

АММОНИЙНЫЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Н. А. ПОЛОТЕБНОВА, О. Т. РУДЯГИНА, Л. Т. МИГУНОВА, В. В. КРАСНОЩЕКОВ
(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Одним из основных гидрохимических компонентов, содержание которых строго нормировано в природной воде, является аммиак. Его концентрация в соответствии с санитарно-гигиеническими нормами не должна превышать 1—2 мг/л.

Содержание ионов аммония в воде обуславливается главным образом разложением белковых соединений, попадающих в нее с бытовыми сточными водами, стоками содовых, коксобензолных, азотнотуковых и других заводов. Кроме того, ионы аммония образуются в результате восстановления нитратов и нитритов гумусовыми веществами, сероводородом, закисным железом и др.

Традиционные химические методы определения аммиака длительны, трудоемки и не поддаются автоматизации. В связи с этим весьма актуальной является проблема разработки и применения ионоселективных электродов, чувствительных к иону аммония.

Для прямого потенциометрического определения ионов NH_4^+ в водных растворах в настоящее время предлагаются ионоселективные электроды на основе твердых и жидких мембран. К первому типу относятся стеклянные электроды, ионочувствительная мембрана которых изготовлена из специального вида стекол [2, 4, 5]. Недостатком этих электродов является их сходная специфичность ко всем присутствующим в водной системе одновалентным катионам, а именно к K^+ , Na^+ и NH_4^+ .

В последнее время большое внимание уделяется разработке электродов с жидкими и пленочными мембранами на основе нейтральных носителей [1, 7, 8]. Ионообменные

компоненты таких мембран представляют собой растворенные макроциклические соединения, которые образуют комплексы с ионами аммония, обладающие большой стабильностью в неполярных растворителях. Такие электроды по сравнению со стеклянными отличаются более высокой селективностью по отношению к ионам аммония, однако их использование в массовом анализе ограничено из-за исключительно высокой стоимости используемого активного компонента.

Обширные исследования ведутся также по разработке и применению потенциометрических газочувствительных датчиков аммония. Эти датчики, выпускаемые фирмами Orion Research и EIL, нечувствительны к ионам щелочных и щелочноземельных металлов, что является их преимуществом. Однако необходимость добавления щелочи к пробе непосредственно перед измерениями создает дополнительные трудности при автоматизации процесса контроля.

Для того чтобы электрод обладал электродной функцией данного иона, т. е. проявлял нернстовскую зависимость потенциала от активности этого иона в растворе, необходимо, чтобы подавляющая часть тока в мембране переносилась ионами данного вида. Значительная селективность к определенному виду ионов в присутствии ионов другого вида возникает, как правило, вследствие введения в мембрану или ионогенных групп с высоким сродством к этим ионам, или специфически взаимодействующих с ним комплексообразователей как несущих, так и не несущих заряд. Труднорастворимые соли гетерополикислот отвечают требованиям, предъявляемым к активному веществу ионо-

селективных электродов. В частности, аммониевые соли ряда гетерополикислот служат ионообменниками при разделении смеси различных ионов.

Учитывая ионообменные свойства солей гетерополикислот, а также способность многих из них растворяться в органических растворителях, можно считать, что использование соединений гетерополикислот в ионометрии является перспективным. Кроме того, электроды, выполненные на основе гетерополикислот, более доступны и дешевле, чем известные аммонийные электроды на основе биологически активных веществ.

Настоящая работа посвящена исследованию электрода на основе аммонийной соли вольфрамофосфорной гетерополикислоты в целях установления возможности его использования для определения ионов аммония в природных и сточных водах.

В качестве связующего вещества применяли полистирол, растворенный в минимальном количестве толуола. Соотношение аммониевой соли и полистирола по массе 1:1. Раствор полистирола смешивали с порошком аммониевой соли и тщательно растирали в ступке. Сиропообразную массу выливали на фильтровальную бумагу или фольгу и сушили на воздухе.

Из полученных пленок готовили мембраны толщиной от 1 до 0,1 мм.

Наряду с электродами на основе аммонийных солей гетерополикислот для сравнения был использован промышленный стеклянный аммонийный электрод ЭСЛ-91-07.

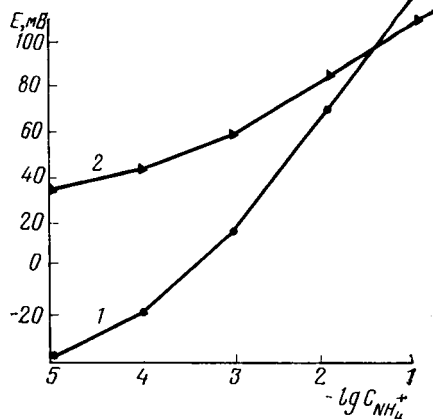
Изучались следующие характеристики электродов: зависимость потенциала от концентрации NH_4Cl и степень ее соответствия уравнению Нернста

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{NH}_4^+}$$

время установления, чувствительность, рабочий диапазон измерений и влияние мешающих ионов.

Аммонийную функцию электродов проверяли по приготовленным стандартным растворам NH_4Cl в диапазоне концентраций 10^{-1} — 10^{-5} моль/л. Измерения проводили на потенциометре рН-340, работающем в режиме милливольтметра. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Результаты измерения активности ионов аммония с помощью ионоселективных электродов проверяли фотоколориметрическим методом, используя фотоэлектроколориметр ФЭК-56ПМ.

В случае электрода на основе вольфрамофосфорной гетерополикислоты измери-



Электродные функции аммонийных электродов.

1 — стеклянный ЭСЛ-91-07; 2 — на основе вольфрамофосфорной гетерополикислоты.

тельная гальваническая цепь имела вид $\text{Ag}, \text{AgCl}-\text{NH}_4\text{Cl} 0,01 \text{ M}$ — мембрана-исследуемый раствор — KCl насыщ. — $\text{AgCl}-\text{Ag}$.

Результаты изучения электродных характеристик электродов представлены на рисунке и в табл. 1. Зависимость потенциала от логарифма активности ионов аммония для всех электродов получена по средним значениям результатов калибровки электродов в течение 6 мес их эксплуатации. Из рисунка видно, что в случае электродов с мембраной на основе вольфрамофосфорной гетерополикислоты зависимость потенциала от логарифма активности ионов аммония в интервале концентраций NH_4Cl 10^{-1} — 10^{-3} М получается линейной, однако угловой коэффициент зависимости $E-\lg a_{\text{NH}_4^+}$ для них не соответствует нернстовскому значению и равен 26 мВ.

На электродную функцию аммонийных электродов при практическом применении может влиять присутствие в растворе ионов щелочных металлов, а также рН раствора. В природных гидрокарбонатных водах концентрация ионов Na^+ и K^+ составляет соответственно 0,7—15 и 0,3—10 мг/л [15].

Нами исследовано влияние NaCl и KCl в концентрациях 1 мг/л—1 г/л на аммонийную функцию стеклянного электрода и мембранного на основе вольфрамофосфорной гетерополикислоты. Результаты исследований показали, что присутствие ионов K^+ и Na^+ влияет на аммонийную функцию элект-

Таблица 1

Основные характеристики электродов

Тип электрода	Рабочий диапазон	Угловой коэффициент $dE/d \lg \text{NH}_4^+$
Стеклянный ЭСЛ-91-07	10^{-1} — 10^{-3}	55
На основе $(\text{NH}_3)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	10^{-1} — 10^{-3}	26

Содержание NH_4^+ в природной и сточной водах (мг/л),
определенное различными методами

Объект анализа	Фотометрический	Потенциометрический с помощью ИСЭ	
		стеклянный ЭСЛ-91-07	на основе $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$
Природная вода	2,5	3,1	3,5
Сточные воды	15	16,3	17,2

родов, уменьшая угол наклона и сужая диапазон чувствительности к иону NH_4^+ . При этом селективность стеклянного электрода к иону Na^+ значительно выше, чем к иону K^+ . В случае мембранного электрода на основе вольфрамфосфорной гетерополикислоты влияние ионов K^+ и Na^+ на аммонийную функцию приблизительно одинаково. Присутствие ионов K^+ в растворе в концентрации до 10 мг/л незначительно влияет на электродную функцию обоих электродов. По отношению к ионам Na^+ электроды проявляют разную специфичность. При использовании стеклянного электрода угол наклона линейного участка кривой значительно уменьшается уже в присутствии 1 мг NaCl на 1 л, в то время как мембранный электрод начинает испытывать влияние иона Na^+ только при концентрациях NaCl , превышающих 10 мг/л.

Таким образом, если чувствительность к ионам калия у обоих электродов аналогична, то по отношению к ионам натрия мембранный электрод проявляет намного меньшую специфичность, что является значительным его преимуществом.

Кроме влияния мешающих ионов, было изучено влияние рН раствора на работу электродов. Поскольку в водных растворах существует равновесие $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ +$

$+\text{OH}^-$, зависящее от рН среды, определение аммиачного азота с помощью ионоселективных электродов имеет смысл лишь в том случае, если весь аммиачный азот в растворе находится в виде ионов аммония. При изучении влияния кислотности аммонийных растворов найдено, что оптимальная область работы электродов лежит в пределах рН 6—8,5.

Результаты проверки работы электродов в водах различного назначения (табл. 2) показали хорошую сходимость результатов, полученных потенциометрическим и фотокolorиметрическим методами.

Заключение

Проведено сравнительное исследование электродных характеристик аммонийных электродов — мембранного на основе вольфрамфосфорной гетерополикислоты и стеклянного ЭСЛ-91-07. Установлено, что первый обладает достаточно высокой чувствительностью в области низких концентраций ионов аммония и менее специфичен к ионам натрия, чем промышленный стеклянный электрод. Экспериментально доказана возможность использования гетерополикислот в качестве ионоактивного вещества в мембранных электродах для определения ионов аммония в различных типах вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стефанова О. К., Русина И. В. Пленочный мембранный электрод, селективный к ионам аммония. — *Электрохимия*, 1978, вып. 14, № 16, с. 882—884. — 2. Vargica J. J. *Fish. Res. Bod. Can.*, 1971, vol. 28, p. 759. — 3. Coltzoe C., Basson A. — *Anal. Chim. Acta.*, 1977, vol. 56, p. 21. — 4. Eisenman G. — *Glass electrodes for hydrogen and other cations.*, M. Dekker, Ins., N.-Y., 1967. — 5. Hopiterian E., Juarit M., Masa A. — *Rew. Chim. RSR*, 1975, vol. 26, N 10, p. 872—874. — 6. Godfellow G. J., Weber H. M. — *Analist*, 1972, vol. 97, p. 95. — 7. Mertens J., Van den Winkel P., Massart D. L. — To be present on the JUPAC symposium on selective ion-sensitive electrode. Cardiff, April, 1973. — 8. Mertens J., Van den Winkel P., Massart D. L. — *Anal. Lett.*, 1973, vol. 6, N 1, p. 81—88.

Статья поступила 20 ноября 1979 г.

SUMMARY

The possibility to define ammonium ions by means of glass and membrane ion-selective electrodes prepared on heteropolyacid base is discussed in the paper. The operating range is determined, the interfering effect of concomitant ions is considered.