

DOI: 10.3724/SP. J. 1096. 2010. 01801

以双水杨醛缩二氨基硫脲合铜(II)为载体 硫氰酸根离子选择性电极的研究及其应用

刘火安 徐 刚* 任凌燕 董文丽
(重庆科技学院现代生物技术研究所,重庆 401331)

摘 要 以双水杨醛缩二氨基硫脲合铜(II)[Cu(II)-ATBSAD]为中性载体制备 PVC 膜电极,该电极对 SCN⁻ 具有优良的电位响应特性。采用紫外光谱技术和交流阻抗技术研究了该电极对 SCN⁻ 的响应机理。电极在磷酸盐缓冲溶液(pH 5.0) 中, SCN⁻ 浓度在 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.4 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内呈近能斯特响应;斜率为 -56 mV/p SCN⁻ (26 ℃);检出限为 5.6×10^{-8} mol/L。Cu(II)-ATBSAD 载体膜电极对 SCN⁻ 具有较好的选择性,一些常见阴离子对电极的干扰较小。将此电极用于废水中硫氰酸盐含量的测定,结果与高效液相色谱法一致。

关键词 双水杨醛缩二氨基硫脲合铜(II); 离子选择电极; 硫氰酸根; 废水

1 引 言

硫氰酸根离子(SCN⁻) 的测定和监控,在环境污染、电镀工业、纺织工业及废水排放控制等领域具有重要意义。常见的 SCN⁻ 的测定方法有分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法和电位测定法等。其中利用离子选择电极进行直接电位法测定 SCN⁻,由于其测定方法简单、检出限低等优点而最常用。传统的测定 SCN⁻ 的离子选择电极是以 AgSCN 与 AgS 作为膜活性物质的固态 SCN⁻ 离子选择电极,该类电极由于受卤素离子如(Cl⁻, Br⁻ 和 I⁻) 干扰很大而限制了应用。由季铵盐、季磷盐及带正电荷的金属络合物作载体的阴离子选择性电极对阴离子的选择性服从经典的霍夫迈斯特序响应行为,即优先响应 ClO₄⁻,其次是 SCN⁻ 和 I⁻, SCN⁻ 的测定因受 ClO₄⁻ 和 I⁻ 的干扰使其应用受到限制。近年来,对反霍夫迈斯特序响应行为的阴离子选择性电极的研究受到人们的关注,如以钴(III) 卟啉或维生素 B₁₂ 衍生物为载体^[1]和以席夫碱金属络合物为载体^[2~7]的电极对 SCN⁻ 有较高的选择性,但这些载体存在难制备及线性范围窄等缺陷。因此,研究易于合成、响应性能优良且优先对 SCN⁻ 响应,并呈现出反霍夫迈斯特序选择性行为的阴离子电极具有重要意义。本研究采用双水杨醛缩二氨基硫脲席夫碱金属络合物为载体,制备 PVC 膜电极,此电极对 SCN⁻ 具有较高的选择性响应,一些常见阴离子对电极的干扰较小。此电极具有响应快、选择性高、稳定性和重现性好、检出限低等优点,并将此电极用于废水中硫氰酸盐含量的测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

SHZ-3B 精密 pH 计(上海精密仪器有限公司);EA3000 元素分析仪(意大利欧维特公司);Tensor-27 傅立叶红外光谱仪(德国布鲁克公司);IM6e 型交流阻抗测试系统(德国 Zahner Elektrik 公司);UV1102 紫外可见分光光度计(上海天美科学仪器有限公司);Breeze 1525 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司)。水杨醛(中国医药集团上海化学试剂公司);二氨基硫脲、邻硝基苯酚(国药集团化学试剂有限公司);溴化正辛烷(上海远帆助剂厂);无水乙醇、丙酮、石油醚、KSCN(成都化学试剂厂);乙酸铜、乙酸钴、乙酸镍(重庆北碚化学试剂厂)。所用试剂均为分析纯。实验用水为石英亚沸二次蒸馏水。

2.2 试剂的合成

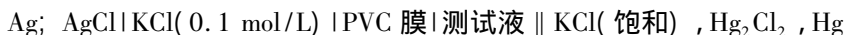
按文献[8]方法合成双水杨醛缩二氨基硫脲,再合成双水杨醛缩二氨基硫脲铜(II)[Cu(II)-ATBSAD]目标产物。目标产物经红外光谱和元素分析[理论值(w, %): C 47.94, N 14.91, H 3.20, O 8.52,

2010-04-26 收稿;2010-07-02 接受
本文系科技部国际合作项目(No. 2009DFA91450) 和国家火炬计划项目[国科发计安(2007) 769, 财教(2007) 397]资助课题
* E-mail: xgxyt@163.com

S 8.52, Cu 16.91; 实测值 ($w, \%$): C 47.85, N 14.96, H 3.24, O 8.46, S 8.64, Cu 16.85, 结构如图 1 所示。并按同样的方法合成了双水杨醛缩二氨基硫脲合钴(II) [Co(II)-ATBSAD]、双水杨醛缩二氨基硫脲合镍(II) [Ni(II)-ATBSAD] 载体; 其增塑剂邻硝基苯基辛基醚 (*o*-NPOE) 按文献 [9] 的方法合成。

2.3 实验方法

以电极对 SCN^- 线性响应范围、斜率为优化目标函数, 用正交试验法选择最佳电极膜组成, 得 SCN^- 离子电极的最佳膜组成为 $m(\text{载体}): m(\text{PVC}): m(\text{o-NPOE}) = 3.07:23.68:73.25$, 按常规方法^[10] 制备 PVC 膜及装配电极, 电极电位由下列电池测定:



在磷酸盐缓冲溶液 (pH 5.0) 中, 分别配制不同浓度的 SCN^- 溶液 ($10^{-1} \sim 10^{-10} \text{ mol/L}$), 以饱和甘汞电极为参比电极, 以自制的 PVC 膜电极为指示电极测定 (电极测试前在 1.0 mmol/L SCN^- 溶液中活化 0.5 h) 不同浓度 SCN^- 溶液的电极电位, 并绘制响应曲线。

3 结果与讨论

3.1 电极的电位响应性能

在磷酸盐缓冲溶液 (pH 5.0) 中, 分别测试了以 3 种金属 (Cu, Co, Ni) 络合物为载体制备的 PVC 电极对 SCN^- 的电位响应特性 (图 2)。由图 2 可见, 电极对 SCN^- 的电位响应近似呈能斯特响应, 其中以 Cu(II)-ATBSAD 为载体的电极电位响应性能最佳 (曲线 1), 其线性响应范围为 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 斜率为 -56 mV/p SCN^- (26°C), 检出限为 $5.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。电极在 1.0×10^{-2} 和 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 SCN^- 溶液中交替测试了 20 次, 电位读数的 RSD $< 5.0\%$, 响应时间

$t_{95\%} < 10 \text{ s}$, 且电极使用 2 个月后其电位响应性能未见下降 (斜率、线性范围和检测出限基本无变化)。而以 Ni(II)-ATBSAD 和 Co(II)-ATBSAD 为载体的电极对 SCN^- 的电位响应较差 (图 2 曲线 2 和 3)。

3.2 pH 值对电极电位响应性能的影响

在不同缓冲溶液 (HCl-NaOH , $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaOH}$, HAc-NaOH) 中, 测试了以 Cu(II)-ATBSAD 为载体的 PVC 膜电极对 SCN^- 的电位响应性能。结果表明, 电极在 pH 5.0 的磷酸盐缓冲体系中有良好的能斯特响应, 电极电位响应的线性范围最宽, 斜率最大。当 $\text{pH} < 4.0$ 时, 由于 SCN^- 质子化增加, 游离的 SCN^- 减少, 导致电极电位性能显著变差; 而当 $\text{pH} > 6.0$ 时, 随着溶液的 pH 值增加, 溶液中 OH^- 浓度也增大, OH^- 取代 SCN^- 与中心金属原子作用增强, 对电极产生干扰, 电极电位响应的线性范围明显变窄, 斜率下降很快。在以其它金属络合物作载体的 SCN^- 电极研究中也观察到类似现象^[11]。故实验选择 pH 5.0 的磷酸盐为缓冲溶液。

3.3 电极的选择性

在优化实验条件下, 以活度法测定了常见阴离子对 SCN^- 的干扰情况, 在相同测试条件下, 与其它络合物为载体的电极选择性系数进行对照, 结果见表 1。由表 1 可知, Cu(II)-ATBSAD 载体膜电极对 SCN^- 有较高的选择性, 并呈现出明显的反霍夫迈斯特序行为, 其选择性大小依次为: $\text{SCN}^- > \text{Sal}^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Ac}^- > \text{SO}_4^{2-}$, 一些常见阴离子, 如 SO_3^{2-} , NO_3^- , Ac^- , SO_4^{2-} 等对电极的干扰较小, 阳离子对电极无干扰。

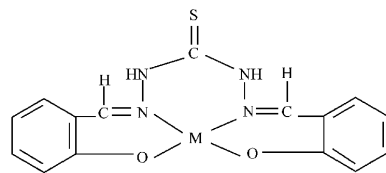


图 1 双水杨醛缩二氨基硫脲金属络合物结构式
Fig. 1 Structure of bis(salicylaldehyde)-2-aminothiourea metallic complexes [M(II)-ATBSAD]
M: Cu(II); Co(II); Ni(II).

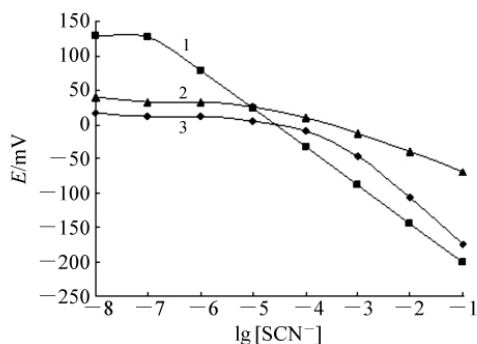


图 2 不同载体 PVC 膜电极的电位响应曲线
Fig. 2 Potentiometric response of polyvinyl chloride (PVC) membranes containing various carriers
1. Cu(II)-ATBSAD; 2. Co(II)-ATBSAD; 3. Ni(II)-ATBSAD.

表 1 Cu(II)-ATBSAD 载体电极选择性系数 $\log K_{I-j}^{\text{pot}}$
Table 1 Selectivity coefficient $\log K_{I-j}^{\text{pot}}$ of Cu(II)-ATBSAD electro

载体 Carrier	$\log K_{I-j}^{\text{pot}}$										
	SCN ⁻	Sal ⁻	ClO ₄ ⁻	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	Ac ⁻	SO ₄ ²⁻
Cu(II)-ATBSAD	0	-1.1	-1.62	-2.2	-2.69	-2.88	-2.93	-3.43	-3.76	-3.84	-4.26
Cu(II) ₂ -BBSTA ^[12]	0	-1.0	-0.5	0.9	-	-2.7	-2.8	-2.0	-2.5	-	-3.4
CoPc ^[13]	0	-1.4	-1.8	-1.9	-2.5	-2.8	-2.6	-	-2.4	-	-3.7
Bu ₂ SnY ₂ ^[14]	0	-	-0.1	-0.1	-0.2	-	-	-	-0.4	-	-
HTOAI ^[15]	0.5	0	-1.9	0	-2.0	-4.2	-3.1	-	-1.4	-	-2.8

ATBSAD: 2-Amino-thiourea-bis; BBSTA: bis-Bebzoi-semi triethylene-tetraamine; PC: Phthalocyanine; BuzSnY₂: di-*n*-Butyltin dihalides; HTOAI: Trioctyloctadecylammonium iodide.

3.4 电极的响应机理

Cu(II)-ATBSAD 作为电极膜载体对 SCN⁻ 呈现出高选择性,是由于载体本身的结构和中心金属原子与 SCN⁻ 之间特殊的络合作用所致^[16]。Cu(II)-ATBSAD 的中心金属原子 Cu 在水平面上已经饱和,而在轴向上还存在空位,可以进一步与 SCN⁻ 发生轴向络合作用,Cu(II)-ATBSAD 的氯仿溶液与 1.0 mmol/L SCN⁻ 溶液作用前后的紫外-可见光谱图证实了此结论(图 3)。SCN⁻ 与 Cu(II)络合物载体作用后,其吸收峰向长波方向移动,两个吸收峰由 235 和 312 nm 移至 250 和 326 nm,吸收强度增大,这是 SCN⁻ 参与络合的结果。

在频率范围为 10⁻² ~ 10⁵ Hz(26 ℃),交流振幅为 25 mV,测试了不同浓度的 SCN⁻ 溶液交流阻抗(图 4)。从图 4 可见,在高频区电极膜呈现良好的膜本体阻抗半圆,并在低频区观察到 Warburg 阻抗(纯扩散控制的交流阻抗为 Warburg 阻抗),即膜本体阻抗随着溶液中 SCN⁻ 浓度的增加而减小。当 SCN⁻ 浓度分别为 0.1 及 1.0 mmol/L 时,膜本体阻抗分别为 290 和 238 kΩ。由于 Warburg 阻抗的物理意义表现为传质过程阻抗,当 SCN⁻ 浓度增加,SCN⁻ 向膜内的扩散过程加剧,膜内的带电粒子增多,电阻减小,阻抗也减小($Z_f = R_{ct} + Z_{\omega}$)^[17]。以上现象表明,SCN⁻ 在 Cu(II)-ATBSAD 的作用下从水相进入了膜相,且载体携带 SCN⁻ 通过膜相的传输过程受扩散控制。

3.5 样品分析

取实验室废水和重钢焦化煤气厂的净化煤气废水经过滤处理后,用 0.1 mol/L H₃PO₄ 溶液和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值为 5.0,以 Cu(II)-ATBSAD 为载体制备 PVC 膜电极,用校准曲线法测定其 SCN⁻ 含量,结果见表 2。本方法的测定结果与高效液相色谱法^[18]所测结果基本一致。

表 2 废水中 SCN⁻ 测定结果
Table 2 Determination results of SCN⁻ in wastewater

样品 Samples	测量值 Found(mmol/L)		RSD (% , n = 5)	样品 Samples	测量值 Found(mmol/L)		RSD (% , n = 5)
	高效液相色谱法 HPLC ^[21]	本方法 This method			高效液相色谱法 HPLC ^[21]	本方法 This method	
实验室废水 Wastewater of Lab	2.58	2.68	1.7	煤气废水 Wastewater of gasworks	0.56	0.50	4.7

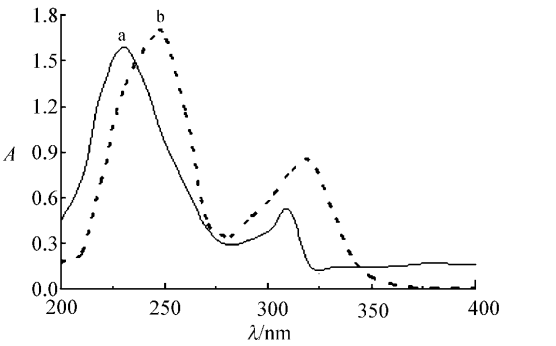


图 3 Cu(II)-ATBSAD 的氯仿溶液与 1 mmol/L SCN⁻ 溶液作用前(a)后(b)的紫外-可见光谱图
Fig. 3 UV/Vis absorption spectra of chloroform solution of Cu(II)-ATBSAD(a) and Cu(II)-ATBSAD treated with 1.0 mmol/L SCN⁻ (b)

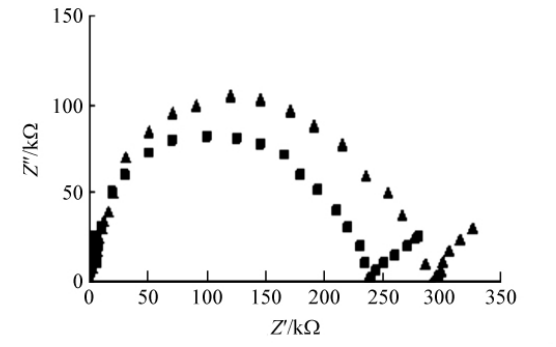


图 4 Cu(II)-ATBSAD 载体的 PVC 膜交流阻抗图
Fig. 4 Impedance plots of PVC membrane with Cu(II)-ATBSAD as carrier
(■) 1.0 mmol/L SCN⁻; (▲) 0.1 mmol/L SCN⁻.

References

- 1 Hodinar A, Jyo A. *Chem. Lett.*, **1988**, 17(6): 993 ~ 996
- 2 CHAI Ya-Qin(柴雅琴), SUN Zhi-Yong(孙志勇), YUAN Ruo(袁若), GAN Xian-Xue(甘贤雪). *Acta Chim. Sinica* (化学学报), **2003**, 61(9): 1511 ~ 1515
- 3 Abbaspour A, Kamyabi M A, Esmailbeig A R, Kia R. *Talanta*, **2002**, 57: 859 ~ 867
- 4 Chai Y Q, Dai J Y, Yuan R, Zhong X, Liu Y, Tang D P. *Desalination*, **2005**, 180: 207 ~ 215
- 5 WU Qing(吴庆), SUN Zhi-Yong(孙志勇), YUAN Ruo(袁若), CHAI Ya-Qin(柴雅琴). *Journal of Analytical Science* (分析科学学报), **2006**, 22(2): 196 ~ 198
- 6 Jesús Seguí M, Lizondo-Sabater J, Martínez-Máñez R, Sancenón F, Soto J. *Talanta*, **2006**, 68: 1182 ~ 1189
- 7 Singh A K, Singh U P, Mehtab S, Aggarwal V. *Sensors and Actuators B*, **2007**, 125: 453 ~ 461
- 8 YUAN Ze-Li(袁泽利), YANG Xing-Bian(杨兴变), WU Qing(吴庆), ZHANG Ming-Qin(张铭钦), HU Qing-Hong(胡庆红). *Applied Chemical Industry*(应用化工), **2009**, 38(4): 547 ~ 550
- 9 HORNING E C. *OrgSynth Coll Vol III*. New York: John Wiley, **1955**: 140
- 10 Anker P E, Wieland D, Ammann R E, Dohner A R, Simon W. *Anal. Chem.* **1981**, 53(13): 1970 ~ 1974
- 11 SUN Ai-Li(孙爱丽), CHAI Ya-Qin(柴雅琴), GUI Guo-Feng(归国风), YUAN Ruo(袁若). *Chemical Research and Application*(化学研究与应用), **2006**, 18(2): 182 ~ 185
- 12 Yuan R, Xu L, Wang X L, Chai Y Q, Sun Z Y, Huang X Q, Li Q F, Zhao Q, Zhou L. *Electrochem Commun*, **2003**, 5(8): 717 ~ 721
- 13 Amini M K, Shahrokhian S, Tangestaninejad S. *Anal. Lett.*, **1999**, 32(14): 2737 ~ 2750
- 14 Moriuchi-Kawakami T, Aoto H, Takeda N, Fujimori K, Shibutani Y. *Anal. Sci.*, **2000**, 16(3): 303 ~ 306
- 15 Yuan R, Chai Y Q, Liu D, Gao D, Li J Z, Yu R Q. *Anal. Chem.*, **1993**, 65(19): 2572 ~ 2575
- 16 XU Zhi-Gu(徐志固), CAI Qi-Rui(蔡启瑞), ZHANG Qian-Er(张乾二). *Modern Complex Chemistry*(现代配位化学). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), **1987**: 154
- 17 PU Guo-Gang(蒲国刚), YUAN Zhuo-Bin(袁卓斌), WU Shou-Guo(吴守国). *Electro Chemical Analysis*(电分析化学). Hefei(合肥): University of Science and Technology of China Press(中国科学技术大学出版社), **1993**: 186 ~ 190
- 18 LIU Xiao-Yu(刘晓宇), YUN Zi-Hou(云自厚). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **1993**, 21(10): 1199 ~ 1201

Research and Application of Thiocyanate-Selective Polyvinyl Chloride Membrane Electrode Based on Copper(II) Complex with 2-Amino-Thiourea-Bis(Salicylaldehyde) Base as Carrier

LIU Huo-An, XU Gang*, REN Ling-Yan, DONG Wen-Li

(Institute of Modern Biotechnology, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331)

Abstract A new highly selective polyvinyl chloride (PVC) membrane thiocyanate (SCN^-) electrode of copper(II) complex with 2-amino-thiourea-bis(salicylaldehyde) base [Cu(II)-ATBSAD] as neutral carrier was studied. It displays a preferential potentiometric response to SCN^- and its response mechanism to SCN^- was discussed in view of the UV spectroscopy and the a. c. impedance technique. The electrode exhibited near Nernst potential response to SCN^- with a linear range from 1.0×10^{-1} to 1.4×10^{-7} mol/L, a detection limit of 5.6×10^{-8} mol/L and a slope of -56 mV/p SCN in pH 5.0 of phosphate buffer solution at 26 °C. PVC membrane electrode based on Cu(II)-ATBSAD had good selectivity to SCN^- and some common anions had little interference with it. This electrode was applied to the determination of SCN^- in waste water samples. The results obtained were in good agreement with those of high performance liquid chromatographic method.

Keywords Copper(II) complex with 2-amino-thiourea-bis(salicylaldehyde) base; Ion selective electrode; Thiocyanate; Waste