

УДК 543.554.6

Е. М. РАХМАНЬКО¹, Н. Н. СЛЕПЦОВА¹, А. Л. ГУЛЕВИЧ¹, академик А. Р. ЦЫГАНОВ²**БРОМИДНАЯ ФУНКЦИЯ ПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ ТРИНОНИЛОКТАДЕЦИЛАММОНИЯ ТЕТРАБРОМОКАДМИАТА**¹Белорусский государственный университет, Минск²Институт природопользования НАН Беларуси, Минск

Поступило 04.02.2013

Ионоселективные электроды (ИСЭ) на анионные комплексы металлов (АКМ) на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС), также как и других анионообменников, обладают в большей или меньшей степени выраженной лигандной функцией [1–3]. Такие функции могут быть использованы для создания электродов на анионы лигандов. Ярким примером является $Zn(NCS)_4^{2-}$ -ИСЭ, обладающий высокой селективностью к тиоцианат-анионам [4; 5]. В аналитическом плане для расширения спектра лигандных функций перспективным является использование галогенидных металлокомплексов.

В настоящей работе подробно исследована бромидная функция $CdBr_4^{2-}$ -ИСЭ, а также проведено моделирование бромидного отклика этого электрода с использованием возможностей системы компьютерной алгебры Mathematica 6.0. Особое внимание в работе уделено влиянию природы аниона соли кадмия на бромидную функцию $CdBr_4^{2-}$ -ИСЭ.

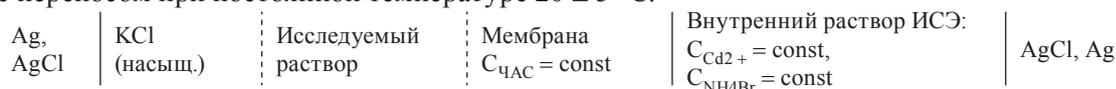
Экспериментальная часть. В работе были использованы следующие реактивы: бромид аммония, 4-водный нитрат кадмия, 2-водный ацетат кадмия и 2,5-водный хлорид кадмия марки «ч. д. а.», а также технический тетрагидрофуран (ТГФ), который очищали перегонкой и контролировали на содержание кислотных примесей по методике, описанной в [6]. В качестве пластификатора мембран электродов использовали α -бромнафталин (α -БН) марки «ч. д. а.», очистку которого проводили перегонкой по методике [7]. В качестве исходного анионообменника использовали йодид тринонилоктадециламмония (ТНОДА). Синтез йодида ТНОДА осуществляли ступенчатым алкилированием октадециламина йодистым нонилом по методике [8]. Очистку ионообменника от примесей аминов, алкилов и других неэлектролитов проводили экстракционным методом в системе: ацетонитрил–петролейный эфир. Анализ синтезированного и очищенного анионообменника проводили методами экстракционной фотометрии [1]. Содержание ЧАС составило 98,5 %, содержание аминов – не более 0,03 %.

Пленочные мембраны $CdBr_4^{2-}$ -СЭ изготавливали по стандартной методике [9] на основе поливинилхлорида (ПВХ) Fluka A. G. с содержанием электродноактивного вещества (ЭАВ) $5 \cdot 10^{-2}$ М. Из полученных мембран вырезались диски диаметром 10–12 мм и приклеивались к цилиндрическим торцам поливинилхлоридных трубок с помощью клеевой композиции ПВХ в ТГФ (1 г ПВХ в 10 мл ТГФ). В качестве внутреннего раствора для ИСЭ использовали раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-3}$ М ионов кадмия и 0,36 М бромид аммония [3]. Перевод мембран электродов в форму бромидных комплексов кадмия производили путем их вымачивания во внутреннем растворе сравнения в течение 3 суток.

Исследование бромидных функций $CdBr_4^{2-}$ -СЭ проводили путем последовательного погружения электрода в растворы, содержащие переменные концентрации Br^- -ионов ($5,0-1 \cdot 10^{-7}$ М) и постоянные концентрации Cd^{2+} -ионов ($1 \cdot 10^{-1}-1 \cdot 10^{-4}$ М). Фоновые растворы солей кадмия были приготовлены путем растворения точных навесок ($\pm 0,0002$ г) их кристаллогидратов дистиллированной водой в колбах емкостью 1 л. Исходные растворы NH_4Br (5,0 М) на фоне солей кадмия готовили растворением точных навесок NH_4Br фоновыми растворами солей кадмия

в колбах емкостью 100 мл, более разбавленные растворы – методом последовательного разбавления исходных растворов NH_4Br (5,0 М) фоном солей кадмия.

Для измерения мембранных потенциалов ИСЭ использовали электрохимическую ячейку с переносом при постоянной температуре 20 ± 5 °С.



Измерения производили на рН-метре-милливольтметре рН-150М при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки ММ-5. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3.

По результатам измерений строили электродные функции – графические зависимости электродного потенциала (E) от обратного логарифма общей молярной концентрации Br^- -ионов в растворе. Рабочий диапазон (линейный интервал) электрода определяли как интервал концентраций Br^- -ионов, в котором потенциал электрода линейно зависел от логарифма концентрации Br^- -ионов. Нижний предел обнаружения (НПО) рассчитывали по точке пересечения экстраполированных линейных участков электродной функции. Аналогичным образом проводили расчет и верхнего предела обнаружения (ВПО) [10].

Результаты и их обсуждение. Известно, что $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ обладает высокой селективностью по отношению к большинству анионов благодаря высокой гидрофобности потенциалопределяющих $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -ионов [4]. Так как гидрофобность CdBr_4^{2-} -анионов значительно ниже, то на бромидную функцию CdBr_4^{2-} -СЭ сильное мешающее влияние могут оказывать анионы, находящиеся в анализируемом растворе [3]. В первую очередь это относится к анионам, которые входят в состав используемых солей кадмия. Их присутствие может приводить к увеличению нижних и верхних пределов обнаружения, уменьшению чувствительности электрода, сужению линейных рабочих диапазонов, а также к снижению селективности CdBr_4^{2-} -СЭ. В связи с вышесказанным выбор соли кадмия является одним из важных моментов при изучении бромидной функции CdBr_4^{2-} -СЭ.

В работе было исследовано влияние хлорид-, ацетат- и нитрат-анионов на бромидную функцию CdBr_4^{2-} -СЭ (рис. 1–3). Графически рассчитанные и статистически обработанные аналитические параметры CdBr_4^{2-} -СЭ на основе ТНОДА ($C_{\text{ЭАВ}} = 5 \cdot 10^{-2}$ М, пластификатор – α -БН, $n = 12$, $P = 0,95$) представлены в табл. 1–3.

Таблица 1. Влияние хлорид-ионов на аналитические параметры CdBr_4^{2-} -СЭ

$C_{\text{Cd}^{2+}}$, М	Наклон, В/рС _{Br}	Линейный диапазон, М	НПО, М	ВПО, М
Без CdCl_2	58–59	$1,6 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	–
$1 \cdot 10^{-4}$	90	$2 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-2}$	$(5,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$0,28 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-3}$	95	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$0,24 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-2}$	96	$2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$(7,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$0,32 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-1}$	96	$3 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1}$	$(7,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$0,68 \pm 0,01$

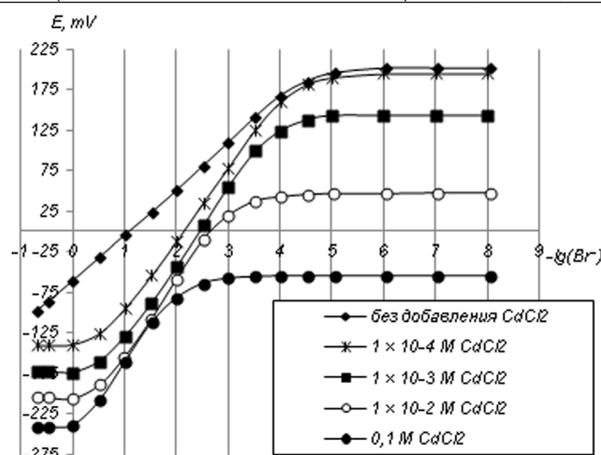


Рис. 1. Бромидные функции CdBr_4^{2-} -СЭ на фоне хлорида кадмия

Т а б л и ц а 2. Влияние ацетат-ионов на аналитические параметры CdBr_4^{2-} -СЭ

$C_{\text{Cd}^{2+}}, \text{M}$	Наклон, мВ/рС _{Br}	Линейный диапазон, М	НПО, М	ВПО, М
Без $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$	58–59	$1,5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	–
$1 \cdot 10^{-4}$	98–99	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,22 \pm 0,02$
$1 \cdot 10^{-3}$	102–103	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$0,19 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-2}$	112–113	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$(6,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$0,23 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-2}$	118–120	$1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-1}$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$0,52 \pm 0,02$

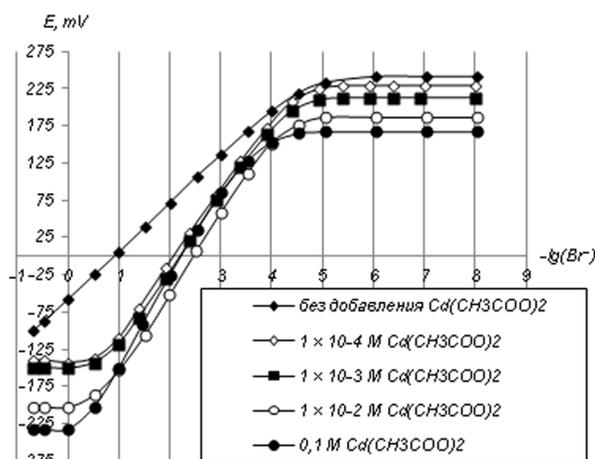


Рис. 2. Бромидные функции CdBr_4^{2-} -СЭ на фоне ацетата кадмия

Т а б л и ц а 3. Влияние нитрат ионов на аналитические параметры CdBr_4^{2-} -СЭ

$C_{\text{Cd}^{2+}}, \text{M}$	Наклон, мВ/рС _{Br}	Линейный диапазон, М	НПО, М	ВПО, М
Без $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	57–58	$1,6 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	–
$1 \cdot 10^{-4}$	85	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$	$(5,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$0,35 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-3}$	87	$2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$0,30 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-2}$	98	$8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$(4,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$0,30 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-1}$	116	$3 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1}$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	$0,57 \pm 0,01$

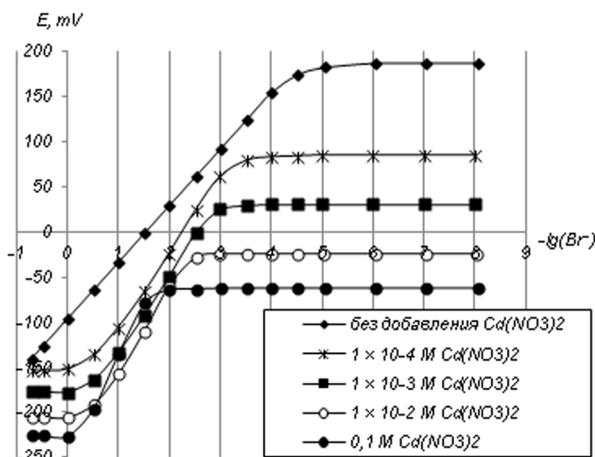


Рис. 3. Бромидные функции CdBr_4^{2-} -СЭ на фоне нитрата кадмия

Вид экспериментальных функций и анализ их аналитических параметров (рис. 1–3, табл. 1–3) показал, что для всех бромидных функций CdBr_4^{2-} –СЭ, независимо от вида противоиона, при росте концентрации Cd^{2+} -ионов в фоновом растворе прослеживаются следующие закономерности.

Во-первых, при возрастании фоновой концентрации кадмия от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ М наблюдается сдвиг электродного потенциала в отрицательную область. При концентрации кадмия $1 \cdot 10^{-1}$ М электродный потенциал сдвигается в более положительную область (за исключением фона хлорида кадмия).

Во-вторых, рост концентрации фона Cd^{2+} -ионов приводит к увеличению тангенса угла наклона бромидной функции с 58–59 до 96 мВ/рС_{Br} для хлорида кадмия, с 59 до 120 мВ/рС_{Br} для ацетата кадмия и с 57–58 до 116 мВ/рС_{Br} для нитрата кадмия. Однако для функций, полученных на фоне хлорида кадмия, рост тангенса угла наклона бромидной функции наблюдается только при низких концентрациях кадмия ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М). Дальнейшее же увеличение концентрации фона кадмия приводит к тому, что тангенс угла наклона достигает своего постоянного значения в 95–96 мВ/рС_{Br}.

В-третьих, с ростом концентрации фона Cd^{2+} -ионов происходит рост значений НПО.

В-четвертых, при низких концентрациях фона кадмия ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М) наблюдается практически постоянное значение ВПО, а при концентрации фона 0,1 М значение ВПО возрастает практически в два раза.

В-пятых, происходит сужение и смещение рабочих диапазонов электродов в более концентрированную область.

Наблюдаемый вид экспериментальных бромидных функций, а также изменение аналитических параметров CdBr_4^{2-} –СЭ в зависимости от фоновой концентрации солей кадмия можно объяснить изменением равновесной концентрации потенциалопределяющих CdBr_4^{2-} -ионов в водном растворе и в мембране пленочного электрода.

В водном растворе в присутствии бромид-ионов происходит образование четырех бромидных комплексов кадмия, мольные доли которых определяются только соответствующими константами устойчивости и равновесной концентрацией бромид-ионов. Так как комплекс CdBr_4^{2-} является самым насыщенным, то с увеличением концентрации бромид-ионов мольная доля этого комплекса возрастает, достигает максимума при равновесной концентрации бромид-ионов 10^{-2} М и далее не изменяется. При дальнейшем увеличении концентрации бромид-ионов начинает протекать обратный процесс – уменьшение равновесной концентрации потенциалопределяющих CdBr_4^{2-} -анионов вследствие протекания обменной реакции:



Такое неоднозначное влияние бромид-ионов на концентрацию CdBr_4^{2-} -ионов при различном фоновом содержании соли кадмия и обуславливает наблюдаемый экспериментально вид бромидной функции и изменение аналитических параметров CdBr_4^{2-} –СЭ.

Мешающее влияние анионов на бромидную функцию увеличивается в ряду: $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^-$, который хорошо согласуется с экстракционным рядом Гофмейстера. Влияние этих анионов может быть обусловлено либо высокой гидрофобностью самих анионов, либо их способностью к образованию устойчивых комплексных анионов CdL_n^{2-n} . Присутствие таких высокогидрофобных комплексных анионов в фоновом растворе приводит к возрастанию концентрации CdBr_4^{2-} -анионов по обменной реакции (1). В результате этого процесса происходит рост НПО и ВПО, возрастает крутизна бромидной функции, происходит сокращение ширины рабочего диапазона электрода.

Для подтверждения вида лигандной функции в работе был проведен ее теоретический расчет по системе базовых уравнений (2) в СКА Mathematica 6.0.

$$\begin{cases}
 \beta_1 = [\text{CdBr}^+]/[\text{Cd}^{2+}][\text{Br}^-], \\
 \beta_2 = [\text{CdBr}_2]/[\text{Cd}^{2+}][\text{Br}^-]^2, \\
 \beta_3 = [\text{CdBr}_3^-]/[\text{Cd}^{2+}][\text{Br}^-]^3, \\
 \beta_4 = [\text{CdBr}_4^{2-}]/[\text{Cd}^{2+}][\text{Br}^-]^4, \\
 K_{2\text{Br}^-}^{\text{CdBr}_4^{2-}} = [\text{R}_4\text{N}^+\text{Br}^-]^2[\text{CdBr}_4^{2-}]/[(\text{R}_4\text{N}^+)_2\text{CdBr}_4^{2-}][\text{Br}^-]^2, \\
 C_{\text{чАС}} + C_{\text{Cd}} = [(\text{R}_4\text{N}^+)_2\text{CdBr}_4^{2-}] + [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdBr}^+] + [\text{CdBr}_2] + \\
 [\text{CdBr}_3^-] + [\text{CdBr}_4^{2-}], \\
 4C_{\text{чАС}} + C_{\text{Br}} = 4[(\text{R}_4\text{N}^+)_2\text{CdBr}_4^{2-}] + [\text{R}_4\text{N}^+\text{Br}^-] + [\text{Br}^-] + [\text{CdBr}^+] + \\
 2[\text{CdBr}_2] + 3[\text{CdBr}_3^-] + 4[\text{CdBr}_4^{2-}], \\
 2C_{\text{чАС}} = 2[(\text{R}_4\text{N}^+)_2\text{CdBr}_4^{2-}] + [\text{R}_4\text{N}^+\text{Br}^-], \\
 E = -29\log([\text{R}_4\text{N}^+)_2\text{CdBr}_4^{2-}]/[\text{CdBr}_4^{2-}],
 \end{cases} \quad (2)$$

где β_1 – β_4 – полные константы устойчивости бромидных комплексов кадмия [11]; $K_{2\text{Br}^-}^{\text{CdBr}_4^{2-}}$ – концентрационная константа обмена, экспериментально определенная в [12] и равная $2,95 \cdot 10^{-11}$; $C_{\text{чАС}}$ – концентрация ТНОДА в CdBr_4^{2-} -форме в мембране электрода; C_{Cd} – фоновая концентрация соли кадмия в водном растворе; C_{Br} – исходная концентрация бромид-ионов в водном растворе; E – потенциал на границе раздела фаз, мВ; в квадратных скобках отмечены равновесные молярные концентрации частиц в водном растворе и в фазе пленочной мембраны.

С целью упрощения расчетов были сделаны допущения о равенстве объемов приграничных слоев водной фазы и мембраны, о независимости константы обмена от состава мембраны, а также в расчетах были использованы концентрации частиц вместо их активностей.

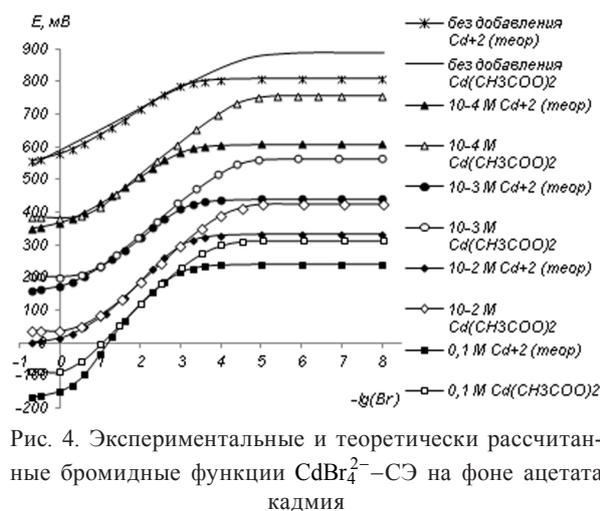


Рис. 4. Экспериментальные и теоретически рассчитанные бромидные функции CdBr_4^{2-} –СЭ на фоне ацетата кадмия

Как видно на рис. 4, в линейной области градуировочных графиков на фоне ацетата кадмия наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и теоретически рассчитанных бромидных функций CdBr_4^{2-} –СЭ. Расхождения экспериментальных и теоретически рассчитанных потенциалов в концентрированной области связаны, вероятно, с изменением активности частиц. Для более точных расчетов в системе уравнений (2) необходимо использовать активности частиц, а не их концентрации. В разбавленной области теоретические потенциалы плато заметно ниже экспериментальных, что может быть связано с допущением о равенстве приграничных слоев водного раствора и мембраны.

Заключение. В работе исследована бромидная функция CdBr_4^{2-} –СЭ на основе ТНОДА. Установлено, что рост фоновой концентрации Cd^{2+} -ионов в водном растворе приводит к снижению ВПО и возрастанию крутизны бромидной функции, что вызывает увеличение точности определения бромидов в реальных объектах. Но вместе с тем при увеличении концентрации катионов кадмия возрастает НПО, сужается и смещается в более концентрированную область линейный диапазон бромидной функции. Установлено, что использование ацетата кадмия предпочтительнее, чем хлоридных и нитратных солей кадмия. Проведен теоретический расчет бромидной функции CdBr_4^{2-} –СЭ через систему уравнений, отражающих закон действующих масс и условия материальных балансов, и установлено, что экспериментальные и теоретические потенциалы совпадают в линейной области градуировочных графиков.

Литература

1. Рахманько Е. М. Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе: дис. ... д-ра хим. наук. Минск, 1994. С. 140.
2. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Цвирко Г. А., Гулевич А. Л. // Журн. анал. химии. 1987. Т. 42, № 2. С. 277–280.
3. Цвирко Г. А. Применение высших моно- и бис-четвертичных аммониевых солей для экстракционно-фотометрического и ионометрического определения кадмия, висмута, свинца: автореф. ... канд. хим. наук. Минск, 1993. С. 24.
4. Таразевич М. Я. Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение: дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2006. С. 171.
5. Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Ясинецкий В. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 2. С. 42–44.
6. Жилко В. В. Ионные ассоциаты на основе красителей – реагенты для фотометрического определения органических кислот: дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2009. С. 139.
7. Лабораторная техника органической химии / под ред. Б. Кейла. М., 1966. С. 752.
8. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М., 1968. С. 944.
9. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. Л., 1980. С. 240.
10. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / пер. с англ. А. Ф. Жукова [и др.]; под ред. О. М. Петрухина. М., 1985. С. 280.
11. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989. С. 448.
12. Цыганов А. Р. Анионообменная экстракция галогенидных комплексов висмута и кадмия четвертичными аммониевыми солями и ее аналитическое применение: дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1981. С. 153.

E. M. RAKHMANKO, N. N. SLEPTSOVA, A. L. GULEVICH, A. R. TSYGANOV

megalania86@yandex.ru

BROMIDE FUNCTION OF THE FILM ION-SELECTIVE ELECTRODE BASED ON TRIANONILOCTADECYLAMMONIUM TETRABROMOCADMIUM

Summary

The work is devoted to the study of the influence of anion cadmium salts (chloride, nitrate and acetate) on the ligand function of the ion (CdBr_4^{2-})-selective electrode (ISE). The graphical form of the ligand functions of film electrodes in a wide concentration range of Cd^{2+} -ions (from $1 \cdot 10^{-4}$ to 0.1 M) is described and the influence of anion cadmium salts on the function of the ISE is explained in details. It is established that the increase in the concentration of Cd^{2+} -ions has a double impact on the response characteristics of the CdBr_4^{2-} -selective electrode. Also, it is established that the most suitable response characteristics are peculiar to the ligand functions of the CdBr_4^{2-} -selective electrode based on cadmium acetate. The mathematical model of the ligand functions of the ISE based on trianonioctadecylammonium is calculated using the system of computer algebra Mathematica 6.0.