

УДК: 543.422.3: 543.554.6: 547.222

Ж.А. Кормош¹, Т.И. Савчук¹, Я.Р. Базель²

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕНТАХЛОРФЕНОЛА В ВОДЕ**

¹Восточно-европейский национальный университет
им. Леси Украинки, г. Луцк, Украина;

²Университет Павла Йозефа Шафарика, г. Кошице, Словакия

Разработан пентахлорфенолят – чувствительный сенсор на основе ионного ассоциата пентахлорфенолята астрафлоксина. Предложенный сенсор обладает удовлетворительными электроаналитическими характеристиками, что дает возможность использовать его при потенциометрическом определении пентахлорфенола в воде.

Ключевые слова: пентахлорфенол, потенциометрическое определение, сенсор.

Введение. Пентахлорфенол (ПХФ) является сильным канцерогеном группы В₂ и используется в сельском хозяйстве, промышленности для защиты и обработки древесины от плесени, грызунов и насекомых. Вследствие высокой летучести и нерастворимости в воде он концентрируется в различных промышленных и биологических объектах, что вызывает загрязнение окружающей среды. Для человека пентахлорфенол является достаточно вредным, поскольку способствует мутациям в организме [1, 2]. ПДК пентахлорфенола в воде составляет 0,010 мг/дм³, а ориентировочный безопасный уровень в моделированной среде – 0,021 мг/дм³ [3]. Установлено, что максимально допустимая суточная доза ПХФ при попадании в организм составляет от 0,001 до 0,005 мг/кг/сут [4 – 6].

Наиболее распространенными методами определения ПХФ являются газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, а также спектрофотометрия [1, 7 – 17].

Потенциометрические сенсоры для определения ПХФ ранее практически не использовали [18].

Цель данной работы – разработка нового потенциометрического сенсора для определения пентахлорфенола в воде.

Методика эксперимента. Исходный раствор ПХФ готовили из точной навески коммерческого препарата ("Aldrich") путем растворения в водно-спиртовом растворе или растворе NaOH (1 моль/дм³). Рабочие растворы ПХФ готовили разведением исходных. Ионную силу поддерживали раствором NaCl (0,1 моль/дм³). Кислотность среды регулировали с помощью универсального буферного раствора [19] с соответствующим значением рН и контролировали потенциометрически стеклянным электродом. Исходный раствор основного красителя астрафлосина (АФ) при концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ готовили путем растворения точной навески препарата в бидистиллированной воде. Для моделирования состава сточных вод использовали стандартные образцы растворов 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ) (ДСЗУ 022.136-02), 2,4,6-трихлорфенола (2,4,6-ТХФ) (ДСЗУ 022.137-02) и пентахлорфенола (ДСЗУ 022.138-02) (СКТБ с ОП ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса).

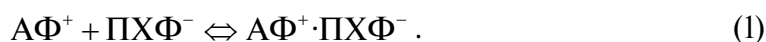
Ионный ассоциат (ИА) был синтезирован путем медленного смешивания $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ растворов АФ и ПХФ. Полученный раствор отстаивали при комнатной температуре в течение двух часов. Выпавший осадок фильтровали и несколько раз промывали холодной дистиллированной водой, после чего сушили при комнатной температуре на воздухе в течение 48 ч.

Потенциометрические измерения проводили на иономере И-160.М (погрешность измерения – $\pm 0,1$ мВ), электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Для моделирования состава мембраны использовали порошкообразный графит. Кроме того, были исследованы пасты, пластифицированные дибутилфталатом (ДБФ), диоктилфталатом (ДОФ), динонилфталатом (ДНФ), дибутилсебаценатом (ДБС), трикрезилфосфатом (ТКФ).

Для приготовления пасты в фарфоровом тигле смешивали точные навески ИА (соответствующее количество выделенного в твердом виде ИА, чтобы его концентрация в пасте составляла 5 – 25% от ее общей массы) и графита до получения однородной массы. После этого добавляли соответствующий объем органического растворителя – пластификатора (ДБФ, ДОФ, ДБС, ТКФ, ДНФ). Смесь тщательно перемешивали до получения однородной массы, которую наносили на металлический контакт (сплав Вуда). Такой электрод использовали через два – три часа после получения пасты.

Спектры светопоглощения ИА регистрировали с помощью сканирующего спектрофотометра с матричным детектором СФ-2000, ИК-спектры выделенных в твердом виде ионных ассоциатов – с помощью ИК-спектрометра AVATAR 330FT-IR ("Thermo Nicolet") в диапазоне 400 – 4000 см⁻¹ в виде таблеток с КВг.

Результаты и их обсуждение. При добавлении ПХФ к раствору астрафлуксина (при постоянной концентрации красителя) наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения красителя и появление новой полосы поглощения в более длинноволновую область спектра. Такой характер изменений в спектрах поглощения указывает на образование ИА [20], которое можно представить в виде



Константа ассоциации может быть выражена следующим образом:

$$K_{as} = \frac{[\text{АФ}^+ \cdot \text{ПХФ}^-]}{(C_{\text{ПХФ}^-} - [\text{АФ}^+ \cdot \text{ПХФ}^-]) \cdot (C_{\text{АФ}} - [\text{АФ}^+ \cdot \text{ПХФ}^-])} . \quad (2)$$

Равновесную концентрацию ИА рассчитывали по спектральным данным:

$$[\text{АФ}^+ \cdot \text{ПХФ}^-] = \frac{\varepsilon_{\text{АФ}} \cdot C_{\text{АФ}} \cdot l - A}{(\varepsilon_{\text{АФ}} - \varepsilon_{as}) \cdot l} , \quad (3)$$

где A – оптическая плотность в максимуме полосы поглощения катиона АФ, $\varepsilon_{\text{АФ}}$ и ε_{as} – коэффициенты молярного поглощения соответственно катиона красителя и ассоциатов.

Для ИА пентахлорфенолята астрафлуксина константа ассоциации составляет $\lg K_{as} = 4,21$.

Исследованы ИК-спектры АФ и ионного ассоциата. Отнесение характеристических полос проводили согласно данным [21 – 26]. Как видно из рис. 1, в ИК-спектре астрафлуксина в диапазоне 3100 – 2890 см⁻¹ имеются полосы, соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям связи $\nu(\text{C}-\text{H})$. При 1215, 1210 и 1160 см⁻¹ имеются три полосы, соответствующие валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{N})$.

Колебания атомов индолиевого цикла, характерные для АФ, происходят в диапазоне $1500 - 1300 \text{ см}^{-1}$. При образовании ионного ассоциата $\text{АФ}^+\text{ПХФ}^-$ (см. рис. 1) наблюдаются валентные колебания групп $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1400$, $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1360$, $\nu(\text{C}-\text{H}) = 1200 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям, характерным для фенолов. В ИА в диапазоне $3640 - 3150 \text{ см}^{-1}$ проявляются симметричные $\nu_s(\text{C}-\text{H})$ и асимметричные $\nu_{as}(\text{C}-\text{H})$ колебания аминогруппы с максимумом при 3430 см^{-1} . В спектре ИА появляются четкие полосы CH_3 -группы около связи $\nu(\text{N}-\text{CH}_3) = 2940$, $\nu(\text{N}-\text{CH}_3) = 2800$, $\nu(\text{N}-\text{CH}_3) = 2680 \text{ см}^{-1}$, при этом происходит появление двух малоинтенсивных полос при $\nu(\text{C}-\text{H}) = 2310$ и $\nu(\text{C}-\text{H}) = 2250 \text{ см}^{-1}$. Полосы $\text{C}-\text{Cl}$ наблюдаются в диапазоне $800 - 650 \text{ см}^{-1}$.

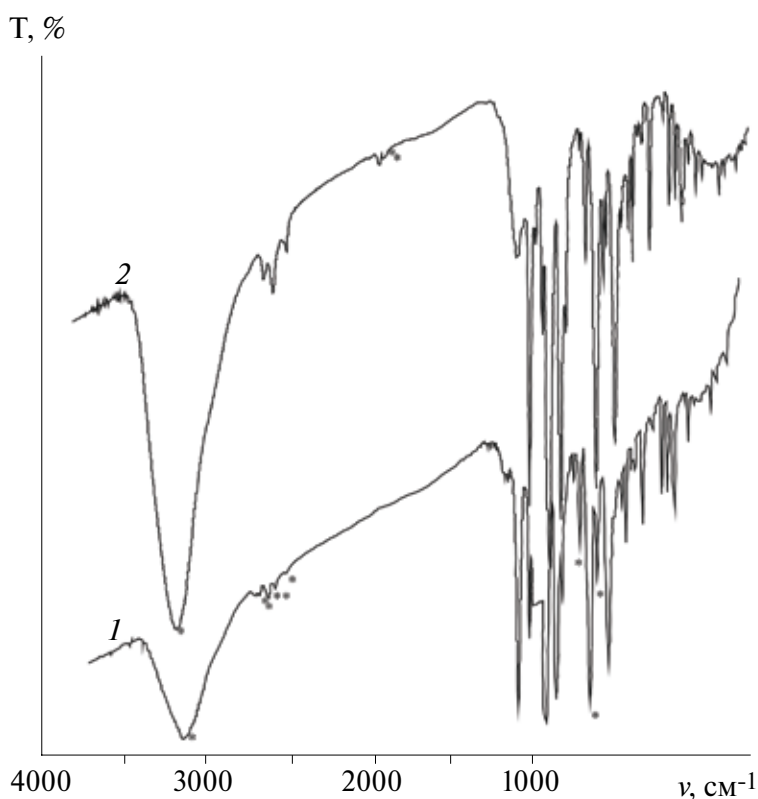


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – астрафлоксина, 2 – ионного ассоциата $\text{АФ}^+\text{ПХФ}^-$.

Анализ ИК-спектров ионных ассоциатов на основе астрафлоксина показывает, что характерные полосы колебаний индолиевого цикла в диапазоне $1500 - 1300 \text{ см}^{-1}$ сохраняются и подтверждают ассоциативный характер связи между катионом красителя и пентахлорфенолятом.

Установлено влияние содержания электроактивных веществ (ЭАВ) на потенциал твердоконтактных пентахлорфенолятных сенсоров. Исследование электрохимических свойств разработанных сенсоров с различным содержанием ИА (5 – 25%) свидетельствует, что все они дают отклик на концентрацию ПХФ в широком интервале ($1 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) с углом наклона градуировочных функций от 46 до 54 мВ/рС (табл. 1). Предел обнаружения ПХФ достигает порядка $n \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

Таблица 1. Основные электроаналитические характеристики разработанных сенсоров

Состав ЭАВ, %	Пластификатор, %	Крутизна электродной функции, мВ/рС ПХФ	Интервал линейности электродной функции, моль/дм ³	Предел обнаружения ПХФ, моль/дм ³
5	ДОФ, 58	54 ± 2	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$
10		52 ± 2	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$
15		46 ± 1	$9 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
20		37 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
25		48 ± 2	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
10	ДБС, 58	64 ± 2	$9 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	ДНФ, 58	46 ± 1	$9 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
	ДБФ, 58	55 ± 1	$9 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
	ТКФ, 58	47 ± 1	$9 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
	ДОФ, 58	43 ± 1	$9 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
10	ДБФ, 38	36 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
	ДБФ, 48	46 ± 1	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$
	ДБФ, 58	55 ± 1	$9 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
	ДБФ, 74	55 ± 1	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$

Исследована зависимость крутизны электродной функции, линейности и предела обнаружения от природы пластификатора. Данные рис. 2 свидетельствуют, что лучшими характеристиками обладают сенсоры, пластифицированные ДНФ, ДОФ, ДБФ.

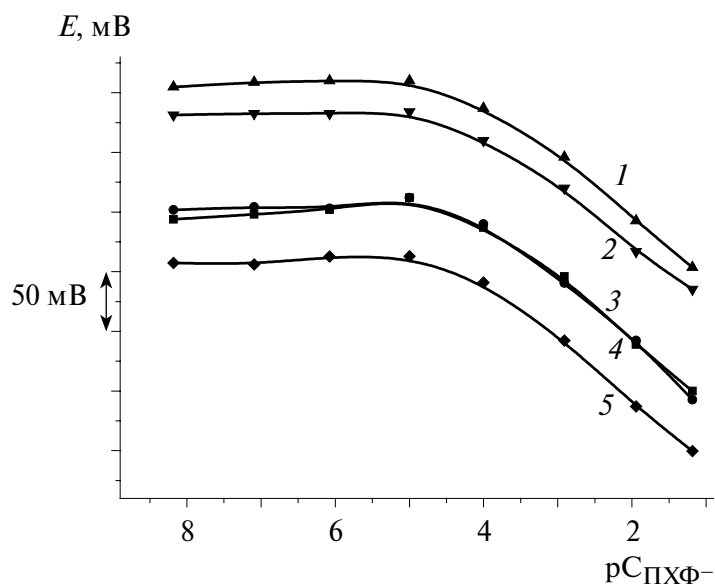


Рис. 2. Влияние природы пластификатора на электродный потенциал сенсора (0,2 г графита, 10% ЭАВ, 58% пластификатора, 0,1 моль/дм³ NaCl; рН 9). Ионный ассоциат (АФ⁺ПХФ): 1 – ДНФ; 2 – ДОФ; 3 – ДБС; 4 – ТКФ; 5 – ДБФ.

Кроме того, изучено влияние содержания пластификатора на предел обнаружения, линейность и крутизну градуировочных функций пентахлорфенолятных сенсоров. Содержание пластификатора составляло 38; 48; 58 и 74%. При этом выявлено, что оно не влияет существенно на электродные характеристики пентахлорфенолятных сенсоров.

Рабочая область рН функционирования сенсоров лежит в интервале 7 – 11 (рис. 3). Установлено среднее время, необходимое для того, чтобы потенциал сенсора достиг стабильного значения. Время отклика исследуемых сенсоров составляет 3 – 5 с для концентраций ПХФ в интервале 1·10⁻² – 1·10⁻⁴ моль/дм³ и 7 – 10 с – интервале 1·10⁻⁵ – 1·10⁻⁶ моль/дм³. После достижения равновесия значение потенциала остается постоянным. Разработанный сенсор обладает хорошей обратимостью и стабильностью потенциала (рис. 4); надежно работает в течение 4 – 6 м-цев.

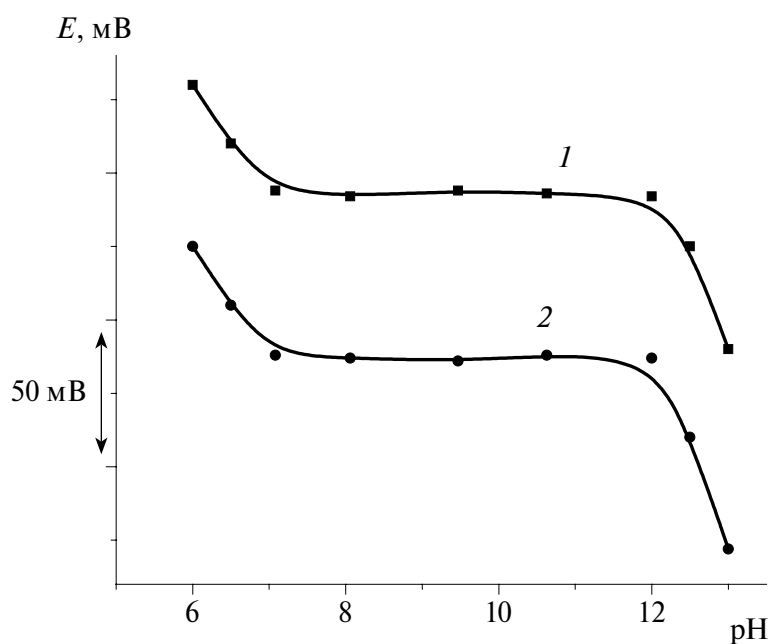


Рис. 3. Влияние pH на электродный потенциал сенсора: 1 – рС (ПХФ⁻) = 2; 2 – рС (ПХФ⁻) = 3 (10% ионного ассоциата (АФ⁺ПХФ⁻); 58% ДОФ; 0,1 моль/дм³ NaCl).

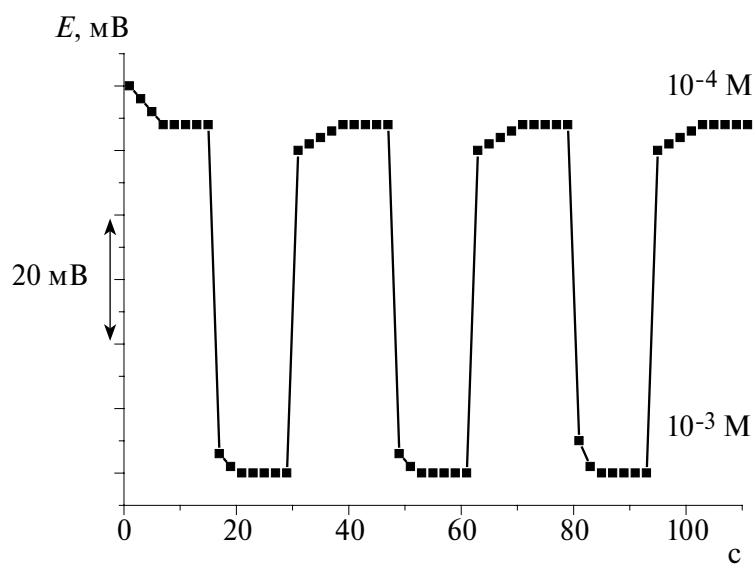


Рис. 4. Динамический отклик сенсора при его поочередном погружении в раствор с концентрацией ПХФ $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Потенциометрический коэффициент селективности пентахлорфенолятного сенсора рассчитывали в соответствии с рекомендациями IUPAC [27] методом "отдельных растворов", согласно которому указанный коэффициент определяется активностью первичного иона по отношению к мешающему иону, когда они генерируют одинаковый потенциал в том же исследованном растворе. Как видно из табл. 2, пентахлорфенол можно определять в присутствии значительных количеств 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₃⁻, бензоат- и салицилат-ионов.

Таблица 2. Потенциометрические коэффициенты селективности разработанного сенсора

Ион (X)	lgK ^{пот.} _{ПХФ, X⁻}
2,4-Дихлорфенолят	< - 2,9
2,4,6-Трихлорфенолят	< - 2,8
Cl ⁻	< - 2,5
Br ⁻	< - 2,5
I ⁻	- 2,1
ClO ₃ ⁻	- 3,2
IO ₃ ⁻	- 3,2
C ₆ H ₅ COO ⁻	- 2,5
ClO ₄ ⁻	- 0,3
B ₄ O ₇ ²⁻	< - 2,8
SCN ⁻	- 0,3
NO ₃ ⁻	- 0,1
C ₆ H ₄ (OH)COO ⁻	< - 2,6
C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃ O ⁻	- 0,3
B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	- 0,3
Сульфанол	- 0,4

Методика определения пентахлорфенола. Для определения ПХФ использовали разработанный сенсор состава: 10% ИА пентахлорфенолята астрафлоксина (электродоактивное вещество), 58% ДОФ (пла-

стификатор). Содержание ПХФ в водопроводной воде определяли следующим образом: в 100 см³ воды добавляли 5 см³ концентрированного раствора Н₃РО₄, 1 см³ концентрированного раствора НСl и экстрагировали толуолом. Из полученного экстракта ПХФ реэкстрагировали в 25 см³ 0,1 моль/дм³ раствора NaOH, затем в реэкстракт добавляли 5 см³ 0,1 моль/дм³ раствора NaCl (фоновый электролит) и буферным раствором доводили рН до 9. Содержание ПХФ определяли по градуировочному графику, построенному в идентичных условиях (табл. 3).

Табл. 3. Результаты определения пентахлорфенола в модельных растворах сточных вод методом "введено-найдено" ($n = 5$; $P = 0,95$)

Номер пробы	Введено, мг	Найдено ПХФ, мг	RSD
1	33,2 (ПХФ)	33,5 ± 0,5	2,8
2	66,6 (ПХФ)	65,6 ± 1,2	1,5
3	133,0 (ПХФ)	132,0 ± 1,0	0,8
4	26,6 (ПХФ); 32,0 (2,4-ДХФ); 58,5 (2,4,6-ТХФ)	26,5 ± 0,4	1,2
5	39,9 (ПХФ); 32,0 (2,4-ДХФ); 58,5 (2,4,6-ТХФ)	39,8 ± 0,8	1,6
6	43,2 (ПХФ); 32,0 (2,4-ДХФ); 58,5 (2,4,6-ТХФ)	43,2 ± 0,7	1,3

Выводы. Разработана новая методика прямого потенциометрического определения пентахлорфенола в модельных растворах сточных вод. Методика проста, не требует сложного оборудования, имеет хорошие метрологические характеристики. Впервые для определения пентахлорфенола предлагаются новые твердоконтактные пастовые сенсоры на основе ионного ассоциата пентахлорфенолята астраф-локсина. Отклик разработанных сенсоров на концентрацию пентахлорфенола – в интервале $1 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ с углом наклона градуировочных функций от 46 до 54 мВ/рС и пределом обнаружения пентахлорфенола $n \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Время отклика составляет 3 – 5 с для концентраций ПХФ в диапазоне $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ и 7 – 10 с – для концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. После достижения равновесия значение потенциала остается постоянным.

Данная работа частично поддержана Научным Грантовым Агентством ВЕГА Министерства образования Словацкой Республики и Словацкой Академии наук (Грант № 1/1096/12).

Резюме. Розроблено пентахлорфенолят – чутливий сенсор на основі іонного асоціату пентахлорфеноляту астрафлосину. Запропонований сенсор має задовільні електроаналітичними характеристики, що дає можливість використовувати його при потенціометричному визначенні пентахлорфенолу у воді.

Zh.A. Kormosh, T.I. Savchuk, Ya.R. Bazel

POTENTIOMETRIC SENSOR FOR PENTACHLOROPHENOL DETERMINATION IN WATER

Summary

A new pentachlorophenol – sensitive sensor based on ion associate of astrafloxyn pentachlorophenolat was developed. The proposed sensor possesses satisfactory electroanalytical characteristics, enabling its use in potentiometric determination of pentachlorophenol in water

Список использованной литературы

- [1] *Muino M.A.F., Lazano J.S.* // Anal. Chim. Acta. – 1991. – **247**. – P. 121 – 123.
- [2] *US EPA.* Pentachlorophenol Carcinogenicity Summary Table, AWBERC Library, Cincinnati, OH, 1990. – P. 17.
- [3] *МУК 4.1.2479-09.* Методы контроля. Химические факторы определения пентахлорфенола в пищевых продуктах. – М.: Фед. служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2009. – 15 с.
- [4] *Pentachlorophenol* and its salts and esters: Joint TAO Junep programme for the operation of the prior informed consent: Food and Agriculture Organization of the United Nations United Nations Environment Programme. – Rome; Geneva 1991, amended 1996. – P. 49 – 62.
- [5] *Федоров Л. А.* Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. – М. : Наука, 1993. – 209 с.
- [6] *Leblance Y.G., Gibert R., Hubert J.* // Anal. Chem. – 1999. – **71**. – P. 78 – 85.
- [7] *Meyer A., Kleibohmer W.* // J. Chromatogr., A . – 1995. – **718**. – P. 131 – 139.

- [8] *Mapes J.P., McCland K.D., Movassaghi S. et al.* // Bull. Environ. Contam. Toxicol. – 1992. – **49**. – P. 334 – 341.
- [9] *Reigner B.G., Rigod J.F., Tozer L.N.* // J. Chromatogr. Biomed. Appl. – 1990. – **533**. – P. 111 – 124.
- [10] *Butter W., Fooker C.* // Fresenius J. Anal. Chem. – 1990. – **336**. – P. 511 – 514.
- [11] *Butter W.* // Ibid. – 1987. – **326**. – P. 449 – 452.
- [12] *Gremaud E., Turesky R.J.* // J. Agric. Food Chem. – 1997. – **45**. – P. 1229 – 1233.
- [13] *Tayal A., Das L., Kaur I.* // Biomed. Chromatogr. – 1999. – **13**. – P. 220 – 212.
- [14] *Sherma J., McGinnis S.C.* // J. Liquid Chromatogr. – 1995. – **18**. – P. 755 – 761.
- [15] *Perrez M., Barrios C., Saelzer R. et al.* // J. High Resolut. Chromatogr. – 1989. – **12**. – P. 419 – 421.
- [16] *Andres M. D., Canas B., Izquierdo R.C. et al* // J. Chromatogr., A. – 1990. – **507**. – P. 399 – 402.
- [17] *Ying Liu, Bei Wen, Xiao-quan Shan.* // Talanta. – 2006. – **69**. – P. 1254 – 1259.
- [18] *Hanrahan G., Patil D.G., Wang J* // J. Environ. Monit. – 2004. – **6**. – P. 657 – 664.
- [19] *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 447 с.
- [20] *Ishchenko A.A., Shapovalov S.A.* // J. Appl. Spectroscopy. – 2004. – **71**. – P. 605 – 629.
- [21] *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 376 с.
- [22] *Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А.* Таблицы частот инфракрасных спектров гетероциклических соединений. – Л.: Химия, 1968. – 128 с.
- [23] *Накамато К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 346 с.
- [24] *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 247 с.
- [25] *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1971. – 254 с.
- [26] *Миронов В. А., Янковский С.А.* Спектроскопия в органической химии. – М.: Химия, 1985. – 214 с.
- [27] *Umezawa Y., Umezawa K., Sato H.* // Pure Appl. Chem. – 1995. – **67**. – P. 507 – 518.

Поступила в редакцию 03.07.2012 г.