸盐, 检测草酸盐的线性范围: 50 nM—0.9 mM, 检出限为 20 nM, 稳定 70 天。