

ІОНОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФТОРИД-ІОНІВ У ВОДАХ І РОЗЧИНАХ КУХОННОЇ СОЛІ З ВИКОРИСТАННЯМ УЛЬТРАЗВУКУ

О.І. Юрченко, І.Р. Шевченко, Л.В. Бакланова, Т.В. Черножук, О.М. Бакланов

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Україна

Анотація

Вивчено використання ультразвуку при іонометричному визначенні фторид-іонів у водах та розчинах кухонної солі з використанням попередньої обробки розчину ультразвуком. Експериментально встановлено оптимальні параметри ультразвуку – частота 18-44 кГц, інтенсивність ≥ 10 Вт/см² протягом ≥ 1 хв. Показано, що попередня обробка розчину ультразвуком знайдених параметрів призводить не тільки до очистки електроду від плівок органічних речовин, але і до збільшення величини аналітичного сигналу фторид-іонів, розширення лінійної області градуального графіку з 10^{-5} до $3,5 \cdot 10^{-7}$ М, скорочення часу відгуку електрода в розчинах, що містять 10^{-5} М іонів фтору з 10-12 хв до 2-3 хв. Показано, що знайдені експериментальні факти можна пояснюють структурними змінами розчинів під впливом ультразвуку. Розроблено методику визначення вмісту фторид-іонів у розчинах кухонної солі та водах. Межа виявлення фторид-іонів у водах склала 0,007 мг/л, у кухонній солі – $1,2 \cdot 10^{-5}$ %.

Ключові слова: фторид-іони, іонометричне визначення, кухонна сіль, вода, ультразвук, відносне стандартне відхилення, електрод.

1. Вступ

Присутні в мінералізованих водах, розсолах та розчинах кухонної солі басейнового та озерного засобів виробництва розчинні органічні сполуки заважають кількісному іонометричному визначенню фторид-іонів через утворення з фторидами електронейтральних комплексних сполук. Крім того, розчинні органічні сполуки утворюють на поверхні мембран іоноселективних електродів міцні плівки [1-4]. У зв'язку з цим, фтор видаляють відгоном або переводять його органічні сполуки у електроактивні з'єднання через їхнє руйнування хімічними (кип'ятіння з амонію персульфатом протягом години) та фізичними (мікрохвильове та ультрафіолетове випромінювання, дія ультразвуку) методами [2,3]. Через меншу трудомісткість процесу та кращі метрологічні характеристики отриманих результатів аналізу найбільше розповсюдження отримало руйнування розчинених органічних речовин фізичними методами [5-7].

Нами запропоновано використання ультразвуку для руйнування розчинених органічних речовин свинцю, міді, кадмію, ртуті та арсену у водах, розсолах та розчинах кухонної солі [1, 7]. При визначенні свинцю, міді, кадмію, ртуті та арсену, використання ультразвуку для руйнування розчинених органічних речовин дозволило у порівнянні з використанням інших фізичних методів значно покращити метрологічні характеристики отриманих результатів аналізу через більшу стабільність та ефективність дії ультразвуку у порівнянні з іншими фізичними методами [7, 8].

Запропонована робота присвячена використанню ультразвуку при іонометричному визначенні фторид-іонів у водах і розчинах кухонної солі.

2. Експериментальна частина

Застосовували іоноселективні електроди EF-VI з крутизою електродної функції (47 ± 2) мВ/рF. Як

електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЕВЛ-1МЗ. Різницю потенціалів індикаторного та електрода порівняння вимірювали іономером універсальним ЕВ-74. Визначення проводили в реакторі з водяною сорочкою місткістю 50 мл, підтримували температуру за допомогою термостата в межах $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Використовували ультразвуковий диспергатор УЗДН-1М з набором магнітострикційних випромінювачів.

Всі розчини готували на бідистильованій воді із препаратів кваліфікації не нижче х.ч. Як фоновий електроліт при аналізі вод використовували стандартний електроліт за ДСТУ 4386 (рН $5,0 \pm 0,2$). (Відповідно до п.4.3.3 ДСТУ 4386 фоновий електроліт у 500 мл містить 52 г ацетату натрію, 29,2 г хлориду натрію, 3 г цитрату натрію, 0,3 г трилону Б та 8 мл оцтової кислоти.).

При аналізі розсолів і розчинів кухонної солі фоновим електролітом служив сам розчин кухонної солі з концентрацією хлориду натрію 1 М, підкислений соляною кислотою до рН 5 і містив в 1 л 0,6 г трилону Б. Серію стандартних розчинів готували шляхом послідовного розведення розчину, що містить 0,1 моль/л натрію фториду. Вимірювання проводили при рН 5-8 відповідно до рекомендацій, викладених в [1].

Послідовність проведення дослідів була наступною: в реактор поміщали 20 мл аналізованого розчину і 10 мл фонового електроліту; при аналізі кухонної солі та розсолів брали 30 мл 1 М розчину хлориду натрію, вводили 0,6 г/л трилону Б і підкисляли соляною кислотою до рН 5. Занурювали електроди та отриманий розчин обробляли ультразвуком частотою 14-47 кГц, інтенсивністю 1-12 Вт/см² протягом 0,5-3 хв і вимірювали різницю потенціалів

Також вимірювали різницю потенціалів в аналізованих розчинах після руйнування органічних сполук кип'ятінням з персульфатом амонію в

кислоту середовищі [1]. Паралельно проводили визначення фторид-іонів спектрофотометричним методом з алізаринкомплексом [3].

Для вивчення впливу ультразвуку на величину аналітичного сигналу вимірювали потенціал фторидного електроду в мілівольтах у розчині бідистильованої води, що містить 10^{-4} моль/л фториду натрію (фон ДСТУ 4386) і в 1 М розчині хлориду натрію (з 10^{-4} моль/л натрію), підкисленого соляною кислотою до рН 5, що містить в 1 л 0,6 г трилону Б. Вивчення спільного впливу ультразвуку та органічних розчинників на величину аналітичного сигналу

проводили шляхом вимірювання потенціалу фторидного електроду в 10 % розчині етанолу згідно з рекомендаціями, викладеними в [10], з впливом і без впливу ультразвуку.

3. Результати та їх обговорення

Як виходить із результатів дослідів, що містяться у таблиці 1, кількісне іонометричне визначення фторид-іонів в розчинах кухонної солі без попередньої обробки розчину для переведення фторид-іонів в електрохімічно активні форми не є можливим.

Таблиця 1 – Результати визначення фторид-іонів у водах та кухонної солі

Об'єкт аналізу	Введено фторид-іонів, мг/л	Знайдено фторид-іонів, мг/л / Sr (n=6, p=0,95)	
		За запропонованою методикою	За фотометричною методикою [1]
Без руйнування органічних речовин			
Річкова вода, р.Солониця	0	0,243/0,066	0,314/0,035
	0,50	0,724/0,054	0,795/0,037
Геничеський солезавод	0	0,371/0,064	0,422/0,044
	0,50	0,850/0,063	0,930/0,046
Кухонна сіль, ДП «Артемсіль»	0	0,163/0,067	0,201/0,039
	0,50	0,642/0,057	0,712/0,044
З обробкою аналізованих проб кип'ятінням з персульфатом амонію в кислому середовищі			
Річкова вода, р.Солониця	0	0,383/0,091	0,402/0,072
	0,50	0,842/0,100	0,921/0,074
Геничеський солезавод	0	0,450/0,093	0,470/0,082
	0,50	0,901/0,111	0,910/0,080
Кухонна сіль, ДП «Артемсіль»	0	0,273/0,094	0,253/0,075
	0,50	0,742/0,102	0,760/0,080
З обробкою аналізованих проб дією ультразвуку			
Річкова вода, р.Солониця	0	0,410/0,065	0,430/0,052
	0,50	0,921/0,068	0,930/0,053
Геничеський солезавод	0	0,462/0,065	0,472/0,051
	0,50	0,940/0,069	0,965/0,045
Кухонна сіль, ДП «Артемсіль»	0	0,261/0,070	0,254/0,044
	0,50	0,742/0,074	0,762/0,060

Для переведення сполук фтору в електрохімічно активні форми запропоновано обробляти розчини кухонної солі ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю щонайменше 10 Вт/см² протягом 1 хв (рис. 1). Під дією ультразвуку змінюється структура розчинів [1], що призводить до зміни їх фізико-хімічних характеристик, зокрема густини, в'язкості, провідності [7]. Крім того, попередня обробка розчинів хлориду натрію ультразвуком інтенсивністю більше 5 Вт/см² викликає збільшення швидкості поширення ультразвуку залежно від концентрації (рис. 2), що також свідчить про структурні зміни в розчинах хлориду натрію, викликаних дією ультразвуку.

Встановлено також, що попередня обробка розчинів хлориду натрію та кухонної солі ультразвуком призводить до збільшення величини

аналітичного сигналу фторид-іонів, розширення лінійної області градуального графіка з 10^{-5} до $3,5 \cdot 10^{-7}$ М (табл.2), скорочення часу відгуку електроду в розчинах, що містять 10^{-5} М фторид-іонів з 10-12 хв до 2-3 хв (табл. 3). Вочевидь, що вищевикладені експериментальні факти можна пояснити лише структурними змінами розчинів під впливом ультразвуку [7].

Поліпшення метрологічних характеристик іонометричних вимірювань при використанні ультразвукової пробопідготовки, порівняно із застосуванням методів хімічного окиснення (табл. 1), можна пояснити не тільки зменшенням втрат обумовленого елемента і зменшенням забруднення розчинів, що використовуються, домішками із застосуванням реагентів, але і ультразвуковим очищенням електроду [7].

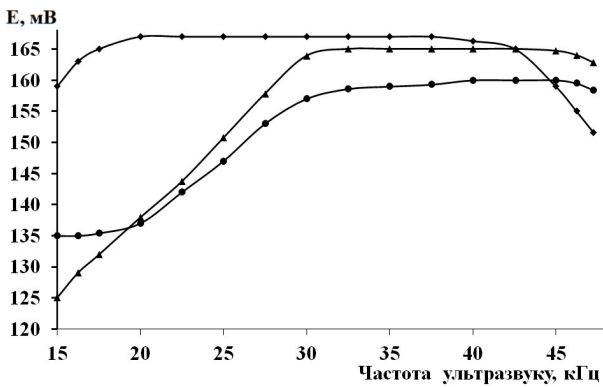


Рис. 1 – Залежність величини аналітичного сигналу фторид-іонів від частоти (1), інтенсивності (2) та часу впливу УЗ (3)

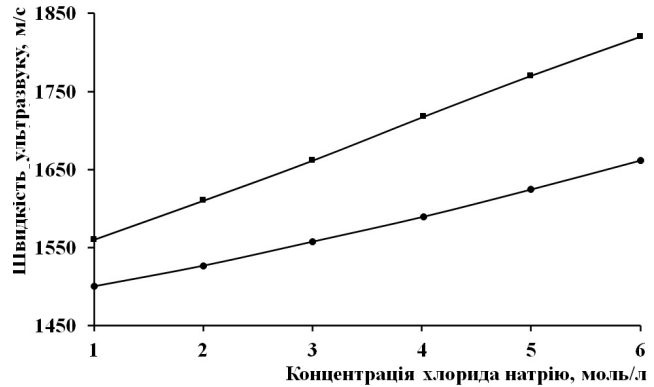


Рисунок 2 – Залежність швидкості поширення ультразвуку від концентрації хлориду натрію в розчинах (1 – розчин хлориду натрію, не оброблений ультразвуком; 2 – розчин хлориду натрію, оброблений ультразвуком)

Вплив ультразвуку на водно-етанольні розчини призводить лише до незначного підвищення чутливості визначення (рис. 3, табл. 2). При цьому, частота ультразвуку в діапазоні 18-44 кГц практично не впливає на величину аналітичного сигналу (табл.

2.), збільшення інтенсивності УЗ від 1 до 3 Вт/см² призводить до незначного зростання величини аналітичного сигналу, а підвищення понад 5 Вт/см² (табл. 2) – до його зниження, що пов'язано, вочевидь, з руйнуванням етанолу під впливом ультразвуку [7, 9].

Таблиця 2 – Вплив ультразвуку на величину аналітичного сигналу фторид-іонів

Величина аналітичного сигналу, мВ							
Частота УЗ, кГц	З дією ультразвуку						Без УЗ
	Інтенсивність ультразвуку, Вт/см ²						
	1	3	5	6	10	12	
Фон – 1 М цитратний буферний розчин							
18	139	150	168	170	169	171	141
22	139	148	168	167	171	170	141
44	137	136	166	167	168	171	141
47	132	133	157	160	166	165	141
Фон – 1 М розчин хлориду натрію							
18	150	156	160	161	162	161	132
22	148	156	158	160	160	161	132
44	144	154	156	157	160	161	132
47	142	147	153	154	155	157	132
Фон – 1 М цитратний буферний розчин + етанол до 10 %							
18	185	190	165	167	171	171	181
22	185	190	165	167	170	171	181
44	183	187	165	166	171	170	181
47	184	188	159	161	164	166	181
Фон – 1 М розчин хлориду натрію + етанол до 10 %							
18	180	181	161	161	161	161	177
22	180	181	160	160	161	161	177
44	181	181	161	156	156	160	177
47	179	178	157	153	153	156	177

Представлені усереднені результати шести дослідів. Час дії УЗ 1 хв. Концентрація фториду натрію 10⁻⁴ моль/л. Таким чином, в результаті проведених досліджень показано, що застосування ультразвуку в

іонометрії сприяє підвищенню експресності, чутливості та поліпшенню відтворюваності результатів аналізу.

Межа виявлення фторид-іонів у водах складала 0,007 мг/л, у кухонній солі – 1,2×10⁻⁵ %.

Таблиця 3 – Вплив ультразвукової обробки розчинів на час відгуку електроду EF-YI

Склад розчинів	Час відгуку електроду EF-YI, хв.
Без попередньої обробки ультразвуком	
Стандартний електроліт по ДСТУ 4386 (СЕ); 10^{-5} М NaF СЕ и 10^{-4} М NaF	10 4
Хлорид натрію 1 моль/л, що містить 0,6 г трилону Б, 10^{-5} М NaF, підкислений соляною кислотою до рН 5	12
Хлорид натрію 1 моль/л, який містить 0,6 г трилону Б, 10^{-4} М NaF, підкислений соляною кислотою до рН 5	6
З попередньою обробкою ультразвуком	
Стандартний електроліт по ДСТУ 4386 (СЕ); 10^{-5} М NaF СЕ и 10^{-4} М NaF	4 2
Хлорид натрію 1 моль/л, що містить 0,6 г трилону Б, 10^{-5} М NaF, підкислений соляною кислотою до рН 5	5
Хлорид натрію 1 моль/л, який містить 0,6 г трилону Б, 10^{-4} М NaF, підкислений соляною кислотою до рН 5	3

Методика визначення фторид-іонів у водах. До реактора з водяною сорочкою, що дозволяє підтримувати температуру (20 ± 1) °С, доливають 20 мл досліджуваної води, 10 мл ацетатно-цитратного буферного розчину з рН $(5,0 \pm 0,2)$, занурюють електроди та впливають УЗ – частотою 22 кГц, інтенсивністю 5 Вт/см² протягом 1 хв. Визначають значення потенціалу, що встановився в мілівольтах. Далі за градувальним графіком знаходять величину рF, а потім рF перераховують у міліграмах на літр.

Методика визначення фторид-іонів у розчинах кухонної солі. До реактора з водяною сорочкою, що дозволяє підтримувати температуру (20 ± 1) °С, доливають 20 мл досліджуваного 1 М розчину кухонної солі, занурюють електроди та впливають УЗ – частотою 22 кГц, інтенсивністю 5 Вт/см² протягом 1 хв. Визначають значення потенціалу, що встановився в мілівольтах. Далі за градувальним графіком знаходять величину рF, а потім рF перераховують у міліграмах на літр

4. Висновок

Вивчено використання ультразвуку при іонометричному визначенні фторид-іонів у водах та розчинах кухонної солі з використанням попередньої обробки розчину ультразвуком. Експериментально встановлені оптимальні параметри ультразвуку – частота 18... 44 кГц, інтенсивність ≥ 10 Вт/см² протягом часу ≥ 1 хв. Показано, що попередня обробка розчину ультразвуком знайдених параметрів призводить не тільки до очистки електроду від плівок органічних речовин, але і до збільшення величини аналітичного сигналу фтору, розширення лінійної області градувального графіка з 10^{-5} до $3,5 \cdot 10^{-7}$ М, скорочення часу відгуку електроду в розчинах, що містять 10^{-5} М іонів фтору з 10-12 хв до 2-3 хв. Показано, що знайдені експериментальні факти можна пояснюють структурними змінами розчинів під впливом ультразвуку. Розроблена методика визначення вмісту фторид-іонів у розчинах кухонної солі та водах.

Межа виявлення фторид-іонів у водах складала 0,007 мг/л, у кухонній солі – $1,2 \cdot 10^{-5}$ %.

Список літератури

1. Юрченко О.І., Черножук Т.В., Пателаймонов А.В., Бакланова Л.В., Бакланов О.М. Аналітична хімія кухонної солі, розсолів та високо мінералізованих вод: монографія. Харків: Вид. ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2023. 298 с.
2. Unified methods of water analysis. Ed. Yu.Yu.Lurie - 2nd ed., corrected - M., "Chemistry", 1973 - 376 p.
3. W John Williams Handbook of Anion Determination October 22, 2013; Length, 622 pages. ISBN: 9781483176741
4. Massoud Amanlou, Maedeh Hosseinpour, Homa Azizian Determination of Fluoride in the Bottled Drinking Waters in Iran. *Iran J Pharm Res.* 2010 Winter; 9(1):37–42. PMID: 24363704 PMID: PMC3869560
5. Joaquim A. Nóbrega, George L. Donati Microwave-Assisted Sample Preparation for Spectrochemical Analysis *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation. New York. 2024.345 p.* DOI:10.1002/9780470027318.a9185.pub2
6. Franz Hallwirth An improved digestion coil arrangement for high-pressure microwave-assisted flow digestion (2023) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* 38(11) DOI:10.1039/D3JA00242J
7. Oleg Yurchenko, Alexander Baklanov, Tatyana Chernozhuk Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analyses and technology of brains and sodium chloride solutions. Lambert academic publishing (2021) 185.
8. H. M. Kingston, Lois. B. Jassie Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice (ACS Professional Reference Book). American Chemical Society 1998. 345 p. ISBN-13978-0841214507
9. Yurchenko O.I., Chernozhuk T.V., Baklanov A.N., Cherginets V.L. Sonoluminescence Spectroscopy for the Analysis of Natural Brine. *Analytical Letters.* 2023. 3, P. 1-7. <https://doi.org/10.1080/00032719.2023.2273906>
10. Midgley D., Torrens K. Potentiometric analysis of water, *New York*, 1983, 516 p.

Надійшла (Received) 27.10.2024

Прийнята до друку (accepted for publication) 21.11.2024

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ/ABOUT THE AUTHORS

Юрченко Олег Іванович – зав. кафедри хімічної метрології ХНУ імені В.Н. Каразіна, д.х.н., професор, e-mail: yurchenko@karazin.ua, ORCID: 0000-0002-7117-4556

Yurchenko Oleh Ivanovych – head of Department of Chemical Metrology of KhNU named after V.N. Karazina, DSc (chemistry), professor, e-mail: yurchenko@karazin.ua, ORCID: 0000-0002-7117-4556

Шевченко Іван Романович – аспірант кафедри хімічної метрології ХНУ імені В.Н. Каразіна, e-mail: i.shevchenko@karazin.ua, ORCID: 0009-0002-6944-4016

Shevchenko Ivan Romanovych – postgraduate student of Department of Chemical Metrology of the KhNU named after V.N. Karazin, e-mail: i.shevchenko@karazin.ua, ORCID: 0009-0002-6944-4016

Бакланова Лариса Володимирівна – доц. кафедри освітніх технологій та охорони праці ХНУ імені В.Н. Каразіна, к.х.н., доцент, e-mail: l.baklanova@karazin.ua, ORCID: 0000-0002-2051-0492

Baklanova Larisa Volodymyrivna – associate professor of Department of Educational Technologies and Labor Protection of V.N. Karazina, Ph.D., associate professor, e-mail: l.baklanova@karazin.ua, ORCID: 0000-0002-2051-0492

Черножук Тетяна Василівна – доц. кафедри неорганічної хімії ХНУ імені В.Н. Каразіна, к.х.н., доцент, e-mail: t.chernohyk@karazin.ua, ORCID: 0000-0001-5580-7838

Chernozhuk Tetyana Vasylivna – associate professor Department of Inorganic Chemistry of KhNU named after V.N. Karazina, PhD, associate professor, e-mail: t.chernohyk@karazin.ua, ORCID: 0000-0001-5580-7838

Бакланов Олександр Миколайович – проф. кафедри хімічної метрології ХНУ імені В.Н. Каразіна, д.х.н., професор, e-mail: o.baklanov@karazin.ua, ORCID: 0000-0001-9396-5204

Baklanov Oleksandr Mykolayovych – prof. Department of Chemical Metrology of KhNU named after V.N. Karazina, PhD, professor, e-mail: o.baklanov@karazin.ua, ORCID: 0000-0001-9396-5204

Ionometric determination of fluoride ions in water and solutions of table salt using ultrasound

O.I. Yurchenko, I.R. Shevchenko, L.V. Baklanova, T.V. Chernozhuk, O.M. Baklanov

Abstract

The use of ultrasound in the ionometric determination of fluoride ions in water and kitchen salt solutions with the use of preliminary ultrasound treatment of the solution was studied. Experimentally established optimal parameters of ultrasound - frequency 18-44 kHz, intensity ≥ 10 W/cm² for a time ≥ 1 min. It is shown that pretreatment of the solution with ultrasound of the parameters found leads not only to the cleaning of the electrode from films of organic substances, but also to an increase in the magnitude of the analytical fluoride ions signal, an expansion of the linear region of the calibration graph from 10^{-5} to $3.5 \cdot 10^{-7}$ M, a reduction response time of the electrode in solutions containing 10^{-5} M fluorine ions from 10-12 min to 2-3 min. It is shown that the found experimental facts can be explained by structural changes of solutions under the influence of ultrasound. A technique for determining the content of fluoride ions in common salt solutions and water has been developed.

The detection limit of fluoride ions in water was 0.007 mg/l, in table salt – $1.2 \cdot 10^{-5}\%$.

Key words: fluoride ions, ionometric determination, kitchen salt, water, ultrasound, relative standard deviation, electrode.