

文章编号: 1673-2383(2015)05-0096-05

网络出版网址:

网络出版时间: 2015-10-19 14:44:28

以 N-(苯并[1-3]二噁茂-5-亚甲基)-1H-苯并咪唑-2-甲酰肼为载体的 PVC 膜铬离子选择电极的研究

陆艳琦¹, 王洪涛¹, 颜振宁²

(1. 郑州铁路职业技术学院 药学系, 河南 郑州 450052; 2. 郑州大学 化学系, 河南 郑州 450052)

摘要:制备了以 N-(苯并[1-3]二噁茂-5-亚甲基)-1H-苯并咪唑-2-甲酰肼为载体的 PVC 膜电极. 结果表明:该电极对铬(III)离子在 10^{-1} ~ 10^{-6} mol/L 的浓度范围内有良好的响应性能, 响应斜率为 22.9 mV/decade, 检测下限为 4.6×10^{-7} mol/L. 电极具有较好的抗干扰性、重现性和稳定性, 能在 pH 值为 1.13~6.15 的范围内和体积分数小于 20% 的乙醇溶液中使用. 可用于水样品中铬含量的直接测定和电位滴定 Cr^{3+} 的指示电极.

关键词: N-(苯并[1-3]二噁茂-5-亚甲基)-1H-苯并咪唑-2-甲酰肼; 铬(III); 离子选择电极

中图分类号: TS201.2

文献标志码: B

0 前言

铬及其化合物在工业生产中应用广泛^[1]. 铬在水体、土壤等环境中主要以铬(III)、铬(VI)形式存在, 其化学性质比较稳定^[2-3]. 铬是人体必需的微量元素之一, 但吸入过量铬会引起中毒, 甚至致癌^[4-6]. 铬(VI)是公认的致癌物^[7-8]. 铬(III)与铬(VI)在自然水体、土壤等环境中可发生转化^[9-11]. 因此环境体系中铬含量的测定, 对控制铬污染意义重大. 苯并咪唑酰肼类物质因其结构中含有配位能力较强的 N 原子和 O 原子, 能与过渡金属形成稳定的配合物^[12], 因此可成为离子选择电极的载体. 作者以 N-(苯并[1-3]二噁茂-5-亚甲基)-1H-苯并咪唑-2-甲酰肼为载体, 研制了铬(III)离子选择性电极, 并对其性能和实用价值进行了研究.

1 材料与方 法

1.1 试剂

载体 L(N-(苯并[1-3]二噁茂-5-亚甲基)-1H-苯并咪唑-2-甲酰肼)按文献[13]合成, 结构如图 1 所示.

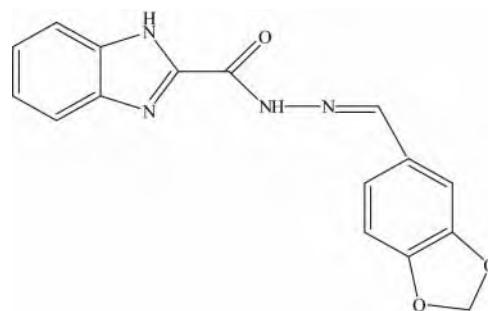


图 1 载体 L 的结构

Fig. 1 Chemical structure of ionophore L

1.2 仪器及膜电极制备

model 6071 微电脑型酸碱度温度计: 上海任氏电子有限公司; PXS-215 型离子活度计: 上海雷磁仪器厂; 217 型饱和甘汞电极、JB-1 型磁力搅拌器: 上海雷磁仪器厂新泾分厂.

称取载体 3.0 mg, 按照质量分数为 66.0%: 33.0%:1.0%的比例将增塑剂、PVC 粉、载体 L 称量

收稿日期: 2015-05-26

基金项目: 郑州铁路职业技术学院骨干教师基金

作者简介: 陆艳琦(1972-), 女, 吉林榆树人, 副教授, 从事电化学分析研究.

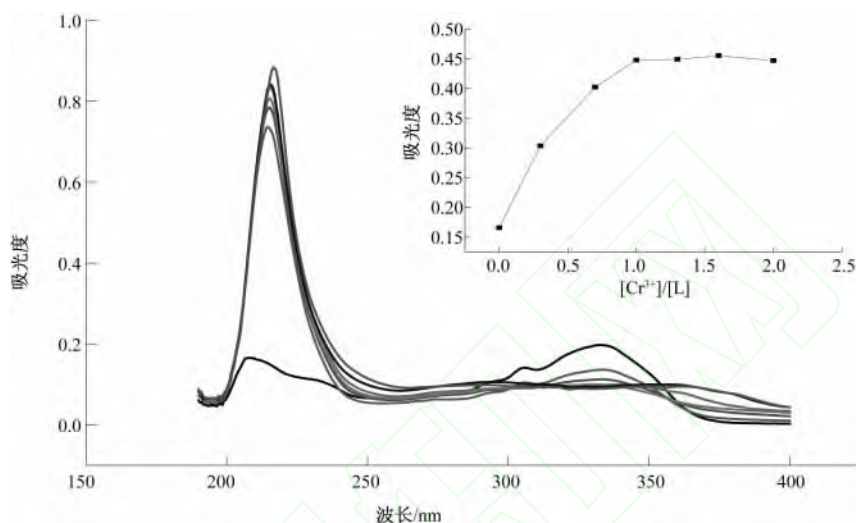
后溶于约 5 mL 四氢呋喃(THF)中,倒入粘在载璃片上的玻璃环中,待 THF 挥发 24 h 后得含离子载体主膜. 用打孔器将膜切成直径 6 mm 大小的圆片,用 5% PVC 的 THF 溶液将其粘电极杆上晾干. 电极使用前在 0.01 mol/L Cr^{3+} 溶液中活化 24 h. 电位测量采用如下的体系:

$\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2\text{KCl} | (\text{饱和}) | 0.1 \text{ mol/L LiAc} || \text{测试液} || \text{PVC 膜} | 0.01 \text{ mol/L KCl} | \text{AgCl}$.

2 结果与分析

2.1 紫外-可见吸收光谱法测定稳定常数

乙腈作溶剂配制浓度为 5.0×10^{-6} mol/L 载体 L 的溶液,按照 $[\text{Cr}^{3+}]/[\text{L}]$ 的配比为 0、0.3、0.7、1.0、1.3、1.6、2.0 的顺序,向此溶液中加入硝酸铬,测定溶液的吸光度 A ,紫外-可见吸收光谱图见图 2. 由图 2 可知,在乙腈溶剂中载体 L 在 208 nm 和 333



注:内插图为摩尔比例图, $[\text{Cr}^{3+}]/[\text{L}]$ 的配比分别为 0、0.3、0.7、1、1.3、1.6、2.0.

图 2 载体 L 的乙腈溶液 (5.0×10^{-6} mol/L) 中加入不同浓度 Cr^{3+} 后的紫外吸收光谱

Fig. 2 Electronic absorption spectra of ligand L in acetonitrile (5.0×10^{-6} mol/L) in the presence of increasing concentration of Cr^{3+} ion

nm 处有明显的吸收峰,加入 Cr^{3+} 后载体 L 的最大吸收峰发生了明显的红移,说明 Cr^{3+} 与载体 L 发生了配位反应,因此,载体 L 可以作为活性物质来识别 Cr^{3+} . 摩尔比例图(图 2 中的插图)显示,曲线在 $[\text{Cr}^{3+}]/[\text{L}] = 1$ 时出现明显拐点,说明载体 L 与 Cr^{3+}

形成了 1:1 的配合物,根据摩尔比法计算配合物的稳定常数为 $K = 3.57 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$.

2.2 膜组分的优化

电极膜的组成影响膜电极的响应性能,需要对电极膜进行优化,结果见表 1.

表 1 膜电极的组成和电极响应性能

Table 1 Composition of PVC membrane electrodes and their response characteristics

电极组成 /%				斜率 Slope ± 0.5 (mV/decade)	线性范围 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	检测下限 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
载体 L	增塑剂	离子定域体 Additive (相对 L 的摩尔百分比)	PVC			
1.0	DOS, 66.0	0	33.0	22.0	$1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	4.6×10^{-7}
1.0	DBP, 66.0	0	33.0	32.1	$1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	2.1×10^{-7}
1.0	DOP, 66.0	0	33.0	33.3	$1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	4.8×10^{-7}
1.0	o-NPOE, 66.0	0	33.0	34.6	$1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	5.2×10^{-7}
0.50	DOS, 66.3	0	33.2	16.7	$1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	6.3×10^{-7}
1.5	DOS, 65.7	0	32.8	30.5	$1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-5}$	7.9×10^{-6}
1.0	DOS, 66.0	NaTPB, (5.08 mol%)	33.0	51.9	$1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	2.3×10^{-6}
1.0	DOS, 66.0	NaTPB, (10.49 mol%)	33.0	54.8	$1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	1.3×10^{-6}
1.0	DOS, 66.0	KTpClPB, (5.86 mol%)	33.0	52.1	$1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-5}$	2.7×10^{-6}
1.0	DOS, 66.0	KTpClPB, (11.08 mol%)	33.0	56.9	$1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-5}$	5.6×10^{-6}

增塑剂能影响载体在膜相中的流动性,对膜电极性能有重要的影响.作者采用了癸二酸二异辛酯(DOS)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)以及邻硝基苯辛醚(o-NPOE)4种极性不同的增塑剂来提高膜的响应性.从表1可见,DOS为增塑剂的电极对 Cr^{3+} 的响应为近能斯特响应,响应斜率最接近能斯特斜率.

在增塑剂和PVC用量恒定的条件下,测定了活性物质用量对膜电极性能的影响,由表1可知,以DOS为增塑剂,膜相中载体L的质量分数为1.0%时,电极对 Cr^{3+} 的响应斜率较好.

将少量离子定域体加入到阳离子电极膜中可以改善电极的性能和选择性.作者采用四苯硼钠(NaTPB)和四(4-氯)苯硼钾(KTPClPB)作离子定域体加入到上面已优化的电极膜中,测定了电极对 Cr^{3+} 的响应性能.从表1可知,离子定域体的加入使电极呈现超能斯特响应.这可能是由于配体L与定域体发生了相互作用,形成了离子对,增加了阴离子在膜中的淌度,使铬离子的淌度减少,从而使选择电极对铬离子的响应性能降低.

通过优化实验,最终得到电极膜的组分及质量分数为: $w(\text{载体}):w(\text{DOS}):w(\text{PVC})=1.0:66.0:33.0$.此PVC膜电极在 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ mol/L范围内对 Cr^{3+} 的响应斜率为22.0 mV/decade,检测下限为 4.6×10^{-7} mol/L,具有最佳膜组分的电极对 Cr^{3+} 响应如图3所示.

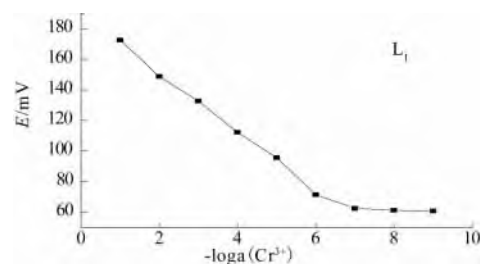


图3 具有最优膜组分的PVC膜电极对 Cr^{3+} 的电位响应

Fig. 3 Potentiometric responses of PVC membrane electrode based on L with the optimum composition to Cr^{3+}

2.3 电极的选择性

Cr^{3+} 选择电极的选择性系数($\log K_{\text{Cr}^{3+},M}^{\text{Pot}}$)采用分别溶液法(SSM)和固定干扰离子浓度法(FIM)测定,结果见表2.由表2可知,大部分碱金属、碱土金属及过渡金属离子不干扰电极对 Cr^{3+} 的响应,但 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 对电极的测定有一定的干扰.另外采用分别溶液法和固定干扰离子浓度法测定的结果有一定的差异,这是由于分别溶液法是测定待测离子与干扰离子单独存在时的电位,并未考虑到实际溶液体系中离子间存在的相互干扰,这也是利用分别溶液法得到的选择性系数与电极实际选择性系数有较大偏差的原因.

表2 Cr^{3+} 选择电极对各种干扰离子的选择性系数

Table 2 Selectivity coefficients of various interfering ions(M^{n+}) for the different Cr^{3+} selective electrodes

干扰离子	$\log K_{\text{Cr}^{3+},M}^{\text{Pot}}$		干扰离子	$\log K_{\text{Cr}^{3+},M}^{\text{Pot}}$	
	SSM	FIM		SSM	FIM
NH_4NO_3	-2.46	-4.18	$\text{Cd}(\text{Ac})_2$	-0.56	-1.21
KNO_3	-2.43	-4.05	HgCl_2	0.32	-0.12
NaNO_3	-2.56	-4.36	AgNO_3	-0.11	-0.28
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	-1.83	-3.46	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	-0.42	null
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	-1.71	-3.63	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.18	0.05
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	-1.11	-2.10	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0.18	-0.11
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	-1.54	-2.83	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	-2.95	-4.73
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	-1.51	-2.70	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	-2.34	-4.17
MnSO_4	0.49	-0.98			

2.4 溶剂效应

在实际测量中,有机溶剂会对测定产生影响.为此本试验测定了所研究的电极在体积分数为10%、20%、30%的乙醇水溶液中对 Cr^{3+} 的响应情况,结果见表3.由表3可见,当乙醇溶液的浓度大于20%,此电极的响应斜率升高,响应范围减小.

可见乙醇的存在影响电极的测量.这可能是因为乙醇溶液对膜中的活性物质有溶解作用,随着乙醇浓度的增加,载体从电极膜中逐渐渗出,影响了电极的性能.因此此电极可在不大于20%的乙醇溶液中使用.

表3 溶剂效应对电极性能的影响

Table 3 Influence of solvent on the response characteristics of the electrode

乙醇体积分数 /%	斜率(mV/decade)	工作浓度 / (mol·L ⁻¹)	线性相关系数	检出限 / (mol·L ⁻¹)
0	22.90	1.0 × 10 ⁻⁶ ~1.0 × 10 ⁻¹	0.999 9	4.6 × 10 ⁻⁷
10	18.9	1.0 × 10 ⁻⁶ ~1.0 × 10 ⁻¹	0.990 7	2.9 × 10 ⁻⁷
20	13.7	1.0 × 10 ⁻⁵ ~1.0 × 10 ⁻¹	0.981 0	3.7 × 10 ⁻⁶
30	12.4	1.0 × 10 ⁻⁵ ~1.0 × 10 ⁻¹	0.995 5	5.1 × 10 ⁻⁶

2.5 pH 值对电极响应性能的影响

用 HNO₃ 和 NaOH 调节测试液的 pH 值, 测定不同 pH 值条件下浓度为 1.0 × 10⁻³ mol/L 和 1.0 × 10⁻⁴ mol/L Cr(NO₃)₃ 溶液的电位值, 结果见图 4. 由图 4 可知, 此电极在 pH 为 1.13~6.15 的范围时, 电极电位的变化基本与溶液 pH 无关. 在 pH 小的区域内电位逐渐增加, 这可能由于载体质子化的缘故; 而 pH 值较大时电位明显降低, 这可能与溶液中 Cr³⁺ 与 OH⁻ 生成 Cr(OH)₃ 有关.

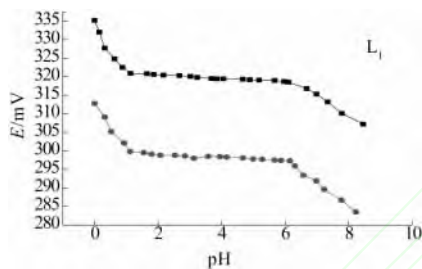


图4 pH 值对电极响应的影响

Fig. 4 The influence of pH value on the electrode response

2.6 电极的重现性、稳定性、响应时间

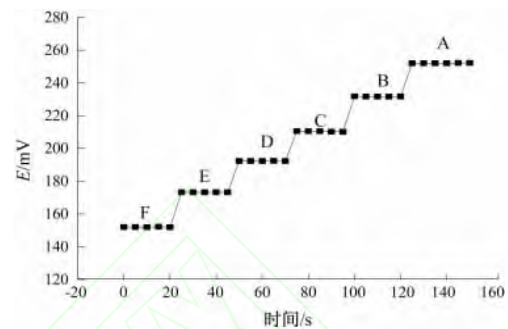
将电极交替置于 1.0 × 10⁻³ mol/L 和 1.0 × 10⁻⁴ mol/L 的 Cr(NO₃)₃ 溶液中轮流测定 10 次, 结果表明, 测得电极响应斜率的标准偏差小于 1.1 mV. 将电极浸入到浓度为 1.0 × 10⁻³ mol/L 的响应离子溶液中, 连续测定 8 h, 电极电位漂移 0.35 mV/h. 说明电极稳定性和重现性较好.

电极的响应时间是在电极的响应范围 (10⁻⁶~10⁻¹ mol/L) 内, 将待测溶液的浓度由 10⁻⁶ mol/L 快速增加 10 倍, 即溶液浓度分别达到 10⁻⁵、10⁻⁴、10⁻³、10⁻²、10⁻¹ mol/L, 测定电极电位达到其稳定电位值 95% 所需的时间, 结果见图 5, 该电极对 Cr³⁺ 的响应时间在 10 s 以内.

2.7 电极应用

2.7.1 用作电位滴定 Cr³⁺ 的指示电极

图 6 为 0.1 mol/L EDTA 溶液滴定 30 mL 1.0 × 10⁻² mol/L Cr³⁺ 溶液的滴定曲线, 该曲线呈现明显的拐点, 因此 Cr³⁺ 电极可作为 EDTA 滴定 Cr³⁺ 的指示电极.



(A) 1.0 × 10⁻¹ mol/L, (B) 1.0 × 10⁻² mol/L, (C) 1.0 × 10⁻³ mol/L, (D) 1.0 × 10⁻⁴ mol/L, (E) 1.0 × 10⁻⁵ mol/L, (F) 1.0 × 10⁻⁶ mol/L.

图5 电极动力学响应时间

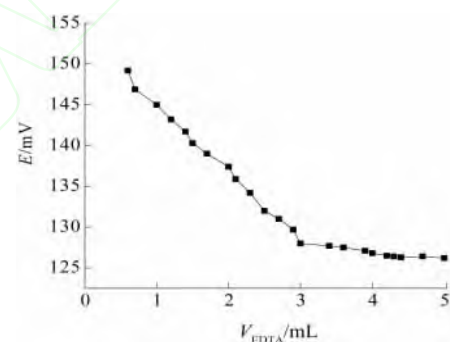
Fig. 5 Dynamic response time of Cr³⁺-ISE

图6 0.1 mol/L EDTA 滴定 30 mL 1.0 × 10⁻² mol/L Cr³⁺ 溶液的滴定曲线 (pH 4.0)

Fig. 6 Potentiometric titration curve of 30 mL of a 1.0 × 10⁻² mol/L Cr³⁺ ion solution with 0.1 mol/L EDTA at pH 4.0 using the proposed sensor as an indicator electrode

2.7.2 回收试验

用研制的电极分别在蒸馏水、茶水、自来水中对 Cr³⁺ 做回收试验, 结果见表 4, 回收率为 92%~101%, 说明电极可以用来测定水样中的 Cr³⁺ 离子.

3 结论

N-(苯并[1-3]二噁茂-5-亚甲基)-1H-苯并咪唑-2-甲酰胺可以作为 Cr³⁺ 离子选择电极的活性载体, 其以 DOS 为增塑剂的 PVC 膜离子选择电

表 4 铬的回收率试验

Table 4 Application of the proposed chromium(III) ion electrodes for determination of Cr³⁺ ion in various real samples.

样品	加入量/(mmol·L ⁻¹)	检出量/(mmol·L ⁻¹)	相对标准偏差 RSD/%	回收率/%
蒸馏水	0	-	-	-
	0.01	0.009 3	3.3	93
茶水	0	0.000 9	3.8	-
	0.01	0.010 1	4.2	92
自来水	0	0.000 2	3.9	-
	0.01	0.010 3	3.7	-

极,可用于水样品中铬含量的直接测定和电位滴定 Cr³⁺的指示电极。

参考文献:

- [1] 赵美萍,绍敏.环境化学[M].北京:北京大学出版社,2005:203-204.
- [2] 潘崇,丁绍兰.铬在土壤和植物中的吸附、迁移和累积规律研究进展[J].西部皮革,2011(2):22-25.
- [3] 孙游云.铬对植物体生长生理的影响及其在植物中的积累规律[J].环境污染与防治,2001,23(1):45-46.
- [4] 汤克勇.铬的污染源及其危害[J].皮革科学与工程,1997,7:33-37.
- [5] Kotas J, Stasicka Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation[J]. Environ Pollut, 2000, 107: 263-283.
- [6] Casadevall M, Frescopo, Kortenkamp A. Chromium (VI)-mediated DNA damage: Oxidative pathways resulting in the formation of DNA breaks and basic sites[J]. Chemico-Biological Interactions, 1999, 123: 117-132.
- [7] 武红叶,曾明.六价铬致癌机制的研究进展[J].癌变、畸变、突变,2006(6):491-493.
- [8] 魏大成.铬暴露与多发性原发性鼻腔癌的关系[J].国外医学:医学地理分册,2003:69-69.
- [9] Pettine M, Millero F J. Chromium speciation in seawater: the probable role of hydrogen peroxide[J]. Limnol Oceanogr, 1990, 35: 730-736.
- [10] Bartlett J, James B. Behavior of Chromium in soils: III Oxidation[J]. Environ Qual, 1979(8):31-35.
- [11] Wittbrodt P R, Palmer C D. Reduction of Cr(VI) in the presence of excess of soil fulvic acid[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29: 255-263.
- [12] 肖文,张华新,卢忠林,等.酰胺化化合物的分类、配位和性质[J].中山大学学报,2001,40(1):39-43.
- [13] 王洪涛,廖新成.含酰胺基团的苯并咪唑类化合物的合成及生物活性的研究[J].郑州铁路职业技术学院学报,2010(3):19-22.

PVC CR(III) ION SELECTIVE ELECTRODE BASED ON N-(BENZO[D][1,3]DIOXOL-5-YLMETHYLENE)-1H-BENZO[D]IMIDAZOLE-2-CARBOHYDRAZIDE

LU Yan-qi¹, WANG Hong-tao¹, YAN Zhen-ning²

(1. Department of Pharmacy, Zhengzhou Railway Vocational & Technical College, Zhengzhou 450052, China;

2. College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: A PVC Cr(III) ion selective electrode based on N-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)-1H-benzo[d]imidazole-2-carbohydrazide (L) has been prepared. The results show that the electrode is high sensitive and selective to Cr³⁺. The response slope is 22.9 mV/decade in the range of 10⁻¹-10⁻⁶ mol/L with the detection limit of 4.6 × 10⁻⁷ mol/L. The electrode is reproducible and stable, and could work in a certain concentration aqueous ethanol solution (volume percentage < 20%) and certain range of pH (1.13~6.15). The proposed electrode has been used for the determination of Cr³⁺ ions in water samples and as an indicator electrode in potentiometric titration of Cr³⁺ ions with EDTA.

Key words: N-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)-1H-benzo[d]imidazole-2-carbohydrazide; Cr(III); ion selective electrode