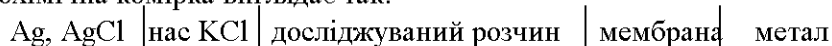


УДК 543.257.1

КУПРУМСЕЛЕКТИВНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ МІДНОГО ДРОТУ

Електроди типу “покритего дроту” називають твердоконтактними. Їх легко зробити мініатюрними і застосовувати для автоматичних вимірювань, вони є основою йононселективних польових транзисторів. В таких електродах мембрана знаходиться у прямому контакті з твердою поверхнею, а електрохімічна комірка виглядає так:



Проблеми в теорії цих електродів пов’язані з поверхнею поділу мембрана/метал. В металічному дроті заряд переноситься рухом електронів, тоді як в полімерній мембрані має місце транспорт йонів, а механізм переходу від одного виду зарядів до іншого на поверхні поділу мембрана/метал ще не встановлений [1]. Кількість праць прикладного і теоретичного характеру, присвячених цим електродам, безперервно зростає [2, 3]. Метою даного дослідження, як і деяких попередніх [4-6], є виявлення чинників, що впливають на роботу подібних електродів, і розв’язання проблеми механізму виникнення електродного потенціалу.

Методи дослідження, реактиви, обладнання

Як модельний використаний електрод на основі мідного дроту, який використовувався і раніше з цією метою [1-3, 6]. Виготовлення електродів типу “покритего дроту” на основі міді значно простіше і дешевше, особливо коли під час експерименту необхідно порівняння серії електродів з різними мембранами.

Як електродно-активну речовину до складу плівки вводили діетилдитіокарбамат (DDK) натрію, або його сполуки із купрумом та цинком. DDK купруму використовували раніше [7] для виготовлення мембранних електродів.

В роботі вивчали також вплив на якість роботи електродів способів нанесення на метал полімерної плівки, її товщини та часу функціонування електрода. Кожний з цих чинників може дати певну інформацію щодо механізму виникнення електродного потенціалу.

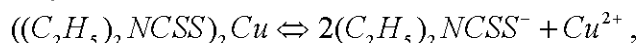
Вплив сторонніх йонів був вивчений для характеристики селективності електрода і вибору фоновго електроліту.

Для виготовлення йоночутливої плівки змішували 6мл тетрагідрофурану (ТГФ), 0.01г DDK цинку, 0.6мг діоктилфталату і 0.2г полівінілхлориду. Використовували реактиви марок “хч” або “чда”. ЕРС вимірювали на рН-метрі-мільвольтметрі рН-150.

Результати та їх обговорення

В першій серії дослідів вивчали вплив йоночутливого реагенту на роботу модифікованого полімерною плівкою мідного електрода. На рис. 1 подаються результати залежності ЕРС комірок з досліджуваними електродами від показника концентрації йонів купруму (II) на фоні перхлорату амонію. Як реактиви використовували DDK натрію, DDK цинку або DDK купруму (II). В першому випадку залежність між ЕРС електрохімічної комірки і показником концентрації встановити не вдалося, внаслідок поганої відтворюваності результатів, які на рис. 1 не представлені. Це можна пояснити вимиванням DDK натрію із плівки при її контакті з водним середовищем і кількісною взаємодією цього реагенту з йонами Cu^{2+} в приелектродному шарі.

Реакція електрода, модифікованого плівкою з DDK купруму (II), на зміну концентрації Cu^{2+} є малопомітною (рис. 1). Це пояснюється практично повною відсутністю йонного обміну між плівкою і водним розчином. Наявність незначного впливу концентрації можна пояснити зміщенням рівноваги процесу



що має місце на поверхні поділу фаз плівка-водний розчин, при зміні концентрації йонів Cu^{2+} в останньому. Але це практично не впливає на транспорт йонів в мембрані.

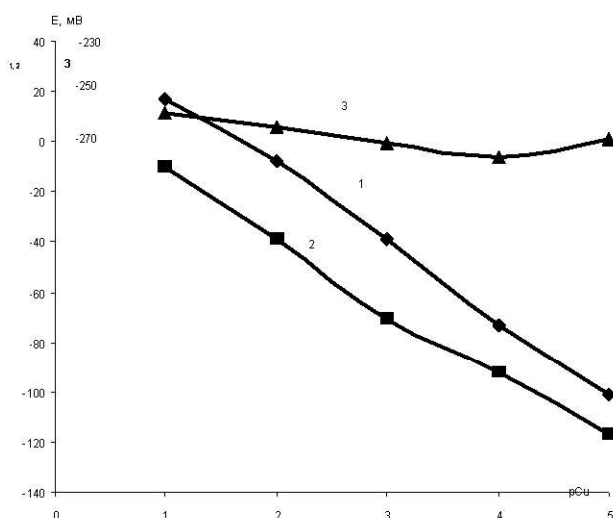
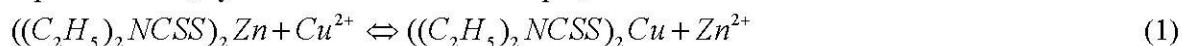


Рис. 1. Залежність електродного потенціалу від показника концентрації йонів Cu^{2+} : 1 – мідний дріт; 2 – плівка-модифікатор містить $(\text{DDK})_2\text{Zn}$ (2) або $(\text{DDK})_2\text{Cu}$ (3).

Електрод, модифікований плівкою, що містить DDK цинку, реагує на зміну концентрації йонів купруму (II) (рис. 1, крива 2) подібно до мідного дроту (рис. 1, крива 3). Між плівкою і водним розчином відбувається йонообмінний процес



Найбільш ймовірний процес у поверхні металічного дроту



Внаслідок створення градієнта концентрації йонів Zn^{2+} і відбувається транспорт йонів через мембрану. Сталість концентрації йонів Zn^{2+} у поверхні металу зумовлена сталою величиною концентрації DDK цинку в плівці. Тому величина потенціалу буде залежати від концентрації йонів Cu^{2+} в розчині. Співставлення добутоків розчинності йонів Cu^{2+} в розчині для $(\text{DDK})_2\text{Cu}$ ($\text{pDP} \approx 30$) і $(\text{DDK})_2\text{Zn}$ ($\text{pDP} \approx 17$) [8] дає підстави припускати ймовірність оборотного перебігу процесу(1) і реальність здійснення процесу (2). Кутовий коефіцієнт залежності E - pCu в цьому випадку відповідає двохелектронному процесу. Далі всі експерименти поставлені з метою дослідження даного модифікованого електрода.

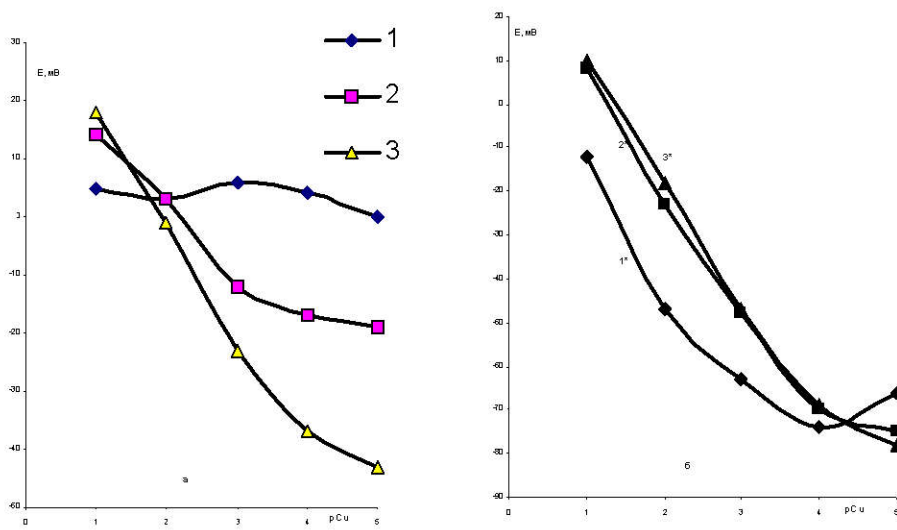


Рис. 2. Вплив рН на електродну функцію мідного дроту (б) і його модифікованого варіанта(а).
Значення рН: 1, 1* – 1; 2, 2* – 2; 3, 3* – 3.

Вплив рН на електродну функцію представлений даними рис. 2. Ці дані підтверджують різну природу потенціалу, що виникає на звичайному і на модифікованому мідному електроді.

Зміна потенціалу плівкового електрода в кислому середовищі і втрата чутливості пов'язана з руйнуванням в цьому середовищі DDK цинку



Далі реагент в кислому середовищі в водній фазі може розкладатися з утворенням діетиламіну і сірковуглецю [8].

Обробка електродів насиченим розчином сульфату цинку повертає здатність реагувати на вміст йонів Cu^{2+} .

При зануренні мідного дроту в розчин нітратної кислоти концентрація йонів Cu^{2+} в приелектродному шарі зростає. Особливо помітно це в розбавлених розчинах солі купруму.

При висушуванні плівки з обертанням дроту за допомогою електромотора товщина плівки була малою (великі відцентрові сили). Тому задовільних результатів в цьому випадку не отримано.

На рис. 3 розглядаються результати вимірювання залежностей $E-pCu$ з плівкою, товщина якої регулювалася різною кількістю покривів плівкоутворюючим розчином, який попередньо випаровувався. З поданих даних видно, що чутливість електродів до йонів Cu^{2+} зворотно пропорційна числу покривів (товщині плівки). Відповідні кутові коефіцієнти для електродів з нанесенням 2 шарів плівки – 34мВ, 4 шарів – 14.5мВ і 6 шарів – 14мВ. Одночасно спостерігається зниження потенціалу. Концентрація йонів цинку, що утворюється в шарі плівки на межі плівка-метал залежить від стану поверхні металу та концентрації електродноактивної речовини (див. рівняння (1) і (2)). Якщо припустити саме цей механізм виникнення потенціалу електрода, тоді існує така залежність:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}, \quad (4)$$

де індекси 1 і 2 відносяться до концентрацій йонів біля різних поверхонь поділу фаз плівки.

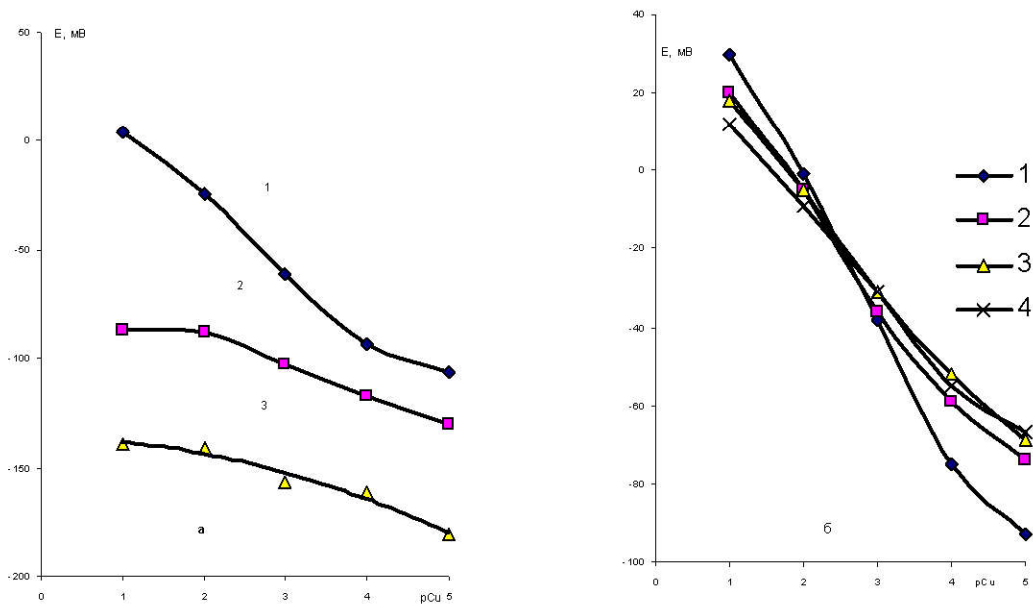


Рис. 3. а) Електродна функція модифікованого електрода з 2-ома (1), 4-ма (2) і 6-ма (3) шарами плівки. б) Електродна функція модифікованого електрода 1 – в день його виготовлення; 2 – через 3 доби; через 4 доби; 4 – через 6 дб.

Але дане рівняння для потенціалу не містить градієнта концентрацій і не пояснює експериментальних даних, згідно яких величина потенціалу і кутовий коефіцієнт залежності E від pCu зменшується із зменшенням величини $(C_2-C_1)/l$, де l – товщина плівки. Характер зміни чутливості електрода з часом також зв'язаний із зміною градієнта концентрації іонів Zn^{2+} в плівці. Ця концентрація зростає біля поверхні металу внаслідок дифузійних процесів, що переносять Zn^{2+} від межі поділу плівка-розчин в середину плівки, і зменшується в місці контакту з розчином, внаслідок поступового перетворення ДДК цинку в ДДК купруму. Градієнт концентрації $(C_2-C_1)/l$ з часом зменшується і разом з ним зменшується кутовий коефіцієнт, але криві залежності E від pCu пересікаються майже в одній точці. Можливо це і є доказом, що причиною зміни чутливості є саме такий характер зміни концентрації Zn^{2+} на поверхнях поділу. Ми намагалися регенерувати електрод, тримаючи його в контакті з насиченим розчином $ZnSO_4$. Дійсно, така обробка дала ефективні результати, чутливість електрода відновлюється.

На рис. 4 показано вплив іонів Zn^{2+} , Ni^{2+} і Co^{2+} на роботу даного електрода. Як видно з наведених даних, катіони, що є супутніми купруму в сплавах і найімовірнішими сторонніми йонами в розчинах, де визначають Cu^{2+} , такому визначенню не заважатимуть.

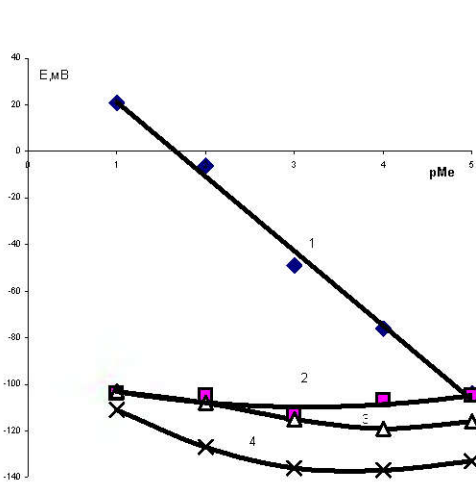


Рис. 4. Реакція модифікованого електрода на: 1 – pCu ; 2 – pZn ; 3 – pNi ; 4 – pCo .

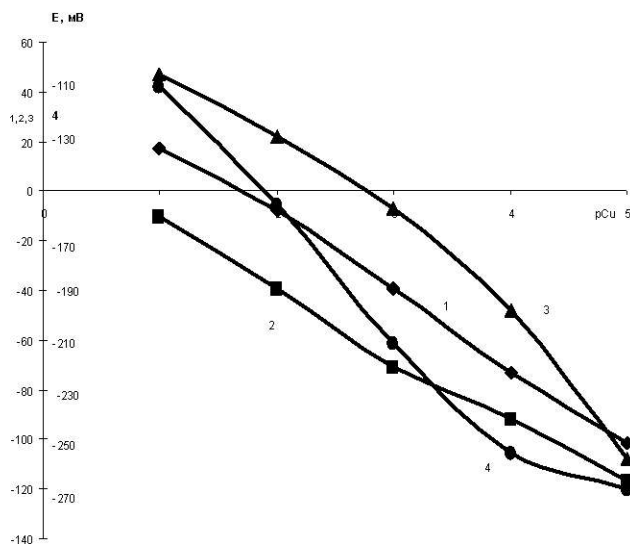


Рис. 5. Електродна функція мідного дроту (1, 4) і модифікованого електрода (2, 3) на фоні 1M NH_4ClO_4 (1, 2) і на фоні 1M KCl (3, 4).

Багато інформації отримали при перевірці впливу галогенідів на роботу мідного електрода з покриттям і її порівняння з реакцією мідного дроту (рис. 5).

Отримані результати мають велике практичне значення, тому що дозволяють виявляти концентрації купруму (II) як у вигляді аквойонів, так і в складі аніонних комплексів в залежності від вибраного електрода. В даному випадку на потенціал мідного електрода впливає утворення проміжного нижчого ступеня окиснення купруму. В літературі [9-10] підкреслюється значна роль іонів нижчої валентності в кінетиці електродних реакцій.

Криві 1 і 2 відтворюють характер залежності $E-pCu$ покритого плівкою мідного дроту і непокритого на фоні перхлорату амонію. Заміна фонового розчину з нітратного на перхлоратний не змінює характер залежності. Інакше поведуть себе обидва електрода на фоні 1M KCl . Потенціал мідного дроту у присутності KCl приймає такі значення в залежності від pCu , тому що на ньому відбувається процес



Підтвердженням тому є той факт, що в широкому інтервалі концентрацій ($pCu=1-4$) зберігається пряmlinійність залежності із кутовим коефіцієнтом 50мВ. Можливо адсорбція хлорид-йонів на мідному електроді спричиняє створення такого подвійного шару на поверхні металу, коли всі адсорбційні місця на поверхні міді зайняті хлорокупратами (I) і хлорид йонами. Їх концентрація для даного електрода залишається сталою і тому потенціал

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu^+} = \varphi_0 + 0.059 \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^+}} \quad (6)$$

залежить тільки від сумарної активності всіх форм двовалентного купруму. Сталість активності йонів Cu^{2+} пояснюється проходженням такого процесу



Оскільки концентрація хлорид-йонів лишається сталою для цієї серії стандартних розчинів кривої 4, сталою повинна бути і концентрація дихлорокупрату(1), що в свою чергу зумовлює сталість активності йонів Cu^+ . Рівняння

$$a_{Cu^+} = \frac{\beta \cdot a_{[CuCl_2]^-}}{a_{Cl^-}^2}, \quad (8)$$

де β – константа нестійкості комплексу $[CuCl_2]^-$, математично підтверджує зроблені вище висновки.

Враховуючи це, рівняння (6) набуде вигляду:

$$\varphi_{Cu} = \varphi'_0 + 0.059 \lg a_{Cu^{2+}},$$

де φ_{Cu} – потенціал мідного електрода на фоні 1М КСl.

Якщо поверхня мідного електрода модифікована, то її контакт з хлорид йонами не відбувається. Мембрана в цьому випадку транспортує лише йони Cu^{2+} . Потенціал електрода визначається так:

$$\varphi_{Cu}^M = \varphi_0^M + 0.029 \lg a_{Cu^{2+}}$$

В зв'язку з тим, що в умовах досліду концентрація хлорид йонів лишається сталою, при зменшенні в розчині загальної концентрації двовалентного купру му ($Cu_{заг}^{2+}$) співвідношення

$\frac{C_{Cl^-}}{C_{Cu_{заг}^{2+}}}$ зростає і відповідно зростає ступінь зв'язаності йонів Cu^{2+} в хлорокупрати (II). Тому при зменшенні загальної концентрації йонів Cu^{2+} ($a_{Cu^{2+}}$) зменшується значно швидше. Про це свідчать і експериментальні дані (рис. 5, крива 3).

Результати виконаної роботи дозволяють зробити наступні загальні висновки.

В тому випадку, коли металічний дріт покритий плівкою (модифікується), він набуває селективності до йонів даного металу, якщо у плівку вводити реагент, який може обмінюватися даними йонами з водним розчином. Швидкість реакції обміну повинна бути помірною, а сам процес оборотним. Тільки в цьому випадку можна регенерувати плівку і електрод буде реагувати на зміну концентрації потенціалвизначальних йонів.

Реакція електродів на зміну рН розчину залежить від стійкості реагенту під час цієї зміни. Товщина плівки також повинна бути оптимальною. При перевищенні деякої границі товщини, яка встановлюється експериментально, на чутливість модифікованого електрода буде впливати градієнт концентрації потенціалвизначального йона в плівці. Останній буде зменшуватися разом із чутливістю електрода при збільшенні товщини плівки. Якщо йони даного металу, що знаходяться в розчині в контакті з металом, можуть відновлюватися з утворенням проміжних валентних форм, а останні, при дії деяких лігандів утворюють міцні комплекси, електрод першого роду, згідно загально прийнятої класифікації електродів, може перетворитися в окисно-відновний [11]. Таке явище спостерігається для металевого дроту, але модифіковані електроди реагують в цьому випадку тільки на зміну активності катіонів металу вищого ступеня окислення як електроди першого роду.

РЕЗЮМЕ

Досліджений модифікований купрумселективний твердоконтактний електрод. Встановлено, що електрод може працювати як селективний тільки при наявності в складі полімерної плівки діетилдитіокарбамату цинку. На основі результатів дослідження впливу рН, товщини модифікуючої плівки та часу роботи електрода зроблено припущення про механізм виникнення потенціалу. Вивчено вплив фонових електролітів. Показано, що в умовах, коли введення лігандів (СІ) робить процес відновлення $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^0$ незворотним і двоступінчастим, кутовий коефіцієнт залежності $E - p\text{Cu}$ наближається до 59мВ (одноелектронне відновлення).

РЕЗЮМЕ

Исследован модифицированный медьселективный твердоконтактный электрод. Установлено, что электрод может работать как селективный только если в составе мембраны присутствует диэтилдитиокарбаминат цинка. Результаты исследования влияния рН, толщины мембранной пленки и времени работы электрода дали возможность предположить механизм возникновения потенциала. Изучено влияние фоновых электролитов. Показано, что в условиях, когда введение лигандов (СІ) делает процесс восстановления $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^0$ необратимым и двухступенчатым, а угловой коэффициент зависимости $E - p\text{Cu}$ почти равен 59мВ (одноэлектронное восстановление).

SUMMARY

Cuprum-selective cored-wire electrode was investigated. It was proved that selectivity towards cuprum ions only if zinc diethyldithiocarbamate was added in selective membrane. The principle of potential formation was proposed on the basis of influence of pH, thickness of the membrane and working time of the electrodes. The influence of the background electrolytes also was investigated. It was shown that in the case of addition of ligands the process $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^0$ became irreversible and two-stage type and the Nernst coefficient approximated to 59mV (according to the monoelectrode reduction).

ЛІТЕРАТУРА

1. Катрал Р.В. Химические сенсоры. - М.: Научный мир, 2000. - 144 с.
2. Moody G.J. and Thomas J.D.R. Developments in coated-wire ion-selective electrodes // Laboratory Practice. - 1978. - V. 27, № 4. - P. 285-289.
3. Catral R.W. and Hamilton J.C. Coated-wire ion-selective electrodes // Ion-selective Electrode Review - 1984 - N 6. - P. 125.
4. Ахметшин А.Г., Ахметшина А.Г., Токарський О.С. Чинники впливу на кальцієву функцію електродів типу "покритего дроту" на основі триалілфосфату // Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. - 1999. - Вип. 3. - С. 11-19.
5. Tokarsky A.S., Akhmetshina A.G., Akhmetshin A.G. Some problems of coated-wire calcium ion-selective electrodes fabrications // AGRUS-99. - Odessa, 1999. - P. 93-95.
6. Ахметшин А.Г., Ахметшина А.Г., Токарский А.С., Прыймак О.П., Гевко В.Р. Исследование влияния различных факторов на работу твердоконтактных ионоселективных электродов // Вопросы химии и химической технологии. - 1999. - № 1. - С. 16,17.
7. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды. - Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1979. - С. 18-24.
8. Бьрько В.М. Дитиокарбаматы. - М.: Наука, 1984. - 342 с.
9. Козин Л.Ф. Кинетика и механизм электродных реакций с участием ртути в бромидных растворах // Укр. хим. журн. - 1991. - Т. 57, № 7. - С. 733-739.
10. Козин Л.Ф., Сокольский Д.В. Роль ионов низшей валентности в кинетике электродных реакций // Электродные процессы. - Алма-Ата: Наука, 1971. - Вып. 2. - С. 3-44.
11. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 2001. - 527 с.

Поступило до Редакції 17.06.2002 р.

М.І. Янчук, Л.М. Іванець

УДК 547.234.1:547.241:541.128