

УДК: 543.422.3: 543.554.6: 546.14: 546.15

I₃-СЕЛЕКТИВНИЙ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ ІОННОГО АСОЦІАТУ АКРЕДИНОВОГО ОРАНЖЕВОГО ТРИЙОДИДУ

Кормош Ж.О.

Східноєвропейський національний університеті мені Лесі Українки, 43021, м. Луцьк, пр. Воли, 13; e-mail: tan-savchuk@yandex.ru

Актуальним завданням сучасної аналітичної хімії є розвиток компонентного аналізу та вдосконалення методик хімічного аналізу, а також розробка нових, чутливих селективних методик визначення різних форм Йоду. Йод відноситься до числа елементів, що мають різні ступені окиснення та хімічні форми, що існують у водних розчинах. Визначення певної форми Йоду може представляти інтерес для аналізу в різних об'єктах. В умовах масштабного йодування харчових продуктів різними йодовмісними реагентами постановка такого завдання є актуальною та перспективною. Відомі кінетичні, амперометричні, кулонометричні, хроматографічні, спектрофотометричні та спектрофлуорометричні методики визначення різних форм Йоду [1-9].

Метою даної роботи було розробити нову методику потенціометричного визначення з використанням сенсорів на основі іонних асоціатів (ІА) трийодиду акридинового оранжевого, які мають добрі експлуатаційні та метрологічні характеристики і можуть бути рекомендовані як електродоактивні речовини для розробки нових потенціометричних сенсорів для визначення йодат- та періодат- іонів.

Експериментальна частина

Для виконання експерименту готували вихідний стандартний розчин I₃⁻ із концентрацією 1·10⁻¹ моль/л. Для цього точну наважку йоду розчиняли у 0,25 моль/л розчині КІ. Робочі розчини I₃⁻ іонів 1·10⁻⁸–1·10⁻² моль/л готували послідовним розведенням вихідного розчину у 0,25 моль/л розчині КІ у день експерименту. Іонну силу підтримували 0,25 моль/л розчином КІ Кислотність середовища регулювали за

допомогою універсального буферного розчину [10] із відповідним значенням рН, яке контролювали потенціометрично зі скляним електродом.

Потенціометричне вимірювання проводили на іонмірі И-160.М (похибка вимірювання ±1,0 мВ); як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЭВЛ-1МЗ при температурі 25,0°C. При вимірюваннях користувалися класичною схемою будови електрохімічного кола:

Ag, AgCl/KCl_(нас) / досл. розчин // мембрана // внутрішній розчин / мідна дротина.

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

ІА синтезовано за такою методикою: спочатку приготували 1·10⁻² моль/л розчини акридинового оранжевого і I₃⁻. Тоді по краплях, при постійному перемішуванні, до розчину барвника додавали розчин I₃⁻ і суміш залишали при кімнатній температурі до наступного дня для відстоювання. Осад, що випав, фільтрували та декілька разів промивали холодною дистильованою водою, після чого сушили при кімнатній температурі на повітрі протягом 48 год. Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани готували згідно з рекомендаціями [11, 12] так: зважували 0,2 г ПВХ, відповідну кількість виділеного ІА (електродоактивної речовини – ЕАР) (щоб концентрація складала 5 – 15 % від загальної маси мембрани), а потім суміш ретельно перемішували для гомогенізації. Після цього вводили певну кількість пластифікатора та 0,8 мл розчинника пластифікатора (цикло-

гексанону або тетрагідрофурану). Отриманий розчин переносили в форму (кільце діаметром 1,7 см), попередньо приклеєну до скляної пластини, і сушили на повітрі протягом 2-4 діб.

Результати та їх обговорення

Досліджено вплив природи пластифікатора на крутизну електродної функції, її лінійність та межу виявлення. В якості пластифікаторів були використанні: ТКФ, ДНФ, ДБФ, ДБС, ДОФ. Задовільні результати дають мембрани пластифіковані ТКФ, ДНФ, ДБФ, ДБС, ДОФ. Для мембран пластифікованих ТКФ, ДОФ крутизна електродної функції практично досягає теоретичного значення Нернстівської функції для однозарядних іонів і становить 53 мВ/рС із межею виявлення $n \cdot 10^{-6}$ моль/л (табл. 1). Установлено, що природа пластифікатора впливає на крутизну і в деякій мірі на межу виявлення триїодидних сенсорів, що є важливим під час обрання оптимальних умов для досліджуваних сенсорів.

При дослідженні впливу вмісту пластифікатора на межу виявлення, лінійність та крутизну триїодидних сенсорів. Вміст пластифікатора змінювали в таких кількостях: 35 %, 45 %, 55 %, 65 %. При інших співвідношеннях компонентів мембрани були не достатньо еластичні та гомогенні. Із табл. 1 слідує, що вміст пластифікатора суттєво не впливає на електроаналітичні характеристики триїодидних сенсорів. При всіх вмістах пластифікатора мембранні триїодидні сенсори показали хороші результати. Сенсори з більшим вмістом пластифікатора працюють довший час, ніж із меншим вмістом. Втрата еластичності та обмеження часу життя сенсорів на пряму пов'язано із тим, що вміст розчинника у мембранні зменшується і порушується структура.

При дослідженні часу відгуку триїодидного сенсору встановлено, що потенціал встановлювався за 2-3 с для розчинів із концентрацією триїодиду 10^{-4} – 10^{-1} моль/л і 5-7 с для розчинів із нижчою концентрацією триїодиду. Потенціал сенсору залишався постійним протягом 5-7 хв. Час життя триїодидних сенсорів складає в середньому 5,0–8,5 місяців від дня його виготовлення.

Таблиця 1. Вплив вмісту пластифікатора в ПВХ мембрані на електроаналітичні характеристики сенсорів.

Пластиф.	S, мВ/рС	a, моль/л	C _{min} , моль/л
ТКФ, 35 %	50 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
ТКФ, 45 %	53 ± 1	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
ТКФ, 55 %	51 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
ТКФ, 65 %	55 ± 1	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$
ТКФ, 45 %	53 ± 1	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
ДОФ, 45 %	53 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$
ДНФ, 45 %	50 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
ДБФ, 45 %	51 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
ДБС, 45 %	50 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$

Вивчення залежності електрохімічних властивостей триїодидних сенсорів для досліджуваних систем від рН показало, що нахил градувальних кривих зберігає постійне значення в широкому інтервалі рН 2–12 (рис. 1).

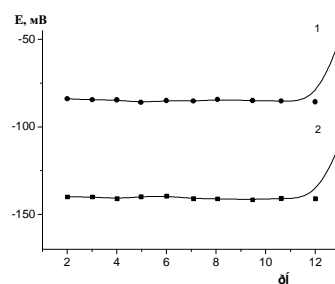
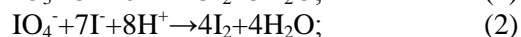
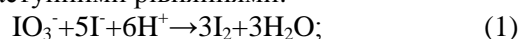


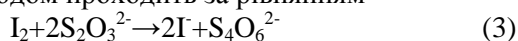
Рис. 1. Вплив рН на електродний потенціал мембрани; 1 – рС (I_3^-) = 3, 2 – рС (I_3^-) = 2.

Методика визначення IO_3^- , IO_4^- іонів при сумісній присутності. На аналітичних терезах зважували відповідну кількість IO_3^- , IO_4^- іонів. Наважку солі IO_3^- кількісно переносили у колбу ємністю 50 мл, а в іншу – IO_4^- у обидві колби додавали 1–2 мл 0,2 моль/л розчину KI, 2–5 мл розведеної (1:4) сульфатної кислоти, 5 мл буферного розчину рН = 5 і дистильованою водою доводили до мітки. Як титрант використовували $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчин $Na_2S_2O_3$. Титрант додавали по краплях при безперевному перемішуванні. Фіксували зміну потенціалу індикаторного електроду після додавання титранту до досліджуваних розчинів.

Реакції, що проходять між іонами IO_3^- , IO_4^- і калій йодидом можуть бути виражені наступними рівняннями:



Реакція між натрій тіосульфатом і йодом проходить за рівнянням



Аналогічні операції проводили з аніонами IO_3^- , IO_4^- , але змінювали рН середовища до рН=10. В якості титранту використовували $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчин $Na_2S_2O_3$. Виявилось, що при рН=10 титрується тільки аніон IO_4^- , а при титруванні IO_3^- при рН=10 не спостерігався скачок потенціалу на кривій титрування.

Таким чином спробували титрувати суміш солей IO_3^- , IO_4^- іонів, змінюючи кислотність середовища. Результати визначення подані до табл. 2.

Таблиця 2. Результати визначення аніонів IO_3^- , IO_4^- при сумісній присутності ($n=5$; $P=0,95$).

Введено, мг	Знайдено, мг			
	рН=5		рН=10	
	$\bar{X} \pm \varepsilon_{p.n.}$	RSD	$\bar{X} \pm \varepsilon_{p.n.}$	RSD
41,10 IO_3^-	40,81 ± 0,52	1,0	-	-
58,20 IO_4^-	57,41 ± 0,68	0,9	57,69 ± 0,41	0,6

Аніон IO_3^- титрується при рН = 5, а IO_4^- титрується і при рН = 10. Отже розроблений трийодидний сенсор можна використовувати як індикаторний при потенціометричному титруванні сумішей IO_3^- та IO_4^- іонів, регулюючи кислотність середовища.

Література

1. Запорожець О.А., Погребняк О.С., Візір М.М. Спектрофотометричне визначення броматів(V) N,N-діетиланіліном // Методи и объекты хим. анализа. – 2009. – т. 4, № 1. – С. 48-55.

2. Дрозд А.В. Білик В.М. Кулонометричне визначення концентрацій йодид- та бромід-іонів у воді високої мінералізації // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія. – 2003. – Вип. 9. – С. 102 – 105.

3. Гладилевич Д.Б. Спектрофотометрическое определение бромат и йодат-ионов при совместном присутствии с применением сульфонафтол-азорезорцина // Журн. аналит. химии – 1993. – т. 48, № 9. – С. 1520-1524.

4. Раманауское Э.И., Буникене Л.В., Сапрогонене М.С. Трифенилметановые красители как аналитические реагенты для спектрофотометрического определения микроколичеств некоторых ионов // Журн. аналит. химии. – 1969. – т. 24, № 2. – С. 244-246.

5. Narayana B., Pasha C., Cherian T. [et al.] Spectrophotometric method for the determination of iodate using methylene blue as chromogenic reagent // Bull. Chem. Soc. Ethiop. – 2006. – Vol. 20, № 1. – P. 143-147.

6. Носкова Г.Н., Иванова Е.Е., Толмачева Т.П. [и др.] Определение йода в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии // Пищевая промышленность. – 2006. – № 2. – С. 16-18.

7. Kosmminsky L., Bertolli M. Determination of Iodate in Salt Samples with Amperometric Detection at a Molybdenum Oxide Modified Electrode // Elektroanal. – 1999. – Vol. 11, № 9. – P. 623-626.

8. Запорожець О.А., Погребняк О.С., Візір М.М. Спектрофотометричне визначення йодатів у кухонній солі N,N-діетиланіліном // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 6. – С. 77-83.

9. Pasha C., Narayana B. A highly sensitive spectrophotometric method for the determination of iodate using leuco xylene cyanol FF // Acta. Chim. Slov. – 2006. – Vol. 53, № 1. – P. 77-80.

10. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 447 с.

11. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. – М.: Мир. – 1980. – 283 с.

12. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионноселективные электроды – Л.: Химия. – 1980. – 240 с.

TRIIODIDE-SELECTIVE ELECTRODE ON THE BASIC OF IONIC ASSOCIATE OF AKRIDINE ORANGE TRIIODIDE

Kormosh Zh.O.

The triiodide selective electrodes with a PVC membrane containing ionic associates of akridine orange triiodide as electrode-active substance were developed. The pH working range iodinebromide sensor is 2–12. The linearity ranges of iodinebromide sensor function are $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹, the sensor function slopes are 53 mV/decade. The efficiency of the use of sensor for the IO_3^- , IO_4^- ions determination was shown by potentiometric titration methods.