ХИМИЯ

УДК 543.554.6

DOI 10.21779/2542-0321-2017-32-2-47-53

С.Д. Татаева, В.С. Магомедова, К.Э. Магомедов, Р.З. Зейналов

Потенциометрический сенсор для определения ионов свинца

Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; anchemist@yandex.ru

Рассмотрена апробация ионоселективного электрода на основе диантипирилпропилметана для определения свинца. При оптимизации состава мембраны установлено содержание в (мас., %): поливинилхлорида (32,62), о-нитрофенилоктилового эфира (62,25), диантипирилпропилметана (1,35), тетрафенилбората калия (0,78). Отмечено, что сконструированный на основе подобранной композиции электрод работает в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М, с пределом обнаружения 1,67 мг/л. Крутизна электродной функции разработанного электрода составляет $27,4 \pm 0,5$ мВ/рРb.

Ключевые слова: *ионометрия, потенциал, мембрана, электродноактивный компонент, свинец, отклик, селективность, электрод, определение, объект.*

Проблема контроля содержания тяжелых металлов в водных средах (промышленные и сточные воды) актуальна, так как именно с водой свинец попадает в организм человека и животных, вызывая патологические изменения. Метод потенциометрического анализа с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ) нашел широкое применение в аналитической практике. В настоящее время идет активный поиск новых ИСЭ. Электроды для определения свинца также интересуют исследователей, работающих в различных областях науки, техники и химической технологии. Известны различные типы ионоселективных электродов для определения ионов свинца в водных растворах [1–4]. В качестве чувствительных элементов в таких электродах используются различные материалы, обладающие в той или иной степени ионной проводимостью и избирательностью по отношению к иону свинца. Для ионометрии большой интерес представляют органические лиганды, обладающие высокой липофильностью. К таким реагентам относится диантипирилпропилметан, широко применяемый в экстракции ионов тяжелых металлов, а также в фотометрическом анализе различных элементов [5, 6].

Цель работы – применение диантипирилпропилметана в качестве электродоактивного компонента мембраны свинецселективного электрода.

Экспериментальная часть

Реактивы. В качестве электродноактивного компонента использовали – 1,1-бис (1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразол-3-он-4-ил)бутан (ДАППМ) (рис.1), полимер – поливинилхлорид (ПВХ), пластификатор – о-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ), ионные добавки – тетрафенилборат калия (КТФБ) и стеариновая кислота

(С.К.), растворители – тетрагидрофуран (ТГФ) и циклогексанон (ЦГ), а также нитрат свинца (х. ч.), 0,1 М растворы гидроксид калия и соляной кислоты.

Рис. 1. Структурная формула диантипирилпропилметана

Оборудование. Измерения потенциала проводили с помощью высокоточной 8-канальной потенциометрической станции Экотест-120 (Измерительная техника, Москва, Россия), с применением двухключевого электрода сравнения ЭСр-10101 (3,5 М КСl) и с компьютерной регистрацией аналитического сигнала. В качестве ИСЭ использовали поливинилхлоридные трубки размером 12×90 мм, пластифицированные ПВХ на основе ионофора ДАППМ. В качестве внутреннего электрода сравнения ИСЭ использовали серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра. Для задания точных объемов мембранных композиций использовали одноканальные дозаторы переменного объема БЛЭК (Термо Фишер Сайентифик).

Методика. Мембраны готовили по методике [4]. Порции мембранных композиций объемом 1,47 мл заливали в тefлоновые чашки диаметром 30 мм (рис. 2), накрывали фильтровальной бумагой во избежание быстрого испарения растворителя и оставляли на сутки. После испарения растворителей получают мембраны толщиной порядка 500 мкм, которые впоследствии использовали для изготовления ИСЭ. Мембрану диаметром 10 мм вырезали и приклеивали к торцам поливинилхлоридной трубки. Клеем служил 13 % (по массе) раствор ПВХ в ТГФ.

Рис. 2. Вид тefлоновой чашки с фильтровальной бумагой и крышкой

Измерения проводились с помощью универсального иономера "Экотест-120".

Электрохимическая ячейка представлена ниже:

Ag/AgCl, KCl (3,5 М)	Градуировочный раствор	Мембрана электрода	0,005 М Pb(NO ₃) ₂ и 0,01 М KCl (внутр. раствор)	AgCl/Ag
-------------------------	---------------------------	-----------------------	--	---------

Пробоподготовка и условия определение свинца в препарате “Паста Теймурова” методом стандартного раствора

Для анализа навеску 0,48 г препарата “Паста Теймурова” (производитель ООО “Тульская фармацевтическая фабрика”) растворяли в бидистиллированной воде, фильтровали и переносили в мерную колбу емкостью 25 мл, затем создавали рН 3,8 0,1 М растворами NaOH и HCl и доводили бидистиллятом до метки. В полученный аналит погружали электроды и измеряли разность потенциалов.

Определение ионов свинца в препарате проводили методом стандартного раствора (МСР). Для этого предварительно находили тангенс угла наклона электродной функции в диапазоне исследуемых концентраций аналита, который затем считали постоянным. Измеряли потенциал в стандартном (E_1) и в исследуемом (E_x) в растворах в порядке возрастания концентрации ($c_1 < c_x$), и содержание определяемого иона рассчитывали по формуле $c_x = c_1 \times 10^{(E_x - E_1)/S}$.

Результаты и обсуждения

Оптимизация состава мембраны осуществлялась за счет изменения массовых соотношений компонентов мембраны. Для улучшения электродных функций мембран использовали анионные добавки: КТФБ и СК. Наилучшие результаты получили с добавкой 0,78 % (по массе) КТФБ. Приготовленные и апробированные составы мембран приведены в табл. 1.

По полученным экспериментальным данным и в соответствии экспериментального значения крутизны теоретическому выбрана мембрана состава (мас., %) – ПВХ (32,62), о-НФОЭ (65,25), ДАППМ (1,35), КТФБ (0,78).

Градуированный график с оптимизированным составом массы мембраны ДАППМ представлен на рис. 3.

Рис. 3. Электродные характеристики Pb-СЭ с оптимизированным составом мембраны

Интервал линейности электрода с оптимизированным составом мембраны наблюдали в пределах концентрации 10^{-6} – 10^{-1} М, с откликом 10 с. Тангенс угла наклона электродной функции Pb–СЭ составляет $27,4 \pm 0,5$ мВ/рС.

Изучено влияние кислотности среды на отклик Pb–СЭ (рис. 4).

Рис. 4. Влияние pH на электродный потенциал Pb–СЭ на основе диантипирилпропилметана с оптимизированным составом мембраны

В интервале pH 3–5 потенциал Pb–СЭ остается стабильным с дрейфом не более 2 мВ. Дальнейшие измерения проводили при кислотности среды с pH – 4. Время отклика не зависит от концентрации рабочего раствора нитрата свинца и составило 10 с.

Электрохимические характеристики Pb–СЭ на основе диантипирилпропилметана и электродов, близких по технической сущности, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение электрохимических характеристик Pb–СЭ

№	Электродноактивное вещество	Область линейности, М	Рабочая область, pH	Крутизна, мВ/рМе	Литература
1	Тетрафенил-порфирин	10^{-5} – 10^{-2}	5,0–7,5	28,6	[1]
2	3,15,21-триазо-4,5; 13,14-добензол-6,9,12-триоксобициклогенекса-1,17,19-триен-2,16-дион	$1,3 \times 10^{-2}$ – $3,6 \times 10^{-6}$	3,7–6,5	31,2	[2]
3	1,5-дифенилтиокарбазон	$5,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-2}$	8–10	29 ± 2	[3]

	(дитизон)				
4	ДАПМ	$10^{-5}-10^{-1}$	3–5	$29,4 \pm 0,5$	[4, 11]
5	1,10-добензил-1,10-диаза-18-краун-6	$5,0 \times 10^{-5}-1,0 \times 10^{-2}$	–	$29,3 \pm 0,7$	[7]
6	N,N'-бис-тиофен-2-илметил-ленэтан-1,2-диамин	$1,0 \times 10^{-6}-1,0 \times 10^{-1}$	5	29,79	[8]
7	N,N'-бис(2-гидрокси-1-нафтален)-2,6-пиридамин	$3,2 \times 10^{-6}-0,1$	3,5–7,5	$29,1 \pm 0,1$	[9]
8	Ди-бензо-пиридин-18-краун-6	$2,8 \times 10^{-6}-4,6 \times 10^{-3}$	6	30,4	[10]
9	ДАППМ ¹	$10^{-6}-10^{-1}$	3–5	$27,4 \pm 0,6$	

Примечание: ¹ данный электрод.

Важнейшей характеристикой мембранного электрода, во многом определяющим его работоспособность в условиях реального анализа, является селективность. Для данного электрода коэффициенты селективности определены методом бионных потенциалов по отношению к некоторым d-элементам и щелочным и щелочно-земельным металлам.

Большое влияние на отклик мембран оказывают ионы цинка, кадмия, ртути и меди, что влечет к использованию различных маскирующих реагентов при потенциометрическом анализе определения ионов свинца в присутствии данных ионов. Для повышения селективности мембраны к ионам свинца в анализируемый раствор вводили 0,1 М NH₃ для связывания ионов Cu(II), Zn(II), Hg(II) и Cd(II) в более прочные аммиачные комплексы.

Результаты определения ионов свинца в лекарственном препарате, выполненные по различным методикам, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Сравнение результатов анализа препарата «Паста Теймурова» на содержание ионов свинца. $n = 3$, $P = 0,95$

Методы		Содержание Pb (мг/100 г)	
		Паста Теймурова	S _r
Ионометрия		0,29	0,06
Электроды	Промышленный		
	Предлагаемый	0,27	0,07
ААС		0,30	0,03

Содержание свинца найденное данным электродом и методами ААС близки к представленным в инструкции препарата “Паста Теймурова”. Следовательно, электрод на основе ДАППМ можно использовать в качестве альтернативного промышленному.

Свинцеселективный электрод на основе ДАППМ по диапазону кислотности, тангенсу угла наклона и отклику не уступает вышеописанным электродам, выгодно отличается по селективности и линейному диапазону.

Литература

1. *Sadeghi S., Shamsipur M.* Lead (II)-selective membrane electrode based on tetraphenylporphyrin // *Anal. Lett.* – 2000. – № 1. – P. 17–28.
2. *Sayed Y.K., Mojtaba S., Hashem S.* Lead-selective poly(vinyl chloride) electrodes based on some synthesized benzo-substituted macrocyclic diamides // *J. Hazardous Mater.* – 2009. – № 172. – P. 68–73.
3. *Elsalamouny A.R., Elreefy S.A., Hassan A.M.A.* Lead Ion Selective Electrode Based on 1,5-diphenylthiocarbazone // *Res. J. Chem. Sci.* – 2012. – V. 2, № 6. – P. 38–42. http://www.isca.in/rjcs/Archives/v2/i6/6.ISCA-RJCS-2012-064_Done.pdf.
4. *Татаева С.Д., Магомедова В.С., Магомедов К.Э.* Определение ионов свинца с помощью электрода на основе диантипирилметана // *Журнал аналит. химии.* – 2016. – Т. 71, № 11. – С. 1172–1176.
5. *Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А.* Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – диантипирилметан или его производное – органическая кислота // *Известия Алт. гос. ун-та.* – 2004. – № 3. – С. 30–37.
6. *Еспанди Ф., Алиева Р. А., Алиева Ф. С., Чыгаров Ф. М.* Изучение комплексообразования железа (III) с 3-(2-гидроски-3-сульфо-5-нитрофенилазо) пентан-2,4-диона в присутствии динтипирилметана и его гомологов // *Təbiət elmləri seriyası.* – 2012. – № 3. – С. 30–36.
7. *Mousavi M.F., Sahari S., Alizadeh N., Shamsipur M.* Lead ion-selective membrane electrode based on 1,10-dibenzyl-1,10-diaza-18-crown-6 // *Anal. Chim. Acta.* – 2000. – № 414. – P. 189–194.
8. *Jeong T., Jeong D.C., Lee H.K., Jeon S.* Lead(II)-selective Polymeric Electrode Using a Schiff Base Complex of *N,N'*-Bis-thiophene-2-ylmethylene-ethane-1,2-diamine as an Ion Carrier // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2005. – V. 26, № 8. – P. 1219–1224.
9. *Gupta V.K., Jain A.K., Maheshwari G.* Synthesis, Characterization and Pb(II) Ion Selectivity of *N, N'*-bis(2-hydroxy-1-naphthalene)-2,6-pyridiamine (BHNPD) // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2007. – V. 2. – P. 102–112. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol2/2010102.pdf>.
10. *Tavakkoli N., Shamsipur M.* Lead-Selective Membrane Electrode Based on Dibenzo-pyridino-18-Crown-6 // *Analytical Letters* – 1996. – V. 29, № 13. – P. 2269–2279.
11. *Магомедов К.Э., Татаева С.Д., Горячая В.С.* Потенциометрический сенсор чувствительный к ионам свинца (II) // *Вестник Дагестанского государственного университета. Сер.: Естественные науки.* – 2014. – № 32. – С. 85–93.

Поступила в редакцию 13 февраля 2017 г.

UDC 543.554.6

DOI 10.21779/2542-0321-2017-32-2-47-53

Potentiometric sensor for determination of lead ions

S.D. Tataeva, V.S. Magomedova, K.E. Magomedov, R.Z. Zeynalov

Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; an-chemist@yandex.ru

The paper contains the possibility of approbation of ion-selective electrode based on diantipyrylpropylmethane for the determination of lead. The optimized membrane composition allowed to establish the content of (weight.%): polyvinyl chloride (32.62), nitrophenyloctyl ether (62.25), diantipyrylmethane (1.35), potassium tetraphenylborate (0.78) wt%. The proposed model of the electrode works in the concentration range $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ M, with a limit of detection of 1.67 mg/l. The slope of the electrode function of the electrode based on diantipyrylmethane is 27.4 ± 0.5 mV/pPb. The leads contents was determinated in the drug.

Keywords: *ionometry, potential, membrane, electrodeactive component, lead, response, selectivity, electrode, determination, object.*

Received 13 February, 2017