

锂离子选择电极的研究 Ⅲ. 开链聚醚三(二环己酰胺)锂电极的制备和应用*

钱国英 熊鲜明 吴国梁
(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

焦天权
(兰州大学化学系, 兰州 730000)

谭干祖
(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

摘 要 以合成的开链聚醚三(二环己酰胺)等中性载体制成了 PVC 膜 Li^+ 电极, 研究了载体结构、膜成分与电极性能的关系. 在聚醚三酰胺的胺基中, 以环己基取代直链的烷基, 显著地改善了 Li^+ —载体的性能. 以邻苯二甲酸二癸酯或其二苯醚混合增塑的 1,1,1—三[1'—(2'—氧杂—3'—二环己胺基羰基)丙基]丙烷 Li^+ —电极的线性响应范围为 $2 \times 10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ mol/L}$ LiCl , $\text{K}_{\text{Na}}^{\text{Li}} \sim 8 \times 10^{-3}$. 以 $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ 为离子强度调节缓冲剂, 用标准比较法或样品加入法测定了 $\text{LiCl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中的 Li^+ , LiCl 含量 $\geq 2\%$ 的样品, 测定误差 $\leq 5\%$.

关键词 锂离子选择电极 聚醚三(二环己酰胺) 标准比较法 样品加入法

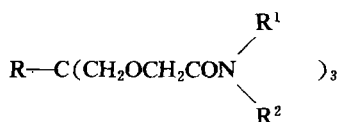
由于临床医学中的特殊需要, 锂离子选择电极的研制颇受重视^[1]. 不论是临床监测或是盐湖综合利用研究, 所需的锂离子电极必须有较强的抗共存碱金属离子, 尤其是抗 Na^+ 的干扰能力. 我们已用合成的系列开链聚醚三酰胺制成了锂离子电极^[2~4], 指出随着酰胺基中烷基碳链的增长, 电极性能逐渐变好, 不过过长的碳链可能由于空间障碍的增大和淌度的减小, 不利于载体和锂离子的配位与传输, 影响了电极的性能. 如能以亲酯性强、推电子性较大的芳香基代替烷基, 有可能得到较好的 Li^+ —载体^[4]. 本文报告用合成的二种开链聚醚三(二环己酰胺)等中性载体制成的锂离子电极, 用环己基代替烷基, 使得锂电极的性能有了明显的改善.

实 验

1 试剂和仪器

增塑剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二癸酯(DDP)、癸二酸二辛酯(DOS)、二苯醚(DBE)均为气相色谱固定液, 磷酸三庚酯(THP)和磷酸三(2—乙基己基)酯(TEHP)为 C. P. 级, 邻—硝基苯辛醚(2—NPOE)为 Fluka Puriss p. a 产品. 其他常用试剂和仪器如同文献^[2]. 采用的聚醚三酰胺的结构式为

* 中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放研究室资助课题, 并得到中科院基础重点项目的支持



- I: $R = -CH_3$, $R^1 = R^2 = -C_6H_{11}$ (环己基)
 II: $R = -C_2H_5$, $R^1 = R^2 = -C_6H_{11}$
 III: $R = -CH_3$, $R^1 = -CH_3$, $R^2 = -C_7H_{15}$
 IV: $R = -C_2H_5$, $R^1 = R^2 = -CH_2-C_6H_5$ (苄基)

载体 I、III、IV 如同 ETH227, 为棕黄色粘液, 载体 II 为微黄色糊状物. 合成方法类似文献[5].

2 电极制备

均为普通型 PVC 膜电极, 制备方法如文献[2].

3 性能测试

为便于比较, 也用 ETH227 Li^+ —电极一起测试. 电极前处理和测试电池如同前文[4]. $20^\circ C$, 在恒速搅动下, 由稀到浓依次测定对 $LiCl$ 溶液的响应电位, 作出响应曲线, 确定线性范围, 由相应的线性部分求得响应斜率. 以盐酸调节 pH, 测定不同 pH 时的 $10^{-3} mol/L$ Li^+ 溶液 ($LiOH$) 的响应电位, 作出 pH 响应曲线, 确定 pH 适用范围. 选择系数测定, 表 1 中的 K_{Li^+, Na^+} 用分别溶液法, 均以 $1 \times 10^{-1} mol/L$ 氯化物溶液测得. 选择性试验 (表 2 所列) 以混合溶液法, 均用氯化物溶液, Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 分别固定 $1 \times 10^{-1} mol/L$, NH_4^+ 、 Ca^{2+} 分别固定 $1 \times 10^{-2} mol/L$, 改变 Li^+ 的浓度测得.

结果和讨论

以各种增塑剂制得的 PVC 膜 Li^+ —电极的性能见表 1, 选择系数如表 2.

1 膜组分对电极性能的影响

表 1 不同增塑剂的 Li^+ —电极的性能

电极号	载体	增塑剂	线性响应范围 mol/L	斜率 mV/pLi	pH 适用范围 $1 \times 10^{-3} mol/L$	K_{Li^+, Na^+}
1	I	DBP	$5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	57		1.1×10^{-2}
2	I	DOP	$2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	58	3.5~10.9	9.0×10^{-3}
3	I	DDP	$2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	58	3.3~10.9	8.7×10^{-3}
4	I	DBE	$2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	59	3.5~10.2	8.5×10^{-3}
5	I	DDP+DBE	$2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	58	3.4~10.9	8.5×10^{-3}
6	I	DOS	$3 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	58	3.5~10.9	9.0×10^{-3}
7	I	TEHP	$2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$	58	4.5~10.9	3.5×10^{-2}
8	I	THP	$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$	58		4.9×10^{-2}
9	I	2-NPOE	$3 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$	50		1.8×10^{-2}
10	II	DDP	$2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	58	3.1~10.9	7.6×10^{-3}
11	II	DDP+DBE	$2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	58	3.1~10.9	7.0×10^{-3}
12	III	DOP	$5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	57	3.5~10.9	0.31
13	III	TEHP	$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$	58	5.0~10.9	6.0×10^{-2}
14	IV	DOP	$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$	53		0.19
15	IV	TEHP	$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$	53		0.10
16	ETH227	TEHP	$4 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	58	4.5~10.9	4.2×10^{-2}

1.1 增塑剂

载体 III 类似 ETH227, 以磷酸三酯类增塑的 Li^+ —电极的性能较好. 载体 II 与载体 I 类似, 以介电常数较低的邻苯二甲酸二酯类或二苄醚增塑的 Li^+ —电极为好. 由于二苄醚与 PVC 的互溶性较

差,电极使用寿命不长,不宜单独用作增塑剂.虽然纯增塑剂 PVC 膜电极以介电常数低的磷酸三酯类对 Li⁺ 有较好的响应性能和选择性^[6],但如表 1 所示,膜中含 Li⁺ 载体时,磷酸三酯类不一定是制备 PVC 膜 Li⁺ 电极的最佳增塑剂.

表 2 Li⁺ 电极的选择性

电极号	K _{Li,M}						
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
1	1.1×10 ⁻²	1.5×10 ⁻³	2.1×10 ⁻³	2.0×10 ⁻²	8×10 ⁻⁵	3.2×10 ⁻³	3×10 ⁻⁴
2	1.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻³	1.1×10 ⁻³	3.3×10 ⁻³	5×10 ⁻⁵	8×10 ⁻⁴	1.1×10 ⁻⁴
3	9.4×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	1.1×10 ⁻³	2.7×10 ⁻³	4×10 ⁻⁵	4×10 ⁻⁴	7×10 ⁻⁵
5	9.0×10 ⁻³	4.4×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻³	7.5×10 ⁻³	6×10 ⁻⁵	7×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻⁴
6	1.0×10 ⁻²	1.8×10 ⁻³	3.4×10 ⁻³	3.8×10 ⁻³	6×10 ⁻⁵	6×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻⁴
7	3.7×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	1.1×10 ⁻¹	2.5×10 ⁻²	1.5×10 ⁻⁴	3.2×10 ⁻³	4×10 ⁻⁴
10	8.0×10 ⁻³	4.7×10 ⁻⁴	6.4×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻³	4×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁴	7×10 ⁻⁵
11	7.3×10 ⁻³	3.3×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻³	6.4×10 ⁻³	5×10 ⁻⁵	4×10 ⁻⁴	9×10 ⁻⁵
12	0.30	6.4×10 ⁻³	4.6×10 ⁻³	5.1×10 ⁻³	1.2×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴
13	5.6×10 ⁻²	1.1×10 ⁻²	7.8×10 ⁻²	2.5×10 ⁻³	1.5×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴
16	4.2×10 ⁻²	6.5×10 ⁻³	4.4×10 ⁻²	2.4×10 ⁻³	7×10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴

1.2 载体结构

由表 1 和表 2 可知,在载体的胺基中以环己基取代直链的烷基,制备的 Li⁺ 电极的性能有了显著的改善,聚醚三(二环己酰胺)是较好 Li⁺ 载体,这与预计的一致.含苄基的聚醚三酰胺 Li⁺ 电极的性能则显著变差.从可能的空间位阻、亲脂性和增强胺基的碱性考虑,含带椅式结构环己的聚醚三酰胺能更好地与 Li⁺ 形成包结物.ETH227 与载体Ⅲ的差别,仅在于前者的 R 为 -C₂H₅,和载体Ⅱ与Ⅰ的差别一样.比较电极 3 和 10 与 13 和 16 可知,有较高亲脂性载体的 Li⁺ 电极的性能较好.改变 R 基对聚醚三(二环己酰胺) Li⁺ 电极性能的影响和环己基酰胺与冠醚化合物的结合是值得深入研究的^[7].

1.3 添加物

在载体Ⅰ、Ⅱ的 Li⁺ 电极膜中作了添加 KT₂CIPB 的影响试验,实验表明,以 DOP 或 DBE 增塑的 PVC 膜,即使加入少量(与载体重量比为 1:5)的 KT₂CIPB,电极的性能也明显变差.

2 温度影响

0~45℃ 范围内,电极 2、3、5、6、7、10 和 11 的响应斜率与理论值非常一致,DBE 增塑的 Li⁺ 电极在 >25℃ 时,响应斜率没有明显的增大,使用寿命则显著减短.

3 其他性能

3.1 响应时间

LiCl 溶液浓度 ≥ 1×10⁻⁴ mol/L 时,电位稳定到 1mV 内均 < 1min.

3.2 重现性和稳定性

室温下反复五次测定 10⁻⁴ 和 10⁻³ mol/L LiCl 的响应电位,求得电位平均值和标准偏差,对 10⁻⁴ mol/L,3、5 号电极电位的标准偏差 ≤ 0.9mV,10 和 11 号电极 ≤ 0.5mV;对 10⁻³ mol/L,3、5 号 ≤ 0.5mV,10 和 11 号 ≤ 0.4mV.室温下连续 8h 测定电极对 10⁻³ mol/L LiCl 溶液的响应电位,电位漂移:2、3、5 和 11 号电极 ≤ ±1.6mV,10 号电极 ±1mV 内.

3.3 在模拟血清中对 Li⁺ 的影响

3、5、10、11 和 16 号电极对在 0.14mol/L NaCl + 5×10⁻³ mol/L KCl 溶液中的 0.7×10⁻³ 和 1.5×10⁻³ mol/L LiCl 的响应电位差 ΔE 分别为 8.0、8.3、8.9、9.6 和 2.5mV(20℃).

3.4 使用寿命

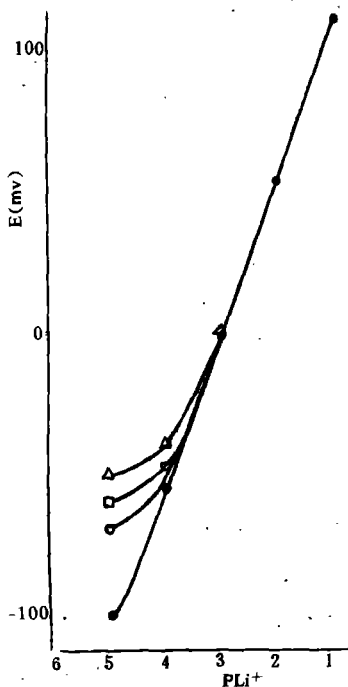


图 Li⁺—电极的响应曲线

- 无 ISAB
- pH5 的 0.1 mol/L Mg(Ac)₂ 为 ISAB
- pH5 的 0.2 mol/L Mg(Ac)₂ 为 ISAB
- △ 0.1 mol/L Mg(Ac)₂ 为 ISAB (pH=9)

DOP、DDP、TEHP 增塑的 Li⁺—电极使用 3 个月后,响应性能无显著变化,不过 DOP、DDP 增塑的 Li⁺—电极经常使用 1 个月, K_{Na}^{Li} 略增大($9.0 \times 10^{-3} \sim 1.1 \times 10^{-2}$). DBE 增塑的电极使用数周后,响应性能变差,响应时间增长,在较高温度的溶液中使用后尤甚. DDP+DBE 增塑的电极使用初期,线性范围低限 $\sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L LiCl,随使用时间增长,性能下降,接近 DDP 增塑的电极. 就电极的各种性能衡量,显然,1,1,1—三[1'—(2'—氧杂—3'—二环己胺基羰基)丙基]丙烷/DDP 或 DDP+DBE/PVC 膜 Li⁺—电极优于目前应用较广的 ETH2137/BBPA/PVC 膜 Li⁺—电极^[8].

应 用

1,1,1—三[1'—(2'—氧杂—3'—二环己胺基羰基)丙基]丙烷/DDP/PVC 膜 Li⁺—电极有较强的抗 K⁺、Mg²⁺ 干扰的能力,因而已用它和缬氨霉素钾电极、Hg/Hg₂SO₄ 电极一起测定 Li₂SO₄—K₂SO₄—H₂O 体系中 Li₂SO₄、K₂SO₄ 的活度系数^[9]. 本文介绍利用该电极以 Mg(Ac)₂ 为离子强度调节剂,标准比较法或样品加入法快速测定 LiCl—HCl—H₂O 或 LiCl—MgCl₂—HCl—H₂O 体系中的 Li⁺.

1 离子强度调节缓冲剂(ISAB)的选择

卤水酸法提锂工艺中, LiCl—HCl—H₂O 或 LiCl—MgCl₂—HCl—H₂O 为常见体系. 要用 Li⁺—电极快速测定这些含强酸体

系中的 Li⁺, 采用的离子强度调节剂其成份不干扰电极法测定外,重要的是必须能立即中和样品中存在的高浓度盐酸,筛选试验表明醋酸镁是较好的. 以 Mg(Ac)₂ 为 ISAB 时, Li⁺—电极的响应曲线如图. Mg²⁺ 浓度从 0.1 mol/L 到 0.2 mol/L 时, $> 5 \times 10^{-3}$ mol/L Li⁺ 的响应电位变化甚微, 10^{-3} mol/L Li⁺ 的电位变化 ~ 2 mV. 在未调 pH 的 0.1 mol/L Mg(Ac)₂ 中, Li⁺ 浓度小于 10^{-3} mol/L 时,响应性能变差. pH 变化由 6 到 3, 电极对此 ISAB 中 10^{-3} mol/L LiCl 的响应电位变化 ~ 2.4 mV, 对 10^{-2} mol/L LiCl 的响应电位变化在 1 mV 内. 50 ml 0.1 mol/L Mg(Ac)₂ 溶液的 pH 值随加入的 6 mol/L HCl 量的变化如下:

HCl 总量 (ml)	0.00	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25
pH	9.4	7.5	4.9	4.4	3.9	3.6	3.2

考虑到上述体系中可能存在的 Li⁺、Mg²⁺、H⁺ 的量,拟定了以 HCl 调 pH 到 5.0 的 0.1 mol/L Mg(Ac)₂ 为 ISAB 的标准 LiCl 溶液为标准,以标准比较法或样品加入法测定 Li⁺ 的方法.

1.1 标准比较法

1.1.1 标准曲线的绘制 配制 pH 为 5 的 0.1 mol/L Mg(Ac)₂ 中 1.00×10^{-3} 、 2.00×10^{-3} 、 1.00×10^{-2} 和 0.100 mol/L LiCl 的标准溶液,依次测定 Li⁺—电极的响应电位,作出 $\lg C_{Li}—E$ 曲线(如图 1 中 2). 常规测定中只需取其中二个标准液核对即可.

1.1.2 样品测定 置 25ml 0.2 mol/L $\text{Mg}(\text{AC})_2$ 于 50ml 容量瓶中,加入一定量样品(使稀释后 Li^+ 约 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ mol/L),定容,摇匀,测得响应电位,和同步测得的标准比较,由标准曲线或以计算法求得样品中的 Li^+ 含量.

1.2 样品加入法

方法原理和具体操作可参考氯化钾生产工艺中钾的快速测定^[10]. 用 50ml 含 ISAB 的 5.00×10^{-3} 或 1.00×10^{-2} mol/L LiCl 作标准,加入定量(~ 0.5 ml 或 0.5g)的液样或固样即可.

2 共存离子影响

Li^+ -电极响应电位变化在 1mV 内,50ml 含 ISAB 的 10^{-2} mol/L LiCl 标准液中可分别加入的物质为: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5g, KCl 0.3g, NaCl 0.15g, CaCl_2 0.1g, 硼砂 0.1g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1g, KBr 0.15g; pH 变化为 8~3. 加入量增大产生正误差的有 NaCl 和 CaCl_2 , 产生负误差的有硼砂、 MgSO_4 等.

LiCl 含量 $\geq 2\%$ 的合成样品测定结果误差在 5% 以内.

参 考 文 献

- 1 Gadzekpo V. D. Y., Moody G. J., Thomas J. D. R., Christian G. D., Ion-Selective Electrode Rev. 1986. 8 (2): 173
- 2 钱国英、王瑞陵等, 化学试剂, 1990, 12 (1): 51
- 3 吴国梁、钱国英等, 1990 CISAC Abstracts, P. 443. 吉林大学出版社
- 4 钱国英、吴国梁等, 盐湖研究, 1992, (1): 4
- 5 谭干祖、徐凌哲、焦天权, 化学试剂, 1986, 8 (2): 73
- 6 钱国英、王瑞陵、吴国梁, 化学传感器, 1989, 9 (4): 43
- 7 Katakya R., Nicholson P. E., Parker D., Covington A. K., Analyst. 1991, 116 (2): 135
- 8 Metzger E., Dohner R., Simon W., Vonderschmitt D. J., Gautschi K., Anal. Chem., 1987, 59: 1600
- 9 熊鲜明, 硕士论文, 中国科学院盐湖研究所, 西宁, 1991
- 10 沈彩娣、王瑞陵等, 盐湖研究, 1993, 1 (2): 78

Studies on Lithium Ion-Selective Electrodes III.

Preparation and Application of Li^+ -Electrodes Based on Non-Cyclic Polyether Tris (dicyclohexylamide) s

Qian Guoying, Xiong Xianming and Wu Guoliang

(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

Jiao Tianquan

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Tan ganzu

(Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

ABSTRACT

PVC membrane Li^+ -electrodes based on non-cyclic polyether tris (dicyclohexylamide) s and trisamides were prepared. The relationship between the structure of the carriers and performance of these electrodes as

well as the effect of the composition of the membrane were investigated. As the Li^+ -ionophore, the polyether tris(dicyclohexylamide)s, of which the dicyclohexyl group is substituted for the alkyl group of the trisamides, is better than the polyether trisamides. The selectivity for Li^+ against the other cations increased with improving the lipophilicity of the carriers. The linear response range of Li electrode based on 1, 1, 1-tris[1'-(2'-oxa-3'-dicyclohexylamide)propyl]-propane as the neutral carrier and DDP or DDP + DBE as plasticizing solvent is from 2×10^{-5} to 10^{-1} mol/L, $K_{\text{Li}, \text{Na}}^{\text{pot}} = 8 \times 10^{-3}$. The methods for the rapid determination of Li^+ in the $\text{LiCl-HCl-H}_2\text{O}$ and $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ systems by the standard calibration or the analate addition have been developed by using Mg (AC)_2 solution as the ionic strength adjustment buffer. The relative errors are less than 5% for the synthetic samples of $\text{LiCl} \geq 2\%$.

Keywords Lithium ion-selective electrode, Polyether tris(dicyclohexylamide)s, Lithium determination, Standard calibration, Analate addition