

УДК 543.257.2 : 543.852

ФТАЛОЦИАНАТ АЛЮМИНИЯ КАК АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ МЕМБРАННОГО ИОНСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА, ОБРАТИМОГО К САЛИЦИЛАТУ

Н. В. Шведене, Н. Н. Лейзерович, Е. В. Костальндина, Я. Н. Коваль, И. В. Плетнев

(кафедра аналитической химии)

Тетраakis-(*трет*-бутил)-фталоцианат алюминия (хлорид; $Pc^I AlCl$) использован как активный компонент ПВХ-мембраны салицилат-селективного электрода (пластификатор – *о*-нитрофенилоктиловый эфир). Электрод обладает хорошими эксплуатационными характеристиками и демонстрирует высокую селективность к салицилату ($k_{Sal/ClO_4}^{пот} = 0.31$, $k_{Sal/I}^{пот} = 2.04 \cdot 10^{-2}$, $k_{Sal/NO_3}^{пот} = 1.26 \cdot 10^{-2}$). Исследовано влияние липофильных ионогенных добавок на потенциометрическую селективность соответствующих мембран; улучшение селективности в случае анионогенной добавки указывает на то, что металлокомплекс функционирует как катионный переносчик.

Использование металлокомплексов порфиринов и фталоцианинов в составе мембран ионоселективных электродов (ИСЭ) позволяет получить высокоселективные потенциометрические сенсоры для определения салицилат-иона. Пластифицированные мембраны, содержащие замещенные порфирины Mn(III) и особенно Sn(IV), проявляют высокую селективность к салицилату по отношению к таким гидрофобным неорганическим анионам, как ClO_4^- , IO_4^- , I^- [1, 2]. Заметное улучшение электродных характеристик было достигнуто при введении в мембрану в качестве ионофора липофильного производного фталоцианина Sn(IV) [3].

Ранее мы сообщали об исследовании комплексов тетра-*трет*-бутилзамещенного фталоцианина с Co (II) и Co (III) в составе ПВХ-мембран, обратимых к салицилату [4]. В настоящей работе показано, что замена иона металла во фталоцианине на Al(III) существенно повышает потенциометрическую селективность мембраны к салицилату, а также позволяет улучшить эксплуатационные характеристики электрода.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Полимерной основой мембран служил поливинилхлорид марки С-70. В качестве пластифицирующего агента использован *о*-нитрофенилоктиловый эфир (*о*-НФОЭ, *Fluka*). Триоктилметиламмоний хлорид (ТОМАС, *Merck*) и тетрафенилборат натрия (ТФБН, *Aldrich*) использовали как катионогенную и анионогенную добавки в мембранную композицию. Чистота синтезированного тетраakis(*трет*-бутил)-фталоцианата алюминия (III) хлорида установлена ТСХ, ЯМР- и масс-спектроскопически.

Растворы салицилата (SalNa) и мешающих анионов для изучения потенциометрической селективности готовили растворением навески соли квалификации не ниже «ч.д.а.» в дистиллированной воде. Исследование проводили при pH 6.2, обеспечивающем существование только диссоциированной формы салициловой кислоты. Требуе-

мое значение pH создавали с помощью твердого LiOH или раствора H_2SO_4 .

Изготовление электродов. Пленочные мембраны готовили по известной методике [5] растворением электроноактивного компонента, ПВХ и пластификатора в свежеперегнанном тетрагидрофуране при перемешивании. Содержание реагента, пластификатора и ПВХ составляло в мас.% (1 или 5), (66 или 63) и (33 или 32) соответственно. В тех случаях, когда мембрана содержала добавку, ее количество составляло 10 мол.% от содержания реагента. Перед началом измерений мембраны выдерживали в 0,01 М растворе салицилат-иона в течение 24 ч.

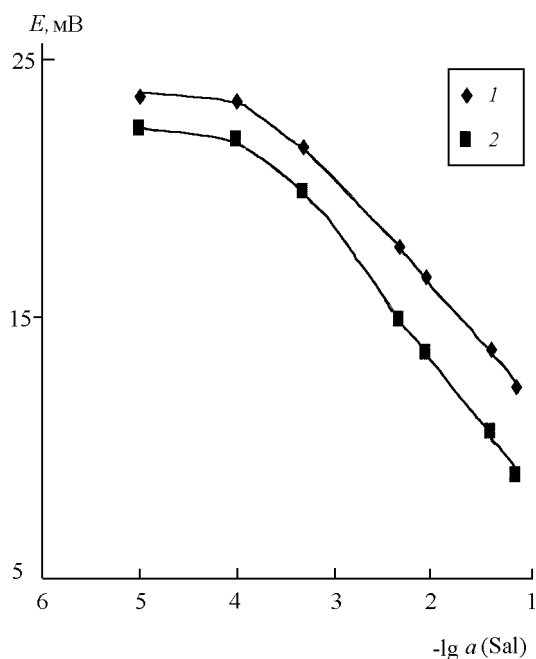
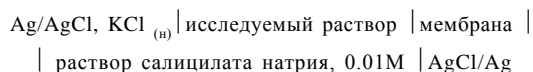


Рис. 1. Электродные функции для мембран на основе $Pc^I AlCl$, содержащих переносчик, %: 1 – 1, 2 – 5 (pH 6.2)

Аппаратура и техника эксперимента. Потенциометрические измерения. При измерении ЭДС гальванического элемента



применяли иономер И-130 ($T = 20 \pm 2^\circ \text{C}$). Контроль pH осуществляли на pH-метре pH-121 с использованием стеклянного электрода ЭСЛ-63-07. В качестве внешнего электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ.

Значения коэффициентов потенциометрической селективности (K_{ij}^{pot}) ИСЭ оценивали методом бионных потенциалов при концентрации основного и мешающего ионов $1,0 \cdot 10^{-2}$ М.

pH-функция салицилат-селективной мембраны (5% Pc^1AlCl) получена титрованием 0,01 М раствора H_2SO_4 , содержащего 0,01М Na_2SO_4 и $1 \cdot 10^{-3}$ М SalNa раствором NaOH, также содержащим $1 \cdot 10^{-3}$ М SalNa для предотвращения разбавления раствора с одновременным измерением pH и потенциала электрода.

Результаты и их обсуждение

Потенциометрический отклик. Электродные функции для ПВХ-мембран, пластифицированных *o*-НФОЭ и содержащих 5 и 1% Pc^1AlCl , представлены на рис. 1. Линейный потенциометрический отклик к салицилату наблюдается для обеих мембран в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-4} - 0,1$ М. Содержание активного компонента в пластифицированной мембране влияет на крутизну электродной функции. Если мембрана содержит 5% активного компонента, наклон градуировочного графика ближе к нернстовскому и составляет 50 ± 2 мВ/дек (при содержании 1% активного компонента наклон градуировочного графика составляет 44 ± 1 мВ/дек). Варьирование количества переносчика в мембране практически не изменяет предел обнаружения, который в обоих случаях равен $8 \cdot 10^{-5}$ М.

Важным достоинством приготовленных мембран является малое время отклика. Для мембраны, содержащей 5% Pc^1AlCl , время отклика, определяемое как время установления 90% от равновесного потенциала, не превышает 3 мин даже в разбавленных растворах, а при высокой концентрации салицилата составляет 10–15 с.

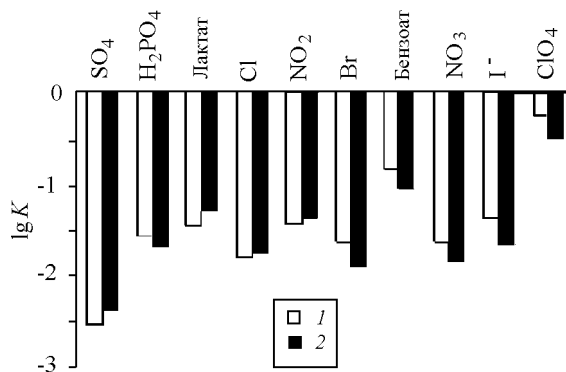


Рис. 2. Потенциометрические коэффициенты селективности для мембран, содержащих Pc^1AlCl , %: 1 – 1, 2 – 5 (pH 6.2)

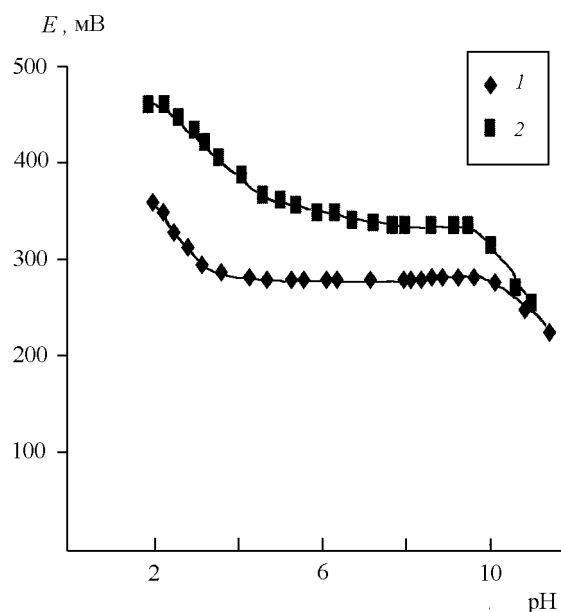


Рис. 3. Зависимость потенциала мембраны, содержащей Pc^1AlCl (5%) от кислотности раствора в присутствии (1) и в отсутствие (2) 0,001 М раствора салицилата натрия

Селективность. Как показано на рис. 2, электроды, приготовленные с Pc^1AlCl , обладают хорошо выраженной селективностью к салицилату. Характерный для мембран на основе анионообменников ряд селективности Гофмейстера, определяемый липофильностью анионов, в данном случае нарушается. Гидрофобность анионов не является определяющим фактором (коэффициенты селективности к более гидрофобным ClO_4^- , Γ меньше 1 и составляют для мембран, содержащих 5% переносчика $3,1 \cdot 10^{-1}$ и $2,0 \cdot 10^{-2}$ соответственно). По-видимому, первостепенное значение приобретает сродство салицилат-иона к центральному иону металлокомплекса; аксиальная координация салицилата как пятого или шестого лиганда к алюминию осуществляется с большей эффективностью по сравнению с другими анионами и объясняет наблюдаемую селективность.

На рис. 2 показано, что уменьшение содержания активного компонента в мембране от 5 до 1 мас.% приводит к ухудшению потенциометрической селективности к салицилат-иону. Следует заметить, что расчет коэффициентов селективности здесь и в дальнейшем проведен на теоретическую крутизну электродной функции (59 мВ/дек) ввиду того, что наклоны градуировочных графиков для мембран разного состава различаются.

Влияние pH. Эффективное связывание салицилат-иона с активным компонентом мембраны подтверждается видом pH-кривой соответствующего электрода. Известно, что электроды, основанные на металлопорфинах и металлофталоцианинах, чувствительны к кислотности раствора [2, 3], что объясняется возможной координацией молекул воды или гидроксильных групп как аксиальных лигандов к центральному иону металла. Подобная зависимость потенциала мембраны (5% Pc^1AlCl) от pH раствора получена нами в отсутствие SalNa (рис. 3, кривая 2). Присут-

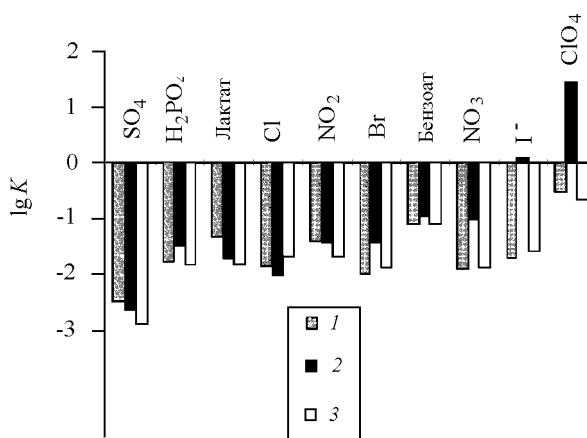


Рис. 4. Коэффициенты селективности для мембран на основе Pc^1AlCl_3 , содержащих добавки: 1 – $PcAlCl_3$, 2 – $PcAlCl_3$ –ТОМАСІ, 3 – $PcAlCl_3$ –ТФБНа

ствии в системе салицилата постоянной концентрации ($c = 0,001$ М) стабилизирует потенциал (рис. 3, кривая 1) на всем участке существования диссоциированной формы салициловой кислоты, вплоть до $pH \geq 10$, где ощутимым становится влияние гидроксид-иона. В интервале pH 3–10 потенциал электрода практически не зависит от кислотности раствора салицилата.

Влияние липофильных ионогенных добавок и механизм функционирования активного компонента. Комплексы порфиринов и фталоцианинов с металлами (III) способны действовать в мембране ИСЭ как электрически нейтральные или как катионные переносчики. В применении к Pc^1AlCl_3 это означает, что селективный отклик соответствующей мембраны к салицилату может быть обусловлен его дополнительной координацией как шестого лиганда к иону металла (в этом случае Pc^1AlCl_3 выступает как нейтральный переносчик) или замещением хлорида в аксиальном положении на салицилат (анионообменный механизм, катионным переносчиком служит диссоциированная форма Pc^1Al^+).

Анионная селективность мембран, содержащих переносчики различных типов, может значительно меняться с

введением липофильных ионогенных добавок [3, 6–8]. Авторы [8] указывают на необходимость дополнительного гидрофобного аниона (анионогенной добавки) для повышения селективности к целевому аниону в случае переносчика заряженного типа, например в случае некоторых металлокомплексов порфиринов.

Напротив, мембраны, основанные на нейтральных переносчиках, требуют введения катионной добавки [6, 7], например, соли ЧАО для получения оптимальной селективности и нернстовского отклика, поскольку комплекс ионофора с аналитом в мембранной фазе отрицательно заряжен, и для компенсации заряда требуется дополнительный катион.

Таким образом, по влиянию различных ионогенных добавок можно косвенно судить о механизме функционирования электродноактивного компонента мембраны [7].

Мы приготовили мембраны, содержащие помимо исследуемого реагента (5% от массы мембраны) катионную и анионную добавки ТОМАСІ и ТФБНа соответственно, в количестве 10 мол.% от активного компонента.

Введение ТОМАСІ не изменяет крутизну электродной функции и предел обнаружения электрода, однако резко ухудшает потенциометрическую селективность, приближая ее к ряду Гофмейстера (рис. 4). В то же время присутствие ТФБНа приводит к сверхтеоретической крутизне (74 ± 2 мВ/дек). Подобный эффект уже наблюдали [6] при введении тетрафенилбората калия в мембраны, содержащие заряженные переносчики – порфиринаты Sn(IV) и In(III) и обратимые соответственно к салицилату и хлориду. Природа такого супернернстовского наклона неясна и требует дополнительных исследований.

Важно, что добавка ТФБНа способствует улучшению селективности мембраны на основе Pc^1AlCl_3 (рис. 4), хотя этот эффект выражен очень слабо. Вероятно, большее количество анионной добавки сделало бы это улучшение более отчетливым, однако это уже задача оптимизации мембранной композиции. Очевидное положительное действие анионогенной добавки позволяет предположить, что Pc^1AlCl_3 действует в мембране как заряженный переносчик и замещение хлорид-иона на салицилат играет решающую роль в формировании потенциометрического отклика мембраны.

Авторы благодарны Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку (гранты РФФИ 96-03-33589а и 97-03-33229а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chaniotakis N.A., Chasser A.M., Meyerhoff M.E., Groves G.T. // Anal. Chem. 1988. **60**. P. 185.
2. Chaniotakis N.A., Park S.B., Meyerhoff M.E. // Anal. Chem. 1989. **61**. P. 566.
3. Jun-Zhong Li, Xin-Yu Pang, De Gao, Ru-Qin Yu // Talanta. 1995. **42**. P. 1775.
4. Шведене Н.В., Бельченко Н.Н., Старушко Н.В., Щербак ова М.М., Томилова Л.Г., Плетнев И.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 160.
5. Moody G.J., Oke R.B., Thomas J.D. // Analyst. 1970. **53**. P. 879.
6. Huser M., Morf W.E., Fluri K., Seiler K., Schulthess P., Simon W. // Helv. Chim. Acta. 1990. **73**. P. 1481.
7. Bakker E., Malinowska E., Schiller R.D., Meyerhoff M.E. // Talanta. 1994. **41**. P. 881.
8. Schaller U., Bakker E., Spichiger U.E., Pretsch E. // Anal. Chem. 1994. **66**. P. 391.

Поступила в редакцию 08.10.98