

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01N 27/30 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055795.6

[43] 公开日 2007年11月21日

[11] 公开号 CN 101074941A

[22] 申请日 2007.6.21

[21] 申请号 200710055795.6

[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 郑建波 曹林园 汪振辉

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书2页 说明书7页

[54] 发明名称

一种化学修饰碳糊铋膜电极的制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种化学修饰碳糊铋膜电极的制备方法。该方法是将碳粉、修饰剂与疏水性有机溶剂均匀混合研磨成碳糊，然后装入塞有尺寸相当铜螺丝棒的电极管壳，压实制成碳糊电极；其中，修饰剂为人造沸石，疏水性有机溶剂为甲基硅油或石蜡油。在含有铋离子的样品溶液中通过差分脉冲伏安法施加电位进行恒电位沉积，就可以得到化学修饰碳糊铋膜电极；或者将碳糊电极置于加了铋离子的样品测试溶液中，通过差分脉冲伏安法施加电位进行恒电位沉积，进行原位镀铋膜和重金属离子检测。应用本发明可以方便、快速、灵敏地进行水样中重金属离子的检测。

1、一种化学修饰碳糊铋膜电极的制备方法，其特征在于，其步骤和条件如下：

(1) 电极管壳的制备

将长度为 4~6 cm，内径为 1~4 mm 的聚四氟乙烯管、塑料管或玻璃管超声清洗干净，在管的一端塞以 5~7 cm 长、直径为 1~4 mm 的铜螺丝棒，使铜棒插入部分长约 3~5 cm，铜螺丝棒露出部分作为外引线，所述的管的另一端作为填充碳糊的电极管壳；

(2) 化学修饰碳糊的制备

将碳粉、修饰剂和疏水性有机溶剂以配比为碳粉质量 mg：修饰剂质量 mg：疏水性有机溶剂体积 μL 为 90~99：1~10：20~45 的比例混合、研磨成均匀的化学修饰碳糊，然后将化学修饰碳糊装入步骤(1)所得的电极管壳内，即得到化学修饰碳糊电极；所述化学修饰碳糊电极的修饰剂为人造沸石，疏水性有机溶剂为甲基硅油或石蜡油；

(3) 化学修饰碳糊铋膜电极的制备

将步骤(2)中所得化学修饰碳糊电极表面打磨成光滑表面，用二次水淋洗干净，置于含有浓度为 200~1500 $\mu\text{g/L}$ 的 Bi(III)，pH 为 4.0~4.5 的醋酸缓冲溶液中；采用三电极体系，Ag/AgCl/KCl(饱和水溶液)电极为参比电极，铂片电极为对电极，化学修饰碳糊电极为工作电极；采用恒电位沉积的方法或差分脉冲溶出伏安法在 -1.0~-1.4 V 电位下沉积，电位增量为 0.005 V，振幅为 0.08 V，脉冲宽度为 0.005 s，搅拌条件下沉积 120 s，制得化学修饰的碳糊铋膜电极。

2、根据权利要求 1 所述的一种化学修饰碳糊铋膜电极的制备方法，其特征在于，所述的将步骤(2)中所得化学修饰碳糊电极表面打磨成光滑表面，用二次水淋洗干净，置于加了 200~1500 $\mu\text{g/L}$ 的 Bi(III) 溶液中，用 1 M 的醋酸缓冲溶液调节 pH 为 4.0~4.5，采用三电极体系， Ag/AgCl/KCl (饱和水溶液)电极为参比电极，铂片电极为对电极，化学修饰碳糊电极为工作电极；用恒电位沉积的方法或差分脉冲溶出伏安法在 -1.0~-1.4 V 电位下沉积 120 s，电位增量为 0.005 V，振幅为 0.08 V，脉冲宽度为 0.005 s，静置时间为 10 s，然后施加正向扫描电位氧化溶出，扫描电位范围为：-1.4 V~0 V；得到化学修饰碳糊铋膜电极。

一种化学修饰碳糊铋膜电极的制备方法

技术领域

本发明属于一种化学修饰碳糊铋膜电极的制备方法。

背景技术

重金属是一种很危险的污染物，往往长期积累在生物体内不可降解，在极其微量的情况下也会产生不良后果，因此痕量重金属的定量分析在药物、食品、临床和环境检测等方面都是非常重要的。传统的电化学检测方法是用汞电极作为工作电极，借助于溶出伏安法将预富集与电化学测量有机地结合，进行重金属离子的测定分析。然而汞的毒性和挥发性较大，对工作者的健康有害，对环境也造成很大污染。因此，汞的使用受到很大的限制，在一些国家甚至禁止使用。寻找能替代汞的电极材料的任务非常必要，近年来电分析化学工作者尝试了不同的电极材料如金、铋、银等用于重金属离子的溶出伏安分析，但这些材料都有其局限性，尚不能有效地代替汞。

铋膜是近年来在电化学分析中渐受关注的一种电极材料，它具有较高的过电位、较宽的电位窗和良好的稳定性并保持了汞膜电极容易更新的优点；铋能与多种重金属生成二元或多元合金；铋膜电极背景电流几乎不受溶解氧的影响；实验过程无需除氧，简化试验步骤；因此铋膜电极在溶出法分析测试重金属离子中具有较好的电化学性能。

铋膜电极最显著的优点是环境友好,这是因为铋和铋盐的毒性可以忽略。铋膜电极是指在基底电极表面镀上一层很薄的铋膜。采用铋膜电极作为工作电极,施加一定的电压使测定物质在电极表面发生还原反应,从而富集使之与铋生成合金,然后再施加一定的反向扫描电压氧化溶出,根据溶出峰电位和峰电流的大小来确定分析物质的类别和数量。铋膜电极因其环境友好,电化学稳定性好等优点,已经被广泛应用于医学、环境、食品卫生等各个分析领域。

J. Wang 等人 [Anal. Chem., 72, 2000, 2222] 选用玻碳电极和碳纤维电极作基体, R. G. Compton 等人 [Anal. Bioanal. Chem., 379, 2004, 700] 选用硼掺杂的金刚石薄膜电极作基体分别制得了背景电流较低、稳定性较好的铋膜电极,并获得了满意的测定结果。但以上方法电极的预处理步骤繁琐、比较复杂,成本较高,不易进行日常分析; S. Legeai 等[Anal. Chim. Acta, 560, 2006, 184]选用铜和铂等金属材料作为铋膜电极的基体,虽然能够在一定条件下实现对重金属离子的测定,但是电极的稳定性较差; A. Krolicka 等[Electrochem. Commun., 2002, 4:193~199]报道了一种用碳糊电极作基体制备铋膜电极的方法。这种方法虽然制作简单、价格低廉;但是电极的重现性较差、检测限也较低,对样品的预处理条件要求较高,不利于实际分析应用。

发明内容

本发明的目的是克服现有技术的缺点,提供一种化学修饰碳糊铋膜电极的制备方法。其步骤和条件如下:

(1) 电极管壳的制备

将长度为 4~6 cm, 内径为 1~4 mm 的聚四氟乙烯管、塑料管或玻璃管超声清洗干净, 在管的一端塞以 5~7 cm 长、直径为 1~4 mm 的铜螺丝棒, 使铜棒插入部分长约 3~5 cm, 铜螺丝棒露出部分作为外引线, 所述的管的另一端作为填充碳糊的电极管壳;

(2) 化学修饰碳糊的制备

将碳粉、修饰剂和疏水性有机溶剂以配比为碳粉质量 mg: 修饰剂质量 mg: 疏水性有机溶剂体积 μL 为 90~99: 1~10: 20~45 的比例混合、研磨成均匀的化学修饰碳糊, 然后将化学修饰碳糊装入步骤(1)所得的电极管壳内, 即得到化学修饰碳糊电极。所述化学修饰碳糊电极的修饰剂为人造沸石, 疏水性有机溶剂为甲基硅油或石蜡油。

(3) 化学修饰碳糊铋膜电极的制备

将步骤(2)中所得化学修饰碳糊电极表面打磨成光滑表面, 用二次水淋洗干净, 置于含有浓度为 200~1500 $\mu\text{g/L}$ 的 Bi(III), pH 为 4.0~4.5 的醋酸缓冲溶液中; 采用三电极体系, Ag/AgCl/KCl(饱和水溶液)电极为参比电极, 铂片电极为对电极, 化学修饰碳糊电极为工作电极; 采用恒电位沉积的方法或差分脉冲溶出伏安法在 -1.0~-1.4 V 电位下沉积, 电位增量为 0.005 V, 振幅为 0.08 V, 脉冲宽度为 0.005 s, 搅拌条件下沉积 120 s, 即制得化学修饰的碳糊铋膜电极。其为预镀法制备的化学修饰碳糊铋膜电极。或者,

将步骤(2)中所得化学修饰碳糊电极表面打磨成光滑表面, 用二次水淋洗干净, 置于加了 200~1500 $\mu\text{g/L}$ 的 Bi(III)溶液中, 用 1 M 的醋酸缓冲溶液调节 pH 为 4.0~4.5, 采用三电极体系, Ag/AgCl/KCl(饱

和水溶液)电极为参比电极, 铂片电极为对电极, 化学修饰碳糊电极为工作电极, 用恒电位沉积的方法或差分脉冲溶出伏安法在-1.0~-1.4 V 电位下沉积 120 s, 电位增量为 0.005 V, 振幅为 0.08 V, 脉冲宽度为 0.005 s, 静置时间为 10 s, 然后施加正向扫描电位氧化溶出, 扫描电位范围为: -1.4 V~0 V; 得到化学修饰碳糊铋膜电极, 实现了原位镀膜法制得化学修饰碳糊铋膜电极。

同时进行重金属离子检测。每一次测试完成之后在+0.3 V 电位下清洗电极 30 s。该化学修饰碳糊铋膜电极表面更新容易、制作工艺简单、价格低廉, 易于重复和普及使用。

当化学修饰碳糊铋膜电极受到污染或中毒时, 可通过更新电极表面, 重新恒电位沉积的方法或差分脉冲溶出伏安法沉积铋达到再生的目的。即将电极末端的铜螺丝棒旋转往前推进, 挤出污染的碳糊层, 然后将电极表面抛光获得新鲜表面, 再在含有铋离子的溶液中, 通过恒电位沉积的方法或差分脉冲溶出伏安法在一定电位下电化学沉积得到新的铋膜, 即可重新使用。

本发明制备的化学修饰碳糊铋膜电极可以方便地实现对自来水、湖水、雪水等样品中重金属铅的电化学测定。本发明制备的化学修饰碳糊铋膜电极的电位窗较宽、操作简单, 有利于进行铋膜电极上多种重金属的同时测定。本发明制备的化学修饰碳糊铋膜电极的稳定性好、灵敏度很高, 对于重金属离子的检测可达 0.10 ppb; 另外, 该电极对样品的预处理要求很低、检测快速、成本低, 适合于日常分析。

具体实施方式

实施例 1

取 95 mg 碳粉与 5 mg 人造沸石充分混合，再加入 20 μL 甲基硅油，在研钵中仔细研磨数分钟得到一均一稳定的碳糊混合物，然后用小勺将碳糊混合物装入 4 cm 长、内径为 1 mm，一端塞有 5 cm 长、直径约 1 mm 铜螺丝棒的聚四氟乙烯电极管壳中，铜螺丝棒插入电极管壳部分长约 3 cm，将碳糊混合物得到化学修饰碳糊电极，将化学修饰碳糊电极表面打磨成光滑表面，置于含有浓度为 1000 $\mu\text{g/L}$ Bi(III)、0.1 M (pH 4.0)的醋酸缓冲溶液中，采用三电极体系，Ag/AgCl/KCl(饱和水溶液)电极为参比电极，铂片电极为对电极，化学修饰碳糊电极为工作电极；恒电位沉积的方法在-1.1 V 电位、搅拌条件下沉积 120 s，即制得化学修饰的碳糊铋膜电极。

实施例 2

取 90 mg 碳粉与 10 mg 人造沸石充分混合，再加入 25 μL 石蜡油，在研钵中仔细研磨数分钟得到一个均一稳定的碳糊混合物，然后用小勺将碳糊混合物装入 5 cm 长、内径为 4 mm，一端塞有 6 cm 长、直径 4 mm 铜螺丝棒的塑料电极管壳中，铜螺丝棒插入电极管壳部分长约 4 cm，将碳糊混合物得到化学修饰碳糊电极，将化学修饰碳糊电极表面打磨成光滑表面，置于含有浓度为 1500 $\mu\text{g/L}$ Bi(III)、0.1 M (pH 4.2)的醋酸缓冲溶液中，采用三电极体系，Ag/AgCl/KCl(饱和水溶液)电极为参比电极，铂片电极为对电极，化学修饰碳糊电极为工作电极；差分脉冲溶出伏安法在-1.4 V 电位下沉积，电位增量为 0.005 V，振幅为 0.08 V，脉冲宽度为 0.005 s，搅拌条件下沉积 120 s，即制

得化学修饰的碳糊铋膜电极。

实施例 3

取 98 mg 碳粉与 2 mg 人造沸石充分混合,再加入 30 μL 甲基硅油,在研钵中仔细研磨数分钟得到一个均一稳定的碳糊混合物,然后用小勺将碳糊混合物装入 6 cm 长、内径为 3 mm,一端塞有 7 cm 长、直径 3 mm 铜螺丝棒的玻璃电极管壳中,铜螺丝棒插入电极管壳部分长约 5 cm,将碳糊混合物得到化学修饰碳糊电极,将化学修饰碳糊电极表面打磨成光滑表面,置于含有浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ Bi(III)、0.1 M (pH 4.5)的醋酸缓冲溶液中,采用三电极体系,Ag/AgCl/KCl(饱和水溶液)电极为参比电极,铂片电极为对电极,化学修饰碳糊电极为工作电极;差分脉冲溶出伏安法在 -1.0 V 电位下沉积,电位增量为 0.005 V, 振幅为 0.08 V, 脉冲宽度为 0.005 s, 搅拌条件下沉积 120 s, 即制得化学修饰的碳糊铋膜电极。

实施例 4

取 99 mg 碳粉与 1 mg 人造沸石充分混合,再加入 45 μL 石蜡油,在研钵中仔细研磨数分钟得到一个均一稳定的碳糊混合物,然后用小勺将碳糊混合物装入 5 cm 长、内径为 2 mm,一端塞有 6 cm 长、直径 2 mm 铜螺丝棒的玻璃电极管壳中,铜螺丝棒插入电极管壳部分长约 4 cm,将碳糊混合物得到化学修饰碳糊电极,将化学修饰碳糊电极表面打磨成光滑表面,置于含有浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ Bi(III)、0.1 M (pH 4.3)的醋酸缓冲溶液中,采用三电极体系,Ag/AgCl/KCl(饱和水溶液)电极为参比电极,铂片电极为对电极,化学修饰碳糊电极为工作电极。

恒电位沉积的方法在-1.2 V 电位、搅拌条件下沉积 120 s，即制得化学修饰的碳糊铋膜电极。

实施例 5

取 92 mg 碳粉与 8 mg 人造沸石充分混合，再加入 40 μL 甲基硅油，在研钵中仔细研磨数分钟得到一个均一稳定的碳糊混合物，然后用小勺将碳糊混合物装入 4 cm 长、内径为 2 mm，一端塞有 5 cm 长、直径约 2 mm 铜螺丝棒的聚四氟乙烯电极管壳中，铜螺丝棒插入电极管壳部分长约 3 cm，将碳糊混合物得到化学修饰碳糊电极，将化学修饰碳糊电极表面打磨成光滑表面，置于含有浓度为 800 $\mu\text{g/L}$ Bi(III)、20 $\mu\text{g/L}$ Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)的溶液中，用 1.0 M 的醋酸调节溶液的 pH 至 4.3，采用三电极体系，Ag/AgCl/KCl(饱和水溶液)电极为参比电极，铂片电极为对电极，化学修饰碳糊电极为工作电极；差分脉冲溶出伏安法在-1.4 V 电位下沉积 120 s，电位增量为 0.005 V，振幅为 0.08 V，脉冲宽度为 0.005 s，静置时间为 10 s，然后施加正向扫描电位氧化溶出，扫描电位范围为：-1.4 V~0 V；即可得到四个相互分离完好的溶出氧化峰，电位从负到正依次为锌、镉、铅、铋。表明该电极可以同时测定铅、镉、锌重金属。