

**А. В. Лагановський** – інженер кафедри аналітичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Ж. О. Кормош** – кандидат хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**О. В. Парасюк** – кандидат хімічних наук, доцент, старший науковий співробітник кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**І. Д. Олексюк** – доктор хімічних наук, професор кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

## Нові іоноселективні електроди для визначення купруму (II)

*Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії  
ВНУ ім. Лесі Українки*

На основі  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  виготовлено нові  $\text{Cu}^{2+}$ -селективні електроди. Крутизна електродної функції складає 39–54 мВ/рС у межах визначення  $\text{Cu}^{2+}$   $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л при рН 3,0–7,0. Електрод апробований як індикаторний при потенціометричному титруванні  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Ключові слова:**  $\text{Cu}^{2+}$ -селективний електрод,  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ , електродна функція.

**Лагановский А. В., Кормош Ж. А., Парасюк О. В., Олексюк И. Д. Новые ионоселективные электроды для определения меди (II).** На основе  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  изготовлены новые  $\text{Cu}^{2+}$ -селективные электроды. Крутизна электродной функции составляет 39–54 мВ/рС в пределах определения  $\text{Cu}^{2+}$   $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л при рН 3,0–7,0. Электрод апробирован как индикаторный при потенциометрическом титровании  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Ключевые слова:**  $\text{Cu}^{2+}$ -селективный электрод,  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ , электродная функция.

**Laganovsky A. V., Kormosh Zh. O., Parasyuk O. V., Olexeyuk I. D. The New Ion-Selective Electrodes for Determination of Copper (II).** A new  $\text{Cu}^{2+}$ -selective electrodes was prepared on the basis of the  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ . The electrode exhibits the slope of the electrode function 39–54 мВ/рС and provides in the determination of  $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  mol/l copper (II) in the pH range 3,0–7,0. The electrode was used for the potentiometric indication of the titration end point in the determination of  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Key words:**  $\text{Cu}^{2+}$ -selective electrode,  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ , electrode slope.

### Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.

Оперативний моніторинг забруднень навколишнього середовища важкими металами вимагає надійних та простих методів контролю [1]. При цьому для проведення своєчасного екологічного моніторингу об'єктів навколишнього середовища найважливішою характеристикою є експресність. Цим вимогам відповідає потенціометричний метод аналізу з використанням електрохімічних сенсорів [2], серед яких широке застосування в екологічних дослідженнях отримали іоноселективні електроди [3]. Розробка і вивчення нових чутливих та надійних сенсорів дасть змогу розширити можливості використання електрохімічних методів аналізу при вирішенні екологічних проблем. Перспективним сенсорним матеріалом є напівпровідникові сполуки завдяки унікальним сорбційним властивостям, високій хімічній стійкості в агресивних середовищах.

Відома висока чутливість до іонів  $\text{Cu}^{2+}$  електродів на основі простих халькогенідів Купруму та на основі склокристалічних композицій  $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$  і склоподібних сплавів складу  $\text{Cu-As-Se-Te}$  та  $\text{Cu-As-Se}$  [4–7]. У цій роботі продовжено дослідження складних халькогенідних сполук  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  як електродоактивних речовин для іонселективних електродів.

**Матеріали і методи.** Використаний у роботі як електродоактивна речовина складний халькогенід  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ , який належить до алмазоподібних повновалентних напівпровідникових сполук. Кристалізується в ромбічній структурі  $Rmn2_1$  (яка є похідною від структури вюртциту) з параметрами ґратки  $a = 0,7692$ ,  $b = 0,6555$ ,  $c = 0,6299$  нм. Для виготовлення електродів трубку з

полівінілхлориду (5 мм × 10 см) очищували та знежирювали. Робочу контактну поверхню виготовляли зі сплаву Вуда, створюючи площадку (товщина 1–3 мм) для нанесення електродоактивної пасти. Порошкоподібний  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ , змішаний із графітом та пластифікаторами, наносили на підготовлену площадку і висушували протягом доби [8; 9]. Як пластифікатори використовували похідні фталевої кислоти – дибутилфталат (ДБФ) і дибутилсебацінат (ДБС). Витрата  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  складала не більше 50 мг на один електрод. Об'ємна частка  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  становила від 10 до 80 % (ваг.).

Характеристики електродів вивчали, вимірюючи ЕРС ланцюга:

$\text{Cu-CE} // \text{дослідж. розчин} // \text{КС I (нас.)} / \text{AgCl, Ag}$

за допомогою приладу I-160 М у режимі мілівольметра.

Залежність потенціалу  $\text{Cu-CE}$  від концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  визначали в розчинах  $\text{CuSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1 М) в інтервалі концентрацій  $1 \cdot 10^{-10}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  при постійному рН 3–5. Оцінку селективності проводили методом окремих розчинів.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Електрохімічні властивості досліджувалися на двох паралельних зразках електродів. У калібрувальних залежностях, одержаних у різний час із використанням трьох серій стандартних розчинів, спостерігається задовільна відтворюваність. Лінійність калібрувального графіка зберігається в інтервалі  $1,0 \cdot 10^{-8}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л  $\text{Cu}^{2+}$ .

Після виготовлення електроди вимочували в 0,1 моль/л розчині  $\text{CuSO}_4$  впродовж доби. За даними дослідження побудовано графіки залежності електрорушійної сили від концентрації  $\text{Cu}^{2+}$ .

Електродні характеристики  $\text{Cu-CE}$  з електродами різного складу наведено в табл. 1 та на рис. 1.

Межа визначення Купруму в чистих розчинах до  $1,0 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Крутизна електродної функції становить – 39–54 мВ/рС і більше.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  при їх вмісті до  $10^{-1}$  моль/л не заважають визначенню  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 1).

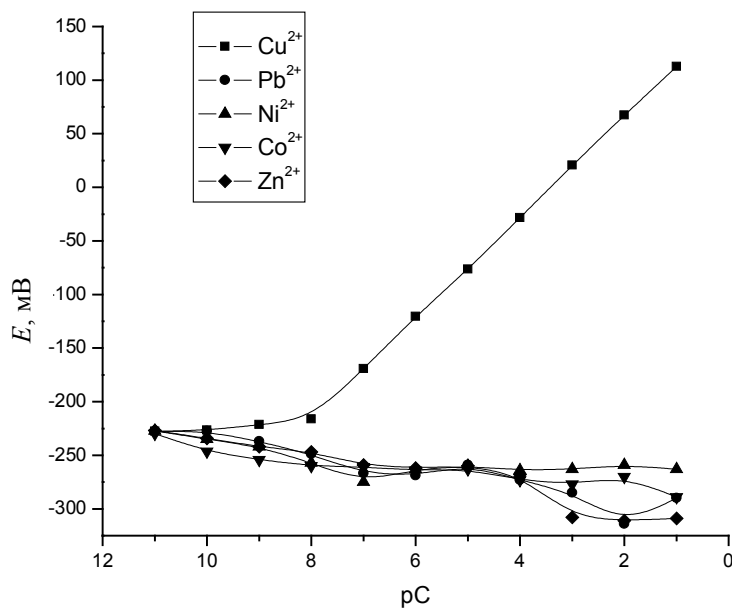


Рис. 1. Електродні функції в присутності різних іонів

Таблиця 1

**Загальні результати дослідження вмісту ЕАР для визначення  $\text{Cu}^{2+}$**

№ з/п	Склад електрода			$S$ , мВ/рС	$a$ , моль/л
	$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ , %	C (графіт), %	Пластифікатор, %		
1	35	37,7	27,3 (ДБФ)	43,8	$2,0 \cdot 10^{-6}$
2	40	34,7	25,3 (ДБФ)	48,6	$1,0 \cdot 10^{-6}$
3	45	31,7	23,3 (ДБФ)	56,6	$3,2 \cdot 10^{-6}$

4	35	37,7	27,3 (ДОФ)	46,2	$1,6 \cdot 10^{-6}$
5	40	34,7	25,3 (ДОФ)	48,6	$1,3 \cdot 10^{-6}$
6	45	31,7	23,3 (ДОФ)	49,6	$1,6 \cdot 10^{-6}$
10	35	37,7	27,3 (ДОФ)	54,4	$2,0 \cdot 10^{-7}$
11	40	34,7	25,3 (ДБС)	50,8	$8,3 \cdot 10^{-7}$
12	45	31,7	23,3 (ДБС)	47,0	$6,0 \cdot 10^{-9}$
13	35	37,7	27,3 (ТКФ)	42,2	$5,0 \cdot 10^{-6}$
14	40	34,7	25,3 (ТКФ)	43,7	$1,0 \cdot 10^{-6}$
15	45	31,7	23,3 (ТКФ)	39,2	$1,0 \cdot 10^{-6}$

Як видно з рис. 2, електродна функція стосовно до іонів  $\text{Cu}^{2+}$  є стабільною в межах рН 3,0–7,0.

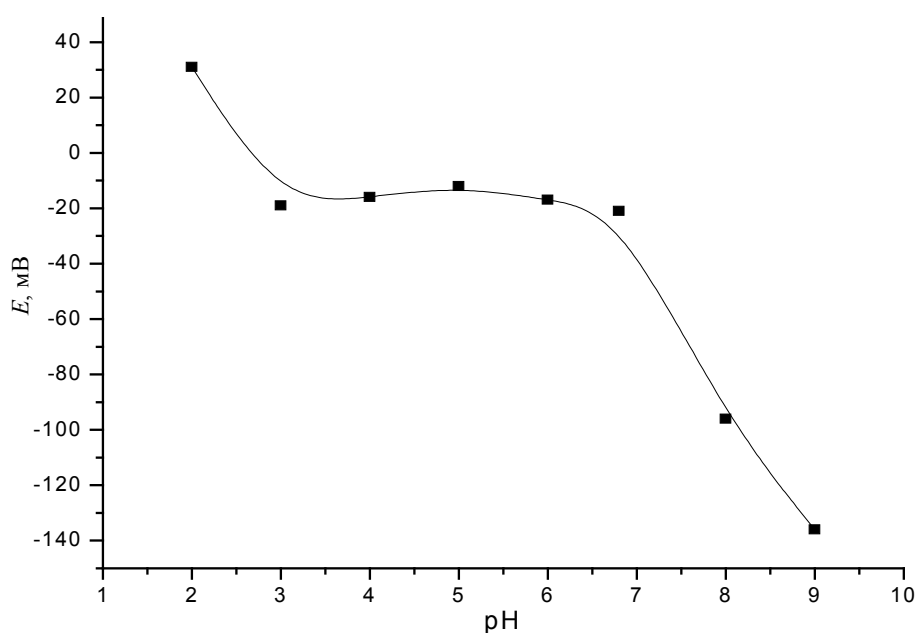


Рис. 2. Вплив рН на характеристики електрода

Визначення впливу супутніх іонів проводили методом “змішаних розчинів” [10]. Визначені потенціометричні коефіцієнти селективності (ПКС) наведено у табл. 2.

Таблиця 2

**Потенціометричні коефіцієнти селективності**

Іон	$\text{Ag}^+$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$
ПКС	5,9	6,4	6,8	6,2	6,3	6,5

Досліджено можливість використання розроблених електродів як індикаторних при комплексонометричному титруванні іонів  $\text{Cu}^{2+}$ . Як видно з рис. 3, спостерігається типова крива титрування, що свідчить про можливість практичного використання розроблених електродів.

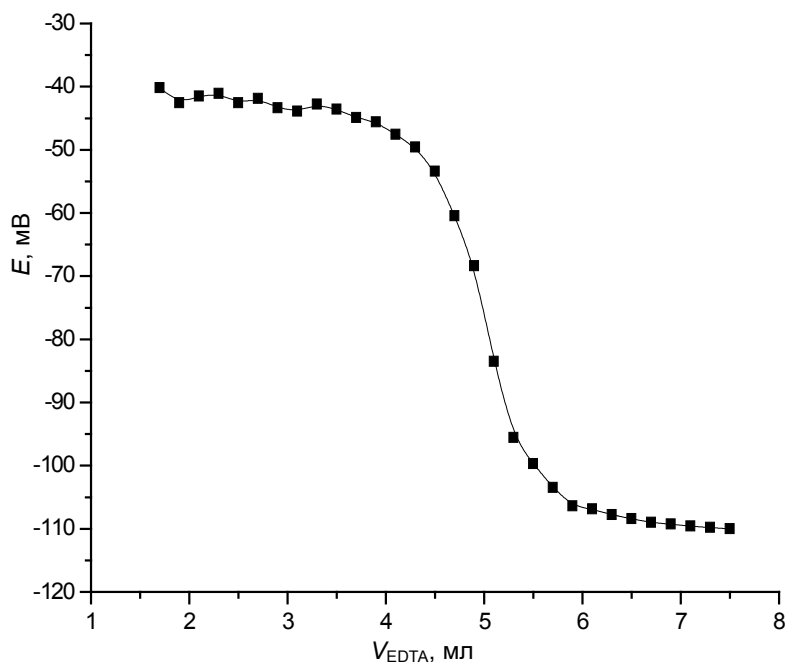


Рис. 3. Крива комплексонометричного титрування іонів  $\text{Cu}^{2+}$

**Висновки.** Таким чином, у цій роботі показано, що  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  може бути використаний для виготовлення  $\text{Cu}^{2+}$ -селективних графітопастових електродів. Оптимізовано їх склад та визначено основні хіміко-аналітичні характеристики розроблених електродів.

#### Література

1. Кузьмин Н. М. Экоаналитический мониторинг // Журнал аналит. химии.– 1999.– Т. 54, № 9.– С. 902.
2. Петрухин О. М. Аналитическая химия как сплав науки, техники и технологии (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.– 2000.– Т. 66, № 34.– С. 3–11.
3. Vlasov Yu. G., Bychkov E. A., Medvedev A. M. Copper ion-selective chalcogenide glass electrodes // Analytica Chimica Acta.– 1986.– Vol. 185.– P. 137–158.
4. Vlasov Yu. G., Bychkov E. A., Legin A. V. Chalcogenide glass sensors for the analysis of liquid media: study of materials, electrode properties and analytical applications // Journal of Analytical chemistry.– 1997.– Vol. 52, № 11.– P. 1073–1079.
5. Vlasov Yu. G., Bychkov E. A. Electrochemical ion-selective sensors based on chalcogenide glasses // Sensors and Actuators.– 1987.– Vol. 12.– P. 275–283.
6. Vlasov Yu. G., Legin A. V., Rudnitskaya A. Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: determination of heavy metal ions // Sensors and Actuators B.– 1997.– Vol. 44.– P. 532–537.
7. Tomova R., Spasov G. and all. Cu-ion-selective membranes on chalcogenide glasses // Sensors and Actuators B.– 2004.– P. 277–283.
8. Velikanova T. V., Titov A. N., Mityashina S. G. and all. Cobalt-selective electrode based on titanium ditelluride intercalated with cobalt // Journal of Analytical chemistry.– 2001.– Vol. 56.– P. 65–68.
9. Abbaspour A., Moosavi S. M. Chemically modified carbon paste electrode for determination of copper(II) by potentiometric method // Talanta.– 2002.– Vol. 56.– P. 91–96.
10. Камман К. Работа с ионселективными электродами: Пер. с нем.– М.: Мир, 1980.– 283 с.

Адреса для листування:  
43021, Луцьк, просп. Волі, 13.

Тел. 4-84-27.

Ел. адреса: kormosh@univer.lutsk.ua

Статтю подано до редколегії  
15.03.2008 р.