

УДК 543.257.2 : 543.852

ЖИДКОСТНЫЕ МЕМБРАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ АЗАСОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ

Н.В. Шведене, Н.Н. Бельченко, Н.В. Старушко, В.Е. Баулин, И.В. Плетнев

(кафедра аналитической химии)

Электрохимические свойства ПВХ-пластифицированных мембран на основе аминов с дополнительными эфирными и фосфиноксидными заместителями исследованы в растворах окси-, моно- и дикарбоновых кислот, а также в растворах анионных ПАВ. Мембрана на основе азареагента трис[2-(2-дифенилфосфинил)феноксипиридина], пластифицированная орто-нитрофенил-октиловым эфиром и содержащая 5% активного компонента, демонстрирует близкий к теоретическому отклик по отношению к додецилсульфату (крутизна электродной функции 56 мВ/дек, $C_{\text{мин}} = 2.5 \cdot 10^{-5}$ М) и к салицилат-аниону (55 мВ/дек и $6.3 \cdot 10^{-5}$ М соответственно). Обнаружена избирательность мембраны к анионам малеиновой и фталевой кислот по сравнению с их геометрическими (структурными) изомерами. Предложенные ИСЭ использованы для определения анионных ПАВ в продукции косметико-гигиенической промышленности и салициловой кислоты в вине.

Практически все предложенные к настоящему времени ионоселективные электроды (ИСЭ) для определения органических анионов основаны на использовании ионообменных систем. Среди последних наиболее распространены соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) [1-8], цетилпиридиния [9,10], красителей [11,12]. Для систем этого типа характерна четкая корреляция между гидрофобностью аниона (рядом Гофмейстера) и селективностью мембраны [13]. Очевидно, что использование классических анионообменников в качестве активных компонентов мембран не позволяет создать высокоселективные электроды, обратимые к органическим анионам. Более перспективны, на наш взгляд, переносчики, распознающие помимо анионного центра и другие фрагменты субстрата.

В качестве таких реагентов мы использовали соединения, способные легко протонироваться и служить рецепторами анионов с дополнительными эфирными и фосфиноксидными заместителями, потенциально пригодными для образования водородных связей с гидроксид- или карбоксигруппами сложного субстрата. Следует отметить, что примеров применения протонированных аминов в качестве электродноактивных компонентов (ЭАК) анионселективных электродов чрезвычайно мало и относятся они в основном к макроциклическим полиаминам [14,15].

Экспериментальная часть

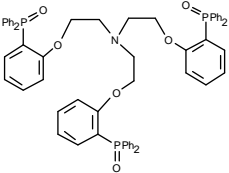
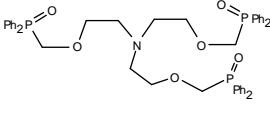
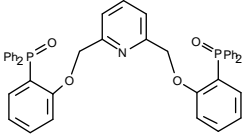
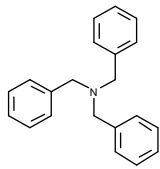
Растворы и реагенты. В работе использовали соединения, синтезированные в Институте физиологически активных веществ (г. Черноголовка) канд.хим.наук В.Е. Баулиным и в Институте Биоорганической химии (Москва) докт. хим. наук А.А. Формановским с сотр. (синтез будет описан отдельно). Чистоту полученных соединений устанавливали ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрически. Структурные формулы и названия соединений, использованных в качестве ЭАК, приведены в табл. 1.

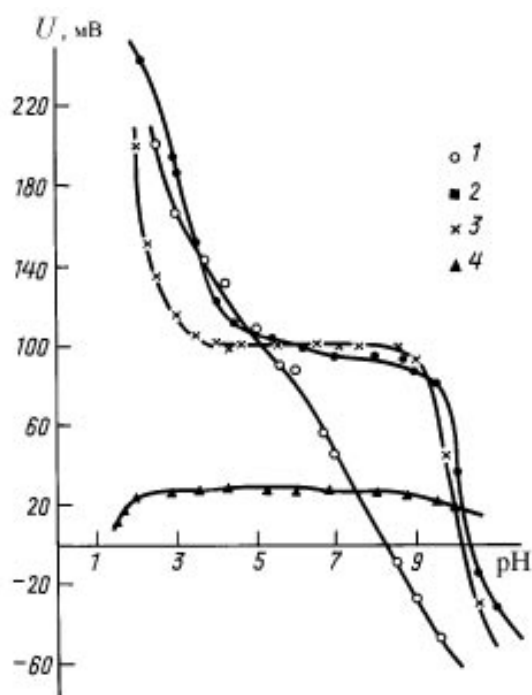
При изготовлении пластифицированных мембран в качестве растворителей-пластификаторов использовали обычно орто-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ, $\epsilon = 24.5$, Sigma). Для специального исследования был взят диоктилфталат (ДОФ, $\epsilon = 6.0$, Aldrich). Полимерной матрицей служил поливинилхлорид марки «С-70».

Исходные растворы органических анионов (табл. 2) готовили растворением в дистиллированной воде точной навески кислоты или ее соли (марки не ниже «ч.д.а.»); растворы с меньшей концентрацией получали последовательным разбавлением. Выбор кислотности стандартных растворов осуществляли исходя из констант диссоциации соответствующих кислот ($\text{pH} = \text{p}K_a + 2$) так, чтобы обеспечить существование

Т а б л и ц а 1

Азреагенты – электродноактивные соединения

Название соединения	Структурная формула	Обозначение
трис[(2-(2-Дифенилфосфинил)фенокси)этил]амин		I мембрана I
трис[(2-(Дифенилфосфинил)метокси)этил]амин		II мембрана II
2,6-бис[2-(Дифенилфосфинил)фенокси]пиридин		III мембрана III
Трибензиламин		IV мембрана IV



Зависимость $E = f(\text{pH})$ для мембраны на основе реагента I в растворах органических анионов ($C = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$): 1 – в отсутствие потенциалопределяющего иона; 2 – в растворе коричневой кислоты; 3 – в растворе салициловой кислоты; 4 – в растворе додецилсульфата натрия

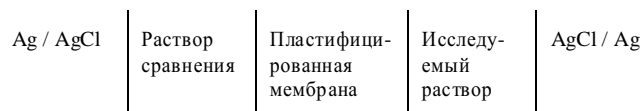
кислоты только в диссоциированной форме. Требуемое значение pH создавали растворами гидроксида натрия и соляной или серной кислот.

Растворы «мешающих» анионов для изучения потенциометрической селективности ($1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$): сульфата, дигидрофосфата, фторида, хлорида, бромида, иодида, ацетата, нитрата и перхлората готовили растворением точной навески соответствующей соли щелочного металла (Na, K или Li) марки «х.ч.» или «ч.д.а.» в дистиллированной воде с одновременным доведением до необходимого значения pH, как указано выше.

Изготовление пластифицированных мембранных ИСЭ. Пленочные мембраны ИСЭ готовили по известной методике [18] путем растворения ПВХ, пластификатора и ЭАК в свежеперегнанном тетрагидрофуране при перемешивании. Содержание ЭАК, пластификатора и ПВХ составило 5.0, 63.5 и 31.5 мас.% соответственно. Наименование мембраны в работе соответствует номеру ЭАК в табл. 1.

Для установления равновесия в поверхностном слое мембраны электроды кондиционировали в $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ растворе потенциалопределяющего иона в течение 24 ч.

Электрохимические свойства приготовленных мембран изучали путем измерения ЭДС гальванической цепи с переносом:



Для измерения ЭДС применяли иономер «И-130». В качестве внешнего электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки «ЭВЛ-1М3». Измерение pH проводили на универсальном иономере «ЭВ-74». Значения коэффициентов потенциометрической селективности (k_{ij}^{pot}) оценивали методом бионных потенциалов при концентрации основного и мешающего ионов $1.0 \cdot 10^{-3}$ М.

Результаты и обсуждение

Для изучения и определения взаимосвязи между природой аниона и его способностью взаимодействовать с ЭАК мембраны исследовали широкий круг органических анионов – ароматических карбоновых кислот, окси-кислот, а также моно- и дианионы дикарбоновых кислот и анионы с поверхностно-активными свойствами. Наилучшие результаты получены для мембраны на основе азаполиэфира I. Основные характеристики мембраны в растворах органических кислот приведены в табл. 3.

Анионы одноосновных кислот. Установлено, что мембрана обратима к некоторым изученным анионам. При переходе от бензойной к коричной кислоте характеристики ИСЭ улучшаются: предел обнаружения существенно ниже, крутизна электродной функции выше (40 ± 3 мВ/дек), хотя в обоих случаях не достигает теоретического значения. По-видимому, в данном случае мембранный потенциал формируется только в результате электростатического взаимодействия и характеристики электрода определяются, в первую очередь, гидрофобностью потенциалопределяющего иона. Еще более заметно это становится при переходе к анионам с поверхностно-активными свойствами. В частности, для $DDSO_4^-$ наклон градуировочного графика достигает почти теоретического значения (56 ± 1 мВ/дек), улучшается воспроизводимость, предел обнаружения ниже ($2.5 \cdot 10^{-5}$ М), чем для других систем. Однако в растворах триаконтилсульфоната натрия крутизна электродной функции снижается и возрастает время отклика; наблюдается значительный дрейф мембранного потенциала. Следует отметить и плохую воспроизводимость результатов. По-видимому, чрезвычайно высокая

гидрофобность аниона оказывает неблагоприятное воздействие на формирование потенциометрического отклика, возможно, вследствие значительной сорбции на поверхности мембраны. Заметное отклонение электродной функции от теоретического значения наблюдается и в растворах $DDSO_4Na$ при снижении концентрации переносчика I в мембране до 1%, а также в случае замены *o*-НФОЭ на менее полярный ДОФ.






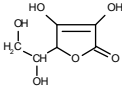



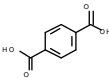

Исследования обратимости мембраны I в растворах окси-кислот показало, что в случае салицилат-аниона наклон близок к нернстовскому (55 ± 2 мВ/дек). В растворах гликолевой, молочной, аскорбиновой и винной кислот отклик отсутствует, по-видимому, в результате высокой гидрофильности этих анионов. Лучшие электрохимические свойства мембраны I в растворах салициловой кислоты по сравнению с бензойной могут объясняться более эффективным связыванием Sal^- -аниона активным компонентом мембраны. Возможно, оно достигается в результате дополнительной водородной связи между гидроксигруппой аниона и фосфиноксидными и эфирными фрагментами в реагенте.

Анионы дикарбоновых кислот. Поскольку карбоксильная группа в недиссоциированной форме может, подобно гидроксильной, образовывать водородные связи с подходящим реагентом, предположили, что мембрану I можно использовать и для определения дикарбоновых кислот при pH существования моноанионов. Мембрана I эффективно различает геометрические изомеры – малеиновую и фумаровую кислоты. При pH 4.0 малеиновая кислота существует в форме моноаниона практически целиком, а фумаровая – преимущественно. В этих условиях потенциометрический отклик наблюдается только в растворах малеиновой кислоты ($k_{Mal/Fum}^{pot} = 0.14$). Интересно отметить, что мембрана I дискриминирует фумаровую кислоту и в дианионной форме (теоретическая функция при pH 8.5 для Mal^{2-}). Аналогичный эффект обнаружен нами для фталевой и терефталевой кислот, где различение изомеров положения осуществляется с еще большей эффективностью ($k_{Pht/Tpht}^{pot} = 5.9 \cdot 10^{-2}$ М). Крутизна электродной функции, полученной в растворах моноаниона фталевой кислоты, имеет почти теоретическое значение; здесь, как и в случае Mal^- , диссоциированная и недиссоциированная карбоксильные группы расположены рядом. Отклик на моноанион Pht^- (57 ± 4 мВ/дек) лучше, чем для Mal^- (43 ± 2 мВ/дек), что, по всей вероятности, связано с большей гидрофобностью Pht^- -аниона.

Мешающее влияние. Результаты изучения потенциометрической селективности электродов с мембраной I,

Т а б л и ц а 2

Органические анионы

Название	Структурная формула	pK_a [66.67]	Обозначение аниона
Бензойная кислота		4.20	Benz ⁻
Коричная кислота		4.44	Cin ⁻
Гликолевая кислота		3.83	Gl ⁻
Молочная кислота		3.83	Lac ⁻
Салициловая кислота		2.90	Sal ⁻
Аскорбиновая кислота		4.04	Asc ⁻
Малеиновая кислота		1.97 6.24	Mal ^{-, 2-}
Фумаровая кислота		3.02 4.38	Fum ^{-, 2-}
Фталевая кислота		2.95 5.41	Ph ^{-, 2-}
Терефталевая кислота		3.54 4.46	Trph ^{-, 2-}
Винная кислота		3.03 4.37	Tar ^{-, 2-}
Додецилсульфат натрия	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	—	DDSO ₄ ⁻
Триаконтисульфонат натрия	$C_{30}H_{61}SO_3Na$	—	TacSO ₃ ⁻

где в качестве целевого иона используют Cin^- , Sal^- , Pht^- и Mal^-), приведены в табл. 4. Очевидно, что мешающее действие анионов коррелирует с их липофильностью.

Влияние кислотности раствора. Литературные данные свидетельствуют, что зависимость $E = f(\text{pH})$ для простых аминов, например тридециламина имеет вид прямой в широком диапазоне pH ($\approx 2-10$) с наклоном 59 мВ/дек, что позволяет использовать их для конструирования пленочных H^+ -селективных электродов [19]. Подобная зависимость получена нами и для мембраны на основе реагента I в отсутствие потенциалоопределяющих ионов в системе (рисунок). Появление пологих участков в диапазонах pH 5–9 (для коричневой), 3–9 (для салициловой) и 2–9 (для додецилсульфата) явно указывает на эффективное связывание анионов протонированным реагентом I. Спад потенциала в щелочной области, по-видимому, обусловлен депротонированием лиганда. В сильноокислой области и коричневая и салициловая кислоты существуют в молекулярной форме и практически не искажают водородную функцию. Интересен некоторый спад потенциала при $\text{pH} < 2$ в растворах DDSO_4Na . Можно предположить, что он связан с протонированием фосфиноксидных групп ЭАК; этот процесс может приводить к образованию поликатиона и вследствие этого изменять механизм формирования потенциометрического отклика.

Сравнение мембран на основе различных переносчиков. Электрохимические свойства мембран на основе соединений II, III и IV изучены в растворах салициловой кислоты. Полученные результаты представлены в табл. 5. Сравнение электродноактивных свойств соответствующих соединений позволяет подтвердить некоторые предположения о возможном механизме комплексообразования.

Очевидно, что для мембраны I электродные характеристики имеют наилучшие значения – крутизна близка к теоретической, предел обнаружения заметно ниже, чем в двух других случаях. Улучшение электрохимических свойств мембран I и III по сравнению с мембраной на основе трибензиламина (IV) свидетельствует о более эффективном взаимодействии реагентов I и III с анионом салициловой кислоты. Вероятно, эта эффективность и достигается дополнительным связыванием через образование водородных связей между гидроксигруппой Sal^- -аниона и реагентами I, III. Трибензиламин (IV) подобен ЭАК I, но его взаимодействие с анионом может быть только электростатическим. Эффективность IV как ЭАК невысока. Мем-

Таблица 3

Электрохимические свойства мембраны I в растворах органических анионов и АПАВ

Анион	Крутизна электродной функции, мВ/дек	$C_{\text{мин}}$, моль/л	Время отклика, с
Benz^-	27±2	$1.3 \cdot 10^{-4}$	10–15
Cin^-	40±3	$4.0 \cdot 10^{-5}$	10–15
Sal^-	55±2	$6.3 \cdot 10^{-5}$	10
Mal^-	43±2	$5.0 \cdot 10^{-4}$	10–15
Mal^{2-}	27±2	$2.5 \cdot 10^{-5}$	10–15
Pht^-	57±4	$4.0 \cdot 10^{-4}$	10–15
DDSO_4^-	56±1	$2.5 \cdot 10^{-5}$	5–7
* DDSO_4^-	51±1	$1.3 \cdot 10^{-5}$	10
** DDSO_4^-	44±2	$2.0 \cdot 10^{-5}$	10
TacSO_3^-	51±7	$2.0 \cdot 10^{-5}$	15

* Мембрана содержала 1% ЭАК.

** Пластификатор ДОФ.

брана IV не дает отклика в растворах Benz и Cin; в случае Sal отклик слаб и нестабилен.

Сравнение электрохимических свойств мембран I и III в растворах Sal^- показывает явное преимущество лиганда I как активного компонента. Это может быть связано с разной природой протонируемого центра (атом азота в пиридиновом кольце (реагент III) менее основен).

Т а б л и ц а 4

Потенциометрическая селективность мембраны I к органическим анионам

Мешающий анион, <i>j</i>	Потенциалоопределяющий анион, <i>i</i>				
	Cin ⁻	DDSO ₄ ⁻	Sal ⁻	Mal ⁻	Pht ⁻
H ₂ PO ₄ ⁻	2.8·10 ⁻²	1.9·10 ⁻²	2.0·10 ⁻²	1.37	1.0·10 ⁻¹
SO ₄ ²⁻	3.2·10 ⁻³	1.2·10 ⁻²	2.7·10 ⁻³	3.04	1.8·10 ⁻¹
CH ₃ COO ⁻	2.3·10 ⁻²	5.9·10 ⁻²	2.7·10 ⁻²	29.6	3.2·10 ⁻¹
F ⁻	5.0·10 ⁻²	5.0·10 ^{-3*}	8.6·10 ⁻²	0.25	8.8·10 ⁻²
Cl ⁻	9.0·10 ⁻²	5.0·10 ^{-3*}	8.6·10 ⁻²	0.69	8.3·10 ⁻²
Br ⁻	3.6·10 ⁻²	5.0·10 ^{-3*}	7.9·10 ⁻²	6.72	1.0·10 ⁻¹
Γ	1.6·10 ⁻¹	1.0·10 ^{-2*}	1.7	80.92	1.47
NO ₃ ⁻	4.0·10 ⁻¹	4.4·10 ⁻²	5.0·10 ⁻²	4.89	1.2·10 ⁻¹
ClO ₄ ⁻	36	7.6·10 ⁻²	368.9	2.04·10 ³	106.6
C ₆ H ₅ COO ⁻	5.0·10 ⁻¹	–	–	–	–
Fum ⁻	–	–	–	0.14	–
Tpht ⁻	–	–	–	–	5.9·10 ⁻²

*Растворы солей марки «ос.ч.», приготовленные на бидистиллированной воде.

Мембрана II дает лишь очень слабый и нестабильный отклик на салицилат-анион. Лиганд II отличается от реагента I тем, что в его молекуле фосфиноксидные группы и атомы кислорода эфирных фрагментов разделены не бензольными кольцами, а метиленовыми мостиками. Видимо, большая гибкость молекулы реагента II облегчает внутримолекулярное взаимодействие (ион-дипольное или через образование водородных связей катионного центра реагента с его же дополнительными фрагментами), что ослабляет электростатическое взаимодействие с анионом.

Определение анионов ПАВ и салициловой кислоты. Хорошие эксплуатационные характеристики разработанных

ИСЭ на основе реагента I, обратимых к салицилат-аниону и додецилсульфату, позволили и использовать их для определения указанных анионов в объектах пищевой и косметико-гигиенической промышленности. Предварительно проверяли правильность и воспроизводимость ионометрического определения салициловой кислоты и додецилсульфата методом «введено-найденно» в растворах сравнения. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии систематической погрешности при ионометрическом определении Sal⁻ и DDSO₄⁻, относительное стандартное отклонение не превышало 0.02.

Определение салициловой кислоты (консервант) в

Т а б л и ц а 5
 Электрохимические свойства мембран в растворах
 салициловой кислоты

Мембрана	Крутизна электродной функции, мВ/дек	$S_{\text{мин}}$, моль/л	Время отклика, с
I	55±2	$6.3 \cdot 10^{-5}$	10
II	16±18	—	20
III	46±3	$2.0 \cdot 10^{-4}$	15
IV	14±2	$2.0 \cdot 10^{-4}$	15–20

крепленом яблочном вине (совхоз «Орешки» Московской области) и анионных ПАВ в шампуне с кондиционирующим эффектом «Flex & go» фирмы «Revlon» и шампуне «Tendence» проводили методом двойной стандартной добавки. Найдено, что содержание салициловой кислоты в вине составляет (1.4 ± 0.1) г/л; $S_r = 0.04$. Содержание анионных ПАВ в шампунях «Flex & go» (452 ± 18) мг/г; $S_r = 0.02$ и «Tendence» (53 ± 5) мг/г; $S_r = 0.05$ хорошо согласуются с данными сорбционно-фотометрического определения, выполненного в лаборатории методов разделения и концентрирования Химического факультета МГУ в группе С.Д. Дмитриенко.

Авторы выражают искреннюю признательность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансирование этой работы в рамках проекта РФФИ № 94-03-09856

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. James H., Carmack G., Freiser H. // Anal. Chem. 1972. **44**. P. 856.
2. James H., Carmack G., Freiser H. // Anal. Chem. 1972. **44**. P. 853.
3. Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л. // Вести Акад. наук БССР. 1979. **4**. С. 77.
4. Торо Р.Д., Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Старобинец Г.Л. // Вести Акад. Наук БССР. 1985. **6**. С. 9.
5. Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л. // Вести Акад. наук БССР. 1987. **1**. С. 7.
6. Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л. // ЖАХ. 1985. **40**. С. 1715.
7. Никольский Б.П., Матерова Е.А., Тимофеев С.В. // Электрохимия. 1978. **14**. С. 68.
8. Gordon C. // Anal. Chem. 1984. **56**. P. 152.
9. Иванов В.Н., Правшин Ю.С. // ЖАХ. 1986. **41**. С. 360.
10. Чернова Р.К., Кулапина Е.Г. // ЖАХ. 1995. **50**. С. 705.
11. Чернова Р.К., Кулапина Е.Г. // ЖАХ. 1988. **43**. С. 2179.
12. Feng D. // Ion-selective Electrode Rev. 1987. **9**. P. 95.
13. Umesawa Y., Kataoka M., Takami W. // Anal. Chem. 1988. **60**. P. 2392.
14. Kataoka M., Nagawara R., Odashima K., Umesawa Y., Rimura E. // Anal. Letters. 1989. **22**. P. 1089.
15. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. М., 1991.
16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989.
17. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М., 1980.
18. Егоров В.В., Луцик Я.Ф., Старобинец Г.Л., Шевцова Л.Н. // Вести Академии наук БССР. Сер. хим. наук. 1985. **4**. С. 50.

Поступила в редакцию 03.12.96