

НОВЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ СИСТЕМЫ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОАКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В МЕМБРАНАХ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ



Михалев О.В., Немилова М.Ю., Шведене Н.В., Милаева Е.Р.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
mov@org.chem.msu.ru nemilova@mail.ru

Цели и задачи данного исследования

Тиоцианат-ионы в окружающей среде довольно часто встречаются в поверхностных водах, при попадании сточных вод коксохимических заводов, горнообогатительных комбинатов, металлургических предприятий, при производстве удобрений [1]. В организм человека тиоцианат-ионы, попадают с растительной пищей, а также при табакокурении и содержатся в крови, моче, слюне и выделениях дыхательной системы. Низкое ПДК 0,1 мг/дм³ [2] и относительно высокая токсичность, делают необходимым контроль содержания тиоцианат-ионов в различных объектах. В ионометрии для определения тиоцианат-ионов часто используют электродные системы с твёрдыми мембранами на основе смесей соединений Ag₂S и AgX (X — галогенид). Также применяют кристаллические мембраны на основе смеси AgSCN — Ag₂S. Мешающее влияние при определении роданидов оказывают ионы: Br⁻, I⁻, S²⁻, CN⁻, C_{min} составляет ~ 10⁻⁵ М. [3]. Существует целая группа электродов на основе полимерных ПВХ мембран. В целом, у них более широкая область выполнения. Нернстовской функции и более низкий предел обнаружения, чем у кристаллических (C_{min} ~ 10⁻⁶ - 10⁻⁷ М), поэтому разработке более селективных электродноактивных компонентов мембраны тиоцианат-селективных электродов является актуальной задачей. В качестве активного компонента мембраны нами исследованы металлокомплексные соединения 1-4, синтезированные на кафедре медицинской химии (рис.1). Цель работы — разработка ПВХ-мембранного тиоцианат-селективного электрода на основе комплекса кобальта с азотсодержащими лигандами в качестве электродноактивного вещества. Данные комплексы получены в ходе работ по поиску новых химических структур как строительных блоков для их самоорганизации в устойчивые супрамолекулярные ансамбли. В основу создания молекулярных ансамблей — супрамолекулярных систем нового поколения - заложено запланированное сочетание внутри- и межмолекулярных взаимодействий, при этом наиболее важными факторами, определяющими возможность образования самоорганизующихся супрамолекулярных систем, согласно полученным результатам, следует считать наличие в молекуле исходного лиганда трех типов реагирующих центров: реализации водородной связи, осуществления стекинг-взаимодействия и координации с ионом металла. Вместе с тем нельзя исключать и значение систем на основе донорно-акцепторных хромофоров с сильным электронным сопряжением между донорным и акцепторным фрагментами, относящимся к электронному переходу с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ).

ОБЪЕКТЫ:

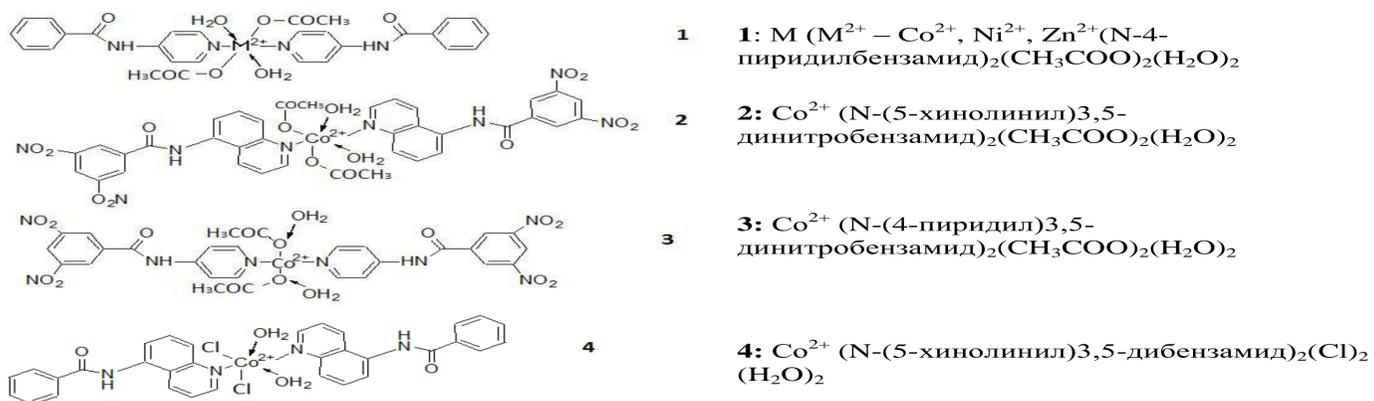


Рис. 1. Реагенты, использованные в качестве активных компонентов мембран ИСЭ

Установлено, что для ИСЭ на основе 2 в интервале рН 2,0-9,5 значение электродного потенциала меняется незначительно и, следовательно, эту область можно считать рабочей областью функционирования тиоцианат-селективного электрода. Для ИСЭ на основе 3 постоянство потенциала наблюдали только от 2 до 4 рН.

Приготовлены пластифицированные мембраны следующего состава: металлокомплексы (1-4) — 2% масс., поливинилхлорид (ПВХ) — 33,0% масс., пластификатор о-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ) — 66,0% масс.

На Рис. 2 представлена зависимость электродного потенциала ИСЭ от активности тиоцианат-иона, крутизна электродной функции для мембран на основе реагентов 2 и 3 имеет значение близкое к теоретическому (54,5 и 60,9 мВ/дек соотв.), интервал линейности электродной функции больше для мембраны на основе 2 и составляет $1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-5}$ М, предел обнаружения для той же мембраны - $C_{min} = 4,9 \times 10^{-6}$ М.

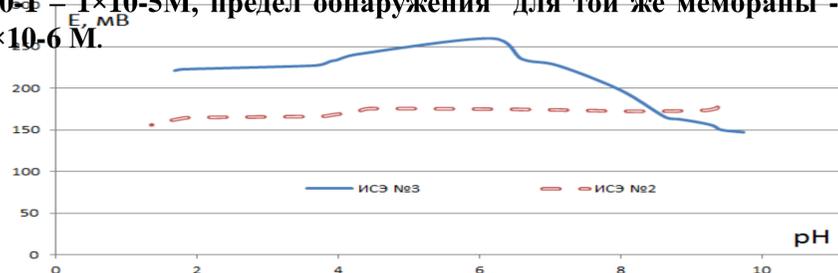


Рис.2. Влияние рН на потенциалы тиоцианат-СЭ мембранных электродов на основе реагентов 2 и 3 в растворах KSCN.

Таким образом разработанный на основе кобальт-содержащего автокомплекса 1 мембранный ПВХ-электрод можно использовать для ионометрического определения SCN-ионов в объектах окружающей среды и других образцах.

Таблица 1. Влияние строения лиганда ЭАВ на характеристики ПВХ-ИСЭ на основе кобальтсодержащих реагентов 1-4 в растворах KSCN.

ЭАВ	S, мВ/дек	Диапазон линейности, М	C _{min} , М
1	50.0	1·10 ⁻¹ – 1·10 ⁻³	1,1·10 ⁻⁴
2	54.5	1·10 ⁻¹ – 1·10 ⁻⁵	4,9·10 ⁻⁶
3	60.9	1·10 ⁻¹ – 1·10 ⁻⁴	8,8·10 ⁻⁵
4	34.8	1·10 ⁻¹ – 1·10 ⁻³	6,1·10 ⁻⁴

ТАБЛИЦА 2. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭАВ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ SCN-ЭЛЕКТРОДА

X ⁻	-lgK _{SCN,X}	
	Мембрана на основе 2	Мембрана на основе 3
SO ₄ ²⁻		
CH ₃ COO ⁻	2,56	1,65
F ⁻	3,22	2,25
Cl ⁻	3,18	3,70
Br ⁻	2,54	2,10
NO ₂ ⁻	2,55	1,55
NO ₃ ⁻	1,86	1,60
I ⁻	0,59	0,70
C ₆ H ₅ COO ⁻	2,77	2,90
C ₆ H ₄ NO ₂ COO ⁻	0,62	0,10

Методом отдельных потенциалов оценена селективность ИСЭ на основе реагентов 2 и 3 к тиоцианату в присутствии посторонних анионов. В таблице представлены -lg коэффициентов потенциометрической селективности. Из таблицы следует, что ИСЭ с мембраной на основе 2 более селективен, чем ИСЭ на основе 3