

SENZOR POTENȚIOMETRIC SALICILAT-SENZITIV PE BAZĂ DE PIVALAȚI TRINUCLEARI AI CROMULUI(III)

**Mihail REVENCO, Mariana MARTIN, Anatolie GAVRILUȚA,
Wael Ahmad Abu DAYYIH***

Catedra Chimie Analitică și Organică

**Universitatea Petra, Amman (Iordania)*

New salicylate-selective electrodes based on trinuclear chromium(III) pivalates are described. The electrodes were prepared by incorporating the ionophores into plasticized poly(vinylchloride) membranes. The electrode displays a linear $-\log [C_7H_6O_3^-]$ vs *emf* response over the concentration range $3,2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$ M in buffer solutions of pH 7, with a Nernstian slope of 56 mV/decade of salicylate concentration. The electrodes exhibit fast response times and micromolar detection limits and could be used over a wide pH range of 7 – 11. The proposed electrode was applied to determine the salicylates in real samples.

Derivații acidului salicilic posedă acțiune antimicrobiană, antipiretică și analgetică. De asemenea, acidul salicilic a fost remarcat pentru efectele sale pe pielea îmbătrânită prematur, datorită expunerii la radiațiile ultraviolete ale soarelui. Are efecte exfoliante și poate îmbunătăți structura și colorația pielii. Acționează de asemenea la nivelul deschiderii foliculilor firelor de păr din zonele cu secreție de sebum crescută, deci este util și în tratamentul acneei.

Actualmente, în rețeaua de farmacii de stat și particulare sunt puse la dispoziția populației o mulțime de medicamente diversificate atât după denumire și calitate, cât și prin numele firmei producătoare. Deseori numele firmei este primit de către cumpărător drept singurul garant al calității. Problema controlului analitic al conținutului produselor farmaceutice rămâne actuală și cere metode exacte, rapide și puțin costisitoare. Asemenea posibilități oferă potențimetrii directă cu electrozi senzitivi la prezența speciilor medicamentoase. Au fost asamblați deja asemenea senzori, mulți dintre care au fost implementați în practica analizei [1-4]. Posibilitatea utilizării senzorilor potențimetrici în analiză este funcție de parametrii lor (sensibilitate, limită de detecție, selectivitate, domeniul de pH de funcționare, timp de răspuns, durată de exploatare).

Din gama variată de electrozi o atenție deosebită se acordă în ultimul timp celor cu membrană polimerică [1-4,7,9] care au ca componente de bază polimerul, plastifiantul, materialul electroactiv și solventul. Unul dintre factorii importanți care determină calitatea matricei plastifiate este natura substanței ion-actieve care asigură echilibrul de transport pentru specia analizată:

X soluție analizată \Leftrightarrow X matrice polimerică \Leftrightarrow X soluție internă a senzorului

Scopul acestei lucrări este sinteza și studiul unor asemenea compuși folosind compuși trinucleari ai cromului(III) cu acidul pivalic și testarea lor în calitate de material electroactiv pentru senzori salicilat-senzitivi.

Partea experimentală

Compusul inițial $[Cr_3O(C_5H_9O_2)_6(H_2O)_3]C_5H_9O_2$ a fost sintetizat conform metodei descrise în [5]. Prin tratarea soluției în acetonă a acestui complex cu acid salicilic a fost preparată substanța ion-activă – $[Cr_3O(C_5H_9O_2)_6(H_2O)_3]C_7H_5O_3$. Ambii compuși sunt de culoare verde, solubili în acetonă, alcool, nitrobenzen, tetrahidrofuran și practic insolubili în apă. Individualitatea și puritatea substanțelor a fost verificată prin analizele de elemente la Cr, C, H.

Membranele senzorilor au fost confecționate de tip film pe bază de clorură de polivinil în mod analog cu cel descris în [7]. În calitate de plastifianți au fost folosiți dioctilftalatul (DOF) sau 2-nitrofeniloctileterul (NE). Raportul dintre masele de polimer, plastifiant și nitrobenzen s-a păstrat constant în toate cazurile: 1:1:3, iar cantitatea de material electroactiv constituie 2-5% din masa totală a membranei. Direct în procesul preparării filmului a fost substituită apa din pozițiile apicale ale pivalaților cu 4,4'-bipiridil – sinteză „*in situ*” analog procedeele prezentate în [7, 9].

Soluția inițială de salicilat (0,1 mol/l) a fost preparată din proba cântărită de acid salicilic. Soluții cu concentrații mai mici au fost preparate prin diluare cu soluție tampon pH 7.

Datele experimentale au fost colectate folosind ionomerul I-135 M 1 cu pilele galvanice de tipul: Ag/AgCl, KCl(sat)//C₇H₅O₃Na (variabil) //membrana/C₇H₅O₃Na (0,1 M), KCl (0,005 M), AgCl/Ag.

Coeficienții de selectivitate potențiometrică au fost determinați prin metoda soluțiilor mixte descrisă în [9].

Valorile de pH au fost stabilite prin adăugarea cantităților necesare de soluții de hidroxid de sodiu sau acid sulfuric.

Rezultate și discuții

Acidul salicilic este un derivat al acidului benzoic substituit cu o grupă hidroxil în poziția *orto*- față de cea carboxil. Prezența acestei grupe mărește proprietățile acide ale acidului salicilic în comparație cu ale predecesorului său ($pK_{Hsal} = 2,96$, $pK_{Hbenz} = 4,2$). Diagrama de distribuție a speciilor în soluțiile acidului salicilic arată că forma ionică a acidului predomină după pH-ul 5 (Fig.1).

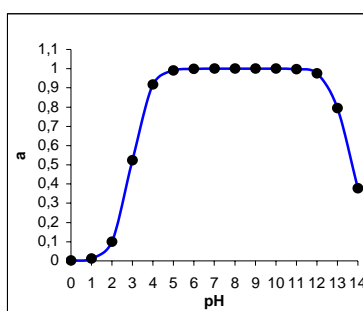


Fig.1. Curba de distribuție a ionului salicilat.

De acest fapt s-a ținut cont la prepararea soluțiilor din setul de calibrare, în toate fiind menținută o valoare neutră a pH-ului.

Cei doi senzori (**EIS 1** – membrana are ca plastifiant DOF și **EIS 2** – NE) manifestă un răspuns anionic clar la prezența salicilaților. Panta curbei de calibrare pentru **EIS 1** este 56 -58 mV/decadă de activitate a ionului salicilat, funcția $E = f(-\lg Sal)$ este liniară în domeniul de concentrații $10^{-1} - 10^{-5}$ M, iar limita de detecție e sub 10^{-5} M (Fig.2).

La schimbarea plastifiantului (**EIS 2**) nu se produc modificări de ordin calitativ în membrana senzorului, toți componenții, fiind bine miscibili, formează o masă omogenă. La prelucrarea curbelor de calibrare ale celui de-al doilea electrod a fost stabilit că nici parametrii caracteristici nu se modifică practic, panta având valorile 56 – 58 mV/pSal și limita de detecție mai mică de 10^{-5} M (Fig.3).

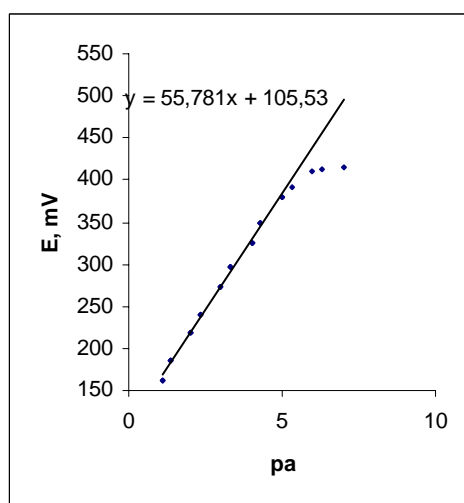


Fig.2. Curba de calibrare a electrodului EIS 1.

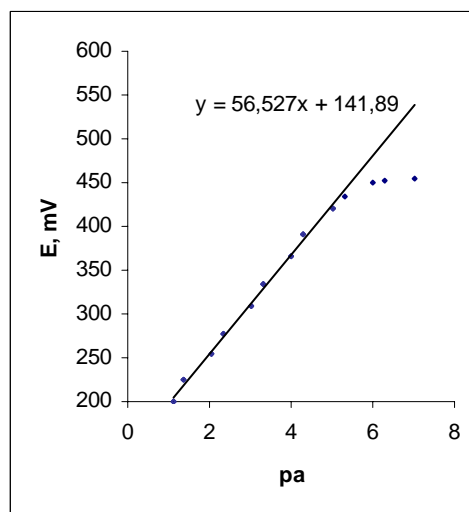


Fig.3. Curba de calibrare a electrodului EIS 2.

Ambii senzori au un timp de răspuns 20-60 s și reproductibilitatea rezultatelor se menține timp de 3 luni, iar caracterul linear al funcției de electrod nu este afectat de concentrația ionilor de hidrogen în domeniul de pH 7 – 11 **EIS 1** (Fig.5) și 6 – 11 pentru **EIS 2** (Fig.4).

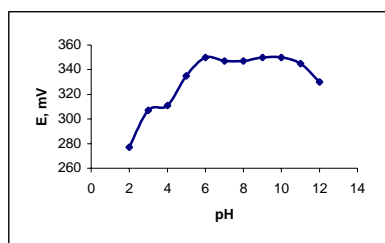


Fig.4. Influența pH-ului asupra potențialului senzorului EIS 1.

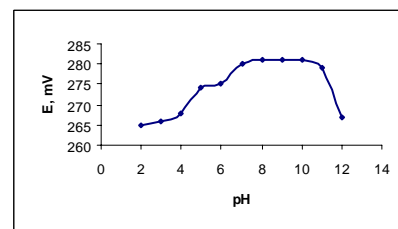


Fig.5. Influența pH-ului asupra potențialului senzorului EIS 2.

Rezultatele obținute au fost comparate cu cele ale senzorilor salicilat-senzitivi publicate deja (Tab.1). Față de parametrii electrodului descris în [2], care are ca material electroactiv benzoatul trinuclear al cromului(III), cele ale senzorilor descriși în această lucrare sunt mai performanți datorită duratei mai mari de exploatare și limitei de detecție mai mici.

Tabelul 1

Parametrii de bază ai unei selecții de electrozi salicilat-senzitivi

Domeniul de concentrații, mol/l	Panta, mV/pSal	Limita de detecție, mol/l	Domeniul de pH	Durata de exploatare	Referințe
$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-6}$	59	$1 \cdot 10^{-6}$	3 - 8		[1]
$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	58	$4,4 \cdot 10^{-5}$	5 - 11	1 lună	[2]
$7,3 \cdot 10^{-5} - 7,3 \cdot 10^{-2}$			4,5 - 9,5		[3]
$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-6}$	59	$5 \cdot 10^{-7}$	4,5 - 10,5	3 luni	[4]
$1 \cdot 10^{-1} - 3,2 \cdot 10^{-6}$	56	$1,1 \cdot 10^{-6}$	7 - 11	3 luni	EIS 1
$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$	56	$1,8 \cdot 10^{-6}$	6 - 11	3 luni	EIS 2

Senzorii **EIS 1** și **EIS 2** sunt mai puțin sensibili ca cei descriși în [1,3], dar funcționează în mediu mai alcalin [1,3], au un domeniu mai larg de concentrații, unde se respectă funcția Nernst și o limită de detecție mai mică în comparație cu cei descriși în [2,3].

Au fost determinate constante de selectivitate pentru senzorii confecționați prin metoda interferențelor constante. În Tabelul 2 sunt prezentate valorile negative ale logaritmului constantelor de selectivitate calculate din datele experimentale. Cele mai serioase interferențe sunt prezentate de tiocianați, ioduri, acetilsalicilați. Mai tolerată este prezența carbonaților, fosfaților, bromurilor, clorurilor și, mai ales, a fluorurilor și sulfatilor, care ar putea fi folosiți pentru menținerea unei valori constante a tăriei ionice a soluțiilor.

Tabelul 2

Selectivitatea potențimetrică pentru senzorul EIS 2 (I), pentru EIS 1 (II)

X	SCN ⁻	I ⁻	Asal ⁻	HCOO ⁻	NO ₃ ⁻	Benz ⁻	HPO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	Br ⁻	Ssal ⁻	Cl ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻
I -lgK C ₇ H ₅ O ₃ ⁻ /X ⁻	0,5	1,0	1,5	1,7	1,9	1,9	2,1	2,1	4,0	2,6	3,8	4,0	4,2
II -lgK C ₇ H ₅ O ₃ ⁻ /X ⁻	0,4	0,8	1,2	1,7	1,7	1,9	2,2	2,2	2,6	2,8	3,7	4,2	4,5

Ssal, Asal, Benz – anionii acizilor sulfosalicilic, acetilsalicilic, benzoic.

Deoarece preparatele farmaceutice pe bază de salicilați nu conțin, de regulă, ioni interferenți, senzorii **EIS 1** și **EIS 2** se plasează în șirul celor care pot fi utilizați pentru controlul analitic al preparatelor farmaceutice.

Electrozii confecționați au fost testați la determinarea cantității de salicilat în soluție alcoolică de acid salicilic de 1%, seria 9073, producător DECOFARM.

Modul de analiză

10 ml soluție alcoolică de acid salicilic de 1% ($\rho = 0,89$ g/ml) se trec într-un balon cotate de 100 ml și se aduc până la cotă cu soluție tampon cu pH 7. În soluția preparată se măsoară potențialul cu senzorul **EIS 1** (sau **EIS 2**), din ecuațiile curbelor de calibrare se determină pC ($-\lg C(\text{Sal})$).

Calculul părții de masă de acid salicilic în proba luată pentru analiză se face folosind relația:

$$W = 10^{-\text{pC}} \frac{M(\text{acid}) \cdot V}{m(\text{sol})} \cdot 100 \%,$$

unde: M(acid) – masa molară a acidului salicilic (138 g/mol); V – volumul balonului cotate, în litri (0,1 l); m(sol) – masa soluției luate pentru analiză (8,9 g); $10^{-\text{pC}}$ – concentrația acidului salicilic determinată din ecuația curbei de calibrare.

EIS 1 – ecuația curbei de calibrare $y = 56,53x + 141,89$. Potențialul mediu măsurat pentru câteva variante în soluția analizată – 263 mV. Din această ecuație s-a găsit $x = \text{pC} = 2,14$. Conținutul acidului salicilic în proba analizată este de 1,12 %.

EIS 2 – ecuația curbei de calibrare $y = 55,78x + 105,53$. Valoarea medie a potențialului – 225 mV. Valoarea pC (găsit = 2,15). Conținutul acidului salicilic în proba analizată este de 1,10%.

Pentru control, conținutul acidului salicilic a fost determinat în paralel și prin metoda titrimetrică recomandată de farmacopee [10]. Prin această metodă, în proba analizată a fost găsit un conținut de 1,12% acid salicilic.

Rezultatele obținute sunt foarte apropiate și atestă valabilitatea metodei potențimetrice, cu utilizarea senzorilor confecționați, pentru determinarea salicilaților în preparate farmaceutice.

Concluzii

Au fost asamblați senzori potențimetrice salicilat senzitivi cu matrice polimerică pe baza pivalaților trinucleari ai cromului(III). S-a stabilit că natura celor doi plastifianți (dioctilftalat și 2-nitrofeniloctileter) nu influențează parametrii electrozilor. În comparație cu rezultatele publicate deja, în acest caz se atestă unele performanțe. Sensorii propuși au fost testați la determinarea salicilaților în preparate farmaceutice și, în rezultat, a fost elaborată o metodă simplă și rapidă de analiză a acestui anion.

Referințe:

1. Shahrokian S., Amini Mohamed K., Tangestaninejad S. Salicylate-selective electrodes based on Al(III) and Sn(IV) salophens // Anal. Chem. - 2000. - Vol.72(5). - P.956-962.
2. Wael Ahmad Abu Dayyih. Potentiometric sensors based on polynuclear complex compounds for determination of some drug-substances: Autoreferat al tezei de doctor în științe chimice. - Chișinău, 2002. - 20 p.
3. Saad S., Hassan M., Hamada A. Liquid membrane electrode for selective determination of salicylate in pharmaceutical preparations // Analyst. - 1988. - Vol.113. - P.1709-1713.
4. Mazloun M., Jamshidpoor M., Naeimi H. Determination of salicylate by selective poly(vinylchloride) membrane electrode based on N,N'-1,4-butylene bis(3-methyl salicylidene iminato) copper(II) // Korean Chem. - 2006. - Vol.27. - P.1127-1133.
5. Simonov Yu., Bouroush P., Timco G. Synthesis, structure and mass-spectrometric-investigation of chromium trinuclear μ -oxo-carboxylates // Chem. Bull. (Romania). - 1998. - Vol.43. - P.128-136.
6. Revenco M., Martin M. New electro-active materials based on chromium(III) three nuclear pivalates for anionic sensors // The twenty second Ciugaev international conference – Coordinative Chemistry. - Chisinau, 2005, p.470.
7. Камман К. Работа с ионселективными электродами. - Москва: Мир, 1980. - 283 с.
8. Revenco M., Martin M. The potentiometric sensor for perchlorates establishment // The scientific notes of Moldova State University, chemical – biological science section. - MSU, 2006, p.480-483.
9. Popescu I.C. Senzori electrochimici. - Cluj-Napoca: Universitatea „Babeș-Bolyai”, 1996. - 93 p.
10. Государственная фармакопея СССР. - Москва: Медицина, 1988.

Prezentat la 03.03.2008