



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102590320 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210024585. 1

(22) 申请日 2012. 02. 03

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市朝阳区人民大街
5625 号

(72) 发明人 李冬月 李敬 贾小芳 韩彦超
夏勇

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务
所 22210

代理人 陶尊新

(51) Int. Cl.

G01N 27/48 (2006. 01)

G01N 27/30 (2006. 01)

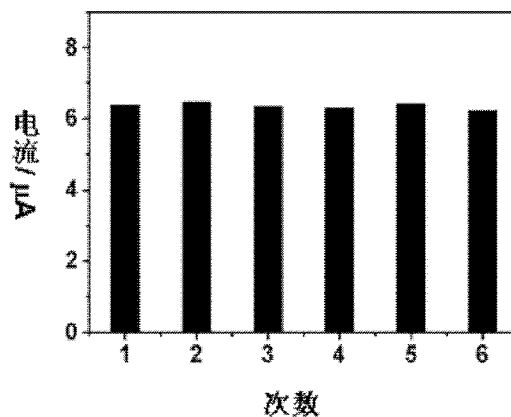
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

巯基乙胺修饰电极用于检测痕量三价无机砷的电化学方法

(57) 摘要

巯基乙胺修饰电极用于检测痕量三价无机砷的电化学方法, 涉及电化学检测领域。解决现有检测三价砷的电化学方法过程复杂、检测时间长、重现性差及抗干扰能力差的问题。该方法是以巯基乙胺修饰的金电极为工作电极, 银-氯化银为参比电极, 铂为对电极组成的三电极体系, 通过微分脉冲伏安法施加电压进行恒电位沉积, 在巯基乙胺修饰的金电极表面发生砷的溶出氧化反应, 在磷酸盐缓冲溶液中检测三价砷。该方法电极制备方法简单, 避免了高电位下的电化学极化过程, 提高了此传感检测的灵敏度和重现性, 并解决了铜离子干扰的问题, 检测时间短, 检出限可以达到 $0.02 \mu\text{gL}^{-1}$, 可用于实际样品中砷的检测。



1. 巯基乙胺修饰电极用于检测痕量三价无机砷的电化学方法,其特征在于,该方法按如下步骤实现:

步骤 1:将金电极分别用加 $1.0\ \mu\text{m}$ 和 $0.3\ \mu\text{m}$ 氧化铝悬浊液的麂皮抛光成“镜面”经乙醇、二次水超声清洗后,备用;

步骤 2:将步骤 1 得到的处理过的金电极放入巯基乙胺溶液中,浸泡、淋洗,得到巯基乙胺修饰的金电极 (3);

步骤 3:以步骤 2 得到的巯基乙胺修饰的金电极为工作电极 (3),银-氯化银为参比电极 (4),铂为对电极 (5) 共同插入含有不同浓度砷的磷酸盐缓冲溶液的电化学检测池 (8) 中,将各电极连接在电化学工作站 (6) 上,所述的电化学工作站 (6) 与计算机 (7) 相连,在电化学工作站 (6) 的技术选项中选择微分脉冲伏安法,电位范围设置为 -0.8V 到 0.3V ,运行电化学工作站 (6) 进行扫描,在 -0.8V 电位下沉积,搅拌条件下沉积 100s ,静置 10s ,富集的砷在扫描过程中在巯基乙胺修饰的金电极表面发生氧化反应,通过计算机 (7) 监测其电化学响应;

步骤 4:每个浓度检测完毕后,在原磷酸盐检测溶液中,将各支电极连接在电化学工作站 (6) 上,在电化学工作站 (6) 的技术选项中选择电流时间曲线,电位设置为 0.4V ,运行 30s ,运行电化学工作站 (6) 进行扫描,扫描结束后电极表面的砷可以完全被氧化成三价砷并脱附,脱附后将巯基乙胺修饰电极从电化学检测池中取出,用二次水冲洗干净;

步骤 5:采用 Origin 作图,绘制砷的氧化峰电流曲线。

2. 如权利要求 1 所述的巯基乙胺修饰电极用于检测痕量三价无机砷的电化学方法,其特征在于,上述步骤 2 中巯基乙胺溶液的浓度为 10mM 。

3. 如权利要求 1 所述的巯基乙胺修饰电极用于检测痕量三价无机砷的电化学方法,其特征在于,上述步骤 2 中浸泡时间为 1 小时;

4. 如权利要求 1 所述的巯基乙胺修饰电极用于检测痕量三价无机砷的电化学方法,其特征在于,上述步骤 3 中磷酸盐缓冲溶液的浓度为 0.1M 。

5. 如权利要求 1 所述的巯基乙胺修饰电极用于检测痕量三价无机砷的电化学方法,其特征在于,砷的浓度检测范围为 $0.2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ – $300\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

6. 如权利要求 1 所述的巯基乙胺修饰电极用于检测痕量三价无机砷的电化学方法,其特征在于,若磷酸盐缓冲溶液中还含有干扰的铜离子,则步骤 1 和步骤 2 不变,其它步骤如下:

步骤 3:以步骤 2 得到的巯基乙胺修饰的金电极为工作电极 (3),银-氯化银为参比电极 (4),铂为对电极 (5) 共同插入添加有 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 砷的 0.1M 磷酸盐缓冲液中的电化学检测池 (8) 中,将各电极连接在电化学工作站 (6) 上,所述的电化学工作站 (6) 与计算机 (7) 相连,在电化学工作站 (6) 的技术选项中选择微分脉冲伏安法,电位范围设置为 -0.8V 到 0.3V ,运行电化学工作站 (6) 进行扫描,在 -0.8V 电位下沉积,搅拌条件下沉积 100s ,静置 10s ,富集的砷在扫描过程中在巯基乙胺修饰的金电极表面发生氧化反应,通过计算机 (7) 监测其电化学响应;

步骤 4:采用 Origin 作图,绘制砷的氧化峰电流曲线;

步骤 5:检测完毕,在原含有 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 砷的 0.1M 磷酸盐检测溶液中,将各支电极连接在电化学工作站 (6) 上,在电化学工作站 (6) 的技术选项中选择电流时间曲线,电位设置为

0.4V, 运行 30s, 运行电化学工作站 (6) 进行扫描, 扫描结束后电极表面的砷可以完全被脱附, 脱附后将巯基乙胺修饰电极从电化学检测池中取出, 用二次水冲洗干净;

步骤 6: 在原 $50 \mu\text{gL}^{-1}$ 砷的 0.1M 磷酸盐检测溶液中, 加入 $50 \mu\text{gL}^{-1}$ 铜离子, 将各支电极连接在电化学工作站 (6) 上, 重复上述步骤 3、4 和 5, 考察不同 pH 条件下铜离子对砷检测干扰的影响。

巯基乙胺修饰电极用于检测痕量三价无机砷的电化学方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学检测领域,具体涉及巯基乙胺修饰电极用于检测痕量三价无机砷的电化学方法。

背景技术

[0002] 水质污染是主要的环境污染之一,环境污染方面所指的重金属主要指生物毒性显著的汞、镉、铅、铬、铊以及重金属砷,环境中的重金属可通过食物链在生物体内富集,对机体的多个系统造成损害,元素砷的毒性极低,而砷的化合物均有剧毒,三价砷化合物比其它砷化合物毒性更强,如摄入量超过排泄量,就会在人体的肝、肾、肺、脾、子宫等部位蓄积,与细胞中的酶系统结合,使酶的生物作用受到抑制失去活性,从而引起中毒,此外砷还有致癌作用,因此建立高灵敏、准确的痕量无机三价砷离子测定方法,对维护环境安全和人类健康等方面具有重要意义。

[0003] 溶出伏安法作为一种被广泛使用的检测三价砷的电化学方法,在测定过程中主要存在两个问题,测定结果的重现性差以及铜离子对测定结果的干扰严重。现有专利“无电富集并测定水体系中痕量三价无机砷的电化学方法”专利号为 CN101349673A,虽能有效的解决上述的问题,但是电极的制备过程涉及到电化学极化与化学还原等步骤,使得电极制备方法较为繁琐,此外检测过程中采取的无电富集过程需要 15min,使得检测过程耗时时间长,而且灵敏度相对较低。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了解决现有检测三价砷的电化学方法过程复杂、检测时间长、重现性差及抗干扰能力差的问题,而提供的巯基乙胺修饰电极用于检测痕量三价无机砷的电化学方法。

[0005] 巯基乙胺修饰电极用于检测痕量三价无机砷的电化学方法,该方法按如下步骤实现:

[0006] 步骤 1:将金电极分别用加 1.0 μm 和 0.3 μm 氧化铝悬浊液的麂皮抛光成“镜面”,经乙醇、二次水超声清洗后,备用;

[0007] 步骤 2:将步骤 1 得到的处理过的金电极放入巯基乙胺溶液中,浸泡、淋洗,得到巯基乙胺修饰的金电极;

[0008] 步骤 3:以步骤 2 得到的巯基乙胺修饰的金电极为工作电极,银-氯化银为参比电极,铂为对电极共同插入含有不同浓度砷的 5mL 磷酸盐缓冲液的电化学检测池中,将各电极连接在电化学工作站上,电化学工作站与计算机相连,在电化学工作站的技术选项中选择微分脉冲伏安法,电位范围设置为 -0.8V 到 0.3V,运行电化学工作站进行扫描,在 -0.8V 电位下沉积,搅拌条件下沉积 100s,静置 10s,富集的砷在扫描过程中在巯基乙胺修饰的金电极表面发生氧化反应,通过计算机监测其电化学响应;

[0009] 步骤 4:检测完毕后,在原磷酸盐检测溶液中,将各支电极连接在电化学工作站

上,在电化学工作站的技术选项中选择电流时间曲线,电位设置为 0.4V,运行 30s,运行电化学工作站进行扫描,扫描结束后电极表面的砷可以完全被氧化成三价砷并脱附,脱附后将巯基乙胺修饰电极从电化学检测池中取出,用二次水冲洗干净;

[0010] 步骤 5:采用 Origin 作图,绘制砷的氧化峰电流曲线。

[0011] 上述步骤 2 中巯基乙胺溶液的浓度为 10mM;

[0012] 上述步骤 2 中浸泡时间为 1 小时;

[0013] 上述步骤 3 中磷酸盐的浓度为 0.1M;

[0014] 上述步骤 3 中三价砷的浓度检测范围为 $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ – $300 \mu\text{g L}^{-1}$ 。

[0015] 上述巯基乙胺修饰电极用于检测痕量三价无机砷的电化学方法,若磷酸盐缓冲溶液中还含有干扰的铜离子,则检测步骤 1 和步骤 2 不变,其它步骤如下:

[0016] 步骤 3:以步骤 2 得到的巯基乙胺修饰的金电极为工作电极,银-氯化银为参比电极,铂为对电极共同插入添加有 $50 \mu\text{g L}^{-1}$ 砷的 0.1M 磷酸盐缓冲液的电化学检测池中,将各电极连接在所用的电化学工作站上,电化学工作站与计算机相连,在电化学工作站的技术选项中选择微分脉冲伏安法,电位范围设置为 -0.8V 到 0.3V,运行电化学工作站进行扫描,在 -0.8V 电位下沉积,搅拌条件下沉积 100s,静置 10s,富集的砷在扫描过程中在巯基乙胺修饰的金电极表面发生氧化还原反应,通过计算机监测其电化学响应;

[0017] 步骤 4:采用 Origin 作图,绘制砷的氧化峰电流曲线;

[0018] 步骤 5:检测完毕,在原 $50 \mu\text{g L}^{-1}$ 砷的 0.1M 磷酸盐检测溶液中,将各支电极连接在电化学工作站上,在电化学工作站的技术选项中选择电流时间曲线,电位设置为 0.4V,运行 30s,运行电化学工作站进行扫描,扫描结束后电极表面的砷可以完全被脱附,脱附后将巯基乙胺修饰电极从电化学检测池中取出,用二次水冲洗干净;

[0019] 步骤 6:在原 $50 \mu\text{g L}^{-1}$ 砷的 0.1M 磷酸盐检测溶液中,加入 $50 \mu\text{g L}^{-1}$ 铜离子,将各支电极连接在电化学工作站上,重复上述步骤 3、4 和 5,考察不同 pH 条件下铜离子对砷检测干扰的影响。

[0020] 有益效果:

[0021] (1) 本发明的电极制备方法简单,避免了高电位下的电化学极化过程,通过简单的浸泡就可以实现,不但有效的解决了裸金电极易污染的问题,而且提高了此传感检测的灵敏度和重现性,实验表明:连续扫描 6 次砷的重现性的相对标准偏差为 1.39%;

[0022] (2) 本发明的方法抗干扰能力强,实验表明:在 pH 7 的磷酸缓冲溶液中,利用巯基乙胺修饰的金电极,可以与金属铜的氧化还原电位有效的分开,排除水中铜离子的干扰;

[0023] (3) 本发明的方法检测时间短,采用恒电位富集 100s,检出限可以达到 $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$,低于饮用水标准,可以准确用于实际样品中三价砷的检测;

[0024] (4) 本发明的方法可用于实际样品中三价砷的检测,回收率在 98.25%–106.79% 范围内。

附图说明

[0025] 图 1 为三电极电化学系统的示意图;

[0026] 图 2 为巯基乙胺修饰电极在不同浓度的三价砷的磷酸缓冲溶液 (pH 7) 中微分脉冲溶出伏安曲线,插图为氧化峰电流与三价砷浓度的线性关系曲线;

[0027] 图 3 为巯基乙胺修饰电极在含有 $100 \mu\text{gL}^{-1}$ 砷的磷酸缓冲溶液 (pH 7) 中, 连续扫描 6 次砷的溶出伏安响应图;

[0028] 图 4 中的 A 为 $50 \mu\text{gL}^{-1}$ 铜离子存在条件下, 富集了 $50 \mu\text{gL}^{-1}$ 的砷的 pH 1 的磷酸缓冲溶液微分脉冲伏安图, 图中 B 为 $50 \mu\text{gL}^{-1}$ 铜离子存在条件下, 富集了 $50 \mu\text{gL}^{-1}$ 的砷的 pH 7 的磷酸缓冲溶液微分脉冲伏安图;

[0029] 图中: 1、磁力搅拌器, 2、磁力搅拌子, 3、工作电极, 4、参比电极, 5、对电极, 6、电化学工作站, 7、计算机, 8、电化学检测池。

具体实施方式:

[0030] 结合附图 1-4 和实施例对本发明做进一步说明。

[0031] 实施例 1

[0032] 步骤 1: 采用如图 1 所示三电极电化学系统中, 将金电极分别用加 $1.0 \mu\text{m}$ 和 $0.3 \mu\text{m}$ 氧化铝悬浊液的麂皮抛光成“镜面”, 经乙醇、二次水超声清洗后, 备用;

[0033] 步骤 2: 将步骤 1 得到的处理过的金电极放入 10mM 巯基乙胺溶液中, 浸泡 1 小时, 通过 Au-S 键的作用将巯基乙胺固定在金电极表面, 然后将电极用二次水淋洗, 得到巯基乙胺修饰的金电极;

[0034] 步骤 3: 将电化学检测池 8 中放一粒磁力搅拌子 2, 置于磁力搅拌器 1 上, 以步骤 2 得到的巯基乙胺修饰的金电极为工作电极 3, 银-氯化银为参比电极 4, 铂为对电极 5 共同插入分别含有 $0.2 \mu\text{gL}^{-1}$, $0.5 \mu\text{gL}^{-1}$, $1.5 \mu\text{gL}^{-1}$, $3.0 \mu\text{gL}^{-1}$, $5.0 \mu\text{gL}^{-1}$, $8 \mu\text{gL}^{-1}$, $12 \mu\text{gL}^{-1}$, $20 \mu\text{gL}^{-1}$, $40 \mu\text{gL}^{-1}$, $70 \mu\text{gL}^{-1}$, $150 \mu\text{gL}^{-1}$, $200 \mu\text{gL}^{-1}$, $250 \mu\text{gL}^{-1}$ 和 $300 \mu\text{gL}^{-1}$ 砷的 5mL 0.1M 磷酸盐缓冲液 (PH 为 7) 的电化学检测池 8 中, 将各电极连接在所用的电化学工作站 6 上, 电化学工作站 6 与计算机 7 相连, 在电化学工作站的技术选项中选择微分脉冲伏安法, 电位范围设置为 -0.8V 到 0.3V , 运行电化学工作站 6 进行扫描, 在 -0.8V 电位下沉积, 搅拌条件下沉积 100s, 静置 10s, 富集的砷在扫描过程中在巯基乙胺修饰的金电极表面发生氧化反应, 通过计算机 7 监测其电化学响应;

[0035] 步骤 4: 每个浓度检测完毕后, 在原 0.1M 磷酸盐检测溶液中, 将各支电极连接在电化学工作站 6 上, 在电化学工作站 6 的技术选项中选择电流时间曲线, 电位设置为 0.4V , 运行 30s, 运行电化学工作站 6 进行扫描, 扫描结束后电极表面的砷可以完全被氧化成三价砷并脱附, 脱附后将巯基乙胺修饰电极从电化学检测池 8 中取出, 用二次水冲洗干净;

[0036] 步骤 5: 采用 Origin 作图, 绘制砷的氧化峰电流曲线。

[0037] 图 2 为巯基乙胺修饰电极在不同浓度的三价砷的磷酸缓冲溶液 (pH 7) 中微分脉冲溶出伏安曲线, 插图为氧化峰电流与三价砷浓度的线性关系曲线, 从图中可以看出, 巯基乙胺修饰的金电极在 $0.2\text{--}300 \mu\text{gL}^{-1}$ 范围内, 呈线性关系, 检出限为 $0.02 \mu\text{gL}^{-1}$, 低于饮用水中砷的含量标准, 可以用于检测实际样品中三价砷的含量。

[0038] 实施例 2

[0039] 步骤 1: 采用如图 1 所示三电极电化学系统中, 将金电极分别用加 $1.0 \mu\text{m}$ 和 $0.3 \mu\text{m}$ 氧化铝悬浊液的麂皮抛光成“镜面”, 经乙醇、二次水超声清洗后, 备用;

[0040] 步骤 2: 将步骤 1 得到的处理过的金电极放入 10mM 巯基乙胺溶液中, 浸泡 1 小时, 通过 Au-S 键的作用将巯基乙胺固定在金电极表面, 然后将电极用二次水淋洗, 得到巯基乙

胺修饰的金电极；

[0041] 步骤3:将电化学检测池8中放一粒磁力搅拌子2,置于磁力搅拌器1上,以步骤2得到的巯基乙胺修饰的金电极为工作电极3,银-氯化银为参比电极4,铂为对电极5共同插入含有 $100\mu\text{g L}^{-1}$ 砷的5mL0.1M磷酸盐缓冲液(PH为7)的电化学检测池8中,将各电极连接在所用的电化学工作站6上,电化学工作站6与计算机7相连,在电化学工作站的技术选项中选择微分脉冲伏安法,电位范围设置为-0.8V到0.3V,运行电化学工作站6进行扫描,在-0.8V电位下沉积,搅拌条件下沉积100s,静置10s,富集的砷在扫描过程中在巯基乙胺修饰的金电极表面发生氧化反应,通过计算机7监测其电化学响应；

[0042] 步骤4:检测完毕,在原含有 $100\mu\text{g L}^{-1}$ 砷的0.1M磷酸盐检测溶液中,将各支电极连接在电化学工作站6上,在电化学工作站6的技术选项中选择电流时间曲线,电位设置为0.4V,运行30s,运行电化学工作站6进行扫描,扫描结束后电极表面的砷可以完全被氧化成三价砷并脱附,脱附后将巯基乙胺修饰电极从电化学检测池8中取出,用二次水冲洗干净；

[0043] 步骤5:采用Origin作图,绘制砷的氧化峰电流曲线。

[0044] 图3为巯基乙胺修饰电极在含有 $100\mu\text{g L}^{-1}$ 砷的磷酸缓冲溶液(pH 7)中,连续扫描6次砷的溶出伏安响应图,从图中可以看出,巯基乙胺修饰的金电极具有良好的重现性,相对标准偏差为1.39%。

[0045] 本发明的方法可用于实际样品中三价砷的检测,如表1所示,回收率在98.25% -106.79%范围内,可以用于实际样品中三价砷的检测。

[0046] 表1

| 样品 | 加入标准 As^{3+} 浓度($\mu\text{g L}^{-1}$) | 实测 As^{3+} 浓度($\mu\text{g L}^{-1}$) | 回收率(%) |
|---------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------|
| [0047] 湖 水 | 5 | 5.03 | 100.63 |
| | 10 | 10.68 | 106.79 |
| | 15 | 15.01 | 100.00 |
| | 20 | 19.65 | 98.25 |

[0048] 实施例3

[0049] 步骤1:采用如图1所示三电极电化学系统中,将金电极分别用加 $1.0\mu\text{m}$ 和 $0.3\mu\text{m}$ 氧化铝悬浊液的麂皮抛光成“镜面”,经乙醇、二次水超声清洗后,备用；

[0050] 步骤2:将步骤1得到的处理过的金电极放入10mM巯基乙胺溶液中,浸泡1小时,通过Au-S键的作用将巯基乙胺固定在金电极表面,然后将电极用二次水淋洗,得到巯基乙胺修饰的金电极；

[0051] 步骤3:将电化学检测池8中放一粒磁力搅拌子2,置于磁力搅拌器1上,以步骤2得到的巯基乙胺修饰的金电极为工作电极3,银-氯化银为参比电极4,铂为对电极5共同插入含加 $50\mu\text{g L}^{-1}$ 砷的0.1M磷酸盐缓冲液(pH值为7)的电化学检测池8中,将各电极连接在所用的电化学工作站6上,电化学工作站6与计算机7相连,在电化学工作站的技术选项中选择微分脉冲伏安法,电位范围设置为-0.8V到0.3V,运行电化学工作站6进行扫描,在-0.8V电位下沉积,搅拌条件下沉积100s,静置10s,富集的砷在扫描过程中在巯基乙胺修饰的金电极表面发生氧化反应,通过计算机7监测其电化学响应。

[0052] 步骤4:采用 Origin 作图,绘制砷的氧化峰电流曲线;

[0053] 步骤5:检测完毕,在原 $50 \mu\text{gL}^{-1}$ 砷的 0.1M 磷酸盐检测溶液中,将各支电极连接在电化学工作站上,在电化学工作站的技术选项中选择电流时间曲线,电位设置为 0.4V,运行 30s,运行电化学工作站进行扫描,扫描结束后电极表面的砷可以完全被脱附,脱附后将巯基乙胺修饰电极从电化学检测池中取出,用二次水冲洗干净;

[0054] 步骤6:在原 $50 \mu\text{gL}^{-1}$ 砷的 0.1M 磷酸盐检测溶液中,加入 $50 \mu\text{gL}^{-1}$ 铜离子,将各支电极连接在电化学工作站上,重复上述步骤3、4和5,考察不同 pH 条件下铜离子对砷检测干扰的影响。

[0055] 图4给出了不同 pH 条件下铜离子对砷检测干扰的影响, A 为 $50 \mu\text{gL}^{-1}$ 铜离子存在条件下(实线),富集了 $50 \mu\text{gL}^{-1}$ 的砷的 pH 1 的磷酸缓冲溶液微分脉冲伏安图,图 B 为 $50 \mu\text{gL}^{-1}$ 铜离子存在条件下(实线),富集了 $50 \mu\text{gL}^{-1}$ 的砷的 pH 7 的磷酸缓冲溶液微分脉冲伏安图;其中虚线为只有砷存在情况下的微分脉冲伏安图,由图4可以看出,随着 pH 的增加,三价砷的电位负移,在 pH 7 的磷酸缓冲溶液中,利用巯基乙胺修饰的金电极,可以与金属铜的氧化还原电位有效的分开,峰电位差 $\Delta E = 360\text{mV}$,这一性质可以用来排除水中常见铜离子的干扰。

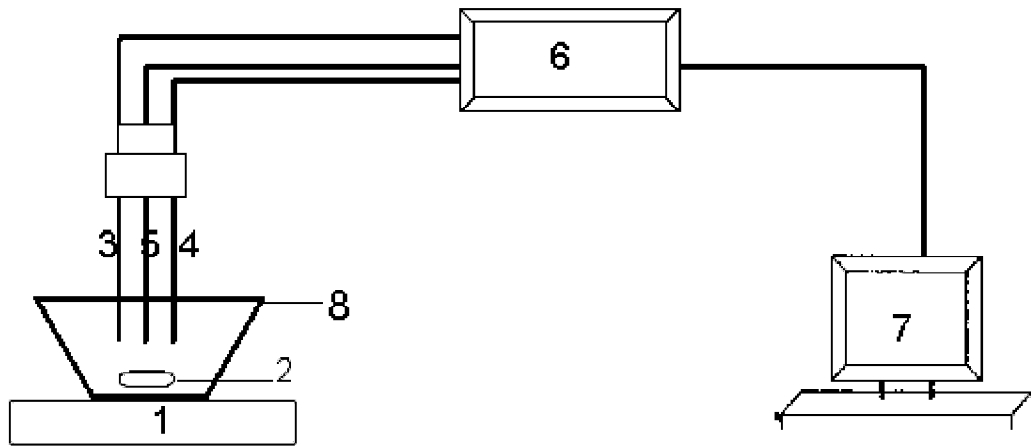


图 1

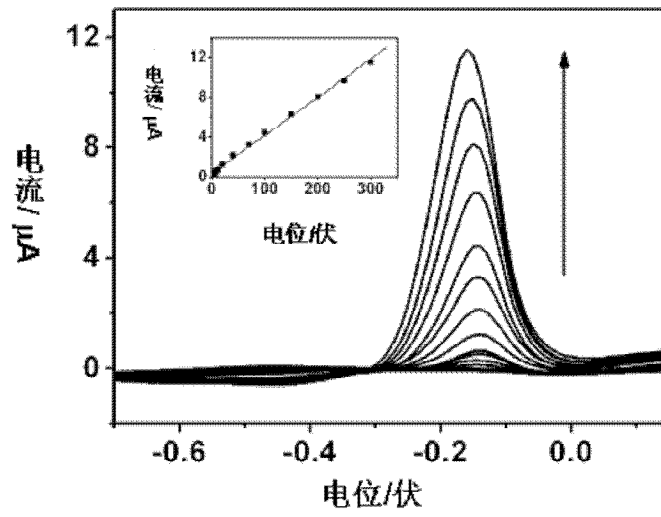


图 2

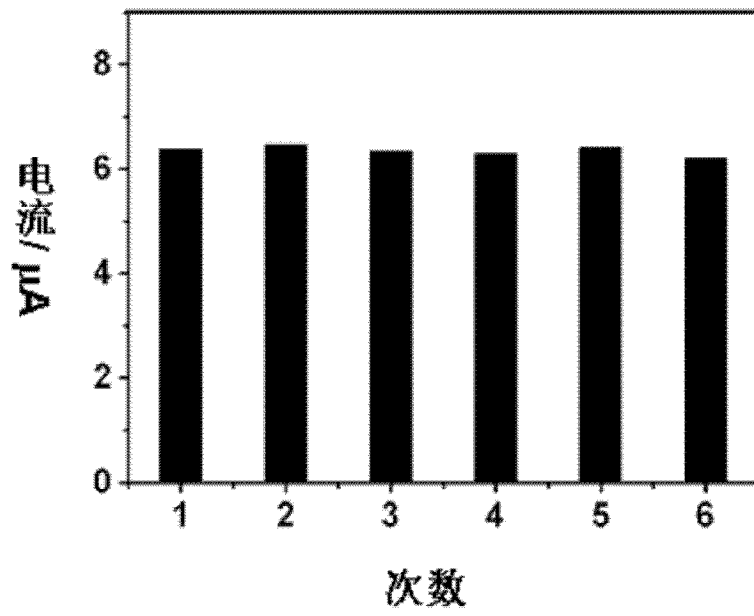


图 3

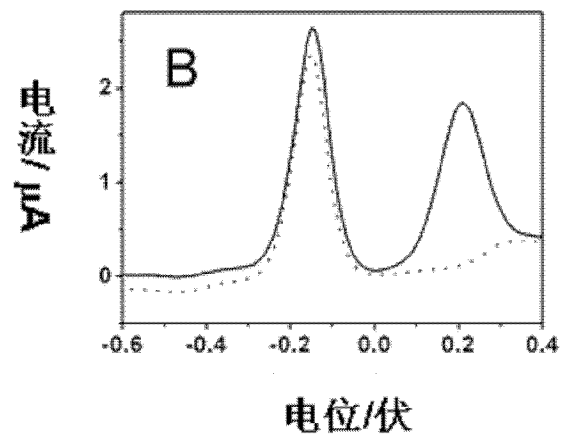
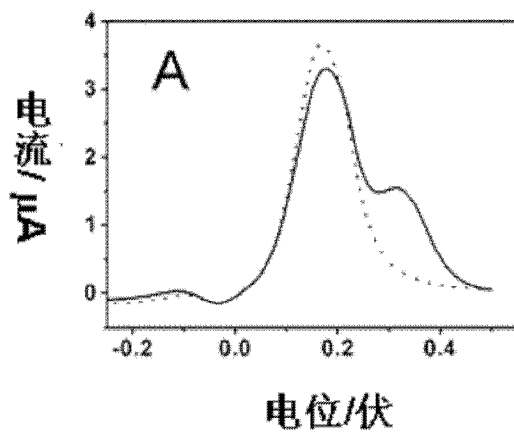


图 4