

文章编号: 1673-9868(2009)11-0049-04

以新型双穴位配合物为中性载体的 硫氰酸根离子选择性电极的研究^①

张丽娜, 牛学丽, 彭秀英, 芦冬涛, 和林涛

晋城职业技术学院 化工系, 山西 晋城 048000

摘要: 研制了基于 N,N'-双(2-水杨醛缩氨基苯基)1,3-丙二酸二酰胺合铜(II)[Cu(II)-BSAPM]为中性载体的阴离子选择性电极. 实验表明, 以[Cu(II)-BSAPM]为中性载体的电极对硫氰酸根(SCN⁻)具有良好的电位响应特性, 且呈现反 Hofmeister 行为, 其选择性序列从大到小为: SCN⁻, Sal⁻, I⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, Br⁻, NO₂⁻, Cl⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻. 在 pH=4.0 的磷酸盐缓冲体系中, 电极电位呈现近能斯特响应, 线性响应范围为 1.0×10⁻⁶~1.0×10⁻¹ mol/L, 斜率为 -55.9 mV/dec(25 °C), 检测下限为 8.0×10⁻⁷ mol/L. 采用交流阻抗技术及紫外可见光谱技术研究了电极的响应机理, 并将该电极用于实验室废水中 SCN⁻ 检测, 其结果令人满意.

关键词: N,N'-双(2-水杨醛缩氨基苯基)1,3-丙二酸二酰胺合铜(II); 中性载体; 硫氰酸根(SCN⁻)

中图分类号: O657

文献标识码: A

离子选择性电极具有操作方便, 成本低廉, 响应快、线性范围宽和选择性良好等特点, 因而成为实际分析工作中的有效工具之一^[1-3]. 由季铵盐、季磷盐及带正电荷的金属配合物作载体的阴离子选择性电极对阴离子的选择性呈现出经典的 Hofmeister 选择性序列, 即优先响 ClO₄⁻^[4-5]. 离子选择性电极研究领域目前的重要研究方向之一, 就是突破经典的 Hofmeister 次序, 设计合成高选择性的阴离子选择电极. 近几年来, 许多金属配位化合物由于其具有特殊的空间构型及适宜的 Lewis 酸度而被用作阴离子选择性电极的电活性物质^[6-9]. 相对于选择性呈经典的 Hofmeister 序列的阴离子选择性电极而言, 金属配合物型载体电极表现出了更高的选择性和灵敏度.

硫氰酸盐广泛存在于纺织印染、精细化工、电镀和钢浸渍等行业的废弃物中, 对水生动植物的生态环境有重大影响. 在分析应用领域, 已有多种分析方法可用来测定 SCN⁻ 的含量^[10-12], 与这些方法比较, 离子选择性电极具有制作简便, 成本低廉和测试快速等特点, 因此是一种具有应用前景的测定 SCN⁻ 的方法. 而目前文献所报道硫氰酸根离子选择性电极普遍存在线性范围窄、选择性不高等缺陷^[8,13]. 因此, 发展新的载体并用于研制出响应性能优良的硫氰酸根离子选择性电极既有理论意义又具有实际应用价值.

本文研究以原料低廉的 N,N'-双(2-水杨醛缩氨基苯基)1,3-丙二酸二酰胺合铜(II)、合镍(II)的金属配合物[M(II)-BSAPM](图 1)为载体的阴离子选择性电极, 实验结果表明: 以 N,N'-双(2-水杨醛缩氨基苯基)1,3-丙二酸二酰胺合铜(II)[Cu(II)-BSAPM]为载体的电极能优先响应 SCN⁻, 同时具有选择性高, 响应快和稳定性好等优点. 并采用紫外可见光谱分析技术和交流阻抗技术探讨了电极对 SCN⁻ 的响应机理, 将该电极初步应用于实验室废水分析, 结果比较满意.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

MP230pH 计(瑞士 Mettler Toledo 公司); PHS-3C 型酸度计(上海大中分析仪器厂); 紫外可见分光光

① 收稿日期: 2008-11-26

作者简介: 张丽娜(1980-), 女, 山西晋成人, 助教, 主要从事电化学研究.

度计(PE, Lambda 17, 美国 PE 公司); IM6e 型交流阻抗测试仪(德国 Zahner Elektrik 公司);

载体 N,N' -双(2-水杨醛缩氨基苯基)1,3-丙二酸二酰胺合铜(II)[Cu(II)-BSAPM]参见文献[14-15]方法合成,并按相同方法合成了 N,N' -双(2-水杨醛缩氨基苯基)1,3-丙二酸二酰胺合镍(II)[Ni(II)-BSAPM]. 增塑剂邻硝基苯基辛基醚(*o*-NPOE)按文献[16]合成. 其它试剂均为分析纯,水为二次去离子水经 $KMnO_4$ 处理重蒸馏.

1.2 电极的制备

按常规方法制备 PVC 膜及安装电极,电极电位由下列电池测定:

Ag, AgCl | KCl (0.1mol/L) || PVC 膜 | 测试液 || KCl (饱和) | Hg_2Cl_2 , Hg.

2 结果与讨论

2.1 电极的电位响应特性

在 $pH=4.0$ 的 0.01 mol/L 磷酸盐缓冲体系中,测试了含不同载体的电极对 SCN^- 的电位响应性能(图 2). 由图 2 所示,以 [Cu(II)-BSAPM] 为载体的电极对 SCN^- 在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 的浓度范围内呈能斯特响应,检测下限为 $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 响应斜率为 -55.9 mV/dec , 响应时间 $t_{95\%}$ 为 12 s. 电极在 $pH=4.0$ 条件下对 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ SCN^- 溶液连续测试 12 h, 发现电极电位读数的标准偏差在 1.13 mV ($n=36$). 电极在 $pH=4.0$ 的 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 和 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 SCN^- 溶液中往返多次交替测试 2 h, 其电位读数标准偏差为 0.91 mV ($n=14$). 电极在 2 个月内连续测定,其电位响应性能未见下降. 而以 [Ni(II)-BSAPM] 为载体的电极对 SCN^- 的电位响应性能较差(图 2).

2.2 pH 值对电位响应性能的影响

用磷酸盐缓冲体系配制 pH 值分别为 3.0, 4.0, 5.0, 5.5 的系列 SCN^- 溶液,测试了以 [Cu(II)-BSAPM] 为载体的电极对 SCN^- 的电位响应性能(图 3). 结果表明,当 pH 值为 4.0 时,电极电位响应性能最佳. 当 pH 值高于 4.0 时,电极电位响应斜率降低,线性范围变窄. 这可能是 OH^- 对电极产生干扰所致,溶液中 OH^- 能够取代 SCN^- 与载体中的金属离子轴向配位,随着溶液中 pH 值升高,这种作用会增强,干扰增大. 在以金属卟啉为载体的阴离子电极研究中也观察到类似的现象. 当 pH 值低于 4.0 时,由于 SCN^- 的质子化,减少了游离 SCN^- 的浓度,使其线性响应变差.

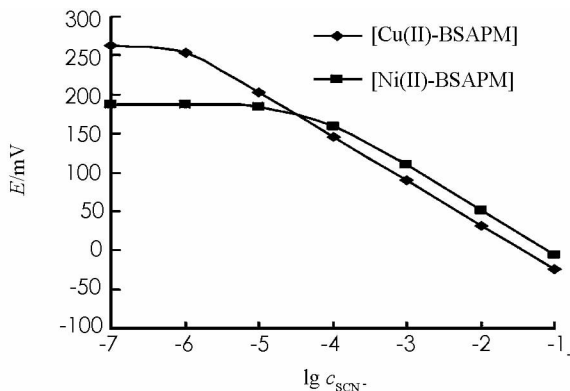


图 2 含不同载体 PVC 膜的电位响应曲线

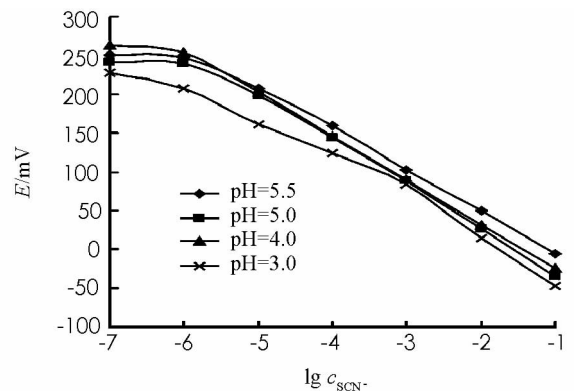


图 3 pH 值对电位响应性能的影响

2.3 电极的选择性

离子选择性系数是离子选择性电极的一个重要特性. 对于以 [Cu(II)-BSAPM] 为载体的 PVC 膜电极,采用分别溶液法测定了常见离子对 SCN^- 的电极选择性系数 $\log K_{SCN^-, j^{z_j}}^{pot}$, 并于经典的季磷盐三苯基十六烷基碘铵(HTOAI)^[6] 作对照(表 1). 由表 1 可知: 以 [Cu(II)-BSAPM] 为载体的电极对 SCN^- 有较高的选

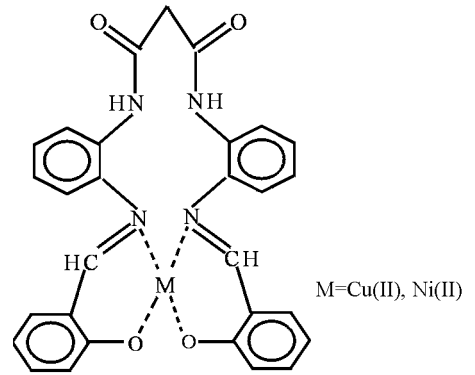


图 1 N,N' -双(2-水杨醛缩氨基苯基)1,3-丙二酸二酰胺金属配合物结构式
M=Cu(II), Ni(II)

择性, 并呈现反 Hofmeister 行为, 其选择性次序从大到小为: SCN^- , Sal^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , Br^- , NO_2^- , Cl^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

表 1 以 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-BSAPM}]$ 为载体的电极选择性系数, $\log K_{\text{SCN}^-, j}^{\text{pot}}$

载体	Interfering ion									
	SCN^-	Sal^-	I^-	ClO_4^-	NO_3^-	Br^-	NO_2^-	Cl^-	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
$[\text{Cu}(\text{II})\text{-BSAPM}]$	0	-1.1	-1.3	-1.4	-2.6	-2.7	-3.1	-3.6	-3.8	-4.4
HTOAI	0	-0.5	-0.5	1.4	-1.9	-2.5	-3.6	-4.7	-	-3.3

2.4 电极的响应机理

一些有机金属化合物作为阴离子载体呈现出明显的反 Hofmeister 选择性行为, 这种高选择性主要是基于中心金属原子与离子之间具有明显的相互作用以及配体自身的构型所致^[17]. 以 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-BSAPM}]$ 为电极膜载体对 SCN^- 呈现高选择性是基于载体本身的结构和中心金属原子 Cu^{2+} 与 SCN^- 之间有独特的作用. 从 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-BSAPM}]$ 的氯仿溶液与 NaSCN (0.1 mol/L) 溶液作用前后的紫外可见光谱图可以看出, $[\text{Cu}(\text{II})\text{-BSAPM}]$ 与 SCN^- 作用前后的谱图有明显差异 (图 4), 与 SCN^- 作用后其特征吸收波长发生红移 (从 416 nm 移到 425 nm), 且吸收峰的强度也显著增加. 这就进一步说明了载体 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-BSAPM}]$ 的中心原子 Cu^{2+} 与 SCN^- 之间发生了作用.

2.5 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 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-BSAPM}]$ 配合物为载体的 PVC 膜在 pH=4.0 磷酸盐缓冲体系中含不同浓度的 NaSCN 的交流阻抗行为 (图 5). 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 SCN^- 浓度的增加呈下降趋势, 当溶液中 SCN^- 浓度分别为 1.0×10^{-4} mol/L, 1.0×10^{-2} mol/L 时, 其对应的膜本体阻抗分别为 2.15×10^2 k Ω , 1.68×10^2 k Ω . 以上实验现象可表明, SCN^- 参与了传输, 载体携带 SCN^- 通过膜相的传输过程为可逆的电极过程, 这种传输过程受扩散控制.

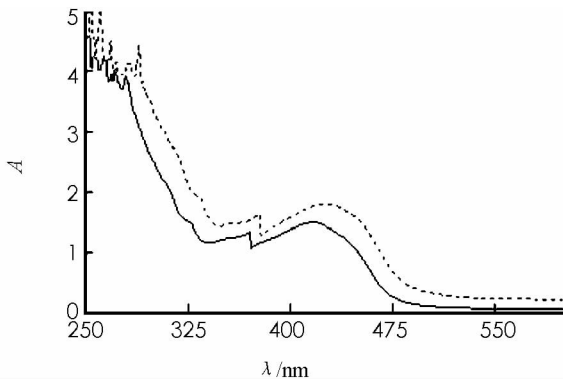


图 4 载体 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-BSAPM}]$ 的氯仿溶液与 0.1 mol/L 硫氰酸钠水溶液相互作用前(—)后(---)的紫外光谱图

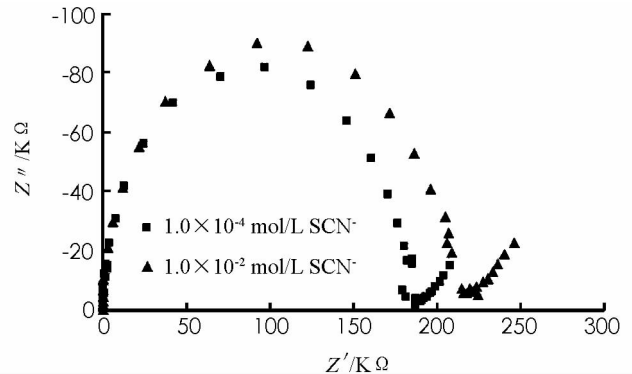


图 5 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-BSAPM}]$ 为载体 PVC 膜交流阻抗谱图

2.6 电极的初步应用

将该电极用于实验室废水中 SCN^- 含量的测定, 所得结果与 HPLC 法测定结果列于表 2. 两种方法测得样品中 SCN^- 含量基本一致, 结果表明该电极对实际样品中硫氰酸根含量的检测是可行的.

表 2 电极和 HPLC 法对实验室废水中 SCN^- 离子的检测比较

方法	样品 1 (SCN^- , mm) ^a	样品 2	样品 3	样品 4
电校法	1.68 ± 0.03	2.23 ± 0.04	1.91 ± 0.02	2.62 ± 0.05
HPLC 法	1.72 ± 0.04	2.25 ± 0.06	1.95 ± 0.03	2.66 ± 0.06

a. $\pm \text{SD } n=4$.

参考文献:

- [1] Antonisse M M G, Reinholdt D N. Potentiometric Anion Selective Sensors [J]. Electroanalysis, 1999, 11(14): 1035 - 1048.
- [2] Janata J, Jasowicz M, Devaney D M. Chemical Sensors [J] Anal. Chem, 1994, 66(12): 207 - 228.

- [3] Bühlmann P, Pretsch E, Bakker E. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors [J]. *Chem Rev*, 1998, 98(4): 1593 – 1688.
- [4] Sollner K, Shean G M. Liquid Ion-Exchange Membranes of Extreme Selectivity and High Permeability for Anions [J]. *J Am Chem Soc*, 1964, 86(9): 1901 – 1902.
- [5] Pranis D M, Telting-Diaz M, Meyerhoff M E. Potentiometric Ion⁻, Gas⁻, and Bio-Selective Membranes Electrodes [J]. *Crit Rev Anal Chem*, 1992, 23(3): 163 – 186.
- [6] Liu D, Gao D, Li J Z, Yu R Q. Schiff Base Complexes of Cobalt(II) as Neutral Carriers for Highly Selective Iodide Electrodes [J]. *Anal Chem*, 1993, 65: 2572 – 2575.
- [7] Shahrokhian S, Hamzehloei A, Bagherzadeh M. Chromium(III) Porphyrin as a Selective Ionophore in a Salicylate-Selective Membrane Electrode [J]. *Anal Chem*, 2002, 74(14): 3312 – 3320.
- [8] Amini M K, Shahrokhian S, Tangestaninejad S. Thiocyanate-Selective Electrodes Based on Nickel and Iron Phthalocyanines [J]. *Anal Chim Acta*, 1999, 402(1): 137 – 143.
- [9] Dai J Y, Chai Y Q, Yuan R, et al. Bis-Dimethylaminobenzaldehyde Schiff Base Cobalt(II) Complex as Neutral Carrier for Highly Selective Iodide Electrode [J]. *Analytical Sciences*, 2004, 20(12): 1661 – 1665.
- [10] 潘春秀, 王伟, 白林山. 催化光度法测定微量硫氰酸根 [J]. *安徽工业大学学报*, 2007, 24(3): 282 – 284.
- [11] 衷明华. 流动注射-共振光散射联用技术测定硫氰酸根含量的研究 [J]. *安徽农业科学*, 2008, 36(19): 7983 – 7984.
- [12] 卫伟, 钱予华, 李全民. 丙醇-水体系萃取浮选铜间接测定硫氰酸根 [J]. *分析实验室*, 2007, 26(1): 1 – 4.
- [13] Li Z Q, Wu Z Y, Yuan R, et al. Thiocyanate-Selective PVC Membrane Electrodes Based on Mn(II) Complex of N,N'-Bis-(4-Phenylazosalicylidene) *o*-Phenylene Diamine as a Neutral Carrier [J]. *Electrochim Acta*, 1999, 44(15): 2543 – 2548.
- [14] 龙云飞, 蔡铁军, 邓谦, 等. 新型双穴位配体及其铜(II)、镍(II)配合物的合成与表征 [J]. *湘潭师范学院学报*, 2000, 21(3): 12 – 15.
- [15] 彭振山, 龙云飞, 蔡铁军, 等. N,N'-双(2-氨基苯基)草酸二酰胺的合成—兼论其与 Cu(II)的配位行为 [J]. *吉首大学学报(自然科学版)*, 2000, 21(4): 59 – 62.
- [16] Horning E C. *Org Synth Coll Vol III* [M]. New York: Wiley, 1955: 140 – 141.
- [17] Chaniotakis N A, Park S B, Meyerhoff M E. Salicylate-Selective Membrane Electrode Based on Tin(IV) Tetraphenylporphyrin [J]. *Anal Chem*, 1989, 61(6): 566 – 570.

A Thiocyanate-Selective Membrane Electrode Based on the Novel Bis-Site-Ligand Complexes as Neutral Carrier

ZHANG Li-na, NIU Xue-li, PENG Xiu-ying,
LU Dong-tao, HE Lin-tao

Jincheng Vocational and Technical College, Jincheng, Shanxi 048000, China

Abstract: A new PVC membrane electrode based on N,N'-bis(2-salicylaldehyde-amino phenyl) malondiamide copper(II) [Cu(II)-BSAPM] as neutral carrier is described. The results show that the electrode based on [Cu(II)-BSAPM] displays an excellent potentiometric response to thiocyanate ion and an anti-Hofmeister selectivity sequence in the following order: SCN⁻, Sal⁻, I⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, Br⁻, NO₂⁻, Cl⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻. The electrode exhibits near Nernstian potential linear range of $1.0 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-1}$ mol/L with a detection limit of 8.0×10^{-7} mol/L and a slope of -55.9 mV/dec in pH=4.0 phosphate buffer solution at 25 °C. The response mechanism is discussed in view of the A. C. impedance technique and the UV spectroscopy. Applied to wastewater analysis in laboratory, the electrode gave satisfactory results.

Key words: N,N'-bis(2-Salicylaldehyde-amino phenyl) malondiamide copper(II); ion-selective electrode; neutral carrier; thiocyanate ion