



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114646681 A

(43) 申请公布日 2022.06.21

(21) 申请号 202210559485.2

(22) 申请日 2022.05.23

(71) 申请人 中国科学院烟台海岸带研究所
地址 264003 山东省烟台市莱山区春晖路
17号

(72) 发明人 尹坦姬 秦伟 孙小彤 廖志博

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002
专利代理师 李颖

(51) Int. Cl.

G01N 27/48 (2006.01)

G01N 27/333 (2006.01)

G01N 27/36 (2006.01)

G01N 21/66 (2006.01)

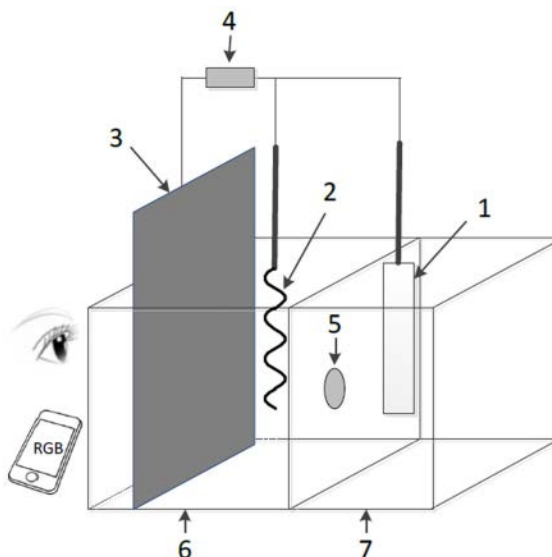
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种固体接触式离子选择性电极的可视化检测方法

(57) 摘要

本发明涉及电化学传感器领域,具体地说是一种固体接触式离子选择性电极的可视化检测方法。利用固体接触式离子选择性电极的离子活度(浓度)与电致变色材料颜色变化构建体系,通过电致变色器件中电致变色材料指示离子选择性电极的电位信号,实现离子的可视化测定。与电位读出信号相比,本发明提出的固体接触式离子选择性电极的可视化检测方法不需要A/D模数转换器相关电路或线路连接的设计,具有简单、快速、直观、能耗低等优势。



1. 一种固体接触式离子选择性电极的可视化检测方法,其特征在于:利用固体接触式离子选择性电极的离子活度与电致变色材料颜色变化构建体系,通过电致变色器件中电致变色材料指示离子选择性电极的电位信号,实现离子的可视化测定。

2. 按权利要求1所述的固体接触式离子选择性电极的可视化检测方法,其特征在于:利用固体接触式离子选择性电极电位的变化调控电致变色器件的电位,促使电致变色器件上电致变色材料颜色发生变化;通过肉眼观察或者利用智能手机识别颜色RGB值分析电致变色材料颜色变化,实现对离子活度/浓度进行定性和半定量测定。

3. 按权利要求2所述的固体接触式离子选择性电极的可视化检测方法,其特征在于:所述电致变色器件和固体接触式离子选择性电极之间施加恒定电压,其中,恒定电压-1.0 - 1.0 V。

4. 按权利要求1-3任意一项所述的固体接触式离子选择性电极的可视化检测方法,其特征在于:所述电致变色器件由凝胶层和电致变色材料修饰于导电玻璃电极表面,其中,凝胶层厚度1-10 mm,电致变色材料厚度0.01-10 μ m;所述凝胶层由凝胶状琼脂和氯化钾混合制备而成,其中,氯化钾浓度0.1-4.2 M;所述电致变色材料是聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩及其衍生物、普鲁士蓝或氧化钨;所述导电玻璃电极是氧化铟锡(ITO)导电玻璃或掺杂氟的SnO₂导电玻璃(FTO)。

5. 按权利要求1-3任意一项所述的固体接触式离子选择性电极的可视化检测方法,其特征在于:所述固体接触式离子选择性电极是由导电基体、固体接触传导层、离子选择性敏感膜组成。

6. 按权利要求5所述的固体接触式离子选择性电极的可视化检测方法,其特征在于:所述利用固体接触式离子选择性电极的离子活度与电致变色材料颜色变化构建体系由三电极体系、检测池和样品池组成;其中,三电极体系是由电致变色材料器件为工作电极,固体接触式离子选择性电极为参比电极,铂丝为辅助电极组成的,检测池与样品池之间通过盐桥导通连接。

7. 按权利要求6所述的固体接触式离子选择性电极的可视化检测方法,其特征在于:所述固体接触式离子选择性电极以具有良好导电性能的基体作为导电基体,导电基体底部依次粘附具有离子-电子传导性能的材料固体接触传导层、离子选择性敏感膜;所述离子选择性敏感膜由聚合物膜基体、增塑剂、离子载体、离子交换剂组成。

8. 一种权利要求1所述可视化检测方法采用的装置,其特征在于:装置包括检测池和样品池,检测池和样品池之间通过盐桥导通连接,所述检测池中放置电致变色器件、铂丝电极和电解质溶液;所述样品池中放置固体接触式离子选择性电极和待测样品溶液。

一种固体接触式离子选择性电极的可视化检测方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学传感器领域,具体地说是一种固体接触式离子选择性电极的可视化检测方法。

背景技术

[0002] 作为电化学传感器的一种重要分支,离子选择性电极的检测原理是基于敏感膜的响应电位与待测离子活度关系符合能斯特方程(Chem. Rev. 108 (2008) 329-351)。与其他检测技术相比,离子选择性电极是一种直接的、非破坏性的分析方法,不受溶液的颜色、浑浊度、悬浮物等因素影响,适合原液、原位分析(Sci. Total Environ. 537(2015)453-461)。固体接触式离子选择性电极是新一代的离子选择性电极,与传统内充液式离子选择性电极相比,具有易于小型化,不需要特别维护保养,更加持久耐用等优点(Trac-Trend. Anal. Chem. 51 (2013) 79-86)。然而,无论传统内充液式离子选择性电极,还是固体接触式离子选择性电极,其输出信号都是电信号,即需要利用A/D转换器将模拟信号(离子载体识别离子活度/浓度信息)转化成数字信号而读出。这意味着,目前离子选择性电极的检测需要设计与A/D采集器相关的复杂电路才可将电位信号读出。从简化电位信号读出电路角度来看,有必要发展一种简单、快速、直观、能耗低的方式读取离子选择性电极的电位信号。

[0003] 传统比色分析法(colorimetry)是利用被测溶液本身的颜色,或者加入试剂后呈现的颜色,用眼睛或目测比色计观察、比较溶液颜色深度,或者利用光电比色计进行测量来确定待测组分含量的方法,具有简便、快速、所用仪器不复杂等优势。但是,其测定通常需要加入显色剂以凸显颜色的明显变化,且需要加入合适的掩蔽剂使干扰离子生成无色化合物,提高测定的选择性。此外,传统比色分析法不适合于有颜色的、浑浊样品的直接测定。因此,发展无试剂化(显色剂和掩蔽剂)加入的、不受样品颜色、浑浊度等因素影响的比色分析方法用于离子的测定是十分有必要的。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于发展一种固体接触式离子选择性电极的可视化检测方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

一种固体接触式离子选择性电极的可视化检测方法,利用固体接触式离子选择性电极的离子活度(浓度)与电致变色材料颜色变化构建体系,通过电致变色器件中电致变色材料指示离子选择性电极的电位信号,实现离子的可视化测定,

进一步的,利用固体接触式离子选择性电极电位的变化调控电致变色器件的电位,促使电致变色器件上电致变色材料颜色发生变化;通过肉眼观察或者利用智能手机识别颜色RGB值分析电致变色材料颜色变化,实现对离子活度/浓度进行定性和半定量测定。

[0006] 所述电致变色器件和固体接触式离子选择性电极之间施加恒定电压,其中,恒定电压-1.0 - 1.0 V。

[0007] 所述电致变色器件由凝胶层和电致变色材料修饰于导电玻璃电极表面,其中,凝

胶层厚度1-10 mm(优选4-6 mm),电致变色材料厚度0.01-10 μm (优选0.1-1.0 μm);所述凝胶层由凝胶状琼脂和氯化钾混合制备而成,其中,氯化钾浓度0.1-4.2 M;所述电致变色材料是聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩及其衍生物、普鲁士蓝或氧化钨;所述导电玻璃电极是氧化铟锡(ITO)导电玻璃或掺杂氟的SnO₂导电玻璃(FTO)。

[0008] 进一步的,所述电致变色器件将电致变色材料和凝胶层依次沉积修饰于导电玻璃电极表面,其中,凝胶层和电致变色材料修饰于电极表面随着沉积时间的不同形成不同厚度的相应修饰层。

[0009] 所述固体接触式离子选择性电极是由导电基体、固体接触传导层、离子选择性敏感膜组成。

[0010] 所述利用固体接触式离子选择性电极的离子活度(浓度)与电致变色材料颜色变化构建体系由三电极体系、检测池和样品池组成;其中,三电极体系是由电致变色材料器件为工作电极,固体接触式离子选择性电极为参比电极,铂丝为辅助电极组成的,检测池与样品池之间通过盐桥导通连接。

[0011] 所述固体接触式离子选择性电极以具有良好导电性能的基体作为导电基体,导电基体底部依次粘附具有离子-电子传导性能的材料、固体接触传导层、离子选择性敏感膜;所述离子选择性敏感膜由聚合物膜基体、增塑剂、离子载体、离子交换剂组成。

[0012] 进一步的,导电基体可为玻碳电极、金电极或丝网印刷电极;作为固体接触传导层的离子-电子传导性能的材料可为碳纳米管、石墨烯、介孔碳或纳米多孔金;所述离子选择性敏感膜由聚合物膜基体、增塑剂、离子载体、离子交换剂组成;其中,所述离子选择性敏感膜中聚合物基体的质量百分比浓度为10-80%、增塑剂的质量百分比浓度为10-80%、离子载体的质量百分比浓度为0.1-10%、离子交换剂的质量百分比浓度为0.1-10%;同时制备过程中溶剂为四氢呋喃。

[0013] 一种可视化检测方法采用的装置,装置包括检测池和样品池,检测池和样品池之间通过盐桥导通连接,所述检测池中放置电致变色器件、铂丝电极和电解质溶液;所述样品池中放置固体接触式离子选择性电极和待测样品溶液。

[0014] 本发明具有以下优点:

(1) 与传统电位读出信号相比,本发明提出的固体接触式离子选择性电极的检测方法通过电致变色器件的颜色变化读出,不需要A/D模数转换器相关电路或线路连接的设计,具有简单、快速、直观、能耗低等优势;

(2) 本发明将用于离子检测的固体接触式离子选择性电极与用于颜色识别的电致变色器件分开放置,有效避免了样品颜色、浑浊度、悬浮物等因素对离子检测的影响;

(3) 本发明利用离子选择性敏感膜中离子载体的高选择性识别离子,排除干扰离子的影响,避免了传统比色分析方法中掩蔽剂的使用;

(4) 本发明利用电压调控电致变色材料的氧化还原反应,诱导其颜色变化进行离子的检测,避免了传统比色分析方法中显色剂的使用,实现了无试剂化可视检测。

附图说明

[0015] 图1为本发明中实施例提供的固体接触式离子选择性电极可视化检测方法的装置图(其中1为固体接触式离子选择性电极,2为铂丝电极,3为电致变色器件,4为施加恒定电

压装置,5为盐桥,用于连通检测池和样品池,6为检测池,7为样品池)。

[0016] 图2为本发明中实施例提供的电致变色器件的结构图(其中8为导电玻璃电极,9为电致变色材料,10为凝胶层)。

[0017] 图3为本发明中实施例提供的普鲁士蓝电致变色材料随沉积时间不同的颜色RGB值变化情况图。

[0018] 图4为本发明中实施例提供的普鲁士蓝电致变色材料修饰ITO电极随施加电压变化的颜色变化情况图(从左到由施加电压依次为:0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40 V)。

[0019] 图5为本发明中实施例提供的普鲁士蓝电致变色材料修饰ITO电极随施加电压变化的颜色RGB值变化情况图。

[0020] 图6为本发明中实施例提供的普鲁士蓝电致变色器件和普鲁士蓝电致变色材料修饰ITO电极的循环伏安图(从左到由依次为:普鲁士蓝电致变色器件、普鲁士蓝电致变色材料修饰ITO电极)。

[0021] 图7为本发明中实施例提供的普鲁士蓝电致变色器件随电压变化的可逆性情况图。

[0022] 图8为本发明中实施例提供的固体接触式钙离子选择性电极的电位响应图。

[0023] 图9为本发明中实施例提供的采用普鲁士蓝电致变色器件和固体接触式钙离子选择性电极可视化检测钙离子的颜色变化情况图(从左到右钙离子浓度依次为: 10^{-7} 、 10^{-6} 、 10^{-5} 、 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2} M)。

[0024] 图10为本发明中实施例提供的采用普鲁士蓝电致变色器件和固体接触式钙离子选择性电极可视化检测钙离子的颜色RGB变化情况图。

具体实施方式

[0025] 以下结合具体实施方式对本发明作进一步详细描述,但不限制本发明的保护范围和应用范围。

[0026] 以下实施例中所用材料、试剂和仪器,未经特殊说明,均为本领域常规材料、试剂和仪器,本领域技术人员均可通过商业渠道获得。

[0027] 本发明利用离子活度(浓度)与电致变色材料颜色变化建立关系,利用电致变色材料作为指示离子选择性电极的电位信号,实现离子的可视化测定,进一步的说,改变待测物离子活度,调控固体接触式离子选择性电极的电位,继而影响电致变色器件的电位,促使电致变色材料的颜色发生改变。将颜色变化通过肉眼观察或者采用智能手机识别颜色RGB值,实现对离子活度/浓度的定性和半定量检测,本发明方法简单、快速、直观、低能耗;与传统比色分析法相比,本发明利用电压调控电致变色材料的氧化还原反应诱导其颜色变化进行离子的检测,同时利用离子选择性敏感膜中离子载体的高选择性识别离子,排除干扰离子的影响,避免了显色剂和掩蔽剂的使用。此外,本发明将用于离子检测的固体接触式离子选择性电极与用于颜色识别的电致变色器件分开放置,有效避免了样品颜色、浑浊度、悬浮物等因素对离子检测的影响。

[0028] 实施例1

可视化检测装置(参见图1),装置包括检测池6和样品池7,检测池6和样品池7之间

通过盐桥5导通连接,所述检测池6中放置电致变色器件3、铂丝电极2和电解质溶液;所述样品池7中放置固体接触式离子选择性电极1和待测样品溶液;

所述电解质液为0.1-4.2 M KCl或0.1-1.0 M KNO_3 。

[0029] 上述电致变色器件3由凝胶层10和电致变色材料9修饰于导电玻璃电极8表面。

[0030] 实施例2

普鲁士蓝电致变色材料修饰电极的制备与表征,具体包括:

(1) 将ITO电极依次在丙酮、甲醇和超纯水中超声清洗15 min,清洗后用氮气吹干表面,再用聚酰亚胺绝缘胶带固定ITO电极的使用面积为 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 后备用;

(2) 将0.7455 g KCl、81.1 mg FeCl_3 (无水)、0.1646 g $\text{K}_3[\text{F}(\text{CN})_6]$ 、322 μL HCl (36%)溶解到100 mL超纯水中,制备普鲁士蓝的沉积液;

(3) 将步骤(1)中获得的ITO电极放入步骤(2)的沉积液中,并将Ag/AgCl (3 M KCl)作为参比电极,铂丝为对电极,搭建三电极体系,采用CHI 660C电化学工作站的计时电流技术,在恒电压0.4 V和不同沉积时间(120、240、360、480、600、720、840 s)条件下沉积普鲁士蓝,制备普鲁士蓝修饰ITO电极。采用智能手机对不同施加时间制备的普鲁士蓝修饰ITO电极进行拍摄,并采用“Color mate”APP对颜色RGB进行分析(参见图3);

结果如图3所示,随着沉积时间的增加,普鲁士蓝修饰ITO电极的 $B/(R+G+B)$ 值逐渐增大,在720 s时颜色达到饱和。这一结果表明,普鲁士蓝电致变色材料的颜色与沉积时间有关。为了获得最佳的电致变色效率,采用720 s作为最优的沉积时间;

(4) 利用三电极体系对步骤(3)中采用720 s沉积时间制备的普鲁士蓝修饰ITO电极施加不同的恒定电压,考察普鲁士蓝颜色随施加电压变化情况,其中,施加电压分别为:0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40 V,每个电压下的施加时间均为120 s。采用智能手机对不同电压控制的普鲁士蓝修饰ITO电极进行拍摄(参见图4),并采用“Color mate”APP对颜色RGB进行分析,以 $B/(R+G+B)$ 为依据对颜色进行半定量分析(参见图5);

结果如图4所示,随着施加电压的增大,普鲁士蓝修饰ITO电极的颜色逐渐加深,同样,获得的 $B/(R+G+B)$ 值也随着施加电压增大而增大(图5)。这一结果表明,调控施加电压,可以调控普鲁士蓝修饰ITO电极的颜色。这为后续实验提供了可行性。

[0031] 实施例3

普鲁士蓝电致变色器件的制备与表征,具体包括:

(1) 取1 g琼脂、10 g 氯化钾和33 ml 去离子水,在水浴锅加热至溶质全部溶解,配置含电解质的凝胶溶液;

(2) 取500 μL 步骤(1)中凝胶溶液均匀涂覆在实施例2步骤(3)采用720 s沉积时间制备的普鲁士蓝修饰ITO电极上,即制备普鲁士蓝电致变色器件(参见图2);

(3) 将步骤(2)获得的普鲁士蓝电致变色器件放置在3 M KCl中,并将Ag/AgCl (3 M KCl)作为参比电极,铂丝为对电极,搭建三电极体系,采用CHI 660C电化学工作站的循环伏安法,连续扫描50圈获得普鲁士蓝电致变色器件的循环伏安图(图6左)。将上述普鲁士蓝电致变色器件换成实施例2步骤(3)采用720 s沉积时间制备的普鲁士蓝修饰ITO电极,采用同样的方式获得普鲁士蓝修饰ITO电极的循环伏安图(图6右);

由图6可以看到,经过50圈循环伏安扫描,普鲁士蓝电致变色器件的电流衰减率要低于普鲁士蓝修饰导电玻璃电极的电流衰减率。这一结果表明,制备普鲁士蓝电致变色器

件所用的凝胶层可有效缓解因普鲁士蓝脱落造成其氧化还原电流衰减的影响；

(4)将步骤(2)中获得的普鲁士蓝电致变色器件作为工作电极,Ag/AgCl (3 M KCl)作为参比电极,铂丝为对电极,搭建三电极体系,采用CHI 660C电化学工作站的多电位阶跃技术在3 M KCl中对普鲁士蓝电致变色器件交替施加0.25和0.30 V电压,考察器件的可逆性和使用寿命(参见图7)。

[0032] 结果如图7所示,普鲁士蓝电致变色器件呈现出良好的可逆性,且至少可用20次。

[0033] 实施例4

固体接触式钙离子选择性电极的电位响应表征,具体包括:

(1)将玻碳电极采用0.05 μm Al_2O_3 粉末打磨至电极表面呈光亮的镜面,并依次在超纯水、乙醇和超纯水中超声清洗干净备用;

(2)取60 μL 分散均匀的3 mg/mL有序介孔碳溶液滴涂在步骤(1)中玻碳电极上,室温干燥后制得有序介孔碳修饰玻碳电极;

(3)称取4.14 mg 钙离子载体II、4.32 mg四(3, 5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠、57.24 mg聚氯乙烯和110 μL 2-硝基苯辛醚,将这些组分溶解在2 mL四氢呋喃中,搅拌2 h后即获得钙离子选择性敏感膜溶液;

(4)取90 μL 步骤(3)中敏感膜溶液滴涂在步骤(2)的电极上,室温下干燥后即获得固体接触式钙离子选择性电极,将其在 1.0×10^{-3} M CaCl_2 溶液中活化过夜后备用;

(5)将步骤(4)中固体接触式钙离子选择性电极与Ag/AgCl (3 M KCl)结合,搭建两电极体系,采用CHI660C电化学工作站测定电极随钙离子浓度变化的电位响应性能(参见图8)。

[0034] 结果如图8所示,固体接触式钙离子选择性电极呈现稳定的电位响应,响应时间小于10 s,线性范围为 1.0×10^{-6} - 1.0×10^{-2} M,响应斜率为26.7 mV/dec。

[0035] 实施例5

固体接触式钙离子选择性电极的可视化检测,具体包括:

(1)将实施例3步骤(2)制备的普鲁士蓝电致变色器件、铂丝电极2和3 M KCl放置在检测池6中,将实施例4步骤(4)制备的固体接触式钙离子选择性电极和 10^{-2} M NaCl溶液放置在样品池7中,搭建固体接触式钙离子选择性电极的可视化检测装置(参见图1),其中,检测池6和样品池7之间通过盐桥5连接,盐桥5是由1 g琼脂、10 g 氯化钾和33 ml 去离子水加热溶解后装入1 cm橡胶管中制备而成的;

(2)将步骤(1)中普鲁士蓝电致变色器件作为工作电极、铂丝电极2作为对电极、固体接触式钙离子选择性电极作为参比电极,连接到CHI660C电化学工作站,在普鲁士蓝电致变色器件与固体接触式钙离子选择性电极之间施加-0.05 V的恒定电压,逐步增加样品池7中钙离子浓度,采用智能手机对不同钙离子浓度控制的普鲁士蓝电致变色器件进行拍摄(参见图9),并采用“Color mate”APP对颜色RGB进行分析,以 $B/(R+G+B)$ 为依据对颜色进行半定量分析(参见图10);

如图9所示,随着钙离子浓度的增大,普鲁士蓝电致变色器件的颜色逐渐加深,同样,获得的 $B/(R+G+B)$ 值也随着钙离子浓度的增大而增大(图10)。这一结果表明,采用普鲁士蓝电致变色器件实现了钙离子的可视化检测。

[0036] 实施例6

可视化检测矿泉水和自来水中钙离子浓度,具体包括:

(1)取20 mL自来水,将其装入到实施例5步骤(1)中的样品池7中;

(2)搭建实施例5步骤(1)中的可视化检测装置,在普鲁士蓝电致变色器件与固体接触式钙离子选择性电极之间施加-0.05 V的恒定电压,采用智能手机拍摄固体接触式钙离子选择性电极在自来水或矿泉水中时普鲁士蓝电致变色器件的颜色,并采用“Color mate”APP对颜色RGB识别,与实施例5获得的图10对照,推算出自来水中钙离子浓度,实现钙离子的半定量测定。

[0037] 同时按照上述实施例的记载检测其它离子时,仅是将上述实例中固体接触式离子选择性电极中钙离子载体换成其他离子载体,构建固体接触式离子选择性电极1,并通过搭建实施例1中可视化检测装置,将其他离子放置在样品池7中,即可实现其他离子的可视化检测。

[0038] 最后需要说明的是,以上具体实施方式仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照实例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

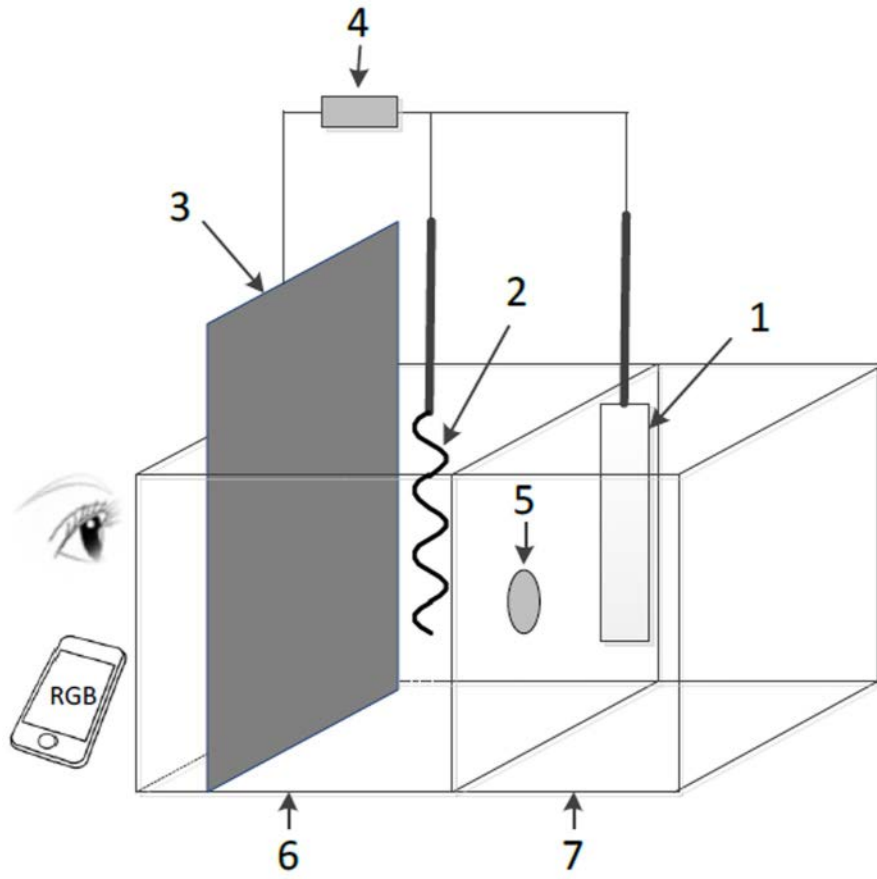


图1

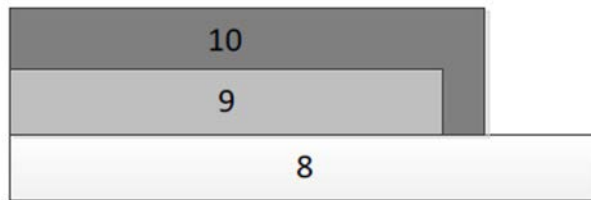


图2

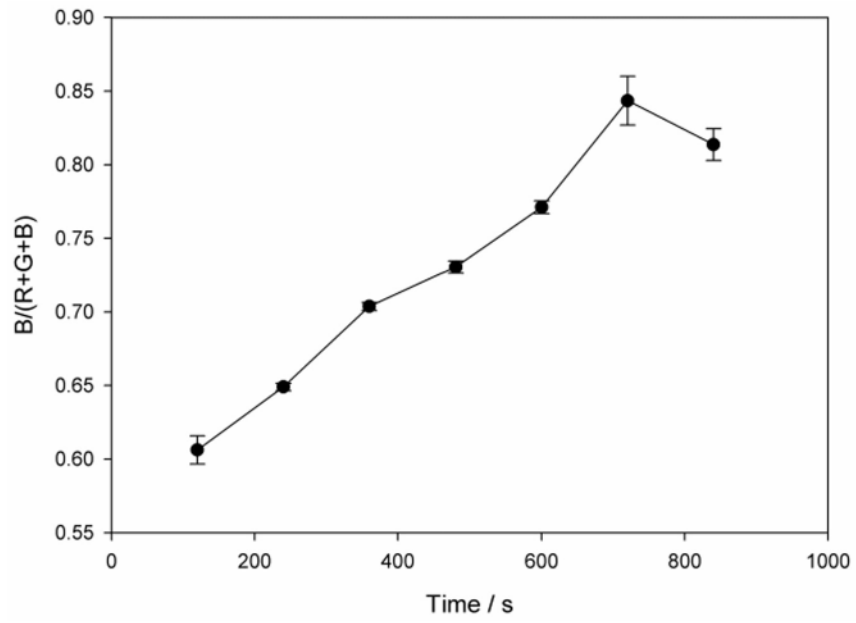


图3



图4

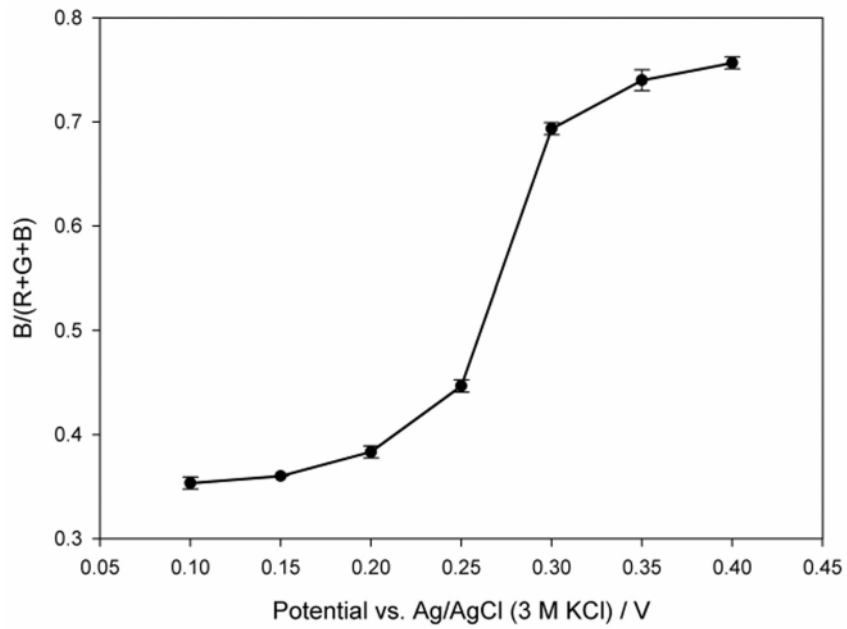


图5

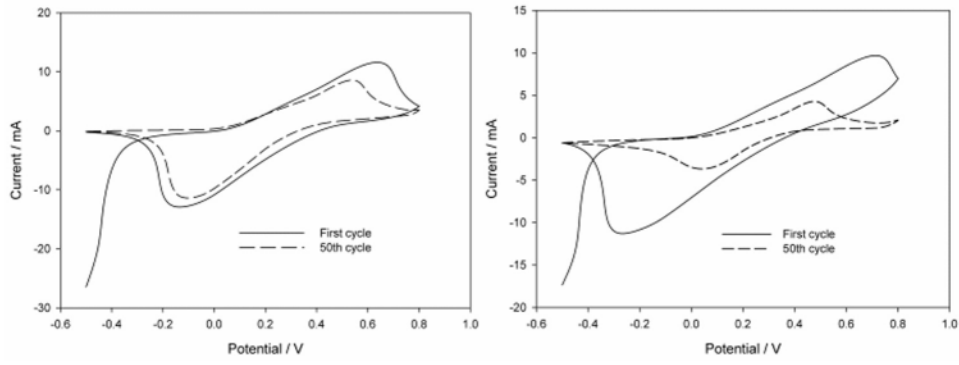


图6

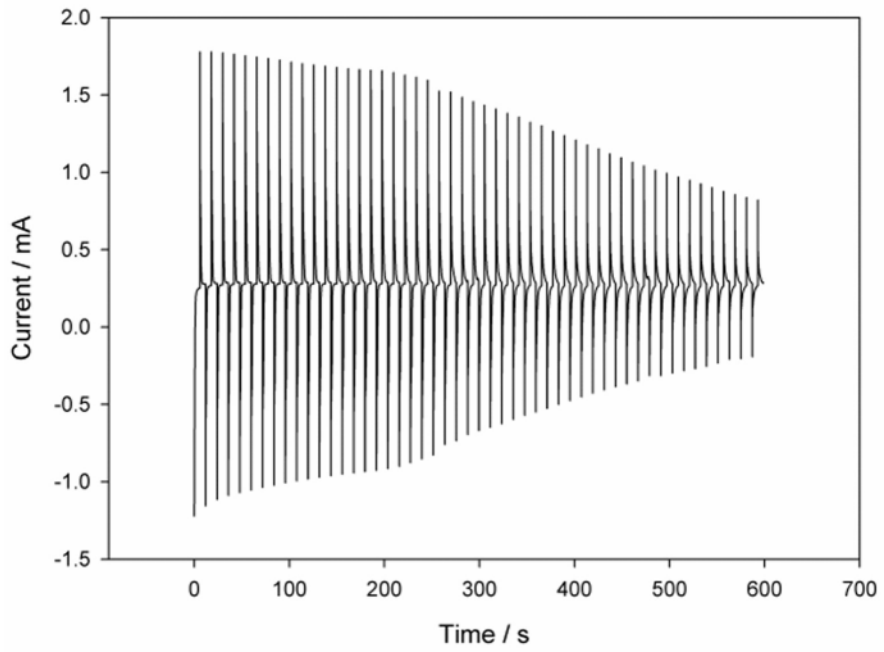


图7

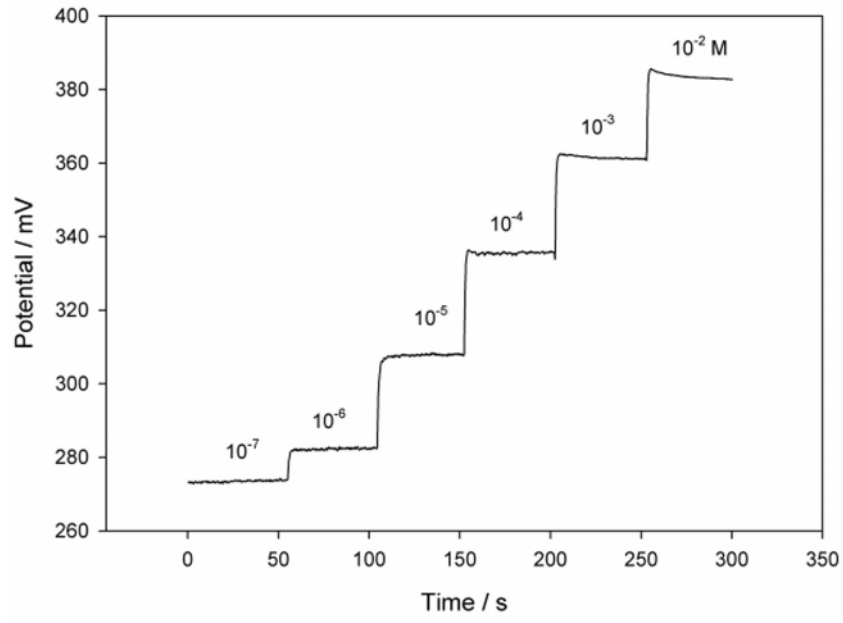


图8



图9

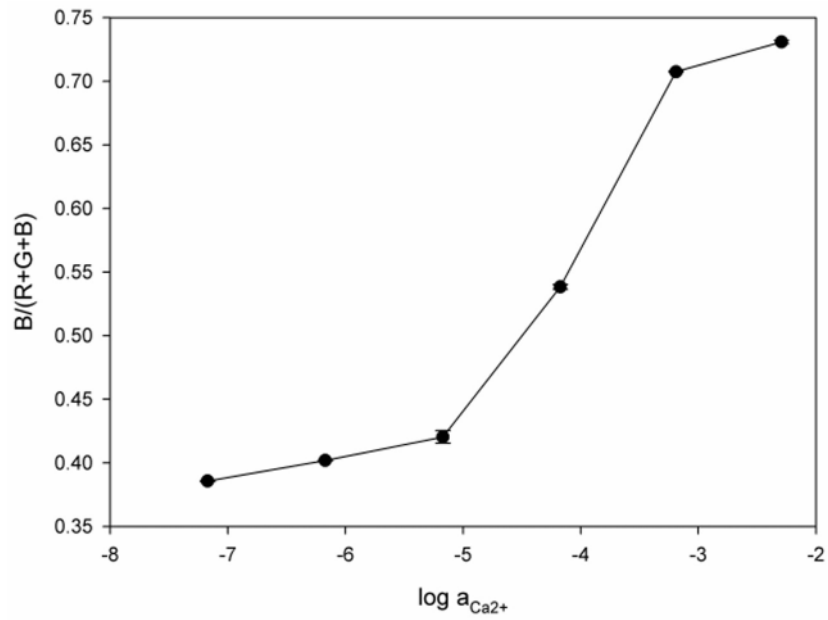


图10