

ШАБАРИН А. А., МАТЮШКИНА Ю. И., САЖИНА О. П., САНАЕВ А. О.

**ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ (II)
В ВИДЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ**

Аннотация. Показана возможность ионометрического определения Cd (II) в виде галогенидных анионных комплексов. Изучены основные характеристики ионоселективного электрода. Установлено, что определению не мешают катионы Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} до 50-ти кратных избытков. Относительное стандартное отклонение при определении кадмия (II) на уровне $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л в присутствии ряда посторонних ионов не превышает 0,06.

Ключевые слова: ионометрическое определение, ионоселективный электрод, селективность определения, кадмий (II).

SHABARIN A. A., MATYUSHKINA YU. I., SAZHINA O. P., SANAEV A. O.

**IONOMETRIC DETERMINATION OF CADMIUM (II)
IN THE FORM OF HALIDE ANION COMPLEXES**

Abstract. The possibility of ionometric determination of Cd (II) in the form of halide anion complexes was shown. The main characteristics of the ion-selective electrode were studied. It is found that cations Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} up to 50 fold excess do not prevent the determination. The relative standard deviation for the determination of cadmium (II) at $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol / l in the presence of other ions is no more than 0,06.

Keywords: ionometric determination, ion selective electrode, selectivity, cadmium (II).

Введение. Хозяйственная деятельность человека всегда была сопряжена с воздействием его на окружающую среду. Все ускоряющееся развитие химической и других отраслей промышленности, широкое применение ископаемого сырья, расширение использования различных видов транспорта, в первую очередь автомобильного, сопровождается поступлением в окружающую среду больших количеств различных химических соединений, в том числе соединений тяжелых металлов. Проблема, связанная с определением их содержания, состоит в том, что многие из них образуют токсичные соли и поэтому допускаются в водах и других объектах окружающей среды лишь в очень малых концентрациях, и, следовательно, для их определения требуются чувствительные методы анализа. Одним из токсичных и загрязняющих окружающую среду элементов является кадмий. Этот элемент присутствует в сточных водах гальванических производств и многих металлургических предприятий, отраслях тяжелой и легкой промышленности и др. Он широко распространен в окружающей среде, а его накопление представляет угрозу здоровью. Кадмий относится к суперэкоотоксикантам [1]. Предельно допустимые

концентрации его соединений малы. В этой связи разработка простых, избирательных, экспрессных и высокочувствительных методов их определения особенно актуальна. Данным критериям отвечает потенциометрия с ионоселективными электродами (ИСЭ), позволяющая анализировать мутные и окрашенные растворы и регистрировать аналитический сигнал в проточном и проточно-инжекционном анализе [2; 3], позволяющем полностью автоматизировать все стадии аналитического процесса.

Целью работы является изучение возможности ионометрического определения кадмия в виде его галогенидных анионных комплексов.

Экспериментальная часть. Исходные 0,1 М растворы хлорида, иодида и бромида кадмия готовили по точной навеске из соответствующих солей марки ч.д.а. Рабочие растворы в интервале концентраций $3 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л получали последовательным разбавлением исходного фоновыми электролитами. В качестве последних использовали растворы KCl, KBr, KI в интервале концентраций $3 \cdot 10^{-3}$ – 3 моль/л. Другие соли, используемые в работе, также готовили по точным навескам из реактивов марки х.ч. и ч.д.а.

Потенциометрические измерения проводили с помощью потенциометра HI 2211 «HANNA» с электродной парой, состоящей из вспомогательного хлоридсеребряного и индикаторного электродов. В качестве последнего использовали ИСЭ с жидкостной мембраной на основе нитробензольного раствора хлорида тетрадециламмония, который изготавливали согласно [4]. Концентрацию Cd (II) в анализируемых объектах рассчитывали по формуле метода ограничивающих растворов [5].

Результаты и их обсуждение. Катионы тяжелых и переходных металлов имеют высокую склонность к комплексообразованию, поэтому целесообразно для их ионометрического определения применять электроды, селективные к их анионным комплексам, которые образуются при введении в анализируемый раствор избытка комплексообразующего вещества [6-8].

Нами изучена возможность ионометрического определения кадмия (II) в виде его галогенидных комплексов (хлоридных, бромидных, иодидных). Концентрации лигандов варьировали в интервале $3 \cdot 10^{-3}$ – 3 моль/л для хлоридных и бромидных комплексов и $3 \cdot 10^{-3}$ – 0,3 моль/л – для иодидных комплексов. Во всех случаях были получены анионные электродные функции. Электрохимические характеристики ИСЭ при определении Cd (II) в виде хлоридных комплексов представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что при содержании в растворе хлорида калия в количестве $3 \cdot 10^{-3}$ – 3 моль/л крутизна (S) электродной функции $E = f(pC_{Cd(II)})$ уменьшается от 53 до 25 мВ/рС, что свидетельствует об увеличении доли двухзарядных комплексных ионов состава $[CdCl_4]^{2-}$. Линейность градуировочного графика расширяется от 2,0 – 3,5 (на фоне $3 \cdot 10^{-3}$

моль/л KCl) до 2,0 – 5,0 ед. рС (на фоне 1 моль/л KCl), предел обнаружения уменьшается и составляет $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Полученные закономерности обусловлены тем, что по мере увеличения концентрации хлорид-ионов происходит более полное комплексообразование кадмия (II).

Таблица 1

Влияние концентрации хлорида калия на характеристики ИСЭ для определения Cd (II)

Концентрация KCl, моль/л	Характеристики ИСЭ		
	Крутизна электродной функции $E = f(pC_{Cd(II)}),$ мВ/рС	Предел обнаружения, моль/л	Линейный диапазон измеряемых концентраций, ед. рС
$3 \cdot 10^{-3}$	53±2	$1 \cdot 10^{-4}$	2,0 – 3,5
$1 \cdot 10^{-2}$	42±2	$7 \cdot 10^{-5}$	2,0 – 3,5
$2 \cdot 10^{-2}$	38±2	$8 \cdot 10^{-5}$	2,0 – 3,5
$1 \cdot 10^{-1}$	30±2	$7 \cdot 10^{-6}$	2,0 – 4,5
$3 \cdot 10^{-1}$	30±2	$4 \cdot 10^{-6}$	2,0 – 4,5
$7 \cdot 10^{-1}$	27±2	$5 \cdot 10^{-6}$	2,0 – 4,5
1	28±2	$2 \cdot 10^{-6}$	2,0 – 5,0
3	25±2	$4 \cdot 10^{-6}$	2,0 – 4,5

Дальнейшее повышение концентрации лигандов в растворе до 3 моль/л ведет к уменьшению крутизны электродной функции (25±2 мВ/рС), предела обнаружения ($4 \cdot 10^{-6}$ моль/л), интервала линейности градуировочного графика (2,0 – 4,5 ед. рС).

Таким образом, по данным эксперимента, оптимальная фоновая концентрация хлорида калия составила 1,0 моль/л. В этих условиях крутизна электродной функции равна 28±2 мВ/рС. Это дает возможность предположить, что потенциалопределяющим является комплексный тетрахлоорокадмиат (II) анион. Предел обнаружения равен $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, интервал линейности градуировочного графика равен 2,0 – 5,0 ед. рС.

Аналогичные зависимости были получены при применении в качестве лигандов бромид-ионов. Определение ионов кадмия в виде иодидных комплексов целесообразно проводить на фоне 0,1 моль/л иодида калия. В данных условиях крутизна электродной функции равна 32±2 мВ/рС, предел обнаружения – $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, интервал линейности градуировочного графика составляет 2,0 – 5,0 ед. рС.

В природных и технологических объектах наряду с потенциалопределяющими ионами часто присутствуют посторонние, которые могут оказывать негативное влияние на их определение.

Поэтому в работе изучена селективность определения Cd (II) в присутствии Zn (II), Cu (II), Ca (II), Al (III). Их концентрация в растворе варьировалась от 0,005 до 0,083 моль/л для

Zn (II) и Ca (II), от 0,099 до 0,16 моль/л для Cu (II) и от 0,032 до 0,055 для Al (III). Эксперимент проведен при постоянной фоновой концентрации хлорида калия (1 моль/л) в серии растворов хлорида кадмия (II).

Чтобы исключить влияние посторонних анионов на характеристики ИСЭ, изучаемые катионы в анализируемый раствор вводили в виде хлоридных форм.

По экспериментальным данным рассчитаны формальные значения коэффициентов потенциометрической селективности (см. табл. 2).

Установлено, что присутствие в растворе небольших количеств ионов Ca^{2+} , Al^{3+} практически не оказывают влияния на результаты анализа. Так, на фоне 0,045 М Ca^{2+} и 0,03 М Al^{3+} электродные характеристики изменяются несущественно. Введение в раствор Cu^{2+} и Zn^{2+} сопровождается уменьшением крутизны электродной функции и интервала линейности градуировочного графика, увеличением нижнего предела обнаружения. Особенно отчетливо это проявляется в случае ионов цинка. Так, на фоне 0,028 моль/л Zn^{2+} ($S=10\pm 2$) мВ/рС, линейность градуировочного графика сужается на порядок. Влияние рассмотренных катионов на результаты ионометрического определения кадмия (II) может быть обусловлено протеканием побочных конкурирующих реакций с образованием соответствующих хлоридных комплексов металлов. Так, Ca (II) и Al (III) не образуют хлоридных комплексов, поэтому их присутствие в растворе не сказывается на результатах анализа. Хлоридные комплексы меди и цинка менее прочные, нежели $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, что следует из значений констант нестойкости [9]. Однако экспериментально установлено, что определение Cd (II) затруднительно в присутствии Zn (II). Вероятно, следует учитывать не только устойчивость соответствующих комплексов в водном растворе, но и их гидрофобность, склонность к экстракции в органическую фазу мембраны электрода.

Таблица 2

**Характеристики жидкостного ИСЭ для определения кадмия (II)
в присутствии некоторых катионов**

Посторонний катион, его концентрация, моль/л	Электродные характеристики			Коэффициент потенциометрической селективности, (K_{ij})
	Крутизна электродной функции $E=f(pC_{\text{Cd(II)}})$ мВ/рС	Предел обнаружения, моль/л	Линейный диапазон измеряемых концентраций, ед. рС	
Zn^{2+} 0,005	27±2	$6 \cdot 10^{-5}$	2,0 – 3,5	$2 \cdot 10^{-4}$
0,014	19±2	$6 \cdot 10^{-5}$	2,0 – 4,0	$2 \cdot 10^{-3}$
0,028	10±2	$6 \cdot 10^{-6}$	3,0 – 5,0	$1 \cdot 10^{-4}$
0,045	20±2	$3 \cdot 10^{-4}$	2,0 – 3,0	$1 \cdot 10^{-2}$
0,083	17±2	$4 \cdot 10^{-4}$	2,0 – 3,0	$6 \cdot 10^{-3}$

Посторонний катион, его концентрация, моль/л	Электродные характеристики			Коэффициент потенциометрической селективности, (K _{ij})
	Крутизна электродной функции E=f (pC _{Cd(II)}) мВ/рС	Предел обнаружения, моль/л	Линейный диапазон измеряемых концентраций, ед. рС	
Cu ²⁺ 0,0099	22±2	9·10 ⁻⁶	3,5 – 4,5	3·10 ⁻³
0,019	25±2	7·10 ⁻⁶	2,0 – 4,5	1·10 ⁻³
0,038	23±2	4·10 ⁻⁵	2,0 – 4,0	6·10 ⁻⁴
0,07	18±2	5·10 ⁻⁵	2,0 – 4,0	3·10 ⁻⁴
0,16	21±2	7·10 ⁻⁶	3,0 – 4,5	6·10 ⁻⁴
Ca ²⁺ 0,005	26±2	7·10 ⁻⁶	2,0 – 4,5	3·10 ⁻³
0,014	30±2	1·10 ⁻⁵	2,0 – 4,5	5·10 ⁻³
0,028	39±2	2·10 ⁻⁵	3,0 – 4,0	3·10 ⁻³
0,045	29±2	8·10 ⁻⁶	2,0 – 4,5	5·10 ⁻⁴
0,083	33±2	8·10 ⁻⁶	2,0 – 4,5	2·10 ⁻⁴
Al ³⁺ 0,0032	40±2	3·10 ⁻⁶	2,0 – 5,0	3·10 ⁻³
0,0065	49±2	6·10 ⁻⁶	2,0 – 4,5	3·10 ⁻³
0,01	30±2	3·10 ⁻⁶	2,0 – 4,5	2·10 ⁻³
0,03	30±2	2·10 ⁻⁶	2,0 – 4,5	1·10 ⁻³
0,055	31±2	3·10 ⁻⁵	2,0 – 4,0	4·10 ⁻⁴

Проведенные исследования позволили определить содержание кадмия (II) в искусственно приготовленных растворах. Правильность определения подтверждена методом «введено-найдено» (табл. 3). Величина относительного стандартного отклонения не превышает 0,06.

Таблица 3

**Результаты ионометрического определения кадмия (II)
в искусственно приготовленных растворах (n = 3; P = 0,95)**

Введено, моль/л		Найдено Cd (II), моль/л	S _r
Cd (II)	Посторонний ион		
3,0·10 ⁻⁴	-----	(3,04 ± 0,04) · 10 ⁻⁴	0,020
3,0·10 ⁻⁴	Al ³⁺ 0,03	(2,90 ± 0,16) · 10 ⁻⁴	0,06
3,0·10 ⁻⁴	Zn ²⁺ 0,014	(3,20 ± 0,04) · 10 ⁻⁴	0,010
3,0·10 ⁻⁴	Cu ²⁺ 0,16	(3,30 ± 0,10) · 10 ⁻⁴	0,03
3,0·10 ⁻⁴	SO ₄ ²⁻ 0,118	(3,05 ± 0,05) · 10 ⁻⁴	0,020

Таким образом, разработанная нами методика позволяет определить содержание кадмия на уровне до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Присутствие посторонних ионов, таких как Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , не мешает определению до 50-ти кратных избытков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Детков В. П., Швоева О. П., Савин С. Б. Тест метод раздельного определения ртути (II), кадмия и свинца из одной пробы на волокнистом сорбенте ПАНВ-АВ-17 // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61, № 8. – С. 880–885.
2. Гурьев М. А., Зюзина Л. Ф., Шабарин А. А. Проточно-инжекционное определение некоторых азотсодержащих лекарственных препаратов // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т. 53, № 10. – С. 1098–1102.
3. Шабарин А. А., Русяева Ю. И., Лазарева О. П. Проточно-инжекционное определение некоторых физиологически активных аминов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46, № 8. – С. 141–143.
4. Русяева Ю. И., Шабарин А. А., Лазарева О. П. Ионметрическое определение цинка и кадмия в сплавах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2002. – Т. 68, № 6. – С. 12–14.
5. Шабарин А. А., Сунин А. Н., Русяева Ю. И. Ионметрическое определение физиологически активных аминов хлоридселективными электродами // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49, № 12. – С. 22–24.
6. Русяева Ю. И., Шабарин А. А., Лазарева О. П. Ионметрическое определение молибдена (VI) // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 12. – С. 20–23.
7. Шабарин А. А., Матюшкина Ю. И., Лазарева О. П. и др. Ионметрическое определение молибдена (VI) в растворах травления // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 82, №4. – С. 25–27.
8. Матюшкина Ю. И., Шабарин А. А., Лазарева О. П. Ионметрическое определение железа (III) в овощах и фруктах // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59, № 3. – С. 22–25.
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с.