

低检出限聚合物膜镉离子选择性电极的研制及应用

王倩文^{1,2}, 于顺洋¹, 梁荣宁^{1,2}, 王学伟^{1,2}, 张军^{1,2}, 秦伟^{*1}

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台 264003; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 基于痕量电位分析原理, 研制出了一种新型的聚合物膜镉离子选择性电极。通过优化电极内充液组成及聚合物膜组分, 电极在 $10^{-8} \sim 10^{-4}$ mol/L 镉浓度范围内呈现良好的能斯特响应, 响应斜率为 24.9 mV/dec。检出限可达 5.9 nmol/L。该电极应用于实际湖水样品中镉含量的检测, 结果与 ICP-MS 法数据较为吻合。

关键词: 镉; 离子选择性电极; 低检出限; 湖水

中图分类号: O657.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2011)10-034-04

镉是一种常见的重金属污染物质, 环境受到镉污染后, 镉可通过食物链进入人体并在人体内富集, 引起慢性中毒。湘江镉污染是 2009 年中国环境污染的标志性事件。

目前重金属离子的分析检测方法主要有原子吸收光谱法^[1,2]、电感耦合等离子体质谱法^[3]、溶出伏安法^[4]等, 化学传感器因其具有操作简单、携带方便、对分析物可进行连续快速检测等优越性能, 在环境监测领域得到广泛应用^[5-8]。聚合物敏感膜离子选择性电极是化学传感器的一个重要分支。本文研制了一种新型的镉离子选择性电极, 在优化内充液组成、膜组分的基础上实现了对镉的高灵敏度、高选择性检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PXSJ-216 离子计、精密电子天平、超纯水系统、0.45 μm 玻璃纤维滤膜、1000 W 高压汞灯、电感耦合等离子体质谱仪(Perkin-Elmer Elan 5000)。

聚氯乙烯(PVC)、邻-硝基苯辛醚(o-NPOE)、四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠(Borate)、N,N,N',N'-四丁基-3,6-二氧辛烷二硫代酰胺(ETH 1062)、四氢呋喃(THF)、氯化钠、硝酸镉、四乙基氯化铵、乙二胺四乙酸二钠盐(Na_2EDTA)、

NaNO_3 。

1.2 电极制备

电极膜由镉离子选择性载体(ETH 1062)、亲酯性的阳离子交换剂(Borate)、增塑剂(o-NPOE)和膜基体(PVC)组成。取 0.71% (质量分数, 16.4 mmol/kg) ETH 1062、0.44% (质量分数, 5 mmol/kg) Borate、66% (质量分数) o-NPOE、32.85% (质量分数) PVC, 共 250 mg, 溶于 3 mL THF 得到电活性物质溶液。搅拌 2 h 至溶液均匀无沉淀后, 倒入直径为 3.6 cm 的玻璃环中成膜。

1.3 电极活化

电极内充液由一系列浓度的 Na_2EDTA 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaNO_3 组成, 利用 NaOH 将内充液调至 pH 7。电极首先在含有 10^{-5} mol/L $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 1.0×10^{-4} mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的活化液中活化 12 h, 再转移至 1.0×10^{-8} mol/L $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 1.0×10^{-4} mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 组成的混合溶液中活化 12 h。

选择性系数测试的活化条件: 内充液和活化液均为 1.0×10^{-2} mol/L NaCl; 活化时间 1 d。

1.4 实验预处理

取某淡水湖表层水样, 采集完成后将样品装入经 0.1 mol/L 高纯 NH_3 清洗的聚四氟乙烯瓶中,

收稿日期: 2011-03-17; 修订日期: 2011-05-10

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金项目、国家自然科学基金项目(40776058) 和国家高技术研究发展计划(863 计划) 项目(2007AA09Z103) 资助

作者简介: 王倩文(1987-), 女, 硕士研究生; E-mail: wqin@yic.ac.cn

并置于冰箱中 4 °C 保存。取适量样品经 0.45 μm 微孔膜过滤, 并采用自制在线紫外消解装置(紫外灯功率为 1000 W; 石英螺旋管圆周直径 5.2 cm, 长 1.0 m, 内径 0.8 mm; 泵速 15 r/min) 在线消解得测试样品。

1.5 实验方法

以自组装电极为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 采用 PXSJ-216 离子计记录电极电位。

其中测试电池的结构为: Ag, AgCl (3 mol/L KCl) | 内充液 | PVC 膜 | 待测液 || KCl (饱和溶液) | Hg₂Cl₂, Hg。

2 结果与讨论

2.1 内充液的优化

聚合物敏感膜离子选择性电极的检测原理基于敏感膜的响应电位与分析物离子活度关系符合能斯特方程。传统离子选择性电极的检出限之所以难以优于微摩尔浓度数量级起因于在零电流条件下存在一个从电极膜相流向样品溶液相的稳态离子通量^[9]。该离子通量导致了电极膜与液相界面层中主离子(即待测离子)浓度比试液本体中高出约 10⁻⁶ ~ 10⁻⁷ mol/L。对于高浓度的试样, 这个影响是可以忽略的。但是对于低浓度试样体系, 存在于液/膜界面处的这一微量浓度附加值显著影响了膜电位的数值, 严重限制了离子选择性电极的实际检出限。研究表明通过改善电极内充液的组成可以将电极性能优化, 降低主离子由内向外(膜相进入待测液)或由外向内(待测液进入膜相)的流动对电极的检出限的影响。

根据 Fick 扩散定律^[10], 电极的实际检出限(DL)可表示为:

$$DL = \frac{D_{膜相} \cdot \delta_{膜相}}{D_{水相} \cdot \delta_{水相}} (c_{膜内侧} - c_{膜外侧})$$

式中 $D_{膜相}$ 、 $D_{水相}$ 分别为主离子在膜相及水相中的扩散系数; $\delta_{膜相}$ 、 $\delta_{水相}$ 分别为主离子在膜相及水相中的扩散层厚度; $c_{膜内侧}$ 、 $c_{膜外侧}$ 分别为膜相中主离子在内充液一侧及样品液一侧的表面浓度。由上式可以看出, 通过改变与主离子扩散作用相关的实验参数, 则可以显著减小从膜相进入试液相的主离子通量对电极检出限的影响。本研究中在固定其它参数不变的情况下, 采用离子缓冲溶液组成的内充液体系以减小膜内侧的主离子浓度($c_{膜内侧}$), 降低零电流下由膜相进入待测试样的主离子通量, 从

而达到降低检出限的目的。

本研究选用 Na₂EDTA 作为络合剂形成离子缓冲溶液体系, 研究过程中保持 Cd(NO₃)₂ 和 NaNO₃ 的浓度恒定, 改变络合剂 Na₂EDTA 的浓度, 以得到不同的络合体系。由于电极内充液引入 Na₂EDTA 离子缓冲体系, 从而大幅减小内充液中游离待测金属离子浓度, 同时提高干扰离子 Na⁺ 的浓度, 使得 Na⁺ 成为电极内侧膜表面电位的决定性离子, 从而有效减小 Cd²⁺ 在内充液一侧的膜表面浓度 $c_{膜内侧}$, 降低了电极的检出限。电极具体内充液组成见表 1。不同内充液组成所构建电极的电位响应如图 1 所示。由图 1 可以看出, 随着 Na₂EDTA 浓度的升高, 电位响应差值逐渐变大, 电极的能斯特响应范围逐渐变宽。然而, 伴随着 Na₂EDTA 浓度的进一步升高, 电极最终出现超能斯特现象。推测其原因可能为样品/电极膜界面处主离子 Cd²⁺ 耗尽, 从而导致超能斯特现象的产生。由此可以得出电极的最佳响

表 1 电极内充液的组成

Tab. 1 Internal solutions with 1 × 10⁻⁴ mol/L Cd(NO₃)₂, 10⁻² mol/L NaNO₃ and different concentrations of Na₂EDTA used in the different Cd²⁺-ISEs

工作电极	c/(mol/L)		
	Na ₂ EDTA	Cd(NO ₃) ₂	NaNO ₃
1	1 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻²
2	1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻²
3	1 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻²
4	1 × 10 ⁻⁷	1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻²

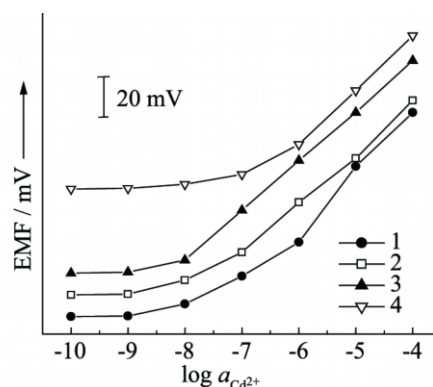


图 1 镉离子选择性电极的电位响应曲线
Fig. 1 Potentiometric response curves of the different Cd²⁺-ISEs.

电极具体内充液组成见表 1

应条件为:内充液中 Na_2EDTA 的浓度为 1.0×10^{-5} mol/L, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 10^{-4} mol/L, NaNO_3 浓度为 10^{-2} mol/L 时。在最佳条件下电极对镉离子的实时电位响应曲线如图2所示。由图2可以看出,电极在 $10^{-4} \sim 10^{-8}$ mol/L 浓度之间对镉离子呈现良好的能斯特响应,响应斜率 $S = 24.9$ mV, 相关系数 $r = 0.9999$, 此时电极的检出限 $\text{DL} = 5.95$ nmol/L。

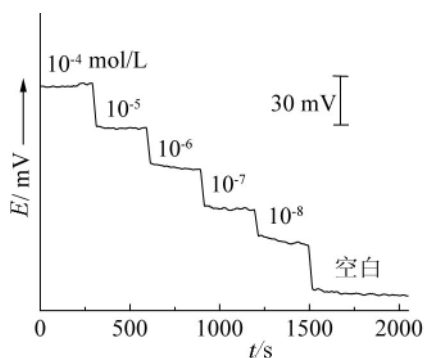


图2 最佳条件下电极实时响应曲线

Fig. 2 Real-time response curve of the ISE under optimized condition

电极3内充液见表1

2.2 膜组分的影响

离子选择性聚合物膜组分对电极性能有直接影响^[11]。本实验中镉离子选择性膜的组成为 ETH 1062, Borate, o-NPOE, PVC。其中 ETH 1062 为镉离子选择性载体,它与镉离子的配比为 1:2。该离子载体与镉离子的强结合能力决定了敏感膜良好的选择性。Borate 是一种钠的硼酸盐,它为金属离子提供离子位点,维持膜内的电荷平衡。o-NPOE 是增塑剂,它将离子载体和离子位点均匀溶解于膜中,并通过促进膜内离子迁移降低膜的阻抗。PVC 是聚氯乙烯,是膜的骨架部分,保证了有机液膜具有良好的机械稳定性。

参照传统的离子选择性电极选择膜的最佳组成^[12],本实验采用的膜组成为 0.71% (质量分数, 16.4 mmol/kg) ETH 1062, 0.44% (质量分数, 5 mmol/kg) Borate, 66% (质量分数) NPOE 与 32.85% (质量分数) PVC。

2.3 电极选择性研究

由于实际湖水中重金属含量很低且组成复杂,若将离子选择电极用于湖水检测必须考虑可能存

在的其他离子对本文结果的影响。

研究中采用 Bakker 的分别溶液法测定电极的选择性系数^[13]。由 Nicolskii-Eisenman 方程^[14]计算出电极对干扰离子的选择性系数 K_{ij}^{pot} 。如表2所示,本文采用的聚合物膜离子选择性电极对实际样品中常见干扰离子具有良好的选择性,其中对 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的选择性系数 $\log K_{ij}^{\text{pot}}$ 分别为 -11.6, -7.3, -8.1, -7.4。由此证明样品中存在的干扰离子不会对实际样品测定产生干扰,本文中所采用的电极可以适用于湖水样品中镉离子的测定。

表2 镉离子选择性电极对干扰离子的选择性系数

Tab. 2 Selectivity coefficients for various interfering cations of the Cd^{2+} -ISE

干扰离子 J	选择性系数 $\log K_{ij}^{\text{pot}}$	干扰离子 J	选择性系数 $\log K_{ij}^{\text{pot}}$
Na^+	-11.6	Ca^{2+}	-8.1
K^+	-7.3	Mg^{2+}	-7.4
H^+	-6.6	Ni^{2+}	-7.2
NH_4^+	-8.5	Zn^{2+}	-6.9
Ag^+	-1.8	Cu^{2+}	-2.2
Co^{2+}	-7.4	Hg^{2+}	-2.3
Pb^{2+}	-2.5	Sn^{4+}	-13.6

2.4 湖水样品中镉的检测

将所研制的聚合物膜离子选择性电极用于实际湖水样品中镉含量的检测,采用标准加入法计算消解样品中镉离子的浓度,测试结果见表3。可以看出,除样品2的测试结果与 ICP-MS 方法测定值偏差较大以外,其余测定结果与 ICP-MS 法相符。我们推测样品2预处理过程中有机物消解可能未完全,从而导致溶液中存在部分镉以络合态形式存在而无法检出。综合分析,本研究所开发的电极的检测结果与 ICP-MS 结果相比具有较好的一致性。

表3 本文检测数据与 ICP-MS 方法比较

Tab. 3 Comparison of the results of the Cd^{2+} -ISE and ICP-MS

样品	$c_{\text{Cd}^{2+}} / (\times 10^{-8} \text{ mol/L})$	
	离子选择性电极 (n=5)	ICP-MS (n=3)
1	7.5 ± 0.5	7.1 ± 0.6
2	3.6 ± 0.7	5.0 ± 0.3
3	5.0 ± 0.4	4.4 ± 0.5
4	8.1 ± 0.6	9.5 ± 0.6

参考文献

- [1] Prankel S H , Hixon R M , Phillips C J C. Environmental Research ,2004 ,94: 171
- [2] 张苗,陶琳,项海波,等. 分析试验室,2009,28(5):275
- [3] Wen X D , Wu P , Xu K L , Wang J W , et al. Microchem J ,2009 91: 193
- [4] Angela Milne , William Landinga , Michael Bizimisb , et al. Anal Chim Acta ,2010 665: 200
- [5] Suteerapataranon Siripat , Jakmunee Jaroon , Vaneesorn Yuthsak , et al. Talanta ,2002 58: 1235
- [6] Bakker E , Bühlmann P , Pretsch E. Chem Rev , 1997 ,97: 3083
- [7] Sokalski T , Ceresa A , Zwickl T , et al. J Am Chem Soc ,1997 ,119: 11347
- [8] Malon A , Vigassy T , Bakker E , et al. J Am Chem Soc ,2006 ,128: 8154
- [9] Sokalski T , Zwickl T , Bakker E , et al. Anal Chem , 1999 ,71: 1204
- [10] Bakker E , Pretsch E. Trends Anal Chem , 2005 , 24: 199
- [11] Ceresa Alan , Sokalski Tomasz , Pretsch Ernő. J Electroanal Chem ,2001 501: 70
- [12] Zsófia Szigetia , István Bitterb , Klára Tóthc , et al. Anal Chim Acta ,2005 ,532(2): 129
- [13] Bakker E. J Electrochem Soc ,1996 ,143: 83
- [14] Smith Michael J , Manahan Stanley E. Anal Chem , 1973 ,45(6): 836

Preparation and application of a polymeric membrane cadmium ion-selective electrode with a low detection limit

WANG Qian-ven^{1,2} , YU Shun-yang¹ , LIANG Rong-ning^{1,2} , WANG Xue-wei^{1,2} , ZHANG Jun^{1,2} and QIN Wei^{*1}
(1. CAS and Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes , Yantai Institute of Coastal Zone Research , Chinese Academy of Sciences , Yantai 264003; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049) , Fenxi Shiyanshi 2011 30(10): 34 ~ 37

Abstract: A polymeric membrane ion-selective electrode with lower detection limit has been fabricated for sensitive and selective determination of Cd²⁺. The influences of the composition of internal solution and membrane on the response of Cd²⁺-selective electrode have been studied. Under the optimized conditions , the proposed electrode exhibits Nernstian responses to Cd²⁺ in the concentration range of 10⁻⁸ ~ 10⁻⁴ mol/L with a slope of 24.9 mV/dec. , and the detection limit is 5.95 nmol/L. The proposed electrode has been successfully used for the determination of trace Cd²⁺ in lake water and the results have agreed well with those obtained by ICP-MS.

Keywords: Cadmium; Ion-selective electrode; Low detection limit; Lake water