

聚冠醚的合成和性质

VI. 聚冠醚为载体的碱金属离子选择性电极

刘芳 陆国元 李倩 王志林 胡宏纹

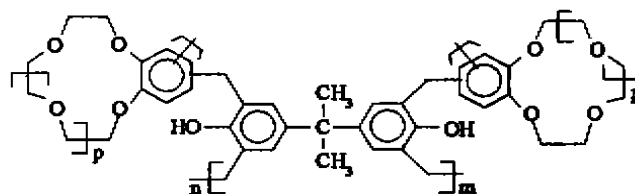
(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

本文报道以含有 12-冠-4、15-冠-5 和 18-冠-6 结构单元的双酚 A 型聚冠醚为载体的钠、钾和铯离子选择性电极的制备及电极响应特性的研究。结果表明三种电极都有较好的 Nernstian 响应特性和对碱金属及碱土金属的良好选择性。

关键词: 聚冠醚 钠离子 钾离子 铯离子 膜电极
选择性系数
分类号: O657.1

离子选择性电极

前文报道含有 12-冠-4、15-冠-5、18-冠-6 结构单元的线型双酚 A 型聚冠醚的合成, 它们分别具有选择性配合萃取钠离子、钾离子和铯离子的性质^[1,2], 同时可从工业废水中除去有害的微量镉离子和分离、富集、测定矿物中的金^[3,4]。本文报道以含 12-冠-4(1)、15-冠-5(2) 和 18-冠-6(3) 单元的双酚 A 型聚冠醚为载体制备了钠、钾和铯离子选择性膜电极, 用电位法测定了它们的响应特性以及对碱金属和碱土金属离子的选择性系数。聚冠醚的结构式为:



$p=1$ 1, $p=2$ 2, $p=3$ 3

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

自制的双酚 A 型聚冠醚 1、2 和 3 的熔融温度 (T_m) 分别为 60~73 °C、65~75 °C 和 60~75 °C, 数均分子量 ($\bar{M}_n$, $\times 10^{-4}$) 分别为 0.958、1.127 和 1.376^[2]。增塑剂邻硝基苯辛醚经 ¹H NMR、IR 及元素分析鉴定, 其沸点为 288~291 °C。四氢呋喃由金属钠干燥后蒸馏。碱金属和碱

收稿日期: 1998-02-17。 收修改稿日期: 1998-03-31。

* 通讯联系人。

第一作者: 刘芳, 女, 25 岁, 硕士研究生, 研究方向: 分子识别与酶模拟。

土金属氯化物均为分析纯试剂。去离子水的电阻率约为 $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。232 型玻璃电极和 217 型甘汞电极。PXJ-1B 型数字式离子计。

1.2 电极制备

以邻硝基苯辛醚为增塑剂,将双酚 A 型聚冠醚 1、2 和 3 作为载体分别制成 PVC 膜钠、钾和铯离子选择性电极,其制作方法类似文献[5]。测试前,将它们分别浸泡在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 、 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 和 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CsCl}$ 溶液中过夜。它们分别与饱和甘汞电极构成的电化学电池为: $\text{Ag} \cdot \text{AgCl} | \text{NaCl} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{膜} || \text{待测溶液} | \text{NH}_4\text{NO}_3 (10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{KCl} (\text{饱和}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Hg}$; $\text{Ag} \cdot \text{AgCl} | \text{KCl} (10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{膜} || \text{待测溶液} | \text{LiOAc} (0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{KCl} (\text{饱和}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Hg}$; $\text{Ag} \cdot \text{AgCl} | \text{CsCl} (10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{膜} || \text{待测溶液} | \text{NH}_4\text{NO}_3 (10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{KCl} (\text{饱和}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Hg}$ 。

1.3 电极性能的测试

电极响应功能分别以 NaCl 、 KCl 、 CsCl 溶液 ($10^{-6} \sim 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 由稀到浓测定。电极的选择系数 $K_{\text{Na}^+, \text{K}^+}^{\text{Pot}}$, $K_{\text{K}^+, \text{Na}^+}^{\text{Pot}}$, $K_{\text{Cs}^+, \text{Na}^+}^{\text{Pot}}$, $K_{\text{Cs}^+, \text{K}^+}^{\text{Pot}}$, $K_{\text{Cs}^+, \text{Rb}^+}^{\text{Pot}}$ 为混和溶液法,固定干扰离子 K^+ 、 Na^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 的浓度分别为 10^{-1} 、 10^{-1} 、 10^{-1} 、 10^{-3} 、 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。未加说明的为分别溶液法,均为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液。

2 结果与讨论

2.1 电极的响应

电极的响应斜率由相应的响应曲线的线性部分求得。同时根据 IUPAC 规定的方法^[4]求得检测下限。其结构列于表 1。

表 1 双酚 A 型聚冠醚 PVC 膜电极的响应功能
Table 1 Response Performance of PVC Membrane Electrodes Based on Bisphenol A Type Poly-crown Ethers

electrode	linear range/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	limit of detection/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	slope/ mV
sodium electrode	$3.2 \times 10^{-4} \sim 1.0$	4.8×10^{-5}	54.4
potassium electrode	$1.2 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$	5.0×10^{-5}	59.0
cesium electrode	$2.0 \times 10^{-5} \sim 4.0 \times 10^{-2}$	6.3×10^{-6}	54.0

从表 1 看出,分别以双酚 A 型聚冠醚 1、2 和 3 为载体的钠电极、钾电极和铯电极有较好的响应斜率,并且线性范围较宽,检测下限达 10^{-5} 或 10^{-6} 数量级。

2.2 电极的选择系数

电极对碱金属、碱土金属及铵离子的选择系数列于表 2。

表2 双酚A型聚冠醚PVC膜电极的选择系数

Table 2 Selectivity Coefficients of PVC membrane Electrode Based on Bisphenol A Type Poly-Crown Ethers

electrode	K _{ij} ^a								
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺
sodium electrode	1.5×10^{-2}	1	3.2×10^{-1}	1.5×10^{-1}	1.6×10^{-1}	1.1×10^{-1}	5.4×10^{-4}	4.8×10^{-1}	2.1×10^{-1}
potassium electrode	6.3×10^{-3}	8.1×10^{-4}	1	3.8×10^{-2}	5.5×10^{-2}	1.4×10^{-2}	4.0×10^{-5}	4.9×10^{-5}	8.8×10^{-5}
cesium electrode	4.7×10^{-3}	4.6×10^{-3}	5.2×10^{-2}	1.6×10^{-1}	1	4.0×10^{-2}	6.4×10^{-5}	7.0×10^{-5}	1.0×10^{-1}

从表2看到,钠电极、钾电极和铯电极对其余碱金属和碱土金属离子及铵离子的选择性系数大小次序分别为: $K^+ > Rb^+ \sim Cs^+ \sim NH_4^+ > Li^+ >$ 碱土金属离子, $Rb^+ > NH_4^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+ >$ 碱土金属离子, $Rb^+ > K^+ \sim NH_4^+ > Na^+ > Li^+ >$ 碱土金属离子。尤其钾电极,除了 Rb^+ 外,对其它测定的阳离子都有良好的选择系数。

2.3 应答时间和重现性

双酚A型聚冠醚1、2和3是线型缩聚物,在四氢呋喃中有较好的溶解度,和PVC也有良好的相溶性,它们并不从PVC膜中析出。三种电极在所使用的各种不同浓度中的响应时间均在30秒之内。相隔48小时测定的电位值偏差均小于 ± 2 mV。

以上讨论说明,双酚A型聚冠醚为载体的PVC膜电极(尤其是钾电极)具有良好的响应功能和电化学选择性。它们的选择性与前文^[1,2]报道的配合萃取苦味酸碱金属及碱土金属盐的选择性相一致。可以认为双酚A型聚冠醚分子中相邻的冠醚环之间或不同分子链上的冠醚环之间具有协同作用,含12-冠-4(腔穴直径1.2-1.5 Å)、15-冠-5(1.7~2.2 Å)和18-冠-6(2.6-3.2 Å)的双酚A型聚冠醚分别能与直径较大的金属离子 Na^+ (直径1.90 Å)、 K^+ (2.66 Å)和 Cs^+ (3.34 Å)选择性配合,这与双冠醚的配合性能相似。

参 考 文 献

- [1] LU Gao-Yuan(陆国元), WANG Zhi-Liu(王治流), TAN Hua(谭 华), WANG De-Fen(王德粉), HU Hong-Wen(胡宏纹), CHENG Rong-Shi(程榕时) *Gaofenzu Xuebao (Chinese Acta Polymerica Sinica)*, 1988, 6, 669.
- [2] LU Guo-Yuan(陆国元), JIANG Qin(蒋 琴), HAN Zong-Ren(韩宗仁), TANG Bin(汤 斌), ZHANG Wen-Bin(张文彬), WANG De-Fen(王德粉), HU Hong-Wen(胡宏纹) *Youji Huaxue (Chinese Org. Chem.)*, 1990, 10, 26.
- [3] LU Guo-Yuan(陆国元), ZHAO Yong-Zhong(赵永忠), TANG Bin(汤 斌) *Huaxue Shiji (Chinese Chemical Review)*, 1995, 5, 299.
- [4] QI Ling(戚 苓), LU Guo-Yuan(陆国元), ZHOU Hui(周 慧), BIAN Li-Li(边丽丽), LI Yu-Jia(李育佳), CHEN Gan(陈 刚) *The progress of Analytical Chemistry in China(分析化学进展)*, Editorial Board of Nanjing University, 1994, p904.
- [5] LU Guo-Yuan(陆国元), WANG De-Fen(王德粉), HU Hong-Wen(胡宏纹) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1988, 4(4), 91.
- [6] IUPAC, *Pure. Appl. Chem.*, 1976, 48, 129.

SYNTHESIS AND PROPERTY OF POLYCROWN ETHERS
(VI)SODIUM, POTASSIUM AND CESIUM ION SELECTIVE PVC
MEMBRANE ELECTRODES BASED ON BISPHENOL A TYPE POLYCROWN ETHERS

LIU Fang LU Guo-Yuan^{*} LI Qian WANG Zhi-Lin HU Hong-Wen

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Sodium, potassium and cesium ion selective PVC membrane electrodes based on bisphenol A type polycrown ethers containing 12-crown-4(1), 15-crown-5(2) and 18-crown-6(3) moities were prepared and their characteristics were investigated. The results showed that three electrod s exhibite good Nernstian responses and selectivity to other alkali and alkaline earth cations.

Keywords: polycrown ether sodium ion potassium ion cesium ion
membrane electrode selectivity coefficient