

doi:10.3969/j.issn.1672-5425.2017.01.013

刘淑文,尹坦姬,秦伟. 聚合物膜钙离子选择性电极检测游离钙和总钙浓度[J]. 化学与生物工程, 2017, 34(1): 66-70.

## 聚合物膜钙离子选择性电极检测游离钙和总钙浓度

刘淑文<sup>1,2</sup>, 尹坦姬<sup>1\*</sup>, 秦伟<sup>1</sup>

(1. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室 山东省海岸带环境过程重点实验室  
中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 利用聚合物膜钙离子选择性电极, 通过使用不同的内充液, 分别实现了游离钙和在络合剂 EDTA 和腐殖酸存在下总钙浓度的检测。结果表明, 采用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  作为内充液的电极, 可以实现低至  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  游离钙活度的检测; 而采用  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{EDTA}$  ( $\text{pH}=9.0$ ) 作为内充液的电极, 在  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$  浓度范围内有超能斯特现象发生, 电位差值为 180 mV, 且在该范围内电位响应与总钙浓度呈线性相关, 与游离钙活度无关。该研究为进一步开展形态分析提供了一种简单、有效的技术手段。

**关键词:** 聚合物膜; 钙离子选择性电极; 超能斯特响应; 形态分析

中图分类号: O 657.13

文献标识码: A

文章编号: 1672-5425(2017)01-0066-05

### Detection of Free and Total Calcium Concentration by Polymeric Membrane Calcium-Selective Electrodes

LIU Shu-wen<sup>1,2</sup>, YIN Tan-ji<sup>1\*</sup>, QIN Wei<sup>1</sup>

(1. *Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China*; 2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** Two kinds of calcium-selective polymeric membrane electrodes ( $\text{Ca}^{2+}$ -ISEs) with different inner filling solutions for the detection of free and total  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations in the presence of EDTA and humic acid are described. The results indicate that, the free  $\text{Ca}^{2+}$  activity, as low as  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , could be detected by  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE (I) with the inner filling solution of  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$  and  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ , while  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE (II) with the inner filling solution of  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  and  $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{EDTA}$  adjusted to  $\text{pH}=9.0$ , exhibits an apparently super-Nernstian response ( $\Delta E=180 \text{ mV}$ ) in the concentration range of  $1 \times 10^{-6}$  to  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ . In the super-Nernstian potential response range, the potential is linearly related to the total  $\text{Ca}^{2+}$  concentration, but not to free  $\text{Ca}^{2+}$  activity. This study provides a simple and effective method for speciation analysis.

**Keywords:** polymeric membrane; calcium-selective electrode; super-Nernstian response; speciation analysis

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(A类)(XDA11020702), 国家自然科学基金资助项目(21677172)

收稿日期: 2016-09-14

作者简介: 刘淑文(1991—), 女, 山东烟台人, 硕士研究生, 研究方向: 电位型传感器, E-mail: shuwenliu@yic.ac.cn; 通讯作者: 尹坦姬, 助理研究员, E-mail: tjyin@yic.ac.cn.

形态分析是当前环境科学、生物化学和生命科学研究领域颇为活跃的前沿性课题。形态分析对于了解环境元素的毒性以及环境污染物的迁移转化规律具有重要作用<sup>[1-2]</sup>。痕量重金属的环境效应和微量元素的生物活性在很大程度上由其形态决定,不同的形态其环境效应和生物可利用性不同<sup>[3]</sup>。因此,只有借助于形态分析,才能确切了解化学污染物对环境生态、环境质量、人体健康等的影响<sup>[4-5]</sup>;认识元素在无生命和有生命系统中的循环以及它们的生理功能,阐明地方性疾病的来源<sup>[6-7]</sup>,从而进行有效的防治。

形态分析需要灵敏度高、检出限低以及选择性好的分析方法,而且要求在取样和分析过程中尽可能保持样品中原来存在元素的形态平衡。目前用于形态分析的主要方法是基于色谱(如气相色谱 GC、高效液相色谱 HPLC、超临界流体色谱 SFC)、毛细管电泳(CE)等分离技术与光谱(原子吸收光谱 AAS、原子荧光光谱 AFS、电感耦合等离子体光谱 ICP-AES)、质谱(电感耦合等离子体质谱 ICP-MS)等分析技术的联用<sup>[8-9]</sup>。但是这些联用技术的灵敏度和选择性很容易受样品前处理、待测元素的物态以及干扰离子等影响<sup>[8]</sup>,并且设备昂贵,成本较高,需要专业的操作人员。

离子选择性电极是电化学传感器的一个重要分支,其检测原理是基于敏感膜的电位响应与分析物离子活度关系符合 Nernst 方程。离子选择性电极已广泛应用于游离态离子检测<sup>[10]</sup>。然而,近年的研究表明,离子选择性电极的超能斯特(super-Nernst)电位响应与游离(未络合)离子的活度无关,而与离子总浓度有关<sup>[11]</sup>。

鉴于此,作者以钙为例,制备聚合物膜钙离子选择

性电极,通过使用不同的内充液,分别实现游离钙和在络合剂 EDTA 及腐殖酸存在下总钙浓度的检测。

## 1 实验

### 1.1 材料、试剂与仪器

腐殖酸,上海阿拉丁股份有限公司。

聚氯乙烯(PVC)、癸二酸二异辛酯(DOS)、四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠(Borate)、*N,N*-二环己基-*N',N'*-双十八烷基-3-氧杂戊二酰胺(ETH 5234),Sigma-Aldrich 公司;四氢呋喃(THF)、氯化钠、无水氯化钙、氢氧化钠、盐酸、乙二胺四乙酸二钠( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ),国药集团化学试剂有限公司。

PXSJ-216 型离子计、PHSJ-3F 型雷磁 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;CASCADE-BIO 型超纯水系统,美国颇尔公司;XS105DU 型精密电子天平,梅特勒-托利多公司。

### 1.2 电极的制备

聚合物敏感膜由钙离子选择性载体(ETH 5234)、亲酯性的阳离子交换剂(Borate)、增塑剂(DOS)和膜基体(PVC)组成。取 2.71 mg( $13 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )ETH 5234、1.13 mg( $4.6 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )Borate、169.73 mg DOS、82.43 mg PVC,加 3 mL THF,搅拌 2 h 至溶液均匀无沉淀后,倒入玻璃环中,静置过夜使 THF 挥发完全,得到透明弹性膜,厚度约为 200  $\mu\text{m}$ 。用打孔器将此膜切割成直径 6.0 mm 的小圆片,并用 THF 粘在 PVC 管的末端,即得钙离子选择性电极。

实验中用于测定游离钙的钙离子选择性电极 [ $\text{Ca}^{2+}\text{-ISE(I)}$ ]和总钙浓度的钙离子选择性电极 [ $\text{Ca}^{2+}\text{-ISE(II)}$ ]的内充液组成见表 1。

表 1 钙离子选择性电极的内充液  
Tab. 1 Inner filling solutions of  $\text{Ca}^{2+}\text{-ISEs}$

| 钙离子选择性电极                        | 内充液  | 钙离子活度/( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) |
|---------------------------------|--|--|
| $\text{Ca}^{2+}\text{-ISE(I)}$  | $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$   | $4 \times 10^{-4}$                         |
| $\text{Ca}^{2+}\text{-ISE(II)}$ | $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{EDTA} (\text{pH}=9, 0)^{[12]}$ | $3 \times 10^{-12}$                        |

$\text{Ca}^{2+}\text{-ISE(I)}$ 和  $\text{Ca}^{2+}\text{-ISEs(II)}$ 使用前均在  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$  混合溶液中活化 12 h,然后在  $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$  混合溶液中活化 48 h。

以制备的钙离子选择性电极为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,采用离子计记录电极电位响应。其中测试电池的结构为:Ag,AgCl( $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

KCl)|内充液|PVC 膜|待测液||NaCl( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )|Ag,AgCl。

无缓冲  $\text{CaCl}_2$  溶液是以  $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$  溶液为背景溶液配制的; $\text{CaCl}_2$  缓冲溶液的配制方法如下:利用  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{EDTA}$  和  $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$  溶液配制浓度( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )为  $1 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-5}$ 、 $5 \times 10^{-6}$ 、 $3 \times 10^{-6}$ 、 $2 \times 10^{-6}$ 、 $1 \times 10^{-6}$   $\text{CaCl}_2$  缓冲溶液,采用盐酸溶液和 NaOH 溶液调节缓冲

溶液的 pH 值分别为 5.60、5.02、4.85、4.73、4.62、4.38, 所配制溶液的  $\text{Ca}^{2+}$  活度均为  $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

实验中利用 Debye-Hückel 方程和 Henderson 公式对检测过程中的离子活度及液接电位进行校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电位检测原理

根据 Nernst 方程, 零电流条件下,  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(I) 可以实现游离钙的检测; 而改变内充液的组成制备的  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II), 其敏感膜在靠近内充液一侧的钙离子浓度很低, 在零电流条件下会产生一个从样品溶液相

到敏感膜相的强离子通量, 并伴随超能斯特现象的发生。而当样品溶液中含有钙离子络合物时, 有效钙离子通量会明显增加。此时, 聚合物膜钙离子选择性电极的电位响应与  $\text{Ca}^{2+}$  的总浓度有关, 与  $\text{Ca}^{2+}$  活度无关, 进而实现总钙浓度的测定<sup>[11]</sup>。

### 2.2 检测条件的优化

#### 2.2.1 内充液的影响

离子选择性电极内充液中主离子浓度的变化影响着电极电位响应性能。考察了两种内充液对  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) 电极电位响应性能的影响, 结果如图 1 所示。

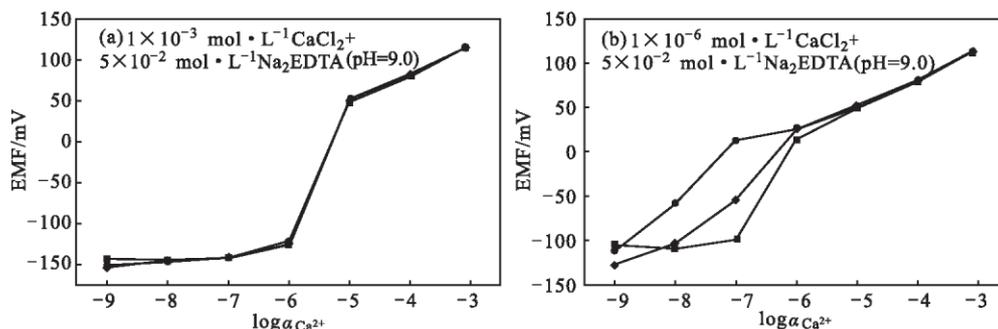


图 1 内充液对  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) 电位响应的影响

Fig. 1 Effect of the inner filling solution on the potential responses of  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II)

由图 1 可以看出, 当内充液为  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{EDTA}$  混合溶液 ( $\text{pH} = 9.0$ ) 时, 在相同检测条件下, 所制备的 3 根电极的电位响应表现出良好的重现性, 且在  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$  浓度范围内出现明显的超能斯特响应 (图 1a); 而当内充液为  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{EDTA}$  混合溶液 ( $\text{pH} = 9.0$ ) 时, 在相同检测条件下, 3 根电极的电位响应重现性差 (图 1b)。原因可能是随着电位的测定, 膜相中  $\text{Ca}^{2+}$  会与离子选择性敏感膜内侧的  $\text{Na}^+$  发生交换作用, 使得电极的重现性变差。因此, 选择  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{EDTA}$  混合溶液 ( $\text{pH} = 9.0$ ) 为  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) 的内充液, 进行后续实验。

#### 2.2.2 活化条件的影响 (图 2)

由图 2 可以看出, 当  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) 在  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$  混合液中活化 12 h, 再在  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$  混合液中活化 48 h 时, 电极在  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$  浓度范围内呈现常规能斯特响应 (图 2 曲线 a); 而当  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) 在  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 1 \times$

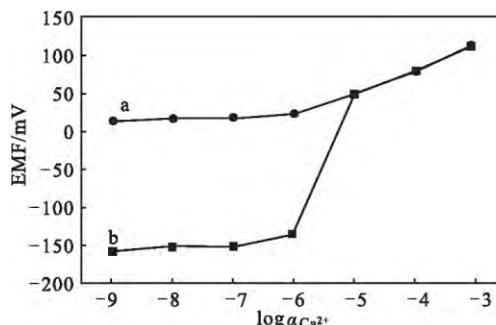


图 2 活化条件对  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) 电位响应的影响

Fig. 2 Effect of the conditioning solution on the potential responses of  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II)

$10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$  混合液中活化 12 h, 然后转移至  $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$  混合液中活化 48 h 后, 电极在  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$  浓度范围内出现明显的超能斯特现象 (图 2 曲线 b)。原因是采用低浓度  $\text{Ca}^{2+}$  活化电极后, 测定其电位响应时, 会有强离子流从样品溶液相进入离子选择性敏感膜相, 从而出现超能斯特电位响应。超能斯特现象的出现, 将有利于进行总钙浓度的分析<sup>[12]</sup>。因此, 采用后者活化条件对  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) 进行活化。

### 2.3 电极电位响应曲线

$\text{Ca}^{2+}$ -ISE(I) 在无缓冲  $\text{CaCl}_2$  溶液和  $\text{CaCl}_2$  缓冲

溶液中的电位响应如图 3 所示,  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) 在  $\text{CaCl}_2$  缓冲溶液中的电位响应如图 4 所示。

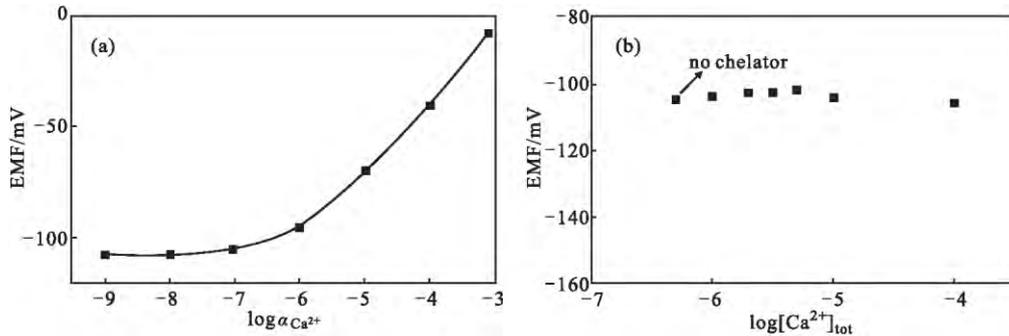


图 3  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(I) 在无缓冲  $\text{CaCl}_2$  溶液(a)和  $\text{CaCl}_2$  缓冲溶液(b)中的电位响应

Fig. 3 Potential responses of  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(I) in the unbuffered(a) and buffered calcium chloride solution(b)

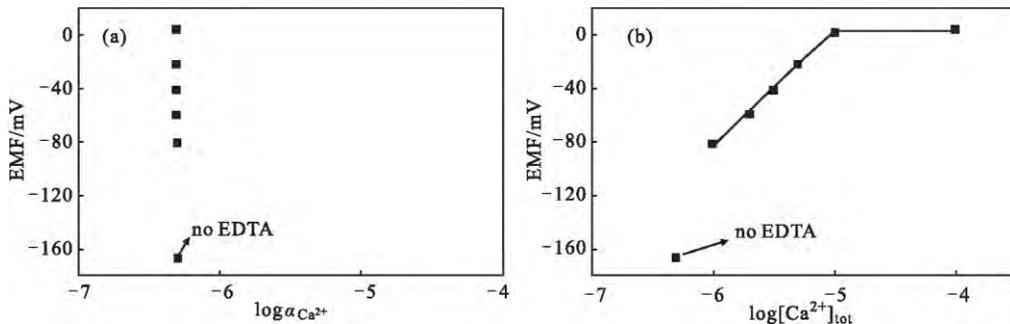


图 4  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) 在  $\text{CaCl}_2$  缓冲溶液中的电位响应

Fig. 4 Potential responses of  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) in the buffered calcium chloride solution

由图 3 可知,在活化条件下, $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(I) 在  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$  浓度范围内呈能斯特响应(图 3a),而在相同的  $\text{Ca}^{2+}$  活度、不同的总钙浓度条件下,其电位响应值近似相等(图 3b)。表明, $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(I) 的电位响应只与待测溶液中游离的  $\text{Ca}^{2+}$  活度有关。

图 2 曲线 b 中, $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) 在  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$  浓度范围内产生明显的超能斯特现象。从图 4 可知,该电极电位响应在超能斯特范围内与  $\text{Ca}^{2+}$  活度无关(图 4a),与总钙浓度呈近似线性相关(图 4b)。这一结果表明,在超能斯特范围内,膜外侧  $\text{Ca}^{2+}$  的活度由溶液中游离的  $\text{Ca}^{2+}$  以及络合解离出的  $\text{Ca}^{2+}$  的总和决定,即与  $\text{Ca}^{2+}$  总浓度有关。

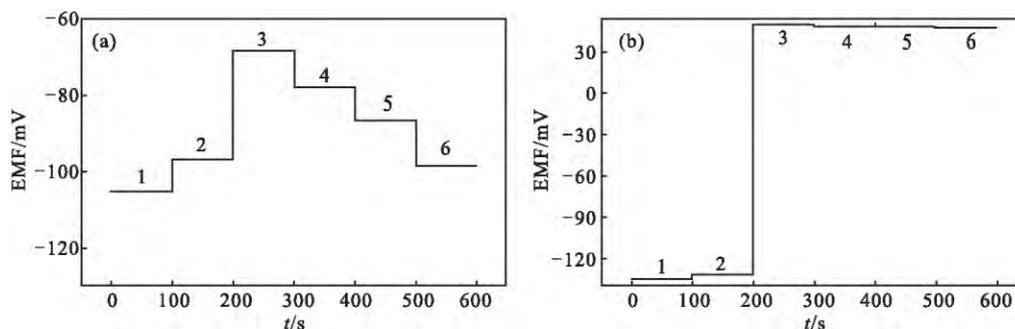
为了进一步验证  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) 用于总钙浓度测定的可用性,在  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  缓冲溶液中加入腐殖酸,并调节溶液  $\text{pH} = 9.0^{[13-15]}$ ,观察电极在腐殖酸存在条件下电位的变化情况,结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出,随着腐殖酸的加入, $\text{Ca}^{2+}$ -ISE

(I) 电位呈逐渐下降趋势,而  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) 保持  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  电位响应。这一结果进一步表明, $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(I) 可用于游离钙活度的检测,而  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) 可用于 EDTA 和腐殖酸介质中总钙浓度的测定。

### 3 结论

通过调节内充液制备了两种聚合物膜钙离子选择性电极  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(I) 和  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II),分别实现了游离钙和在络合剂 EDTA 和腐殖酸存在下总钙浓度的检测。结果表明, $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(I) 可以实现低至  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  游离钙活度的检测; $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II) 在  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$  浓度范围内呈超能斯特响应,电位响应与总钙浓度呈线性相关,与游离钙活度无关。该研究为进一步开展形态分析提供了一种简单、有效的技术手段。



1. 加入  $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$  2. 加入  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$  3. 加入  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$  4. 加入  $100 \mu\text{L} 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  腐殖酸  
5. 加入  $200 \mu\text{L} 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  腐殖酸 6. 加入  $300 \mu\text{L} 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  腐殖酸

图5 腐殖酸添加量对  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(I)(a) 和  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II)(b) 电位响应的影响

Fig. 5 Effect of humic acid dosage on the potential responses of  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(I)(a) and  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE(II)(b)

#### 参考文献:

- [1] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499-1502.
- [2] 吴宏, 黄德乾, 金焰, 等. 环境样品中铅、镉、汞、硒形态分析研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(4): 9-17.
- [3] 李冰, 杨红霞, 刘崴, 等. 溴、碘、砷、镉等有益有害元素形态分析及生态环境地球化学应用[J]. 地球学报, 2013, 34(4): 395-400.
- [4] LI Y, YAN X P, DONG L M, et al. Development of an ambient temperature post-column oxidation system for high-performance liquid chromatography on-line coupled with cold vapor atomic fluorescence spectrometry for mercury speciation in seafood[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005, 20(5): 467-472.
- [5] TU Q, JOHNSON Jr W, BUCKLEY B. Mercury speciation analysis in soil samples by ion chromatography, post-column cold vapor generation and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18(7): 696-701.
- [6] WAN Z, XU Z, WANG J. Flow injection on-line solid phase extraction for ultra-trace lead screening with hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Analyst, 2006, 131(1): 141-147.
- [7] BISPO M S, KORN M G A, da BOA MORTE E S, et al. Determination of lead in seawater by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after separation and pre-concentration with cocrystallized naphthalene alizarin[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57(12): 2175-2180.
- [8] 何红蓼, 李冰, 杨红霞, 等. 环境样品中痕量元素的化学形态分析 I. 分析技术在化学形态分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2005, 24(1): 51-58.
- [9] 杨桂朋, 张启华. 环境及水产品中汞的测定与形态分析进展[J]. 中国海洋大学学报, 2011, 41(11): 67-80.
- [10] BAKKER E, BÜHLMANN P, PRETSCH E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. general characteristics [J]. Chemical Reviews, 1997, 97(8): 3083-3132.
- [11] CERESA A, PRETSCH E, BAKKER E. Direct potentiometric information on total ionic concentrations [J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(9): 2050-2054.
- [12] SOKALSKI T, CERESA A, FIBBIOLI M, et al. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. 2. influence of composition of sample and internal electrolyte solution [J]. Analytical Chemistry, 1999, 71(6): 1210-1214.
- [13] 车得基. 腐植酸-金属络合物[J]. 郑州大学学报(自然科学版), 1979(1): 43-61.
- [14] KLOSTER N, BRIGANTE M, ZANINI G, et al. Aggregation kinetics of humic acids in the presence of calcium ions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 427: 76-82.
- [15] CHRISTL I. Ionic strength and pH-dependence of calcium binding by terrestrial humic acids [J]. Environmental Chemistry, 2012, 9(1): 89-96.

## 版权声明

为适应我国信息化建设, 扩大本刊及作者知识信息交流渠道, 本刊已被《中国学术期刊网络出版总库》及 CNKI 系列数据库、《万方数据——数字化期刊群》、《中文科技期刊数据库(全文版)》、《台湾华艺数据库》等收录。如作者不同意论文被收录, 请在来稿时向本刊声明, 本刊将作适当处理。

《化学与生物工程》编辑部