

## 双冠醚钾电极的研究

### II. 酮型、醇型和烃型双(4'-苯并-15-冠-5)为载体的钾离子选择电极

吴国梁\* 王凤琴 沈彩娣

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁)

黄 枢 田宝芝

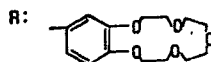
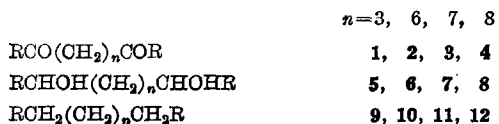
(四川大学化学系, 成都)

一些酯型、醚型、Schiff 硷型和亚苯基二氧亚甲基等桥联的双冠醚钾离子电极的响应特性已经报道<sup>[1]</sup>. 本文报道 12 种酮型、醇型和烃型双(4'-苯并-15-冠-5)PVC 膜钾离子选择电极的性能.

### 实 验

**仪器和试剂** 采用的仪器同前文[1]. 参比电极用带  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  LiOAc 琼脂盐桥的饱和甘汞电极. 常用的试剂均为分析纯.

**双冠醚的合成** 苯并-15-冠-5 与四种脂肪族二元酸在多聚磷酸中反应, 制备了酮型的二氧代双(4'-苯并-15-冠-5) (**1—4**), 后者与 Raney 镍反应[或用  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$  催化氢化]和硼氢化钠还原, 分别得到醇型的  $\alpha, \alpha'$ -二羟基亚烷基双(4'-苯并-15-冠-5) (**5—8**) 和烃型的亚烷基双(4'-苯并-15-冠-5) (**9—12**)<sup>[2]</sup>.



这些双冠醚均为无色晶体. m. p.: **1**, 133—134°C; **2**, 137—138°C; **3**, 116.5—117°C; **4**, 122—123°C; **5**, 136—138°C; **6**, 105—106°C; **7**, 109—111°C; **8**, 102—103°C; **9**, 86—88°C; **10**, 98—99°C; **11**, 91—93°C; **12**, 96—97°C.

**电极的制备和性能测试** 双冠醚 PVC 膜钾离子选择电极的制备类似文献[3]. 膜组分(重量比)为双冠醚 1.6%; 2-硝基苯辛醚(Fluka AG)65.6%; PVC 32.8%. 测试前, 电极在  $10^{-4}$   $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl 溶液中浸过夜. 测试中, 以 Orion 93-19 缬氨霉素钾电极对照. 电化学电池组成和一般的测定方法同前文[1].

### 结果和讨论

**响应特性和温度的影响** 25°C 时, 制备的 12 种钾离子电极的响应特性如表 1, 检测下限

1987 年 8 月 13 日收到. 本文部分内容曾在 1987 年北京分析测试学术报告会(BCEIA)上宣读. 第 I 报见化学学报, 1986, 44, 887.

表 1 十二种双冠醚钾电极的响应特性(25°C)

电 极 号	双 冠 醚	线性响应范围 (mol·dm <sup>-3</sup> )	响应斜率 (mV/pK <sup>+</sup> )	检测下限 (mol·dm <sup>-3</sup> )
1	$\alpha, \alpha'$ -二氧代亚戊基双(4'-苯并-15-冠-5)	$3 \times 10^{-5}$ — $10^{-1}$	$46 \pm 1$	$8 \times 10^{-6}$
2	$\alpha, \alpha'$ -二氧代亚辛基双(4'-苯并-15-冠-5)	$2 \times 10^{-5}$ — $2 \times 10^{-1}$	$53 \pm 1$	$7 \times 10^{-6}$
3	$\alpha, \alpha'$ -二氧代亚壬基双(4'-苯并-15-冠-5)	$2 \times 10^{-5}$ — $2 \times 10^{-1}$	$55 \pm 1$	$7 \times 10^{-6}$
4	$\alpha, \alpha'$ -二氧代亚癸基双(4'-苯并-15-冠-5)	$2 \times 10^{-5}$ — $10^{-1}$	$56 \pm 1$	$6 \times 10^{-6}$
5	$\alpha, \alpha'$ -二羟基亚戊基双(4'-苯并-15-冠-5)	$2 \times 10^{-5}$ — $5 \times 10^{-1}$	$45 \pm 1$	$7 \times 10^{-6}$
6	$\alpha, \alpha'$ -二羟基亚辛基双(4'-苯并-15-冠-5)	$2 \times 10^{-5}$ — $10^{-1}$	$48 \pm 1$	$7 \times 10^{-6}$
7	$\alpha, \alpha'$ -二羟基亚壬基双(4'-苯并-15-冠-5)	$2 \times 10^{-5}$ — $10^{-1}$	$50 \pm 1$	$7 \times 10^{-6}$
8	$\alpha, \alpha'$ -二羟基亚癸基双(4'-苯并-15-冠-5)	$2 \times 10^{-5}$ — $10^{-1}$	$54 \pm 1$	$7 \times 10^{-6}$
9	亚戊基双(4'-苯并-15-冠-5)	$2 \times 10^{-5}$ — $10^{-1}$	$57 \pm 1$	$3 \times 10^{-6}$
10	亚辛基双(4'-苯并-15-冠-5)	$2 \times 10^{-5}$ — $10^{-1}$	$57 \pm 1$	$3 \times 10^{-6}$
11	亚壬基双(4'-苯并-15-冠-5)	$2 \times 10^{-5}$ — $10^{-1}$	$57 \pm 1$	$3 \times 10^{-6}$
12	亚癸基双(4'-苯并-15-冠-5)	$2 \times 10^{-5}$ — $10^{-1}$	$56 \pm 1$	$3 \times 10^{-6}$
Orion 93-19	缬氨霉素	$10^{-5}$ —1	$57 \pm 1$	$3 \times 10^{-6}$

表 2 不同温度时钾电极的响应斜率(mV/pK<sup>+</sup>)

温 度 (°C)	电 极 号												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Orion 93-19
5	28	43	51	52	33	37	38	46	52	53	54	54	54
15	40	48	52	54	40	41	45	50	54	55	55	55	56
25	46	53	55	56	45	48	50	54	57	57	57	56	57
45	55	59	58	61	54	55	57	57	60	60	60	59	60

根据 IUPAC 推荐的方法求得<sup>[4]</sup>。不同温度时钾离子电极的响应斜率见表 2, 电极 1, 5 和 9 号的响应曲线见图 1。由表 1 和 2 可知, 烃型双(4'-苯并-15-冠-5)的响应性能较好, 酮型和醇型的则随着碳链的增长, 响应性能有显著的改善。随着温度的增高, 这些电极的响应性能均有不同程度的改善。碳链短的, 尤其是醇型和酮型双冠醚钾电极, 如同邻或间亚苯基二氧亚甲基桥联的双冠醚钾电极, 随着温度的降低, 响应性能显著变差, 斜率偏低<sup>[1]</sup>。

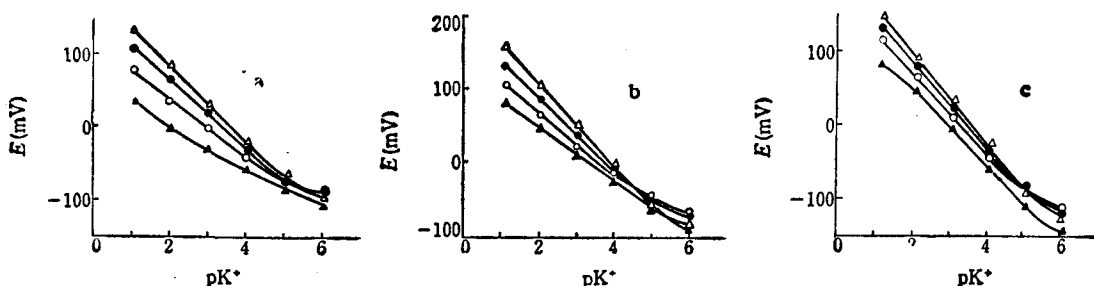


图 1 不同温度时电极的响应曲线

a 电极 1; b 电极 5; c 电极 9  $\triangle$ —45°C;  $\bullet$ —25°C;  $\circ$ —15°C;  $\blacktriangle$ —5°C

**选择性** 选择系数如表 3。比较各电极对碱金属的选择系数可知, 作为钾离子选择电极的载体, 醇型双冠醚较差, 烃型和长碳链酮型双冠醚较好, 醇型和酮型双冠醚随着碳链的增长, 选择性有改善。

**pH 影响** 以盐酸和氢氧化锂调节试液的 pH 值。电极 4, 8 和 12 对  $10^{-2}$  和  $10^{-3}$  mol·

表3 钾电极的选择系数

电 极 号	选 择 系 数 ( $K_{K^+, N}^{pot}$ )								
	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Tl <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
1	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^{-2}$	0.12	$2 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-5}$
2	1	$6 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-2}$	0.13	$1 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-5}$
3	1	$5 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-2}$	0.12	$1 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-5}$
4	1	$5 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-2}$	0.13	$9 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$
5	1	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-2}$	0.2	0.39	$9 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
6	1	$2 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-2}$	0.17	$5 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
7	1	$2 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-2}$	0.17	$4 \times 10^{-2}$	$7 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
8	1	$9 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-2}$	0.10	$2 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
9	1	$4 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-2}$	0.14	$1 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$
10	1	$5 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-2}$	0.14	$1 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$
11	1	$5 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-2}$	0.14	$1 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$
12	1	$5 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-2}$	0.14	$8 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
Orion 93-19	1	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$	2.1	0.39	$4 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-5}$

$\text{dm}^{-3}$  KCl 溶液的响应见图2。醇型双冠醚钾电极(5—8)受 pH 影响较大, pH 6—8 时电位稳定。酮型和烃型双冠醚钾电极的 pH 范围与桥联的碳链长度有关, 碳链长的, pH 适用范围稍宽。电极1—4 和 9—12 的 pH 适用范围见表4。

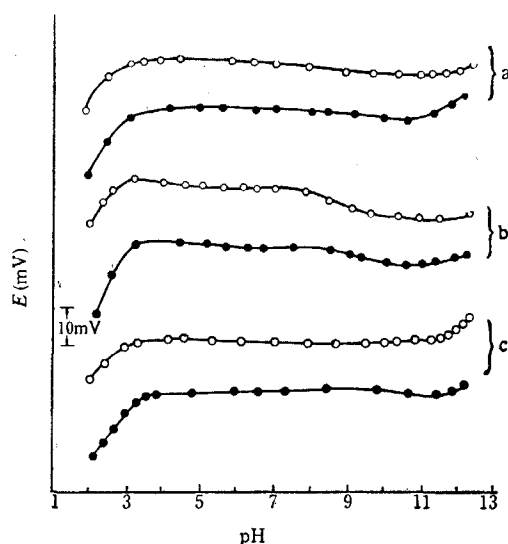


图2 pH 对钾电极响应的的影响

a 电极4; b 电极8; c 电极12

○— $10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl; ●— $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl

**响应时间** 在  $10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl 溶液中达到  $\pm 1 \text{mV}$  的稳定电位, 静态测定, 电极1—4  $\leq 2 \text{min}$ , 电极5—8  $\leq 3 \text{min}$ , 电极9—12  $\leq 1 \text{min}$ 。往  $10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl 溶液中注入浓的 KCl 溶液, 使 KCl 的浓度提高10倍, 动态测定响应时间, 达到  $\pm 1 \text{mV}$  稳定电位, 1号电极 为 1.5 min, 其他电极为 0.5 min。

**稳定性**  $25^\circ\text{C}$ , 8小时连续测定对  $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl 溶液的响应电位。电极1, 5—8 的电位漂移  $> \pm 2 \text{mV}$ ; 电极2—4 在  $\pm 2 \text{mV}$  内; 电极9—12 在  $\pm 1 \text{mV}$  内。

**重现性** 在室温下相继测定电极对  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  和  $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl 溶液的响应, 重复5次, 求得电位值的标准偏差, 电极2—4 和 9—12 对  $10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl,  $\leq 2 \text{mV}$ ; 对  $10^{-4}$  和  $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl,  $\leq \pm 1 \text{mV}$ 。电极1 和 5—8 号的标准偏差较大。

表4 酮型和烃型双冠醚钾电极的 pH 适用范围

KCl 浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	电 极 号							
	1	2	3	4	9	10	11	12
$10^{-2}$	4.8—11.0	3.1—11.3	3.1—11.8	3.1—11.8	3.3—11.8	3.2—11.8	3.2—11.8	3.2—11.8
$10^{-3}$	4.6—10.5	4.0—11.0	3.8—11.2	3.6—11.2	3.7—11.4	3.5—11.5	3.4—11.6	3.4—11.6

**电极寿命** 醇型双冠醚钾电极经常测定响应曲线, 不用时浸于  $10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl 溶液中, 1 个月后响应斜率稍下降。烃型和长碳链酮型双冠醚钾电极经常使用 3 个月后, 仍有良好响应。

载体中二个冠醚间桥联的差异导致电极的性能不同。烃型双冠醚的桥接结构为亚烷基, 它可以通过苯环共轭体系, 使醚环上酚醚氧原子的电子云密度增大, 从而使其硷性增强, 有利与钾的配位。醇型双冠醚中的羟基和酮型双冠醚中的羰基有吸电子性, 与亚烷基的作用相反, 通过苯环共轭, 使醚环上酚醚氧原子的电子云密度减小, 不利于与钾离子的配位。存在的羟基增大了载体的水溶性, 同时可能形成的氢键使其易于和某些金属离子配位, 使得醇型双冠醚钾电极的性能比之相应的烃型或酮型的为差。碳链的增长将削弱两个羟基或羰基的作用, 并增强了载体的亲脂性, 因而长碳链的醇型或酮型双冠醚钾电极比较接近相应的烃型双冠醚钾电极的性能。

### 参 考 文 献

- [1] 吴国梁, 吕翠美, 杜秀月, 金道森, 曾立, 王义康, 余子芳, 高志昌, 胡琳琳, 化学学报, 1986, 44, 887.
- [2] 黄枢, 田宝芝, 谢华, 有机化学, 1986, 24.
- [3] 中国科学院兰州化学物理研究所, 中国科学院青海盐湖研究所, 分析化学, 1979, 7, 20.
- [4] IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, 1981, 53, 1908.

## Studies on Potassium Ion-Selective Electrodes with Bis-Crown Ethers as Neutral Carrier

### II. Response Performance of Potassium Electrodes Based on Alkanedioyl, Polymethylene and $\alpha, \alpha'$ -Dihydroxypolymethylene Bis-Crown Ethers

Wu Guo-Liang\* Wang Feng-Qin Shen Cai-Di  
(Qinghai Institute of Salt Lake, Academia Sinica, Xining)

Huang Shu Tian Bao-Zhi  
(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu)

### Abstract

PVC membrane  $\text{K}^+$ -selective electrodes based on 12 alkanedioyl, polymethylene and  $\alpha, \alpha'$ -dihydroxypolymethylene bis-crown ethers with 2-nitrophenyl-octylether as plasticizer were prepared and their characteristics were investigated. Response performance of these electrodes indicated that polymethylene and alkanedioyl with longer carbon chain bis (4'-benzo-15-crown-5)s ( $n \geq 7$ ) are good for the neutral carrier of  $\text{K}^+$ -selective electrode. At  $25^\circ\text{C}$ , in pure KCl solution, the linear response ranges of these electrodes are from  $2 \times 10^{-5}$  to  $10^{-1} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $K_{\text{K}^+, \text{Na}^+}^{\text{pot}} \leq 6 \times 10^{-4}$  and  $K_{\text{K}^+, \text{Cs}^+}^{\text{pot}} \sim 10^{-2}$ . The response performance of the electrodes based on  $\alpha, \alpha'$ -dihydroxypolymethylene and alkanedioyl with shorter carbon chain bis-crown ethers decreased with the lowering of the temperature of solution, the slopes are less than  $50 \text{mV/pK}^+$  at  $15^\circ\text{C}$ .