



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102507710 A

(43) 申请公布日 2012.06.20

(21) 申请号 201110306164.3

(22) 申请日 2011.10.11

(71) 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院
地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路 350 号

(72) 发明人 梁长浩 蔡云雨 张和民 盛翠翠

(74) 专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理
有限公司 34112

代理人 余成俊

(51) Int. Cl.

G01N 27/48 (2006.01)

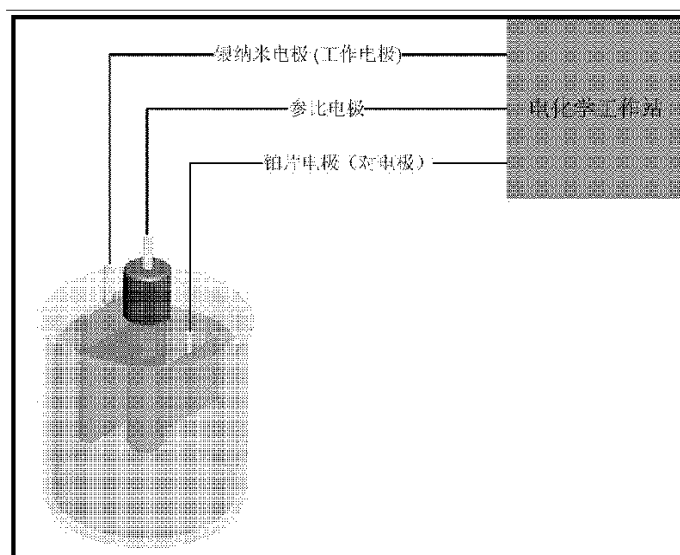
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种痕量、快速检测多氯联苯的电化学方法

(57) 摘要

本发明公开了一种痕量、快速检测多氯联苯的电化学方法,其主要是通过籽晶层的制备、电化学沉积和循环伏安曲线扫描测试三个步骤快速检测多氯联苯的含量。本发明制备方法操作方便,设备简单,成本低廉,只需要银纳米电极与电化学工作站相连,在含有多氯联苯的电解液中形成回路即可进行检测,这种检测方法在实现了快速、准确、高效检测环境中痕量的持久性有机污染物。



1. 一种痕量、快速检测多氯联苯的电化学方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 籽晶层的制备:将 0.5 ml, 55-65 mM 硝酸银和 1 ml, 30-40 mM 柠檬酸钠注入 95-105 ml 去离子水中,迅速搅拌 2-3 分钟,再将 0.5 ml, 0.015-0.025 M 硼氢化钠注入以上溶液中,搅拌 8-12 分钟,在室温下老化 15-25 小时,利用旋涂仪,将体积为 10 μL 的籽晶胶体溶液旋涂在干净的 ITO 衬底上,旋涂的面积为 1 cm^2 左右,放入烘箱,在 35-45 $^{\circ}\text{C}$ 下蒸发,只将籽晶留在 ITO 衬底上;

(2) 电化学沉积生长:将 0.04-0.06 g 硝酸银和 0.23-0.28 g 聚乙烯吡咯烷酮溶解于 45-55 ml 去离子水中,搅拌直到完全溶解,将此溶液作为电解液,在电化学沉积过程中,将涂有籽晶的 ITO 衬底作为阴极,石墨片作为阳极,采用恒电流的模式进行电化学沉积,电流密度为 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,沉积的时间为 9-11 小时,样品从电解液中取出,用去离子水冲洗干净,用氮气吹干;

(3) 循环伏安曲线扫描测试:

a:电解液组成:溶剂为二甲基甲酰胺,支持电解质为 0.1 M 四丁基高氯酸铵,活性物质为 5×10^{-4} M 3,3',4,4'-四氯联苯;

b:电路连接:银纳米电极作为工作电极,饱和银/氯化银电极作为参比电极,铂片电极作为对电极,分别浸入电解液中并与电化学工作站相连;

c:扫描方向:在痕量的溶液中,从电压最大值到电压最低值再到电压最大值进行测量;扫描速度:100 mV/s。

一种痕量、快速检测多氯联苯的电化学方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明一种普适的电化学氧化还原方法,具体涉及一种痕量、快速检测多氯联苯的电化学方法。

[0003]

背景技术

[0004] 环境问题越来越引起人们的广泛关注,环境中的持久性有机污染物的检测工作,一直以来采用液相色谱,荧光检测等方法,但都具有成本昂贵,检测时间长等缺陷。电化学检测方法中的循环伏安曲线扫描快速简单,在化学检测方面一直都有很广泛的应用。长期以来,人们致力于不断改进其检测精度、准确度和完善检测机理诠释的工作。工作电极作为电化学反应的载体,对于改进精度、准确度和进一步了解反应机理具有非常重要的研究意义。人们先后探究各种金属电极作为工作电极的检测性能,但是这些金属的应用效果受到块材因素的限制。随着纳米技术的兴起,纳米材料的制备已经非常成熟,利用纳米材料的优异性能对于探究快速、准确、高效检测方法将具有重要意义。同时,采用纳米材料的电化学检测方法为拓宽纳米技术应用和促进污染物检测技术发展提供新的契机。

[0005] 本发明旨在开发一种操作快速简单、成本低廉、能够实现对环境中污染物进行痕量检测的方法,同时也拓宽了纳米材料的应用范围。基于电化学工作站,利用电沉积制备而成的银纳米电极作为工作电极,在电解液中形成回路,室温下几分钟即可完成多次多氯联苯分子的循环伏安曲线扫描测试,从而得到响应峰值信号。通过改变检测的电压范围、扫描速度,以及扫描方向,能够获得反应如何进行的相关信息,有效地判断其反应机理。

[0006]

发明内容

[0007] 为了解决现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种痕量、快速检测多氯联苯的电化学方法,实现了快速、准确、高效检测环境中痕量有机污染物。

[0008] 为了实现上述目的本发明采用如下技术方案:

痕量、快速检测多氯联苯的电化学方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 籽晶层的制备:将 0.5 ml, 55-65 mM 硝酸银和 1 ml, 30-40 mM 柠檬酸钠注入 95-105 ml 去离子水中,迅速搅拌 2-3 分钟,再将 0.5 ml, 0.015-0.025 M 硼氢化钠注入以上溶液中,搅拌 8-12 分钟,在室温下老化 15-25 小时,利用旋涂仪,将体积为 10 μL 的籽晶胶体溶液旋涂在干净的 ITO 衬底上,旋涂的面积为 1 cm^2 左右,放入烘箱,在 35-45 $^{\circ}\text{C}$ 下蒸发,只将籽晶留在 ITO 衬底上;

(2) 电化学沉积生长:将 0.04-0.06 g 硝酸银和 0.23-0.28 g 聚乙烯吡咯烷酮溶解于 45-55 ml 去离子水中,搅拌直到完全溶解,将此溶液作为电解液,在电化学沉积过程中,将

涂有籽晶的 ITO 衬底作为阴极,石墨片作为阳极,采用恒电流的模式进行电化学沉积,电流密度为 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,沉积的时间为 9-11 小时,样品从电解液中取出,用去离子水冲洗干净,用氮气吹干;

(3) 循环伏安曲线扫描测试:

a: 电解液组成: 溶剂为二甲基甲酰胺,支持电解质为 0.1 M 四丁基高氯酸铵,活性物质为 5×10^{-4} M 3,3',4,4'-四氯联苯;

b: 电路连接: 银纳米电极作为工作电极,饱和银/氯化银电极作为参比电极,铂片电极作为对电极,分别浸入电解液中并与电化学工作站相连;

c: 扫描方向: 在痕量的溶液中,从电压最大值到电压最低值再到电压最大值进行测量;扫描速度: 100 mV/s。

[0009] 本发明将银纳米电极用于检测液体中痕量的多氯联苯,基于纳米材料良好的吸附性能,能够大大富集电极表面参与电氧化还原的多氯联苯分子,从而达到检测低浓度活性分子的目的。

[0010] 本发明的有益效果:

本发明制备方法操作方便,设备简单,成本低廉,只需要银纳米电极与电化学工作站相连,在含有多氯联苯的电解液中形成回路即可进行检测,这种检测方法在实现了快速、准确、高效检测环境中痕量的持久性有机污染物。

[0011]

附图说明

[0012] 图 1 本发明测试装置的示意图。

[0013] 图 2 本发明通过一种普适电化学沉积方法制备的银纳米电极。

[0014] 图 3 银纳米电极作为工作电极对二甲基甲酰胺作为溶剂的电解液进行循环伏安扫描测试的图谱。

[0015] 图 4 含有 0.1M 支持电解质和 500 ppm 3,3',4,4'-四氯联苯(PCB77)的电解液,银纳米电极进行测试的循环伏安扫描测试图谱。

[0016] 图 5 含有 0.1 M 支持电解质和 5 ppm 3,3',4,4'-四氯联苯(PCB77)的电解液,银纳米电极进行测试的循环伏安扫描测试图谱。

[0017]

具体实施方式

[0018] 实施例 1: 如图 1 所示,银纳米电极作为工作电极,铂片电极作为对电极,饱和银/氯化银电极作为参比电极,三个电极都部分浸入电解液中,其中工作电极与对电极相对而放,参比电极置于中间,同时三个电极分别与电化学工作站相连形成回路,即可进行测试。将电化学工作站与计算机相连,相关测试数据即可在计算机上显示。图 2 首先制备银纳米颗粒的胶体溶液用旋涂仪旋涂在 ITO 衬底上,在 40°C 下加热之后,就会在衬底上留下银颗粒籽晶,然后再在配置的含银离子的电解液中进行电沉积,作为阴极的 ITO 衬底上表面在电场作用下聚集了银离子,逐步形成了片状纳米结构,形成了银纳米电极。图 3 的扫描方向: 电压最大值 \rightarrow 电压最低值 \rightarrow 电压最大值; 扫描速度: 100 mV/s。上述溶剂中只含有

0.1 M 支持电解质(四丁基高氯酸铵)的空白对比溶液,银纳米电极在此溶液中的测试图谱未显示出任何氧化还原峰。图 4 为含有 0.1M 支持电解质和 500 ppm 3,3',4,4' - 四氯联苯(PCB77)的电解液,银纳米电极进行测试的循环伏安扫描测试图谱显示出多个还原峰,通过与图 5 含有 0.1 M 支持电解质和 5 ppm 3,3',4,4' - 四氯联苯(PCB77)的电解液,银纳米电极进行测试的循环伏安扫描测试图谱的两张图谱的对比,用此方法可以很好的检测出溶液中的 PCB77 分子。

[0019] 实施例 2 :痕量、快速检测多氯联苯的电化学方法,包括以下步骤 :

(1) 籽晶层的制备 :将 0.5 ml, 59 mM 硝酸银和 1 ml, 34 mM 柠檬酸钠注入 98 ml 去离子水中,迅速搅拌 2 分钟,再将 0.5 ml, 0.02 M 硼氢化钠注入以上溶液中,搅拌 10 分钟,在室温下老化 20 小时,利用旋涂仪,将体积为 10 μ l 的籽晶胶体溶液旋涂在干净的 ITO 衬底上,旋涂的面积为 1 cm^2 ,放入烘箱,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下蒸发,只将籽晶留在 ITO 衬底上 ;

(2) 电化学沉积生长 :将 0.05 g 硝酸银和 0.25 g 聚乙烯吡咯烷酮溶解于 50ml 去离子水中,搅拌直到完全溶解,将此溶液作为电解液,在电化学沉积过程中,将涂有籽晶的 ITO 衬底作为阴极,石墨片作为阳极,采用恒电流的模式进行电化学沉积,电流密度为 5 μ A/ cm^2 ,沉积的时间为 10 小时,样品从电解液中取出,用去离子水冲洗干净,用氮气吹干 ;

(3) 循环伏安曲线扫描测试 :

a :电解液组成 :溶剂为二甲基甲酰胺,支持电解质为 0.1 M 四丁基高氯酸铵, , 活性物质为 5×10^{-4} M 3,3',4,4' - 四氯联苯 ;

b :电路连接 :银纳米电极作为工作电极,饱和银 / 氯化银电极作为参比电极,铂片电极作为对电极,分别浸入电解液中并与电化学工作站相连 ;

c :扫描方向 :在痕量的溶液中,从电压最大值到电压最低值再到电压最大值进行测量 ;扫描速度 :100 mV/s。

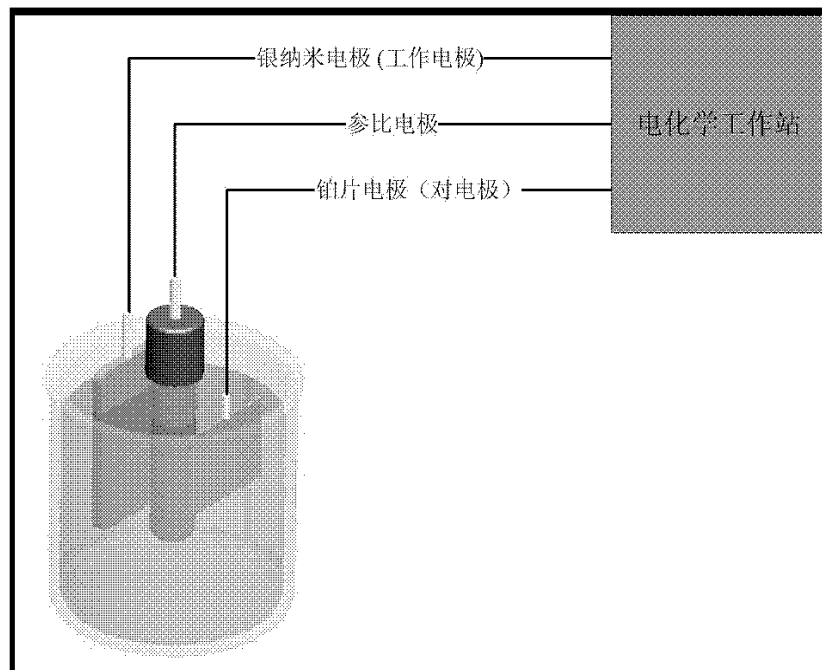


图 1

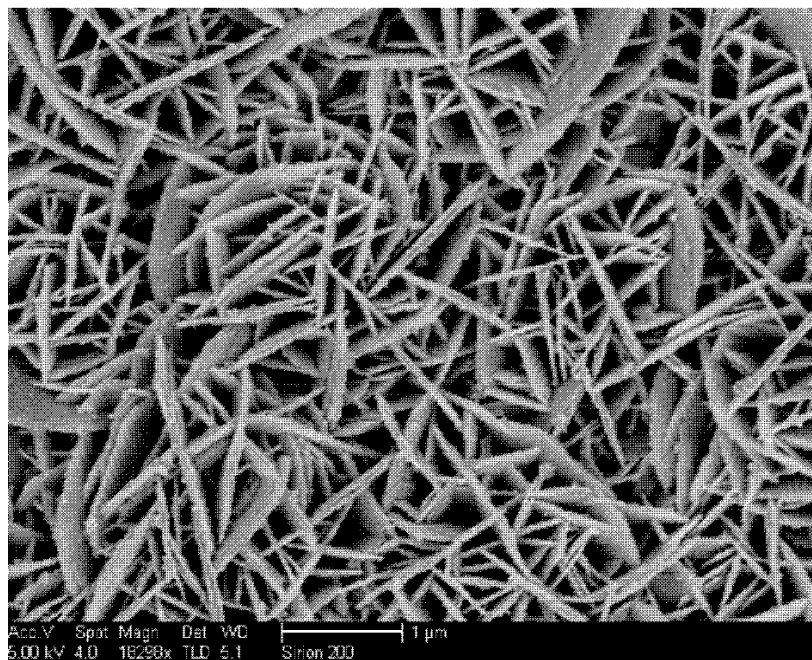


图 2

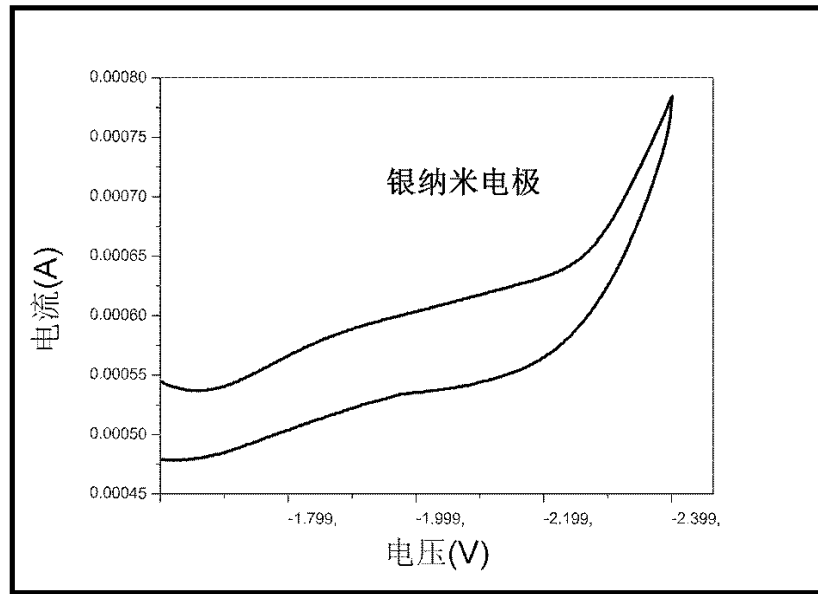


图 3

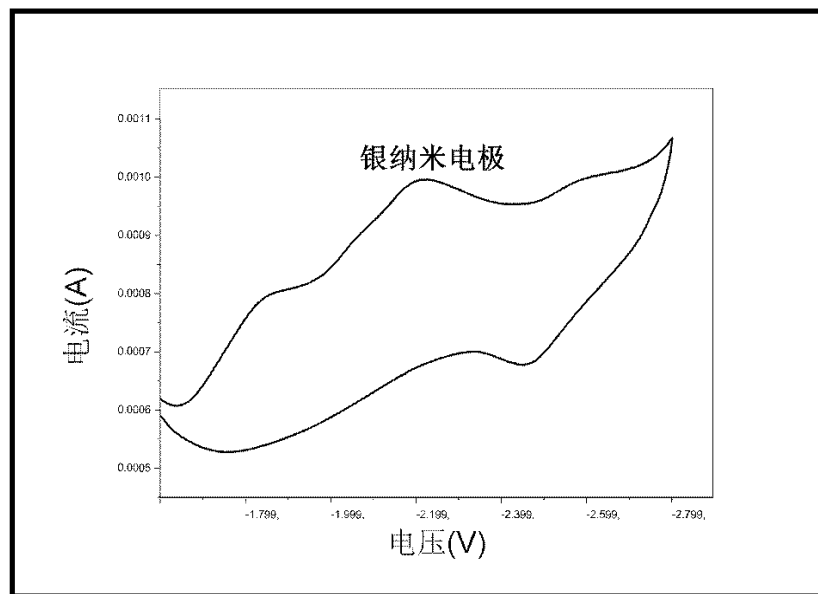


图 4

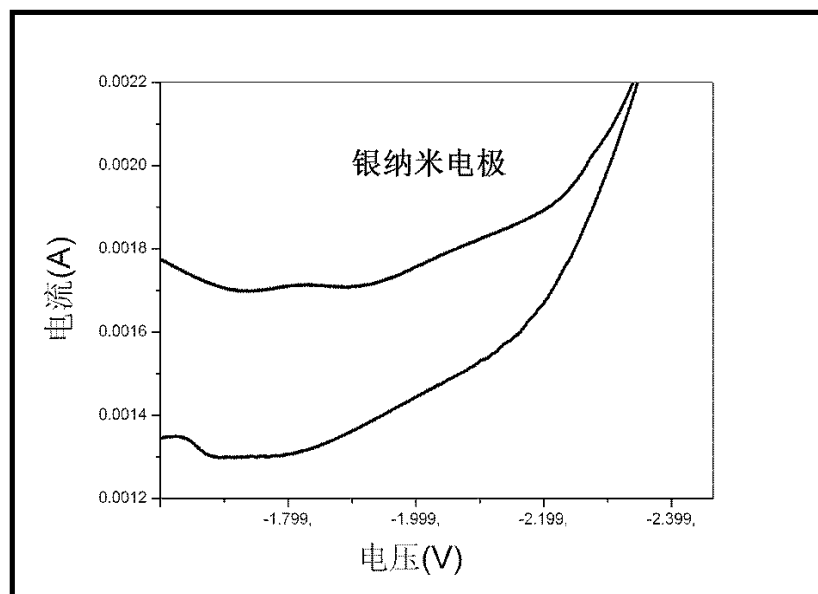


图 5