

对钠离子有选择性的中性载体

张 伟 黄嘉栋 胡宏纹

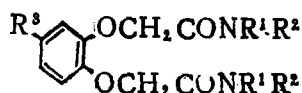
(南京大学化学系)

合成了十一种中性离子载体, 用它们制成钠离子选择性电极, 测定了电极的选择性系数并与文献报道的类似电极进行了比较。

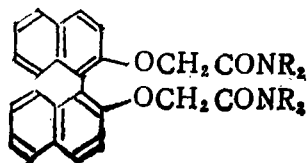
关键词: 中性载体 钠离子 膜电极 选择性系数

W. Simon等^[1]从七十年代初开始, 陆续报道了许多含有醚链结构的取代双酰胺和三酰胺, 其中一些化合物分别对 Li^{+} ^[2, 3]、 Na^{+} ^[4-6]、 Ca^{2+} ^[7]、 Ba^{2+} ^[8]等离子有选择性, 可以用来制备相应的离子选择性电极。

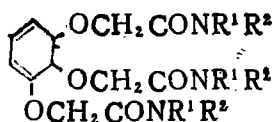
为了筛选性能良好的钠离子中性载体, 我们用新的简便的方法合成了一系列含醚链的取代酰胺1—11:



- | | |
|--|--|
| 1 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, $\text{R}^3 = \text{H}$; | 2 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, $\text{R}^3 = \text{NO}_2$; |
| 3 $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{R}^3 = \text{H}$; | 4 $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{R}^3 = \text{NO}_2$; |
| 5 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_{11}$ (环己基), $\text{R}^3 = \text{H}$; | |
| 6 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}^3 = \text{NO}_2$; | 7 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}^3 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$; |



- | | |
|----------------------------|--|
| 8 $\text{R} = \text{Ph}$; | 9 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$; |
|----------------------------|--|



- | | |
|---|--|
| 10 $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$; | 11 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_{11}$ |
|---|--|

其中除 1、3、5 为已知化合物外, 其余文献上尚未见报道。用电位法测定了这些化合物对钠离子的响应特性以及对其他碱金属和碱土金属离子的选择性。

本文于 1985 年 3 月 5 日到。

科学院科学基金资助项目, 曾在 1984 年 10 月全国第三次王冠化合物学术讨论会上报告。

实 验 部 分

1. 配体的合成 由 $\text{ClCH}_2\text{CONR}^1\text{R}^2$ 与相应的多元酚及无水碳酸钾在无水丙酮中, 少量碘化钠存在下作用得到。

2. 试剂和仪器 各种金属氯化物除 RbCl 为新疆冶金所生产的含量为99.5%的试剂外, 其余均为分析纯试剂。PVC粉为镇江化工厂产品。膜溶剂除 o -NPOE 为自制外, 其余均为化学纯试剂。THF为分析纯试剂经重蒸后使用。仪器使用PXJ-1B型数字式离子计(江苏电分析仪器厂), 232型玻璃电极和217型甘汞电极(上海电光器件厂)。

3. 电极制备 称取一定量的脲胺化合物, 溶于适量的膜溶剂中, 加入5%PVC-THF溶液, 混匀后倾入直径52.6mm的玻璃环中自然蒸发, 放置两天后取下, 切取直径9.5mm的膜贴于电极杆上, 用0.1M NaCl溶液作内参比溶液。

4. 电位测量及选择性系数的计算 以217型甘汞电极为参比电极, 外盐桥充以3M KCl溶液, 以上法制成的电极作指示电极, 静态下测定电位。溶液pH测定232型玻璃电极为指示电极, 用标准pH缓冲液定位。选择性电极在使用前置于1M NaCl溶液中活化一小时以上。玻璃电极使用前用蒸馏水浸泡活化一天。选择性系数用分别溶液法在0.1M浓度下测定。电池组成为: $\text{Ag}, \text{AgCl}/0.1\text{M NaCl}/\text{膜}/\text{待测液}/3\text{MKCl}/\text{饱和 KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ 。

5. 活度系数的近似计算 用以下近似公式计算阳离子的活度系数 $^{\circ}$;

$$\lg \gamma_{M^+} = \frac{-0.51\sqrt{I}}{1+1.30\sqrt{I}} + 0.06 I$$

$$\lg \gamma_{M^{2+}} = \frac{-2.04\sqrt{I}}{1+1.55\sqrt{I}} + 0.2 I$$

γ = 活度系数 I = 离子强度

结 果 与 讨 论

用化合物1—11作配体, 癸二酸二丁酯(DBS)作膜溶剂制成了PVC膜离子选择性电极, 用分别溶液法在0.1M浓度下测定各电极对碱金属和碱土金属离子的选择性系数, 其结果见表1。

表1中电极3的选择性系数与文献 $^{[5]}$ 报道的接近。比较电极1和2, 3和4, 5和6的性能, 可以看出在苯环上导入硝基使线性范围变窄(约小一个数量级), 选择性下降; 取代基为叔丁基的电极7与取代基为硝基的电极6对各种离子的选择性相近, 取代基的电性不是影响电极性能的决定性因素。

电极8和9分别与电极1和5相比较, 选择性明显下降, 说明两个醚氧原子的距离对配体的配合性能起着决定性的作用。

电极10和11分别与电极3和5比较, 选择性下降, 电极11与电极7比较选择性下降, 说明第三个醚链的作用相当于增加一个推电子的取代基, 取代基在配位原子的邻位对选择性系数的影响比在对位更为显著。

表 1 PVC 膜钠离子选择性电极的性能

Table 1 Properties of PVC Sodium Ion-Selective Membrane Electrodes

电极 elec- trode	膜组 memb. compos. ⁽¹⁾	响应时间 (min)	线性范围(M)	级差(mV)	选 择 性 系 数										Pot K _{Na,M}		
					H ₃ O ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺		
配体(%) DKS Aionoph. (%)	time	response	linear range	slope													
1	1.2	65.9	<1	2 × 10 ⁻³ ~ 1 × 10 ⁻¹	58.6	3.2 × 10 ⁻²	1.8 × 10 ⁻²	1	0.9	0.54	0.12	0.14	9.6 × 10 ⁻⁴	1.1 × 10 ⁻³	1.1 × 10 ⁻³	4.2 × 10 ⁻³	
2	0.6	68.4	<1	2 × 10 ⁻⁴ ~ 1 × 10 ⁻¹	54.8	1.3	5.9 × 10 ⁻²	1	2.9	6.1	0.64	0.37	1.4 × 10 ⁻³	2.6 × 10 ⁻³	6.8 × 10 ⁻³	8.1 × 10 ⁻³	
3	1.2	55.9	<1	2 × 10 ⁻³ ~ 1 × 10 ⁻¹	55.3	0.43	3.3 × 10 ⁻²	1	0.47	0.23	9.2 × 10 ⁻²	0.15	5.4 × 10 ⁻⁴	1.4 × 10 ⁻³	5.8 × 10 ⁻³	4.4 × 10 ⁻³	
4	1.2	65.9	<1	2 × 10 ⁻⁴ ~ 1 × 10 ⁻¹	58.5	0.71	7.5 × 10 ⁻²	1	0.66	2.0	0.38	0.13	9.6 × 10 ⁻⁴	2.8 × 10 ⁻³	2.9 × 10 ⁻³	6.1 × 10 ⁻³	
5	1.2	65.9	<1	2 × 10 ⁻³ ~ 1 × 10 ⁻¹	55.0	0.13	5.9 × 10 ⁻²	1	3.3 × 10 ⁻²	2.6 × 10 ⁻²	3.9 × 10 ⁻³	2.5 × 10 ⁻²	1.4 × 10 ⁻⁴	8.1 × 10 ⁻³	2.9 × 10 ⁻³	2.4 × 10 ⁻³	
6	1.2	65.9	<1	5 × 10 ⁻⁴ ~ 1 × 10 ⁻¹	57.7	1.3	6.9 × 10 ⁻²	1	8.2 × 10 ⁻²	0.28	4.7 × 10 ⁻²	7.5 × 10 ⁻²	7.4 × 10 ⁻⁴	1.5 × 10 ⁻²	1.2 × 10 ⁻²	1.3 × 10 ⁻³	
7	1.2	65.9	<1	9 × 10 ⁻⁴ ~ 1 × 10 ⁻¹	56.0	0.59	0.15	1	5.8 × 10 ⁻²	4.3 × 10 ⁻²	1.2 × 10 ⁻²	4.2 × 10 ⁻²	7.3 × 10 ⁻⁴	0.10	1.5 × 10 ⁻²	8.8 × 10 ⁻³	
8	1.2	65.9	<1	2 × 10 ⁻⁴ ~ 1 × 10 ⁻¹	57.0	0.19	2.3 × 10 ⁻²	1	0.28	0.87	0.18	0.13	7.9 × 10 ⁻⁴	2.8 × 10 ⁻³	3.2 × 10 ⁻³	7.9 × 10 ⁻³	
9	1.2	95.9	<1	4 × 10 ⁻⁴ ~ 1 × 10 ⁻¹	56.9	3.4	0.90	1	0.47	1.1	0.21	0.43	1.9 × 10 ⁻³	1.5 × 10 ⁻³	2.2 × 10 ⁻²	2.8 × 10 ⁻²	
10	55.9	<1	2 × 10 ⁻⁴ ~ 1 × 10 ⁻¹	57.6	0.18		0.16	1	0.78	0.67	0.18	0.28	1.4 × 10 ⁻³	5.8 × 10 ⁻³	1.7 × 10 ⁻²	8.0 × 10 ⁻²	
11	1.2	65.9	<1	6 × 10 ⁻⁴ ~ 1 × 10 ⁻¹	57.3	0.51	1.1	1	0.14	6.5 × 10 ⁻²	1.9 × 10 ⁻²	0.17	1.1 × 10 ⁻³	6.5 × 10 ⁻²	6.8 × 10 ⁻²	6.5 × 10 ⁻²	

⁽¹⁾ 其余组分为 PVC 含量。

The remaining composition is PVC.

从表 1 可以看出电极 5 的性能最好, 因此对它作了进一步的研究。

用 5 作配体, 分别以邻苯二甲酸二丁酯 (DBP), 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 (DIOP), 癸二酸二丁酯 (DBS), 癸二酸二辛酯 (DOS) 和邻硝基苯辛醚 (*o*-NPOE) 作膜溶剂制成的 PVC 膜离子选择电极的性能见表 2。

表 2 膜溶剂对电极 5 性能的影响

Table 2 Effects of Membrane Solvent on Properties of Electrode 5

膜溶剂 ¹⁾ membrane solvent	响应时间 response time (min)	线性范围(M) linear range	斜率 slope (mV)	$K_{Na,M}^{Pot}$										
				H ₃ O ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
DBP	<1	$2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$	57.6	0.26	8.8×10^{-2}	1	5.1×10^{-2}	0.13	1.9×10^{-2}	4.3×10^{-2}	4.0×10^{-4}	2.4×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.1×10^{-2}
DIOP	<1	$1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	55.6	0.15	8.8×10^{-2}	1	3.0×10^{-2}	3.9×10^{-2}	4.1×10^{-3}	1.9×10^{-2}	1.5×10^{-4}	5.3×10^{-2}	0.01	7.6×10^{-2}
DBS	<1	$2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$	55.0	0.13	5.9×10^{-2}	1	3.3×10^{-2}	2.6×10^{-2}	3.9×10^{-3}	2.5×10^{-2}	1.1×10^{-4}	8.1×10^{-3}	2.9×10^{-3}	2.4×10^{-3}
DOS	<1	$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$	55.8	0.30	0.12	1	5.0×10^{-2}	5.6×10^{-2}	1.3×10^{-2}	4.3×10^{-2}	3.4×10^{-4}	3.8×10^{-2}	1.9×10^{-2}	1.3×10^{-2}
<i>o</i> -NPOE	<1	$1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$	49.8	0.59	5.0×10^{-2}	1	2.7×10^{-2}	5.5×10^{-2}	1.1×10^{-2}	2.2×10^{-2}	4.5×10^{-3}	0.46	0.15	0.11

¹⁾膜组成(%)：配体 1.2%，膜溶剂 65.9%，PVC 32.9%。

membrane composition: ionophore 1.2%, membrane solvent 65.9%, PVC 32.9%

从表 2 可以看出, 用 DBS 和 DIOP 作膜溶剂制成的电极对钾离子和碱土金属离子的选择性都比较好。用极性大的 *o*-NPOE 作膜溶剂, 电极对碱土金属离子的选择性较差。

用 5 和 DBS 制成的 PVC 膜钠离子选择性电极在 10^{-3} M 氯化钠溶液中 24 小时电位漂移值为 ± 1.7 mV。将电极置于不同浓度的氯化钠溶液中, 分别以 0.1M 盐酸和饱和氢氧化钡溶液调节 pH 值, 测定在不同 pH 下的电位, 结果见图 1。

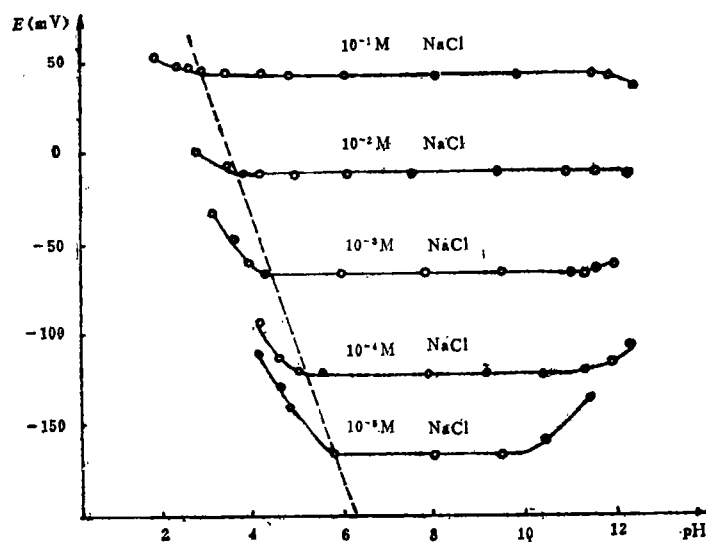


图1 电极 5 的适用 pH 范围

Fig.1 pH Range suitable for electrode 5

由于钡离子对电极有一定的干扰, 在低浓度氯化钠溶液中, 用氢氧化钡调节 pH, 使电极电位在较高 pH 下迅速上升。低 pH 下电位的升高是由于 H₃O⁺ 的干扰。

表 3 比较了电极 5 与文献报道的钠离子选择性电极的选择性系数。

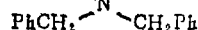
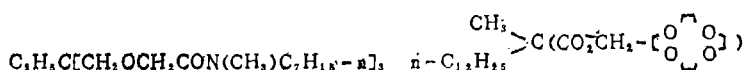
表 3 电极 5 与文献报道的钠离子选择性电极的选择性系数

Table 3: Selectivity Coefficients of Electrode 5 and Electrodes Reported in Literature

配体 ¹⁾ ionop- hore	膜溶剂 membrane solvent	H ₃ O ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
5	DBS	0.13	5.9×10 ⁻²	1	3.3×10 ⁻²	2.6×10 ⁻²	3.9×10 ⁻²	2.5×10 ⁻²	1.4×10 ⁻⁴	8.1×10 ⁻³	2.9×10 ⁻³	2.4×10 ⁻³
3 ⁽²⁾	DBS	0.50	3.3×10 ⁻²	1	0.46	0.18	8.0×10 ⁻²	0.16	7.0×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻²	6.3×10 ⁻³	4.5×10 ⁻³
12 ⁽⁴⁾	DBE ⁽²⁾	1.0	3.6×10 ⁻²	1	0.19	6.7×10 ⁻²	3.6×10 ⁻²	3.9×10 ⁻²	3.5×10 ⁻⁴	5.6×10 ⁻³	1.2×10 ⁻²	4.4×10 ⁻³
13 ⁽⁵⁾	DBS	1.3	3.3	1	3.4×10 ⁻²	1.6×10 ⁻²	1.1×10 ⁻²	4.1×10 ⁻²	6.1×10 ⁻⁴	3.8×10 ⁻²	9.2×10 ⁻³	4.3×10 ⁻³
14 ⁽¹⁰⁾	o-NPOE	—	1×10 ⁻³	1	9×10 ⁻³	4×10 ⁻³	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³	<2×10 ⁻⁴	<2×10 ⁻⁴	<2×10 ⁻⁴	<2×10 ⁻⁴

1) 12: PhCH2-N(CH2Ph)-C(=O)-O-C(=O)-N(CH2Ph)-Ph13: C1H5C[CH2OCH2CON(CH3)C7H15-n]

14:



2) DBE: 二苯醚

从中可以看出,与文献报道的酰胺类配体相比较,电极 5 的性能是优良的,但不及用双冠醚作配体的电极。

参 考 文 献

- [1] Simon, W., Pretsch, E., Ammann, D., Morf, W. E., Guggi, M., Bissig, R., Kessler, M., *Pure Appl. Chem.*, **44**, 613 (1975).
- [2] Guggi, M., Fiedler, U., Pretsch, E., Simon, W., *Anal. Lett.*, **8**, 857 (1975).
- [3] Kirsch, N. N. N., Funck, R. J. J., Pretsch, E., Simon, W., *Helv. Chim. Acta*, **60**, 2236 (1977).
- [4] Ammann, D., Pretsch, E., Simon, W., *Anal. Lett.*, **7**, 23 (1974).
- [5] Guggi, M., Oehme, M., Pretsch, E., Simon, W., *Helv. Chim. Acta*, **59**, 2417 (1976).
- [6] Vogtle, F., Kleiner, T., Leppkes, R., Laubli, M. W., Ammann, D., Simon, W., *Chem. Ber.*, **116**, 2028 (1983).
- [7] Vuileumier, P., Gazzotti, P., Caraloli, E., Simon, W., *Biochem. Biophys. Acta*, **467**, 12 (1977).
- [8] Guiggi, M., Pretsch, E., Simon, W., *Anal. Chim. Acta*, **91**, 101 (1977).
- [9] Ammann, D., Bissig, R., Guggi, M., Pretsch, E., Simon, W., Borowitz, I. J., Weiss, L., *Helv. Chim. Acta*, **58**, 1535 (1975).
- [10] Shono, T., Okahara, M., Ikeda, I., Kimura, K., Tamura, H., *J. Electroanal. Chem.*, **132**, 103 (1982).

NEUTRAL IONOPHORES FOR SODIUM ION

Zhang Wei Huang Jiadong Hu Hongwen

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

Eleven neutral ionophores for alkali cations were synthesized and used for the preparation of sodium ion selective membrane electrodes. The potentiometric selectivity coefficients $K_{Na,M}^{Pot}$ were determined and compared with those of similar electrodes reported in the literature.

Keywords: neutral ionophores sodium ion membrane electrode selectivity coefficient