



Применение пленочного $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ - селективного электрода для определения ионов кобальта и роданида

Ю.В. Матвейчук¹, Е.М. Рахманько¹, В.В. Ясинецкий², Л.С. Станишевский¹

¹ Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Беларусь; Yu_Matveychuk@mail.ru

² Могилевский государственный университет продовольствия, пр. Шмидта, 3, 212027, Могилев, Беларусь

Поступила: 29 июня 2012 г / Принята к публикации: 2 августа 2012 г.

На основе четвертичной аммониевой соли разработан тетрароданокобальтат-селективный электрод с нижним пределом обнаружения $2.6 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Электрод обладает высокой селективностью к $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ на фоне роданидов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} . Разработана методика определения кобальта в твердых промышленных отходах и роданид-ионов в технологических растворах.

Yu.V. MATVEICHUK, E.M. RAKHMAN'KO, V.V. YASINETSKI, L.S. STANISHEVSKI. THE USE OF A $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -SELECTIVE FILM ELECTRODE FOR DETERMINATION COBALT AND THIOCYANATE IONS. A tetrathiocyanocobaltate ion-selective film electrode based on quaternary ammonium salt has been developed. The limit of detection of the electrode was $2.6 \cdot 10^{-7}$ mol/l. The proposed electrode exhibits high selectivity for cobalt over many cations such as Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} . Method of determining cobalt in solid industrial wastes and thiocyanate ions in technological solutions has been developed.

Ключевые слова: молекулярная экстракция, тетрароданокобальтат-селективный электрод, четвертичная аммониевая соль

Keywords: molecular extraction, tetrathiocyanocobaltate ion-selective electrode, quaternary ammonium salt

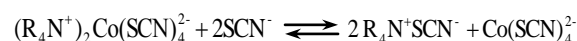
Ранее [1] внимание уделялось изучению цинкроданидного электрода и упускалось из виду то, что при высоких концентрациях роданид-ионов на первое место в сорбции к фазе мембраны выходят тетрароданокобальтат-ионы, что открывает новые возможности в ионометрическом определении кобальта. В работах [2] были предприняты попытки создания кобальтселективных электродов на основе тетрароданокобальтатов трибутилоктадециламмония, тетрадециламмония, тринонилоктадециламмония. Электрод применяли в анализе сплава 29НК (ковар). Электрод обладал высокой селективностью к $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ на фоне роданидов Ni, Mn(II), Cd, Al, Cr, Fe(II) и имел низкую селективность к кобальту на фоне роданидных комплексов Zn, Sn(II), Fe(III). Селективное определение кобальта важно в практическом плане, т.к. при использовании спектрофотометрического, гравиметрического, комплексонометрического методов данные катионы мешают его определению, а атомно-абсорбционное определение (ААС) требует дорогостоящей аппаратуры.

Пластификаторы мембран способны дифференцировать или нивелировать обменное сродство анионных комплексов металлов к фазе мембраны. Для изготовления ионселективных электродов (ИСЭ) на АКМ предпочтительными оказываются дифференцирующие растворители, потому что можно ожидать более низких значений пределов обнаружения (НПО). При выборе пла-

стификатора ИСЭ на АКМ следует учитывать нежелательный процесс – молекулярную экстракцию электронейтральных комплексов металлов мембраной, которая состоит на 65–70% из пластификатора.

Селективность, НПО электродов на основе ЧАС несимметричного строения очень сильно зависят от стерической доступности их обменного центра. Для ИСЭ на основе ЧАС, не содержащих метильных заместителей у атома азота, увеличивается селективность к крупным гидрофобным анионам (пикрат-, перхлорат-, тетрароданоцинкат-ионам) относительно гидрофильных.

Величина потенциала $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ и его чувствительность (НПО) зависят от концентрации ионов SCN^- в фоне, выступающих в качестве лигандов. Влияние роданид-ионов объясняется их значительной гидрофобностью. В их присутствии протекает вытеснение комплексных анионов $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ в приэлектродный слой по реакции:



Вытесняемые в приэлектродный слой ионы $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ находятся в равновесии с другими комплексными формами $[(\text{Co}(\text{SCN})_3]^-$, $[\text{Co}(\text{SCN})_2]^{0}$, $[\text{CoSCN}]^+$ и ионами Co^{2+} , SCN^- , т.е. роданид-ионы выступают в качестве мешающих по отношению к потенциалоопределяющим тетрароданокобальтат-ионам.

С учетом комплексообразования, экстракци-

онных процессов НПО [1, 2] можно рассчитать по уравнению (1), где α – коэффициент для побочной реакции диссоциации комплекса $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$; $K_{\text{T}}^{\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}}$ – термодинамическая константа обмена;

$$\text{НПО} = [\text{Co}^{2+}]_{\text{общ. аq}} = \sqrt[3]{K_{\text{T}}^{\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}} \cdot C_{\text{M}} \cdot \alpha \cdot [\text{SCN}^-]_{\text{aq}}^2 \cdot \frac{1}{4}} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{1}{K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{SCN}^-]^4} + \frac{1}{K_2 K_3 K_4 [\text{SCN}^-]^3} + \frac{(1+P)}{K_3 K_4 [\text{SCN}^-]^2} + \frac{1}{K_4 [\text{SCN}^-]} + 1 \quad (2)$$

Из уравнения (1) следует, что НПО при прочих равных условиях сильно зависит от концентрации SCN^- , роль которой проявляется через два противодействующих фактора: увеличение концентрации, в соответствии с законом действующих масс, должно усиливать вытеснение кобальта из мембраны, но, с другой стороны, увеличение концентрации роданид-ионов в соответствии с уравнением (2) уменьшает коэффициент побочной реакции, т.е. доля экстрагируемой формы кобальта возрастает, что должно приводить к сдвигу обменного равновесия влево.

Снижение α приводит к уменьшению НПО, чего можно достичь используя инертные пластификаторы.

Цель работы – разработка нового $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ, методик определения кобальта в присутствии цинка и роданид-ионов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Реагенты. KCl х.ч., $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ х.ч., KCNS или NH_4CNS х.ч., Na_2CO_3 х.ч., дибутилфталат (ДБФ, Sigma-Aldrich), 1-бромнафталин ч.д.а. (1-БН), о-нитрофенилдециловый эфир ч. (о-НФДЭ), дидецилфталат ч. (ДДФ), пропанол-1 и пропанол-2 х.ч., AgNO_3 ч.д.а., $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а., $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а., $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а., $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ х.ч., $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ х.ч., $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а., $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а., NaNO_3 х.ч., трилон Б (фиксанал), ксиленоловый оранжевый ч.д.а., CH_3COONa ч., фенол техн., $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (фиксанал), KJ ч.д.а., H_3PO_4 ч., крахмал, бромную воду (бром ч.).

Для изготовления мембран ИСЭ применяли поливинилхлорид (ПВХ) марки Fluka, тетрагидрофуран ч.д.а., ЧАС с содержанием аминов менее 0.03%: R-триоктадециламмония бромид (ТОД), R-трицетиламмоний бромид (ТЦ), R-триэтиламмоний бромид (ТЭ), R-трибутил-аммоний бромид (ТБ), R-трилауриламмоний бромид (ТЛ), R-триметиламмония нитрат (ТМ), а также уже апробированный тринилоктадециламмония иодид (ТНОДА), где R-3,4,5-трисдодецилокси-бензил. В качестве пластификаторов мембран использовали ДБФ, 1-БН, ДДФ, о-НФДЭ. Измерения проводили на иономере И-160 при $20 \pm 2^\circ\text{C}$, электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ.

Изготовление мембран ИСЭ осуществляли по методике [3]: в промытом 0,1 моль/л раствором HCl бюксе при постоянном перемешивании

C_{M} – исходная концентрация ЧАС в мембране, моль/л. Коэффициент α зависит от концентрации SCN^- в растворе, коэффициента экстракции P и констант устойчивости комплексов (2).

растворяли ЧАС (5% от массы мембраны) в свежемороженом ТГФ, затем добавляли ПВХ (33% от массы мембраны). Содержимое перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения ПВХ, а затем приливали по каплям пластификатор и снова перемешивали около 1 ч для гомогенизации раствора. После чего раствор выливали на гладкую стеклянную пластинку, на которую для предотвращения растекания раствора ставили тефлоновые круглые цилиндры высотой около 2 см и диаметром 4–4,5 см. Пластинку, прикрытую листом фильтровальной бумаги, оставляли в вытяжном шкафу на 1,5 суток для полного испарения ТГФ. Затем из эластичной пленки (мембраны) вырезали диски требуемого размера и наклеивали на торцы ПВХ трубок клеем, который представляет собой вязкий раствор ПВХ в ТГФ. Толщина пленочных мембран составляла примерно 0,4–0,5 мм. Внутрь электродов заливали $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор CoSO_4 на фоне 1,0 моль/л KSCN и ввинчивали токоотводы из роданированной серебряной проволоки.

Перевод ионообменника в тетрароданокобальтатную форму достигался вымачиванием в 0,10 моль/л CoSO_4 на фоне 3,0 моль/л KCNS в течение 2 суток и затем в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л CoSO_4 на фоне 1,0 моль/л KSCN . Ионоселективные электроды после окончания работы тщательно промывали дистиллированной водой, аккуратно промокали фильтровальной бумагой и хранили в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л CoSO_4 на фоне 1,0 моль/л KSCN .

Время отклика $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ 20–30 с, рабочий диапазон рН 2–8.

Коэффициенты селективности $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ определяли методом отдельных растворов (в варианте равных концентраций).

Методика изучения экстракции

Готовили стандартные растворы 0.1 моль/л CoSO_4 , 0.01 моль/л AgNO_3 , 1.0; 5.0; 10.0; 15.0 моль/л растворы KCNS . Пластификаторы: ДБФ, 1-БН, ДДФ, о-НФДЭ. Экстракцию изучали при $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ в пробирках объемом 20 мл с пришлифованными пробками. Содержимое пробирок встряхивали 5 мин, затем выдерживали 2 мин, снова встряхивали в течение 5 мин, далее выдерживали систему в течение 5 мин для расслаивания водной и органической фаз.

В стакан объемом 50 мл отбирали 1 мл пробы органической фазы, разбавляли 10 мл пропанола-

1 (пропанола-2) и 2 мл воды и титровали 0.01 моль/л раствором AgNO_3 при постоянном перемешивании содержимого стакана на магнитной мешалке ММЗМ. Точку эквивалентности определяли потенциометрически с Ag -ИСЭ. По результатам титрования определяли общую концентрацию роданид-ионов, перешедших в органическую фазу. Концентрацию кобальта в органической фазе определяли следующим образом: к 1 мл органической фазы добавляли 4 мл пропанола-1 или пропанола-2, несколько кристаллов CH_3COONa , ксиленоловый оранжевый (смесь с NaNO_3 1:99) до красновато-фиолетовой окраски, тщательно перемешивали и титровали раствор 0.001 моль/л трилоном Б до желтого окрашивания [4]. Рассчитывали коэффициент распределения P кобальта между водной и органической фазой.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты экстракции роданидных комплексов кобальта ДБФ, 1-БН, ДДФ, о-НФДЭ, из которых следует, что наибольшее координационное сродство электронейтральные (и заряженные) роданиды кобальта проявляют к ДБФ и наименьшее сродство – к 1-БН. Исходя из расчета соотношения $n(\text{SCN}^-)_{\text{орг.}} : n(\text{Co}^{2+})_{\text{орг.}}$, было сделано предположение, что при высоких концентрациях роданид-ионов в органическую фазу ДДФ, ДБФ могут переходить тетра-, пентароданокобальтат-ионы.

Увеличение длины радикала в сложном эфире (ДДФ) приводит к уменьшению коэффициента P . При контакте мембраны, пластифицированной ДБФ или ДДФ, с раствором, где кобальт отсутствует, роданиды кобальта частично переходят в приэлектродный слой, что увеличивает НПО. Если же мембрана пластифицирована инертными галоиднафтилами (1-БН) или простыми эфирами с гидрофобными углеводородными радикалами (о-НФДЭ) процесс экстракции протекает незначительно.

Таким образом, для изготовления $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ предпочтительнее использовать 1-БН в качестве пластификатора. Для изучения влияния природы пластификатора и концентрации фона на НПО были изготовлены серии электродов, пластифицированные ДДФ, ДБФ, о-НФДЭ, 1-БН на основе трех ЧАС: ТОД, ТНОДА, ТМ. Концентрация фона изменялась от 0.05 до 5.0 моль/л (табл. 1). Уменьшение коэффициентов распределения P (рис.1) роданидов кобальта мембраной, пластифицированной 1-БН, приводит к уменьшению НПО электродов (табл.1).

Оптимальной является концентрация роданид-ионов в фоне 1.0 моль/л.

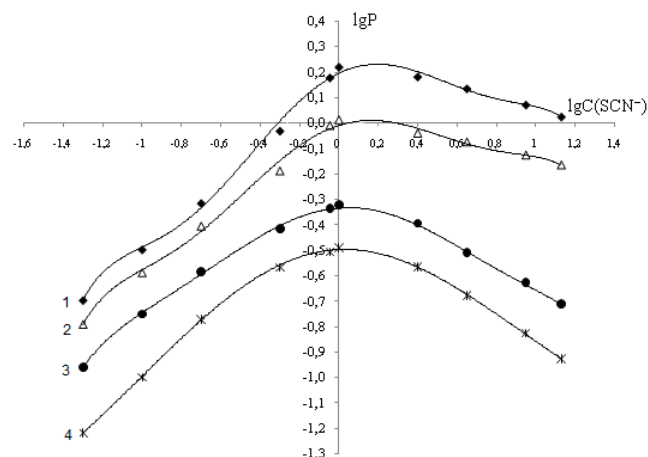


Рис.1. Зависимость $\lg P$ от $\lg C(\text{SCN}^-)$ для различных пластификаторов: 1-ДБФ, 2-ДДФ, 3-о-НФДЭ, 4-1-БН

Наклон электродной функции $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ составляет 26-30 мВ/ $p_{\text{Co}^{2+}}$ при концентрации фона от 0.05 до 2.0 моль/л, что близко к теоретической величине, и свидетельствует о том, что потенциалопределяющими являются ионы $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. При увеличении концентрации роданид-ионов до 3.0 моль/л и более наклон снижается до 17-20 мВ/ $p_{\text{Co}^{2+}}$ и даже 12-15 мВ/ $p_{\text{Co}^{2+}}$, что указывает на появление в растворе экстрагирующихся фазой мембраны ионов $[\text{Co}(\text{SCN})_5]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{SCN})_6]^{4-}$. Также из табл. 1 видно, что значения НПО наименьшие для электрода на основе ТОД.

Для более детального изучения влияния длины радикала ЧАС на НПО $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ изготавливали серии электродов, мембраны которых пластифицированы 1-БН (табл. 2).

Электроды на основе ТОД и ТЦ, имеют НПО, равные $2.6 \cdot 10^{-7}$ моль/л (линейный диапазон $6.2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и $3.0 \cdot 10^{-7}$ моль/л (линейный диапазон $6.8 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), соответственно, что можно объяснить особенностью их строения. ЧАС содержат длинноцепочечные октадецильные и цетильные заместители, которые способствуют увеличению сродства фазы ЧАС к большему по размеру тетрароданокобальтат-ионам. Наблюдаемый эффект можно объяснить особенностями ионной ассоциации катионов ЧАС с обменивающимися анионами. Достигнутые НПО электродов на основе ТОД и ТЦ делают их конкурентоспособными сенсорами современным кобальт-СЭ [5–8].

В табл. 3 представлены значения коэффициентов селективности. На фоне 0.1 моль/л KCNS $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ на основе ТОД, пластифицированный 1-БН, селективен к роданидам цинка, а не кобальта, что можно использовать для определения Zn^{2+} (рис. 2).

Таблица 1. Влияние природы пластификатора и концентрации фона на НПО $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ

ЧАС	C(SCN ⁻), моль/л	НПО, моль/л Co ²⁺			
		ДБФ	ДДФ	о-НФДЭ	1-БН
ТОД	0.05	$5.9 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$
	0.1	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
	0.18	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$4.2 \cdot 10^{-6}$
	0.5	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$9.6 \cdot 10^{-7}$
	1.0	$5.4 \cdot 10^{-7}$	$4.5 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-7}$	$2.6 \cdot 10^{-7}$
	2.0	$4.0 \cdot 10^{-6}$	$3.3 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$
	Наклон, мВ/ρC _{Co²⁺}	26-28	26-30	27-29	27-29
ТОД	3.0	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$8.5 \cdot 10^{-6}$	$7.4 \cdot 10^{-6}$
	Наклон, мВ/ρC _{Co²⁺}	17-20	16-19	16-20	16-20
ТОД	4.0	$6.1 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$
	5.0	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$9.2 \cdot 10^{-5}$	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$
	Наклон, мВ/ρC _{Co²⁺}	12-14	14-16	15-16	15-16
ТМ	0.05	$7.9 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$
	0.1	$8.6 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-5}$	$8.6 \cdot 10^{-5}$	$7.8 \cdot 10^{-5}$
	0.18	$6.8 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
	0.5	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$8.7 \cdot 10^{-6}$	$8.2 \cdot 10^{-6}$	$7.4 \cdot 10^{-6}$
	1.0	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$4.8 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$
	2.0	$9.7 \cdot 10^{-6}$	$7.9 \cdot 10^{-6}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$6.9 \cdot 10^{-6}$
	Наклон, мВ/ρC _{Co²⁺}	27-28	27-28	25-29	25-29
ТМ	3.0	$6.1 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$
	4.0	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$9.1 \cdot 10^{-5}$	$8.4 \cdot 10^{-5}$
	5.0	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$
	Наклон, мВ/ρC _{Co²⁺}	12-16	12-17	14-15	14-15
ТНОДА	0.05	$7.9 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$
	0.1	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$
	0.18	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$7.8 \cdot 10^{-6}$	$7.0 \cdot 10^{-6}$
	0.5	$6.4 \cdot 10^{-6}$	$4.8 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$
	1.0	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$8.6 \cdot 10^{-7}$	$6.6 \cdot 10^{-7}$	$5.8 \cdot 10^{-7}$
	2.0	$5.9 \cdot 10^{-6}$	$4.4 \cdot 10^{-6}$	$4.7 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \cdot 10^{-6}$
	Наклон, мВ/ρC _{Co²⁺}	27-30	26-28	27-29	27-29
ТНОДА	3.0	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$9.6 \cdot 10^{-6}$
	Наклон, мВ/ρC _{Co²⁺}	18-20	16-17	16-19	16-19
ТНОДА	4.0	$7.3 \cdot 10^{-5}$	$5.8 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$
	5.0	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$9.7 \cdot 10^{-5}$	$8.9 \cdot 10^{-5}$
	Наклон, мВ/ρC _{Co²⁺}	13	13-14	13	13

Таблица 2. Влияние природы ЧАС на НПО $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ

C(SCN ⁻), моль/л	НПО, моль/л						
	ТМ	ТЭ	ТБ	ТНОДА	ТЛ	ТЦ	ТОД
0.05	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$9.4 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$
0.1	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
0.18	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$9.6 \cdot 10^{-6}$	$8.2 \cdot 10^{-6}$	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$5.7 \cdot 10^{-6}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$4.2 \cdot 10^{-6}$
0.5	$7.4 \cdot 10^{-6}$	$6.6 \cdot 10^{-6}$	$5.8 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$9.6 \cdot 10^{-7}$
1.0	$2.4 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$8.8 \cdot 10^{-7}$	$5.8 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	$2.6 \cdot 10^{-7}$
2.0	$6.9 \cdot 10^{-6}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$
3.0	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$9.6 \cdot 10^{-6}$	$8.4 \cdot 10^{-6}$	$7.8 \cdot 10^{-6}$	$7.4 \cdot 10^{-6}$
4.0	$8.4 \cdot 10^{-5}$	$7.9 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$
5.0	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$8.9 \cdot 10^{-5}$	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$

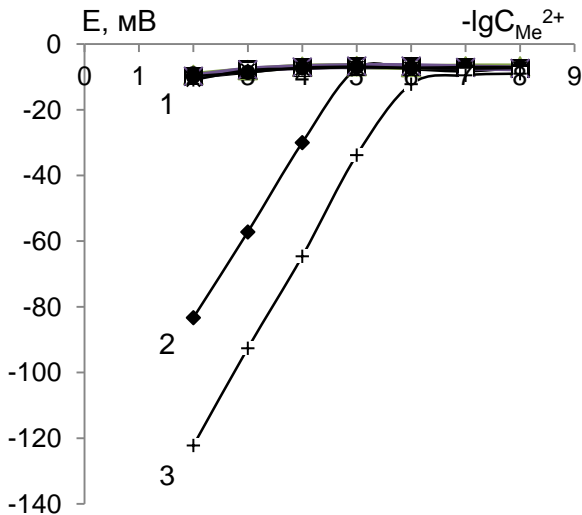


Рис. 2. Зависимость электродного потенциала $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ от $-\lg C_{\text{Me}^{2+}}$ при концентрации роданид-ионов 0,1 моль/л: 1-Сd(II), Hg(II), Mn(II), Fe(II), Ni(II), 2-Сo(II), 3-Зn(II)

На фоне 1.0 моль/л KCNS определению кобальта не мешают 1000-кратные количества Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и 10-кратные количества Zn^{2+} (рис. 3). При концентрации KCNS в фоне 2.0 моль/л определению кобальта не мешают 100-кратные количества цинка (рис. 4). Изменяя концентрацию фона лигандов, можно изменять селективность электрода к Co^{2+} в присутствии больших количеств Zn^{2+} , что важно, поскольку ранее [2] считалось, что кобальтроданидный электрод неселективен к кобальту в присутствии роданидов цинка.

Кроме того, предлагаемый электрод селективен к кобальту в присутствии Hg^{2+} , Cd^{2+} , тогда как некоторые современные кобальт-СЭ обладают низкой селективностью к ним [8].

Количественное определение роданид-ионов возможно благодаря проявлению $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ лигандной функции, наклон которой составляет 87–90 мВ/р C_{SCN^-} . Диапазон линейности роданидной функции электрода на основе ТМ составляет $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л SCN^- (НПО роданидной функции $6,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л SCN^-), на основе ТОД – $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л SCN^- (НПО роданидной функции $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л SCN^-).

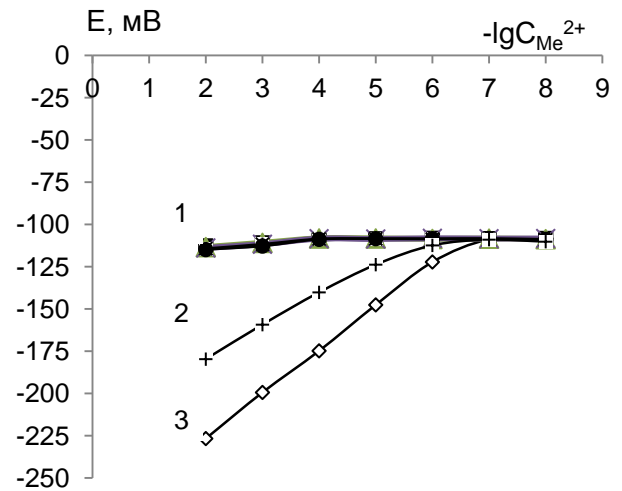


Рис. 3. Зависимость электродного потенциала $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ от $-\lg C_{\text{Me}^{2+}}$ при концентрации роданид-ионов 1,0 моль/л: 1-Сd(II), Hg(II), Mn(II), Fe(II), Ni(II), 2-Зn(II), 3-Сo(II)

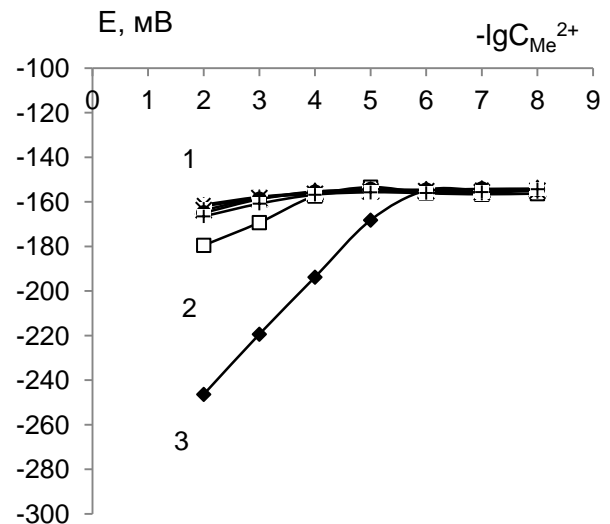


Рис. 4. Зависимость электродного потенциала $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ от $-\lg C_{\text{Me}^{2+}}$ при концентрации роданид-ионов 2,0 моль/л: 1-Сd(II), Hg(II), Mn(II), Fe(II), Ni(II), 2-Зn(II), 3-Сo(II)

Таблица 3. Коэффициенты селективности $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ

C(SCN ⁻) в фоне, моль/л	Ион металла					
	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺
0.1	0.03	670	600	690	640	670
1.0	50	15000	14500	15700	16600	13800
2.0	300	1150	1040	1400	1340	910
4.0	120	180	95	230	180	110

$$E = E^0 + \frac{\Theta}{3} \lg \frac{[(R_4N)^+{}_2 Co(SCN)^{2-}_4][SCN^-]^2 f_{Co(SCN)_4^{2-}}^3}{4K_{\tau Co(SCN)_4^{2-}} \alpha^2}, \quad (3)$$

где $f_{Co(SCN)_4^{2-}}$ – коэффициент активности; $\Theta = 29$ мВ.

Проявление роданидной функции обусловлено влиянием ионов SCN^- на диссоциацию $Co(SCN)_4^{2-}$, которые, выходя из фазы мембраны в анализируемый раствор, диссоциируют, вследствие чего увеличивается отрицательный потенциал внешнего раствора. Введение в водную фазу ионов SCN^- подавляет диссоциацию $Co(SCN)_4^{2-}$ и увеличивает потенциал ИСЭ, т.е. проявляется анионная функция. Роданидная функция $[Co(SCN)_4]^{2-}$ -СЭ описывается уравнением [9]:

Рассчитанный наклон роданидной функции по уравнению (3) должен быть равен 95 мВ/рС $_{SCN^-}$. Экспериментальный наклон близок к теоретическому значению.

Ниже представлены методики потенциометрического определения роданид-ионов, а также цинка и кобальта при совместном присутствии.

На заводе «Полимир» (г. Новополоцк, Беларусь) для контроля содержания роданид-ионов в растворе осадительной ванны используют заводскую методику 10-3М-1 «Выполнение измерений массовой доли роданида натрия в технологических растворах производства Нитрон I титриметрическим методом с азотнокислым серебром», где в качестве индикатора применяется 2,7-дихлорфлуоресцеин. Однако, нитрат серебра и специальные индикаторы являются дорогостоящими реактивами, поэтому целесообразна разработка более доступных методов определения роданидов.

Прямое потенциометрическое определение роданид-ионов в растворе осадительной ванны.

Исходный раствор осадительной ванны разбавляли в 200 раз в мерной колбе и измеряли потенциал полученного раствора. Методом градуировочного графика, а также с учетом разбавления, рассчитывали содержание роданид-ионов в осадительной ванне (табл. 4). В качестве референтного метода использовали иодометрическое определение роданидов [10].

Из результатов, представленных в табл. 4, следует, что наиболее точным является потенциометрическое определение роданид-ионов в осадительной ванне электродом на основе ТМ, что связано с очень высоким наклоном роданидной функции.

Методика совместного прямого потенциометрического определения цинка и кобальта в золе с установки сжигания отходов ОАО «Могилевхимволокно».

Навески золы по 0.1000±0.0005г (предварительно высушенной при температуре 105⁰С) трижды обрабатывали концентрированной соляной кислотой (по 1 мл) при температуре 80–90⁰С, выпаривая смесь каждый раз досуха. Сухие остатки обрабатывали 2 мл концентрированной соляной кислоты при температуре 80–90⁰С, отфильтровывали и выпаривали фильтраты досуха.

Остатки после выпаривания растворяли в 5 мл 0.1 и 2.0 моль/л КСНС и переносили в мерные колбы объемом 50 мл, стаканы трижды ополаскивали растворами 0.1 и 2.0 моль/л КСНС по 5 мл, которые также переносили в соответствующие мерные колбы, объем растворов доводили до метки 0.1 и 2.0 моль/л растворами КСНС. Измеряли потенциал электрода (на основе ТОД), погруженного в приготовленные растворы, и рассчитывали в них концентрацию кобальта и цинка методом градуировочного графика.

На фоне 2.0 моль/л КСНС определяли кобальт, а на фоне 0.1 моль/л КСНС – цинк. В качестве референтного метода использовали атомно-абсорбционную спектрометрию (ААС, спектрофотометр VARIAN AA 240 FS) (табл. 5).

Таблица 4. Результаты потенциометрического и титриметрического определения роданид-ионов в осадительной ванне (n=10, p=0.95)

Потенциометрия, С(SCN ⁻), моль/л	S _r , %	Титриметрия, С(SCN ⁻), моль/л	S _r , %
1.122±0.007 (ТОД, 1-БН)	0.9	1.13±0.01	1.2
1.123±0.004 (ТМ, 1-БН)	0.5		

Таблица 5. Состав золы (n =5, p = 0.95)

Металл	Массовая доля % (метод ААС),	S _r , %	Массовая доля % ([Co(SCN) ₄] ²⁻ - СЭ)	S _r , %
Цинк	0.20±0.06	24.2	0.27±0.06	15.0
Кобальт	0.040±0.008	16.1	0.032±0.004	10.0
Марганец	6.2±1.1	14.3	-	-
Никель	0.010±0.003	24.2	-	-
Медь	0.006±0.001	13.4	-	-
Кадмий	0.004±0.001	20.1	-	-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наименьшие значения НПО достигаются для электродов на основе ТОД и ТЦ, $2.6 \cdot 10^{-7}$ и $3.0 \cdot 10^{-7}$, соответственно, мембраны которых пластифицированы 1-БН. На фоне 1.0 моль/л определению кобальта не мешают 1000-кратные ко-

личества Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} и 10-кратные количества Zn^{2+} . При увеличении концентрации фона до 2.0 моль/л определению кобальта не мешают 100-кратные количества Zn^{2+} .

Разработаны методики определения роданид-ионов, цинка и кобальта при их совместном присутствии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рахманько Е.М., Егоров В.В., Таразевич М.Я., Рубинова А.Д. Цинкселективный электрод с низким пределом обнаружения и его использование в анализе природных объектов. *Журн. аналит. химии*. 2003, 58, (7), 773–779.
2. Обметко А.А., Рахманько Е.М., Ломако В.Л. Ионоселективный электрод для определения кобальта. *Журн. аналит. химии*. 1990, 45(8), 1592–1596.
3. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989. 268с.
4. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. М.: Наука, 1965. 260с.
5. Fuoss R.M. Ionic association. The equilibrium between ion pairs and free ions. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 5059–5061.
6. Berns S, Fuoss R.M. Electrolyte-solvent interaction. Tetra-alkylammonium tetraphenylborides in acetonitrile-carbon tetrachloride mixtures at 25°. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 5585–5588.
7. Singh A. K., Singh R.P., Saxena P. Cobalt(II)-selective electrode based on a newly synthesized macrocyclic compound. *Sensors and Actuators B: Chem.* 2006, 114(2), 578–583.
8. Moshhadizaden M.H., Sheikhshoaie I. Co^{2+} -selective membrane electrode based on the Schiff Base NADS. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003, 375 (5), 708–712.
9. Рахманько Е.М., Ломако В.Л., Поклонская Т.Е., Качанович И.В., Сердюкова И.Е. Роданидная функция цинкроданидного электрода. *Журн. аналит. химии*. 1995, Т. 50, № 2, 200–203.
10. Уильямс У. Дж. Определение анионов: справочник. М.: Химия, 1982. 624с.