

УДК 543.257.2

АЗОПРОИЗВОДНОЕ ФЕНИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ КАК АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ МЕМБРАНЫ, ОБРАТИМОЙ К САЛИЦИЛАТ-АНИОНУ

О.А. Мухина, И.А. Назарова, Н.В. Шведене

(кафедра аналитической химии; shvedene@analyt.chem.msu.ru)

В качестве активного компонента мембраны ИСЭ на салицилат-анион использован ассоциат 3-(4-толилазо)-фенилборной кислоты с тетрагексилэтилендиамином. Значение крутизны электродной функции данного электрода близко к теоретическому и составляет 54 ± 1 мВ/дек. Интервал линейности потенциометрического отклика к салицилату составляет 5×10^{-5} – 1×10^{-1} М. Электрод характеризуется низким пределом обнаружения ($1,5 \times 10^{-5}$ М) и малым временем отклика (10–20 с). Полученный электрод был использован для определения салициловой кислоты в 5%-й салициловой мази.

Создание методик определения салицилат-иона актуально для медицины, а также фармацевтической и пищевой промышленности. Решение экологических проблем требует контроля за содержанием салицилат-иона в технологических растворах и сточных водах. Для этих целей может быть использован метод прямой потенциометрии ионселективными электродами (ИСЭ), обладающий высокой экспрессностью и селективностью.

Подавляющее большинство предложенных мембранных ИСЭ на органические анионы основано на использовании ионных ассоциатов, а их селективность соответствует ряду липофильности анионов Гофмейстера [1, 2]. В последние годы все активнее идет поиск новых реагентов, позволяющих добиться лучшей, по сравнению с анионообменниками, потенциометри-

ческой селективности. Так, в качестве активных компонентов мембран используют фталоцианаты и порфирины металлов [3–5]. В данной работе в качестве активного компонента мембран на салицилат предлагается использовать производные фенилборной кислоты. Ранее была показана возможность применения этих соединений как активных компонентов мембран, обратимых к фенолоксидам [6]. В основе возникновения потенциометрического отклика лежит взаимодействие, представленное на схеме 1.

Для компенсации образующегося заряда в мембранную фазу вводили липофильную добавку в виде тетрагексилэтилендиамина (ТГЭДА). При изучении селективности разработанных электродов было обнаружено, что салицилат-анион оказывает существенное влияние на отклик ИСЭ по отношению к кофей-

Схема 1

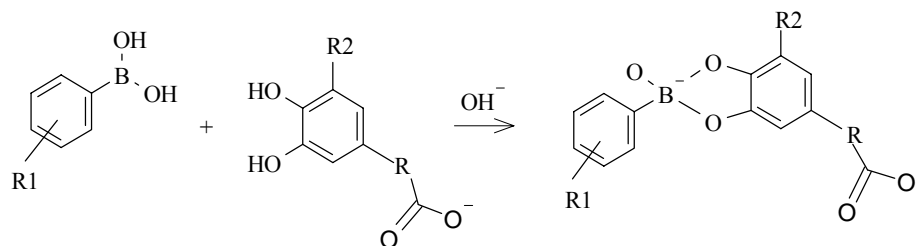
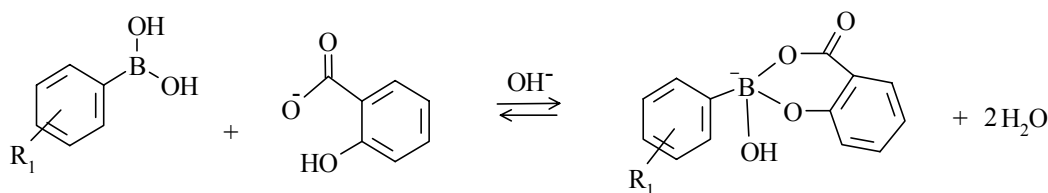


Схема 2



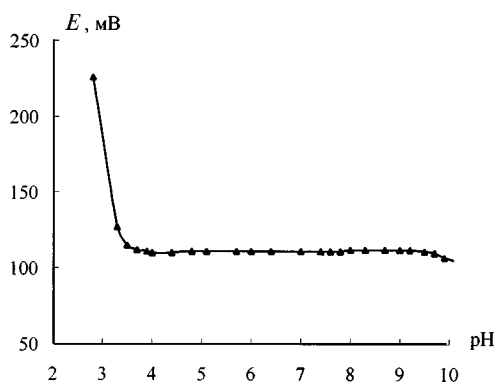


Рис. 1. Профиль pH пластифицированной НФОЭ мембраны на основе ассоциата ТАФБК–ТГЭДА в растворе салицилата

ной кислоте. Кроме того, из литературы известно, что ароматические производные борной кислоты образуют комплексные соединения с салициловой кислотой (схема 2) [7].

В этой связи представляется возможным использование 3-(4-толилазо)-фенилборной кислоты как активного компонента мембран, обратимых к салицилату.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. В качестве активного компонента мембраны использовали 3-(4-толилазо)фенилборную кислоту (ТАФБК), синтезированную в Институте биоорганической химии РАН. Чистоту и индивидуальность соединения устанавливали методами ТСХ, ИК-, ЯМР-спектроскопии.

Ассоциат 3-(4-толилазо)-фенилборной кислоты с тетрагексилэтилендиамином (ТГЭДА) (1:1) готовили следующим образом: навески компонентов растворяли в этиловом спирте, смесь оставляли до испарения спирта, а затем вводили в мембрану.

При изготовлении пластифицированных мембран в качестве полимерной матрицы использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70, в качестве пластифи-

каторов – диэтилсебацинат (ДЭС) и *o*-нитрофенилокситиловый эфир (НФОЭ).

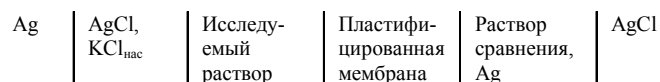
Исходные растворы салициловой кислоты готовили растворением точной навески сухого вещества в дистиллированной воде. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали последовательным разбавлением.

Растворы мешающих анионов для изучения потенциометрической селективности готовили растворением точной навески соли в воде. Требуемое значение pH создавали с помощью твердого LiOH или раствора HCl.

Изготовление электродов. Пластифицированные пленочные мембраны (0,2 г) готовили по известной методике путем растворения ПВХ, пластификатора и ассоциата в тетрагидрофуране (ТГФ) при перемешивании. Содержание ТАФБК (ассоциата ТАФБК с ТГЭДА), пластификатора и ПВХ составляло 5 (15); 63,5 (56,7); 31,5 (28,3) мас.% соответственно.

Пластифицированную мембрану крепили с помощью специального наконечника и накидной гайки к цилиндрическому тefлоновому корпусу электрода. Внутрь электрода вводили 1 мл 10^{-3} М раствора салициловой кислоты и 2 капли 0,1 М раствора хлорида калия.

Ионометрические измерения. Электрохимическую активность исследуемых мембран изучали путем измерения э.д.с. гальванической цепи с переносом при температуре $(20 \pm 2)^\circ$:



Измерение э.д.с. гальванической цепи проводили при помощи иономера И-130М. Контроль pH осуществляли на иономере ЭВ-74 с использованием стеклянного электрода ЭСЛ-43-07. В качестве внешнего

Т а б л и ц а 1

Электрохимические свойства пластифицированных НФОЭ мембран в растворах салицилата (pH 6,2, $n = 10$, $P = 0,95$)

Состав мембраны	S , мВ/ра	$C_{\text{мин}}$, М	Диапазон линейности, М	Время отклика, с
Фоновая	36 ± 5	$8,0 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$	40–60
II (5% ТАФБК)	39 ± 4	$4,0 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$	20
Ассоциат ТАФБК с ТГЭДА	54 ± 1	$1,5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	10–20

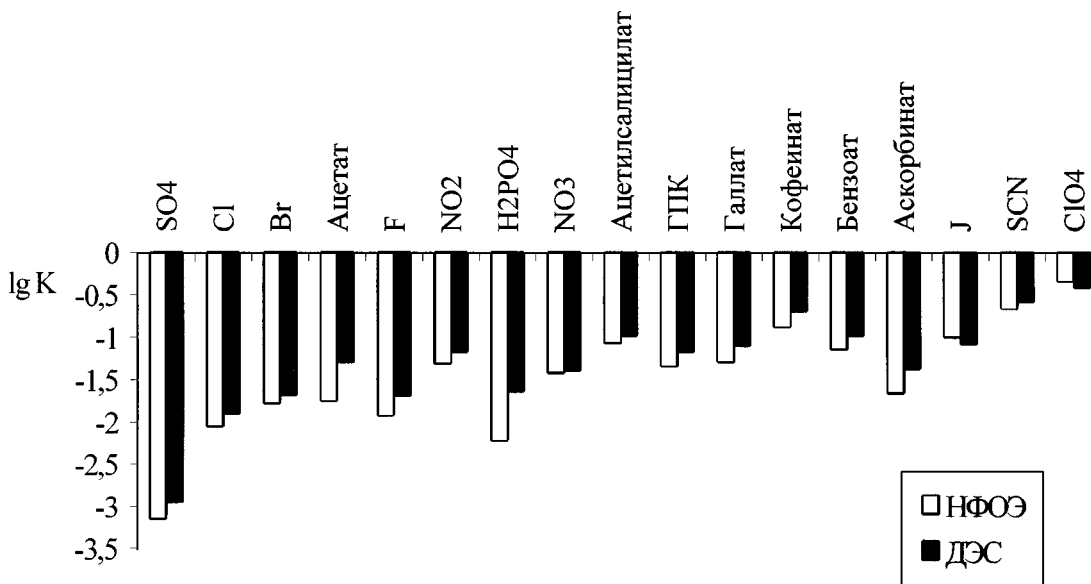


Рис. 2. Селективность к салицилату мембраны на основе ассоциата ТАФБК с ТГЭДА в зависимости от природы пластификатора

Т а б л и ц а 2

Электрохимические свойства мембран на основе ассоциата ТАФБК-ТГЭДА в растворах салицилата в зависимости от природы пластификатора (рН 6,2; n = 10; P = 0,95)

Пластификатор	S, мВ/ра	S _{мин} , М	Диапазон линейности, М	Рабочий рН-диапазон
НФОЭ	54±1	1,5×10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁵ –1×10 ⁻¹	3,7–9,7
ДЭС	50±3	3,1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁴ –1×10 ⁻¹	4,5–9,7

электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1 МЗ.

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

Результаты и их обсуждение

Потенциметрический отклик. Исследован отклик мембран на основе ТАФБК и ассоциата ТАФБК с ТГЭДА по отношению к салицилату (табл. 1). Как видно из представленных данных, лучшими характеристиками обладает мембрана на основе ассоциата ТАФБК с ТГЭДА: наблюдается близкое к теоретическому значение крутизны электродной функции (54±1 мВ/дек) и низкий предел обнаружения ($1,5 \times 10^{-5}$ М), электрод характеризуется широким интервалом определяемых содержаний, интервал линейности потенциметрического отклика к салицилату составляет 5×10^{-5} – 1×10^{-1} М.

Важным достоинством мембран является малое время отклика (10– 20 с). Мембрана на основе только ТАФБК также дает анионный отклик на салицилат, однако ее характеристики хуже, чем у мембран с использованием ассоциата. Это связано, очевидно, с тем, что отрицательный заряд образующегося комплекса переносчика к салицилатом не скомпенсирован противоионом.

Влияние рН. Эффективное связывание салицилат-иона активным компонентом мембраны подтверждается видом рН-кривой электрода. В отличие от потенциалов электродов на основе металлопорфиринов и металлофталоцианатов, чувствительных к кислотности раствора [3, 4], потенциал электрода на основе ассоциата ТАФБК с ТГЭДА не зависит от кислотности среды в широком интервале рН 3,7–9,7 (рис. 1).

Селективность. Мембрана на основе ассоциата ТАФБК с ТГЭДА характеризуется селективностью, не соответствующей ряду липофильности Гофмейстера (рис. 2). Высокая селективность датчика по

отношению к салицилату даже в присутствии ряда липофильных анионов (бензоат, ацетилсалицилат, иодид, тиоцианат, перхлорат) свидетельствует о наличии специфических взаимодействий аналита с активным компонентом мембраны. Таким образом, с помощью данного ИСЭ возможно селективное определение салицилата в присутствии ряда анионов, в том числе и более липофильных.

Влияние природы пластификатора на характеристики мембран. Использование менее полярного пластификатора (ДЭС) приводит к незначительному ухудшению электрохимических свойств мембран: снижается крутизна электродной функции (от 54 до 50 мВ/дек), сужается диапазон рН-функционирования, несколько ухудшается селективность (табл. 2, рис. 2). Таким образом, для получения стабильного потенциометрического отклика к салицилату в широком диапазоне рН целесообразно использовать в качестве пластификатора НФОЭ.

Время функционирования предлагаемого электрода на основе ассоциата ТАФБК с ТГЭДА не менее 1 мес.

Анализ объекта. Разработанные электроды применили для определения содержания салициловой

кислоты в 5%-й салициловой мази (Фитофарм-НН, Нижегородский завод лекарственных препаратов). Определение проводили следующим образом: навеску мази (2,5 г) растворяли в 0,01 М LiOH при нагревании и перемешивании в течение 30 мин. После охлаждения раствор отфильтровывали в колбу емкостью 250 мл и доводили до метки с одновременным подкислением до рН 6,2. Измерения проводили методом двойной стандартной добавки. Расчетная формула имеет вид:

$$C_x/\Delta C = F(R),$$

где $F(R)$ – некая функция от отношения приращения э.д.с. в цепи после второй и первой добавки $R = \Delta F_3/\Delta F_2$ [8]. Содержание салициловой кислоты в мази составило (49 ± 3) мкг/г. Полученный результат хорошо согласуется с указанным в рецептуре (50 мкг/г).

Таким образом, показана возможность использования ассоциата 3-(4-толилazo)-фенилборной кислоты с тетрагексилэтилендиамином в качестве активного компонента мембраны ИСЭ на салицилат-анион. Предложенный высокоселективный датчик обладает стабильным откликом, хорошими эксплуатационными характеристиками и может быть рекомендован для определения салицилата в различных объектах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hassan S. S. M., Hamada M. A. // *Analyst*. 1998. **13**. P. 1709.
2. Егоров В.В., Борисенко Н.Д., Рахманько Е.М. // *ЖАХ*. 1998. **53**. С. 855.
3. Stainle E., Shaller U., Meyerhoff M. E. // *Anal. Sciences*. 1998. **14**. P. 79.
4. Li J., Pang X., Yu R. // *Anal. Chim. Acta*. 1994. **297**. P. 437.
5. Leyzerovich N. N., Shvedene N. V., Blikova Yu. N., Tomilova L. G., Pletnev I. V. // *Electroanalysis*. 2001. **3**. P. 246.
6. Назарова И.А., Старушко Н.В., Откидач К.Н., Шведене Н.В., Плетнев И.В., Формановский А.А. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2001. **42**. С. 33.
7. Шварц Е.М. Взаимодействие борной кислоты со спиртами и оксикислотами. Рига, 1990.
8. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М., 1980. С. 185.

Поступила в редакцию 25.10.02

AZODERIVATIVE OF PHENYLBORIC ACID AS AN ACTIVE COMPONENT IN SALICYLATE-SELECTIVE ELECTRODE

O.A. Mukhina, I.A. Nazarova, N.V. Shvedene

(Division of Analytical Chemistry; shvedene@analyt.chem.msu.ru)

Associate of 3-(4-tolylazo)phenylboronic acid and tetrahexylethylenediamine was tested as an active membrane component of salicylate-selective electrode. The slope of electrode function was (54 ± 1) mV/decade, the linear range $(5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1})$ M, the response time 10–20 s. The electrode was used for salicylic acid determination in 5% salicylic salve.