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

Ю.В. Матвейчук[1], Е.М. Рахманько[1], В.В. Ясинецкий[2], Л.С. Станишевский[1]

[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 $[Co(SCN)_4]^{2-}$ 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 $[Co(SCN)_4]^{2-}$-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 its 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 сродстве 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 $[Co(SCN)_4]^{2-}$ 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 пластификатора 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 $[Co(SCN)_4]^{2-}$-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 $[Co(SCN)_4]^{2-}$ в приэлектродный слой по реакции:

$$(R_4N^+)_2Co(SCN)_4^{2-} + 2SCN^- \rightleftharpoons 2\,R_4N^+SCN^- + Co(SCN)_4^{2-}$$

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

С учетом комплексообразования, экстракци-

 © Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, В.В. Ясинецкий, Л.С. Станишевский

онных процессов НПО [1, 2] можно рассчитать по уравнению (1), где α – коэффициент для побочной реакции диссоциации комплекса $[Co(SCN)_4]^{2-}$; $K^{т}_{2SCN^-}^{Co(SCN)_4^{2-}}$ – термодинамическая константа обмена; $C_М$ − исходная концентрация ЧАС в мембране, моль/л. Коэффициент α зависит от концентрации SCN^- в растворе, коэффициента экстракции Р и констант устойчивости комплексов (2).

$$НПО = [Co^{2+}]_{общ.\ aq} = \sqrt[3]{K^{т}_{2SCN^-}^{Co(SCN)_4^{2-}} \cdot C_М \cdot \alpha \cdot [SCN^-]^2_{aq} \cdot \frac{1}{4}} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{1}{K_1K_2K_3K_4[SCN^-]^4} + \frac{1}{K_2K_3K_4[SCN^-]^3} + \frac{(1+P)}{K_3K_4[SCN^-]^2} + \frac{1}{K_4[SCN^-]} + 1 \quad (2)$$

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 $[Co(SCN)_4]^{2-}$-СЭ, методик определения кобальта в присутствии цинка и роданид-ионов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Реагенты. KCl х.ч., $(NH_4)_2SO_4$ 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., $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ ч.д.а., $CoSO_4{\cdot}7H_2O$ ч.д.а., $Cd(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$ ч.д.а., $FeSO_4{\cdot}7H_2O$ х.ч., $Hg(NO_3)_2{\cdot}H_2O$ х.ч., $MnSO_4{\cdot}5H_2O$ ч.д.а., $NiSO_4{\cdot}7H_2O$ ч.д.а., $NaNO_3$ х.ч., трилон Б (фиксанал), ксиленоловый оранжевый ч.д.а., CH_3COONa ч., фенол техн., $Na_2S_2O_3$ (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-трибутиламмоний бромид (ТБ), R-трилауриламмоний бромид (ТЛ), R-триметиламмония нитрат (ТМ), а также уже апробированный тринонилоктадециламмония 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±2^{0}С, электрод сравнения − хлоридсеребряный ЭВЛ–1М3.

Изготовление мембран ИСЭ осуществляли по методике [3]: в промытом 0,1 моль/л раствором HCl бюксе при постоянном перемешивании растворяли ЧАС (5% от массы мембраны) в свежеперегнанном 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 $[Co(SCN)_4]^{2-}$-СЭ 20−30 с, рабочий диапазон pH 2−8.

Коэффициенты селективности $[Co(SCN)_4]^{2-}$-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±2^{0}С 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 ММ3М. 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 $n(SCN^-)_{орг.}$: $n(Co^{2+})_{орг.}$, 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 $[Co(SCN)_4]^{2-}$-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.

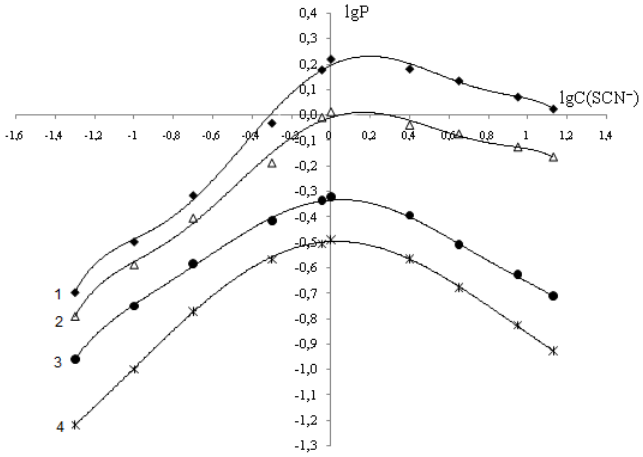

Рис.1. Зависимость lgP от $lgC(SCN^-)$ для различных пластификаторов: 1-ДБФ, 2-ДДФ, 3-о-НФДЭ, 4-1-БН

Наклон электродной функции $[Co(SCN)_4]^{2-}$-СЭ составляет 26-30 мВ/pC_{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 $[Co(SCN)_4]^{2-}$. При увеличении концентрации роданид-ионов до 3.0 моль/л и более наклон снижается до 17-20 мВ/ pC_{Co}^{2+} и даже 12−15 мВ/pC_{Co}^{2+}, что указывает на появление в растворе экстрагирующихся фазой мембраны ионов $[Co(SCN)_5]^{3-}$ и $[Co(SCN)_6]^{4-}$. Также из табл. 1 видно, что значения НПО наименьшие для электрода на основе ТОД.

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

Электроды на основе ТОД и ТЦ, имеют НПО, равные $2.6\cdot10^{-7}$ моль/л (линейный диапазон $6.2\cdot10^{-7}$−$1\cdot10^{-2}$ моль/л) и $3.0\cdot10^{-7}$ моль/л (линейный диапазон $6.8\cdot10^{-7}$−$1\cdot10^{-2}$ моль/л), соответственно, что можно объяснить особенностью их строения. ЧАС содержат длинноцепочечные октадецильные и цетильные заместители, которые способствуют увеличению сродства фазы ЧАС к большим 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 $[Co(SCN)_4]^{2-}$-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 $[Co(SCN)_4]^{2-}$-СЭ

ЧАС	$C(SCN^-)$, моль/л	ДБФ	ДДФ	о-НФДЭ	1-БН
		НПО, моль/л Co^{2+}			
ТОД	0.05	$5.9\cdot10^{-5}$	$4.8\cdot10^{-5}$	$4.0\cdot10^{-5}$	$3.3\cdot10^{-5}$
	0.1	$2.6\cdot10^{-5}$	$1.8\cdot10^{-5}$	$2.0\cdot10^{-5}$	$1.4\cdot10^{-5}$
	0.18	$5.5\cdot10^{-6}$	$4.9\cdot10^{-6}$	$5.0\cdot10^{-6}$	$4.2\cdot10^{-6}$
	0.5	$2.1\cdot10^{-6}$	$1.5\cdot10^{-6}$	$1.3\cdot10^{-6}$	$9.6\cdot10^{-7}$
	1.0	$5.4\cdot10^{-7}$	$4.5\cdot10^{-7}$	$3.7\cdot10^{-7}$	$2.6\cdot10^{-7}$
	2.0	$4.0\cdot10^{-6}$	$3.3\cdot10^{-6}$	$2.2\cdot10^{-6}$	$1.3\cdot10^{-6}$
	Наклон, мВ/pC_{Co}^{2+}	26-28	26-30	27-29	27−29
ТОД	3.0	$2.8\cdot10^{-5}$	$1.2\cdot10^{-5}$	$8.5\cdot10^{-6}$	$7.4\cdot10^{-6}$
	Наклон, мВ/pC_{Co}^{2+}	17-20	16-19	16-20	16−20
ТОД	4.0	$6.1\cdot10^{-5}$	$4.8\cdot10^{-5}$	$4.0\cdot10^{-5}$	$3.0\cdot10^{-5}$
	5.0	$1.1\cdot10^{-4}$	$9.2\cdot10^{-5}$	$7.8\cdot10^{-5}$	$7.0\cdot10^{-5}$
	Наклон, мВ/pC_{Co}^{2+}	12-14	14-16	15-16	15-16
ТМ	0.05	$7.9\cdot10^{-4}$	$7.0\cdot10^{-4}$	$3.7\cdot10^{-4}$	$2.4\cdot10^{-4}$
	0.1	$8.6\cdot10^{-5}$	$7.3\cdot10^{-5}$	$8.6\cdot10^{-5}$	$7.8\cdot10^{-5}$
	0.18	$6.8\cdot10^{-5}$	$5.9\cdot10^{-5}$	$2.7\cdot10^{-5}$	$1.8\cdot10^{-5}$
	0.5	$1.0\cdot10^{-5}$	$8.7\cdot10^{-6}$	$8.2\cdot10^{-6}$	$7.4\cdot10^{-6}$
	1.0	$6.0\cdot10^{-6}$	$4.8\cdot10^{-6}$	$3.2\cdot10^{-6}$	$2.4\cdot10^{-6}$
	2.0	$9.7\cdot10^{-6}$	$7.9\cdot10^{-6}$	$7.5\cdot10^{-6}$	$6.9\cdot10^{-6}$
	Наклон, мВ/pC_{Co}^{2+}	27-28	27-28	25-29	25-29
ТМ	3.0	$6.1\cdot10^{-5}$	$4.5\cdot10^{-5}$	$3.9\cdot10^{-5}$	$3.4\cdot10^{-5}$
	4.0	$2.2\cdot10^{-4}$	$1.2\cdot10^{-4}$	$9.1\cdot10^{-5}$	$8.4\cdot10^{-5}$
	5.0	$7.4\cdot10^{-4}$	$5.3\cdot10^{-4}$	$3.7\cdot10^{-4}$	$2.8\cdot10^{-4}$
	Наклон, мВ/pC_{Co}^{2+}	12-16	12-17	14-15	14-15
ТНОДА	0.05	$7.9\cdot10^{-5}$	$6.2\cdot10^{-5}$	$6.2\cdot10^{-5}$	$5.4\cdot10^{-5}$
	0.1	$5.1\cdot10^{-5}$	$3.8\cdot10^{-5}$	$4.1\cdot10^{-5}$	$3.4\cdot10^{-5}$
	0.18	$2.8\cdot10^{-5}$	$1.3\cdot10^{-5}$	$7.8\cdot10^{-6}$	$7.0\cdot10^{-6}$
	0.5	$6.4\cdot10^{-6}$	$4.8\cdot10^{-6}$	$4.0\cdot10^{-6}$	$3.2\cdot10^{-6}$
	1.0	$1.0\cdot10^{-6}$	$8.6\cdot10^{-7}$	$6.6\cdot10^{-7}$	$5.8\cdot10^{-7}$
	2.0	$5.9\cdot10^{-6}$	$4.4\cdot10^{-6}$	$4.7\cdot10^{-6}$	$3.9\cdot10^{-6}$
	Наклон, мВ/pC_{Co}^{2+}	27-30	26-28	27-29	27-29
ТНОДА	3.0	$3.8\cdot10^{-5}$	$2.4\cdot10^{-5}$	$1.9\cdot10^{-5}$	$9.6\cdot10^{-6}$
	Наклон, мВ/pC_{Co}^{2+}	18-20	16-17	16-19	16-19
ТНОДА	4.0	$7.3\cdot10^{-5}$	$5.8\cdot10^{-5}$	$5.9\cdot10^{-5}$	$5.1\cdot10^{-5}$
	5.0	$3.0\cdot10^{-4}$	$1.8\cdot10^{-4}$	$9.7\cdot10^{-5}$	$8.9\cdot10^{-5}$
	Наклон, мВ/pC_{Co}^{2+}	13	13-14	13	13

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

$C(SCN^-)$, моль/л	НПО, моль/л						
	ТМ	ТЭ	ТБ	ТНОДА	ТЛ	ТЦ	ТОД
0.05	$2.4\cdot10^{-4}$	$1.8\cdot10^{-4}$	$9.4\cdot10^{-5}$	$5.4\cdot10^{-5}$	$4.6\cdot10^{-5}$	$3.6\cdot10^{-5}$	$3.3\cdot10^{-5}$
0.1	$7.8\cdot10^{-5}$	$7.4\cdot10^{-5}$	$6.0\cdot10^{-5}$	$3.4\cdot10^{-5}$	$2.6\cdot10^{-5}$	$1.8\cdot10^{-5}$	$1.4\cdot10^{-5}$
0.18	$1.8\cdot10^{-5}$	$9.6\cdot10^{-6}$	$8.2\cdot10^{-6}$	$7.0\cdot10^{-6}$	$5.7\cdot10^{-6}$	$4.9\cdot10^{-6}$	$4,2\cdot10^{-6}$
0.5	$7.4\cdot10^{-6}$	$6.6\cdot10^{-6}$	$5.8\cdot10^{-6}$	$3.2\cdot10^{-6}$	$2.1\cdot10^{-6}$	$1.2\cdot10^{-6}$	$9.6\cdot10^{-7}$
1.0	$2.4\cdot10^{-6}$	$1.2\cdot10^{-6}$	$8.8\cdot10^{-7}$	$5.8\cdot10^{-7}$	$3.8\cdot10^{-7}$	$3.0\cdot10^{-7}$	$2.6\cdot10^{-7}$
2.0	$6.9\cdot10^{-6}$	$6.1\cdot10^{-6}$	$5.2\cdot10^{-6}$	$3.9\cdot10^{-6}$	$2.6\cdot10^{-6}$	$1.6\cdot10^{-6}$	$1.3\cdot10^{-6}$
3.0	$3.4\cdot10^{-5}$	$2.9\cdot10^{-5}$	$1.8\cdot10^{-5}$	$9.6\cdot10^{-6}$	$8.4\cdot10^{-6}$	$7.8\cdot10^{-6}$	$7.4\cdot10^{-6}$
4.0	$8.4\cdot10^{-5}$	$7.9\cdot10^{-5}$	$7.0\cdot10^{-5}$	$5.1\cdot10^{-5}$	$4.0\cdot10^{-5}$	$3.3\cdot10^{-5}$	$3.0\cdot10^{-5}$
5.0	$2.8\cdot10^{-4}$	$2.5\cdot10^{-4}$	$1.2\cdot10^{-4}$	$8.9\cdot10^{-5}$	$7.8\cdot10^{-5}$	$7.4\cdot10^{-5}$	$7.0\cdot10^{-5}$

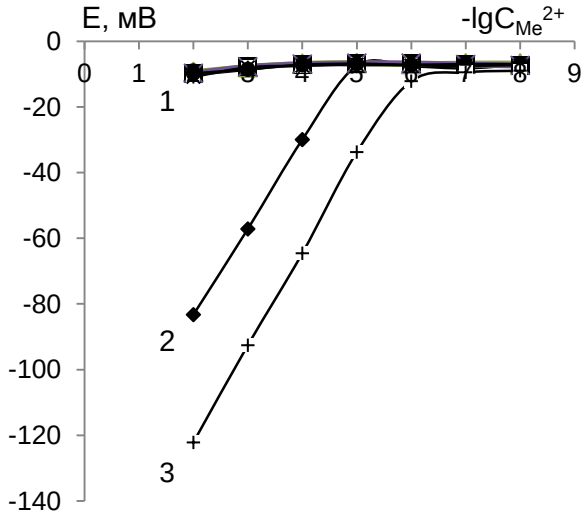

Рис. 2. Зависимость электродного потенциала $[Co(SCN)_4]^{2-}$-СЭ от -lgC_{Me}^{2+} при концентрации роданид-ионов 0,1 моль/л: 1-Cd(II), Hg(II), Mn(II), Fe(II), Ni(II), 2-Co(II), 3-Zn(II)

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 $[Co(SCN)_4]^{2-}$-СЭ лигандной функции, наклон которой составляет 87−90 мВ/pC_{SCN^-}. Диапазон линейности роданидной функции электрода на основе ТМ составляет $1\cdot10^{-5}$−$1\cdot10^{-2}$ моль/л SCN^- (НПО роданидной функции $6{,}2\cdot10^{-6}$ моль/л SCN^-), на основе ТОД − $1\cdot10^{-5}$−$1\cdot10^{-2}$ моль/л SCN^- (НПО роданидной функции $1\cdot10^{-5}$ моль/л SCN^-).

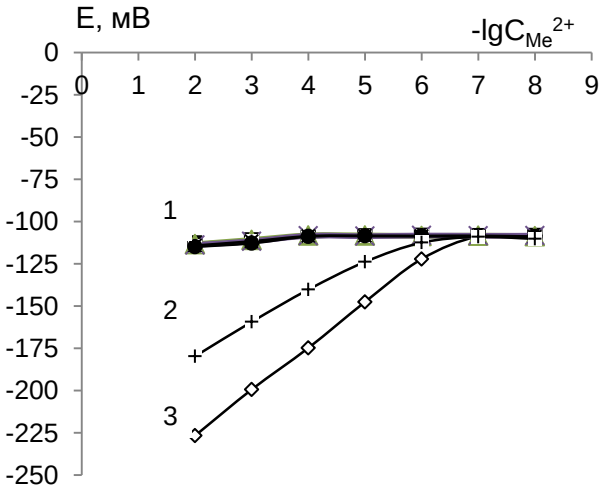

Рис. 3. Зависимость электродного потенциала $[Co(SCN)_4]^{2-}$-СЭ от -lgC_{Me}^{2+} при концентрации роданид-ионов 1,0 моль/л: 1-Cd(II), Hg(II), Mn(II), Fe(II), Ni(II), 2-Zn(II), 3-Co(II)

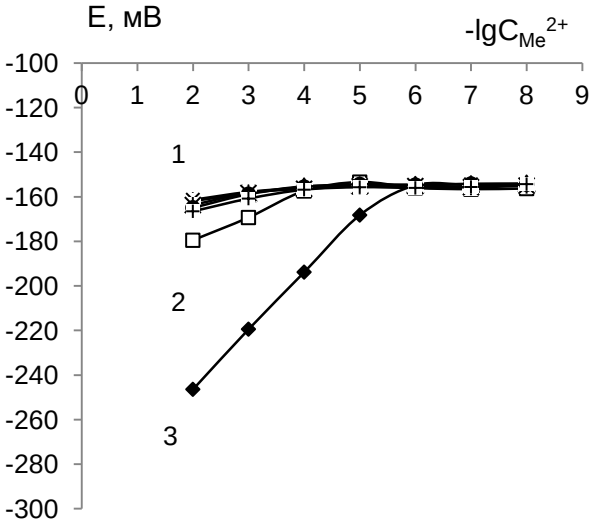

Рис. 4. Зависимость электродного потенциала $[Co(SCN)_4]^{2-}$-СЭ от -lgC_{Me}^{2+} при концентрации роданид-ионов 2,0 моль/л: 1-Cd(II), Hg(II), Mn(II), Fe(II), Ni(II), 2-Zn(II), 3-Co(II)

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

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]:

$$E = E^0 + \frac{\Theta}{3}\lg\frac{[(R_4N)^+_2Co(SCN)^{2-}_4][SCN^-]^2 f^3_{Co(SCN)_4^{2-}}}{4K^T_{2SCN^-}{}^{Co(SCN)_4^{2-}}\alpha^2}, \qquad (3)$$

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

Рассчитанный наклон роданидной функции по уравнению (3) должен быть равен 95 мВ/pC_{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 105^{0}С) трижды обрабатывали концентрированной соляной кислотой (по 1 мл) при температуре 80−90^{0}С, выпаривая смесь каждый раз досуха. Сухие остатки обрабатывали 2 мл концентрированной соляной кислоты при температуре 80−90^{0}С, отфильтровывали и выпаривали фильтраты досуха.

Остатки после выпаривания растворяли в 5 мл 0.1 и 2.0 моль/л KCNS и переносили в мерные колбы объемом 50 мл, стаканы трижды ополаскивали растворами 0.1 и 2.0 моль/л KCNS по 5 мл, которые также переносили в соответствующие мерные колбы, объем растворов доводили до метки 0.1 и 2.0 моль/л растворами KCNS. 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 KCNS определяли кобальт, а на фоне 0.1 моль/л KCNS – 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, $C(SCN^-)$, моль/л	S_r, %	Титриметрия, $C(SCN^-)$, 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),	Sr, %	Массовая доля % ($[Co(SCN)_4]^{2-}$ - СЭ)	Sr, %
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 количества 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.