

УДК 543:546.420.87

## ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ БІСМУТУ

Воронич О.Г., Гуштан І.П., Бреусова К.В., Базель Я.Р., Балог Й.С.

Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, м. Ужгород

Швидко і надійне визначення вмісту Бісмуту в різних зразках (мінеральна сировина, сплави, напівпровідникові матеріали та ін.) на рівні концентрацій  $n \times 10^{-1}$  -  $n \times 10^{-3}$  % залишається актуальним і досить складним аналітичним завданням. Одним з можливих способів вирішення цієї проблеми є створення сенсорів, чутливих до зміни концентрації бісмуту або якогось його комплексних форм.

Методи аналізу з використанням як сенсорних матеріалів йонселективних електродів (ЙСЕ) набули в даний час великого поширення, так як їх можна використовувати для визначення вмісту багатьох речовин йонної (рідше неіонної) природи в різних об'єктах. Відомо, що за допомогою йонселективних електродів, що випускаються промисловістю, можна визначати від 20 до 30 різних йонів. При цьому межа виявлення коливається в інтервалі концентрації  $10^{-5}$  –  $10^{-19}$  моль/л, а номінальна кількість проби, необхідна для одного вимірювання складає 0,05-1мл [1-5]. Окрім того, в багатьох випадках при використанні ЙСЕ скорочується час визначення, так як виключаються трудомісткі процеси розділення та концентрування речовин. Однак ЙСЕ для визначення бісмуту промисловістю не випускаються.

В останній час активно розробляються ЙСЕ, в яких електроактивними речовинами виступають йонні асоціати (ЙА) за участю основних барвників (ОБ) [6,7]. Такі електроди можуть бути придатними для йонометричного визначення багатьох простих і, особливо, комплексних аніонів. Однак в літературі здебільшого описані рідинні електроди, в яких йончутливою

мембраною є розчин ЙА в органічному розчиннику. Конструкція таких електродів є досить складною та ненадійною.

Метою даної роботи було створення придатного для контролю вмісту йонів бісмуту в розчині йонселективного електроду з пластифікованою мембраною на основі йонних асоціатів, утворених  $\text{BiI}_4^-$  - йонами з ціаніновими барвниками.

### Експериментальна частина.

Стандартний  $5 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{Bi(III)}$  розчин готували розчиненням наважки 1,0449 г бісмуту сульфату в 2 М розчині  $\text{KI}$ . Робочі розчини  $\text{Bi(III)}$  тетраїодиду  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  М готували послідовним розведенням стандартного розчину в день експерименту так, щоб їх кислотність по сульфатній кислоті була однаковою. Фоновий розчин 2 М  $\text{KI}$  готували розчиненням наважки солі  $\text{KI}$  кваліфікації "х.ч." у дистильованій воді. У фоновий розчин  $\text{KI}$  вводили аскорбінову кислоту, яка попереджує окислення йодиду та 0,02 М сульфатну кислоту.

Для дослідження були використані  $10^{-2}$  М розчини ціанінових барвників АФ (рис.1) та 5,7-БНДІК (рис.2).

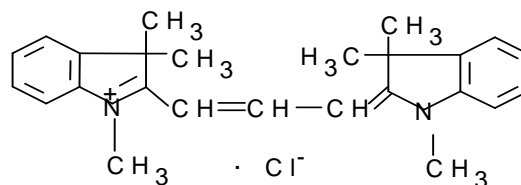


Рис.1. 1,3,3-триметил-2-[3-(1,3,3-триметил-2,3-дигідро-1Н-2-індоліден)-1-пропеніл]-3Н-індолію хлорид, астрафлосин (АФ)

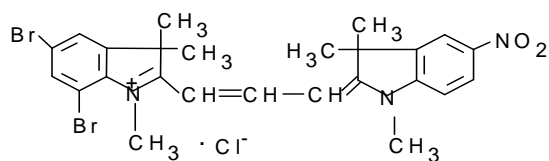


Рис.2. 5,7-дибром-1,3,3-триметил-2-[3-(1,3,3-триметил-5-нітро-2,3-дигідро-1Н-2-індоліден)-1-пропеніл]-3Н-індолію хлорид; (5,7-БНДІК)

Раніше нами було встановлено [8], що Ві (III) в присутності йодид-йонів та деяких ціанінових барвників утворює йонні асоціати, які мало розчинні у воді, але добре вилучаються органічними розчинниками. Ця властивість Ві(III) була використана нами для виготовлення мембран пластифікованих йоноселективних електродів для визначення Ві(III).

Утворення йонних асоціатів проводили шляхом осадження при змішуванні 0,01 М розчинів АФ (чи 5,7-БНДІК), розчинів Бісмуту (1·10<sup>-2</sup> М) та КІ (2 М) у співвідношенні 1:1:4. Суміш перемішували і залишали відстоюватися протягом однієї години. Тоді осад фільтрували, промивали невеликою кількістю дистильованої води та висушували протягом 1-2 діб при кімнатній температурі. На основі отриманих йонних асоціатів згідно рекомендацій [1] виготовляли пластифіковані мембрани. При синтезі мембрани використовували порошкоподібні ПВХ виробництва фірм України та Франції (з різною ступеню полімеризації). За допомогою мікрофотографій, отриманих на металографічному мікроскопі "МЕТАМ Р 1" оцінено ступінь гомогенності мембран. Доцільним виявилось використання ПВХ з величиною ступеню полімеризації не більше 800. Роль пластифікатору відігравав дибутилфталат, як розчинник використовували тетрагідрофуран або циклогексанон. Як внутрішній розчин використовували 10<sup>-2</sup> М - 10<sup>-3</sup> М Ві(III) на фоні 0,2 М розчину КІ.

В літературі описано [9] властивості бісмут йодидного плівкового ЙСЕ на основі йодидного комплексу бісмуту. Показано, що збільшення концентрації Ві(III) в розчині призводить до зменшення електродного потенціалу, тобто робиться висновок, що

електродоактивними частинками є комплексні аніони  $[\text{BiI}_4]^-$ . Схожими властивостями володіють і створені нами мембранні матеріали. Дослідження їх властивостей передусім проводилось у двох напрямках, а саме: вивчалась залежність потенціалу від концентрації частинок  $[\text{BiI}_4]^-$  у зовнішньому розчині та складу внутрішнього розчину при різному часі вимочування мембран. Як показали дослідження, попереднє вимочування мембрани електроду призводить до отримання стабільних значень електродного потенціалу та покращення метрологічних характеристик електроду. Встановлено, що мембрану слід вимочувати протягом одної години в 10<sup>-2</sup> М розчині  $[\text{BiI}_4]^-$ . Результати впливу концентрації  $[\text{BiI}_4]^-$  на електродний потенціал ЙСЕ з вмістом електроактивної речовини (ЕАР) 1% приведені на рис. 3 та 4. Видно, що електрод є чутливим до зміни концентрації  $[\text{BiI}_4]^-$  в межах 10<sup>-3</sup> - 10<sup>-6</sup> М. В обох випадках проявляється аніонна функція.

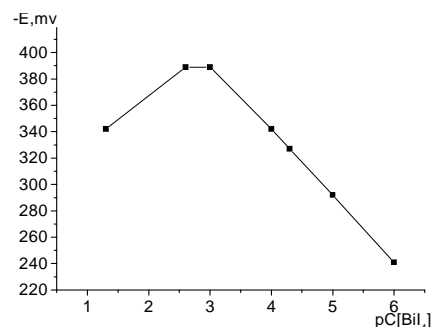


Рис. 3. Вплив концентрації  $[\text{BiI}_4]^-$  на електродний потенціал ЙСЕ: Мембрана з вмістом 1% ЙА (АФ)<sup>+</sup> $[\text{BiI}_4]^-$ . Зовнішній розчин - 0,2 М КІ, 0,02 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

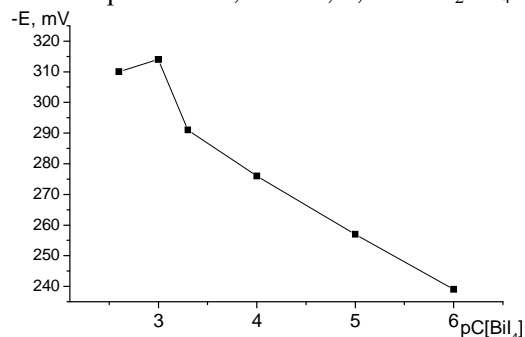


Рис. 4. Вплив концентрації  $[\text{BiI}_4]^-$  на електродний потенціал ЙСЕ: Мембрана з вмістом 1% ЙА (5БНДІК)<sup>+</sup> $[\text{BiI}_4]^-$ . Зовнішній розчин - 0,2 М КІ, 0,02 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Важливим фактором, що визначає працездатність досліджуваної мембрани є фонові концентрації йодид-іонів, яка значною мірою впливає як на кут нахилу калібрувальних графіків, так і на межу виявлення бісмуту. Введення КІ у зовнішній розчин в межах зміни концентрації  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  М КІ призводить до отримання лінійних функціональних залежностей, що дає можливість проводити визначення бісмуту. Без введення йодиду електрод не реагує на зміну концентрацію бісмуту. Це можна пояснити передусім створенням умов, сприятливих для домінування в розчині однозарядного аніону  $[\text{BiI}_4]^-$ . Окрім того, за рахунок введення КІ забезпечується підтримання сталої йонної сили розчину (що особливо важливо для йонометрії).

У літературі показано, що для схожих систем [9] потенціал електроду практично не змінюється в області зміни рН 2-3. Нами отримані електродні функції при різних значеннях концентрацій сульфатної кислоти. Кращі результати отримано при використанні 0,02 – 0,2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В більш кислих середовищах прослідковується зменшення меж лінійності електродної функції. В середовищах з  $\text{pH} \geq 5$  мембрана ЙСЕ перестає реагувати на зміну концентрації бісмуту.

При визначенні вмісту бісмуту в реальних зразках [10] доводиться враховувати можливий вплив сторонніх речовин. Найчастіше супутниками Бісмуту в таких матеріалах є Купрум, Нікель, Цинк, Аргентум та ін. Тому важливим питанням є можливість визначення Бісмуту на фоні цих елементів.

В таблиці 1 представлені результати дослідження селективності ЙСЕ відносно аніонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$  та катіонів  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ . Як показали результати досліджень, створений нами електрод залишається селективним по відношенню до йонів  $[\text{BiI}_4]^-$  в присутності більшості досліджених сторонніх йонів.

Даний електрод можна використовувати не лише для прямого йонометричного визначення бісмуту, але й в якості індикаторного при потенціометричному титруванні бісмуту йодидом. Результати титриметричного визначення бісмуту предсталені в табл. 2.

Таблиця 1

Коефіцієнти селективності бісмут-тетрайодидного ЙСЕ

Сторонній йон	$k_{\text{сел}}$	Сторонній йон	$k_{\text{сел}}$
$\text{Cl}^-$	$<10^{-5}$	Zn(II)	$1 \times 10^{-5}$
$\text{Br}^-$	$<10^{-5}$	Pb(II)	$2 \times 10^{-2}$
$\text{I}^-$	$1 \times 10^{-5}$	Cd(II)	$1 \times 10^{-2}$
$\text{NO}_3^-$	$1 \times 10^{-5}$	Cu(II)	$1 \times 10^{-1}$
$\text{CNS}^-$	$1 \times 10^{-5}$	Sn(II)	$1 \times 10^{-1}$
Fe(II), Ni(II)	$<10^{-5}$	Hg(II)	$7 \times 10^{-1}$

Таблиця 2

Результати визначення бісмуту методом потенціометричного титрування ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Введено бісмуту, мкг	Знайдено бісмуту, мкг	Sr
100	$100 \pm 5$	0,04
300	$310 \pm 20$	0,05
500	$520 \pm 30$	0,04

### Висновки

1. Синтезовано полівінілхлоридні мембрани на основі йонного асоціату бісмуту (III) з йодид-іонами та ціаніновими барвниками АФ та 5 БНДІК. Оптимальними є мембрани з вмістом ЙА 1% .

2. Зконструйовано пластифікований електрод, який може слугувати електрохімічним сенсором щодо  $[\text{BiI}_4]^-$  -іонів.

3. Вивчено залежність потенціалу ЙСЕ від концентрації  $[\text{BiI}_4]^-$ , складу внутрішнього та зовнішнього розчинів. Встановлено оптимальні умови, за яких спостерігається лінійна залежності потенціалу електроду від логарифму концентрації  $[\text{BiI}_4]^-$ .

4. Досліджено деякі хіміко-аналітичні характеристики розробленого бісмут йоноселективного електроду.

5. Показана можливість використання розробленого електроду як для прямого (йонометрія), так і непрямого (потенціометричне титрування) визначення бісмуту.

**Література**

1. Камман К. Работа с ионоселективными электродами: Пер. с англ. –М.: Мир, 1980. – 283с.
2. Корыга И., Штулик К. Ионоселективные электроды: Пер с чеш. –М.: Мир, 1989. – 267с.
3. Корыга И. Ионы, электроды, мембраны. М: Мир, 1993. –387с.
4. Ионоселективные электроды / Под ред. Р. Дарста: Пер. с англ. – М.: Мир, 1972. –252с.
5. Байулеску Г., Кошофрец В. Применение ионо-селективных мембранных электродов в органическом анализе: Пер. с англ. –М.: Мир, 1980. – 230с.
6. Базель Я.Р. Электродноактивные вещества на основе ионных ассоциатов с катионными красителями в ионометрии (Обзор) // Журн. аналит. химии.- 2002.- Т.57, №12.- С.1252-1256.
7. Базель Я.Р., Ломага Б.М., Кулакова Т.О. Новый аурум-селективный электрод з пластифікованою мембраною // Укр. хім. журн. – 2006. –Т.72, - №5-6. С.98-101.
8. Воронич О.Г. Утворення, екстракція та аналітичне застосування іонних асоціатів Вi(III) за участю ціанінових барвників. Автореф. дис...канд. хім. наук.- Одеса, 2000.-19с
9. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Гулевич А.Л. Пленочный висмутидный ионоселективный электрод // Журнал аналит. химии.-1985.-Т.39, N8. –С. 1488-1492
10. Шелпакова И.Р., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Определение примесного состава висмута и его соединений (Обзор). Методы и объекты химического анализа. 2007. №2. С.117-129.

**POTENTIOMETRIC SENSOR FOR BISMUTH DETERMINATION**

**Voronych O.G., Gushtan I.P., Breusova K.V., Bazel Ya.R., Balogh J.S.**

It has been found that IA basied on  $[\text{BiI}_4]^- \text{A}\Phi^+$  can be utilized for synthesis of polyvinylchloride membranes and manufacture ISE. The basic chemical-analytical performance characteristics of constructed ISE are calculated. The most effective electrodes for  $[\text{BiI}_4]^-$  -ions determination are the ones with the content of EAS in the membrane 1%. Designed a new procedure of ionometric bismuth ions determination.