

УДК 543.257.1.034.7

И. В. Савосько, ассистент (БГТУ);**Т. Н. Зинькова**, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ)**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОДА «ЭКОМ-F»**

Проведено исследование влияния pH и ряда посторонних ионов на функционирование фторид-селективного электрода марки «ЭКОМ-F». Подобран оптимальный состав фонового раствора, включающий цитратный буфер, сильный индифферентный электролит и маскирующий агент для устранения влияния мешающих ионов.

The influence of pH and series of interfering ions on the fluoride-selective electrode «ЭКОМ-F» function have been investigated. The optimal composition of background solution, including the citric buffer, strong indifferent electrolyte and masking agent for interfering ions, has been selected.

Введение. В последнее время к качеству продуктов питания, и особенно питьевой воде, предъявляются особо жесткие требования, регламентированные нормативными документами. Контроль тех или иных элементов в воде и продуктах питания продиктован необходимостью создания в организме человека сбалансированного содержания полезных веществ. Одним из таких элементов является фтор. К сожалению, большинство существующих методик его определения в различных объектах не соответствует возможностям современного оборудования, позволяющим провести анализ на более высоком и качественном уровне. Необходимо проводить дополнительные исследования, особенно при разработке методик анализа, касающихся объектов сложного состава.

Одним из наиболее селективных и экспрессных методов определения фторид-ионов является метод прямой ионометрии [1]. Для лабораторных исследований производители активно предлагают фторид-селективный электрод «ЭКОМ-F» с твердой мембраной [2].

Поэтому в данной работе при изучении возможностей определения фторидов в объектах сложного состава с помощью данного электрода было проведено детальное исследование условий его функционирования, в частности влияния состава буферного раствора и посторонних ионов на вид и характеристики электродной функции.

Основная часть. В литературных источниках встречается состав фоновых растворов для проведения анализа с применением фторид-селективных электродов с различными типами мембран [1, 3, 4]. Однако состав большинства фоновых растворов разработан для лантан-фторидного электрода [3], в других случаях состав фоновых растворов не конкретизирован [4].

В результате ранее проведенных исследований характеристик электрода «ЭКОМ-F» было установлено, что при использовании в качестве фона ацетатных буферных растворов линейный диапазон электродной функции со-

ставлял 10^{-1} – 10^{-4} моль/л, а крутизна электродной функции и диапазон рабочих значений pH недостаточны [2]. Следует отметить, что при проведении анализа очень важно учитывать влияние pH среды, так как даже для электродов, предназначенных для определения одних и тех же ионов, но отличающихся типом мембраны (твердые либо жидкие пластифицированные, с различными электродноактивными веществами), влияние может быть разным [5, 6].

Для решения вопроса о выборе оптимального состава фонового раствора были поставлены следующие задачи:

1) установить возможность использования цитратного буферного раствора с большой буферной емкостью в качестве компонента фонового раствора и регулятора pH среды;

2) разработать состав фонового электролита для поддержания постоянной ионной силы и выбрать оптимальный способ устранения мешающего влияния ионов водорода, алюминия (III) и железа (III).

Для проведения исследований влияния состава буферного раствора на вид зависимости электродного потенциала от концентрации фторид-ионов были приготовлены цитратные буферные растворы диапазона pH = 3,0–6,5 с шагом 0,25 единиц pH. Контроль значений pH производили потенциометрически с использованием pH-метра HANNA, оснащенного стеклянным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения.

На фоне цитратных буферных растворов было приготовлено несколько серий стандартных растворов с содержанием фторид-ионов 10^{-5} – 10^{-1} моль/л и соответствующими значениями pH. Измерения потенциала фторид-селективного электрода «ЭКОМ-F» проводили в приготовленных растворах, затем построили зависимости потенциала от концентрации фторид-ионов при различных значениях pH (рис. 1). Полученные зависимости (1) сопоставили с аналогичными (2), построенными ранее на фоне ацетатных буферных растворов [2] с такими же значениями pH.

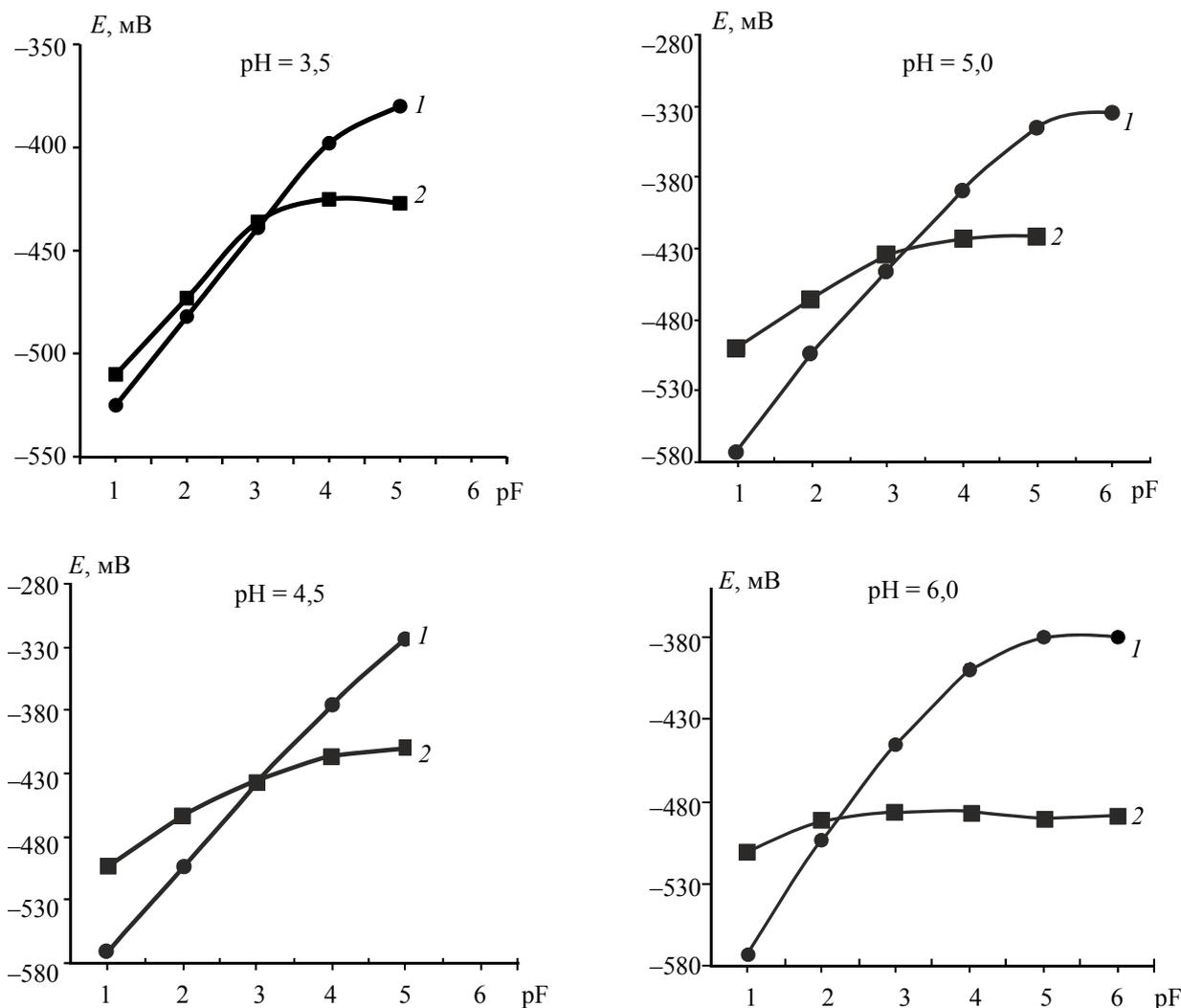


Рис. 1. Влияние pH на электродную функцию для измерений:

1 – на фоне цитратных буферных растворов;

2 – на фоне ацетатных буферных растворов

Анализ зависимостей 2 показал, что в присутствии ацетатного буферного раствора со значениями pH от 3,5 до 4,5 электродная функция линейна в диапазоне $pF = 1-3$; при значениях pH = 4,5 электродная функция линейна в диапазоне $pF = 1-4$; при более высоких значениях pH линейный интервал снова сужается, при pH = 6 электрод вообще теряет чувствительность.

При использовании цитратного буферного раствора (зависимости 1) электродная функция линейна в более широком диапазоне концентраций фторидов ($pF = 1-4$) при значениях pH от 3,5 до 5,0, а сужение линейного диапазона (в области концентраций от 10^{-4} моль/л и менее) наблюдается только при pH = 6.

В области значений pH > 4–5 начинает сказываться влияние гидроксид-ионов, причем степень мешающего действия гидроксид-ионов увеличивается с уменьшением концентрации фторид-ионов в растворе. При снижении

pH < 3,5 значения потенциалов возрастали, что объясняется уменьшением содержания свободных фторид-ионов за счет образования молекул HF и ионов HF_2^- [3].

При сравнении значений потенциала растворов с одинаковым содержанием фторид-ионов, но при различных значениях pH (рис. 2), были сделаны выводы, что в присутствии цитратных буферных растворов стабильность потенциала наблюдается в более широком диапазоне значений pH, чем в случае ацетатных буферных растворов. Причем расширение диапазона происходит и в область более кислых растворов, и в щелочную область. Но, как и в случае измерений на фоне ацетатных буферных растворов, степень влияния гидроксид-ионов увеличивается с уменьшением концентрации фторид-ионов. А наиболее оптимальным для измерений в цитратных буферных растворах является диапазон pH = 3,0–4,75.

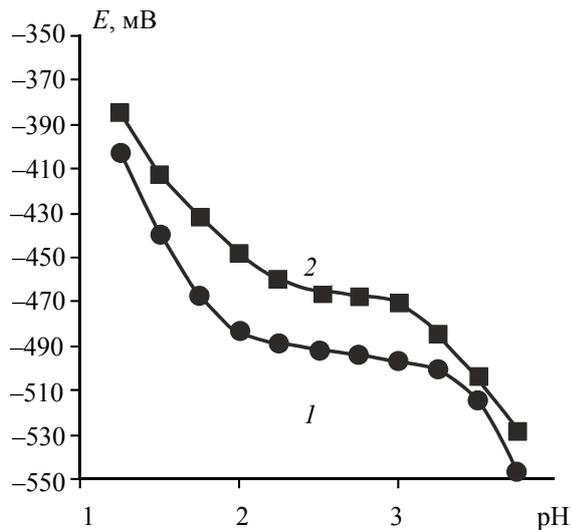


Рис. 2. Функционирование электрода в 0,01 М NaF при различных значениях pH для измерений:

1 – в цитратных буферных растворах;
2 – в ацетатных буферных растворах

Рассчитанные значения наклона линейной области электродной функции при измерениях в цитратных буферных растворах больше, чем в при измерениях в ацетатных буферных растворах (так, при pH от 3,5 до 4,75 значения наклона функции зависимостей 1 больше, чем соответствующие значения для зависимостей 2, на 5–10 единиц, а при pH = 5 увеличение наклона составляет до 20 единиц). Это свидетельствует о более высокой чувствительности электрода в цитратных буферных растворах.

Поскольку в случае использования цитратных буферных растворов рабочий диапазон значений pH гораздо шире, нежели при использовании ацетатных, а чувствительность электрода выше, то представляется целесообразным использование в качестве одной из составляющих фонового раствора именно цитратного буферного раствора.

Для изучения влияния посторонних ионов на функционирование фторид-селективного электрода были проведены измерения потенциала в сериях стандартных растворов с содержанием фторид-ионов 10^{-6} – 10^{-1} М на фоне цитратного буферного раствора с добавлением следующих солей: 0,1–1 М NaCl, 0,1–0,5 М NaI, 0,1–0,5 М NaBr и 0,1–0,5 М Na₂SO₄.

По данным измерений были определены нижние пределы обнаружения, рассчитаны коэффициенты селективности и наклон электродной функции (таблица).

Можно сделать вывод, что из изученных ионов наибольшее мешающее влияние на работу электрода оказывают хлорид-ионы, особенно в высоких концентрациях, а наименьшим мешающим влиянием характеризуются сульфат-ионы.

По данным [3–6], определению ионов F⁻ в значительной степени мешают катионы Al³⁺ и Fe³⁺, а также ионы OH⁻. Влияние ионов OH⁻ устраняется введением в состав фонового электролита цитратной буферной смеси. А для устранения мешающего влияния ионов Al³⁺ и Fe³⁺ предложено использовать ЭДТА, который образует с этими катионами устойчивые комплексные соединения, препятствуя образованию комплексов с ионами F⁻.

Характеристики фторид-селективного электрода в присутствии посторонних ионов

Фоновый электролит	Коэффициент селективности $K_{A/B}$	Нижний предел обнаружения, моль/л	$E = a \cdot \text{pF} + b$	Коэффициент детерминации R^2
0,1 моль/л NaCl	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$7,94 \cdot 10^{-5}$	$E = 57,8 \text{ pF} - 577,0$	0,9965
0,5 моль/л NaCl	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	$E = 57,1 \text{ pF} - 608,0$	1,000
1,0 моль/л NaCl	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$E = 69,0 \text{ pF} - 544,0$	0,9845
0,1 моль/л NaBr	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$E = 36,9 \text{ pF} - 555,5$	0,9978
0,25 моль/л NaBr	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$E = 62,4 \text{ pF} - 604,0$	0,9975
0,5 моль/л NaBr	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$5,62 \cdot 10^{-4}$	$E = 51,8 \text{ pF} - 519,5$	0,9347
0,1 моль/л NaI	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$E = 43,5 \text{ pF} - 546,0$	0,9998
0,25 моль/л NaI	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	$E = 60,7 \text{ pF} - 593,5$	0,9999
0,5 моль/л NaI	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$E = 59,0 \text{ pF} - 515,3$	0,9985
0,1 моль/л Na ₂ SO ₄	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4,68 \cdot 10^{-6}$	$E = 33,5 \text{ pF} - 550,0$	0,9987
0,25 моль/л Na ₂ SO ₄	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4,68 \cdot 10^{-5}$	$E = 49,7 \text{ pF} - 547,5$	0,9985
0,5 моль/л Na ₂ SO ₄	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$9,33 \cdot 10^{-6}$	$E = 39,2 \text{ pF} - 529,0$	0,9996

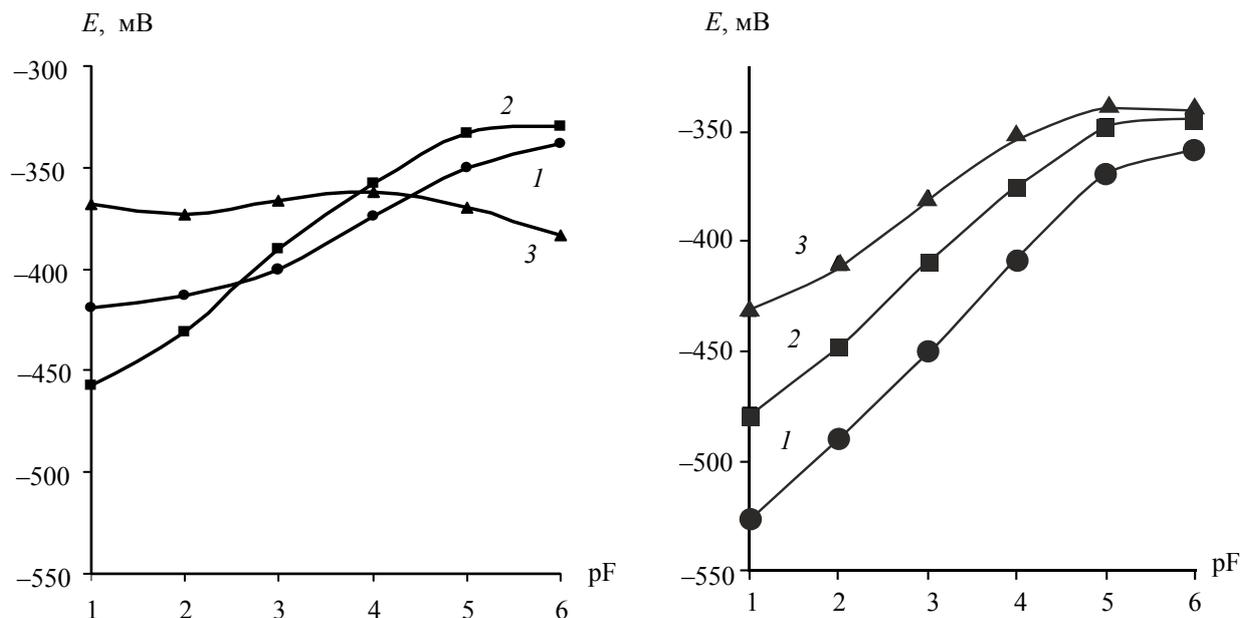


Рис. 3. Мешающее влияние ионов Fe^{3+} на электродную функцию:
1 – 0,001 М Fe^{3+} ; 2 – 0,01 М Fe^{3+} ; 3 – 0,1 М Fe^{3+}

С целью уточнения этих данных и установления необходимой концентрации ЭДТА в составе фонового раствора проведены исследования влияния различных концентраций ионов Al^{3+} и Fe^{3+} на электродную функцию электрода «ЭКОМ-F» в отсутствие и в присутствии ЭДТА. Регулировка кислотности проводилась с помощью цитратного буферного раствора. На рис. 3 представлены результаты для случая с ионами Fe^{3+} , а результаты для Al^{3+} аналогичные. Как видно из рис. 3, катионы Fe^{3+} оказывают существенное влияние на электродную функцию фторид-селективного электрода. Значения потенциалов возрастают, наклон линейного участка электродной функции уменьшается, что свидетельствует о снижении активности ионов фтора за счет связывания их в комплексные соединения с мешающими ионами. А при введении ЭДТА в состав фонового раствора характеристики электродной функции ион-селективного электрода улучшаются. Таким образом, для данных условий проведения измерений оптимальная концентрация маскирующего реагента ЭДТА для устранения мешающего влияния ионов Al^{3+} и Fe^{3+} составляет 0,01 М, так как при меньшей концентрации связывание мешающих ионов недостаточно, а увеличение концентрации не приводит к существенным улучшениям, но вызывает увеличение ионной силы раствора.

Заключение. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что фо-

новый раствор для определения фторид-ионов должен представлять собой цитратный буфер со значением $\text{pH} = 3,5-4,75$ и содержать Na_2SO_4 в концентрации 0,1 моль/л (для поддержания постоянной ионной силы) и ЭДТА в концентрации 0,01 моль/л (как маскирующий реагент мешающих ионов Al^{3+} и Fe^{3+}).

Литература

1. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 545 с.
2. Юрьева, И. В. Косвенное потенциометрическое определение алюминия (III) с использованием фторид-селективного электрода / И. В. Юрьева, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 59–63.
3. Никольский, Б. П. Ионоселективные электроды / Б. П. Никольский, Е. А. Матерова. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
4. Ковда, В. А. Опыт применения ионоселективных электродов в почвенно-агротехнических исследованиях / В. А. Ковда, Е. А. Матерова, Г. К. Зыкина // ДАН СССР. – 1977. – Т. 235, № 1. – С. 198–200.
5. Корыта, И. Ионы, электроды, мембраны / И. Корыта. – М.: Мир, 1983. – 264 с.
6. Морф, В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / В. Морф. – М.: Мир, 1985. – 280 с.

Поступила 02.03.2012