

研究简报

碳棒涂膜式离子选择电极的研究

II. 13, 14-苯并-1, 4, 8, 11-(15-冠硫醚-4) (TTX)—PVC 膜银电极的研制

奚治文* 李君著 郁陵庄 张道悌

(四川大学化学系, 成都)

杨季秋 罗世琼 吴邦桂 寸琳锋

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都)

用合成的 13, 14-苯并-1, 4, 8, 11-(15-冠硫醚-4)(TTX) 为中性载体, 溶于加有增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的聚氯乙烯(PVC)四氢呋喃(THF)溶液中制成涂膜溶液, 将溶液涂布于石墨碳棒上制成银电极。其对银离子的线性响应范围为 $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 检出下限为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 响应斜率为 65 mV, 对 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的选择性系数分别为 8×10^{-2} 、 5×10^{-3} 、 1×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、 1×10^{-5} , pH 适用范围为 1.0~5.5, 内阻小于 $1 \text{ M}\Omega$ 。通过实验比较其主要性能与 7601 型商品银电极相近, 在结构简单、制作方便及成本低廉等方面颇具特色。使用 TTX 作中性载体制成碳棒涂膜式银电极目前尚未见有报道。

实 验

仪器和试剂 Orion 811 型 pH/mV 计, 90-02-00 型双层参比电极, 91-01-00 型 pH 玻璃电极, 7601 型银电极, Beckman Microlab 620 MX 型红外光谱仪, BH-02 型高分辨波谱仪(TMS 内标), ZHD-OIS 型色谱质谱计, 8mm 直径光谱纯石墨碳棒, 二级纯 PVC、DOP、THF 和 AgNO_3 。

TTX 的合成 参考文献方法^[1], 将 27.0 g 1, 3-丙二硫醇加入由 11.5 g 金属钠和 500 mL 无水乙醇配成的醇钠溶液中, 缓慢加入 40.25 g α -氯乙醇, 搅拌回流 4h, 放冷过滤, 滤液减压蒸去乙醇后收集 179~180°C/0.5 mm Hg 馏分, 得 39.0 g 1, 11-二羟基-4, 8-二硫十一烷, 无色透明液体, 产率 80%, $n_D^{20} 1.5530$, ν_{max} : 3352(OH), 2919(SCH), 1046($-\text{C}-\text{O}-$) cm^{-1} , 无 SH 峰。在通氮情况下将 39.0 g 1, 11-二羟基-4, 8-二硫十一烷、45.75 g 硫脲及 110 mL 浓盐酸混合, 搅拌回流 12 h, 冷后用 20% 的氢氧化钾溶液调节 pH 至 11~12, 再回流 3 h, 放冷分出油层, 减压蒸馏, 收集 156~158°C/0.3 mm Hg 馏分, 得 37.4 g 1, 4, 8, 11-四硫杂十一烷, 无色透明液体, 产率 81%, $n_D^{20} 1.5971$, ν_{max} : 2550(SH), 2919(SCH) cm^{-1} , 无 3000 cm^{-1} 以上吸收峰。我们改进了环化反应, 在含量为 99.9% 的氮气氛下, 将 10 g 1, 4, 8, 11-四硫十一烷加入

1985 年 1 月 17 日收到。修改稿于 1986 年 1 月 2 日收到。

由 10g 金属钠和 1.5L 无水乙醇配成的醇钠溶液中, 回馏 30 min, 加 11.6 g, α, α' -二溴邻二甲苯, 搅拌回流 4 h, 蒸去乙醇, 并将反应液浓缩至小体积, 冷却使结晶析出, 滤得晶体在无水乙醇中重结晶, 得 8.3g TTX, 无色晶体, 产率 57%, m. p. 93.5~95.0°C, $C_{15}H_{22}S_4$ (计算值: C, 54.54; H, 6.67; S, 38.79. 实测值: C, 54.07; H, 6.51; S, 39.08). ν_{\max} : 1450(C_6H_4), 3025(CH), 770、710(C_6H_4) cm^{-1} . δ_H : 1.89(2H, d), 2.72(4H, t), 2.88(8H), 4.01(4H) ppm. m/z : 330(M^+ , 计算值 330.4). 环化反应改进后产品纯度和产率都有所提高。

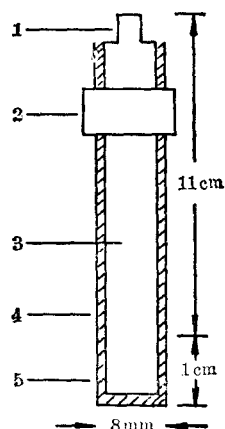


图 1 TTX-Ag 电极

1—连接头; 2—支持托; 3—石墨棒;
4—绝缘膜; 5—敏感膜

电极的制作 称取 10 mg TTX, 溶于 250 mg DOP 中, 加含 5% PVC 的 THF 溶液 6 mL, 混匀制得敏感膜涂液。电极装置见图 1, 在石墨碳棒下部及上部分别重复涂布 (五次) 敏感膜涂液及含 5% PVC 的 THF 溶液制成电极。电极初次使用应先浸泡于 $10^{-4} mol \cdot dm^{-3}$ 银离子溶液中 6 h 以上, 用水洗至约 130 mV (vs. SCE) 再进行测定; 再次使用前浸泡 30 min 即可。

电极性能的测试方法 电极的响应功能、选择性系数、pH 适用范围、内阻、响应时间及重现性等的测试方法与文献 [2] 类同。在相同条件下也与 7601 型商品银电极进行了比较。

结果和讨论

响应功能 测定结果见表 1 及图 2。

表 1 银电极的响应功能 E (mV, vs. SCE)

电 极	$c_{Ag^+} (mol \cdot dm^{-3})$							斜 率 (mV)
	1.00×10^{-7}	1.00×10^{-6}	1.00×10^{-5}	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-1}	
TTX-Ag-17	156	164	212	276	340	405	472	65
TTX-Ag-18	155	163	213	278	340	406	473	65
TTX-Ag-19	156	157	206	272	339	406	475	67
7601 型银电极	198	204	252	310	368	425	482	58

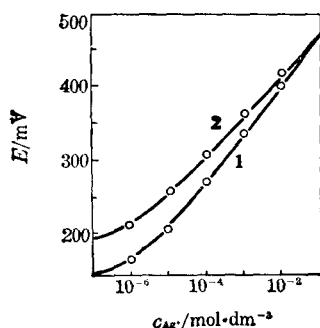


图 2 银电极的响应功能

1—TTX-Ag 电极; 2—7601 型银电极

从表1及图2看出 c_{Ag^+} 在 $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 范围, 浓度(c_{Ag^+})与电极电位 E 间的关系与理论关系式($E = K + S \lg c_{Ag^+}$)相符, 响应斜率 S 为 65 mV ; 根据 IUPAC^[3] 方法处理, 检测下限为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. 响应功能与 7601 型商品电极基本相同.

表2 银电极的选择性系数及 pH 适用范围

电 极	选择性系数 ($K_{Ag^+J}^{pot}$)					pH 适用范围
	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	
TTX-Ag 电极	8×10^{-2}	5×10^{-3}	1×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-5}	1.0~5.5
7061 型银电极	1×10^{-2}	1×10^{-3}	5×10^{-4}	3×10^{-4}	1×10^{-5}	1.0~5.5

注: 测定 $K_{Ag^+J}^{pot}$ 时, $c_{J^{2+}}$ 均固定为 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 测定 pH 适用范围时, c_{Ag^+} 固定为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

选择性系数及 pH 适用范围 混合溶液法测定结果见表 2.

从理论推测 TTX 为一含硫冠醚, 其中的硫属软碱原子, 根据软硬酸碱“相似相亲”规律, 它有可能与软酸金属离子如银、汞、铜等形成稳定配合物^[4]. 在干扰离子 J^{2+} 共存下, 中性载体膜银电极的电极电位方程式^[5]为:

$$E = K + S \lg (c_{Ag^+} + K_{Ag^+J}^{pot} c_{J^{2+}}^{1/2}) \quad \left(K_{Ag^+J}^{pot} = \frac{u_{RJ} \cdot k_{RJ} \cdot K_{RJ}}{u_{RAg} \cdot k_{RAg} \cdot K_{RAg}} \right)$$

式中 R 代表 TTX. TTX 与 Ag^+ 及 J^{2+} 形成配合物 RAg^+ 及 RJ^{2+} . 当它们的淌度 u 和在膜、液两相的分配系数 k 相近 (即 $u_{RAg} = u_{RJ}$, $k_{RAg} = k_{RJ}$) 时, $K_{Ag^+J}^{pot}$ 的大小主要受配合物稳定常数 K 的大小所决定, $K_{Ag^+J}^{pot}$ 小于 1 时, $K_{RJ} < K_{RAg}$, 说明 TTX- Ag^+ 配合物的稳定性比 TTX- J^{2+} 的大. 表 2 中的选择性系数值揭示了 TTX 与金属离子形成配合物的稳定性顺序为 TTX- Ag^+ > TTX-Hg²⁺ > TTX-Cu²⁺. 从表 2 看出电极的选择性和 pH 适用范围与 7601 型商品银电极基本相同.

电极的内阻用并联电阻法测得为 $0.3 \text{ M}\Omega$, 电极的重现性以标准偏差表示小于 1 mV , 电极的寿命连续使用三个月后性能无明显变异, 上述性能符合流动载体膜电极的一般要求. 碳棒涂膜式电极与膜内侧放置参比系统的一般电极及金属丝涂膜电极^[6] 相较, 具有结构简单、成本低廉及制作简便等优点.

参 考 文 献

- [1] Travis, K.; Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 2591.
- [2] 奚治文, 黄 枢, 张道悌, 李 晖, *分析化学*, **1986**, *14*, 102.
- [3] IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, **1976**, *48*, 129.
- [4] 武汉大学, 吉林大学, 中国科学技术大学, 中山大学, 南开大学编, “分析化学”, 人民教育出版社, 河北, **1978**, 第 196 页.
- [5] Morf, W. E., “*Studies in Analytical Chemistry 2, The principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*”, Akadémiai Kiadó Budapest, Hungary, **1981**, p. 289.
- [6] Cattrall, R. W.; Freiser, H., *Anal. Chem.*, **1971**, *43*, 1905.

Studies on the Coated Carbon Rod Ion-Selective Electrodes

II. 13, 14-Benzo-1, 4, 8, 11-tetrathia(15-crown-4) —PVC Membrane Silver Electrode

Xi Zhi-Wen* Li Jun-Zhu Yu Lin-Zhuang Zhang Dao-Ti

(Department of Chemistry, *Sichuan University, Chengdu*)

Yang Ji-Qiu Luo Shi-Qiong Wu Bang-Gui Cun Lin-Feng

(*Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu*)

Abstract

A new silver ion-selective electrode fabricated by coating a graphite rod with PVC membrane containing 13, 14-benzo-1, 4, 8, 11-tetrathia(15-crown-4) (TTX) as neutral carrier is described. This electrode exhibited a linear response to the silver ions within the concentration range $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ with a slope of 65 mV at pH 1.0 to 5.5. The detection limit was $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. The selectivity of Ag^+ relative to Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} were 8×10^{-2} , 5×10^{-3} , 1×10^{-4} , 5×10^{-4} and 1×10^{-5} respectively, and the membrane resistance was lower than $1 \text{ M}\Omega$. The principal behaviour was the same as that of the commercial silver electrode.