

УДК 544.6.076.327

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

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ СЕЛЕКТИВНОСТИ ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Предложен новый метод определения потенциометрических коэффициентов селективности, позволяющий на основании анализа динамики изменения потенциала в растворе постороннего иона получить неискаженные коэффициенты селективности, характеризующие истинную селективность мембран, обусловленную только термодинамикой процесса распределения основного и постороннего ионов между органической фазой мембраны и водной фазой исследуемого раствора, и не зависящие от конкретных условий проведения измерений. Полученные значения коэффициентов селективности хорошо согласуются со значениями коэффициентов селективности, предварительно определенными модифицированным методом отдельных растворов – методом Баккера. Согласно методу Баккера ионообменник в мембране изначально должен быть переведен в форму не определяемого, а имеющего наименьшее сродство к фазе мембраны постороннего иона. Преимуществом предложенного метода по отношению к методу Баккера является возможность его применения для коммерчески доступных электродов, мембрана которых находится в форме определяемого иона.

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

A new method for determination of unbiased potentiometric selectivity coefficients is proposed. The method is based on the analysis of time dependence of the ion-selective electrode response in the solution of interfering ions and allows to obtain selectivity coefficients characterizing the true membrane selectivity that is conditioned only by the thermodynamics of primary and interfering ions partition between membrane and sample solution phases and does not depend on measurement conditions. Obtained selectivity coefficients values are in good agreement with those determined by Bakker's modified separate solution method, according to which ion-exchanger in the membrane phase should be initially converted not to primary ion form, but to the form of interfering ion that has less affinity to membrane phase. The advantage of the proposed method over Bakker's one is the possibility to apply it for commercially available electrodes which membranes are in primary ion form.

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

Корректные значения коэффициентов селективности ($K_{A,B}^{\text{Pot}}$) необходимы как для оценки влияния посторонних ионов на потенциал ионселективного электрода (ИСЭ) в исследуемом растворе, так и для оптимизации структуры синтезируемых ионофоров и состава мембраны. Согласно рекомендациям ИЮПАК коэффициент селективности рассчитывается на основании величин потенциалов ИСЭ, регистрируемых в смешанных растворах основного A и постороннего B ионов (методы смешанных растворов) или в отдельных растворах ионов A и B (методы отдельных растворов). При этом пять из шести рекомендуемых методов основаны на решении расширенного уравнения Никольского [1, 2]:

$$E = E_A^0 + \frac{2,303RT}{z_A F} \lg (a_A + K_{A,B}^{\text{Pot}} a_B^{z_A/z_B}), \quad (1)$$

где E – потенциал ИСЭ в исследуемом растворе, E_A^0 – стандартный электродный потенциал, соответствующий ЭДС гальванической ячейки в растворе определяемого иона с активностью, равной единице, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, a_A и a_B – активность определяемого и постороннего ионов в исследуемом растворе, z_A и z_B – зарядные числа соответствующих ионов.

Кроме того, имеется метод согласованных потенциалов, который рассматривает коэффициент селективности как отношение приращения активностей основного и постороннего ионов, приводящих к равному изменению потенциала ИСЭ, находящегося в растворе определяемого иона. Этот метод является чисто эмпирическим, не имеет никакого теоретического обоснования, и определяемые с его помощью коэффициенты селективности очень сильно зависят от условий определения.

Исходя из уравнения Никольского, коэффициенты селективности для пары однозарядных ионов должны быть постоянными и не зависеть ни от условий, ни от метода определения. Известно, однако, что условия определения могут оказывать сильное влияние на коэффициенты селективности [3]. Дело в том, что уравнение Никольского, полученное для стеклянного электрода при рассмотрении ионообменного процесса на границе мембрана – исследуемый раствор для пары однозарядных ионов A и B , основано на предположении, что единственным значимым результатом данного процесса является уменьшение активности основного иона A во внешнем слое мембраны ИСЭ. Однако данное допущение, справедливое для стеклянных электродов, далеко не всегда соблюдается в случае ИСЭ с пленочными мембранами. А именно влияние посторонних ионов на потенциал ИСЭ обусловлено не только уменьшением активности определяемых ионов во внешнем слое мембраны (фактор, учитываемый теорией Никольского), но и возрастанием их активности в приэлектродном слое исследуемого раствора (фактор, не принимаемый во внимание теорией Никольского). При этом в случае высокоселективных электродов именно приращение концентрации основного иона в приэлектродном слое исследуемого раствора определяет потенциал ИСЭ в растворе постороннего иона, и электрод проявляет в растворах посторонних ионов функцию с наклоном, гораздо ниже нернстовского, в то время как неперменным условием использования уравнения Никольского для расчета коэффициентов селективности является наличие теоретического нернстовского наклона электродной функции как для основного, так и для постороннего иона. В связи с этим общепринятые методы ИЮПАК позволяют определить лишь «искаженные» значения коэффициентов селективности, которые, как правило, завышены, сильно нивелированы, зависят от уровня концентраций основного и постороннего ионов в растворе [3], а также, как было показано в [4], от времени измерения.

Нами показано, что приращение концентрации основного иона в приэлектродном слое раствора может быть учтено при графическом анализе зависимости потенциала ИСЭ в растворе постороннего иона от времени измерения, в результате чего предельные (термодинамически обусловленные) коэффициенты селективности могут быть корректно определены.

Теоретическое обоснование метода

При погружении ИСЭ, обратимого к иону A , в раствор постороннего иона B на границе мембрана – исследуемый раствор протекает ионообменный процесс



который характеризуется константой ионного обмена K_A^B :

$$K_A^B = \frac{c'_A \cdot \bar{c}_B}{c_A \cdot \bar{c}'_B}, \quad (3)$$

где c'_A , c'_B , \bar{c}_A , \bar{c}_B – концентрации ионов A и B в поверхностных слоях исследуемого раствора и мембраны соответственно.

Протекание ионообменного процесса (2) приводит к возникновению градиентов концентраций ионов A и B в фазах исследуемого раствора и мембраны, что в свою очередь приводит к возникновению диффузионных потоков: иона A , направленного от межфазовой границы в объем раствора, и иона B , направленного от поверхности мембраны в глубину мембраны. В условиях стационарного состояния потоки ионов A и B равны по модулю, следовательно, справедливо равенство

$$\frac{D_A \cdot c'_A}{\delta_A} = \frac{\bar{D}_B \cdot \bar{c}'_B}{\bar{\delta}_B}, \quad (4)$$

где D_A , \bar{D}_B – коэффициенты диффузии ионов A и B в фазах исследуемого раствора и мембраны, δ_A , $\bar{\delta}_B$ – толщина диффузионных слоев в соответствующих фазах.

В случае высокоселективных электродов, когда ионный обмен протекает слабо, справедливы следующие допущения:

1) концентрация основного иона A в поверхностном слое мембраны \bar{c}_A остается практически неизменной и равна c_R^{tot} – общей концентрации ионообменника в мембране;

2) концентрация постороннего иона B в приэлектродном слое раствора остается практически неизменной и равна общей концентрации иона B в исследуемом растворе, $c'_B = c_B$.

Тогда, в соответствии с уравнениями (3) и (4), концентрация иона A в приэлектродном слое исследуемого раствора может быть описана уравнением

$$c'_A = \sqrt{K_A^B \cdot c_B \cdot \overline{c_R^{\text{tot}}} \cdot \frac{\overline{D_B} \cdot \delta_A}{D_A \cdot \overline{\delta_B}}}. \quad (5)$$

Толщина диффузионного слоя в водной фазе определяется режимом перемешивания и не зависит от времени. В то же время толщина диффузионного слоя в фазе мембраны является функцией времени [5]:

$$\overline{\delta_B} = f(t) = \sqrt{\pi \cdot \overline{D_B} \cdot t}, \quad (6)$$

где t – время измерения потенциала в растворе постороннего иона.

Следовательно, принимая во внимание уравнения (5) и (6), концентрация основного иона в приэлектродном слое также является функцией времени:

$$c'_A = \left(K_A^B \cdot c_B \cdot \overline{c_R^{\text{tot}}} \cdot \frac{\delta_A}{D_A} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{\overline{D_B}}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot t^{-\frac{1}{4}} = k \cdot t^{-\frac{1}{4}}, \quad (7)$$

а потенциал электрода в растворе постороннего иона (7) может быть представлен как

$$E_B = E_A^0 \pm \frac{2,303RT}{F} \lg \left(k \cdot t^{-\frac{1}{4}} + K_{A,B}^{\text{Pot}} \cdot c_B \right), \quad (8)$$

где знаки «+» и «-» используются при рассмотрении положительно и отрицательно заряженных ионов соответственно.

В то же время, согласно (1), потенциал в растворе постороннего иона описывается уравнением

$$E_B = E_A^0 \pm \frac{2,303RT}{F} \lg \left[\left(K_{A,B}^{\text{Pot}} \right)_{\text{exp}} \cdot c_B \right], \quad (9)$$

где $\left(K_{A,B}^{\text{Pot}} \right)_{\text{exp}}$ – экспериментально определяемое методами ИЮПАК значение коэффициента селективности.

Очевидно, что значения коэффициентов селективности $\left(K_{A,B}^{\text{Pot}} \right)_{\text{exp}}$, экспериментально определяемые рекомендованным ИЮПАК методом отдельных растворов, будут превышать значения предельных термодинамически обусловленных коэффициентов селективности $K_{A,B}^{\text{Pot}}$, поскольку уравнение Никольского – Эйзенмана, лежащее в основе проводимых расчетов, не учитывает фактор приращения концентрации основного иона в приэлектродном слое исследуемого раствора. Кроме того, экспериментальные значения коэффициентов селективности будут зависеть от условий измерения (уровня концентрации постороннего иона, условий перемешивания исследуемого раствора, времени измерения).

Принимая во внимание уравнения (8) и (9), легко показать, что при фиксированной концентрации иона B экспериментально определяемые коэффициенты селективности являются линейной функцией времени измерения потенциала в растворе постороннего иона в степени минус $\frac{1}{4}$:

$$\left(K_{A,B}^{\text{Pot}} \right)_{\text{exp}} = K_{A,B}^{\text{Pot}} + k' \cdot t^{-\frac{1}{4}},$$

где $k' = k/c_B$.

Таким образом, экспериментально определяемые коэффициенты селективности $\left(K_{A,B}^{\text{Pot}} \right)_{\text{exp}}$ по мере увеличения времени измерения приближаются к своим предельным значениям $K_{A,B}^{\text{Pot}}$, которые могут быть найдены путем экстраполяции временной зависимости $\left(K_{A,B}^{\text{Pot}} \right)_{\text{exp}} = f \left(t^{-\frac{1}{4}} \right)$ на $t^{-\frac{1}{4}} \rightarrow 0$.

Экспериментальная часть

Материалы и оборудование. Для приготовления мембран ИСЭ использовались ПВХ в качестве связующего полимера, трис(2-этилгексил)фосфат в качестве пластификатора, тетраakis(4-хлорфенил)борат калия в качестве жидкого катионообменника, все – марки Fluka, Selectophore.

В качестве основного и постороннего ионов были выбраны ионы тетрабутиламмония Bu_4N^+ и натрия Na^+ . Такой выбор основного и постороннего ионов осуществлялся исходя из соображений, во-первых, достаточно высокой селективности ионселективного электрода к основному иону, во-вторых, гарантированного отсутствия примесей основного иона в используемых солях постороннего. Растворы Bu_4N^+ и Na^+ необходимой концентрации готовили из бромид тетрабутиламмония (Fluka A. G., puriss) и хлорида натрия (ч. д. а.).

Измерения значений ЭДС гальванической ячейки проводили при температуре 20 ± 2 °С. Внешним электродом сравнения являлся хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ, заполненный насыщенным раствором калия хлорида. ЭДС регистрировали с помощью рН-метра – иономера Экотест-120, совмещенного с персональным компьютером.

Методика измерений. Для определения предельных значений коэффициентов селективности модифицированным методом отдельных растворов [6] ИСЭ кондиционировали в течение ночи в растворе постороннего иона: Na^+ ($1 \cdot 10^{-1}$ М хлорид натрия), этот раствор использовали также в качестве внутреннего раствора сравнения. Измеряли значение потенциала ИСЭ в растворах иона Na^+ при двух концентрациях, отличающихся на порядок. Далее измеряли значения потенциалов электрода в растворах тетрабутиламмония. Из полученных значений потенциалов рассчитывались предельные значения коэффициентов селективности тетрабутиламмоний-СЭ по отношению к ионам Na^+ .

После завершения процедуры модифицированного метода отдельных растворов электроды помещали в раствор бромида тетрабутиламмония с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М на несколько часов для полного перевода ионообменника в форму этого иона. В качестве внутреннего раствора сравнения использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор бромида тетрабутиламмония.

Затем определяли коэффициенты селективности методом отдельных растворов. Перед проведением измерений электроды отмывали в дистиллированной воде. После этого их помещали в раствор бромида тетрабутиламмония с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М и кондиционировали до постоянного значения потенциала. Затем, отмыв электроды в дистиллированной воде, помещали их в раствор иона Na^+ , используя программу «Экотест», регистрировали значения потенциала электрода в течение 30 мин с интервалом в 30 с.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что значение потенциала тетрабутиламмоний-СЭ в растворе ионов Na^+ , сильно уступающих по селективности катионам тетрабутиламмония, характеризуется долговременным дрейфом.

На рис. 2 представлена зависимость от времени измерения коэффициента селективности тетрабутиламмоний-СЭ, экспериментально определяемого методом отдельных растворов, по отношению к ионам Na^+ . Видно, что значение коэффициента селективности не достигает постоянного значения и продолжает уменьшаться в течение всего времени измерения.

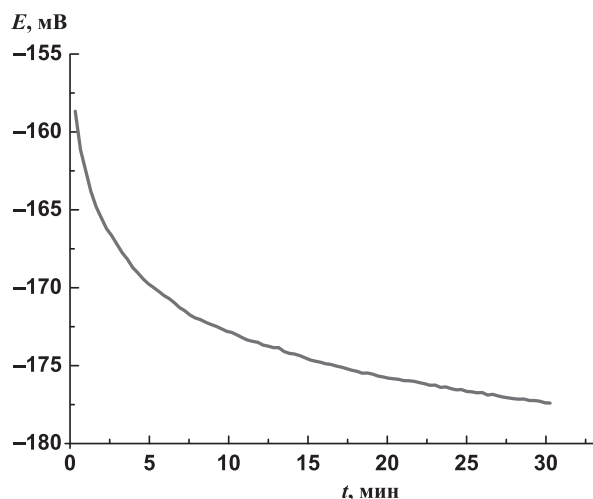


Рис. 1. Зависимость потенциала тетрабутиламмоний-СЭ в растворе 10^{-1} М хлорида натрия от времени измерения

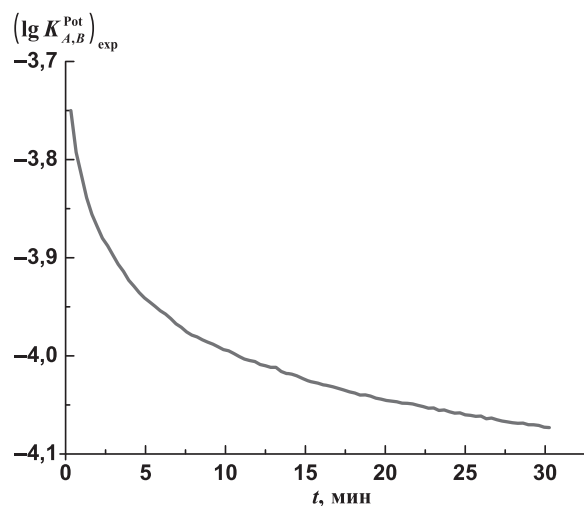


Рис. 2. Зависимость значения $(K_{A,B}^{Pot})_{exp}$ тетрабутиламмоний-СЭ, определяемого методом отдельных растворов, по отношению к иону Na^+ от времени измерения

При этом экспериментально измеренное значение коэффициента селективности даже при 30-минутной экспозиции значительно выше предельного, определенного модифицированным методом отдельных растворов [6]: $\left(\lg K_{\text{Bu}_4\text{N}^+, \text{Na}^+}^{\text{Pot}}\right)_{\text{Bakker}} = -4,54$, $\left(\lg K_{\text{Bu}_4\text{N}^+, \text{Na}^+}^{\text{Pot}}\right)_{\text{exp}} = -4,07$.

В то же время, в полном соответствии с изложенными выше теоретическими соображениями, зависимость экспериментально определяемого коэффициента селективности от времени в координатах $\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)_{\text{exp}} - t^{-\frac{1}{4}}$ является строго линейной (рис. 3), что позволяет определить предельное значение коэффициента селективности экстраполяцией полученной зависимости на $t^{-\frac{1}{4}} \rightarrow 0$.

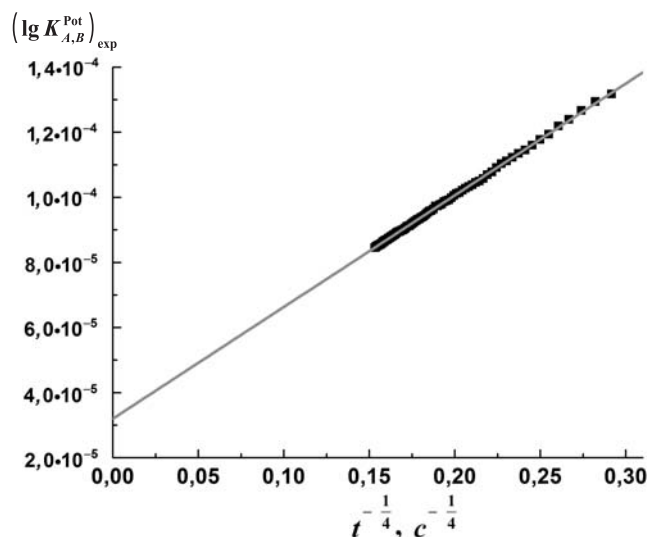


Рис. 3. Предельное значение коэффициента селективности тетрабутиламмоний-СЭ по отношению к иону Na^+ из временной зависимости $\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)_{\text{exp}}$, определяемого методом отдельных растворов

Значение логарифма предельного коэффициента селективности тетрабутиламмоний-СЭ по отношению к иону Na^+ , найденного путем экстраполяции временной зависимости $\left(K_{A,B}^{\text{Pot}}\right)_{\text{exp}} = f\left(t^{-\frac{1}{4}}\right)$ на $t^{-\frac{1}{4}} \rightarrow 0$, составляет $-4,49$ (см. рис. 3), что хорошо согласуется со значением коэффициента селективности, полученным методом Баккера [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X13M-016).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Buck P. R., Lindner E. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes // Pure & Appl. Chem. 1994. Vol. 66. № 12. P. 2527–2536.
2. Umezawa Y., Buhlmann P., Umezawa K., Tohda K., Amemiya S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I Inorganic cations // Pure & Appl. Chem. 2000. Vol. 72. № 10. P. 1851–2082.
3. Rakhman'ko E. M., Egorov V. V., Gulevich A. L., Lushchik Y. F. The influence of the extraction processes on the function of liquid and film membrane ion selective electrodes // Selective Electrode Rev. 1991. Vol. 13. P. 5–111.
4. 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. of Electroanal. Chem. 2008. Vol. 614. P. 15–23.
5. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М., 1985.
6. Bakker E. Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes // Anal. Chem. 1997. Vol. 69. № 6. P. 1061–1069.

Поступила в редакцию 04.07.13.

Елена Анатольевна Здрачек – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – В. В. Егоров.

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ионометрии и химической метрологии НИИ ФХП БГУ.

Валентин Александрович Назаров – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионометрии и химической метрологии НИИ ФХП БГУ.