DOI: 10. 13595/j. cnki. issn1000-0720. 2018. 0170

基于纸芯片的离子选择性电极系统检测海水中钙离子

于 涵^{1,2},尹坦姬^{*1},丁家旺¹,秦 伟¹

(1.中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室山东省海岸带环境过程重点实验室, 中国科学院烟台海岸带研究所,烟台 264003;2.中国科学院大学,北京 100049)

摘 要: 以滤纸为基底材料,通过滴涂导电碳浆及 Ag/AgCl 浆,分别制备了固态聚合物膜钙离子 选择性指示电极和固态聚合物膜参比电极,构建了纸芯片离子选择性电极系统,用以检测海水中 Ca²⁺。实验中,优化了离子载体含量与离子选择性敏感膜厚度,考察了参比电极的稳定性及指 示电极的选择性。结果表明,在 0.5 mol/L NaCl 背景下,该系统在 1.0×10⁻⁴ ~ 3×10⁻² mol/L 范围内呈现线性响应,响应斜率为 24.3 mV/dec。将纸芯片电极用于实际海水样品中 Ca²⁺ 含量 的测定,所得结果与电感耦合等离子体 – 原子发射光谱法检测数据一致。 关键词:纸芯片;固态离子选择性电极;固态参比电极;钙离子;海水

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2018) 08-0889-04

A paper-based ion-selective electrode system for determination of Ca^{2+} in seawater

YU Han^{1 2}, YIN Tan-ji^{* 1}, Ding Jia-wang¹ and QIN Wei¹(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research (YIC), Chinese Academy of Sciences(CAS); Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, YICCAS, Yantai 264003; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: A paper-based ion-selective electrode system for determination of Ca^{2+} in seawater was described in the paper. The electrode system was constructed on a paper chip , composed of an all-solid-state polymeric membrane indicator electrode consisting of conductive carbon inks coated by a Ca^{2+} -selective membrane and an all-solid-state reference electrode consisting of Ag/AgCl inks coated by a lipophilic salt-incorporating polymeric membrane. The content of ionophore and the thickness of the ion-selective membrane were optimized , and the stability of the reference electrode and the selectivity of the electrode were investigated. The results indicated that the electrode system showed a stable potential response with a slope of 24. 3 mV/dec in the linear range from 1.0×10^{-4} to 3×10^{-2} mol/L under the background solution of 0.5 mol/L NaCl. The practical application of the proposed sensor system was carried out for detection of Ca^{2+} in seawater samples , and the results agreed with those by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.

Keywords: Paper chip; All-solid-state ion-selective electrode; All-solid-state reference electrode; Calcium ion; Seawater

海水中钙离子浓度能够显著影响海洋水体中 贝类、壳类及珊瑚礁的分布、生长及繁殖。因此,海 水中钙离子浓度的快速检测对监测海洋生态系统 平衡及认识海洋生物生长发育状况具有重要的 意义。

目前海水中钙离子的测定方法有滴定法、毛细

收稿日期:2017-11-24

基金项目: 国家重点研发计划重点专项(No. 2016YFC1400700)、山东省泰山学者项目资助(TS20081159) 和国家自然 科学基金青年基金项目(41706110)

* 通信作者, E-mail: tjyin@ yic. ac. cn

管电泳法、荧光法等^[1-3] 然而它们在实际应用中存 在操作步骤繁琐复杂、仪器设备体积庞大、价格昂贵 等缺点 不利于现场、快速检测。因此发展简单、快 速、低成本的钙离子检测方法是非常有必要的。

离子选择性电极(ISEs) 作为经典的电位分析技 术 具有操作简单、价格低廉等优点,已广泛应用于 医疗保健、生化分析和环境监测等领域^[4]。其中内 充液式和固体接触式钙离子选择性电极均已有文献 报道^[5~8] 但前者内充液中主离子易发生渗漏,电极 需频繁维护,使用寿命短;而后者电极的制备多采用 玻碳、贵金属金等作为基体材料,价格昂贵。

纸是近年来发展起来的一种新的电极基底材 料,它具有成本低廉、分析系统易微型化和便携化、 后处理简单、无污染等特点^[9]。本文拟采用滤纸 作为电极基体材料,分别制备固态聚合物膜钙离子 选择性指示电极和固态聚合物膜参比电极 构建纸 芯片离子选择性电极系统检测海水中 Ca²⁺。该电 极系统制备简单、价格低廉、检测速度快 将在海洋 分析监测领域具有较好的应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI 760C 电化学工作站(上海辰华仪器公 司);施乐 8560DN 喷蜡打印机(日本富士施乐公 司);A20-315 型恒温干燥箱(昆山高强工业设备 公司);DZF-6050 真空干燥箱(上海博迅实业公 司);

聚氯乙烯(PVC)、邻硝基苯辛基醚(*o*-NPOE)、 四(4-氯苯基)硼酸四(十二烷基)铵(ETH 500)、 钙离子载体 II (ETH 129)、甲基丙烯酸甲酯-甲基 丙烯酸丁酯共聚物(MMA-BMA)、CaCl₂(99.99%) 购于 Sigma 公司; 四(3 5-二(三氟甲基)苯基)硼 酸钠(NaTFPB)购于阿法埃莎(天津)化学公司; KCl(GR)、四氢呋喃(THF)购于国药公司; Whatman NO.1 滤纸购买于英国 Whatman 公司;导 电碳浆/碳浆稀释剂、银浆/银浆稀释剂、氯化银浆/ 氯化银浆稀释剂购于英曼纳米科技江苏公司;实验 用水为二次去离子水(18.2 MΩ·cm); THF 使用 前需进行重新蒸馏。

1.2 电极的制备

 1.2.1 膜溶液的制备 Ca²⁺离子选择性电极敏感 膜组分如下: 2.3 wt% 钙离子载体 Ⅱ(ETH 129, 50 mmol/kg), 2.4 wt% 阳离子交换剂(NaTFPB, 27.5 mmol/kg), 31.8 wt% 聚氯乙烯(PVC)和 63.5 wt% 增塑剂(o-NPOE)。将 360 mg 膜组分溶 解于 1.8 mL 新蒸四氢呋喃中,磁力搅拌 2 h 后 备用;

参比电极膜组分如下: 200.0 mg 共聚物(MMA-BMA), 68.0 mg KCl, 5.0 mg ETH 500 溶解于 1.5 mL 新蒸四氢呋喃中 剧烈搅拌 24 h 后备用。

1.2.2 电极的制备 电极的制备过程如图 1 所示:利用喷蜡打印机对 Whatman NO.1 滤纸进行喷 蜡打印处理(图 1A-a),芯片的设计使用绘图软件 Adobe Illustrator 完成;将打印好的滤纸放入 150℃ 烘箱中 120 s 使石蜡完全熔化浸透滤纸形成疏水 性石蜡屏障(图 1A-b)。

以导电碳浆作为导电基底 均匀涂抹在纸芯片 非疏水性电极区域,于70℃烘箱中干燥10 min(图 1B-a);选其中一侧再均匀涂抹一层 Ag/AgCl 浆作 为参比电极,于70℃烘箱中干燥15 min(图1B-b)。

分別取一定量 Ca^{2+} 离子选择性敏感膜溶液和 参比电极膜溶液滴涂于电极相应的区域 放置恒温 恒湿箱中 待 THF 挥发干后制得纸芯片 Ca^{2+} 离子 选择性电极系统(图 1B-c);滴涂电极膜溶液时采 用分次滴涂法 每次 10 μ L ,待 THF 挥发干后再滴 涂下一层 使得电极膜达到不同的厚度。电位检测 时 插入溶液中的电极非滴膜区域利用 PVC 的 THF 溶液进行绝缘处理(图 1B-d)。





A. Preparation processes of the filter paper substrate, including printing a waxing paper (a) and heating for the wax melting (b); B. Preparation of the ion-selective electrode system, including pasting the carbon inks in the blank region (a), the Ag/AgCl inks (b), Ca^{2+} -selective membrane and reference membrane (c), and THF solution containing a certain amount of PVC for insulation(d).

1.3 电位检测

电极电位采用 CHI760C 电化学工作站室温下 测定,纸电极中导电碳浆区域为工作电极,Ag/ AgCl 浆区域为参比电极。电极电位由下列电池测 定: Ag/AgCl 参比膜 | 样品溶液 | 钙离子选择性指 示电极敏感膜 | 导电碳。活度和液接电位分别采用 Debye-Hükel 公式和 Henderson 公式校正。

标准曲线测定时,电极统一在 1×10^{-3} mol/L CaCl₂中活化 20 min; 测试中钙离子溶液的浓度分 别为 3×10^{-2} , 1×10^{-2} , 3×10^{-3} , 1×10^{-3} , 1×10^{-3} , 1×10^{-4} mol/L。

实验中采用分别溶液法,测定电极选择性系数。电极在1×10⁻³ mol/L NaCl 中活化 20 min。

2 结果与讨论

2.1 离子载体含量的影响

离子载体是离子选择性敏感膜的重要组成成 分,对待测离子具有选择性识别作用。实验中考察 了离子载体含量分别为 10,30,50,80 mmol/kg 时 电极的电位响应性能,相对应的响应斜率分别为 17.7 ± 1.6,22.4 ± 1.2,25.3 ± 1.1, 23.9 ± 1.4 mV/dec。这一结果表明,随着离子载 体含量的增加,电极响应斜率更加接近理论能斯特 响应斜率,当离子载体含量为 50 mmol/kg 时,最接 近理论能斯特响应值。而当离子载体含量高于 50 mmol/kg时,样品中待测离子与其对离子的共萃 取效应将会影响电极响应^[10,11]。因此,实验中采 用含量为 50 mmol/kg 的离子载体进行后续实验。

2.2 聚合物离子选择性敏感膜厚度的影响

考察了离子选择性敏感膜厚度对电极系统电 位响应性能的影响。结果显示 随着滴涂离子选择 性敏感膜溶液体积的增加,即膜厚度的逐渐增加, 电极的响应性能呈现变好的趋势。当滴涂体积达 到 30 µL 时,电 位 响 应 斜 率 为 25.3 ± 1.1 mV/dec;而当体积小于 30 µL 时,电 极电位随着 Ca²⁺离子活度的增加反而下降,响应 斜率也随体积的减少而减少。产生这一现象可能 的原因是:纸电极制作所用的喷蜡滤纸、导电碳浆 及Ag/AgCl浆中某些物质溶入膜内,对电位响应产 生了一定的影响,较厚的膜受到的影响小。因此, 实验中将采用 30 µL 离子选择性敏感膜溶液进行 固态聚合物膜钙离子选择性指示电极的制备。

2.3 固态聚合物膜参比电极的电位稳定性

固态聚合物膜参比电极的稳定性会影响电极系 统的电位测定。实验中将制备的纸芯片固态聚合物 膜参比电极作为工作电极,商品化 Ag/AgCl(3 mol/L KCl)电极作为参比电极,考察所 制备的固态聚合物膜参比电极的电位稳定性。结果 显示所制备的参比电极在 $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ mol/L 浓度范围内的不同介质溶液(KCl,MgCl₂,NH₄Cl, NaCl KNO₃,CaCl₂)中呈现出不明显的电位变化。因 此该固态聚合物膜参比电极可以用来构建基于纸芯 片的离子选择性电极检测系统。

2.4 钙离子敏感膜的选择性

选择性系数是离子选择性敏感膜的一个重要 性能参数,它反映了敏感膜对目标离子的选择性识 别能力以及对其它离子的抗干扰性能。实验采用 分别溶液法^[12],对钙离子敏感膜的选择性进行了 考察。由于滤纸本身在生产过程中有 CaCO₃、高岭 土等试剂的加入^[13,14],无法获得无偏差选择性系 数。因此,选用玻碳电极进行无偏差选择性系数的 测定,测定方法参照文献^[15]。

如表 1 所示,本文中所采用的聚合物钙离子选 择性敏感膜对 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 具有良好的选择性, 通过对敏感膜中离子载体含量的优化,该敏感膜对 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 的选择性优于已有的文献报道^[16]。

表1 钙离子选择性敏感膜对海水中主要干扰离子的选择 性系数(平均值 ± 标准偏差 n = 3)

Table 1Selectivity coefficients of the Ca^{2+} -selective
membrane toward the main interfering cations
in seawater (mean \pm standard deviation , n = 3)

Interfering ions	$\log K_{\text{Ca}j}^{\text{pot}}(n=3)$	$\log K_{Ca,j}^{\mathrm{pot}}$ [16]
K *	-12.0 ± 0.4	- 10. 1
Na ⁺	-11.6 ± 0.3	-8.3
Mg ² +	-9.7 ± 0.1	-9.3

2.5 模拟海水条件下纸芯片钙离子选择性电极系统的电位响应性能

以 0.5 mol/L NaCl 模拟海水为背景溶液考察 纸芯片离子选择性电极系统的电位响应性能。将 该电 极 系 统 在 1.0×10^{-3} mol/L CaCl₂ 中 活 化 20 min后,浓度从低到高测定其电位响应性能。结 果如图 2 所示,该电极系统在 $1.0 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ mol/L 浓度范围内呈现线性响应,响应斜率为 24.3 mV/dec,响应时间 < 10 s。

2.6 海水样品分析

为了考察所发展的纸芯片离子选择性电极系统的实际应用性能,实验中对渤海湾中站点S1, S4,M1,M3(经纬度分别为:121.271,121.181,



图 2 0.5 mol/L NaCl 背景下 Ca²⁺ 离子选择性电极 系统电位实时响应曲线

Fig. 2 Dynamic potential response of the Ca²⁺-ISE in 0.5 mol/L NaCl

119.035,119.541; 38.580,38.374,38.219, 38.668) 不同深度海水样品中 Ca²⁺ 离子浓度进行 测定 ,实验采用标准加入法 ,测试结果如表 2 所示。 通过结果对比可以看出 ,本实验的电极系统测定结 果与电感耦合等离子体 - 原子发射光谱法(ICP-AES) 结果基本吻合。

3 结论

基于滤纸为基底材料 通过滴涂导电碳浆及

表 2 本文检测数据与 ICP-AES 方法比较

 Table 2
 Comparison of the results obtained by the Ca²⁺ –

 ISE and ICP-AES

		c(Ca ²⁺) /(mmol/L)	
Sample Deep No. /m	Ca^{2+} -ISE ($n=3$)	ICP-AES $(n=3)$	
S1	0	9.46 ± 0.01	9.47 ± 0.01
S4	0	9.59 ± 0.02	9.72 ± 0.01
M1	5	9.89 ± 0.04	9.87 ± 0.02
M3	5	10.17 ± 0.02	10.11 ± 0.01
	13	10.21 ± 0.01	10.20 ± 0.02
	28	10.40 ± 0.03	10.43 ± 0.01

Ag/AgCl 浆,分别制备固态聚合物膜钙离子选择性 指示电极和固态聚合物膜参比电极 构建纸芯片钙 离子选择性电极系统检测海水中 Ca^{2+} 。结果表 明,在 0.5 mol/L NaCl 背景下,该系统在 $1.0 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ mol/L范围内呈现线性响应, 响应斜率为 24.3 mV/dec。此法用于检测渤海湾 海水样品 结果与 ICP-AES 法比较,表现出良好的 吻合性 本实验为海水中钙离子检测提供了新的 方法。

参考文献

- [1] Stoodley R , Nunez J R R , Bartz T. J. Chem. Educ. , 2014 , 91 (11) : 1954
- [2] Fukushi K Hiiro K. Fresenius J. Anal. Chem. , 1996 , 356 (2) : 150
- [3] Liu D Y Qi J , Yu Z Q , et al. Anal. Methods , 2014 , 6 (11) : 3555
- [4] Bobacka J , Ivaska A , Lewenstam A. Chem. Rev. , 2008 , 108 (2) : 329
- [5] Birch B J, Craggs A, Moody G J, Thomas J D R. J. Chem. Educ. , 1978, 55 (11) : 740
- [6] Lakshminarayanaiah N. J. Membrane Sci., 1981, 8 (3) : 255
- [7] Xu H, Wang Y, Luo Z Y, Pan Y W. Meas. Sci. Technol. , 2013, 24 (12) : 125105
- [8] Yin T J ,Li J H , Qin W. Electroanal. , 2017 , 29 (3): 821
- [9] Ding J W Li B W , Chen L X , Qin W. Angew. Chem. Int. Ed. , 2016 , 55 (42) : 13033
- [10] Qin Y Bakker E. Anal. Chem. , 2002 , 74 (13) : 3134
- [11] Bakker E Nagele M , Schaller U , Pretsch E. Electroanal. , 1995 , 7 (9) : 817
- [12] Bakker E. J. Electrochem. Soc. , 1996 , 143 (4) : L83
- [13] Tang Y J , Zhou D D , Zhang J H , Zhu X M. Dig. J. Nanomater. Biostructures , 2013 , 8 (4) : 1699
- [14] Bundy W M Jshley J N. Appl. Clay. Sci. , 1991 , 5 (5 6) : 397
- [15] Guziński M "Lisak G "Sokalski T "Bobacka J , Ivaska A "Bocheńska M "Lewenstam A. Anal Chem. 2012 85(3):1555
- [16] Bedlechowicz-Sliwakowska I, Lingenfelter P, Sokalski, T, Lewenstam A, Maj-Zurawska M. Anal. Bioanal. Chem., 2006, 385 (8) : 1477