

辐射法研制功能高分子膜离子 选择电极活性材料

车吉泰 阎美兰 孙文霞 张万喜

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 用辐射接枝工艺合成功能高分子膜活性材料, 并对其进行了表征, 测定了以此为活性材料的离子选择电极性能。结果发现, 硫酸根电极在 10^{-1} — 10^{-3} mol/L Na_2SO_4 溶液中响应时间 < 70 s, 斜率为 52 mV/PSO_4^{2-} ; 氯离子电极的线性范围 1×10^{-1} — 2×10^{-4} mol/L, 检测下限为 8×10^{-5} mol/L, 稳定性好, 寿命长, 响应时间 < 5 s, 内阻 $< 60 \text{ k}\Omega$, 抗毒化能力强。从稀土离子选择电极中发现, 以辐射接枝工艺合成的材料比化学法合成的好, 前者斜率为 53 mV/PGd , 后者斜率为 46 mV/PGd ; 预辐照接枝工艺合成的材料比共辐照接枝工艺的好些。

关键词 辐射接枝工艺, 功能高分子, 离子选择电极, 氯离子选择电极, 硫酸根离子选择电极, 稀土离子选择电极

离子选择电极的研究历史较久, 但早期研究仅限于经典玻璃型。近十多年来, 离子选择电极的研究进展十分迅速。离子选择电极的活性材料已从无机晶体膜扩展到功能高分子膜, 被测离子从 H^+ 、碱金属离子发展到多价各类金属离子, 制膜方法从复合式到价键式, 膜的成分不断更新, 膜的性能日臻完善, 使用寿命愈来愈长。然而, 上述电极膜多数是把活性材料混合在惰性高分子材料中, 或者用化学法合成的高分子离子选择电极膜, 这种电极常有活性材料流失、电极性能变差、寿命短、响应慢等缺点。为了克服这些缺点, 有人^[1-3]采用辐射接枝工艺合成功能高分子活性材料, 制备氯离子、硫酸根、稀土离子选择电极等。结果发现这些电极具有较好的选择性, 且响应快、重现性好、检测范围宽、内阻小、成本低。

1 实 验 部 分

1.1 仪器与试剂

VARIAN XL-200, 50 MHz ^{13}C 固体核磁; PXJ-1 B 数字式离子计; $9 \times 3.7 \times 10^{14} \text{ Bq}^{60}\text{Co}\gamma$ 射线源; 聚苯乙烯(PS)粉末, 自制; 聚氯乙烯(PVC)粉末, 上海天原化工厂生产; 氯化稀土, 自制; 单体及其它试剂皆为分析纯。

1.2 功能高分子活性材料的合成

1.2.1 共辐照法合成 Cl^- 、 SO_4^{2-} 电极活性材料 准确称量 PVC 粉末置于玻璃辐照管内, 用移液管量入一定量的正庚烷、烯类单体, 在真空中室温下辐照, 进行接枝共聚。取出接枝共聚物, 用甲醇抽提 30 h 左右, 以除去均聚物和未反应单体, 在 60 — 70°C 下真空干燥至恒重, 研碎, 过筛, 与氯代苯、硫酸二甲酯等季铵盐试剂反应分别制得 Cl^- 、 SO_4^{2-} 离子选择电极活性材料(简称高分子季铵化合物)。

收稿日期: 初稿 1992-04-10, 修改稿 1992-06-26

1.2.2 预辐照法合成稀土离子选择电极活性材料 将PS粉末放入玻璃辐照管内,加入一定量甲醇,在真空下熔封后进行辐照,然后在真空下加入已脱气过的丙烯酸,50℃下进行接枝共聚反应。取出共聚物过滤,用水抽提24 h,以除去未反应的单体和均聚物,在60℃—70℃下真空干燥,研碎得到接枝共聚物粉末,接枝率控制在30%—40%,与稀土(Pr、Nd、Gd、Er、Yb等)氯化物反应制得稀土离子选择电极活性材料,稀土含量控制在2%—7%,(简称高分子稀土化合物)。

1.2.3 接枝率 将接枝共聚物经真空干燥至恒重后,由接枝共聚反应前后的重量变化,按下式计算接枝率

$$G = \frac{w - w_0}{w} \times 100\%$$

式中 w_0 为聚烯烃的重量, w 为接枝共聚物重量, G 为接枝率。

2 结果与讨论

2.1 表征

2.1.1 元素分析 接枝共聚物的元素分析结果列于表1、2。由表1可见,接枝共聚物中的C、H含量随接枝率的增加而降低。因此聚苯乙烯接枝丙烯酸后在接枝共聚物中引入氧而导致C、H含量降低。

Tab 1. Elemental analysis of PS-g-AA graft copolymer

Graft rate/%	0	12.8	22.4	37.9	50.3	61.2
C contents/%	91.81	83.98	82.09	79.57	78.57	71.23
H contents/%	7.80	7.39	7.26	7.14	7.12	6.42

将上述高分子稀土化合物置于坩埚中,放入高温烧结箱内,于400±50℃灼烧12—14 h,然后称量灼烧残渣物(稀土化合物)重量,从中计算出稀土元素含量。结果在高分子稀土化合物中,稀土含量随接枝率的增加而增加。可是在接枝率相同的情况下,因稀土种类不同其含量也不一样,重稀土含量大于轻稀土含量,这可能是由于重稀土氯化物与接枝共聚物容易进行反应的缘故。

Tab 2. The content of Cl⁻ in active materials

Graft rate/%	0	53.6	53.6 ⁽¹⁾	82	82 ⁽¹⁾	82.9	82.9 ⁽¹⁾	87.8	87.8 ⁽¹⁾
Cl ⁻ /%	39.98	32.40	34.20	26.68	29.47	25.75	27.94	24.63	26.87

⁽¹⁾ Tetramine compounds of polymer

由表2可以看到,聚氯乙烯辐射接枝烯类单体后含氯量降低,而且其含量随接枝率的增加而降低。可见聚氯乙烯与烯类单体的接枝共聚反应发生在聚氯乙烯的氯原子位置上。接枝共聚反应时,由于辐照作用聚氯乙烯失去氯原子而产生接枝活性中心,与烯类单体结合生成接枝共聚物。另外,从表2还看到,接枝共聚物与季铵盐试剂反应之后氯含量增多,其增加的数量一般在2%—3%之间,证明接枝共聚物与季铵盐试剂发生了反应。

2.1.2 红外光谱 PS-g-AA 辐射接枝共聚物的红外光谱图示于图1。700—760 cm⁻¹处出现聚苯乙烯的单取代苯特征谱带,1700 cm⁻¹处出现丙烯酸C=O的吸收带。说明在聚苯乙烯上接枝上了丙烯酸。

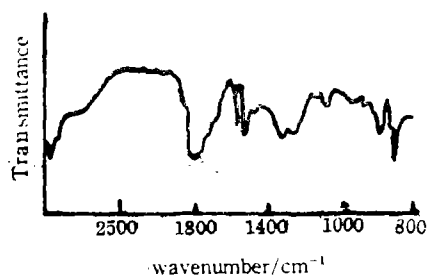
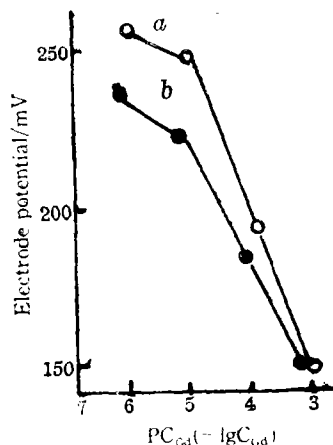


Fig 1. IR spectra of PS-g-AA

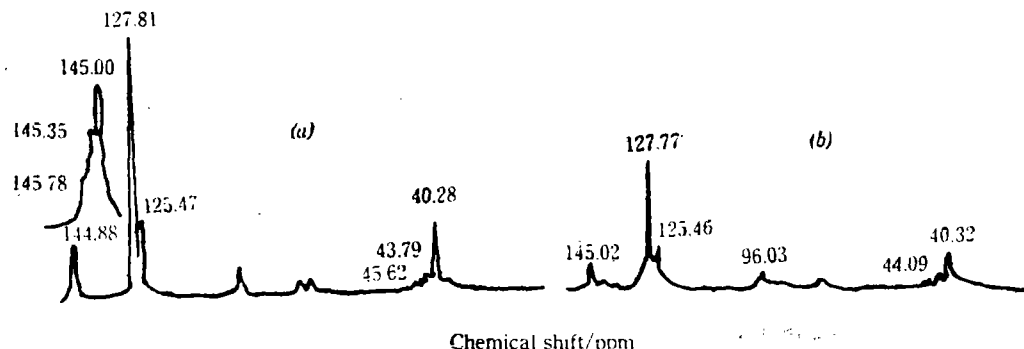
Fig 2. Polystyrene electrode
(a) Radiation method
(b) Chemical method

2.2 离子选择电极性能

2.2.1 Cl^- 、 SO_4^{2-} 离子选择电极 以高分子季胺化合物为离子选择电极活性物, 分别制备氯离子选择电极和硫酸根离子选择电极, 测定了它们的性能, 结果发现硫酸根电极在 10^{-1} — 10^{-3} mol/L Na_2SO_4 溶液中响应时间 < 70 s, 斜率为 $52 \text{ mV}/\text{PSO}_4^{2-}$; 氯离子电极在 1×10^{-1} — 2×10^{-4} mol/L 呈能斯特响应, 检测下限为 8×10^{-5} mol/L, 斜率为 $57.5 \text{ mV}/\text{PCl}^-$ 。特别是氯离子选择电极具有响应快 (< 5 s)、内阻小 ($< 10^8 \Omega$)、寿命长、适宜 pH 范围宽 (2.7—11.0) 和抗毒化能力强等特点。

2.2.2 稀土离子选择电极 以高分子稀土化合物为电极活性物制备稀土离子选择电极, 测定其性能时发现, 电极性能与活性物的制备方法有关。以化学引发剂合成的聚苯乙烯为骨架的活性物电极响应曲线的斜率为 $46 \text{ mV}/\text{PGd}$, 而以辐射引发合成的聚苯乙烯为骨架的活性物电极斜率为 $53 \text{ mV}/\text{PGd}$ (图 2), 且后者响应范围也宽些, 因为, 用化学引发剂合成聚苯乙烯时, 由于使用了引发剂, 必然会带入一些残存引发剂微量杂质, 而且分子量分布也宽^[4]。另外, 化学法和辐射法合成的聚苯乙烯的超细结构有所不同。图 3(a) 是化学法合成的 PS^{13}C NMR 谱; (b) 是辐射法合成的 PS^{13}C NMR 谱。a 中 144.88 峰分裂较多, b 则少些。据文献[5]报道, 这是 PS 的不同序列分布造成的, 即化学法制备的 PS 分布更无规则一些。

还发现采用共辐照接枝工艺合成的活性物, 由于含均聚物和交联物较多, 所以用该材料制成的离子选择电极, 其电动势 (E) 与浓度 (PC) 之间不呈线性关系, 而且没有能斯特响应, 然而用预

Fig 3. ^{13}C NMR spectra of polystyrene prepared by chemical method(a) and by radiation method(b)

辐照法合成的活性物, 由于不含有均聚物, 且接枝点分布均匀, 所以用这种材料制成的离子选择电极, 其线性关系很好, 斜率为 53 mV/PGd(图 2.a), 相关系数 0.999%, 且稳定、响应快。

参 考 文 献

- 1 孙志胜, 章咏华. 应用化学, 1985, 2(3): 45
- 2 阎美兰, 车吉泰, 章咏华, 孙家珍. 功能高分子学报, 1990, 3(3): 45
- 3 车吉泰, 阎美兰, 张万喜. 中国稀土学报, 1990, 8(3): 237
- 4 Stannett V T, Gervasi T A. USAAEC, 1967, TIO-24: 281
- 5 Randall J C. "Polymer Sequence Determination-Carbon- ^{13} NMR Method"; Academic press, New York, 1977, 116

PREPARATION OF POLYMER ACTIVE MATERIALS FOR THE ION SELECTIVE ELECTRODES BY γ -RADIATION GRAFT COPOLYMERIZATION

Che Jitai Yan Meilan Sun Wenxia Zhang Wanxi

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

ABSTRACT The preparation and characterization of functional polymeric active materials for ion selective electrodes by radiation graft of acrylic acid onto polystyrene were studied. The SO_4^- ion selective electrode using functional polymer materials containing SO_4^- active group obtained from radiation graft copolymerization as active materials were prepared. Its functional curve is linear in 10^{-1} — 10^{-3} mol/L in Na_2SO_4 solution with the slope 52 mV/ PSO_4^- . The response time is <70 s. The chloride electrode was made with functional polymer as active materials. This electrode exhibited Nernstian response in 10^{-1} — 2×10^{-4} mol/L Cl^- solution with 8×10^{-5} mol/L minimum measurement concentration. Its response time is <5 s, whose resistance is <60 k Ω . The properties of the rare earth ion selective electrodes prepared by these polymeric active materials were reported. It has better linear relationship between E and PC, better stability, faster response and selectivity than that of ones obtained by chemical method and irradiation method.

KEYWORDS Radiation graft copolymerization, Functional polymer, Ion selective electrode, Chloride selective electrode, SO_4^- selective electrode, Rare earth ion selective electrode