

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ГОНСАЛЕС ПАДРОН ИДОНЕЛЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОЧНОГО НИТРАТ-
СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ
ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

02.00.02 - аналитическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск - 1992

Робота выканана на кафедры аналітычнай хіміі хімічнага факультэта Беларускага дзяржаўнага ўніверсітэта

Навучныя рукаводзіцелі:

кандыдат хімічных навук,
доцэнт

РАХМАНЬКО Е.М.

кандыдат хімічных навук,
старшы навучны супрацоўнік

ГУЛЕВІЧ А.Л.

Афіцыйныя апаненты:

доктар хімічных навук,
профэсар

ГУРЬЕВ І.А.

кандыдат хімічных навук,
доцэнт

ЦЫГАНОВ А.Р.


Вядучая арганізацыя:

Вільнюскі дзяржаўны
універсітэт

Захата састойцца "___" _____ 1992г. в "___" часоў на засе-
данні спецыялізаванага Савета Д 056.03.04 пры Беларускам
дзяржаўным універсітэце (220050, г.Мінск, пр.Ф.Скорыны,
4, Белгосуніверсітэт, гл. корпус, ауд.206).

Аўтараферат разослан "___" _____ 1992 г.

Учыны сакратарь
спецыялізаванага Савета,
доктар хімічных навук


КРУЛЬ І.П.

ЛННБ Украіны ім.В.Стефаніка

Стефаніка
Украіны



00777512 (Т)

Актуальность темы. В последнее время не только в специальных, но и в массовых изданиях отмечается опасность загрязнения нитратами объектов окружающей среды, плодоовощной продукции, питьевых вод. Более 90% колодезных вод Р. Беларусь содержат более 45 мг/л нитратов, т.е. выше ПДК и для питья непригодны.

Острота нитратной проблемы в Беларуси усиливается:

- синергетическим действием радиоактивного излучения и нитратов на организм человека;
- огромными дозами азотных удобрений, внесение которых необходимо для получения хороших урожаев на бедных дерново-подзолистых почвах республики;
- меньшими температурой, числом солнечных дней, вегетационным периодом по сравнению с южными странами и, как следствие, большим накоплением нитратов в плодоовощной продукции.

Поэтому крайне актуальным является разработка методов и средств контроля за содержанием нитратов в различных объектах.

Следует отметить, что осознание всей глубины нитратной опасности вряд ли было бы возможно без нитратного ионоселективного электрода (NO_3^- -ИСЭ), предложенного в семидесятые годы. Благодаря простоте использования и надежности получаемых результатов, ионометрический метод анализа вышел на первое место в аналитике нитратов. Однако, разработанные до настоящего времени и применяемые в аналитической практике NO_3^- -ИСЭ не отличаются высокой селективностью. Имеется ряд анионов, присутствие которых может искажать результаты анализа. Причем, это могут быть не только редкие гидрофобные анионы (ClO_4^- , SCN^- , I^- и др.), но и такие распространенные как Cl^- , HCO_3^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , сопутствующие нитратам в различных природных объектах.

Селективность пленочных нитрат-селективных электродов определяется природой электродноактивного вещества (ЭАВ), чаще всего четвертичной аммониевой соли (ЧАС), и пластификатора. Однако, систематического исследования природы ЭАВ и пластификатора на аналитические характеристики NO_3^- -ИСЭ не проводилось. Между тем, такое исследование необходимо для создания научной основы совершенствования электрода, разработки новых его модификаций.

Цель работы. Исследование экстракционных, электрохимических и аналитических свойств жидких и пленочных мембран на основе ЧАС, включающее:

- изучение влияния природы ЧАС и его растворителя на анионооб-

менное сродство нитрат-ионов;

- изучение распределения ЧАС в нитратной форме между водой и органическими растворителями различной природы;
- изучение растворимости ЧАС в нитратной форме в воде;
- изучение кинетики обмена NO_3^-/A^- на пленочных мембранах;
- разработка пленочного NO_3^- -ИСЭ совмещенного типа;
- разработка аналитических методик определения нитратов с помощью совмещенного NO_3^- -ИСЭ в объектах окружающей среды;
- разработка высокоточной титриметрической методики определения нитратов.

Научная новизна. Впервые систематически исследована анионообменная экстракция нитрат-ионов высшими ЧАС. Определены константы обмена, константы экстракции и значения ПР ряда ЧАС в нитратной форме с числом атомов углерода в катионе ЧАС от 16 до 42. Установлено, что наличие в катионе ЧАС метильного или этильного радикала резко снижает селективность анионообменной экстракции нитрат-ионов по отношению к сульфат-иону и, в меньшей мере, по отношению к другим гидрофильным однозарядным анионам.

Показано, что нижний предел обнаружения пленочного NO_3^- -ИСЭ обусловлен обменным вытеснением нитрат-ионов из мембраны в приэлектродный слой анализируемого раствора анионами примесей или фона. Предложено уравнение для оценки нижнего предела обнаружения электрода и показана его практическая применимость.

Практическая ценность работы. Оптимизирован состав пленочной мембраны NO_3^- -ИСЭ. Показано, что оптимальным является использование в качестве ЭАВ ЧАС в нитратной форме, содержащих в катионе не менее 30-35 атомов углерода и не менее 7-8 атомов углерода в каждом из радикалов. Таким условиям из изученных ЧАС удовлетворяют нитраты тетрадециламмония и тринилоктадециламмония. Последнее более предпочтительно, т.к. характеризуется более равномерным распределением и большей растворимостью в пленочной мембране электрода.

Разработан пленочный NO_3^- -ИСЭ совмещенного типа, значительно более удобный в эксплуатации, чем серийный нитратный электрод типа ЭМ- NO_3^- -ОІ. В настоящее время электрод совмещенного типа входит в качестве индикаторного в комплект цифрового малогабаритного нитратомера НТМ- NO_3^- -ОІ, выпускаемого одним из заводов г. Минска.

Разработана экспресс-методика прямого потенциометрического определения нитратов с помощью нитратомера и высокоточная титриметрическая методика определения нитратов с использованием ЧАС в ацетатной и фторидной формах.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на все-союзной конференции по электрохимическим средствам анализа и окр-ане окружающей среды (Тарту, 1989 г.), III всесоюзной конференции по электрохимическим методам анализа (Томск, 1989 г.), VI конферен-ции по аналитической химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области (Рига, 1990 г.), II республиканской конференции по химии молодых ученых и специалистов, аспирантов и студентов (Минск, 1991).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 тезисов док-ладов, 1 статья в "Журнале аналитической химии" и 1 статья в этом же журнале находится в печати.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 23 рисунков и 18 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, трех глав обсуждения результатов, выводов, списка цитируе-мой литературы и приложения. Список цитируемой литературы содер-жит 209 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве жидких анионообменников были использованы ЧАС различного строения: симметричные $R_4N^+An^-$ ($R = C_4 - C_{10}$), не-симметричные с октадецильным радикалом $R_{12}C_{18}H_{37}N^+An^-$ ($R = C_4 - C_9$), не-симметричные с метильным: $C_2(C_2H_5)_2C_{18}H_{37}N^+An^-$ или этильным: $C_2H_5(C_2H_5)_2C_{18}H_{37}N^+An^-$ радикалами. Перевод исходных иодидных ЧАС в требуемые анионные формы осуществлялся экстракционным методом с обязательным контро-лем полноты перевода. Содержание основного вещества в использо-ванных ЧАС составляло 96-99% вес., а примесей аминного характера 0,01-0,1% вес.

Для определения констант анионообменной экстракции был исполь-зован метод промежуточных обменов. Экстракционные равновесия изу-чались в широком концентрационном интервале, параллельно проводи-лось не менее 5 определений констант. Равновесные концентрации частиц в исследованных экстракционных системах определялись спек-трофотометрическими и потенциометрическими методами. Использо-вались спектрофотометр СФ-46 и цифровой иономер И-130. При ионно-хроматографических исследованиях использовался ионный хроматограф "Цвет-3006" с кондуктометрическим и ионометрическим детекторами.

Определяющее влияние на свойства жидкостных и пленочных ИСЭ оказывают различные экстракционные процессы, протекающие на границе мембрана/раствор. Важнейшим из них является анионообменный экстракционный процесс: $R_4N^+NO_3^- + An^- \rightleftharpoons R_4N^+An^- + NO_3^-$, определяющий селективность нитратного электрода.

Как видно из табл. I, имеется много анионов, как органических, так и неорганических, с более высоким сродством к фазе нитратной ЧАС ($K_{NO_3}^{An} > 1$). Однако, среди них нет таких, которые бы присутствовали в заметных концентрациях в объектах, для анализа которых применяется нитратный электрод (вода, продукты питания и т.д.). Ионы, сопутствующие нитратам в этих объектах (HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, Cl^- , SO_4^{2-}), имеют низкое сродство к ионообменнику и только при некоторых условиях могут помешать определению нитратов.

Сильное влияние на анионообменную экстракцию нитратов оказывает природа растворителя ЧАС. Как видно из табл. 2, высшие спирты и в меньшей мере хлороформ нивелируют сродство всех изученных анионов к фазе ЧАС. При этом сродство более гидрофильных, чем нитраты анионов растет, а более гидрофобных - уменьшается. Очевидно, что использование в качестве растворителей ЭАВ нитратного ИСЭ высшего спирта и хлороформа нецелесообразно. Наиболее оптимально использование дибутилфталата, т.к. при этом достигается высокая степень дифференциации экстракционных свойств анионов.

В работе установлено, что размер углеводородных радикалов в катионе ЧАС может оказывать сильное влияние на константы обмена и, соответственно, на коэффициенты селективности NO_3^- -ИСЭ. Из табл. 3 видно, что введение одного этильного или метильного радикала увеличивает константу обмена $K_{NO_3}^{An}$ для Cl^- и Br^- -ионов в 2-5 раз. Однако, наибольший эффект наблюдается в присутствии сульфат-ионов: константа обмена $K_{NO_3}^{SO_4^{2-}}$ в этом случае возрастает примерно на 2 порядка.

Учитывая, что определение нитратов рекомендуется проводить на фоне 1% алюмокалиевых квасцов, обнаруженный эффект позволяет целенаправленно подойти к выбору ЭАВ. Данный эффект резкого увеличения экстракции сульфат-аниона ЧАС с метильным или этильным радикалами можно объяснить снижением стерических препятствий при ассоциации двух катионов ЧАС с двухзарядным сульфат-анионом.

Взаимосвязь константы обмена $K_{SO_4}^{NO_3}$ с константами ионной ассоциации ЧАС в нитратной и сульфатной формах описывается уравнением:

$$K_{SO_4}^{NO_3} = K_{SO_4}^{NO_3} \frac{(K_{асс}^{NO_3})^2}{K_{асс,1}^{SO_4^{2-}} \cdot K_{асс,2}^{SO_4^{2-}}}$$

Таблица 1.

Значения $\lg K_{NO_3}^{An}$ для толуольных растворов ТООДА

Анион	$\lg K_{NO_3}^{An}$	Анион	$\lg K_{NO_3}^{An}$	Анион	$\lg K_{NO_3}^{An}$
F ⁻	-6,5	C ₆ H ₅ O ⁻	-0,65	C ₆ H ₁₇ COO ⁻	0,65
OH ⁻	-4,8	C ₆ H ₅ COO ⁻	-0,5	C ₄ H ₉ OSO ₃ ⁻	1,05
CH ₃ COO ⁻	-3,85	CH ₃ OSO ₃ ⁻	-0,35	I ⁻	1,25
HCO ₃ ⁻	-3,25	OC ₂ H ₄ COO ⁻	-0,2	CCl ₃ COO ⁻	1,4
HSO ₄ ⁻	-2,6	C ₂ H ₅ OSO ₃ ⁻	-0,1	CB ₁₃ COO ⁻	1,6
Cl ⁻	-2,25	NO ₃ ⁻	0	SCN ⁻	1,9
CN ⁻	-2,05	C ₇ H ₁₅ COO ⁻	0,1	BF ₄ ⁻	2,1
Br ⁻	-0,85	CF ₃ COO ⁻	0,5	(C ₆ H ₅) ₄ B ⁻	10,65

Таблица 2.

Влияние природы растворителя ЧАС на $\lg K_{NO_3}^{An}$

Анион	Декан	Толуол	CCl ₄	БН	ДВФ	CHCl ₃	Гептанол
Cl ⁻	-2,3	-2,25	-2,2	БН	-2,0	-1,95	-0,60
Br ⁻	-0,8	-0,85	-0,9	-0,45	-0,65	-0,40	-0,30
I ⁻	1,2	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	0,7
SCN ⁻	1,9	1,9	2,0	2,0	1,9	1,7	1,4
CCl ₄ ⁻	3,0	3,5	3,1	3,1	2,9	1,7	1,0
Pic ⁻	5,7	5,9	5,8	6,4	6,3	5,3	4,0

Таблица 3.

Влияние природы ионообменника на $\lg K_{NO_3}^{An}$

Анионы	ТДА	ТНОДА	ТООДА	ДЦЭОДА	ДДМОДА
Cl ⁻	-2,3	-2,25	-2,25	-1,83	-1,56
Br ⁻	-0,8	-0,85	-0,85	-0,52	-0,28
Анион	ТДА	ТГ(6)ОДА	ТАОДА	ДЦЭОДА	ДДМОДА
SO ₄ ²⁻	-7,0	-7,0	-5,9	-4,9	-4,9

Таблица 4.

Значения инкрементов групп в $\lg K_{cx}^{P_{4N}^{+}NO_3}$

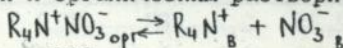
Растворитель	Толуол	Дибутилфталат	Бромнафталин	CHCl ₃
I _{CH₂}	0,61	0,60	0,60	0,58
I _{CH₃}	0,81	0,80	0,80	0,77
I _{шон}	-12,1	-10,4	-10,4	-8,0

где: $K_{\text{асс}}^{\text{NO}_3^-}$ - ионная константа обмена; $K_{\text{асс}1}^{\text{SO}_4^{2-}}$ и $K_{\text{асс}2,3}^{\text{SO}_4^{2-}}$ ступенчатые константы ассоциации сульфат-аниона с катионом ЧАО; $K_{\text{асс}}^{\text{NO}_3^-}$ - константа ассоциации нитрат-иона с катионом ЧАО.

Значение $K_{\text{асс}}^{\text{NO}_3^-}$ мало зависит от длины радикалов катиона ЧАС. В тоже время, константа ассоциации этого катиона с сульфат-ионом, в особенности по второй ступени $K_{\text{асс}2,3}^{\text{SO}_4^{2-}}$, будет расти со снижением длины хотя бы одного из радикалов катиона ЧАС. В результате константа обмена $K_{\text{асс}}^{\text{NO}_3^-}$ будет снижаться.

Таким образом, при изготовлении мембран NO_3^- -ИСЭ следует избегать использования ионообменников, содержащих метильные или этильные радикалы. Использование радикалов C_7 - C_8 и выше позволяет получить максимальную селективность нитратной мембраны относительно сульфат- и других двухзарядных анионов.

Другим экстракционным процессом, который может определять аналитические свойства нитратной мембраны, является процесс распределения ЧАС между водой и органическим растворителем мембраны:



В случае использования ЧАС с невысокими константами экстракции ЧАС может в заметных количествах находиться в воде и тем самым обуславливать нижний предел обнаружения ИСЭ (НПО).

В работе исследована экстракция ЧАС в нитратной форме, содержащих 16±42 атома углерода. Полученные данные обобщены на основании принципа аддитивности свободной энергии экстракции и представлены в виде уравнения:

$$\lg K_{\text{ex}}^{\text{R}_4\text{N}^+\text{NO}_3^-} = m \cdot I_{\text{CH}_3} + n \cdot I_{\text{CH}_2} + I_{\text{ион}}$$

где: I_{CH_3} , I_{CH_2} , $I_{\text{ион}}$ - инкременты $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ и N^+NO_3^- групп в логарифм константы экстракции.

Как видно из табл. 4, сильное влияние на значения инкрементов групп оказывает природа растворителя ЧАС. Наибольшая экстракция наблюдается при использовании хлороформа, наименьшая - толуола. Достаточно высокая экстракционная способность 1-бромнафталина, сравнимая с экстракционной способностью дибутилфталата, объясняется тем, что ароматические кольца содержат более положительно заряженные атомы водорода, чем у толуола за счет электроноакцепторного действия атома брома. Это позволяет предположить, что 1-бромнафталин сильнее сольватирует анионную часть ЧАС, чем толуол.

Полученные значения инкрементов групп позволили рассчитать суммарную длину углеводородных радикалов NO_3^- -ИСЭ, обеспечивающей предел обнаружения $3 \cdot 10^{-6}$ М. Расчеты показали, что в катионе ЧАС должно быть не менее 30-35 атомов углерода, т.е. не менее 8 в каждом

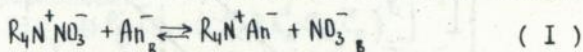
углеводородном радикале.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НИЖНЕГО ПРЕДЕЛА ОБНАРУЖЕНИЯ NO_3^- -ИСЭ

Нижний предел обнаружения, характеризующий предел функционирования ИСЭ в разбавленной области, может определяться гидрофобностью используемой ЧАС и концентрацией ЭАВ в мембране. Как видно из табл. 5, увеличение числа атомов углерода в катионе ЧАС и уменьшение ее концентрации в мембране приводит к уменьшению экспериментальных НПО. Однако, значения НПО, рассчитанные исходя из растворимости ЧАС по уравнению: $\text{НПО} = (C_{\text{ЭАВ}}/K_{\text{ex}})^{1/2}$, близки к экспериментальным только для ЧАС, содержащих менее 28 атомов углерода. В случае ЧАС с большими радикалами значения НПО, рассчитанные из растворимости, значительно ниже экспериментальных.

Начиная с четвертичных аммониевых солей, содержащих 36 и более атомов углерода, экспериментальные пределы обнаружения становятся примерно одинаковыми и равными $2+3 \cdot 10^{-6} \text{M}$. Это говорит о том, что в случае высших ЧАС нижний предел обнаружения определяется другими причинами.

Интерпретация НПО нитратного ИСЭ в фоновых растворах и даже в дистиллированной воде может быть осуществлена на основе обменного процесса:



В качестве обменивающихся (вытесняющих) анионов выступают анионы фона (SO_4^{2-} , CH_3COO^-), а также примесей, которые всегда присутствуют, даже в дистиллированной воде (Cl^- , HCO_3^- , HSO_4^-). С одной стороны, эти анионы гидрофильны и не должны в значительной степени экстрагироваться ЭАВ. Но, с другой стороны, так как мембрана представляет собой весьма концентрированный раствор ЧАС, то даже гидрофильные анионы извлекаются мембраной либо полностью (Cl^-), либо в значительной степени (HCO_3^- , CH_3COO^-). При этом в анализируемый раствор выделяется эквивалентное количество NO_3^- -ионов, которое и обуславливает нижний предел обнаружения NO_3^- -ИСЭ.

Для расчета значений НПО из обменного процесса (1) было использовано уравнение:

$$\text{НПО} \approx \left(K_{\text{NO}_3^-}^{\text{An}^-} \cdot C_{\text{ЭАВ}} \cdot [\text{An}^-] \right)^{1/2} \quad (2)$$

выведенное исходя из предположения: $[\text{NO}_3^-]_{\text{г}} = [\text{R}_4\text{N}^+\text{An}^-]$

На практике, однако, это равенство редко выполняется, ибо перед определением НПО электрод отмывают в дистиллированной воде, а чаще фоном, что приводит к накоплению в поверхностном слое электрода $\text{R}_4\text{N}^+\text{An}^-$. Тогда: $[\text{R}_4\text{N}^+\text{An}^-] > [\text{NO}_3^-]_{\text{г}}$. Так как определить точно или оценить долю ЭАВ в форме $\text{R}_4\text{N}^+\text{An}^-$ трудно, то для корректировки зна-

Таблица 5.

Экспериментальные и расчетные значения нижних пределов обнаружения NO_3^- -ИСЭ. Пластификатор - ДЭФ. Измерения проводились на фоне 1% раствора алюмокалиевых квасцов

ЭАВ	ΣC_i	$C_{\text{ЭАВ}}$	Значения НПО			
			эксп.	по раств.	по (2)	по (3)
ТНОДА	45	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
ТДА	40	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
ТДА	40	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-9}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
ТГ(6)ОДА	36	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
ТГ(7)А	28	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
ТГ(6)А	24	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$

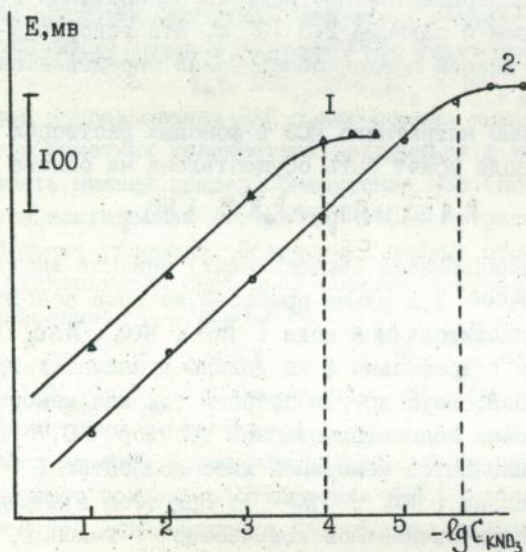


Рис.1. Градуировочные графики NO_3^- -ИСЭ в растворах KNO_3 на фоне 1% раствора алюмокалиевых квасцов, Electrode-активные вещества:
 1 - $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+\text{NO}_3^-$, 2 - $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+\text{NO}_3^-$.

чений НПО вводится эмпирический коэффициент "а", который равен 0,2.

В случае множественных примесей НПО можно оценить по формуле:

$$\text{НПО} \approx \alpha \cdot \left[\sum (K_{\text{NO}_3}^{\text{An}^-} \cdot C_{\text{ЭАВ}} \cdot [\text{An}^-])^{1/2} \right] \quad (3)$$

Рассчитанные по этому уравнению значения НПО близки к экспериментальным и в случае высших ЧАС.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ NO_3^- -ИСЭ

Установлено, что корректно определенные коэффициенты селективности нитратного ИСЭ на основе различных пластификаторов близки, а в некоторых случаях и совпадают с соответствующими константами анионообменной экстракции. Это указывает на доминирующий вклад равновесного фактора в электродную селективность.

Установленная ранее в работе зависимость селективности экстракции ионов от размера радикалов используемой ЧАС подтвердилась и в ионометрии. Как видно из рис.1, использование ЧАС с одним этильным радикалом почти на 2 порядка увеличивает НПО NO_3^- -ИСЭ при его градуировке на фоне 1% раствора алюмокалиевых квасцов. Влияние сульфат ионов на мембранный потенциал NO_3^- -ИСЭ возрастает с ростом концентрации ЭАВ. Полуколичественно при обоснованных допущениях потенциал описывается уравнением:

$$E = E_0 + \theta \lg \left[C_A + (C_A^2 + 8 \cdot K_A^b \cdot C_B \cdot \bar{C}_A)^{1/2} \right]$$

Из этого уравнения видно, что мешающее влияние SO_4^{2-} -ионов растет линейно росту концентрации ЭАВ в мембране.

Мешающее влияние посторонних ионов на мембранный потенциал принято описывать уравнением Никольского:

$$E = E_0 + \theta \lg (C_A + K_{A/B}^{\text{pot}} \cdot C_B)$$

Однако, как было отмечено в литературе, это уравнение не отражает влияния мембраны на анализируемый раствор. В случае высокогидрофобных мешающих ионов, они способны количественно экстрагироваться в фазу мембраны, вытесняя в воду эквивалентное количество нитрат-ионов. При превышении концентрации мешающих ионов над концентрацией ЭАВ происходит обращение мембраны и мембранный потенциал скачкообразно меняет свое значение. Это наглядно видно на рис.2, где приведены градуировочные графики NO_3^- -ИСЭ в растворах додецилсульфата и тетрафенилбората натрия. В присутствии гидрофильных мешающих ионов, наоборот, градуировка приводит к появлению половинных нерстовских наклонов.

Таким образом, влияние мешающих ионов сложнее, чем это следует из уравнения Никольского и в конечном итоге определяется изменением активностей потенциалопределяющих ионов в приграничных слоях

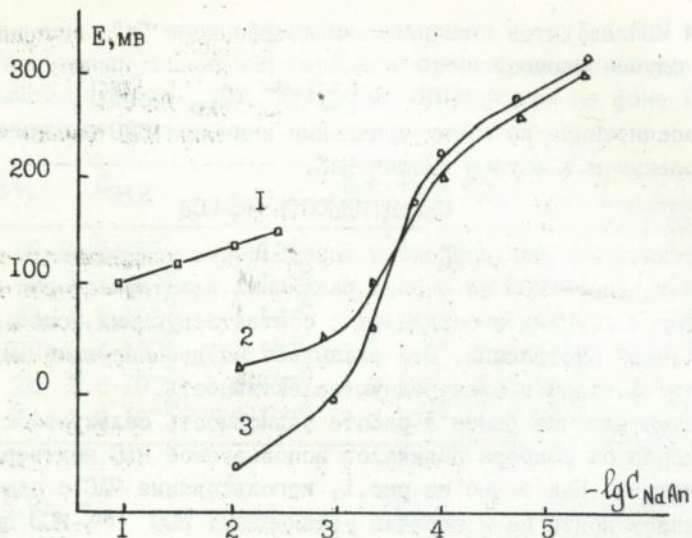


Рис.2. Градуировочные графики NO_3^- -ИЭЭ в растворах бисульфата натрия (1), додецилсульфата натрия (2) и тетрафенилбората натрия (3).

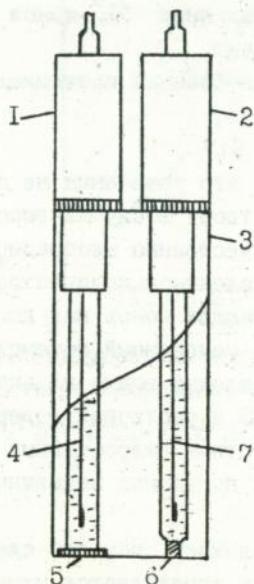


Рис.3. Схематическое изображение электрода совмещенного типа ЭМПС- NO_3^- -OI.

- 1 - измерительный электрод
- 2 - электрод сравнения
- 3 - корпус электрода
- 4 - полуэлемент
- 5 - ионоселективная мембрана
- 6 - хлопковая нить
- 7 - полуэлемент

мембраны и водного раствора вследствие протекания анионообменного экстракционного процесса (I).

В литературе часто предлагается получать тот или иной пленочный электрод методом вымачивания. В данной работе исследована кинетика перевода бромидного и иодидного пленочных ИСЭ в нитратный. Установлено, что даже в случае бромидного ИСЭ, для которого обмен $\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$ термодинамически выгоден ($K_{\text{Br}}^{\text{NO}_3} = 7,1$), полный перевод достигается после 7 суточного вымачивания в 5М растворе NH_4NO_3 . При уменьшении концентрации NH_4NO_3 до 0,1М время вымачивания, необходимое для полного перевода ЭАВ в нитратную форму, резко увеличивается и достигает 15-20 суток.

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ NO_3^- -ИСЭ

Большинство выпускаемых NO_3^- -ИСЭ (ЭМ- NO_3^- -01, ELIT- NO_3^- -2I "Nico", ЭИМ-II "Квант" и др.) имеют большие размеры и в сочетании с не менее большим электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ образуют громоздкий датчик, неудобный в эксплуатации. Особенно это видно при комплектовании таким датчиком переносных малогабаритных нитратометров типа НМ-02.

На основании результатов, полученных в данной работе, при исследовании электрохимических мембран разработан NO_3^- -селективный совмещенный миниэлектрод параллельного типа (рис.3). В данной конструкции измерительный и вспомогательный электроды выполнены в одном корпусе. В качестве материала корпуса выбран полиметилметакрилат, обеспечивающий доминирование потенциала, возникающего на границе мембраны и раствора, над потенциалом, возникающим на границе корпус/раствор. Вследствие этого, электрод имеет близкую к теоретической анионную, нитратную функцию. Наклон ее равен 55 ± 4 мВ, линейная область функционирования: $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$ М., предел обнаружения составляет $5 \cdot 10^{-6}$ М.

Благодаря заполнению капилляра полуэлемента сравнения в данном электроде хлопковым материалом, вытекание внутреннего раствора из него незначительное по сравнению с ЭВЛ-1МЗ. В результате срок службы электрода без дозаправки достигает 3-6 месяцев. Электрод, закрытый колпачком, можно хранить долгое время в запечатанном состоянии, а время приведения его в рабочее состояние после "сухого" хранения составляет 0,5-2 часа. Электрод предназначается для комплектования переносного малогабаритного прямопоказывающего нитратометра ПИАН-01 (НТМ- NO_3^- -01), серийный выпуск которого начат на одном из предприятий г.Минска. Экспериментальная серия этого прибора выпущена и уже реализована в республике. Электрод использован для экспресс-определения нитратов в питьевых водах и некоторых продуктах питания.

В последнее время показана перспективность применения ИСЭ в системах проточно-инженционного (ПИА) и ионо-хроматографического (ИХА) анализа. В диссертационной работе разработана и изготовлена проточная микроячейка с работ м объемом около 10 мкл, нитрат-селективная мембрана которой расположена перпендикулярно потоку носителя.

Установлено, что градуировочный график ПИА линеен в диапазоне: $8 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ М, тангенс угла наклона близок к теоретическому и составляет 56-58 мв. Предел обнаружения составляет $7,5 \cdot 10^{-6}$ М. При концентрации NO_3^- -ионов в пробе более 45 мг/л высота выходных пиков не зависит от скорости потока фона в диапазоне 0,4-7 мл/мин. Селективность микроэлектрода также не зависит от скорости потока фона в этом диапазоне и близка к селективности стационарного электрода. Уменьшение объема пробы от 100 до 10 мкл существенно не влияет на результаты определений, т.к. уже при 10-20 мкл пробы достигается близкое к равновесному значению отклика электрода.

Исследована также возможность применения данного микро-электрода в режиме ИХА. Вследствие размывания зоны на анионообменнике предел обнаружения несколько хуже ($\approx 1-2$ мг/л). Однако при использовании проточного ИСЭ удается избежать периодической регенерации подавительной колонки, выше становится воспроизводимость фонового сигнала, отпадает необходимость эксплуатации датчика под давлением. Варьируя природой элюирующих ионов и их концентрациями, можно регулировать степень ионо-хроматографического разделения.

Проведено сравнительное определение нитратов в поверхностных и приповерхностных водах и в некоторых продуктах питания со стационарным NO_3^- -ИСЭ и с микро-электродах в вариантах ПИА и ИХА (табл.6). Как видно из таблицы, результаты определений со стационарным ИСЭ и с микроячейкой в ПИА хорошо совпадают. При ИХА для ряда продуктов питания (молоко, огурцы) получены заниженные результаты. Вероятнее всего, что эти результаты в большей мере соответствуют реальному содержанию нитратов, т.к. в этом случае исключается мешающее влияние сопутствующих ионов.

Метод прямой потенциометрии, пригодный для экспресс-анализа нитратов в объектах окружающей среды, иногда оказывается мало пригодным для анализа концентрированных растворов нитратов (минеральные удобрения, химические реактивы). В данной работе предпринят успешный поиск титрантов-осадителей нитратов из класса водорастворимых ЧАС. Их выбор был обусловлен относительной простотой их синтеза и возможностью целенаправленного варьирования их структурой и свойствами.

Таблица 6.

Результаты определения (мг/л, мг/кг) нитратов в водах и продуктах питания со стационарным ИСЭ методом прямой потенциометрии (I), методом ПИА (II) и методом ИХА (III).

Объект анализа	I		II		III	
	$\bar{x} \pm \frac{t_p \cdot s}{\sqrt{n}}$	s_r	$\bar{x} \pm \frac{t_p \cdot s}{\sqrt{n}}$	s_r	$\bar{x} \pm \frac{t_p \cdot s}{\sqrt{n}}$	s_r
Питьевые воды	19,6±2,0	0,082	19,3±1,9	0,079	19,3±2,3	0,096
	14,5±1,3	0,072	14,6±1,2	0,066	14,1±1,1	0,063
	283±13	0,037	289±10	0,029	262±19	0,059
	86±6	0,056	86±6	0,056	78±6	0,065
	50,5±3,5	0,056	52±3	0,051	46±4	0,073
Капуста	230		220		220	
	160		165		180	
Морковь	80		85		80	
	210		205		198	
Красная свекла	875		880		870	
	2320		2300		2300	
Молоко	49		48		25	
	92		90		20	
	63		65		15	
Огурцы	17		20		8	

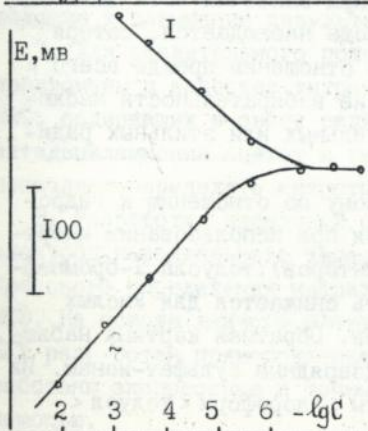


Рис. 4. Катионная (I) и анионная (2) ветви градуировочного графика NO_3^- - ИСЭ.

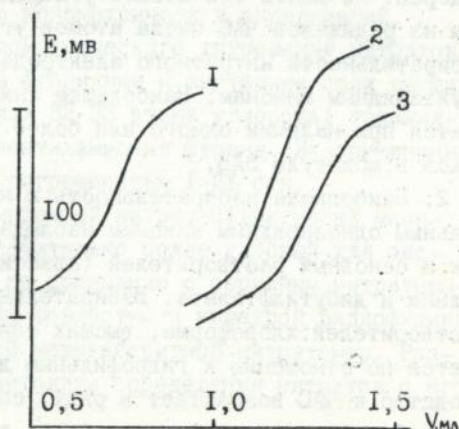


Рис. 5. Кривые потенциометрического титрования питьевых колодезных вод. Содержание NO_3^- : I-38; 2-58,7; 3-63,8 мг/л.

Известно, что условием проявления достаточного различия мембранного потенциала ИСЭ в исходном и оттитрованном растворах является выполнение соотношения: $K_{A,B}^{pot} < 10^{-2}$. Исходя из известных констант обмена, в работе для дальнейшего исследования в качестве ЧАС были выбраны ацетатные и фторидные соли. В результате исследования влияния суммарной длины углеводородных радикалов ацетатов ЧАО было установлено, что ЧАС с $\sum C_i = 16+28$ не позволяют получить приемлимые кривые титрования. И лишь использование ацетата триамилотадецил-аммония (C_{33}) позволило получить хорошую кривую титрования и высокую воспроизводимость результатов анализа ($\xi_r = 0,007$).

Использование фторида тетраоктиламмония в качестве титранта позволило получить катионную функцию нитратного ИСЭ и, тем самым, резко увеличить скачки потенциала (рис. 4). Этот титрант позволяет проводить точное титриметрическое определение не только концентрированных, но и разбавленных растворов, например, питьевых вод (рис. 5).

ВЫВОДЫ

1. Показано, что максимальная избирательность к нитрат-иону на фоне гидрофильных одно- и, в особенности, двухзарядных анионов наблюдается для высших ЧАС, в которых каждый из четырех радикалов содержит не менее 7-8 атомов углерода. При снижении хотя бы в одном из радикалов ЧАС числа атомов углерода наблюдается "потеря" избирательности нитратного электрода по отношению прежде всего к двухзарядным анионам. Наибольшее снижение избирательности наблюдается при наличии одного или более метильных или этильных радикалов в молекуле ЭАВ.

2. Наибольшая избирательность к NO_3^- -иону по отношению к гидрофильным однозарядным анионам наблюдается при использовании инертных и основных растворителей (пластификаторов): толуола, 1-бромнафталина и дибутилфталата. Избирательность снижается для кислых растворителей: хлороформа, высших спиртов. Обратная картина наблюдается по отношению к гидрофильным двухзарядным сульфат-ионам. Их сродство к ЧАС возрастает в ряду: спирты < хлороформ < толуол < бромнафталин < дибутилфталат < смеси толуола с октаном.

Добавки фенолов или нафтолов резко снижают селективность нитратного ИСЭ по отношению к гидрофильным одно- и, в особенности, к двухзарядным анионам. Наименьшее сродство гидрофильные одно- и двухзарядные анионы имеют к нитрату ЧАС при использовании нитробензола, обеспечивающего практически полную диссоциацию ЧАС.

3. Установлено, что в качестве электродноактивных веществ

нитратселективных электродов, обеспечивающих наиболее низкие пределы обнаружения, могут быть использованы нитраты высших четвертичных аммониевых оснований, содержащих в радикале 32 и более атомов углерода.

4. Установлено, что обычно рекомендуемое 1-2-суточное вымачивание анионселективных электродов на основе высших ЧАС в концентрированных растворах нитратов не позволяет достичь полного перевода ЭАВ в нитратную форму. Показано, что даже в случае более гидрофильных, чем нитрат, исходных анионов (Br^-), полный перевод наблюдается лишь после 5-7-суточного вымачивания.

5. Показано, что нижний предел обнаружения нитратного ИСЭ обусловлен обменным вытеснением нитрат-ионов из поверхности слоя мембраны в приэлектродный слой анионами примесей или фона. Предложены уравнения для оценки нижнего предела обнаружения в различных условиях. Рассчитанные с их помощью НПО оказались близкими к экспериментальным.

6. Исследованием природы отклика нитратного ИСЭ на основе высших ЧАС методом ионной хроматографии установлено, что в некоторых объектах (молоко, огурцы) имеются примеси (по-видимому, анионы органических кислот), вносящие существенный вклад в потенциал и приводящие к завышению результатов ионометрических определений.

7. Для осадительного потенциометрического титрования нитратов предложены в качестве титратов фторидные и ацетатные соли высших ЧАС, содержащих в своих радикалах 32-33 атома углерода: триамил-октадециламмония ацетат и тетраоктиламмония фторид. Их применение позволяет определять нитраты с погрешностью 1-2% отн.

8. Разработан пленочный совмещенный нитрат-селективный мини-электрод параллельного типа, значительно более удобный для экспрессного определения нитратов по сравнению с серийным нитратным ИСЭ. На основе данного электрода совместно с кафедрой радиофизики БГУ разработан прямопоказывающий малогабаритный нитратомер. Разработаны экспрессные и точные методики определения нитратов с его помощью.

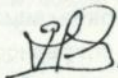
Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Рахманько Е.М., Кутас И.И., Гонсалес И. Пленочный нитрат-селективный электрод проточного типа для проточно-инжекционного и ионохроматографического определения нитратов. // Электрохимические средства анализа и охраны окружающей среды: Тез. докл. всесоюз. конф. - Тарту: 1989. - С. 125.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

2. Рахманько Е.М., Денис Р., Кутас И.М., Гонсалес И., Винарский В.А., Поклонская Т.Е. Применение NO_3^- -селективного электрода для определения нитратов в овощах и водах различного назначения. // Электрохимические методы анализа: Тез. докл. всесоюз. конф. - Томск: 1989. - С. 332.
3. Кутас И.М., Рахманько Е.М., Гонсалес И. Пленочный ионоселективный микроэлектрод проточного типа для проточно-инжекционного и ионно-хроматографического определения анионов. // УІ научная конф. по аналитической химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской обл.: Тез. докл. - Рига: 1990. - С. 101.
4. Тарасевич В.Н., Кутас И.М., Гонсалес И. Экспрессное определение нитратов в поверхностных и приповерхностных водах БССР ионоселективным электродом. // Актуальные вопросы современной химии: Тез. докл. II респ. конф. молодых ученых и специалистов, аспирантов и студентов. - Минск: 1991. - С. 42-43.
5. Кутас И.М., Рахманько Е.М., Гонсалес И., Тарасевич В.Н., Винарский В.А. Применение пленочного нитрат-селективного микроэлектрода проточного типа для проточно-инжекционного и ионно-хроматографического определения нитратов. // Ж. аналит. химии, 1991, т. 46, вып. II, С. 2193-2196.
6. Рахманько Е.М., Тарасевич В.Н., Гонсалес И., Гулевич А.Л. Точное определение нитратов в различных объектах методом осадительного потенциометрического титрования. // Ж. аналит. химии. В печати.

Соискатель



/Гонсалес И./

Гонсалес Падрон Идонель

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОЧНОГО НИТРАТ-СЕЛЕКТИВНОГО
ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Подписано к печати 18.03.92 г. Формат 60x84/16.

Объем 0,4 уч.-изд.л. Тираж 100 экз. Заказ № 202

Бесплатно. Отпечатано на ротापинтере БГУ им.В.И.Ленина
(220050, г.Минск, ул.Бобруйская,7).

1157766

AB 30.391

AB 30.391

Handwritten text, possibly a signature or date, in red ink.