

УДК 546.56:543.257.1

## СВИНЕЦСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*А.Л.Подкорытов, Е.В.Соколова, В.А.Колотыгин*  
Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
620083, Екатеринбург, пр. Ленина 51  
*Anatoliy.Podkorytov@usu.ru*

Поступила в редакцию 17 марта 2006 г.

Сконструированы пленочные свинецселективные электроды (Pb-СЭ) с твердым контактом с мембранами на основе ниобатов и ванадатов составов  $Sr_{2,75}Pb_{0,25}La(VO_4)_3$ ,  $Ba_{3,8}Pb_{0,2}Nb_2O_9$ ,  $Ba_{3,5}Pb_{0,5}Nb_2O_9$ ,  $Pb_3NiNb_2O_9$  и  $Pb_2Nb_2O_7$ . Исследованы основные электрохимические характеристики Pb-СЭ: область линейности и крутизна электродной функции, рабочий интервал pH, тип электродной функции, воспроизводимость. Электрод с мембраной на основе  $Pb_3NiNb_2O_9$  испытан в качестве индикаторного в методе потенциометрического титрования. Оптимальным титрантом для определения ионов свинца (II) в растворе является раствор хромата калия.

**Подкорытов Анатолий Леонидович** – доцент кафедры аналитической химии Уральского государственного университета, кандидат химических наук.

**Область научных интересов:** химия твердого тела, аналитическая химия, неорганическое материаловедение.

**Имеет более 60 публикаций.**

**Соколова Елена Владимировна** – ассистент кафедры аналитической химии Уральского государственного университета, кандидат химических наук.

**Область научных интересов:** аналитическая химия, химия твердого тела, неорганическое материаловедение.

**Имеет 30 публикаций.**

**Колотыгин Владислав Андреевич** – студент 2-ого курса магистратуры Уральского государственного университета.

**Область научных интересов:** аналитическая химия.

**Имеет 5 публикаций.**

### Введение

Контроль содержания свинца в объектах окружающей среды является важной экологической задачей. Исходя из его физиологического воздействия на организм человека [1], необходимы надежные и экспрессные методы контроля содержания свинца в окружающей среде. Несмотря на достаточно широкий выбор методов определения свинца в различных объектах, многие из них имеют ряд недостатков (низкую селективность, длительность проведения анализа и т.п.), поэтому актуальной становится проблема разработки новых методик, которые в какой-то степени смогут преодолеть эти проблемы.

Одним из экспрессных и надежных методов анализа водных объектов является ионометрия, развитие которой связано с внедрением новых ионоселективных электродов (ИСЭ) в практику потенциометрического анализа [2, 3]. Большое значение приобретает поиск новых электродно-активных материалов для создания ИСЭ и их всесторонняя электрохимическая аттестация.

В литературе описано множество разнообразных типов электродов, чувствительных к иону  $Pb^{2+}$  [2-6]. Однако большинство из них имеет ряд недостатков, связанных прежде всего с низкой селективностью и малым временем жизни ИСЭ. Поэтому актуальной задачей является синтез новых перспективных материалов, удовлетворя-

ющих требованиям, предъявляемым к ионоселективным мембранам, создание и аттестация электродов, чувствительных к содержанию иона свинца (II) в растворе.

Целью настоящей работы явилось:

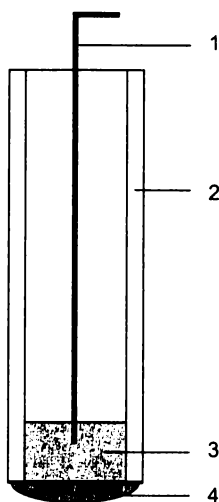
1. Конструирование пленочных электродов с твердым контактом с мембранами на основе сложнооксидных материалов.
2. Электрохимическая аттестация сконструированных ИСЭ и изучение их основных характеристик: рабочий интервал pH, область линейности, характер и крутизна электродной функции.
3. Изучение возможности применения электродов в методе потенциометрического титрования.

### Экспериментальная часть

**Синтез материалов и изготовление электродов.** Синтез фаз составов  $Ba_{3.8}Pb_{0.2}Nb_2O_9$ ,  $Ba_{3.5}Pb_{0.5}Nb_2O_9$ ,  $Pb_3NiNb_2O_9$ ,  $Pb_2Nb_2O_7$  и  $Sr_{2.75}Pb_{0.25}La(VO_4)_3$  выполнен по стандартной керамической технологии [7]. Однофазность полученных образцов подтверждена методом РФА [8, 9].

Синтезированные однофазные образцы показали высокую химическую устойчивость к кислым средам [8, 9].

На основе данных составов сконструированы пленочные электроды с твердым контактом (инертная матрица – полистирол,  $M = 200000$  г/моль), массовая доля электродноактивного вещества в мембране при этом составляла не менее 70%. Конструкция пленочного электрода представлена на рис. 1.

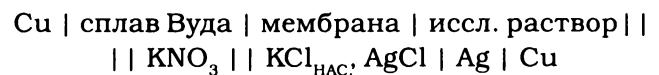


**Рис. 1.** Конструкция пленочного электрода с твердым контактом: 1 - токоотвод, 2 - инертный полиэтиленовый корпус, 3 - сплав Вуда, 4 - мембрана

Перед проведением измерений электроды выдерживали в растворе нитрата свинца с концен-

трацией  $10^{-3}$  моль/л и в дистиллированной воде до установления постоянного значения равновесного потенциала. Между измерениями электроды хранили в растворе нитрата свинца с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л.

**Определение основных электрохимических характеристик.** Схема электрохимической ячейки, применяемой в работе, выглядит следующим образом:



Измерения потенциала проводили на иономере И-130.2М в режиме милливольтметра. В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод ЭВЛ – 1 МЗ. Все измерения проводили при температуре  $(293 \pm 3)$  К.

Для определения основных электрохимических характеристик измеряли ЭДС растворов нитрата свинца в интервале концентраций  $10^{-6}$  –  $10^{-1}$  моль/л. Предварительно в этих растворах устанавливали необходимое значение pH, для чего использовали концентрированный раствор азотной кислоты. Контроль pH проводили при помощи стеклянного электрода.

Математическую обработку экспериментальных результатов осуществляли по стандартным программам ПЭВМ AMD – К6 – 2 – 333. Расчет по методу наименьших квадратов проводили с использованием программного пакета Microcal Origin. При этом определяли рабочий интервал pH, область линейности, характер и крутизну основной электродной функции.

**Титрование с потенциометрической индикацией к.т.т.** При определении свинца (II) в качестве титрантов изучены растворы этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА), диэтилдитиокарбамата натрия (ДДТК),  $K_2CrO_4$ ,  $Na_2MoO_4$  и  $K_2SO_4$  [10].

Кроме того, проводилось так называемое обратное титрование, при котором вышеупомянутые реагенты выступали в качестве анализируемых веществ, а титрантом служил раствор  $Pb(NO_3)_2$ .

Аликвотную часть анализируемого раствора разбавляли дистиллированной водой до 50 мл, устанавливали необходимое значение pH и проводили титрование. Кривые титрования строили в координатах  $E - V_{\text{титранта}}$ .

### Результаты и обсуждение

**Определение основных электрохимических характеристик.** Изучены зависимости равновесного потенциала электродов от концентрации

$Pb(NO_3)_2$  в интервале pH 2,0–4,5. Результаты электрохимической аттестации приведены в таблице. Можно сделать вывод о предпочтительности Pb-СЭ с мембранами на основе  $Ba_{3,5}Pb_{0,5}Nb_2O_9$  и  $Pb_3NiNb_2O_9$ . В частности, линейность основной

электродной функции для этих электродов соблюдается в диапазоне  $10^{-4} - 10^{-1}$  моль/л при pH 3,0–4,0 со значением крутизны, близким к теоретическому для двухзарядных ионов.

Таблица

Основные характеристики свинцеселективных электродов

| Электродноактивное вещество    | Рабочий интервал pH | Область линейности, моль/л | Крутизна, мВ/рС              | Характер  |
|--------------------------------|---------------------|----------------------------|------------------------------|-----------|
| $Ba_{3,8}Pb_{0,2}Nb_2O_9$      | 3,0 – 4,5           | $10^{-3} - 10^{-1}$        | $2,0 \pm 15,6$<br>(pH = 3,5) | Анионный  |
|                                | 2,5                 | $10^{-3} - 10^{-1}$        | $32,5 \pm 2,0$               | Анионный  |
|                                | 2,0                 | $10^{-3} - 10^{-1}$        | $5,5 \pm 0,6$                | Катионный |
| $Ba_{3,5}Pb_{0,5}Nb_2O_9$      | 4,5                 | $10^{-4} - 10^{-1}$        | $25,9 \pm 2,2$               | Анионный  |
|                                | 3,5 – 4,0           | $10^{-3} - 10^{-1}$        | $13,5 \pm 1,4$<br>(pH = 3,5) | Анионный  |
|                                | 3,0                 | $10^{-4} - 10^{-1}$        | $23,4 \pm 2,0$               | Анионный  |
|                                | 2,0 – 2,5           | $10^{-3} - 10^{-1}$        | $13,0 \pm 4,0$<br>(pH = 2,5) | Анионный  |
| $Pb_3NiNb_2O_9$                | 4,0 – 4,5           | $10^{-4} - 10^{-2}$        | $44,0 \pm 0,6$<br>(pH = 4,5) | Анионный  |
|                                | 3,0 – 3,5           | $10^{-3} - 10^{-1}$        | $27,5 \pm 1,4$<br>(pH = 3,0) | Анионный  |
|                                | 2,5                 | $10^{-3} - 10^{-1}$        | $14,0 \pm 1,0$               | Анионный  |
| $Pb_2Nb_2O_7$                  | 4,0 – 4,5           | $10^{-4} - 10^{-1}$        | $44,1 \pm 2,3$<br>(pH = 4,5) | Анионный  |
|                                | 3,5                 | $10^{-3} - 10^{-1}$        | $23,0 \pm 4,6$               | Анионный  |
|                                | 3,0                 | $10^{-3} - 10^{-1}$        | $40,5 \pm 0,9$               | Анионный  |
|                                | 2,0                 | $10^{-3} - 10^{-1}$        | $15,0 \pm 2,9$               | Катионный |
| $Sr_{2,75}Pb_{0,25}La(VO_4)_3$ | 3,5 – 4,0           | $10^{-4} - 10^{-1}$        | $14,3 \pm 3,4$<br>(pH = 3,5) | Анионный  |

Время отклика составляет 6–10 минут. Зависимость равновесного потенциала от концентрации для электрода на основе  $Pb_3NiNb_2O_9$  при pH = 3,5 изображена на рис. 2. Время между снятием двух зависимостей составляет около двух часов. Как видно из рис. 2, наблюдается небольшой дрейф потенциала, крутизна при этом изменяется незначительно. При высоких концентрациях нитрата свинца происходит отклонение от линейности, что, вероятно, обусловлено уменьшением коэффициентов активности ионов в растворе. Интерес вызывает анионный характер основной электродной функции, который может быть обусловлен конструктивными особенностями электродов или побочным влиянием нитрат-ионов на равновесный потенциал. Аналогичные результаты были получены ранее, при изучении Pb-СЭ с мембранами на основе гексаферритов

свинца – стронция [9].

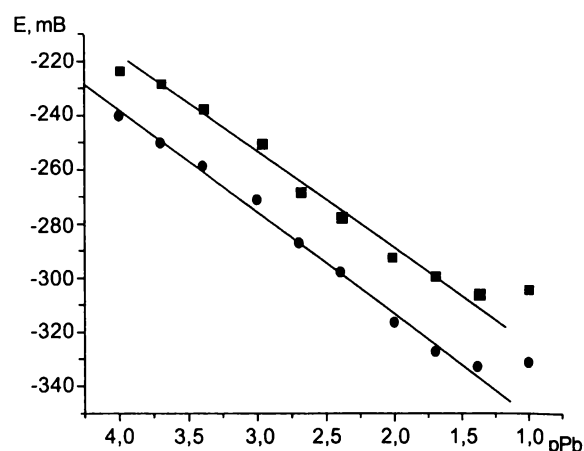


Рис. 2. Градуировочный график для электрода на основе  $Pb_3NiNb_2O_9$  при pH = 3,5. 2 параллели.

Титрование с потенциометрической индикацией к.т.т. Электрод с мембраной на основе

$Pb_3NiNb_2O_9$  использован в качестве индикаторного при комплексонометрическом и осадительном титровании с потенциометрической индикацией конечной точки титрования. В качестве титрантов применяли растворы ЭДТА (0,05 моль/л), ДДТК,  $K_2CrO_4$ ,  $Na_2MoO_4$  и  $K_2SO_4$  (0,1 моль/л). Кроме того, проводилось так называемое обратное титрование, при котором вышеупомянутые рабочие растворы титровали раствором  $Pb(NO_3)_2$  с концентрацией 0,1 моль/л.

Вид полученных кривых титрования близок к классическому для комплексонометрического титрования (титрант – ЭДТА, рис. 3), либо в районе точки эквивалентности на них наблюдается резкий излом (титранты – ДДТК,  $K_2CrO_4$  и  $K_2SO_4$ , рис. 4). При использовании в качестве титранта раствора  $Na_2MoO_4$  определить точку эквивалентности не удалось. При так называемом обратном титровании получены кривые с минимумом вблизи точки эквивалентности (рис. 5).

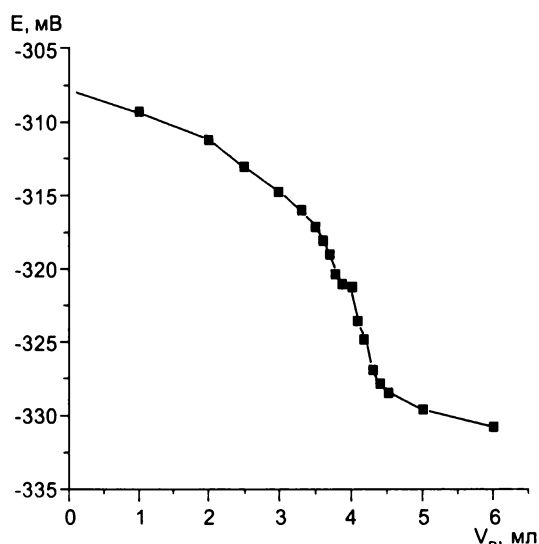


Рис. 3. Кривая титрования 0,4 ммоль  $Pb(NO_3)_2$  раствором ЭДТА (0,05 моль/л) с электродом на основе  $Pb_3NiNb_2O_9$ , pH=3,5.

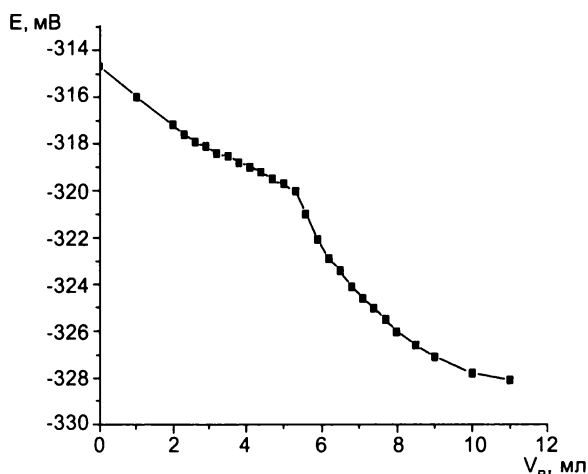


Рис. 4. Кривая титрования 0,5 ммоль  $Pb(NO_3)_2$  раствором  $K_2CrO_4$  (0,1 моль/л) с электродом на основе  $Pb_3NiNb_2O_9$ , pH = 3,5

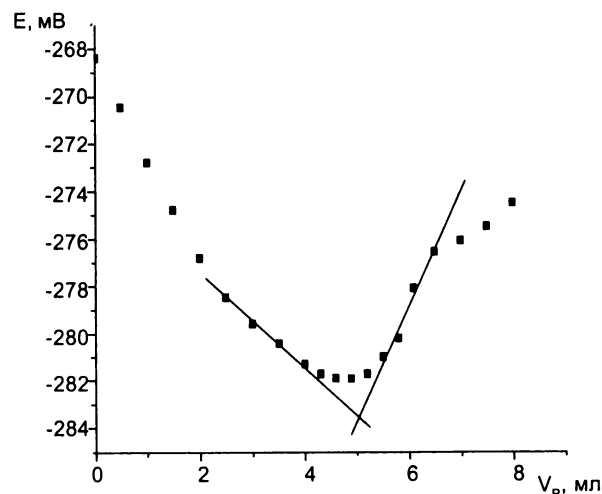


Рис. 5. Кривая титрования 0,5 ммоль ЭДТА раствором  $Pb(NO_3)_2$  (0,1 моль/л) с электродом на основе  $Pb_3NiNb_2O_9$ , pH = 3,5.

Такой вид кривых титрования можно объяснить различным влиянием на равновесный потенциал ионов, входящих в состав титранта и титруемого раствора. Например, при добавлении к раствору  $Pb(NO_3)_2$  раствора ЭДТА происходит уменьшение потенциала, что не согласуется с анионным характером электродной функции, полученным при изучении электрохимических характеристик при данных условиях. Можно предположить, что на потенциал оказывают влияние как ионы свинца (II) (увеличение их концентрации повышает значение потенциала), так и нитрат-ионы (увеличение их концентрации снижает значение потенциала). Анионный характер электродной функции при снятии градуировочного графика обусловлен более сильным влиянием нитрат-ионов на потенциал по сравнению с ионами свинца (II). При титровании концентрация нитрат-ионов остается практически постоянной (если пренебречь разбавлением раствора), а концентрация ионов свинца уменьшается, что приводит к уменьшению потенциала.

При добавлении к раствору ЭДТА раствора  $Pb(NO_3)_2$  снижение потенциала до точки эквивалентности обусловлено повышением концентрации нитрат-ионов. После точки эквивалентности они оказывают все меньшее влияние на потенциал, поскольку их концентрация в растворе к этому моменту становится достаточно высокой. При этом в растворе начинают накапливаться ионы свинца (II), вследствие чего потенциал системы увеличивается.

Хотя точно определить точку эквивалентности, полученную при так называемом обратном титровании, затруднительно, применение данного метода позволило предложить вариант объяснения характера электродной функции.

Оптимальным титрантом для использования в аналитической практике является раствор хромата калия. Показана возможность определения ионов свинца (II) в присутствии 100-кратного избытка ионов щелочных металлов и 40-кратного избытка ионов никеля и кадмия. Результаты воспроизводятся при повторных измерениях.

Таким образом, установлено, что в методе прямой потенциометрии наиболее предпочтительны ИСЭ с мембранами на основе  $Ba_{3,5}Pb_{0,5}Nb_2O_9$  и  $Pb_3NiNb_2O_9$ . Электрод с мембраной на основе  $Pb_3NiNb_2O_9$  можно использовать в методе потенциометрического титрования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тарабаева Г.И. Действие свинца на организм и лечебно-профилактические мероприятия. Алма-Ата, 1961. 42 с.
2. Кулапина Е.Г. Электрохимические методы анализа. Саратов: СГУ, 1977. 80 с.
3. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды / И.Корыта, К.Штулик // М.: Мир, 1989. 272 с.
4. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. 284 с.
5. Великанова Т.В. Свинцселективный электрод на основе мисфитного соединения  $(PbS)_{1,18}TiS_2$  / А.Н.Титов, Н.Н.Шишминцева // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 11. С. 1172 – 1175.
6. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды. Л.: Химия, 1980. 360 с.
7. Горощенко Л.Г. Химия ниобия и тантала. Киев, "Наукова думка", 1965. 483 с.
8. Штин С.А. Процессы синтеза и целевые свойства никель- и свинецсодержащих ниобатов. Дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2002. 138 с.
9. Соколова Е.В. Оксидные и халькогенидные материалы для ионометрии: синтез, физико-химические и электродноактивные свойства. Дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2004. 132 с.
10. Полянский Н.Г. Аналитическая химия элементов: свинец. М: Наука, 1986. 357 с. Киев: "Наукова думка", 1965. 456 с.

\* \* \* \* \*

#### THE LEAD SELECTIVE ELECTRODES ON THE BASIS OF COMPLEX OXIDE MATERIALS

A.L.Podkorytov, E.V.Sokolova, V.A.Kolotygin

*The lead-selective electrodes (Pb-SE) with solid contact with the membranes based on niobates and vanadates  $Sr_{2,75}Pb_{0,25}La(VO_4)_2$ ,  $Ba_{3,8}Pb_{0,2}Nb_2O_9$ ,  $Ba_{3,5}Pb_{0,5}Nb_2O_9$ ,  $Pb_3NiNb_2O_9$  and  $Pb_2Nb_2O_7$  are constructed. Their basic electrochemical characteristics such as the range of linearity and the slope of the electrode function, the operating interval of pH, the reproductivity are studied. The electrode with the membrane on the basis of  $Pb_3NiNb_2O_9$  is tested as indicating in the method of the potentiometric titration. Potassium chromate has occurred to be the most relevant titrant for the determination of lead ions in the solutions*