

# 二环己基-18-冠-6 钾涂丝电极研究与应用\*

岑传铨 庄秀润

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

**摘要** 研究以二环己基-18-冠-6 钾为电活性物质的 PVC 涂丝电极测定钾离子的方法. 该电极对  $K^+$  的 Nernst 响应范围为  $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 级差为  $56 \text{ mV/pK}^+$ , 检测下限为  $8.91 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $KCl$ ), 转换系数为  $96.3\%$ , 适用 pH 范围为  $4.0 \sim 8.0$ , 电极的再现性、选择性、响应时间均较好, 且用于血清中  $K^+$  含量的测定, 结果与用火焰光度法测定相一致.

**关键词** 涂丝电极, 离子选择电极, 钾(I), 二环己基-18-冠-6, 冠式化合物

**分类号** O 657.15

冠醚类化合物作为电活性物质, 已研究成多种钾离子选择性膜电极<sup>[1]</sup>. 这些膜电极通常构造复杂、体积较大, 因此电极的微型化和应用都受到限制. Thompson 等人<sup>[2]</sup>用缬氨酶素为电活性物质, 配制成溶液沉积到场效应晶体管栅极引线上, 制成了涂丝  $K^+$ ,  $Na^+$ -ISFET (离子敏感场效应管). 朱春生、黄德培等人<sup>[3]</sup>, 利用双冠醚作为电活性物质, 制成涂丝  $K^+$ -ISFET. 本文用简单易得的单冠醚二环己基-18-冠-6 为电活性物质, 与四苯硼钾(KTPB)的混合物为涂液, 涂覆在高频同轴电缆的铜丝导线上制成涂丝小型钾离子选择性电极. 实验证明, 该电极的稳定性、再现性、响应时间、线性范围、检测下限、Nernst 响应斜率等各种性能良好, 用它测定血清中钾(I)的含量, 与火焰光度法测定结果一致.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

(1) 仪器: (a) PZ38 直流数字电压表(上海电表厂); (b) 217 型双液接甘汞电极(上海电光器件厂); (c) 磁力搅拌器; (d) PHS-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂). (2) 试剂: (a) 二环己基-18-冠-6(Aldrich Chem. Co. Inc.); (b) 四苯硼钾(KTPB).  $1\%$ 四苯硼钠, 滴入 HCl 调节 pH 为  $4.0 \sim 5.0$  的 KCl 溶液中, 过滤沉淀后用水洗至无  $Cl^-$ , 于  $105^\circ\text{C}$  烘干, 研细, 贮在干燥器中备用; (c) 环氧树脂(6101); (d) 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP); (e)  $5\%$ PVC-THF(四氢呋喃); (f)  $KCl(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ; (g)  $LiCl(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ . 除注明者外, 所有试剂均为 AR 级, 所用水为二次蒸馏水.

### 1.2 电极的制备

**1.2.1 涂液的制备** 将二环己基-18-冠-6(简称为 DCH-18-冠-6)溶于氯仿, 移入分液漏斗中, 加入一倍量的  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl 溶液, 振荡萃取分出水相. 重复三次. 最后, 分出的有机

\* 本文 1993-12-17 收到

相于水浴中赶去氯仿,再置真空干燥箱中60℃干燥1h,即得DCH-18-冠-6钾。将15.0mg DCH-18-冠-6钾和7.5mg KTPB溶于0.6mL DNP和5% PVC-THF中混匀即得涂液。

**1.2.2 电极基体预处理** 取长约20cm高频同轴电缆,两端剥去外层绝缘物,露出约2cm铜丝。将一端接上213玻璃电极的电极插头,另一端用细砂纸把铜丝底部和周围打磨平整光亮,并依次用水、丙酮清洗数次,凉干备用。

**1.2.3 电极的涂覆** 将上述铜丝末端连续迅速地沾取涂液5次,垂直放置。稍干后,继续沾取涂液,直到在铜丝底部形成一个直径为2~3mm,厚度约1mm的均匀梨形小球为止。制成的电极于空气中凉干过夜干固,再用环氧树脂将露出的铜丝覆盖绝缘,并凉干24h。

### 1.3 测定方法

将该电极与217型甘汞电极(由CaCl<sub>2</sub>(饱和)作外盐桥)一起,插入被测液中,构成电池为  

$$\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(\text{饱和})|\text{CaCl}_2(\text{饱和})\parallel\text{被测液}|\text{PVC膜}|\text{Cu}$$

用 $1.0\times 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl溶液,以逐级稀释法配制成 $1.0\times 10^{-1}\sim 1.0\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 系列标准溶液,分别在上述电池中测得电极的响应曲线。制成的电极在使用前,应在 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl溶液中过夜活化(经常使用的一般活化1h即可),并用二次蒸馏水洗至空白电位。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂液组成与 Nernst 响应的关系

**2.1.1 电话活性物质及其用量的选择** (1)电话活性物质的选择。在5mL 5% PVC-THF和0.6mL DNP混合液中,分别加入一定量的5种电话活性物质制成电极。按测定方法对被测液进行测定,以Nernst响应范围、Nernst斜率、检测下限为性能指标进行比较和筛选,结果见表1。

表1 五种电话活性物质膜的Nernst响应比较

电极种类	Nernst斜率/ $\text{mV}\cdot(\text{pK}^+)^{-1}$	Nernst响应范围/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	检测下限/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
DCH-18-冠-6	52	$10^{-2}\sim 10^{-4}$	$3.16\times 10^{-5}$
DCH-18-冠-6+KTPB	57	$10^{-2}\sim 10^{-4}$	$2.80\times 10^{-5}$
KTPB	47	$10^{-2}\sim 10^{-4}$	$4.47\times 10^{-5}$
DCH-18-冠-6钾	57	$10^{-2}\sim 10^{-4}$	$2.00\times 10^{-5}$
DCH-18-冠-6钾+KTPB	57	$10^{-2}\sim 10^{-5}$	$8.91\times 10^{-6}$

我们选用以DCH-18-冠-6钾+KTPB为电话活性物质。(2)DCH-18-冠-6钾用量的选择。在0.6mL DNP和5.0mL 5% PVC-THF混合液中,分别加入10.0mg, 15.0mg, 20.0mg, 30.0mg的DCH-18-冠-6钾和一定量的KTPB,配成涂液制成电极,并进行测定,结果表明,DCH-18-冠-6钾用量在10.0~30.0mg内,电极对K<sup>+</sup>响应的线性范围和斜率均无多大差别。本实验选用15.0mg。(3)KTPB用量的选择。在0.6mL DNP和5.0mL 5% PVC-THF混合液中,DCH-18-冠-6钾用量为15.0mg,分别加入15.0mg, 10.0mg, 7.5mg的KTPB,制成电极。测定电极对K<sup>+</sup>的响应关系。结果,所得Nernst响应范围( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )分别为 $10^{-2}\sim 10^{-4}$ ,  $10^{-2}\sim 10^{-4}$ 和 $10^{-2}\sim 10^{-5}$ ,其Nernst斜率( $\text{mV}\cdot(\text{pK}^+)^{-1}$ )分别为48,44和58。实验表明,当KTPB用量超过一半时,无论在Nernst响应范围和斜率等性能均有所下降。因此,我们选用DCH-18-冠-6钾15.0mg及KTPB 7.5mg。

2.1.2 增塑剂种类及用量的选择 (1) 增塑剂的选择. 将 DCH-18-冠-6 钾 15.0 mg 和 KTPB 7.5 mg, 加入 5.0 mL 5% PVC-THF 溶液中. 然后, 分别加入 DBP, DNP 和 DOP 各 0.6 mL, 制成电极测定并筛选. 实验表明, 其 Nernst 响应范围( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )分别为  $10^{-2} \sim 10^{-4}$ ,  $10^{-2} \sim 10^{-5}$  和  $10^{-2} \sim 10^{-4}$ , 其 Nernst 斜率( $\text{mV} \cdot (\text{pK}^+)^{-1}$ )分别为 50, 57 和 52. 本实验选用 DNP 为增塑剂. (2) DNP 用量的选择. 在上述选定的活性物质的 PVC-THF 溶液中, 分别加入 0.2 mL, 0.3 mL, 0.5 mL, 0.7 mL 和 0.8 mL 的 DNP 进行实验. 结果表明, DNP 的用量在 0.3~0.7 mL 范围内其响应曲线无明显区别, 用量大于 0.7 mL, 其膜的机械强度不好, 而小于 0.3 mL 则其稳定性和 Nernst 斜率都变差, 由此而选用了 0.6 mL. 综上试验, 选用涂液的组成为 DCH-18-冠-6 钾 15 mg, KTPB 7.5 mg 加入 0.6 mL DNP 和 5.0 mL 5% PVC-THF 的溶液.

## 2.2 电极性能的测试

(1) 响应功能的试验. 按测定方法测得电池的电动势(25℃), 作  $E-\log C_{\text{K}^+}$  响应曲线. 其线性范围为  $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Nernst 斜率为  $56 \text{ mV} \cdot (\text{pK}^+)^{-1}$ , 转换系数为 96.3%.

(2) 重现性. 将电极插入  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}^+$  溶液中, 每隔一定时间测定

表 2 电池经 3 次测定的电动势数据(mV)

$C_{\text{K}^+}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1	2	3
$10^{-3}$	-256	-255	-255
$10^{-2}$	-200	-199	-199

1 次电池的电动势, 其测定 3 次的结果如表 2. 说明该电极具有相当好的再现性. (3) 选择性试验. 采用分别溶液等活度法( $\text{K}^+$  与干扰离子的浓度均为  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 测定电极的选择性系数如表 3 所示. 从表中可见, 其中

表 3 电极的选择性系数

干扰离子	$K_{\text{K}^+}^{\text{PVC}}$	干扰离子	$K_{\text{K}^+}^{\text{PVC}}$
$\text{Mn}^{2+}$	$9.40 \times 10^{-4}$	$\text{Zn}^{3+}$	$2.49 \times 10^{-2}$
$\text{Ba}^{2+}$	$2.60 \times 10^{-3}$	$\text{Ca}^{2+}$	$3.84 \times 10^{-3}$
$\text{Na}^+$	$5.84 \times 10^{-2}$	$\text{NH}_4^+$	$2.19 \times 10^{-1}$
$\text{Cu}^{2+}$	$1.44 \times 10^{-2}$	$\text{Mg}^{2+}$	$6.37 \times 10^{-3}$
$\text{PO}_4^{3-}$	$6.00 \times 10^{-3}$	$\text{Fe}^{3+}$	$4.57 \times 10^{-3}$

$\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , 和  $\text{Na}^+$  干扰较大. (4) 稳定性. 电极在  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}^+$

溶液中, (25±2)℃, 连续测定 2 h, 其电位变化小于 2 mV. (5) 实际响应时间.

在搅拌条件下,  $\text{K}^+$  浓度为  $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 电极的响应时间小于 30 s;

$\text{K}^+$  浓度小于  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 响应时间为 1 min. (6) 适宜的 pH 范围. 当  $\text{K}^+$  浓度为

$10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, pH 值为 4.0~8.0. (7) 电极的检出下限. 根据 IUPAC 推荐的方法, 测出其检测下限为  $8.91 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . (8) 电极的内阻. 用并联电阻法测得其内阻为 10 mΩ(25℃). (9) 电极的寿命. 电极连续使用一个月后, 性能无明显变化.

## 2.3 人体血清中钾(I)含量的测定

据文[4]推荐的血样加入法, 用本文制备的电极进行测血清钾(I)定和计算.

2.3.1 测定方法 以  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiAc}$  为外盐桥溶液, 将电极插入高浓度标准溶液  $C_1$  ( $C_1$  为  $1.50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ ;  $2.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ ;  $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ ) 中. 在中速搅拌下, 测量其电位值为  $E_1$ , 然后, 用去离子水洗净并用, 滤纸吸干电极, 再浸入低浓度标准溶液  $C_2$  ( $C_2$  为  $7.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ ;  $2.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ ;  $2.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ ) 中. 在中速搅拌下, 测量其电位值为  $E_2$ . 然后, 在此液中加入 0.3 mL 血清样(保持血清被稀释 20 倍), 搅匀并测得电位为  $E_x$ .

2.3.2 计算 由  $E_1$ ,  $E_2$  和  $E_x$  值, 按  $C_x = C_1(21 \times 10^{0.301 \times (\Delta E/\Delta E_1)} - 20)$ ,  $\Delta E = E_x - E_2$ ,  $\Delta E_1 = E_1$

— $E_s$ ), 计算血清中的钾( $I$ )含量. 其测定结果  $C_1$  与火焰光度法其测定结果  $C_2$  比较(表4).

表4 血清中钾含量( $C \times 10^{-4}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )的测定结果

血清样品	本法测定 $C_1$ <sup>①</sup>	$S$	$CV/(%)$	火焰光度法测定 $C_2$	平均值 $\bar{C}$
No. 1	1.41	0.039	0.71	1.42, 1.42	1.42
No. 2	1.58	0.130	2.10	1.61, 1.56	1.58

① 为5次测定的平均值

### 3 结束语

DCH-18-冠-6 钾-KTPB 小型涂丝钾离子选择性电极测定所需的试液比大型电极少, (本实验测血清时只用0.3 mL. 它所用的材料普通易得, 制作简单将给普通实验室的小型电极制备, 提供了有益的新途径.

### 参 考 文 献

- 1 黄德培, 张其进, 朱春生等. 双冠醚 PVC 膜钾电极的研究. 化学学报, 1984, 42(1): 101~104
- 2 Thompson M, KRull U T, Worsfold P J. A study of coated-wire potassium-valinomycin and sodium-monsin ion-sensing systems by use of a conventional field-effect transistor. Talanta, 1979, 26(11): 1015~1018
- 3 朱春生, 黄德培, 王德粉等. 一种新型的涂丝钾离子场效应敏感器件. 分析化学, 1986, 10(1): 763~766
- 4 黄德培, 沈子琛, 吴国梁等. 离子选择性电极的原理及应用. 北京: 新时代出版社, 1982. 344~346

## Investigation and Application of Dicyclohexano-18-Crown-6

### Potassium Coated Wire Electrode

Cen Chuanquan Zhuang Xiurun

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** For determining potassium ion, the authors present a coated wire electrode in which the electroactive membrane is composed of dicyclohexano-18-crown-6 potassium, combining with polyvinyl chloride. A linear Nernst response of the electrode to  $K^+$  is obtained over a concentration range of  $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} K^+$ , with a slope of  $56 \text{mV} \cdot (\text{p}K^+)^{-1}$ . It shows a detection limit of  $8.91 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (KCl)$  and a conversion coefficient of 96.3% and an appropriate pH range of 4.0~8.0. It also shows a fairly good repeatability, selectiveness, and response time. For determining  $K^+$  in human serum, the result obtained by this electrode coincides with that by the flame photometer.

**Keywords** coated wire electrode, ion-selective electrodes, potassium ions, dicyclohexano-18-crown-6, crown ether compound