

УДК 543.257.2. 543.852.5

САЛИЦИЛАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ МЕМБРАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ

Н. В. Шведене, Н. Н. Бельченко, Н. В. Старушко, М. М. Щербакова, Л. Г. Томилова,
И. В. Плетнев

(кафедра аналитической химии)

Исследован отклик мембран, содержащих высоколипофильные комплексы тетра-*трет*-бутилзамещенного фталоцианина с Co(II), Co(III) и Rh(III) по отношению к салицилат-иону. Лучшие электродные характеристики проявляет мембрана на основе $Pc^tCo(III)$ (крутизна электродной функции 50 ± 2 мВ/дек, $C_{min} = 6.3 \cdot 10^{-5} M$). Возникновение потенциометрического отклика обуславливается с позиций образования комплекса фталоцианина с салицилатом, которое подтверждено исследованием спектров поглощения систем $Pc^tCo(III)$ -этанол и $Pc^tCo(III)$ -этанол-салицилат. Потенциометрическая селективность мембраны на основе $Pc^tCo(III)$ изучена в сравнении с соответствующими данными для мембраны, содержащей $Pc^tCo(II)$.

Широкое использование салициловой кислоты и родственных соединений (ацетилсалицилата, метилсалицилата, салициламида) в медицине и высокая токсичность салицилатов в больших дозах обуславливает необходимость контроля их содержания в физиологических жидкостях. При этом большая часть салицилата, поступающего в организм в составе лекарственных форм, связывается протеинами – пассивируется. Для медицинских целей необходимо знать концентрацию свободного аниона. Ионметрия – практически единственный метод, позволяющий решить эту задачу.

Успешные попытки создания анион-селективных электродов на основе комплексов металлов с природными и синтетическими азамacroциклами – порфиринами и фталоцианинами [1–4] показали, что подобные соединения весьма перспективны для использования в качестве рецепторов салицилат-иона. Такие металлокомплексы обычно имеют плоское строение; ион металла способен координировать анионы как дополнительные аксиальные лиганды, а сродство к различным анионам зависит от природы металла, природы аниона и структуры макроцикла.

В нашей работе как электродноактивные компоненты мембранных ИСЭ, обратимых к салицилат-иону, исследованы комплексы тетра-*трет*-бутилзамещенного фталоцианина с Co(II), Co(III) и Rh(III).

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Фталоцианин и его металлокомплексы синтезированы по методике, описанной в [5, 6]. Чистоту полученных соединений устанавливали с помощью методов ТСХ, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии. Структурные формулы и названия использованных реагентов приведены в табл. 1. *o*-Нитрофенилоктиловый эфир (*o*-НФОЭ, *Fluka*) и диэтилсебацнат (ДЭС, *Acros*) использовали как пластификаторы. Полимерной основой мембран служил поливинилхлорид марки 81387 (*Fluka*).

Растворы салицилата и мешающих анионов для изучения потенциометрической селективности готовили растворением навески соли квалификации не ниже «ч.д.а.» в бидистиллированной воде. Исследование проводили при pH 6.2, обеспечивающем существование только диссоциированной формы салициловой кислоты. Требуемое значение pH создавали с помощью твердого LiOH или раствора HCl.

Изготовление электродов. Пленочные мембраны для электродов обычной жидкостной конструкции получали по известной методике [7] путем растворения электродноактивного компонента (ЭАК), ПВХ и пластификатора в свежеперегнанном тетрагидрофуране при перемешивании. Компоненты брали в следующем отношении: ЭАК – 1%, пластификатор – 66, ПВХ – 33% по массе. Перед началом измерений мембраны выдерживали в 0.1М растворе салицилат-иона в течение 24 ч.

Твердоконтактные электроды типа «покрытая проволока» готовили путем шестикратного погружения токоотвода в мембранную композицию, оставляя электрод после каждого погружения и после формирования мембраны на воздухе в течение 15 мин и 24 ч соответственно. В качестве токоотводов использовали Ag-проволоку с нанесенным электролитически AgCl (электролиз в течение 15 мин в 0.1 М растворе HCl при потенциале 5.5 В), Pt-проволоку и стеклоуглеродный стержень. Состав мембранной композиции в каждом случае приведен ниже.

Токоотвод	Состав мембраны	
	I слой (внутренний)	II слой (внешний)
Ag/AgCl	0.5% Pс ¹ Co, 0.5% C ₁₆ H ₃₁ C ₃ H ₅ NCl, 33% ПВХ, 66% ДЭС	1% Pс ¹ Co, 33% ПВХ, 66% ДЭС
Pt	0.5 % Pс ¹ Co, 0.5% Pс ¹ CoI, 33% ПВХ, 66% ДЭС	1% Pс ¹ Co, 33% ПВХ, 66% ДЭС
Стеклоуглерод	0.5 % Pс ¹ Co, 0.5% Pс ¹ CoI, 33% ПВХ, 66% ДЭС	1% Pс ¹ Co, 33% ПВХ, 66% ДЭС

Перед проведением измерений твердоконтактные электроды выдерживали в 0.1 М растворе салицилата натрия в течение 1 ч.

Аппаратура и техника эксперимента. Потенциометрические измерения. При измерении ЭДС систем при температуре (20±2)°C:

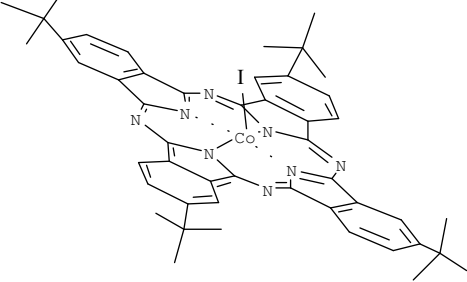
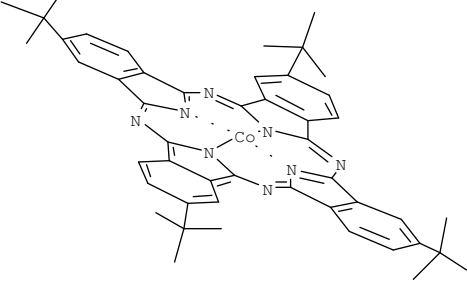
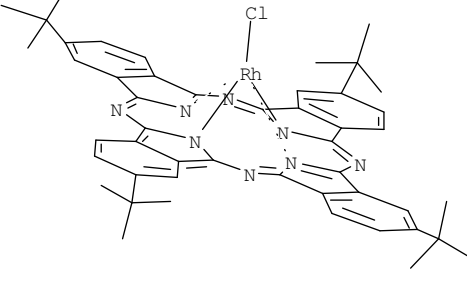
Ag/AgCl, KCl _(н)	исследуемый раствор	мембрана	раствор салицилата натрия, 0.1М	AgCl/Ag
Ag/AgCl, KCl _(н)	исследуемый раствор	мембрана	токоотвод	

применяли иономер И-130. 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 би-ионных потенциалов при концентрации основного и мешающего ионов $1.0 \cdot 10^{-2}$ М.

Спектрофотометрия. Все представленные в работе спектры поглощения регистрировали на приборе «Shimadzu-1601». Образование комплекса с салицилатом изучали в спиртовых растворах фталоцианинов. В 5 мл этанола добавляли несколько кристалликов реагента и

Т а б л и ц а 1

Использованные в работе реагенты

Название реагента	Структурная формула	Обозначение
Тетракис(<i>трет</i> -бутил)-фталоцианат кобальта (III) нодид		Pc ¹ Co(III)
Тетракис(<i>трет</i> -бутил)-фталоцианат кобальта (II)		Pc ¹ Co(II)
Тетракис(<i>трет</i> -бутил)-фталоцианат родия (III)		Pc ¹ RhCl

встряхивали до полного растворения. Отбирали 2.5 мл полученной смеси и насыщали салицилатом натрия. Спектры обоих растворов регистрировали относительно этанола.

Результаты и их обсуждение

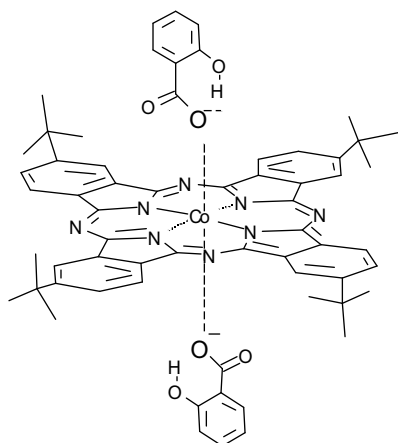
Потенциометрический отклик мембран на основе металлофталоцианинов (электроды жидкостной конструкции). Пластифицированные *о*-НФОЭ мембраны, содержащие комплексы фталоцианина с Co(II), Co(III) и Rh(III), обнаруживают различное электрохимическое поведение в растворах салицилата (табл. 2). Наиболее эффективным ионофором является Pc¹Co(III) (крутизна электродной функции 50 ± 2 мВ/дек, $C_{\min} = 6.3 \cdot 10^{-5}$ М), наклон градуировочного графика для мембраны на основе Pc¹Co(II) заметно ниже (41 ± 5 мВ/дек). Мембрана, содержащая Pc¹RhCl, практически не дает потенциометрического отклика в тех же условиях. Время отклика электродов

на основе фталоцианатов кобальта не превышает 3 мин в разбавленных растворах.

Потенциометрическая селективность. Потенциометрическую селективность мембран на основе Pc¹Co(II) и Pc¹Co(III) иллюстрирует рис. 1. Для обоих реагентов наблюдаемая селективность отклоняется от ряда Гофмейстера, обычного для мембран на основе классических анионообменников. Это указывает на специфические, отличные от чисто электростатических взаимодействия между реагентом и анионом. Обращает на себя внимание высокое мешающее влияние таких гидрофильных ионов, как H_2PO_4^- , HCO_3^- , ацетат, лактат. Чрезвычайно высокие значения коэффициентов селективности мембран к NO_2^- обусловлены, по-видимому, образованием устойчивых комплексных соединений между металлом макроцикла и данным анионом.

Спектры поглощения. Спектральный эксперимент выполнен с целью получения информации о комплексообразовании исследуемых реагентов с салицилатом в гомогенной системе. Характеристический пик $Pc^I CoI$ в этаноле ($\lambda = 671$ нм) смещается в присутствии салицилата в коротковолновую область на ~ 7 нм, что косвенно подтверждает факт комплексообразования металлокомплекс-анион (рис. 2). Спектр фталоцианатов Rh(III) и Co(II) в присутствии салицилат-иона не изменяется.

Спектральные данные и результаты потенциметрических измерений $Pc^I CoI$ хорошо объясняются с позиций образования комплекса с салицилатом структуры, подобной предложенной в работе [3].



Образование такого комплекса должно включать как координацию салицилата в шестом аксиальном положении, так и замещение аксиального иодида на салицилат-ион. Можно также предположить, что одна из этих стадий не реализуется и салицилат координируется в стехиометрии 1:1. Однако в любом случае, исходя из спектральных данных, замещение представляется более вероятным, чем координация по аксиальному положению. Несмотря на отсутствие изменений в спектре поглощения спиртового раствора $Pc^I Co(II)$, можно предположить, что на

межфазной границе мембрана – раствор комплексообразование между реагентом и анионом все же имеет место (на это указывает сам факт наличия потенциометрического отклика соответствующей мембраны в растворах салицилата).

В случае фталоцианина родия $Pc^I RhCl$ координация по свободному шестому аксиальному положению у металла, видимо, затруднена вследствие того, что радиус Rh^{3+} заметно превышает размер полости фталоцианина и центральный атом металла выведен из плоскости в сторону аксиального хлорида. Можно было бы предположить возможность замещения самого хлорида на салицилат. Однако отклик соответствующей мембраны в растворах салицилата, а также изменение спектра поглощения отсутствуют. Вероятно, это объясняется прочностью связи $Rh-Cl$ [8].

Твердоконтактные электроды. Разработка мембранных электродов без внутреннего жидкостного заполнения позволяет значительно миниатюризировать ИСЭ, а также решить проблему дрейфа потенциала таких электродов во времени, которая связана с изменением состава внутреннего раствора. Однако простое исключение внутреннего раствора и осуществление непосредственного контакта материала мембраны с электронным проводником не снимают проблему нестабильности потенциала, которая в данном случае обусловлена отсутствием буферной системы, способной обеспечить плавный переход от ионной проводимости в мембране к электронной в токоотводе. Устойчивые значения потенциала внутреннего токоотвода могут быть достигнуты, если последний функционирует в мембране как электрод первого или второго рода или как окислительно-восстановительный электрод, а концентрация соответствующих потенциалопределяющих частиц в фазе мембраны постоянна. Для разработки стабильно функционирующих твердоконтактных электродов на основе $Pc^I Co(II)$ были использованы оба этих подхода. На токоотводы различной природы послойно наносили мем-

Таблица 2

Электрохимические свойства мембран на основе фталоцианинов в растворах салицилата натрия ($n = 3, P = 0.95$)

Мембрана	Крутизна электродной функции, мВ/дек	Интервал линейности, моль/л	Предел обнаружения C_{min} , моль/л
I	50±2	$2.0 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$
II	41±5	$3.0 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$
III	—	—	—

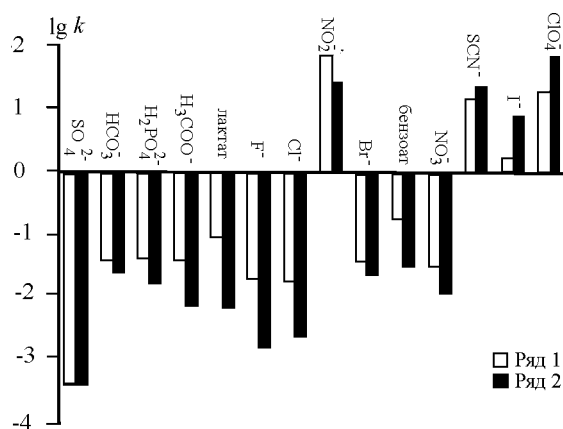


Рис. 1. Коэффициенты потенциметрической селективности мембран на основе $Pc^I Co(III)$ (ряд1) и $Pc^I Co(II)$ (ряд2) (целевой ион – салицилат)

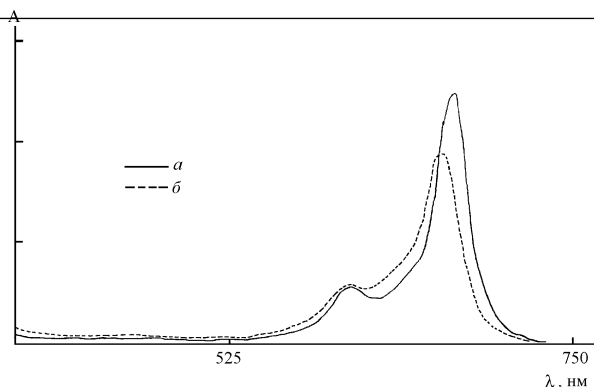


Рис. 2. Спектр поглощения спиртового раствора $PсCo(III)$ до (а) и после (б) добавления салицилата

бранную массу, причем при формировании внутренних слоев, непосредственно соприкасающихся с токоотводом, в мембранную массу добавлялись стабилизирующие потенциал компоненты. В случае $Ag/AgCl$ -токоотвода таким компонентом являлась соль ЧАО (цетилпиридиний хлорид), обеспечивающая во внутреннем слое постоянную концентрацию ионов хлорида. Для платинового и стеклогуглеродного токоотводов в качестве стабилизи-

рующей потенциал использовалась система $PсCo(II)$ – $PсCo(III)$. Электродные характеристики полученных твердоконтактных датчиков представлены в табл. 3. Видно, что наклон градуировочного графика для электродов типа «покрытая проволока» выше, чем для соответствующих электродов с жидкостным заполнением. Вероятно, $PсCo(III)$ или цетилпиридиний хлорид, введенные во внутренние слои, способны проникать во внешний слой мембраны и участвовать в формировании потенциометрического отклика к салицилату. Очевидно, что выбор стеклогуглерода в качестве токоотвода является предпочтительным, в этом случае электрод проявляет наилучшие эксплуатационные характеристики. По-видимому, особая структура углеродного материала – стеклогуглерода, содержащего полимерные образования из плоских ароматических колец, увеличивает адгезию на границе мембрана–токоотвод за счет адсорбции активного компонента мембраны на плоскостях конденсированных колец стеклогуглерода. Поскольку гетерогенная реакция электрохимического окисления-восстановления является частным случаем закономерности, описываемой мультиплетной теорией Баландина, то такая реакция должна протекать легче при наличии соответствия между строением молекулы вещества и строением поверхности [9]. Возможно, в данном случае структурное соответствие стеклогуглерода и π -электронной системы комплексов фталоцианина оказывает благоприятное воздействие на процесс переноса заряда и облегчает переход от ионной проводимости в проводнике к электронной в токоотводе. Кроме того, известно, что необратимая сорбция фталоцианина кобальта на поверхности углеродных материалов может катализировать целый ряд окислительно-восстановительных процессов [10].

Таким образом, предложены жидкостные и твердоконтактные салицилат-селективные электроды на основе $PсCo(II)$ и $PсCo(III)$, которые обладают хорошими эксплуатационными характеристиками. Высокие значения коэффициентов селективности мембран к NO_2^- -иону позволяют рекомендовать данные соединения в качестве активных компонентов мембран, обратимых к нитрит-иону.

Т а б л и ц а 3

Эксплуатационные характеристики твердоконтактных электродов ($n = 3, P = 0.95$)

Токоотвод	Крутизна электродной функции, мВ/дек	Интервал линейности, М	C_{min} , М
$Ag/AgCl$	51 ± 9	$2.5 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
Pt	49 ± 6	$3.2 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
Стеклоуглерод	56 ± 3	$2.0 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$

Авторы благодарны И.А. Прониной за помощь в работе и Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант РФФИ № 96-03-859а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chaniotakis N.A., Chasser A.M., Meyerhoff M.E., Groves J.T. // Anal. Chem. 1988. **60**. P. 185.
2. Chaniotakis N.A., Park S.B., Meyerhoff M.E. // Anal. Chem. 1989. **61**. P. 566.
3. Kibbey C.E., Park S.B., DeAdwyler G., Meyerhoff M.E. // J. Electroanal. Chem. 1992. **335**. P. 135.
4. Li J.Z., Pang X.Y., Gao D., Yu R.Q. // Talanta. 1995. **42**. P. 1775.
5. Томилова Л.Г., Лукьянец Е.А. // ЖНХ. 1977. **22**. С. 2586.
6. Томилова Л.Г., Родионова Г.Н., Лукьянец Е.А. // Координационная химия. 1979. **5**. С. 549.
7. Moody G.J., Oke R.B., Thomas J.D. // Analyst. 1970. **53**. P. 879.
8. Moser F., Thomas A. Phthalocyanine compounds. N.Y., 1963.
9. Водзинский Ю.В., Скворцов Н.П., Кориунов И.А. // Электрохимия. 1973. **9**. С. 469.
10. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И. Вольтамперометрия с модифицированными ультрамикрoэлектродными. М., 1994.