

1. Помогайло А. Д. //Успехи химии. 1997. Т. 66. № 8. С. 750.
2. Ермоленко И.Н., Люблинер Н.П., Гулько Н.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Мн., 1982.
3. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А. и др. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. Мн., 1991.
4. Бытенский В.Я., Кузнецова Е. П. Производство эфиров целлюлозы. Л., 1974.
5. Ермоленко И.Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Мн., 1959.
6. Черонис Н.Д., Ма Т.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М., 1973.
7. Герт Е. В. //Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 78.
8. Bashmakov I.A., Govor L.V., Kaputski F. N. // Makromolecular Chemistry and Physics. 2000. Vol. 201. P. 2721.
9. Karthaus O., Maruyama N., Cieren X. //Langmuir. 2000. Vol. 16. № 15. P. 6071.
10. Сарыбаева Р.И., Щелохова Л. С. Химия азотнокислых эфиров целлюлозы. Фрунзе, 1985.

Поступила в редакцию 20.06.05.

Игорь Аркадьевич Башмаков - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИФХП БГУ.
Виталий Казимирович Ксеневич - кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий НИЛ физики электронных материалов.

Владимир Адамович Доросинец - кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЛ физики электронных материалов.

Федор Николаевич Капуцкий - академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий ЛФХМЦ НИИФХП БГУ.

УДК 543.257.2

В.В. ЕГОРОВ, В.А. НАЗАРОВ, Е.Б. ОКАЕВ

СУЛЬФАТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ ЧАС НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ (МОЧИ)

The influence of quaternary ammonium cations steric accessibility on the electrode selectivity to sulfate over single-charged anions at different concentrations of the neutral carrier of anions in the membrane has been investigated. The electrode with the optimal selectivity developed as a result of the current study has been applied for the sulfate determination in urine by direct potentiometry and potentiometric titration methods.

Содержание сульфата в моче характеризует метаболизм серосодержащих белков и аминокислот (преимущественно L-цистеина) в организме человека и является контролируемым параметром при диагностике ряда заболеваний [1, 2]. В настоящее время описано большое количество методов определения сульфата, включая как классические методы гравиметрии, нефело- и турбидиметрии, обратного титрования по ионам осадителя (бария или свинца) [3, 4], так и современные инструментальные методы ионной и электрофоретической хроматографии [5, 6]. Длительность и трудоемкость классических методов, а также высокая стоимость хроматографического оборудования обусловили актуальность проблемы разработки простого, быстрого и дешевого метода определения сульфат-ионов. В этом плане весьма перспективным выглядит потенциометрический метод с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ), обратимых к сульфат-иону. Попытки создания таких ИСЭ предпринимались на протяжении ряда лет [7-10], однако их нельзя назвать вполне успешными ввиду низкой селективности, проявляемой данными сенсорами. Лишь в последнее время благодаря достижениям в химии соединений типа «хозяин - гость» появились ИСЭ на основе нейтральных и заряженных переносчиков [11-18], способные специфически взаимодействовать с ионом сульфата и обеспечивающие, таким образом, приемлемый уровень селективности к данному иону. Однако все электроактивные вещества указанных ИСЭ являются коммерчески недоступными.

В предыдущих работах [19] нами было показано, что использование в качестве анионообменников высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) с повышенной стерической доступностью обменного центра позволяет существенно улучшить селективность ИСЭ к двухзарядным анионам, в частности к сульфат-иону, в присутствии однозарядных. Введение в мембрану нейтрального пере-

носчика анионов - гексилового эфира л-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ) сопровождается дальнейшим улучшением селективности [20]. Однако сведения о влиянии природы ЧАС на селективность SO_4^{2-} -СЭ такого типа с мембранами, содержащими высокие концентрации ГЭ, до настоящего времени не были получены. Нами изучены особенности влияния стерической доступности обменного центра ЧАС на селективность SO_4^{2-} -СО в зависимости от концентрации ГЭ в мембране, предложен SO_4^{2-} -селективный электрод с оптимальной селективностью и показана возможность его применения для определения сульфат-ионов в моче.

Экспериментальная часть

Реагенты. Поливинилхлорид (ПВХ), тетрагидрофуран (ТГФ), а также пластификатор бис(2-этилгексил)себацат (БЭГС) производства Fluka A.G. использовались без дополнительной подготовки. Анионообменники - (трис-2,3,4-додецилокси)бензилтриметиламмоний хлорид (триметильная ЧАС - ТМ), (трис-2,3,4-додецилокси)бензилдиметилоктиламмоний хлорид (диметильная ЧАС - ДМ), (трис-2,3,4-додецилокси)бензилдиоктилметиламмоний хлорид (монометильная ЧАС - ММ) были синтезированы и очищены согласно методике, описанной в [21]. Отличительной особенностью используемых анионообменников является содержание суперлипофильного радикала $C_{43}H_{79}O_3$, обеспечивающего практически полную нерастворимость этих веществ в воде, что позволяет варьировать природу остальных заместителей у атома азота. Для сравнения использовали анионообменник со всеми четырьмя длинноцепочечными заместителями - тринонилоктадециламмоний хлорид (ТНОДА), полученный и очищенный согласно [22]. Нейтральный переносчик анионов - ГЭ был получен и очищен по методике [23]. Неорганические соли, используемые для приготовления растворов, соответствовали марке ч. д. а.

Приготовление электродов и потенциометрические измерения. Мембраны электрода приготавливали по следующей методике: взвешенные с точностью до одной тысячной грамма ПВХ, пластификатор, анионообменник и нейтральный переносчик помещали в стеклянный бюкс и перемешивали в течение 10-15 мин. После этого к смеси прибавляли ТГФ в соотношении ПВХ, г: ТГФ, мл=1:15, смесь перемешивали еще 3-4 ч до полного растворения ПВХ и других компонентов. Полученный раствор выливали на стеклянную подложку, ограниченную стеклянным кольцом заданного диаметра, и оставляли до полного испарения растворителя. В результате проведенных операций получали тонкую пленку толщиной 0,5-0,6 мм, из которой вырезали диск диаметром 12 мм и приклеивали к торцевой части цилиндрического ПВХ-корпуса. В полученный электрод заливали внутренний раствор сравнения, содержащий 0,01 М Na_2SO_4 и 0,01 М $NaCl$. Электрод вымачивали в 0,1 М растворе Na_2SO_4 в течение суток, после чего использовали для потенциометрических измерений. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1, для определения рН растворов - стеклянный электрод ЭСЛ-43-07. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли иономером И-130 при температуре окружающей среды 20 ± 2 °С. Все растворы доводили до рН=3 фосфорной кислотой для подавления мешающего влияния карбонат-иона и обеспечения стабильности и воспроизводимости потенциала. Коэффициенты селективности определяли модифицированным методом отдельных растворов согласно [24].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены значения логарифмов коэффициентов селективности SO_4^{2-} -СЭ по отношению к однозарядным ионам для 16 мембран, различающихся стерической доступностью обменного центра используемых ЧАС и концентрацией ГЭ. Видно, что значения $\lg K_{SO_4^{2-}, J}^{pot}$ для мембран на основе всех изученных анионообменников, как правило, закономерно уменьшаются по мере увеличения концентрации ГЭ в мембране. Наблюдаемый эффект выглядит на первый взгляд достаточно неожиданным, поскольку в соответствии с экспериментально определенными сольватными числами комплексов образуемых ГЭ с од-

нозарядными ионами и сульфатом ($n=2$ для SO_4^{2-} , $n=1$ для Cl^- , Br^- , NO_3^- , $n=0,5$ для SCN^- и $n=0$ для ClO_4^-) [25] согласно теории селективности ИСЭ отсутствует зависимость $\text{lg}K_{\text{SO}_4^{2-}, \text{J}}^{\text{pot}}$ от концентрации ГЭ для большинства перечисленных анионов, за исключением роданида и перхлората. Следует, однако, отметить, что определение сольватных чисел проводилось в интервале концентраций ГЭ от 1 до 10 мас. %, тогда как в исследованных мембранах ИСЭ концентрации ГЭ значительно выше, поэтому в данных условиях не исключено образование комплексов сульфата с ГЭ более высокой лигандности.

Таблица 1

Значения $\text{lg}K_{\text{SO}_4^{2-}, \text{J}}^{\text{pot}}$ для мембран на основе БЭГС, содержащих 5, 10, 15 или 20 мас. % ГЭ и ММ, ДМ, ТМ или ТНОДА в концентрации 0,1 М

Ион	ГЭ, мас. %															
	5				10				15				20			
	ТНОДА	ММ	ДМ	ТМ	ТНОДА	ММ	ДМ	ТМ	ТНОДА	ММ	ДМ	ТМ	ТНОДА	ММ	ДМ	ТМ
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1,80	1,17	1,20	0,42	2,26	1,51	0,98	0,93	1,92	1,52	1,24	0,86	2,00	1,58	0,87	0,83
Cl^-	-0,12	-0,32	0,59	0,28	-0,96	-0,79	-0,14	-0,62	-1,21	-1,26	-0,73	-0,86	-0,95	-1,43	-0,76	-0,85
Br^-	1,20	0,69	1,39	0,35	0,05	0,11	0,47	0,01	-0,20	-0,56	-0,19	-0,05	-0,36	-0,81	-0,66	-0,52
NO_3^-	4,06	2,84	2,84	1,28	2,95	2,61	1,60	1,34	2,52	1,38	1,24	0,91	2,31	1,29	0,79	0,62
SCN^-	6,30	5,04	5,20	3,35	4,50	4,56	3,49	3,06	4,03	2,86	2,76	2,65	3,52	2,61	2,10	2,00
ClO_4^-	8,27	5,85	6,24	4,42	5,55	5,12	3,98	3,44	4,95	2,94	2,86	2,86	3,57	2,48	2,00	1,94

Из данных табл. 1 видно, что влияние стерической доступности обменного центра используемой ЧАС на селективность к сульфату в присутствии однозарядных анионов неоднозначно и зависит как от уровня концентрации ГЭ в мембране, так и от вида мешающего аниона. Тем не менее сам факт такого влияния представляет существенный практический интерес, открывая дополнительные возможности оптимизации мембраны в зависимости от состава анализируемого раствора. Так, для определения сульфата в присутствии нитрата, роданида и перхлората предпочтительна мембрана, содержащая 20 мас. % ГЭ и ТМ в качестве анионообменника, тогда как для определения сульфата в присутствии хлорида и бромидов оптимальной селективностью обладает мембрана, содержащая 20 мас. % ГЭ и ММ.

Анализ мочи на содержание сульфат-ионов

Моча является сильноминерализованной жидкостью достаточно сложного состава. Однако многие ее компоненты присутствуют лишь в незначительной концентрации либо являются неионизирующими органическими веществами и не могут существенно повлиять на результаты потенциометрических измерений. Содержание сульфата в моче здорового человека составляет $\sim 2,1 \cdot 10^{-2}$ М, основными мешающими ионами являются хлорид и фосфат, присутствующие в достаточно высоких концентрациях ($\sim 2,8 \cdot 10^{-1}$ и $2,4 \cdot 10^{-2}$ М), а также оксалат $\sim 1,3 \cdot 10^{-4}$ М, влияние которого обусловлено высокими значениями коэффициентов селективности изученных мембран по отношению к оксалату (см. табл. 1). Кроме того, существенное влияние на результаты потенциометрического определения сульфата могут оказать ионы кальция ($\sim 4,5 \cdot 10^{-3}$ М) и магния ($\sim 3,3 \cdot 10^{-3}$ М), способные связывать сульфат в комплексные соединения (все приведенные значения концентраций рассчитаны по данным среднесуточной экскреции соответствующих ионов в расчете на среднесуточное количество мочи 1,3 л [2]).

Влияние фосфата и оксалата возможно нивелировать сильным (до pH 2-3) подкислением анализируемого раствора. Поэтому для определения сульфата был выбран ИСЭ, обеспечивающий наилучшую селективность к сульфату по отношению к хлориду: ПВХ – 33 мас. %, бис(2-этилгексил)себацат – 40 мас. %, ГЭ – 20 мас. %, ММ ЧАС – 7,8 мас. % ($\text{lg}K_{\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-}^{\text{pot}} = -1,43$). Настоящий электрод проявляет сульфатную функцию с наклоном 27 ± 1 мВ в диапазоне активности SO_4^{2-} $2,25 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$ М, нижний предел обнаружения составляет $5 \cdot 10^{-6}$ М, потенциал стабилен в области pH 2,0–6,5, стандартное среднеквадратичное отклонение потенциала в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе сульфата 0,2 мВ. График сульфатной функции данного электрода представлен на рис. 1.

В соответствии с уравнением Никольского для разнозарядных ионов [26] влияние хлорида на потенциал $\text{SO}_4^{2-} - \text{CЭ}$ описывается уравнением

$$E = E^0 - \frac{\Theta}{2} \lg(a_{\text{SO}_4^{2-}} + K_{\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-}^{\text{pot}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2),$$

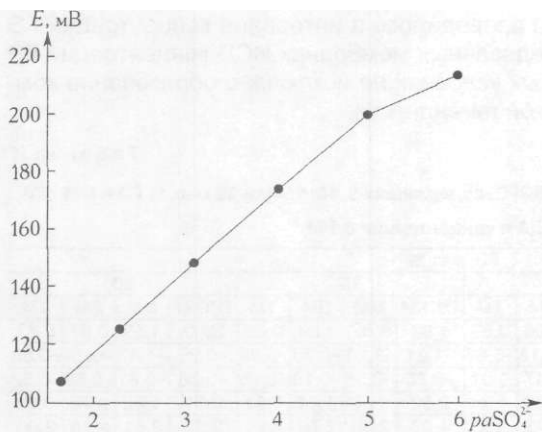


Рис. 1. Вид сульфатной функции для ИСЭ с мембраной следующего состава: ПВХ – 33 мас. %; бис(2-этилгексил)себацат – 39 мас. %; ГЭ – 20 мас. %; ММ – 7,8 мас. %. Угол наклона – 27,5 мВ/декаду

откуда следует, что влияние хлорид-иона может быть уменьшено путем разбавления анализируемого раствора. При этом также устраняется мешающее влияние ионов кальция и магния. Эксперименты с модельными растворами, имитирующими электролитный состав мочи, показали: элиминирование ошибок, обусловленных присутствием как хлорида, так и ионов щелочноземельных металлов, достигается при 200-кратном разбавлении анализируемого образца.

Поскольку метод прямой потенциометрии в случае двухзарядных ионов не отличается высокой точностью (погрешность при определении потенциала в 1 мВ приводит к погрешности в определении аналита, равной 8 % относительных), интерес представляло также исследование возможности титриметрического определения сульфата в моче с потенциометрической индикацией точки эквивалентности.

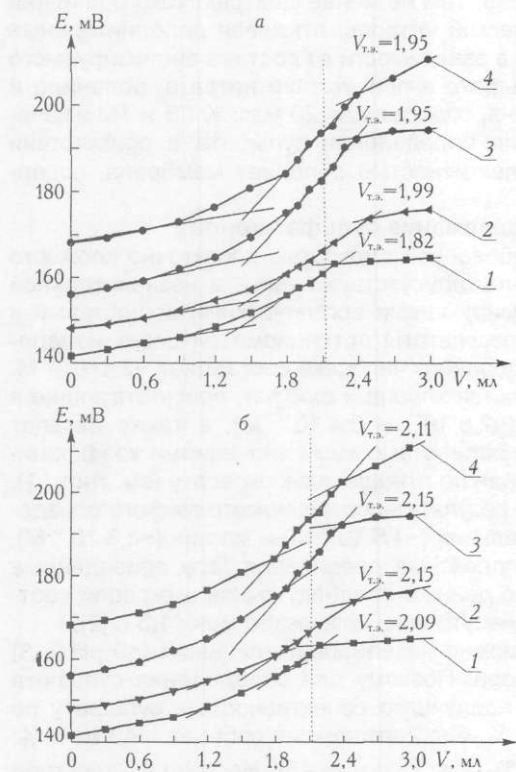


Рис. 2. Результаты титрования модельных растворов мочи с различной степенью разбавления: 1 – без разбавления; 2 – 1:1; 3 – 1:5; 4 – 1:10. Точки эквивалентности найдены классическим способом – а и с учетом асимметрии кривых титрования – б. Здесь и на рис. 3 пунктирная линия соответствует точке эквивалентности

На рис. 2 приведены кривые потенциометрического титрования растворов, имитирующих электролитный состав мочи, 0,1 М раствором BaCl_2 . Кривые несимметричны в особенности при малой степени разбавления титруемых образцов. Значения соответствующего точке эквивалентности объема титранта $V_{т.э}$, определенные обычным способом (по пересечению трех касательных, проводимых к начальному, срединному и конечному участкам кривой титрования) (см. рис. 2 а), являются заниженными по отношению к $V_{т.э.(\text{теор.})} = 2,12$ мл. Интересно также, что величина скачка потенциала по мере разбавления анализируемого образца не уменьшается, как это следует из теории потенциометрического титрования, а увеличивается. Полученные аномальные ре-

зультаты могут быть объяснены следующим образом. Поскольку титрование сульфата проводится в присутствии достаточно высокой фоновой концентрации хлорида, а селективность используемого SO_4^{2-} -СЭ по отношению к хлориду не очень велика, то вблизи точки эквивалентности, а тем более после нее, когда концентрация сульфат-ионов в растворе очень мала, потенциал электрода определяется не столько концентрацией сульфат-ионов, сколько фоновой концентрацией хлорида (см. уравнение). Сказанное иллюстрируется рис. 3, где приведены теоретические кривые титрования сульфата раствором BaCl_2 , рассчитанные с учетом и без учета влияния хлорида на потенциал SO_4^{2-} -СЭ. Видно, что верхняя часть кривой титрования не достигает тех значений потенциала, которые должны были наблюдаться в отсутствие хлорида. В результате кривые титрования после точки эквивалентности оказываются «урезанными», а реальные значения точек эквивалентности - смещенными к правому краю кривой титрования (см. рис. 2 а).

Можно, однако, предложить специальный алгоритм нахождения точки эквивалентности, учитывающий асимметрию кривых титрования. Последний участок кривой титрования в данном случае представляет собой прямую линию. Через несколько точек, непосредственно примыкающих к этой линии, можно провести прямую, аппроксимирующую наиболее крутой участок кривой титрования, а через несколько точек, примыкающих к левому концу этой линии, - еще одну (см. рис. 2 б). Таким образом исключается начальный участок кривой титрования, не имеющий зеркального отражения после точки эквивалентности. В результате эффект асимметрии в значительной мере нивелируется, что позволяет получить близкие к истинным значения эквивалентного объема титранта.

В табл. 2 приведены результаты определения сульфата в моче с помощью предложенного SO_4^{2-} -СЭ в вариантах прямой потенциометрии и потенциометрического титрования. Прямое потенциометрическое определение проводилось методом ограничивающих растворов, для чего пробу мочи последовательно разбавляли в 200 раз 0,01 М раствором фосфорной кислоты. Для потенциометрического титрования пробу объемом 10 мл разбавляли в 10 раз таким же раствором фосфорной кислоты и титровали 0,1 М раствором BaCl_2 . Видно, что данные, полученные в результате использования обоих методов, хорошо согласуются друг с другом и с данными гравиметрического анализа. При этом метод потенциометрического титрования представляется более предпочтительным в плане воспроизводимости и надежности.

1. Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В. Биохимия человека: в 2 т. М., 1993. Т. 1. С. 346.

2. Большая медицинская энциклопедия: в 36 т. М., 1961. Т. 19. С. 114.

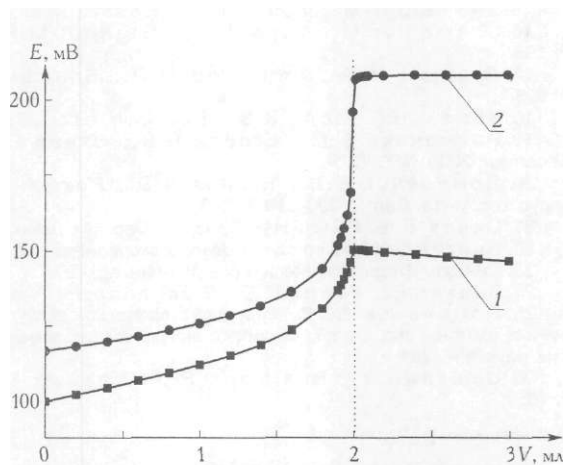


Рис. 3. Результаты математического моделирования титрования растворов мочи: 1 – с учетом содержания Cl^- ; 2 – без учета Cl^- (НПО сульфата составляет $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Таблица 2
Содержание сульфата в моче, установленное различными методами

Метод	Содержание сульфата, моль/л	S_r
Гравиметрия	$2,092 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Метод ограничивающих растворов	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
Потенциометрическое титрование	$2,07 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$

3. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов. ГОСТ 4389-72. 1974.
4. Уильяме У. Дж. Определение анионов: Справ. М., 1982. С. 519.
5. Politi L., Chiaraluce R., Consalvi V. et al. // Clinica Chimica Acta. 1989. Vol. 184. P. 155.
6. O'Reilly J. W., Dicoski G. W., Shaw M. J., Haddad P. R. // Anal. Chim. Acta. 2001. Vol. 432. P. 165.
7. Smirnova A.L., Tarasevich V.N., Rakhman'ko E. M. // Sens. Actuators B. 1994. Vol. 392. P. 18.
8. Egorov V.V., Borisenko N.D., Rakhman'ko E. M. et al. // Talanta. 1997. Vol. 44. P. 1735.
9. Э.Егоров В.В., Борисенко Н.Д., Рахманько Е.М. и др. // Журн. аналит. химии. 1997. Vol. 52. P. 1192.
10. Smirnova A. L. // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. Vol. 361. P. 296.
11. Nishizawa S., Bihlmann P., Xiao K.P., Umezawa Y. // Anal. Chim. Acta. 1998. Vol. 358. P. 35.
12. Li Z.-Q., Liu G.-D., Duan L.-M. et al. // Ibid. 1999. Vol. 382. P. 165.
13. Fabbioni M., Berger M., Schmidtchen F.P., Pretsch E. // Anal. Chim. Acta. 2000. Vol. 72. P. 156.
14. Bewocal M.J., Gruz A., Badr J.H.A., Bachas L. G. // Ibid. 2000. Vol. 72. P. 5295.
15. Shamsipur M., Yousefi M., Hosseini M. et al. // Ibid. 2001. Vol. 73. P. 2869.
16. Shamsipur M., Yousefi M., Granjali M. R. et al. // Sens. Actuators B. 2002. Vol. 82. P. 105.
17. Granjali M.R., Pourjavid M.P., Shamsipur M. et al. // Anal. Sci. 2003. Vol. 19. P. 995.
18. Shim J.H., Jeong J.S., Lee M. H. et al. // Talanta. 2004. Vol. 63. P. 61.
19. Рахманько Е.М., Егоров В.В., Окаев Е.Б., Помеленок Е.В. // Докл. НАН Беларуси. 2003. № 6. С. 50.
20. Помеленок Е.В., Егоров В.В., Рахманько Е.М., Окаев Е.Б. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. 2004. № 3. С. 3.
21. Окаев Е. Б. // Вестн. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2005. № 1. С. 52.
22. Вейганд-Хильгетаг // Методы эксперимента в органической химии. М., 1968. С. 423.
23. Синтезы фторорганических соединений. М., 1977.
24. Bakker E., Pretsch E., Buhlmann P. // Anal. Chim. Acta. 2000. Vol. 72. P. 1127.
25. Помеленок Е. В. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на селективность анионообменной экстракции: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Мн., 204.
26. Umezawa Y., Buhlmann P., Umezawa K. et al. // Pure Appl. Chem. 2000. Vol. 72. P. 1851.

Поступила в редакцию 17.06.05.

Владимир Владимирович Егоров - доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией ионометрии и химической метрологии.

Валентин Александрович Назаров - аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель - В.В. Егоров.

Евгений Борисович Окаев - кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры аналитической химии.

УДК 621.793:541.182.3

Л.И. СТЕПАНОВА. Т.Н. БОДРЫХ. С.В. КОХОНОВ

СООСЖДЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ПОИАНИЛИНА С НИКЕЛЕМ ИЗ ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ФОРМИРУЮЩИХСЯ КОМПОЗИТОВ

The report contains the investigation results about the forming of composite films Ni-polyaniline from aqueous electrolyte-suspensions (0,1-5,0 g/l of polymer).

Polyaniline's particles co-deposit with the nickel to form nanostructure composite films with polymer's content up to 1 w. %. Wear and corrosive resistance of the composite films best samples with the polyaniline (0,3-0,5 g/l of polymer in solution) exceed wear and corrosive resistance nickel films 1,2-1,8 times.

Композиционные пленочные системы металл - дисперсная фаза, получаемые при электрохимическом осаждении из растворов и представляющие собой металлическую матрицу с распределенными в ней частицами неметаллической природы, в ряде случаев характеризуются комплексом только им присущих свойств. К наиболее распространенным материалам такого типа относятся композиты металл - неорганические дисперсные частицы (оксиды, бориды, нитриды, карбиды, силициды, уголь, алмаз и др.) [1-3]. Наряду с неорганическими в качестве дисперсной фазы все чаще используются мелкодисперсные полимер-