

О.В.Луганська, Л.О.Омельянчик, Н.П.Синяєва, О.С.Калінкін, Н.І. Пономаренко

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЛЕКТРОДА,
ОБЕРНЕНОГО ДО АНІОНУ НАТРІЄВОЇ СОЛІ 4-МЕТИЛХІНОЛІН-2-ІЛ-ГІДРАЗОН
ГЛЮКСИЛОВОЇ КИСЛОТИ**

Запропоновано оптимальний склад мембранної композиції для визначення аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон глюксілової кислоти. Досліджено найкращі умови створення мембранного сенсора, зокрема, в залежності від кількості доданого пластифікатора, вмісту електродно-активної речовини, рН.

ВСТУП. Упродовж останнього десятиліття інтенсивно розвивається новий напрямок іонOMETРІЇ, пов'язаний із розробкою селективних електродів на органічні іони. Основний успіх потенціометричного методу аналізу пов'язаний із розробкою та практичним застосуванням іоноселективних електродів (ІСЕ) з рідкими (насамперед, пластифікованими полімерними) мембранами. Завдяки відносній простоті принципів створення цих електродів і доступності техніки їх виготовлення, реалізації принципово нових (порівняно зі скляними і кристалічними мембранами) можливостей управління потенціометричною селективністю, заснованих на використанні факторів сольватації і комплексоутворення, а головне, своєї універсальності, ІСЕ такого типу посіли провідне місце серед електрохімічних сенсорів для аналізу рідких середовищ і сфера їх застосування постійно розширюється [1]. Тому актуальним є розробка ІСЕ для аналізу нових синтезованих біологічно активних речовин, зокрема, натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон глюксілової кислоти.

ІСЕ з мембранами на основі пластифікованого полівінілхлориду з нейтральними і зарядженими іонофорами широко використовуються як інструменти хімічного аналізу [2].

До основних електрохімічних характеристик ІСЕ належать межа виявлення визначуваного іона, збереження нернстівської залежності потенціалу від концентрації в діапазоні лінійності відгуку, дрейф потенціалу та час життя ІСЕ. На електродні характеристики впливають природа та вміст електродноактивної речовини (ЕАР), що застосовується, рН аналізованого розчину, вміст мембранного пластифікатора [3, 4]. Акту-

альним є дослідження впливу даних факторів, урахування яких дозволить покращити характеристики електродів і прогнозувати електрохімічні властивості ІСЕ при їх розробці для аналізу нових речовин.

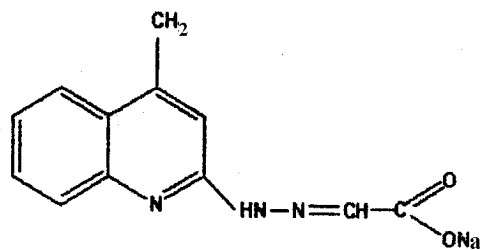
Мета нашої роботи — розробка ІСЕ і знаходження оптимального складу мембранної композиції для визначення аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон глюксілової кислоти.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Матеріалом дослідження був іоноселективний електрод з полівінілхлоридною мембраною, пластифікованою дибутилфталатом та оберненою до аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон глюксілової кислоти.

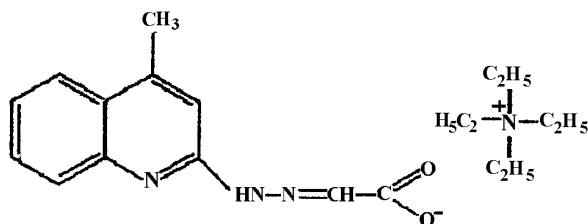
4-Метилхінолін-2-іл-гідразон глюксілова кислота та натрієва сіль цієї кислоти були синтезовані в лабораторії фізіологічно активних речовин біологічного факультету Запорізького національного університету, з використанням реактивів фірми Укроргсинтез. Індивідуальність сполук підтверджена інфрачервоною спектроскопією, а чистота — за допомогою тонкошарової хроматографії.

Одержані сполуки промивали, висушували до повітряно-сухого стану. В якості електродноактивної речовини (ЕАР) використовували іонний асоціат катіону тетраетиламонію з аніоном натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон глюксілової кислоти (див. схему на с. 102).

Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани синтезували за стандартною методикою [5]. У стакан вносили пластифікатор — дибутилфталат (ДБФ), порошок полівінілхлориду (ПВХ) та перемішували їх магнітною мішалкою, потім додавали циклогексанон (ЦГ), розчиняли при тем-



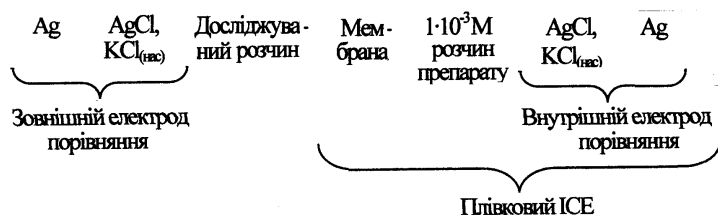
Натрієва сіль 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти.



Асоціат катіону тетраетиламонію з аніоном натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти.

пературі до 60 °С. Після охолодження в одержаний розчин вносили наважку ЕАР, розчиняючи її при перемішуванні до гомогенного стану та відсутності бульбашок повітря. Отриманий розчин виливали у чашку Петрі діаметром 50 мм, залишали невелику кількість суміші для клею. Одержана таким чином мембрана після випарювання ЦГ (2–4 доби) готова до подальших досліджень.

Перед застосуванням ІСЕ вимочували в розчині натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти з концентрацією 10^{-3} М, що відповідає середині діапазону визначуваних вмістів. Для прямих потенціометричних досліджень використовували рН-метр-мільвольтметр і наступний гальванічний елемент:



В якості метода дослідження запропонований метод градувального графіка, тому що він є найпростішим іонометричним методом аналізу. Процедура аналізу складається з двох етапів і включає градування ІСЕ відносно електрода порівняння і проведення вимірів у пробах. Температура розчинів при потенціометричних вимірюваннях складала (25 ± 1) °С. Для побудови градувальних графіків використовували серію

розчинів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти з концентраціями від 10^{-6} до 10^{-2} М. рН вибирали таким чином, щоб забезпечити практично повну іонізацію основи в розчині: $\text{pH} \geq \text{pK}_a + 1.50$.

Для визначення оптимального вмісту пластифікатора — дибутилфталату — в мембрані синтезували мембрани із різним вмістом ДБФ (40, 50, 60, 65, 70 %) і будували градувальні графіки (рис. 1), з яких видно, що кращі електрохімічні характеристики мають ІСЕ з більшим вмістом пластифікатора — 65–70 % (табл. 1).

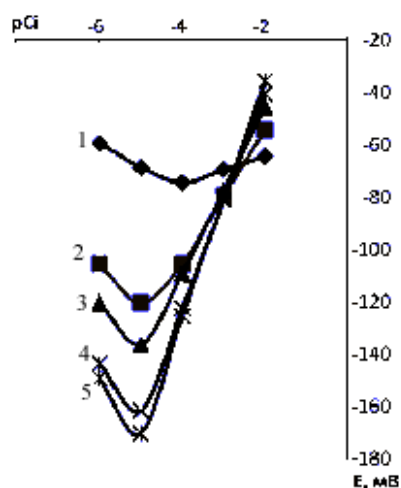


Рис. 1. Вплив вмісту ДБФ на електродний потенціал мембран: 1 – 40; 2 – 50; 3 – 60; 4 – 65; 5 – 70 %.

Вже при вмісті 65 % ДБФ у мембрані спостерігається збільшення чутливості ІСЕ з досить великим кутом нахилу градувального графіка і широким діапазоном лінійності електродної функції. При 70 % ДБФ проявляються найкращі електродні характеристики ІСЕ щодо крутизни, причому числове значення кута нахилу електродної функції (S , мВ/рС) відповідає близькому до теоретичного значення нернстівської функції для однозарядних іонів. Вміст ДБФ 40 % характеризується малим кутом нахилу градувального графіка, вузьким діапазоном лінійності та найбільшою межею виявлення.

Визначено вплив рН розчину на відгук іоно-селективного електрода. Встановлено, що ІСЕ стабільно працює в межах рН 6.0–9.0 (рис. 2).

При вивченні впливу вмісту ЕАР на електрохімічні характеристики ІСЕ результати пока-

Т а б л и ц я 1

Вплив вмісту пластифікатора ДБФ на характеристики досліджених електродів (маса ЕАР – 0.12, ПВХ – 0.46 г, ЦГ – 4.5 мл)

ДБФ, %	Межа виявлення, $\cdot 10^{-5}$	Лінійність електродної функції	S, мВ/рС
	моль/л		
40	7.0	$1.0 \cdot 10^{-4}$ – $1.0 \cdot 10^{-2}$	5
50	5.0	$7.0 \cdot 10^{-5}$ – $1.0 \cdot 10^{-2}$	25
60	3.0	$5.0 \cdot 10^{-5}$ – $1.0 \cdot 10^{-2}$	32
65	2.0	$3.7 \cdot 10^{-5}$ – $1.0 \cdot 10^{-2}$	41
70	1.2	$2.8 \cdot 10^{-5}$ – $1.0 \cdot 10^{-2}$	46

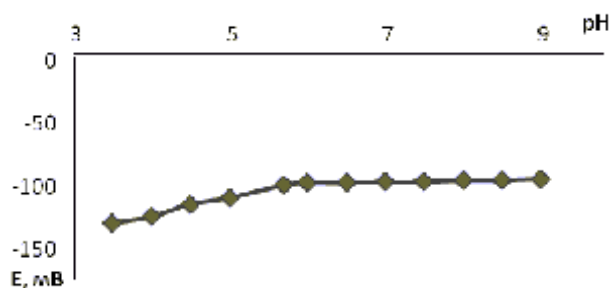


Рис. 2. Вплив pH розчину на потенціал ІСЕ (6% ЕАР, 70% ДБФ, 24% ПВХ).

зали, що в межах 1.5–12% ЕАР у мембрані крутизна електродної функції зберігається практично сталою. При цьому дещо змінюється чутливість ІСЕ (табл. 2). При збільшенні вмісту ЕАР (15%) спостерігається погіршення значень осно-

Т а б л и ц я 2

Вплив вмісту 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліюксілової кислоти (ЕАР) на характеристики досліджених електродів (ДБФ – 70%; ЦГ – 4.5 мл)

ЕАР, %	ПВХ, г	Межа виявлення, $\cdot 10^{-5}$	Лінійність електродної функції	S, мВ/рС
		моль/л		
1.5	0.55	2.6	$6.5 \cdot 10^{-4}$ – $1.0 \cdot 10^{-2}$	43
3	0.52	2.5	$6.4 \cdot 10^{-4}$ – $1.0 \cdot 10^{-2}$	44
6	0.46	1.2	$2.8 \cdot 10^{-5}$ – $1.0 \cdot 10^{-2}$	46
9	0.41	1.5	$3.1 \cdot 10^{-5}$ – $1.0 \cdot 10^{-2}$	45
12	0.35	2.3	$6.7 \cdot 10^{-4}$ – $1.0 \cdot 10^{-2}$	43
15	0.29	2.5	$6.0 \cdot 10^{-4}$ – $1.0 \cdot 10^{-2}$	42

вних електродних характеристик (рис. 3). Відбувається цей процес тому, що аніон при більшому процентному вмісті ЕАР (15%) переходить до молекулярного стану.

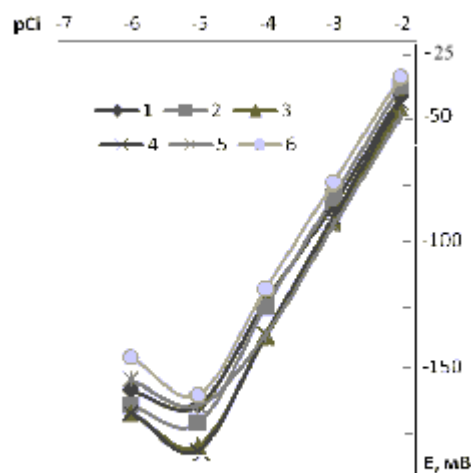


Рис. 3. Вплив вмісту ЕАР на електродний потенціал ІСЕ, пластифікованих 70% ДБФ: 1 – 1.5; 2 – 3; 3 – 6; 4 – 9; 5 – 12; 6 – 15% ЕАР.

Час відгуку для розчинів з концентраціями $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л складає 50 с, для $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л – 65 с. Час життя електрода визначається частотою його використання. Середній час життя ІСЕ – 1–2 міс з моменту його виготовлення. Поступове погіршення характеристик електрода (зменшення чутливості та діапазону лінійності відгуку), ймовірно, пов'язане зі зменшенням вмісту пластифікатора в мембрані, що приводить до порушення її структури та фізико-механічних характеристик.

Нами вивчено можливість використання розробленого електрода (ІСЕ: 6% ЕАР; 70% ДБФ, 24% ПВХ) з найкращими електрохімічними характеристиками як індикаторного. Виконано ряд досліджень для визначення концентрації розчинів, приготовлених з точних наважок. Концентрація натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліюксілової кислоти складала $1 \cdot 10^{-3}$ М. Проведено статистичну обробку результатів досліджень для $n=10$, $P=0.95$ (табл. 3).

Таким чином, запропонований спосіб кількісного визначення натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліюксілової кислоти відрізняється експресністю, достовірністю результатів аналізу, точністю та відтворюваністю.

Т а б л и ц я 3

Результати статистичної обробки визначення концентрації натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти *

№ п/п (i)	C_i	$c_i = C_i - C_{cp}$	$c_i^2 \cdot 10^{-9}$
	моль/л		
1	0,00095	-0,00009	8,1
2	0,00117	+0,00013	16,9
3	0,00115	+0,00011	12,1
4	0,00097	-0,00007	4,9
5	0,00096	-0,00008	6,4
6	0,00120	+0,00016	25,6
7	0,00106	+0,00002	0,4
8	0,00095	-0,00009	8,1
9	0,00086	-0,00018	32,4
10	0,00117	+0,00013	16,9
Σ10	0,01044		132

* $n=10$; $P=0.95$; $t_{p,f}=2.26$; $S=1.2 \cdot 10^{-4}$; $C=0.00104 \pm 0.00008$.

Отже, в даній роботі проведено літературний огляд щодо теми дослідження та проаналізовані методи визначення біологічно активних речовин. Розроблено ІСЕ і представлено оптимальний склад мембранної композиції для визначення аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти (ІСЕ: 6 % ЕАР; 70 % ДБФ, 24 % ПВХ). Досліджено найкращі умови створення мембранного сенсора, зокрема, в залежності від кількості доданого пластифікатора, вмісту ЕАР, рН; встановлено, що числове значен-

ня кута нахилу електродної функції відповідає близькому до теоретичного значення нернстівської функції для однозарядних іонів. Розроблені датчики можуть бути застосовані для експресного визначення.

РЕЗЮМЕ. Предложен оптимальный состав мембранной композиции для определения аниона натриевой соли 4-метилхинолин-2-ил-гидразон глиоксиловой кислоты. Исследованы наилучшие условия создания мембранного датчика в зависимости от количества добавленного пластификатора, содержания электроактивного вещества, рН.

SUMMARY. Offered optimal composition of membrane to determine anion of sodium 4-methylquinoline-2-il-hydrazone glyoxylic acid. The optimum conditions for the creation of diaphragm sensor depending on the number of added plasticizer content electrode active substance, рН have been researched.

ЛІТЕРАТУРА

1. Егоров В.В. // Журн. рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. -2008. -№ 2. -С. 37—51.
2. Шевчук И.А., Симонова Т.Н. Ионоселективные электроды в анализе природных и промышленных объектов: учебное пособие. -Донецк: Норд-компьютер, 2009.
3. Шведене Н.В. // Соросов. образоват. журн. -1999. -№ 5. -С. 60—65.
4. Луганська О.В. Електрохімічні та аналітичні характеристики іоноселективних електродів, оборотних до біологічно активних речовин. -Запоріжжя: Запорізький національний ун-т, 2011.
5. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. -Л.: Химия, 1980.

Запорізький національний університет
Запорізький національний технічний університет
Український державний науково-дослідний інститут пластичних мас, Донецьк

Надійшла 03.04.2014