

摘 要

离子液体是一种在室温及近于温度下完全由离子组成的有机液体物质。由于具有良好的离子导电性、较高的热稳定性和化学稳定性、宽的电位窗口等特性，离子液体被广泛地应用于电化学传感器的研究。离子液体不仅可以作为溶剂和支持电解质，而且还可以作为粘合剂和固定膜来制备修饰电极。所制备的传感器在灵敏度、重现性等方面都具有很大的优势。本文将离子液体作为粘合剂来制备碳离子液体电极，对其进行修饰后用于生命环境物质的分析，主要开展了以下几方面的工作：

1、将普鲁士蓝直接电沉积到碳离子液体电极上制成化学修饰电极，在 pH 7.4 缓冲溶液中，用循环伏安法和安培法研究了该传感器对过氧化氢的电催化还原，其应用电位为 -0.1 V。过氧化氢的浓度在 0.05 到 6.0 mM 呈线性关系，检测限为 1 μ M。该传感器具有很好的稳定性，并且对过氧化氢有很好的电催化活性，而且响应快速（响应时间小于 5 秒）。由于碳离子液体电极制备简单，价格低廉，灵敏度高，而且表面更新容易，所以被广泛应用于电化学传感器中。

2、研究了羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极用方波阳极溶出伏安法同时检测痕量的铅和镉，羟基磷灰石和离子液体对重金属离子的响应起了很重要的作用。铅和镉在化学修饰的碳离子液体上可以产生两个分离的，峰形较好的氧化峰。铅和镉出峰位置分别在 -0.34 V 和 -0.88 V。讨论了支持电解液、溶液 pH 值、富集时间、沉积电位、修饰剂的量以及可能的干扰对峰电流的影响。铅离子和镉离子在 1×10^{-9} - 1×10^{-7} mol L⁻¹ 的范围内呈线性关系，线性相关系数分别为 0.995 和 0.997，检测限分别为 2×10^{-10} 和 5×10^{-10} mol L⁻¹。结果表明该传感器能够灵敏有效地检测铅和镉，并能用于废水的检测。

3、基于将亚甲基蓝电聚合到多壁碳纳米管修饰的碳离子液体电极上，构建了一种新型的电流型亚硝酸根传感器。碳离子液体电极中多壁碳纳米管的存在不仅能够加大聚亚甲基蓝的表面覆盖率，而且能够降低聚亚甲基蓝的降解，同时促进电子转移。本文系统研究了电解液的 pH、多壁碳纳米管的含量、聚合圈数以及应用电位对传感器灵敏度的影响。提出的传感器在 0.1 M 磷酸盐缓冲液（pH 4.0）中对亚硝酸根的氧化有很好的催化作用，且其氧化峰出现在较低的电位（0.768 V 相对于 Ag/AgCl）。利用安培法对亚硝酸根进行检测，得知其在 0.5 - 67.9 μ M 的范围内呈线性关系，且线性相关系数为 0.9997。该传感器显示了对亚硝酸根快速的

响应时间（小于 5s），同时还显示了很好的重现性和稳定性。

关键词：方波阳极溶出伏安法；电沉积；电聚合；碳离子体液体电极

Abstract

Ionic liquids (ILs) are ionic compounds that consist of ions entirely, and exist in liquid state at ambient or even far below ambient temperatures. ILs have been widely used in the study of electrochemical sensors due to their unique chemical and physical properties, such as good conductivity, high chemical and thermal stability, wide electrochemical windows etc.. ILs can be not only used as solvent and electrolyte but also used to modify electrodes. The sensor can be used in wide areas and have advantages at sensitive, productive etc.. In this thesis, the carbon ionic liquid electrode is constructed by using ionic liquid as binder, which is modified to apply in biological and environmental sensing. The creative works of this thesis are summarized as follows:

1. The electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide (H_2O_2) was investigated using an electrode that was obtained by electrodeposition of Prussian blue (PB) on a carbon ionic liquid electrode (CILE). The electrochemical reduction of H_2O_2 in buffer of pH 7.4 was performed using cyclic voltammetry and the amperometric I-t curve technique. A PB-modified CILE was applied to detect H_2O_2 at -0.10 V (versus the Ag/AgCl electrode). The linear dynamic range is from 0.05 to 6.0 mM, the detection limit is 1.0 μ M (S/N=3). The electrode displays good stability, a response time of <5 s, and better electrocatalytic activity towards H_2O_2 . The ease and low cost of fabrication along with its high sensitivity and renewable surface make the CILE widely applicable in the electroanalytical sensing.

2. In this paper, a hydroxyapatite modified carbon ionic liquid electrode (HAP-CILE) for the simultaneous determination of lead and cadmium was developed. The hydroxyapatite which combines with ionic liquid plays an important role in remarkable responses of metals. Trace analysis of the selected heavy metals was performed by square-wave anodic stripping voltammetry (SWASV). The oxidation of two metals yielded well-defined, separated square-wave peak currents. The peak currents at about -0.34 V for Pb^{2+} and -0.88 V for Cd^{2+} were measured. The affecting factors containing supporting electrolyte, pH of solution, accumulation time,

deposition potential, amount of hydroxyapatite and possible interferences were investigated. The sensor exhibited linear behavior in the range of 1×10^{-9} – 1×10^{-7} mol L⁻¹ for lead and cadmium (correlation coefficients: 0.995 and 0.997, respectively) with detection limits of 2×10^{-10} mol L⁻¹ for lead and 5×10^{-10} mol L⁻¹ for cadmium. The results indicate that the sensor is sensitive and effective for the simultaneous determination of lead and cadmium.

3. A novel amperometric sensor for determination of nitrite was fabricated by electropolymerizing methylene blue (MB) on multiwall carbon nanotubes (MWNTs) modified carbon ionic liquid electrode (PMB/MWNT-CILE). The presence of MWNTs in the carbon ionic liquid electrode could enhance the surface coverage amount of PMB and decrease the degradation of PMB, and promote the electron transfer rate. The effects of pH of the electrolyte, amount of MWNT, electropolymerization cycles and applied potential on the sensitivity of the sensor have been systemically investigated. The proposed sensor showed electrocatalytic activity for the oxidation of nitrite in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 4.0) and the oxidation peak occurred at low overpotential (0.768 V versus Ag/AgCl). The catalytic peak current was found to be linear with the nitrite concentration in the range of 0.5–67.9 μM, with a correlation coefficient of 0.9997, using amperometric measurements. The sensor showed a fast response to nitrite (less than 5 s). The sensor also exhibited good reproducibility and stability.

Key Words: Square-wave anodic stripping voltammetry; Electrodeposition; Electropolymerization; Carbon ionic liquid electrode

第 1 章 绪 论

1.1 化学修饰电极的研究进展

电化学分析法具有结构简单、方法多样而灵活等特点，因此近年来它在生物、医学、环境检测领域的研究日新月异，其各种电流理论不断完善，形成了一门独立的电分析化学学科。其中化学修饰电极的理论及应用研究也得到了突飞猛进的发展。化学修饰电极是20世纪70年代中期发展起来，是目前电化学和电分析化学方面非常活跃的研究领域之一。为了拓宽电分析化学研究的应用范围，电分析工作者们最感兴趣的课题就是发展更灵敏、高效的电化学传感器。而化学修饰电极就是在电极表面进行分子设计，将具有优良化学性质的分子、离子、聚合物设计固定在电极表面，使电极具有某种特定的化学和电化学性质，丰富了电化学的电极材料，同时也扩展了电化学的研究领域。这样就突破了传统电化学中只限于研究裸电极/电解液界面的范围，开创了化学状态上人为控制电极表面结构的研究领域^[1]。因此，化学修饰电极体现了很好的实用价值，已广泛应用于生命科学、环境科学、能源科学、分析科学、电子学以及材料科学等诸多领域。

1.1.1 化学修饰电极的命名和定义

1989年 IUPAC 的电分析化学委员会对化学修饰电极的命名和定义提出了建议。化学修饰电极 (chemically modified electrode) 是由导体或半导体制作的电极，在电极的表面涂敷了单分子的、多分子的、离子的或聚合物的化学物薄膜，借 Faraday (电荷消耗) 反应而呈现出此修饰薄膜的科学的、电化学的以及/或光学的性质。化学修饰电极可以理解为电极表面经过分子设计、其表面被人工剪裁过的任何电极。这种修饰包括了对电极界面区的化学变化，因此它所呈现的性质与电极材料本身任何表面上的性质不同。对任何电化学反应来说，如果反应在裸电极上能够合理的、有选择性的和容易地进行时，电极表面的修饰则没有必要和毫无价值。电极表面的修饰强调必须改变电极/电解液界面的微结构而调制成某种性质。

1.1.2 化学修饰电极的制备和分类

电化学反应是在电极表面进行的，因此电极表面性能如何是电化学反应的重要因素。如何改善现有电极的表面性能，成为电化学工作者研究的新课题。虽然电极表面的修饰并不是一个全新的概念，比如电极表面多孔化，抛光，热处理，氧化还原处理等表面处理方法，以及通过吸附、电析等手段在电极表面引入一种物质的方法早就开始研究利用了。然而，直到二三十年前才开始有目的地在电极表面引入具有特定功能的化合物，正式确立“化学修饰电极”这一概念。最初对

修饰剂的要求是：被修饰分子层既要保持原有的性质，又要使修饰剂牢固的覆盖在电极表面。我们把通过共价键合、吸附、聚合、电化学共沉积或自组装等手段，有目的地将具有功能性的物质引入电极表面，赋予电极新的、特定功能的过程称为电极表面的化学修饰。它把电化学技术同化学的、结构的、以及修饰层的一些优势有机的结合起来。从本质上看，化学修饰电极在提高选择性和灵敏度方面具有裸电极无可比拟的优越性。

进行修饰电极研究的关键在于化学修饰电极的制备，因为其修饰方法的设计、操作步骤、合理性与否以及优劣程度对化学修饰电极的活性、重现性和稳定性有直接的影响，是进行修饰电极研究和应用的基础^[1]。其中，采用什么方法修饰是需解决的首要问题，因为修饰方法的可靠性，直接影响到化学修饰电极的重现性和稳定性，进而影响到化学修饰电极的理论研究和实际应用。

因此，根据其修饰的方法，化学修饰电极一般可分为共价键合型、吸附型、聚合物型三大类，但它们之间没有严格的界限。例如，聚合物可以制成吸附型修饰电极，而共价键合聚合物在电极表面也可以制成聚合物型修饰电极。

下面简单介绍一下这三种修饰电极：

(1) 共价键合型修饰电极

共价键合型修饰电极是指被修饰的分子与电极表面以共价键形式相连接的修饰电极。这是最早采用的化学修饰电极。共价键合法一般分为两步进行，首先将电极表面预处理，以引入键合基，然后进行表面有机合成，通过键合反应把预定的功能团接着在电极表面。共价键合型修饰电极的特点是功能团结合较牢固，共价键合的分子往往为单分子层，故电极导电性能好。但是，用这种方法修饰手续繁琐、过程复杂而耗时，接着在电极表面的预定功能团覆盖量低。若利用一些聚合物末端的基团接着在电极上，或使修饰反应不限制在单分子层，而使其发生聚合，则有希望制成同时具有共价键合型和聚合物型修饰电极特点的电极。

由于第二步不仅取决于第一步预处理中引入供键合基的数目多少，同时还受表面有机合成过程的制约，在这一过程中即使有一步发生意外的脱落，也会使整个修饰报废，所以除某些特殊需要外，目前共价键合法不经常使用。

(2) 吸附型修饰电极

吸附型修饰电极是利用基体电极的吸附作用将修饰物固定在电极上，修饰物通常为含有不饱和键，特别是含有苯环等共轭双键结构的有机试剂和络合物，其 π 电子可与电极表面交迭，共享而被吸附。此类电极易于制备，性能较稳定，寿命也较长，为人们较多地应用和研究。常用的基体电极有玻碳电极、石墨电极、铂电极等。修饰方法有化学吸附法，欠电位沉积法，LB (Langmuir-Blodgett)膜法，SA (self-assembling)膜法，溶剂蒸发法及浸涂法。

(3) 聚合物型修饰电极

多分子层修饰电极中以聚合物修饰电极研究最广。与单分子层修饰电极相比，多分子层具有三维空间结构的特征，可提供许多能利用的势场，其活性基的浓度高，电化学响应信号大，而且具有较大的化学、机械和电化学的稳定性，无论从研究和应用方面都具有发展前景。利用聚合物或聚合反应在电极表面形成修饰膜，常用的方法有电化学聚合、氧化或还原沉积、等离子聚合、化学聚合、聚合物涂层等方法。其中，电化学聚合将成为今后很重要的薄膜合成方法之一。它是使单体在电极上电解氧化或电解还原，即在电极上产生正离子自由基或负离子自由基，通过缩聚反应即制成薄膜。此法制备的聚合物薄膜具有膜厚均一、稳定且厚度可控、重现性好等特征，是一种应用广泛的修饰电极方法。

而根据电极表面上微结构的尺度进行分类，化学修饰电极有单分子层和多分子层(以聚合物薄膜为主)两大类型，另外还有组合型等。

化学修饰电极的主要分类^[1]如图1.1所示。

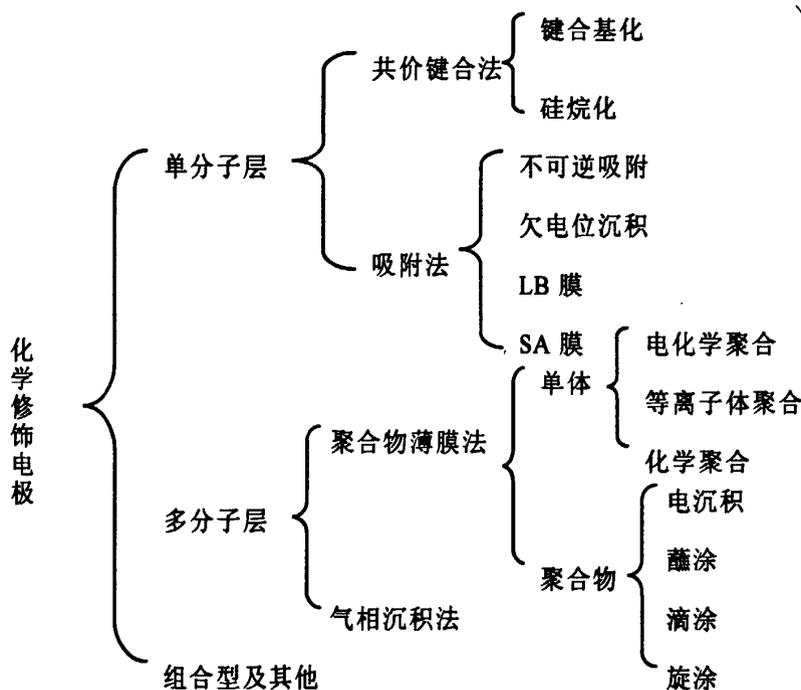


图 1.1 化学修饰电极的分类

1.1.3 化学修饰电极在分析化学和环境分析中的应用

化学修饰电极由于在电极表面赋予了具有特定性能的官能团，克服了未修饰电极测定时出现的分析电位偏高，反应速度慢等缺点，在提高选择性和灵敏度方面具有独特的优越性，所以用于分析化学的前景非常广阔。

化学修饰电极在分析化学中的应用主要包括以下几方面：

(1)用于分析的基本要求：化学修饰电极用于分析目的首先应该考虑的最重要的标准就是要能够实现简单与重复性地操作。我们可以针对具体的分析目的，通过选择基底电极与修饰剂，优化电极的制备条件和测定条件等以获得满意的结果。

(2)用于选择性富集分离：被测物可通过与电极表面修饰的化学功能团发生配合、离子交换、共价键合等反应而被富集分离。化学修饰电极作为富集表面应该具备一些条件，首先富集步骤对被测物应是选择性的，或者被测物与其他同时富集的非被测物在伏安图上可以分开；其次，富集步骤中电极表面修饰剂的交换中心不能达到饱和；另外，伏安扫描后应能方便地再生新鲜和重现性的修饰电极表面。比如，刘等应用共价键合法将壳聚糖修饰在玻碳电极表面，研究了碘离子在该修饰电极上的微分脉冲阳极溶出伏安特性，该传感器对碘离子具有良好的吸附性和选择性，电极响应灵敏。该法应用于食用碘盐中总碘量的测定，取得较好的结果。电合成的芳香族二胺聚合物链中存在大量自由氨基和亚氨基，由其自组装而成的修饰电极可以和重金属离子如 Ag^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 形成络合物，进而实现对痕量重金属离子的富集与监测。电极上修饰聚合物膜厚度、富集时间、pH、共存金属离子等因素都会影响重金属的富集和监测。芳香族二胺聚合物修饰电极在痕量金属离子的探测、污水处理乃至重金属离子传感等方面都显示出极大的应用潜力。

(3)电催化作用：化学修饰电极的一个相当重要的用途是应用于电催化。在电极上修饰了电活性物质后，化学修饰电极不仅可以利用电活性物质对溶液中被催化物的催化作用而降低催化电位，使可能的干扰及背景电流减至最小，而且能增大电流响应和降低检测限，提高分析灵敏度。同时，化学修饰电极还可以有目的地选择催化剂进行有选择性的催化。尤其是对于一些难以控制的生物反应，利用表面催化反应的分析方法很有效。另外，它还能防止被测物及产物在电极表面的吸附。例如，环糊精(CD)具有疏水的空腔和亲水的表面，利用其特有的分子识别功能进行多巴胺、5-羟色胺和抗坏血酸的电分离和同时测定。

(4)选择性渗透：在电极表面修饰选择性渗透膜，即加上一个现场分离步骤，不仅可以排除不必要的干扰物，同时又允许被测物通过膜进行传质，这样大大拓宽了电化学传感器的应用范围，使之适合于复杂组分的分析。因此，选择性渗透能为电化学传感器提供了高选择性和高稳定性。

(5)离子通道传感器：固体电极上的LB膜单层可作为离子通道传感器。这种传感器主要基于刺激离子与带电膜相互作用而产生的开关效应，因为一种传感器可能对多种离子均具有电流响应，所以采用具有高选择性的膜是这类传感器走向实用的关键。

(6)电位传感器：化学修饰电极作为电位式传感器是通过测定电极平衡电位来进行定量的，其共同的特点是内阻小、响应快速、抗氧化剂等干扰和制作简便等。

化学修饰电极应用于环境样品的分析监测中的例子很多,对环境中的阳离子、无机阴离子、亚硝酸根、酚类化合物、苯类化合物、胺类化合物等都能进行分析测定,这些物质都是对人体乃至整个生态系统都能造成严重危害的环境污染物。用传统的分析方法普遍存在仪器昂贵、运行费用高、不易携带等缺点,而电化学技术却具有设备简单,易自动化、便于携带、灵敏度和准确度高,选择性好等优点,是目前比较有发展前途的环境检测手段。

化学修饰电极用于环境中水质的监测。随着工业用水和生活用水的日益增多,地表水体受污染的现象日趋严重,其中有机污染物是一个主要来源。如何准确测定有机污染物的含量,是实行废水处理的前提条件。在这方面,聚吡咯化学修饰电极有着较大的价值,由于该类修饰电极具有较好的稳定性及良好的导电性,而且电化学响应信号大,因此应用于环境监测领域的研究较为广泛。

化学修饰电极用于环境中土壤的监测。采矿业废渣及工业电镀废水的随意排放,都会导致土壤污染,特别表现为重金属污染,主要包括镉、铬、汞、铅、铜等。环境中微量的 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 不仅是环境中的主要重金属污染物,并且与Cr, As合称“五毒”,当其进入生物链后,危害人体的正常生长发育。故而对它们的检测也是十分必要的。用于 Pb^{2+} 测定的化学电极很多,有卟啉修饰电极、壳聚糖修饰电极等。

化学修饰电极用于环境中大气的监测。大气监测指标通常包括有氮氧化物、二氧化硫、一氧化碳等。梁等报道了溶胶-凝胶-钴-邻菲罗啉修饰电极对一氧化氮的电催化氧化及其测定,使其氧化电位负移了210 mV。陈等研制了一种用于测定CO的新型电化学式气体传感器,即把多壁碳纳米管自组装到铂微电极上,制备多壁碳纳米管粉末微电极,其电极在氧化过电位为+700 mV时,对CO的电化学催化响应时间短、重复性好,能用于环境监测和控制。

化学修饰电极用于生物监测。环境污染最直接的后果就是导致生物污染,从而最终影响人类的健康。化学修饰电极有着其他监测手段无法比拟的优点,特别表现在能实行生物的活体监测技术及传感技术。近年来,很多电化学工作者分析生命物质,如多巴胺、肾上腺素以及抗坏血酸等就是其中研究较多的几种物质。

1.2 离子液体的概述及其应用

随着人类环境保护意识的日益增强和科学技术的不断提高,化学工业和化学研究朝着清洁、低耗、高效的方向发展成为一种必然的趋势。绝大多数化学反应需要在溶剂中进行,而有机溶剂的用量大、挥发性强是造成化学污染的主要原因之一。因此,寻找环境友好并且有利于反应控制的介质和溶剂已经成为工业界和学术界广泛关注的一个问题。而离子液体由于其独特的理化性质引起了人们的兴趣,它被称之为继超临界 CO_2 之后的“新一代绿色溶剂”。

早在1914年, Walden等人^[2]报道了第一个在室温下呈液体的硝酸乙基胺盐。随后, Hurley等人^[3]在1948年发现了第一个氯铝酸盐离子液体 $\text{AlCl}_3\text{-EtPyBr}$ 体系, 该体系可以和大部分溶剂互溶, 与苯混溶后, 电导率增加而粘度下降, 用作电镀铝的电解质溶液具有独特的优点, 但由于这种离子液体对水和空气极不稳定, 这在一定程度上限制了离子液体的应用。20世纪80年代初, Wilkes等人^[4]发现1,3-二烷基咪唑氯铝酸盐比N-烷基吡啶盐具有更负的电化学还原电位, 并在此基础上合成了1,3-二烷基咪唑氯铝酸类离子液体, 进一步扩展了离子液体的种类。直到1992年, Wilkes领导的研究小组^[5]合成了低熔点、抗水解、稳定性强的1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体后, 离子液体的研究才得以迅速发展, 随后开发出了一系列新的离子液体。

离子液体就是液体中只有离子存在, 即完全由离子组成的液体, 也称为低温熔融盐。它一般是由特定的体积相对较大的结构不对称的有机阳离子和体积相对较小的无机阴离子构成的。

由于离子液体可以根据需要设计其阴阳离子的组成并改变其取代基, 进而改变其性能, 在一定程度上可以实现人为设计, 使其能够符合研究的需要, 因此在化学、材料等学科领域得到了广泛的应用。作为一种新颖的介质, 室温离子液体在电化学领域的应用也越来越受到人们的重视, 但是, 离子液体在电化学研究中的应用仍有许多工作需要人们去探索。

1.2.1 离子液体的性质

与其它常见的固体或液体物质相比, 离子液体具有独特的物理化学性质, 是一类新型的介质或软功能材料。

它的优点主要表现在以下几个方面:

(1)熔点低, 且液态温度范围宽: 离子液体的熔点与其结构的定量关系目前还不十分明确, 但一般而言, 结构对称性越低、分子间作用力越弱、阳或阴离子电荷分布越均匀, 离子液体的熔点就越低。二甲基咪唑盐的对称性高, 熔点最大, 随着烷基侧链碳数的增加, 分子的不对称性增大, 熔点也相应地下降。但当碳数增加到一定程度($n>10$)时, 分子间的色散力增强及双层结构的形成, 又导致离子液体的熔点升高。不同阴离子对离子液体的熔点也有影响。一般而言, 阴离子尺寸越大, 离子液体的熔点越低。事实上, 离子液体的熔点与阴离子之间的关系比较复杂, 除了与离子大小有关外, 还与电子离域作用、氢键、氟原子作用及结构对称性等之间存在着密切联系。

离子液体的熔点在室温附近, 较低的熔点可避免分解、歧化等副反应的发生, 其熔点低是因其结构中某些取代基的不对称性使离子不能规则地堆积成晶体所致; 其液态的温度区间大都在 300°C 以上, 宽的温度区间使得在较大程度上的动力学控制成为可能。

(2) 密度大：离子液体在室温下(291~303K)所测量的密度为1.1-1.6 g cm⁻³。离子液体的密度与阴离子和阳离子有很大关系。通常阴离子越大，离子液体的密度越大。而阳离子变大，离子液体的密度变小。相比较而言，阴离子对密度的影响更加明显。因此设计不同密度的离子液体，首先选择相应的阴离子来确定大致范围，然后认真选择阳离子对密度进行微调。

由于离子液体的密度大，而且与许多溶剂不互溶，当用作溶剂萃取产物时，通过重力作用，就可实现溶剂和产物、催化剂和产物的分离，从而保证溶剂和催化剂的高效使用。

(3) 粘度大：在常温下，室温离子液体的粘度是水和一般有机溶剂的几十倍甚至几百倍，是优良的色谱固定相和修饰电极固定剂。常温下，离子液体的粘度主要取决于离子间较强的静电力、范德华力和氢键等相互作用。正、负离子的结构对离子液体粘度有很大影响，一般说来，正离子的取代基的碳链长增加，离子液体的粘度增加；取代基的烷基支化使离子液体的粘度增加；负离子的体积减小，使范德华力减小，静电作用增大，而粘度变小；负离子碱性大，粘度变小；温度对离子液体粘度的影响也比较大，随着温度的升高，离子液体的粘度减小。

(4) 蒸汽压低：离子液体由于其阴阳离子间存在较强的相互作用力，因此，即使在较高的温度下，它们也不易挥发。这使离子液体与常规溶剂的分离变得十分的容易，也使离子液体成为不污染空气的“绿色溶剂”。

(5) 溶解能力强：一般来说离子液体的溶解性与阴阳离子的特性密度有关。通常，离子液体与极性溶剂互溶性高，与非极性溶剂互溶性差，但具体的溶解性与组成有关。离子液体的水溶性与离子类型和有机链的长度有关。如六氟磷酸型的离子液体一般不溶于水，卤素离子型的短链取代的离子液体易溶于水，而长烷基链取代的离子液体则难溶于水。因此，离子液体是一种很好的溶剂，对许多无机物、有机金属化合物、高分子材料、蛋白质和酶等都有良好的溶解性，使许多化学反应得以在均相中完成，且反应器体积大为减小；

(6) 稳定性高：离子液体的热稳定性分别受杂原子碳原子之间作用力和杂原子氢键之间作用力的限制，因此与组成的阳离子和阴离子的结构和性质密切相关。例如，胺或磷直接质子化合成的离子液体的热稳定性差，很多含三烷基铵离子的离子液体在真空80℃下就会分解；由胺或磷季铵化反应制备的离子液体，会发生热诱导的去烷基化(逆季铵化)反应，并且其热分度与阴离子本质有很大关系。大多数季铵氯盐离子液体的最高工作温度在150℃左右。

室温离子液体大多具有很好的热稳定性和化学稳定性，能为很多反应提供一个较大的操作温度范围。一般来说，咪唑阳离子的热稳定性相对较高。

(7) 不可燃性：离子液体不燃烧，主要归功于其几乎为零的饱和蒸气压和热稳定性。因此，在应用室温离子液体时我们就不必考虑其他溶剂通常具有的易燃性，

大大提高了实验室和工业应用中的安全性和可操作性，减少了不必要投资。

(8) 导电性好，电化学窗口宽：离子液体的室温电导率一般在 10 S cm^{-1} 左右，可用作许多物质的电解液。其电导率大小与离子液体的粘度、分子量、密度以及离子大小有关。离子液体的电化学窗口对其电化学应用非常重要。电化学窗口是指电解时阳极极限电势与阴极极限电势之间的差值。离子液体拥有在较宽的电位范围均不会发生电化学反应的特性，其一般的电位稳定范围为 4 V 左右，这是普通溶剂所无法比拟的。目前关于在离子液体中阴、阳极上的电化学反应的详细研究较少，不过一般认为，阴极的极限电势是咪唑阳离子的还原电势，阳极的极限电势是阴离子的氧化电势。有些离子液体阳极的极限电势随阴离子的最高占有轨道能量的增加而降低。

(9) 较大的可调控性：离子液体的溶解性、液体状态范围等物化性质，取决于阴、阳离子的组合和离子液体-催化剂的物料配比，因而可根据需要，定向选择和设计组成离子液体的阴离子和阳离子，也可以通过改变阳离子上官能团的类型来选择离子液体同其它溶剂的互溶能力，以及对特定物质的选择溶解能力。

(10) 低毒性：大部分的离子液体对水和空气均稳定，无可测的蒸汽压和气味，易于与产物分离和回收，可循环利用。这可以避免大量挥发的有机溶剂使用所带来的环境污染。

1.2.2 离子液体的分类

离子液体经过近20年的研究，体系逐渐壮大。离子液体可根据其组成或性能进行多种分类。

根据离子液体在水中的溶解性可将其划分为亲水型与疏水型两类；按Lewis酸性，可分为可调酸碱性的离子液体（如 AlCl_4^- ）和中性的离子液体（如 BF_4^- 、 PF_6^- 、 NO_3^- 等）。

根据阳离子的不同可将其分为季铵盐类、季磷盐类、烷基吡啶类和烷基咪唑类等，据统计离子液体的种类已约达10亿种。目前，合成的离子液体有600种左右，其中最稳定、最常见的是烷基取代咪唑类。

按阴离子来分可分为金属类（如 AlCl_4^- 、 CuCl_2^- 等）和非金属类（如 BF_4^- 、 PF_6^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 等）。通过调整阴阳离子、改变烷基取代基的长度对称性等，可以设计合成出不同的离子液体。

1.2.3 离子液体在电分析化学中的应用

随着对离子液体的研究日益深入，离子液体已经被开发并应用到诸多领域。由于具有稳定性好、不挥发、不燃烧、溶解性和导电性好、电化学窗口宽等独特的物理化学性质，离子液体作为绿色溶剂在电分析化学中的应用遍及电分析、电解、电镀、电合成、电池和电容技术等多方面。下面，主要介绍其在电分析化学中的

应用。

离子液体作为一类新型的非水介质，由于其良好的溶解性和宽的电位窗口而被广泛的用作电化学中的溶剂和电解质。而修饰电极正是利用离子液体这种良好溶解性来分散溶解许多有机、无机化合物及高分子材料，从而达到更好的修饰效果。

1.2.3.1 离子液体作溶剂和电解质

在电分析化学中离子液体不仅可以作为溶剂而且可以作为支持电解质。

Compton^[6]等人研究了氯化血红素在咪唑盐类离子液体中的电化学行为，对其电化学行为与离子液体的性质进行了探讨；在不同的离子液体中，氯化血红素的氧化还原式电位有所差别，这是由于离子液体的溶剂强度和介电常数的不同而引起的；他们还将Cyt C利用巯基乙酸自组装法固定于电极表面，并将该电极在离子液BMIMTf₂N和1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIMPF₆)中进行电化学检测，实验结果表明，Cyt C在干燥的离子液体中失去它的Fe(III)/Fe(II)的氧化还原活性，然而，用缓冲溶液处理过的修饰电极在离子液体中又会出现一对良好的氧化还原峰^[7]。

离子液体用作电池电解质，不用像熔盐一样的高温，可用于制造新型高性能电池。另外，还可以减少自放电，可用于太阳能电池、二次电池等方面。Minato Egashira^[8]等设计了功能化离子液体，用于锂二次电池的液态电解质，实验表明这种离子液体优化了锂离子电池的性能，其原因主要是可能在锂的表面形成了一层保护膜，同时表明在离子液体中引入适当的基团可以有效提升锂电极表面的稳定性。

离子液体作为电解质应用于传感器是近几年新兴的一个研究方向，Buzzeo等^[9]在气体传感器中，通过使用薄层离子液体作为电解质，这样可以避免使用膜及支撑电解液，离子液体也将导致电解质粘性增大，以致分析物扩散减慢，同时传感器响应减缓。然而，这在一些极端的条件下(如高温、高压下)具有潜在的应用价值，而使用传统的溶剂将会产生溶剂挥发等问题。Roberta Bomparola^[10]等采用离子液体(BMIMBF₄)做支持电解质，研究了Ag⁺在玻碳电极上电沉积过程中的成核现象和晶核成长机制，以及温度对电沉积过程中动力学和形态学的影响，并测得镀层的增厚速度。

一些离子液体在酶催化反应中也可作为较好的非水介质，和其他传统的有机溶剂比较，酶在其中具有更高的活性。Laszlo^[11]等报道了在离子液体中血红素的催化作用，结果表明在甲醇-离子液体体系中血红素活性随着离子液体含量的增加而增加。

1.2.3.2 离子液体用作固定材料

用离子液体来修饰电极一般可采用两种方式：一是直接将离子液体修饰到电极表面，二是将离子液体与其它物质混合后修饰到电极表面。Wadhawan等^[12]直接将BMIMBF₄滴加到石墨电极表面，研究Fe(CN)₆³⁻在该离子液体修饰电极上的电化学行为，发现Fe(CN)₆³⁻可选择性地进入沉积的离子液体膜中，在电极表面发生还原反应，他们还用计时电流法计算了离子液体中Fe(CN)₆³⁻的浓度及其在离子液体中的扩散系数。Fukushima^[13]等将基于咪唑基团的室温离子液体(如BMIMBF₄、BMIMPF₆、BMIMTf₂N等)和单壁碳纳米管通过研磨的方法结合起来形成了一种黑色的凝胶(Gel)，这种胶在吸附材料上能很容易的发生胶到固体的转化，这种独特的性质为其在修饰电极中的应用提供了可能。

离子液体由于不存在溶剂化效应和溶剂解离现象，被广泛的应用于传感器中生物活性物质的固定。将蛋白质(酶)固定在基于离子液体的复合材料中，不仅可以保持蛋白质(酶)的原始构象，而且可实现蛋白质(酶)在该复合材料膜上的直接电子转移；同时还发现，固定在膜内的蛋白质(酶)具有极高的稳定性和良好的催化活性。Lu^[14]等人将1-丁基-3-甲基四氟硼酸盐(BMIMBF₄)、壳聚糖和血红蛋白(Hb)溶液混合后滴到玻碳电极表面，考察了修饰电极在磷酸盐缓冲溶液中的电化学行为。实验结果显示了良好的电化学信号，证明BMIMBF₄亲水性离子液体可以很好的促进Hb溶液的直接电子传递。Rogers小组^[15]尝试了纤维素和离子液体的复合体系来包埋酶，通过纤维素在离子液体中的溶解和再生过程，将活性漆酶引入到未衍生化的纤维素中。生物分子通过物理的方式包埋到生物相容性材料中去，并保持较高的活性，可以广泛用于反应性和生物催化体系。离子液体和大分子的复合可以产生新型的材料，为直接电化学，生物传感器，生物催化和固体电化学装置的研究提供了新的可能。

一般来说，修饰电极的离子液体多采用疏水性的离子液体，与水溶液接触时，非水溶性的离子液体修饰的电极易形成非极性界面，这使得电极在水溶液中能使用更长的时间。用伏安法和计时电流法进行电化学研究发现，离子在水相和离子液体中的分配主要取决于三个方面：一是离子的类型，二是该离子和离子液体间的相互作用，三就是支持电解质的浓度。也就是说，水溶液中的离子可选择性地分配进入离子液体中，因此，可将离子液体用于阴离子的电分析定量检测。

1.2.3.3 离子液体作为粘合剂

由于具备粘度较大、电化学稳定性高、电导率高和电化学窗口宽等特性，离子液体是碳糊电极理想的粘合剂。Liu^[16]等人用离子液体BMIMPF₆代替传统石蜡油作为粘合剂制备了碳离子液体电极，并在其中掺杂磷钼杂多酸盐后电催化还原亚硝酸盐。Maleki^[17]等人用正辛基吡啶六氟磷酸盐(OPPF₆)为粘合剂制备了高性能的

碳离子液体电极。与普通的碳糊电极比较,该电极不仅能够提供低的背景,而且体现了良好的电化学性能。该电极集先前的各种碳糊电极,碳纳米管,热解石墨电极的优点于一体。离子液体作为粘合剂修饰了电极表面的微观结构,能够有效地促进各种电活性物质的电子转移速率,同时显著地降低了抗坏血酸、多巴胺和NADH等生物分子的过电位值。Sun^[18]等人将血红蛋白(Hb)掺杂在BMIMPF₆修饰的碳糊电极中,研究了血红蛋白的直接电化学及其对H₂O₂的电催化行为,结果表明血红蛋白在碳离子液体电极中仍能够保持其活性;他们还利用正丁基吡啶六氟磷酸盐(BPPF₆)作为粘合剂制备了一种碳离子液体电极,电化学和阻抗实验表明离子液体的存在有效地改变了电极的性能^[19]。本研究论文也是利用离子液体作为粘合剂来制备碳离子液体电极。

1.3 化学修饰碳离子液体电极的研究进展

1.3.1 碳离子液体电极的概述

碳糊电极是Adams^[20]在本世纪五十年代最先提出来的。所谓碳糊电极(carbon paste electrode, 简称CPE),即利用导电性的石墨粉与憎水性的粘合剂混合制成糊状物,然后将其涂在电极棒上或填充入电极管中而制成的一类电极。

制备碳糊电极的粘合剂主要分为两大类:非导体粘合剂和电解质溶液粘合剂。非导体粘合剂又包括有机液体粘合剂(如液体石蜡、矿物油、硅油、环氧树脂等)和固体粘合剂(如固体石蜡、Polyvinylchlorid等)。一般来说,大部分碳糊电极是由石墨粉和液体石蜡混合制成,这种碳糊电极机械强度差,寿命短,不能应用于流动体系中和活体测定中。而固体石蜡作粘合剂的碳糊电极比普通的碳糊电极具有更多的优越性,如电极表面光洁稳定、重现性好等,并且能够在流动体系中应用。电解质溶液粘合剂有NaOH, HClO₄等,由于被测物能够被渗透到电极本体内,因此电极反应可在电极本体内进行。但是,该电极坚固性较差,在负电位区背景电流大,导致以该种粘合剂制备的碳糊电极在电化学研究中很少使用。因此,寻求一种更为合理的粘合剂成了研究者在制备化学修饰碳糊电极时考虑的重点。

碳离子液体电极(Carbon ionic liquid electrode, 简称CILE)就是在这种背景下应运而生的。离子液体由于具有粘度大、蒸汽压低、电化学稳定性好、溶解能力强等特性,使其成为碳糊电极理想的粘合剂。碳离子液体电极就是用导电的离子液体代替石蜡作为粘合剂制成的一类新型电极。碳离子液体电极与传统的碳糊电极相比,具有低的背景电流、高的导电性、快速的电子传递能力以及抗脱落等特点,引起了研究者的广泛兴趣。

1.3.2 化学修饰碳离子液体电极的制备

化学修饰碳离子液体电极是一种将修饰剂掺杂在碳离子液体电极里面或修饰

在电极表面的化学修饰电极。它继承了碳离子液体电极的全部优点，同时，由于特效性修饰剂的引入，电极的灵敏度和选择性得到了进一步提高，而且还具有了修饰电极的特征，如优先富集待测组分，电催化活性等。因此，化学修饰碳离子液体电极是把分离、富集和选择性测定三者合而为一的理想电化学测定体系。

修饰碳离子电极的方法主要有四种：直接混合法，溶解法，吸附法及共价键合法。

(1)直接混合法：又称掺杂法，即将化学修饰剂、碳粉和室温离子液体等按一定比例直接混合均匀，制备化学修饰碳离子液体电极。采用这种方法要注意的问题是如何得到均匀的碳糊，使修饰在碳粉表面的活性组分分布一致，以获得较好的重现性。常用超声振荡进行分散碳粉和修饰剂来实现。若修饰剂能强吸附于碳粉上，可预先将修饰剂溶于挥发性溶剂（如苯、乙醇等）中，加入碳粉形成碳浆，待溶剂挥发后加入离子液体，获得修饰均匀的化学修饰碳离子液体电极，黏度大的液体修饰剂可直接与碳粉混合。这种修饰方法应用最广、简单、效果也较好。

(2)溶解法：将修饰剂直接溶解在离子液体中，再加入一定量的碳粉混合制成修饰碳离子液体电极。显然，这种方法要求修饰剂在离子液体中有很好的溶解性，液体修饰剂如各种离子交换剂等很适用于这种方法。

(3)吸附法：即利用电极中碳粉的吸附作用将修饰剂固定在电极表面，例如可将修饰剂直接滴加在碳离子液体电极表面等。这种方法十分简单，缺点是不易控制表面微结构。

(4)共价键合法：将碳粉预先经过氧化、硅烷化或酰基化处理，使之接着上修饰剂，然后与一定比例的离子液体混合，制成化学修饰碳离子液体电极。该法手续复杂、耗时长，而且条件要求苛刻，往往得不到预期效果，因而使用不多。

化学修饰碳离子液体电极的性能除了和制备方法、电极表面活化状态及使用时间等有关外，关键因素是修饰剂。这种电极兼有碳离子液体电极和化学修饰电极的优点，可利用富集、分离、催化和选择等作用对广泛的物质进行测定，是一种适用范围宽的分析手段。修饰剂的种类和用量直接关系到电极的灵敏度和选择性。

一般来说，修饰剂要满足以下条件：

(1)不溶于水或待测溶液，并能强烈地吸附在碳糊上，否则将会从碳糊中脱落，影响电极的重现性；

(2)在所测定的电位范围内不表现出电活性，否则由于修饰剂在碳糊中的浓度高，产生很高的背景电流，干扰被测物质的分析；

(3)易于活化和再生，以保证良好的重现性；

(4)易于对待测物进行有效的富集或电催化响应。

满足上述条件的修饰剂种类繁多，一般可分为两类：

(1) 电活性的修饰剂：生化试剂如环糊精、氨基酸、萘二胺、5-氟尿嘧啶、四羟基萘醌等，这类试剂修饰的碳糊电极可测定金属离子并用于医学、药物、生化等方面。

(2) 非电活性的修饰剂：有机试剂聚酰胺，无机试剂 Al_2O_3 、硅胶等，使用这类修饰剂制作的碳糊电极，电化学反应主要在电极表面上进行，且为吸附作用，多属于物理吸附。它起到一种桥梁作用，这种作用富集待测物分子、离子，缩短传质过程，从而提高修饰效果。

修饰剂在碳糊中的含量一般应在0.5%~30%，合适的比例要由具体的实验来确定。

1.3.3 碳离子液体电极及其修饰电极的应用

与其它种类的电极相比，碳离子液体电极具有许多优点，突出表现在电位窗口宽、离子导电性好、固有的催化能力等方面。因此，碳离子液体电极在电分析化学中应用甚为广泛。近年来，很多电化学工作者用碳离子液体电极来分析生命和环境物质。Maleki等人^[21]用碳离子液体电极同时检测多巴胺、抗坏血酸和尿酸。和传统的碳糊电极比较，碳离子液体电极大大改善了它们电化学反应的可逆性和动力学，结果显示碳离子液体电极降低了它们的过电位值，而且具备抗污染能力，不会受到其氧化产物的干扰；他们还研究了碳离子液体电极对L-半胱氨酸的电催化氧化，并和玻碳电极进行了比较。实验结果表明，碳离子液体电极对L-半胱氨酸的氧化有很好的催化能力并能应用于实际样品的检测^[22]。Sun等^[23]研究了碳离子液体电极对腺嘌呤和鸟嘌呤的直接电催化氧化，并对它们进行了同时检测。和传统的碳糊电极相比，腺嘌呤和鸟嘌呤都显示了更大的氧化峰电流和更负的氧化峰电位。

为了扩大离子液体电极的应用范围，不同材料的修饰剂用来改善碳离子液体电极的性能，从而大大提高了电极的灵敏度和选择性。

近几年来，生物材料修饰碳离子液体电极已成为电分析化学中较活跃的研究领域之一，人们在碳离子液体电极中直接加入酶或蛋白质等生物材料或将其固定在电极表面，制成生物传感器，广泛用于生物、环境等方面的研究。Musameh^[24]等将葡萄糖氧化酶掺杂在碳离子液体电极中制备葡萄糖生物传感器。由于用离子液体代替了石蜡油作为粘合剂，大大提高了修饰电极对葡萄糖的响应，并且有较宽的线性范围。Shangguan^[25]等人将葡萄糖氧化酶直接固定在碳离子液体电极上，用于葡萄糖的检测。他们研究了葡萄糖氧化酶在碳离子液体电极上的直接电化学，实验结果可知，碳离子液体电极显著降低了背景电流。Gao等^[26]将肌红蛋白通过静电吸附固定在DNA膜修饰的碳离子液体电极上，研究了肌红蛋白的直接电化学。此修饰电极对过氧化氢和三氯乙酸都有很好的催化活性。

另一方面，无酶传感器也得到了发展。Safavi^[27]研究小组将钨纳米颗粒直接电

沉积到碳离子液体电极表面，均一的电极表面形态有利于钯纳米颗粒的形成。该修饰电极对酸性、碱性和中性介质中的溶解氧的还原显示了独特的电催化活性，还具备对过氧化氢的氧化和一些生物分子如多巴胺和抗坏血酸的电催化效应。本实验小组^[28]在碳离子液体电极上电化学聚合普鲁士蓝来检测过氧化氢，该传感器对过氧化氢有很好催化活性，而且稳定性好，重现性也高。

随着工业和环境资源的开发和利用，地表水体受污染的现象日趋严重，其中重金属离子是一个主要来源。如何准确测定重金属离子的含量，是实行废水处理的前提条件。环境中微量的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 是环境中的主要重金属污染物，它们对人类和动植物的器官包括神经、免疫、生殖和肠胃系统等都具有很强的毒副作用，所以建立一种快速、简单、灵敏和有效的方法来实时同时检测这些有毒的金属离子是及其必要的。本实验小组^[29]将羟基磷灰石掺杂到碳离子液体电极中，用于同时溶出伏安检测痕量的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 。该传感器对铅和镉有灵敏的响应，而且稳定性和重现性好。

化学修饰碳离子液体电极是一类新兴的电极，在生命环境分析中有广阔的应用前景，若将纳米技术与离子注入技术和传感技术有机结合起来，并运用到生命环境分析中，会使化学修饰碳离子液体电极的应用产生一个新的飞跃。

1.4 本文构思

离子液体是一种新型的有机溶剂，由于其具有粘度大，电导率高，电化学窗口宽，对有机物质溶解度大等优点而成为优良的修饰剂。因此，如何较好的利用离子液体特有的性能，以提高化学修饰电极的选择性和对分析物的响应灵敏度成了当前研究的热点。其中，化学修饰碳离子液体电极的研究与应用正是当今电分析化学研究的一个重要方面，这种化学修饰碳离子液体电极对金属离子与有机污染物的测定，以及对生物分子的检测，具有以下优点：成本低，制备和检测方法简单，被检测的样品不需经过预处理可直接测量；电极响应快，只需很短时间；电极选择性、灵敏度和重现性好；修饰电极的稳定性和抗干扰强。因此，化学修饰碳离子液体电极在环境科学和生物科学领域将有广泛的应用前景。

本文利用离子液体代替石蜡油作为粘合剂，制备了碳离子液体电极，并进一步对电极进行了修饰，采用循环伏安法、溶出伏安法和安培法等电化学手段对生命环境中的物质进行了检测。该研究对于发展新型修饰电极、丰富电化学研究内容具有一定的意义。研究内容主要分为以下两部分：

- 1、在碳离子液体电极表面直接电沉积普鲁士蓝，制成无酶传感器，并用于过氧化氢的检测。和传统的修饰碳糊电极相比，传感器的灵敏度得到了很大的提高，稳定性和重现性更好。

- 2、将羟基磷灰石掺杂在碳离子液体电极中制备化学修饰碳离子液体电极，并

对实验条件进行了优化。结合阳极溶出伏安法，可用于痕量重金属离子的检测，并且能够用于实际样品的分析。

3、将亚甲基蓝电聚合在碳纳米管离子液体糊电极表面，制备一种新型的亚硝酸根传感器。由于碳纳米管的存在，有利于亚甲基蓝更好的电聚合，而且可以防止聚亚甲基蓝发生降解，从而提高电极的灵敏度和稳定性。该传感器对亚硝酸根有快速且灵敏的响应。

第2章 基于普鲁士蓝修饰的碳离子液体电极的无酶H₂O₂传感器

2.1 前言

过氧化氢是许多生化反应的产物或中间产物，与许多生物过程有关，是制药、生物和环境分析中非常重要的物质。相关的技术已经应用于临床，环境，工业，食品分析^[30-33]。但大多数的过氧化氢检测技术，如：色谱法、比色法、滴定法、紫外-可见光谱法、化学发光法等，总的来说都比较耗时，易受干扰物影响，且难以自动检测。所以，电化学方法，特别是电流型传感器由于实验过程简单、快速、准确和高灵敏度而受到关注。

大部分过氧化氢生物传感器都是基于酶或蛋白质的^[18, 34-35]。然而，共同严重的问题在于酶在所用传感器中的不稳定性。酶或蛋白质的活性容易受温度，pH，湿度和有毒物质的影响。另外，酶的固定方法比较复杂。由于酶的不稳定性或变性，传感器不能提供长期的稳定性，重现性和更新能力。考虑到这些方面，科研人员努力构建无酶的过氧化氢传感器^[36-38]。

无机纳米粒子由于具有合成简单、用途广泛、化学性质稳定及催化活性高等优点，而倍受化学工作者关注。在电化学生物传感领域中，普鲁士蓝(PB)及其类似物是主要的代表物质。普鲁士蓝具有良好的电催化活性和磁性，广泛应用于葡萄糖、乳酸、维生素B、尿素、儿茶酚胺、谷胱苷肽等的催化还原反应中，尤其对过氧化氢还原反应的催化，具有高活性和选择性。

普鲁士蓝能够在低电位下对过氧化氢进行催化还原，所以大部分检测过氧化氢的方法都是基于普鲁士蓝修饰电极的电流检测。普鲁士蓝和它的衍生物是大量多核过渡金属六氰基金属化物的原型，它们有开放的像沸石的结构。另外，由于它们较好的电催化能力，普鲁士蓝作为电子转移中介在计时电流生物传感器中广泛使用^[39-42]。例如，普鲁士蓝修饰剂能在较负的电位范围催化过氧化氢的还原，提供高灵敏度和无干扰的检测^[43]。因此，普鲁士蓝被认为是“人工的过氧化物酶”。普鲁士蓝及其衍生物在各种导电基质上的电聚合已有报道。Pournaghi-Azar和Ahour^[44]总结了普鲁士蓝已经沉积在玻碳电极，石墨电极，铂电极和碳纤电极上，也有的掺杂在聚吡咯和碳糊中。然而，直接电沉积普鲁士蓝到电极表面比较困难，并且固定得不牢固，这样只能得到弱的粘附。在我们以前的工作中^[45]，我们利用碳纳米管来电聚合普鲁士蓝颗粒，这样改善了普鲁士蓝的稳定性和电催化能力。然而，结合普鲁士蓝和碳纳米管的方法比较复杂和耗时。另外，碳纳米管是人工滴到玻碳电极表面的，这样很难控制膜的均一性，所以重现性较差。

传统的碳糊电极是由石墨粉和石蜡油构成的^[46-48]。这种非极性的液体能够达

到电极的一些重要标准,如化学性质稳定,绝缘性能,不挥发性和非水溶性等。然而,这种电极的稳定性较差,并且一定程度上非典型的信噪比需要经过特殊的预处理。

近年来,室温离子液体作为有效的糊状物粘合剂,代替了非导电的有机粘合剂来制备碳糊电极^[16, 17]。室温离子液体是由大的有机阳离子和无机阴离子组成。它们具备的特别性质引起了电化学家的兴趣,如低蒸汽压,宽电位背景,较好的离子导电性以及萃取和催化能力^[9, 49, 50]。由于离子液体电极价格低廉,容易制备,灵敏度高并且表面容易更新,所以它被广泛地应用于电分析领域^[16, 22, 27, 51-56]。据我们所知,到目前为止还没有关于普鲁士蓝在碳离子液体电极上电聚合的报道。

在本文中,用离子液体(BMIMPF₆)作为粘合剂代替了石蜡油,和石墨粉混合构建了碳离子液体电极。将普鲁士蓝直接电沉积在碳离子液体电极表面,用作无酶的过氧化氢传感器。这种传感器显示了较好的稳定性和重现性。过氧化氢的电化学还原用循环伏安法和安培法来测量。

2.2 实验部分

2.2.1 仪器和试剂

CHI660A 电化学工作站(上海辰华仪器公司);碳离子液体电极用作工作电极(直径为 1.8mm),铂丝电极为对电极,Ag/AgCl(3 M KCl)电极为参比电极。化学实验,如循环伏安法和计时电流法,采用经典的三电极体系。计时电流法应该在搅拌条件下进行,响应电流用稳态电流和背景电流的差值来记录。所有电化学实验在室温下进行。

离子液体(BMIMPF₆)购买于上海成捷化学有限公司,石墨粉和石蜡油购买于国药集团化学试剂有限公司,支持电解液为 0.05 M 磷酸盐缓冲液(pH 7.4)(含 0.1 M KCl),其它化学试剂都是分析纯,使用时没经过进一步处理,整个过程都用二次蒸馏水。

2.2.2 电极的制备

电极根据文献中提到的相似的过程制备^[27, 51, 57]。传统的碳糊电极制备如下:先将 0.5 g 石墨粉和 0.35 mL 石蜡油在玛瑙研钵中碾成均一碳糊,然后将一定比例的碳糊挤入玻璃管的一端,并用铜线在另一端引出。碳离子液体电极的制备与碳糊电极的类似,先将 0.5 g 石墨粉与 0.25 mL BMIMPF₆在玛瑙研钵中混合均匀,然后将研磨均匀的碳糊挤入玻璃管中,压紧,并用铜线在另一端引出。为了得到光滑的电极表面,可以在称量纸上小心打磨,然后在探针中扫描验证打磨的好坏程度。

2.2.3 普鲁士蓝的电沉积

普鲁士蓝修饰的碳糊电极和碳离子液体电极是通过将普鲁士蓝分别电沉积到碳糊电极和碳离子液体电极表面制备的^[58]。普鲁士蓝的电沉积是将电极浸入除氧20分钟的含2.5 mM FeCl₃, 2.5 mM K₃[Fe(CN)₆], 0.1 M KCl和0.1 M HCl溶液中, 从-0.5 V 到+0.65 V, 以50 mV s⁻¹的扫描速度循环伏安扫描15圈。电沉积后, 用二次蒸馏水清洗电极, 然后转移到支持电解液 (0.1 M KCl + 0.1 M HCl) 中, 从+0.35 V 到-0.05 V以50 mV s⁻¹的速度扫描25圈对电极活化。最后将电极取出, 再用二次蒸馏水清洗。

2.3 结果与讨论

2.3.1 普鲁士蓝在电极上的电沉积

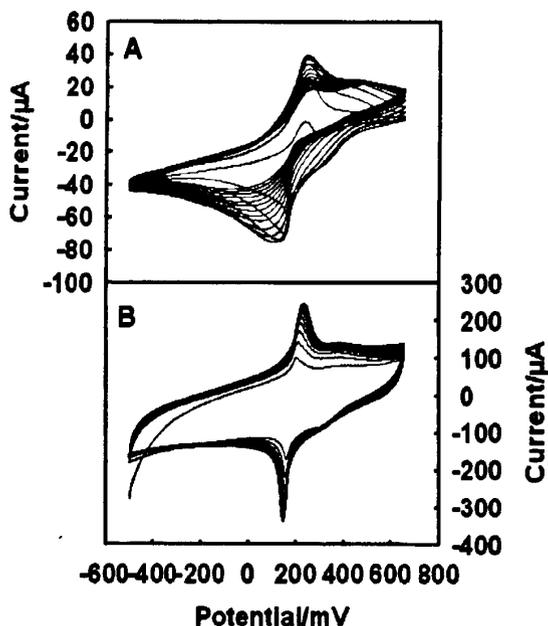


图2.1 PB在CPE (A)和CILE (B)上的成膜图, 电沉积液为2.5 mM FeCl₃, 2.5 mM K₃[Fe(CN)₆], 0.1 M KCl, 0.1 M HCl, 循环扫描电位为: -0.5 - +0.65 V, 扫速: 50 mV s⁻¹, 圈数: 15 圈

图2.1展示了在含2.5 mM FeCl₃, 2.5 mM K₃[Fe(CN)₆], 0.1 M KCl和0.1 M HCl溶液中普鲁士蓝在不同电极上电沉积图。两个电极在约0.2 V处有一对氧化还原峰, 这是普鲁士蓝和普鲁士白之间的氧化还原过程^[45]。在普鲁士蓝电沉积到碳糊电极和碳离子液体电极的过程中, 在-0.5到+0.65 V的电位范围内所有的氧化还原峰电流随着连续扫描而逐渐增加。连续增加的电流说明普鲁士蓝富集到电极表面了^[58]。图1的A到B显示了修饰的碳离子液体电极的最后峰电流比修饰的碳糊电极大得多。修饰的碳离子液体电极在约0.23 V处的最后峰电流约为150 μA, 这是修饰的碳糊电极的五倍 (碳糊电极的最后峰电流约为30 μA)。这个现象和刘等^[16]描述的类

似，可能归功于以下方面：碳离子液体电极是由导电的室温离子液体作为粘合剂构建的，代替了不导电的石蜡；非亲水的离子液体在碳糊中形成了电荷转移的桥梁，促使更多的普鲁士蓝沉积到碳离子液体电极上。

2.3.2 普鲁士蓝修饰的碳离子液体电极的电化学表征

图2.2A显示了普鲁士蓝修饰的碳糊电极和普鲁士蓝修饰的碳离子液体电极分别在0.05 M PBS (pH 7.4) + 0.1 M KCl溶液中的电化学响应。显然地，在修饰的碳离子液体电极上的电流响应远大于修饰碳糊电极上的，此现象表明电沉积在碳离子液体电极上的普鲁士蓝的量比碳糊电极上的多。图2.2B比较了修饰的碳离子液体电极和修饰的碳糊电极对过氧化氢的电催化还原。由图可知，修饰的碳离子液体电极的氧化还原峰电流远大于修饰的碳糊电极的峰电流，说明了修饰的碳离子液体电极对过氧化氢更好的电催化能力。

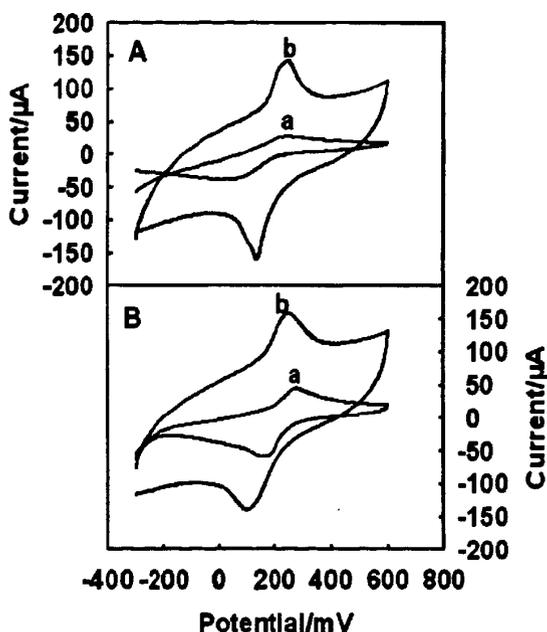


图2.2 (A) PB/CPE (a) 和 PB/CILE (b)在 0.05 M PBS (pH 7.4) + 0.1 M KCl中的循环伏安图，扫速： 50 mV s^{-1} ；(B) PB/CPE (a)和PB/CILE (b)在含有0.5 mM H_2O_2 的0.05 M PBS (pH 7.4) + 0.1 M KCl中的循环伏安图，扫速： 50 mV s^{-1}

可能的原因总结如下：首先，由离子液体促进的沉积在碳离子液体电极上的普鲁士蓝的量多于在碳糊电极上的量；其次，离子液体较好的导电性可加强电催化能力。

图2.3展示了修饰的碳离子液体电极在有过氧化氢和无过氧化氢存在下的循环伏安图。由图可知，加入0.5 mM过氧化氢后，氧化峰电流减少了；相反，还原峰电流增加了。因此，加入过氧化氢后，增加的还原峰电流表明过氧化氢能在较负的电位下被普鲁士蓝还原。根据文献^[59]，普鲁士蓝对过氧化氢还原的电催化机理可

表述为:

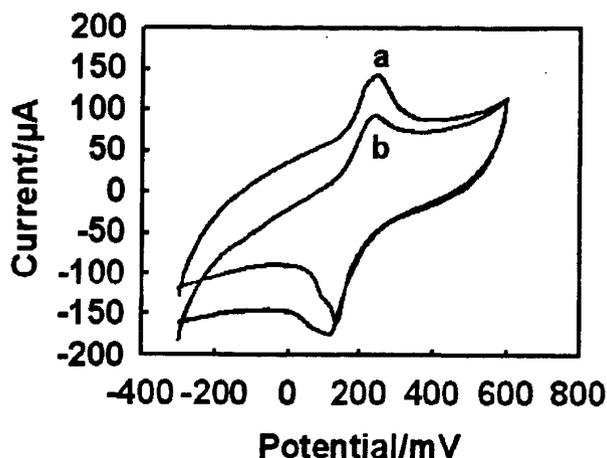
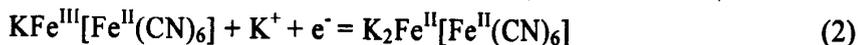
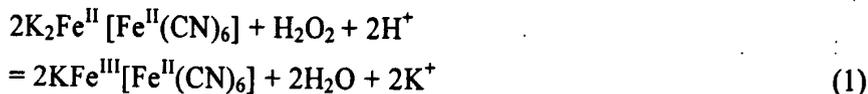


图2.3 PB/CILE在含0.5 mM H_2O_2 (b)和 H_2O_2 不存在时(a)的循环伏安图

2.3.3 扫速和 pH 值的影响

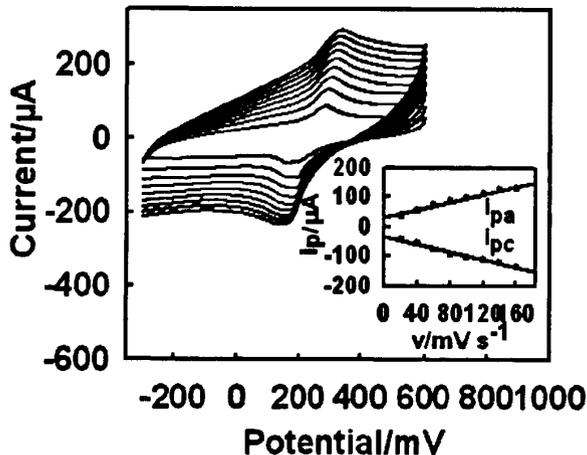


图2.4 PB/CILE在不同扫速下的循环伏安图, 支持电解液: 0.05 M PBS (pH 7.4) + 0.1 M KCl 从里到外扫速分别为: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160和180 mV s^{-1} ; 插图表示阳极峰电流和阴极峰电流对扫速的关系图

在 $20\text{--}180 \text{ mV s}^{-1}$ 的范围研究扫速对峰电流的影响。图 2.4 显示了普鲁士蓝修饰的碳离子液体电极在 0.05 M PBS (pH 7.4) + 0.1 M KCl 溶液中从 -0.3 到 +0.6 V 的范围内的循环伏安图。图 2.4 中的插图展示了阳极峰电流和阴极峰电流与扫速在 20 到 160 mV s^{-1} 变化的线性关系图, 说明了电极过程为表面控制的过程。

众所周知,溶液的 pH 对传感器有着重要的影响。研究了检测液的 pH 范围从 5.2 到 10.0 对传感器响应的影响。pH 范围在 5.2 到 7.4 的范围内,电流随着 pH 的增加而增加; pH 值大于 7.4, 电流反而显著减少。这可能是因为普鲁士蓝在碱性条件下不稳定, 所以选 pH7.4 以保证传感器较高的灵敏度和稳定性。

2.3.4 应用电位的影响

给工作电极选择适当的应用电位能够得到较低的检测限, 并且可以避免电化干扰。鉴于这个方面, 我们研究了应用电位对传感器对过氧化氢的电流响应的影响。应用电位从 -0.2 到 0.0 V 变化, 结果表明最大的电流响应在 -0.1 V 获得。所以在以后的实验中选择 -0.1 V 作为应用电位。

2.3.5 过氧化氢在修饰的碳离子液体电极上的电流-时间响应

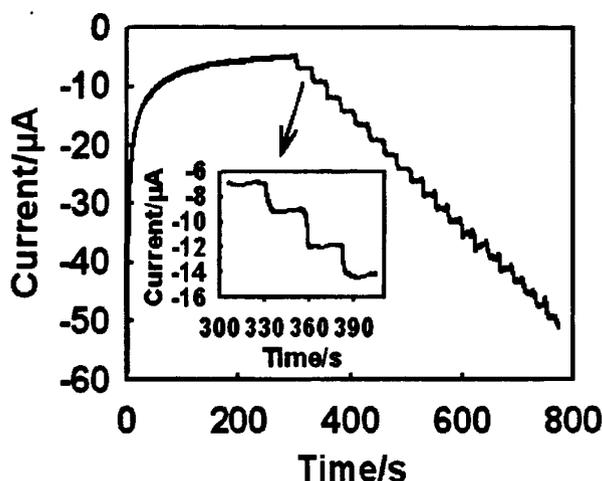


图2.5 PB/CILE在含0.1 M KCl的0.05 M PBS (pH 7.4)中连续滴加0.25 mM H_2O_2 的电流-时间响应图, 应用电位: -0.10 V, 插图: 部分电流-时间响应曲线的放大

为了得到可靠的灵敏的过氧化氢检测, 采用恒电位计时电流的方法。图 2.5 显示了修饰的碳离子液体电极在 -0.1 V 连续滴加 0.25 mM 过氧化氢到 0.05 M PBS (pH 7.4) + 0.1 M KCl 溶液中的计时电流响应。从图中可以看出, 随着 0.25 mM 过氧化氢的加入, 背景电流改变了并且显著增加。电流在 5 秒之内改变, 说明电催化响应很快。

在最优的实验条件下得到标准曲线。这种传感器对过氧化氢的浓度从 0.05 mM 到 6.0 mM 的范围内显示了极好的线性关系, 线性相关系数为 0.9982。线性方程表示为: $I (\mu A) = 0.01196 C (\mu M) - 1.0778$ 。电极在信噪比为 3 时的检测限为 $1.0 \mu M$, 这低于其它报道过的检测限^[60-62]。

2.3.6 电极的重现性和稳定性

考虑了电极的重现性和稳定性。用同一根电极对 0.25 mM 过氧化氢进行五次重

复检测，相对标准偏差为4.1%，说明结果重现性较好。长期稳定性对传感器性能来说也是一个很重要的参数。每三天对0.25 mM过氧化氢进行一次检测，三十天后电流响应仅下降初始值的5%，这体现了在实验过程中有可靠的电流响应和基本不变的灵敏度。现象表明此传感器的稳定性高于其它传感器^[60, 63]。

2.4 小结

将普鲁士蓝直接电沉积到碳离子液体电极上，研究此电极对过氧化氢的催化还原。和碳糊电极比较，有更多的普鲁士蓝电沉积在碳离子液体电极上。基于普鲁士蓝对过氧化氢还原较好的催化活性，普鲁士蓝修饰的碳离子液体电极用作无酶的过氧化氢传感器。分析参数，如线性范围和检测限，和其它报道过的检测过氧化氢的传感器差不多或更好^[18, 60]。特别是电极的稳定性比大部分含酶的过氧化氢生物传感器好。另外，这种新发展的无酶过氧化氢传感器体现了一些有吸引力的特征，如便宜，容易制备，表面更新容易，较好的重现性和灵敏度，以及快速的响应时间。

第3章 羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极同时伏安检测微量的铅和镉

3.1 前言

随着社会的发展和经济持续快速的发展，工农业废弃物和城市生活垃圾的剧增，以及农药和化肥的大量使用，人类赖以生存的土壤、水体等环境遭受到了严重的重金属污染，并呈加剧趋势。当重金属含量超过一定的限度，会造成生态环境恶化和农产品品质下降，最终严重影响人类的健康。因此，重金属检测越来越受到人们的重视。

目前，重金属没有严格的统一定义，一般只比重大于5的金属，约有45种。尽管锰、铜、锌等重金属是生命活动所需要的微量元素，但大部分重金属如汞、铅等并非生命活动所必需的。重金属元素如果未经处理就直接排入河流、湖泊或海洋，或者进入土壤中，由于它们不能被生物降解而使这些河流、湖泊、海洋和土壤受到污染。在食物链的生物放大作用下，它们成百成千倍地富集，最后进入人体。如鱼类或贝类积累的重金属被人类所食，或重金属被稻谷、小麦等农作物吸收后被人类食用，重金属就会进入人体，使人产生重金属中毒，轻则发生怪病（水俣病、骨痛病等），重则导致死亡。其次，重金属在人体内能和蛋白质及酶等发生强烈的相互作用，使它们失去活性，也可在人体的某些器官中积累，造成慢性中毒，重金属超标引起的中毒事件不胜枚举。

在重金属离子的污染中，铅和镉的污染^[64]是比较严重的污染之一。它们对人体和动物的器官具有很高的毒性，包括神经系统，免疫系统，生殖系统和消化系统^[65, 66]。随着工业和环境资源的开发和利用，世界上很多地方的废水中，重金属离子的含量也日益增多。因此，灵敏检测痕量的铅和镉已经受到了很大的关注，并且许多方法已经被用来检测重金属离子。

典型的的同时分析金属离子的方法包括感应耦合等离子体-质谱分析（ICP-MS）^[67]，X射线荧光光谱测定法（XRF）^[68]和原子吸收光谱测定法（AAS）^[69]。然而这些方法依赖于昂贵的精密仪器以及耗时的缺点，严重的阻碍了它们的实际应用。

阳极溶出伏安法是最有效的检测重金属离子如铅和镉的方法之一，因为它的低成本，高灵敏度，易操作和分开元素的能力。传统的工作电极同时伏安检测通常是基于滴汞电极^[70]和汞膜电极^[71]。然而汞的毒性使这些材料不适合在实时检测中一次性使用。因此，许多无汞电极，包括铋膜电极^[72]，金电极^[73, 74]，银电极^[75, 76]，玻碳电极^[77]，碳糊电极^[78-80]，碳纳米管电极^[81]或平板碳电极^[82]都用于金属离子的灵敏检测。

近年来，离子液体作为一种有效的粘合剂，代替非导电性的有机粘合剂来制

备碳糊电极^[16, 17]。碳离子液体电极由于其低成本, 易制备, 高灵敏度和容易更新的表面, 已经广泛的应用于电化学领域^[22, 27, 51-55, 83]。据我们所知, 还没有人用羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极检测金属离子。

在这篇文章中, 制备了一种简单有效的羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极, 并且传感器用方波阳极溶出伏安法 (SWASV) 同时检测铅和镉。通过羟基磷灰石中的钙离子和重金属离子的交换, 修饰剂羟基磷灰石能够从水溶液中把铅和镉预富集到修饰电极表面, 大大提高了检测的灵敏度。另外, 因为离子液体的高稳定性和导电性, 提出的电极有较宽的线性范围, 高的灵敏度, 好的选择性和重现性。

3.2 实验部分

3.2.1 仪器和试剂

所有的电化学实验都是在 CHI660A 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 上进行的。三电极系统: 羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极直径 1.8 mm) 作为工作电极; 铂丝电极用作对电极, Ag/AgCl (3 M KCl) 为参比电极。本文中所有的电压都是相对于参比电极而言的。磁力搅拌器 (79-1 型) 用于预处理和预富集步骤时搅拌待测液。扫描电镜 (SEM) 和 X 射线能谱分析 (EDAX) 在环境扫描电子显微镜 (荷兰 FEI 公司) 上进行的, 原子吸收光谱仪用于原子吸收光谱法 (AAS) 的测定。

离子液体 N-辛基吡啶六氟磷酸盐 (OPPF₆) 购买于上海成捷化学有限公司, 石墨粉 (超纯) 和石蜡油从上海化学试剂公司购得, 羟基磷灰石购于上海东风生化技术有限公司。5 mM 的铅和镉离子溶液由相应的硝酸盐溶于二次蒸馏水制得, 并稀释至不同的浓度。0.1 M HClO₄ 用作支持电解液。所有的其他试剂均为分析纯, 使用前未经过进一步纯化。二次水用于整个实验过程。

3.2.2 电极的制备

羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极 (HAP-CILE) 可以根据下面的步骤制备。首先, 将石墨粉和羟基磷灰石以一定的比例混合均匀, 然后在研钵中将混合物与离子液体以质量比 50:50 研磨均匀, 接着把一定量的糊状物挤入到直径 1.8 mm 的玻璃管中, 压紧, 并用铜线引出。制得的电极用电吹风加热两分钟, 以达到离子液体的熔点, 然后冷却到室温, 这样可降低制得电极的背景电流。电极表面在称量纸上打磨光滑。

作为比较, 根据文献^[84]制备羟基磷灰石修饰的碳糊电极, 先将羟基磷灰石和石墨粉以一定比例混合均匀, 然后加入一定量的石蜡油再继续研磨, 直至研磨均匀为止, 然后将研磨好的碳糊挤入玻璃管中, 压紧, 并用铜线引出。同时, 根据文献^[17]制备碳离子液体电极和碳糊电极。将石墨粉和离子液体以质量比 50:50 的

比例在研磨中混合均匀，然后挤入玻璃管中，压紧，铜线引出，然后用电吹风加热至离子液体的熔点，冷却后备用。而碳糊电极则是将石墨粉和石蜡油以一定比例在研磨中混匀，然后挤入玻璃管中，压紧，铜线引出。所有电极都在称量纸上打磨光滑。

3.2.3 分析过程

电极在 10 ml 检测池中用方波阳极溶出伏安法测定 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} ，包括以下几个步骤：

- (a) 预处理阶段：为了溶解残留在电极表面的金属，每次测量前在 0.0 V 氧化 60 s；
- (b) 预富集阶段： $E_d = -1.1$ V, $t_d = 180$ s；
- (c) 静置 20 s 后，采用方波阳极溶出伏安法测定铅和镉。实验参数为：初始电压为 -1.0 V；终止电压为 0.0 V；方波振幅 4 mV；脉冲振幅 25 mV；频率 15 Hz。在预处理和预富集过程中用磁力搅拌器搅拌。 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的峰分别出现在约 -0.34 V 和 -0.88 V 的位置。

3.3 结果与讨论

3.3.1 修饰电极的表面形态和 X 射线的能谱分析

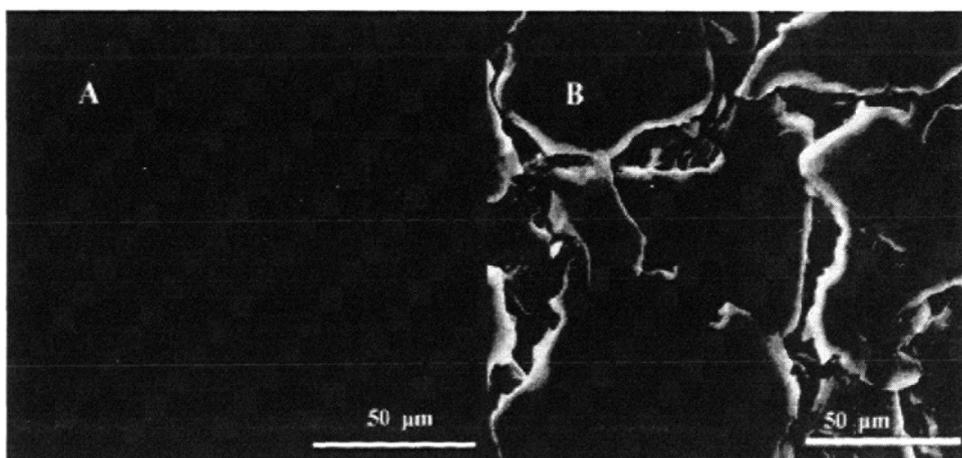


图3.1 HAP-CILE (A)和HAP-CPE (B)的表面形态的扫描电镜图

扫描电镜用来表征和比较不同电极的表面形态。碳糊电极和羟基磷灰石修饰的碳糊电极（图3.1B）表面看上去有许多不规则块状，不同块状之间没有导电介质来连接。图3.1A显示了羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极的扫描电镜图，从图中可知，此修饰电极有一个更平滑均一的表面。碳离子液体电极和羟基磷灰石的表面差不多。和传统的矿物油比起来，离子液体由于具备好的导电性和高粘性，所以能够更好地分散在碳糊中。羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极和羟基磷灰石修饰的碳糊电极的表面结构有着显著的区别，但是它和碳离子液体电极的表面形

态却基本相似。

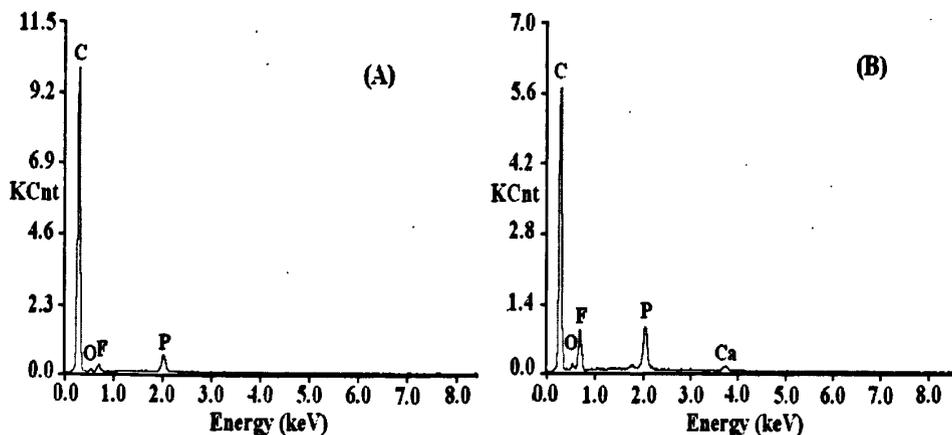


图3.2 CILE (A)和HAP-CILE (B)的能谱分析图

为了验证电极的组成，碳离子液体电极和羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极用 X 射线能谱分析来表征。图 3.2A 是碳离子液体电极的能谱分析图。从图可知，电极中含有碳，氧，氟和磷。和预期效果一样，在羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极的能谱图中（图 3.2B）可看到多了元素钙，这是羟基磷灰石中含的钙，说明羟基磷灰石很好的修饰到了碳离子液体电极上。

3.3.2 修饰电极的电化学表征

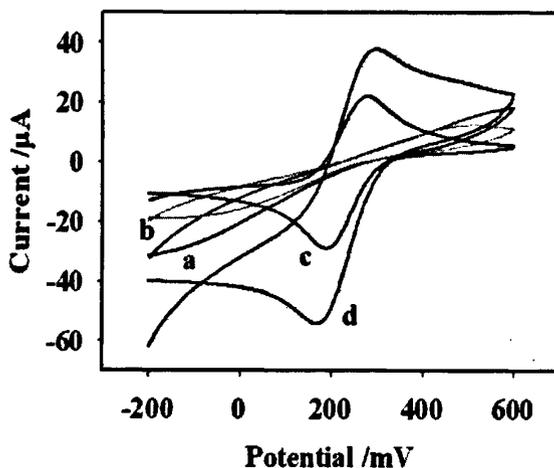


图3.3 不同电极在含0.1 M KCl的5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 中的循环伏安图: (a) CPE, (b) HAP-CPE, (c) CILE和(d) HAP-CILE

循环伏安图在含 0.1 M KCl 的 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的探针溶液中进行。从图 3.3 可看出，和碳糊电极比较，羟基磷灰石修饰的碳糊电极的峰电流稍微减少，这可能是由于非导电的羟基磷灰石引起的。然而由于离子液体极好的催化活性和导电性，在碳离子液体电极上可观察到 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的一对可逆的氧化还原峰（图

3.3c)。此外，在羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极上的峰电位差（128 mV）比碳离子液体电极上的（90 mV）宽，但是其峰电流却有显著增加。

3.3.3 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的伏安行为

图 3.4 显示了 $0.5 \mu M Pb^{2+}$ 和 Cd^{2+} 在 HAP-CPE, CILE 和 HAP-CILE 上的方波阳极溶出伏安图。在 HAP-CPE（曲线 a）上可看到两个很小的峰，而在 CILE（曲线 b）上有加强的响应电流。这是因为离子液体能够有效促进溶液中的金属离子富集到电极表面。从曲线 c 可看出，在 HAP-CILE 上有两个更尖锐的峰。结果说明因为碳离子液体电极修饰了羟基磷灰石，所以更多的铅和镉离子沉积在电极表面。这可能是由于羟基磷灰石的离子交换机理引起的。同时，离子液体能够促进离子交换率，使更多的离子在更短的时间内沉积在电极表面。

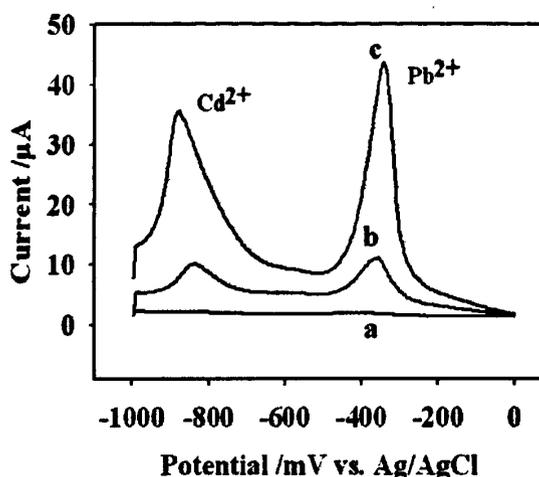


图3.4 $0.5 \mu M Pb^{2+}$ 和 Cd^{2+} 在不同电极上的方波溶出伏安图：(a) HAP-CPE (b) CILE和(c) HAP-CILE，支持电解液：0.1 M $HClO_4$ (pH 8.0)；富集电位：-1.1 V；富集时间：180 s

3.3.4 分析条件的优化

为了优化 HAP-CILE 检测水溶液中铅和镉的行为，研究了一些影响金属离子响应的因素，包括支持电解液，pH 值，富集时间，富集电位和羟基磷灰石的修饰量等。

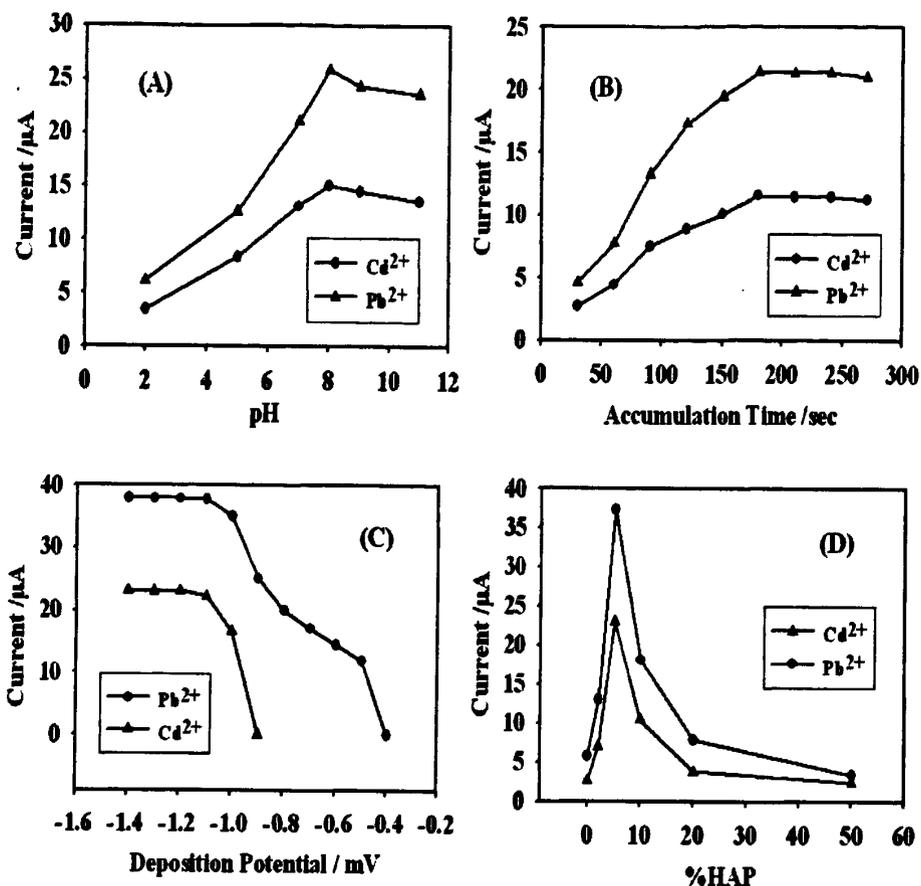


图3.5 支持电解液的pH (A), 富集时间(B), 沉积电位(C)和修饰剂的含量(D)对 $0.5 \mu\text{M Pb}^{2+}$ 和 Cd^{2+} 的溶出峰电流的影响, 电解液: 0.1 M HClO_4 ($\text{pH } 8.0$)

3.3.4.1 支持电解液和 pH

在不同的电解液中金属离子有不同的电化学行为。本文研究了一些电解液对铅和镉离子峰电流的影响, 如 NaCl , NaNO_3 , HClO_4 , 醋酸盐缓冲液, 磷酸盐缓冲液等。结果显示 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在 0.1 M HClO_4 中有较好的电化学响应。在此电解液中进行测量, 有最大的溶出峰电流, 最低的背景电流以及最好的峰形。

图 3.5A 显示了 pH 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的检测的影响。首先, 在 $\text{pH } 2.0$ 到 8.0 的范围内, 峰电流随着 pH 的增加而增加, 因为羟基磷灰石在酸性溶液中会缓慢溶解, 失去固定金属离子的能力。峰电流在 $\text{pH } 8.0$ 处达到最大值, pH 的持续增长导致了峰电流的减少, 这可能是 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在碱性溶液中的水解导致的^[85]。考虑到以上因素, 0.1 M HClO_4 ($\text{pH } 8.0$)更适合做支持电解液。

3.3.4.2 富集时间

图 3.5B 展示了富集时间对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的溶出峰的影响。当富集时间从 30 s 增加到 180 s , 溶出峰电流相应增加。然而, 更多的富集时间不再引起峰电流的明显变化, 因为一定时间后离子在电极表面达到了饱和。因此, 在后面的实验中选择

180 s 作为富集时间。但是在检测低浓度的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 时,可以适当加长富集时间。

3.3.4.3 沉积电位

在 -0.4 V 到 -1.4 V 的范围内研究了沉积电位对溶出峰电流的影响,如图 3.5C 所示。从图可知,铅和镉的峰在沉积电位分别负于 -0.4 和 -0.9 V 时才出现。沉积电位的负移能够明显促进铅和镉在修饰电极表面的还原,并且峰电流随之增加。但是,当沉积电位负于 -1.1 V 时,峰电流不再有显著变化。而且,其它物质在更负的电位也可能被还原,从而影响铅和镉的检测。所以,为了获得更高的灵敏度和更好的响应,选择 -1.1 V 为沉积电位。

3.3.4.4 修饰剂的含量

图 3.5D 反映了羟基磷灰石在碳离子液体电极中所占比重的影响。羟基磷灰石作为修饰剂能够明显改善检测的灵敏度,这是由其独特的结构引起的。羟基磷灰石中的钙能被一些二价的阳离子取代,如 Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} [86, 87]。峰电流随着修饰剂含量的增加而增加。在羟基磷灰石的含量达到 5% 时,获得最大的响应电流。更多含量的羟基磷灰石反而引起了峰电流的减小。因为羟基磷灰石是非导电的物质,过多的量会降低修饰电极的导电性。所以最佳的修饰量为 5%(w/w)。

3.3.5 标准曲线

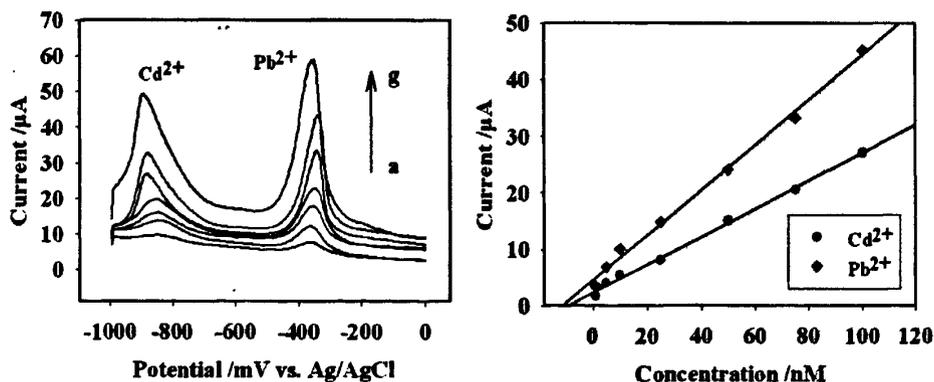


图 3.6 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在不同浓度下的方波阳极溶出伏安图和标准曲线: 从下到上浓度分别为 1, 5, 10, 25, 50, 75 和 100 nM, $E_{\text{deposition}} = -1.1 \text{ V}$, $t_{\text{deposition}} = 180 \text{ s}$, 方波振幅 = 4 mV, 阶跃振幅 = 25 mV, 频率 = 15 Hz

在最优的实验条件下,用方波阳极溶出伏安法检测了铅和镉离子的一系列标准溶液。结果(如图 3.6)显示了 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的溶出峰电流在 1×10^{-9} 到 $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 的范围内呈线性关系。 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的线性相关系数分别为 0.995 和 0.997。当信噪比 (S/N) 为 3 时, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的检测限分别为 2×10^{-10} 和 $5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ 。

表3.1 本研究工作与其它修饰碳糊电极检测铅和镉的比较

Electrode	Modifier	Method	Linear range of Cd / μ M	Linear range of Pb / μ M	LOD ^a of Cd / μ M	LOD ^a of Pb / μ M	Ref.
CPE ^b	diphenylthio- carbazone	DPASV ^c	—	0.1-1.0 1.0-2.5	—	\approx 0.081	[88]
CPE ^b	1,4-bis(prop-2'- enyloxy)-9,10- anthraquinone	DPASV ^c	—	\approx 0.002-11	—	0.001	[89]
CPE ^b	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ mixed-oxide	DPASV ^c	—	0.002-52	—	\approx 0.0011	[90]
CPE ^b	diacetyldioxime	DPASV ^c	0.25-25	0.1-15	0.04	0.01	[85]
CPE ^b	antimony film	SWASV ^d	\approx 0.044-0.44	\approx 0.024-0.24	\approx 0.0071	\approx 0.00097	[91]
CILE ^e	hydroxyapatite	SWASV ^d	0.001-0.1	0.001-0.1	0.0005	0.0002	This work

^a Limit of detection

^b Carbon paste electrode

^c Differential pulse anodic stripping voltammogram

^d Square-wave anodic stripping voltammetry

^e Carbon ionic liquid electrode

和传统的其他修饰碳糊电极^[85, 88-91]相比, 如表 3.1 所示, 提出的电极显示了线性范围宽和检测限低的优点。在传统的碳糊电极中, 粘合剂通常为非导电的矿物油, 如医药用润滑油, 石蜡油或类似物等。无可置疑地, 这将引起额外的电子传输障碍, 从而大大地降低了响应电流。然而, 离子液体展示了极好了化学和物理性质, 如极好的化学和热力学稳定性, 高导电性和宽的电位背景等。离子液体能在碳糊中构建电子转移的桥梁, 所以用离子液体做粘合剂的碳离子液体电极显示了较好的行为。

如表 3.2 所示, 为了改善金属离子的阳极溶出检测行为, 在过去的报道中提出了各种各样的联用技术^[92, 93, 95], 如加热电极, 微波加强的阳极溶出伏安法, 超声加强的阳极溶出伏安法等。另外, 不同的电极材料也被用来同时检测 Pb²⁺和 Cd²⁺, 如硼掺杂的钻石电极, 平板热解石墨电极和铋膜电极等^[94, 96]。和上述列出的方法相比, 本文提出的方法在灵敏度和检测限方面显示了更好的行为。

表3.2 不同方法对检测铅和镉灵敏度和检测限的比较

Electrode	Modifier	Method	Cd		Pb		Ref.
			Sensitivity/ $\mu\text{A nM}^{-1}$ cm^{-2}	LOD ^a / M	Sensitivity/ $\mu\text{A nM}^{-1}$ cm^{-2}	LOD ^a / M	
Heated Pt microelectrode	—	CSV ^b	—	—	—	3×10^{-7}	[92]
Boron-doped diamond electrode	—	Microwave- enhanced SWASV ^c	—	—	≈ 6.22	1×10^{-7}	[93]
Boron-doped diamond electrode	—	DPASV ^d	—	2.5×10^{-7}	—	3.1×10^{-7}	[94]
EPPGE ^e	Bismuth film	SWASV ^c	0.17	5.5×10^{-10}	0.08	4×10^{-10}	[96]
CILE ^f	hydroxyapatite	SWASV ^c	7.65	5×10^{-10}	12.33	2×10^{-10}	This work

^a Limit of detection

^b Cathodic stripping voltammetry

^c Square-wave anodic stripping voltammetry

^d Differential pulse anodic stripping voltammogram

^e Edge plane pyrolytic graphite electrode

^f Carbon ionic liquid electrode

较好的检测行为可能归功于离子交换机理，如下面方程所示^[97]：



其中，M 代表 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} ，x 的范围根据反映时间和实验条件在 0 到 10 的范围内变化。反应机理包括两步^[98]：首先，金属离子与羟基磷灰石上的 $\equiv\text{POH}$ 进行快速表面络合；然后，随着钙的部分溶解，生成沉淀 $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 。另一方面，离子液体的高导电性也能促进金属离子和羟基磷灰石之间的离子交换。

3.3.6 干扰研究和重现性

研究了一些金属离子对铅和镉的痕量检测的可能干扰。实验结果表明1000倍的 Al^{3+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ 和 K^+ 对 $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的检测没有很大影响。然而，100倍的 Cu^{2+} 会减少 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的响应电流，因为 Cu^{2+} 会与 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 同时竞争羟基磷灰石中的 Ca^{2+} ，从而影响 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的富集^[99]。另外，100倍的 Hg^{2+} 会明显增加响应电流，因为在 -1.1 V 时修饰电极上会有汞膜形成，接着由

于汞齐的生成会促进 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的还原^[100]。

用同一根电极六次平行检测 $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} ，相对标准偏差分别为2.8%和3.0%。用同一电极每隔一天检测一次 $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} ，连续检测一个月，相对标准偏差分别为4.3%和4.7%。结果说明羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极具有很好的重现性和长期的稳定性。

3.3.7 样品分析

为了说明能够用于实际样品的检测，羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极用来检测废水中的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 。废水取自江西德兴铜矿，看上去呈褐色而且没有明显的悬浮物。先用0.1 M HClO_4 (pH 8.0)将废水稀释100倍，然后不经过任何其它预处理，把稀释的废水直接加入到检测池中。用提出的方法检测样品， Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的明显的溶出峰分别出现在-0.34 V和-0.88 V。为了验证方法的准确性，将本文提出的检测方法得出的结果与原子吸收光谱检测结果比较，见表3.3。电化学实验结果和原子吸收光谱得到的结果差不多，说明此方法的精确性和可靠性，有用于实际分析的潜力。

表3.3 羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极和原子吸收法检测
废水中的铅和镉结果比较

Ions	Detected by this method (μM)	Detected by AAS ^a (μM)
Pb^{2+}	1.57	1.64
Cd^{2+}	2.93	3.11

^a Atomic absorption spectrometry

3.4 小结

羟基磷灰石修饰的碳离子液体电极用阳极溶出法能够灵敏可靠地检测痕量的重金属离子。本文讨论了实验的最优条件，得出 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的检测限分别为 2×10^{-10} 和 $5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ 。因此提出的电极有用于监测环境，生物和医疗样品中的重金属离子和其他污染物的潜力。

第4章 基于亚甲基蓝修饰的碳纳米管离子液体糊电极的亚硝酸根传感器

4.1 前言

众所周知,亚硝酸盐在工业生产和日常生活中起着很重要的作用^[101-104]。但是它潜在的毒性也引起了人们的关注^[105, 106],所以为了保护环境和公众的健康有必要对亚硝酸根进行监测。近年来,各种各样检测亚硝酸根的方法都发展起来了,例如光谱法^[107],色谱法^[108]以及电化学方法^[109-111]等。和其它方法比较,电化学方法呈现了许多优点,比如说操作简单,成本低,响应快速以及检测灵敏度高等等。因为亚硝酸根的还原会受到硝酸根离子和氧的干扰,所以对亚硝酸根的检测通过对亚硝酸根的氧化来实现。

在裸电极上,亚硝酸根的氧化通常出现在较高的电位。而且,未修饰的电极在以后的电化学过程中也容易被生成的物质所污染,从而降低电极的灵敏度和准确性^[112, 113]。因此,许多导电的聚合物已经广泛的应用于电化学,例如聚苯胺^[114],聚吡咯^[115]和聚耐尔蓝^[116]等。

制备导电聚合物的方法主要有化学聚合法和电化学聚合法两大类。化学方法又分直接法和间接法两种。直接法是单体在聚合剂的作用下,通过加成聚合或缩合聚合反应,直接生成所需聚合物。这种方法比较简单,但生成的聚合物溶解度差,在反应过程中多以沉淀的方式退出聚合反应,因此难以得到高分子量的产物,也难以加工成型。间接法是首先合成溶解性和加工性能较好的共轭聚合物前体,然后再进行消除、加成或异构化反应,生成所需的聚合物。但是由于第二步中可能会发生交联反应以及生成多种共轭链构型,因而产物的导电率不高。

电化学聚合法(electrochemical polymerization, 缩写为ECP)是近年发展起来的导电聚合物的另一类制备方法。这一方法采用电极电位作为聚合反应的引发和反应驱动力,在电极表面上进行聚合反应并直接生成导电聚合物膜,反应完成后,生成的导电聚合物膜已经被反应时采用的电极电位氧化(或者还原),即同时完成了所谓的“掺杂”(doping)过程。应当注意,这里所指的“掺杂”过程对聚苯胺而言,只是导电聚合物的荷电情况发生了变化,改变了分子轨道的占有情况,而没有引入第二种物质。而对其他聚合物则发生氧化还原反应,引入物质。

不同的导电聚合物表现了不同的性质,能够用于检测不同的分析物。在本文中,亚甲基蓝用来修饰电极。亚甲基蓝是一种阳离子染料,它容易溶解在水溶液中,并且能够通过吸附或电聚合固定在传统的固体电极表面上。和吸附层相比,聚合膜更加均一,而且厚度可以通过电聚合的圈数来简单控制。更重要的是,聚合膜能够为反应提供更多的活性位点。目前,已经有人报道过水溶液中对亚甲基

蓝的电化学聚合以及它对生物分子和无机化合物电催化活性^[117-120]。

在本文中，我们将亚甲基蓝电化学聚合到多壁碳纳米管修饰的碳离子液体电极上。多壁碳纳米管作为修饰剂掺杂在碳离子液体电极中，这样就解决了多壁碳纳米管分散难的问题。由于其独特的机械性质，化学性质以及电化学性质^[121-122]，碳纳米管不仅能够促进电子转移，而且能够增加聚亚甲基蓝的表面覆盖率。此外，它还能减少聚亚甲基蓝的降解，从而显著改善了传感器的稳定性。另一方面，由于离子液体也有很多特别的性质，如低蒸汽压，宽的电位窗口，高的离子导电性以及好的催化能力等，所以它被用来代替不导电的石蜡油作为粘合剂，制备碳糊电极^[16, 17]。由于碳离子液体电极容易制备，表面更新容易和灵敏度高，所以碳离子液体电极已经广泛应用于电分析化学领域^[22, 27, 51-54]。本文中提出的传感器对亚硝酸根的氧化表现出了极好的电催化活性。该传感器呈现了响应快速以及灵敏度高等特点。本文采用循环伏安法和安培法来研究该传感器的电化学行为。

4.2 实验部分

4.2.1 仪器和试剂

所有的电化学实验都是在 CHI660A 电化学工作站（上海辰华仪器有限公司）上进行的。三电极系统：亚甲基蓝修饰的碳纳米管离子液体糊电极（直径 2.0 mm）作为工作电极；铂丝电极用作对电极，Ag/AgCl(3 M KCl)为参比电极。本文中所有的电压都是相对于参比电极而言的。磁力搅拌器(79-1 型)用于安培法检测亚硝酸根时搅拌待测液。响应电流为稳态电流和背景电流的差值。所有实验都是在室温下进行的。

离子液体 N-辛基吡啶六氟磷酸盐 (OPPF₆) 购买于上海成捷化学有限公司，石墨粉（超纯）和石蜡油从上海化学试剂公司购得，多壁碳纳米管（纯度为 95%）购于深圳纳米科技有限公司。所有的其他试剂均为分析纯，使用前未经过进一步纯化。各种不同 pH 的 0.1 M 磷酸盐缓冲液用作支持电解液。二次水用于整个实验过程。

4.2.2 多壁碳纳米管的纯化

多壁碳纳米管(MWNTs)根据以前Kim和Sigmund的文献^[123]报道纯化。MWNTs首先在马弗炉中于600°C下热处理2小时，然后在6 M的盐酸中超声24小时，用二次水清洗至中性离心分离，空气中干燥后于浓硝酸和浓硫酸的混合液（V/V, 3:1）中超声10小时，最后水洗至中性，再离心，水洗，反复三次然后在75°C下干燥5小时。

4.2.3 修饰电极的制备

多壁碳纳米管修饰的碳离子液体电极 (MWNT-CILE) 可以根据下面的步骤制备。首先, 将石墨粉和多壁碳纳米管以一定的比例在研钵中混合均匀, 然后再将得到的混合物与离子液体以质量比 50:50 在研钵中研磨均匀, 接着把一定量的糊状物挤入到直径 2.0 mm 的玻璃管中, 压紧, 并用铜线引出。制得的电极用电吹风加热两分钟, 以达到离子液体的熔点, 然后冷却到室温, 这样可降低制得电极的背景电流。电极表面在称量纸上打磨光滑。

作为比较, 还应制备碳离子液体电极。碳离子液体电极是将石墨粉和离子液体以一定比例混合, 在研钵中直至研磨均匀为止, 然后将研磨好的碳糊挤入玻璃管中, 压紧, 并用铜线引出。然后用电吹风对电极加热两分钟, 冷却。同样, 为获得光滑的电极表面, 制好的的电极在称量纸上打磨光滑。

接下来就是制备聚亚甲基蓝修饰电极。亚甲基蓝的聚合过程操作如下: 将 MWNT-CILE 和 CILE 分别在含 0.1 mM MB 和 0.1 M KNO_3 的 0.1 M PBS (pH 8.78) 中以 50 mV s^{-1} 的扫速从 -0.6 - +1.0 V 进行循环伏安扫描。聚合完后, 将修饰电极从溶液中取出, 并用二次水洗。然后将修饰电极转移到有 PBS (pH 8.78) 的烧杯中, 同样在 -0.6 - +1.0 V 的范围内以 50 mV s^{-1} 的扫速循环扫描, 直到获得稳定的循环伏安图为止, 此过程目的在于除去吸附在电极表面的染料。这样得到的电极分别记为 PMB/MWNT-CILE 或 PMB/CILE。不使用时, 修饰电极用烧杯罩住, 以防止电极被污染。

4.2.4 分析过程

电化学检测是在 0.1 M PBS (PH 4.0) 中采用循环伏安法和安培法进行的。循环伏安法扫描的范围是从 0 到 1.0 V, 扫速为 50 mV s^{-1} ; 安培法是在应用电位为 0.9 V 的条件下进行的, 而且整个过程都伴随着搅拌。

4.3 结果与讨论

4.3.1 亚硝酸根在传感器上的电化学响应

为了研究 PMB/MWNT-CILE 对亚硝酸根的电化学催化活性, 图 4.1 展示了修饰电极在 0.1 M PBS (pH 4.0) 中亚硝酸根存在或不存在时的的循环伏安图 (扫速为 50 mV s^{-1})。当 0.5 mM 亚硝酸根加入到缓冲液中时, 在大约 768 mV 的位置, 出现了亚硝酸根的一个显著的氧化峰, 但是基本上看不到还原峰 (曲线 c 所示)。这说明电极反应是不可逆的。和 PMB/MWNT-CILE 相比, 检测相同浓度的亚硝酸根, 在 MWNT-CILE (curve b) 上也出现了一个氧化还原峰, 但是氧化峰电流相对来说比较小。这说明聚亚甲基蓝对亚硝酸根的氧化有很好的电化学催化能力。

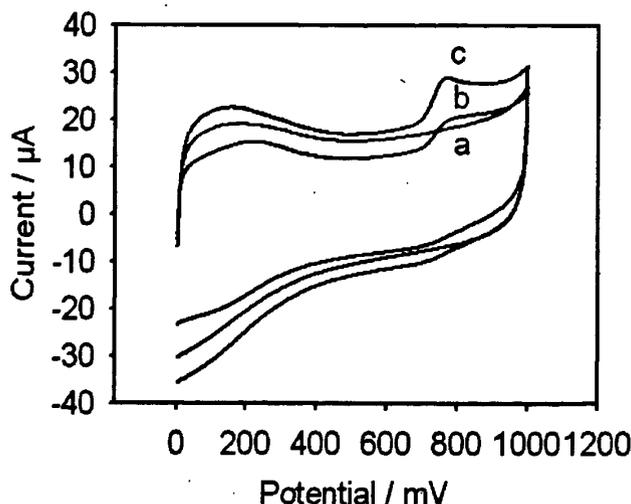


图4.1 MWNT/CILE(b)和PMB/MWNT-CILE(c)在含0.5 mM亚硝酸根的0.1 mol/L PBS (pH 4.0)中的循环伏安图; PMB/MWNT-CILE在不含亚硝酸根(a)的0.1 mol/L PBS (pH 4.0)中的循环伏安图; 扫速: 50 mV s^{-1}

作为对比, 图4.2显示了不同电极对在0.1 M PBS (pH 4.0)中连续滴加的 $50 \mu\text{M}$ 亚硝酸根的电位-时间响应。结果显示仅由多壁碳纳米管修饰的碳离子液体电极(MWNT-CILE)(曲线b所示)或亚甲基蓝修饰的碳离子液体电极(PMB/CILE)(曲线c所示)都可以增强传感器的响应, 且响应电流比未修饰的碳离子液体电极(CILE)(曲线a所示)高。

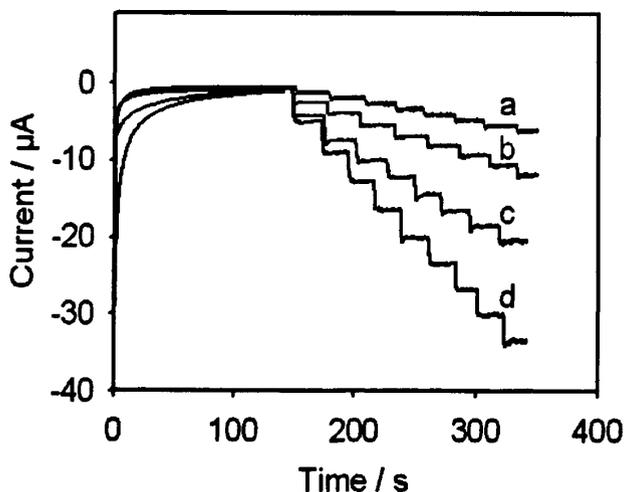


图4.2 CILE (a), MWNT-CILE (b), PMB/CILE (c), and PMB/MWNT-CILE (d)在0.1M PBS (pH 4.0)中连续滴加 $50 \mu\text{M}$ 亚硝酸根的电位-时间响应图, 应用电位: 0.9 V

从图4.2中曲线d可知, PMB/MWNT-CILE对亚硝酸根有最好的响应。这个现象可能是因为MWNTs, PMB和离子液体共同作用的结果。首先, 多壁碳纳米管在混酸中纯化的过程中会产生大量带负电荷的含氧基团, 这样可以促使多壁碳纳米管吸附亚甲基蓝到电极表面, 从而增加亚甲基蓝在电极表面的聚合量, 同时降低聚亚甲基蓝的降解。另外, 羧基化的碳纳米管能够提供许多活性位点促进电子转移。

其次，由于亚甲基蓝是阳离子染料，可以吸引带负电荷的离子，因此可以使更多的亚硝酸根富集到电极表面。此外，离子液体也具备很好的导电性。总之，所有的这些因素都导致亚硝酸根在PMB/MWNT-CILE上有更好的响应灵敏度。

4.3.2 实验条件的优化

为了优化 PMB/MWNT-CILE 用安培法检测亚硝酸根的行为，系统研究了一些影响亚硝酸根响应的因素，包括支持电解液，pH 值，多壁碳纳米管的含量，聚合圈数和应用电位等。

4.3.2.1 支持电解液的 pH

支持电解液的 pH 对传感器的行为有着很重要的影响。本文用安培法研究了不同 pH 值（从 1.0 到 6.0）对峰电流的影响。实验结果表明当溶液 pH 值从 1.0 到 4.0 范围内变化时，传感器对亚硝酸根的响应电流随着 pH 值的增加而增加。然而，在更高的 pH 值条件下，响应电流反而减少了。因此，pH 4.0 被用来进行后面的实验。

4.3.2.2 修饰剂含量的影响

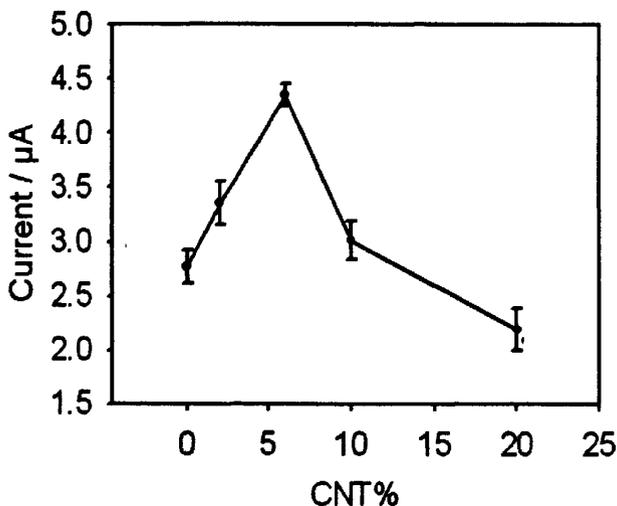


图 4.3 修饰剂含量对 50 μM 亚硝酸根的安培响应电流的影响，支持电解液：0.1 M PBS (pH 4.0)

如图 4.3 所示，碳离子液体电极中多壁碳纳米管所占比重对亚硝酸根的响应有很重要的影响，多壁碳纳米管作为修饰剂能够明显改善检测的灵敏度。开始峰电流随着多壁碳纳米管含量的增加而增加，这是因为开始多壁碳纳米管分布在修饰电极表面的浓度也相应地越来越大。当多壁碳纳米管的含量达到 6% 时，获得最大的响应电流。修饰剂的持续增加反而降低了电极的响应电流，这是因为过多的多壁碳纳米管会增加背景电流，从而导致灵敏度的降低。所以修饰剂在碳糊中最佳的修饰量为 6%(w/w)。

4.3.2.3 聚合圈数的影响

通过改变聚合过程中的扫描圈数，可以控制聚合的量和膜的厚度。图 4.4 显示了聚合圈数（即聚亚甲基蓝膜的厚度）对 $50 \mu\text{M}$ 亚硝酸根响应电流的影响。结果表明亚硝酸根的响应电流随着聚合圈数的增加而增加，直到聚合圈数达到 15 圈为止。当聚合圈数大于 15 圈，峰电流反而减少了。从原理上讲，更厚一点的导电聚合物膜有利于传感器的响应行为，但是实际上薄一点的聚合物膜更利于检测物质的有效扩散。从实验结果可知，15 圈是最佳的聚合圈数。

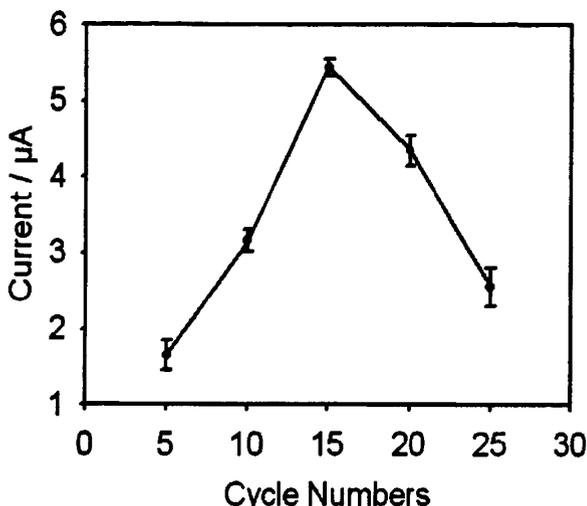


图 4.4 聚合圈数对 $50 \mu\text{M}$ 亚硝酸根的响应电流的影响，支持电解液：0.1 M PBS (pH 4.0)

4.3.2.4 应用电位的影响

众所周知，应用电位对于传感器获得较低的检测限和避免电化学物质的干扰来说是一个很关键的因素。因此本文在 0.7 V 到 1.1 V 的范围内研究了应用电位对亚硝酸根响应电流的影响。应用电位为 0.7 V，修饰电极上没有明显的响应电流。但是随着应用电位的增加（从 0.7 到 0.9 V），稳态电流也随着显著增加。然而更正的应用电位对响应电流的增加没有明显的作用。因此，之后的实验中取应用电位为 0.9 V。

4.3.3 亚硝酸根在传感器上的电流-时间响应

在最优的电聚合和检测条件下，研究了 PMB/MWNT-CILE 在搅拌的 pH 4.0 缓冲溶液中对加入的亚硝酸根的响应。图 4.5 为聚亚甲基蓝修饰的碳纳米管离子液体糊电极对亚硝酸根的电流-时间响应图，应用电位为 0.9 V。响应电流随着亚硝酸根浓度的增加而增加。插图中显示了修饰电极对亚硝酸根响应的标准曲线图。该传感器对亚硝酸根的浓度从 0.5 到 $69.5 \mu\text{M}$ 范围呈线性关系，且线性相关系数为 0.9997。当信噪比为 3 时，检测限可达到 $0.25 \mu\text{M}$ 。电流改变时间短，一般在 5 秒之内。结果表明，该传感器对亚硝酸根的电催化响应相当快。快速响应归功于聚

亚甲基蓝膜和离子液体以及多壁碳纳米管的共同作用的结果。

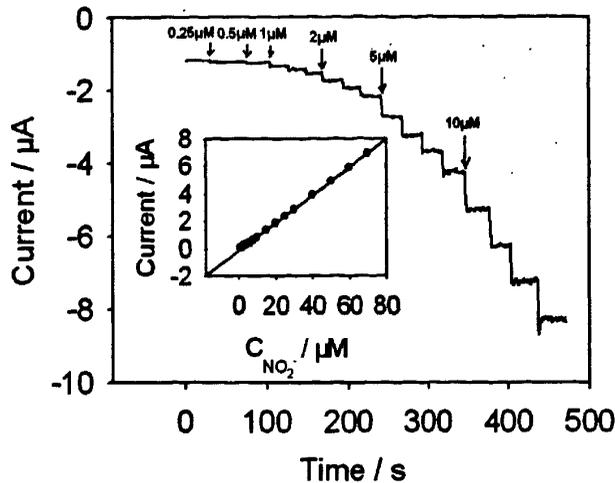


图4.5 传感器在连续滴加亚硝酸根下的电流-时间响应曲线, 支持电解液: 0.1 M PBS (pH 4.0), 应用电位: 0.9 V; 插图为稳态电流对亚硝酸根浓度的标准曲线

4.3.4 传感器的重现性和稳定性

稳定性和重现性对于传感器的性能来说是很重要的参数。本文用六根不同的亚甲基蓝修饰碳纳米管离子液体糊电极检测 50 µM 亚硝酸根, 通过比较其响应电流来讨论电极的重现性, 结果得出其相对标准偏差约为 6.9%。另外, 用相同的修饰电极重复 8 次检测 50 µM 亚硝酸根, 其相对标准偏差仅为 1.8%。结果显示了亚甲基蓝修饰的碳纳米管离子液体糊电极具有很好的重现性。接下来研究了传感器的稳定性。该传感器保存一个月后再用来检测亚硝酸根, 得到的响应电流仍为最初响应电流的 94%, 这说明传感器同样具有很好的稳定性。

4.4 小结

本文将亚甲基蓝膜稳定地聚合到了碳纳米管修饰的碳离子液体电极上。多壁碳纳米管以掺杂的方式修饰到碳离子液体电极中, 不仅有利于碳纳米管的简单分散, 而且不容易脱落。由于多壁碳纳米管, 离子液体以及亚甲基蓝的协同作用, 提出的传感器显示了对亚硝酸根灵敏和快速的响应。由于该传感器制备简单, 重现性好, 灵敏度高以及对亚硝酸根的快速响应, 这种制备亚甲基蓝修饰电极的方法具有显著的优点, 有用于实际应用的潜力。

结 论

碳离子液体电极是在传统的碳糊电极上发展起来的,和传统的碳糊电极相比,其具有独特的优越性。由于离子液体具有很好的导电性和高粘度,相应地,碳离子液体电极具有更高的导电效率,而且具有很好的机械强度和稳定性。本文研究了化学修饰碳离子液体电极的制备,并结合各种电化学方法,应用于电化学分析。主要研究成果总结如下:

本文首先将普鲁士蓝直接电聚合到碳离子液体电极上,构建了无酶过氧化氢传感器。和别的普鲁士蓝修饰电极相比,该传感器的修饰简单方便,具有较高灵敏度以及很好的稳定性和重现性,并对过氧化氢有快速灵敏的响应。该传感器为制备其它的化学和生物传感器提供了一个良好的基础。

重金属离子的污染是最严重的环境问题之一,如何对重金属离子进行灵敏监测已经受到了人们很大程度的关注。因此,本文构建了用于检测重金属离子的电化学传感器。本文将羟基磷灰石掺杂到碳离子液体电极中,由于羟基磷灰石特殊的离子交换性能,该传感器可用于痕量的铅和镉的溶出伏安分析,并在实际样品分析中得到了很好的分析结果。此种方法检测限低,和羟基磷灰石修饰的传统碳糊电极以及未修饰的碳离子液体电极相比,响应性能得到了很大的提高。

但是,目前重金属检测仍然存在以下不足:首先,忽略了对有益重金属的测定,比如锗能提高人体免疫力,可治疗癌症和心血管疾病,还具有抗衰老的作用。目前工作的重点多放在有害重金属的检测上,在日后工作中应做到二者兼顾。其次,忽略了对重金属元素的不同价态分别进行测定。如三价砷虽有毒,但一定剂量的三氧化二砷可以用于治疗急性早幼粒细胞白血病,对慢性白血病、恶性淋巴瘤、多发性骨位瘤、神经母细胞瘤及各种实体肿瘤都有显著疗效,这方面的工作还有待于进一步的研究。最后,忽略了样品中其他物质对测定的影响。如将脲酶运用于环境样品尤其是废水的检测中,样品中本身含有的氨会影响测试的敏感性,因此需要进一步研究不涉及氨的用于脲酶活性测试的快速方法。

重金属检测是一项长期的工作,既需要环境工作者又需要化学、生物、医学工作者的共同努力,只有解决了现存的问题,才能为食品、医药、化妆品检验以及保健等行业提供更为可靠的依据。

最后本文构建了亚甲基蓝修饰的碳纳米管离子液体糊电极,该传感器用于亚硝酸根的检测,对亚硝酸根的氧化具有灵敏快速的响应。本文讨论了影响传感器灵敏度的一些重要参数,得出了最优的条件。和聚亚甲基蓝修饰的碳离子液体电极相比,聚亚甲基蓝修饰的碳纳米管离子液体糊电极具有更高的稳定性和重现性,这是因为掺杂在碳离子液体电极中的多壁碳纳米管可以降低聚亚甲基蓝的降解。该传感器本身的优势决定了其具有检测亚硝酸根的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极. 北京:科学出版社, 2003
- [2] Walden P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.*, 1914, 8: 405-422
- [3] Hurley F H, Wler Jr T P. Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts. *J. Electrochem. Soc.*, 1951, 98(5): 203-206
- [4] Wilkes J S, Levisky J A, Wilson R A, et al. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.*, 1982, 21(3): 1263-1264
- [5] Wilkes J S. A short history of ionic liquids from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.*, 2002, 4(2): 73-80
- [6] Compton D L, Laszlo J A. Direct Electrochemical Reduction of Hemin in Imidazolium-based ionic Liquids. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 520(1-2): 71-78
- [7] Compton D L, Laszlo J A. Loss of cytochrome *c* Fe(III)/Fe(II) redox couple in ionic liquids. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 553: 187-190
- [8] Egashira M, Todo H, Yoshimoto N, et al. Functionalized imidazolium ionic liquids as electrolyte components of lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 560-564.
- [9] Buzzeo M C, Christopher H, Compton R G. Use of room temperature ionic liquids in gas sensor design. *Anal. Chem.*, 2004, 76(15): 4583-4588
- [10] Bomparola R, Caporali S, Lavacchi A, et al. Silver electrodeposition from air and water-stable ionic liquid: An environmentally friendly alternative to cyanide baths. *Surf. Coat. Technol.*, 2007, 201: 9485-9490
- [11] Laszlo J A, Compton D L. Comparison of peroxidase activities of hemin, cytochrome *c* and microperoxidase-11 in molecular solvents and imidazolium-based ionic liquids. *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, 2002, 18(1-3): 109-120
- [12] Wadhawan J D, Schröder U, Neudeck A, et al. Ionic liquid modified electrodes. Unusual partitioning and diffusion effects of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ in droplet and thin layer deposits of 1-methyl-3-(2,6-(S)-dimethylocten-2-yl)-imidazolium tetrafluoroborate. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, 493(1-2): 75-83
- [13] Fukushima T, Kosaka A, Ishimura Y, et al. Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2003, 300: 2072-2074

- [14] Lu X B, Hu J Q, Yao X, et al. Composite system based on chitosan and room-temperature ionic liquid: Direct electrochemistry and electrocatalysis of Hemoglobin, *Biomacromolecules*, 2006, 7(3): 975-980
- [15] Turner Megan B, Spear S K, Holbrey J D, et al. Production of bioactive cellulose films reconstituted from ionic liquids. *Biomacromolecules*, 2004, 5(4): 1379-1384
- [16] Liu H T, He P, Li Z Y, et al. An ionic liquid-type carbon paste electrode and its polyoxometalate-modified properties. *Electrochem. Commun.*, 2005, 7(12): 1357-1363
- [17] Maleki N, Safavi A, Tajabadi E. High-performance carbon composite electrode based on anionic liquid as a binder. *Anal. Chem.*, 2006, 78(11): 3820-3826
- [18] Sun W, Gao R F, Li X Q, et al. Fabrication and electrochemical behavior of hemoglobin modified carbon ionic liquid electrode. *Electroanalysis*, 2008, 20(10): 1048-1054
- [19] 孙伟, 高瑞芳, 毕瑞锋等. 室温离子液体六氟磷酸正丁基吡啶修饰碳糊电极的制备与表征. *分析化学*, 2007, 35(4): 567-570
- [20] Adams R N. Carbon paste electrodes. *Anal. Chem.*, 1958, 30(9): 1576
- [21] Safavi A, Maleki N, Moradlou O, et al. Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid using carbon ionic liquid electrode. *Anal. Biochem.*, 2006, 359(2): 224-229
- [22] Maleki N, Safavi A, Sedaghati F, et al. Efficient electrocatalysis of L-cysteine oxidation at carbon ionic liquid electrode. *Anal. Biochem.*, 2007, 369(2): 149-153
- [23] Sun W, Li Y Z, Duan Y Y, et al. Direct electrocatalytic oxidation of adenine and guanine on carbon ionic liquid electrode and the simultaneous determination. *Biosens. Bioelectron.*, 2008, 24(4): 988-993
- [24] Musameh M M, Kachoosangi R T, Xiao L, et al. Ionic liquid-carbon composite glucose biosensor. *Biosens. Bioelectron.*, 2008, 24(1): 87-92
- [25] Shanguan X D, Zhang H F, Zheng J B. Direct electrochemistry of glucose oxidase based on its direct immobilization on carbon ionic liquid electrode and glucose sensing, *Electrochem. Commun.*, 2008, 10(8): 1140-1143
- [26] Gao R F, Zheng J B. Direct electrochemistry of myoglobin based on DNA accumulation on carbon ionic liquid electrode, *Electrochem. Commun.*, 2009, 11(7): 1527-1529
- [27] Safavi A, Maleki N, Tajabadi F, et al. High electrocatalytic effect of palladium

- nanoparticle arrays electrodeposited on carbon ionic liquid electrode. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9(8): 1963-1968
- [28] Li Y H, Liu X Y, Zeng X D, et al. Nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on a Prussian Blue-modified carbon ionic liquid electrode. *Microchim. Acta*, 2009, 165(3-4):393-398
- [29] Li Y H, Liu X Y, Zeng X D, et al. Simultaneous determination of ultra-trace lead and cadmium at a hydroxyapatite modified carbon ionic liquid electrode by Square-wave stripping voltammetry. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2009, 139(2): 604-610
- [30] Westbroek P, Temmerman E, Kiekens P. Measurement and control of hydrogen peroxide concentration in alkaline solution by means of amperometric sensor system. *Anal. Chim. Acta*, 1999, 385(1-3): 423-428
- [31] Campanella L, Roversi R, Sammartino M P, et al. Hydrogen peroxide determination in pharmaceutical formulations and cosmetics using a new catalase biosensor. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 1998, 18(1-2): 105-116
- [32] Schreirer T M, Rach J J, Howe G E. Efficacy of formalin, hydrogen peroxide, and sodium chloride on fungal-infected rainbow trout eggs. *Aquaculture*, 1996, 140(4): 323-331
- [33] Langer K, Barczynski P, Baksalary K, et al. A fast and sensitive continuous flow nanobiodetector based on polyaniline nanofibrils. *Microchim. Acta*, 2007, 159(1-2): 201-206
- [34] Liu Y, Hu L M, Yang S Q. Amplification of bioelectrocatalytic signalling based on silver nanoparticles and DNA-derived horseradish peroxidase biosensors. *Microchim. Acta*, 2008, 160(3): 357-365
- [35] Tang D Y, Xia B Y, Zhang Y Q. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin in a multilayer {nanogold/PDDA}_n inorganic-organic hybrid film. *Microchim Acta*, 2008, 160(3): 367-374
- [36] Luo F B, Yin J, Gao F, et al. A non-enzyme hydrogen peroxide sensor based on core/shell silica nanoparticles using synchronous fluorescence spectroscopy. *Microchim. Acta*, 2009, 165(1-2): 23-28
- [37] Chen X L, Zhao T T, Zou J L. A novel mimetic peroxidase catalyst by using magnetite-containing silica nanoparticles as carriers. *Microchim. Acta*, 2009, 164(1-2): 93-99
- [38] Cabello-Carramolino G, Petit-Dominguez M D. Development of new sol-gel carbon composite electrodes and their application as electrochemical sensors.

- Microchim. Acta, 2009, 164(3-4): 405-410
- [39] Tan X C, Li M J, Cai P X, et al. An amperometric cholesterol biosensor based on multiwalled carbon nanotubes and organically modified sol-gel/chitosan hybrid composite film. *Anal. Biochem.*, 2005, 337(1): 111-120
- [40] Qian L, Yang X R. Assembly of Prussian blue onto SiO₂ nanoparticles and carbon nanotubes by electrostatic interaction. *Colloid Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, 278(1-3): 123-128
- [41] Li Z F, Chen J H, Li W, et al. Improved electrochemical properties of prussian blue by multi-walled carbon nanotubes. *J. Electroanal. Chem.*, 2007, 603(1): 59-66
- [42] Li F H, Shan C S, Bu X Y, et al. Fabrication and electrochemical characterization of electrostatic assembly of polyelectrolyte-functionalized ionic liquid and Prussian blue ultrathin films. *J. Electroanal. Chem.*, 2008, 616(1-2): 1-6
- [43] L. Gorton. Carbon paste electrodes modified with enzymes, tissues, and cells. *Electroanalysis*, 1995, 7(1): 23-45
- [44] Pournaghi-Azar M H, Ahour F. Palladized aluminum electrode covered by Prussian blue film as an effective transducer for electrocatalytic oxidation and hydrodynamic amperometry of N-acetyl-cysteine and glutathione. *J. Electroanal. Chem.*, 2008, 622(1): 22-28
- [45] Zeng J X, Wei W Z, Liu X Y, et al. A simple method to fabricate a Prussian Blue nanoparticles/carbon nanotubes/poly(1,2-diaminobenzene) based glucose biosensor. *Microchim. Acta*, 2008, 160: 261-267
- [46] Lei C X, Hu S Q, Shen G L, et al. Immobilization of horseradish peroxidase to a nano-Au monolayer modified chitosan-entrapped carbon paste electrode for the detection of hydrogen peroxide. *Talanta*, 2003, 59(5): 981-988
- [47] Yang M H, Yang Y H, Yang Y, et al. Bionzymatic amperometric biosensor for choline based on mediator thionine in situ electropolymerized within a carbon paste electrode. *Anal. Biochem.*, 2004, 334(1): 127-134
- [48] Guo M D, Li Y Q, Guo H X, et al. Electrochemical detection of short sequences related to the hepatitis B virus using MB on chitosan-modified CPE. *Bioelectrochemistry*, 2007, 70(2): 245-249
- [49] He P, Liu H T, Li Z Y, et al. Electrochemical deposition of silver in room-temperature ionic liquids and its surface-enhanced raman scattering effect. *Langmuir*, 2004, 20(23): 10260-10267
- [50] He P, Liu H T, Li Z Y, et al. Electrodeposition of platinum in room temperature

- ionic liquids and its electrocatalytic effect on electro-oxidation of methanol. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152: E146-E153
- [51] Sun W, Yang M X, Jiao K. Electrocatalytic oxidation of dopamine at an ionic liquid modified carbon paste electrode and its analytical application. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, 389(4): 1283-1291
- [52] Zheng J B, Zhang Y, Yang P P. An ionic liquid-type carbon paste electrode for electrochemical investigation and determination of calcium dobesilate. *Talanta*, 2007, 73(5): 920-925
- [53] Maleki N, Safavi A, Farjami E, et al. Palladium nanoparticle decorated carbon ionic liquid electrode for highly efficient electrocatalytic oxidation and determination of hydrazine. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 611(2): 151-155
- [54] Safavi A, Maleki N, Moradlou O, et al. Direct electrochemistry of hemoglobin and its electrocatalytic effect based on its direct immobilization on carbon ionic liquid electrode. *Electrochem. Commun.*, 2008, 10(3): 420-423
- [55] Sun W, Li Y Z, Yang M X, et al. Direct electrochemistry of single-stranded DNA on an ionic liquid modified carbon paste electrode. *Electrochem. Commun.*, 2008, 10(2): 298-301
- [56] Musameh M, Wang J. Sensitive and stable amperometric measurements at ionic liquid-carbon paste microelectrodes. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 606(1): 45-49
- [57] Sun W, Wang D D, Gao R F, et al. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin in sodium alginate film on a BMIMPF₆ modified carbon paste electrode. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9(5): 1159-1164
- [58] Li N B, Park J H, Park K, et al. Characterization and electrocatalytic properties of Prussian blue electrochemically deposited on nano-Au/PAMAM dendrimer-modified gold electrode. *Biosens. Bioelectron.*, 2008, 23(10): 1519-1526
- [59] Garjonyte R, Malinauskas A. Electrocatalytic reactions of hydrogen peroxide at carbon paste electrodes modified by some metal hexacyanoferrates. *Sensor Actuat B-Chem.*, 1998, 46(3): 236-241
- [60] Lai G S, Zhang H L, Han D Y. A novel hydrogen peroxide biosensor based on hemoglobin immobilized on magnetic chitosan microspheres modified electrode. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2008, 129(2): 497-503
- [61] Zhao G, Feng J J, Xu J J, et al. Direct electrochemistry and electrocatalysis of heme proteins immobilized on self-assembled ZrO₂ film. *Electrochem. Commun.*, 2005, 7(7): 724-729

- [62] Zheng W, Zheng Y F, Jin K W, et al. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin immobilized in TiO₂ nanotube films. *Talanta*, 2008, 74(5): 1414-1419
- [63] Shan Y P, Yang G C, Gong J, et al. Prussian blue nanoparticles potentiostatically electrodeposited on indium tin oxide/chitosan nanofibers electrode and their electrocatalysis towards hydrogen peroxide. *Electrochim. Acta*, 2008, 53(26): 7751-7755
- [64] Runnells D D, Shepherd T A, Angino E E, Metals in water. Determining natural background concentrations in mineralized areas. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26(12): 2316-2323
- [65] Kemper T, Sommer S. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(12): 2742-2747
- [66] Jang A, Seo Y W, Bishop P L. The removal of heavy metals in urban run off by sorption on mulch. *Environ. Pollut.*, 2005, 133(1): 117-127
- [67] Al-Shawi A W, Dahl R. Determination of lanthanides in magnesium alloys by ion chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 333(1-2): 23-30
- [68] Lau Q W, Ho S Y. Simultaneous determination of traces of iron, cobalt, nickel, copper, mercury and lead in water by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration as their piperazino-1, 4-bis(dithiocarbamate) complexes. *Anal. Chim. Acta*, 1993, 280(2): 269-277
- [69] Liu R M, Liu D J, Sun A L. Simultaneous determination of multicomponents by flow injection analysis. *Talanta*, 1993, 40(4): 511-514
- [70] Shams E, Babaei A, Soltaninezhad M. Simultaneous determination of copper, zinc and lead by adsorptive stripping voltammetry in the presence of Morin. *Anal. Chim. Acta*, 2004, 501(1): 119-124
- [71] Ali A, Ensafi T, Khayamian S, et al. Application of adsorptive cathodic differential pulse stripping method for simultaneous determination of copper and molybdenum using pyrogallol red. *Anal. Chim. Acta*, 2004, 505(2): 201-207
- [72] Wang J, Lu J, Hocevar S B, et al. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.*, 2000, 72(14): 3218-3222
- [73] Wang J, Tian B. Mercury-free disposable lead sensors based on potentiometric stripping analysis at gold-coated screen-printed electrodes. *Anal. Chem.*, 1993, 65(11): 1529-1532
- [74] Zhang X H, Wang S F. Determination of ethamsylate in the presence of

- catecholamines using 4-amino-2-mercaptopyrimidine self-assembled monolayer gold electrode. *Sens. Actuator. B-Chem.*, 2005, 104(1): 29–34
- [75] Brand M, Eshkenazi I, Kirowa-Eisner E. The silver electrode in squarewave anodic stripping voltammetry: determination of Pb^{2+} without removal of oxygen. *Anal. Chem.*, 1997, 69(22): 4660–4664
- [76] Krasnodebska-Ostrega B, Piekarska J. Determination of lead and cadmium at silver electrode by subtractive anodic stripping voltammetry in plant materials containing Tl. *Electroanalysis*, 2005, 17(9): 815–818
- [77] Di J, Zhang F. Voltammetry determination of trace manganese with pretreatment glassy carbon electrode by linear sweep voltammetry. *Talanta*, 2003, 60(1): 31–36
- [78] Calvo-Marzal P, Chumbimuni-Torres K Y, Höehr N F, et al. Determination of reduced glutathione using an amperometric carbon paste electrode chemically modified with TTF-TCNQ. *Sens. Actuator. B-Chem.*, 2004, 100(3): 333–340
- [79] Roa-Morales G, Ramírez-Silva M T, Gonzalez R L, et al. Electrochemical characterization and determination of mercury using carbon paste electrodes modified with cyclodextrins. *Electroanalysis*, 2005, 17(8): 694–700
- [80] Hu C, Wu K, Dai X, et al. Simultaneous determination of lead (II) and cadmium(II) at a diacetyldioxime modified carbon paste electrode by differential pulse stripping voltammetry. *Talanta*, 2003, 60(1): 17–24
- [81] He J B, Chen C L, Liu J H. Study of multi-wall carbon nanotubes selfassembled electrode and its application to the determination of carbon monoxide. *Sens. Actuator. B-Chem.*, 2004, 99(1): 1–5
- [82] Honeychurch K C, Hart J P, Cowell D C, et al. Voltammetric behavior and trace determination of cadmium at a calixarene modified screen-printed carbon electrode. *Electroanalysis*, 2002, 14(3): 177–185
- [83] Musameh M, Wang J. Sensitive and stable amperometric measurements at ionic liquid–carbon paste microelectrodes. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 606(1): 45–49
- [84] El Mhammedi M A, Bakasse M, Chtaini A. Square-wave voltammetric determination of paraquat at carbon paste electrode modified with hydroxyapatite. *Electroanalysis*, 2007, 19(16): 1727–1733
- [85] Hu C G, Wu K B, Dai X, et al. Simultaneous determination of lead (II) and cadmium (II) at a diacetyldioxime modified carbon paste electrode by differential pulse stripping voltammetry. *Talanta*, 2003, 60(1): 17–24
- [86] Elliott J C. *Structure and Chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates*. Elsevier, Amsterdam, 1994, pp. 111–190

- [87] Kay M I, Young R A, Posner A S. Crystal structure of hydroxyapatite. *Nature*, 1964, 204: 1050–1052
- [88] Molina-Holgado T, Pinilla-Macias J M, Hernbdez-Hernbdez L. Voltammetric determination of lead with a chemically modified carbon paste electrode with diphenylthiocarbazone. *Anal. Chim. Acta*, 1995, 309(1-3): 117–122
- [89] Mousavi M F, Rahmani A, Golabi S M, et al. Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of lead(II) with a 1,4-bis(prop-2-enyloxy)-9,10-anthraquinone modified carbon paste electrode. *Talanta*, 2001, 55(2): 305–312
- [90] Ghiaci M, Rezaei B, Kalbasi R J. High selective $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed-oxide modified carbon paste electrode for anodic stripping voltammetric determination of Pb(II). *Talanta*, 2007, 73(1): 37–45
- [91] Tesarova E, Baldrianova L, Hocevar S B, et al. Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode. *Electrochim. Acta*, 2009, 54(5): 1506–1510
- [92] Zerihun T, Griindler P. Electrically heated cylindrical microelectrodes. determination of lead on Pt by cyclic voltammetry and cathodic stripping analysis. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 415(1-2): 85–88
- [93] Tsai Y C, Coles B A, Holt K, et al. Microwave enhanced anodic stripping detection of lead in a river sediment sample. A mercury-free procedure employing a boron-doped diamond electrode. *Electroanalysis*, 2001, 13(10): 831–835
- [94] Manivannan A, Kawasaki R, Tryk D A, et al. Interaction of Pb and Cd during anodic stripping voltammetric analysis at boron-doped diamond electrodes. *Electrochim. Acta*, 2004, 49(20): 3313–3318
- [95] Blythe A N, Akkermans R P, Compton R G. Sono-electroanalysis: application to the detection of lead in petrol. *Electroanalysis*, 2000, 12(1): 16–20
- [96] Kachoosangi R T, Banks C E, Ji X B, et al. Electroanalytical determination of Cadmium(II) and Lead(II) using an in-situ bismuth film modified edge plane pyrolytic graphite electrode. *Anal. Sci.*, 2007, 23(3): 283–289
- [97] Takeuchi Y, Suzuki T, Arai H. A study of equilibrium and mass transfer in processes for removal of heavy metal ions by hydroxyapatites. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1998, 21(1): 98–100
- [98] Sandrine B, Ancea N, Didier B A, et al. Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatites: equilibria and kinetic processes. *J. Hazard. Mater.*, 2007,

139(3): 443-446

- [99] Bruckner S, Lusvardi G, Menabue L. Effect of Cu^{2+} ion on the structural stability of synthetic hydroxyapatite. *J. Mater. Chem.*, 1993, 3(7): 715-719
- [100] Adraoui I, Rhazi M E, Amine A, et al. Lead determination by anodic stripping voltammetry using a p-phenylenediamina modified carbon paste electrode. *Electroanalysis*, 2005, 17(8): 685-693
- [101] El-Asasery M A. Solvent-free one-pot synthesis of some azo disperse dyes under microwave irradiation: Dyeing of polyester fabrics. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 109(2): 695-699
- [102] Ikeda T, Tomimura Y, Magara K, et al. Sulfuric acid bleaching of kraft pulp II: Behavior of lignin and carbohydrate during sulfuric acid bleaching. *J. Wood Sci.*, 1999, 45(4): 313-318
- [103] Reou J S, Ann K Y. The electrochemical assessment of corrosion inhibition effect of calcium nitrite in blended concretes. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, 109(2-3): 526-533
- [104] Bemrah N, Leblanc J C, Volatier J L. Assessment of dietary exposure in the French population to 13 selected food colours, preservatives, antioxidants, stabilizers, emulsifiers and sweeteners. *Food Addit. Contam.*, 2008, 1(1): 2-14
- [105] Lijinsky W, Epstein S S. Nitrosamines as Environmental Carcinogens. *Nature*, 1970, 225: 21-23
- [106] Wolf I A, Wasserman A E. Nitrates, nitrites, and nitrosamines. *Science*, 1972, 177: 15-19
- [107] Greenway G M, Haswell S J, Petsul P H. Characterisation of a micro-total analytical system for the determination of nitrite with spectrophotometric detection. *Anal. Chim. Acta*, 1999, 387(1): 1-10
- [108] Helaleh M I H, Korenaga T. Ion chromatographic method for simultaneous determination of nitrate and nitrite in human saliva. *J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl.*, 2000, 744(2): 433-437
- [109] Obirai J, Nyokong T. Electrochemical and catalytic properties of chromium tetraaminophthalocyanine. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 573(1): 77-85
- [110] Wen Z H, Kang T F. Determination of nitrite using sensors based on nickel phthalocyanine polymer modified electrodes. *Talanta*, 2004, 62(2): 351-355
- [111] Thamae M, Nyokong T. Cobalt(II) porphyrine catalysed reduction of nitrite. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 470(2): 126-135
- [112] Chamsi A Y, Fogg A G. Oxidative flow injection amperometric determination of

- nitrite at an electrochemically pre-treated glassy carbon electrode. *Analyst*, 1988, 113(11): 1723-1727
- [113] Agboola B O, Ozoemena K I, Nyokong T. Electrochemical properties of benzylmercapto and dodecylmercapto tetra substituted nickel phthalocyanine complexes: Electrocatalytic oxidation of nitrite. *Electrochim. Acta*, 2006, 51(28): 6470-6478
- [114] Yang Y F, Mu S L. Bioelectrochemical responses of the polyaniline horseradish peroxidase electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 432(1-2): 71-78
- [115] Wang Y, Rajeshwar K. Electrocatalytic reduction of Cr(VI) by polypyrrole-modified glassy carbon electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 425(1-2): 183-189
- [116] Chen X W, Wang F, Chen Z L. An electropolymerized Nile Blue sensing film-based nitrite sensor and application in food analysis. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 623(2): 213-220
- [117] Brett C M A, Inzelt G, Kertesz V. Poly(methylene blue) modified electrode sensor for haemoglobin. *Anal. Chim. Acta*, 1999, 385(1-3): 119-123
- [118] Tan L, Xie Q, Yao S, Electrochemical and spectroelectrochemical studies on pyridoxine hydrochloride using a poly(methylene blue) modified electrode. *Electroanalysis*, 2004, 16(19): 1592-1597
- [119] Silber A, Hampp N, Schuhmann W. Poly(methylene blue)-modified thick-film gold electrodes for the electrocatalytic oxidation of NADH and their application in glucose biosensors. *Biosens. Bioelectron.*, 1996, 11(3): 215-223
- [120] Liu J, Mu S. The electrochemical polymerization of methylene blue and properties of polymethylene blue. *Synth. Met.*, 1999, 107(3): 159-165
- [121] Kim P, Odom T, Huang J L, et al. STM study of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 2000, 38(11-12): 1741-1744
- [122] Briman M, Bradley K, Gruner G. Source of $1/f$ noise in carbon nanotube devices. *J. Appl. Phys.*, 2006, 100(1): 013505
- [123] Kim B, Sigmund W M. Functionalized multiwall carbon nanotube/gold nanoparticle composites. *Langmuir*, 2004, 20(3): 8239-8242

附录 A 攻读学位期间所发表的学术论文目录

- [1] Yonghong Li, Xiaoying Liu, Xiandong Zeng, Yong Liu, Xinsheng Liu, Wanzhi Wei, Shenglian Luo. Nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on a Prussian Blue-modified carbon ionic liquid electrode. *Microchimica Acta*, 2009, 165(3-4): 393-398
- [2] Yonghong Li, Xiaoying Liu, Xiandong Zeng, Yong Liu, Xiaotao Liu, Wanzhi Wei, Shenglian Luo. Simultaneous determination of ultra-trace lead and cadmium at a hydroxyapatite modified carbon ionic liquid electrode by Square-wave stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 139(2): 604-610
- [3] Xiandong Zeng, Xuefang Li, Liang Xing, Xiaoying Liu, Shenglian Luo, Wanzhi Wei, Bo Kong, Yonghong Li. Electrodeposition of chitosan-ionic liquid-glucose oxidase biocomposite onto nano-gold electrode for amperometric glucose sensing, *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 24(9): 2898-2903

致 谢

本论文自始至终都是在导师魏万之教授的悉心指导和严格要求下完成的。从论文选题、实验方案的拟定到论文的撰写，都倾注了导师的大量心血。导师渊博的学识、精深的学术造诣、严谨的治学态度和崇高的敬业精神等使我深受裨益。硕士学习期间，导师不仅培养了我科学地思考问题和解决问题的能力，同时也在生活上也给予我极大的关怀和帮助，使我感受到浓厚的师生之情。在此，谨向导师致以衷心的感谢和崇高的敬意。

感谢实验室所有师兄姐妹对我的关心和帮助，特别是刘晓颖博士和曾宪冬博士，他们的开导和鼓励对我论文的顺利完成非常重要。在此，向他们表示诚挚的谢意。

感谢所有关心和支持我的朋友。在我人生最艰难的时候他们给予了我无限的温暖，他们的关心和支持让我体会到了朋友的重要与可贵。

感谢男友多年来在生活点滴之中对我的关心和照顾，在学业方面对我无微不至的指导和帮助，在精神上时刻给予我的鼓励和支持！

特别感谢关心和支持我的父母，正是他们多年来从物质到精神上不遗余力、始终如一地支持我，才使我有信心和毅力完成学业。他们的恩情是我一生都难以回报的。

感谢所有关心和帮助过我的人。

李永红

2009年11月于长沙