

СЕНСОРЫ pH НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЖЕЛЕЗА

Рассмотрена возможность использования халькогенид-железных электродов состава FeS_2 , FeSe_2 , FeTe_2 для измерения концентрации H_3O^+ -ионов в растворе. Показаны преимущества и недостатки указанных электродов по сравнению с обычно используемым стеклянным электродом. Определены наклоны электродных функций в диапазоне pH от 3 до 11. Описано практическое применение исследуемых электродов на примере титрования соляной, серной и ортофосфорной кислот.

Ключевые слова: pH-сенсоры, потенциометрическое титрование, индикаторные электроды, халькогениды железа.

Описанный впервые в 1906 году стеклянный электрод доказал свою надежность в pH-метрии и используется до сих пор, однако он имеет ряд недостатков, ограничивающих его применение. Водородная функция стеклянного электрода связана с составом стекла, его гигроскопичностью, химической устойчивостью и толщиной [1].

На сегодняшний день описано довольно много электродов, позволяющих измерять pH растворов. Например, авторы [2] методом электрополимеризации α -нафтиламина получили пленку электропроводного полимера – поли(α -нафтиламина), на основе которой изготовили pH-потенциометрический сенсор, обладающий линейным откликом в интервале pH 1–9. Электроды на основе полимерной пленки исследовались также в работе [3]. На основе поли(N-фенилглицина) изготовлен pH-потенциометрический датчик, обладающий линейным откликом в рабочем интервале pH 2–9.

На основе мембраны из MoO_3 -наностержней разработан пленочный твердофазный электрод [4], который в зависимости от pH исследуемого раствора может быть использован как сенсор для измерения концентрации ионов водорода или щелочных металлов.

В работах [5], [6] показана возможность определения концентрации H^+ -ионов потенциометрическим методом с применением грани (100) пирита. Авторами показано, что пирит может быть использован в качестве индикаторного электрода для реакций нейтрализации при потенциометрическом титровании вследствие образования между ионами Fe(III) и Fe(II) и сульфидным электродом электрохимических

систем с потенциалом, зависящим от pH среды. В [6] приводятся данные о определении pH в растворах меднения, приготовленных на основе серной или лимонной кислот, с применением грани (100) пирита.

Во всех вышеперечисленных случаях, новые электроды, как и стеклянный, не являются универсальными и имеют ограниченный диапазон достоверного измерения pH.

Целью настоящей работы явилось исследование применимости синтетических халькогенидов железа FeSe_2 и FeTe_2 (природные аналоги – ферроселит и фробергит) в качестве H_3O^+ -селективных электродов и сравнение полученных данных с пиритовым электродом, как ранее изученным аналогом.

Материал и методы исследования

Индикаторные свойства исследуемых электродов изучены на примере кислотно-основного титрования соляной, серной, ортофосфорной кислот и универсальной буферной смеси [7] гидроксидом натрия. Полученные данные представлены в виде дифференциальных кривых титрования, либо в виде зависимости потенциал исследуемого электрода – pH.

Для приготовления растворов и синтеза мембран электродов использованы реактивы квалификации не менее х.ч.

Диселенид железа получали нагреванием ($\sim 500^\circ\text{C}$) селена с селенидом железа (FeSe) в кварцевой ампуле в соотношении 1:1. FeSe и дителлурид железа (FeTe_2) получали нагреванием ($400\text{--}600^\circ\text{C}$) стехиометрических количеств соответствующих исходных элементов. При изготовлении пиритового (FeS_2) электрода в ка-

честве мембраны использовали природный кристалл пирита. На рисунке представлена 1 схема исследуемых электродов.

Подготовку поверхности электродов проводили одинаково для всех измерений: вначале полировали пастой ГОИ, затем оксидом магния до зеркального блеска. В процессе титрования кислот температура изменялась в пределах $22 \pm 2^\circ\text{C}$; в случае универсальной буферной смеси – $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Перемешивание растворов в ячейке осуществляли с помощью магнитной мешалки.

Значения потенциалов на графиках ниже приведены по шкале нормального водородного электрода. При измерениях электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод.

Результаты и обсуждение

При титровании универсальной буферной смеси получены линейные зависимости потенциал (E) – рН в диапазоне концентраций H^+ от 10^{-3} до 10^{-11} (рисунок 2).

Для пиритового электрода линейный участок зависимости E -рН описывается уравнением (1):

$$E = -0,036\text{pH} + 0,631. \quad (1)$$

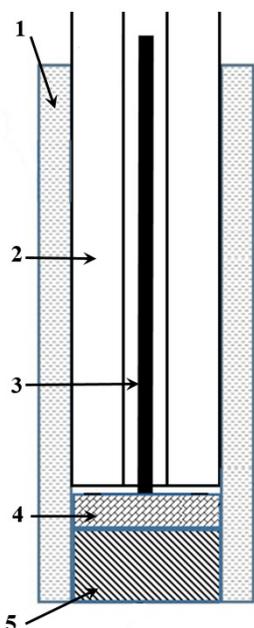


Рисунок 1. Исследуемый индикаторный электрод: 1 – силиконовая трубка, 2 – стеклянный корпус электрода, 3 – токоотвод, 4 – ртуть, 5 – кристаллическая мембрана.

Уравнения (2–3), соответственно, отражают функции FeSe_2 и FeTe_2 электродов:

$$E = -0,038\text{pH} + 0,372, \quad (2)$$

$$E = -0,055\text{pH} + 0,592. \quad (3)$$

Ближе всего к нернстовскому наклону электродной функции приблизился фробергит ($-0,055$), пиритовый и ферроселитовый электроды также показали хорошие результаты ($-0,036$ и $-0,038$ соответственно). Интервал изменения потенциала от первой до последней точек зависимости наибольшее значение принимает для дителлурида железного электрода ($-0,40$ В), затем можно расположить показания пирита ($-0,37$ В) и дисульфиджелезного электрода ($-0,21$ В).

Из вышеизложенного можно сделать выводы:

а) При относительно неплохом наклоне электродной функции FeSe_2 электрод будет отображать на дифференциальной кривой титрования пики с минимальной интенсивностью;

б) Электроды, в исследуемом диапазоне рН, удовлетворяют критерию точности как в кислотной, так и в щелочной области.

Согласно полученным результатам, наличие чувствительности к изменению рН у пиритового электрода, доказанное ранее [5], [6], распространяется на селенид и теллурид железа аналогичного строения, следовательно, можно предположить схожий механизм процесса. Однако, если судить по наклону зависимости, имеем раз-

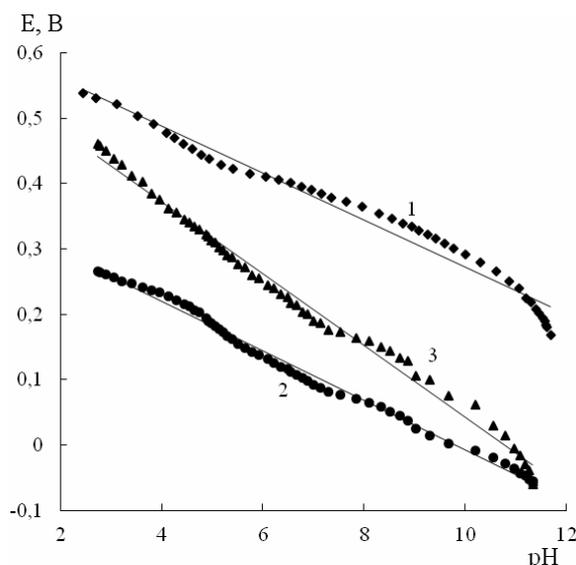


Рисунок 2. График зависимости E -рН для FeS_2 (1), FeSe_2 (2), FeTe_2 (3) электродов

личное число участвующих заряженных частиц: $\sim 1,65$ для FeS_2 ; $\sim 1,56$ для FeSe_2 ; $\sim 1,08$ для FeTe_2 (при 298К). Проведение повторных измерений в данной системе при температурах от 295 до 300К показало изменение наклона для пирита $-0,042 \pm 0,007$; ферроселита $-0,033 \pm 0,005$; фробергита $-0,052 \pm 0,010$. С учетом проведенных вычислений видно, что число участвующих заряженных частиц стремится к 1 чаще для пиритового и дителлуриджелезного электродов, и к 2 – для диселениджелезного.

Поверхность мембран электродов после титрования не тускнеет и не изменяет цвет, что говорит о её устойчивости по отношению к растворам кислот и щелочей. Зеркальный блеск мембраны после серии измерений дольше всего сохраняется на FeTe_2 электроде (порядка 1 месяца при исследовании растворов близкого состава).

Проверку обратимости электродных реакций проводили с помощью построения зависимости потенциал – рН в системе универсальная буферная смесь – щелочь. На первом этапе добивались изменения концентрации H_3O^+ от кислой к щелочной области, а на втором этапе наоборот, полученную в предыдущем случае смесь сразу же титровали универсальным буферным раствором. Результаты представлены на рисунках 3–5, где 1 – прямая зависимость, 2 – обратная.

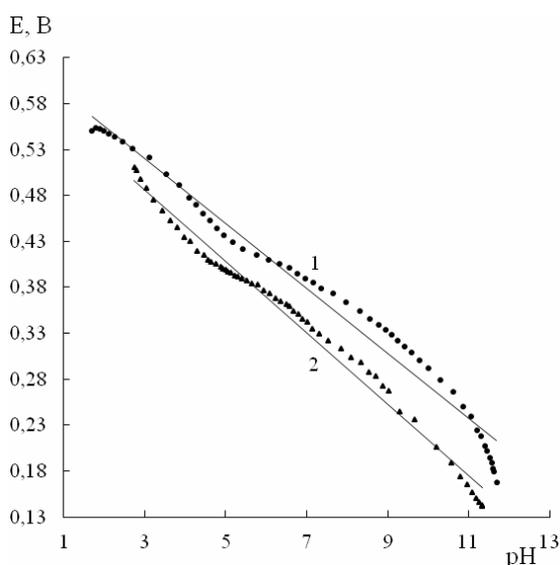


Рисунок 3. Зависимость E-pH в системе «Универсальная буферная смесь – щелочь» для пиритового электрода

На рисунке 3 представлена зависимость E-pH для пиритового электрода, доказывающая обратимость электродного процесса. Можно предположить, что в сильно кислой и сильно щелочной областях две ветви пересекутся. Здесь за меру обратимости примем близость значений коэффициентов наклона электродной функции и площадь очерчиваемой кривыми фигуры. Из графика видно, что электрод сохраняет относительную линейность функции во всем диапазоне pH как на прямой, так и на обратной зависимости. Следует отметить аналогичные изгибы функции в одних и тех же диапазонах концентраций H_3O^+ , следовательно, механизм процесса в обоих случаях остается одинаковым. Это несомненно, характеризует пиритовый электрод с положительной стороны.

Рассмотрев зависимость, построенную для диселениджелезного электрода (рисунок 4), можно сказать, что:

– первая ветвь, полученная при переходе от кислой к щелочной среде, имеет два линейных участка (1 и 2) с перегибом при pH 8. Участок (1) с наклоном $-0,028$ при 298К соответствует участию в процессе 2 заряженных частиц. Участок (2), с практически нулевым наклоном зависимости, говорит об участии одной заряженной частицы. Резкое изменение наклона функции в точке $\text{pH}=8$ соответствует изменению механизма электродного процесса.

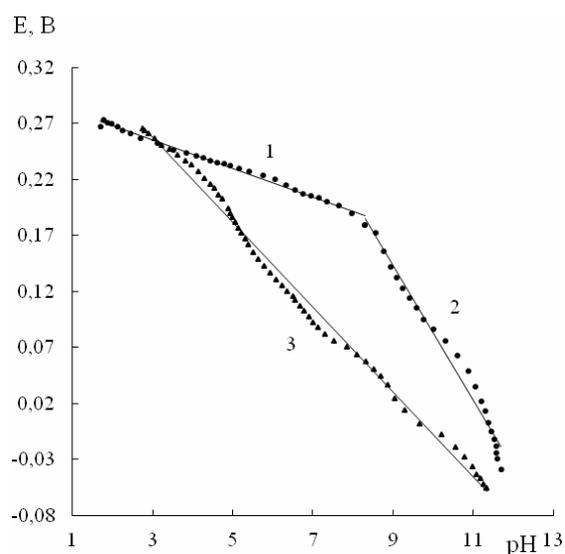


Рисунок 4. Зависимость E-pH в системе «Универсальная буферная смесь – щелочь» для FeSe_2 электрода

– обратная зависимость (3) сохраняет линейность на протяжении всего измеряемого диапазона концентраций H_3O^+ , что свидетельствует об одинаковых процессах протекающих на электроде во всем диапазоне рН. Само значение наклона электродной функции (-0,039 при температуре 298 К) лежит между значениями наклонов участков первой функции.

Если судить об обратимости процесса по площади полученной фигуры, можно отметить уменьшение этого параметра по сравнению с пиритовым электродом.

На рисунке 5 представлена зависимость E-рН в системе «Универсальная буферная смесь – щелочь» для дителлурида железа. Из площади фигуры на графике и совпадения функций в интервалах рН 2–4,7 и 9–11,6 видно, что данный электрод отличается наилучшей обратимостью, хотя и не абсолютной. Наличие на обратной кривой отклонения от линейности (участки 2–3 на рисунке 5) в области 4–8 рН указывает на временное изменение механизма процесса. Наклоны участков 2 и 3 соответственно равны -0,079 и -0,021. Линейная ветвь (1) зависимости E-рН для FeTe_2 , имеющая наклон -0,041 при 295К, соответствует участию в электродном процессе ~1 (при округлении числа до целых) заряженной частицы.

Интересно отметить, что отклонение от линейности для FeSe_2 и FeTe_2 электродов отмечается на различных ветвях зависимости: на прямой в первом случае и на обратной во втором.

Практическую применимость халькогенид-железных электродов проверяли на примере кислотно-основного титрования. На рисунке 6 представлены дифференциальные кривые титрования 50 мл 0,1 н соляной (а), 100 мл 0,1 н серной (б), 100 мл 0,1 н ортофосфорной (в) кислот гидроксидами натрия.

Во всех случаях, наряду с пиритовым электродом, фробергитовый электрод чувствует точку эквивалентности с погрешностью около 3–4% от теоретического значения.

Интенсивности пиков заметно отличаются. Пик при титровании серной кислоты на FeTe_2 практически в 2 раза превосходит сигнал

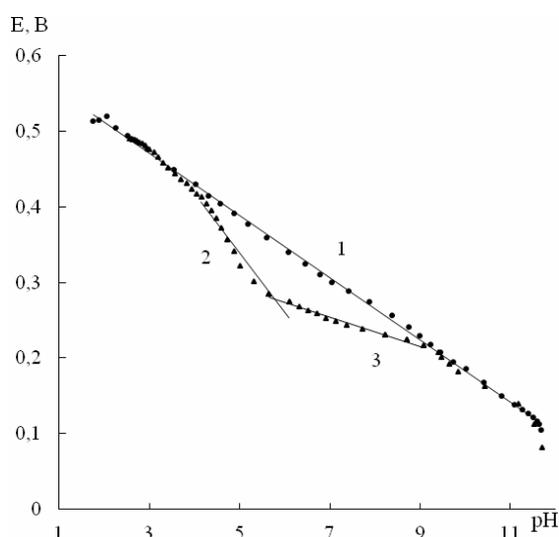


Рисунок 5. Зависимость E-рН в системе «Универсальная буферная смесь – щелочь» для FeTe_2 электрода

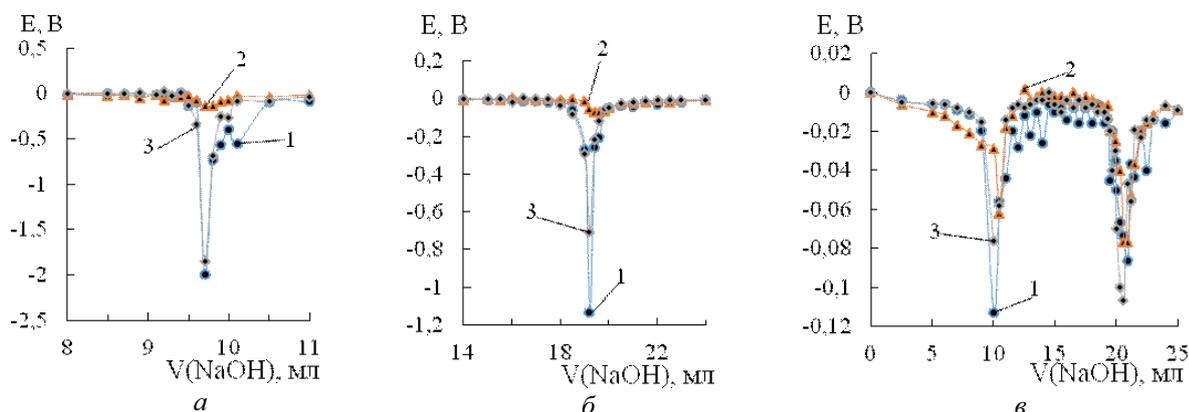


Рисунок 6. Дифференциальные кривые титрования а) соляной, б) серной, в) ортофосфорной кислот 0,5н раствором гидроксида натрия 1 – FeTe_2 , 2 – FeSe_2 , 3 – FeS_2

на пирите, чего нельзя сказать о ферроселите, который оказался практически не чувствительным к изменению рН при титровании первых двух кислот. В последнем случае изменение концентрации протонов почувствовал даже FeSe_2 , хотя, конечно, хуже, чем другие исследуемые электроды.

При всех достоинствах, описанных халькогенид-железных электродов, остается проблема воспроизводимости результатов вследствие изменения состояния поверхности мембраны после подготовки к измерениям. Следует также сказать о необходимости калибровки при наличии в исследуемом растворе посторонних веществ различного состава. По сравнению со стеклянным электродом, исследуемые электроды ударопрочные, а потому удобнее в использовании, однако остаются ограничения, связанные с химической активностью самой мембраны в растворах, содержащих большие количества катионов тяжелых металлов, органические вещества и другие реагенты, способные осаждаться

в том или ином виде на поверхности электрода, либо растворять его.

Из всего вышесказанного необходимо отметить следующее: по обратимости процессов исследуемые электроды можно расположить в порядке убывания величины: FeTe_2 , FeS_2 , FeSe_2 . Это следует учитывать в анализе результатов при их практическом применении. Так при титровании кислоты щелочью более достоверные результаты можно получить с использованием дителлурид-железного электрода, а при титровании щелочи кислотой – диселенид-железного.

Проведенное исследование позволяет утверждать, что халькогенид-железные электроды FeSe_2 , FeTe_2 наряду с FeS_2 , пригодны для измерения рН в процессе кислотно-основного титрования. Наиболее интенсивный и стабильный отклик на изменение концентрации H^+ проявляет фробергитовый электрод, способный составить конкуренцию стеклянному электроду.

14.04.2014

Список литературы:

1. Будников, Г.К. Основы современного электрохимического анализа – М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с., ил.
2. Кузнецова, М.В. Потенциометрический рН-сенсор на основе поли (α -нафтиламина) / М.В. Кузнецова, С.С. Рясенский, С.В. Картамышев, И.П. Горелов // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. – 2003. – №9. – С. 201–202.
3. Холошенко, Н.М. Потенциометрический рН-сенсор на основе поли(п-фенилглицина) // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. – 2005. – №11. – С. 240–242.
4. Захарова, Г.С. Бифункциональный потенциометрический сенсор на основе МООЗ наностержней / Г.С. Захарова, Н.В. Подвальная // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. – №1. – С. 53.
5. Макаров, Г.В. О функционировании пирита как индикаторного электрода / Г.В. Макаров, Е.А. Букетов, М.А. Едрисова, Л.Г. Козорин // Журнал аналитической химии. – 1974. – Т. 29. – №4. – С. 801–804.
6. Макаров, Г.В. Определение концентрации H^+ -ионов в растворах меднения с применением грани [100] пирита как индикаторного электрода / Г.В. Макаров, Т.С. Шалаева // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 1980. – Т. 23. – №1. – С. 68–71.
7. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии – М.: Химия, 1971. – 456 с.

Сведения об авторах:

Макаров Антон Геннадиевич, доцент кафедры химии Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук, e-mail: makarow-ant-g@mail.ru

Раздобреев Дмитрий Анатольевич, старший преподаватель кафедры биофизики и физики конденсированного состояния Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук, e-mail: leks@unpk.osu.ru; e-mail: leks@unpk.osu.ru

Сагида Мария Олеговна, студентка кафедры химии Оренбургского государственного университета e-mail: masha.sl@list.ru

460018, г. Оренбург, пр-т. Победы 13