

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОЛИМЕРНУЮ
ПОДЛОЖКУ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В КАЧЕСТВЕ АНИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ
ЭЛЕКТРОДОВ**

Р.Ш.Шемшади^а, Н.А.Зейналов^а, М.С.Арванд^б, А.Пурхабиб^б, М.Гиахи^б

^а*Институт химических проблем им.М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку*

^б*Научный факультет отделения химии университета Гилан, Иран*

Исследованы жидкие электроды с полимерной мембраной, основанные на никелевых и марганцовых фталоцианинах, для использования их в качестве анионоselectивных электродов. Электроды были подготовлены путем включения ионофоров в пластифицированные поли-винилхлорид мембраны, которые непосредственно были покрыты на поверхности графитных электродов. Предложенные сенсоры показали высокую селективность для перхлората по сравнению с общими неорганическими и органическими анионами.

Анионы играют основную роль в широком диапазоне биологических, медицинских и экологических процессов и благодаря их значимости, важность развития аналитических методов для определения анионов возросла в последние годы [1,2]. В этом контексте потенциометрическое определение, основанное на ионоselectивных электродах (ИСЭ), является самым простейшим и предлагает большие преимущества, такие как скорость, относительно быстрый отклик, обоснованную селективность выбора активного материала мембраны, широкий линейный динамичный диапазон и низкую стоимость. Эти свойства неминуемо применяются к сенсорам для различных ионных разновидностей, а перечень доступных электродов значительно возрос за последние годы. [3].

Большой успех был достигнут в области ИСЭ Катраллом и Фрейзером, когда ими были предложены электроды типа «покрытой проволоки». У электродов этого типа намного выше механическое сопротивление, чем у обычных ИСЭ, и поэтому их используют в качестве потенциометрических детекторов в капиллярном электрофорезе [4,5].

Широкое использование ИСЭ в обычном химическом анализе сопровождалось поиском ионофоров, которые могут химически распознать специфические ионы и предложить как новую, так и

улучшенную селективность для различных ионов. В большинстве литературных источников, мембраны, использованные в анионоselectивных сенсорах, основываются на четвертичном аммоний или фосфониевых солях [6,7]. Селективность этих классических ионообменников зависит от липофильности анионов (то есть, большее количество липофильных анионов дает лучший отклик). Одним из самых важных элементов распознавания, который может использоваться в развитии ИСЭ, является специфическая металлолигандная взаимосвязь [8]. Для сложных анионов в селективном методе необходима сильная взаимосвязь между ионофором и анионами для развития настоящего анионоselectивного электрода. Металлофталоцианины, выступая в качестве ионофоров для анионов, показывают такую специфическую металлолигандную взаимосвязь и порождают анионоselectивность в мембранах, которые весьма отличаются от классических анионообменников [9,10]. Благодаря их ионораспознавательной способности, эти составы, повидимому, являются одним из самых многообещающих классов для их использования в качестве активного материала в анионоselectивных электродах [11,12]. Считается, что потенциометрический отклик металлофталоцианина примесных мембран электродов основан на координации анализируемого аниона как

аксиального лиганда к металлическому центру молекулы-носителя.

Хотя выбор подходящего носителя самая важная задача, которую надо выполнить при выборе высокоселективной мембраны к данному объекту исследования, но при этом также нельзя игнорировать влияние других параметров, таких как матрица мембраны (полимер и пластификатор) и мембранные добавки. Установлено, что определенные добавки могут значительно изменить селективность и другие свойства отклика ИСЭ, и особенно те анионоселективные электроды, которые основаны на комплексах переходных металлов [13-15].

Целью данной работы является

исследование влияния структуры фталоцианина, матрицы мембраны и примесей мембраны на свойства отклика и селективность покрытых электродов графита, основанных на никелевых и марганцевых фталоцианинах. Описаны свойства действия и применения электродов на перхлорат.

Перхлораты применяются в разных отраслях промышленности и определение их концентрации в промышленных сточных водах является важной задачей [16]. Поэтому мы заинтересовались в приготовлении нового покрытого электрода графита, основанного на поливинилхлориде для наблюдения за селективным ионом перхлората в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были использованы - никель фталоцианин (NiPc), марганец (III) фталоцианин хлорид (MnPcCl) и поливинилхлорид (ПВХ) высокой относительной молекулярной массы, не подвергнутой обработке из Aldrich (St. Louis, MO, USA). Триоктилметиламмоний хлорид (ТОМАХ), о-нитрофенил октиловый эфир (НФОЭ), натрий тетраакс [3,5-бис-(трифторометил)-фенил] борат (NaТФФБ), тетрагидрофуран (ТГФ), а также все другие химически чистые реактивы были от Merck (Darmstadt, Germany) или Fluka (Buchs, Switzerland) и использовались без дальнейшего очищения, исключая ТГФ, который был подвергнут перегонке до использования. Все водные растворы были

приготовлены дистиллированной деионизированной водой. Растворы были подгонены к pH 5.5, используя фосфорную кислоту и гидроксид калия.

Электроды были приготовлены из спектроскопических графитных прутьев (3 мм диаметром и 10 мм в длину). Графитный прут был загерметизирован к концу пробирки ПВХ того же диаметра эпоксидным цементом и прикреплен при помощи насыщенного серебром эпоксидного цемента к медной проволоке. Рабочая поверхность электрода была отшлифована высококачественной алюминиевой суспензией на полирующем материале, обработана ультразвуком в дистиллированной воде и высушена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пластифицированные мембранные электроды на основе ПВХ, содержащие ионофоры NiPc или MnPcCl после 24 часового кондиционирования сформировали стабильные потенциальные отклики в растворах, содержащих перхлорат. Эти мембраны показывают значительную селективность для перхлората по сравнению самыми распространенными анионами. Мембрана без активного материала (пустая мембрана) показывает значитель-

ную селективность к перхлорату и другим анионам.

Известно, что чувствительность и селективность, полученные для данного сенсора, значительно зависят от состава мембраны. Некоторые составы мембран были исследованы путем применения числа активных фаз (MnPcCl или NiPc), ПВХ и НФОЭ. Кроме того, мы соответствующим образом подготовили мембраны с ТОМАХ и NaТФФБ в качестве катионных и анионных добавок. Таблица 1 показывает

составные из 10 различных мембран наряду с другими свойствами. Отклики потенциала всех мембранных сенсоров были изучены в концентрационном диапазоне 1×10^{-7} к 1×10^{-1} М перхлората (рисунок 1 и 2). Пластифицированная ПВХ мембрана, содержащая около 5 масс. % NiPc (электрод E₁) без

катионных и анионных добавок показывает линейность в широком концентрационном диапазоне. Мембрана, содержащая MnPcCl (электрод E₆) показывает более узкий рабочий диапазон концентрации и меньшую чувствительность (табл. 1, рис.1 и 2).

Табл. 1. Состав мембран и свойства их потенциометрического отклика в перхлорат-селективных электродах

Электрод	% различных компонентов ^a						наклон mV/декад	линейный диапазон [M]	предел обнаружения [M]
	ПВХ	НФОЭ	ионофор	ТОМАХ	NaТФФБ				
E ₁	32.1	63.0	NiPc	4.9	---	---	-58.6	5×10^{-2} - 1×10^{-1}	5×10^{-2}
E ₂	33.0	64.2	NiPc	2.8	---	---	-53.3	1×10^{-6} - 5×10^{-2}	1×10^{-6}
E ₃	32.0	60.3	NiPc	5.7	2.0 (50)	---	-58.1	1×10^{-5} - 1×10^{-1}	1×10^{-5}
E ₄	30.1	62.5	NiPc	4.9	---	2.5 (33)	---	---	---
E ₅	31.8	62.2	NiPc	4.9	---	1.1 (14)	---	---	---
E ₆	32.0	62.9	MnPcCl	5.1	---	---	-57.9	2×10^{-6} - 1×10^{-1}	1×10^{-6}
E ₇	33.2	64.4	MnPcCl	2.4	---	---	-52.3	1×10^{-5} - 5×10^{-1}	5×10^{-6}
E ₈	31.5	61.3	MnPcCl	5.1	2.1 (61)	---	-57.3	5×10^{-5} - 1×10^{-1}	1×10^{-5}
E ₉	30.5	61.2	MnPcCl	5.7	---	2.6 (31)	-41.9	1×10^{-3} - 5×10^{-2}	8×10^{-6}
E ₁₀	31.0	62.4	MnPcCl	5.5	---	1.1 (14)	-52.7	5×10^{-6} - 5×10^{-2}	2×10^{-6}

^aЗначения в круглых скобках - это моль % добавок относительно ионофоров

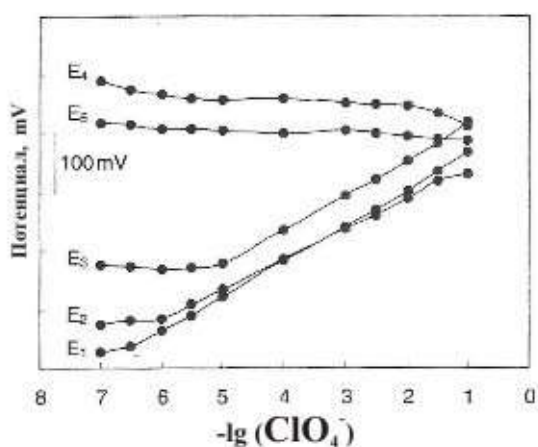


Рис.1 Потенциометрические отклики различных электродов, основанных на ионофоре NiPc. Состав электродов суммируется в Таблице 1

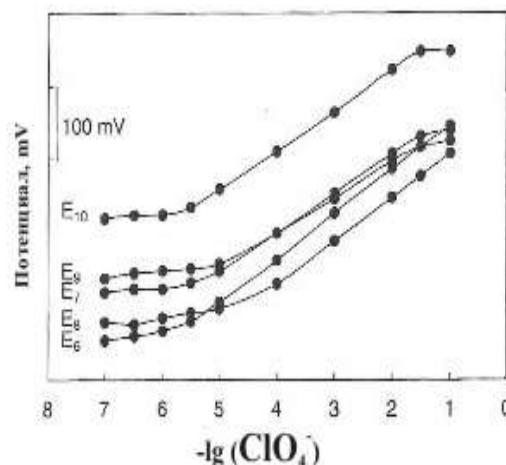


Рис.2 Потенциометрические отклики различных электродов, основанных на ионофоре MnPcCl. Состав электродов суммируется в Таблице 1

Как видно из рисунков 1 и 2, а также из таблицы 1, уменьшение уровней ионоактивной фазы в обоих случаях отражается на мембранах, которые показывают меньшие наклоны, более узкий линейный диапазон и более высокие пределы обнаружения (электроды E₂ и E₇).

Внедрение ТОМАХ в качестве катионной добавки не имело значительного эффекта на чувствительность, но уменьшило линейные диапазоны калибровочных кривых обоих электродов, (электроды E₃ и E₈ на рис.1 и 2) а также, ухудшилась чувствительность мембран, основанных на

обоих ионофорах. В литературных источниках было сообщено о преимуществах использования липофильных анионных солей для улучшения свойств отклика ИСЭ, основанный на заряженных носителях [17,18]. Эти статьи показали, что путем внедрения определенного коэффициента фиксированных анионных участков в мембраны, содержащие положительно заряженные носители, селективность электродов была улучшена. Также было исследовано влияние анионной добавки NaТФФБ на потенциометрический отклик электродов, основанных на обоих ионофорах. Без этой добавки, перхлорат-селективные мембраны уже продемонстрировали почти Нернстовские отклики к перхлорату (электроды E₁ и E₆). В случае мембраны NiPc, добавление NaТФФБ значительно ухудшило отклик электродов (электроды E₄ и E₅) и NiPc в мембранах ведет себя как нейтральный носитель и, следовательно, в присутствии NaТФФБ электрод больше не будет откликаться на анионы. Более того, электрод E₄ с около 33 моль % анионной добавки (относящейся к ионофору) показывает позитивный наклон, указывающий, что электрод реагирует на катионы в тестовом растворе [18]. Для мембран, содержащих MnPcCl в присутствии NaТФФБ (электроды E₉ и E₁₀), наклоны калибровочных кривых были уменьшены, но селективность была значительно увеличена.

Электроды, основанные на металлопорфиринах и металлофталоцианинах, показывают высокую чувствительность к кислотности раствора. Это может быть приписано к координации гидроксильных групп или гидролизу молекул воды, скор-

динированных с центральным атомом металла в металлокомплексе [19]. Зависимость pH от потенциалов электродов для 5×10^{-3} М перхлората была протестирована на pH диапазоне 2-12 (настроенный на H₃PO₄ и KOH). Выявлено, что потенциалы постоянны в pH диапазоне 3.5-10, и следовательно, это может быть принято как рабочий pH диапазон электродов. В щелочной среде (pH>10) влияние гидроксида становится значительным.

Для аналитических приложений время отклика сенсора является важным фактором. Время отклика электродов, протестированное измерением времени, необходимого для достижения установившегося потенциала (в ± 1 мВ), было 10 секунд на всем диапазоне концентрации. Потенциалы оставались постоянными около 5 минут, после чего наблюдалось очень слабое отклонение. Система обнаружения была очень устойчивой и могла быть использована за период в 3 месяца без наблюдения каких либо значительных изменений в свойствах отклика.

Самым важным свойством ионочувствительного сенсора является его относительный отклик к первичному иону по отношению к другим ионам, присутствующим в растворе, которые выражены в условиях коэффициента потенциометрической селективности. Коэффициенты потенциометрической селективности ($K_{ClO_4, X}$), описывая предпочтение мембраной конкурирующего иона X-относительно ClO₄⁻, были определены двухрастворным методом. Коэффициенты потенциометрической селективности разных электродов, основанных на NiPc и MnPcCl, подытожены в таблице 2.

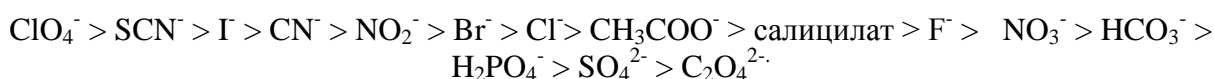
Табл.2. Коэффициенты селективности различных электродов, полученных двухрастворным методом

Интерферирующий ион, j	K_{ij}^{nom}					
	E ₁	E ₃	E ₆	E ₈	E ₉	E ₁₀
Ацетат	3.6×10^{-5}	2.3×10^{-3}	2.5×10^{-3}	4.7×10^{-3}	6.3×10^{-5}	1.2×10^{-4}
Бромид	3.8×10^{-3}	6.3×10^{-3}	3.8×10^{-3}	1.2×10^{-2}	2.1×10^{-3}	3.4×10^{-3}
Карбонат	1.5×10^{-3}	3.0×10^{-3}	5.3×10^{-3}	6.8×10^{-3}	1.2×10^{-4}	3.0×10^{-4}
Хлорид	3.0×10^{-3}	3.2×10^{-3}	3.2×10^{-3}	5.7×10^{-3}	1.4×10^{-3}	2.4×10^{-3}

Цианид	2.4×10^{-2}	4.2×10^{-3}	5.1×10^{-4}	6.6×10^{-3}	7.6×10^{-4}	1.8×10^{-3}
Фторид	2.0×10^{-3}	3.5×10^{-3}	2.6×10^{-3}	2.1×10^{-3}	7.5×10^{-4}	1.0×10^{-3}
Йодид	5.0×10^{-2}	1.1×10^{-1}	3.2×10^{-2}	9.5×10^{-2}	1.1×10^{-2}	2.0×10^{-2}
Нитрат	1.9×10^{-3}	1.2×10^{-2}	2.4×10^{-3}	1.8×10^{-2}	9.7×10^{-4}	1.1×10^{-3}
Нитрит	5.8×10^{-3}	6.6×10^{-3}	5.1×10^{-3}	5.5×10^{-3}	2.3×10^{-3}	2.1×10^{-3}
Оксалат	1.3×10^{-5}	8.4×10^{-5}	1.1×10^{-5}	1.6×10^{-4}	4.4×10^{-5}	5.5×10^{-5}
Фосфат	2.8×10^{-4}	1.2×10^{-3}	2.4×10^{-3}	3.1×10^{-3}	2.6×10^{-4}	6.1×10^{-4}
Салицилат	2.5×10^{-3}	6.6×10^{-3}	2.1×10^{-3}	7.4×10^{-3}	6.3×10^{-4}	8.3×10^{-4}
Сульфат	3.7×10^{-5}	9.1×10^{-5}	1.6×10^{-4}	1.9×10^{-4}	6.4×10^{-6}	2.3×10^{-5}
Тиоцианат	3.6×10^{-1}	5.4×10^{-3}	8.6×10^{-2}	8.1×10^{-3}	2.2×10^{-3}	6.6×10^{-3}

Схема коэффициента селективности ясно показывает, что электроды селективны к перхлорату относительно других

анионов. Типичная схема селективности для серии анионов, представленная электродом E_1 , следующая:

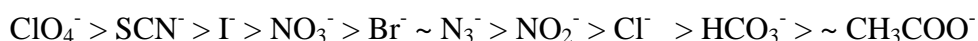


Электрод, основанный на NiPc без добавки (электрод E_1), более селективен к ClO_4^- , чем тот, который основан на MnPcCl (электрод E_6) по отношению к Cl^- , NO_3^- , F^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и SO_4^{2-} .

Электрод, основанный на MnPcCl показывает лучшую селективность над SCN^- , I^- ,

NO_2^- , CH_3COO^- , салицилатом и CN^- .

В работе [18] сообщается об использовании четвертичных солей аммония для развития перхлорат селективных электродов. Эти классические анионообменники реагируют на анионы в следующем порядке:



Это совместимо с порядком, ожидаемым от ряда селективной последовательности Хофмейстера [20]. Так как это порядок увеличения липофильности, эти электроды являются главным образом неселективными. Мембранные электроды на основе NiPc или MnPcCl показали наилучшую селективность. Порядок анионной селективности мембран, данный в таблице 2, предполагает, что эти фталоцианины (электроды E_1 и E_6) не ведут себя как классические диссоциированные ионообменные молекулы в мембранах. То есть, должно быть некоторое соединение аниона с металлическим центром в комплексах фталоцианина, а это относительная совместимость аниона как пятой или шестой лиганд, который диктует селективность электродов. Селективная связь перхлората с этими металлическими центрами считается причиной высокой

селективности электродов на основе металлофталоцианина для перхлората над анионами. Четвертичная соль аммония, ТОМАХ, вызвала селективную последовательность в мембранах, что очень близко к ряду селективной последовательности Хофмейстера (электроды E_3 и E_8). Эти электроды в основном менее селективны к перхлорату, чем к электродам без этой катионовой добавки. Отклики аниона, наблюдаемые для электродов, содержащих ТОМАХ, могут возникать от ионообменного процесса, что приводит к некоторому расширению мембранной поверхности.

Как отмечалось выше, добавление анионной добавки NaTФФБ к мембране NiPc ухудшило участие электрода для всех пропорций добавки (электроды E_4 и E_5), таким образом электрод больше не являлся селективным к перхлорату (рис.1). Однако,

селективности электродов, основанных на MnPcCl были значительно улучшены при добавлении анионных добавок (электроды E₉ и E₁₀). Коэффициенты селективности таких мембран, включающих NaTFББ также даны в таблице 2, из которой видно, что электрод E₉ с 2.6 масс. % NaTFББ (около 31 моль % относительно ионофора) показывает лучшую избирательность, а электрод E₁₀ с меньшим процентом добавки является лучшим среди разных изученных составов. Общий порядок селективности для мембран, основанных на MnPcCl следующий: E₉ > E₁₀ > E₆ > E₈. Следует заметить, что хотя мембраны, основанные на NiPc без добавки или в присутствии катионовой добавки (электроды E₁ и E₃), в основном показывают весьма лучшую селективность, чем соответствующие электроды, основанные на MnPcCl, перемена закономерна в присутствии анионной добавки. Согласно теоретическим моделям, которые предсказывают эффект липофильных ионных добавок на селективность мембранных электродов [18,21], вышеупомянутые

исследования, включающие в себя эти эффекты, предполагают, что ионофор NiPc действует на основе нейтрального несущего механизма, а ионофор MnPcCl ведет себя как заряженный носитель в мембране.

Результаты этого исследования показали, что потенциометрический метод, основанный на NiPc и MnPcCl мембранах покрытых на электроды графита, может представить подлинную альтернативу для определения перхлората. Предложенные сенсоры очень легко приготовить, они обладают высокой чувствительностью и широким динамичным диапазоном. Высокая селективность, низкий предел определения и скорость отклика делают эти электроды пригодными для измерения концентрации перхлората в широком разнообразии примеров, включая сточные воды без необходимости в предварительной концентрации и обработке, а также без существенного взаимодействия с другими анионными видами, присутствующими в примерах.

ЛИТЕРАТУРА

- Schmidtchen F.P., Berger M. //Chem.Rev. 1997. vol. 97. P.1609.
- Beer P.D., Gale P.A. //Angew.Chem.Int.Ed., 2001. vol. 40.P. 486.
- Bühlmann P., Pretsch E., Bakker E. //Chem. Rev .1998. vol.98.P. 1593.
- Yang Y., Bi Y., Liu M., Fu J., Xi Z. //Microchem.J. 1997. vol.55. P. 348.
- Backer B.L.De., Nagels L.J. // Anal. Chem.1996. vol.68. P. 4441.
- Arnold M.A., Solsky R.L. //Anal. Chem. 1986.vol. 58. P.101.
- Wotring V.J., Johnson D.M., Bachas L.G. //Anal. Chem. 1990. vol.62. P. 1506.
- Hutchins R.S., Bachas L.G. // Anal.Chem. 1995. vol.67. P. 1654.
- Li J.Z., Yuan X.C., Lin R. //Analyst. 1994.vol.119.P. 1363.
- Nakamura T., Hayashi C., Ogawara T. //Bull.Chem.Soc.Jpn. 1996. vol.69.P. 1555.
- Liu J., Masuda Y., Sekido E.J. //J.Electroanal. Chem. 1990. vol.291.P. 67.
- Skladal P. //Anal. Asta . 1991. vol.252. P. 11.
- Bakker E., Malinowska E., Schiller R.D. etc. //Talanta.1994. vol.41.pP 881.
- Schaller U., Bakker E., Spichiger U.E. etc. //Anal.Chem. 1994. vol.66. P. 391.
- Schaller U., Bakker E., Pretsch E. //Anal.Chem. 1995. vol.67. P. 3123.
- Urbansky E.T., Schock M.R. //J.Environ. Manage. 1999. vol.56. P.79.
- Hassan S.S., Elsaied M.M. // Talanta.1986. vol.33.P. 679.
- Jain A.K., Jahan M., Tyagi V. //Analyst., 1987. vol.112 P.1355.
- Hutchins R.S., Bansal P., Molina P. etc. //Anal.Chem.1997. vol.69. P. 1273.
- Bakker E., Malinowska E., Schiller R.D. etc. // Talanta.1994. vol.41.P. 881.
- Huser M., Morf W.E., Fluri K. etc. // Helv. Chim.Acta. 1990. vol.73. P. 1481.

***ANİON SELEKTİVLİ ELEKTRODLAR KİMİ İSTİFADƏ OLUNAN POLİMER KARKASA
BƏRKİDİLMİŞ METALFTALOSİANİNLƏRİN POTENSİOMETRİK
XARAKTERİSTİKALARI***

R.Ş.Şimşadi, N.A.Zeynalov, M.Arvänd, A.Purhəbib, M.Qiahi

Anion selektivli elektrodlar kimi istifadə olunan nikel və manqanftalosianinlər əsasında polimer membranlı maye elektrodlar tədqiq edilmişdir. Elektrodlar qrafitin səthinə bilavasitə örtülən plastifikasiya olunmuş polvinilxlorid membranına ionoforların daxil edilməsi yolu ilə hazırlanmışdır. Təklif olunmuş sensorlar bir sıra qeyri-üzvi və üzvi anionlarla müqayisədə perxloratlar üçün yüksək selektivlik göstəriirlər.

***THE POTENTIOMETRIC DESCRIPTION OF POLYMER-SUPPORTED
METALLOPHTHALOCYANINES USED AS ANİON-SELECTİVE ELECTRODES***

R.Sh.Shemshadi, N.A.Zeynalov, M.Arvand, R.Pourhabib, M.Giahi

Liquid polymer membrane electrodes based on nickel and manganese phthalocyanines have been examined for their use as anion-selective electrodes. The electrodes were prepared by incorporating ionophores into plasticized polyvinylchloride membranes, which were directly coated onto the surfaces of graphite electrodes. The proposed sensors revealed high selectivity for perchlorate as compared with general inorganic and organic anions.