

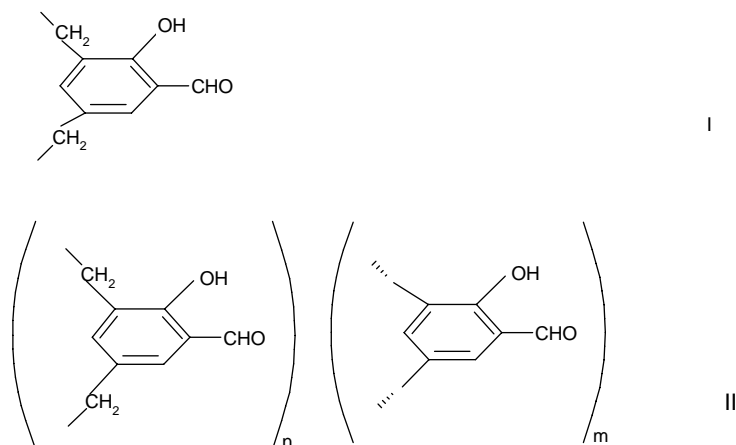
**ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ
НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕТИЛЕН САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА****Э.И.ГАСАНОВА, А.И.АХМЕДОВ***Институт химии присадок им. А.М.Кулиева
НАН Азербайджана*

Исследованы электрохимические свойства мембран на основе олигометиленсалицилового альдегида. Оценена возможность использования их в качестве электродноактивного вещества мембраны ионоселективного электрода, обратимого по иону меди. Изучены основные характеристики электрода: чувствительность, селективность, химическая устойчивость и воспроизводимость.

Как известно, в составе сырой нефти и промышленных вод присутствуют в незначительных количествах минеральные вещества, которые являются солями различных металлов. Для определения их содержания применяются различные методы, в том числе и ионоселективные электроды (ИСЭ). Известные ионоселективные электроды на основе краун эфиров имеют широкие перспективы применения [1-3]. Однако процесс получения краун эфиров сложен. Исходя из изложенного, нами разработан более простой способ получения аналогичных соединений, суть которого заключается в синтезе нового соединения – олигометилен салицилового альдегида (ОМСА). Это соединение получается поликонденсацией алкоголята салицилового альдегида с формалином [4,5]. Поликонденсация салицилового альдегида (СА) (один моль) с 1.2-1.5 моль формальдегида проводится в присутствии 2% щелочи при 85-90⁰С в течение 3-5 часов; при этом выход ОМСА составляет 18-24% от суммы реагентов и образуются низкомолекулярные жидкие олигомеры. При осуществлении этой реакции с алкогольатом салицилового альдегида (СА) выход ОМСА достигает 90-95%. С увеличением количества формальдегида в реакционной среде от 0.1 моль до 1.5 моль на один моль СА выходы продукта и ММ олигомеров резко повышаются (I).

Окислительная поликонденсация алкогольата ОМСА и СА в водно-щелочной среде с помощью воздуха при 85-92⁰С приводит к росту выхода целевого продукта, углублению окраски олигомеров от желтого до коричневого. После окислительной поликонденсации и нейтрализации кислотами ОМСА переходит в трехмерную структуру, теряя растворимость и плавкость. Желтый высокомолекулярный ОМСА растворяется в диметилформамиде, тетрагидрофуране, водной щелочи, после прессовки и отверждения приобретает высокую прочность и твердость. В отличие от жидкого низкомолекулярного олигомера высокомолекулярный ОМСА и продукт его окислительной поликонденсации характеризуются высокой термостойкостью. Благодаря включению в состав блоков полисопряженных ароматических цепей, окисленный ОМСА особо термо-стоек

(II). Синтезированные все образцы ОМСА, независимо от молекулярных масс, активно комплексуются с ионами Zn, Co, Ni, Cu, Pb и др., и это дает возможность создания медь Cu^{2+} – ИСЭ на основе новых олигомеров салицилового альдегида. Наши исследования показали, что эти соединения эффективные экстрагенты при селективном извлечении даже микроколичеств меди из водных растворов, содержащих другие цветные металлы. Введение в макромолекулу олигометилена салицилового альдегида блоков макромолекул полиароматических систем позволяет быстро и с высокой точностью определить ионы меди в природных и пластовых водах нефтяных месторождений.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрод готовили по методике [3]. Смесь, содержащую 200 мг поливинилхлорида, 10 мг олигометилена салицилового альдегида и 500 мг пластификатора (дибутилфталата), растворили в 12 мл тетрагидрофурана. Затем полученный раствор вылили в чашку Петри диаметром 50 мм и тетрагидрофуран выпарили при комнатной температуре в течение 48 ч. В результате получили поливинилхлоридную мембрану. Из нее вырезали кусок размером около 12 мм в диаметре и приклеили к полиэтиленовой головке электрода. Перед измерениями мембрану вымачивали в 0.01 М растворе нитрата меди в течение 24 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве солевого моста был использован насыщенный раствор хлористого калия. Электродом сравнения служил хлорид–серебряный электрод. Электрохимическая система выглядит так:



Измерение ЭДС проводили при $25 \pm 0.1^{\circ}C$ с использованием рН-мВ-метра марки 673М.

Коэффициенты селективности мембраны ($K_{Cu/M}$) оценивали методом смешанных растворов, рекомендованным Комиссией ЮПАК, заключающийся в определении селективности при постоянной активности мешающих ионов и переменной активности определяемых ионов. Коэффициент селективности рассчитали по выражению:

$$k_{Cu/M} = a_{Cu} / a_M$$

Выяснено, что величина коэффициента селективности ($K_{Cu/M}$) для Cu^{2+} - селективного электрода практически не изменяется при изменении концентрации олигометилена салицилового альдегида в пределах 3-9% в поливинилхлоридной мембране. Однако при дальнейшем увеличении концентрации олигометилена салицилового альдегида в поливинилхлоридной мембране электродная селективность резко ухудшается. Ухудшение селективности Cu^{2+} -селективного электрода при увеличении концентрации олигометилена салицилового альдегида в поливинилхлоридной мембране, по-видимому, связано с образованием различных типов комплексов на электроде с мешающими ионами. При концентрации олигометилена салицилового альдегида ниже 10%, образование подобных комплексов на электроде не происходит.

При несоответствии ионного радиуса меди размерам полости олигометилена салицилового альдегида электродные свойства медь-селективного электрода ухудшаются. И ионоселективный электрод на основе олигометилена салицилового альдегида (I) по чувствительности и по селективности на два порядка уступает медь-селективному электроду на основе (II).

Показано, что ионоселективный электрод на основе этого вещества обладает химической устойчивостью и воспроизводимостью. Так, в интервале pH 2 – 6 электрод на основе соединения (II) в течение более 100 суток сохраняет воспроизводимость характеристик.

Возможность использования ионоселективного электрода на основе соединения (II) при определении неизвестных микросодержаний меди в водных растворах подтверждали методом «введено-найдено».

Для оценки метрологических характеристик данной методики выполнен анализ проб 0.01м раствора хлористого натрия с различными добавками хлорида меди. Результаты анализа представлены в таблице.

Таблица

Результаты определения меди в водном растворе хлористого натрия

Введено, мкг	Найдено ($m \pm s$), мкг	S_r
3.0	2.7 ± 0.4	0.13
10.0	0.5 ± 0.6	0.06
20.0	19.4 ± 0.8	0.04
30.0	29.4 ± 1.5	0.05
40.0	40.4 ± 0.8	0.02

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что электрод, приготовленный на основе синтезированного нами нового соединения

и разработанная методика по определению меди, отличаются высокой избирательностью и позволяют определить даже микроколичества меди (до 0.1 мкг/мл). С применением указанного метода в промышленных условиях можно добиться более глубокой очистки нефти от промышленных вод, что приведет к оздоровлению окружающей среды.

Экспериментальные работы проводились в институте Геотехнологические проблемы Нефти, Газа и Химии на базе Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии под руководством профессора А.Л.Шабанова.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору А.Л.Шабанову за создание условий для проведения экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цингарелли Р.Д., Мамедова Ю.Г., Шпигун Л.К. // Журн. Аналит. химии. 1995. Т.50. №3. С.286.
2. Ali Reza Fakari et al.// Anal. Chem. 1997. 69.3693.
3. Moody G.J., Thomas J. D.R. In: Ion-selective Elektrodes in Analytical chemistry. New York: Plenum Press, 1978. P.287.
4. Həsənova E.İ., Həjili A.M., Rəhimli A.V. // «Neftkimyası və neft kimya sənayesinin aktual problemləri» e-t konfransının tezisləri. Bakı. 29-31 oktyabr 2001. S.92.
5. Həsənova E.İ., Rəhimli Ə.V. // Kimya və neft kimyası curnalı. 2002. №1(10). S.44.

OLİQOMETİLEN SALİSİL ALDEHİDİ ƏSASINDA YÜKSƏK HƏSSASLIĞA MALİK İONOSELEKTİV ELEKTRODLAR

E.İ.HƏSƏNOVA, Ə.İ.ƏHMƏDOV

XÜLASƏ

Oliqometilen salisil aldehidi əsasında ionoselektiv elektrodlar üçün hazırlanmış membranların elektrokimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, oliqometilen salisil aldehidi mis – Cu²⁺ selektiv elektrodu üçün yüksək həssaslıqlı ionofordur. Elektrodların əsas xassələri həssaslığı, selektivliyi, kimyəvi davamlılığı və təkrarlanmağı öyrənilmişdir.

HIGHSEYSITIVE IONOSELENETIVE ELECTRODES ON THE BASE OF OLIGOMETHYLENE-SALICYL ALDEHYDE

E.I.HASANNOVA, A.I.AKHEMEDOV

SUMMARY

Electrochemical properties of membranes on the base of oligomethylene-salicyl aldehyde were studied. The possibility of their use as electrodeactive substance of membrane of ionoselective electrode reversible by ion of copper was evaluated. The basic characteristics of electrode were studied: sensibility, selenitivity, chemical stability and reproducibility.