

CZU: 543.068

[http://doi.org/10.59295/sum6\(166\)2023_15](http://doi.org/10.59295/sum6(166)2023_15)

STUDIUL 2-METIL-8-HIDROXICHINOLINEI ÎN CALITATE DE IONOFOR PENTRU ELECTROZI CATION-SELECTIVI

*Mariana DÎRU,**Universitatea de Stat din Moldova,**Natalia TACHI,**IPLT Liviu Deleanu, Chișinău*

În această lucrare a fost efectuat un studiu comparativ al electrozilor cation-selectivi cu aceeași compoziție a filmului polimeric. Pentru prepararea membranei s-au folosit următoarele componente: clorură de polivinil, o matrice în care sunt înglobate toate componentele; tetrahidrofuran, solvent pentru toate componentele; ionofor 2-metil-8-hidroxicinolina; plastifiant eterul 2-nitrofeniloctilic. Din membranele pregătite au fost asamblați 3 senzori, iar senzorii au fost preconșionați în soluții de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} . Electrocul preconșionat în soluții ce conșineau ioni de Hg^{2+} prezintă funcție anionică. Electrocul preconșionat în soluții ce conșineau ioni de Pb^{2+} prezintă o funcție cationică cu panta 25 mV/decadă de activitate, limita de detecție $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, iar domeniul de concentrații în care se respectă funcția Nernst 10^{-1} - 10^{-4} M. Electrocul preconșionat în soluții ce conșineau ioni de Cu^{2+} prezintă o funcție cationică, cu panta 25,9 mV/decadă de concentrație, limita de detecție $1,58 \cdot 10^{-5}$ mol/L, iar domeniul de concentrații în care se respectă funcția Nernst 10^{-1} - 10^{-4} mol/L.

Cuvinte-cheie: *electrozi cation-selectivi, 2-metil-8-hidroxicinolina, potențiometrie.*

THE STUDY OF 2-METHYL-8-HYDROXYQUINOLINES AS IONOPHORES FOR CATION-SELECTIVE ELECTRODES

In this paper, a comparative study of cation-selective electrodes with the same polymer film composition was performed. The following components were used to prepare the membrane: polyvinyl chloride, a matrix in which all the components are embedded; tetrahydrofuran, a solvent for all components; ionophore 2-methyl-8-hydroxyquinoline; plasticizer 2-nitrophenyloctyl ether. 3 sensors were assembled from the prepared membranes, and the sensors were preconditioned in Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} solutions. The electrode preconditioned in solutions containing Hg^{2+} ions have an anionic function. The electrode preconditioned in solutions containing Pb^{2+} ions has a cationic function with a slope of 25 mV/decade of activity, a detection limit of $2.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, and a concentration range, in which the Nernst function is respected 10^{-1} - 10^{-4} M. The electrode preconditioned in solutions containing Cu^{2+} ions have a cationic function, with a slope of 25.9 mV/decade of concentration, a detection limit of $1.58 \cdot 10^{-5}$ mol/L and a range of concentrations in which the Nernst function is respected 10^{-1} - 10^{-4} mol/L.

Keywords: *cation-selective electrodes, 2-methyl-8-hydroxyquinoline, potentiometry.*

Introducere

Controlul analitic este absolut necesar în toate domeniile, mai ales în industria alimentară, farmaceutică, determinarea parametrilor fizico-chimici ce condiționează calitatea ecosistemelor naturale ș.a.m.d. Monitorizarea calității este realizată cu ajutorul metodelor fizico-chimice de analiză, iar una din ele este potențiomtria cu utilizarea electrozilor ion-selectivi. Potențiomtria se bazează pe măsurarea diferenței de potențial a unui sistem format din electrod de referință și electrod de indicație, la curent zero. Metodele potențiomtrice au devenit populare încă de la sfârșitul secolului XX datorită avantajelor electrozilor ion-selectivi: instrumentație simplă și ușor de exploatat, domeniul larg de concentrații în care se pot utiliza, limită de detecție mică, selectivitate, sensibilitate, timp de răspuns redus și reproductibilitate [1]. Elementul de bază în structura senzorilor potențiomtrici este interfața electrochimică la nivelul căreia se realizează procesul de „recunoaștere și identificare” a speciei analizate. Această interfață se prezintă cel mai adesea sub forma unei membrane polimerice și în acest scop este utilizată frecvent clorura de polivinil. Membrana este o fază interpusă între alte două faze. Ea împiedică transportul de masă între acestea, dar permite trecerea, cu anumită selectivitate, a uneia sau a mai multor specii.

Materiale și metode*Prepararea membranei polimerice*

Procedura de preparare a membranelor polimerice a fost descrisă în mai multe surse [2-3] și în această lucrare s-a ținut cont de aceleași tehnici experimentale. O probă de clorură de polivinil cu masa 0.300 g a fost dizolvată prin agitare în tetrahidrofuran. După omogenizare a fost adăugat 0.300 g plastifiant - eterul 2-nitrofeniloctilic, după care s-a adăugat ionoforul și aditiv lipofilic (tetrafenil borat de sodiu) agitând continuu până când amestecul s-a omogenizat total. În calitate de ionofor a fost folosit un compus organic, 2-metil-8-hidroxicinolina, insolubil în apă, dar solubil în solvenții utilizați pentru prepararea membranei. După dizolvarea completă a tuturor componentelor, soluția a fost turnată într-o ceașcă Petri. În urma evaporării solventului s-a obținut o peliculă, transparentă, cu grosimea de 2 mm, de culoare galben-pal.

Asamblarea electrozilor cation-selectivi

Din filmul polimeric preparat au fost tăiate discuri, cu diametrul de 1 cm, care au fost înleiate cu tetrahidrofuran pe tuburi din clorură de polivinil, diametrul 1 cm și lungimea de 10 cm (grosimea pereților tubului – 2 mm). În interiorul electrozilor s-au turnat soluții ce conțineau cationi de Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} de 0.1 mol/L și soluție de KCl de 0.005 mol/L. Electrozii au fost condiționați în soluții ce conțineau cationi din sistemul intern, adică Cu^{2+} , Hg^{2+} sau Pb^{2+} de 0.1 mol/L.

Calibrarea electrozilor cation-selectivi

Calibrarea electrozilor a fost efectuată cu ajutorul soluțiilor cu concentrații cunoscute ca recontenionii la care senzorii sunt selectivi. Soluțiile inițiale de cationi cu $C = 0.1 \text{ mol/L}$ au fost preparate prin cântărirea probelor de săruri la balanța analitică și dizolvarea lor în apă distilată într-un balon cotat de 100 mL. Următoarele soluții pentru calibrare au fost preparate din soluția inițială prin diluția consecutivă de zece ori cu apă distilată în baloane cotate cu capacitatea de 100 mL.

Determinarea constantelor potențimetrice de selectivitate

Pentru determinarea constantelor de selectivitate a electrozilor asamblați a fost folosită metoda soluțiilor separate, când activitatea ionilor este egală. A fost măsurată diferența de potențial a celulei, formată din electrodul cation-selectiv și electrodul de referință, într-o soluție ce conține doar ionul primar A, apoi în altă soluție ce conține doar ionul interferent B. Calculele au fost efectuate după formula:

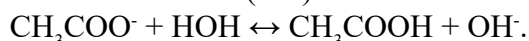
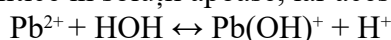
$$\log K_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A) \cdot Z_A}{0.059} + \left(1 - \frac{Z_A}{Z_B} \lg a_A \right)$$

E_A, E_B – diferențele de potențial înregistrate în soluția ionului analizat (la care este sensibil EIS) și cel interferent; a_A, a_B – activitatea ionului analizat și cel interferent; Z_A, Z_B – sarcina ionului analizat și cel interferent.

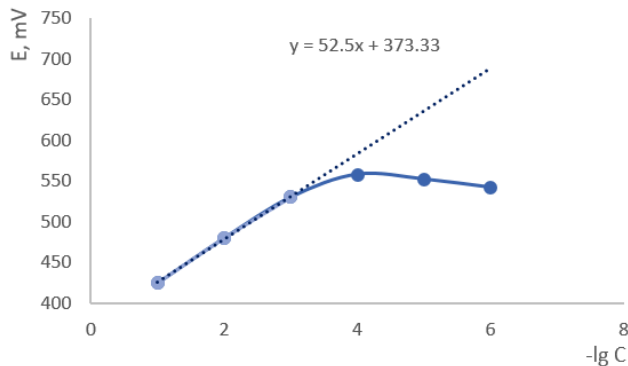
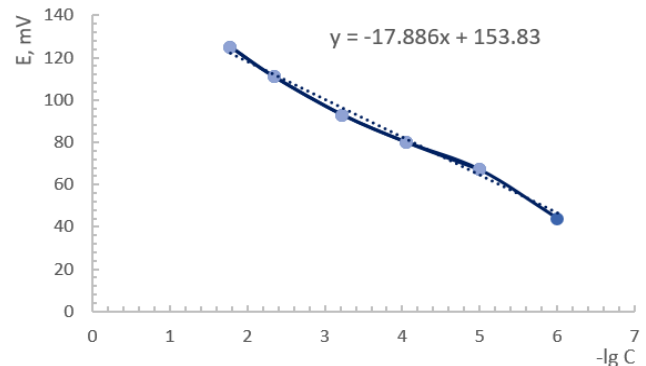
Rezultate și discuții

Rezultatele calibrării electrozilor condiționați în soluție ce conține ioni de mercur(II) în soluții de sulfat de mercur(II) indică o funcție anionică, explicația ar fi că compusul coordinativ, format în membrana polimerică dintre cationi și ionofor, este stabil și nu ionizează.

Electrodul condiționat în soluții ce conțineau ioni de plumb a fost calibrat în două seturi de soluții - de nitrat de plumb(II) și de acetat de plumb(II). Rezultatele calibrării în soluții de acetat de plumb indică o funcție cationică a senzorului, dar cu o pantă mai mică decât valoarea teoretică: 17,89 în loc de 29,5 mV/decadă de concentrație. Explicația ar fi că ambii ioni din soluția de calibrare sunt antrenați în procese protolitice în soluții apoase, iar acest fapt afectează sensibilitatea senzorului:



Calibrarea electrozilor în soluții de nitrat de plumb a dus la mărirea sensibilității până la 25 mV/decadă de concentrație, valoare mai apropiată de panta teoretică. Deci, recomandarea este ca acest senzor să fie păstrat și calibrat în soluție de nitrat de plumb(II). Domeniul de concentrații în care se respectă funcția Nernst este $10^{-1} - 10^{-4} \text{ mol/L}$, iar limita de detecție de ordinul 10^{-5} mol/L .

Fig. 1. Curba de calibrare a electrodului Hg^{2+} -senzitiv în soluții de sulfat de mercur(II).**Fig. 2. Curba de calibrare a electrodului Pb^{2+} -senzitiv în soluții de acetat de plumb(II).**

Pentru acest electrod au fost determinate constante potențimetrice de selectivitate prin metoda soluțiilor separate când activitatea ionilor este constantă. Valorile constantelor potențimetrice de selectivitate sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Selectivitatea potențimetrică $\lg K(Pb^{2+}, X^{n+})$ a electrodului Pb^{2+} -selectiv.

| ion interferent | Fe^{3+} | NH_4^+ | Na^{2+} | Cu^{2+} | Ba^{2+} | K^+ | Ca^{2+} |
|---------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-------|-----------|
| $-\lg K(Pb^{2+}, X^{n+})$ | 0.11 | 2.10 | 3.87 | 0.33 | 1.15 | 3.24 | 2.26 |

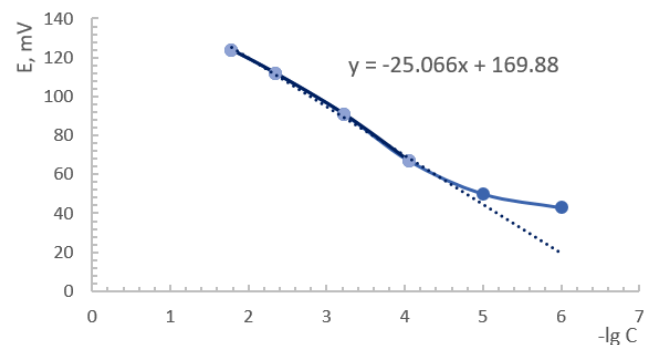
Rezultatele indică o interferență mai pronunțată asupra măsurărilor cu acest senzor din partea ionilor de fier(III) și cupru, iar ionii de sodiu și potasiu generează mai puțin aceste măsurări.

Un alt parametru important care caracterizează funcționarea electrodului este domeniul optim de pH de funcționare. În acest caz parametrul este condiționat de concentrația ionilor de plumb(II) și valoarea constantelor de solubilitate pentru următoarele echilibre: $Pb^{2+} + OH^- \leftrightarrow PbOH^+$ și $PbOH^+ + OH^- \leftrightarrow Pb(OH)_2$. Constanta de solubilitate pentru hidroxidul de plumb(II) are valoarea $1,1 \cdot 10^{-20}$ [4]. Un calcul simplu indică, pentru o soluție de nitrat de plumb cu concentrație 0.1 mol/L, începerea precipitării cationilor este la pH-ul 8.48. Rezultă că la un pH mai mare decât 8.48 nu e cazul de a măsura cu acest senzor pentru a determina conținutul ionilor de plumb, iar la un pH mai mic de 2.00 vor fi influențe asupra calității membranei polimerice. Odată cu micșorarea concentrației ionilor de plumb, domeniul optim de pH de funcționare se va îngusta.

Rezultatele înregistrate pentru electrodul senzitiv la prezența ionilor de plumb(II) au fost comparate cu parametrii funcționali pentru trei electrozi descriși în literatura de specialitate (Tabelul 2). Electrodul prezentat în această lucrare are o pantă apropiată de senzorii din sursele [6] și [7], dar mai mică decât cel descris în articolul științific [5]. Limita de detecție este mai mică pentru senzorii prezentați în sursele [6] și [7], iar în articolul științific [5] senzorul prezentat are cea mai mare valoare pentru acest parametru funcțional. Durata de exploatare, în linii generale, este aceeași pentru toți electrozii.

Tabelul 2. Parametrii funcționali pentru o serie de electrozi Pb^{2+} -senzitivi.

| Sursa | Panta/sensibilitate, mV/decadă de concentrație | Limita de detecție, M | Domeniul optim de pH | Durata de exploatare |
|-------|--|-----------------------|----------------------|----------------------|
| [5] | 29.50 | $1.50 \cdot 10^{-4}$ | 5,0 | 6 săptămâni |

Fig. 3. Curba de calibrare a electrodului Pb^{2+} -senzitiv în soluții de nitrat de plumb(II).

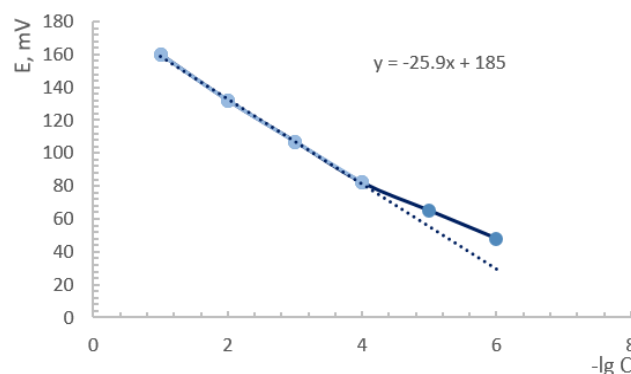
| | | | | |
|-----------------|-------|----------------------|-----------|--------|
| [6] | 25.79 | $4.00 \cdot 10^{-7}$ | 5.0 – 7.2 | 2 luni |
| [7] | 26.50 | $7.60 \cdot 10^{-7}$ | 4.0 – 7.0 | - |
| Această lucrare | 25.00 | $2.50 \cdot 10^{-5}$ | 2.0 – 8.0 | 2 luni |

Calibrarea electrodului preconditionat în soluție de sulfat de cupru indică o funcție cationică pentru acest senzor cu o sensibilitate de 25.9 mV/decadă de concentrație, iar domeniul de concentrații în care se respectă funcția Nernst $10^{-1} - 10^{-4}$ mol/L.

Constantele potențimetrice de selectivitate pentru EIS – Cu^{2+} indică interferențe din partea ionilor de plumb(II) și mangan, iar ionii de potasiu și sodiu genează mai puțin măsurările potențimetrice cu acest senzor.

Ca și în cazul EIS Pb^{2+} -selectiv și pentru EIS Cu^{2+} -selectiv domeniul optim de pH de funcționare a fost stabilit prin calcul utilizând constanta de solubilitate a hidroxidului de cupru – $2.2 \cdot 10^{-20}$ [4]. Pentru o soluție de nitrat de cupru cu concentrație 0,1 mol/L, începerea precipitării cationilor la pH-ul 8.33. Rezultă că la un pH mai mare decât 8.33 nu e cazul de a măsura cu acest senzor pentru a determina conținutul ionilor de cupru, iar la un pH mai mic de 2.00 vor fi influențe asupra calității membranei polimerice, ca și în cazul EIS Pb^{2+} -selectiv.

Fig. 4. Curba de calibrare a electrodului Cu^{2+} -sensitiv în soluții de sulfat de cupru.



Tabelul 3. Selectivitatea potențimetrică $\log K(\text{Cu}^{2+}, \text{X}^{n+})$ a electrodului confecționat.

| ion interferent | Pb^{2+} | Mn^{2+} | Fe^{3+} | Al^{3+} | Na^{+} | K^{+} |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|
| $-\log K(\text{Cu}^{2+}, \text{X}^{n+})$ | 0.86 | 1.44 | 1.61 | 2.37 | 3.37 | 3.40 |

Parametrii funcționali ai electrodului confecționat în această lucrare au fost comparați cu o serie de electrozi Cu^{2+} -selectivi din literatura de specialitate (Tabelul 4). În sursele [8-10] senzorii sunt caracterizați de o pantă mult mai apropiată de cea teoretică și limita de detecție este mai mică decât a senzorului asamblat în această lucrare, dar acest electrod are un domeniu optim de pH de funcționare mai larg și o durată de exploatare de 2 luni.

Tabelul 4. Parametrii funcționali pentru o serie de electrozi Cu^{2+} -senzitivi

| Sursa | Panta/sensibilitate, mV/decadă de concentrație | Limita de detecție, M | Domeniul optim de pH | Durata de exploatare |
|-----------------|--|-----------------------|----------------------|----------------------|
| [8] | 29.00 | $8.0 \cdot 10^{-7}$ | 3.5 – 6.5 | - |
| [9] | 29.38 | $5.0 \cdot 10^{-6}$ | 4.0 – 7.5 | - |
| [10] | 28.80 | $2.0 \cdot 10^{-6}$ | 3.0 – 8.0 | 5 săptămâni |
| Această lucrare | 25.90 | $2.50 \cdot 10^{-5}$ | 2.0 – 8.0 | 2 luni |

Concluzii

2-metil-8-hidroxichinolina poate fi utilizată în calitate de material electroactiv pentru asamblarea electrozilor senzitivi la prezența ionilor de plumb(II) și cupru(II). Senzorii sunt caracterizați de o funcție cationică, cu o pantă de 25-26 mV/decadă de concentrație, limita de detecție este de ordinul 10^{-5} mol/L, iar durata de exploatare 2 luni.

Referințe:

1. OZBEK, O., BERKEL, C. *Recent advances in potentiometric analysis: Paper-based devices. Sensors International*, Volume 3, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2022.100189>.
2. KUMAR, P., KUMAR, A., MITAL, S. *N',N'',N'''-tris(2-pyridyloxymethyl) ethane as ionophore in potentiometric sensor for Pb(II) ions. J. Chem. Sci.* Vol. 126, No. 1, 2014, p. 33–40.
3. DÎRU, M., DÎRĂ, O., PALAMARCIUC, O. *Cd²⁺-selective electrode with the SCHIFF base as ionophore. International Conference „Achievements and perspectives of modern chemistry”, Chișinău, Moldova, 2019, p. 171. ISBN 978-9975-62-428-2*
4. ЛУРЬЕ, Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия, 1971, 456 с.
5. PANGGABEAN, A., GRIPALDI, F., PASARIBU, S. *Preparation and Characterization of Pb(II) Ion Selective Electrode based on Dithizone as Chemical Sensor. Anal. Bioanal. Electrochem.*, Vol. 13, No. 3, 2021, p.383-392.
6. GHAEDI, M., MONTAZEROZOHORI, M., ANDIKAHEY, Z., SHOKROLLAHI, A. *Fabrication of Pb²⁺ Ion Selective Electrode Based on 1-((3-((2-Hydroxynaphthalen-1-yl)Methyleneamino)-2,2-Dimethylpropylimino) Methyl) Naphthalen-2-ol as New Neutral Ionophore. International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 6(9), 2011, p. 4127-4140.
7. HOMAFAR, A., MALEK, F., ABBASI, Z. *Lead (II)-Selective Polymeric Electrode Using PVC Membrane Based on a Schiff Base Complex of 1,2- Bis(Salicylidin Aminooxy) Ethane As an Ionophore. Energy and Environmental Engineering*, Vol. 1(3), 2013, p. 99-104.
8. SADEGHI, S., VARDINI, M., NAEIMI, H. *Copper (II) ion selective liquid membrane electrode based on new Schiff base carrier. Ann Chim* Vol. 96(1-2), 2006, p. 65-74.
9. ANIRBAN, P., RATISH, R., PABITRA, B. *Fabrication of a Cu(II)-Selective Electrode in the Polyvinyl Chloride-Matrix Utilizing Mechanochemically Synthesized Rhodamine 6g as an Ionophore. ACS Omega*, 2018, Vol. 3(11), p. 16230-16237.
10. KOPYLOVICH, M., MAHMUDOV, K., POMBEIRO, A. *Poly(vinyl) chloride membrane copper-selective electrode based on 1-phenyl-2-(2-hydroxyphenylhydrazo)butane-1,3-dione. Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, Issues 2–3, 2011, p. 1154-1162.

Date despre autori:

Mariana DÎRU, dr., conf. univ., Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: mariana.diru@usm.md

ORCID: 0000-0003-1410-7821

Natalia TACHI, profesoară de chimie, grad didactic superior, IPLT Liviu Deleanu, Chișinău.

E-mail: natalia.cecoi@gmail.com

Prezentat la 26.10.2023