

以硫代乙酰胺/凹凸棒石复合物为载体的钙离子选择性电极

李文卓* 黄方伦 王健龙

(南京林业大学理学院化学与材料系 南京 210037)

摘要 报道了以硫代乙酰胺/凹凸棒石有机无机复合物为载体的新型钙离子选择性电极的研制. 探讨了该有机无机复合物中硫代乙酰胺与凹凸棒石的组成比例、增塑剂用量、被测溶液 pH 等因素对钙电极性能的影响. 结果表明新制钙电极对溶液中的钙离子有较好的近能斯特响应, 响应斜率为 $15.2 \text{ mV} \cdot \text{decade}^{-1}$, 最低检出下限为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 新制钙电极具有很好的稳定性, 其可应用在溶液 pH=6.0~10.0 范围内. 新电极对常见阳离子表现出好的抗干扰性. 利用红外、紫外、相关电导率实验等方法研究了有机无机复合物型电活性物质的结构及所制钙电极的工作机理.

关键词 凹凸棒石; 硫代乙酰胺; 有机无机电活性物质; 聚氯乙烯; 钙离子选择性电极

A New Calcium Electrode Based on the Composite Thioacetamide/attapulgite as Ionophore

Li, Wenzhuo* Huang, Fanglun Wang, Jianlong

(Department of Chemistry and Material Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

Abstract A kind of novel organic/inorganic composites as ionophore in the membrane of calcium ion selective electrode, which were made of thioacetamide and attapulgite, had been prepared. Thioacetamide is a type of small organic molecule with functional groups including amino groups and carbon-sulfur double bonds. Attapulgite has been characterized by a high negative charge at its surface, a large specific surface area, and a large micropore volume due to the existence of intercrystalline cavities. Thioacetamide molecules can carry positive charges when their amino groups get protons from hydroxyl groups of attapulgite. So thioacetamide molecules with positive charges can be adsorbed on the negative surface of attapulgite by electrostatic interaction as well as hydrogen-bonding, to form a super-molecular host-guest structure. Considering the stagger arranged pores on the outer surface of attapulgite, we inferred that adsorbed thioacetamide molecules should be around the edge of pore mouth of the attapulgite. Experiments proved that the organic/inorganic complex structure promoted the ability of attapulgite adsorbing more calcium ions from the solution. Based on the attapulgite/thioacetamide composite as ionophore, the calcium ion selective electrodes were prepared using 7.0 wt% of ionophore, 43.0 wt% of polyvinyl chloride, and 50.0 wt% of dibutyl phthalate. The influence of the weight amount ratio of attapulgite to thioacetamide in the organic/inorganic composite on the calcium electrode performance had been investigated in our experiment. The experimental results showed that the prepared calcium electrode had a proximate Nernst response in the concentration range of $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. When the $m_{\text{ATT}} : m_{\text{TAA}}$ was 0.315 in the ionophore, the prepared electrode showed a Nernstian slope of $15.2 \text{ mV} \cdot \text{decade}^{-1}$ and a detection limit as $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Moreover, the usable pH range of the prepared electrode was from 6.0 to 10.0, and the electrode also exhibited a favorable stability with time. IR, UV and conductivity experiments *etc.* have been used to research the structure of the composite made of attapulgite and thioacetamide, and the working mechanism of the prepared electrode.

Keywords attapulgite; thioacetamide; organic-inorganic ionophore; polyvinyl chloride; calcium ion selective electrode

1 引言

钙离子浓度测定涉及领域非常广泛, 如在食品、环境污染、土壤、药物、锅炉沸水、人体血液等中钙含量的测定和监测^[1]. 因此研究能准确、快速并以较低成本测定钙离子浓度的方法一直是科学及工业界领域热衷探讨的问题^[2]. 目前钙含量测定的主要方法有: 原子吸收分光光度法、离子色谱法、化学滴定法、比色法等.

然而这些方法中, 有的测定程序复杂, 有的所用仪器昂贵^[1]. 而使用钙离子选择性膜电极法测定钙离子浓度, 则有选择性好、方法简单、试剂用量少、不受样品混浊及颜色影响等优点^[3].

钙离子选择性膜电极是一种利用膜电势测定溶液中钙离子浓度的电化学传感器. 钙离子选择性膜电极的制备关键是电极功能膜的制备^[4], 这种功能膜基本上由聚氯乙烯高分子(PVC)、增塑剂和电活性物质三部分组

* E-mail: wzli@njfu.com.cn

Received March 20, 2012; published August 7, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 30871988).

项目受国家自然科学基金面上(No. 30871988)资助.

成. 其中, PVC 就像膜的骨架起到支撑作用; 而加入的增塑剂能增加 PVC 膜弹性^[5], 也能增加 PVC 膜中电活性物质的流动性, 常用的增塑剂有磷酸三甲苯酯、邻苯二甲酸二壬脂、邻苯二甲酸二辛脂、邻硝基苯辛醚等. 电活性物质是钙离子选择性膜电极技术的核心^[6], 功能膜通过电活性物质来响应溶液中的钙离子浓度, 许多膜电极正是由于功能膜中电活性物质不同, 而使电极的性能有所差别^[7]. 最近报道的几种电活性物质, 如 Dibenzo-18-crown-6^[8], (–)-(R,R)-N,N'-bis-[11-(ethoxycarbonyl)-undecyl]-N,N'-4,5-tetramethyl-3,6-dioxaoctane-Diamide (ETH 1001)^[2], 二癸基磷酸钙^[9]等具有半环状或环状结构的有机化合物能够较好地捕获溶液中的钙离子, 提高电极的选择性. 但是这类纯有机化合物电活性物质的分子结构复杂, 合成成本较高, 其进一步实际应用受到了限制.

我们研究合成了一种主客体结构^[10,11]的有机无机复合型电活性物质, 即通过氢键、静电作用等超分子作用力将客体有机小分子硫代乙酰胺(TAA)^[12]吸附于主体凹凸棒石(ATT)^[13–15]表面. 根据实验结果和 ATT 孔结构特点, 我们分析当有机小分子 TAA 吸附在 ATT 孔道口周围时, 形成一种由孔道及孔口边缘处多个 TAA 分子围成的半包合穴状结构的有机/无机复合物. 然后, 我们以这种 TAA/ATT 复合物为电活性物质与 PVC、增塑剂共同制备了电极膜和相应的钙离子选择性膜电极. 我们探索了电活性物质中 ATT 和 TAA 用量比、增塑剂用量、溶液 pH 值对电极响应性能的影响及电极随时间的稳定性、电极的选择性等. 据我们所知, 此类有机无机复合物基钙离子选择性电极尚未在其它文献中报道.

2 结果与讨论

2.1 电活性物质对电极电位的影响

为了研究 TAA/ATT 电活性物质在电极检测钙离子浓度中所起的作用, 我们设计了不同的电极来检测溶液中的钙离子. 这几种电极分别是: (1)功能膜仅含 TAA 的电极, (2)功能膜仅含 ATT 的电极, (3) 4 个含 TAA 和 ATT 不同质量比($m_{\text{ATT}} : m_{\text{TAA}}$)的有机无机复合物基电极. 这 6 个电极的电势响应结果见图 1, 图中直线部分对应的浓度为待测溶液中钙离子浓度范围, 直线的斜率为膜电极的响应斜率. 通过图 1 中的电极电势响应曲线可以看出, 当选择性功能膜中仅含有 ATT 时, 电极几乎没有对钙离子的响应能力; 而功能膜仅含有 TAA 时, 电极有一定响应能力, 响应斜率为 $4.3 \text{ mV} \cdot \text{decade}^{-1}$. 当电活性物质中 $m_{\text{ATT}} : m_{\text{TAA}} = 1.25$, 电极响应能力较差, 其斜率接近功能膜仅有凹凸棒石的电极响应斜率. 当电活性物质中 $m_{\text{ATT}} : m_{\text{TAA}} = 0.625$, 电极响应能力强于前面提到的三只电极. 当电活性物质中 $m_{\text{ATT}} : m_{\text{TAA}} = 0.417$ 时, 响应斜率为 $14.8 \text{ mV} \cdot \text{decade}^{-1}$, 检测下限为 1.0×10^{-6}

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 响应时间为 75 s. 当电活性物质中 $m_{\text{ATT}} : m_{\text{TAA}} = 0.315$ 时, 响应斜率为 $15.2 \text{ mV} \cdot \text{decade}^{-1}$, 检测下限为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 响应时间为 80 s. 显然, 后两只电极的响应斜率和检测下限都比较接近. 我们也测量了当电活性物质中 $m_{\text{ATT}} : m_{\text{TAA}} = 0.25$ 对应的电极对钙离子的响应性能, 电极的响应斜率($15.4 \text{ mV} \cdot \text{decade}^{-1}$)和检测下限($1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)与 $m_{\text{ATT}} : m_{\text{TAA}} = 0.315$ 对应的电极没有明显的区别, 这暗示着当电活性物质中 $m_{\text{ATT}} : m_{\text{TAA}} = 0.315$ 时, 电极对钙离子的检测能力已经接近极限. 以下实验都以 $m_{\text{ATT}} : m_{\text{TAA}} = 0.315$ 的电活性物质来制备电极进行后面的实验.

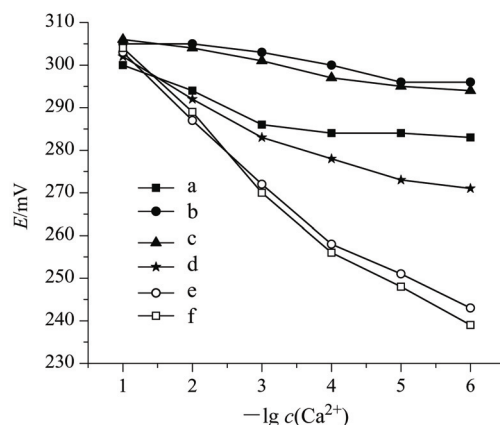


图1 钙离子选择性膜电极对 CaCl_2 溶液的响应曲线

Figure 1 Response for CaCl_2 solution of calcium ion-selective membrane electrode

Ionophores in membrane electrode are (a) TAA, (b) ATT, and TAA/ATT composites where the ratio of $m_{\text{ATT}} : m_{\text{TAA}}$ in membrane is (c) 1.25, (d) 0.625, (e) 0.417, and (f) 0.315, respectively

2.2 pH 对电极响应的影响

以 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和 NaOH 溶液分别调节 1.0×10^{-3} 和 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液的 pH 从 1.0~14.0 变化, 然后考察溶液的 pH 对所制备的选择性膜电极的电势影响. 若以电极电势对 pH 作图(图 2), 电极电势变化比较小的 pH 区域即为电极测量适宜的溶液 pH 范围.

从图 2 可见, 在 $\text{pH} = 6.0 \sim 10.0$ 的钙离子溶液中电极电势(E)基本稳定. 但在较酸性($\text{pH} < 6.0$)溶液中, 电极电势升高, 而在碱性较强($\text{pH} > 10.0$)的溶液中, 电极电势降低. 引起这种变化的部分原因应是 pH 减小到 6.0 时, 复合物型电活性物质含有的 ATT 粘土骨架上带有负电荷, 使其能吸附溶液带正电荷的 H^+ , 导致含这种电活性物质的钙电极能响应溶液中的 H^+ 浓度, 并随 H^+ 浓度的增加, 电极电势上升; 而在被测溶液 pH 增大到 10.0 时, 复合物型电活性物质的硫代乙酰胺能水解成 S^{2-} ^[16], 导致电活性物质逐渐失活, 电极将失去对溶液中钙离子的响应能力.

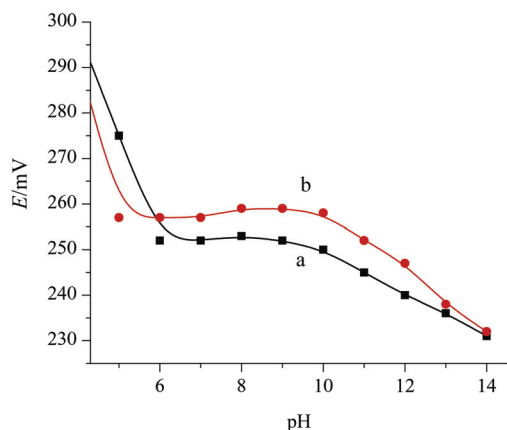


图2 溶液 pH 对电极响应性能的影响

Figure 2 Effect of pH of solution on the electrode response

Concentration of Ca^{2+} solution, (a) $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.3 增塑剂对电极性能的影响

邻苯二甲酸二丁酯(DBP)增塑剂是低分子量有机酯类化合物^[17], 其体积电阻率比 PVC 小, 因此随着增塑剂的加入, PVC 大分子间的作用力减小, 体系的粘度降低, 增加了高分子链段的能动性. 另外, 增塑剂 DBP 也是具有偶极性的极性分子, 其介电系数比 PVC 大, 因此随 DBP 用量的增加, 整个体系的介电常数也增大^[18]. 在本实验中, PVC 功能膜包括 DBP 和 TAA/ATT 电活性物质, 所以我们需要考虑电活性物质与增塑剂之间的相互作用对电极性能的影响^[18]. 本实验以 DBP 为增塑剂, 在保持电活性物质含量不变的情况下, 分别制备功能膜含 400, 800, 1200 mg DBP 的电极, 再用缓冲液调节不同浓度的钙离子溶液的 $\text{pH}=6.8$, 然后测试电极对钙离子的响应性能^[20]. 从图 3 中可看出, 以 DBP 为增塑剂的三只电极响应能力基本相似, 这表明当选取 DBP 为增塑剂时, 增加增塑剂的量不能明显增加电极的响应性能, 所以为了节省 DBP 试剂的用量, 在以后的实验中选取增塑剂的用量为 400 mg DBP.

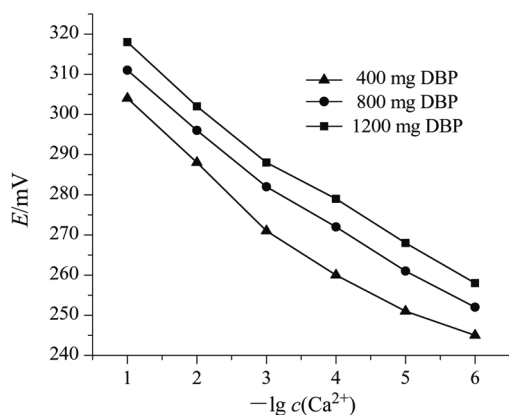


图3 增塑剂用量对电极响应的影响

Figure 3 Effect of the amount of plasticizer on the electrode response

2.4 电极的稳定性

电极的稳定性可用电极电势随时间漂移的大小来衡量^[19]. 漂移是指在组成和温度一定的溶液中, 电极测得的电动势随时间的改变. 漂移的大小与电极膜材料的稳定性、膜在溶液中的溶解度、电极的结构以及绝缘性能有关^[20]. 漂移对电极电势有较大的影响, 在实际使用中应选择漂移尽可能小的电极. 在本实验中, 我们用所制备的电极对 1.0×10^{-1} , 1.0×10^{-2} , $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 水溶液进行连续测量(每 20 min 一次), 其结果(图 4)显示在所考察的时间范围内, 电位漂移约在 2.0 mV 左右, 表明所制备电极的稳定性较好.

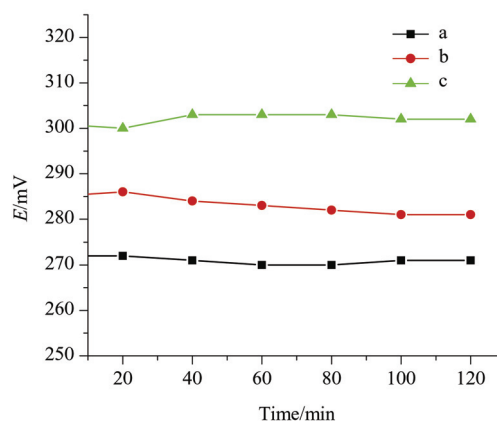


图4 电极电势随时间的变化

Figure 4 Response potential of the calcium electrode with measuring time

Concentrations of CaCl_2 in the measured solutions are (a) 1.0×10^{-3} , (b) 1.0×10^{-2} , and (c) $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively

2.5 离子选择性系数的测定

对于以 TAA/ATT 为电活性物质的 PVC 膜钙离子选择电极, 采用“分别溶液法”测定常见阳离子对 Ca^{2+} 的电极选择系数, $\lg K_{\text{Ca}^{2+}, \text{J}^{n+}}$ 越小^[21], 干扰离子(J^{n+})对电极测定溶液中 Ca^{2+} 的浓度干扰性就越小. 从表 1 所示的结果可以看出, 从一价金属阳离子到三价金属阳离子, $\lg K_{\text{Ca}^{2+}, \text{J}^{n+}}$ 的值逐渐增大, 即一价金属离子对电极的干扰最小, 三价金属离子产生的干扰相对大. 为了分析这一规律性的变化, 表 1 也列出了干扰离子对应的金属硫化物的标准生成焓^[22], 从表中可以看出三价金属离子硫化物生成焓大, 即三价金属易生成金属硫化物沉淀, 二价金属离子的生成焓小于三价金属离子的生成焓, 一价金属离子的生成焓最小, 不易生成金属硫化物沉淀. 因此, 我们认为所制备电极的选择性, 与电活性物质中使用了含硫的 TAA 有关, 如果溶液中存在的金属离子能与 TAA 中的硫反应生成硫化物沉淀或彼此成键, 将导致电活性物质失活, 即所制电极的选择性将降低. 所以三价金属离子产生的干扰相对强, 而二价金属离子对电极选择性的影响相对三价金属离子较小, 一价金属离子对电极的选择性影响最小.

表 1 电极选择性系数 ($\lg K_{Ca^{2+}, j^{n+}}$) 及干扰阳离子的硫化物标准生成焓 ($\Delta H_{f, (j^{n+}, S^{2-})}^\ominus$)

Table 1 Selectivity coefficient ($\lg K_{Ca^{2+}, j^{n+}}$) of electrode while interference cation (j^{n+}) exists, and standard enthalpy ($\Delta H_{f, (j^{n+}, S^{2-})}^\ominus$) of formation of corresponding cation-sulfides

Ion (j^{n+})	$\lg K_{Ca^{2+}, j^{n+}}$	$\Delta H_{f, (j^{n+}, S^{2-})}^\ominus / (kJ \cdot mol^{-1})$
Al ³⁺	0.912	-173
Fe ³⁺	0.915	-176
Sn ²⁺	-0.084	-24
NH ₄ ⁺	-3.39	-55.4
K ⁺	-3.41	-91
Mg ²⁺	-0.136	-82.7
Zn ²⁺	-0.178	-46.04
Sr ²⁺	-0.025	-112.9
Na ⁺	-3.51	-87.2
Li ⁺	-3.49	—

2.6 钙离子选择性电极机理研究

已经有报道以酰胺类有机化合物为载体的 PVC 膜电极对碱金属和碱土金属阳离子有较好的响应能力^[23], 而硫代乙酰胺中的 “>C=S” 又与钙离子有较高的亲合势, 所以硫代乙酰胺可以较易与溶液中钙离子相互作用。同时, 硫代乙酰胺上正电荷的氨基也能够与凹凸棒石上氢氧基团上带负电荷的氧原子相互作用, 使硫代乙酰胺被吸附在凹凸棒石表面。与蒙脱石粘土表面的层板状结构不同^[10,11], 凹凸棒石粘土表面是交替分布的孔道结构^[14], 据此分析推测, 被吸附在凹凸棒石表面的硫代乙酰胺分子将在孔道没有被占据的粘土表面处分布, 可以推测当硫代乙酰胺分子被吸附到凹凸棒石孔口边缘处时, 硫代乙酰胺分子将分布在近似长方形的孔口周围, 图 5 显示出孔口边缘处被吸附的硫代乙酰胺分子和

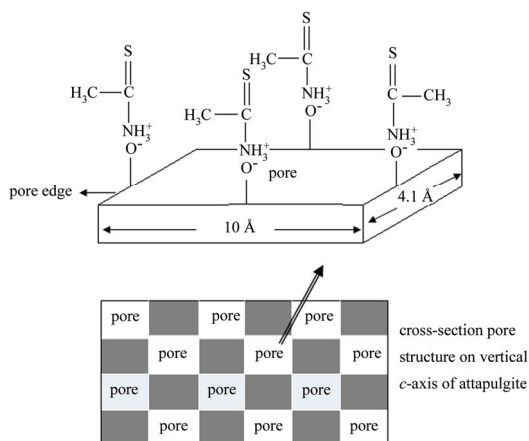


图 5 硫代乙酰胺分子被吸附在凹凸棒石孔口周围及凹凸棒石表面的孔道交错有序排布的结构示意图

Figure 5 Scheme of thioacetamide molecules being adsorbed around single pore mouth of attapulgite, and stagger arrangement of pores of attapulgite

凹凸棒石的孔道能组装形成类似半环形的穴状结构, 这种结构与环状有机大分子载体的半笼结构在一定程度上类似, 当 Ca^{2+} 离子被这种有机无机复合结构所俘获, 导致电极膜电位形成。

从红外光谱分析(图 6)可知, TTA 中的 C—H 伸缩振动吸收峰在 2677 cm^{-1} 附近, C=S 双键特征吸收峰在 1300 cm^{-1} 附近, 氨基的弯曲振动吸收峰在 716 cm^{-1} 附近, 而这些 TAA 的特征吸收峰都能在 TAA/ATT 对应的吸收区域可见, 说明 TAA 已通过静电和氢键等超分子力吸附在 ATT 表面, 形成新的主客体复合物。从紫外分析可知, 凹凸棒石在紫外区间无吸收峰, 硫代乙酰胺在 365, 270, 255, 240 nm 处有吸收峰, 而 TAA/ATT 的吸收峰出现在 270, 243, 210 nm, 这也说明硫代乙酰胺已吸附在凹凸棒石表面。

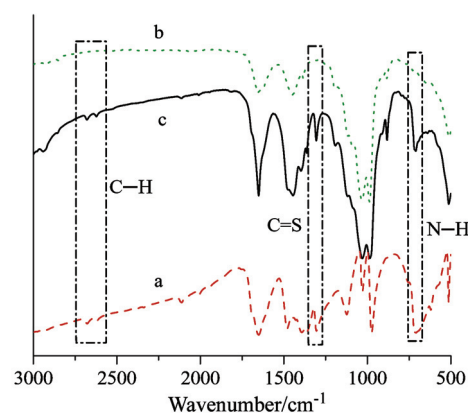


图 6 电话活性物质 TAA (a), ATT (b) 和 TAA/ATT (c) 的红外光谱

Figure 6 IR spectra of ionophores (a) TAA, (b) ATT, and (c) TAA/ATT

为了证明半环形穴状结构的 TAA/ATT 复合物能有效地吸附溶液中的钙离子, 我们设计了如下实验: 配置 $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ca^{2+} (由 $CaCl_2$ 配制) 溶液(电导率为 $6.39\text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), 然后分成 A, B 和 C 三等份, 向 A 溶液加入 600 mg 硫代乙酰胺, 0.5 h 后测得溶液 A 的电导率为 $6.39\text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$; 向 B 溶液加入纯化后的 250 mg 凹凸棒石, 0.5 h 后测得溶液 B 的电导率为 $6.03\text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$; 向 C 溶液中加入由 250 mg 凹凸棒石和 600 mg 硫代乙酰胺复合得到的 TAA/ATT 电话活性物质, 0.5 h 平衡后测溶液 C 的电导率 $5.72\text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。对上述实验结果分析如下: 由于硫代乙酰胺有机小分子难溶于水也不能吸附溶液中钙离子, 所以 A 溶液电导率与初配置的溶液相比结果不变; 加入凹凸棒石后的 B 溶液的电导率比最初配置的溶液电导率小, 说明有一部分的钙离子已被凹凸棒石吸附, 导致溶液中的钙离子浓度降低, 所以溶液的电导率也下降; 加入 TAA/ATT 复合物后的 C 溶液电导率比 B 溶液电导率进一步降低, 说明这种主客体型复合物 TAA/ATT 具有比 ATT 更强的吸附钙离子的能力, 即复合物中的 TAA 促进了 ATT 对钙离子的吸附。

另外我们还将已制备好的含有 TAA/ATT 的钙离子选择性膜切取为相同质量的两块, 然后分别浸泡在(a) 1.0×10^{-3} 和(b) $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液中, 3 h 后取出, 洗涤、干燥后, 再分别将这两块膜溶于 10 mL 四氢呋喃中, 再将溶解后的溶液用蒸馏水定容到 100 mL, 然后测两溶液的电导率. 结果显示(a)对应的电导率 $0.023 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, (b)对应的电导率 $0.035 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. 以上实验现象表明, 被测溶液中钙离子浓度增加时, 电极功能膜所吸附的钙离子也增加, 由此证明钙离子确实被钙离子选择性功能膜所吸附. 因为凹凸棒石是棒状结构, 在 PVC 中能够形成一种贯穿结构, 所以能促进被吸附的钙离子在膜内外的吸附和交换, 提高电极膜的响应能力.

3 结论

我们以硫代乙酰胺和凹凸棒石为原料合成了一种主客体型有机无机复合物, 然后再以这种 TAA/ATT 复合物为载体制备了钙离子选择性电极. 实验证实, 当复合物的组成为 $m_{\text{ATT}}/m_{\text{TAA}} = 0.417 \sim 0.25$ 时, 这种以有机无机复合物为载体的钙离子选择性膜电极对溶液中的钙离子具有良好的近能斯特电势响应, 被测钙离子浓度线性响应范围为 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电极响应时间($t_{95\%}$)为 75 s. 实验还发现: (1)增塑剂在电极膜中含量的变化对新电极性能影响不明显, 因此可以适当降低增塑剂的用量; (2)所制钙离子选择性电极适应的溶液 pH 值范围为 6.0~10.0, 这是由电活性物质中 ATT 和 TTA 组分的物理化学性质所决定的; (3)所制电极的稳定性较好, 在适用的溶液 pH 范围内, 可以至少稳定 2.0 h; (4)电极选择性系数实验研究结果表明, 一价金属阳离子对电极的干扰较小, 而三价金属离子对电极干扰相对大. 我们对复合物型电活性物质的结构进行了研究, 根据实验结果和凹凸棒石的孔结构特点, 我们分析推测, 当硫代乙酰胺分子被吸附在凹凸棒石粘土表面孔口周围时, 孔道和孔道口边缘的硫代乙酰胺分子形成了类似半环形穴状的吸附结构, 实验证实这种有机无机复合结构增强了电活性物质对钙离子的吸附. 与已报道的以二癸基磷酸钙所制电极的响应性能[响应斜率为 $(15.0 \pm 2.0) \text{ mV} \cdot \text{decade}^{-1}$, 检测下限为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 一价常见阳离子对电极干扰小, 三价阳离子对电极干扰大]^[9], 及有机大环化合物 Dibenzo-18-crown-6 为电活性物质所制电极(响应斜率为 $28.0 \text{ mV} \cdot \text{decade}^{-1}$, 检测下限为 $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电极对过渡金属离子有一定抗干扰能力)^[8]相比, 这种以凹凸棒石和硫代乙酰胺复合物为电活性物质所制备的电极的响应性能作为选择性电极是在可接受的范围内^[24]. 我们所制备的电极特点是在响应性能可接受情况下, 其所含的有机无机复合物电活性物质与其它已报道的纯有机电活性物质如 Dibenzo-18-crown-6 等相比, 电活性物质制备成本低、

原料易得, 具有良好的应用前景, 我们也正开展进一步改善这类有机无机复合物基选择性电极性能的研究.

4 实验部分

4.1 凹凸棒石纯化

将分散剂六偏磷酸钠(其用量为所处理 ATT 质量的 3%)溶解于蒸馏水中. 然后在高剪切力(机械搅拌)的作用下, 于常温将 ATT 加入六偏磷酸钠溶液中形成悬浮液, 对悬浮液超声处理 1 h, 使凹凸棒石充分水化分散, 再用重力沉降法弃掉混合液中处于容器底部的黑色沉淀物质, 然后对悬浮液中的白色悬浮物过滤, 洗涤, 100 °C 烘箱干燥后, 即得到经过纯化的 ATT^[14,15].

4.2 电活性物质的制备

称取不同用量比例的 TAA 和纯化后的 ATT 溶于 100 mL 蒸馏水中, 再利用超声波震荡 3 h, 直至 TAA 被 ATT 充分吸附, 再经过滤、洗涤及 50 °C 烘箱干燥后, 得有机无机电活性物质 TAA/ATT.

4.3 功能膜的制备

取上述制得的电活性物质 56 mg (7.0 wt%)的 TAA/ATT, 350 mg (43.0 wt%)的 PVC 和 400 mg (50.0 wt%)的 DBP 混合于 10 mL 四氢呋喃溶剂中, 将获得的胶液置于培养皿(78 mm × 78 mm)中, 常温挥发去溶剂后, 即得到钙电极所用的钙离子选择性膜.

4.4 电极的组装

将离子选择性膜胶粘到聚氯乙烯管端(内径 8 mm, 外径 10 mm), 在管内充入浓度为 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 水溶液, 插入预先制备好的 Ag-AgCl 内参比电极, 连接好导线, 将电极置于浓度为 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 水溶液中浸泡活化 24 h, 即得到钙离子选择性膜电极. 将钙离子选择性膜电极与饱和甘汞电极组成如下电池对待测体系进行测量:

甘汞电极 | KCl(饱和) | 待测溶液 || 钙离子选择性膜 | $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ | Ag-AgCl 电极

4.5 测试方法

配置 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的 CaCl_2 水溶液, 并用 Tris-HCl 缓冲液调节溶液 pH=7.0. 电极测量前用蒸馏水将电极洗至电位值稳定(即平衡电位, 每分钟变化在 0.5~1.0 mV 可认为达到平衡), 分别准确移取 30 mL 不同浓度的 CaCl_2 溶液于 50 mL 烧杯中, 将离子选择电极与参比电极插入烧杯中进行电位测量, 然后记录下体系达到平衡时的电位值, 绘制电极电势(E)随溶液中 Ca^{2+} 浓度的负对数($-\lg c_{\text{Ca}^{2+}}$)值变化曲线, 得到电极响应曲线.

References

- [1] Akyilmaz, E.; Kozgus, O. *Food Chem.* **2009**, *115*, 347.
- [2] Bedlechowicz, L.; Sokalski, T.; Lewenstam, A.; Magdalena, B.;

- Majzurawska, E. *Sens. Actuators, B: Chem.* **2005**, *108*, 836.
- [3] Guang, Z. H.; Chen, L.; Guo, Y.; Shao, S. J.; Wang, X. L. *Talanta* **2009**, *78*, 1211.
- [4] Li, H. L.; Liu, H. Y.; Yuan, Y. H.; Song, W. *Food and Drug* **2005**, *7*, 57. (李慧荔, 刘焕云, 苑艳辉, 宋伟, 食品与药品, **2005**, *7*, 57.)
- [5] Ma, Y. L.; Rao, X. H.; Zhong, S. M.; Ren, S.; Yu, T. X.; Zhen, Q. *J. Tongji Med. Univ.* **1992**, *12*, 98.
- [6] Wang, X. F.; Hu, J. Q.; Hu, T.; Zhang, Y. Y.; Chen, Y. W.; Zhou, W. H.; Xiao, S. Q.; He, X. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123*, 3225.
- [7] Xiao, Y.; Zhou, S. B.; Wang, L.; Gong, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3506.
- [8] Kumar, A.; Mittal, S. K. *Sens. Actuators, B: Chem.* **2004**, *99*, 340.
- [9] Liu, Z. L.; Peng, Y. J.; Guo, Y. *Food Sci.* **2002**, *23*, 115. (刘宗林, 彭义交, 郭洋, 食品科学, **2002**, *23*, 115.)
- [10] Li, W. Z.; Liu, Z. Y.; Che, Y. L.; Zhou, D. J. *Colloid Interface Sci.* **2007**, *312*, 179.
- [11] Li, W. Z.; Che, Y. L.; Zhang, D.; Liu, Z. Y. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 619. (李文卓, 车宇樑, 张丹, 刘子阳, 化学学报, **2007**, *65*, 619.)
- [12] Peng, L.; Ding, W. J.; Yu, J. G.; Liu, R. Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2008**, *29*, 2462. (彭亮, 丁万建, 于建国, 刘若庄, 高等学校化学学报, **2008**, *29*, 2462.)
- [13] Li, W. Z.; Lu, J.; Qing, C. G.; Chen, J. S.; Li, L. S.; Huang, B. Q. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 2239. (李文卓, 陆军, 秦成刚, 陈接胜, 李连生, 黄佰渠, 化学学报, **2004**, *62*, 2239.)
- [14] Polette-Niewold, L.; Manciu, F. S.; Torres, B.; Alvarado, M.; Chianelli, R. R. *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 16.
- [15] Miao, S. D.; Liu, Z. M.; Zhang, Z. F.; Han, B. X.; Miao, Z. J.; Ding, K. L.; An, G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2185.
- [16] Du, B. Z.; Gao, X. Z.; Xue, L.; Li, C. Y. *J. Anal. Chem.* **2008**, *6*, 65. (杜宝中, 高晓泽, 薛力, 李春艳, 分析科学学报, **2008**, *6*, 65.)
- [17] Hansen, K. M. S.; Willach, S.; Mosbak, H.; Andersen, H. R. *Sens. Actuators, B: Chem.* **2012**, *87*, 241.
- [18] Jouyban, A.; Soltanpour, S.; Chan, H. K. *Int. J. Pharm.* **2004**, *269*, 353.
- [19] Yan, Z.; Lu, Y.; Li, X. *Sens. Actuators, B: Chem.* **2007**, *122*, 174.
- [20] Chen, R. M. S. *Thesis*, Zhengzhou Univeristy, Zhengzhou, **2003**. (陈蕊, 硕士论文, 郑州大学, 郑州, **2003**.)
- [21] Nanda, D.; Oak, M. S.; Kumar, M. P. *Indian J. Technol.* **2007**, *46*, 258.
- [22] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th ed., Ed.: David, R. L., CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, **1995**.
- [23] Guo, B.; Xu, W.; Liu, D.; Huang, Z. F.; Chen, L. R.; Luo, B. S. *Chem. J. Chin. Univ.* **1993**, *14*, 630. (郭斌, 徐伟, 刘冬, 黄载福, 谌了蓉, 罗宝生, 高等学校化学学报, **1993**, *14*, 630.)
- [24] Hassanzadeh, P.; Yafian, M. R.; Bahari, Z.; Matt, D. J. *Chin. Chem. Soc.* **2006**, *53*, 1113.

(Zhao, C.)