

УДК 543.257.2

Е.М. РАХМАНЬКО, Ю.В. МАТВЕЙЧУК, В.В. ЯСИНЕЦКИЙ

РОДАНИДНАЯ ФУНКЦИЯ ТЕТРАРОДАНОЦИНК-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ ТРИНОНИЛОКТАДЕЦИЛАММОНИЯ

The occurrence of the ligand (thiocyanate) response of the tetrathiocyanozincate-selective film electrode based on a higher quaternary ammonium salt (TNODA+I-) was explained by the exchange replacement of zinc thiocyanate ions by thiocyanate ions from the membrane to the near-electrode layer. The determination limit of the electrode was explained by the dissociation of the ionophore. Ligand (thiocyanate) response of the tetrathiocyanozincate-selective film electrode on the background of high concentrations $ZnCl_2$ have high slope and more low limit of revelation, that is perspective for determination of thiocyanate-ions.

Ионоселективные электроды (ИСЭ), обратимые к анионным комплексам металлов, способны проявлять четко выраженные лигандные функции в растворах, не содержащих ионов соответствующего металла или содержащих их в фиксированной концентрации. Лигандные функции ИСЭ проявляют на анионы $HgCl_3^-$, $HgBr_3^-$, HgI_3^- , $BiBr_4^-$, BiI_4^- , $PdBr_3^-$, CdI_4^{2-} , $CdBr_4^{2-}$, $CdCl_4^{2-}$. Характерно это и для тетрароданоцинк-селективного электрода, роданидная функция которого интересна в прикладном плане. Связано это с тем, что селективность такого электрода, выступающего в качестве роданидного, выше селективности пленочного электрода на основе роданида четвертичной аммониевой соли (ЧАС) в присутствии гидрофобных анионов ClO_4^- , NO_3^- , Br^- , I^- [1–4].

В настоящей работе представлены результаты исследования «чистой» роданидной функции, а также роданидной функции на фоне постоянных концентраций ионов цинка тетрароданоцинк-селективного электрода на основе высоколипофильного тринилоктадециламмония (ТНОДА+I-) в форме ассоциата с ионами $[Zn(NCS)_4]^{2-}$.

Экспериментальная часть

В качестве реагентов применяли соляную кислоту х. ч., хлорид калия х. ч., металлический цинк ч. д. а., 99,95 %, роданид аммония х. ч.

Построение градуировочных графиков осуществляли измерением потенциала пары электродов в диапазоне концентраций цинка 10^{-2} – 10^{-8} моль/л при фиксированной концентрации роданид-ионов. Растворы с концентрацией цинка 10^{-2} , 10^{-3} моль/л готовили по навеске металла ($\pm 0,0005$ г) с использованием аналитических весов ВЛР-200М, растворенного в минимальном объеме соляной кислоты, а растворы меньшей концентрации – последовательным разбавлением раствором роданида аммония соответствующей концентрации.

Исходные растворы для изучения роданидной функции на фоне постоянной концентрации цинка получали следующим образом: в мерных колбах на 1000 или 500 мл готовили фоновые растворы $ZnCl_2$ концентрацией 5, 1, 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} моль/л по точной навеске металла ($\pm 0,00005$ г), растворенного в минимальном объеме соляной кислоты. Фоновые растворы $ZnCl_2$ 10^{-4} , 10^{-5} моль/л получали разбавлением более концентрированных и хранили не более 3–4 сут. Исходный раствор, содержащий 1 моль/л SCN^- на фоне различных концентраций цинка, готовили следующим образом: в мерную колбу на 100 мл вносили навеску роданида аммония ($\pm 0,00005$ г) и доводили объем раствора до метки фоновым раствором. Растворы с меньшей концентрацией SCN^- получали последовательным разбавлением в два раза фоновым раствором цинка соответствующей концентрации.

Для изготовления мембран ИСЭ применяли поливинилхлорид (ПВХ) марки Fluka, тетрагидрофуран ч. д. а., дополнительно очищенный перегонкой по методике [5], ТНОДА с содержанием основного вещества не менее 99,7 %. В качестве пластификатора мембран использовали дибутилфталат (ДФБ) марки Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Germany с содержанием основного вещества не менее 99 %, который перегоняли при пониженном давлении. Измерения проводили на иономере И-160. В качестве электрода сравнения был взят хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ, заполненный насыщенным при температуре измерений раствором хлорида калия.

Методика изготовления ИСЭ приведена в работе [6]. Индикаторный электрод представляет собой трубку из ПВХ с наклеенной на один торец поливинилхлоридной мембраной, содержащей 4,8 % электроактивного вещества, пластифицированной ДБФ. Во второй торец электрода ввинчен токовод из роданированной серебряной проволоки, а в трубку налит 10^{-3} моль/л раствор $ZnCl_2$ на фоне 10^{-1} моль/л NH_4SCN (для тетраданоцинкат-селективного электрода) или 10^{-3} моль/л раствор NH_4SCN (для роданидного электрода).

Для измерения мембранных потенциалов ИСЭ использовали электрохимическую цепь с переносом. Таким образом, гальваническую ячейку для тетраданоцинкат-селективного электрода можно представить в следующем виде:



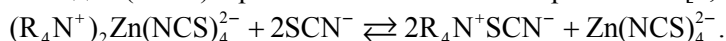
Гальваническая ячейка для SCN^- -селективного электрода выглядит следующим образом:



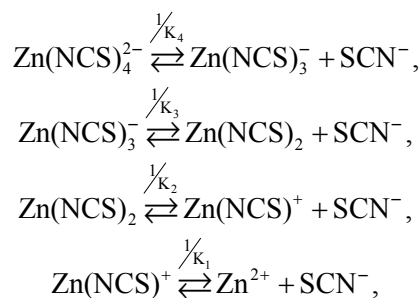
Результаты и их обсуждение

Электроды на основе (ТНОДА) $^+_2[Zn(NCS)_4]^{2-}$ имеют нормальную цинкроданидную функцию на линейном участке градуировочных графиков с наклоном $28 \div 31$ мВ/ pC_{Zn}^{2+} в диапазоне концентраций NH_4SCN от $5 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Время отклика электродов составляло $20 \div 30$ с.

Изменение потенциала $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ -селективных электродов в растворах лигандов объясняется двумя факторами: вытеснением роданид-ионами комплексных анионов $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ в приэлектродный слой и участием лигандов (SCN^-) в равновесии комплексообразования [2, 4, 6]



Вытесняемый в приэлектродный слой $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ находится в равновесии с другими комплексными формами и катионом цинка:



где K_4, K_3, K_2, K_1 – ступенчатые константы устойчивости соответствующих комплексов цинка [7].

Роданидная функция $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ -селективного электрода описывается уравнением [2, 6]:

$$E = E^0 + \frac{\Theta}{3} \lg \frac{[(R_4N)_2Zn(NCS)_4] \cdot [SCN^-]^2 \cdot f_{Zn(NCS)_4}^{2-}}{4K_{2SCN^-}^{T Zn(NCS)_4^{2-}} \cdot \alpha^2}, \quad (1)$$

где E – потенциал электрода; $K_{2SCN^-}^{T Zn(NCS)_4^{2-}}$ – термодинамическая константа обмена; $f_{Zn(NCS)_4}^{2-}$ – коэффициент активности; $\Theta = 29$ мВ; α – коэффициент побочной реакции, характеризующий отношение общей концентрации вытесненных ионов цинка к концентрации комплекса $Zn(NCS)_4^{2-}$.

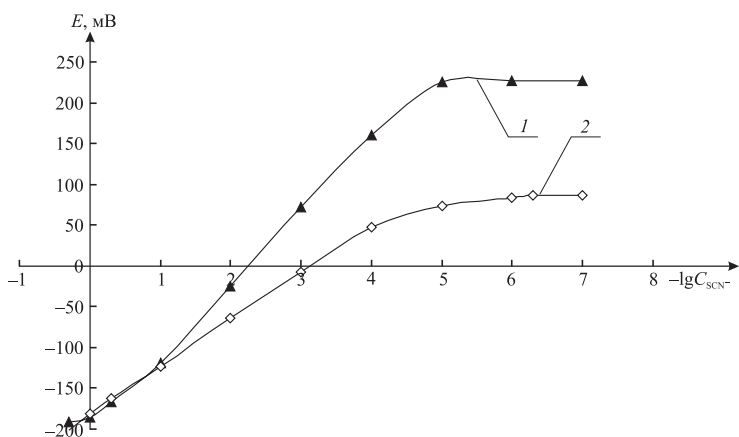


Рис. 1. Роданидная функция: 1 – $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ -селективного электрода, 2 – роданидного электрода

Рассчитанный наклон роданидной функции по уравнению (1) должен быть равен 96÷97 мВ [2, 6].

Экспериментальный наклон роданидной функции $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ -СЭ (рис. 1, кривая 1) в отсутствие в анализируемых растворах Zn^{2+} в диапазоне концентраций $SCN^- 10^{-1} \div 10^{-3}$ моль/л составляет 94÷97 мВ/р C_{SCN^-} , при концентрации SCN^- от 10^{-3} до 10^{-4} моль/л он равен 88 мВ/р C_{SCN^-} . Концентрации роданид-ионов $1 \div 10^{-1}$ моль/л соответствует наклон 67 мВ/р C_{SCN^-} . Нижний предел обнаружения (НПО) составляет 10^{-5} моль/л. Время отклика электрода не превышает 2 мин.

Таким образом, экспериментальный наклон роданидной функции тетрароданоцинкат-селективного электрода в области концентраций $10^{-1} \div 10^{-4}$ моль/л близок к теоретически рассчитанной величине по уравнению (1). Высокие концентрации роданид-ионов приводят к снижению наклона до 60÷80 мВ [2, 6].

При низких концентрациях роданид-ионов (до 10^{-2} моль/л) большинство вышедших из мембраны комплексов диссоциируют практически полностью. С повышением концентрации роданид-ионов увеличивается выход $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ -комплекса из мембраны и снижается потенциал, т. е. проявляется анионная функция (SCN^- выполняют роль мешающих) [2, 3].

На рис. 1 (кривая 2) представлен градуировочный график SCN^- -селективного электрода. Наклон на его линейном участке равен 55÷58 мВ/р C_{SCN^-} . Предел обнаружения составляет $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л, что ниже по сравнению с пределом обнаружения, полученным с помощью $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ -СЭ, используемого в качестве SCN^- -селективного. Роданидные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей могут успешно конкурировать по пределам обнаружения с электродами на основе различных ионофоров [8].

Высокая селективность тетрароданоцинкат-селективного электрода к роданид-ионам обусловлена тем, что SCN^- образуют с цинком значительно лучше экстрагирующиеся комплексные анионы, чем ацидокомплексы с конкурирующими анионами. Ранее показано [4], что роданидный электрод более чувствителен к перхлорат-, чем к роданид-ионам. Коэффициенты селективности роданидного электрода по отношению к ионам ClO_4^- , I^- , Br^- , Cl^- равны 8,0, 0,2, $2 \cdot 10^{-3}$ и $8 \cdot 10^{-3}$ соответственно. Величина коэффициента селективности $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ -СЭ в 10÷40 раз ниже по сравнению с роданидным.

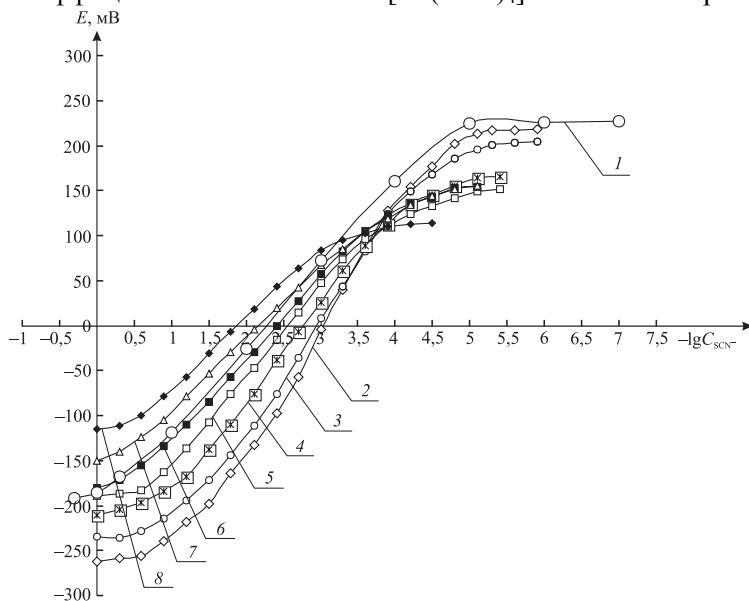


Рис. 2. Роданидная функция в отсутствие ионов цинка в растворе (1) и при постоянной их концентрации (моль/л): 2 – $5 \cdot 10^{-1}$, 3 – $1 \cdot 10^{-1}$, 4 – 10^{-1} , 5 – 10^{-2} , 6 – 10^{-3} , 7 – 10^{-4} , 8 – 10^{-5}

Однако более интересна не «чистая» роданидная функция, а роданидная функция на фоне постоянной концентрации ионов цинка (рис. 2), так как согласно [3] функция такого типа отличается большими стабильностью и селективностью к SCN^- , повышающимися с ростом концентрации ионов цинка.

Потенциал электрода определяется существованием в растворе различных комплексных частиц:

$$E_1 = E^0 + \Theta \cdot \lg \frac{[Zn^{2+}] \cdot [CNS^-]^4}{K_{1-4}},$$

$$E_2 = E^0 + \Theta \cdot \lg \frac{[ZnNCS^+] \cdot [CNS^-]^3}{K_{2-4}},$$

$$E_3 = E^0 + \Theta \cdot \lg \frac{[Zn(NCS)_2] \cdot [CNS^-]^2}{K_{3,4}},$$

$$E_4 = E^0 + \Theta \cdot \lg \frac{[Zn(NCS)_3^-] \cdot [CNS^-]}{K_4},$$

$$E_5 = E^0 + \Theta \cdot \lg[\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}].$$

Роданидную функцию $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ -селективных электродов ($\Theta=29$ мВ) в растворах лигандов на фоне постоянной концентрации ионов цинка можно описать следующими уравнениями:

$$E_1 = E_1^0 + 4 \cdot \Theta \cdot \lg[\text{CNS}^-],$$

$$E_2 = E_2^0 + 3 \cdot \Theta \cdot \lg[\text{CNS}^-],$$

$$E_3 = E_3^0 + 2 \cdot \Theta \cdot \lg[\text{CNS}^-],$$

$$E_4 = E_4^0 + \Theta \cdot \lg[\text{CNS}^-],$$

$$E_5 = E_5^0 + \Theta \cdot \lg[\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+}] = \text{const.}$$

Из представленных графиков (см. рис. 2) видно, что с ростом фоновой концентрации ионов цинка от 10^{-5} до 5 моль/л потенциал существенно уменьшается, что можно объяснить увеличением доли $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$. При высоких концентрациях SCN^- (более 0,2 моль/л) на графиках наблюдается отклонение от линейности. Полученные результаты можно объяснить тем, что находящийся в растворе цинк практически полностью связан с SCN^- в $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$, что подтверждается теоретическими расчетами [7], представленными в виде кривых распределения (рис. 3), рассчитанных для условия $[\text{SCN}^-] \gg 4[\text{Zn}^{2+}]$. Из рис. 3 видно, что уже при концентрации SCN^- 0,5 моль/л 80 % цинка связано в $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Однако не совсем понятно, почему при высоких концентрациях цинка в фоне (5 моль/л) наклон снижается еще больше, хотя можно было бы предположить обратное.

В таблице приведены значения экспериментально полученных наклонов роданидной функции и НПО тетрароданоцинкат-селективного электрода, используемого в качестве SCN^- -селективного, на фоне постоянных концентраций цинка. Полученные значения согласуются с данными [1], согласно которым в присутствии цинка (10^{-4} моль/л) наклон роданидной функции $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ -СЭ в интервале концентраций роданид-ионов $10^{-1} \div 10^{-2}$ моль/л составляет 92 мВ/р C_{SCN^-} , а при концентрации SCN^- $3 \cdot 10^{-3} \div 10^{-4}$ моль/л – 115 мВ/р C_{SCN^-} .

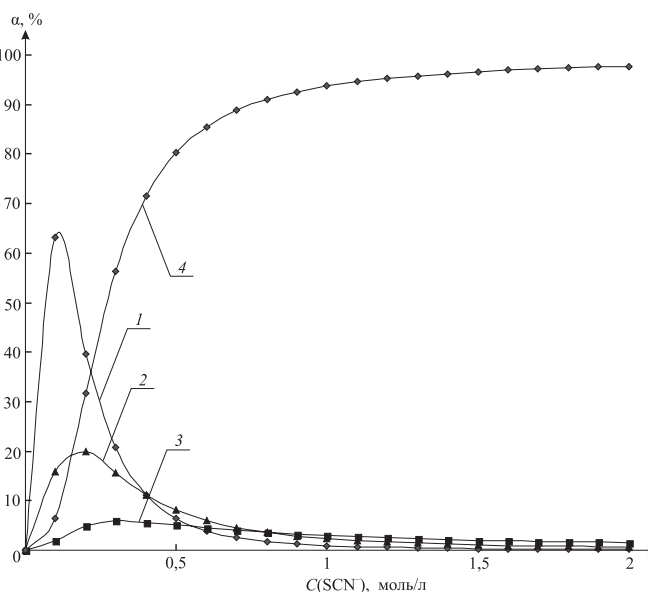


Рис. 3. Распределение различных роданидных комплексов цинка в зависимости от концентрации SCN^- :
1 – ZnNCS^+ , 2 – $[\text{Zn}(\text{NCS})_2]^0$, 3 – $[\text{Zn}(\text{NCS})_3]^-$, 4 – $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$

Наклоны роданидной функции и НПО тетрароданоцинкат-СЭ

Фон, $C_{\text{Zn}^{2+}}$, моль/л	Наклон, мВ/р C_{SCN^-} , в диапазоне $C(\text{SCN}^-)$, моль/л					НПО, моль/л
	$1 \div 10^{-1}$	$10^{-1} \div 10^{-2}$	$10^{-2} \div 10^{-3}$	$10^{-3} \div 10^{-4}$	$10^{-4} \div 10^{-5}$	
5	28	95	137	134	72	$6,6 \cdot 10^{-6}$
1	27	87	128	125	60	$6,8 \cdot 10^{-6}$
10^{-1}	32	100	110	110	42	$7,9 \cdot 10^{-6}$
10^{-2}	36	104	103	80	30	10^{-5}
10^{-3}	54	95	90	77	26	$1,6 \cdot 10^{-5}$
10^{-4}	55	97	82	63	29	$1,6 \cdot 10^{-5}$
10^{-5}	30	95	69	38	–	$1,3 \cdot 10^{-4}$

Пределы обнаружения SCN^- увеличиваются по мере уменьшения фоновой концентрации ионов цинка. Несмотря на аномальные наклоны, роданидная функция хорошо воспроизводится, что позволяет рекомендовать такие электроды для прямых потенциометрических измерений.

Лигандная функция $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ -селективного электрода обусловлена обменным вытеснением роданид-ионами цинкроданидных ионов из мембраны в приэлектродный слой раствора. Роданидная

функция $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ -селективного электрода на фоне 1 и 5 моль/л ZnCl_2 имеет высокий наклон и более низкие пределы обнаружения, что является перспективным для определения роданид-ионов.

1. Егоров В.В., Рахманько Е.М., Гулевич А.Л. и др. // Координационная химия. 2002. Т. 28. № 10. С. 754.
2. Рахманько Е.М., Ломако В.Л., Поклонская Т.Е. и др. // ЖАХ. 1995. Т. 50. № 2. С. 200.
3. Рахманько Е.М. Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Мн., 1994.
4. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Ломако В.Л. // ЖАХ. 1981. Т. 36. Вып. 7. С. 1305.
5. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла. М., 1966.
6. Таразевич М.Я. Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Мн., 2006.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.
8. Ganjali M.R., Norouzi P., Faridbod F., Pourjavid M.R. // J. of the Iran. Chem. Soc. 2007. Vol. 4. № 1. P. 1.

Поступила в редакцию 15.02.11.

Евгений Михайлович Рахманько – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии.

Юлия Владимировна Матвейчук – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – Е.М. Рахманько.

Валерий Владимирович Ясинецкий – кандидат химических наук, доцент кафедры химии Могилевского государственного университета продовольствия.