УДК 543.257.1.034.7

И. В. Юрьева, ассистент; Е. В. Радион, доцент

КОСВЕННОЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ (III) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРИД-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

The possibility of the modern fluoride-selective electrode using for indirect potentiometric determination of aluminum (III) in real objects has been shown. The main electrochemical characteristics of the membrane electrode have been determined (the electrode function execution interval, the electrode function steepness, determination limit of the potential determinating ion, etc.). The value of difference between electrode potential in NaF standard solution in presence of Al(III) and the same one in NaF standard solution without Al(III) has been chosen as analytical signal.

При определении микроколичеств алюминия (III) в водных растворах используется большое количество оптических и электрохимических методов анализа [1]. В частности, такие как спектрофотометрия и инверсионная вольтамперометрия, для которых предложено большое количество реагентов, образующих комплексные соединения с алюминием (III). В литературе упоминается также потенциометрическое определение алюминия с помощью фторидселективного электрода, основанное на способности алюминия образовывать прочные комплексы со фторид-ионами [2] по реакции:

$$Al^{3+} + nF^- \Leftrightarrow [AlF_n]^{3-n}$$

При погружении электрода в раствор, содержащий комплексы AlF_n, происходит обмен между ионами F^- мембраны электрода и непрореагировавшими ионами F^- из раствора:

$$F^-_{(мембрана)} \Leftrightarrow F^-_{(раствор)}$$

В данном случае уравнение Нернста в отсутствие мешающих ионов и побочных реакций можно записать следующим образом:

$$E = \text{const} - 0{,}059\, lg\, a_{F^-}.$$

Как видно, потенциал электрода зависит от активности свободных фторид-ионов в растворе. Однако наличие в растворе той или иной комплексной формы AlF_n обусловлено рядом факторов: исходными концентрациями ионов Al^{3+} и F^- в растворе, соотношением этих ионов и pH среды. Таким образом, расчет содержания анализируемого иона металла в растворе по убыли лиганда с использованием констант устойчивости представляется нецелесообразным. Поэтому в качестве аналитического сигнала необходимо было выбрать величину, которая учитывала бы существование всех возможных форм комплексных соединений Al(III) со фторид-ионами в растворе.

До недавнего времени наиболее совершенным и высокоселективным электродом для определения фторид-ионов считался монокристаллический лантанфторидный электрод [3]. У него электродная функция сохраняется до концентрации ионов F^- ~ 10^{-5}–10^{-7} М, что характерно для других электродов на основе моно- и поликристаллов [4, 5]. Потенциал лантанфторидного электрода подчиняется уравнению Нернста в интервале концентраций 1–10^{-6} М. Селективность LaF_3-электрода в присутствии многих других анионов может быть охарактеризована возможностью определения активности ионов F^- при более чем 1000-кратных избытках галоген-ионов, NO_3^-, PO_4^{3-}, HCO_3^- и других анионов. Существенно мешают определению активности фторид-ионов только катионы, дающие комплексы с ними (Al^{3+}, Fe^{3+}, Ce^{4+}, Li^+, Th^{4+}) и анионы OH^-. Как и для всякого электрода, поверхность лантанфторидного электрода может изменяться в результате реакций с веществами исследуемого раствора. Потенциал в концентрированных растворах устанавливается менее чем за 0,5 с, а при низких концентрациях – до 3 мин. Стабильность потенциала фторидселективного электрода достаточна для длительной работы без периодических калибровок (изменение потенциала примерно ±2 мВ в неделю). Применяют лантанфторидный электрод для определения произведений растворимости, определения ионов F^- в различных жидких средах и твердых веществах, для анализа биологических материалов, сточных вод, минеральных удобрений, фармацевтических средств.

Следует отметить, что при pH < 5 чувствительность электрода снижается ввиду образования недиссоциированных молекул HF, к которым электрод нечувствителен. Поэтому при работе с такими электродами следует контролировать значение pH раствора. Оптимальный рабочий диапазон pH составляет 6–8 [6].

При определении фторид-ионов в реальных объектах (например, в питьевой воде) ионная сила в анализируемом растворе очень мала. Для обеспечения постоянства ионной силы и поддержания значения pH анализируемого раствора к нему добавляют специальные кондиционирующие растворы [3, 6].

Однако лантанфторидный электрод на сегодняшний день уже считается устаревшим. Появились новые, более современные мембранные электроды, в частности твердотельные электроды серии «ЭКОМ», которые прочно завое-

вали позиции в анализе природных и производственных объектов на содержание в них различных элементов.

Таким образом, перед нами встала задача проверить возможность использования современных фторид-селективных электродов для косвенного потенциометрического определения алюминия (III) в реальных объектах.

Для решения данной задачи необходимо было провести ряд исследований, а именно:

– определить электрохимические характеристики мембранного ионоселективного электрода «ЭКОМ – F», необходимые для проверки его работоспособности и возможности применения для определения ионов F^- (интервал выполнения электродной функции, крутизна электродной функции, предел определения потенциалопределяющего иона, время отклика ионоселективного электрода);

– выбрать в качестве аналитического сигнала величину, которая учитывала бы существование всех возможных форм комплексных соединений Al(III) со фторид-ионом в растворе. В настоящей работе в качестве такого аналитического сигнала была выбрана разность между сигналом электрода в растворе, содержащем только ионы F^-, и сигналом электрода в присутствии ионов Al^{3+} (ΔE);

– выбрать оптимальную концентрацию ионов F^-, при которой наблюдалась бы прямолинейная зависимость ΔE от активности ионов Al^{3+}, т. е. область, приемлемая для определения концентрации Al^{3+} в анализируемом растворе;

– нахождение минимальной концентрации ионов Al^{3+}, которую можно определить данным методом, т. е. предела определения;

– выбрать оптимальный диапазон значений pH, при котором наблюдалась бы стабильная работа электрода, а воздействие различных факторов сводилось бы к минимуму.

Исследование характеристик твердотельного фторид-селективного электрода серии «ЭКОМ». Для исследования использовались растворы фторида натрия с концентрациями 10^{-1}–10^{-6} моль/л, приготовленные по методике [7], 1 М и 2 М ацетатные буферные растворы с pH 4,75, приготовленные по методике [7] из ледяной уксусной кислоты и $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.»

Для определения линейного интервала электродной функции фторид-селективного электрода и его чувствительности (тангенса угла наклона линейного интервала функции) были приготовлены растворы в соответствии с табл. 1.

По данным табл. 1 были построены графики зависимости потенциала E от отрицательного логарифма концентрации фторид-ионов pF (рис. 1–3).

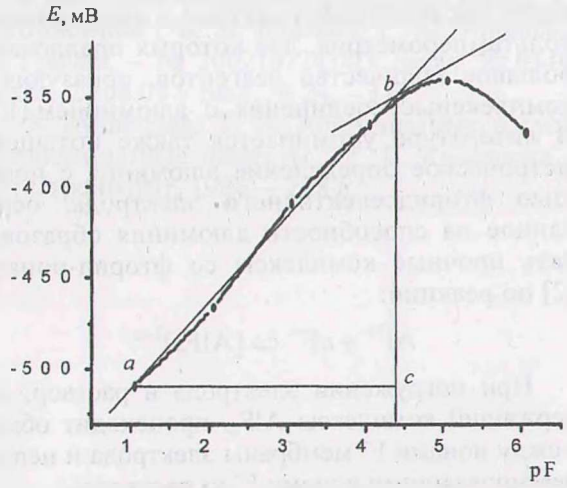

Рис. 1. Электродная функция фторид-селективного электрода (серия растворов № 1)

Как видно из приведенных зависимостей на рис. 1, 2 и 3, для всех серий растворов характерно наличие линейной области в диапазоне концентраций 10^{-1}–10^{-4} М. Затем наблюдается отклонение от линейности. Крутизна линейной области (тангенс угла наклона $\angle bac$) для разных зависимостей неодинаков. Наибольшей крутизной характеризуются зависимости для серий растворов, приготовленных на 2 М ацетатном буфере.

Таблица 1

Электродные потенциалы для стандартных калибровочных растворов

Серия растворов № 1 (2 М ацетатный буфер)			Серия растворов № 2 (2 М ацетатный буфер)			Серия растворов № 3 (1 М ацетатный буфер)		
pF	pH	E, мВ	pF	pH	E, мВ	pF	pH	E, мВ
1,046	4,35	–509	2,000	4,64	–456	1,000	4,89	–522
2,046	4,24	–466	3,000	4,54	–406	2,000	4,89	–478
3,046	4,23	–409	4,000	4,53	–360	3,000	4,85	–449
4,046	4,24	–365	5,000	4,54	–355	4,000	4,85	–432
5,046	4,24	–341	6,000	4,54	–380	5,000	4,86	–449
6,046	4,23	–370	7,000	4,53	–423	6,000	4,86	–465

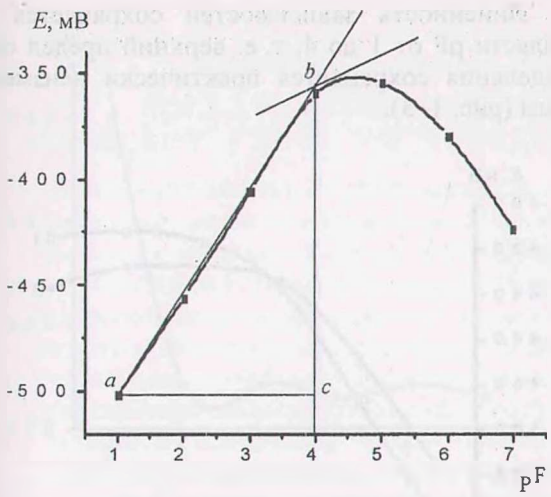

Рис. 2. Электродная функция фторид-селективного электрода (серия растворов № 2)

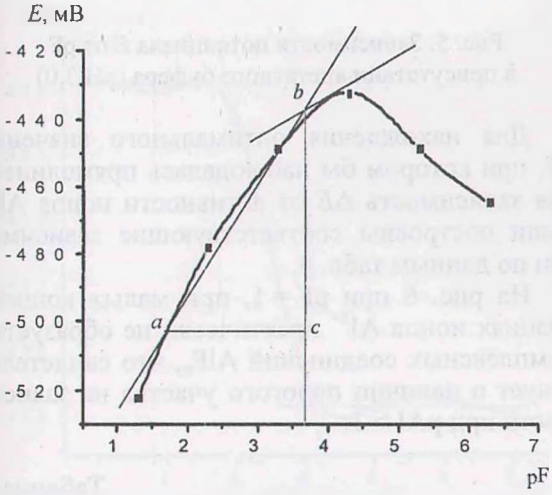

Рис. 3. Электродная функция фторид-селективного электрода (серия растворов № 3)

Так, для зависимостей на рис. 1 и 2 тангенсы углов наклона составляют 47,06 и 46,67 мВ/pF соответственно, тогда как для зависимости на рис. 3 он равен 32,50 мВ/pF.

Кроме того, нижний предел определения pF для зависимостей на рис. 1 и 2 больше и равен 4, а для зависимости на рис. 3 равен 3,65. Таким образом, буферные растворы с большей буферной емкостью положительно влияют на чувствительность электрода. В то же время значение pH в диапазоне 4,25–4,90 не оказывает значительного влияния на вид зависимостей. Наиболее оптимальным следует считать использование в качестве градуировочной зависимости зависимость на рис. 1, поскольку она обладает наилучшими характеристиками.

Изучение зависимости потенциала фторид-селективного электрода от концентрации ионов Al^{3+}. Для исследования использовались растворы фторида натрия с концентрациями 10^{-1}–10^{-6} моль/л, приготовленные по методике [7], 1 М и 2 М ацетатные буферные растворы с pH 4,75, приготовленные по методике [7] из ледяной уксусной кислоты и $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, растворы $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ с концентрациями 10^{-1}–10^{-6} моль/л, приготовленные разбавлением стандартного 0,1 М раствора $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, точная концентрация которого установлена комплексонометрическим титрованием [8]. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.»

Для изучения зависимостей вида E – pF были приготовлены растворы по табл. 2. По данным табл. 2 были построены графики зависимости потенциала E от отрицательного логарифма концентрации ионов F^-.

На рис. 4, при значениях pH в диапазоне 2,5–4,5 зависимости имеют характерный вид электродной функции, у них имеется линейная область. При значениях pH в диапазоне 5,0–5,5 с изменением pF потенциал электрода почти не меняется, а зависимость имеет вид горизонтальной линии, что свидетельствует о блокировке электродной мембраны, предположительно ионами OH^-.

Таблица 2

Электродные потенциалы стандартных калибровочных растворов при различных значениях pH растворов

pF	Ацетатные буферные растворы													
	1		2		3		4		5		6		7	
	pH 2,5		pH 3,0		pH 3,5		pH 4,0		pH 4,5		pH 5,0		pH 5,5	
	pH р-ра	E, мВ	pH р-ра	*E*, мВ	pH р-ра	*E*, мВ	pH р-ра	*E*, мВ	pH р-ра	*E*, мВ	pH р-ра	*E*, мВ	pH р-ра	E, мВ
1,1	4,88	–510	4,29	–511	3,84	–510	5,16	–517	4,57	–502	4,87	–510	5,35	–482
2,1	3,32	–462	3,28	–470	3,68	–473	3,95	–475	4,18	–464	4,90	–490	5,36	–484
3,1	3,09	–417	3,15	–430	3,56	–436	3,95	–441	4,25	–435	4,92	–485	5,37	–482
4,1	3,07	–409	3,14	–416	3,57	–423	3,96	–416	4,30	–426	4,94	–485	5,38	–483
5,1	3,08	–406	3,14	–413	3,58	–423	3,95	–412	4,30	–424	4,96	–489	5,38	–484

Таким образом, диапазон значений pH от 2,5 до 4,5 наиболее приемлем при определении ионов F^-.

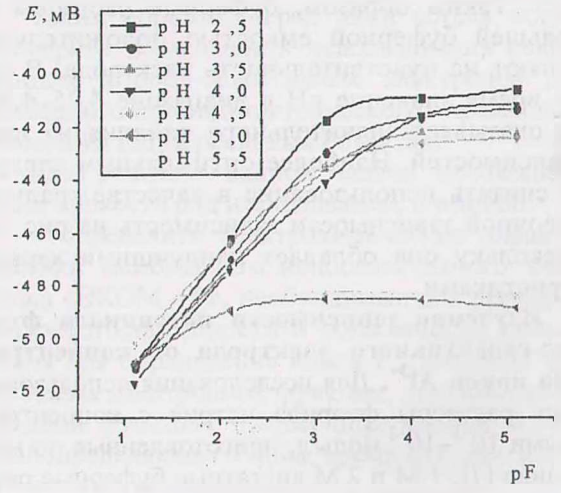

Рис. 4. Зависимости потенциала E от pF при различных значениях pH

Для изучения влияния ионов Al^{3+} на потенциал фторид-селективного электрода были приготовлены растворы в соответствии с табл. 3. По данным табл. 3 были построены графики зависимости потенциала E от pF в присутствии ацетатного буфера (pH 3,0).

Как видно из рис. 5, функции имеют сдвиг по отношению друг к другу, что свидетельствует об изменении потенциала электрода в присутствии ионов Al^{3+} по отношению к потенциалу электрода в отсутствие таковых.

Линейность зависимостей сохраняется в области pF от 1 до 4, т. е. верхний предел определения сохраняется практически неизменным (рис. 1–3).

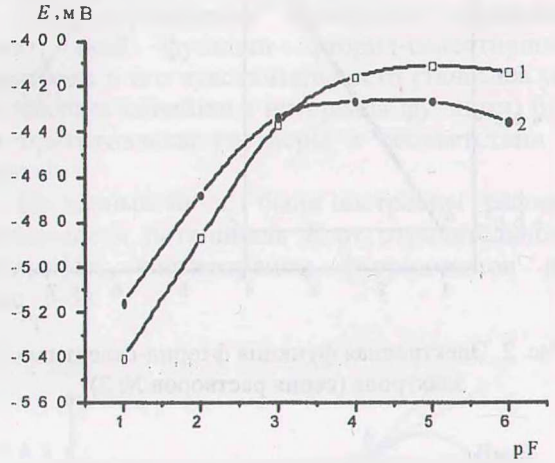

Рис. 5. Зависимости потенциала E от pF в присутствии ацетатного буфера (pH 3,0)

Для нахождения оптимального значения pF, при котором бы наблюдалась прямолинейная зависимость ΔE от активности ионов Al^{3+} были построены соответствующие зависимости по данным табл. 4.

На рис. 6 при pF = 1, при малых концентрациях ионов Al^{3+} практически не образуется комплексных соединений AlF_n, что свидетельствует о наличии пологого участка на зависимости при pAl > 3.

Таблица 3

Электродные потенциалы для калибровочных растворов в отсутствии и присутствии ионов Al^{3+}

В отсутствие ионов Al^{3+} (1 М ацетатный буфер)			В присутствие ионов Al^{3+} ($C_F : C_{Al} = 6 : 1$) (1 М ацетатный буфер)		
C_F, М	pH	E, мВ	C_F, М	pH	E, мВ
10^{-1}	4,40	–517	10^{-1}	4,59	–473
10^{-2}	4,36	–463	10^{-2}	4,55	–410
10^{-3}	4,35	–430	10^{-3}	4,60	–323
10^{-4}	4,35	–443	10^{-4}	4,61	–371
10^{-5}	4,36	–479	10^{-5}	4,61	–425
10^{-6}	4,36	–501	10^{-6}	4,61	–448

Таблица 4

Электродные потенциалы фторид-селективного в присутствии Al^{3+} в зависимости от начальной концентрации F^-

$C_F = 10^{-1}$, М (2 М ацетатный буфер)			$C_F = 10^{-2}$, М (2 М ацетатный буфер)		
pAl	pH	E, мВ	pAl	pH	E, мВ
2,00	4,90	–538	2,00	4,89	–375
3,00	5,00	–566	3,00	4,89	–365
4,00	5,05	–566	4,00	4,85	–458
5,00	5,06	–567	5,00	4,85	–473
6,00	5,02	–566	6,00	4,86	–472
7,00	5,01	–567	7,00	4,86	–480

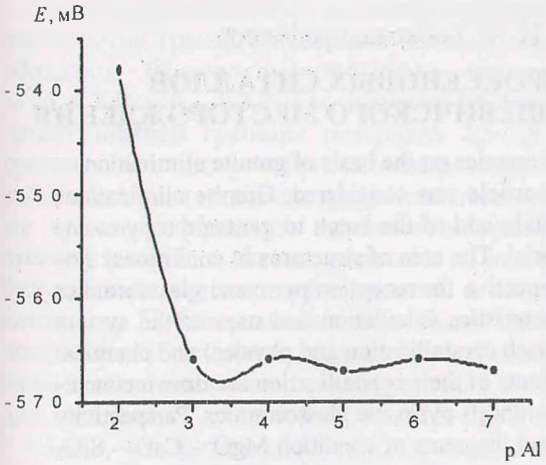

Рис. 6. Зависимость потенциала от pAl при концентрации фторид-ионов 10^{-1} М

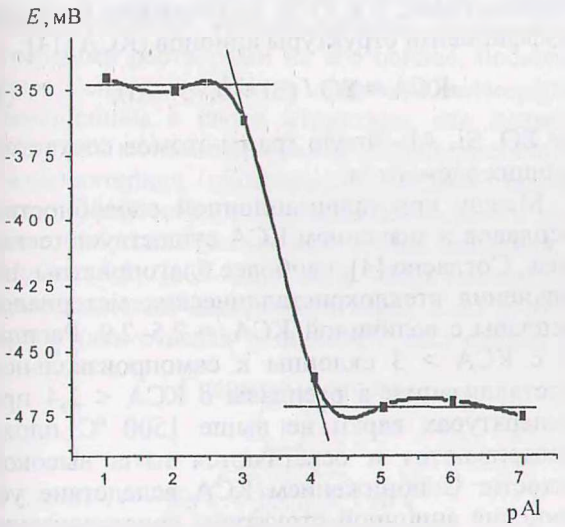

Рис. 7. Зависимость потенциала от pAl при концентрации фторид-ионов 10^{-2} М

При pAl < 3 отмечается увеличение потенциала и на зависимости появляется линейный участок. На рис. 7 линейность наблюдается в диапазоне pAl от 2,8 до 4,2, т. е. линейный диапазон при уменьшении исходной концентрации ионов F^- смещается в область с меньшими концентрациями ионов Al^{3+}, что и требуется при анализе микроколичеств Al(III).

Следует отметить, что нецелесообразно использовать в качестве аналитического сигнала величину потенциала фторидселективного электрода, поскольку воздействие температуры, pH среды и т. д. оказывает влияние на результаты измерений и искажает вид электродных функций. Наиболее оптимальным в данном случае является выбор в качестве аналитического сигнала величины разности между потенциалом электрода в присутствии ионов Al(III) и потенциалом электрода в отсутствии ионов Al(III). Зависимости $\Delta E = f(\text{pAl})$ при постоянных значениях концентрации фторид-ионов 10^{-1} и 10^{-2} М представлены на рис. 8.

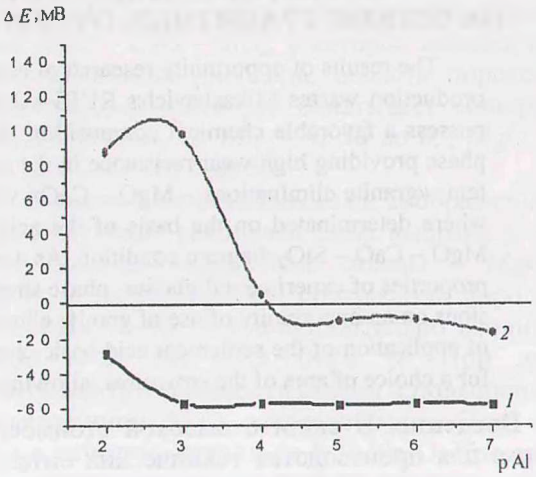

Рис. 8. Зависимости ΔE от pAl: *1* – при pF = 1; *2* – при pF = 2

Как видно, важное значение для нахождения концентрации Al(III) в анализируемых растворах имеет зависимость (2) в линейном диапазоне pAl 2,7–4,2. Данный диапазон совпадает с линейным диапазоном на рис. 7.

В линейном диапазоне зависимость ΔE от pAl описывается уравнением

$$E = (369{,}62 \pm 0{,}02) - (91{,}24 \pm 0{,}11)\text{pAl}.$$

Литература

1. Юрьева, И. В. Концентрирование и определение микроколичеств алюминия в продуктах питания / И. В. Юрьева, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2002. – Вып. X. – С. 25–34.

2. Москвин, Л. Н. Косвенное потенциометрическое определение алюминия с помощью фторидселективного электрода / Л. Н. Москвин, А. Е. Зеймаль, А. Е. Могилевская // ЖАХ. – 1990. – Т. 45, вып. 5. – С. 990–993.

3. Никольский, Б. П. Ионоселективные электроды / Б. П. Никольский, Е. А. Матерова. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.

4. Корыта, И. Ионы, электроды, мембраны / И. Корыта. – М.: Мир, 1983. – 264 с.

5. Морф, В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / В. Морф. – М.: Мир, 1985. – 280 с.

6. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 545 с.

7. Справочник химика-аналитика / А. И. Лазарев [и др.]; под общ. ред. А. И. Лазарева. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.

8. Пршибил, Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Р. Пршибил. – М.: Мир, 1975. – 531 с.