

基于 Schiff-base 结构化合物载体的汞离子选择性电极的制备与表征

张 军^{1,2}, 赵月前¹, 一家旺¹, 秦 伟¹

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所 山东省海岸带环境过程重点实验室, 山东 烟台 264003
2. 海南医学院 热带医学与检验医学院, 海南 海口 571101)

摘 要: 高产率合成了一种新的 Schiff base 结构化合物, 并将其表征为高选择性聚合物膜汞离子选择性电极载体。考察了不同增塑剂及离子交换剂对膜电极响应性能的影响, 在最佳膜组分条件下测得该电极对汞离子的线性响应范围为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ mol/L, 响应斜率为 (29.3 ± 0.3) mV/dec, 检出限为 2.6×10^{-7} mol/L; 该电极响应速率快 (小于 12 s), 可在较宽的 pH 范围内 (pH 2.8~5.6) 使用, 且其它常见碱金属、碱土金属以及过渡金属离子对该测试电极的干扰小; 可准确检测自来水中汞离子的浓度。

关键词: 离子选择性电极; 汞离子; Schiff base

中图分类号: O657.1; O614.243 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2011)02-0207-06
doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2011.02.018

Preparation and Characterization of a Mercury (II) -selective Polymeric Membrane Electrode

ZHANG Jun^{1,2}, ZHAO Yue-qian¹, DING Jia-wang¹, QIN Wei¹

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. School of Tropical and Laboratory Medicine, Hainan Medical University, Hainan 571101, China)

Abstract A new Schiff base compound derived from 1, 2, 4-triazole was synthesized with a high yield. Potentiometric responses of poly(vinyl chloride) (PVC) electrode based on this ligand as neutral ionophore showed high sensitivity and selectivity towards Hg^{2+} ion. Effects of different plasticizers and amounts of ion-exchanger on the potentiometric response property of Hg^{2+} -selective electrode (Hg^{2+} -ISE) were discussed. The result indicated that under the optimal membrane composition [PVC: 32.70, o-NPOE: 65.39, ionophore: 0.99, ion-exchanger: 0.92 ($w:w$)], a good Nernstian response slope of (29.3 ± 0.3) mV/dec was obtained for Hg^{2+} in a wide concentration range of $1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ mol/L with a detection limit of 2.6×10^{-7} mol/L. Except for silver ion, most of alkaline metal, alkaline earth metal and other common transition metal ions didn't interfere the performance of the membrane electrode. The fabricated Hg^{2+} -ISE can be used in a wide pH range of 2.8-5.6 with a fast response time of less than 12 s and can be used for 3 months without any obvious change in potentiometric response. The proposed electrode was also successfully applied as indicator electrode in the potentiometric detection of Hg^{2+} in lab water by standard addition method and the results were confirmed by ICP-MS.

Key words ion-selective electrode; mercury ion(II); Schiff base

汞是广泛存在于自然界的一种人体非必需元素。各种形态的汞及其化合物均具有高度的化学反应活性, 能与人体内蛋白质、酶和核酸等生物分子中的巯基、羧基以及磷酸基等官能团发生强烈络合, 扰乱细胞分裂和神经传递等生命过程, 对生命体的神经系统、肾脏以及肝脏造成损害^[1-5]。因此, 测定生物及环境样品中的 $Hg(II)$, 对疾病的临床诊断和环境污染的检测起着十分重要的作用。

收稿日期: 2010-09-03 修回日期: 2010-09-28
基金项目: 863 国家高技术发展计划资助项目 (2007AA09Z103)
通讯作者: 秦 伟, Tel: 0535-2109156, E-mail: wqin@yk.ac.cn

常见的汞检测方法如高效液相色谱法、元素分析法等,在实际应用中存在仪器昂贵等缺点。因此,低成本、简捷的汞检测方法成为重要的研究课题之一。而离子选择性电极法由于具有操作简单、重复性好、灵敏度高等特点,在众多分析测试手段中脱颖而出^[6-9]。

尽管以不同配合物为载体的汞离子选择性膜电极已有很多文献报道,但设计和合成新的化合物,通过某种性质的改变选择性识别汞离子仍是化学领域的一个研究热点^[9]。Schiffbase类化合物具有合成简单、产率高、与金属离子配位性能良好等优点,在离子选择性电极敏感材料方面的应用及研究得到广泛的关注^[9-11]。本文合成了一种新的 Schiffbase 结构化合物,并成功用作离子选择性电极载体,实现了水体中汞离子的检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Perkin-Elmer 1430 红外分析仪 (KBr 压片), Bruker WM-300 核磁分析仪 (TMS 内标), Thermo TSQ Quantum Access Agilent 1100 质谱仪, PHS-3C 型酸度计 (上海大中分析仪器厂), WRS-1B 数字熔点仪 (温度未校正), PXSJ-216 数字离子分析仪 (上海精密科学仪器有限公司), Elementar Vario Micro 元素分析仪 (德国 Elementar 公司)。

聚氯乙烯 (PVC)、邻硝基苯辛基醚 (*o*-NPOE)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP)、癸二酸二正辛酯 (DOS)、邻苯二甲酸丁酯 (DBP) 以及亲脂性离子交换剂四苯硼钠 (NaTFPB) 购于 Sigma 公司; 其它试剂均购于国药集团, 使用前未经进一步处理; 实验用水为二次去离子水 (18.2 M Ω , Pall Cascada)。

1.2 化合物的合成与表征

Schiffbase 结构化合物合成路线如图 1 所示。

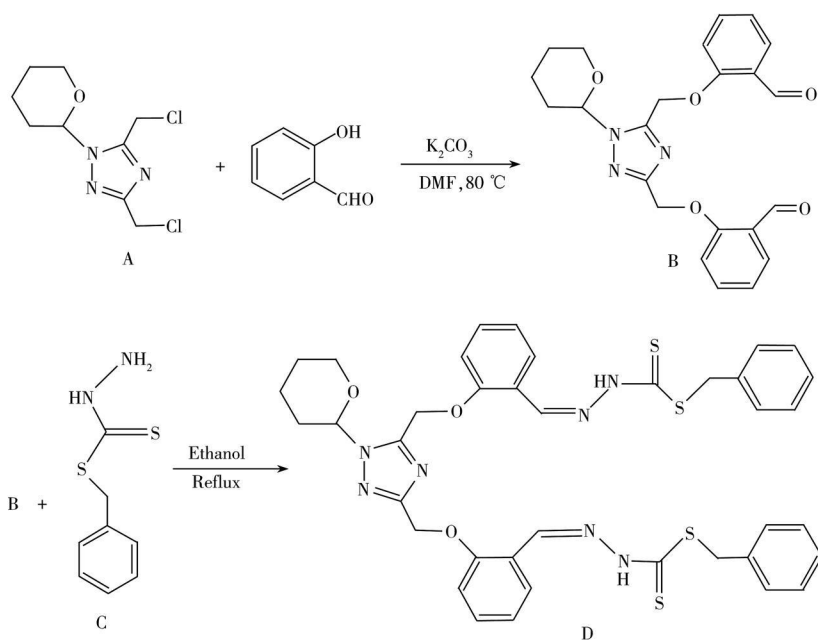


图 1 载体 D 的设计合成路线

Fig 1 Synthesis route of ionophore D

1.2.1 化合物 A 的合成 化合物 A 按照文献 [12] 方法合成。M. p: 83.0~83.5 °C (Lit 83.0~83.5 °C), MS (*m/z*): 180.1 (M⁺ + 1)。

1.2.2 化合物 B 的合成 将 4 mmol 无水碳酸钠和 2.4 mmol 水杨醛加入到 30 mL DMF 中, 80 °C 氮气保护下, 向该溶液滴加含有 1 mmol 化合物 A 的 DMF 溶液 10 mL。反应过夜, 冷却, 反应液倒入 500 mL 冰水中, 析出沉淀过滤, 经乙醇重结晶得白色固体, 产率 85.2%。M. p: 116.1~117.2 °C; R (KBr tablet cm⁻¹): 1681 (C=O), 1599, 1453 (C=N), 757 (Ar); MS (*m/z*): 422.3 (M⁺ + 1); ¹H NMR (δ ppm CDCl₃): 10.44~10.52 (s, 2H, HCO); 7.04~7.86 (m, 8H, Ar); 5.23~5.48

(s, 4H, Ar—O—CH₂); 5.65~5.68, 3.99~4.02, 3.61~3.67, 2.31~2.34, 2.08~2.10, 1.98~2.02, 1.62~1.72(m, 9H, THP). ¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃): 189.78, 189.05(C || O); 160.84, 159.60(C || N); 158.25, 151.61, 135.97, 135.70, 129.30, 128.18, 125.44, 125.29, 122.06, 121.40, 113.37, 113.05(Ar—C); 85.02, 61.52, 29.61, 24.59, 21.79(THP—C); 67.67, 63.99(Ar—O—CH₂).

1.2.3 化合物 C 的合成 化合物 C 按照文献 [13] 方法合成。M.p: 124.2~125.0 °C (Lit 124.0~125.0 °C), MS 199.98 (M⁺ + 1)。

1.2.4 化合物 D 的合成 氮气保护搅拌回流条件下, 将含有 2 mmol 化合物 B 的乙醇溶液 30 mL 滴加到 30 mL 含有 1 mmol 化合物 C 的乙醇溶液中。回流反应 4 h 后, 冷却析出固体。抽滤所得固体依次用水、无水乙醇、乙醚洗涤, 真空干燥。经无水乙醇重结晶得黄色晶体, 产率: 85%; M.p: 201.2~203.0 °C; MS *m/z* 804.03 (M⁺ + 1); IR (KBr tablet, cm⁻¹): 3313.1 (N—H), 2912.0 (Ar—H), 1681.6 (C || N); ¹H NMR (δ ppm, d₆-DMSO): 13.33 (s, 2H, NH), 8.59 (s, 1H, N || CH), 8.54 (s, 1H, N || CH), 7.77~7.80 (t, 2H, Ar—H), 7.41~7.46 (m, 6H, Ar—H), 7.25~7.34 (m, 8H, Ar—H), 7.00~7.06 (m, 2H, Ar—H), 5.63~5.66 (m, 1H, THF—OCH—N), 5.40~5.48 (s, 2H, O—CH₂), 5.23 (s, 2H, O—CH₂), 4.47 (s, 4H, SCH₂), 3.81~3.83 (t, 1H, THF—OCH₂), 3.54~3.58 (m, 1H, THF—OCH₂), 3.42~3.47 (m, 2H, THF—CH₂), 2.12~2.20 (m, 1H, THF—CH₂), 1.91~1.93 (m, 2H, THF—CH₂), 1.57~1.63 (m, 1H, THF—CH₂), 1.50~1.51 (m, 2H, THF—CH₂); ¹³C NMR (δ ppm, d₆-DMSO): 196.78, 196.68 (C || S); 158.41, 157.71, 157.14, 152.45 (Ar—C); 142.75, 142.52, 137.30, 132.77 (N || C), 129.71, 128.96, 127.69, 126.25, 126.11, 122.38, 122.25, 121.98, 114.18, 113.79 (Ar—C); 84.16 (N—C—O); 79.65, 67.19, 64.13, 61.24, 56.49 (O—C); 38.02 (SCH₂); 29.59, 24.83, 21.96, 19.03 (CH₂).

C₂₃H₂₃O₅N₃ 检出值 (理论值): C 65.54 (65.55); H: 5.503 (5.500); O: 19.0 (18.98); N: 9.969 (9.970)。

1.3 电极的制备及活化

基于载体的离子选择性电极膜的组成见表 1~2。将膜组分 (共 250 mg) 溶于 3 mL 四氢呋喃 (THF) 中, 剧烈搅拌 3 h 后, 将混合均匀的溶液倒入事先固定在平滑玻璃板上的玻璃环 (3 cm, i.d.) 中, 待溶剂室温自然挥发完毕后, 用打孔器切割成直径为 6 mm 的薄膜, 然后用 THF/PVC 的糊状物将其粘到 PVC 管上。

以 1.0×10^{-3} mol/L NaCl 为内充液, 1.0×10^{-2} mol/L NaNO₃ 溶液为活化液活化过夜, 用于选择性系数的测试; 以 1.0×10^{-3} mol/L Hg(NO₃)₂ 为内充液和活化液活化至少一天, 用于离子选择性电极的性能测试。电极电位由下列电池测定: Ag | AgCl | 内充液 | PVC 膜 | 样品溶液 || 1 mol/L LDAc | 饱和 KCl 溶液 | HgCl₂, Hg。

1.4 电极选择性系数的测定

选择性系数是离子选择性电极的一个重要参数, 本实验依照 Bakker^[14] 报道的单独溶液法测定选择性系数。活度系数根据德拜-休克尔公式计算, 液接电位根据亨德森公式校正。所测试干扰离子为: H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Et₄N⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 以及 Ag⁺。

2 结果与讨论

2.1 离子交换剂对膜电极响应性能的影响

电极膜中加入适量的离子交换剂不仅可增强电极的选择性, 还可提高电极对目标离子的灵敏度。据报道, 当膜相中载体与离子交换剂按一定摩尔比完全参与反应后, 载体仍剩余 50% 时, 电极有最佳响应^[11]。为研究膜相中离子交换剂含量对电极的影响, 以 *o*-NPOE 为增塑剂, 制备了载体和离子交换剂以 3 种不同摩尔比组合的电极 D₁ (4:1)、D₂ (3:1)、D₃ (2:1), 其响应特征如表 1 所示。结果显示, 电极 D₃ 有较宽的响应范围和较好的响应斜率, 即当载体与离子交换剂的摩尔比为 2:1 时, 电极有最佳响应, 根据文献报道, 此时载体 D 与汞离子形成了 1:1 的配合物。

表 1 基于载体 D 和不同离子交换剂量的汞离子选择性电极的电位响应

Table 1 Potentiometric responses of electrodes based on ionophore D with different amounts of ion exchanger

Electrode	Composition of membrane /%				Linear range $c/(mol \cdot L^{-1})$	Detection limit $c/(mol \cdot L^{-1})$	Slope mV/dec
	N _a	PVC	<i>o</i> -NPOE	Additive			
D ₁	32.83	65.70	0.46	1.01	$1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	4.1×10^{-6}	12.3
D ₂	32.81	65.50	0.69	1.00	$1.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5}$	3.2×10^{-6}	30.7
D ₃	32.70	65.39	0.92	0.99	$1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-4}$	2.6×10^{-7}	29.3

2.2 增塑剂对膜电极响应性能的影响

电极的选择性和灵敏度与电极膜所使用的增塑剂密切相关^[15], 增塑剂的极性影响载体在膜相中的流动性。分别以 *o*-NPOE(D₃)、DBP(D₄)、DOP(D₅)、DOS(D₆)为增塑剂, 制备各种膜组分含量相同的 4 种电极, 考察不同增塑剂对电极膜响应的影响(见表 2)。结果表明, 以介电常数最大的 *o*-NPOE 为增塑剂时, 电极具有最佳的能斯特响应、最低检出限及较宽的响应范围。

表 2 基于载体 D 和不同增塑剂的汞离子选择性电极的电位响应

Table 2 Potentiometric responses of electrodes based on ionophore D with different plasticizers

Electrode	Composition of membrane /%				Linear range $c/(mol \cdot L^{-1})$	Detection limit $c/(mol \cdot L^{-1})$	Slope mV/dec
	N _a	PVC	Plasticizers	Additive			
D ₃	32.70	65.39	<i>o</i> -NPOE	0.92	$1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-4}$	2.6×10^{-7}	29.3
D ₄	32.70	65.39	DBP	0.92	$1.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-4}$	5.5×10^{-6}	24.8
D ₅	32.70	65.39	DOP	0.92	$3.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-4}$	1.8×10^{-6}	22.8
D ₆	32.70	65.39	DOS	0.92	$3.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	2.0×10^{-6}	26.0

膜组分中 PVC、NPOE、Additive、D 的质量比为 32.70 : 65.39 : 0.92 : 0.99 时汞离子选择性电极(D₃)有最佳电位响应, 检出限为 $2.6 \times 10^{-7} mol/L$, 响应斜率为 $(29.3 \pm 0.3) mV/dec$, 线性范围为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-4} mol/L$ 。当浓度大于 $3.0 \times 10^{-4} mol/L$ 时, 电位呈下降趋势, 这是因为该载体对汞离子的亲和性太强, 造成电极膜带正电荷, 从而使电极对硝酸根响应。图 2 为最佳组分下, 汞离子选择性电极的实时响应曲线。结果表明, 该电极响应快, 在实际测试中达到平衡所需时间小于 12 s。

考察了最佳膜组分下 Hg²⁺ - ISE 的使用寿命。经测试, 该 Hg²⁺ - ISE 在 3 个月内具有较好的重复性, 电极电位偏移量仅为 $\pm 3 mV$ 。

2.3 电极的选择性

电极膜的选择性是离子选择性电极的重要性能参数, 决定了电极能否用于样品溶液的实际检测。本文采用分别溶液法^[14]考察了汞离子测试中一些常见阳离子的干扰。为防止汞离子水解, 在 pH 4.0 的硝酸环境下进行测试, 此时溶液中汞离子以二价态形式存在。实验发现, 除了银离子有一定干扰外, 其它常见碱金属、碱土金属以及过渡金属离子基本不对该汞离子选择性电极测试造成干扰(见表 3)。表明基于 Schiffbase D 载体的离子选择性电极对汞离子具有良好的选择性。

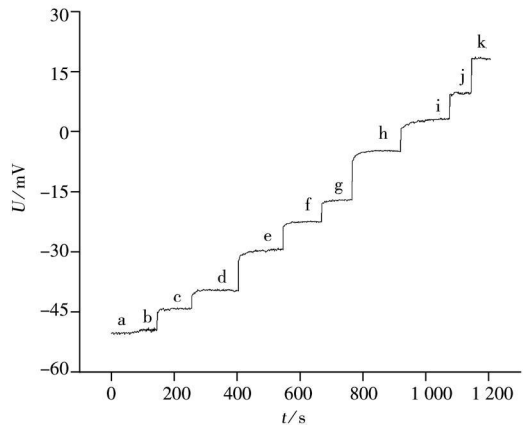


图 2 基于载体 D 汞离子选择性电极的实时响应曲线(电极 D₃)

Fig. 2 Dynamic response curves of the Hg²⁺ - ISE (Sensor No. D₃)
concentration of Hg²⁺ (a - k): 0.003, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 0.6, 1.0, 3.0, 6.0, 10, 30 ($\times 10^{-5} mol/L$)

表 3 基于 D 为中性载体的汞离子选择性电极的选择性系数

Table 3 Selectivity coefficients obtained with membrane based on ionophore D

Ion	$\log K_{Hg^{2+}}^{pot}$	Ion	$\log K_{Hg^{2+}}^{pot}$
Hg ²⁺	0	Ca ²⁺	-6.8
Li ⁺	-6.2	Cu ²⁺	-6.8
H ⁺	-5.9	Cd ²⁺	-7.0
Na ⁺	-5.7	Pb ²⁺	-6.4
K ⁺	-4.2	Ag ⁺	-0.53
Mg ²⁺	-7.2	Et ₄ N ⁺	0.13

2.4 pH 对膜电极响应性能的影响

固定 Hg^{2+} 浓度为 1.0×10^{-4} mol/L, 考察

pH 值 (pH 2.0~6.0) 对该膜离子选择性电极响应性能的影响。结果表明, 在较宽的 pH 范围内 (2.8~5.6), pH 的改变对电极电位响应无显著影响。当 pH 大于 5.6 时, 电极电位发生较大的偏移, 电位值比平衡电位降低近 6 mV, 这可能是因为汞离子在水中发生 $Hg^{2+} + OH^{-} \rightarrow HgOH^{+}$ 的反应, 造成溶液中的汞离子浓度减少, 电极电位响应降低; 随着 pH 值进一步增大, 汞离子水解生成 HgO 沉淀 ($Hg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow HgO + H_2O$), 造成电位值显著降低。当 pH 小于 2.8 时, 由于 H^{+} 浓度过高, 在电极膜中和 Hg^{2+} 离子同时与载体发生了络合作用, 使其电位响应变差, 电极电位值低于平衡电位, 随着 H^{+} 浓度增大, 干扰作用进一步增强。该测试结果为实际样品中 Hg^{2+} 的测试提供了依据。

2.5 新合成载体与已报道载体的性能对比

与近期发表的汞离子选择性电极性能相比^[16-21], 基于新合成载体的汞离子选择性电极具有检出限低、响应速度快以及响应斜率与能斯特相符等优点 (见表 4)。

表 4 新制备载体与报道载体性能比较

Table 4 Comparison of the proposed ionophore with reported ones

Ionophore	Response time /s	Detection limit $c/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Slope (mV/dec)	Reference
This work	< 12	0.25	29.3	
Ethyl-2-benzyl-2-phenylcarbamoyl acetate	40	0.70	30.0	[16]
Dimine donor ligand	10	8.9	25.0	[17]
Calixarene derivative	-*	0.40	28.7	[18]
Salicylaldehyde thiosemicarbazone bis (Amino-triazole sulfurethens)	30	1.0	29.0	[19]
	-	8.5	33.4	[20]
1-Furan-2-yl-4-(4-nitrophenyl)-2-phenyl-5H-imidazole-3-oxide	40	6.3	29.3	[21]

* no detected

2.6 实际样品的应用

根据标准加入法^[11], 对该汞离子选择性电极在实际水体中汞离子的应用进行研究, 测试结果与 ICP-MS 较吻合 (见表 5), 表明电极可用于实际样品的测定。

表 5 标准加入法测试水体中汞离子浓度

Table 5 Detection of Hg^{2+} in water by proposed Hg^{2+} -ISE with standard addition method

Hg^{2+} $c/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		Recovery $R/\%$	ICP-MS $c/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
Added	Found		
2.00	2.02	101	1.98
4.00	4.09	102	4.02
6.00	6.15	102	6.06

参考文献:

- [1] MOZAFFARIAN D. Fish mercury, selenium and cardiovascular risk: current evidence and unanswered questions [J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2009, 6(6): 1894-1916
- [2] MICHALKE B, HALBACH S, NISCHWITZ V. JEM Spotlight: Metal speciation related to neurotoxicity in humans [J]. *J Environ Monit*, 2009, 11(5): 939-954
- [3] CRUMP K L, TRUDEAU V L. Mercury-induced reproductive impairment in fish [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2009, 28(5): 895-907.
- [4] 孙明星, 徐鑫, 屠虹, 王芳, 高勤芬. ICP-MS 测定化肥中有害元素 Cr, Cd, As, Pb, Hg 的新方法 [J]. *分析测试学报*, 2009, 28(2): 243-246
- [5] 曾云龙, 唐春然. 四氯络汞 (II) 离子电极的研制及其应用研究 [J]. *分析测试学报*, 2004, 23(1): 78-80
- [6] 刘艳, 徐岚, 吴兴发. 2,4-二羟基苯甲醛缩硫脲合汞 (II) 为中性载体的高选择性碘离子电极的研究 [J]. *分析测试学报*, 2005, 24(3): 95-97
- [7] 汤英童, 朱振中, 许芳萍, 宋启军. PVC 膜修饰电极直接测定痕量聚氯乙烯类非离子表面活性剂 [J]. *分析测试学报*, 2007, 26(1): 42-46
- [8] BAKKER E, BÜHLMANN P, PRETSCH E. Carrier based ion selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics [J]. *Chem Rev*, 1997, 97(8): 3083-3132
- [9] PATEL B, KUMAR A, MENON S K. Mercury selective membrane electrode based on dithio derivatized macrocyclic compound [J]. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 2009, 64(1/2): 101-108

- [10] ZHANG M, WU X, CHAI Y Q, YUAN R, YE G R. A novel ion selective electrode for determination of the mercury (II) ion based on Schiff base as a carrier[J]. *J Chin Chem Soc* 2008, 55(6): 1345–1350
- [11] ZHANG J, DING JW, YIN T J, HU X F, YU S Y, QIN W. Synthesis and characterization of monoazathiacrown ethers as ionophores for polymeric membrane silver selective electrodes[J]. *Talanta* 2010, 81(3): 1056–1062
- [12] BRADSHAW JS, NIELSEN R B, TSE P, ARENA G, WILSON B E, DALLEY N K, LAMB J D, CHRISTENSEN J J, IZATT R M. Proton ionizable crown compounds. 4. New macrocyclic polyether ligands containing a triazole subcyclic unit[J]. *J Heterocyclic Chem*, 1986, 23(2): 361–368
- [13] 郑启升, 赵吉寿, 王金城, 颜莉. 一锅法合成胍基二硫代甲酸苯酯的研究[J]. *化学试剂*, 2007, 29(11): 684–686
- [14] BAKKER E. Determination of improved selectivity coefficients of polymeric membrane ion selective electrodes by conditioning with a discriminated ion[J]. *J Electrochem Soc* 1996, 143(4): L83–L85
- [15] ZHANG J, YU S Y, YIN T J, HU X F, QIN W. A comparative study of four 20-membered N_2S_4 -crown ethers as ionophores for polymeric membrane silver selective electrodes[J]. *Chin Chem Lett* 2010, 21(4): 464–467
- [16] HASSAN S S M, SALEH M B, ABDEL GABER A A, MEKHEMER R A H, ABDEL KREAM N A. Novel mercury (II) ion-selective polymeric membrane sensor based on ethyl-2-benzoyl-2-phenylcarbamoyl acetate[J]. *Talanta* 2000, 53(2): 285–293
- [17] GUPTA V K, CHANDRA S, LANG H. A highly selective mercury electrode based on a diamine donor ligand[J]. *Talanta* 2005, 66(3): 575–580
- [18] LU J Q, TONG X Q, HE X W. A mercury ion selective electrode based on a calixarene derivative containing the thiazole-azo group[J]. *J Electroanal Chem*, 2003, 540(2): 111–117.
- [19] MAHAJAN R K, KAUR I, LOBANA T S. A mercury(II) ion-selective electrode based on neutral salicylaldehyde thiosemicarbazone[J]. *Talanta* 2003, 59(1): 101–105.
- [20] 李艳, 柴雅琴, 袁若, 张丽娜, 梁文斌, 叶光荣. 基于双氨基三唑硫醚为中性载体的汞离子选择性电极的研究[J]. *分析化学*, 2007, 35(10): 1525–1528
- [21] MAHAJAN R K, PURIR K, MARWAHA A, KAUR I, MAHAJAN M P. Highly selective potentiometric determination of mercury(II) ions using 1-fluor-2-yl-4-(4-nitrophenyl)-2-phenyl-5H-imidazole-3-oxide based membrane electrodes[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 167(1/3): 237–243

(上接第 206 页)

- [15] 张锁江, 吕兴梅. 离子液体从基础研究到工业应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006
- [16] 孙伟, 高瑞芳, 毕瑞锋, 焦奎. 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[J]. *分析化学*, 2007, 35(12): 1813–1819
- [17] SIDDHARTH P. Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts[J]. *Anal Chim Acta* 2006, 556(1): 38–45
- [18] ROGERS R D, SEDDON K R S. Ionic liquids—solvents of the future? [J]. *Science*, 2003, 302(5646): 792–793
- [19] LÓPEZ-PASTOR M, SMONET B M, LENDEL B, VALCÁRCEL M. Ionic liquids and CE combination[J]. *Electrophoresis*, 2008, 29(1): 94–107.
- [20] B N W, JUN H, VICTORIA B, SHAHAB A S. Combined use of chiral ionic liquid and cyclodextrin for MEKC: Part I. Simultaneous enantioseparation of an ionic profens[J]. *Electrophoresis* 2009, 30(16): 2812–2819.
- [21] B N W, JUN H, VICTORIA B, SHAHAB A S. Combined use of chiral ionic liquid and CD for MEKC: Part II. Determination of binding constants[J]. *Electrophoresis* 2009, 30(16): 2820–2828
- [22] SU H L, LAN M T, HSIEH Y Z. Using the cationic surfactants N-cetyl-N-methylpyrrolidinium bromide and 1-cetyl-3-methylimidazolium bromide for sweeping micellar electrokinetic chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(27): 5313–5319.
- [23] NIU J G, QIU H D, LI J, LIU X, JIANG S X. 1-Hexadecyl-3-methylimidazolium ionic liquid as a new cationic surfactant for separation of phenolic compounds by MEKC[J]. *Chromatographia* 2009, 69(9/10): 1093–1096