

## CENA MERCK

## NOVÉ MOŽNOSTI VYUŽITÍ KOBALT BIS(DIKARBOLLIDOVÉHO) ANIONTU JAKO LIPOFILNÍHO PŘÍDAVKU V MEMBRÁNÁCH IONTOVĚ-SELEKTIVNÍCH ELEKTROD

JIŘÍ TUTSCH<sup>a</sup>, MARTIN KRONDÁK<sup>a</sup>, RADKO VOLF<sup>a</sup>, BOHUMÍR GRÜNER<sup>b</sup> a VLADIMÍR KRÁL<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ústav analytické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, Praha 6, 166 28, <sup>b</sup>Ústav anorganické chemie, Akademie věd ČR, Řež, 250 68  
Martin.Krondak@vscht.cz

Došlo 17.3.04, přijato 5.1.05.

Klíčová slova: kobalt bis(dikarbollid), lipofilní přídatek, iontově-selektivní elektroda

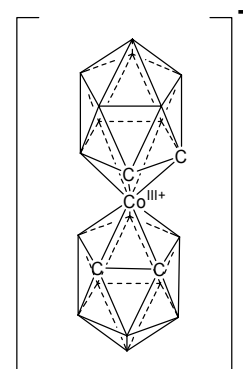
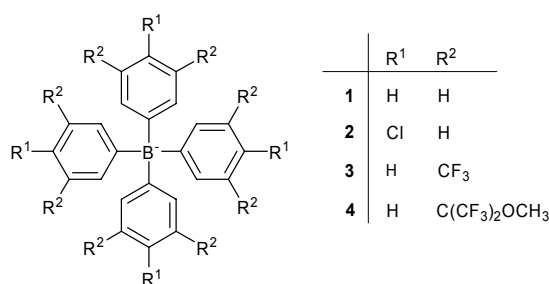
### Úvod

Iontově-selektivní elektrody (ISE) jsou díky jednoduchosti aplikace i instrumentace jedním z nejčastěji používaných analytických nástrojů současnosti. Uplatňují se především v klinické a environmentální analýze. Při obrovském množství vzorků (milióny ročně) se i malé zlepšení jejich parametrů významně projeví. V současnosti se výzkum na poli ISE soustřeďuje na zlepšování selektivity elektrod na primární ion, na snižování detekčních limitů a rozšiřování pracovního rozsahu elektrod i na zlepšování jejich dlouhodobé stability.

Klíčovou složkou každé iontově-selektivní elektrody s kapalnou membránou je ionofor schopný selektivně komplexovat kation či anion. Jeho selektivita a komplexační vlastnosti jsou hlavním faktorem ovlivňujícím rozpoznávací vlastnosti elektrody, nicméně nikoli faktorem jediným. Hledání nových ionoforů je doménou supramolekulární chemie a je věcí profesionální či supramolekulárních chemiků při-

cházet s ionofory, které jsou selektivnější a lepší než jejich předchůdci. Kromě ionoforu se selektivní membrána skládá z polymerního nosiče, nejčastěji PVC, a plastifikátoru, což je nepolární organické rozpouštědlo tvořící prostředí, ve kterém probíhá vlastní interakce iontu analytu s molekulou ionoforu. Poměr těchto dvou látek ovlivňuje mechanické vlastnosti membrány, volba plastifikátoru pak ovlivňuje selektivitu, resp. interference ionoforem nepreferovaných iontů.

Poslední složkou ve výčtu, nikoli však co do významu, je tzv. lipofilní aditivum, které se přímo podílí na tvorbě odezvy elektrody<sup>1-5</sup> založené na nabitých i neutrálních ionoforech<sup>6-10</sup>. Není-li lipofilní aditivum v membráně přítomno, přebírají jeho úlohu nečistoty z jednotlivých složek membrány. Protože jejich množství je neurčité a zdaleka ne optimální, je i funkčnost takovéto membrány omezená. Hlavním cílem lipofilního aditiva je při použití neutrálních receptorů vyrovnat náboj komplexu ligandu se sledovaným analytem a umožnit tak jeho průnik do membrány nebo dvojvrstvy. Náboj lipofilního přídatku je samozřejmě dán analytem, který je stanovován. Pro monitorování kationtů se jako lipofilní aditivum, resp. koreceptor, v současnosti běžně používají alkalické soli derivátů tetrafenylborátů (obr. 1). Nejjednodušší příslušník tetrafenylborátové rodiny je tetrafenylborát sodný (TPB, 1), který však není dostatečně lipofilní a podléhá rozkladu vlivem UV záření a silných kyselin a zásad<sup>10</sup>. Nedostatečná lipofilnost se projevuje jeho pozvolným vymýváním z membrány, která se projeví snížením její životnosti<sup>11</sup>. Z tohoto důvodu je lepší volbou chloroderivát TPB (2), či dnes, ve smyslu lipofilnosti, nejlepší tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)fenyl]



Obr. 1. Lipofilní aditiva na bázi tetrafenylborátu (1-4) a kobalt bis(dikarbollidu) (5)

Jiří Tutsch získal 1. cenu v soutěži o cenu firmy Merck 2004 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie.

borát (3) a tetrakis[3,5-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-methoxypropan-2-yl)fenyl]borát (4) (cit.<sup>11</sup>). Kromě těchto strukturně analogických látek je možné nedostatečně lipofilní aditivum zapolymerovat do skeletu PVC (cit.<sup>11</sup>). Příkladem je zapolymerování látky obsahující sulfoskupinu<sup>12,13</sup>, která má však, na rozdíl od TPB, náboj koncentrovaný na malém objemu a spolu s opačným nábojem analytu tak vznikají nežádoucí coulombické interakce projevující se snížením selektivity membrány<sup>13</sup>.

Vzhledem k nedostatkům takřka výlučně používaných tetrafenylborátů se začaly hledat nové látky splňující požadavky kladené na lipofilní aditivum pro stanovení kationtů, tedy: (i) vysoká lipofilnost, která zabrání vymývání aditiva z membrány, (ii) delokalizovaný náboj a (iii) dostatečná chemická stabilita. Kandidátem splňujícím tato kritéria jsou např. kobalt bis(dikarbollidy)<sup>14</sup>.

Kobalt bis(dikarbollid) [(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>-3-Co]<sup>-</sup> (5)<sup>15,16</sup> má strukturu dvou dvanáctivrcholových klastrů složených z atomů bóru a uhlíku a spojených centrálním atomem kobaltu. Jde o slabě koordinující jednovazný anion s nábojem delokalizovaným na velkém povrchu klastru. Poprvé byl připraven v roce 1965 (cit.<sup>17</sup>) a díky svým vlastnostem, především vysoké chemické a termické stabilitě, dobré rozpustnosti ve středně polárních rozpouštědlech a snadné přípravě, patří k nejvíce studovaným metalokarboranům<sup>16</sup>. Dosud nejvýznamnější oblastí použití tohoto iontu je extrakce radionuklidů Cs<sup>+</sup> a Sr<sup>2+</sup> z vysoce aktivních jaderných odpadů<sup>18</sup>. Za zmínku stojí i jeho možné uplatnění ve vodivých organických polymerech<sup>19–23</sup>. Oproti TPB vykazuje větší odolnost vůči kyselé i alkalické hydrolyze a je relativně odolný i vůči elektrochemické oxidaci. Další jeho nezanedbatelnou výhodou je nepřítomnost aromatického kruhu, čímž je eliminována možnost nežádoucích  $\pi$ - $\pi$  interakcí s aromatickými analyty. Výhodou takových aditiv je možnost jejich modifikace substitucí vodíků na karbolidové klecí např. halogenací<sup>24–27</sup>, což ještě zvýší lipofilitu.

## Experimentální část

PVC membrány byly připraveny dříve popsaným postupem<sup>28</sup> přidáním příslušného receptoru (1,0 mg) do směsi PVC (33,0 mg) a plastifikátoru (66,0 mg). Jako plastifikátor byl použit (2-nitrofenyl)oktylether (oNPOE, Fluka, selectophore grade). Jako ionofory byly použity dicyklohexano-18-crown-6-ether (DCH18C6; Aldrich) a dibenzo-18-crown-6-ether (DB18C6; Aldrich). Kontrolní experiment byl realizován měřením s membránami bez receptoru či bez lipofilního aditiva (tetrafenylborát – Fluka, selectophore grade; kobalt bis(dikarbollid) – Katchem, Praha). Lipofilní přídatek byl v membráně zastoupen 50 mol.% vůči ionoforu. Výsledná směs byla rozpuštěna v tetrahydrofuranu (THF; Fluka; ca. 1 ml na 100 mg směsi), vlita do kovové formičky a nechána 24 hodin, aby se odpařil THF. Z výsledné membrány bylo vyříznuto kolečko o průměru 12 mm a tloušťce ca 0,15 mm, které bylo následně přilepeno na PVC kroužek o vnitřním průměru 8 mm. Takto připravená membrána byla vložena do prů-

točné cely automatického testovacího zařízení ISE vyvinutého na pracovišti autorů<sup>29</sup>. Cella byla umístěna do termostatu s teplotou 25,00 ± 0,01 °C. Uspořádání měřící cely bylo: Ag / AgCl / 0,1 M-KCl / testovaný roztok / PVC membrána / 0,1 M-KCl / AgCl / Ag. Roztoky Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> a Cs<sup>+</sup> o koncentracích 1.10<sup>-1</sup> až 1.10<sup>-8</sup> mol.l<sup>-1</sup> byly připraveny rozpuštěním příslušných dusičnanů v redestilované vodě.

## Výsledky a diskuse

Vzhledem k tomu, že cílem práce bylo zkoumat vliv kobalt bis(dikarbollidového) aniontu, byly jako ionofor použity látky s dobře známou selektivitou a vlastnostmi. První dvě byly dibenzo-18-crown-6-ether a dicyklohexano-18-crown-6-ether, které mají průměr kavity optimální pro komplexaci draselného kationtu (133 pm), a jsou proto pro draselný ion selektivní.

Získaná data lze posuzovat z různých úhlů pohledu. Při srovnání podle ionoforů membrány s dibenzo-18-crown-6-etherem vykazují obecně lepší odezvu v širším rozsahu koncentrací než membrány s ionoforem na bázi dicyklohexano-18-crown-6-etheru. Příslušné pracovní rozsahy a směrnice jsou uvedeny v tabulce I. Podle očekávání elektrody založené na tomto typu ionoforů vykazují preferenci vůči draselnému iontu. Odezva na malý ion lithia byla velmi nízká. Neschopnost lithia vyplnit kavitu crownu a nedefinovaná extrakce aniontu, který je lipofilnější než Li<sup>+</sup>, vede k nepředpověditelné odezvě elektrody. Další člen řady alkalických kovů je sodík, který je již vážnějším interferentem v reálných vzorcích. Pracovní rozsah je užší než u draslíku a směrnice je rovněž nižší. Kation, který nejlépe vyplňuje kavitu ionoforu – draslík, vykazuje nejlepší odezvu. Nejvýznamnějším interferentem pro draselné ionty je NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nicméně vzdálenost odezvy na draselné ionty od odezvy na amonné ionty je větší pro membrány, ve kterých je jako lipofilní aditivum kobalt bis(dikarbollid), než pro elektrody s TPB. Odezvy na největší alkalické kovy – rubidium a cesium – jsou nižší pro K<sup>+</sup>, ale vyšší pro amonné ionty.

Druhá série měření byla provedena s dicyklohexano-18-crown-6-etherem jako ionoforem. Ačkoli tyto elektrody mají o něco horší parametry, než elektrody s dibenzo-18-crown-6-etherem, trendy jsou shodné. Elektrody vykazují nízkou odezvu na lithné kationty, vyšší na sodné ionty a nejvyšší na draselné a rubidné ionty. Preference draslíku není velkým překvapením vzhledem k velikosti kavity crown-etheru, nicméně stejná odezva na rubidné ionty může být vysvětlena synergickým efektem vyšší lipofilnosti a nepříliš odlišné velikosti kationtu.

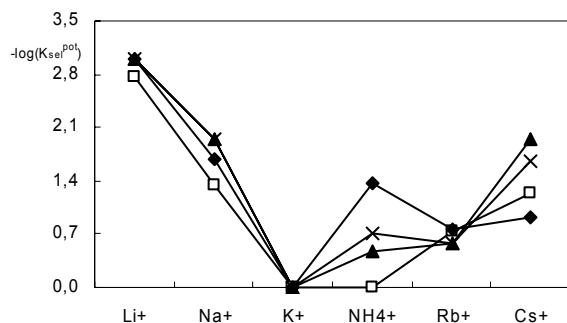
Pokud jde o lipofilních aditiva, TPB vykazují předpokládaný průběh selektivit (obr. 2) se zřejmou preferencí K<sup>+</sup>. Zavedení kobalt bis(dikarbollidu) do membrány s dibenzo-18-crown-6-etherem snižuje její odezvu na amonné ionty a zvyšuje selektivitní koeficient. Odezvy membrán s dicyklohexano-18-crown-6-etherem, ačkoli jsou o něco horší než pro dibenzo-18-crown-6-ether, zachovávají stejný průběh selektivit.

Tabulka I

Citlivosti a pracovní rozsahy elektrod obsahujících lipofilní aditiva na bázi tetrafenylborátu (1) a kobalt bis(dikarbollidu) (5) vůči kationtům alkalických kovů

Ionofor, lipofilní aditivum	Li <sup>+</sup>		Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>		Rb <sup>+</sup>		Cs <sup>+</sup>		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
	směrnice [mV] <sup>a</sup>	prac. rozsah [mol.l <sup>-1</sup> ]	směrnice [mV] <sup>a</sup>	prac. rozsah [mol.l <sup>-1</sup> ]	směrnice [mV] <sup>a</sup>	prac. rozsah [mol.l <sup>-1</sup> ]	směrnice [mV] <sup>a</sup>	prac. rozsah [mol.l <sup>-1</sup> ]	směrnice [mV] <sup>a</sup>	prac. rozsah [mol.l <sup>-1</sup> ]	směrnice [mV] <sup>a</sup>	prac. rozsah [mol.l <sup>-1</sup> ]
1	2	– <sup>b</sup>	3	– <sup>b</sup>	15	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-1</sup>	18	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	25	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-1</sup>	16	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>
5	6	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-1</sup>	12	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-1</sup>	24	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-1</sup>	12	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-1</sup>	33	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-1</sup>	8	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-1</sup>
DB18C6	3	– <sup>b</sup>	7	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup>	10	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-1</sup>	12	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-1</sup>	8	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-1</sup>	8	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-1</sup>
DCH18C6	14	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	17	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	28	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	29	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	19	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	28	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>
DB18C6 + 1	11	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-1</sup>	27	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	49	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	37	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	29	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	37	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>
DCH18C6 + 1	22	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup>	24	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-1</sup>	46	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	37	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	31	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-1</sup>	35	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>
DB18C6 + 5	14	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup>	36	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-1</sup>	55	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	41	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	38	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	30	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>
DCH18C6 + 5	27	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup>	27	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-1</sup>	51	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	41	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	32	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	43	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>

<sup>a</sup> Směrnice je v mV na řád koncentrace, <sup>b</sup> nedostatečně lineární odezva



Obr. 2. Průběh selektivních koeficientů (metodou separátních roztoků) pro použité lipofilní přídavky a ionofory; □ dibenzocrown s TPB, ◆ dibenzocrown s kobalt bis(dikarbollidem), × dicyklohexanocrown s TPB, ▲ dicyklohexanocrown s kobalt bis(dikarbollidem)

## Závěr

Experimenty popsané v této práci demonstrují možnost použití kobalt bis(dikarbollidového) aniontu jako lipofilního aditiva pro membránové kapalné elektrody. Výsledky ukazují, že karbollid funguje v ISE stejně či lépe než rutinně používaný TPB a zlepšuje funkci membrány.

Navíc vlastnosti karbollidu důležité pro ISE, jako je např. lipofilnost, mohou být dále modifikovány substitucí na karbollidové kleci. Z těchto důvodů jsou kobalt bis(dikarbollidy) atraktivní látkou pro vývoj elektrochemických senzorů.

*Tato práce byla realizována za finanční podpory MŠMT (MSM 223400008).*

## LITERATURA

- Bühlmann P., Umezawa Y., Rondinini S., Vertova A., Pigliucci A., Bertasago L.: *Anal. Chem.* 72, 1843 (2000).
- Mirsky V. M.: *Sensors I*, 13 (2001).
- Schaller U., Bakker E., Pretsch E.: *Anal. Chem.* 67, 3123 (1995).
- Tohda K., Umezawa Y., Yoshihigawa S., Hashimoto S., Kawasaki M.: *Anal. Chem.* 34, 570 (1995).
- Yajima S., Tohda K., Bühlmann P., Umezawa Y.: *Anal. Chem.* 59, 1919 (1997).
- Amemiya S., Bühlmann P., Pretsch E., Rusterholz B., Umezawa Y.: *Anal. Chem.* 1618 (2000).
- Mi Y., Bakker E.: *J. Electrochem. Soc.* 144, L27 (1997).
- Petrukhin O. M., Frankiisky Ye. V., Kharitonov A. B., Urusov Yu. I., Baulin V. Ye.: *Anal. Chim. Acta* 385, 125 (1999).

9. Pungor E.: *Sensors I*, 1 (2001).
10. Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E.: *Chem. Rev.* 97, 3087 (1997).
11. Bakker E., Pretsch E.: *Anal. Chim. Acta* 309, 7 (1995).
12. Kimura K., Sunagawa T., Yajima S., Miyake S., Yokoyama M.: *Anal. Chem.* 70, 4309 (1998).
13. Rosatzin T., Bakker E., Suzuki K., Simon W.: *Anal. Chim. Acta* 280, 197 (1993).
14. Krondak M., Volf R., Král V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 66, 1659 (2001).
15. Hawthorne M. F., Young D. C., Andrews T. D., Howe D. V., Pilling R. L., Pitts A. D., Reintjes M., Warren L. F. jr., Wegner P. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 879 (1968).
16. Sivaev I. B., Bregadze V. I.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 64, 783 (1999).
17. Hawthorne M. F., Andrews T. D.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1965, 443 (1965).
18. Rais J., Gruner B.: *Solvent Extraction, Ion Exchange*, (Marcus J., Ed.). Marcel Dekker, New York 2004.
19. Llop J., Masalles C., Viñas C., Teixidor F., Sillanpaa R., Kivekas R., Dalton R.: *Transaction* 4, 556 (2003).
20. Masalles C., Borros S., Viñas C., Teixidor F.: *Adv. Mater.* 12, 1199 (2000).
21. Masalles C., Teixidor F., Borros S., Viñas C.: *J. Organomet. Chem.* 657, 239 (2002).
22. Masalles C., Borros S., Viñas C., Teixidor F.: *Anal. Bioanal. Chem.* 372, 513 (2004).
23. Teixidor F., Viñas C., Demonceau A., Nunez R.: *Pure Appl. Chem.* 75, 1305 (2003).
24. Hurlburt P. K., Miller R. L., Abney K. D., Foreman T. M., Butcher R. J., Kinkead S. A.: *Inorg. Chem.* 34, 5215 (1995).
25. Matel L., Macasek F., Rajec P., Hermanek S., Plesek J.: *Polyhedron I*, 511 (1982).
26. King B. T., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* 122, 10255 (2000).
27. Santos E. C., Pinkerton A. B., Kinkead S. A., Hurlburt P. K., Jasper S. A., Sellers C. W., Huffman J. C., Todd L. J.: *Polyhedron* 19, 1777 (2000).
28. Krondak M., Shishkanova T. V., Holakovský R., Volf R., Stibor I., Král V.: *Anal. Chim. Acta* 448, 19 (2001).
29. Březnová H., Volf R., Král V., Sessler J. L., Try A. C., Shishkanova T. V.: *Anal. Bioanal. Chem.* 375, 1193 (2003).

**J. Tutsch<sup>a</sup>, M. Krondak<sup>a</sup>, R. Volf<sup>a</sup>, B. Grüner<sup>b</sup>, and V. Král<sup>a</sup>** (<sup>a</sup> *Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*, <sup>b</sup> *Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **New Possibilities of Application of Cobalt Bis (dicarbollide) Anion as a Lipophilic Additive in Ion-Selective Electrode Membranes**

Selectivity and sensitivity of PVC membrane electrodes are dramatically influenced not only by a specific receptor but also, especially for neutral ionophores, by additional lipophilic coreceptor. We describe novel systems based on classic cation receptors and a highly lipophilic cobalt bis(1,2-dicarbollide), a bulky, weakly coordinating anion with delocalized charge. The function of the novel coreceptor is demonstrated by the use of dibenzo-18-crown-6 or dicyclohexano-18-crown-6 as ionophore in combination with a classic lipophilic additive and a cobalt bis(dicarbollide). The obtained data show its higher efficiency, which makes this coreceptor suitable for cation detection and development of novel sensors.

Dovolujeme si upozornit na článek

**Zbyněk Plzák**  
**ČESKÉ PŘEKLADY METROLOGICKÝCH TERMÍNŮ**

který vyšel v tomto časopise v čísle 1/2005 na str. 65–66

a zároveň se omlouváme autorovi, že tento článek nebyl zařazen do obsahu tohoto čísla.