

УДК 543.63:547.564.3

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАСТИФІКОВАНИХ МЕМБРАННИХ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПІКРАТ-ІОНІВ

Шкумбатюк Р.С., Кулакова Т.О., Базель Я.Р., Сабов М.Ю., Кравчук Р.Б.

Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород, вул.Підгірна 46

Нітрофеноли є класом органічних сполук, які широко використовуються в промисловості і є серйозними забрудниками навколишнього середовища. Один з основних представників даного класу речовин – пікринова кислота (2,4,6-тринітрофенол), ТНФ. Дана сполука використовується при виробництві барвників, отрутохімікатів, вибухових речовин, в шкіряній і скляній промисловості [1-3]. В той же час вона проявляє високу токсикологічну дію по відношенню до живих організмів і володіє високим міграційним властивостями в навколишньому середовищі [4].

Для визначення нітрофенолів відомі такі методи аналітичної хімії, як хроматографія [5-9], спектрофотометрія [10-18], електрохімічні методи аналізу [19-27]. Серед останніх чільне місце займає іонометрія – пряма потенціометрія з використанням іоноселективних електродів. Потенціал таких мембранних датчиків визначається активністю іонів конкретного сорту ( $a_i$ ) в досліджуєму розчині у відповідності з відомим рівнянням Нікольського-Ейзенмана:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_i} \lg(a_i + k_{ij} a_j^{z_i/z_j})$$

де:  $a_i$ ,  $a_j$  – активність;  $z_i$  і  $z_j$  – заряди основного і стороннього йонів;  $k_{ij}$  – потенціометричний коефіцієнт селективності. Основною перевагою іонометрії є можливість

селективного визначення іонів певного «сорту» (потенціалвизначуваних іонів) в присутності інших.

Метою даної роботи є створення електроду з пластифікованою мембраною, придатного для контролю вмісту пікрат-іонів в розчинах.

### Експериментальна частина

При дослідженнях використовували  $10^{-2}$  М розчини основних барвників: кристалічного фіолетового (КФ), катіонного рожевого 2С (КР 2С) та астрафлосину FF (АФ), які готували розчиненням точної наважки попередньо очищеного перекристалізацією з метанолу препарату кваліфікації «ч.д.а.» у воді. Для кращої розчинності наважку барвника змочували декількома краплями етанолу. Стандартний  $5 \cdot 10^{-2}$  М розчин ТНФ готували розчиненням точної наважки препарату кваліфікації «х.ч.» у бідистиляті. Розчини ТНФ меншої концентрації готували розведенням вихідного бідистильованою водою в день експерименту.

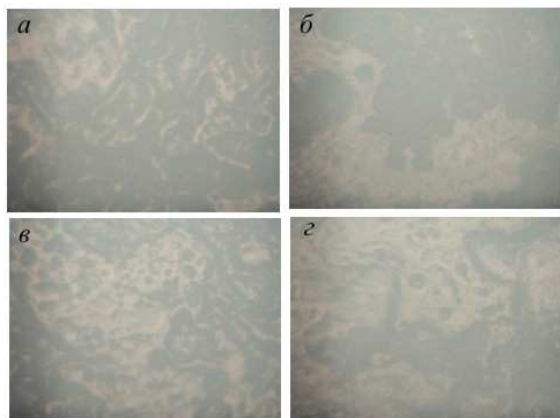
ІА отримували шляхом осадження при змішуванні 0,01 М розчинів барвників та ТНФ у співвідношенні 1:1. Суміш перемішували і відстоювали протягом однієї години. Тоді осад фільтрували, промивали невеликою кількістю дистильованої води і висушували на повітрі протягом 1-2 діб при кімнатній температурі. Склад ІА окремо не визначався, так як відомо, що пікрат-іони утворюють з

катіонами основних барвників сполуки складу 1:1 [17, 18].

Синтезували пластифіковані мембрани згідно рекомендацій [2,7] за наступною методикою. На аналітичних терезах зважували 0,2 г полівінілхлориду (ПВХ), певну кількість електродоактивної речовини (ІА), а тоді суміш ретельно гомогенізували шляхом перемішування. Після цього вводили 0,2 мл пластифікатора (дибутил-, диоктил-, диноніл-, діізобутилфталат або трикрезилфосфат) та 1,5 мл розчинника (циклогексанон або тетрагідрофуран) і знову ретельно перемішували до розчинення.

Отриманий розчин обережно виливали у скляне кільце діаметром 3 см, попередньо відшліфоване і приклеєне до чашки Петрі, та висушували при кімнатній температурі протягом 2-3 діб.

З отриманих плівок різцем для гумових пробок вирізали диски діаметром 0,5 – 1 см і щільно приклеювали їх до торця полівінілхлоридної трубки такого ж діаметру. Ступінь гомогенності мембран оцінювали за допомогою мікрофотографій, отриманих на металографічному мікроскопі "МЕТАМ Р 1" (збільшення в 500 разів) (рис. 1).



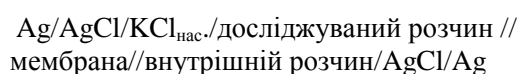
**Рис. 1.** Мікрофотографії мембран з різним вмістом ІА ТНФ з барвником КФ:

*a* – 0,5 %, *б* – 1%, *в* – 5 %, *г* – 10 % ІА.

Використовували зразки ПВХ різного ступеню полімеризації (від 600 до 1700) виробництва Росії та Франції. Виявилось, що

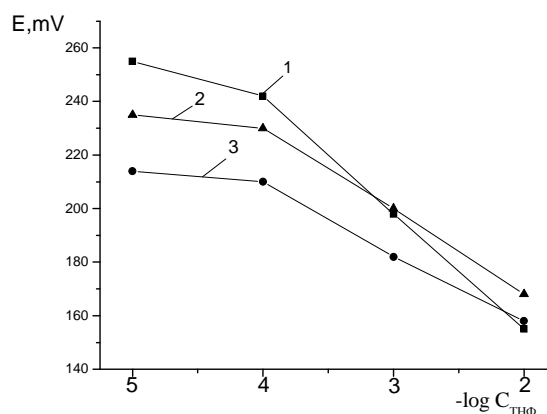
ступінь гомогенності та електрохімічна поведінка мембран, виготовлених на основі ПВХ різного ступеню полімеризації, суттєво різняться.

Для вимірювання значень електродного потенціалу використовували іонімір ЭВ-150, електродом порівняння був хлор-срібний електрод ЕВЛ-1МЗ. Внутрішнім розчином ІСЕ служив  $10^{-2}$  М розчин ТНФ на фоні  $5 \cdot 10^{-3}$  М розчину КСІ. Схема електрохімічної комірки для вимірювання ЕРС мала наступний вигляд:



Сталу іонну силу розчинів з різною концентрацією ТНФ підтримували введенням 1М розчину КСІ. Для отримання стабільних значень електродного потенціалу і покращення метрологічних характеристик електроду проводили попереднє вимочування мембран безпосередньо перед вимірюваннями потенціалу протягом 30 хвилин в  $10^{-2}$  М розчині ТНФ.

Вивчення електрохімічних властивостей пластифікованих мембран з вмістом ІА ТНФ з основними барвниками КФ, КР-2С та АФ в межах 1-10% показало, що всі вони дають відгук на іони ТНФ в інтервалі концентрацій від  $5 \cdot 10^{-2}$  до  $10^{-5}$  моль/л (рис 2).



**Рис. 2.** Електродна функція пікрат - селективного електроду на основі ІА

pH = 3

1 – АФ, 2 – КФ, 3 – КР2С

При цьому кут нахилу електродних характеристик близький до теоретичного (44-52 мВ/рС) для однозарядних іонів. Кращими хіміко-аналітичними характеристиками володіють мембрани на основі ІА з АФ (табл.1).

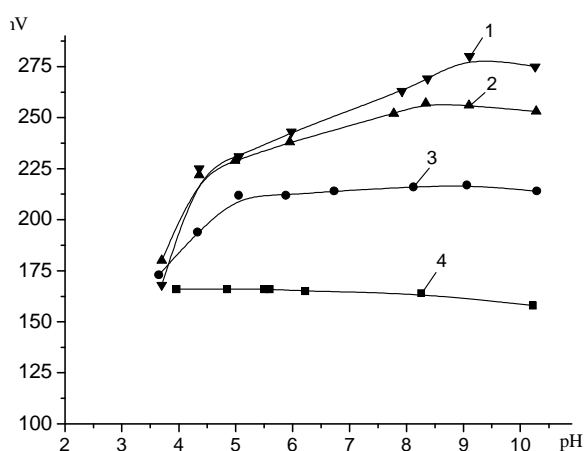
Важливим параметром є вміст електроактивної речовини в мембрані. Кращі результати були одержані при використанні мембран з вмістом ІА 0,5 -1 %.

Досліджено вплив природи пластифікатора (дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), динонілфталат (ДНФ), диізобутилфталат (ДіБФ), трикрезилфосфат (ТКФ), бромнафталін (БНФ), диетилізопфала (ДЕіФ)). Кращі результати дають мембрани, в яких в якості пластифікатора було використано дибутилфталат та трикрезилфосфат.

Вплив кислотності середовища на електродний потенціал вивчали в розчинах з сталою концентрацією пікрат-іонів. Значення рН розчинів регулювали введенням аміачно-ацетатної буферної суміші (рН 3-10), розчинів сульфатної кислоти та натрій гідроксиду. Робоче значення кислотності середовища знаходиться в межах рН 5-10, що відповідає області домінування аніонної форми пікрату у водному розчині (рис.3). Дрейф потенціалу не перевищує 2-5 мВ/год. Стале значення електродного потенціалу встановлюється за 30-120 секунд. Електроди з вмістом ІА 1%

зберігають кондиційність щонайменше 4 місяці.

Коефіцієнти селективності електроду розраховували згідно рекомендацій IUPAC при сталій концентрації сторонніх іонів та змінній – пікрату. Коефіцієнти селективності ( $K_s$ ) по відношенню до неорганічних іонів  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $NO_3^-$ , а також органічних фенолу та інших його нітропохідних (моно-, 2,4- та 2,6-динітрофенол), та інших органічних ароматичних кислот становлять  $n \cdot 10^{-3}$ .



**Рис.3.** Вплив кислотності середовища на потенціал пікрат-селективних електродів  $C_{\text{ТНФ}}$ : 1  $-1 \cdot 10^{-2}$  М, 2  $-1 \cdot 10^{-3}$  М, 3  $-1 \cdot 10^{-4}$  М, 4  $-1 \cdot 10^{-5}$  М

**Таблиця 1.**

Важливіші хіміко-аналітичні характеристики пікрат селективних електродів на основі ІА ТНФ з основними барвниками

| Основний барвник | Вміст ІА в мембрані, % | Пластифікатор, мл | рН  | a, моль/л                           | S, мВ/рС | $C_{\text{min}}$ , моль/л $10^{-4}$ |
|------------------|------------------------|-------------------|-----|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|
| КФ               | 0,5                    | ДБФ(0,2)          | 3,0 | $5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ | 41,1     | 0,879                               |
|                  | 0,5                    |                   | 9,0 | $5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ | 41,8     | 0,366                               |
|                  | 1,0                    |                   | 3,0 | $5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ | 41,9     | 0,282                               |
|                  | 1,0                    |                   | 9,0 | $5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ | 47,9     | 0,110                               |
| КР-2С            | 1,0                    | ДБФ(0,2)          | 3,0 | $5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$ | 51,9     | 11,754                              |
|                  | 1,0                    |                   | 9,0 | $5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$ | 51,8     | 13,192                              |
| АФ               | 1,0                    | ДБФ(0,2)          | 3,0 | $5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ | 49,9     | 2,194                               |
|                  | 1,0                    | ДБФ(0,3)          | 3,5 | $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$ | 27,1     | 6,212                               |
|                  | 1,0                    | ДОФ(0,2)          | 3,5 | $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ | 26,0     | 3,940                               |
|                  | 1,0                    | ТКФ(0,2)          | 3,0 | $5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ | 49,5     | 8,453                               |

A – межі лінійності функції; S – кут нахилу калібрувального графіку;  $C_{\text{min}}$  - межа виявлення

| Йон                       | $K_S \cdot 10^{-3}$ | Йон                             | $K_S \cdot 10^{-3}$  |
|---------------------------|---------------------|---------------------------------|----------------------|
| $\text{SO}_4^{2-}$        | 2,04                | Фенол                           | $5,6 \cdot 10^{-3}$  |
| $\text{NO}_3^-$           | 3,79                | 2,4-ДНФ                         | $1,43 \cdot 10^{-3}$ |
| $\text{Cl}^-$             | 1,26                | 2,6-ДНФ                         | $1,79 \cdot 10^{-3}$ |
| $\text{Br}^-$             | 1,64                | <i>n</i> -нітрофенол            | $1,76 \cdot 10^{-3}$ |
| $\text{CH}_3\text{COO}^-$ | 5,25                | <i>o</i> -нітробензойна кислота | $2,82 \cdot 10^{-3}$ |
| $\text{ClO}_4^-$          | 3,00                | Бензойна                        | 2,57                 |
| Сульфосаліцилова          | 3,34                | Саліцилова                      | 2,32                 |
| <i>o</i> -фталева кислота | 2,81                |                                 |                      |

Отримані результати дозволили розробити нову методіку йонометричного визначення вмісту ТНФ у водних розчинах. Аналіз проводили методом калібрувального графіку. Для цього досліджуваний розчин, що містив 0,01 – 0,5 г ТНФ вносили в мірну колбу на 100 мл і доводили об'єм до мітки за допомогою буферної суміші з рН 9. Отриманим розчином заповнювали електрохімічну комірку, занурювали ІСЕ та електрод порівняння і вимірювали значення ЕРС. Вміст ТНФ знаходили за калібрувальним графіком отриманим в ідентичних умовах.

Таким чином ЙА, що утворюються в системі пікрат-іон – катіон барвника, можуть служити електроактивною речовиною пікрат-селективного електроду. За своїми хіміко-аналітичними та метрологічними характеристиками вони щонайменше не поступаються відомим в літературі електродам такого типу.

### Література

1. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.4:/редкол.: Зефирова Н.С. (гл. ред.) и др. М.: Большая Российская Энциклопедия, 1995. 639 с.
2. Wyman, J.F., M.P. Serve, D.W. Hobson, Lee L.H., Uddin D.E. . Acute toxicity, distribution, and metabolism of 2,4,6-trinitrophenol (picric acid) in Fischer 244 rats // *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 1992.37. С.13–327.
3. Kayser, E., Burlinson N.E., Rosenblatt D.H. . Kinetics of hydrolysis and products of hydrolysis and photolysis of tetryl // Maryland.: Naval Surface Weapons Center, Silver Spring. 1984. Report NSWC TR 84-68.
4. L.W. Hall, Cooper K.R. Acute toxicity of picric acid and picramic acid to rainbow trout, *Salmo*

*gairdneri*, and American oyster, *Crassostrea virginica* // *Water Resources Bulletin*. 1983.19. С.641–648.

5. Байерман К. Определение следов органических веществ. М: Мир, 1987. 464 с.

6. Renato Belloli, Barbara Barletta, Ezio Bolzacchini, Simone Meinardi, Marco Orlandi, Bruno Rindone, Determination of toxic nitrophenols in the atmosphere by high-performance liquid chromatography // *Journal of Chromatography*. 1999.V.846. № 1-2. P.277-281.

7. Wei Zhang, Neil D. Danielson. . Determination of phenols by flow injection and liquid chromatography with on-line quinine-sensitized photo-oxidation and quenched luminol chemiluminescence detection // *Analytica Chimica Acta*. 2003. V.493. №2. P.167-177.

8. Goerlitz D.F. Analysis of picric acid in water by high-performance liquid chromatography // California.: U.S. Geological Survey, Menlo Park. 1979. Open-File Report 79-207.

9. Munder A., Chesler S.N., Wise S.A Capillary supercritical fluid chromatography of explosives. // *Journal of Chromatography*. 1990. 521. P.63–70.

10. Aysem Üzer , Erol Erça, Resat Apak. Selective spectrophotometric determination of trinitrotoluene, trinitrophenol, dinitrophenol and mononitrophenol // *Analytica Chimica Acta*. 2004. V.505. № 3. P.83-93.

11. Петрухин О.М. Практикум по физико-химическим методам анализа. М.: Химия, 1987. 248с.

12. Philip G. Thorne, Thomas F. Jenkins August. Development of a Field Method for Quantifying Ammonium Picrate and Picric Acid in Soil and Water // USA Cold Regions Research and Engineering Laboratory. 1995. Special Report 95-20

13. Dostálová H., Koval A., Müllerová I., Prošková J., Stučka V. Extraction photometric study of ion associates of selected cationic dyes and pentachlorophenol, picric acid and some voluminous inorganic anions // *Acta Universitatis Palackianae Olomucensis*. 1998. 37. P.89-95.

14. Коренман И.М., Шеянова Ф.Р., Калугин А.А. Экстракционно-фотометрическое определение нитрофенолов // Заводск. лабор. 1967. Т.33. №3. С.1300-1301.
15. Коренман И.М., Шеянова Ф.Р., Масленникова С.Н // Труды по химии и хим. технол. 1967. 1. С.105-108.
16. Коренман И.М., Шеянова Ф.Р., Калугин А.А. Масленникова С.Н // Труды по химии и хим. технол. 1967. 1. С.175-179.
17. Шкумбатиук Р.С., Базель Я.Р. Экстракційно-фотометричне визначення нітрофенолів в суміші // Укр.хим.журн. 2004. Т.70. №3. С.45-49.
18. R. Shkumbatiuk, Ya.R.Bazel, V.Andruch Investigation of 2-[(E)-2-(4-diethylaminophenyl)-1-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium as a New Highly Sensitive Reagent for the Spectrophotometric Determination of Nitrophenols // Anal. Bioanal Chem. - 2005. -V.382, №6. -P.1431-1437.
19. Matsue T., Fujihira M., Osa T. Voltammetric Determination of o-Nitrophenol in the Presence of p-Nitrophenol by Addition of a-Cyclodextrin // Journal of the Electrochemical Society. 1982. V.129. №8. P.1681-1685.
20. Emily A. Hutton, Božidar Ogorevc and Malcolm R. Smyth Cathodic electrochemical detection of nitrophenols at a bismuth film electrode // 8<sup>th</sup> Young Investigators: Seminar on Analytical Chemistry. Pardubice, 2001. P.9.
21. Maistrenko V.N., Sapel'nikova S.V., Kudasheva F.Kh., Amirkhanova F.A. Isomer-Selective Carbon-Paste Electrodes for the Determination of Nitrophenol, Nitroaniline, and Nitrobenzoic Acid by Adsorption–Stripping Voltammetry // Journal of Analytical Chemistry. 2000. V.55. №. 6. P.586.
22. Yang R.H., Wang K.M., Long L.P., Chamn W.H, Yang X.H. A selective PVC membrane for di- or trinitrophenol based on N,N-dibenzyl-3,3',5,5'-tetramethylbenzidine // Analyst. 2002. V 127. № 1. P.119-124.
23. Hale C.H. Polarographic Determination of Mono- and Dinitroxylenes // Anal.Chem. 1951. 23. P.572-578.
24. Pedrosa V.A., Codognoto L., Avaca L.A. Electroanalytical determination of 4-nitrophenol by square wave voltammetry on diamond electrodes // J. Braz. Chem. Soc. 2003. V.14 №4. P.530-535.
25. Matsue T., Fujihira M., Osa T. Voltammetric Determination of o-Nitrophenol in the Presence of p-Nitrophenol by Addition of a-Cyclodextrin // Anal.Chem. 1981. 53. P.722.
26. Yongnian Ni, Li Wang, Serge Kokot. Simultaneous determination of nitrobenzene and nitro-substituted phenols by differential pulse voltammetry and chemometrics // Analytica Chimica Acta. 2001. V.431. №1. P.101-113.
27. Shengshui Hu, Cuiling Xu, Gaiping Wang, Dafu Cui Voltammetric determination of 4-nitrophenol at a sodium montmorillonite-anthraquinone chemically modified glassy carbon electrode // Talanta. 2001. V.54. № 1. P.115-123.

## INVESTIGATION OF PLASTICIZED MEMBRANE ELECTRODES FOR DETERMINATION OF PICRAT-ION

**Kulakova T.O., Shkumbatiuk R.S., Bazel Ya.R., Sabov M.Yu., Kravchuk R.B.**

Polyvinylchloride (PVC) membrane electrodes were prepared by using an ion-pair which was formed by basic dyes and picrat-ion as the active material, dibutyl-o-phthalate as the plasticizer. In picrat solution the response range of the electrode was  $10^{-4} - 10^{-1}$  M with a slope (mV/pPIC<sup>-</sup>) of 42-55 and a detection limit of  $10^{-6}$  M and a useful life of 6 months. The selectivity coefficients were determined for a number of common anions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) phenol, nitrophenols and other organic aromatic acids. The electrode was successfully used for determined picrat-ions in samples of picric acid.