

Литература

1. Куренков В. Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 48–53.
2. Круль Л. П. [и др.]. Полиэлектролитные гидрогели на основе гидролизата полиакрилонитрильного волокна // Ж. прикл. химии. 2003. Т. 76, вып. 7. С. 1172–1175.
3. Iwaki O., Hikichi K., Kaneko M. An NMR study of a poly(glutamic acid) metal complex // Polym. J. 1973. Vol. 4, № 6. P. 623–627.
4. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. М: Высшая школа, 2007. Т. 2.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МЕМБРАНЫ НА РАБОЧИЙ ДИАПАЗОН ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ H^+ -СЭ НА ОСНОВЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ ПЕРЕНОСЧИКОВ АМИННОГО ХАРАКТЕРА

А. Г. Короткая

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия – самопроизвольный процесс разрушения металлов под действием окружающей среды, часто сопровождающийся изменением рН в широких пределах (от 2 до 12). Использование локальных техник исследования поверхности, например, техники сканирующего ион-селективного электрода (scanning ion-selective electrode technique, SIET) дает возможность в режиме реального времени контролировать изменение состава среды над очагами коррозии, позволяет глубже понять механизмы коррозии и наметить новые пути к созданию коррозионно стойких покрытий [1]. Сенсоры, используемые в методе SIET, представляют собой стеклянные капилляры с диаметром выходного отверстия 1–2 мкм, заполненные ион-селективной мембраной (коктейлем). Электроды на основе нейтральных переносчиков аминного характера, селективные к H^+ , известны давно [2], однако коммерчески доступные коктейли для H^+ -селективных микроэлектродов (H^+ -СЭ) на основе тридециламина и 4-нанодецилпиридина характеризуются диапазоном функционирования (рН 4,5-11 и 2-9 соответственно) [3] недостаточным для проведения коррозионных исследований.

В [4] было показано, что отклонение функции H^+ -СЭ от линейной в кислой области обусловлено экстракцией ассоциата иона водорода с анионом в фазу мембраны, в щелочной среде – вытеснением водорода из мембраны посторонними катионами. При этом основность амина, используемого в качестве нейтрального переносчика, является главным фактором, влияющим на протекание этих процессов: чем меньше основность нейтрального переносчика, тем при меньших значениях рН начинает активно протекать экстракция анионов, с другой стороны, чем вы-

ше основность нейтрального переносчика, тем при более высоких значениях рН ионы водорода начинают вытесняться посторонними катионами из фазы мембраны в раствор. Кроме того, на диапазон функционирования может оказывать влияние природа растворителя (пластификатора) коктейля (мембраны). На основании этого, нами был синтезирован 3,4,5-трис-(додецилокси)бензилдигексиламин, обладающий промежуточной (по сравнению с тридодециламином и 4-нанодецилпиридином) основностью и исследовано функционирование H^+ -СЭ на его основе в пленочном и жидкостном варианте с использованием различных пластификаторов (растворителей).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления мембран H^+ -СЭ в качестве нейтральных переносчиков использовали тридодециламин и 4-нанодецилпиридин марки Selectofore (Fluka) и 3,4,5-трис-(додецилокси)бензилдигексиламин, синтезированный проф. Станишевским Л.С. на кафедре органической химии БГУ путем алкилирования дигексиламина 3,4,5-трис-(додецилокси)бензилбромидом. В качестве липофильной анионной добавки использовали калия тетраакс-(4-хлорфенил)борат (КТХФБ) (Fluka), в качестве пластификаторов – 2-нитрофенилоктиловый эфир (НФОЭ), 1,2-диметил-3-нитробензол (ДМНБ), 2-нитрофенилпентиловый эфир (НФПЭ), 2-фторфенил-2-нитрофениловый эфир (ФФНФЭ), 2-нитрофенилфениловый эфир (НФФЭ), бензил-2-нитрофениловый эфир (БНФЭ), все производства Fluka. Для создания пленочных электродов использовали поливинилхлорид (ПВХ) в качестве полимерной матрицы, для создания жидкостных – Полисорб-2 в качестве пористой перегородки. Электроды изготавливали согласно методикам, описанным в [5].

Рабочие растворы с рН 2,0–3,5 готовились на основе соляной кислоты и содержали постоянную концентрацию хлорида, с рН 3,8–12,5 – на основе универсальной буферной смеси [6] и содержали постоянную концентрацию натрия. Все реактивы, используемые для приготовления рабочих растворов, были квалификации «ч.д.а.».

Значения потенциала регистрировали с помощью иономера И-130. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1. Значения рН приготовленных растворов контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-43-01, калиброванного по стандартным буферам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электродная функция пленочного H^+ -СЭ на основе 3,4,5-трис-(додецилокси)бензилдигексиламина и пластификатора НФОЭ представлена на рис.1.

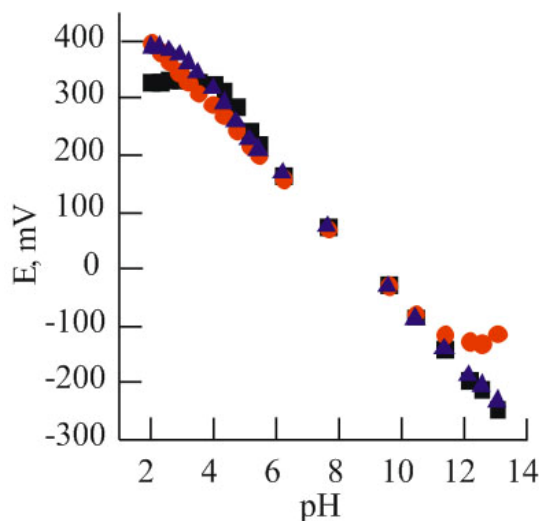


Рис.1. Электродные функции пленочных H^+ -СЭ: на основе • – 4-нанодецил-пиридина, ■ – тридодециламина, ▲ – 3,4,5-трис-(додецилокси)бензилдигек-силамина (пластификатор НФОЭ)

Видно, что электрод характеризуется широким линейным диапазоном функционирования (pH 2,9–13,1) с наклоном 60,4 мВ/pH близким к теоретическому и превосходит электроды на основе коммерчески доступных ионофоров. Электрод на основе 4-нанодецилпиридина демонстрирует функцию в диапазоне pH 2–11, а на основе тридодециламина – в диапазоне pH 4–13, что отличается от значений, указанных в [3]. В полном соответствии с [4] электрод на основе 3,4,5-трис-(додецилокси)бензилдигексиламина, который является более слабым основанием, чем тридодециламин, оказывается более работоспособным в кислой области pH. Однако желаемый рабочий диапазон pH 2–12 достигнут не был.

На рис. 2. приведены электродные функции H^+ -СЭ, исполненных в пленочном варианте, на основе 3,4,5-трис-(додецилокси)бензилдигексиламина и различных пластификаторов. Видно, что электрод, пластифицированный НФОЭ, демонстрирует наиболее широкий линейный диапазон функционирования, по сравнению с электродами на основе других пластификаторов. В кислой среде раньше других теряют функцию электроды на основе НФФЭ, БНФЭ и ФФНФЭ. Также можно отметить, что для электродов на основе НФПЭ и ДМНВ наблюдается гипернернстовская зависимость при pH 3–5.

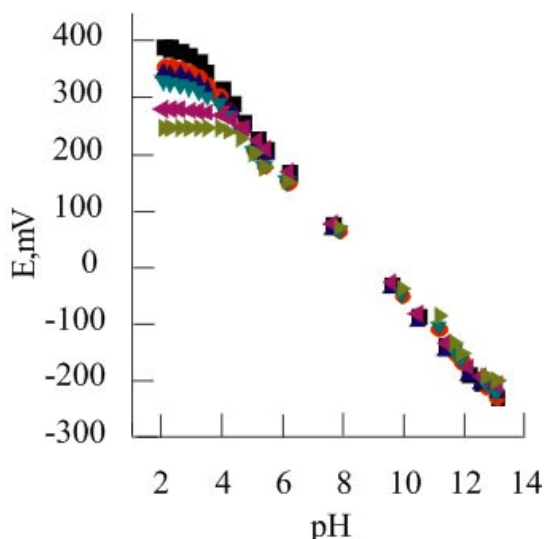


Рис. 2. Электродные функции пленочных H^+ -СЭ на основе 3,4,5-трис-(додецилокси)бензилдигексиламина и различных пластификаторов

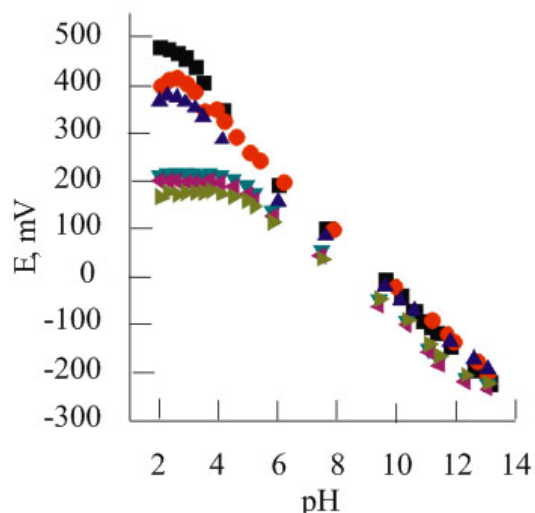


Рис. 3. Электродные функции пленочных H^+ -ИСЭ на основе 3,4,5-трис-(додецилокси)бензилдигексиламин и различных пластификаторов

На рис. 3 представлены электродные функции H^+ -СЭ, исполненных в жидкостном варианте, на основе 3,4,5-трис-(додецилокси)бензилдигексиламина и различных пластификаторов. Можно видеть, что полученные данные в целом аналогичны тем, представленным на рис. 2, что позволяет заключить, что присутствие полимера (ПВХ) в мембране не оказывает влияния на функционирование данного вида электродов. Также как и в случае пленочных электродов наиболее широким диапазоном функционирования характеризуется электрод на основе НФОЭ. Для электродов с использованием пластификаторов ФНФЭ, НФФЭ и БНФЭ наблюдается выход электродной функции на плато при рН ниже 4,5. Для НФПЭ и ДМНБ наблюдается гипернёрнстовская зависимость при рН ниже 4,5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

H^+ -СЭ на основе 3,4,5-трис-(додецилокси)бензилдигексиламина и пластификатора НФОЭ характеризуется широким линейным диапазоном функционирования (рН 2,9–13,1) с наклоном 60,4 мВ/рН. Обладая меньшей основностью, чем тридодециламин, 3,4,5-трис-(додецилокси)-бензилдигексиламин позволяет электроду работать в более кислой области рН, однако желаемый рабочий диапазон рН 2–12 при этом не достигается. Принимая во внимание, что наилучшими характеристиками из всех изученных пластификаторов обладают H^+ -СЭ на основе НФОЭ, дальнейшее смещение рабочего диапазона функционирования электрода в кислую область возможно только за счет модификации структуры нейтрального переносчика. Представляется перспективным синтез следую-

щих структур: бензилдигексиламина, 2-бромбензилдигексиламина и 2-нитробензилдигексиламина.

Отсутствие влияния ПВХ на функционирование исследованных H^+ -СЭ позволяет экстраполировать полученные результаты на капиллярные электроды с жидкими мембранами, используемые в методе SIET и рекомендовать разработанные составы мембран для исследования процессов коррозии.

Литература

1. *Lamaka S. V., Souto R. M., Ferreira M. G. S.* In-situ visualization of local corrosion by Scanning Ion-selective Electrode Technique (SIET) in: Mendez-Vilas A., Diaz J. (Eds.). *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education* // Edition 2010. Formatex Research Center, Badajoz, Spain. 2010. V. 3. P. 2162–2173.
2. *Coon R. L., Lai N. C., Kampine J. P.* Evaluation of a dual-function pH and pCO_2 in vivo sensor // *J Appl. Physiol.* 1976. V. 40. P. 625–629.
3. Интернет-адрес: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-reagents/sensoric-applications.html>.
4. *Egorov V.V., Lushchik Ya. F.* H^+ -selective electrodes based on neutral carriers: Specific features in behaviour and quantitative description of the electrode response // *Talanta.* 1990. V. 37. №5. P. 461–469.
5. *Никольский Б. П., Матерова Е. А.* Ионселективные электроды. Л., 1980.
6. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М., 1965.