

三氟乙酰对癸基苯为中性载体的碳酸根离子选择电极的制备和应用

钱国英, 吴国梁

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 陕西 西安 710043)

摘要: 实验比较了多种膜组分的性能, 制得了有较长使用寿命的三氟乙酰对癸基苯为载体的 PVC 膜碳酸根离子电极。适当增大膜中载体的含量, 采用亲脂性强的增塑剂并加入适量增水性溶剂, 有利于延长电极的使用寿命和增强抗脂性阴离子干扰的能力。已利用此种膜电极, 以控制 pH 标准比较法测定了模拟血清和质控血清中的碳酸根, 并以已知稀释—标准加入法测定了碳酸盐型卤水中的碳酸根。

关键词: CO_3^{2-} ; 选择电极

中图分类号: O657.15

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2001) 02-0051-05

临床检验、环保分析和某些工艺流程分析中要求快速准确地测定碳酸根。20 多年来利用三氟乙酰苯衍生物制备 CO_3^{2-} 电极的研究常有报导^[1~15]。1973 年美国专利 No. 3, 723, 281^[1]叙述了由高分子量的季铵盐和三氟乙酰对烷基苯组成的一种对 HCO_3^- 敏感的电极。Herman 等人^[2,3]证明此类电极膜是对 CO_3^{2-} 响应, 而非 HCO_3^- 。1989 年美国专利 4, 810, 351^[10]报导了一种有较好抗干扰能力的 CO_3^{2-} 电极的制备方法, 膜组分中加入适量增水性溶剂, 有利于改善膜对 CO_3^{2-} 的选择性。Behringer 等人^[11]研究了在电极膜中 8 种对位带不同取代基的三氟乙酰苯衍生物对阴离子的选择性。Dinten 等人^[12]研究了中性载体液膜在水和血液中的使用寿命与膜成分的亲脂性和它们之间的相关性。Shin 等人^[13]以单组分硅橡胶代替 PVC, 并在高 pH 值底液中测定 CO_3^{2-} , 能减小水杨酸和氯根的干扰。Sokalski 和 Maj_ Zurawska 等人^[14,15]介绍了多种三氟乙酰苯衍生物 PVC 膜 CO_3^{2-} 电极的性能, 并试验了以标准比较法直接测定血清中的 CO_3^{2-} 。

根据文献报导的一般三氟乙酰苯衍生物 CO_3^{2-} 电极膜组分制备的流通型电极, 用于连续检测血清

中 CO_3^{2-} 的主要问题是电极使用寿命不长。本文报告我们制备的几种三氟乙酰苯衍生物 CO_3^{2-} 电极的性能和应用。适当增大膜中载体的含量, 采用亲脂性强的增塑剂, 加入适量增水性溶剂, 有利于改善电极膜的性能, 可大幅延长电极的使用寿命。

1 实验部分

1.1 试剂

聚氯乙烯粉 (PVC), 三氟乙酰对丁苯 (TFABB), 氯化三(十二烷基) 甲基铵 (TDMACl), 癸二酸二辛酯 (DOS) 均为 Fluka 产品。三氟乙酰对癸基苯 (TFADB) 为 Trans World Chemicals 产品。邻苯二甲酸二癸酯 (色谱用, DDP), 二苄醚 (色谱用, DBE) 为上海化学试剂厂产品。四氢呋喃 (THF) 为新蒸馏的。水为去离子水。

1.2 仪器

使用的仪器如同文献[16]。

收稿日期: 2000-08-20

作者简介: 钱国英 (1939-), 女, 研究员。

表1 三氟乙酐苯衍生物 CO_3^{2-} 电极的性能
Table 1 Property of trifluoroethyl benzen derived CO_3^{2-} electrode

电 极 号	膜组分 m%	连续检测中 使用寿命 t/d	电极内阻mΩ		选 择 系 数 $K_{(O_3^{2-}, X)}^{rel}$								
			流通型	通用型	SO_4^{2-}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	Ac^-	$H_2PO_4^-$	NO_3^-	水杨酸根
A	TFABP 7.4												
	TDMACl 2.6												
	DOS 58.2	20	30	0.35	9×10^{-4}		4×10^{-3}						
	PVC 31.8												
B	TFADP 6.3												
	TDMACl 3.1												
	DOS 59.3	26	30	0.35	1.8×10^{-4}	1.3×10^{-5}	5.0×10^{-4}	6.3×10^{-2}	3900	2.2×10^{-3}	9×10^{-3}	11.2	2×10^6
	PVC 31.3												
C	TFADP 7.2												
	TDMACl 3.6												
	DOS 51.8	30	35	0.50	1.2×10^{-4}	1.3×10^{-5}	5.2×10^{-4}	4.3×10^{-2}	190	1.6×10^{-3}	9×10^{-3}	6.2	2.7×10^6
	DBE 8.6												
D	PVC 28.8												
	TFADP 20.2												
	TDMACl 7.2												
	DDP 36.0	>90	24	0.24	1.0×10^{-4}	7×10^{-5}	4.2×10^{-4}	2.0×10^{-2}	36	5.5×10^{-3}	1.1×10^{-2}	3.6	4×10^5
	DBE 7.7												
	PVC 28.9												

1.3 电极制备和性能测试

PVC 膜流通型和通用型电极的制备方法如同文献[17, 18]。流通型电极膜厚约 0.5mm, 通用型约 0.2mm。电极内充溶液为 AgCl 饱和的 0.1mol/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 0.1\text{mol/L Na}_2\text{HPO}_4 + 0.01\text{mol/L NaCl}$ 。电极使用前在 0.01mol/L NaHCO_3 中浸泡数小时, 洗净后备用, 不用时宜干放。

流通型电极的测试电池为:

$\text{Ag, AgCl, KCl}(1\text{mol/L}) \parallel \text{样品溶液} \mid \text{膜} \mid \text{内充溶液, AgCl, Ag}$

通用型电极的测试电池为:

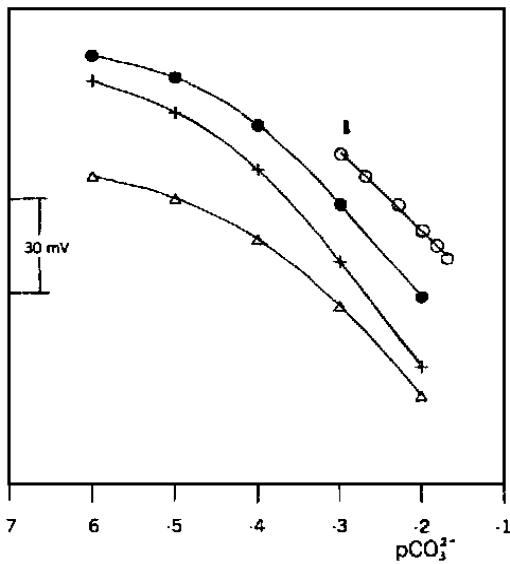
$\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(\text{饱和}) \parallel \text{样品溶液} \mid \text{膜} \mid \text{内充溶液, AgCl, Ag}$

电极的响应曲线是在 pH 一定的底液中测定。选择系数以分别溶液法测定, 溶液均为 0.1mol/L 的钠盐, 计算方法见文献^[16]。电极内阻以并联电阻法测定^[17]。所有测定均在室温 25℃ 左右进行。

2 电极性能

电极膜组分和一般性能见表 1。响应曲线如图 1, 溶液 pH 对响应电位的影响如图 2。

底液 pH 从 7.50 增大到 8.50, 响应曲线变化轻微, 斜率略有增大, pH 再上升, 响应斜率趋向减小。 CO_3^{2-} 浓度大于 10^{-4}mol/L 时, 响应时间在 1min 内。在使用初期, 这几种电极对模拟血清中 CO_3^{2-} 的响应相似, 随着使用时间的增长, 它们的差异变得明显。斜率显著降低, 响应变得迟钝, 表明电极的使用寿命已到。寿命也与温度有关, 夏天室温高, 使用寿命明显变短, 可能是由于膜中有机物在水中的溶解度随温度的升高而增大之故。由图 2 可知, pH 改变 0.1 时将导致响应电位变化约 2.5mV, 对 $1 \times 10^{-3}\text{mol/L CO}_3^{2-}$ 也类似。因而在分析测定中, 必须要小心控制 pH。由表 1 可知, 膜中适当增大 TFADB 的含量和加入适量的二苯醚, 不仅可延长电极的使用寿命, 而且也增强了抗亲脂性阴离子干扰的能力。



△ pH 9.20 的 0.1mol/l Tris + H_2SO_4 中
+ pH 8.50 的 0.1mol/l Tris + H_2SO_4 中
● pH 7.50 的 0.1mol/l Tris + H_2SO_4 中
○ 2+1 稀释的 pH 8.50 的模拟血清中

图 1 PVC 膜 CO_3^{2-} 电极 D 在不同酸度下的响应曲线
Fig. 1 Responding curve of PVC membrane CO_3^{2-} electrode D under different acidity

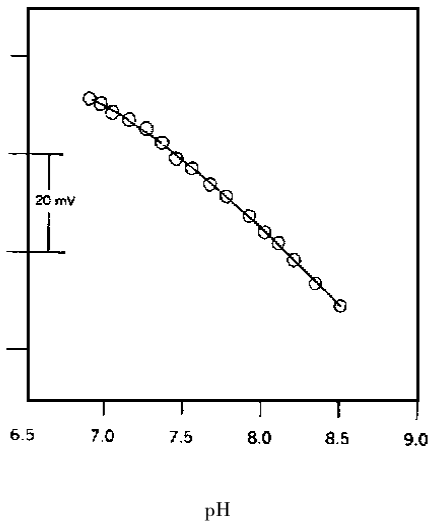


图 2 0.01mol/L Tris + H_2SO_4 中的 $1.0 \times 10^{-2}\text{mol/L NaHCO}_3$ 溶液的 pH 对响应电位的影响(H_2SO_4 调控 pH)
Fig. 2 Effect of pH value of $0.1 \times 10^{-2}\text{mol/L NaHCO}_3$ solution in 0.01 mol/L Tris + H_2SO_4 on electric position

3 应用

将制备的电极应用于含碳酸盐卤水中 CO_3^{2-} 的测定。

有的碳酸盐型水样中 CO_3^{2-} 含量颇高,共存的 Cl^- 也甚高。通常的标准比较法不太适用,因难配制类似组分的标准溶液。方法比较表明,采用标准加入法或已知稀释—标准加入法可得到较好的结果。后一方法操作如下:视水样中 CO_3^{2-} 含量,定量移取 V_x (1.0—10.0) mL 水样以 pH 8.50 的 0.1 mol/L $\text{Tris}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 缓冲溶液稀释到 V (10.0—25.0) mL,使待测液中的 CO_3^{2-} 含量在 $(10^{-4} \sim 10^{-3})$ mol/L 之间。浸入电极,测得响应电位 E 后,再定量加入 V_a (5.0—10.0) mL pH 8.50 的 0.1 mol/L $\text{Tris} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液,滴入 CO_3^{2-} 浓度为 C_s [($5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$) mol/L,比预计待测液的浓度大 5 倍左右]的 pH 为 8.50 的 0.1 mol/L $\text{Tris}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 标准溶液,使电位恢复到 E ,记录耗用的 CO_3^{2-} 标准液的体积 V_s 。水样中 CO_3^{2-} 的含量 C_x 按下式求得:

$$C_x = \frac{C_s V_s V}{V_x (V_a + V_s)}$$

确保电位从 E 开始再恢复到 E 的测量过程中,溶液的 pH 不改变是此法取得成功的关键。实验表明,本法测定误差为 $\pm 4\%$ 。

4 结果和讨论

选用有较强亲脂性的载体和增塑剂,适当加大膜中载体的含量,添加适量的增水性溶剂,可制得有较长使用寿命的 PVC 膜 CO_3^{2-} 电极。这种电极制备方便,响应快速,可准确快速地测定卤水中 CO_3^{2-} ,便于控制工艺过程。利用 CO_3^{2-} 电极测定溶液中的 CO_3^{2-} 时,必须要小心控制溶液的 pH,0.02 pH 的改变可能导致测定结果有 $\pm 5\%$ 的误差。

参考文献:

- [1] W. M. Wise. U. S. Patent 3,723,281,1973.
- [2] H. B. Herman, G. A. Rechnitz. Preparation and Properties of a Carbonate Ion-selective Membrane Electrode [J]. Anal. Chim. Acta, 1975, 76:155.
- [3] H. B. Herman, G. A. Rechnitz. Serum Carbon Dioxide Determination Using a Carbonate Ion-selective Membrane Electrode [J]. Anal. Lett., 1975, 8:147.
- [4] J. A. Greenberg, M. E. Meyerhoff. Response properties, Appli-

cations and Limitations of Carbonate⁻ selective Polymer Membrane Electrodes [J]. Anal. Chim. Acta, 1982, 141:57.

- [5] A. L. Smirnova, A. L. Grekovich, E. A. Materova. Investigation of the properties of carbonate⁻ selective electrodes as a function of the exchanger⁻ neutral complex ion ratio in the membrane [J]. Elektrokhimiya, 1985, 21:1221.
- [6] A. L. Smirnova, A. L. Frekovich, E. A. Materova. Carbonate⁻ selective film membranes based on a neutral complex ion of the hexyl ester of trifluoroacetylbenzoic acid [J]. Elektrokhimiya, 1985, 21:1335.
- [7] W. J. Scott, E. Chapoteau, A. Kumar. Ion⁻ selective membrane electrode for rapid automated determinations of tattle carbon dioxide [J]. Clin. Chem. (Winston-Salem, N. C.), 1986, 32:137.
- [8] 王柯敏,牛从容,麻金凤,俞汝勤. HTPP 作为定域体的碳酸根离子电极 [J]. 化学学报, 1986, 44:455.
- [9] M. E. Meyerhoff, E. Pretsch, D. H. Welti, W. Simon. Role of Trifluoroacetophenone Solvents and Quaternary Ammonium Salts in Carbonate⁻ selective Liquid Membrane Electrodes [J]. Anal. Chem., 1987, 59:144.
- [10] Chapoteau, et al. U. S. Patent 4,8120,351,1989.
- [11] C. Behringer, B. Lehmann, J. P. Haug, et al. Anion selectivities of trifluoroacetophenone derivatives as neutral ionophores in solvent⁻ polymeric membranes [J]. Anal. Chim. Acta., 1990, 233:41.
- [12] O. Dinten, U. E. Spichiger, N. Chaniotakis, et al. Lifetime of Neutral⁻ Carrier⁻ Based Liquid Membranes in Aqueous Samples and Blood and the Lipophilicity of Membrane Components [J]. Anal. Chem., 1991, 63:596.
- [13] J. H. Shin, D. S. Sakong, H. Nam, G. S. Cha. Enhanced Serum Carbon Dioxide Measurements With a Silicone Rubber⁻ Bossed Carbonate Ion⁻ Selective Electrode and a High⁻ pH Dilution Buffer [J]. Anal. Xhem., 1996, 68:221.
- [14] T. Sokalski, D. paradowski, J. Ostaszewska, et al. Observations on the behavior of some trifluoroacetophenone derivatives as neutral carriers for carbonate ion⁻ selective electrodes [J]. Analyst, 1996, 121:133.
- [15] M. Maj⁻ zurawska, T. Sokalski, J. Ostaszewska, et al. Carbonate ion selective electrodes with trifluoroacetophenone derivatives in potentiometric clinical analyzer [J]. Talanta, 1997, 44:1641.
- [16] G. Y. Qian, M. B. Wu, G. L. Wa, et al. Strontium ion⁻ selective electors based on the demised with pyridine ring ar sionophores [J]. Talanta, 1998, 47:1149.
- [17] 钱国英,吴国梁,朱军. 碱性液中锂的在线监测 [J]. 盐湖研究, 1996, (3-4):52.
- [18] 中国科学院兰州化学物理研究所,中国科学院青海盐湖研究所. 以二叔丁基二苯并-30-王冠-10 为活性材料的 PVC 膜钾离子选择电极 [J]. 分析化学, 1979, 7(10):20.
- [19] E. L. Eckfeldt, G. A. >Perley, J. Electrochem. Measurement of and Effect of Temperature on Electrical Resistance of Glass Electrodes [J]. Soc., 1951, 98:37.

Preparation and Application of Carbonate Ion⁻ Selective Electrodes Based on Trifluoroacetyl-P-decylbenzene

QIAN Guo-ying, WU Guo-liang

(Xi'an branch of Qinghai Institute Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xian 710043, China)

Abstract: PVC membrane carbonate ion electrode with trifluoroacetyl-p-decylbenzene (TFADB) as neutral ionosphere·Tridodecylmethylammonium chloride (TDMACL) as active, and didecylphthalate + dibenzyl ether (DDP + DBE) as plasticizing solvent was prepared and its lifetime in the continuous monitoring system was longer than three months·Determination of carbonate in a series of model serum samples and aqueous solutions samples by the methods of the control pH and known dilution⁻ standard addition has been developed·

Key words: Carbonate ion electrode; Trifluoroacetyl-p-decylbenzene; Carbonate determination; Control pH; Known dilution⁻ standard addition