



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106442672 B

(45)授权公告日 2018.10.26

(21)申请号 201610831327.2

(22)申请日 2016.09.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106442672 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(73)专利权人 盐城工学院
地址 224055 江苏省盐城市世纪大道1166号

(72)发明人 于凉云 张奇 吴玉芹 李立冬
邢千里

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所
(普通合伙) 32204
代理人 王艳

(51)Int.Cl.
G01N 27/327(2006.01)

(56)对比文件
CN 102854233 A,2013.01.02,
CN 102944598 A,2013.02.27,
CN 104391021 A,2015.03.04,

CN 105152215 A,2015.12.16,
Liangyun Yu 等.《Sensitive detection of sulfate in PM2.5 via gold nanoparticles/poly-L-lysine/graphene composite film based arylsulfatase-inhibition biosensor》.《Sensors and Actuators B: Chemical》.2017,
T.CSERFALVI 等.《AN ENZYME ELECTRODE BASED ON IMMOBILIZED ARYLSULFATASE FOR THE SELECTIVE ASSAY OF SULFATE ION》.《Analytica Chimica Acta》.1976,
Liangyun Yu 等.《Highly sensitive electrochemical determination of sulfate in PM2.5 based on the formation of heteropoly blue at poly-L-lysine-functionalized graphene modified glassy carbon electrode in the presence of cetyltrimethylammonium bromide》.《Chemical Engineering Journal》.2016,

审查员 瓮龙明

权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

一种硫酸根离子抑制型电化学生物传感器及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的制备方法,首先将石墨烯和多聚赖氨酸分散于超纯水中再用于修饰玻碳电极,然后将修饰电极置于氯金酸和硝酸钾溶液中恒电位电沉积纳米金,再修饰芳基硫酸酯酶和牛血清蛋白的混合液,最后在外面覆盖戊二醛,即得到该传感器。本发明还包括上述硫酸根离子抑制型电化学生物传感器及其应用。本发明方法检测硫酸根离子简便快捷、灵敏准确,仪器简单、便宜、适于微型化,可以克服传统检测方法检测限低、样品前处理复杂、仪器昂贵等缺点,具有重要的应用价值。

1. 一种硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 取石墨烯和多聚赖氨酸于超纯水中超声分散得到分散液;所述石墨烯的量为1mg,多聚赖氨酸的用量为30 μ L,超纯水的用量为1mL,超声分散半小时以上;

2) 取步骤1)得到的分散液滴涂到磨好的玻碳电极表面并于红外灯下烘干;

3) 将步骤2)得到的电极置于氯金酸和硝酸钾溶液中电沉积修饰纳米金,得到纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯纳米复合材料;所述氯金酸浓度为0.1wt%,硝酸钾浓度为0.1M,电沉积电位为-0.2 V,电沉积时间为30~100 s;

4) 将芳基硫酸酯酶和牛血清蛋白混合得到混合溶液;所述芳基硫酸酯酶的浓度为2~30 mg/mL,牛血清蛋白的浓度为0.1~2wt%,所述步骤4)中的混合溶液的用量为2~20 μ L;

5) 将步骤4)的混合溶液滴涂到步骤3)中的纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯纳米复合材料表面得到修饰好的玻碳电极;

6) 在步骤5)得到的修饰好的玻碳电极表面再修饰戊二醛,制得硫酸根离子抑制型电化学生物传感器。

2. 根据权利要求1所述一种硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的制备方法,其特征在于,所述步骤2)中的分散液的用量为4~14 μ L。

3. 权利要求1~2任一项所述的制备方法制备得到的硫酸根离子抑制型电化学生物传感器。

4. 权利要求3所述的硫酸根离子抑制型电化学生物传感器在检测领域方面的应用。

5. 权利要求3所述的硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的分析方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 在电解池中加入0.001~0.5 M pH 3.5~7.0醋酸盐缓冲溶液;

2) 将权利要求1所述的芳基硫酸酯酶/纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯纳米复合材料修饰的玻碳电极、饱和甘汞电极和铂电极组成三电极体系置于上述电解池中,利用差分脉冲伏安法进行扫描,产生的信号由电化学工作站检测并由电脑显示;

3) 在电解池中加入4-硝基邻苯二酚硫酸盐,搅拌后利用差分脉冲伏安法进行扫描,产生的信号由电化学工作站检测并由电脑显示;

4) 在电解池中加入硫酸根离子,搅拌后利用差分脉冲伏安法进行扫描,产生的信号由电化学工作站检测并由电脑显示;

由于硫酸根离子能抑制芳基硫酸酯酶的酶催化水解反应,抑制了电化学活性产物4-硝基邻苯二酚的生成,从而使峰电流减小,并且抑制率随着硫酸根离子浓度的增加逐渐增大,因此利用抑制率和硫酸根离子的线性关系,能够实现对硫酸根离子的检测。

6. 根据权利要求5所述的硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的分析方法,其特征在于,所述步骤4)产生的峰电流比步骤3)产生的峰电流小,且减小的峰电流与硫酸根离子的浓度成正比。

一种硫酸根离子抑制型电化学生物传感器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学和生物传感器领域,具体涉及一种硫酸根离子抑制型电化学生物传感器及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 目前,检测硫酸根离子的方法主要有离子色谱法、重量法、滴定法、比浊法、分光光度法、电感耦合等离子发射光谱法等,但这些方法样品存在前处理复杂、操作繁琐、仪器昂贵、检测灵敏度较低,或操作者技术要求高等缺点。

[0003] 而酶抑制电化学生物传感器由于仪器简单、便宜、便携、选择性好、检测限低、响应快、适于在复杂体系中应用等优点,受到了越来越多的关注,研究(T.Cserfalvi, G.G.Guilbault.An enzyme electrode based on immobilized arylsulfatase for the selective assay of sulfate ion.Anal.Chim.Acta,34(1976) 259-270)表明,硫酸根离子对芳基硫酸酯酶催化水解芳基硫酸酯盐的反应具有抑制作用,抑制电化学活性产物的生成,使峰电流减小。

发明内容

[0004] 发明目的:本发明所要解决的技术问题是提供了一种硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的制备方法。

[0005] 本发明还要解决的技术问题是提供了上述制备方法制备得到的硫酸根离子抑制型电化学生物传感器。

[0006] 本发明还要解决的技术问题是提供了上述硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的应用。

[0007] 本发明最后要解决的技术问题是提供了上述硫酸根离子抑制型电化学生物传感器在检测领域方面的应用。

[0008] 基于此,本发明将芳基硫酸酯酶固定在纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯纳米复合材料修饰的玻碳电极上构建硫酸根离子生物传感器,结合纳米材料的信号放大作用和理想的生物相容性,实现对硫酸根离子的快速灵敏检测,这具有重要的意义。

[0009] 技术方案:为了解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案为:一种硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 1)取石墨烯和多聚赖氨酸于超纯水中超声分散得到分散液;

[0011] 2)取步骤1)得到的分散液滴涂到磨好的玻碳电极表面并于红外灯下烘干;

[0012] 3)将步骤2)得到的电极置于氯金酸和硝酸钾溶液中电沉积修饰纳米金,得到纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯纳米复合材料;

[0013] 4)将芳基硫酸酯酶和牛血清蛋白混合得到混合溶液;

[0014] 5)将步骤4)的混合溶液滴涂到步骤3)中的纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯纳米复合材料表面得到修饰好的玻碳电极;

[0015] 6) 在步骤5)得到的修饰好的玻碳电极表面再修饰戊二醛,制得硫酸根离子抑制型电化学生物传感器。

[0016] 其中,上述步骤1)中石墨烯的用量为1mg,多聚赖氨酸(10%,w/V)的用量为30 μ L,超纯水的用量为1mL,超声分散半小时以上。

[0017] 其中,上述步骤2)中的分散液的用量为4~14 μ L。

[0018] 其中,上述步骤3)中的氯金酸浓度为0.1wt%,硝酸钾浓度为0.1M,电沉积电位为-0.2V,电沉积时间为30~100s。

[0019] 其中,上述步骤4)芳基硫酸酯酶的浓度为2~30mg/mL,牛血清蛋白的浓度为0.1~2wt%。

[0020] 其中,上述步骤5)中的混合溶液的用量为2~20 μ L。

[0021] 其中,上述步骤6)中的戊二醛溶液的浓度为0.1~10wt%,用量为2~20 μ L。

[0022] 本发明内容还包括上述的制备方法制备得到的硫酸根离子抑制型电化学生物传感器。

[0023] 本发明内容还包括上述的硫酸根离子抑制型电化学生物传感器在检测领域方面的应用。

[0024] 本发明的内容还包括上述的硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的分析方法,包括以下步骤:

[0025] 1) 在电解池中加入0.001~0.5M醋酸盐缓冲溶液(pH 3.5~7.0);

[0026] 2) 将权利要求1所述的芳基硫酸酯酶/纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯纳米复合材料修饰的玻碳电极、饱和甘汞电极和铂电极组成三电极体系置于上述电解池中,利用差分脉冲伏安法进行扫描,产生的信号由电化学工作站检测并由电脑显示;

[0027] 3) 在电解池中加入4-硝基邻苯二酚硫酸盐,搅拌后利用差分脉冲伏安法进行扫描,产生的信号由电化学工作站检测并由电脑显示;

[0028] 4) 在电解池中加入硫酸根离子,搅拌后利用差分脉冲伏安法进行扫描,产生的信号由电化学工作站检测并由电脑显示。

[0029] 其中,上述步骤4)的峰电流比步骤3)的峰电流小,且减小的峰电流与硫酸根离子的浓度成正比。

[0030] 本发明的基本思路为:将石墨烯用多聚赖氨酸功能化后修饰到玻碳电极表面,再将该电极置于氯金酸和硝酸钾的溶液中进行电沉积修饰纳米金,然后修饰芳基硫酸酯酶和牛血清蛋白混合物,最后修饰戊二醛,得到该传感器。在0.001~0.5M醋酸盐缓冲溶液(pH 3.5~7.0)中,加入4-硝基邻苯二酚硫酸盐,记录峰电流,然后加入硫酸根离子,记录峰电流。由于硫酸根离子能抑制芳基硫酸酯酶的酶催化水解反应,抑制了电化学活性产物4-硝基邻苯二酚的生成,从而使峰电流减小,并且抑制率随着硫酸根离子浓度的增加逐渐增大。因此,利用抑制率和硫酸根离子的线性关系,可实现对硫酸根离子的检测。抑制率的计算公式如下:

$$I\% = \frac{(I_0 - I_1)}{I_0} \times 100\%$$

[0032] 其中I%为抑制率, I_0 为初始峰电流, I_1 为加入硫酸根离子后的峰电流。

[0033] 有益效果:与现有的常规金纳米簇相比,本发明具有如下的特色和优点:本发明成

功制备了基于芳基硫酸酯酶固定于纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯纳米复合材料修饰玻碳电极构建的硫酸根离子抑制型电化学传感器,该发明首先用多聚赖氨酸功能化的石墨烯修饰玻碳电极,然后将修饰电极置于氯金酸和硝酸钾溶液中恒电位沉积纳米金,再将芳基硫酸酯酶和牛血清蛋白混合后修饰上述电极,最后在外面覆盖戊二醛即得到该传感器。此外,确立了一种基于芳基硫酸酯酶固定于纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯纳米复合材料修饰玻碳电极构建的硫酸根离子抑制型电化学传感器的分析方法,本发明的优点在于,一方面使用了芳基硫酸酯酶,利用其高效催化4-硝基邻苯二酚硫酸酯盐水解生成电化学活性产物4-硝基邻苯二酚的性质,另一方面利用纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯纳米复合材料具有高的比表面积、优异的电性能和良好的生物相容性,作为固定载体能固定更多的芳基硫酸酯酶,从而构建更高效的传感界面,加上差分脉冲伏安法的运用,使得传感器更加灵敏准确。

附图说明

[0034] 图1为本发明硫酸根离子抑制型电化学传感器的制作示意图及检测原理;

[0035] 图2为本发明实施例1硫酸根离子抑制型电化学传感器制作条件多聚赖氨酸-石墨烯分散液用量优化曲线图;

[0036] 图3为本发明实施例2硫酸根离子抑制型电化学传感器制作条件纳米金电沉积时间优化曲线图;

[0037] 图4为本发明实施例3硫酸根离子抑制型电化学传感器制作条件芳基硫酸酯酶浓度优化曲线图;

[0038] 图5为本发明实施例4硫酸根离子抑制型电化学传感器制作条件牛血清蛋白浓度优化曲线图;

[0039] 图6为本发明实施例5硫酸根离子抑制型电化学传感器制作条件戊二醛浓度优化曲线图;

[0040] 图7为本发明实施例6硫酸根离子抑制型电化学传感器分析条件缓冲液pH优化曲线图;

[0041] 图8为本发明实施例7硫酸根离子抑制型电化学传感器分析条件缓冲液浓度优化曲线图;

[0042] 图9为本发明实施例8硫酸根离子标准样品检测的线性曲线。

具体实施方式

[0043] 下面通过具体的实施例对本发明进一步说明。

[0044] 本发明实施例中的石墨烯、氯金酸、玻碳电极、硝酸钾、芳基硫酸酯酶、牛血清蛋白、4-硝基邻苯二酚硫酸盐、多聚赖氨酸、戊二醛等等产品均为市面上购买得到,其中,芳基硫酸酯酶:Sulfatase from *Helix pomatia* (Type H-1),购于Sigma-Aldrich;4-硝基邻苯二酚硫酸盐,购于Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.(东京化工有限公司);多聚赖氨酸, $M_w=30000-70000,10\%w/V$,购于Chengdu Xiya Chemical Co.,Ltd.(成都西亚化学有限公司)。

[0045] 实施例1硫酸根离子抑制型电化学传感器的制备

[0046] 硫酸根离子抑制型电化学传感器即为基于芳基硫酸酯酶固定于纳米金/多聚

赖氨酸/石墨烯纳米复合材料修饰玻碳电极构建的硫酸根离子抑制型电化学生物传感器，该传感器包括以下步骤：

[0047] 1) 取1mg石墨烯和30 μ L多聚赖氨酸(10%，w/V)超声分散于1mL超纯水中得到分散液；

[0048] 2) 取4 μ L、6 μ L、8 μ L、10 μ L、12 μ L、14 μ L上述分散液滴涂到磨好的玻碳电极表面并于红外灯下烘干，得到多聚赖氨酸/石墨烯修饰玻碳电极；

[0049] 3) 将上述电极置于0.1wt%氯金酸和0.1M硝酸钾溶液中电沉积修饰纳米金，电沉积电位为-0.2V，电沉积时间为70s，得到纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯修饰玻碳电极；

[0050] 4) 将5mg/mL芳基硫酸酯酶和1wt%牛血清蛋白水溶液按体积比1:1混合；

[0051] 5) 取6 μ L上述混合溶液滴涂到3)所述电极表面；

[0052] 6) 在上述电极表面再修饰3 μ L戊二醛(1wt%)，制得硫酸根离子抑制型电化学生物传感器。

[0053] 图2为实施例1中多聚赖氨酸-石墨烯分散液用量分别为4、6、8、10、12、14 μ L时所对应的电流信号图。从图中可以看出，当多聚赖氨酸-石墨烯分散液用量为10 μ L时得到的电流信号最大。

[0054] 实施例2硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的制备

[0055] 1) 将1mg石墨烯和30 μ L多聚赖氨酸(10%，w/V)超声分散于1mL超纯水中得到分散液；

[0056] 2) 取10 μ L上述分散液滴涂到磨好的玻碳电极表面并于红外灯下烘干，得到多聚赖氨酸/石墨烯修饰玻碳电极；

[0057] 3) 将上述电极置于0.1wt%氯金酸和0.1M硝酸钾溶液中电沉积修饰纳米金，电沉积电位为-0.2V，电沉积时间分别为30、40、60、70、80、90、100s，得到纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯修饰玻碳电极。

[0058] 4) 将5mg/mL芳基硫酸酯酶和1wt%牛血清蛋白水溶液按体积比1:1混合，

[0059] 5) 然后取2 μ L上述混合溶液滴涂到纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯修饰玻碳电极表面。

[0060] 6) 最后在电极表面再修饰2 μ L戊二醛(1wt%)，制得硫酸根离子抑制型电化学生物传感器。

[0061] 图3为实施例2中纳米金电沉积时间分别为30、40、60、70、80、90、100s时所对应的电流信号图。从图中可以看出，当纳米金电沉积时间为70s时得到的电流信号最大。

[0062] 实施例3硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的制备

[0063] 1) 将1mg石墨烯和30 μ L多聚赖氨酸(10%，w/V)于1mL超纯水中超声分散得到分散液；

[0064] 2) 取4 μ L上述分散液滴涂到磨好的玻碳电极表面并于红外灯下烘干，得到多聚赖氨酸/石墨烯修饰玻碳电极。

[0065] 3) 将上述电极置于0.1wt%氯金酸和0.1M硝酸钾溶液中电沉积修饰纳米金，电沉积电位为-0.2V，电沉积时间为70s，得到纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯修饰玻碳电极。

[0066] 4) 将浓度分别为2、5、10、15、20、30mg/mL芳基硫酸酯酶和0.1wt%牛血清蛋白水溶液按体积比1:1混合；

[0067] 5) 然后取20 μ L上述混合溶液滴涂到纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯修饰玻碳电极表面。

[0068] 6) 最后在电极表面再修饰20 μ L戊二醛(0.1wt%)，制得硫酸根离子抑制型电化学生物传感器。

[0069] 图4为实施例3中芳基硫酸酯酶浓度分别为2、5、10、15、20、30mg/mL时所对应的电流信号图。从图中可以看出，当芳基硫酸酯酶浓度为5mg/mL时得到的电流信号最大。

[0070] 实施例4硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的制备

[0071] 1) 将1mg石墨烯和30 μ L多聚赖氨酸(10%，w/V)于1mL超纯水中超声分散得到分散液。

[0072] 2) 取14 μ L上述分散液滴涂到磨好的玻碳电极表面并于红外灯下烘干，得到多聚赖氨酸/石墨烯修饰玻碳电极。

[0073] 3) 再将上述电极置于0.1wt%氯金酸和0.1M硝酸钾溶液中电沉积修饰纳米金，电沉积电位为-0.2V，电沉积时间为100s，得到纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯修饰玻碳电极。

[0074] 4) 将2mg/mL芳基硫酸酯酶和浓度分别为0.1、0.5、1、1.5、2wt%牛血清蛋白水溶液按体积比1:1混合，

[0075] 5) 然后取10 μ L上述混合溶液滴涂到纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯修饰玻碳电极表面。

[0076] 6) 最后在电极表面再修饰10 μ L戊二醛(10wt%)，制得硫酸根离子抑制型电化学生物传感器。

[0077] 图5为实施例4中牛血清蛋白浓度分别为0.1、0.5、1、1.5、2wt%时所对应的电流信号图。从图中可以看出，当牛血清蛋白浓度为1wt%时得到的电流信号最大。

[0078] 实施例5硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的制备

[0079] 1) 将1mg石墨烯和30 μ L多聚赖氨酸(10%，w/V)于1mL超纯水中超声分散得到分散液。

[0080] 2) 取9 μ L上述分散液滴涂到磨好的玻碳电极表面并于红外灯下烘干，得到多聚赖氨酸/石墨烯修饰玻碳电极。

[0081] 3) 再将上述电极置于0.1wt%氯金酸和0.1M硝酸钾溶液中电沉积修饰纳米金，电沉积电位为-0.2V，电沉积时间为90s，得到纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯修饰玻碳电极。

[0082] 4) 将16mg/mL芳基硫酸酯酶和1wt%牛血清蛋白水溶液按体积比1:1混合，

[0083] 5) 然后取2~20 μ L上述混合溶液滴涂到纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯修饰玻碳电极表面。

[0084] 6) 最后在电极表面再修饰浓度分别为0.1、0.5、1、2.5、5、10wt%戊二醛10 μ L，制得硫酸根离子抑制型电化学生物传感器。

[0085] 图6为实施例5中戊二醛浓度分别为0.1、0.5、1、2.5、5、10wt%时所对应的电流信号图。从图中可以看出，当戊二醛浓度为1wt%时得到的电流信号最大。

[0086] 实施例6硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的分析方法

[0087] 将实施例1~5分别获得的最佳的基于芳基硫酸酯酶固定于纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯纳米复合材料修饰玻碳电极构建的硫酸根离子抑制型电化学生物传感器进行检测应用，分析方法包括：

[0088] 将基于芳基硫酸酯酶固定于纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯纳米复合材料修饰玻碳电极构建的硫酸根离子抑制型电化学生物传感器、饱和甘汞电极和铂电极组成三电极体系,在电解池中分别加入不同pH(缓冲液pH分别为3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0)的0.1M醋酸盐缓冲液,然后利用差分脉冲伏安法首先记录加入4-硝基邻苯二酚硫酸盐产生的电流信号,再记录加入硫酸根离子的电流信号。根据抑制率的大小进行优化。

[0089] 图7为实施例6中缓冲液pH分别为3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0时对应的抑制率图。从图中可以看出当pH为5.0时对应的抑制率最大。

[0090] 实施例7硫酸根离子抑制型电化学生物传感器的分析条件优化

[0091] 将实施例1~5分别获得的最佳的基于芳基硫酸酯酶固定于纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯纳米复合材料修饰玻碳电极构建的硫酸根离子抑制型电化学生物传感器进行检测应用,分析方法包括:

[0092] 将基于芳基硫酸酯酶固定于纳米金/多聚赖氨酸/石墨烯纳米复合材料修饰玻碳电极构建的硫酸根离子抑制型电化学生物传感器、饱和甘汞电极和铂电极组成三电极体系,在电解池中分别加入不同浓度pH 5.0醋酸盐缓冲液(缓冲液浓度(M)分别为0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.3、0.5)的0.1M醋酸盐缓冲液,然后利用差分脉冲伏安法首先记录加入4-硝基邻苯二酚硫酸盐产生的电流信号,再记录加入硫酸根离子的电流信号。根据抑制率的大小进行优化。

[0093] 图8为实施例7中缓冲液浓度(M)分别为0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.3、0.5时对应的抑制率图。从图中可以看出当缓冲液浓度为0.1M时对应的抑制率最大。

[0094] 实施例8硫酸根离子抑制型电化学生物传感器检测应用

[0095] 如图9所示,测定不同的硫酸根离子标准样品,制得硫酸根离子标准曲线,为了考察该方法的实际应用可靠性,检测了扬州市环保局提供的PM_{2.5}样品中硫酸根离子的含量,结果如表1所示:

[0096] 表1本方法和离子色谱法检测PM₂₅样品中硫酸根离子含量比较

[0097]

样品	离子色谱法 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	本发明 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	本发明添加量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	本发明检测量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	本发明回收率 (%)
1	12.87±0.11	12.46±0.56	53.23	63.83±3.02	96.51±5.65
2	19.41±0.12	19.71±0.95	53.23	70.28±3.23	95.00±6.07
3	30.06±0.11	30.29±1.35	53.23	79.37±3.84	92.18±7.22

[0098] 添加量、检测量和回收率是对本方法而言,回收率的测定结果表明本发明方法可行;离子色谱法作为公认较准确的检测方法,本方法检测结果与其检测结果比较一致,说明本方法的准确性。

[0099] 对比例1

[0100] 将本发明硫酸根离子抑制型电化学生物传感器与文献已报道的硫酸根离子电化

学传感器进行了比较,结果如表2所示。

[0101] 表2不同硫酸根离子电化学传感器对比

[0102]

方法	电极基体	修饰材料	线性范围 (μM)	检测 限 (μM)
电流法	氧电极	氧化亚铁硫杆菌	0-200	4
电位法	离子选择性电 极	场效应晶体管	3-100000	3
电位法	离子选择性电 极	4-(4-溴苯基)-2,6-二苯基 吡喃高氯酸盐	1-10000	0.8
电位法	离子选择性电 极	表面活性剂-沸石颗粒	2-3100	2.0
电位法	离子选择性电 极	2,5-二苯基-1,2,4,5-四氮 杂双环[2.2.1]庚烷	9-100000	7.0
电位法	离子选择性电 极	己基对三氟乙酰基苯甲酸 乙酯	10-22500	5
方波伏安法	玻碳电极	多聚赖氨酸-石墨烯	0.8-1000	0.26
差分脉冲伏安法(本 发明方法)	玻碳电极	纳米金/多聚赖氨酸-石墨 烯	0.1-10	0.04

[0103] 上述仅为本发明优选的实施例,这里无需也无法对所有的实施例来举例说明。对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出其它不同形式的变化或变动,这些也应属于本发明的保护范围。

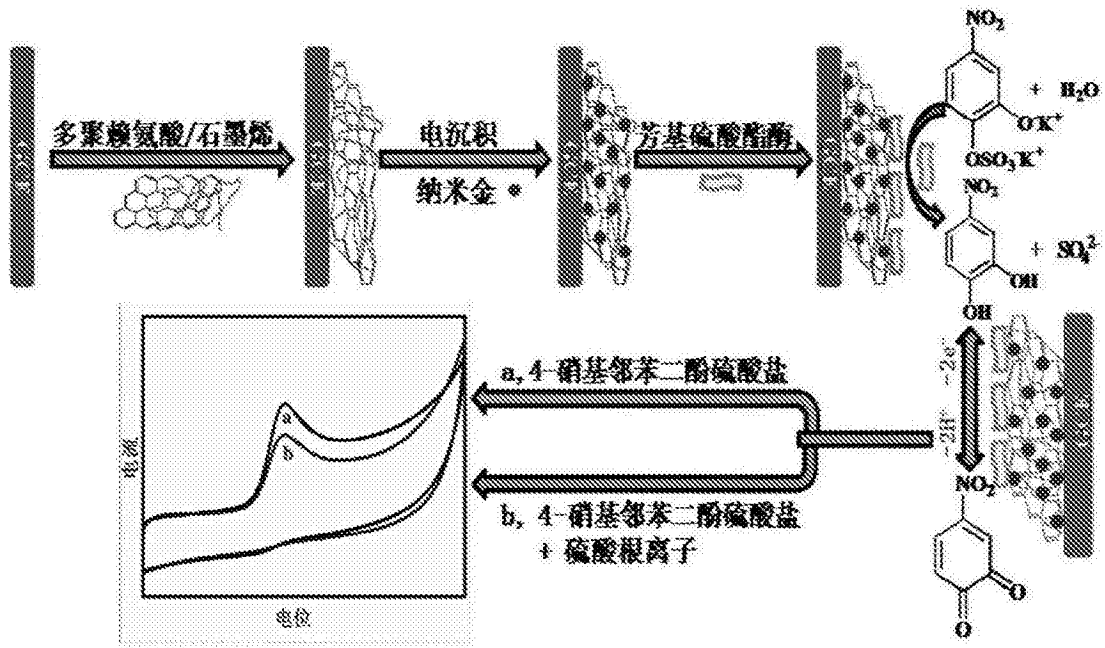


图1

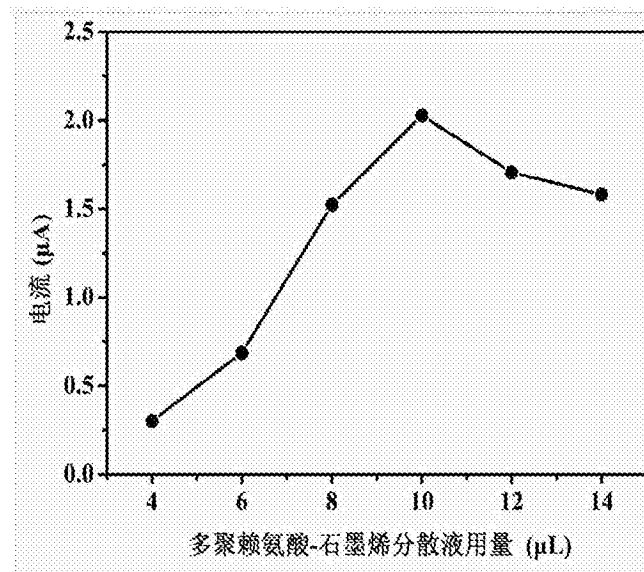


图2

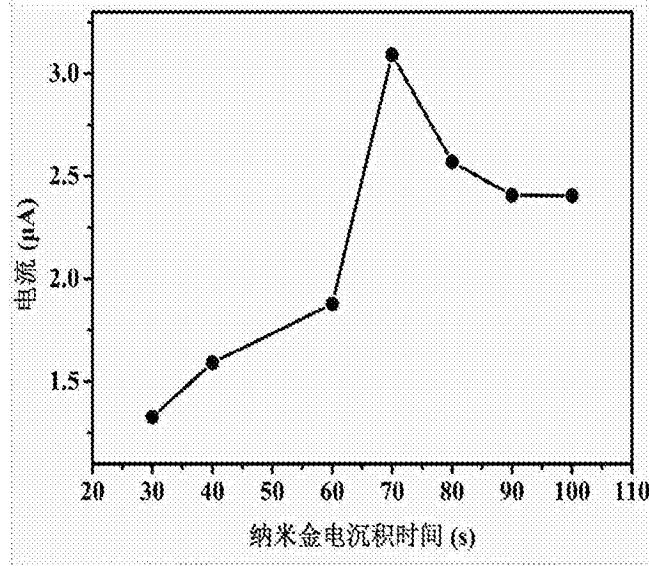


图3

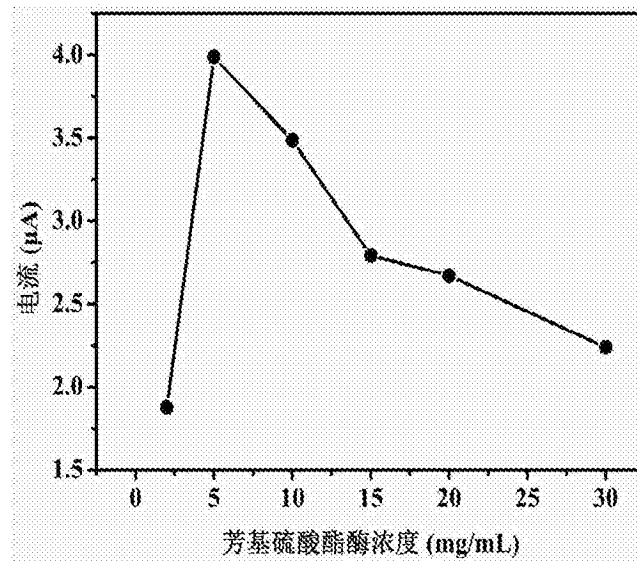


图4

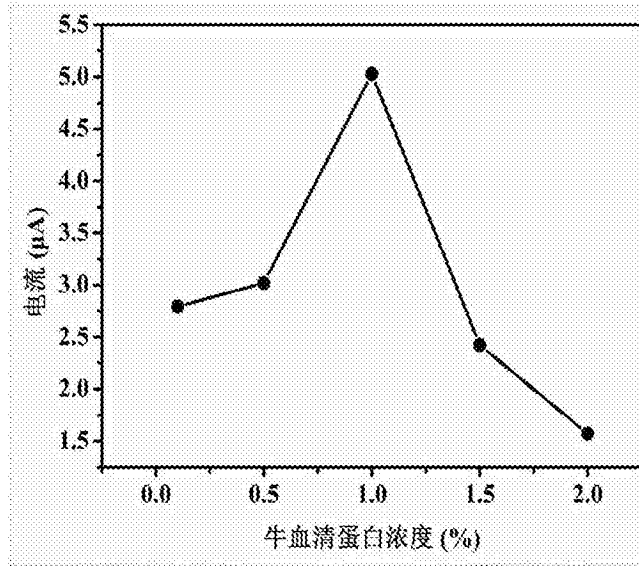


图5

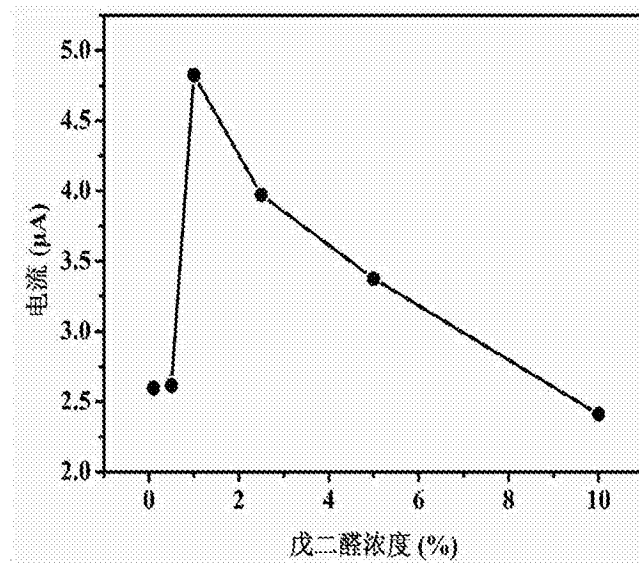


图6

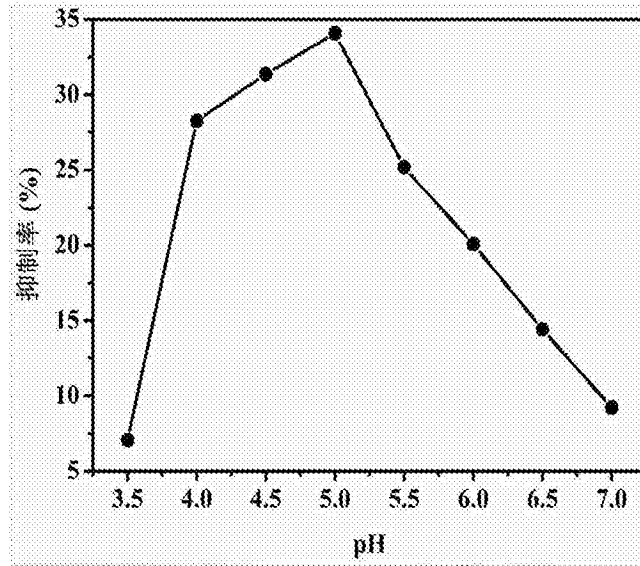


图7

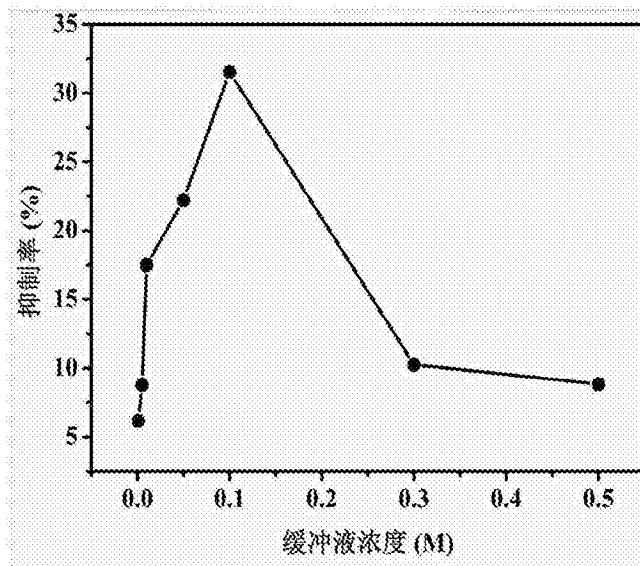


图8

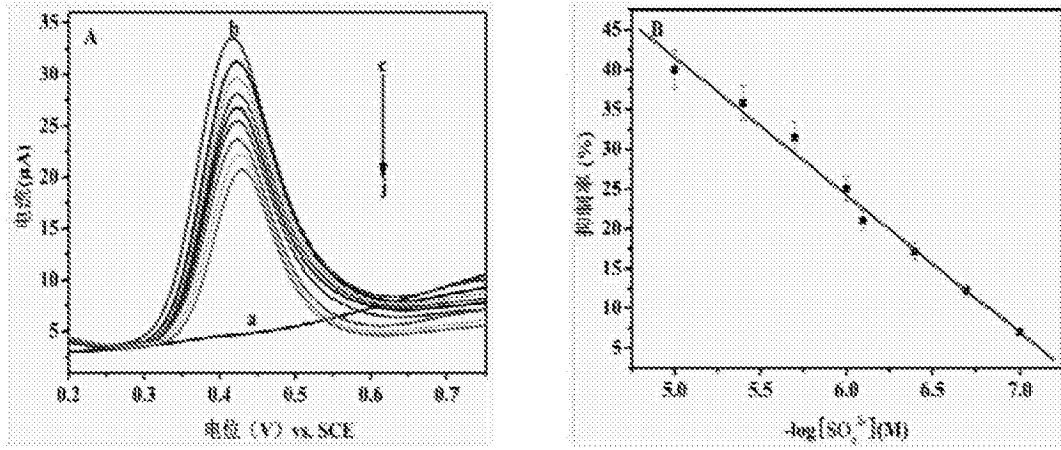


图9