

УДК 543.554.6:546.883

## ІОННІ АСОЦІАТИ ЦІАНИНОВИХ БАРВНИКІВ - АКТИВНІ РЕЧОВИНИ ГЕКСАФТОРОТАЛАТ СЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Шпраха І.М., Студеняк Я.І., Рогачова М.В., Фершал М.В

*Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна 46.*

Розробка простих, надійних та експресних методів аналізу належить до числа основних завдань аналітичної хімії. В значній мірі таким вимогам відповідають методи з використанням хімічних сенсорів[1]. До числа останніх належать і потенціометричні сенсори, відомі під назвою іон-селективних електродів (ІСЕ).

Відомо, що чутливість потенціометричних методів визначається зарядом іону, при чому вона зменшується із збільшенням заряду. Тому ІСЕ на високо – зарядні іони ( $z \geq 3$ ) майже відсутні. Елементи із ступенями окислення  $>+4$  перебувають в розчинах у формі різноманітних комплексів та оксосполук в т.ч. полімеризованих. Тому розробка методик з використанням потенціометричних сенсорів потребує переведення згаданих елементів у мономерні низько зарядні форми.

До числа таких елементів відносять і тантал, хімія розчинів та технологія якого дуже часто базується на використанні ацидофторокомплексів [2-4]. В літературі описано декілька прикладів використання іон-селективних електродів, чутливих щодо  $TaF_6^-$  іонів [5,6], проте, ряд питань та проблем, що стосуються функціонування та використання таких електродів залишаються не з'ясованими.

В даній роботі проведено дослідження, направлене на розробку потенціометричних сенсорів чутливих щодо гексафторотанталату з використанням ІА ціанінових барвників як електродо-активних речовин.

### Експериментальна частина

**Реагенти та матеріали.** Вихідний 0,1 М стандартний розчин фторотанталатної кислоти готували шляхом розчинення металічного Та. Точну наважку Та поміщали у поліпропіленову склянку, доливали 25 мл концентрованої фторидної кислоти HF і по краплям додавали концентровану азотну

кислоту  $HNO_3$  (1:1) до повного розчинення. Отриманий розчин переносили у платинову чашку і випарювали при помірному нагріванні до вологих солей. До залишку приливали 5 - 7 мл HF(к), після чого дистильованою водою доводили до об'єму 100 мл. Робочі  $10^{-2}$ - $10^{-6}$  М розчини  $HTaF_6$ , готували послідовним розведенням вихідного розчину відповідним фоновим електролітом. Як пластифікатори використовували: динонілфталат (ДНФ), о-нітрофенілоктиловий етер (о-НФОЕ). Для досліджень використовували полівінілхлорид (ПВХ) виробництва Росії та розчинник тетрагідрофуран (ТГФ).

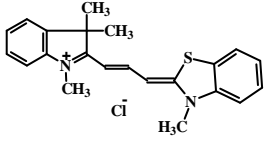
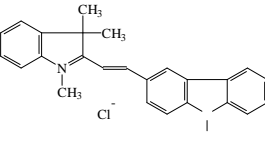
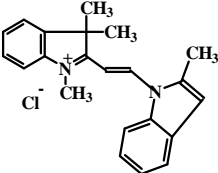
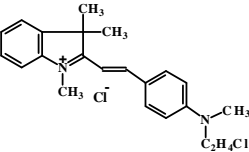
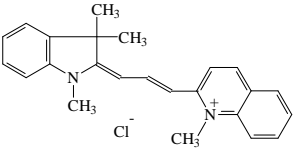
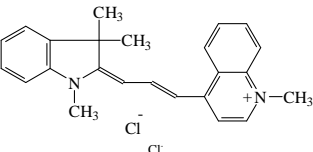
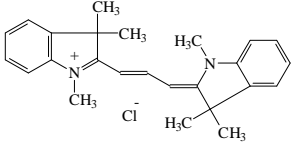
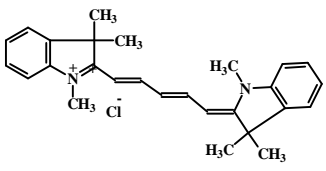
**Отримання іонних асоціатів.** Синтез ІА проводили шляхом осадження при зливанні розчинів основних барвників розчинених у воді із розчином 0,01 М  $HTaF_6$ , отримані осадки відфільтровували, промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. Структурні формули використаних барвників наведені у таблиці 1.

**Виготовлення іон селективних електродів.** Мембрани сенсорів готували за стандартною методикою[5]. 10 мг отриманого асоціату ретельно перемішували з 100 мг ПВХ та 200 мг пластифікатора в керамічному тиглі. Отриману суміш розчиняли в 3 мл тетрагідрофурану і виливали в скляне кільце ( $d=25$  мм) приклеєне до скляної поверхні, накривали фільтрувальним папером, та залишали до повного висихання при кімнатній температурі. З отриманої еластичної мембрани за допомогою коркорізу з діаметром 10 мм вирізали диск який приклеювали до торця ПВХ корпусу ІСЕ. Отриманий мембранний заповнювали внутрішнім розчином і використовували для дослідження чутливості.

**Апаратура та техніка експерименту.** Вимірювання потенціалів проводили при

температурі 20 та  $25 \pm 1$  °С за допомогою потенціометра «Иономер И-130».

Таблиця 1. Використані ціанінові барвники

<p>БТІК</p> 
<p>АКЗЖ</p> 
<p>АЖ – 7ЖІ</p> 
<p>КР2С</p> 
<p>2ХІК</p> 
<p>4ХІК</p> 
<p>АФ</p> 
<p>ДІДК</p> 

Тип потенціометричної комірки, що використовувався для вимірювання ЕРС має

наступну будову:  $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl} | 1 \cdot 10^{-3} \text{ M TaF}_6^-$  (внутрішній розчин) || пластифікована мембрана || досліджуваний розчин ||  $\text{KCl} (3\text{M}), \text{AgCl}/\text{Ag}$ . В зв'язку з використанням кислих фторидвміщуючих розчинів, усі конструкційні елементи вимірювальної системи були виготовлені з поліпропілену чи поліетилену, щоб виключити можливість руйнування скла і забруднення розчинів. Вимірювання рН в розчинах, що не містили фторидної кислоти проводили за допомогою скляного рН електроду в парі з хлорсрібним електродом порівняння.

### Отримані результати та їх обговорення

**Дослідження відгуку електродів щодо фтор – танталат аніонів.** На рис.1 представлені дані відгуку досліджуваних мембран щодо  $\text{TaF}_6^-$  – іонів.

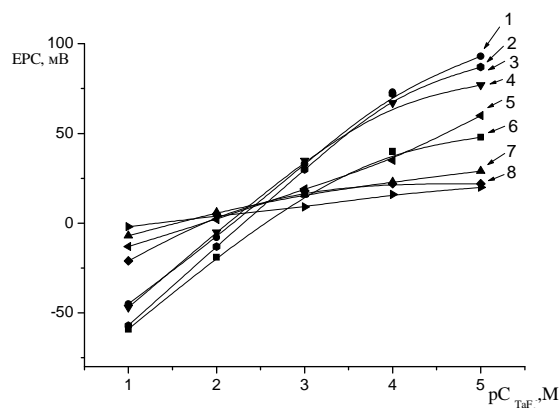


Рис. 1. Відгук електродів щодо  $\text{TaF}_6^-$  іонів в залежності від природи ІА та пластифікатора : 1-2ХІК (ДНФ), 2- АФ (ДНФ), 3- АКЗЖ (о-НФОЕ), 4- ДІДК (ДНФ), 5- КР2С (ДНФ), 6- 4ХІК (ДНФ), 7- БТІК (ДНФ), 8- АЖ – 7ЖІ (ДНФ).

Як видно з отриманих результатів, відгук щодо фтортанталат іонів проявили електроди на основі ІА наступних барвників : 2ХІК, АФ, ХВІ5, АКЗЖ, КР2С. Проте, вони відрізняються, як за крутизною електродної функції так і за діапазоном лінійності.

Проведений скрінінг електроактивних речовин та мембран, засвідчив, що найкращі характеристики сенсора досягаються при використанні ІА на основі АКЗЖ  $\text{TaF}_6^-$  та пластифікатора о-НФОЕ, які й були використані для подальших досліджень.

### Вплив кислотності середовища.

В зв'язку із можливим протіканням реакцій гідролізу та осадження помірно розчинних фторанталатів лужних металів [4] основні дослідження проводили в кислих середовищах. Як приклад, на рис. 2 приведено вплив концентрації фосфатної кислоти на потенціал електродів у розчинах різної концентрації гексафторотанталат іонів.

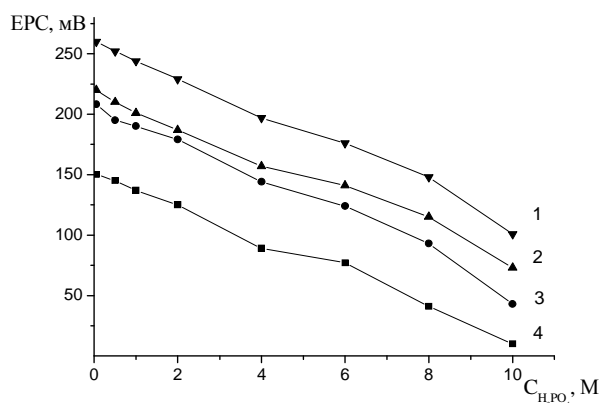


Рис.2. Вплив концентрації H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> на ЕРС комірки за участю мембран ICE з вмістом ЕАР 2,9%(3,4) та 8,6 % (1,2) при С (TaF<sub>6</sub>)=10<sup>-4</sup> М (1,3) та 10<sup>-5</sup> М (2,4).

Як можна побачити, електродна функція зберігається в широкому інтервалі концентрацій H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, проте абсолютні значення змінюються майже монотонно. В області рН відгук електроду практично зникає при рН > 3.

### Вплив концентрації фторид – іонів.

З метою з'ясування оптимальних умов існування TaF<sub>6</sub><sup>-</sup> та експлуатації електродів, було вивчено вплив концентрації фторид – іонів, при різному вмісті мінеральних кислот (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Отримані дані представлені на рис. 3 – 4.

Близька до теоретичної чутливість електродів досягається при концентрації фторид – іонів 0,3 моль/л в кислих середовищах. Для подальшої роботи використовували H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, в зв'язку з її маскуючими властивостями щодо високозарядних катіонних форм елементів.

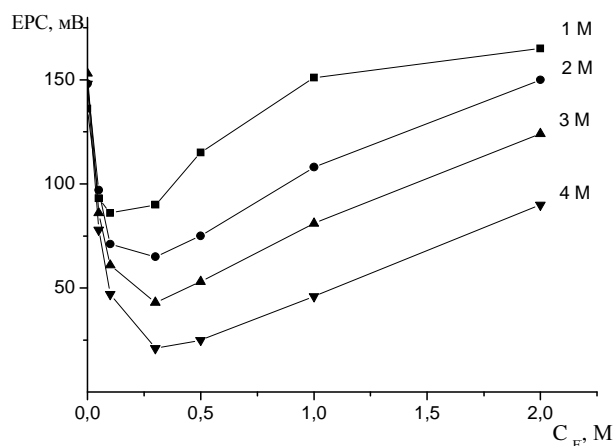


Рис. 3. Вплив концентрації фторид іонів на ЕРС комірки при різній концентрації фосфорної кислоти.

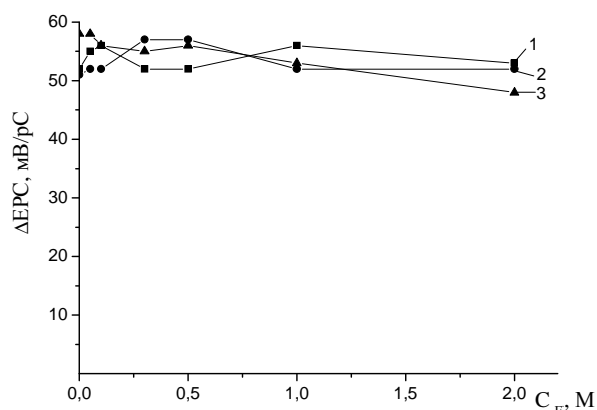


Рис. 4. Вплив концентрації фторид іонів на чутливість ICE при С (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 1 – 2М, 2 – 4М, 3 – 0,5 М.

Зменшення відгуку, при значному збільшенні концентрації фториду, імовірно пов'язане з утворенням двохзарядних комплексів TaF<sub>7</sub><sup>2-</sup>, а в області низьких концентрацій фториду – з гідролізом фторотанталату.

### Дослідження кінетики відгуку сенсора.

Важливою характеристикою хімічного сенсора є час відгуку, для встановлення якого провели відповідне дослідження. Час відгуку оцінювали для найменшої та проміжкової концентрації TaF<sub>6</sub><sup>-</sup> іонів шляхом вимірювання змін ЕРС від моменту занурення електроду у розчин. Для всіх концентрацій TaF<sub>6</sub><sup>-</sup> іонів в межах 10<sup>-1</sup>-10<sup>-5</sup> моль/л час відгуку електроду не перевищує 20 с, а в розчинах з C<sub>TaF<sub>6</sub><sup>-</sup></sub> ≥ 10<sup>-6</sup> моль/л час відгуку становить близько 60 сек (рис.5).

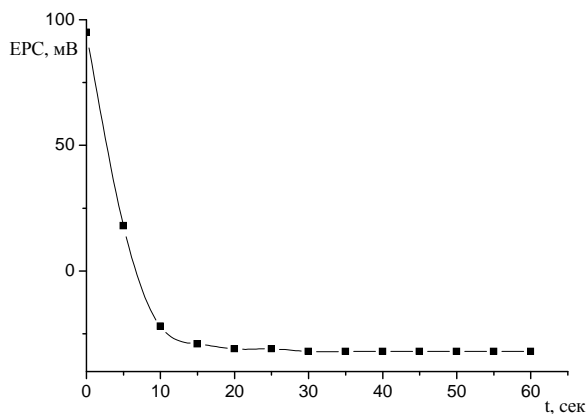


Рис. 5 Кінетика відгуку  $\text{TaF}_6^-$  потенціометричного сенсора при зміні концентрації аналіту від  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  моль/л.

#### Дослідження селективності ICE.

Визначення впливу сторонніх іонів проводили згідно рекомендацій IUPAC методом постійної концентрації стороннього іону (метод змішаних розчинів) [7,8].

Значення коефіцієнтів селективності в порівнянні з тетраоктиламоній  $\text{TaF}_6^-$  селективним електродом [5] приведено в Таблиці 2.

Таблиця 2 Коефіцієнти селективності ICE

$\log K^{pot}_{ij}$	Електрод	
	Тетраоктиламоній $\text{TaF}_6^-$ [5]	Розроблений АКЗЖ $\text{TaF}_6^-$
$\text{SCN}^-$	-	-1.6
$\text{I}^-$	-	-0.1
$\text{NO}_3^-$	-2.4	-3.7
$\text{NO}_2^-$	-	-3.6
$\text{Br}^-$	-	-3.9
$\text{ClO}_4^-$	-0.6	-
$\text{HCO}_3^-$	-	-3.1
$\text{Cl}^-$	-2.5	-3
$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	-	-1.9
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	-	-2.8
$\text{HWO}_4^-$	-	-1.24
$\text{HMoO}_4^-$	-	-1.6
$[\text{NbF}_6]^-$	-2.2	-1.84
Винна кислота	-	-4,4

Як можна побачити із отриманих даних, розроблений сенсор не поступається за селективністю з відомим електродом [5].

#### Іонометричне визначення танталу.

Розроблений  $\text{TaF}_6^-$  - селективний електрод було використано для розробки іонометричної методики визначення танталу. Перевірку правильності результатів аналізу оцінювали методом «введено – знайдено» при аналізі модельних сумішей.

**Методика аналізу:** у пропіленовий стакан об'ємом 100 мл вводили відповідні кількості

розчинів танталу та інших компонентів, доливали 40 мл 10 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 6 мл 5 М  $\text{NH}_4\text{F}$  і доводили об'єм розчину дистильованою водою. Після перемішування розчину занурювали електроди і вимірювали ЕРС комірки. Вміст танталу знаходили з градувального графіку (рис.6) побудованого в аналогічних умовах з використанням стандартних розчинів танталу. Отримані дані приведено в Таблиці 3.

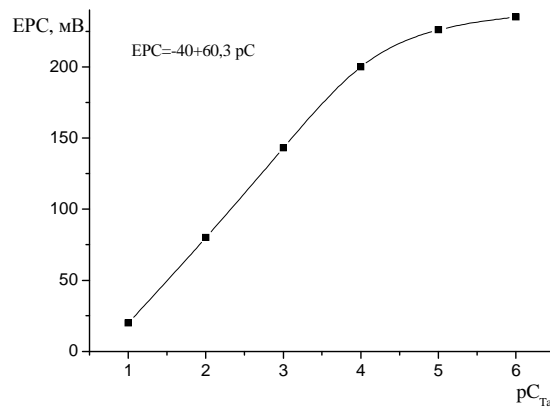


Рис. 6 Градувальний графік іонометричного визначення Та із розробленим ICE на основі АКЗЖ  $\text{TaF}_6^-$ .

Таблиця 3. Результати аналізу модельних сумішей ( $n=3$ ,  $P=0,95$ )

Склад суміші, моль/л	Знайдено, моль/л $C_{\text{TaF}_6^-} \pm \varepsilon_{P,n}$	Sr
Ta(V) $5,63 \cdot 10^{-3}$ Nb(V) $1 \cdot 10^{-3}$ $\text{HWO}_4^-$ $1 \cdot 10^{-4}$ $\text{NO}_3^-$ $2 \cdot 10^{-2}$	$(5,73 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$	0,05
Ta(V) $2,80 \cdot 10^{-4}$ Nb(V) $1 \cdot 10^{-3}$ $\text{HWO}_4^-$ $1 \cdot 10^{-3}$ $\text{NO}_3^-$ $1 \cdot 10^{-2}$	$(2,62 \pm 0,22) \cdot 10^{-4}$	0,09
Ta(V) $2,80 \cdot 10^{-3}$ Fe(III) $1 \cdot 10^{-2}$ $\text{NO}_3^-$ $1 \cdot 10^{-2}$	$(2,75 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$	0,07

Отже, розроблена методика характеризується не поганою відтворюваністю, правильністю, експресністю і може бути використана для аналізу електролітичних конденсаторів та  $\text{TaF}_6^-$  вміщуючих технологічних розчинів.

#### Література

1. Каттралл Р.В. Химические сенсоры.- М.: Научный мир, 2000.-144 с.
2. Елинсон С.В. Спектрофотометрия ниобия и тантала. М.: Атомиздат, 1973. - 288с.
3. Agulyansky A. Chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds.-Elsevier.-2004.-396p.

4. Антонович В.П., Манджгаладзе О.В., Винарова Л.И., Стоянова И.В., Сербинович В.В. Современные методы определения циркония и гафния, ниобия и тантала. Одеса: ред. издат. ЧП «ТЭС», 2001. – 152с.
5. Семенова И.Н., Жуков А.Ф., Петрухин О.М. Гексафторотанталат селективный электрод // Журн. аналит. химии. - 1986. - Т.41, № 3. - С.463 – 466.
6. B. Tewolde, B.S. Chandravanshi, G. Moges, determination of Tantalum with

- hexafluorotantalate(V)-selective coated graphite electrode//Mikrochim.Acta.-1997.-V.126.-P.45-51
7. Камман К. Работа с ионоселективными электродами: Пер. с нем.- М.: Мир. 1980. 283 с.
8. Erno Lindner, Yoshio Umezawa Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro and microfabricated ion-selective electrodes//Pure & Appl. Chem. - 2008. - V. 80.- №1.- P. 85-104

### ION PAIRS OF CYANINE DYES - ACTIVE COMPOUNDS OF HEXAFLUOROTANTALATE SELECTIVE ELECTRODES

Shpraha I.M., Studenyak Ya.I., Rogachova M.V., Fershal M.V.

The ion pairs of cyanine dyes with  $TaF_6^-$  ions as active compounds for  $TaF_6^-$  - selective electrodes has been investigated. The optimal working conditions for constructed  $TaF_6^-$  - selective electrode has been found. The selectivity coefficients to several interfering ions has been calculated. Some analytical and metrological characteristics of constructed  $TaF_6^-$  - selective electrode has been studied. The potentiometric method of Ta determination, that can be used for analysis of technological solutions and electrolytic capacitors has been elaborated.