CZU: 547.584:546.47:544.6.076.327 https://doi.org/10.59295/mabt2026.25

STUDIUL FTALOCIANINELOR DE ZINC ÎN CALITATE DE MATERIALE ELECTROACTIVE PENTRU ELECTROZI Zn^{2+}-SELECTIVI

Mariana DÎRU[1,2], Tamara POTLOG[1], Ion LUNGU[1], Andreea BEJENARI[2]

[1] LCȘ „Materiale Organice/Anorganice în Optoelectronică", Institutul de Fizică Aplicată,
[2]Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat

În articol sunt prezentate rezultatele studiului ftalocianinei de zinc și tetracarboxiftalocianinei de zinc în calitate de ionofori ai electrozilor cu matrice polimerică, senzitivi la prezența ionilor de zinc. Pe baza acestor compuși au fost asamblați doi electrozi ion-selectivi: EIS_1 și EIS_2. Electrozii manifestă o funcție cationică cu respectarea funcției Nernst în domeniul de concentrații $10^{-2} – 10^{-5}$ mol/L, cu un timp de răspuns de 10 - 20 secunde. Constantele potențiometrice de selectivitate indică o interferență mai pronunțată asupra măsurărilor potențiometrice din partea ionilor de aluminiu. Senzorii au fost testați în calitate de electrozi indicator în titrări potențiometrice a probelor model ce conțineau ioni Zn^{2+}, iar rezultatele obținute indică posibilitatea utilizării acestora pentru determinarea punctului de echivalență cu o bună precizie.

Cuvinte-cheie: ftalocianină de zinc, electrod ion selectiv, potențiometrie.

STUDY OF ZINC PHTHALOCYANINES AS ELECTROACTIVE MATERIALS FOR Zn^{2+}-SELECTIVE ELECTRODES

Abstract

The article presents the results of the study of zinc phthalocyanine and zinc tetracarboxyphthalocyanine as ionophores of polymer matrix electrodes sensitive to the presence of zinc ions. Based on these compounds, two ion-selective electrodes were assembled: EIS_1 and EIS_2. The electrodes exhibit a cationic function in compliance with the Nernst function in the concentration range $10^{-2} – 10^{-5}$ mol/L, with a response time of 10 - 20 seconds. The potentiometric selectivity constants indicate a more pronounced interference on the potentiometric measurements from aluminum ions. The sensors were tested as indicator electrodes in potentiometric titrations of model samples containing Zn^{2+} ions, and the results obtained indicate the possibility of using them to determine the equivalence point with good accuracy.

Keywords: zinc phthalocyanine, ion selective electrode, potentiometry.

Introducere

Ionii de zinc se găsesc în diverse probe reale, de ex. în preparatele farmaceutice: comprimate efervescente ZINKIT, pudră pentru copii, comprimate de gluconate de zinc ș. a. Farmacopeea Europeană recomandă metoda de titrare complexonometrică pentru determinarea conținutului de zinc în preparate medicamentoase [1]. Titrarea clasică se bazează pe fixarea punctului de echivalență cu utilizarea indicatorilor de culoare, iar titrarea potențiometrică se bazează pe utilizarea electrozilor senzitivi la prezența ionilor de zinc. A doua metodă prezintă rezultate cu o precizie mai mare fiindcă este eliminată eroarea de indicator. Electrozi Zn^{2+}-senzitivi au la bază o substanță ion-activă, care se caracterizează prin solubilitate foarte mica în apă, stabilitate înaltă și ionizare cu asigurarea prezenței în matrice a ionului la care este sensibil electrodul. În acest scop au fost studiați și aplicați compuși coordinativi, baze Schiff și substanțe organice (pro liganzi) care pot forma compuși coordinativi cu ionii la care sunt sensibili electrozii [2-5]. Acest studiu a pornit de la ipoteza utilizării ftalocianinelor de zinc în calitate de materiale electroactive pentru electrozi Zn^{2+}-senzitivi.

Metode și materiale aplicate

Reactivi, apartaj și accesorii

Reactivii organici şi anorganici de calitate superioară (97,00-99,99%) au fost procuraţi de la companiile „Sigma-Aldrich”, „Acros Organics” sau „Alfa Aesar”, fiind folosiţi în procesul experimental fără o purificare prealabilă.

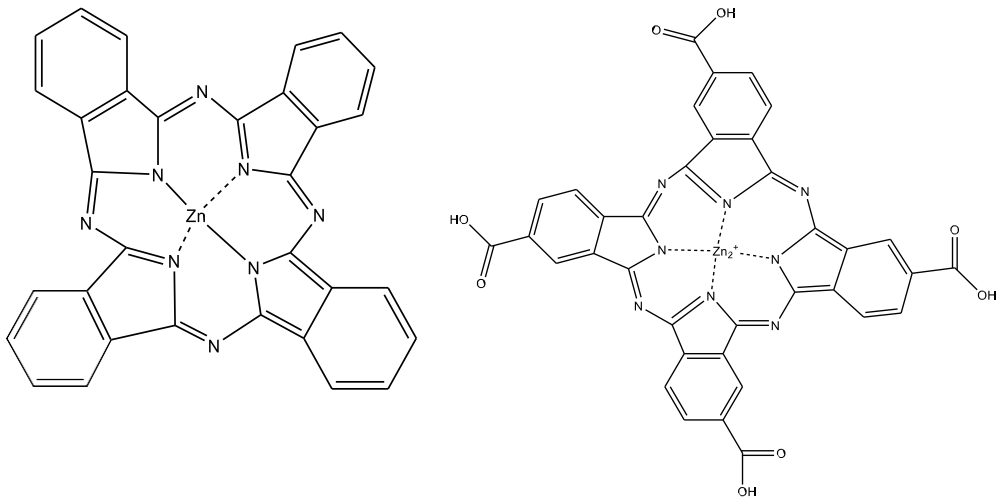
Măsurarea tensiunii electromotoare (TEM) pentru soluţiile de Zn^{2+} cu diferite concentraţii s-a efectuat cu ajutorul unui pH-metru-milivoltmetru 3310 JENWAY. În calitate de electrod de referinţă a fost utilizat electrodul de Ag/AgCl, iar cei indicator – confecţionaţi în acest studiu. Reprezentarea schematică a celulei electrochimice pentru sistemul dat este:

Ag, AgCl/ KCl (3 mol/L)/ soluţia analizată/ membrana PVC/ Zn^{2+} (0,100 mol/L), KCl (0,005 mol/L)/ AgCl, Ag [2].

Prepararea membranei polimerice şi asamblarea electrozilor [3-5]

O probă de clorură de polivinil (PVC) cu masa de 0,300 g se dizolvă prin agitare în tetrahidrofuran și spre sfârșit se adaugă 0,600 g plastifiant - eterul 2-nitrofeniloctilic (NE). După omogenizarea amestecului se adaugă 0,020 g de material electroactiv – ftalocianina de zinc pentru EIS_1 și 2,9,16,23-tetracarboxiftalocianina de zinc pentru EIS_2. Sistemele obţinute se toarnă într-o capsulă Pettri cu diametrul de 50 mm şi se lasă pentru 24 de ore, timp suficient pentru evaporarea tetrahidrofuranului. La expirarea acestui timp se formează un film subţire cu grosimea de ~0,5 mm, de culoare verde, din care se taie discuri cu diametrul 12 mm, care se încleie cu o soluţie de polimer în tetrahidrofuran la capătul tubului polimeric pregătit anterior (tub din PVC). Senzorii confecționați, EIS_1 și EIS_2, au fost precondiționați în soluție de sulfat de zinc cu concentraţia de 0,1 mol/L timp de 24 de ore. Cavitatea tubului suport al fiecărui senzor s-a umplut cu o soluţie internă care conţine 2,0 mL de $ZnSO_4$ de 0,1 mol/L şi 0,2 mL de KCl de 0,005 mol/L.

Rezultate obținute și discuții



a b

Figura 1. Formulele de structură ale ftalocianinei de zinc (a) și 2,9,16,23-tetracarboxiftalocianina de zinc (b)

Ftalocianinele de zinc (figura 1) sunt substanțe cu o stabilitate chimică și termică destul de înaltă [6], aceste proprietăți au stat la baza inițierii studiului din această lucrare.

Pentru electrozii EIS_1 și EIS_2, care au în calitate de ionofori ftalocianinele prezentate în figura 1, au fost determinați parametrii funcționali: funcția, domeniul de concentrații în care se respectă funcția Nernst, limita de detecție, timpul de răspuns, constante potențiometrice de selectivitate, domeniul optim de pH de funcționare.

Senzorii EIS_1 și EIS_2 au fost calibrați utilizând soluții standard de Zn^{2+}, iar curbele de calibrare (figura 2, figura 3) indică o funcție cationică, au aspect descendent, cu respectarea funcției Nernst în domeniul de concentrații 10^{-2} – 10^{-5} mol/L, limita de detecție de ordinul 10^{-5} mol/L și timpul de răspuns 10 - 20 secunde. Apariția potențialului la interfețele membrană ↔ soluție se datorează echilibrului:

$$Zn^{2+}_{\text{(soluție externă)}} \leftrightarrow Zn^{2+}_{\text{(membrană polimerică)}} \leftrightarrow Zn^{2+}_{\text{(soluție internă).}}$$

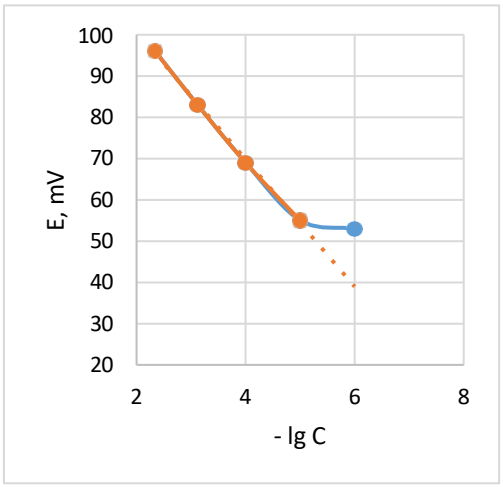


Figura 2. Curba de calibrare pentru EIS_1

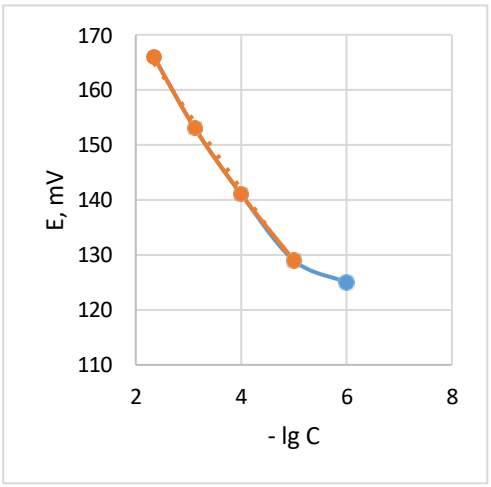


Figura 3. Curba de calibrare pentru EIS_2

Constantele potențiometrice de selectivitate au fost determinate prin metoda soluțiilor separate [7]. Metoda constă în măsurarea diferenței de potențial a celulei într-o soluție ce conține doar ionul primar A, în acest caz Zn^{2+}, apoi în altă soluție ce conține doar ionul interferent B.

Calculele se efectuează după formula:

$$\log K^{pot}_{A.B} = \frac{(E_B - E_A)\cdot Z_A}{0.059} + \left(1 - \frac{Z_A}{z_B}\right) lg a_A$$

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.

Rezultatele obținute (tabelul 1), indică o selectivitate înaltă în raport cu ionii de sodiu și potasiu. Interferență mai pronunțată se atestă, pentru ambii electrozi, în prezența ionilor de aluminiu.

Constantele potențiometrice de selectivitate au fost determinate în raport cu cationii prezenți în unele preparate farmaceutice: ionul de sodiu – în soluție fiziologică, ionul de potasiu – în soluții utilizate pentru tratarea dezechilibrelor hidrolitice, ionii de magneziu și aluminiu – în medicamente antiacide, ionul de calciu – în medicamente utilizate pentru prevenirea carențelor de calciu.

Tabelul 1. Constantele potențiometrice de selectivitate pentru EIS_1 și EIS_2

Ionul interferent	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}
$K_{A/B}^{pot}$, EIS_1	$2{,}75 \cdot 10^{-6}$	$2{,}57 \cdot 10^{-6}$	$8{,}52 \cdot 10^{-4}$	$6{,}16 \cdot 10^{-4}$	$1{,}90 \cdot 10^{-4}$
$K_{A/B}^{pot}$, EIS_2	$7{,}58 \cdot 10^{-6}$	$9{,}77 \cdot 10^{-6}$	$1{,}34 \cdot 10^{-4}$	$7{,}94 \cdot 10^{-4}$	$1{,}29 \cdot 10^{-4}$

Un parametru foarte important pentru analizele potențiometrice în sisteme apoase este pH-ul. Ionii de zinc hidrolizează, iar pH-ul soluțiilor este influiențat de natura anionilor, de valoarea produsului de solubilitate a hidroxidului de zinc și de concentrația cationilor de zinc. În sursa [8] sunt prezentate intervalele de pH de formare a hidroxidului de zinc în funcție de concentrația ionilor. Astfel, pentru $[Zn^{2+}] = 10^{-1}$ mol/L, domeniul de pH de formare a hidroxidului $Zn(OH)_2$ este 6,2 - 12,0, pentru $[Zn^{2+}] = 10^{-3}$ mol/L, pH = 7,2 – 12,0, iar pentru $[Zn^{2+}] = 10^{-5}$ mol/L, pH = 8,4 – 11,8. Aceste valori ne indică domeniile de pH de utilizare a electrozilor Zn^{2+}-selectivi; la concentrația 0,1 mol/L, în domeniul de pH al soluțiilor 2,0 – 6,2, la un pH mai mic de 2,0 are loc degradarea fizico-chimică a membranei polimerice, iar la un pH mai mare de 6,2 în sistemul apos sunt prezente speciile Zn^{2+}, $Zn(OH)^+$ și $Zn(OH)_2$ și nu va fi posibilă determinarea potențiometrică cantitativă a conținutului total de zinc. Odată cu micșorarea concentrației ionilor de zinc se mărește domeniul optim de pH de funcționare a electrozilor, când $[Zn^{2+}] = 10^{-3}$ mol/L vom avea domeniul optim de pH de funcționare cuprins în intervalul 2,0 – 7,2, iar pentru $[Zn^{2+}] = 10^{-5}$ mol/L – pH = 2,0 – 8,4.

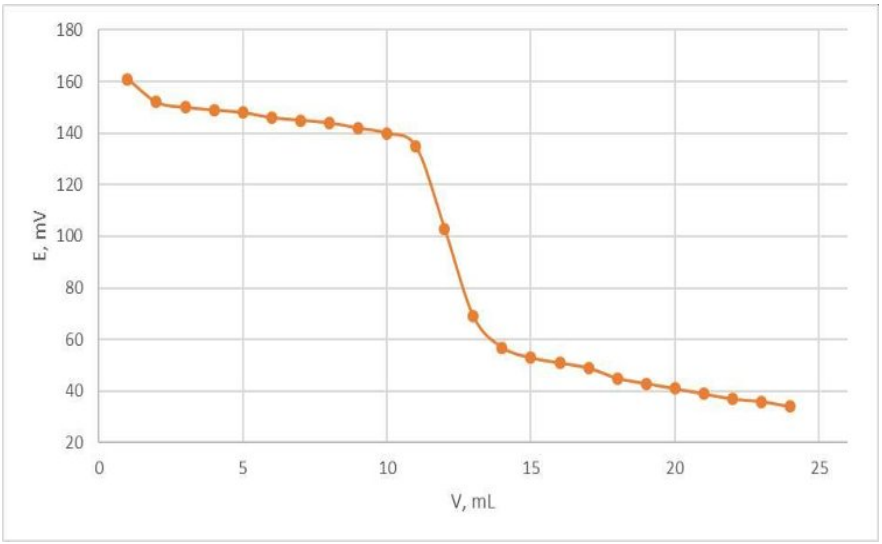


Figura 4. Curba integrală de titrare a soluției model ce conține ioni de zinc cu soluție de hidroxid de sodiu 0,1 mol/L, utilizând în calitate de electrod indicator EIS_2

Electrozii asamblați au fost testați în calitate de indicatori în titrarea potențiometrică a soluțiilor standard ce conțineau ioni de zinc cu soluție standard de hidroxid de sodiu. Metoda titrării potențiometrice constă în măsurarea variației forței electromotoare în funcție de volumul de titrant adăugat. Celula potențiometrică este alcătuită dintr-un electrod indicator (electrod ion-selectiv) și un electrod de referință. Curba de tritrare (figura 4) indică un salt de titrare semnificativ, cu un potențial cuprins în intervalul 140 mV – 60 mV, iar această variație confirmă o precizie înaltă a determinării punctului de echivalență.

Valorile parametrilor funcționali nu indică o diferență semnificativă pentru EIS_1 și EIS_2, deci, la modificare ionoforului din matricea polimerică (ftalocianina de zinc cu 2,9,16,23-tetracarboxiftalocianina de zinc) nu se produc modificări majore în activitatea senzorilor.

Concluzii

Au fost preparate membrane polimerice, pe bază de clorură de polivinil, utilizând în calitate de ionofori ftalocianina de zinc și 2,9,16,23-tetra(carboxi)ftalocianină de zinc. Din membranele polimerice preparate au fost asamblați senzori potențiometrici și precondiționați în soluții ce conțineau ioni de Zn^{2+}, EIS_1 și EIS_2. În urma prelucrării rezultatelor experimentale obținute în procesul de calibrare s-a constatat că senzorii manifestă o funcție cationică, cu respectarea funcției Nernst în domeniul de concentrații: 10^{-2} – 10^{-5} mol/L, cu un timp de răspuns 10 - 20 secunde. Senzorii au fost testați în calitate de electrozi indicatori în titrare potențiometrică a soluției model de sulfat de zinc cu soluție de hidroxid de sodiu. Curbele de titrare indică posibilitatea determinării punctului de echivalență cu o precizie înaltă.

Mulțumiri

Această lucrare a fost susținută financiar de Ministerul Educației și Cercetării al Republicii Moldova, USM, subprogramul „Proiectarea Arhitecturilor Supramoleculare pe Bază de Derivați de Ftalocianină Metalică-Nanoparticule Funcționalizate cu Aplicații în Medicină” #011209.

Referințe:

1. European Pharmacopoeia 7.0, Monographs T-Z.
2. DÎRU, M., VÎLCU, E. Electrod fluor-selectiv. In: Studia Universitatis Moldaviae (Seria Științe Reale și ale Naturii), nr. 6 (106), 2017, ISSN 1814-3237 /ISSNe 1857-498X, pp. 93-96, CZU: 543.257.1:546.76.
3. ISA, I., NOOR, S., JUAHIR, Y., HASHIM, N., AHMAD, M., KAMARI, A., MOHAMED, A., AB GHANI, S., WARDANY, N. Zinc(II) Selective Electrode based on Polymeric Membrane of 2,6-Diacetylpyridinebis(benzenesulfonylhydrazide) Ligand. In: International Journal of Electrochemical Science, 2014, vol. 9, pp. 4512-4522. https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)08109-9
4. GUPTA, V., GOAYAL, R., KHAYAT, M., KUMAR, P., BACHHETI, N. A new Zn(II)-selective potentiometric sensor based on 4-tert-butylcalix[4]arene in PVC matrix. In: Talanta, 2006, vol. 9, pp. 1149–1155. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.12.040.
5. CHANDRA, S., SINGH, D. Zinc(II) selective poly(vinyl chloride) membrane ISE using a macrocyclic compound 1,12,14-triaza-5,8-dioxo-3(4),9(10)-dibenzoylcyclopentadeca-1,12,14-triene as neutral carrier. In: Journal of Saudi Chemical Society, 2010, vol. 14, pp. 55-60. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2009.12.009
6. VASILJEVIĆ, B., PREKODRAVAC, J., RANĐELOVIĆ, M., MITROVIĆ, J., BOJIĆ, A., KATNIĆ, S., MOMČILOVIĆ, M., MARINKOVIĆ, D. Enhanced thermal stability and excellent electrochemical and photocatalytic performance of needle-like form of zinc-phthalocyanine. In: Ceramics International, 2024, vol. 50, pp. 49459-49469. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.09.290
7. EGOROV, V., ZDRACHEK, E., NAZAROV, V. Potentiometric Selectivity Coefficients: Problems of Experimental Determination. In: Journal of Analytical Chemistry, 2014, Vol. 69, No. 6, pp. 535–541. https://doi.org/10.1134/S1061934814060057
8. POVAR, I., PINTILIE, B., SPÎNU, O. Aplicații practice la reacțiile în sisteme omogene și eterogene apoase (Echilibre chimice complexe). Chișinău: CEP USM, 2021, 280 p. ISBN 978-9975-158-99-2.

Date despre autori:



Mariana DÎRU, dr., conf. univ., Departamentul Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
e-mail: mariana.diru@usm.md
ORCID: 0000-0003-1410-7821



Tamara POTLOG, dr., conf. univ., cercetător științific coordonator, Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
e-mail: tpotlog@gmail.com
ORCID: 0000-0003-1243-9371



Ion LUNGU, dr., cercetător științific superior, Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
e-mail: ion.lungu@usm.md; ionlungu.usm@gmail.com
ORCID: 0000-0002-7117-672X



Andreea BEJENARI, studentă an. III, programul 0500.2 Chimie biofarmaceutică, Departamentul Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
e-mail: abejenari09@gmail.com