



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103235019 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 07

(21) 申请号 201310128568. 7

(22) 申请日 2013. 04. 15

(71) 申请人 湖北大学

地址 430062 湖北省武汉市武昌区学院路
11 号

(72) 发明人 王贤保 吕美娇 万丽 李静
杨佳

(74) 专利代理机构 武汉凌达知识产权事务所
(特殊普通合伙) 42221

代理人 宋国荣

(51) Int. Cl.

G01N 27/30 (2006. 01)

G01N 27/48 (2006. 01)

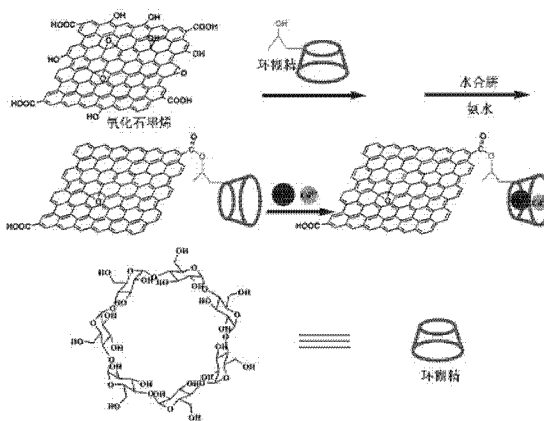
权利要求书2页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰电极及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明涉及一种环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰电极的制备以及将其用于重金属离子的同时痕量检测, 属于纳米复合材料和环境监测领域。本发明主要是利用环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰玻碳电极为工作电极, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝电极为对电极, 通过方波阳极溶出伏安法对痕量重金属离子进行同时定量分析测定。本发明制得的电极重现性、稳定性良好, 操作过程简单、快速, 并且大大提高了检测的灵敏度, 其检测出重金属离子的极限值达到了 10^{-11} M 级。



1. 环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰电极的制备方法, 包括如下步骤:

① 玻碳电极的预处理: 将玻碳电极在抛光布上用 0.05 微米的 Al_2O_3 粉末抛光至镜面; 抛光后先在超纯水中超声 2 分钟, 再依次用无水乙醇、超纯水超声清洗 5 分钟, 最后用氮气吹干, 待用;

② 环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰电极的制备:

a. 在 50-5000 毫升圆底烧瓶中加入 10-100 毫升质量浓度为 95-98% 的浓硫酸和 20-100 毫升质量浓度为 65-68% 的浓硝酸, 在 0°C 冰浴条件下磁力搅拌 5-50 分钟, 然后加入 2-200 克天然鳞片石墨, 剧烈搅拌防止团聚; 待分散均匀后, 加入 10-200 克氯酸钾, 最后撤去冰浴室温下反应 20-150 小时; 待反应完成后, 将产物洗涤, 超声剥离, 用氢氧化钠絮凝并于 $20-80^\circ\text{C}$ 干燥 2-10 小时, 研磨, 得氧化石墨烯固体粉末;

b. 将氧化石墨烯溶于去离子水中, 加入过量羟丙基- β -环糊精, 超声分散 10-60 分钟; 在微波辅助下反应 10 分钟-2 小时, 微波功率为 100-800 瓦, 反应温度为 $20-80^\circ\text{C}$; 随后加入还原剂, 于 $50-100^\circ\text{C}$ 下反应 10-120 分钟, 反应完毕后, 在 3000-10000 转/分钟的转速下离心, 并用无水乙醇反复洗涤, 以除去未反应的羟丙基- β -环糊精, 最后于 $30-120^\circ\text{C}$ 下真空干燥 2-20 小时, 即得产物环糊精 / 石墨烯纳米复合物;

c. 将上述步骤制得的环糊精 / 石墨烯纳米复合物用溶剂溶解, 控制其浓度为 0.5-50 毫克/毫升, 再加入环糊精 / 石墨烯纳米复合物溶液体积 0.1-10% 的 5% 的 Nafion 溶液, 超声分散 10-60 分钟, 得到均匀的分散液; 用微量移液枪移取 3-10 微升上述分散液, 滴涂在处理好的玻碳电极表面, 室温下干燥, 得到环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰电极。

2. 如权利要求 1 所述的环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰电极的制备方法, 其特征在于: 步骤②中所用还原剂为氨水、水合肼、氢氧化钠、硼氢化钠、维生素 C 中的一种或几种。

3. 如权利要求 1 所述的环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰电极的制备方法, 其特征在于: 步骤②所用溶剂为去离子水、乙醇、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺中的一种或几种。

4. 由权利要求 1 所述制备方法得到环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰电极。

5. 权利要求 4 所述环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰电极在检测重金属离子中的应用。

6. 如权利要求 5 所述的应用, 其特征在于: 所述检测是指环境检测或水质分析。

7. 如权利要求 5 所述的应用, 其特征在于:

将环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰玻碳电极作为工作电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 铂丝电极为对电极, 由此构成三电极体系; 测定重金属离子时, 将三电极体系先置于 20 毫升的 0.1 摩尔/升 pH 为 3.0-6.0 的缓冲溶液中, 用循环伏安法扫描数次直至得到平滑的曲线, 以完成工作电极表面的活化; 然后在搅拌条件下, 用微量移液枪向上述缓冲溶液中依次加入一定浓度的重金属离子溶液, 在电位 $-0.4 \sim -1.8$ 伏下富集 30-600 秒, 用方波阳极溶出伏安法反向扫描同时记录溶出伏安曲线。

8. 如权利要求 7 所述的应用, 其特征在于: 所用缓冲溶液为醋酸-醋酸钠, 氯化铵-盐酸, 磷酸一氢钠-磷酸二氢钠缓冲溶液中的一种。

9. 如权利要求 7 所述的应用, 其特征在于: 所用金属离子溶液为铅、镉、汞、银、铬、铜、锌、铋溶液中的一种或几种。

10. 如权利要求 7 所述的应用,其特征在于,所述重金属离子的浓度为 1×10^{-4} - 1×10^{-8} 摩尔 / 升。

一种环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰电极及其制备方法和用途

[0001] 技术领域：

本发明属于纳米复合材料和环境监测领域，具体涉及一种环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰玻碳电极的制备方法及其用于检测痕量重金属离子。

[0002] 背景技术：

随着工农业的迅速发展，重金属离子的污染正在逐年加剧。重金属不仅可以在环境中长期存在，还可通过食物链在人和动植物体内富集。近年来，重金属污染因其对环境和人类健康造成的威胁日趋严重，已在全世界范围内引起了高度重视。

[0003] 目前，检测重金属离子的方法主要包括：原子吸收光谱法、荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱分析法以及电化学分析法。与传统方法相比，电化学分析法因其简便、快速、灵敏、准确等优势而得到了更广泛的应用。本发明基于电化学分析法中的阳极溶出伏安法 (Anodic Stripping Voltammetry ASV) 来进行检测。其主要包含沉积和溶出两个过程，即：首先，将被检测离子在一定电位下沉积还原在工作电极的表面。然后，反向扫描电极电位时，已沉积的物质发生氧化反应而溶出，同时记录溶出伏安曲线。阳极溶出伏安法的灵敏度取决于感应材料的电活性，所以本发明采用石墨烯复合物来进行修饰电极。

[0004] 石墨烯是一种由 sp^2 杂化碳原子堆积而成的二维蜂窝状晶格结构的新型碳材料，其厚度仅为 0.35nm，是世界上最薄的二维材料。石墨烯因其具有比表面积大，载流子迁移快，导热性能好以及机械强度高、优异的物理、化学性能，而在新型复合材料、光电功能材料与器件、太阳能电池以及传感器材料等方面有着广泛的应用前景。但石墨烯的团聚使其比表面积减少，进一步降低其吸附能力，限制了它的进一步广泛应用。本发明用环糊精来修饰石墨烯，不仅克服了团聚的影响，同时也增加了其对重金属离子的选择和吸附能力。以此纳米复合物作为感应材料，发明了一种检测快，灵敏度高，重现性好的同时检测痕量重金属离子的方法，且该方法对环境和人类健康无毒无害。

[0005] 发明内容：

本发明的目的在于提供一种环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰玻碳电极及检测痕量重金属离子的方法，具体包括环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰玻碳电极的制备，并以此电极作为工作电极，同时采用购买的饱和甘汞电极为参比电极，铂丝电极为对电极，通过构成的三电极体系来完成对重金属离子的痕量检测。检测过程中采用方波阳极溶出伏安法。

[0006] 本发明一种环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰玻碳电极的制备方法，包括如下步骤：

1. 玻碳电极的预处理：将玻碳电极（直径 3 毫米）在抛光布上用 0.05 微米的 Al_2O_3 粉末抛光至镜面。抛光后先在超纯水中超声清洗 2 分钟，再依次用无水乙醇、超纯水超声清洗 5 分钟，最后用氮气吹干，待用。

[0007] 2. 环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰玻碳电极的制备：

首先，利用改进的 Hummers 方法通过石墨的氧化、机械剥离、絮凝干燥等步骤制备氧化石墨烯。具体操作步骤如下：在 50-5000 毫升圆底烧瓶中加入 10-100 毫升质量浓度

为 95-98% 浓硫酸和 20-100 毫升质量浓度为 65-68% 的浓硝酸,在 0℃冰浴条件下磁力搅拌 5-50 分钟,然后加入 2-200 克天然鳞片石墨,剧烈搅拌防止团聚,待分散均匀后,加入 10-100 克氯酸钾,最后撤去冰浴室温下反应 20-150 小时,待反应完成后,将产物洗涤,超声剥离,用氢氧化钠絮凝并于 20-80℃干燥 2-10 小时,研磨,得氧化石墨烯固体粉末。

[0008] 将氧化石墨烯溶于去离子水中,加入过量羟丙基-β-环糊精,超声分散 10-60 分钟,在微波辅助下反应 10 分钟-2 小时,微波功率为 100-800 瓦,反应温度为 20-80℃,随后加入还原剂,于 50-100℃下反应 10-120 分钟,反应完毕后,在 3000-10000 转/分钟的转速下离心,并用无水乙醇反复洗涤,以除去未反应的羟丙基-β-环糊精,最后于 30-120℃下真空干燥 2-20 小时,即得产物环糊精/石墨烯纳米复合物。

[0009] 将上述步骤制得的环糊精/石墨烯纳米复合物用溶剂溶解,控制其浓度为 0.5-50 毫克/毫升,再加入环糊精/石墨烯纳米复合物溶液体积 0.1-10% 的 5% 的 Nafion,超声分散 10-60 分钟,得到均匀的分散液。用微量移液枪移取 3-10 微升上述分散液,滴涂在处理好的玻碳电极表面,室温下干燥,得到环糊精/石墨烯纳米复合物修饰的电极。为了对比,用同样的方法制备石墨烯修饰玻碳电极和环糊精修饰玻碳电极。

[0010] 本发明还提供一种检测痕量重金属离子的方法,适用于环境检测和水质分析中重金属离子的痕量检测。其具体的测定方法如下:将上述制备的环糊精/石墨烯纳米复合物修饰电极作为工作电极、饱和甘汞电极作为参比电极、铂丝电极为对电极,由此构成三电极体系。测定重金属离子时,将三电极体系先置于 20 毫升的 0.1 摩尔/升 pH 为 3.0-6.0 的缓冲溶液中,用循环伏安法扫描数次直至得到平滑的曲线,以完成工作电极表面的活化。然后在搅拌条件下,用微量移液枪依次向上述缓冲溶液中加入一定浓度的重金属离子溶液,在电位 -0.4 ~ -1.8 伏下富集 30-600 秒,然后用方波阳极溶出伏安法反向扫描,同时记录溶出伏安曲线。

[0011] 本发明所用还原剂为氨水、水合肼、氢氧化钠、硼氢化钠和维生素 C 中的一种或几种。

[0012] 本发明所用溶剂为去离子水、乙醇、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺中的一种或几种。

[0013] 本发明所用缓冲溶液为醋酸-醋酸钠、氯化铵-盐酸、磷酸一氢钠-磷酸二氢钠缓冲溶液中的一种。

[0014] 本发明所用重金属离子溶液为铅、镉、汞、银、铬、铜、锌、铋溶液中的一种或几种。

[0015] 本发明的有益效果如下所述:

本发明提供的环糊精/石墨烯的纳米复合物同时具备了环糊精的主-客体识别能力、富集性能和石墨烯的优异的导电性、大的比表面积。水溶性环糊精分子的修饰不仅克服了石墨烯的团聚,更有利于对重金属离子的选择性捕捉。

[0016] 另外,本发明通过电化学溶出伏安法,以环糊精/石墨烯纳米复合物修饰的玻碳电极为工作电极对痕量重金属离子进行同时检测,操作过程简单、快速,检测方法重现性、稳定性好,并且大大提高了检测的灵敏度。环糊精的修饰,对重金属离子有很好的检测效果,尤其是铅离子和镉离子的检出限分别达到了 9.42×10^{-11} 摩尔/升 和 6.73×10^{-11} 摩尔/升。

[0017] 附图说明:

图 1 环糊精/石墨烯纳米复合物的合成原理及该复合物与重金属离子之间的相互作用

用示意图。

[0018] 图 2 氧化石墨烯(a)和环糊精 / 石墨烯纳米复合物 (b) 的透射电镜图。

[0019] 图 3 石墨烯、氧化石墨烯、环糊精、环糊精 / 石墨烯纳米复合物的热失重曲线图。

[0020] 图 4 在含有铅和镉(1.0×10^{-7} 摩尔 / 升)的 0.1 摩尔 / 升 pH 4.5 醋酸 - 醋酸钠缓冲溶液中, 裸玻碳电极, 石墨烯修饰玻碳电极, 环糊精修饰玻碳电极及环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰玻碳电极的方波阳极溶出伏安图。

[0021] 图 5 多种不同浓度铅和镉溶液的方波阳极溶出伏安图(a), 峰电流的大小表征金属离子的浓度。峰电流与(b)铅和(c)镉离子浓度的线性关系图。

[0022] 具体实施方式:

下面通过附图和具体实施例对本发明作进一步的详细描述。

[0023] 实施例 1 第一步, 即环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰玻碳电极的制备。

[0024] (1) 玻碳电极的预处理: 将玻碳电极(直径 3 毫米)在抛光布上用 0.05 微米的 Al_2O_3 粉末抛光至镜面。抛光后先在超纯水中超声 2 分钟, 再依次用无水乙醇、超纯水超声清洗 5 分钟, 最后用氮气吹干, 待用。

[0025] (2) 环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰玻碳电极的制备:

首先, 利用改进的 Hummers 方法通过石墨的氧化、机械剥离、絮凝干燥等步骤制备氧化石墨烯。具体操作步骤如下: 在 500 毫升圆底烧瓶中加入 72 毫升质量浓度为 95-98% 的浓硫酸和 36 毫升质量浓度为 65-68% 的浓硝酸, 在 $0^\circ C$ 冰浴条件下磁力搅拌 15 分钟, 然后加入 4 克天然鳞片石墨, 剧烈搅拌防止团聚, 待分散均匀后, 加入 44 克氯酸钾, 最后撤去冰浴室温下反应 96 小时。待反应完成后, 将产物洗涤, 超声剥离, 用氢氧化钠絮凝并于 $40^\circ C$ 干燥 6 小时得氧化石墨烯固体粉末。

[0026] 称取 40 毫克氧化石墨烯溶解于 80 毫升去离子水中, 再加入 1.0 克 羟丙基 - β - 环糊精, 超声分散 20 分钟; 在微波辅助下反应 30 分钟, 微波功率为 450 瓦, 反应温度为 $50^\circ C$; 随后加入 500 微升氨水和 100 微升水合肼, 于 $75^\circ C$ 下反应 30 分钟, 反应完毕后, 将混合物倒入离心管中, 在 8000 转 / 分钟的转速下离心 15 分钟, 并用大量的无水乙醇反复洗涤, 以除去未反应的羟丙基 - β - 环糊精, 最后于 $70^\circ C$ 下真空干燥 6 小时, 即得产物环糊精 / 石墨烯纳米复合物。其制备原理见图 1, 形貌和热稳定性分别见图 2 和图 3。

[0027] 将上述步骤制得的环糊精 / 石墨烯纳米复合物 1 毫克用 1 毫升 N, N- 二甲基甲酰胺溶解, 再加入 20 微升 5% 的 Nafion, 超声分散得到均匀的分散液。用微量移液枪移取 5 微升上述分散液, 滴涂在处理好的玻碳电极表面, 室温下干燥, 得到环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰的电极。为了对比, 用同样的方法制备石墨烯修饰玻碳电极和环糊精修饰玻碳电极。由图 4 可知, 环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰玻碳电极的性能远远好于其他的电极。

[0028] 第二步. 即环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰玻碳电极用于重金属离子的检测。将上述制备的环糊精 / 石墨烯纳米复合物修饰玻碳电极作为工作电极, 饱和甘汞电极作为参比电极、铂丝电极为对电极, 由此构成三电极体系。测定重金属离子时, 将三电极体系先置于 20 毫升 0.1 摩尔 / 升 pH 为 4.5 的醋酸 - 醋酸钠缓冲溶液中, 用循环伏安法以 300 毫伏 / 秒的速度扫描数次直至得到平滑的曲线, 以完成工作电极表面的活化。然后在搅拌的条件下, 用微量移液枪向上述溶液中依次加入一定量不同浓度的铅和镉标准溶液, 然后在电位 -1.2 伏下富集 120 秒, 用方波阳极溶出伏安法反向扫描同时记录溶出伏安曲线。

[0029] 实施例 2 按实施例 1 的制备方法,只是将所述的还原剂由氨水和水合肼改为氢氧化钠溶液和硼氢化钠,同样得到如图 2、3 所示的结果。

[0030] 实施例 3 按实施例 1 的制备方法,只是将所述的还原剂由氨水和水合肼改成硼氢化钠,同样得到如图 2、3 所示的结果。

[0031] 实施例 4 按实施例 1 的制备方法,只是将所述的还原剂由氨水和水合肼改为氢氧化钠溶液和维生素 C,同样得到如图 2、3 所示的结果。

[0032] 实施例 5 按实施例 1 的制备方法,只是将所述的还原剂由氨水和水合肼改为维生素 C,同样得到如图 2、3 所示的结果。

[0033] 实施例 6 按实施例 1 的方法,只是将所述的溶剂由 N,N-二甲基甲酰胺改为乙醇,同样得到如图 4、5 所示的结果。

[0034] 实施例 7 按实施例 1 的方法,只是将所述的溶剂由 N,N-二甲基甲酰胺改为丙酮,同样得到如图 4、5 所示的结果。

[0035] 实施例 8 按实施例 1 的方法,只是将所述的缓冲溶液由醋酸-醋酸钠缓冲溶液改为氯化铵-盐酸缓冲溶液,同样得到如图 4、5 所示的结果。

[0036] 实施例 9 按实施例 1 的方法只是将所述的缓冲溶液由醋酸-醋酸钠缓冲溶液改为磷酸一氢钠-磷酸二氢钠缓冲溶液。同样得到如图 4、5 所示的结果。

[0037] 实施例 10 按实施例 1 的方法只是将重金属离子标准溶液由铅和镉离子标准溶液改为铅、镉和铋离子标准溶液,同样得到如图 4、5 所示的结果。

[0038] 实施例 11 按实施例 1 的方法只是将重金属离子标准溶液由铅和镉离子标准溶液改为铅、镉和汞离子标准溶液,同样得到如图 4、5 所示的结果。

[0039] 由图 5 可知,环糊精/石墨烯修饰玻碳电极对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 有很好的溶出伏安响应,且随着 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度的增加,峰电流的响应也逐渐增大。将峰电流的强度与金属离子的相应浓度进行线性拟合来做进一步分析可知,在 $1 \times 10^{-10} \sim 9 \times 10^{-9} \text{M}$ 范围内,峰电流与 Pb^{2+} 的浓度成线性关系,线性方程为 $y(\mu\text{A}) = 0.223x(\text{nM}) + 0.145$, 其最低检出限为 $9.42 \times 10^{-11} \text{M}$ 。与此相比,在 $5 \times 10^{-10} \sim 9 \times 10^{-9} \text{M}$ 范围内,峰电流与 Cd^{2+} 的浓度成线性关系,且线性方程为 $y(\mu\text{A}) = 0.281x(\text{nM}) - 0.086$, 最低检出限为 $6.73 \times 10^{-11} \text{M}$ 。

[0040] 本发明制备的电极有着良好的稳定性和重现性,对于同一根修饰电极,10 次重复测试的相对标准偏差为 1.93%。而对于同时制备的 6 根平行电极,其相对标准偏差也在 5% 之内。除此之外,在整个测试过程中,电极并不需要重新制备或活化,这进一步证明我们制备的电极具有良好的稳定性和重现性。

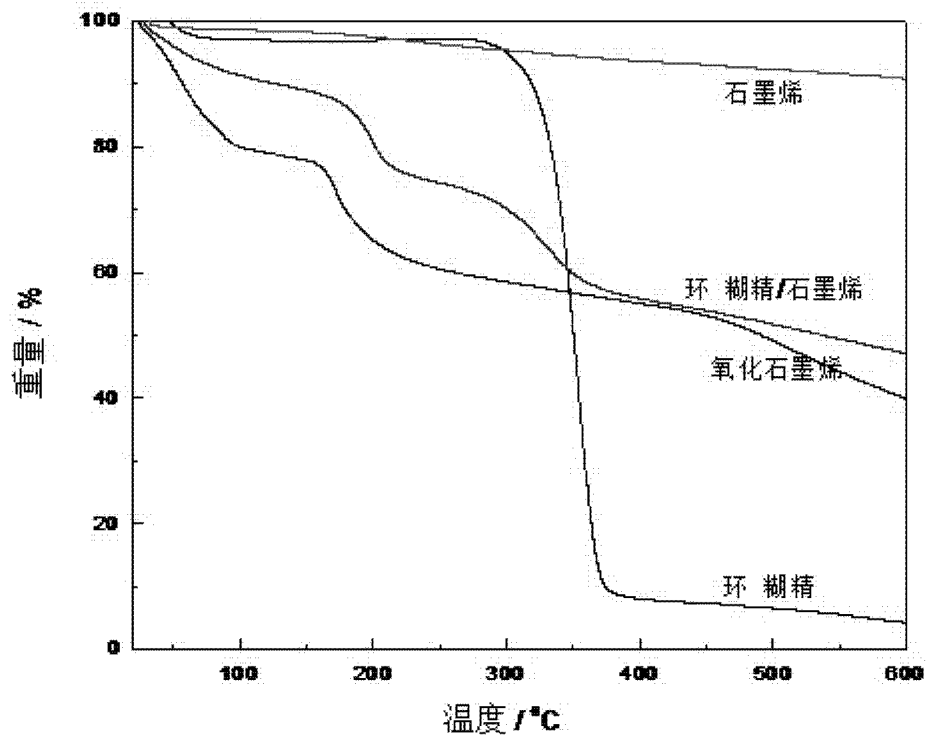


图 3

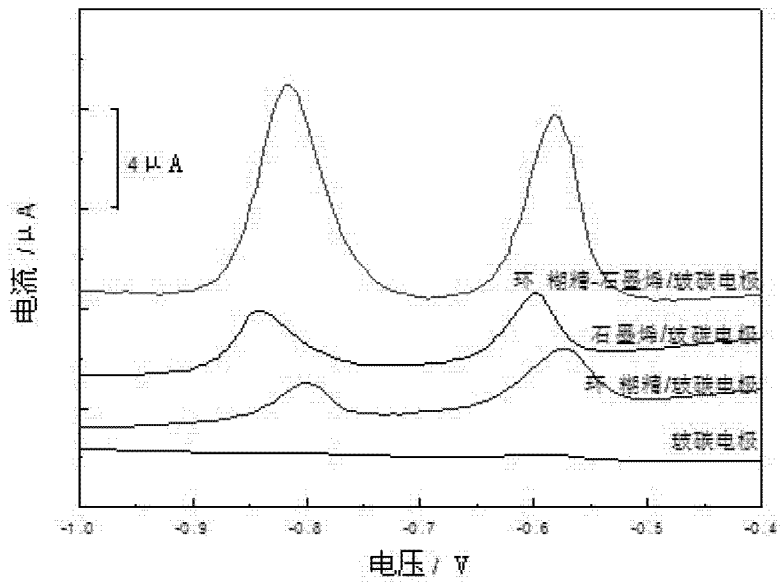


图 4

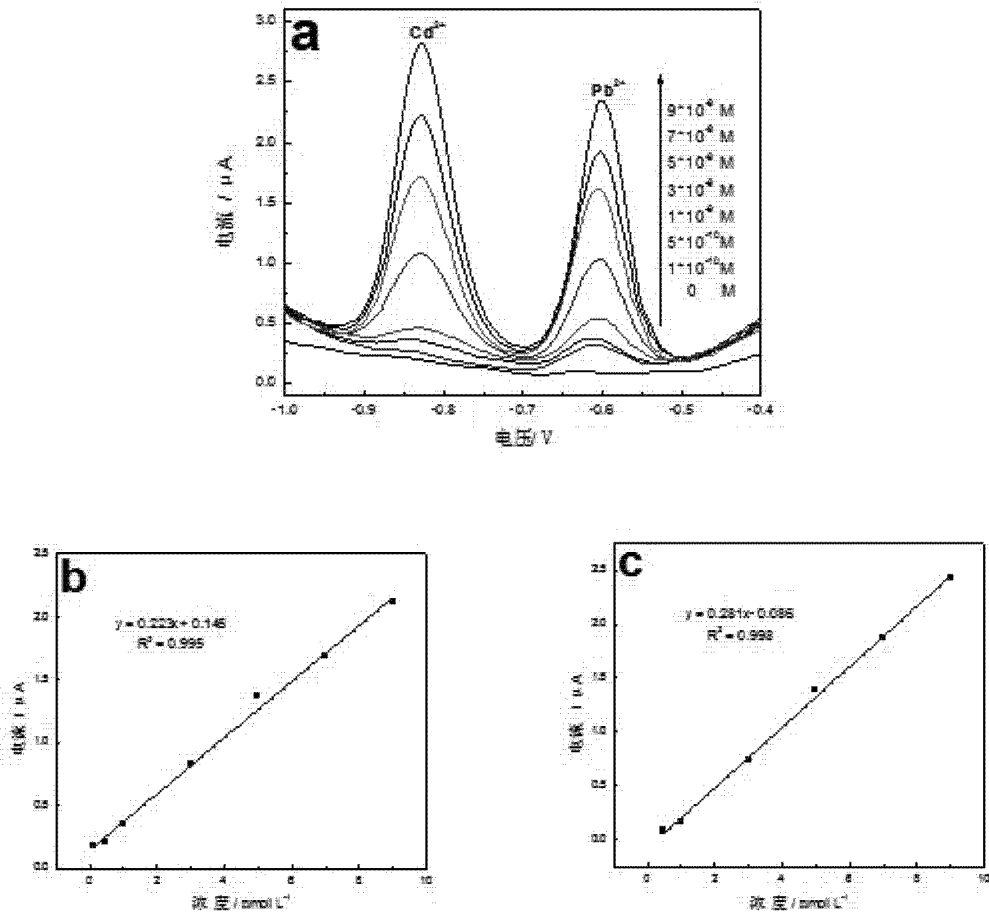


图 5