РАЗРАБОТКА ИОНОСЕЛЕКТИВНОЙ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА ИЗ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ С НЕСКОЛЬКИМИ КОМПОНЕНТАМИ.

Бегимкулов Ж.Н.

Самаркандский государственный педагогический институт, преподаватель

Абдурахманов Э.

Самаркандский государственный университет, профессор

Абдурахманов Г.

Национальный университет Узбекистан, доцент

Эшкобилова М Э

Самаркандский государственный медицинский университет, доцент

Аннотация. Результаты разработки ионоселективной мембраны для определения ионов кобальта в многокомпонентных сложных смесях. На основе проведённых исследований установлен оптимальный состав мембранного материала, определены соотношения его компонентов и оптимизированы условия синтеза. С использованием современных физико-химических и аналитических методов исследованы состав, структура и основные характеристики полученных материалов. Разработанная мембрана позволяет повысить селективность и надёжность потенциометрического определения ионов кобальта в присутствии сопутствующих компонентов.

Ключевые слова: ионоселективный электрод, ион кобальта, селективная мембрана, декавольфрамовая кислота, электроактивное соединение.

DEVELOPMENT OF AN ION-SELECTIVE MEMBRANE FOR THE DETECTION OF COBALT IONS IN COMPLEX MULTICOMPONENT MIXTURES

Begimkulov J.N

Samarkand State Pedagogical Institute,

Abdurakhmanov E.

Samarkand State University,
Abdurakhmanov G
National University of Uzbekistan
Eshqobilova M.E
Samarkand State Medical University

Abstract.

The results of the development of an ion-selective membrane for the determination of cobalt ions in complex multicomponent mixtures are presented. Based on the conducted studies, the optimal composition of the membrane material was established, the ratios of its components were determined, and the synthesis conditions were optimized. Using modern physicochemical and analytical methods, the composition, structure, and principal characteristics of the synthesized materials were investigated. The developed membrane provides enhanced selectivity and reliability for the potentiometric determination of cobalt ions in the presence of interfering components.

Keywords: ion-selective electrode, cobalt ion, selective membrane, decatungstic acid, electroactive compound.

Введение. В настоящее время разработка селективных мембранных материалов для ионоселективных электродов является одним из перспективных направлений аналитической химии. Особое внимание уделяется созданию высокоселективных сенсорных систем для определения ионов металлов в сложных многокомпонентных объектах. В этом направлении активно исследуются различные ионофорные соединения и мембранные композиции, обеспечивающие высокую чувствительность, селективность и стабильность аналитического сигнала [1–5].

Целью настоящего исследования является разработка ионоселективной мембраны и потенциометрического сенсора для селективного определения ионов кобальта(II) в многокомпонентных сложных смесях. Для достижения

поставленной цели были синтезированы и исследованы электроактивные (ионофорные) соединения на основе додекавольфрамофосфорной и додекамолибдофосфорной кислот, предназначенные для формирования чувствительного элемента кобальт-селективного электрода. Определены состав и условия получения мембранных материалов, а также изучены их физико-химические и аналитические характеристики.

Экспериментальная методология. В качестве электроактивного ионофорного соединения для формирования чувствительного элемента кобальт-селективного электрода был выбран кобальт(II)фосфовольфрамат. Фосфовольфраматный анион типа Кеггина $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ характеризуется высокой молекулярной массой, выраженной липофильностью, низкой склонностью к вымыванию из полимерной мембранной фазы и способностью к устойчивому образованию ионных ассоциатов с двухвалентными катионами металлов. Совокупность указанных свойств обусловливает перспективность использования данного соединения в качестве электроактивного компонента ионоселективной мембраны. Синтез кобальт(II)фосфовольфрамата осуществляли в две стадии. На первой стадии в кислой среде формировали фосфовольфраматный анион типа Кеггина $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ из вольфрамата натрия и ортофосфорной кислоты. Процесс проводили при температуре 70–80 °C при интенсивном перемешивании 0,2 М раствора $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в присутствии H_3PO_4 и HCl. Значение pH реакционной среды поддерживали в интервале 1,2–1,8. Образование фосфовольфраматного аниона в кислой среде в упрощённом виде можно представить следующим уравнением:

$$12WO_4^{2-} + PO_4^{3-} + 24H^+ \rightarrow [PW_{12}O_{40}]^{3-} + 12H_2O.$$

На второй стадии проводили осаждение кобальт(II)фосфовольфрамата путём взаимодействия образовавшегося фосфовольфраматного аниона с ионами Co^{2+}. Раствор $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ добавляли по каплям к раствору фосфовольфрамата при интенсивном перемешивании. С учётом

электронейтральности образующегося ионного ассоциата его состав соответствует общей формуле:

$3M^{2+} + 2[PW_{12}O_{40}]^{3-} + nH_2O \rightarrow M_3[PW_{12}O_{40}]_2 \cdot nH_2O\downarrow$.

При использовании ионов Co^{2+} образуется кобальт(II)фосфовольфрамат состава $Co_3[PW_{12}O_{40}]_2 \cdot nH_2O$.

Для синтеза использовали соли и реагенты квалификации «чистый для анализа»: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, H_3PO_4, HCl и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. После завершения реакции образовавшийся осадок выдерживали при постоянном перемешивании в течение 24 ч для обеспечения полноты формирования ионного ассоциата. Затем осадок отделяли фильтрованием и сушили при температуре 60 °C в течение 6–8 ч.

Таким образом, при оптимальных условиях синтеза (pH 1,2–1,8; температура 70–80 °C) был получен устойчивый кобальтсодержащий фосфовольфраматный ионофор, предназначенный для использования в составе ионоселективной мембраны для потенциометрического определения ионов Co^{2+} в многокомпонентных сложных смесях.

Результаты исследования и их анализ

В ходе исследования на основе фосфовольфрамовой кислоты $H_3[PW_{12}O_{40}]$ и соли кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ был синтезирован электроактивный компонент для кобальт-селективной мембраны. В качестве ионофорного соединения использовали кобальт(II)фосфовольфрамат, формирующийся в результате взаимодействия фосфовольфраматного аниона с ионами Co^{2+}.

Процесс синтеза можно представить следующим уравнением:

$$\mathbf{2H_3}[PW_{12}O_{40}] + \mathbf{3CoCl_2 \cdot 6H_2O} \rightarrow \mathbf{Co_3}[PW_{12}O_{40}]_{\mathbf{2}} \mathbf{\cdot nH_2O\downarrow + 6HCl + (18-n)H_2O.}$$

Стехиометрическое соотношение фосфовольфрамовой кислоты и хлорида кобальта(II) подбирали с учётом состава образующегося ионного ассоциата. Теоретически молярное соотношение $H_3[PW_{12}O_{40}]_2$ составляет **2:3**.

В эксперименте данное соотношение корректировали с учётом полноты осаждения и формирования устойчивого кобальтсодержащего ионофора.

Для изучения влияния условий синтеза использовали стандартные растворы соответствующих солей металлов и 0,2 М растворы исходных реагентов. Особое внимание уделяли влиянию температуры реакционной среды на выход и свойства образующегося соединения. С этой целью синтез проводили в интервале температур **20–70 °C** при постоянном перемешивании.

Результаты исследования влияния температуры на процесс синтеза кобальт(II)фосфовольфрамата представлены в **таблице 1**. Анализ полученных данных показал, что температура оказывает существенное влияние на процесс образования и выделения ионного ассоциата. Повышение температуры способствует ускорению взаимодействия исходных компонентов и более полному формированию фосфовольфраматного соединения кобальта. Оптимальный температурный режим был установлен на основании выхода продукта и его физико-химических характеристик.

Таблица 1

Результаты исследования влияния температуры на синтез ионофоров на основе додекавольфрамовой кислоты и хлорида кобальта (II) (состав исходных материалов, г: $H_3[PW_{12}O_{40}]$-10,00 ; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ – 1,22).

Технологическая температура, ^{0}°C	Продукт реакции			
	Полученный продукт, г	Полученный продукт, % X±Δx	S	Sr *10 ^{2}
20	9.77	75,9 ± 0,9	0,72	0,55
30	8.89	86,5 ±0,8	0,64	0,56
40	9.53	92,7 ±0,9	0,72	0,67
50	9.94	96,6 ±1,1	0,88	0,85
60	9.94	97,0 ±1,3	1.05	1.01

70	9.70	94,3 ±1,2	0,96	0,91

Согласно данным, представленным в таблице 1, установлено, что температура оказывает существенное влияние на процесс синтеза кобальт(II)фосфовольфрамата. При повышении температуры от 20 до 50–60 °C наблюдается увеличение выхода синтезируемого соединения и улучшение условий формирования фосфовольфраматного ионного ассоциата. Дальнейшее повышение температуры не приводит к существенному увеличению выхода продукта. На основании полученных результатов в качестве оптимального температурного интервала синтеза $Co_3[PW_{12}O_{40}]_2 \cdot nH_2O$ выбран диапазон 50–60 °C. Для подтверждения состава синтезированного фосфовольфраматного электроактивного соединения, предназначенного для кобальт-селективного электрода, был проведён элементный анализ. При расчёте теоретического элементного состава в качестве исходных формул рассматривались безводные формы соответствующих соединений. Теоретические значения содержания кобальта, фосфора и вольфрама рассчитывали исходя из стехиометрического состава синтезированного соединения $Co_3[PW_{12}O_{40}]_2$. Экспериментальное определение элементного состава проводили с использованием комплекса аналитических методов, включающего гравиметрический, фотоколориметрический и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Применение нескольких независимых методов позволило повысить достоверность установления химического состава полученного электроактивного соединения. Полученные экспериментальные значения содержания основных элементов сопоставляли с теоретически рассчитанными значениями. Результаты элементного анализа представлены в таблице 2. Сопоставление теоретических и экспериментальных данных позволяет оценить соответствие фактического состава синтезированного соединения предполагаемой стехиометрической формуле и подтвердить образование кобальтсодержащего фосфовольфраматного ионофора.

Таблица 2

Экспериментально определенные и теоретически рассчитанные значения элементного состава синтезированных электроактивных веществ

Задача выполнена	Компоненты			
	Ион металла	Фосфор	Вольфрам (молибден)	Кислород
Co 3 [P (W 3 O 1 0) 4] 2				
Рассчитано , %	2.9 8	1, 04	74.40	21 , 60
Выявлено , %	2.83	0,99	70.54	25.07
Итак , 3 [R (Mo 3 O 10) 4]				
Рассчитано , %	4, 63	1.62	6 0 , 30	33.50
Выявлено , %	4.27	1.50	55.61	37.8

Сравнение расчётных и экспериментально определённых значений элементного состава электроактивного соединения, представленных в таблице 2, показывает хорошее соответствие полученных результатов теоретически рассчитанным значениям. Полученные данные подтверждают соответствие состава синтезированного ионофорного соединения предполагаемой стехиометрической формуле $\mathbf{Co_3[PW_{12}O_{40}]_2 \cdot nH_2O}$.

Для дополнительного подтверждения химического состава и изучения структуры синтезированного электроактивного соединения были использованы современные инструментальные методы анализа. Элементный состав определяли комплексом независимых методов, включающим рентгенофлуоресцентный (РФА), фотоколориметрический и гравиметрический анализы. Комплексное применение указанных методов позволило повысить достоверность идентификации и количественной оценки основных компонентов синтезированного ионофора.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на спектрометре **Rigaku NEX-DE**. В спектре синтезированного кобальт(II)фосфовольфрамата были зарегистрированы характерные аналитические линии элементов **P, W и Co**,

что подтверждает наличие фосфора, вольфрама и кобальта в составе полученного соединения. Наиболее интенсивные аналитические линии соответствуют вольфраму, что связано с его высоким содержанием в составе фосфовольфраматного аниона $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$. Наличие характерных линий фосфора подтверждает присутствие фосфатного фрагмента в структуре гетерополисоединения. Регистрация аналитических линий кобальта свидетельствует о присутствии катионов $\mathbf{Co^{2+}}$ в составе синтезированного ионного ассоциата.

Таким образом, результаты рентгенофлуоресцентного анализа в совокупности с данными гравиметрического и фотоколориметрического определения подтверждают формирование кобальтсодержащего фосфовольфраматного соединения и согласуются с предполагаемым составом $\mathbf{Co_3[PW_{12}O_{40}]_2 \cdot nH_2O}$. Полученные результаты служат основанием для дальнейшего исследования структурных и электрохимических характеристик данного ионофора и его применения в составе ионоселективной мембраны для определения ионов Co^{2+}.

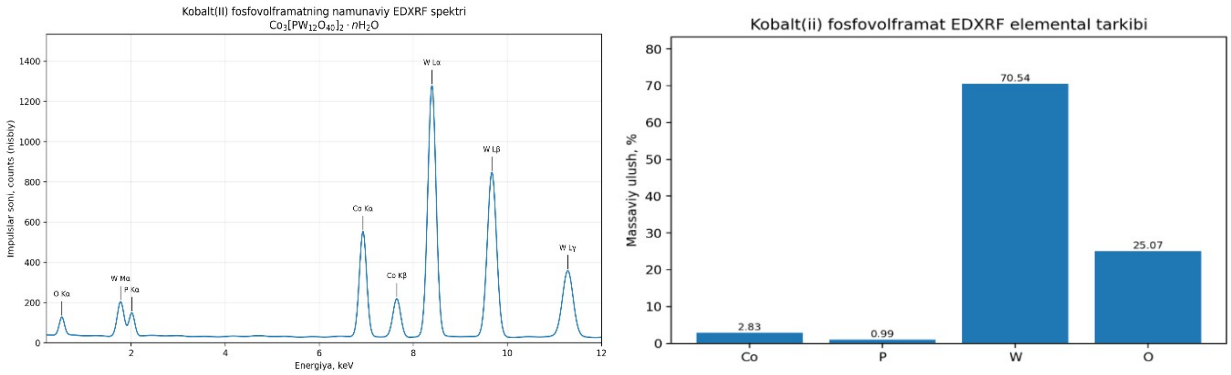


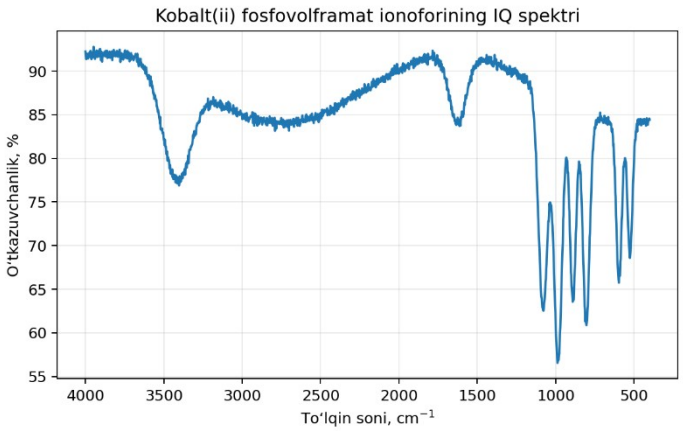
Рисунок 1. Кобальт (II) в фосфовольфрамате методом РФ . элемент состав .

Для подтверждения формирования фосфовольфраматного аниона типа Кеггина и идентификации синтезированного электроактивного соединения был проведён анализ его ИК-спектра. ИК-спектроскопия является одним из основных методов подтверждения сохранения структурного каркаса гетерополисоединений типа Кеггина.

В ИК-спектре синтезированного кобальт(II)фосфовольфрамата наблюдаются характерные полосы поглощения, соответствующие основным типам колебаний в структуре аниона $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$. Согласно литературным данным, для фосфовольфраматов типа Кеггина диагностическими являются полосы, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связей **P–O, W=O и W–O–W**.

Полоса в области **1077–1080 см$^{-1}$** соответствует валентным колебаниям связи **P–O**, характеризующей центральный фосфатный тетраэдр. Интенсивная полоса около **984 см$^{-1}$** связана с валентными колебаниями терминальных связей **W=O**. Полосы поглощения в областях около **889 и 804 см$^{-1}$** относятся к колебаниям мостиковых связей **W–O–W**, формирующих каркас структуры Кеггина.

Наличие указанных характерных полос в ИК-спектре синтезированного соединения согласуется с литературными данными для фосфовольфраматов типа Кеггина и подтверждает сохранение структурного фрагмента $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ в составе полученного кобальт(II)фосфовольфрамата. Таким образом, результаты ИК-спектроскопического исследования совместно с данными элементного и рентгенофлуоресцентного анализа подтверждают образование целевого электроактивного ионофорного соединения.



Картина 2. Фосфорольфрамат кобальта (II) ИК- спектр ионофора .

В ИК-спектре синтезированного кобальт(II)фосфовольфрамата наблюдается полоса поглощения около **1080 см$^{-1}$**, относящаяся к валентным

колебаниям связи **P–O** центрального фосфатного тетраэдра. Интенсивная полоса в области **984 см$^{-1}$** соответствует валентным колебаниям терминальной связи **W=O**. Полосы около **889 и 804 см$^{-1}$** обусловлены колебаниями мостиковых связей **W–O–W**, характерных для структуры фосфовольфраматного аниона типа Кеггина. Широкие полосы поглощения в областях около **3420 и 1625 см$^{-1}$** связаны соответственно с валентными и деформационными колебаниями групп **O–H** молекул кристаллизационной воды. Наличие указанных полос подтверждает присутствие связанной воды в составе синтезированного соединения и согласуется с предполагаемой гидратированной формой кобальт(II)фосфовольфрамата.

Таким образом, совокупность характерных полос в области 400–1200 см$^{-1}$ подтверждает наличие фосфовольфраматного каркаса типа Кеггина, тогда как полосы в области 1625–3420 см$^{-1}$ указывают на присутствие молекул воды в структуре синтезированного соединения.

Заключение

В результате проведённых исследований разработана ионоселективная мембрана для потенциометрического определения ионов Co^{2+} в многокомпонентных сложных смесях. Установлены оптимальный состав мембранной композиции и условия синтеза электроактивного кобальтсодержащего фосфовольфраматного ионофора. С использованием комплекса современных аналитических методов исследованы элементный состав, структурные и физико-химические характеристики синтезированного ионофорного соединения. Результаты рентгенофлуоресцентного, гравиметрического, фотоколориметрического и ИК-спектроскопического анализа подтвердили формирование кобальт(II)фосфовольфраматного соединения и наличие характерного фосфовольфраматного каркаса типа Кеггина. На основе разработанного ионофора и ПВХ-мембранной композиции изготовлен лабораторный прототип кобальт-селективного ионоселективного электрода. Установлено, что разработанная мембрана

характеризуется высокой чувствительностью к ионам Co^{2+}, а потенциометрический отклик имеет линейную зависимость от концентрации определяемого иона в диапазоне **10^{-1}–10^{-5} моль/л**. Полученные результаты показывают перспективность использования синтезированного фосфовольфраматного ионофора в составе ионоселективных мембран для селективного потенциометрического определения ионов кобальта в многокомпонентных объектах.

Литература

1. Смирнова А.Л., Хитрова В.Л., Шваке А. Мембраны для ионоселективных. электроды, содержащие нейтральный проводник и антизагрязняющее покрытие знак заряда ионогенные группы // Ионный обмен и ионометрия (сборник Статей) - 2000 Т. 10.- С. 201-214.

2. Цереса А., Сокальски Т. , Претш Э. Влияние ключевых параметров на нижний предел Предел обнаружения и функция отклика полимерной мембраны, селективной по отношению к растворителю. электроды // J. Electroanalyt . Chem.- 2001,- V. 501, N1P. 70-76.

3. Матвейчук Ю.В. Применение $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$ - селективный Электроды в анализе природных объектов и продуктов питания / Ю.В. Матвейчук , Е.М. Рахманько // Журнал. аналит. химия – 2016 – Т. 71, № 5 – С.513−518. DOI: 10.7868/S0044450216030075.

4. Харитонов С.В. Электрохимические характеристики ионообмен мембрана, s elektivnyx к мое имя сульфаниламидникс п репаратов //Электрохимия.- 2001.- Т. 37, № 12.- С. 1490-1495.

5. Матвейчук Ю.В. Новые пленочные молибдат - и тунгфрамат селективные электроды и основания высших ChAS с различной стерической доступностью обменного центра/Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, В.В. Джилко // Метод объект химический анализ. −2017–Т.12, № 1–С.24–30. DOI:10.17721/moca.2017.24-30.