

5. Химические сенсоры и их системы / Ю. Г. Власов, Ю. Е. Ермоленко, А. В. Легин, А. М. Рудницкая, В. В. Колодников // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65, № 9. – С. 900–919.
6. Action of amprolium on the thiamine content of rat tissues / G. Rindi, G. Ferrari, U. Ventura, A. Trotta // The journal of nutrition. – 1966. – Vol. 89. – P. 197–202.
7. Davies I. E. W. Nitrate ion selective electrodes based on poly(vinylchloride) matrix membranes / I. E. W. Davies, G. J. Moody, I. D. R. Thomas // Analyst. – 1972. – Vol. 71. – P. 87–94.
8. Extraction-spectrophotometric determination of amprolium hydrochloride using bromocresol green, bromophenol blue and bromothumol blue / A. F. Shoukry, M. S. Rizk, Y. M. Issa, E. M. Atia // Microchimica Acta. – 1997. – Vol. 127. – P. 269–272.
9. Hiiri K. A chlorate ion-selective electrode based on poly(vinylchloride) matrix membrane / K. Hiiri, G. J. Moody, I. D. R. Thomas // Talanta. – 1975. – Vol. 22. – P. 918–919.
10. Martinez-Villalba A. Analysis of amprolium by hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry / A. Martinez-Villalba, E. Moyano, M. T. Galaran // Journal of Chromatography A. – 2010. – № 1217. – P. 5802–5807.
11. Moody G. C. A calcium-sensitive electrode based on a liquids ion exchanger in a poly(vinyl-chloride) matrix / G. C. Moody, R. B. Oke, I. D. R. Thomas // Analyst. – 1970. – Vol. 95. – P. 910–914.
12. Optimalizace metody HPLC pro stanoveni amprolia v krmivech pro obsany mensi nez 5mg·kg⁻¹ s postkolonovou derivatizaci / L. Dudikova, D. Nenahlova, A. Breburdova, M. Dousa // Chemicky Listy. – 2002. – Vol. 96. – P. 751–755.
13. Plastic membrane electrodes for amprolium / Y. M. Issa, M. S. Rizk, A. F. Shoukry, E. M. Atia // Microchimica Acta. – 1998. – Vol. 129. – P. 195–200.
14. Rapid and sensitive determination of amprolium in chicken plasma by high-performance liquid chromatography with post-column reaction / K. Hamamoto, R. Koike, A. Shirakura, N. Sasaki, Y. Machida // Journal of chromatography B. – 1997. – Vol. 693. – P. 489–492.
15. Sarett L. H. The hormones / L. H. Sarett // Journal of Chemical Education. – 1960. – Vol. 37, I. 4. – P. 184.
16. Tan H. S. I. High performance liquid chromatographic assay of amprolium and ethopabate in chicken feed solid phase extraction / H. S. I. Tan, P. Ramachandran, W. Cacini // Journal of Pharmaceutical and pharmaceutical analysis. – 1996. – Vol. 15. – P. 259–265.

Кормош Жолт, Зубеня Наталия. Потенциометрические сенсоры для определения ампролия. Создан пластифицированный ампролий – селективный сенсор, содержащий как электрооактивное вещество ионный ассоциат ампролий тетрафенилбората, тетраиодостибиата и тетраиодовисмутата. Рабочий интервал pH для сенсора на основе ионного ассоциата с тетрафенилборатом, тетраиодостибиатом и тетраиодовисмутатом находится в интервале 5,8–10,5; 5,3–10,0 и 6,2–10,4 соответственно. Интервал линейности электродной функции находится в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, а крутизна – 28–30 мВ/рС. Разработанный сенсор апробирован при потенциометрическом определении ампролия в фармацевтических препаратах.

Ключевые слова: потенциометрическое определение, ампролий, ион-селективные электроды.

Kormosh Zholt, Zubenia Natalia. Potentiometric Sensors for the Amprolium Determination. A plasticized amprolium-selective sensor with a PVC membrane containing ionic associates of amprolium tetraphenylborate, tetraiodostubiate and tetraiodobismuthate creatures. The pH working range of the sensors based on ion associates with tetraphenylborate, tetraiodostubiate and tetraiodobismuthate are 5,8–10,5; 5,3–10,0 and 6,2–10,4, respectively. The linearity of the electrode function is in the range $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L, and the function slope are 28–30 mV/decade. The efficiency of the use of sensor for determination of amprolium in pharmaceuticals was shown.

Key words: potentiometric Determination of Amprolium, Ion-Selective Electrodes.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
05.02.2013 р.

УДК 543.422.3:543.554.6:546.14:546.15

Тетяна Савчук

Потенціометричний сенсор для визначення осмію (VI) та рутенію (VI)

Створено пластифікований I_2Vg^- сенсор, що містить як електрооактивну речовину іонний асоціат кристалічного фіолетового йодброміду. Робочий інтервал pH йодбромідного сенсора становить pH 2–10. Інтервал лінійності электродної функції перебуває в межах $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, крутизна – 61 мВ/рС. Розроблений сенсор апробовано під час потенціометричного титрування осмію (VI) та рутенію (VI).

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

Постановка наукової проблеми та її значення. Форми існування іонів металів платинової групи в розчинах викликають зацікавлення хіміків-аналітиків. Адже особливість поведінки іонів Осмію та Рутенію проявляється в тому, що вони мають унікальні фізико-хімічні властивості – це, зокрема, проходження процесів відновлення, окислення та диспропорціювання [4]. Незважаючи на бурхливий розвиток сучасних інструментальних методів аналізу, потенціометрія залишається важливим і перспективним напрямом в аналітичній хімії. Це, очевидно, пов'язано з перевагами методу потенціометрії: простота, експресність, чутливість, селективність, можливість проведення аналізу в мутних і забарвлених розчинах [2; 3; 6].

Мета роботи – дослідження та вивчення умов утворення та осадження іонних асоціатів (ІА) основних барвників, створення на їх основі потенціометричних сенсорів, а також нових аналітичних форм і методів потенціометричного визначення Осмію (VI) та Рутенію (VI).

Матеріали й методи. Для виконання експерименту готували вихідний стандартний розчин I_2Vg^- із концентрацією $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Для цього точну наважку йоду розчиняли в 0,25 моль/л розчину KVg . Кислотність середовища регулювали за допомогою універсального буферного розчину [5] із відповідним значенням рН, яке контролювали потенціометрично зі скляним електродом.

Потенціометричне вимірювання проводили на іонометрі І-160.М (похибка вимірювання $\pm 1,0$ мВ); як електрод порівняння використовували аргентумхлоридний електрод ЭВЛ-1МЗ при температурі $25,0^\circ C$.

Для моделювання складу мембрани як матрицю використовували ПВХ; досліджені мембрани пластифіковані дибутилфталатом (ДФФ), диоктилфталатом (ДОФ), динонілфталатом (ДНФ), дибутилсебаценатом (ДСС), трикрезилфосфатом (ТКФ).

ІА синтезовано за такою методикою: спочатку приготували по $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчинів кристалічного фіолетового та I_2Vg^- . Тоді по краплях, постійно перемішуючи, до розчину барвника додавали розчин I_2Vg^- і суміш залишали при кімнатній температурі для відстоювання до наступного дня. Осад, що випав, фільтрували та декілька разів промивали холодною дистильованою водою, після чого сушили при кімнатній температурі на повітрі протягом 48 год.

Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани готували згідно з рекомендаціями [1] 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 протягом двох-чотирьох діб. Ступінь гомогенізації мембран оцінювали за допомогою мікрофотографій, отриманих на металографічному мікроскопі «LEICAVMHTAUTO».

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Для встановлення оптимального вмісту ЕАР у мембрані змінювали вміст ЕАР (від 5 % до 15 %). Результати досліджень впливу електроаналітичних характеристик зведено в таблиці 1. Установлено, що вміст ЕАР істотно не впливає на крутизну та межу виявлення йодбромідних сенсорів. Крутизна при будь-яких умістах ЕАР коливається в межах 41–61 мВ/рС, що відповідає теоретичному значенню Нернстівської функції для однозарядних іонів, а межа виявлення змінюється від $2,8 \cdot 10^{-4}$ до $7,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Таблиця 1

Вплив умісту ЕАР у ПВХ мембрані на електроаналітичні характеристики йодбромідних сенсорів

Вміст ЕАР, %	S, крутизна мВ/рС	a, лінійність, моль/л	C_{min} , межа виявлення, моль/л
5	45 ± 1	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
7	46 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
9	59 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$
10	61 ± 1	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
12	45 ± 1	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-1}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
15	42 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$

Досліджено вплив природи пластифікатора на крутизну електродної функції, її лінійність та межу виявлення. У ролі пластифікаторів ми використали трикрезилфосфат, дибутилсебацінат, диоктилфталат, динонілфталат, дибутилфталат. Найкращими пластифікаторами виявилися ТКФ та ДОФ (рис. 1). Задовільні результати дають мембрани, пластифіковані ДНФ, ДБФ, ДБС. Для мембран, пластифікованих ТКФ, ДОФ, крутизна електродної функції майже досягає теоретичного значення Нернстівської функції для однозарядних іонів і становить 55–61 мВ/рС (табл. 2). Межа виявлення цих сенсорів становить $n \cdot 10^{-5}$ моль/л. Для мембран пластифікованих ДБФ та ДБС, межа виявлення лежить від $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-4}$ з кутом нахилу градувальної кривої 34–39 мВ/рС. Установлено, що природа пластифікатора впливає на крутизну і певною мірою на межу виявлення йодбромідних сенсорів, що важливо під час обрання оптимальних умов для досліджуваних сенсорів.

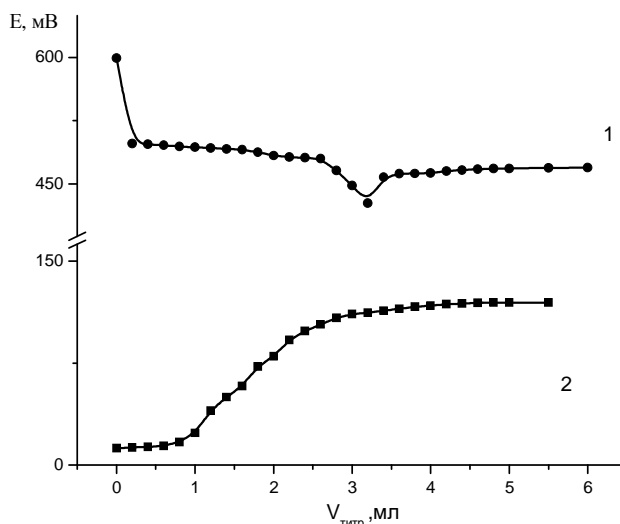


Рис. 1. Криві титрування Ru (VI) розчином $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 1 – крива титрування Ru (VI) (платиновий електрод порівняння), 2 – крива титрування Ru (VI) (електрод порівняння – розроблений йодбромідний сенсор)

Таблиця 2

Вплив умісту та природи пластифікатора в ПВХ мембрані на електроаналітичні характеристики йодбромідних сенсорів

Вміст пластифікатора	Крутизна електродної функції, мВ/рС	Інтервал лінійності електродної функції, моль/л	Межа виявлення, моль/л
ТКФ, 35 %	47 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$
ТКФ, 45 %	63 ± 1	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
ТКФ, 55 %	53 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
ТКФ, 65 %	61 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
ДОФ, 45 %	63 ± 1	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
ДНФ, 45 %	55 ± 1	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
ДБФ, 45 %	47 ± 1	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
ДБФ, 45 %	39 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
ДБС, 45 %	34 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$

Для встановлення впливу пластифікатора на межу виявлення, лінійність та крутизну йодбромідних сенсорів оптимізували його вміст, який змінювали в межах 35–65 %. При інших співвідношеннях компонентів мембрани були не достатньо еластичні та гомогенні. Із таблиці 2 випливає, що вміст пластифікатора суттєво не впливає на електроаналітичні характеристики йодбромідних сенсорів. При всіх умістах пластифікатора сенсори показали задовільні результати. Сенсори з більшим умістом пластифікатора мають довший час життя. Втрата еластичності та обмеження часу життя сенсорів безпосередньо пов'язані з тим, що вміст розчинника в мембрані зменшується і порушується структура. Час життя йодбромідних сенсорів становить п'ять–шість місяців.

Досліджено залежність електроаналітичних властивостей йодбромідних сенсорів від рН. Установлено, що нахил градувальних кривих зберігає постійне значення в широкому інтервалі рН 2–10.

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 протягом 5–7 хв.

Установлено, що селективність майже не залежить від природи та кількості пластифікатора, який входить 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 потенціометричні сенсори було використано під час потенціометричного титрування осмію (VI) та рутенію (VI). Зважували на аналітичних терезах відповідну наважку солі осмію (VI) і кількісно переносили в мірну колбу на 25 мл. Із приготовленого розчину Осмію (VI) відбирали аліквотну частину, додавали кислоту для підтримання кислого середовища ($\text{pH} < 7$) та 0,1 мл 0,2 моль/л розчину KI і титрували $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Аналогічні операції виконували для визначення рутенію (VI). Результати визначення зведено в таблиці 3.

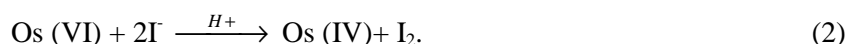
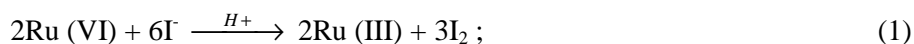
Таблиця 3

Результати визначення Os (VI) та Ru (VI) у модельних розчинах ($n = 5$; $P = 0,95$)

Уведено, мг	Знайдено, мг	Метрологічні характеристики
4,61 Ru (VI)	4,59	$\bar{X} = 4,59$; $S = 0,05$; $S_r = \pm 0,98$ %; $\Delta X = \pm 0,06$; $\varepsilon = 0,43$ %
8,85 Ru (VI)	8,73	$\bar{X} = 8,73$; $S = 0,02$; $S_r = \pm 0,28$ %; $\Delta X = \pm 0,03$; $\varepsilon = 1,41$ %
2,35 Os (VI)	2,32	$\bar{X} = 2,32$; $S = 0,04$; $S_r = \pm 1,73$ %; $\Delta X = \pm 0,05$; $\varepsilon = 1,28$ %
7,50 Os (VI)	7,41	$\bar{X} = 7,41$; $S = 0,04$; $S_r = \pm 1,19$ %; $\Delta X = \pm 0,11$; $\varepsilon = 1,20$ %

Паралельно проводили потенціометричне титрування Os (VI) та Ru (VI) в таких же умовах, але в ролі індикаторного електрода використовували платиновий електрод. Із кривих титрування видно, що йодбромідний сенсор, який ми розробили, дає стрибок потенціалу на відмінну від платинового електрода (рис. 1).

Осмій (VI) та Рутеній (VI) взаємодіють із калій йодидом за рівняннями:



Реакція між натрій тіосульфатом і Йодом проходить за рівнянням:



Висновки й перспективи подальших досліджень. Досліджено вплив різних факторів на основні електроаналітичні характеристики в системі. Зокрема, вміст ЕАР та 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 при потенціометричному титруванні розчинів Осмію (VI) та Рутенію (VI).

Джерела та література

1. Камман К. Работа с ионоселективными электродами : пер. с нем. / К. Камман. – М. : Мир, 1980. – 283 с.
2. Кормош Ж. О. Пластифіковані мембранні диклофенак-селективні електрооди / Ж. О. Кормош, І. П. Гунька, Я. Р. Базель // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. : Хімічні науки. – 2007. – Вип. 13. – С. 44–55.

3. 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.
4. Корольчук С. І. Основні барвники як аналітичні реагенти для визначення форм Os (IV, VI, VII) та Ru (VI) : автореф. дис. ... канд. хім. наук : 02.00.02 / С. І. Корольчук. – Ужгород, 2009. – 18 с.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 447 с.
6. Савчук Т. І. I₃-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. Сер. : Хімічні науки. – 2008. – № 13. – С. 58–61.

Савчук Татьяна. Потенциометрический сенсор для определения осмия (VI) и рутения (VI). Создан пластифицированный I₂Br⁻ сенсор, где в качестве электродоактивного вещества использовали ионный ассоциат иодбромид кристаллического фиолетового. Рабочий интервал pH иодбромидного сенсора составляет pH 2–10. Интервал линейности электродной функции составляет 1·10⁻⁵–1·10⁻¹ моль/л, крутизна – 61 мВ/рС. Разработанный сенсор апробированный при потенциометрическом титровании осмия (VI) и рутения (VI).

Ключевые слова: ионный ассоциат, иодбромидный сенсор, потенциометрическое титрование.

Savchuk Tetyana. Potentiometric Sensor for the Determination of Os (VI) and Ru (VI). The I₂Br⁻ selective electrodes with a PVC membrane containing ionic associates of crystal violet iodinebromide as electrode-active substance were developed. The pH working range iodbromide sensor is 2–10. The linearity ranges of iodinebromide sensor function are 1·10⁻⁵–1·10⁻¹ mol L⁻¹, the sensor function slopes are 61 mV/decade. The efficiency of the use of sensor for Os (VI) and Ru (VI) determination was shown by potentiometric titration methods.

Key words: Ionic Associates, Iodinebromide Sensor, Potentiometric Titration.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
01.03.2013 р.