

基于硫氮杂冠醚离子载体的高选择性聚合物膜汞离子选择性电极

赵月前^{1,2}, 张 军³, 尹坦姬¹, 丁家旺^{1,2}, 秦 伟^{*1}

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院及山东省海岸带环境过程重点实验室, 山东烟台 264003; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 海南医学院热带医学与检验医学院, 海南海口 571101)

摘 要:以硫氮杂冠醚化合物为离子载体, 制备了一种高选择性聚合物膜汞离子选择性电极。通过对电极膜的组成及活化条件进行优化, 电极在 $3.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 的范围内对汞离子呈能斯特响应, 响应斜率为 31.2 mV/dec, 检出限为 2.0×10^{-8} mol/L。该电极对大多数常见的金属离子具有良好的选择性, 并可作为指示电极用于电位滴定。

关键词:汞离子; 离子选择性电极; 硫氮杂冠醚

中图分类号: O657.15 文献标识码: A

汞污染已成为严重的环境问题, 它对人类健康和生态环境构成了极大危害, 因此, 准确快速地检测环境中的汞具有重要意义。目前检测汞常用的方法包括冷蒸气光谱法^[1]及色谱-质谱联用技术^[2]等。这些方法存在仪器体积大、操作复杂、检测成本高等缺点, 不适合现场快速检测。离子选择性电极 (Ion-selective Electrode, ISE) 具有响应快速、使用方便及成本低等优点, 已成功应用于临床和环境许多重要离子的检测^[3-4]。近年来, 检测汞离子的聚合物膜离子选择性电极屡见报道^[5-7]。但是, 这些电极均采用高浓度待测离子溶液作为内充液和活化液, 在测定低浓度待测离子时, 电极会产生由敏感膜向样品溶液的离子通量, 导致电极膜与样品溶液的界面层中的主离子浓度比样品液本体高出约 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ mol/L^[8], 从而制约了电极检测限的降低。另外, 已报道的汞离子选择性电极对一些常见碱金属 (如 Na^+ , K^+) 的选择性普遍较差^[5-7], 电极不能在高浓度干扰离子背景下实施测定, 限制了这类电极的实际应用。

本研究利用新合成的硫氮杂冠醚化合物作为离子载体, 构建了一种新的汞离子选择性电极。通过优化电极膜的组成及活化条件, 提高了测定的选择性并降低了电极的检出限。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1430 红外分析仪 (Perkin-Elmer 仪器有限公司); WM-300 核磁分析仪 (瑞士, Bruker 公司); Thermo TSQ Quantum Access Agilent 1100 质谱仪 (安捷伦科技有限公司); WRS-1B 数字熔点仪 (上海精密科学仪器有限公司); Olympus CX 31 电子显微镜 (日本, Olympus 集团); PXSJ-216 数字离子分析仪 (上海精密科学仪器有限公司); CASCADE-BIO 超纯水系统 (美国, Pall 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) 以及四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠 (NaTFPB) 购于 Sigma 公司; 其他试剂均

收稿日期: 2011-04-06 修回日期: 2011-05-18

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (No. KZCX2-YW-410); 国家自然科学基金 (No. 40776058); 国家 863 计划 (No. 2007AA09Z103)

* 通讯作者: 秦 伟, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 化学与生物传感器。

为分析纯。 Hg^{2+} 标准溶液为 0.1 mol/L (0.1 mol/L HNO_3)。实验用水为二次去离子水 ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 电极的制备

电极膜组分组成如下: $0.4 \text{ wt}\%$ 离子交换剂 (NaTFPB , 5 mmol/kg), $0.8 \text{ wt}\%$ 硫氮杂冠醚化合物 (10 mmol/kg), $65.8 \text{ wt}\%$ 增塑剂 ($o\text{-NPOE}$) 和 $33.0 \text{ wt}\%$ 聚氯乙烯 (PVC), 总质量为 273.4 mg 。将称好的膜组分溶解于 2 mL 新蒸四氢呋喃中, 剧烈搅拌 2 h 后倒入固定于平整的玻璃板上的玻璃环 (直径为 28 mm) 中。放置过夜使溶剂挥发完全, 得到均匀透明的弹性膜, 厚度约为 $200 \mu\text{m}$ 。将此膜用打孔器切成直径为 7 mm 的圆片, 并用四氢呋喃粘于 PVC 管末端 (直径为 6 mm)。

1.3 实验方法

1.3.1 电极选择性系数的测定 采用 Bakker 等人^[9] 提出的分别溶液法测定。以 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 NaCl 为电极内充液和活化液, 活化电极 1 d , 然后按照以下顺序测定选择性系数: H^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Et_4N^+ 。

1.3.2 电极理论检出限的测定 将电极在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L NaCl}$ 中活化过夜, 然后分别测定电极在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L HNO}_3$ 和 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L Hg}(\text{NO}_3)_2$ 中的电位值, 记作 E_1 和 E_2 , 求出电位差 ($\Delta E = E_2 - E_1$), 并通过能斯特公式计算出对应的理论检出限^[10]。

1.3.3 传统的汞离子选择性电极膜的活化 以 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 为内充液, 在 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中活化 2 d 后测定。

1.3.4 低检出限汞离子选择性电极的活化 第一步, 以 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L Et}_4\text{NNO}_3$ 和 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L Hg}(\text{NO}_3)_2$ 混合液为电极内充液, 在 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 中活化 2 d ; 第二步, 以 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 0.2 mol/L 的 HAc-NaAc 为内充液, 在 $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中活化 1 d 。电极测定背景溶液是 $\text{pH}=4.4$ 的 $0.2 \text{ mol/L HAc-NaAc}$ 。

1.3.5 电极电位由下列电池测定 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg} | \text{饱和 KCl 溶液} | 1.0 \text{ mol/L LiOAc 溶液} || \text{样品溶液} | \text{PVC 膜} | \text{内充液} | \text{Ag, AgCl} (3.0 \text{ mol/L KCl})$ 。离子活度系数根据 Debye-Huckel 公式计算, 液接电位根据 Henderson 公式校正。

2 结果与讨论

2.1 硫氮杂冠醚化合物的合成

硫氮杂冠醚化合物合成路线如图 1 所示。

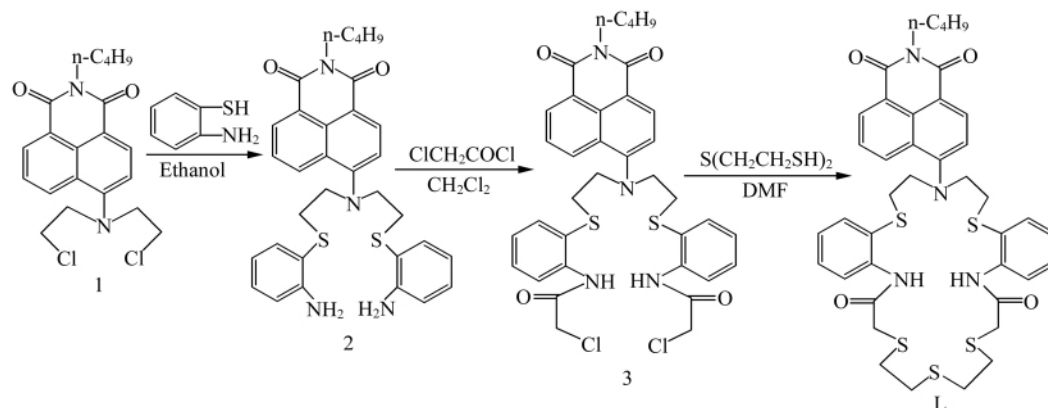


图 1 离子载体 L 的合成路线图
Fig. 1 Synthesis route of ionophore L

2.1.1 化合物 1 的合成 化合物 1 参照文献^[11] 合成。

2.1.2 化合物 2 的合成 在氮气保护及搅拌条件下, 将 0.1 mol 邻巯基苯胺加入到溶解有 0.1 mol 金属钠的 50 mL 无水乙醇中, 加热搅拌 10 min 。回流条件下, 将溶有 0.05 mol 化合物 1 的 20 mL 无水乙醇溶液缓慢滴加到上述溶液中, 滴加完毕后, 继续反应 3 h 。反应完毕后, 反应液冷却过滤, 倒入水中洗涤, 再用乙醚萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥并蒸干, 所得产物用于下一步反应。

2.1.3 化合物 3 的合成 在冰盐浴条件下, 将 50 mL 含有 0.5 mol 氯乙酰氯的 CH_2Cl_2 溶液缓慢滴加到

含 0.2 mol 化合物 2 的 250 mL CH_2Cl_2 溶液中, 常温反应过夜。反应完全后过滤, 饱和 NaHCO_3 溶液洗涤后干燥并蒸干, 所得固体依次用乙醇和乙醚洗涤, 真空干燥后乙腈重结晶。

2.1.4 化合物 L 的合成 在氮气保护及搅拌条件下, 2 h 内将 50 mL 含有 5 mmol 化合物 3 的 DMF 溶液和 50 mL 溶有 5 mmol 双巯乙基硫醚的 DMF 溶液同时缓慢滴加到 50 mL 含有 20 mmol 无水碳酸钠的 DMF 溶液中。反应过夜后, 混合液倒入 500 mL 冷水中剧烈搅拌 2 d, 将析出固体抽滤后依次用水、乙醇、乙醚洗涤, 真空干燥, 以 DMF 重结晶。MS: m/z 804. 03 $[\text{M}]^+$; IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3 283. 2 (N-H), 1 660. 3 (C=O), 1 579. 4, 1 528. 3, 1 433. 8, 746. 3; ^1H NMR (δ : ppm CDCl_3): 9. 51 (s, 2H, NH), 8. 54~8. 55 (d, 1H, ArH), 8. 42~8. 44 (d, 1H, ArH), 8. 29~8. 31 (d, 2H, ArH), 8. 22~8. 23 (d, 2H, ArH), 8. 01 (s, 1H, ArH), 7. 56~7. 59 (t, 1H, ArH), 7. 23~7. 28 (m, 5H, ArH), 7. 14~7. 15 (d, 1H, ArH), 6. 89~6. 92 (t, 2H, ArH), 4. 15~4. 18 (t, 2H, $\text{O}=\text{CNCH}_2$), 3. 51~3. 54 (t, 4H, NCH_2), 3. 45 (s, 4H, CH_2), 2. 88~2. 95 (t, 8H, SCH_2), 1. 68~1. 73 (m, 2H, CH_2), 1. 41~1. 48 (m, 2H, CH_2), 0. 96~0. 99 (t, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (δ : ppm CDCl_3): 166. 76, 164. 29, 163. 80, 162. 54 (C=O), 152. 17, 138. 76, 134. 54, 131. 54, 131. 32, 129. 96, 129. 84, 129. 82, 127. 12, 126. 13, 124. 61, 123. 26, 122. 49, 120. 44, 117. 77, 117. 49 (ArC), 53. 11, 40. 12, 37. 78, 36. 47, 33. 78, 32. 08, 31. 42, 30. 22, 20. 36, 13. 83。

2.2 膜组分对电极性能的影响

不同极性的增塑剂对电极的选择性和检出限有很大影响。实验通过测定电极的理论检出限^[10]和电极选择性系数比较了四种不同的增塑剂对电极性能的影响。如表 1 所示, 以 *o*-NPOE 为增塑剂时, 电极的理论检出限最低, 且对几种常见干扰离子具有最佳的选择性。这是由于 *o*-NPOE 的极性较大, 使得汞离子与离子载体在聚合物膜中的配位结合常数较大^[12], 从而有更好的响应性能。因此实验选用 *o*-NPOE 作为增塑剂。

表 1 不同种类的增塑剂对汞离子选择性电极性能的影响

Table 1 The effect of different plasticizers on the performance of Hg^{2+} -ISEs based on ionophore L

Plasticizers	Dielectric constant	Detection limit (mol/L)	$\log K_{\text{Hg}, \text{Li}}^{\text{pot}}$	$\log K_{\text{Hg}, \text{K}}^{\text{pot}}$	$\log K_{\text{Hg}, \text{Na}}^{\text{pot}}$
<i>o</i> -NPOE	23.9	10^{-16}	-13.60	-8.97	-11.90
DOS	3.9	10^{-6}	-2.14	-0.29	-1.96
DBP	6.4	10^{-8}	-4.02	-2.68	-3.47
DOP	5.1	10^{-9}	-4.61	-3.50	-3.81

研究显示, 聚合物膜离子选择性电极中增塑剂和 PVC 的量分别是 66 wt% 和 33 wt% 时, 电极敏感膜有最佳的物理属性, 能够保证各种组分在膜中有合适的流动性^[12]。因此本文采用了这一比例。离子交换剂可以促进敏感膜界面的离子交换过程, 降低电极敏感膜的阻抗及脂溶性阴离子对电极的干扰^[12-13]。研究显示, 膜相中离子载体的量相对于膜相中的离子交换位点过量 50% 时电极有最佳响应^[14]。本文选用四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠 (NaTFPB) 为离子交换剂, 并且 NaTFPB 和离子载体的用量分别为 5.0 mmol/kg 和 10.0 mmol/kg。

2.3 电极选择性系数和络合稳定常数的测定

选择性系数是离子选择性电极最重要的参数之一, 它表明了干扰离子对主离子的干扰程度并决定了电极是否能够在一定干扰背景下准确测定待测离子。本文采用改进的分别溶液法^[9]测定电极的选择性系数, 结果如表 2 所示。本文采用的离子载体对汞离子的选择性优于先前报道的离子载体^[15-16]。

表 2 汞离子选择性电极的选择性系数

Table 2 Potentiometric selectivity coefficients for the proposed Hg^{2+} -ISE

Interfering ion	$\log K_{\text{Hg}, \text{J}}^{\text{pot}}$			Interfering ion	$\log K_{\text{Hg}, \text{J}}^{\text{pot}}$		
	This work	Ref. [17]	Ref. [18]		This work	Ref. [17]	Ref. [18]
Mg^{2+}	-14.4	-8.30	-9.39	Ca^{2+}	-13.2	-7.60	-8.96
Li^+	-13.6	-7.70	-8.40	Cu^{2+}	-11.2	-6.50	-8.37
Na^+	-11.9	-6.90	-7.65	Pb^{2+}	-10.5	-5.90	-7.56
H^+	-11.3	-6.90	-7.97	Cd^{2+}	-13.2	-7.50	-8.75
K^+	-8.97	-5.70	-5.95	Et_4N^+	-1.92	-	-2.09

敏感膜中离子载体和待测离子的络合能力可以采用络合稳定常数表征。溶液中干扰离子和待测离子在敏感膜界面的交换过程与它们和膜中离子载体的络合能力有很大关系,这也决定了电极对各种离子的选择性的。本实验利用 Ceresa 等人^[17]报道的方法测定了敏感膜中汞离子和硫氮杂冠醚载体的络合稳定常数,结果显示所合成的离子载体和汞离子具有很强的络合能力($\log\beta=17.10$),从而保证了电极对汞离子具有良好的选择性。

2.4 pH 的影响

汞离子在溶液中的形态易受溶液酸度的影响,汞离子与氢氧根离子结合后主要以 $\text{Hg}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 等形式存在^[18],在不同的 pH 范围有不同的汞离子形态。本文考察了电极对于含有恒定汞离子浓度($3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)但不同的 pH 值溶液的电位响应,实验结果表明,电极电位在 $\text{pH}=2.0 \sim 4.8$ 范围内基本保持稳定(图 2)。当溶液 $\text{pH} > 4.8$ 时,溶液中的 OH^- 会与汞离子络合而使得电位下降;在溶液 $\text{pH} < 2.0$ 时,溶液中高浓度 H^+ 与膜相中的离子载体分子中含氮基团发生质子化作用,削弱了载体与汞离子的结合能力,从而导致电位降低。

2.5 电极的响应

研究发现,由于传统的离子选择性电极的内充液是高浓度的主离子溶液($\geq 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$),在零电流条件下会发生由内充液向样品液的离子通量^[8]。离子通量的存在使电极敏感膜和样品液的界面处的待测离子浓度比样品液本体高出 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ mol/L}$,这个浓度附加值会影响电极对低浓度待测离子的响应。

本文研究和对比了传统的以高浓度主离子活化的电极和采用新的活化方式活化的低检出限电极。低检出限电极首先采用亲脂性很强的四乙基铵活化,以占据敏感膜内侧的离子位点,然后采用高浓度的主离子活化。四乙基铵活化电极内界面的作用是抑制从内充液向样品液的主离子的离子通量的产生;而高浓度主离子活化能够保证内界面电位的稳定,防止电极出现超能斯特响应。结果表明这种方法成功地降低了电极的检出限。传统电极和低检出限电极的工作曲线如图 3 所示,后者电极在 $3.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的线性范围内对汞离子呈近能斯特响应,响应斜率为 $31.2 \pm 0.1 \text{ mV/dec}$,其检出限($2.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$)低于传统电极的检出限($3.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$)。电极对汞离子的响应速度较快,达到平衡需要的时间小于 20 s;同一根电极测定的相对标准偏差为 0.4% ($1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $n=7$),不同电极之间测定的相对标准偏差为 5.6% ($1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $n=5$)。

2.6 滴定实验

以本文构建的 Hg^{2+} -ISE 作为指示电极,用 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的 EDTA 溶液滴定 20 mL 的 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。如图 4 所示,滴定曲线突跃明显,溶液中的汞离子可以被准确滴定。

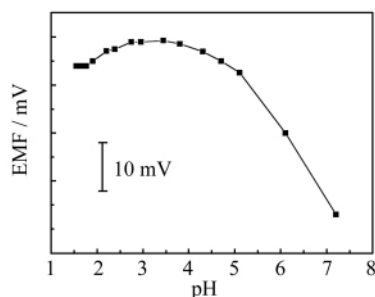


图 2 溶液酸度对汞离子选择性电极响应的影响
Fig. 2 Effect of sample pH on the response of the Hg^{2+} -ISE

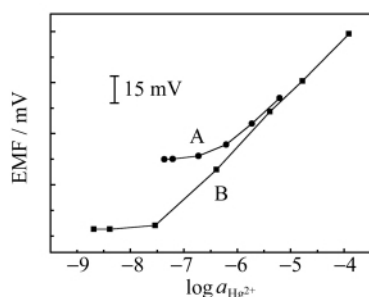


图 3 传统方式活化的汞离子选择性电极(A)和低检出限电极(B)对汞离子的电位响应的比较
Fig. 3 Comparison of traditional electrode(A) and the electrode with a lower detection limit(B)

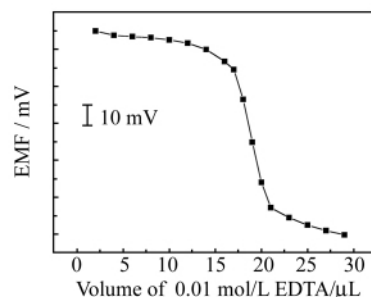


图 4 EDTA 滴定 Hg^{2+} 的电位滴定曲线
Fig. 4 Potentiometric titration of Hg^{2+} with EDTA using the Hg^{2+} -ISE

3 结论

本文新合成了一种硫氮杂冠醚化合物,并以之作为离子载体构建了聚合物膜汞离子选择性电极。与同类电极相比,该电极对碱金属、碱土金属及部分常见重金属离子大多数具有更好的选择性。利用四乙基铵活化敏感膜内界面可以明显抑制敏感膜由内向外的离子通量,电极检测限为 2.0×10^{-8} mol/L。

参考文献:

- [1] Ebdon L, Foulkes M E, Le Roux S, Munoz-Olivas R. *Analyst*[J], 2002, **127**:1108.
- [2] Popp M, Hann S, Koellensperger G. *Analytica Chimica Acta*[J], 2011, **668**:114.
- [3] Qin W, Zwickl T, Pretsch E. *Analytical Chemistry*[J], 2000, **72**:3236.
- [4] TANG Chun-ran(唐春然), LIN Bao-gang(林宝钢), LI Chun-xiang(李春香), LING Yulin(令玉林), TIAN Ge(田 戈), TANG Guo-feng(唐国丰), XU Zhong-jian(许中坚), ZENG Yunlong(曾云龙). *Journal of Analytical Science(分析科学学报)*[J], 2009, **25**(2):226.
- [5] Javanbakht M, Ganjali M R, Eshghi H, Sharghi H, Shamsipur M. *Electroanalysis*[J], 1999, **11**:81.
- [6] Puri R K, Kumar V, Mahajan M P, Mahajan R K. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*[J], 2011, **69**:263.
- [7] Gupta V K, Singh A K, Al Khayat A, Gupta B. *Analytica Chimica Acta*[J], 2007, **590**:81.
- [8] Sokalski T, Ceresa A, Zwickl T, Pretsch E. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1997, **119**:11347.
- [9] Bakker E. *Journal of The Electrochemical Society*[J], 1996, **143**:L83.
- [10] Bereczki R, Takacs B, Gyurcsanyi R E, Toth K, Nagy G, Langmaier J, Lindner E. *Electroanalysis*[J], 2006, **18**:1245.
- [11] Springer C J, Dowell R, Burke P J, Hadley E, Davies D H, Blakey D C, Melton R G, NiculescuDuvaz I. *Journal of Medicinal Chemistry*[J], 1995, **38**:5051.
- [12] Bakker E, Buhlmann P, Pretsch E. *Chemical Reviews*[J], 1997, **97**:3083.
- [13] Bakker E, Pretsch E. *Analytica Chimica Acta*[J], 1995, **309**:7.
- [14] Bakker E, Xu A P, Pretsch E. *Analytica Chimica Acta*[J], 1994, **295**:253.
- [15] Zhang J, Ding J W, Yin T J, Hu X F, Yu S Y, Qin W. *Talanta*[J], 2010, **81**:1056.
- [16] Zhang J, Yu S Y, Yin T J, Hu X F, Qin W. *Chinese Chemical Letters*[J], 2010, **21**:464.
- [17] Ceresa A, Pretsch E. *Analytica Chimica Acta*[J], 1999, **395**:41.
- [18] Charles F B, Robert E M. *The Hydrolysis of Cations*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1976:303.

Highly Selective Polymeric Membrane Ion-selective Electrode for Hg^{2+} Using Azathiocrown Ether as Ionophore

ZHAO Yue-qian^{1,2}, ZHANG Jun³, YIN Tan-ji¹, DING Jia-wang^{1,2}, QIN Wei^{*1}

(1. *Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003;*

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;

3. School of Tropical and Laboratory Medicine, Hainan Medical University, Haikou 571101)

Abstract: A highly selective polymeric membrane Hg^{2+} electrode was developed in this study. The values of selectivity coefficients showed that most interfering ions had no significant interference with the determination of Hg^{2+} . Calibration curves were obtained by using pH=4.40 HAc-NaAc buffer solution as background solution. The electrode showed a good linear response for Hg^{2+} over a wide concentration range from 3.0×10^{-8} to 1.0×10^{-4} mol/L, with a near-Nernstian slope of 31.2 ± 0.1 mV/dec and a detection limit of 2.0×10^{-8} mol/L. The proposed Hg^{2+} -ISE has been successfully used for the titration of Hg^{2+} with EDTA.

Keywords: Mercury; Ion-selective electrode; Azathiocrown ether