

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01N 27/26

G01N 27/30



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03122015.0

[43] 公开日 2004年10月27日

[11] 公开号 CN 1540333A

[22] 申请日 2003.4.22 [21] 申请号 03122015.0

[71] 申请人 英科新创(厦门)科技有限公司

地址 361022 福建省厦门市海沧新阳工业区
新光路332号

[72] 发明人 卢方 陆农 王凯华

权利要求书1页 说明书9页 附图10页

[54] 发明名称 检测金属离子的传感装置

[57] 摘要

本发明涉及检测样品中金属污染物的电化学传感装置和方法。具体地说,本发明涉及检测液体样品中微量金属元素的无汞传感器,以及使用所说的传感器以溶出伏安法检测血液中的微量金属元素特别是铅离子水平的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1, 一种用于定量检测液体样品中的重金属离子的装置, 该装置包括附载于绝缘支持物或支持层上的至少包括一个工作电极和一个对电极的电极阵列, 所说的电极阵列的两端分别为检测部分和电子接触部分, 并且其中电极阵列上涂敷有足以部分地暴露出检测部分和电接触部分的绝缘层, 特征在于其中所说的工作电极是含有除汞和待测金属以外之金属的碳材料电极或检测前预先用含有除汞和待测金属以外之金属的酸溶液处理的碳材料电极。

2, 根据权利要求1的装置, 其中所说的除汞和待测金属以外的金属是铋。

3, 根据权利要求1的装置, 其中所说的酸溶液是不与铅反应形成沉淀物的强酸溶液。

4, 根据权利要求1的装置, 其中所说的电极阵列还可包括一个参比电极形成三电极系统。

5, 一种定量检测液体样品中存在的重金属离子的方法, 该方法包括使所说的样品通过暴露的检测部分与含有除汞或待测金属以外的金属的工作电极或预先用含有除汞或待测金属以外之金属的酸溶液处理的工作电极接触, 以使样品中的待测离子预富集在电极表面上, 然后以常规的溶出伏安法定性定量地检测电极表面上的所说的金属离子。

6, 根据权利要求6的方法, 其中所说的除汞或待测金属以外的金属是铋。

7, 根据权利要求6的方法, 其中所说的方法是在无汞条件下完成的。

8, 根据权利要求6的方法, 其中所说的常规的溶出伏安法包括首先使样品中的待测金属离子预富集在电极表面上, 然后在外加能量的作用下溶出沉积在电极表面上金属离子, 并依据离子的溶出性质和数量对其进行定性定量分析。

9, 根据权利要求1的方法, 其中所说的待测重金属离子选自铅、铜、锡、锌、镉、铋、锑、铊、镓、铟、硒、银、碲和砷离子。

10, 根据本发明的一个特别优选的实施方案, 其中所说的待测金属离子是铅离子。

检测金属离子的传感装置

发明的领域

本发明涉及检测样品中金属物的电化传感装置和方法。具体地说，本发明涉及检测液体样品中微量金属元素无汞传感器，以及使用所说的传感器以溶出伏安法检测血液中的微量金属元素特别是铅离子水平的方法。

发明背景

由于铅在燃料、建筑材料、涂料、油漆以及工业加工中的广泛应用，所以铅在环境包括土壤、水，甚至食品链中普遍存在，给人类特别是儿童的健康造成很大威胁。

铅中毒对机体造成的损害通常是逐步的和不可逆的。例如，铅会对许多酶的活性进行抑制，阻碍亚铁血红素的合成。据报道，血中铅含量超出 20ug/ml 将对人的智力、行为产生极大的影响。急性铅中毒将会增加头颅内的压力，有可能引起永久的脑损伤。慢性的铅中毒将导致体重减轻和贫血。体内铅含量过高可使怀胎的染色体发生变异导致胎儿畸形。

目前，血铅浓度的正常范围定为 <20ug/dl。血铅浓度高于 80ug/dl 即为急性铅中毒。美国疾病防治中心(CDC)规定，6 岁以下儿童的血铅含量应小于 10ug/dl。美国环保局(EPA)也规定，饮用水的含铅浓度不得高于 1.5ug/dl。

由于铅广泛存在于环境中和人们生活的各个环节中，所以医疗和防疫机构定期对人群进行血铅普查和监测是十分必要的。目前，常用的血铅检查方法包括原子吸收分光光度法、比色法和伏安溶出法。

原子吸收分光光度法是基于待测物的原子化后对光的吸收进行检测的。采用 Beer's 定律对铅的特征吸收曲线进行检测，准确得到样品中的相应浓度。然而，原子吸收分光光度法需要昂贵的大型仪器设备，因此不适于实验室外的现场人群分析。

比色法是使样品中铅与二硫腺（DITHIZONE）反应，并用氯仿萃取所形成的络合物，然后进行比色检测。这一方法的缺点是样品中的其他金属影响铅含量的检测结果。

阳极溶出伏安法是比较灵敏的检测铅离子的电化学方法。该方法结合了预富集步骤和溶出检测步骤，因此大大地提高了信噪比和灵敏度。例如，金属离子可以富集在电极表面，其在电极上的浓度是溶液状态下浓度的上千倍。而且，可同时检测多个金属离子。检测下限可低至 10^{-10} M。该方法包括两个基本步骤。首先，溶液中的金属离子沉积富集在汞膜电极的表面或金属离子与汞离子共沉积富集在工作电极的表面上。这一富集过程将溶液中的低浓度金属离子转换成电极表面上的高浓度金属，从而可以提高检测的灵敏度。第二个步骤是溶出检测步骤。在一定的外加能量下，根据金属氧化成金属离子的能力的不同使之在不同条件下被溶出，同时检测金属的溶出信号特征（信号的大小、溶出的外加能量），从而对金属离子进行定性和定量分析。该方法不失为一种快速、简单，低成本的适于对人群血铅浓度进行大面积普查的方法。然而，方法中须使用含汞溶液。由于汞的挥发性和毒性，致使该方法的普遍应用受到限制。

发明目的

本发明的一个目的是提供一种用于定量检测液体样品中存在的重金属离子的装置，该装置包括附载于绝缘支持物或支持层上的至少包括一个工作电极和一个对电极的电极阵列，所说的电极阵列的两端分别为检测部分和电子接触部分，并且其中电极阵列上涂敷有足以部分地暴露出检测部分和电接触部分的绝缘层，特征在于其中所说的工作电极是含有除汞和待测金属以外之金属的碳材料电极或检测前预先用含有除汞和待测金属以外之金属的酸溶液处理的碳材料电极。

根据本发明的一个优选实施方案，其中所说的除汞和待测金属以外之金属是铋。

根据本发明的一个优选实施方案，其中所说的酸溶液是不与铅反应形成沉淀物的强酸溶液。

根据本发明的一个优选实施方案，其中所说的酸溶液选自盐酸和硝酸溶液。

根据本发明的一个优选实施方案，其中所说的电极阵列还可包括一个参比电

极形成三电极系统。

根据本发明的一个优选实施方案,其中所说的电极包括在绝缘支持物上形成的导电油墨印刷电路。

根据本发明的一个优选实施方案,其中所说的电极是一次性使用的电极。

本发明的另一个目的是提供一种定量检测液体样品中存在的重金属离子的方法,该方法包括使所说的样品通过暴露的检测部分与含有除汞或待测金属以外的金属的工作电极或预先用含有除汞或待测金属以外之金属的酸溶液处理的工作电极接触,以使样品中的待测离子预富集在电极表面上,然后以常规的溶出伏安法定性定量地检测电极表面上的所说的金属离子。

根据本发明的一个优选实施方案,其中所说的除汞或待测金属以外的金属是铋。

根据本发明的一个优选实施方案,其中所说的方法是在无汞条件下完成的。

根据本发明的一个优选实施方案,其中所说的酸溶液是不与铅反应形成沉淀物的强酸溶液。

根据本发明的一个优选实施方案,其中所说的酸溶液选自盐酸和硝酸溶液。

根据本发明的一个优选实施方案,其中所说的常规的溶出伏安法包括首先使样品中的待测金属离子预富集在电极表面上,然后在外加能量的作用下溶出沉积在电极表面上金属离子,并依据离子的溶出性质和数量对其进行定性定量分析。

根据本发明的一个优选实施方案,其中所说的外加能量是方波伏安扫描或线性或阶梯电位扫描。

根据本发明的一个优选实施方案,其中所说的待测重金属离子选自铅、铜、锡、锌、镉、铋、锑、铊、镓、铟、硒、银、碲和砷离子。

根据本发明的一个特别优选的实施方案,其中所说的待测金属离子是铅离子。

附图简要说明

图1是显示本发明检测装置的模式结构图。其中图1A和1B分别是二电极系统和三电极系统的俯视图;图1C是侧面图。

图2是铅离子在本发明装置中的电流响应图。其中用于提供铅离子溶出并在

电极上沉淀条件的溶液是含有铋离子的 1N 硝酸溶液；并且特征性铅离子响应电流是在印刷电极上采用方波阳极溶出伏安法测得的。

图 3 是铅离子在本发明装置中的电流响应图。其中用于提供铅离子溶出并在电极上沉淀条件的溶液是含有铋离子的 1N 盐酸溶液；并且特征性铅离子响应电流是在印刷电极上采用方波阳极溶出伏安法测得的。

图 4 是铅离子在本发明装置中的电流响应图。其中用于提供铅离子溶出并在电极上沉淀条件的溶液是含有铋离子的不同浓度盐酸（0.02N~1.8N）溶液；并且特征性铅离子响应电流是在印刷电极上采用方波阳极溶出伏安法测得的。

图 5 是铅离子在本发明装置中的电流响应图。其中用于提供铅离子溶出并在电极上沉淀条件的溶液是含不同浓度铋离子的溶液。

图 6 显示铅离子溶出电流信号与预富集电位之间的关系。

图 7 显示铅离子溶出电流信号与预富集时间之间的关系。

图 8A 和 8B 分别显示不同浓度（0~50 μ g/dL）的铅离子水溶液的阳极溶出电流响应曲线，和以信号面积表示的阳极溶出电流响应标准曲线（ $R^2=0.99$ ）。

图 9 显示小鼠血和额外添加铅的小鼠血样品的阳极溶出电流响应曲线的比较。

发明的详细描述

本发明提供了一种检测液体样品中金属离子的存在或其量的电化学检测装置及方法。本发明装置的工作电极是含金属铋的碳电极或检测前用含铋离子的酸溶液预处理的碳电极。本发明的检测方法包括首先在无汞条件下使样品中的金属离子沉积在工作电极表面上，然后使用本领域已知的溶出伏安法定性定量地检测所说的金属。

如图 1 所示，本发明的用于定量检测液体样品中重金属离子的装置包括附载于绝缘支持物（层）上的至少由一个工作电极和一个对电极组成的电极阵列，所说的电极阵列的两端分别为检测部分和电子接触部分，并且其中电极阵列上涂敷有足以部分地暴露出检测部分和电接触部分的绝缘层，特征在于其中所说的工作电极是含有除汞或待测金属以外的金属的碳电极或检测前预先用含有除汞或待测金属以外的金属的酸溶液处理的碳电极。

根据本发明的一个优选实施方案，其中所说的除汞或待测金属以外的金属是铋。

根据本发明的一个优选实施方案，其中所说的酸溶液选自盐酸和硝酸。

根据本发明的一个优选实施方案，其中所说的电极阵列可以是包括工作电极和对电极的二电极系统，也可以是包括工作电极和对电极以及一个参比电极的三电极系统。

根据本发明的一个优选实施方案，其中所说的电极还包括在绝缘支持物上形成的导电油墨印刷电路，并且其中所说的电极是一次性使用的微电极。

如前所述，传统的微量重金属检测装置中使用的工作电极一般是用含汞溶液处理的电极，因而在电极和装置的生产和使用过程中易于对有关人员和环境造成污染或损害。本发明对现有技术的重要改进在于以金属铋取代有毒的汞预处理工作电极，并且所说的无汞电极在溶出伏安法检测中发挥传统汞处理的电极的同样作用。在酸性介质中，金属铋和样品中的待测金属在电极表面形成金属聚合膜，然后借助外加能量（可以是方波伏安扫描，也可以是线性或阶梯电位扫描）使待测金属从电极上溶出，并依据待测金属的溶出数据对待测金属进行定性和定量分析。例如，铋即是一种可与待测金属在电极表面共沉积形成聚合膜的金属，其可取代有毒性的汞离子在溶出伏安法中发挥作用。

可使用以下几种方法在电极表面沉淀析出待测金属离子：第一，以金属铋作为电极材料，在外加能量作用下使其他待测金属离子沉积在铋电极表面形成金属膜；第二是首先使铋离子沉积在电极表面形成铋膜，然后在外加能量作用下使待测金属离子沉积到铋膜上形成金属共聚膜；其次是采用共沉积方法，使溶液中的铋离子和待测离子共沉积在电极表面上，形成共沉积膜。沉淀析出待测金属离子后，即可使用已知的溶出伏安法对待测金属离子进行定性和定量分析。

因此，基于本发明检测装置的方法基本上包括以下两个步骤：（1）首先用铋或待分析物以外的金属预处理工作电极，使样品溶液中的待检金属离子在无毒性汞存在的条件下富集在电极表面，以提高电极表面的局部待测金属离子浓度，从而改善检测的灵敏度；（2）对电极施加额外能量，以使电极表面上沉积的待测金属离子溶出，并根据溶出离子所产生的特定信号确定所说金属离子的存在和其量。

或者,也可以采用如下所述的三步骤分析方法:(1)在循环伏安条件下,用除汞和待测金属以外的金属预处理工作电极表面(例如在电极表面施加三角波电位信号),以提高分析物在电极上的富集能力和再现能力;(2)在酸性介质或含有除汞或待测金属离子以外的另一种共沉积金属离子的酸性介质中,并在施加于工作电极上的恒定电极电位作用下,使待测离子单独富集或与所说的另一种共沉积离子共富集在工作电极表面上;(3)采用方波阳极溶出伏安法或其他相似方法,使待测金属离子从电极表面或金属共聚物中溶出,然后检测不同方波点上的差分电流(作为检测电流),并根据相对于扫描方波电位的差分电流值,得到待测金属的溶出伏安曲线。其中所说的方波电位信号是叠加在阶梯电位波上的对称方波。然后,基于所得到的溶出伏安曲线推导出相应待测金属离子的存在和它们的量。

根据本发明的一个优选实施方案,可选择的另一种方法是将上述的第一和第二两个步骤结合为一个步骤,即电极表面的预处理和待分析离子的预富集同时进行,预富集后进行溶出检测。

根据本发明的另一个优选实施方案,可选择的再一种方法是首先使前述有共沉积作用的金属离子在电极表面上沉积并形成一层金属膜,然后使待测金属离子在合适的试剂中沉积并富集,在电极表面上形成金属共聚膜,最后在一定的外加能量下进行溶出检测。

根据本发明的一个优选实施方案,所说的溶出检测步骤中另外施加的溶出能量可以是方波伏安扫描,也可以是线性电位扫描或阶梯电位扫描。其中溶出信号与待测物质的存在及其量呈线形关系,因而可基于测得的溶出信号定性和定量地分析样品中的待测金属。

本发明的装置和方法不仅可用于检测溶液中的铅,而且还可用于同时或分别检测溶液中包括铜、锡、锌、镉、铋、铊、铊、镓、铟、硒、银、碲、砷等在内的其他多种微量金属。

因此,本发明提供了用于电化学检测液体样品中微量金属分析物的装置和方法,所说的方法包括在无汞分析环境下,从实验样品中分离并在工作电极表面上富集待测金属离子,然后以溶出伏安法定性和定量地检测所说的待测金属。为了便于继后的检测,首先电解还原样品中的金属以使之富集在工作电极表面上形成

聚合膜。在本发明的分析方法中，这一预富集过程是通过加入其中混有除汞以外的其他金属的酸溶液并在工作电极上施加三角波电位信号而实现的。然后，在改变工作电极电位例如施加方波电位信号的情况下，使沉积在工作电极表面上的待测离子溶脱下来。检测相对于扫描方波电位的差分电流，即可得到与待测金属离子的性质和数量直接相关的溶出伏安曲线。

附图1是用于分析血或水样品中金属铅的本发明装置的模式结构图。其中使用的沉积促进因子是金属铋，并且优选的分析方法是方波阳极溶出伏安法。装置(10)包括其上面分布有电极阵列(14)的基片或支持物(12)。电极阵列的一端是检测部分(16)，另一端是电子结合(偶联)部分(18)。电极阵列包括工作电极(30)、对电极以及参比电极(分别构成二或三电极系统)。电极阵列(14)的表面部分地被绝缘层(20)覆盖，并且有一个相当于检测部分(16)的开口(22)。绝缘层(20)在电子偶联部分一端短于支持物(12)，从而足以部分地暴露电极阵列。

基于本发明的装置，有可能在另外一种具有更大沉积电位的金属例如铋的参与下，在盐酸介质中检测液体样品所含有的微量金属(例如铅)。例如，在本发明的检测系统中，样品中的铅首先单独或与另一种汞以外的共沉积金属一起，被富集在工作电极表面上形成一层金属膜。然后，在溶出步骤中金属膜中的铅由于外加能量的作用而被溶出。检测此电化学反应中所产生的电流的峰值面积即可换算出样品中铅的含量。除铅外，本发明的装置和方法还可用于检测铜、锡、锌、镉、铋、锑、铊、镓、铟、硒、银、碲、砷等其他多种微量金属。

在本发明的一个优选实施方案中，所说的装置还包括一个与绝缘层(20)上的开口(14)相协调的样品收集点(24)，借以提供一个分析物萃取环境并防止样品中颗粒物与检测部分(16)中的电极阵列接触。因此，本发明的装置和方法也适于检测含有细胞或颗粒物的异质样品，例如全血、尿、土壤、植物组织等。具体地说，在本发明的一个优选实施方案中，首先用含有铋的酸性溶液将分析物从样品中萃取出来，然后再使分析物萃取物/铋溶液与检测部分中的电极接触。通过电子结合部分接通电源后，即可使分析物与金属铋共沉积在工作电极上。

下列实施例旨在结合附图进一步举例描述本发明，但并不以任何方式限制本

发明。本领域技术人员可以理解到，在不背离本发明的精神和原则的前提下，对本发明的任何平行改变和改动都将落入本发明的待批权利要求范围内。

实施例

为了证实和优化铋溶液在本发明方法中的作用，在不同的酸性介质中制备一系列不同浓度的铋溶液。使用如图 1A 所示的二电极系统，以方波阳极溶出伏安法分析石墨丝网印刷电极上溶出的铅离子。实验中，首先分析空白溶液，然后分析含有待测铅的介质溶液的电流响应曲线。在这些实验中，空白溶液和含铅的柠檬酸缓冲溶液均未观察到电流响应。图 2 显示在-1.0V 电极电位下，待测铅离子在含恒定浓度铋的 1N 硝酸溶液中呈现的溶出电流响应曲线。图 3 显示在电极电位-0.66V 条件下，待测铅离子在含恒定浓度铋的 1N 盐酸溶液中呈现的溶出电流响应曲线。

同样，为了证实和优化盐酸在本发明方法中的作用，制备了一系列不同浓度的盐酸溶液。图 4 所示的数据表明，对盐酸溶液中铅的检测直接受限于水中的氯化铅 ($0.9\text{g}/100\text{ml N}_2\text{O}$) 的溶解度。例如，在使用 1.8N 盐酸的条件下，游离铅的浓度为 0.011 N。

因此，在不改变其他条件的情况下，这一系列实验也有助于估计含固定浓度铋离子的溶液中不同浓度盐酸对检测的影响。图 4 所示的结果表明，在使用不同浓度 (0.02-1.8N) 盐酸的情况下，阳极溶出电流的积分面积几乎是在同一水平上，但发现盐酸浓度为 1N 时电流曲线较高。因此，下述实验中选择 1N 盐酸作为介质。

已知铋在石墨丝网印刷电极上比铅具有更正向的电解沉积电位。图 6 显示，在金属沉积电位下，铋和铅可共沉积在电极的表面上。因此，在以方波阳极溶出伏安法分析检测金属分析物时，铋具有与汞相似的功能。

如前所述，预富集步骤中沉积间隔和沉积电位将影响溶出电极信号。本实验中，于溶出电位为-0.66 V 的条件下检测含铋盐酸溶液中的铅离子。如果使用较高的沉积电位(高于-0.5V)，铅离子就难于沉积在电极表面上，难于观察到溶出电流。如果使用较低的沉积电位(低于-1.0V)，则产生较低的溶出电流，推测这可能是由于金属膜中铅的量增加或其他杂质在电极上沉积所致。所以，一般应选择比

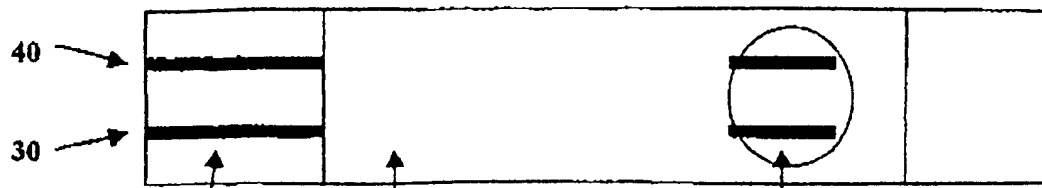
溶出电位更负(负于沉积峰电位 50 mV)的电位作为沉积电位。

图 7 所示的结果表明,溶出电流一般可随着沉积时间的延长而改善。沉积时间越长就更易于获得溶出电流响应。

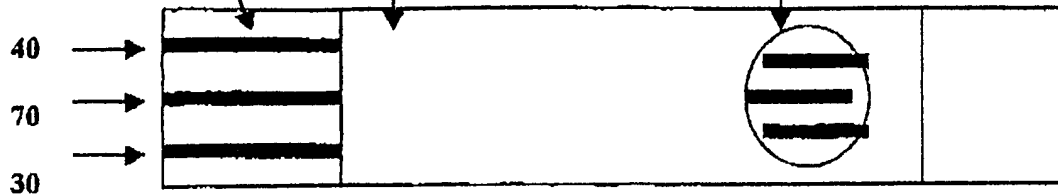
为了得到检测含水样品中分析物(例如铅)的校正曲线,制备一系列含不同浓度(0-50 $\mu\text{g}/\text{dl}$)铅离子的水溶液,并使用本发明的方法检测水中的铅浓度(每个点检测 10 次)。图 8A 显示这些实验的溶出电流水平。图 8B 显示在 0-50 $\mu\text{g}/\text{dl}$ 浓度范围内,铅浓度与信号面积的线性关系。

图 9 是小鼠血液样品与含铅(20 $\mu\text{g}/\text{dl}$)小鼠血液样品电流响应曲线的比较。从图中可以看出,电流响应曲线在大约-550 mV 处显示出一个特征性峰。铅的在盐酸介质中比在含铋盐酸介质中显示有更高的溶出电位。

A: 二电极系统

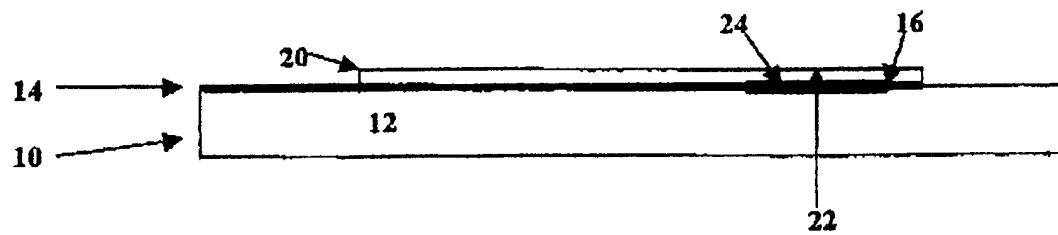


B: 三电极系统



俯视图

C: 电极系统侧视图



侧视图

图1

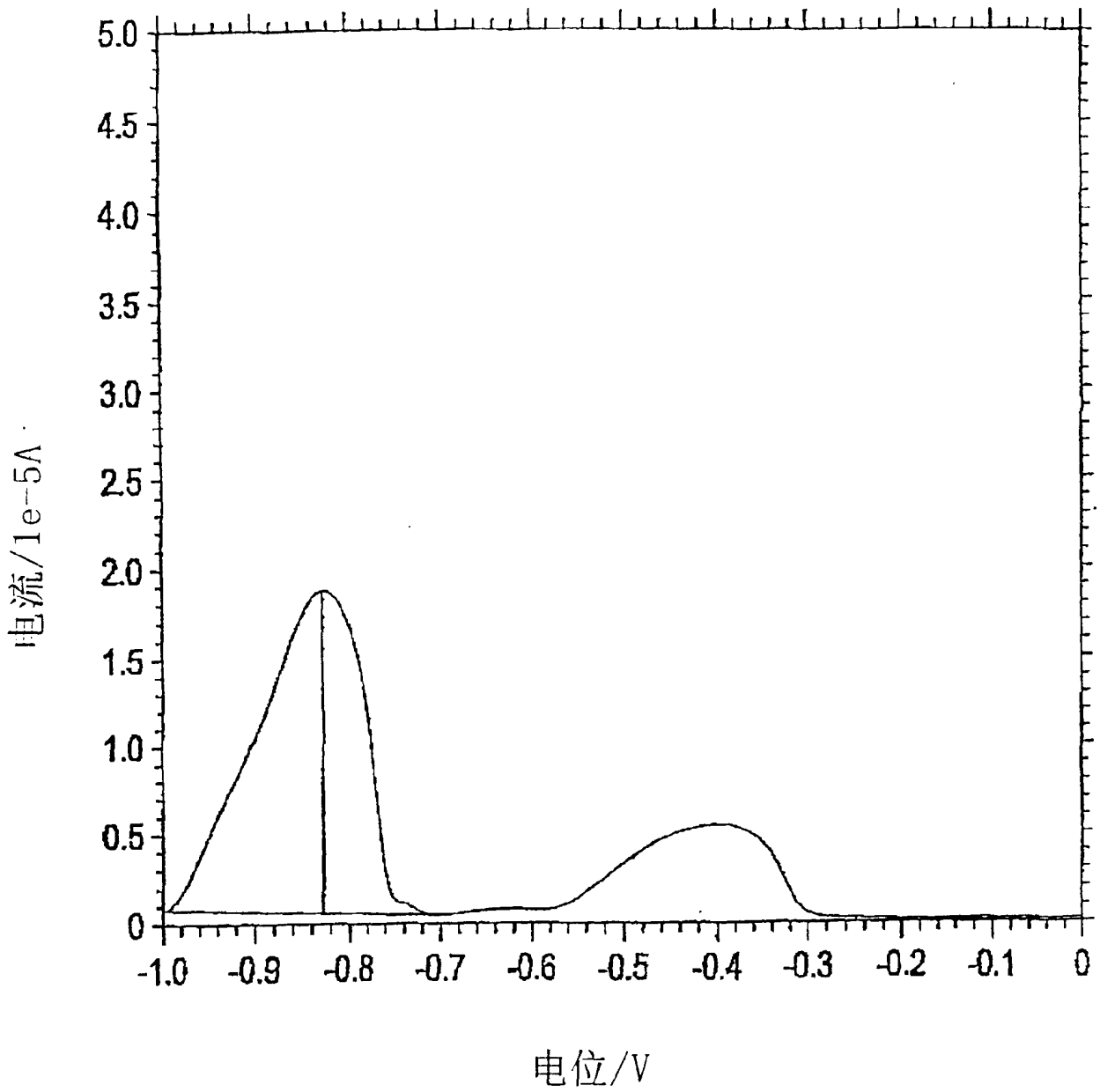


图2

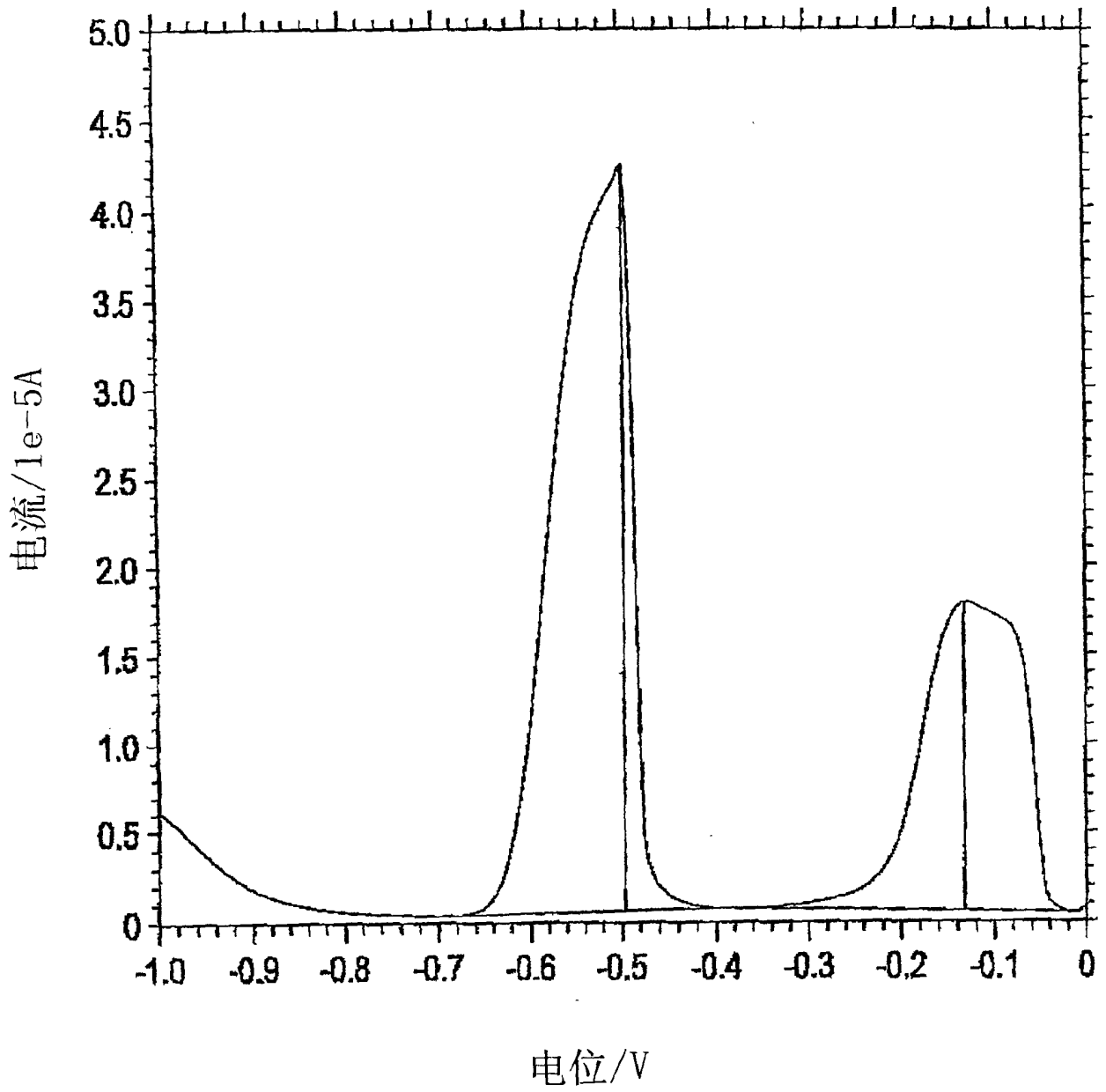


图3

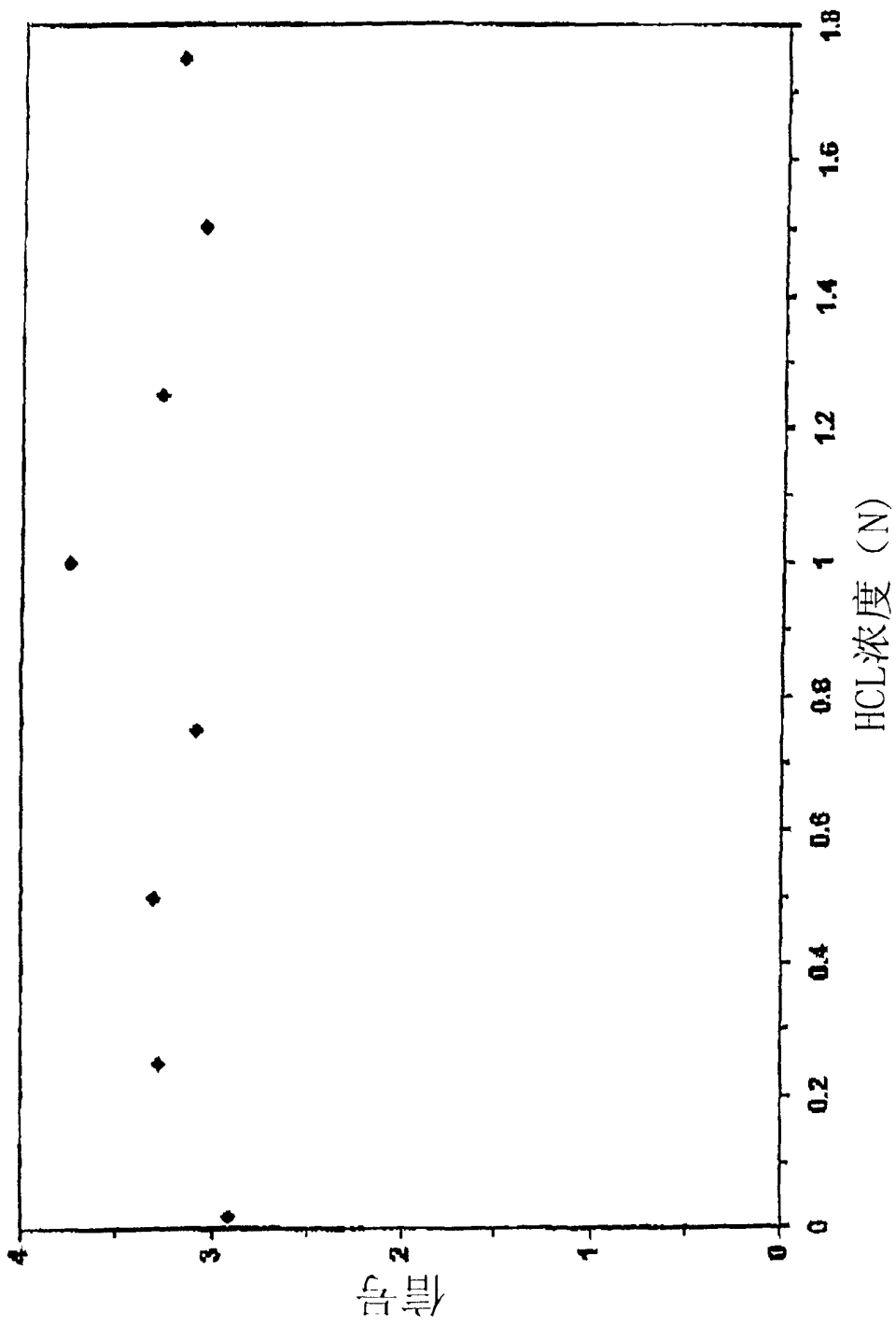


图4

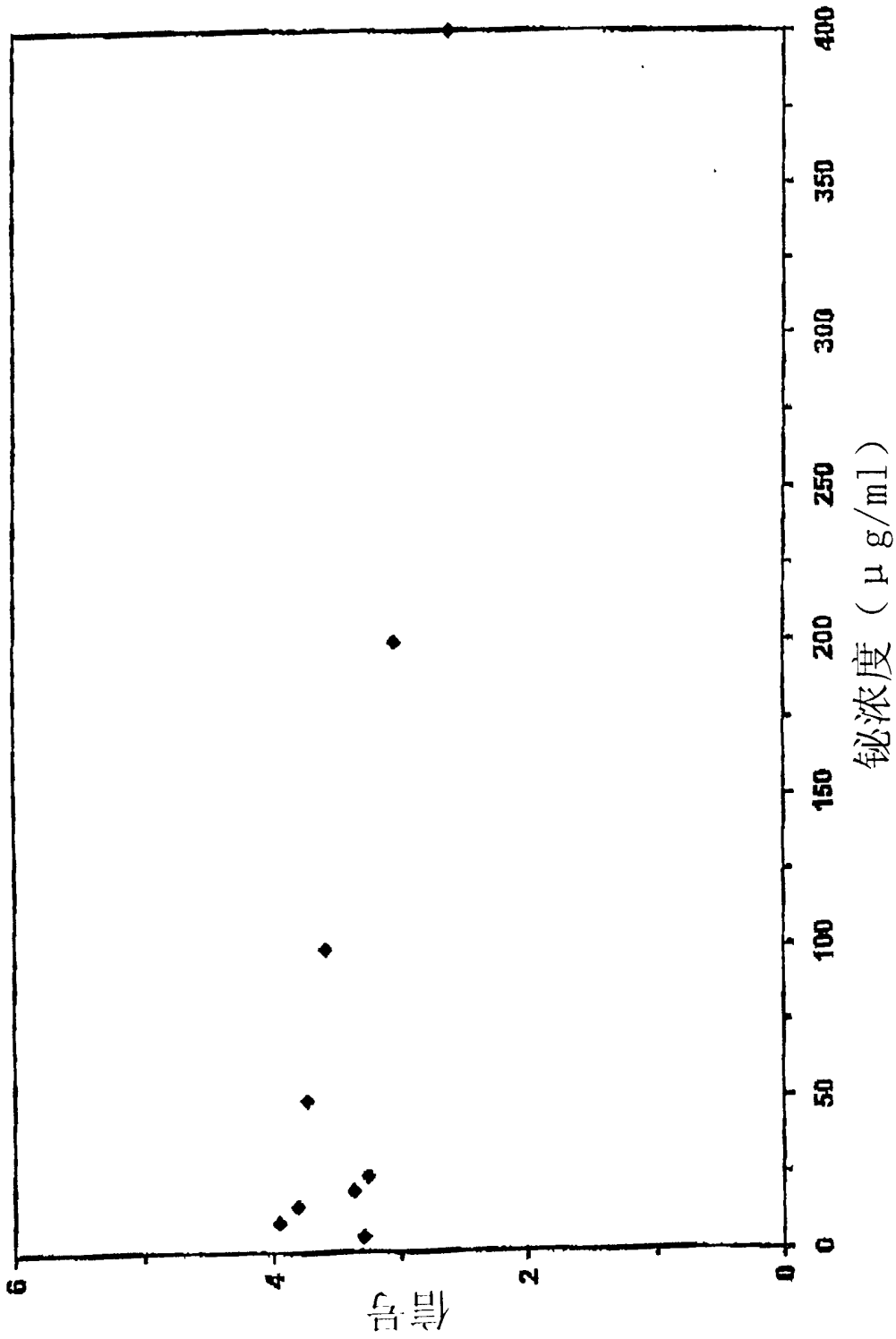


图5

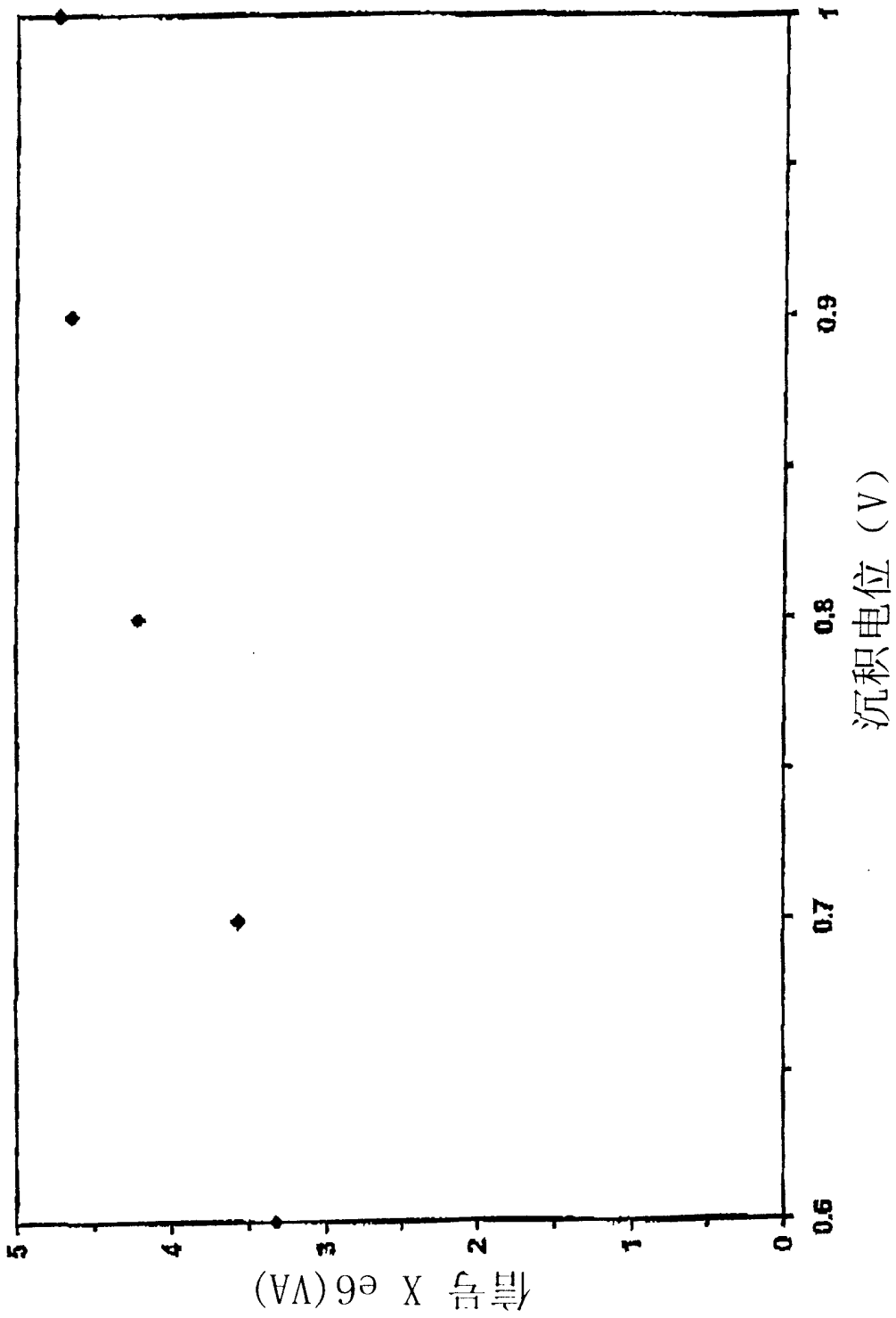


图6

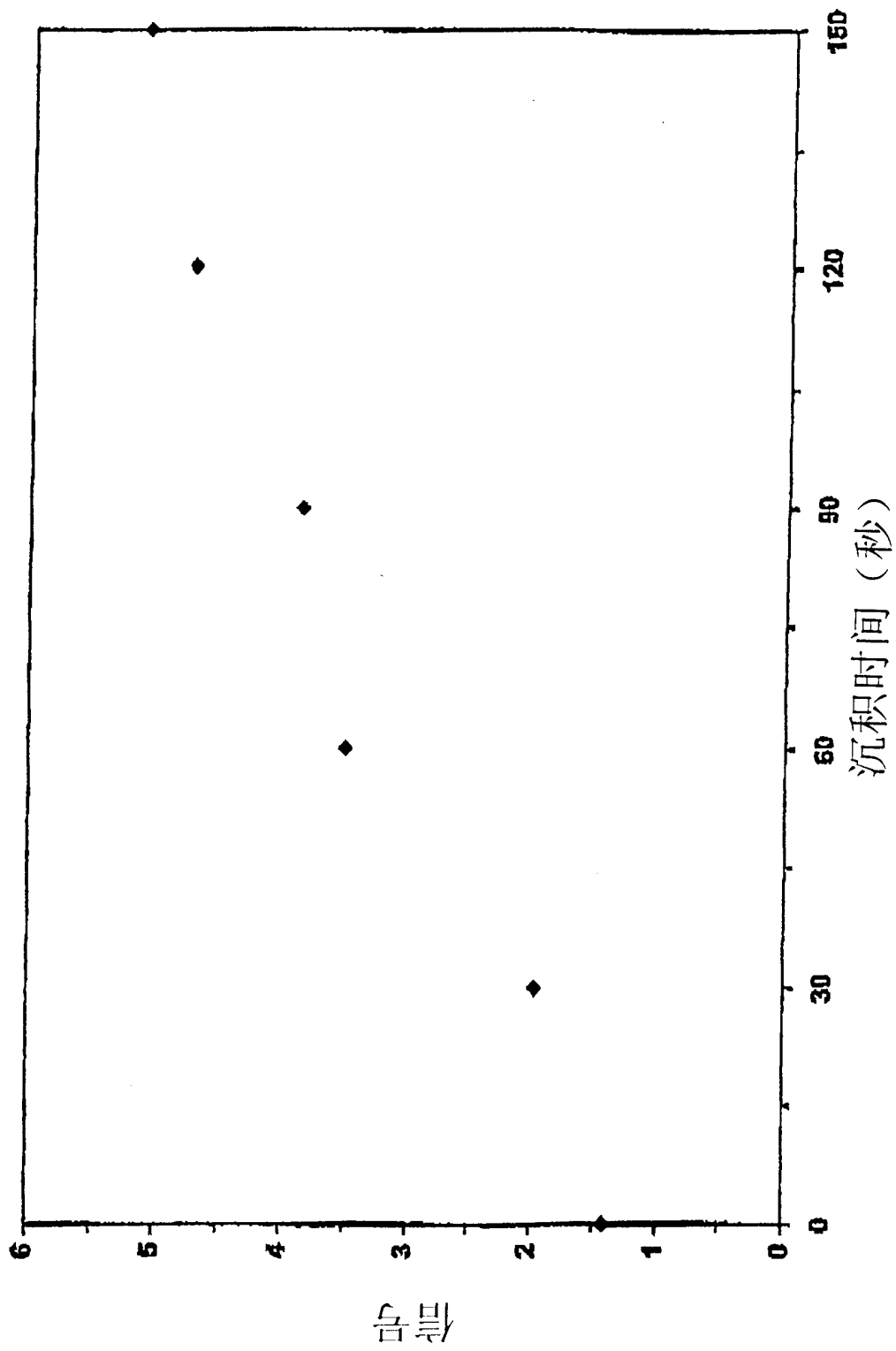


图7

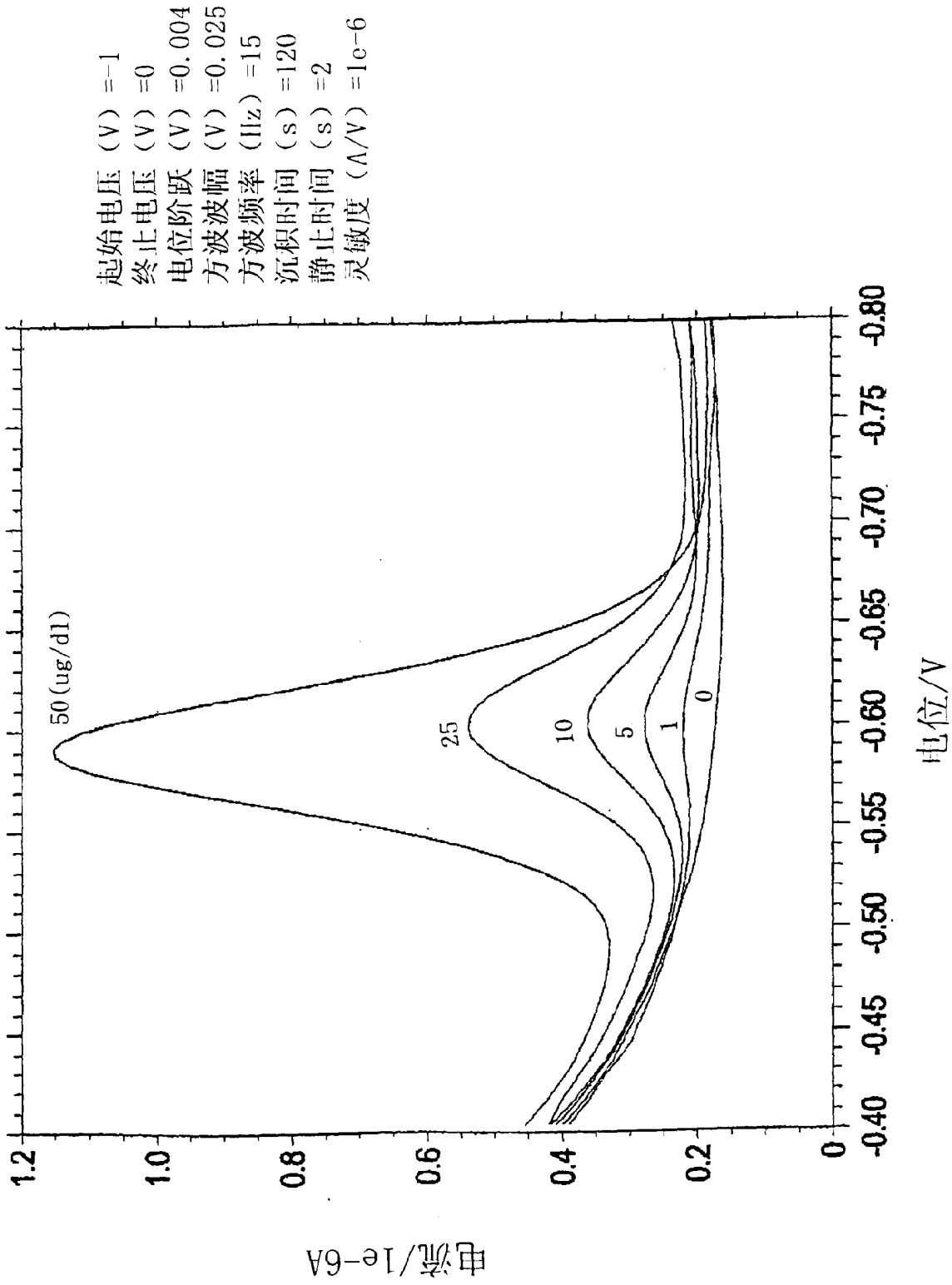


图8 A

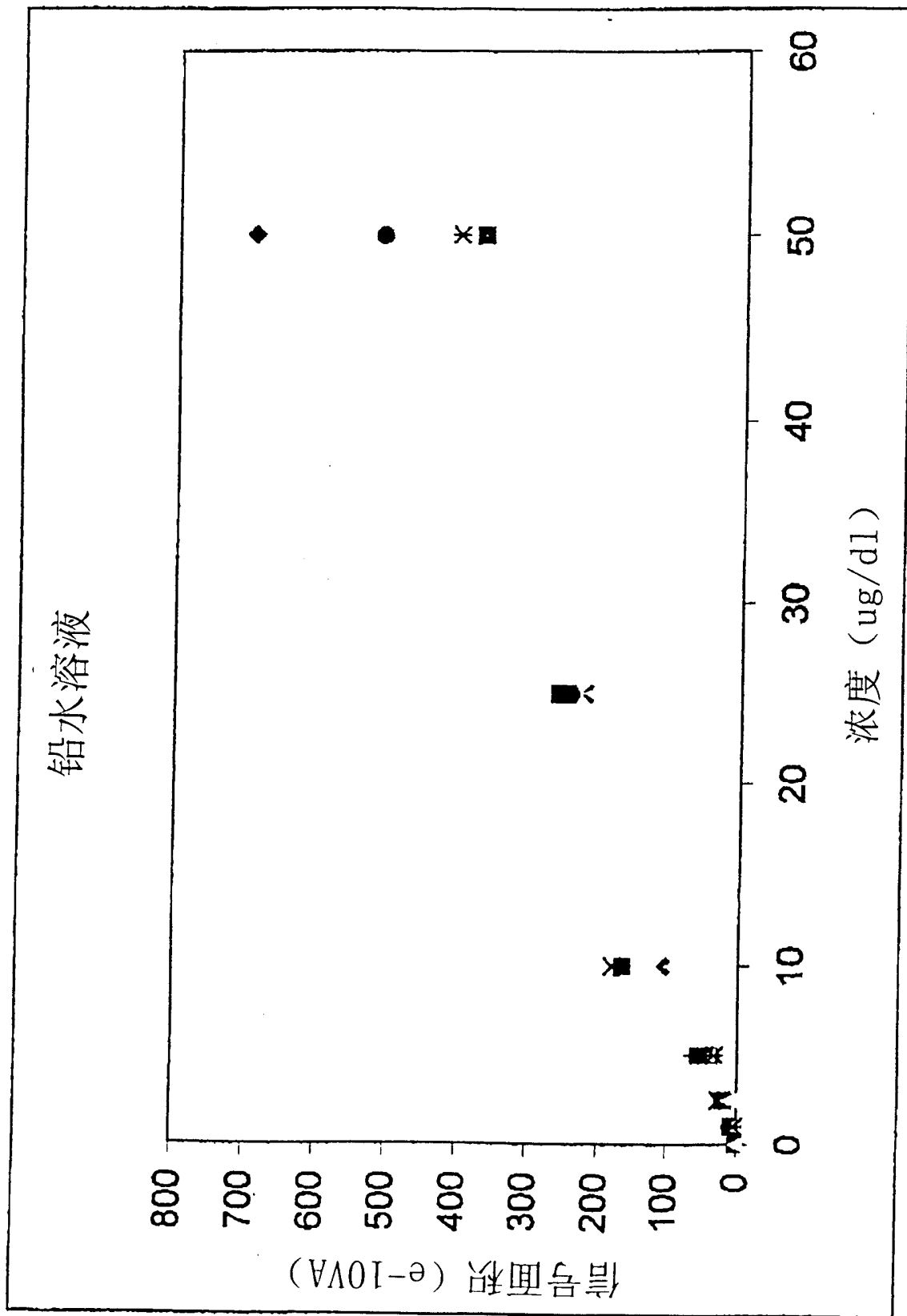


图8 B

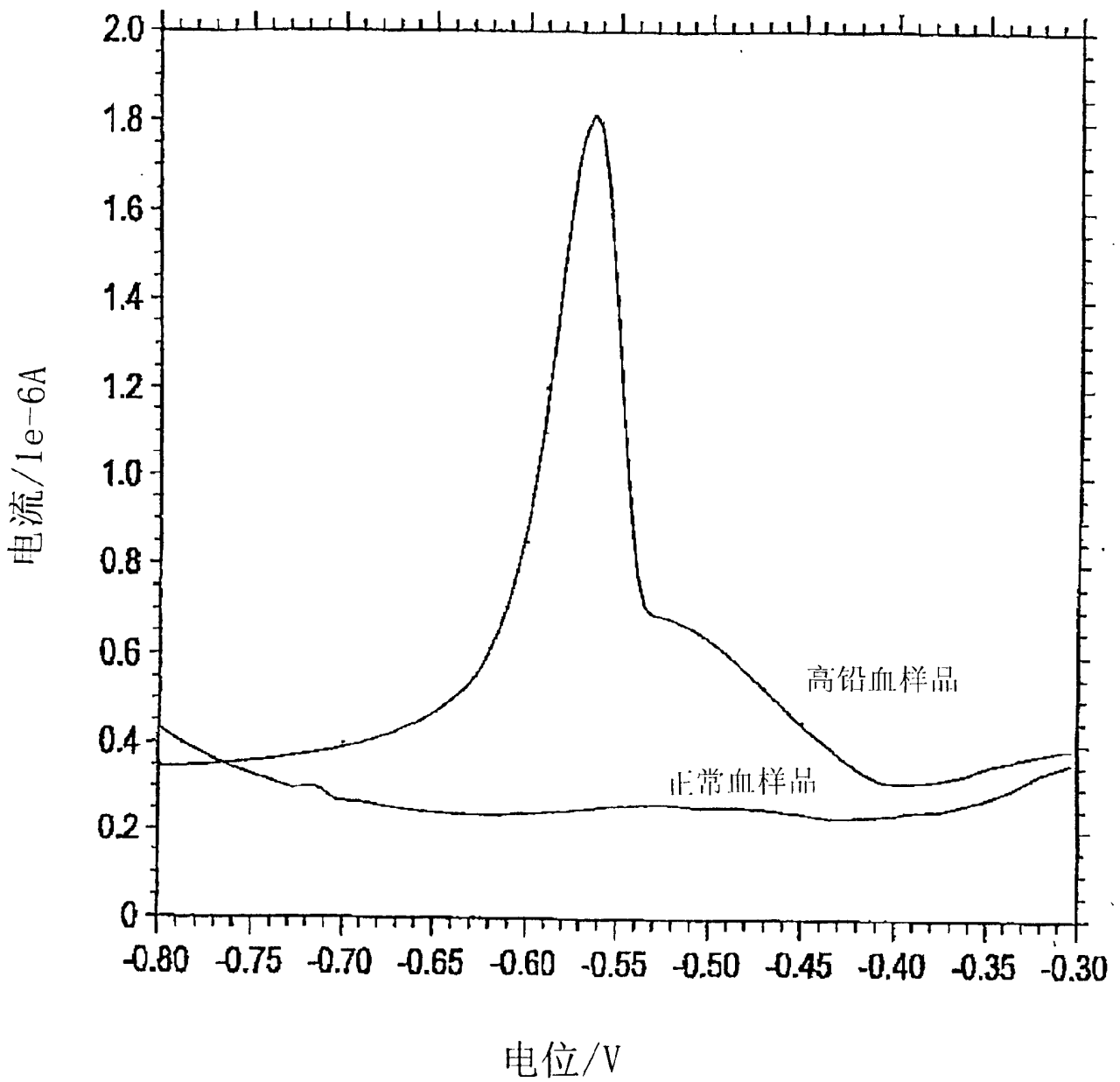


图9