



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107037096 B

(45)授权公告日 2019.04.16

(21)申请号 201710213627.9

CN 104897765 A, 2015.09.09,

(22)申请日 2017.04.01

US 2013280611 A1, 2013.10.24,

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107037096 A

Dmytro S. Nesterov 等. Assembling

Novel Heterotrimetallic Cu/Co/Ni and Cu/Co/Cd Cores Supported by Diethanolamine

(43)申请公布日 2017.08.11

Ligand in One-Pot Reactions of Zerovalent

(73)专利权人 南京师范大学

地址 210023 江苏省南京市仙林大学城文苑路1号

Copper with Metal Salts. 《INORGANIC CHEMISTRY》. 2004, 第43卷(第24期),

Nathan C. Smythe 等. A heterobimetallic metal-organic framework with tunable

(72)发明人 周泊 丁丹

reactive metal sites: synthesis,

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

characterization, and reactivity. 《DALTON TRANSACTIONS》. 2012, 第41卷(第26期),

代理人 柏尚春

Anil Kumar 等. One-pot general

(51) Int. Cl.

G01N 27/30(2006.01)

C08G 83/00(2006.01)

synthesis of metalloporphyrins.

《TETRAHEDRON LETTERS》. 2007, 第48卷

审查员 佟莹

(56)对比文件

US 2003118937 A1, 2003.06.26,

权利要求书1页 说明书11页 附图14页

(54)发明名称

一种基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器及其制备方法和应用。该电化学传感器由CoCuCdTCPP配位聚合物悬浊液滴涂于电极表面制成；所述CoCuCdTCPP配位聚合物包括双金属CuCdTCPP和CoCdTCPP配位聚合物以及三金属体系CuCoCdTCPP配位聚合物。本发明中的CoCuCdTCPP配位聚合物运用于电化学传感中均是首次，由于CoCuCdTCPP配位聚合物具有多个金属活性中心修饰电极形成的电化学传感器可以有效稳定地检测亚硝酸和钠过氧化氢，响应时间短，灵敏度高，并且成本低，制备简单。

1. 一种基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器,其特征在于,由CoCuCdTCPP配位聚合物悬浊液滴涂于电极表面制成;所述CoCuCdTCPP配位聚合物包括双金属CuCdTCPP和CoCdTCPP配位聚合物以及三金属体系CuCoCdTCPP配位聚合物中任意一种;双金属CuCdTCPP配位聚合物中Cu、Cd、TCPP投料的摩尔比为1:1:1;双金属CoCdTCPP配位聚合物中Co、Cd、TCPP的投料摩尔比为1:1:1;三金属CoCuCdTCPP配位聚合物中Co、Cu、Cd、TCPP投料的摩尔比为4/3:4/3:4/3:1。

2. 根据权利要求1所述的基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器,所述电极为玻碳电极GCE或多壁碳纳米管修饰的玻碳电极MWCNTs /GCE。

3. 一种如权利要求1所述的基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 玻碳电极抛光布打磨至镜面,超声清洗,取出后晾干备用;

(2) 将CoCuCdTCPP配位聚合物溶于二次蒸馏水中,超声分散,得到的悬浊液;

(3) 将悬浊液滴涂到步骤(1)处理后的玻碳电极表面,室温下放置晾干,再在聚合物表面滴加萘酚溶液固定,空气室温下晾干备用,制得聚合物/玻碳电极;

(4) 步骤(1)处理后的玻碳电极表面滴涂羧基化的多壁碳纳米管,重复步骤(3)的过程,制得聚合物/MWCNTs/GCE。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述玻碳电极在二次蒸馏水和乙醇中超声清洗。

5. 一种如权利要求1所述的基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器在检测过氧化氢和亚硝酸钠中的应用。

6. 一种如权利要求1所述的基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器中所使用的三金属体系CuCoCdTCPP配位聚合物。

一种基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料应用领域,具体涉及一种基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 在最近的30年中,金属有机骨架材料的发展速度是惊人的,仅仅2002年就报道了近1500个结构。事实上,自从1978年,报道的三维金属有机骨架材料的数量每3.9年增加一倍,所有金属有机骨架材料(即包含一维、二维和三维的材料)的数量每5.7年增加一倍。而剑桥数据库(CSD)的增长速度是每9.3年增长一倍。金属有机骨架材料超乎想象的增长说明了它在科学研究和技术中的重要性。这类材料特殊的理化性质使它们在气体存储与分离、非均相催化、磁学,聚合光学和传感等领域都有着潜在的利用价值。而且,随着MOFs在薄膜内表面修饰和纳米颗粒制备等研究方向的发展,这类可调节性很高的材料更加具有作为普通材料得以应用的潜质。

[0003] 目前国外和国内很多研究小组都在积极从事金属有机骨架材料的设计、合成与功能开发,并取得了令人瞩目的研究成果。这些研究者从不同角度出发,通过开发新配体,采用新方法,合成了很多结构新颖、性能良好的金属有机骨架材料,为认识金属有机骨架材料的合成规律奠定了一定的基础,然而,对于这类材料功能性的设计和开发还远远不够。

[0004] 卟啉(Porphyrin)是一类在许多生物过程中有着至关重要作用的生物大分子,人们已经合成了很多各式各样的卟啉及其衍生物,并以此为模型研究基于卟啉分子的自然体系,卟啉材料的研究也十分活跃,它们经常在抗癌药物、催化剂、半导体、超导材料、电子材料、核磁共振影像增强剂、非线性光学材料和DNA-结合或断裂试剂等领域有着广泛的应用。特别是在催化领域,由于金属卟啉是能够恰当的模拟过氧化氢酶、过氧化物酶和细胞色素P450等蛋白质的生物模型,因此金属卟啉也可以应用于生物传感。金属卟啉有着很好的化学和热稳定性,易于合成并且性质稳定,这些特性使得金属卟啉成为纳米材料自组装中非常引人注目的一类构筑模块。从20世纪90年代早期,人们就开始利用卟啉单元构筑MOFs功能材料。已有报道采用MOFs的金属活性中心检测小分子的文章,但不同金属配比的双金属体系传感性能的研究较少,三金属体系未见报道。

[0005] 亚硝酸盐作为绿色植物的氮源,是广泛存在于人类环境中最普遍的含氮化合物,也是食品工业中常用的添加剂和防腐剂。但是,亚硝酸盐可以与血红蛋白作用, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ,形成高铁血红蛋白,失去正常的携带氧和释放氧的功能,导致组织缺氧,特别是中枢神经缺氧更为敏感,最终导致“蓝血症”,亚硝酸盐还可以和胺类物质反应形成致癌的亚硝胺。由于其潜在的毒副作用,世界卫生组织限定了饮用水中亚硝酸根离子的浓度为3mg/mL。近年来,我国90%的地下水都遭受了不同程度的污染,其中30%是由于硝酸盐和亚硝酸盐超标。因此,对亚硝酸盐进行灵敏而快速的检测已成为保护自然环境和保障公众身体健康很重要的研究工作,对饮用水及食品安全监测及早发现病因具有重要的科学意义,也为

构建新型传感器提出了更多更新的要求。

[0006] 传统的检测方法主要包括色谱法、化学荧光法、分光光度法和电化学检测法等。其中,电化学法因具有仪器简单、分析速度快、灵敏度高及稳定性高等优点而迅速成为研究热点。已报道的体系中,首选引入复合电极中的活性物质是贵金属Au、Ag、Pd及CoNi合金等,这势必导致电极造价较高、对生物活性物质潜在的纳米毒性等缺点。在对检测效果影响不大的前提下,以廉价金属Cu、Fe及氧化物代替贵重金属势必成为趋势,这将更多有利于传感器的商业化拓展。

[0007] 过氧化氢水溶液俗称为双氧水,是一种应用广泛的传统无机化工产品。1818年,由法国化学家Thenard通过稀硫酸与过氧化钡反应,在实验室中首次制备出过氧化氢。过氧化氢在轻工业,电子技术,医疗卫生,环境工程等诸多领域都有重要应用,对过氧化氢的精确、快速检测在科学实践中具有着重要意义。因此,各类 H_2O_2 传感器的研究一直是传感器领域的热门。目前已经有多种方法被应用于 H_2O_2 的定量检测,如分光光度法,滴定分析法,荧光分析法,化学发光法等。但是这些方法耗时耗力,且试剂成本较高。而电化学法检测 H_2O_2 则相对简便,快捷,且可重复性高,结果可靠。

[0008] 现有技术中,通过贵金属材料制备的NHP电化学传感器依然存在一些缺点。首先 H_2O_2 还原高度依赖于可利用的电极表面积,单体的Pt、Ag等贵金属活性面积依然有限,而当离子浓度过大时就容易引发电极表面饱和,使得传感器性能骤降;其次,有研究发现,Pt修饰电极在高浓度 Cl^- 中存在失效现象;最后,价格也是个重要因素,在目前条件下,贵金属修饰电极材料的回收再利用还存在许多问题,因此开发使用廉价材料制备NHP电化学传感器就成为一个新的热点。Cu、Mn、Co等过渡金属化合物是常见的能源储存材料,在燃料电池催化剂方面也有广泛应。因此很自然被用于 H_2O_2 电化学传感器的制备研究。相比Pt、Ag等材料,Cu、Mn、Co类材料价格较为低廉,容易获取,对环境影响也较小。目前公认的观点是,材料的比表面积越大,越有利于电子转移速率的提高,从而提升材料的电催化效果,因此制备出各种具有较大比表面积形貌的材料就成为该领域的一个热点,而目前围绕过渡金属化合物已经开发出各种形貌的纳米粒子。总的来说,过渡金属化合物是一类比较优良的 H_2O_2 检测材料,在制备NHP电化学传感器具备很多得天独厚的优势,但也仍旧存在一些挑战。Cu、Mn类化合物在酸性条件下稳定性较差,在一定程度上限制了传感器的使用范围。

发明内容

[0009] 发明目的:针对现有技术存在的问题,本发明提供了一种基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器。该基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器对亚硝酸和钠过氧化氢也有明显的电催化作用,可以有效稳定地检测亚硝酸和钠过氧化氢,并且检测灵敏度高且价格低廉。

[0010] 本发明还提供一种基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器的制备方法和应用。

[0011] 技术方案:为了实现上述目的,如本发明所述的一种基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器,其特征在于,由CoCuCdTCPP配位聚合物悬浊液滴涂于电极表面制成;所述CoCuCdTCPP配位聚合物包括双金属CuCdTCPP和CoCdTCPP配位聚合物以及三金属体系CuCoCdTCPP配位聚合物。

[0012] 其中,所述双金属CuCdTCPP配位聚合物Cu、Cd、TCPP投料(投料指制备过程中加入的物质的量)的摩尔比为1:3:1、1:1:1或3:1:1。投料指制备过程中加入的物质的量。

[0013] 所述双金属CoCdTCPP配位聚合物Co、Cd、TCPP投料的摩尔比为1:3:1、1:1:1或3:1:1。

[0014] 所述三金属CoCuCdTCPP配位聚合物Co、Cu、Cd、TCPP投料的摩尔比为4/3:4/3:4/3:1。

[0015] 其中,所述电极为玻碳电极(GCE)或多壁碳纳米管修饰的玻碳电极(MWCNTs/GCE)。

[0016] 本发明所述的基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器的制备方法,包括如下步骤:

[0017] (1) 玻碳电极抛光布打磨至镜面,超声清洗,取出后晾干备用;

[0018] (2) 将CoCuCdTCPP配位聚合物溶于二次蒸馏水中,超声分散,得到的悬浊液;

[0019] (3) 将悬浊液滴涂到步骤(1)处理后的玻碳电极表面,室温下放置晾干,再在聚合物表面滴加萘酚nafion溶液固定(一般选用质量分数为1%的萘酚溶液),空气室温下晾干备用,制得聚合物/玻碳电极;

[0020] (4) 步骤(1)处理后的玻碳电极表面滴涂羧基化了的多壁碳纳米管(MWCNTs),重复步骤(3)的过程,制得聚合物/MWCNTs/玻碳电极。

[0021] 其中,步骤(1)中所述玻碳电极在二次蒸馏水和乙醇中超声清洗。

[0022] 本发明所述基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器在检测过氧化氢和亚硝酸钠中的应用。

[0023] 本发明所述的基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器中所使用的三金属体系CuCoCdTCPP配位聚合物。

[0024] 本发明提供一系列具有不同比例双金属以及三金属的金属配位聚合物具有电化学活性中心的有机配位聚合物(MOFs),即不同比例CuCdTCPP,CoCdTCPP,以及三金属体系CuCoCdTCPP的合成、表征及电化学性能检测。

[0025] 根据金属(Cu、Co、Cd)和配体(H₂TCPP)投料比,将不同投料比合成的聚合物缩写为,Cu₁Cd₃TCPP₁,Cu₂Cd₂TCPP₁,Cu₃Cd₁TCPP₁,Co₁Cd₃TCPP₁,Co₂Cd₂TCPP₁,Co₃Cd₁TCPP₁,Cu_{4/3}Cd_{4/3}Co_{4/3}TCPP₁(下标之比对应金属与配体H₂TCPP投料物质的量之比);为了表达更加简便,把这7中物质的缩写对应简化Cu₁Cd₃TCPP,Cu₂Cd₂TCPP,Cu₃Cd₁TCPP,Co₁Cd₃TCPP₁,Co₂Cd₂TCPP,Co₃Cd₁TCPP,CuCoCdTCPP。该系列的配位为聚合物包含6种双金属Cu₁Cd₃TCPP、Cu₁Cd₁TCPP、Cu₃Cd₁TCPP、Co₁Cd₃TCPP、Co₁Cd₁TCPP、Co₃Cd₁TCPP配位聚合物,除Cu₁Cd₃TCPP和Co₁Cd₃TCPP为已报道的物质外,其余比例均为本发明新合成的不同比例的配位聚合物。该体系中含有三金属CuCoCdTCPP配位聚合物,拥有多个金属活性中心而且三金属CuCoCdTCPP配位聚合物是新合成的配位聚合物。

[0026] 与文献(Smythe N C,Butler D P,Moore C E,et al.A heterobimetallic metal-organic framework with tunable reactive metal sites:synthesis, characterization,and reactivity.[J].Dalton Transactions,2012,以下简称文献1)中合成的(Et₂NH₂)[Cd(H₂O)] [H₂TCPP] · 4DEF · H₂O(该化学物质文献中简写为1(CCDC-865035)),在本发明中将其分子缩写为CdTCPP。通过溶剂热法合成共7种金属配位聚合物,与CdTCPP的XRD吻合。CdTCPP配位聚合物中镉(II)离子是七配位,其中吡啶中的三个羧酸根

提供六个氧,水提供一个氧。每个 Cd^{2+} 连接三个TCPP分子,配位键形成扭曲的三角锥型。同样的,每个自由基卟啉分子连接到三 Cd^{2+} 离子创建一个T形的顶点,在顶点处,第四羧酸配体质子化。由此产生的二维平面在底部和顶部有质子化羧酸。相邻二维平面利用层与层之间质子化羧酸形成的 π - π 堆积固定在一起。层与层之间的距离大约是 5.2 \AA 。该框架具有阴离子电荷由二乙基阳离子平衡。聚合物中最大孔隙 $7 \times 4 \text{ \AA}$ 。分子内的DEF,水,和 Et_2NH_2^+ 占晶胞总体积的42%。

[0027] 为了证明不同投料比合成的物质金属含量不同,在测量这7种物质的XRD时严格控制变量,控制除了样品之外的其他条件相同,为了达到这种条件,所有样品均在波长为 1.5406 \AA ,扫描速度 4s/step , $0.02^\circ/\text{step}$ 的条件下测量,并且为了使环境变量尽可能一样,我们把一系列的物质的XRD测量集中2小时内完成,通过XRD峰的比较,我们发现双金属体系中随着Cd百分含量的减小,衍射峰右移, 2θ 值增大,层间距减小,这是因为金属 Cu^{2+} (73pm)、 Co^{2+} (65pm) 半径比 Cd^{2+} (95pm) 小的原因,峰的偏移证明我们合成了不同金属比例的配位聚合物。其中所述配位聚合物宽为 2 mL 长为 $4\mu\text{m}$ 左右。洗净烘干配成 5mg/mL 的悬浊液,超声30分钟后去 6 mL 滴涂在电极上,晾干过后滴 2 mL 质量分数为1%的萘酚溶液。同时,为了改善性能,先在玻碳电极上修饰 6 mL 浓度为 5 mg/mL 的多壁碳纳米管(MWCNTs),再滴加MOFs的悬浊液,最后滴加 2 mL 质量分数为1%的萘酚溶液。用所合成的7种MOFs按上述方法制成电极对亚硝酸钠和过氧化氢进行检测,灵敏度会随着金属配比的不同而有所不同,但响应时间均很短,灵敏度都比较高,在电化学传感方面有一定的应用价值。

[0028] 本发明中双金属体系中 $\text{Cu}_1\text{Cd}_1\text{TCPP}$ 修饰的电化学传感器对亚硝酸钠检测的灵敏度最高为 $418 \text{ mA} \cdot \text{M} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{Cu}_1\text{Cd}_1\text{TCPP}$ 修饰的电化学传感器对过氧化氢的灵敏度最高 $413.83 \text{ mA} \cdot \text{M} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。三金属体系 $\text{Cu}_1\text{Co}_1\text{Cd}_1\text{TCPP}$ 修饰在玻碳电极上对过氧化氢和亚硝酸钠也有明显的电催化作用,灵敏度分别为 $266.25\text{mA} \cdot \text{M} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $369.04 \text{ mA} \cdot \text{M} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

[0029] 有益效果:与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0030] 1、本发明所有 CoCuCdTCPP 配位聚合物运用于电化学传感中均是首次。由于 CoCuCdTCPP 配位聚合物具有多个金属活性中心修饰电化学传感器均可以检测对亚硝酸钠和过氧化氢两种物质,且均有较高的灵敏度。

[0031] 2、现有技术中对亚硝酸钠检测首选引入复合电极中的活性物质是贵金属 Au 、 Ag 、 Pt 等,这势必导致电极造价较高,对生物活性物质潜在的纳米毒性等缺点,本发明的配位聚合物修饰的电化学传感器对亚硝酸钠检测灵敏度高且聚合物中的金属价格低廉。

[0032] 3、本发明所有 CoCuCdTCPP 配位聚合物(MOFs)在强酸强碱中具有良好的稳定性,其所制成的电极对过氧化氢的检验,克服了过渡金属化合物在酸性或碱性条件下稳定性差的问题,拓宽了传感器的使用范围。

[0033] 4、本发明中的 CoCuCdTCPP 配位聚合物以及基于 CoCuCdTCPP 配位聚合物修饰的电化学传感器制备简单,成本低,并可以有效地可以有效稳定地检测亚硝酸和钠过氧化氢,响应时间短,灵敏度都高,在电化学传感方面有一定的应用价值。同时本发明 CoCuCdTCPP 配位聚合物中的三金属 $\text{Cu}_1\text{Cd}_1\text{Co}_1\text{TCPP}$ 配位聚合物是新合成的配位聚合物。

附图说明

[0034] 图1为本发明实例1所制备的一系列 CoCuCdTCPP 配位聚合物的电镜图;

- [0035] 图2为本发明实例1所制备的一系列CoCuCdTCPP配位聚合物的XRD图,其中CdTCPP为中文文献1中合成1 (CCDC-865035) 的标准峰;
- [0036] 图3为本发明合成的Cu₁Cd₃TCPP、Co₁Cd₃TCPP与文献1中合成的1-Cu (CCDC-865036)、1-Co (CCDC-865037) 的标准峰的比较;
- [0037] 图4为本发明实施例3CuCdTCPP系列峰归属配位聚合物峰归属;
- [0038] 图5为本发明实施例3CoCdTCPP系列峰归属配位聚合物峰归属;
- [0039] 图6为本发明实施例3CuCoCdTCPP系列峰归属配位聚合物峰归属;
- [0040] 图7为聚合物修饰的玻碳电极对亚硝酸钠的CV响应;
- [0041] 图8为聚合物修饰的玻碳电极对过氧化氢CV的响应;
- [0042] 图9为GCE、配位聚合物/GCE、MWCNTs/GCE、配位聚合物/MWCNTs/GCE在pH=7的0.1mol/L的电解质溶液中的CV曲线比较,其中,a为Cu₁Cd₃TCPP,b为Cu₁Cd₁TCPP,c为Cu₃Cd₁TCPP,d为Co₁Cd₃TCPP,e为Co₁Cd₁TCPP,f为Co₃Cd₁TCPP,g为CuCoCdTCPP;
- [0043] 图10为MWCNTs/GCE、配位聚合物/MWCNTs/GCE在有无亚硝酸钠pH=7的0.1mol/L的电解质溶液中的CV曲线比较,其中a为Cu₁Cd₃TCPP,b为Cu₁Cd₁TCPP,c为Cu₃Cd₁TCPP,d为Co₁Cd₃TCPP,e为Co₁Cd₁TCPP,f为Co₃Cd₁TCPP,g为CuCoCdTCPP;
- [0044] 图11为MWCNTs/GCE、配位聚合物/MWCNTs/GCE在有无过氧化氢pH=7的0.1mol/L的电解质溶液中的CV曲线比较,其中a为Cu₁Cd₃TCPP,b为Cu₁Cd₁TCPP,c为Cu₃Cd₁TCPP,d为Co₁Cd₃TCPP,e为Co₁Cd₁TCPP,f为Co₃Cd₁TCPP,g为CuCoCdTCPP;
- [0045] 图12为本发明实例4CuCdTCPP系列对亚硝酸钠检测最佳电位的选择,以及不同比例检测灵敏度的比较;
- [0046] 图13为本发明实例5CuCdTCPP系列对过氧化氢检测最佳电位的选择,以及不同比例检测灵敏度的比较;
- [0047] 图14为本发明实例6CoCdTCPP系列对亚硝酸钠检测最佳电位的选择,以及不同比例检测灵敏度的比较;
- [0048] 图15为本发明实例7CoCdTCPP系列对过氧化氢检测最佳电位的选择,以及不同比例检测灵敏度的比较;
- [0049] 图16为本发明实例8Cu₁Co₁Cd₁TCPP对亚硝酸钠检测的最佳电位选择,以及在最佳电位下对亚硝酸钠的检测;
- [0050] 图17为本发明实例9Cu₁Co₁Cd₁TCPP对过氧化氢检测的最佳电位选择,以及在最佳电位下对亚硝酸钠的检测;
- [0051] 图18为本发明实施例10双金属不同比例配位聚合物对亚硝酸钠检测的灵敏度折线图;
- [0052] 图19为本发明实施例10双金属不同比例配位聚合物对过氧化氢检测的灵敏度折线图。

具体实施方式

- [0053] 以下结合附图和实施例对本发明作进一步说明。
- [0054] 基于CoCuCdTCPP配位聚合物修饰的电化学传感器及其制备方法和应用,包括以下步骤:

[0055] 第一步:合成金属TCPP配位聚合物,包括Cu₁Cd₃TCPP,Cu₂Cd₂TCPP,Cu₃Cd₁TCPP,Co₁Cd₃TCPP₁,Co₂Cd₂TCPP,Co₃Cd₁TCPP,CuCoCdTCPP;

[0056] 第二步:将合成的配位聚合物修饰电极:将合成金属TCPP配位聚合物溶于二次蒸馏水中,超声分散,得到的悬浊液;将悬浊液滴涂到通过抛光布打磨至镜面,在二次蒸馏水和乙醇中超声清洗,晾干处理后的玻碳电极表面,室温下放置晾干,再在聚合物表面滴加萘酚溶液固定,空气室温下晾干备用,制得聚合物/玻碳电极;若在处理后的玻碳电极表面先滴涂羧基化了的MWCNTs多壁碳纳米,再在聚合物表面滴加萘酚溶液固定,空气室温下晾干备用,制得聚合物/MWCNTs/玻碳电极。

[0057] 第三步:将修饰的电极置于三电极体系中,在-1-1V的范围内通过循环伏安检测电化学性能及对加入被测物的催化作用;

[0058] 第四步:根据C-V响应,测I-T寻找最佳电位;

[0059] 第五部:在最佳电位下对被测物进行检测,比较灵敏度。

[0060] 实施例1

[0061] 配体H₂TCPP合成:

[0062] 将160mL丙酸加热至沸腾,再依次向溶剂中快速加入吡咯(1.38mL,20mmol)和对甲酰基苯甲酸甲酯(3.28g,20mmol),反应回流2h。之后降至室温,静置冷却过夜。将反应后混合物抽滤,并用无水乙醇洗涤至滤液无色,烘干得到深紫色固体为H₂TCPP-OMe粗产品。再用重结晶的方法(CHCl₃:甲醇=1:3)得到纯净的H₂TCPP-OMe。

[0063] 将和H₂TCPP-OMe或(904mg,0.1mmol)溶于30mL四氢呋喃溶液中,再向反应体系中加入30mL NaOH水溶液(0.1M),50℃反应48小时。之后冷却,旋蒸除去四氢呋喃,并在室温下用0.1M HCl(aq)调节溶液pH值为2左右。布氏漏斗抽滤得紫红色固体,干燥得产物H₂TCPP。

[0064] 合成一系列CoCuCdTCPP配位聚合物:

[0065] ①Cu₁Cd₃TCPP的合成

[0066] 称取80mg H₂TCPP,54mg CdCl₂和13.4mgCuCl₂溶于DEF(6mL),H₂O(0.3mL),将混合液加到25mL的反应釜中,然后放入烘箱,150摄氏度反应2d,得紫红色粉末,过滤并用DMF、H₂O、EtOH洗涤至滤液呈无色,在50摄氏度的烘箱中烘干。合成方法上做了改变,用反应釜代替密封玻璃管,操作更方便。

[0067] ②Cu₁Cd₁TCPP的合成

[0068] 称取80mg H₂TCPP,36mg CdCl₂和26.8mgCuCl₂溶于DEF(6mL),H₂O(0.3mL),将混合液加到25mL的反应釜中,然后放入烘箱,150摄氏度反应2d,得紫红色粉末,过滤并用DMF、H₂O、EtOH洗涤至滤液呈无色,在50摄氏度的烘箱中烘干。

[0069] ③Cu₃Cd₁TCPP的合成

[0070] 称取80mg H₂TCPP,18mg CdCl₂和40.2mgCuCl₂溶于DEF(6mL),H₂O(0.3mL),将混合液加到25mL的反应釜中,然后放入烘箱,150摄氏度反应2d,得紫红色粉末,过滤并用DMF、H₂O、EtOH洗涤至滤液呈无色,在50摄氏度的烘箱中烘干。

[0071] ④Co₁Cd₃TCPP的合成

[0072] 称取80mg H₂TCPP,54mg CdCl₂和13mgCoCl₂溶于DEF(6mL),H₂O(0.3mL),将混合液加到25mL的反应釜中,然后放入烘箱,150摄氏度反应2d,得紫红色粉末,过滤并用DMF、H₂O、EtOH洗涤至滤液呈无色,在50摄氏度的烘箱中烘干。

[0073] ⑤Co₁Cd₁TCPP的合成

[0074] 称取80mg H₂TCPP, 36mg CdCl₂和26mgCoCl₂溶于DEF (6mL), H₂O (0.3mL), 将混合液加到25mL的反应釜中, 然后放入烘箱, 150摄氏度反应2d, 得紫红色粉末, 过滤并用DMF、H₂O、EtOH洗涤至滤液呈无色, 在50摄氏度的烘箱中烘干。

[0075] ⑥Co₃Cd₁TCPP的合成

[0076] 称取80mg H₂TCPP, 18mgCdCl₂和39mgCoCl₂溶于DEF (6mL), H₂O (0.3mL), 将混合液加到25mL的反应釜中, 然后放入烘箱, 150摄氏度反应2d, 得紫红色粉末, 过滤并用DMF、H₂O、EtOH洗涤至滤液呈无色, 在50摄氏度的烘箱中烘干。

[0077] ⑦Cu₁Co₁Cd₁TCPP系列的合成

[0078] 称取80mg H₂TCPP, 24mgCdCl₂、18mgCuCl₂和17mgCoCl₂溶于DEF (6mL), H₂O (0.3mL), 将混合液加到25mL的反应釜中, 然后放入烘箱, 150摄氏度反应2d, 得紫红色粉末, 过滤并用DMF、H₂O、EtOH洗涤至滤液呈无色, 在50摄氏度的烘箱中烘干。

[0079] 上述7种CoCuCdTCPP配位聚合物电镜图如图1所示, XRD图如图2所示, 其中, 合成的Cu₁Cd₃TCPP、Co₁Cd₃TCPP与文献1中合成的1-Cu、1-Co的标准峰的比较如图3所示。

[0080] 实施例2

[0081] 配位聚合物修饰的GCE和MWCNTs/GCE

[0082] 玻碳电极(GCE, 直径为3mm)经尼龙抛光布打磨, 然后用0.3μm, 0.05μm Al₂O₃抛光至镜面, 然后在二次蒸馏水和乙醇中超声清洗1min, 取出后晾干备用。将5mg的实施例3制备的聚合物溶于1mL二次蒸馏水中, 超声分散, 得到5mg/mL的悬浊液。用移液枪将6μL的悬浊液滴涂到处理后的玻碳电极表面, 室温下放置晾干, 再在聚合物表面滴加2μL质量分数1%萘酚(nafion)固定, 空气室温下晾干备用, 制得聚合物/GCE。

[0083] 在处理后的玻碳电极表面滴涂6μL 5mg/mL羧基化了的MWCNTs, 在室温晾干后, 再用移液枪滴涂6μL 5mg/mL配位聚合物悬浊液, 最后滴涂2μL质量分数1%nafion固定, 在室温下晾干备用, 制得聚合物/MWCNTs/GCE。

[0084] 实施例3

[0085] 采用循环伏安法(CV)研究了一系列配位聚合物的电化学性质, 对比在pH=7的0.1molL⁻¹PBS电解质溶液中裸电极和配位聚合物/GCE的CV曲线。在-1.0到1.0V范围内, 裸电极没有出现氧化还原峰, 而配位聚合物/GCE在此电位范围内电流增大, 出现金属的氧化还原峰。

[0086] CuCdTCPP系列(图4)在E=-0.79处的峰标注为峰1, 归属为Cd(II)/Cd的氧化峰; 在0.95出现的峰标注为峰2, 归属为Cu(II)/Cu(I); 在-0.1V左右出现的氧化还原峰标注为峰3和3', 归属为卟啉络合Cu(II)/Cu(I)的氧化还原峰; 在-0.9V后面出现的还原峰标注为峰4, 归属为Cd(II)/Cd的还原峰。

[0087] 在CoCdTCPP系列(图5)在E=-0.79处的峰标注为峰1, 归属为Cd(II)/Cd的氧化峰; 在0.8出现的峰标注为峰2, 归属为Co(III)/Co(II), 在-0.25V出现的还原峰标注为峰3, 归属为卟啉络合Co(III)/Co(II), 在-0.8V以后出现的峰标注为峰4, 归结为Cd(II)/Cd的还原峰。

[0088] 三金属CuCoCdTCPP体系中(图6), 在E=-0.79处的峰标注为峰1, 归属为Cd(II)/Cd的氧化峰; 在0.8出现的峰标注为峰2, 归属为Co(III)/Co(II); 由于铜的电位比较高, 在钴的干扰下未能观测出来, 在-0.25V出现的还原峰标注为峰3, 归结为卟啉络合Co(III)/Co(II);

铜的峰被干扰,未标出。在-0.8V以后出现的峰标注为峰4,归属为Cd(II)/Cd的还原峰。

[0089] 从图7可以看出,裸电极在无亚硝酸钠的PBS溶液中的CV曲线无峰,当加入 $2.5 \times 10^{-4} \text{mol/L NaNO}_2$ 后,裸电极电流在-1处有稍微的增加。对于修饰了配位聚合物的电极来说,当加入 $2.5 \times 10^{-4} \text{mol/L NaNO}_2$ 后,Cu(II)/Cu(I)、Co(III)/Co(II)的峰有明显的增大,这表明配位聚合物中铜、钴的活性位对亚硝酸钠具有催化作用。

[0090] 从图8可以看出,裸电极在无过氧化氢的PBS溶液中的CV曲线无峰,当加入 $5 \times 10^{-4} \text{mol/L H}_2\text{O}_2$ 后,裸电极的CV曲线无明显变化。修饰了配位聚合物的电极,当加入 $5 \times 10^{-4} \text{mol/L H}_2\text{O}_2$,Cd(II)/Cd的还原峰,卟啉络合Co(III)/Co(II)的还原峰明显增大,说明镉、钴活性为对过氧化氢具有催化作用。

[0091] 通常情况下,通过加入多壁碳纳米管可以改善传感器的性能,因为碳纳米管可以提高修饰电极的导电性和灵敏性,不同配比mwcnts/GCE修饰电极的性质。如图9所示,通过比较不同配比配位聚合物/MWCNTs/GCE和配位聚合物/GCE在PH=7.0的PBS支持电解溶液的CV曲线可以看出,配位聚合/MWCNTs/GCE的电流值明显大于配位聚合物/GCE的电流值,说明MWCNTs可以降低电极的阻抗和提高电极的导电性以传感器的灵敏性。如图10和图11所示,分别研究了配位聚合物/MWCNTs/GCE修饰的电极与不含配位聚合物修饰的只含多壁碳纳米管MWCNTs/GCE对亚硝酸钠和过氧化氢的响应的区别,当加入0.5mmol/L亚硝酸钠(图10)后,在-1V-1V内,配位聚合物/MWCNTs/GCE的CV图表明电流有明显增大,说明配位聚合物/MWCNTs/GCE对亚硝酸钠有电催化作用,且响应电位与不加多壁碳纳米管的配位聚合物/GCE对亚硝酸钠响应的电位相同,但MWCNTs/GCE在有无亚硝酸钠的PBS中的CV曲线无明显变化,可知MWCNTs/GCE亚硝酸钠无明显的催化作用。同理,当加入0.5mmol/L过氧化氢(图11)后,在-1V-1V内,配位聚合物/MWCNTs/GCE的CV图表明电流有明显增大,且响应电位与不加多壁碳纳米管的配位聚合物/GCE对过氧化氢响应的电位基本相同,说明配位聚合物/MWCNTs/GCE对过氧化氢有电催化作用,但MWCNTs/GCE在有无过氧化氢的PBS中的CV曲线无明显变化,可知MWCNTs/GCE对过氧化氢无明显的催化作用。以上结果表明,多壁碳纳米管只是改善了电极的导电性,促进了电极表面的电子传递,对过氧化氢和亚硝酸钠其催化作用的是本发明所合成的配位聚合物。

[0092] 实施例4

[0093] 如图12所示,为了获得最佳工作电位,分别研究不同电位下0.65V,0.7V,0.75V,0.8V,0.85V电位下Cu₁Cd₃TCPP/MWCNTs/GCE、Cu₁Cd₁TCPP/MWCNTs/GCE、Cu₃Cd₁TCPP/MWCNTs/GCE对亚硝酸钠的电催化氧化灵敏度的比较。图12a、b、c的五个台阶分别代表不同比例的配位聚合物/MWCNTs/GCE在不同电压下分别含有0.1mmol/L,0.3mmol/L,0.6mmol/L,1mmol/L,1.5mmol/L的亚硝酸钠的时间电流曲线。d是不同比例的配位聚合物/MWCNTs/GCE在最佳电位下对亚硝酸钠检测的时间电流曲线,为了方便观察,在相同时间点上不同体系中含有的亚硝酸钠浓度相同,从200s开始,每间隔50s,依次向体系中加入2 μ L、2 μ L、2 μ L、4 μ L、4 μ L、4 μ L、6 μ L、6 μ L、6 μ L、8 μ L、8 μ L、8 μ L、10 μ L、10 μ L、10 μ L 0.2mol/L的亚硝酸钠。通过图12.a可以看出Cu₁Cd₃TCPP/MWCNTs/GCE对亚硝酸钠检测的最佳电位为0.7V;图12.b可以看出Cu₁Cd₁TCPP/MWCNTs/GCE对亚硝酸钠检测的最佳电位是0.7V;图12.c可以看Cu₃Cd₁TCPP/MWCNTs/GCE检测亚硝酸钠的最佳电位为0.7V;图12.d在0.7V下不同比例CuCdTCPP/MWCNTs/GCE检测亚硝酸钠的性能,通过图12d作出标准曲线,得出Cu₁Cd₃TCPP灵敏度为226.47mA •

$\text{M} \cdot \text{cm}^{-2}$, 线性相关系数为0.99988。 Cu1Cd1TCPP 灵敏度为 $418\text{mA} \cdot \text{M} \cdot \text{cm}^{-2}$, 线性相关系数为0.99648, Cu3Cd1TCPP 灵敏度为 $118.68\text{mA} \cdot \text{M} \cdot \text{cm}^{-2}$, 线性相关系数0.9998。

[0094] 实施例5

[0095] 如图13所示, 为了获得最佳工作电位, 分别研究不同电位 -0.5V , -0.6V , -0.7V , -0.8V , -0.9V 下 $\text{Cu1Cd3TCPP/MWCNTs/GCE}$ 、 $\text{Cu1Cd1TCPP/MWCNTs/GCE}$ 、 $\text{Cu3Cd1TCPP/MWCNTs/GCE}$ 对过氧化氢的电催化氧化灵敏度的比较。图13a、b、c的五个台阶分别代表不同比例的配位聚合物/ MWCNTs/GCE 在不同电压下分别含有 0.1mmol/L , 0.3mmol/L , 0.6mmol/L , 1mmol/L , 1.5mmol/L 的过氧化氢的时间电流曲线。d图是不同比例的配位聚合物/ MWCNTs/GCE 在最佳电位下对过氧化氢检测的时间电流曲线, 为了方便观察, 在相同时间点上不同体系中含有的过氧化氢浓度相同, 从 200s 开始, 每间隔 50s , 依次向体系中加入 $2\mu\text{L}$ 、 $2\mu\text{L}$ 、 $2\mu\text{L}$ 、 $4\mu\text{L}$ 、 $4\mu\text{L}$ 、 $4\mu\text{L}$ 、 $6\mu\text{L}$ 、 $6\mu\text{L}$ 、 $6\mu\text{L}$ 、 $8\mu\text{L}$ 、 $8\mu\text{L}$ 、 $8\mu\text{L}$ 、 $10\mu\text{L}$ 、 $10\mu\text{L}$ 、 $10\mu\text{L}$ 0.2mol/L 的过氧化氢。通过图13.a可以看出 $\text{Cu1Cd3TCPP/MWCNTs/GCE}$ 对过氧化氢检测的最佳电位为 -0.9V ; 图13.b可以看出 $\text{Cu1Cd1TCPP/MWCNTs/GCE}$ 对过氧化氢检测的最佳电位是 -0.9V ; 图13.c可以看 $\text{Cu3Cd1TCPP/MWCNTs/GCE}$ 检测过氧化氢的最佳电位为 -0.9V ; 图13.d在 -0.9 下不同比例 $\text{CuCdTCPP/MWCNTs/GCE}$ 检测过氧化氢的性能, 通过图13d作出标准曲线, 得出 Cu1Cd3TCPP 灵敏度为 $276\text{mA} \cdot \text{M} \cdot \text{cm}^{-2}$, 线性相关系数为0.99987; Cu1Cd1TCPP 灵敏度为 $413.83\text{mA} \cdot \text{M} \cdot \text{cm}^{-2}$, 线性相关系数为0.99733; Cu3Cd1TCPP 灵敏度为 $391.3\text{mA} \cdot \text{M} \cdot \text{cm}^{-2}$, 线性相关系数0.99818。

[0096] 实施例6

[0097] 如图14所示, 为了获得最佳工作电位, 研究不同电位下 0.7V , 0.75V , 0.8V , 0.85V , 0.9V 电位下 $\text{Co1Cd3TCPP/MWCNTs/GCE}$ 、 $\text{Co1Cd1TCPP/MWCNTs/GCE}$ 、 $\text{Co3Cd1TCPP/MWCNTs/GCE}$ 对亚硝酸钠的电催化氧化灵敏度的比较图, 14a、b、c的五个台阶分别代表不同比例的配位聚合物/ MWCNTs/GCE 在不同电压下分别含有 0.1mmol/L , 0.3mmol/L , 0.6mmol/L , 1mmol/L , 1.5mmol/L 的亚硝酸钠的时间电流曲线。d图是不同比例的配位聚合物/ MWCNTs/GCE 在最佳电位下对亚硝酸钠检测的时间电流曲线, 为了方便观察, 在相同时间点上不同体系中含有的亚硝酸钠浓度相同, 从 200s 开始, 每间隔 50s , 依次向体系中加入 $2\mu\text{L}$ 、 $2\mu\text{L}$ 、 $2\mu\text{L}$ 、 $4\mu\text{L}$ 、 $4\mu\text{L}$ 、 $4\mu\text{L}$ 、 $6\mu\text{L}$ 、 $6\mu\text{L}$ 、 $6\mu\text{L}$ 、 $8\mu\text{L}$ 、 $8\mu\text{L}$ 、 $8\mu\text{L}$ 、 $10\mu\text{L}$ 、 $10\mu\text{L}$ 、 $10\mu\text{L}$ 0.2mol/L 的亚硝酸钠。通过图14.a可以看出 $\text{Co1Cd3TCPP/MWCNTs/GCE}$ 对亚硝酸钠检测的最佳电位为 0.9V ; 图14.b可以看出 $\text{Co1Cd1TCPP/MWCNTs/GCE}$ 对亚硝酸钠检测的最佳电位是 0.8V ; 图14.c可以看 $\text{Co3Cd1TCPP/MWCNTs/GCE}$ 检测亚硝酸钠的最佳电位为 0.85V , 图14.d在最佳电位下不同比例 $\text{CoCdTCPP/MWCNTs/GCE}$ 检测亚硝酸钠的性能, 通过图14d作出标准曲线, 得出 Co1Cd3TCPP 灵敏度为 $230.66\text{mA} \cdot \text{M} \cdot \text{cm}^{-2}$, 线性相关系数为0.99925。 Co1Cd1TCPP 灵敏度为 $350.95\text{mA} \cdot \text{M} \cdot \text{cm}^{-2}$, 线性相关系数为0.9997, Co3Cd1TCPP 灵敏度为 $282.9\text{mA} \cdot \text{M} \cdot \text{cm}^{-2}$, 线性相关系数0.99979。

[0098] 实施例7

[0099] 如图15所示, 为了获得最佳工作电位, 分别研究不同电位下 -0.1V , -0.2V , -0.3V , -0.4V , -0.5V , -0.6V 电位下 $\text{Co1Cd3TCPP/MWCNTs/GCE}$ 、 $\text{Co1Cd1TCPP/MWCNTs/GCE}$ 、 $\text{Co3Cd1TCPP/MWCNTs/GCE}$ 对过氧化氢的电催化氧化灵敏度的比较。15a、b、c的五个台阶分别代表不同比例的配位聚合物/ MWCNTs/GCE 在不同电压下分别含有 0.1mmol/L , 0.3mmol/L , 0.6mmol/L , 1mmol/L , 1.5mmol/L 的过氧化氢的时间电流曲线。d图是不同比例的配位聚合物/ MWCNTs/GCE 在最佳电位下对过氧化氢检测的时间电流曲线, 为了方便观察, 在相同时间点上不同体

系中含有的过氧化氢浓度相同,从200s开始,每间隔50s,依次向体系中加入2 μ L、2 μ L、2 μ L、4 μ L、4 μ L、4 μ L、6 μ L、6 μ L、6 μ L、8 μ L、8 μ L、8 μ L、10 μ L、10 μ L、10 μ L 0.2mol/L的过氧化氢。通过图15.a可以看出Co1Cd3TCPP/MWCNTs/GCE对过氧化氢检测的最佳电-0.4V;图15.b可以看出Co1Cd1TCPP/MWCNTs/GCE对过氧化氢检测的最佳电位是-0.5V、图15c可以看Co3Cd1TCPP/MWCNTs/GCE检测过氧化氢的最佳电位为-0.2V。图15.d在最佳电位下不同比例CoCdTCPP/MWCNTs/GCE检测过氧化氢的性能,通过图15d作出标准曲线,得出Co1Cd3TCPP灵敏度为188.84mA \cdot M \cdot cm⁻²,线性相关系数为0.999979。Co1Cd1TCPP灵敏度为228.23mA \cdot M \cdot cm⁻²,线性相关系数为0.99994,Co3Cd1TCPP灵敏度为211mA \cdot M \cdot cm⁻²,线性相关系数0.99392。

[0100] 实施例·8

[0101] 图16所示,为了获得最佳工作电位,分别研究不同电位0.65V,0.7V,0.75V,0.8V,0.85V,0.9V电位下CuCoCdTCPP/MWCNTs/GCE对亚硝酸钠的电催化氧化灵敏度的比较。图a的五个台阶代表CuCoCdTCPP/MWCNTs/GCE在不同电压下分别含有0.1mmol/L,0.3mmol/L,0.6mmol/L,1mmol/L,1.5mmol/L的亚硝酸钠的时间电流曲线。b图是CuCoCdTCPP/MWCNTs/GCE在最佳电位下对亚硝酸钠检测的时间电流曲线,从200s开始,每间隔50s,依次向体系中加入2 μ L、2 μ L、2 μ L、4 μ L、4 μ L、4 μ L、6 μ L、6 μ L、6 μ L、8 μ L、8 μ L、8 μ L、10 μ L、10 μ L、10 μ L 0.2mol/L的亚硝酸钠。图16.a显示CuCoCdTCPP/MWCNTs/GCE对亚硝酸钠的检测的最佳电位为0.8V,通过图16.b作出标准曲线,在最佳电位下Co1Cu1Cd1TCPP灵敏度为266.25mA \cdot M \cdot cm⁻²,线性相关系数为0.99982。

[0102] 实施例9

[0103] 如图17所示,为了获得最佳工作电位,分别研究不同电位下-0.2V,-0.3V,-0.4,-0.5V,-0.6V,-0.7V,-0.8V,-0.9V电位下CuCoCdTCPP/MWCNTs/GCE对过氧化氢的电催化氧化灵敏度的比较。图17a的五个台阶代表CuCoCdTCPP/MWCNTs/GCE在不同电压下分别含有0.1mmol/L,0.3mmol/L,0.6mmol/L,1mmol/L,1.5mmol/L的过氧化氢的时间电流曲线。b图是CuCoCdTCPP/MWCNTs/GCE在最佳电位下对过氧化氢检测的时间电流曲线,从200s开始,每间隔50s,依次向体系中加入2 μ L、2 μ L、2 μ L、4 μ L、4 μ L、4 μ L、6 μ L、6 μ L、6 μ L、8 μ L、8 μ L、8 μ L、10 μ L、10 μ L、10 μ L 0.2mol/L的过氧化氢。17a显示CuCoCdTCPP/MWCNTs/GCE对过氧化氢的检测最佳电位为-0.9V,通过图17.b作出标准曲线,在最佳电位下CoCuCdTCPP灵敏度为369.04mA \cdot M \cdot cm⁻²,线性相关系数为0.99977。

[0104] 实施例10

[0105] 表3为实施实例4-9所得数据的汇总表格,根据双金属灵敏度数据,绘制图18和19,图18,X轴为Cu/Co投料时金属物质的量分数,Y轴是在最佳电位下对亚硝酸钠检测的灵敏度,图19,X轴为Cu/Co投料时金属物质的量分数,Y轴是在最佳电位下对过氧化氢检测的灵敏度。

[0106] 该系列配位聚合物在修饰了多壁碳纳米管来提高导电性及灵敏性后,均可以检测过氧化氢和亚硝酸钠,因此该系列配位聚合物是双功能性的传感器。七种配位聚合物对过氧化氢和亚硝酸钠的检测有较高的灵敏度,从检测灵敏度和最小检出限的评价数据来说,检测性能最好的是Cu1Cd1TCPP/MWCNTs/GCE,对亚硝酸钠和过氧化氢的检测的灵敏度7种聚合物中最高的,分别达到了418mA \cdot M \cdot cm⁻²和413.83mA \cdot M \cdot cm⁻²,同时在对亚硝酸钠的检测中Cu1Cd1TCPP/MWCNTs/GCE的最小检出限也是最低的,为 3.2×10^{-6} 。由此可以看出,在对

过氧化氢和亚硝酸钠的检测方面,Cu1Cd1TCPP的性能最好。

[0107] 表3不同比例灵敏度与线性相关系数表格

[0108]

CuCdTCPP 最佳电位测亚硝酸钠	灵敏度 $\text{mA}\cdot\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}$	线性相关系数	最小检出限/M
Cu1Cd3TCPP	226.47	0.99988	3.075×10^{-5}
Cu1Cd1TCPP	418	0.99648	3.2×10^{-6}
Cu3Cd1TCPP	118.68	0.9998	1.63×10^{-5}
CuCdTCPP 最佳电位测过氧化氢	灵敏度 $\text{mA}\cdot\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}$	线性相关系数	最小检出限/M
Cu1Cd3TCPP	276	0.99987	4.78×10^{-5}
Cu1Cd1TCPP	413.83	0.99733	2.69×10^{-6}
Cu3Cd1TCPP	391.3	0.99818	7.09×10^{-5}
CoCdTCPP 最佳电位测亚硝酸钠	灵敏度 $\text{mA}\cdot\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}$	线性相关系数	最小检出限/M
Co1Cd3TCPP	230.66	0.99925	1.95×10^{-5}
Co1Cd1TCPP	350.95	0.9997	6.89×10^{-6}
Co3Cd1TCPP	282.9	0.99979	1.96×10^{-5}
CoCdTCPP 最佳电位下检测过氧化氢	灵敏度 $\text{mA}\cdot\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}$	线性相关系数	最小检出限/M
Co1Cd3TCPP	188.84	0.999979	1.94×10^{-6}
Co1Cd1TCPP	228.23	0.99994	1.48×10^{-5}
Co3Cd1TCPP	211	0.99392	2.17×10^{-6}
CuCoCdTCPP 最佳电位测亚硝酸钠	灵敏度 $\text{mA}\cdot\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}$	线性相关系数	最小检出限/M
CuCoCdTCPP	266.25	0.99982	2.75×10^{-5}

[0109]

CuCoCdTCPP 最佳电位下检测过氧化氢	灵敏度 $\text{mA}\cdot\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}$	线性相关系数	最小检出限/M
CuCoCdTCPP	369.04	0.99977	5.61×10^{-5}

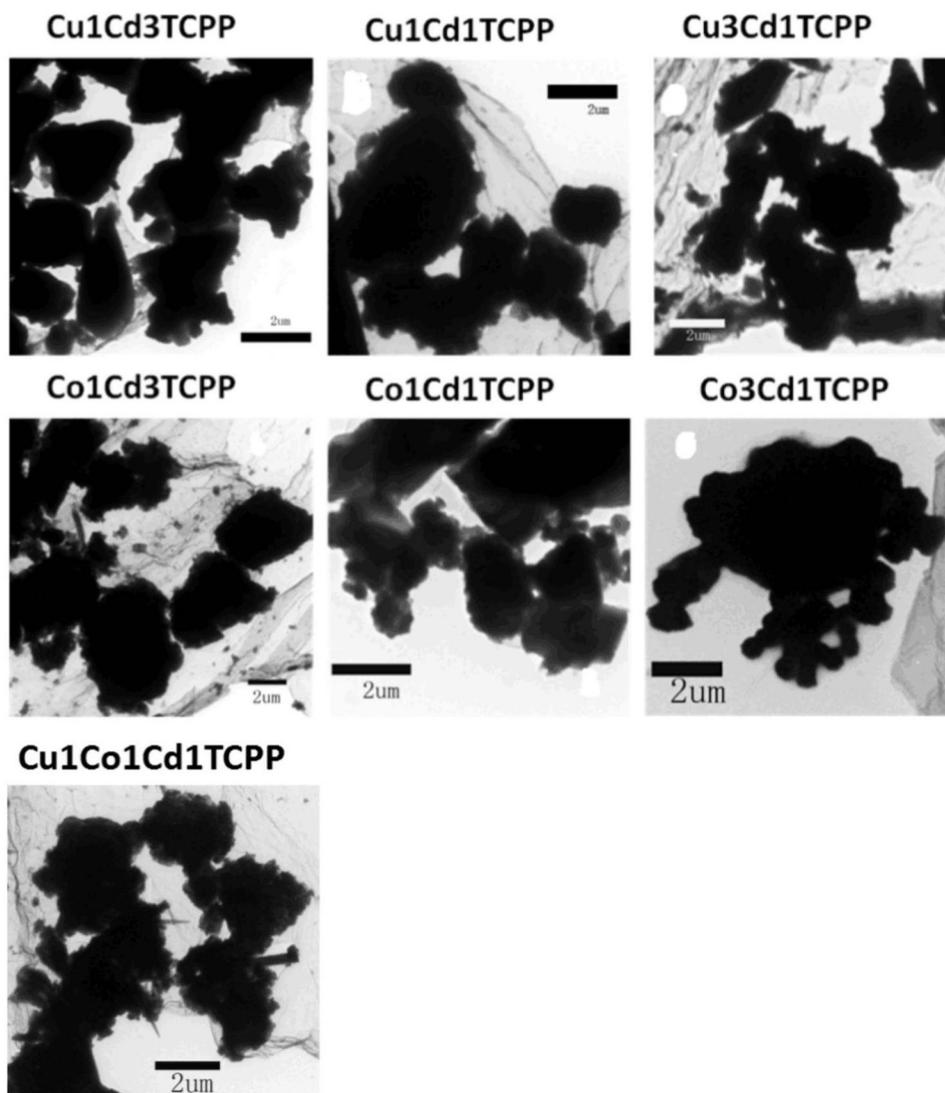


图1

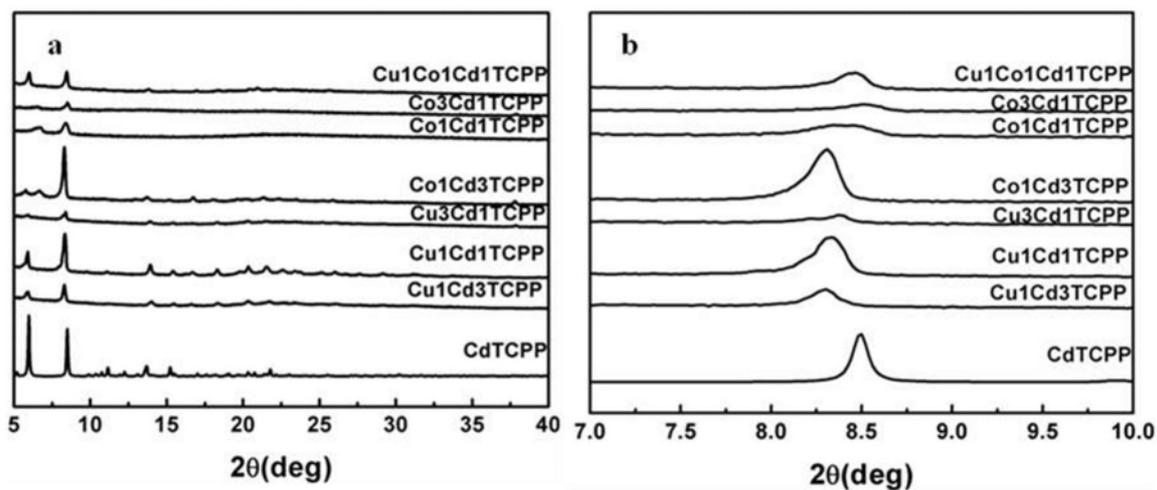


图2

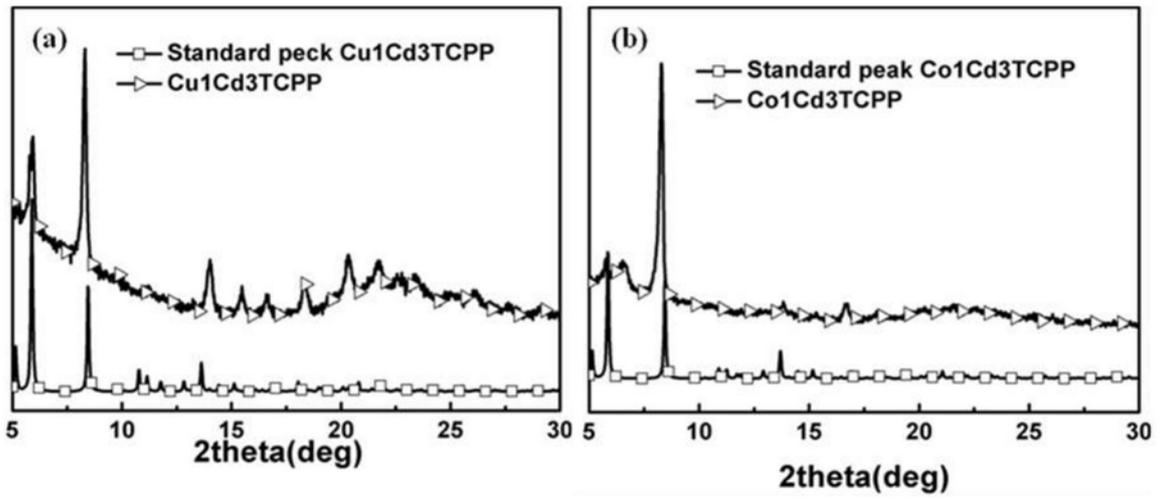


图3

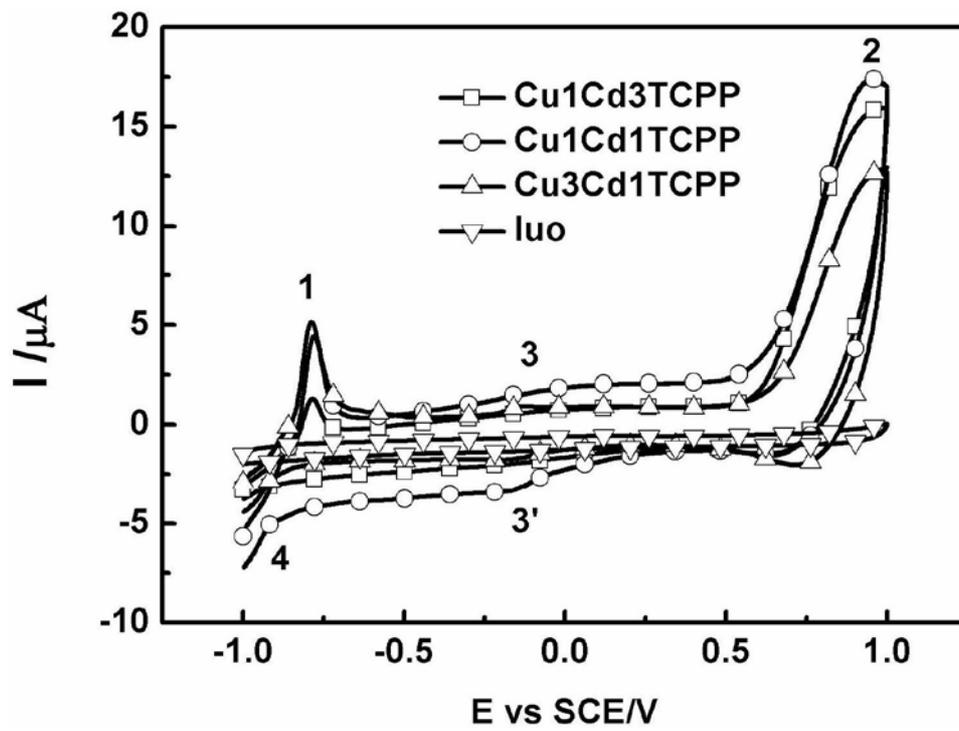


图4

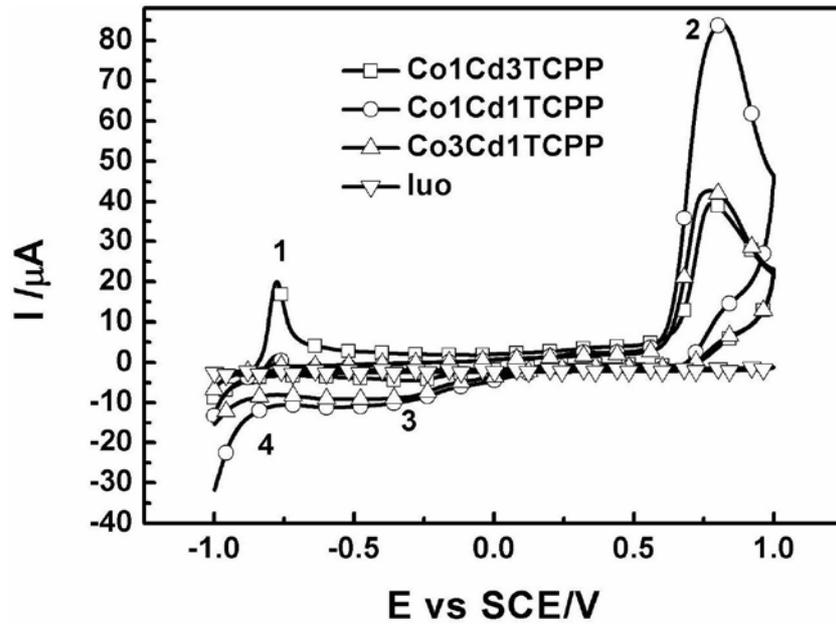


图5

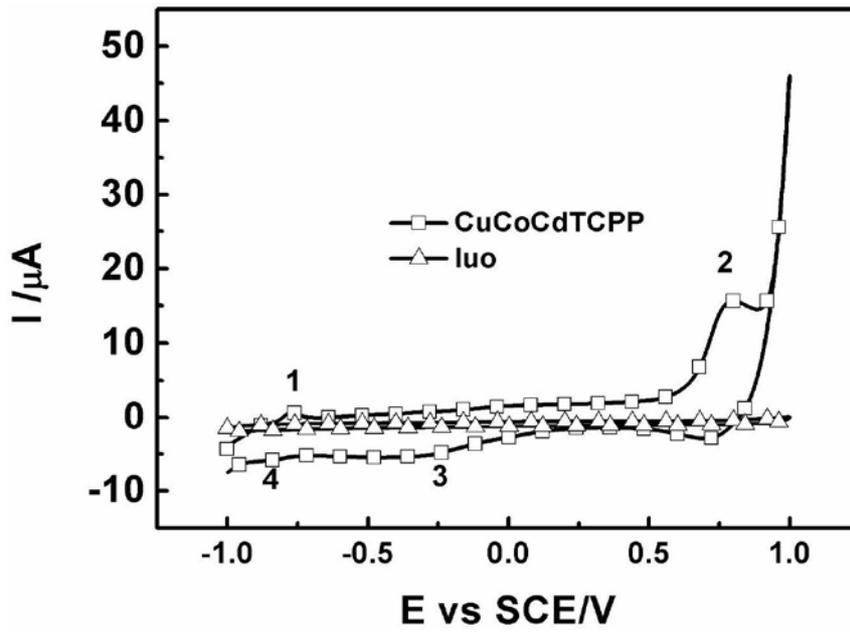


图6

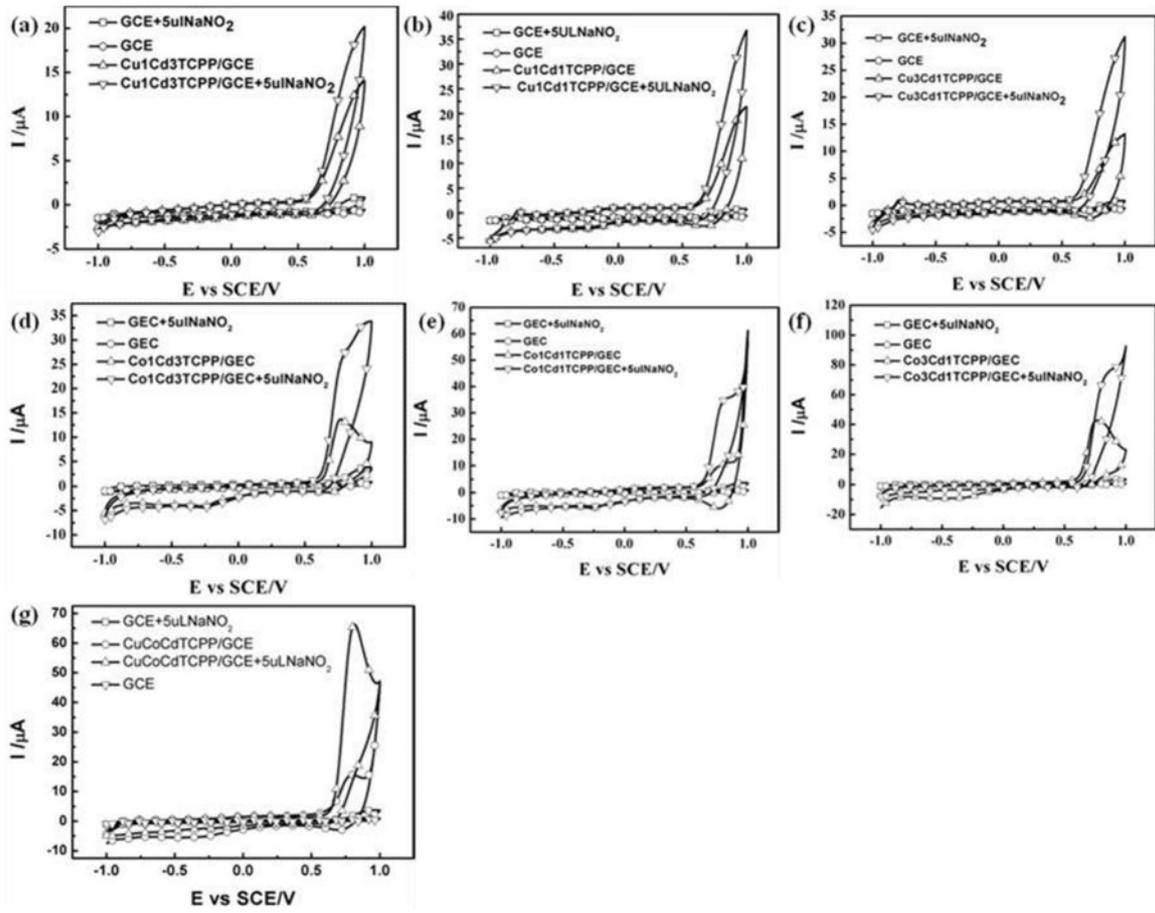


图7

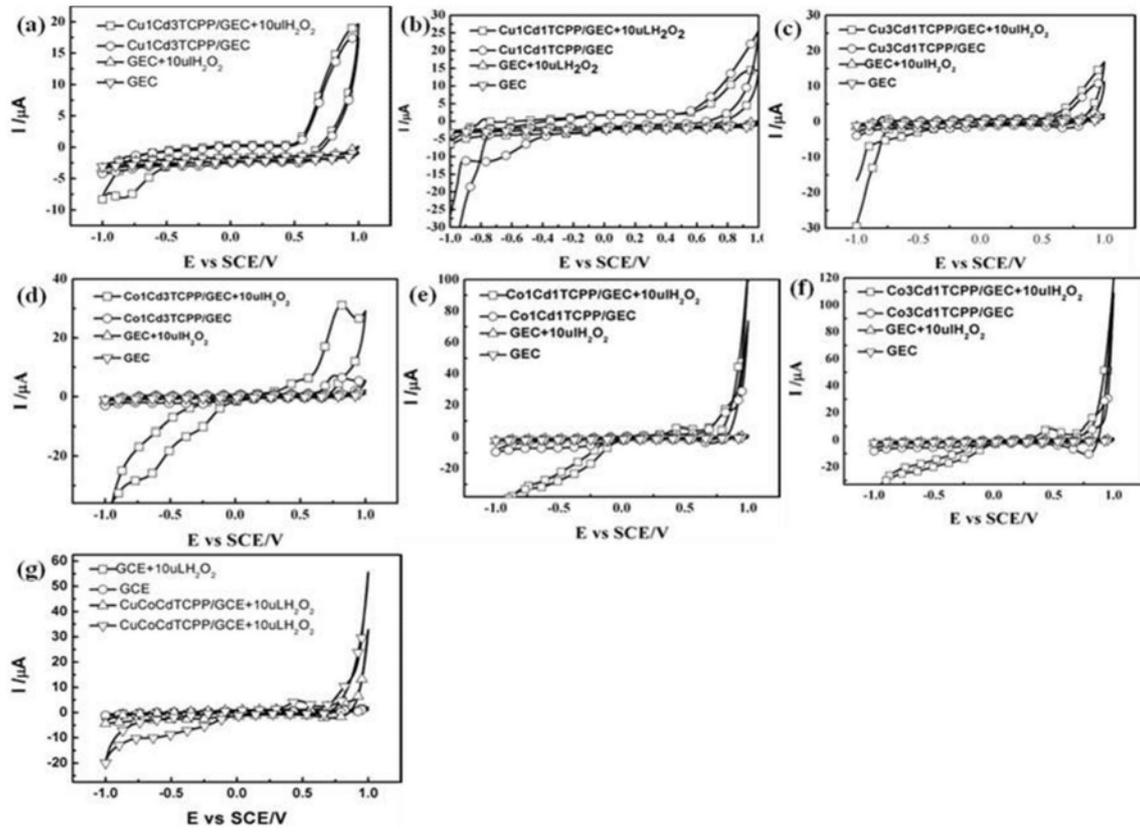


图8

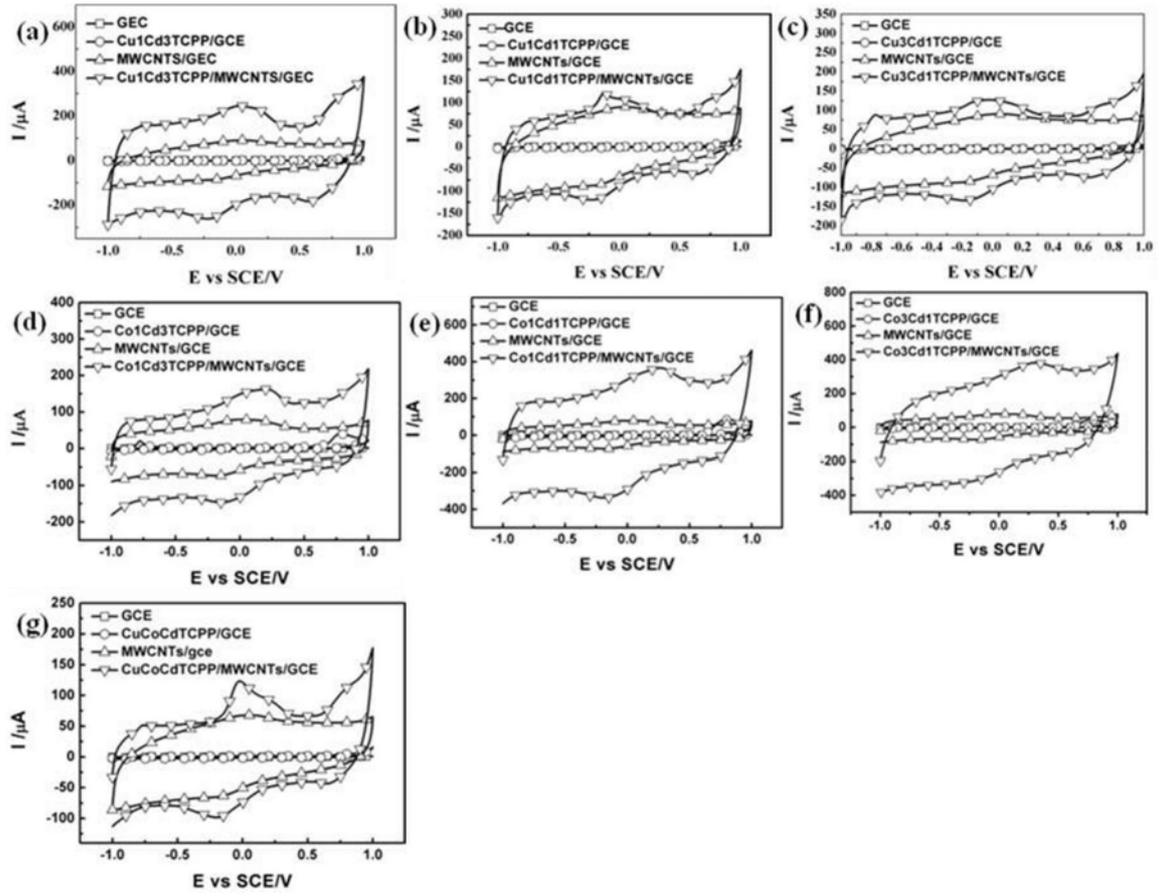


图9

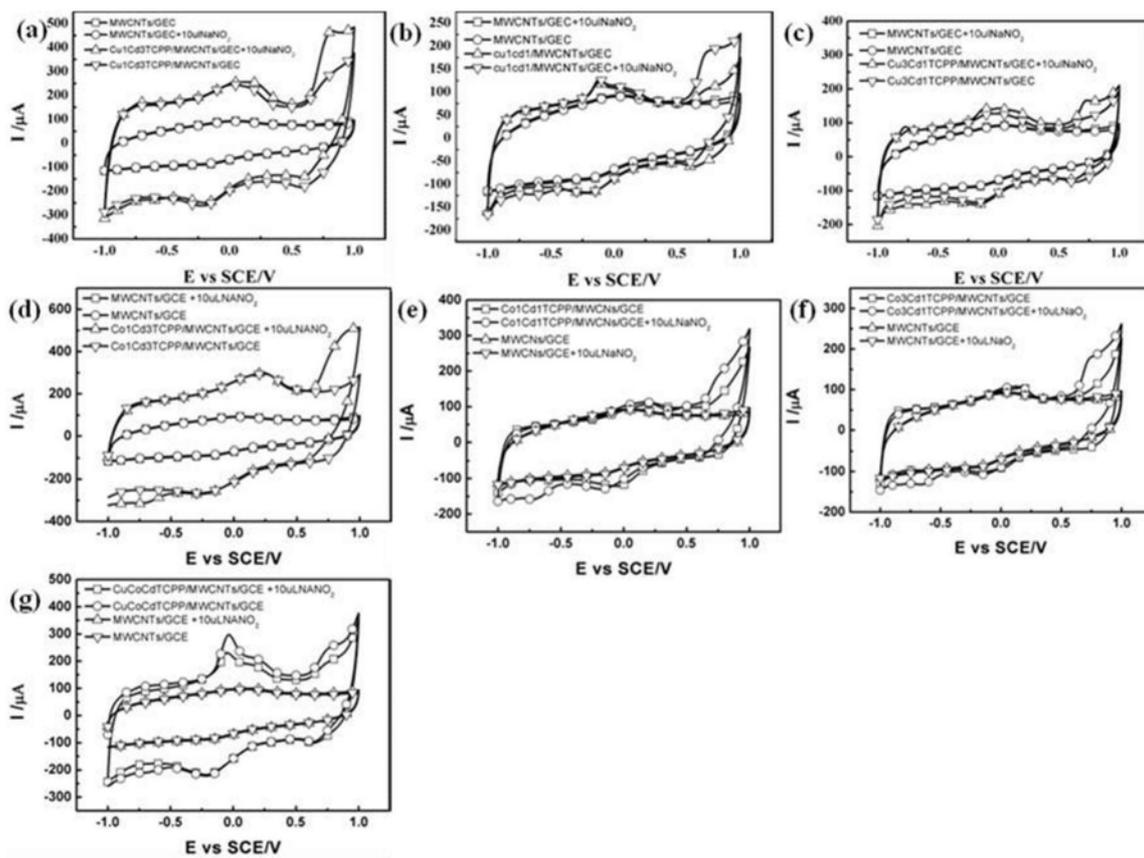


图10

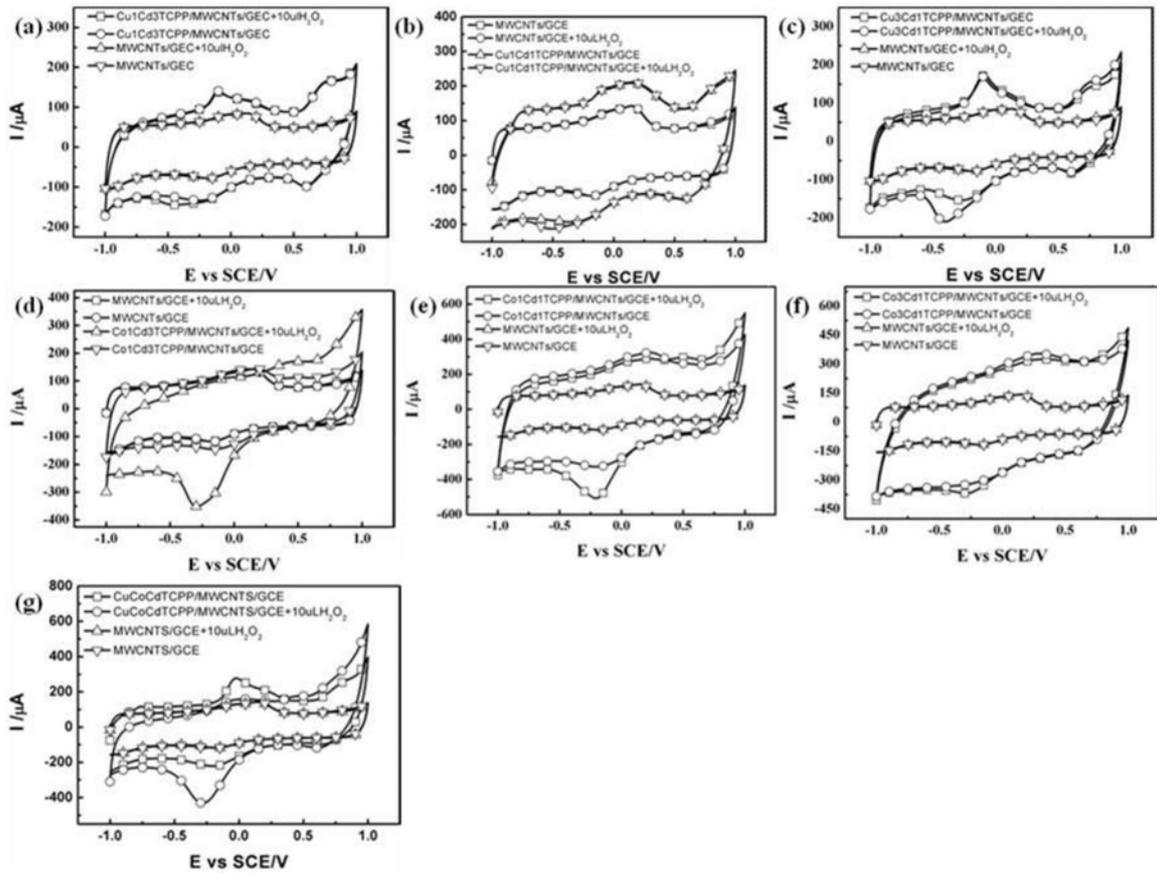


图11

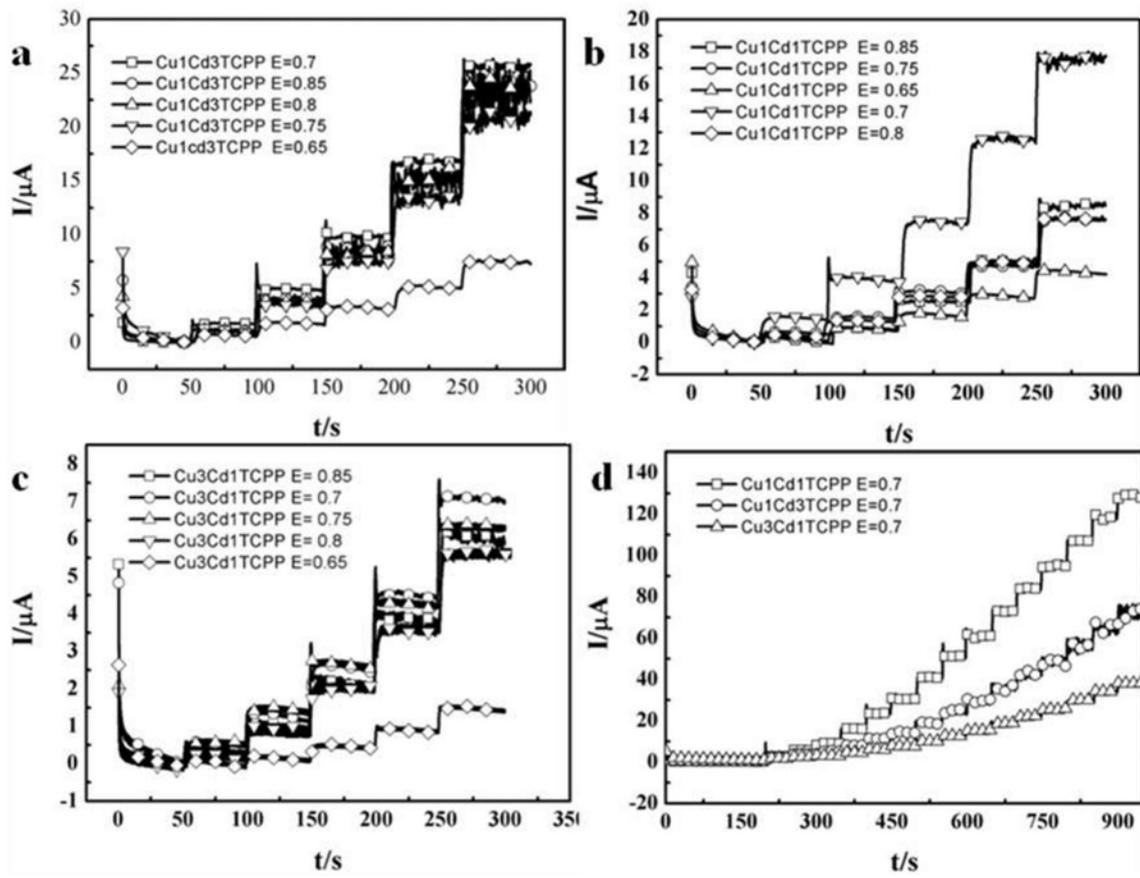


图12

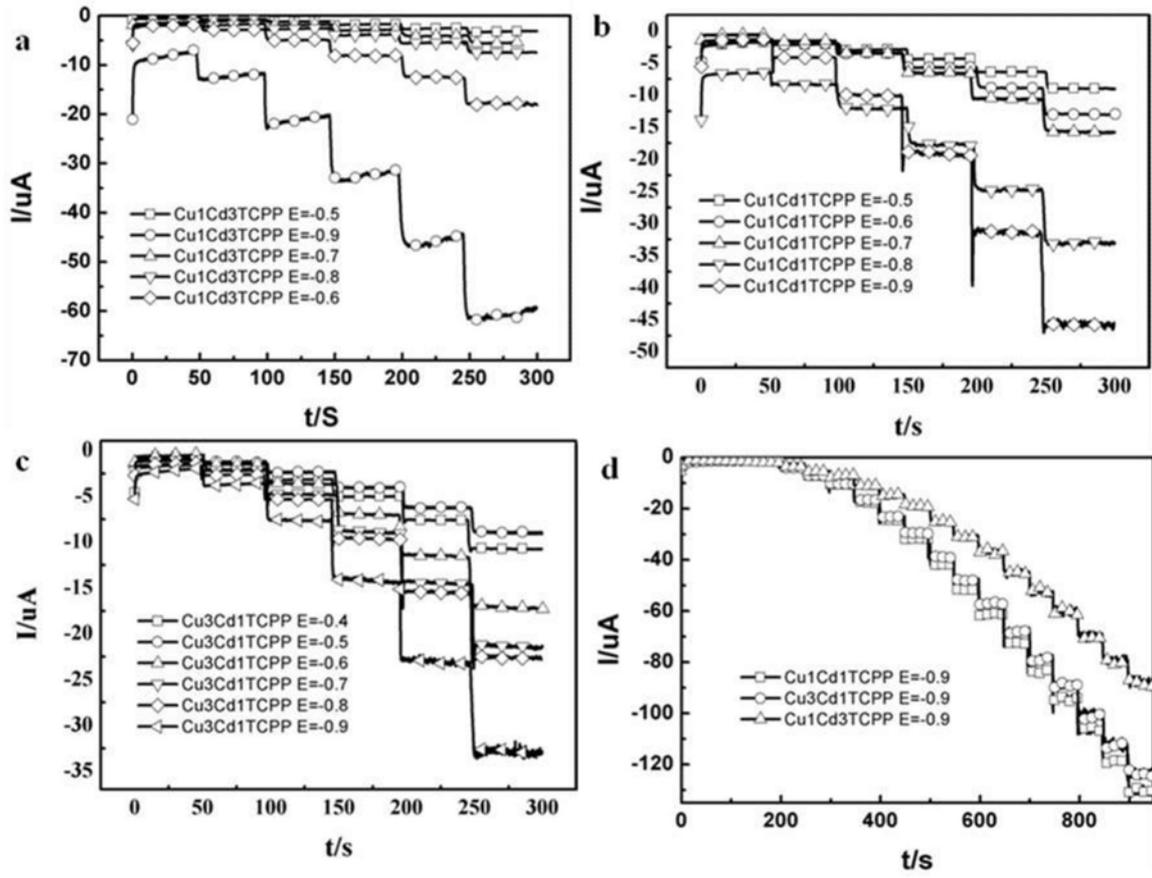


图13

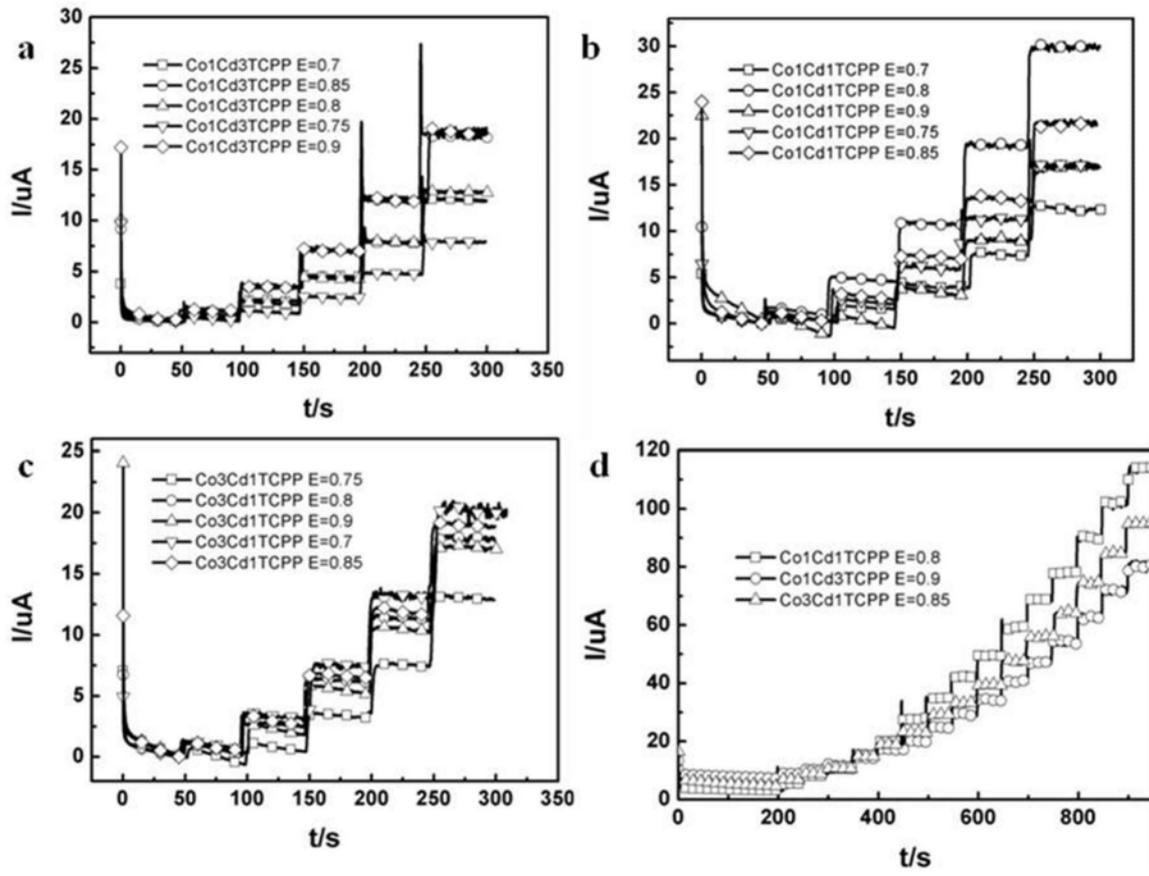


图14

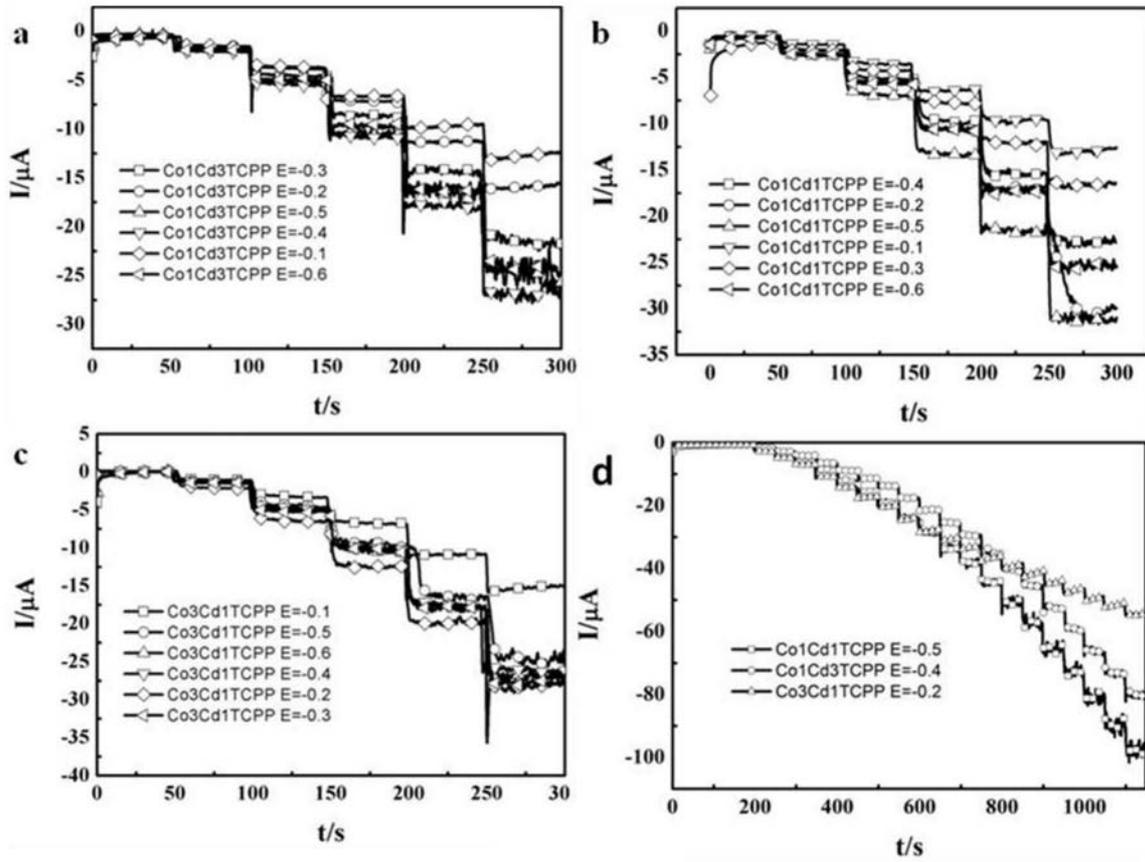


图15

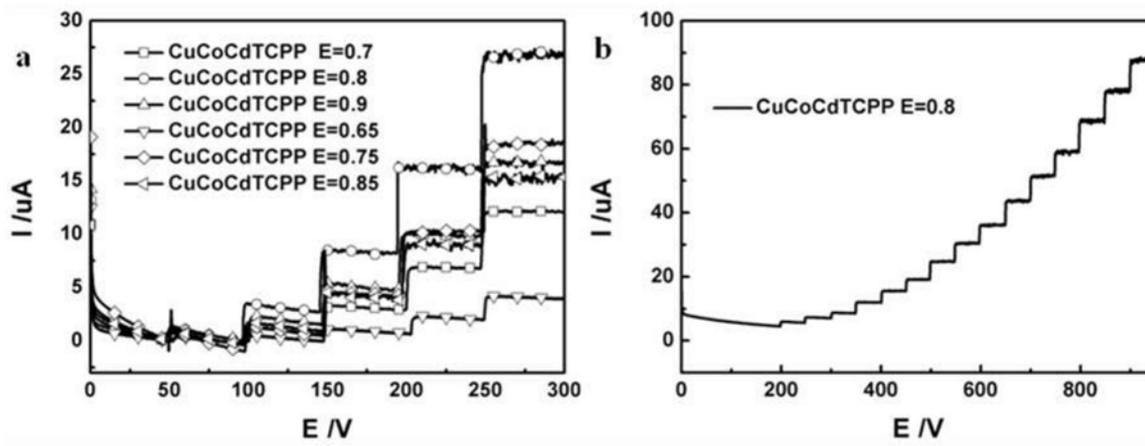


图16

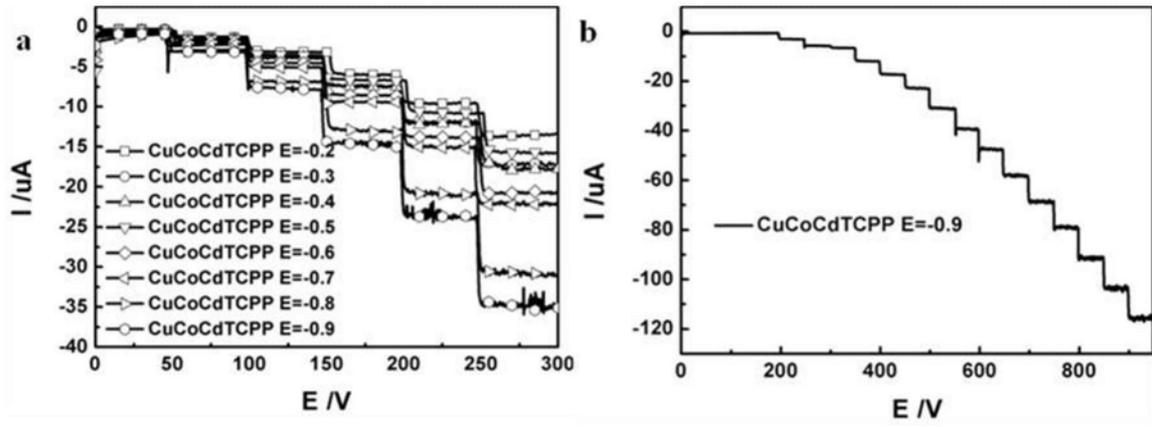


图17

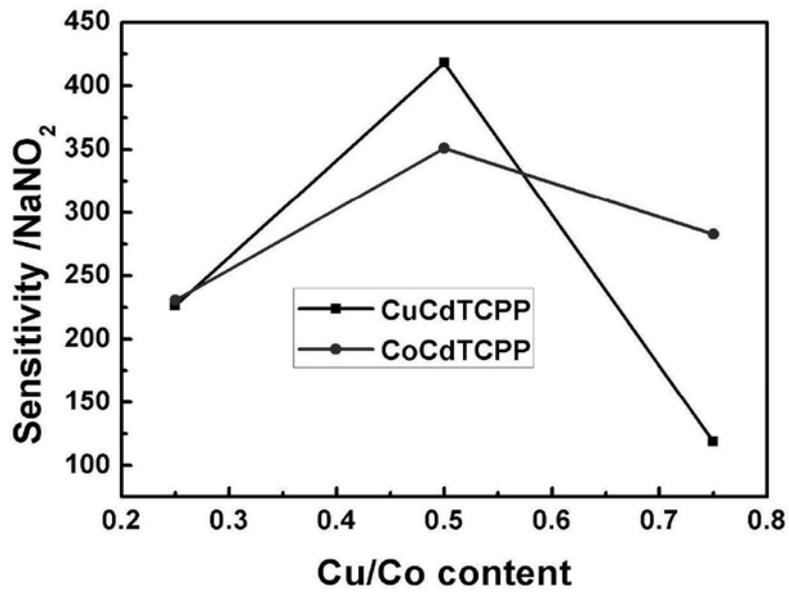


图18

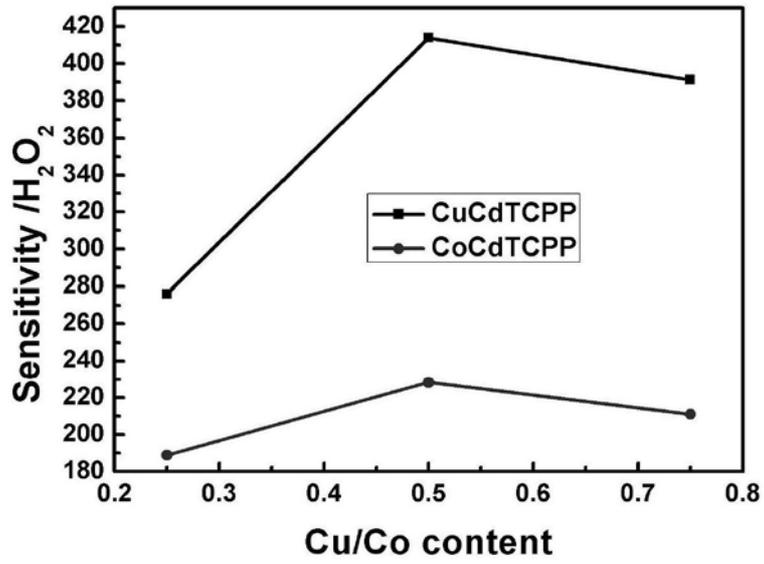


图19