

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910066855.3

[51] Int. Cl.
G01N 21/76 (2006.01)
G01N 27/48 (2006.01)

[43] 公开日 2009年9月23日

[11] 公开号 CN 101539525A

[22] 申请日 2009.4.21

[21] 申请号 200910066855.3

[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 徐国宝 胡连哲

[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 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称

三联吡啶钌电化学发光测定水溶液中甲醛的方法

[57] 摘要

本发明涉及利用三联吡啶钌电化学发光测定水溶液中甲醛的方法。取含有甲醛的水溶液样品与 pH 值为 8.6 的浓度为 1 毫摩尔/升三联吡啶钌溶液混合，其中，甲醛的水溶液浓度为 0.9 - 300 毫克/升；之后在 0.2 - 1.5 伏范围内进行循环伏安扫描，扫速 0.1 伏/秒；电化学发光测定的工作电极是玻碳电极，然后根据电化学发光强度和甲醛的浓度在一定范围内呈线性关系，对水溶液中甲醛进行定量分析。该方法可以测定 0.9 - 300 毫克/升范围内甲醛的含量。利用三联吡啶钌电化学发光的方法检测甲醛具有操作简单，测定速度快，分析仪器相对便宜等优点，可望用于日常分析。

1、一种三联吡啶钌电化学发光测定水溶液中甲醛的方法，其特征在于，取含有甲醛的水溶液样品与 pH 值为 8.6 的浓度为 1 毫摩尔/升三联吡啶钌溶液混合，其中，甲醛的水溶液浓度为 0.9-300 毫克/升；之后在 0.2-1.5 伏范围内进行循环伏安扫描，扫速 0.1 伏/秒；然后根据电化学发光强度和甲醛的浓度在一定范围内呈线性关系，对水溶液中甲醛进行定量分析；电化学发光测定的工作电极是玻碳电极。

三联吡啶钌电化学发光测定水溶液中甲醛的方法

技术领域

本发明涉及利用三联吡啶钌电化学发光测定水溶液中甲醛的方法，属于甲醛测定技术领域。

背景技术

甲醛是一种无色，具有刺激性且易溶于水的气体。甲醛在常温下是气态，通常以水溶液的形式出现。甲醛为较高毒性的物质，在我国有毒化学品优先控制名单上甲醛高居第二位。甲醛的用途非常广泛，合成树脂、表面活性剂、塑料、橡胶、皮革、造纸、染料、制药、农药、照相胶片、炸药、建筑材料以及消毒、熏蒸和防腐过程中均要用到甲醛。然而甲醛广泛的使用却不可避免的带来水和空气的污染，所以准确的测定甲醛的含量对人们的健康有着非常重要的意义。目前，检测水溶液中的甲醛的代表方法主要有分光光度，液相色谱和酶传感器法。分光光度法和液相色谱法采用了会造成新的污染的有毒试剂并且操作相对复杂，酶传感器法制备和长期使用也存在很大的困难。所以，发展新的检测水溶液中甲醛的含量的方法有着重要的实际应用。

三联吡啶钌电化学发光是一种近年来发展迅速的灵敏度高，线性范围宽，分析速度快，操作简单的分析方法，已经广泛用于草酸、氨基酸和脂肪胺等的测定、免疫分析及核酸分析。1977年 Chang、Saji

和 Bard 在 J. Am. Chem. Soc. 第 99 卷第 5399 页首次报道了三联吡啶钌和草酸在有机溶液中发生电化学反应可以产生电化学发光；1981 年 Rubinstein 和 Bard 在 J. Am. Chem. Soc. 第 103 卷第 512 页报道了三联吡啶钌和草酸在水溶液中发生电化学反应可以产生电化学发光。

发明内容

三联吡啶钌和草酸发生电化学反应产生电化学发光的关键步骤是草酸被电化学氧化生成了活性自由基中间体 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 。甲醛在电化学氧化过程中也可能有 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 生成，所以也可能和三联吡啶钌发生电化学反应产生电化学发光。我们通过实验证实了在玻碳电极上甲醛和三联吡啶钌在水溶液中发生电化学反应可以产生电化学发光，电化学发光强度在 pH 值 8.6 时达到最大，并且电化学发光强度和甲醛的浓度在一定范围内呈线性关系。鉴于此，本发明提供了一种三联吡啶钌电化学发光测定水溶液中甲醛的方法。

本发明的目的是提供一种三联吡啶钌电化学发光测定水溶液中甲醛的方法的步骤和条件如下：

取含有甲醛的水溶液样品与 pH 值为 8.6 的浓度为 1 毫摩尔/升三联吡啶钌溶液混合，其中，甲醛的水溶液浓度为 0.9-300 毫克/升；之后在 0.2-1.5 伏范围内进行循环伏安扫描，扫速 0.1 伏/秒；然后根据电化学发光强度和甲醛的浓度在一定范围内呈线性关系，对水溶液中甲醛进行定量分析；电化学发光测定的工作电极是玻碳电极。

有益效果：本发明中甲醛和三联吡啶钌在弱碱性溶液中可以直接

发生电化学反应产生电化学发光, 直接对电化学发光强度进行分析便可得到甲醛的含量, 简化了操作, 而且缩短了分析时间。由于甲醛直接参与了电化学发光反应, 电化学发光强度和甲醛含量有很好的线性关系, 线性范围较宽, 而且误差较小。利用本发明可以检测 0.9-300 毫克/升范围内甲醛的浓度, 可望用于日常分析。

附图说明

图 1 是不同浓度的甲醛样品溶液所测得的电化学发光强度曲线图。图中, 横坐标为甲醛样品溶液的浓度 (单位: 毫克/升), 纵坐标为所测得的电化学发光强度。

具体实施方式

实施例 1

取 100 微升含有 0.9 毫克/升甲醛的水溶液样品与 900 微升 pH 值为 8.6 的 1 毫摩尔/升三联吡啶钌溶液混合均匀, 采用玻碳电极为工作电极, 在 0.2-1.5 伏范围内进行循环伏安扫描, 扫速 0.1 伏/秒, 所测得的电化学发光强度为 280, 见附图 1。

实施例 2

取 100 微升含有 3 毫克/升甲醛的水溶液样品与 900 微升 pH 值为 8.6 的 1 毫摩尔/升三联吡啶钌溶液混合均匀, 采用玻碳电极为工作电极, 在 0.2-1.5 伏范围内进行循环伏安扫描, 扫速 0.1 伏/秒, 所测得的电化学发光强度为 320, 见附图 1。

实施例 3

取 100 微升含有 9 毫克/升甲醛的水溶液样品与 900 微升 pH 值

为 8.6 的 1 毫摩尔/升三联吡啶钌溶液混合均匀，采用玻碳电极为工作电极，在 0.2-1.5 伏范围内进行循环伏安扫描，扫速 0.1 伏/秒，所测得的电化学发光强度为 370，见附图 1。

实施例 4

取 100 微升含有 30 毫克/升甲醛的水溶液样品与 900 微升 pH 值为 8.6 的 1 毫摩尔/升三联吡啶钌溶液混合均匀，采用玻碳电极为工作电极，在 0.2-1.5 伏范围内进行循环伏安扫描，扫速 0.1 伏/秒，所测得的电化学发光强度为 620，见附图 1。

实施例 5

取 100 微升含有 90 毫克/升甲醛的水溶液样品与 900 微升 pH 值为 8.6 的 1 毫摩尔/升三联吡啶钌溶液混合均匀，采用玻碳电极为工作电极，在 0.2-1.5 伏范围内进行循环伏安扫描，扫速 0.1 伏/秒，所测得的电化学发光强度为 1260，见附图 1。

实施例 6

取 100 微升含有 300 毫克/升甲醛的水溶液样品与 900 微升 pH 值为 8.6 的 1 毫摩尔/升三联吡啶钌溶液混合均匀，采用玻碳电极为工作电极，在 0.2-1.5 伏范围内进行循环伏安扫描，扫速 0.1 伏/秒，所测得的电化学发光强度为 3010，见附图 1。

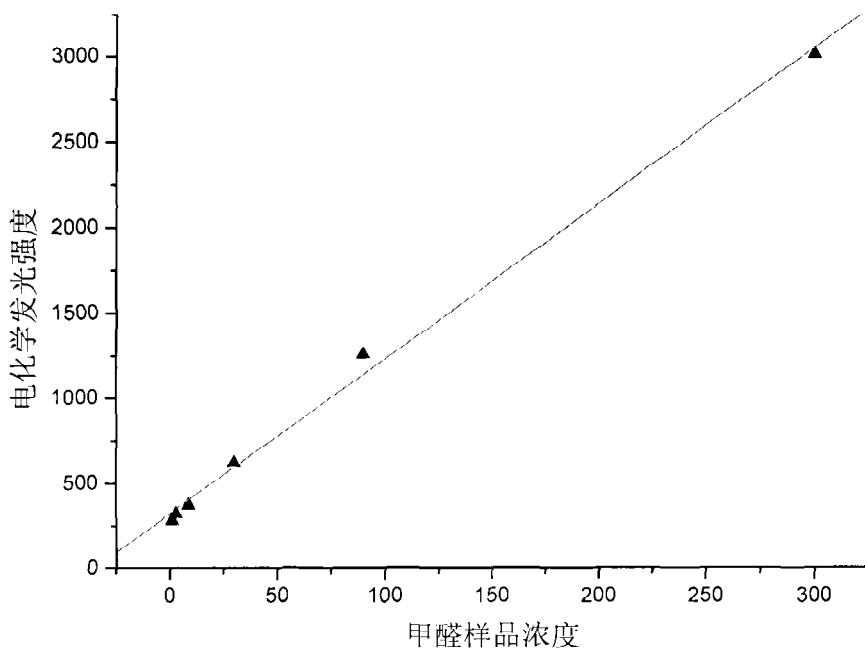


图 1