

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ДИТЕЛЛУРИДЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА К ИОНУ H_3O^+

Исследовано влияние температуры на способность дителлуриджелезного электрода чувствовать изменение концентрации ионов гидроксония в растворе на примере кислотно-основного потенциометрического титрования с использованием стеклянного электрода в качестве эталона для измерения pH. Построены зависимости потенциала дителлурида железа от pH и рассчитаны коэффициенты наклона линейных участков в интервале температур от 20 до 60 °С. Исследовано влияние температуры (в указанном диапазоне) на обратимость электродного процесса при последовательном изменении pH от кислой (2–2,5 pH) к щелочной (10–11 pH) области и обратно. Отмечено, что расхождения между двумя ветвями титрования увеличиваются (в сторону нарастания значений pH) от 20 до 40 °С, и затем к 60 °С заметно уменьшаются. С точки зрения обратимости электродного процесса, лучшие результаты были получены при 20, 55 и 60 °С. Выявлено наличие щелочной ошибки дителлуриджелезного электрода при значениях pH более 10,5. Построены дифференциальные кривые титрования при различных температурах, а также выполнено соотнесение полученных пиков с показателями констант ионизации кислот, входящих в состав титруемой смеси (уксусная, ортофосфорная, борная кислоты). Исследуемый электрод на основе дителлурида железа, в отличие от традиционно используемого стеклянного электрода, не требует применения термокомпенсатора для измерения pH при различных температурах, а также обладает довольно инертной поверхностью, не теряющей зеркального блеска при контакте с кислыми или щелочными растворами, водой и воздухом в течение длительного времени.

Ключевые слова: дителлурид железа, потенциометрическое титрование, индикаторные электроды.

Для измерения водородного показателя сегодня наиболее широко применяется стеклянный электрод, описанный впервые в 1906 году. Существующие модификации стеклянного электрода различаются составом стекла и содержанием примесей [1]. В зависимости от состава отличаются соответственно диапазон измеряемых pH и рабочий температурный интервал электрода. Для снижения влияния изменения температуры измерительные при-

боры обычно снабжены термокомпенсаторами. В случае стеклянного электрода, зависимости потенциала от pH раствора, полученные при различных температурах имеют различный наклон (рис. 1, [1]).

В работе [2] исследовано поведение халькогенид-железных электродов состава FeS_2 , FeSe_2 , FeTe_2 при изменении концентрации H_3O^+ -иона в растворе. Была отмечена высокая избирательность дителлуриджелезного электрода к иону гидроксония. Далее представляло интерес выяснение влияния температуры на наклон зависимости «потенциал-pH» полученной на данном электроде.

Потенциал мембранного электрода в растворе, содержащем мешающие ионы, описывается уравнением Никольского (1):

$$E = E^0 \mp \frac{RT}{z_A F} \ln (a_A + \sum K_{A/B} \cdot a_B^{\frac{z_A}{z_B}}) \quad (1)$$

где знак плюс для катионов, минус – для анионов;

z_A и z_B – заряды определяемых и мешающих ионов;

a_A и a_B – соответствующие активности ионов в растворе;

$K_{A/B}$ – коэффициент селективности.

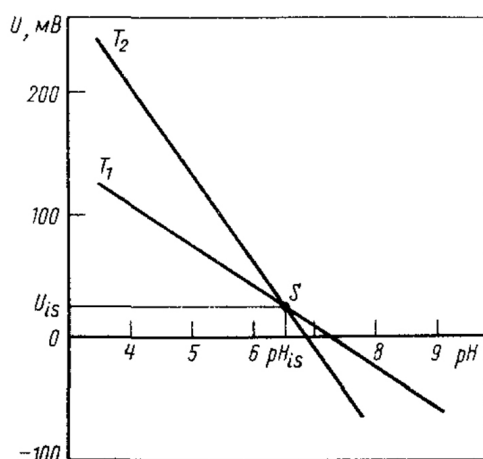


Рисунок 1. Зависимость потенциала U измерительной цепи со стеклянным электродом от величины pH для двух различных температур T_1 и T_2

Идеальный ионоселективный электрод должен обладать специфическим откликом на определяемый ион, причем влияние посторонних ионов должно быть пренебрежимо мало. Однако за исключением сульфидсеребряного электрода, селективного к сульфид-ионам и ионам серебра, ни один из известных электродов не обладает идеальной специфичностью [3].

Как следует из уравнения Никольского, от температуры зависят константа, активности определяемого и мешающего ионов, коэффициент селективности, потенциал жидкостного соединения и наклон электродной функции.

Экспериментальная часть

Влияние температуры на работу исследуемого электрода изучали на примере кислотно-основного титрования универсальной буферной смеси (смесь уксусной, ортофосфорной и борной кислот [4]) гидроксидом натрия от pH ~2,3 до 11. Полученные данные представлены в виде зависимости потенциал исследуемого электрода – pH и в виде дифференциальных кривых титрования.

Для приготовления растворов и синтеза мембран электродов использованы реактивы квалификации не менее х.ч. Дителлурид железа (FeTe_2) получали нагреванием (400–600 °C) стехиометрических количеств соответствующих исходных элементов. Диагностические испытания полученных образцов проводили согласно [5].

Поверхность электрода перед применением полировали до зеркального блеска. Перемешивание растворов в ячейке осуществляли с помощью магнитной мешалки. Температуру измеряли с погрешностью ± 2 °C. Время установления потенциала на рабочем электроде 15 секунд.

Значения потенциалов на всех графиках приведены по шкале нормального водородного электрода. Хлоридсеребряный электрод использовали в качестве электрода сравнения. Водородный показатель титруемых растворов измеряли с помощью стеклянного электрода, снабженного термокомпенсатором.

Обсуждение результатов

На рисунке 2 показаны линейные участки зависимостей потенциала от pH исследуемого раствора, полученные в диапазоне температур от 20 до 60 °C на дителлуриджелезном электроде.

Соответствующие уравнения зависимостей, угловые коэффициенты и число частиц, участвующих в электродном процессе представлены в таблице 1. Угловые коэффициенты отличаются в заданном интервале температур не более чем на 0,015, из чего можно заключить, что электродная функция дителлуриджелезною

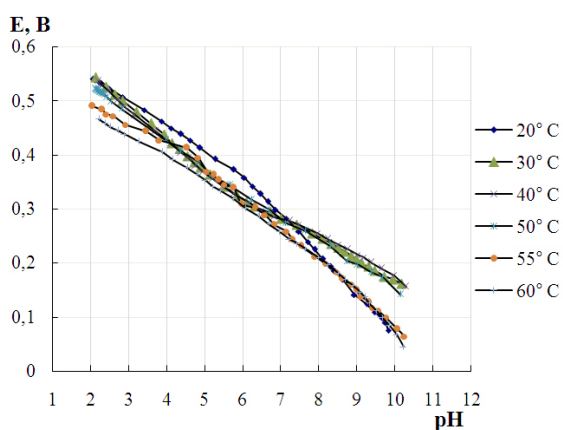


Рисунок 2. Зависимости потенциала от pH исследуемого раствора полученные при температурах от 20 до 60 °C на дителлуриджелезном электроде

Таблица 1. Угловые коэффициенты зависимостей потенциала от pH

T, °C	Уравнение прямой ¹	Наклон	Число частиц ² , z
20	$y = -0,059x + 0,687$	-0,059	0,99
30	$y = -0,046x + 0,617$	-0,046	1,31
40	$y = -0,044x + 0,608$	-0,044	1,41
50	$y = -0,047x + 0,621$	-0,047	1,36
55	$y = -0,052x + 0,624$	-0,052	1,25
60	$y = -0,049x + 0,594$	-0,049	1,35

Примечание:

¹Уравнение линейной зависимости получено по методу наименьших квадратов.

² Число частиц z, участвующих в процессе, рассчитанное исходя из значений наклона функции равного RT/zF .

электрода мало зависит от изменения температуры в диапазоне от 20 до 60 °С.

Следует отметить, что исследуемый электрод, в отличие от стеклянного, показывает действительные значения pH раствора без использования термокомпенсатора. Данная особенность является заметным преимуществом перед стеклянным электродом, уменьшающим себестоимость всей конструкции. Говоря о преимуществах исследуемого электрода, необходимо упомянуть про способность поверхности кристалла сохранять зеркальный блеск и не тускнеть в течение длительного времени (более нескольких месяцев) под действием воды, воздуха, кислых и щелочных растворов.

Наибольшие отклонения потенциала от линейной зависимости имеют место при больших значениях pH (более 10), т. е. можно говорить

о щелочной ошибке дителлуриджелезного электрода.

В [2] обсуждался вопрос обратимости электродного процесса. Представляло интерес проведение подобного исследования при различных температурах. Строили зависимость потенциал – pH в системе универсальная буферная смесь – щелочь (рис. 3). 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 смесью кислот до pH менее 2,5. Во всех случаях верхняя кривая на графике – это зависимость E-pH, полученная на первом этапе титрования (далее «первая кривая»), а нижняя – на втором этапе (далее «вторая кривая»). Следует отметить, что расхождения между двумя ветвями увеличива-

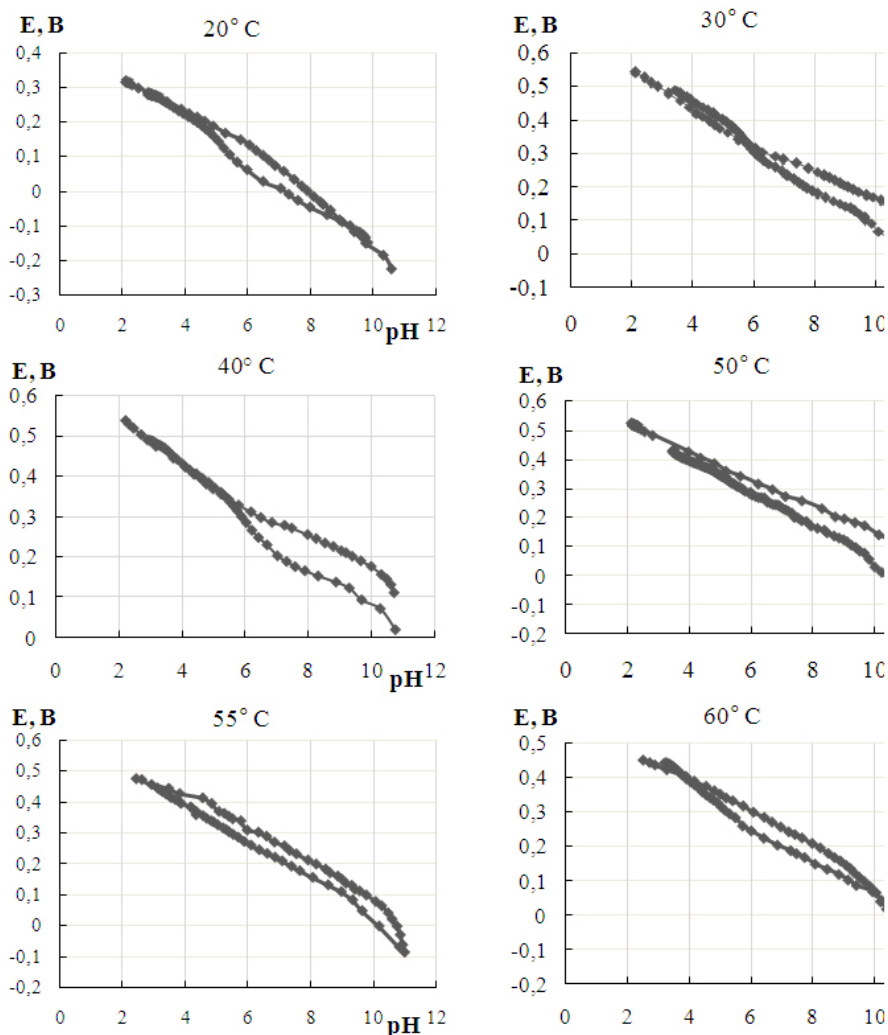


Рисунок 3. Зависимости потенциала от pH исследуемого раствора полученные при температурах от 20 до 60 °С на FeTe_2 электроде

ются к щелочной области от 20 до 40 °С, и затем к 60 °С заметно уменьшаются. Также сразу заметна близость формы пар графиков при 20 и 60 °С, и при 30 и 50 °С. Угловые коэффициенты полученных зависимостей представлены в таблице 2.

Дифференциальные кривые, полученные на исследуемом электроде (рис. 4) при разных температурах содержат по 3–4 более или менее четких пика, расположенных в одинаковых областях pH. На всех графиках есть по одному пику в области pH от 10,30 до 11,20; пик в интервале pH от 3,50 до 5,10; пик в диапазоне

pH от 7,40 до 9,40; пик при pH от 5,20 до 7,20. Цифрами на выносках обозначены соответствующие значения pH раствора.

Теоретически на полученных кривых должно быть видно по 4 пика, т. к. титрование вели максимум до 11,2 pH.

В таблице 3 представлены справочные значения показателей констант ионизации кислот, составляющих универсальную буферную смесь. На всех дифференциальных кривых титрования присутствуют пики, соответствующие константе ионизации уксусной кислоты, второй и третьей константам ионизации ортофосфорной кислоты,

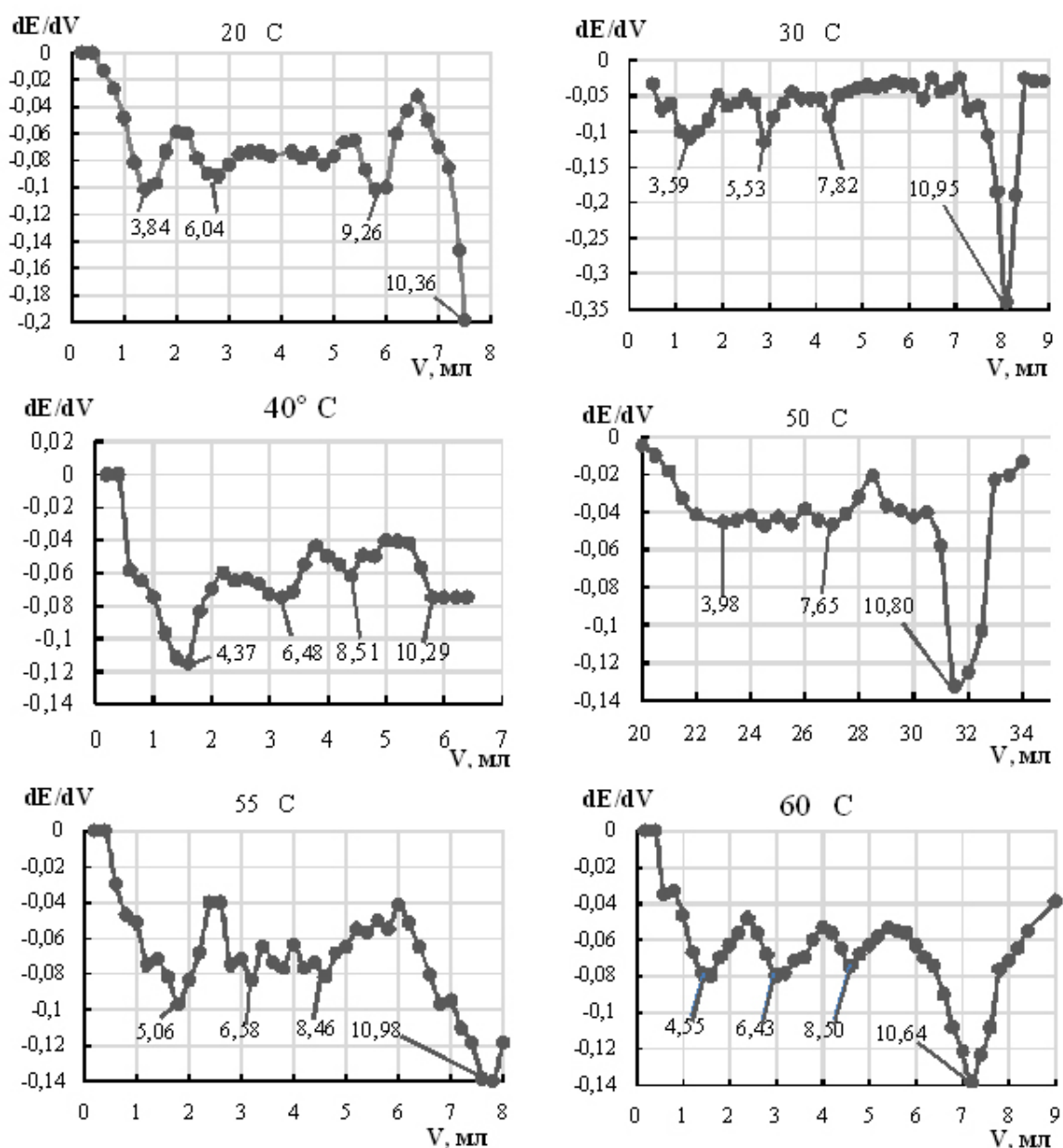


Рисунок 4. Дифференциальные кривые титрования УБС щелочью на FeTe₂ электроде, полученные при температурах от 40 до 60 °С

Таблица 2. Угловые коэффициенты зависимостей потенциала от pH

T, °C	Уравнение прямой	Наклон	Число частиц, z
20	$y = -0,064x + 0,470$	-0,064	0,91
30	$y = -0,063x + 0,706$	-0,063	0,95
40	$y = -0,062x + 0,672$	-0,062	1,00
50	$y = -0,061x + 0,653$	-0,061	1,05
55	$y = -0,061x + 0,636$	-0,061	1,07
60	$y = -0,059x + 0,624$	-0,059	1,12

Таблица 3. Справочные значения показателей констант ионизации кислот

Кислота	Уксусная, CH ₃ COOH	Ортофосфорная, H ₃ PO ₄	Борная, H ₃ BO ₃
pK _H	4,76	2,12 – 2,15	9,15
		7,2 – 7,21	12,74
		11,9 – 12,0	13,80

а также первой константе ионизации борной кислоты. При этом имеют место расхождения до 20% относительно справочных данных, которые частично можно объяснить разницей

температур измерения констант, приведенных в справочнике и полученных экспериментально. Также возможно наличие пока не выявленных дефектов исследуемого электрода.

10.09.2015

Список литературы:

- 1 Измерения в промышленности: Справ. изд. В 3-х кн. Кн. 3. Способы измерения и аппаратура: Пер. с нем. / под ред. Профоса П. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1990. 344 с.
- 2 Макаров А.Г., Раздобреев Д.А., Сагида М.О. Сенсоры pH на основе халькогенидов железа // Вестник ОГУ, Оренбург. – 2014. – №6(167). – С. 224-228.
- 3 Будников, Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников. – М.: Мир Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
- 4 Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии – М.: Химия, 1971. – 456 с.
- 5 Чухров, Ф.В. Минералы. Справочник / Ф.В. Чухров, Э.М. Бонштедт-Куплетская. – М.: Издательство АН СССР. – 1960. – Т. 1. – 538 с.

Сведения об авторах:

Макаров Антон Геннадиевич, старший преподаватель кафедры химии химико-биологического факультета Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук, 02.00.01; 02.00.04 460018, г. Оренбург, пр-т Победы 13, e-mail: makarow-ant-g@mail.ru

Раздобреев Дмитрий Анатольевич, старший преподаватель кафедры биофизики и физики конденсированного состояния физического факультета Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук, 02.00.21; 460018, г. Оренбург, пр-т Победы 13, тел.: 8(3532)27-91-82, e-mail: leks@unpk.osu.ru

Сагида Мария Олеговна, аспирант 2 курса гр. 14ХН(а)МКХ кафедры химии химико-биологического факультета Оренбургского государственного университета 460018, г. Оренбург, пр-т Победы 13, e-mail: masha.sl@list.ru