

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 543.257.2

Е. М. РАХМАНЬКО¹, Ю. В. МАТВЕЙЧУК², Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ¹, В. В. ЯСИНЕЦКИЙ²ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛИ
И ПЛАСТИФИКАТОРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ И НИЖНИЙ ПРЕДЕЛ
ОБНАРУЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОДАМИ, ОБРАТИМЫМИ
К ДВУХЗАРЯДНЫМ АНИОНАМ¹Белорусский государственный университет,²Могилевский государственный университет продовольствия

(Поступила в редакцию 23.07.2013)

Введение. К настоящему времени разработано множество методик химических и физико-химических определений $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} и SO_3^{2-} -анионов [1, 2], однако они зачастую оказываются многостадийными и длительными. Аналогичная ситуация обстоит и с определением CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$. Привлекательным в плане простоты и низкой стоимости оборудования выглядит ионометрическое определение анионов с применением ионоселективных электродов (ИСЭ). Активные попытки создания CO_3^{2-} -СЭ предпринимались еще в 80-х годах прошлого столетия [3].

В настоящее время [4–7] создан целый ряд $C_2O_4^{2-}$ -, CO_3^{2-} - и SO_4^{2-} -СЭ как на основе неорганических, так и органических электроактивных веществ (ЭАВ). Используемые для изготовления этих электродов ЭАВ являются в большинстве своем коммерчески недоступными. Кроме того, практически не разработаны ИСЭ, обратимые к анионам SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$, что является сложной задачей из-за их легкого окисления. Для определения SO_3^{2-} в диапазоне концентраций от $4 \cdot 10^{-7}$ до $8 \cdot 10^{-6}$ М SO_3^{2-} предлагается использовать иодид-СЭ [8].

В настоящей работе исследовано влияние природы анионообменника (четвертичных аммониевых солей (ЧАС)) на селективность и нижний предел обнаружения электродов, обратимых к анионам CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} и SO_3^{2-} , предложены варианты стабилизации SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ -СЭ.

Экспериментальная часть. Использовали поливинилхлорид (ПВХ, Fluka), тетрагидрофуран (ТГФ, ч. д. а.), пластификаторы: 1-бромнафталин (ч. д. а.), дибутилфталат (Sigma-Aldrich), K_2SO_4 (х. ч.), Na_2SO_3 (ч. д. а.), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ фиксанал, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (ч. д. а.), Na_2CO_3 (х. ч.), $NaCl$ (х. ч.), гидрохинон (1-й сорт), H_3PO_4 (ч. д. а.), аммиак водный (ос. ч.). Анионообменники в бромидной форме, синтезированные на кафедрах аналитической и органической химии Белгосуниверситета: тринилоктадециламмоний (ТНОДА), 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриоктадециламмоний (ТОД), 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриметиламмоний (ТМ), 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриэтиламмоний (ТЭ), 3,4,5-трисдодецилоксибензилтрибутиламмоний (ТБ). Тетрагидрофуран очищали согласно методике [9], пластификатор 1-бромнафталин – 5%-ным раствором Na_2CO_3 и перегоняли при пониженном давлении, пользуясь рекомендациями, приведенными в работе [10].

Мембраны изготавливали по следующей методике: в стеклянном бюксе при постоянном перемешивании растворяли ЧАС (5% от массы мембраны) в свежеперегнанном ТГФ, затем добавляли ПВХ (33% от массы мембраны). Содержимое перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения ПВХ, а затем приливали по каплям пластификатор и снова перемешивали около 2 ч для гомогенизации раствора. После этого раствор выливали на гладкую стеклянную пластинку, на которую для предотвращения растекания раствора ставили тефлоновые круглые

цилиндры высотой около 2 см и диаметром 4–4,5 см. Пластинку, прикрытую листом фильтровальной бумаги, оставляли в вытяжном шкафу на сутки до полного испарения ТГФ. Затем из эластичной пленки вырезали диски требуемого размера и наклеивали на торцы ПВХ трубок клеем, который представляет собой вязкий раствор ПВХ в ТГФ. Толщина пленочных мембран составляла 0,4–0,5 мм. Внутри электродов заливали 0,01 моль/л растворы. Электроды вымачивали в течение суток в 0,1 моль/л растворах соответствующих солей. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ, потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли цифровым иономером И-160 при 22–23 °С.

Коэффициенты селективности (K^{Pot}) определяли методом отдельных растворов и рассчитывали в соответствии с уравнением Никольского для разнозарядных ионов [11]:

$$E = E^0 + \frac{\theta}{2} \cdot \lg(a(\text{SO}_4^{2-}) + K^{Pot}_{\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-} a^2_{\text{Cl}^-}).$$

При определении K^{Pot} и НПО было изготовлено по три ИСЭ (CO_3^{2-} -, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -, SO_4^{2-} - и SO_3^{2-} -СЭ). Для каждого электрода все измерения выполнялись в 3-кратной повторяемости.

Результаты и их обсуждение. Данные табл. 1 показывают влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на селективность ИСЭ, обратимых к CO_3^{2-} -, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -, SO_4^{2-} - и SO_3^{2-} -, в присутствии хлорид-ионов и нижний предел обнаружения (НПО). По мере улучшения стерической доступности обменного центра (триметильная ЧАС) влияние однозарядных анионов закономерно снижается: от триоктадецильной ЧАС к триметильной ЧАС величины коэффициентов селективности уменьшаются на 3,3–3,8 порядка. Исследования с CO_3^{2-} -СЭ выполнялись в диапазоне концентраций от 1,0 до 0,001 моль/л Na_2CO_3 . Уменьшение концентрации усиливает влияние CO_2 воздуха.

Т а б л и ц а 1. Зависимость коэффициентов селективности ($\lg K^{Pot}$) и НПО от природы анионообменника (пластификатор ДБФ)

ЧАС	SO_4^{2-} -СЭ		$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -СЭ		CO_3^{2-} -СЭ	SO_3^{2-} -СЭ		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ	
	НПО, моль/л	$\lg K^{Pot}$	НПО, моль/л	$\lg K^{Pot}$	$\lg K^{Pot}$	НПО, моль/л	$\lg K^{Pot}$	НПО, моль/л	$\lg K^{Pot}$
ТМ	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \pm 0,1$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,1$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \pm 0,3$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \pm 0,3$
ТЭ	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \pm 0,1$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \pm 0,3$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \pm 0,3$
ТБ	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \pm 0,3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,2$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \pm 0,4$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \pm 0,4$
ТНОДА	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \pm 0,4$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,3$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \pm 0,4$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \pm 0,5$
ТОД	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \pm 0,4$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \pm 0,4$	$4,8 \pm 0,4$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \pm 0,5$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \pm 0,5$

На рис. 1 представлена электродная функция SO_4^{2-} -СЭ и зависимость потенциала SO_4^{2-} -СЭ от концентрации Cl^- , из которой видно, что более гидрофобные ионы Cl^- (по сравнению с SO_4^{2-}) оказывают сильное мешающее влияние на потенциал электрода. На рис. 1 (и последующих) точки $pC(\text{An}^{2-}) = 0$ получены экстраполяцией кривых электродных функций до пересечения с осью ординат (E , мВ), что использовалось при расчете K^{Pot} .

Наблюдаемые эффекты можно объяснить особенностями ионной ассоциации используемых ЧАС с двух- и однозарядными ионами Cl^- . Константы ионной ассоциации k_{as} описываются уравнением Фуосса [12]:

$$\lg k_{as} = -2,598 + 247,5 \frac{|z_a z_k|}{\epsilon a} + 3 \lg a, \quad (1)$$

где z_a, z_k – заряды ассоциирующих аниона и катиона; ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя; a – параметр ближайшего подхода ассоциирующих катионов и анионов, Å.

Согласно [12–14], в случае контактных ионных пар, когда между ассоциированными ионами отсутствуют молекулы растворителя, величина a между катионом ЧАС и анионом находится в пределах 4–8 Å. Поэтому в растворителях с низкой ϵ (1-БН ($\epsilon = 4 \div 4,99$), ДБФ ($\epsilon = 6 \div 6,99$)) [15])

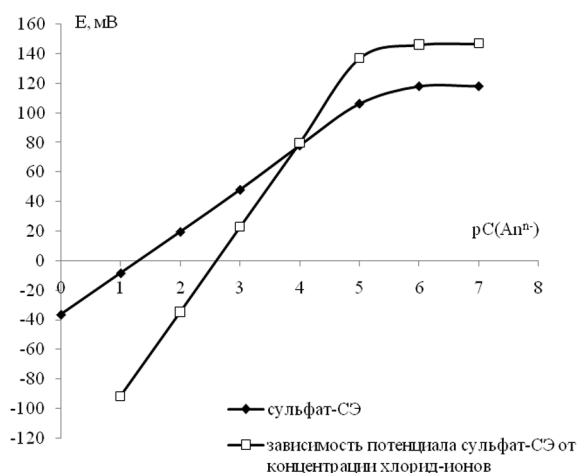


Рис. 1. Электродная функция SO_4^{2-} -СЭ на основе ТМ (пластификатор ДБФ) и зависимость потенциала SO_4^{2-} -СЭ от концентрации ионов Cl^-

ше по сравнению с ИСЭ, которые пластифицированы 1-БН. НПО электродов, пластифицированных 1-БН, также в среднем на 0,5 порядка меньше по сравнению с ИСЭ, пластифицированными ДБФ. Полученный результат согласуется с данными работы [16], где сообщается, что сродство SO_4^{2-} к анионообменникам увеличивается по мере снижения сольватирующей способности растворителя. Этот эффект является неожиданным, так как обычно константы обмена гидрофильных ионов снижаются при переходе к инертным растворителям. Очевидно, это обусловлено слабой сольватацией сульфатных участков ЧАС 1-бромнафталином, связанной с их стерической недоступностью из-за экранирования радикалами ЧАС.

Т а б л и ц а 2. Зависимость коэффициентов селективности ($\lg K^{\text{Pot}}$) и НПО от природы анионообменника (пластификатор 1-БН)

ЧАС	SO_4^{2-} -СЭ		$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -СЭ		CO_3^{2-} -СЭ	SO_3^{2-} -СЭ		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ	
	НПО, моль/л	$\lg K^{\text{Pot}}$	НПО, моль/л	$\lg K^{\text{Pot}}$	$\lg K^{\text{Pot}}$	НПО, моль/л	$\lg K^{\text{Pot}}$	НПО, моль/л	$\lg K^{\text{Pot}}$
ТМ	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \pm 0,1$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \pm 0,2$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \pm 0,2$
ТЭ	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \pm 0,1$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \pm 0,3$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \pm 0,3$
ТБ	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \pm 0,3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \pm 0,5$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \pm 0,4$
ТНОДА	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \pm 0,3$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,3$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \pm 0,4$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \pm 0,5$
ТОД	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \pm 0,3$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,3$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \pm 0,5$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \pm 0,5$

На рис. 2 представлены электродные функции SO_4^{2-} -СЭ на основе различных анионообменников, из которых четко видно влияние длины радикалов при обменном центре ЧАС на НПО электродов.

В табл. 3 представлены другие аналитические характеристики CO_3^{2-} -, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -, SO_4^{2-} - и SO_3^{2-} -СЭ.

Проводились две серии параллельных экспериментов, когда в растворы Na_2SO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ добавляли 0,1 моль/л гидрохинон для стабилизации растворов от окисления O_2 воздуха и без добавления ингибитора окисления. Видно, что добавление гидрохинона способствует увеличению времени жизни этих электродов в 2 раза и значительно стабилизирует их потенциал. Причем в растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ дополнительно поддерживали pH не менее 8 (с помощью аммиака) с целью связывания CO_2 воздуха (pH в растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равен 7,0–7,8), который способствует разложению непрочных ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Однако разработанные SO_3^{2-} -СЭ и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ характеризуются существенно более высоким временем отклика, чем CO_3^{2-} -, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -, SO_4^{2-} -СЭ. Кроме того, при работе с SO_3^{2-} -СЭ и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ

определяющий вклад в величину k_{as} вносит второе слагаемое уравнения (1). Параметр a является в первом приближении аддитивной функцией радиусов аниона и катиона. Очевидно, что влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на величины констант ассоциации должно зависеть от размера ассоциирующих анионов. При улучшении стерической доступности обменного центра должен уменьшаться a и возрастет k_{as} с анионами малого размера. Из уравнения (1) следует, что это должно быть сильнее выражено для двухзарядных анионов, что наблюдается в действительности.

В табл. 2 приведены результаты, где в качестве пластификатора мембран ИСЭ использовали 1-БН. Из данных табл. 1, 2 видно, что в среднем коэффициенты селективности ($\lg K^{\text{Pot}}$) ИСЭ, пластифицированных ДБФ, на 0,5 порядка больше

необходимо ежедневно менять внутренние растворы и растворы, в которых выдерживаются ИСЭ до и после измерений. Ежедневно (перед измерениями) приготавливали свежие растворы Na_2SO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ концентрацией менее 0,1 моль/л, которые затем разбавляли дистиллированной водой или раствором гидрохинона. Разбавленные растворы после измерений не хранили. Исходные растворы 0,1 моль/л Na_2SO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ хранили в герметично закрытых сосудах не более 5–6 сут.

Несмотря на то что работа с $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} -СЭ оказывается весьма трудной, тем не менее появилась возможность проводить количественные измерения даже таких нестойких анионов, чего практически не проводилось до настоящего времени. CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} -СЭ отличаются высокой стабильностью потенциала во времени. На рис. 3 представлены электродные функции $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} -СЭ.

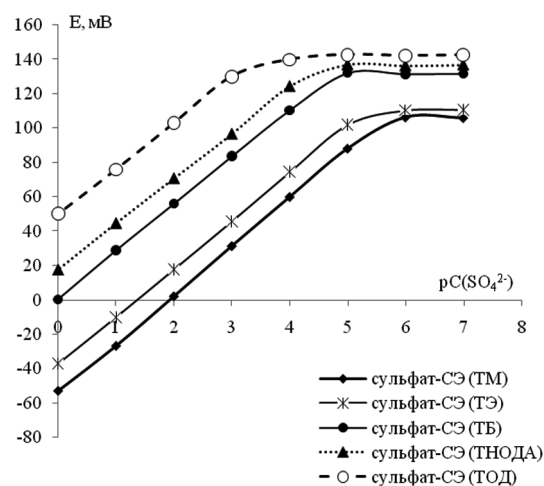


Рис. 2. Электродные функции SO_4^{2-} -СЭ на основе различных анионообменников (пластификатор 1-БН)

Т а б л и ц а 3. Аналитические характеристики ИСЭ

Характеристика	SO_4^{2-} -СЭ	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -СЭ	CO_3^{2-} -СЭ	SO_3^{2-} -СЭ	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ
Время отклика	20–30 с	20–30 с	30–50 с	2–3 мин	2–3 мин
Наклон, мВ/рС	27,0±0,5	28,0±0,5	28,0±0,5	26,5±0,5	26,5±0,5
Время жизни	Не менее 6 мес ¹	–	–	3–4 сут (без гидрохинона)	
				6–8 сут (0,1 моль/л гидрохинон)	
Диапазон рН	2–6,5 ²	7,2–7,5 ³	8,4–10,9 ³	8,7–10,0 ³	>8

П р и м е ч а н и я: 1. По данным [12]. 2. Поддерживается с помощью раствора H_3PO_4 во избежание мешающего влияния CO_2 воздуха [11, 12]. 3. рН в исследуемых растворах Na_2SO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и Na_2CO_3 .

З а к л ю ч е н и е. Таким образом, аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к двухзарядным анионам, сильно зависят от доступности обменного центра ЧАС: при переходе от триоктадецильной к триметильной ЧАС существенно уменьшается НПО и увеличивается селективность электродов.

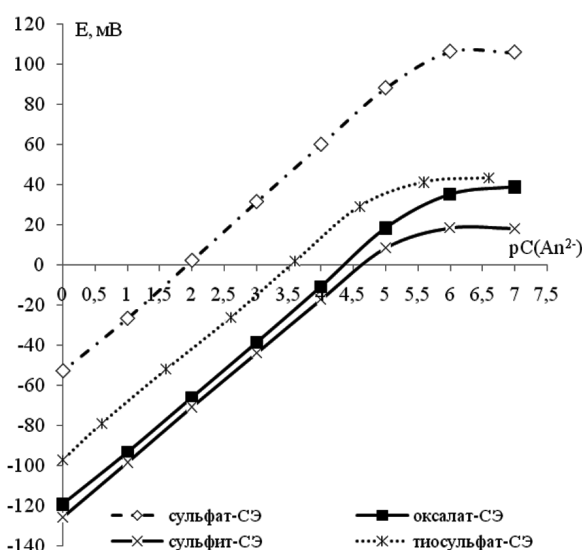


Рис. 3. Электродные функции $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} -СЭ на основе ТМ (пластификатор 1-БН)

Влияние пластификатора мембран на НПО и селективность не столь велико. Однако, при использовании 1-бромнафталина НПО и коэффициенты селективности электродов меньше на 0,5 единиц, чем при использовании ДБФ.

Поскольку предложенные в настоящей работе ИСЭ имеют низкую селективность к основным ионам в присутствии Cl^- , то перспективным представляется продолжение работ, нацеленных на увеличение селективности изученных ИСЭ.

Литература

1. Бусев А. И., Симонова Л. Н. Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975.
2. Musagala P., Ssekaalo H., Mbabazi J., Ntale M. // J. Toxicol. Environ. Health Sci. 2013. Vol. 5, N 4. P. 66–72.
3. Greenberg J. A., Meyerhoff M. E. // Anal. Chim. Acta. 1982. Vol. 141. P. 57–64.
4. Morigi M., Scavetta E., Berrettoni M., Giorgetti M., Tonelli D. // Anal. Chim. Acta. 2001. Vol. 439. P. 265–272.
5. Jae Ho Shin, Jae Seon Lee, Han Jin Lee, Junho Chu, Hyung-Jung Pyun, Hakhyun Nam, Geun Sig Cha // J. of Electroanal. Chem. 1999. Vol. 468. P. 76–84.
6. Kojima T., Nakagawa K., Shigetomi Ya. // Anal. Sci. 1994. Vol. 10. P. 939–942.
7. Bobacka J., Maj-Zurawska M., Lewenstam A. // Biosens. Bioelectron. 2003. Vol. 18, N 2–3. P. 245–253.
8. Koh T., Kitami K. // Analyst. 1989. Vol. 114. P. 191–194.
9. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир, 1966.
10. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке. М.: Химия, 1980.
11. Егоров В. В., Назаров В. А., Окаев Е. Б. // Вестник БГУ. Сер 2. 2005. № 3. С. 9–14.
12. Егоров В. В., Назаров В. А., Окаев Е. Б., Павлова Т. Е. // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61, № 4. С. 416–422.
13. Рахманько Е. М., Егоров В. В., Окаев Е. Б., Помеленок Е. В. // Докл. НАН Беларуси. 2003. Т. 47, № 6. С. 50–53.
14. Егоров В. В., Лясковский П. Л., Тарибо М. Г., Назаров В. А., Рахманько Е. М., Станишевский Л. С., Окаев Е. Б. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 11. С. 1207–1216.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
16. Рахманько Е. М., Слобода Н. А., Лагунович С. А. // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35. Вып. 9. С. 2409–2415.

E. M. RAKHMAN'KO, Yu. V. MATVEICHUK, L. S. STANISHEVSKI, V. V. YASINETSKI

THE EFFECT OF QUATERNARY AMMONIUM SALT AND PLASTICIZER NATURE ON THE SELECTIVITY AND LOW DETECTION LIMIT OF ELECTRODES REVERSIBLE TO DOUBLY CHARGED ANIONS

Summary

It has been shown that improvement of steric accessibility of the higher quaternary ammonium salts exchange center by replacing three long-chain alkyl groups (octadecyl) for three methyls reduces the selectivity coefficients of CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} and SO_3^{2-} -SE to major ions in the presence of Cl^- by the order of 3,3–3,8 at the same time reducing the detection limit of the electrodes by more than 2 orders. New ion-selective electrodes reversible to CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} and SO_3^{2-} have been proposed.