



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105223260 B

(45)授权公告日 2018.03.23

(21)申请号 201510679180.5

审查员 王思雨

(22)申请日 2015.10.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105223260 A

(43)申请公布日 2016.01.06

(73)专利权人 信阳师范学院

地址 464000 河南省信阳市长安路237号

(72)发明人 甘甜 孙俊永 吕珍 史朝霞

赵爱霞 孙云云

(74)专利代理机构 河南大象律师事务所 41129

代理人 尹周

(51)Int.Cl.

G01N 27/48(2006.01)

G01N 27/30(2006.01)

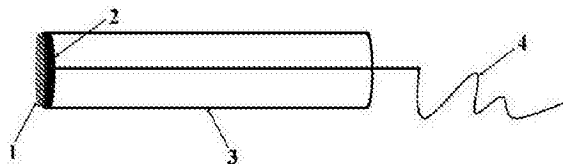
权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54)发明名称

痕量快速检测对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及电化学传感器和电分析化学领域,具体公开了一种痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器及其制备方法,该电化学传感器对防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的测定灵敏度高,选择性好,操作简单,成本低廉,结果可信。本发明所述电化学传感器包括工作电极、参比电极、对电极;所述的工作电极为表面滴涂有电活性很高的中空CeO₂微球修饰膜的玻碳电极。本发明制备的电化学传感器已成功应用于五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱、化妆品中的对羟基苯甲酸丁酯的检测。



1. 痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器,包括工作电极、参比电极、对电极;其特征在于:所述的工作电极为表面滴涂有电活性很高的中空 CeO_2 微球修饰膜的玻碳电极;

所述的痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:Ce-Cit配位聚合物中空微球的合成

6 mmol的柠檬酸加入24 mL二次水中,2 mmol的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在搅拌条件下加入上述柠檬酸溶液中,搅拌几分钟后,将溶液转移到30 mL反应釜中,密封,160 °C反应12 h,用1mol/L HCl调节pH值,必要的时候调整反应物质量,得到的产物用水和乙醇分别洗几次,60 °C干燥;

步骤二:中空 CeO_2 微球的合成

将Ce-Cit配位聚合物中空微球在365°C煅烧1.0—2.0 h即得到目标物;

步骤三:中空 CeO_2 微球的分散预处理

称取步骤二中制得的中空 CeO_2 微球粉末,加入二次水,超声2 h得到质量浓度为2 mg/mL的分散液,用于滴涂修饰电极;

步骤四:玻碳电极的预处理

除杂工序的具体步骤为:分别用0.3 μm 和0.05 μm 的氧化铝抛光粉对玻碳电极进行打磨,经水冲洗后,再依次用体积比为1:1的硝酸溶液、乙醇溶液和二次水超声清洗1 min;

步骤五:电化学传感器的制备

将步骤三中得到的中空 CeO_2 微球分散液滴涂到步骤四预处理过的玻碳电极表面,蒸发干燥后得到新型防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器;

再进一步,对上述修饰电极进行了常规的电化学性能测试,结果良好。

2. 如权利要求1所述的痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器的应用,其特征在于:可应用于检测化妆品、食品和医药中对羟基苯甲酸丁酯的浓度;被检测的样品包括五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱和化妆品。

3. 如权利要求2所述的痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器的应用,其特征在于,具体检测条件为:

测定介质:0.1 mol/L H_2SO_4 ;

检测电位:1.1 V;

富集电位:0.8 V;

微分脉冲条件:振幅为 0.05 V,脉冲周期为0.5 s,脉冲宽度为0.05 s。

4. 如权利要求1所述的痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器的检测方法,其特征在于:取30 μL 0.01mol/L的对羟基苯甲酸丁酯标准溶液到3 mL测定介质中,搅拌均匀后,采集循环伏安曲线;取15 μL 0.001mol/L的对羟基苯甲酸丁酯标准溶液到3 mL测定介质中,搅拌均匀后,富集1 min,采集微分脉冲伏安曲线;在1.1 V电位下,搅拌富集1 min,采集不同浓度对羟基苯甲酸丁酯在该电化学传感器上的微分脉冲伏安曲线;以5.0 mmol/L、体积比为1:1的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 为探针,在0.1 mol/L、pH = 7.0的PBS和0.1 mol/L KCl溶液中,对所制得的中空 CeO_2 微球修饰玻碳电极进行电化学交流阻抗谱EIS表征;分别称取五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱、化妆品样品各约1.0 g于50 mL

锥形瓶中,加入15 mL甲醇,混匀超声提取10 min,取约10 mL溶液于离心管中,以10000 r/min离心10 min,上层清液经0.45 μm有机相滤膜过滤,然后分别取100 μL相应提取液加入3 mL测定介质中进行检测分析。

痕量快速检测对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学传感器和电分析化学领域,具体为用于检测化妆品、食品和医药中对羟基苯甲酸丁酯的痕量快速检测电化学传感器及其制备方法。

背景技术

[0002] 对羟基苯甲酸丁酯又称尼泊金酯,是目前世界上用途最广、用量最大、应用频率最高的一系列防腐剂,基于其高效、非挥发性、pH应用范围广、良好的杀菌能力、易配伍和化学稳定性好而被广泛用于日化、化妆品、医药、食品、饲料及各种工业防腐方面。近年来,随着社会经济的发展,对羟基苯甲酸酯类防腐剂的用量逐渐增多,在环境中残留量日渐增大。由于对羟基苯甲酸丁酯的酸性和腐蚀性相对较强,胃酸过多的人和儿童不宜食用含此类防腐剂的食品;Routledge等也首次发现对羟基苯甲酸酯具有弱雌激素活性,这一发现对原有的“对羟基苯甲酸酯低毒性”的观点提出了挑战。因此我们需要一套效率高、选择性强的对羟基苯甲酸丁酯的检测方法,其可为合理使用防腐剂提供重要的信息依据。

[0003] CeO_2 是一种重要的稀土氧化物,因其具有特殊结构和形貌,越来越引起人们极大地研究兴趣,被广泛应用于医学、材料、化学、生物和环境工程等领域。其中,纳米中空球因具有低密度、高比表面积、高表面活性和表面渗透性等优点,在药物输送载体、轻质填料、人造细胞、化学传感器以及催化和吸附等领域具有极为广阔的应用前景。

[0004] 目前,对羟基苯甲酸丁酯的测定方法主要有高效液相色谱法、高效液相色谱-质谱法、薄层色谱法、毛细管电泳法、气相色谱法等。然而,这些方法或存在样品前处理步骤繁琐、灵敏度不高的弱点,或需要用到复杂昂贵的仪器,需要专业人员进行操作,或操作繁琐、耗时,灵敏度和选择性差,往往难以进行痕量检测。

[0005] 电化学方法具有响应速度快、易操作、低成本、省时、耐用、可携带、灵敏度高、选择性好、与现代分析仪器兼容性好以及可实时在线检测等特点,越来越引起研究者的关注。

[0006] 有关化妆品、食品和医药中对羟基苯甲酸丁酯的电化学测定方法尚未见报道,故提供一种对防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的检测有优异灵敏度和选择性的电化学传感器是一个值得研究的工作。基于此,本发明建立了化妆品、食品和医药中电化学方法痕量快速检测对羟基苯甲酸丁酯的传感器。

发明内容

[0007] 为了克服现有技术中对防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的检测只能借助昂贵仪器完成,且检测步骤复杂的缺陷,本发明提供了一种基于中空 CeO_2 微球的痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器及其制备方法。本发明的目的是这样实现的:

[0008] 痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器,包括工作电极、参比电极、对电极;其特征在于:所述的工作电极为表面滴涂有表面电活性很高的中空 CeO_2 微球修饰膜的玻碳电极;

[0009] 所述的痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 步骤一、Ce-Cit配位聚合物中空微球的合成:

[0011] 6 mmol的柠檬酸加入24 mL二次水中,2 mmol的 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 在搅拌条件下加入上述柠檬酸溶液中,搅拌几分钟后,将溶液转移到30 mL反应釜中,密封,160 °C反应12 h,用1mol/L HCl调节pH值,必要的时候调整反应物质量,得到的产物用水和乙醇分别洗几次,60 °C干燥;

[0012] 步骤二、中空 CeO_2 微球的合成:将步骤一综合成的Ce-Cit配位聚合物中空微球在365 °C煅烧1.5 h即得到目标物;

[0013] 步骤三、中空 CeO_2 微球的分散预处理:

[0014] 称取步骤二中制得的中空 CeO_2 微球粉末,加入二次水,超声2 h得到质量浓度为2 mg/mL的分散液,用于滴涂修饰电极;

[0015] 步骤四、玻碳电极的预处理:

[0016] 所述除杂工序可以按照本领域的常规方法进行或为了简化除杂工序的步骤,优选除杂工序的具体步骤为:分别用0.3 μm 和0.05 μm 的氧化铝抛光粉对玻碳电极进行打磨,经水冲洗后,再依次用体积比为1:1的硝酸溶液、乙醇溶液和二次水超声清洗1 min;

[0017] 步骤五、电化学传感器的制备:

[0018] 将步骤三中得到的中空 CeO_2 微球分散液滴涂到步骤四预处理过的玻碳电极表面,蒸发干燥后得到防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器;

[0019] 再进一步,对上述修饰电极进行了常规的电化学性能测试,结果良好;

[0020] 所述痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器可应用于测定化妆品、食品及医药中对羟基苯甲酸丁酯的浓度,灵敏度、准确度、精密度以及选择性均良好;

[0021] 所述的样品包括五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱、化妆品;

[0022] 所述的具体检测条件为:

[0023] 测定介质:0.1 mol/L H_2SO_4 ;

[0024] 检测电位:1.1 V;

[0025] 富集电位:0.8 V

[0026] 微分脉冲条件:振幅为0.05 V,脉冲周期为0.5 s,脉冲宽度为0.05 s;

[0027] 所述的具体检测方法为:取30 μL 0.01mol/L的对羟基苯甲酸丁酯标准溶液到3 mL测定介质中,搅拌均匀后,采集循环伏安曲线;取15 μL 0.001mol/L的对羟基苯甲酸丁酯标准溶液到3 mL测定介质中,搅拌均匀后,富集1 min,采集微分脉冲伏安曲线;在1.1 V电位下,搅拌富集1 min,采集不同浓度对羟基苯甲酸丁酯在该电化学传感器上的微分脉冲伏安曲线;以5.0 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (1:1)为探针,在0.1 mol/L PBS(pH = 7.0)和0.1 mol/L KCl溶液中,对所制得的中空 CeO_2 微球修饰玻碳电极进行电化学交流阻抗谱(EIS)表征;分别称取五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱、化妆品样品各约1.0 g于50 mL锥形瓶中,加入15 mL甲醇,混匀超声提取10 min,取约10 mL溶液于离心管中,以10000 r/min离心10 min,上层清液经0.45 μm 有机相滤膜过滤,然后分别取100 μL 相应提取液加入3 mL测定介质中进行检测分析。

[0028] 积极有益效果:本发明具有如下优点:(1)本发明以中空 CeO_2 微球作为传感器敏感

材料,制备简便,成本低廉,具有比表面积大、导电性好和富集能力强的优点,并利用简单滴涂和蒸发溶剂的方法在电极表面可形成了均匀的薄膜,制备过程只需4 min;所制备材料不含有毒的、污染环境的、对人身体有害的物质,对操作者身体健康影响小,对环境友好;(2)能够显著提高对羟基苯甲酸丁酯的电化学响应信号,分析灵敏度高,对羟基苯甲酸丁酯的检出限可达 4.15×10^{-8} mol/L;(3)分析速度快,可直接测定,整个样品的分析时间约为5 min,可满足现场快速监测的需求;(4)重现性好,用20个传感器测定同等浓度的样品中对羟基苯甲酸丁酯时,相对标准偏差(RSD)小于2.5%;(5)操作简便,不需要特殊实验条件,便于携带,实用性强:将该传感器应用于五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱、化妆品等的测定中,通过加标实验,发现加标回收率介于98.2%—107%之间,所得结果与用高效液相色谱法所获结果基本一致,说明传感器在实际样品的测定中准确度好。本发明还提供了根据上述的制备方法所制备的电化学传感器以及该电化学传感器在检测对羟基苯甲酸丁酯中的应用。

附图说明

[0029] 图1为中空CeO₂微球修饰玻碳电极的结构示意图;

[0030] 图2为中空CeO₂微球的扫描电子显微镜图;

[0031] 图3为对羟基苯甲酸丁酯在(a)裸玻碳电极和(b)中空CeO₂微球修饰电极上的循环伏安曲线;

[0032] 图4对羟基苯甲酸丁酯在(a)裸玻碳电极和(b)中空CeO₂微球修饰电极上的微分脉冲伏安曲线;

[0033] 图5为不同浓度对羟基苯甲酸丁酯在该电化学传感器上的微分脉冲伏安曲线;插图检测对羟基苯甲酸丁酯的线性范围;

[0034] 图6为(a)裸玻碳电极和(b)中空CeO₂微球修饰电极的交流阻抗图;

[0035] 图中为:中空CeO₂微球的修饰膜1、玻碳基底2、绝缘层3、电极引线4。

具体实施方式

[0036] 下面结合具体实施方式,对本发明做进一步的说明:

[0037] 所述的痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器的制备方法,包括以下步骤:

[0038] 步骤一、Ce-Cit配位聚合物中空微球的合成:

[0039] 6 mmol的柠檬酸加入24 mL二次水中,2 mmol的Ce(NO₃)₃·6H₂O在搅拌条件下加入上述柠檬酸溶液中,搅拌几分钟后,将溶液转移到30 mL反应釜中,密封,160 °C反应12 h,用1mol/L HCl调节pH值,必要的时候调整反应物质量,得到的产物用水和乙醇分别洗几次,60 °C干燥;

[0040] 步骤二、中空CeO₂微球的合成:将步骤一综合成的Ce-Cit配位聚合物中空微球在365 °C煅烧1.5 h即得到目标物;

[0041] 步骤三、中空CeO₂微球的分散预处理:

[0042] 称取步骤二中制得的中空CeO₂微球粉末,加入二次水,超声2 h得到质量浓度为2 mg/mL的分散液,用于滴涂修饰电极;

[0043] 步骤四、玻碳电极的预处理：

[0044] 所述除杂工序可以按照本领域的常规方法进行或为了简化除杂工序的步骤，优选除杂工序的具体步骤为：分别用0.3 μm 和0.05 μm 的氧化铝抛光粉对玻碳电极进行打磨，经水冲洗后，再依次用体积比为1:1的硝酸溶液、乙醇溶液和二次水超声清洗1 min；

[0045] 步骤五、电化学传感器的制备：

[0046] 将步骤三中得到的中空 CeO_2 微球分散液滴涂到步骤四预处理过的玻碳电极表面，蒸发干燥后得到防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器；

[0047] 再进一步，对上述修饰电极进行了常规的电化学性能测试，结果良好；

[0048] 所述痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器可应用于测定化妆品、食品及医药中对羟基苯甲酸丁酯的浓度，灵敏度、准确度、精密度以及选择性均良好；

[0049] 所述的样品包括五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱、化妆品；

[0050] 所述的具体检测条件为：

[0051] 测定介质：0.1 mol/L H_2SO_4 ；

[0052] 检测电位：1.1 V；

[0053] 富集电位：0.8 V

[0054] 微分脉冲条件：振幅为 0.05 V，脉冲周期为0.5 s，脉冲宽度为0.05 s；

[0055] 所述的具体检测方法为：取30 μL 0.01mol/L的对羟基苯甲酸丁酯标准溶液到3 mL测定介质中，搅拌均匀后，采集循环伏安曲线；取15 μL 0.001mol/L的对羟基苯甲酸丁酯标准溶液到3 mL测定介质中，搅拌均匀后，富集1 min，采集微分脉冲伏安曲线；在1.1 V电位下，搅拌富集1 min，采集不同浓度对羟基苯甲酸丁酯在该电化学传感器上的微分脉冲伏安曲线；以5.0 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1:1)为探针，在0.1 mol/L PBS(pH = 7.0)和0.1 mol/L KCl溶液中，对所制得的中空 CeO_2 微球修饰玻碳电极进行电化学交流阻抗谱(EIS)表征；分别称取五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱、化妆品样品各约1.0 g于50 mL锥形瓶中，加入15 mL甲醇，混匀超声提取10 min，取约10 mL溶液于离心管中，以10000 r/min离心10 min，上层清液经0.45 μm 有机相滤膜过滤，然后分别取100 μL 相应提取液加入3 mL测定介质中进行检测分析。

[0056] 实施例1

[0057] 痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器，包括工作电极、参比电极、对电极；其特征在于：所述的工作电极为表面滴涂有电活性很高的中空 CeO_2 微球修饰膜的玻碳电极，如图1所示，1为玻碳基底2表面滴涂有中空 CeO_2 微球的修饰膜，2为玻碳基底，3为绝缘层，4为与玻碳基底2连接的电极引线；

[0058] 所述的痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器的制备方法，包括以下步骤：

[0059] 步骤一：Ce-Cit配位聚合物中空微球的合成：

[0060] 6 mmol的柠檬酸加入24 mL二次水中，2 mmol的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在搅拌条件下加入上述柠檬酸溶液中，搅拌几分钟后，将溶液转移到30 mL反应釜中，密封，160 $^\circ\text{C}$ 反应12 h，用1mol/L HCl调节pH值，必要的时候调整反应物质量，得到的产物用水和乙醇分别洗几次，60 $^\circ\text{C}$ 干燥。

[0061] 步骤二：中空 CeO_2 微球的合成：将Ce-Cit配位聚合物中空微球在365 $^\circ\text{C}$ 煅烧1.0 h

即得到目标物；

[0062] 步骤三：中空CeO₂微球的分散预处理：

[0063] 称取步骤步骤二中制得的中空CeO₂微球粉末，加入二次水，超声2 h得到质量浓度为2 mg/mL的分散液，用于滴涂修饰电极；

[0064] 步骤四：玻碳电极的预处理：

[0065] 所述除杂工序可以按照本领域的常规方法进行或为了简化除杂工序的步骤，优选除杂工序的具体步骤为：分别用0.3 μm和0.05 μm的氧化铝抛光粉对玻碳电极进行打磨，经水冲洗后，再依次用体积比为1:1的硝酸溶液、乙醇溶液和二次水超声清洗1 min；

[0066] 步骤五：电化学传感器的制备：

[0067] 将步骤步骤三中得到的中空CeO₂微球分散液滴涂到步骤步骤四预处理过的玻碳电极表面，蒸发干燥后得到新型防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器；

[0068] 再进一步，对上述修饰电极进行了常规的电化学性能测试，结果良好；

[0069] 所述痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器可应用于测定化妆品、食品及医药中对羟基苯甲酸丁酯的浓度，灵敏度、准确度、精密度以及选择性均良好；

[0070] 所述的样品包括五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱、化妆品；

[0071] 所述的具体检测条件为：

[0072] 测定介质：0.1 mol/L H₂SO₄；

[0073] 检测电位：1.1 V；

[0074] 富集电位：0.8 V

[0075] 微分脉冲条件：振幅为 0.05 V，脉冲周期为0.5 s，脉冲宽度为0.05 s；

[0076] 所述的具体检测方法为：取30 μL 0.01mol/L的对羟基苯甲酸丁酯标准溶液到3 mL测定介质中，搅拌均匀后，采集循环伏安曲线；取15 μL 0.001mol/L的对羟基苯甲酸丁酯标准溶液到3 mL测定介质中，搅拌均匀后，富集1 min，采集微分脉冲伏安曲线；在1.1 V电位下，搅拌富集1 min，采集不同浓度对羟基苯甲酸丁酯在该电化学传感器上的微分脉冲伏安曲线；以5.0 mmol/L K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] (1:1)为探针，在0.1 mol/L PBS(pH = 7.0)和0.1 mol/L KCl溶液中，对所制得的中空CeO₂微球修饰玻碳电极进行电化学交流阻抗谱(EIS)表征；分别称取五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱、化妆品样品各约1.0 g于50 mL锥形瓶中，加入15 mL甲醇，混匀超声提取10 min，取约10 mL溶液于离心管中，以10000 r/min离心10 min，上层清液经0.45 μm有机相滤膜过滤，然后分别取100 μL相应提取液加入3 mL测定介质中进行检测分析。

[0077] 实施例2

[0078] 痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器，包括工作电极、参比电极、对电极；其特征在于：所述的工作电极为表面滴涂有电活性很高的中空CeO₂微球修饰膜的玻碳电极，如图1所示，1为玻碳基底2表面滴涂有中空CeO₂微球的修饰膜，2为玻碳基底，3为绝缘层，4为与玻碳基底2连接的电极引线；

[0079] 所述的痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器的制备方法，包括以下步骤：

[0080] 步骤一：Ce-Cit配位聚合物中空微球的合成：

[0081] 6 mmol的柠檬酸加入24 mL二次水中，2 mmol的Ce(NO₃)₃·6H₂O在搅拌条件下加入

上述柠檬酸溶液中,搅拌几分钟后,将溶液转移到30 mL反应釜中,密封,160 °C反应12 h,用1mol/L HCl调节pH值,必要的时候调整反应物质量,得到的产物用水和乙醇分别洗几次,60 °C干燥;

[0082] 步骤二:中空CeO₂微球的合成:将Ce-Cit配位聚合物中空微球在365 °C煅烧1.5 h即得到目标物,该材料的扫描电子显微镜如图2所示。

[0083] 步骤三:中空CeO₂微球的分散预处理:

[0084] 称取步骤步骤二中制得的中空CeO₂微球粉末,加入二次水,超声2 h得到质量浓度为2 mg/mL的分散液,用于滴涂修饰电极;

[0085] 步骤四:玻碳电极的预处理:

[0086] 所述除杂工序可以按照本领域的常规方法进行或为了简化除杂工序的步骤,优选除杂工序的具体步骤为:分别用0.3 μm和0.05 μm的氧化铝抛光粉对玻碳电极进行打磨,经水冲洗后,再依次用体积比为1:1的硝酸溶液、乙醇溶液和二次水超声清洗1 min;

[0087] 步骤五:电化学传感器的制备:

[0088] 将步骤步骤三中得到的中空CeO₂微球分散液滴涂到步骤步骤四预处理过的玻碳电极表面,蒸发干燥后得到新型防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器;

[0089] 再进一步,对上述修饰电极进行了常规的电化学性能测试,结果良好;

[0090] 所述痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器可应用于测定化妆品、食品及医药中对羟基苯甲酸丁酯的浓度,灵敏度、准确度、精密度以及选择性均良好;

[0091] 所述的样品包括五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱、化妆品;

[0092] 所述的具体检测条件为:

[0093] 测定介质:0.1 mol/L H₂SO₄;

[0094] 检测电位:1.1 V;

[0095] 富集电位:0.8 V

[0096] 微分脉冲条件:振幅为 0.05 V,脉冲周期为0.5 s,脉冲宽度为0.05 s;

[0097] 所述的具体检测方法为:取30 μL 0.01mol/L的对羟基苯甲酸丁酯标准溶液到3 mL测定介质中,搅拌均匀后,采集循环伏安曲线,结果如图3所示;取15 μL 0.001mol/L的对羟基苯甲酸丁酯标准溶液到3 mL测定介质中,搅拌均匀后,富集1 min,采集微分脉冲伏安曲线,如图4所示;在1.1 V电位下,搅拌富集1 min,采集不同浓度对羟基苯甲酸丁酯在该电化学传感器上的微分脉冲伏安曲线,结果如图5所示;以5.0 mmol/L K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] (1:1)为探针,在0.1 mol/L PBS(pH = 7.0)和0.1 mol/L KCl溶液中,对所制得的中空CeO₂微球修饰玻碳电极进行电化学交流阻抗谱(EIS)表征,结果如图6所示;分别称取五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱、化妆品样品各约1.0 g于50 mL锥形瓶中,加入15 mL甲醇,混匀超声提取10 min,取约10 mL溶液于离心管中,以10000 r/min离心10 min,上层清液经0.45 μm有机相滤膜过滤,然后分别取100 μL相应提取液加入3 mL测定介质中进行检测分析,结果见表1、表2。

[0098] 实施例3

[0099] 痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器,包括工作电极、参比电极、对电极;其特征在于:所述的工作电极为表面滴涂有电活性很高的中空CeO₂微球修饰膜的玻碳电极,如图1所示,1为玻碳基底2表面滴涂有中空CeO₂微球的修饰膜,2为玻碳基底,3

为绝缘层,4为与玻碳基底2连接的电极引线;

[0100] 所述的痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器的制备方法,包括以下步骤:

[0101] 步骤一:Ce-Cit配位聚合物中空微球的合成:

[0102] 6 mmol的柠檬酸加入24 mL二次水中,2 mmol的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在搅拌条件下加入上述柠檬酸溶液中,搅拌几分钟后,将溶液转移到30 mL反应釜中,密封,160 °C反应12 h,用1mol/L HCl调节pH值,必要的时候调整反应物质量。得到的产物用水和乙醇分别洗几次,60 °C干燥;

[0103] 步骤二:中空 CeO_2 微球的合成:将Ce-Cit配位聚合物中空微球在365 °C煅烧2.0 h即得到目标物;

[0104] 步骤三:中空 CeO_2 微球的分散预处理:

[0105] 称取步骤步骤二中制得的中空 CeO_2 微球粉末,加入二次水,超声2 h得到质量浓度为2 mg/mL的分散液,用于滴涂修饰电极;

[0106] 步骤四:玻碳电极的预处理:

[0107] 所述除杂工序可以按照本领域的常规方法进行或为了简化除杂工序的步骤,优选除杂工序的具体步骤为:分别用0.3 μm 和0.05 μm 的氧化铝抛光粉对玻碳电极进行打磨,经水冲洗后,再依次用体积比为1:1的硝酸溶液、乙醇溶液和二次水超声清洗1 min;

[0108] 步骤五:电化学传感器的制备:

[0109] 将步骤步骤三中得到的中空 CeO_2 微球分散液滴涂到步骤步骤四预处理过的玻碳电极表面,蒸发干燥后得到新型防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器;

[0110] 再进一步,对上述修饰电极进行了常规的电化学性能测试,结果良好;

[0111] 所述痕量快速检测防腐剂对羟基苯甲酸丁酯的电化学传感器可应用于测定化妆品、食品及医药中对羟基苯甲酸丁酯的浓度,灵敏度、准确度、精密度以及选择性均良好;

[0112] 所述的样品包括五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱、化妆品;

[0113] 所述的具体检测条件为:

[0114] 测定介质:0.1 mol/L H_2SO_4 ;

[0115] 检测电位:1.1 V;

[0116] 富集电位:0.8 V

[0117] 微分脉冲条件:振幅为 0.05 V,脉冲周期为0.5 s,脉冲宽度为0.05 s;

[0118] 所述的具体检测方法为:取30 μL 0.01mol/L的对羟基苯甲酸丁酯标准溶液到3 mL测定介质中,搅拌均匀后,采集循环伏安曲线;取15 μL 0.001mol/L的对羟基苯甲酸丁酯标准溶液到3 mL测定介质中,搅拌均匀后,富集1 min,采集微分脉冲伏安曲线;在1.1 V电位下,搅拌富集1 min,采集不同浓度对羟基苯甲酸丁酯在该电化学传感器上的微分脉冲伏安曲线;以5.0 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1:1)为探针,在0.1 mol/L PBS(pH = 7.0)和0.1 mol/L KCl溶液中,对所制得的中空 CeO_2 微球修饰玻碳电极进行电化学交流阻抗谱(EIS)表征;分别称取五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱、化妆品样品各约1.0 g于50 mL锥形瓶中,加入15 mL甲醇,混匀超声提取10 min,取约10 mL溶液于离心管中,以10000 r/min离心10 min,上层清液经0.45 μm 有机相滤膜过滤,然后分别取100 μL 相应提取液加入3 mL测定介质中进行检测分析。

[0119] 实际应用:将本发明的的电化学传感器用于实际样品的检测,样品中所含对羟基苯甲酸丁酯的浓度通过微分脉冲伏安实验并结合加标回收法计算得到,结果见表1。每个样品平行测定15次,RSD低于2%,说明该传感器重现性好。用高效液相色谱法(HPLC)测定了同样的样品并进行对照,检测结果与该传感器所得结果非常吻合,结果见表2,表明该传感器能够用于实际样品的测定,本发明测定对羟基苯甲酸丁酯方法可靠。

[0120] 表1为该传感器检测实际样品中对羟基苯甲酸丁酯的测定结果

样品	检测实验		回收率实验		
	该修饰电极 (mol/L)	RSD (%)	加标浓度 (mol/L)	检测浓度 (mol/L)	回收率 (%)
五香豆干	2.72×10^{-6}	1.73	2.00×10^{-6}	2.12×10^{-6}	106
多种纤维素复合胶囊	3.67×10^{-6}	1.15	3.00×10^{-6}	3.35×10^{-6}	107
果酱	1.34×10^{-6}	1.23	1.00×10^{-6}	9.82×10^{-7}	98.2
化妆品	2.11×10^{-6}	0.98	2.00×10^{-6}	2.05×10^{-6}	102.5

[0122] 表2为两种方法测定样品中对羟基苯甲酸丁酯含量的结果比较

样品	结果比较			
	该修饰电极 (mol/L)	RSD (%)	HPLC (mol/L)	相对误差 (%)
五香豆干	2.72×10^{-6}	1.73	2.69×10^{-6}	1.12
多种纤维素复合胶囊	3.67×10^{-6}	1.15	3.70×10^{-6}	0.81
果酱	1.34×10^{-6}	1.23	1.32×10^{-6}	1.52
化妆品	2.11×10^{-6}	0.98	2.13×10^{-6}	0.94

[0124] 本发明具有如下优点:(1)本发明以中空CeO₂微球作为传感器敏感材料,制备简便,成本低廉,具有比表面积大、导电性好和富集能力强的优点,并利用简单滴涂和蒸发溶剂的方法在电极表面可形成了均匀的薄膜,制备过程只需4 min;所制备材料不含有毒的、污染环境的、对人体有害的物质,对操作者身体健康影响小,对环境友好;(2)能够显著提高对羟基苯甲酸丁酯的电化学响应信号,分析灵敏度高,对羟基苯甲酸丁酯的检出限可达 4.15×10^{-8} mol/L;(3)分析速度快,可直接测定,整个样品的分析时间约为5 min,可满足现场快速监测的需求;(4)重现性好,用20个传感器测定同等浓度的样品中对羟基苯甲酸丁酯时,相对标准偏差(RSD)小于2.5%;(5)操作简便,不需要特殊实验条件,便于携带,实用性强:将该传感器应用于五香豆干、多种纤维素复合胶囊、果酱、化妆品等的测定中,通过加标实验,发现加标回收率介于98.2%—107%之间,所得结果与用高效液相色谱法所获结果

基本一致,说明传感器在实际样品的测定中准确度好,方法可靠。

[0125] 以上实施例仅描述了本发明的优选实施方式,用以说明本发明的技术方案而非限制,但并不限于上述实施方式中的几种细节,在本发明的宗旨和原则之内,可通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,不再另行说明。此外,本发明的各种不同的实施方式之间的组合,只要不违背该发明的思想,同样视为该发明所公开的内容。

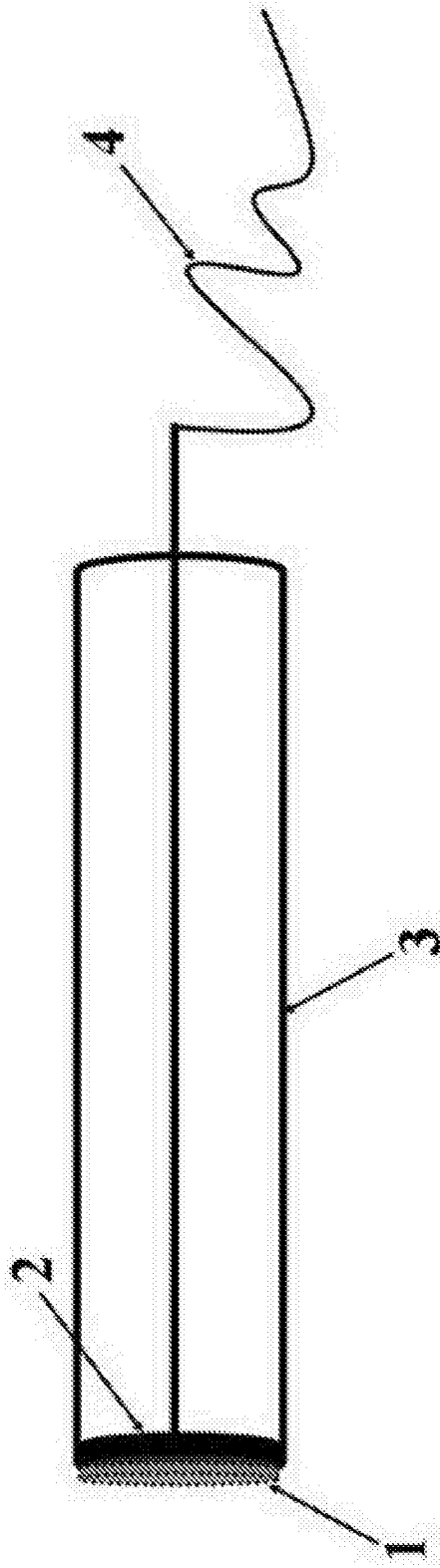


图1

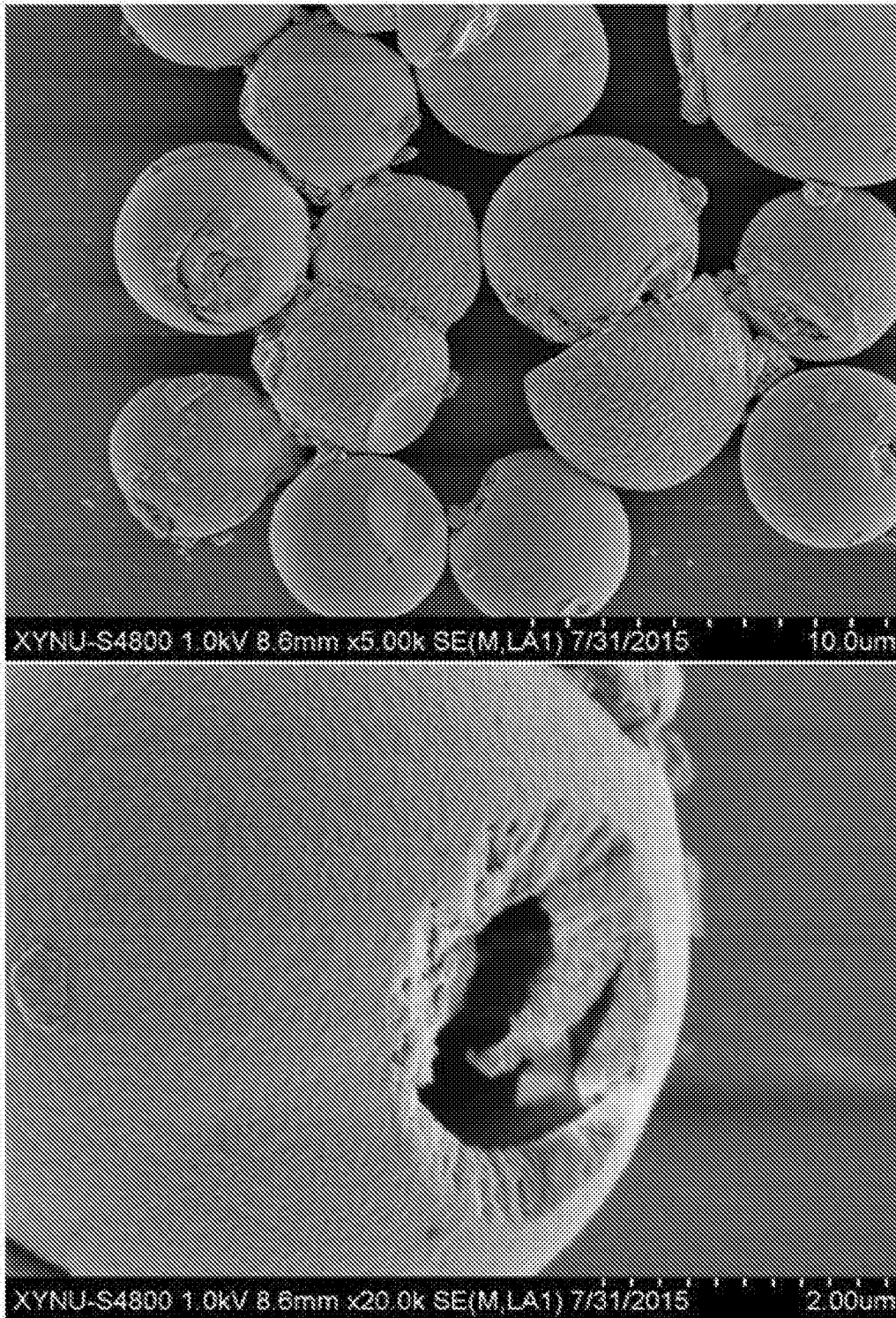


图2

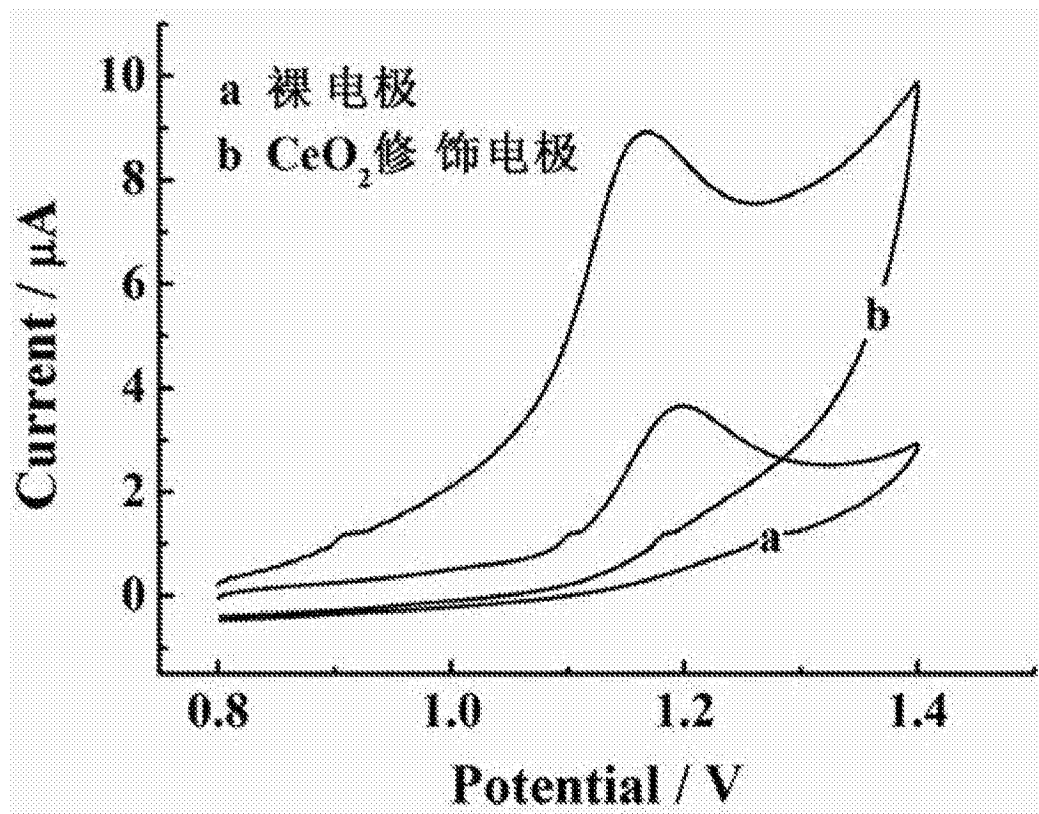


图3

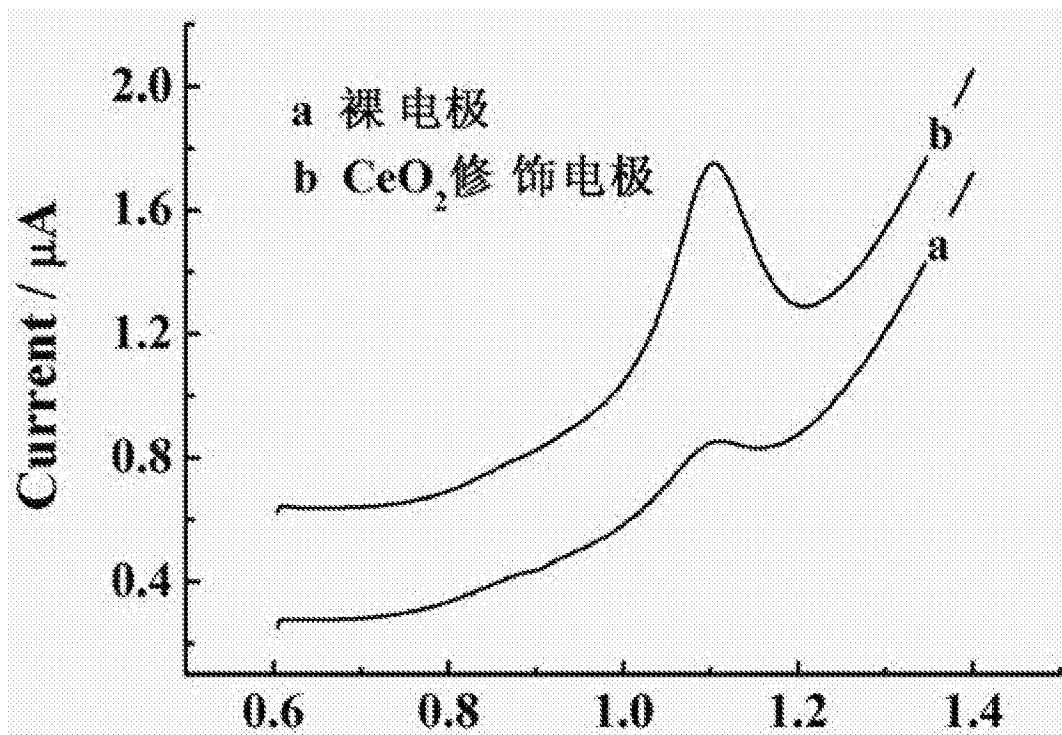


图4

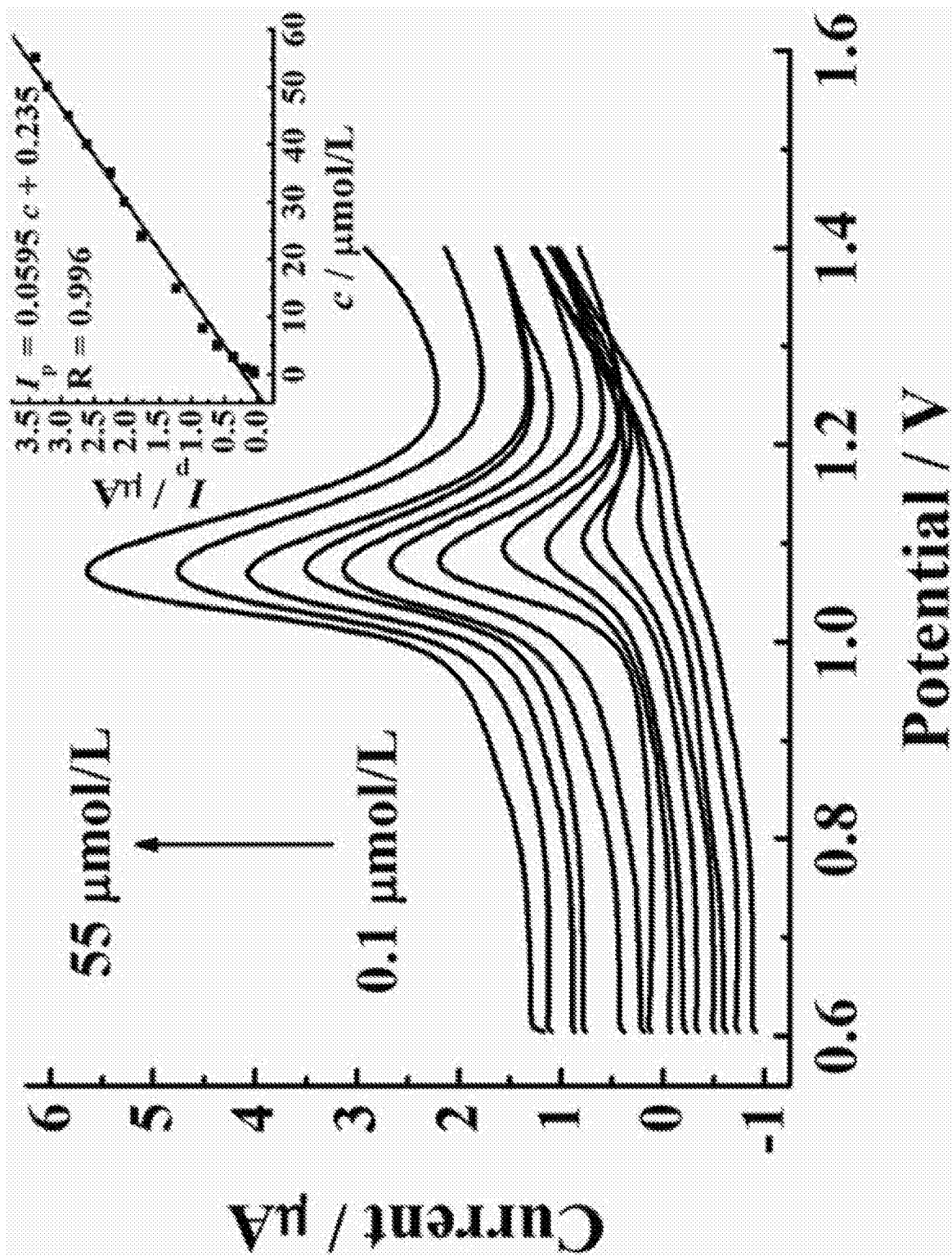


图5

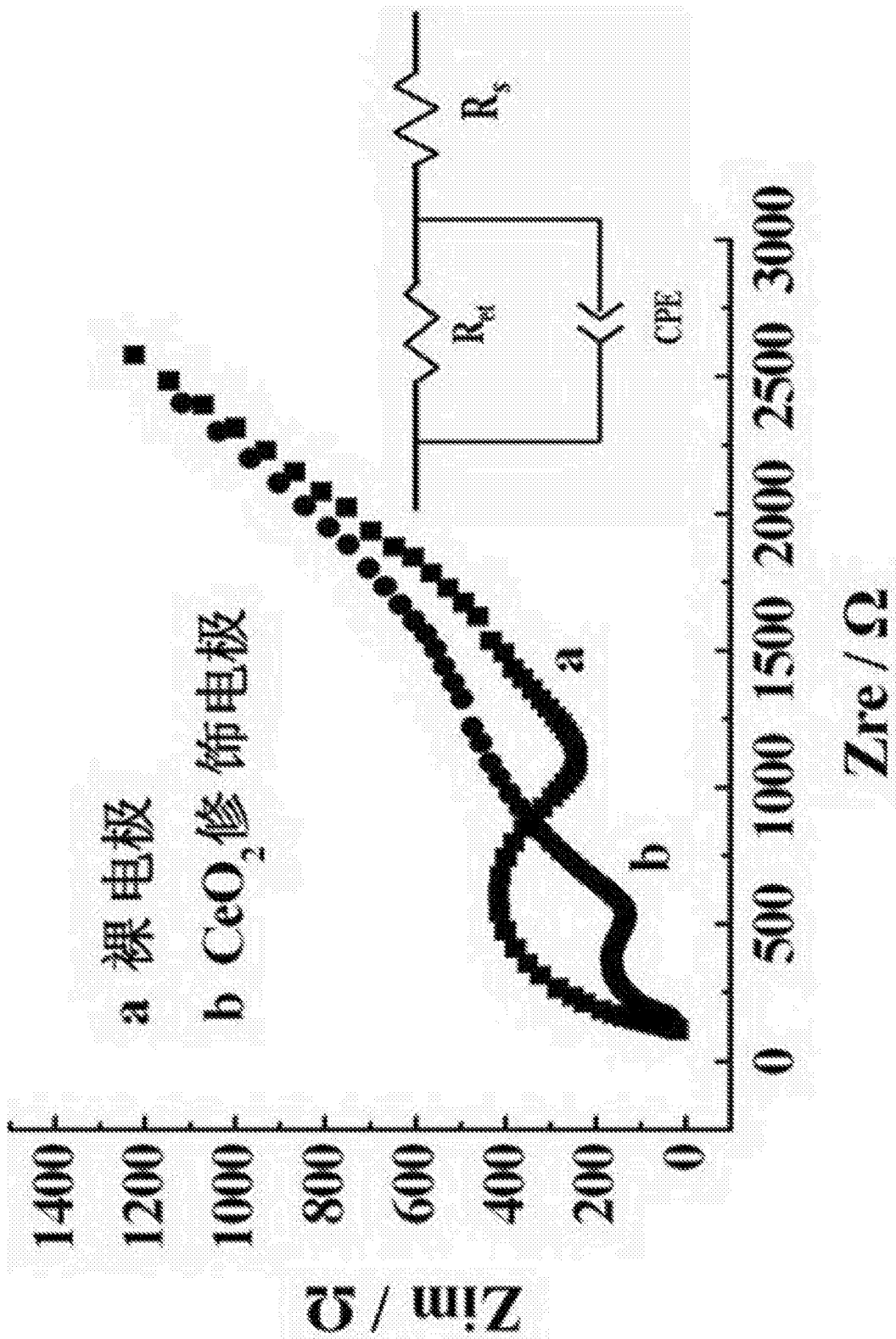


图6