

中华人民共和国国家知识产权局

邮政编码: 110004

A

发文日期:

辽宁省沈阳市和平区三好街24号

沈阳科苑专利商标代理有限公司

许宗富

2008 年 12 月 2 日

申请号:200810159594.5

专利申请受理通知书

根据中华人民共和国专利法第二十八条及其实施细则第三十九条、第四十条的规定, 申请人提出的专利申请国家知识产权局专利局予以受理。现将确定的申请号和申请日通知如下:

申请号: 200810159594.5

申请日:2008 年 11 月 28 日

申请人:烟台海岸带可持续发展研究所

发明名称:一种聚合物膜银离子选择性电极的制备方法

经核实确认国家知识产权局专利局收到如下文件:

请求书	每份页数:2	份数:2	摘要	每份页数:1	份数:2
权利要求书	每份页数:1	份数:2	说明书	每份页数:7	份数:2
说明书附图	每份页数:2	份数:2	专利代理委托书		
费用减缓请求书			费用减缓请求证明		
实质审查请求					

简要说明

1. 根据专利法第二十八条规定, 申请文件是邮寄的, 以寄出的邮戳日为申请日。若申请人发现上述申请日与邮寄申请文件之日不一致时, 可在收到本通知书起两个月内向国家知识产权局专利局受理处提交意见陈述书及挂号条存根, 要求办理更正申请日手续。
2. 申请号是国家知识产权局给予每一件被受理的专利申请的代号, 是该申请最有效的识别标志。申请人向我局办理各种手续时, 均应准确、清晰写明申请号。
3. 寄给审查员个人的文件或汇款不具法律效力。
4. 中间文件、分案申请、要求本国优先权的申请应直接寄交国家知识产权局专利局受理处。

中华人民共和国国家知识产权局



审查员:林红

0849-2-C11195

发 明 专 利 请 求 书

请按照本表背面“填表注意事项”正确填写本表各栏

		此框内容由专利局填写	
⑥	发 名 明 称	一种聚合物膜银离子选择性电极的制备方法	① 申请号 (发明) ②)分案 提交日
⑦	发 明 人	胡学锋 秦伟 尹坦姬 张军	③ 申请日 ④ 费减 审批 ⑤ 挂号号码
⑧	申 请 人	第一 姓名或名称 烟台海岸带可持续发展研究所 单位代码或个人身份证号 国籍或居所地国家或地区 中国 电 话 地 址 邮政 编码 264003 省、自治区、 直辖市名称 山东省 市(县) 名称 烟台市 城区(乡)、 街道、门牌号 银海路 26 号	
第二 申请 人		姓名或名称 国籍或居所地国家或地区 电 话 邮政编码 地 址	
第三 申请 人		姓名或名称 国籍或居所地国家或地区 电 话 邮政编码 地 址	
⑨	联 系 人	姓 名 电 话 邮政编码 地 址	
⑩ 确定非第一申请人为代表人声明 特声明第____申请人为申请人的代表人			
⑪	代 理 机 构	代 理 机 构 名 称 沈阳科苑专利商标代理有限公司 代 码 21002 邮 政 编 码 110004 电 话 024-23983376 地 址 辽宁省沈阳市和平区三好街 24 号	
	代	姓 名 许宗富	代 姓 名

理 人 1	工作证号	2100205210.8	理 人 2	工作证号	
	电 话	024-23983375		电 话	
⑫分案申请		原案申请号	原案申请日 年 月 日		

11101 (第 1 页) 2002. 4

⑬ 发名 明称	一种聚合物膜银离子选择性电极的制备方法				
⑭ 生物材料 样品保藏	保藏单位		地 址		
	保藏日期	年 月 日	保藏编号	分类命名	
⑮ 要 求 优 先 权 声 明	在先申请	在先申请日	在先申请号	⑯ 不 丧 失 新 颖 性 ○ 宽 限 期 声 明	<input type="checkbox"/> 已在中国政府主办或承认的国际展览会上首次展出 <input type="checkbox"/> 已在规定的学术会议或技术会议上首次发表 <input type="checkbox"/> 他人未经申请人同意而泄露其内容
					17 保 密 请 求 <input type="checkbox"/> 本专利申请可能涉及国家重大利益, 请求保密处理 <input type="checkbox"/> 是否已提交保密证明材料
⑰ 申请文件清单			⑱ 附加文件清单		
1. 请求书 2 份 每份 2 页 2. 说明书摘要 2 份 每份 1 页 3. 摘要附图 份 每份 页 4. 权利要求书 2 份 每份 1 页 5. 说明书 2 份 每份 7 页 6. 说明书附图 份 每份 2 页 权利要求的项数 9 项			<input checked="" type="checkbox"/> 费用减缓请求书 <input checked="" type="checkbox"/> 费用减缓请求证明 <input type="checkbox"/> 提前公开声明 <input checked="" type="checkbox"/> 实质审查请求书 <input type="checkbox"/> 实审参考资料 <input type="checkbox"/> 转让证明 <input checked="" type="checkbox"/> 专利代理委托书 <input type="checkbox"/> 经证明的在先申请文件副本 份数 <input type="checkbox"/> 原案申请文件副本 <input type="checkbox"/> 核苷酸或氨基酸序列表 <input type="checkbox"/> 光盘 <input type="checkbox"/> 软盘 <input type="checkbox"/> 其他证明文件(注明文件名称)		

权利要求书

1. 一种低检出限银离子选择性电极的制备方法，其特征是：以含酰胺基团和硫杂原子的冠醚类化合物作为银离子载体，与聚氯乙烯、增塑剂、离子交换剂按一定比例混合，用四氢呋喃为溶剂溶解，搅拌至透明；将溶液倒在水平玻璃板上，制得 0.2 ~ 0.3mm 的膜；切取膜片，用 PVC 的四氢呋喃溶液粘到 PVC 塑料管端头，以银丝作为内参比电极，采用带有能与银离子形成微溶物的阴离子的无机盐来调节内充液中干扰离子和主离子的浓度，用硝酸银溶液进行活化，制得低检出限银离子聚合物膜电极。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的增塑剂是邻硝基苯辛醚、癸二酸二辛酯、邻苯二甲酸二辛酯或它们的任意混合物，增塑剂占离子载体、聚氯乙烯、增塑剂和离子交换剂混合物总质量的 30% ~ 69%。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的聚氯乙烯的质量为离子载体、聚氯乙烯、增塑剂和离子交换剂混合物总质量的 30% ~ 69%。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其特征是：所述的离子交换剂是四 [3, 5-双(三氟甲基)苯基] 硼酸钠，离子交换剂的质量占聚氯乙烯和增塑剂总质量的比为 0.1% ~ 5%。

5. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其特征是：所述的银离子载体为 13, 15, 16, 18, 20, 26-六氢三苯基 [b, n, r] [1, 7, 10, 16, 4, 13]-四硫代二氮代二十环-12, 19 (5H, 11H)-二酮，所述的银离子载体质量与聚氯乙烯和增塑剂总质量的比为 0.1% ~ 5%。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的能与银离子形成微溶物的阴离子的无机盐为钠、钾、镁、铝、铁、锌、铜的氯化物、溴化物及碘化物。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的内充液中初始加入的硝酸银浓度为 $10^{-5}\text{M} \sim 10^{-2}\text{M}$ 。

8. 根据权利要求 1 或 7 所述的方法，其特征是：所述的内充液中初始加入的能与银离子形成微溶物的阴离子的盐的浓度为 $10^{-5}\text{M} \sim 1\text{M}$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：硝酸银活化液的浓度为 $10^{-8}\text{M} \sim 10^{-4}\text{M}$ 。

说明书

一种聚合物膜银离子选择性电极的制备方法

本发明属于离子选择性电极的制备技术领域，特别涉及低检出限聚合物膜银离子选择性电极的制备方法。

背景技术

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，其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。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。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。传统的聚合物膜离子选择性电极的检出限是很不理想的，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。低检出限聚合物膜离子选择性电极成为化学传感器领域研究的新热点。

1997年，瑞士联邦工学院的Pretsch教授组在《美国化学会志》杂志上发表了第一篇低检出限聚合物离子选择性电极的论文。他们指出：传统离子选择性电极的检出限之所以难于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，该离子通量导致了电极膜与液相界面层中主离子浓度比样品液本体中高出约 10^{-6} – 10^{-7} mol/L。对于低浓度试样体系，存在于液膜界面中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。为了减少从膜相进入样品相的主离子的通量，在内充液中引入主离子的络合剂或者离子交换剂等强离子缓冲体系，同时提高干扰离子的浓度，使得干扰离子成为电极内侧膜表面的电位决定性离子，从而可以减少从膜相进入样品溶液的主离子通量对电极检出限的影响，提高电极的检出限。文献主要有发表于美国化学会《分析化学》杂志的文章“利用在离子选择性聚合物膜电极中加入离子交换树脂提高电极的检出限和无偏选择性系数” (Qin W., Zwickl T., Pretsch E. Improved Detection Limits and Unbiased Selectivity Coefficients Obtained by Using Ion-Exchange Resins in the Inner Reference Solution

of Ion-Selective Polymeric Membrane Electrodes); 发表于wiley《电分析》杂志的文章“提高聚合物膜离子选择性电极低检测限的方法”(Szigeti Z., Vigassy T., Bakker E., Pretsch E. Approaches to improving the lower detection limit of polymer membrane ion-selective electrodes)。这些方法可以有效提高聚合物膜离子选择性电极的检测限, 但又都存在各自的缺点: 如离子交换树脂用量大, 难于小型化; 有机络合剂易于渗入聚合物膜, 使电极寿命非常短; 这些方法都要用Ag/AgCl电极作为内参比电极。

发明内容

为解决上述技术问题, 本发明的目的是提供一种新型的以含有酰胺基团和硫杂原子的冠醚类化合物作为离子载体, 利用无机盐调节内充液中主离子和干扰离子的浓度, 具有高选择性、低检出限、寿命长的离子选择性电极的制备方法。

本发明利用离子载体酰胺基团的双配位基团的配位可调节性能以及软碱硫原子和软酸银离子易于软软结合的性质来提高离子载体对银离子的络合性能及选择性。采用带有能与银离子形成微溶物的阴离子的无机盐来调节内充液中干扰离子和主离子(主离子为Ag⁺, 干扰离子为加入的无机盐阳离子钠、钾、镁、铝、铁、锌、铜)的浓度, 既可以降低膜相主离子向样品液的渗漏, 提高了离子选择性电极的检出限; 同时还克服离子交换树脂占用体积大和其他银离子的有机络合剂易于向膜相渗透的缺点, 使电极易于小型化和具有较长的寿命。本发明的具体方案是:

一种低检出限银离子选择性电极的制备方法, 以含酰胺基团和硫杂原子的冠醚类化合物作为银离子载体, 与聚氯乙烯、增塑剂、离子交换剂按一定比例混合, 用四氢呋喃为溶剂溶解, 搅拌至透明; 将溶液倒在水平玻璃板上, 制得0.2~0.3mm的膜; 切取膜片, 用PVC的四氢呋喃溶液粘到PVC塑料管端头, 以银丝作为内参比电极, 采用带有能与银离子形成微溶物的阴离子的无机盐来调节内充液中干扰离子和主离子的浓度, 用硝酸银溶液进行活化, 制得低检出限银离子聚合物膜电极。

所述的增塑剂是邻硝基苯辛醚、癸二酸二辛酯、邻苯二甲酸二辛酯或它们的任意混合物, 增塑剂占离子载体、聚氯乙烯、增塑剂和离子交换剂混合物总质量的30%~69%。

所述的聚氯乙烯的质量为离子载体、聚氯乙烯、增塑剂和离子交换剂混

合物总质量的30%~69%。

所述的离子交换剂是四[3, 5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠, 离子交换剂的质量占聚氯乙烯和增塑剂总质量的比为0.1%~5%。

所述的银离子载体为 13, 15, 16, 18, 20, 26-六氢三苯基[b, n, r][1, 7, 10, 16, 4, 13]-四硫代二氮代二十环-12, 19(5H, 11H)-二酮, 所述的银离子载体质量与聚氯乙烯和增塑剂总质量的比为0.1%~5%。

所述的能与银离子形成微溶物的阴离子的无机盐为钠、钾、镁、铝、铁、锌、铜的氯化物、溴化物及碘化物。

所述的内充液中初始加入的硝酸银浓度为 10^{-5}M ~ 10^{-2}M 。

所述的内充液中初始加入的能与银离子形成微溶物的阴离子的盐的浓度为 10^{-5}M ~ 1M 。

硝酸银活化液的浓度为 10^{-8}M ~ 10^{-4}M 。

本发明的优点是: 提供了一种制备长寿命低检出限离子选择性电极的方法。所用的离子载体对银离子具有高选择性, 所用的无机盐可以按实际需要对内充液中主离子和干扰离子的浓度进行调解, 且不会对膜相组成造成影响。所制备的聚合物膜银离子选择性电极具有高选择性、低检出限、寿命长的特点

附图说明

图 1. 本发明实施例 1 和对比例 1 在有无氯离子作为内充液的缓冲液的电极对银离子的检测效果。

图 2. 本发明实施例 1 电极对银离子的检测效果随电极放置时间的变化。

图 3. 本发明实施例 2~8 电极对银离子的检测效果。

具体实施方式

实施例1

在称量瓶中称取 0.17197g 聚氯乙烯、0.31628g 邻硝基苯辛醚、0.00247g 四[3, 5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠、0.00539g 13, 15, 16, 18, 20, 26-六氢三苯基[b, n, r][1, 7, 10, 16, 4, 13]-四硫代二氮代二十环-12, 19(5H, 11H)-二酮混合, 用四氢呋喃为溶剂溶解, 搅拌至透明。将溶液倒在水平玻璃板上, 制得 0.25mm 的膜。切取内径为 6mm 膜片, 用 PVC 的四氢呋喃溶液粘到 PVC 塑料管端头。以 10^{-2}M NaCl 和 10^{-5}M AgNO_3 为内充液, 用 10^{-5}M 硝酸银溶液活

化 48 小时，制得低检出限银离子聚合物膜电极，以银丝作为内参比电极对银离子进行测定。电极在 10^{-9}M – 10^{-5}M 范围内成能斯特响应。

实施例 2

在称量瓶中称取 0.17192g 聚氯乙烯、0.31621g 邻苯二甲酸二辛酯、0.00249g 四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠、0.00535g 13,15,16,18,20,26-六氢三苯基 [b,n,r][1,7,10,16,4,13]-四硫代二氮代二十环-12,19(5H,11H)-二酮混合，用四氢呋喃为溶剂溶解，搅拌至透明。将溶液倒在水平玻璃板上，制得 0.26mm 的膜。切取内径为 6mm 膜片，用 PVC 的四氢呋喃溶液粘到 PVC 塑料管端头。以 10^{-2}M NaCl 和 10^{-5}M AgNO_3 为内充液，用 10^{-5}M 硝酸银溶液活化 48 小时，制得低检出限银离子聚合物膜电极，以银丝作为内参比电极对银离子进行测定。

实施例 3

在称量瓶中称取 0.34605g 聚氯乙烯、0.17962g 邻苯二甲酸二辛酯、0.00247g 四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠、0.00539g 13,15,16,18,20,26-六氢三苯基 [b,n,r][1,7,10,16,4,13]-四硫代二氮代二十环-12,19(5H,11H)-二酮混合，用四氢呋喃为溶剂溶解，搅拌至透明。将溶液倒在水平玻璃板上，制得 0.26mm 的膜。切取内径为 6mm 膜片，用 PVC 的四氢呋喃溶液粘到 PVC 塑料管端头。以 1M NaCl 和 10^{-5}M AgNO_3 为内充液，用 10^{-5}M 硝酸银溶液活化 48 小时，制得低检出限银离子聚合物膜电极，以银丝作为内参比电极对银离子进行测定。

实施例 4

在称量瓶中称取 0.17197g 聚氯乙烯、邻硝基苯辛醚 0.10012g、癸二酸二辛酯 0.15139g、0.06228g 邻苯二甲酸二辛酯、0.01547g 四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠、0.00539g 13,15,16,18,20,26-六氢三苯基 [b,n,r][1,7,10,16,4,13]-四硫代二氮代二十环-12,19(5H,11H)-二酮混合，用四氢呋喃为溶剂溶解，搅拌至透明。将溶液倒在水平玻璃板上，制得 0.27mm 的膜。切取内径为 6mm 膜片，用 PVC 的四氢呋喃溶液粘到 PVC 塑料管端头。以 10^{-2}M NaCl 和 10^{-5}M AgNO_3 为内充液，用 10^{-5}M 硝酸银溶液活化 48 小时，制得低检出限银离子聚合物膜电极，以银丝作为内参比电极对银离子进行测定。

实施例 5

在称量瓶中称取 0.17197g 聚氯乙烯、0.31628g 邻苯二甲酸二辛酯、

0.00247g四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠、0.01729g13,15,16,18,20,26-六氢三苯基[b,n,r][1,7,10,16,4,13]-四硫代二氮代二十环-12,19(5H,11H)-二酮混合,用四氢呋喃为溶剂溶解,搅拌至透明。将溶液倒在水平玻璃板上,制得0.28mm的膜。切取内径为6mm膜片,用PVC的四氢呋喃溶液粘到PVC塑料管端头。以 10^{-2} M CuCl_2 和 10^{-5} M AgNO_3 为内充液,用 10^{-4} M硝酸银溶液活化48小时,制得低检出限银离子聚合物膜电极,以银丝作为内参比电极对银离子进行测定。

实施例 6

在称量瓶中称取0.17197g聚氯乙烯、0.15601g癸二酸二辛酯,0.16012g邻苯二甲酸二辛酯、0.00247g四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠、0.00539g13,15,16,18,20,26-六氢三苯基[b,n,r][1,7,10,16,4,13]-四硫代二氮代二十环-12,19(5H,11H)-二酮混合,用四氢呋喃为溶剂溶解,搅拌至透明。将溶液倒在水平玻璃板上,制得0.25mm的膜。切取内径为6mm膜片,用PVC的四氢呋喃溶液粘到PVC塑料管端头。以 10^{-5} M KBr 和 10^{-4} M AgNO_3 为内充液,用 10^{-5} M硝酸银溶液活化48小时,制得低检出限银离子聚合物膜电极,以银丝作为内参比电极对银离子进行测定。

实施例 7

在称量瓶中称取0.17197g聚氯乙烯、0.31628g邻苯二甲酸二辛酯、0.00247g四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠、0.00539g13,15,16,18,20,26-六氢三苯基[b,n,r][1,7,10,16,4,13]-四硫代二氮代二十环-12,19(5H,11H)-二酮混合,用四氢呋喃为溶剂溶解,搅拌至透明。将溶液倒在水平玻璃板上,制得0.2mm的膜。切取内径为6mm膜片,用PVC的四氢呋喃溶液粘到PVC塑料管端头。以 10^{-3} M MgCl_2 和 10^{-1} M AgNO_3 为内充液,用 10^{-5} M硝酸银溶液活化48小时,制得低检出限银离子聚合物膜电极,以银丝作为内参比电极对银离子进行测定。

实施例 8

在称量瓶中称取0.17197g聚氯乙烯、0.31628g邻苯二甲酸二辛酯、0.00247g四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠、0.00539g13,15,16,18,20,26-六氢三苯基[b,n,r][1,7,10,16,4,13]-四硫代二氮代二十环-12,19(5H,11H)-二酮混合,用四氢呋喃为溶剂溶解,搅拌至透明。将溶液倒在水平玻璃板上,制得0.25mm的膜。切取内径为6mm膜片,用PVC的四氢呋喃

溶液粘到PVC塑料管端头。以 10^{-5} M KI和 10^{-5} M AgNO_3 为内充液，用 10^{-8} M硝酸银溶液活化 72 小时，制得低检出限银离子聚合物膜电极，以银丝作为内参比电极对银离子进行测定。

实施例 9

在称量瓶中称取 0.17190g聚氯乙烯、0.31621g邻硝基苯辛醚、0.00242g四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠、0.00542g13,15,16,18,20,26-六氢三苯基[b,n,r][1,7,10,16,4,13]-四硫代二氮代二十环-12,19(5H,11H)-二酮混合，用四氢呋喃为溶剂溶解，搅拌至透明。将溶液倒在水平玻璃板上，制得0.28mm的膜。切取内径为6mm膜片，用PVC的四氢呋喃溶液粘到PVC塑料管端头。以 10^{-2} M NaCl为内充液，用 10^{-2} M硝酸银溶液活化 12 小时，制得聚合物膜电极，以银丝作为内参比电极分别对 Ag^+ 、 Li^+ 、 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mg^{2+} 进行测定。其它离子相对银离子的选择性系数 $\log K_{\text{Ag}^+}^{\text{pot}}$ 都低于-7。

对比例 1

在称量瓶中称取 0.17197g聚氯乙烯、0.31628g邻硝基苯辛醚、0.00247g离子交换剂、0.00539g离子载体混合，用四氢呋喃为溶剂溶解，搅拌至透明。将溶液倒在水平玻璃板上，制得0.28mm的膜。切取内径为6mm膜片，用PVC的四氢呋喃溶液粘到PVC塑料管端头。以 10^{-2} M AgNO_3 为内充液，用 10^{-2} M AgNO_3 溶液活化 12 小时，制得聚合物膜电极，以银丝作为内参比电极对银离子进行测定。电极在 10^{-7} M- 10^{-5} M范围内成能斯特响应。

如图 1 所示，本发明电极的电位响应明显优于对比例。图中A: 10^{-2} M AgNO_3 作为内充液和活化液，活化 12 小时；B: 10^{-2} M NaCl和 10^{-5} M AgNO_3 为内充液，在 10^{-5} M AgNO_3 溶液中活化 48 小时

图 2 所示为实例 1 制得银离子选择性电极的寿命，图注是电极放置不同天数后的测试响应结果，电极的性能没有明显的下降。

图 3 为实例 2~8 制得电极对银离子的电位响应

表 1 为本发明实施例 9 电极对银离子和其它金属离子的选择性效果。

表中 $K_{\text{Ag}^+}^{\text{pot}}$ 是选择性系数，Ion J 列是待测的金属离子。 $K_{\text{Ag}^+}^{\text{pot}} = \frac{\alpha_{\text{Ag}^+}}{\alpha_j^{z_{\text{Ag}^+}/z_j}}$ ， α_{Ag^+} ， α_j

α_j 分别表示银离子和待测离子的活度， z_{Ag^+} ， z_j 分别表示银离子和待测离

子所带的电荷数。电极对其他离子的 $\log K_{AgJ}^{pot}$ 值越小，表明此电极对银离子的选择性越好。

表 1 离子选择性系数

Ag^+	0	Ca^{2+}	-9.42 ± 0.02
Li^+	-9.00 ± 0.17	Cu^{2+}	-8.86 ± 0.01
H^+	-8.82 ± 0.05	Cd^{2+}	-8.94 ± 0.07
Na^+	-8.52 ± 0.06	Pb^{2+}	-7.87 ± 0.02
K^+	-7.05 ± 0.08	Mg^{2+}	-9.86 ± 0.10

说明书附图

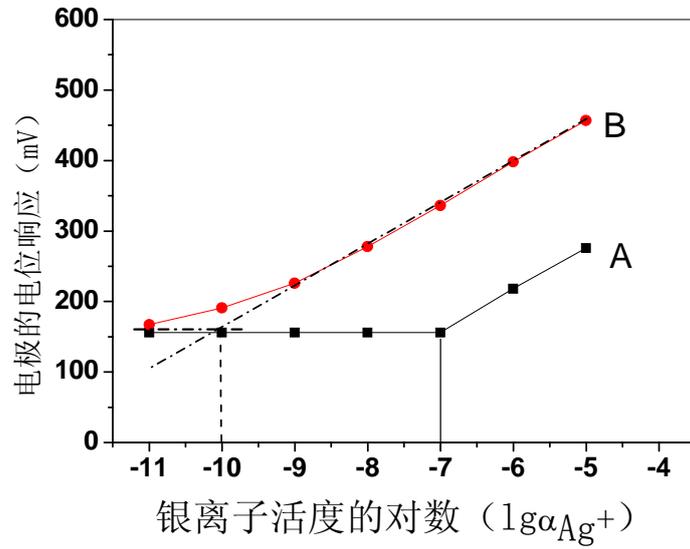


图 1

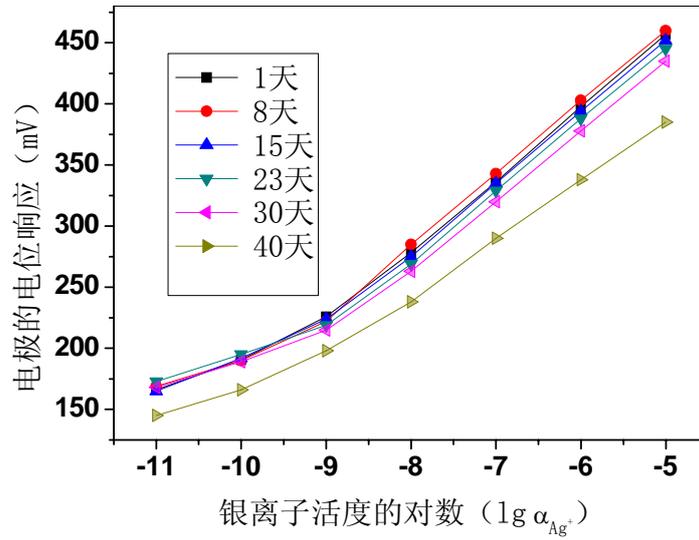


图 2

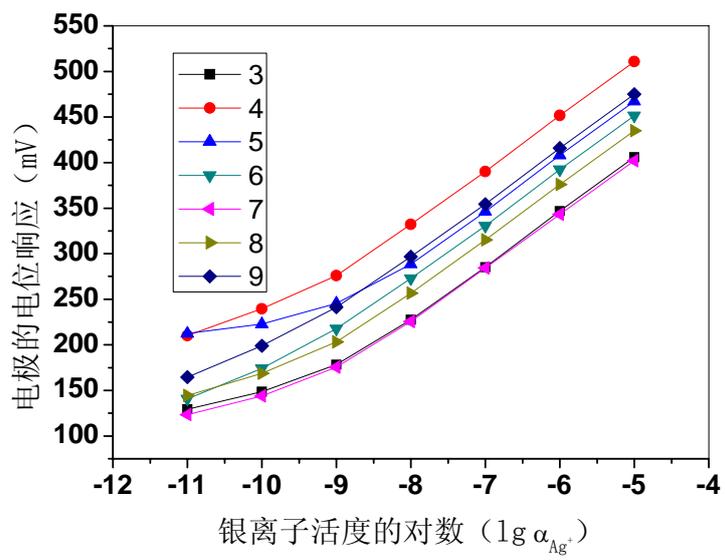


图 3

说明书摘要

本发明公开一种聚合物膜银离子选择性电极的制备方法。以含酰胺基团和硫杂原子的冠醚类化合物作为银离子载体，与聚氯乙烯、增塑剂、离子交换剂按一定比例混合，采用带有能与银离子形成微溶物的阴离子的无机盐来调节内充液中干扰离子和主离子的浓度，同时优化了电极膜组成以及活化条件，从而有效降低了内膜相主离子向样品溶液的渗漏，使电极检出限与理论预测值相符 ($<10^{-10}$ mol/L)。该电极对银离子表现出很好的能斯特响应和选择性。此方法克服了低检出限聚合物膜电极内充液中使用的络合剂易于向膜内渗透以及离子交换树脂难于小型化的缺点。电极的性能在一个月没有明显的下降。