

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОТЕНЦІАЛІВ ІОНОСЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

© Погребенник В.Д., Романюк А.В., 2008

Експериментально досліджено потенціали іоноселективних електродів. Показано, що хлоридні, нітратні, фторидні, калій-, натрій-, срібні-, бром-іоноселективні електроди можна використати для експресного контролю вод.

Potentials ionselective electrodes are experimentally investigated. It is shown, that chloride, nitrate, fluoride, potassium, sodium, silver, bromine ionselective electrodes it is possible to use for the express control of waters.

Вступ. Застосування потенціометричного методу аналізу із використанням іоноселективних електродів для експресного контролю вмісту неорганічних компонентів у водах має широкі перспективи з огляду на достатньо високу чутливість їхнього визначення ($10^{-7} \dots 10^{-4}$ моль/дм³) і широкий інтервал концентрацій, що визначаються, (3...7 порядків), доступність апаратного оформлення, можливості автоматизації методів контролю та використання обчислювальної техніки для пришвидшення вибору необхідного алгоритму вимірювань та опрацювання результатів аналізу, розширення асортименту вимірюваних компонентів та підвищення селективності їхнього визначення з використанням впливу різних фізико-хімічних чинників на електродну функцію іоноселективних електродів (рН, температура, природа і концентрація фонового електроліту, введення органічних розчинників і комплексоутворювачів тощо).

Основні проблеми потенціометричних методів контролю найчастіше пов'язані із низькою якістю іоноселективних електродів (недостатня селективність, різке зниження чутливості мембран у часі, повільність електродних процесів) [1–4].

Досягти стабільних і відтворюваних результатів аналізів, розширення асортименту контрольованих показників якості вод, високих чутливості і селективності аналітичних визначень можна як удосконаленням іоноселективних мембран, так і використанням впливу різних чинників на електродну функцію іоноселективних електродів.

Метою роботи є дослідження на модельних зразках вод впливу фонових концентрацій різних катіонів і аніонів на зміну електродного потенціалу іоноселективних електродів.

Результати експериментальних досліджень. Досліджували електроди для визначення аніонів (хлориди, фториди, броміди, нітрати) і катіонів (літій, калій, натрій, срібло) виробництва м. Гомель, ВО “Потенціал” (м. Санкт-Петербург) та фірми “Критур” (Чехія). Іони хлору, фтору та нітрати належать до компонентів питних вод, концентрація яких регламентована. Вміст таких компонентів, як натрій та калій та мікрокомпонентів – бромідів, літію та срібла також визначає якість та тип води.

Отримано такі результати.

Калій-іоноселективний електрод з нейтральною мембраною (м. Гомель).

Залежність потенціалу калій-селективного електрода (E) від концентрації іонів калію має прямолінійний характер у діапазоні концентрацій від 10^{-5} моль/дм³ до 10^{-1} моль/дм³ (рис. 1). Кругість електродної функції (R) при $T=16$ °С становить 46 мВ, що значно нижче від теоретичної величини $k=2,3 RT/F= 59,12$ мВ (25 °С) у рівнянні Нернста

$$F = F^o + k \lg C_{K^+}, \quad (1)$$

де F^o – стала за цієї температури величина (нульовий потенціал); C_{K^+} – концентрація іонів калію (моль/дм³).

Як електрод порівняння використовували електрод Эср-01 виробництва ВО “Потенціал” (м. Санкт-Петербург), що має потенціал 1046 ± 3 мВ щодо хлорсрібного електрода.

У табл. 1 наведено дані концентраційної залежності потенціалу калій-селективного електрода.

Таблиця 1

Вплив концентрації на потенціал K^+ -електрода

Концентрація C_K , моль/дм ³	0	10^{-5}	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}
E , мВ	1341	1359	1412	1437	1459	1502	1532	1546

Досліджено вплив катіонів натрію, калію, кальцію та магнію на величину потенціалу за рівнянням Нікольського

$$E = \text{const} + k \lg(C_{K^+} + K_c C_{X^{z_x/z_k}}), \quad (2)$$

де E – потенціал електрода у розчині з концентрацією калію і концентрацією стороннього катіона C_X ; z_X і z_K – заряди іонів X і K^+ відповідно, а K_c – коефіцієнт селективності.

У табл. 2 наведено розраховані за рівнянням (2) коефіцієнти селективності для деяких іонів металів, які свідчать про високу селективність досліджуваного електрода до калію. Практично тільки кальцій може заважати визначенню калію при п'ятикратному надлишкові, тоді як натрій, літій, амоній можуть впливати на потенціал калієвого електрода тільки при стократному надлишкові, а кальцій і магній практично не впливають. Електрод також малочутливий до природи аніонів.

Таблиця 2

Коефіцієнти селективності калієвого електрода

K_c	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-5}	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$
Іони металів	Na^+	Li^+	Ca^+	NH_4^+	H^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}

Отже, калій-селективний електрод можна використати для визначення концентрації K^+ у водах у широкому інтервалі концентрацій від $0,4$ мг/дм³ до 4 мг/дм³ методом прямої потенціометрії.

Натрій-іоноселективний скляний електрод (м. Гомель).

Залежність потенціалу електрода від концентрації іонів натрію описується рівнянням Ернста в діапазоні концентрацій від 1 моль/дм³ до 10^{-4} моль/дм³ (рН=6,1) (рис. 1, табл. 3).

Таблиця 3

Вплив концентрації на потенціал натрієвого електрода

Концентрація Na^+ , моль/дм ³	1	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$
E , мВ	957	1007	1042	1059	1104	1111	1127	1129

Крутість електродної функції становить 50 мВ. Коефіцієнти селективності натрієвого електрода щодо інших катіонів (табл. 4) свідчать про його невисоку селективність.

Таблиця 4

Коефіцієнти селективності натрієвого електрода

K_c	200	150	0,2	0,1	0,2	0,02	0,02
Іони металів	Ag^+	H^+	Li^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}

Вплив іонів калію починається вже за їхнього десятикратного надлишку. В умовах високої іонної сили (1 М $NaNO_3$) впливає природа аніонів.

Літій-іоноселективний скляний електрод (м. Гомель).

Прямолінійність функції Нернста електрода зберігається у дуже вузькому інтервалі концентрацій ($10^{-1} \dots 10^{-2}$ моль/дм³), $k=46$ мВ (рис. 1). Коефіцієнт селективності електрода щодо катіонів натрію становить 100, що свідчить про практичну непридатність електрода для вимірювання концентрації літію у природній воді ні за чутливістю, ні за селективністю. Низьку чутливість та селективність літійового електрода відзначено також у праці [1].

Срібний-іоноселективний кристалічний електрод (м. Гомель).

Електродна функція описується рівнянням Нернста у діапазоні концентрацій від 10^{-1} до 10^{-5} моль/дм³ (рис. 1) з крутістю електродної функції 57 мВ при температурі 17 °С, близькою до теоретичної.

Інтервал рН, в якому працює електрод, становить 2...9.

Значення потенціалу електрода у широкому інтервалі концентрацій катіонів срібла наведено у табл. 5.

Таблиця 5

Вплив концентрації на потенціал срібного електрода

Концентрація Ag ⁺ , моль/дм ³	10^{-1}	$2,5 \cdot 10^{-1}$	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
<i>E</i> , мВ	1590	1558	1534	1475	1415	1362	1325	1303

Чутливість електрода – 0,01 мг/дм³.

В області низьких концентрацій срібла електродна функція дуже чутлива до домішок ртуті. Визначення мікроконцентрацій срібла у присутності навіть невеликих кількостей іонів хлору, бромиду, йоду, сірки, ціанідів дає занижені результати внаслідок утворення малорозчинних сполук. Сульфат-іони можуть впливати тільки за дуже високих концентрацій, оскільки сульфатні комплекси срібла малотривкі.

У присутності великої кількості вищезазначених домішок електрод фіксує концентрацію срібла, що міститься тільки у розчинній формі.

ΔE , мВ

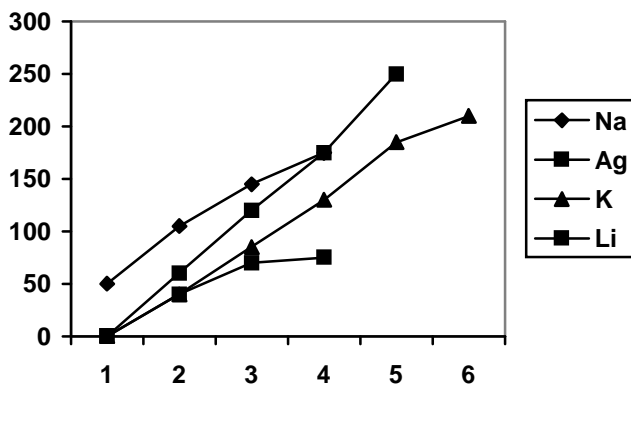


Рис. 1. Електродні функції натрієвого, срібного, калієвого та літійового іоноселективних електродів

Бромідний іоноселективний кристалічний електрод (ВО “Потенціал” м. Санкт-Петербург).

Електродна функція прямолінійна в інтервалі концентрацій від 10^{-1} до 10^{-5} моль/дм³ з крутістю 57 мВ за температури 17 °С – табл. 6, рис. 2.

Таблиця 6

Концентраційні зміни електродної функції бромідного електрода

Концентрація Br ⁻ , моль/дм ³	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
<i>E</i> , мВ	995	1047	1108	1161	1216	1241	1254

Хлоридний іоноселективний кристалічний електрод (м. Гомель, “Критур” (Чехія).

Інтервал лінійності функції Ернста для хлоридного електрода порівняно з бромідним вужчий і становить $1 \dots 10^{-3}$ моль/дм³ (табл. 7, рис. 2).

Таблиця 7

Вплив концентрації хлориду на потенціал хлорселективного електрода

Концентрація Cl ⁻ , моль/дм ³	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
E, мВ	1098	1146	1205	1259	1299	1316

Крутість електродної функції становить 53 мВ (при температурі 17°C). Електрод працює у діапазоні рН=2...11. Для нівелювання впливу фонових електролітів під час визначення вмісту хлоридів методом прямої потенціометрії у природних і питних водах використовують KNO₃ [6, 7].

Заважають визначенню хлоридів навіть незначні кількості ціанідів, сірки, бромідів, йодидів, не заважають іони сульфатів і фосфатів.

Для визначення мікрокількостей хлоридів використовують точніший метод титрування хлоридів іонами срібла [6, 7].

Нітратний іоноселективний мембранний електрод (м. Гомель).

Стабільність потенціалу електрода і відтворюваність результатів істотно залежать від іонної сили, яку створюють добавками солей KCl, MgSO₄, KAl(SO₄)₂, що було встановлено експериментально [6].

Електродна функція описується рівнянням Ернста у діапазоні концентрацій 10⁻¹...10⁻⁴ з крутістю 58 мВ, близькою до теоретичної (табл. 8, рис. 2).

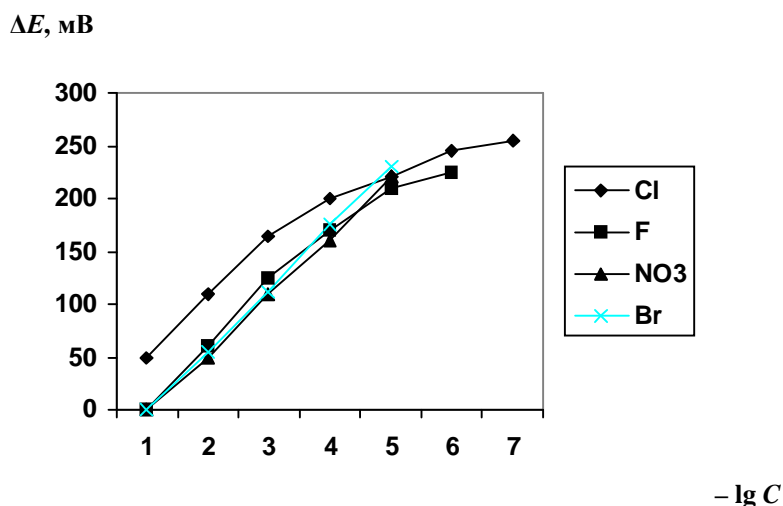


Рис. 2. Електродні функції хлоридного, фторидного, нітратного та бромідного іоноселективних електродів

Таблиця 8

Потенціал нітратного електрода для різних концентрацій нітратів

Концентрація NO ₃ ⁻ , моль/дм ³	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
E, мВ	1363	1421	1479	1535	1579	1595

Нітратний електрод достатньо селективний. Визначенню нітратів перешкоджають тільки більш ніж десятикратний надлишок нітриту та стократний надлишок хлориду і фосфату, а сульфат і фтори не заважають.

Фторидний іоноселективний кристалічний електрод (м. Гомель, “Критур” (Чехія).

Фторид-селективні електроди гомельського та чеського виробництва мають мембрани з різними характеристиками. Електродна функція електрода фірми “Критур” є прямолінійною у більшому інтервалі концентрацій – 10⁻¹...10⁻⁵ моль/дм³ (рис. 2). Електрод (м. Гомель) має лінійну функцію в інтервалі концентрацій 10⁻¹...10⁻⁴ моль/дм³.

Для визначення фториду методом прямої потенціометрії дуже важливим є створення відповідного розчину рН, оскільки селективність фторидного електрода щодо OH^- іонів дуже низька, а іони Al^{3+} і Fe^{3+} утворюють міцні фторидні комплекси [6-8]. Для нівелювання впливу цих основних іонів на електродну функцію фторидного електрода, до складу мембрани якого входить LaF_3 , був запропонований комбінований електроліт, що являє собою суміш MgSO_4 і ацетатоцитратного буфера з рН=5 [6]. Визначенню фторидів у такому разі не заважають іони кальцію, магнію, заліза і п'ятикратний надлишок іонів алюмінію. Електрод (м. Гомель) нечутливий до концентрацій фториду, менших за 10^{-4} моль/дм³. Чутливість електрода фірми "Критур" – близько 0,05 мг/дм³, що на півтора порядку вище ніж у електрода (виробництва м. Гомель).

Висновки та рекомендації. Для отримання стабільних і відтворюваних результатів аналізу необхідно:

1) визначення виконати за допомогою градуовальної залежності, отриманої безпосередньо перед вимірюванням невідомої концентрації;

2) градуювання здійснювати у вузькому інтервалі концентрацій, що дає змогу використовувати нелінійну частину електродної функції; у [9] запропоновано математичну модель для апроксимації градуовальної характеристики іоноселективного електрода, параметри якої подано як суму нелінійної і лінійної складових, відповідно, для малих і великих значень концентрації, що дало змогу підвищити точність визначення низьких концентрацій окремих хімічних елементів у природних водах.

3) для нівелювання впливу фонових концентрацій різних іонів для кожного конкретного випадку необхідний вибір нейтрального електроліту (KCl , KNO_3 , NaNO_3 тощо) певної концентрації або буферного розчину з певною іонною силою і показником рН;

4) перевірку правильності результатів необхідно робити методом добавок, тобто вимірюванням відомої концентрації компонента на фоні невідомої її частини у досліджуваному розчині з подальшим розрахунком останньої із застосуванням нескладних математичних прийомів. Використання в останньому випадку комп'ютерної техніки дає змогу не тільки пришвидшити розрахунок невідомої концентрації, але й покращити вибір оптимальних умов для вимірювань і точність автоматичного визначення.

Враховуючи, що гранично допустимі концентрації у питній воді хлоридів, нітратів та фторидів становлять, відповідно, 350, 50 і 1,5 мг/дм³, а середній вміст у водах йонів калію, натрію, літію, бромю становить, приблизно 0,5...5, 10...30, 0,01...0,05, 0,02...0,1 мг/дм³, відповідно, то досліджені іоноселективні електроди, крім літійселективного, можуть бути використані для експресного контролю зазначених компонентів у водах різного типу методами прямої потенціометрії (мікрокількості 10^{-3} ... 10^{-7} моль/дм³) та потенціометричного титрування (макрोकількості 10^{-3} ...1 моль/дм³) [6–8].

1. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. – М.: Мир, 1989. – 267 с. 2. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов – мембранный транспорт. – М.: Мир, 1985. – 280 с. 3. Ионоселективные электроды / Под ред. Р. Дарста. – М.: Мир, 1972. – 430 с. 4. Лакшминараяна Н. Мембранные электроды. – Л.: Химия, 1979. – 358 с. 5. Погребенник В.Д., Фалендиши С.Р., Фалендиши Н.Ф. Фізико-хімічні дослідження можливостей іонометричного контролю якості вод // Труды 4-й Межд. науч.-техн. конф. "Проблемы охраны труда и техногенно-экологической безопасности" (2–6 сентября 1996 г.). – Севастополь, 1996. – С. 96. 6. Зуп О.В., Терлецкая А.В., Фалендиши Е.Р., Дранайло О.М. Рациональные методы определения анионов в водах // Химия и технология воды. – 1994. Т.16, № 4. – С.444-450. 7. Уильямс У. Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – 624 с. 8. ГОСТ СССР 4386-81. Питьевая вода. Методы определения массовой концентрации фтора. – М., 1984. – С. 124-128. 9. Погребенник В.Д., Юзевич В. М. Математичне моделювання процесу градуювання іоноселективного електрода // Відбір та обробка інформації. – 2003. – № 19. – С. 88–91.