

ЙОНОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Проаналізовано можливість використання потенціометричних сенсорів на базі плівкових йон-селективних електродів для йонометричного визначення полікатионів у розчині. Розглянуто морфологію поверхні плівкових мембран в залежності від протийона йонообмінника. Наведено коефіцієнти селективності запропонованих йон-селективних електродів, визначені методом фіксованого заважаючого йона.

Нині синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) широко використовуються в промисловості та в повсякденному житті. Внаслідок цього вони стали одними з головних забруднювачів гідросфери. Через здатність проникати крізь ґрунтовий шар СПАР легко потрапляють у водоймища, стічні та підземні води. СПАР переводять у дрібнодисперсне становище рідкі та тверді забруднюючі речовини — нафтопродукти, масла, пестициди, хлорорганічні сполуки тощо. Самі по собі СПАР не є токсикантами, але продукти їх трансформації можуть бути токсичними. Крім того, СПАР спрощують проникнення в живі організми інших речовин, підсилюючи їх біологічний вплив. Отже, контроль вмісту СПАР у техногенних та природних водах є одним з актуальних завдань сучасної аналітичної хімії.

Окреме місце серед СПАР займають полімерні речовини, аналіз яких ускладнюється через труднощі визначення стану та структури полімерної речовини в розчині. Якщо мономерні ланки полімерного ланцюга мають йоногенні бокові групи, макромолекули набувають характерних електростатичних, конфігураційних та гідродинамічних властивостей. Такі полімери називають поліелектролітами. В залежності від складу поліелектроліти мають катіоноактивні або аніоноактивні групи. Катіоноактивні поліелектроліти характеризуються тим, що їх поверхнева активність обумовлюється катіонами, що утворюються у водних розчинах. Серед катіоноактивних речовин найбільш представлені аміни та четвертинні солі амонію.

Досить перспективними з нашої точки зору для визначення вмісту полімерних СПАР у розчинах є використання хімічних сенсорів. Хімічний сенсор — це пристрій, що вибірково реагує на певний хімічний об'єкт за наявності хімічної реакції, і який можна використовувати для кількісного визначення аналіту. Будь-який хімічний сенсор складається з двох компонентів — блоку, в якому саме і відбувається хімічна реакція,

та перетворювача (трансд'юсера). За типом перетворювача найбільшого розвитку набули електрохімічні сенсори, а саме потенціометричні, тобто йон-селективні електроди (ЙСЕ) або йон-селективні польові транзистори (ЙСПТ) [1]. Потенціометричні сенсори здебільшого використовують для діагностики, тобто для перевірки відповідності об'єкта певним запропонованим вимогам [2].

Обмеження використання потенціометричних сенсорів в аналізі полімерних ПАР обумовлені труднощами у виготовленні йон-селективного електрода, оборотного до СПАР, але в наш час можливість йонометричного визначення органічних сполук, які містять четвертинний азот, доведена і досить розповсюджена [3].

Для діагностики вмісту полімерних катіонних ПАР виготовлені йон-селективні мембранні електроди. Досліджувались поліелектроліти, що містили четвертинний азот: полісульфонілпиперидинілметиленгідроксид (ПСПМГ), $M_r=2500$; полігексаметиленгуанідін (ПГМГ), $M_r=5000$, та полівінілпірролідон (ПВПД), $M_r=10000$.

При йонометричних визначеннях зазначених вище поліелектролітів за аналітичний сигнал використовували різницю потенціалів гальванічного елемента, складеного з індикаторного електроду та електроду порівняння, занурених у досліджуваній розчин. Електродом порівняння служив хлоридсрібний електрод ЭВЛ-1МЗ, заповнений 0.1 М розчином КСl, в якості індикаторного використовували виготовлений мембранний йонселективний електрод з контактною частиною ЭВ-Вг-01. Як внутрішній для ЙСЕ використовували розчини відповідного поліелектроліту концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ г/л. Різницю потенціалів гальванічного елемента вимірювали за допомогою йономіру ЕВ-74.

Мембрану ЙСЕ синтезували за стандартною методикою [4] на основі полівінілхлориду з використанням дибутилфталату як пластифікатора. В якості йонообмінника при виготовленні мембран ЙСЕ застосовували йонні асоціати полі-

електролітів з неорганічними та органічними протійонами. Йонні асоціати готували шляхом зливання певних об'ємів водних розчинів полімерів та розчинів $K_2[HgI_4]$, KBF_4 , молібдофосфорної кислоти (МФК) та органічних барвників бромфенолового синього (БФС), фенолового червоного (ФЧ), стильбазо (СБ), магнезону (МГ), тропеолінів (Тр0, Тр00, Тр000), бриліантового жовтого (БЖ) у відповідних співвідношеннях. Одержані асоціати висушували при кімнатній температурі та розчиняли у пластифікаторі при синтезі мембрани.

Досліджено вплив вмісту йонообмінника в мембрані та рН одержання асоціатів на електродні характеристики ЙСЕ. Встановлено, що вміст йонообмінника в інтервалі від 0.10 до 2.50 % по відношенню до маси мембрани суттєво не впливає на динамічний потенціал методу, але крутизна електродної функції збільшується із зменшенням вмісту ЕАР у мембрані. Такий вплив, безумовно, пов'язаний із часом встановлення рівноваги обміну розчин — мембрана. Збільшення рН одержання асоціатів до 6 одиниць приводило до зменшення динамічного діапазону методу на 1.0—1.5 декади, але при цьому крутизна електродної функції збільшувалась на 5—10 %. Встановлено, що підвищення кислотності стандартних розчинів суттєво зменшує крутизну електродної функції.

Для підвищення йонної сили стандартні розчини готували на фоні 0.1 М розчину сильного електроліту. В якості фонових були випробувані розчини $NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4 . Встановлено, що присутність розчину $NaCl$ підсилює аналітичний сигнал запропонованих ЙСЕ — не менше, ніж на декаду розширює динамічний діапазон методу та збільшує крутизну електродної функції на 25 %.

Час життя синтезованих мембран становив 60—90 діб. Мембрани, які використовували після 90-добового зберігання, мали електродні характеристики, аналогічні свіжоотриманим. Після 120—130 вимірювань крутизна електродної функції ЙСЕ зменшувалась наполовину, що, можливо, спричинялось вимиванням ЕАР з мембрани та набуханням полімерної матриці мембрани. Отже, після такого числа вимірювань виникала необхідність замінити мембрану електрода.

Встановлено, що динамічний діапазон методу складає 4—6 декад, а крутизна електродної функції розроблених електродів не перевищує 15—30 мВ/декаду. Одержані значення крутизни електродних функцій пов'язані з процесом полі-

електричного набухання молекул у розчинах і визначаються формою та реакційною здатністю полікатіону.

В основі дії плівкових мембран лежать загальні принципи формування потенціалу йон-селективного електрода або потенціометричного сенсора. Механізм відгуку мембрани залежить від процесу розділення зарядів відносно межі розділу фаз розчин—мембрана, необхідною умовою якого є рівноважна реакція обміну визначуваного йона з комплексоутворюючим реагентом або йонообмінником. Саме рівновага обміну на межі розділу фаз і визначає селективність електрода. Для йон-селективних електродів потенціал-визначуваними є такі йони, які переносять найбільшу кількість зарядів через межу розділу [1, 2].

Вважається, що кінетичний фактор відіграє вторинну роль у формуванні електродної селективності мембранних електродів, і більшість дослідників розглядає саме рівноважну складову потенціалу. Вкрай складно визначити кількісний вклад кінетичного фактора у величину коефіцієнта електродної селективності і навіть якісно оцінити ступінь впливу цього фактора на селективність мембрани [3]. Однак роль дифузійної складової мембранного потенціалу суттєво зростає у випадку формування потенціалу електрода з плівковою полівінілхлоридною мембраною, оборотного до водорозчинних полікатіонів, рухливість яких в матриці мембрани і, відповідно, здатність до йонного обміну суттєво залежить від розмірів та форми полікатіона. Зрозуміло, що саме можливість транспорту полікатіона в матриці мембрани і визначає можливість селективного поглинання такого полікатіона мембраною, а, отже, і можливість виготовлення мембранного електрода, селективного до полікатіонів.

У загальному випадку полікатіон в розчині існує у вигляді трьохмірних макромолекулярних ланцюгів, поєднаних між собою містковими зв'язками. У відповідності з принципом "вільного" обертання в молекулі відбувається безперервне внутрішнє обертання з існуванням, крім граничних цис- і транс-форм (кут обертання 180°), багатьох проміжних конформацій. Крім того, на конформацію полімеру суттєво впливають молекули розчинника та сусідні молекули, які внаслідок взаємодії збільшують або зменшують взаємне відштовхування (притягання), якщо молекула є досить гнучкою. Прагнення молекули до зменшення своєї поверхні приводить до того, що вона утворює клубок або глобулу [5]. Форма клубка частіше відрізняється від сферичної вна-

слідок обмеженої гнучкості ланцюга. Рухливість таких глобул у мембрані визначається проникливістю самої полімерної матриці, що, безумовно, пов'язане з її структурою.

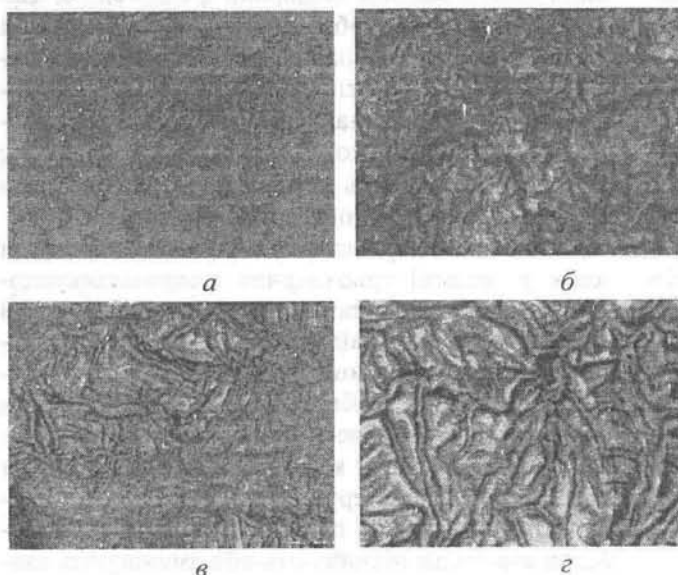
Полівінілхлоридна сенсорна мембрана є пластифікованою плівкою товщиною до 5 мм. Полівінілхлорид, як і деякі полімери, здатний в залежності від умов полімеризації утворювати як аморфні, так і кристалічні структури. Частіше плівка полімеру містить кристалічні ділянки, розташовані не хаотично, а в певному порядку з утворенням деякої текстури [5]. Введення в полівінілхлорид на стадії полімеризації йонних асоціатів досить великих за розміром та складних за формою утворень, безумовно, має привести до зміни структури полімерної матриці мембрани. При цьому на структуру мають впливати вміст йонообмінника в мембрані, а також розміри асоціатів, що визначаються розмірами полікатіонів, тобто їх молекулярною масою. При вмісті йонообмінника до 1 % за масою асоціати в більшості випадків повністю розчиняються у мембранному розчиннику, і механізм формування потенціалу на межі розділу фаз визначається екстракційними процесами. Класичні мембрани за Пунгором [1] містять більше 50 % за масою йонообмінника і їх можна розглядати як композиційний матеріал на основі полімерного зв'язуючого. Найбільш дос-

тупним способом оцінки змін структури полімерної матриці ми вважаємо дослідження морфології поверхні полівінілхлоридних плівкових мембран.

Досліджено морфологію поверхні ($\times 200$) плівкових полівінілхлоридних мембран, що містили як йонообмінник асоціати полікатіонів з неорганічними і органічними протийонами. Встановлено, що введення йонообмінника в полівінілхлоридну матрицю приводить до збільшення текстурованості матриці мембрани при вмісті йонообмінника до 5 % за масою (рисунок).

На рисунку видно, що плівка чистого полівінілхлориду має окремі кристалоподібні ділянки з дрібним розміром кристалітів (назвемо їх так за аналогією із структурою реального кристала). Введення в полімерну матрицю йонообмінника приводить до збільшення внутрішніх напруг [5] у полімерній плівці. До того ж, чим більша частинка агрегату, тобто чим більша молекулярна маса полікатіону в асоціаті, тим вищі такі напруги, і тим крупніші розміри кристалітів. Збільшення внутрішніх напруг у плівці має привести до збільшення кількості пор у матриці, полегшення транспорту полікатіона в мембрані та, відповідно, прискорення йонного обміну розчин—мембрана. Тим більше, що за теорією фіксованих зарядів [3] частинки йонообмінника розташовуються впродовж ділянок з найбільшими напругами.

Можна припустити, що чим більша молекулярна маса полікатіона, тим більше пор у матеріалі мембрани і тим скоріше встановлюється рівноважний потенціал йон-селективного електрода. Однак ми не встановили прямої кореляції між молекулярною масою визначуваного полікатіона та величиною і часом відгуку електрода. При дослідженні сенсорних мембран на полікатіони з середньою молекулярною масою до 10000 ± 2000 встановлено, що час їх відгуку і величина потенціалу практично не змінювалася у порівнянні з мембранами для полікатіонів з меншою молекулярною масою. Можливо, при використанні технології виготовлення полімерної мембрани існує певний її граничний структурний стан, і полікатіони з досить великою молекулярною масою вже не мають необхідної рухливості в одержаній мембрані. В такому випадку для виготовлення сенсорів на полікатіони з $M_p > 10000 \pm 2000$ необхідно використовувати інші методи виготовлення полівінілхлоридних мембран.



Морфологія поверхні полівінілхлоридних мембран для потенціометричних сенсорів: без введення йонообмінника (а), з введенням йонообмінника, що містить полікатіон з різними протийонами (б — стильбазо, в — бриліантовий жовтий, г — бромфеноловий синій). $\times 200$.

Оскільки в процесі хімічної діагностики найважливішою є селективність використаних пристроїв, то зрозумілою була необхідність оцінити коефіцієнти селективності ЙСЕ. Коефіцієнти селективності виготовлених ЙСЕ розраховували за методом фіксованого заважаючого йона, який базується на вимірюванні потенціалу ЙСЕ у змішаних розчинах з фіксованою концентрацією заважаючого йона [4]. Як заважаючі використовували полімерну речовину і синтетичні миючі засоби (СМЗ) Лотос та ОМО, до складу яких входять ПАР катіонного типу. Дослідження проводили для серії розчинів $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^0$ г/л у 0.09 г/л розчинах заважаючих речовин (ПСПМГ, ПВПД, ПГМГ та СМЗ). СМЗ Лотос та ОМО були обрані як найрозповсюдженіші у стічних водах міст України (таблиця).

РЕЗЮМЕ. Проведено йонометричні визначення вмісту полікатіонів у модельних розчинах з використанням виготовлених ЙСЕ. Встановлено, що значення S_r для ЙСЕ не перевищувало 0.08, що підтверджує можливість використання запропонованих ЙСЕ для хімічної діагностики поліелектролітів у водних розчинах під час екологічного моніторингу.

SUMMARY. For diagnostics of the cation polymeric SAS contents with average molecular weight less than 10000 ion-selective electrodes with a film membrane on the basis of polyvinyl chloride are offered. As opposed ion of ion-exchanger both inorganic complex anions and organic dyes are used. The membrane structure and solution ionic force influence on electrode characteristics of the

Електродні характеристики виготовлених ЙСЕ

Склад йонообмінника	Крутизна ЕФ, мВ/дек	Динамічний діапазон	Коефіцієнти селективності
ПСПМГ : СБ	23.9	10^{-6} — 10^{-2}	$K_{\text{ПСПМГ/СМЗ}} = 1.3 \cdot 10^{-2}$
ПСПМГ : МГ	15.2	10^{-6} — 10^0	$K_{\text{ПСПМГ/СМЗ}} = 1.8 \cdot 10^{-3}$
ПСПМГ : МФК	15.8	10^{-6} — 10^0	$K_{\text{ПСПМГ/Лотос}} = 4.0 \cdot 10^{-3}$ $K_{\text{ПСПМГ/ОМО}} = 3.2 \cdot 10^{-2}$
ПСПМГ : HgI_4^{2-}	15.5	10^{-6} — 10^0	$K_{\text{ПСПМГ/Лотос}} = 2.5 \cdot 10^{-2}$ $K_{\text{ПСПМГ/ОМО}} = 6.3 \cdot 10^{-2}$
ПСПМГ : BF_4^-	21.8	10^{-6} — 10^{-2}	$K_{\text{ПСПМГ/Лотос}} = 3.9 \cdot 10^{-2}$ $K_{\text{ПСПМГ/ОМО}} = 3.6 \cdot 10^{-2}$
ПГМГ : ФЧ	29.5	10^{-6} — 10^{-4}	$K_{\text{ПГМГ/ПСПМГ}} = 5.6 \cdot 10^{-2}$
ПГМГ : БФС	28.0	10^{-6} — 10^{-3}	$K_{\text{ПГМГ/ПСПМГ}} = 1.8 \cdot 10^{-2}$ $K_{\text{ПГМГ/СМЗ}} = 0.7 \cdot 10^{-2}$
ПГМГ : МФК	24.6	10^{-6} — 10^{-1}	$K_{\text{ПГМГ/СМЗ}} = 3.5 \cdot 10^{-2}$
ПГМГ : HgI_4^{2-}	25.8	10^{-6} — 10^{-2}	$K_{\text{ПГМГ/СМЗ}} = 3.9 \cdot 10^{-3}$
ПГМГ : BF_4^-	31.8	10^{-6} — 10^{-4}	$K_{\text{ПГМГ/ПСПМГ}} = 2.5 \cdot 10^{-2}$
ПВПД : БЖ	27.6	10^{-5} — 10^{-1}	$K_{\text{ПВПД/СМЗ}} = 8.1 \cdot 10^{-4}$
ПВПД : БФС	26.3	10^{-4} — 10^{-1}	$K_{\text{ПВПД/СМЗ}} = 8.3 \cdot 10^{-3}$

suggested electrodes is investigated. The electrode selectivity factors were defined by fixed preventing ion method.

1. Роберт В. Каттралл. Химические сенсоры. -М.: Науч. мир, 2000.
2. Золотов Ю.А. Наука. Время. Люди. -М.: Наука, 1996.
3. Байулеску Г., Кошофреу В. Применение ионселективных мембранных электродов в органическом синтезе. -М.: Мир, 1980.
4. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. -М.: Мир, 1980.
5. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. -М.: Высш. шк., 1966.

Дніпропетровський національний університет

Надійшла 12.05.2005

УДК 543.056; 422

Ф.О. Чмиленко, А.К. Трофимчук, В.О. Воропаєв

ВИКОРИСТАННЯ МІДНОГО КОЛЕКТОРА ПРИ ВИЛУЧЕННІ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ З РУД ТА ПРОДУКТІВ ЇХ ПЕРЕРОБКИ

Наведено результати визначення золота, срібла та паладію в рудах та вторинній сировині із застосуванням метода пробірної плавки на мідний колектор. Показано, що використання ультразвукових коливань на стадії пробірної плавки підвищує ступінь вилучення дорогоцінних металів з одночасним зменшенням часу плавки.

© Ф.О. Чмиленко, А.К. Трофимчук, В.О. Воропаєв, 2005