

• 研究论文 •

基于 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲为中性载体的 新型银离子选择性电极的研究

张丽娜 柴雅琴 袁 若* 李 艳 叶光荣

(西南大学化学化工学院三峡库区生态环境教育部重点实验室 重庆 400715)

摘要 研究了基于 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲为中性载体的聚氯乙烯(PVC)膜电极, 该电极对银离子(Ag^+)具有优良的电位响应性能. 在 $\text{pH}=3.0$ 的 NaOH-HNO_3 体系中, 该电极对 Ag^+ 电极电位呈现近能斯特响应, 线性响应范围为 $3.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 斜率为 52.6 mV/decade (20°C), 检测下限为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$. 相对于常见的阳离子, 该电极对 Ag^+ 表现出良好的选择性. 采用交流阻抗技术研究了电极响应机理, 并将电极初步应用于回收率实验, 结果令人满意.

关键词 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲; 离子选择性电极; 中性载体

Study of a New Selective Silver Electrode Based on 2,3-Butanedione-thiosemicarbazid as a Neutral Carrier

ZHANG, Li-Na CHAI, Ya-Qin YUAN, Ruo* LI, Yan YE, Guang-Rong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University and Key Laboratory of Eco-Environments in Three Gorges Region, Ministry of Education, Chongqing 400715)

Abstract A polyvinyl chloride (PVC) electrode based on 2,3-butanedione-thiosemicarbazid had been explored as a membrane carrier with good selectivity toward silver ion. The line range of the electrode which displays linear response with a near Nernstian is $3.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ for silver ions and the slope is 52.6 mV/decade with a detection limit $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ in $\text{pH } 3.0$ at 20°C . The electrode exhibited good selectivity toward silver ion with respect to the familiar cations. The response mechanism was discussed in view of the AC impedance technique. The electrode can be applied to the recovery of determination with satisfactory results.

Keywords 2,3-butanedione-thiosemicarbazide; ion-selective electrode; neutral carrier

银是一种重要的金属元素, 由于它具有良好的导热性、导电性、延展性、感光性和化学稳定性, 在电子、化工、化学、影视、照相材料及航空等方面有广泛的用途^[1~3]. Ag^+ 还具有一定的消毒杀菌作用, 目前已经研制出多种银离子抗菌剂, 并被充分地应用于临床医药上^[4,5]. 然而 Ag^+ 本身对水生生物而言是毒性最大的金属离子之一. 目前已经证实, 即使水中的 Ag^+ 低至 $0.17 \mu\text{g/L}$, 对于在其中生活的鱼类和微生物也是有害的^[6]. 因此寻找简单、方便、有效的检测 Ag^+ 的方法对于水生

环境的监测和保护具有重要意义.

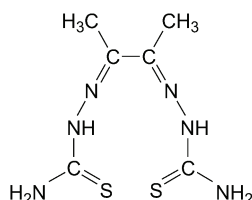
离子选择性电极由于操作方便、制作简单、成本低廉, 近年来得到了迅速的发展. 由于金属离子对生物体和环境的影响, 因此研制优先响应某种金属离子的阳离子选择性电极成为化学传感器研究领域中的重要研究方向之一^[7~13]. 目前 Ag^+ 选择性电极主要是以杯[4]芳烃及其衍生物、金属卟啉衍生物和冠醚衍生物为载体^[14~17], 然而上述载体存在合成较复杂和成本较高的缺点. 因此研究易于合成、成本低廉且优先响应 Ag^+ 的阳离子选择

* E-mail: yuanruo@swu.edu.cn

Received June 22, 2006; revised September 21, 2006; accepted December 4, 2006.

国家自然科学基金(No. 20675064)、重庆市自然科学基金(No. CSTC-2004BB4149)及西南大学高新技术培养计划(No. XSGX02)资助项目.

性电极具有重要意义. 最近, 本实验室采用席夫碱化合物为载体研制了 Hg^{2+} 选择性电极^[18,19]. 基于银离子与 S 等软碱元素有强的亲和力, 且含 S 等给电子原子的化合物对银离子会有好的配位选择性, 本文研究了以原料低廉、易于合成且响应时间短的 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲 (图式 1) 为中性载体的阳离子选择性电极, 研究结果表明: 以 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲为中性载体的聚氯乙烯 (PVC) 溶剂聚合膜电极对 Ag^+ 具有良好的电位响应性能.



图式 1 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲结构式

Scheme 1 Structure of 2,3-butanedione-thiosemicarbazide

1 实验部分

MP230 pH 计(瑞士 Mettler Toledo 公司); PHS-3C 型酸度计(上海大分分析仪器厂); IM6e 型交流阻抗测试系统(德国 Zahner Elektrik 公司, D-6450 型).

2,3-丁二酮双缩氨基硫脲参见文献[20]方法合成. 增塑剂邻硝基苯辛基醚(*o*-NPOE)按文献[21]合成. 其余试剂均为市售分析纯, 水为二次去离子水经 KMnO_4 处理重蒸馏.

按常规方法^[22]制备 PVC 膜及安装电极, 电极电位由下列电池测定: $\text{Ag}, \text{AgCl} \parallel \text{KNO}_3 (0.1 \text{ mol/L}) \mid \text{PVC}$

膜 | 测试液 $\parallel \text{KCl}$ (饱和), $\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$.

对于该 PVC 膜电极, $E_{\text{膜}} = b + 0.0592 \lg a_{\text{Ag}^+}$, b 为一个与 PVC 膜的性质、内参比溶液和内参比电极有关的常数^[23].

2 结果与讨论

2.1 增塑剂对电极性能的影响

增塑剂会影响载体在膜相中的流动性, 对 PVC 膜电极的响应性能有重要的影响. 在用 NaOH-HNO_3 调节的 $\text{pH}=3.0$ 的溶液中, 测试了以 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲作中性载体, 分别以邻硝基苯辛基醚(*o*-NPOE), 邻苯二甲酸二正辛酯(DOP), 癸二酸二正辛酯(DOS)等不同物质作增塑剂, 四苯硼钠作离子添加剂的不同电极对 Ag^+ 的电极响应性能(表 1). 从表 1 中可以看出以 *o*-NPOE 作增塑剂时, 电极对 Ag^+ 表现出最佳的能斯特响应, 而以 DOP, DOS 为增塑剂时电极对 Ag^+ 响应较差. 这说明当其它条件相同时, 选用介电常数大的增塑剂可以显著改善电极的响应性能.

2.2 载体含量对电极性能的影响

电极的电位响应性能不仅与所采用的增塑剂的性质有关, 而且与电极膜中的载体含量有关. 在实验中测试了以 *o*-NPOE 作增塑剂, 四苯硼钠作离子添加剂, 中性载体 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲含量不同的膜电极对 Ag^+ 的电极响应性能(表 2). 由表 2 可以看出, 与表中其它 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲含量不同的电极相比, 膜相中载体的含量为 5.8% 时, 电极具有理想的电极响应性能.

表 1 增塑剂不同的电极的电位响应性能^a

Table 1 Response characteristics of electrodes utilizing various solvent mediators

No.	Solvent mediator	Dielectric constant	Working concentration range/(mol·L ⁻¹)	Slope/(mV·decade ⁻¹)	Detection limit/(mol·L ⁻¹)
1	<i>o</i> -NPOE	≈24	$3.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$	52.6	1.0×10^{-6}
2	DOP	5.3	$1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$	25.3	4.0×10^{-5}
3	DOS	≈5.8	$2.6 \times 10^{-4} \sim 2.9 \times 10^{-2}$	19.0	1.5×10^{-4}

^a 电极膜组成为载体: PVC: 增塑剂: 四苯硼钠=5.8: 27.9: 65.4: 0.9 (w: w).

表 2 载体含量不同的电极的电位响应性能

Table 2 Response characteristics of electrodes employing various contents of neutral carrier

No.	w(neutral carrier)/%	Working concentration range/(mol·L ⁻¹)	Slope/(mV·decade ⁻¹)	Detection limit/(mol·L ⁻¹)
1	5.8	$3.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$	52.6	1.0×10^{-6}
2	7.2	$1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	49.5	8.6×10^{-6}
3	5.3	$1.0 \times 10^{-5} \sim 2.9 \times 10^{-2}$	45.0	8.9×10^{-6}
4	6.4	$1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2}$	37.4	7.3×10^{-6}
5	4.4	$1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2}$	38.9	5.9×10^{-6}
6	4.0	$1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2}$	35.3	4.8×10^{-6}
7	6.9	$1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	48.6	2.3×10^{-6}

以电极对 Ag^+ 线性响应范围为优化目标, 测试了增塑剂和载体含量对电极性能的影响, 得 Ag^+ 的最佳电极膜组成: 载体: PVC: (*o*-NPOE): 四苯硼钠 = 5.8: 27.9: 65.4: 0.9 (*w*:*w*).

2.3 pH 值对电极性能的影响

用 NaOH-HNO₃ 调节 pH 值分别为 2.0, 3.0, 4.0 系列的 Ag^+ 溶液, 测试了以 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲为载体的电极对 Ag^+ 的电位响应性能(图 1). 实验结果表明: 当 pH 为 3.0 时, 电极电位响应性能最佳. 当 pH 值高于 3.0 时, 电极电位响应斜率降低, 线性范围变窄. 这可能是由于随着 OH⁻ 浓度增加, Ag^+ 与 OH⁻ 生成 AgOH 沉淀, 导致溶液中 Ag^+ 的浓度下降; 当 pH 值低于 3.0 时, 随着 H⁺ 浓度增加, 载体发生质子化作用, 故电极线性响应变差^[24].

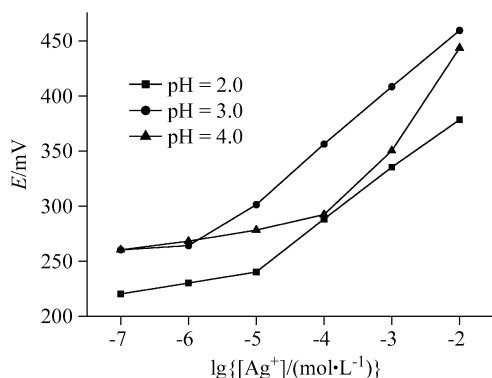


图 1 pH 值对以 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲为载体的 PVC 膜电极电位响应性能的影响

Figure 1 Effects of pH on potentiometric response characteristics of the PVC electrode based on 2,3-butanedione-thiosemicarbazid

2.4 电极的选择性

对于以 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲为中性载体的 PVC 膜电极, 采用分别溶液法测定了常见阳离子对 Ag^+ 的电极选择性系数, 由表 3 结果可以看出相对于常见的阳离子, 该电极 Ag^+ 有较高的选择性.

2.5 电极的电位响应特性

在 pH=3.0 的 NaOH-HNO₃ 溶液中, 测试了以 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲作中性载体的电极对一系列阳离子的电位响应性能(图 2). 由图 2 所示, 相对于常见阳离子, 该电极在 $3.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L 浓度范围内对 Ag^+ 呈现出近能斯特响应, 响应斜率为 52.6 mV/decade, 检测下限为 1.0×10^{-6} mol/L, 响应时间 $t_{95\%}$ 为 5~10 s. 同时表 4 还列出文献[14,15]中的电极的性能参数. 结果表明: 以 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲作中性载体银离子选择性电极具有较宽的线性范围和较短的响应时间. 电极在 1.0×10^{-3} mol/L AgNO₃ 的 NaOH-HNO₃ (pH=3.0) 体系中连续测试 10 h, 电极电位读数的标准

表 3 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲载体电极选择性系数 $\lg K_{\text{Ag}^+, j^{n+}}^{\text{pot}}$

Table 3 Selectivity coefficient $\lg K_{\text{Ag}^+, j^{n+}}^{\text{pot}}$ of electrode based on 2,3-butanedione-thiosemicarbazid

Ion/ <i>j</i>	$\lg K_{\text{Ag}^+, j^{n+}}^{\text{pot}}$	Ion/ <i>j</i>	$\lg K_{\text{Ag}^+, j^{n+}}^{\text{pot}}$
Li^+	-3.57	Ni^{2+}	-3.17
NH_4^+	-3.27	Cu^{2+}	-3.18
K^+	-3.35	Zn^{2+}	-3.07
Mg^{2+}	-2.97	Cd^{2+}	-2.85
Ca^{2+}	-2.93	Pb^{2+}	-3.17
Ba^{2+}	-3.11	Al^{3+}	-3.26
Mn^{2+}	-2.87	Cr^{3+}	-3.08
Co^{2+}	-2.93	La^{3+}	-3.01

偏差为 1.09 mV ($n=40$). 电极在 1.0×10^{-2} 和 1.0×10^{-3} mol/L AgNO₃ 的 NaOH-HNO₃ (pH=3.0) 体系中交替测试 2 h, 电极电位读数的标准偏差为 0.97 mV ($n=10$). 电极在两个月内连续测定, 其电位响应性能未见降低.

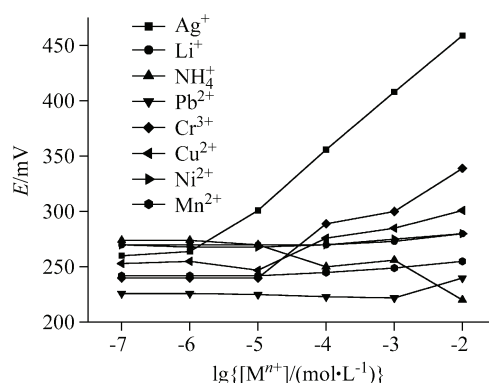


图 2 以 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲为载体的 PVC 膜电极对不同离子的电位响应

Figure 2 The potential responses of the PVC electrodes based on 2,3-butanedione-thiosemicarbazid toward various cations

2.6 膜交流阻抗行为研究

在 20 °C, 频率范围为 $10^6 \sim 10^{-2}$ Hz, 激励电压为 25 mV 条件下, 测试了以 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲为中性载体的 PVC 膜在 pH=3.0 的溶液中含不同浓度的 AgNO₃ 的交流阻抗行为(图 3). 实验结果表明, 在高频部分出现规则的膜本体阻抗半圆, 低频部分可观察到 Warburg 阻抗. 膜本体阻抗随 Ag^+ 浓度的增加呈下降趋势, 当溶液中 AgNO₃ 浓度分别为 1.0×10^{-5} 和 1.0×10^{-3} mol/L 时, 其对应的膜本体阻抗分别为 2.41×10^2 和 1.82×10^2 kΩ. 以上实验现象可表明: Ag^+ 参与了传输, 载体携带 Ag^+ 通过膜相的传输过程为可逆的电极过程, 并受到扩散控制.

表 4 以 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲为载体的银离子选择性电极的电位性能与其它银离子选择性电极的电位性能的比较

Table 4 Comparison of the potentiometric response characteristics of the electrode based on 2,3-butanedione-thiosemicarbazid with those of the other silver ion-selective electrodes

Electrode	Nernstian slope/ (mV·decade ⁻¹)	Linearity range/ (mol·L ⁻¹)	Detection limit/ (mol·L ⁻¹)	Response time/s	lg $K_{Ag^+, j^{n+}}^{pot}$		
					Pb ²⁺	K ⁺	Cu ²⁺
This work	52.6	$3.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$	1.0×10^{-6}	5~10	-3.17	-3.35	-3.18
[14] ^a	58.3	$1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1}$	—	several	-3.50	-3.80	—
[15] ^b	55.4	$5.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-1}$	1.0×10^{-6}	<30	-1.80	—	-1.24

^a 文献[14]所采用的测试体系: Ag|AgCl|0.1 mol/L AgNO₃|PVC 膜|测试液|1 mol/L CH₃CO₂Li|3 mol/L KCl|AgCl|Ag. ^b 文献[15]所采用的测试体系: Ag-AgCl|0.1 mol/L 醋酸钾|PVC 膜|测试液|Hg|Hg₂SO₄|K₂SO₄ (sat.).

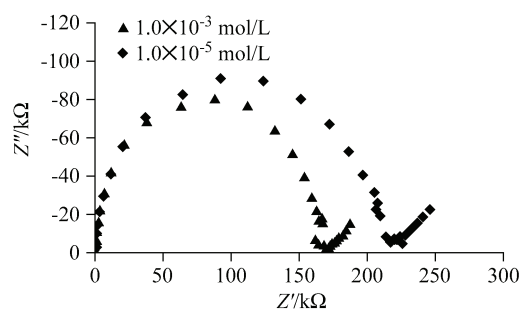


图 3 以 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲为载体的 PVC 膜在不同浓度的 AgNO₃ 溶液中的交流阻抗图

Figure 3 Impedance plots of PVC membrane doped with 2,3-butanedione-thiosemicarbazid carrier in the solutions containing different concentration of AgNO₃

2.7 回收率实验

以含有 1.00×10^{-3} mol/L 的 AgNO₃ 溶液(pH=3.0)为测试底物,以 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲为中性载体的 PVC 膜电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,进行回收率实验,回收率在 97.3%~104%之间(表 5).

表 5 Ag⁺的回收率测定结果

Table 5 Recovery of determination of silver ion

No.	Added/(mmol·L ⁻¹)	Found/(mmol·L ⁻¹)	Recovery/%
1	1.50	2.46	97.3
2	2.00	2.95	98.0
3	2.50	3.52	101
4	3.00	4.08	103
5	3.50	4.47	99.1
6	4.00	5.14	104

3 结论

本文研究的基于 2,3-丁二酮双缩氨基硫脲为中性载体的 PVC 膜电极对 Ag⁺呈现出良好的选择性和电位响应性能,同时该电极具有操作简便、成本低廉、易于合成和响应时间短的优点.将该电极初步应用于回收率实验,结果比较满意.

References

- Avchinnikov, A. V. *Gig. Sanit.* **1996**, (2), 9213.
- Zhang, W. Z. *World Nonferrous Metals* **1995**, 4, 18 (in Chinese).
(张文钰, 世界有色金属, **1995**, 4, 18.)
- Liu, Y.; Wu, Z. B.; Su, Y. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.* **2000**, 14, 426 (in Chinese).
(刘越, 吴忠标, 苏云, 高校化学工程学报, **2000**, 14, 426.)
- Wang, W. Q.; Feng, Q. M.; Dong, F. Q. *Appl. Chem. Ind.* **2004**, 33, 1 (in Chinese).
(王维清, 冯启明, 董发勤, 应用化工, **2004**, 33, 1.)
- Ai, B.; Duan, L. S.; Hou, H.; Qiao, P. J.; Tian, D. M. *J. Mod. Lab. Med.* **2003**, 5, 35 (in Chinese).
(艾彪, 段六生, 侯宏, 乔平进, 田冬梅, 现代检验医学杂志, **2003**, 5, 35.)
- Wygladacz, K.; Radu, A.; Xu, C.; Qin, Y.; Bakker, E. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 4706.
- Abbas, M. N.; Zahran, E. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 576, 205.
- Gholivand, M. B.; Sharifpour, F. *Talanta* **2003**, 60, 703.
- Susheel, K.; Mittal, S. K.; Ashok, K.; Harish, K. S. *Talanta* **2004**, 62, 801.
- Gupta, V. K.; Chandra, S.; Agarwal, S.; Lang, H. *Sens. Actuators, B* **2005**, 107, 762.
- Ardakany, M. M.; Ensafi, A. A.; Naeimi, H.; Dastanpour, A.; Shamli, A. *Sens. Actuators, B* **2003**, 96, 441.
- Jain, A. K.; Gupta, V. K.; Singh, L. P.; Raison, J. R. *Talanta* **2005**, 66, 1355.
- Aghaie, H.; Giahi, M.; Monajjemi, M.; Arvand, M.; Nafissi, G. H.; Aghaie, M. *Sens. Actuators, B* **2005**, 107, 756.
- Kimura, K.; Yajima, S.; Tatsumi, K.; Yokoyama, M.; Oue, M. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 5290.
- Su, C. C.; Chang, M. C.; Liu, L. K. *Anal. Chim. Acta* **2001**, 432, 261.
- Chen, L. X.; Ju, H. F.; Zeng, X. S.; He, X. W.; Zhang, Z. Z. *Anal. Chim. Acta* **2001**, 437, 191.
- Goldcamp, M. J.; Ashley, K.; Edison, S. E.; Pretty, J.; Shumaker, J. *Electroanalysis* **2005**, 17, 1015.
- Xu, L.; Yuan, R.; Chai, Y. Q. *Chem. Lett.* **2005**, 34, 440.
- Ye, G. R.; Chai, Y. Q.; Yuan, R.; Dai, J. Y. *Anal. Sci.* **2006**, 22, 579.
- Zhong, X.; Liu, W. S.; Zhang, Y. L. *J. Lanzhou Univ. (Nat.*

- Sci. Ed.*) **2004**, *40*, 105 (in Chinese).
(钟霞, 刘伟生, 张玉良, 兰州大学学报(自然科学版), **2004**, *40*, 105.)
- 21 Horning, E. C. *Org. Synth. Coll.*, Vol. 3, Wiley, New York, **1955**, p. 140.
- 22 Moody, G. L.; Oke, R. B.; Thomas, J. D. R. *Analyst* **1970**, *95*, 910.
- 23 Huazhong Normal University, Shanxi Normal University, Dongbei Normal University, *Analytical Chemistry (II)*, Higher Education Press, Beijing, **2001**, p. 135 (in Chinese).
(华中师范大学, 陕西师范大学, 东北师范大学, 分析化学(下册), 高等教育出版社, 北京, **2001**, p. 135.)
- 24 Mashhadizadeh, M. H.; Ali, M.; Hossein, A. A.; Iran, S. *Sens. Actuators, B* **2006**, *113*, 930.

(A0606225 LI, W. H.; ZHENG, G. C.)