

联氨电化学发光传感器的研制及分析特性研究^①

郭颖^② 郑行望^a

(咸阳师范学院化学系 陕西省咸阳市渭城区文林路 712000)

^a 陕西师范大学化学与材料科学学院 西安市 710062)

摘要 基于鲁米诺通过电价键可以有效、稳定的固定于阴离子交换树脂上这一现象, 设计出一种简便、快速、高选择性的联氨电化学发光传感器。在最佳实验条件下, 该传感器具有重现性好、选择性高、使用寿命长、成本低等特点, 联氨浓度在 4.0×10^{-7} — 4.0×10^{-6} g/mL 范围内与相对电化学发光强度呈线性关系。该方法测定联氨的检出限为 2.3×10^{-7} g/mL, 相对标准偏差为 1.4%, 相关系数为 0.9948。

关键词 电化学发光, 化学修饰碳糊电极, 鲁米诺, 联氨。

中图分类号: O657.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2008)04-0557-04

1 前言

联氨是一类重要的含氮化合物, 广泛应用于工业、医药等领域, 但联氨还是一类致癌物质, 因此对联氨的检测和定量, 尤其是开发适于现代分析要求的灵敏度高、选择性好、高效快速的自动分析技术, 具有重要的实际意义。目前常用的检测联氨的分析方法有分光光度法^[1,2]、安培法^[3]、荧光法^[4,5]和流动注射化学发光法^[6,7]。其中化学发光法由于灵敏度高、速度快、操作容易、设备简单而倍受关注。但化学发光法却存在选择性差的缺点。电化学发光分析技术由于具有方法容易控制, 操作简单, 电化学发光反应的发光空间区域高度集中在电极表面附近, 易于发光信号的检测与捕获, 分析物能在电极表面得到选择性的、原位电化学反应修饰, 从而形成相应的具有化学发光反应活性的物质, 尽而实现该分析物的电化学发光分析测定, 避免了加入其他物质进行化学转换时所带来的化学污染等特点。因此, 电化学发光分析比化学发光分析更具灵活性和潜在的分析优势。

本文研究发现, 鲁米诺可以有效、稳定的固定于碳糊电极之中而呈现出电化学发光现象, 与游离态鲁米诺分子的电化学发光行为相比, 将鲁米诺固定在电极表面进行电化学发光反应可增强电化学发光反应的可控制性。据此现象我们将发光试剂通过电价键固定于阴离子交换树脂上结合醋酸纤维素膜修饰碳糊电极构建了一种新型的高选择性联氨电化学发光传感器。

① 咸阳师范学院科研基金资助项目(06XS YK 259)

② 联系人, 电话: (029) 33720278; E-mail: guoying207@126.com

作者简介: 郭颖(1976—), 女, 陕西省咸阳市人, 讲师, 主要从事电分析化学研究工作。

收稿日期: 2007-12-22; 接受日期: 2008-01-16

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

DJS292 恒电位仪(上海雷磁仪器厂)用于控制体系的电解电位, R456 光电倍增管(西安瑞迈电子科技有限公司)用于检测发光信号, XFD-8B 超低频信号发生器(宁波中策电子有限公司), IFFLe 记录软件(西安瑞迈电子科技有限公司)。电解池结构采用三电极系统:工作电极为碳糊电极,对极为铂片电极,参比电极为 Ag-AgCl 电极。

鲁米诺(自制);石墨粉(化学纯);阴离子交换树脂;饱和醋酸纤维素溶液:醋酸纤维素溶于丙酮-环己酮溶液($V(V)$: $V(\text{环己酮}) = 1 : 1$) 中;准确称取一定量的联氨溶于水配制成浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ 的联氨储备液,用时稀释至所需浓度,本实验所用介质为硼砂缓冲溶液,其余试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

2.2 碳糊电极的制作方法

将阴离子交换树脂处理干净烘干研细后与鲁米诺溶液搅拌约 48h,抽滤,自然晾干,通过鲁米诺与阴离子交换树脂之间强烈的静电作用,将鲁米诺固定于阴离子交换树脂上,再与石墨粉、热融态凡士林按一定比例均匀混合,冷却成糊状从而制得一份组成均匀的碳糊,将此碳糊紧密填入一长为 5cm,内径为 4mm,中间插塑料棒的塑料圆管的一端(塑料棒和塑料管的直径相匹配),填充长度为 3mm 的塑料管中,塑料棒上缠有铜丝作为导体。最后将电极表面在光滑纸上抛光,在其表面滴加饱和醋酸纤维素溶液:丙酮(V/V) 为 1 : 1 的醋酸纤维素溶液,室温下自然干燥。

2.3 分析方法

本文采用静态电化学发光分析法(图 1),将修饰有鲁米诺的碳糊电极置于空白溶液和含有联氨的样品溶液的电解池中,施加方波脉冲电解电位 0—1.0V (vs Ag/AgCl) 于工作电极,在 -800V 的负高压下,记录体系的空白电化学发光强度值和样品的增强电化学发光强度值,并以相对电化学发光强度的峰值高度进行联氨的定量分析。

3 结果与讨论

3.1 固定化方法的选择

与游离态鲁米诺分子的电化学发光行为相比,将鲁米诺固定在电极表面进行电化学发光反应可增强电化学发光反应的可控制性。本文试验了几种固定鲁米诺的方法,结果发现:将鲁米诺与阴离子交换树脂形成的缔合物熔于热融态凡士林中,再与石墨粉按一定比例混合均匀制成修饰电极,用该法可使鲁米诺有效、稳定地固定于碳糊电极中,且制得的修饰电极克服了电极表面容易脱落、电极不稳定的问题,而且具有重现性好等优点。因此本文选择该方法固定鲁米诺。

3.2 电极组成的选择

在固定石墨粉与凡士林质量比一定的条件下,考察了固定有鲁米诺的阴离子交换树脂在碳糊材料中的混合比对传感器性能的影响,分别试验了固定有鲁米诺的阴离子交换树脂质量比为 5%、10%、13%、17% 等不同比例的碳糊组成对电极稳定性、电化学发光特性的影响,当树脂质量比为 13% 时电化学发光信号强且电极稳定、寿命长。因此,本文选择固定有发光试剂鲁米诺的树脂的质量比为 13% 的碳糊组成制得化学修饰电极。

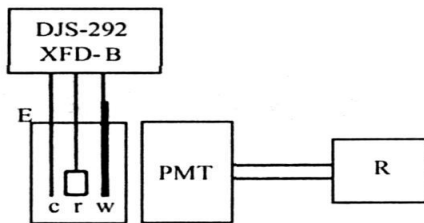


图 1 电化学发光检测示意图

R—记录仪; PMT—光电倍增管;
C—对电极; r—参比电极;
W—工作电极; E—化学发光反应池;
DJS—292恒电位仪。

3.3 电化学发光反应介质的选择

介质的选择不仅是影响联氨增敏鲁米诺弱电化学发光信号的重要条件,也是影响电极稳定性、重现性的关键因素。实验分别考察了不同浓度的硼砂缓冲溶液、NaOH、NaHCO₃、Na₂HPO₄等介质对以上分析特性的影响。结果表明,以0.10mol/L硼砂为介质时联氨的增敏电化学发光信号与鲁米诺的空白电化学发光信号的信噪比大,且电极稳定性高、重现性好,因此本文采用0.10mol/L硼砂为介质。

3.4 电化学电解参数的选择

在本实验中,终止电位是一个直接影响到分析的选择性和灵敏度的重要因素。最佳的终止电位应是联氨的增敏电化学发光信号与鲁米诺的空白电化学发光信号的信噪比最大,且电极稳定。结果如图2所示,当终止电位为1.0V时,反应的相对电化学发光强度值较大,且电极稳定,重现性最好,故本文选择终止电位为1.0V。

3.5 分析特性

在最佳实验条件下,增敏电化学发光信号强度与联氨浓度在 4.0×10^{-7} — 4.0×10^{-6} g/mL范围内呈线性关系,线性回归方程为 $\Delta E_{cl} = 2.6x - 10.6$,相关系数 $r = 0.9948$,检出限为 2.3×10^{-7} g/mL。且对 2.8×10^{-6} g/mL的联氨连续测定8次的RSD=1.4%。

3.6 干扰实验

考察了多种可能共存离子的影响,结果表明当联氨浓度为 2.8×10^{-6} g/mL时,1000倍量的K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、葡萄糖、糊精、淀粉;100倍量的吐温80、吐温20、Triton X-100、十六烷基三甲溴化铵;10倍量的F⁻、Cr³⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Vc不干扰测定。可见该方法有较好的选择性,对于复杂样品的测定需采用适当手段分离。

以上结果说明:因为鲁米诺被固定在电极内且固定化鲁米诺与分析物之间还修饰一层醋酸纤维素膜,这样就可以选择性的只允许如联氨等小分子通过醋酸纤维素膜与固定化鲁米诺在电极表面的反应层中进行电化学发光反应,而淀粉、葡萄糖、抗坏血酸等大分子因穿过膜的速度慢或不能通过膜,不会干扰联氨的测定,所以该方法的选择性得到了很大的提高。

3.7 分析应用

为了考察本方法的可靠性,我们用本法对合成水样中的联氨进行测定,并按回归法验证了本方法的准确性,结果见表1。

表1 电化学发光法样品分析结果^①

加入量(g/mL)	测得量(g/mL)	回收率(%)
4.12×10^{-6}	4.08×10^{-6}	93
4.08×10^{-6}	4.06×10^{-6}	99

① 测定结果均为3次测定的平均值。

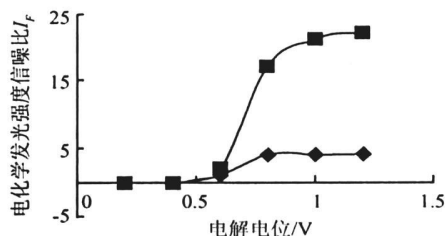


图2 终止电位对联氨电化学发光增敏作用的影响

联氨浓度: 4.2×10^{-7} g/mL;
介质: 0.10mol/L 硼砂缓冲溶液。

参考文献

- [1] Ensafi A A. Flow-Injection Determination of Traces of Sulfide by the Brilliant Green: Sulfide with Spectrophotometric Detection [J]. *J. Anal. Chem.*, 1992, 25(8): 1525.
- [2] Sonne K, Dasgupta P K. Simultaneous Photometric Flow Injection Determination of Sulfide, Polysulfide, Sulfite, Thiosulfate and Sulfate [J]. *J. Anal. Chem.*, 1991, 63: 427—432.
- [3] Arowolo T A, Cresser M S. Automated Determination of Sulfide by Cool Flame Molecular-Emission Spectrometry [J]. *J.*

Microchemical, 1992, **45**: 97—109.

- [4] Ensafi A E, Rezaei B. Flow Injection Determination of Hydrazine with Fluorimetric Detection[J]. *Talanta*, 1998, **47**(5): 645—649.
- [5] Balconi M L, Sigon F, Borgarello M, Ferraroli R, Realini F. Flow-Injection Analysis for Power Plants: Evaluation of Detectors for the Determination of Control Parameters in Conditioned Water-Steam Cycles[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1990, **234**: 167—173.
- [6] Safavi A, Baezzat M R. Flow Injection Chemiluminescence Determination of Hydrazine[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1998, **358**(2): 121—125.
- [7] Collins G E, Latturmer S, Rose-Pehrsson S L. Chemiluminescence Detection of Hydrazine Vapor[J]. *Talanta*, 1995, **42**(9): 543—551.

Highly Selective Electrochemiluminescence Sensor for Hydrazine

GUO Ying ZHENG Xing-Wang^a

(Department of Chemistry, Xianyang Normal University, Xianyang, Shaanxi 712000, P. R. China)

^a(College of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R. China)

Abstract An electrochemiluminescence (ECL) hydrazine sensor with higher selectivity, good reproducibility and fast response time was developed based on the immobilization of luminol into the anion-exchanger resin by the strong electrostatic interaction on a carbon paste electrode. Under the optimum experimental conditions developed, the sensor responds linear to hydrazine concentration in the range 4.0×10^{-7} — 4.0×10^{-6} g/mL. The detection limit is 2.3×10^{-7} g/mL, and the relative standard deviation of 1.4% for 8 measurements of 2.8×10^{-6} g/mL hydrazine standard solution.

Key words Electrochemiluminescence, Chemically Modified Carbon Electrode, Luminol, Hydrazine.

关于赠送作者样刊和发放稿酬的通知

各有关作者:

从 2007 年第 1 期起,本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊),均按篇赠送 2 本样刊,用普通印刷品邮寄给作者联系人,遗失不再补赠。若遗失或作者另有需要,请在发表之日起 2 个月之内汇款购买(第 1 期 90 元/本;其余 40 元/本,免收挂号邮寄费),逾期不再办理。

由于普通印刷品邮寄的送达时间不稳定,若作者急需,请预交特快专递费(30 元/件)。

给作者发放的稿酬均邮寄给联系人,请各位联系人接到邮局通知后,务必及时到邮局领取。若 2 个月未领(或作者告诉我们的地址不详、姓名有误),被邮局退回,本刊不再补发。

特此通知

光谱实验室编辑部

汇款购买地址:北京市 81 信箱 66 分箱 刘建林,邮编:100095