

10. Патент RU 2329322. Способ получения высокотитанового ферросплава из ильменита / Чепель С.Н., Звездин А.А., Полетаев Е.Б. ; заявл. 19.05.2005 ; опубл. 20.07.2008.

УДК 544.6.076.32

Ю.В. Матвейчук¹, **Е.М. Рахманько**², А.Р. Цыганов³
¹ ООО «НОРДХИМ»

² Белорусский государственный университет

³ Белорусский государственный технологический университет,

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ДВУХЗАРЯДНОГО ИОНА НА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКУЮ СЕЛЕКТИВНОСТЬ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ

Аннотация. Изучено влияние стерической доступности обменного центра ЧАС и размера двухзарядного гидрофильного иона на аналитические характеристики $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ -СЭ. Установлено, что для SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ -СЭ по мере улучшения стерической доступности обменного центра в ряду ТНОДА – ТБ – ТЭ – ТМ – ДЦФБТМ – (оксиэтил)₂ТМ – (оксиэтил)₃ТМ – (оксиэтил)₄ТМ происходит значительное уменьшение $\lg K^{Pot}(i, j)$. Величина эффекта улучшения селективности зависит от размера двухзарядного аниона и уменьшается в ряду $S^{2-} - SO_3^{2-} - SO_4^{2-} - S_2O_3^{2-}$. Максимальные эффекты достигаются для наименьшего из изученных S^{2-} -ионов. Для $S_4O_6^{2-}$ -СЭ обнаружена обратная зависимость.

Yu.V. Matveichuk¹, **E.M. Rakhmanko**², A.R. Tsyganov³
¹ LLC «NORDHIM»

² Belarusian State University

³ Belarusian State Technological University

EFFECT OF THE SIZE OF A DOUBLY CHARGED ION ON THE POTENTIOMETRIC SELECTIVITY OF THE APPROPRIATE ELECTRODES

Abstract. The effect of QAS exchange center steric accessibility and doubly charged hydrophilic inorganic ions size on the analytical characteristics of $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ ion selective electrodes was studied. It has been established that for SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ -SE with the improvement of the exchange center steric accessibility in the series TNODA - TB - TE - TM - BHPBTM - (oxyethyl)₂TM -

(oxyethyl)₃TM - (oxyethyl)₄TM the selectivity coefficients $\lg K^{\text{Pot}}(i, j)$ decrease significantly. The selectivity improvement depends from doubly charged anion size and decreases in series S^{2-} - SO_3^{2-} - SO_4^{2-} - $S_2O_3^{2-}$ ions. The maximum effects are achieved for the smallest S^{2-} ion. For $S_4O_6^{2-}$ -SE an inverse relationship is found.

В большинстве работ, связанных с разработкой ионоселективных электродов (ИСЭ), внимание уделяется изучению влияния компонентов мембран на аналитические характеристики. Влияние природы потенциалоопределяющих ионов, как правило, рассматривается только с позиции их ионообменной способности, связанной с гидрофильностью/гидрофобностью [1]. Цель данной работы состоит в изучении влияния размера гидрофильного двухзарядного неорганического иона на аналитические характеристики, главным образом, селективность соответствующих ИСЭ. В качестве двухзарядных ионов были выбраны: S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$. Следует отметить, что в литературе [2] отсутствует информация о каких-либо разработках $S_2O_3^{2-}$ - и $S_4O_6^{2-}$ -СЭ, а также S^{2-} -СЭ в пленочном исполнении.

Экспериментальная часть

Для приготовления растворов использовали коммерческие реактивы. Тетратионат натрия был синтезирован по методике [3]. Мембраны ИСЭ были изготовлены по стандартной методике и содержали следующие компоненты: ПВХ (Fluka AG) – 33% масс., ионообменник (ЧАС) – 5% масс., сольватирующая добавка – гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ *n*-ТФАБК 20% масс.) или без нее, пластификатор – дибутилфталат (Sigma-Aldrich, для SO_4^{2-} -, SO_3^{2-} -, $S_2O_3^{2-}$ -СЭ) и 1-бромнафталин ч.д.а. (для S^{2-} -, $S_4O_6^{2-}$ -СЭ) до 100%. Растворитель мембранной композиции – тетрагидрофуран (Fluka AG). В качестве ЧАС использовали бромид 4-(3,4-дицетоксифенил) бутилтриметиламмония (ДЦФБТМ), бромид 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриэтиламмония (ТМ), хлориды или бромиды тринилоктадециламмония (ТНОДА, в иодидной форме), 3,4,5-трисдодецилоксибензилтрибутиламмония (ТБ), 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриэтиламмония (ТЭ), хлориды R-(оксиэтил)_n-триметиламмония, где $n = 2-4$ и R – 3,4,5-трис(додецилокси)бензил, которые относятся к ЧАС со стерически доступным обменным центром. Подготовка электродов к работе, методики измерения аналитических характеристик описаны в работе [4]. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли с помощью иономера И-160.1МП при $22 \pm 1^\circ\text{C}$. В качестве электрода сравнения использовали электрод ЭВЛ-1МЗ.1, для определения рН – ЭСЛ-43-07СР.

Результаты и их обсуждение

Наклоны электродных функций для всех ИСЭ составляли

25,8–31,4 мВ/декада. При введении ГЭ *n*-ТФАБК эффекты улучшения селективности нивелируются, что объясняется образованием сольватов между анионами и ГЭ *n*-ТФАБК и снижением влияния собственного размера обменивающихся ионов. Несмотря на нивелирование эффектов, они остаются значительными (таблицы 1 и 2), что связано с влиянием стерической доступности обменного центра и качественно интерпретируются соответствующим изменением констант ионной ассоциации обменивающихся ионов k_{as} и описываются уравнением Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса. На рис. 1 представлены результаты по влиянию размера SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ионов на аналитические характеристики соответствующих ИСЭ в зависимости от стерической доступности ЧАС (на примере мешающих NO_3^- и Cl^-). Для $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -СЭ обнаружена обратная зависимость (таблица 3), т.е. по мере уменьшения стерической доступности (от ТОД к $(\text{оксиэтил})_4\text{TM}$) наблюдается некоторое улучшение аналитических характеристик, что можно объяснить следующим образом: по мере увеличения размера обменивающегося двухзарядного иона константа ионной ассоциации k_{as} возрастает для тех катионов ЧАС, которые содержат длинноцепочечные радикалы при атоме азота.

Таблица 1 - Значения $\lg K^{\text{Pot}}$ для SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ, не содержащих ГЭ *n*-ГФАБК

ЧАС	$\lg K^{\text{Pot}}$							
	$\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{NO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{SO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-$	$\text{S}^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{S}^{2-}, \text{NO}_3^-$
ТНОДА	2,9	6,4	1,85	5,5	4,1	8,5	2,3	5,8
ТБ	2,7	6,1	1,7	5,3	3,9	8,2	1,9	5,5
ТЭ	2,4	4,9	–	–	3	5,9	0,9	3,2
ТМ	1,3	3,1	1,1	3,7	2,3	4,6	0,2	2
ДЦФБТМ	0,8	2,0	0,8	3,0	1,9	4,2	-0,35	1,2
(оксиэтил) ₂ ТМ	0,4	1,6	–	–	1,7	3,9	-0,7	0,6
(оксиэтил) ₃ ТМ	0,3	1,4	0,6	2,5	–	–	-0,9	0,35
(оксиэтил) ₄ ТМ	0,3	1,4	0,4	2,1	–	–	-1	0,25

Таблица 2 - Логарифмы коэффициентов селективности для SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ, содержащих ГЭ *n*-ГФАБК

ЧАС	$\lg K^{\text{Pot}}$							
	$\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{NO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{SO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-$	$\text{S}^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{S}^{2-}, \text{NO}_3^-$
ТНОДА	-0,8	2,1	-0,2	2,1	4,7	-0,2	0,1	1,4
ТБ	-0,9	1,9	-0,2	2,0	–	–	0,0	1,2
ТЭ	-1,0	1,6	-0,4	1,5	–	–	-0,35	0,7
ТМ	-1,3	0,6	-0,7	1,1	3,6	-0,3	-0,65	0,4
ДЦФБТМ	-1,5	0,4	-0,95	0,9	3,1	-0,4	-0,9	0,1
(оксиэтил) ₂ ТМ	-1,7	0,20	–	–	2,8	-0,5	-1,2	-0,3
(оксиэтил) ₃ ТМ	-1,7	0,10	–	–	–	–	-1,55	-0,75
(оксиэтил) ₄ ТМ	-1,8	0,0	-1,25	2,1	–	–	-1,6	-0,9

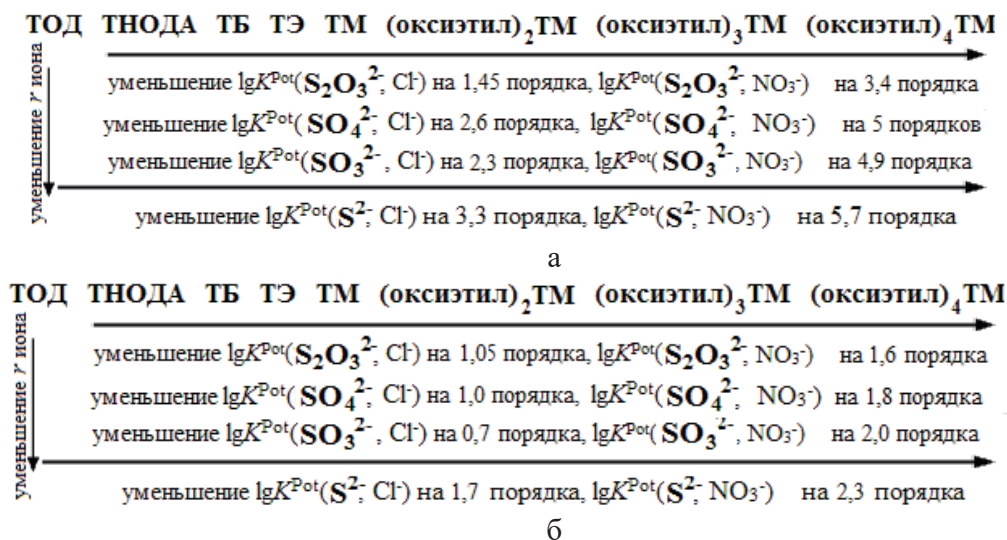


Рис. 1 – Влияние природы ЧАС и размера иона на $\lg K^{\text{Pot}}(i, \text{Cl}^-)$ и $\lg K^{\text{Pot}}(i, \text{NO}_3^-)$

Таблица 3 - Аналитические характеристики $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -СЭ

ЧАС	НПО, М		Наклон, мВ/декада		$\lg K^{\text{Pot}}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}, j)$					
					SO_4^{2-}		Cl^-		NO_3^-	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
ТБ	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	23,9	22,3	0,8	1,7	3,3	3,4	6,5	6,5
ТЭ	$8 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	23,7	21,9	1,1	2	3,7	3,7	6,9	6,8
ТМ	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	24,0	22,6	1,3	2	3,8	3,7	7,2	6,9
ДЦФБТМ	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	22,6	25,5	1,4	2,1	3,8	3,8	7,4	7
(оксиэтил) ₂ ТМ	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	24,6	25,4	1,6	2,2	4	3,8	7,55	7
(оксиэтил) ₄ ТМ	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	23,5	23,0	1,7	2,35	4,1	3,9	7,7	7,15

1 – ИСЭ без сольватирующей добавки; 2 – ИСЭ с сольватирующей добавкой.

Наибольшее улучшение селективности к двухзарядным анионам достигается в присутствии более гидрофобных и больших по размеру нитрат-ионов по сравнению с хлорид-ионами ($r(\text{NO}_3^-) = 0,200$ нм, $r(\text{Cl}^-) = 0,164$ нм [5]), так как их константы ассоциации в меньшей степени зависят от стерической доступности обменного центра катиона ЧАС. Эффект улучшения селективности ИСЭ по отношению к мешающим хлорид-ионам меньшей по сравнению с мешающими нитрат-ионами из-за их возможной, хотя и слабой, сольватации ГЭ *n*-ТФАБК. Введение сольватирующей добавки не приводит к улучшению аналитических характеристик для $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -СЭ в присутствии мешающих сульфат-ионов, а, наоборот, ухудшает. Этот результат можно объяснить, видимо, тем, что SO_4^{2-} ионы сольватируются ГЭ *n*-ТФАБК значительно сильнее, по сравнению с $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -

ионами. В присутствии мешающих NO_3^- и Cl^- ионов влияние ГЭ *n*-ТФАБК проявляется незначительно: $\lg K^{\text{Pot}}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{Cl}^-)$ и $\lg K^{\text{Pot}}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{NO}_3^-)$ уменьшаются на 0,1–0,55 порядка.

В таблице 4 приведены значения радиусов для SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ионов [5].

Таблица 4 - Радиусы анионов

S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
0,181 нм	0,204 нм	0,218 нм	0,251 нм	0,325 нм

Заклучение

Изучено влияние природы высших ЧАС и размера двухзарядного гидрофильного иона на аналитические характеристики $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ: в ряду ТНОДА – ТБ – ТЭ – ТМ – ДЦФБТМ – (оксиэтил)₂ТМ – (оксиэтил)₃ТМ – (оксиэтил)₄ТМ происходит уменьшение $\lg K^{\text{Pot}}(i, \text{Cl}^-)$ на 1,45–3,3, $\lg K^{\text{Pot}}(i, \text{NO}_3^-)$ на 3,4–5,65 (для ИСЭ без нейтрального переносчика), $\lg K^{\text{Pot}}(i, \text{Cl}^-)$ на 0,7–1,7, $\lg K^{\text{Pot}}(i, \text{NO}_3^-)$ на 1,6–2,3 (для ИСЭ с нейтральным переносчиком). Величина эффекта улучшения селективности максимальна для наименьшего из изученных сульфид-ионов. Для $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -СЭ обнаружена обратная зависимость.

Список использованных источников

1. Wen Jun, Yi Qin Gao A Simple Theory for the Hofmeister Series // J. Phys. Chem. Lett. 2013. Vol. 4. P.4247–4252
2. Gupta V.K. Potentiometric sensors for inorganic anions based on neutral carrier. Arab. J. Sci. Eng. 2010. Vol.35. P.7–25.
3. Леснова Е.В. Практикум по неорганическому синтезу. М.: Высшая школа, 1977. 168 с.
4. Matveichuk Yu.V., Rakhman'ko E.M. Influence of the QAS nature and size of a doubly charged hydrophilic inorganic ions on the analytical characteristics of $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ selective electrodes // Anal. Chem. Lett. 2017. Vol. 7(5). P. 647–654.
5. Marcus Yi. Ionic Radii in Aqueous Solutions // Chem. Rev. 1988. Vol. 88. P. 1475–1479.