Химия

УДК 544.6.076.327

Е. А. ЗДРАЧЕК, В. В. ЕГОРОВ, В. А. НАЗАРОВ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕИСКАЖЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ СЕЛЕКТИВНОСТИ ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ СЛУЧАЯ ОДНОЗАРЯДНОГО ОСНОВНОГО И ДВУХЗАРЯДНОГО ПОСТОРОННЕГО ИОНОВ

Теоретически обоснован новый метод расчета неискаженных (термодинамически обусловленных) коэффициентов селективности для случая однозарядного основного и двухзарядного постороннего ионов. Метод базируется на математическом анализе динамики изменения потенциала ионселективного электрода в растворе постороннего иона с использованием программы Mathematica. Его применимость продемонстрирована на примере определения коэффициентов селективности тетрабутиламмоний-селективного электрода по отношению к двухзарядному катиону кальция, а также перхлорат- и пикрат-селективных электродов по отношению к двухзарядному аниону нафталин-1,5-дисульфоната. Показано, что для корректного расчета неискаженных значений коэффициентов селективности существенное значение имеет правильный выбор модели состояния ионогенных компонентов в фазе мембраны: полной диссоциации или частичной ассоциации в зависимости от диэлектрической проницаемости пластификатора. Полученные коэффициенты селективности хорошо согласуются со значениями, предварительно определенными модифицированным методом отдельных растворов.

Ключевые слова: ионселективный электрод; разнозарядные ионы; неискаженный коэффициент селективности; зависимость коэффициента селективности от времени.

A new method for the calculation of unbiased (thermodynamically conditioned) selectivity coefficients in case of a single-charged primary ion and a double-charged interfering ion is theoretically substantiated. The method is based on the mathematical analysis, by means of Mathematica program, of the dynamic of the change in an ion-selective electrode potential. The applicability of the proposed method is illustrated by an example of selectivity coefficients determination of tetrabutylammonium-selective electrode against double-charged calcium cation, as well as perchlorate- and picrate-selective electrodes against double-charged naphthalene-1,5-disulfonate anion. It was shown that the appropriate choice of the model of ionogenic membrane components state: full dissociation or partially association, depending on the dielectric constant of a plasticizer, is of great importance for the correct calculation of unbiased selectivity coefficients. The obtained selectivity coefficient values are in a good agreement with the selectivity coefficient values that were beforehand determined by modified separate solution method.

Key words: ion-selective electrode; ions of different charge; unbiased selectivity coefficient; time dependence of selectivity coefficient.

Из шести методов, рекомендованных ИЮПАК для определения коэффициентов селективности ионселективного электрода (ИСЭ), пять основаны на решении уравнения Никольского – Эйзенмана [1]. При этом главным условием корректного определения коэффициентов селективности является соблюдение нернстовского наклона электродной функции в растворах как основного, так и постороннего иона. Однако для постороннего иона это условие в случае высокоселективных электродов не выполняется из-за невозможности полного перевода ионообменника в форму постороннего иона. Кроме того, в приэлектродном слое раствора всегда присутствует некоторая концентрация основного иона, вытесняемого из мембраны по ионообменному механизму. Таким образом, потенциал ИСЭ, погруженного в раствор постороннего иона, фактически обусловлен действием двух факторов: собственно влиянием постороннего иона в соответствии с теорией Никольского и влиянием вытесненного из мембраны основного иона, не учитываемым данной теорией. В результате расчет коэффициентов селективности по уравнению Никольского – Эйзенмана, не учитывающему дополнительного вклада вытесняемых из мембраны основных ионов в электродный потенциал, приводит к завышенным значениям

экспериментально определяемых коэффициентов селективности, которые при этом существенно зависят от условий проведения эксперимента (абсолютного уровня концентрации основного и постороннего ионов, времени измерения, условий перемешивания) [2–5].

Ранее нами было показано, что вклад основного иона в величину экспериментально определяемого коэффициента селективности в случае равнозарядных ионов линейно зависит от времени в степени –1/4. Это позволяет получить неискаженные (термодинамически обусловленные) коэффициенты селективности (в случае равнозарядных ионов) путем линейной экстраполяции экспериментальных значений, определенных по меньшей мере для двух строго фиксированных промежутков времени, прошедших с момента погружения электрода в перемешиваемый раствор постороннего иона [6].

Однако в случае разнозарядных ионов такая экстраполяция неправомерна, поскольку влияние основного иона, вытесняемого из мембраны, на величину экспериментально определяемого коэффициента селективности описывается более сложной функцией. Это связано с тем, что уравнение Никольского для разнозарядных ионов справедливо только в предельных случаях, когда либо основной, либо посторонний ион вносят доминирующий вклад в величину электродного потенциала. Если же вклад обоих ионов сопоставим, то зависимость потенциала ИСЭ в таком растворе описывается более сложным уравнением [3, 7, 8].

Следует отметить, что для пары ионов с разной величиной заряда ИЮПАК рекомендует использовать метод согласованных потенциалов, не связанный с теорией селективности Никольского [1]. Хотя данный метод не основан на решении уравнения Никольского – Эйзенмана и не требует наличия нернстовского наклона электродной функции для постороннего иона, было показано, что в случае разнозарядных ионов значения коэффициентов селективности, определяемые методом согласованных потенциалов, сильно зависят от условий измерения, в частности от абсолютного уровня концентрации постороннего иона, даже при наличии нернстовских наклонов электродной функции [4].

Таким образом, проблема корректного определения коэффициентов селективности для высокоселективных электродов в случае разнозарядных ионов является весьма актуальной. Нами будет показано, что предельные (термодинамически обусловленные) значения коэффициентов селективности в случае однозарядного основного и двухзарядного постороннего ионов могут быть найдены путем математического анализа динамики изменения потенциала в растворе постороннего иона с использованием программы Mathematica 7.0 или более поздних версий.

Теоретическое обоснование метода

Потенциал ИСЭ (E_B), обратимого к иону $A(z_A = 1)$, в растворе постороннего иона $B(z_B = 2)$ может быть описан следующими уравнениями [7]:

$$E_B = E_A^0 + \frac{2{,}303RT}{z_A F}\lg\left(\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{SSM}} a_B^{1/2}\right), \tag{1}$$

$$E_B = E_A^0 + \frac{2{,}303RT}{z_A F}\lg\left(\frac{1}{2}a'_A + \frac{1}{2}\sqrt{\left(a'_A\right)^2 + 4\left[\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{MSSM}}\right]^2 a'_B}\right), \tag{2}$$

где E_A^0 – стандартный электродный потенциал, соответствующий потенциалу ИСЭ в растворе определяемого иона с активностью, равной единице; $\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{SSM}}$ и $\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{MSSM}}$ – коэффициенты селективности, определенные методом отдельных растворов и модифицированным методом отдельных растворов; a'_A, a'_B – активности основного и постороннего ионов в поверхностном слое исследуемого раствора; a_B – активность постороннего иона в объеме исследуемого раствора.

Следует отметить, что $\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{MSSM}}$ представляет собой неискаженный (термодинамически обусловленный) коэффициент селективности, который определяется только составом мембраны, в то время как $\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{SSM}}$ – коэффициент селективности, зависящий от условий проведения эксперимента [9]. Значения $\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{SSM}}$ не учитывают вклада в потенциал электрода изменения концентрации основного иона в приэлектродном слое раствора вследствие процесса ионного обмена на границе раздела «мембрана – исследуемый раствор», что приводит к сильному завышению их величин.

Принимая во внимание уравнения (1) и (2) и допуская, что отношение коэффициентов активности исследуемых ионов $\frac{f_A}{f_B^{1/2}}$ равно единице, легко показать, что коэффициенты селективности, определенные методом отдельных растворов и модифицированным методом отдельных растворов, связаны соотношением

$$\left[\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{MSSM}}\right]^2 = \left[\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{SSM}}\right]^2 - \left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{SSM}} \frac{c'_A}{\left(c'_B\right)^{1/2}}. \quad (3)$$

При условии, когда трансмембранным переносом основного иона A можно пренебречь, главной причиной его появления в растворе постороннего иона B является реакция ионного обмена, протекающая на границе раздела «мембрана – исследуемый раствор» (горизонтальная черта сверху символизирует принадлежность к фазе мембраны):

$$2\overline{A} + B \xrightleftharpoons{K_{2A}^B} 2A + \overline{B},$$

где K_{2A}^B – константа ионного обмена, описываемая уравнением

$$K_{2A}^B = \frac{\left(c'_A\right)^2 \overline{c'_B}}{\left(\overline{c'_A}\right)^2 c'_B}, \quad (4)$$

где c'_A, c'_B и $\overline{c'_A}$, $\overline{c'_B}$ – концентрации основного и постороннего ионов в поверхностном слое исследуемого раствора и мембраны, отличные от концентрации соответствующих частиц в объеме раствора и мембраны $\left(c_A, c_B \text{ и } \overline{c_A}, \overline{c_B}\right)$.

Протекание ионообменного процесса приводит к возникновению градиентов концентрации ионов A и B, что, в свою очередь, влечет возникновение ионных потоков в фазе мембраны и исследуемого раствора. С учетом неразрывности ионных потоков в фазе мембраны и исследуемого раствора и условия электронейтральности скорость отвода иона A от поверхности раздела в объем раствора должна соответствовать скорости отвода иона B от поверхности раздела в глубь мембраны:

$$\frac{D_A\left(c'_A - c_A\right)}{\delta_A} = \frac{2\overline{D_B}\left(\overline{c'_B} - \overline{c_B}\right)}{\overline{\delta_B}}, \quad (5)$$

где D_A, $\overline{D_B}$ и δ_A, $\overline{\delta_B}$ – коэффициенты диффузии основного и постороннего ионов и толщины диффузионных слоев в фазе исследуемого раствора и фазе мембраны соответственно.

Поскольку исследуемый раствор изначально не содержит ионов A, а мембрана не содержит ионов B $\left(c_A = 0,\ \overline{c_B} = 0\right)$, уравнение (5) может быть представлено в следующем виде:

$$\overline{c'_B} = \frac{c'_A}{2q}, \quad (6)$$

где q – обобщенный диффузионный параметр:

$$q = \frac{\overline{D_B} \cdot \delta_A}{D_A \cdot \overline{\delta_B}}.$$

Изменение концентрации основного иона в поверхностном слое мембраны может быть рассчитано по уравнению

$$\overline{c'_A} = \overline{c_R^{\text{tot}}} - 2\overline{c'_B}, \quad (7)$$

где $\overline{c_R^{\text{tot}}}$ – общая концентрация ионообменника в фазе мембраны.

Тогда с учетом уравнений (4), (6) и (7) справедливо следующее равенство:

$$\left(c'_A\right)^3 - \frac{2K_{2A}^B \cdot c'_B}{q}\left(c'_A\right)^2 + 4K_{2A}^B \cdot c'_B \cdot \overline{c_R^{\text{tot}}}\left(c'_A\right) - 2K_{2A}^B \cdot c'_B \cdot q\left(\overline{c_R^{\text{tot}}}\right)^2 = 0. \quad (8)$$

Поскольку в случае высокоселективных электродов ионный обмен протекает слабо, а концентрация постороннего иона в растворе достаточно высока, справедливо допущение, что концентрация постороннего иона в приэлектродном слое раствора остается практически неизменной и равна концентрации постороннего иона в объеме раствора $\left(c'_B = c_B\right)$, и, следовательно, уравнение (8) может быть преобразовано:

$$\left(c'_A\right)^3 - \frac{2K_{2A}^B \cdot c_B}{q}\left(c'_A\right)^2 + 4K_{2A}^B \cdot c_B \cdot \overline{c_R^{\text{tot}}}\left(c'_A\right) - 2K_{2A}^B \cdot c_B \cdot q\left(\overline{c_R^{\text{tot}}}\right)^2 = 0. \quad (9)$$

Величина термодинамически обусловленного коэффициента селективности описывается уравнением [10]

$$\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{MSSM}} = \frac{\left(k_B\right)^{1/2}}{k_A}\frac{\overline{c_A}}{\left(\overline{c_B}\right)^{1/2}}, \quad (10)$$

где k_A и k_B – индивидуальные коэффициенты распределения основного и постороннего ионов; $\overline{c_A}$ и $\overline{c_B}$ – концентрации «свободных» (не связанных в ионные ассоциаты с ионообменником) основного и постороннего ионов в фазе мембраны при условии, что все обменные центры заняты только ионами A или B соответственно.

Принимая во внимание, что в условиях полной диссоциации $\overline{c_A} = \overline{c_R^{\text{tot}}}$ и $\overline{c_B} = \frac{\overline{c_R^{\text{tot}}}}{2}$, уравнение (10) можно представить в виде

$$\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{MSSM}} = \frac{\left(k_B\right)^{1/2}}{k_A}\left(2\overline{c_R^{\text{tot}}}\right)^{1/2}. \quad (11)$$

С другой стороны, константа ионного обмена может быть описана как

$$K_{2A}^B = \frac{k_B}{\left(k_A\right)^2}. \quad (12)$$

Из уравнений (11) и (12) следует, что константа ионного обмена связана с термодинамически обусловленным коэффициентом селективности следующим соотношением:

$$K_{2A}^B = \frac{\left[\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{MSSM}}\right]^2}{2\,\overline{c_R^{\text{tot}}}}. \quad (13)$$

Подставив (13) в уравнение (9), получим

$$\left(c'_A\right)^3 - \frac{\left[\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{MSSM}}\right]^2 c_B}{\overline{c_R^{\text{tot}}} \cdot q}\left(c'_A\right)^2 + 2\left[\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{MSSM}}\right]^2 c_B\left(c'_A\right) - \left[\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{MSSM}}\right]^2 c_B \cdot q \cdot \overline{c_R^{\text{tot}}} = 0. \quad (14)$$

Объединив уравнения (3) и (14), получаем систему уравнений с тремя неизвестными c'_A, $\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{MSSM}}$ и q:

$$\begin{cases} \left(c'_A\right)^3 - \dfrac{\left[\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{MSSM}}\right]^2 c_B}{\overline{c_R^{\text{tot}}} \cdot q}\left(c'_A\right)^2 + 2\left[\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{MSSM}}\right]^2 c_B\left(c'_A\right) - \left[\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{MSSM}}\right]^2 c_B \cdot q \cdot \overline{c_R^{\text{tot}}} = 0, \\ \left[\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{MSSM}}\right]^2 = \left[\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{SSM}}\right]^2 - \left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)^{\text{SSM}} \dfrac{c'_A}{c_B^{1/2}}. \end{cases} \quad (15)$$

Ранее было показано, что величина обобщенного диффузионного параметра q в первую очередь определяется интенсивностью перемешивания исследуемого раствора, содержанием полимера в фазе мембраны ИСЭ и временем, прошедшим с момента погружения ИСЭ в раствор постороннего иона, однако слабо зависит от природы как основного/постороннего иона, так и пластификатора [11, 12].

Кроме того, было установлено, что для мембран, содержащих 33 % поливинилхлорида (ПВХ), при интенсивном перемешивании (> 500 об/мин) в момент времени 5,26 мин величина параметра q может быть принята равной $3 \cdot 10^{-3}$, причем значение q можно легко пересчитать на любой выбранный промежуток времени в силу его строгой линейной зависимости от времени в степени –1/2 [12]:

$$q_x = 3 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{5,26}{t_x}}, \tag{16}$$

где q_x – величина обобщенного диффузионного параметра в момент времени t_x.

Таким образом, допуская, что для исследуемых составов мембран значение параметра q соответствует указанному выше, величина неискаженного коэффициента селективности двухзарядного иона B по отношению к однозарядному иону A – $\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)_{\mathrm{lim}}$ – может быть найдена решением системы уравнений (15) с двумя неизвестными.

Экспериментальная часть

Материалы и оборудование. Для приготовления мембран ИСЭ использовали ПВХ как связующий полимер, трис(2-этилгексил)фосфат (ТЭГФ) и *орто*-нитрофенилоктиловый эфир (НФОЭ) в качестве пластификаторов, тетракис(4-хлорфенил)борат калия (ТХФБ) и хлорид тридодецилметиламмония (ТДДМА) как ионообменники, все составляющие марки Fluka, Selectophore. Для приготовления растворов использовали: бромид тетрабутиламмония (производство Fluka A. G.), нафталин-1,5-дисульфонат натрия (производство Aldrich), перхлорат натрия, хлорид кальция, хлорид калия марки не ниже «ч. д. а.». Раствор пикрата натрия готовили, растворяя пикриновую кислоту (Fluka A. G., puriss) в 10^{-1} *М* растворе NaOH при потенциометрическом контроле pH.

Измерения значений электродвижущей силы (ЭДС) гальванической ячейки проводили при температуре 20 ± 2 ºС. Внешним электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3, заполненный насыщенным раствором хлорида калия. ЭДС регистрировали с помощью pH-метра – иономера Экотест-120, совмещенного с персональным компьютером.

Методика измерений. Для определения неискаженных термодинамически обусловленных коэффициентов селективности нами был использован модифицированный метод отдельных растворов (modified separate solution method, MSSM), суть которого в том, что измерения потенциала в растворах различных ионов необходимо проводить в строгой последовательности, начиная с ионов, имеющих наименьшее сродство к фазе мембраны, и заканчивая теми, к которым мембрана наиболее селективна [9]. ИСЭ кондиционировали в течение ночи в растворе постороннего иона, имеющего наименьшее сродство к фазе мембраны: Ca^{2+} (10^{-1} *М* хлорид кальция) в случае тетрабутиламмоний-селективного электрода (тетрабутиламмоний-СЭ) и $C_{10}H_6(SO_3)_2^{2-}$ (10^{-1} *М* нафталин-1,5-дисульфонат натрия) в случае пикрат- и перхлорат-селективного электрода (пикрат- и перхлорат-СЭ), эти же растворы использовали в качестве внутренних растворов сравнения. Величины ЭДС измеряли сначала в растворах постороннего иона, а затем в растворах основного иона при двух концентрациях, отличающихся на порядок. Наблюдаемое значение наклона электродной функции в растворах как основного, так и посторонних ионов было близко к нернстовскому.

После завершения процедуры MSSM электроды кондиционировали в течение ночи в растворе основного иона с концентрацией 10^{-2} *М*: бромида тетрабутиламмония для тетрабутиламмоний-СЭ, пикрата натрия – пикрат-СЭ и перхлората натрия – перхлорат-СЭ. В качестве внутреннего раствора сравнения использовали 10^{-3} *М* раствор бромида тетрабутиламмония в случае тетрабутиламмоний-СЭ, смесь 2 мл 10^{-3} *М* пикрата натрия и 0,5 мл 10^{-1} *М* хлорида натрия – пикрат-СЭ, смесь 2 мл 10^{-3} *М* перхлората натрия и 0,5 мл 10^{-1} *М* хлорида натрия – перхлорат-СЭ. Затем коэффициенты селективности определяли методом отдельных растворов (separate solution method, SSM). Перед проведением измерений электроды отмывали в дистиллированной воде, затем их помещали в раствор основного иона с концентрацией 10^{-2} *М* и кондиционировали до постоянного значения потенциала. Далее, снова отмыв электроды в дистиллированной воде, помещали их в раствор постороннего иона и, используя специальное программное обеспечение, совмещающее pH-метр – иономер Экотест-120 с компьютером, регистрировали значения потенциала электрода в течение 10 мин с интервалом 20 с.

В случае как SSM, так и MSSM коэффициенты селективности рассчитывали на основании измеренных значений ЭДС в соответствии с уравнением

$$\lg\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right) = \frac{\left[E_B - E_A\right] z_A F}{2,303RT} + \lg \frac{a_A}{a_B^{\frac{z_A}{z_B}}}, \tag{17}$$

где a_A и a_B – активности основного и постороннего ионов; E_A и E_B – экспериментально наблюдаемые значения ЭДС гальванической ячейки для растворов основного и постороннего ионов; z_A и z_B – заряды основного и постороннего ионов; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея.

Результаты исследования и их обсуждение

Были измерены коэффициенты селективности тетрабутиламмоний-СЭ (0,5 % ТХФБ, 33 % ПВХ, 66,5 % ТЭГФ) по отношению к катиону кальция, а также перхлорат- и пикрат-СЭ (0,5 % ТДДМА, 33 % ПВХ, 66,5 % НФОЭ) по отношению к аниону нафталин-1,5-дисульфоната. На рис. 1–3 представлены зависимости от времени ЭДС в растворе постороннего иона и рассчитанных коэффициентов селективности для тетрабутиламмоний-, перхлорат- и пикрат-СЭ. Значения коэффициентов селективности тетрабутиламмоний-, перхлорат- и пикрат-СЭ по отношению к перечисленным выше ионам, рассчитанные по уравнению (17) для различных промежутков времени с момента погружения ИСЭ в раствор постороннего иона, представлены в таблице.

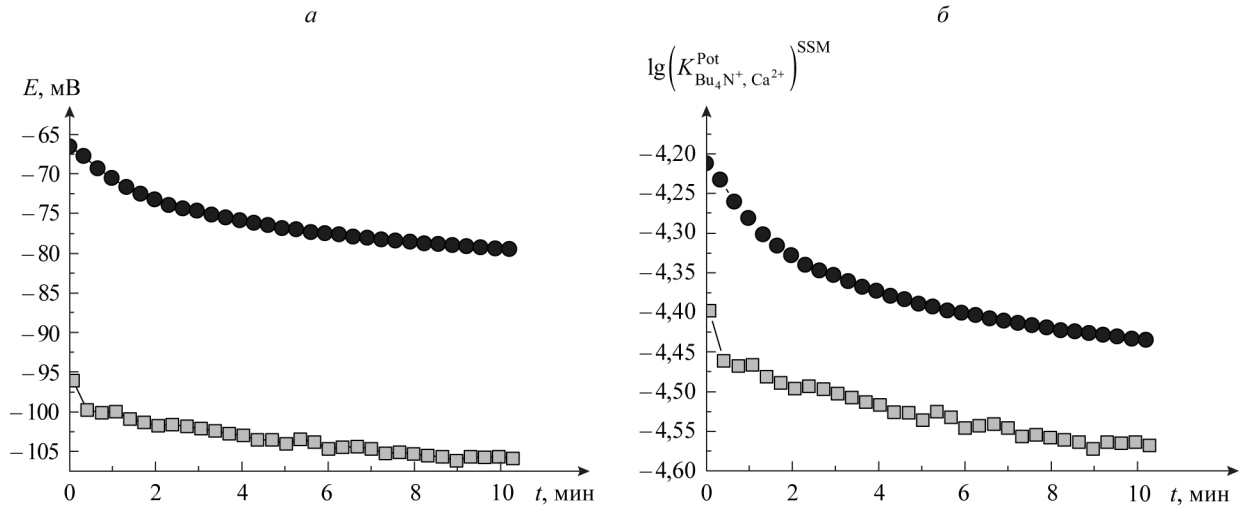

Рис. 1. Зависимость от времени измерения (*а*) значения ЭДС, регистрируемого в растворе постороннего иона, и (*б*) значения $\lg\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{SSM}}$, определяемого методом отдельных растворов для тетрабутиламмоний-СЭ по отношению к катиону кальция: ■ – 10^{-2} *M* $CaCl_2$; ● – 10^{-1} *M* $CaCl_2$

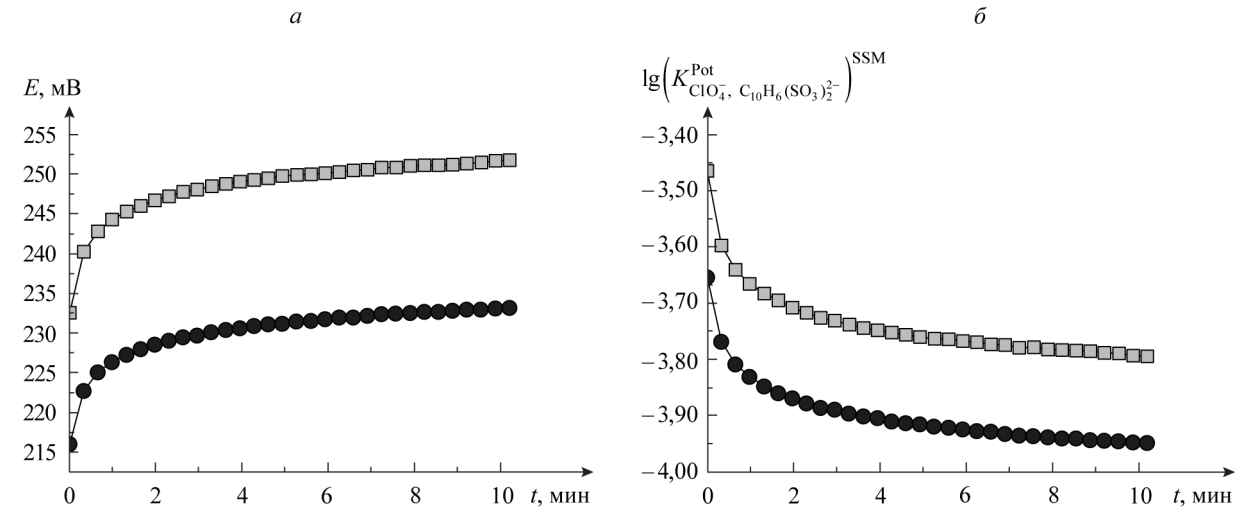

Рис. 2. Зависимость от времени измерения (*а*) значения ЭДС, регистрируемого в растворе постороннего иона, и (*б*) значения $\lg\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{SSM}}$, определяемого методом отдельных растворов для перхлорат-СЭ по отношению к аниону нафталин-1,5-дисульфоната: ■ – 10^{-3} *M* $C_{10}H_6(SO_3Na)_2$; ● – 10^{-2} *M* $C_{10}H_6(SO_3Na)_2$

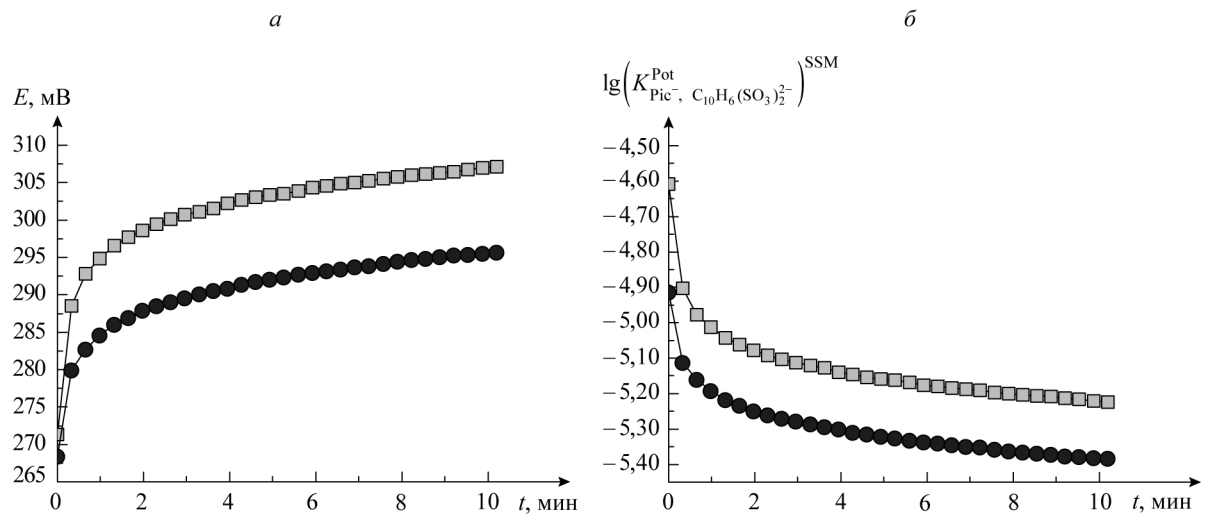

Рис. 3. Зависимость от времени измерения (*а*) значения ЭДС, регистрируемого в растворе постороннего иона, и (*б*) значения $\lg\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{SSM}}$, определяемого методом отдельных растворов для пикрат-СЭ по отношению к аниону нафталин-1,5-дисульфоната: –■– – 10^{-2} *M* $C_{10}H_6(SO_3Na)_2$; –●– – 10^{-1} *M* $C_{10}H_6(SO_3Na)_2$

Экспериментально определенные значения коэффициентов селективности, $\lg\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{SSM}}$, рассчитанные для различных промежутков времени, и предельные коэффициенты селективности $\lg\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)_{\mathrm{lim}}$, полученные путем решения системы уравнений (15) с использованием значения параметра q $3 \cdot 10^{-3}$, соответствующего моменту времени 5,26 мин

Электрод	Посторонний ион	c_B, *M*	$\lg\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{MSSM}}$	$\lg\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{SSM}}$				$\lg\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)_{\mathrm{lim}}$			
				Время, мин							
				2,30	5,26	8,22	10,20	2,30	5,26	8,22	10,20
Тетрабутиламмоний-СЭ	Ca^{2+}	10^{-2}	–5,81	–4,49	–4,53	–4,56	–4,57	–5,08	–5,04	–5,05	–5,04
		10^{-1}		–4,34	–4,39	–4,42	–4,43	–4,65	–4,65	–4,66	–4,66
Перхлорат-СЭ	$C_{10}H_6(SO_3)_2^{2-}$	10^{-3}	–4,17	–3,72	–3,76	–3,78	–3,79	–4,18	–4,17	–4,16	–4,15
		10^{-2}		–3,89	–3,94	–3,94	–3,96	–4,20	–4,21	–4,18	–4,20
Пикрат-СЭ	$C_{10}H_6(SO_3)_2^{2-}$	10^{-2}	–6,30	–5,09	–5,16	–5,18	–5,22	–5,97	–5,98	–6,00	–6,00
		10^{-1}		–5,26	–5,33	–5,34	–5,38	–5,97	–5,99	–6,00	–6,00

Видно, что значения коэффициентов селективности, определенные методом отдельных растворов, $\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{SSM}}$, значительно превышают истинное значение, измеренное модифицированным методом отдельных растворов. Кроме того, наблюдается зависимость значений коэффициентов селективности от концентрации постороннего иона в растворе, а также времени кондиционирования ИСЭ в растворе постороннего иона. Значения коэффициентов селективности закономерно уменьшаются при увеличении времени измерения потенциала, однако даже по истечении 10 мин остаются существенно выше истинного значения.

В противоположность экспериментально установленным предельные значения коэффициентов селективности $\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)_{\mathrm{lim}}$, полученные в результате решения системы уравнений (15), практически

не зависят от времени и гораздо лучше согласуются со значениями, определенными модифицированным методом отдельных растворов. При этом необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что для анион-селективных электродов соответствие между величинами $\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{MSSM}}$ и $\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)_{\mathrm{lim}}$ гораздо лучше, чем для катион-селективного электрода.

Наиболее вероятной причиной расхождения между $\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{MSSM}}$ и $\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)_{\mathrm{lim}}$ для тетрабутиламмоний-СЭ является то, что используемая модель полной диссоциации ионогенных компонентов в мембране справедлива только в случае анионообменных мембран, пластифицированных НФОЭ, диэлектрическая проницаемость которого достаточно высока (ε = 23,1) [13]. В случае же тетрабутиламмоний-селективной мембраны, пластифицированной ТЭГФ, диэлектрическая проницаемость которого равна 4,8 [13], более обоснованной представляется модель частичной ионной ассоциации, когда 1 : 1 электролиты полностью диссоциированы, а ионы кальция присутствуют в мембране преимущественно в виде однозарядных ионных ассоциатов $[\mathrm{CaТХФБ}]^{+}$. При этом соотношение между константой ионного обмена и термодинамическим коэффициентом потенциометрической селективности описывается уравнением

$$K_A^B = \frac{\left[\left(K_{A,B}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{MSSM}}\right]^2}{2\left(\overline{c_R^{\mathrm{tot}}}\right)^2}. \qquad (18)$$

Подставляя (18) в (9) и решая новое уравнение совместно с (3), можно получить значения $\left(K_{\mathrm{Bu_4N^+,\ Ca^{2+}}}^{\mathrm{Pot}}\right)_{\mathrm{lim}}$ в предположении частичной ассоциации. При этом логарифм предельного коэффициента селективности, рассчитанного для промежутка времени 5,26 мин с момента погружения электрода в раствор, составляет –5,98 и –5,34 для 10^{-2} *M* и 10^{-1} *M* растворов хлорида кальция соответственно, что хорошо согласуется с экспериментально определенными значениями неискаженного коэффициента селективности $\left(\lg\left(K_{\mathrm{Bu_4N^+,\ Ca^{2+}}}^{\mathrm{Pot}}\right)^{\mathrm{MSSM}} = -5{,}81\right)$.

Таким образом, необходимым условием корректной оценки коэффициентов селективности из данных по динамике изменения потенциала в случае разнозарядных ионов является правильный выбор модели состояния ионообменника в фазе мембраны.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes / Y. Umezawa [et al.] // Pure & Appl. Chem. 2000. Vol. 72, № 10. P. 1851–2082.
2. The influence of the extraction processes on the functioning of liquid and film membrane ion-selective electrodes / E. M. Rakhman'ko [et al.] // Selective Electrode Rev. 1991. Vol. 13. P. 5–111.
3. *Егоров В. В.* Ионоселективные жидкостные электроды: проблемы описания и экспериментального определения селективности // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52, № 2. С. 37–52.
4. *Егоров В. В., Здрачек Е. А., Назаров В. А.* Потенциометрические коэффициенты селективности: проблемы экспериментального определения // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 6. С. 596–603.
5. *Morf W. E., Pretsch E., Rooij N. F.* Theory and computer simulation of the time-dependent selectivity behavior of polymeric membrane ion-selective electrodes // J. Electroanal. Chem. 2008. Vol. 614. P. 15–23.
6. *Egorov V. V., Zdrachek E. A., Nazarov V. A.* Improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients // Anal. Chem. 2014. Vol. 86. P. 3693–3696.
7. Selectivity of polymer membrane-based ion-selective electrodes: self-consistent model describing the potentiometric response in mixed ion solutions of different charge / E. Bakker [et al.] // Anal. Chem. 1994. Vol. 66. P. 3021–3030.
8. *Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E.* The phase-boundary potential model // Talanta. 2004. Vol. 63. P. 3–20.
9. *Bakker E.* Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes // Anal. Chem. 1997. Vol. 69, № 6. P. 1061–1069.
10. *Морф В.* Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М., 1985.
11. *Egorov V. V., Zdrachek E. A., Nazarov V. A.* Methods for estimation of generalized diffusion parameter at membrane-solution interface // Electroanalysis. 2012. Vol. 24. P. 76–84.

12. *Zdrachek E. A., Nazarov V. A., Egorov V. V.* Generalized diffusion parameter: main factors of influence and application for estimation of selectivity coefficients for highly selective electrodes // Electroanalysis. 2015. Vol. 27. P. 693–702.

13. Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised / C. Fontas [et al.] // J. Membr. Sci. 2007. Vol. 290. P. 62–72.

Поступила в редакцию 12.03.2015.

Елена Анатольевна Здрачек – младший научный сотрудник лаборатории ионометрии и химической метрологии учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем».

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ионометрии и химической метрологии учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем».

Валентин Александрович Назаров – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионометрии и химической метрологии учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем».

УДК 544.654.076.324.2

Т. А. АВЧИННИКОВА, С. М. РАБЧИНСКИЙ, П. В.ЧУЛКИН, Е. А. СТРЕЛЬЦОВ, Г. А. РАГОЙША

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРИД-АНИОНОВ НА ПЛАТИНЕ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ *s*-МЕТАЛЛОВ

Исследовано влияние природы катиона на анодное окисление хлорид-анионов в концентрированных водных растворах хлоридов *s*-металлов. Установлено увеличение плотности тока обмена и уменьшение тафелевского коэффициента в рядах LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl и $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$. Кинетические закономерности в указанных рядах коррелируют с изменением энтальпии гидратации катиона *s*-металла. Наибольшую скорость анодной реакции обеспечивают катионы, наименее склонные к гидратации (Cs^+ и Rb^+ – в первом ряду, Ba^{2+} и Sr^{2+} – во втором ряду), а катионам Li^+ и Mg^{2+}, образующим наиболее прочные гидраты, соответствуют наименьшие скорости анодной реакции в каждом из рядов галогенидов. Эффекты катионов в анодной реакции объяснены влиянием гидратации катионов на характер ионных пар, образуемых ими с хлорид-анионами. Катионы не адсорбируются на платиновом аноде, но оказывают влияние на анодную реакцию посредством взаимодействия с адсорбирующимися анионами.

Ключевые слова: хлориды; анодное окисление; катионы *s*-металлов; ток обмена; вольтамперометрия.

Effect of the cation nature has been investigated in chloride anodic oxidation in concentrated aqueous solutions of *s*-metal chlorides. The exchange current density increases, while the Tafel coefficient decreases in the two series of chlorides: LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl and $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$. Cations with the lowest capacity for hydration (Cs^+ and Rb^+ – in the first series, Ba^{2+} and Sr^{2+} – in the second series) are efficient promoters of the anodic reaction, while the cations that form the most stable hydrates (Li^+ and Mg^{2+}) provide the lowest anodic oxidation rate in each series of the chlorides. The effects of cations have been attributed to differences in ion pairing with chloride of the differently hydrated cations. Cations do not adsorb on Pt anode, but affect the anodic reaction by their interaction with the adsorbing anions.

Key words: chlorides; anodic oxidation; *s*-metal cations; exchange current; voltammetry.

Большое практическое значение хлорного электролиза обусловливает поиск стабильных и электрокаталитически активных анодов, а также изучение механизма и кинетических особенностей реакции анодного окисления хлорид-анионов [1–3]. Механизм электрохимического выделения молекулярного хлора детально исследовался прежде всего на поверхности платины, графита и на оксидно-рутениевых анодах (ОРТА). На Pt-электроде наиболее вероятным является механизм, включающий стадии разряда и электрохимической десорбции [1, 2]: $Cl^- - e^- = Cl_{ad}$; $Cl_{ad} + Cl^- - e^- = Cl_2$.

В зависимости от степени заполнения поверхности электрода адатомами хлора (Cl_{ad}) и кислорода, а также ряда других параметров лимитировать процесс могут как первая, так и вторая стадия. Выделение хлора на графитовом электроде является примером процесса с безбарьерным протеканием медленной стадии при небольшой степени заполнения поверхности анода адатомами хлора [4]. На ОРТА электрохимическое выделение хлора включает три стадии: $Cl^- - e^- = Cl_{ad}$; $Cl_{ad} - e^- = (Cl_{ad})^{+1}$; $Cl^- + (Cl_{ad})^{+1} = Cl_2$, причем медленной является вторая стадия [3].

Несмотря на большое количество работ, посвященных процессу анодного выделения молекулярного хлора, многие фундаментальные вопросы по данной тематике требуют дальнейших исследований. В частности, не исследовался вопрос об электрокаталитическом влиянии природы катионов металлов на процесс окисления хлорид-анионов. Отчасти это связано с тем обстоятельством, что, исходя из общих представлений, следует считать маловероятным взаимодействие положительно заряженных ионов металлов с поверхностью анода, находящейся под высоким положительным потенциалом в условиях электрохимической поляризации. В то же время исследования, проведенные нами ранее [5], показали, что введение катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в раствор KCl приводит к снижению плотности тока обмена анодного разряда ионов хлора на Pt-электроде и изменению тафелевских наклонов поляризационных кривых, что свидетельствует об изменении механизма реакции. Изучение Pt-электрода в концентрированных растворах хлоридов щелочных металлов методом потенциодинамической импедансной спектроскопии