

# PVC膜离子缔合型有机碱阳离子选择电极响应规律探讨

康学军 王昌益

(云南大学化学系, 昆明 650091)

**提要** 以硅钨酸等六种未转型的定域体试剂为活性物的电极, 测试十几种有机碱, 并与以离子对为活性物的膜电极比较, 得出定域体与待测离子缔合力强弱是决定离子缔合阳离子选择电极响应性能的主要因素结论。提出预先筛选电活性物的方法——目视比浊法。找出未转型的硅钨酸为活性物、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯为增塑剂的膜电极响应性能较佳, 对某些有机碱响应的线性宽于或下限低于文献值。

**关键词** 离子缔合型电极; 选择性系数

离子缔合型电极响应规律已有学者作过讨论<sup>(1)</sup>, 但多针对离子缔合型阴离子选择电极。本文基于多种活性物的电极测试十几种有机碱的实验基础, 探讨离子缔合型阳离子选择电极的响应规律。

## 实 验 部 分

### 一. 仪器与试剂

PZ-8型直流数字电压表(上海电表厂)。231型双液接饱和和甘汞电极, 外盐桥饱和NaCl。PHS-3型酸度计(上海第二分析仪器厂)和231型玻璃电极测定pH。除四苯硼钠为血钾专用外, 其它化学试剂为分析纯, 药物都符合1985年版中国药典。去离子水(1 MΩ)。工业用PVC粉。

### 二. 电极制备及溶液配制

**离子对:** 称取定量有机碱于去离子水中, 滴加稀硫酸使完全溶解后定容成0.01 mol/L溶液, 边搅拌边滴加0.01 mol/L定域体试剂溶液, 生成沉淀放置半天后, 抽滤, 水洗数次, 自然干燥即得。

**膜制备:** 称取定量活性物质, 加入4 ml 5% PVC四氢呋喃溶液及0.4 g增塑剂, 搅匀, 倒入直径4 cm的玻片上, 溶剂挥发后成膜。切取适量大小的圆片, 用四氢呋喃粘于电极杆上, AgCl饱和的0.01 mol/L KCl作内参液, Ag—AgCl丝为内参比电极。

**标准溶液:** 称取适量有机碱于100 ml容量瓶中, 加入去离子水使溶, 不溶者滴加硫酸使溶, 以0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及1 mol/L NaOH调节溶液至所需pH, 定容后即得0.1或0.01 mol/L标准溶液。以底液用系列配制法制成系列标准溶液。底液为不同pH离子强度为1 μ的柠檬酸—Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>—KCl缓冲液<sup>(2)</sup>的稀释液。

### 三. 目视比浊试验

配制10<sup>-3</sup> mol/L沉淀剂水溶液。分别吸取1 ml沉淀剂于两个小试管I, II中, 两管都

置于有黑色背景的日光灯下, I管用微量注射器逐次少量注入一定浓度的有机碱标准溶液、振摇对比两管浑浊程度, 当I管明显浑于II管时, 记下加入标准溶液的体积及浓度。

## 结果与讨论

### 一. 定域体与离子相互作用力对响应性能的影响

#### (一) 定域体与离子相互作用力

影响离子缔合型阳离子电极响应性能的因素较多, 但对于检测下限一致认为由缔合物在水溶液中的溶解度决定<sup>(1)</sup>。对于一个待测离子, 由于不同的定域体与之缔合的强度不等, 则相应的电极响应性能不同, 而用即使是同一种定域体离子, 由于制备电极时操作方法不同, 如制成离子对后再制膜或直接采用未转型的定域体制膜以及采用非待测离子制离子对后再制膜, 所得电极的响应性能都表现出一定的差别。现以辛可宁为待测离子加以说明, 结果见表1, 2。

Tab 1. Visual turbidimetry

| Organic base | Precipitant in turbid solution ( $10^{-3}$ mol/L) | Organic base concentration in turbid solution (mol/L) |                    |                    |                    |                    |                    |
|--------------|---|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|              |   | $5 \times 10^{-3}$                                    | $5 \times 10^{-4}$ | $5 \times 10^{-5}$ | $5 \times 10^{-6}$ | $5 \times 10^{-7}$ | $5 \times 10^{-8}$ |
| Berberine    |   | +   | +                  | +                  | +                  | +                  | -                  |
| Cinchonine   | Tetraphenyl borate                                | +   | +                  | +                  | +                  | --                 |                    |
| Nicotine     |   | +   | +                  | +                  | -                  |                    |                    |
| Pyramidon    |   | +   | +                  | -                  |                    |                    |                    |
| Cinchonine   | Reineckate  | +   | -                  |                    |                    |                    |                    |
|              | Picric acid                                       | +   | -                  |                    |                    |                    |                    |
|              | Picolonic acid                                    | +   | +                  | +                  | -                  |                    |                    |
|              | Dipicrylamine                                     | +   | +                  | +                  | -                  |                    |                    |
|              | Silicotungstic acid                               | +   | +                  | +                  | +                  | +                  | -                  |

Tab 2. The response characteristics of some electrodes to cinchonine in pH 5.5 aqueous solution

| Model of membrane              | No. of electrode | Active material     | Linear range (pC) | Average slope (mV/decade) | Detection limit (pC) |
|--------------------------------|------------------|---------------------|-------------------|---------------------------|----------------------|
| Non principal ion pair         | 1                | Berberine — TPB     | 2 ~ 4             | 32                        | 4.1                  |
|                                | 2                | Nicotine — TPB      | 2 ~ 5             | 48                        | 5.5                  |
|                                | 3                | Pyramidon — TPB     | 2 ~ 5             | 53                        | 5.7                  |
| Principal ion pair             | 4                | Cinchonine — TPB    | 2 ~ 5             | 47                        | 5.5                  |
| Blank                          | 5                |                     | 2 ~ 5             | 47                        | 5.5                  |
| Only ion exchange site reagent | 6                | Picric acid         | 2 ~ 5.5           | 48                        | 6.0                  |
|                                | 7                | Reineckate          | 2 ~ 5.5           | 48                        | 6.0                  |
|                                | 8                | Picolonic acid      | 2 ~ 6             | 50                        | 6.1                  |
|                                | 9                | Dipicrylamine       | 2 ~ 6             | 53                        | 6.3                  |
|                                | 10               | Tetraphenyl borate  | 2 ~ 6             | 54                        | 6.4                  |
|                                | 11               | Silicotungstic acid | 2 ~ 7*            | 55                        | 7.4                  |

\* In one thousand fold diluted aqueous buffer solution of pH 7.0 and  $1 \mu$  ionic strength.

表 2 中看到离子对为活性物的电极中, 主离子一定域体离子对活性物电极响应性能并非最佳(电极 4), 而是缔合力较弱的氨基比林一定域体离子对电极较好(电极 3), 但与未转型的定域体活性物电极比较, 后者响应更佳(电极 6 ~ 10), 其中尤以硅钨酸为好(电极 11)。对照表 1 看出, 硅钨酸—辛可宁缔合最强, 而离子对中, 氨基比林—TPB 中 TPB 被缔合程度最低, 可以推测, 较之其它离子对, 该离子对在膜中的 TPB 与待测液中辛可宁交换时将表现出更强的活性, 由此可见, 离子对的两个形成离子间缔合力强弱对电极响应性能有很大影响。

## (二) 离子缔合力对响应性能的影响

为便于考察离子缔合力对电极响应性能的影响, 本文定义: 在目视比浊试验中, 当比浊液产生肉眼可见的浑浊现象时, 比浊液中定域体与有机碱离子浓度乘积为两离子表观缔合常数,  $K_{ass} = M_{碱} \cdot M_{定}$ ,  $pK_{ass} = -\lg K_{ass}$ ,  $pK_{ass}$  的大小可粗略定性表明两离子间缔合力大小。由表 3 看出随  $pK_{ass}$  的增大, 电极响应线性范围增宽。检测下限降低。

Tab 3. The response characteristics of electrode 10 to organic bases in pH 5.5 aqueous solution

| Organic base    | $pK_{ass}$ | Average slope<br>(mV/decade) | Linear range<br>(pC) | Detection limit<br>(pC) |
|-----------------|------------|------------------------------|----------------------|-------------------------|
| Quinine         | 9.6        | 51                           | 2 ~ 6                | 6.45                    |
| Narcotine       | 9.5        | 59                           | 2 ~ 6                | 6.40                    |
| Cinchonine      | 9.1        | 55                           | 2 ~ 6                | 6.15                    |
| Strychine       | 8.9        | 57                           | 2 ~ 6                | 6.05                    |
| Acridine        | 8.3        | 61                           | 2 ~ 6                | 6.15                    |
| Pilocarpine     | 7.8        | 55                           | 1 ~ 5                | 5.75                    |
| VB <sub>1</sub> | 7.7        | 27                           | 1 ~ 5                | 5.50                    |
| Nicotine        | 7.5        | 54                           | 1 ~ 5                | 5.55                    |
| Quinoline       | 7.5        | 60                           | 1 ~ 5                | 5.45                    |
| Pyridine        | 6.1        | 54                           | 1 ~ 5                | 5.15                    |
| Pyramidon       | 6.0        | 49                           | 2 ~ 5                | 5.40                    |
| VB <sub>6</sub> | 6.0        | 55                           | 1 ~ 4                | 4.45                    |

定域体与待测离子间缔合力强弱也决定电极选择性。表 4 是固定干扰离子浓度为  $10^{-3}$  mol/L, 10 号电极以混合溶液法测得各离子相对于黄连素的选择性系数, 可见基本上也存在着选择性系数随  $pK_{ass}$  的增大而增大的趋势。而且大量实验表明该顺序对各种定域体电极基本相同, 即电极选择性主要决定于离子本性或溶剂性质, 电活性物种类及结构无显著影响。

## 二. pH 对电极响应性能的影响

### (一) 电极响应斜率、线性范围及检测下限

介质可使变价离子价态变化, 所以电极响应斜率与变价离子单、双质子化相对分配比有关<sup>(3)</sup>, 事实上电极对固定价态离子的响应斜率也会随 pH 增大而增大, 但是随斜率增大的同时, 检测下限也提高, 线性范围变窄, 所以以改变介质 pH 来提高测定灵敏度的手段是有限的。图 1 为 VB<sub>6</sub>—硅钨酸离子对活性物电极在不同 pH 的  $1\mu$  离子强度柠檬酸—Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>—KCl<sup>(2)</sup> 的 10 倍稀释液中对颅痛定的响应曲线。

Tab 4. The selectivity coefficients of electrode 10

| Organic base    | pK <sub>ass</sub> | K <sub>1,j</sub> <sup>POT</sup> |
|-----------------|-------------------|---------------------------------|
| Berberine       | 10.1              | 1                               |
| Rotundine       | 10.0              | 3.7 × 10 <sup>-2</sup>          |
| Cinchonine      | 9.1               | 7.9 × 10 <sup>-2</sup>          |
| Levamisole      | 8.7               | 2.5 × 10 <sup>-3</sup>          |
| Disopyramide    | 8.6               | 2.0 × 10 <sup>-3</sup>          |
| Chlorpromazine  | 8.5               | 2.2 × 10 <sup>-2</sup>          |
| Atropine        | 7.6               | 1.4 × 10 <sup>-3</sup>          |
| Lidocaine       | 7.1               | 1.3 × 10 <sup>-3</sup>          |
| Pyridine        | 6.1               | 1.3 × 10 <sup>-4</sup>          |
| Salbutamol      | 6.0               | 2.5 × 10 <sup>-4</sup>          |
| VB <sub>6</sub> | 6.0               | 6.0 × 10 <sup>-5</sup>          |
| Pyramidon       | 6.0               | 7.0 × 10 <sup>-5</sup>          |

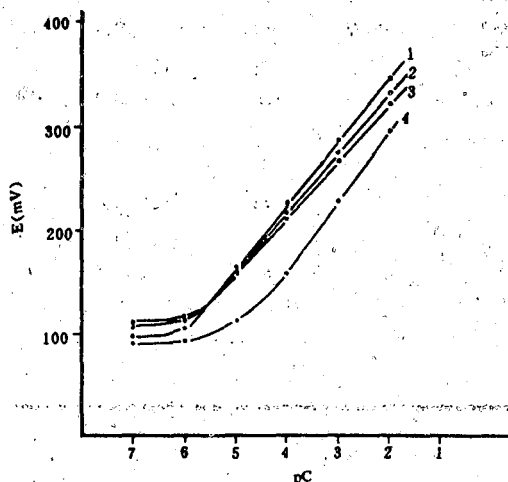


Fig 1. Calibration curves for electrode (VB<sub>6</sub>-silicotungstic acid) responding rotundine in tenfold diluted aqueous buffer solution<sup>(2)</sup>. 1. pH 5.0; 2. pH 4.0; 3. pH 3.0; 4. pH 6.0.

的 pH 范围愈窄。但 pK<sub>a</sub> 不是确定 pH 范围的唯一因素，如喹啉与 VB<sub>6</sub>，pK<sub>a</sub> 都在 5.0 左右<sup>(7)</sup>，但 pH 范围相差较大，前者为 pH 1 ~ .6，后者为 pH 3 ~ 5。这个差异可由离子稳定性解释，前者正电荷离域在两个芳环内，后者只有一个芳环，前者更稳定。两离子的 pK<sub>ass</sub> (与 TPB 离子) 也不等，喹啉为 7.5，VB<sub>6</sub> 为 6.0。

### 三. 电极测试有机碱的条件选择

大量实验表明，未转型的定域体试剂直接制膜的电极响应性能优于先制成离子对再制膜的电极，而且简化了操作。尽管在活化过程中，前者的定域体离子同样会转化为相应的离子缔合物，但可能这种离子对结合程度弱于后者，于是定域体离子显示出较强的活性。以硅钨酸直接制膜的电极测试烟草中尼古丁的结果表明，该类电极具有一定的稳定性、重现性及寿命<sup>(10)</sup>。

一些 pK<sub>ass</sub> 较大的碱如黄连素、颅痛定、辛可宁等在无离子对活性物仅含增塑剂的膜上也

### (二) pH 范围的确定

电极响应的适用 pH 范围应是维持待测物为固定价与离子的介质 pH。由文献<sup>(4)</sup> 可得关系式： $\lg \frac{[B]}{[BH^+]} = pK_a + pH - 14 = pH - pK_a$ ，要使  $[BH^+] > [B]$ ，pK<sub>a</sub> 愈小可用 pH 范围愈小；pK<sub>a</sub> 愈大，则在较大的 pH 变化范围内都能使  $[BH^+] > [B]$ 。一些碱性较强的生物碱如黄连素<sup>(5)</sup>、阿托品<sup>(6)</sup>等 pK<sub>a</sub> 都在 10.0 以上，它们的适用 pH 范围较宽，可达 5 个 pH 以上，pK<sub>a</sub> 较小的碱，则 pH 范围窄，如尼古丁<sup>(8)</sup>、VB<sub>6</sub><sup>(9)</sup>等。变价离子为维持其固定价态离子响应，pH 须在很窄的范围内，如奎宁为 pH 6.2 ~ 6.6<sup>(3)</sup>。另外，待测离子浓度不同时，电极上响应的适用 pH 范围也不同，浓度愈低，可用的

有较好的响应(见表 5), 这是由于这些离子本身具有一定的疏水性, 有亲膜溶剂的作用<sup>(11)</sup>, 所以增塑剂对电极响应性能有一定影响。本文试验了邻苯二甲酸二烷酯系列及硝基苯等几种增塑剂, 以长链的邻苯二甲酸二烷酯为好。另外, 对于  $pK_{ass}$  较大的碱, 电极活化液应采用低浓度 ( $10^{-4}$  mol/L 左右) 的溶液, 否则电极膜钝化不能在低浓度区域显示较理想的响应。

电极膜中活性物量也影响响应性能。实验表明(表 5)活性物在 5% PVC 四氢呋喃液中浓度为  $10^{-3}$  mol/L 时, 电极性能较理想。

Tab 5. Comparison of the functions of several electrodes

| Organic base    | Electrode          |                   |                                     |        |                    |                   |                    |                   |           |
|-----------------|--------------------|-------------------|-------------------------------------|--------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----------|
|                 | No. 11             |                   |                                     |        | No. 5**            |                   | Literature         |                   | Reference |
|                 | Average slope (mV) | Linear range (pC) | Buffer system*<br>pH Dilution ratio |        | Average slope (mV) | Linear range (pC) | Average slope (mV) | Linear range (pC) |           |
| Rotundine       | 60                 | 2~7               | 7.0                                 | 1/100  | 59                 | 2~6               | 57                 | 2~5.5             |           |
| Narcotine       | 57                 | 2~7               | 7.0                                 | 1/1000 | 59                 | 2~6               |                    |                   |           |
| Strychnine      | 56                 | 2~6               | 7.0                                 | 1/1000 | 60                 | 2~5               | 56                 | 1.3~5.3           | 6         |
| Cinchonine      | 55                 | 2~7               | 7.0                                 | 1/1000 | 52                 | 2~5               | 57                 | 2~4.7             | 6         |
| Quinine         | 55                 | 2~6               | 7.0                                 | 1/100  |                    |                   | 57                 | 1.2~5             | 3         |
| Levamisole      | 57                 | 1~6               | 5.0                                 | 1/100  |                    |                   | 60                 | 1~4.7             | 14        |
| Disopyramide    | 61                 | 1~5               | 5.0                                 | 1/10   |                    |                   |                    |                   |           |
| Chlorpromazine  | 58                 | 2~5               | 2.2                                 | 1/10   |                    |                   |                    |                   |           |
| Atropine        | 59                 | 1~5.5             | 5.0                                 | 1/1000 |                    |                   | 59                 | 1~5.3             | 6         |
| Lidocaine       | 59                 | 1~6               | 5.0                                 | 1/1000 |                    |                   | 58                 | 1~4.5             | 12        |
| VB <sub>6</sub> | 58                 | 1~4               | 5.0                                 | 1/1000 |                    |                   | 57                 | 1~5               | 9         |
| Pyridine        | 58                 | 1~3.5             | 5.0                                 | 1/1000 |                    |                   |                    |                   |           |
| Salbutamol      | 55                 | 1~4               | 5.0                                 | 1/1000 |                    |                   |                    |                   |           |
| Pyramidon       | 60                 | 2~4               | 5.0                                 | 1/1000 |                    |                   |                    |                   |           |

\*  $1 \mu$  ionic strength; \*\* In pH.5.5 aqueous solution.

### 参 考 文 献

1. Feng DM. Ion selective electrodes based on ion associates. *ISE Rev* 1987; 9: 95.
2. Elving PJ, et al. Preparation of buffer systems of constant ion strength. *Anal Chem* 1956; 28: 117.
3. 姚守拙, 刘建华. 关于变价态宁宇电极的研制与 pH 对电极斜率影响的探讨. *化学学报* 1985; 43: 611.
4. 徐礼葵, 周同惠. 生物碱的安培滴定. *药理学报* 1965; 12: 798.
5. 沈国勋, 等. 小聚碱液膜电极的研制及初步应用. *分析化学* 1983; 11: 481.
6. 姚守拙, 沈国勋. 用四甲米硼酸盐型离子缔合物为选择性药物电极活性物质. *科学通报* 1983; 22: 988.
7. Perin DD. *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*. 1st ed. London: Butterworths Press, 1965.
8. Efstathiou CE, et al. Potentiometric determination of nicotine in tobacco products with a nicotine-sensitive liquid membrane electrode. *Anal Chim Acta* 1981; 127: 173.
9. Ishibashi N, et al. Vitamin-sensitive electrodes with a liquid membrane. *Chem Lett* 1973; 27: 119.
10. Kang XJ and Wang CY. New nicotine-sensor for determination of nicotine in tobacco products. *Electroanalysis* 1990; 2: 81.
11. 张悟铭, 等. 二元酯 PVC 膜电极对阳离子表面活性剂响应功能的研究及应用. 第二届全国化学传感器暨第四届离子选择电极交流会论文. 1988.

12. Ionescu MS, et al. Lidocaine-selective membrane electrodes and their application in pharmaceutical analysis. *Analyst* (London) 1985; 110: 929.
13. 姚守拙, 等. 延胡索乙素选择性 PVC 膜电极的研制. 药物分析杂志. 1984; 4: 103.
14. 沈国励, 廖代清. 左旋咪唑选择电极的研制和应用. 同上. 1984; 4: 200.

## STUDY OF THE RESPONSE CHARACTERISTICS OF PVC MEMBRANE ION-ASSOCIATE TYPE ELECTRODES FOR ORGANIC BASE CATIONS

XJ Kang and CY Wang

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091)

**ABSTRACT** A new type of ISEs which only uses alkaloid precipitants in place of ion pairs as active materials in polyvinyl chloride was recommended. The characteristics of the electrodes sensing over ten kinds of organic bases have been studied in comparison with those based on ion pairs. It can be concluded that the response characteristics of ion-associate type ISEs depend on the strength of the association between ion-exchange site and principal ions. Visual turbidimetry was used to select active materials for ISEs in advance. Among six alkaloid precipitants (silicotungstic acid, tetraphenyl borate, dipicrylamine, picric acid, picrolonic acid and Reineckate), silicotungstic acid is the most active material for ion-associate type organic base cation ISEs. With it, the sensor has wider Nernst linearity and lower detection limit than some ion pair based ones in literature.

**Key words** Ion-associate type electrode; Selectivity coefficients