

doi:10.3969/j.issn.1672-5425.2016.06.015

基于氟代硼烷的聚合物敏感膜电位型 氟离子传感器的构建

李 龙^{1,2}, 商国梁³, 秦 伟¹

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所 海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 烟台大学化学化工学院, 山东 烟台 264003)

摘 要:基于三(五氟苯基)硼烷作为电中性路易斯酸可以与氟离子形成较强的配位作用,将氟离子从水相萃取到有机膜相,能够实现氟离子检测的原理,以三(五氟苯基)硼烷为离子载体、阴离子交换剂三十二烷基甲基氯化铵为阴离子位点,构建了聚合物敏感膜电位型氟离子传感器。使用该传感器对氟离子进行检测的线性范围为 $10^{-6.4} \sim 10^{-3.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限为 $10^{-6.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该氟离子敏感膜电极的选择性明显优于阴离子交换剂掺杂的聚合物膜电极,表明三(五氟苯基)硼烷可以作为有效的氟离子载体。该传感器有望用于环境水体中氟离子的检测,具有较好的应用前景。

关键词:三(五氟苯基)硼烷; 氟离子; 聚合物敏感膜; 电位型

中图分类号: O 657.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-5425(2016)06-0067-04

Construction of Potentiometric Sensor for Fluoride Anions Based on Fluorinated Borane Doped Polymeric Sensitive Membrane Electrode

LI Long^{1,2}, SHANG Guo-liang³, QIN Wei¹

(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264003, China)

Abstract: As a neutral Lewis acid, tris(pentafluorophenyl)borane has a strong ability to coordinate with fluoride anions, which can extract fluoride anions efficiently from the aqueous phase into the organic membrane phase, thus the detection of fluoride anions can be achieved. Based on that principle, using tris(pentafluorophenyl)borane as an ionophore and tridodecylmethylammonium chloride as an anionic site, a potentiometric sensor for fluoride anions based on polymeric sensitive membrane electrode was constructed. The proposed potentiometric sensor could detect fluoride anions in the concentration range of $10^{-6.4} \sim 10^{-3.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ with a detection limit of $10^{-6.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The selectivity of the proposed electrode was superior to the ion-exchanger doped polymeric membrane electrode, which indicated that tris(pentafluorophenyl)borane could be used as an effective ionophore for fluoride anions. The proposed sensor can be used to detect fluoride anions in environmental water body, and has a good application prospect.

Keywords: tris(pentafluorophenyl)borane; fluoride anion; polymeric sensitive membrane; potentiometric

氟离子常被作为防蛀成分添加到饮用水及牙膏中,但是过量摄入会对人体产生副作用^[1],因而水体中氟离子的检测具有重要的生理学意义。此外,某些高

毒性神经毒气(如 sarin 和 soman)降解后会产生氟离子^[2],氟离子可在一定程度上作为这些毒气的指示物,因而氟离子的检测也具有重要的环境意义。目前,比

收稿日期: 2016-03-06

作者简介: 李龙(1987-),男,山东临沂人,博士研究生,研究方向:电化学传感器, E-mail: lli@yic.ac.cn.

较常用的氟离子检测方法是使用固态 LaF_3 晶体膜电极进行检测,然而这类电极比较昂贵,成本较高,因此,亟需发展新型的氟离子检测方法。

利用相间电位与膜表面离子活度之间的能斯特关系,聚合物膜电位型传感器已被广泛用于多种离子的检测^[3]。相对于阳离子来说,阴离子选择性电极因缺乏相应的阴离子载体导致其构建更加困难。氟离子位于 Hoffmeister 序列的最左端,具有很强的水化能,因而水相中氟离子的识别一直是一个难题^[1,4]。利用氟离子与部分高价金属化合物如 Ga(III) 及 Zr(IV) 卟啉的轴向配位作用及静电作用,可构建对氟离子具有一定选择性的聚合物膜电极。但是这类电极中卟啉的二聚作用会使电位响应行为偏离能斯特方程^[5-6]。考虑到 Al(III) 和氟离子的高结合能, Meyerhoff 课题组将 Al(III) 卟啉作为载体添加到聚合物膜中实现了氟离子的高选择性光学检测;但该方法需使用光谱仪作为信号读出设备,而 Al(III) 卟啉也未被用于构建电位型氟离子传感器。

带有强吸电子基团的电中性硼烷也可与氟离子形成较强的配位作用^[1,7],目前尚未有将三(五氟苯基)硼烷作为载体对氟离子进行检测的报道。作者在此基于三(五氟苯基)硼烷作为电中性路易斯酸可以与氟离子形成较强的配位作用,将氟离子从水相萃取到有机膜相,可实现氟离子检测的原理,以三(五氟苯基)硼烷作为电中性氟离子载体,实现了氟离子的检测。

1 实验

1.1 试剂与仪器

三(五氟苯基)硼烷、聚氯乙烯(PVC)、邻硝基苯辛醚(*o*-NPOE)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、癸二酸二异辛酯(DOS)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、三十二烷基甲基氯化铵(TDMACl)、三羟甲基氨基甲烷(Tris), Sigma-Aldrich 公司;甘氨酸,上海阿拉丁股份有限公司;四氢呋喃(THF)、浓盐酸,国药集团化学试剂有限公司。

760 D 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司; CASCADE-BIO 型超纯水系统,美国颇尔公司; PHSJ-3F 型雷磁 pH 计,上海精密科学仪器有限公司; XS105DU 型精密电子天平,梅特勒-托利多公司。

1.2 氟离子敏感膜电极的制备与活化

氟离子敏感膜的化学组分如下:120.0 mg PVC、240.0 mg 增塑剂(*o*-NPOE、DOP、DOS 或 DBP)、4.0 mg 三(五氟苯基)硼烷、2.2 mg 三十二烷基甲基氯化铵。

准确称量一定量的膜组分溶解于 3.5 mL THF 中并搅拌均匀,然后倒入直径为 3.6 cm、固定于洁净玻璃板上的玻璃圆环中,恒温恒湿条件下挥干 THF 成膜。用打孔器将上述膜切割成直径为 5.0 mm 的小圆片,并用 THF 将其粘贴在 PVC 管的末端,即制得氟离子敏感膜电极。

电极的内充液和活化液相同,与检测时所用的背景溶液一致,均为含有 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟化钠的甘氨酸-磷酸($20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甘氨酸, $\text{pH}=3.0$ 或 5.0)缓冲溶液或 Tris-HCl ($20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tris, $\text{pH}=7.0$)缓冲溶液。电极在活化液中活化过夜后方可使用。

1.3 电位检测

以制得的氟离子敏感膜电极作为指示电极、饱和甘汞电极作为参比电极(双液接, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiOAc 溶液作为盐桥电解质),利用电化学工作站测试并记录电极电位。电位测定的电池结构可表示为: $\text{HgCl}_2, \text{Hg} | \text{KCl 饱和溶液} | 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiOAc 溶液} | \text{待测溶液} | \text{氟离子敏感膜} | \text{内充液} | \text{Ag, AgCl} (3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl 溶液})$ 。

利用 Debye-Hückel 方程和 Henderson 公式对检测过程中的离子活度及液接电位进行校正。

2 结果与讨论

2.1 原理

三(五氟苯基)硼烷与氟离子的结合过程如图 1 所示。

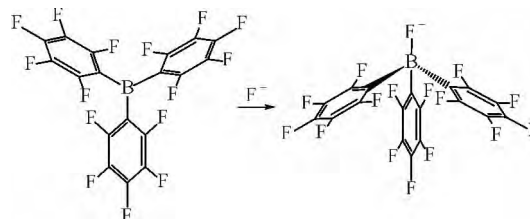


图 1 三(五氟苯基)硼烷与氟离子的结合过程
Fig. 1 Binding process for tris(pentafluorophenyl)borane and fluoride anion

由图 1 可知,带有强吸电子基团的三(五氟苯基)硼烷作为电中性的路易斯酸,可以和路易斯碱氟离子形成配位键^[1]。在这个过程中,三(五氟苯基)硼烷由原来的平面三角形构型转变为正四面体构型^[7]。其它阴离子的配位能力较弱,因而不会和三(五氟苯基)硼烷形成较强的配位作用,这保证了三(五氟苯基)硼烷对氟离子的选择性。此外,强亲脂性的阴离子(如 ClO_4^- 、 SCN^-)可在没有三(五氟苯基)硼烷的情况下进

入膜相,因而也会在氟离子敏感膜上产生明显的电位响应。

2.2 氟离子敏感膜组分的优化

敏感膜的组分如增塑剂及离子位点对其响应性能有较大影响^[8-9]。根据经典的离子选择性电极理论,在离子载体与待测离子形成 1:1 配合物且待测离子的荷电量与离子位点对离子荷电量相等的情况下,离子交换剂与离子载体的物质的量比应为 1:2^[8]。增塑剂不同,其介电常数也不同,因而对离子载体与离子间的结合作用影响程度也不同^[10]。为了获得较好的响应性能,对氟离子敏感膜的增塑剂进行了优化。增塑剂对电位响应的影响如图 2 所示。

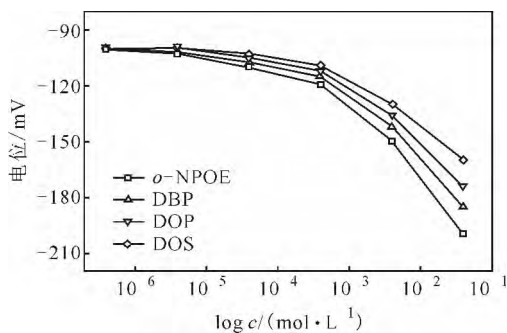


图 2 增塑剂对电位响应的影响

Fig. 2 Effect of plasticizer on potential response

由图 2 可知,当使用介电常数较大的 *o*-NPOE 作为增塑剂时,制备的氟离子敏感膜电极对氟离子具有较大的电位响应。同时,氟离子敏感膜电极的灵敏度基本反映了增塑剂的介电常数。

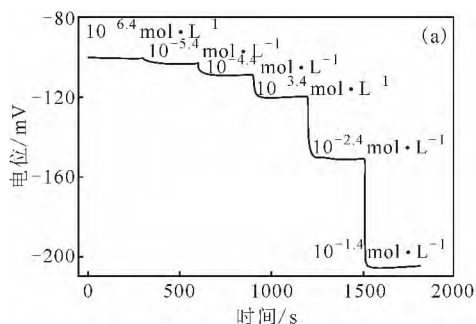


图 4 不同浓度氟离子的电位响应曲线(a)及校正曲线(b)

Fig. 4 Potential response curve(a) and calibration curve(b) of different concentrations of fluoride anions

由图 4 可知,所制备的氟离子敏感膜电极对氟离子具有较高的灵敏度(图 4a),同时,由于氟离子的高水化能,电位响应的速度较慢。在不同的氟离子浓度区间内,氟离子敏感膜电极有不同的线性响应方程(图

2.3 pH 值对氟离子检测的影响

氢氧根离子是氟离子检测中常见的干扰离子。为了研究氢氧根离子对氟离子敏感膜电极响应性能的影响,记录了不同 pH 值条件下氟离子敏感膜电极的响应曲线,结果如图 3 所示。

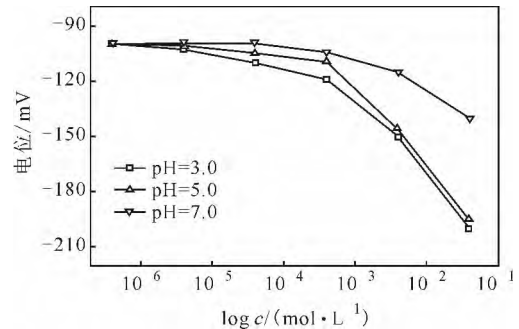


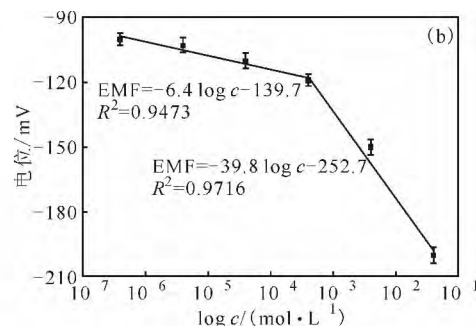
图 3 pH 值对电位响应的影响

Fig. 3 Effect of pH value on potential response

由图 3 可知,当 pH 值为 3.0 时,氟离子敏感膜电极的灵敏度最高;当 pH 值增大到 5.0 时,电极在高浓度的电位响应变化不大,但是在低浓度的电位响应明显变小;当在中性条件(pH=7.0)下对氟离子进行检测时,电极的响应性能明显下降。这是因为,氢氧根离子具有较强的配位作用,当其浓度升高时,三(五氟苯基)砷烷会优先与其配位,使得电极对氟离子的响应性能变差。

2.4 电极检测氟离子的响应曲线

以 *o*-NPOE 作为增塑剂制备氟离子敏感膜电极,在 pH=3.0 的甘氨酸缓冲溶液中对氟离子进行检测,不同浓度氟离子的电位响应曲线及校正曲线如图 4 所示。



4b)。当氟离子浓度在 $10^{-3.4} \sim 10^{-1.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时,其线性响应方程为 $\text{EMF} = -39.8 \log c - 252.7$ (其中,EMF 表示电位值, mV; c 表示氟离子浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 下同),相关系数 $R^2 = 0.9716$;当氟离子浓

度在 $10^{-6.4} \sim 10^{-3.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时,其线性响应方程为 $\text{EMF} = -6.4 \log c - 139.7$, 相关系数 $R^2 = 0.9473$ 。此时,电极的检出限为 $10^{-6.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用本方法对 $10^{-5.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟离子进行检测的相对标准偏差为 4.5% ($n=5$)。

2.5 电极检测氟离子的选择性

为了考察电极对氟离子检测的选择性,测试了氟离子敏感膜电极对不同浓度干扰离子的电位响应行为,结果见图 5。

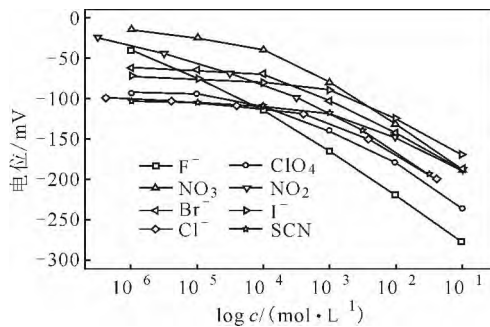


图 5 氟离子敏感膜电极的实际选择性

Fig. 5 Practical selectivity of the fluoride anions sensitive membrane electrode

由图 5 可知,该氟离子敏感膜电极对氟离子的选择性顺序为 $\text{I}^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{SCN}^- > \text{ClO}_4^- \approx \text{Br}^- \approx \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, 明显优于离子交换剂掺杂的聚合物膜电极(选择性顺序为 $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$)。表明电中性路易斯酸三(五氟苯基)硼烷可以作为氟离子的载体。

3 结论

首次以电中性路易斯酸三(五氟苯基)硼烷作为离子载体构建了聚合物敏感膜电位型氟离子传感器,实现了对氟离子的检测。该氟离子敏感膜电极的选择性依赖于三(五氟苯基)硼烷与不同阴离子配位作用的强弱。使用该氟离子敏感膜电极对水溶液中的氟离子进行检测,线性范围为 $10^{-6.4} \sim 10^{-3.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限

为 $10^{-6.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该电极有望用于环境水体中氟离子的检测。

参考文献:

- [1] KE I S, MYAHKOSTUPOV M, CASTELLANO F N, et al. Stibonium ions for the fluorescence turn-on sensing of F^- in drinking water at parts per million concentrations[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(37): 15309-15311.
- [2] BADR I H A, MEYERHOFF M E. Fluoride-selective optical sensor based on aluminum(III)-octaethylporphyrin in thin polymeric film: further characterization and practical application[J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(20): 6719-6728.
- [3] BAKKER E, BUHLMANN P, PRETSCH E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. general characteristics [J]. Chemical Reviews, 1997, 97(8): 3083-3132.
- [4] ZHAN C G, DIXON D A. Hydration of the fluoride anion: structures and absolute hydration free energy from first-principles electronic structure calculations[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(11): 2020-2029.
- [5] MALINOWSKA E, NIEDZIOLKA J, MEYERHOFF M E. Potentiometric and spectroscopic characterization of anion selective electrodes based on metal(III) porphyrin ionophores in polyurethane membranes[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 432(1): 67-78.
- [6] MALINOWSKA E, GORSKI L, MEYERHOFF M E. Zirconium(IV)-porphyrins as novel ionophores for fluoride-selective polymeric membrane electrodes[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 468(1): 133-141.
- [7] WADE C R, KE I S, GABBAI F P. Sensing of aqueous fluoride anions by cationic stibine-palladium complexes [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2012, 51(2): 478-481.
- [8] SOKALSKI T, ZWICKL T, BAKKER E, et al. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective electrodes. 1. modeling the influence of steady-state ion fluxes[J]. Analytical Chemistry, 1999, 71(6): 1204-1209.
- [9] SOKALSKI T, CERESA A, FIBBIOLI M, et al. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. 2. influence of composition of sample and internal electrolyte solution[J]. Analytical Chemistry, 1999, 71(6): 1210-1214.
- [10] BUHLMANN P, PRETSCH E, BAKKER E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. ionophores for potentiometric and optical sensors[J]. Chemical Reviews, 1998, 98(4): 1593-1688.