

密级:_____

中国科学院研究生院

硕士学位论文

聚合物膜离子选择性电极在水体重金属检测中的应用研究

作者姓名: _____ 王 倩 文 _____

指导教师: _____ 秦伟 研究员 博士 _____

_____ 中国科学院烟台海岸带研究所 _____

学位类别: _____ _____

学科专业: _____ _____

培养单位: _____ 中国科学院烟台海岸带研究所 _____

2012 年 5 月

Polymeric Membrane Ion-Selective Electrodes for Detection
of Heavy Metals in Water Samples

By

WANG Qianwen

A Dissertation Submitted to

Graduate University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Master of Marine Chemistry

Yantai Institute of Coastal Zone Research

Chinese Academy of Sciences

May, 2012

关于学位论文使用权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经著作权人授权，不得将本论文转借他人并复印、抄录、拍照、或以任何方式传播。否则，引起有碍著作权人著作权权益之问题，将可能承担法律责任。

关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解中国科学院烟台海岸带研究所有关保存、使用学位论文的规定，即：中国科学院烟台海岸带研究所有权保留学位论文的副本，允许该论文被查阅；中国科学院烟台海岸带研究所可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存该论文。

（涉密的学位论文在解密后应遵守此规定）

签 名：王倩文

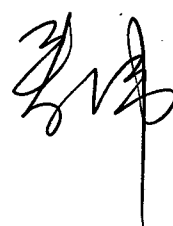
导师签名：

日 期：2012. 5. 29

关于学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签 名：王倩文

导师签名：

日 期 2012. 5. 29

致谢

本论文是在导师秦伟研究员的亲切关怀和指导下完成的，论文中的每一个工作都凝聚着导师的辛勤汗水！当我硕士一年级在研究生院学习期间，秦老师就在我的课程选择和学习方法等方面给予了大量指导，为我的研究生工作指明方向。在海岸带研究所的两年时间里，秦老师更是在学习、科研方面对我严格要求，悉心指导，付出大量的心血。秦老师对学术前沿敏锐的洞察力、严谨求实的治学态度、精益求精的工作作风、诲人不倦的良师风范给我留下深刻印象，是我一生学习的楷模！在此，我向秦老师表达我最诚挚的谢意！

感谢我的父母，是他们一直支持、鼓励我，做我强大的后盾，让我顺利完成自己的学业。唯有在以后的工作、学习中加倍努力才是对他们最好的报答！

感谢尹坦姬、梁荣宁、丁家旺、于顺洋、潘大为、胡学锋、李宪栋等老师对我实验上和论文上的帮助和指导，让我的硕士学习生涯顺利完成。

感谢本实验室张军师兄、王元娥师姐、宋文璟师姐、陈燕师姐、娄婷婷师姐、宋德安师兄、张锐明师兄、蒋琳师姐、王学伟师兄、赵月前师兄、付秀丽师姐、寇丽娟师姐、张丽、张倩玉、逯文晶、吴蕾、吉欢欢、雷佳宏、高奇、庄建梅、吴世杰等在学习和生活中对我的关怀和帮助，使我在这个大家庭中倍感温暖。

感谢 09 级硕士研究生，尤其陈玲、张丽、施斐、刁美娜、李景连、王妍、李勇志、李国亮、孙庆杨等人，研究生部付玉芹老师、王于伟老师，他们在生活、学习中对我的帮助使我的学习生涯充满快乐和阳光。

最后，向中科院研究生院、烟台海岸带研究所各位老师以及所有关心支持我的朋友表示感谢！

王倩文

2012 年 5 月

摘 要

随着我国工业的快速发展, 环境污染——尤其重金属污染, 引起人们的广泛关注。近年来重金属污染事件屡见不鲜, 重金属因其特殊的化学性质及毒性效应被视为环境中具有潜在危害的重要污染物, 具有高度危害性和难治理性。由此, 对环境中重金属实现快速、灵敏、准确的检测具有重要的现实意义。

聚合物膜离子选择性电极检测技术具有操作简便、灵敏度高、易于微型化等优点, 已广泛应用于工业分析、临床化验、环境监测等领域。近年来, 伴随着低检出限聚合物膜离子选择性电极的发展, 离子选择性电极检测技术再次引起人们的广泛关注。本文基于痕量电位分析原理, 研制出了新型的聚合物膜离子选择性电极, 用于环境水体中痕量重金属镉和汞的检测。具体研究内容如下:

1. 低检出限聚合物膜镉离子选择性电极的研制及应用: 基于痕量电位分析原理, 研制出了一种新型的高灵敏度、高选择性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, 有效降低了从膜相进入试液相的稳态主离子通量, 从而实现痕量镉离子的测定。该电极在 1.0×10^{-8} - 1.0×10^{-4} mol/L 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, 结果与电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 数据较为吻合。
2. 基于中性载体的汞离子选择性电极在富氯介质中的研究: 传统聚合物膜汞离子选择性电极均以汞阳离子作为待测离子, 然而在富氯介质 (海水) 中, 汞主要以 HgCl_3^- 以及 HgCl_4^{2-} 等阴离子形式存在。因此, 传统汞离子选择性电极测定前需要进行复杂的样品预处理, 使其中的汞转化成阳离子存在形式。鉴于此, 我们提出直接以络合态汞阴离子为研究对象的新型的聚合物膜汞离子选择性电极。研究表明: 该电极可直接用于 0.05 mol/L NaCl 背景下的汞离子测定, 电极的能斯特响应范围为 5.0×10^{-7} - 5.0×10^{-5} mol/L, 检出限达 4.7×10^{-7} mol/L。
3. 基于非对称性敏感膜旋转电极体系优化汞阴离子选择性电极的研究与应用: 富氯介质 (海水) 基体中存在高浓度干扰离子, 并且海水中汞含量极低, 这种情况非常有利于“离子交换效应”的发生。为了消除该效应、实现对海水中痕量汞的测定, 我们选择合适的内参比溶液和活化溶液, 保证电极膜在测定前不含主离子。为了提高电极的灵敏度, 我们采用旋转电极体系, 有效降低水相扩散层

厚度,提高主离子在水相中的扩散速率。同时,将亲脂性的离子交换剂层直接涂于聚合物膜基表面,消除电极膜表面主离子向膜内部的扩散,进一步降低了离子选择性电极的检出限。在最优电极条件下考察电极性能,电极的线性响应范围为 5.0×10^{-9} - 4.0×10^{-8} mol/L,电极检出限可达 1.9 nmol/L。该电极用于海水样品中痕量汞的检测,结果令人满意。

关键词: 离子选择性电极,低检出限,镉,汞,非对称性敏感膜

Abstract

With the rapid development of industry, environmental pollutions, especially for heavy metal, have attracted considerable attention. Heavy metal pollutions have become a serious threat to environment and human health, owing to their special chemical properties and toxic effects. As a result, there is an ever growing demand for detecting heavy metal with a rapid, sensitive and accurate analytical method.

Polymeric membrane ion-selective electrodes (ISEs) have been routinely used for determination of ionic species in industrial, clinical and environmental analysis owing to their attractive features including excellent selectivity, low cost, ease of use and high reliability. After pioneering work on ISEs with improved lower detection limits, ISEs have received much attention. In this thesis, a series of ISEs based on trace potentiometric analysis have been developed for detection of Cd^{2+} and Hg^{2+} ions in environmental waters. The contents of this thesis are as follows:

1. A polymeric membrane ion-selective electrode with an improved lower detection limit has been fabricated for sensitive and selective determination of Cd^{2+} . The influences of the compositions of the internal solution and of the polymeric membrane on the response of Cd^{2+} -selective electrode have been studied to reduce the primary ion flux from the membrane phase to the sample solution. Under the optimized conditions, the proposed electrode exhibits a Nernstian response to Cd^{2+} ion in the concentration range of 1.0×10^{-8} - 1.0×10^{-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 determination of trace Cd^{2+} ion in lake water and the results are agreed well with those obtained by ICP-MS.
2. Traditional mercury-selective electrodes have been usually developed based on mercury cation. However, the complexes, such as HgCl_3^- and HgCl_4^{2-} , exist in Cl^- -rich medium, especially in seawater. The complex pretreatments are always needed before detection of Hg^{2+} ion using traditional mercury cation-selective electrodes for converting HgCl_3^- and HgCl_4^{2-} to Hg^{2+} ion. Here, a simple method for direct detection of mercury in Cl^- -rich medium without any pretreatment has been developed based on an anion mercury ion-selective electrode. Results show that the electrode can be successfully applied to directly detect mercury in 0.05 mol/L NaCl solution. The anion-mercury selective electrode exhibits a Nernstian response in the concentration

range of 5.0×10^{-7} - 5.0×10^{-5} mol/L, and the detection limit is 4.7×10^{-7} mol/L.

3. A high electrolyte background, such as seawater samples, could dramatically increase primary ion fluxes from the ISE membrane phase to the sample solution on the basis of an equilibrium ion-exchange process. Therefore, ion-exchange effect should be eliminated when ISEs are used in seawater. Here, a rotating Hg-ISEs has been developed for detection of mercury based on asymmetric polymeric membrane with a high sensitivity. To overcome the ion-exchange effect, an optimal internal filling and conditioning medium should be chosen to make sure that the membrane has never been in contact with primary ion solutions prior to the measurement. Rotating configuration has been applied to decrease the diffusion layer thickness of the aqueous phase and enhance mass transfer of the analyte to the membrane/sample interface. In addition, novel rotating ISEs based on asymmetric polymeric membranes have been developed in which the lipophilic ion-exchanger is spread on the surface layer of polymeric membrane instead of being incorporated into conventional ISE membrane matrix. Such asymmetric ISE membrane not only serves as a blockage for ion flux transport, but also works as a transducer for sensitive potentiometric detection. The asymmetric membrane electrode shows a sensitive potential response to mercury over a linear range of 5.0×10^{-9} - 4.0×10^{-8} mol/L with a low detection limit of 1.9×10^{-9} mol/L. The proposed method has been successfully applied to detection of trace mercury ion in the seawater samples.

KEY WORDS: Ion-selective electrodes, Lower detection limit, Cadmium, Mercury, Asymmetric polymeric membrane

目 录

聚合物膜离子选择性电极在水体重金属检测中的应用研究.....	i
致谢.....	ii
摘 要.....	I
目 录.....	V
图目录.....	VIII
表目录.....	X
1 绪论.....	1
1.1 重金属污染.....	1
1.2 重金属的检测方法.....	3
1.2.1 光谱法.....	3
1.2.1.1 原子吸收光谱法.....	4
1.2.1.2 原子发射光谱法.....	4
1.2.1.3 原子荧光光谱法.....	4
1.2.2 质谱法.....	4
1.2.3 放射分析化学法.....	5
1.2.3.1 中子活化分析法.....	5
1.2.3.2 同位素稀释法.....	5
1.2.4 传感器技术.....	5
1.3 离子选择性电极简介.....	6
1.3.1 离子选择性电极的基本结构.....	6
1.3.2 离子选择性电极的响应机理.....	8
1.3.3 离子选择性电极的性能参数.....	9
1.3.3.1 电极的选择性系数.....	9
1.3.3.2 检测线性范围及检出限.....	10
1.3.3.3 电极的响应时间.....	10
1.3.3.4 电极的使用寿命.....	11
1.3.4 离子选择性电极的优点.....	11
1.3.5 离子选择性电极的研究现状和发展趋势.....	12
1.3.5.1 新型的高选择性离子载体的开发.....	12
1.3.5.2 离子选择性电极检出限的降低.....	13
1.3.5.3 电极微型化和阵列化.....	15
1.4 本文的研究思路.....	16

2 低检出限聚合物膜镉离子选择性电极的研制及应用	18
2.1 引言	18
2.2 实验部分	18
2.2.1 仪器与试剂	18
2.2.2 电极的制备	19
2.2.3 电极的活化	20
2.2.4 样品预处理	20
2.2.5 样品测试	21
2.2.6 活度的校正	21
2.2.7 液接电位的校正	21
2.3 结果与讨论	21
2.3.1 内充液组成对电极性能的影响	21
2.3.2 活化条件对电极性能的影响	24
2.3.3 膜组分电极性能的影响	24
2.3.4 干扰离子的影响	25
2.4 实际样品测定	26
2.5 结论	27
3 基于中性载体的汞离子选择性电极在富氯介质中的研究	28
3.1 引言	28
3.2 实验部分	30
3.2.1 仪器与试剂	30
3.2.2 实验设计思路	30
3.2.3 电极的制备	31
3.2.4 电极工作条件	31
3.2.5 电位的测定	31
3.3 结果与讨论	32
3.3.1 离子载体对电极选择性能的影响	32
3.3.2 电极响应结果	33
3.4 结论	34
4 非对称性聚合物膜汞电极体系的研究及应用	36
4.1 引言	36
4.2 实验部分	37
4.2.1 试剂与仪器	37
4.2.2 低检出限汞离子选择性电极的制备	37
4.2.3 电位的测定	38

4.2.4 选择性系数的测定.....	38
4.2.5 非对称性聚合物电极的可逆性研究.....	39
4.3 结果与讨论.....	39
4.3.1 检测原理.....	39
4.3.2 传统汞电极与非对称性聚合物汞电极的比较.....	40
4.3.3 电极的可逆性研究.....	43
4.3.4 电极的选择性研究.....	44
4.3.5 海水样品检测.....	45
4.4 结论.....	46
5 结论.....	47
参考文献.....	48
作者简介.....	59
攻读硕士期间的科研成果及论文发表情况.....	60

图目录

图 1-1 汞的生物地球化学循环.....	2
图 1-2 重金属污染现状.....	3
图 1-3 离子选择性电极结构示意图.....	6
图 1-4 离子选择性电极检测装置.....	8
图 1-5 离子选择性电极膜电位示意图.....	9
图 1-6 电极最低检测限和最高检测限示意图.....	10
图 1-7 零电流条件下离子通量产生机理 ^[68]	14
图 1-8 常规电极（左）和微型化电极的结构（右）.....	15
图 1-9 氧化锌纳米微电极检出细胞内钙离子.....	16
图 1-10 离子选择性电极阵列.....	16
 图 2-1 在线紫外消解装置.....	20
图 2-2 镉离子选择性电极的电位响应曲线.....	23
图 2-3 最佳条件下电极实时响应曲线.....	24
图 2-4 ETH 1062 分子结构.....	25
图 2-5 NaTFPB 分子结构.....	25
 图 3-1 汞的 sp^3 杂化示意图.....	31
图 3-2 汞离子载体的结构式.....	32
图 3-3 汞离子选择性电极实时响应曲线.....	34
图 3-4 汞离子选择性电极工作曲线.....	34
 图 4-1 非对称性聚合物膜基的离子选择性电极检测装置.....	38
图 4-2 氢离子载体的结构式.....	39
图 4-3 非对称性聚合物膜离子选择性电极检测原理示意图.....	40
图 4-4 传统电极在恒定搅拌下响应曲线.....	41
图 4-5 传统电极在旋转圆盘电极下（3000 rpm）响应曲线.....	41
图 4-6 传统硬膜电极在旋转圆盘电极下（3000 rpm）响应曲线.....	42
图 4-7 非对称性聚合物膜电极在旋转圆盘电极下（3000 rpm）响应曲线.....	42
图 4-8 非对称性膜汞电极工作曲线.....	43
图 4-9 电极再生的工作原理示意图.....	43

图 4-10 非对称聚合物膜汞选择性电极的可逆性研究.....	44
---------------------------------	----

表目录

表 2-1 实验仪器.....	19
表 2-2 实验过程中主要试剂.....	19
表 2-3 电极内充液的组成.....	23
表 2-4 镉离子选择性电极对干扰离子的选择性系数.....	26
表 2-5 本文检测数据与 ICP-MS 方法比较.....	27
表 3-1 基于各类离子载体的传统汞离子选择性电极.....	29
表 3-2 汞离子选择性电极敏感膜组成.....	32
表 3-3 A、B 两组电极选择性系数比较.....	33
表 4-1 汞离子选择性电极敏感膜组成.....	38
表 4-2 采用分别溶液法测得的传统电极与非对称性聚合物膜电极的选择性系数 $\log K_{CuJ}^{pot}$	45
表 4-3 基于非对称聚合物膜电位传感器海水中汞含量的测定 (n = 5)	45

1 绪论

近年来重金属污染事件屡见不鲜, 重金属因其特殊的化学性质及毒性效应被视为环境中具有潜在危害的重要污染物, 具有高度危害性和难治理性, 已成为一个非常严重的环境问题和社会问题。闻名世界的“公害病”——骨痛病和水俣病就是分别由镉污染和汞污染引起的。因此, 实现对环境样品尤其人类赖以生存的水体环境中重金属的准确监测具有重要的现实意义。

河流湖泊等自然水体组份复杂、基体效应大, 因而所采用的分析方法必须保证既要有较高的灵敏度又要有良好的选择性。目前重金属离子的分析检测方法主要包括原子吸收光谱法^[1,2]、电感耦合等离子体质谱法^[3]、溶出伏安法等^[4,5]。然而, 以上方法存在仪器成本高、装置体积大、操作程序复杂、分析速度慢等缺点, 且仅适于实验室分析, 不能进行实时现场监测。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^[6-8], 在环境监测领域得到广泛应用^[9,10]。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, 它的研究始于上世纪六十年代。离子选择性电极由于具有操作简便、价格低廉且易于实现现场监测等优点, 其研究一直受到人们的关注。1997 年, 瑞士联邦工学院的 Pretsch 教授组发表了第一篇低检出限聚合物膜离子选择性电极的研究论文, 将电极的检出限较传统电极降低六个数量级^[11], 达到 10^{-12} mol/L, 从而掀起离子选择性电极研究的新热潮^[12-14]。

本章综述了重金属污染及其检测方法, 并重点论述聚合物膜离子选择性电极检测原理和发展现状。

1.1 重金属污染

重金属污染是指含有汞、镉、铬、铅及砷等生物毒性显著的重金属元素及其化合物对环境的污染。重金属污染的威胁在于它不像其他有机化合污染物可以通过自然界本身的物理、化学和生物净化, 使有害性降低或者消除。相反, 生物体可以富集重金属, 并将某些重金属转化为毒性更强的金属-有机化合物。因此, 重金属危害程度还取决于其在环境、食品和生物体中存在的浓度和化学形态。重金属因其具有特殊的化学性质和生物毒性效应, 对人类的生存环境和生命健康造成严重威胁。以本文重点研究的镉和汞为例进行如下分析:

镉是一种有色重金属元素, 密度 8650 kg/m^3 , 于 1817 年被德国哥廷根大学化

学和医药学教授斯特罗迈尔发现。镉因其独特的物理、化学性质在工业中广泛应用，如电池、电镀、合金、油漆和塑料等的生产和使用。

镉不是人体的必要元素，在造福人类的同时，也危害着环境安全和人类健康^[15,16]。镉及其化合物可在人体内积蓄，毒性很大，表现为以下几个方面：镉中毒主要积蓄在肾脏，引起泌尿系统的功能变化，具有肾毒性；镉能够取代骨中钙，引起骨质疏松、软骨症和骨折；接触镉可影响男性生殖功能，导致精液质量改变，出现精子数量减少，活动力下降，形态异常，血清中睾丸酮和雌二醇含量降低；急性或长期吸入氯化镉引起肺部炎症、支气管炎、肺气肿、肺纤维化乃至肺癌；1987 年镉被国际抗癌联盟(IARC)定为 II A 级致癌物，镉可引起肺、前列腺和睾丸的肿瘤。

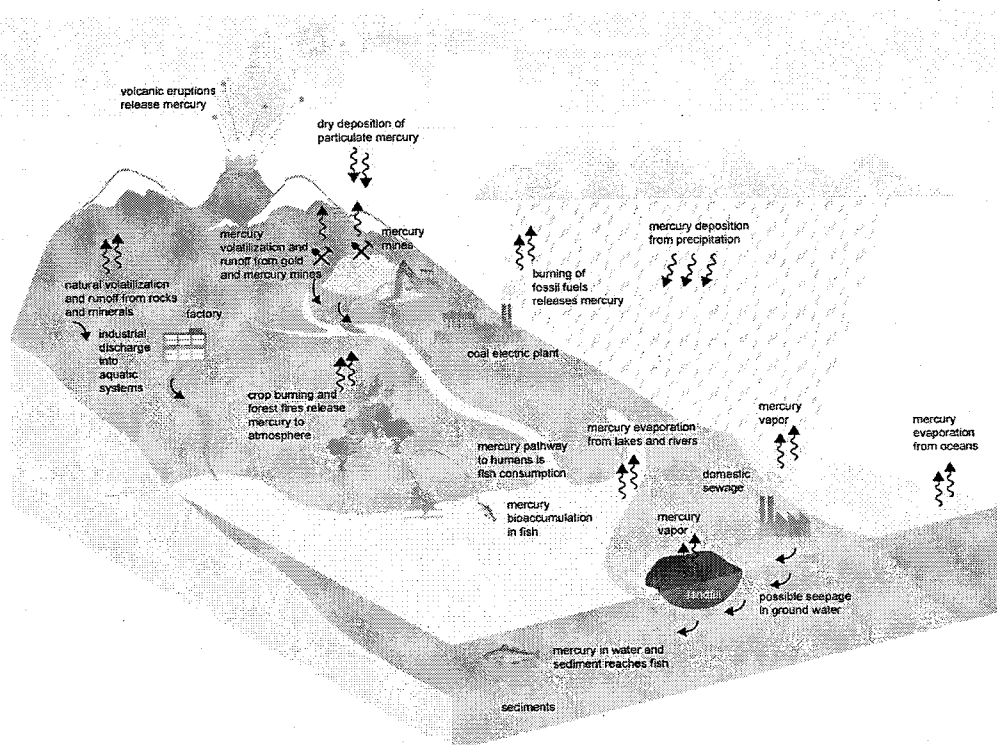


图 1-1 汞的生物地球化学循环.

Fig. 1-1 Biogeochemical cycling of Hg.

汞又称水银，熔点较低，是室温下惟一的液态金属。汞在生活中也极其常见。古代，东西方炼金术士们就对水银产生了浓厚的兴趣。汞的化学性质比较稳定，不容易受到氧化和腐蚀。由于具有优良的化学性质，汞及其化合物用途广泛，在化工、电器、仪表、医药、冶金、军工和新技术领域都有重要用途。

虽然汞及其化合物在人类的生产生活中有重要应用，但它们属于剧毒物质，严重威胁着环境安全和人类健康^[17-19]。汞的生物地球化学循环过程如图 1-1 所示。进入水体的无机汞离子可转变为毒性更大的有机汞，由食物链富集进入人体，引

起全身中毒作用。汞对人体的毒性机制分为三类：1、酶抑制作用。汞对酶的各种活性基团如氨基、羧基、羟基、磷酸基，特别是巯基有高度亲和力，可与之结合使酶失活；2、激活 Ca 介导反应。如磷脂水解过程激活后，可使花生四烯酸、血栓素、氧自由基等大量生成，造成组织损伤；3、免疫致病性。汞不仅可引起免疫性肾小球损伤，尚可抑制 T 淋巴细胞功能，从而障碍机体免疫调节机制。

重金属污染既有天然来源，又有人为来源。天然来源包括地壳岩石风化、海底火山喷发和陆地水土流失等；人为来源主要包括采矿、工业废气、污水灌溉及重金属制品应用等人为因素。随着我国经济的快速发展，重金属污染形势已经越来越严峻，如图 1-2 所示。据环保部统计，2009 年重金属污染事件致使 4035 人血铅超标、182 人镉超标，引发 32 起群体性中毒事件。因此，实现对环境样品尤其人类赖以生存的水体环境中重金属的准确监测刻不容缓。



图 1-2 重金属污染现状.

Fig. 1-2 The pollution of heavy metal.

1.2 重金属的检测方法

由于重金属污染导致了严重的环境问题和社会问题，对重金属的分析检测一直是分析工作者所关注和研究的课题。当前检测重金属的方法主要包括：光谱法、质谱法、放射分析化学法和传感器技术等。

1.2.1 光谱法

光谱法是基于物质与辐射能作用时，测量由物质内部发生量子化的能级之间的跃迁而产生的发射、吸收或散射辐射的波长和强度进行分析的方法。常用的测定重金属的光谱法主要有：原子吸收光谱法 (atomic absorption spectrometry, AAS)，原子发射光谱法 (atomic emission spectrometry, AES)，原子荧光光谱法

(atomic fluorescence spectrometry, AFS) 等。

1.2.1.1 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法 (AAS) 是基于蒸气相中被测元素的基态原子对其原子共振辐射的吸收强度来测定试样中被测元素含量的一种方法。该方法灵敏度高、选择性好、准确度高、适用范围广, 因此是检测环境样品中微量重金属应用最广的分析方法之一^[20]。火焰原子吸收光谱法的检出限可达 10^{-9} g/L, 石墨炉原子吸收光谱法的检测限可达 10^{-10} - 10^{-14} g/L。但是该方法也存在不可避免的缺点: 不利于多种元素的同时测定; 对复杂试样干扰严重; 操作复杂; 仪器昂贵。

1.2.1.2 原子发射光谱法

原子发射光谱法 (AES) 是根据试样中不同原子或离子在热激发或电激发下发射特征的电磁辐射而进行元素的定性和定量分析方法。该方法具有分析速度快、灵敏度高、基体效应小等优点。但是该方法一般只限于元素分析, 不能确定元素在样品中的存在形态。对于高含量的元素, 分析误差较大; 对于超微量元素, 分析又不够灵敏。随着电感耦合等离子光源 (inductively coupled plasma, ICP) 的诞生, ICP-AES 联用技术能够同时对多种元素进行定性和定量分析, 促进了其在环境监测方面的发展^[21]。但是该方法对某些元素的测定优势不明显, 且仪器和操作费用昂贵。

1.2.1.3 原子荧光光谱法

原子荧光光谱法 (AFS) 的工作原理是原子蒸气吸收一定波长的光辐射而被激发, 受激原子随后通过激发过程发射出一定波长的光辐射, 即原子荧光。在一定的条件下, 荧光辐射强度与分析物的原子浓度成正比, 按荧光波长分布可对分析物做定性分析。该方法的优点是谱线简单、灵敏度高、选择性强、试样量少、方法简单^[22]; 不足之处是应用范围不够广泛 (多用于含汞物质的分析), 对于金属本身不能产生荧光的物质, 要加入特殊试剂才能达到分析目的。

1.2.2 质谱法

质谱法 (mass spectrometry, MS), 即用电场和磁场将运动的离子 (带电荷的原子、分子或分子碎片) 按它们的质荷比分离后进行检测的方法。测出了离子的准确质量, 就可以确定离子的化合物组成。质谱法是一种发展成熟且应用广泛的检测手段, 常用于元素分析。其中电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) 是 20 世纪 80 年代以来痕量元素及同位素分析的一项重要进展。与传统的电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 相比,

ICP-MS 得到的谱图更为简单, 仅由各个元素的同位素峰组成。ICP-MS 对绝大多数元素而言都很灵敏, 选择性和准确度也很理想。

色谱-质谱联用技术能充分利用色谱优良的分离功能和质谱精确的检测功能, 结合了二者的长处, 是分析复杂混合物的有效手段, 已受到研究者的重视^[23,24]。然而由于该仪器昂贵、操作复杂、维护成本高且检测周期较长, 到目前为止, ICP-MS 的应用仍仅限于研究领域, 不能实现实时、在线监测。

1.2.3 放射分析化学法

放射分析化学法由于具有高灵敏度、高准确度、高分辨率和多元素分析能力等优点, 已用于分析水、土壤和大气颗粒物中的无机元素和有机污染物的检测。常用的放射分析化学法包括中子活化法 (neutron activation analysis, NAA) 和同位素稀释法 (isotope-dilution analysis, IDA)。

1.2.3.1 中子活化分析法

中子活化分析法 (NAA) 一种常用的活化分析方法, 可以分析元素周期表中大部分元素。其利用有一定能量和流强的中子、带电粒子或高能 γ 光子去轰击待分析样品, 使样品中核素产生核反应并生成具有放射性的核素, 然后测定放射性核素衰变时放出的瞬发辐射或缓发辐射, 从而确定样品中的元素含量。与 ICP-MS 相比, NAA 不用溶样, 避免了样品制备和样品溶解可能带来的丢失和污染, 尤其适于不稳定样品和超低含量元素。NAA 已用于生物和环境样品中重金属的测定^[25,26]。除了 NAA, 分子活化分析和利用同位素中子源的体内活化分析等活化分析方法也正在迅速发展。但活化分析技术也有仪器价格昂贵、不能在线分析、操作复杂等缺点, 尚不能实现在线快速检测。

1.2.3.2 同位素稀释法

同位素稀释法 (IDA) 将一定量已知放射性比度 (稳定同位素则用比丰度) 的同位素或标记化合物加入试样中, 与被测物质均匀混和完全, 再用化学力一法分离出被测元素或化合物, 提纯并测定其放射性比度 (或比丰度), 按其放射性比度 (或比丰度) 的改变, 可计算该元素在试样中的含量。此法优点是不需定量地分离出被测元素或化合物, 适用于成分复杂、分离困难的样品分析^[27]; 缺点是仪器昂贵、操作复杂、不适于在线分析。

1.2.4 传感器技术

传感器是指能感受规定的被测量元件并按照一定的规律转换成可用信号的器件或装置, 通常由敏感元件和转换元件组成。鉴于仪器分析的方法不能够方便的

实现在线检测或生物活体检测，人们开始研究基于生物小分子或化学分子的快速灵敏的重金属检测方法。因此，各种传感器技术受到科研工作者越来越多的关注，如光学传感器^[28,29]、生物传感器^[30,31]及化学传感器^[32-34]等。其中，化学传感器在近 20 多年来获得迅速发展，已成功用于临床生化分析、工业过程监测、环境领域及食品工业等领域。

电化学传感器是发展最为成熟的一类化学传感器，其依据电分析化学的原理进行样品分析^[35]。电化学传感器具有如下特点：试样的预处理过程比较简单，分析速度快，选择性好，仪器简单且易于微型化和自动化，灵敏度高。该技术适用于在线检测分析和痕量组分的分析^[36,37]。另外，一些电分析方法测量的是样品的活度而非浓度，故可以在生理、医学上有较大应用。

1.3 离子选择性电极简介

电位型化学传感器是最早研究和应用的电化学传感器。1906 年由 Cremer 最早研究，随后由 F.Harber 等人制成的测量溶液 pH 的玻璃电极是第一种离子选择电极，到 60 年代末，离子选择电极的商品已有 20 多种^[38]。Pungor 发现了卤化银薄膜的离子选择性，日本学者青山发现了氧化锌对可燃性气体的选择性应答现象，特别是 Frant 和 Ross^[39]成功研制的 LaF_3 为膜材料的高选择性、高灵敏度氟离子选择性电极，为离子选择性电极研究工作开创了新局面。上世纪 90 年代以来，随着低检出限聚合物膜离子选择性电极的发展，离子选择性电极技术再次引起重视，形成一种新的发展浪潮。

1.3.1 离子选择性电极的基本结构

离子选择性电极的结构如图 1-3 所示，主要包括聚合物敏感膜、内参比电极、内参比溶液及电极腔体等部分组成。

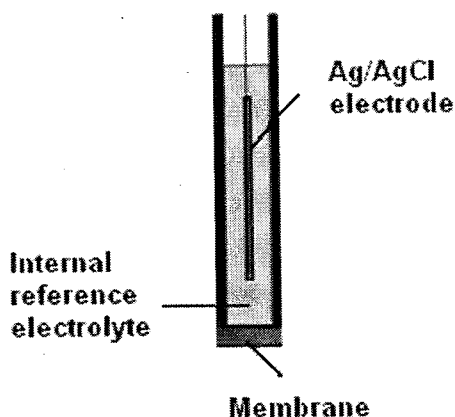


图 1-3 离子选择性电极结构示意图.

Fig. 1-3 Structure of ion-selective electrode.

(1) 聚合物敏感膜：敏感膜是离子选择性电极的核心部件，它对待测离子具有选择性识别作用，能直接感受溶液中待测离子活度的大小^[33]，从而决定了电极的性质。敏感膜的基本作用是将待测溶液中待测离子的活度转化为膜电位，因此要求敏感膜具有微溶性、导电性及能与待测离子选择性识别（如离子交换、参与成晶、生成络合物等）等特性^[40]。

聚合物敏感膜通常由聚合物基体材料、增塑剂、离子交换剂和离子载体组成。

基体材料是膜的骨架部分，保证有机液膜具有良好的机械稳定性。聚氯乙烯（PVC）由于具有良好的机械性能而被用来作为离子选择性电极的聚合物基质，但 PVC 并不是唯一的选择，为发展具有更好的相容性（如生物检测）和附着性能的膜，许多其它种类的聚合物也被采用，如聚硅氧烷、聚苯乙烯、聚氨酯、硅橡胶及功能化的 PVC（羧基、氨基或羟基功能化）等^[41]。

增塑剂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。不同种类的增塑剂具有不同的介电常数、极性和亲脂性，这些因素会影响电极对待测离子的响应，特别是对电极选择性和检出限影响较大^[42]。常用的增塑剂有邻-硝基苯辛醚(*o*-NPOE)、癸二酸二辛酯(DOS)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)、邻苯二甲酸丁酯(DBP)、二-2-乙基己基癸酯和癸二酸二丁酯等。

离子交换剂为金属离子提供离子位点，维持膜内的电荷平衡^[41]。研究表明，通过改变膜相中离子交换剂和离子载体的摩尔比例，可以提高电极选择性^[6]。实验证明，膜相中载体过量 50% 时，电极呈现最佳响应。常用的阳离子交换剂是四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠(NaTFPB)^[43]。季铵盐是用于聚合物膜离子选择性电极阴离子交换剂，改变氮原子上的取代基团可以调控季铵盐的空间位阻和亲脂性能^[42]。

离子载体可与待测离子产生特异性识别，决定了敏感膜良好的选择性，是聚合物膜离子选择性电极给出理论电位响应值的先决条件^[6]。因此，离子载体的合成和筛选是离子选择性电极的重要研究方向之一。对聚合物膜离子选择性载体的要求是：1) 亲脂性强，难溶于水；2) 载体具有合适的配位空腔和配位点，并且配位点具有合适的空间排列；3) 与目标物质具有足够快的反应速度；4) 在膜相中能与离子形成稳定的络合物。目前有两种常用的方法用于新型载体的开发，即对化合物进行优化设计和生物仿生。前者同时考虑离子载体的多个参数，优化化合物结构，使离子载体和待测分析物有更特异性的结合能力；后者通过考察已存在的化合物的途径来实现。

(2) 内参比电极：如图 1-3 所示，内参比电极一般选用 Ag/AgCl 电极。

(3) 内参比溶液：内参比溶液含有与膜及内参比电极响应的离子，一般为待测离子的高浓度溶液 (10^{-3} mol/L 以上)。内参比溶液和内参比电极共同组成电极的

内导系统，其作用是将膜电位导出。

(4) 电极腔体：电极腔体大多用玻璃或高分子聚合物材料制成。敏感膜通过粘结剂或机械方法固定于电极腔体的顶端。

1.3.2 离子选择性电极的响应机理

离子选择电极测量的装置如图 1-4 所示^[44]。将离子选择电极浸入含有一定活度的待测离子溶液中时，选择性敏感膜只允许待测离子由薄膜外表面接触的溶液浸入电极内部溶液。而内部溶液中含有一定活度的平衡离子，由于薄膜内外离子活度不同，待测离子由活度高的试样溶液向活度低的内充液溶液扩散时会有一瞬间的通量，因离子带有电荷，此时电极敏感膜两侧电荷分布不均匀，产生一定的电位差，此点位即为离子选择电极的电极电位。其与溶液中待测离子的活度直接的定量关系符合 Nernst 方程^[45]，其电极电位为

$$E = E^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln a_i$$

式中 E 为电极的电极电位， E^{θ} 是常数项， $R=8.314\ 41\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 为摩尔气体常数， T 为热力学温度， $F=96486.7\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是法拉第常数， a_i 为待测离子的活度。

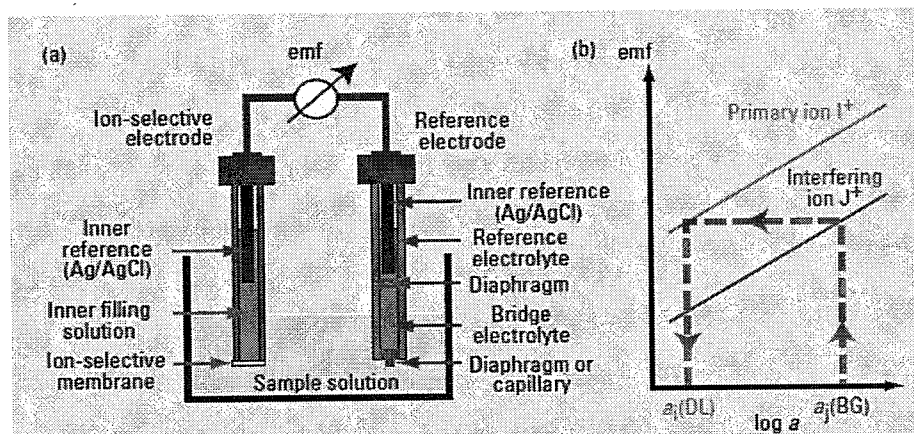


图 1-4 离子选择性电极检测装置^[45]。

Fig. 1-4 Structure of measuring cell.

根据能斯特方程可知影响电极电位的主要因素是活度、温度和电子数。在能斯特方程中， $\frac{RT}{nF}$ 称为能斯特斜率即响应斜率，它与温度有关，温度升高斜率增加，温度降低斜率减小，测量电极电位时温度的影响是不能忽略的。如果以常用对数表示，上式可写为：

$$E = E^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg a_i \quad (25^{\circ}\text{C})$$

这是离子选择性电极定量计算的最基本关系式。响应斜率也受转移电子数 n 的影响, n 越大斜率越小。在常温下, 离子选择性电极对测定一价离子灵敏度最高, 对于高价离子, 测定灵敏度则降低。参加电极反应的离子活度是影响电极电位的主要因素。因此, 电极电位与溶液中离子活度有直接关系, 通过测定电极电位也可求得待测离子的活度, 也就是能斯特方程的理论基础。

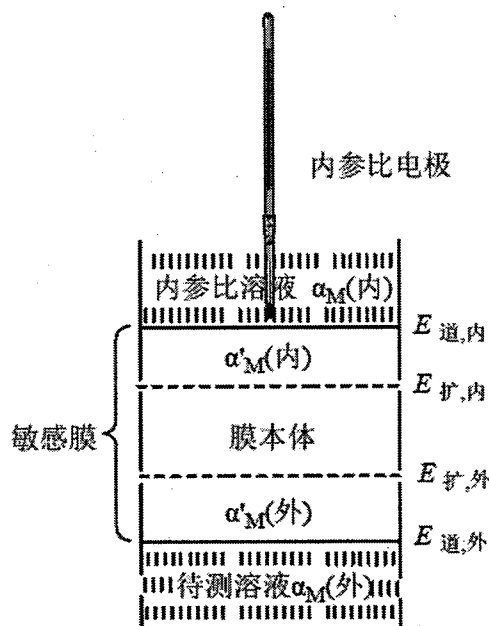


图 1-5 离子选择性电极膜电位示意图。

Fig. 1-5 Schematic of membrane potential for ISE.

1.3.3 离子选择性电极的性能参数

1.3.3.1 电极的选择性系数

选择性系数是离子选择性电极的一个重要性能参数, 是用于评价电极对不同干扰离子选择性的标准。理想的离子选择性电极只对一种特定的待测离子产生能斯特响应, 但实际上在同一电极敏感膜上, 可以有多种离子同时响应并产生信号^[46,47], 因此膜电极只有相对的选择性而没有绝对的专一性。根据 IUPAC 的推荐, 以 $K_{I,J}^{pot}$ 作为电极选择性系数的表示符号^[48], 其测试方法有分别溶液法和混合溶液法^[37,49]。其中分别溶液法的基本原理为: 将电极浸入只含离子 I 的溶液中, 测得电位值 E_I , 然后再将电极浸入与 I 离子浓度相等的只含有干扰离子 J 的溶液中, 测出此时电位值 E_J 。根据 Nicolskii-Eisenman 方程得到选择性系数的计算公式:

$$\log K_{I,J}^{pot} = \frac{(E_J - E_I) z_I F}{2.303 RT} + \log \alpha_I - \frac{z_I}{z_J} \log \alpha_J$$

式中 E_I 、 E_J 分别代表主离子和干扰离子的电位响应, z_I 、 z_J 分别代表主离子和干

扰离子所带电荷, α_I 、 α_J 分别代表主离子和干扰离子的活度, F 为法拉第常数, R 代表理想气体常数。

1.3.3.2 检测线性范围及检出限

离子选择性电极的检测限包括最低检测限和最高检测限。在检测上下限之间, 电极有很宽的测量范围, 一般有几个数量级。根据膜电位的公式, 以离子选择性电极的电位 E 对响应离子活度的对数值作图, 可以得到电极的校准曲线, 如图 1-6 所示^[6]。

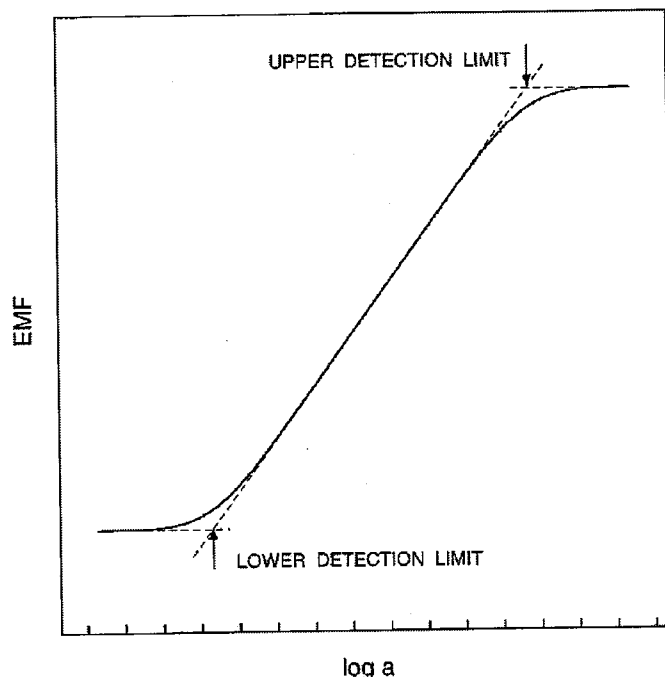


图 1-6 电极最低检测限和最高检测限示意图^[6]。

Fig. 1-6 Definition of the lower and upper detection limits of an ion-selective electrode.

在一定的浓度范围内, 电极对待测离子呈线性响应。若响应离子为一价离子, 根据能斯特公式计算出校准曲线的斜率为 59.16 mV/dec.(25 °C), 当电极对该离子的响应数值接近于 59.16 mV/dec.时, 就称电极具有能斯特响应。当待测离子活度过低或过高时, 电极的膜电位会缓慢偏离能斯特方程, 直至曲线变平即电极对待测离子不再响应。根据 IUPAC 推荐, 将校准曲线的线性部分延长, 与校准曲线两端的水平部分的延长线相交, 这两个点对应的活度值就是电极最低检测限和最高检测限^[48]。

1.3.3.3 电极的响应时间

根据 IUPAC 推荐, 离子选择性电极的响应时间定义为静态响应时间, 即从离子选择性电极和参比电极一起与溶液接触时到电极电位基本稳定 (变化在 1 mV

以内)的时间差^[48]。电极的响应速度是判断电极能否用于连续自动分析的重要参数。

电极的响应时间随电极种类、溶液的浓度、温度、电极处理方法而异。聚合物膜离子选择性电极响应速度一般较快,一般都在数分钟以内,有的电极甚至低于十秒钟。如液膜电极的响应通常从几秒到几分钟;而一般固态电极响应较快,有的只有几毫秒(如硫化银电极)。

1.3.3.4 电极的使用寿命

离子选择性电极长时间使用之后会逐渐老化,电极因响应时间延长、响应斜率减小而逐渐失效。电极的使用寿命是指电极保持原有性能参数稳定不变的时间。影响电极使用寿命的主要因素有:电极的类型、膜的组成、使用次数以及使用时的环境条件(如温度、待测溶液的酸碱性以及干扰离子的污染等)。

传统液膜电极存在活性物质渗漏、敏感膜易受污染等缺点,使得液膜电极的寿命比玻璃电极或晶体电极短。聚合物膜离子选择性电极在采用PVC为敏感膜基质后寿命得到很大提高。另外,其他种类的聚合物如聚苯乙烯、聚氨酯、硅橡胶及功能化的PVC等也被研究者采用,为延长电极寿命提供保障。

1.3.4 离子选择性电极的优点

目前,在环境分析监测领域许多成熟的测试方法和仪器已经广泛应用,比如光谱法、色谱法等。尽管上述方法具有较高的准确性、灵敏度,然而上述分析方法却存在仪器装置体积大、操作成本高、分析速度慢以及不能进行现场监测等诸多缺点。与现代定量仪器分析方法相比,离子选择性电极法具有许多独特的优点^[45,46]。

(1)离子选择电极是一种直接的、非破坏性的分析方法,它不受样品溶液的颜色、浑浊度、悬浮物、体积以及粘度等物理性质的影响,因而不需要进行化学分离,用少量样品即可实现测量。

(2)离子选择性电极分析所需设备简单、操作方便,设备费用及维护费用低。

(3)该方法所用仪器及电极均可携带,适合现场自动连续监测和野外分析。

(4)电极分析速度快,典型的单次分析只需1-2分钟。

(5)电极法测量的范围广,灵敏度高,一般可达5-6个数量级范围。

(6)电极输出为电信号,不需要经过转换就可以直接放大、测量及记录。因此采用电极法容易实现自动、连续测量及控制。

(7)离子选择性电极响应的是溶液待测离子的活度,而不是一般分析方法中离子的总浓度,这在某些场合具有很重要的意义。

由于离子选择性电极具有诸多优点,目前已有多种商品化离子选择性电极在

多个领域得到广泛应用。

1.3.5 离子选择性电极的研究现状和发展趋势

传统的聚合膜离子选择性电极已经被成功地应用于全血、血清、尿、组织、细胞内液及其稀释液中各种电解质离子的直接测定^[39]。然而传统电极的检出限很不理想,一般仅在微摩尔浓度数量级范围,这严重限制了电极对于诸如环境及临床样品中痕量离子的测定。因此在上个世纪八十年代后,这项技术被认定已经成熟,不可能再有重要的突破和进展。

近年来,这种状况发生了革命性的转变。1997年,瑞士联邦工学院的 Pretsch 教授组发表了第一篇低检出限聚合物膜离子选择性电极的研究论文^[11],解释了零电流条件下,电极膜存在由有机膜相向试液相扩散的微弱的主离子通量是导致离子选择性电极检出限难以降低的原因,并成功的将传统的离子选择性电极的检出限降至纳摩尔数量级以下,其中对 Pb^{2+} 的检出限达到 10^{-12} mol/L 。基于现有的知识,聚合物膜离子选择性电极可以提供采用其它任何电化学技术所能获得的最低检出限^[50]。这一重大发现彻底改变了人们对于离子选择性电极的认识,越来越多的科研工作者开始重新关注这个领域。目前,已报道的成功实现低检出限测定的离子包括 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , K^+ , NH_4^+ , I^- , ClO_4^- 等十几种离子^[51-56]。

1997年和1998年, Bakker E、Bühlmann 和 Pretsch E 在 *Chemical Reviews* 上发表的两篇论文详尽地总结了上世纪六十年代到九十年代中期三十多年来离子选择性电极的发展,并对离子选择性电极的相关理论进行了探讨和总结^[6,48]。2008年 Johan Bobacka, Ari Ivaska 和 Andrzej Lewenstan 在 *Chemical Reviews* 发表的文章则从电极响应理论、电极发展新趋势几个方面对电位型传感器进行了综述^[14]。整体而言,离子选择性电极的发展主要集中于以下几个方面:

1.3.5.1 新型的高选择性离子载体的开发

离子选择性电极的性能取决于固定在憎水膜中的具有良好选择性的离子载体,因此离子选择性电极研究的关键和核心是电极活性载体的设计与合成。离子选择性膜的两侧分别与样品溶液及内参比溶液相接触,传感器的选择性取决于膜相中离子载体与待测离子之间所进行的可逆性键合作用。半个多世纪来,大量化合物被合成并用作离子载体,构建了一系列测定各种离子的离子选择性电极。根据检测对象的不同载体可分为阳离子载体和阴离子载体。

阳离子选择性离子载体在聚合物膜离子选择性电极应用中最为成功,选择性系数大于10的载体已经非常普遍^[14,57]。自1929年对 H^+ 离子产生优先电位响应,具有实用价值的玻璃电极研制成功,并于三十年代初期商品化以来,不同类型的

多种阳离子选择性电极也相继出现。如 20 世纪 50 年代开始出现的可供实际应用的 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等玻璃电极；1966 年陆续制成的 Ag^+ 、 Cd^+ 、 Cu^{2+} 等固态压片电极；1967 年出现的采用磷酸酯作为活性材料的液态离子交换膜 Ca^{2+} 电极以及以缬氨霉素为活性材料的中性载体液膜 K^+ 电极等。

对于阴离子选择性电极，许多金属配位化合物由于其具有特殊的空间构型及适宜的路易斯酸度为电极敏感载体的选择提供了丰富的来源，大大促进了离子选择性电极的发展。研究者对这些配合物用作阴离子选择性电极的活性物质进行了广泛而深入的研究，涉及到的配合物种类繁多，也成功制得了不同的阴离子选择性膜电极。阴离子选择性电极主要分为两大类：第一类为符合 Hofmeister 响应行为的传统阴离子选择性电极，季胺盐、季磷盐、邻菲咯琳的配合物等已被大量用于离子选择性溶剂聚合膜电极的活性载体^[58-60]；第二类为 Anti-Hofmeister 响应行为的阴离子选择性电极，其中主要包括维生素 B_{12} 及其衍生物电极载体，金属酞菁及其衍生物，金属卟啉及其衍生物，席夫碱金属配合物，杯芳烃配合物以及有机锡、有机汞配合物等^[61-66]。

1.3.5.2 离子选择性电极检出限的降低

众所周知，电位分析是在零电流条件下进行的，因此人们常常忽略了零电流条件下仍存在的微弱离子通量对分析测定的影响。传统的离子选择性电极的检出限之所以很难低于微摩尔数量级，就是因为零电流条件下由膜相流向试液体系的待测离子的稳态离子通量引起的^[7]。它的存在导致了电极膜与液相界面层中的主离子浓度比试液本体中高出约 10^{-6} - 10^{-7} mol/L^[7]。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，存在于电极膜界面上的微量浓度变化会严重影响所测电位的数值，从而制约了电极检出限的进一步降低。

零电流条件下离子通量的出现导致了主离子由膜相向试样溶液中的传输。其传输机制可能如下：

(1) 共萃取效应——主离子(如某阳离子)与对离子(某阴离子)的同向传输：同向传输可能有三种不同的途径：1. 主离子与膜中的亲脂性离子交换剂一起因泄露而进入试液；2. 主离子与内参比溶液中的亲水性对离子的共传输；3. 主离子与亲水性对离子一同进入待测试液。离子选择电极在使用前通常浸入含有主离子的 0.01 mol/L 盐溶液中进行活化，内参比溶液的浓度也大致相仿。这种操作很明显有利于同向传输的进行，因而对检出限产生不利的影响。

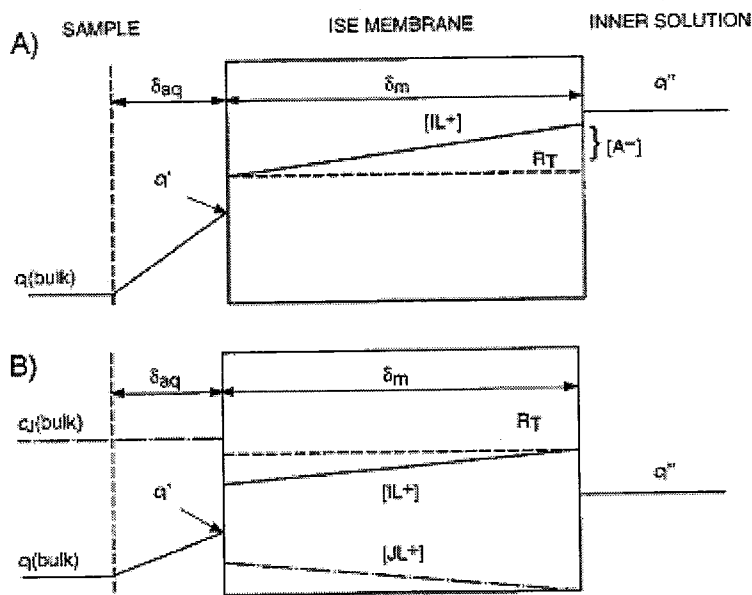

 图 1-7 零电流条件下离子通量产生机理^[67].

Fig. 1-7 Schematic representation of the processes influencing the lower detection limit of ISEs.

(2)离子交换效应——主离子与具有相同电性的另一种离子的逆向传输^[68]。逆向传输由试样中干扰离子的存在引起。将电极置于高浓度的主离子溶液中时，在靠近试液一侧的膜中的离子交换效应是很小的。但当电极置于很低浓度的试样溶液中，干扰离子与主离子的离子交换将显著加速，从而使试液一侧的膜中主离子浓度降低。而内参比液一侧的膜相中主离子浓度保持恒定，所以就在膜内产生了一个浓度梯度，从而导致了一个连续进入试液方向的主离子流。

上述离子传输过程都严重限制了电极低检出限的发展，这也是传统离子选择性电极的偏差所在。

根据 Fick 扩散定律，电极的实际检出限 (DL) 可表示为：

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

式中 $D_{\text{膜相}}$ 、 $D_{\text{水相}}$ 分别为主离子在膜相及水相中的扩散系数； $\delta_{\text{膜相}}$ 、 $\delta_{\text{水相}}$ 分别为主离子在膜相及水相中的扩散层厚度； $c_{\text{膜内侧}}$ 、 $c_{\text{膜外侧}}$ 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。由此可见，通过改变这些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，实现电极优化。

通过上述分析, 为了获得电极的低检出限必须考虑诸多限制性因素, 包括: 电极内充液的组成、膜的厚度、膜相的组成、物质在膜相中的扩散系数等。因此, 人们通过调控内充液组分降低主离子活度、调节膜组分、适当增加待测液的搅拌速度、固体接触式电极的应用以及一些其它手段来减小离子通量, 使电极的检出降低。

1.3.5.3 电极微型化和阵列化

随着离子选择性电极在生物学和医学领域的应用越来越普遍, 迫切需要能够在细胞内检测的微型电极。传统的聚合物膜离子选择性电极(大多数为 PVC 膜电极)的直径在 5-10 mm 之间(如下图 1-8 左所示), 电极内部为含有主离子的内充液, 并且配有内参比电极(如: 银/氯化银参比电极)。虽然直径在 μm 数量级的离子选择性电极在 30 年前就已经被报道用于活细胞中^[69], 但是这种微型电极具有易碎、难于制备和寿命短等缺点^[7]。当前最流行的微电极直径在 0.1-1 mm 之间, 这种电极可以用于体积仅为 100 μL 的血液、血浆或者体液成分测试中。最近许多研究集中于构建该尺寸的电极, 这些微型电极的检出限与宏观电极相差无几(如图 1-8 右图所示^[70])。微型电极之所以能达到如此低的检出限, 主要原因是在测试过程中, 被测物质没有被损耗, 这是电位分析法的优点之一。最近一篇文献报道用小的吸液管头做成微电极用于测试 3 μL 的样液, 结果良好^[71]; 另外也可用长的毛细管来制作微电极。利用这些微电极进行测试时, 通过膜的离子通量大大减小, 电极响应实际上已经不再受内充液组分的影响^[72]。

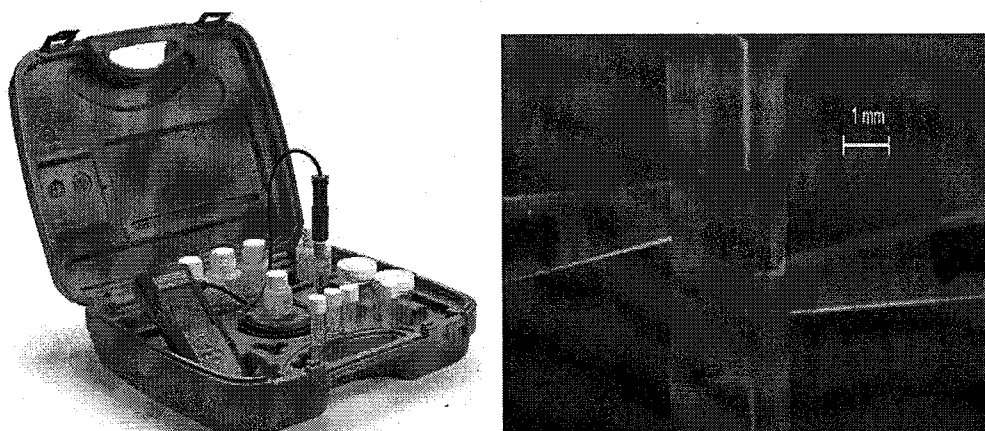


图 1-8 常规电极(左)和微型化电极的结构(右)^[70]。

Fig. 1-8 Left: photograph of traditional polymeric membrane ion selective electrode. Right: Photograph of miniaturized ion selective electrode measuring cell.

纳米材料的广泛应用, 为电极微型化奠定了基础。研究者利用氧化锌纳米线制得微电极, 用于细胞内钙离子选择性检测, 示意图如 1-9 所示^[73]。

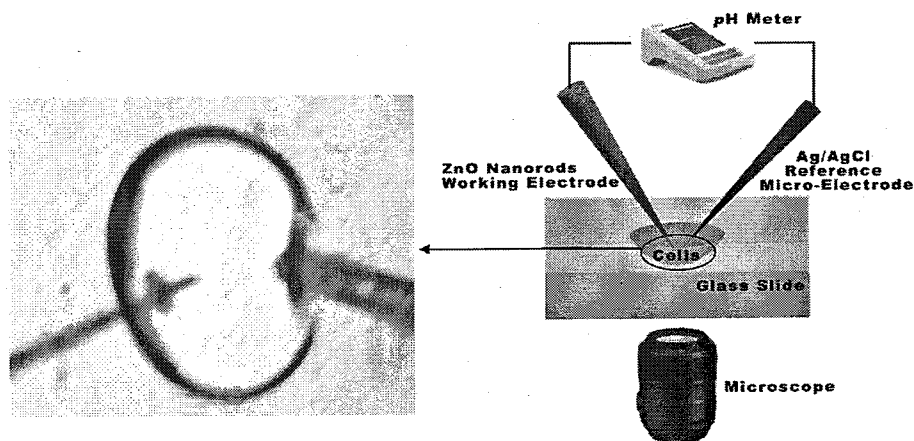


图 1-9 氧化锌纳米微电极检出细胞内钙离子^[73].

Fig. 1-9 Schematic diagram illustrating the selective intracellular Ca^{2+} measurement setup showing a typical microscope image of a single human fat cell (adipocytes) during measurement.

随着离子选择性电极微型化的不断发展，电极的阵列化也不断发展。固体接触式电极和丝网印刷技术相结合，能够大大提高电极的阵列化水平。图 1-10^[74]所示为箭头形阵列，一个阵列含有 72 个电极测量孔。

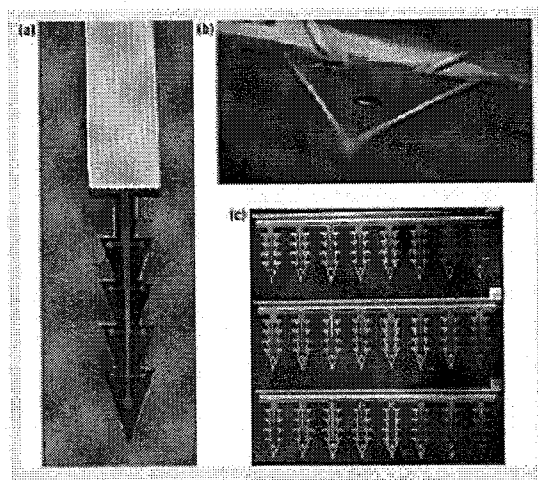


图 1-10 离子选择性电极阵列^[75].

Fig 1-10 Schematic of ion selective electrode array.

1.4 本文的研究思路

随着我国经济的快速发展，重金属污染问题日益严峻，严重危害着我们生活环境和生命健康。因此，对环境中重金属实现快速、准确、敏感的监测具有重要的现实意义。

河流湖泊等自然水体组份复杂,因而所采用的分析方法必须保证既要有较高的灵敏度又要有良好的选择性。聚合物膜离子选择性电极检测技术具有操作简便、灵敏度高、易于微型化等优点,可以最大限度地避免由于样品采集储存过程中造成的污染和样品成分形态的改变,适于环境样品实时监测。本文基于痕量电位分析原理,研制出一系列新型的聚合物膜离子选择性电极,用于环境水体中痕量重金属的实时监测。具体研究内容如下:

1. 低检出限聚合物膜镉离子选择性电极的研制及应用:

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。基于痕量电位分析原理,研制出了一种新型的高灵敏度、高选择性聚合物膜镉离子选择性电极。充分讨论了电极内充液组分及聚合物膜组分对电极性能的影响,并基于此实现电极的性能优化。最终将电极应用于实际湖水样品中镉含量的检测。

2. 基于中性载体的汞离子选择性电极在富氯介质中的研究:

汞污染对人类健康和环境造成很大危害。聚合物膜汞离子选择性电极的研究由来已久,然而传统电极均以汞阳离子作为待测离子进行检测。考虑到汞在富氯介质中的存在形式(主要以 HgCl_3^- 、 HgCl_4^{2-} 等阴离子形式存在),传统汞离子选择性电极工作前需要进行复杂的样品预处理,使其中的汞转化成阳离子存在形式。即使如此,由于检测过程中介质的存在,仍有部分汞不可避免的以阴离子形式存在而无法进行检测。基于此,提出汞阴离子选择性电极,实现对环境以阴离子络合形态存在的汞离子的直接检测。

3. 基于非对称性敏感膜旋转电极体系优化汞离子选择性电极的研究与应用:

富氯介质(海水)基体中存在高浓度干扰离子,并且海水中汞含量极低,这种情况非常有利于“离子交换效应”的发生。为了消除该效应、实现对海水中痕量汞的测定,我们选择合适的内参比溶液和活化溶液,保证电极膜在测定前不含主离子。为了提高电极的灵敏度,我们采用旋转电极体系,有效降低水相扩散层厚度,提高主离子在水相中的扩散速率。同时,将亲脂性的离子交换剂层直接涂于聚合物膜基表面,消除电极膜表面主离子向膜内部的扩散,进一步降低了离子选择性电极的检出限。该电极用于海水样品中痕量汞的检测,结果令人满意。

2 低检出限聚合物膜镉离子选择性电极的研制及应用

2.1 引言

随着社会对环境质量的日益关注,人们越来越需要了解江河、湖泊等自然水体中有害重金属的污染程度。其中镉是人体的非必需元素,它与氧、氯、硫等元素形成无机化合物分布于自然界中^[75]。近几年来,镉污染事件层出不穷,对人类的环境安全和身体健康造成严重威胁。湘江镉污染是2009年中国环境污染的标志性事件。因此,实现对环境样品中痕量镉的监测具有非常重要的意义。

河流湖泊等自然水体中,重金属组成复杂,因此所采用的分析方法必须保证既要有较高的灵敏度又要有良好的选择性。目前重金属离子的分析检测方法主要包括原子吸收光谱法^[76-80]、原子发射光谱法^[81-84]、电感耦合等离子体-质谱联用法^[85-89]等技术。上述方法所使用的仪器一般成本高、装置体积大、操作程序复杂、分析速度慢,更适用于实验室分析,不能进行实时现场监测。低检出限聚合物膜离子选择性电极技术所需仪器简单,具有操作简便、灵敏度高、易于微型化等优点,适于进行在线、实时环境监测,因此它成为目前化学传感器监测领域的新热点。

目前,离子选择性电极检出限的降低主要通过调整内充液^[90]、施加内向电流^[91]、提高敏感膜硬度^[92]、采用固体式接触电极^[93,94]等途径实现。本文基于痕量电位分析原理,研制出一种新型的高灵敏度、高选择性聚合物膜镉离子选择性电极。采用优化电极内充液组成及聚合物膜组分的方法,有效降低从膜相进入试液相的稳态主离子通量,从而实现水体中痕量镉离子的测定。

2.2 实验部分

2.2.1 仪器与试剂

表 2-1 实验仪器.

Table 2-1 Experimental instruments.

仪器	厂家	型号
离子计	上海精密科学仪器有限公司	PXSJ-216
精密电子天平	梅特勒-托利多	XS105
超声波清洗机	昆山超声仪器有限公司	KQ-250TDB
超纯水系统	美国颇尔公司	CASCADE-BIO
标准移液枪	德国艾本德公司	Eppendorf

表 2-2 实验过程中主要试剂.

Table 2-2 Experimental reagents.

试剂名称	生产厂家
聚氯乙烯(PVC)	美国 Sigma-aldrich 公司
邻-硝基苯辛醚 (o-NPOE)	美国 Sigma-aldrich 公司
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠 (NaTFPB)	美国 Sigma-aldrich 公司
N,N,N',N'-四丁基-3, 6-二氧辛烷二硫代酰胺 (ETH1062)	美国 Sigma-aldrich 公司
四氢呋喃 (THF)	美国 Sigma-aldrich 公司
99.99%氯化钠	美国 Sigma-aldrich 公司
硝酸镉	国药集团试剂有限公司(上海)
乙二胺四乙酸二钠盐 (Na ₂ EDTA)	国药集团试剂有限公司(上海)
硝酸钠	国药集团试剂有限公司(上海)
硝酸钙	国药集团试剂有限公司(上海)
乙醇	天津市科密欧化学试剂有限公司

2.2.2 电极的制备

按 Thomas 和 Moody 创立的常规方法^[95]制备 PVC 敏感膜:

电极膜由镉离子选择性载体(ETH 1062)、亲酯性的阳离子交换剂(NaTFPB)、

增塑剂 (*o*-NPOE) 和膜基体 (PVC) 组成。用天平精确称取 0.71 wt% (16.4 mmol kg⁻¹) ETH 1062、0.44 wt% (5 mmol kg⁻¹) NaTFPB、66 wt% *o*-NPOE、32.85 wt% PVC, 共 250 mg, 溶入 3 mL THF。搅拌 2 小时至溶液均匀无沉淀后, 倒入直径为 3.6 cm 的玻璃环中, 在室温下自然挥发 12 小时成膜。得到的均匀透明弹性膜厚度约为 200 μm。这个过程中要用大玻璃罩将玻璃环罩住, 防止 THF 挥发过快, 造成膜厚度的不均匀。

利用打孔器将敏感膜切割成 9 mm 直径大小的均匀圆形切片, 以四氢呋喃将敏感膜黏附到聚氯乙烯管顶管。一段时间后检漏, 确定膜与 PVC 管连接完好。

2.2.3 电极的活化

电极内充液由一系列浓度的 Na₂EDTA、Cd(NO₃)₂、和 NaNO₃ 组成, 利用 NaOH 将内充液调至 pH = 7。电极在含有 Cd(NO₃)₂ 和 Ca(NO₃)₂ 的混合溶液中活化至电极初始电位稳定。

选择性系数测试电极的活化条件: 内充液和活化液均为 10⁻² mol/L NaCl; 活化时间一天。

2.2.4 样品预处理

在同一淡水湖表层 (烟台大学三元湖) 中不同地点取样, 采集完成后将样品装入经 0.1 mol/L 高纯硝酸清洗的聚四氟乙烯瓶中, 并置于冰箱中 4 °C 保存。取适量样品经 0.45 μm Pall 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。

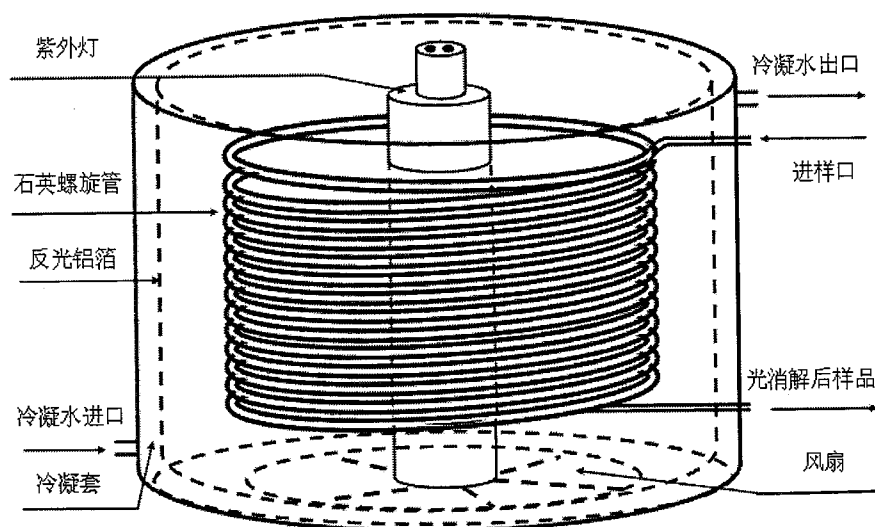


图 2-1 在线紫外消解装置^[96].

Fig. 2-1 Scheme for on-line UV digester.

2.2.5 样品测试

所有的检测过程均在室温下进行。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。

2.2.6 活度的校正

由 Nernst 方程可以看出，离子选择电极直接测定的是待测离子的活度而不是浓度。溶液中某物质的浓度是指一定体积或质量溶液（溶剂）中含有某种物质（溶质）的实际数量。实际上，分散在溶液中的离子之间会发生相互作用，这种作用将会是某种离子的物理或化学性质受到“约束力”，削弱了他们本身参与化学反应或离子交换的作用。这时离子的真实浓度会变得小于理想浓度。这种有效地真实“浓度”称为活度。活度与浓度之间偏差可以用活度系数来校正。两者之间的关系可表示为

$$\alpha_i = r_i \times c_i$$

式中， α_i 为待测离子 i 在溶液中的活度， c_i 为 i 离子的浓度， r_i 为 i 离子的活度系数。其中 r_i 根据 Debye-Hückel 公式求得：

$$\log \gamma = -0.511z^2 \left[\frac{\sqrt{\mu}}{1+1.5\sqrt{\mu}} - 0.2\mu \right]$$

式中 μ 代表离子强度， z 代表离子所带电荷数。

2.2.7 液接电位的校正

当两个不同种类或不同浓度的溶液直接接触时由于浓度梯度或离子扩散使离子在相界面上产生迁移，当这种迁移速率不同时会产生电位差或称产生了液接电位。

实验过程中要求直接测得电极的电位，故用 Henderson 公式进行液接电位的校正，避免实验误差。

2.3 结果与讨论

2.3.1 内充液组成对电极性能的影响

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^[67]。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（膜相进入待测样）或由外向内（待测样进入膜相）的流动对电极的检出限的影响。

根据 Fick 扩散定律^[97]，电极的实际检出限（DL）可表示为：

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

式中 $D_{\text{膜相}}$ 、 $D_{\text{水相}}$ 分别为主离子在膜相及水相中的扩散系数； $\delta_{\text{膜相}}$ 、 $\delta_{\text{水相}}$ 分别为主离子在膜相及水相中的扩散层厚度； $c_{\text{膜内侧}}$ 、 $c_{\text{膜外侧}}$ 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（ $c_{\text{膜内侧}}$ ），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。

用 Na_2EDTA 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaNO_3 做内充液组分的原因是 Na_2EDTA 的存在使内充液成为离子缓冲溶液体系。 Na_2EDTA 具有很强的络合能力，会使溶液中主离子 Cd^{2+} 浓度大大降低，从而降低了这种主离子由内向外（膜相进入待测样）或由外向内（待测样进入膜相）的流动对电极的检出限起着主要的影响，从而得到理想的电极检出限。

研究过程中保持 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaNO_3 的浓度恒定，改变络合剂 Na_2EDTA 的浓度，以得到不同的络合体系。由于电极内充液引入 Na_2EDTA 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 Cd^{2+} 在内充液一侧的膜表面浓度 $c_{\text{膜内侧}}$ ，降低了电极的检出限。

电极具体内充液组成见表 2-3，不同内充液组成所构建电极的电位响应如图 2-2 所示。

表 2-3 电极内充液的组成.

Table 2-3 Internal solutions with 10^{-4} M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 10^{-2} M NaNO_3 and different concentrations of Na_2EDTA used in the different Cd^{2+} -ISEs.

ISE	$\text{Na}_2\text{EDTA}(\text{mol/L})$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{mol/L})$	$\text{NaNO}_3(\text{mol/L})$
1	10^{-3}	10^{-4}	10^{-2}
2	10^{-4}	10^{-4}	10^{-2}
3	10^{-5}	10^{-4}	10^{-2}
4	10^{-7}	10^{-4}	10^{-2}

实验结果表明：随着 Na_2EDTA 浓度的升高， Cd^{2+} 在膜的内表面被络合的比例也增大，引起由内向外的主离子 Cd^{2+} 流动，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 Na_2EDTA 浓度的进一步升高，当由外向内的主离子流动通量大于由内向外的主离子流动通量，两种效应不能相互补偿，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 Cd^{2+} 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应条件为：内充液中 Na_2EDTA 的浓度为 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 2-3 所示。由图 2-3 可以看出，电极在 10^{-4} - 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/dec., 相关系数 $r=0.9999$, 此时电极的检出限 $\text{DL}=5.95$ nmol/L。

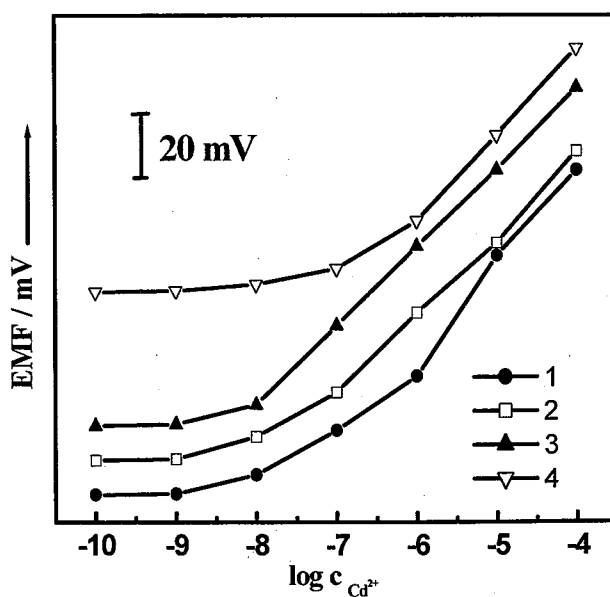


图 2-2 镉离子选择性电极的电位响应曲线.

Fig. 2-2. Potentiometric response of the different Cd^{2+} -ISEs.

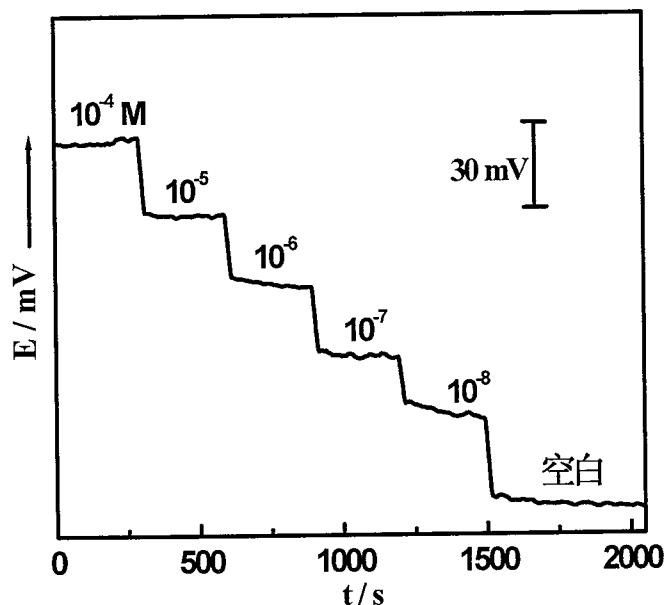


图 2-3 最佳条件下电极实时响应曲线.

Fig. 2-3 Real-time response curve of the ISE under optimized condition.

2.3.2 活化条件对电极性能的影响

1) 活化液组成对离子选择性电极的影响

本实验中活化液的组成为 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 CaCl_2 的混合溶液。在实验过程中保持 CaCl_2 溶液的浓度为 10^{-4} mol/L 不变，结果证明 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的浓度为 10^{-4} mol/L 时实验结果好于 10^{-8} mol/L 。

2) 电极活化时间对性能的影响

电极的活化时间对电极性能影响很大，如果电极活化时间不足，会导致离子选择性膜中主离子位点没有被充分占据，从而在实验过程中产生超能斯特现象。而电极活化时间过长则会使过量的水分子进入离子选择性膜，使实验产生很大的误差。

小结：综合比较之后，本实验采用的活化条件为电极首先在含有 10^{-5} mol/L $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 10^{-4} mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的活化液中活化 12 h，再转移至 10^{-8} mol/L $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 10^{-4} mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 组成的混合溶液中活化 12 h。

2.3.3 膜组分电极性能的影响

离子选择性聚合物膜组分对电极性能有直接影响^[98]。本实验中镉离子选择性膜的组成为 ETH 1062、NaTFPB、*o*-NPOE、PVC。其中 ETH 1062 为镉离子选择性载体，其分子结构见图 2-4，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。NaTFPB 是一种钠的硼酸盐，其分子结

构如图 2-5 所示, 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。

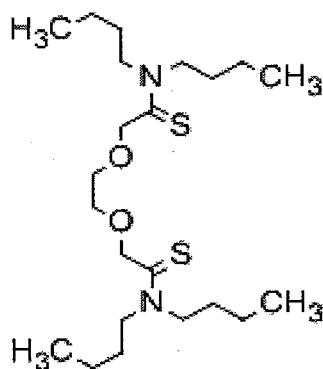


图 2-4 ETH 1062 分子结构.

Fig. 2-4 Structure of ETH 1062.

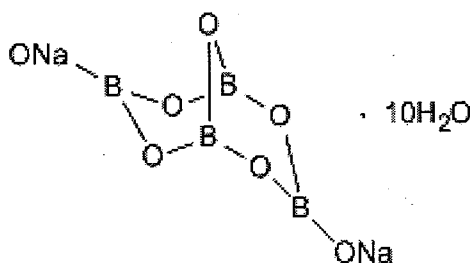


图 2-5 NaTFPB 分子结构.

Fig.2-5 Structure of NaTFPB.

参照传统的离子选择性电极选择膜的最佳组成, 本实验采用的膜组成为 0.71 wt% (16.4 mmol/kg) ETH 1062、0.44 wt% (5 mmol/kg) NaTFPB、66 wt% NPOE、32.85 wt% PVC。

2.3.4 干扰离子的影响

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。

表 2-4 镉离子选择性电极对干扰离子的选择性系数.

Table 2-4 Selectivity coefficients for various interfering cations of the Cd^{2+} -ISE.

干扰 离子 J	选择性系数 $\log K_{IJ}^{pot}$	干扰 离子 J	选择性系数 $\log K_{IJ}^{pot}$
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

研究中采用 Bakker 的分别溶液法测定电极的选择性系数^[49]。由 Nicolskii-Eisenman 方程^[99]计算出电极对干扰离子的选择性系数 K_{IJ}^{pot} 。

$$\log K_{I,J}^{pot} = \frac{(E_J - E_I) z_I F}{2.303 RT} + \log \alpha_I - \frac{z_I}{z_J} \log \alpha_J$$

如表 2-4 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 $\log K_{IJ}^{pot}$ 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。

2.4 实际样品测定

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 2-5。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。综合数据分析, 本研究所开发的电极的检测 results 与 ICP-MS 结果相比具有较好的一致性。

表 2-5 本文检测数据与 ICP-MS 方法比较.

Table 2-5 Comparison of the results of the Cd^{2+} -ISE and ICP-MS.

样品	离子选择性电极(n=5) (Cd^{2+} 浓度: 10^{-8}M)	ICP-MS (n=3) (Cd^{2+} 浓度: 10^{-8}M)
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

2.5 结论

本研究通过优化电极内充液组分以及选择合适的膜组成构建了一种新型的低检出限聚合物膜离子选择性电极, 实现了对重金属镉离子的高选择性、高灵敏度检测。我们成功的将此法应用于实际湖水样品中镉浓度的检测。与传统方法相比, 本方法由于具有操作简单、检测时间短且易于现场监测等优点, 因而在环境监测、水质分析等方面具有良好的应用前景。

3 基于中性载体的汞离子选择性电极在富氯介质中的研究

3.1 引言

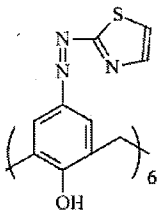
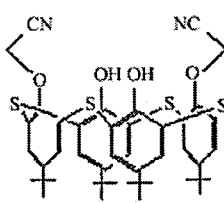
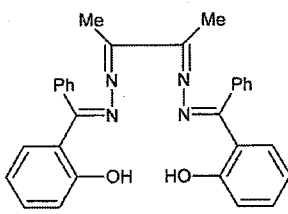
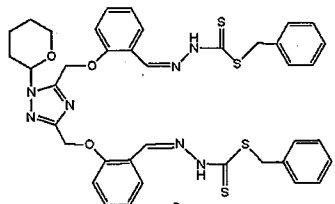
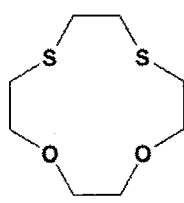
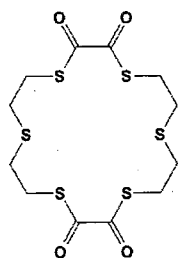
汞是一种剧毒重金属，汞及其化合物在使用和排放过程中极易产生污染，并且可以通过大气、水体、土壤和食物链等途径进行扩散和传播。二价汞离子对人体内的巯基有很强的亲和性，能与体内的酶或蛋白质结合而使其失去活性；汞离子在微生物作用下，可以通过甲基化转化为毒性更大的甲基汞，严重危害人类健康和生态安全^[100-103]。目前，汞污染已成为全球性的环境问题，因此汞及其化合物的分析检测是分析化学领域的重要研究方向。离子选择性电极是一种有广阔应用前景的快速灵敏分析技术，其研究和发展对环境中汞离子的分析检测有着重要的意义。

由于离子选择性电极具有检测快速、成本较低、制备简单、灵敏度好并适合在线检测等优点，因此开发用于汞离子检测的离子选择性电极成为近三十年来的测汞技术的重要发展方向，已有多种汞离子载体见于报道（见表1）。然而传统电极都是将汞阳离子作为待测离子进行检测，不能满足海水等富氯介质背景下的检测需求。这是因为对于海水样品，基体中存在高浓度干扰离子（氯离子的浓度高达 0.48 mol/L），这种富氯介质背景使汞离子将以络合形式存在（主要以 HgCl_3^- 、 HgCl_4^{2-} 等阴离子形式存在）。因此，传统的汞离子选择性电极在工作前需要进行复杂的样品预处理，使汞从络合物中分离出来以阳离子形式存在。常用的预处理方法包括硝酸酸化、紫外消解等。即使如此，由于检测过程中介质的存在，仍有部分汞不可避免的以阴离子形式存在而无法进行检测。

基于汞在富氯介质中的存在形式，本文提出一种新型的汞阴离子选择性电极来测定富氯介质中汞含量。该电极以阴离子形式的汞为响应离子，同时通过载体与汞的有效结合作用，保证电极的良好选择性，实现富氯介质中汞的直接检测。

表 3-1 基于各类离子载体的传统汞离子选择性电极.

Table 3-1 Typical ionophores for traditional Hg^{2+} -selective electrodes.

离子载体	结构式	内充液 / 活化液	检出下限	参考文献
杯芳烃类		10^{-2} M AgNO_3	$4.5 \times 10^{-7} \text{ M}$	[104]
杯芳烃类		$10^{-3} \text{ M Hg(NO}_3)_2 /$ $10^{-3} \text{ M Hg(NO}_3)_2$	$1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$	[105]
席夫碱类		$10^{-3} \text{ M Hg(NO}_3)_2$	$4.0 \times 10^{-7} \text{ M}$	[106]
席夫碱类		$10^{-3} \text{ M Hg(NO}_3)_2 /$ $10^{-3} \text{ M Hg(NO}_3)_2$	$2.6 \times 10^{-7} \text{ M}$	[107]
冠醚类		$5 \times 10^{-4} \text{ M Hg(NO}_3)_2 /$ $10^{-1} \text{ M Hg(NO}_3)_2$	$1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$	[108]
冠醚类		$10^{-3} \text{ M Hg(NO}_3)_2 /$ $10^{-2} \text{ M Hg(NO}_3)_2$	$1.3 \times 10^{-6} \text{ M}$	[109]

3.2 实验部分

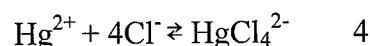
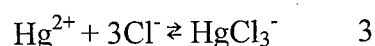
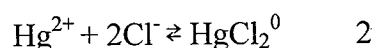
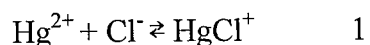
3.2.1 仪器与试剂

超纯水系统（颇尔 CascadaTMBIO）、精密电子天平（梅特勒-托利多 XS105DU）、PXSJ-216 雷磁离子计（上海精密科学仪器有限公司）。

聚氯乙烯（PVC）、邻硝基苯辛基醚（*o*-NPOE）、汞离子载体（4-*tert*-butylcalix[4]arene-tetrakis (thioacetic acid dimethylamide), ETH 5435）、3-十二烷基甲基氯化铵（TDMAC）以及高纯氯化钠（99.99% NaCl）等均购于 Sigma 公司；其他试剂均为分析纯。氯化汞母液为 0.01 mol/L HgCl₂。实验用水为二次去离子水（Pall Cascada, 18.2 MΩ）。

3.2.2 实验设计思路

传统的聚合物膜汞离子选择性电极均以汞阳离子作为待测离子，然而汞在富氯介质中会与氯离子存在以下络合反应：



$\frac{[\text{HgCl}_i]}{[\text{Hg}]} = \frac{[\text{Cl}^-]^i \beta_i}{\alpha}$ 式中*i*为络合反应级数， α 为副反应常数， β 为各级稳定常数。

由此得出，在Cl⁻浓度一定的情况下，各种形态的Hg元素与总Hg浓度的比值是一定的。基于汞在富氯介质中的存在形式，实现富氯介质中汞离子的直接检测，必须采用汞阴离子选择性电极。从上述络合反应中可以看出，汞主要以HgCl₃⁻、HgCl₄²⁻等形式存在，须选择其中一种形态作为电极检测的主离子。

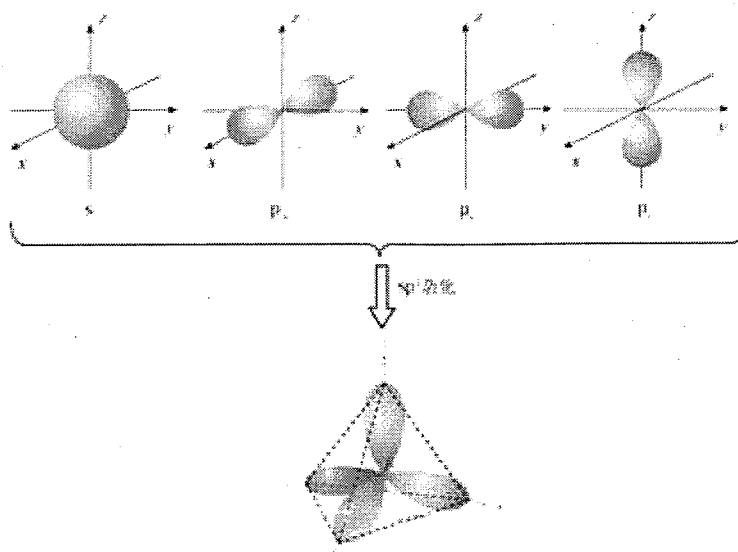
图 3-1 汞的 sp^3 杂化示意图.

Fig. 3-1 Hybrid orbital of mercury atom.

从汞原子的结构 ($\text{Hg} [\text{Xe}]4f14 5d10 6s2$) 可以看出, 汞原子最外层有2个s轨道, 与p轨道一起构成 sp^3 杂化结构, 因此汞原子可与其他原子形成4配位结构体。如果选择 HgCl_4^{2-} 作为待测主离子, 会有4个氯原子与汞原子配位, 汞原子不再有多余的空轨道与载体配位结合, 从而使电极失去选择性。基于此, 本文选择 HgCl_3^- 为主离子进行研究, 汞原子与3个氯原子结合后仍有一个空轨道与载体结合。在保证汞以阴离子络合态形式存在的前提下也确保了电极的选择性。经综合计算, 选择0.05 mol/L NaCl为测试背景, 此时各组分所占摩尔比分别为: HgCl_4^{2-} 11.6%、 HgCl_3^- 23.1%、 HgCl_2^0 65.3%。

3.2.3 电极的制备

如前一章中聚合物膜镉离子选择性电极的制备方法: 将称好的膜组分溶解于3 mL 四氢呋喃 (THF) 中, 剧烈搅拌至溶解均匀; 放置过夜使溶剂挥发完全, 得到均匀透明的弹性膜; 用 THF 将聚合物膜粘于 PVC 管末端, 制得电极。

3.2.4 电极工作条件

电极测试条件: 以 0.05 mol/L NaCl 为测试背景, 逐级加入 HgCl_2 母液; 电极的内充液为 0.05 mol/L NaCl+ 10^{-6} mol/L Hg^{2+} 。

电极活化条件: 内充液和活化液都是 0.05 mol/L NaCl+ 10^{-6} mol/L Hg^{2+} , 活化时间为 24 h。

3.2.5 电位的测定

所有的检测过程均在室温下进行。以自组装电极为工作电极, Ag/AgCl 电极

为参比电极（采用 0.1 mol/L LiOAc 盐桥），用 PXSJ-216 离子计记录电极电位。

其中测试电池结构为：Ag, AgCl (3 mol/L KCl) | 内充液 | PVC 膜 || 待测液 | 0.1 M LiOAc | KCl (饱和溶液) | Hg₂Cl₂, Hg。

3.3 结果与讨论

3.3.1 离子载体对电极选择性能的影响

离子载体是离子选择性电极的核心组成部分，决定了敏感膜良好的选择性，是聚合物膜离子选择性电极给出理论电位响应值的先决条件。因此实验过程中研究了离子载体的使用对电极性能的影响。其中载体选择传统电极的汞离子载体 ETH 5435。

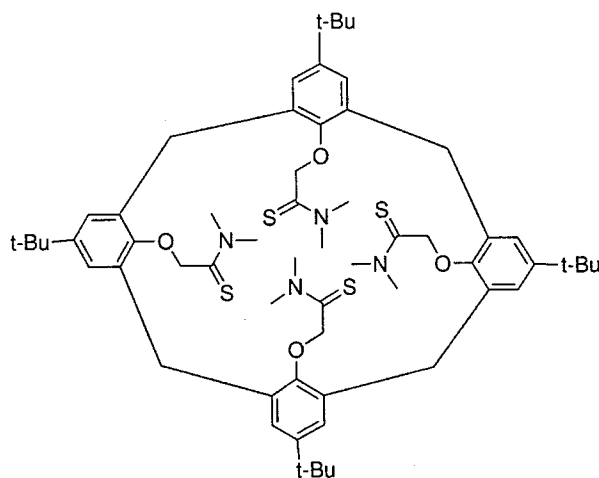


图 3-2 汞离子载体的结构式。

Fig. 3-2 Chemical structure of ETH 5435.

实验中将电极分为两组，控制聚合物膜相中除载体之外的各组分的比例及其总量不变。各组膜相构成如表 3-1 所示。

表 3-1 汞离子选择性电极敏感膜组成。

Table 3-2 Membrane composition of the Hg-ISEs.

	A (mg)	B (mg)
PVC	118.8	118.8
NPOE	237.6	237.6
TDMAC	3.6	3.6
Hg-ionophore	-	3.6

在可行性分析实验中, 比较了无载体电极和含载体电极对常见干扰离子的选择性:

表 3-6 A、B 两组电极选择性系数比较.

Table 3-3 Potentiometric selectivity coefficients of different Hg-ISEs.

J	logK(A)	logK(B)	J	logK(A)	logK(B)
Cl ⁻	-5.65	-7.44	SeO ₄ ²⁻	-9.03	-10.78
SO ₄ ²⁻	-8.50	-10.29	CrO ₄ ²⁻	-6.70	-8.16
NO ₃ ⁻	-2.52	-4.25	WO ₄ ²⁻	-8.28	-8.72
OH ⁻	-5.54	-7.37	MoO ₄ ²⁻	-8.85	-9.84
SCN ⁻	-2.19	-3.78	MnO ₄ ²⁻	0.78	-1.84
ClO ₃ ⁻	-1.38	-2.46	AgCl ₂ ⁻	0.47	-1.45

从上表可以看出, 电极对常见干扰离子具有良好的选择性。其中A组电极的选择性是因为HgCl_mⁿ具有较强的亲脂性, 能够与聚合物膜相良好结合, 从而与常见干扰离子区分开来。B组电极膜相中加入载体之后电极的选择性明显提高。这是因为含有离子载体的电极对待测离子具有选择识别作用, 进一步提高了敏感膜的选择性。

根据公式 $\alpha_i = K_{i,j}^{pot} \times \alpha_j \frac{z_i}{z_j}$ [111], 式中: a_i 、 a_j 分别代表主离子和干扰离子活度, z_i 、 z_j 分别代表主离子和干扰离子所带电荷数, K_{ij}^{pot} 代表电极选择性系数。通过电极选择性能实验, 证明了阴离子响应的汞离子选择性电极在富氯介质中直接检测的可行性。

3.3.2 电极响应结果

将 B 组电极用于 0.05 mol/L NaCl 背景下的汞离子测定, 得到电极的响应曲线和工作曲线如图 3-3、3-4 所示。

从实验结果得出: 电极的线性响应范围为 5×10^{-7} mol/L - 5×10^{-5} mol/L; 电极检出限为 4.7×10^{-7} mol/L。

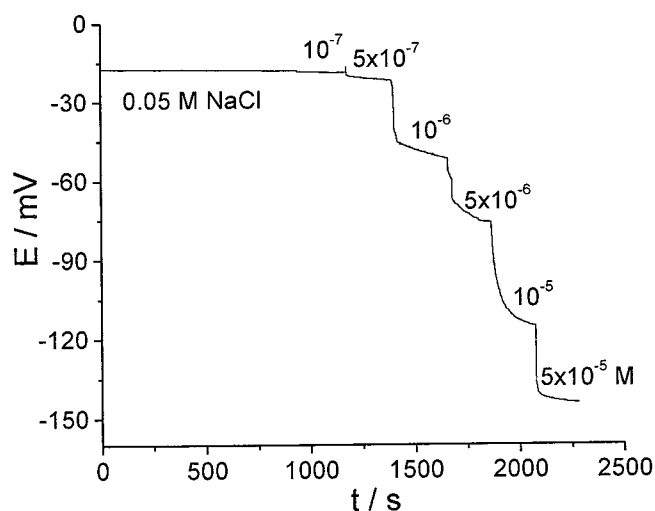


图 3-3 汞离子选择性电极实时响应曲线.

Fig. 3-3 Potentiometric response curve of Hg-ISE.

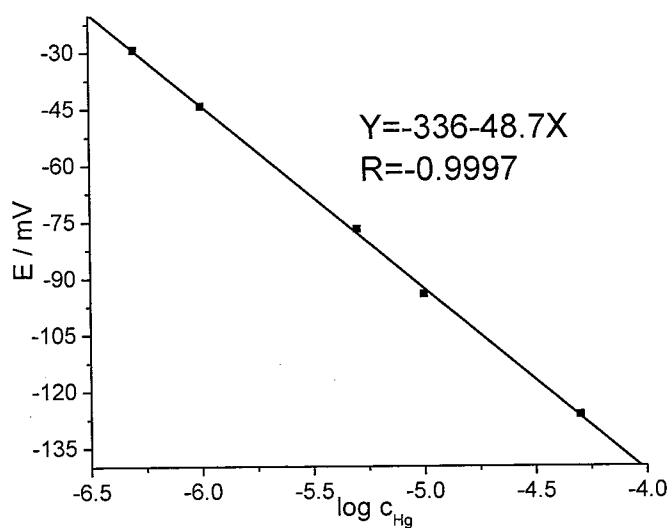


图 3-4 汞离子选择性电极工作曲线.

Fig. 3-4 Calibration curve of Hg-ISE.

从电极的响应结果可以看到，呈阴离子响应的聚合物膜汞离子选择性电极可以满足富氯介质中汞离子直接测定的要求，电极的线性良好，检测结果也令人满意。

3.4 结论

本文提出了一种新型的阴离子响应的聚合物汞离子选择性电极设计思路。该电极可直接用于富氯介质中汞离子的测定，避免了样品复杂的预处理过程。在实

验的可行性分析中比较了载体对电极性能影响,膜相中加入载体之后电极的性能明显提高,对常见干扰离子具有良好的选择性。将电极用于 0.05 mol/L NaCl 背景下的汞离子测定,电极的能斯特响应范围为 $5\times 10^{-7}\text{--}5\times 10^{-5}\text{ mol/L}$,电极检出限为 $4.7\times 10^{-7}\text{ mol/L}$ 。然而,由于富氯介质背景中高浓度干扰离子的存在导致离子交换效应的发生,因此电极的检出限有待提高,我们将会进行进一步的研究。

4 非对称性聚合物膜汞电极体系的研究及应用

4.1 引言

上一章中我们提出了一种新型的阴离子响应的聚合物汞离子选择性电极直接用于富氯介质中汞离子的测定。然而传统离子选择性电极的检出限不能满足实际样品检测的需求。富氯介质中样品测定对分析技术提出了更高的要求,所用电极必须同时消除共萃取效应和离子交换效应。

近些年来,各种降低电极检出限、提高电极灵敏度的方法不断发展,如离子缓冲溶液法^[67]、旋转电极法^[67]、固态接触电极法^[110-113]、电流驱动法^[114,115]等。但是这些研究工作主要集中在如何消除“共萃取效应”上,对于如何抑制在高浓度干扰离子条件下的“离子交换效应”方面的研究很少涉及。然而对于海水样品,海水基体中存在高浓度干扰离子,并且海水中的重金属含量极低,这种情况十分有利于“离子交换效应”的发生。因此,消除影响膜电极检出限的“离子交换效应”是测定海水中重金属离子首要解决的问题。

本课题组为实现海水中痕量重金属检测作了大量工作,提出了一种新型的非对称性聚合物膜旋转电极体系用于富氯介质中痕量重金属离子的检测^[116]。需要指出的是,这一新型电极的传感原理与现有的离子选择性电极不同:在传统的电极体系中,电极膜中的主离子含量始终保持恒定,实验测得的电位值是发生在液膜界面处的热力学平衡电位;而对于新电极体系,检测前电极膜相中不含任何主离子,液膜电位因样品液中的主离子向膜相中的扩散作用而升高,其电极响应基于动力学稳态过程。为了优化电极性能,采用的具体实验方案如下:

- 1.本研究采用非对称性的聚合物膜,消除膜相中的主离子通量,降低检出限,提高检测的灵敏度。

- 2.本研究所采用的传感器中使用了旋转圆盘电极装置,提高了主离子在水相中的扩散速率,使得检测时间大大缩短。

- 3.本研究电极膜内充液和活化液均为 0.05 mol/L NaCl,可保证电极膜在测定前不含主离子,同时本体系不同于传统的聚合物膜离子选择性电极将传统方法中溶于膜相中的亲脂性的离子交换剂作为涂层直接涂于聚合物膜基表面,从而减少或消除电极膜表面主离子向膜内部的扩散。

- 4.本研究以硬度较大的聚合物(PVC,聚氯乙烯)为电极膜基体材料,减小

增塑剂在膜相中的比例，降低膜中离子载体的浓度，从而有效减小主离子在膜相中的扩散速率。

5.本研究在聚合物膜相中加入氢离子的载体，可以实现电极的可逆性检测，从而可以延长电极使用寿命节约检测成本。

本研究采用的非对称性聚合物膜汞离子选择性电极对上一章研究的汞电极进行优化，该检测方法适用于富氯介质（如海水）中汞的高灵敏直接检测，具有重要的现实意义。

4.2 实验部分

4.2.1 试剂与仪器

超纯水系统（颇尔 CascadaTMBIO）、精密电子天平（梅特勒-托利多 XS105DU）、PXSJ-216 雷磁离子计（上海精密科学仪器有限公司）、旋转圆盘电极（江苏江分 ATA-1B）。

聚氯乙烯（PVC）、邻硝基苯辛基醚（*o*-NPOE）、汞离子载体（4-*tert*-butylcalix[4]arene-tetrakis (thioacetic acid dimethylamide), ETH 5435）、氢离子载体（5-十八酰氧基-2-(4-硝基苯偶氮)苯酚，ETH 2412）、3-十二烷基甲基氯化铵（TDMAC）、四（十二烷基）-四-（4-氯苯基）硼酸铵（ETH 500）以及高纯氯化钠（99.99% NaCl）等均购于 Sigma 公司；其他试剂均为分析纯。氯化汞母液为 0.01 mol/L HgCl_2 。实验用水为二次去离子水（Pall Cascada, 18.2 M Ω ）。

4.2.2 低检出限汞离子选择性电极的制备

准确称取聚合物膜各组分溶解于 3 mL 四氢呋喃（THF）中，剧烈搅拌至溶解均匀。各种聚合物膜组分构成如表 4-1 所示，其中 A 组为传统电极膜组分、B 组为硬膜电极膜组分、C 组为可逆电极膜组分。将溶解均匀的膜相倒入直径为 3.6 cm 的玻璃环中，放置过夜使溶剂挥发完全，得到聚合物膜基体材料。以 THF 将聚合物膜黏附到 PVC 管末端，去亲脂性的离子交换剂溶液（0.734 mg ETH 500 / mL THF）5 μ L 涂于聚合物膜上，室温自然挥发 1 小时后备用。

表 4-2 汞离子选择性电极敏感膜组成.

Table 4-1 Membrane composition of the Hg-ISEs.

	A (wt%)	B (wt%)	C (wt%)
PVC	33	71	71
NPOE	66	27	27
Hg-ionophore	1	1	1
H-ionophore	-	-	0.5
ETH 500	-	1	1
TDMAC	1	涂抹于膜表面	涂抹于膜表面

4.2.3 电位的测定

所有的检测过程均在室温下进行。以自组装电极为工作电极，Ag/AgCl 电极为参比电极（采用 0.1 M LiOAc 盐桥），旋转圆盘电极的转速为 3000 rpm，用 PXSJ-216 离子计记录电极电位。

其中测试电池结构为：Ag, AgCl (3 mol/L KCl) | 内充液 | PVC 膜 || 待测液 | 0.1 M LiOAc | KCl (饱和溶液) | Hg₂Cl₂, Hg。

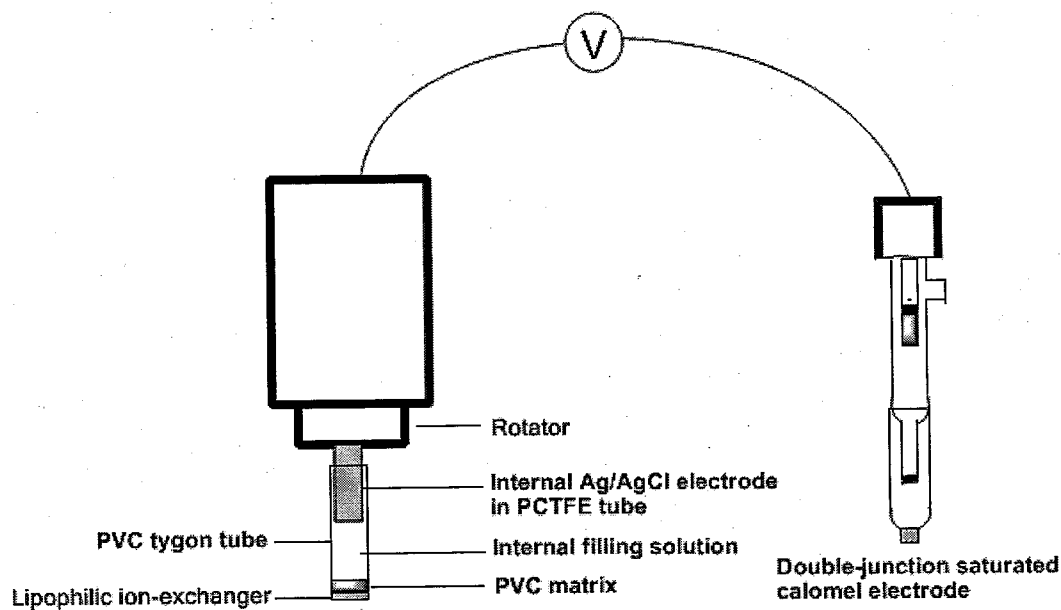


图 4-1 非对称性聚合物膜基的离子选择性电极检测装置.

Fig. 4-1 ISEs configuration based on asymmetric polymeric membranes.

4.2.4 选择性系数的测定

将制备好的膜电极采用 0.01 mol/L NaCl 溶液做为内充液和活化液，然后采用分别溶液法测定选择性系数。

4.2.5 非对称性聚合物电极的可逆性研究

非对称性聚合物膜电极的可逆性研究中电极膜组成中除增加 0.5 wt% 的氢离子载体 ETH 2412 以外, 其余膜组成均与原膜组分相同。

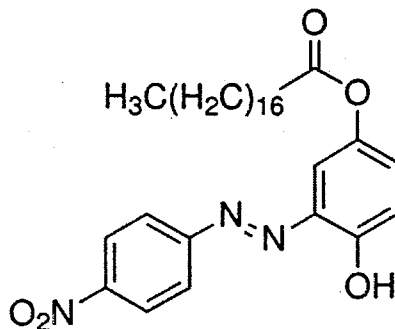


图 4-2 氢离子载体的结构式.

Fig. 4-2 Chemical structure of ETH 2412.

非对称性聚合物膜电极的可逆过程: 电极每次测试完后, 首先用去离子水洗涤 30 s, 然后将电极内充液换为 pH=10.0 的缓冲溶液(Na_2CO_3 、 NaHCO_3), 并在该溶液中浸泡 10 min, 再将电极置于 pH=7.4 的缓冲溶液(柠檬酸、 Na_2HPO_4)浸泡 10 min, 最后将电极内充液换为 0.05 mol/L NaCl 实现电极的重现。

4.3 结果与讨论

4.3.1 检测原理

非对称性聚合物膜离子选择性电极检测原理示意图如图 4-3 所示。传统的对称聚合物膜离子选择性电极在零电流条件下存在一个从电极膜相向样品溶液相扩散的主离子通量, 该离子通量决定了电极的实际检出限。富氯介质中基体效应干扰严重且重金属含量极低, 膜相中的主离子极易与海水中的高浓度的干扰离子发生“离子交换效应”, 所产生的主离子通量严重限制了电极的检出限。电极的响应过程与两种过程有关: 第一种发生在水相, 即海水中的待测离子(主离子)向电极膜表面的扩散; 第二种过程发生在膜相, 即电极膜表面的主离子向膜内部的扩散^[117,118]。由于电极膜电位随着表面主离子的浓度增加而增加, 所以提高主离子在水相扩散层中的扩散速率或者降低在膜相扩散层中的扩散速率, 均将显著提高检测灵敏度。我们开发了一种新型的基于非对称性聚合物膜离子选择性电极技术: 亲脂性的离子交换剂不同于传统的聚合物膜离子选择性电极溶于膜相中, 而是直接涂于聚合物膜表面, 从而减少或消除电极膜表面主离子向膜内部的扩散, 这样

使得主离子在膜表面大量累积，从而有效的提高了检测灵敏度，降低了检出限。

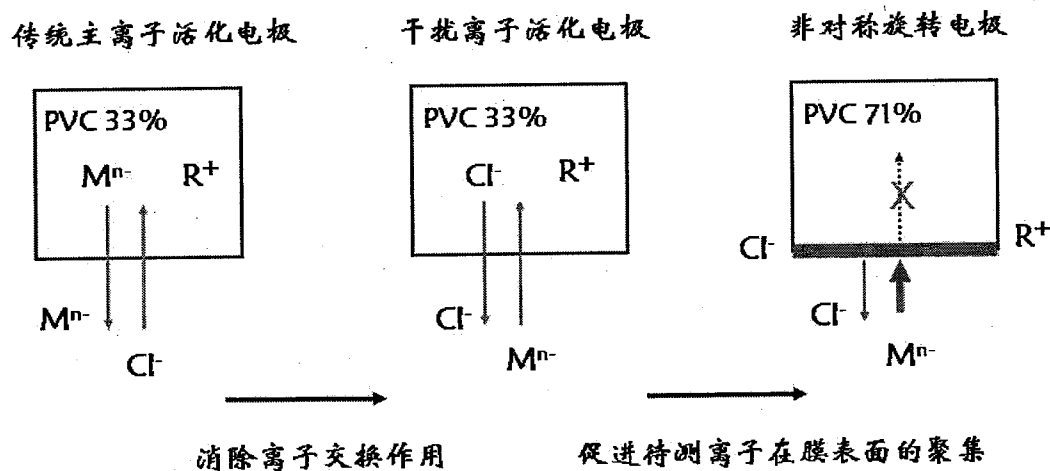


图 4-3 非对称性聚合物膜离子选择性电极检测原理示意图.

Fig. 4-3 Schematic representation of predicated mechanism based on asymmetric membranes.

另外，为了进一步有利于降低检出限，以硬度较大的聚合物（PVC，聚氯乙烯）为电极膜基体材料，减小增塑剂在膜相中的比例，降低膜中离子载体的浓度，从而有效减小主离子在膜相中的扩散速率^[119]；为了进一步缩短检测时间，采用旋转电极体系，降低水相扩散层厚度，提高主离子在水相中的扩散速率^[120]。

4.3.2 传统汞电极与非对称性聚合物汞电极的比较

本研究比较了传统汞电极恒定搅拌条件、传统汞电极旋转圆盘电极条件、对称性硬膜汞电极以及非对称性聚合物膜汞电极在 0.05 mol/L NaCl 基体中不同条件下的电位响应，测定结果分别见图 4-4，4-5，4-6，4-7。

如图 4-4 与 4-5 所示，传统电极采用旋转圆盘电极在 3000 rpm 转速下相较于恒定搅拌器条件，电极的电位差值更大，电极的响应更为灵敏，有效的提高了电极灵敏度。其原因是由于旋转电极可以有效降低水相扩散层厚度，这与文献报道一致^[120]。比较图 4-5 与 4-6 可知，在 3000 rpm 转速下，硬膜电极的响应优于传统的对称性膜电极，电极电位的差值更大，电极的检出限更低。这主要是由于电极中增塑剂含量的降低使得离子在电极膜有机相中的扩散系数减小，根据 Fick 定律电极的电位检测更加灵敏，此结果与文献报道一致^[119]。比较图 4-6 与 4-7 可知，在 3000 rpm 转速下，非对称性膜电极较传统的硬膜电极响应更佳，电极的检出限较硬膜电极低一个数量级。由于两者的膜硬度相同均采用 PVC/NPOE = 2.5/1 (wt/wt) 的膜组成，因此电极的优异响应完全是由于非对称性的聚合物膜所引起的，推测其原因可能为由于离子交换剂层仅为聚合物膜表面较薄的一层，这在很大程度上抑制了主离子由样品相向膜内的扩散，降低了由外向内的主离子通量，

使得膜表面的主离子浓度得到累积,从而使得电极的检测更加灵敏。综上可知,非对称性聚合物膜离子选择性电极与传统电极相比具有更低的检出限和更高的灵敏度,因此非对称性聚合物膜电极检测法对痕量元素分析与其它方法相比具有明显的优越性。

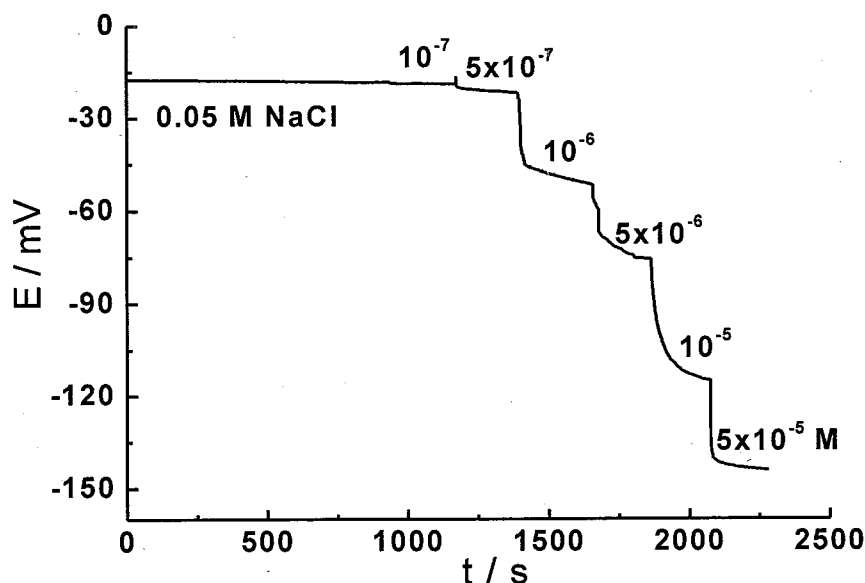


图 4-4 传统电极在恒定搅拌下响应曲线.

Fig. 4-4 Potentiometric response curve of HgCl_3^- using conventional electrodes under constant stirring.

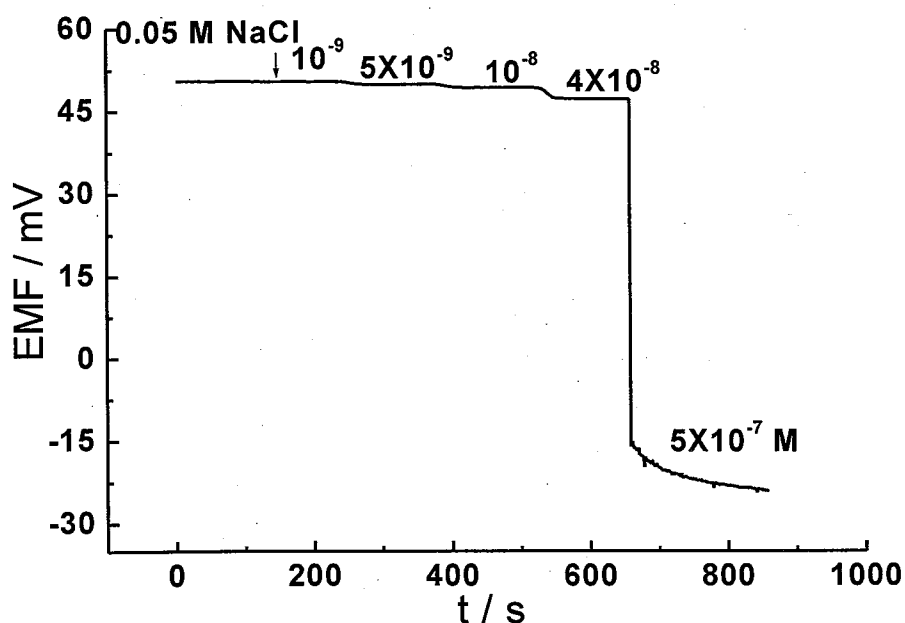


图 4-5 传统电极在旋转圆盘电极下 (3000 rpm) 响应曲线.

Fig. 4-5 Potentiometric response curve of HgCl_3^- obtained by rotating conventional membrane electrodes at 3000 rpm.

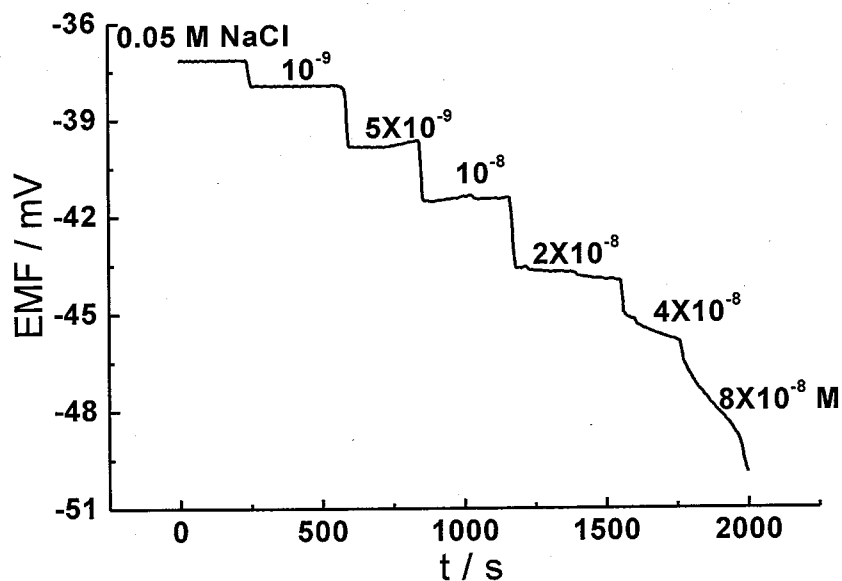


图 4-6 传统硬膜电极在旋转圆盘电极下 (3000 rpm) 响应曲线.

Fig. 4-6 Potentiometric response curve of HgCl_3^- obtained by rotating conventional hard membrane electrodes at 3000 rpm.

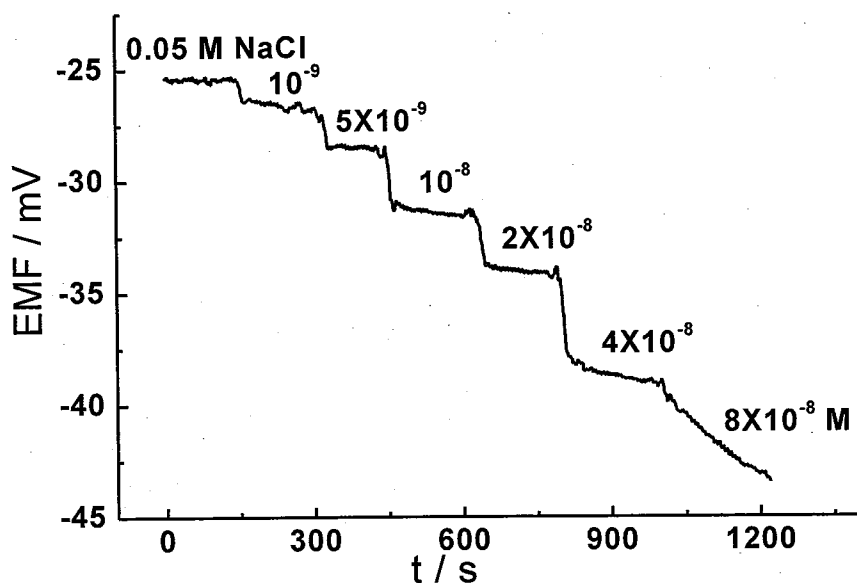


图 4-7 非对称性聚合物膜电极在旋转圆盘电极下 (3000 rpm) 响应曲线.

Fig. 4-7 Potentiometric response curve of HgCl_3^- obtained by rotating asymmetric membrane electrodes at 3000 rpm.

在最优条件下做电极的工作曲线如图 4-8 所示, 可以得出电极的线性响应范围: $5 \times 10^{-9} - 4 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, 电极检出限为 1.9 nmol/L 。

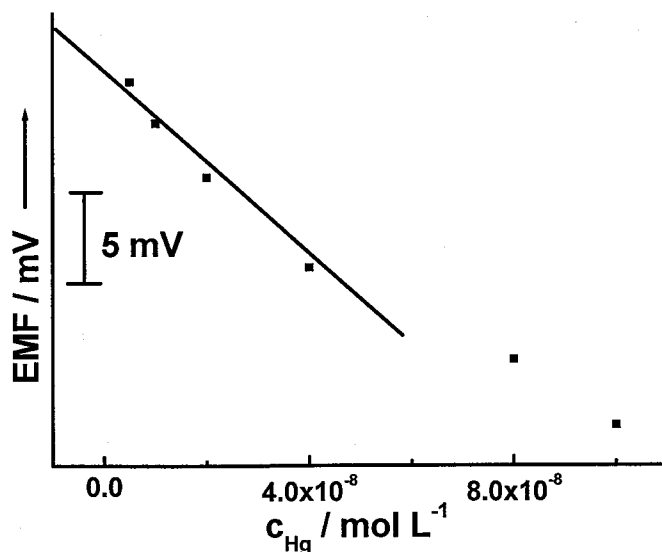


图 4-8 非对称性膜汞电极工作曲线.

Fig. 4-8 Calibration curve of Hg-ISE based on asymmetric membrane.

4.3.3 电极的可逆性研究

可逆性是离子选择性电极的一个重要特征, 因此我们对电极的可逆性进行研究。在此研究中, 电极膜相中引入亲脂性的氢离子载体, 以提高电极的稳定性以及可逆性^[121]。

当电极膜与样品溶液接触后, 由于膜相中离子载体的存在, 络合态的汞离子和氢离子同时进入膜相, 并产生电位响应。测定完毕后, 将电极放入 pH = 10.0 的活化溶液中。由于 pH 的变化, 氢离子从膜相中溶出, 为了保持膜相电荷平衡, 络合态的汞离子和氢离子一起从膜相中溶出, 从而促进了电极的再生。其工作原理如下图所示:



图 4-9 电极再生的工作原理示意图.

Fig. 4-9 Schematic representation of the reversibility of Hg-ISEs.

电极的可逆性测试为电极在 0.05 mol/L NaCl 基体下对 10^{-7} mol/L 汞的响应信号, 结果如图 4-10 所示。从图中可以看出, 电极膜中加入亲脂性的氢离子载体有效改善非对称性聚合物膜离子选择性电极的可逆性。

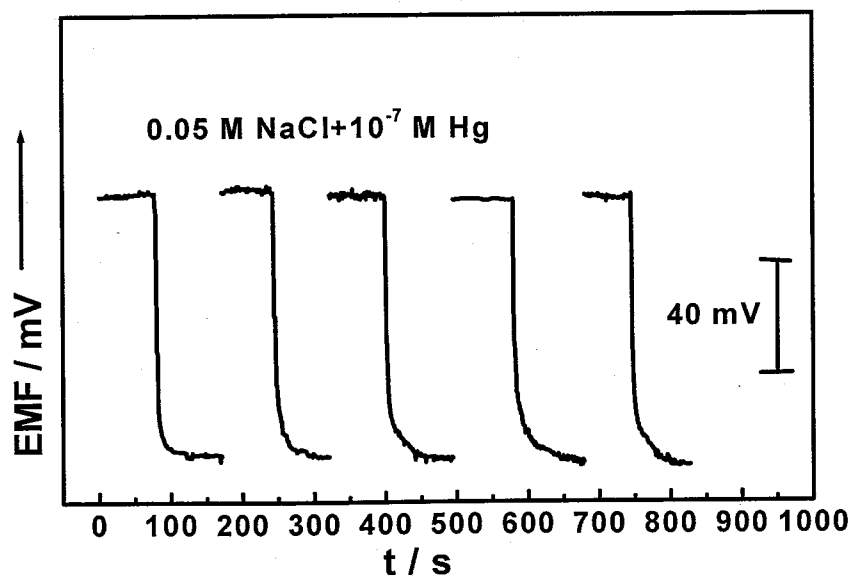


图 4-10 非对称聚合物膜汞选择性电极的可逆性研究.

Fig. 4-10 Reversibility of ISEs based on asymmetric membrane.

4.3.4 电极的选择性研究

电极的选择性是另一个重要的性能参数，因此本研究测定了非对称性聚合物膜汞离子选择性电极的选择性系数，并与传统膜电极的选择性进行了比较，结果见表 4-2。从表 4-2 可以看到，非对称膜电极与传统膜电极对环境水体中常见的干扰离子选择性系数值相近，由此证明非对称性膜结构并未对电极的选择性造成影响。可见，在富氯介质中，非对称性汞电极仍然具有良好的选择性能，可用于实际样品中痕量汞的检测。

表 4-1 采用分别溶液法测得的传统电极与非对称性聚合物膜电极的选择性系数 $\log K_{CuJ}^{pot}$.Table 4-2 Potentiometric selectivity coefficients, $\log K_{CuJ}^{pot}$, obtained with the separate solution method for conventional and asymmetric membranes.

J	传统汞电极	非对称性膜汞电极
Cl ⁻	-7.44	-7.28
SO ₄ ²⁻	-10.29	-9.82
NO ₃ ⁻	-4.25	-3.56
OH ⁻	-7.37	-7.32
SCN ⁻	-3.78	-3.53
ClO ₃ ⁻	-2.46	-2.41
SeO ₄ ²⁻	-10.78	-10.84
CrO ₄ ²⁻	-8.16	-8.27
WO ₄ ²⁻	-8.72	-8.76
MoO ₄ ²⁻	-9.84	-9.57
MnO ₄ ²⁻	-1.84	-1.29
AgCl ₂ ⁻	-1.45	-1.02

4.3.5 海水样品检测

为了验证本体系所开发的方法在海水样品中痕量汞检测的可靠性与实用性,我们将所开发的非对称性聚合物膜汞离子选择性电极用于海水中汞标准物质(GBW(E) 080042)中痕量汞的检测,检测结果如表4-2所示。由表4-2可以看出,该方法在海水中痕量汞检测中具有较高的准确性,回收率在98%-109%之间。因此,该体系中非对称性聚合物膜汞离子选择性电极检测技术适用于海水等富氯介质中汞含量的快速、高灵敏检测。

表4- 7 基于非对称聚合物膜电位传感器海水中汞含量的测定 (n=5) .

Table 4-3 Mercury concentration determined by ISEs based on asymmetric membranes in sea water (n=5).

样品	加标量 (μg/L)	回收量 (μg/L)	回收率
海水样品 1	20.0	21.8± 0.1	109%
海水样品 2	40.0	39.4 ± 0.3	98%
海水样品 3	60.0	62.0 ± 0.4	103%
海水样品 4	50.0	52.8 ± 0.3	106%

4.4 结论

海水基体中存在高浓度干扰离子，因而对分析技术提出了更高的要求。本研究通过采用非对称性聚合物膜离子选择性电极成功实现对传统汞离子选择性电极的优化。该电极的线性响应范围为 5.0×10^{-9} – 4.0×10^{-8} mol/L，检出限可达 1.9 nmol/L。在提高电极灵敏度的同时保存了电极对汞的良好选择性，并且可以用于富氯介质背景下汞的直接检查。该电极用于海水中汞标准物质（GBW(E)080042）中痕量汞的检测，回收率在 98%–109% 之间，结果令人满意。

该体系为富氯介质（如海水）中汞污染现场、快速、高灵敏检测的新型离子选择性电极提供了理论基础，为水环境监测领域的需求做出贡献。

5 结论

本文基于痕量电位分析原理，研制出一系列新型的聚合物膜离子选择性电极，用于环境水体中痕量重金属的实时监测。具体研究内容如下：

1. 低检出限聚合物膜镉离子选择性电极的研制及应用：基于痕量电位分析原理，研制出了一种新型的高灵敏度、高选择性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} - 10^{-4} mol/L 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。
2. 基于中性载体的汞离子选择性电极在富氯介质中的研究：聚合物膜汞离子选择性电极的研究由来已久，然而传统电极均以汞阳离子作为待测离子进行检测。考虑到汞在富氯介质中的存在形式（主要以 HgCl_3^- 、 HgCl_4^{2-} 等阴离子形式存在），传统汞离子选择性电极工作前需要进行复杂的样品预处理，使其中的汞转化成阳离子存在形式。即使如此，由于检测过程中介质的存在，仍有部分汞不可避免的以阴离子形式存在而无法进行检测。基于此，提出汞阴离子选择性电极，实现对环境以阴离子络合形态存在的汞离子的直接检测。
3. 基于非对称性敏感膜旋转电极体系优化汞离子选择性电极的研究与应用：富氯介质中样品测定对分析技术提出了更高的要求，所用电极必须同时消除共萃取及离子交换效应。基于此采用非对称性敏感膜旋转电极体系，实现对电极的优化。在最优电极条件下考察电极性能，电极的线性响应范围： 5×10^{-9} - 4×10^{-8} mol/L，电极检出限可达 1.9 nmol/L。该电极用于海水样品中痕量汞的检测，结果令人满意。该体系适用于富氯介质（如海水）中汞污染现场、快速、高灵敏直接检测，具有重要的现实意义。