

УДК 543.554.6; 543.554.2; 543.34:546.16

## ПРЕЦИЗИОННОСТЬ ИОНОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРИД-ИОНОВ И pH

Антонович В.П., Дианкина Е.В., Гольдштейн А.М., Ласовская О.Н., Сахаров А.В., Чивирева Н.А.

Соединения фтора находят широкое применение в ядерной энергетике, микроэлектронике, оптическом приборостроении, биомедицине [1-3]. Задачи, связанные с определением микро-и макросодержания фтора в различных объектах, чаще всего решают методами титриметрии, ионометрии, спектрофотометрии, ионной хроматографии [4-6]. Продолжают оставаться актуальными проблемы, прецизионного определения фторидов в различных неорганических материалах, для которых стехиометрия по фтору существенно влияет на их функциональные свойства [7]. Обычно в ионометрии для измерений потенциалов индикаторных электродов используют промышленные милливольтметры-ионометры с основной абсолютной погрешностью не менее  $\pm 1,0$  мВ. В Физико-химическом институте защиты окружающей среды и человека Минобразования и науки Украины и НАН Украины (г. Одесса) создан малогабаритный измеритель потенциалов ион-селективных электродов (МИП) с максимальной измеренной основной абсолютной погрешностью не хуже 0,46 мВ в диапазоне э.д.с. (-2000 ÷ +2000) мВ.

Можно предположить, что применение потенциометра с улучшенными метрологическими характеристиками (МИП) позволит существенно повысить прецизионность (сходимость и правильность) определения содержания F-ионов. Данная статья посвящена проверке этого предположения на примерах фторид-селективного (F-ИСЭ) и стеклянного (pH) электродов.

### Экспериментальная часть

В работе использовались реактивы квалификации не ниже чда. Бидистиллированную воду перед употреблением кипятили для уда-

ления CO<sub>2</sub>. Фторид натрия осч 9-3 высушивали при 150 °С в течение 3-х часов до постоянной массы. Рабочие растворы NaF получали разбавлением водой исходного с концентрацией 0,1М (1,9мг/мл F<sup>-</sup>), приготовленного по точной навеске. Использовали также государственные стандартные образцы состава растворов фторид-иона ДСЗУ022.68-96 (0,10 мг/мл F<sup>-</sup>) и 022.69-96 (1,00мг/мл F<sup>-</sup>). Анализируемые растворы с заданным значением pH готовили по [8].

Измерение величин потенциалов, развиваемых электродной парой, проводили с использованием МИП (цена деления младшего разряда 0,1 мВ) и промышленного цифрового рХ-метра-милливольтметра рХ-150 (цена деления младшего разряда 1 мВ, основная абсолютная погрешность преобразователя в режиме милливольтметра  $\pm 3$  мВ); в некоторых опытах использовали также иономер ЭВ-74 (цена деления шкалы 5 мВ, основная абсолютная погрешность преобразователя в режиме милливольтметра  $\pm 5$  мВ и  $\pm 50$  мВ в диапазонах  $\pm 500$  мВ и  $\pm 2000$  мВ соответственно).

В качестве индикаторных использовали стеклянный ЭЛС-43-07 (pH) и фторид-селективный (ИСЭ F-01) электроды. Во всех потенциометрических измерениях электродом сравнения служил хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ.

Измерительная ячейка термостатировалась, а сами растворы перед измерением выдерживали в течение 30 мин в водяном термостате MLW-8 (Польша). Для получения результатов измерений при максимально одинаковых условиях одного опыта подключение приборов к электродной паре поочередно осуществлялось с помощью специального селектора.

### Определение концентрации фторид-ионов

Использование фторид-селективного электрода позволяет определять содержание фторидов в широком интервале их концентраций с достаточной чувствительностью (до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л  $F^-$ ; 0,02 мкг/мл  $F^-$ ) с относительной погрешностью 2-5%. [4]. Поэтому измерения потенциалов производили в растворах с  $pF = 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 4,3; 5,0; 5,3; 5,7$  и 6,0 (при градуировке) и в шести анализируемых растворах с концентрациями фторид-иона  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $4 \cdot 10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, приготовленных в одинаковых условиях с использованием одного и того же набора мерной посуды. В качестве буферного раствора использовали раствор (БРУИС), содержащий 1М NaCl; 0,75М  $CH_3COONa$ ; 0,25М  $CH_3COOH$  и 0,001М цитрата натрия с  $pH$  5,0 и  $\mu = 1,75M$ .

Результаты обработки экспериментальных данных для двух электродных систем (индикаторный ИСЭ F-01 и вспомогательный хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ), полученных при построении градуировочных графиков вида  $E = a + BpF$ , приведены в таблице 1.

На основании всего массива экспериментальных данных можно заключить, что для обеих электродных систем лучшая сходимость результатов измерений, крутизна градуировочных графиков и интервал линейной зависимости  $E = f(pF)$  наблюдается для 1-

й электродной системы, с которой и было проведено определение концентраций  $F^-$  ионов в анализируемых растворах. Здесь необходимо подчеркнуть, что указанные параметры практически не зависят от используемого потенциометра и прецизионности измерения потенциалов, а только от датчика (F-селективного электрода).

Установлено, что аппроксимирующие уравнения градуировочных графиков вида  $E = a + BpF$ , полученные в одинаковых условиях на МИП и рХ-150, характеризуются близкими значениями  $a$ ,  $B$  и  $R^2$ . Однако при всех одинаковых условиях в разные дни коэффициенты градуировочных графиков для одного и того же прибора могут различаться на 10-15 %, что подтверждает необходимость построения градуировочного графика непосредственно перед ионометрическим определением фтора в анализируемом объекте.

Результаты определения фтора в анализируемых растворах приведены в таблице 2.

На основании полученных данных можно заключить, что сходимость измерений концентраций фторид-ионов с помощью МИП ( $S_r = 0,007 \div 0,029$ ) лучше, чем в случае рХ-150 ( $S_r = 0,016 \div 0,040$ ). Однако, правильность определений, охарактеризованная отношением  $\Delta = (C_{\text{введ}} - C_{\text{найд}}) / C_{\text{введ}} \cdot 100\%$ , примерно одинакова для обоих приборов (0,7÷2,5% для МИП и 1,0÷3,0 для рХ-150).

**Таблица 1.** Результаты обработки экспериментальных данных при построении градуировочных графиков  $E = a + BpF$  ( $t = 25$  °C)

Интервал $pF$ , число измерений	Электродная система					
	1			2		
	a	B	$R^2$	a	B	$R^2$
	<b>рХ-150</b>					
1-6 n=9	50,970	54,852	0,9544	58,618	49,249	0,9767
1-5 n=6	40,793	58,510	0,9997	41,754	55,864	0,9974
	<b>МИП</b>					
1-6 n=9	50,435	54,796	0,9942	58,881	49,225	0,9769
1-5 n=6	40,957	58,540	0,9997	42,008	55,858	0,9976

**Таблиця 2.** Результати определения концентраций фторид-ионов в модельных растворах ( $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

Введено, $C_F$ , моль/л	МИП			рХ-150		
	найдено	$S_r$	$\Delta$ , %	найдено	$S_r$	$\Delta$ , %
$2 \cdot 10^{-5}$	$(2,04 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$	0,013	2,0	$(2,02 \pm 0,20) \cdot 10^{-5}$	0,040	1,0
$2 \cdot 10^{-4}$	$(1,96 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	0,010	2,0	$(1,98 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	0,018	1,0
$4 \cdot 10^{-4}$	$(3,90 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	0,008	2,5	$(3,88 \pm 0,38) \cdot 10^{-4}$	0,040	3,0
$2 \cdot 10^{-3}$	$(2,03 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	0,007	1,5	$(2,05 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$	0,016	2,5
$3 \cdot 10^{-3}$	$(3,02 \pm 0,22) \cdot 10^{-3}$	0,029	0,7	$(3,06 \pm 0,29) \cdot 10^{-3}$	0,038	2,0
$1 \cdot 10^{-2}$	$(1,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	0,012	0,1	$(0,99 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$	0,023	0,7

Таким образом, экспериментально подтверждено, что прецизионность ионометрического определения F-ионов в растворах определяется, главным образом, качеством датчика (F-ИСЭ).

### Определение рН растворов

Принципиально аналогичные выводы можно сделать на основании результатов определения рН различных растворов с помощью стеклянного электрода (лучшего из нескольких испытанных).

Методика работы была следующей: с одним и тем же стеклянным электродом на различных приборах (рН-121, рХ-150 и МИП) измеряли потенциалы в образцовых буферных растворах, предназначенных для градуировки рН-метров, и в контрольных

растворах (0,1М HCl с рН=1,10; 0,05М лимонной кислоты с рН=2,24; 0,01М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с рН=11,01) [8]. По средним значениям (из трех параллельных измерений) потенциалов образцовых буферных растворов для каждого прибора получали уравнения вида  $E = A - BpH$ , где E – измеренное значение потенциала, рН – заданное значение рН. Коэффициенты этих уравнений приведены в таблице 3.

По уравнениям рассчитывали значения рН всех испытанных растворов. Соответствующие данные приведены в таблице 4.

Результаты исследования свидетельствуют, что и в случае принципиально иного датчика (стеклянного электрода вместо фторид-селективного) высокоточный измеритель потенциалов МИП позволяет лишь улучшить сходимость результатов измерений концентраций ионов, но не их правильность.

**Таблиця 3.** Коэффициенты уравнений градуировочных зависимостей  $E = f(pH)$  для разных потенциометров

Коэффициент	РН-121	РХ-150	МИП
A	369,80	365,56	367,00
B	59,957	57,998	58,324
R <sup>2</sup>	0,9998	0,9998	0,9998

Тем не менее, необходимо констатировать перспективность использования в ионометрии МИП, который кроме метрологических преимуществ обладает эксплуатационными достоинствами: встроенный микропроцессор позволяет рассчитывать среднее

арифметическое нескольких измерений (до 16) за время опыта, что несомненно полезно при считывании значений нестабильного потенциала с индикаторного табло прибора.

**Таблица 4.** Результаты определений pH буферных и анализируемых растворов ( $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $n=3$ ;  $p = 0,95$ )

pH, теор.	pH-121			pX-150			МИП		
	pH, эксп.*	S <sub>r</sub>	Δ, %	pH, эксп.*	S <sub>r</sub>	Δ, %	pH, эксп.*	S <sub>r</sub>	Δ, %
1,68	1,676 ± 0,042	0,017	-0,24	1,654 ± 0,024	0,006	-1,31	1,677 ± 0,015	0,004	-0,18
3,56	3,609 ± 0,042	0,005	+1,38	3,619 ± 0,027	0,003	+1,66	3,620 ± 0,023	0,003	+1,68
4,01	3,966 ± 0,018	0,001	-1,10	3,952 ± 0,024	0,003	-1,45	3,956 ± 0,007	0,001	-1,35
6,86	6,855 ± 0,024	0,001	-0,07	6,849 ± 0,026	0,002	-0,16	6,849 ± 0,015	0,001	-0,16
9,18	9,173 ± 0,021	0,001	-0,76	9,182 ± 0,023	0,001	+0,02	9,178 ± 0,007	0,0003	-0,02
1,10	1,105 ± 0,024	0,009	+0,45	1,050 ± 0,024	0,009	-4,55	1,069 ± 0,025	0,001	-2,82
2,24	2,304 ± 0,291	0,051	+2,86	2,194 ± 0,050	0,009	-2,05	2,215 ± 0,016	0,003	-1,12
11,01	10,575 ± 0,211	0,008	-3,95	10,654 ± 0,173	0,007	-3,23	10,633 ± 0,179	0,007	-3,37

\* Необходимо отметить, что значения потенциалов электродной пары измерены pH-121 и pX-150 с точностью до единиц мВ, а МИП – до десятых долей мВ. Для единообразия в таблице 4 все значения pH<sub>эксп.</sub> рассчитаны с точностью до третьего знака после запятой, что, разумеется, невозможно измерить экспериментально по шкалам pH промышленных милливольтметров-иономеров.

#### Литература

1. Новое в технологии соединений фтора. Под ред. Н.Исикавы. М.: Мир, 1984.-592с.
2. Федоров В.Д., Сахаров В.В., Басков П.Б., Проворова А.М., Чурбанов М.Ф., Плотниченко В.Г., Иошим П.Х., Марсель П., Кирхоф И., Кобелка И.//Рос.хим.ж.(Ж.Рос.хим. об-ва им.Д.И. Менделеева. 2001. т. 45. № 5-6.с.51-57.
3. Zinchenko V.F., Efrushina N.P., Eryomin O.G., Markin V.Ya., Belyavina N.M., Mozkova O.V., Zakharenko M.J//J.Alloys. Compounds. 2002. v. 347. L1-L3.
4. Николаев Н.С., Суворова С.Н., Гурович Е.И., Пека И., Корчемная Е.К., Аналитическая химия фтора. М.:Наука, 1970, - 190с.
5. Кисилева Е.К. Анализ фторсодержащих соединений. М.-Л; Химия, 1966, - 219с.
6. Крылов В.А., Тихонова Е.А., Чернова О.Ю., Балабанов В.В., Кулешова Н.В.// Журн.аналит.химии. 2001. т. 56, № 10, с. 1057 - 1061.
7. Бланк А.Б. В кн. Функциональные материалы для науки и техники. Харьков. Ин-т монокристаллов. 2001.с. 355-380.
8. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., ИЛ, 1963. - с. 635.

#### PRECISION OF IONOMETRIC DETERMINATION OF BOTH FLUORIDE-IONS AND pH

**Antonovich V.P., Diankina E.V., Goldstein A.M., Lasovskaya O.N., Sakharov A.V., Chiryova N.A.**

The comparison of convergence and correctness of results of determination of both pH and fluoride-ion concentration by ionometers (pH-121, pX-150) and by a precision device for measuring of ion-selective electrode potentials (MIP) has been carried out. It is shown that precision of determination of ion concentration depends, mainly, on the sensor quality. The increase in accuracy of potential measurements only slightly improves the convergence of the analysis results.