

Т. І. Савчук – аспірант 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;
Б. І. Черняк – доктор хімічних наук, професор кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки

I_3^- -селективний електрод на основі іонного асоціату метилового фіолетового

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

Створено пластифікований I_3^- -селективний електрод, що містить як електродоактивну речовину трийодид метилового фіолетового. Робочий інтервал рН електрода 2–11. Інтервал лінійності електродної функції міститься в межах $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, крутизна 59–78 мВ/рС.

Ключові слова: I_3^- -селективний електрод, електродна функція, іонний асоціат.

Савчук Т. І., Кормош Ж. О., Черняк Б. І. I_3^- -селективний електрод на основі іонного асоціата метилового фіолетового. Розробтан пластифицированный I_3^- -селективный электрод, что содержит как электродоактивное вещество трийодид метилового фиолетового. Рабочий интервал рН электрода 2–11. Интервал линейности электродной функции составляет $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, крутизна 59–78 мВ/рС.

Ключевые слова: I_3^- -селективный электрод, электродная функция, ионный асоциат.

Savchuk T. I., Kormosh Zh. O., Chernyak B. I. I_3^- -Selective Electrode on the Basis of Ionic Associate of I_3^- with a Methyl Violet. The plasticized I_3^- -selective electrode has been designed. The electrode contains an ionic associate of I_3^- with a methyl violet and responds to I_3^- -ions in a linear range of $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l with a slope of 59–78 mV/pC in pH 2–11.

Key words: I_3^- -selective electrode, electrode slope, ionic associate.

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

Експресне визначення багатьох іонів у аналіті простими методами представляє спеціальний інтерес в аналітичній хімії. З цього погляду потенціометричне визначення, засноване на використанні іон-селективних електродів (ІСЕ), вигідно відрізняється широким робочим концентраційним діапазоном, задовільною чутливістю, простотою щодо експлуатаційних вимог та відносною дешевизною. Ці особливості неминуче привели до розробки численних електрохімічних сенсорів для визначення окремих іонів, і список доступних електродів реально виріс за минулі роки [1].

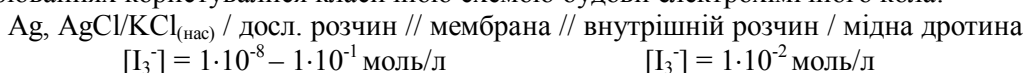
Незважаючи на значну необхідність прямого чи непрямого визначення йоду у вигляді трийодид-іона, розробці трийодид-селективних електродів приділяється мало уваги.

Нами показано, що іоноселективні електроди на основі іонних асоціатів (ІА) основних барвників мають хороші експлуатаційні та метрологічні характеристики і можуть бути рекомендовані як електродоактивні речовини для розробки нових потенціометричних сенсорів для широкого кола аніонів [2–4].

Метою нашої роботи є розробка нового пластифікованого трийодид-селективного електрода на основі іонного асоціату – трийодиду метилового фіолетового (МФ).

Матеріали і методи. Для виконання експерименту готували вихідний стандартний розчин I_3^- із концентрацією $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Для цього точну наважку йоду розчиняли у 0,2 моль/л розчині КІ. Робочі розчини I_3^- $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л готували послідовним розведенням вихідного розчину у 0,2 моль/л розчині КІ в день експерименту. Іонну силу підтримували 0,2 М розчином КІ. Кислотність середовища регулювали за допомогою універсального буферного розчину [5] із відповідним значенням рН, яке контролювали потенціометрично на іономірі зі скляним електродом.

Потенціометричне вимірювання проводили на іономірі И-160.М (похибка вимірювання $\pm 1,0$ мВ); як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЭВЛ-1М 3 при температурі 25,0 °С. При вимірюваннях користувалися класичною схемою будови електрохімічного кола:



Для моделювання складу мембрани як матрицю використовували ПВХ; були досліджені мембрани, пластифіковані дибутилфталатом (ДБФ), діоктилфталатом (ДОФ), динонілфталатом (ДНФ), дибутилсебаценатом (ДБС), трикрезилфосфатом (ТКФ).

ІА синтезований за достатньо простою методикою. Спочатку приготували 10^{-2} М розчини МФ і I_3^- . Тоді по краплях, при постійному перемішуванні до розчину барвника додавали розчин I_3^- і суміш залишали при кімнатній температурі до наступного дня для відстоювання. Осад, що випав, фільтрували та декілька раз промивали холодною дистильованою водою, після чого сушили при кімнатній температурі на повітрі протягом 48 год. Структуру іонного асоціату подано на рис. 1.

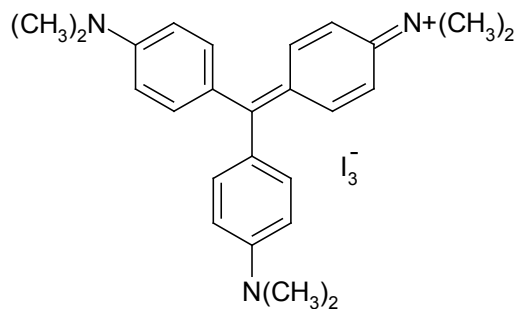


Рис. 1. Структура іонного асоціату

Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани готували згідно з рекомендаціями [6; 7] так. Зважували 0,2 г ПВХ, відповідну кількість виділеного ІА (електродоактивної речовини – ЕАР) (щоб концентрація складала 5–25 % від загальної маси мембрани), а потім суміш ретельно перемішували для гомогенізації. Після цього вводили певну кількість пластифікатора (ДБФ, ДОФ, ДБС, ТКФ, ДНФ), 0,5 мл розчинника пластифікатора (циклогексанону або тетрагідрофурану). Отриманий розчин переносили в форму (кільце діаметром 1,7 см), попередньо приклеєну до скляної пластини і сушили на повітрі протягом 1–2 діб. Ступінь гомогенізації мембран оцінювали за допомогою мікрофотографій, отриманих на металографічному мікроскопі “LEICAVMHTAUTO”.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. На електродні характеристики ІСЕ істотно впливає концентрація ЕАР у мембрані. Для того, щоб судити про оптимальний вміст ЕАР у мембрані, знято калібрувальні криві досліджуваних мембран із різним вмістом ЕАР (5 %, 7 %, 9 %, 10 %, 12 %, 15 %). Для прикладу проілюструємо мембрану, де як пластифікатор використаний ДОФ (рис. 2).

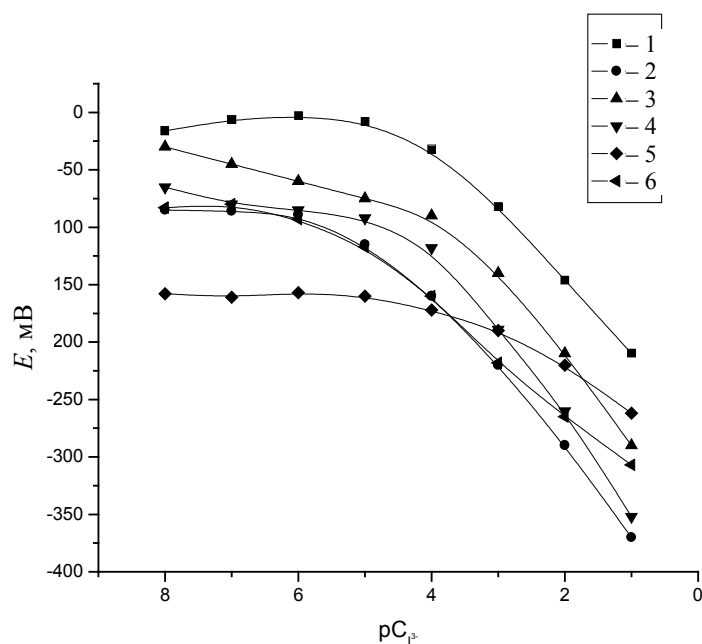


Рис. 2. Вплив вмісту ЕАР на електродний потенціал мембран (45 % ДОФ); ІА МФ⁺·І₃⁻, %: 1 – 5; 2 – 7; 3 – 9; 4 – 10; 5 – 12; 6 – 15

Як бачимо, вже при вмісті 7 % у мембрані концентрація ЕАР веде до збільшення чутливості з кутом нахилу калібрувальної кривої 52 мВ/рС. При вмісті 5 %, 7 %, 10 % спостерігаються найкращі електродні характеристики щодо крутизни, при чому числове значення електродних функцій найчастіше відповідає або й перевищує теоретичне значення нерстівської функції для однозарядних іонів (59 мВ/рС), але чутливість дещо менша. Вміст ЕАР 9 % та 12 % характеризується малим кутом нахилу калібрувальної кривої (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив вмісту ІА в мембрані на електрохімічні характеристики ІСЕ

Вміст ЕАР, %	S, мВ/рС	a, моль/л	C _{min} , моль/л
5	59 ± 2	1·10 ⁻¹ –6·10 ⁻⁵	4,6·10 ⁻⁵
7	78 ± 3	1·10 ⁻¹ –5·10 ⁻⁵	3,7·10 ⁻⁵
9	30 ± 1	1·10 ⁻¹ –2·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁵
10	77 ± 2	1·10 ⁻¹ –5·10 ⁻⁵	4,2·10 ⁻⁵
15	48 ± 2	1·10 ⁻¹ –3·10 ⁻⁶	1,9·10 ⁻⁶

Встановлено, що найкращі електродні характеристики щодо крутизни мають мембрани, пластифіковані ДОФ та ДНФ, причому числове значення електродних функцій для них найчастіше відповідає або й перевищує теоретичне значення нерстівської функції для однозарядних іонів (58 мВ/рС при 25 °С) (табл. 2). Приблизно рівні між собою властивості, але значно гірші щодо ДОФ та ДНФ, мають мембрани, пластифіковані ДБС та ТКФ, для яких крутизна електродних функцій не досягає теоретичного значення. Що ж стосується інших електродних характеристик, то чутливість визначення трийодид-іона лежить у межах n·10⁻⁵ моль/л. Отже, природа пластифікатора не впливає на чутливість визначення трийодид-іонів, але вносить значний вплив на крутизну. Це є не менш важливим при обранні оптимальних складу ІСЕ.

Таблиця 2

Вплив природи пластифікатора на основні електрохімічні характеристики ІСЕ

Пластифікатор, %	S, мВ/рС	a, моль/л	C _{min} , моль/л
ДОФ, 45	77,0 ± 1,5	7·10 ⁻⁵ –1·10 ⁻¹	4,6·10 ⁻⁵
ДБФ, 45	44,0 ± 1,0	8·10 ⁻⁵ –1·10 ⁻¹	5,8·10 ⁻⁵
ДБС, 45	11,0 ± 1,3	6·10 ⁻⁵ –1·10 ⁻¹	4,7·10 ⁻⁵
ТКФ, 45	23,0 ± 1,4	1·10 ⁻⁴ –1·10 ⁻¹	8,3·10 ⁻⁵
ДНФ, 45	52,5 ± 1,1	7·10 ⁻⁵ –1·10 ⁻¹	5,2·10 ⁻⁵

Досліджено також вплив вмісту самого пластифікатора на крутизну електродної функції, її лінійність та межу виявлення трийодид-іонів. Кількість пластифікатора під час приготування мембрани змінювали від 35–65 % щодо кількості внесеного ПВХ, а вміст ЕАР складав 10 %. Із табл. 3 бачимо, що найкращим пластифікатором є ДОФ, бо навіть при різних його вмістах крутизна електродної функції дорівнює або перевищує теоретичне значення нерстівської функції для однозарядних іонів, а чутливість становить n·10⁻⁵.

Таблиця 3

Вплив вмісту пластифікатора на основні електрохімічні характеристики ІСЕ

Пластифікатор	Вміст, 35 %	C _{min} , моль/л	Вміст, 45 %	C _{min} , моль/л	Вміст, 55 %	Межа визначення, М	Вміст, 65 %	C _{min} , моль/л
	ΔE, мВ/рС		ΔE, мВ/рС		ΔE, мВ/рС		ΔE, мВ/рС	
ДОФ	60	6,4·10 ⁻⁵	77	4,6·10 ⁻⁵	55	2,8·10 ⁻⁵	50	6,5·10 ⁻⁵
ДБФ	50	6,3·10 ⁻⁵	40	5,8·10 ⁻⁵	60	7,1·10 ⁻⁵	50	5,4·10 ⁻⁵
ДБС	65	5,1·10 ⁻⁵	11	4,7·10 ⁻⁵	43	4,0·10 ⁻⁵	41	1,9·10 ⁻⁵
ТКФ	8	2,3·10 ⁻⁴	23	8,3·10 ⁻⁴	50	1,0·10 ⁻⁵	–	–
ДНФ	10	1,6·10 ⁻⁵	52,5	5,2·10 ⁻⁵	76	2,0·10 ⁻⁵	73	1,5·10 ⁻⁵

Встановлено, що визначенню I_3^- не заважають Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , тартрат-, цитрат-, бензоат-, саліцилат-, оксалат-, фталат-іони, глюкоза, гліцин, гістидин, аспірин, значні кількості Br^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- та інші. Потенціал розроблених електродів є сталим у межах рН 2–11.

Досліджено можливість використання розроблених електродів як індикаторних при титруванні I_3^- -іонів тіосульфатом. Як видно з рис. 3, спостерігається типова крива титрування, що свідчить про можливість практичного використання розроблених електродів.

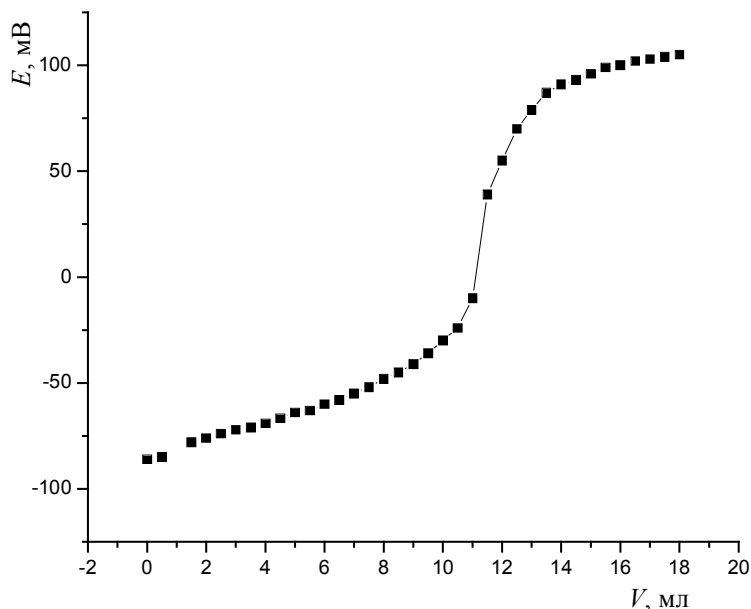


Рис 3. Типова крива титрування I_3^- -іонів тіосульфатом

Розроблений електрод був використаний для кількісного визначення вмісту KIO_3 в йодованій солі виробництва “Артемсіль”. Знайдено KIO_3 в солі $(41 \pm 5) \cdot 10^{-4} \%$ ($n = 5$, $P = 0,95$), вміст згідно з ТУ – $(40 \pm 15) \cdot 10^{-4} \%$.

Таким чином, синтезований ІА трийодиду метилового фіолетового може бути використаний як ЕАР для I_3^- -селективного електрода. Досліджено умови роботи запропонованого сенсора на основі ІА залежно від рН розчину, природи пластифікатора, ЕАР та ін. На основі вивченої системи створено чутливий та селективний I_3^- -сенсор, який апробовано при визначенні KIO_3 в йодованій солі виробництва “Артемсіль”

Література

1. Buhlmann P., Pretsch E., Bakker E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes: 2. Ionophores for potentiometric sensors // Chem. Rev.– 1988.– Vol. 98.– P. 1593–1687.
2. Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya. Potentiometric determination of diclofenac in pharmaceutical formulation by membrane electrode based on ion associate with base dye // Chinese Chemical Letters.– 2007.– Vol. 18, № 9.– P. 103–106.
3. Кормош Ж. О., Гунька І. П., Базель Я. Р. Розробка та дослідження диклофенак-селективного електрода // Наук. вісн. Харків. ун-ту. Хімія.– 2007.– Вип. 15 (38), № 770.– С. 99–103.
4. Кормош Ж. О., Гунька І. П., Базель Я. Р. Пластифіковані мембранні диклофенак-селективні електроди // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Хімічні науки.– 2007.– № 13.– С. 44–55.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. V-е изд.: Пер. и доп.– М.: Химия, 1979.– 480 с.
6. Камман К. Работа с ионоселективными электродами: Пер. с нем.– М.: Мир, 1980.– 283 с.
7. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды.– Л.: Химия, 1980.– 240 с.

Статтю подано до редколегії
16.09.2008 р.