

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии

Кафедра неорганической и аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой канд. хим. наук

 А. В. Долганов
(подпись)

«22» июня 2020 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
N-(4-МЕТИЛФЕНИЛ)-2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИНИЙ ПЕРХЛОРАТА В
КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ АНИОН-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Автор дипломной работы


(подпись) 09.06.2020 (дата)

Д. О. Селиверстова

Обозначение дипломной работы ДР-02069964-04.05.01-18-20

Специальность 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Руководитель работы

канд. хим. наук, доц.


(подпись) 10.06.2020 (дата)

А. А. Шабарин

Нормоконтролер

канд. хим. наук, доц.


(подпись) 10.06.2020 (дата)

А. А. Шабарин

Рецензент

канд. хим. наук, доц.


(подпись) 12.06.2020 (дата)

Е. Е. Мурюмин

Саранск
2020

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии

Кафедра неорганической и аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой канд. хим. наук

 А. В. Долганов
(подпись)

«13» 02 2020 г.

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
(в форме дипломной работы)

Студент Селиверстова Дарья Олеговна

1 Тема «Исследования возможности применения N-(4-метилфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората в качестве электродно-активного вещества для изготовления анион-селективных электродов»

Утверждена приказом № 878-с от 13.02.2020

2 Срок предоставления работы к защите: 29.06.2020

3 Исходные данные для научного исследования: анализ литературных данных.

4 Содержание дипломной работы

4.1 Введение

4.2 Аналитический обзор

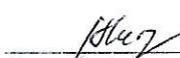
4.3 Экспериментальная часть

4.4 Результаты и их обсуждение

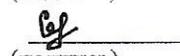
4.5 Выводы

5 Приложения: отсутствуют

Руководитель работы
канд. хим. наук, доц.

 13.02.2020, А. А. Шабарин
(подпись) (дата)

Задание принял к исполнению

 13.02.2020 Д. О. Селиверстова
(подпись) (дата)

РЕФЕРАТ

Дипломная работа содержит 41 страницу, 11 таблиц, 5 рисунков, 31 использованных источника литературы.

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД, N-(4-МЕТИЛФЕНИЛ)-2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИНИЙ, ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДНОЙ ФУНКЦИИ, КРУТИЗНА ЭЛЕКТРОДНОЙ ФУНКЦИИ, ЛИНЕЙНЫЙ ДИАПАЗАОН ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА, ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ.

Объекты исследования: N-(4-метилфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат.

Цель работы: Исследования возможности применения N-(4-метилфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората в качестве электродно-активного вещества для изготовления анион-селективных электродов.

Методы работы: потенциометрия с ИСЭ.

Полученные результаты: изготовленные жидкостные анион-селективные электроды обладают хорошими метрологическими характеристиками.

Степень внедрения: частичная.

Эффективность: полученные результаты определения нитрат-, роданид- и тетрароданоцинкат-ионов согласуются с данными, полученные при анализе искусственно приготовленных растворов.

Область применения: в теории и практике потенциометрии с ионоселективными электродами.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 Аналитический обзор	6
1.1 Основы потенциометрии	6
1.2 Ионоселективные электроды.....	9
1.2.1 Электроды с твердыми мембранами	10
1.2.2 Электроды с жидкими мембранами	11
1.3 Электродноактивные вещества для ионоселективных электродов.....	13
1.3.1 Электродноактивные вещества для анион-селективных электродов	14
2 Экспериментальная часть.....	17
2.1 Исходные вещества. Приготовление растворов. Оборудование	17
2.2 Методика изготовления ИСЭ с жидкостной мембраной.....	19
2.3 Методика ионометрического определения	20
3 Результаты и их обсуждение.....	21
3.1 Обоснование выбора электродноактивного вещества для изготовления анион-селективных электродов	21
3.2 Выбор оптимальной концентрации фонового электролита при определении нитрат- и роданид-ионов	22
3.3 Выбор фоновой концентрации роданид ионов для ионометрического определения катионов цинка в виде роданидного комплексов	26
3.4 Выбор состава растворителя электродноактивного вещества	29
3.5 Исследование состава раствора сравнения в жидкостном тетрароданоцинкат-селективном электроде.....	30
3.6 Изучение селективности ионометрического определения цинка в присутствии некоторых анионов.....	31
3.7 Определение катионов цинка, роданид- и нитрат-ионов в искусственно приготовленных растворах	33
3.7.1 Определение катионов цинка	33
3.7.2 Определение роданид-ионов	35
3.7.3 Определение нитрат-ионов	36
ВЫВОДЫ.....	38
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	39

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучение новых видов ИСЭ, а также новых материалов для них считается стремительно развивающейся областью аналитической химии. Одной из тенденций современной науки является поиск новых материалов, обладающих полезными физико-химическими свойствами и являющихся недорогими и доступными. С этой точки зрения вызывают интерес ионные жидкости (ИЖ) – органические соли с температурой плавления ниже 100°C [1]. Благодаря своим уникальным свойствам, таким, как термическая устойчивость, негорючесть, нелетучесть, ионная природа, данные соединения находят применение в различных областях науки и техники. В последние годы ионные жидкости все шире используются в аналитической химии.

При конструировании мембранных потенциометрических сенсоров чрезвычайно значимы такие свойства ионных жидкостей, как гидрофобность, малая растворимость в воде, ионная проводимость, пластифицирующие и ионообменные свойства. Важнейшим преимуществом ИЖ является возможность варьирования их физико-химических свойств путем замены анионной или катионной части соли.

Цель дипломной работы заключается в исследовании возможности применения N-(4-метилфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората в качестве электродно-активного вещества для изготовления анион-селективных электродов.

1 Аналитический обзор

1.1 Основы потенциометрии

Потенциометрические методы анализа основываются на измерении электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической ячейки:

$$E = E_A - E_K,$$

где E – ЭДС ячейки; и E_A и E_K – потенциалы анода E_A и катода E_K , соответственно.

Потенциал электрода E связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]f_{\text{ox}}}{[\text{red}]f_{\text{red}}}, \quad (1)$$

где E^0 – стандартный потенциал редокс-системы; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл·моль⁻¹; n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; a_{ox} , a_{red} – активности, соответственно, окисленной и восстановленной форм редокс - системы; $[\text{ox}]$, $[\text{red}]$ – их молярные концентрации; f_{red} , f_{ox} – коэффициенты активности.

При $a_{\text{ox}} = a_{\text{red}} = 1$ выполняется равенство: $E = E^0$, причем имеется в виду гипотетический стандартный 1 М раствор, в котором коэффициент активности каждого растворенного вещества равен 1, а чистые вещества находятся в наиболее устойчивом физическом состоянии при данной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Подставляя $T = 298,15$ и числовые значения констант в уравнение (1), получаем для 25 °С:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E^0 + \frac{0.059}{n} \ln \frac{[\text{ox}]f_{\text{ox}}}{[\text{red}]f_{\text{red}}}. \quad (2)$$

Величина $\frac{0.059}{n}$ называется крутизной электродной функции и обозначается как S [2].

Однако потенциал отдельного электрода экспериментально определить невозможно. Относительные значения электродного потенциала находят, комбинируя данный электрод со стандартным водородным электродом, который является общепринятым международным стандартом. Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю при всех температурах, поэтому потенциал данного электрода – это, в сущности, ЭДС элемента, состоящего из данного и стандартного водородного электрода.

В практической работе вместо хрупкого и нередко капризного водородного электрода применяют специальные, более удобные в работе стабильные электроды сравнения, потенциал которых по отношению к стандартному водородному электроду точно известен [2-3].

Уравнение (2) можно переписать

$$E = E^{0(\cdot)} + S \cdot \lg \frac{[ox]}{[red]}, \quad (3)$$

где

$$E^{0(\cdot)} = E^0 + S \cdot \lg \frac{f_{ox}}{f_{red}}. \quad (4)$$

Величину $E^{0(\cdot)}$ называют формальным потенциалом. Как видно, формальный потенциал характеризует систему, в которой концентрации (а не активности) всех участников равны $1,0 \text{ моль/дм}^3$. Формальный потенциал включает в себя коэффициенты активности, т.е. зависит от ионной силы раствора. Если $f_{ox} = f_{red} = 1$, то $E^{0(\cdot)} = E^0$, т.е. формальный потенциал совпадает со стандартным. Точность такого приближения для многих расчетов оказывается достаточной. Природа возникновения потенциала различна и связана с электрохимическими процессами, возникающими на электродах (рис. 1.1)[3].

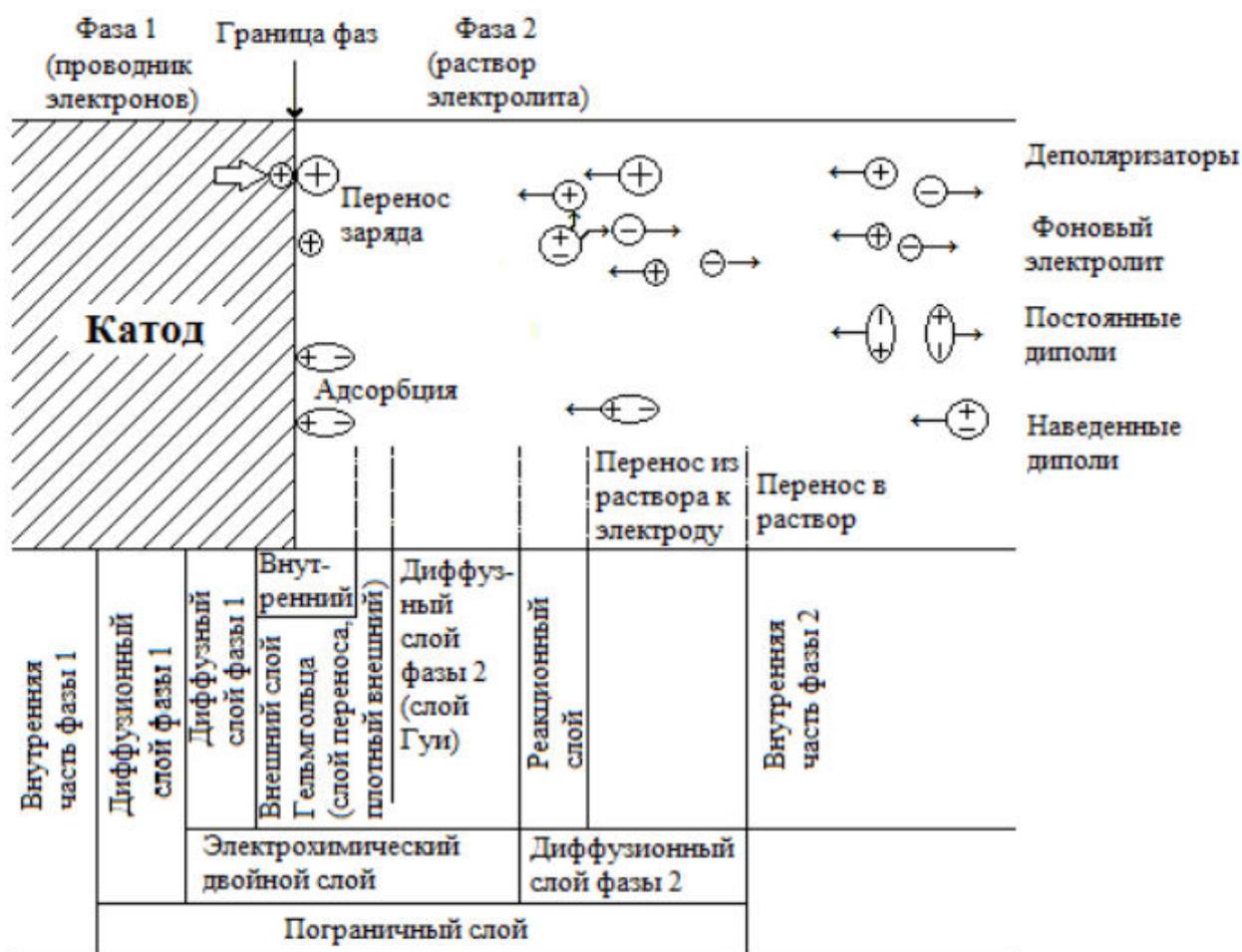


Рисунок 1.1 – Схема электрода

Как следует из приведенной на рис.1.1 схемы электрода, электрохимические процессы состоят из следующих частных процессов:

- 1) реакция перехода: переход носителей заряда через фазовую границу электрода;
- 2) процессы переноса в электролитах: подведение электрохимически активных частиц (деполяризаторов) к электродам, отвод растворимых продуктов реакции от электродов, перенос дополнительных индифферентных ионов и диполей в раствор и к электродам;
- 3) сдвиг зарядов и их ориентация (емкостные эффекты);
- 4) предшествующие или последующие гомогенные и гетерогенные реакции.

В зависимости от электрохимических процессов можно выделить следующие три основных класса потенциалов:

- 1) электродные потенциалы;
- 2) редокс-потенциалы;
- 3) мембранные потенциалы.

Потенциометрические методы анализа подразделяют на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование. Методы прямой потенциометрии основаны на прямом применении уравнения Нернста (1) для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода. При потенциометрическом титровании точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности [2-3].

1.2 Ионоселективные электроды

Ионоселективным электродом называется индикаторный или измерительный электрод с относительно высокой специфичностью к отдельному иону или типу ионов. Основными характеристиками ионоселективного электрода являются:

1) Область линейности электродной функции (область прямолинейной концентрационной зависимости);

2) Угловой коэффициент наклона прямой $E = f(pC_i)$, где E – потенциал электрода, $pC_i = -\lg(C)$, C – концентрация определяемых ионов. Угловой коэффициент характеризует крутизну электродной функции.

3) Время отклика электродов (время установления равновесного потенциала), т.е. время, по истечении которого потенциал электрода принимает постоянное значение при перемещении электрода из одного анализируемого раствора в другой с иной концентрацией определяемого иона.

Ионоселективные электроды имеют следующие достоинства: они не оказывают воздействия на исследуемый раствор; портативны; пригодны как для прямых определений, так и в качестве индикаторов в титриметрии [4].

В зависимости от типа мембраны ионоселективные электроды бывают:

- твердые электроды - гомогенные, гетерогенные (на основе ионообменных смол, стекол, осадков, моно- и поликристаллов);
- жидкостные электроды на основе жидких ионитов хелатов - нейтральные переносчики, биологически активных веществ;
- газовые и ферментные электроды.

1.2.1 Электроды с твердыми мембранами

Мембраны данного вида электродов представляют собой моно- или поликристаллы труднорастворимых в воде солей. В этих мембранах обычно один из двух составляющих соль ионов способен под действием электрического поля перемещаться в кристаллической решетке по ее дефектам. Примерами могут служить мембраны из солей галогенидов серебра, которые обладают ионной проводимостью, осуществляемой ионами серебра [5]. Поведение этих мембран, в простейших случаях, идентично поведению соответствующих электродов второго рода (хлорсеребряного и каломельного). Тонкая пластинка из монокристалла, например, хлорида серебра, может быть мембраной электрода, обратимой по отношению к иону Cl^- , который закреплен в кристаллической решетке. В то же время такой электрод обладает и катионной Ag^+ -функцией за счет постоянства произведения растворимости $\text{PP}(\text{AgCl})$.

Кристаллические мембраны отличаются очень высокой селективностью, превышающей селективность жидкостных электродов (с ионообменными веществами) на несколько порядков. Это связано с тем, что селективность у твердых кристаллических мембранных электродов достигается за счет

вакансионного механизма переноса заряда, при котором вакансии заполняются только определенным подвижным ионом (Ag^+), так как форма, размер, распределение заряда вакансии соответствуют только определенному подвижному иону. К электродам с твердой мембраной относятся: лантанфторидный электрод, сульфидсеребряные электроды, галогенсеребряные электроды, электроды на основе сульфидов (халькогенидов) некоторых двузарядных ионов металлов, стеклянные электроды [5].

1.2.2 Электроды с жидкими мембранами

Жидкая мембрана - это слой растворителя, который не должен растворяться в исследуемом растворе. Устойчивость мембраны повышается, если к тому же органическая жидкость обладает высокой вязкостью. Низкая диэлектрическая проницаемость жидкого органического вещества способствует ассоциации ионов в фазе мембраны. Высокая селективность к определяемому иону требует большой стабильности ионного комплекса, на которую влияет растворитель [6]. Для создания электродов с жидкими мембранами используют многие органические вещества, либо чистые, либо в соответствующем растворителе. Общее свойство всех этих соединений - способность селективно связывать некоторые небольшого размера ионы, образуя нейтральные ионогенные группы с ионами противоположного знака заряда (в жидком ионообменнике) или заряженные комплексы с нейтральными группами органической природы. Жидкие мембраны разделяют две водные фазы. На границе между мембраной и раствором происходит быстрый обмен между свободными ионами в растворе и ионами, связанными органическими группами в фазе мембраны. Селективность электрода зависит от избирательности этого ионного процесса [6].

В электродах с жидкими мембранами к мембранному веществу предъявляется одно требование, так как если какой-либо ион способен вообще существовать в

фазе мембраны, то он в ней будет двигаться по закону диффузии, и поэтому проблема обеспечения подвижности интересующего иона в мембране сама собой разрешается. Селективность жидких мембран будет определяться ограничением внедрения посторонних ионов в поверхность мембраны. Так как жидкая фаза находится в контакте с водными растворами, она должна быть нерастворимой в воде и иметь низкое давление паров, чтобы избежать интенсивного ее испарения. Эти требованиям могут отвечать жидкие органические вещества обладающие сравнительно большим молекулярным весом и низкими диэлектрическими проницаемостями [5-6].

К электродам с жидкими мембранами относятся:

1. Электроды на основе жидких катионитов: электродно-активными веществами, определяющими катионную функцию мембранных жидкостных электродов, являются органические высокомолекулярные кислоты и их соли с карбоксильной, сульфо-, фосфорно- и тиофосфорнокислыми группами. Низкая катионная селективность электродов присуща мембранам содержащим органические сульфокислоты. Гораздо большую селективность проявляют жидкие катионообменные мембран, полученный на основе солей фосфорных и тиофосфорных органических кислот в органических растворителях. Жидкостные электроды на основе дитизонатов проявляют нернстовскую зависимость потенциалов и высокую селективность по отношению к ионам Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ [5,6].

2. Электроды на основе жидких анионитов: если использовать активные группы с положительным зарядом, то можно получить селективные электроды с анионной функцией. В отличие от катионселективных электродов, почти все анионоселективные электроды получены на основе солей аминов и четвертичных аммониевых оснований, являющихся типичными жидкими анионообменниками. Эти электроды могут быть использованы для следующих анионов: ClO_4^- , SCN^- , I^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- . Возможность изготовления электродов определяется тем, в какой степени экстрагируются аминокислоты органической

фазой. Для плохо экстрагируемых полярных глицина и аланина не удалось изготовить электрод.

Существует несколько разновидностей электродов с жидким анионитом:

- Перхлорат-селективный электрод - электрод функционирует как обратимый по отношению к ClO_4^- иону в интервале концентраций 10^{-1} –

10^{-4} при $\text{pH} = 4-11$. Концентрацию ClO_4^- ионов нельзя обнаружить в присутствии следующих ионов: MnO_4^- , IO_4^- , ReO_4^- , SCN^- .

- Фосфат-селективный электрод - применяют для определения активности HPO_4^{2-} в разбавленных растворах в интервале $\text{pH} = 7,0-7,5$.

- Тетрафторборат-селективный электрод - некоторые электроды, содержащие фенантролиновую хелатную группу, можно использовать для определения BF_4^- в растворах. В области концентраций 10^{-3} – 10^{-1} М потенциал электрода отвечает на изменение концентрации BF_4^- . Электроды с мембранами, содержащими о-фенантролиновую группу, применяют для потенциометрического определения бора, предварительно переведенного в тетрафторборат [6].

1.3 Электродно-активные вещества для ионоселективных электродов

В электродах с жидкостной мембраной пористая перегородка, пропитанная неводной фазой, разделяет две водные фазы — исследуемый раствор и внутренний раствор электрода. Пропитывающая перегородку неводная фаза насыщена катионами, анионами или незаряженными частицами, присутствие которых и обуславливает реакцию таких электродов [7]. Если катионы растворены в подходящем органическом растворителе, пропитывающем инертную пористую перегородку, что возможно при достаточно больших размерах катионов (катионы четвертичных аммониевых солей или комплексы переходных металлов, например с 1,10-фенантролином),

то такие мембраны реагируют на изменение активности анионов. И наоборот, если пропитывающая пористую перегородку фаза содержит анионные комплексообразующие агенты или анионы большого размера, то мембраны реагируют на изменение активности катионов. Жидкий ионообменник не должен заметно растворяться в водном исследуемом растворе и в водном растворе сравнения. Жидкостные ионообменные мембраны можно также изготавливать на основе растворов нейтрального молекулярного носителя [8], например такого, как антибиотики, макроциклические соединения или соединения, образующие хелатные комплексы [8-10]. Селективность такой мембраны основана на предпочтительном комплексообразовании определенных катионов с молекулярным веществом-носителем.

1.3.1 Электродно-активные вещества для анион-селективных электродов

Для создания электродов, селективных к анионам, в качестве электродно-активных веществ в жидких мембранах применяют положительно заряженные носители [11].

- Для ионометрического определения нитрат – иона, как сильно гидрофильного аниона, мембрана должна содержать сильно гидрофобный катион. В первом нитратном электроде, в качестве такого катиона использовался металлфенантролиновый комплексный катион (мембранный растворитель – нитро-*n*-цимол). Этот электрод можно применять для определения нитрат – ионов в интервале рН 4 – 7. В других нитратных электродах ионообменниками служат соли тетраалкиламмония, например, нитрат аммоний – органического иона [4]. Наиболее хорошим по эксплуатационным характеристикам оказался ИСЭ с возобновляемой поверхностью мембраны, в котором жидкий ионообменник состоит из нитрата кристаллического фиолетового, растворенного в нитробензоле. Так же

получают нитратные жидкостные ионообменные электроды на основе нитратов трис(4,7-дифенил-1,10-фенантролинат)никеля или тридодецилтетрадециламмония, растворенных в 2,4-динитрофенилоктиновом эфире.

Для определения нитрат – ионов предлагают использовать ионные жидкости (ионные органические соединения, находящиеся в расплавленном состоянии) [12-13]. Чаще всего к ИЖ относят соединения, температура плавления которых превышает 100°C . Ионные жидкости на основе катионов 1,3- диалкилимидазолия – $\text{C}_8\text{C}_{12}\text{ImNO}_3$ и $(\text{C}_{16})_2\text{ImNO}_3$ можно использовать в качестве электродно-активных веществ для определения нитрат – ионов.

- Для ионометрического определения роданид - иона предлагается использовать цинк – и кобальтроданидные электроды, которые проявляют роданидную функцию с очень высоким значением крутизны функции (93–96 мВ/р C_{SCN^-}). Высокий наклон роданидной функции позволяет получать результаты определений, не уступающие по точности те результаты, которые получены титриметрическим методом анализа [15-18]. Разработана методика прямого потенциометрического определения роданид – ионов в модельных и промышленных объектах с помощью цинк и кобальтроданидных электродов на основе бромида 3,4,5 тридодецилоксибензилтриоктадециламмония (ТОД), пластифицированных 1 – бромнафталином [18].

В работе [19] предлагается использование тетрароданоцинкат-селективного электрода на основе тринолилоктадециламмония (ТНОДА), с содержанием основного вещества не менее 99,7%.

- Для ионометрического определения перхлорат - иона применяют ионоселективные электроды, изготовленные на основе солей аминов и четвертичных аммониевых оснований, являющихся жидкими ионообменниками, в интервале концентраций 10^{-1} – 10^{-4} моль/л при рН = 4-11 [20]. В качестве жидкого ионообменника можно также использовать комплекс Fe (III) с производными 1,10-фенантролина [6]. Автором [21] предложен твердый перхлорат-селективный электрод, у которого электродная функция

близка к нернстовской в диапазоне концентраций 10^{-1} – $10^{-3.5}$ моль/л. В работе были исследованы твердые перхлоратные соли, полученные из радикалов-катионов нескольких п-диаминов для использования в твердотельных анион-чувствительных электродах.

- Для ионометрического определения йодид-иона в работе [22] предлагается жидкостной ионоселективный электрод на основе нитробензольного раствора иодида кристаллического фиолетового. Крутизна электродной функции близка к теоретической и равна 56 ± 2 мВ/рІ. Данный электрод применен для определения содержания молекулярного йода и йодид-ионов в лекарственных препаратах и биологических жидкостях, а также водных объектах. Автор [23] для определения йодид-ионов в биологической среде использует йодид-селективный твердоконтактный электрод с поликристаллической мембраной, материалом которой является прессованный порошок Ag_2S с добавлением AgI .

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества. Приготовление растворов. Оборудование

При выполнении дипломной работы были использованы следующие реактивы (таблица 2.1)

Таблица 2.1 – Реактивы и их квалификация

Название	Формула	Показатель качества
1	2	3
1.Нитрат калия	KNO_3	х.ч.
2.Роданид калия	$KSCN$	х.ч.
3.Сульфат натрия	Na_2SO_4	х.ч.
4.Хлорид калия	KCl	х.ч.
5. Сульфат цинка	$ZnSO_4$	х.ч.
6.Хлорид натрия	$NaCl$	х.ч.
7.Бромид натрия	$NaBr$	х.ч.
8.Йодид натрия	NaI	х.ч.
9.Нитрат натрия	$NaNO_3$	х.ч.
10.Роданид натрия	$NaSCN$	х.ч.
11.Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	ч.д.а.
12.Дибутилфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	ч.д.а.
13.N-(4-метилфенил)- 2,4,6- трифенилпиридиний перхлорат	$C_{30}H_{24}NClO_4$	х.ч.

Для приготовления 25,0 мл 1 М раствора нитрата калия растворяли 2,5275 г навески в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 25,0 мл.

Для приготовления 25,0 мл 0,1 М раствора нитрата калия растворяли 0,2528 г навески в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 25,0 мл.

Для приготовления 25,0 мл 1 М раствора роданида калия растворяли 2,4295 г навески в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 25,0 мл.

Для приготовления 25,0 мл 0,1 М раствора роданида калия растворяли 0,24295 г навески в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 25,0 мл.

Для приготовления 100,0 мл 0,1 М раствора сульфата натрия растворяли 1,420 г соли в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100,0 мл.

Для приготовления 100,0 мл 0,01 М раствора сульфата натрия растворяли 0,142 г соли в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100,0 мл.

Для приготовления 100,0 мл $2 \cdot 10^{-2}$ М раствора сульфата натрия растворяли 0,2840 г соли в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100,0 мл.

Рабочие растворы нитрата калия и роданида калия в интервале концентраций 10^{-6} – 10^{-2} моль/л получали последовательным разбавлением исходного раствора раствором сульфата натрия соответствующей концентрации с водой.

Рабочие растворы сульфата цинка в интервале концентраций 10^{-6} – 10^{-2} моль/л получали последовательным разбавлением исходного раствора раствором роданида калия соответствующей концентрации с водой.

При изучении селективности определения цинка (II) ионометрическим методом использовали нитрат, хлорид, бромид, йодид натрия, приготовленные по точной навеске соответствующей соли. Потенциометрические измерения проводили с помощью микропроцессорного рН/С-метр марки HI2210-02 и

электродной пары, состоящей из вспомогательного хлоридсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ и индикаторного ИСЭ.

2.2 Методика изготовления ИСЭ с жидкостной мембраной

Основой для изготовления жидкостного ИСЭ служила полиэтиленовая насадка для шприца – дозатора. На небольшом расстоянии от узкого края насадки отрезали дно таким образом, чтобы диаметр активной зоны составлял около 3 мм. В нижний конец насадки помещали небольшое количество фторопласта, пропитанного на часовом стекле жидкостным ионообменником, и тщательно уплотняли его. Затем добавляли немного ионообменника и водный раствор сравнения.

Для нитрат-селективного электрода необходим 0,01М раствор ЭАВ – N-(4-метилфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат. Для этого в 2,0 мл нитробензола растворяем 0,0100 г ЭАВ и проводим экстракцию при добавлении 4,0 мл 1М раствора нитрата калия, для перехода ЭАВ в нитратную форму.

Для роданид-селективного электрода необходим 0,01М раствор ЭАВ – N-(4-метилфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат. Для этого в 2,0 мл нитробензола растворяем 0,0100 г ЭАВ и проводим экстракцию при добавлении 4,0 мл 1М раствора роданида калия, для перехода ЭАВ в роданидную форму.

Для тетрароданоцинкат-селективного электрода необходим 0,01М раствор ЭАВ – N-(4-метилфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат. Для этого в 2,0 мл нитробензола растворяем 0,0100 г ЭАВ и проводим экстракцию при добавлении 4,5 мл 10^{-2} сульфата цинка на фоне 0,5М роданида калия, для перехода ЭАВ в комплекс.

2.3 Методика ионометрического определения

При определении неизвестных концентраций нитрат-, роданид-ионов и катиона цинка в исследуемых растворах, использовали метод ограничивающих растворов. Для этого последовательно измеряли разность потенциалов электродов в стандартном растворе меньшей концентрации, далее в исследуемом и в стандартном растворе с большей концентрации. Затем рассчитывали $\lg C_X$ по следующему уравнению:

$$\lg C_X = (E_X - E_B) \cdot (pC_B - pC_H) / (E_H - E_B) - pC_B, \quad (5)$$

где C_X – концентрация в исследуемом растворе, моль/л;

pC_H , pC_B – показатели концентраций в градуировочных растворах ($C_H \leq C_X \leq C_B$);

E_X , E_H , E_B – разность потенциалов электродов в исследуемом и в градуировочных растворах, мВ.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Обоснование выбора электродно-активного вещества для изготовления анион-селективных электродов

Высшие четвертичные аммониевые, фосфониевые и арсониевые соли довольно часто используются в качестве электродно-активных веществ (ЭАВ) при изготовлении мембран анион-селективных электродов. Среди четвертичных аммониевых солей наиболее часто для этих целей используют хлорид или перхлорат тетрадециламмония [24-28].

N-(4-метилфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат (Рис. 3.1) относится к солям четвертичных аммониевых оснований, при этом практически не растворим в воде. Однако данное соединение обладает растворимостью в органических растворителях, таких как нитробензол (НБ) и дибутилфталат (ДБФ), которые часто применяют для изготовления жидкостных и пластифицированных мембран ионоселективных электродов. Методом ионообменной экстракции перхлорат анион данной соли можно заменить практически на любой другой анион. Поэтому, на наш взгляд, N-(4-метилфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат может быть перспективным электродно-активным веществом при изготовлении мембран анион-селективных электродов.

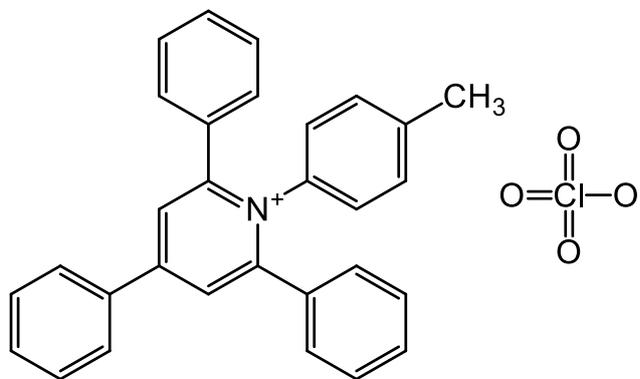


Рисунок 3.1 – Формула N-(4-метилфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората

3.2 Выбор оптимальной концентрации фонового электролита при определении нитрат- и роданид-ионов

Одним из важнейших условий ионометрических определений является соблюдения постоянства ионной силы в исследуемых растворах, поскольку данным методом определяется активная концентрация ионов. Для этого в ионометрии используют буферирующие растворы одинаковой ионной силы (БРОИС).

По этой причине нами было исследовано влияние различных концентраций сульфата натрия на результаты ионометрического определения нитрат- и роданид-ионов. Выбор Na_2SO_4 обусловлен тем, что его водный раствор обладает нейтральной реакцией среды, не взаимодействует с определяемыми ионами и обладает способностью создавать высокую ионную силу при сравнительно небольших концентрациях. Нами была исследована область концентраций от $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

По мере увеличения в градуировочных растворах фоновой концентрации сульфата натрия от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л наблюдается увеличение крутизны электродной функции (S) от 31 до 35 мВ/рС (для нитрат-селективного электрода) и от 55 до 58 мВ/рС (для роданид-селективного электрода). Интервал линейности градуировочного графика (ИЛГГ) несколько расширяется и при определении нитрат-ионов на фоне $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Na_2SO_4 составляет 2,0 – 4,5 ед. рС (табл. 3.1). При прочих равных условиях интервал линейности градуировочного графика для роданид-ионов составляет 2,0 – 5,0 ед. рС (табл. 3.2). Предел обнаружения (ПО) по мере увеличения концентрации БРОИС несколько уменьшается и достигает минимума $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л для нитрат ионов (табл. 3.1) и $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л для роданид-ионов (табл. 3.2).

Таблица 3.1 – Характеристики нитрат-селективного электрода на фоне различных концентраций Na_2SO_4

Концентрация Na_2O_4 , моль/л	S, мВ/рС	ИЛГГ, ед. рС	ПО, моль/л
$1 \cdot 10^{-3}$	31 ± 1	2,0-4,0	$4 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-3}$	32 ± 1	2,0-4,1	$3 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$	35 ± 1	2,0-4,5	$2 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-2}$	33 ± 1	2,0-4,1	$4 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-2}$	33 ± 1	2,0-4,0	$4 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3.2 – Характеристики роданид-селективного электрода на фоне различных концентраций Na_2SO_4

Концентрация Na_2SO_4 , моль/л	S, мВ/рС	ИЛГГ, ед. рС	ПО, моль/л
$1 \cdot 10^{-3}$	55 ± 1	2,0-4,5	$3 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-3}$	56 ± 1	2,0-4,5	$2 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$	58 ± 1	2,0-5,0	$4 \cdot 10^{-6}$
$2 \cdot 10^{-2}$	56 ± 1	2,0-4,3	$4 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-2}$	53 ± 1	2,0-4,1	$5 \cdot 10^{-5}$

Таким образом, оптимальной фоновой концентрацией БРОИС при определении нитрат- и роданид- ионов является $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Na_2SO_4 . Вид градуировочной кривой для определения нитрат-ионов представлен на рисунке 3.2, для определения роданид-ионов на рисунке 3.3.

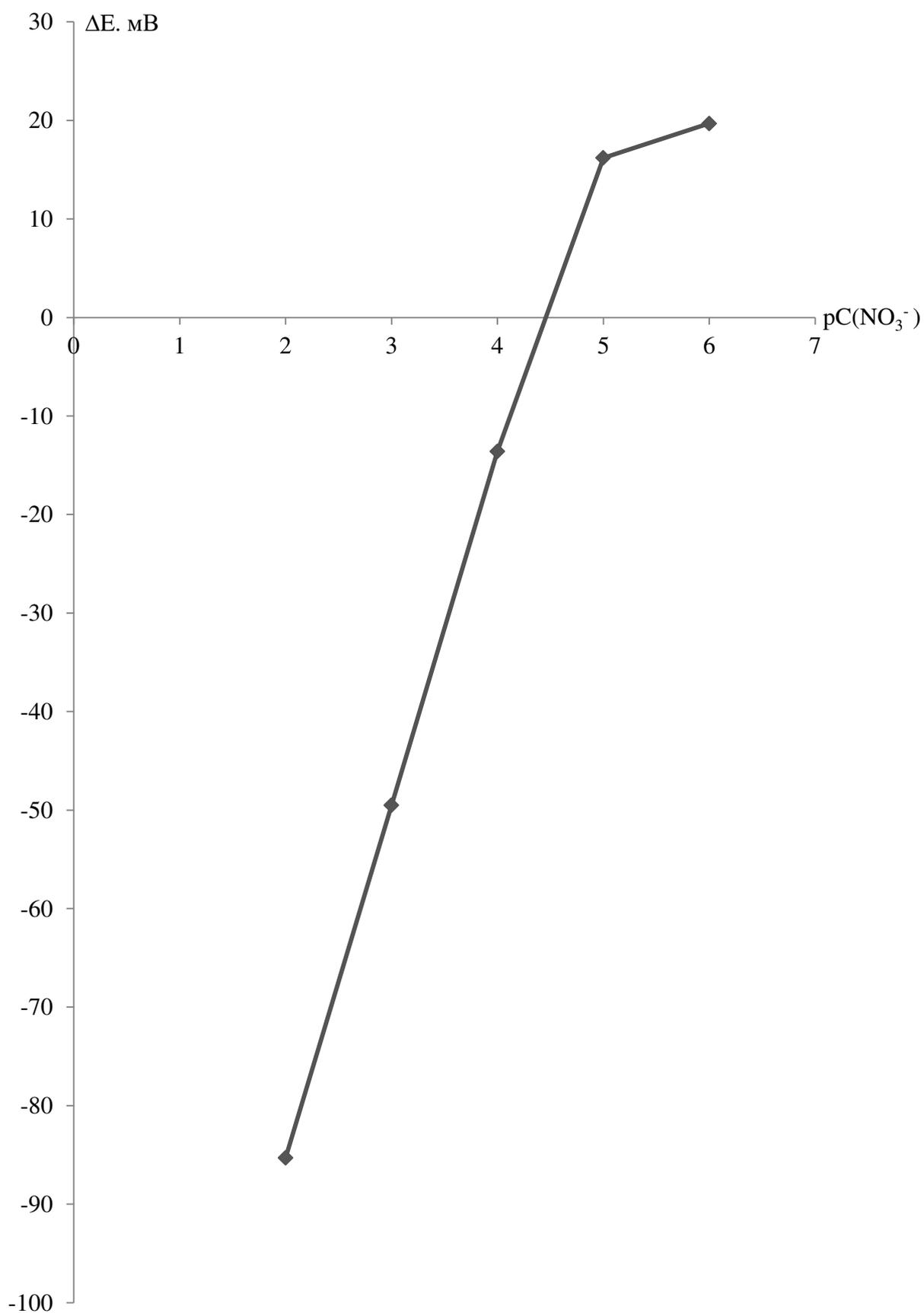


Рисунок 3.2 – Зависимость изменения потенциала нитрат – селективного электрода от $pC(NO_3^-)$ на фоне $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Na_2SO_4

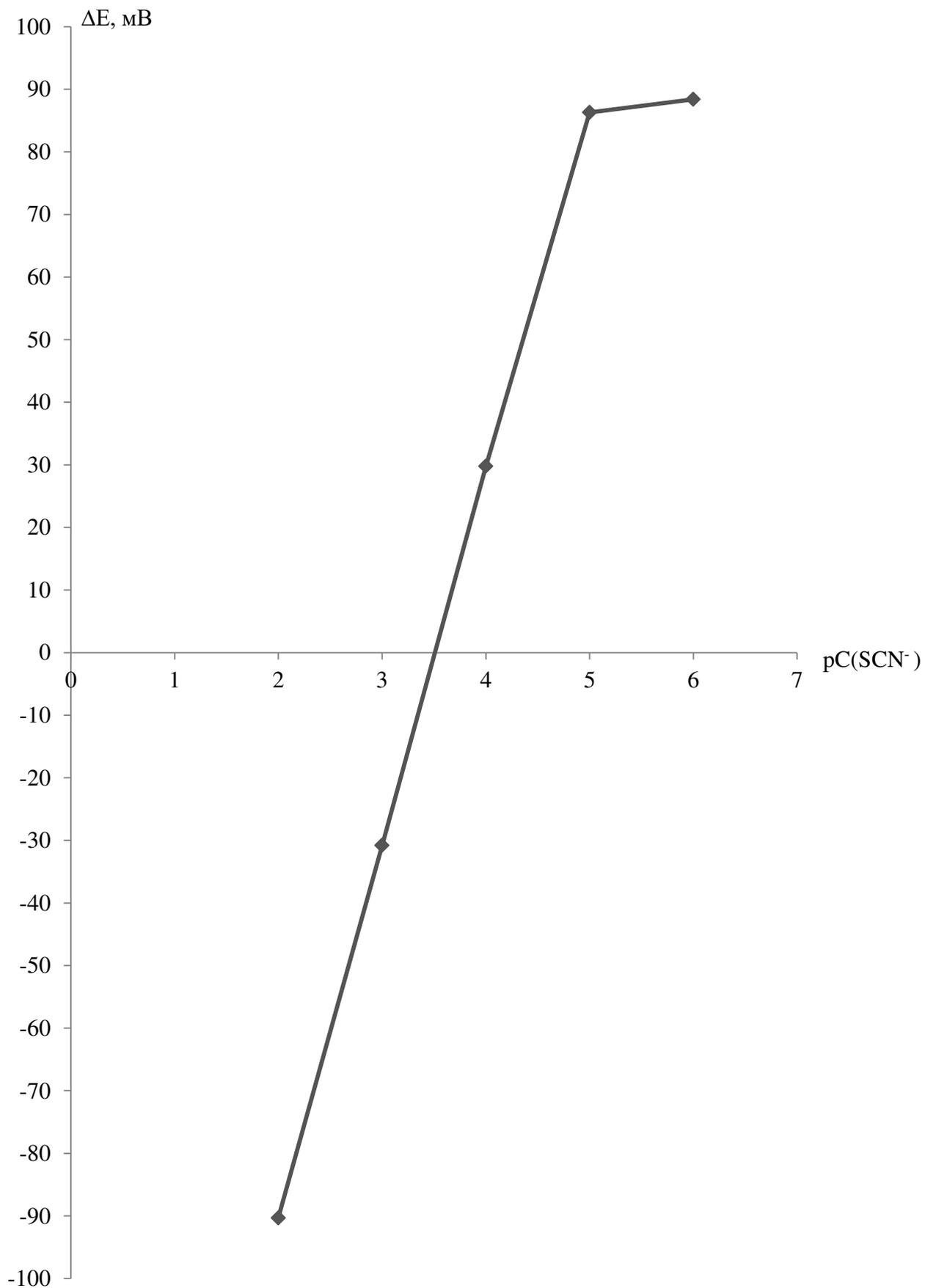


Рисунок 3.3 – Зависимость изменения потенциала роданид – селективного электрода от $\text{pC}(\text{SCN}^-)$ на фоне $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Na_2SO_4

3.3 Выбор фооновой концентрации роданид ионов для ионометрического определения катионов цинка в виде роданидного комплексов

Известно [29], что катионы цинка в растворах роданида калия образуют комплексные анионы следующего состава $[\text{Zn}(\text{SCN})_3]^-$ ($K_{\text{нест}} = 6,3 \cdot 10^{-3}$) и $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ($K_{\text{нест}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$). Поэтому нами было исследовано влияние различных концентраций роданида калия на результаты ионометрического определения катионов цинка в виде роданидных анионных комплексов. Ионометрические исследования проводили на фоне БРОИС ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Na_2SO_4).

Исследована область фоновой концентрации KSCN в интервале 0,1 – 2 моль/л. По мере увеличения фооновой концентрации KSCN в градуировочных растворах сульфата цинка наблюдалось постепенное формирование анионной функции, крутизна которой была различной на определенных участках градуировочной кривой. В интервале $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л составляла 24 ± 2 мВ/рС, $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л 70 ± 10 мВ/рС. Данная тенденция сохранялась в интервале фоновой концентрации KSCN от 0,1 до 0,5 моль/л. Далее от 1,0 до 2,0 моль/л получалась устойчивая анионная функция с $S = 28 \pm 1$ мВ/рС и интервалом линейности градуировочного графика – 2,0 – 5,0 ед. рС. Это свидетельствует, что в данных условиях в области концентраций от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л катионы цинка практически полностью переходя в двухзарядные тетрароданоцинкат анионы.

По экспериментальным данным установлена оптимальная фооновая концентрация роданида калия, которая составила 1,2 моль/л (табл.3.3). В данных условиях $S = 29 \pm 1$ мВ/рС, градуировочный график подчиняется уравнению Нернста в интервале 2,0 – 5,0 ед. рС, предел обнаружения составляет $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Таблица 3.3 – Характеристики тетрароданоцинкат-селективного электрода на фоне различных концентраций KSCN

Концентрация KSCN, моль/л	S, мВ/рС	ИЛГГ, ед. рС	ПО, моль/л
0,1	24 ± 1	2,0 - 4,0	$5 \cdot 10^{-5}$
0,2	24 ± 1	2,0 - 4,0	$5 \cdot 10^{-5}$
0,5	25 ± 1	2,0 - 4,0	$4 \cdot 10^{-5}$
1,0	28 ± 1	2,0 - 5,0	$6 \cdot 10^{-6}$
1,2	29 ± 1	2,0 - 5,0	$5 \cdot 10^{-6}$
1,5	28 ± 1	2,0 - 4,7	$8 \cdot 10^{-6}$
2,0	27 ± 1	2,0 - 4,5	$9 \cdot 10^{-6}$

Вид градуировочной зависимости ΔE от $pC_{Zn(II)}$ представлен на рисунке 3.4. Видно, что крутизна электродной функции сохраняется практически одинаковой на всем участке градуировочного графика.

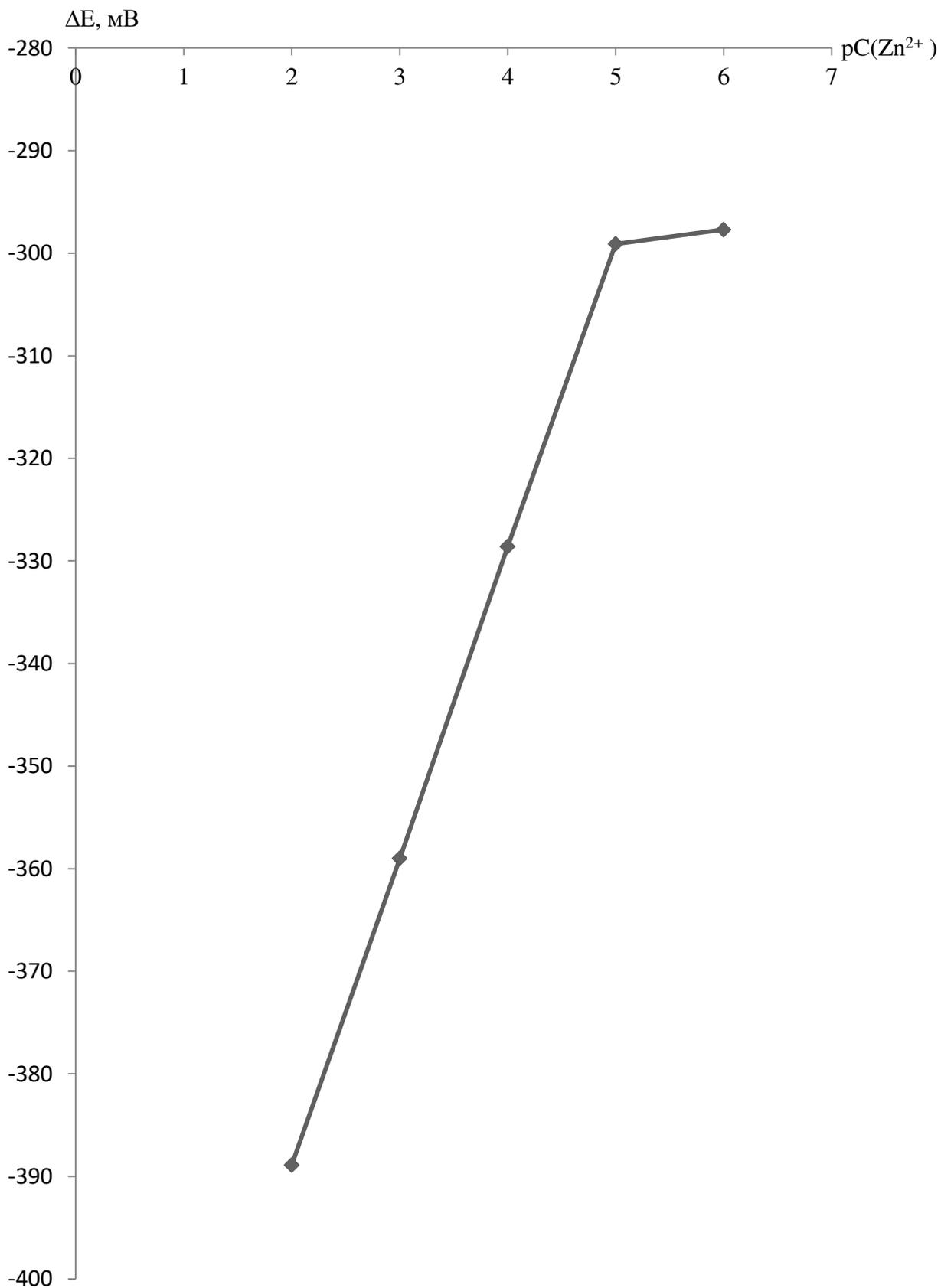


Рисунок 3.4 – Зависимость изменения потенциала тетраданоцинкат – селективного электрода от $pC(Zn^{2+})$ на фоне 1,2 моль/л KSCN и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Na_2SO_4

3.4 Выбор состава растворителя электродноактивного вещества

Наиболее часто для растворения электродноактивных веществ при изготовлении ИСЭ используют нитробензол (для жидкостных ИСЭ) и дибутилфталат (для пластифицированных ИСЭ). Нами изучено применение, как чистых растворителей, так и их смеси в различных соотношениях. Экспериментально установлено, по мере увеличения доли дибутилфталата в жидкостной мембране тетрароданоцинкат-селективного электрода крутизна электродной функции увеличивается от 29 до 35 мВ/рС. Однако при этом линейный интервал градуировочной зависимости составляет всего два порядка. Предел обнаружения увеличивается в 10 – 15 раз (табл. 3.4). Обычно ДБФ используют как растворитель и пластификатор мембран ИСЭ изготовленных на основе поливинилхлорида, поскольку он обладает меньшей диэлектрической проницаемостью по сравнению с НБ. Таким образом, при изготовлении мембран жидкостных ИСЭ наиболее целесообразно использовать чистый нитробензол.

Таблица 3.4 – Влияние состава растворителя электродно-активного вещества на характеристики тетрароданоцинкат-селективного электрода (определение проводили на фоне 1,2 моль/л KSCN и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Na_2SO_4)

НБ : ДБФ	S, мВ/рС	ИЛГГ, ед. рС	ПО, моль/л
1 : 0	29 ± 1	2,0 - 5,0	$5 \cdot 10^{-6}$
1 : 1	30 ± 1	2,0 – 4,0	$4 \cdot 10^{-5}$
1 : 5	31 ± 1	2,0 – 4,0	$5 \cdot 10^{-5}$
1 : 10	33 ± 1	2,0 – 4,0	$5 \cdot 10^{-5}$
0 : 1	35 ± 1	2,0 – 4,0	$7 \cdot 10^{-5}$

3.5 Исследование состава раствора сравнения в жидкостном тетрароданоцинкат-селективном электроде

Известно, что состав и концентрация раствора сравнения в мембранных электродах может оказывать значительное влияние на характеристики ИСЭ [30]. Поэтому на примере жидкостного тетрароданоцинкат-селективного электрода нами изучено влияния соотношения концентраций $ZnSO_4$ и $KSCN$ в растворе сравнения ИСЭ при различных соотношениях растворителя ЭАВ. Из таблиц 3.5 и 3.6 видно, что по мере разбавления раствора сравнения в два раза электрохимические характеристики ИСЭ изменяются не значительно. По-видимому, в данном случае, следует провести более детальное изучение данного вопроса.

Таблица 3.5 – Характеристики тетрароданоцинкат-селективного электрода (Раствор сравнения 10^{-2} моль/л $ZnSO_4$ на фоне 0,5 моль/л $KSCN$)

НБ : ДБФ	S, мВ/рС	ИЛГГ, ед. рС	ПО, моль/л
1 : 0	29 ± 1	2,0 - 4,5	$8 \cdot 10^{-6}$
1 : 1	31 ± 1	2,0 – 4,0	$5 \cdot 10^{-5}$
1 : 5	33 ± 1	2,0 – 4,0	$6 \cdot 10^{-5}$
1 : 10	35 ± 1	2,0 – 4,0	$6 \cdot 10^{-5}$
0 : 1	37 ± 1	2,0 – 4,0	$7 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3.6 – Характеристики тетрароданоцинкат-селективного электрода
(Раствор сравнения $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $ZnSO_4$ на фоне 0,25 моль/л $KSCN$)

НБ : ДБФ	S, мВ/рС	ИЛГГ, ед. рС	ПО, моль/л
1 : 0	29 ± 1	2,0 – 5,0	$5 \cdot 10^{-6}$
1 : 1	31 ± 1	2,0 – 4,2	$4 \cdot 10^{-5}$
1 : 5	32 ± 1	2,0 – 4,0	$5 \cdot 10^{-5}$
1 : 10	33 ± 1	2,0 – 4,0	$5 \cdot 10^{-5}$
0 : 1	36 ± 1	2,0 – 4,0	$7 \cdot 10^{-5}$

3.6 Изучение селективности ионометрического определения цинка в присутствии некоторых анионов

ИСЭ не являются специфичными. В связи с разнообразием и сложностью анализируемых объектов (промышленные и природные воды, почвы, сплавы и т.д.) большое значение приобретает устойчивость электродов к действию мешающих ионов. В большинстве случаев они находятся в анионной форме. От их наличия в анализируемых объектах напрямую зависят результаты ионометрического определения, поэтому была изучена селективность определения катионов цинка в присутствии ряда анионов – Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- . При изучении мешающего влияния данных анионов были использованы 1 М растворы солей соответствующих кислот, приготовленные по точной навеске.

Значение коэффициента селективности (K_{ij}) оценивалось методом «смешанных» растворов ($C_j = const$). Концентрация мешающих ионов варьировалась в пределах от $2,2 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л для Cl^- , для Br^- , I^- , NO_3^- от $1,1 \cdot 10^{-2}$ до $6,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Характер влияния мешающих ионов на вид электродной функции представлен в таблице 3.7.

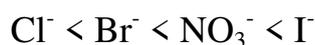
Таблица 3.7 – Характеристики жидкостного тетрароданоцинкат–селективного электрода в присутствии некоторых анионов

Мешающий j -ион	C_j , моль/л	ИЛГГ, ед. ·pC	S, мВ/pC	ПО, моль/л	K_{ij}
Cl ⁻	$2,2 \cdot 10^{-2}$	2, – 5	32 ± 2	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$
	$4,3 \cdot 10^{-2}$	2 – 5	30 ± 2	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$
	$6,3 \cdot 10^{-2}$	2 – 5	30 ± 2	$8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-3}$
	$1 \cdot 10^{-1}$	2 – 5	29 ± 2	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Br ⁻	$1,1 \cdot 10^{-2}$	2 – 5	28 ± 2	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$
	$2,2 \cdot 10^{-2}$	2 – 4	25 ± 2	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-2}$
	$4,3 \cdot 10^{-2}$	2 – 3	23 ± 2	$9 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-2}$
	$6,3 \cdot 10^{-2}$	2 – 3	23 ± 2	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$
NO ₃ ⁻	$1,1 \cdot 10^{-2}$	2 – 4	17 ± 2	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$
	$2,2 \cdot 10^{-2}$	2 – 4	17 ± 2	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-2}$
	$4,3 \cdot 10^{-2}$	2 – 4	14 ± 2	$6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-1}$
	$6,3 \cdot 10^{-2}$	2 – 4	13 ± 2	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-1}$
I ⁻	$1,1 \cdot 10^{-2}$	2 – 4	15 ± 2	$1 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$
	$2,2 \cdot 10^{-2}$	2 – 4	13 ± 2	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
	$4,3 \cdot 10^{-2}$	–	–	–	–
	$6,3 \cdot 10^{-2}$	–	–	–	–

Экспериментально установлено, что определению катионов цинка практически не мешают хлорид - ионы.

В присутствии бромид-, йодид- и нитрат-ионов с увеличением их концентрации наблюдается уменьшение интервала линейности градуировочного графика и снижение значения электродной функции, а также увеличение предела обнаружения. Мешающее влияние бромид-, йодид- и нитрат-ионов можно объяснить их гидрофобностью.

Таким образом, влияние указанных выше анионов увеличивается в ряду:



Полученный ряд селективности составлен на основании значений коэффициентов селективности и удовлетворительно согласуется со значением ΔG гидратации данных анионов [31], которые для Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^-

соответственно равны:

$$-330 < -301 < -289 < -268 \text{ кДж/моль}$$

3.7 Определение катионов цинка, роданид- и нитрат-ионов в искусственно приготовленных растворах

3.7.1 Определение катионов цинка

По результатам проведенных исследований было определено содержание катионов цинка в модельных растворах, представляющих собой различное соотношение определяемого и посторонних ионов. Поскольку Zn^{2+} определяли в виде тетрароданоцинкат анионов в качестве посторонних выбраны сульфат-, хлорид-, бромид-, йодид- и нитрат-ионы. Чтобы исключить влияния катионов использовались натриевые соли данных анионов. Ионметрическое определение проводили методом ограничивающих растворов. Результаты представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - ИонOMETрическое определение $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ в присутствии различных анионов (n = 3, P = 0,95)

Соотношение $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$: анион	Введено $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$, моль/л	Найдено $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$, моль/л	S_r
1	2	3	4
SO_4^{2-}			
1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,05 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$	0,012
1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,12 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	0,020
1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,07 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$	0,04
Cl^-			
1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,12 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$	0,012
1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,05 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	0,04
1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,10 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$	0,05
Br^-			
1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,07 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$	0,012
1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,05 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	0,04
1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,10 \pm 0,20) \cdot 10^{-5}$	0,05
I^-			
1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(2,75 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$	0,05
1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	0,05
1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,95 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	0,06

Продолжение таблицы 3.8

1	2	3	4
NO_3^-			
1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,05 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$	0,021
1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,33 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	0,03
1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,04

Видно, что на результаты ионометрического определения катионов цинка в тетрароданоцинкат-ионов практически не влияют сульфат-, хлорид-, бромид- ионы. Некоторое влияния, начиная с соотношения 1:30, оказывают иодид- и нитрат-ионы, что по-видимому связано с их высокой гидрофобностью и как следствие данные анионы проявляют определенную селективность к ИСЭ.

3.7.2 Определение роданид-ионов

Ионометрическое определение роданид-ионов проводили аналогичным образом. Результаты представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 - Ионометрическое определение роданид-ионов в присутствии различных анионов ($n = 3, P = 0,95$)

Соотношение SCN^- : анион	Введено SCN^- , моль/л	Найдено SCN^- , моль/л	S_r
1	2	3	4
SO_4^{2-}			
1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,05 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$	0,012
1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,12 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$	0,03
1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,07 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$	0,02

Продолжение таблицы 3.9

Cl ⁻			
1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,12 \pm 0,19) \cdot 10^{-3}$	0,034
1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,28 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	0,025
1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,10 \pm 0,16) \cdot 10^{-5}$	0,04
Br ⁻			
1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,07 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$	0,02
1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,18 \pm 0,16) \cdot 10^{-4}$	0,04
1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,60 \pm 0,50) \cdot 10^{-5}$	0,04
I ⁻			
1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,55 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	0,04
1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,75 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	0,06
1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(4,25 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	0,06
NO ₃ ⁻			
1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,75 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	0,05
1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,85 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	0,05
1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,95 \pm 0,60) \cdot 10^{-5}$	0,05

Видно, что на результаты определения существенное влияние, начиная с соотношения 1:3, оказывают иодид- и нитрат-ионы, бромид-ионы с удовлетворительной точностью можно определять при соотношении 1:30.

3.7.3 Определение нитрат-ионов

Ионометрическое определение нитрат-ионов проводили аналогичным образом. Результаты представлены в таблице 3.10. Из таблицы видно, что существенное влияние на результаты определения нитратов оказывают бромид-иодид- и роданид-ионы. Данное влияние обусловлено их высокой гидрофобностью. Значения ΔG гидратации представлены разделе 3.6.

Таблица 3.10 - Ионметрическое определение нитрат-ионов в присутствии различных анионов (n = 3, P = 0,95)

Соотношение NO ₃ ⁻ : анион	Введено NO ₃ ⁻ , моль/л	Найдено NO ₃ ⁻ , моль/л	S _r
SO ₄ ²⁻			
1:3	3,00 · 10 ⁻³	(3,07 ± 0,11) · 10 ⁻³	0,012
1:30	3,00 · 10 ⁻⁴	(3,05 ± 0,19) · 10 ⁻⁴	0,015
1:300	3,00 · 10 ⁻⁵	(3,12 ± 0,11) · 10 ⁻⁵	0,014
Cl ⁻			
1:3	3,00 · 10 ⁻³	(3,05 ± 0,10) · 10 ⁻³	0,010
1:30	3,00 · 10 ⁻⁴	(2,97 ± 0,29) · 10 ⁻⁴	0,03
1:300	3,00 · 10 ⁻⁵	(3,5 ± 0,4) · 10 ⁻⁵	0,04
Br ⁻			
1:3	3,00 · 10 ⁻³	(3,07 ± 0,11) · 10 ⁻³	0,02
1:30	3,00 · 10 ⁻⁴	(2,9 ± 0,16) · 10 ⁻⁴	0,022
1:300	3,00 · 10 ⁻⁵	(3,60 ± 0,4) · 10 ⁻⁵	0,05
I ⁻			
1:3	3,00 · 10 ⁻³	(2,75 ± 0,10) · 10 ⁻³	0,05
1:30	3,00 · 10 ⁻⁴	(3,0 ± 0,4) · 10 ⁻⁴	0,05
1:300	3,00 · 10 ⁻⁵	(2,95 ± 0,20) · 10 ⁻⁵	0,06
SCN ⁻			
1:3	3,00 · 10 ⁻³	(2,55 ± 0,20) · 10 ⁻³	0,02
1:30	3,00 · 10 ⁻⁴	(3,0 ± 0,4) · 10 ⁻⁴	0,05
1:300	3,00 · 10 ⁻⁵	(2,0 ± 0,6) · 10 ⁻⁵	0,10

Таким образом, N-(4-метилфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат является перспективным соединением, которое можно быть успешно, использовать для изготовления различных анион-селективных электродов.

ВЫВОДЫ

1. Обоснован выбор N-(4-метилфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората как электродноактивное вещество для изготовления анион-селективных электродов.

2. Показана возможность ионометрического определения нитрат-, роданид- и тетрароданоцинкат-анионов ионоселективными электродами с применением в качестве электродно-активного вещества катионов N-(4-метилфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний.

3. Выбрана оптимальная концентрация БРОИС, которая составила $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Na_2SO_4 .

4. Методом смешанных растворов изучена селективность ионометрического определения нитрат-, роданид- и тетрароданоцинкат-ионов. Установлено, что мешающее влияние усиливается в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^-$.

5. Методика ионометрического определения нитрат-, роданид- и тетрароданоцинкат-ионов апробирована на искусственно приготовленных растворах с использованием метода введено-найдено. Полученные результаты характеризуются удовлетворительной воспроизводимостью и сходимостью.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ржевская А.В. Твердотельные анионселективные электроды на основе ионных жидкостей: дис. ... канд. хим. наук / А.В. Ржевская. – М., 2015. – 157 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учебник для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. -6-е изд., стереотип. / В.П. Васильев – М.: Дрофа, 2007. –383 с.
3. Комиссаренков А.А. Потенциометрия / А.А. Комиссаренков, Г.Ф. Пругло, В.А. Фёдоров – СПб.: СПбГТУРП, 2013. – 65 с.
4. Корыта И. Ионоселективные электроды: пер. с чешск. / И. Корыта, К. Штулик. – М.: Мир, 1989. – 272 с.
5. Никольский Б.П. Ионоселективные электроды / Б.П. Никольский, Е.А. Матерова. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
6. Лакшминараянайах Н. Мембранные электроды / Н. Лакшминараянайах. – Л.: Химия, 1979. – 360 с.
7. Плэзбек Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение / Дж. Плэмбек. – М.;Мир, 1985. – 496с.
8. Simon W. Recent trends in Analytical Chemistry / W. Simon // Proc. Soc. Anal. Chem. – 1972. – V.9. – №11. – P. 250-253.
9. Simon W. Design and application of neutral carrier-based ion-selective electrodes / W. Simon, E. Pretsch, W. E. Morf, D. Ammann, U. Oesch, O. Dinten // Analyst. – 1984. – V.109. – №3. – P. 207-209.
10. Pioda L.A.R. Highly Selective Potassium Ion Responsive Liquid-Membrane Electrode / L.A.R. Pioda, V. Stankova, W. Simon // Anal. Lett. – 1969. – V.2. – №12. – P. 665-674.
11. Прохорова Г.В. Введение в электрохимические методы анализа / Г.В. Прохорова. – М.:МГУ им. М.В. Ломоносова, 1991. – 96 с.
12. Свиридов В.В. Нитратсодержащие ионные жидкости как активные компоненты мембран нитрат – селективных электродов / В. В. Свиридов, О. А.

Авраменко, А. А. Раева, И. В. Плетнев, В. Е. Баулин, Н. В. Шведене // Вестник Московского университета. – 2007. – Т.48. – №4. – С. 245-249.

13. Weyershausen B. Industrial application of ionic liquids as performance additives / B. Weyershausen, K. Lehmann // Green. Chem. – 2005. – V.7. – №1. – P. 15-19.

14. Асланов Л.А. Ионные жидкости в ряду растворителей / Л.А. Асланов, М.А. Захаров, Н.Л. Абрамычева. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 272 с.

15. Рахманько Е.М. Роданидная функция цинкроданидного электрода / Е.М. Рахманько, В.Л. Ломако, Т.Е. Поклонская, И.В. Качанович, И.Е. Сердюкова // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50. – № 2. – С. 200–203.

16. Таразевич М.Я. Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение: дис. ... канд. хим. наук / М.Я. Таразевич. – Минск, 2006. – 21с.

17. Старобинец Г.Л. Ионоселективный электрод для определения цинка и роданид-ионов / Г.Л. Старобинец, Е.М. Рахманько, В.Л. Ломако // Журн. аналит. химии. – 1981. – Т. 36. – № 7. – С. 1305–1310.

18. Рахманько Е.М. Прямое потенциометрическое определение роданид-ионов цинк- и кобальтроданидными электродами / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т.67. – №4. – С. 432

19. Рахманько Е.М. Применение тетрароданоцинкат-селективного электрода для определения цинка и роданид-ионов / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий // Вестник БГУ. Химия. – 2012. – №1. – С. 33-37.

20. Ионоселективные электроды. Пер. с англ. / Под ред. М.М. Шульца. – М.: Мир, 1972. – 432 с.

21. Sharp M. Some solid-state perchlorate selective electrodes / M.Sharp // Anal. Chim. Acta. – 1972. – V.61, № 1. – P. 99–114.

22. Кулешова Н.В. Ионметрическое определение иодид-ионов в различных объектах / Н.В. Кулишова, Э.Х. Калимуллина // Вестник

Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Химия. – 2000. – №1. – С. 203-207.

23. Безрукова С.А. Потенциометрическое определение йодид-ионов биологической среде с использованием ионселективных электродов: дис. ... канд. хим. наук / С.А. Безрукова. – Томск, 2004. –24с.

24. Рахманько Е.М. Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, И.В. Качанович – Минск: БГУ, 2017. – 171 с.

25. Матюшкина Ю.И. Изучение анионообменной экстракции некоторых анионных комплексов железа (III) органическими растворами четвертичных аммониевых солей / Ю.И. Матюшкина, А.А. Шабарин // Химия и химическая технология. – 2019. – Т.62. – №2. – С.25-30.

26. Матюшкина Ю.И. Ионометрическое определение цинка в молоке / Ю.И. Матюшкина, А.А. Шабарин // Химия и химическая технология. – 2019. – Т.62. – №10. – С.70-75.

27. Шабарин А.А. Потенциометрическое определение молибдена в сплавах / А.А. Шабарин, Ю.И. Матюшкина // Аналитика и контроль. – 2019. – Т.23. – №2. – С.216-222.

28. Шабарин, А. А. Ионометрическое определение молибдена (VI) в растворах травления / А. А. Шабарин, Ю. И. Матюшкина, О. П. Лазарева [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 82. – № 4. – С. 25-27.

29. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

30. Матвейчук Ю.В. Тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективные электроды с низкими пределами обнаружения / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев, В.В. Жилко // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2017. – №2. – С.78-84.

31. Михайлов В.А. Химия экстракции / В. А. Михайлов – Новосибир.: Наука Сиб. Отделение, – 1972. – 256 с.