

РОЗДІЛ I

Аналітична хімія

УДК: 543.55;543.57

Ж. О. Кормош – кандидат хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії та екотехнологій Волинського національного університету імені Лесі Українки

Потенціометричний сенсор на основі іонного асоціату астрафлосину йодброміду

Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії та екотехнологій ВНУ ім. Лесі Українки

Створено пластифікований I_2Br^- сенсор, що містить як електродоактивну речовину іонний асоціат астрафлосину йодброміду. Робочий інтервал рН йодбромідного сенсору становить рН 2 – 10. Інтервал лінійності електродної функції лежить у межах $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, крутизна 77 мВ/рС. Розроблений сенсор апробовано під час потенціометричного титрування аскорбінової кислоти та натрію тиосульфату.

Ключові слова: іонний асоціат, йодбромідний сенсор, потенціометричне титрування.

Кормош Ж. А. Потенціометричний сенсор на основі іонного асоціата йодброміда астрафлосина. Создан пластифицированный I_2Br^- сенсор, где в качестве электродоактивного вещества использовали ионный асоциат йодброміда астрафлосина. Рабочий интервал рН йодбромідного сенсора составляет рН 2–10. Интервал линейности электродной функции составляет $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, крутизна 77 мВ/рС. Разработанный сенсор апробирован при потенциометрическом титровании аскорбиновой кислоты и тиосульфата натрия.

Ключевые слова: ионный асоциат, йодбромідний сенсор, потенциометрическое титрование.

Kormosh Zh.O. Potentiometric Sensors on the Basic of Ionic Associate of Astrafloksin Iodinebromid. The I_2Br^- sensor with a PVC membrane containing ionic associates of astrafloksin iodinebromide as electrode-active substance were developed. The pH working range iodinebromide sensor is 2–10. The linearity ranges of iodinebromide sensor function are $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹, the sensor function slopes are 77 mV/decade. The efficiency of the use of sensor for the ascorbic acid and sodium thiosulfate determination was shown by potentiometric titration methods.

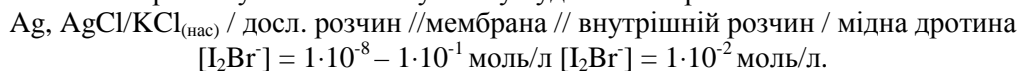
Key words: ionic associates, iodinebromide sensor, potentiometric titration.

Постановка наукової проблеми та її значення. Розвиток потенціометрії як сучасного аналітичного методу вимагає розширення теоретичних досліджень, направлених і на з'ясування природи селективності електродних мембран, і встановлення важливих хіміко-аналітичних властивостей створених зразків сенсорів. Аналіз літературних даних показує, що розроблення наукових підходів у цьому аспекті ще далеко до завершення. Основні труднощі зумовлені відсутністю теорії, яка б дала змогу пропонувати структуру іонофору для створення сенсорів із заданими електроаналітичними властивостями. Для розв'язання цих питань суттєву роль може відіграти встановлення взаємозв'язку між фізико-хімічними властивостями електродоактивного компонента (константи утворення) та електроаналітичними характеристиками створених на їх основі мембранних сенсорів.

В аналітичній практиці широкого застосування набули окисно-відновні процеси. Одним із поширених окисно-відновних методів кількісного визначення по праву вважається йодометрія. Однак під час аналізу забарвлених та мутних розчинів виникає проблема надійної візуальної фіксації точки кінця титрування, що можна розв'язати, використовуючи йодбромідні-селективні потенціометричні сенсори. Відомо, що потенціометричні сенсори на основі іонних асоціатів (ІА) основних барвників мають хороші експлуатаційні та метрологічні характеристики й можуть бути рекомендовані як електродоактивні речовини для виготовлення нових потенціометричних сенсорів для широкого кола речовин, які володіють окисно-відновними властивостями [5, 6, 12].

Матеріали і методи. Для виконання експерименту готували вихідний стандартний розчин I_2Br^- із концентрацією $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Для цього точну наважку йоду розчиняли в 0,25 моль/л розчині KBr . Кислотність середовища регулювали за допомогою універсального буферного розчину [7] з відповідним значенням рН, яке контролювали потенціометрично зі скляним електродом.

Потенціометричне вимірювання проводили на іономірі И-160.М (похибка вимірювання $\pm 1,0$ мВ). Як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЭВЛ-1МЗ за температури 25 °С. Під час вимірювання використовували класичну схему будови електрохімічного кола:



Для моделювання складу мембрани як матрицю використовували ПВХ: досліджені мембрани, пластифіковані дибутилфталатом (ДФ), диоктилфталатом (ДОФ), динонілфталатом (ДНФ), дибутилсебаценатом (ДС), трикрезилфосфатом (ТКФ).

ІА синтезовано за такою методикою: спочатку приготували $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчини астрафлоксину та I_2Br^- . Тоді краплями, постійно перемішуючи, до розчину барвника добавляли розчин I_2Br^- і суміш залишали за кімнатної температури до наступного дня для відстоювання. Осад, що випав, фільтрували та декілька разів промивали холодною дистильованою водою, після чого сушили за кімнатної температури на повітрі впродовж 48 год.

Реєстрували ІЧ-спектри виділених у твердому вигляді ІА на AVATAR 330FT-IR (Thermo Nicolet) у межах $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ у вигляді таблеток із KBr .

Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани готували згідно з рекомендаціями [4] так: зважували 0,2 г ПВХ, відповідну кількість виділеного ІА (електродоактивної речовини – ЕАР) (щоб концентрація складала 5–15 % від загальної маси мембрани), а потім суміш ретельно перемішували для гомогенізації. Після цього вводили певну кількість пластифікатора, 0,8 мл розчинника пластифікатора (циклогексанону або тетрагідрофурану). Отриманий розчин переносили у форму (кільце діаметром 1,7 см), попередньо приклеєну до скляної пластини, і сушили на повітрі впродовж двох–чотирьох діб. Ступінь гомогенізації мембран оцінювали за допомогою мікрофотографій, отриманих на металографічному мікроскопі «LEICAVMHTAUTO».

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Константу асоціації іонного асоціату астрафлоксину трийодиду визначали у водній фазі. Оскільки у водному розчині утворюється іонний асоціат, то константа асоціації (K_{as}) характеризує вплив кожного протіона в асоціацію та стійкість. Паралельно впливають взаємодії, до яких здатен і сам барвник: гідрофобні, кулонівські та π -електронні взаємодії [11].

Для обчислення константи асоціації дослідили спектри поглинання однозарядного катіонного барвника астрафлоксину з аніонами I_2Br^- .

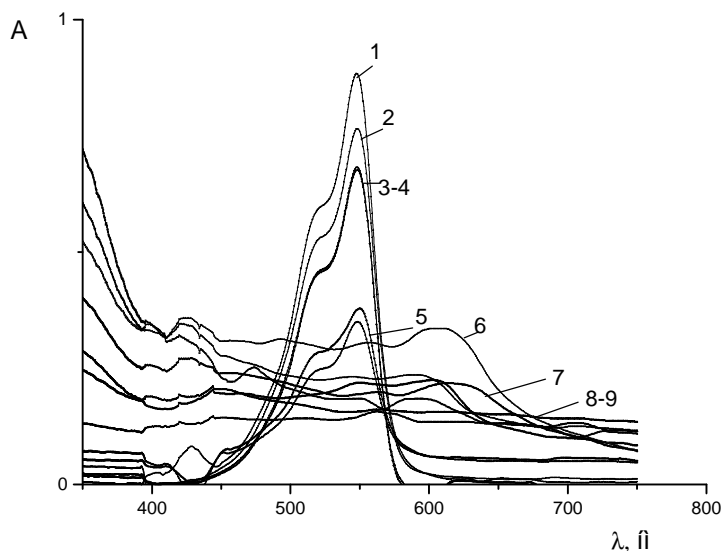
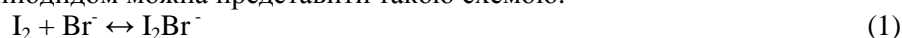


Рис. 1. Спектри поглинання в системі $AF^+I_2Br^-$: 0,1 моль/л Na_2SO_4 ; 1 – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л АФ, $C(I_2Br^-)$ моль/л: 2 – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 3 – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 4 – $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 5 – $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 6 – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 7 – $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 8 – $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 9 – $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Спектри поглинання водних розчинів ІА представлено на рис. 1. Збільшення вмісту йодбромиду за сталої концентрації барвника приводить до зменшення інтенсивності й батохромного зсуву смуги поглинання основного барвника (ОБ).

Такий характер спектральних ліній указує на утворення у водній фазі ІА [13, 14]. Утворення ІА ОБ астрафлосину (АФ) із трийодидом можна представити такою схемою:



Константа асоціації буде дорівнювати:

$$K_{as} = \frac{[A\Phi^+ \cdot I_2Br^-]}{(C_{I_2Br^-} - [A\Phi^+ \cdot I_2Br^-]) \cdot (C_{A\Phi} - [A\Phi^+ \cdot I_2Br^-])}, \quad (3)$$

де $[A\Phi^+ \cdot I_2Br^-]$ – рівноважна концентрація ІА.

Її обчислювали за спектральними даними:

$$[A\Phi^+ \cdot I_2Br^-] = \frac{e_{A\Phi} \cdot C_{A\Phi} \cdot l - A}{(e_{A\Phi} - e_{as}) \cdot l}, \quad (4)$$

де A – оптична густина в максимумі смуги поглинання катіона АФ, $e_{A\Phi}$; e_{as} – відповідні коефіцієнти молярного поглинання катіона барвника й асоціата.

Отже, розраховане числове значення константи асоціації для барвника астрафлосину з аніоном йодбромиду дорівнює $\lg K_{as} = 3,99$, що засвідчує стійкість ІА із відповідним катіоном ОБ.

За допомогою інфрачервоної спектроскопії можна розв'язувати задачі кількісного й якісного аналізу речовин, а також досліджувати будову їх молекул. Завдяки простоті методу й автоматизації запису отриманих спектрів ІЧ-спектроскопія широко використовується для структурно-групового аналізу й ідентифікації комплексних та інших сполук.

Молекулу будь-якої сполуки представляють у вигляді системи, яка складається з атомів, що постійно коливаються. Відповідно, частота цих коливань визначається типом хімічного зв'язку. Коливання поділяють на два типи: деформаційні та валентні [1–3, 8–10]. Були досліджені спектри поглинання основного барвника АФ та його іонного асоціату з аніоном йодбромиду. Коливання частот у ІЧ-спектрах синтезованого ІА порівнювали із частотами коливань спектра барвника та з табличними даними.

Як видно із рис. 2, у молекулі астрафлосину в ділянці $3100\text{--}2890\text{ см}^{-1}$ спостерігаємо смуги, які відповідають симетричним і асиметричним коливанням зв'язку $\nu(C - H)$. У ділянці при 1215 см^{-1} , 1210 см^{-1} та 1160 см^{-1} спостерігаються три інтенсивні та середньої інтенсивності смуги, які відповідають валентним коливанням $\nu(C - N)$, які узгоджуються з табличними даними в ділянці $\nu(C - N) = 1280\text{--}1180\text{ см}^{-1}$. Коливання атомів індолієвого циклу, які характерні для астрафлосну, спостерігаємо в ділянці $1500\text{--}1300\text{ см}^{-1}$.

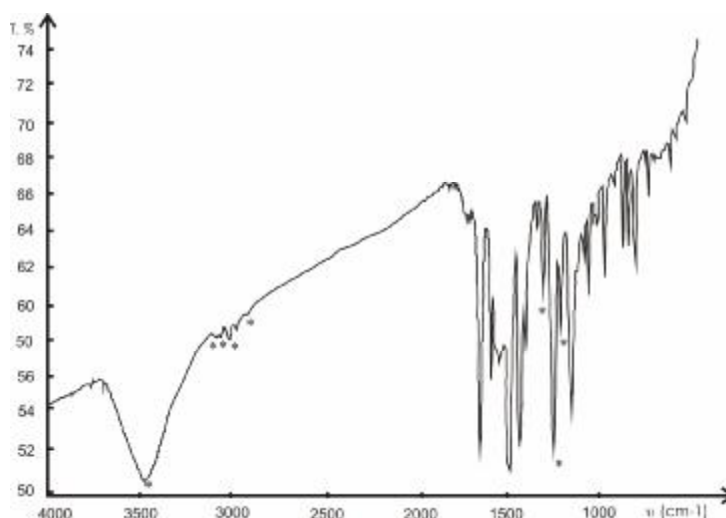


Рис. 2. ІЧ-спектр для барвника астрафлосину: * – частота коливань (см^{-1})

Під час утворення ІА $A\Phi^+I_2Br^-$ (рис. 3) у ділянці $2950\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ проявляються коливання симетричні $\nu_s(C-H)$ й асиметричні $\nu_{as}(C-H)$, що зміщені в довгохвильову ділянку. У ділянці $\nu(C-N)$ смуги з'являються при 1250 см^{-1} , 1200 см^{-1} , 1180 см^{-1} , які зсунуті порівняно з даними барвника астрафлюксину в сторону високочастотної області приблизно на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$. У спектрі нового ІА спостерігається посилення асиметричних коливань CH_3 групи біля зв'язку $\nu(N-CH_3) = 2950\text{ см}^{-1}$, $\nu(N-CH_3) = 2830\text{ см}^{-1}$, $\nu(N-CH_3) = 2710\text{ см}^{-1}$ та з'являються нові смуги при $\nu(C-H) = 2360\text{ см}^{-1}$ та $\nu(C-H) = 2380\text{ см}^{-1}$.

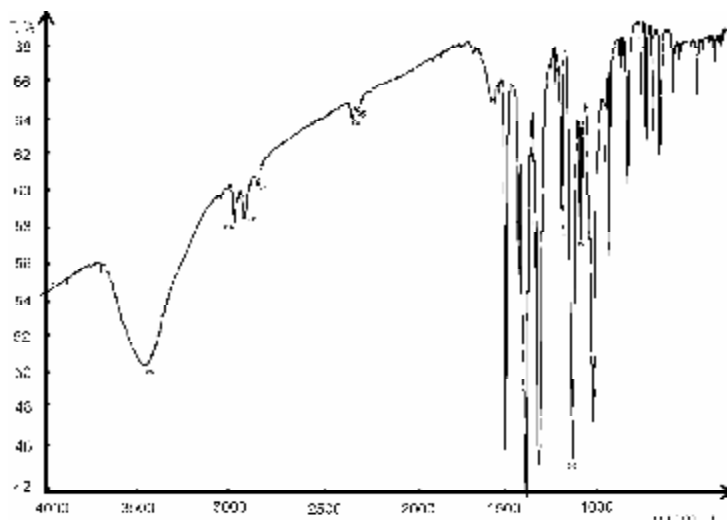


Рис. 3. ІЧ-спектр для ІА $A\Phi^+I_2Br^-$: * – частота коливань (см^{-1})

Для встановлення оптимального вмісту ЕАР у мембрані змінювали вміст ЕАР: 5–15 %. Результати досліджень впливу електродних характеристик внесені до табл. 1. Установлено, що вміст ЕАР істотно не впливає на крутизну та межу виявлення йодбромідних сенсорів. Крутизна при всіх вмістах ЕАР коливається в межах $51\text{--}59\text{ мВ/рС}$, що відповідає теоретичному значенню Нернстівської функції для однозарядних іонів, а межа виявлення змінюється від $4,6 \cdot 10^{-5}$ до $1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Таблиця 1

Вплив вмісту ЕАР у ПВХ-мембрані на електроаналітичні характеристики йодбромідних сенсорів

ІА $A\Phi^+I_2Br^-$, 65 % ТКФ			
Уміст ЕАР, %	S , крутизна, мВ/рС	a , лінійність, моль/л ⁻¹	C_{\min} , межа виявлення, моль/л ⁻⁶
5	55 ± 1	$9 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
7	56 ± 1	$9 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$
9	59 ± 1	$9 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$
10	56 ± 1	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
12	51 ± 1	$9 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
15	52 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$

Досліджено також вплив природи пластифікатора на крутизну електродної функції, її лінійність та межу виявлення. Ми використали як пластифікатори трикрезилфосфат, дибутилсебацінат, диоктилфталат, динонілфталат, дибутилфталат. Найкращими пластифікаторами виявилися ТКФ та ДОФ. Задовільні результати дають мембрани пластифіковані ДНФ, ДБФ. Для мембран пластифікованих ТКФ, ДОФ крутизна електродної функції фактично досягає або перевищує теоретичне значення Нернстівської функції для однозарядних іонів. Межа виявлення йодбромідних сенсорів лежить у межах $n \cdot (10^{-4} - 10^{-6})$ моль/л. Для мембран пластифікованих ДНФ межа виявлення сягає порядку $n \cdot 10^{-6}$ із кутом нахилу градуовальної кривої 42 мВ/рС (табл. 2). Дещо гірші електрохімічні характеристики

для сенсорів із використанням пластифікатору ДБС. У деяких системах крутизна електродної функції не досягає теоретичного значення Нернстівської функції для однозарядних іонів і нижча межа виявлення. Установлено, що природа пластифікатора впливає на крутизну й певною мірою на межу виявлення йодбромідних сенсорів, що є важливим під час обрання оптимальних умов для досліджуваних сенсорів.

Таблиця 2

Вплив умісту пластифікатора в ПВХ-мембрані на електроаналітичні характеристики йодбромідних сенсорів

Уміст пластифікатора	Крутизна електродної функції, мВ/рС	Інтервал лінійності електродної функції, моль/л	Межа виявлення, моль/л
ТКФ, 35 %	77 ± 1	1 · 10 ⁻⁵ – 1 · 10 ⁻¹	1,1 · 10 ⁻⁵
ТКФ, 45 %	60 ± 1	9 · 10 ⁻⁵ – 1 · 10 ⁻¹	2,7 · 10 ⁻⁵
ТКФ, 55 %	61 ± 1	1 · 10 ⁻⁵ – 1 · 10 ⁻¹	1,3 · 10 ⁻⁶
ТКФ, 65 %	56 ± 1	1 · 10 ⁻⁶ – 1 · 10 ⁻¹	1,8 · 10 ⁻⁶
ТКФ, 45 %	60 ± 1	9 · 10 ⁻⁶ – 1 · 10 ⁻¹	2,7 · 10 ⁻⁶
ДОФ, 45 %	65 ± 1	1 · 10 ⁻⁴ – 1 · 10 ⁻¹	2,5 · 10 ⁻⁵
ДНФ, 45 %	57 ± 1	1 · 10 ⁻⁵ – 1 · 10 ⁻¹	2,5 · 10 ⁻⁶
ДБФ, 45 %	45 ± 1	1 · 10 ⁻⁵ – 1 · 10 ⁻¹	6,6 · 10 ⁻⁶
ДБС, 45 %	51 ± 1	1 · 10 ⁻⁴ – 1 · 10 ⁻¹	3,3 · 10 ⁻⁴

Досліджено вплив умісту пластифікатора на межу виявлення, лінійність та крутизну йодбромідних сенсорів. Уміст пластифікатора змінювали в таких кількостях: 35 %, 45 %, 55 %, 65 %. За інших співвідношень компонентів мембрани були недостатньо еластичні та гомогенні. Із табл. 2 випливає, що вміст пластифікатора істотно не впливає на електроаналітичні характеристики йодбромідних сенсорів. За всіх умістів пластифікатора сенсори показали задовільні результати. Сенсори з більшим умістом пластифікатора працюють довший час, ніж із меншим. Утрата еластичності й обмеження часу існування сенсорів безпосередньо пов'язано з тим, що вміст розчинника в мембрані зменшується і порушується структура. Час існування йодбромідних сенсорів становить 5–6 місяців.

Установлено, що нахил градувальних кривих зберігає постійне значення в широкому інтервалі рН 2 – 10 (рис. 4).

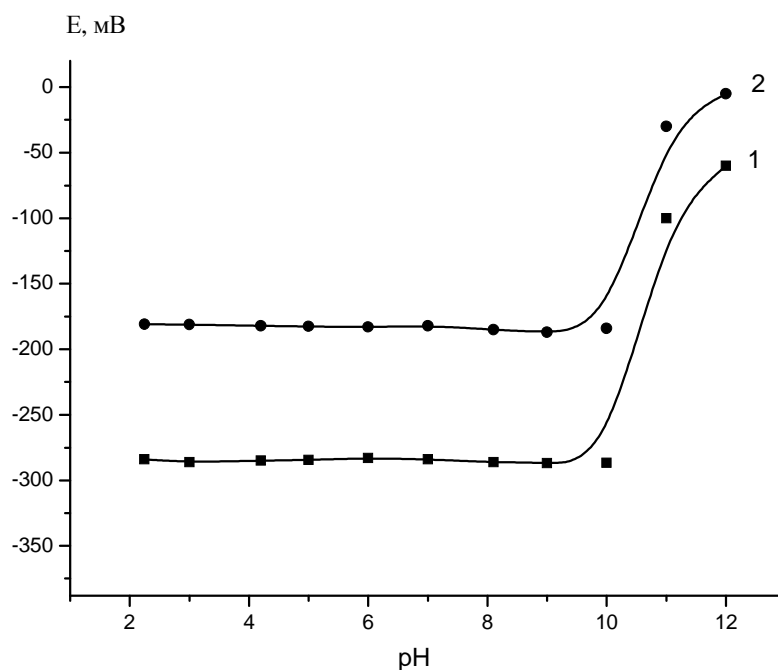


Рис. 4. Вплив рН на електродний потенціал мембрани;
 1 – рС (I₂Br⁻) = 2, рС (I₂Br⁻) = 3, рС (10 % I⁻A⁺I₂Br⁻ 55 % ТКФ; 0,2 М КВr)

Під час дослідження часу відгуку йодбромідного сенсора виявлено, що потенціал встановлюється за 2–3 с для розчинів із концентрацією йодброміду 10^{-4} – 10^{-1} моль/л і 5–7 с для розчинів із нижчою концентрацією йодброміду. Потенціал сенсора залишався постійним упродовж 5–7 хв.

Установлено, що селективність фактично не залежить від природи та кількості пластифікатора, який уходить до складу мембрани йодбромідних сенсорів. Для всіх досліджуваних мембран селективність приблизно однакова. Розроблені сенсори селективні до Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , тартат, цитрат-, бензоат-, саліцилат-, оксалат-, фталат-іонів, глюкози, гліцину, гістидину, аспірину.

Розроблені мембранні йодбромідні сенсори використовували як індикаторні під час потенціометричного титрування розчинів аскорбінової кислоти (АК) та натрію тіосульфату. Як титрант використовували $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л $\text{KI}_2\text{Вг}$. Результати визначення наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Результати визначення аскорбінової кислоти та сульфіту натрію методом потенціометричного титрування ($n = 3$; $P = 0,95$)

Наважка, мг	Знайдено, мг	
	$\bar{X} \pm \varepsilon_{p.n.}$	$S_r, \%$
15,86 АК	$16,01 \pm 0,25$	0,63
36,55 АК	$36,22 \pm 0,09$	3,11
2,40 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$2,39 \pm 0,03$	0,57
7,35 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$7,12 \pm 0,13$	0,87

Висновки та перспективи подальших досліджень. Досліджено спектри поглинання синтезованого ІА у водній фазі. За спектральними даними визначено константу асоціації. За допомогою ІЧ-спектроскопічного дослідження підтверджено утворення іонних асоціатів. Досліджено вплив різних факторів на основні електродні характеристики в системі. Зокрема, вміст ЕАР та вміст пластифікатора-розчинника істотно не впливає на електродні характеристики виготовлених сенсорів. Доведено експериментально, що природа пластифікатора, тобто його полярність, впливає на крутизну та межу виявлення йодбромідних сенсорів. Найкращі результати для всіх систем показали сенсори пластифіковані ТКФ, ДОФ, ДНФ. Розроблені мембранні йодбромідні сенсори використовували як індикаторні під час потенціометричного титрування розчинів аскорбінової кислоти та натрію тіосульфату.

Список використаної літератури

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Изд-во иностр. лит., 1963. – 247 с.
2. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Мир, 1971. – 254 с.
3. Большаков Г.Ф. Таблицы частот инфракрасных спектров гетероциклических соединений / Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская. – Л. : Химия, 1968. – 128 с.
4. Камман К. Работа с ионоселективными электродами : [пер. с нем.] / К. Камман. – М. : Мир, 1980. – 283 с.
5. Кормош Ж. О. Пластифіковані мембранні диклофенак-селективні електроди/ Ж. О. Кормош, І. П. Гунька, Я. Р. Базель // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Хімічні науки. – 2007. – Вип. 13. – С. 44–55.
6. Кормош Ж.О. Сенсор для потенціометричного визначення бензоїл пероксиду у фармацевтичних препаратах / Ж. О. Кормош, Т. І. Савчук // Укр. хім. журн. – 2011. – Т. 77, № 3. – С. 6–9.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 447 с.
8. Миронов В. А. Спектроскопия в органической химии / В. А. Миронов, С. А. Янковский – М. : Химия, 1985. – 214 с.
9. Накамато К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамато – М. : Мир, 1966. – 346 с.
10. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси – М. : Мир, 1965. – 376 с.
11. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций / В. А. Пальм – Л. : Химия, 1977. – 359 с.
12. Савчук Т. І. I_3^- - селективний електрод на основі іонного асоціату метилового фіолетового / Т. І. Савчук, Ж. О. Кормош, Б. І. Черняк // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Хімічні науки. – 2008. – № 13. – С. 58–61.

13. Чорна Т. О. Різномірність асоціації за участю іонів ксантенових барвників у водних розчинах : автореф. дис. ... канд. хім. наук : спец. 02.00.04 «Фізична хімія» / Т. О. Чорна. – Х., 2005. – 18 с.
14. Ishchenko A. A. Heterogeneous association of the ions of dyes in solutions (Review) / A. A. Ishchenko, S. A. Sharovalov // J. Applied Spectroscopy. – 2004. – V. 71, I. 5. – P. 605–629.

Стаття надійшла до редколегії
11.04.2012 р.