

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 543.554.6

Е. М. РАХМАНЬКО, Н. Н. СЛЕПЦОВА, А. Р. ЦЫГАНОВ

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРА И ФОНА БРОМИД ИОНОВ
НА КАДМИЕВУЮ ФУНКЦИЮ ПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ
ТРИНОНИЛОКТАДЕЦИЛАММОНИЯ ТЕТРАБРОМКАДМИАТА**

Белорусский государственный университет

(Поступила в редакцию 05.02.2013)

Бромидные комплексы кадмия могут экстрагироваться не только анионообменником (высшим ЧАС), но и пластификатором (в виде нейтральных анионных комплексов). Это связано с тем, что нейтральные бромидные комплексы кадмия являются координационно ненасыщенными соединениями, которые хорошо экстрагируются электроднодонорными пластификаторами поливинилхлоридных мембран. Такая экстракция может приводить к двум негативным эффектам. Во-первых, к снижению концентрации ионов кадмия и, конечно, анионов $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ в приэлектродном слое, что в свою очередь приводит к уменьшению селективности и росту нижнего предела определения (НПО) электрода. Во-вторых, к завышению результатов анализа и резкому увеличению времени установления потенциала ионоселективного электрода (ИСЭ). Такая ситуация может возникнуть при контакте ИСЭ сначала с концентрированным раствором кадмия, а затем с раствором с более низкой его концентрацией. При погружении электрода в концентрированный раствор кадмия, где нахождение кадмия (в виде комплексов) достаточно велико, происходит его экстракция в фазу мембраны. Далее при его же контакте с более разбавленным раствором кадмия происходит обратная реакция, которая сопровождается выходом кадмия из фазы мембраны в приэлектродный слой, что и приводит к завышению результатов анализа и резкому увеличению времени установления потенциала ИСЭ. В связи с этим цель работы – выбор пластификатора, для которого нехарактерна молекулярная экстракция бромидных комплексов кадмия. Особое внимание уделено влиянию фона Br^- -ионов на НПО $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ. Как будет показано далее, фон Br^- -ионов двояко влияет на функционирование $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ.

Экспериментальная часть. В работе использовали бромид аммония, двухводный ацетат кадмия (ч. д. а), поливинилхлорид (ПВХ) Fluka A. G., технический тетрагидрофуран (ТГФ), который очищали по методике [1]. В качестве пластификаторов мембран ИСЭ использовали дибутил-(ДБФ) и дидецилфталаты (ДДФ), *o*-нитрофенилдециловый эфир (*o*-НФДЭ) и α -бромнафталин (α -БН) марки «ч. д. а.». Контроль на содержание примесей кислотного характера в пластификаторах, ПВХ и ТГФ осуществляли по методикам [2, 3]. В качестве ионообменника использовали иодид тринонилоктадециламмония (ТНОДА), синтез которого проводили путем ступенчатого алкилирования октадециламина йодистым нонилом по методике [4] и очищали от примесей аминного характера в экстракционной системе вода–ацетонитрил–октан [5]. Содержание основного вещества и примесей аминов в образце ЧАС контролировали по методикам [6, 7] и по результатам анализа составили 98,5 % и не более 0,03 % соответственно.

Пленочные мембраны для всех ИСЭ изготавливали по стандартной методике [8] с концентрацией электродноактивного вещества (ЭАВ) 0,01 М. Из полученной пленки вырезали диски диаметром 10–12 мм и приклеивали к цилиндрическим торцам поливинилхлоридных трубок

с помощью клеевой композиции ПВХ в ТГФ (1 г ПВХ в 10 мл ТГФ). В качестве внутреннего раствора сравнения для ИСЭ использовали раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-3}$ М ионов кадмия на фоне 0,36 М NH_4Br [9]. Перевод мембран в электродноактивную форму (ЭАФ) осуществляли путем их вымачивания во внутреннем растворе сравнения в течение 3 сут.

Исследование электродных функций ИСЭ производили путем последовательного погружения ИСЭ в растворы, содержащие переменные концентрации ионов кадмия ($1-1 \cdot 10^{-7}$ М) на фоне Br^- -ионов постоянной концентрации. Фоновые растворы NH_4Br готовили растворением точных навесок ($\pm 0,0002$ г) NH_4Br в дистиллированной воде. Исходные 1 М растворы $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ готовили путем растворения навесок ($\pm 0,0002$ г) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ фоновыми растворами NH_4Br , а более разбавленные растворы ($0,1-1 \cdot 10^{-7}$ М) – методом последовательного разбавления исходного (1 М) раствора.

Для измерения мембранных потенциалов ИСЭ использовали электрохимическую ячейку с переносом при постоянной температуре 20 ± 5 °С.

Ag, AgCl	KCl (насыщ.)	Исследуемый раствор	Мембрана $C_{(\text{K})2\text{CdBr}_4} = \text{const}$	Внутренний раствор ИСЭ: $C_{\text{Cd}^{+2}} = \text{const}$, $C_{\text{NH}_4\text{Br}} = \text{const}$	AgCl, Ag
-------------	-----------------	------------------------	---	---	----------

Измерения производили на иономере лабораторном И-160.1МП при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки ММ-5. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ.

По результатам измерений строили электродные функции – графические зависимости мембранного потенциала (E) от обратного логарифма общей молярной концентрации ионов кадмия в растворе ($-\lg C(\text{Cd}^{+2})_{\text{общ}}$). НПО электродов рассчитывали по формуле: $\text{НПО} = 10^{-\lg C(\text{Cd}^{+2})_{\text{общ}}}$, где $-\lg C(\text{Cd}^{+2})_{\text{общ}}$ определяли проецированием на ось абсцисс точки пересечения экстраполированных линейных участков электродной функции [10].

Результаты и их обсуждение. Графически полученные и статистически обработанные экспериментальные значения НПО представлены в таблице и на рис. 1 (n – количество опытов, P – доверительный интервал, равный 0,95).

Влияние природы пластификатора на НПО $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ на основе ТНОДА ($n = 10$, $P = 0,95$)

[Br ⁻], моль/л	НПО, моль/л				НПО _{теор} , моль/л
	α-БН	о-НФДЭ	ДДФ	ДБФ	
0,01	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$
0,05	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
0,1	$(1,3 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
0,3	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
1	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(2,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$
3	$(5,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(6,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(6,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(6,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$
5	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Анализ экспериментальных результатов показал, что для всех фоновых концентраций Br^- -ионов значения НПО снижаются в следующем ряду пластификаторов: ДБФ > ДДФ > о-НФДЭ > α-БН. При этом наиболее сильное падение НПО в вышеприведенном ряду пластификаторов отмечается для очень низких концентраций фона Br^- -ионов ($1 \cdot 10^{-2}$ – 0,1 М). При высоких же концентрациях (3–5 М) разницы между значениями НПО практически не наблюдается.

Кроме этого, как видно из рис. 1, рост концентрации фона Br^- -ионов двояко влияет на значения НПО $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ независимо от природы пластификатора. С одной стороны, рост концентрации Br^- -ионов, начиная с $1 \cdot 10^{-2}$ до некоторого значения ($\sim 0,1$ М), приводит к плавному уменьшению НПО, а с другой стороны – к резкому его увеличению при высоких концентрациях фона Br^- -ионов ($\sim 0,1-5$ М). Такое неоднозначное влияние концентрации фона Br^- -ионов на НПО $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ можно объяснить соответствующим изменением мольных долей бромидных комплексов кадмия от фоновой концентрации Br^- -ионов в растворе при постоянной концентрации

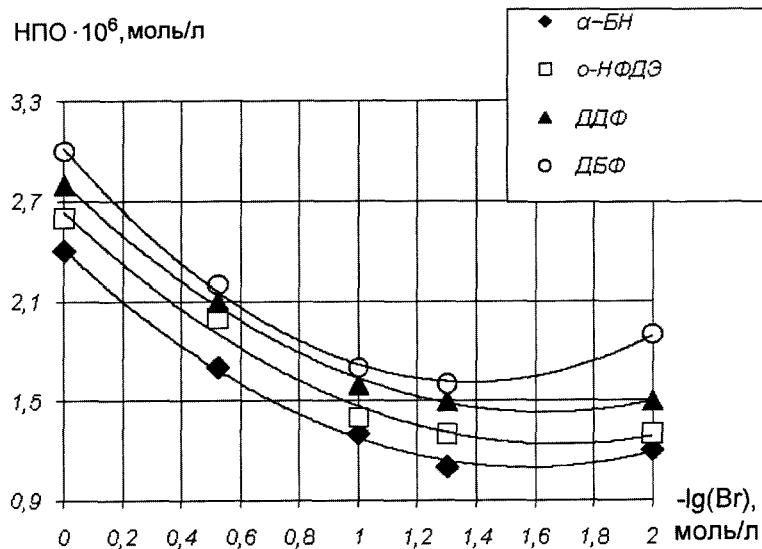


Рис. 1. Зависимость НПО $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ на основе ТНОДА от обратного логарифма концентрации Br^- -ионов для различных пластификаторов

Cd^{+2} -ионов, а также изменением равновесной концентрации $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -ионов в зависимости от общей концентрации ионов кадмия в растворе (рис. 2 и 3). Построение зависимостей (рис. 2 и 3) осуществлялось на основании расчетов по следующим базовым уравнениям в системе компьютерной алгебры (СКА) Mathematica 6.0:

$$\left\{ \begin{array}{l} b_1 = [\text{CdBr}^+] / [\text{Cd}^{+2}] / [\text{Br}^-], \\ b_2 = [\text{CdBr}_2] / [\text{Cd}^{+2}] / [\text{Br}^-]^2, \\ b_3 = [\text{CdBr}_3^-] / [\text{Cd}^{+2}] / [\text{Br}^-]^3, \\ b_4 = [\text{CdBr}_4^{2-}] / [\text{Cd}^{+2}] / [\text{Br}^-]^4, \\ C_{\text{Cd}}^{\text{общ}} = [\text{Cd}^{+2}] + [\text{CdBr}^+] + [\text{CdBr}_2] + [\text{CdBr}_3^-] + [\text{CdBr}_4^{2-}], \\ C_{\text{Br}}^{\text{общ}} = [\text{Br}^-] + [\text{CdBr}^+] + 2[\text{CdBr}_2] + 3[\text{CdBr}_3^-] + 4[\text{CdBr}_4^{2-}], \end{array} \right.$$

где b_1, b_2, b_3, b_4 – полные константы устойчивости бромидных комплексов кадмия, которые были взяты из справочника [11]; $[\text{Cd}^{+2}], [\text{Br}^-], [\text{CdBr}^+], [\text{CdBr}_2], [\text{CdBr}_3^-], [\text{CdBr}_4^{2-}]$ – равновесные концентрации частиц, участвующих в процессе комплексообразования бромидных комплексов кадмия; $C_{\text{Cd}}^{\text{общ}}, C_{\text{Br}}^{\text{общ}}$ – общие концентрации Cd- и Br^- -ионов в растворе.

При выводе системы базовых уравнений не учитывались коэффициенты активностей частиц. Из рис. 2 видно, что при низких концентрациях Br^- -ионов (от некоторого значения до $\sim 0,4$ М) происходит стремительный рост доли CdBr_2 (до $\sim 55\%$). Однако дальнейший рост фона приводит к падению их доли в растворе (до 4%). Влияние экстракции CdBr_2 пластификатором мембраны на НПО ИСЭ должно наблюдаться в области низких концентраций Br^- -ионов и заключаться в уменьшении количества кадмия и соответственно $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -ионов в растворе. Уменьшение концентрации $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -ионов в растворе сопровождается обеднением фазы мембраны ЭАФ $(\text{R}_4\text{N}^+)_2\text{CdBr}_4^{2-}$ по анионообменной реакции: $(\text{R}_4\text{N}^+)_2\text{CdBr}_4^{2-} + 2\text{Br}_{\text{aq}}^- \leftrightarrow 2(\text{R}_4\text{N}^+)\text{Br}^- + [\text{CdBr}_4]_{\text{aq}}^{2-}$ и ростом НПО.

Однако, согласно экспериментальным результатам (табл. 1), рост доли CdBr_2 приводит не к повышению НПО, а к его падению в области низких концентраций Br^- -ионов. В связи с этим падение НПО в области низких концентраций Br^- -ионов не может быть обусловлено ростом доли CdBr_2 в растворе.

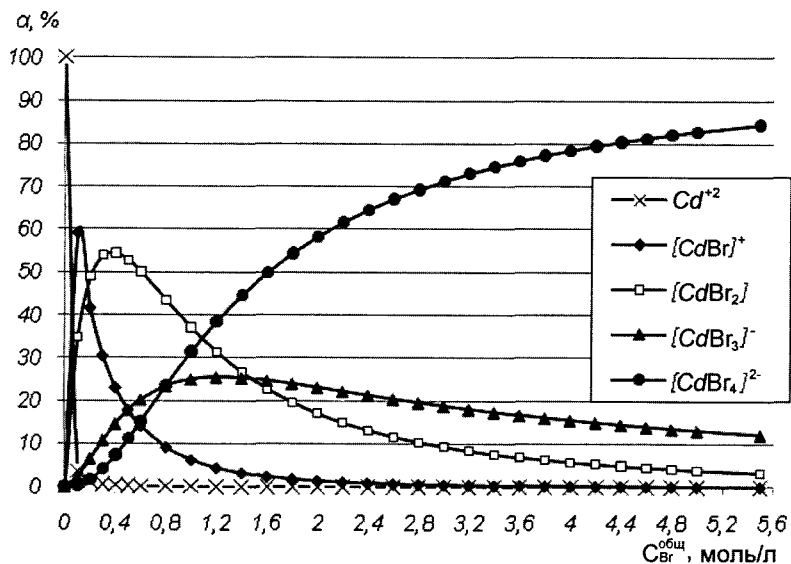


Рис. 2. Зависимость мольных долей бромидных комплексов кадмия от фоновой концентрации Br^- -ионов в растворе при постоянной концентрации Cd^{+2} -ионов ($1 \cdot 10^{-4}$ М)

Согласно рис. 2 и 3, в области низких фоновых концентраций Br^- -ионов рост фона обуславливает не только повышение доли $CdBr_2$, но и рост как доли (до 70 %), так и равновесной концентрации потенциалопределяющих $[CdBr_4]^{2-}$ -ионов в растворе, что в свою очередь приводит к смещению равновесия анионообменной реакции в сторону увеличения их концентрации в фазе мембраны и соответственно к падению НПО до своего минимального значения. Таким образом, причиной наблюдаемого падения НПО в области низких фоновых концентраций Br^- -ионов является интенсивный рост доли и соответственно равновесной концентрации потенциалопределяющих $[CdBr_4]^{2-}$ -ионов в растворе.

Концентрация фона Br^- -ионов, для которой характерно минимальное значение НПО (рис. 1), является наиболее оптимальной, так как при данной концентрации наблюдается максимальное отличие потенциала электрода в присутствии ионов кадмия от фоновой. Экспериментально оптимальная концентрация составила $\sim 0,1$ М. Ранее в работе [9] была осуществлена попытка рассчитать оптимальную концентрацию Br^- -ионов. По проведенным расчетам она составила 0,36 М,

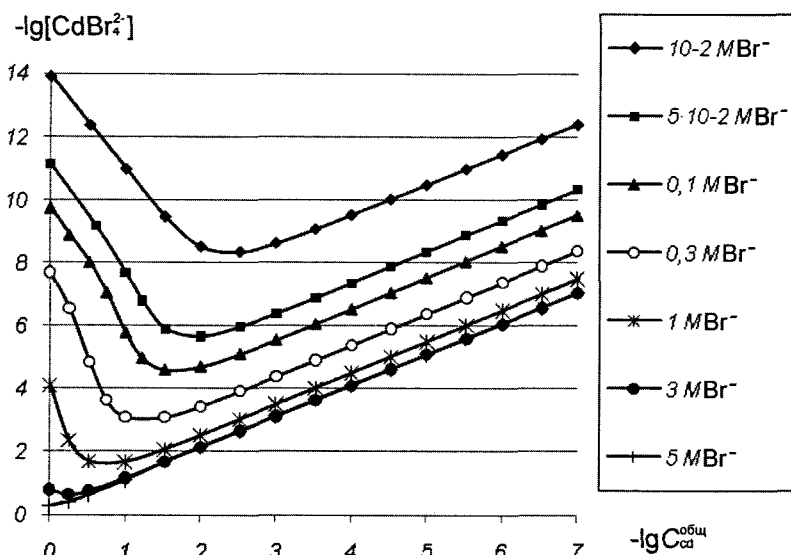


Рис. 3. Зависимость обратных логарифмов равновесной концентрации $[CdBr_4]^{2-}$ -ионов от общей концентрации ионов кадмия в растворе

что не согласуется с экспериментально найденным значением в настоящей работе. Предположительно, это может быть связано с неточностью значений констант устойчивости бромидных комплексов кадмия [11], использованных при расчетах в работе [9].

Дальнейший рост концентрации Br^- -ионов (от оптимальной концентрации до 5 М) приводит к установлению практически постоянного значения как доли (до ~80%), так и равновесной концентрации потенциалопределяющих $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -ионов в растворе. По анионообменной реакции даже такой незначительный рост равновесной концентрации $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -ионов в растворе должен приводить к смещению равновесия влево и соответственно вызывать падение НПО, что не согласуется с экспериментальными результатами в области высоких фоновых концентраций Br^- -ионов. Следовательно, наблюдаемое увеличение НПО может быть обусловлено мешающим влиянием фона Br^- -ионов. Из рис. 3 четко видно, что увеличение концентрации фона Br^- -ионов, с одной стороны, приводит к нарастанию равновесной концентрации $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -ионов в растворе, а с другой – к еще более сильному увеличению концентрации несвязанных Br^- -ионов в растворе. Присутствие таких высокогидрофобных ионов в таких высоких концентрациях сопровождается одновременно вытеснением $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -ионов и накоплением Br^- -ионов в фазе мембраны, что и приводит к увеличению НПО в области высоких фоновых концентрации Br^- -ионов.

Для подтверждения правильности полученных экспериментальных значений НПО в настоящей работе произведен их теоретический расчет по уравнению, предложенному в работе [9]. Рассчитанные теоретические значения НПО электродов приведены в таблице.

$$\text{НПО}_{\text{теор}} = \sqrt[3]{([\text{Br}^-]^2 \beta K'_{2\text{Br}^-}{}^{\text{CdBr}_4^{2-}}) / 4},$$

где $\text{НПО}_{\text{теор}}$ – теоретически рассчитанное значение НПО; $[\text{Br}^-]$ – фоновая концентрация Br^- -ионов в растворе; β – молярная концентрация тринилоктадециламмония тетрабромкадмиата, равная 0,01; $K'_{2\text{Br}^-}{}^{\text{CdBr}_4^{2-}}$ – условная константа обмена.

При расчетах $\text{НПО}_{\text{теор}}$ использовали экспериментально найденную методом промежуточного обмена в работе [12] термодинамическую константу обмена ($K_{2\text{Br}^-}{}^{\text{CdBr}_4^{2-}}$) для толуольных растворов (ионообменник – иодид ТНОДА), равную $2,95 \cdot 10^{-11}$. Так как термодинамическая и условная константы обмена связаны соотношением $K'_{2\text{Br}^-}{}^{\text{CdBr}_4^{2-}} = K_{2\text{Br}^-}{}^{\text{CdBr}_4^{2-}} \cdot \alpha_{\text{CdBr}_4^{2-}}$, где $\alpha_{\text{CdBr}_4^{2-}}$ – коэффициент побочной реакции, в которую вступает $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -ион, то расчет $K'_{2\text{Br}^-}{}^{\text{CdBr}_4^{2-}}$ производился по следующему уравнению:

$$K'_{2\text{Br}^-}{}^{\text{CdBr}_4^{2-}} = K_{2\text{Br}^-}{}^{\text{CdBr}_4^{2-}} \left(\frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[\text{Br}^-]^4} + \frac{K_2 K_3 K_4}{[\text{Br}^-]^3} + \frac{K_3 K_4}{[\text{Br}^-]^2} + \frac{K_4}{[\text{Br}^-]} + 1 \right)^{-1},$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 – ступенчатые константы нестойкости бромидных комплексов кадмия, которые были взяты из справочника [11].

Основные допущения, принятые при выводе уравнения теоретического значения $\text{НПО}_{\text{теор}}$: равенство объемов приграничных слоев водной фазы и мембраны, между которыми устанавливается равновесие; отсутствие в приграничном слое мембраны до ее контакта с анализируемым раствором Br^- -ионов (накопление Br^- -ионов в процессе отмыwania электрода фоновым раствором); равенство значений констант обмена для пленочной мембраны и для толуольного раствора.

Сопоставление величин НПО (таблица) показало, что экспериментальные значения НПО занижены по сравнению с теоретически рассчитанными. По-видимому, это может быть обусловлено нестрогостью допущений, принятых при выводе уравнения теоретического значения $\text{НПО}_{\text{теор}}$.

Заклучение. Таким образом, в настоящей работе изучено влияние природы пластификаторов на НПО $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ и установлено, что при росте фона Br^- -ионов НПО ИСЭ снижаются в следующем ряду пластификаторов: ДБФ > ДДФ > *o*-НФДЭ > α -БН. Установлено, что влияние молекулярной экстракции на функционирование $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ наблюдается только для низких концентраций фона. Подробно рассмотрено влияние концентрации фона Br^- -ионов на НПО ИСЭ, которое обусловлено несколькими причинами, а именно, увеличением концентрации $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -ионов в области низких концентраций ($1 \cdot 10^{-2}$ – $0,1$ М) Br^- -ионов и ростом концентрации несвязанных Br^- -ионов в области высоких фоновых концентраций ($0,1$ – 5 М).

Литература

1. Лабораторная техника органической химии / под ред. Б. Кейла, Л. Д. Бергельсона; пер. с чеш. В. А. Вавера, Ц. А. Егорова, А. Н. Ушакова. М.: Мир, 1966. С. 752.
2. Жилко В. В., Рахманько Е. М., Петров А. Ю. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 2. С. 13–16.
3. Рахманько Е. М., Жилко В. В., Егоров В. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2004. № 4. С. 32–35.
4. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 944.
5. Лецев С. М., Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М. // Докл. АН БССР. 1978. Т. 22. № 11. С. 1006–1009.
6. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Сорока Ж. С. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 11. С. 2213–2217.
7. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Лецев С. М. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 11. С. 2244–2247.
8. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. С. 240.
9. Цвирко Г. А. Применение высших моно- и бис-четвертичных аммониевых солей для экстракционно-фотометрического и ионометрического определения кадмия, висмута, свинца: Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1993. С. 141.
10. Вернер Е. Морф. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт; пер с англ. А. Ф. Жукова [и др.]; под ред. О. М. Петрухина. М.: Мир, 1985. С. 280.
11. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 448.
12. Цыганов А. Р., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 6. С. 1547–1550.

E. M. RAKHMAN'KO, N. N. SLEPTSOVA, A. R. TSYGANOV

EFFECT OF PLASTICIZER NATURE AND BROMIDE ION CONCENTRATION ON CADMIUM FUNCTION OF FILM ION-SELECTIVE ELECTRODE BASED ON TRIANONIOCTADECYLAMMONIUM TETRABROMOCADMATE

Summary

The potentiometric response characteristics of film $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -selective electrodes based on trianonioctadecylammonium iodide (TNODA) in poly(vinyl chloride) (PVC) and solvent mediators (plasticizers) – *o*-nitrophenyldecyl ether (*o*-NPDE), dibutyl- and didecylphthalate (DBP, DDP), 1-bromonaphthalene (1-BN), have been investigated. The best result for $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -selective electrode has been obtained for the electrode based on 1-BN. The relationship between the detection limit and Br^- concentration for all $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -selective electrodes has been established. The minimum value of detection limit plot (detection limit on $-\log [\text{Br}^-]$) was at $0,1$ M of Br^- .