

ИНДИКАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ИЗ d-ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ВАРИАНТАХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

З.Х.Кунашева, Д.К.Мендалиева, Б.С.Сейфуллина
Западно-Казахстанский государственный университет им.М.Утемисова
090000, г.Уральск, пр.Достык, 121
mendalieva_dina@mail.ru

Статья посвящена использованию металлических электродов из титана, вольфрама, молибдена в качестве индикаторных электродов при потенциометрическом методе анализа. Описано условие проведения потенциометрических измерений в зависимости от pH, ионной силы растворов. Электродные потенциалы исследуемых электродов измерены в интервале концентраций растворов солей от $0,1 \cdot 10^{-1}$ моль/л до $0,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В работе приведены результаты исследования электроаналитических характеристик металлических электродов, изготовленных из d-элементов в частности титана, молибдена, вольфрама в растворах катионов некоторых металлов и анионов. Установлено, что титановый электрод имеет различный отклик к ионам меди (II), свинца, цинка и кадмия. Однако зависимость электродного потенциала от концентрации ионов металлов прямолинейна, что отвечает требованиям, предъявляемым к индикаторным электродам в прямой потенциометрии.

Введение

Одним из перспективных направлений электроаналитической химии является создание единого подхода для применения металлических электродов в различных вариантах потенциометрии. На сегодняшний день потенциометрический метод занимает одно из важнейших мест среди электрохимических методов анализа. Этот метод характеризуется высокой избирательностью и создает возможность анализа сложных многокомпонентных систем, одновременно определять несколько элементов при совместном присутствии. Потенциометрические исследования электрохимических и аналитических реакций могут быть проведены в окрашенных и мутных средах, обеспечивая в свою очередь высокую точность и объективность при определении конечной точки титрования.

Анализ научных публикаций за последние годы показывает, что интерес исследователей к потенциометрическим исследованиям не ослабевает. В число развивающихся направлений можно отнести: модифицированные электроды, наноструктурированные электроды, ионселективные электроды, сенсоры с электрохимическими датчиками, среди них сенсоры типа «in situ», «in vivo» [1]. Известно, что классические индикаторные электроды из меди, ртути, свинца, золота, серебра, платины широко исследованы как в теоретической, так и практической электрохимии [2-4]. Однако, исследованию металлических электродов ряда других элементов, в частности из d-элементов: титана, молибдена, вольфрама уделено недостаточное внимание, хотя эти металлы по многим физико-химическим характеристикам имеют ряд преимуществ перед медными, свинцовыми, алюминиевыми металлическими электродами.

В связи с этим в данной работе представлены результаты по изучению электроаналитических характеристик (электродная функция, рабочий интервал электрода, время установления стабильного потенциала, воспроизводимость результатов в растворах исследуемых катионов и анионов) титанового, вольфрамового и молибденового электродов в качестве индикаторных электродов.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента была ранее описана в работе [5]. В качестве фонового электролита для исследования выбран нитрат калия, т.к. именно этот электролит показывает

отсутствие отклика на ионы NO_3^- . Для выбора оптимального значения pH раствора были проведены исследования по установлению pH зависимости изучаемых электродов. Установлено, что среди изученных электродов наименьшую зависимость от pH имеет вольфрамовый электрод. При значениях pH выше 6,5 наблюдается выпадение гидроксидов металлов, что не позволяет проведения исследования. В связи с этим измерение потенциалов в растворах всех изученных ионов проведено при pH = 4,0 и pH = 6,5. Ионная сила раствора поддерживалась постоянной. В качестве ионов металлов были выбраны катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и анионы Cl^- , I^- , F^- , которые наиболее часто определяются в анализируемых материалах. Выбранные ионы также являются обязательными контролирующими параметрами при сертификационных и экологических испытаниях.

Результаты и их обсуждения

На рисунках 1 и 2 представлены электродные функции титанового электрода в растворах солей Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} в сопоставлении с платиновым электродом. Полученные данные свидетельствуют о том, что титановый электрод проявляет различную чувствительность к ионам меди (II), свинца, цинка и кадмия, но характер функций во всех случаях прямолинеен в изученном диапазоне концентраций.

Электрод из титана проявляет большую чувствительность к ионам меди (II) по сравнению с известным платиновым электродом (рисунок 1, кривые 1, 2). При этом тангенс угла наклона электродной функций для титанового электрода составляет 30 ± 2 мВ, в то время как для платинового электрода значение углового коэффициента составило 20 ± 2 мВ. Электродный потенциал титанового электрода на границе раздела фаз во всех измерениях устанавливается в течение 20 с. Рабочий интервал электродной функции наблюдается в широком диапазоне концентраций.

В растворах ионов свинца титановый электрод характеризуется низкой чувствительностью (рис.1, кривая 3) со значением тангенса угла наклона 13 ± 2 мВ. К ионам свинца платиновый электрод практически не имеет отклика (рисунок 1, кривая 4). Однако зависимость электродного потенциала прямолинейна во всем диапазоне концентраций. Время установления стационарного потенциала стабильно во всех измерениях и составляет 20 с.

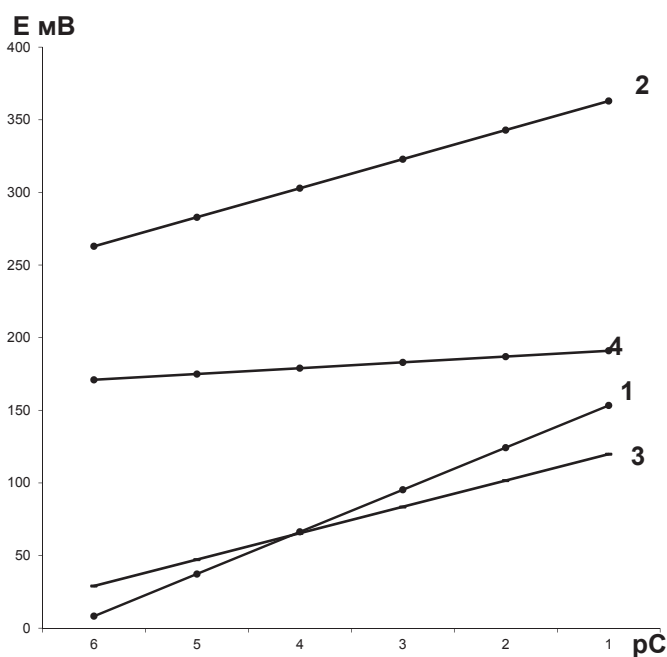


Рисунок 1 - Зависимость электродной функции титанового электрода в растворах солей металлов:
1 - Cu^{2+} , 3 - Pb^{2+} - с Ti-электродом, 2 - Cu^{2+} , 4 - Pb^{2+} - с Pt-электродом, pH = 4,0

Полученные результаты показывают, что для ионов меди (II) и свинца (II) электродная функция титанового электрода стабильна во всем интервале концентраций. Электродная функция достаточно воспроизводима, что дает возможность предполагать дальнейшее использование титанового электрода в качестве индикаторного в вариантах потенциометрического титрования.

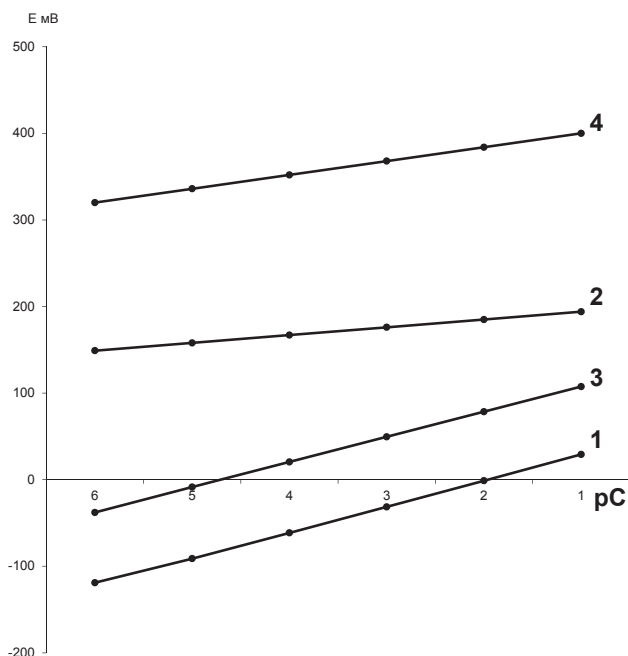


Рисунок - 2 Зависимость электродной функции титанового электрода в растворах солей металлов: 1 - Zn^{2+} ; 3 - Cd^{2+} — с Ti- электродом, 2 - Zn^{2+} ; 4 - Cd^{2+} - с Pt- электродом, pH = 4,0

Аналогичные исследования проведены с электродами из молибдена и вольфрама. В таблице приведены некоторые электроаналитические характеристики молибденового и вольфрамового электродов в растворах с изученными ионами металлов.

Таблица - Электроаналитические характеристики электродов в растворах солей металлов

Определяемый ион	Интервал линейности функции $E=f(C)$, мВ				Угловой коэффициент мВ/pC ($A \pm 2$)				Время отклика, с			
	Mo	W	Ti	Pt	Mo	W	Ti	Pt	Mo	W	Ti	Pt
Cu^{2+}	$10^{-6}-10^{-1}$				29	45	39	22	90	60	10-20	30-40
Cd^{2+}	$10^{-6}-10^{-1}$				11	9	29	9	90	60	10-20	30-40
Zn^{2+}	$10^{-6}-10^{-1}$				11	9	25	10	90	60	10-20	30-40
Pb^{2+}	$10^{-6}-10^{-1}$				25	16	10	20	90	60	10-20	30-40

Из таблицы видно, что наибольшую чувствительность к ионам Cu^{2+} имеет вольфрамовый электрод, а к ионам Cd^{2+} и Zn^{2+} наиболее чувствителен титановый электрод, у молибденового электрода наблюдается лучшая чувствительность к ионам Pb^{2+} .

Определение чувствительности металлических индикаторных электродов к изученным ионам металлов показывает, что:

- в растворах ионов меди (II) электродная функция уменьшается в ряду: $W > Ti > Mo > Pt$;
- к ионам кадмия исследуемые электроды проявляют электродную функцию проявляют в следующем ряду: $Ti > Mo > W > Pt$;
- к ионам цинка электродный отклик уменьшается в ряду: $Ti > Mo > Pt > W$;
- в растворах ионов свинца (II) электродный отклик уменьшается в ряду: $Mo > Pt > W > Ti$.

Результаты исследования электроаналитических характеристик исследуемых электродов показали, что среди изученных электродов вольфрамовый электрод обладает высоким значением тангенса угла наклона в растворах ионов меди (II). При этом наклон нернстовской зависимости выше теоретического и составляет 45 ± 2 мВ. Наименьший электродный отклик вольфрамового электрода наблюдается к ионам кадмия и цинка, по сравнению с исследуемыми металлическими электродами из молибдена и титана. Для платинового электрода получено аналогичное значение углового коэффициента как в случае с вольфрамовым электродом. При сопоставлении результатов исследования вольфрамового электрода с платиновым электродом в растворах ионов кадмия и цинка получены одинаковые значения углового коэффициента. Близкие значения тангенса угла наклона (11 ± 2 мВ) показывает молибденовый электрод в этих же растворах.

В растворах ионов цинка и кадмия наилучший электродный отклик наблюдается с титановым электродом. При этом тангенс угла наклона составляет в растворах ионов кадмия 29 ± 2 мВ, в растворах ионов цинка 25 ± 2 мВ, что соответствуют нернстовской зависимости. Рабочий интервал линейности электродной функции сохраняется во всем диапазоне концентраций. Представленные результаты показывают, что среди изученных электродов наименьшее время установления электродного потенциала характерно для титанового электрода, наибольшее для молибденового и удовлетворяют требованиям, предъявляемые к индикаторным электродам. Результаты измерения воспроизводимы в течение длительного времени. На всех электродах в изученном интервале концентраций наблюдается линейность электродной функции. Время отклика исследуемых электродов составляет не более 1,5 мин. Такое значение установления стационарного потенциала вполне удовлетворяет требованию, предъявляемому к индикаторным электродам, для которых значение данной характеристики допускается до нескольких минут. Срок службы исследуемых электродов длительны (исследование проводится в течение 6 лет).

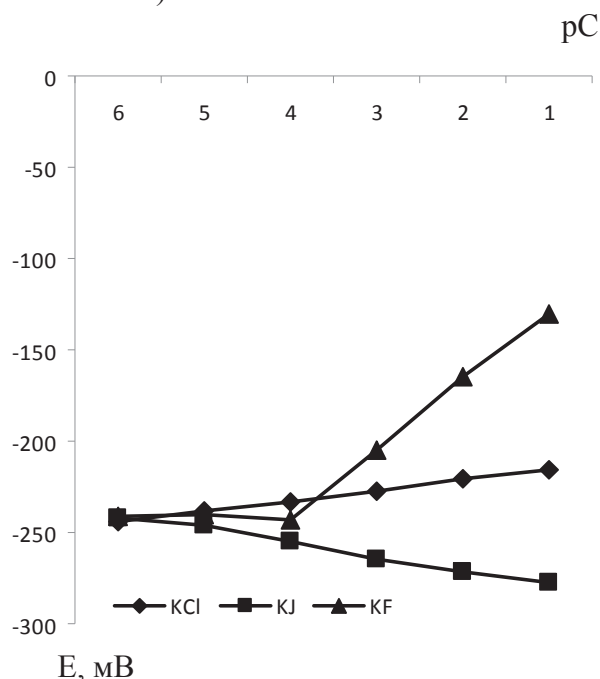


Рисунок 3 - Электродные функции вольфрамового электрода в растворах галогенидов Cl^- , I^- , F^- ; $T=298K$

Наряду с этим изучена чувствительность ионов к некоторым анионам. На рис.3 представлены зависимости E от pC в растворах ионов Cl^- , I^- , F^- на вольфрамовом электроде.

Как видно из рисунка для вольфрамового электрода имеет линейную зависимость ЭДС во всем исследуемом интервале. Однако тангенс угла наклона электродной функции очень низкий и не превышает 5 ± 2 мВ.

Аналогичная зависимость электродной функций вольфрамового электрода от концентраций получена в растворах иодид-ионов. Результаты измерения электродного потенциала в области концентраций $0,1 \cdot 10^{-6}$ – $0,1 \cdot 10^{-1}$ моль/л показывают, что вольфрамовый электрод проявляет низкую чувствительность к иодид-ионам. При этом нернстовская зависимость $\Delta E / \Delta pC$ составляет 7 ± 2 мВ.

Экспериментальные данные по изучению электродной функции вольфрамового электрода к ионам фтора показывают, что электрод проявляет высокую чувствительность к фторид-ионам. Из рисунка 3 видно, что самый лучший отклик получен в диапазоне концентраций $0,1 \cdot 10^{-4}$ – $0,1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Значение тангенс угла наклона в указанном интервале концентраций фторидов составляет 55 ± 2 мВ.

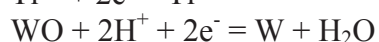
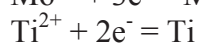
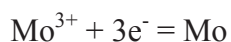
Анализ полученных экспериментальных данных по изучению электроаналитических характеристик вольфрамового электрода в растворах галогенидов показывает, что чувствительность металлического электрода уменьшается в ряду $F > I > Cl^-$. Стабильный потенциал устанавливается в течение 1 минуты.

Результаты измерений электродных потенциалов воспроизводимы и составляют ± 2 мВ.

Высокое значение тангенса угла наклона вольфрамового электрода вероятно, связано с тем, что потенциалопределяющий ион обладает наибольшей способностью к специфической адсорбции на границе раздела фаз металлический электрод-раствор электролита.

Из литературных источников известно, что в возникновении электродной функции основной вклад обеспечивает природа электродноактивного вещества. Одной из важных характеристик индикаторного электрода является заряд поверхности электрода, определяющий природу приэлектродного слоя и поведение электрохимических реакций, протекающих на границе раздела фаз.

Электродные реакции на поверхности изучаемых электродов из d-элементов описываются следующими уравнениями:



Стандартные потенциалы приведенных реакций характеризуются значениями: $E_0 = -0,200$ В для молибдена; $E_0 = -1,628$ В для титана; $E = -0,13$ В для вольфрама. Кроме того, потенциалы нулевого заряда для: молибдена равен $0,30$ В, титана равен $0,70$ В, вольфрама равен $0,25$ В. Как видно из справочных данных потенциалы исследуемых электродов имеют отрицательные значения. Из этого следует, что в выбранных условиях электродная поверхность заряжена положительно, что обуславливает возникновение скачка потенциала на границе металлический электрод – раствор, тем самым проявляя электродную функцию. Это дает возможность использовать вольфрамовый электрод для определения F^- -ионов в смеси других галогенидов.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что изученные электроды обладают различной электродной функцией, как катионам, так и анионам, что позволяет использовать их в качестве индикаторных электродов в потенциометрических методах анализа.

Литература

1. Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии // Журн. аналит. химии.- 2008.- Т.63, № 10.- С.1014-1036.
2. Кунашева З.Х., Мендалиева Д.К., Сатаева С.С., Нуртаева Ж.Т. Металлические электроды для потенциометрического анализа объектов окружающей среды / Материалы VII Всероссийской конф. По анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009», Йошкар-Ола.– С.221.
3. Козловский М.Т., Зебрева А.И., Гладышев В.П. Амальгамы и их применение. Алма-Ата: Наука, 1971. – 392 с.
4. Мендалиева Д.К., Минажева Г.С. Ингибирование электровосстановления ионов кадмия и свинца (II) на ртутном и твердом электродах водорастворимым полимером // Изв. ВУЗов «Химия и хим.техн.». – 1991.-Т.34, №7. С. 45-48.
5. Чекмарева Л.И., Авилов В.Б., Климов Ю.В. Условия применения алюминиевого электрода в потенциометрическом титровании // Аналит. химии. – 1972. – Т.27, №7 С.1401-1407.

d-ЭЛЕМЕНТТЕРДІҢ ИНДИКАТОРЛЫҚ ЭЛЕКТРОДТАРЫН ТАЛДАУДЫҢ ПОТЕНЦИОМЕТРЛІК ӘДІСІ ВАРИАНТТАРЫНДА ҚОЛДАНУ

З.Х.Кунашева, Д.К.Мендалиева, Б.С.Сейфуллина

Мақала титан, вольфрам, молибден металдық электродтарын талдаудың потенциометрлік әдісінде индикаторлық электрод ретінде қолдануға арналған. Потенциометрлік өлшеулерді өткізудің ерітіндінің рН-ы, иондық күшіне байланысты шарттары жазылған. Зерттелетін электродтардың электродтық потенциалдары тұздар ерітінділерінің концентрациялары $0,1 \cdot 10^{-1}$ моль/л – ден $0,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л аралығында өлшенген. Жұмыста d – элементтерін, соның ішінде титан, молибден, вольфрамнан дайындалған металдық электродтардың кейбір катиондар мен аниондардың ерітінділеріндегі электроаналитикалық сипаттамаларын зерттеудің нәтижелері келтірілген. Өткізілген зерттеулер негізінде d – элементтерінен жасалған электродтарды потенциометрия варианттарында қолдану мүмкіндігі анықталды.

INDICATOR ELECTRODES FROM d-ELEMENTS FOR USING IN OPTIONS OF POTENTIOMETRIC ANALYSIS METHOD

Z.H.Kunasheva, D.K.Mendalieva, B.S.Seifullina

The article covers the use of metal electrodes from titanium, tungsten, molybdenum as indicator electrodes at potentiometric method of analysis. The condition of measuring operation in dependence on pH, ionic strength of solutions is described in the article. Electrode potential of testing electrodes are measured in the interval of concentration of salts from $0,1 \cdot 10^{-1}$ mole/l till $0,1 \cdot 10^{-6}$ mole/l. The results of testing of electrical-analytical description of metal electrodes made of d-elements, in particular, titanium, tungsten, molybdenum in solutions of cations of some metals and anions were mentioned. As ions of metal cations Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} and anions Cl^- , I^- , F^- were chosen.

It is identified that titanic electrode has different response to ions of copper (II), zinc and cadmium. However, dependence of electrode potential on concentration of ions of metal is rectilinear, that is required of indicator electrodes in the direct potential metrics.