

新型冠醚作中性载体的伯胺药物 选择性电极研究*

刘 昆 元 俞 汝 勤

(湖南大学化学化工系, 长沙 410012)

摘 要

本文合成了对伯胺响应性能好的联萘-20-冠-6 和 N, N', N''-三甲基-1,7,13-三氮杂-4,10,16-三氧杂环十八烷等 6 种离子选择性载体。对应用这些载体研制伯胺药物选择性电极进行了系统的研究,研制成了美西律、多巴胺、间羟胺、色胺和脂肪族伯胺等多种伯胺选择性电极,并用于这些药物的分析测定。为解决缔合物型胺(铵)类电极对伯胺的响应性能差和常用冠醚作载体的伯胺电极受 K^+ , Na^+ , NH_4^+ 离子和仲、叔胺及季铵严重干扰等问题,探索了新的途径。并用计算机数字模拟对电极的电位响应过程进行了研究。

关键词: 冠醚,载体,伯胺药物,选择性电极

胺(铵)类药物电极是一类重要的离子电极,这类电极多采用药物阳离子与荷负电的离子载体(如四苯硼酸根等)形成的缔合物作电活性物质,药物离子能形成这种缔合物并被萃取进入膜相是呈现电位响应的基础^[1]。由于伯胺形成缔合物被萃取的能力极弱,故基于缔合物的伯胺电极性能不佳。因而对于伯胺型药物文献中很少报道性能较好的离子选择性电极,其分析测定仍多沿用经典的非水滴定法。极少数已报道的伯胺药物电极,如去甲肾上腺素电极^[2],均因以缔合物作电活性物质,电位响应性能较差,不能满足实用要求。

冠醚具有与胺(铵)形成配合物的能力,但以常用冠醚,如 18-冠-6 及其同系物或衍生物等作载体的离子电极对伯胺无选择性响应,受仲、叔胺和季铵以及 K^+ , Na^+ , NH_4^+ 等离子的严重干扰^[3]。作者注意到, Cram 等关于主-客配合物化学^[4]的一系列研究表明,带联萘基团的冠醚能优先与苯乙胺等伯胺形成稳定的主-客配合物。Lehn 等在研究穴醚及其包含配合物^[5]的实验中合成了 N, N', N''-三甲基-1,7,13-三氮杂-4,10,16-三氧杂环十八烷(简称 [18]- N_3O_3),发现这一冠醚与伯胺的配位稳定常数远大于其 K^+ , Na^+ , NH_4^+ 离子配合物的稳定常数^[6]。本文试将上述成果用于离子选择性电极的研制,采用联萘冠醚和氮杂冠醚 [18]- N_3O_3 作中性载体制备了伯胺药物选择性电极,以期解决原有缔合物型胺(铵)类电极对伯胺响应性能

本文 1989 年 3 月 10 日收到,1989 年 7 月 19 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

粗产品经提纯后得到棕黄色半固态产品。所合成的联萘冠醚和氮杂冠醚经鉴定与文献报道的结果一致。

邻硝基苯烷基醚按文献 [7] 方法合成。所用药物样品符合药典规范, 其他试剂均为分析纯。所用水为去离子水经 KMnO_4 处理蒸馏。

3. 电极制备与测试 取 5 mg 载体、250 mg 介体溶剂和 1.75 ml 1% PVC 的 THF 溶液, 按常法制成直径 32 mm PVC 膜。以 Ag-AgCl 为内参比电极, 用经 AgCl 饱和的 0.1 mol/dm^3 KCl 作内参比溶液, 装配成 PVC 膜电极, 在 10^{-2} mol/dm^3 待测离子溶液中浸泡半小时左右, 继用水洗至电位值恒定备用。电极电位由下列电池测定:



二、结果与讨论

1. 电极的电位响应特性 苄胺是一种带苯环的伯胺, 其结构具有一般伯胺药物的特征, 故选取该化合物作为伯胺的代表进行试验, 探讨所合成冠醚作载体的 PVC 膜电极的一般响应特性, 进而推广至各种伯胺药物。

(1) 联萘冠醚苄胺电极 在所考察的 5 种联萘冠醚 (I—V) 中, 联萘-20-冠-6 (II) 对苄胺的响应性能最佳。试验了邻硝基苯烷基醚、邻苯二甲酸二烷基酯、癸二酸二烷基酯和磷酸烷基酯等 4 类共 18 种介体溶剂, 除磷酸酯外, 具有 8—12 个碳原子烷基链的前三类溶剂均可使用, 本电极采用邻硝基苯十二烷基醚。考察了 tris-HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$, 三乙醇胺-HCl 等缓冲介质的影响, 确定选用 pH 6.8—8.5 的 $0.05\text{--}0.1 \text{ mol/dm}^3$ tris-HCl 作底液。在此条件下, 电极的线性范围为 $1.0 \times 10^{-5}\text{--}1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$, 检测下限 $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, 斜率 $51.30 \pm 0.70 \text{ mV/pC}$ (25°C)。电极响应快, 10 s 内即到达平衡电位, 连续 4 h 监测 10^{-4} mol/dm^3 苄胺溶液电位波动小于 1 mV, 且具有良好的电位重现性。用固定干扰法测得若干离子的电位选择性系数如下: Ca^{2+} (1.4×10^{-4}), Mg^{2+} (1.6×10^{-4}), Na^+ (2.5×10^{-4}), 苯胺 (2.8×10^{-4}), 四甲铵 (5.6×10^{-4}), 二乙胺 (1.1×10^{-3}), NH_4^+ (1.5×10^{-3}), 三乙胺 (3.2×10^{-3}), K^+ (1.0×10^{-2})。

比较了苯并-15-冠-5, 18-冠-6, 二苯并-18-冠-6, 二苯并-24-冠-8 以及二苯并-30-冠-10 等 5 种常用冠醚作载体的电极对苄胺的电位响应性能 (图 1), 结果表明, 这些电极的线性范围、检测下限和斜率等主要性能均不及联萘-20-冠-6 电极, 且受 K^+ , Na^+ 和 NH_4^+ 离子的严重干扰。

同时还考察了联萘-20-冠-6 电极及上述 5 种常用冠醚电极对 NH_4^+ , 伯、仲、叔胺和季铵的响应功能。综合考察线性范围、检测下限和斜率 3 个参数, 上述 5 种常用冠醚电极响应性能的优劣次序均为: 四乙胺 $\gg$ 乙胺 $>$ NH_4^+ $>$ 三乙胺 $>$ 二乙胺, 而联萘-20-冠-6 电极响应性能的优劣次序为: 乙胺 $\gg$ 四乙胺 $>$ NH_4^+ $>$ 三乙胺 $>$ 二乙胺。上述序列与这些电极对相应离子的选择性系数次序基本一致。

(2) 氮杂冠醚苄胺电极 与联萘冠醚相比, [18]- N_3O 的 K^+ , Na^+ , NH_4^+ 配合物的稳定常数更小于伯胺配合物, 例如, 其 K^+ 离子配合物的稳定常数为 600, 甲胺配合物的稳定常数则达 6500^[6]。为研究这种冠醚作为 PVC 膜伯胺选择性电极载体的特性, 仍选取苄胺作

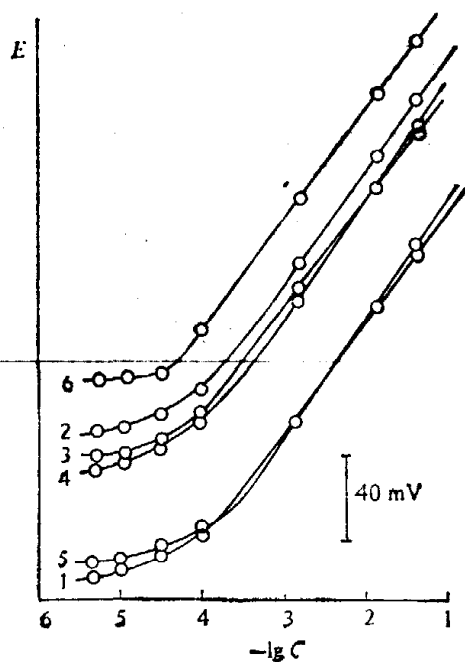


图1 各种冠醚载体电极对苄胺的响应功能

(1—苯并-15-冠-5, 2—二苯并-18-冠-6, 3—二苯并-24-冠-8, 4—二苯并-30-冠-10, 5—18-冠-6, 6—联萘-20-冠-6)

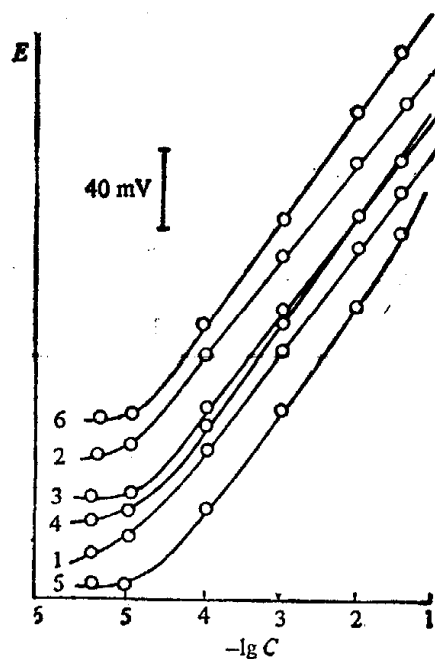


图2 各种冠醚载体美西律电极的电位响应功能

(说明同图1)

为测定物质。采用这种冠醚作载体研制了苄胺选择性电极, 其线性范围为 1.1×10^{-5} — 1.0×10^{-1} mol/dm³, 检测下限 5.0×10^{-6} mol/dm³, 电极斜率 53.00 ± 0.65 mV/pC。这些参数与联萘冠醚作载体的苄胺电极相当, 但氮杂冠醚电极对 K^+ , Na^+ , NH_4^+ 离子的电位选择性系数更低, 均小于 10^{-3} 。实验结果展示了这种冠醚作为伯胺选择性电极的中性载体具有良好的前景。

2. 美西律选择性电极 美西律是一种常用的钙通道阻滞药物, 具有抗心律失常等功效, 其经典分析方法是采用高氯酸非水滴定, 关于其选择性电极的研究尚未见报道。本文在考察 5 种联萘冠醚时, 发现联萘冠醚的氧原子数为 5, 6, 7 时(相应的空穴直径为 2.2, 2.7 和 3.2 Å)^[8], 相应美西律电极的线性电位响应下限和检测下限依次降低(表 1)。因此, 选取联萘-23-冠-7 (III) 作载体研制了美西律选择性电极。该电极在 pH 6.8—8.2 的 0.05—0.1 mol/dm³ tris-HCl 底液中对 1.0×10^{-5} — 1.0×10^{-1} mol/dm³ 美西律呈线性电位响应, 25℃时电极斜率为 52.10 ± 0.64 mV/pC, 检测下限 5.0×10^{-6} mol/dm³, 电极的响应时间、稳定性和重现性等其他性能与苄胺电极相当。电极对常见阳离子及药物的电位选择性系数列于表 2。若用一般常用冠醚作载体, 苯并-15-冠-5、18-冠-6 及二苯并-30-冠-10 性能不佳, 二苯并-18-冠-6 和二苯并-24-冠-8 的性能虽与联萘冠醚美西律电极接近(图 2), 但其斜率小于后者, 且受 K^+ , Na^+ , NH_4^+ 等离子的严重干扰。

电极用于美西律片剂(安徽全椒制药厂)中美西律含量的测定, 样品经研磨和溶解后即可直接采用电位法测定, 无需过滤或分离。标准加入法给出美西律的平均含量 61.7%, 相对标准偏差 2.1%。采用药典推荐的高氯酸非水滴定法^[9]进行对照(61.55%), 结果一致。

3. 其他伯胺选择性电极

(1) 多巴胺选择性电极 药典中多巴胺的测定亦是采用高氯酸非水滴定。本文采用联萘-20-冠-6 作载体研制了多巴胺选择性电极。在 pH 6.5—8.5 的 tris-HCl 介质中, 电极对

表 1 各种联萘冠醚电极对美西律的响应特性

载 体	斜率 (mV/pC)	线性下限 (mol/dm ³)	检测下限 (mol/dm ³)
I	50.6	6.3×10^{-5}	1.0×10^{-5}
II	53.0	5.0×10^{-5}	3.6×10^{-6}
III	51.2	1.0×10^{-5}	1.1×10^{-6}
V	46.0	5.0×10^{-6}	1.7×10^{-6}

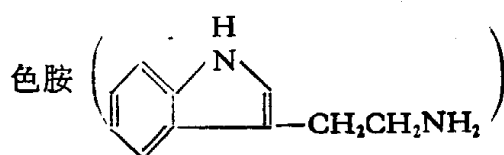
表 2 美西律电极的电位选择性系数

离子 i	K_{ij}^{pot}	离子 j	K_{ji}^{pot}
Na ⁺	1.68×10^{-3}	止血环酸	7.54×10^{-3}
K ⁺	5.43×10^{-3}	止血芳酸	8.68×10^{-3}
Ca ²⁺	1.05×10^{-3}	咖啡因	3.14×10^{-3}
Mg ²⁺	1.00×10^{-3}	盐酸麻碱碱	2.02×10^{-3}
扑尔敏	0.47	辛可宁	0.15
硫酸阿托品	2.12×10^{-2}	苯 胺	3.24×10^{-3}
盐酸苯海拉明	2.02	NH ₄ ⁺	5.69×10^{-3}

$1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ 多巴胺具有线性电位响应, 斜率 $53.00 \pm 1.00 \text{ mV/pC}$, 检测下限 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ 。电极的选择性及其他性能与苄胺电极相近。

(2) 间羟胺选择性电极 重酒石酸间羟胺的药典分析方法是采用间接碘量法, 文献中尚未见报道该药物的电极分析方法。本文试用联萘-20-冠-6 作载体研制了间羟胺选择性电极。由于间羟胺的亲水性较强, 采用溶液接触型内参比体系的 PVC 膜电极的响应性能欠佳, 改用石墨纤维束内导结构^[10]以联萘-20-冠-6 作载体制备的 PVC 膜电极, 线性范围为 $3.1 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$, 检测下限 $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, 斜率 $52.00 \pm 1.00 \text{ mV/pC}$ 。电极用于间羟胺注射液中回收率的测定, 结果满意。

(3) 色胺选择性电极 5-羟基色胺是色胺酸代谢过程中的脱羧产物, 建立快速简便的测定方法具有重要的医用价值。本文采用联萘-20-冠-6 作载体研制了与 5-羟基色胺具有类似结构的色胺的选择性电极。电极在 pH 6.5—8.5 的中性介质中的线性范围为 $1.2 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, 检测下限 $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, 斜率 $52.00 \pm 1.00 \text{ mV/pC}$, 其他性能和参数与苄胺电极相似。



分子中除—NH₂ 基外还含有仲胺氮原子, 但根据电极

性能考察, 此仲胺氮原子基本上对电位响应无贡献, 因为电极仍呈一价离子的响应斜率。这与

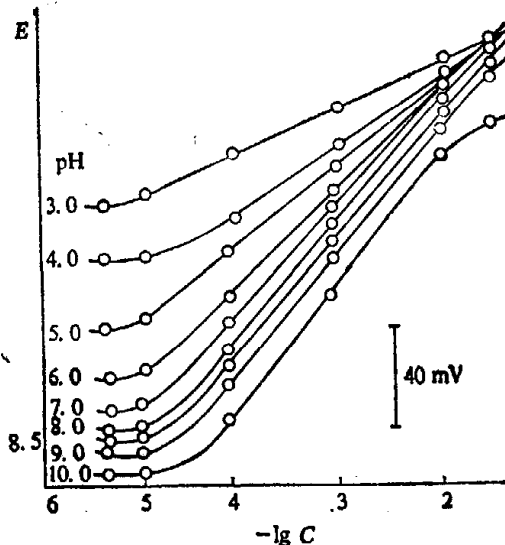
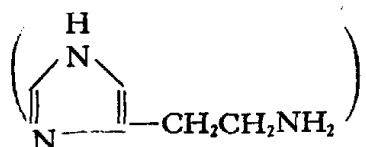


图 3 联萘-20-冠-6 作载体的色胺电极的 pH 效应

我们观察到的联萘冠醚电极对环状胺或其他仲、叔胺具有较低的电位选择性系数的事实是一致的。但已发现色胺电极的斜率在 pH 6 以下随 pH 值降低逐渐减小,而线性范围基本不变

(图 3)。饶有意义的是,同一电极对组胺  的电位响应很差,以电位

值对组胺浓度的对数作图,在 10^{-4} — 5×10^{-2} mol/dm³ 浓度范围内得一抛物线,仅在 2×10^{-3} — 5×10^{-2} mol/dm³ 范围内具有约 50 mV/pC 的斜率,且线性较差。组胺分子中的另外两个氮原子似呈现“干扰离子”的作用。

(4) 脂肪族伯胺选择性电极 实验表明,本文所研制的苺胺选择性电极可以推广用于一般脂肪族伯胺的测定。以乙胺为例,电极的线性范围为 3.0×10^{-5} — 1.0×10^{-1} mol/dm³,检测下限 8.0×10^{-6} mol/dm³,斜率 52.00 ± 0.50 mV/pC,对 K^+ , Na^+ , NH_4^+ , 仲、叔胺及季铵的选择性系数均小于 10^{-3} ,且随碳原子数增加,电极对水溶性脂肪族伯胺的响应性能渐趋改善。由此可建立水溶性脂肪族伯胺的电位分析方法以解决甲苯萃取-苦味酸比色法测定伯胺^[41]时受其他胺(铵)干扰以及二氯乙烷萃取-甲醛比色法^[42]不宜用于低级伯胺等困难。

4. 关于联萘冠醚电极对伯胺的选择性电位响应的注释 以联萘冠醚作载体的电极能很好地响应脂肪族伯胺,但对芳胺(如苺胺)酰胺(如对苺苯磺酰胺)、羟胺(如盐酸羟胺)、胍(如水合胍)和氨基酸等伯胺以及环状胺(如环己胺和吡啶)则无正常电位响应,即电极对这些物质具有较低的电位选择性系数($<10^{-3}$)。对芳胺和酰胺是因为氮原子的碱性较弱,即 K_a 值较大。电极电位响应过程的计算机模拟研究表明(详见下节), K_a 值愈大,电位响应愈差。对于氨基酸则是因为亲水性羧基的存在,使其在膜相中的萃取常数减小,不利于电位响应的建立。较苺胺在苯环对位多一个羧基的止血芳酸亦属类似情况,电极对该化合物的响应远不及苺胺。

冠醚分子中配位原子(如氧原子)的共平面性和对称性排列是形成稳定的金属离子-冠醚配合物的必要条件^[43]。在联萘冠醚分子中,联萘基团的存在破坏了这种共平面性和对称性,例如二苺并-18-冠-6 的空穴直径为 $4.0 \text{ \AA}$ ^[42],而具有相同氧原子数的联萘-20-冠-6 则只有 $2.7 \text{ \AA}$ ^[43],有关冠醚的晶体结构测试^[43]也证实了这种挠曲现象。由于联萘冠醚的这种挠曲现象,其金属离子配合物的稳定常数显著降低。质子化的伯胺与冠醚的作用是氢原子和氮原子与冠醚分子中氧原子的协同作用,所以这种离子受冠醚分子构型变化的影响较小,其配合物仍具有较大的稳定性,这是联萘冠醚不同于常用冠醚,即对伯胺呈优良的电位响应且少受金属离子干扰的原因之一。

在研究伯胺的冠醚配合物时发现,联萘冠醚苺胺配合物在有机相中的溶解度显著大于二苺并-24-冠-8 等常见冠醚的苺胺配合物。显然,前者溶解度较大是因为强亲脂性联萘基团的存在。研究表明,待测离子与载体的配合物(或缔合物)在膜相中的溶解度是决定 PVC 膜电极响应性能的重要因素^[44]。因此,溶解度的差别是联萘冠醚电极优于常用冠醚响应伯胺的另一个原因。由于联萘冠醚配合物在有机相中的溶解度较大,因而在膜相中的萃取常数亦较大,这种萃取常数的增大也有利于改善电极的电位响应功能。

在所考察的 K^+ , Na^+ , NH_4^+ , 伯、仲、叔胺及季铵中,唯有质子化的伯胺具有 3 个能形成氢键的氢原子和一枚疏水基团,这 3 个氢原子与烷基围绕氮原子形成一个“锚状”结构,晶体结

构研究表明^[13], 这种分子“抛锚”于冠醚的空穴中, 3 个氢原子分别与冠醚分子中的氧原子形成氢键, 构成一稳定的配合物^[15], 这是联萘冠醚优先于其他离子, 尤其是仲、叔胺和季铵响应伯胺的主要原因。联萘冠醚传输功能的大块液膜实验和含联萘冠醚 PVC 膜的交流阻抗行为研究亦为上述诠释提供了佐证^[16]。

5. 联萘冠醚胺类电极电化学过程的计算机数字模拟 为进一步考察载体、被响应离子等因素对电极性能的影响, 对电极的电化学过程进行了计算机数字模拟。用下列 3 个方程描述离子选择性电极电位响应过程的一般数学模型:

1) Nernst-Planck 粒子流量方程:

$$J_i = -u_i RT(dC_i/dx) + Z_i F u_i C_i E, \quad (1)$$

2) Faraday 电流密度方程:

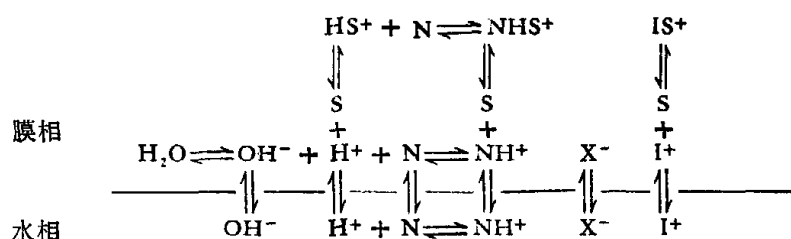
$$I = \sum_i Z_i F J_i, \quad (2)$$

3) Fick 第二定律:

$$\partial C_i / \partial t = -\partial J_i / \partial x. \quad (3)$$

其中 J_i , u_i , C_i 和 Z_i 分别为 i 粒子的流量、淌度、浓度和电荷, E 为电场强度, 其他符号具有通常意义。

在考察膜迁移、交流阻抗等研究结果^[16]及文献报道的研究成果^[17]的基础上, 提出下列膜/水界面电化学模型:



其中 N, S 和 I^+ 分别表示胺、中性载体和干扰离子。这一电化学模型确定了下述平衡条件:

1) 在膜相与水相的界面:

$$\text{Donnan 平衡} \quad K_{\text{NH}} = C_{\text{NH}} C_{\text{X}} / a_{\text{NH}} a_{\text{X}}, \quad (4)$$

$$K_{\text{I}} = C_{\text{I}} C_{\text{X}} / a_{\text{I}} a_{\text{X}}, \quad (5)$$

$$\text{萃取平衡} \quad K_{\text{e}} = C_{\text{N}} / a_{\text{N}}, \quad (6)$$

$$\text{配位平衡} \quad K_{\text{NHS}} = C_{\text{NHS}} / C_{\text{NH}} C_{\text{S}}, \quad (7)$$

$$K_{\text{HS}} = C_{\text{HS}} / C_{\text{H}} C_{\text{S}}, \quad (8)$$

$$K_{\text{IS}} = C_{\text{IS}} / C_{\text{I}} C_{\text{S}}, \quad (9)$$

$$\text{酸碱平衡} \quad K_{\text{a}} = C_{\text{N}} C_{\text{H}} / C_{\text{NH}}, \quad (10)$$

$$\text{电荷平衡} \quad C_{\text{HS}} + C_{\text{NHS}} + C_{\text{IS}} + C_{\text{H}} + C_{\text{NH}} + C_{\text{I}} = C_{\text{X}} + C_{\text{OH}}, \quad (11)$$

$$\text{质量平衡} \quad C_{\text{HS}} + C_{\text{NHS}} + C_{\text{IS}} + C_{\text{S}} = C_{\text{S}}^0, \quad (12)$$

$$\text{水的质子平衡} \quad K_{\text{w}} = C_{\text{OH}} C_{\text{H}}. \quad (13)$$

其中 a 代表粒子在水相的浓度, C 代表有机相的浓度, 上标“0”代表总浓度。由上述各式得:

$$\left(\frac{K_{\text{e}}}{K_{\text{e}} a_{\text{N}}} + \frac{K_{\text{I}} a_{\text{I}}}{K_{\text{NH}} a_{\text{NH}}} + 1 \right) \left(\frac{K_{\text{HS}} K_{\text{a}}}{K_{\text{e}} a_{\text{N}}} + K_{\text{NHS}} + \frac{K_{\text{IS}} K_{\text{I}} a_{\text{I}}}{K_{\text{NH}} a_{\text{NH}}} \right) C_{\text{NH}}^3$$

$$\begin{aligned}
& + \left[\frac{K_s}{K_e a_N} + \frac{K_1 a_1}{K_{NH} a_{NH}} + 1 + C_s^0 \left(\frac{K_{HS} K_a}{K_e a_N} + K_{NHS} + \frac{K_{IS} K_1 a_1}{K_{NH} a_{NH}} \right) \right] C_{NH}^2 \\
& - \left(K_{NH} a_{NH} a_x + \frac{K_w K_e a_N}{K_s} \right) \left(\frac{K_{HS} K_a}{K_e a_N} + K_{NHS} + \frac{K_{IS} K_1 a_1}{K_{NH} a_{NH}} \right) C_{NH} \\
& - \left(K_{NH} a_{NH} a_x + \frac{K_w K_e a_N}{K_s} \right) = 0.
\end{aligned} \quad (14)$$

2) 在膜相内部:

由于 Donnan 平衡 (4), (5) 和萃取平衡 (6) 式在膜相内部不再适用, 除 (7) — (13) 式外, 需考虑另外 3 个质量平衡:

$$C_H + C_{HS} = C_H^0, \quad (15)$$

$$C_{NH} + C_{NHS} = C_{NH}^0, \quad (16)$$

$$C_I + C_{IS} = C_I^0. \quad (17)$$

结合 (7) — (17) 式得:

$$\begin{aligned}
& K_{NHS} K_{HS} K_{IS} C_s^4 + [K_{NHS} K_{HS} K_{IS} (C_{NH}^0 + C_I^0 + C_H^0 - C_s^0) \\
& + K_{NHS} K_{HS} + K_{HS} K_{IS} + K_{NHS} K_{IS}] C_s^3 + [K_{NHS} C_{NH}^0 (K_{HS} + K_{IS}) \\
& + K_{HS} C_H^0 (K_{NHS} + K_{IS}) + K_{IS} C_I^0 (K_{NHS} + K_{HS}) + K_{NHS} + K_{HS} + K_{IS} \\
& - (K_{NHS} K_{HS} + K_{HS} K_{IS} + K_{NHS} K_{IS}) C_s^0] C_s^2 + [K_{NHS} C_{NH}^0 + K_{HS} C_H^0 \\
& + K_{IS} C_I^0 + 1 - (K_{NHS} + K_{HS} + K_{IS}) C_s^0] C_s - C_s^0 = 0.
\end{aligned} \quad (18)$$

采用有限差分法将时间和空间离散化^[18], 由初始条件求出膜相中各粒子的初始浓度分布, 然后在零电流条件下由 (1), (2) 式的有限差分形式求出膜相各差分单位体积 (即体积元) 内的电场强度 E , 将 E 代入 (1) 式的差分式求出各粒子由各体积元至相邻体积元的流量, 再由 (3) 式的差分式求出下一差分单位时间 (即时间元) 内各粒子的非平衡浓度, 然后使之满足各

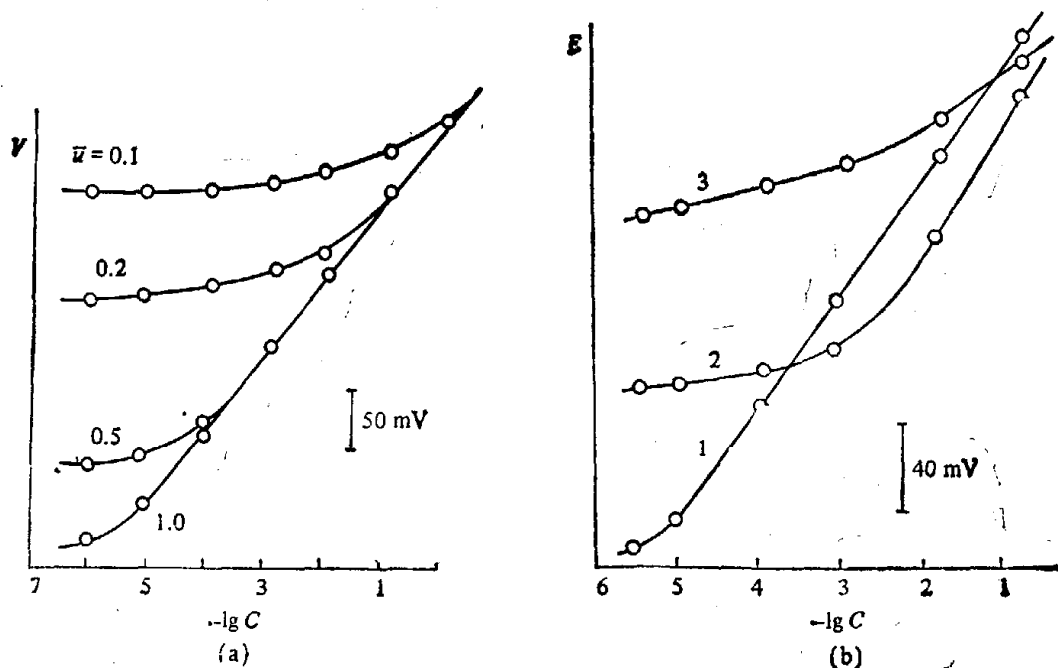


图 4 离子淌度对电位响应的影响

((a) 模拟电位响应曲线, (b) 不同淌度邻硝基苯烷基醚作介体溶剂的 PVC 膜苯胺电极的实验曲线 (烷基: 1—十二, 2—十四, 3—十六; 苯胺在相应膜中的淌度: $1 > 2 > 3$))

个平衡条件, 从而重新求得各粒子的暂态浓度分布。反复迭代直至达到稳态为止。最后由下式估算电极的模拟电位:

$$V = \ln(a_{\text{NH}_2} \cdot C_{\text{NH}_1} / a_{\text{NH}_1} \cdot C_{\text{NH}_2}) + \sum_i E_i \quad (19)$$

根据 IBM PC-XT 计算机上模拟所得数据可绘制模拟电位响应曲线和膜相中各粒子的浓度分布曲线。通过上述模拟, 得出如下结论:

- 1) 胺的酸解常数愈小、在膜相中的萃取常数愈大, 响应性能愈佳;
- 2) 胺与载体的配位稳定常数愈大(指所模拟的一般冠醚配合物稳定常数范围而言)、在膜相中的淌度愈大, 响应性能亦愈佳(图 4);
- 3) 冠醚作载体的胺类电极在中性条件下使用性能最佳, 高浓度的 H^+ 或 OH^- 离子均影响电极的响应性能(图 5)。

以上结论反映了被测离子本身的性质、载体和介体溶剂等膜组份以及操作条件诸因素对电极响应性能的影响, 这些结论与实验结果是吻合的, 并且可以推广至亲质子中性化合物作载体和被测离子物种平衡受 H^+ 离子影响的一般情形, 故对离子选择性电极的研究具有普遍意义。

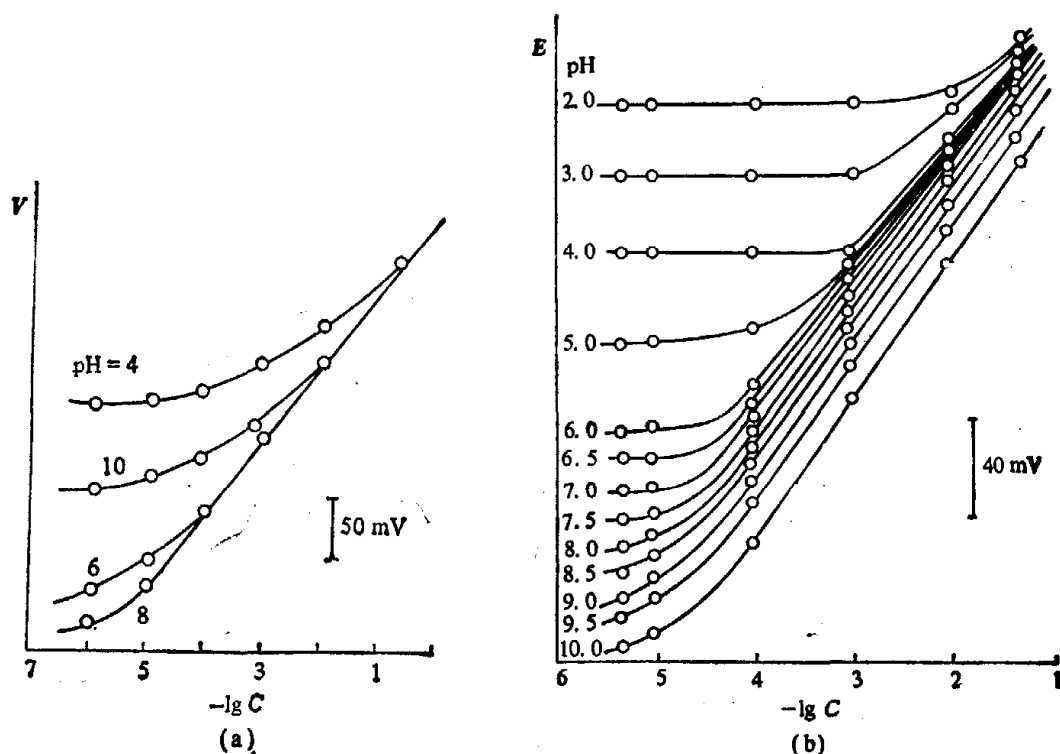


图 5 亲质子中性载体胺类电极的 pH 效应
(a) 模拟电位响应曲线, (b) 联苯冠醚苄胺电极的实验曲线

参 考 文 献

- [1] Cosofret, V. V., *Membrane Electrodes in Drug Substances Analysis*, Pergamon Press, London, 1981.
- [2] Selinger, K. & Staroscik, R., *Chem. Anal.*, 27(1982), 223.
- [3] Mascini, M. & Pallozzi, F., *Anal. Chem. Acta.*, 78(1974), 375.
- [4] Kyba, E. P. et al., *J. Org. Chem.*, 42(1977), 4173.

- [5] Graf, E. & Lehn, J. M., *Helv. Chem. Acta.*, 64(1981), 1040.
- [6] Lehn, J. M. & Vierling, P., *Tetrahedron Lett.*, 21(1980), 1323.
- [7] Horning, E. C., *Organic Synthesis*, Coll. Vol. 3, 140.
- [8] Kyba, E. P. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 99(1977), 2564.
- [9] 中华人民共和国药典, 二部, 化学工业出版社, 人民卫生出版社, 北京, 1985, 339.
- [10] 王柯敏、刘昆元等, 全国第二届化学传感器暨第四届离子电极学术会议论文摘要集, 湖南大庸, 1988年, 18.
- [11] 曾北危等, 环境分析化学, 湖南科技出版社, 长沙, 1979, 291; 492.
- [12] Pedersen, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 89(1967), 7017.
- [13] Chao, Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 101(1979), 4948.
- [14] Ryba, O. & Petranek, J., *J. Electroanal. Chem.*, 44(1973), 425.
- [15] Lehn, J. M., *Pure and Appl. Chem.*, 50(1978), 871.
- [16] 刘昆元、俞汝勤, 全国第二届化学传感器暨第四届离子电极学术会议论文摘要集, 湖南大庸, 1988, 30.
- [17] Buck, R. P., *Anal. Chem.*, 48(1976), 23R.
- [18] Bard, A. J. & Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, New York, 1980, 670.