

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

Институт физики и химии
Кафедра общей и неорганической химии

УТВЕРЖДАЮ





Зав. кафедрой канд. хим. наук,

 А. В. Долганов
(подпись)

«22» 06 2020 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

**ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ N-(4-
БРОМФЕНИЛ)-2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИНИЙ ПЕРХЛОРАТА В
КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОАКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИСЭ**

Автор дипломной работы	 (подпись)	04.06.2020г. (дата)	А. Д. Таракина
Обозначение дипломной работы	ДР-02069964-04.05.01-19-20		
Специальность	04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия		
Руководитель работы			
канд. хим. наук, доц.	 (подпись)	09.06.2020г. (дата)	А. А. Шабарин
Нормоконтролер			
канд. хим. наук, доц.	 (подпись)	09.06.2020г. (дата)	А. А. Шабарин
Рецензент			
канд. хим. наук, доц.	 (подпись)	10.06.2020г. (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 общей и неорганической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой канд. хим. наук,

 А.В. Долганов
(подпись)

«22» 02 2020 г.

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
(в форме дипломной работы)**

Студент Таракина Анастасия Дмитриевна

1 Тема «ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ N-(4-
МЕТИЛФЕНИЛ)-2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИНИЙ ПЕРХЛОРАТА В
КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОАКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИСЭ»

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

ВВЕДЕНИЕ

4.1 Аналитический обзор


4.2 Экспериментальная часть

4.3 Результаты и их обсуждение

4.4 ВЫВОДЫ

4.5 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

5 Приложения: отсутствуют

Руководитель работы канд. хим. наук, доц  13.02.2020 А.А. Шабарин
подпись, дата

Задание принял к исполнению  13.02.2020 А.Д. Таракина
подпись, дата

РЕФЕРАТ

Дипломная работа содержит 46 страниц, 11 таблиц, 10 рисунков, 35 использованных источников литературы.

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД, N-(4-БРОМФЕНИЛ)-2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИНИЙ ПЕРХЛОРАТ, ЭЛЕКТРОДНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО, КРУТИЗНА ЭЛЕКТРОДНОЙ ФУНКЦИИ, ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ, ЛИНЕЙНЫЙ ДИАПАЗОН ИЗМЕРЯЕМЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ.

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

Цель работы: исследовать возможности применения N-(4-бромфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората в качестве электродно-активного вещества для изготовления ионоселективного электрода (ИСЭ).

Методы работы: потенциометрия с ИСЭ.

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

Степень внедрения: частичная.

Эффективность: полученные результаты определения перхлорат-, иодид- и тетраиодокадмиат-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 Потенциометрия с ионоселективными электродами.....	6
1.1.1 Электроды с твердыми мембранами.....	11
1.1.2 Электроды с жидкими мембранами.....	13
1.1.3 Газовые электроды.....	14
1.1.4 Ферментные электроды	16
1.2 Иодид-селективные электроды.....	17
1.3 Электродно-активные вещества для анион селективных электродов.....	18
2 Экспериментальная часть.....	20
2.1 Исходные вещества и оборудования	20
2.2 Методика изготовления ионоселективных электродов.....	21
2.3 Методика ионометрического определения.....	22
3 Результаты и их обсуждение	23
3.1 Обоснование выбора электродноактивного вещества для изготовления анион-селективных электродов	23
3.2 Выбор оптимальной концентрации фонового электролита при определении перхлорат- и иодид-ионов.....	24
3.3 Выбор фоновой концентрации иодида калия для ионометрического определения катионов кадмия в виде иодидных комплексов.....	28
3.4 Выбор состава растворителя электродно-активного вещества.....	32
3.5 Изучение селективности ионометрического определения кадмия (II) в присутствии некоторых анионов.....	35
3.6 Изучение селективности ионометрического определения кадмия (II) в присутствии некоторых катионов.....	37
3.7 Определение катионов кадмия, перхлорат- и иодид-ионов в искусственно приготовленных растворах	38
3.7.1 Определение катионов кадмия	38
3.7.2 Определение перхлорат-ионов	39
ВЫВОДЫ.....	42
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	43

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие стремительно формируется новейшая новая область физико-химического исследования — ионометрия. Главная цель последней – изучение и создание различного рода ионоселективных электродов, реверсируемых по отношению к огромному количеству катионов и анионов. Помимо этого, ионометрия является практикой использования электродов в химии, биологии, медицине, геохимии, почвоведении, геологии, океанологии и в технологии, в частности для автоматического контроля производственных процессов.

С целью формирования новых типов аналогичных электродов используют обширный набор таких электрохимических активных веществ, как твердые и жидкие иониты, синтетические мембраноактивные комплексоны, элементарноорганические и другие соединения, проявляющие селективное действие относительно тех или иных ионов.

Время установления равновесных потенциалов электродов колеблется от долей секунды до нескольких минут, что позволяет применять ионоселективные электроды для изучения термодинамики растворов электролитов (определения коэффициентов активности), а также для исследования кинетики химических реакций, диффузии и других процессов массопереноса в ионных средах [1].

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

1 Аналитический обзор

1.1 Потенциометрия с ионоселективными электродами

Методы анализа с использованием ионоселективных электродов относятся к числу более перспективных позволяющих быстро и точно определить концентрацию (активность) многих неорганических ионов и ряда соединений неионного характера. Практичность, а также легкость в работе с ионоселективными электродами поспособствовали их широкому распространению в аналитической практике. ИСЭ - это разновидность химических сенсоров [2,3]; датчик, который дает прямую информацию о концентрации анализируемого объекта. Также он считается главным компонентом абсолютно всех ионометрических устройств. 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.

Потенциометрические измерения с ионоселективными электродами обладают большими достоинствами и проводятся относительно быстро, время установления равновесного потенциала иногда составляет сотые доли секунды. При соответствующей конструкции электродов можно анализировать очень малые объемы растворов (до сотых долей миллилитра), автоматизировать процесс измерения. Приборы для подобных измерений сравнительно просты по конструкции и недороги [4].

Мощным стимулом развития потенциометрии явилось создание [5] различных типов ионселективных электродов, позволяющих проводить прямые определения концентрации многих ионов в растворе, и успехами в конструировании и массовом выпуске приборов для потенциометрических измерений [6].

Различают два вида аналитических методик, основанных на применении ионселективных электродов: прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование.

В прямой потенциометрии аналитическим сигналом, по величине которого определяют концентрацию аналита, служит потенциал индикаторного электрода, погруженного в исследуемый раствор, относительно электрода сравнения.

Методы потенциометрии подразделяются [7]:

1. Метод концентрационного элемента основан на измерении потенциалов между двумя идентичными ионселективными электродами, находящимися в растворе известного состава и в анализируемом растворе с неизвестным содержанием определяемого иона S_x .

2. Метод стандартных добавок. В данном методе концентрацию определяемого вещества находят путем добавления в раствор аликвотной части стандартного раствора, содержащего анализируемый компонент. При этом сначала измеряют потенциал индикаторного электрода в анализируемом растворе, а затем регистрируют изменение потенциала как функции добавленного количества вещества.

3. Метод градуировочного графика основан на измерении потенциала индикаторного электрода в растворе с неизвестной концентрацией определяемого иона и расчета этой концентрации по уравнению регрессии, найденному по серии градуировочных растворов с известной концентрацией этого же иона.

4. Метод разбавления устраняет недостатки известных ионометрических методов, сохраняя их полезные качества. Не требуется знания точного значения

крутизны электродной функции, подчинения электродной функции уравнению Нернста, а также не требуется предварительной градуировки электрода или градуировки в ходе опыта. Метод позволяет определить потенциалопределяющие ионы в разбавленных растворах и в присутствии мешающих ионов.

Потенциометрическое титрование. Сущность метода заключается в том, что в потенциометрическую ячейку вводят, помимо индикаторного электрода и электрода сравнения, образующих гальванический элемент, бюретку с титрантом. За ходом титрования следят по изменению ЭДС или равновесного потенциала индикаторного электрода. Реакции потенциометрического титрования должны протекать количественно, в точном соответствии со стехиометрией, с высокой скоростью и быть необратимыми.

Наряду с прямыми потенциометрическими методами в ионометрии широко используют косвенные методы анализа, которые делятся на две группы: методы определения ионов, образующих с потенциалопределяющим ионом комплексные или труднорастворимые соединения, и методы, в которых потенциалопределяющий ион служит индикатором и конечной точкой титрования.

Мембранные (ионоселективные) электроды представляют собой электрохимические полуэлементы с относительно высокой специфичностью к определяемому иону. В работе ионоселективных электродов (ИСЭ) используется не электрохимическая реакция с переносом электронов, а разность потенциалов, которая возникает на внутренней и внешней поверхностях мембраны, т.е. на двух поверхностях раздела твердой и жидкой фаз.

Важнейшей частью большинства таких электродов является полупроницаемая мембрана, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого раствора разной концентрации и обладающая способностью пропускать преимущественно только ионы одного вида. [8,9] (рисунок 1.1):

Обычные ИСЭ
(с внутренним водным раствором)

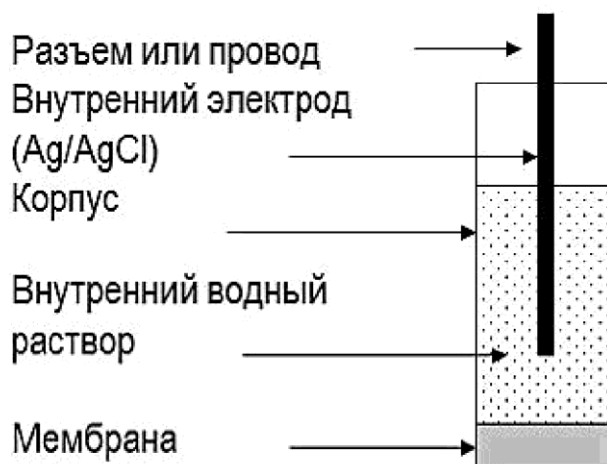


Рисунок 1.1 – Схема ионоселективного электрода

Пределы обнаружения ионоселективных электродов (ИСЭ) колеблются в интервале 10^{-5} – 10^{-19} моль/л, а минимальное количество пробы, необходимое для определения составляет 0,05 – 1 мл [1].

Мембрана обладает ионообменными свойствами, причем проницаемость ее к ионам разного типа различна. Таким образом, ИСЭ - это аналитические устройства, позволяющие с помощью ионочувствительной мембраны узнавать конкретный тип ионов и давать информацию об их количестве в виде электрического сигнала - потенциала, который связан с активностью (концентрацией) определяемого иона в анализируемом растворе.

Вне зависимости от типа мембраны поведение ИСЭ подчиняется определенным общим закономерностям. Отличие состоит лишь в деталях механизма переноса иона через границу раздела двух фаз и внутри мембраны. В случае размещения чувствительной мембраны между двумя растворами электролита с разной концентрацией, возможно перемещение ионов только определенного типа, в направлении к раствору с меньшей концентрацией подвижного иона. На поверхности мембраны устанавливается динамическое

равновесие, при котором возникающий потенциал соответствует величине, необходимой для предотвращения дальнейшего движения ионов [10].

Процесс переноса иона через мембрану состоит из трех стадий:

- 1) проникновение иона в мембрану,
- 2) перемещение иона внутри мембраны,
- 3) освобождение иона на границе раздела мембрана - водный раствор [11,12].

Очевидно, что ион, по отношению к которому мембрана проницаема, проникает в нее и перемещается в ней. В то же время для других ионов, по отношению к которым мембрана должна быть непроницаема, создаются условия, обеспечивающие ограниченное перемещение этих ионов в фазе мембраны либо предотвращающие их переход через границу раствор-мембрана.

Существуют несколько механизмов, описывающих перенос ионов в фазе мембраны. Согласно модели подвижных переносчиков, АК (R^-), обуславливающий селективную проводимость мембраны, образует на ее поверхности комплекс с определяемым ионом M^+ :



Полученный нейтральный комплекс диффундирует к противоположной поверхности мембраны и затем диссоциирует, отдавая ион M^+ в водную фазу. Под действием электрического поля R^- возвращается обратно.

Если переносчик R - незаряженная частица, то в процессе транспорта определяемого иона через мембрану принимают участие и ионы противоположного заряда (противоионы).

Эстафетный механизм предполагает размещение переносчиков поперек мембраны с образованием фиксированных цепей. При этом ионы, перескакивая от одного переносчика к другому, пересекают мембрану вдоль этих цепей. В некоторых случаях ионный перенос осуществляется только в поверхностных слоях мембраны и диффузия в глубь мембранной фазы незначительна. В основе возникновения потенциометрического отклика в мембранных электродах

может лежать и процесс селективной сорбции определяемого иона активными центрами поверхности мембраны.

В зависимости от типа мембраны ионселективные электроды можно разбить на следующие категории:

- 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 [13].

1.1.1 Электроды с твердыми мембранами

Существуют несколько классификаций ИСЭ, наиболее наглядна классификация по физическому состоянию мембраны [14].

Обычные твердые мембранные ионселективные электроды изготавливаются [15] из монокристаллического или поликристаллического (порошкообразного) вещества, малорастворимого в воде и обладающего ионной проводимостью. В этих мембранах один из двух образующих соль ионов способен перемещаться по дефектам кристаллической решетки под действием электрического поля.

Примерами могут служить мембраны из солей галогенидов серебра, которые обладают ионной проводимостью, осуществляемой ионами серебра. 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 $\text{P}r\text{AgCl}$.

Кристаллические мембраны отличаются очень высокой селективностью, превышающей избирательность 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 двухзарядных ионов металлов, стеклянные электроды [1].

Наиболее совершенным электродом с твердой кристаллической мембраной является F^- - селективный электрод (рисунок 1.2). Его мембрана выполнена из пластинки монокристалла фторида лантана, активированного для увеличения дефектов решетки (понижения электрического сопротивления) фторидом двухзарядного катиона (барий, европий). В настоящее время электроды с твердыми кристаллическими мембранами могут быть изготовлены и без внутреннего раствора с использованием прямого контакта металлического проводника и мембраны. Такие электроды называют твердотельными (или электродами с твердым контактом), они значительно удобнее в работе, чем электроды с внутренним раствором [16].

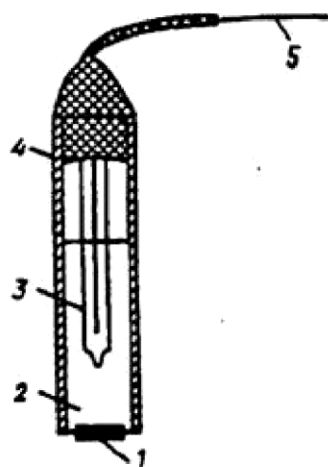


Рисунок 1.2 – Фторид-селективный электрод: 1 – пластинка из LaF_3 ; 2 – внутренний стандартный раствор $\text{NaF}+\text{NaCl}$; 3 – внутренний электрод сравнения; 4 – изоляция; 5 – токоотвод.

1.1.2 Электроды с жидкими мембранами

В основе жидких мембран лежат растворы ионообменных веществ, таких, как жидкие катиониты или аниониты [17], или же нейтральные хелатные соединения в органических растворителях. Жидкие мембраны, содержащие растворенный ионит, впервые изучали Соллнер и Шин. Однако у этих мембран отсутствовала достаточная селективность по отношению к какому-либо определенному иону. Что касается устойчивости мембраны, она повышается если 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. 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. 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.

К электродам с жидкими мембранами относятся: электроды на основе жидких катионитов; на основе жидких анионитов [18].

1.1.3 Газовые электроды

Газовый электрод включает ионоселективный электрод и сравнительный электрод, контактирующие с небольшим объемом вспомогательного раствора, который отделен от исследуемого раствора газовой прослойкой или гидрофобной газопроницаемой мембраной. Газовый электрод состоит из инертного металла (обычно платины), контактирующего одновременно с газом и раствором [19], содержащим ионы этого газообразного вещества. Примерами газовых электродов могут служить водородный, кислородный и хлорный электроды [20].

Существует два вида газовых электродов. Первый тип - ионоселективный и сравнительный электрод погружены в небольшой объем раствора определенного состава, отделенного от исследуемого раствора гидрофобной газопроницаемой мембраной. Для этого вида электродов применяют два типа мембран - гомогенные и микропористые. В гомогенных мембранах анализируемый газ растворяется в материале мембраны и диффундирует через нее, а в микропористых - газ диффундирует через поры мембраны.

В качестве мембран используют - силиконовый каучук, тефлон, полипропилен. Микропористые мембраны обладают лучшими диффузионными характеристиками по сравнению с гомогенными.

Второй тип - в нем газопроницаемая мембрана заменена газовой прослойкой. В этом электроде для удержания электролита на поверхности индикаторного электрода и создания стандартной по толщине пленки в электролит вводят ПАВ или весь раствор впитывается слоем геля. В электроде с гидрофобной мембраной не требуется обновлять слой электролита на мембране индикаторного электрода после каждого измерения; электрод можно использовать в условиях потока; на показания электрода практически не влияют механические помехи (например, сотрясение); полимерная пленка защищает электрод от воздействия воздуха. В электроде с газовым зазором можно изменять толщину слоя электролита, изменяя давление головки электрода на полимерную мембрану; слой электролита на индикаторном электроде очень тонок, это значительно сокращает время отклика электрода; диффузия газа в воздушной прослойке происходит гораздо быстрее, чем в мембране из полимера; из-за отсутствия прямого контакта электрода с образцом значительно возрастает срок жизни электрода. Одним из наиболее распространенных электродов, является электрод с чувствительным элементом на аммиак.

Коэффициенты диффузии газов в порах мембраны на несколько порядков выше, чем в фазе мембраны. Поэтому электроды с пористыми мембранами менее инерционны по сравнению с электродами с гомогенными мембранами.

Однако в пористых мембранах возможен перенос воды через мембрану, что ведет к изменению концентрации электролита внутри электрода и, следовательно, к изменению его потенциала [7].

1.1.4 Ферментные электроды

Понятие о ферментных субстратных электродах появилось еще в 1962 г. в сообщении об определении глюкозы и мочевины [21].

Ферментные электроды представляют собой биосенсоры, которые позволяют быстро и селективно проводить определение целого ряда компонентов в сложных по составу объектах [22].

Мембрана энзимного электрода покрыта слоем, содержащим фермент, реагирующий с органическим или неорганическим веществом (субстратом), в результате чего появляется потенциалопределяющий для данного ИСЭ ион [23].

В ходе совершенствования конструкций ФЭ оказалось возможным помешать фермент не только на мембране ИСЭ, но и в любом месте фермент-субстратной системы, и даже просто в растворе. Если в результате ферментативной реакции выделяется газ, на который имеется ГЧЭ, то именно его используют вместо простого ИСЭ, ибо это больше повышает специфичность и без того высокоспецифичной ферментативной реакции.

В настоящее время в ферментных электродах в качестве электрохимических датчиков применяют платиновые, серебряные, графитовые, различные ионоселективные и газочувствительные электроды. При контакте фермента с исследуемым веществом в приэлектродном слое происходит ферментативная реакция. Если продукт этой реакции (иногда определяемое вещество) электрохимически активен, то по изменению потенциала (или тока) электрода можно судить о количестве определяемого вещества. Классический потенциометрический ферментный электрод представляет собой комбинацию

ионоселективного электрода с ферментом, который обеспечивает селективность и чувствительность определений конкретного субстрата [7].

1.2 Иодид-селективные электроды

Иодид-селективный (иодидный) электрод представляет собой твердотельный электрод, предназначенный для измерения концентрации иодид-ионов в водных растворах и в некоторых органических растворителях. Его применяют в паре с соответствующим электродом сравнения. Электродно-активным материалом является смесь иодида и сульфида серебра, помещенная в корпус из эпоксидного реактопласта (рисунок 1.3). При контакте мембраны с анализируемым раствором на разделе фаз мембрана — раствор возникает разность потенциалов, величина которой зависит от концентрации иодид-ионов в растворе. При измерении э.д.с. цепи в качестве второго полуэлемента используют электрод сравнения.

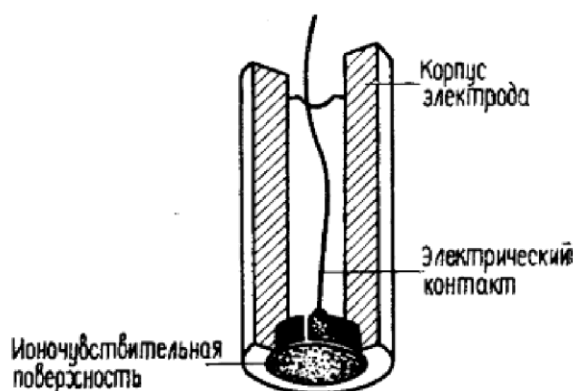


Рисунок 1.3 – Конструкция иодид-селективного электрода

Иодидный электрод не следует применять для исследования растворов, содержащих такие анионы, которые образуют с ионами серебра малорастворимые соли. Эти анионы могут взаимодействовать с электродно-активным материалом на поверхности мембраны и исказить таким образом отклик электрода. Исследуемый раствор не должен содержать также сильных

восстановителей, иначе на поверхности мембраны образуется слой металлического серебра. В обоих случаях электрод выходит из строя из-за отравления мембраны.

Сульфид- и цианид-ионы, образующие малорастворимые соли с серебром, можно удалить из анализируемого раствора при помощи нитрата инкеля. Такие окислители как медь (II), железо (III) и перманганат-ионы, определению иодид-ионов не мешают. Определение можно также проводить в присутствии хлорид-ионов. Присутствие ртути недопустимо.

Иодидный электрод позволяет измерять концентрацию иодид-ионов в области pH от 0 до 14 при температуре от 0 до 100°C и в диапазоне концентраций $1,0 - 5 \cdot 10^{-8}$ М (рисунок 1.4) [24].

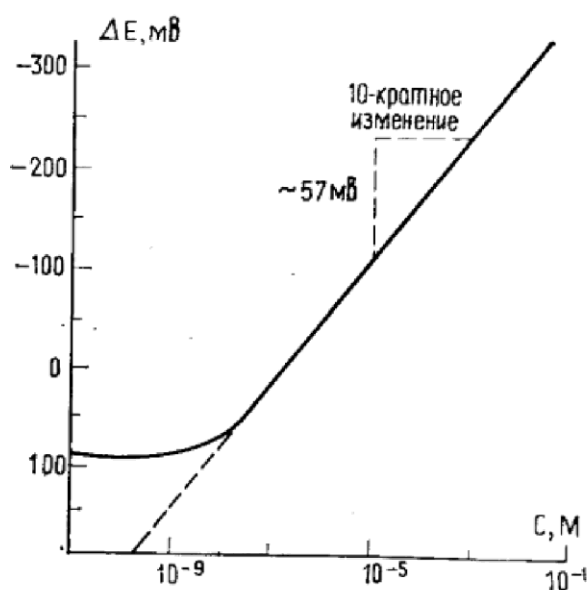


Рисунок 1.4 – Типичный калибровочный график для иодид-селективного электрода.

1.3 Электродно-активные вещества для анион селективных электродов

Электродно-активными веществами, определяющими катионную функцию мембранных жидкостных электродов, являются органические

высокомолекулярные кислоты и их соли с карбоксильной, сульфо-, фосфорно- и тиофосфорнокислыми группами [25].

В работе [26] предложен жидкостный ионоселективный электрод (ЖИСЭ) для определения содержания иодид-ионов. Изучено влияние различных факторов и оптимизированы условия его функционирования: концентрация электродноактивного вещества в мембране — $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH раствора — от 1 до 9. Время эксплуатации ЖИСЭ около 40 суток. Показана возможность использования нелинейной области градуировочного графика для определения малых количеств иодид-ионов. Ошибка определения иодидов на уровне 40-130 мкг составляет 15%. Электрод применен для количественного определения иодид-ионов в водных растворах.

Электродноактивные вещества различных типов на основе металлоорганических соединений, ионных ассоциатов и др. были использованы для изготовления жидкостных и пластифицированных мембран ИСЭ [27].

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества и оборудования

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. N-(4-бромфенил)- 2,4,6- трифенилпиридиний перхлорат	$C_{29}H_{21}BrClO_4$	ч.
2. Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	ч.д.а.
3. Дибутилфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	х.ч
4. Сульфат натрия	Na_2SO_4	х.ч
5. Иодид калия	KI	х.ч
6. Сульфат кадмия	$CdSO_4 \cdot 8H_2O$	х.ч

Исходный раствор сульфата натрия концентрацией 1 М готовила растворением точной навески соли массой 71,02 г в дистиллированной воде, в колбе объемом 500 мл. Рабочие растворы в интервале концентраций для сульфата натрия $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л получали последовательным разбавлением исходного раствора дистиллированной водой.

Для приготовления иодида калия концентрацией 1 М брали точную навеску соли массой 8,3 г и растворяли ее в дистиллированной воде, в колбе объемом 50 мл. Рабочие растворы иодида калия в интервале концентраций 0,1 – 0,6 моль/л готовили путем разбавления исходного раствора дистиллированной водой.

Для приготовления 100 мл $3,3 \cdot 10^{-2}$ М раствора сульфата кадмия растворяли 2,5625 г навески в дистиллированной воде в мерной колбе объемом 100 мл. Рабочие растворы сульфата кадмия в интервале концентраций 10^{-1} – 10^{-2} моль/л готовили путем разбавления исходного раствора дистиллированной водой.

Потенциометрические измерения проводили с помощью рН/С-метра – микропроцессорного HI2211 и электродной пары, состоящей из вспомогательного хлоридсеребряного (ЭВЛ-1МЗ) и индикаторного электродов [28]. В качестве индикаторного электрода выступал ионоселективный электрод с жидкостной мембраной на основе N-(4-бромфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората.

2.2 Методика изготовления ионоселективных электродов

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 2 мм, в нижний конец которого помещали пористый фторопласт, пропитанный 0,01 М нитробензольным раствором N-(4-бромфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората. Электрод заполняли водным раствором сульфида натрия с концентрацией 1 М. Токосъемником в ИСЭ служил стандартный хлоридсеребряный электрод.

Для приготовления электродноактивного вещества концентрации 10^{-2} М навеску N-(4-бромфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората массой 0,01 г растворили в 2 мл нитробензола и добавили 4 мл иодида калия концентрацией 1 М.

2.3 Методика ионометрического определения

При определении неизвестных концентраций иодида 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:

$$\lg C_x = (E_x - E_B) \cdot (pC_B - pC_H) / (E_H - E_B) - pC_B, \quad (1)$$

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 электродноактивного 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 [29,30,31,32].

N-(4-бромфенил)-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-бромфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат может быть перспективным электродноактивным веществом при изготовлении мембран анион-селективных электродов.

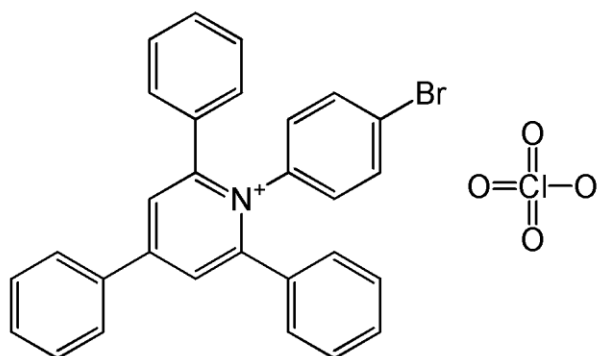


Рисунок 3.1 – Формула N-(4-бромфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората

3.2 Выбор оптимальной концентрации фонового электролита при определении перхлорат- и иодид-ионов

Одним из важнейших условий ионометрических определений является соблюдение 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 перхлорат- и иодид-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 $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л наблюдается увеличение крутизны электродной функции (S) от 50 до 55 мВ/рС (для перхлорат-селективного электрода) и от 53 до 59 мВ/рС (для иодид-селективного электрода). Интервал линейности градуировочного графика (ИЛГГ) несколько расширяется и при определении перхлорат-ионов на фоне $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Na_2SO_4 составляет 2,0 – 5,0 ед. рС (табл. 3.1). При прочих равных условиях интервал линейности градуировочного графика для роданид-ионов составляет 2,0 – 5,3 ед. рС (табл. 3.2). Предел обнаружения (ПО) по мере увеличения концентрации БРОИС несколько уменьшается и достигает минимума ($6 \cdot 10^{-6}$ моль/л для перхлорат-ионов (табл. 3.1) и $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л для иодид-ионов (табл. 3.2)).

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

Концентрация Na_2SO_4 , моль/л	S, мВ/рС	ИЛГГ, ед. рС	ПО, моль/л
$1 \cdot 10^{-3}$	50 ± 1	2,0-4,0	$4 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-3}$	54 ± 1	2,0-4,3	$2 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$	55 ± 1	2,0-5,0	$6 \cdot 10^{-6}$
$2 \cdot 10^{-2}$	55 ± 1	2,0-4,1	$3 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-2}$	53 ± 1	2,0-4,0	$4 \cdot 10^{-5}$

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

Концентрация Na_2SO_4 , моль/л	S, мВ/рС	ИЛГГ, ед. рС	ПО, моль/л
$1 \cdot 10^{-3}$	53 ± 1	2,0-4,4	$3 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-3}$	56 ± 1	2,0-4,5	$2 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$	59 ± 1	2,0-5,3	$2 \cdot 10^{-6}$
$2 \cdot 10^{-2}$	57 ± 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 перхлорат- и иодид- ионов является $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Na_2SO_4 . Вид градуировочной кривой для определения перхлорат-ионов представлен на рисунке 3.2, для определения иодид-ионов на рисунке 3.3.

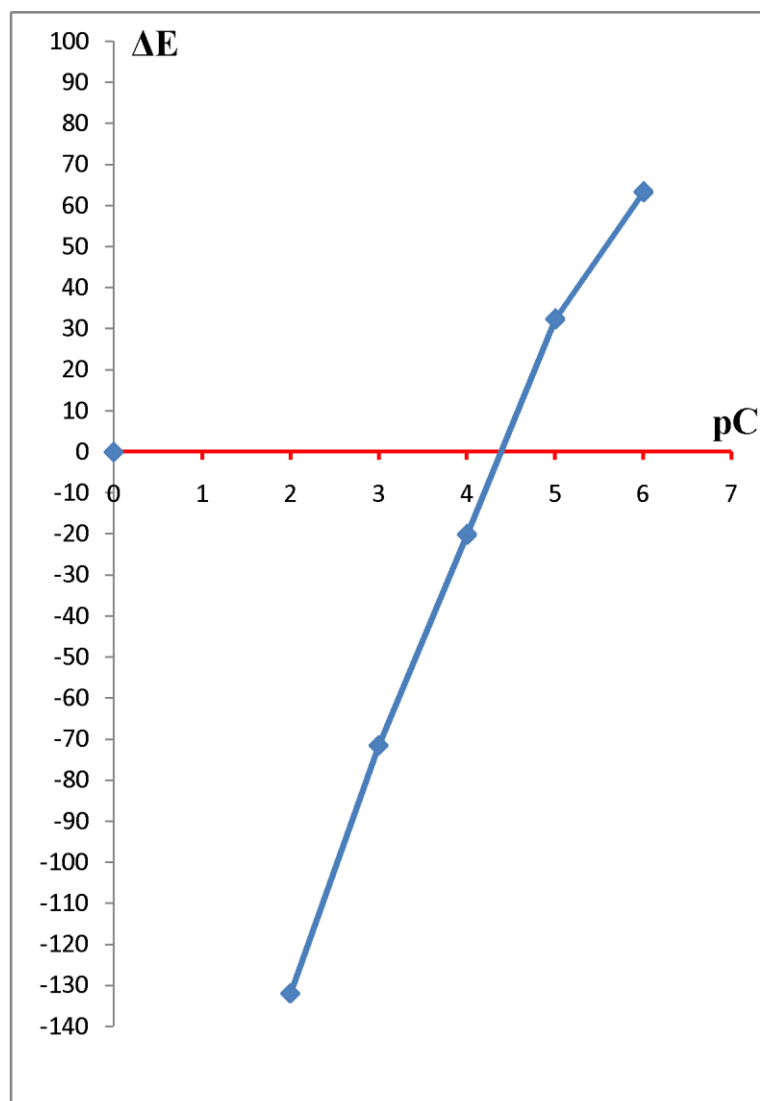


Рисунок 3.2 – Зависимость изменения потенциала перхлорат – селективного электрода от $pC(ClO_4^-)$ на фоне $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Na_2SO_4

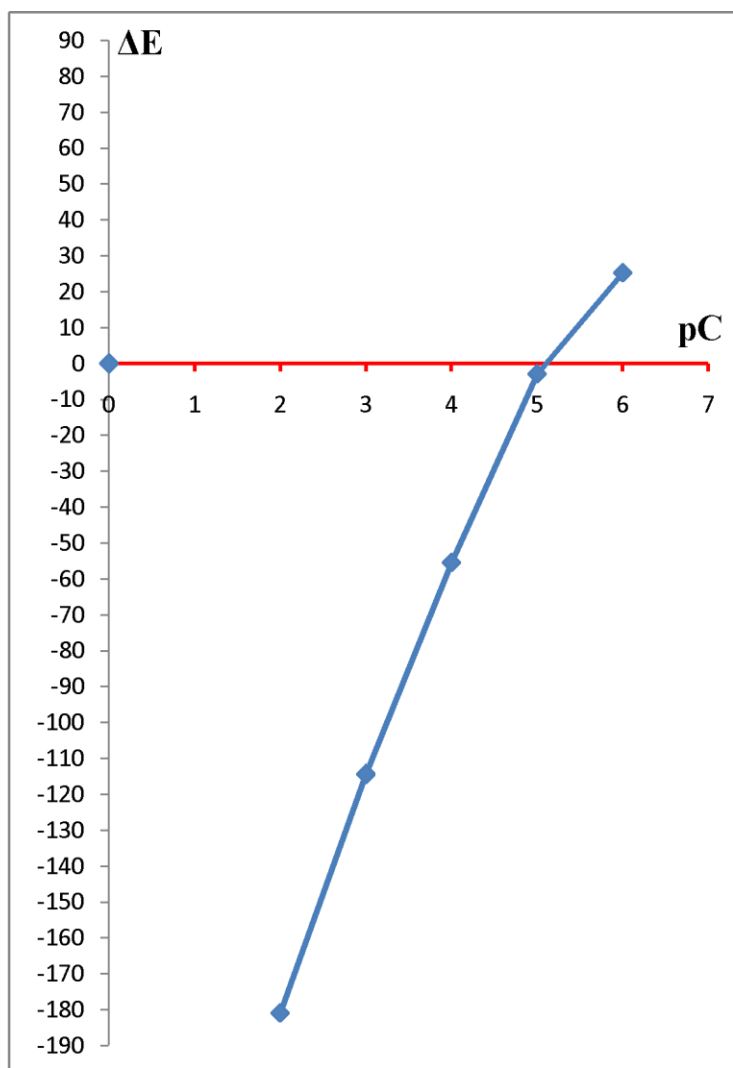


Рисунок 3.3 – Зависимость изменения потенциала иодид – селективного электрода от $pC(\Gamma)$ на фоне $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Na_2SO_4

3.3 Выбор фооновой концентрации иодида калия для ионометрического определения катионов кадмия в виде иодидных комплексов

Известно [33], что катионы кадмия в растворах иодида калия образуют комплексные анионы следующего состава $[\text{Cd}(\text{I})_3]^-$ ($K_{\text{нест}} = 8,32 \cdot 10^{-2}$) и $[\text{Cd}(\text{I})_4]^{2-}$ ($K_{\text{нест}} = 7,94 \cdot 10^{-7}$) [34]. Поэтому нами было исследовано влияние различных концентраций иодида калия на результаты ионометрического определения катионов кадмия в виде иодидных анионных комплексов. Ионометрические исследования проводили на фоне БРОИС ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Na_2SO_4).

Исследована область фооновой концентрации KI в интервале 0,1 – 0,6 моль/л. Исследование проводили с применением жидкостных ИСЭ в которых электродно-активное вещество – N-(4-бромфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний иодид (электрод 1) и N-(4-бромфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний тетраиодкадмиат (электрод 2). По мере увеличения фооновой концентрации KI в градуировочных растворах сульфата кадмия наблюдалась устойчивая анионная функция с крутизной близкой к теоретической для двухзарядных ионов. При этом, большую стабильность проявлял электрод 2. Оптимальная концентрация KI для обоих электродов равна 0,4 – 0,5 моль/л. При этом крутизна электродной функции первого электрода составила 31 ± 1 мВ/рС, второго – 30 ± 1 мВ/рС. Это свидетельствует, что в данных условиях в линейной области концентраций катионы кадмия практически полностью переходят в двухзарядные тетраиодокадмиат анионы. Градуировочные кривые подчиняются уравнению Нернста в интервале 2,0 – 5,0 ед. рС, предел обнаружения составляет $4 - 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (табл. 3.3 – 3.4).

Таблица 3.3 – Характеристики ИСЭ 1 на фоне различных концентраций КІ

Концентрация КІ, моль/л	S, мВ/рС	ИЛГГ, ед. рС	ПО, моль/л
0,1	32 ± 1	2,0 - 4,5	8 · 10 ⁻⁶
0,2	33 ± 1	2,0 - 5,0	6 · 10 ⁻⁶
0,3	33 ± 1	2,0 - 5,0	6 · 10 ⁻⁶
0,4	31 ± 1	2,0 - 5,0	5 · 10 ⁻⁶
0,5	31 ± 1	2,0 - 5,0	5 · 10 ⁻⁶
0,6	27 ± 1	2,0 - 4,6	8 · 10 ⁻⁶

Таблица 3.4 – Характеристики ИСЭ 2 на фоне различных концентраций КІ

Концентрация КІ, моль/л	S, мВ/рС	ИЛГГ, ед. рС	ПО, моль/л
0,1	32 ± 1	2,0 - 4,9	7 · 10 ⁻⁶
0,2	33 ± 1	2,0 - 5,0	6 · 10 ⁻⁶
0,3	33 ± 1	2,0 - 5,0	5 · 10 ⁻⁶
0,4	30 ± 1	2,0 - 5,0	4 · 10 ⁻⁶
0,5	30 ± 1	2,0 - 5,0	4 · 10 ⁻⁶
0,6	27 ± 1	2,0 - 4,6	7 · 10 ⁻⁶

Вид градуировочных зависимостей ΔE от $pC_{Ca(II)}$ представлен на рисунках 3.4 (ИСЭ 1) и 3.5 (ИСЭ 2). Видно, что крутизна электродной функции сохраняется практически одинаковой на всем участке градуировочного графика.

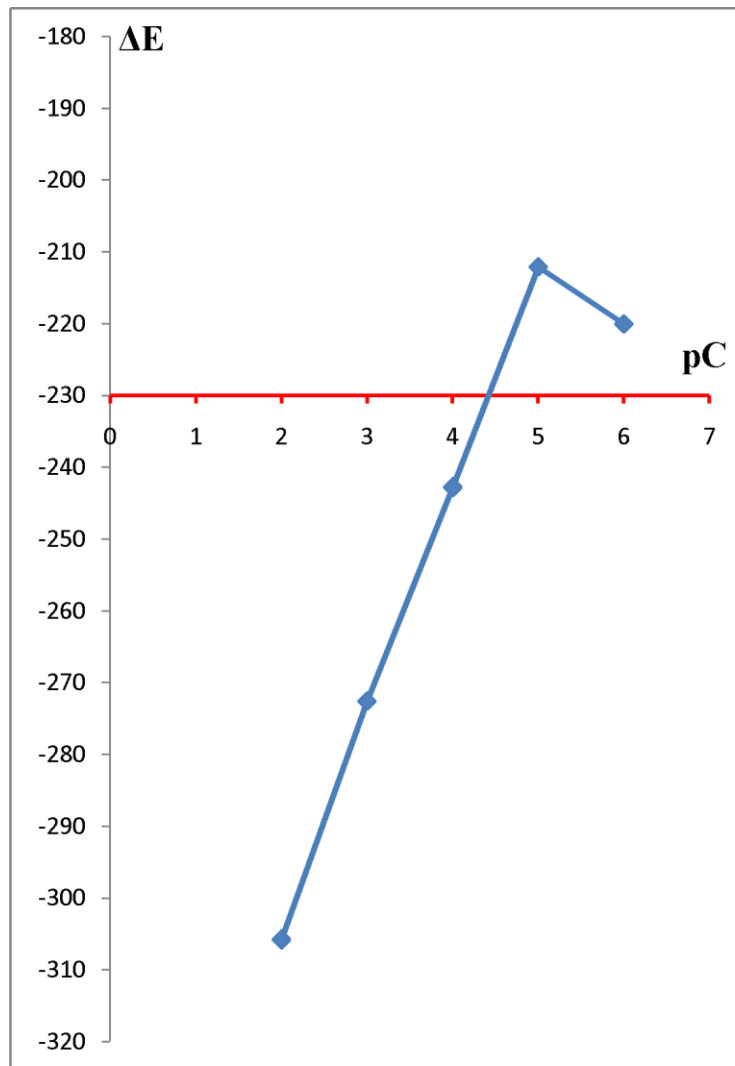


Рисунок 3.4 – Зависимость изменения потенциала ИСЭ 1 от $pC(Cd(II))$ на фоне 0,4 моль/л KI

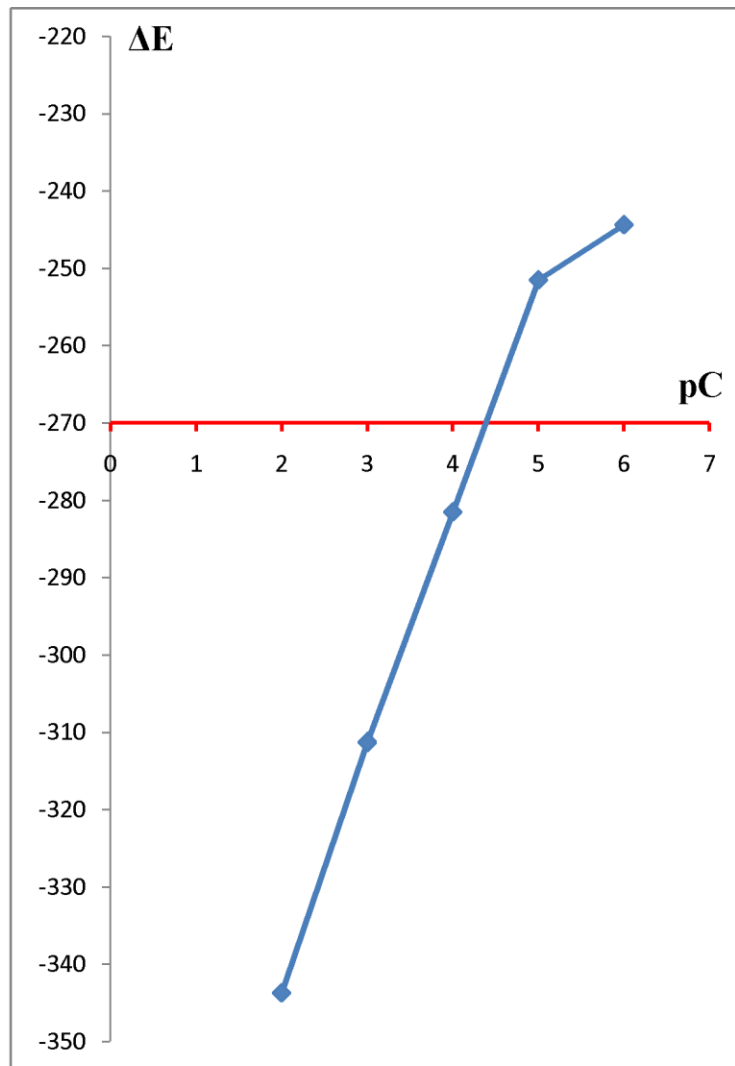


Рисунок 3.5 – Зависимость изменения потенциала ИСЭ 2 от $pC(Cd(II))$ на фоне 0,4 моль/л KI

3.4 Выбор состава растворителя электродно-активного вещества

Наиболее часто для растворения электродно-активных веществ при изготовлении ИСЭ используют нитробензол (для жидкостных ИСЭ) и дибутилфталат (для пластифицированных ИСЭ). Нами изучено применение как чистых растворителей, так и их смесей в различных соотношениях. Экспериментально установлено, что по мере увеличения доли дибутилфталата в жидкостной мембране тетраиодокадмиат-селективного электрода крутизна электродной функции увеличивается от 30 до 35 мВ/рС. При этом линейный интервал градуировочной зависимости изменяется не значительно. Предел обнаружения увеличивается в 4 – 7 раз (табл. 3.5). 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 3.5 – Влияние состава растворителя электродно-активного вещества на характеристики тетраиодокадмиат-селективного электрода (определение проводили на фоне 0,4 моль/л KI и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Na_2SO_4)

НБ:ДБФ	S, мВ/рС	ИЛГГ, ед. рС	ПО, моль/л
1 : 0	30 ± 1	2,0 - 5,0	$4 \cdot 10^{-6}$
1 : 1	30 ± 1	2,0 – 5,0	$4 \cdot 10^{-6}$
1 : 5	33 ± 1	2,0 – 4,8	$6 \cdot 10^{-6}$
1 : 10	34 ± 1	2,0 – 4,7	$7 \cdot 10^{-6}$
0 : 1	35 ± 1	2,0 – 4,3	$3 \cdot 10^{-5}$

Зависимость изменения потенциала тетраиодокадмиат-селективного электрода от рС(Cd(II)) на фоне 0,4 моль/л KI в котором использовался

растворитель электродно-активного вещества смесь НБ : ДБФ – 1 : 1
представлена на рисунке 3.6.

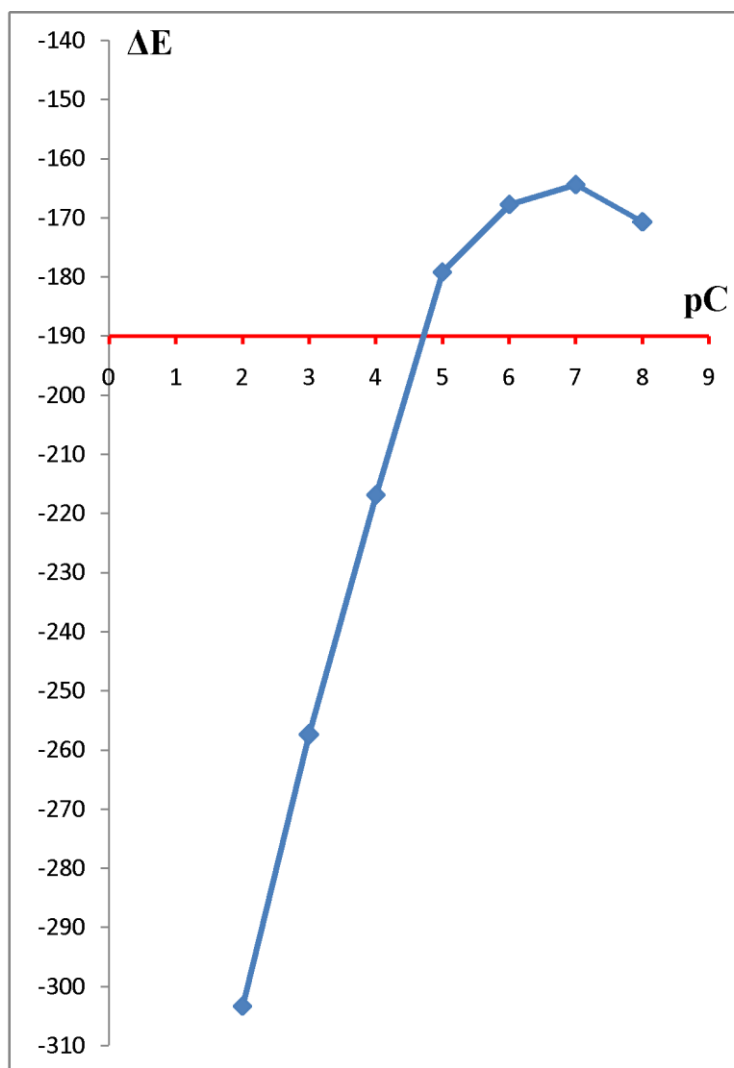


Рисунок 3.6 – Зависимость изменения потенциала тетраиодокадмиат-селективного электрода от $pC(Cd(II))$ на фоне 0,4 моль/л KI при соотношении НБ : ДБФ – 1 : 1.

3.5 Изучение селективности ионометрического определения кадмия (II) 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^- , SCN^- , 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 ($C_j = \text{const}$). Концентрация мешающих ионов варьировалась в пределах от $2,2 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л для Cl^- , для Br^- , SCN^- , 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 3.6.

Таблица 3.6 – Характеристики жидкостного тетраиодокадмиат–селективного электрода в присутствии некоторых анионов

Мешающий ион j –ион	C_j , моль/л	ИЛГГ, ед. рС	S, мВ/рС	ПО, моль/л	K_{ij}
1	2	3	4	5	6
Cl^-	$2,2 \cdot 10^{-2}$	2,0 – 5,0	32 ± 2	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$
	$4,3 \cdot 10^{-2}$	2 – 5	30 ± 2	$7 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-3}$
	$6,3 \cdot 10^{-2}$	2 – 5	30 ± 2	$8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-3}$
	$1 \cdot 10^{-1}$	2 – 5	29 ± 2	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-3}$

Продолжение таблицы 3.6

1	2	3	4	5	6
Br ⁻	1,1·10 ⁻²	2 – 5	28 ± 2	3·10 ⁻⁶	1·10 ⁻³
	2,2·10 ⁻²	2 – 4	25 ± 2	2·10 ⁻⁶	6·10 ⁻²
	4,3·10 ⁻²	2 – 3	23 ± 2	9·10 ⁻⁵	4·10 ⁻²
	6,3·10 ⁻²	2 – 3	23 ± 2	1·10 ⁻⁴	3·10 ⁻²
NO ₃ ⁻	1,1·10 ⁻²	2 – 4	17 ± 2	4·10 ⁻⁵	1·10 ⁻²
	2,2·10 ⁻²	2 – 4	17 ± 2	4·10 ⁻⁵	6·10 ⁻²
	4,3·10 ⁻²	2 – 4	14 ± 2	6·10 ⁻⁵	8·10 ⁻¹
	6,3·10 ⁻²	2 – 4	13 ± 2	8·10 ⁻⁵	5·10 ⁻¹
SCN ⁻	1,1·10 ⁻²	2 – 4	15 ± 2	1·10 ⁻⁵	6,3·10 ⁻²
	2,2·10 ⁻²	2 – 4	13 ± 2	2·10 ⁻⁵	9,2·10 ⁻¹
	4,3·10 ⁻²	–	–	–	–
	6,3·10 ⁻²	–	–	–	–

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

В присутствии бромид-, роданид- и нитрат-ионов с увеличением их концентрации наблюдается уменьшение интервала линейности градуировочного графика и снижение значения крутизны 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 [35], которые для Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SCN⁻, соответственно равны:

$$-330 < -301 < -289 < -264 \text{ кДж/моль}$$

3.6 Изучение селективности ионометрического определения кадмия (II) в присутствии некоторых катионов

Некоторые мешающие ионы находятся не только в анионной форме, но и в катионной. Они могут присутствовать как в природных, так и в технологических объектах наряду с потенциалоопределяющими ионами.

Было изучено мешающее влияние ряда катионов – Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} определению кадмия (II). При изучении мешающего влияния данных катионов были использованы 1 М растворы солей соответствующих катионов, приготовленные по точной навеске.

Значение коэффициента селективности (K_{ij}) оценивалось методом «смешанных» растворов ($C_j = const$). Концентрация мешающих ионов варьировалась в пределах от $5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

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

Определения проводились с использованием жидкостного ИСЭ на основе нитробензольного раствора N-(4-бромфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний тетраиодокадмиата.

Таблица 3.7 – Характеристики жидкостного тетраиодокадмиат–селективного электрода в присутствии некоторых катионов

j -ион	C_j , моль/л	ИЛГГ, ед. · рС	S, мВ/рС	ПО, моль/л	K_{ij}
Mg^{2+}	$5 \cdot 10^{-3}$	2 – 5	27 ± 2	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-2}$
	$1 \cdot 10^{-2}$	2 – 5	29 ± 2	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$
	$2 \cdot 10^{-2}$	2 – 5	29 ± 2	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Na^+	$5 \cdot 10^{-3}$	2 – 5	26 ± 2	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$
	$1 \cdot 10^{-2}$	2 – 5	26 ± 2	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-2}$
	$2 \cdot 10^{-2}$	2 – 5	27 ± 2	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Продолжение таблицы 3.7

Ca ²⁺	5·10 ⁻³	2 – 5	27 ± 2	4·10 ⁻⁶	4·10 ⁻²
	1·10 ⁻²	2 – 5	26 ± 2	4·10 ⁻⁶	3·10 ⁻²
	2·10 ⁻²	2 – 5	26 ± 2	1·10 ⁻⁵	2·10 ⁻³

Из приведенных в таблице данных можно сделать вывод, что катионы Mg²⁺, Na⁺ и Ca²⁺ не оказывают существенного влияния на определение ионов кадмия (II).

3.7 Определение катионов кадмия, перхлорат- и иодид-ионов в искусственно приготовленных растворах

3.7.1 Определение катионов кадмия

По результатам проведенных исследований было определено содержание катионов кадмия в искусственно приготовленных растворах, представляющих собой различное соотношение определяемого и посторонних ионов. Поскольку Cd²⁺ определяли в виде тетраиодокадмиат анионов в качестве посторонних выбраны сульфат-, хлорид-, бромид-, и нитрат-ионы. Чтобы исключить влияния катионов использовались натриевые соли данных анионов.

Ионометрическое определение проводили методом ограничивающих растворов. Результаты представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - Ионометрическое определение [CdI₄]²⁻ в присутствии различных анионов (n = 3, P = 0,95)

Соотношение [CdI ₄] ²⁻ : анион		Введено [CdI ₄] ²⁻ , моль/л	Найдено [CdI ₄] ²⁻ , моль/л	S _r
1		2	3	4
SO ₄ ²⁻	1:3	3,00 · 10 ⁻³	(3,00 ± 0,14) · 10 ⁻³	0,011
	1:30	3,00 · 10 ⁻⁴	(3,02 ± 0,16) · 10 ⁻⁴	0,019
	1:300	3,00 · 10 ⁻⁵	(3,07 ± 0,18) · 10 ⁻⁵	0,029

Продолжение таблицы 3.8

1		2	3	4
Cl ⁻	1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,02 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$	0,011
	1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,05 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	0,04
	1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,10 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$	0,05
Br ⁻	1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,07 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$	0,010
	1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,05 \pm 0,24) \cdot 10^{-4}$	0,04
	1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,10 \pm 0,28) \cdot 10^{-5}$	0,05
NO ₃ ⁻	1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,15 \pm 0,19) \cdot 10^{-3}$	0,021
	1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,33 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	0,03
	1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,05

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

3.7.2 Определение перхлорат-ионов

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

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

Соотношение ClO ₄ ⁻ : анион		Введено ClO ₄ ⁻ , моль/л	Найдено ClO ₄ ⁻ , 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	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,11 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$	0,03

Продолжение таблицы 3.9

	1	2	3	4
	1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,07 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$	0,024
Cl ⁻	1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,12 \pm 0,19) \cdot 10^{-3}$	0,03
	1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,28 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	0,023
	1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,04
Br ⁻	1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,07 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$	0,02
	1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,18 \pm 0,16) \cdot 10^{-4}$	0,03
	1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	0,04
I ⁻	1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	0,04
	1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	0,06
	1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(4,25 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	0,06
NO ₃ ⁻	1:3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$(3,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	0,05
	1:30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$(3,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	0,05
	1:300	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	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 иодид-ионов

Ионометрическое определение иодид-ионов проводили аналогичным образом. Результаты представлены в таблице 3.10. Из таблицы видно, что существенное влияние на результаты определения иодидов оказывают бромид-, иодид- и роданид-ионы. Данное влияние обусловлено их высокой гидрофобностью. Значения ΔG гидратации представлены в разделе 3.5.

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

Соотношение NO ₃ ⁻ : анион		Введено NO ₃ ⁻ , моль/л	Найдено NO ₃ ⁻ , моль/л	Sr
1		2	3	4
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
ClO ₄ ⁻	1:3	3,00 · 10 ⁻³	(3,3 ± 0,4) · 10 ⁻³	0,05
	1:30	3,00 · 10 ⁻⁴	(3,5 ± 0,5) · 10 ⁻⁴	0,05
	1:300	3,00 · 10 ⁻⁵	(4,9 ± 0,7) · 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-бромфенил)-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат является перспективным соединением, которое можно успешно использовать для изготовления различных анион-селективных электродов.

ВЫВОДЫ

1. Обоснован выбор N-(4-бромфенил)-2,4,6-трифенилпиридиния перхлората как электродно-активного вещества для изготовления анион-селективных электродов.

2. Показана возможность ионометрического определения перхлорат-, иодид- и тетраиодокадмиат-анионов ионоселективными электродами с применением в качестве электродно-активного вещества катионов N-(4-бромфенил)-2,4,6-трифенилпиридиния.

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

4. Методом смешанных растворов изучена селективность ионометрического определения перхлорат-, иодид- и тетраиодокадмиат-ионов. Установлено, что мешающее влияние усиливается в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{SCN}^-$.

5. Установлено, что ионометрическому определению кадмия (II) не мешают катионы натрия, магния и кальция до 300 кратных избытков.

6. Методика ионометрического определения перхлорат-, иодид- и тетраиодокадмиат-ионов апробирована на искусственно приготовленных растворах с использованием метода введено-найдено. Полученные результаты характеризуются удовлетворительной воспроизводимостью и сходимостью.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Никольский Б. П. Ионоселективные электроды / Б. П. Никольский, Е. А. Матерова. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
2. Будников Г. К. Что такое химические сенсоры / Г. К. Будников // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 3, с. 72–76.
3. Козицина А. Н. Электрохимические методы анализа. Учеб. пособ. / А. Н. Козицина, А. В. Иванова, Ю. А. Глазырина, Е. Л. Герасимова, Т. С. Свалова, Н. Н. Малышева, А. В. Охохонин. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та., 2017. – 128 с.
4. Волынец В. Ф. Аналитическая химия азота / В. Ф. Волынец, М. П. Волынец. – М.: Наука, 1977. – 307 с.
5. Уильямс У. Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – 624 с.
6. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 ч., Ч. 2., Физикохимические методы анализа / В. П. Васильев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
7. Демина Л. А. Ионметрия в неорганическом анализе. / Л. А. Демина, Н. Б. Краснова, Б. Ю. Юрищева, М. С. Чупахина. – М.: Химия, 1991. – 192 с.
8. Неудачина Л. К. Электрохимические методы анализа: руководство к лабораторному практикуму. / Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Е. Л. Лебедева. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та., 2014. – 136 с.
9. Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. – М.: Мир: Бином ЛЗ., 2003. – 592 с.
10. Шведене Н. В. Ионоселективные электроды / Н. В. Шведене // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №5. – С. 60 – 65.
11. Агасян П. К. Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод): Учеб. пособие. – М.: Изд-во МГУ., 1986. – 196 с.

12. Алимарин И. П. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / И. П. Алимарин, В. М. Иванов. – М.: Изд-во Моск. ун-та., 1987. – 208 с.
13. Корица И. Ионоселективные электроды: Пер. с чешск. / И. Корица, К. Штулик – М.: Мир, 1989. – 272 с.
14. Камман К. Работа с ионоселективными электродами / К. Камман. – М.: Мир, 1980. – 283 с.
15. Хольцбехер З. Органические реагенты в неорганическом анализе / З. Хольцбехер, Л. Дивиш, М. Крал; Пер. с чеш. З. З. Высотского. – М.: Мир, 1979. – 752 с.
16. Большова Т. А. Основы аналитической химии: учебник для вузов / Т. А. Большова под ред. Ю. А. Золотова. – 6-е изд. – М.: Академия, 2014. – 400 с.
17. Дамаскин Б. Б. Основы теоретической электрохимии. Учеб пособие для вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. М.: Высш. школа, 1978. – 239 с.
18. Лакшминараянах Н. / Мембранные электроды: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1979. – 360 с.
19. Коровин Н. В. Курс общей химии / Н. В. Коровин, Г. Н. Масленникова, Л. Г. Гуськова, Э. И. Мингулина, Э. Л. Филиппов. – М.: Высш. школа, 1981. – 431 с.
20. Стромберг А. Г. Физическая химия. Учеб. пособ. для вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высш. школа, 1973. – 480 с.
21. Лайтинен Г. А. Химический анализ: Пер. с англ. / Г. А. Лайтинен, В. Е. Харрис. – М.: Химия, 1979. – 624 с.
22. Зефилов Н. С. Химическая энциклопедия Т. 5 / Н. С. Зефилов, Н. Н. Кулов. – М.: Большая российская энциклопедия, 1998. – 782 с.
23. Белюстин А. А. Потенциометрия: физико-химические основы и применения / А. А. Белюстин. – Санкт-Петербург: Лань, 2015. – 333 с.

24. Справочное руководство по применению ионо-селективных электродов / Пер. с англ. Н. В. Колычева, А. Р. Тимербаева. – М.: Мир, 1986. – 231 с.
25. Ионселективные электроды / Пер. с англ. А. А. Белюстина, В. П. Прозе. – М.: Мир, 1972. – 430 с.
26. Кулешова Н. В. Ионметрическое определение иодид-ионов в различных объектах / Н. В. Кулешова, Э. Х. Калимуллина // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2000. – № 1. – С. 203 – 207.
27. Кулешова Н. В. Потенциометрия: Методические рекомендации / Н. В. Кулешова. – Н. Новгород: НГПУ, 1995. – 54 с.
28. Русяева Ю. И. Ионметрическое определение цинка и кадмия в сплавах / Ю. И. Русяева, А. А. Шабарин, О. П. Лазарева // Завод. лаб. – 2002. – Т. 68, № 6. – С. 12–14.
29. Матюшкина Ю. И. Ионметрическое определение кадмия (II) в виде галогенидных анионных комплексов / Ю. И. Матюшкина, О. П. Сажина, А. О. Санаев, А. А. Шабарин // Журнал Огарев-online. – 2016. – № 19 (84). – С. 8.
30. Матюшкина Ю. И. Изучение анионообменной экстракции анионных комплексов железа (III) органическими растворами четвертичных аммониевых солей / Ю. И. Матюшкина, А. А. Шабарин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2019. – т.62, № 2. – С. 25–30.
31. Шабарин А. А. Проточно-инжекционное определение некоторых физиологически активных аминов / А. А. Шабарин, Ю. И. Русяева, О. П. Лазарева // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2003. – Т. 46. – № 8. – С. 141–143.
32. Шабарин, А. А. Ионметрическое определение физиологически активных аминов хлоридселективными электродами / А. А. Шабарин, А. Н.

Сунин, Ю. И. Русяева // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2006. – Т. 49. – № 12. – С. 22–24.

33. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

34. Бурькина О. В. Физико-химические характеристики органических и неорганических веществ. Учебное пособие / О. В. Бурькина, В. С. Мальцева, Е. А. Фатьянова, Ф. Ф. Ниязи. – Курск: Курск. гос. тех. ун-т, 2009. – 243 с.

35. Михайлов В. А. Химия экстракции / В. А. Михайлов. – Новосиб.: Наука Сиб. Отделение. – 1972. – 256 с.