

ГРИГОРЬЕВА Е. И., МАТЮШКИНА Ю. И., ШАБАРИН А. А., САЖИНА О. П.
ВЛИЯНИЕ КО-ИОНОВ НА ПОТЕНЦИАЛ ИОДИД-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

Аннотация. Исследовано влияние некоторых неорганических и органических катионов на величину потенциала и электрохимические характеристики иодид-селективного электрода. Обсуждены возможные причины искажения электродной функции на фоне Fe^{3+} , Cu^{2+} , папаверина, тиамина, но-шпы, димедрола.

Ключевые слова: ионоселективный электрод, ко-ионы, крутизна электродной функции, интервал линейности градуировочного графика, предел обнаружения, коэффициент распределения.

GRIGORIEVA E. I., MATYUSHKINA YU. I., SHABARIN A. A., SAZHINA O. P.
EFFECT OF CO-IONS ON IODIDE-SELECTIVE ELECTRODE POTENTIAL

Abstract. The effect of some inorganic and organic cations on the value of the potential and the electrochemical characteristics of the iodide selective electrode was investigated. The possible causes of distortion of the electrode function in the presence of Fe^{3+} , Cu^{2+} , papaverine, thiamine, drotaverine, diphenylhydramine are discussed.

Keywords: ion-selective electrode, co-ions, electrode slope, linearity of calibration curve range, limit of detection, partition coefficient.

Введение. Потенциометрия с ионоселективными электродами играет важную роль в решении задач аналитической химии, в том числе таких актуальных, как анализ объектов окружающей среды. Это простой и надежный метод продолжает интенсивно развиваться, а область его применения все больше расширяется.

Ионоселективные электроды в своем большинстве не являются специфичными. На величину потенциала могут оказывать влияние посторонние ионы, присутствующие в реальном объекте. Поэтому разработка любого ионоселективного электрода сопровождается изучением его селективности.

До последнего времени при рассмотрении функционирования ионоселективных электродов обычно оперировали только величинами коэффициентов потенциометрической селективности, характеризующими мешающее влияние ионов одинакового с основным ионом знака заряда. При этом предполагалось, что присутствие в мембране ионообменника исключает влияние противоположно заряженных ионов (ко-ионов). На практике же оказалось, что влияние ко-ионов на вид электродной функции может быть весьма значительным [1–4]. Поэтому в ряде случаев при оценке рабочих характеристик ИСЭ на

основе жидких ионообменников необходимо исследование этого фактора наряду с определением коэффициентов селективности.

Поэтому целью работы является изучение влияния ко-ионов на величину потенциала иодид-селективного электрода.

Экспериментальная часть. Исходный раствор иодида калия (х.ч.) готовили по точной навеске. Растворы меньшей концентрации получали путем последовательного разбавления исходного дистиллированной водой.

Для изготовления ионоселективных электродов (ИСЭ) использовали электродно-активные вещества хлорид тетрадециламмония (ТДАХ) $[(C_{10}H_{21})_4N^+]Cl^-$, тетрафенилборат тетрабутиламмония (ТБАТФБ) $[(C_4H_9)_4N^+][B(C_6H_5)_4N^-]$. В качестве их растворителей применяли нитробензол (НБ) $C_6H_5NO_2$ (ч.д.а.).

В работе использованы: сульфаты натрия (х.ч.), цинка (х.ч.), меди (ч.д.а.), хрома (III) (х.ч.), железа (III) (х.ч.), нитрат серебра (х.ч.), которые готовили по точной навеске; а также гидрохлорид β -диэтиламиноэтилового эфира п-аминобензойной кислоты (новокаин), 2-гидроксиэтил-триметиламмоний хлорид (холина хлорид), 1-(3,4-диметоксибензил)-6,7-диметоксиизохинолина гидрохлорид (папаверин), 1-(3,4-диэтоксibenзилиден)-6,7-диэтокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин гидрохлорид (но-шпа), N,N-диметил-2-(дифенилметокси)-этиламина гидрохлорид (димедрол), 3-[(4-амино-2-метил-5-пиримидил)метил]-5-(2-гидроксиэтил)-4-метил-тиазол хлорид (тиамин).

Потенциометрические измерения проводили с помощью универсального милливольтметра рН-метра рН-121 с электродной парой, состоящей из вспомогательного хлоридсеребряного и индикаторного электродов. В качестве иодид-селективного использовали ионоселективный электрод с жидкостной мембраной на основе 10^{-2} М нитробензольного раствора хлорида тетрадециламмония, изготовленный согласно [5]. Раствором сравнения служил 10^{-2} М КСl. Для определения концентрации катионов четвертично-аммониевых солей применяли ионоселективный электрод с жидкостной мембраной на основе тетрафенилбората тетрабутиламмония. ТБАТФБ получали путем смешивания 1,00 мл 10^{-2} М раствора иодида тетрабутиламмония и 1,00 мл $2 \cdot 10^{-2}$ М раствора тетрафенилбората натрия (ТФБН) и последующего растворения образовавшегося осадка в 1,00 мл нитробензола. В качестве раствора сравнения использовали $2 \cdot 10^{-2}$ М раствор ТФБН. Для определения хлорид-ионов в растворах в качестве индикаторного применяли серебряный электрод.

Содержание катионов четвертично-аммониевых солей в водных растворах определяли потенциометрическим титрованием тетрафенилборатом натрия с применением в качестве

детектора ИСЭ на основе ТБАТФБ. Предварительно устанавливали точную концентрацию ТФБН потенциометрическим титрованием 10^{-2} М раствора AgNO_3 . Для определения содержания хлорид-ионов в растворах использовали потенциометрическое титрование раствора AgNO_3 с использованием серебряного электрода.

Для осуществления обменной экстракции смешивали нитробензол и $2 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор соответствующего ко-иона (соотношение органической и водной фаз 1:5). Концентрацию четвертично-аммониевых солей (ЧАС) и физиологически активных аминов (ФАА) в органической фазе определяли по разности их концентраций в водной фазе до и после экстракции. Коэффициент распределения находили по формуле:

$$D = 5 \cdot (B - A) / A,$$

где В – концентрация вещества в водной фазе до экстракции, моль/л;

А – концентрация вещества в водной фазе после экстракции, моль/л.

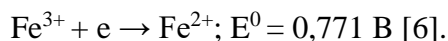
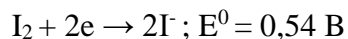
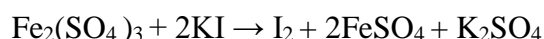
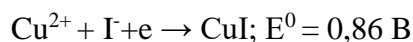
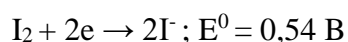
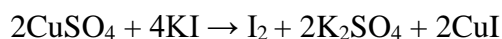
Результаты и их обсуждение. Влияние ко-ионов оценивалось по изменению электродной функции $E = f p C_{I^-}$, величины потенциала индикаторного электрода, а также электрохимических характеристик. Концентрацию посторонних веществ варьировали в пределах от $9,7 \cdot 10^{-4}$ до $8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Все измерения проводили на фоне $2 \cdot 10^{-2}$ М Na_2SO_4 , создающего определенную ионную силу раствора.

Экспериментально установлено, что практически не влияют на потенциал иодид-селективного электрода катионы Zn^{2+} и Cr^{3+} (см. табл. 1), поскольку они в среде данного состава не образуют устойчивых комплексных соединений. Существенное воздействие, проявляющееся в резком сужении интервала линейности градуировочного графика (до 3–4,3 ед.рС), оказывают ионы Fe^{3+} и Cu^{2+} . Причем, гораздо более значительным оказывается их воздействие на потенциал ИСЭ в концентрированных растворах иодида калия. Так, значение потенциала иодид-СЭ в 0,1 М растворе и при содержании $8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л Fe^{3+} уменьшается примерно на 340 мВ, при содержании $8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л Cu^{2+} – на 350 мВ. Тогда как в 10^{-4} М растворе I⁻ и при указанном содержании железа (III) потенциал электрода уменьшается на 25 мВ, на фоне меди (II) – на 30 мВ.

Влияние неорганических катионов на характеристики иодид-селективного электрода

Посторонний ион и его концентрация, моль/л		Электродные характеристики		
		Крутизна электродной функции, мВ/рС	Линейный диапазон градуировочного графика, ед.рС	Предел обнаружения, моль/л
—		54±2	1–4,3	2·10 ⁻⁵
Zn ²⁺	9,7·10 ⁻⁴	60±2	1–4,3	1·10 ⁻⁵
	1,9·10 ⁻³	60±2	1–4,3	2·10 ⁻⁵
	8,9·10 ⁻³	60±2	1–4,3	2·10 ⁻⁵
Cu ²⁺	9,7·10 ⁻⁴	58±2	2–4,3	2·10 ⁻⁵
	1,9·10 ⁻³	55±2	2,3–4,3	3·10 ⁻⁵
	8,9·10 ⁻³	52±2	3–4,3	2·10 ⁻⁵
Fe ³⁺	9,7·10 ⁻⁴	58±2	2–4,3	1·10 ⁻⁵
	1,9·10 ⁻³	60±2	2,3–4,3	1·10 ⁻⁵
	8,9·10 ⁻³	60±2	3–4,3	3·10 ⁻⁵
Cr ³⁺	9,7·10 ⁻⁴	58±2	1–4,3	2·10 ⁻⁵
	1,9·10 ⁻³	60±2	1–4,3	2·10 ⁻⁵
	8,9·10 ⁻³	58±2	1–4,3	2·10 ⁻⁵

Подобное изменение величины потенциала ИСЭ обусловлено протеканием следующих окислительно-восстановительных процессов:



В результате уменьшается концентрация иодид-ионов и, как следствие, изменяется потенциал ИСЭ.

Органические катионы вводились в исследуемые растворы в хлоридной или гидрохлоридной форме. Предварительно было установлено, что присутствие в растворе хлорид-ионов не искажает электродную функцию fpC_{I^-} . Поэтому возможное влияние папаверина, тиамин, но-шпы, димедрола, новокаина, холина на величину потенциала

иодид-селективного электрода и электрохимические характеристики обусловлено воздействием органического катиона.

Экспериментально показано, что характер влияния четвертично-аммониевых солей и физиологически активных аминов на электродную функцию fpC_{I^-} различен (см. табл. 2) и зависит от их строения, концентрации, способности экстрагироваться в органическую фазу. Так, практически не изменяют электрохимических характеристик катионы новокаина и холина. Гораздо более сильному изменению подвергаются электродные параметры на фоне папаверина, тиамин, но-шпы и димедрола. Причем, в растворах с высокой концентрацией потенциалоопределяющего иона величина потенциала индикаторного электрода увеличивается, в разбавленных растворах – уменьшается: увеличение ΔE в интервале концентраций иодид-ионов $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л составляет 20 – 25 мВ в присутствии тиамин и папаверин, 5 – 25 мВ – в присутствии димедрола и но-шпы. Понижение ΔE в $1 \cdot 10^{-4}$ М растворе I^- достигает 25 мВ. Интервал линейности градуировочного графика наиболее существенно (до 1 – 3,3 ед.рС) уменьшается при наличии папаверин и тиамин, наименее (до 1 – 4 ед.рС) – при наличии но-шпы и димедрола. Следует отметить, что величина крутизны электродной функции на фоне всех изученных концентраций органических катионов варьируется в пределах 50 – 60 мВ/рС.

Таблица 2

Влияние органических катионов на характеристики иодид-селективного электрода

Постороннее вещество и его концентрация, моль/л		Электродные характеристики		
		Крутизна электродной функции, мВ/рС	Линейный диапазон градуировочного графика, ед.рС	Предел обнаружения, моль/л
—		54±2	1–4,3	$2 \cdot 10^{-5}$
Папаверин	$9,7 \cdot 10^{-4}$	60±2	1–4,3	$1 \cdot 10^{-5}$
	$1,9 \cdot 10^{-3}$	60±2	1–4,3	$2 \cdot 10^{-5}$
	$8,9 \cdot 10^{-3}$	59±2	1–3,3	$2 \cdot 10^{-4}$
Тиамин	$9,7 \cdot 10^{-4}$	56±2	1–4,3	$2 \cdot 10^{-5}$
	$1,9 \cdot 10^{-3}$	55±2	1–4	$3 \cdot 10^{-5}$
	$8,9 \cdot 10^{-3}$	56±2	1–3,3	$2 \cdot 10^{-4}$
Но-шпа	$9,7 \cdot 10^{-4}$	55±2	1–4,3	$1 \cdot 10^{-5}$
	$1,9 \cdot 10^{-3}$	52±2	1–4,3	$1 \cdot 10^{-5}$
	$8,9 \cdot 10^{-3}$	50±2	1–4	$3 \cdot 10^{-5}$
Димедрол	$9,7 \cdot 10^{-4}$	58±2	1–4,3	$2 \cdot 10^{-5}$
	$1,9 \cdot 10^{-3}$	52±2	1–4,3	$2 \cdot 10^{-5}$
	$8,9 \cdot 10^{-3}$	55±2	1–4	$2 \cdot 10^{-5}$

Постороннее вещество и его концентрация, моль/л		Электродные характеристики		
		Крутизна электродной функции, мВ/рС	Линейный диапазон градуировочного графика, ед.рС	Предел обнаружения, моль/л
Новокаин	$9,7 \cdot 10^{-4}$	58 ± 2	1–4,3	$2 \cdot 10^{-5}$
	$1,9 \cdot 10^{-3}$	56 ± 2	1–4,3	$1 \cdot 10^{-5}$
	$8,9 \cdot 10^{-3}$	58 ± 2	1–4,3	$2 \cdot 10^{-5}$
Холин	$9,7 \cdot 10^{-4}$	58 ± 2	1–4,3	$2 \cdot 10^{-5}$
	$1,9 \cdot 10^{-3}$	56 ± 2	1–4,3	$2 \cdot 10^{-5}$
	$8,9 \cdot 10^{-3}$	58 ± 2	1–4,3	$4 \cdot 10^{-5}$

Для анионоселективного электрода описанные выше экспериментальные данные можно объяснить следующим образом. Рост величины потенциала электрода свидетельствует об уменьшении концентрации потенциалоопределяющего иона, что обусловлено образованием ионного ассоциата иодид-иона с органическим катионом и экстракцией комплекса в органическую фазу мембраны электрода, что в конечном итоге приводит к снижению содержания определяемого иона в исследуемом растворе. Достаточно резкое уменьшение потенциала в растворах с концентрациями близкими к пределу обнаружения свидетельствует о снижении чувствительности электрода, которое и проявляется в сужении интервала линейности градуировочного графика $f_p C_{i-}$. В данном случае определяющим, вероятно, является экстракция крупных катионов органических оснований или физиологически активных аминов в мембрану электрода, сопровождающаяся нейтрализацией заряда. Экспериментально найденные значения коэффициентов распределения (см. табл. 3) подтверждают правильность подобного утверждения.

Таблица 3

Коэффициенты распределения хлоридов ЧАС и ФАА в системе нитробензол – вода.

Исходные концентрации органических веществ в одной фазе: $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Вещество	$C \cdot 10^{-3}$, моль/л (водная фаза)	$C \cdot 10^{-3}$, моль/л (органич. фаза)	D
Папаверин	0,80	6,00	$7,5 \pm 0,5$
Тиамин	0,92	2,40	$2,6 \pm 0,6$
Но-шпа	1,46	2,54	$1,7 \pm 0,1$
Димедрол	1,91	0,46	$0,24 \pm 0,04$
Новокаин	1,96	0,18	$0,09 \pm 0,03$
Холин	2,00	0,10	$0,05 \pm 0,5$

Действительно, в ряду «папаверин – тиамин – но-шпа – димедрол – новокаин – холин» значения D уменьшаются от 7,5 до 0,05. Слабо экстрагирующиеся новокаин и холин, имеющие $D < 1$, практически не влияют на характеристики ИСЭ и результаты анализа. Крупные гидрофобные органические катионы, для которых $D > 0,1$, способны существенно исказить электродную функцию иодид-селективного электрода.

Таким образом, при оценке рабочих характеристик ИСЭ необходимо исследовать влияние не только ионов, одинаковых с потенциалопределяющим ионом знака зарядом, но и влияние ко-ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jyo A., Fukamachi K., Koga W., Ishibashi N. The Influence of a Co-ion in the Potential of Liquid Ion-exchanger Membrane Electrode // Bull. chem. Soc. Japan. – 1997. – Vol. 50, No. 3. – P. 670.
2. Егоров В. В., Павловская Е. Я., Луцки Я. Ф. Влияние анионов на потенциал Са-селективных электродов на основе жидких катионообменников // Журнал аналитической химии. – 1992. – Т. 47, № 12. – С. 2011–2015.
3. Егоров В. В., Репин В. А. Влияние ко-ионов на функционирование ионоселективных электродов на основе жидких ионообменников // Журнал аналитической химии. – 1992. – Т. 47, № 2. – С. 351–357.
4. Гурьев И. А., Зюзина Л. Ф., Русяева Ю. И. Влияние катионов органических оснований на функционирование цинкхлоридных селективных электродов // Электрохимия. – 1998. – Т.34, № 11. – С. 1370–1373.
5. Русяева Ю. И., Шабарин А. А., Лазарева О. П. Ионметрическое определение молибдена (VI) // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2010. – Т. 53, № 12. – С. 20–23.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: НД «Альянс», 2007. – 448 с.