БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Матвейчук Юлия Владимировна

УПРАВЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ АНИОНАМ, НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТЬЮ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА

02.00.02 – аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Нижний Новгород – 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 9
ВВЕДЕНИЕ 11
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ 16
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ «ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В РАЗРАБОТКЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ» 27
1.1 Методы определения цинка, кобальта и двухзарядных неорганических анионов 27
1.1.1 Молекулярно-абсорбционные методы определения 27
1.1.2 Оптические методы определения 29
1.1.3 Хроматографическое определение неорганических анионов 29
1.1.4 Электрохимические методы определения 30
1.1.4.1 Вольтамперометрическое определение 30
1.1.4.2 Капиллярный электрофорез 32
1.1.5 Краткий обзор мировых разработок ионоселективных электродов 32
1.2 Обзор электродов, обратимых к сульфат-, тетратиоцианатоцинкат-, тетратиоцианатокобальтат-ионам, на основе высших четвертичных аммониевых солей с различной стерической доступностью обменного центра 47
1.2.1 Ионоселективные электроды, обратимые к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта 47
1.2.2 Обзор сульфат-селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей с различной стерической доступностью обменного центра 52
1.2.3 Особенности ионной ассоциации анионов с высшими четвертичными аммониевыми солями 57
1.2.4 Пути управления селективностью электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей 62

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1 72
ГЛАВА 2 МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 74
2.1 Используемые реактивы и приборы 74
2.1.1 Компоненты мембран ионоселективных электродов 75
2.2 Очистка высших четвертичных аммониевых солей от примесей аминного характера и других неэлектролитов 78
2.2.1 Методика экстракционно-фотометрического определения содержания основного вещества в высших четвертичных аммониевых солях и примесей аминного характера 78
2.2.2 Методика титриметрического определения содержания основного вещества в высших четвертичных аммониевых солях 80
2.2.3 Методика очистки высших четвертичных аммониевых солей 81
2.2.3.1 Методика очистки 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриметильной четвертичной аммониевой соли 81
2.2.3.2 Методика очистки 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтрибутильной четвертичной аммониевой соли 82
2.2.3.3 Методика очистки 5(1,2,3-трилаурилокси)тетраоксиэтилбензил-триметильной четвертичной аммониевой соли 83
2.3 Изготовление ионоселективных электродов 84
2.3.1 Приготовление мембранной композиции 84
2.3.2 Подготовка ионоселективных электродов к работе 85
2.4 Методики определения аналитических характеристик электродов 88
2.5 ИК-спектрометрическое исследование водных растворов тиоцианатов *d*-металлов 92
2.6 Референтные методы определения цинка, кобальта, тиоцианат-, сульфит-, сульфат-, селенат- и гидрокарбонат-ионов в реальных объектах 93
2.7 Методика экстракционной очистки пикриновой кислоты 94
2.8 Методики изучения экстракции трифторацетофенона и его производных в системе гексан-вода хроматографическим и УФ-спектрофотометрическим

методами 97
2.9 Методика изучения гидратации трифторацетофенона и его производных методом УФ-спектрофотометрии 99
2.10 Физико-химическая характеристика гептилового эфира *п*-трифторацетилбензойной кислоты и его гидратной формы 100
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2 102
ГЛАВА 3 ИОНОСЕЛЕКТИВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ СО СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫМ ОБМЕННЫМ ЦЕНТРОМ, ОБРАТИМЫЕ К ТИОЦИАНАТНЫМ КОМПЛЕКСАМ ЦИНКА И КОБАЛЬТА 104
3.1 Молекулярная экстракция тиоцианатных комплексов цинка и кобальта пластификаторами мембран ионоселективных электродов 104
3.2 Влияние природы пластификатора, концентрации лигандов и стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на предел обнаружения для электродов, обратимых к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта 107
3.3 ИК-спектрометрическое исследование водных растворов тиоцианатов *d*-металлов 110
3.4 Селективность электродов, обратимых к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта 119
3.4.1 Предел обнаружения и наклон лигандной функции электродов, обратимых к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта 122
3.4.2 Селективность $Co(NCS)_4^{2-}$- и $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов к тиоцианат-ионам 125
3.5 Тиоцианат-селективный электрод 131
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3 132
ГЛАВА 4 ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ СО СТЕРИЧЕСКИ ДОСТУПНЫМ ОБМЕННЫМ ЦЕНТРОМ, ОБРАТИМЫЕ К

ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ 135
4.1 Сульфат-селективный электрод 135
4.2 Карбонат-селективный электрод 136
4.3 Селенат-селективный электрод 139
4.4 Селенит-селективный электрод 141
4.5 Сульфит- и тиосульфат-селективные электроды 142
4.6 Молибдат- и вольфрамат-селективные электроды 144
4.7 Гидрофосфат-селективный электрод 146
4.8 Сульфид- и тетратионат-селективные электроды 147
4.9 Влияние размера двухзарядного неорганического аниона на аналитические характеристики ионоселективных электродов 150
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4 153
ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НЕЙТРАЛЬНОГО ПЕРЕНОСЧИКА НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ 154
5.1 Обоснование выбора нейтрального переносчика из числа производных трифторацетофенона 154
5.2 Карбонат-селективные электроды 162
5.2.1 Влияние концентрации нейтрального переносчика и природы четвертичной аммониевой соли на аналитические характеристики карбонат-селективных электродов 162
5.2.2 Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики карбонат-селективных электродов 166
5.3 Сульфат-селективный электрод 168
5.3.1 Влияние концентрации нейтрального переносчика на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов 168
5.3.2 Влияние природы высших четвертичных аммониевых солей на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов 169

5.3.3 Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов 169
5.4 Селенат-селективный электрод 171
5.5 Селенит-селективный электрод 175
5.6 Гидрофосфат-селективный электрод 177
5.7 Молибдат- и вольфрамат-селективные электроды 180
5.7.1 ИК-спектроскопическое исследование состояния молибдат- и вольфрамат-ионов в водном растворе 183
5.8 Сульфит-селективный электрод 188
5.9 Влияние размера двухзарядных неорганических ионов на аналитические характеристики сульфат-, сульфит-, тиосульфат-, сульфид-, тетратионат-селективных электродов 189
5.10 Время жизни электродов, содержащих нейтральный переносчик – гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты 195
5.10.1 ИК-спектроскопическое исследование мембран, содержащих гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты или его гидратную форму 196
5.10.2 Исследование времени жизни сульфат-, сульфид-, гидрофосфат-селективных электродов 198
5.11 Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики ионоселективных электродов 203
5.12 Ионоселективные электроды на основе поливинилхлорида, модифицированного *п*-трифторацетилбензоатными фрагментами 205
5.12.1 ИК-спектрометрическое исследование модифицированного поливинилхлорида и мембран на его основе 206
5.12.2 Аналитические характеристики ионоселективных электродов на основе модифицированного поливинилхлорида 208
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5 211
ГЛАВА 6 ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ

ЭЛЕКТРОДОВ В АНАЛИЗЕ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ 214
6.1 Методика определения гидрокарбонат-ионов в минеральной воде 214
6.2 Методика определения сульфит-ионов в сухофруктах 216
6.3 Методика определения сульфит-ионов в виноматериале 217
6.4 Методика определения сульфат-ионов в минеральной воде 217
6.5 Методика определения селена в бразильских орехах 219
6.6 Применение тетратиоцианатоцинкат- и тетратиоцианатокобальтат-селективных электродов в анализе различных объектов 220
6.6.1 Определение содержания цинка и кобальта в отходах химических производств 221
6.6.2 Методика определения цинка и кобальта в водных объектах методом градуировочного графика 223
6.6.3 Методика определения цинка и кобальта в сточных водах отделения гальваники центрального ремонтного цеха ремонтно-механического производства ОАО «Могилевхимволокно» 224
6.6.4 Методика определения цинка и кобальта в молоке методом градуировочного графика 226
6.6.5 Определение содержания цинка и кобальта в пищевых продуктах и почве методом стандартных добавок 227
6.6.5.1 Пробоподготовка почвы для определения подвижного цинка и кобальта 227
6.6.5.2 Пробоподготовка пива для определения цинка и кобальта 228
6.6.5.3 Минерализация образцов сыра, свеклы и картофеля 228
6.6.5.4 Методика выполнения анализа методом прямой потенциометрии в варианте метода стандартных добавок 229
6.6.6 Определение содержания тиоцианат-ионов в технологических растворах 231
6.6.7 Определение тиоцианат-ионов в слюне 233
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6 233
ВЫВОДЫ 234
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 238

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ (АВТОРА) 267
ПРИЛОЖЕНИЯ 280
Приложение А 280
Приложение Б 284
Приложение В 293
Приложение Г 295
Приложение Д 296
Приложение Е 299
Приложение Ж 305
Приложение З 314

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

АН – ацетонитрил

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия

1-БН – 1-бромнафталин

п-БТФАФ – *п*-бутилтрифторацетофенон

ГДТМА – бромид гексадецилтриметиламмония

ГДТОДА – бромид гексадецилтриоктадециламмония

ГЭ *п*-ТФАБК – гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты

ДБФ – дибутилфталат

ДДАЭ-*β*-ТДА – катион дидециламиноэтил-*β*-тридециламмония

ДДБ – дидецилфталат

ДМО – хлорид 2,3,4-*трис*(додецилокси)бензилдиметилоктиламмония

ДМТФАФ – 2,4-диметилтрифторацетофенон

ДМФА – диметилформамид

ДОМ (ММ) – хлорид 2,3,4-*трис*(додецилокси)бензилметилдиоктиламмония

ДТМА – бромид децилтриметиламмония

ДЦФБТМ – бромид 4-(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмония

ИСЭ – ионоселективный электрод

МТОА – хлорид метилтриоктиламмония

п-МТФАФ – *п*-метилтрифторацетофенон

НП – нейтральный переносчик

ПО – предел обнаружения

о-НФДЭ – *о*-нитрофенилдециловый эфир

(оксиэтил)$_2$ТМ – хлорид 3,4,5- *трис*(додецилокси)бензилдиоксиэтилтриметиламмония

(оксиэтил)$_3$ТМ – хлорид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриоксиэтилтриметиламмония

(оксиэтил)$_4$ТМ – хлорид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтетраоксиэтилтриметиламмония

ПВХ – поливинилхлорид

ПДК – предельно допустимая концентрация

ТБ – бромид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтрибутиламмония

ТБА – бромид тетрабутиламмония

ТБОДА – иодид трибутилоктадециламмония

ТГДА – бромид тетрагексадециламмония

ТГДДА – иодид тригептилдодециламмония

ТДА – хлорид тетрадециламмония

ТДДА – хлорид тетрадодециламмония

ТДМА – хлорид тридодецилметиламмония

ТКМА – хлорид трикаприлилметиламмония

ТЛ – бромид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтрилауриламмония

ТМ – бромид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриметиламмония или 2,3,4-*трис*(додецилокси)бензилтриметиламмония

ТМТФАФ – 2,4,6-триметилтрифторацетофенон

ТНОДА – иодид тринонилоктадециламмония

ТО – иодид 2,3,4-*трис*(додецилокси)бензилтриоктиламмония

ТОА – хлорид тетраоктиламмония

ТОД – бромид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриоктадециламмония

ТОДДА – бромид триоктилдодециламмония

ТОМА – хлорид триоктилметиламмония

ТФАБ-ПВХ, МПВХ – поливинилхлорид, модифицированный *п*-трифторацетилбензоатными группировками

ТФАФ – трифторацетофенон

ТЦ – бромид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтрицетиламмония

ТЭ – бромид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриэтиламмония

ЦТМА – бромид цетилтриметиламмония

ЧАС – четвертичная аммониевая соль

ЭАВ – электродоактивное вещество

$\lg K^{Pot}(i, j)$ – логарифм коэффициента потенциометрической селективности

$K^{Pot}(i, j)$ – коэффициент потенциометрической селективности

ВВЕДЕНИЕ

Ионометрия прочно вошла в практику аналитической химии, так как позволяет селективно определять содержание большого числа ионов в водных растворах, обеспечивая экспрессность анализа и простоту пробоподготовки. Ионоселективные электроды (ИСЭ) используются в анализе пищевых продуктов, биологических жидкостей, природных и сточных вод, почв, сплавов, удобрений, лекарственных препаратов, технологических растворов и др. Перспективными направлениями развития ионометрии являются: синтез новых материалов для изготовления ионоселективных мембран, расширяющих спектр определяемых ионов; улучшение селективности и чувствительности сенсоров.

Измерительным компонентом электрода является ионоселективная мембрана, состоящая из полимерной матрицы (поливинилхлорид), ионообменного вещества, пластификатора и при необходимости сольватирующей добавки. Однако в выполняющихся в настоящее время исследованиях практически отсутствует систематика и теоретическое объяснение выбора того или иного компонента мембран. Оптимизация состава мембран проводится в большинстве случаев методом подбора или вовсе отсутствует, если речь идет об ионообменнике.

Под руководством профессора Рахманько Е.М. еще в 1975 г. начата разработка ионоселективных электродов (ИСЭ), обратимых к различным металлокомплексным ($Au(CN)_2^-$, $Ag(CN)_2^-$, $TlCl_4^-$, $AuCl_4^-$, HgI_3^-, $HgBr_3^-$, $PdBr_3^-$, PdI_3^-, $CdBr_4^{2-}$, CdI_4^{2-}, BiI_4^- и др.), органическим (трихлорацетат-, пикрат-, динитрофенолят-ионы (Гулевич А.Л.)) и минеральным анионам (нитрат-ионы) на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС). Всего было исследовано более 100 анионов различной природы. Параллельно проводились исследования анионообменной экстракции (совместно с профессором Гулевичем А.Л.) перечисленных групп анионов с использованием в качестве экстрагентов ЧАС и различных сольватирующих добавок.

В работе [4] проводились исследования по влиянию природы ЧАС (тринонилоктадецильной (ТНОДА) и 2,3,4-*трис*-(додецилокси)бензил-

триоктиламмонийной (ТО)), а также изучена анионообменная экстракция ионов $Zn(NCS)_4^{2-}$ с помощью ТНОДА, ТО, хлоридами 2,3,4-*трис*(додецилокси)бензилметилоктиламмония (ДОМ), 2,3,4-*трис*-(додецилокси)бензилдиметилоктиламмония (ДМО), 2,3,4-*трис*-(додецилокси)бензилтриметиламмония (ТМ)) на селективность и предел обнаружения для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ.

До настоящего времени был разработан единственный $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ на основе трибутилоктадецильной ЧАС. Однако при анализе публикаций, где описаны $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ, $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ, были выявлены следующие недостаточно исследованные вопросы: влияние природы пластификатора, лигандная функция на фоне постоянной концентрации металла-комплексообразователя, селективность электродов к тиоцианат-ионам. Считалось практически невозможным селективное определение цинка и кобальта при совместном присутствии без их предварительного разделения. Не проводилось исследований по влиянию структуры ЧАС на аналитические характеристики $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ.

Исследования по совершенствованию $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и разработке нового $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ выполнены автором при работе над кандидатской диссертацией «Ионоселективные электроды для определения цинка и кобальта» (2013 год). В докторской диссертации уделяется внимание новым результатам по экспериментальному и теоретическому обоснованию взаимосвязи между способом координации ионов SCN^- с катионами *d*-металлов и селективностью $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ, а также их практическому применению (глава 6), расширенному изучению лигандной функции, особенно для $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ. Возобновление исследований по совершенствованию $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ обусловлено синтезом более стерически затрудненных ЧАС, чем ТНОДА, – бромидов R-триоктадециламмония (ТОД), R-трицетиламмония (ТЦ), R-трилауриламмония (ТЛ) [1–А; 2–А, с. 70–75, 79, 93–107, 108–127; 1–10; 11, с. 64–70, 73–80; 12–18].

Селективность ИСЭ, обратимых к гидрофильным анионам на основе ЧАС, подчиняется ряду Гофмейстера [19, 20, 21, с. 19]: $ClO_4^- > SCN^- > BF_4^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > Ac^- > SO_4^{2-} > F^- > H_2PO_4^- > C_2O_4^{2-} > HCO_3^- > HPO_4^{2-} > CO_3^{2-} > PO_4^{3-} > OH^-$.

Отличительной особенностью ЧАС является их низкая экстракционная способность по отношению к двухзарядным анионам, что объясняется сильной гидратируемостью последних и стерическими препятствиями со стороны длинноцепочечных углеводородных радикалов ЧАС, затрудняющих сближение двух катионов с такими анионами. В настоящее время в мировой практике по ионометрии недостаточно уделяется внимания вопросу влияния стерической доступности обменного центра (четвертичного атома азота), т.к. считается, что ЧАС – «неселективные ионофоры», которые обеспечивают только анионную функцию, в связи с чем применяется их ограниченный круг: тетраоктиламмония хлорид ($ТОА^+Cl^-$), тридодецилметиламмония хлорид ($ТДМА^+Cl^-$), тетрагексадециламмония бромид ($ТГДА^+Br^-$), тетрадодециламмония хлорид ($ТДДА^+Cl^-$), децилтриметиламмония бромид ($ДТМА^+Br^-$), цетилтриметиламмония бромид ($ЦТМА^+Br^-$), тетрабутиламмония бромид ($ТБА^+Br^-$) и др. [22–27],

В связи с вышесказанным, а также по мнению авторов [28–31], разработка надежных ИСЭ, обратимых к гидрофильным анионам, до сих пор не решенная задача. К настоящему времени синтезированы более стерически доступные ЧАС, чем ТМ, – бромид 4-(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмония и хлориды 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензил(оксиэтил)$_n$триметиламмония (n=2–4), т.е. группа ЧАС, у которых ароматический и обменный фрагменты удалены в пространстве [3–А, с. 186–192]. Синтез этих ЧАС обусловил не только разработку ИСЭ, обратимых к ионам CO_3^{2-}, HPO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, WO_4^{2-}, $S_4O_6^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, S^{2-}, но и совершенствование SO_4^{2-}-СЭ [3–А, с. 100–118, 121–131, 147–178].

Следует отметить, что практически отсутствуют разработки пленочных ИСЭ, обратимых к ионам S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} (известно только несколько пленочных SO_3^{2-}-СЭ, MoO_4^{2-}-СЭ, а также WO_4^{2-}-СЭ с кристаллическими мембранами). Разработка SO_3^{2-}-, S^{2-}-, $S_2O_3^{2-}$-, $S_4O_6^{2-}$-селективных электродов носит не столько непосредственный характер, сколько служит инструментом для ионометрического изучения влияния размера двухзарядного аниона на селективность соответствующих ИСЭ и их ПО, что не проводилось до настоящего времени [3–А, с. 116–118].

Использование и синтез большого числа новых ЧАС для выполнения данной работы обусловлен тем, что ЧАС с затрудненным обменным центром зарекомендовали себя как селективные ионофоры по отношению к крупным гидрофобным ионам – тиоцианатным комплексам цинка, кобальта, тетратионат-ионам [1–А, 2–А, с. 76–127], тогда как ЧАС с доступным обменным центром – ионофоры, которые использовались для изготовления мембран ИСЭ, обратимых к небольшим по размеру анионам [3–А, с. 100–118, 121–131, 147–178].

Впервые вопрос влияния стерической доступности обменного центра ЧАС поднялся на кафедре аналитической химии БГУ еще в 80-х гг. 20 века (работы Рахманько Е.М.). Позднее в работах Рахманько Е.М. и Егорова В.В. было обнаружено, что замена одного длинноцепочечного радикала в катионе ЧАС метильным радикалом приводит к возрастанию константы обмена хлорид- на сульфат-ион примерно в 20–25 раз, при замене двух длинноцепочечных радикалов – в 100 раз. Аналогичным образом изменяются и коэффициенты селективности анионселективных электродов [32–38]. Обнаруженный эффект стал предпосылкой для синтеза и применения ЧАС, содержащих не только один, но два и даже три метильных радикала [34, 39]. Также было обнаружено и теоретически обосновано влияние липофильной ионной добавки на селективность электродов на основе жидких ионообменников.

Значительный вклад в экспериментальное и теоретическое исследование влияния межфазовых и внутримембранных равновесий на функционирование жидкостных и пленочных ионоселективных электродов на основе жидких ионообменников и их композиций с нейтральными переносчиками внес профессор Егоров В.В. и его научная группа. Были предложены экспериментальные методы оценки диффузионных характеристик мембран ИСЭ из потенциометрических данных и разработана экстракционно-обусловленная динамическая диффузионная модель межфазового потенциала, позволяющая прогнозировать влияние диффузионных процессов, на отклик ионоселективных электродов в режиме реального времени.

В качестве критерия оценки стерической доступности обменного центра ЧАС

используется параметр ближайшего подхода *a* (Å) [32–35, 38], который является функцией эффективных радиусов обменивающегося катиона ЧАС и соответствующего аниона. Считается, что *a* заметно меняется в случае радикалов не длиннее бутила, что обусловлено не применимостью понятия геометрического радиуса для его оценки в случае более длинных радикалов, а скорее необходимостью учета намного меньшего эффективного «электростатического» радиуса, т.к. анионы способны проникать в полости между алкильными цепями. Кроме *a* важное значение, видимо, имеет конформационное состояние радикалов, которые увеличивают расстояние между ароматическим и обменным фрагментами ЧАС, что было реализовано при синтезе ДЦФБТМ, (оксиэтил)$_2$ТМ, (оксиэтил)$_3$ТМ, (оксиэтил)$_4$ТМ.

К одной из важных тенденций, связанных с новыми мембранными материалами, относится замена традиционных компонентов мембран – пластификатора, полимера, ионофора – модифицированными материалами. Иммобилизация ионофоров на полимерной матрице – один из путей увеличения времени жизни ИСЭ, повышения устойчивости к анализируемым растворам [28, 29]. В данной работе впервые был применен поливинилхлорид, модифицированный *n*-трифторацетилбензоатными группировками (ТФАБ-ПВХ). Благодаря чему удалось существенно увеличить время жизни сульфат-, гидрофосфат-, карбонат-селективных электродов и др. [3–А, с. 179–185, 194, 195, 206].

Проведена оптимизация состава мембран всех ИСЭ по пластификатору, что позволило уменьшить ПО и коэффициенты селективности до 1 порядка. Для большинства ИСЭ необходимо пластифицировать мембраны веществами, имеющими низкое значение диэлектрической проницаемости (ε=5–6), что объясняется с позиций теории Фуосса [34–36, 38], тогда как мембраны карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов – *о*-НФДЭ (ε=24), что можно объяснить с помощью теории Борна [30].

Исходя из выполненного в работе [3−А, с. 35–73] обзора ИСЭ, обратимых к двухзарядным анионам, были выявлены их основные недостатки: используемые ионофоры, зачастую, не являются коммерчески доступными; высокий предел обнаружения (10^{-5}−10^{-4} моль/л); малое время жизни (от 2 дней до 1 месяца); невысокая селективность в присутствии мешающих хлорид-, бромид-, нитрат-,

сульфат-, гидрофосфат-ионов и др. ($lgK^{Pot}(i, j)$ более -1,5); большое время отклика (1−5 минут); несоответствующий теоретическому наклон электродной функции (19–24 мВ/декада); рабочий диапазон pH (особенно для молибдат-, селенит-, гидрофосфат-селективных электродов) соответствует минимальной доле потенциалопределяющих ионов. Кроме того, определение коэффициентов селективности $K^{Pot}(i, j)$ по отношению к мешающим гидрофосфат-, сульфид-, карбонат-ионам проводится при таких значениях pH, когда мольная доля этих ионов весьма мала (pH=3–6). Также есть сомнения в достоверности результатов по изучению селективности из-за несоблюдения ряда Гофмейстера, нарушение которого возможно, однако этому должно быть соответствующее объяснение.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Перспективным направлением развития ионометрии является синтез новых электродоактивных веществ, и, как следствие, улучшение селективности и чувствительности сенсоров. Основным измерительным компонентом пленочного ионоселективного электрода (ИСЭ) является мембрана, состоящая из поливинилхлоридной матрицы, ионообменного вещества, пластификатора и в ряде случаев сольватирующей добавки.

В период 2010–2018 гг. (рис. 1) на кафедре аналитической и органической химии Белорусского государственного университета был осуществлен направленный синтез новых четвертичных аммониевых солей (ЧАС) с различной стерической доступностью обменного центра: бромидов 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриоктадециламмония (ТОД), 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтрицетиламмония (ТЦ), 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтрилауриламмония (ТЛ), хлоридов 4-(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмония (ДЦФБТМ), 5(1,2,3-тридодецилокси)бензилдиоксиэтилтриметиламмония ($(оксиэтил)_2$ТМ), 5(1,2,3-тридодецилокси)бензилтриоксиэтилтриметиламмония ($(оксиэтил)_3$ТМ), 5(1,2,3-тридодецилокси)бензилтетраоксиэтилтриметиламмония ($(оксиэтил)_4$ТМ), бромидов 3,4,5-*трис*(додецилокси)-бензилтрибутиламмония (ТБ) и 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриэтиламмония (ТЭ),

появление которых открывает возможности уменьшения предела обнаружения (ПО, нижней границы определяемых концентраций) и повышения селективности ИСЭ, что потребовало дополнительных экспериментальных исследований.

Использование широкого круга анионообменников обусловлено тем, что ЧАС со стерически затрудненным обменным центром зарекомендовали себя как селективные ионофоры по отношению к большим по размеру ионам ($Co(NCS)_4^{2-}$, $Zn(NCS)_4^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, радиус около 0,3 нм), тогда как ЧАС со стерически доступным обменным центром – ионофоры для изготовления мембран ИСЭ, обратимых к небольшим по размеру анионам (SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, радиус около 0,2 нм).

Исследования по совершенствованию $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и разработке нового $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ на основе ЧАС начаты автором еще при работе над кандидатской диссертацией «Ионоселективные электроды для определения цинка и кобальта» (2013 год). В докторской диссертации уделяется большее внимание новым результатам по экспериментальному и теоретическому обоснованию взаимосвязи между способом координации ионов SCN^- с катионами *d*-металлов и селективностью $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ, а также изучению их лигандной функции.

Критерием оценки стерической доступности ЧАС может выступать параметр ближайшего подхода *a* (Å), являющийся аддитивной функцией эффективных радиусов ассоциирующих ионов. Однако для катионов ЧАС с длинноцепочечными заместителями их эффективный радиус оказывается меньше геометрического из-за проникновения анионов между алкильными цепями и, начиная с бутила, практически не зависит от длины заместителя.

Несмотря на это, в диссертации экспериментально доказано влияние длины углеводородных радикалов при обменном центре ЧАС на улучшение селективности и предела обнаружения, выходящее за рамки теории Фуосса, особенно при переходе от бутильного (C_4H_8-) к октадецильному ($C_{18}H_{35}$-) радикалу для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов.

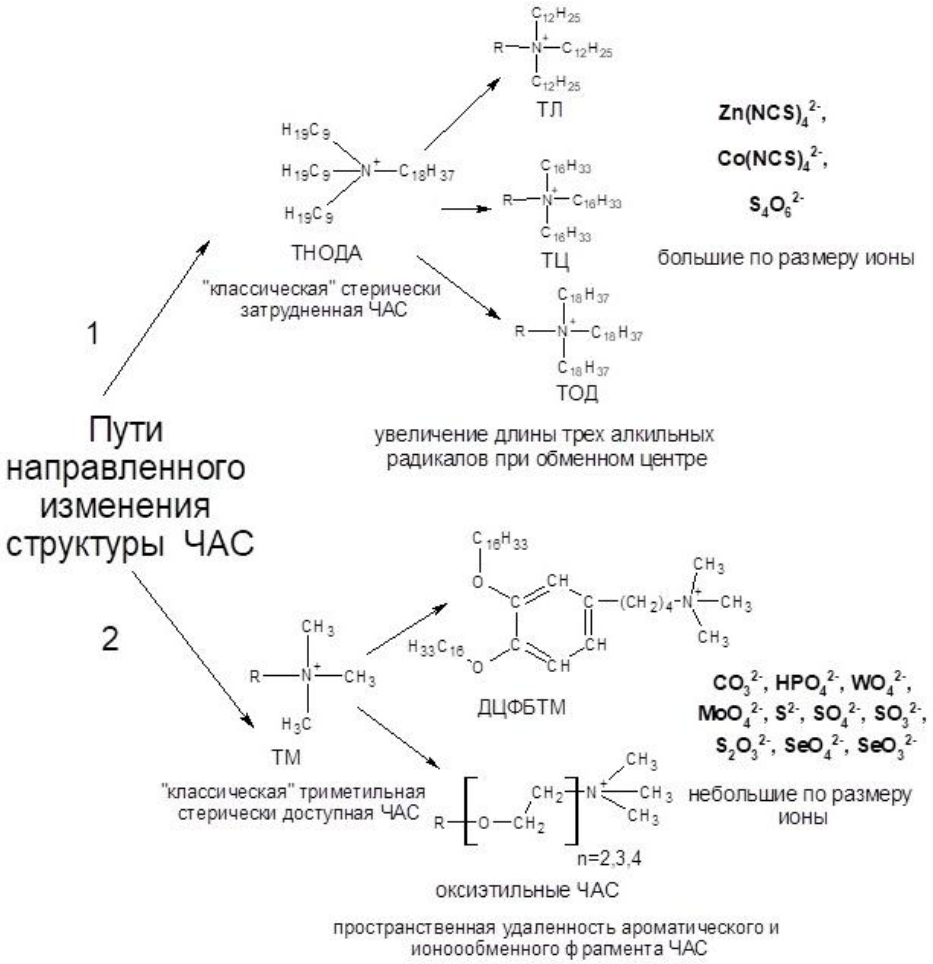


Рис. 1. Пути направленного изменения структуры ЧАС и применения их для разработки ИСЭ, обратимых к различным по размеру и природе двухзарядным неорганическим анионам (R-3,4,5-*трис*(додецилокси)бензил-радикал, ТНОДА - иодид тринонилокдадециламмония)

Для ИСЭ, обратимых к SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, успешность применения в качестве анионообменников $(оксиэтил)_nТМ$ (n=2–4) или ДЦФБТМ, связано с повышенной стерической доступностью их обменного центра за счет зигзагообразной конформации оксиэтильного или бутиленового спейсеров, отдаляющих ароматический фрагмент и четвертичный атом азота, что особенно важно для мембран, содержащих нейтральный переносчик.

При введении в мембраны электродов гептилового эфира *п*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ *п*-ТФАБК) эффект стерической доступности обменного центра заметно нивелирован, но сохраняется, что можно объяснить таким же зарядом сольвата, как и самого аниона и, следовательно, проявлением обнаруженного эффекта, что не согласуется с теорией Фуосса.

В работе впервые применен не имеющий аналогов мембранный материал –

поливинилхлорид, модифицированный *п*-трифторацетилбензоатными фрагментами (ТФАБ-ПВХ), что позволило предотвратить негативные изменения, связанные с гидратацией ГЭ *п*-ТФАБК и, как следствие, существенно увеличить время жизни ИСЭ, поскольку иммобилизация ионофоров на полимерной матрице является одним из путей его увеличения.

Также уделено внимание систематическому изучению влияния природы пластификатора (дибутилфталат (ДБФ), дидецилфталат (ДДФ), *о*-нитрофенилдециловый эфир (*о*-НФДЭ), 1-бромнафталин (1-БН), *бис*(этилгексил)себацинат (БЭГС)), различающихся по диэлектрической проницаемости (от 5–6 до 24 единиц), на селективность и ПО для всех электродов. Впервые выполнено исследование, связанное с изучением влияния не только стерической доступности обменного центра ЧАС на аналитические характеристики электродов, но и размера двухзарядного аниона (ряд $S_4O_6^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}).

Исходя из вышесказанного работа посвящена **решению крупной научной задачи**, а именно концептуальному развитию управления селективностью и чувствительностью ИСЭ, обратимых к двухзарядным анионам различной природы, главным образом, через направленное варьирование стерической доступностью обменного центра ЧАС, а также посредством оптимизации состава мембран по пластификатору и сольватирующей добавке.

Несмотря на то, что эта проблематика уже поднималась на кафедре аналитической химии Белорусского государственного университета в данной работе были предложены новые пути улучшения стерической доступности обменного центра и направленно синтезированы новые стерически доступные и стерически затрудненные ЧАС (рис.1.). Кроме того, большая часть исследований в данной работе посвящена разработке ИСЭ, обратимых к гидрофильным двухзарядным анионам, в частности, к молибдат-, вольфрамат-, гидрофосфат-, сульфит- и др. ионам, что является достаточно сложной задачей. Следует отметить, что к настоящему времени практически нет разработок пленочных селенат-, вольфрамат-, тетратионат-, тиосульфат-, сульфит-СЭ.

Связь работы с научными программами и темами. Тема диссертационной

работы соответствует приоритетному направлению научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 гг., утвержденному Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12 марта 2015 г. №190 «2. Химический синтез и продукты».

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами НИР на кафедре аналитической химии химического факультета Белорусского государственного университета в рамках государственных программ научных исследований (ГПНИ):

1. ГПНИ «Химические технологии и материалы» (2011–2015 гг.), задание 1.16. «Синтез новых высших четвертичных аммониевых солей и аминов и других ионообменников с различной стерической доступностью анионообменного центра и исследование их экстракционных свойств с целью создания новых ионоселективных электродов и других аналитических систем» (2011–2013 гг., № госрегистрации 20114791);

2. ГПНИ «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал», подпрограмма «Химфармсинтез» (2011–2015 гг.), задания 4.24 «Получение новых четвертичных аммонийных солей и других соединений и создание на их основе реагентов для клинической диагностики» (2014–2015 гг., № госрегистрации 20142899);

3. ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Новые химические технологии и продукты» (2016–2020 гг.), задание 1.14 «Синтез и очистка ионофоров и экстрагентов с целью создания ионселективных электродов и аналитико-диагностических систем» (2016–2018 гг., № госрегистрации 20161631 от 18.05.2016);

4. ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Новые химические технологии и продукты» (2016–2020 гг.), задание 1.46 «Исследование влияния стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на анионообменную экстракцию тиоцианатных комплексов *d*- и *f*-металлов с целью изготовления ионоселективных электродов, обладающих лигандной функцией, и разработка методик потенциометрического и экстракционно-фотометрического определения *d*-металлов, тиоцианат-ионов и других аналитико-

диагностических систем для гематологических исследований» (2019–2020 гг., № госрегистрации 20190746 от 19.04.2019).

Цель работы – разработка ионоселективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей с различной стерической доступностью обменного центра, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам, и установление закономерностей влияния компонентов мембран на их аналитические характеристики.

Задачи:

1. усовершенствовать методику очистки четвертичных аммониевых солей с использованием экстракционных систем алифатический углеводород-полярный растворитель или их смесь и расширить ее применение на всю группу исследуемых ионообменников, а также синтезировать материал, сочетающий функции полимерной матрицы и нейтрального переносчика, – поливинилхлорид, модифицированный *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами;

2. исследовать влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей, пространственной удаленности ароматического и обменного фрагментов и природы пластификатора на аналитические характеристики ионоселективных электродов, обратимых к ионам SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, $Zn(NCS)_4^{2-}$, $Co(NCS)_4^{2-}$ в отсутствие в составе мембран нейтрального переносчика, так и при его введении;

3. дать объяснение влияния стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей на селективность электродов при переходе к более стерически затрудненным ионообменникам, чем бромид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтрибутиламмония, или более стерически доступным ионообменникам, чем бромид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бен-зилтриметиламмония;

4. исследовать взаимосвязь между способом координации ионов SCN^- с катионами *d*-металлов и селективностью $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ, $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ;

5. ионометрически изучить влияние размера двухзарядного серосодержащего аниона (S^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$), с одной стороны, и стерической доступности обменного центра ЧАС, с другой стороны, на селективность соответствующих

электродов и предел обнаружения как при введении в состав мембран нейтрального переносчика, так и в его отсутствие;

6. разработать методики определения различных ионов методом прямой потенциометрии.

Объект исследования – новые высшие ЧАС с различной стерической доступностью четвертичного атома азота, пространственной удаленностью ароматического и обменного фрагментов, поливинилхлорид, модифицированный *п*-трифторацетилбензоатными фрагментами, и электроды на их основе, обратимые к SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, которые пластифицированы ДБФ, ДДФ, *о*-НФДЭ, 1-БН, БЭГС, как содержащие, так и не содержащие в составе мембран ГЭ *п*-ТФАБК. Пищевые продукты, овощи, минеральная вода, почва и др. выбраны в качестве объектов для отработки методик практического применения разработанных ИСЭ.

Предмет исследования – влияние экранирования обменного центра в высших ЧАС и пространственной удаленности ароматического и обменного фрагментов, природы пластификатора мембран, а также нейтрального переносчика – гептилового эфира *п*-трифторацетилбензойной кислоты (для SO_4^{2-}-, SO_3^{2-}-, $S_2O_3^{2-}$-, $S_4O_6^{2-}$-, S^{2-}-, CO_3^{2-}-, MoO_4^{2-}-, WO_4^{2-}-, HPO_4^{2-}-, SeO_4^{2-}-, SeO_3^{2-}-СЭ) и способа координации SCN^- с ионами Co^{2+} и Zn^{2+} (для $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ) на аналитические характеристики соответствующих электродов.

Научная новизна работы

1. Формирование новых подходов по направленному изменению структуры ЧАС позволило синтезировать 11 ионообменников с существенно различающейся стерической доступностью обменного центра. Показано их применение для разработки ИСЭ, обратимых к различным по природе и размеру анионам ($Zn(NCS)_4^{2-}$, $Co(NCS)_4^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-});

2. Установление закономерностей влияния длины трех алкильных радикалов при обменном центре ЧАС на аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к большим по размеру ионам при переходе от метильного к октадецильному радикалу,

а также изучение влияния пространственной удаленности ароматического и обменного фрагментов в триметильной ЧАС, достигнутой путем введения в структуру ионообменников бутиленового или оксиэтильных спейсеров, позволило разработать соответствующие ИСЭ с высокой селективностью и чувствительностью к ионам различного размера и природы ($Zn(NCS)_4^{2-}$, $Co(NCS)_4^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}) в отсутствие в мембранах гептилового эфира *n*-ТФАБК и при его введении;

3. Получен новый мембранный материал − поливинилхлорид, модифицированный *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами, который позволил существенно увеличить время жизни электродов. Получен патент 22916 Республики Беларусь «Способ получения химически модифицированного поливинилхлорида с трифторацетилбензоатными группами»;

4. Впервые изучено влияние размера двухзарядного иона на предел обнаружения и $\lg K^{Pot}(i, j)$ в ряду ионов $S_4O_6^{2-} – S_2O_3^{2-} – SO_4^{2-} \approx SO_3^{2-} – S^{2-}$ в отсутствие в мембранах гептилового эфира *n*-ТФАБК и при его введении;

5. Оптимизирован состав мембран электродов по пластификатору, что согласуется с теорией Фуосса для всех ИСЭ за исключением CO_3^{2-}-СЭ и HPO_4^{2-}-СЭ, что позволило уменьшить предел обнаружения и $\lg K^{Pot}(i, j)$ до 1 порядка;

6. Установлена взаимосвязь между способом координации ионов SCN^- с катионами *d*-металлов и селективностью электродов, обратимых к $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$, что позволило путем варьирования фоновой концентрацией лигандов определять цинк и кобальт при совместном присутствии. Изучена лигандная функция для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов как в отсутствие в растворе Zn^{2+} и Co^{2+}, так и в их присутствии, что позволило достичь антигофмейстеровской селективности к тиоцианат-ионам в присутствии перхлоратов и наклона лигандной функции в 120-125 мВ. Получен патент 20216 Республики Беларусь «Способ прямого потенциометрического определения роданид-ионов пленочным тетрароданоцинкат-селективным электродом на фоне хлорида цинка».

Положения, выносимые на защиту:

1. закономерность влияния длины трех алкильных радикалов при обменном

центре ЧАС на аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к большим по размеру ионам $Zn(NCS)_4^{2-}$, $Co(NCS)_4^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$: в ряду радикалов $CH_3{-}C_2H_5{-}C_4H_8{-}C_9H_{18}{-}C_{12}H_{23}{-}C_{16}H_{31}{-}C_{18}H_{35}$ происходит уменьшение пределов обнаружения и улучшение селективности;

2. закономерность влияния пространственной удаленности ароматического и обменного фрагментов в триметильной ЧАС, достигнутой путем введения в структуру ионообменников бутиленового или оксиэтильных спейсеров, на селективность и предел обнаружения для ИСЭ, обратимых к небольшим по размеру гидрофильным ионам SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-} в отсутствие в мембранах гептилового эфира *n*-ТФАБ и при его введении;

3. взаимосвязь между размером двухзарядного иона, с одной стороны, и стерической доступностью обменного центра, пространственной удаленностью ароматического и обменного фрагментов, с другой стороны, на уменьшение предела обнаружения и увеличение селективности к мешающим хлорид-, бромид-, нитрат-ионам в ряду $S_2O_3^{2-} - SO_4^{2-} \approx SO_3^{2-} - S^{2-}$;

4. результаты оптимизации состава мембран электродов по пластификатору, согласующиеся в основном с теорией Фуосса, а для CO_3^{2-}-СЭ и HPO_4^{2-}-СЭ с теорией Борна, что позволило уменьшить предел обнаружения и $\lg K^{Pot}(i, j)$ до 1 порядка, а также результаты по применению нового мембранного материала – поливинилхлорида, модифицированного *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами, для существенного увеличения времени жизни электродов;

5. обоснование взаимосвязи между способом координации ионов SCN^- с катионами *d*-металлов и селективностью электродов, обратимых к $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$, а также результаты по изучению лигандной функции для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов особенно при создании фоновой концентрации ионов Zn^{2+} или Co^{2+} 1,0 моль/л и более, что проявилось в достижении наклона тиоцианатной функции 120–125 мВ, и, главное, антигофмейстеровской селективности в присутствии мешающих перхлорат-ионов.

Личный вклад соискателя. Вклад автора диссертационной работы заключается в проведении экспериментальных исследований, анализе и

интерпретации результатов, формулировке основных выводов, подготовке публикаций и описании изобретений, руководстве и выполнении ГПНИ, хозяйственного договора, проведении опытно-промышленных и лабораторных испытаний методик и их использовании в учебном процессе. Обсуждение методологии исследований, постановка цели и задач работы, обсуждение результатов проводились совместно с научным консультантом д.х.н., проф. Рахманько Е.М. В диссертационной работе содержатся результаты некоторых исследований, выполненные соискателем совместно с к.х.н., доц. кафедры химии Могилевского государственного университета продовольствия Ясинецким В.В. Синтез ЧАС выполнялся д.х.н., проф. кафедры органической химии БГУ Станишевским Л.С. и к.х.н., доц., вед.н.с. НИЛ химико-аналитических систем кафедры аналитической химии БГУ Окаевым Е.Б., за что автор выражает им особую признательность. Физико-химические методы исследования (ЯМР ^{1}H и ИК-спектрометрия, термический анализ, хромато-масс-спектрометрия, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия и др.) выполнены д.х.н., зав. лаб. физико-химических методов исследований ИБОХ НАН Б Барановским А.В., к.х.н., доц. Гринюком Е.В., инженером ресурсного центра УО «Могилевский государственный университет им. А.А. Кулешова» Максе Л.П., ст. преп. Юрченко Р.А., к.т.н., начальником ЦИЛ ОАО «Могилевхимволокно» Можейко Ю.М., к.т.н., доц., зав. пищевой аналитической лабораторией Могилевского государственного университета продовольствия Микулинич М.Л. и сотрудниками НИИ ФХП БГУ Панько Л.И., Скроцкой К.В., Тучковским Г.К.

Достоверность результатов обеспечивалась сравнением их с результатами, полученными с использованием современных физико-химических методов (атомно-эмиссионная, атомно-абсорбционная спектрометрия, ИК-, видима, УФ-спектрометрия, капиллярный электрофорез, электронная микроскопия) или химических – титриметрия и гравиметрия и согласованностью между собой, а также с лабораторными и опытно-промышленными испытаниями. Полученные автором результаты сравнивались с данными, опубликованными в профильных журналах стран СНГ и международных журналах, индексируемых в Scopus или Web of Science.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на VIII, X, XI Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)» (г. Иваново, Россия, 2013 г., 2015 г., 2017 г.); на Третьей, Четвертой, Пятой, Шестой Республиканской конференции по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ – 2013», «Аналитика РБ – 2015», «Аналитика РБ – 2017», «Аналитика РБ – 2018» (г. Минск, Беларусь); 7th International Conference on Chemistry and Chemical Education «Sviridov Readings 2015» (Minsk, Belarus); Международной научно-практической конференции «Химия и экология-2015» (г. Салават, Россия); XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (г. Иваново, Россия, 2015 г.); X Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (г. Барнаул, Россия, 2016 г.); III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов» (г. Новосибирск, Россия, 2017 г.); Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии-2019» (г. Минск, Беларусь).

Опубликованность результатов диссертации. По теме диссертации опубликовано 2 монографии, 1 статья в коллективной монографии, 37 статей в рецензируемых научных журналах (25 из них индексируются в Scopus и/или Web of Science), 18 статей в сборниках научных статей конференций, 4 материала конференции, 12 тезисов докладов. Получены 2 патента.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, 6 глав, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 317 страниц. Работа содержит 75 рис., 85 табл. и 8 приложений. Список литературы включает 308 наименований, в том числе публикаций автора – 76.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ «ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В РАЗРАБОТКЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ»

Глава 1 диссертационной работы посвящена краткому обзору физико-химических методов определения катионов металлов (в частности, цинка и кобальта), ряда анионов, что автор работы считает необходимым, поскольку в качестве референтных методов анализа (глава 6) были использованы ААС, АЭС, капиллярный электрофорез и др., но больший акцент делается на обзоре мировых разработок ИСЭ и, главное, на описании имеющихся подходов к использованию стерической доступности обменного центра ЧАС для управления, прежде всего, селективностью электродов.

Химические методы определения цинка, кобальта и двухзарядных неорганических анионов [40, с. 51–70; 41, с. 88–132; 42, с. 62–64, 66–101, 104–106; 43, с. 47–49, 104, 234, 521–538; 44, с. 155–204; 45, с. 82–107; 46, с. 27–43; 47, с. 58–71; 48–50] в настоящее время используются редко, поэтому в данном обзоре не рассматриваются. В данной главе рассматриваются методы определения тиоцианат-ионов, т.к., как будет показано в главе 3, электроды, обратимые к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта, проявляют лигандную (тиоцианатную) функцию.

1.1 Методы определения цинка, кобальта и двухзарядных неорганических анионов

1.1.1 Молекулярно-абсорбционные методы определения

В работах [51–57] описано применение 2-бензоилпиридинтиосемикарбазона, 5-(2-бензотиазолилазо)-8-гидроксихинолина, 2,6-диацетилпиридин-*бис*-4-фенил-3-тиосемикарбазона, 1-этил-6-фторо-4-оксо-7-пиперазин-1-ил-1Н-хинолин-3-карбоновой кислоты, 4-гидрокси-3,5-диметоксибензальдегид-4-гидроксибензоилгидразона и др. для спектрофотометрического определения цинка. В общем, диапазон определяемых концентраций составляет 0,02–4 мкг/мл, предел обнаружения – 0,0081–0,064 мкг/мл.

Для фотометрического определения кобальта применяют 1-(2-пиридилазо)-2-

нафтол, ряд оксинитрозосоединений производных гидроксихинолина, тиоцианат калия [41, с. 133, 135; 58, 59]. Спектрофотометрическому определению цинка, кобальта и др. в растениях, молоке, сплавах, фармацевтических препаратах, почве, воде, овощах, витамине B_{12}, пищевых продуктах посвящен обзор [60].

Определение ионов SCN^- можно разделить на две группы: спектрофотометрические и кинетико-спектрофотометрические [52, с. 124, 125; 61, с. 108, 109; 62]. Чаще используются методики из второй группы, основанные на ингибировании окисления красителей с помощью бромат-ионов, при этом время индукционного периода зависит от концентрации ионов SCN^- [63, 64–66].

Показана возможность [67] фотометрического определения молибдена (VI) в присутствии вольфрама (VI) в природных и промышленных объектах с фенилфлуороном. Для маскирования вольфрама (VI) используют пирофосфат натрия. Предел обнаружения молибдена (VI) составляет $5 \cdot 10^{-9}$ г/мл.

Для экстракционно-фотометрического определения вольфрама (VI) и молибдена (VI) применяют 2-гидрокси-5-хлортиофенол, 6-хлоро-3-гидрокси-2-фенил-4-оксо-4H-1-бензопиран, тиоцианат-ионы, родамин 6Ж, фенилфлуорон, производные тиосемикарбазона [67–74]. Разработанные методики используют для определения вольфрама в водах горячих источников и сплавах.

В работе [75] описана методика экстракционно-фотометрического определения селена (IV) по реакции его с ионным ассоциатом, образованным гексахлоридным комплексом сурьмы (V) и катионом кристаллического фиолетового.

Использование флуориметрии для определения цинка обусловлено ее высокой чувствительностью. В качестве флуориметрических реагентов для его определения применяются 8-оксихинолин, салицилиден-*о*-оксибензиламин, пинаколинальдегид-2-хинолингидразон и др. [50, с. 100, 101].

В работе [76] приведена методика флуориметрического анализа тиоцианат-ионов с помощью 2′,7′-дихлорофлуоресцеина в сыворотке крови и слюне. Определения проводили при λ=524 нм и pH=5,8–6,7; диапазон линейности составляет от 1,0 до 60 нг/мл, предел обнаружения – 1,0 нг/мл.

Флуоресцентные методики позволяют определять сульфид- и сульфит-ионы на

уровне 10^{-7} моль/л, вольфрамат-ионы – на уровне 0,14 нг/мл, гидрофосфат-ионы – на уровне $2{,}26 \cdot 10^{-2}$ мг/л [77–80].

Спектрофотометрические методы требуют специфических реагентов, летучих растворителей, длительной пробоподготовки, не всегда обладают хорошей селективностью и имеют узкий диапазон определяемых концентраций.

1.1.2 Оптические методы определения

Одним из распространенных методов определения сульфат-ионов в атмосферных осадках, водах рек, озер, почве является турбидиметрия, которая, зачастую, не позволяет получить воспроизводимые результаты [81–84].

Достаточно широко для определения металлов применяется рентгенофлуоресцентный анализ [85–87], который позволяет определять любые элементы, имеет широкие линейные диапазоны концентраций, отличается экспрессностью, не требует разрушения анализируемого соединения и разделения элементов. Вместе с тем этот анализ обладает малой проницаемостью рентгеновских лучей через толщину образца, взаимным влиянием компонентов анализируемого вещества, достаточно высокой стоимостью оборудования.

Атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия относятся к одним из наиболее широко используемых методов определения содержания металлов в различных объектах (пищевых продуктах [88], сплавах [89], водах [90, 91]).

Из оптических методов для определения селена в овощах, фруктах и молочных продуктах [92], молибдена (VI), вольфрама (VI) в рудах, биологических объектах в сталях и сплавах [93, 94] очень широко используются ААС и АЭС, зачастую, с предварительным разделением, концентрированием или экстракцией [95, 96] анализируемых элементов. Несмотря на это, ААС и АЭС имеет ряд существенных недостатков: высокая стоимость оборудования и большие эксплуатационные затраты (для АЭС – высокочистый аргон); необходимость специальной подготовки персонала, отдельного оборудованного помещения и др.

1.1.3 Хроматографическое определение неорганических анионов

Ионная хроматография (ИХ) очень широко применяется в экологическом анализе вод, чему посвящены обзоры [97–99]. В указанных обзорах приводится

информация о методических аспектах разделения и определения как однозарядных, так и двухзарядных анионов (сульфат-, сульфит-, селенит-, молибдат-, вольфрамат-ионов). Определению карбонат-ионов в водопроводной воде и соли для ванн методом ИХ посвящена работа [100]. Однако наибольшее распространение получили комбинированные методы определения, когда хроматографию применяют только для разделения смеси ионов. Для дальнейшего определения используют масс-спектрометрию, видимую или УФ-спектрометрию, ААС, АЭС, амперометрию или кондуктометрию [101–103].

Обзору хроматографических и электрофоретических методов разделения серосодержащих анионов (сульфид-, полисульфид-, сульфит-, сульфат-, тиосульфат-, дитионат-, политионат-ионов) посвящена работа [104].

Предложена методика быстрого и чувствительного определения селенит-ионов в моче человека. В качестве реагентов для выделения селенитов из мочи человека применяли тетраэтилборат или тетрафенилборат натрия. Разработанная методика позволяет определять селенит-ионы на уровне 0,05 г/л мочи [105].

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией возможно определение молибдат-, вольфрамат- и фосфат-ионов в грунтовых водах и почвенных вытяжках, что описано в работе [106].

Несмотря на широкое распространение хроматографии, можно выделить следующие ее недостатки: необходимость дорогостоящего оборудования и расходных материалов; а также сочетание хроматографии с оптическими, электрохимическими, масс-спектральным методами, т.е. практически индивидуальный подбор способа детектирования; имеющиеся способы детектирования не всегда позволяют определять следовые количества анионов.

1.1.4 Электрохимические методы определения

1.1.4.1 Вольтамперометрическое определение

Инверсионная вольтамперометрия обладает высокой чувствительностью, точностью, низкими пределами обнаружения и считается надежным, быстрым методом определения содержания металлов в объектах, чем ААС или АЭС.

Различные варианты вольтамперометрии широко используются для определения

цинка и кобальта в природных, сточных водах, продуктах питания, лекарствах, биологических объектах, наноматериалах, почве и др. [107–111]. Анодная инверсионная вольтамперометрия (ИВ) применяется для определения цинка и др., для определения кобальта − адсорбционную катодную ИВ [112].

В работе [113] определение цинка в водопроводной воде и пищевых добавках проводили с графитовым электродом. Аналитические характеристики методики: линейный диапазон концентраций − $1\cdot10^{-6}$–$1\cdot10^{-4}$ моль/л, предел обнаружения − $5\cdot10^{-7}$ моль/л, время накопления − 5 минут. Определению цинка не мешают ионы хрома (III), свинца, кадмия и сильно мешают ионы меди, кобальта, никеля.

В работе [114] описана методика количественного определения цинка, меди, свинца и кадмия методом анодной вольтамперометрии с использованием ртутного вращающегося электрода. Определение металлов проводили при pH=2,9. Предел обнаружения составляет 10^{-9}–$1\cdot10^{-8}$ моль/л. Методику применяли для определения металлов в образцах этанолсодержащего топлива.

В работе [115] установлено, что определению кобальта не мешает 25-кратный избыток кадмия, 10-кратный избыток хрома (III), магния, алюминия, железа (III). Предел обнаружения кобальта в присутствии эриохрома черного Т составляет $5\cdot10^{-7}$ моль/л. Кобальт определяли в витамине B_{12} и сплавах.

Вольтамперометрия достаточно широко используется для определения селена (IV) и (VI) [116−118]. Для определения селена (IV) и (VI) предлагается использовать метод дифференциальной импульсной катодной вольтамперометрии с ртутным капельным электродом с предварительным концентрированием и разделением селена (IV) и селена (VI). Предел обнаружения составляет 10 нг/л для селена (IV) и селена (VI).

В работе [119] предложен датчик на основе серебряного электрода. Линейный диапазон определяемых концентраций составляет от 10 до 1000 мкмоль/л сульфид-ионов. Метод имеет предел обнаружения более 10 мкмоль/л и используется для мониторинга гидротермальных источников.

Несмотря на высокую чувствительность метода, его хорошую воспроизводимость, экспрессность и возможность автоматизации для проведения эксперимента необходимо наличие достаточно дорогостоящего оборудования,

использование в анализе ртути и электродов из золота или серебра.

1.1.4.2 Капиллярный электрофорез

Капиллярный электрофорез применяется для разделения сложных смесей, состоящих из ионов или молекул, отличающийся экспрессностью, высокой эффективностью разделения, малым расходом реактивов и материалов, простой подготовкой проб, невысокой стоимостью анализа и оборудования [120].

В работе [121] метод капиллярного электрофореза с УФ-детектированием (при λ=229 нм) использовали для определения сульфидов в сточных водах кожевенной промышленности. Предел обнаружения составил 10 мкг/л.

Капиллярный электрофорез нашел применение в анализе пищевых продуктов [122]. Вначале сульфит-ионы окисляют до сульфатов, которые определяют УФ-спектрометрическим методом при λ=254 нм. Предел обнаружения сульфитов в продуктах питания составляет 5 мг/кг.

Обзор [104] посвящен применению капиллярного электрофореза с УФ-, кондуктометрическим, масс-спектрометрическим детектированием для разделения серосодержащих анионов. Определен следующий порядок миграции анионов: $S_2O_3^{2-} \leq SO_4^{2-} \leq S^{2-} \leq SO_3^{2-}$, которые определяли в напитках, уксусе, в технологических растворах производства крафт-бумаги, в вытяжках из глинистых почв и др.

К основным недостаткам электрофореза можно отнести: неприменимость для анализа образцов, которые практически не растворяются в водных или водно-спиртовых растворах; относительно низкая концентрационная чувствительность, что объясняется малой длинной оптического пути; время удерживания зависит от состояния внутренней поверхности капилляра, что снижает эффективность разделения и не позволяет достичь высокой точности определений.

1.1.5 Краткий обзор мировых разработок ионоселективных электродов

Потенциометрическое определение катионов металлов (в частности, цинка и кобальта), различных анионов с использованием ИСЭ широко применяется для контроля их содержания в сточных водах гальванических, химических производств, при проведении клинических анализов, в водах озер и рек, пищевых продуктах, в почвах, сельскохозяйственной продукции, сплавах, косметических средствах,

медицинских препаратах и др. В табл. 1.1, 1.2, 1.3 представлен обзор пленочных цинк-, кобальт-, тиоцианат-селективных электродов, соответственно.

Описанные в табл. 1.1 электроды имеют следующие недостатки:

– электроды [126, 128, 130] имеют очень узкий диапазон pH, т.е. функционируют только при pH менее 7;

– электроды [126, 128–130, 133] имеют невысокую селективность к цинку ($\lg K^{Pot}(Zn^{2+}, j)$ для некоторых мешающих катионов более -1,5). В частности, электроды на основе краун-эфиров имеют низкую селективность в присутствии катионов натрия, калия, лития [131] или свинца [132];

– ПО для электродов [123–125, 129, 131] высокий и находятся на уровне 10^{-5} моль/л. Для электродов [124, 131] наклон электродной функции не является теоретическим.

Обзору современных цинк-селективных электродов посвящены работы [134, 135]. Обзорная информация по ИСЭ, обратимым к цинку, кобальту и тиоцианат-ионам, приведена в монографии [2–А, с. 29–33] и диссертационных работах [4, 11, 136, 137]. Ранние разработки цинк-селективных электродов описаны в обзоре [138].

Описанные в табл. 1.2 электроды имеют следующие недостатки:

– во-первых, ряд электродов [139–142, 144–147] имеет низкую селективность к кобальту (значения $\lg K^{Pot}(Co^{2+}, j)$ для некоторых мешающих катионов не только более -1,5, но и более -0,5). Следует отметить низкую селективность электродов [139, 141, 142, 147] к кобальту в присутствии цинка;

– во-вторых, электрод [143] имеет ПО на уровне 10^{-5} моль/л.

Как для цинк-, так и для кобальт-селективных электродов используемые для изготовления мембран нейтральные переносчики, зачастую, не являются коммерчески доступными. Механизм взаимодействия большинства нейтральных переносчиков и катионов кобальта (или цинка) относится к реакциям комплексообразования.

Таблица 1.1. Характеристика пленочных цинк-селективных электродов

Состав мембран	$-\lg K^{Pot}(Zn^{2+}, j)$	Наклон, мВ/-lgC(Zn^{2+})	ПО, моль/л	Диапазон pH; время жизни; время отклика	Источник
ПВХ; ДБФ; 1,13-диаза-2,3;11,12;15,18-трибензо-4,7,10-триоксациклононаоктан-14,19-дион; бензилацетат	более -2 для Li^+, Na^+, K^+	30,0	$5{,}0\cdot10^{-5}$	3,0−7,0; 3 месяца; 20 с	[123]
ПВХ; ДБФ; криптанд C_2B_{22}	более -2 для Li^+, Na^+, K^+, Tl^+	24,0	$3{,}98\cdot10^{-5}$	4−7; 4 месяца; 30 с	[124]
ПВХ; ацетофенон; олеиновая кислота; 5,6,14,15-дибензо-l,4-диокса-8,12-диазоциклопентаде-каен-5,14-диен	более -2 для Ag^+, Cd^{2+}, Cu^{2+}	22,0	$3{,}0\cdot10^{-5}$	1,5−7,0; 11 месяцев; 5 с	[125]
ПВХ; *о*-НФОЭ; тетрабутилтиурам дисульфид; натрий тетракис(*п*-хлорофенил)борат	Mn^{2+} 2,1; Co^{2+} 1,5; Ni^{2+} 1,4; Fe^{3+} 2,4; Cu^{2+} 0,96	28,0	$4{,}2\cdot10^{-7}$	3,5−6,5	[126]
ПВХ; ДБФ; *бис*(2-нитрофенил)дисульфид	Cd^{2+} 4,43; Cu^{2+} 4,28; Ni^{2+} 4,40; Co^{2+} 4,10	29,9	$2{,}0\cdot10^{-7}$	2−9	[127]
ПВХ; трибутилфосфат; натрий тетрафенилборат; 4-*трет*-бутил-каликс[4]арен	Cu^{2+} 1,4; Cd^{2+} 1,0; Co^{2+} 1,4; Pb^{2+} 0,09; Fe^{3+} 2,9	28,0	$5{,}0\cdot10^{-7}$	2,5–4,3; более 4 месяцев; 30 с	[128]

Продолжение таблицы 1.1

ПВХ; динатриевая соль 3,7,12,17-тетраметил-8,13-дивинил-2,18-порфирин дипропионовой кислоты; трибутилфосфат; натрий тетрафенилборат	Na^+ -1,4; K^+ 0,6; Ag^+ 0,35; Ca^{2+} 1,9; Cu^{2+} 1,2; Ni^{2+} 1,25; Cd^{2+} 0,5; Hg^{2+} 1,2; Co^{2+} 1,4; Pb^{2+} 1,1	30,0	менее $1{,}3\cdot10^{-5}$	3,0–7,4; 2 месяца; 10 с	[129]
ПВХ; ДБФ; 2,6-диацетил-пиридин-*бис*-бензолсульфонил-гидразид	Cu^{2+} 1,7; Co^{2+} 2,2; Ni^{2+} 4,0; Mn^{2+} 1,2; Ba^{2+} 2; Cd^{2+} 2; K^+ 1,2; Na^+ 1,15	29,06	$1{,}0\cdot10^{-7}$	4–12; 20 с	[130]
ПВХ; ДБФ; 12-краун-4	мешают K^+, Na^+, Li^+; Cu^{2+} 0,85; Cd^{2+} 0,8; Co^{2+} 0,8	20,5	$1{,}41\cdot10^{-5}$	4,0–7,0; более 3 месяцев; менее 10 с	[131]
ПВХ; диоктилфенилфосфонат; 18-краун-6	Hg^{2+} 1,7; Ni^{2+} 1,9; Co^{2+} 1,8; Cd^{2+} 1,2; Cu^{2+} 0,55; Pb^{2+} -1,3	30,0	$1{,}5\cdot10^{-6}$	3–8; около 2 месяцев; менее 15 с	[132]
ПВХ; три-*n*-бутилфосфат; натрия тетрафенилборат; 6,7:14,15-Bzo_2-10,11-(4-метилбензол)-[15]-6,14-диен-9,12-диметилакрилат-9,12-N_2-1,5-O_2	Cd^{2+} 1,3; Ni^{2+} 1,0; Pb^{2+} 2,7; Fe^{3+} 2,3; Cu^{2+} 2,4; Co^{2+} 2,1; Hg^{2+} 1,2; Ca^{2+} 2,0; Mg^{2+} 2,0; Na^+ 1,1	28,8	$3{,}3\cdot10^{-7}$	3,0–8,0; 12 с	[133]

Таблица 1.2. Характеристика пленочных кобальт-селективных электродов

Состав мембран	$-\lg K^{Pot}(Co^{2+}, j)$	Наклон, мВ/-lgC(Co^{2+})	ПО, моль/л	Диапазон pH; время жизни; время отклика	Источник
ПВХ; диоктилфталат; натрий тетрафенилборат; 4-формилазо-гидразоанилинантипирин	Cu^{2+} 2,26; Ni^{2+} 2,44; Hg^{2+} 1,09; Cd^{2+} 2,50; Mn^{2+} 2,27; Zn^{2+} 1,03	29,0	$6{,}3\cdot10^{-7}$	4,5–8,5	[139]
ПВХ; нитробензол; натрий тетрафенилборат; N-(антипири-динил)-N'-(2-метоксифенил)тио-уретан	Ni^{2+} 4,0; Cd^{2+} 5,4; Zn^{2+} 3,1; Pb^{2+} 3,4; Hg^{2+} 4,0	29,4	$2{,}0\cdot10^{-7}$	2,7–8,3; 2,5 месяца; менее 10 с	[140]
ПВХ; натрий тетрафенилборат; 5,10,15,20-тетракис(4-метокси-фенил)порфиринатокобальт	Cu^{2+} 1,7; Zn^{2+} 0,55; Ni^{2+} 1,45; Cd^{2+} 1,5; Fe^{3+} 1,6; Cr^{3+} 1,45	30,5	$1{,}9\cdot10^{-5}$	1,9−5,8; 4 месяца; 20 с	[141]
ПВХ; натрия тетрафенилборат; дибутил(бутил)фосфонат; *n*-(4-н-бутилфенилазо)-каликс[4]арен	Cu^{2+} 1,4; Zn^{2+} 0,05; Ni^{2+} 1,4; Cd^{2+} 1,5; Fe^{3+} 1,6; Cr^{3+} 1,96; Hg^{2+} 2,0; Na^{+} 0,1	29,0	$4\cdot10^{-6}$	4,0−7,2; 3 месяца; 25 с	[142]
ПВХ; натрий тетрафенилборат; *о*-НФОЭ; 4-*трет*-бутилтиока-ликс[4]арен	Cu^{2+} 2,4; Zn^{2+} 2,1; Ni^{2+} 2,4; Pb^{2+} 2,2; Cr^{3+} 2,5; Ca^{2+} 3,02; Mg^{2+} 3,1; Hg^{2+} 2,2	30,0	менее $5{,}3\cdot10^{-6}$	2,5−6,0; 4 месяца; 10 с	[143]
ПВХ; натрий тетрафенилборат; диоктилфталат; дихлороацетил-тиофен фенхоназин Pd(II)	Zn^{2+} 2,0; Ca^{2+} 1,1; Mg^{2+} 1,1; Cu^{2+} 1,7; Ni^{2+} 1,2; Cr^{3+} 2,4; Pb^{2+} 2,4; K^{+} 1,1	29,6	$8\cdot10^{-7}$	3−7; 4 месяца; 20−25 с	[144]

Продолжение таблицы 1.2

ПВХ; натрий тетрафенилборат; ДБФ; (2-меркапто-4-метилфенил)-2-бензамидо-3-фенилтио-пропеноат	Fe^{3+} 3,52; Cr^{3+} 4,81; Cu^{2+} 1,83; Ni^{2+} 2,59; Hg^{2+} 2,12; Zn^{2+} 2,58; Cd^{2+} 1,98; Ag^{+} 1,0; Pb^{2+} 3,03; Ca^{2+} 2,88	30,0	$1\cdot10^{-7}$	5,0−8,0; 6 месяцев; менее 15 с	[145]
ПВХ; натрий тетрафенилборат; ДБФ; 2,3,4-пиридин-1,3,5,8,11, 14-гексаазоциклогексадека-2-ен	Fe^{3+} 3,4; Cu^{2+} 1,2; Ni^{2+} 1,2; Hg^{2+} 2,04; Zn^{2+} 2,6; Cd^{2+} 2,4; Ag^{+} 3,0; Pb^{2+} 2,7; Ca^{2+} 2,1; Ba^{2+} 2,65	30,0	$8{,}5\cdot10^{-7}$	2,5−6,5; 4 месяца; 15 с	[146]
ПВХ; натрий тетрафенилборат; ДБФ; $[Me_2(13)диенN_4]$	Ag^{+} 1,5; Zn^{2+} 1,2; Cu^{2+} 0,2; Ni^{2+} 0,4; Hg^{2+} 1,1; Fe^{3+} 2,4	29,5±0,3	$5{,}8\cdot10^{-6}$	2,5−7,0; 3 месяца; 10 с	[147]
ПВХ; *о*-НФОЭ; натрий тетракис(4-фторофенил)борат; 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25, 27-бис-[2′-(8′′-оксихинолин)-этокси)]-26,28-дигидроксика-ликс[4]арен	Cr^{3+} 4,81; Cu^{2+} 2,87; Mn^{2+} 2,83; Cd^{2+} 2,76; Mg^{2+} 2,65; Pb^{2+} 2,46; Hg^{2+} 2,32; Ag^{+} 2,93; Fe^{3+} 4,6; Zn^{2+} 3,8	30,2	$3{,}4\cdot10^{-8}$	2,0−8,0; 1 месяц; 5 с	[148]

Таблица 1.3. Характеристика пленочных тиоцианат-селективных электродов

Состав мембран	$-\lg K^{Pot}(SCN^-, j)$	Наклон, мВ/-lgC(SCN^-)	ПО, моль/л	Диапазон pH; время жизни; время отклика	Источник
ПВХ; *о*-НФОЭ; Zn(II)-фталоцианин	I^- 1,81; ClO_4^- 1,92; Br^- 2,42; Cl^- 2,82; NO_3^- 2,89	58,1	$7{,}5\cdot10^{-7}$	2,0–5,0; 3 месяца; 15 с	[149]
ПВХ; *о*-НФОЭ; тридодецилметиламмония хлорид; 5,10,15,20-тетракис(3,4-диметоксифенил)-порфиринжелезо(III)	Cl^- 4,00; F^- 5,87; I^- 1,54; NO_3^- 2,92; ClO_4^- 0,06; Sal^- 0,1; NO_2^- 3,33	69,47	менее $5{,}0\cdot10^{-6}$	5,5	[150]
ПВХ; тридодецилметиламмония хлорид; *о*-НФОЭ; 1-бензил-3-(4-нитрофенил)тиоуретан	ClO_4^- 0,33; I^- 1,02; NO_3^- 2,11; Cl^- 2,65; Br^- 2,70; CO_3^{2-} 4,36	59,2	$8{,}9\cdot10^{-6}$	3–7; около 1 месяца; 5 с	[151]
ПВХ; *бис*-2-этилгексил фталат; триоктиметиламмония хлорид; Rh(II)-фталоцианин	SO_4^{2-} 4,3; NO_3^- 3,8; Cl^- 3,5; Br^- 2,5; I^- 1,4; ClO_4^- 0,2	56,3	$7{,}9\cdot10^{-7}$	6,0; 2 месяца; менее 30 с	[152]
тридодецилметиламмония хлорид; натрия тетракис[3,5-бис(трифторометил)фенил]борат; *о*-НФОЭ; *бис*(2-краун-4)	SO_4^{2-} 3,77; Cl^- 2,66; Br^- 1,89; NO_3^- 1,62; I^- 0,72; ClO_4^- -0,12	59,4	$6\cdot10^{-6}$	6,7 (фосфатный буфер)	[153]

Из данных табл. 1.3 видно, что основным классом переносчиков для SCN^--селективных электродов являются металлокомплексные соединения. На рис. 1.1 представлена реакция взаимодействия тиоцианат-ионов с металлокомплексом – N,N′-*бис*-(бензальдегид)глицинатом меди.

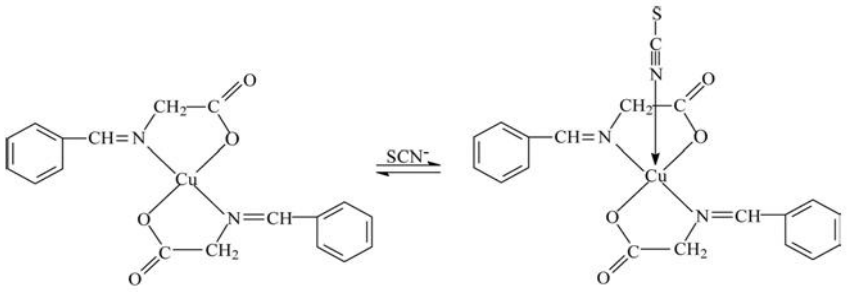


Рис. 1.1. Реакция взаимодействия тиоцианат-ионов с N,N′-*бис*-(бензальдегид)-глициновым комплексом меди [154]

Описанные в табл. 1.3 электроды имеют следующие недостатки. Во-первых, в большинстве случае при определении коэффициентов селективности не соблюдается ряд Гофмейстера [19, 20]. Во-вторых, многие электроды либо не проявляют, либо имеют очень низкую селективность к тиоцианат-ионам в присутствии перхлорат-ионов, иодид-, бромид-ионов ($\lg K^{Pot}(SCN^-, j)$ более -0,5). Вызывает сомнение достоверность определения $\lg K^{Pot}(i, j)$ для мешающих ионов SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^-, т.к. pH, при котором это происходит, соответствует их протонированным формам. В-третьих, большое число электродов имеют очень узкий диапазон pH, также для ИСЭ [150] наклон электродной функции не является теоретическим. Ниже представлена информация об ИСЭ, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам. Более подробно такие пленочные ИСЭ описаны в монографии [3–А, с. 35–96].

Карбонат-селективные электроды

Пленочные карбонат-селективные электроды применяются в клиническом анализе, в анализе морской, речной воды, в анализе пищевых продуктов, сточных вод и др. Несмотря на сильную гидратируемость этого аниона, ИСЭ для его определения имеют высокие аналитические характеристики, что достигается благодаря использованию нейтральных переносчиков, прежде всего производных ТФАФ. Электродные характеристики карбонат-селективных электродов [155−157] (при использовании в составе мембран производных ТФАФ) очень высокие, прежде всего селективность: $-\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, Cl^-)$=3−4,2; $-\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, NO_3^-)$=1,3−2,5; $-\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, SO_4^{2-})$=3,4−4,2; $-\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, HPO_4^{2-})$=1,3−2,5. Селективность к

карбонат-ионам в присутствии мешающих ClO_4^-, SCN^- либо не проявляется, либо невысокая ($-\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, j)$= от -1,7 до 1,6). Описаны карбонат-селективные электроды на основе *n*-бутилацетофенона, N,N-*бис*(фенил)изофталогидразида, перфторалкилпроизводного комплекса марганец(III)-салем, имеющие высокую селективность $-\lg K^{Pot}(CO_3^{2-},Cl^-)$=2,0−6,9; $-\lg K^{Pot}(CO_3^{2-},SO_4^{2-})$=2,8−4,5; $-\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, NO_3^-)$=3,5−4,9; $-\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, Br^-)$=4,3−5,1; $-\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, SCN^-)$=1,4−3,3 [26, 158, 159].

В качестве ионообменника в мембранах карбонат-селективных электродов используется $ТДДМА^+Cl^-$ [26, 155−158] или *бис*(трис[(перфторгексил))-пропил]фосфин)иминия хлорид [159]. Наклон электродной функции для ИСЭ находится в пределах 23−31,3 мВ/декада; рабочий диапазон pH от 6 до 8,75 единиц (зачастую, сенсоры функционируют при строго определенном pH), время жизни 2−2,5 месяца, линейный диапазон $1{,}3\cdot10^{-7}$–$1{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л [26, 155−159].

Сульфат- и гидрофосфат-селективные электроды

Фосфаты в ряду селективности Гофмейстера стоят после сульфат-ионов, следовательно, электроды, обратимые к ним, должны иметь более низкие аналитические характеристики. В табл. 1.4 представлен краткий обзор пленочных сульфат-селективных электродов. Гидрофосфат-селективные электроды на основе (4R,5R,15R,16R)-4,5,15,16-тетрафенил-3,6,14,17-тетраазатрицикло[13.3.1.18,12]-тетракоса-1(23),8,10,12-(24) 19,21-гексаен-2,7,13,18-тетраон [165], поливинилбутираля и гидротальцита [166], 5,11,17,23-тетра-*трет*-бутил-25,27-*бис*[[4-(N′-фенилтиоуреидо)бутил]окси]-26,28-дипропоксикаликс[4]арена [167] имеют значения $-\lg K^{Pot}(HPO_4^{2-}, NO_3^-)$=3,3; $-\lg K^{Pot}(HPO_4^{2-}, Cl^-)$=3,8; $-\lg K^{Pot}(HPO_4^{2-}, SO_4^{2-})$=2,5−1,6; ПО для электродов [166, 167] на уровне $8{,}4\cdot10^{-7}$–$3\cdot10^{-5}$ моль/л; наклон функции 28−31 мВ/декада. В состав мембран электродов входит $ТДДМА^+Cl^-$ и *о*-НФОЭ.

К основному недостатку гидрофосфат-селективных электродов можно отнести то, что диапазон pH для них составляет от 3 до 9 единиц. При pH менее 6 единиц в растворе доминируют ионы $H_2PO_4^-$ (рис. 1, Приложение А), в связи с чем возможен отклик электродов не только на HPO_4^{2-}, но и на ионы $H_2PO_4^-$. Кроме перечисленных выше сенсоров описано большое число пленочных дигидро- и гидрофосфат-селективных электродов [22, 23, 26, 31, 168–170], а также микроэлектродов [171].

Таблица 1.4. Краткая характеристика сульфат-селективных электродов

Состав мембран	$-\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$	Наклон, мВ/декада	ПО; линейный диапазон, моль/л	Диапазон pH; время жизни; время отклика	Источник
ПВХ; гидроксооснование Шиффа; 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторофосфат	Cl^- 3,3; NO_3^- 3,2; ClO_4^- 3,3; $H_2PO_4^-$ 3,2; SCN^- 3,2; Br^- 3,2	28,7	$1\cdot10^{-7}$	3–9; 3 месяца; менее 15 с	[160]
ПВХ; ЦТМА$^+Br^-$; *о*-НФОЭ; N-[4-[4-[(анилинокарбтиоил)амино]бензил]фенил]фенилтиомочевина	ClO_4^- 3,7; Cl^- 3,1; NO_3^- 2,3; SCN^- 2,9; Br^- 3,0; HPO_4^{2-} 2,5; I^- 2,8	29,0	$1{,}9\cdot10^{-7}$; $3\cdot10^{-7}$–$1\cdot10^{-1}$	4–9; 2 месяца; менее 15 с	[161]
ПВХ; БЭГС; ДОФ; 3,8-диметил-5,6-бензо-4,7-диазадеци-3,7-диен-2,9-дион(диоксим)никель(II)	ClO_4^- 3,7; Cl^- 3,1; NO_3^- 3,3; SCN^- 3,5; HPO_4^{2-} 2,4; CO_3^{2-} 2,1; I^- 2,6	30	$3\cdot10^{-7}$; $5{,}0\cdot10^{-7}$–$1{,}0\cdot10^{-2}$	4,5–7,5; 6 месяцев; 1 с	[162]
ПВХ; МТОА$^+Cl^-$; ДОФ; {6,6'-диэтокси-2,2 '- [2,2-диметилпропан-1,3-диилбис-(нитрилометилидин)]-дифенолато}никель (II) моногидрат	ClO_4^- 2,9; SCN^- 2,9; HPO_4^{2-} 2,3; CO_3^{2-} 3,05; NO_3^- 3,0; Cl^- 2,7	28,9	$6{,}3\cdot10^{-7}$; $1{,}0\cdot10^{-6}$–$3{,}0\cdot10^{-1}$	4,0–9,0; 15 с	[163]
ПВХ; ГДТМА$^+Br^-$; *о*-НФДЭ; 2-ами-но-6-(трет-бутил)-4-(пиридин-2-ил)-пиримидин)-(дихлоро)палладий(II)	Cl^- 3,4; Br^- 3,7; I^- 3,6; NO_3^- 3,1; SCN^- 3,1; SO_3^{2-} 2,5; ClO_4^- 3,0	30,1	$1{,}8\cdot10^{-7}$; $4\cdot10^{-7}$ – $5\cdot10^{-1}$	2,9–9,5; 5 месяцев; менее 25 с	[164]

Селенит-селективные электроды

Известно немного разработок пленочных селенит-селективных электродов, обзор которых представлен в табл. 1.5. Селенит-селективные электроды [172−177] имеют следующие недостатки: высокий предел обнаружения (на уровне 10^{-5} моль/л [173−177]), большое время отклика [26, 173, 174], малое время жизни [177]; не соответствующий нернстовскому наклон электродной функции [172, 174, 175]; рабочий диапазон pH для некоторых ИСЭ начинается от 3−6 единиц, что вызывает сомнения, т.к. при таком pH селенит-ионы существуют преимущественно в виде гидроселенит-ионов (рис. 2, Приложение А), в связи с чем наклон функции не может соответствовать двухзарядному иону. Начиная от 3−6 единиц pH, не могут существовать в растворе такие мешающие ионы, как S^{2-}, HPO_4^{2-} и др., по отношению к которым авторы работ [172−177] определяют коэффициенты селективности. Электроды [173, 174, 177] имеют низкую селективность, например, $K^{Pot}(SeO_3^{2-}, NO_3^-)=1{,}1$, $K^{Pot}(SeO_3^{2-}, Cl^-)\approx 0{,}1$, $K^{Pot}(SeO_3^{2-}, Br^-)\approx 0{,}1$.

Сульфит-селективные электроды

Разработки сульфит-селективных электродов весьма малочисленны. Известны ИСЭ на основе таких ионофоров, как: гуанидин [178], модифицированный гексадецилпиридином цеолит [179], *бис*(диэтилдитио-карбамато)ртуть [180], *бис*-мочевинакаликс[4]дихинон [181]. Описанные электроды имеют недостатки: малое время жизни (2−16 дней); сильное влияние на наклон функции оказывает концентрация электродоактивного вещества и пластификатора; низкую селективность (для электрода [179]). Для электрода [178] значения $-\lg K^{Pot}(SO_3^{2-}, j)$ для мешающих ионов SO_4^{2-}, I^-, NO_3^-, $S_2O_3^{2-}$, SCN^-, PO_4^{3-} менее 3; для электрода [179] $-\lg K^{Pot}(SO_3^{2-}, Cl^-)=0{,}08$, $-\lg K^{Pot}(SO_3^{2-}, NO_3^-)=0{,}085$, $-\lg K^{Pot}(SO_3^{2-}, PO_4^{3-})=0{,}89$, т.е. Cl^- и NO_3^- оказывают больший мешающий эффект, чем ионы ClO_4^- и PO_4^{3-}.

Вместе с тем, мешающее влияние ионов ClO_4^- и PO_4^{3-} сопоставимое, что противоречит ряду Гофмейстера. Оптимальный диапазон pH для работы SO_3^{2-}-селективных электродов не соответствует заявленной форме нахождения в растворе мешающих ионов (HSO_4^-, PO_4^{3-}) (pH=6–7 или pH=8) [178, 179, 182]. Наклон электродных функций находится в пределах 29,5–51,5 мВ/декада.

Таблица 1.5. Краткая характеристика селенит-селективных электродов

Состав мембран	$-\lg K^{Pot}(SeO_3^{2-}, j)$	Наклон, мВ/декада	ПО; линейный диапазон, моль/л	Диапазон pH; время жизни; время отклика	Источник
ПВХ; ДБФ; 4,6-дибромопиаселенол	Cl^- 5,25; SO_4^{2-} 5,3; ClO_4^- 4,96; I^- 5; NO_3^- 5,25; HPO_4^{2-} 5,3; MoO_4^{2-} 5,4	23,6	$1\cdot10^{-6}$; $3{,}2\cdot10^{-6}$–$1\cdot10^{-1}$	6−11	[172]
Ag_2Se и Cu_2S (твердоконтактный электрод)	Cl^- 0,8; SO_4^{2-} 3,1; I^- 0,4; Br^- 0,4; SO_3^{2-} 1,5; S^{2-} -1,5	28	$1\cdot10^{-5}$–$1\cdot10^{-2}$	15–60 с; 6 месяцев	[173]
1,2-фенилендиаминселен (пиаселенол); силикон; ДБФ	SO_4^{2-} 4,6; SO_3^{2-} 3,6; S^{2-}3,5; HPO_4^{2-} 1,8; I^- 1,2; Cl^- 0,8; Br^- 0,8	21	$1\cdot10^{-5}$–$1\cdot10^{-1}$	3−9; 2 месяца; 3–7 минут	[174]
диалкилдиметиламмония хлорид; силикон; ДБФ	SO_4^{2-} 4,1; SO_3^{2-} 2,5; S^{2-}3,6; HPO_4^{2-} 2,5; I^- 2,7; Cl^-2,1; Br^- 2,3	19	$1\cdot10^{-6}$–$1\cdot10^{-1}$	6−9; 3 месяца; 270 – 320 с	[175]
5,10,15,20-тетракис-(4-метоксифенил)-21H,23H-порфирин-Co(II)	мешают SCN^-	26,0	$4{,}7\cdot10^{-5}$	11; 15 с	[176]
смесь $HgSeO_3$ и Hg_2Cl_2 (твердоконтактный электрод)	Br^- 0,4; Cl^- 0,2; SO_4^{2-} 2,3; SCN^- -0,3; NO_3^- -0,04; SO_3^{2-} 2,4; HPO_4^{2-}2,7; MoO_4^{2-} 2,7	29,5	$6\cdot10^{-5}$–$1\cdot10^{-1}$	3−10; 8 дней	[177]

Молибдат- и вольфрамат-селективные электроды

Разработки пленочных молибдат-селективных электродов также весьма малочисленны, обзор которых представлен в табл. 1.6.

К основным недостаткам молибдат-селективных электродов можно отнести: невысокую селективность в присутствии хлорид-, нитрат-ионов [183–185, 187], высокие ПО, рабочие диапазоны pH (4,9–11,3; 5,4–10,5) для MoO_4^{2-}-СЭ вызывают некоторые сомнения, т.к. в кислой среде активно протекает гидролиз молибдат-ионов с образованием полиионов (рис. 3, Приложение А).

Трудности определения вольфрама возникают при его взаимном присутствии с молибденом из-за близости их свойств. Однако различие в распределении валентных электронов, явление лантанидного сжатия приводят к различию некоторых свойств этих элементов. Склонность водных растворов вольфрама (VI) к полимеризации и гидролизу сильнее, чем у молибдена (VI) [189]. Использование электрохимических методов в химии вольфрама не характерно.

В работе [190] описан вольфрамат-селективный электрод на основе комбинаций нерастворимых солей свинца в матрице из ПВХ. Электрод на основе 75% $PbMoO_4$ и 25% $PbWO_4$ имел линейный диапазон от $1\cdot10^{-4}$ до $1\cdot10^{-1}$ моль/л, оптимальный диапазон pH = 5–6. Электрод с добавкой $PbReO_4$ имеет линейный диапазон от $1\cdot10^{-6}$ до $1\cdot10^{-1}$ моль/л WO_4^{2-}, оптимальный диапазон pH = 5–6,5. Разработанные электроды обратимы к MoO_4^{2-}, PO_4^{3-}, F^-, CrO_4^{2-}, т.е. мешающими являются те анионы, которые способны образовывать осадки с Pb^{2+}.

В работе [191] описан WO_4^{2-}-СЭ на основе смеси солей Ag_2S–PbS–$PbWO_4$ (57,71:16,64:31,65% масс.). Линейный диапазон концентраций10^{-4}–10^{-1} моль/л.

Все измерения проводили при pH = 8. В работе [192] описан WO_4^{2-}-СЭ на основе гексавольфрамоникелата(II) никеля(II) как в пленочном (электрод А, пластификатор − ДОФ), так и в твердоконтактном исполнении (электрод Б). Электрод А имеет характеристики: наклон -26,8±1,6 мВ/декада, линейный диапазон $1\cdot10^{-5}$–$1\cdot10^{-1}$ моль/л, рабочий диапазон pH=6−9, время отклика 1−5 минут, время жизни 1,5−2 месяца; $\lg K^{Pot}(WO_4^{2-}, j)$ для мешающих хлорид- и фторид-ионов

Таблица 1.6. Краткая характеристика молибдат-селективных электродов

Состав мембран	-lg$K^{Pot}(MoO_4^{2-}, j)$	Наклон, мВ/декада	ПО; линейный диапазон, моль/л	Диапазон pH; время жизни и отклика	Источник
ПВХ; ТГДДА$^+$I$^-$; ДОФ; H_2O_2 (отклик на ион $HMoO_2(O_2)_2^-$)	SO_4^{2-} 4,03; WO_4^{2-} 3,3; Br^- 2,85; Cl^- 3; HPO_4^{2-}3,15; I^- -0,04	55,6	$2{,}0\cdot10^{-6}$–$5{,}0\cdot10^{-3}$	5–7; 2 месяца; 2–3 минуты	[183]
ДБФ; ПВХ; 5,10,15,20-тетра-кис(4-метоксифенил)порфиринат кобальта (II)	Br^- 1,25; Cl^- 0,74; I^- 1,41; NO_3^- 2; SO_4^{2-} 1,82; PO_4^{3-} 1,89	32,0	$5{,}0\cdot10^{-5}$–$1{,}0\cdot10^{-1}$	5,4 – 10,5; 4 месяца; 18 с	[184]
ПВХ; ДОФ; фосфат церия(IV); (твердоконтактный электрод)	Cl^- 0,8; NO_3^- 0,8; ClO_4^- 0,7; SCN^- 0,7; WO_4^{2-} 0,3	30,8	$1{,}98\cdot10^{-5}$ – $1{,}0\cdot10^{-1}$	–	[185]
ПВХ; ДБФ; ТБА$^+$Br$^-$; модифицированный 18-краун-6	I^- 1,13; SCN^- 1,20; NO_3^- 1,43; SO_3^{2-}1,13; SO_4^{2-} 1,14; Br^- 2,24; Cl^- 2,37	31,2	$2{,}5\cdot10^{-5}$–$1{,}0\cdot10^{-1}$	5,8 – 10,9; 45 дней; 30 с	[186]
ПВХ; *о*-НФОЭ; μ-оксо-*бис*[5,10,15,20-тетра(*п*-метилфенил)порфиринатомарганец(III)]	Br^- 2,7; Cl^- 2,2; I^- 2,5; NO_3^- 2,2; ClO_4^- 2,03; SCN^- 2,5; SO_4^{2-} 3; PO_4^{3-} -3	30,5	$2{,}1\cdot10^{-6}$–$1{,}0\cdot10^{-1}$	5,0–12,5; 45 дней; 15 с	[187]
оксид циркония (IV); полистирол (твердоконтактный электрод)	Cl^- -1,2; NO_3^- -1,1; SCN^- -1,3; WO_4^{2-} 0,6; PO_4^{3-} 1,7	30,0	$1\cdot10^{-3}$–$5\cdot10^{-1}$	6–11; 6 месяцев	[188]

составляют -3,52, $lgK^{Pot}(WO_4^{2-}, NO_3^-)$= -3, $lgK^{Pot}(WO_4^{2-}, j)$ для мешающих молибдат-, сульфат-, перхлорат-ионов составляют -2.

Электрод Б имеет следующие аналитические характеристики: наклон -26,2±1,2 мВ/декада, линейный диапазон $1\cdot10^{-4}$–$1\cdot10^{-1}$ моль/л, рабочий диапазон pH=6–9, время отклика 1–5 минут, время жизни 1,5–2 месяца; значения $lgK^{Pot}(WO_4^{2-}, Cl^-)$ = -3,3, $lgK^{Pot}(WO_4^{2-}, j)$ для мешающих нитрат-, молибдат-, сульфат-, перхлорат-ионов составляют -1,7, $lgK^{Pot}(WO_4^{2-}, F^-)$ = -3,52 [192].

Учитывая ограниченное число WO_4^{2-}-селективных электродов, хотелось бы отметить один их недостаток: электроды [190–192] функционируют, начиная от 5–6 единиц pH, когда в растворе, в основном, существуют не мономерные формы вольфрамат-ионов, а полиионы (рис. 4, Приложение А), что не позволяет говорить о корректном определении их характеристик и длительном сроке службы.

Сульфид-селективные электроды

В работах [193, 194] описаны сульфид-селективные электроды «типа покрытого графита» на основе комплекса кобальта(II) с порфирином или фталоцианином. Известно, что большее распространение получили сульфид-селективные электроды на основе наночастиц серебра, Ag_2S или Ag_2O, антимонида кадмия [195–198]. В работе [199] описан пленочный сульфид-селективный электрод на основе модифицированного цеолита (ЧАС – бромид гексадецилтриметиламмония), имеющий линейный диапазон от $1{,}0\cdot10^{-7}$ до $1{,}0\cdot10^{-1}$ моль/л и ПО= $6{,}3\cdot10^{-8}$ моль/л; наклон электродной функции 29,4 мВ.

Селенат-, тиосульфат-, тетратионат-селективные электроды

К настоящему времени отсутствуют разработки селенат-селективных электродов. В литературе описано только по одному тиосульфат- и тетратионат-селективному электроду. Так, в работе [200] описан $S_2O_3^{2-}$-СЭ на основе производных бензодипиролла (ЧАС – тридодецилметиламмония хлорид, пластификатор – *о*-НФДЭ), имеющий ПО на уровне $7{,}5\cdot10^{-6}$ моль/л. В работе [201] описан $S_4O_6^{2-}$-СЭ на основе трифенилдодециламмония и диэтилгексилфталата. Линейный диапазон ИСЭ находится в пределах от $1\cdot10^{-5}$ до $1\cdot10^{-1}$ моль/л, ПО

составляет 10 мг/л, рабочий диапазон pH=4,5−10; $lgK^{Pot}(S_4O_6^{2-}, S_6^{2-})$ = -2,36, $lgK^{Pot}(S_4O_6^{2-}, S_3O_6^{2-})$ = -0,85, $lgK^{Pot}(S_4O_6^{2-}, SO_4^{2-})$ = -5, $lgK^{Pot}(S_4O_6^{2-}, S_2O_3^{2-})$ = -5, $lgK^{Pot}(S_4O_6^{2-}, SO_3^{2-})$ = -5. Разработанный электрод применяли для определения $S_4O_6^{2-}$ в растворе выщелачивания, который использовался для извлечения урана из руд.

1.2 Обзор электродов, обратимых к сульфат-, тетратиоцианатоцинкат-, тетратиоцианатокобальтат-ионам, на основе высших четвертичных аммониевых солей с различной стерической доступностью обменного центра

В данном подразделе приводится обзор прежде всего сульфат-, тетратиоцианатоцинкат-, тетратиоцианатокобальтат-селективных электродов, по которым имеется ряд исследований, которые были проведены до выполнения автором кандидатской [11] и докторской диссертации.

1.2.1 Ионоселективные электроды, обратимые к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта

Высокая экстрагируемость тиоцианатного комплекса цинка высшими ЧАС [202–204] стала основой для разработки соответствующего ИСЭ. Обобщенная характеристика разработок ИСЭ, обратимых к тиоцианатным комплексам цинка, кобальта и тиоцианат-ионам представлена в табл. 1.7. Из табл. 1.7 видно, что ионы Sn^{2+} оказывают сильное мешающее влияние на потенциал $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ [1], что объясняется близкой прочностью комплексов Zn^{2+} и Sn^{2+} [205, с. 335]. $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективный электрод [2, 4−6] использовали для определения цинка в воде, почве, продуктах питания, сплавах, биологически-активных добавках.

Перхлорат-ионы, ионы Sn^{2+}, Mn^{2+} и Cd^{2+} оказывают заметное мешающее влияние на селективность $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ; ПО для электродов [1, 3, 12] достаточно высокий. По $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ, как указывалось выше, имеется только одна публикация [12], результаты которой приведены в табл. 1.7. Видно, что $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ неселективен к кобальту в присутствии цинка, олова (II), железа (III) и применялся для его определения в сплаве.

Таблица 1.7. Характеристика $Zn(NCS)_4^{2-}$, $Co(NCS)_4^{2-}$, SCN^--селективных элекродов

Анион	ЧАС	ПО, моль/л	C(SCN^-), моль/л	Диапазон pH	Наклон, мВ/декада	$-lgK^{Pot}(i,j)$	Источник
$Zn(NCS)_4^{2-}$	ТБОДА	$6\cdot10^{-6}$	0,2	2−7	26	Sn^{2+} 1,12; Fe^{2+} 1,72; Co^{2+} 2,05; Hg^{2+} 2,40; для Ni^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} < 3	[1, 206]
$Zn(NCS)_4^{2-}$	ТДА или ТБА	$1\cdot10^{-6}$	0,5	−	27−28	Ni^{2+} 3,89; Cr^{3+} и Al^{3+} 5; Mn^{2+} 4,62; Fe^{3+} 1,96; Cd^{2+} 3,82; Co^{2+} 2,01; Hg^{2+} 2,59; Sn^{2+} 1,38; SCN^- 5,70	[3]
$Zn(NCS)_4^{2-}$	ТНОДА	$7{,}5\cdot10^{-7}$	0,18	2−9	27−29	100-кратные избытки Ni^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}; 1000-кратные избытки Mn^{2+}, 10-кратные избытки Sn^{2+}	[2, 4−6]
$Zn(NCS)_4^{2-}$	ТНОДА	$1{,}0\cdot10^{-6}$	0,5	2−8	−	Co^{2+} 2,0; Hg^{2+} 2,40; Cd^{2+} 3,82; Ni^{2+} 3,9; Mn^{2+} 3,7	[207]
$Co(NCS)_4^{2-}$	ТБОДА	$3\cdot10^{-6}$	1,0	2−8	25−27	Ni^{2+} 2,4; Cd^{2+} 3,19; Al^{3+} 3,,41; Cr^{3+} 2,49; Zn^{2+} -1,14; Mn^{2+} 2,11; Fe^{2+} 2,80; Fe^{3+} 1,13; Sn^{2+} 1,07	[12]
SCN^-	ТНОДА	$1\cdot10^{-5}$	0,1	2−8	−	ClO_4^- 0,74; I^- 2,52; Br^- < 3; Cl^- < 3	[1, 207]
SCN^-	тиоцианат триоктил-октадециламмония	$1\cdot10^{-5}$	−	−	68	ClO_4^- -0,9; I^- 0,7; Br^- 2,7; Cl^- 4,1	[208]

Также круг использовавшихся ранее ЧАС для разработки $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ был достаточно узким (ТНОДА, ТБОДА, ТДА, ТБА). До настоящего времени только в работе [4] была предпринята попытка исследовать влияние строения катионов высших ЧАС на аналитические характеристики $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ, для чего использовали: ТНОДА, иодид (2,3,4-*трис*(додецилокси)бензилтриоктиламмония (ТО), хлориды 2,3,4-*трис*(додецилокси)бензилметилоктиламмония (ДОМ), 2,3,4-*трис*(додецилокси)бензилдиметилоктиламмония (ДМО), 2,3,4-*трис*(додецилокси)-бензилтриметиламмония (ТМ).

Математическое описание предела обнаружения и лигандной функции электродов, обратимых к ионам $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$

В базовом уравнении потенциометрии отсутствует информация о пределах обнаружения электродов. Для ИСЭ, обратимых к анионным комплексам металлов (в частности, к ионам $Me(NCS)_4^{2-}$), основной причиной появления ПО является вытеснение этих анионов из фазы мембраны в приэлектродный слой раствора и далее участие ионов $Me(NCS)_4^{2-}$ в ступенчатой диссоциации [11, с. 32, 33]:

$$(R_4N^+)_2Me(NCS)_4^{2-} + 2SCN^- \leftrightarrow 2\ R_4N^+SCN^- + Me(NCS)_4^{2-} \qquad (1.1)$$

Вытесняемый в приэлектродный слой ион $Me(NCS)_4^{2-}$ находится в равновесии с другими комплексными формами и катионами металла [2]:

$$Me(NCS)_4^{2-} \leftrightarrow Me(NCS)_3^- + SCN^- \qquad (1.2)$$

$$Me(NCS)_3^- \leftrightarrow Me(NCS)^0_2 + SCN^- \qquad (1.3)$$

$$Me(NCS)_2 \leftrightarrow MeNCS^+ + SCN^- \qquad (1.4)$$

$$MeNCS^+ \leftrightarrow Me^{2+} + SCN^- \qquad (1.5)$$

С учетом комплексообразования и экстракционных процессов ПО можно рассчитать по уравнению [2, 5, 6, 9, 10, 11, с. 61; 1−А, 2−А, с. 91]:

$$ПО = [Me^{2+}]_{aq} = \sqrt[3]{K^{2SCN^-}_{Me(NCS)_4^{2-}} \cdot C \cdot \alpha \cdot [SCN^-]^2 \cdot \frac{1}{4}}, \qquad (1.6)$$

где $[Me^{2+}]_{aq}$− общая равновесная концентрация всех металлсодержащих частиц в водном растворе, моль/л; $K^{2SCN^-}_{Me(NCS)_4^{2-}}$ – концентрационная константа обмена; С − концентрация ЧАС в комплексной форме, моль/л; $[SCN^-]$ − равновесная

концентрация тиоцианат-ионов в растворе, моль/л; α − коэффициент побочной реакции:

$$\alpha = \frac{1}{K_1K_2K_3K_4C^4_{SCN^-}} + \frac{1}{K_2K_3K_4C^3_{SCN^-}} + \frac{(1+D)}{K_3K_4C^2_{SCN^-}} + \frac{1}{K_4C_{SCN^-}} + 1 \qquad (1.7)$$

Коэффициент α зависит от концентрации тиоцианат-ионов в растворе, экстрагируемости комплексов (коэффициент распределения D) и констант их устойчивости. Из уравнения (1.6) следует, что ПО должен сильно зависеть от концентрации SCN^-, что и подтверждено экспериментально (глава 3). Уменьшение α приводит к снижению ПО.

Ионоселективные электроды, обратимые к анионным комплексам металлов, способны проявлять лигандные функции в растворах, не содержащих ионов соответствующего металла или содержащих их в фиксированной концентрации, что расширяет их применение [1, 4−8, 10, 209].

Схематически механизм появления лигандной функции для ИСЭ, обратимых к тиоцианатным комплексам металлов, можно представить следующим образом. При контакте электродов с водным раствором, содержащем ионы SCN^- в поверхностном слое мембраны и контактирующем с мембраной поверхностном слое водного раствора протекает реакция (1.1) и далее происходит ступенчатая диссоциация тиоцианатного комплекса (1.2−1.5). При низких концентрациях ионов SCN^- (до $1\cdot10^{-2}$ моль/л) большинство вышедших из мембраны комплексов диссоциируют практически полностью. Процессы ступенчатой диссоциации при концентрации ЭАВ в мембране выше $1\cdot10^{-3}$ моль/л и мало влияют на концентрацию тиоцианатного комплекса в ней, но очень сильно влияют на его концентрацию в приэлектродном слое. Это и является основной причиной изменения потенциала с изменением концентрации ионов SCN^-, влияние которых объясняется также их значительной гидрофобностью. С повышением концентрации ионов SCN^- усиливается вымывание тиоцианатных комплексов из мембраны и снижается потенциал, т.е. проявляется анионная (лигандная) функция [1, 4, 11, с. 73; 14, 17, 18, 209].

Тиоцианатную функцию $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ (также и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ) можно описать уравнением [11, с. 73, 74; 209]:

$$E = E^0 + \frac{\Theta}{3 \cdot z} \cdot \lg \frac{[(R_4N)_2 Zn(NCS)_4] \cdot [SCN^-]^2}{4 \cdot K_{2SCN}^{Zn(NCS)_4^{2-}} \cdot \alpha^2} \qquad (1.8)$$

где z – заряд электродоактивного комплекса; E^0 – стандартный потенциал электрода, мВ; $\Theta = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F}$; C – концентрация ЧАС в комплексной форме, моль/л; $K_{Me(NCS)_4^{2-}}^{2SCN^-}$ – концентрационная константа обмена; $f_{Me(NCS)_4^{2-}}$ – коэффициент активности; $[SCN^-]$ – равновесная концентрация тиоцианат-ионов в растворе, моль/л; α – коэффициент побочной реакции.

Однако процессы (1.2–1.5), на основе которых получено уравнение 1.8, не являются единственно возможными. Рассчитанный в соответствии с уравнением 1.8 наклон тиоцианатной функции при концентрации ионов SCN^-, равной 10^{-2}–10^{-3} моль/л, имеет значение около 96 мВ/-lgC(SCN^-). При высоких концентрациях ионов SCN^- наклон снижается до 60–80 мВ, что подтверждено экспериментально [1, 11, с. 74; 14–17; 1–А, 2–А, с. 110].

Однако более интересна лигандная функция на фоне постоянной концентрации ионов цинка или кобальта, так как согласно [14–18, 207, с. 94–98; 209, 1–А, 2–А, с. 113, 114] функция такого типа отличается большими стабильностью и селективностью к ионам SCN^-, повышающимися с ростом концентрации ионов металла. Тиоцианатную функцию для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ в присутствии высоких фоновых концентраций цинка или кобальта (1–5 моль/л) можно описать следующим уравнением:

$$E = E^0 + 2 \cdot \Theta \cdot \lg[SCN^-] \qquad (1.9)$$

Величина наклона тиоцианатной функции, рассчитанная по уравнению (1.9), имеет значение около 118 мВ/-lgC(SCN^-). Подробный вывод всех уравнений, описывающих лигандную функцию, приведен в работах [2–А, с. 109–112; 209]. На основании обзора $Co(NCS)_4^{2-}$- и $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов были сформированы направления совершенствования $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и, по сути,

разработки нового $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ, что выполнялось в ходе работы как над кандидатской [11], так и докторской диссертацией и связано с:

– применением новых более стерически затрудненных ЧАС, чем ТНОДА, и необходимостью объяснения наблюдаемых эффектов улучшения селективности и ПО, выходящих за рамки теории Фуосса;

– количественным описанием молекулярной экстракции тиоцианатов цинка и кобальта пластификаторами мембран и обоснованием их выбора для разработки ИСЭ;

– существенным улучшением селективности $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ по отношению к ионам Ni^{2+}, Hg^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, а также Co^{2+} и Zn^{2+}, соответственно ($K^{Pot}(i,j)$ на уровне 10^{-4}–10^{-3}), а также установлением взаимосвязи между строением тиоцианатных комплексов металлов и селективностью ИСЭ;

– изучением лигандной функции $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ и ее улучшением для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ за счет создания фоновой концентрации ионов Co^{2+} или Zn^{2+} 1,0 моль/л и более, соответственно, проявляющееся в достижении наклона тиоцианатной функции, равного 120–125 мВ, и, главное, в обнаружении и интерпретации антигофмейстеровской селективности в присутствии мешающих перхлорат-ионов;

– расширением аналитического применения $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ.

1.2.2 Обзор сульфат-селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей с различной стерической доступностью обменного центра

Предпосылкой для разработки сульфат-селективного электрода стали работы по изучению анионообменной экстракции, в частности, ионов SO_4^{2-} с помощью ТНОДА, метилдидецилоктадециламмония, 2-дидециламиноэтил-тридециламмония, тридецил-2-гидроксиэтиламмония, метилпентадецил-этилендиаммония, гексадецилгексаметилендиаммония, динониламиноэтил-β-тринониламмония, тетрабутиламмония [33, 210, 211]. В работах [33, 210, 211] было установлено, что укорачивание одной из алкильных цепочек ЧАС (введение метильного или этильного радикалов), а также использование *бис*-ЧАС, у которых обменные

центры разделены в пространстве, приводит к значительному усилению сродства сульфат-ионов к фазе ионообменника.

Появление ТМ, ДМО (ДМ), ДОМ (ММ) четвертичных аммониевых солей стало новым этапом в изучении анионообменной экстракции сульфат-ионов и разработке соответствующего ИСЭ [33–36, 38, 212–218]. Активные работы по созданию сульфат-селективного электрода проводились лабораторией ионометрии НИИ ФХП под руководством профессора Егорова В.В.

Егоровым В.В. и Рахманько Е.М. было установлено, что замена одного длинноцепочечного радикала в катионе ЧАС метильным радикалом приводит к возрастанию константы обмена хлорид- на сульфат-ион примерно в 20–25 раз, при замене двух длинноцепочечных радикалов – в 100 раз. Аналогичным образом изменяются и коэффициенты селективности анионселективных электродов [32–38]. Обнаруженный эффект стал предпосылкой для синтеза и применения ЧАС, содержащих не только один, но два и даже три метильных радикала, что и было выполнено в предыдущих исследованиях [34, 39].

Однако большее внимание Егоровым В.В. было уделено теоретическому описанию селективности электродов, методам ее определения, расчетам параметров ближайшего подхода a и констант ассоциации k_{ass} для различных однозарядных анионов и ЧАС, изучению комплексообразования сульфат-ионов (а также оксалат-, тиоцианат-, хлорид- и др.) с ГЭ *п*-ТФАБК. Ниже приводится обзор основных достижений по разработке сульфат-селективного электрода.

Сульфат-селективные электроды на основе «чисто» ионообменных мембран

В табл. 1.8 представлены результаты по изучению влияния стерической доступности обменного центра на селективность сульфат-селективного электрода, а также природы пластификатора. Данные табл. 1.8 показывают влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на селективность сульфат-селективных электродов к однозарядным анионам. По мере ее повышения при замене длинноцепочечных алкильных заместителей метильными радикалами влияние однозарядных анионов закономерно снижается.

Таблица 1.8. Влияние природы пластификатора и стерической доступности обменного центра на селективность сульфат-селективных электродов

$-\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$	ТНОДА[1]	ММ[1]	ДМ[1]	ТМ[1]	Пластификатор	Источник
Cl^-	4,4	2,2	0,9	0,8	о-НФОЭ	[36]
	2,73	1,93	1,21	0,98	ББПА	[214]
Br^-	6,8	5,2	3,0	2,4	о-НФОЭ	[36]
	4,36	3,54	2,49	1,99	ББПА	[214]
NO_3^-	9,1	6,8	5,3	4,2	о-НФОЭ	[36]
	6,09	4,95	3,57	2,10	ББПА	[214]
I^-	11,2	9,6	6,8	5,4	о-НФОЭ	[36]
SCN^-	12,0	10,6	7,9	6,3	о-НФОЭ	[36]
	10,04	8,71	7,27	4,76	ББПА	[214]
ClO_4^-	14,0	12,1	10,2	7,9	о-НФОЭ	[36]
	12,09	10,31	8,82	6,03	ББПА	[214]

[1] ЧАС 2% масс.

Величины lgK^{Pot} уменьшаются на 0,1–2,8 порядка при введении каждого метильного радикала и суммарный эффект от замены ТНОДА на триметильную ЧАС достигает 6 порядков.

В работах [214, 216] кроме влияния природы анионообменника (ТМ, ДМО (ДМ), ДОМ (ММ), ТНОДА) изучалось влияние природы пластификатора (*бис*(1-бутилпентил)адипат (ББПА), 1-хлорнафталин (1-ХН), хлорпарафин (ХП), ДБФ, БЭГС, *о*-НФОЭ, *бис*(2-этилгексил)фталат (БЭГФ) на селективность сульфат-селективных электродов. Величина наблюдаемого эффекта (табл. 1.8) в меньшей степени зависит от природы однозарядного иона ($lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$ изменяется на 3,6 порядка, $lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, ClO_4^-)$ − на 4,1 порядка), что объясняется высокой диэлектрической проницаемостью ПВХ мембран, пластифицированных *о*-НФОЭ (ε=24 [219]).

Несколько другая картина наблюдается для мембран с низкой диэлектрической проницаемостью, например, пластифицированных ББПА (ε=4). В данном случае (табл. 1.8) при повышении стерической доступности обменного центра ЧАС также улучшается селективность ИСЭ к сульфат-ионам, но в отличие от мембран, пластифицированных *о*-НФОЭ, величина наблюдаемого эффекта существенно зависит от природы однозарядного аниона: если $lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$ изменяется на 1,75 порядка, то $lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, ClO_4^-)$ − на 6,06 порядка [218].

Это обусловлено тем, что в средах с низкой ε константы ионной ассоциации катионов ЧАС с однозарядными анионами существенно зависят от размеров анионов: более крупные анионы образуют менее прочные ионные ассоциаты.

Установлено, что наилучшую селективность к сульфат-ионам в присутствии однозарядных анионов обеспечивает ББПА. Из табл. 1.8 видно, что несмотря на очень большой эффект от замены ТНОДА на ТМ селективность сульфат-селективных электродов недостаточна, чтобы рекомендовать их для анализа реальных объектов. В работе [215] детально изучено влияние природы пластификатора на селективность SO_4^{2-}-СЭ, содержащих в мембранах ГЭ *п*-ТФАБК (табл. 1.9 и 1.10).

Таблица 1.9. Краткий обзор сульфат-селективных электродов, содержащих в мембранах ГЭ *п*-ТФАБК

Состав мембраны	ПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$-\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$	Источник
ТМ 2 % масс., *о*-НФОЭ (1:2), ГЭ *п*-ТФАБК 8% масс.	$2\cdot10^{-6}$	27,6	Cl^- 0,8; Br^- - 0,4; NO_3^- - 3,2; I^- - 3,2; SCN^- - 4,8; ClO_4^- - 6,2	[36]
ММ 7,8 % масс., БЭГС 40 % масс., ГЭ *п*-ТФАБК 20% масс.	$5\cdot10^{-6}$	27±1	$C_2O_4^{2-}$ 1,58; Cl^- 1,43; Br^- 0,81; NO_3^- 1,29; SCN^- 2,61; ClO_4^- 2,48	[213][1]
ТМ 7,4 % масс., ББПА 39,6 % масс., ГЭ *п*-ТФАБК 20% масс.	$5\cdot10^{-6}$	26±2	Cl^- 0,89; Br^- 0,6; NO_3^- 0,69; SCN^- 2,4; ClO_4^- 2,4	[214]
ТМ 0,1 моль/кг, ДОФ (1:2), ГЭ *п*-ТФАБК 30% масс.	$9\cdot10^{-7}$	27,7	$C_2O_4^{2-}$ - 0,9; Cl^- 0,7; Br^- 0,3; NO_3^- - 0,9; SCN^- - 2,6; ClO_4^- - 3,0	[215]

[1] Оптимальный состав мембраны сульфат-селективного электрода выбран, исходя из его применения – анализ мочи, т.е. так, чтобы обеспечивалась оптимальная селективность по отношению к мешающему хлориду.

В табл. 1.10 включены выборочные данные для наиболее распространенных мешающих ионов. Видно, что мембраны электродов предпочтительнее пластифицировать с помощью ДОФ, БЭГС, ББПА. Электроды, которые пластифицированы 1-БН, 1-ХН, хотя и имеют более низкие значения $\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$, но проявляют более высокий ПО, больший дрейф потенциала и меньшее время жизни.

Таблица 1.10. Влияние природы пластификатора на селективность сульфат-селективных электродов на основе триметильной ЧАС

Параметр	ДБФ	ДОФ	НОБ[1]	*о*-НФОЭ	1-ХН	1-БН	БЭГС	ББПА
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$	-0,4	-0,7	-0,2	-0,1	-0,8	-0,8	-0,7	-0,6
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Br^-)$	-0,1	-0,3	0,0	0,1	-0,3	-0,2	-0,3	-0,3
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, NO_3^-)$	1,4	0,9	1,6	1,8	0,8	0,7	0,9	0,7

[1] НОБ – 1-нонилокси-2-бутанол.

1.2.3 Особенности ионной ассоциации анионов с высшими четвертичными аммониевыми солями

Результаты, представленные в пунктах 1.2.1.1, 1.2.1.2, главе 3 могут быть объяснены особенностями ионной ассоциации катионов ЧАС с обменивающимися анионами [4, 9, 11, 34–38, 220]. Для двухзарядных анионов процесс ассоциации идет в две стадии:

$$R_4N^+ + Y^{2-} \overset{(k'_{ass})_2}{\leftrightarrow} \left(R_4N^+ \ldots Y^{2-}\right)^- \qquad (1.10)$$

$$\left(R_4N^+ \ldots Y^{2-}\right)^- + R_4N^+ \overset{(k''_{ass})_2}{\leftrightarrow} \left(R_4N^+\right)_2 Y^{2-}, \qquad (1.11)$$

где $(k'_{ass})_2$, $(k''_{ass})_2$ – константы образования ассоциатов по уравнениям (1.10) и (1.11), соответственно.

Значения констант ионной ассоциации k_{ass} зависят от зарядов ассоциирующих ионов, их эффективных размеров и диэлектрической проницаемости растворителя [4, 9, 11, 34–38, 220]:

$$\lg k_{ass} = -2{,}6 + 243 \cdot \frac{\left| Z_{An^-} \cdot Z_{R_4N^+} \right|}{\varepsilon \cdot a} + 3 \cdot \lg a\,, \qquad (1.12)$$

где Z_{An^-}, $Z_{R_4N^+}$ – заряды аниона и четвертичного аммониевого катиона; ε − диэлектрическая проницаемость растворителя; a − параметр ближайшего подхода между ассоциирующимися катионом и анионом, Å.

Из анализа уравнения (1.12) становится понятным влияние природы катиона ЧАС на эффективность взаимодействия с различными анионами. Согласно [34, 220] в случае контактных ионных пар, когда между ассоциированными ионами отсутствуют молекулы растворителя, величина параметра a между катионом ЧАС и анионом находится в пределах 4–7 Å. Поэтому в растворителях с низкой ε (1-БН, ДБФ, ДДФ; ε=5–6) определяющий вклад в величину константы k_{ass} вносит второе слагаемое уравнения (1.12).

В результате улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС, сопровождаемое уменьшением параметра a, должно приводить к увеличению констант k_{ass}. Поскольку параметр a является, в первом приближении, аддитивной функцией радиусов аниона и катиона [221], очевидно, что влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на величины констант ассоциации должно зависеть от размера ассоциирующих анионов: улучшение стерической доступности обменного центра должно приводить к большему увеличению константы ионной ассоциации с анионами малого размера.

Из уравнения (1.12) также следует, что при сопоставимых размерах одно- и двухзарядных анионов влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на величину первой константы ассоциации катиона ЧАС с двухзарядным анионом $(k'_{ass})_2$ должно быть более сильным вследствие большей величины заряда, т.е. улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС должно приводить к резкому повышению сродства ионообменника к двухзарядному аниону. Увеличение размеров заместителей в ЧАС (экранирование обменного центра) приводит к росту параметра a

(определяющий вклад в величину k_{ass} вносит также второе слагаемое уравнения (1.12)), и может быть достигнуто уменьшение констант обмена однозарядных анионов на крупные двухзарядные, что обеспечит дифференцирование анионообменного сродства.

Исходя из данных работы [37], можно увидеть, что при переходе от метильного к этильному радикалу при четвертичном атоме азота параметр *a* увеличивается на 1,09 Å, от этильного к пропильному − на 0,20 Å, от пропильного к бутильному − на 0,16 Å, от бутильного к пентильному − на 0,06 Å для крупного гидрофобного пикрат-иона (r=2,80 Å; растворитель − 1,2-дихлорэтан, ε=10,2).

Аналогичные результаты приведены и для перхлорат-иона (r=2,50 Å): при переходе от пропильного к бутильному радикалу параметр *a* увеличивается на 0,02 Å, при переходе от тетрабутиламмонийной к тринонилоктадецильной ЧАС для пикрат-иона параметр *a* увеличивается только на 0,08 Å, т.е. если при обменном центре ЧАС содержится радикал длиннее бутила, то это практически не сказывается на увеличении параметра ближайшего подхода *a*.

С другой стороны, можно рассмотреть влияние ионов гофмейстеровского ряда на изменение параметра ближайшего подхода и k_{ass} (табл. 1.11) [37].

По мере увеличения размера анионов (от хлорида к пикрату) существенно увеличивается параметр *a* (на 1,47 Å) и примерно на 6 и 10 порядков уменьшаются $\lg k_{ass}$ для ТНОДА и ТМ, соответственно. Также видно, что для небольших ионов (F^-, Cl^-, Br^-, NO_3^-) $\lg k_{ass}$ различаются на 6 порядков для ТНОДА и ТМ, тогда как для больших ионов (I^-, Pic^-, ClO_4^-) $\lg k_{ass}$ различаются на 3,8–5 порядков. Для ТНОДА при переходе от F^- к Pic^- $\lg k_{ass}$ уменьшается на 6,3 порядка, для ТМ – на 10,4 порядка, т.е. увеличение размера аниона приводит к нивелированию эффекта стерической доступности ЧАС, но, с другой стороны, и к дифференцированию сродства различных по размеру анионов.

Поскольку размер комплексных ионов сопоставим с размером пикрат-ионов [222, с. 38; 223, с.13], то сказанное может быть применимо и для тиоцианатных комплексов цинка и кобальта.

Более подробно влияние стерической доступности на величины констант обмена $\lg K_{2A^-}^{Zn(SCN)_4^{2-}}$ для ионов гофмейстеровской серии показано в табл. 1.12 для анионообменников ТНОДА, ТМ, ТО в системе вода – толуол [4].

Таблица 1.11. Значения *a* и k_{ass} для тринонилоктадецильной и триметильной четвертичной аммониевой соли

Ион	*a*(ТНОДА), Å	*a*(ТМ), Å	lgk_{ass}(ТНОДА)	lgk_{ass}(ТМ)
F^-	4,08	3,08	24,6	32,5
Cl^-	4,56	3,56	22,1	28,1
Br^-	4,71	3,71	21,4	27,0
NO_3^-	4,54	3,54	22,2	28,3
SCN^-	4,88	3,88	20,7	25,9
I^-	4,95	3,95	20,4	25,4
ClO_4^-	5,25	4,25	19,3	23,7
Pic^-	5,55	4,55	18,3	22,1

Однако несмотря на сложившееся мнение о том, что, начиная с бутила, эффективный «электростатический» радиус не зависит от длины заместителей, экспериментальным способом установлено [4], что константа обмена lgдля триоктильной ЧАС (ТО, C_8) равна 12,05, тогда как для ТНОДА (C_9) – 12,71, т.е. на 0,66 порядка больше, что свидетельствует об улучшении анионообменного сродства. В целом, для всех анионов гофмейстеровского ряда значения $\lg K_{2SCN^-}^{Zn(SCN)_4^{2-}}$ при переходе от ТО к ТНОДА увеличиваются на 0,5−0,85 порядка.

Как будет показано ниже полученные в главе 3 результаты показывают, что при переходе от бутильного к октадецильному радикалу при обменном центре предел обнаружения уменьшается до 1,4 порядка, коэффициенты селективности уменьшаются для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ до 1,5 порядка (мешающий ион Co^{2+}), до 1,6 порядка (мешающий ион Hg^{2+}), до 2,3 порядка (мешающий ион Fe^{2+}); для

$Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ до 3,6 порядка (мешающий ион Zn^{2+}), до 1,7 порядка (мешающий ион Ni^{2+}), до 1 порядка (мешающий ион Cd^{2+}), до 2,1 порядка (мешающий ион Mn^{2+}). ПО для $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ уменьшается до 1,1 порядка.

Увеличение размеров заместителей приводит к появлению несоответствия между понятием геометрический радиус и эффективный «электростатический» радиус, поэтому параметр *a* нельзя рассчитать строго, т.к. анионы способны проникать в полости между алкильными радикалами ЧАС. Радикалы длиннее бутила, имеющие зигзагообразную конформацию [224, 225], создают улучшенный доступ к обменному центру. Видимо, это и определяет дальнейшее увеличение сродства крупных анионов к ЧАС, что особенно важно для подхода второго катиона ЧАС к ассоциату $ЧАС^+\ldots Zn(NCS)_4^{2-}$ или $ЧАС^+\ldots Co(NCS)_4^{2-}$. Экспериментальные факты свидетельствуют о более сильном влиянии длины радикалов при обменном центре, чем это следует из теории Фуосса.

Таблица 1.12. Значения логарифмов констант обмена ионов $Zn(NCS)_4^{2-}$ на различные анионы гофмейстеровской серии

Анион	$\lg K_{2A^-}^{Zn(SCN)_4^{2-}}$		
	ТМ	ТО	ТНОДА
F^-	19,60	–	27,54
Cl^-	15,95	20,86	21,54
Br^-	14,85	17,52	18,19
NO_3^-	14,38	16,44	16,90
I^-	11,66	13,48	14,01
SCN^-	11,04	12,05	12,71
ClO_4^-	9,56	10,41	11,15
Pic^-	3,75	3,48	4,33

Что же касается электродов, обратимых к небольшим двухзарядным анионам (сульфат-ионам), то уменьшение параметра ближайшего подхода *a*, достигаемое путем улучшения стерической доступности обменного центра, должно приводить к значительному увеличению констант ионной ассоциации.

В работе [37] показано, что замена ТНОДА (*a*=4,95 Å) на ТМ (*a*=3,95 Å) приводит к уменьшению параметра ближайшего подхода *a* на 1Å для

сульфат-ионов. В работе [207, с. 53–55] на примере значений констант обмена для сульфит- и сульфат-ионов показано, что они резко уменьшаются при переходе от этильных к бутильным заместителям в катионе ЧАС, однако пусть и незначительное, но все же остается уменьшение величин и при переходе от пентилового к гексиловому радикалу и даже от гексилового к додецильному.

Как указывалось выше, при обмене однозарядных ионов на двухзарядные уменьшение параметра *a* приводит к значительному увеличению первой k_{ass} двухзарядного аниона с катионом ЧАС по сравнению с увеличением констант ассоциации однозарядных анионов с этим же катионом. Устранение стерических препятствий для сближения ионного ассоциата $(R^+...SO_4^{2-})^-$ со вторым катионом ЧАС должно сопровождаться заметным возрастанием второй константы ассоциации.

Наибольшее улучшение селективности к двухзарядным анионам должно достигаться в присутствии однозарядных анионов большого размера, т.к. их k_{ass} сравнительно мало зависят от стерической доступности обменного центра катиона ЧАС. Рассмотренная теоретическая модель хорошо согласуется с экспериментальными результатами, согласно которым максимальное улучшение селективности к сульфат-иону ($r(SO_4^{2-})$=0,218 нм, 0,230 нм) достигалось по отношению к самому крупному из рассмотренных в работе однозарядному перхлорат-иону ($r(ClO_4^-)$=0,225 нм), а наименьшее – по отношению к хлорид-иону ($r(Cl^-)$=0,180 нм, 0,168 нм [226, 227]).

1.2.4 Пути управления селективностью электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей

Влияние природы растворителя (пластификатора)

Как указывалось выше, до недавнего времени считалось, что строение катиона ЧАС незначительно влияет на селективность анионообменной экстракции, а также потенциометрическую селективность. Эта точка зрения была теоретически обоснована отсутствием у катиона ЧАС каких-либо возможностей к специфическому взаимодействию с обменивающимися

анионами. Поэтому величина константы обмена определялась, в первую очередь, природой обменивающихся анионов, в частности, их энергиями гидратации. Коэффициенты распределения индивидуальных ионов $\kappa_{i(j)}$ между фазами раствора и мембраны, не зависящие от природы ионообменника и являющиеся функциями стандартных энергий Гиббса сольватации и гидратации, рассчитываются по уравнению [38, 213, 228–230]:

$$\kappa_{i(j)} = \exp\left(\frac{(\Delta G_г^0)_{i(j)} - (\Delta G_c^0)_{i(j)}}{RT}\right), \qquad (1.13)$$

где $\Delta G_г^0$, ΔG_c^0 – стандартные энергии Гиббса гидратации и сольватации соответствующих ионов, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; Т – температура, К.

Основным путем управления селективностью виделось варьирование сольватирующей способностью растворителя (пластификатора). Согласно [21] селективность мембран с жидкими ионообменниками описывается уравнением:

$$K^{Pot}(i, j) = \exp\left[\frac{(\Delta G_г^0)_{i(j)} - (\Delta G_c^0)_{i(j)}}{RT}(1 - K)\right], \qquad (1.14)$$

где $K^{Pot}(i, j)$ – коэффициент селективности; $\Delta G_{г(i)}^{o}$, $\Delta G_{г(j)}^{o}$ – стандартные свободные энергии гидратации основного и постороннего ионов, соответственно, кДж/моль; К – коэффициент, характеризующий сольватирующую способность растворителя; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; Т – температура, К.

Из уравнения (1.14) следует, что наилучшая селективность должна наблюдаться при использовании растворителей с низким значением К, т.е. слабо сольватирующих анионы. В таком случае различие в стандартных свободных энергиях гидратации постороннего и определяемого анионов максимально преобразуется в потенциометрическую селективность. Если же используются активные растворители, хорошо сольватирующие анионы, то должно происходить нивелирование потенциометрической селективности.

Влияние природы четвертичной аммониевой соли

Как показано в табл. 1.8 и 1.12, стерическая доступность обменного центра оказывает большое влияние на обменную селективность к двухзарядным ионам в присутствии однозарядных. Основными факторами, определяющими характер этого влияния, являются величина заряда и размеры обменивающихся ионов. Для идеально ассоциированного раствора (ЧАС находится в виде ионных двойников с однозарядными ионами и ионных тройников с двухзарядными анионами) экспериментально определяемая константа обмена зависит от соотношения так называемых «индивидуальных коэффициентов распределения» обменивающихся ионов и от соотношения констант ионной ассоциации соответствующих анионов с катионом ЧАС. Величина константы ионной ассоциации описывается уравнением Фуосса (1.12).

Как сообщалось выше, замена одного из длинноцепочечных радикалов (в хлориде 2,3,4-*трис*(додецилокси)бензилтриоктиламмония) метильным радикалом приводит к возрастанию константы обмена Cl^- на SO_4^{2-} примерно в 25 раз. При замене двух длинноцепочечных радикалов метильными радикалами возрастание константы обмена происходит примерно в 100 раз. Еще больший эффект (до 7 порядков) наблюдается при обмене гидрофобных однозарядных анионов на гидрофильные двухзарядные ионы [34, 38, 218]. Аналогичным образом изменяются и коэффициенты селективности анионселективных электродов на основе соответствующих ЧАС, что открыло возможности создания сульфат-селективных электродов [32, 36, 37, 213–216, 228].

Величины коэффициентов потенциометрической селективности для ионов разного заряда, определяемые по методу отдельных растворов, описываются следующим уравнением [37, 214]:

$$K^{Pot}_{(i,j)} = \frac{\overline{C_i}}{k_i} \cdot \left(\frac{k_j}{\overline{C_j}} \right)^{\frac{z_i}{z_j}} \qquad (1.15)$$

где k_i и k_j – индивидуальные коэффициенты распределения ионов i и j, соответственно; $\overline{C_i}, \overline{C_j}$ – концентрации свободных ионов i и j,

соответственно, в фазе мембраны при условии, что все обменные центры в мембране заняты ионами одного вида; z_i, z_j – заряд основного и мешающего ионов, соответственно.

или в приближении модели сильно ассоциированного раствора, когда все катионы и анионы в фазе мембраны преимущественно связаны в ионные ассоциаты и доля свободных ионов относительно невелика уравнение (1.15) может быть преобразовано в следующее уравнение:

$$K^{Pot}_{(i,j)} = \frac{k_j^2}{k_i} \cdot \frac{(k_{ass})_{jR}}{(k_{ass})_{iR} \cdot \overline{C_R^{tot}}} \qquad (1.16)$$

Поскольку индивидуальный коэффициент распределения не зависит от природы ионообменника, и в соответствии с уравнением Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса (уравнение 1.12) первая константа ассоциации двухзарядного аниона зависит от параметра ближайшего подхода гораздо сильнее, чем константа ионной ассоциации однозарядного аниона с этим же катионом. Очевидно, что улучшение стерической доступности обменного центра всегда должно приводить к уменьшению мешающего влияния однозарядных ионов, причем более сильно для ионов большого размера, так как их константы ионной ассоциации сравнительно мало зависят от стерической доступности обменного центра ЧАС.

Рассмотренная теоретическая модель хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными в работе [214], согласно которым максимальное улучшение селективности к сульфат-иону достигалось по отношению к самому крупному из рассмотренных перхлорат-иону, а наименьшее – к хлорид-иону.

Влияние природы жидкого анионообменника на селективность анионселективных электродов изучено также в работе [216]. К нивелированию $K^{Pot}(i, j)$ приводят следующие факторы: а) улучшение стерической доступности обменного центра при переходе к планарной структуре ионообменника или замене длинноцепочечных алкильных заместителей этильными или метильными; б) увеличение положительного

заряда обменного центра путем введения в молекулы ионообменников электроотрицательных атомов; в) введение в молекулу ионообменника в непосредственной близости от обменного центра гидроксильной группы, способной к образованию водородной связи с обменивающимися анионами.

Успехи, связанные с использованием триметильной ЧАС для разработки сульфат-селективных электродов [32, 36, 37, 213–216, 228] стали предпосылкой для синтеза как еще более стерически доступных ЧАС, так и, главное, расширением их использования.

Доступ к катионному центру может нарушаться за счет зигзагообразной конформации додецильных групп. Для улучшения пространственной доступности обменного центра необходимо увеличение длины алкильного фрагмента, связывающего ароматический цикл с четвертичным атомом азота [3–А, с. 190, 191]. С этой целью синтезирован ДЦФБТМ, содержащий бутиленовый «мостик», имеющий зигзагообразную конформацию [224, 225] (рис. 2.1, глава 2). Еще более перспективной возможностью представляется наращивание длины «поводка», соединяющего аммонийный и ароматический фрагменты, посредством введения полиоксиэтильных звеньев. Этот способ варьирования длины связующего фрагмента, с одной стороны, несложен, а с другой, приводит к появлению в соединительном фрагменте атомов кислорода, испытывающих взаимное отталкивание. Конформация такой цепи (при менее 10 оксиэтильных фрагментах) приближается к зигзагообразной, что увеличивает расстояние между аммонийным атомом азота и алкоксигруппами в бензольном ядре. В результате такого подхода были синтезированы (оксиэтил)$_n$ТМ четвертичные аммониевые соли, где n=2–4 (рис.2.1, глава 2) [3–А, с. 191, 192; 31–А, 230–234]. Применение ДЦФБТМ, оксиэтильных ЧАС описано в главах 4 и 5.

Некоторая аналогия использования «поводка» для улучшения доступа анионов к обменному центру описана в работах [207, с. 55; 210–212], когда введение этиленового мостика между двумя обменными центрами *бис*-ЧАС, способствовало усилению экстракции двухзарядных анионов. Кроме природы

ЧАС и пластификатора огромное влияние на селективность ИСЭ оказывает наличие сольватирующей добавки – ГЭ *п*-ТФАБК, применение которой описано в главе 5.

Влияние нейтрального переносчика на селективность электродов. Применение трифторацетилпроизводных

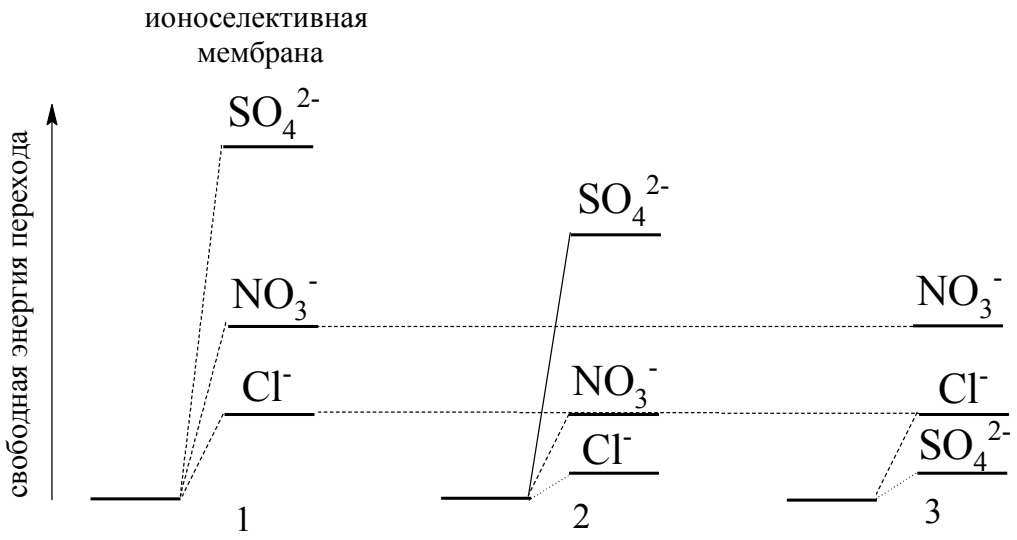
Проблема повышения эффективности и селективности экстракционного извлечения веществ или ионов – одна из важнейших в аналитической химии. Особенно это актуально для экстракции гидрофильных анионов. Перспективным путем увеличения экстрагируемости гидрофильных анионов является использование сольватирующих добавок – органических молекул, содержащих электрофильные центры. Попытки улучшения селективности основаны на увеличении специфичности взаимодействия ионообменник-анион или органический растворитель-анион [235, 236]. Гидрофильные анионы в конце ряда Гофмейстера являются жесткими основаниями Льюиса, которые способны к взаимодействию с жесткими льюисовыми кислотами.

Описано множество ионофоров (ионофор более широкое понятие, включающее в себя как нейтральные, так и заряженные липофильные соединения) [21–23, 25–29, 31, 202, 219, 230, 237–256]: ТФАФ и его производные, производные гуанидина и бензодипиролла, краун- и *бис*-краун-эфиры, диамиды, металлокомплексные и металлоорганические соединения и др., избирательность взаимодействия которых с целевыми ионами (сульфат-, сульфид-, карбонат-, молибдат-, гидрофосфат-, селенит- и др.) достигается за счет реализации различных принципов, в частности: комплексообразования и ион-дипольного (ион-ионного) взаимодействия; ковалентного связывания; образования водородных связей.

В монографии [3–А, с. 11−34] описано большое число различных ионофоров, а также механизмов их взаимодействия с анионами. Производные ТФАФ, имеющие в качестве электрофильного центра атом углерода, нашли очень широкое применение, прежде всего, как карбонатные ионофоры. Для изготовления CO_3^{2-}-селективных электродов используются следующие

производные ТФАФ: гептиловый (или гексиловый) эфир *п*-ТФАБК; *п*-бутилацетофенон; 4-гексилтрифторацетофенон; 4′-*N*-пропил-2,2,2-трифтор-ацетофенон; 3-бромо-4-гексил-5-нитротрифторацетофе-нон; 1,7-*бис*(4′-трифторацето-фенил)-4-додецил-1,7-диоксо-2,6-диоксигептан; 1,2-*бис*(4-трифтор-ацетилбензоил-оксиметил)бензол; 2,7-диаза-1,8-*бис*(4′-трифтораце-тофенил)-2,7-ди(1″-гексил)-1,8-диоксооктан; *N*,*N'*-диоктил-3α,12α-*бис*(4-трифтор-ацетилокси-бензил)-5β-холан-24-амид и др. трифторацетилбензоатные производные холиновой кислоты.

На примере сульфат-ионов рассмотрен принцип действия нейтрального переносчика (рис. 1.2). Высокая степень гидратации сульфатов делает SO_4^{2-}-селективные электроды неизбирательными в присутствии нитрат- и хлорид-ионов. Для создания ИСЭ, обладающего высокой селективностью, необходимо, чтобы ионы SO_4^{2-} образовывали с нейтральным переносчиком устойчивый и более прочный комплекс, чем, например, с хлорид- или нитрат-ионами, т.е. выигрыш в свободных энергиях гидратации и сольватации был большим по сравнению с таковыми для мешающих ионов.



1 – не содержащих нейтральный переносчик (энергетически невыгодный переход); 2 – содержащих неселективный нейтральный переносчик; 3 – содержащих нейтральный переносчик, селективный к сульфат-ионам

Рис. 1.2. Энергетическая диаграмма перехода сульфат-ионов в мембранах электродов

Представленная на рис. 1.2 диаграмма принципиально верна и для любых других гидрофильных анионов (CO_3^{2-}, HPO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, SO_3^{2-} и

др.). Авторами работы [244] было изучено влияние трифторацетил-*n*-бутилбензола (ТФАББ) на характеристики карбонат-селективных электродов. Было установлено, что использование ТФАББ обеспечивает огромное (на 5 и более порядков) возрастание селективности к карбонат-иону в присутствии Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} и ряда других ионов по сравнению с селективностью, характерной для поливинилхлоридных мембран на основе высших ЧАС, пластифицированных эфирами фталевой или ω,ω'-дикарбоновых кислот. ТФАББ проявляет свойства жесткой кислоты Льюиса и способен эффективно сольватировать жесткие основания Льюиса – карбонат-анионы.

Также резкое увеличение селективности к карбонат-аниону наблюдалось при введении в пленочные мембраны ИСЭ на основе высших ЧАС гексилового эфира *n*-ТФАБК [244, 245].

Следует отметить, что карбонат-ионы образуют очень устойчивые комплексы (сольваты) с гептиловым эфиром *n*-ТФАБК. Константа устойчивости комплекса ГЭ *n*-ТФАБК с карбонат-ионами равна $10^{12,8}$ (для сравнения с сульфат-ионами $10^{6,39}$, с оксалат-ионами $10^{7,21}$, хлорид-ионами $10^{3,3}$ [252]).

В работе [256] проведено детальное изучение процесса комплексообразования сульфат-ионов (а также оксалат-, хлорид-, бромид-, нитрат-, тиоцианат-) с ГЭ *n*-ТФАБК в мембранах на основе различных ионообменников (ТНОДА, ТМ, ДМ, ММ). Для сульфат-ионов лигандное число составляет 4, а константа комплексообразования уменьшается на 4,5 порядка при переходе от ТНОДА к ТМ.

Как будет показано в главе 5, был проведен дополнительный эксперимент и получены данные по влиянию, прежде всего на селективность сульфат- и карбонат-селективных электродов, других производных ТФАФ (*n*-метилтрифторацетофенон, *n*-бутилтрифторацетофенон, трифторацетофенон, 2,4-трифторацетофенон, 2,4,6-трифторацетофенон), которые не апробировались ранее для изготовления мембран SO_4^{2-}-

селективного электрода [32, 36, 37, 213–216, 228].

Кроме природы заместителей на сольватирующую способность оказывает влияние концентрация нейтрального переносчика. В работе [253] на примере SO_4^{2-}-селективного электрода показано, что достичь высокой селективности к потенциалопределяющим ионам удается только при значительном избытке сольватирующей добавки (20% масс.) по сравнению с ЧАС. Также отмечено, что величина эффекта зависит от основности мешающих ионов, определяющей способность образовывать комплексы с гексиловым эфиром *п*-ТФАБК.

Несмотря на достаточно большое число работ [239–244, 246, 251], связанных с использованием ТФАФ и его производных, систематические исследования по изучению влияния природы заместителя в молекуле ТФАФ на аналитические характеристики (прежде всего селективность), например, для сульфат-селективных электродов практически отсутствуют. Некоторые попытки к такому исследованию предприняты в работе [219] для ацетат- и карбонат-селективных электродов. Для изготовления тригалогенацетат-селективного электрода использовался только гексиловый эфир *п*-ТФАБК [249].

О механизме взаимодействия трифторацетилпроизводных с анионами

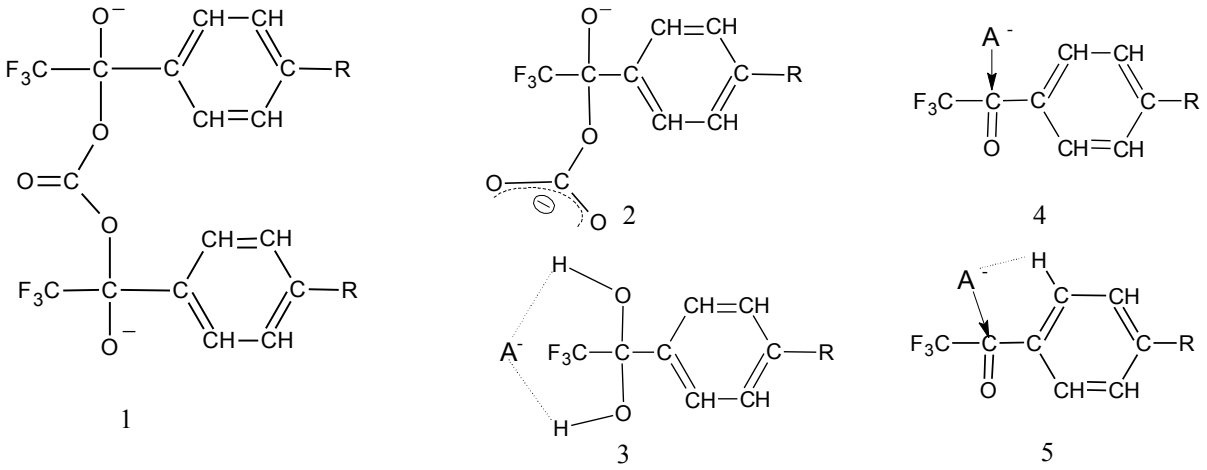
В работе [248] было изучено влияние на ацетат-селективный электрод таких растворителей, как трифторацетил-*п*-бутилбензол (1), трифторацетилбензол (2), трифторацетил-*м*-бромбензол (3) и 1,1-дифтор-1-перфтортетрагидрофурилоктанон-2 (4). Величины коэффициентов селективности по отношению к хлорид-иону закономерно уменьшались от растворителя 1 к растворителю 3 с ростом кислотных свойств. Для мембран с растворителем 4 наблюдалась более низкая избирательность к ацетат-иону по сравнению с другими растворителями, связанная, вероятно, с конфигурацией молекулы данного растворителя, затрудняющей подход иона к реакционному центру, а также с уменьшением электрофильности карбонильного углерода. Сольватация анионов осуществляется за счет карбонильного углерода и

обусловлена большим положительным зарядом на нем.

Существуют альтернативные взгляды [251, 252] на механизм сольватации анионов производными ТФАФ (рис.1.3).

В работе [252] с помощью квантовохимических расчетов изучено комплексообразование сульфат-ионов с ГЭ *п*-ТФАБК и сделан вывод о том, что взаимодействие протекает за счет образования водородных связей с атомами водорода *гем*-диольной формы нейтрального переносчика.

Эффект усиления анионообменной экстракции, который многократно был замечен в работах профессора Гулевича А.Л. [212, 248–250, 253–255], при введении трифторацетилпроизводных в фазу ЧАС наблюдается не для всех кислородсодержащих анионов, а лишь для тех, отрицательный заряд которых сосредоточен на атомах кислорода. Последнее наблюдается для карбонат-, сульфат- и карбоксилат-анионов, центральные атомы которых (C и S) имеют значительно более высокую электроотрицательность, чем атом кислорода. Для NO_3^- заметного эффекта не наблюдается, поскольку различие в электроотрицательностях атомов азота и кислорода не велико.



1, 2 − ковалентный тип взаимодействия карбонат-ионов с образованием аддуктов CO_3^{2-}:R–ТФАФ = 1:2 и 1:1, соответственно; 3 − хелатный комплекс, образованный за счет водородной связи между атомами кислорода аниона A^- и атомами водорода *гем*-диольной (гидратной) формы R–ТФАФ; 4, 5 – ковалентные комплексы (донорно-акцепторное взаимодействие) без и с образованием водородной связи между атомом кислорода аниона A^- и атомом водорода бензольного кольца
Рис. 1.3. Типы взаимодействия R-ТФАФ с анионами

В работах профессора Гулевича А.Л. детально изучена сольватация карбонат-, хлорид-, оксалат-, ацетат-, бензоат- и др. органических

однозарядных анионов гексиловым эфиром *п*-ТФАБК, нитропроизводными ТФАФ, алкильными производными ТФАФ, сульфат- и гидросульфат-ионов – 1-(трифторацетил)-3,5-динитро-4-хлорбензолом. Установлено, что сольватирующий эффект гексилового эфира *п*-ТФАБК более слабый, чем нитропроизводных. Однако были синтезированы различные нитросодержащие, галогенсодержащие, дикетопроизводные ТФАФ, алкильные и гетероциклические производные ТФАФ, кетонитрилы и др., которые хотя и эффективны, но гидрофильны, подвержены гидролизу, поэтому не могут обеспечить длительную работу электродов [219, 244, 245, 253].

Следует отметить, что вопросу сольватации бескислородных анионов внимания не уделялось.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

Приведен краткий обзор физико-химических методов определения кобальта, цинка и ряда двухзарядных анионов, отмечены их достоинства и недостатки. Однако большее внимание уделено обзору ИСЭ, обратимых к катионам цинка, кобальта и ряду двухзарядных анионов. Большинство работ не носят систематический характер. В них не рассматриваются вопросы влияния природы анионообменника, пластификатора на аналитические характеристики соответствующих электродов. Основное внимание уделяется использованию новых сольватирующих добавок, однако часто отсутствует обоснование их выбора в каждом конкретном случае.

Коэффициенты селективности для многих из рассмотренных ИСЭ не согласуются с рядом Гофмейстера, что должно соблюдаться даже в том случае, если ИСЭ проявляет селективность к потенциалопределяющим ионам в присутствии любого мешающего иона из этого ряда. Факт проявления антигофмейстеровской селективности известен и представляет большой интерес, однако объяснение наблюдаемому эффекту в работах отсутствует. Кроме того, вызывают сомнения условия определения $K^{Pot}(i, j)$, главным образом, pH, при котором, зачастую, основные и мешающие ионы находятся в протонированной форме.

Отдельное внимание в литературном обзоре уделяется путям управления селективностью ИСЭ и акцентируется внимание на влиянии стерической доступности обменного центра ЧАС. Приведен обзор предыдущих исследований по разработке ИСЭ, обратимых к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта, сульфат-ионам, выполненных на кафедре аналитической химии БГУ, что послужило основанием для выбора направлений исследований, формулировки цели и задач работы.

ГЛАВА 2 МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Используемые реактивы и приборы

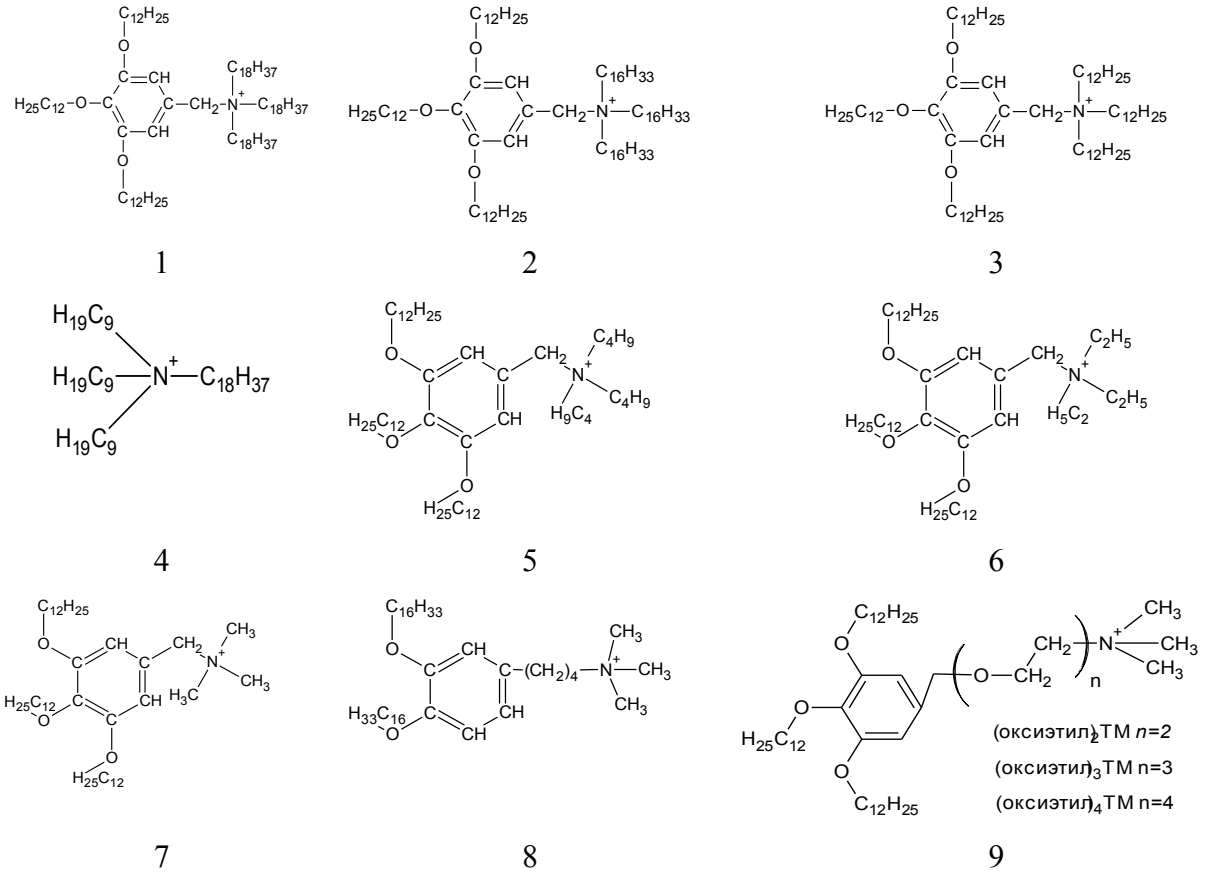
Ниже приведен перечень основных неорганических и органических веществ, используемых в работе, а также приборов и оборудования, на которых проводились исследования.

Неорганические вещества: соляная кислота ос.ч., азотная кислота х.ч., ортофосфорная кислота ч.д.а., серная кислота х.ч., хлорная кислота х.ч., тиоцианат калия х.ч., нитрат серебра ч.д.а. или ч., нитрат натрия х.ч., нитрат калия ч.д.а., сульфат кобальта 7-водный ч.д.а., хлорид кобальта 6-водный ч.д.а., сульфат никеля 7-водный ч.д.а., сульфат железа (II) 7-водный х.ч., сульфат марганца (II) 5-водный, сульфат аммония х.ч., нитрат ртути (II) 1-водный х.ч., нитрат цинка 6-водный ч.д.а., хлорид цинка 1-водный ч.д.а., сульфат цинка (фиксанал), сульфат калия х.ч., сульфит натрия ч.д.а., сульфит натрия 7-водный ч., хлорид натрия х.ч., хлорид калия х.ч., хлорид аммония х.ч., иодид калия ч.д.а., сульфид натрия 9-водный ч.д.а., тетратионат натрия ч., аммиак 25% водный раствор ос.ч., бромид натрия ч., молибдат натрия 2-водный х.ч., вольфрамат натрия 2-водный х.ч., гидроксид натрия х.ч. или ч.д.а., гидроксид калия х.ч., тиосульфат натрия (фиксанал), тиосульфат натрия ч.д.а., дигидрофосфат натрия 2-водный ч.д.а., селенит натрия ч., селенат калия ч., гидрофосфат натрия 12-водный ч.д.а., карбонат натрия безводный х.ч., гидрокарбонат натрия ч.д.а., гидроксид бария 8-водный ч.д.а.

Органические вещества: ксиленоловый оранжевый ч.д.а., пропанол-1 х.ч., пропанол-2 х.ч., аскорбиновая кислота х.ч., эриохром черный Т (ЭХЧ Т) ч.д.а., трилон Б (фиксанал), крахмал растворимый, оксалат натрия (фиксанал), изоамиловый спирт ч., оксалат натрия х.ч., оксалат калия 1-водный (фиксанал), толуол ч.д.а., гексан ч.д.а., диэтиловый эфир ч.д.а., 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ) ч.д.а., пикриновая кислота ч., пикриновая кислота синтезированная, пикриновая кислота, ч. (ЗАО «Вектон»), стандарт – титры буферных растворов.

2.1.1 Компоненты мембран ионоселективных электродов

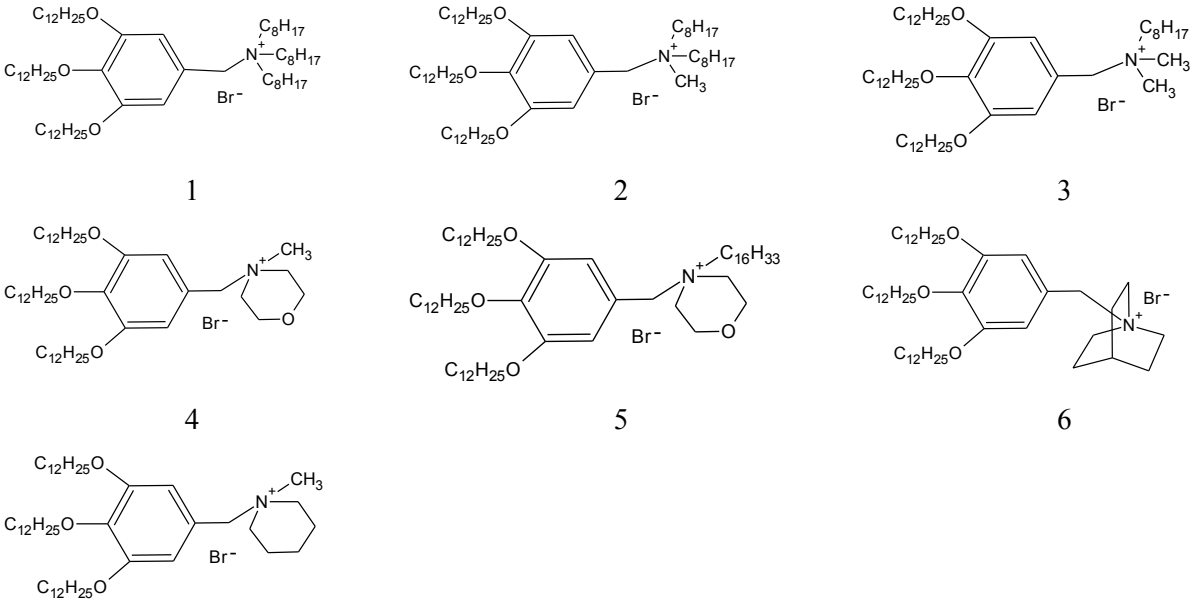
Для изготовления мембран ИСЭ использовали ЧАС, графические формулы которых представлены на рис. 2.1.



1 – R-триоктадециламмоний; 2 – R-трицетиламмоний; 3 – R-трилауриламмоний;
4 – тринонилоктадециламмоний; 5 – R-трибутиламмоний; 6 – R-триэтиламмоний;
7 – R-триметиламмоний; 8 – 4(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмоний (ДЦФБТМ);
9 – 5(1,2,3-тридодецилокси)бензил(оксиэтил)$_n$триметиламмоний ((оксиэтил)$_n$ТМ, n=2–4)
Рис. 2.1. Графические формулы катионов ЧАС, использующихся в работе (R-3,4,5-*трис*(додецилокси)бензил-радикал)

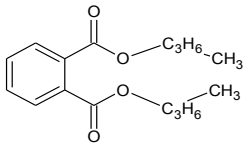
Синтез большинства ЧАС (ТОД, ТЦ, ТЛ, ТНОДА, ТЭ, ДЦФБТМ) проводился д.х.н., профессором кафедры органической химии БГУ Станишевским Л.С. К.х.н., доцентом, в.н.с. НИЛ химико-аналитических систем кафедры аналитической химии БГУ Окаевым Е.Б. синтезированы ТБ, ТМ, (оксиэтил)$_n$ТМ (n=2–4) четвертичные аммониевые соли. Контроль целевых и промежуточных продуктов осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии, ИК- и ЯМР-спектрометрии и элементного анализа [3–А, с. 186–192, 195–205; 233, 234]. Для изготовления мембран тиоцианат-селективных электродов использовали также ряд других ЧАС (рис. 2.2).

На рис. 2.3 представлены графические формулы пластификаторов мембран (1-БН ч.д.а., ДБФ Sigma-Aldrich (основное в-во ≥99%), *о*-НФДЭ ч., ДДФ ч., *бис*(2-этилгексил)себацинат (БЭГС) ч.д.а.) и используемых в работе нейтральных переносчиков (ТФАФ Sigma-Aldrich, *п*-БТФАФ Sigma-Aldrich Selectophore). Для всех НП были записаны хроматограммы и обработаны с помощью прикладной программы для хромато-масс-спектрометра GCMS-QP 2010 (Shimadzu), в результате чего были получены следующее массовые содержание основного вещества: ГЭ *п*-ТФАБК 99,45%, ТФАФ 99,00%, *п*-МТФАФ 92,56%, ДМТФАФ 94,57%, ТМТФАФ 90,52%.

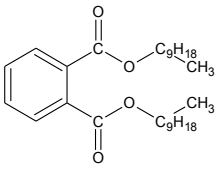


1 – R-триоктиламмония бромид (ТО); 2 – R-диоктилметиламмония бромид (ДОМ); 3 – R-диметилоктиламмония бромид (ДМО); 4 – R-метилморфолиния бромид (МО); 5 – R-гексадецилморфолиния бромид (ЦМ); 6 – R-хинуклидиния бромид (ХИН); 7 – R- метилпиперидиния бромид (МП) (R-3,4,5-*трис*(додецилокси)бензил-радикал)
Рис. 2.2. Формулы катионов ЧАС

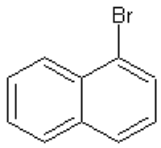
Использующийся в работе ГЭ *п*-ТФАБК синтезирован по методике, описанной в работе [3–А, с. 192–194], профессором Станишевским Л.С. и в.н.с. Окаевым Е.Б. В качестве полимерной матрицы использовали поливинилхлорид (ПВХ) Sigma-Aldrich (Selectophore), в качестве растворителя мембранной композиции – тетрагидрофуран (ТГФ) ч.д.а. или Fluka AG.



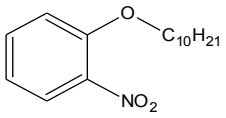
1



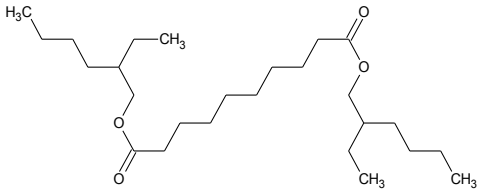
2



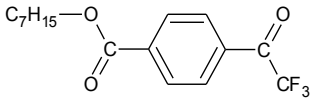
3



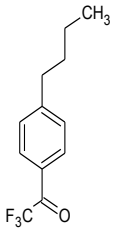
4



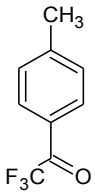
5



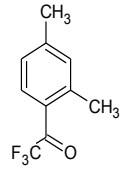
6



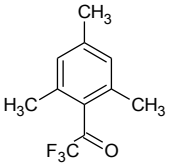
7



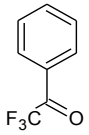
8



9



10



11

1 – дибутилфталат; 2 – дидецилфталат; 3 – 1-бромнафталин; 4 – *о*-нитрофенилдециловый эфир; 5 – *бис*(2-этилгексил)себацинат; 6 – гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты; 7 – *п*-бутилтрифторацетофенон; 8 – *п*-метилтрифторацетофенон; 9 – 2,4-диметилтрифторацетофенон;
10 – 2,4,6-триметилтрифторацетофенон; 11 – трифторацетофенон
Рис.2.3. Формулы пластификаторов и нейтральных переносчиков

Использовали следующие приборы и оборудование:

– иономеры лабораторные цифровые И-160 и И-160.1МП;

– магнитная мешалка ММ 3М или ММ 5;

– электрошкаф сушильный лабораторный SNOL 67/350;

– весы электронные Adventurer AR 2140, Adventurer OHAUS, Scout OHAUS и SCOUT SC 2020;

– атомно-абсорбционный спектрометр VARIAN AA 240 FS;

– атомно-эмиссионный спектрометр АЭМС;

– муфельную печь SNOL;

– вибрационный истиратель ИВ-1;

– инфракрасный Фурье-спектрометр ИнфраЛЮМ ФТ-02;

– спектрофлуориметр Solar CM2203;

– спектрофотометр Solar PB 2201;

– спектрофотометр SPEKOL 221;

– сканирующий синхронный термоанализатор Netzsch STA 449C Jupiter;

– ИК-спектрометр Bruker ALPHA ATR Di;

– сканирующий электронный микроскоп LEO-1420;

– мультиядерный Фурье-ЯМР-спектрометр AVANCE-500c;

– газовый хроматограф HP 5890 SII с квадрупольным масс-селективным детектором HP MSD серии 5972;

– хромато-масс-спектрометр GCMS-QP 2010 (Shimadzu, колонка HP-5ms Ultra Inert);

– рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0;

– установка для капиллярного электрофореза (система Agilent 7100 CE с автосемплером для ввода пробы и диодно-матричным UV/Vis детектором).

2.2 Очистка высших четвертичных аммониевых солей от примесей аминного характера и других неэлектролитов

2.2.1 Методика экстракционно-фотометрического определения содержания основного вещества в высших четвертичных аммониевых солях и примесей аминного характера

Чистота ЧАС является основным условием их эффективного применения для изготовления мембран ИСЭ. В конечном продукте синтеза ЧАС всегда содержится значительное количество аминов: первичных, вторичных, третичных.

В работе [257] описана экспрессная экстракционно-фотометрическая методика определения содержания основного вещества в высших ЧАС, а также примесей аминов в них с использованием кислотного красителя – пикриновой кислоты (HPic). Методика основана на том, что амины в

щелочной среде гидролизуются и не переходят в пикратную форму, тогда как высшие ЧАС, независимо от среды, образуют ассоциаты $ЧАС^{+}Pic^{-}$.

По точной навеске готовили $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л растворы ЧАС в толуоле в мерных колбах объемом 25,0 мл (при необходимости растворы нагревали для увеличения растворимости ЧАС) и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворы пикрата натрия с pH=5,5–5,6 и pH=11–11,2 (раствор пикрата натрия получали путем кислотно-основного потенциометрического титрования HPic гидроксидом натрия до соответствующего значения pH с помощью иономера И-160.1 МП; в качестве измерительного использовали стеклянный электрод ЭСЛ-43-07СР, в качестве вспомогательного – хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1). Затем в делительные воронки отбирали по 10,0 мл растворов ЧАС, дважды обрабатывали 10 мл пикрата натрия с pH=5,5–5,6, встряхивая содержимое в течение 5 минут (аналогично проводили обработку ЧАС пикратом натрия с pH=11–11,2). После встряхивания и расслоения водной и органической фаз определяли оптическую плотность (А) органической фазы на спектрофотометре Solar PB 2201 или спектрофлуориметре Solar CM2203 при длине волны 410 нм (кювета 10 мм). При pH=11–11,2 в пикратную форму переходят только катионы высших ЧАС, тогда как при pH=5,5–5,6 – как ЧАС, так и амины. Таким образом, в щелочной среде возможно определение содержания основного вещества в ЧАС (масс.%) по формуле:

$$\omega = \frac{C \cdot M \cdot V}{m}, \qquad (2.1)$$

где C – концентрация ЧАС в толуоле, после обработки толуольной фазы пикратом натрия с pH=11–11,2, моль/л; M – молярная масса ЧАС, г/моль; V – объем изначально приготовленного раствора ЧАС по навеске, мл; m – масса ЧАС, растворенной в толуоле, г.

Массовую долю аминов (масс.%) определяли по разности концентраций ЧАС, полученной после обработки пикратом натрия при pH=5,5–5,6 и pH=11–11,2.

Очистке подвергалась каждая партия ЧАС. Определение основного вещества до и после очистки проводилось в 3-4-кратной повторности. Результаты определений основного вещества и аминов в ЧАС одной из партий (для каждой партии число измерений n=5) представлены в табл. 2.1. $S_{г\ пот}$ (% отн.) при определении ЧАС методом осадительного титрования составляет 2–4%, методом экстракционно-фотометрического определения – 5–7%.

Молярный коэффициент поглощения раствора пикрата ТНОДА в гексане равен 8070 (по результатам потенциометрического осадительного титрования иодид ТНОДА содержит не менее 99,6 масс.% основного вещества, в связи с чем ТНОДА был выбран в качестве «стандарта» для определения молярного коэффициента поглощения) [4–А, 5–А].

Таблица 2.1. Результаты по определению примесей аминов и основного вещества в высших четвертичных аммониевых солях

ЧАС	Содержание ЧАС, масс.%		Содержание аминов, масс.%
	Экстракционно-фотометрическое определение	Осадительное титрование	
ТОД	73,3±3,6	72,5±2,3	0,8±0,1
ТЦ	53,0±3,0	48,8±2,0	0,4±0,1
ТЛ	97,1±2,7	99,0±1,7	0,5±0,1
ТНОДА	–	99,6±1,6	0,4±0,1
ТБ	95,8±2,5	96,1±1,8	2,6±0,3
ТЭ	93,0±3,0	91,7±2,3	1,3±0,2
ТМ	75,5±3,3	76,1±2,6	1,6±0,2
ДЦФБТМ	17,7±1,5	21,1±1,1	2,4±0,3
$(оксиэтил)_2$ТМ	72,8±2,8	74,2±1,9	0,9±0,3
$(оксиэтил)_3$ТМ	65,8±2,2	68,2±1,6	1,2±0,4
$(оксиэтил)_4$ТМ	68,2±2,6	66,9±1,4	1,4±0,4

2.2.2 Методика титриметрического определения содержания основного вещества в высших четвертичных аммониевых солях

Также помимо экстракционно-фотометрического определения была разработана титриметрическая методика определения основного вещества в

высших ЧАС, основанная на титровании галогенид-ионов в неводной среде (изопропиловый спирт) стандартным раствором нитрата серебра. Измерение потенциала в ходе осадительного титрования проводили с помощью иономера И-160.1 МП, в качестве измерительного использовали серебряный электрод, в качестве вспомогательного – хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1.

По точной навеске готовили $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворы ЧАС в изопропиловом спирте. Отбирали аликвоты растворов ЧАС объемом от 5,0 до 10,0 мл, которые титровали 0,0102 моль/л раствором нитрата серебра. Результаты определений представлены в табл. 2.1.

Результаты экстракционно-фотометрического и титриметрического определения основного вещества в ЧАС согласуются между собой. Также в ЧАС могут содержаться примеси неионогенного характера. Видно (табл. 2.1), что синтезированные ЧАС содержат как около 100 масс.% основного вещества, так и 21 масс.%, что вызывает необходимость их дополнительной глубокой очистки перед использованием в изготовлении мембран ИСЭ [4–А, 5–А].

2.2.3 Методика очистки высших четвертичных аммониевых солей

В качестве примеров приведены методики очистки трибутильной, триметильной ЧАС и (оксиэтил)$_4$ТМ четвертичной аммониевой соли [5–А].

2.2.3.1 Методика очистки 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриметильной четвертичной аммониевой соли

0,5 г ТМ растворяли в 100 мл гексана при нагревании. Затем для очистки от гидрофильных примесей обрабатывали полученный раствор 20 мл ацетонитрила и отделяли 20 мл ацетонитрильной фазы. Затем экстрагировали ЧАС из гексановой фазы смесью 50 мл ацетонитрила и 20 мл изопропилового спирта в делительной воронке. После встряхивания в течение 5 минут и расслоения фаз отбирали аликвоты каждой из них объемом по 5 мл.

К органической фазе добавляли 5 мл пикрата натрия с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и pH=11–11,2 и интенсивно встряхивали. После чего органическую фазу отделяли и измеряли значение оптической плотности на спектрофлуориметре Solar CM2203 при длине волны λ=410 нм (кювета 10

мм, коэффициент молярного светопоглощения раствора ТНОДА$^{+}$Pic^{-} равен 8070). Водную фазу подвергали реэкстракции ЧАС из ацетонитрильно-изопропанольного раствора в чистый растворитель (гексан) в соотношении фаз 1:1 с последующей обработкой гексана пикратом натрия с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и pH=11–11,2 в соотношении 1:1 и измерением оптической плотности. Оставшийся раствор гексана после первоначальной экстракции снова обрабатывали новой порцией ацетонитрильно-изопропанольной смеси в соотношении 1:0,75:0,25 и проводили аналогичные действия. Далее рассчитывали концентрацию ЧАС во всех порциях ацетонитрильно-изопропанольной фазы и водную фазу подвергали отгонке при неглубоком вакууме (50 мм. рт. ст.), после чего получали очищенную от примесей аминов и неэлектролитов ЧАС.

2.2.3.2 Методика очистки 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтрибутильной четвертичной аммониевой соли

0,25 г ТБ растворяли в 7,5 мл гексана при нагревании. Затем для очистки от гидрофильных примесей обрабатывали полученный раствор 2 мл ацетонитрила и отделяли 2 мл ацетонитрильной фазы. Затем экстрагировали ЧАС из гексановой фазы смесью 5 мл ацетонитрила и 1,5 мл изопропилового спирта в делительной воронке, интенсивно встряхивая содержимое в течение 5 минут. После расслоения водной и органической фаз отбирали 1 мл органической фазы, добавив к ней 4 мл толуола и 5 мл пикрата натрия (с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и pH=11–11,2), и экстрагировали ЧАС при интенсивном встряхивании (для лучшего расслоения систему нагревали), затем отделяли органическую фазу и определяли значение оптической плотности на спектрофлуориметре Solar CM2203 при λ=410 нм. Также анализировали водную фазу, для чего к 1 мл водной фазы добавляли 9 мл толуола и 10 мл пикрата натрия (с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и pH=11–11,2). После интенсивного встряхивания и расслаивания, органическая фаза отделялась и анализировалась на спектрофлуориметре.

Водную фазу, как и при очистке триметильной ЧАС, подвергали

отгонке в неглубоком вакууме (при 50 мм. рт. ст.), после чего получали очищенную от примесей аминов и неэлектролитов ЧАС.

2.2.3.3 Методика очистки 5(1,2,3-трилаурилокси)тетраоксиэтилбензил-триметильной четвертичной аммониевой соли

0,5 г (оксиэтил)$_4$ТМ растворяли в 50 мл гексана при нагревании. Затем для очистки от гидрофильных примесей обрабатывали полученный раствор 10 мл ацетонитрила и отделяли 10 мл ацетонитрильной фазы. Затем экстрагировали ЧАС из гексановой фазы смесью 35 мл ацетонитрила и 15 мл изопропанола в делительной воронке, интенсивно встряхивая содержимое в течение 5 минут. После расслоения водной и органической фаз отбирали 1 мл водной фазы, добавив к ней 9 мл толуола и 10 мл пикрата натрия (с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и pH=11–11,2), и проводили интенсивную экстракцию в течение 5 минут. После расслоения органическую фазу отделяли и определяли значение оптической плотности на спектрофлуориметре Solar CM2203 при λ=410 нм. Далее отбирали 5 мл органической фазы после первой экстракции и, добавив 5 мл пикрата натрия, проводили экстракцию в течение 5 минут. После расслоения гексановую фазу отделяли и определяли значение оптической плотности.

Заключительной стадией экстракционной очистки является выделение ЧАС из полярной фазы (ацетонитрил-изопропанол), для чего осуществляли отгонку растворителя в неглубоком вакууме (50 мм. рт. столба).

По приведенным выше методикам экстракционно-фотометрического и титриметрического анализа определяли содержание основного вещества и примесей аминов в высших ЧАС (для каждой партии число измерений n=5) после очистки. Результаты определения представлены в табл. 2.2. $S_{r\ пот}$ (% отн.) при определении ЧАС методом осадительного титрования составляет 2–3%, методом экстракционно-фотометрического определения – 4–6%.

Принцип очистки ЧАС взят из работ [258, 259], где использовали углеводород-водно-диметилформамидную экстракционную систему (углеводородная фаза – смесь толуола и *н*-октанола) для очистки галогенидов

триамилнониламмония, трибутилоктадециламмония, триамилоктадецил-аммония, ТНОДА.

В данной работе для очистки ЧАС использовали модифицированную экстракционную систему углеводород-полярный растворитель – система гексан-ацетонитрил, которая успешно была применена для очистки новых ЧАС. При создании щелочной среды в гексановой фазе остаются примеси аминов, а также веществ-неэлектролитов, являющихся продуктами неполного превращения ЧАС. Высшие четвертичные аммониевые соли при этом переходят в ацетонитрильную фазу, в которую для улучшения экстрагируемости добавляли изопропиловый спирт [4–А, 5–А].

Таблица 2.2. Результаты по определению основного вещества в высших четвертичных аммониевых солях после очистки и примесей аминов в них

ЧАС	Содержание ЧАС, не менее, масс.%		Содержание аминов, не более, масс.%
	Экстракционно-фотометрическое определение	Осадительное титрование	
ТОД	98,3±1,7	98,8±1,3	0,1
ТЦ	97,5±1,5	97,1±1,2	0,1
ТЛ	99,3±1,2	99,6±1,2	0,1
ТБ	98,7±1,5	98,2±1,1	0,1
ТЭ	97,5±1,8	97,7±1,1	0,1
ТМ	99,4±1,1	99,6±0,9	0,1
ДЦФБТМ	95,5±1,7	95,1±1,1	0,1
$(оксиэтил)_2$ТМ	96,7±1,8	96,9±1,2	0,01
$(оксиэтил)_3$ТМ	96,6±1,8	96,4±1,3	0,01
$(оксиэтил)_4$ТМ	96,3±1,7	96,0±1,3	0,01

2.3 Изготовление ионоселективных электродов

2.3.1 Приготовление мембранной композиции

Изготовление мембран ИСЭ осуществляли по следующей методике: в бюксе при постоянном перемешивании растворяли ЧАС (5 масс.%) в ТГФ, затем добавляли ПВХ (33 масс.%). Содержимое перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения ПВХ, а затем приливали по каплям

пластификатор (и нейтральный переносчик при изготовлении мембран ИСЭ, обратимых к неорганическим двухзарядным анионам) и снова перемешивали около 1 ч для гомогенизации раствора. После этого раствор выливали на гладкую стеклянную пластинку, на которую для предотвращения растекания раствора ставили тефлоновые круглые цилиндры высотой около 2 см и диаметром 4−4,5 см. Пластинку, прикрытую листом фильтровальной бумаги, оставляли в вытяжном шкафу на 1–1,5 суток для полного испарения ТГФ. Затем из эластичной пленки (мембраны) вырезали диски требуемого размера и наклеивали на торцы ПВХ трубок клеем, который представляет собой вязкий раствор ПВХ в ТГФ. Толщина пленочных мембран составляла примерно 0,4−0,6 мм.

2.3.2 Подготовка ионоселективных электродов к работе

Внутрь электродов, обратимых к тетратиоцианатоцинкат- и тетратиоцианатокобальтат-ионам, заливали $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор $ZnCl_2$ на фоне 0,1 моль/л KNCS или $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор $CoSO_4$ на фоне 1,0 моль/л KNCS и ввинчивали токоотводы из серебряной проволоки [11, с. 41]. Перевод ЧАС в $Zn(NCS)_4^{2-}$-форму достигался вымачиванием в 0,1 моль/л растворе $ZnCl_2$ на фоне 0,5 моль/л KNCS в течение 2 суток, а затем в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворе $ZnCl_2$ на фоне 0,1 моль/л KNCS. Перевод ионообменника в $Co(NCS)_4^{2-}$-форму достигался вымачиванием в 0,1 моль/л $CoSO_4$ на фоне 3,0 моль/л KNCS в течение 2 суток, а затем в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $CoSO_4$ на фоне 1,0 моль/л KNCS [11, с. 41]. После окончания работы электроды хранили в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворе $ZnCl_2$ на фоне 0,1 моль/л KNCS или в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $CoSO_4$ на фоне 1,0 моль/л KNCS.

Мембраны ИСЭ, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам, вымачивали в течение 1−2 суток в $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л растворах соответствующих солей. В качестве внутреннего раствора для всех ИСЭ использовали смесь $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответствующего иона и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л KCl.

Перед началом работы тиоцианат-селективный электрод вымачивали в 0,5 моль/л растворе тиоцианата калия в течение 1 суток, во внутрь заливали

$1 \cdot 10^{-2}$ моль/л тиоцианат калия. Между измерениями электрод хранили в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворе тиоцианата калия.

При работе с карбонат-селективными электродами в качестве градуировочных использовали растворы как Na_2CO_3, так и $NaHCO_3$. В растворах $NaHCO_3$ поддерживали pH на уровне 8,0±0,1 с помощью разбавленного раствора аммиака; в растворах Na_2CO_3 – на уровне 10,90±0,05 с помощью $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л KOH или NaOH. Выбранные значения pH при работе с CO_3^{2-}-селективными электродами соответствуют 100% мольной доле ионов HCO_3^- либо 85% мольной доле ионов CO_3^{2-} в растворе (рис. 5, Приложение А).

В работе [246] сообщается, что оптимальный диапазон pH при работе с карбонат-селективными электродами составляет 8,4−8,8; при увеличении pH заметно сказывается мешающее влияние ионов OH^- для ИСЭ, в состав мембран которых входит, сольватирующая добавка – производное трифторацетофенона.

Расчет активности карбонат-ионов в растворах $NaHCO_3$, а также активности сульфид-ионов в растворах Na_2S проводили по формуле [246]:

$$a = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C \cdot f}{K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot a_{H^+} + a_{H^+}^2}, \qquad (2.2)$$

где K_1 и K_2 – константы диссоциации угольной или сероводородной кислот; C – брутто-концентрация ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- или S^{2-} и HS^- в растворе, равная концентрации $NaHCO_3$ или Na_2S, соответственно, моль/л; a_{H^+} – активность ионов водорода; f – коэффициенты активности ионов HCO_3^- или HS^- в растворе, рассчитанные по уравнению Дебая-Хюккеля [260, с. 8.5] (для 20^0C).

В том случае, когда в качестве градуировочных использовали раствор Na_2CO_3, активность ионов CO_3^{2-} при pH=10,90±0,05 рассчитывали по формуле:

$$pa(CO_3^{2-}) = p\alpha + pC(CO_3^{2-}) + pf(CO_3^{2-}), \qquad (2.3)$$

где α – мольная доля ионов CO_3^{2-}; $pf(CO_3^{2-})$ – коэффициент активности ионов CO_3^{2-} в растворе, рассчитанный по уравнению Дебая-Хюккеля [260, с. 8.5] для 20^0C; $C(CO_3^{2-})$ – молярная концентрация ионов CO_3^{2-} в растворе,

равная концентрации Na_2CO_3, моль/л.

При работе с сульфат-селективными электродами с целью повышения воспроизводимости результатов и устранения мешающего влияния карбонатов во всех растворах поддерживали pH на уровне 3,2±0,1 с помощью ортофосфорной кислоты (такой же pH поддерживали и в растворах мешающих ионов, за исключением раствора оксалата калия, в котором создавали pH на уровне 5,2±0,1).

При работе с селенат-селективными электродами также поддерживали pH на уровне 3,2±0,1 с помощью ортофосфорной кислоты; при работе с гидрофосфат-селективными электродами – на уровне 9,8±0,3 (100% мольная доля ионов HPO_4^{2-} (рис. 1, Приложение А)) с помощью раствора аммиака.

При работе с селенит-селективными электродами поддерживали pH на уровне 8,9±0,1, что соответствует 85,6% мольной доле ионов SeO_3^{2-} в растворе (рис. 2, Приложение А) с помощью разбавленного раствора аммиака; при работе с молибдат- и вольфрамат-селективными электродами – на уровне 10,0±0,2 (мольная доля ионов WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} составляет 100% (рис. 3 и 4, Приложение А)).

В растворах сульфита натрия создавали фон, представляющий собой $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л аскорбиновую кислоту, нейтрализованную раствором аммиака до pH 7,5±0,1 (мольная доля SO_3^{2-} составляет 65%, рис. 6, Приложение А).

В растворе сульфида натрия поддерживали pH=12,9±0,1 (рис. 7, Приложение А, массовая доля сульфид-ионов 99,8%) с помощью раствора $Ba(OH)_2$, который связывает CO_2 из воздуха, тем самым устраняет мешающее влияние карбонат-, гидрокарбонат-ионов и постепенное подкисление раствора; в растворе тетратионата натрия – на уровне 8,3±0,1 с помощью раствора аммиака; растворах тиосульфата натрия – на уровне 5,6±0,1 с помощью разбавленной ортофосфорной кислоты.

Соответствующие значения pH поддерживали и в растворах мешающих ионов при изучении селективности разработанных ИСЭ.

Активность селенит-, сульфит-ионов рассчитывали аналогично активности карбонат-ионов по формуле 2.2, гидрофосфат-ионов – по формуле 2.3.

Расчет активности сульфат-, селенат-, тетратионат-, тиосульфат-, молибдат-, вольфрамат-ионов также проводили согласно теории Дебая-Хюккеля [260, с. 8.5]. При работе с сульфит-, карбонат-, тиосульфат-, тетратионат-селективными электродами использовали только свежепрокипяченную дистиллированную воду.

2.4 Методики определения аналитических характеристик электродов

Калибровка всех ИСЭ, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам, за исключением сульфат-селективного электрода, проводилась методом двукратного разбавления. Калибровку электродов, обратимых к сульфат-, тетратиоцианатоцинкат- и тетратиоцианатокобальтат-ионам, проводили методом последовательного разбавления. По результатам измерений строили графические зависимости E – -lgC, которые использовали для определения ПО по формуле:

$$\text{ПО} = 10^{-\text{lgC}}, \quad (2.4)$$

где -lgC определяли проецированием на ось абсцисс точки пересечения экстраполированных линейных участков электродной функции [11, с. 42; 261, 262, с. 33–35]. $S_{r\ пот}$ при определении ПО для ИСЭ составляет 6–10% отн.

Определение $K^{Pot}(i, j)$ для ИСЭ, обратимых к SeO_4^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-} и др. ионам, проводили методом отдельных растворов в варианте равных потенциалов по формуле [138, 263, 264]:

$$K^{Pot}(i,j) = \frac{a_i}{a_j^{z_i / z_j}}, \quad (2.5)$$

где a_i и a_j – активности основного и мешающего ионов при значении потенциала E, моль/л; z_i и z_j – заряд основного и мешающего ионов.

Значения pH, при которых определялись $K^{Pot}(i, j)$ для ИСЭ, обратимых к не металлокомплексным ионам, а также процедура их вымачивания

указаны в разделе 2.3. При определении $K^{Pot}(i, j)$ соблюдался порядок по мешающим ионам согласно [38], т.е. сначала определяли $K^{Pot}(i, j)$ для мешающих сульфат-ионов, а затем для хлорид-, бромид-, нитрат-, тиоцианат-, перхлорат-ионов. Во всех случаях потенциал для мешающих ионов определяли при концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ или $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Для каждого из электродов все измерения выполнялись в один день (для каждой мембранной композиции проводили 3–5 независимых серии измерений). При замене мешающего иона каждый электрод отмывался в течение 7–10 минут в дистиллированной воде [38]. $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ методом отдельных растворов составляет 7–10% отн. (для каждой нового электрода число измерений не менее 4).

Регистрацию потенциала осуществляли при постоянном перемешивании на магнитной мешалке ММ 5 (400–500 об/мин) через 5 минут после контакта электродов с растворами (для сульфид-селективного электрода через 1 минуту), глубина погружения электродов в раствор составляла 2–2,5 см.

Изучение селективности ИСЭ, обратимых к ионам $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$, по отношению к мешающим ионам Cd^{2+}, Hg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} или Zn^{2+}, соответственно, проводили методом отдельных растворов в варианте равных концентраций. Для чего измеряли потенциал в растворах основного иона *i* ($Zn(NCS)_4^{2-}$ или $Co(NCS)_4^{2-}$) и мешающих ионов *j* в тиоцианатной форме в диапазоне концентраций металлов $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л, изменяя концентрацию KNCS. Значения $K^{Pot}(i, j)$ рассчитывали по формуле [11, с. 43; 138, 263]:

$$K^{Pot}(i, j) = 10^{\frac{\Delta E}{\theta}}, \qquad (2.6)$$

где ΔE – разность потенциалов в растворах основного и мешающего ионов при их концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($-\lg C(Me^{2+})_{общ}=2$), мВ; θ − наклон электродной функции в растворе основного иона, θ =29,5 мВ/декада.

Методика изучения лигандной функции $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(SCN)_4^{2-}$-

СЭ детально описана в кандидатской диссертации [11, с. 43, 44]. Селективность лигандной функции по отношению к мешающим перхлорат-ионам изучалась методом смешанных растворов при фиксированной концентрации (активности) основного иона a_i ($S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 3–6% отн.). Расчет коэффициентов селективности проводили по формуле:

$$K^{Pot}(i, j) = \left(\frac{a_i}{a_j}\right)^{\frac{\Delta E}{\theta}} \qquad (2.7)$$

где a_i и a_j – активности основного и мешающего ионов при значении потенциала, моль/л; θ − наклон электродной функции в растворе основного иона, мВ/декада; ΔЕ – разность потенциалов в растворах основного иона при изменении активности на один порядок, мВ.

Там же описана методика изучения молекулярной экстракции тиоцианатов цинка и кобальта пластификаторами мембран [11, с. 44, 45] ($S_{r\ пот}$ при определении D составляет 4–7% отн.; число измерений n=5). Определение всех остальных электродных характеристик проводили в соответствии с рекомендациями, изложенными в [261, 262, с. 33–35; 265, с. 93–106; 266, с. 204–207].

Для всех ИСЭ, кроме SO_4^{2-}-СЭ, S^{2-}-СЭ, $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(SCN)_4^{2-}$-СЭ, определяли рабочий диапазон pH как экспериментально, так и опираясь на результаты расчетов (Приложение А), выполненных в программе HUDRA MEDUSA. Исследуемый раствор доводили до pH около 2,0 раствором ортофосфорной кислоты, далее путем внесения в исследуемый раствор небольших количеств раствора аммиака различной концентрации добивались изменения pH с шагом 0,2–0,3 единицы pH (для селенат-селективного электрода). Для некоторых электродов (молибдат-, вольфрамат-, селенит-, гидрофосфат-, тиосульфат-, сульфит-, тетратионат-, карбонат-селективных электродов) были исследованы зависимости потенциала электрода в растворе от pH при переходе из щелочной области в кислую (исследуемый раствор доводили до pH примерно 11,0 раствором аммиака и далее растворами ортофосфорной кислоты различной концентрации добивались изменения

значения pH с шагом 0,1–0,3 единицы до pH 5,0). Получались зависимости потенциала ИСЭ от pH (показано на примере селенит-селективного электрода, рис. 2.4). Из рис. 2.4 видно, что потенциал SeO_3^{2-}-селективного электрода (состав мембраны: (оксиэтил)$_2$ТМ, ГЭ *п*-ТФАБК, 1-БН) стабилен в диапазоне pH от 8,7 до 9,7 (при $C(Na_2SeO_3)=1{,}26\cdot10^{-2}$ моль/л).

Время отклика электрода, определенное в соответствии с рекомендациями IUPAC [262, с. 45; 263] – это время, в течение которого потенциал электрода (E) изменяется от величины E_1 до $E_1+0{,}95(E_2-E_1)$, т.е. достигает 95% величины общего изменения (от E_1 до E_2). Время от момента погружения электрода в исследуемый раствор до установления значения равновесного потенциала принимали как время отклика электрода, которое для всех ИСЭ составляло менее 1 минуты. Постоянным значение потенциала для всех ИСЭ находилось в течение 2–5 минут. Это время использовалось также для регистрации потенциала при определении коэффициентов селективности (показано на примере селенит-селективного электрода, рис. 2.5).

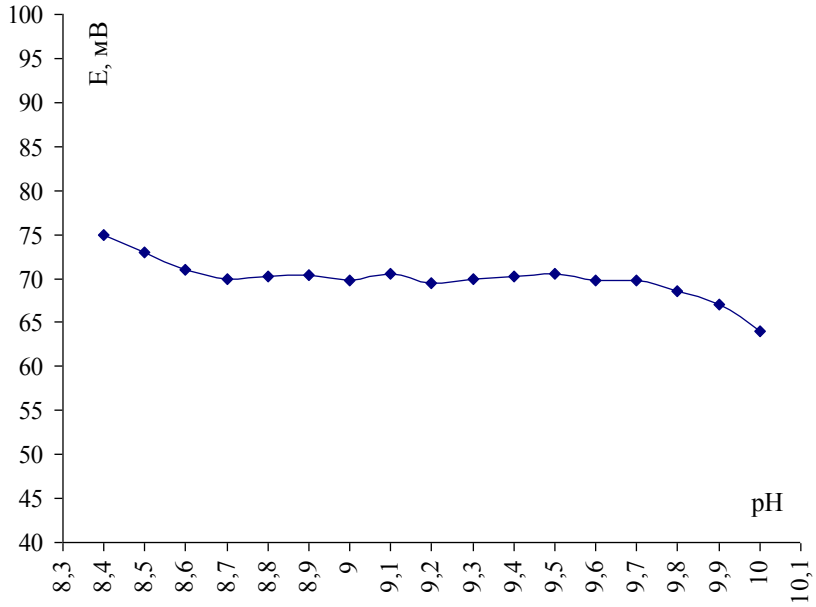


Рис. 2.4. Зависимость потенциала SeO_3^{2-}–селективного электрода от pH

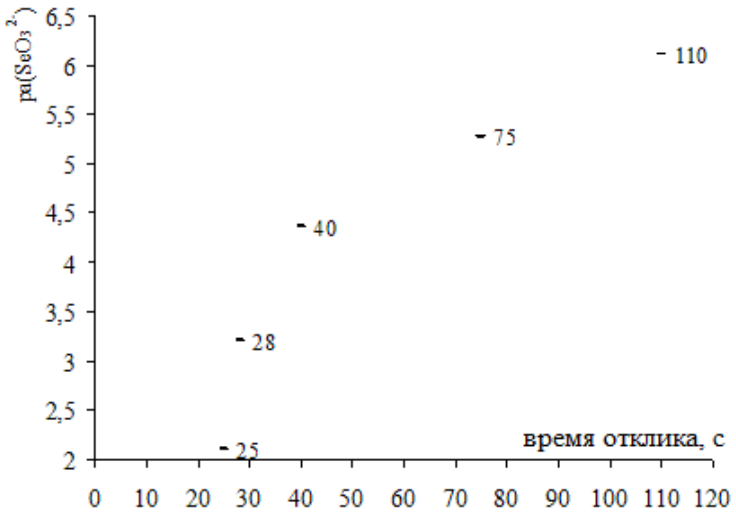


Рис. 2.5. Время отклика SeO_3^{2-}–селективного электрода

Дрейф потенциала, т.е. медленное его изменение, составлял 1–4 мВ/ч для всех ИСЭ (показано на примере селенит-селективного электрода, рис. 2.6).

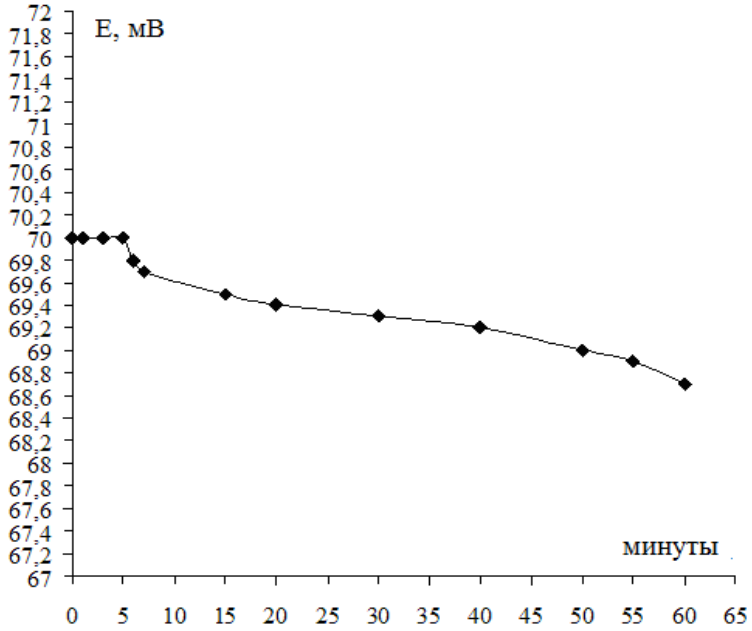


Рис. 2.6. Дрейф потенциала SeO_3^{2-}–селективного электрода

2.5 ИК-спектрометрическое исследование водных растворов тиоцианатов *d*-металлов

ИК-спектры регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в диапазоне волновых чисел 2300–400 $см^{-1}$ и обрабатывали с помощью прикладной программы СпектраЛЮМ (SpectraLUM). Использовали хлориды металлов (кроме нитрата ртути (II)), которые не дают в исследуемом диапазоне частот характеристических полос.

Полоса нитрат-ионов не накладывалась на полосы тиоцианат-ионов.

Для записи ИК-спектров использовали методику [267], суть которой состоит в регистрации фонового спектра матрицы-носителя (полимерная пленка, прозрачная в ИК-диапазоне), регистрации спектра образца, нанесенного на матрицу-носитель, и получении спектра исследуемого вещества по разности двух вышеуказанных спектров. Пленка должна иметь микрорельеф с глубиной не более 25 мкм на одной стороне. Для записи ИК-спектров водных растворов тонкую пленку раствора помещали между листами полимерной пленки, которые, в свою очередь, зажимали между пластинками-магнитами с круглыми отверстиями, помещаемыми по ходу светового луча.

Спектры поглощения в УФ- и видимой областях записывали на спектрофлуориметре Solar CM2203, работающем в режиме спектрофотометра, или на спектрофотометре SPEKOL 221. Толщина кювет составляла 10 мм. Эксперимент проводили при температуре 20 ± 1^0C.

2.6 Референтные методы определения цинка, кобальта, тиоцианат-, сульфит-, сульфат-, селенат- и гидрокарбонат-ионов в реальных объектах

Количественное определение тиоцианат-ионов, цинка и кобальта проводили в водопроводной, минеральной, талой снеговой воде, картофеле, сыре, пиве, свекле, молоке, почве, тиоцианатсодержащей осадительной ванне производства Нитрон I завода «Полимир», в полиметаллических отходах (зола) завода органического синтеза ОАО «Могилевхимволокно», цинксодержащих отходах завода искусственного волокна.

Для потенциометрического определения цинка и кобальта в выбранных объектах использовали метод градуировочного графика или метод стандартных добавок. Для проверки достоверности результатов потенциометрического определения проводили параллельное ААС или АЭС определение.

В качестве референтного метода определения тиоцианат-ионов

использовали иодометрическое титрование [43, с. 225]. Для определения сульфит-ионов использовали метод обратного иодометрического титрования [43, с. 583, 584]. Для определения сульфат-ионов использовали их гравиметрическое определение в виде сульфата бария по методике, изложенной в работе. Для определения гидрокарбонат-ионов использовали метод кислотно-основного титрования [43, с. 45–47]. Хлорид-ионы определяли потенциометрическим осадительным титрованием с помощью $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора нитрата серебра (индикаторный – серебряный электрод).

Определение селенат-ионов проводили методом капиллярного электрофореза (система Agilent 7100 CE с автосемплером для ввода пробы и диодно-матричным детектором (UV/Vis детектор). Условия анализа: 50 ммоль/л боратный буфер pH=9,3, длина волны 240 нм, температура 28^0C.

2.7 Методика экстракционной очистки пикриновой кислоты

Пикриновая кислота (HPic) широко применяется в аналитической химии для фотометрического определения концентрации ЧАС после их очистки от примесей аминного характера. Кроме того, важной областью ее применения является лабораторная клиническая диагностика [268], т.е. определение креатинина по реакции Яффе. Основными примесями в HPic являются нитрофенолы, главным образом, динитрофенолы [6–А–8–А].

Точную концентрацию HPic и 2,4-ДНФ устанавливали по результатам потенциометрического кислотно-основного титрования с помощью иономера И-160.1МП (в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1, для определения pH – стеклянный электрод ЭСЛ-43-07СР. Очистка HPic была основана на диссоциативной экстракции – одним из лучших методов разделения веществ [6–А–8–А]. HPic и 2,4-ДНФ заметно отличаются по силе: $pK_д$(HPic)=0,3, $pK_д$(2,4-ДНФ) = 4,02.

В табл. 2.3 обобщенно представлены данные, отражающие влияние pH на коэффициент распределения (как полученный экспериментально, так и рассчитанный) для HPic и 2,4-ДНФ в системах гексан-вода и диэтиловый

эфир-вода [6–А–8–А]. Из табл. 2.3 видно, что экстракцию динитрофенолов предпочтительнее проводить с помощью диэтилового эфира при pH=3.

Значение константы распределения P для HPic в системе гексан-вода составляет 0,31±0,03, для 2,4-ДНФ – 1,8±0,4; для HPic в системе диэтиловый эфир-вода составляет 30±4, для 2,4-ДНФ – 6±1 (n=4, P=0,95).

Гексан очень слабо экстрагирует HPic, т.к. в случае гексана NO_2-группа вносит отрицательный вклад в величину P, а также OH-группа пикриновой кислоты значительно более полярна, чем у 2,4-ДНФ, поэтому и ее вклад более отрицательный. В связи с этим P(HPic) для системы гексан-вода в 6 раз меньше, чем для 2,4-ДНФ. Из табл. 2.3 видно, что наиболее селективно отделение 2,4-ДНФ осуществляется в системе гексан-вода, однако значение D невысокое, что потребует многократной экстракции.

В связи с этим предпочтительнее использовать экстракционную систему диэтиловый эфир-вода, для которой за однократную экстракцию при pH=3 можно извлечь до 90% 2,4-ДНФ (после двукратной экстракции до 99%), чего достаточно для отделения его небольших количеств. Диэтиловый эфир обладает лучшей экстракционной способностью по сравнению с гексаном, т.к. содержит атом кислорода, который способен усиливать сольватацию по атому водорода кислот (HPic и 2,4-ДНФ), причем HPic экстрагируется сильнее (D в 7 раз больше, чем для 2.4-ДНФ), т.к. HPic более сильная кислота.

Методика изучения влияния пикриновой кислоты на реакцию Яффе

Данный блок исследований связан с проверкой качества очищенной пикриновой кислоты по приведенной выше методике и проводился согласно ТУ BY 100117887.084-2008 «Набор реактивов для определения креатинина в биологических жидкостях» в рамках хозяйственного договора № 46883 «Усовершенствование состава диагностических наборов реактивов для гематологических исследований» с НТПК «Анализ Х» (Приложение В).

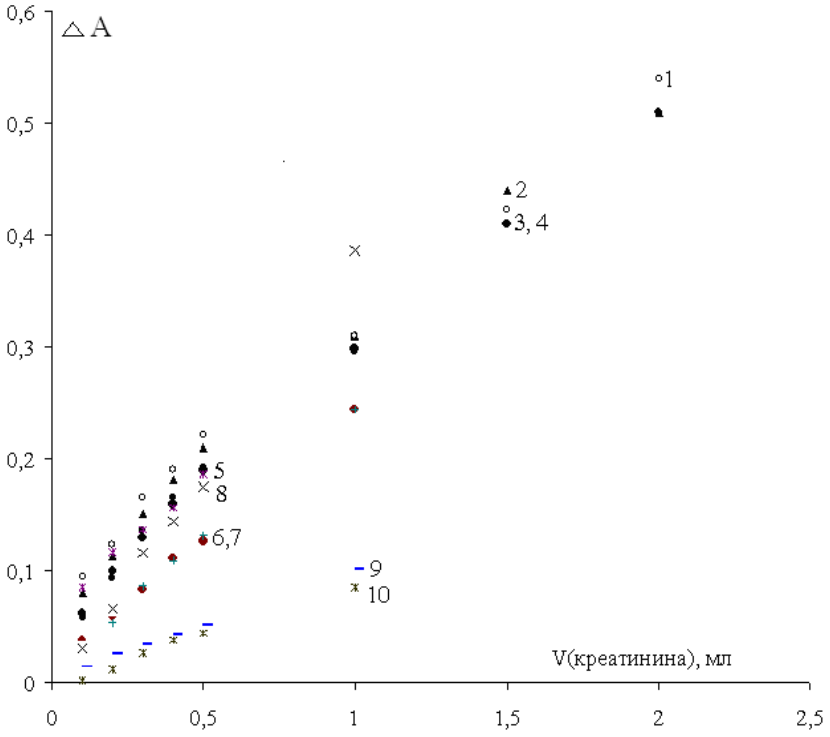
Таблица 2.3. Значения коэффициентов распределения (D) пикриновой кислоты и 2,4-динитрофенола в системах гексан-вода и диэтиловый эфир-вода (n=4, P=0,95)

Гексан – экстрагент					
Значение pH и значение D					
Вещество	2	3	3,5	4	4,5
$Д_{эксп}$(HPic)	$(6,0\pm0,4)\cdot10^{-3}$	–	–	–	–
$Д_{расч}$(HPic)	$(6,0\pm0,4)\cdot10^{-3}$	$(6,2\pm0,5)\cdot10^{-4}$	$(2,0\pm0,2)\cdot10^{-4}$	$(6,2\pm0,5)\cdot10^{-5}$	$(2,0\pm0,5)\cdot10^{-5}$
$Д_{эксп}$(2,4-ДНФ)	1,81±0,32	1,20±0,35	0,91±0,23	–	0,14±0,03
$Д_{расч}$(2,4-ДНФ)	1,7±0,2	1,1±0,2	0,8±0,1	0,58±0,10	0,12±0,03
Диэтиловый эфир – экстрагент					
Значение pH и значение D					
Вещество	2	3	3,5	4	4,5
$Д_{эксп}$(HPic)	0,75±0,10	0,10±0,02	–	–	–
$Д_{расч}$(HPic)	0,059±0,1	0,06±0,03	$(1,8\pm0,3)\cdot10^{-2}$	$(6,0\pm1,0)\cdot10^{-3}$	$(1,8\pm0,3)\cdot10^{-3}$
$Д_{эксп}$(2,4-ДНФ)	–	5,5±1,1	3,5±1,2	3,0±1,2	0,9±0,2
$Д_{расч}$(2,4-ДНФ)	6±1	5,45±1,10	3,0±0,8	2,9±1,0	1,3±0,3

В качестве стандарта использовали 0,035 моль/л раствор пикриновой кислоты из диагностического набора реагентов для определения креатинина в биологических жидкостях (производитель НТПК «Анализ Х»). На рис. 2.7 представлена зависимость ΔА от V(креатинина). Видно, что очищенная HPic (рис. 2.7, зависимости 1, 2) и HPic из диагностического набора (рис. 2.7, зависимость 3) дают очень близкие значения А (ΔА). Применение неочищенной HPic снижает крутизну прямой (рис. 2.7, зависимость 8), что нежелательно.

2.8 Методики изучения экстракции трифторацетофенона и его производных в системе гексан-вода хроматографическим и УФ-спектрофотометрическим методами

Как было показано в главе 1 и монографии [3–А, с. 11–34] в качестве НП широко используются производные ТФАФ, главным образом, в изготовлении карбонат-селективных электродов. Введением в состав мембран НП достигается существенное улучшение, прежде всего, селективности электродов.



1 – очищенная HPic 0,035 моль/л («Вектон»), 2 – очищенная синтезированная HPic 0,035 моль/л, 3 – 0,035 моль/л HPic из диагностического набора реагентов, 4 – очищенная HPic 0,07 моль/л («Вектон»), 5 – очищенная синтезированная HPic 0,07 моль/л, 6 – очищенная синтезированная HPic 0,0175 моль/л, 7 – очищенная HPic 0,0175 моль/л («Вектон»), 8 – неочищенная HPic 0,035 моль/л, 9 – очищенная синтезированная HPic 0,00875 моль/л, 10 – очищенная HPic 0,00875 моль/л («Вектон»)

Рис. 2.7. Зависимость ΔА от V(креатинина)

Как будет показано в главе 5 производные ТФАФ существенно расширили свое применение, т.е. вышли за рамки использования в изготовлении мембран карбонат- и сульфат-селективных электродов.

Несмотря на достаточно большое число работ, связанных с использованием ТФАФ и его производных, практически отсутствуют систематические исследования по их распределению между водой и органической фазой (гексан), что позволяет глубже понять процессы, протекающие при контакте мембран ИСЭ с водными растворами. В данной работе изучено распределение ТФАФ и его производных в системе гексан-вода методами УФ-спектрометрии и хроматографии. Система гексан-вода представляет из себя упрощенную модель мембраны [9–А–11–А].

Подготовка проб для изучения распределения ГЭ п-ТФАБК, ТФАФ, п-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ в системе гексан-вода хроматографическим методом. Готовили $1\cdot10^{-2}$ моль/л растворы ($C_{исх.}^{орг.ф.}$) в гексане. Отбирали по 5 мл каждого из растворов в делительные воронки и добавляли по 50 мл воды. Содержимое воронок встряхивали в течение 1 минуты и оставляли до полного расслоения. Затем отбирали по 40 мл водной фазы и добавляли по 4 мл гексана с целью концентрирования в 10 раз перешедших в водную фазу веществ. Коэффициент распределения D рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{C_{исх.}^{орг.ф.}}{C_{вод.ф.}}, \qquad (2.10)$$

где $C_{вод.ф.} = \frac{C_{гексан в.ф.}^{реэкстр.}}{10}$ – концентрация ГЭ *п*-ТФАБК, перешедшая в водную фазу.

Значения $C_{исх.}^{орг.ф.}$ и $C_{вод.ф.}$ определяли хроматографическим методом на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP 2010.

Методика изучения экстракции ГЭ п-ТФАБК, ТФАФ, п-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ в системе гексан-вода методом УФ-спектрофотометрии. Готовили $1\cdot10^{-2}$ моль/л растворы ($C_{исх.}^{орг.ф.}$) ТФАФ и его производных в гексане. Отбирали по 10 мл растворов в делительные воронки и добавляли по 50 мл воды. Содержимое воронок встряхивали в течение 1 минуты и оставляли до полного расслаивания. Затем отбирали по 40 мл водной фазы и добавляли по 8 мл гексана с целью

концентрирования в 5 раз перешедшего в водную фазу ТФАФ и его производных.

Реэкстракция гексаном перешедших в водную фазу ТФАФ и его производных проводилась с целью соблюдения одинаковых условий эксперимента, т.е. использования одного и того же растворителя. Оптическую плотность водной фазы рассчитывали по формуле: $A_{вод.ф.} = \frac{A_{реэкстр.}^{гексан.}}{5}$. Умножение на 100 необходимо, т.к. $C_{исх.}^{орг.ф.}$ составляет $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, тогда как записывали УФ-спектр ТФАФ и его производных с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, для того чтобы значение оптической плотности не превышало 1,5. Экстракцию проводили из $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л гексановых растворов с целью увеличения чувствительности определений. Таким образом, коэффициент распределения D рассчитывали по формуле (n=4):

$$D = \frac{A_{исх.}^{орг.ф.}}{A_{вод.ф.}} \cdot 100 \qquad (2.11)$$

2.9 Методика изучения гидратации трифторацетофенона и его производных методом УФ-спектрофотометрии

Необходимость данного исследования обусловлена тем, что ТФАФ и его производные образуют диольные формы, тогда как разработанные нами ИСЭ функционируют как в кислой (сульфат-, тиосульфат-, селенат-, тиосульфат-селективные электроды), так и в щелочной (карбонат-, гидрофосфат-, молибдат-, вольфрамат-, селенит-, тетратионат-селективные электроды) и близкой к нейтральной (сульфит-селективные электроды) средах. Изученные системы представлены в виде табл. 2.4.

Указанные в табл. 2.4 системы смешивали в мерных пробирках с пришлифованными пробками и встряхивали несколько раз по 1 минуте (общее время экстрагирования 30 минут). После расслоения фотометрировали водную фазу. УФ-спектры записывали на спектрофотометре Solar PB 2201 в диапазоне длин волн от 220 до 400 нм (кювета 10 мм) [11–А].

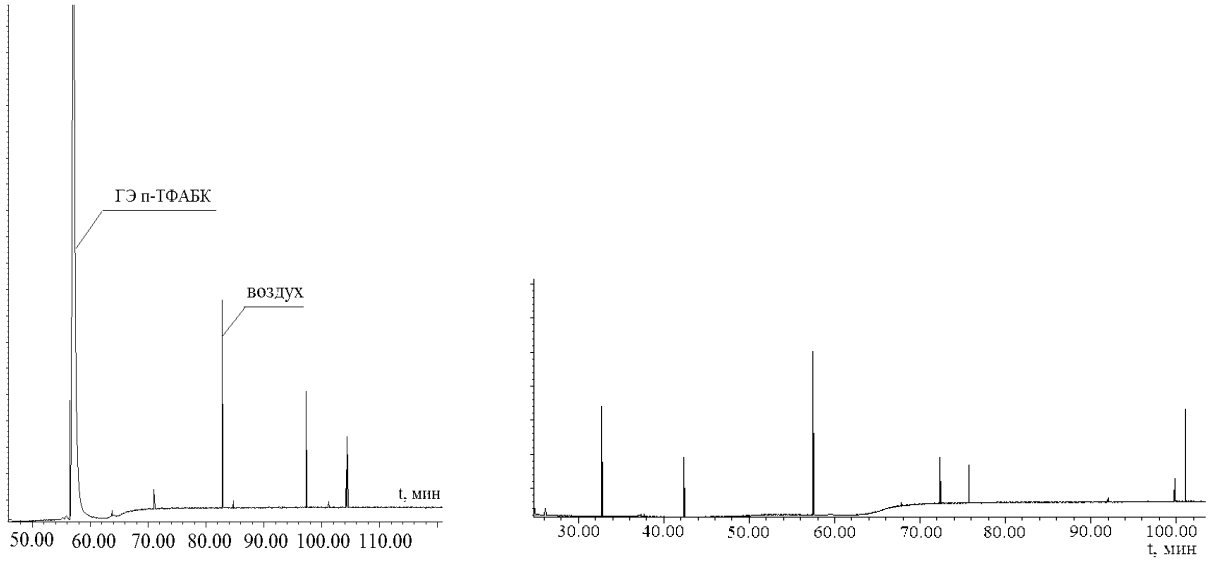
Таблица 2.4. Изученные методом УФ-спектрофотометрии системы

Система	Нейтральная среда
1	2,5 мл $1\cdot10^{-2}$ моль/л ТФАФ или его производных + 25 мл H_2O
	Кислая среда
2	2,5 мл $1\cdot10^{-2}$ моль/л ТФАФ или его производных + 0,5 мл 1 моль/л H_2SO_4 + 22 мл H_2O
3	2,5 мл $1\cdot10^{-2}$ моль/л ТФАФ или его производных + 2,5 мл 1 моль/л H_2SO_4 + 20 мл H_2O
4	2,5 мл $1\cdot10^{-2}$ моль/л ТФАФ или его производных + 22,5 мл 1 моль/л H_2SO_4
	Щелочная среда
5	2,5 мл $1\cdot10^{-2}$ моль/л ТФАФ или его производных + 1 мл 1 моль/л NaOH + 21,5 мл H_2O
6	2,5 мл $1\cdot10^{-2}$ моль/л ТФАФ или его производных + 2,5 мл 1 моль/л NaOH + 20 мл H_2O
7	2,5 мл $1\cdot10^{-2}$ моль/л ТФАФ или его производных + 22,5 мл 1 моль/л NaOH

2.10 Физико-химическая характеристика гептилового эфира *п*-трифторацетилбензойной кислоты и его гидратной формы

В работе [3–А, с. 137–145] приведена физико-химическая характеристика ГЭ *п*-ТФАБК и его гидратной формы. Поскольку эти вещества синтезировалось в лабораторных условиях, то записывали их масс-спектры (хромато-масс-спектрометр ГХ/МС-ЭВМ фирмы Hewlett Packard HP 5890 SII с квадрупольным масс-селективным детектором HP MSD серии 5972; температура детектора и испарителя составляет 250°С). Путем сравнения полученного масс-спектра для ГЭ *п*-ТФАБК с масс-спектром эталонных веществ из библиотеки NIST08 и базы спектральных данных Wiley Subscription Services, Inc. провели его идентификацию.

Образцы гидрата ГЭ *п*-ТФАБК получали следующим образом: в бюкс помещали около 1 мл вещества, приливали 1,5–2 мл дистиллированной воды и оставляли на ночь. По истечении указанного времени наблюдали образование белых кристаллов (рис. 5.23, *а*, глава 5), которые сушили в течение 4–5 суток в эксикаторе. На хроматограмме гидрата ГЭ *п*-ТФАБК в *н*-гексане наблюдался только один интенсивный пик (рис. 2.8, (а)), такой же, как и для раствора ГЭ *п*-ТФАБК в *н*-гексане. Это обусловлено тем, что при хроматографировании гидратная форма теряет воду, т.к. температура детектора и испарителя составляет 250^0С, что, в свою очередь, подтверждается результатами термического анализа [3–А, с. 137, 138].



а б

а − раствор гидрата гептилового эфира *п*-трифторацетилбензойной кислоты в *н*-гексане;
б – водной фазы, находившейся в контакте с гептиловым эфиром *п*-трифторацетилбензойной кислоты
Рис. 2.8. Фрагменты хроматограмм

Также записывали хроматограмму водной фазы, которая находилась в контакте с ГЭ *п*-ТФАБК. Видно, что ГЭ *п*-ТФАБК практически не растворим в воде (рис. 2.8, (б)), т.к. на хроматограмме отсутствует соответствующий пик.

Спектры ЯМР ^{1}H записывали на мультиядерном Фурье-ЯМР-спектрометре высокого разрешения AVANCE-500c с рабочей частотой 500МГц (для ядер ^{1}H). Спектры регистрировались при температуре 293К, в качестве растворителя использовали дейтерохлороформ, внутренний стандарт – остаточный сигнал растворителя δ $CDCl_3$ – 7,26 м.д. для ядер ^{1}H [3–А, с. 144, 145; 12–А].

Спектр ГЭ *п*-ТФАБК (δ, м.д.): 0,86 (т, J = 6,9 Гц, 3H, CH_3), 1,28 (м, 8H, $(CH_2)_4$), 1,76 (м, 2H, OCH_2CH_2), 4,33 (т, J = 6,7 Гц, 2H, OCH_2), 8,10 (д, J = 8,5 Гц, 2H, H_{ar}), 8,15 (д, J = 8,5 Гц, 2H, H_{ar}).

Спектр гидратной формы ГЭ *п*-ТФАБК (δ, м.д.): 0,90 (т, J = 6,9 Гц, 3H, CH_3), 1,30 (м, 8H, $(CH_2)_4$), 1,72 (м, 2H, OCH_2CH_2), 4,06 (с, 2H, *гем*-OH), 4,29 (т, J = 6,7 Гц, 2H, OCH_2), 7,75 (д, J = Гц, 2H, H_{ar}), 7,95 (д, J = Гц, 2H, H_{ar}).

Было проведено ИК-спектроскопическое исследование гептилового эфира *п*-трифторацетилбензойной кислоты и его гидратной формы, результаты которого описаны в главе 5 (раздел 5.1). ИК-спектрометрический анализ проводили на ИК-

Фурье-спектрометре Bruker ALPHA с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения ATR Di в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 $см^{-1}$. Запись спектров проводили через 4 $см^{-1}$.

Электронномикроскопические исследования (рис. 5.23, глава 5) проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO-1420. Кроме того, записывали дифрактограммы гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0, а также проводили ее термический анализ (сканирующий синхронный термоанализатор Netzsch STA 449C Jupiter), результаты чего представлены в монографии [3–А, с. 141–144].

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

Приведен полный перечень используемых реактивов, приборов и оборудования для выполнения экспериментальных исследований и изготовления мембран ионоселективных электродов.

Детально описана методика экстракционно-фотометрического определения содержания основного вещества в ЧАС и примесей аминов в них с применением пикрата натрия при длине волны 410 нм, т.к. применение чистых ЧАС является одним из условий разработки надежных ИСЭ. Для проверки достоверности полученных результатов параллельно проводили титриметрическое определение основного вещества в высших ЧАС. Поскольку после синтеза ЧАС в них содержатся примеси аминного характера, то проводили их экстракционную очистку смесью ацетонитрила и изопропилового спирта. После очистки ЧАС содержали не менее 96–99,6 масс.% основного вещества и аминов не более 0,01–0,1 масс.% [4–А, 5–А].

Описаны методики изучения аналитических характеристик ИСЭ, изготовления мембран и подготовки электродов к измерениям. Приведены методики ИК-спектрометрического исследования водных растворов тиоцианатов *d*-металлов, гидратации ТФАФ и его производных, а также их распределения в системе гексан-вода. Описана методика очистки пикриновой кислоты от динитрофенолов. Установлено, что экстракцию динитрофенолов предпочтительнее проводить с помощью диэтилового эфира при pH=3 [6–А–11–А]. Разработка методики очистки пикриновой кислоты от динитрофенолов являлась одним из этапов выполнения

хозяйственного договора № 46883 «Усовершенствование состава диагностических наборов реактивов для гематологических исследований» с НТПК «Анализ Х» (г. Минск; научный руководитель – Матвейчук Ю.В.; Приложение В).

Перечислены референтные методы определения цинка, кобальта, тиоцианат-, сульфат-, гидрокарбонат-, сульфит-, селенат-ионов.

Проведено изучение ГЭ *п*-ТФАБК и его гидратной формы с помощью термического анализа, ЯМР ^{1}Н, ИК-спектрометрии, сканирующей электронной микроскопии, хромато-масс-спектрометрии и др. [3–А, с. 137– 145; 12–А].

ГЛАВА 3 ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ СО СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫМ ОБМЕННЫМ ЦЕНТРОМ, ОБРАТИМЫЕ К ТИОЦИАНАТНЫМ КОМПЛЕКСАМ ЦИНКА И КОБАЛЬТА

В главе 3 представлены основные результаты, полученные в ходе работы над кандидатской диссертацией [11], т.к. они доказывают целесообразность синтеза более стерически затрудненых ЧАС, чем ТНОДА и ТБ, и применения их для совершенствования $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и разработки нового $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ. Кроме того, приведены новые данные ИК-спектрометрического исследования водных растворов тиоцианатов *d*-металлов и установления взаимосвязи между строением тиоцианатных комплексов и селективностью $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ. Полученные в работе [11] результаты и новые данные были обобщены и детально объяснены в монографиях [1–А, 2–А] и статьях [13–А–27–А]. ЧАС с тремя длинноцепочечными радикалами нашли свое применение и в совершенствовании нитрат-селективного электрода [28–А].

3.1 Молекулярная экстракция тиоцианатных комплексов цинка и кобальта пластификаторами мембран ионоселективных электродов

Природа пластификатора является одним из факторов, оказывающим заметное влияние на характеристики электродов, т.е. на их селективность и предел обнаружения. Важнейшее свойство пластификаторов – это дифференцирование или нивелирование обменного сродства металлокомплексных анионов к мембране.

Для изготовления ИСЭ, обратимых к анионным комплексам металлов, предпочтительными оказываются дифференцирующие растворители, т.к. этом случае достигаются более низкие значения пределов обнаружения и более высокой селективности из-за меньшего проявления эффекта «памяти» у электродов. При выборе пластификатора не всегда учитывается такой побочный процесс как молекулярная экстракция электронейтральных комплексов металлов. Систематическое изучение молекулярной экстракции проведено как в

кандидатской диссертации, так и при работе над докторской диссертацией [11, 13, 203, 229, 1−А, 2–А, с. 83–88; 13–А, 14–А].

В табл. 3.1 представлены данные, отражающие зависимость коэффициента распределения D тиоцианатных комплексов цинка и кобальта от концентрации ионов SCN^- для различных пластификаторов.

Таблица 3.1. Значения коэффициентов распределения D комплексов $Zn(NCS)_2$ и $Co(NCS)_2$ в системах пластификатор-вода в зависимости от концентрации SCN^- (n=5, P=0,95)

$C(SCN^-)$, моль/л	Значения D для $Zn(NCS)_2$			
	1-БН	*о*-НФДЭ	ДДФ	ДБФ
0,05	0,07±0,01	0,13±0,01	0,18±0,01	0,23±0,02
0,1	0,12±0,01	0,32±0,02	0,63±0,03	0,93±0,05
0,2	0,37±0,02	0,68±0,03	1,39±0,07	3,20±0,19
0,5	0,21±0,01	0,41±0,02	1,26±0,07	2,75±0,14
0,9	0,11±0,01	0,29±0,01	1,08±0,05	2,36±0,12
1,0	0,10±0,01	0,27±0,01	1,03±0,05	2,25±0,11
2,5	0,04±0,01	0,14±0,01	0,86±0,04	1,76±0,08
$C(SCN^-)$, моль/л	Значения D для $Co(NCS)_2$			
	1-БН	*о*-НФДЭ	ДДФ	ДБФ
0,05	0,06±0,01	0,11±0,01	0,16±0,01	0,20±0,01
0,1	0,10±0,01	0,18±0,01	0,26±0,02	0,32±0,02
0,2	0,17±0,01	0,26±0,01	0,39±0,03	0,49±0,03
0,5	0,27±0,02	0,38±0,03	0,65±0,04	0,93±0,04
0,9	0,31±0,02	0,46±0,03	0,98±0,05	1,51±0,07
1,0	0,33±0,02	0,48±0,03	1,03±0,05	1,67±0,08
2,5	0,27±0,02	0,40±0,03	0,91±0,04	1,53±0,07
4,5	0,21±0,02	0,31±0,02	0,84±0,04	1,37±0,06
9,0	0,15±0,01	0,24±0,02	0,75±0,04	1,18±0,05
13,5	0,12±0,01	0,20±0,01	0,68±0,03	1,06±0,05

Значения коэффициентов распределения максимальны для всех растворителей при концентрации SCN^-, равной 0,2 моль/л и 1,0 моль/л, когда в растворе доля $Zn(NCS)_2$ и $Co(SCN)_2$ максимальна. Видно, что наибольшее сродство комплексы $Co(SCN)_2$ и $Zn(NCS)_2$ проявляют к ДБФ (основный растворитель), наименьшее − к 1-БН.

При увеличении длины алифатического радикала в сложном эфире экстракция ослабляется [1−А, 2−А, с. 85; 13–А, 14–А]. На величину коэффициента распределения оказывает влияние гидрофобность комплексного иона. В растворе тиоцианата кобальта существует равновесие амбидентной тиоцианатной группы, в результате липофильность этого комплекса ниже по сравнению с тиоцианатным комплексом цинка. С цинком ионы SCN^- связаны через атом азота (раздел 3.4), что приводит к увеличению коэффициентов распределения тиоцианатов цинка по сравнению с кобальтом. На рис. 3.1 представлены ИК-спектры растворов тиоцианатов кобальта (II) и цинка (II) в ДБФ. Полосы 2065 $см^{-1}$ и 2067 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям ν(CN) SCN-группы, причем связь ионов Co^{2+} и Zn^{2+} с SCN-группой осуществляется через азот, полоса 1937 $см^{-1}$ − к ν(CN) кислоты HNCS; полоса 1833 $см^{-1}$ − к бидентатному комплексу −COO−Zn−OOC− [269, с. 200, 201, 204; 270, с. 314−316; 271, с. 258−260; 2−А, с. 86, 87; 13−А].

В спектре тиоцианата кобальта (II) в ДБФ (рис. 3.2) полоса 588 нм соответствует комплексу $Co(SCN)_2$, полоса 626 нм – комплексам $Co(NCS)_3^-$ и $Co(NCS)_4^{2-}$, придающих сине-голубую окраску растворам [272, с. 156−166].

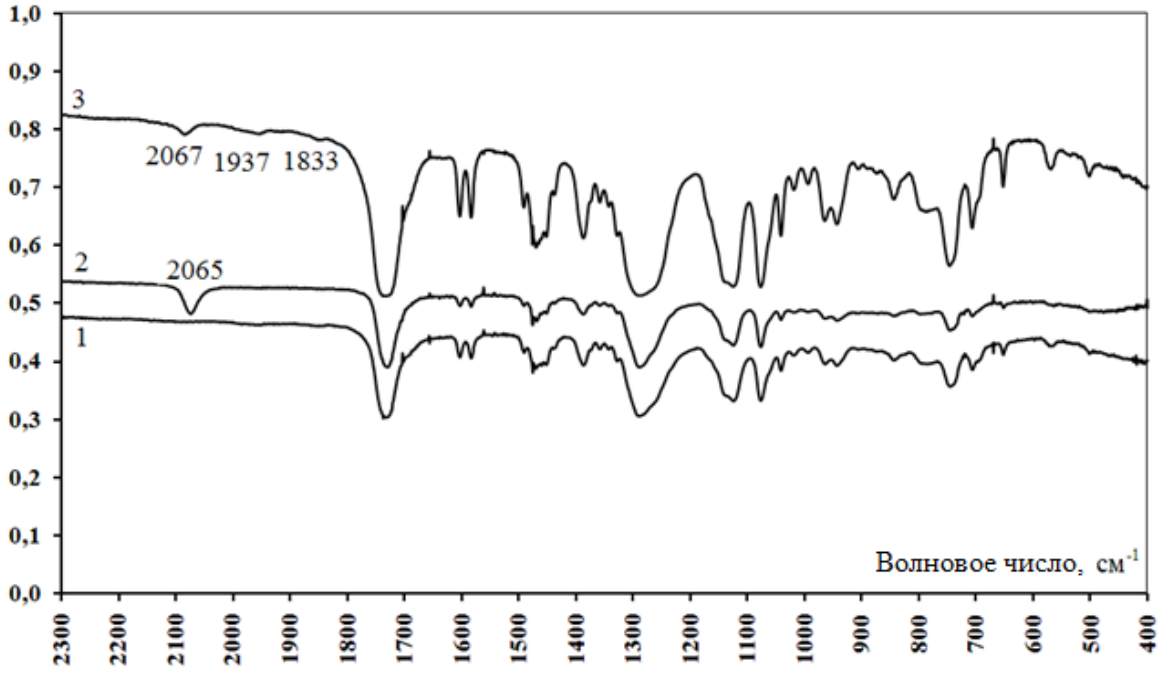


Рис. 3.1. ИК-спектры дибутилфталата (1), тиоцианата кобальта в дибутилфталате (2), тиоцианата цинка в дибутилфталате (3)

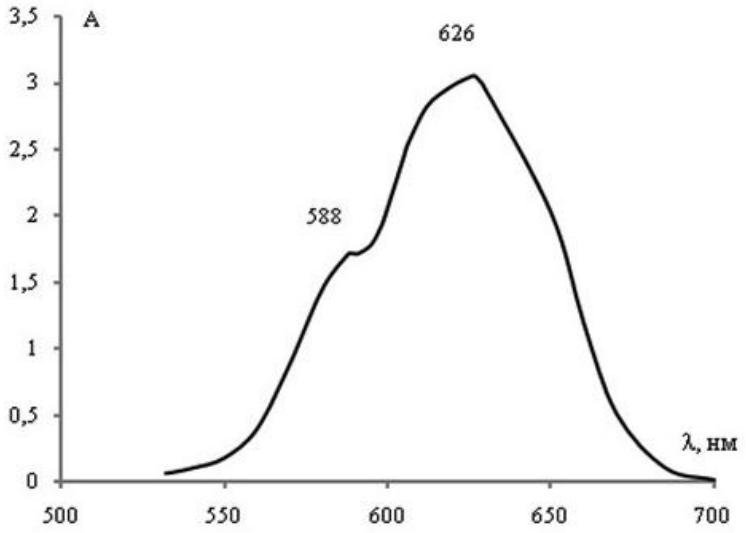


Рис. 3.2. Спектр поглощения раствора тиоцианата кобальта в дибутилфталате

В работе [41, с. 155, 156] приводятся сведения о том, что максимум поглощения комплексов $Co(NCS)_3^-$ и $Co(NCS)_4^{2-}$, экстрагированных ацетоном, спирто-эфирными смесями, соответствует λ=625 нм. Таким образом, происходит уменьшение коэффициентов распределения D тиоцианатов цинка и кобальта между водной фазой и пластификаторами мембран в ряду ДБФ–ДДФ–*о*-НФДЭ–1-БН, связанный со снижением их сольватирующей способности [1−А, 2−А, с. 88; 13−А, 14−А].

3.2 Влияние природы пластификатора, концентрации лигандов и стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на предел обнаружения для электродов, обратимых к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта

К основным характеристикам ИСЭ относится ПО, селективность, рабочий диапазон pH, наклон электродной функции и др. Рабочий диапазон pH для тиоцианатной функции $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ составляет 2,5−9 единиц [4]. При pH более 9 происходит резкое увеличение потенциала, связанное со значительным уменьшением концентрации потенциалопределяющих ионов из-за образования гидроксокомплексов цинка (или кобальта). При pH менее 2 увеличение потенциала связано с образованием HNCS (pK≈ –1 [205, с. 324]). В таблице 3.2 представлены результаты по изучению влияния природы пластификатора и концентрации тиоцианат-ионов на ПО для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ на

основе ТОД.

Таблица 3.2. Значения пределов обнаружения для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов на основе ТОД при различных фоновых концентрациях SCN^--ионов и в зависимости от природы пластификатора[1]

C(SCN^-), моль/л	Пластификатор			
	ДБФ	ДДФ	*о*-НФДЭ	1-БН
$Zn(NCS)_4^{2-}$-селективные электроды				
0,05	$(1,6\pm0,2)\cdot10^{-6}$	$(9,2\pm0,4)\cdot10^{-7}$	$(8,3\pm0,3)\cdot10^{-7}$	$(7,2\pm0,3)\cdot10^{-7}$
0,1	$(8,4\pm0,3)\cdot10^{-7}$	$(7,0\pm0,3)\cdot10^{-7}$	$(5,8\pm0,2)\cdot10^{-7}$	$(4,2\pm0,2)\cdot10^{-7}$
0,18	$(4,4\pm0,2)\cdot10^{-6}$	$(3,1\pm0,2)\cdot10^{-6}$	$(1,4\pm0,1)\cdot10^{-6}$	$(9,3\pm0,3)\cdot10^{-7}$
0,5	$(5,9\pm0,3)\cdot10^{-6}$	$(4,9\pm0,2)\cdot10^{-6}$	$(3,6\pm0,2)\cdot10^{-6}$	$(3,2\pm0,2)\cdot10^{-6}$
Наклон, мВ/-lgC(Zn^{2+})	26−30	28−30	26−29	26−29
$Co(NCS)_4^{2-}$-селективные электроды				
C(SCN^-), моль/л	ДБФ	ДДФ	*о*-НФДЭ	1-БН
0,5	$(2,1\pm0,1)\cdot10^{-6}$	$(1,5\pm0,1)\cdot10^{-6}$	$(1,3\pm0,2)\cdot10^{-6}$	$(9,6\pm0,3)\cdot10^{-7}$
1,0	$(5,4\pm0,2)\cdot10^{-7}$	$(4,5\pm0,2)\cdot10^{-7}$	$(3,7\pm0,2)\cdot10^{-7}$	$(2,6\pm0,2)\cdot10^{-7}$
2,0	$(4,0\pm0,2)\cdot10^{-6}$	$(3,3\pm0,2)\cdot10^{-6}$	$(2,2\pm0,2)\cdot10^{-6}$	$(1,3\pm0,1)\cdot10^{-6}$
Наклон, мВ/-lgC(Co^{2+})	26−28	26−30	27−29	25−27

[1]Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 4 электродов.

Наименьшие значения ПО имеют $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ, пластифицированные 1-бромнафталином, на фоне 0,1 моль/л SCN^- и 1,0 моль/л SCN^-, соответственно. При дальнейшем увеличении концентрации ионов SCN^- до 1,0–2,0 моль/л для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ наклон электродной функции становится равным 17−20 мВ/-lgC(Zn^{2+}), что указывает на образование в растворе ионов $Zn(NCS)_5^{3-}$. При увеличении концентрации ионов SCN^- до 3,0–5,0 моль/л для $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ наклон уменьшается до 12−20 мВ/-lgC(Co^{2+}), что указывает на образование в растворе ионов $Co(NCS)_5^{3-}$ и $Co(NCS)_6^{4-}$. Сопоставив результаты молекулярной экстракции (табл. 3.1) и значения ПО (табл. 3.2), можно увидеть, что чем меньше коэффициент распределения D, тем ниже ПО.

В табл. 3.3 представлены результаты по изучению влияния природы ЧАС на

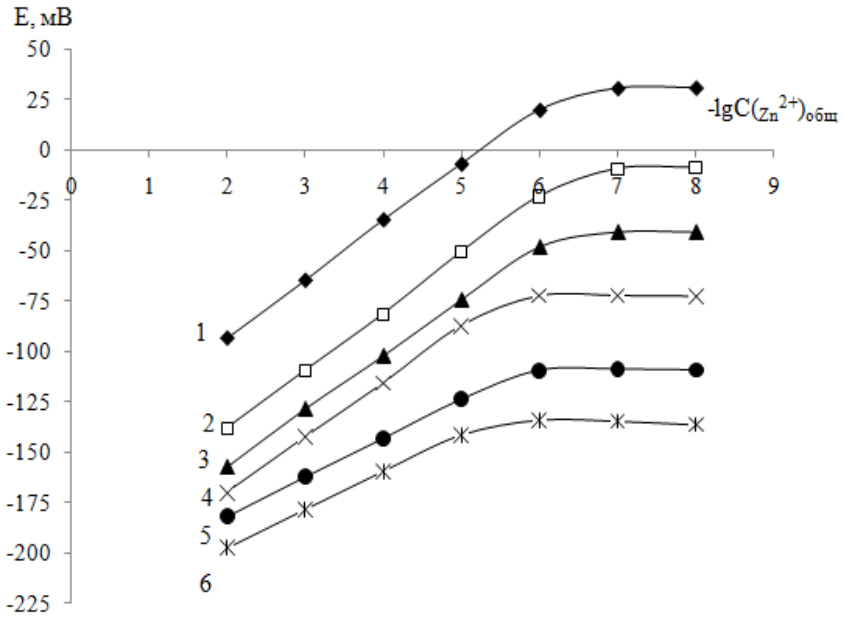
ПО для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ на оптимальных фоновых концентрациях ионов SCN^- (мембраны пластифицированы 1-бромнафталином).

Таблица 3.3. Значения пределов обнаружения для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов в зависимости от стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей[1]

$C(SCN^-)$, моль/л	ПО, моль/л						
	ТМ	ТЭ	ТБ	ТНОДА	ТЛ	ТЦ	ТОД
	$Zn(NCS)_4^{2-}$-селективные электроды						
0,1	$(2,9\pm0,2)\cdot10^{-6}$	$(2,1\pm0,2)\cdot10^{-6}$	$(1,0\pm0,2)\cdot10^{-6}$	$(7,2\pm0,3)\cdot10^{-7}$	$(5,7\pm0,3)\cdot10^{-7}$	$(4,9\pm0,2)\cdot10^{-7}$	$(4,2\pm0,2)\cdot10^{-7}$
$C(SCN^-)$, моль/л	$Co(NCS)_4^{2-}$-селективные электроды						
1,0	$(2,4\pm0,2)\cdot10^{-6}$	$(1,2\pm0,1)\cdot10^{-6}$	$(8,8\pm0,3)\cdot10^{-7}$	$(5,8\pm0,2)\cdot10^{-7}$	$(3,8\pm0,3)\cdot10^{-7}$	$(3,0\pm0,2)\cdot10^{-7}$	$(2,6\pm0,2)\cdot10^{-7}$

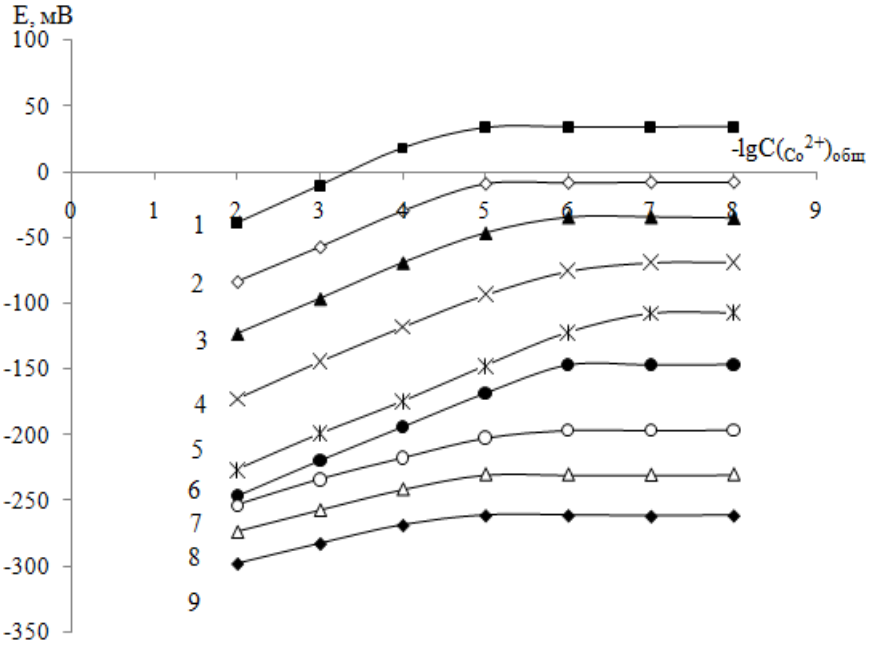
[1]Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 4 электродов.

На рис. 3.3 и 3.4 представлены электродные функции для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ на основе ТОД в зависимости от концентрации тиоцианат-ионов.



1−0,05; 2−0,1; 3−0,18; 4−0,5; 5−1,0; 6−2,0

Рис. 3.3. Электродные функции $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода на основе бромида 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриоктадециламмония и на фоне различных концентраций KNCS, моль/л



1−0,05; 2−0,1; 3−0,18; 4−0,5; 5−1,0; 6−2,0; 7−3,0; 8−4,0; 9−5,0

Рис. 3.4. Электродные функции $Co(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода на основе бромида 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриоктадециламмония и на фоне различных концентраций KNCS, моль/л

Таким образом, при разработке электродов, обратимых к комплексным гидрофобным ионам большого размера ($Zn(NCS)_4^{2-}$, $Co(NCS)_4^{2-}$), необходимо использовать максимально стерически затрудненные ЧАС (триоктадецильную или трицетильную, что аналогично результатам достигнутым для нитрат-селективного электрода [28–А]). Установлено, что ПО для ИСЭ, обратимых к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта, уменьшается примерно на 1 порядок в ряду четвертичных аммониевых солей: ТМ – ТЭ – ТБ – ТНОДА – ТЛ – ТЦ –ТОД [1–А, 2–А, с. 98; 14–А–16–А].

3.3 ИК-спектрометрическое исследование водных растворов тиоцианатов *d*-металлов

Ранее было показано [203, 204], что способ координации SCN^- во многом определяет характер анионообменной экстракции тиоцианатных комплексов металлов четвертичными аммониевыми солями и была установлена следующая последовательность экстрагируемости тиоцианатных комплексов высшими ЧАС: для $C(SCN^-)>8\cdot10^{-2}$ моль/л, $Zn(SCN)_4^{2-} > Co(SCN)_4^{2-} > Hg(SCN)_4^{2-} > Pd(SCN)_3^-$; для

$C(SCN^-) \leq 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $Zn(SCN)_4^{2-} > Co(SCN)_4^{2-} > Cu(SCN)_4^{2-}$, $Hg(SCN)_4^{2-} >> Cd(SCN)_4^{2-} > Fe(SCN)_4^{2-} > Ni(SCN)_4^{2-}$. Однако такая последовательность экстрагируемости комплексов не была объяснена.

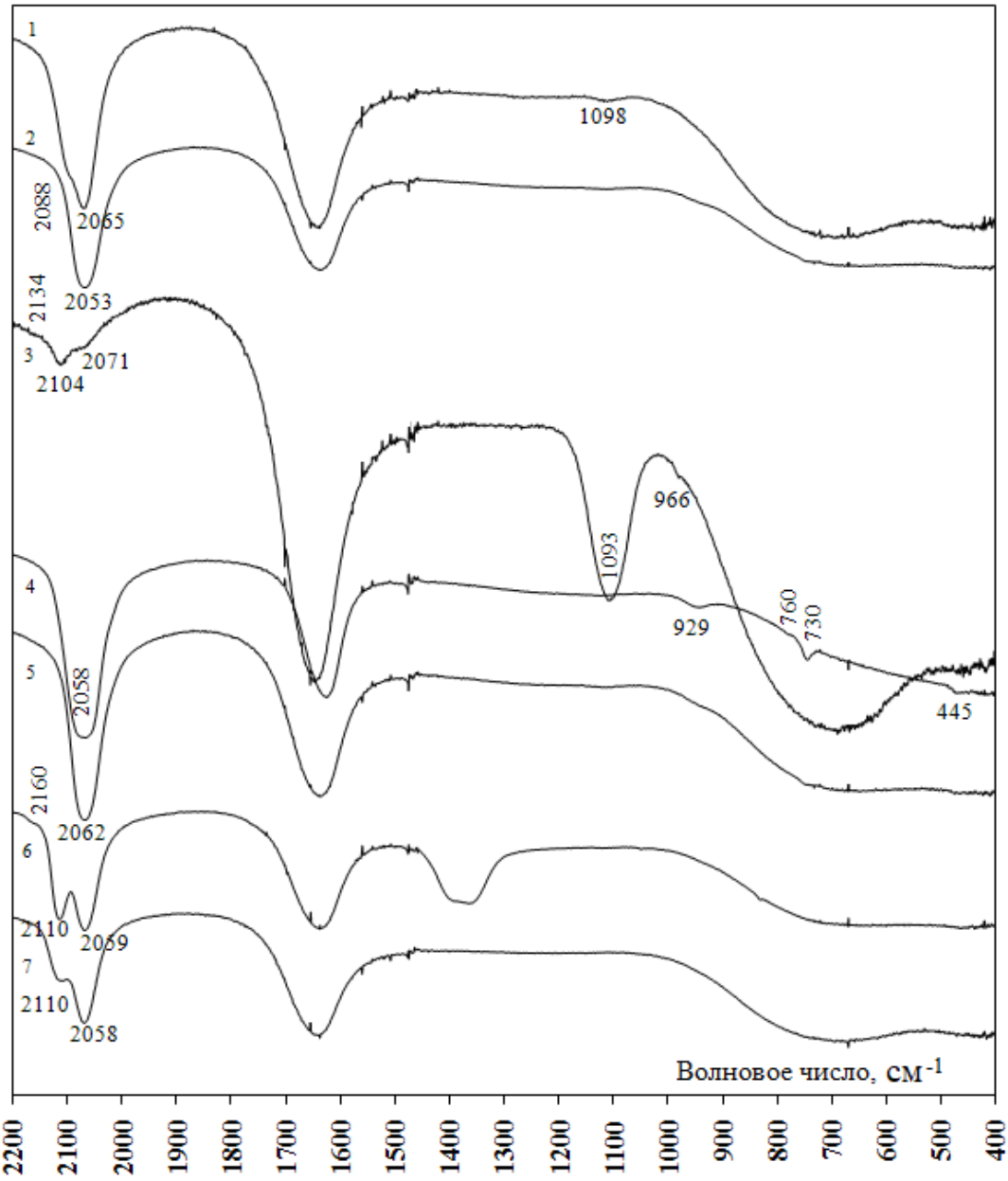
В данном разделе приведены результаты исследований методами ИК- и видимой спектрометрии водных растворов тиоцианатных комплексов марганца (II), металлов подгруппы цинка и железа, что позволило установить взаимосвязь между строением их тиоцианатных комплексов и селективностью $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ, т.к. было обнаружено сильное влияние фоновой концентрации KNCS на селективность ИСЭ к потенциалопределяющим ионам $Co(NCS)_4^{2-}$ и $Zn(NCS)_4^{2-}$ в присутствии мешающих комплексов $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$, соответственно [8–10, 1−А, 2−А, с. 70−75; 17−А−22−А].

Эффект объясняется тем, что при варьировании фоновой концентрацией KNCS изменяется способ координации SCN^- с ионами Co^{2+}, в результате при низких фоновых концентрациях KNCS (0,05−0,5 моль/л) в сродстве к фазе мембраны электродов доминируют $Zn(NCS)_4^{2-}$; при высоких концентрациях KNCS (1,0 моль/л и более) увеличивается доля ионов $Co(NCS)_4^{2-}$, которые более гидрофобны, чем смешанные акватиоцианатные комплексы.

Таким образом, на фоне 0,1 моль/л KNCS стало возможным селективное определение цинка в присутствии кобальта, на фоне 2,0 моль/л KNCS − кобальта в присутствии цинка. Взаимное и сильное мешающее влияние ионов кобальта и цинка на селективность соответствующих электродов обусловлено, как сообщалось выше, близкой устойчивостью их тиоцианатных комплексов.

Отнесение найденных колебательных частот SCN^-, воды, NO_3^- проводили, исходя из известных принципов [269, с. 200, 201, 204; 270, с. 314−316] и некоторых экспериментальных данных, приведенных в работах [273−277].

В ИК-спектре раствора тиоцианата цинка (рис. 3.5, (1)) наблюдается нечетко расщепленная полоса ν(CN) высокой интенсивности около 2065 и 2088 $см^{-1}$, т.е. ионы Zn^{2+} связаны с SCN^- по изотиоцианатному типу. Очень слабая полоса 1098 $см^{-1}$ относится к колебаниям молекул H_2O, координированных с Zn^{2+}.



1 – тиоцианат цинка (0,1 моль/л SCN^-); 2 – тиоцианат цинка (1,0 моль/л SCN^-);
3 – тиоцианат кобальта (0,5 моль/л SCN^-); 4 – тиоцианат кобальта (1,0 моль/л SCN^-);
5 – тиоцианат кобальта (5,0 моль/л SCN^-); 6 – тиоцианат ртути(II) (0,1 моль/л SCN^-);
7 – тиоцианат марганца(II) (5,0 моль/л SCN^-)

Рис. 3.5. ИК-спектры растворов

Возможно, возникшее расщепление полосы ν(CN) объясняется некоторым искажением структуры ионов $Zn(NCS)_4^{2-}$ [273, 274]. При увеличении концентрации KNCS в ИК-спектре (рис. 3.5, (2)) исчезает полоса 1098 $см^{-1}$, расщепления полосы ν(CN) не наблюдается. В спектре остается только одна полоса 2053 $см^{-1}$, однозначно указывающая на координацию ионов Zn^{2+} с SCN^- через азот.

В ИК-спектре раствора тиоцианата кобальта (рис. 3.5, (3)) наблюдается

полоса ν(CN) около 2104 $см^{-1}$ и плечо около 2134 $см^{-1}$, что указывает на связь Co^{2+} с SCN^- через серу. В этом же спектре обнаружено плечо около 2071 $см^{-1}$, указывающее на координацию Co^{2+} с SCN^- через азот, и полоса 1093 $см^{-1}$, относящаяся к колебаниям молекул H_2O, координированных с ионами Co^{2+}. Очень слабый перегиб 2δ(NCS) 966 $см^{-1}$ относится к первому обертону SCN^-.

При увеличении концентрации KNCS до 1,0 моль/л в ИК-спектре раствора тиоцианата кобальта (рис. 3.5, (4)) появляется полоса высокой интенсивности ν(CN) 2058 $см^{-1}$, что указывает на связь ионов Co^{2+} с SCN^- через азот. Слабая полоса 2δ(SCN) 929 $см^{-1}$ относится к первому обертону SCN^-. Перегиб 760 $см^{-1}$ и слабая, но четкая полоса 730 $см^{-1}$ могут быть отнесены к валентным колебаниям ν(CS) ионов SCN^-, координированных с Co^{2+} через атом серы. Слабая полоса 445 $см^{-1}$ относится к деформационным колебаниям δ(NCS) ионов SCN^-, связанных с Co^{2+} через атом серы.

В видимом спектре тиоцианата кобальта (0,1–1,0 моль/л KNCS) наблюдается только один пик при 519 нм (рис.3.6, (1)), характеризующий ион $CoSCN^+$ [91, с. 155, 156; 270, с. 156−166].

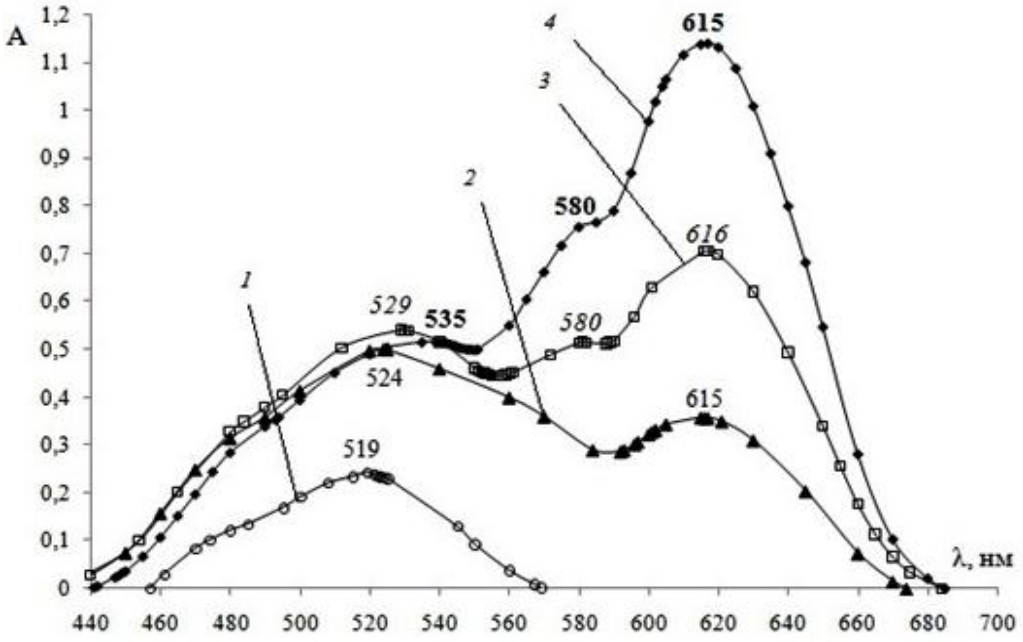
При дальнейшем увеличении концентрации лигандов (более 1,0 моль/л) в ИК-спектре раствора тиоцианата кобальта (рис. 3.5, (5)) наблюдается только высокоинтенсивная полоса ν(CN) 2062 $см^{-1}$, что однозначно указывает на связь Co^{2+} с SCN^- через азот, и полностью исчезают полосы, отвечающие связи Co^{2+} с SCN^- через серу. Из спектров растворов тиоцианата кобальта в видимой области (рис. 3.6 (2), (3), (4)) видно, что при увеличении концентрации лигандов увеличивается интенсивность пика в области 615 нм, который характеризует ионы $Co(NCS)_3^-$ и $Co(NCS)_4^{2-}$ [41, с. 155, 156]. Также наблюдаются слабые пики (плато) при 580 нм, относящиеся к $Co(SCN)_2$. При концентрации 1,0−2,0 моль/л KNCS и менее пик при 580 нм не наблюдается.

В ИК-спектре водного раствора тиоцианата ртути (II), как при концентрации 0,1 моль/л KNCS (рис. 3.5, (6)), так и более, наблюдаются две полосы: ν(CN) 2110 $см^{-1}$, однозначно указывающая на связь Hg^{2+} с SCN^- через серу, и 2059 $см^{-1}$, согласно [278] относящаяся к несвязанным с Hg^{2+} тиоцианат-ионам. Интенсивная

полоса 1360 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям $\nu_3(NO_3^-)$.

Для надежного выявления в ИК-спектрах тиоцианата марганца(II) характеристических полос необходимо создавать более высокие, чем 0,1–0,5 моль/л концентрации ионов SCN^-.

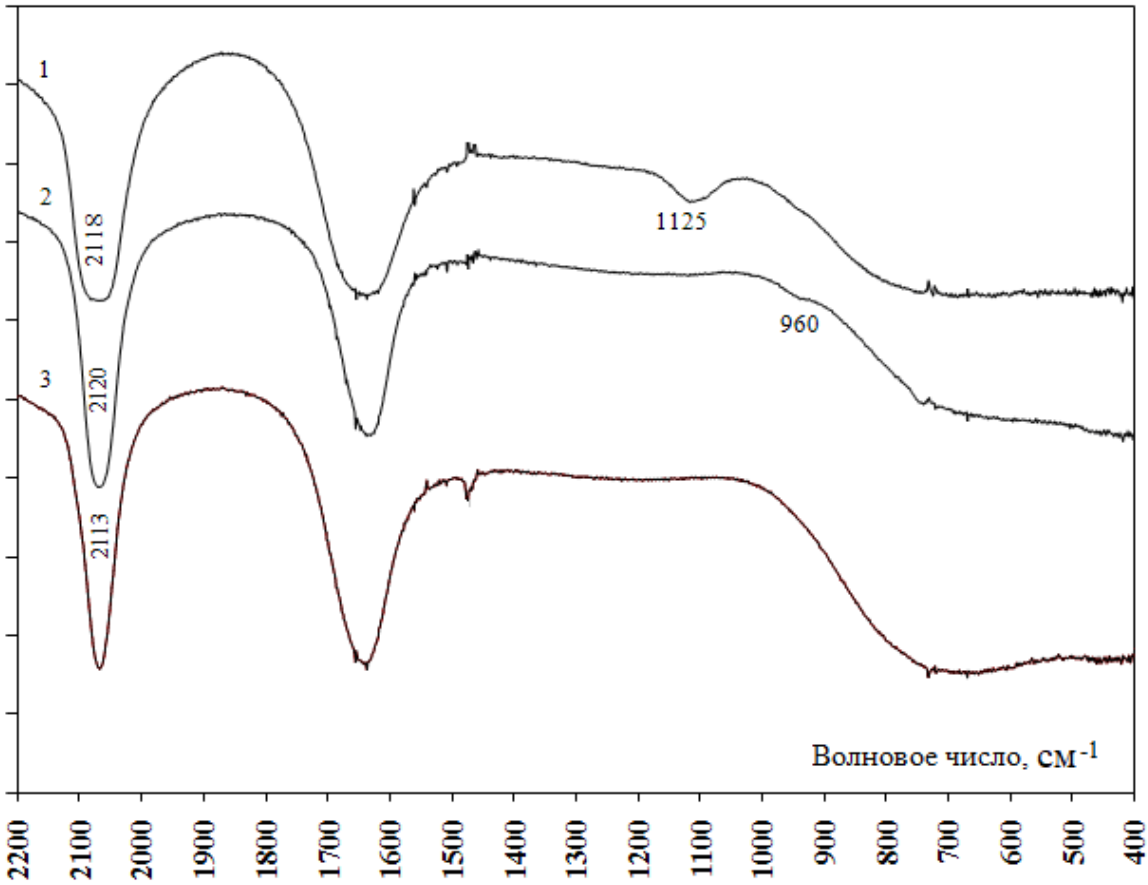
В ИК-спектре раствора тиоцианата марганца (рис. 3.5, (7)) наблюдается полоса ν(CN) 2058 $см^{-1}$ с плечом около 2110 $см^{-1}$, на основании чего можно говорить о смешанной координации SCN^- с ионами Mn^{2+}. Даже при 5,0 моль/л концентрации ионов SCN^- доля тетратиоцианатных комплексов марганца, по-видимому, незначительная, поэтому марганец не мешает определению кобальта и цинка. Информация о тиоцианатных комплексах марганца в справочной литературе отсутствует, что мешает более точно прогнозировать их влияние на потенциал ИСЭ, обратимых к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта.



1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0

Рис. 3.6. Спектры поглощения тиоцианата кобальта (0,01 моль/л Co^{2+}) при различной концентрации ионов SCN^-, моль/л

При более низких концентрациях KNCS (1,0 – 2,0 моль/л) в ИК-спектре тиоцианата марганца(II) (рис. 3.7, (1)) наблюдается очень интенсивная полоса 2118 $см^{-1}$, отвечающая координации ионов SCN^- с Mn^{2+} через серу. В спектре также наблюдается полоса 1125 $см^{-1}$, которая может быть отнесена к колебаниям молекул H_2O, координированных с Mn^{2+}.



1 – тиоцианат марганца(II) (2,0 моль/л SCN^-); 2 – тиоцианат кадмия (0,1 моль/л SCN^-); 3 – тиоцианат никеля (0,1 моль/л SCN^-)

Рис. 3.7. ИК-спектры растворов

В спектрах растворов тиоцианата кадмия (рис. 3.7, (2)) и никеля(II) (рис.3.7, (3)) при концентрациях 0,1 моль/л и более наблюдаются только полосы валентных колебаний ν(CN) около 2120 − 2113 $см^{-1}$, т.е. Ni^{2+} и Cd^{2+} связаны с SCN^- через серу. Также в спектре тиоцианата кадмия наблюдается перегиб 2δ(SCN) 960 $см^{-1}$, который относится к первому обертону SCN^-. ИК-спектр раствора тиоцианата железа(II) имеет одну интенсивную характеристическую полосу ν(CN) 2120 $см^{-1}$, такую же, как и в спектре тиоцианата никеля. Во всех спектрах в области 1650−1620 $см^{-1}$ имеются высокоинтенсивные полосы, относящиеся к деформационным колебаниям H_2O.

Таким образом, ионы Ni^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{2+} координируют SCN^- через серу (2160–2100 $см^{-1}$, 730 $см^{-1}$, 445 $см^{-1}$), ионы Zn^{2+} – через азот (2085–2050 $см^{-1}$, 760 $см^{-1}$), тогда как Mn^{2+} и Co^{2+} координируют SCN^- как по тиоцианатному, так и изотиоцианатному типу в зависимости от концентрации KNCS в растворе.

Способ координации напрямую влияет на селективность пленочных $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ на основе ЧАС, особенно к сильно мешающим ионам $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$, соответственно, что будет рассмотрено в следующем подразделе [17−А−22−А].

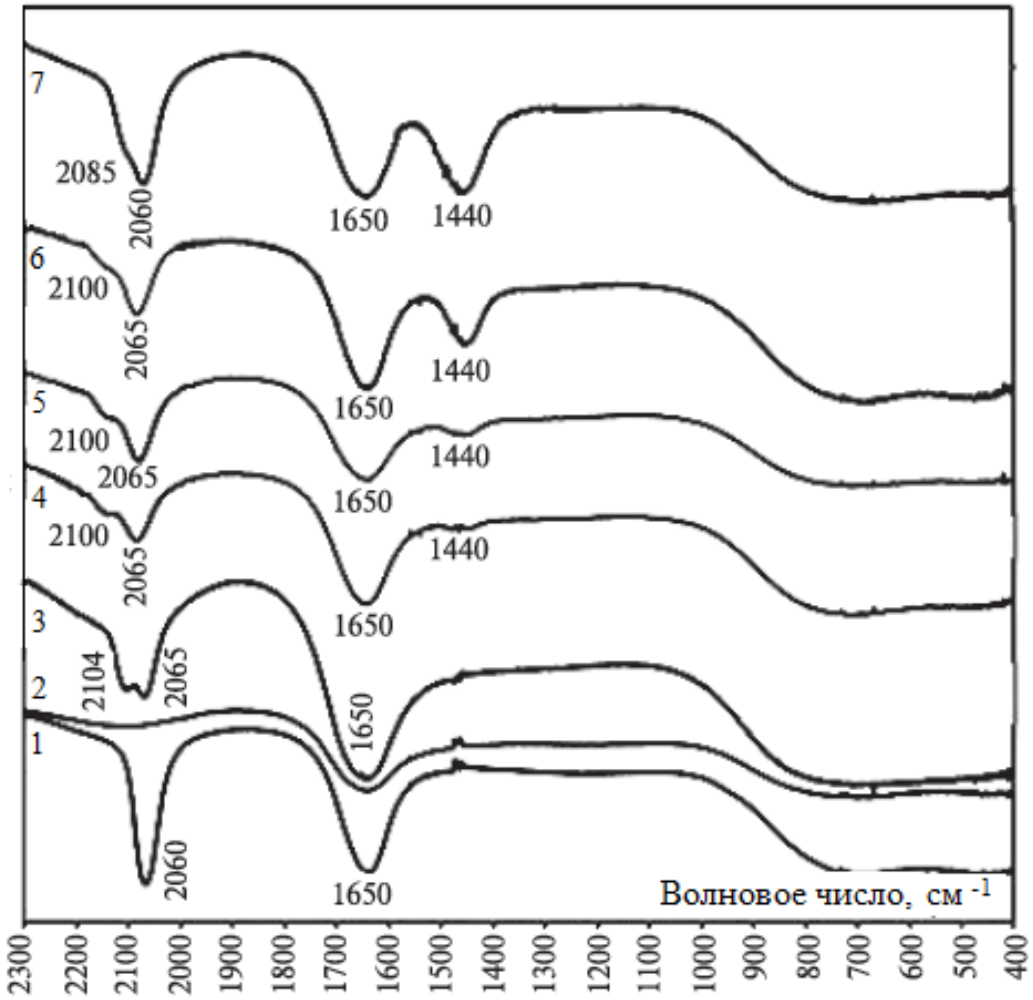
Для объяснения изменения селективности при варьировании концентрацией KNCS предложили следующее: при повышении концентрации KNCS увеличивается степень комплексообразования ионов кобальта с образованием комплексов с координационным числом 4, которые более гидрофобны, чем смешанные акватиоцианатные комплексы, что значительно повышает их сродство к фазе мембраны. Кроме того, увеличение концентрации ионов SCN^- приводит к изменению способа их координации на изотиоцианатный, т.е. так, чтобы гидрофобные атомы серы оказывались внешними и «экранировали» гидрофильный атом азота [2−А, с. 75, 107].

Тогда как для ионов цинка увеличение концентрации ионов SCN^- приводит к увеличению доли комплексов с координационным числом 5 и даже 6 (при C(KNCS) более 2 моль/л), которые экстрагируются слабее, что обусловлено стерическими препятствиями для образования ассоциата между ионами цинка с 3 или 4 катионами ЧАС.

С целью подтверждения выдвинутого предположения (об увеличении активности тиоцианат-ионов при повышении их концентрации) были записаны ИК-спектры раствора тиоцианата кобальта на фоне 0,5 моль/л KNCS (когда ионы SCN^- координированы и через азот, и через серу) в присутствии различных концентраций NH_4Cl (рис.3.8). Введением в раствор NH_4Cl предполагалось связывать молекулы воды вокруг ионов Cl^- (координационное число 4) и NH_4^+ (координационное число 4, так же как у K^+), тем самым уменьшать степень гидратации тиоцианат-ионов.

Из рис. 3.8 видно, что при введении в раствор 0,1 моль/л NH_4Cl из спектра (рис. 3.5, (3)) исчезает плечо 2134 $см^{-1}$ и остаются полосы 2104 (тиоцианатная координация ионов SCN^-) и 2065 $см^{-1}$ (изотиоцианатная координация ионов SCN^-). При дальнейшем увеличении концентрации NH_4Cl до 0,25 моль/л вместо

полосы 2104 см$^{-1}$ (рис. 3.5, (4)) или до 1,0 моль/л (рис. 3.5, (5)) появляется плечо около 2100 см$^{-1}$ (рис. 3.5, (6)), которое при концентрации 3,0 моль/л NH_4Cl практически не проявляется, и увеличивается интенсивность пика при 2065 см$^{-1}$.



3 – 0,1 моль/л; 4 – 0,25 моль/л; 5 – 1,0 моль/л; 6 – 3,0 моль/л; 7 – 5,0 моль/л

Рис. 3.8. ИК-спектры 1 – KNCS (0,5 моль/л), 2 – хлорида кобальта (0,5 моль/л) и тиоцианатов кобальта ($C(Co^{2+}) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, C(KNCS) = 0,5 моль/л) на фоне различных концентраций NH_4Cl

При концентрации 5,0 моль/л NH_4Cl (рис. 3.8, (7)) плечо практически исчезает и проявляется в ИК-спектре в виде перегиба около 2085 см$^{-1}$, также возрастает интенсивность полосы 2060 см$^{-1}$, т.е. происходит изменение способа координации, и ионы Co^{2+} связываются с SCN^- по изотиоцианатному типу. Возможно, расщепление полосы ν(CN) в спектре водного раствора объясняется некоторым искажением тетраэдрической структуры ионов $Co(NCS)_4^{2-}$, обусловленное влиянием молекул воды, также как и для ионов $Zn(NCS)_4^{2-}$ (рис. 3.5, (1)), иначе в спектрах обнаруживалась бы только одна симметричная полоса

колебаний ν(CN) [2−А, с. 105, 106]. Полоса 1440 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям $\nu_4(NH_4^+)$. В области 2100−2000 $см^{-1}$ в ИК-спектре NH_4Cl не наблюдается характеристических полос.

В табл. 3.4 представлены значения $K^{Pot}(i, j)$ для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ на основе ТОД (пластификатор – 1-БН) и в присутствии мешающих ионов $Co(NCS)_4^{2-}$ и $Zn(NCS)_4^{2-}$, соответственно, на фоне 0,5 моль/л KNCS и в присутствии различных концентраций NH_4Cl, а также на фоне 5,0 моль/л NH_4Cl при варьировании концентрацией KNCS [2−А, с. 106].

Таблица 3.4. Значения $-\lg K^{Pot}(i, j)$ для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов[1]

$C(NH_4Cl)$, моль/л	$C(KNCS)$ = 0,5 моль/л	$C(KNCS)$, моль/л	$C(NH_4Cl)$ = 5,0 моль/л
	$K^{Pot}(Zn(NCS)_4^{2-}, Co(NCS)_4^{2-})$		$K^{Pot}(Zn(NCS)_4^{2-}, Co(NCS)_4^{2-})$
0,25	1,41±0,07	0,1	1,19±0,07
1,0	1,03±0,05	0,5	0,28±0,02
3,0	0,49±0,03	1,0	-1,08±0,06
5,0	0,28±0,01	2,0	-1,60±0,08
$C(NH_4Cl)$, моль/л	$K^{Pot}(Co(NCS)_4^{2-}, Zn(NCS)_4^{2-})$	$C(KNCS)$, моль/л	$K^{Pot}(Co(NCS)_4^{2-}, Zn(NCS)_4^{2-})$
0,25	0,19±0,08	0,1	-1,11±0,07
1,0	0,42±0,02	0,5	1,18±0,05
3,0	1,07±0,05	1,0	2,33±0,10
5,0	1,18±0,07	2,0	3,17±0,14

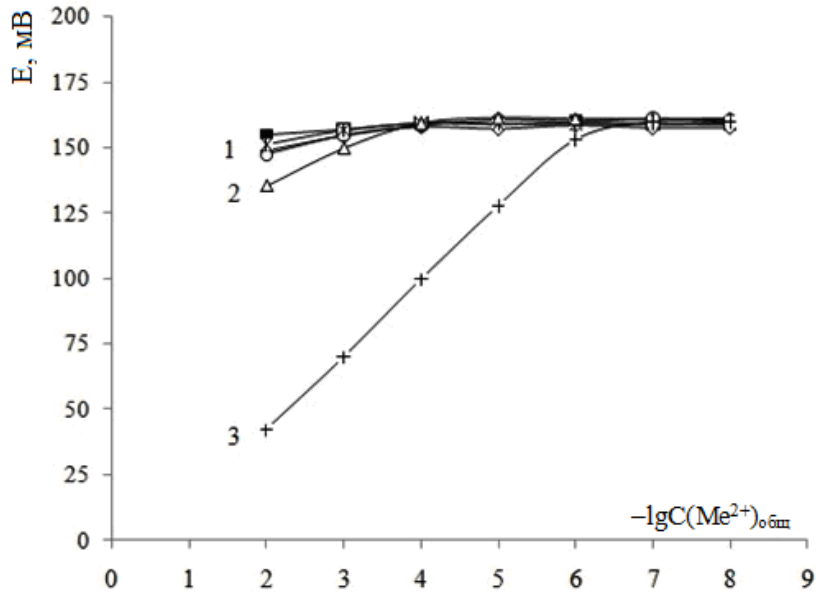
[1]Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 3 электродов.

Видно, что введение в раствор NH_4Cl улучшает селективность $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ к потенциалопределяющим ионам в присутствии мешающих ионов $Zn(NCS)_4^{2-}$, что, в свою очередь, согласуется с результатами ИК-спектрометрии [2−А, с. 106].

В [205, с. 339, 340] отсутствует информация о хлоридных комплексах кобальта. Согласно [4] определению цинка не мешают 10000-кратные молярные избытки ионов Cl^-.

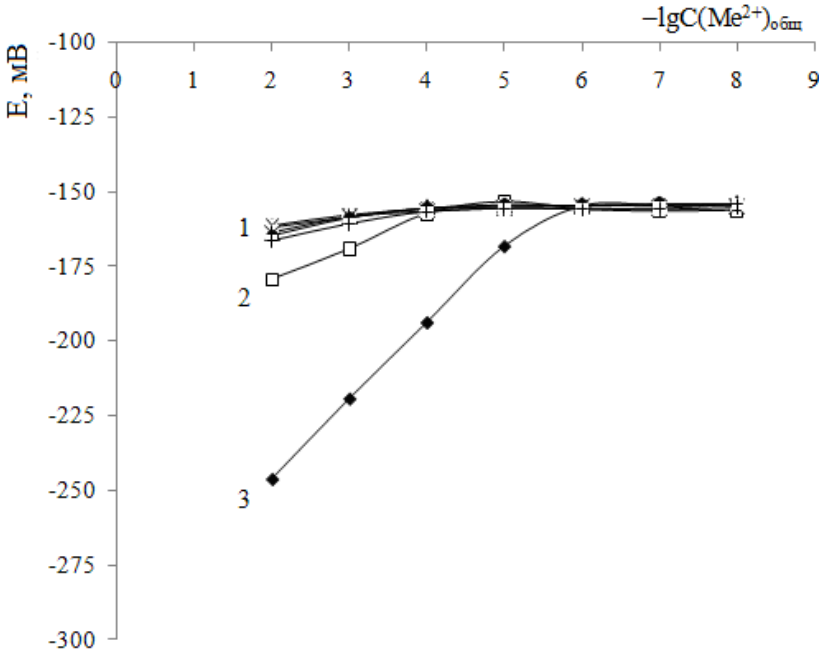
3.4 Селективность электродов, обратимых к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта

На рис. 3.9 и 3.10 представлены зависимости потенциала $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ от концентрации ионов Zn^{2+} или Co^{2+}, соответственно, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Hg^{2+} на фоне оптимальных для достижения наилучшей селективности концентраций SCN^- (для определения $K^{Pot}_{(Co(NCS)_4^{2-},\ j)}$ и $K^{Pot}_{(Zn(NCS)_4^{2-},\ j)}$ использовали ИСЭ на основе ТОД, пластифицированные 1-бромнафталином).



1 – кадмий, ртуть (II), марганец (II), железо (II), никель; 2 – кобальт; 3 – цинк

Рис. 3.9. Зависимость электродного потенциала $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода от $-lgC(Me^{2+})_{общ}$ при $C(SCN^-)$=0,1 моль/л



1 – кадмий, ртуть (II), марганец (II), железо (II), никель; 2 – цинк; 3 – кобальт

Рис. 3.10. Зависимость электродного потенциала $Co(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода от $-lgC(Me^{2+})_{общ}$ при $C(SCN^-)$=2,0 моль/л

Как было показано в разделе 3.3, в тиоцианатных комплексах железа (II), ртути (II), кадмия, никеля, марганца центральный атом координирует ионы SCN^- через атом серы и внешними оказываются атомы азота, поэтому их сродство к мембране оказывается слабее.

Изменяя концентрацию фона лигандов, можно изменять селективность электрода к Co^{2+} в присутствии Zn^{2+} и, наоборот, что важно, поскольку ранее [12] считалось, что ИСЭ, обратимый к тиоцианатным комплексам кобальта, неселективен к кобальту в присутствии тиоцианатов цинка. Обусловлено это тем, что наибольшим сродством к фазе мембраны электродов, как правило, обладают гидрофобные ионы. На фоне 0,1 моль/л KNCS селективность $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ к ионам $Zn(NCS)_4^{2-}$ максимальна даже в присутствии Co^{2+}, так как при этой концентрации KNCS цинк координирует SCN^- через азот, тогда как Co^{2+} – через серу. Также при увеличении концентрации KNCS, когда Co^{2+} связан с SCN^- через атом азота, на первое место в анионообменном сродстве к фазе мембраны выходят ионы $Co(NCS)_4^{2-}$. При увеличении концентрации KNCS (более 1,0 моль/л) увеличивается доля ионов $Co(NCS)_4^{2-}$ в растворе, которые, как было сказано выше, имеют высокое сродство к фазе мембраны.

Оптимальной концентрацией ионов SCN^-, при которой возможно селективное определение кобальта в присутствии цинка, является 2,0 моль/л фоновый раствор (рис. 3.10). Обнаруженный эффект обращения ряда анионообменного сродства к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта, достигнутый путем варьирования фоновой концентрацией ионов SCN^- и позволивший проводить селективное определение цинка и кобальта при совместном присутствии, является важным аспектом проведенных исследований, т.к. в ряде других методов анализа – фотометрическом, титриметрическом, гравиметрическом одновременно присутствующие цинк и кобальт мешают селективному определению друг друга [1−А, 2−А, с. 103].

В табл. 3.5 представлены коэффициенты селективности для $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ на основе ТОД. Видно, что концентрация KNCS оказывает существенное влияние на селективность ИСЭ.

Таблица 3.5. Коэффициенты селективности (в виде $-\lg K^{Pot}$) для $Co(NCS)_4^{2-}$- и $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов в зависимости от фоновой концентрации KNCS ($S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ методом отдельных растворов составляет 7–9% отн.)[1]

C(SCN⁻), моль/л	Мешающий ион металла в тиоцианатной форме					
	Co^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}
$Zn(NCS)_4^{2-}$-селективный электрод						
0,1	3,47±0,22	3,89±0,20	3,95±0,24	3,95±0,24	4,00±0,25	3,95±0,22
1,0	0,22±0,03	2,85±0,20	2,85±0,20	2,96±0,19	2,96±0,18	2,96±0,17
2,0	-1,30±0,22	2,92±0,18	2,96±0,18	3,00±0,24	2,89±0,22	2,92±0,22
4,0	-1,70±0,20	2,96±0,19	3,23±0,25	3,03±0,20	2,96±0,20	2,96±0,23
$Co(NCS)_4^{2-}$-селективный электрод						
C(SCN⁻), моль/л	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}
0,1	-1,52±0,11	2,82±0,20	2,77±0,21	2,85±0,21	2,80±0,22	2,82±0,22
1,0	1,70 ±0,13	4,17±0,26	4,19±0,26	4,19±0,27	4,22±0,27	4,14±0,24
2,0	2,48±0,20	3,06±0,23	3,02±0,24	3,15±0,25	3,12±0,25	2,96±0,24
4,0	2,08±0,20	2,25±0,20	1,96±0,17	2,37±0,16	2,25±0,19	2,04±0,20

[1]Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 7 электродов.

В табл. 3.6 и 3.7 пре дставлен сравнительный анализ основных результатов по разработке $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ.

Таблица 3.6. Сравнительный анализ $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов

Характеристика	Данные [2, 4−6, 206, 207, с. 91, 93]			Данная работа
ПО, моль/л	$6\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$7{,}5\cdot10^{-7}$	$4{,}2\cdot10^{-7}$
C(SCN⁻), моль/л	0,2	0,5	0,18	0,1
$-\lg K^{Pot}(Zn^{2+}, Co^{2+})$	2,05	2,0	2,7[1]; 0[2]	3,47
$-\lg K^{Pot}(Zn^{2+}, Ni^{2+})$	3,0	3,9	2,5	3,95
$-\lg K^{Pot}(Zn^{2+}, Hg^{2+})$	2,40	2,40	2,2	3,95
$-\lg K^{Pot}(Zn^{2+}, Cd^{2+})$	3,0	3,82	2,6	3,89
$-\lg K^{Pot}(Zn^{2+}, Fe^{2+})$	1,72	–	–	3,95
$-\lg K^{Pot}(Zn^{2+}, Mn^{2+})$	3,0	3,7	3,3	4,00
ЧАС	ТНОДА, ТБОДА		ТНОДА, ТО	ТОД

[1]C(SCN⁻)=0,5 моль/л. [2] C(SCN⁻)=1,0 моль/л.

Таблица 3.7. Сравнительный анализ $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов

Характеристика	Данные [12, 207, с. 91, 93]	Данная работа
ПО, моль/л	$3\cdot10^{-6}$	$2{,}6\cdot10^{-7}$
$C(SCN^-)$, моль/л	1,0	1,0
$-\lg K^{Pot}(Co^{2+}, Zn^{2+})$	-1,14	1,70; 2,48[1]
$-\lg K^{Pot}(Co^{2+}, Ni^{2+})$	2,4	4,14
$-\lg K^{Pot}(Co^{2+}, Hg^{2+})$	–	4,19
$-\lg K^{Pot}(Co^{2+}, Cd^{2+})$	3,19	4,17
$-\lg K^{Pot}(Co^{2+}, Fe^{2+})$	2,80	4,19
$-\lg K^{Pot}(Co^{2+}, Mn^{2+})$	2,11	4,22
ЧАС	ТБОДА	ТОД

[1] $C(SCN^-)$=2,0 моль/л.

Из данных табл. 3.6 и 3.7 можно увидеть, что применение нового стерически затрудненного ионообменника ТОД позволило существенно улучшить характеристики $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и, главным образом, $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ. Видно, что для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ замена ТНОДА на ТОД позволила уменьшить ПО до 0,4 порядка и $-\lg K^{Pot}(Zn^{2+}, j)$ до1,6 порядка, для $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ − до 1 и 3,6 порядка, соотвественно.

3.4.1 Предел обнаружения и наклон лигандной функции электродов, обратимых к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта

Экспериментальные наклоны и пределы обнаружения лигандной функции для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ представлены в табл.3.8 [9, 14, 17, 18, 1–А, 2–А, с. 114−117; 23–А–27–А]. Наклон тиоцианатной функции в отсутствие в растворе ионов цинка в области концентраций ионов SCN^-, равной $1\cdot10^{-1}$−$1\cdot10^{-4}$ моль/л, близок к величине, рассчитанной по уравнениям (3.11, 3.12). При высоких концентрациях ионов SCN^- наклон снижается до 65−69 мВ/-lgC(SCN^-).

Наклон тиоцианатной функции $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ в диапазоне концентраций $1\cdot10^{-1}$−$1\cdot10^{-4}$ моль/л SCN^- и в отсутствие в растворе ионов кобальта составляет 87−90 мВ/-lgC(SCN^-), а при концентрации ионов SCN^- от $1\cdot10^{-1}$ до 1,0 моль/л наклон становится равным 78−79 мВ/-lgC(SCN^-) (табл. 3.9).

Таблица 3.8. Значения наклонов лигандной функции и пределов обнаружения тиоцианат-ионов для $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода

$C(Zn^{2+})$, моль/л	Наклон, мВ/-lgC(SCN^-), в диапазоне C(SCN^-), моль/л				ПО, моль/л
	$1\cdot10^{-1}$–$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$–$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$–$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$–$1\cdot10^{-5}$	
0	94±1	94±2	94±2	76±2	$6{,}2\cdot10^{-6}$
$1\cdot10^{-5}$	91±3	90±2	92±2	74±1	$6{,}5\cdot10^{-6}$
$1\cdot10^{-4}$	91±2	92±2	74±1	76±2	$6{,}1\cdot10^{-6}$
$1\cdot10^{-3}$	93±2	93±2	81±2	79±2	$5{,}3\cdot10^{-6}$
$1\cdot10^{-2}$	93±3	92±3	88±2	83±1	$4{,}6\cdot10^{-6}$
$1\cdot10^{-1}$	95±2	96±2	97±2	87±1	$4{,}1\cdot10^{-6}$
1,0	98±2	117±3	121±3	94±2	$3{,}4\cdot10^{-6}$
5,0	97±2	125±3	130±2	100±2	$2{,}8\cdot10^{-6}$

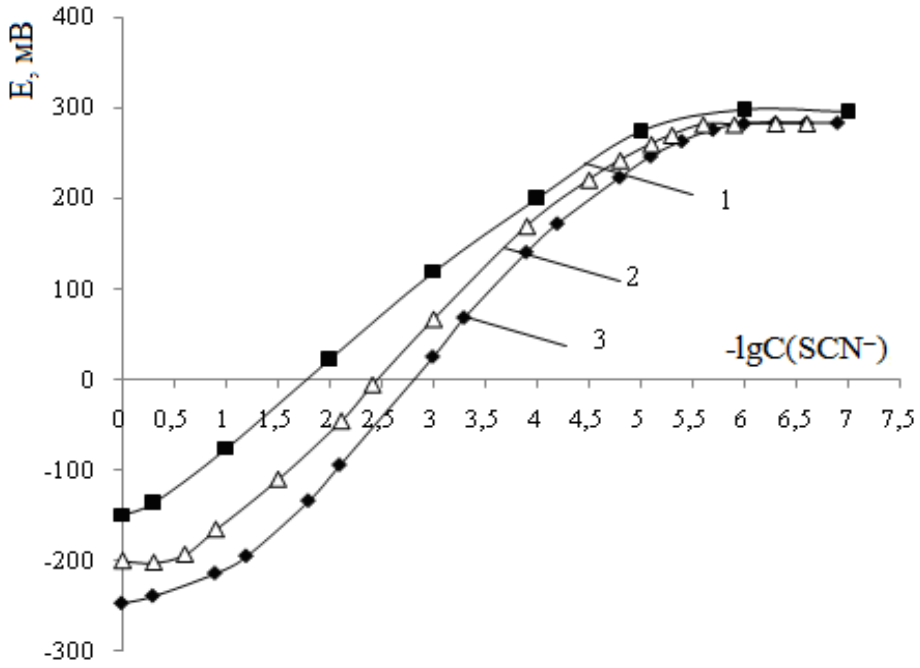
Таблица 3.9. Значения наклонов лигандной функции и пределов обнаружения тиоцианат-ионов для $Co(NCS)_4^{2-}$ -селективного электрода

$C(Co^{2+})$, моль/л	Наклон, мВ/-lgC(SCN^-) в диапазоне C(SCN^-), моль/л					ПО, моль/л
	1,0–$1\cdot10^{-1}$	$1\cdot10^{-1}$–$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$–$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$–$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$–$1\cdot10^{-5}$	
0	78±1	90±1	88±2	91±2	72±2	$7{,}2\cdot10^{-6}$
$1\cdot10^{-2}$	49±2	90±3	91±2	92±2	74±1	$5{,}8\cdot10^{-6}$
$1\cdot10^{-1}$	55±2	97±2	97±2	99±2	78±1	$4{,}9\cdot10^{-6}$
1,0	62±2	103±3	117±2	111±3	80±2	$4{,}0\cdot10^{-6}$
3,5	67±3	95±2	121±3	126±2	84±2	$3{,}2\cdot10^{-6}$

При создании в растворе фоновой концентрации $CoCl_2$ или $ZnCl_2$ уменьшается потенциал $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ (рис. 3.11 и 3.12), что положительно сказывается на их селективности к ионам SCN^-. Создание высокой фоновой концентрации $CoCl_2$ или $ZnCl_2$ приводит к уменьшению ПО тиоцианат-ионов [10, 11, с. 75, 76; 14, 17; 1–А, 2–А, с. 114–117; 23–А–27–А].

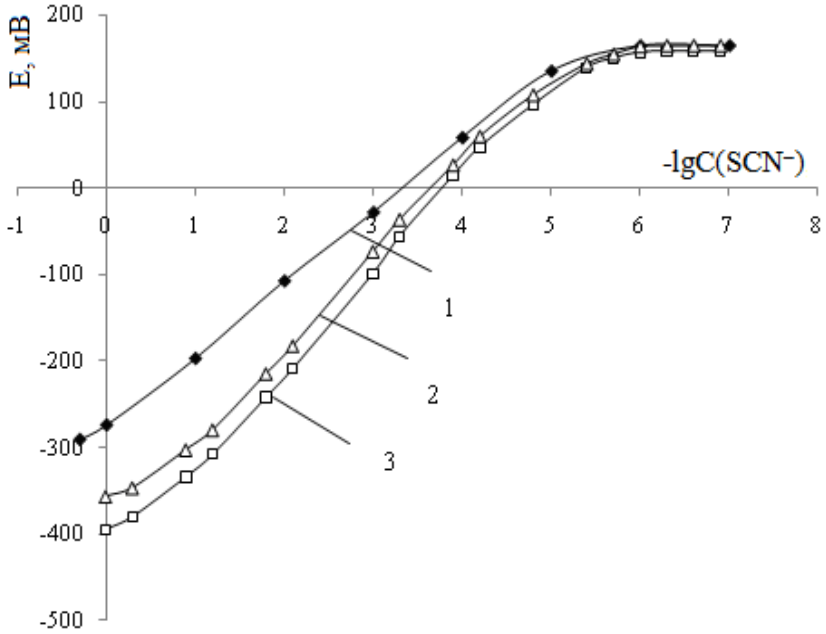
Как видно из рис.3.11 и 3.12 при концентрации SCN^- более 0,2 моль/л наблюдается отклонение от линейности тиоцианатной функции (наклон функции в диапазоне концентраций SCN^- от 0,1 до 1,0 моль/л существенно уменьшается).

Замена электродов на основе ЧАС с длинноцепочечными заместителями (ТНОДА или ТОД) на стерически доступную триметильную ЧАС приводит к уменьшению ПО ионов SCN^-.



1 − в отсутствие $ZnCl_2$ в фоне; 2 – 1,0 моль/л $ZnCl_2$; 3 – 5,0 моль/л $ZnCl_2$

Рис. 3.11. Тиоцианатная функция для $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода на основе (3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриметиламмония)$_2Zn(NCS)_4$



1 − в отсутствие $CoCl_2$ в фоне; 2 – 1,0 моль/л $CoCl_2$; 3 – 3,5 моль/л $CoCl_2$

Рис. 3.12. Тиоцианатная функция для $Co(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода на основе (3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриметиламмония)$_2Co(NCS)_4$

Такая тенденция противоположна той, что наблюдается при определении цинка или кобальта в форме $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$ ионов, соответственно, когда ЧАС, содержащие длинноцепочечные гидрофобные заместители при четвертичном атоме азота, способствуют увеличению сродства фазы ионообменника к гидрофобным и большим по размеру ионам $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$ [17, 1−А, 2−А,

с.117; 23–А–27–А]. Полученный результат можно объяснить увеличением доли ионов $Co(NCS)_4^{2-}$ и $Zn(NCS)_4^{2-}$ в растворе и обратимостью электродов как к ионам SCN^-, так и к $Co(NCS)_4^{2-}$ и $Zn(NCS)_4^{2-}$. На ПО ионов SCN^- как для $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ, так и для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ, можно влиять не только создавая определенную фоновую концентрацию $CoCl_2$ или $ZnCl_2$, но и изменяя состав мембран (табл. 3.10).

Таблица 3.10. Значения пределов обнаружения тиоцианат-ионов для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов

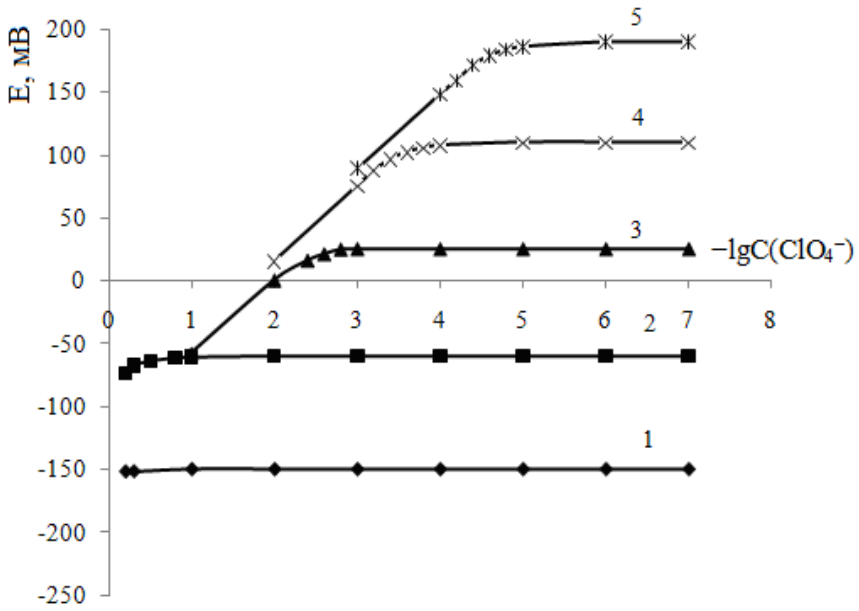
Пластификатор	ЧАС		
	ТМ	ТНОДА	ТОД
ПО, моль/л SCN^- для $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов			
ДБФ	$7{,}7\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$	$2{,}2\cdot10^{-5}$
1-БН	$6{,}2\cdot10^{-6}$	$9{,}4\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$
ПО, моль/л SCN^- для $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов			
ДДФ	$7{,}2\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$
1-БН	$3{,}2\cdot10^{-6}$	$8{,}8\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$

3.4.2 Селективность $Co(NCS)_4^{2-}$- и $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов к тиоцианат-ионам

Перхлораты занимают первое место в ряду селективности Гофмейстера: $ClO_4^- > SCN^- > BF_4^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > Ac^- > SO_4^{2-} > F^- > H_2PO_4^- > C_2O_4^{2-} > HCO_3^- > HPO_4^{2-} > CO_3^{2-} > PO_4^{3-} > OH^-$ [75, 76], поэтому составляют серьезную конкуренцию SCN^--СЭ, а также $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ, $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ в определении SCN^- в присутствии ионов ClO_4^- [1, 11, с. 80; 17, 202, 209, 23–А–27–А; Приложение Б].

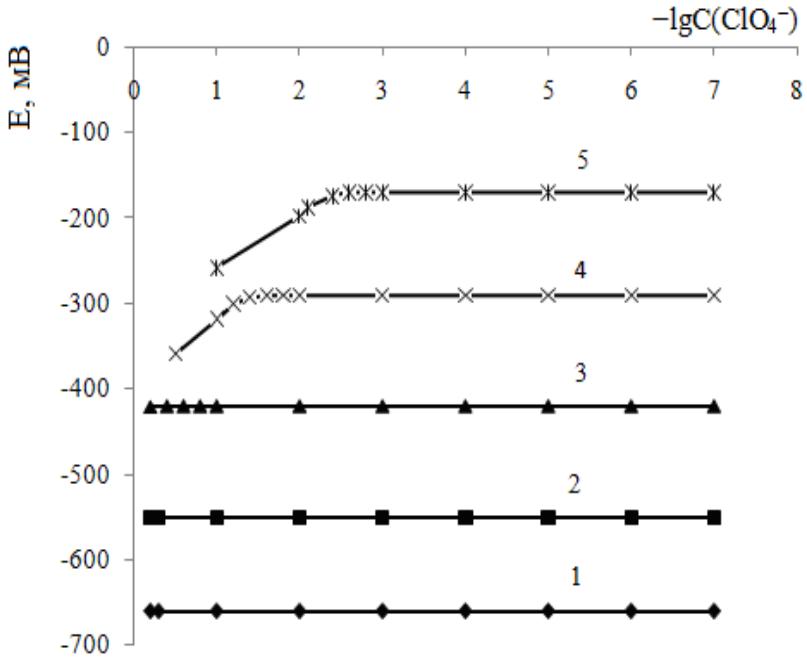
На рис. 3.13 и 3.14 представлены зависимости, отражающие влияние на потенциал $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ (на основе ТМ) различных концентраций ионов ClO_4^- как в отсутствие, так и на фоне различных концентраций $ZnCl_2$.

Введение в раствор минимизирует мешающее влияние гидрофобных ионов ClO_4^-, тем самым нарушается ряд селективности Гофмейстера. Для сравнения на рис. 3.15 представлены зависимости, отражающие влияние на потенциал SCN^--СЭ различных концентраций ионов ClO_4^-.



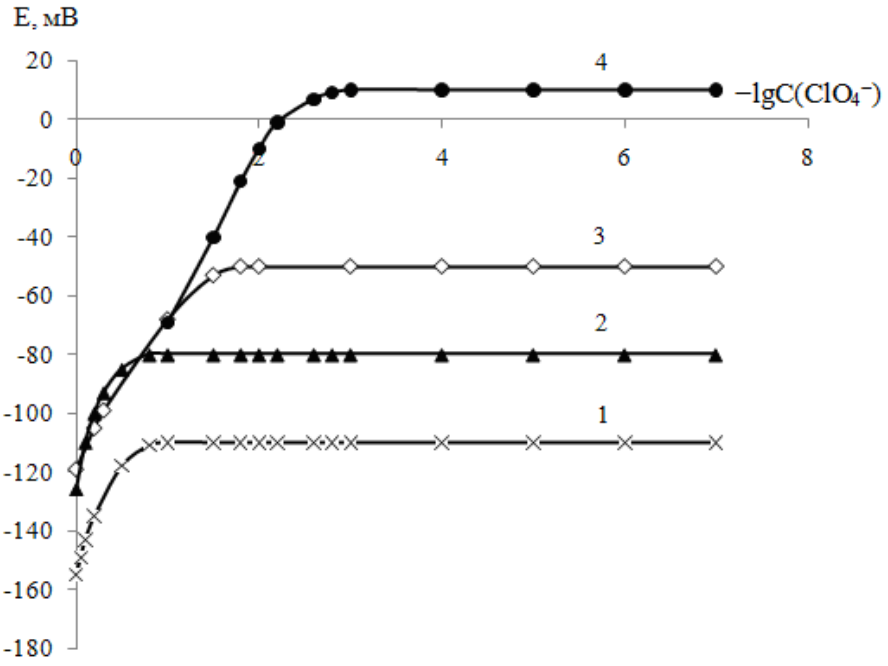
1−1·10^{-1} моль/л; 2−1·10^{-2} моль/л; 3−1·10^{-3} моль/л; 4−1·10^{-4} моль/л; 5−1·10^{-5} моль/л

Рис. 3.13. Влияние ионов ClO_4^- на потенциал $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода на фоне различных концентраций KNCS



1−1·10^{-1} моль/л; 2−1·10^{-2} моль/л; 3−1·10^{-3} моль/л; 4−1·10^{-4} моль/л; 5−1·10^{-5} моль/л

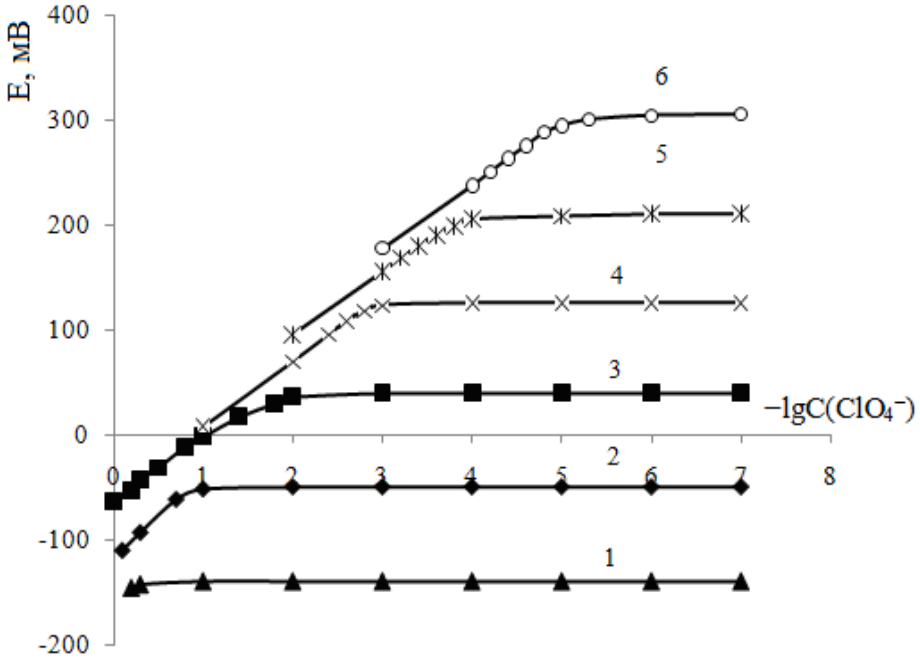
Рис. 3.14. Влияние ионов ClO_4^- на потенциал $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода на фоне 5,0 моль/л $ZnCl_2$ и различных концентраций KNCS



1−1,0 моль/л; 2−0,5 моль/л; 3−$1\cdot10^{-1}$ моль/л; 4−$1\cdot10^{-2}$ моль/л

Рис. 3.15. Влияние ионов ClO_4^- на потенциал SCN^--селективного электрода на фоне различных концентраций KNCS

Видно, что на любой из изученных фоновых концентраций ионов SCN^- заметно проявляется мешающее влияние перхлорат-ионов (рис. 3.14−3.16).



1−0,5 моль/л; 2−$1\cdot10^{-1}$ моль/л; 3−$1\cdot10^{-2}$ моль/л; 4−$1\cdot10^{-3}$ моль/л; 5−$1\cdot10^{-4}$ моль/л; 6 −$1\cdot10^{-5}$ моль/л

Рис. 3.16. Влияние ионов ClO_4^- на потенциал $Co(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода на фоне различных концентраций KNCS

Из уравнений (3.2−3.5) следует, что из мембраны ионами SCN^- вытесняются

в водный раствор комплексы $Zn(NCS)_4^{2-}$, которые ступенчато диссоциируют, генерируя в раствор как SCN^-, так и ионы Zn^{2+}.

Высокая селективность $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ к ионам SCN^- объясняется тем, что цинк образует с SCN^- значительно лучше экстрагирующиеся комплексы (обладающие высоким анионообменным сродством), чем ацидокомплексы с конкурирующими анионами [11, с. 83; 17, 15–А–19–А; Приложение Б].

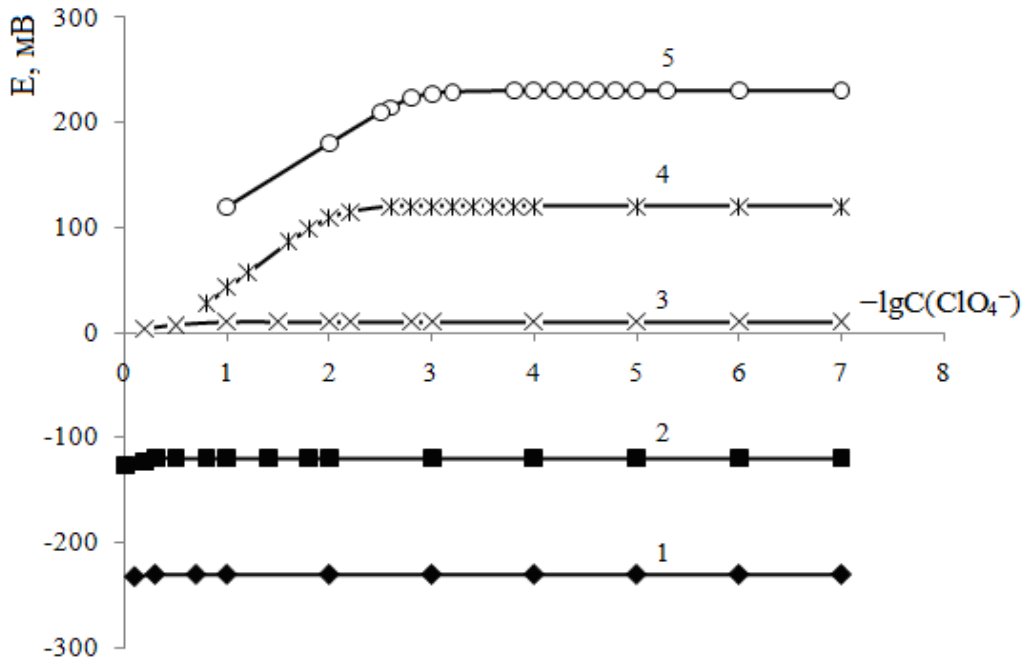
В литературе [205, с. 328−341; 279, с. 276−280; 280, с.124−143; 281, с. 337−343; 282, с. 100] отсутствует информация о перхлоратных комплексах цинка и кобальта.

На рис. 3.16 и 3.17 представлены аналогичные зависимости для $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ на основе триметильной ЧАС на различных фоновых концентрациях KNCS и $CoCl_2$. Создание фоновой концентрации $CoCl_2$ приводит к существенному возрастанию селективности $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ к тиоцианат-ионам в присутствии мешающих перхлорат-ионов и объясняется этот эффект также, как и для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ. Однако коэффициенты $K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$ для $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ имеют более высокие значения, чем для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ (табл. 3.11). Из табл. 3.11 видно, что для практических целей достаточным является поддержание фоновой концентрации $ZnCl_2$ или $CoCl_2$, равной 0,1−1,0 моль/л. Помимо, перхлорат-ионов к достаточно гидрофобным и, главное, широко распространенным в реальных объектах ионам относятся нитраты.

Таблица 3.11. Коэффициенты селективности (в виде $-\lg K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$)[1]

$Zn(NCS)_4^{2-}$-селективный электрод		$Co(NCS)_4^{2-}$-селективный электрод	
$C(ZnCl_2)$, моль/л	$-\lg K^{Pot}_{(SCN^-, ClO_4^-)}$	$C(ZnCl_2)$, моль/л	$-\lg K^{Pot}_{(SCN^-, ClO_4^-)}$
–	0,80±0,04	–	0,12±0,01
0,01	2,31±0,10	0,01	1,54±0,06
0,1	3,38±0,12	0,1	2,82±0,12
1,0	4,77±0,18	1,0	3,59±0,13
5,0	5,37±0,16	3,5	4,06±0,16
Тиоцианат-селективный электрод, $-\lg K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-) = 1,05±0,01$ [28–А]			

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 3–6% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 4 электродов.



1−$1\cdot10^{-1}$ моль/л; 2−$1\cdot10^{-2}$ моль/л; 3−$1\cdot10^{-3}$ моль/л; 4−$1\cdot10^{-4}$ моль/л; 5−$1\cdot10^{-5}$ моль/л

Рисунок 3.17. Влияние ионов ClO_4^- на потенциал $Co(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода на фоне 3,5 моль/л $CoCl_2$ и различных концентраций KNCS

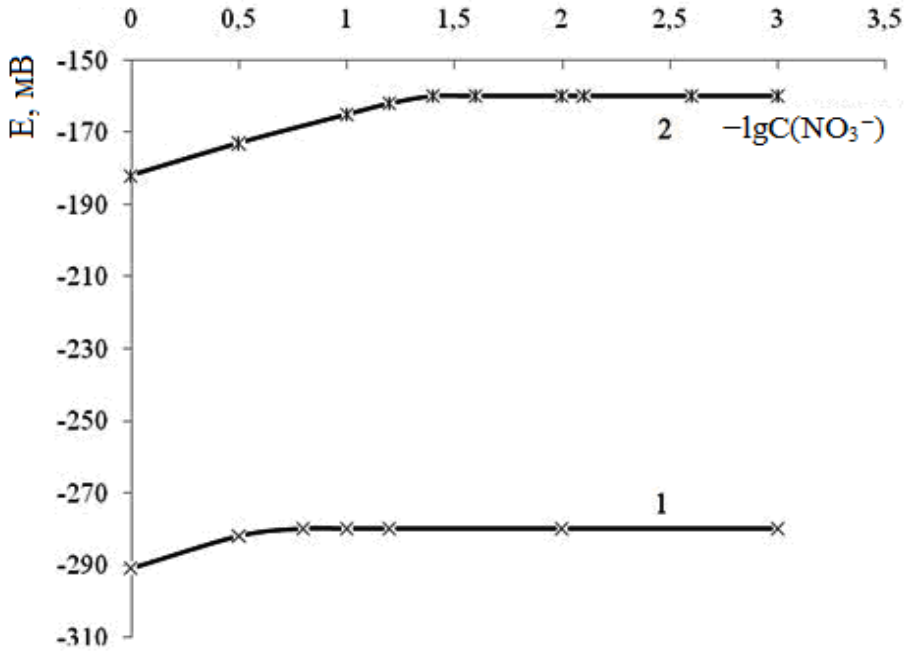
Из табл. 3.11 видно, что тиоцианат-селективные электроды (ионообменник в форме ЧАС$^+$SCN$^-$) не обладают селективностью к SCN^- в присутствии ионов ClO_4^- и NO_3^-. Далее (раздел 3.5) будут представлены данные по собственно тиоцианат-селективному электроду на основе ЧАС.

На рис. 3.18 представлены зависимости, отражающие влияние ионов NO_3^- на потенциал $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ (на основе ТМ).

Аналогичные эксперименты по изучению селективности $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ, а также и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ, к тиоцианат-ионам в присутствии ионов ClO_4^- были проведены и для ИСЭ на основе ТНОДА. В отсутствие в растворе $ZnCl_2$ и $CoCl_2$ коэффициенты $K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$ для электродов на основе ТМ выше, чем для электродов на основе ТНОДА, что обусловлено большим сродством гидрофобных ионов ClO_4^- к стерически затрудненным ЧАС [34]. Обратное наблюдается для ионов NO_3^-, которые также способны вытеснять $Zn(NCS)_4^{2-}$ из мембраны в приэлектродный слой, причем сильнее это происходит для стерически доступных ЧАС (ТМ), к которым $Zn(NCS)_4^{2-}$ имеет меньшее анионообменное сродство.

В табл. 3.12 приведены значения $K^{Pot}(SCN^-, NO_3^-)$ и $K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$ для всех электродов, а также, для сравнения, $K^{Pot}(SCN^-, NO_3^-)$ и $K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$ для

тиоцианат-селективных электродов.



1−$1\cdot10^{-4}$ моль/л; 2−$1\cdot10^{-5}$ моль/л

Рис. 3.18. Влияние ионов NO_3^- на потенциал $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода на фоне 5,0 моль/л $ZnCl_2$ и различных концентраций KNCS

Таблица 3.12. Коэффициенты селективности (в виде $-\lg K^{Pot}(SCN^-, NO_3^-)$ и $-\lg K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$) для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов[1]

$Zn(NCS)_4^{2-}$-селективные электроды		$Co(NCS)_4^{2-}$-селективные электроды	
на основе ТНОДА			
$C(ZnCl_2)$, моль/л	$K^{Pot}(SCN^-, NO_3^-)$	$C(CoCl_2)$, моль/л	$K^{Pot}(SCN^-, NO_3^-)$
–	3,40±0,17	–	3,05±0,16
0,01	6,01±0,28	0,01	5,02±0,18
0,1	7,0±0,30	0,1	6,10±0,27
1,0	менее 8,0	1,0	7,10±0,29
–	–	3,5	менее 8,0
на основе ТНОДА			
$C(ZnCl_2)$, моль/л	$K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$	$C(CoCl_2)$, моль/л	$K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$
–	0,38±0,02	–	0,05±0,01
0,01	3,06±0,16	0,01	2,05±0,10
0,1	4,05±0,17	0,1	3,17±0,15
1,0	5,19±0,21	1,0	4,14±0,17
5,0	6,09±0,28	3,5	5,09±0,20
на основе ТМ			
$C(ZnCl_2)$, моль/л	$K^{Pot}(SCN^-, NO_3^-)$	$C(CoCl_2)$, моль/л	$K^{Pot}(SCN^-, NO_3^-)$
–	2,82±0,16	–	2,03±0,15

Продолжение таблицы 3.12

0,01	4,17±0,19	0,01	3,30±0,18
0,1	5,22±0,20	0,1	4,30±0,20
1,0	7,00±0,27	1,0	5,36±0,21
5,0	7,46±0,30	3,5	6,31±0,26
на основе ТМ			
$C(ZnCl_2)$, моль/л	$K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$	$C(CoCl_2)$, моль/л	$K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$
–	0,80±0,04	–	0,12±0,01
0,01	2,31±0,17	0,01	1,54±0,08
0,1	3,38±0,19	0,1	2,82±0,20
1,0	4,77±0,21	1,0	3,59±0,19
5,0	5,37±0,22	3,5	4,06±0,20

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-lgK^{Pot}$ составляет 4–6% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 2 электродов.

Из представленных результатов видно, что введение в раствор $ZnCl_2$ и $CoCl_2$ приводит к очень сильному увеличению селективности к SCN^- не зависимо от состава мембран электродов. В частности, для электродов на основе ТНОДА коэффициенты $K^{Pot}(SCN^-, NO_3^-)$ и $K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$ на фоне $ZnCl_2$ и $CoCl_2$ имеют меньшие значения по сравнению с электродами на основе ТМ, т.е. наличие фоновой концентрации изменяет селективность. Введение в раствор $ZnCl_2$ и $CoCl_2$ приводит к обратному эффекту: при замене триметильной ЧАС на ЧАС со стерически затрудненным обменным центром (ТНОДА) уменьшаются значения $K^{Pot}(SCN^-, NO_3^-)$ и $K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$, т.е. селективность возрастает, что обусловлено высоким сродством гидрофобных и больших по размеру ионов $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$ к стерически затрудненным ЧАС [1−А, 2−А, с. 117−127; 23–А–27–А].

3.5 Тиоцианат-селективный электрод

На основании полученных данных по константам обмена [29–А] был изготовлен пленочный тиоцианат-селективный электрод на основе ТЛ, в качестве пластификатора мембран использовали 1-БН. Электродная функция ИСЭ представлена на рис.3.19. Предел обнаружения для данного ИСЭ составляет $5{,}6\cdot10^{-7}$ моль/л, линейный диапазон определяемых концентраций – $1{,}0\cdot10^{-6}$–1

моль/л, наклон функции 53,9 мВ/pC(SCN^-) [29–А].

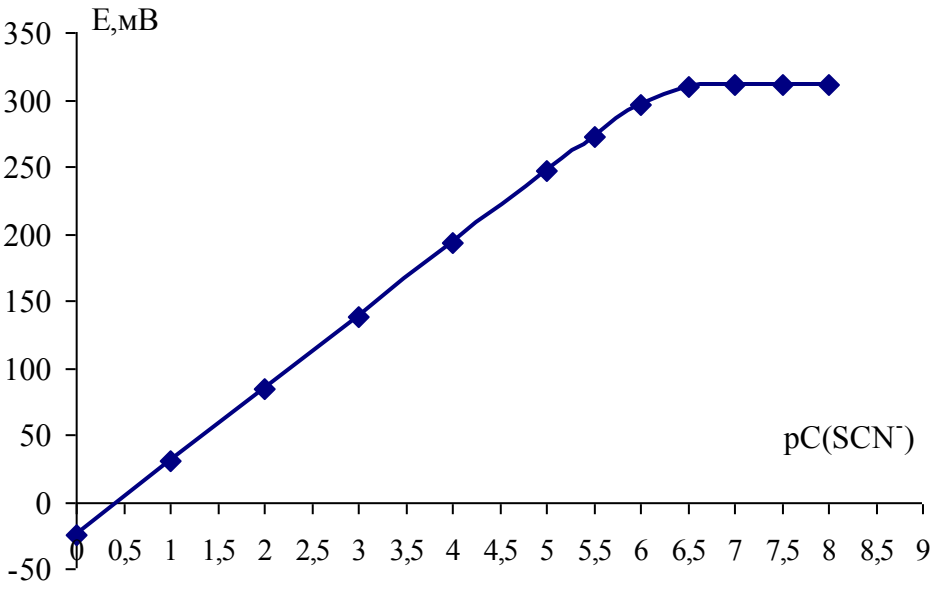


Рис. 3.19. Электродная функция тиоцианат-селективного электрода

В табл. 3.13 представлены данные по логарифмам коэффициентов селективности разработанного ИСЭ по отношению к тем мешающим анионам, которые наиболее широко распространены в реальных объектах – нитраты, хлориды, бромиды, гидрокарбонаты, сульфаты [29–А].

Таблица 3.13. Значения логарифмов коэффициентов селективности для тиоцианат-селективного электрода[1]

$-\lg K^{Pot}(SCN^-, i)$				
Cl^-	NO_3^-	Br^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
4,65±0,10	2,80±0,10	3,75±0,10	5,35±0,10	менее -6

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 4–6% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 2 электродов.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

Титриметрическим и спектрофотометрическим методами изучена молекулярная экстракция электронейтральных тиоцианатов цинка и кобальта пластификаторами мембран. Молекулярная экстракция ослабляется в ряду ДБФ − ДДФ − *о*-НФДЭ − 1-БН, поэтому для изготовления мембран необходимо использовать инертный пластификатор − 1-бромнафталин (при переходе от ДБФ к 1-БН коэффициент распределения

уменьшается почти в 10 раз для тиоцианата цинка, а для тиоцианата кобальта – почти в 5 раз при концентрации ионов SCN^- 0,2 и 1,0 моль/л, соответственно) [13–А–15–А].

Изучено влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на предел обнаружения электродов, который увеличивается на 1−0,7 порядка в ряду ЧАС: ТОД−ТЦ−ТЛ−ТНОДА−ТБ−ТЭ−ТМ. Значения ПО для электродов на основе ТОД, мембраны которых пластифицированы 1-бромнафталином, почти на 1 порядок меньше, главным образом, для $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ, чем полученные в предыдущих работах. На оптимальных фоновых концентрациях KNCS для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ на основе ТОД, пластифицированных 1-бромнафталином, значения $K^{Pot}(i, j)$ находятся на уровне 10^{-5}–10^{-4} для ряда мешающих катионов *d*-металлов в тиоцианатной форме. Синтез более стерически затрудненных ЧАС, чем ТНОДА или ТБ, позволил усовершенствовать $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ, нитрат-селективный электрод и разработать новый $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ [1−А, 2−А, с. 93−98; 14–А–17–А, 20–А, 28–А].

Проведено систематическое изучение лигандной функции для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и, по сути, новое ее исследование для $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ. Изучена тиоцианатная функция на фоне постоянных концентраций цинка от $1\cdot10^{-5}$ до 5,0 моль/л и кобальта − от $1\cdot10^{-2}$ до 3,5 моль/л. Показано, что создание фоновой концентрации $CoCl_2$ или $ZnCl_2$ способствует увеличению наклона функции с 90−95 до 120−125 мВ/-lgC(SCN^-), уменьшению ПО для ионов SCN^-. Обнаружено сильное влияние фоновой концентрации ионов цинка или кобальта на селективность $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ к ионам SCN^-: увеличение фоновой концентрации $ZnCl_2$ и $CoCl_2$ приводит к значительному уменьшению $K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$ до $4{,}3\cdot10^{-6}$ на фоне 5,0 моль/л $ZnCl_2$ и $K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$ до $8{,}8\cdot10^{-5}$ на фоне 3,5 моль/л $CoCl_2$, т.е. к обращению ряда Гофмейстера [1−А, 2−А, с. 108−127; 23–А–27–А; Приложение Б].

Установлено, что при высоких фоновых концентрациях KNCS на первое место в сродстве к фазе мембраны выходят ионы $Co(NCS)_4^{2-}$, поэтому определение цинка в присутствии кобальта необходимо проводить на фоне 0,05–0,2 моль/л KNCS, а определение кобальта в присутствии цинка – на фоне 1,5–2,5 моль/л KNCS [1−А, 2−А, с. 98−103; 17–А, 20–А, 22–А].

Обращение ряда анионообменного сродства тиоцианатных комплексов цинка и

кобальта при изменении концентрации KNCS вызвало необходимость исследований, связанных с ИК-спектрометрическим изучением водных растворов тиоцианатов *d*-металлов. При повышении концентрации KNCS увеличивается степень комплексообразования ионов кобальта с образованием комплексов с координационным числом 4, которые более гидрофобны, чем смешанные акватиоцианатные комплексы, что значительно повышает их сродство к фазе мембраны (особенно для тиоцианатного комплекса кобальта, который менее прочный по сравнению с комплексом цинка). Увеличение концентрации ионов SCN^- приводит к изменению способа их координации ионами кобальта по изотиоцианатному типу, чтобы гидрофобные атомы серы оказывались внешними и «экранировали» гидрофильный атом азота. Для ионов цинка увеличение концентрации SCN^- приводит к увеличению доли комплексов с координационным числом 5 и даже 6 (при C(KNCS) более 2 моль/л), которые, видимо, экстрагируются слабее, что обусловлено стерическими препятствиями для образования ассоциата между ионами цинка с тремя или четырьмя катионами ЧАС. В водном растворе ионы Ni^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{2+} координируют SCN^- через серу (2120–2110 $см^{-1}$), ионы Zn^{2+} – через азот (2085–2065 $см^{-1}$), тогда как Mn^{2+} и Co^{2+} координируют SCN^- как по тиоцианатному, так и изотиоцианатному типу в зависимости от концентрации KNCS в растворе [1−А, 2−А, с. 70−75, 104−107; 17–А–22–А]. Время жизни $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ в условиях ежедневной 6-8 часовой эксплуатации составляет 3 месяца, при эксплуатации в течение 3-4 часов ежедневно – 6 месяцев.

Разработан также тиоцианат-селективный электрод [29−А] с аналитическими характеристиками, во многом превосходящими, имеющиеся аналоги [149−153], что позволило апробировать его в анализе биологической жидкости – слюны (глава 6).

ГЛАВА 4 ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ СО СТЕРИЧЕСКИ ДОСТУПНЫМ ОБМЕННЫМ ЦЕНТРОМ, ОБРАТИМЫЕ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ

Как сообщалось в главе 1, изучение влияния природы ЧАС на аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к двухзарядным неорганическим ионам, до настоящего времени было проведено только для сульфат-селективного электрода [213–216]. Также предприняты попытки разработки ИСЭ, обратимого к оксалат-ионам [30–А].

В данной главе приведены результаты исследований по влиянию стерической доступности обменного центра ЧАС, прежде всего, на селективность, а также на предел обнаружения для карбонат-, молибдат-, вольфрамат-, сульфит-, гидрофосфат-, тиосульфат-, селенат-, селенит-, сульфид-, тетратионат-селективных электродов. Кроме того, благодаря синтезу новых более стерически доступных ЧАС, чем триметильная, существенно улучшены аналитические характеристики сульфат-селективного электрода.

4.1 Сульфат-селективный электрод

В табл. 4.1 представлены аналитические характеристики сульфат-селективных электродов в зависимости от стерической доступности обменного центра высших ЧАС (пластификатор – дибутилфталат). Видно, что для сульфат-селективных электродов наблюдается сильное влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на ПО и, главным образом, на селективность. Так, ПО уменьшаются при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ на 1,5 порядка. Видно, что по мере улучшения стерической доступности обменного центра в ряду ТНОДА – ТБ – ТЭ – ТМ – ДЦФБТМ – (оксиэтил)$_2$ТМ – (оксиэтил)$_3$ТМ – (оксиэтил)$_4$ТМ происходит уменьшение значений $\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$ на 2,6 порядка для мешающих Cl^--ионов, на 3,8 порядка для Br^--ионов, на 5 порядков для NO_3^--ионов, на 8,2 порядка для SCN^--ионов, на 9,3 порядка для ClO_4^--ионов [3−А, с.

100−102; 11−А, 12−А, 31−А−38−А].

В ряду наиболее стерически доступных ЧАС от ДЦФБТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ суммарный эффект изменения величины $\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$ составляет 0,25−0,9 порядка. Наибольшее улучшение селективности к сульфат-ионам ($r(SO_4^{2-})$=0,218 нм, 0,230 нм [226, 227]) достигается в присутствии однозарядных анионов большого размера (тиоцианат-, перхлорат-, бромид-), т.к. их константы ассоциации сравнительно мало зависят от стерической доступности обменного центра катиона ЧАС, а наименьшее – по отношению к Cl^--ионам ($r(Cl^-)$= 0,180 нм, 0,168 нм) [226, 227]. Время жизни для всех SO_4^{2-}-СЭ составляет 2,5−3 месяца, кроме электродов, на основе (оксиэтил)$_n$ТМ (не более 1,5 месяцев); наклон электродной функции – 26–29,5 мВ/декада.

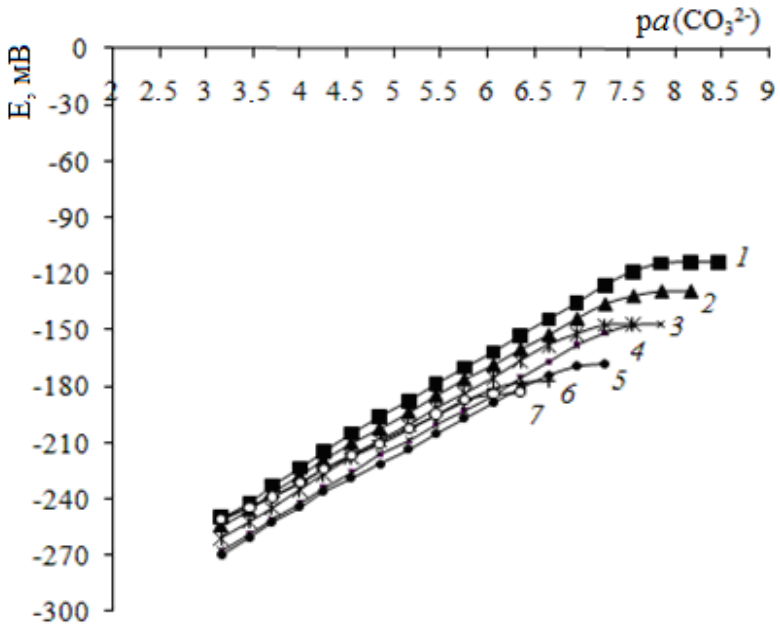
Таблица 4.1. Аналитические характеристики сульфат-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей[1]

ЧАС	ПО, моль/л	$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$				
		Cl^-	Br^-	NO_3^-	SCN^-	ClO_4^-
ТНОДА	$5{,}6\cdot10^{-5}$	2,9±0,1	5,1±0,2	6,4±0,2	10,3±0,2	12,2±0,2
ТБ	$2{,}3\cdot10^{-5}$	2,7±0,1	4,8±0,2	6,1±0,2	9,9±0,2	11,8±0,2
ТЭ	$1{,}0\cdot10^{-5}$	2,4±0,1	4,0±0,1	4,9±0,2	7,9±0,2	10,0±0,2
ТМ	$5{,}5\cdot10^{-6}$	1,3±0,1	2,7±0,1	3,1±0,2	5,1±0,2	6,4±0,2
ДЦФБТМ	$4{,}0\cdot10^{-6}$	0,8±0,1	1,8±0,1	2,0±0,1	2,9±0,1	3,8±0,1
(оксиэтил)$_2$ТМ	$2{,}0\cdot10^{-6}$	0,4±0,1	1,4±0,1	1,6±0,1	2,4±0,1	3,0±0,1
(оксиэтил)$_3$ТМ	$1{,}8\cdot10^{-6}$	0,3±0,1	1,3±0,1	1,4±0,1	2,2±0,1	2,9±0,1
(оксиэтил)$_4$ТМ	$1{,}8\cdot10^{-6}$	0,3±0,1	1,3±0,1	1,4±0,1	2,1±0,1	2,9±0,1

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 6–10% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 3 электродов.

4.2 Карбонат-селективный электрод

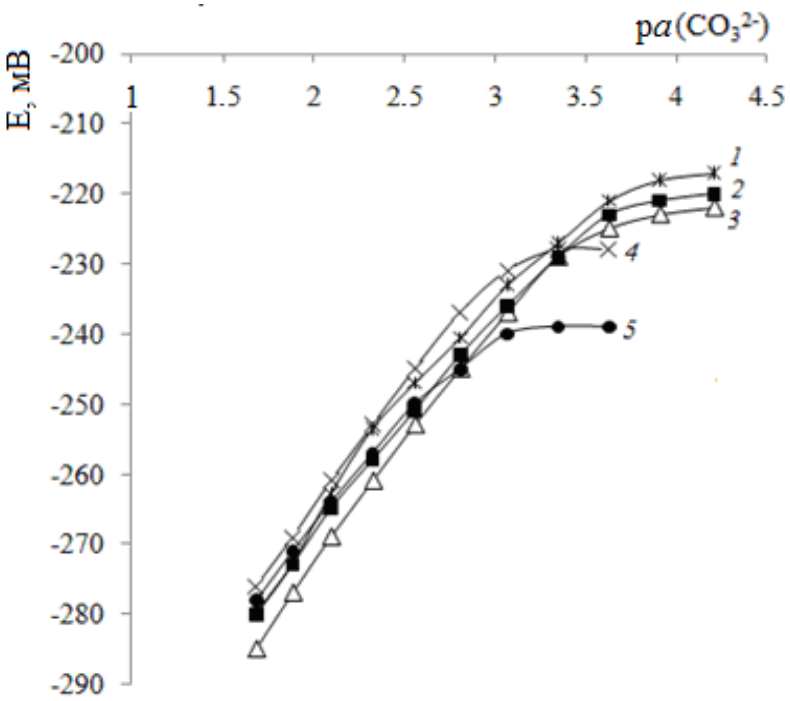
На рис. 4.2 представлены электродные функции для карбонат-селективных электродов (ЧАС 5 масс.%; пластификатор мембран – ДБФ 52 масс.%), когда в качестве градуировочных использовали растворы $NaHCO_3$ (pH=8,0±0,1), а также электродные функции (рис. 4.3), когда в качестве градуировочных использовали растворы Na_2CO_3 (pH=10,90±0,05) в зависимости от стерической доступности обменного центра ЧАС.



1 – (оксиэтил)$_3$ТМ и (оксиэтил)$_4$ТМ;2 – (оксиэтил)$_2$ТМ; 3 – ДЦФБТМ; 4 – ТМ; 5 – ТЭ; 6 – ТБ; 7 – ТНОДА

Рис. 4.2. Электродные функции карбонат-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей (калибровочные растворы $NaHCO_3$, pH=8,0±0,1)

Как видно, линейные диапазоны функционирования ИСЭ и их ПО сильно различаются в зависимости от того, какой раствор использовали для построения градуировочного графика. Высокие ПО для ИСЭ (рис. 4.3) обусловлены наличием карбонатов в растворе щелочи, который применяли в качестве разбавителя, хотя выбранные условия позволяют говорить о «чисто карбонатной системе». Наклон электродных функций в этом случае несколько завышен и составляет 32–33 мВ/декада.



1 – (оксиэтил)$_2$ТМ; 2 – ДЦФБТМ; 3 – ТМ; 4 – ТЭ; 5 –ТНОДА

Рис. 4.3. Электродные функции карбонат-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей (калибровочные растворы Na_2CO_3, pH=10,90±0,05)

Таблица 4.2. Аналитические характеристики карбонат-селективных электродов[1]

ЧАС	ТНОДА	ТБ	ТЭ	ТМ	ДЦФБТМ	(оксиэтил)$_2$ТМ	(оксиэтил)$_3$ТМ	(оксиэтил)$_4$ТМ
ПО, моль/л	$1{,}7\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$2{,}5\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$4{,}5\cdot10^{-8}$	$3{,}2\cdot10^{-8}$	$1{,}7\cdot10^{-8}$	$1{,}7\cdot10^{-8}$
Наклон, мВ/декада	24,2±0,3	22,4±0,3	26,8±0,4	28,6±0,4	28,1±0,4	28,3±0,3	29,9±0,3	29,0±0,3
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, SO_4^{2-})$	0,3±0,1	0,10±0,05	0,0	-0,20±0,05	-0,4±0,1	-0,5±0,1	-0,6±0,1	-0,6±0,1
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, Cl^-)$	3,4±0,2	3,3±0,2	2,7±0,1	2,1±0,1	0,9±0,1	0,4±0,1	0,30±0,05	0,30±0,05
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, HPO_4^{2-})$	0,4±0,1	0,4±0,1	0,20±0,05	0,0	-0,20±0,05	-0,4±0,1	-0,5±0,1	-0,5±0,1
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, Br^-)$	5,7±0,2	5,5±0,2	4,3±0,1	3,9±0,1	3,4±0,1	2,7±0,1	2,5±0,1	2,4±0,1
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, C_2O_4^{2-})$	1,1±0,1	1,1±0,1	0,8±0,1	0,5±0,1	0,20±0,05	0,0	-0,10±0,05	-0,10±0,05
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, NO_3^-)$	7,3±0,2	7,0±0,2	5,6±0,2	5,0 ±0,2	4,4±0,2	3,6±0,2	3,2±0,1	3,2±0,1
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, SCN^-)$	10,8±0,2	10,5±0,2	8,4±0,2	6,2±0,2	5,5±0,1	4,7±0,1	4,4±0,1	4,2±0,1
Время жизни	3,5 месяца					1 месяц		

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 6–10% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 3 электродов.

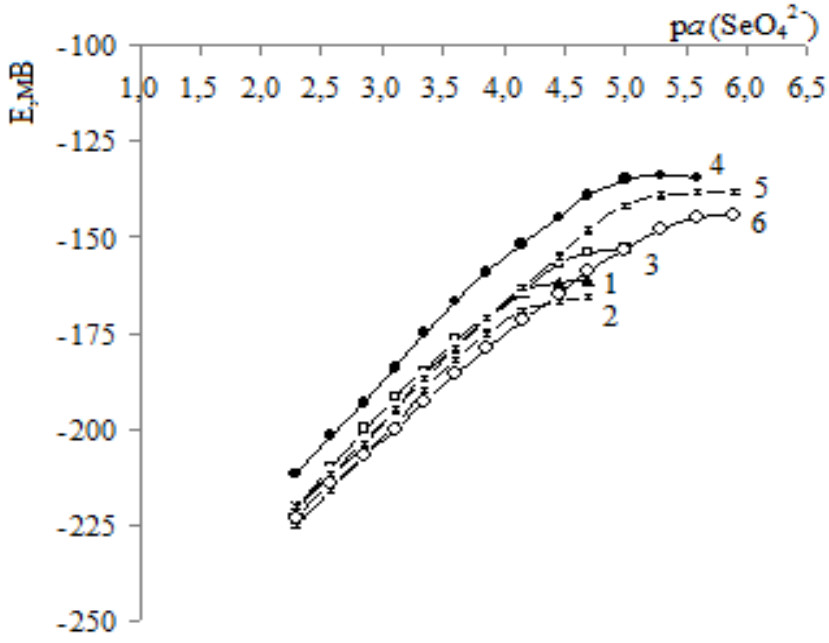
В табл. 4.2 представлены аналитические характеристики карбонат-селективных электродов (пластификатор – ДБФ, pH в растворах 8,0±0,1) с использованием раствора $NaHCO_3$ для построения градуировочного графика.

Видно, что по мере улучшения стерической доступности обменного центра в ряду ТНОДА – ТБ – ТЭ – ТМ – ДЦФБТМ – (оксиэтил)$_2$ТМ – (оксиэтил)$_3$ТМ – (оксиэтил)$_4$ТМ значения $\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, j)$ уменьшаются на 0,9 порядка для мешающих SO_4^{2-}-ионов, на 3,1 порядка для Cl^--ионов, на 0,9 порядка для HPO_4^{2-}-ионов, на 4 порядка для Br^--ионов, на 1,2 порядка для $C_2O_4^{2-}$-ионов, на 4,1 порядка для NO_3^--ионов, на 6,6 порядка для SCN^--ионов. Величина ПО уменьшается при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ на 2 порядка. Наклон электродной функции для всех ИСЭ, особенно содержащих стерически доступные ЧАС, близок к теоретическому значению [3–А, с. 102–105; 39–А, 40–А].

Как и в случае сульфат-селективных электродов, максимальное улучшение селективности к ионам CO_3^{2-} ($r(CO_3^{2-})$=0,189 нм, 0,179 нм [226, 227]) достигается в присутствии однозарядных ионов большого размера (например, SCN^-).

4.3 Селенат-селективный электрод

На рис. 4.4 представлены электродные функции ИСЭ (пластификатор – ДБФ), в табл. 4.3 – значения ПО и наклонов электродных функций для селенат-селективных электродов.



1 – ТНОДА; 2 – ТБ; 3 – ТЭ; 4 –ТМ; 5 – ДЦФБТМ; 6 – (оксиэтил)$_2$ТМ

Рис. 4.4. Электродные функции селенат-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей

Таблица 4.3. Пределы обнаружения и наклоны электродных функций для селенат-селективных электродов

ЧАС	Наклон, мВ/декада	ПО, моль/л
ТНОДА	31,2±0,3	$6{,}6\cdot10^{-5}$
ТБ	31,0±0,4	$6{,}3\cdot10^{-5}$
ТЭ	29,0±0,3	$2{,}4\cdot10^{-5}$
ТМ	29,1±0,3	$1{,}8\cdot10^{-5}$
ДЦФБТМ	29,6±0,3	$7{,}9\cdot10^{-6}$
(оксиэтил)$_2$ТМ	25,4±0,3	$3{,}2\cdot10^{-6}$
(оксиэтил)$_3$ТМ	25,5±0,4	$3{,}0\cdot10^{-6}$
(оксиэтил)$_4$ТМ	25,7±0,2	$2{,}8\cdot10^{-6}$

Из табл. 4.3 видно, что все разработанные селенат-селективные электроды имеют близкие к теоретическим наклоны электродных функций и низкие ПО, которые уменьшаются по мере увеличения стерической доступности обменного центра ЧАС, т.е. от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ на 1,4 порядка. Среди стерически доступных ЧАС (от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ) пределы обнаружения уменьшаются на 0,8 порядка [3−А, с. 105−107; 41–А–43–А].

Таблица 4.4. Значения $\lg K^{Pot}(SeO_4^{2-}, j)$ для селенат-селективных электродов[1]

ЧАС	$\lg K^{Pot}(SeO_4^{2-}, j)$			
	SO_4^{2-}	Cl^-	Br^-	NO_3^-
ТНОДА	0,8±0,1	3,5±0,1	6,0±0,2	7,2±0,2
ТБ	0,8±0,1	3,5±0,1	5,8±0,2	7,0±0,2
ТЭ	0,6±0,1	2,8±0,1	4,7±0,2	5,7±0,2
ТМ	0,5±0,1	1,9±0,1	3,5±0,1	3,8±0,2
ДЦФБТМ	0,30±0,05	1,2±0,1	2,5±0,1	2,6±0,1
(оксиэтил)$_2$ТМ	0,10±0,05	0,6±0,1	1,7±0,1	1,9±0,1
(оксиэтил)$_3$ТМ	0,10±0,05	0,6±0,1	1,7±0,1	1,8±0,1
(оксиэтил)$_4$ТМ	0,0±0,05	0,4±0,1	1,55±0,1	1,7±0,1

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 5–9% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 2 электродов.

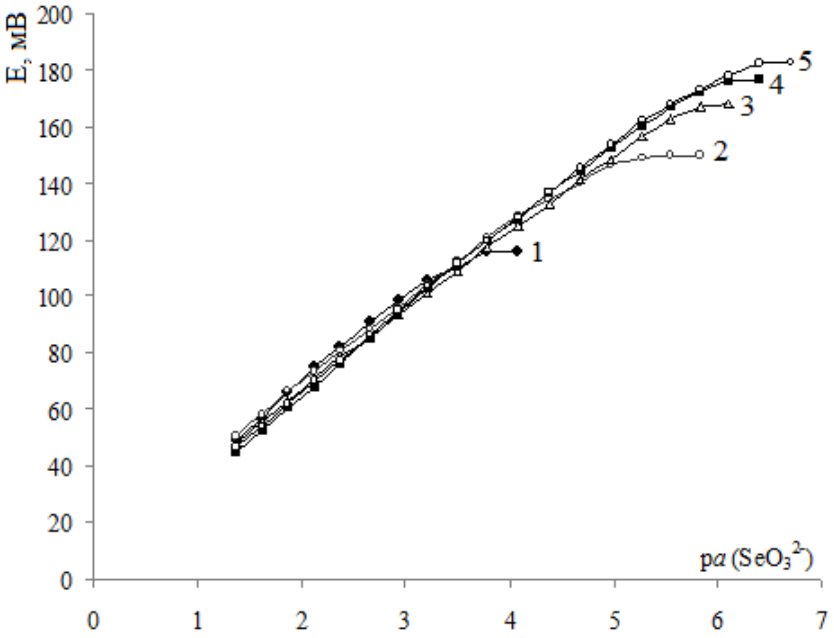
В табл. 4.4 приведены значения $\lg K^{Pot}(SeO_4^{2-}, j)$ для всех разработанных селенат-селективных электродов (пластификатор – ДБФ). Так, по мере увеличения гидрофобности анионов (от SO_4^{2-} к NO_3^-) усиливается влияние стерической

доступности обменного центра на селективность: при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ значения $lgK^{Pot}(SeO_4^{2-}, SO_4^{2-})$ уменьшаются на 0,8 порядка, $lgK^{Pot}(SeO_4^{2-}, NO_3^-)$ – на 5,5 порядка [3−А, с. 105−107; 41–А–43–А]. Аналогично карбонат-, сульфат-селективным электродам, наибольший эффект улучшения селективности к потенциалопределяющим селенат-ионам ($r(SeO_4^{2-})$=0,229 нм, 0,249 нм, 0,243 нм [226, 227, 283]) достигается для гидрофобных нитрат-ионов ($r(NO_3^-)$=0,200 нм [226]).

Для всех ИСЭ при переходе от (оксиэтил)$_2$ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ суммарный эффект изменения величины $lgK^{Pot}(SeO_4^{2-}, j)$ незначительный и составляет 0,1–0,4 порядка [3−А, с. 105−107; 41–А–43–А].

4.4 Селенит-селективный электрод

На рис. 4.5 представлены электродные функции селенит-селективных электродов (пластификатор – ДБФ), в табл. 4.5 – значения ПО и наклонов электродных функций.



1 – ТНОДА; 2 – ТЭ; 3 –ТМ; 4 – ДЦФБТМ; 5 – (оксиэтил)$_2$ТМ

Рис. 4.5. Электродные функции селенит-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей

Из табл. 4.5 видно, что все разработанные ИСЭ имеют близкие к теоретическим наклоны электродных функций и низкие ПО, которые уменьшаются по мере увеличения стерической доступности обменного центра ЧАС, т.е. от ТНОДА к (оксиэтил)$_2$ТМ на 2,4 порядка. Среди стерически доступных ЧАС (от ТМ к (оксиэтил)$_2$ТМ) предел обнаружения уменьшается на

0,5 порядка [3−А, с. 107, 108; 44–А, 45–А].

В табл. 4.6 приведены значения $lgK^{Pot}(SeO_3^{2-}, j)$ для всех разработанных селенит-селективных электродов (пластификатор – ДБФ). Так, по мере увеличения гидрофобности анионов (от SO_4^{2-} к NO_3^-) усиливается влияние стерической доступности обменного центра на селективность селенит-селективных электродов ($r(SeO_3^{2-})$=0,239 нм [282]): при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_2$ТМ значения $lgK^{Pot}(SeO_3^{2-}, SO_4^{2-})$ уменьшаются на 0,5 порядка, $lgK^{Pot}(SeO_3^{2-}, NO_3^-)$ – на 4,9 порядка [3−А, с. 107, 108; 44–А, 45–А].

Таблица 4.5. Пределы обнаружения и наклоны электродных функций для селенит-селективных электродов

ЧАС	Наклон, мВ/декада	ПО, моль/л
ТНОДА	32,2±0,3	$1,6\cdot10^{-4}$
ТЭ	30,0±0,4	$2,0\cdot10^{-5}$
ТМ	30,4±0,3	$2,2\cdot10^{-6}$
ДЦФБТМ	30,4±0,4	$1,6\cdot10^{-6}$
(оксиэтил)$_2$ТМ	29,6±0,2	$6,2\cdot10^{-7}$

Таблица 4.6. Значения $lgK^{Pot}(SeO_3^{2-}, j)$ для селенит-селективных электродов[1]

ЧАС	$lgK^{Pot}(SeO_3^{2-}, j)$				
	SO_4^{2-}	SeO_4^{2-}	Cl^-	Br^-	NO_3^-
ТНОДА	0,4±0,1	0,9±0,1	3,6±0,2	5,4±0,2	7,0±0,2
ТЭ	0,10±0,02	0,5±0,1	3,0±0,1	4,2±0,2	5,2±0,2
ТМ	0,00±0,03	0,4±0,1	1,5±0,1	2,9±0,2	4,0±0,2
ДЦФБТМ	0,00±0,03	0,20±0,05	1,0±0,1	2,0±0,1	3,0±0,1
(оксиэтил)$_2$ТМ	-0,10±0,02	0,10±0,03	0,5±0,1	1,4±0,1	2,1±0,1

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-lgK^{Pot}$ составляет 6–9% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 2 электродов.

Разработанные селенит-селективные электроды сохраняют свои аналитические характеристики в течение 3−4 недель.

4.5 Сульфит- и тиосульфат-селективные электроды

В табл. 4.7 обобщенно представлены электродные характеристики сульфит- и тиосульфат-селективных электродов. Из данных табл. 4.7 видно, что в ряду ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_n$ТМ происходит уменьшение ПО

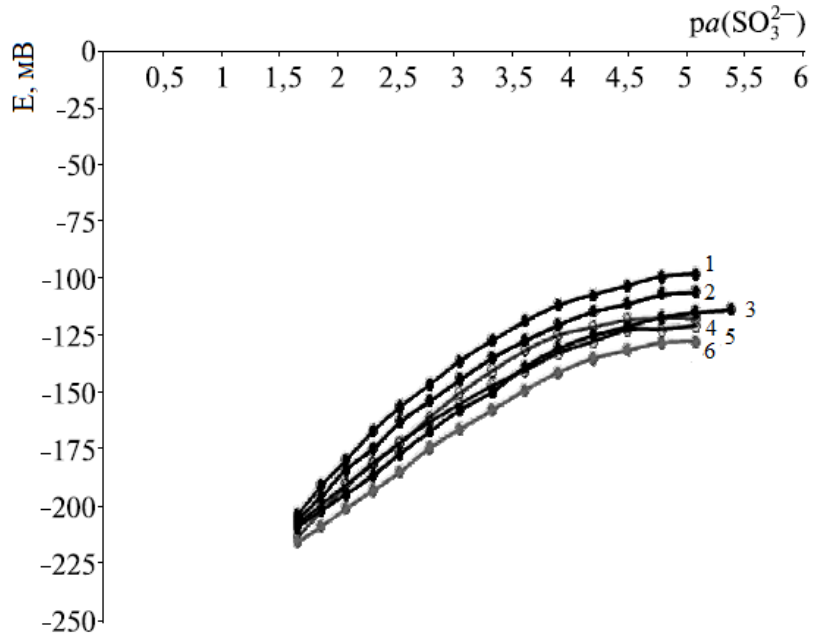
на 0,6 порядка для сульфит-селективных электродов и на 0,3 порядка для тиосульфат-селективных электродов, а также логарифмов коэффициентов селективности: в присутствии мешающих SO_4^{2-}-ионов на 0,75 порядка, Cl^--ионов на 2,4 порядка, NO_3^--ионов на 4,6 порядка – для сульфит-селективных электродов; в присутствии мешающих SO_4^{2-}-ионов на 1,25 порядка, Cl^--ионов на 1,45 порядка, NO_3^--ионов на 2,4 порядка – для тиосульфат-селективных электродов.

Таблица 4.7. Характеристики тиосульфат- и сульфит-селективных электродов[1]

ЧАС	ПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$lgK^{Pot}(SO_3^{2-}, j)$		
			SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
	Сульфит-селективные электроды				
ТНОДА	$1{,}0\cdot10^{-4}$	26,4±0,3	1,05±0,15	4,1±0,2	8,5±0,2
ТБ	$1{,}0\cdot10^{-4}$	29,3±0,4	1,1±0,1	3,9±0,2	8,2±0,2
ТЭ	$7{,}1\cdot10^{-5}$	30,7±0,5	0,85±0,15	3,0±0,1	5,9±0,2
ТМ	$6{,}3\cdot10^{-5}$	31,1±0,5	0,55±0,15	2,3±0,1	4,6±0,2
ДЦФБТМ	$5{,}0\cdot10^{-5}$	32,6±0,5	0,5±0,1	1,9±0,1	4,2±0,2
(оксиэтил)$_2$ТМ	$2{,}5\cdot10^{-5}$	27,9±0,4	0,3±0,1	1,7±0,1	3,9±0,1
	Тиосульфат-селективные электроды				
ЧАС	ПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$lgK^{Pot}(S_2O_3^{2-}, j)$		
			SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ТНОДА	$1{,}0\cdot10^{-4}$	28,5±0,3	1,55±0,15	3,85±0,15	8,5±0,2
ТБ	$1{,}0\cdot10^{-4}$	31,4±0,4	1,5±0,1	3,7±0,1	8,3±0,2
ТМ	$6{,}3\cdot10^{-5}$	27,3±0,3	1,25±0,05	3,1±0,1	7,3±0,1
ДЦФБТМ	$5{,}6\cdot10^{-5}$	27,5±0,3	1,20±0,05	2,8±0,1	6,7±0,1
(оксиэтил)$_3$ТМ	$5{,}6\cdot10^{-5}$	28,9±0,3	1,10±0,05	2,6±0,1	6,2±0,1
(оксиэтил)$_4$ТМ	$5{,}0\cdot10^{-5}$	25,8±0,2	1,10±0,05	2,4±0,1	6,1±0,1

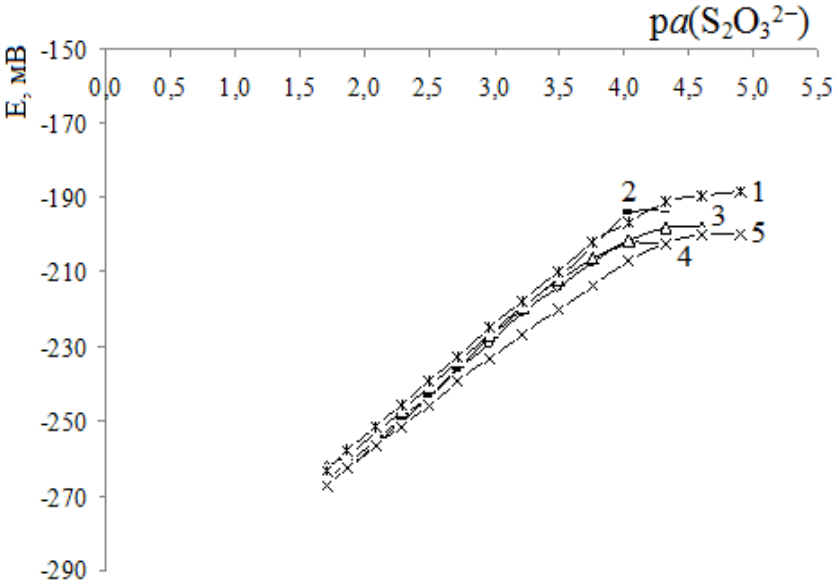
[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-lgK^{Pot}$ составляет 7–10% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 4 электродов.

Электродные функции сульфит- и тиосульфат-селективных электродов представлены на рис. 4.6 и 4.7, соответственно [3−А, с. 108–110; 35–А, 38–А, 46–А, 47–А]. Практически для всех ИСЭ наклон электродных функций близок к теоретическому и составляет 26,4−32,6 мВ/декада. Разработанные сульфит-селективные электроды сохраняют свои аналитические характеристики в течение 3 недель, тиосульфат-селективные электроды – в течение 10 дней.



1 – ТМ; 2 –ТЭ; 3 – ДЦФБТМ; 4 – ТБ; 5 – ТНОДА; 6 – (оксиэтил)$_2$ТМ

Рис. 4.6. Электродные функции сульфит-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей



1 – (оксиэтил)$_3$ТМ; 2 –ТБ; 3 – ТМ; 4 – ТНОДА; 5 – (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 4.7. Электродные функции тиосульфат-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей

4.6 Молибдат- и вольфрамат-селективные электроды

В табл. 4.8−4.10 представлены значения $\lg K^{Pot}(i, j)$ и ПО для MoO_4^{2-}- и WO_4^{2-}-селективных электродов ($r(MoO_4^{2-})$=0,231 нм, $r(WO_4^{2-})$=0,237 нм [226]). Из данных, представленных в табл. 4.10−4.12 и рис. 4.8 и 4.9 видно, что по мере улучшения стерической доступности обменного центра происходит увеличение селективности к потенциалопределяющим ионам и уменьшение значений ПО в ряду ТНОДА−ТБ−ТЭ−ТМ−ДЦФБТМ−(оксиэтил)$_n$ТМ. Разработанные молибдат- и вольфрамат-селективные электроды сохраняют свои характеристики в течение 1−1,5 месяцев [3−А, с. 110–113; 38−А, 48−А−54−А].

Таблица 4.8. Значения пределов обнаружения и наклонов функций для молибдат-селективных электродов на основе различных высших ЧАС

ЧАС	ПО, моль/л	Наклон, мВ/декада
ТНОДА	$5{,}0\cdot10^{-5}$	27,0±0,3
ТБ	$2{,}5\cdot10^{-5}$	25,8±0,3
ТЭ	$1{,}1\cdot10^{-5}$	26,4±0,3
ТМ	$8{,}9\cdot10^{-6}$	27,0±0,3
ДЦФБТМ	$8{,}4\cdot10^{-6}$	25,2±0,3
(оксиэтил)$_n$ТМ (n=2–4)	$6{,}3\cdot10^{-6}$	24,8±0,2

Таблица 4.9. Значения $\lg K^{Pot}(MoO_4^{2-}, j)$ для молибдат-селективных электродов на основе различных высших четвертичных аммониевых солей[1]

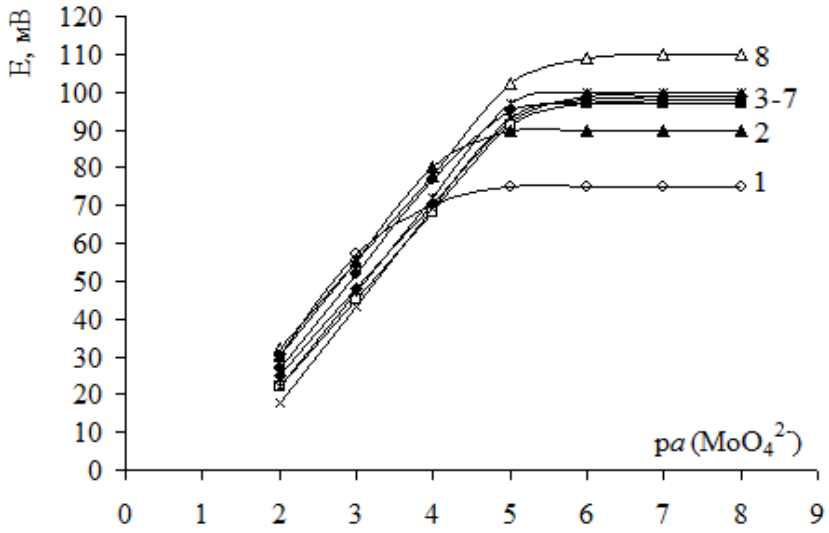
ЧАС	Мешающий ион				
	WO_4^{2-}	SO_4^{2-}	Cl^-	Br^-	NO_3^-
ТНОДА	0,5±0,1	0,7±0,1	4,1±0,2	6,2±0,2	7,4±0,2
ТБ	0,4±0,1	0,6±0,1	3,9±0,2	5,9±0,2	7,0±0,2
ТЭ	0,20±0,05	0,30±0,05	3,2±0,1	5,1±0,2	6,0±0,2
ТМ	0,0	0,0	2,7±0,1	4,4±0,2	5,2±0,2
ДЦФБТМ	-0,20±0,05	0,0	2,5±0,1	3,9±0,2	4,7±0,2
(оксиэтил)$_2$ТМ	-0,30±0,05	-0,10±0,05	2,1±0,1	3,4±0,2	4,2±0,2
(оксиэтил)$_3$ТМ	-0,30±0,05	-0,10±0,05	2,0±0,1	3,2±0,2	3,9±0,2
(оксиэтил)$_4$ТМ	-0,35±0,05	-0,20±0,05	2,0±0,1	3,0±0,1	3,8±0,2

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 8–11% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 5 электродов.

Таблица 4.10. Аналитические характеристики вольфрамат-селективных электродов на основе различных высших четвертичных аммониевых солей[1]

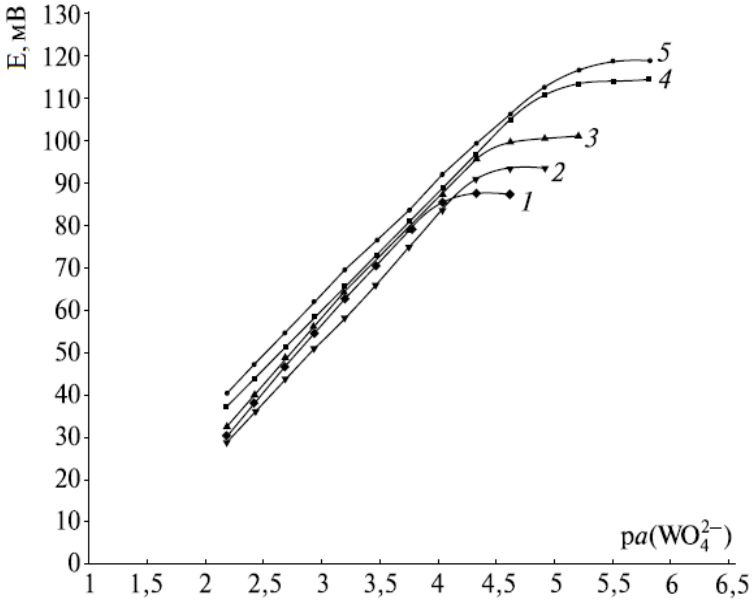
ЧАС	$\lg K^{Pot}(WO_4^{2-}, j)$				Наклон, мВ/декада	ПО, моль/л
	SO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-		
ТНОДА	1,2±0,1	0,8±0,2	5,4±0,2	8,2±0,3	31,1±0,4	$1{,}1\cdot10^{-4}$
ТБ	1,1±0,2	0,8±0,2	5,2±0,2	7,9±0,3	29,1±0,3	$4{,}2\cdot10^{-5}$
ТЭ	0,75±0,15	0,6±0,2	4,5±0,2	6,8±0,3	27,5±0,2	$3{,}3\cdot10^{-5}$
ТМ	0,6±0,2	0,5±0,1	4,0±0,2	6,1±0,2	30,6±0,4	$1{,}2\cdot10^{-5}$
ДЦФБТМ	0,5±0,1	0,4±0,1	3,7±0,2	5,6±0,2	27,3±0,2	$8{,}3\cdot10^{-6}$

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 8–11% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 5 электродов.



1 – ТНОДА; 2 – ТБ; 3 – ТЭ; 4 – ТМ; 5 – ДЦФБТМ; 6 – (оксиэтил)$_2$ТМ; 7 – (оксиэтил)$_3$ТМ; 8 – (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 4.8. Электродные функции молибдат-селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей



1 – ТНОДА; 2 – ТБ; 3 – ТЭ; 4 – ТМ; 5 – ДЦФБТМ

Рис. 4.9. Электродные функции вольфрамат-селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей

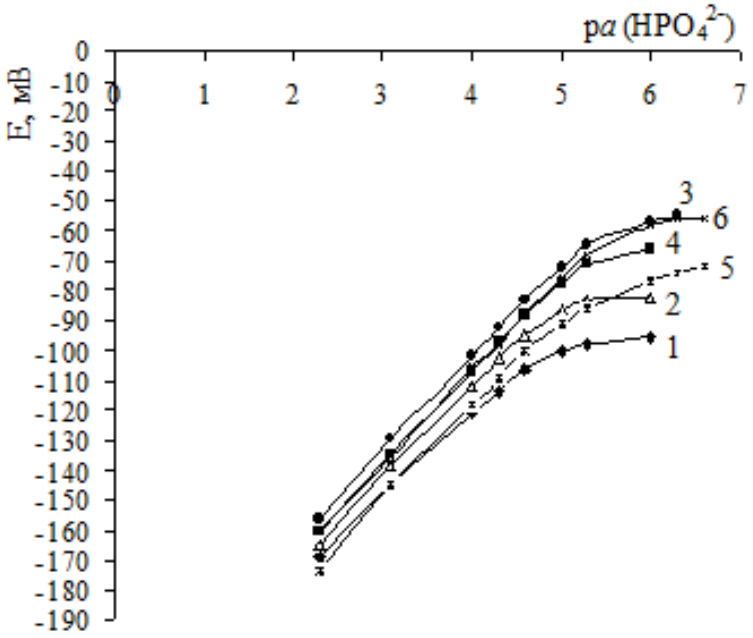
4.7 Гидрофосфат-селективный электрод

Установлено, что в ряду ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ происходит уменьшение ПО на 0,7 порядка для гидрофосфат-селективных электродов и $\lg K^{Pot}(HPO_4^{2-}, j)$: для мешающих SO_4^{2-}-ионов от 0,6 до -0,05, для Cl^--ионов от 3,0 до 0,5, для NO_3^--ионов от 7,7 до 3,3) (табл. 4.11) [3−А, с. 113; 38−А, 55−А, 56−А]. На рис. 4.10 представлены электродные функции гидрофосфат-селективных электродов, пластифицированных дибутилфталатом.

Таблица 4.11. Аналитические характеристики для гидрофосфат-селективных электродов на основе различных высших четвертичных аммониевых солей[1]

ЧАС	$\lg K^{Pot}(HPO_4^{2-}, j)$			Наклон, мВ/декада	ПО, моль/л
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-		
ТНОДА	0,6±0,1	3,0±0,2	7,7±0,2	25,9±0,2	$1{,}7\cdot10^{-5}$
ТБ	0,6±0,1	2,8±0,1	7,5±0,2	29,4±0,3	$1{,}1\cdot10^{-5}$
ТЭ	0,35±0,05	1,5±0,1	5,1±0,2	29,8±0,3	$6{,}5\cdot10^{-6}$
ТМ	0,20±0,05	1,2±0,1	4,6±0,2	30,3±0,3	$5{,}0\cdot10^{-6}$
ДЦФБТМ	0,0	0,8±0,1	4,0±0,2	29,9±0,3	$6{,}3\cdot10^{-6}$
$(оксиэтил)_3$ТМ	-0,05±0,01	0,5±0,1	3,3±0,2	30,9±0,4	$3{,}0\cdot10^{-6}$

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 7–10% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 3 электродов.



1 – ТНОДА; 2 – ТБ; 3 – ТЭ; 4 – ТМ; 5 – ДЦФБТМ; 6 – $(оксиэтил)_3$ТМ

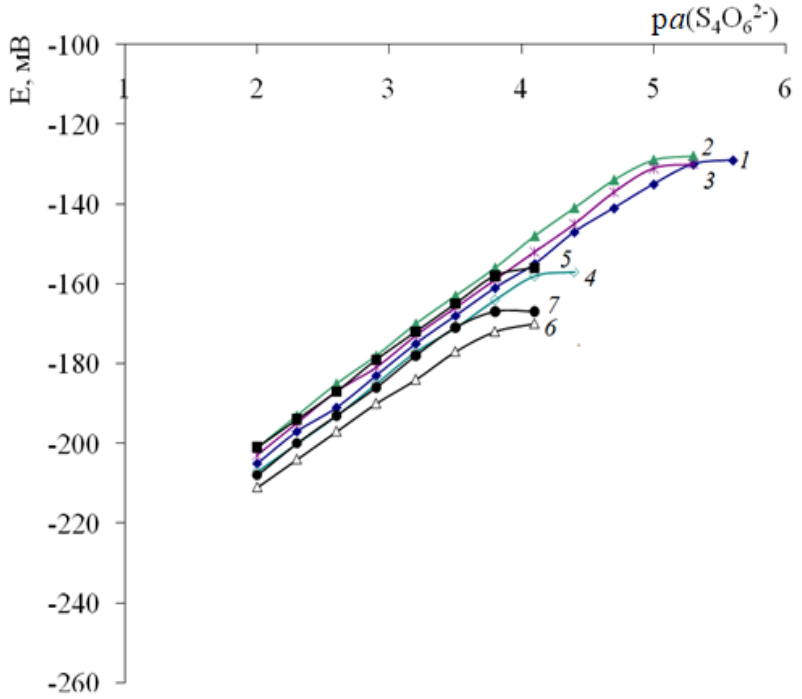
Рис. 4.10. Электродные функции гидрофосфат-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей

4.8 Сульфид- и тетратионат-селективные электроды

На рис. 4.11 и 4.12 представлены электродные функции тетратионат- и сульфид-селективных электродов, соответственно. Для тетратионат-селективных электродов обнаружена обратная зависимость (табл. 4.12), т.е. по мере уменьшения стерической доступности (от ТОД к $(оксиэтил)_4$ТМ) наблюдается некоторое улучшение аналитических характеристик.

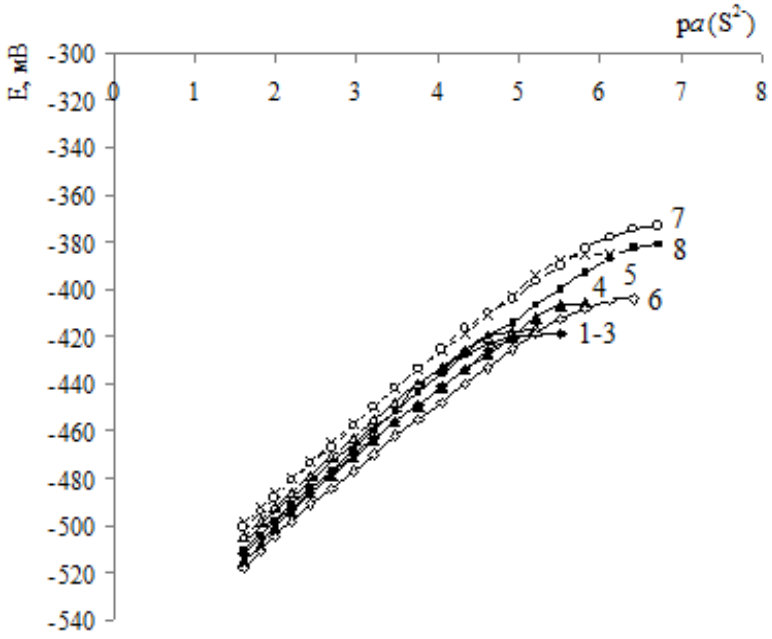
В табл. 4.12 представлены аналитические характеристики сульфид-селективных электродов. Наблюдаемый эффект можно объяснить следующим образом: по мере увеличения размера обменивающегося двухзарядного иона

константа ионной ассоциации k_{ass} возрастает для тех катионов ЧАС, которые содержат длинноцепочечные радикалы при четвертичном атоме азота. Этот эффект аналогичен, как и для ИСЭ, обратимых к большим гидрофобным металлокомплексным ионам (глава 3). Установлено, что в ряду ТОД–ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ происходит увеличение ПО на 1,9 порядка для тетратионат-селективных электродов и $\lg K^{Pot}(S_4O_6^{2-}, j)$: для мешающих SO_4^{2-}-ионов от 0,4 до 1,7, для Cl^--ионов от 2,8 до 4,1, для NO_3^--ионов от 5,8 до 7,7 (табл.4.13) [3–А, с. 114–116; 35–А].



1 – ТОД; 2 – ТНОДА; 3 – ТБ; 4 – ТЭ; 5 – ТМ; 6 – ДЦФБТМ; 7 – (оксиэтил)$_2$ТМ

Рис. 4.11. Электродные функции тетратионат-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей



1, 2, 3 – ТОД, ТНОДА, ТБ; 4 – ТЭ; 5 – ТМ; 6 – ДЦФБТМ; 7 – (оксиэтил)$_2$ТМ; 8 – (оксиэтил)$_3$ТМ

Рис. 4.12. Электродные функции сульфид-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей

Таблица 4.12. Аналитические характеристики тетратионат-селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей[1]

ЧАС	ПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{Pot}(S_4O_6^{2-}, j)$		
			SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ТОД	$5{,}2\cdot10^{-6}$	23,0±0,3	0,40±0,05	2,8±0,2	5,8±0,2
ТНОДА	$1{,}0\cdot10^{-5}$	24,7±0,3	0,65±0,1	3,1±0,2	6,2±0,2
ТБ	$1{,}0\cdot10^{-5}$	23,9±0,3	0,8±0,1	3,3±0,2	6,5±0,2
ТЭ	$8{,}1\cdot10^{-5}$	23,7±0,4	1,1±0,1	3,7±0,2	6,9±0,2
ТМ	$2{,}3\cdot10^{-4}$	24,0±0,4	1,3±0,1	3,8±0,2	7,2±0,2
ДЦФБТМ	$2{,}4\cdot10^{-4}$	22,6±0,2	1,4±0,1	3,8±0,2	7,4±0,2
$(оксиэтил)_2$ТМ	$3{,}3\cdot10^{-4}$	24,6±0,4	1,6±0,1	4,2±0,2	7,55±0,2
$(оксиэтил)_3$ТМ	$3{,}3\cdot10^{-4}$	24,0±0,3	1,6±0,1	4,1±0,2	7,7±0,2
$(оксиэтил)_4$ТМ	$3{,}6\cdot10^{-4}$	23,5±0,3	1,7±0,2	4,1±0,2	7,7±0,2

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 8–10% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 4 электродов.

Следует отметить, что замена бутильного радикала на октадецильный (как и в случае больших ионов $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$) уменьшает $\lg K^{Pot}(S_4O_6^{2-}, j)$ до 0,7 порядка, ПО − до 0,3 порядка, т.е. экспериментально подтверждается влияние стерической доступности обменного центра, главным образом, на селективность, выходящее за рамки теории Фуосса.

Таблица 4.13. Значения $\lg K^{Pot}(S^{2-}, j)$ и наклонов электродных функций для сульфид-селективных электродов[1]

ЧАС	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{Pot}(S^{2-}, j)$		
		Cl^-	Br^-	NO_3^-
ТОД	28,4±0,3	2,3±0,1	4,0±0,2	5,9±0,3
ТНОДА	28,4±0,3	2,3±0,1	4,0±0,2	5,8±0,3
ТБ	27,0±0,4	1,9±0,1	3,6±0,2	5,5±0,3
ТЭ	28,1±0,5	0,9±0,1	1,8±0,1	3,2±0,1
ТМ	28,4±0,5	0,20±0,05	1,1±0,1	2,0±0,1
ДЦФБТМ	26,8±0,3	-0,35±0,05	0,4±0,1	1,2±0,1
$(оксиэтил)_2$ТМ	27,7±0,4	-0,7±0,1	-0,20±0,05	0,6±0,1
$(оксиэтил)_3$ТМ	27,1±0,3	-0,9±0,1	-0,35±0,05	0,35±0,05
$(оксиэтил)_4$ТМ	27,4±0,3	-1,0±0,1	-0,4±0,1	0,25±0,05

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 10–12% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 6 электродов.

Установлено, что в ряду ТОД–ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ происходит уменьшение ПО на 1,7 порядка для сульфид-селективных электродов и $\lg K^{Pot}(S^{2-}, j)$: для мешающих Cl^--ионов на 3,3 порядка, для Br^--ионов на 4,4 порядка, для NO_3^--ионов на 5,65 порядка (табл. 4.13) [3–А, с. 114–116; 35–А].

4.9 Влияние размера двухзарядного неорганического аниона на аналитические характеристики ионоселективных электродов

На рис. 4.13 представлены результаты по влиянию стерической доступности обменного центра ЧАС на ПО для ИСЭ, обратимых к селенат-, селенит-, карбонат-, гидрофосфат-, молибдат-, вольфрамат-, сульфат-, сульфит-, сульфид-, тиосульфат-ионам. В табл. 4.14 и рис. 4.13, 4.14 обобщенно приведены данные по влиянию природы ЧАС на селективность (на примере мешающих хлорид- и нитрат-ионов) сульфат-, сульфит-, сульфид-, тиосульфат-селективных электродов [3–А, с. 116–118; 35–А].

ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

уменьшение ПО (порядок)

ионоселективный электрод									
S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SeO_4^{2-}	SeO_3^{2-}	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}
1,7	0,6	1,5	0,3	1,35	2,4	2,0	0,7	0,9	1,1

а

ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

уменьшение ПО (порядок)

ионоселективный электрод									
S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SeO_4^{2-}	SeO_3^{2-}	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}
0,8	0,4	0,5	0,2	0,8	0,5	0,8	0,2	0,15	0,2

б

а – при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ; б – при переходе от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 4.13. Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей на предел обнаружения для электродов, обратимых к двухзарядным анионам

Величины эффектов уменьшения ПО и улучшения селективности зависят от размера двухзарядного аниона и уменьшаются в ряду S^{2-}–SO_3^{2-}≈SO_4^{2-}–$S_2O_3^{2-}$. Максимальные эффекты достигаются для наименьшего из изученных ионов –

сульфид-иона (рис. 4.15, табл. 4.14 и 4.15). Как показано в разделе 4.8, для тетратионат-селективного электрода обнаружена обратная зависимость улучшения аналитических характеристик.

ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

уменьшение $\lg K^{Pot}(i, Cl^-)$ и $\lg K^{Pot}(i, NO_3^-)$ (порядок)

$\lg K^{Pot}(i, Cl^-)$	Основной ион (i) и соответствующий электрод					
	CO_3^{2-}	SeO_4^{2-}	SeO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}
	3,1	3,1	3,1	2,5	2,1	1,7
$\lg K^{Pot}(i, NO_3^-)$	4,1	5,5	4,9	3,4	3,6	2,6

а

ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

уменьшение $\lg K^{Pot}(i, Cl^-)$ и $\lg K^{Pot}(i, NO_3^-)$ на 0,7-2,1 порядка

б

а – при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ; б – при переходе от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 4.14. Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей (при переходе от стерически затрудненных к стерически доступным анионообменникам) на значения $\lg K^{Pot}(i, Cl^-)$ и $\lg K^{Pot}(i, NO_3^-)$ для карбонат-, селенат-, селенит-, гидрофосфат-, молибдат-, вольфрамат-селективных электродов

ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

уменьшение $\lg K^{Pot}(i, Cl^-)$ и $\lg K^{Pot}(i, NO_3^-)$ (порядок)

$\lg K^{Pot}(i, Cl^-)$	Основной ион (i) и соответствующий электрод			
	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$
	3,3	2,3	2,6	1,45
$\lg K^{Pot}(i, NO_3^-)$	5,7	4,9	5,0	2,4

а

ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

уменьшение $\lg K^{Pot}(i, Cl^-)$ и $\lg K^{Pot}(i, NO_3^-)$ на 0,6-2,25 порядка

б

а – при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ; б – при переходе от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 4.15. Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей и размера двухзарядного неорганического иона на значения $\lg K^{Pot}(i, Cl^-)$ и $\lg K^{Pot}(i, NO_3^-)$

Таблица 4.14. Логарифмы коэффициентов селективности для сульфат-, сульфит-, сульфид-, тиосульфат- селективных электродов

ЧАС	$lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$		$lgK^{Pot}(S_2O_3^{2-}, j)$		$lgK^{Pot}(SO_3^{2-}, j)$		$lgK^{Pot}(S^{2-}, j)$	
	Cl^-	NO_3^-	Cl^-	NO_3^-	Cl^-	NO_3^-	Cl^-	NO_3^-
ТОД	–	–	–	–	–	–	2,3±0,4	5,9±0,6
ТНОДА	2,9±0,3	6,4±0,6	3,85±0,15	8,5±0,2	4,1±0,5	8,5±0,7	2,3±0,4	5,8±0,6
ТБ	2,7±0,3	6,1±0,6	3,7±0,1	8,3±0,2	3,9±0,5	8,2±0,7	1,9±0,3	5,5±0,6
ТЭ	2,4±0,2	4,9±0,5	–	–	3,0±0,4	5,9±0,7	0,9±0,2	3,2±0,5
ТМ	1,3±0,2	3,1±0,4	3,1±0,1	7,3±0,1	2,3±0,4	4,6±0,5	0,20±0,05	2,0±0,2
ДЦФБТМ	0,8±0,2	2,0±0,3	2,8±0,1	6,7±0,1	1,9±0,3	4,2±0,4	-0,35±0,05	1,2±0,1
$(оксиэтил)_2$ТМ	0,4±0,1	1,6±0,3	–	–	1,7±0,2	3,9±0,4	-0,7±0,1	0,6±0,1
$(оксиэтил)_3$ТМ	0,3±0,1	1,4±0,3	2,6±0,1	6,2±0,1	–	–	-0,9±0,1	0,35±0,05
$(оксиэтил)_4$ТМ	0,3±0,1	1,4±0,2	2,4±0,1	6,1±0,1	–	–	-1,0±0,2	0,25±0,05

Таблица 4.15. Радиусы серосодержащих двухзарядных анионов [226, 227]

Ион	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$
Радиус, нм	0,181	0,204	0,218	0,251	0,325

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

Получено экспериментальное подтверждение, что наличие бутиленового спейсера в ДЦФБТМ, зигзагообразных оксиэтильных спейсеров в (оксиэтил)$_n$ТМ между аммонийным и ароматическим фрагментами ЧАС приводит к существенному улучшению селективности и ПО для электродов за счет открытого доступа к обменному центру, что способствует эффективному сближению ионного ассоциата ЧАС$^+$… An^{2-} со вторым катионом ЧАС$^+$. Для всех разработанных ИСЭ, кроме $S_4O_6^{2-}$-селективного электрода, по мере улучшения стерической доступности обменного центра ЧАС существенно уменьшаются значения $K^{Pot}(i, j)$. Например, в ряду ТНОДА – ТБ – ТЭ – ТМ – ДЦФБТМ – (оксиэтил)$_2$ТМ – (оксиэтил)$_3$ТМ – (оксиэтил)$_4$ТМ для мешающих хлорид-ионов значения $\lg K^{Pot}(i, Cl^-)$ уменьшаются на 1,45–3,3, для нитрат-ионов значения $\lg K^{Pot}(i, NO_3^-)$ уменьшаются на 2,6–5,65. По мере увеличения размера мешающих анионов усиливается эффект улучшения селективности к потенциалопределяющим ионам, который наиболее сильно выражен для перхлорат- и тиоцианат-ионов, например, для сульфат-селективного электрода на 9,3 и 8,2 порядка, соответственно, при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ. В общем, ПО в указанном ряду ЧАС уменьшаются на 0,3–2,4 порядка.

Таким образом, доказана целесообразность применения более стерически доступных ЧАС, чем триметильная (ДЦФБТМ, (оксиэтил)$_n$ТМ), что позволило уменьшить ПО до 0,8 порядка, а значения $\lg K^{Pot}(i, j)$ – более чем на 2 порядка.

Впервые обнаружены эффекты, связанные не только со стерической доступностью обменного центра ЧАС, но с размером двухзарядного неорганического аниона (S^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$). Величина эффекта уменьшения ПО и $\lg K^{Pot}(i, j)$ максимальна для S^{2-}-селективного электрода (например, в ряду ЧАС от ТНОДА до (оксиэтил)$_n$ТМ значение $\lg K^{Pot}(S^{2-}, NO_3^-)$ уменьшается на 5,7 порядка, тогда как $\lg K^{Pot}(S_2O_3^{2-}, NO_3^-)$ – на 2,4 порядка). Для $S_4O_6^{2-}$-селективного электрода обнаружена обратная зависимость, т.е. по мере увеличения экранирования обменного центра ПО уменьшается на 1,6 порядка, а значения $\lg K^{Pot}(i, j)$ – до 1,9 порядка, что связано с большим размером этого аниона. Все результаты, приведенные в главе 4, опубликованы в работах [3–А, с. 100–118; 11–А, 12–А, 30–А–57–А].

ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НЕЙТРАЛЬНОГО ПЕРЕНОСЧИКА НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ

5.1 Обоснование выбора нейтрального переносчика из числа производных трифторацетофенона

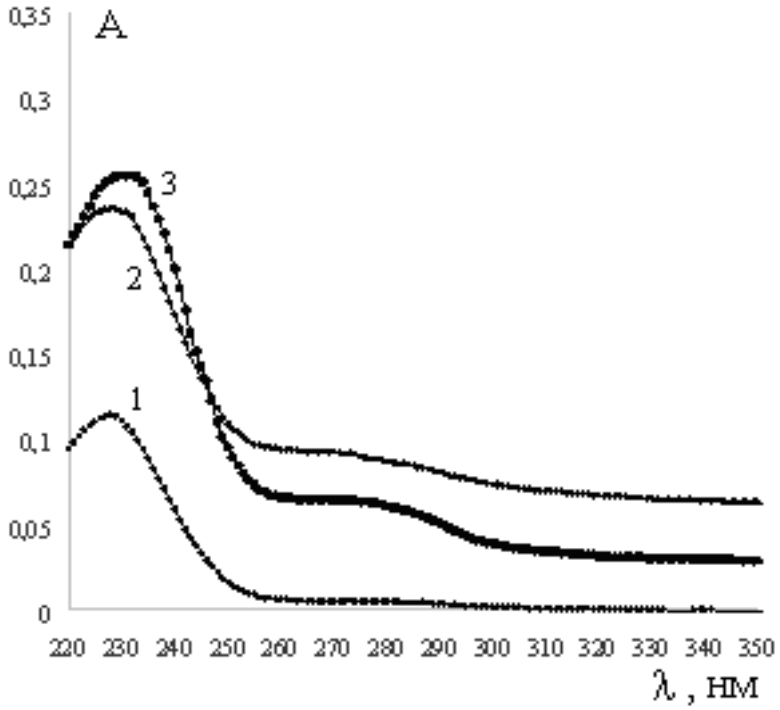
В данном разделе проведено исследование влияния природы заместителей в ТФАФ на селективность сульфат- и карбонат-селективных электродов, а также методом УФ-спектрометрии определены коэффициенты распределения ТФАФ и его производных в системе гексан-вода, т.к. эта система упрощенно моделирует поведение ПВХ мембран, содержащих НП, при контакте с различными растворами. Кроме того, изучение распределения производных ТФАФ позволяет получить не только количественные характеристики экстракции (коэффициенты распределения D), но и обосновать выбор НП для изготовления мембран электродов.

Необходимость изучения гидратации ТФАФ и его производных обусловлена тем, что они образуют диольные формы (как будет показано ниже, их образование приводит к ухудшению аналитических характеристик ИСЭ).

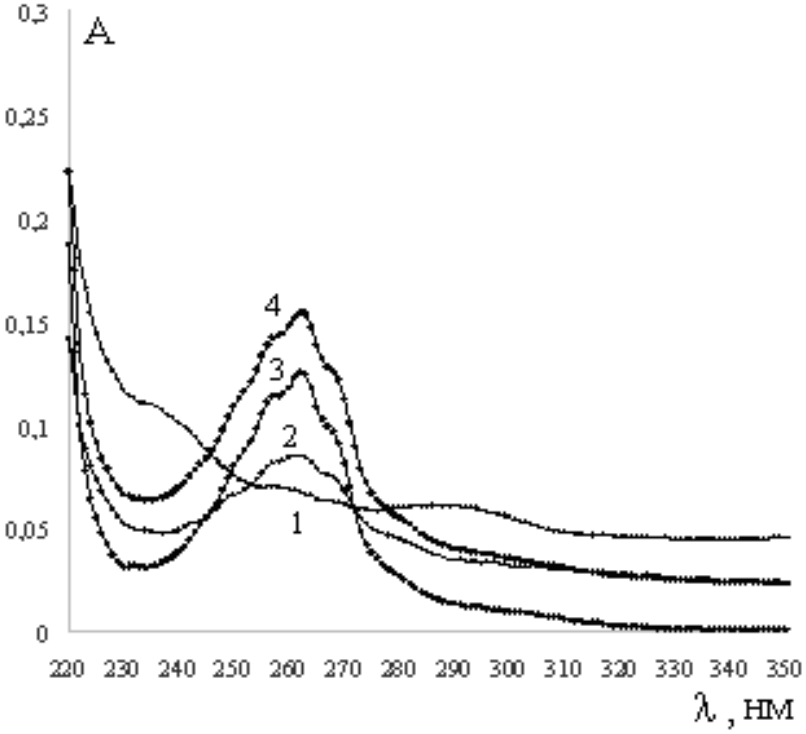
Из предварительного эксперимента по изучению гидратации ТФАФ и его производных во времени (записывали УФ-спектры водной фазы сразу после расслоения фаз, через 15, 30, 60, 120 минут, через 1 и 2 суток) установили (рис. 5.1 и 5.2), что основные изменения происходят в течение первых 30 минут. При увеличении времени экстракции положение максимумов и значение оптической плотности практически не изменяется (на 1–3 нм и 0,02–0,05 единиц, соответственно). Следует отметить, что за время экстракции (30 минут) не было обнаружено кристаллических гидратов ни *п*-МТФАФ, ни ГЭ *п*-ТФАБК. Их образование происходит при стоянии под слоем воды в течение 3–4 суток и 12–15 часов, соответственно.

Согласно [284] гидратная форма ГЭ *п*-ТФАБК имеет в УФ-спектре полосу поглощения с максимумом при 231 нм, не гидратная форма – полосу при 261 нм.

Также в работе [284] записывали УФ-спектры гидратной и не гидратной форм 4-(*n*-додецилсульфонил)-1-трифторацетофенона с максимумами поглощения при 253 нм и 220 нм, соответственно, т.е., исходя из этих данных, гидратация производных ТФАФ приводит к гипсохромному сдвигу полос поглощения.

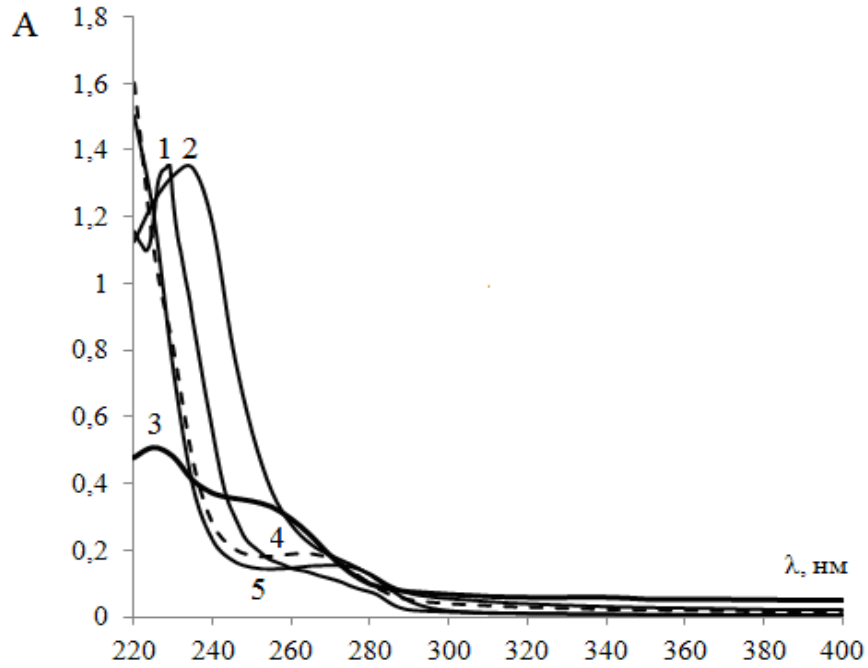


1 – сразу после расслаивания фаз, 2 – через 30 минут и 3 – через 2 часа после экстракции
Рис. 5.1. УФ-спектры ГЭ *n*-ТФАБК



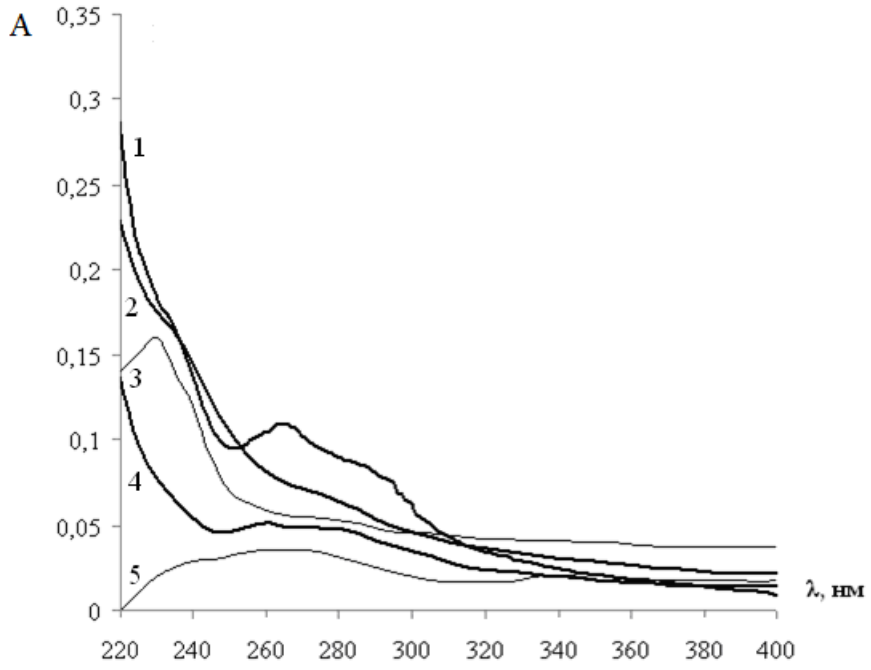
1 – сразу после расслаивания фаз, 2 – через 15 минут после экстракции, 3 – через 30 минут после экстракции, 4 – через 1 сутки после экстракции
Рис. 5.2. УФ-спектры ТФАФ

На рис.5.3 представлены УФ-спектры водных фаз, полученных после экстракции ТФАФ и его производных из их гексановых растворов с помощью 1 моль/л раствора NaOH (система 7, глава 2, табл. 2.5). Видно, что ТФАФ, ГЭ *п*-ТФАБК образуют диольные (гидратные) формы, причем ГЭ *п*-ТФАБК образует их независимо от концентрации NaOH, тогда как ТФАФ переходит в гидратную форму только при экстракции достаточно концентрированным (1 моль/л) раствором NaOH. Для *п*-МТФАФ устанавливается равновесие между карбонильной (плечо около 252 нм) и гидратной формами (максимум поглощения при 226 нм) [9–А–12–А, 58–А].



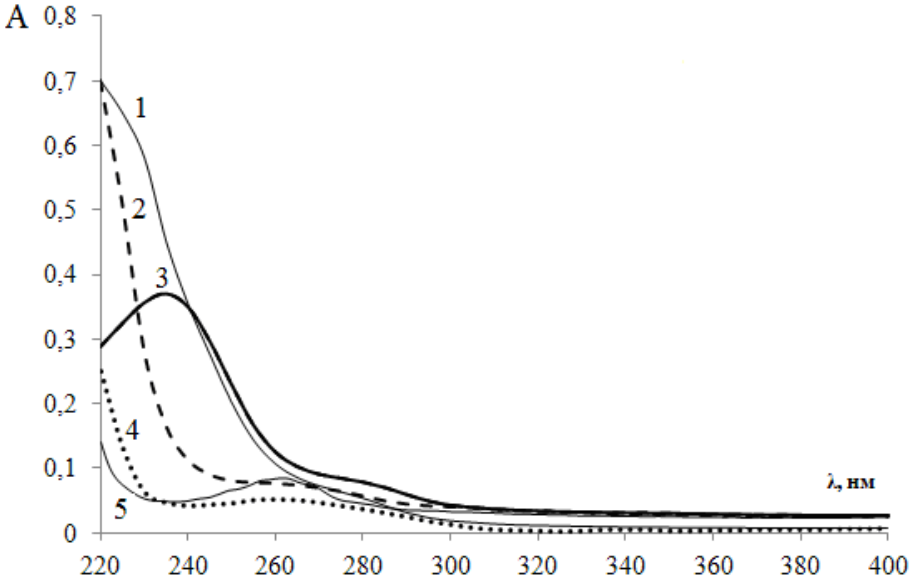
1 – ГЭ *п*-ТФАБК; 2 – ТФАФ; 3 – *п*-МТФАФ; 4 – ДМТФАФ; 5 – ТМТФАФ
Рис. 5.3. УФ-спектры водных фаз, полученных после экстракции трифторацетофенона и его производных из гексанового раствора 1 моль/л раствором NaOH

В кислой среде (рис. 5.4) ТФАФ находится в негидратированном виде (максимум поглощения 265 нм), тогда как ГЭ *п*-ТФАБК образует гидратную форму независимо от концентрации H_2SO_4 (максимум поглощения 233 нм). В нейтральной среде (рис. 5.5) ТФАФ находится также в негидратированном виде (максимум поглощения при λ=262 нм), тогла как ГЭ *п*-ТФАБК образует гидратную форму (максимум поглощения при λ=237 нм). Кроме того, ТФАФ имеет заметную растворимость в воде (на уровне $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л).



1 – ТФАФ; 2 – ДМТФАФ; 3 – ГЭ *п*-ТФАБК; 4 – ТМТФАФ; 5 – *п*-МТФАФ

Рис. 5.4. УФ-спектры водных фаз, полученных после экстракции трифторацетофенона и его производных из гексанового раствора 1 моль/л раствором H_2SO_4



1 – ДМТФАФ; 2 – ТМТФАФ; 3 – ГЭ *п*-ТФАБК; 4 – *п*-МТФАФ; 5 – ТФАФ

Рис. 5.5. УФ-спектры водных фаз (pH≈6), полученных после экстракции трифторацетофенона и его производных из гексанового раствора водой

За время эксперимента (30 минут достаточно для установления экстракционного равновесия) не наблюдалось образования кристаллов *гем*-диольной (гидратной) формы. Однако при стоянии под слоем воды в течение 12–15 часов образуются белые кристаллы гидратной формы ГЭ *п*-ТФАБК [9–А–12–А, 58–А].

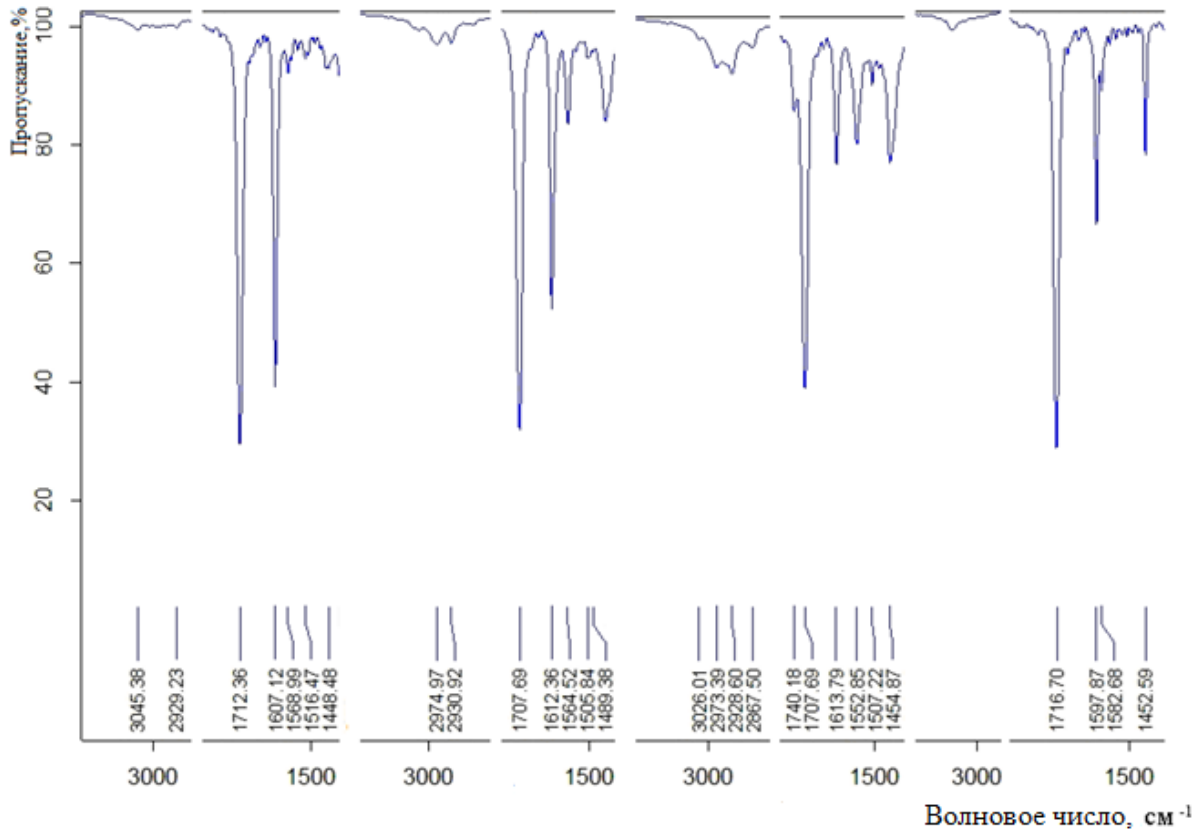
В УФ-спектре *п*-МТФАФ (рис. 5.5 (4)) появляется широкий пик низкой интенсивности около 260 нм, тогда как при стоянии *п*-МТФАФ под слоем воды в течение 3–4 суток наблюдалось образование белых кристаллов – гидратной формы этого вещества.

Гидратация ДМТФАФ, ТМТФАФ в щелочной среде не протекает, т.к. в УФ-спектрах в области 260 нм наблюдается широкая полоса поглощения (плато); в кислой среде протекает, видимо, слабо (в области 270 нм наблюдаются широкие полосы поглощения низкой интенсивности для ДМТФАФ, ТМТФАФ, *п*-МТФАФ), что обусловлено как стерическими препятствиями со стороны метильных групп к приближению молекул воды к карбонильному углероду трифторацетильной группы, так и уменьшением кислотности карбонильного углерода. В нейтральной среде ТМТФАФ находится в негидратированной форме (плато около 260 нм).

На рис. 5.6–5.8 представлены ИК-спектры как гидратной, так и не гидратной форм *п*-МТФАФ, ГЭ *п*-ТФАБК и других производных ТФАФ. В ИК-спектрах не гидратной формы веществ (рис. 5.6, 5.7, а) наблюдается интенсивная полоса около 1720–1710 $см^{-1}$, относящаяся к ν(C=O) карбонильной группы [285, с. 76−78].

В ИК-спектрах гидратной формы ГЭ *п*-ТФАБК (рис. 5.8, б) наблюдается принципиальное отличие: появляется высокоинтенсивная полоса около 1690 $см^{-1}$, относящаяся к сложноэфирной группе [285, с. 76−78], и существенно уменьшается интенсивность полосы около 1720 $см^{-1}$, относящейся к ν(C=O) карбонильной группы, что связано с превращением карбонильной группы в диольную группировку. Полосы более 3100 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям ν(OH) [285, с. 76, 108].

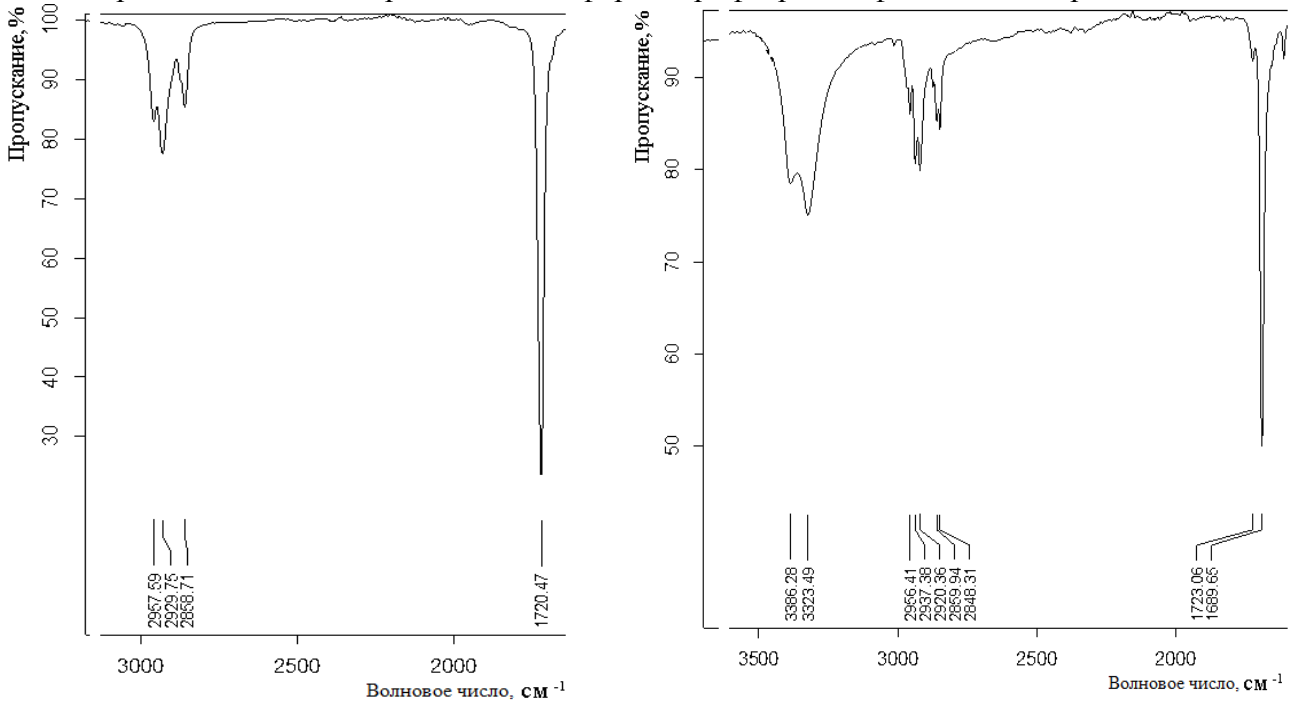
На рис. 5.8 представлен ИК-спектр *п*-МТФАФ, который в течение нескольких суток находился под слоем воды. В спектре наблюдается существенное уменьшение интенсивности полосы 1713 $см^{-1}$ и наличие полос 3429 и 3161 $см^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям ν(OH), что свидетельствует о переходе карбонильной форма вещества практически в гидратную [285, с. 76−78, 108].



а б в г

а – *n*-МТФАФ; б – 2,4-ДМТФАФ; в – 2,4,6-ТМТФАФ; г – ТФАФ

Рис. 5.6. Фрагменты ИК-спектров исходной формы трифторацетофенона и его производных



а б

Рис. 5.7. ИК-спектры гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты (а) и его гидратной формы (б)

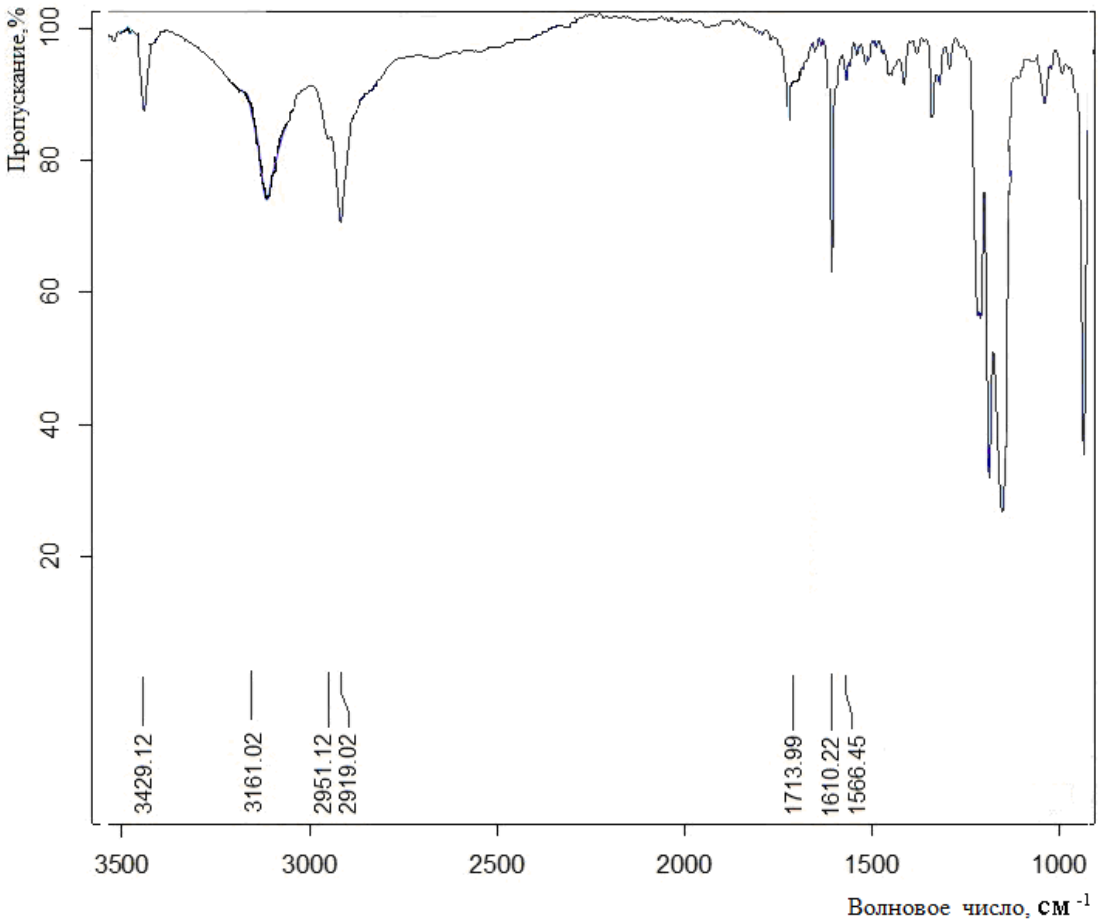


Рис. 5.8. ИК-спектр гидратной формы *п*-метилтрифторацетофенона

Спектры ДМТФАФ, ТМТФАФ, которые также выдерживались под слоем воды, идентичны спектрам исходных веществ.

В табл. 5.1 представлены результаты по изучению экстракции в системе гексан-вода методом УФ-спектрофотометрии.

Таблица 5.1. Коэффициенты распределения (D) трифторацетофенона и его производных в системе гексан-вода

Вещество	Значение D (УФ-спектрометрия)	Значение D (хроматография)
ТФАФ	415±20	380±15
п-МТФАФ	1490±50	1600±40
ДМТФАФ	1360±40	1530±30
ТМТФАФ	2700±70	2460±50
ГЭ *п*-ТФАБК	1420±50	1760±40

Из полученных данных видно, что ТФАФ обладает достаточно высокой растворимостью в воде, что затрудняет его применение в качестве НП в мембранах электродов. Значения D для *п*-МТФАФ и ДМТФАФ близки. Наибольшее значение

D имеет ТМТФАФ, видимо, из-за наличия у него трех метильных радикалов в бензольном кольце, которые уменьшают, как указывалось выше, кислотность карбонильного углерода.

Коэффициент распределения для ГЭ *п*-ТФАБК, несмотря на наличие в нем в нем цепочки C_7 в сложноэфирной группе, сопоставим с таковыми для *п*-МТФАФ и ДМТФАФ, что обусловлено присутствием гидрофильной карбонильной группы, которая хуже экстрагируется гексаном. Непосредственно на хроматограмме водной фазы, находившейся в контакте с ГЭ *п*-ТФАБК, не зафиксировано пиков, относящихся к эфиру [9–А–12–А, 58–А].

Как будет показано ниже, введение в состав мембран электродов именно ГЭ *п*-ТФАБК (из всех изученных НП) способствует очень сильному улучшению аналитических характеристик (главным образом, селективности, а также некоторому снижению ПО) для всех разработанных электродов [3–А, с. 121−178].

В табл. 5.2 представлены значения $\lg K^{Pot}(i, j)$ для карбонат- и сульфат-селективных электродов (ЧАС – ТНОДА (5 масс.%), пластификатор (42 масс.%) – 1-БН (для SO_4^{2-}-селективного электрода) или *о*-НФДЭ (для CO_3^{2-}-селективного электрода), НП (20 масс.%), ПВХ (33 масс.%). Для сравнения приведены значения $\lg K^{Pot}(i, j)$ для карбонат- и сульфат-селективных электродов, не содержащих в составе мембран НП (ЧАС – ТНОДА (5 масс.%), пластификатор (62 масс.%) – 1-БН (для SO_4^{2-}-селективного электрода) или *о*-НФДЭ (для CO_3^{2-}-селективного электрода) и ПВХ (33 масс.%).

Видно (табл. 5.2), что независимо от НП эффект от его введения проявляется весьма существенно. При введении ГЭ *п*-ТФАБК (по сравнению с ИСЭ без нейтрального переносчика) для карбонат-селективного электрода $\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, NO_3^-)$ уменьшается на 6,3 порядка, $\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, Cl^-)$ – на 6,6 порядка; для сульфат-селективного электрода $\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, NO_3^-)$ уменьшается на 4,4 порядка, $\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$ – на 3,9 порядка. В ряду ТФАФ–*п*-МТФАФ–ДМТФАФ–ТМТФАФ–*п*-БТФАФ–ГЭ *п*-ТФАБК происходит значительное улучшение селективности карбонат- и сульфат-селективных электродов: $\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, NO_3^-)$ уменьшается на 2,3 порядка, $\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, Cl^-)$ – на 2,6 порядка, $\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, NO_3^-)$ – 2,1 порядка, $\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$

– на 2,2 порядка [11–А, 12–А, 35–А–40–А, 59–А–64–А].

Таблица 5.2. Значения $lgK^{Pot}(i, j)$ для карбонат- и сульфат-селективных электродов[1,2]

НП	$lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$		$lgK^{Pot}(CO_3^{2-}, j)$	
	Cl^-	NO_3^-	Cl^-	NO_3^-
ТФАФ	1,1	3,7	-0,6	3,3
п-МТФАФ	0,9	3,4	-1,1	2,6
ДМТФАФ	0,8	3,2	-1,3	2,4
ТМТФАФ	0,65	2,8	-1,7	2,0
п-БТФАФ	0,3	2,5	–	–
ГЭ *п*-ТФАБК	-1,1	1,6	-3,2	1,0
без НП	2,8	6,0	3,4	7,3

[1]Наклон электродных функций для CO_3^{2-}- и SO_4^{2-}-селективных электродов составляет 25–28 мВ/декада. ИСЭ на основе ТФАФ имеют время жизни не более 3 дней. [2]$S_{r\ пот}$ при определении – lgK^{Pot} составляет 5–8% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 3 электродов.

Сложноэфирная группа является акцептором электронной плотности, что дополнительно увеличивает положительный заряд на карбонильном углероде трифторацетильной группировки, а это, в свою очередь, приводит к значительному усилению сольватирующих свойств данного НП по сравнению с остальными.

5.2 Карбонат-селективные электроды

5.2.1 Влияние концентрации нейтрального переносчика и природы четвертичной аммониевой соли на аналитические характеристики карбонат-селективных электродов

Концентрация ГЭ *п*-ТФАБК в мембранах влияет, прежде всего, на селективность электродов. С повышением концентрации ГЭ *п*-ТФАБК в мембране закономерно улучшается селективность карбонат-селективных электродов (табл. 5.3, 5.4) по сравнению с мешающими, а величина эффекта зависит от основности последних, определяющей способность образовывать комплексы с ГЭ *п*-ТФАБК.

Из табл. 5.3 видно, что для практических целей достаточно 10–15 масс.% ГЭ *п*-ТФАБК в составе мембран карбонат-селективных электродов, так как при бóльших

концентрациях добавки влияние на селективность и ПО не столь значительное. В табл. 5.4 представлены их аналитические характеристики. Видно, что селективность карбонат-селективных электродов в ряду ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ улучшается на 0,6–3,15 порядка в зависимости от мешающего иона, причем эффект улучшения тем сильнее, чем гидрофобнее мешающий анион (тиоцианат-, нитрат-ионы), а ПО уменьшается примерно на 1,7 порядка. Таким образом, удается достичь антигофмейстеровской селективности для карбонат-селективных электродов. Наклон электродных функций близок к теоретическому значению.

На рис. 5.9 представлены электродные функции карбонат-селективных электродов, в мембраны которых введено 10 масс.% ГЭ *п*-ТФАБК, на основе высших ЧАС с различной стерической доступностью обменного центра (для электродов на основе (оксиэтил)$_n$ТМ, где n=2–4, и электродов на основе ТНОДА и ТБ электродные функции практически накладываются друг на друга).

Как видно из табл. 5.5, увеличивая соотношение ЧАС:ГЭ *п*-ТФАБК в пользу НП, можно существенно улучшить характеристики ИСЭ. Однако это соотношение можно повысить и за счет уменьшения содержания ЧАС.

Так, были изготовлены мембраны, содержащие по 2 масс.% ДЦФБТМ и пластифицированные *о*-НФДЭ, отличающиеся различным содержанием НП.

Выявленная тенденция улучшения селективности и уменьшения ПО при изменении стерической доступности катионного центра ЧАС сохраняется и в присутствии в мембране ГЭ *п*-ТФАБК. Следует отметить, что при введении НП эффекты улучшения селективности и уменьшения ПО нивелируются, что объясняется образованием сольватов между ионами CO_3^{2-} и ГЭ *п*-ТФАБК и снижением влияния собственного размера обменивающихся ионов.

Таблица 5.3. Влияние концентрации нейтрального переносчика на аналитические характеристики карбонат-селективных электродов[1,2]

С(ГЭ *n*-ТФАБК), масс.% (n(ЧАС):n(НП))	ПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$lgK^{Pot}(CO_3^{2-}, j)$						
			SO_4^{2-}	Cl^-	HPO_4^{2-}	Br^-	$C_2O_4^{2-}$	NO_3^-	SCN^-
0	$1\cdot10^{-7}$	28,6±0,3	-0,20±0,05	2,1±0,2	0,0	3,4±0,2	0,5±0,1	4,5±0,2	6,2±0,2
1 (2:1)	$5,5\cdot10^{-8}$	29,4±0,3	-0,4±0,1	1,8±0,1	0,0	3,0±0,2	0,25±0,05	4,2±0,2	5,7±0,2
2 (1:1)	$3,2\cdot10^{-8}$	30,7±0,3	-0,8±0,2	1,2±0,1	-0,20±0,05	1,5±0,1	-0,30±0,05	3,5±0,2	4,8±0,2
5 (1:2)	$1,0\cdot10^{-8}$	31,3±0,3	-1,5±0,2	-0,20±0,05	-0,4±0,1	0,30±0,05	-0,9±0,1	2,6±0,1	4,0±0,2
7,5 (1:3)	$6,0\cdot10^{-9}$	31,2±0,3	-2,2±0,2	-1,6±0,1	-0,8±0,1	-1,5±0,1	-1,5±0,2	1,3±0,1	2,8±0,2
10 (1:4)	$4,1\cdot10^{-9}$	31,5±0,2	-3,0±0,2	-3,6±0,2	-1,2±0,1	-2,5±0,1	-1,9±0,1	0,4±0,1	2,1±0,2
15 (1:6)	$1,9\cdot10^{-9}$	35,7±0,4	-3,4±0,2	-3,9±0,2	-1,7±0,1	-2,9±0,1	-2,1±0,1	0,0	1,5±0,1
20 (1:8)	$1\cdot10^{-9}$	35,0±0,4	-3,8±0,2	-4,1±0,2	-2,0±0,1	-3,2±0,2	-2,3±0,1	-0,20±0,05	1,1±0,1

[1]ЧАС – 5 масс.% ТМ; pH растворов 8,0±0,1. [2]$S_{r\ пот}$ при определении $-lgK^{Pot}$ составляет 6–8% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 3 электродов.

Таблица 5.4. Аналитические характеристики карбонат-селективных электродов[1,2]

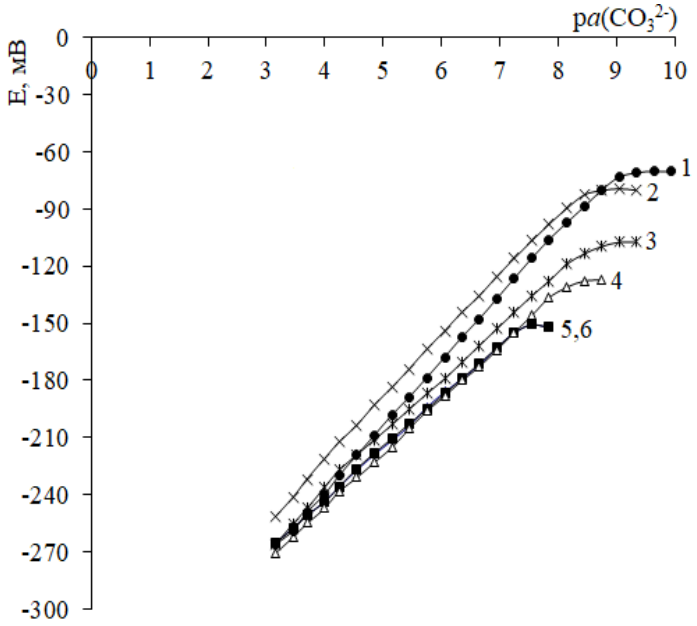
Характеристика	ЧАС							
	ТНОДА	ТБ	ТЭ	ТМ	ДЦФБТМ	(оксиэтил)$_2$ТМ	(оксиэтил)$_3$ТМ	(оксиэтил)$_4$ТМ
ПО, моль/л	$4{,}6\cdot10^{-8}$	$4{,}6\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-8}$	$4{,}1\cdot10^{-9}$	$2{,}2\cdot10^{-9}$	$1{,}0\cdot10^{-9}$	$1{,}0\cdot10^{-9}$	$1{,}0\cdot10^{-9}$
Наклон, мВ/декада	26,7±0,3	26,5±0,3	28,2±0,3	31,5±0,5	28,6±0,3	33,5±0,4	32,8±0,4	33,2±0,3
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, SO_4^{2-})$	-2,7±0,2	-2,7±0,2	-2,9±0,2	-3,0±0,2	-3,1±0,2	-3,3±0,2	-3,3±0,2	-3,3±0,2
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, Cl^-)$	-3,2±0,2	-3,2±0,2	-3,4±0,2	-3,6±0,2	-3,7±0,2	-3,9±0,2	-4,0±0,2	-4,0±0,2
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, HPO_4^{2-})$	-0,9±0,1	-0,9±0,1	-1,1±0,1	-1,2±0,1	-1,3±0,1	-1,5±0,1	-1,6±0,1	-1,6±0,1
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, Br^-)$	-2,0±0,1	-2,0±0,1	-2,3±0,1	-2,5±0,1	-2,6±0,1	-2,8±0,1	-2,8±0,1	-3,0±0,1
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, C_2O_4^{2-})$	-1,5±0,1	-1,5±0,1	-1,7±0,2	-1,9±0,1	-2,0±0,1	-2,2±0,1	-2,3±0,1	-2,3±0,1
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, NO_3^-)$	1,0±0,1	1,0±0,1	0,7±0,1	0,4±0,1	0,0	-0,5±0,1	-0,6±0,1	-0,8±0,1
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, SCN^-)$	4,0±0,2	4,0±0,2	3,2±0,2	2,1±0,2	1,5±0,1	1,1±0,1	1,0±0,1	0,85±0,15
Время жизни	2,5 месяца					1–1,5 месяца		

[1]Содержание НП – 10 масс.% ГЭ *п*-ТФАБК, градуировочные растворы $NaHCO_3$ с pH=8,0±0,1. [2]$S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 7–12% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 3 электродов.

Таблица 5.5. Аналитические характеристики карбонат-селективных электродов[1,2]

С(ГЭ *п*-ТФАБК), масс.% (n(ЧАС):n(НП))	ПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, j)$						
			SO_4^{2-}	Cl^-	HPO_4^{2-}	Br^-	$C_2O_4^{2-}$	NO_3^-	SCN^-
10 (1:10)	$2{,}2\cdot10^{-9}$	25,8±0,2	-3,7±0,2	-4,2±0,2	-1,8±0,1	-3,2±0,2	-2,5±0,2	-0,5±0,1	0,8±0,1
7,5 (1:7.5)	$2{,}9\cdot10^{-9}$	25,6±0,2	-3,75±0,15	-4,1±0,2	-1,7±0,1	-3,0±0,3	-2,5±0,2	-0,4±0,1	0,9±0,1
5 (1:5)	$4{,}7\cdot10^{-9}$	23,9±0,2	-3,35±0,15	-3,8±0,2	-1,6±0,1	-2,7±0,2	-2,1±0,2	-0,20±0,05	1,15±0,05

[1]ЧАС – ДЦФБТМ 2 масс.%, градуировочные растворы $NaHCO_3$, pH растворов 8,0±0,1.[2]$S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 8–10% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 2 электродов.



1 – (оксиэтил)$_n$ТМ; 2 – ДЦФБТМ; 3 – ТМ; 4 – ТЭ; 5, 6 – ТБ, ТНОДА

Рис. 5.9. Электродные функции карбонат-селективных на основе различных ЧАС (пластификатор – дибутилфталат, градуировочные растворы $NaHCO_3$, pH = 8,0±0,1)

Несмотря на нивелирование эффектов, влияние стерической доступности обменного центра ЧАС сохраняется [3–А, с. 121−127; 11–А, 12–А, 35–А–40–А, 59–А–64–А]. Из полученных результатов видно, что достижение селективности не связано с нарушением самого ряда Гофмейстера, что, как упоминалось ранее, наблюдается для ИСЭ, описанных в главе 1. Для всех ИСЭ при переходе от ДЦФБТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ суммарный эффект изменения величины $\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, j)$ не превышает 1,3 порядка для мембран любого состава. Время жизни карбонат-селективных электродов при использовании раствора Na_2CO_3 с pH=10,9±0,05 малое – около 10 дней (ежедневная эксплуатация в течение 6-8 часов), что связано с вымыванием из мембраны НП. Для таких ИСЭ характерны высокие ПО на уровне 10^{-4} моль/л (как и при отсутствии в мембранах ГЭ *n*-ТФАБК, глава 4) [3–А, с. 121−127].

5.2.2 Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики карбонат-селективных электродов

Результаты по влиянию природы пластификатора на характеристики карбонат-селективных электродов, содержащих в мембранах10 масс.% ГЭ *n*-ТФАБК, представлены в табл. 5.6. Мембраны карбонат-селективных электродов предпочтительнее пластифицировать *о*-НФДЭ.

Таблица 5.6. Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики карбонат-селективных электродов[1,4]

Пластификатор	ПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$lgK^{Pot}(CO_3^{2-}, j)$						
			SO_4^{2-}	Cl^-	HPO_4^{2-}	Br^-	$C_2O_4^{2-}$	NO_3^-	SCN^-
ДБФ[2]	$4\cdot10^{-9}$	31,2±0,3	-3,0±0,2	-3,6±0,2	-1,2±0,1	-2,5±0,1	-1,9±0,1	0,4±0,1	2,1±0,2
ДДФ[2]	$4\cdot10^{-9}$	27,4±0,3	-3,0±0,2	-3,5±0,2	-1,1±0,1	-2,4±0,1	-2,0±0,1	0,4±0,1	1,7±0,1
БЭГС[2]	$4\cdot10^{-9}$	27,8±0,3	-3,1±0,2	-3,7±0,2	-1,3±0,1	-2,5±0,2	-2,1±0,2	0,3±0,1	1,6±0,2
о-НДФЭ[2]	$4\cdot10^{-9}$	28,6±0,3	-3,4±0,2	-3,9±0,2	-1,5±0,1	-2,7±0,2	-2,2±0,2	0,0	1,3±0,1
1-БН[2]	$1\cdot10^{-8}$	28,1±0,4	-2,7±0,1	-3,0±0,2	-0,9±0,1	-2,0±0,2	-1,7±0,1	0,0	2,0±0,2
о-НФДЭ[3]	$1,9\cdot10^{-9}$	32,3±0,4	-3,8±0,1	-4,3±0,2	-1,9±0,2	-3,1±0,3	-2,6±0,2	-0,9±0,1	0,7±0,1
1-БН[3]	$7,7\cdot10^{-9}$	31,0±0,3	-2,9±0,2	-3,4±0,2	-1,3±0,2	-2,4±0,2	-1,9±0,1	-0,15±0,05	1,6±0,1

[1]Все электроды содержат 10 масс.% ГЭ *п*-ТФАБК, pH растворов 8,0±0,1. [2] ЧАС – ТМ. [3]ЧАС – $(оксиэтил)_3$ТМ. [4] $S_{r\ пот}$ при определении $-lgK^{Pot}$ составляет 7–10% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 3 электродов.

Аналитические характеристики карбонат-селективных электродов ухудшаются в ряду пластификаторов: *о*-НФДЭ – ДБФ ≈ ДДФ ≈ БЭГС − 1-БН. Замена 1-БН на *о*-НФДЭ позволяет уменьшить ПО на 0,6 порядка, значения $\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, j)$ на 0,1−0,9 порядка в зависимости от мешающего иона.

В результате проведенных исследований установлено, что наилучшие аналитические характеристики имеют карбонат-селективные электроды следующих составов: (оксиэтил)$_3$ТМ 5 масс.%, ГЭ *п*-ТФАБК 15 или 20 масс.%, *о*-НФДЭ 47 или 42 масс.%, ПВХ 33 масс.%; ДЦФБТМ 2 масс.%, ГЭ *п*-ТФАБК 15 или 20 масс.%, *о*-НФДЭ 50 или 45 масс.%, ПВХ 33 масс.%, которые использовали для прямого потенциометрического определения ионов HCO_3^- в минеральной воде (глава 6). Время жизни карбонат-селективного электрода 10 дней (ежедневная 6-8-часовая эксплуатация) [3–А, с. 121−127; 39–А, 40–А, 65–А].

5.3 Сульфат-селективный электрод

5.3.1 Влияние концентрации нейтрального переносчика на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов

Концентрация ГЭ *п*-ТФАБК в мембранах влияет на селективность сульфат-селективного электрода (как и для карбонат-селективного электрода): с повышением концентрации НП в мембране она существенно улучшается (таблица 5.7, на примере мешающих Cl^--ионов). Из табл. 5.7 видно, что для практических целей достаточно не более 20 масс.% ГЭ *п*-ТФАБК в составе мембран сульфат-селективных электродов, т.к. при дальнейшем увеличении концентрации значения $\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$ изменяются незначительно.

Таблица 5.7. Влияние концентрации нейтрального переносчика на значения $\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$[1,2]

С, масс.% ГЭ *п*-ТФАБК	n(ЧАС):n(ГЭ *п*-ТФАБК)	$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$
0	−	1,4±0,1
0,3	7:1	1,4±0,1
0,5	4:1	1,1±0,1
1,0	2:1	0,7±0,1
2,0	1:1	0,0±0,1

Продолжение таблицы 5.7

5,0	1:2	-0,9±0,1
7,5	1:3	-1,65±0,10
10,0	1:4	-1,8±0,1
15,0	1:6	-2,0±0,2
20,0	1:8	-2,0±0,2

[1]Электрод на основе ТМ, пластификатор мембран – 1-БН. [2] $S_{r\ пот}$ при определении $-lgK^{Pot}$ составляет 5–7% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 2 электродов.

5.3.2 Влияние природы высших четвертичных аммониевых солей на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов

Видно (табл. 5.8), что по мере улучшения стерической доступности обменного центра, т.е. от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ происходит уменьшение значений $lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$ на 1 порядок для мешающих Cl^- и Br^--ионов, на 0,85 порядка для $C_2O_4^{2-}$-ионов, на 2,1 порядка для NO_3^--ионов, на 2,6 порядка для SCN^--ионов, на 2,7 порядка для ClO_4^- -ионов. Сульфат-селективные электроды проявляют большую селективность к потенциалопределяющим ионам в присутствии ионов Cl^-, Br^-, $C_2O_4^{2-}$, чем описано в работах [214, 215]. Для всех ИСЭ при переходе от ДЦФБТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ эффект изменения величины $lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$ составляет 0,3−0,8 порядка в зависимости от мешающего иона. Как и для карбонат-селективного электрода, выявленная тенденция улучшения селективности и уменьшения ПО при изменении стерической доступности обменного центра ЧАС сохраняется и в присутствии ГЭ *п*-ТФАБК, однако эффекты заметно нивелированы, что объясняется увеличением размера анионов, связанным с их сольватацией молекулами нейтрального переносчика [3–А, с. 130, 131; 11–А, 12–А, 35–А–38–А, 61–А, 62–А–64–А].

5.3.3 Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов

Исследовалось влияние природы пластификатора на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов, содержащих в мембранах 20 масс.% ГЭ *п*-ТФАБК. Установлено, что мембраны сульфат-селективных электродов предпочтительнее пластифицировать 1-бромнафталином (табл. 5.9).

Таблица 5.8. Аналитические характеристики сульфат-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей[1,2]

ЧАС	ПО, моль/л	$lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$					
		Cl^-	Br^-	$C_2O_4^{2-}$	NO_3^-	SCN^-	ClO_4^-
ТНОДА	$1{,}5\cdot10^{-5}$	-0,8±0,1	-0,30±0,05	0,5 ± 0,1	2,1 ± 0,3	3,4 ± 0,4	3,6 ± 0,4
ТБ	$8{,}8\cdot10^{-6}$	-0,9±0,1	-0,45±0,05	0,5 ± 0,1	1,9 ± 0,3	3,2 ± 0,4	3,5 ± 0,4
ТЭ	$5{,}6\cdot10^{-6}$	-1,0±0,1	-0,5±0,1	0,3 ±0,1	1,6 ± 0,3	2,8 ± 0,4	3,0 ± 0,4
ТМ	$2{,}3\cdot10^{-6}$	-1,3±0,1	-0,7±0,1	0,10 ±0,05	0,6 ± 0,1	2,0 ± 0,3	2,1± 0,3
ДЦФБТМ	$1{,}4\cdot10^{-6}$	-1,5±0,1	-0,9±0,1	0,0	0,4 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,5 ± 0,2
(оксиэтил)$_2$ТМ	$8{,}5\cdot10^{-7}$	-1,7±0,1	-1,1±0,1	-0,10±0,05	0,20 ± 0,05	1,2 ± 0,2	1,3 ± 0,1
(оксиэтил)$_3$ТМ	$8{,}0\cdot10^{-7}$	-1,7±0,1	-1,2±0,1	-0,25±0,05	0,10 ± 0,05	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1
(оксиэтил)$_4$ТМ	$7{,}9\cdot10^{-7}$	-1,8±0,1	-1,3 ± 0,1	-0,35±0,05	0,0	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1

[1] Пластификатор мембран – дибутилфталат, содержание НП – 20 масс.% ГЭ *п*-ТФАБК. [2] $S_{r\ пот}$ при определении $-lgK^{Pot}$ составляет 6–10% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 3 электродов.

Таблица 5.9. Влияние пластификатора на характеристики сульфат-селективных электродов[1,2]

Характеристика	ДБФ	ДДФ	БЭГС	*о*-НФДЭ	1-БН
ПО, моль/л	$7{,}7\cdot10^{-7}$	$8{,}2\cdot10^{-7}$	$8{,}3\cdot10^{-7}$	$1{,}0\cdot10^{-6}$	$6{,}7\cdot10^{-7}$
$lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$	-1,7±0,1	-1,8±0,1	-1,8±0,1	-1,5±0,1	-2,1±0,2
$lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, Br^-)$	-1,2±0,1	-1,4±0,1	-1,4±0,1	-1,0±0,1	-1,8±0,1
$lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, NO_3^-)$	0,10±0,05	0,0±0,05	0,0±0,05	0,6±0,1	-0,20±0,05

[1] ЧАС – (оксиэтил)$_3$ТМ, содержание НП – 20 масс.% ГЭ *п*-ТФАБК. [1] $S_{r\ пот}$ при определении $-lgK^{Pot}$ составляет 6–8% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 2 электродов.

Составлен ряд пластификаторов, в котором происходит улучшение селективности сульфат-селективных электродов: *о*-НФДЭ−ДБФ≈ДДФ≈БЭГС−1-БН [37–А, 38–А, 65–А].

Замена *о*-НФДЭ на 1-БН приводит к уменьшению $lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$ на 0,6−0,8 порядка в зависимости от мешающего иона. ПО практически не изменяется. Полученный результат согласуется с данными [210, 211], где сообщается, что сродство SO_4^{2-} к ЧАС увеличивается по мере снижения сольватирующей способности растворителя. Очевидно, это обусловлено слабой сольватацией сульфатных участков ЧАС 1-бромнафталином, связанной с их стерической недоступностью из-за экранирования углеводородными заместителями ЧАС.

Время жизни сульфат-селективного электрода 3 недели (6-8 часов ежедневной эксплуатации).

В табл. 5.10 представлен сравнительный анализ ранее разработанного сульфат-селективного электрода [213–215] и в данной работе.

Таблица 5.10. Сравнительный анализ SO_4^{2-}-селективных электродов

Характеристика	Данные [213–215]	Диссертация
ПО, моль/л	$5\cdot10^{-6}$	$6{,}7\cdot10^{-7}$
$-lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$	0,7	2,1
$-lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, Br^-)$	0,3	1,8
$-lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, NO_3^-)$	- 0,9	0,2
Диапазон pH	2–5	из предыдущей работы
Наклон, мВ	26±2	27±1
Состав мембран	ТМ (7,4 масс.%); 39,6 масс.% ДОФ; 20 масс.% ГЭ *п*-ТФАБК	5 масс.% (оксиэтил)$_3$ТМ; 42 масс. % 1-БН; 20 масс.% ГЭ *п*-ТФАБК

Видно, что за счет применения (оксиэтил)$_3$ТМ удалось практически на порядок уменьшить ПО, а также существенно улучшить селективность электрода.

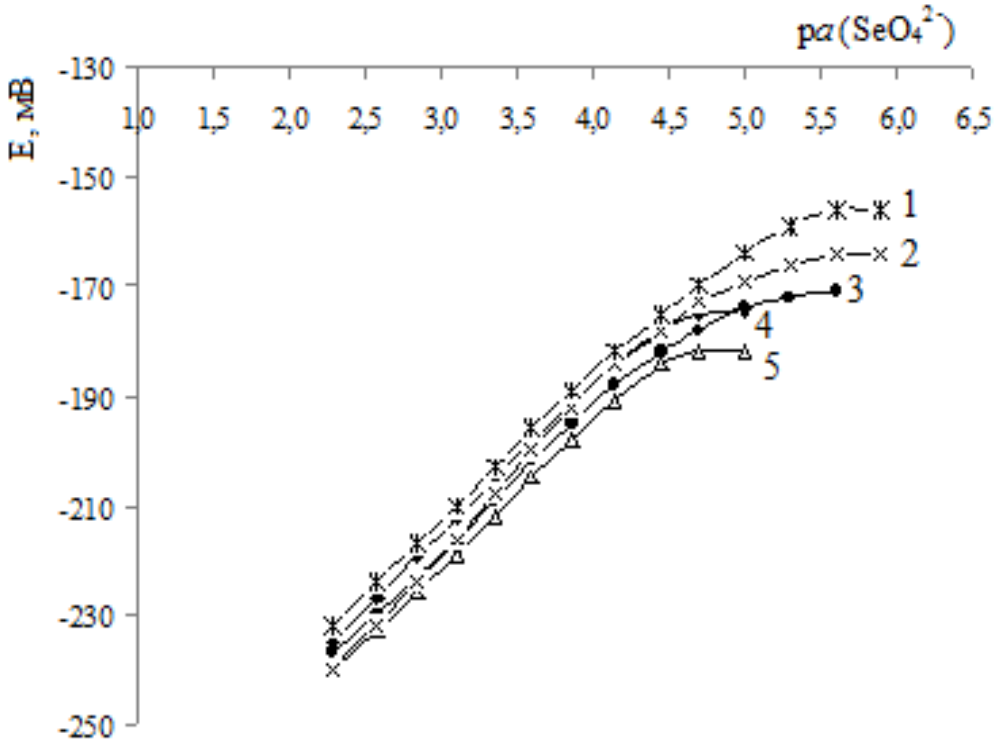
5.4 Селенат-селективный электрод

На рис. 5.10 представлены электродные функции селенат-селективных электродов, содержащих 20 масс.% ГЭ *п*-ТФАБК.

Видно (табл. 5.11), что все разработанные ИСЭ имеют близкие к

теоретическим наклоны электродных функций и низкие ПО, которые уменьшаются по мере увеличения стерической доступности обменного центра ЧАС, т.е. от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ на 1,3 порядка. Среди наиболее стерически доступных ЧАС (от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ) предел обнаружения уменьшается на 0,7 порядка [3–А, с. 147−150; 41–А–43–А].

При введении в мембраны НП происходит очень сильное увеличение селективности ИСЭ. Так, определению селенат-ионов не мешают хлорид-, сульфат-, нитрат- и бромид-ионы (табл. 5.12). Несколько неожиданным выглядит проявление селективности электродами к SeO_4^{2-} в присутствии мешающих ионов SO_4^{2-}, что можно объяснить большей полярностью связи Se–O по сравнению с S–O. Эффект улучшения селективности при введении в мембраны нейтрального переносчика для селенат-селективных электродов больший, чем для сульфат-селективных электродов на основе высших ЧАС. При переходе от (оксиэтил)$_2$ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ суммарный эффект изменения величины $\lg K^{Pot}(SeO_4^{2-}, j)$ составляет 0,1–0,4 порядка [3–А, с. 148; 41–А–43–А].



1 – (оксиэтил)$_2$ТМ; 2 – ДЦФБТМ; 3 –ТМ; 4 – ТЭ; 5 – ТБ

Рис. 5.10. Электродные функции селенат-селективных электродов (пластификатор – дибутилфталат) на основе различных четвертичных аммониевых солей

Таблица 5.11. Пределы обнаружения и наклоны электродных функций селенат-селективных электродов на основе различных высших четвертичных аммониевых солей

ЧАС	Наклон, мВ/декада	ПО, моль/л
ТБ	26,3±0,4	$3{,}2\cdot10^{-5}$
ТЭ	29,6±0,3	$2{,}2\cdot10^{-5}$
ТМ	25,8±0,6	$7{,}9\cdot10^{-6}$
ДЦФБТМ	27,4±0,5	$5{,}6\cdot10^{-6}$
(оксиэтил)$_2$ТМ	25,2±0,5	$4{,}0\cdot10^{-6}$
(оксиэтил)$_3$ТМ	25,8±0,2	$3{,}0\cdot10^{-6}$
(оксиэтил)$_4$ТМ	25,8±0,3	$1{,}6\cdot10^{-6}$

Таблица 5.12. Значения $\lg K^{Pot}(SeO_4^{2-}, j)$ для селенат-селективных электродов[1]

ЧАС	$\lg K^{Pot}(SeO_4^{2-}, j)$			
	SO_4^{2-}	Cl^-	Br^-	NO_3^-
ТБ	0,0	-0,9±0,1	-0,5±0,1	1,8±0,2
ТЭ	-0,20±0,05	-0,9±0,1	-0,7±0,1	1,3±0,2
ТМ	-0,4±0,1	-1,2±0,1	-1,1±0,2	0,4±0,1
ДЦФБТМ	-0,6±0,1	-1,6±0,1	-1,4±0,2	-0,10±0,05
(оксиэтил)$_2$ТМ	-0,7±0,1	-2,0±0,2	-1,8±0,2	-0,4±0,1
(оксиэтил)$_3$ТМ	-0,7±0,1	-2,4±0,2	-1,8±0,2	-0,4±0,1
(оксиэтил)$_4$ТМ	-0,7±0,1	-2,4±0,2	-1,9±0,2	-0,45±0,05

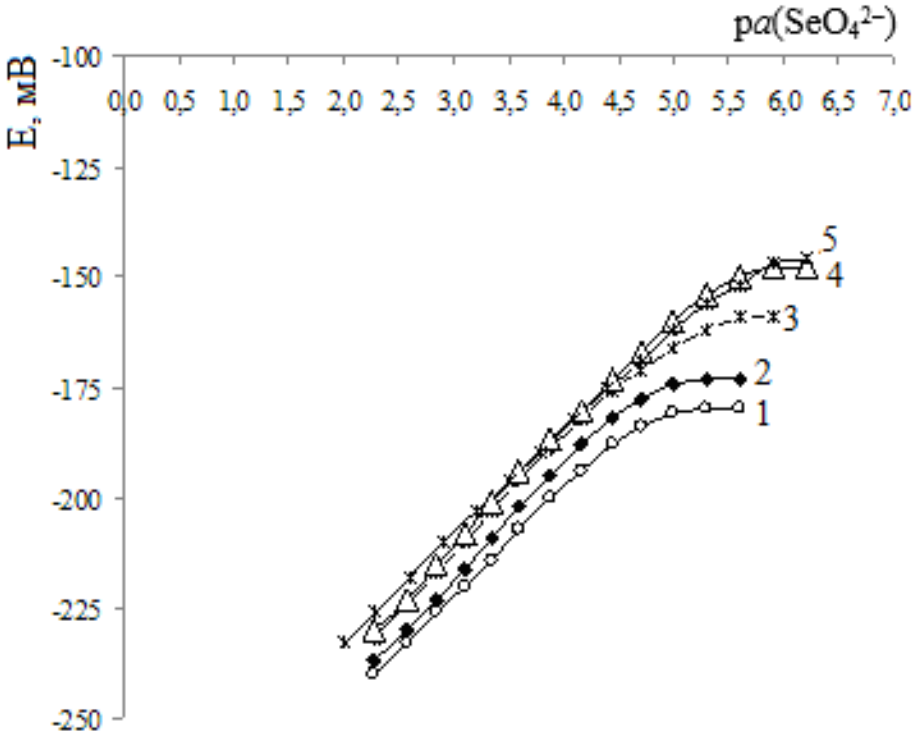
[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 5–7% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 3 электродов.

На рис. 5.11 представлены электродные функции SeO_4^{2-}-селективных электродов на основе пластификаторов – 1-БН, БЭГС и *о*-НФДЭ; значения ПО, наклонов электродных функций и $\lg K^{Pot}(SeO_4^{2-}, j)$ – в табл. 5.13.

На основе 1-БН были изготовлены ИСЭ с использованием наиболее стерически доступных ЧАС ((оксиэтил)$_2$ТМ и (оксиэтил)$_4$ТМ) и ГЭ *п*-ТФАБК, характеристики которых представлены в табл. 5.13.

Из данных табл. 5.13 видно, что в ряду пластификаторов *о*-НФДЭ–БЭГС≈ДБФ–ДДФ–1-БН происходит уменьшение ПО на 0,6 порядка (для ИСЭ на основе ТМ и ГЭ *п*-ТФАБК) и $\lg K^{Pot}(SeO_4^{2-}, j)$ на 0,6 порядка для Br^- и Cl^--ионов, на 0,5 порядка для NO_3^--ионов, на 0,4 порядка для SO_4^{2-}-ионов.

Наклоны электродных функций для всех изученных ИСЭ близки к теоретическим. Видно (табл.5.13), что от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ (пластификатор – 1-БН) удается достичь уменьшения $lgK^{Pot}(SeO_4^{2-}, j)$ на 1,0 порядок для NO_3^--ионов, 0,8 порядка для Br^--ионов, на 0,8 порядка для Cl^--ионов, на 0,3 порядка для SO_4^{2-}-ионов [3–А, с. 152; 41–А–43–А]. Полученный результат согласуется с данными, полученными для сульфат-селективных электродов.



1 – ТМ, БЭГС; 2 – ТМ, *о*-НФДЭ; 3 – ТМ, 1-БН; 4 – (оксиэтил)$_2$ТМ, 1-БН; 5 – (оксиэтил)$_4$ТМ, 1-БН
Рис. 5.11. Электродные функции селенат-селективных электродов на основе различных пластификаторов и четвертичных аммониевых солей

Таблица 5.13. Аналитические характеристики селенат-селективных электродов[4]

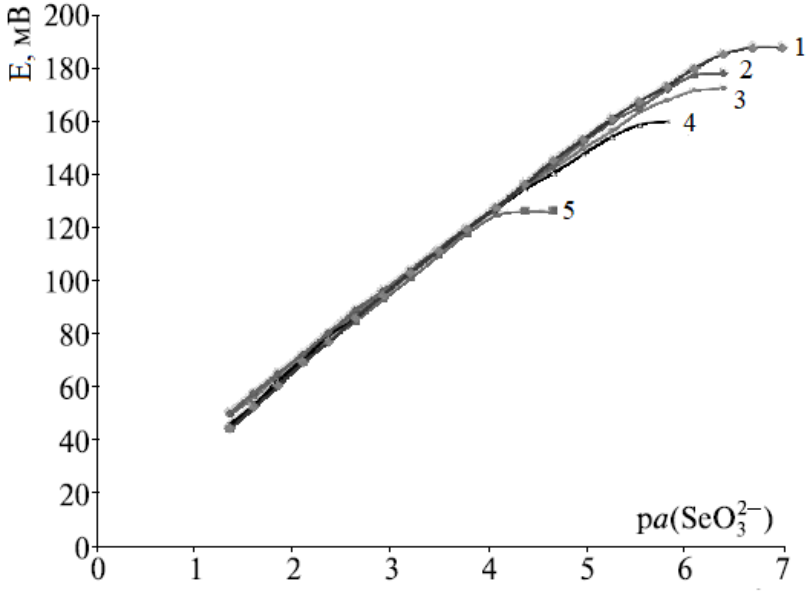
Пластификатор	Наклон, мВ/декада	ПО, моль/л	$lgK^{Pot}(SeO_4^{2-}, j)$			
			SO_4^{2-}	Cl^-	Br^-	NO_3^-
о-НФДЭ[1]	25,0±0,4	$5,8\cdot10^{-6}$	-0,5±0,1	-1,7±0,1	-1,5±0,1	0,00±0,05
БЭГС[1]	26,0±0,4	$5,0\cdot10^{-6}$	-0,7±0,1	-1,9±0,1	-1,7±0,1	-0,20±0,05
ДБФ[1]	25,2±0,5	$4,0\cdot10^{-6}$	-0,7±0,1	-2,0±0,2	-1,8±0,2	-0,3±0,1
ДДФ[1]	25,9±0,3	$3,2\cdot10^{-6}$	-0,75±0,10	-2,1±0,1	-1,8±0,3	-0,4±0,1
1-БН[1]	25,6±0,4	$1,8\cdot10^{-6}$	-0,9±0,1	-2,3±0,1	-2,1±0,1	-0,5±0,1
1-БН[2]	25,3±0,5	$3,5\cdot10^{-6}$	-0,7±0,1	-1,7±0,1	-1,5±0,1	0,10±0,05
1-БН[3]	26,0±0,3	$1,0\cdot10^{-6}$	-1,0±0,1	-2,5±0,2	-2,3±0,2	-0,9±0,1

[1]ИСЭ на основе (оксиэтил)$_2$ТМ. [2] ИСЭ на основе ТМ. [3] ИСЭ на основе (оксиэтил)$_4$ТМ. [4] $S_{r\ пот}$ при определении $-lgK^{Pot}$ составляет 5–8% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 3 электродов.

Таким образом, селенат-селективные электроды необходимо пластифицировать 1-бромнафталином. Время жизни для селенат-селективных электродов составляет 3 недели (ежедневная эксплуатация в течение 6-8 часов), дрейф потенциала – 0,9 мВ за 1 час (для $a(SeO_4^{2-})=4{,}5\cdot10^{-4}$ моль/л, электрод на основе (оксиэтил)$_4$ТМ, пластифицированный 1-БН). Рабочий диапазон pH составляет от 2,3 до 6,3 единиц. При pH выше 6,3 потенциал ИСЭ уменьшается, что связано с мешающим влиянием гидрокарбонат- и гидроксид-ионов. При pH ниже 2,3 селенат-ионы переходят гидроселенат-ионы ($lgK_2(HSeO_4^-)$= -1,92 [205, с. 324; 41–А–43–А].

5.5 Селенит-селективный электрод

Потенциал селенит-селективных электродов (на основе (оксиэтил)$_2$ТМ, ГЭ *п*-ТФАБК, 1-БН) стабилен в диапазоне pH от 8,7 до 9,7 (при $a(SeO_3^{2-})=1{,}26\cdot10^{-2}$ моль/л) [3–А, с. 152; 44–А, 45–А]. При pH ниже 8,7 потенциал электрода увеличивается, что связано с активным переходом селенит-ионов в протонированную форму (рис. 2, Приложение А): ($lgK_2(HSeO_3^-)$ = -8,50 [3–А, с. 61; 205, с. 324]). На рис.5.12 представлены электродные функции ИСЭ, в таблице 5.14 – значения ПО и наклонов электродных функций.



1 – (оксиэтил)$_2$ТМ; 2 – ДЦФБТМ; 3 – ТМ; 4 – ТЭ; 5 – ТНОДА

Рис. 5.12. Электродные функции селенит-селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей (пластификатор – дибутилфталат)

Видно (табл. 5.14), что все разработанные ИСЭ имеют близкие к теоретическим наклоны электродных функций и низкие ПО, которые уменьшаются по мере увеличения стерической доступности обменного центра ЧАС, т.е. от ТНОДА к (оксиэтил)$_2$ТМ на 2,3 порядка. Среди стерически доступных ЧАС (от ТМ к (оксиэтил)$_2$ТМ) предел обнаружения уменьшается на 0,6 порядка [3–А, с. 153; 44–А, 45–А].

При введении в мембраны нейтрального переносчика происходит очень сильное увеличение селективности ИСЭ (по сравнению с отсутствием в мембранах нейтрального переносчика): определению селенит-ионов не мешают хлорид-, сульфат-, селенат-, бромид-ионы (табл. 5.15).

Таблица 5.14. Пределы обнаружения и наклоны электродных функций для селенит-селективных электродов

ЧАС	Наклон, мВ/декада	ПО, моль/л
ТНОДА	28,4±0,4	$7{,}9\cdot10^{-5}$
ТЭ	27,2±0,3	$4{,}5\cdot10^{-6}$
ТМ	29,0±0,4	$1{,}5\cdot10^{-6}$
ДЦФБТМ	29,0±0,5	$1{,}0\cdot10^{-6}$
(оксиэтил)$_2$ТМ	29,6±0,5	$4{,}0\cdot10^{-7}$

Таблица 5.15. Значения $\lg K^{Pot}(SeO_3^{2-}, j)$ для селенит-селективных электродов[1]

ЧАС	$\lg K^{Pot}(SeO_3^{2-}, j)$				
	SO_4^{2-}	SeO_4^{2-}	Cl^-	Br^-	NO_3^-
ТНОДА	-0,20±0,05	-0,20±0,04	-0,6±0,1	-0,20±0,05	2,0±0,2
ТЭ	-0,30±0,05	-0,5±0,1	-0,8±0,1	-0,4±0,1	1,6±0,2
ТМ	-0,30±0,05	-0,6±0,1	-1,0±0,1	-0,6±0,1	1,0±0,1
ДЦФБТМ	-0,4±0,1	-1,0±0,1	-1,2±0,1	-0,7±0,1	0,8±0,1
(оксиэтил)$_2$ТМ	-0,5±0,1	-1,1±0,1	-1,4±0,1	-0,9±0,1	0,6±0,1

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 8–10% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 3 электродов.

Так, в ряду от ТНОДА к (оксиэтил)$_2$ТМ, в общем, происходит уменьшение $\lg K^{Pot}(SeO_3^{2-}, j)$ на 0,3–1,4 порядка (в зависимости от мешающего иона), т.е. выявленная тенденция улучшения селективности сохраняется в присутствии в мембране нейтрального переносчика. Как и в предыдущих случаях, введение

нейтрального переносчика приводит к нивелированию эффектов улучшения селективности и уменьшения ПО, что можно объяснить образованием сольватов между SeO_3^{2-} и ГЭ *п*-ТФАБК и снижением влияния собственного размера обменивающихся ионов [3–А, с. 154, 156; 44–А, 45–А].

Для селенит-селективных электродов концентрация ГЭ *п*-ТФАБК в мембранах составляла 20 масс.%. В табл. 5.16 представлены значения ПО, наклонов и $lgK^{Pot}(SeO_3^{2-}, j)$ для SeO_3^{2-}-селективных электродов на основе различных пластификаторов – 1-БН, ДДФ, ДБФ, БЭГС и *о*-НФДЭ [3–А, с. 156; 44–А, 45–А].

Из данных табл. 5.16 видно, что в ряду пластификаторов *о*-НФДЭ–ДДФ≈ДБФ≈БЭГС–1-БН происходит уменьшение ПО на 0,65 порядка и $lgK^{Pot}(SeO_3^{2-}, j)$ на 0,8 порядка для Br^-, на 1 порядок для NO_3^- -ионов, на 0,8 порядка для Cl^--ионов, на 0,6 порядка для SO_4^{2-}-ионов, на 1 порядок для SeO_4^{2-}-ионов. Наклоны электродных функций для ИСЭ близки к теоретическим. Дрейф потенциала для селенит-селективного электрода на основе (оксиэтил)$_2$ТМ, пластифицированного 1-бромнафталином, составляет 1,3 мВ/ч (при $a(SeO_3^{2-}) = 1{,}26 \cdot 10^{-2}$ моль/л), время отклика – 25–40 с, время жизни – 3 недели (ежедневная эксплуатация в течение 6-8 часов).

5.6 Гидрофосфат-селективный электрод

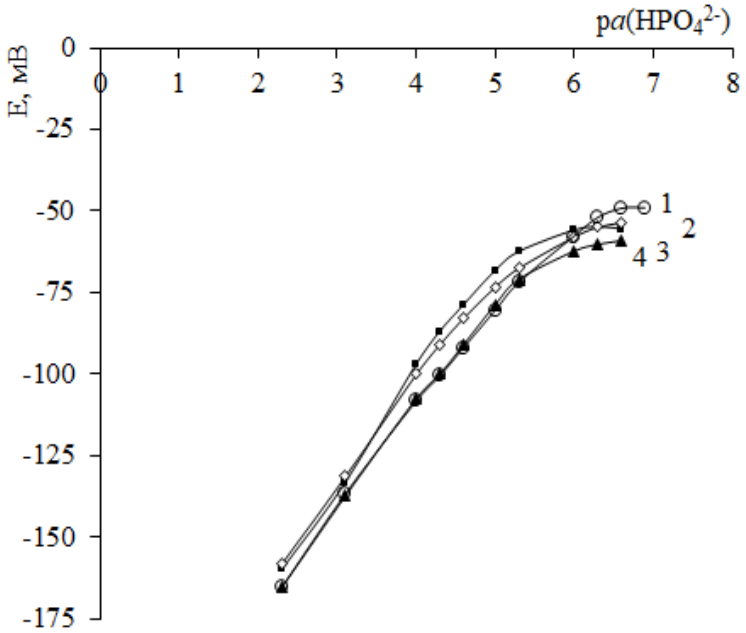
Введение нейтрального переносчика (20 масс.% ГЭ *п*-ТФАБК) приводит к заметному уменьшению $lgK^{Pot}(HPO_4^{2-}, j)$, т.е. улучшению селективности ИСЭ к потенциалопределяющим ионам HPO_4^{2-} в присутствии мешающих SO_4^{2-}-ионов на 0,7, Cl^--ионов на 1,3, NO_3^--ионов на 2,1 порядка в ряду ЧАС от ТНОДА к (оксиэтил)$_3$ТМ (табл. 5.17). Электродные функции некоторых гидрофосфат-селективных электродов представлены на рис. 5.13.

Из данных табл. 5.17 видно, что в ряду пластификаторов *о*-НФДЭ−ДБФ≈БЭГС−1-БН предел обнаружения для гидрофосфат-селективных электродов увеличивается на 1 порядок (рис. 5.14); значения $lgK^{Pot}(HPO_4^{2-}, j)$ – на 0,6−1,25 порядка в зависимости от мешающего иона [3–А, с. 157–161; 38–А, 55–А, 56–А].

Таблица 5.16. Аналитические характеристики селенит-селективных электродов на основе различных пластификаторов[1,2]

Пластификатор	ПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$lgK^{Pot}(SeO_3^{2-}, j)$				
			SO_4^{2-}	SeO_4^{2-}	Cl^-	Br^-	NO_3^-
о-НФДЭ	$9\cdot10^{-7}$	27,0±0,3	-0,10±0,02	-0,5±0,1	-0,9±0,1	-0,5±0,1	1,1±0,2
ДДФ	$4\cdot10^{-7}$	28,4±0,2	-0,40±0,05	-1,0±0,1	-1,3±0,1	-0,9±0,1	0,7±0,1
ДБФ	$3\cdot10^{-7}$	29,0±0,3	-0,5±0,1	-1,1±0,1	-1,4±0,2	-0,9±0,1	0,6±0,1
БЭГС	$5\cdot10^{-7}$	27,8±0,2	-0,5±0,1	-1,2±0,1	-1,5±0,2	-1,0±0,1	0,5±0,1
1-БН	$2\cdot10^{-7}$	28,0±0,3	-0,7±0,1	-1,5±0,2	-1,7±0,2	-1,3±0,2	0,08±0,03

[1]ЧАС − (оксиэтил)$_2$ТМ. [2] $S_{r\ пот}$ при определении $-lgK^{Pot}$ составляет 8–10% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 3 электродов.



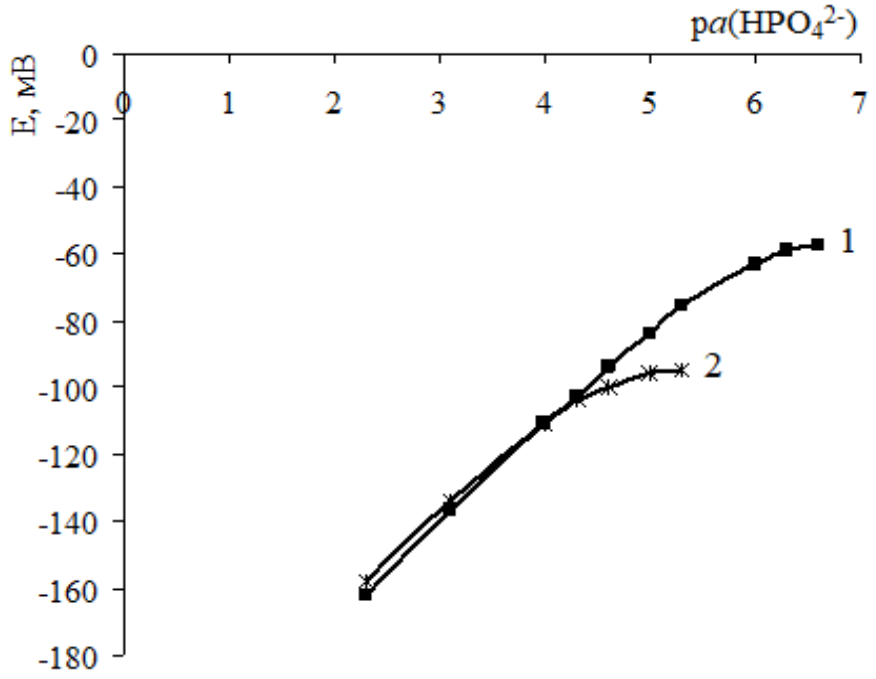
1 – (оксиэтил)$_3$ТМ; 2 – ДЦФБТМ; 3 – ТЭ; 4 – ТМ

Рис. 5.13. Электродные функции гидрофосфат-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей

Таблица 5.17. Значения $lgK^{Pot}(HPO_4^{2-}, j)$ в зависимости от природы четвертичной аммониевой соли и пластификатора для гидрофосфат-селективных электродов[3]

Состав мембран	$lgK^{Pot}(HPO_4^{2-}, j)$		
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
Влияние природы пластификатора			
1-БН[1]	-0,30±0,05	-0,95±0,15	1,7±0,2
БЭГС[1]	-0,5±0,1	-1,4±0,2	1,35±0,15
ДБФ[1]	-0,6±0,1	-1,3±0,2	1,2±0,2
о-НФДЭ[1]	-0,8±0,1	-1,7±0,2	0,9±0,1
1-БН[2]	-0,4±0,1	-1,15±0,15	1,3±0,1
о-НФДЭ[2]	-1,0±0,2	-2,1±0,2	0,8±0,1
Влияние природы четвертичной аммониевой соли (пластификатор – дибутилфталат)			
ТНОДА	-0,20±0,05	-0,8±0,1	2,7±0,2
ТБ	-0,20±0,05	-0,9±0,1	2,6±0,2
ТЭ	-0,4±0,1	-1,3±0,2	1,9±0,2
ТМ	-0,6±0,1	-1,7±0,2	1,2±0,1
ДЦФБТМ	-0,7±0,1	-1,9±0,2	0,8±0,1
(оксиэтил)$_3$ТМ	-0,9±0,1	-2,1±0,2	0,6±0,1

[1] ЧАС – ТМ. [2] ЧАС – (оксиэтил)$_3$ТМ. [3] $S_{r\ пот}$ при определении $-lgK^{Pot}$ составляет 10–12% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 4 электродов.



1 – *о*-НФДЭ; 2 − 1-БН

Рис. 5.14. Электродные функции гидрофосфат-селективных электродов на основе (оксиэтил)$_3$ТМ и различных пластификаторов

Электроды, в мембранах которых содержится ГЭ *п*-ТФАБК, теряют первоначальные характеристики через 9−10 суток (ежедневная эксплуатация в течение 6-8 часов), что связано с постепенным растворением ГЭ *п*-ТФАБК при pH более 7. При работе с гидрофосфат-селективными электродами поддерживался pH на уровне 9,6–10,2.

5.7 Молибдат- и вольфрамат-селективные электроды

В табл. 5.18–5.20 и на рис. 5.15, 5.16 представлены значения $\lg K^{Pot}(i, j)$ и пределов обнаружения молибдат- и вольфрамат-селективных электродов. Из данных, представленных в табл. 5.18–5.20 и на рис. 5.15, 5.16, видно, что по мере улучшения стерической доступности обменного центра происходит увеличение селективности к потенциалопределяющим ионам и уменьшение значений ПО для молибдат- и вольфрамат-селективных электродов. Введение в состав мембран НП приводит к заметному по сравнению с ее отсутствием в составе мембран (глава 4) уменьшению $\lg K^{Pot}(MoO_4^{2-}, j)$ и $\lg K^{Pot}(WO_4^{2-}, j)$, т.е. улучшению селективности.

Таблица 5.18. Значения пределов обнаружения и наклонов электродных функций молибдат-селективных электродов на основе различных ЧАС

ЧАС	ПО, моль/л	Наклон, мВ/декада
ТНОДА	$1{,}8\cdot10^{-5}$	25,0±0,4
ТБ	$7{,}7\cdot10^{-6}$	25,5±0,3
ТЭ	$3{,}2\cdot10^{-6}$	25,8±0,3
ТМ	$2{,}6\cdot10^{-6}$	26,5±0,4
ДЦФБТМ	$1{,}4\cdot10^{-6}$	26,5±0,5
(оксиэтил)$_n$ТМ	$1{,}0\cdot10^{-6}$	24,0±0,4

Таблица 5.19. Значения $\lg K^{Pot}(MoO_4^{2-}, j)$ молибдат-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей[1]

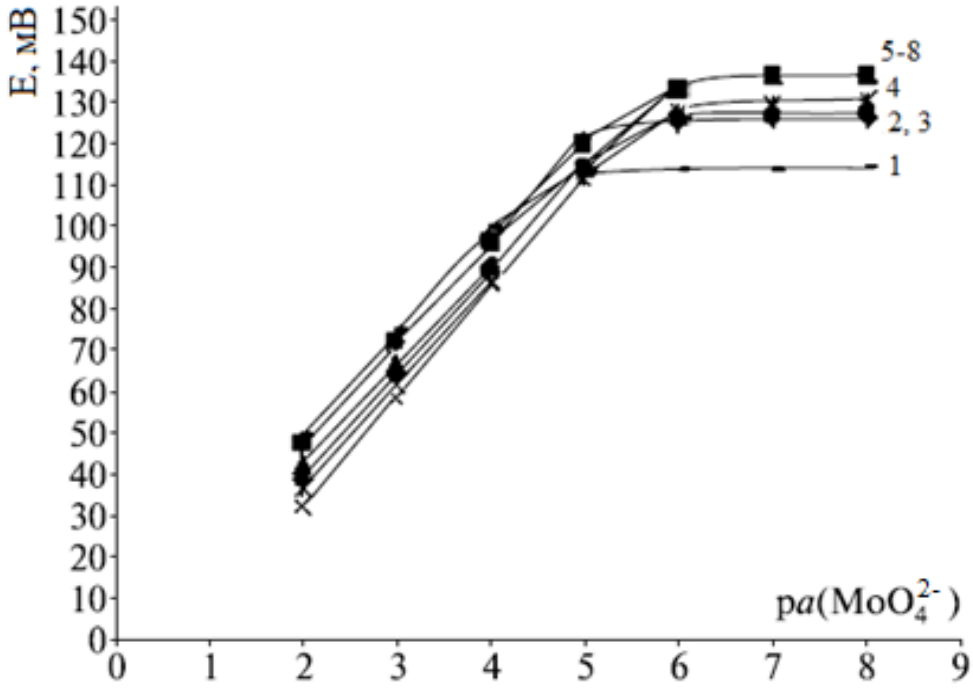
ЧАС	$\lg K^{Pot}(MoO_4^{2-}, j)$				
	WO_4^{2-}	SO_4^{2-}	Cl^-	Br^-	NO_3^-
ТНОДА	-0,10±0,05	-0,3±0,1	-0,4±0,1	0,10±0,05	2,6±0,3
ТБ	-0,20±0,05	-0,3±0,1	-0,45±0,15	0,10±0,05	2,5±0,3
ТЭ	-0,4±0,1	-0,4±0,1	-0,6±0,1	-0,15±0,05	1,9±0,3
ТМ	-0,5±0,1	-0,4±0,1	-0,8±0,1	-0,35±0,05	1,4±0,3
ДЦФБТМ	-0,7±0,1	-0,5±0,1	-1,0±0,1	-0,5±0,1	1,1±0,1
(оксиэтил)$_2$ТМ	-0,8±0,1	-0,6±0,1	-1,2±0,2	-0,6±0,1	0,8±0,1
(оксиэтил)$_3$ТМ	-0,8±0,1	-0,6±0,1	-1,2±0,2	-0,6±0,1	0,7±0,1
(оксиэтил)$_4$ТМ	-0,8±0,1	-0,7±0,1	-1,2±0,2	-0,6±0,1	0,7±0,1

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 10–12% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 6 электродов.

Таблица 5.20. Аналитические характеристики вольфрамат-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей[1]

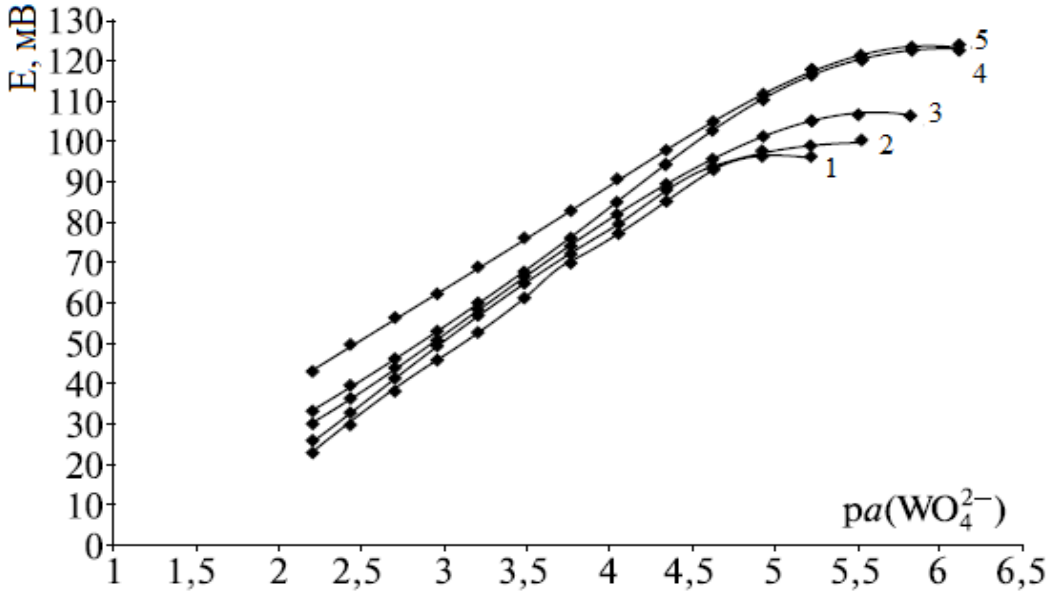
ЧАС	$\lg K^{Pot}(WO_4^{2-}, j)$				Наклон, мВ/декада	ПО, моль/л
	SO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-		
ТНОДА	0,0	-0,20±0,05	-0,25±0,05	3,45±0,25	26,4±0,4	$1{,}8\cdot10^{-5}$
ТБ	-0,05±0,05	-0,20±0,05	-0,30±0,05	3,5±0,2	28,0±0,4	$1{,}5\cdot10^{-5}$
ТЭ	-0,15±0,05	-0,30±0,05	-0,5±0,1	2,6±0,2	25,3±0,3	$8{,}9\cdot10^{-6}$
ТМ	-0,30±0,05	-0,5±0,1	-0,8±0,1	1,6±0,1	30,8±0,5	$6{,}1\cdot10^{-6}$
ДЦФБТМ	-0,40±0,05	-0,4±0,1	-0,7±0,1	1,9±0,2	25,0±0,3	$4{,}4\cdot10^{-6}$

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 10–12% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 6 электродов.



1 – ТНОДА; 2 – ТБ; 3 – ТЭ; 4 – ТМ; 5 – ДЦФБТМ; 6 – (оксиэтил)$_2$ТМ; 7 – (оксиэтил)$_3$ТМ; 8 – (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 5.15. Электродные функции молибдат-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей



1 – ТНОДА; 2 –ТБ; 3 – ТЭ; 4 – ТМ; 5 – ДЦФБТМ

Рис. 5.16. Электродные функции вольфрамат-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей

Предел обнаружения для молибдат- и вольфрамат-селективных электродов уменьшается в ряду четвертичных аммониевых солей ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ– (оксиэтил)$_n$ТМ.

Из табл. 5.19 и 5.20 видно, что молибдат-селективный электрод селективен к MoO_4^{2-} в присутствии ионов WO_4^{2-}, тогда как вольфрамат-селективный электрод

селективен к WO_4^{2-} в присутствии ионов MoO_4^{2-}. На первый взгляд, полученный результат кажется неверным. Однако может быть объяснен следующим образом: природа MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} ионов близка, поэтому не исключен реверсивный отклик обоих ИСЭ. На это указывает длительность установления потенциалов молибдат- и вольфрамат-селективных электродов в присутствии мешающих WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} ионов, соответственно (достигает 10–20 минут).

Электроды, в мембранах которых содержится ГЭ *п*-ТФАБК, имеют небольшой срок эксплуатации (около 10 дней, ежедневная эксплуатация в течение 6-8 часов), что связано с постепенным растворением ГЭ *п*-ТФАБК в щелочной среде и, видимо, с медленным протеканием гидролитических и поликонденсационных процессов в растворе с образованием различных полиионов. По истечении 10 суток от начала эксплуатации наклон электродных функций становится равным 14–16 мВ/декада [3–А, с. 161–164; 38–А, 48–А–54–А].

5.7.1 ИК-спектроскопическое исследование состояния молибдат- и вольфрамат-ионов в водном растворе

Разработка ионоселективных электродов, обратимых к ионам MoO_4^{2-} и WO_4^{2-}, сопряжена, главным образом, со сложным строением соединений вольфрама (VI) и молибдена (VI) в растворе, а также с изменением состава раствора из-за образования различных изо- и полисоединений [286, с. 7−29, 80−95; 287], в связи с чем оказывается затруднительным надежное получение аналитических характеристик таких ИСЭ.

В современных публикациях по молибдат- и вольфрамат-селективным электродам (глава 1) не приводится информации о состоянии модибдена (VI) и вольфрама (VI) в растворе и его влиянии на работу сенсоров.

Большое число работ [287−291] посвящено изучению кристаллических молибдатов, изополивольфраматов и др. методами электронного парамагнитного резонанса, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, дифференциально-термического анализа, ИК-спектроскопии, тогда как ИК-спектроскопическое исследование именно водных растворов представлено не столь широко и иногда содержит неоднозначную информацию, что указывает на

зависимость результатов от условий эксперимента [292−295].

Выполненное ИК-спектроскопическое исследование водных растворов вольфрамата и молибдата натрия в широком диапазоне pH необходимо для теоретического обоснования рабочего диапазона pH соответствующих ИСЭ, уменьшения наклона электродной функции. Отнесение найденных колебательных частот проводили, исходя из некоторых экспериментальных данных, приведенных в работах [287–294], и известных принципов [270, с. 153]. На рис. 5.17 представлены ИК-спектры растворов Na_2WO_4, кристаллического $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, а их расшифровка в табл. 5.21.

Таблица 5.21. Характеристика ИК-спектров кристаллического $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ и растворов Na_2WO_4 при различных значениях Z

№ спектра	Полосы, $см^{-1}$, и их интенсивность	Отнесение полос
1−14	1720, 1700, 1690 оч. сил.	δ(W−OH)
11	1025 (перегиб)	δ(W−OH)
4−9, 13, 14	990, 985 сл. или оч. сл., 985 (плечо)	
1−3, 10, 12	965, 960 ср. или оч. сл.	ν(W=O)
1, 13, 14	950 (перегиб)	
1, 4−10, 13, 14	925 (оч. сл., плечо), 930, 935 оч. сл.	$\nu_1(WO_4^{2-})$
1, 2	910 ср. или сл.	
1	885 (перегиб)	ν(W−O) в мостиковых группах W−O−W
1−9, 12−14	880, 870, 865 ср. или сл.	
1, 2	854, 847 (плечо)	$\nu_3(WO_4^{2-})$
1	580 сл.	ν(W−O) в мостиковых группах W−O−W

Из полученных результатов видно (рис. 5.17, табл. 5.21), что даже в свежеприготовленном 0,1 моль/л растворе Na_2WO_4 проявляются сложные полосы низкой интенсивности в области 885−865 $см^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям ν(W−O−W), а также полоса в области 1720−1700 $см^{-1}$, относящаяся к деформационным колебаниям δ(W−OH), что указывает на изменение состава раствора в результате гидролитических и поликонденсационных процессов [3−А, с. 164−170; 66−А, 67−А].

В ИК-спектрах (рис. 5.17, спектры 10, 11) не зафиксировано полос в

диапазоне 865−885 $см^{-1}$, относящихся к ν(W−O) в мостиковых группах W−O−W. В ИК-спектре (рис. 5.17, спектр 9) полоса 870 $см^{-1}$ проявляется очень слабо [3−А, с. 164−170; 66−А, 67−А]. Согласно [286, с. 81, 83, 89], при pH менее 4,5 в растворе образуются частицы со следующим строением $W(OH)_6$, а при pH менее 2,5 – $WO_3 \cdot nH_2O$, т.е. разрушаются полиионные структуры [290−293].

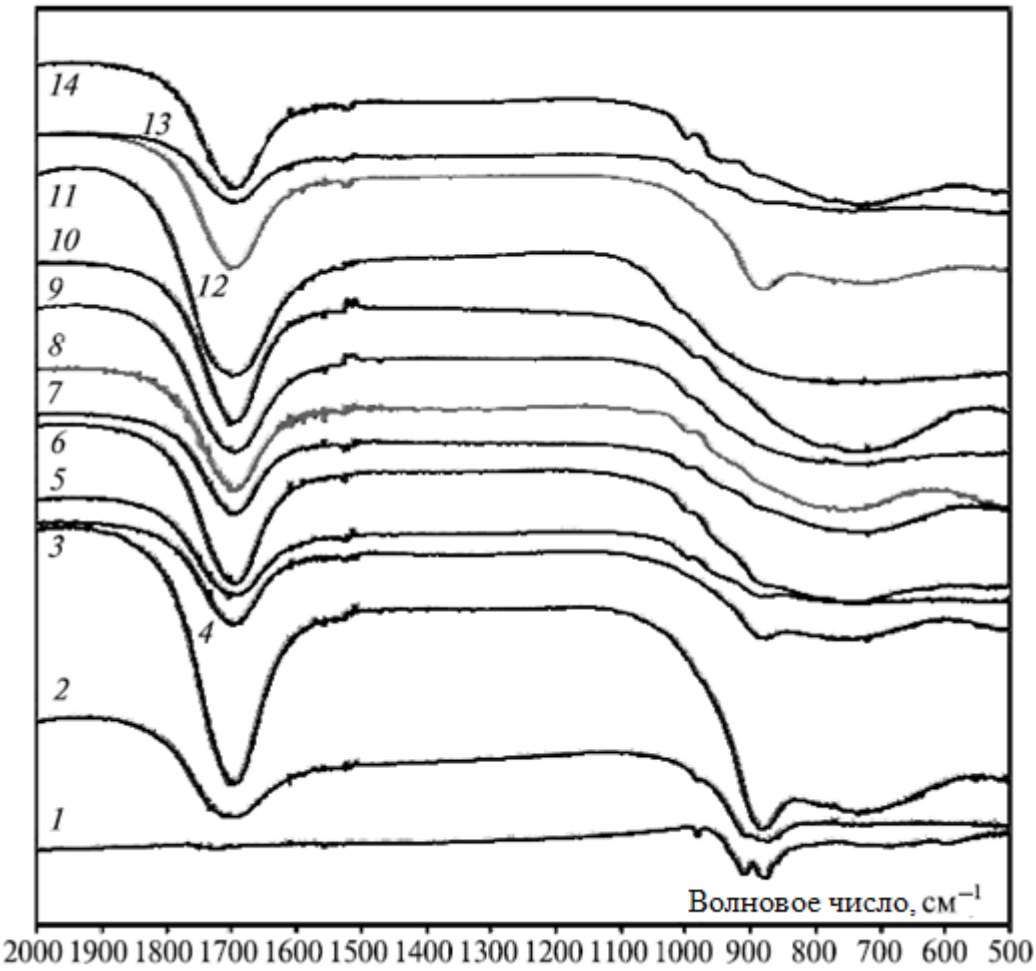


Рисунок 5.17. ИК-спектры кристаллического $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (1) и 0,1 моль/л растворов: 2 – исходный раствор (pH=9,19), 3 − Z = 0,25 (pH=8.96), 4 − Z = 0,5 (pH=8,80), 5 − Z = 0,75 (pH=8,26), 6 − Z = 1,0 (pH=8,13), 7 − Z = 1,14 (pH=7,89), 8 − Z = 1,29 (pH=7,48), 9 − Z = 1,42 (pH=5,97), 10 − Z = 1,67 (pH=4,54), 11 − Z = 2,0 (pH=2,20); 0,2 моль/л растворов: 12 − Z = 0,5 (pH=8,86), 13 − Z = 1,0 (pH=8,20), 14 − Z = 1,14 (pH=7,94)

В работе [286, с. 82, 83, 89] сообщается, что существование моновольфрамат-ионов возможно только при pH более 10, однако при работе с молибдат- и вольфрамат-селективными электродами на основе высших ЧАС следует избегать подщелочивания (особенно растворами NaOH или KOH), поскольку это способствует поглощению CO_2 и образованию карбонатов, которые оказывают сильное мешающее влияние на определение ионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-}.

На рис. 5.18 представлены ИК-спектры растворов Na_2MoO_4, кристаллического $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ и их расшифровка (табл. 5.22) [287−289, 294, 295]. В спектрах кристаллических $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ не зафиксировано высокоинтенсивных полос деформационных колебаний кристаллизационной воды $\delta(H_2O)$ в области около 1600−1650 $см^{-1}$, что указывает на структурный характер воды в исходных солях.

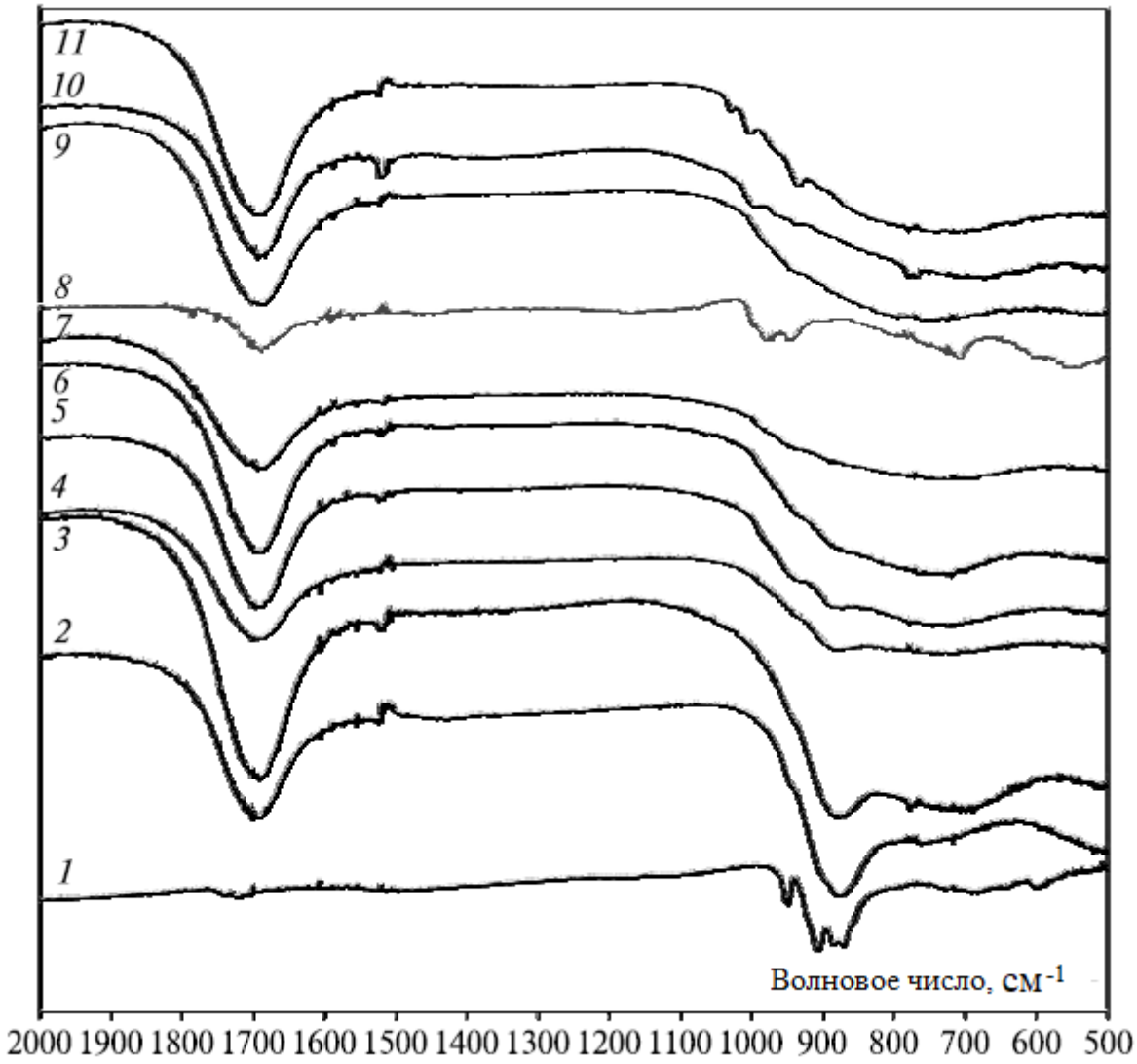


Рис. 5.18. ИК-спектры кристаллического $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (1) и 0,1 моль/л растворов: 2 – исходный раствор (pH=9,26), 3 − Z = 0,25 (pH=7,70), 4 − Z = 0,5 (pH=7,26), 5 − Z = 0,75 (pH=6,93), 6 − Z = 1,0 (pH=6,59), 7 − Z = 1,14 (pH=6,29), 8 − Z = 1,29 (pH=5,80) – старение в течение 5 суток, 9 − Z = 1,42 (pH=5,17), 10 − Z = 1,67 (pH=3,48), 11 − Z = 2,0 (pH=2,16)

Сообщается [286, с. 7, 8, 80, 82], что только в относительно разбавленных растворах наблюдаются протонированные (мономерные) формы молибдена (VI). В тоже время авторы [287] сообщают, что в молибдатсодержащих растворах при pH от 7,0 до 2,0 присутствуют частицы $Mo_7O_{24}^{6-}$, $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$, $Mo_8O_{26}^{4-}$,

$HMo_8O_{26}^{3-}$, $H_2Mo_8O_{26}^{2-}$, тогда как авторы [294, 295] сообщают, что при pH не менее 6,5 в растворе преобладают ионы MoO_4^{2-}. Очевидно, что результаты эксперимента сильно зависят от его условий. Для свежеприготовленных растворов в ИК-спектрах не зафиксировано полос, характерных для мостиковых колебаний Mo−O−Mo. При стоянии подкисленных растворов происходит углубление гидролитических и конденсационных процессов, что заметно отражается в ИК-спектре (рис. 5.18, спектр 8), в котором появляется полоса валентных колебаний ν(Mo−O−Mo). Учитывая это обстоятельство, при работе с молибдат- и вольфрамат-селективными электродами использовались только свежеприготовленные растворы, хранящиеся не более двух суток [3−А, с. 164−170; 65−А, 66−А].

Таблица 5.22. Характеристика ИК-спектров кристаллического $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ и растворов Na_2MoO_4 при различных значениях Z

Образец	Полосы, $см^{-1}$, и их интенсивность	Отнесение полос
1−11	1700 оч. сил., 1720 сл. или шир.	δ(Mo−OH)
8, 10, 11	1030 ср., 1025, 1020 сл.	
4, 5, 8, 10, 11	1000, 985 сл., 990 ср.	
10, 11	970 оч.сл.	
1, 10	950 дуплет	$\nu_1(MoO_4^{2-})$[1]
1 − 11	925, 938, 930 сл. или оч.сл.	
1	904 сил.	
8	885	ν(Mo−O−Mo)
1−6	865 сил., сред., сл.	$\nu_3(MoO_4^{2-})$
1	853 оч.сл.	
1, 8	700, 680	ν(Mo−O) искаженного тетраэдра MoO_4^{2-}
1, 8	635, 600, 586, 550 сл. или ср.	Колебания воды[2]

[1] Полосы 950, 938, 930, 925 $см^{-1}$ – это валентные колебания искаженных ионов MoO_4^{2-}, 904 $см^{-1}$ – валентные колебания неискаженных ионов MoO_4^{2-}. [2] Вода, связанная водородными связями с MoO_4^{2-}.

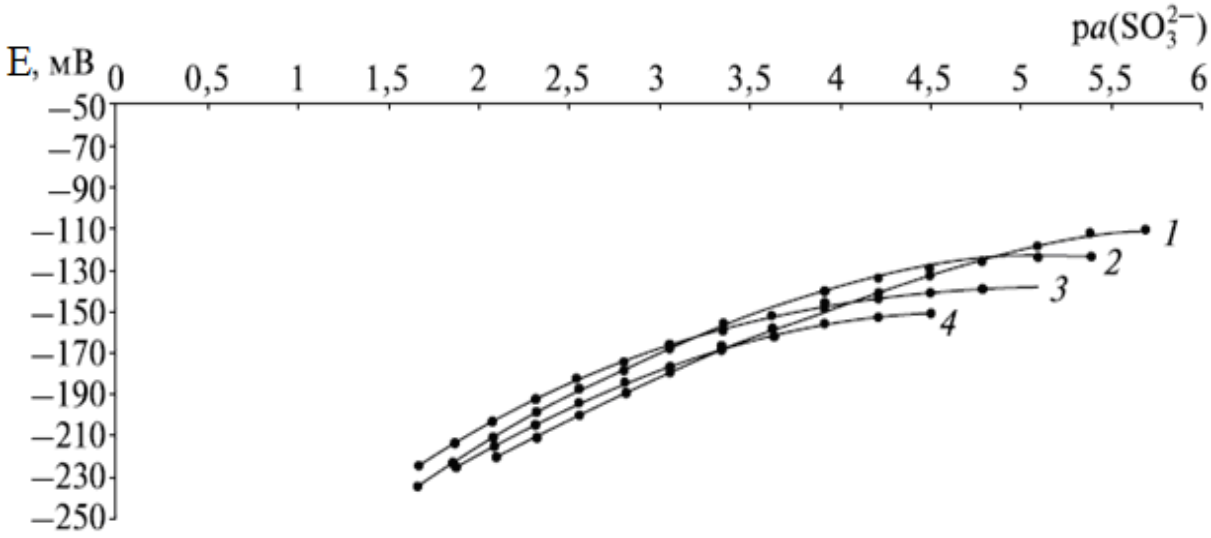
Таким образом, в растворах Na_2WO_4 зафиксированы сложные полосы в области 885−865 $см^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям ν(W−O−W), и полосы в области 1720−1700 $см^{-1}$, 990, 985, 1025 $см^{-1}$, относящиеся к деформационным колебаниям δ(W−OH), что указывает на существенное изменение состава раствора в результате

гидролитических и поликонденсационных процессов.

В растворе Na_2MoO_4 отсутствуют полосы, соответствующие колебаниям ν(Mo−O−Mo), зафиксированы только полосы характерные для деформационных колебаний δ(Mo−OH). Для растворов Na_2MoO_4 полосы ν(Mo−O−Mo) зафиксированы при pH менее 6 (после их стояния в течение нескольких суток [66−А, 67−А]).

5.8 Сульфит-селективный электрод

На рис. 5.19 представлены электродные функции сульфит-селективного электрода на оптимальном фоне – $1\cdot10^{-2}$ моль/л растворе аскорбиновой кислоты с pH=7,42 – 7,58.



1 – (оксиэтил)$_2$ТМ; 2 – ДЦФБТМ; 3 – ТМ; 4 – ТНОДА

Рис. 5.19. Электродные функции сульфит-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей

В табл. 5.23 обобщенно представлены аналитические характеристики разработанных сульфит-селективных электродов (пластификатор мембран – ДБФ). Из полученных данных (табл. 5.23) видно, что чем более доступный обменный центр, тем слабее мешающее влияние посторонних ионов. Наихудшую селективность к ионам SO_3^{2-} проявляют мембраны, содержащие в качестве ионообменников ТНОДА, а наилучшую – мембраны, содержащие ДЦФБТМ, ТМ и (оксиэтил)$_2$ТМ, т.е. в ряду ТНОДА – ТМ – ДЦФБТМ – (оксиэтил)$_2$ТМ улучшается селективность и уменьшается ПО [3−А, с. 170−174; 35–А, 38–А, 46–А, 47–А].

Таблица 5.23. Аналитические характеристики сульфит-селективных электродов[1]

ЧАС	ПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{Pot}(SO_3^{2-}, j)$		
			SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ТНОДА	$7{,}5\cdot10^{-5}$	32,0±0,5	-0,6±0,1	-0,20±0,05	4,7±0,5
ТМ	$3{,}3\cdot10^{-5}$	30,4±0,5	-0,7±0,1	-0,3±0,1	3,6±0,4
ДЦФБТМ	$1{,}7\cdot10^{-5}$	30,3±0,5	-0,8±0,2	-0,4±0,1	3,1±0,4
(оксиэтил)$_2$ТМ	$7{,}5\cdot10^{-6}$	29,0±0,4	-0,9±0,2	-0,5±0,1	2,8±0,3

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 10–12% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 5 электродов.

Из табл. 5.23 видно, что введение НП (20 масс.%) приводит к существенному улучшению, главным образом, селективности сульфит-селективных электродов и ПО (по сравнению с ИСЭ без нейтрального переносчика (глава 4)). Значения $\lg K^{Pot}(SO_3^{2-}, Cl^-)$ уменьшаются на 0,3 порядка при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_2$ТМ; значения $\lg K^{Pot}(SO_3^{2-}, NO_3^-)$ уменьшаются при переходе от ТНОДА к ТМ на 1,1 порядка, от ТМ к (оксиэтил)$_2$ТМ – на 0,8 порядка; значения $\lg K^{Pot}(SO_3^{2-}, SO_4^{2-})$ уменьшаются от ТНОДА к (оксиэтил)$_2$ТМ на 0,3 порядка. Однако происходит нивелирование эффектов улучшения селективности и уменьшения ПО в присутствии в мембране ГЭ *п*-ТФАБК (как и в случае карбонат-, сульфат-селективных электродов) [3−А, с. 170−174; 35–А, 38–А, 46–А, 47–А].

Наилучшие аналитические характеристики имеют сульфит-селективный электрод на основе (оксиэтил)$_2$ТМ. Дрейф потенциала электрода на основе ДЦФБТМ составляет 2 мВ/ч, время отклика – 100 с (для $a(SO_3^{2-}) = 2{,}09\cdot10^{-2}$ моль/л), время жизни – 10 дней (ежедневная эксплуатация в течение 6-8 часов).

5.9 Влияние размера двухзарядных неорганических ионов на аналитические характеристики сульфат-, сульфит-, тиосульфат-, сульфид-, тетратионат-селективных электродов

На рис. 5.20 (обобщенно) представлены результаты по влиянию стерической доступности обменного центра ЧАС на предел обнаружения для молибдат-, вольфрамат-, гидрофосфат-, селенат-, селенит-, карбонат-, сульфат-, сульфит-,

сульфид-, тиосульфат-селективных электродов, а также для сравнения всех остальных разработанных электродов.

В табл.5.24 приведены (обобщенно) данные по влиянию природы ЧАС на селективность (на примере мешающих хлорид- и нитрат-ионов) сульфат-, сульфит-, сульфид-, тиосульфат-селективных электродов. Как упоминалось ранее, для всех ИСЭ сохраняется влияние стерической доступности обменного центра ЧАС и в присутствии в мембране нейтрального переносчика – ГЭ *n*-ТФАБК. Также для сравнения на рис.5.21 и 5.22 представлены данные по значениям $\lg K^{Pot}(i, Cl^-)$ и $\lg K^{Pot}(i, NO_3^-)$ для всех других разработанных электродов.

Кроме фактора стерической доступности, влияющего на аналитические характеристики указанных выше электродов, большое влияние оказывает размер двухзарядных серосодержащих ионов, причем этот эффект сохраняется и в присутствии НП в мембранах электродов. Из рис. 5.23 также видно, что размер серосодержащих ионов (SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$) влияет на селективность соответствующих ИСЭ ($\lg K^{Pot}(i, Cl^-)$ и $\lg K^{Pot}(i, NO_3^-)$) в зависимости от стерической доступности ЧАС [3−А, с. 174−178; 35–А].

ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

уменьшение ПО (порядок)

ионоселективный электрод									
S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SeO_4^{2-}	SeO_3^{2-}	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}
1,7	1,0	1,3	0,8	1,3	1,5	1,7	0,8	1,3	0,7

а

ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

уменьшение ПО (порядок)

ионоселективный электрод									
S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SeO_4^{2-}	SeO_3^{2-}	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}
0,95	0,6	0,5	0,3	0,7	0,6	0,6	0,5	0,4	0,2

б

а – при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ; б – при переходе от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 5.20. Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей на предел обнаружения для электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам

ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

уменьшение $lgK^{Pot}(i, Cl^-)$ и $lgK^{Pot}(i, NO_3^-)$ (порядок)

$lgK^{Pot}(i, Cl^-)$	Основной ион (i) и соответствующий электрод					
	CO_3^{2-}	SeO_4^{2-}	SeO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}
	0,8	1,5	0,8	1,3	0,8	0,45
$lgK^{Pot}(i, NO_3^-)$	1,8	2,25	1,4	2,1	1,9	1,55

а

ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

уменьшение $lgK^{Pot}(i, Cl^-)$ и $lgK^{Pot}(i, NO_3^-)$ на 0,4-1,2 порядка

б

а – при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ; б – при переходе от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 5.21. Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей на значения $lgK^{Pot}(i, Cl^-)$ и $lgK^{Pot}(i, NO_3^-)$ для карбонат-, селенат-, селенит-, гидрофосфат-, молибдат-, вольфрамат-селективных электродов

ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

уменьшение $lgK^{Pot}(i, Cl^-)$ и $lgK^{Pot}(i, NO_3^-)$ (порядок)

$lgK^{Pot}(i, Cl^-)$	Основной ион (i) и соответствующий электрод			
	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$
	1,7	0,3	1,0	1,05
$lgK^{Pot}(i, NO_3^-)$	2,3	1,9	2,1	1,6

а

ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

уменьшение $lgK^{Pot}(i, Cl^-)$ и $lgK^{Pot}(i, NO_3^-)$ на 0,2-1,3 порядка

б

а – при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ; б – при переходе от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 5.22. Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей и размера серосодержащих ионов на значения $lgK^{Pot}(i, Cl^-)$ и $lgK^{Pot}(i, NO_3^-)$ соответствующих электродов

Величина эффекта уменьшения ПО и улучшения селективности зависит от размера двухзарядного аниона и уменьшается в ряду S^{2-} – SO_3^{2-} ≈ SO_4^{2-} – $S_2O_3^{2-}$. Максимальные эффекты достигаются для сульфид-иона, имеющего наименьший размер (табл. 4.14, глава 4). Однако даже для ионов S^{2-} эффект уменьшения, главным образом, значений $lgK^{Pot}(S^{2-}, Cl^-)$ и $lgK^{Pot}(S^{2-}, NO_3^-)$ заметно нивелирован по сравнению с ИСЭ, не содержащими НП в составе мембран (табл. 4.15, глава 4).

Таблица 5.24. Сравнительная характеристика значений $lgK^{Pot}(i, j)$ для сульфат-, сульфит-, сульфид-, тиосульфат-селективных электродов

ЧАС	$lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$		$lgK^{Pot}(S_2O_3^{2-}, j)$		$lgK^{Pot}(SO_3^{2-}, j)$		$lgK^{Pot}(S^{2-}, j)$	
	Cl^-	NO_3^-	Cl^-	NO_3^-	Cl^-	NO_3^-	Cl^-	NO_3^-
ТОД	–	–	–	–	–	–	0,10±0,02	1,4±0,1
ТНОДА	-0,8±0,1	2,1±0,1	-0,20±0,02	2,1±0,1	-0,20±0,03	4,7±0,1	0,10±0,02	1,4±0,1
ТБ	-0,9±0,1	1,9±0,1	-0,20±0,02	2,0±0,1	–	–	0,0±0,01	1,2±0,1
ТЭ	-1,0±0,1	1,6±0,1	-0,40±0,05	1,5±0,1	–	–	-0,35±0,05	0,7±0,1
ТМ	-1,3±0,1	0,6±0,1	-0,7±0,1	1,1±0,1	-0,30±0,05	3,6±0,1	-0,65±0,05	0,40±0,05
ДЦФБТМ	-1,5±0,1	0,40±0,05	-0,95±0,15	0,9±0,1	-0,40±0,05	3,1±0,1	-0,9±0,1	0,10±0,02
$(оксиэтил)_2$ТМ	-1,7±0,1	0,20±0,03	–	–	-0,50±0,05	2,8±0,1	-1,2±0,1	-0,35±0,05
$(оксиэтил)_3$ТМ	-1,7±0,1	0,10±0,02	–	–	–	–	-1,55±0,15	-0,75±0,05
$(оксиэтил)_4$ТМ	-1,8±0,1	0,0±0,01	-1,25±0,15	0,5±0,1	–	–	-1,6±0,1	-0,9±0,1

Для тетратионат-селективных электродов обнаружена обратная зависимость, т.е. по мере ухудшения стерической доступности (от (оксиэтил)$_4$ТМ к ТОД) наблюдается некоторое улучшение аналитических характеристик, что связано с большим размером тетратионат-иона (табл. 4.14, глава 4) [3−А, с. 174−178; 35–А].

Сопоставив данные табл. 4.14 (глава 4) и 5.25, видно, что введение НП не приводит к улучшению аналитических характеристик для тетратионат-селективных электродов. Особенно в присутствии мешающих сульфат-ионов наблюдается их ухудшение, что можно объяснить достаточно сильной сольватацией сульфат-ионов ГЭ *п*-ТФАБК по сравнению с тетратионат-ионами. В присутствии мешающих хлорид- или нитрат-ионов влияние НП проявляется весьма незначительно: значения $\lg K^{Pot}(S_4O_6^{2-}, Cl^-)$ и $\lg K^{Pot}(S_4O_6^{2-}, NO_3^-)$ уменьшаются на 0,1–0,55 порядка [3−А, с. 174−178; 35–А]. Сольватация тетратионат-ионов практически не протекает, видимо, из-за большого размера этого иона и делокализованной плотности заряда на его поверхности [3−А, с. 174−178; 35–А].

Таблица 5.25. Аналитические характеристики тетратионат-селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей[1]

ЧАС	ПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{Pot}(S_4O_6^{2-}, j)$		
			SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ТОД	$5\cdot10^{-6}$	23,1±0,3	1,3±0,1	3,1±0,2	6,2±0,2
ТНОДА	$1,5\cdot10^{-6}$	22,7±0,3	1,6±0,1	3,4±0,2	6,45±0,3
ТБ	$1\cdot10^{-5}$	22,3±0,3	1,7±0,1	3,4±0,2	6,5±0,2
ТЭ	$9\cdot10^{-5}$	21,9±0,3	2,0±0,1	3,7±0,2	6,8±0,2
ТМ	$2\cdot10^{-4}$	22,6±0,4	2,0±0,1	3,7±0,2	6,9±0,2
ДЦФБТМ	$2,5\cdot10^{-4}$	25,5±0,4	2,1±0,1	3,8±0,2	7,0±0,2
(оксиэтил)$_2$ТМ	$3\cdot10^{-4}$	25,4±0,5	2,2±0,2	3,8±0,1	7,0±0,2
(оксиэтил)$_3$ТМ	$3\cdot10^{-4}$	23,4±0,3	2,3±0,2	3,8±0,1	7,1±0,2
(оксиэтил)$_4$ТМ	$4\cdot10^{-4}$	23,0±0,3	2,35±0,2	3,9±0,2	7,2±0,2

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 8–10% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 4 электродов.

Если сравнить данные табл. 4.14 (глава 4) и табл. 5.26, то видно, что введение

нейтрального переносчика приводит к существенному улучшению, прежде всего селективности, для сульфид-селективных электродов.

Улучшение селективности указывает на то, что протекает сольватация не только кислородсодержащих ионов (таких как сульфат-, молибдат-, вольфрамат-, гидрофосфат-, селенат-, селенит-, сульфит- и др.), но и бескислородных. Вероятнее предположить ковалентный механизм сольватации анионов.

Таблица 5.26. Логарифмы коэффициентов селективности для сульфид-селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей[1]

ЧАС	$\lg K^{Pot}(S^{2-}, j)$		
	Cl^-	Br^-	NO_3^-
ТОД	0,10±0,05	2,0±0,5	1,4±0,2
ТНОДА	0,10±0,05	2,0±0,4	1,4±0,2
ТБ	0,0	1,9±0,3	1,2±0,2
ТЭ	-0,35±0,05	1,0±0,3	0,7±0,1
ТМ	-0,65±0,15	0,5±0,2	0,4±0,1
ДЦФБТМ	-0,9±0,2	0,10±0,05	0,10±0,05
(оксиэтил)$_2$ТМ	-1,2±0,3	-0,40±0,05	-0,30±0,05
(оксиэтил)$_3$ТМ	-1,55±0,3	-0,75±0,25	-0,75±0,15
(оксиэтил)$_4$ТМ	-1,6±0,4	-0,8±0,3	-0,9±0,2

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 10–12% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 6 электродов.

Таким образом, на примере сульфид-ионов показано, что протекает сольватация не только кислородсодержащих неорганических анионов, но и бескислородных. Кроме того, показана зависимость аналитических характеристик ИСЭ, содержащих в составе мембран ГЭ *п*-ТФАБК и обратимых к ряду серосодержащих анионов, от их размера: наибольший эффект уменьшения ПО и коэффициентов селективности достигается для наименьшего из изученных анионов – сульфид-иона, наименьший эффект – для тиосульфат-иона.

Ранее [248] не рассматривали вопрос сольватации бескислородных анионов и считали, что эффект усиления анионообменной экстракции при введении

трифторацетилпроизводных в фазу ЧАС наблюдается не для всех кислородсодержащих анионов, а лишь для тех, отрицательный заряд которых сосредоточен на атомах кислорода. Последнее наблюдается для карбонат-, сульфат- и карбоксилат-ионов, центральные атомы которых (C или S) имеют более низкую электроотрицательность, чем атом кислорода. Для нитрат-иона заметного эффекта не наблюдается, поскольку различие в электроотрицательностях атомов азота и кислорода невелико.

Объяснение влияния стерической доступности обменного центра ЧАС на селективность электродов в присутствии в мембранах нейтрального переносчика. Теория Фуосса предполагает образование контактных ионных пар, когда между ионами отсутствуют молекулы растворителя, тогда как сольватация анионов – обратный процесс. Однако эффекты улучшения селективности и уменьшения ПО по мере увеличения стерической доступности обменного центра ЧАС сохраняются. Заряд образовавшегося сольвата равен минус 2, как и самого аниона, поэтому его электростатическое притяжение с первым катионом $ЧАС^+$ должно быть таким же, как и в отсутствие ГЭ *п*-ТФАБК.

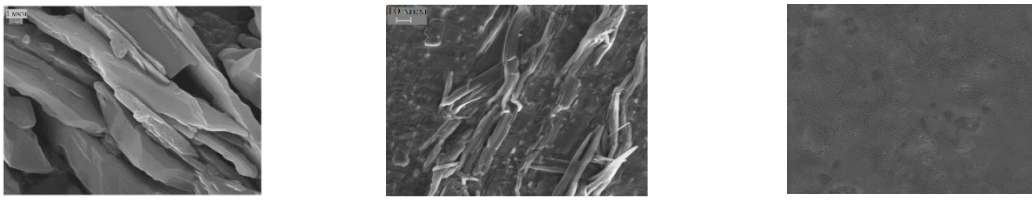
Подход же второго катиона $ЧАС^+$ к ассоциату $ЧАС^+…(An^{2-})_{solv}$ будет более эффективным для максимально стерически доступных ЧАС, таких как ДЦФБТМ или (оксиэтил)$_n$ТМ, у которых ароматический фрагмент и обменный центр отдалены.

5.10 Время жизни электродов, содержащих нейтральный переносчик – гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты

Было замечено, что ИСЭ, мембраны которых содержат ТФАФ и его производные, в частности, ГЭ *п*-ТФАБК имеют малое время жизни (сульфат-, селенат-селективные электроды – 2–3 недели; молибдат-, вольфрамат-селективные электроды – 10 дней), тогда как такие же ИСЭ, но не содержащие НП сохраняют практически постоянными свои аналитические характеристики в течение нескольких месяцев. Для ИСЭ, работающих в щелочной среде, происходит постепенное растворение ГЭ *п*-ТФАБК.

Было обнаружено, что на поверхности мембран ИСЭ, которые функционируют

в кислой среде (сульфат-, селенат-селективные электроды) образуются белые кристаллы гидратной (*гем*-диольной) формы ГЭ *п*-ТФАБК (рис. 5.23, б). Для сравнения на рис. 5.23 (а) представлена фотография кристаллов *гем*-диольной формы ГЭ *п*-ТФАБК. На поверхности мембран сульфат-селективных электродов после 3 недель эксплуатации (рис. 5.23, в), не содержащих в составе мембран ГЭ *п*-ТФАБК, не наблюдается кристаллов вещества. Кроме того, даже при хранении мембран, содержащих ГЭ *п*-ТФАБК, наблюдается его экссудация («выпотевание»).



а б в

Рис. 5.23. Электронные микрофотографии: а – кристаллов гептилового эфира *п*-трифторацетилбензойной кислоты (увеличение в 10000 раз); б – мембрана сульфат-селективного электрода, содержащая нейтральный переносчик, после 3 недель эксплуатации (увеличение в 1000 раз); в – мембрана сульфат-селективного электрода без нейтрального переносчика после 3 недель эксплуатации (увеличение в 1000 раз)

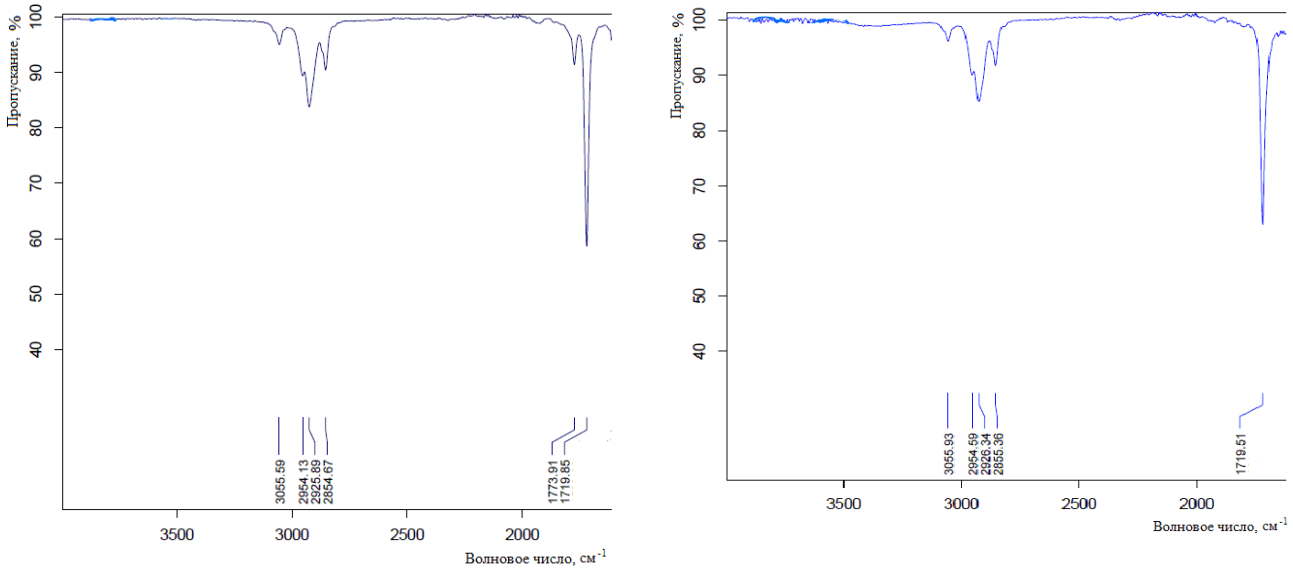
Образование гидратной формы ГЭ *п*-ТФАБК коррелирует с ухудшением аналитических характеристик сульфат-селективных электродов. Это обстоятельство стало предпосылкой для изучения механизма взаимодействия ГЭ *п*-ТФАБК с кислородсодержащими (на примере сульфат-ионов) и бескислородными анионами (на примере сульфид-ионов) [3–А, с. 132, 134−136; 11–А, 12–А].

5.10.1 ИК-спектроскопическое исследование мембран, содержащих гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты или его гидратную форму

Отнесение основных полос поглощения проводили согласно рекомендациям, изложенным в [270, с. 252; 285, с. 76−78; 296, с. 69−75; 297, с. 287−291]. Как сообщалось в разделе 5.1 в ИК-спектрах ГЭ *п*-ТФАБК и его гидрата наблюдается отличие: в спектре гидрата появляется высокоинтенсивная полоса 1689 $см^{-1}$, относящаяся к сложноэфирной группе, и существенно уменьшается интенсивность полосы 1720 $см^{-1}$, относящейся к ν(C=O) карбонильной группы. Полосы 3386 и 3323

$см^{-1}$ относятся к ν(OH) [3–А, с. 144−147; 11–А, 12–А, 37–А]. Исходя из данных ЯМР ^1H спектрометрии (глава 2, пункт 2.10), гидрат ГЭ *п*-ТФАБК, наряду с сигналами основного вещества, содержит сигналы негидратированного ГЭ *п*-ТФАБК в соотношении примерно 4:1, что указывает на равновесие между гидратной и негидратной формами в растворе $CDCl_3$.

На рис. 5.24 (а) представлен ИК-спектр мембраны на основе ТМ, пластифицированной 1-бромнафталином, и добавки гидрата ГЭ *п*-ТФАБК; на рис.5.24, б – спектр мембраны аналогичного состава, содержащей в качестве добавки исходный ГЭ *п*-ТФАБК.

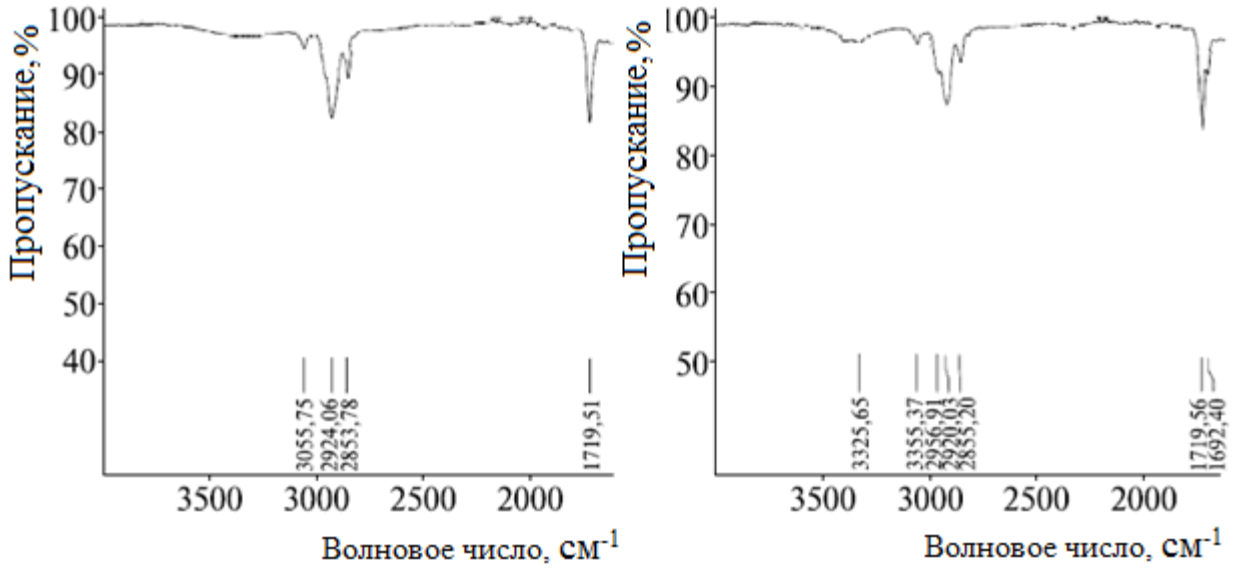


а б

Рис. 5.24. ИК-спектры мембран на основе триметильной четвертичной аммониевой соли (пластификатор – 1-бромнафталин) с добавкой гидрата ГЭ *п*-ТФАБК (а) и исходного ГЭ *п*-ТФАБК (б)

Оба спектра идентичны, что указывает на дегидратацию гидрата ГЭ *п*-ТФАБК при приготовлении мембранной композиции, вызванную смещением равновесия гидрат – кетон за счет постепенного испарения воды вместе с тетрагидрофураном.

На рис. 5.25 (а) представлен спектр мембраны сульфат-селективного электрода (состав: ТМ, 1-БН, ГЭ *п*-ТФАБК) после 2 недель эксплуатации, на рис. 5.25 (б) – после 3 недель эксплуатации. Видно, что после 3 недель эксплуатации в спектре появляется полоса 1692 $см^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям сложноэфирной группы.



а б

Рис. 5.25. ИК-спектры мембран сульфат-селективных электродов после 2 недель (а) и после 3 недель эксплуатации (б)

5.10.2 Исследование времени жизни сульфат-, сульфид-, гидрофосфат-селективных электродов

В табл. 5.27–5.30 представлены данные по изменению аналитических характеристик SO_4^{2-}-селективного электрода (состав мембраны: (оксиэтил)$_3$ТМ 5 масс.%, 1-БН или ДБФ 42 масс.%, ГЭ *п*-ТФАБК 20 масс.%), HPO_4^{2-}-селективного электрода (состав мембраны: (оксиэтил)$_3$ТМ 5 масс.%, *о*-НФДЭ 42 масс.%, ГЭ *п*-ТФАБК 20 масс.%), сульфид-селективного электрода (состав мембраны: (оксиэтил)$_3$ТМ 5 масс.%, 1-БН 42 масс.%, ГЭ *п*-ТФАБК 20 масс.%) в зависимости от времени эксплуатации (электроды эксплуатировались ежедневно по 6-8 часов).

Из табл. 5.27–5.30 видно, что все ИСЭ первоначально имеют достаточно высокие аналитические характеристики, которые сохраняются непродолжительное время. После двух недель эксплуатации SO_4^{2-}-селективных электродов их характеристики заметно ухудшаются, что может быть связано с образованием *гем*-диольной формы ГЭ *п*-ТФАБК и уменьшением концентрации его карбонильной формы до значений сопоставимых с концентрацией ЧАС. При содержании НП в количестве, преобладающем над содержанием $(ЧАС^+)_2SO_4^{2-}$, в системе будет накапливаться

достаточное количество комплексов SO_4^{2-} с ГЭ *п*-ТФАБК и будет проявляться высокая селективность к потенциалопределяющим ионам [248].

В табл. 5.31 представлены данные для SO_4^{2-}-селективных электродов, в мембраны которых изначально введен гидрат ГЭ *п*-ТФАБК (20 масс.%). Сопоставив данные табл. 5.8 и 5.31, можно заметить, что значения $\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$, $\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, NO_3^-)$ и ПО для SO_4^{2-}-селективных электродов, в состав мембран которых входит как ГЭ *п*-ТФАБК, так и его гидрат, имеют близкие или совпадающие значения. Малое время жизни сульфид- и гидрофосфат-селективных электродов обусловлено растворением ГЭ *п*-ТФАБК в щелочной среде. Очевидно, что сольватация сульфат-ионов (а также карбонат-, селенат-, молибдат и др.) происходит за счет взаимодействия с карбонильным углеродом ГЭ *п*-ТФАБК, т.к. постепенный переход НП в гидратную форму в составе мембраны коррелирует с ухудшением электродных характеристик соответствующих электродов. Если бы сольватация сульфат-ионов происходила за счет гидроксильных групп гидратной формы ГЭ *п*-ТФАБК, то во времени происходило бы улучшение аналитических характеристик электродов. Сольватация по смешанному механизму исключается в принципе, т.к. в этом случае характеристики ИСЭ должны оставаться примерно на одинаковом уровне [3–А, с. 134−136].

Таблица 5.27. Изменение аналитических характеристик для сульфат-селективного электрода в зависимости от времени эксплуатации (пластификатор – 1-бромнафталин)

Характеристика	Сутки					
	1	5	10	15	20	25
ПО, моль/л	$6{,}3\cdot10^{-7}$	$6{,}5\cdot10^{-7}$	$6{,}5\cdot10^{-7}$	$7{,}0\cdot10^{-7}$	$1{,}0\cdot10^{-6}$	$2{,}0\cdot10^{-6}$
Наклон, мВ/декада	27,5±0,3	27,5±0,3	27,5±0,3	27,0±0,3	26,5±0,5	26,0±0,6
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$	-2,2±0,2	-2,2±0,2	-2,2±0,2	-2,1±0,2	-1,8±0,2	-1,3±0,2
Дрейф, мВ/ч, $C(SO_4^{2-})=1\cdot10^{-3}$ моль/л	0,3	0,4	0,4	0,8	2,9	7,0
Время отклика, с, $C(SO_4^{2-})=1\cdot10^{-3}-1\cdot10^{-4}$ моль/л	30	30	35	65	240	380
Воспроизводимость, мВ, $C(SO_4^{2-})=1\cdot10^{-3}$ моль/л	0,3	0,3	0,4	0,8	3,5	7,2

Таблица 5.28. Изменение аналитических характеристик для сульфат-селективного электрода в зависимости от времени эксплуатации (пластификатор – дибутилфталат)

Характеристика	Сутки						
	1	5	10	15	20	25	30
ПО, моль/л	$7{,}7\cdot10^{-7}$	$7{,}9\cdot10^{-7}$	$8{,}1\cdot10^{-7}$	$8{,}6\cdot10^{-7}$	$9{,}4\cdot10^{-7}$	$1{,}6\cdot10^{-6}$	$3{,}0\cdot10^{-6}$
Наклон, мВ/декада	28,3±0,2	28,3±0,2	27,7±0,2	27,7±0,2	27,3±0,2	27,3±0,2	26,3±0,2
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$	-1,7±0,2	-1,7±0,2	-1,7±0,2	-1,5±0,1	-1,1±0,1	-0,6±0,1	-0,10±0,05
Дрейф, мВ/ч $C(SO_4^{2-})=1\cdot10^{-3}$ моль/л	0,4	0,4	0,4	0,7	1,9	7,7	12,6
Время отклика, с $C(SO_4^{2-})=1\cdot10^{-3}-1\cdot10^{-4}$ моль/л	40	55	90	180	280	400	630
Воспроизводимость, мВ $C(SO_4^{2-})=1\cdot10^{-3}$ моль/л	0,4	0,5	0,6	2,0	5,5	8,8	14,7

Таблица 5.29. Изменение аналитических характеристик гидрофосфат-селективного электрода в зависимости от времени эксплуатации

Характеристика	Сутки					
	1	5	7	10	13	15
ПО, моль/л	$7{,}1\cdot10^{-7}$	$7{,}5\cdot10^{-7}$	$7{,}7\cdot10^{-7}$	$9{,}5\cdot10^{-7}$	$2{,}0\cdot10^{-6}$	$3{,}5\cdot10^{-6}$
Наклон, мВ/декада	27,3±0,1	27,3±0,1	26,9±0,2	26,0±0,2	26,0±0,3	26,0±0,3
$\lg K^{Pot}(HPO_4^{2-}, Cl^-)$	-2,4±0,1	-2,4±0,1	-2,3±0,1	-2,1±0,1	-1,8±0,1	-1,5±0,1
Дрейф, мВ/ч, $C(HPO_4^{2-})=1\cdot10^{-3}$ моль/л	1,3	1,3	1,5	1,9	3,0	4,8
Время отклика, с, $C(HPO_4^{2-})=1\cdot10^{-3}$–$1\cdot10^{-4}$ моль/л	35	35	35	80	120	160
Воспроизводимость, мВ, $C(HPO_4^{2-})=1\cdot10^{-3}$ моль/л	0,7	0,8	0,8	1,2	2,4	4,8

Таблица 5.30. Изменение аналитических характеристик сульфид-селективных электродов в зависимости от времени эксплуатации

Характеристика	Сутки					
	1	2	3	4	5	6
ПО, моль/л	$5{,}0\cdot10^{-7}$	$5{,}0\cdot10^{-7}$	$6{,}0\cdot10^{-7}$	$7{,}3\cdot10^{-7}$	$1{,}0\cdot10^{-6}$	$3{,}0\cdot10^{-6}$
Наклон, мВ/декада	27,1±0,3	27,1±0,3	26,8±0,4	26,5±0,5	26,0±0,5	26,0±0,5
$\lg K^{Pot}(S^{2-}, Cl^-)$	-1,25±0,10	-1,25±0,10	-1,1±0,1	-1,0±0,1	-0,8±0,1	-0,6±0,1
Дрейф, мВ/ч $C(S^{2-})=1\cdot10^{-3}$ моль/л	1,8	1,8	2,3	2,8	3,5	6,7
Время отклика, с $C(S^{2-})=1\cdot10^{-3}$–$1\cdot10^{-4}$ моль/л	40	40	60	75	100	220
Воспроизводимость, мВ $C(S^{2-})=1\cdot10^{-3}$ моль/л	0,8	0,8	1,0	1,4	5,5	9,7

Таблица 5.31. Коэффициенты селективности и пределы обнаружения для сульфат-селективного электрода

ЧАС	ПО, моль/л		$lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$		$lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, NO_3^-)$	
	ДБФ	1-БН	ДБФ	1-БН	ДБФ	1-БН
ТМ	$2{,}8\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-6}$	-1,5±0,2	-1,9±0,2	0,5±0,1	0,0
ДЦФБТМ	$2{,}0\cdot10^{-6}$	$9{,}0\cdot10^{-7}$	-1,8±0,2	-2,2±0,3	0,30±0,05	-0,10±0,05
$(оксиэтил)_2$ТМ	$1{,}0\cdot10^{-6}$	$6{,}8\cdot10^{-7}$	-2,0±0,2	-2,5±0,3	0,15±0,05	-0,30±0,1

5.11 Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики ионоселективных электродов

В подразделах 5.2.2, 5.3.3 и разделах 5.4–5.6 подробно приведены результаты экспериментов по влиянию пластификатора на аналитические характеристики сульфат-, селенат-, селенит-, карбонат-, гидрофосфат-селективных электродов. В данном разделе предложено объяснение влияния природы пластификатора на аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам. Как указывалось выше [72, 81, 87, 88, 84, 89], природа пластификатора (растворителя) мембран ИСЭ оказывает большое влияние на аналитические характеристики электродов, прежде всего на селективность и предел обнаружения. Это связано с тем, что селективность ИСЭ определяется разницей свободных энергий ионов, находящихся в водной и органической фазах (в мембранах ИСЭ основным по содержанию компонентом является пластификатор), а также с полярностью пластификатора (модель Борна).

Считается, что чем выше диэлектрическая проницаемость ε растворителя, тем предпочтительнее его использование в мембранах ИСЭ, обратимых к двухзарядным ионам; в-третьих, со способностью образовывать ионные пары (комплексы) между ионом и растворителем, влияющей на наклон электродной функции. Константа образования комплекса ион-ионофор (теория Борна) k_{IL} описывается уравнением [28]:

$$\lg k_{IL} \approx \frac{z_{IL}^2}{r_{IL}}\left(\frac{1}{78{,}5} - \frac{1}{\varepsilon}\right), \qquad (5.1)$$

где z_{IL} – заряд ион-ионофорного комплекса; r_{IL} – эффективный радиус ион-ионофорного комплекса; $\varepsilon(H_2O)$=78,5.

Исходя из уравнения (5.1) уменьшение ε снижает сродство анионов к фазе мембраны, что особенно сильно проявляется для двухзарядных анионов. Однако модель Борна не является универсальной. Влияние природы пластификатора учитывается также в уравнении Фуосса (глава 1, уравнение 1.12), согласно которому чем ниже ε, тем выше константа ионной ассоциации k_{ass} и,

следовательно, выше аналитические характеристики ИСЭ [33−35, 38, 220].

В растворителях с умеренной и низкой ε (ДБФ, ε=6,44; ДДФ, ε=4,4; БЭГС, ε=6; 1-БН, ε=4,83 [298, 299, с. 20, 21]) определяющий вклад в величину k_{ass} вносит второе слагаемое уравнения 1.12 (глава 1). В работах [22, 25, 26] приведены некоторые результаты исследований по влиянию природы пластификатора на характеристики электродов, обратимых к ионам CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, SO_3^{2-}, HPO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, однако эти данные не носят систематического характера. В табл. 5.32 в обобщенной форме представлены результаты эксперимента по изучению аналитических характеристик электродов на основе оптимальных пластификаторов. Карбонат-, сульфат-, селенат-, селенит-, гидрофосфат-селективные электроды изготовлены на основе (оксиэтил)$_n$ТМ (n=2–4).

Таблица 5.32. Аналитические характеристики электродов на основе оптимальных пластификаторов

Основной ион (i)	Пластификатор мембран	ПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{Pot}(i, j)$		
				Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}
CO_3^{2-}	*о*-НФДЭ	$2\cdot10^{-9}$	32,3±0,5	-4,3±0,3	-3,1±0,2	-3,8±0,2
HPO_4^{2-}	*о*-НФДЭ	$5\cdot10^{-7}$	27,3±0,3	-2,6±0,2	−	-1,1±0,1
SO_4^{2-}	1-БН	$7\cdot10^{-7}$	28,3±0,3	-2,2±0,2	-1,8±0,2	−
SeO_4^{2-}	1-БН	$1\cdot10^{-6}$	26,0±0,2	-2,7±0,2	-2,3±0,2	-1,0±0,1
SeO_3^{2-}	1-БН	$2\cdot10^{-7}$	28,0±0,3	-2,1±0,2	-1,6±0,1	-0,95±0,10

[1] $S_{r\ пот}$ при определении $-\lg K^{Pot}$ составляет 5–12% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 2-4 электродов.

Так, составлен ряд пластификаторов, в котором происходит ухудшение аналитических характеристик карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов: *о*-НФДЭ−ДБФ≈ДДФ≈БЭГС−1-БН. Замена 1-БН на *о*-НФДЭ позволяет уменьшить ПО, например, для карбонат-селективного электрода на 0,6 порядка, для гидрофосфат-селективного электрода на 1 порядок; значения $\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, j)$ уменьшаются на 0,1−0,9 порядка, значения $\lg K^{Pot}(HPO_4^{2-}, j)$ – на 0,6−1,25 порядка в зависимости от мешающего иона [40–А, 58–А].

Для сульфат-, селенат-, селенит-селективных электродов происходит улучшение селективности и уменьшение ПО в ряду: *о*-НФДЭ−ДБФ≈ДДФ≈БЭГС−

1-БН. Замена *о*-НФДЭ на 1-БН приводит к уменьшению $\lg K^{Pot}(i, j)$ для этих ИСЭ на 0,2−1,0 порядка в зависимости от мешающего иона, пределов обнаружения – на 0,2–0,65 порядка [3–А, с. 125, 126, 131, 148, 149, 156, 158–161; 34–А, 37–А, 38–А, 41–А, 42–А, 44–А, 45–А, 65–А].

Таким образом, для большого числа ИСЭ, обратимых к гидрофильным неорганическим ионам, оптимизирован состав мембран по пластификатору. Применение в качестве пластификаторов мембран 1-БН согласуется с теорией Фуосса, применение же в качестве пластификатора *о*-НФДЭ – с теорией Борна, т.е. обе теории не являются универсальными, а, видимо, взаимодополняющими.

5.12 Ионоселективные электроды на основе поливинилхлорида, модифицированного *п*-трифторацетилбензоатными фрагментами

Пленочные ионоселективные электроды на основе высших ЧАС, содержащие в составе мембран ГЭ *п*-ТФАБК, имеют довольно малое время жизни (от 2–3 дней до 2–3 недель). Малые сроки эксплуатации можно объяснить либо постепенной гидратацией ГЭ *п*-ТФАБК и миграцией образовавшегося гидрофильного гидрата ГЭ *п*-ТФАБК на поверхность мембраны с последующей его кристаллизацией – для ИСЭ, работающих в кислой среде, либо ионизацией образовавшегося гидрата по кислотному типу и его постепенным растворением – для ИСЭ, работающих в щелочной среде, как показано на рис. 5.26.

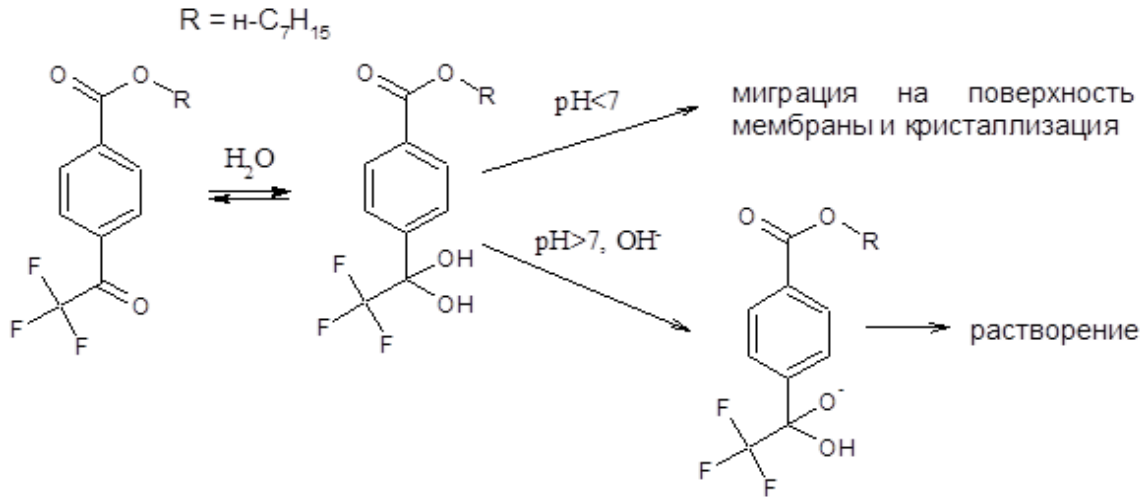


Рис. 5.26. Процессы, протекающие при эксплуатации электродов, содержащих гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты, в кислой и щелочной средах

Процессы, представленные на рис. 5.26, приводят к уменьшению концентрации карбонильной формы ГЭ *п*-ТФАБК до значений, сопоставимых с концентрацией ЧАС, что вызывает заметное ухудшение аналитических характеристик ИСЭ, поскольку, как указывалось выше, для достижения высокой селективности к потенциалопределяющим ионам содержание добавки в мембране должно быть больше содержания $(ЧАС^{+})_2An^{2-}$, чтобы в системе могло образоваться достаточное количество комплексов An^{2-} с ГЭ *п*-ТФАБК. Кроме того, при хранении мембран, содержащих ГЭ *п*-ТФАБК, наблюдается экссудация сольватирующей добавки. Поэтому для увеличения времени жизни электродов основной задачей является предотвращение или замедление названных процессов [3–А, с. 132–136].

Одним из возможных решений этой задачи является применение иммобилизованного на полимерной матрице ионофора – *п*-трифторацетилбензоатного фрагмента (ТФАБ), синтез которого описан в работе [3–А, с. 194, 195; 68–А, 69–А, Приложение Г].

В разделе 5.13.2 приводятся результаты применения нового электродного материала – ТФАБ-ПВХ для изготовления ИСЭ, обратимых к ионам S^{2-}, SO_4^{2-} и HPO_4^{2-}. Это позволило предотвратить негативные изменения, связанные с поведением ГЭ *п*-ТФАБК в мембранах и, как следствие, существенно увеличить время жизни ИСЭ, поскольку иммобилизация ионофоров на полимерной матрице является одним из путей его увеличения [28, 29].

5.12.1 ИК-спектрометрическое исследование модифицированного поливинилхлорида и мембран на его основе

На рис. 5.27 представлен ИК-спектр синтезированного ТФАБ-ПВХ. Высокоинтенсивная полоса при 1689 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям карбоксильной группы (ν(COO)). Карбонильная группа трифторацетильной группировки в ТФАБ-ПВХ находится в гидратной форме. Полосы при 3180, 3103 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям ОН-групп гидратной формы трифторацетилбензоатных фрагментов, привитых к ПВХ.

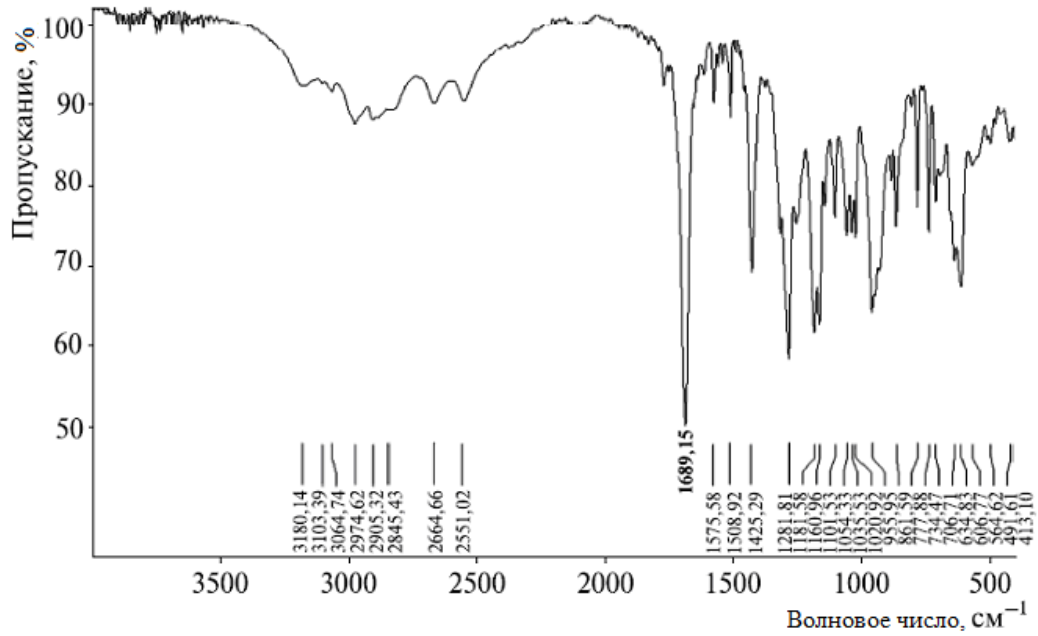


Рис. 5.27. ИК-спектр поливинилхлорида, модифицированного *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами

На рис. 5.28 представлен ИК-спектр мембраны на основе ТФАБ-ПВХ.

Из рис. 5.28 видно, что в спектре присутствует только полоса 1720 см$^{-1}$, относящаяся к ν(C=O) как карбонильной группы трифторацетилбензоатных фрагментов, так и карбоксильной группы. Дегидратация исходного ТФАБ-ПВХ протекает за счет испарения ТГФ в процессе изготовления мембран ИСЭ [3–А, с. 179– 185; 12–А, 67–А, 68–А].

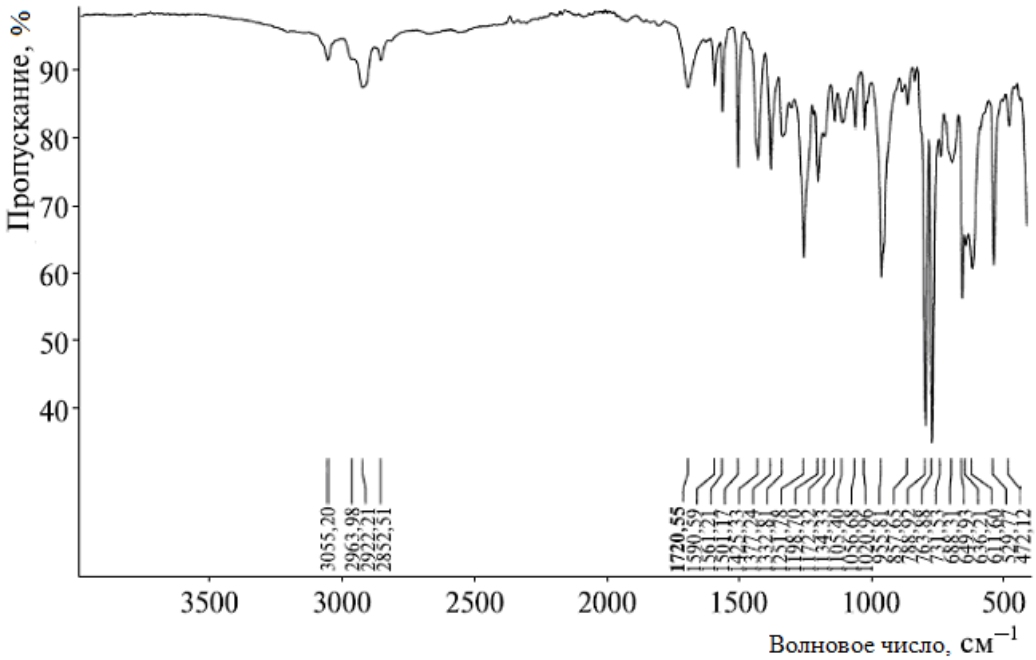
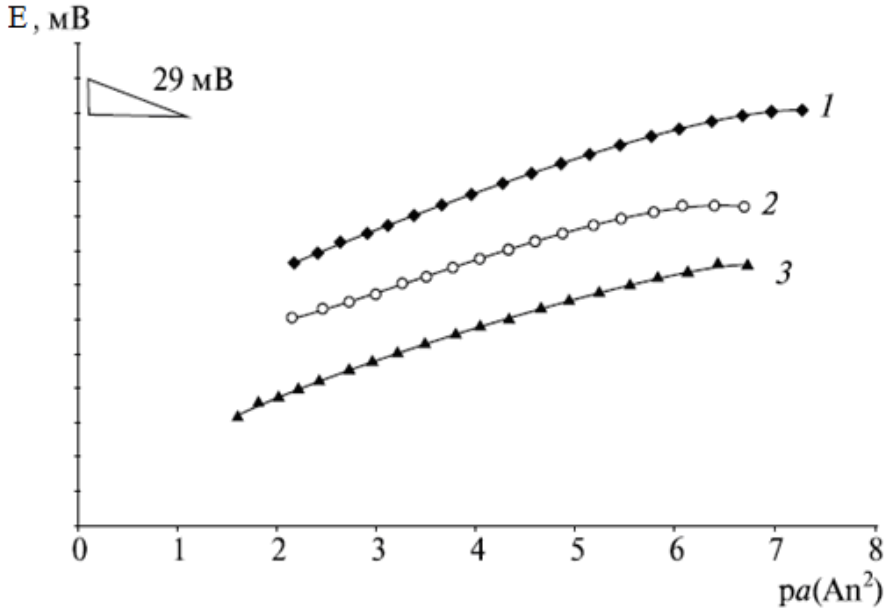


Рис. 5.28. ИК спектр мембраны на основе поливинилхлорида, модифицированного *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами (пластификатор – 1-бромнафталин)

5.12.2 Аналитические характеристики ионоселективных электродов на основе модифицированного поливинилхлорида

Мембраны ИСЭ на основе ТФАБ-ПВХ (серия А) содержали следующие компоненты: ТФАБ-ПВХ – 50 масс.%, ионообменник (ЧАС) − 5 или 2 масс.%, пластификатор − остальное. В качестве ионообменника использовали (оксиэтил)$_3$ТМ; в качестве пластификаторов мембран – 1-БН или *о*-НФДЭ. Мембраны ИСЭ на основе ПВХ содержали следующие компоненты: ПВХ – 33% масс., ионообменник (ЧАС) − 5 масс.%, ГЭ *п*-ТФАБК – 0 масс.% (серия С) или 20 масс.% (серия В), пластификатор − остальное.

На рис. 5.29 представлены электродные функции сульфат-, гидрофосфат-, сульфид-селективных электродов на основе ТФАБ-ПВХ, 50 масс.% (ЧАС − оксиэтил)$_3$ТМ (5 масс.%)). В табл. 5.33 представлены выборочные аналитические характеристики для сульфат-селективного электрода, в табл. 5.34 – для гидрофосфат-селективного электрода, в табл. 5.35 – для сульфид-селективного электрода на основе ТФАБ-ПВХ в виде сравнения с результатами, полученными для ИСЭ, изготовленными на основе ПВХ с добавлением ГЭ *п*-ТФАБК или без него (20 масс.%).



1 – гидрофосфат-селективный электрод (пластификатор – *о*-НФДЭ); 2 – сульфат-селективный электрод (пластификатор – 1-БН); 3 – сульфид-селективный электрод (пластификатор – 1-БН)
Рис. 5.29. Электродные функции электродов на основе поливинилхлорида, модифицированного *п*-трифторацетилбензоатными фрагментами

Таблица 5.33. Сравнение характеристик сульфат-селективных электродов

Характеристика	Серия ИСЭ[1]	Состав ИСЭ[2]	
		(оксиэтил)$_3$ТМ 5 масс.%, 1-БН	(оксиэтил)$_3$ТМ 2 масс.%, 1-БН
ПО, моль/л	A	$1{,}0\cdot10^{-6}$	$7{,}9\cdot10^{-7}$
	B	$7{,}0\cdot10^{-7}$	$6{,}3\cdot10^{-7}$
	C	$1{,}3\cdot10^{-6}$	–
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$	A	-1,4	-1,7
	B	-2,1	-2,25
	C	0,2	–
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Br^-)$	A	-0,95	-1,25
	B	-1,8	-1,9
	C	1,0	–
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, NO_3^-)$	A	0,3	0,2
	B	-0,3	-0,45
	C	1,2	–
Наклон, мВ/декада	A	25,7	26,5
	B	26,5	27,2
	C	28,1	–
Время жизни, день	A	70	
	B	20	
	C	80	

[1] Серия А – это ИСЭ на основе ТФАБ-ПВХ. Серия В – это ИСЭ на основе ПВХ с 20 масс. % содержанием ГЭ *п*-ТФАБК. Серия С – это ИСЭ на основе ПВХ без НП. [2] $S_{r\ пот}$ при определении – $\lg K^{Pot}$ составляет 4–6% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 4 электродов.

Таблица 5.34. Сравнение характеристик гидрофосфат-селективных электродов

Характеристика	Серия ИСЭ[1]	Состав ИСЭ[2]	
		(оксиэтил)$_3$ТМ 5 масс.%, *о*-НФДЭ	(оксиэтил)$_3$ТМ 2 масс.%, *о*-НФДЭ
ПО, моль/л	A	$7\cdot10^{-7}$	$5{,}0\cdot10^{-7}$
	B	$5{,}0\cdot10^{-7}$	$4{,}5\cdot10^{-7}$
	C	$1{,}0\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-6}$
$\lg K^{Pot}(HPO_4^{2-}, SO_4^{2-})$	A	-0,8	-1,0
	B	-1,1	-1,3
	C	-0,05	-0,1
$\lg K^{Pot}(HPO_4^{2-}, Cl^-)$	A	-1,6	-2,0
	B	-2,2	-2,65

Продолжение таблицы 5.34

	C	0,4	0,4
$lgK^{Pot}(HPO_4^{2-}, NO_3^-)$	A	0,9	0,5
	B	0,3	0,0
	C	3,0	2,9
Наклон, мВ/декада	A	27,5	28,4
	B	28,7	28,5
	C	27,3	26,8
Время жизни, день	A	50	
	B	10	
	C	70	

[1]Серия А – это ИСЭ на основе ТФАБ-ПВХ. Серия В – это ИСЭ на основе ПВХ с 20 масс.% содержанием ГЭ *п*-ТФАБК. Серия С – это ИСЭ на основе ПВХ без НП. [2]$S_{г\ пот}$ при определении – lgK^{Pot} составляет 6–7% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 4 электродов.

Таблица 5.35. Сравнение характеристик сульфид-селективных электродов

Характеристика	Серия ИСЭ[1,2]	Значение
ПО, моль/л	A	$6{,}0\cdot10^{-7}$
	B	$3{,}8\cdot10^{-7}$
	C	$7{,}6\cdot10^{-7}$
$lgK^{Pot}(S^{2-}, Br^-)$	A	-0,9
	B	-1,35
	C	-0,35
$lgK^{Pot}(S^{2-}, Cl^-)$	A	-1,3
	B	-1,55
	C	-0,9
$lgK^{Pot}(S^{2-}, NO_3^-)$	A	-0,4
	B	-0,75
	C	0,35
Наклон, мВ/декада	A	27,1
	B	27,1
	C	27,4
Время жизни, день	A	10
	B	3–4
	C	20

[1]Серия А – это ИСЭ на основе ТФАБ-ПВХ. Серия В – это ИСЭ на основе ПВХ с 20 масс.% содержанием ГЭ *п*-ТФАБК. Серия С – это ИСЭ на основе ПВХ без НП. Сульфид-селективный электрод изготовлен на основе ((оксиэтил)$_3$ТМ и 1-БН. [2]$S_{г\ пот}$ при определении $-lgK^{Pot}$ составляет 8–10% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 5 электродов.

Из данных табл.5.33–5.35 видно, что при сопоставимых концентрациях ГЭ *п*-ТФАБК в мембранах из обычного ПВХ и *п*-трифторацетилбензоатных фрагментов в модифицированном ПВХ электродные характеристики сульфат-, гидрофосфат-, сульфид-селективных электродов имеют близкие значения, особенно при 2% содержании ЧАС в мембранах [3–А, с. 179–185; 12–А, 68–А, 69–А].

В табл. 5.36 представлены в обобщенном виде некоторые аналитические характеристики всех разработанных ИСЭ (за исключением $\lg K^{Pot}(i, j)$ и ПО, которые подробно приведены выше).

Таким образом, было достигнуто существенное увеличение времени жизни ИСЭ, т.к. за счет ковалентного связывания *п*-ТФАБК удается предотвратить быстрое растворение нейтрального переносчика и увеличить время жизни даже сульфид-селективного электрода, работающего при pH около 13, с 3–4 до 10 дней; гидрофосфат-селективного электрода, работающего при pH около 10, с 10 до 50 дней; предотвратить выход на поверхность гидратной формы ГЭ *п*-ТФАБК для сульфат-селективного электрода, работающего при pH около 3, и тем самым увеличить его время жизни с 20 до 70 дней. Таким образом, ТФАБ-ПВХ – это материал, проявляющий повышенную, по сравнению с традиционными композициями, химическую устойчивость в кислых и щелочных средах (электроды эксплуатировались ежедневно по 6-8 часов) [3–А, с. 179–185; 12–А, 68–А, 69–А].

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

Изучена гидратация трифторацетофенона и его производных с помощью УФ- и ИК-спектрометрии. Поскольку этот процесс коррелирует с ухудшением аналитических характеристик электродов, то наиболее вероятно предположить, что сольватация происходит за счет взаимодействия с карбонильным углеродом ГЭ *п*-ТФАБК как для кислородсодержащих, так и бескислородных анионов (S^{2-}) [3–А, с. 132, 134−136, 144−147; 9–А–12–А, 35–А, 58–А]. В присутствии ГЭ *п*-ТФАБК для всех электродов (за исключением тетратионат-селективного) наблюдается существенное улучшение селективности и нивелирование эффектов ее улучшения, уменьшения ПО по мере увеличения стерической доступности обменного центра ЧАС.

Таблица 5.36. Аналитические характеристики всех разработанных ИСЭ

ИСЭ	Время жизни ИСЭ			Время отклика, с	pH, при котором выполнялись измерения	Рабочий диапазон pH (соответствующий не протонированной форме ионов)	Линейный диапазон определяемых концентраций (ИСЭ с введением в состав мембран ГЭ *n*-ТФАБК), моль/л
	без МПВХ	с МПВХ					
$Zn(NCS)_4^{2-}$	3-6 месяцев	–		20–110 (для определяемых концентраций от 10^{-2} до 10^{-7} моль/л)	2,5–9,0	2,5–9,0	$1{,}0\cdot10^{-2} – 8{,}5\cdot10^{-7}$
$Co(NCS)_4^{2-}$		–					$1{,}0\cdot10^{-2} – 3{,}5\cdot10^{-7}$
SO_4^{2-}	3 недели	2,5-3 месяца[2]			3,1–3,3	2,0–5,0	$1{,}0\cdot10^{-2} – 7{,}5\cdot10^{-7}$
		до 6 месяцев[3]					
SeO_3^{2-}	3 недели	2,5-3 месяца[2]			(8,8–9,0)[1]	8,7–9,7	$1{,}0\cdot10^{-2} – 4{,}0\cdot10^{-7}$
		до 6 месяцев[3]					
SeO_4^{2-}	3 недели	2,5-3 месяца[2]			3,1–3,3	2,3–6,3	$1{,}0\cdot10^{-2} – 1{,}0\cdot10^{-6}$
		до 6 месяцев[3]					
MoO_4^{2-}	10 дней	2 месяца[2]			9,8–10,2	6,0–10,0	$1{,}0\cdot10^{-2} – 1{,}6\cdot10^{-6}$
		3 месяца[3]					
WO_4^{2-}	10 дней	2 месяца[2]			9,8–10,2	8,3–11,0	$1{,}0\cdot10^{-2} – 4{,}5\cdot10^{-6}$
		3 месяца[3]					
SO_3^{2-}	10 дней	3 недели[2]			(7,4–7,6)[1]	9,2–11,0	$1{,}0\cdot10^{-2} – 4{,}5\cdot10^{-6}$
		1-1,5 месяца[3]					
HPO_4^{2-}	10 дней	1,5 месяца[2]			9,5–10,1	8,4–10,2	$1{,}0\cdot10^{-2} – 6{,}0\cdot10^{-7}$
		2-3 месяца[3]					
CO_3^{2-}	10 дней	2 месяца[2]			(7,9–8,1)[1]	более 12,0	$1{,}0\cdot10^{-3} – 3{,}0\cdot10^{-9}$
		3 месяца[3]					
$S_4O_6^{2-}$	7 дней	-			8,2–8,4	–	$1{,}0\cdot10^{-2} – 7{,}0\cdot10^{-6}$
$S_2O_3^{2-}$	5-7 дней	-			5,5–5,7	–	$1{,}0\cdot10^{-2} – 3{,}2\cdot10^{-5}$
S^{2-}	3-4 дня	10 дней[3]			(12,8±13,0)[1]	–	$1{,}0\cdot10^{-2} – 4{,}5\cdot10^{-7}$

[1]pH соответствует 100% мольной доле HCO_3^-; 99,8% мольной доле S^{2-}; 85,6% мольной доле SeO_3^{2-}; 65,0% мольной доле SO_3^{2-}. Проводили расчет активностей для SO_3^{2-}, SeO_3^{2-}, CO_3^{2-} в растворах $NaHCO_3$, S^{2-} с учетом констант диссоциации соответствующих кислот, брутто-концентрации ионов, активности ионов водорода, коэффициентов активности ионов, рассчитанных по уравнению Дебая-Хюккеля. [2]Ежедневная эксплуатация в течение 6-8 часов. [3] Ежедневная эксплуатация в течение 3-4 часов.

Тем не менее эффекты сохраняются, поскольку заряд образовавшегося сольвата равен минус 2, как и самого аниона, поэтому его электростатическое притяжение с первым катионом ЧАС$^+$ должно быть таким же, как и в отсутствие ГЭ *п*-ТФАБК. Подход же второго катиона ЧАС$^+$ к ассоциату ЧАС$^+$…$(An^{2-})_{solv}$ будет более эффективным для максимально стерически доступных ЧАС, таких как ДЦФБТМ или (оксиэтил)$_n$ТМ, у которых ароматический фрагмент и обменный центр отдалены [3–А, с. 121−127, 130, 131, 147–150, 153, 154, 156−164, 170−174; 9–А–12–А, 35–А–67–А].

Установлено влияние не только стерической доступности обменного центра ЧАС на величины эффектов уменьшения $\lg K^{Pot}(i, j)$ и ПО, но и размера потенциалопределяющего аниона. Величины эффектов уменьшаются в ряду S^{2-}–SO_3^{2-}≈SO_4^{2-}–$S_2O_3^{2-}$. Для тетратионат-селективных электродов обнаружена обратная зависимость, что связано с большим размером этих ионов [3−А, с. 174−178; 35–А].

Проведено систематическое исследование влияния природы пластификатора на характеристики ИСЭ. Установлено, что мембраны карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов предпочтительнее пластифицировать *о*-нитрофенилдецило-вым эфиром (ε=24), что согласуется с теорией Фуосса, мембраны сульфат-, селенат-, селенит-селективных электродов – 1-бромнафталином (ε=4,83), сульфит-, молибдат-, вольфрамат-, тиосульфат-селективных электродов – дибутилфталатом (ε=6,44), что согласуется с теорией Фуосса. В целом, оптимизация состава мембран по пластификатору позволила уменьшить ПО и $\lg K^{Pot}(i, j)$ до 1 порядка [3–А, с. 125, 126, 131, 148, 149, 156, 158–161; 34–А, 37–А–39–А, 41–А, 42–А, 44–А, 45–А, 56–А, 65–А].

Впервые применялся новый материал, проявляющий повышенную химическую устойчивость в кислых и щелочных средах, – ТФАБ-ПВХ, что позволило существенно увеличить время жизни электродов: для сульфид-селективного электрода, работающего при pH около 13, с 3–4 до 10 дней; для гидрофосфат-селективного электрода, работающего при pH около 10, с 10 до 50; для сульфат-селективного электрода, работающего при pH около 3, с 20 до 70 дней (электроды эксплуатировались ежедневно по 6-8 часов) [3–А, с. 179–185; 12–А, 68–А, 69–А; Приложение Г].

ГЛАВА 6 ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В АНАЛИЗЕ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к тетратиоцианатоцинкат- и тетратиоцианатокобальтат-ионам, а также к сульфат-, сульфит-, карбонат-ионам, которые описаны в главах 3 и 5, позволяют использовать их для определения цинка, кобальта, тиоцианат-, сульфат-, сульфит-, карбонат-ионов в различных объектах. Часть методик определения цинка и кобальта была разработана при работе над кандидатской диссертацией, а часть при работе над докторской, что находит отражение в соответствующих литературных ссылках.

6.1 Методика определения гидрокарбонат-ионов в минеральной воде

Для анализа образцов минеральной воды использовали карбонат-селективные электроды следующего состава: электрод №1 – (оксиэтил)$_3$ТМ 5 масс.%, ГЭ *п*-ТФАБК 10 масс.%, *о*-НФДЭ 52 масс.%; электрод №2 – ДЦФБТМ 2 масс.%, ГЭ *п*-ТФАБК 10 масс.%, *о*-НФДЭ 55 масс.%, основные аналитические характеристики которых представлены в табл. 6.1, а также более подробно описаны в главе 5.

Таблица 6.1. Основные характеристики используемых электродов

Характеристика	Электрод №1	Электрод №2
ПО, моль/л	$1{,}9\cdot10^{-9}$	$2{,}2\cdot10^{-9}$
Наклон, мВ/декада	32,3±0,4	25,8±0,2
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, SO_4^{2-})$	-3,8±0,1	-3,7±0,2
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, Cl^-)$	-4,3±0,2	-4,2±0,2
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, HPO_4^{2-})$	-1,9±0,2	-1,8±0,1
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, Br^-)$	-3,1±0,3	-3,2±0,2
$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, NO_3^-)$	-0,9±0,1	-0,5±0,1

Из табл. 6.1 следует, что селективность электродов достаточно высокая, что позволяет проводить определения гидрокарбонат-ионов в минеральной воде (или других водных объектах) в присутствии таких распространенных ионов как

сульфаты, хлориды, нитраты и др.

Для определения содержания гидрокарбонат-ионов использовали методы градуировочного графика и ограничивающих растворов. В первом случае аликвоты минеральной воды торговых марок «Фрост» и «Боржоми» объемом 25,0 мл доводили до pH=8,10±0,05. Затем измеряли потенциал карбонат-селективного электрода и по градуировочному графику находили содержание карбонат-ионов, которое пересчитывали на содержание гидрокарбонат-ионов, используя формулу:

$$[HCO_3^-] = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{K_2} \qquad (6.1)$$

При использовании метода ограничивающих растворов измеряли потенциалы двух стандартных растворов с концентрациями гидрокарбонат-ионов выше (C_2) и ниже (C_1) их содержания в минеральной воде, и потенциал исследуемого раствора (C_x). Расчет проводили по формуле:

$$\lg C_x = \frac{E_x - E_1}{E_1 - E_2} \cdot (\lg C_2 - \lg C_1) + \lg C_1 \qquad (6.2)$$

В табл. 6.2 представлены результаты определения гидрокарбонат-ионов.

Таблица 6.2. Результаты потенциометрического определения гидрокарбонат-ионов (г/л) в минеральных водах

ИСЭ	По градуировочному графику (n=8)		Метод ограничивающих растворов (n=5)		По градуировочному графику (n=8)		Метод ограничивающих растворов (n=5)	
	HCO_3^-, г/л	S_r, %	HCO_3^-, г/л	S_r, %	HCO_3^-, г/л	S_r, %	HCO_3^-, г/л	S_r, %
	«Фрост»				«Боржоми»			
№1	0,26±0,03	10,9	0,29±0,03	7,4	4,54±0,28	6,4	4,35±0,25	5,8
№2	0,29±0,03	9,5	0,28±0,03	10,8	3,93±0,26	5,7	4,03±0,11	3,4

По результатам референтного кислотно-основного титрования получили: в минеральной воде «Фрост» 0,26±0,02 г/л HCO_3^- (S_r = 1,9%, n=4, этикетка производителя 0,2–0,6 г/л), в минеральной воде «Боржоми» 4,08±0,15 г/л HCO_3^-

(S_r = 1,5%, n=4, этикетка производителя 3,5–5,0 г/л).

По результатам потенциометрического осадительного титрования получили (n=4): в минеральной воде «Фрост» 0,64±0,04 г/л Cl^- (S_r = 6,2 %, n=4, этикетка производителя 0,4–0,8 г/л), в минеральной воде «Боржоми» 0,42±0,03 г/л Cl^- (S_r = 7,7 %, n=4, этикетка производителя 0,25–0,5 г/л) [3–А, с. 127, 128; 38–А, 39–А].

6.2 Методика определения сульфит-ионов в сухофруктах

Сульфиты являются широко используемой добавкой для консервирования пищевых продуктов. Согласно [300, с. 79] допустимый уровень содержания сернистых соединений в сухофруктах составляет 500−2000 мг/кг. Для определения сульфит-ионов использовали электроды на основе (оксиэтил)$_2$ТМ (электрод №1) и ДЦФБТМ (электрод №2) с 20 масс.% содержанием ГЭ *n*-ТФАБК (пластификатор – ДБФ) (таблица 6.3) [38–А, 46–А, 70–А].

Таблица 6.3. Основные характеристики используемых электродов

Характеристика	Электрод №1	Электрод №2
ПО, моль/л	$7{,}5\cdot10^{-6}$	$1{,}7\cdot10^{-5}$
Наклон, мВ/декада	29,0±0,4	30,3±0,5
$\lg K^{Pot}(SO_3^{2-}, SO_4^{2-})$	-0,9±0,2	-0,8±0,2
$\lg K^{Pot}(SO_3^{2-}, Cl^-)$	-0,5±0,1	-0,4±0,1

ИСЭ позволяют селективно определять сульфит-ионы в присутствии сульфат- и хлорид-ионов. Выбранный для анализа продукт содержит следовые количества сульфат-, хлорид-, нитрат- и др. ионов, которые из приэлектродного слоя поглощаются мембраной и не мешают определению сульфитов.

Навески сухофруктов по 100,0±0,1 г замачивали в течение 40 минут в свежепрокипяченной дистиллированной воде комнатной температуры при периодическом перемешивании. Полученные водные вытяжки отфильтровывали, фильтраты переносили в мерные колбы объемом 250,0 мл. Сухофрукты дополнительно промывали двумя порциями дистиллированной воды, промывные воды также отфильтровывали, а полученные фильтраты объединяли. Для потенциометрического определения сульфитов отбирали аликвоты по 10,0 мл полученных водных вытяжек,

переносили их в мерные колбы объемом 100,0 мл и доводили до метки 0,01 моль/л раствором аскорбиновой кислоты, предварительно нейтрализованной раствором аммиака до pH=7,5±0,1. Определение сульфитов проводили методом градуировочного графика (табл. 6.4) [3–А, с. 173; 38–А, 46–А, 70–А].

Таблица 6.4. Результаты потенциометрического и иодометрического определения сульфит-ионов в сухофруктах

ИСЭ	SO_3^{2-}, мг/кг	S_r, %	SO_3^{2-}, мг/кг	S_r, %
	Курага		Изюм	
№1(n=8)	1280±120	8,7	1600±120	6,8
№2 (n=8)	1520±180	7,2	1520±160	8,3
Иодометрия (n=4)	1200±50	3,6	1880±70	2,9

6.3 Методика определения сульфит-ионов в виноматериале

Использовали такой же электрод, как и для определения сульфит-ионов в сухофруктах.

К 250,0 мл белого виноматериала добавляли по каплям раствор гидроксида натрия до pH=7,5−7,7. Затем отбирали аликвоты по 50,0 мл и переносили в мерные колбы объемом 100,0 мл, доводя до метки 0,01 моль/л раствором аскорбиновой кислоты, предварительно нейтрализованной раствором аммиака до pH=7,5−7,6. В полученном растворе измеряли электродный потенциал. Определение сульфитов проводили методом градуировочного графика. Полученное значение концентрации (в моль/л) пересчитывали на содержание сульфитов в мг/л.

Содержание сульфитов в купажированном белом виноматериале, определенное методом прямой потенциометрии, составляет 85±5 мг/л (n=5, S_r=8,8%). Содержание сульфитов в таком же образце, определенное иодометрическим методом, составляет 88±2 мг/л (n=5, S_r=2,0%) [70–А].

6.4 Методика определения сульфат-ионов в минеральной воде

Для определения ионов SO_4^{2-} в минеральной воде использовали электрод на основе новой стерически доступной ЧАС – (оксиэтил)$_3$ТМ и нейтрального

переносчика – ГЭ *n*-ТФАБК, пластифицированный 1-бромнафталином. Указанный электрод имеет высокие аналитические характеристики (таблица 6.5).

Таблица 6.5. Основные характеристики используемого электрода

Характеристика	Значение
ПО, моль/л	$6{,}7\cdot10^{-7}$
Наклон, мВ/декада	27,3±0,2
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$	-2,1±0,2
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Br^-)$	-1,8±0,1
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, NO_3^-)$	-0,20±0,05

В отличие от карбонат- или сульфит-ионов определение сульфатов проводится в кислой среде (pH около 3), что позволяет исключить мешающее влияние многих неорганических анионов, которые способны протонироваться и переходить в молекулярную форму, а также органических ионов. Как и в случае карбонат-селективного электрода определению сульфатов не мешают хлорид-, бромид-, нитрат-ионы. Определение содержания сульфат-ионов проводили двумя методами: методом градуировочного графика и методом ограничивающих растворов. При использовании метода градуировочного графика аликвоты минеральной воды объемом 25,0 мл доводили до pH=3,20±0,05 (минеральная вода «Фрост») для устранения мешающего влияния гидрокарбонатов; для разрушения сульфатных комплексов магния и кальция и уменьшения влияния хлорид-ионов пробы разбавляли так, чтобы концентрация SO_4^{2-} составляла около $5\cdot10^{-5}$ моль/л

По результатам гравиметрического определения (предварительно сконцентрировав пробы минеральной воды «Фрост» путем упаривания в 25 раз) получили содержание сульфат-ионов, равное 0,082±0,001 г/л (S_r=1,3 %, n=4). Определение сульфат-ионов в минеральной воде «Боржоми» не проводили, т.к. заявленная производителем концентрация очень мала (менее 10 мг/л SO_4^{2-}), а концентрирование проб в данном случае не целесообразно из-за увеличения содержания мешающих хлорид-ионов.

Определение сульфат-ионов проводили методом ограничивающих растворов также, как и ионов HCO_3^- (раздел 6.1). В табл. 6.6 представлены

результаты определений ионов SO_4^{2-} [37–А, 38–А, 71–А, 72–А].

Таблица 6.6. Результаты потенциометрического определения сульфат-ионов (г/л) в минеральной воде «Фрост» (этикетка производителя 0,01–0,1 г/л SO_4^{2-})

Метод градуировочного графика (n=8)		Метод ограничивающих растворов (n=5)	
SO_4^{2-}, г/л	S_r, %	SO_4^{2-}, г/л	S_r, %
0,089±0,013	16,4	0,081±0,011	13,4

Результаты, полученные различными методами, согласуются между собой, что указывает на их достоверность и на селективность разработанных сульфат-сульфит-, гидрокарбонат-селективных электродов.

6.5 Методика определения селена в бразильских орехах

Для определения ионов SeO_4^{2-} в минеральной воде использовали электрод на основе (оксиэтил)$_4$ТМ и нейтрального переносчика – ГЭ *п*-ТФАБК, пластифицированный 1-бромнафталином. Указанный электрод имеет высокие аналитические характеристики (табл.6.7).

Таблица 6.7. Основные характеристики используемого электрода

Характеристика	Значение
ПО, моль/л	$1{,}0\cdot10^{-6}$
Наклон, мВ/декада	26,0±0,3
$\lg K^{Pot}(SeO_4^{2-}, SO_4^{2-})$	-1,0±0,1
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$	-2,5±0,2
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, Br^-)$	-2,3±0,2
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, NO_3^-)$	-0,9±0,1

Навеску 101,4±0,1 г орехов тонко измельчили, обработали 50 мл концентрированной HNO_3 и обугливали до прекращения выделения дыма на электроплитке, а затем прокаливали в муфельной печи при 450^0С до образования светло-серой золы. После чего золу обрабатывали 4 раза 0,1 моль/л NaOH (по 4–5 мл), каждый раз выдерживания ее в растворе щелочи по 4–5 минут, затем промывали 5 раз дистиллированной водой (по 8–10 мл) и переносили раствор на

фильтр. В полученном фильтрате создавали pH, равный 3,2±0,1. Фильтрат переносили в мерную колбу на 100,0 мл. Используя метод ограничивающих растворов, находили концентрацию селенат-ионов, которую пересчитывали на содержание селена в орехах (в мкг/100г). Параллельно проводили определение концентрации селенат-ионов методом капиллярного электрофореза (таблица 6.8, n=4) [43–А].

Таблица 6.8. Результаты определения селенат-ионов в бразильских орехах

Метод	Найдено. мкг/100г	S_r, %
Ионометрия	1850±50	5,4
Капиллярный электрофорез	1800±60	6,1

6.6 Применение тетратиоцианатоцинкат- и тетратиоцианатокобальтат-селективных электродов в анализе различных объектов

Для анализа реальных объектов на содержание цинка и кобальта применяли тетратиоцианатоцинкат- и тетратиоцианатокобальтат-селективные электроды на основе ТОД, пластифицированные инертным растворителем – 1-бромнафталином. Обобщенно аналитические характеристики используемых сенсоров представлены в табл. 6.9.

Таблица 6.9. Основные характеристики $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов

Характеристика	$Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ	$Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ
Оптимальная фоновая концентрация KNCS (для достижения высокой селективности), моль/л	0,1	2,0
ПО, моль/л	$4{,}2\cdot10^{-7}$	$2{,}6\cdot10^{-7}$
Наклон электродной функции, мВ/декада	28,5±0,5	28,0±0,5
Время отклика, с	20−30	20−30
Время жизни, месяцев	3	2,5−3
Рабочий диапазон pH	2−9	2−9
$K^{Pot}(Me^{2+}, Cd^{2+})$	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$8{,}7\cdot10^{-4}$
$K^{Pot}(Me^{2+}, Hg^{2+})$	$1{,}1\cdot10^{-4}$	$9{,}6\cdot10^{-4}$
$K^{Pot}(Me^{2+}, Fe^{2+})$	$1{,}1\cdot10^{-4}$	$7{,}1\cdot10^{-4}$
$K^{Pot}(Me^{2+}, Mn^{2+})$	$1{,}0\cdot10^{-4}$	$7{,}5\cdot10^{-4}$
$K^{Pot}(Me^{2+}, Ni^{2+})$	$1{,}1\cdot10^{-4}$	$1{,}1\cdot10^{-3}$

Особо следует отметить возможность селективного определения цинка и кобальта при совместном присутствии. Так, определение цинка в присутствии кобальта необходимо проводить на фоне 0,1 моль/л KNCS ($K^{Pot}(Zn^{2+}, Co^{2+})=3{,}4\cdot10^{-4}$), а определение кобальта в присутствии цинка – на фоне 2,0 моль/л KNCS ($K^{Pot}(Co^{2+}, Zn^{2+})=3{,}3\cdot10^{-3}$).

6.6.1 Определение содержания цинка и кобальта в отходах химических производств

Методика потенциометрического определения цинка и кобальта в золе с установки переработки отходов ОАО «Могилевхимволокно» методом градуировочного графика. Навески золы по 0,1000±0,0005 г (высушенной при температуре 105 ^{0}C) трижды обрабатывали концентрированной HCl (по 1 мл) при температуре 80−90^{0}C в кварцевых стаканах или фарфоровых чашечках, выпаривая смесь каждый раз досуха. Сухие остатки несколько раз обрабатывали 2 мл концентрированной HCl при температуре 80−90^{0}C (продолжительность 1 ч) на водяной бане, отфильтровывали на вакуум-фильтре и вновь выпаривали фильтраты досуха. Остатки после выпаривания переносили в мерные колбы объемом 50,0 мл, растворяя в 5 мл 0,1 и 2,0 моль/л KNCS. Стаканы или чашечки трижды ополаскивали растворами 0,1 и 2,0 моль/л KNCS по 5 мл, которые также переносили в соответствующие мерные колбы, объем растворов доводили до метки 0,1 и 2,0 моль/л растворами KNCS. Кобальт определяли на фоне 2,0 моль/л KNCS, цинк − на фоне 0,1 моль/л KNCS методом градуировочного графика. Значение концентраций пересчитывали на содержание металлов в золе (таблица 6.10) [1−А, 2−А, с. 142, 143; 14−А]. Разработанная методика прошла опытно-промышленные испытания в условиях производственной лаборатории на ОАО «Могилевхимволокно» при выполнении кандидатской диссертации [11, с. 94, 95, 135, 136].

Таблица 6.10. Результаты определения содержания цинка и кобальта в золе

Металл	$\overline{C}_{ААС} \pm \Delta$,%	$S_{r\ ААС}$, %	$\overline{C}_{пот} \pm \Delta$, % $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ	$S_{r\ пот}$, %	$\overline{C}_{пот} \pm \Delta$, % $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ	$S_{r\ пот}$, %
Zn	0,20±0,06	24,2	0,25±0,02	6,5	−	−

Продолжение таблицы 6.10

Co	0,040±0,008	16,1	–	–	0,032±0,004	10,0
Mn(II)	6,2±1,1	14,3	–	–	–	–
Ni	0,010±0,003	24,2	–	–	–	–
Cu(II)	0,006±0,001	13,4	–	–	–	–
Cd	0,004±0,001	20,1	–	–	–	–
Fe(III)	1,17±0,06	3,8	–	–	–	–
Cr(III)	0,018±0,003	12,9	–	–	–	–

Методика потенциометрического определения цинка в отходах ОАО «Могилевский завод искусственного волокна» методом градуировочного графика

Навеску 0,1000±0,0005 г отходов (предварительно высушенных при температуре 105^{0}С) трижды обрабатывали 4 моль/л (по 1 мл) HCl при температуре 70−75^{0}С на водяной бане в вытяжном шкафу, каждый раз выпаривая смесь досуха. Сухой остаток несколько раз обрабатывали 2 мл 4 моль/л HCl при температуре 70−75^{0}С (продолжительность 2 ч) на водяной бане в вытяжном шкафу, отфильтровывали на вакуум-фильтре и выпаривали фильтраты досуха в кварцевых стаканах или фарфоровых чашках. Остатки после выпаривания растворяли в 5 мл 0,1 моль/л KNCS и переносили в мерные колбы объемом 50,0 мл. Стаканы трижды ополаскивали раствором 0,1 моль/л KNCS по 5 мл, который также переносили в мерные колбы, объем растворов доводили до метки 0,1 моль/л KNCS. Концентрацию цинка в растворе находили методом градуировочного графика, которую пересчитывали на его содержание в шламе (в %) [1−А, 2−А, с. 143; 14−А].

В качестве референтного метода использовали метод комплексонометрического титрования и ААС. В табл. 6.11 представлены результаты определения цинка в шламе потенциометрическим, комплексонометрическим и ААС методами (n=5, p=0,95) [11, с. 96, 97].

Таблица 6.11. Результаты определения содержания цинка в шламе[1]

$\overline{C}_{пот.} \pm \Delta$, %	$S_{r\ пот}$,%	$\overline{C}_{компл.} \pm \Delta$,%	$S_{r\ компл}$,%	$\overline{C}_{ААС} \pm \Delta$,%	$S_{r\ ААС}$, %
13,6±0,3	1,8	14,3±0,5	2,8	13,4±0,9	5,2

[1]Содержание общего железа в шламе составляет 3,2±0,2%.

6.6.2 Методика определения цинка и кобальта в водных объектах методом градуировочного графика

В качестве водных объектов использовали минеральную воду «Горецкая», талую снеговую воду и холодную водопроводную воду (г. Могилев).

В мерные колбы объемом 25,0 мл вносили навески 0,24±0,01 г KNCS (соответствует 0,1 моль/л раствору KNCS для определения цинка) и 4,86±0,01 г KNCS (соответствует 2,0 моль/л раствору KNCS для определения кобальта) и доводили объем до метки анализируемой водой. Для определения кобальта в минеральной воде ее предварительно упаривали в 10 раз, для определения в водопроводной воде – в 20 раз, подкисляя растворы до pH=4−4,5. Талую снеговую воду отфильтровали и упаривали в 20–100 раз. После тщательного перемешивания содержимое переносили в стакан емкостью 50 мл и измеряли потенциал электродов. Концентрацию цинка и кобальта определяли методом градуировочного графика [1−А, 2−А, с. 144; 11, с. 98, 99]. Результаты ААС определения тяжелых металлов представлены в табл. 6.12, потенциометрических определений − в таблице 6.13.

Таблица 6.12. Результаты определения содержания металлов в водных объектах методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Металл	Водопроводная вода		Вода «Горецкая»		Вода талая снеговая	
	Найдено (n=5, p=0,95)					
	$\overline{C}_{ААС} \pm \Delta$, мг/л	$S_{r\ ААС}$, %	$\overline{C}_{ААС} \pm \Delta$, мг/л	$S_{r\ ААС}$, %	$\overline{C}_{ААС} \pm \Delta$, мг/л	$S_{r\ ААС}$, %
Zn	0,29±0,02	5,5	Отсутствует	−	Отсутствует	−
Fe	0,23±0,02	7,0	0,047±0,008	13,7	0,20±0,02	8,1
Co	0,0050±0,0013	20,9	0,010±0,002	16,1	Отсутствует	−
Mn	0,0049±0,0013	21,3	0,19±0,03	12,7	0,11±0,02	14,6
Ni	0,0045±0,0015	26,8	0,0031±0,0009	23,4	Отсутствует	−
Cu	0,036±0,006	13,4	0,019±0,004	16,9	0,0030±0,0008	21,5
Cd	0,0007±0,0003	34,5	0,0024±0,0009	30,2	0,00010±0,00005	40,3

6.6.3 Методика определения цинка и кобальта в сточных водах отделения гальваники центрального ремонтного цеха ремонтно-механического производства ОАО «Могилевхимволокно»

Плотность образца сточной воды составляет 1,039 г/см^3 (при 20^{0}С), цвет − темно-коричневый, запах − слабый кислого раствора неорганических солей. Отбирали 2,0 мл сточной воды и вносили в мерную колбу на 100,0 мл, куда вносили сульфит натрия для восстановления хрома (VI) до хрома (III), так чтобы раствор приобрел зелено-голубой цвет. pH полученного раствора составил 4,1. Отбирали по 25,0 мл полученного раствора и вносили в мерные колбы на 50,0 мл, где для определения цинка создавали концентрацию тиоцианат-ионов 0,2 моль/л, для определения кобальта − 2,0 моль/л. Для определения сульфат-ионов (серной кислоты) восстановление хрома (VI) проводили с помощью пероксида водорода. pH полученного раствора составил 3,7.

Определение хрома (VI) (хромового ангидрида), серной кислоты проводили согласно ОСТ 3-6446-88 «Электролиты хромирования. Методики выполнения измерения содержания компонентов». Атомно-эмиссионное определение (АЭС) концентрации металлов проводили на базе аккредитованной аналитической пищевой лаборатории в УО «Могилевский государственный университет продовольствия» на атомно-эмиссионном многоканальном спектрометре (НП ООО «Белинтераналит»).

Для ионометрического определения сульфат-ионов использовали ИСЭ на основе 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтетраоксиэтилтриметиламмония бромид (5% масс.), пластификатор − 1-бромнафталин (62 %масс.), полимерная матрицы − поливинилхлорид (33 %масс.), сольватирующая добавка − гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты. В качестве референтного метода для определения сульфат-ионов (серной кислоты) использовали гравиметрическое определение с хлоридом бария.

Количественное определение цинка, кобальта, серной кислоты проводили методом градуировочного графика. Потенциал исследуемой электрохимической

ячейки измеряли на иономере И-160.1МП при температуре 21^0С. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1.

Результаты определений представлены в табл. 6.13.

Таблица 6.13. Результаты определения содержания металлов и серной кислоты в сточных водах электролита хромирования отделения гальваники ЦРЦ РМП ОАО «Могилевхимволокно»

Компонент	Метод определения	Содержание, г/л
Цинк	АЭС	1,1
Кобальт	АЭС	0,22
Медь	АЭС	0,34
Никель	АЭС	0,05
Железо	АЭС	2,7
Олово	АЭС	0,00005
Марганец	АЭС	0,006
Хром	АЭС	21,2[1]
Кадмий	АЭС	не обнаружен
Ртуть	АЭС	не обнаружена
Свинец	АЭС	не обнаружен
Цинк	Ионометрия	1,28
Кобальт	Ионометрия	0,27
Сульфат-ионы (в пересчете на серную кислоту)	Ионометрия	0,83
	Гравиметрия	0,72
Хром (VI)	Титриметрия	23,0[2]

[1] В пересчете на хромовый ангидрид 40 г/л. [2] В пересчете на хромовый ангидрид 44 г/л.

Получен акт об испытании сульфат-, цинк-, кобальт-селективных электродов для определения концентрации металлов и сульфат-ионов (серной кислоты) в сточных водах отделения гальваники центрального ремонтного цеха ремонтно-механического производства ОАО «Могилевхимволокно» (Приложение З).

6.6.4 Методика определения цинка и кобальта в молоке методом градуировочного графика

К 100 мл молока добавляли 2 мл HNO_3, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1:1, перемешивали и помещали на электроплитку. Упаривание и обугливание проводили до прекращения выделения дыма. Подготовленные пробы помещали в муфельную печь, нагретую до 250^0С, и постепенно (100^0С/10 минут) доводили температуру до 450^0С. При такой температуре минерализацию проводили до образования серовато-белой золы без обугленных частиц. При наличии обугленных частиц повторяли обработку золы раствором HNO_3 (1:1), выпаривали раствор на электроплитке до прекращения выделения дыма и вновь минерализовывали пробы в печи при 450^0С [301]. Чашки с золой охлаждали до комнатной температуры. Золу обрабатывали 10 мл HCl при нагревании на электроплитке, упаривая раствор досуха. Сухой остаток растворяли в 5 мл 0,1 моль/л KNCS для определения цинка и 2,0 моль/л KNCS для определения кобальта, затем фильтровали в мерные колбы емкостью 50,0 мл. Чашки промывали тремя порциями фоновых растворов по 5 мл, перенося каждый раз раствор на фильтр. Фильтр промывали 3–4 порциями раствора KNCS (по 5 мл) той же концентрации, фильтрат и промывные воды объединяли. Раствор в мерных колбах доводили до метки фоновыми растворами KNCS. После тщательного перемешивания содержимое переносили в стакан емкостью 50 мл и измеряли потенциал электродов [1−А, 2−А, с. 144, 145].

Концентрацию цинка и кобальта в молоке определяли методом градуировочного графика (табл.6.14) [11, с. 100, 101].

Таблица 6.14. Содержание цинка и кобальта в водных объектах и молоке

Объект	Найдено, $\overline{C}_{пот} \pm \Delta$, мг/л (n=5, p=0,95)	$S_{r\ пот}$, %
Водопроводная вода	0,27±0,02 (Zn^{2+}) (ПДК$_{Zn}^{2+}$ = 5 мг/л, 1,0 мг/л)	6,0
	0,0049± 0,0007 (Co^{2+}) (ПДК$_{Co}^{2+}$ = 0,1; 0,01 мг/л)	11,5
Вода талая снеговая	Отсутствуют кобальт и цинк	
Вода минеральная «Горецкая»	Отсутствует цинк 0,0084±0,0015 (Co^{2+})	 14,4
Молоко, мг/кг[1]	3,38±0,08 (Zn^{2+}) (ПДК$_{Zn}^{2+}$ = 5 мг/л) 1,56±0,07 (Co^{2+})	1,9 3,6

[1]По данным АЭС среднее содержание цинка в молоке составляет 3,41±0,44 мг/кг, $S_{r\ АЭС}$ = 10,4 %; кобальта − 1,74±0,29 мг/кг, $S_{r\ АЭС}$ = 13,4 %.

6.6.5 Определение содержания цинка и кобальта в пищевых продуктах и почве методом стандартных добавок

Ионометрическое определение концентрации цинка и кобальта в свекле, минеральной воде, сыре, пиве, картофеле проводилось методом стандартных добавок с последующим разбавлением, который в отличие от метода градуировочной кривой позволяет получить более низкое значение относительного стандартного отклонения $S_{r\ пот}$ (% отн.).

6.6.5.1 Пробоподготовка почвы для определения подвижного цинка и кобальта

Пробоподготовку почвы проводили согласно рекомендациям, изложенным в [302, с. 345−349; 303, с. 373, 375]. Пробы почвы отбирали из верхнего горизонта почвенного профиля с глубины 0−20 см. Цинк и кобальт определяли в образцах почвы, предварительно высушенных при 105^0С до постоянного веса. Аналитические пробы отбирали методом квартования. Готовили слабые азотнокислые вытяжки, т.к. 1,0 моль/л раствор HNO_3 наиболее полно извлекает подвижные формы тяжелых металлов из образцов почвы.

Две навески предварительно высушенных и измельченных проб почвы по 15,00±0,01 г помещали в стаканы объемом 250 мл, после чего заливали 150 мл 1,0 моль/л HNO_3. Образцы выдерживали в контакте с раствором кислоты 1 час при постоянном перемешивании. После этого раствор отделяли от частиц почвы

фильтрованием через фильтр с белой лентой. Осадки промывали водой, фильтрат и промывные воды объединяли и упаривали досуха. Сухие остатки растворяли в 5 мл 0,1 (для определения цинка) или 2,0 моль/л KNCS (для определения кобальта) и переносили в две мерные колбы объемом 25,0 мл. Стаканы промывали тремя порциями по 4−5 мл соответствующего раствора KNCS, который также переносили в мерные колбы и разбавляли до метки 0,1 или 2,0 моль/л раствором KNCS [2–А, с. 145, 146; 73–А, 74–А].

6.6.5.2 Пробоподготовка пива для определения цинка и кобальта

В два стакана к 500 мл дегазированного пива добавляли по 10 мл 18 моль/л H_2SO_4. Содержимое стаканов перемешивали на магнитной мешалке и выпаривали досуха. Осадки промывали водой, а фильтрат упаривали досуха. Сухие остатки растворяли в 5 мл 0,1 (для определения цинка) или 2,0 моль/л KNCS (для определения кобальта) и переносили в мерные колбы объемом 25,0 мл. Стаканы промывали тремя порциями по 4−5 мл соответствующего раствора KNCS, который также переносили в мерные колбы [2–А, с. 147; 73–А, 74–А].

6.6.5.3 Методика минерализации образцов сыра, свеклы и картофеля

Минерализацию твердых пищевых продуктов проводили в соответствии с ГОСТ [301]. Навески продуктов по 25,00±0,01 г (для определения кобальта в сыре навеска составляла 100,0−120,0 г) отбирали в фарфоровые тигли и помещали в сушильный шкаф при температуре 60^0С. Температуру повышали до 150^0С и выдерживали около 3 ч до начала обугливания. Затем тигли переносили на электроплитку и проводили дальнейшее обугливание до прекращения выделения дыма. Подготовленные пробы помещали в муфельную печь, нагретую до 250^0С, и постепенно (100^0С/ч) доводили температуру до 450^0С. При такой температуре минерализацию проводили до образования серой золы. Тигли с золой вынимали из печи, охлаждали до комнатной температуры и смачивали золу 2 мл концентрированной HNO_3. Затем золу досуха упаривали на электроплитке, помещали в печь при температуре 250^0С, постепенно доводя температуру до 450^0С, и выдерживали в течение 1 ч. Минерализацию считали законченной, если зола становилась белого или светло-коричневого цвета. Золу растворяли в 4 мл 0,1

моль/л KNCS для определения цинка и 2,0 моль/л KNCS для определения кобальта, затем фильтровали в мерные колбы объемом 25,0 мл. Тигли промывали тремя порциями фоновых растворов (по 3 мл), перенося каждый раз раствор на фильтр. Фильтр также промывали тремя порциями раствора KNCS той же концентрации, фильтрат и промывные воды объединяли. Растворы в мерных колбах доводили до метки фоновыми растворами KNCS [2–А, с. 147, 148; 73–А, 74–А].

6.6.5.4 Методика выполнения анализа методом прямой потенциометрии в варианте метода стандартных добавок

Отбирали аликвоты (объемом от 1,0 до 40,0 мл) полученной почвенной вытяжки, минеральной воды (в которой предварительно создавали 0,1 или 2,0 моль/л фоновые концентрации KNCS) или подготовленного раствора для анализа на содержание цинка и кобальта в пиве, сыре, свекле, картофеле в мерную колбу объемом 50,0 мл, разбавляли до метки соответствующим раствором KNCS (0,1 или 2,0 моль/л). После чего измеряли значение потенциала (Е) в растворах. Далее готовили $1\cdot10^{-4}$ моль/л (сульфат цинка) и $1\cdot10^{-5}$ моль/л стандартные растворы сульфата цинка и кобальта на 0,1 или 2,0 моль/л, соответственно, фоновом растворе KNCS, добавляли 10 мл этого раствора к анализируемому раствору и измеряли значение потенциала (E_1). После этого полученный раствор разбавляли в 2 раза раствором KNCS соответствующей концентрации и снова измеряли значение потенциала (E_2). Концентрации цинка и кобальта (мг/л) рассчитывали по формуле [304]:

$$C_{Me} = M_{Me}\cdot C_{ст}\cdot 1000\cdot\left[10^{(E-E_1)/S}\cdot\left(1+\frac{V}{V_{ст}}\right)-\frac{V}{V_{ст}}\right]^{-1}, \qquad (6.3)$$

где M_{Me} – молярная масса цинка или кобальта, г/моль; $C_{ст}$ – концентрация цинка или кобальта в стандартном растворе, моль/л; V и $V_{ст}$ – объемы анализируемого и стандартного растворов, мл; S – наклон электродной функции, рассчитанный по формуле: $S = \frac{E_2 - E_1}{\lg 2}$.

Результаты прямого потенциометрического (в варианте метода добавок с последующим разбавлением) и АЭС определения цинка и кобальта в почве

представлены в табл. 6.15, в пиве, минеральной воде, сыре, свекле и картофеле – в табл. 6.16 (n=5, p=0,95) [2–А, с. 146, 147; 73–А, 74–А].

Таблица 6.15. Содержание цинка и кобальта в почве

Место отбора проб	$\overline{C}_{пот} \pm \Delta$, мг/кг	$S_{r\ пот}$, %	$\overline{C}_{ААС} \pm \Delta$, мг/кг	$S_{r\ ААС}$, %
г. Могилев (долина р. Днепр)	51,7±1,2 (Zn)	1,7	52,2±1,8 (Zn)	2,8
	3,3±0,2 (Co)	5,5	3,8±0,3 (Co)	7,2
д. Головчин (Белыничский район)	19,8±0,6 (Zn)	2,4	19,2±1,0 (Zn)	4,5
	4,3±0,3 (Co)	6,2	4,6±0,4 (Co)	8,0

Таблица 6.16. Содержание цинка и кобальта в пищевых продуктах

Наименование	$\overline{C}_{пот} \pm \Delta$, мг/кг	$S_{r\ пот}$, %	$\overline{C}_{АЭС} \pm \Delta$, мг/кг	$S_{r\ АЭС}$, %
Пиво «Світловар»[1]	6,8±0,4 (Zn)	5,2	7,4±0,5 (Zn)	6,1
	0,54±0,12 (Co)	21,6	0,62±0,17 (Co)	26,7
Пиво «Оболонь светлое»[1]	4,4±0,3 (Zn)	6,1	4,5±0,4 (Zn)	8,2
	0,77±0,08 (Co)	9,3	0,81±0,10 (Co)	11,6
Пиво «Балтика 3»[1]	9,2±0,4 (Zn)	3,6	9,9±0,5 (Zn)	4,4
	0,67±0,10 (Co)	14,3	0,75±0,14 (Co)	17,9
Пиво «Аліварыя Porter»[1]	11,4±0,4 (Zn)	2,7	10,9±0,7 (Zn)	5,7
	1,02±0,11 (Co)	10,1	1,13±0,15 (Co)	12,6
Пиво «Жигулевское»[1]	8,2±0,4 (Zn)	4,3	8,3±0,6 (Zn)	6,5
	0,89±0,10 (Co)	10,5	0,90±0,12 (Co)	12,7
Сыр «Бофор»	44,5±2,0 (Zn)	3,9	45,4±2,3 (Zn)	4,5
	0,034±0,008 (Co)	22,8	0,029±0,009 (Co)	30,3
Сыр «Российский молодой»	37,0±1,6 (Zn)	2,6	37,4±1,8 (Zn)	4,1
	0,029±0,007 (Co)	23,5	0,029±0,008 (Co)	26,9
Картофель[2]	5,9±0,3 (Zn)	4,5	5,2±0,4 (Zn)	6,9
	1,48±0,14 (Co)	8,7	1,56±0,18 (Co)	10,8
Картофель ранний (Нидерланды)[3]	13,7±0,5 (Zn)	2,9	13,5±0,6 (Zn)	3,8
	2,84±0,11 (Co)	3,2	2,87±0,14 (Co)	4,2
Свекла[2]	7,4±0,2 (Zn)	1,8	7,4±0,3 (Zn)	3,3
	4,6±0,2 (Co)	3,7	4,9±0,4 (Co)	7,5
Свекла (СПК «Рассвет»)[4]	11,2±0,3 (Zn)	1,9	11,6±0,5 (Zn)	3,6
	6,8±0,4 (Co)	5,2	6,5±0,5 (Co)	7,1
Минеральная вода «Минская 4»	0,085±0,004 (Zn)	4,0	0,088±0,007 (Zn)	7,3
	0,014±0,003 (Co)	20,3	0,016±0,004 (Co)	24,4

[1]Тара – 1 л бутылки из полиэтилентерефталата. [2] Урожай 2014 г., д. Головчин (Могилевская область, Белыничский район). [3] Урожай 2015 г. [4] Урожай 2014 г.

Полученное нами содержание цинка и кобальта в почве согласуется с данными [305], где сообщается, что содержание кобальта в почве г. Могилева составляет 2−3,5 мг/кг, содержание цинка превышает ПДК в 2−4 раза, в некоторых местах − в 7−30 раз.

Возникновение таких геохимических аномалий можно объяснить наличием в городе крупных промышленных зон. Накопление кобальта в почве д. Головчин объясняется использованием в сельской местности в качестве удобрения навоза, в котором содержание кадмия, цинка, меди и, особенно, свинца, марганца, кобальта значительно больше, чем в аммофосе, аммонийной селитре, двойном суперфосфате.

Источником кобальта в пиве являются зерновые культуры, из которых производят солод. Так, согласно [306] озимые пшеница, рожь, овес способны накапливать кобальт в токсичных концентрациях до 1; 4,7; 0,8 мг/кг, соответственно. В Центральной зоне Республики Беларусь содержание кобальта в почвах превышает ПДК в 2−5 раз. Кроме того, согласно [307, с. 345] в пиво добавляются соли двухвалентного кобальта с целью стабилизации пены.

Из полученных результатов (табл. 6.15) видно, что содержание цинка в картофеле раннем (Нидерланды) и свекле СПК «Рассвет» превышает ПДК (10,0 мг/кг). Повышенное содержание тяжелых металлов можно объяснить условиями выращивания, использованием удобрений.

Методика прямого потенциометрического определения цинка в сыре и молоке прошла межлабораторные испытания в аналитической пищевой лаборатории УО «Могилевский государственный университет продовольствия» (Приложение Д).

6.6.6 Определение содержания тиоцианат-ионов в технологических растворах

Благодаря проявлению электродами, обратимыми к комплексным анионам, лигандной функции разработанные $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ использовали для определения тиоцианат-ионов (электроды на основе ТМ, пластифицированные 1-бромнафталином). Введение же в раствор фиксированной концентрации ионов цинка или кобальта позволило разработать и применить на практике «суперселективную» аналитическую систему для определения тиоцианат-ионов ($K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)$ на уровне 10^{-6}–10^{-5}), а также увеличить наклон лигандной

функции до 120–125 мВ/-lgC(SCN^-), что в совокупности позволило проводить количественные определения с высокой точностью, сопоставимой с таковой для титриметрического метода анализа (получен патент на способ прямого потенциометрического определения тиоцианат-ионов с помощью $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ на фоне хлорида цинка [25–А–27–А, 75–А; Приложение Б].

Исходный раствор перед измерением потенциала разбавляли в соотношении 1:200 дистиллированной водой или раствором $ZnCl_2$ (или $CoCl_2$) в мерной колбе объемом 200,0 мл. Концентрацию ионов SCN^- рассчитывали по уравнениям градуировочных графиков:

E = 98,9·(-lgC(SCN^-))-144,9 − $ZnCl_2$ в фоне отсутствует;

E = 113,5·(-lgC(SCN^-))-250,1 − 0,1 моль/л $ZnCl_2$;

E = 122,6·(-lgC(SCN^-))-332,3 − 1,0 моль/л $ZnCl_2$;

E = 119,3·(-lgC(SCN^-))-398,2 − 5,0 моль/л $ZnCl_2$, учитывая также исходное разбавление (табл. 6.17).

Таблица 6.17. Результаты определения тиоцианат-ионов

Найдено, $\overline{C}_{пот} \pm \Delta$, моль/л (n=10, p=0,95)			
Иодометрически	$S_{r\ титр}$, %	Потенциометрически[1]	$S_{r\ пот}$, %
1,13±0,01	1,2	$Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ	
		1,125±0,005	1,0
		1,125±0,004 (фон 0,1 моль/л $ZnCl_2$)	0,9
		1,124±0,003 (фон 1,0 и 5,0 моль/л $ZnCl_2$)	0,8
		$Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ	
		1,123±0,004	1,2
		1,123±0,004 (фон 1,0 моль/л $CoCl_2$)	0,9
		1,125±0,003 (фон 3,5 моль/л $CoCl_2$)	0,9

[1]Состав мембраны: ЧАС – ТМ, пластификатор − 1-БН.

Аналогично были построены градуировочные графики для $Co(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода и выведены уравнения, описывающие его линейные диапазоны. Из результатов, представленных в табл. 6.16, следует, что наиболее точным является потенциометрическое определение тиоцианат-ионов в осадительной ванне с добавлением в раствор $ZnCl_2$ (или $CoCl_2$). Для практических

целей достаточно поддерживать в фоне 0,1−1,0 моль/л $ZnCl_2$ (или $CoCl_2$) [1–А, 2–А, с. 150; 25–А–27–А, 75–А; Приложение Б].

6.6.7 Определение тиоцианат-ионов в слюне

Определение концентрации тиоцианат-ионов в слюне **(c_x)** с помощью тиоцианат-селективного электрода проводили методом стандартной добавки. Стандартный раствор тиоцианата калия готовили из фиксанала. Для определения брали по 8 мл слюны курящего и некурящего человека, разбавляли до 25 мл дистиллированной водой (V_x) и измеряли потенциал электрода, а затем вносили добавку стандартного раствора ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) по каплям (V) с помощью пипетки так, чтобы изменение потенциала (ΔE) составило не менее 30 мВ. Концентрацию тиоцианат-ионов в образцах слюны рассчитывали по формуле:

$$C_X = C \cdot \frac{V}{V_x}(10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1)^{-1}, \qquad (6.4)$$

где S – наклон электродной функции, мВ.

Найдено, что содержание SCN^- в слюне курящего человека составляет 131 ± 8 мг/л (n=4), а в слюне некурящего человека – 42 ± 5 мг/л (n=4, Sr=) [29–А].

В работе [308] сообщается, что повышенное содержание тиоцианатов в слюне курильщиков – это следствие обезвреживания синильной кислоты, содержащейся в табачном дыме, который выводится из организма со слюной.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6

Разработаны методики прямого потенциометрического (в варианте метода градуировочного графика) определения цинка, кобальта и тиоцианат-ионов в минеральной, водопроводной, талой снеговой водах, отходах химических производств, пищевых продуктах и тиоцианатсодержащем технологическом растворе. Кроме того, получен патент на способ прямого потенциометрического определения тиоцианат-ионов пленочным $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективным электродом на фоне хлорида цинка [25–А] (Приложение Б).

Разработаны методики прямого потенциометрического (в варианте метода стандартных добавок с последующим разбавлением) определения содержания цинка и кобальта в пиве, сыре, картофеле, почве. Методика определения цинка в

молоке и сыре прошла межлабораторные испытания в УО «Могилевский государственный университет продовольствия» (Приложение Д). Разработанные электроды, что особенно важно практически, позволяют определять цинк и кобальт в концентрациях ниже ПДК. Результаты потенциометрических определений хорошо согласуются с результатами, полученными с использованием референтных методов (АЭС и ААС).

Также предложены методики экспресс-контроля селена (в виде селенат-ионов), сульфитов, гидрокарбонатов и сульфатов в водных объектах и пищевых продуктах, которые характеризуются простотой исполнения, практически исключают использование дополнительных реагентов и дорогостоящего оборудования, которые также согласуются с результатами референтых титриметрических методик определения, гравиметрии, капиллярного электрофореза. С помощью сульфат-, селенит-, гидрофосфат-, карбонат-селективных электродов проведен входной контроль качества сырья для предприяти «Химмедсинтез» и получен соответствующий акт (Приложение Ж), что позволило протестировать разработанные электроды. Получен акт об испытании сульфат-, цинк-, кобальт-селективных электродов для определения концентрации металлов и сульфат-ионов (H_2SO_4) в сточных водах отделения гальваники центрального ремонтного цеха ремонтно-механического производства ОАО «Могилевхимволокно» (Приложение З). Результаты, приведенные в главе 6, опубликованы в ряде работ [1−А, 2−А, с. 142–148; 3–А, с. 127, 128, 173; 14−А, 25–А–27–А, 37–А–39–А, 43–А, 46–А, 70–А–75–А].

ВЫВОДЫ

1. Установлена закономерность влияния длины трех алкильных радикалов при обменном центре ЧАС на аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к большим по размеру ионам $Zn(NCS)_4^{2-}$, $Co(NCS)_4^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$: в ряду радикалов CH_3−C_2H_5−C_4H_8−C_9H_{18}−$C_{12}H_{23}$−$C_{16}H_{31}$−$C_{18}H_{35}$ происходит закономерное уменьшение пределов обнаружения и улучшение селективности до 2 и более порядков, что в совокупности явилось экспериментальным доказательством

целесообразности использования более стерически затрудненных ионообменников, чем тетрабутиламмонийная ЧАС и иодид тринонилоктадециламмония.

2. Установлена закономерность влияния пространственной удаленности ароматического и обменного фрагментов в триметильной ЧАС, достигнутой путем введения в структуру ионообменников бутиленового или оксиэтильных спейсеров, на селективность и предел обнаружения для ИСЭ, обратимых к небольшим по размеру гидрофильным ионам SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-} в отсутствие в мембранах гептилового эфира *n*-ТФАБ и при его введении.

Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей особенно сильно проявляется на селективности электродов: изменение $\lg K^{Pot}(i, j)$ достигает 6 порядков при отсутствии в мембранах нейтрального переносчика и более 2 порядков при его введении при переходе от тринонилоктадецильной к 5(1,2,3-трилаурилокси)тетраоксиэтилбензилтриметиламмонийной четвертичной аммониевой соли, т.е. при введении в мембраны нейтрального переносчика эффект стерической доступности обменного центра заметно нивелирован, но сохраняется, что можно объяснить зарядом сольвата (–2), т.е. таким же, как у самого аниона и, следовательно, проявлением обнаруженного эффекта.

3. Взаимосвязь между размером двухзарядного иона, с одной стороны, и стерической доступностью обменного центра, пространственной удаленностью ароматического и обменного фрагментов, с другой стороны, на уменьшение предела обнаружения и увеличение селективности к мешающим хлорид-, бромид-, нитрат-ионам в ряду $S_2O_3^{2-} - SO_4^{2-} \approx SO_3^{2-} - S^{2-}$.

4. Изучено влияние природы пластификатора на аналитические характеристики электродов, обратимых к ионам $Co(NCS)_4^{2-}$, $Zn(NCS)_4^{2-}$, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-} и др.: для $Co(NCS)_4^{2-}$, $Zn(NCS)_4^{2-}$, SO_4^{2-}-, SeO_4^{2-}-селективных электродов необходимо использовать 1-бромнафталин (ε=5), что согласуется с теорией Фуосса; применение же в качестве пластификатора *o*-нитрофенилдецилового эфира (ε=24) для CO_3^{2-}, HPO_4^{2-}-селективных электродов – с теорией Борна. Соответствующий подбор

пластификатора позволил уменьшить предел обнаружения и значения $\lg K^{Pot}(i, j)$ для этих сенсоров до 1 порядка.

Применение нового мембранного материала − поливинилхлорида, модифицированного *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами позволило существенно увеличить время жизни электродов, например, работающих в кислой (SO_4^{2-}-селективный электрод, с 3 недель до 2 месяцев и более) и щелочной средах (HPO_4^{2-}- и CO_3^{2-}-селективные электроды, с 10 дней до 1,5 месяцев и более), по сравнению с таковыми, когда в мембраны непосредственно введен гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты, т.к. было установлено, что образование его гидратной формы коррелирует с ухудшением аналитических характеристик электродов.

5. Дано теоретическое обоснование взаимосвязи между способом координации ионов SCN^- с катионами *d*-металлов и селективностью электродов, обратимых к $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$, что позволило достигнуть значений $K^{Pot}(Zn(NCS)_4^{2-}, Co(NCS)_4^{2-})$ и $K^{Pot}(Co(NCS)_4^{2-}, Zn(NCS)_4^{2-})$ на уровне 10^{-5}–10^{-3}.

Изучена лигандная функция для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов. За счет создания фоновой концентрации ионов Zn^{2+} или Co^{2+} 1,0 моль/л и более достигнут наклон тиоцианатной функции, равный 120–125 мВ, и, главное, обнаружена и интерпретирована антигофмейстеровская селективность в присутствии мешающих перхлорат-ионов.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработаны методики определения селена (в виде селенат-ионов), сульфат-, сульфит-, карбонат- (гидрокарбонат-), ионов цинка, кобальта в пищевых продуктах, водах различного происхождения, почве, тиоцианат-ионов – в слюне, которые не требуют дорогостоящего оборудования и расходных материалов, позволяют проводить определения на уровне предельно допустимых концентраций и не требуют сложной и длительной пробоподготовки, что может быть использовано в аналитических пищевых, химических лабораториях, в экологическом мониторинге и др.

Получен патент на изобретение №20216 «Способ прямого потенциометрического определения роданид-ионов пленочным тетрароданоцинкат-

селективным электродом на фоне хлорида цинка» (Приложение Б). Точность определения тиоцианат-ионов описанным способом сопоставима с точностью титриметрического метода анализа (S_r около 1%).

Предложенная методика очистки пикриновой кислоты от динитрофенолов использовалась в разработке диагностического набора реагентов для определения креатинина по реакции Яффе и являлась одним из этапов выполнения хозяйственного договора № 46883 «Усовершенствование состава диагностических наборов реактивов для гематологических исследований» с научно-техническим производственным кооперативом «Анализ Х» (г. Минск; научный руководитель – Матвейчук Ю.В.; Приложение В). Объем финансирования на 2017–2018 год 40 000 бел.руб (20000 долларов США).

Предложены модифицированные методики очистки новых четвертичных аммониевых солей (полиоксиэтильных, ДЦФБТМ).

Применен новый мембранный материал с повышенной химической устойчивостью в кислых и щелочных средах – поливинилхлорид, модифицированный *п*-трифторацетилбензоатными фрагментами, описанный в заявке А20180023 от 24.01.2018 на патент «Способ получения химически модифицированного поливинилхлорида с трифторацетилбензоатными группами» (Приложение Г). Использование данного материала позволило существенно увеличить время жизни электродов по сравнению с ИСЭ, содержащими в составе мембран ГЭ *п*-ТФАБК.

Также получен акт о межлабораторных испытаниях методики прямого потенциометрического определения цинка в молоке и сыре в аналитической пищевой лаборатории УО «Могилевский государственный университет продовольствия» (Приложение Д).

Результаты диссертационной работы были использованы в учебном процессе химического факультета БГУ при чтении курса лекций и проведении семинарских занятий по дисциплине «Инновационная деятельность в прикладной аналитической химии» для специальности 1-31 80 06 «Химия» (магистратура) в 2018-2019 уч.г. (учебная программа от 22.06.2018, регистрационный № УД-5958/уч.) (Приложение Е).

Также селенит-, гидрофосфат-, сульфат-, карбонат-селективные электроды

могут применяться для входного контроля качества сырья. Получен соответствующий акт об опытно-промышленном испытании ионоселективных электродов на предприятии ООО «Научно-производственный центр Химмедсинтез» (г.Минск) (Приложение Ж).

Получен акт об испытании сульфат-, цинк-, кобальт-селективных электродов для определения концентрации металлов и сульфат-ионов (серной кислоты) в сточных водах отделения гальваники центрального ремонтного цеха ремонтно-механического производства ОАО «Могилевхимволокно» (Приложение З).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Старобинец, Г.Л. Ионоселективный электрод для определения цинка и роданид-ионов / Г.Л. Старобинец, Е.М. Рахманько, В.Л. Ломако // Журн. аналит. химии. − 1981. − Т. 36, № 7. − С. 1305–1310.

2. Цинкселективный электрод с низким пределом обнаружения и его использование в анализе природных объектов / Е.М. Рахманько [и др.] // Журн. аналит. химии. − 2003. − Т. 58, № 7. − С. 773–779.

3. Определение цинка в сплавах с помощью ионоселективного электрода / А.А. Обметко [и др.] // Журн. аналит. химии. − 1988. − Т. 43, № 3. − С. 444–447.

4. Таразевич, М.Я. Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение: автореф. дис. … канд. хим. наук: 02.00.02 / М.Я. Таразевич; Бел. гос. ун-т. – Минск, 2006. – 21 с.

5. Использование цинкроданидного электрода с низким пределом обнаружения для определения цинка в природных объектах / Е.М. Рахманько [и др.] // Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География. − 2003. − № 1. − С. 16–21.

6. Нижний предел обнаружения цинкроданидного электрода: механизм появления и пути снижения / Е.М. Рахманько [и др.] // Весці НАН Беларуси. Сер. хім. навук. − 2004. − № 1. − С. 32–36.

7. Рахманько, Е.М. Применение тетрароданоцинкат-селективного электрода для анализа твердых промышленных отходов / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2011. − № 4. − С. 24−27.

8. Рахманько, Е.М. Влияние фона роданида калия на селективность тетрароданоцинкат-селективного электрода / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2012. − № 2. − С. 47−49.

9. $[Zn(NCS)_4]^{2-}$-Selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts (QAS) / E.M. Rakhman'ko [et al.] // J. Anal. Chem. – 2013. – Vol. 68, № 4. – P. 328−334.

10. Применение пленочного $Co(SCN)_4^{2-}$-селективного электрода для определения ионов кобальта и роданида / Ю.В. Матвейчук [и др.] // Методы и объекты хим. анализа. − 2012. − Т. 7, № 4. − С. 164−170.

11. Матвейчук, Ю.В. Ионоселективные электроды для определения цинка и кобальта: дис. … канд. хим. наук: 02.00.02 / Ю.В. Матвейчук. – Минск, 2013. − 136 л.

12. Обметко, А.А. Ионоселективный электрод для определения кобальта / А.А. Обметко, Е.М. Рахманько, В.Л. Ломако // Журн. аналит. химии. − 1990. − Т. 45, № 8. − С. 1592–1596.

13. Рахманько, Е.М. Влияние природы пластификатора на функционирование $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(SCN)_4^{2-}$-селективных электродов / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2012. − № 3. − С. 54–61.

14. Рахманько, Е.М. Роданидная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода на основе тринонилоктадециламмония / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий // Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География. − 2011. − № 2. − С.10–14.

15. Рахманько, Е.М. Применение тетрароданоцинкат-селективного электрода для определения цинка и роданид-ионов / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий // Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География. − 2012. − № 1. − С. 33−37.

16. Рахманько, Е.М. Прямое потенциометрическое определение роданид-ионов цинк- и кобальтроданидными электродами / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2012. − № 4. − С. 36−40.

17. Using a $[Zn(NCS)_4]^{2-}$-selective electrode for determination rhodanide / E.M. Rakhman'ko [et al.] // J. Anal. Chem. – 2013. – Vol. 68, № 3. – P. 261−264.

18. Математическое моделирование роданидной и цинкроданидной функции тетрароданоцинкат-селективного электрода / Ю.В. Матвейчук [и др.] // Доклады НАН Беларуси. − 2012. − Т. 56, № 6. − С. 51−55.

19. Effects of select anions from the Hofmeister series on the gas-phase conformations of protein ions measured with traveling-wave ion mobility spectrometry/mass spectrometry / S.I. Merenbloom [et. al.] // J. Am. Soc. Mass Spectrom. – 2011. – Vol. 22, № 11. – P. 1978−1990.

20. On the molecular mechanism of ion specific Hofmeister series / W.J. Xie [et al.] // Sci. China Chem. – 2014. – Vol. 57, № 1. – P. 36−47.

21. The influence of extraction processes on liquid and film membrane ion-selective electrodes / E.M. Rakhman'ko [et al.] // Selective Electrode Rev. – 1991. –Vol. 13. –P. 5–111.

22. Antonisse, M.M.G. Potentiometric anion selective sensors / M.M.G. Antonisse, D.N. Reinhoudt // Electroanalysis. – 1999. – Vol. 11, № 14. – P. 1035–1048.

23. Antonisse, M.M.G. Neutral anion receptors: design and application / M.M.G. Antonisse, D.N. Reinhoudt // Chem. Commun. – 1998. – Vol. 23, № 4. – P. 443–447.

24. Schmidtchen, F.P. Artificial organic host molecules for anions / F.P. Schmidtchen, M. Berger // Chem. Rev. – 1997. – Vol. 97, № 5. – P. 1609–1646.

25. Gupta, V.K. Potentiometric sensors for inorganic anions based on neutral carrier / V.K. Gupta // Arab. J. Sci. Eng. – 2010. – Vol. 35, № 2. – P. 7–25.

26. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part II. Inorganic anions (Technical Report) / Yo. Umezawa [et. al.] // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74, № 6. – P. 923–994.

27. Bühlmann, Ph. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors / Ph. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker // Chem. Rev. – 1998. – Vol. 98, № 4. – P. 1593−1687.

28. Pechenkina, I.A. Materials for the ionophore-based membranes for ion-selective electrodes: problems and achievements (review paper) / I.A. Pechenkina, K.N. Mikhelson // Rus. J. Electrochem. – 2015. – Vol. 51, № 2. – P. 93–102.

29. Mikhelson, K.N. Advances and trends in ionophore-based chemical sensors / K.N. Mikhelson, M.A. Peshkova // Rus. Chem. Rev. – 2015. – Vol. 84, № 6. – P. 555–578.

30. Bakker, E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics / E. Bakker, Ph. Bühlmann, E. Pretsch // Chem. Rev. – 1997. – Vol. 97, № 8. – P. 3083–3132.

31. Bühlmann, Ph. Ion-selective electrodes with ionophore-doped sensing membranes. Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials / Ph. Bühlmann, Chen Li D. – John Wiley & Sons, Ltd., 2012. – Vol. 5. – P. 2539–2579.

32. The effect of the ion exchanger site-counterion complex formation on the selectivities of ISEs / V.V. Egorov [et al.] // Talanta. – 1997. – Vol. 44, № 10. – P. 1735–1747.

33. Анионообменная экстракция двухзарядных анионов растворами высших четвертичных аммониевых солей / Е.М. Рахманько [и др.] // Весці НАН Беларусі. Серыя хім. навук. – 1997. – № 4. – С. 9–14.

34. Высшие четвертичные аммониевые соли с повышенной стерической доступностью обменного центра – селективные обменники двухзарядных анионов / Е.М. Рахманько [и др.] // Доклады НАН Беларусі. – 2003. – Т. 47, № 6. – С. 50–53.

35. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на анионообменную экстракцию двухзарядных анионов / В.В. Егоров [и др.] // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80, № 6. – С. 1104−1109.

36. Novel anion exchangers for electrodes with improved selectivity to divalent anions / V.V. Egorov [et. al.] // Electroanalysis. – 2004. – Vol. 16, № 17. – P.1459–1462.

37. Effects of ion association of lipophilic quaternary ammonium salts in ion-exchange and potentiometric selectivity / V.V. Egorov [et al.] // Talanta. – 2004. – Vol. 63, № 1. – P.119–130.

38. Влияние природы жидкого анионообменника на селективность анионселективных электродов / В. В. Егоров [и др.] // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65, № 11. – С. 1207−1216.

39. Окаев, Е.Б. Синтез новых высоколипофильных четвертичных аммониевых солей с регулируемой стерической доступностью катионного центра / Е.Б. Окаев // Весці НАН Беларусі. Серыя хім. навук. – 2005. – № 1. – С. 53–57.

40. Живописцев, В.П. Аналитическая химия цинка / В.П. Живописцев, Е.А. Селезнева; гл. ред. А.П. Виноградов. – М.: Наука, 1975. – 200 с.

41. Пятницкий, И.В. Аналитическая химия кобальта / И.В. Пятницкий; гл. ред. А.П. Виноградов. – М.: Наука, 1965. – 260 с.

42. Бусев, А.И. Аналитическая химия серы / А.И. Бусев, Л.Н. Симонова; гл. ред. А.П. Виноградов. – М.: Наука, 1975. – 272 с.

43. Уильямс, У.Дж. Определение анионов: справ. / У.Дж. Уильямс; пер. с англ. – М.: Химия, 1982. – 624 с.

44. Бусев, А.И. Аналитическая химия молибдена / А.И. Бусев; гл. ред. А.П. Виноградов. – М.: Изд-во академии наук СССР, 1962. – 303 с.

45. Бусев, А.И. Аналитическая химия вольфрама / А.И. Бусев, В.М. Иванов, Т.А. Соколова; гл. ред. А.П. Виноградов. – М.: Наука, 1976. – 240 с.

46. Аналитическая химия фосфора / А.А. Федоров [и др.]; гл. ред. А.П. Виноградов. – М.: Наука, 1974. – 220 с.

47. Назаренко, И.И. Аналитическая химия селена и теллура / И.И. Назаренко, А.Н. Ермаков; гл. ред. А.П. Виноградов. – М.: Наука, 1971. – 251 с.

48. Bundy, L.G. A Simple titrimetric method for determination of inorganic carbon in soils / L.G. Bundy, J.M. Bremner // Soil Sci. Soc. Am. Proc. – 1972. – Vol. 36. – P. 272−275.

49. Montgomery, E.L. The determination of molybdenum in high-nikel alloys by potentiometric titration with cerium(IV) solutions / E.L. Montgomery // Anal. Chim. Acta. – 1980. – Vol. 121. – P. 85–91.

50. Sarin, R. Titrimetric determination of sulphate in natural waters using lead ion-selective electrode detector / R. Sarin // J. Indian Inst. Sci. – 1983. – Vol. 64 (B). – P. 121–125.

51. Nagarjuna, D. Simple and sensitive spectrophotometric determination of Zn (II) in biological and pharmaceutical samples with 2-benzoylpyridine thiosemicarbazone(BPT) / D. Nagarjuna, K. Vasudeva, K. Hussain // J. Chem. Pharm. Res. − 2011.− Vol. 3, № 3. − P. 205−213.

52. Amin, A.S. Utility of solid-phase spectrophotometry to determine trace amounts of zinc in environmental and biological samples / A.S. Amin // Anal. Biochem. – 2011. – Vol. 418, № 2. – P. 172–179.

53. Evaluation of 2,6-diacetylpyridine-bis-4-phenyl-3-thiosemicarbazone as

complexing reagent for zinc in food and environmental samples / S.A.N. Reddy [et al.] // J. Saudi Chem. Soc. – 2016. – Vol. 20, Suppl. 1. – P. S271–S279.

54. Spectrophotometric determination of zinc (II) in food-stuffs and biological ssamples with tris-[2,4,6-(2-hydroxy-4-sulpho-1-naphthylazo)]-triazine trisodium salt / S. Garg [et al.] // J. Chem. Biol. Phys. Sci. Sec. A. – 2012. – Vol. 2, № 4. – P. 1746 – 1752.

55. Reddy, D.N. Derivative spectrophotometric determination of Zn(II) in biological and pharmaceutical samples by using Norfloxacin / D.N. Reddy, K.N. Reddy // Int. J. Anal. Bioanal. Chem. – 2011. – Vol. 1, № 3. – P. 77–81.

56. Krishna, D.G. A comparative study of zinc (II) using 4-hydroxy-3,5-dimethoxy benzaldehyde, 4-hydroxybenzoylhydrazone and 3,5-dimethoxy-4-hydroxy-benzaldehyde isonicotinoylhydrazone in presence of micellar medium by spectrophotometry / D.G. Krishna, Ch.K. Devi // Int. J. Green Chem. Bioprocess. – 2012. – Vol. 2, № 2. – P. 11–14.

57. Islam, M.T. A simple spectrophotometric method for the trace determination of zinc in some real, environmental, biological, pharmaceutical, milk and soil samples using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline / M.T. Islam, M.J. Ahmed // Pak. J. Anal. Environ. Chem. – 2013. – Vol. 14, № 1. – P. 1 – 15.

58. Amin, A.S. Study on the solid phase extraction and spectrophotometric determination of cobalt with 5-(2-benzothiazolylazo)-8-hydroxyquinolene / A.S. Amin // Arab. J. Chem. – 2014. – Vol. 7, № 5. – P. 715–721.

59. Лосев, С.С. Влияние различных факторов на количественное определение Co^{2+} методом твердофазной спектрофотометрии с применением диатомита / С.С. Лосев // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Т.6, № 3. – С. 164−168.

60. A critical review on analytical and biological applications of thio- and phenylthiosemicarbazones / L.N. Suvarapu [et al.] // Asian J. Chem. – 2012. – Vol. 24, № 5. – P. 1889–1898.

61. Волынец, В.Ф. Аналитическая химия азота / В.Ф. Волынец, М.П. Волынец. – М.: Наука, 1977. – 307 с.

62. Басова, Е.М. Спектрофотометрическое определение тиоцианат-ионов в пластовых водах / Е.М. Басова, В.М. Иванов, О.К. Апендеева // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2014. – Т. 55, № 1. – С. 15–23.

63. Данилина, Е.И. Модификации кинетического метода определения тиоцианат-иона по реакции Ландольта метилоранжа с броматом калия / Е.И. Данилина, Р.Р. Абдулзалилова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2013. – Т. 5, № 3. − С. 18–27.

64. Мадракиан, Т. Кинетико-спектрофотометрическое определение следовых количеств тиоцианата, основанное на эффекте Ландольта в реакции бромата с соляной кислотой / Т. Мадракиан, А. Эсмаэили, А. Абдолмалеки // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 1. – С. 35–39.

65. Shishehbore, M.R. Kinetic determination of thiocyanate on the basis of its catalytic effect on the oxidation of methylene blue with potassium bromate / M.R. Shishehbore, N. Nasirizadeh, A.A. Kerdegari // Anal. Sci. – 2005. – Vol. 21, № 10. – P. 1213–1216.

66. Bagherian, G. Kinetic spectrophotometric determination of trace amounts of Thiocyanate basen on its catalytic effect on the bromate-crystal violet reaction in biological samples / G. Bagherian, M.A. Chamjangali, Z. Berenji // Eurasian J. Anal. Chem. – 2008. – Vol. 3, № 3. – P. 307–317.

67. Саламов, А.Х. Определение молибдена в присутствии вольфрама в различных объектах / А.Х. Саламов, Л.А. Алакаева // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10. – С. 86–89.

68. Rohilla, J. Spectrophotometric determination of tungsten (VI) after extraction of its 6-chloro-3-hydroxy-2-phenyl-4-oxo-4H-1-benzopyran complex into chloroform / J. Rohilla, R.K. Baweja, S. Kumar // Arch. Appl. Sci. Res. – 2013. – Vol. 5, № 3. – P. 81–89.

69. Залов, А.З. Экстракционно-спектрофотометрическое определение вольфрама с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и гидрофобными аминами / А.З. Залов, Н.А. Вердизаде // Журн. аналит. химии. – 2013. – Т. 68, № 3. – С. 230–235.

70. Pourreza, N. Catalytic spectrophotometric determination of tungsten using the malachite green – Ti(III) redox reaction and a thiocyanate activator / N. Pourreza, I. Mohammadi-Sedehi // Talanta. – 2002. – Vol. 56, № 3. – P. 435–439.

71. Satheesh, K.P. Spectrophotometric method for the determination of trace amount of tungsten (VI) in alloy samples using

4-hydroxybenzaldehydethiosemicarbazon / K.P. Satheesh, V.S. Rao // J. Adv. Sci. Res. – 2015. – Vol. 6, № 2. – P. 14–17.

72. Куліченко, С.А. Кольориметричне визначення молібдену в міцелярних екстрактах катіонної ПАР / С.А. Куліченко, М.Г. Щербина // Методы и объекты хим. анализа. – 2012. – Т. 7, № 1. – Р. 39–44.

73. Гиясов, А.Ш. Простое и экспрессное экстракционно-спектрофотометрическое определение вольфрама с помощью роданид-ионов / А.Ш. Гиясов, П.И. Кушназаров // Вестник технол. ун-та. – 2016. – Т.19, № 13. – С. 47–50.

74. Filik, H. Use of the molybdenum-thiocyanate-rhodamine 6G ternary complex for spectrophotometric molybdenum determination without extraction / H. Filik, E. Tutem, R. Apak // Anal. Chim. Acta. – 2004. – Vol. 505, № 1. – P.77−82.

75. Шляпунова, Е.В. Избирательное определение разновалентных форм селена в питьевых водах / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев // Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. Химия. – 2009. – № 6. – С. 96–100.

76. Gong, B. Fluorimetric method for the determination of thiocyanate with 2′,7′-dichlorofluorescein and iodine / B. Gong, G. Gong // Anal. Chim. Acta. – 1999. – Vol. 394, № 2–3. – P. 171–175.

77. Musagala, P. A spectrophotometric method for quantification of sulphite ions in environmental samples / P. Musagala // J. Toxicol. Env. Health Sci. – 2013. – Vol. 5, № 4. – P. 66–72.

78. Colorimetric and fluorescent determination of sulfide and sulfite with kinetic discrimination / X. Pei [et. al.] // Analyst. – 2014. – Vol. 139, № 20. – P. 5290–5296.

79. Fluorescence quenching method for determination of trace tungsten in soil after cloud point extraction / J. Wu [et. al.] // Anal. Lett. – 2010. – Vol. 43, № 14. – P. 2184–2192.

80. Kurzawa, M. Application of fluorimetric methods for selected additives determination in food products / M. Kurzawa, A. Jastrzębska, E. Szłyk // Czech J. Food Sci. – 2009. – Vol. 27. – P. S337–S341.

81. Мирошниченко, И.В. Методика проточно-инжекционного турбидиметрического определения хлорид- и сульфат-ионов в водных теплоносителях ядерных энергетических установок / И.В. Мирошниченко, О.Ю. Пыхтеев, Л.Н.

Москвин // Зав. лаб. Диагностика материалов. − 2011. − Т. 77, № 4. − С. 4−8.

82. Determination of sulfate in the wet-process of phosphoric acid by reverse flow injection / W. Shi [et. al.] // Quim. Nova. – 2014. – Vol. 37, № 8. – P. 1357–1364.

83. Caballero, E.M.C. Determination of sulphate by turbidimetry in acid sulphate soil / E.M.C. Caballero, V.H. Álvarez, A.F. Dos Santos // Acta Agronómica. – 2014. – Vol. 63, № 1. – P. 44–49.

84. Проточно-инжекционное определение сульфат-иона в природных водах / А.Л. Москвин [и др.] // Зав. лаб. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77, № 4. – С. 9–12.

85. Осколок, К.В. Рентгенофлуоресцентное и атомно-эмиссионное определение кобальта в воде с использованием пенополиуретановых сорбентов / К.В. Осколок, О.В. Моногарова // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. – 2011. – Т. 52, № 3. – С. 214–219.

86. Осколок, К.В. Определение кобальта и ртути в воде методом рентгенофлуоресцентного анализа в режиме полного внешнего отражения с предварительным концентрированием на пенополиуретановом сорбенте / К.В. Осколок, О.В. Моногарова, Н.В. Алов // Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия. – 2014. – Т. 55, № 4. – С. 203–206.

87. Зауэр, Е.А. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение железа (III), цинка и ртути(II) на катионите КУ-2, модифицированном родамином Ж / Е.А. Зауэр // Методы и объекты хим. анализа. – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 23−27.

88. Сопоставление результатов определения меди и цинка в пищевых продуктах методом атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектрометрии / О.И. Юрченко [и др.] // Вісник Харків. нац. унів-ту. Хімія. − 2010. − Вип.19 (42). – С. 234−238.

89. Маншилин, В.И. Определение массовой доли Pb, Sn, Fe, Bi, Sb, As, Al, Mn, Ni, Si, Te, Zn, Se в пробах материалов на основе меди и фосфора методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционной плазмой / В.И. Маншилин, Е.К. Винокурова, А.И. Дорошенко // Методы и объекты хим. анализа. – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 163−166.

90. Solidified floating organic drop microextraction for determination of trace amounts of zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry / J. Ma [et al.] //

Microchim. Acta. – 2010. – Vol. 168, № 1–2. – P. 153–159.

91. Sereshti, H. Optimized ultrasound-assisted emulsification microextraction for simultaneous trace multielement determination of heavy metals in real water samples by ICP-OES / H. Sereshti, Y.E. Heravi, S. Samadi // Talanta. – 2012. – Vol. 97. – P. 235–241.

92. Korenovska, M. Determination of arsenic, antimony, and selenium by FI-HG-AAS in foods consumed in Slovakia / M. Korenovska // J. Food Nutrition Res. – 2006. – Vol. 45, №. 2. – P. 84–88.

93. Определение вольфрама, титана, молибдена, ниобия, ванадия в сталях и сплавах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Н.Б. Романова [и др.] // Зав. лаб. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79, № 3. – С. 3–7.

94. Agrawal, Y.K. Speciation, liquid-liquid extraction, sequential separation, preconcentration, transport and ICP-AES determination of Cr(III), Mo(VI) and W(VI) with calix-crown hydroxamic acid in high purity grade materials and environmental samples / Y.K. Agrawal, K.R. Sharma // Talanta. – 2005. – Vol. 67, № 1. – P. 112–120.

95. Procedures of separation and pre-concentration for molybdenum determination using atomic spectrometry − a review / S.L.C. Ferreira [et al.] // Appl. Spectrosc. Rev. – 2004. – Vol. 39, № 4. – P. 457−474.

96. Ferreira, S.L.C. The determination of molybdenium in water and biological samples by graphite furnace atomic spectrometry after polyurethane foam column extraction / S.L.C. Ferreira, H.C. dos Santos, R.C. Campos // Talanta. – 2003. – Vol. 61, № 6. – P. 789–795.

97. Jackson, P.E. Determination of inorganic ions in drinking water by ion chromatography / P.E. Jackson // TrAC: Trends Anal. Chem. – 2001. – Vol. 20, № 6–7. – P. 320–329.

98. Nesterenko, P.N. Simultaneous separation and detection of anions and cations in ion chromatography / P.N. Nesterenko // TrAC: Trends Anal. Chem. – 2001. – Vol. 20, № 6–7. – P. 311–319.

99. Michalski, R. Ion chromatography as reference method for determination of inorganic ions in water and waste water / R. Michalski // Critical Rev. Anal. Chem. – 2006. –

Vol. 36, № 2. – P. 107–127.

100. Hashimoto, Y. Determination of carbonate ion by ion chromatography / Y. Hashimoto, A. Miyanaga, O. Ishikawa // Bunseki Kagaku. – 1996. – Vol.45, № 5. – P. 431–434.

101. Oxalate, phosphate and sulphate determination in serum and urine by ion chromatography / L. Politi [et. al.] // Clin. Chim. Acta. – 1989. – Vol. 184. – P.155–165.

102. Ion chromatographic determination of sulfide and cyanide in real matrices by using pulsed amperometric detection on a silver electrode / C. Giuriati [et. al.] // J. Chromatogr. A. – 2004. – Vol. 1023, № 1. – P. 105–112.

103. Lookabaugh, M. Determination of iodide and thiosulfate by paired-ion, reversed-phase high-performance liquid chromatography with ultraviolet absorbance, electrochemical, and conductimetric detection / M. Lookabaugh, I.S. Krull, W.R. LaCourse // J. Chromatogr. – 1987. – Vol. 30. – P. 301−312.

104. Chromatographic and electrophoretic separation of inorganic sulfur and sulfur-oxygen species / J.W. O'Reilly [et al.] // Anal. Chim. Acta. − 2001. − Vol. 432, № 2. − P. 165–192.

105. Kapsimali, D.C. Comparison of tetraethylborate and tetraphenylborate for selenite determination in human urine by gas chromatography mass spectrometry, after headspace solid phase microextraction / D.C. Kapsimali, G.A. Zachariadis // Talanta. – 2010. – Vol. 80, № 3. – P. 1311–1317.

106. The determination of tungsten, molybdenum, and phosphorus oxyanions by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry / A.J. Bednar [et al.] // Talanta. – 2007. – Vol. 72, № 5. – P. 1828–1832.

107. Zajac, M. Selected elecroanalytical determination methods of zinc in materials of different origins / M. Zajac, J. Rojowski, M. Szlosarczyk // MIR. – 2012. – Vol. 25, № 2. – P. 70–73.

108. Будников, Г.К. Современное состояние и перспективы развития вольтамперометрии / Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51, № 4. – С. 374–383.

109. Gibbon-Walsh, K. Determination of manganese and zinc in coastal waters by

anodic stripping voltammetry with a vibrating gold microwire electrode / K. Gibbon-Walsh, P. Salaün, C.M.G. van den Berg // Environ. Chem. – 2011. − Vol. 8, № 5. – P. 475−484.

110. Celik, U. High contents of cadmium, lead, zinc and copper in popular fishery products sold in Turkish supermarkets / U. Celik, J. Oehlenschlager // Food control. – 2007. – Vol. 18, № 3. – P. 258–261.

111. Simple and rapid determination of zinc, cadmium, copper and lead in soil samples by stripping voltammetry using mercury film microelectrode / I. Takashi [et al.] // J. Jpn Soc. Water Environ. – 2004. – Vol. 27, № 11. – P. 715–720.

112. Линник, Р.П. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (обзор) / Р.П. Линник, П.Н. Линник, О.А. Запорожец // Методы и объекты хим. анализа. – 2006. – Т.1, № 1. – С. 4–26.

113. Flow electrochemical analyses of zinc by stripping voltammetry on graphite felt electrode / B. Feier [et al.] // Talanta. – 2012. − Vol. 98. – P. 152–156.

114. Simultaneous determination of zinc, copper, lead and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon-mercury-film electrode / M.F. de Oliveira [et al.] // J. Anal. Bioanal. Chem. – 2004. – Vol. 380, № 1. – P. 135–140.

115. Тимошук, С.В. Вольтамперометрія іонів Co(II) у присутності азобарвників / С.В. Тимошук, Г.Д. Левицька // Методы и объекты хим. анализа. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 186−190.

116. Антонова, С.Г. Определение селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии / С.Г. Антонова, Г.Н. Носкова, Н.А. Колпакова // Изв. Томского политех. ун-та. – 2009. – Т. 315, № 3. – С. 23−27.

117. Rurikova, D. Determination of inorganic selenium species in natural waters by preconcentration and cathodic stripping voltammetry / D. Rurikova, E. Tothova // Chem. Papers. – 1999. – Vol. 53, № 1. – P. 26−33.

118. Керамический композиционный электрод для определения селена (IV) методом инверсионной вольтамперометрии / Н.Ю. Стожко [и др.] // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61, № 2. – С. 170–178.

119. Compact autonomous voltammetric sensor for sulfide monitoring in deep sea vent habitats / L. Contreira-Pereira [et. al.] // Deep Sea Res. I. Oceanograph. Res. Papers. –

2013. – Vol. 80. – P. 47–57.

120. Kuban, P. Flow injection-capillary electrophoresis system with contactless conductivity detection and hydrostatic pressure generated flow. Application to the quantitative analysis of inorganic anions in water samples / P. Kuban, P. Kuban, V. Kuban // Electrophoresis. – 2003. – Vol. 24, № 12–13. – P.1935–1943.

121. Determination of sulfide in the leather industry by capillary electrophoresis / J. Font [et. al.] // J. Chromatogr. A. – 1996. – Vol. 740, № 1. – P. 125–132.

122. Trenerry, V.C. The determination of the sulphite content of some foods and beverages by capillary electrophoresis / V.C. Trenerry // Food Chem. – 1996. – Vol. 55, № 3. – P. 299–303.

123. Zinc-selective membrane potentiometric sensor based on a recently synthesized benzo-substituted macrocyclic diamide / M. Shamsipur [et al.] // Sens. Actuators B: Chem. – 1999. – Vol. 59, № 1. – P. 30−34.

124. Pouretedal, H.R. A PVC-based cryptand C2B22 membrane potentiometric sensor for zinc(II) / H.R. Pouretedal, M. Shamsipur // Fresenius J. Anal. Chem. – 1998. – Vol. 362, № 4.− P. 415−418.

125. Fakhari, A.R. Zinc-selective membrane electrode based on 5,6,14,15-dibenzo-l,4-dioxa-8,12-diazacyclopentadecane-5,14-diene / A.R. Fakhari, M. Alaghemand, M. Shamsipur // Anal. Lett. – 2000. − Vol. 33, № 11.– P. 2169–2181.

126. Kojima, R. Zinc-selective membrane electrode using tetrabutyl thiuram disulfide neutral carrier / R. Kojima, S. Kamata // Anal. Sci. – 1994. − Vol.10, № 3. − P. 409−412.

127. Gholivand, M.B. PVC-based bis(2-nitrophenyl)disulfide sensor for zinc ions / M.B. Gholivand, Y. Mozaffari // Talanta. − 2003. − Vol. 59, № 2.− P. 399–407.

128. A new Zn(II)-selective potentiometric sensor based on 4-tert-butylcalix[4]arene in PVC matrix / V.K. Gupta [et al.] // Talanta. − 2006. − Vol. 69, № 5.− P. 1149–1155.

129. A porphyrin based potentiometric sensor for Zn2+ determination / V.K. Gupta [et al.] // Sensors. – 2003. − Vol. 3, № 7. – P. 223−235.

130. Zinc(II) selective electrode based on polymeric membrane of 2,6-diacetylpyridinebis(benzenesulfonylhydrazide) ligand / I.M. Isa [et al.] // Int. J. Electrochem. Sci. – 2014. – Vol. 9. – P. 4512–4522.

131. Dwivedi, M.K. Potentiometric based membrane sensor for zinc ion / M.K. Dwivedi, J. Suresh // Int. J. Theoret. App. Sci. – 2012. – Vol. 4, № 2. – P. 134–140.

132. Akl, M.A. Polyvinyl chloride-based 18-crown-6, dibenzo18-crown-6 and calix-[6]-arene zinc(II)-potentiometric sensors / M.A. Akl, M.H. Abd El-Aziz // Arab. J. Chem. – 2016. – Vol. 9. – P. S878–S888.

133. Singh, P. Electrochemical sensors for the determination of Zn2+ ions based on pendant armed macrocyclic ligand / P. Singh, A.K. Singh, A.K. Jain // Electrochim. Acta. – 2011. – Vol. 56, № 11. – P. 5386–5395.

134. Rimal Isaac, R.S. Zinc(II) ion selective electrodes / R.S. Rimal Isaac, P.K. Praseetha // Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res. – 2016. – Vol. 38, № 1. – P. 41–50.

135. The fabrication of potentiometric membrane sensors and their applications / F. Faridbod [et al.] // Afr. J. Biotechnol. − 2007.− Vol. 6, № 25. − P. 2960−2987.

136. Potentiometric study for rapid continuous monitoring of trace level thiocyanate using solid and conventional types PVC membrane sensors /S.S.M. Hassan [et. al.] // Eur. Chem. Bull. − 2018.− Vol. 7, № 6. − P. 182−189.

137. Vlascici, D. Thiocyanate-selective electrode based on rhodium porphyrin derivates / D. Vlascici, O.S. Bizerea, E.F.G. Dar-Cosma // J. Optoelec. Adv. Mat. – 2006. – Vol. 8, № 2. – P. 883–887.

138. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes / Part I. Inorganic cations (technical report) / Yo. Umezawa [et. al.] // Pure Appl. Chem. – 2000. – Vol. 72, № 10. – P. 1851–2082.

139. Hamza, S.M. PVC membrane sensors for cobalt based on cobalt (II)-4-Formylazohydrazoaniline antipyrine / S.M. Hamza, MH.R. Nashwa, M.M. Salem // Int. J. Chem. Anal. Sci.− 2012. – Vol. 3, № 3. − P. 1329−1333.

140. Fabrication cobalt(II) PVC-membrane sensor based on N-(antipyridynil)-N'-(2-methoxyphenyl)thiourea / H. Alizamani [et al.] // J. Chil. Chem. Soc.− 2007. − Vol. 52, № 4.− P. 1332−1337.

141. A PVC based electrochemical sensor for cobalt(II) determination / V.K. Gupta [et al.] // Proc. Indian Nath. Sci. Acad. – 2004. – Vol. 70A, № 3. – P. 399−406.

142. Kumar, P. A novel cobalt(II)-selective potentiometric sensor based on p-(4-n-

butylphenylazo)calix[4]arene / P. Kumar, Yoon-Bo Shim // Talanta. – 2009. – Vol. 77, № 3. – P. 1057–1062.

143. Electroanalytical studies on cobalt(II) selective potentiometric sensor based on bridge modified calixarene in poly(vinyl chloride) / V.K. Gupta [et al.] // Electrochim. Acta. – 2008. – Vol. 53, № 16. – P. 5409–5414.

144. Cobalt(II) selective membrane electrode based on palladium(II) dichloroacetylthiophene fenchone azine / I.M. Isa [et al.] // Talanta. – 2011. – Vol. 87. – P. 230–234.

145. Mashhadizadeh, M.H. Cobalt(II)-selective membrane electrode using a recently synthesized mercapto compound / M.H. Mashhadizadeh, A. Momeni, R. Razavi // Anal. Chim. Acta. – 2002. – Vol. 462, № 2. – P. 245–252.

146. Singh, A.K. Cobalt(II)-selective electrode based on a newly synthesized macrocyclic compound / A.K. Singh, R.P. Singh, P. Saxena // Sens. Actuators B: Chem. – 2006. – Vol. 114, № 2. – P. 578–583.

147. Cobalt(II)-selective membrane sensor based on a [$Me_2(_{13})dieneN_4$] macrocyclic cobalt complex / A.K. Singh [et al.] // Anal. Bioanal. Chem. − 2006.− Vol. 385, № 7. – P. 1342–1346.

148. Tyagi, D.S. A dynamic electrode for selective determination of cobalt(II) in solution / D.S. Tyagi, A. Singh // J. Chin. Adv. Mat. Soc. – 2013. – Vol. 1, № 3. – P. 177–187.

149. A novel thiocyanate-selective electrode based on a zinc-phthalocyanine complex / Wen-Ju Xu [et al.] // Anal. Bioanal. Chem.− 2006. – Vol. 385, № 5. − P. 926–930.

150. Determination of thiocyanate using an ironporphyrin-based sensor / I. Popa [et al.] // Annals of West University of Timisoara. Series of Chemistry. − 2011. − Vol. 20, № 2. − P. 105−112.

151. The novel SCN^- ion-selective electrode based on the 1-benzyl-3-(4-nitrophenyl) thio-urea ionophore / K. Lee [et al.] // Bull. Korean Chem. Soc. − 2014. − Vol.35, № 11. − P. 3175−3180.

152. Shahrokhian, S. Rhodium(II) phthalocyanine as a selective carrier in thiocyanate-selective membrane electrode / S. Shahrokhian, M.J. Jannatrezvani // Anal. Lett. – 2005. – Vol. 38, № 8. – P. 1221–1235.

153. Tossanaitada, B. Sequential injection analysis of thiocyanate ions using a microfluidic polymer chip with an embedded ion-selective electrode / B. Tossanaitada, T. Masadome, T. Imato // Anal. Sci. − 2014. − Vol. 30, № 4. − P. 507−511.

154. Highly thiocyanate-selective membrane electrodes based on the N,N′-bis-(benzaldehyde)-glycine copper(II) complex as a neutral carrier / Ya-Qing Chai [et al.] // Desalination. − 2005. − Vol. 180. − P. 207−215.

155. Abramova, N. The influence of CO_2 on ISFETs with polymer membranes and characterization of a carbonate ion sensor / N. Abramova, S. Levichev, A. Bratov // Talanta. – 2010. – Vol. 81, № 4–5. – P. 1750–1754.

156. All-solid-state carbonate-selective electrode based on screen-printed carbon paste electrode / G. Li [et. al.] // Meas. Sci. Technol. – 2017. – Vol. 28, № 2. – P.1−8.

157. Potentiometric and theoretical studies of the carbonate sensors based on 3-bromo-4-hexyl-5-nitrotrifluoroacetophenone / S. Makarychev-Mikhailov [et. al.] // Analyst. – 2004. – Vol. 129, № 3. – P. 213−218.

158. Jain, A.K. Anion recognition using newly synthesized hydrogen bonding diamide receptors: PVC based sensors for carbonate / A.K. Jain, V.K. Gupta, J.R. Raisoni // Electrochim. Acta. – 2006. – Vol. 52, № 3. – P. 951–957.

159. Potentiometric sensors based on fluorous membranes doped with highly selective ionophores for carbonate / L.D. Chen [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2011. –Vol. 133, № 51. – P. 20869–20877.

160. A novel approach for the design of a highly selective sulfate-ion-selective electrode / A. Sathyapalan [et. al.] // Chem. Commun. – 2009. – Vol. 21, № 3. – P. 325–327.

161. Sulfate-selective electrode based on a bis-thiourea ionophore / S. Firouzabadi [et. al.] // Monatsh. Chem. – 2013. – Vol. 144, № 2. – P. 113–120.

162. Assireya, E.A. Development of a highly selective and sensitive sulfate polymeric membrane sensor based on nickel(II)-dioxime complex as neutral carrier / E.A. Assireya // Desalin. Water Treatm. – 2016. – Vol. 57, № 7. – P. 3160−3167.

163. Impedimetric and potentiometric investigation of a sulfate anion-selective electrode: experiment and simulation / M. Mazloum-Ardakani [et. al.] // Anal. Chem. – 2012. – Vol. 84, № 6. – P. 2614−2621.

164. Mizani, F. Potentiometric sensor for determination of sulfate ions based on 2-amino-6-(tbutyl)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidine) (dichlorido)palladium(II) / F. Mizani, F. Rajabi // Anal. Bioanal. Electrochem. – 2014. – Vol. 6, № 2. – P. 206–218.

165. An all-solid-state monohydrogen phosphate sensor based on a macrocyclic ionophore / P. Kumar [et. al.] // Talanta. – 2010. – Vol. 82, № 4. – P. 1107–1112.

166. Monohydrogen phosphate selective electrode based on a synthetic hydrotalcite / D. Tonelli [et. al.] // J. Electroanal. Chem. – 2013. – Vol. 690. – P. 25–31.

167. Wang, J.J. Fabrication, calibration and evaluation of a phosphate ion-selective microelectrode / J.J. Wang, P.L. Bishop // Env. Pollution. – 2010. – Vol.158. – P. 3612−3617.

168. Response mechanism of ion-selective electrodes based on a guanidine ionophore: an apparently two-thirds nernstian response slope / S.S. Koseoglu [et. al.] // Electroanalysis. – 2008. – Vol. 20, № 3. – P. 331 – 339.

169. Prasad, R. Metallo-tetraazaporphyrin based anion sensors: regulation of sensor characteristics through central metal ion coordination / R. Prasad, V.K. Gupta, A. Kumar // Anal. Chim. Acta. – 2004. – Vol. 508, № 1. – P. 61–64.

170. Sten, O. The phosphate sensor / O. Sten // Engblom Biosens. Bioelectron. –1998. – Vol. 13. – P. 981–994.

171. Lee, W.H. Characteristics of a cobalt-based phosphate microelectrode for in situ monitoring of phosphate and its biological application / W.H. Lee, Y. Seo, P.L. Bishop // Sens. Actuators B. – 2009. – Vol. 137, № 1. – P.121–128.

172. Ibrahim, H. New selenite ion-selective electrodes based on 5,10,15,20-tetrakis-(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphyrin-Co(II) / H. Ibrahim, Y. M. Issa, Ola R. Shehab // J. Hazard. Mat. – 2010. – Vol. 181. – P. 857–867

173. Preparation and application of selenite ion selective electrode / Q. Cai [et. al.] // Talanta. – 1992. – Vol. 39, № 10. – P. 1269−1272.

174. Ekmekçi, G. Preparation and properties of solid state selenite ion selective electrodes and their applications / G. Ekmekçi, G. Somer // Talanta. – 1999. – Vol. 49, № 1. – P. 91–98.

175. Ekmekçi, G. A new selenite selective membrane electrode and its application / G.

Ekmekçi, G. Somer // Talanta. – 1999. – Vol. 49, № 1. – P. 83–89.

176. Ekmekçi, G. Selenite-selective membrane electrodes based on ion exchangers and application to anodic slime / G. Ekmekçi, G. Somer // Anal. Sci. – 2000. – Vol. 16, № 3. – P. 307–311.

177. Zareh, M.M. New polycrystalline solid state responsive electrodes for the determination of the selenite ion / M.M. Zareh, A.S. Amin, M. Abdel-Aziz // Electroanalysis. – 1995. – Vol. 7, № 6. – P.587−590.

178. Use of a guanidinium ionophore in a hydrogen sulfite-selective electrode / R.S. Hutchins [et. al.] // Anal. Chem. – 1994. – Vol. 66, № 19. – P. 3188–3192.

179. Nezamzadeh-Ejhieh, A. Hexadecylpyridinium surfactant modified zeolite A as an active component of a polymeric membrane sulfite selective electrode / A. Nezamzadeh-Ejhieh, E. Mirzaeyan // Mat. Sci. Eng. C. – 2013. – Vol. 33, № 8. – P. 4751–4758.

180. Pranitis, D.M. Sulfite-sensitive solvent/polymeric-membrane electrode based on bis(diethyldithiocarbamato)mercury(II) / D.M. Pranitis, M.E. Meyerhoff // Anal. Chim. Acta. – 1989. – Vol. 217. – P.123–133

181. Isildak, I. Construction and response characteristics of a sulfite/hydrogensulfite-selective all-solid-state contact electrode based on the 4-methylpiperidinedithiocarbamate complex of mercury(II) / I. Isildak, C. Yigit, H. Bati // Analyst. – 1996. – Vol. 121, № 12. – P. 1873–1876.

182. Polymeric ISE for hydrogen sulfite based on bis-ureacalix[4]diquinones as neutral lipophilic ionophores / J. Seungwon [et. al.] // Electroanalysis. – 2003. – Vol. 15, № 10. – P. 872−877.

183. PVC membrane electrode based on triheptyl dodecyl ammonium iodide for the selective determination of molybdate (VI) / J. Wang [et. al.] // Anal. Chim. Acta. –2007. – Vol. 589, № 1. – P. 33–38.

184. Membranes of 5,10,15,20-tetrakis(4-methoxyphenyl) porphyrinatocobalt (TMOPP-Co) (I) as MoO_4^{2-}-selective sensors / V.K. Gupta [et. al.] // Sensors. – 2002. – Vol. 2, № 5. – P. 164−173.

185. Khodakarami, H. PVC-based cerium phosphate membrane exhibiting selectivity for molybdate anions / H. Khodakarami, H.O. Ghourehian // Iran. J. Chem. And Chem. Eng.

– 2000. – Vol. 19, № 2. – P.51–55.

186. Molybdate anion recognition through a cationic crowned ionophore based electrochemical sensor: detection of an environmental pollutant / B. Sethi [et. al.] // Int. J. Env. Sci. – 2011. – Vol. 1, № 5. – P. 1361–1372.

187. A highly selective potentiometric sensor of molybdate based on a mu-oxo-bridged manganeseporphyrin dimer / Z.H. Fang [et. al.] // Anal Sci. – 2006. – Vol. 22, № 7. – P. 949−953.

188. Srivastava, S.K. A polystyrene based membrane electrode sensitive to molybdate ions / S.K. Srivastava, A.K. Sharma, C.K. Jain // Talanta. –1983. –Vol. 30, № 4. – P. 285–287.

189. Мохосоев, М.В. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах / М.В. Мохосоев, Н.А. Шевцова. – Улан-Удэ: Бурятское книжное издат-во, 1977. – 168 с.

190. Lee, D. An anion-selective membrane electrode based on a mixture of insoluble lead salts / D. Lee, K.L. Cheng // Talanta. – 1990. – Vol. 37, № 9. – P. 901–904.

191. Ihn, J. A study on the tungstate-sensing electrodes / J. Ihn, J. Lee, R.P. Buck // J. Korean Chem. Soc. – 1983. – Vol. 27, № 2. – P. 111–116.

192. Tungstate-selective electrode / E.V. Polyakov [et. al.] // J. Anal. Chem. – 2002. – Vol. 57, № 5. – P. 452–455.

193. Tse, Yu-H. Electrode with electrochemically deposited cobalt(II) for detection of sulfide ion N,N′,N″,N‴-tetrarnethyltetra-3,4-pyridinoporphyrazinocobaIt(II) / Y.-H. Tse, P. Janda, A.B.P. Lever // Anal. Chem. –1994. – Vol. 66, № 3. – P. 384–390.

194. Electrode with electropolymerized tetraaminophthalocyanatocobalt(ll) for detection of sulfide ion / Y.-H. Tse [et. al.] // Anal. Chem. – 1995. – Vol. 67, № 5. – P. 981−985.

195. Welch, C.W. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review / C.W. Welch, R.G. Compton // Anal. Bioanal. Chem. – 2006. – Vol. 384, № 3. – P. 601–619.

196. Safavi, A. A selective and sensitive sensor for determination of sulfide in aquatic environment / A. Safavi, A. Abi // IEEE Sensors J. – 2015. – Vol. 15, № 6. – P. 3507−3513.

197. Tuhtar, D. Investigation of selectivity of a sulfide ion-selective electrode / D. Tuhtar // Croatica Chem. Acta. – 1986. – Vol. 59, № 2. – P. 451−462.

198. Diichuk, V.V. Sulfide-selective electrodes based on the sulfided monocrystals of CdSb / V.V. Diichuk // J. Educ. Technol. Sci. – 2014. – Vol. 1, № 1. – P. 5−7.

199. Nezamzadeh-Ejhieh, A. Modification of a PVC-membrane electrode by surfactant modified clinoptilolite zeolite towards potentiometric determination of sulfide / A. Nezamzadeh-Ejhieh, E. Afshari // Micropor. Mesopor. Mater. – 2012.–Vol. 153. –P. 267–274.

200. Benzodipyrrole derivates as new ionophores for anion-selective electrodes: Improving potentiometric selectivity towards divalent anions / M. Cuartero [et. al.] // Talanta. – 2011. – Vol. 85, № 4. – P. 1876–1881.

201. Jinfan, Z. Preparation of PVC membrane tetrathionate ion selective electrode and its application to uranium hydrometallurgy / Z. Jinfan, P. Lusheng , Y. Jinyao // J. Uranium Mining Metal. – 1988. – Vol. 7, № 2. – P. 38−43.

202. Комплексные соединения металлов как перспективные ионофоры для создания анион-селективных электродов / В.В. Егоров [и др.] // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 10. – С. 754−771.

203. Качанович, И.В. Анионообменная экстракция роданидных комплексов некоторых металлов солями дидециламиноэтилен-β-тридециламмония из нейтральных сред / И.В. Качанович, Тью Ван Биен, Е.М. Рахманько // Журн. неорг. химии. − 1994. − Т. 39, № 4. − С. 347–352.

204. Рахманько, Е.М. Анионообменная экстракция роданидных комплексов цинка четвертичными аммониевыми солями различного строения / Е.М. Рахманько, И.В. Качанович, М.Я. Таразевич // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51, № 10. – С. 1773–1778.

205. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. − М.: Химия, 1989. – 448 с.

206. Жидкостной ионселективный электрод на тетрароданид цинка / Е.М. Рахманько [и др.] // Изв. академии наук БССР. Сер. хим. наук. − 1978. − № 6. − С. 68–71.

207. Рахманько, Е.М. Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе: дис. … д-ра хим. наук: 02.00.02, 02.00.04 / Е.М. Рахманько. − Минск, 1994. – 141 л.

208. Ломако, В.Л. Жидкостной ионселективный электрод для определения

роданид-ионов / В.Л. Ломако, Г.Л. Старобинец, Е.М. Рахманько // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. − 1980. − № 6. − С. 5−7.

209. Роданидная функция цинкроданидного электрода / Е.М. Рахманько [и др.] // Журн. аналит. химии. − 1995. − Т. 50, № 2. − С. 200–203.

210. Рахманько, Е.М. Анионообменная экстракция сульфат-ионов четвертичными и *бис*-четвертичными аммониевыми солями / Е.М. Рахманько, Н.А. Слобода, С.А. Лагунович // Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35, № 9. – С. 2409–2415.

211. Рахманько, Е.М. Анионообменная экстракция сульфат-ионов четвертичными и *бис*-четвертичными аммониевыми солями / Е.М. Рахманько, Н.А. Слобода // Журн. неорг. химии. – 1993. – Т. 38, №7. – С. 1254–1256.

212. Гулевич, А.Л. Анионообменная экстракция сульфат- и гидросульфат-анионов растворами высших четвертичных аммониевых солей / А.Л. Гулевич, Е.М. Рахманько, Т.А. Шмыглева // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2001. – №4. – С. 14–17.

213. Егоров, В.В. Сульфат-селективный электрод на основе ЧАС несимметричного строения и его применение в анализе биологических жидкостей (мочи) / В.В. Егоров, В.А. Назаров, Е.Б. Окаев // Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География. – 2005. – №3. – С. 9−14.

214. Новый сульфатселективный электрод и его применение в анализе / В.В. Егоров [и др.] // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т.61, № 4. – С. 416–422.

215. Sulfate-selective and its application for sulfate determinations in aqueous solutions / S.V. Lomako [et. al.] // Anal. Chim. Acta. – 2006. – Vol. 562, № 2. – P. 216–222.

216. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на ионообменную и потенциометрическую селективность / В.В. Егоров [и др.] // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. – 2003. – Вып. 2. – С. 376–387.

217. Estimation of ion-pairing constants in plasticized poly(vinylchloride) membranes using segmented sandwich membranes technique / V.V. Egorov [et. al.] // Electroanalysis. – 2009. – Vol. 21, № 17-18. – P. 2061–2070.

218. Помеленок, Е.В. Влияние стерической доступности обменного центра

высших четвертичных аммониевых солей на селективность анионообменной экстракции: автореф. дис. … канд. хим. наук: 02.00.02 / Е.В. Помеленок; Бел. гос. ун-т. – Минск, 2004. – 20 с.

219. Применение кислот Льюиса в качестве анионоселективных лигандов в мембранах пленочных ионоселективных электродов / Т.Я. Барт [и др.] // Журн. аналит. химии. –1990. – Т. 45, № 7. – С. 1364−1371.

220. Fuoss, R.M. Ionic association. The equilibrium between ion pairs and free ions / R.M. Fuoss // J. Am. Chem. Soc. − 1958. − Vol. 80. − P. 5059–5061.

221. Berns, S. Electrolyte-solvent interaction. Tetra-alkylammonium tetraphenylborides in acetonitrile-carbon tetrachloride mixtures at 25^0 / S. Berns, R.M. Fuoss // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – Vol. 82. − P. 5585–5588.

222. Яцимирский К.Б. Термохимия комплексных соединений. – М.: Акад. Наук СССР, 1951. – 254 с.

223. Новаковский, М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. – Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1972. – 232 с.

224. Walker, G.F. Interactions of n-alkylammonium ions with mica-type layer lattices / G.F. Walker // Clay Minerals. – 1967. – №7. – P. 129–143.

225. Зубова, К.В. Кластерная структура жидких спиртов, воды и н-гексана / К.В. Зубова, А.В. Зубов, В.А. Зубов // Журн. прикл. спектроскопии. – 2005. – Т. 72, №3. – P. 305–312.

226. Roobotton, H.K. Thermochemical radii of complex ions / H.K. Roobotton, H.D.B. Jenkins // J. Chem. Educ. – 1999. – Vol. 76, № 11. – P. 1570–1573.

227. Marcus, Yi. Ionic radii in aqueous solutions / Yi. Marcus // Chem. Rev. – 1988. – Vol. 88. – P. 1475–1498.

228. Сульфат-селективный электрод на основе жидкого анионообменника / В.В. Егоров [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т. 52, № 11. – С. 1192–1198.

229. Влияние природы растворителя на анионообменную экстракцию платины (IV) раствором хлорида тринонилоктадециламмония из хлоридных сред / Е.М. Рахманько [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2000. − № 3. − С.13−18.

230. Egorov, V.V. Anion-selective electrodes with liquid membranes / V.V. Egorov,

E.M. Rakhman'ko, A.A. Rat'ko // Encyclopedia of sensors. – 2006. – Vol. 1. – P. 211–240.

231. The conformation of the poly(ethyleneglycol) chain in mono-PEGylated Lysozyme and mono-PEGylated human growth hormone / S.S. Pai [et. al.] // Bioconjugate Chem. – 2011. – Vol. 22, № 11. – P. 2317–2323.

232. Molecular conformation in oligo(ethyleneglycol)terminated self-assembled monolayers on gold and silver surfaces determines their ability to resist protein adsorption / P. Harder [et. al.] // J. Phys. Chem. Series B. – 1998. – Vol. 102. – P. 426–436.

233. Akayeu, Y.B. Synthesis of new highly lipophilic ethoxylated ionic liquids as promising active components for ion selective electrodes / Y.B. Akayeu // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 3. – С.53–57.

234. Окаев, Е.Б. Синтез четвертичных аммониевых солей с повышенной стерической доступностью катионного центра, перспективных в качестве электродоактивных соединений / Е.Б. Окаев, Л.С. Станишевский // Химические технологии функциональных материалов: материалы III Междунар. Рос.-Каз. научно-практ. конф. / отв. ред. А.И. Апарнев. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – С. 13−15.

235. Егоров, В.В. Ионоселективные жидкостные электроды: проблемы описания и экспериментального определения селективности / В.В. Егоров // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. − Т. LII, № 2. – С. 37−51.

236. Михельсон, К.Н. Электрохимические сенсоры на основе ионофоров: современное состояние, тенденции, перспективы / К.Н. Михельсон // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. LII, № 2. – С. 30−36.

237. Urea-functionalized calix[4]arenes as carriers for carbonate-selective electrodes / H.K. Lee [et. al.] // Sensor Actuat. B Chem. – 2005. – Vol. 106, № 1. – P. 207–211.

238. Ion-selective electrodes based on molecular tweezer-type neutral carriers / J.H. Shim [et. al.] // Talanta. – 2004. – Vol. 63, № 1. – P. 61−71.

239. Hydration of trifluoroacetophenones as the basis for an optical humidity sensor / K. Wang [et. al.] // Anal. Chem. – 1991. – Vol. 63, №10. – P. 970–974.

240. Carbonate sensors based on 4-hexyltrifluoroacetophenone modified by acceptor substituents in phenyl ring / S. Makarychev-Mikhailov [et. al.] // Electroanalysis. − 2003. − Vol.15, № 15−16. − P. 1291–1296.

241. Pyun, H.-J. Synthesis and evaluation of the cholic acid derivatives with multitrifluoroacetylbenzoyl(TFAP) groups as carbonate ionophores / H.-J. Pyun, J. Chu, W. Yoon // Bull. Korean Chem. Soc. − 1999. − Vol. 20, № 2. − P. 179−186.

242. Potentiometric evaluation of solvent polymeric carbonate-selective membranes based on molecular tweezer-type neutral carriers / H.J. Lee [et. al.] // Anal. Chem. − 2000. − Vol.72, № 19. − P. 4694−4699.

243. Potentiometric and theoretical studies of the carbonate sensors based on 3-bromo-4-hexyl-5-nitrotrifluoroacetophenone / S. Makarychev-Mikhailov [et al.] // Analyst. – 2004. – Vol. 129. – P. 213–218.

244. Смирнова, А.Л. Исследование свойств карбонат-селективных электродов в зависимости от соотношения в мембране ионообменника и нейтрального комплексона / А.Л. Смирнова, А.Л. Грекович, Е.А. Матерова // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 9. – С. 1221–1224.

245. Селективные к ацетатному иону мембранные электроды на основе жидких анионообменных систем с рядом растворителей, содержащих трифторацетильную группу / Е.А. Матерова [и др.] // Электрохимия. – 1979. – Т. 15, №8. – С. 1185–1188.

246. Trifluoroacetophenone derivative-based carbonate ion-selective electrodes: effect of diluent pH on the anion selectivity / J.H. Shim [et. al.] // J. Electroanal. Chem. – 1999. – Vol. 468, № 1. – P. 76−84.

247. Ionic additives for ion-selective electrodes based on electrically charged carriers / U. Schaller [et al.] // Anal. Chem. – 1994. – Vol. 66, №3. – P. 391–387.

248. Сольватирующие свойства гексилового эфира *п*-трифторацетилбензойной кислоты и его аналогов в анионообменных экстракционных системах / Е.М. Рахманько [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 6. – С. 585−588.

249. Гулевич, А.Л. Тригалогенацетатселективные электроды на основе гексилового эфира *п*-трифторацетилбензойной кислоты / А.Л. Гулевич, Е.М. Рахманько, Т.Н. Кийко // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 5. – С. 523−526.

250. Гулевич, А.Л. Изучение сольватации гидрофильных анионов гексиловым эфиром *п*-трифторацетилбензойной кислоты методом анионообменной экстракции / А.Л. Гулевич, Е.М. Рахманько, А.П. Подтероб // Журн. физ. химии. – 1996. – Т. 70, №

12. – С. 2191−2193.

251. Role of trifluoroacetophenone solvents and quaternary ammonium salts in carbonate-selective liquid membrane electrodes / M.E. Meyerhoff [et. al.] // Anal. Chem. – 1987. – Vol. 59, № 1. – P. 144−150.

252. Intramembrane complex formation study of ion selective electrodes based on heptyl p-trifluoroacetylbenzoic ether / V.A. Nazarov [et. al.] // Electroanalysis. – 2011. – Vol. 23, № 5. – P.1058−1066.

253. Использование сольватирующих добавок в анионообменных экстракционных системах / Е.М. Рахманько [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, № 1. – С. 71−76.

254. Сольватирующие свойства трифторацетилпроизводных в анионообменных экстракционных системах / А.Л. Гулевич [и др.] // Известия высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 2002. – Т. 45, № 1. – С. 48−51.

255. Трифторацетилпроизводные как сольватирующие добавки в анионообменных экстракционных системах / А.Л. Гулевич [и др.] // Вестник БГУ Серия 2. Химия. Биология. География – 2001. – № 2. – С. 24−28.

256. Расчет по потенциометрическим данным лигандных чисел и условных констант устойчивости комплексов гептилового эфира *п*-трифторацетилбензойной кислоты с различными анионами / В.В. Егоров [и др.] // Вестник БГУ Серия 2. Химия. Биология. География – 2007. – № 2. – С. 13−22.

257. Рахманько, Е.М. Применение кислотных красителей для определения микроколичеств высших четвертичных аммониевых солей в присутствии макроколичеств первичных, вторичных и третичных аминов / Е.М. Рахманько, Г.Л. Старобинец, Ж.С. Сорока // Журн. аналит. химии. – 1978. – Т. 33, № 11. – С. 2213–2217.

258. Рахманько, Е.М. Определение микропримесей высших аминов в высших четвертичных аммониевых солях / Е.М. Рахманько, Г.Л. Старобинец, С.М. Лещев // Журн. аналит. химии. – 1979. – Т. 34, №11. – С. 2244–2247.

259. Лещев, С.М. Влияние эффектов среды на экстракционное отделение солей четвертичных аммониевых оснований от первичных-третичных аминов / С.М. Лещев, Е.М. Рахманько // Доклады АН БССР. – 1978. – Т. 22, №11. – С. 1006–1009.

260. Dean, J.A. Lange´s handbook of chemistry / J.A. Dean. − McGRAW-HILL INC., 1999. − 1291 p.

261. Midgley, D. Limits of detection of ion-selective electrodes: theory and practice / D. Midgley // Trans Inst. M C. – 1987. – Vol. 9, № 1. – P. 25–36.

262. Mikhelson, K.N. Ion-selective electrodes. Lecture notes in chemistry / Mikhelson, K.N. − Springler-Verlag Berlin Heidelberg. − Vol. 81. – 2013. – 162 p.

263. Buck, R.P. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes / R.P. Buck, E. Lindner // Pure Appl. Chem. – 1994. – Vol. 66, № 12. – P. 2527–2536.

264. Ren, K. Selectivity problems of membrane ion-selective electrodes. A method alternative to the IUPAC recommendation and its application to the selectivity mechanism investigation / K. Ren // Fresenius J. Anal. Chen.. – 1999. – Vol. 365. – P. 389–397.

265. Камман, К. Работа с ионоселективными электродами / К. Камман. – М.: Мир, 1980. – 288 с.

266. Корыта, И. Ионоселективные электроды / И. Корыта, К. Штулик; пер. с чешск. – М.: Мир, 1989. – 268 с.

267. Способ проведения инфракрасной спектроскопии твердофазных и/или жидких и/или вязких и/или газообразных веществ: пат. BY (11) 11876 (13) C1 / Л.П. Максе; А.В. Томов; П.И. Марков; заявитель Могилевский государственный университет им. А.А. Кулешова. – № a20071435; заявл. 2007.11.26; опубл. 2009.04.30 // Афіцыйны бюлетэнь. – 2009. – №2 (67). – С.111.

268. Креатинин. Методы определения и возможные ошибки / Л.М. Александрова [и др.] // Лабораторна діагностика. – 2011. – Т. 55, № 1. – С. 49–53.

269. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А.М. Голуба, Х. Кёлера, В.В. Скопенко; пер с нем. – Киев: Вища школа, 1981. – 360 с.

270. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. − М.: Мир, 1991. − 536 с.

271. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. − М.: Изд-во иностр. лит.,1963. − 591 с.

272. Бабко, А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах (оптический метод) / А.К. Бабко. − Киев: АН УССР, 1955. − 328 с.

273. Харитонов, Ю.Я. Инфракрасные спектры поглощения гексароданидных комплексов цинка / Ю.Я. Харитонов, Г.В. Цинцадзе, А.Ю. Цивадзе // Журн. неорг. химии. – 1970. – Т. 15, № 5. – С. 1196−1202.

274. Харитонов, Ю.Я. Инфракрасные спектры поглощения некоторых тетрароданидных комплексов цинка / Ю.Я. Харитонов, Г.В. Цинцадзе, А.Ю. Цивадзе // Журн. неорг. химии. – 1970. – Т. 15, № 6. – С. 1513−1517.

275. Yatsimirskii, K.B. Spectroscopic studies on coordination compounds formed in molten salts / K.B. Yatsimirskii // Pure Appl. Chem. − 1977. − Vol. 49. − P. 115−124.

276. Miller, A.F. Infrared spectra and characteristics frequencies of inorganic ions / A.F. Miller, H.C. Wilkins // Anal. Chem. − 1952. − Vol. 24, № 8. − P. 1253−1294.

277. Llewellyn, H.J. Infrared spectrum and structure of the thiocyanate ion / H.J. Llewellyn // J. Chem. Phys. − 1956. − Vol. 25, № 5. − P. 1069−1072.

278. An infrared study of thiocyanate at the mercury electrode interface / W. Mckenna [et al.] // Electrochim. Acta. − 1988. − Vol. 33, № 7. − P. 1019−1022.

279. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин; под ред. А.А. Потехина, А.И. Ефимова. − изд. 4-е. – СПб.: Химия, 1994. – 432 с.

280. Справочник химика: в VI т. / Редкол.: Б.П. Никольский (гл. ред.) [и др.]. − 2-е изд., перераб и доп. − Л.: Химия, 1965−1968. − Том III / О.Н. Григоров [и др.]. −1965. − 1008 с.

281. Краткий справочник по химии / Под общ. ред. О.Д. Куриленко. – 4-ое изд., исправ. и доп. − Киев: Наукова думка, 1974. − 991 с.

282. Яцимирский, К.Б. Константы нестойкости комплексных соединений / К.Б. Яцимирский, В.П. Васильев. − М.: АН СССР, 1959. – 206 с.

283. Jenkins, H.D.B. Reappraisal of thermochemical radii for complex ions / H.D.B. Jenkins, K.P. Thakur // J. Chem. Educ. – 1979. – Vol. 56, № 9. – P. 576–577.

284. Hydration of trifluoroacetophenones as the basis for an optical humidity sensor / K. Wang [et. al.] // Anal. Chem. – 1991. – Vol. 63, №10. – P. 970–974.

285. Stuart, B.H. Infrared Spectroscopy: fundamentals and applications / B.H. Stuart. – Wiley, 2004. – 244 p.

286. Мохосоев, М.В. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных

растворах / М.В. Мохосоев, Н.А. Шевцова. – Улан-Удэ: Бурятское книжное издат-во, 1977. – 168 с.

287. Сибиркин, А.А. Взаимное превращение изополисоединений молибдена (VI) в водном растворе / А.А. Сибиркин, О.А. Замятин, М.Ф. Чурбанов // Вестник Нижегор. ун-та. им. Н.И. Лобачевского. – 2008. – № 5. – С. 45−51.

288. Физико-химические и термолюминесцентные характеристики молибдата тербия и его применение в дозиметрии / Л.Г. Нерсисян [и др.] // Хим. ж. Армении. – 2004. – Т. 57, № 4. – С. 36−40.

289. Нерсисян, Л.Г. Синтез и свойства простых гидромолибдатов редкоземельных элементов / Л.Г. Нерсисян, Г.Г. Бабаян, С.К. Григорян // Хим. ж. Армении. – 2002. – Т. 55, № 3. – С. 67−73.

290. Фазообразование в системе Ni^{2+}−WO_4^{2-}−H^+−H_2O (Z=1,00). Кристаллическая структура и свойства гетерополигексавольфрамоникелата (2+) натрия $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ / Г.М. Розанцев [и др.] // Журн. структ. химии. – 2009. – Т. 50, № 2. – С.311−319.

291. Розанцев, Г.М. Синтез паравольфраматов кальция / Г.М. Розанцев, С.В. Радио, Е.Ю. Загальская // Наукові праці Донецького нац. техн. унів. Серія: «Хімія і хімічна технологія», – 2008. – Вип. 134. – С. 47−53.

292. Синтез и морфология поверхности гетерополигексавольфрамоникелатов (II) европия и лютеция / Н.И. Гумерова [и др.] // Вісник Донец. нац. унів. Сер. А: Природ. науки. – 2013. – №2. – С. 118−122.

293. Образование полиоксометаллат-анионов в подкисленных водных растворах вольфрамата натрия в присутствии ионов Co(II) и Ni(II) / Н.И. Гумерова [и др.] // J. Siberian Fed. Univ. Chem. 1. – 2012. – № 5. – С. 73−85.

294. Базарова, Ц.Т. Колебательные спектры тройных молибдатов таллия, двухвалентных металлов и циркония / Ц.Т. Базарова, А.Е. Сарапулова, Б.Г. Базаров // Вестник бурятского гос. ун-та. – 2011. – № 3. – С. 3−7.

295. Влияние строения молибдатов на электролитические свойства их растворов / А.П. Дуленин [и др.] // Изв. НАН Респ. Казахстан. Сер. хим. – 2007. – № 3. – С. 78−82.

296. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. −М.: Высш. школа, 1971.−264 с.

297. Pretch, E. Structure determination of organic compounds: tables of spectral data / E. Pretch, Ph. Bühlmann, C. Affolter. − Spinger, 2000. − 473 p.

298. Смирнова, А.Л. Влияние природы растворителя–пластификатора на электродные свойства пленочных карбонатселективных мембран / А.Л. Смирнова, А.Л. Грекович, Е.А. Матерова // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 9. – С. 1187–1193.

299. Гордон, А. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография (справочник) / А. Гордон, Р. Форд. − М.: Мир, 1976. − 604 с.

300. Булдаков, А.С. Пищевые добавки. Справочник / А.С. Булдаков. – С.-П.: Ut, 1996. – 240 с.

301. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов: ГОСТ 26929-94. Введ. 21.02.1995. Москва: Изд-во стандартов, 1994. – 20 с.

302. Орлов, Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 376 с.

303. Аринушкина, Е.В. Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Аринушкина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 489 с.

304. Issa, Y.M. Ion-selective electrodes for potentiometric determination of ranitidine hydrochloride, applying batch and flow injection analysis techniques / Y.M. Issa, S.S. Radawy, A.A. Mutair // Anal. Sci. – 2005. – Vol. 21. – P. 1443–1448.

305. Марцинкевич, Г.И. Оценка загрязнения почвенного покрова г. Могилева тяжелыми металлами / Г.И. Марцинкевич, А.Д. Шкарубо, И.П. Усова // Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География. – 2005. – № 1. – С. 86−91.

306. Позняк, С.С. Содержание тяжелых металлов в растительности агрофитоценозов в зоне воздействия крупных промышленных центров / С.С. Позняк // Эколог. вестник. – 2010. – Т. 13, № 3. – С. 5−14.

307. Архангельский, В.И. Гигиена. Compendium / В.И. Архангельский, П.И. Мельниченко. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 392 с.

308. Зобогенные вещества и факторы (обзор литературы) / Н.А. Абрамова [и др.] // Ж. клинич. и эксперим. тиореоидология. – 2006. – Т. 2, № 1. – С. 21–32.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

1–А. Рахманько, Е.М. Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к роданидным комплексам цинка и кобальта, и их применение в химическом анализе / Е.М. Рахманько, М.Я. Таразевич, Ю.В. Матвейчук // Химия новых материалов и биологически активных веществ: коллективная монография; под общ. ред. Д.В. Свиридова. – Минск: БГУ, 2016. – С. 98–115. ISBN 978-985-566-339-4.

2–А. Рахманько, Е.М. Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, И.В. Качанович. – Минск: БГУ, 2017. – 171 с. ISBN 978-985-566-400-1.

3–А. Матвейчук, Ю.В. Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к двухзарядным неорганическим анионам / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев. – Минск: БГУ, 2018. – 239 с. ISBN 978-985-566-508-4.

4–А. Матвейчук, Ю.В. Экстракционно-фотометрическое и титриметрическое определение чистоты высших четвертичных аммониевых солей / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Аналитика РБ–2018: сб. ст. Шестой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 16–19 мая 2018 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: ООО «Колорград», 2018. – С. 23–24.

5–А. Матвейчук, Ю.В. Экстракционная очистка высших четвертичных аммониевых солей / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции и медицинской лабораторной диагностике: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. В.В. Егорова, А.Л. Гулевича. − Минск: Колорград, 2018. − С. 114−119.

6–А. Матвейчук, Ю.В. Пикриновая кислота: ее экстракционная очистка от динитрофенолов и аналитическое применение / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2019. – Т. 55, №1. – С. 46–52.

7–А. Матвейчук, Ю.В. Очистка пикриновой кислоты и ее применение для определения креатинина / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Аналитика РБ–2018:

сб. ст. Шестой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 16–19 мая 2018 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: ООО «Колорград», 2018. – С. 25–27.

8–А. Матвейчук, Ю.В. Очистка пикриновой кислоты от динитрофенолов и ее применение / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции и медицинской лабораторной диагностике: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. В.В. Егорова, А.Л. Гулевича. − Минск: Колорград, 2018. − С. 120−129.

9–А. Матвейчук, Ю.В. Изучение гидратации и распределения трифторацетофенона и его производных в системе гексан-вода / Ю.В. Матвейчук // Журн. Белор. гос. ун-та. Химия. − 2019. – № 1. – С. 51−58.

10–А. Матвейчук, Ю.В. Изучение гидратации производных трифторацетофенона / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Аналитика РБ–2018: сб. ст. Шестой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 16–19 мая 2018 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: ООО «Колорград», 2018. – С. 65–67.

11–А. Матвейчук, Ю.В. Обоснование выбора производных трифторацетофенона для изготовления мембран сульфат- и карбонат-селективных электродов / Ю.В. Матвейчук // Журн. аналит. химии. – 2019. − Т. 74, № 8. – С. 606−612.

Matveichuk, Yu.V. Substantiation of the selection of trifluoroacetophenone derivatives for the manufacture of membranes of sulfate- and carbonate-selective electrodes / Yu.V. Matveichuk // J. Anal. Chem. – 2019. – Vol. 74, № 8. – P. 794–799.

12–A. Matveichuk, Yu. Hydration of *p*-trifluoroacetyl benzoic acid heptyl ester: how it affects analytical characteristics of sulphate selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts / Yu. Matveichuk, Ya. Akayeu, E. Rakhman’ko // Chem. Papers. − 2018. − Vol. 72, № 2. − P. 509–514.

13–А. Матвейчук, Ю.В. Экстракция роданидных комплексов цинка (II) и кобальта (II) дибутил-, дидецилфталатом, 1-бромнафталином и *о*-нитрофенилдециловым эфиром / Ю.В. Матвейчук // Изв. высших учеб. завед.

Химия и хим. технология. – 2014. – Т. 57, № 6. – С. 112−113.

14–А. Матвейчук, Ю.В. Высшие четвертичные аммониевые соли со стерически затрудненным обменным центром: применение в разработке ионселективных электродов, обратимых к тиоцианатным комплексам металлов / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Журн. аналит. химии. – 2018. − Т. 73, № 12. – С. 922–933.

Matveichuk, Yu.V. Higher quaternary ammonium salts with a sterically hindered exchange center: application to the development of ion selective electrodes reversible to metal thiocyanate complexes / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko // J. Anal. Chem. – 2018. – Vol. 73, № 12. – P. 1154–1164.

15–А. Тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективные электроды с низкими пределами обнаружения / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев, В.В. Жилко // Журн. Белор. гос. ун-та. Химия. − 2017. – № 2. – С. 78−84.

16–А. Матвейчук, Ю.В. Новые кобальт- и цинкроданидные электроды на основе высших ЧАС и их применение в анализе / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Аналитика РБ–2015: сб. ст. Четвертой респ. науч. конф. по аналит. химии, 15−16 мая 2015 / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск, 2015. – С. 10−14.

17–А. Влияние строения роданидных комплексов Zn, Co(II), Cd, Hg(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II) на селективность кобальт- и цинкроданидных электродов / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий, Л.П. Максе // Аналитика РБ–2013: сб. ст. Третьей Респ. науч. конф. по аналит. химии / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск, 2013. – С.28−36.

18–А. ИК-спектроскопическое исследование комплексообразования в водных растворах роданидов *d*-металлов / Е.М. Рахманько**,** Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий, Л.П. Максе // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения): тез. докл. VIII Всерос. школы-конф. молодых ученых, Иваново, 7–11 октября 2013 г. / Рос. академия наук [и др.]. − Иваново, 2013. – С. 55−56.

19–А. Матвейчук, Ю.В. Роданидные комплексы *d*-металлов: изучение водных

растворов методами УФ-, видимой и ИК-спектрометрии / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, В.В. Ясинецкий // Журн. неорг. химии. − 2015. − Т. 60, № 1. − С. 106−111.

Matveichuk, Yu.V. Thiocyanate complexes of *d*-metals: study of aqueous solutions by UV, visible, and IR spectrometry / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko, V.V. Yasinetskii // Rus. J. Inorg. Chem. – 2015. − Vol. 60, № 1. − P. 100–104.

20–А. Рахманько, Е.М. Влияние строения роданидных комплексов *d*-металлов на селективность тетрароданокобальтат- и тетрароданоцинкат-селективных электродов / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий // Журн. аналит. химии. – 2015. − Т. 70, № 2. – С. 161–168.

Rakhman'ko, E.M. Effect of the structure of *d*-metal rhodanide complexes on the selectivity of tetrarhodanocobaltate- and tetrarhodanozincate-selective electrodes / E.M. Rakhman'ko, Yu.V. Matveichuk, V.V. Yasinetskii // J. Anal. Chem. – 2015. – Vol. 70, № 2. − P. 178−185.

21–А. Rakhman'ko, E. M. *d*-Metal thiocyanate complexes: effect of the structure on the anion exchange extraction by quaternary ammonium salts / E. M. Rakhman'ko, Yu. V. Matveichuk // Sviridov Readings 2015: 7th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, 7−11 April, 2015: Book of Abstr. – Minsk: Krasico-Print, 2015. – P. 109.

22–А. Матвейчук, Ю.В. Роданидные комплексы *d*-металлов: изучение влияния концентрации KNCS и NH_4Cl на способ координации ионов SCN^- методом ИК-Фурье-спектрометрии / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Изв. высших учеб. завед. Химия и хим. технология. – 2017. – Т. 60, № 7. – С. 34–41.

23–А. Рахманько, Е.М. Изучение селективности цинк- и кобальтроданидных электродов к роданид-ионам в присутствии ClO_4^- и NO_3^- / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий // Методы и объекты хим. анализа. − 2014. – Т. 9, № 2. – С. 95−100.

24–А. Влияние концентрации хлорида кобальта на селективность тетрароданокобальтат-селективного электрода к роданид-ионам / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, Л.С. Станишевский, В.В. Ясинецкий // Журн. аналит. химии. –

2014.− Т. 69, №1. – С. 35−39.

Influence of cobalt chloride concentration on the selectivity of a tetrathiocyanocobaltate-selective electrode to thiocyanate / E.M. Rakhman'ko, Yu.V. Matveichuk, L.S. Stanishevskii, V.V. Yasinetskii // J. Anal. Chem. – 2014. – Vol. 69, №1. – P. 31−35.

25–А. Способ прямого потенциометрического определения роданид-ионов пленочным тетрароданоцинкат-селективным электродом на фоне хлорида цинка: пат. 20216 Респ. Беларусь, МПК G 01N 27/333 / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, Л.С. Станишевский; заявитель Белорусский государственный университет. – № a 20121804; заявл. 21.12.2012; опубл. 30 июня 2013 г. // Афіцыйны бюл. – 2016. – Т. 111, № 4. – С. 156.

26–A. Matveichuk, Yu.V. Influence of $ZnCl_2$ concentration on the selectivity of a $Zn(NCS)_4^{2-}$-selective electrodes and its application for determination SCN^- ions in industrial solutions / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman′ko // J. Chil. Chem. Soc. – 2017. – Vol. 62, №2. – P. 3478–3482.

27–А. Матвейчук, Ю.В. Лигандная функция ионоселективных электродов, обратимых к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта: причины возникновения, математическое описание и аналитическое применение / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Журн. аналит. химии. – 2019. − Т. 74, № 7. – С. 551−557.

Matveichuk, Yu.V. Ligand function of ion-selective electrodes reversible to zinc and cobalt thiocyanate complexes: causes of formation, mathematical description, and analytical applications / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhmanko // J. Anal. Chem. – 2019. – Vol. 74, № 7. – P. 715–721.

28–А. Матвейчук, Ю.В. Нитрат-селективный электрод и его применение в анализе овощей и минеральных вод / Ю.В. Матвейчук // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2019. – Т. 62, № 9. – С. 20–26.

29–А. Матвейчук, Ю.В. Тиоцианат-селективный электрод и его аналитическое применение / Ю.В. Матвейчук // Журн. аналит. химии. – 2020. − Т. 75, № 5. – С. 458−465.

Matveichuk, Yu.V. Thiocyanate-selective electrodes and its analytical application / Yu.V. Matveichuk // J. Anal. Chem. – 2020. – Vol. 75, № 5. – P. 662–668.

30–А. Оксалатселективный электрод и его применение в анализе / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, Л.С. Станишевский, В.В. Ясинецкий // Журн. аналит. химии. – 2015. − Т. 70, № 7. – С. 758−763.

An oxalate-selective electrode and its application to analysis / E.M. Rakhman'ko, Yu.V. Matveichuk, L.S. Stanishevskii, V.V. Yasinetskii // J. Anal. Chem. – 2015. – Vol. 70, № 7. − P. 873−878.

31–А. Рахманько, Е.М. Влияние состава мембран на аналитические характеристики электродов, обратимых к двухзарядным анионам / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий // Аналитика РБ–2013: сб. ст. Третьей Респ. науч. конф. по аналит. химии / редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. − Минск, 2013. − С.37−42.

32–А. Влияние природы четвертичной аммониевой соли и пластификатора на селективность и нижний предел обнаружения электродами, обратимыми к двухзарядным анионам / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, Л.С. Станишевский, В.В. Ясинецкий // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2014. − №2. − С.14−18.

33–А. Рахманько, Е.М. Влияние стерической доступности обменного центра высших ЧАС и природы пластификатора на характеристики электродов, обратимых к гидрофильным двухзарядным анионам / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук // Аналитика РБ−2015: сб. тез. докл. Четвертой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 15 – 16 мая 2015 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. − Минск, 2015. − С. 22.

34–А. Рахманько, Е.М. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей и природы пластификатора на характеристики электродов, обратимых к двухзарядным анионам / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук // Изв. высших учеб. завед. Химия и хим. технология. – 2016. − Т. 59, № 1. − С. 9−13.

35–А. Matveichuk, Yu.V. Influence of the QAS nature and size of a doubly charged hydrophilic inorganic ions on the analytical characteristics of $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ selective electrodes / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman′ko // Anal. Chem. Lett. –

2017. – Vol. 7, №5. – P. 647–654.

36–А. Матвейчук, Ю.В. Новые сульфат-селективные электроды на основе стерически незатрудненных ЧАС / Ю.В. Матвейчук, Е.Б. Окаев, Е.М. Рахманько // Аналитика РБ–2017: сб. тез. докл. Пятой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19–20 мая 2017 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2017. – С. 36–37.

37–А. Матвейчук, Ю.В. Влияние природы четвертичной аммониевой соли и добавки нейтрального переносчика на аналитические характеристики сульфатселективных электродов / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев // Журн. аналит. химии. – 2018. − Т. 73, № 4. – С. 289−297.

Matveichuk, Yu.V. Effect of the nature of a quaternary ammonium salt and the addition of a neutral carrier on analytical characteristics of sulfate-selective electrodes / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman’ko, E.B. Okaev // J. Anal. Chem. – 2018. – Vol. 73, № 7. – P. 386–394.

38–А. Ion-selective electrodes based on long-chain quaternary ammonium salts with enhanced steric accessibility, and their application for determination of hydrophilic double-charged inorganic anion / Yu. Matveichuk, E. Rakhman’ko, Ya. Akayeu, D. Stanishevskii // Chem. Papers. − 2018. − Vol. 72, № 3. − P. 731–739.

39–А. Матвейчук, Ю.В. Карбонатселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей с повышенной стерической доступностью обменного центра / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев // Журн. аналит. химии. – 2018. – Т. 73, № 7. – С. 536–544.

Matveichuk, Yu.V. Carbonate-selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts with increased steric accessibility of the exchange site / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman′ko, E.B. Okaev // J. Anal. Chem. – 2018. – Vol. 73, №7. – P. 719–727.

40–А. Матвейчук, Ю.В. Карбонат-селективный на основе «сверхстерически» доступных высших четвертичных аммониевых солей / Ю.В. Матвейчук // Аналитика РБ–2018: сб. ст. Шестой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 16–19 мая 2018 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск:

ООО «Колорград», 2018. – С. 28–30.

41–А. Селенат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев, Д.В. Станишевский // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред.: Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевича. – Минск: Колорград, 2017. – С. 16−22.

42–А. Matveichuk, Yu.V. Higher quaternary ammonium salts with the sterically accessible exchange center: application for development of selenate selective electrodes / Yu.V. Matveichuk, E. M. Rakhman'ko // Madridge J. Anal. Sci. Instrum. – 2017. – Vol. 2, №1. – P. 35–40.

43–А. Матвейчук, Ю.В. Селенат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей со стерически доступным обменным центром / Ю.В. Матвейчук // Вопросы химии и хим. технологии. – 2019. – №4. – Р. 80–88.

44–А. Влияние стерической доступности обменного центра высших ЧАС на аналитические характеристики селенит-селективных электродов / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев, Д.В. Станишевский // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред.: Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевича. – Минск: Колорград, 2017. – С. 35−40.

45–А. Matveichuk, Yu.V. New selenite selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts / Yu.V. Matveichuk // Anal. Chem. Lett. − 2018. − Vol. 8, № 4. − P. 428–436.

46–А. Сульфит-селективные электроды на основе высших ЧАС со стерически незатрудненным обменным центром / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев, А.С. Семашко // Аналитика РБ–2017: сб. тез. докл. Пятой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19–20 мая 2017 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2017. – С. 40–41.

47–А. Матвейчук, Ю.В. Влияние природы четвертичных аммониевых солей на аналитические характеристики ионоселективных электродов, обратимых к

сульфит- и тиосульфат-ионам / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Д.В. Станишевский // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред.: Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевича. – Минск: Колорград, 2017. – С. 23−28.

48–А. Рахманько, Е.М. Вольфрамат-селективные электроды на основе высших ЧАС / Е.М. Рахманько, А.Д. Копырин, Ю.В. Матвейчук // Аналитика РБ–2015: сб. ст. Четвертой Респ. науч. конф. по аналит. химии, 15−16 мая 2015 / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск, 2015. – С. 5−9.

49–А. Матвейчук, Ю.В. Молибдат- и вольфрамат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей / Ю.В. Матвейчук // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: материалы X Всерос. конф. с междунар. участием, Барнаул, 12−17 сентября 2016 / Алт. гос. ун-т; председ. А.И. Сапрыкин. – Барнаул: Изд-во Алт. ГУ, 2016. – С. 89.

50–А. Молибдат-селективный электрод на основе высших четвертичных аммониевых солей / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, А.Д. Копырин, Н.В. Потапкин // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2017. − №2. – С. 44–50.

51–А. Матвейчук, Ю.В. Новые пленочные молибдат- и вольфрамат-селективные электроды на основе высших ЧАС с различной стерической доступностью обменного центра / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, В.В. Жилко // Методы и объекты хим. анализа. − 2017. – Т. 12, №1. – С. 24−30.

52–А. Влияние состава мембран на электрохимические свойства молибдат-селективных электродов / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев, Д.В. Станишевский // Аналитика РБ–2017: сб. тез. докл. Пятой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19–20 мая 2017 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2017. – С. 24–25.

53–А. Матвейчук, Ю.В. Новые молибдат- и вольфрамат-селективные электроды на основе стерически доступных высших четвертичных аммониевых солей / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Д.В. Станишевский // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной

диагностике и преподавании: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред.: Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевича. – Минск: Колорград, 2017. – С. 10−15.

54–А. Matveichuk, Yu.V. A new molybdate-selective electrode based on higher quaternary ammonium salts / Yu.V. Matveichuk // Madridge J. Anal. Sci. Instrum. – 2018. – Vol. 3, №1. – P. 68–72.

55–А. Гидрофосфат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей со стерически доступным обменным центром / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев, Д.С. Рассадина // Аналитика РБ–2017: сб. тез. докл. Пятой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19-20 мая 2017 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2017. – С. 18–19.

56–А. Матвейчук, Ю.В. Влияние природы пластификатора и высших четвертичных аммониевых солей на аналитические характеристики гидрофосфат-селективных электродов / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред.: Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевича. − Минск: Колорград, 2017. − С. 4−9.

57–А. Матвейчук, Ю.В. Анионообменная экстракция двухзарядных анионов высшими четвертичными аммониевыми солями с различной стерической доступностью обменного центра / Ю.В. Матвейчук, Д.В. Станишевский // Журн. аналит. химии. – 2020. − Т. 75, № 6. – С. 496−501.

Matveichuk, Yu.V. Anion-Exchange Extraction of Doubly Charged Anions by Higher Quaternary Ammonium Salts with Different Steric Accessibility of the Exchange Center / Yu.V. Matveichuk, D.V. Stanishevskii // J. Anal. Chem. – 2020. – Vol. 75, № 6. – P. 711–716.

58–А. Матвейчук, Ю.В. О сольватации кислородсодержащих неорганических ионов гептиловым эфиром *п*-трифторацетилбензойной кислоты / Ю.В. Матвейчук // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред.: Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевича. − Минск: Колорград, 2017. − С. 29−34.

59–А. Матвейчук, Ю.В. Сольватирующая добавка − гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты: влияние на характеристики ионоселективных электродов на основе высших ЧАС, обратимых к гидрофильным двухзарядным анионам / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // XII Всерос. конф. с междунар. участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам»: тез. докл., Иваново, 29 июня − 03 июля 2015 г. / Федерал. агентство науч. орг. [и др.]. – Иваново, 2015. − С. 19.

60–А. Влияние нейтрального переносчика на функционирование оксалат- и сульфат-селективных электродов / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, Л.С. Станишевский, В.В. Ясинецкий // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2015. − №2. − С.19−24.

61–А. Матвейчук, Ю.В. Влияние гептилового эфира *п*-трифторацетилбензойной кислоты на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов / Ю.В. Матвейчук // Аналитика РБ–2017: сб. тез. докл. Пятой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19-20 мая 2017 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2017. – С. 16–17.

62–А. Матвейчук, Ю.В. Гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты – сольватирующая добавка в мембранах ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим ионам / Ю.В. Матвейчук // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения): тез. докл. XI Всерос. школы-конф. молодых ученых, Иваново, 30 октября – 4 ноября 2017 г. / Федер. агентство науч. орг. [и др.]. − Иваново, 2017. – С. 78.

63–А. Матвейчук, Ю.В. Применение производных трифторацетофенона в разработке ионоселективных электродов, обратимых к гидрофильным двухзарядным анионам / Ю.В. Матвейчук // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции и медицинской лабораторной диагностике: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. В.В. Егорова, А.Л. Гулевича. − Минск: Колорград, 2018. − С. 80−88.

64–А. Матвейчук, Ю.В. Влияние природы заместителей в трифторацетофеноне на селективность сульфат- и карбонат-селективных электродов

/ Ю.В. Матвейчук // Аналитика РБ–2018: сб. ст. Шестой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 16–19 мая 2018 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: ООО «Колорград», 2018. – С. 19–22.

65–А. Матвейчук, Ю.В. Влияние природы пластификатора на характеристики ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам / Ю.В. Матвейчук // Изв. вузов. Химия и хим. технология. − 2020. − Т. 63, № 1. – С. 18–22.

66–А. Матвейчук, Ю.В. Состояние молибдат- и вольфрамат-ионов в водных растворах: изучение методами ИК-Фурье-спектроскопии и компьютерного моделирования в программах VISUAL MINTEQ и HYDRA/MEDUSA / Ю.В. Матвейчук // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения): тез. докл. X Всерос. школы-конф. молодых ученых, Иваново, 26–30 октября 2015 г. / Федер. агентство науч. орг. [и др.]. − Иваново, 2015. – С. 36−37.

67–А. Матвейчук, Ю.В. ИК-Фурье-спектроскопическое исследование растворов вольфрамата и молибдата натрия в широком диапазоне pH / Ю.В. Матвейчук // Изв. высших учеб. завед. Химия и хим. технология. − 2017. − Т. 60, № 1. − С. 56−63.

68–А. Matveichuk, Y. Chemically modified (poly)vinyl chloride with built-in neutral carrier function as a new material for ion selective electrodes / Y. Matveichuk, E. Rakhman’ko, Y. Akayeu // Chem. Papers. − 2018. − Vol. 72, № 5. − P. 1315–1323.

69–А. Способ получения химически модифицированного поливинилхлорида с трифторацетилбензоатными группами: пат. 22916 Респ. Беларусь, МПК C 08G 2/32 Окаев Е.Б., Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М.; заявитель Белорусский государственный университет. – № a 20180023; заявл. 24.01.2018; опубл. 30 июня 2018 г. // Афіцыйны бюл. – 2020. – Т. 133, № 2. – С. 84.

70–А. Матвейчук, Ю.В. Применение ионометрического метода в анализе пищевых продуктов / Ю.В. Матвейчук // Инновационные материалы и технологии: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых / Бел. гос. технол. ун-т; гл. ред. И.В. Войтов. – Минск: БГТУ, 2019. – С. 130–132.

71–А. Рахманько, Е.М. Определение содержания сульфат-ионов в питьевой и минеральных водах и оксалат-ионов в чае методом прямой потенциометрии / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук // Химия и экология-2015: материалы Междунар. научно-практ. конф. / редкол.: Евдокимова Н.Г. [и др.]. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2015. − С. 240−244.

72–А. Рахманько, Е.М. Определение содержания сульфат-ионов в питьевой и минеральных водах и оксалат-ионов в чае методом прямой потенциометрии / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук // Методы и объекты хим. анализа. − 2015. – Т. 10, № 2. – С. 61−66.

73–А. Матвейчук, Ю.В. Прямое потенциометрическое определение кобальта и цинка в пищевых продуктах и природных объектах с использованием ионоселективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей / Ю.В. Матвейчук // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2016. − №1. – С. 33−38.

74–А. Матвейчук, Ю.В. Применение $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов в анализе природных объектов и продуктов питания / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Журн. аналит. химии. – 2016.− Т. 71, № 5. – С. 513−518.

Matveichuk, Yu.V. Application of $Zn(NCS)_4^{2-}$- and $Co(NCS)_4^{2-}$-selective electrodes to the analysis of natural objects and foods / Yu. V. Matveichuk, E. M. Rakhman’ko // J. Anal. Chem. – 2016. − Vol. 71, № 5. − P. 490–495.

75–А. Рахманько, Е.М. Разработка суперселективных аналитических систем для определения роданид-ионов / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук**,** В.В. Ясинецкий // Аналитика РБ–2013: тез. докл. Третьей Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 17–18 мая 2013 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. − Минск, 2013. – С. 32.

76–А. Матвейчук, Ю.В. Новые четвертичные аммониевые соли: применение в ионометрии / Ю.В. Матвейчук, Е.Б. Окаев // Химические технологии функциональных материалов: материалы III Междунар. Рос.-Казах. научно-практич. конф. − Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. − С. 20−23.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

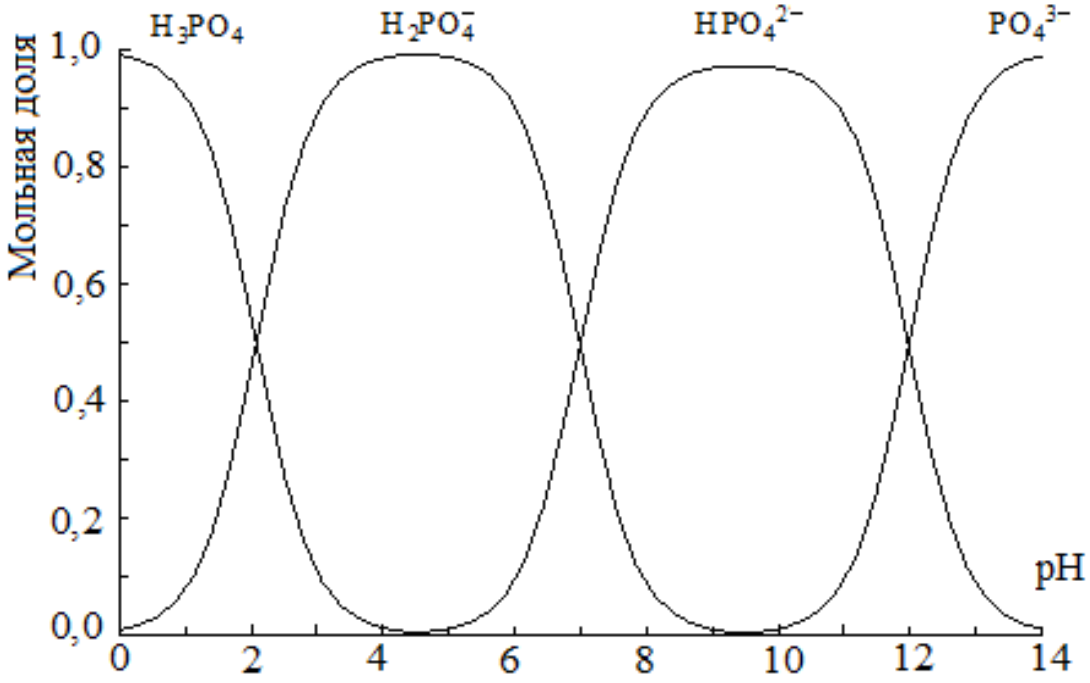


Рис. 1. Зависимость мольной доли фосфат-ионов от pH раствора

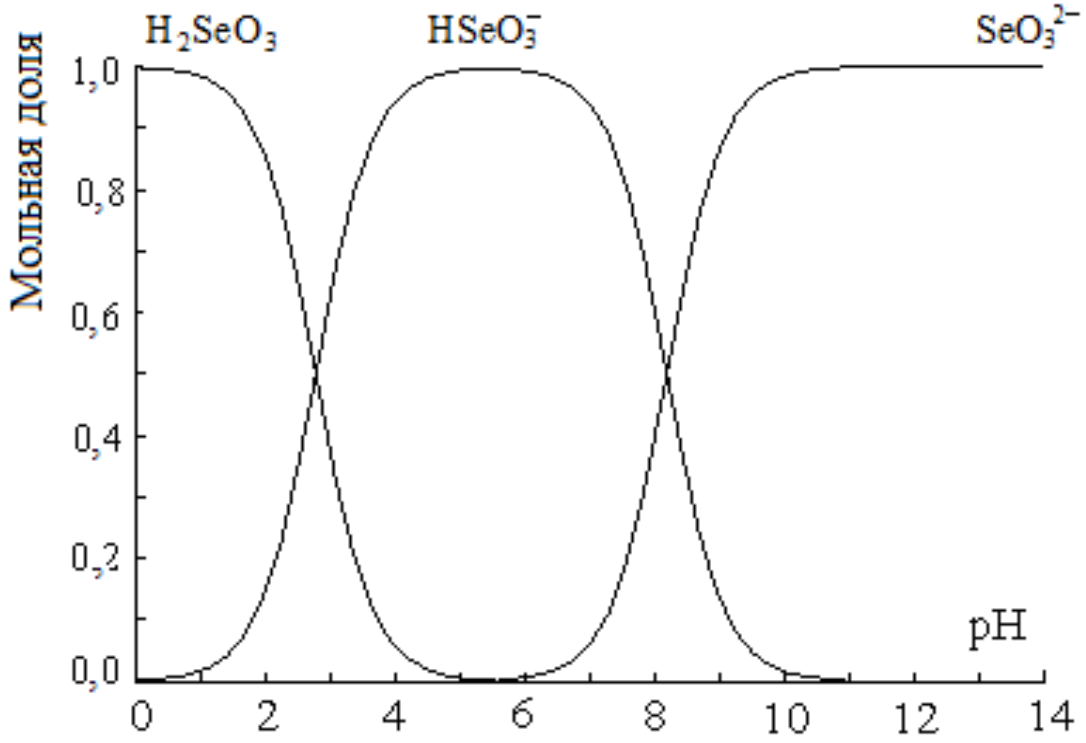


Рис. 2. Зависимость мольной доли селенит-ионов от pH раствора

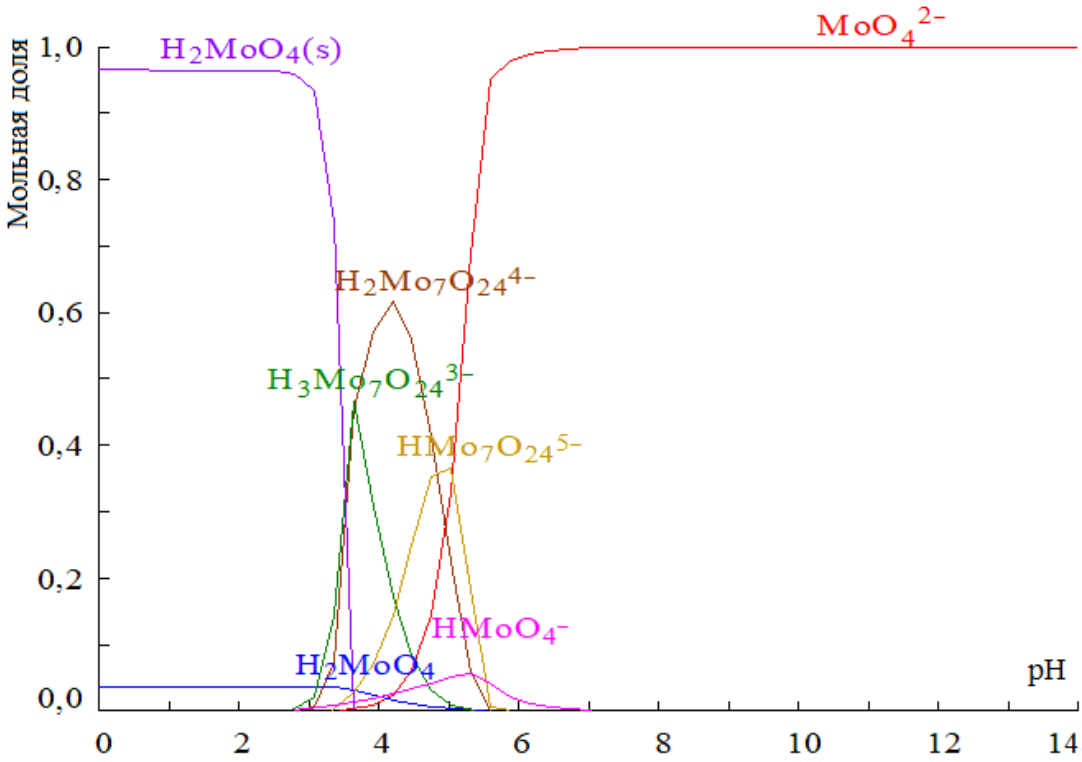


Рис. 3. Зависимость мольной доли молибдатсодержащих частиц от pH раствора

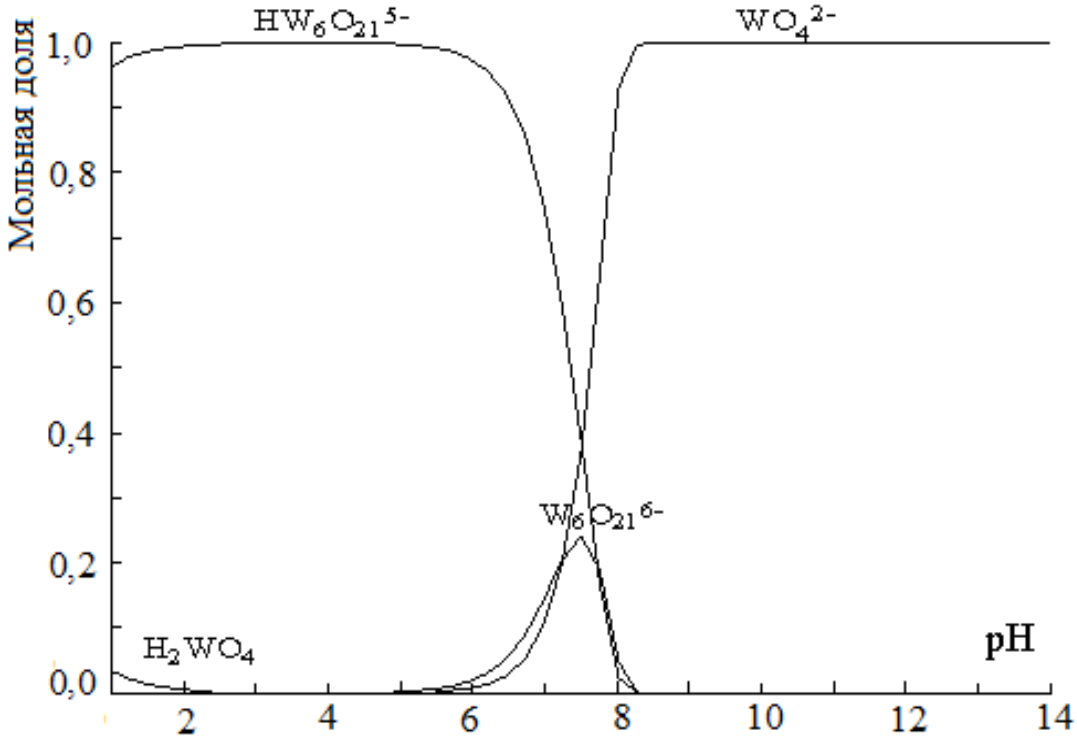


Рис. 4. Зависимость мольной доли вольфраматсодержащих частиц от pH раствора

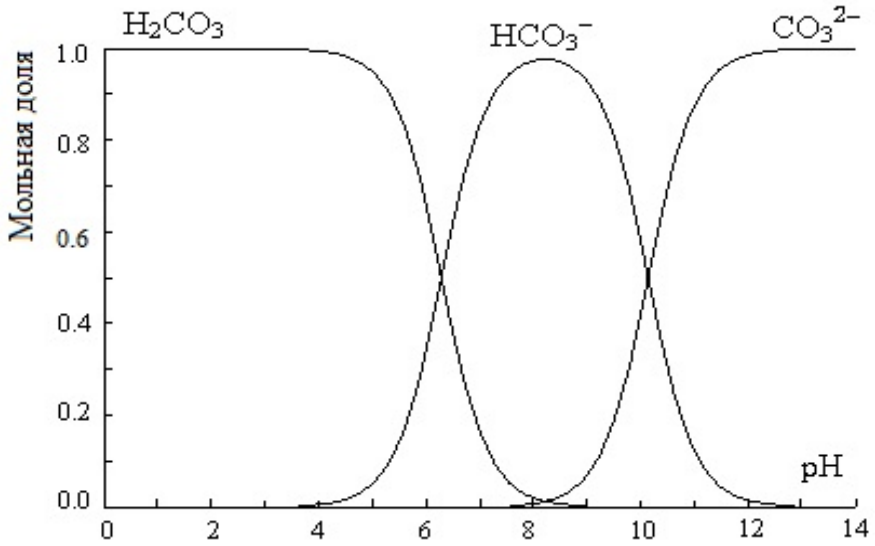


Рис. 5. Зависимость мольной доли карбонат-ионов от pH раствора

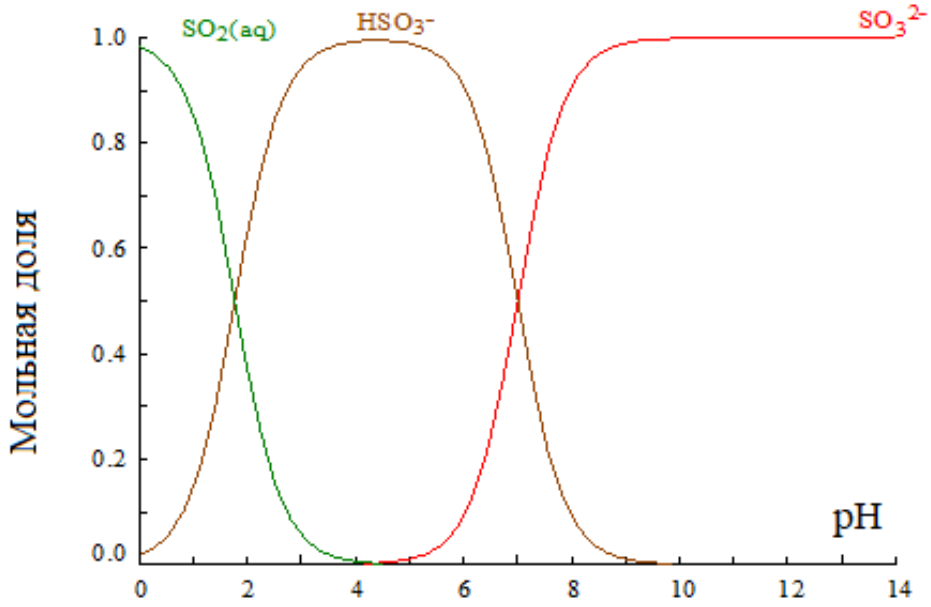


Рис. 6. Зависимость мольной доли сульфит-ионов от pH раствора

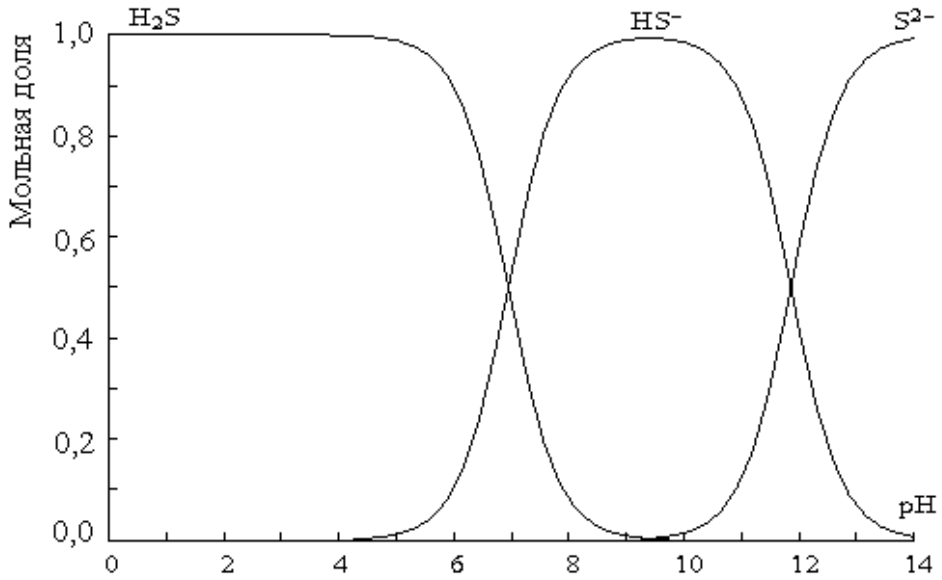


Рис. 7. Зависимость мольной доли сульфид-ионов от pH раствора

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

РЭСПУБЛІКА БЕЛАРУСЬ

ПАТЭНТ

НА ВЫНАХОДСТВА

№ 20216

Способ прямого потенциометрического определения роданид-ионов пленочным тетрароданоцинкат-селективным электродом на фоне хлорида цинка

выдадзены
Нацыянальным цэнтрам інтэлектуальнай уласнасці
ў адпаведнасці з Законам Рэспублікі Беларусь
«Аб патэнтах на вынаходствы, карысныя мадэлі, прамысловыя ўзоры»

Патэнтаўладальнік (патэнтаўладальнікі):
Белорусский государственный университет (BY)

Аўтар (аўтары):
Рахманько Евгений Михайлович; Матвейчук Юлия Владимировна; Станишевский Леонид Станиславович (BY)

Заяўка № **a 20121804** Дата падачы: **21.12.2012**

Зарэгістравана ў Дзяржаўным рэестры вынаходстваў: **13.04.2016**

Дата пачатку дзеяння: **21.12.2012**

Генеральны дырэктар П.М. Броўкін

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **BY** (11) **20216**
(13) **C1**
(46) **2016.08.30**
(51) МПК
G 01N 27/333 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПРЯМОГО ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РОДАНИД-ИОНОВ ПЛЕНОЧНЫМ ТЕТРАРОДАНОЦИНКАТ-СЕЛЕКТИВНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ НА ФОНЕ ХЛОРИДА ЦИНКА

(21) Номер заявки: a 20121804
(22) 2012.12.21
(43) 2013.06.30
(71) Заявитель: Белорусский государственный университет (BY)
(72) Авторы: Рахманько Евгений Михайлович; Матвейчук Юлия Владимировна; Станишевский Леонид Станиславович (BY)
(73) Патентообладатель: Белорусский государственный университет (BY)
(56) XU W.-J. et al. Anal. Bioanal. Chem. - 2006. - V. 385. - Is. 5. - P. 926-930.
BÜHLMANN P. et al. Electroanalysis. - 2004. - V. 16. - Is. 12. - P. 973-978.
SINGH A.K. et al. Sensors and Actuators B. - 2007. - V. 125. - Is. 2. - P. 453-461.
ARDAKANI M.M. et al. Talanta. - 2005. - V. 66. - Is. 4. - P. 837-843.
ÖZKÜYÜK E.B. et al. Hacettepe J. Biol. & Chem. - 2009. - V. 37. - Is. 3. - P. 207-215.
SINGH P. et al. Anal. Bioanal. Chem. - 2011. - V. 400. - Is. 7. - P. 2261-2269.
ТАРАЗЕВИЧ М.Я. Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение: Автореф. дис. - Минск, 2006. - С. 1, 4, 14.
SU 1245980 A1, 1986.
SU 883732, 1981.

(57)

Способ прямого потенциометрического определения роданид-ионов на фоне хлорида цинка пленочным тетрароданоцинкат-селективным электродом, при котором исходный раствор роданидсодержащей осадительной ванны разбавляют в соотношении 1:200 раствором хлорида цинка с концентрацией 1,0 моль/л, в разбавленном растворе при температуре 20 ± 2 °С измеряют потенциал пары электродов, состоящей из измерительного тетрароданоцинкат-селективного электрода на основе 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриметиламмония бромида, пластифицированного 1-бромнафталином, и электрода сравнения, по градуировочному графику находят концентрацию роданид-ионов в разбавленном растворе и рассчитывают концентрацию роданид-ионов в исходном растворе роданидсодержащей осадительной ванны.

Ag, AgCl	KCl нас.	исследуемый раствор	мембрана	$ZnCl_2$, 10^{-3} моль/л NH_4SCN, 10^{-1} моль/л	AgSCN, Ag

Фиг. 1

BY 20216 C1 2016.08.30

BY 20216 C1 2016.08.30

Изобретение относится к аналитической химии, а именно к способам прямого потенциометрического определения роданид-ионов, и может быть применено в практике контрольно-аналитических лабораторий химических предприятий, экологических, клинических лабораторий.

Известен способ определения роданид-ионов в сточных водах. Относительное стандартное отклонение определений составляло 3,2 %. Коэффициент селективности электрода в зависимости от состава мембраны равен: $\lg K_{SCN^-,\ ClO4^-} = -1{,}40$, $\lg K_{SCN^-,\ ClO4^-} = -1{,}47$, $\lg K_{SCN^-,\ ClO4^-} = -2{,}19$ [1].

Известен способ прямого потенциометрического определения роданид-ионов в человеческой моче методом градуировочного графика. Образцы мочи перед измерением разбавляли в соотношении 1:10 и доводили pH раствора до 5 растворами фосфорной кислоты и гидроксида натрия. Относительное стандартное отклонение определений составляло 6,0-6,8 %. Коэффициент селективности электрода равен $K_{SCN^-,\ ClO4^-} = 3{,}62 \cdot 10^{-1}$ [2].

Известен способ прямого потенциометрического определения роданид-ионов в сточных водах методом градуировочного графика и методом добавок. Образцы вод перед измерением доводили до pH = 3,0 раствором 0,01 моль/л фосфорной кислоты и гидроксида натрия. Относительное стандартное отклонение определений составляло 0,3-2,4 %. Коэффициент селективности электрода равен $\lg K_{SCN^-,\ ClO4^-} = -1{,}92$ [3].

Указанные способы определения роданид-ионов обладают общими недостатками: большим относительным стандартным отклонением, относительно низкой селективностью электродов к роданид-ионам в присутствии перхлорат-ионам, которые занимают первое место в ряду селективности Гоффмейстера: $ClO_4^->SCN^->I^->NO_3^->Br^->NO_2^->Cl^->SO_4^{2-}$ и в большинстве случаев затрудняют определение роданид-ионов.

Задачей изобретения является разработка способа прямого потенциометрического определения роданид-ионов пленочным тетрароданоцинкат-селективным электродом на фоне хлорида цинка, позволяющего повысить точность и селективность определений роданид-ионов в присутствии перхлорат-ионов.

Поставленная задача достигается следующим образом. Предложен способ прямого потенциометрического определения роданид-ионов на фоне хлорида цинка пленочным тетрароданоцинкат-селективным электродом, при котором исходный раствор роданидсодержащей осадительной ванны разбавляют в соотношении 1:200 раствором хлорида цинка с концентрацией 1,0 моль/л, в разбавленном растворе при температуре 20±2 °С измеряют потенциал пары электродов, состоящей из измерительного тетрароданоцинкат-селективного электрода на основе 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриметиламмония бромида, пластифицированного 1-бромнафталином, и электрода сравнения, по градуировочному графику находят концентрацию роданид-ионов в разбавленном растворе и рассчитывают концентрацию роданид-ионов в исходном растворе роданидсодержащей осадительной ванны.

Использование фона хлорида цинка для достижения высокой точности измерений и селективности электрода в присутствии более гидрофобных анионов, чем роданид-ионы, для решения поставленной задачи не обнаружено.

Изменение потенциала тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданидов объясняется вытеснением из мембраны комплексных тетрароданоцинкат-ионов ($Zn(NCS)_4^{2-}$) роданид-ионами в приэлектродный слой и участием роданид-ионов в равновесии комплексообразования:

$$(R_4N^+)_2Zn(NCS)_4^{2-} + 2SCN^- \rightleftharpoons 2R_4N^+SCN^- + Zn(NCS)_4^{2-}. \qquad (1)$$

Ионы $Zn(NCS)_4^{2-}$ участвуют в равновесии с другими комплексными формами и катионами цинка. Введение в раствор хлорида цинка ($ZnCl_2$) фиксирует цинк, вышедший из мембраны, в виде роданидных комплексов. Высокая селективность тетрароданоцинкат-селективного электрода к ионам роданид-ионам обусловлена тем, что роданид-ионы образуют с цинком более экстрагируемые комплексные анионы, чем ацидокомплексы с конку-

BY 20216 C1 2016.08.30

рирующими анионами. В справочной литературе [4–8] отсутствует информация о перхлоратных комплексах цинка.

Сущность изобретения поясняется фиг. 1-8.

Фиг. 1 - гальваническая ячейка для тетрароданоцинкат-селективного электрода.

Фиг. 2 - перхлоратная функция цинкроданидного электрода на фоне KCNS: 1-0.1 М, 2-0.01 М, 3-0.001 М, 4-0.0001 М, 5-0.00001 М, $ZnCl_2$ в фоновый раствор не введен.

Фиг. 3 - перхлоратная функция цинкроданидного электрода на фоне KCNS: 1-0.1 М, 2-0.01 М, 3-0.001 М, 4-0.0001 М, 5-0.00001 М, $C(ZnCl_2)$ = 0.01М.

Фиг. 4 - перхлоратная функция цинкроданидного электрода на фоне KCNS: 1-0.1 М, 2-0.01 М, 3-0.001 М, 4-0.0001 М, 5-0.00001 М, $C(ZnCl_2)$ = 0.1М.

Фиг. 5 - перхлоратная функция цинкроданидного электрода на фоне KCNS: 1-0.1 М, 2-0.01 М, 3-0.001 М, 4-0.0001 М, 5-0.00001 М, $C(ZnCl_2)$ = 1.0М.

Фиг. 6 - перхлоратная функция цинкроданидного электрода на фоне KCNS: 1-0.1 М, 2-0.01 М, 3-0.001 М, 4-0.0001 М, 5-0.00001 М, $C(ZnCl_2)$ = 5.0М.

Фиг. 7 - роданидная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода: 1 - в отсутствие $ZnCl_2$ в фоне, 2 - на фоне 1,0 моль/л $ZnCl_2$, 3 - на фоне 5.0 моль/л $ZnCl_2$.

Фиг. 8 - градуировочные графики роданидной функции тетрароданоцинкат-селективного электрода: 1-$ZnCl_2$ в фоне отсутствует, 2-0.1М $ZnCl_2$, 3-1.0М $ZnCl_2$, 4-5.0М $ZnCl_2$.

Методика изготовления ионоселективных электродов изложена в работе [9]. Для изготовления мембран ИСЭ использовали поливинилхлорид марки Fluka, свежеперегнанный тетрагидрофуран ч.д.а., 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриметиламмония иодид (ионообменник в составе мембраны), 1-бромнафталин ч.д.а. (пластификатор мембраны), а также роданид калия KCNS х.ч., цинк металлический, гексагидрат хлорида кобальта $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ ч.д.а., соляную кислоту HCl х.ч. Перхлорат натрия синтезировали, используя гидроксид натрия NaOH х.ч. и хлорную кислоту $HClO_4$ х.ч. Измерения проводили на иономере И-160 с дискретностью сигнала ±0,1 мВ. В качестве вспомогательного электрода использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3, изготовленный на РУП "Гомельский завод измерительных приборов". Гальваническая ячейка для тетрароданоцинкат-селективного электрода представлена на фиг. 1.

Приготовление растворов для определения коэффициентов селективности $K_{SCN^-,ClO4^-}$.

Фоновые растворы $ZnCl_2$ с концентрациями $1 \cdot 10^{-2}$ (фиг. 3), $1 \cdot 10^{-1}$ (фиг. 4) моль/л готовили, растворяя навеску металла в минимальном объеме HCl, а фоновые растворы с концентрацией 1,0 (фиг. 5) и 5,0 (фиг. 6) моль/л $ZnCl_2$ - из $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$. В полученные растворы $ZnCl_2$ вносили навески KCNS, соответствующие концентрации 0,1 (фиг. 3-6, кривая 1), 0,01 (фиг. 3-6, кривая 2), 0,001 (фиг. 3-6, кривая 3), 0,0001 (фиг. 3-6, кривая 4), 0,00001 (фиг. 3-6, кривая 5) моль/л SCN^-. Исходные растворы, содержащие 1,0 моль/л перхлорат-ионов на фоне различных концентраций $ZnCl_2$ и KCNS, последовательно разбавляли соответствующими фоновыми растворами и получали растворы с концентрацией перхлорат-ионов от 1,0 до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, в которых, начиная от менее разбавленных, измеряли потенциал пары электродов (фиг. 1) и получали перхлоратные функции тетрароданоцинкат-селективного электрода (фиг. 3-6). На фиг. 2 представлена перхлоратная функция в отсутствие в фоне хлорида цинка, т.е. когда в исследуемых растворах находится только фон роданида, а концентрация перхлорат-ионов изменяется от 1,0 до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Коэффициенты селективности $K_{SCN^-,ClO4^-}$ рассчитывали из уравнения:

$$E = E^0 + \theta \cdot \lg([SCN^-] + K_{SCN^-,ClO4^-} \cdot [ClO_4^-]^{s_1/s_2}), \quad (1)$$

где s_1 - наклон роданидной функции, мВ; s_2 - наклон перхлоратной функции, мВ; $[SCN^-]$ - концентрация роданид-ионов в фоне, моль/л; $[ClO_4^-]$ - концентрация перхлорат-ионов, вызывающая отклонение потенциала электродной системы, моль/л. Концентрация $[ClO_4^-]$ находится из точки пересечения касательной к линейному участку перхлоратной функции и прямой, проведенной параллельно оси $pC(ClO_4^-)$ через точку с максимальным полученным значением потенциала E, мВ (фиг. 2-6).

Наклон роданидной функции в растворе, в который хлорид цинка не добавлен, равен $s_1 = 95\pm1$ мВ/pC_{SCN^-} (кратность повторений n = 10). Наклон роданидной функции в растворе, где поддерживается постоянный фон хлорида цинка, равен $s_1 = 120\pm3$ мВ/pC_{SCN^-} (n = 10). Наклон перхлоратной функции равен $s_2 = 60\pm1$ мВ/pC_{ClO4^-} (n = 5).

Коэффициенты селективности $K_{SCN^-, ClO4^-}$ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты селективности $K_{SCN^-, ClO4^-}$

Фон $ZnCl_2$, моль/л	$K_{SCN^-, ClO4^-}$
не введен	$1{,}6\cdot10^{-1}$
0,01	$4{,}9\cdot10^{-3}$
0,1	$4{,}2\cdot10^{-4}$
1,0	$1{,}7\cdot10^{-5}$
5,0	$4{,}3\cdot10^{-6}$

Селективность тетрароданоцинкат-селективного электрода к роданид-ионам в присутствии мешающих перхлорат-ионов возрастает при увеличении фоновой концентрации $ZnCl_2$.

Сущность определения НПО роданидной функции поясняется фиг. 7.

НПО роданидной функции находится из точки пересечения касательной к линейному участку функции и прямой, проведенной параллельно оси $-lgC_{SCN^-}$ через точку с максимальным полученным значением потенциала Е, мВ (фиг. 7). В отсутствие в фоне хлорида цинка нижний предел обнаружения (НПО) роданидной функции равен $6{,}2\cdot10^{-6}$ моль/л SCN^- (фиг. 7, кривая 1), на фоне 1,0 моль/л $ZnCl_2$ - $3{,}4\cdot10^{-6}$ моль/л SCN^- (фиг. 7, кривая 2), на фоне 5,0 моль/л $ZnCl_2$ - $2{,}8\cdot10^{-6}$ моль/л SCN^- (фиг. 7, кривая 3).

Дальнейшее увеличение концентрации хлорида цинка (более 5,0 моль/л) нецелесообразно, т.к. из-за гидролиза его высококонцентрированных растворов появляется осадок хлорида гидроксоцинка, что нарушает работу электродной системы.

Для реализации способа прямого потенциометрического определения роданид-ионов использовали раствор осадительной ванны с завода "Полимир" (г. Новополоцк). Согласно заводской методике 10-3М-1 измерение массовой доли роданида натрия в технологических растворах производства Нитрон I проводят титриметрическим методом с нитратом серебра, используя в качестве индикатора 2,7-дихлорфлуоресцеин. Основной недостаток способа – это применение дорогостоящего реактива нитрата серебра.

Построение градуировочных графиков.

В мерную колбу емкостью 100 мл вносили навеску роданида калия, соответствующую $pC(SCN^-)$ или $-lgC(SCN^-) = 3{,}0$ (в моль/л). Растворяли навеску в дистиллированной воде. Часть полученного раствора объемом 20-25 мл переливали в химический стакан и измеряли потенциал электродов. Кратность измерений n = 4. Аналогично проводили измерения для точек $pC(SCN^-) = 2{,}7; 2{,}4; 2{,}2; 2{,}1; 2{,}0$ (фиг. 8, кривая 1).

В мерной колбе на 1000 мл готовили раствор 0,1 моль/л $ZnCl_2$. В мерную колбу емкостью 100 мл вносили навеску роданида калия, соответствующую $pC(SCN^-) = 3{,}0$ (в моль/л). Растворяли навеску роданида калия 0,1 моль/л фоновым раствором $ZnCl_2$. Часть полученного раствора объемом 20-25 мл переливали в химический стакан и измеряли потенциал пары электродов. Кратность измерений n = 4. Аналогично для точек $pC(SCN^-) = 2{,}7; 2{,}4; 2{,}2; 2{,}1; 2{,}0$, фон 0,1 моль/л $ZnCl_2$ (фиг. 8, кривая 2). Аналогично проводили измерения для точек $pC(SCN^-) = 3{,}0; 2{,}7; 2{,}4; 2{,}2; 2{,}1; 2{,}0$ на фоне 1,0 моль/л (фиг. 8, кривая 3) и 5,0 моль/л $ZnCl_2$ (фиг. 8, кривая 4). Методом наименьших квадратов рассчитывали уравнения градуировочных графиков (фиг. 8), где ось х-логарифм концентрации роданид-ионов - $lgC(SCN)^-$,моль/л, ось у-потенциал электродной пары Е, мВ (фиг. 1). Уравнения использовали для расчета концентрации роданид-ионов в исследуемых растворах, что согласно [10] более точно, чем нахождение концентрации непосредственно по графику.

Пример 1.

Раствор роданидсодержащей осадительной ванны разбавляют в соотношении 1:200 дистиллированной водой. При температуре 20±2 °С измеряют потенциал пары электродов, измерительного - цинкроданидного на основе бромида 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриметиламмония, пластифицированного 1-бромнафталином, и электрода сравнения. По градуировочному графику (фиг. 8, кривая 1) и с учетом исходного разбавления находят концентрацию роданидов в растворе.

Пример 2.

Раствор роданидсодержащей осадительной ванны разбавляют в соотношении 1:200 раствором хлорида цинка с концентрацией 1,0 моль/л. При температуре 20±2 °С измеряют потенциал пары электродов, измерительного - цинкроданидного на основе бромида 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриметиламмония, пластифицированного 1-бромнафталином, и электрода сравнения. По градуировочному графику (фиг. 8, кривая 3) и с учетом исходного разбавления находят концентрацию роданидов в растворе.

Последовательность операций аналогична и при определении концентрации роданид-ионов в растворе осадительной ванны на фоне хлорида цинка с концентрациями 5,0 и 0,1 моль/л.

Разбавление раствора осадительной ванны в соотношении 1:200 использовалось для того, чтобы искомая (неизвестная) концентрация роданид-ионов находилась на линейном участке роданидной функции (фиг. 7, кривая 1-3), т.е. между $-\lg C_{SCN^-} = 2$ и $-\lg C_{SCN^-} = 3$, т.к. согласно рекомендациям, изложенным в [11], только линейный участок электродной функции может использоваться в качестве градуировочного графика (фиг. 8, кривая 1-4) для нахождения неизвестной концентрации. Все измерения проводились при средней температуре в рабочем помещении 20 °С, что согласно паспорту на электрод сравнения лабораторный (ЭСЛ) требуется для его подготовки к работе и эксплуатации. Основные эксплуатационные характеристики электрода также определены на заводе-изготовителе при 20 °С.

Для сравнения результатов потенциометрического определения использовали методику иодометрического титрования [12]. Полученные результаты обобщены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты титриметрического и потенциометрического определения роданид-ионов в осадительной ванне (n = 10, p = 0,95)

Титриметрия, $C(SCN^-)$, моль/л	S_r, %	Потенциометрия, $C(SCN^-)$, моль/л	S_r, %
1,13±0,01	1,2	1,125±0,005 (без добавления в фон $ZnCl_2$)	0,6
		1,125±0,004 (фон 0,1 моль/л $ZnCl_2$)	0,5
		1,124±0,003 (фон 1,0 моль/л $ZnCl_2$)	0,4
		1,124±0,003 (фон 5,0 моль/л $ZnCl_2$)	0,4

Из табл. 2 следует, что для практических целей достаточным является поддержание в фоне 1,0 моль/л $ZnCl_2$, который обеспечивает высокую точность определений (относительное отклонение 0,4 %) и высокую селективность (табл. 1).

Кроме того, высокий наклон роданидной функции (120 мВ/pC_{SCN^-}) увеличивает воспроизводимость потенциала при многократных определениях. Предлагаемая методика прямого потенциометрического определения роданид-ионов не требует длительной пробоподготовки, большого количества реагентов и использования дорогостоящих приборов.

Таким образом, заявляемый способ прямого потенциометрического определения роданид-ионов на фоне хлорида цинка позволяет достичь высокой точности определений (относительное отклонение 0,4 %) и высокой селективности определения роданид-ионов в присутствии более гидрофобных перхлорат-ионов.

Источники информации:

1. Zhi-Qiang Li et al. Thiocyanate-selective PVC membrane electrodes based on Mn(II) complex of N, N´-bis-(4-phenylazosalicylidene) o-phenylene diamine as a neutral carrier // Electrochimica Acta. - 1999. - Vol. 44. - P. 2543-2548).

2. Amini M.K., Shahrokhian S., Tangestaninejad S.Thiocyanate-selective electrodes based on nickel and iron phthalocyanines // Anal. Chim. Acta. - 1999. - Vol. 402. - P. 137-143.

3. Wen-Ju Xu et al. A novel thiocyanate-selective electrode based on a zinc-phthalocyanine complex // Anal. Bioanal. Chem. - 2006. - Vol. 385. - P. 926-930.

4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1989. - С. 255-265.

5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - СПб.: Химия, 1994. - С. 243-247.

6. Справочник химика. Т. III / Под ред. Б.П. Никольского. - Л., М.: Химия, 1965. - С. 124-143.

7. Краткий справочник по химии / Под ред. О.Д. Куриленко. - Киев: Наукова думка, 1974. - С. 337-343.

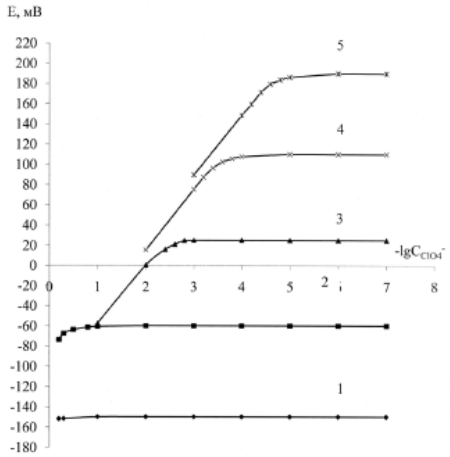
8 Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. - М.: изд-во АН СССР, 1959. - С. 100.

9. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. - М.: Мир, 1989. - С. 80-81.

10. Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: практикум: Учебное пособие. - М.: ГЕОТАР-Медиа, 2012. - С. 315.

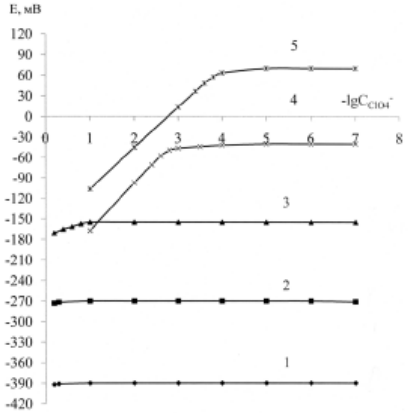
11. Шевчук И.А., Симонова Т.Н. Ионоселективные электроды в анализе природных и промышленных объектов: Учеб. пособие. - Донецк: Норд-компьютер, 2007. - С. 13.

12. Уильямс У.Дж. Определение анионов: Справ. - М.: Химия, 1982. - С. 224-225.

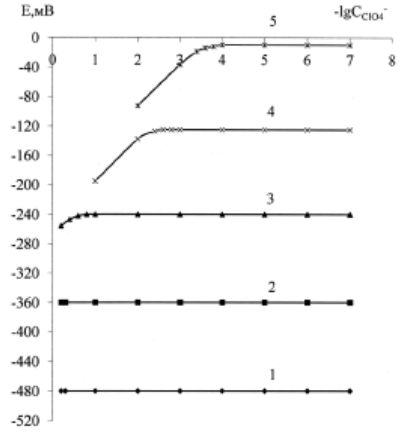


Фиг. 2

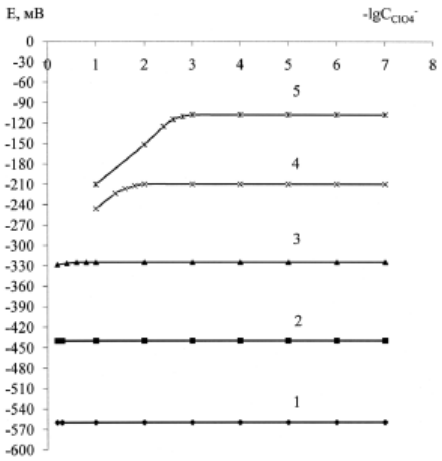
BY 20216 C1 2016.08.30



Фиг. 3

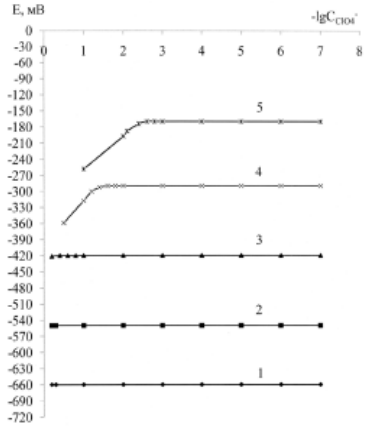


Фиг. 4

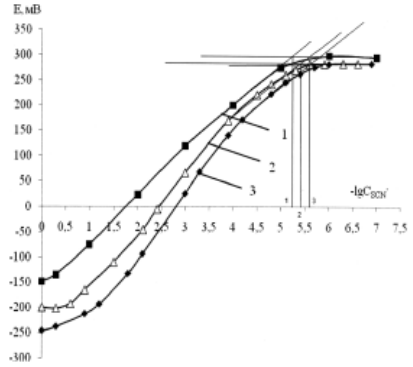


Фиг. 5

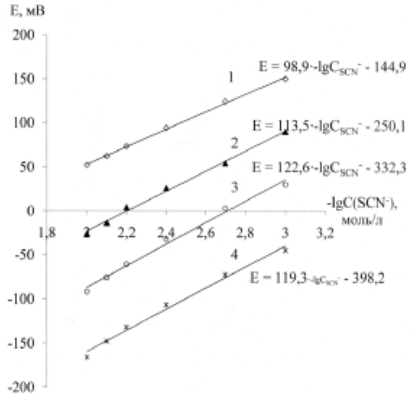
BY 20216 C1 2016.08.30



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8

Национальный центр интеллектуальной собственности.
220034, г. Минск, ул. Козлова, 20.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Приложение №2
к Дополнительному соглашению №3 от 10.01.18
к Договору № 46883 от «07» июля 2017 г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
к договору № 46883 от «07» июля 2017 г.

п/п	Наименование этапа работы	Сроки выполнения		Стоимость этапа руб.	Отчетность по результатам работы
		Начало	Окончание		
1	Подбор оптимальных стабилизирующих агентов для жидкого «Набора реагентов для определения активности креатинкиназы и её фракций в биологических жидкостях кинетическим методом»	07.07.17	30.09.17	5000,00	Акт сдачи-приёмки работ
2	Разработка карт адаптации диагностических наборов к полуавтоматическим и автоматическим биоанализаторам	01.10.17	31.12.17	5000,00	Акт сдачи-приёмки работ. Отчет о НИР промежуточный
3	Изготовление реактивов для определения холестерина, триглицеридов, общего белка, гемоглобина, калия, железа, магния и фосфора в биологических жидкостях. Разработка адаптационных карт для применения наборов для определения липидов, общего белка и др. в использовании с применением анализаторов Mindray BS-200, Mindray BS-300, Mindray BS-400, AbbottArchitect 8	02.01.18	31.03.18	15000,00	Акт сдачи-приёмки работ. Адаптационные карты
4	Изготовление реактивов для определения холестерина, триглицеридов, общего белка, гемоглобина, калия, железа, магния и фосфора в биологических жидкостях. Разработка адаптационных карт для применения наборов для определения холестерина, триглицеридов и др. в использовании с применением анализаторов Mindray BS-200, Mindray BS-300, Mindray BS-400, AbbottArchitect 8	01.04.18	30.06.18	10000,00	Акт сдачи-приёмки работ. Адаптационные карты
5	Изготовление реактивов для определения холестерина, триглицеридов, общего белка, гемоглобина, калия, железа, магния и фосфора в биологических жидкостях. Разработка методики	01.07.18	30.09.18	5000,00	Акт сдачи-приёмки работ. Методика очистки пикриновой кислоты

	очистки пикриновой кислоты от моно- и динитрофенолов				
6	Изготовление реактивов для определения холестерина, триглицеридов, общего белка, гемоглобина, калия, железа, магния и фосфора в биологических жидкостях. Разработка методики очистки высших четвертичных аммониевых солей от примесей аминов, неэлектролитов и др. веществ	01.10.18	31.12.18	10000,00	Акт сдачи-приёмки работ. Методика очистки высших четвертичных аммониевых солей. Отчет о НИР.

ЗАКАЗЧИК Председатель НТПК «Анализ Х» _____ Е.М. Рахманько _____ 2018 г.	**ИСПОЛНИТЕЛЬ** Заместитель проректора по научной работе - начальник ГУН _____ Кутавичюс В.П. _____ 2018 г. Научный руководитель _____ Ю.В. Матвейчук

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

РЭСПУБЛІКА БЕЛАРУСЬ

ПАТЭНТ

НА ВЫНАХОДСТВА

№ 22916

Способ получения химически модифицированного поливинилхлорида с трифторацетилбензоатными группами

выдадзены
Нацыянальным цэнтрам інтэлектуальнай уласнасці
ў адпаведнасці з Законам Рэспублікі Беларусь
«Аб патэнтах на вынаходствы, карысныя мадэлі, прамысловыя ўзоры»

Патэнтаўладальнік (патэнтаўладальнікі):
Белорусский государственный университет (BY)

Аўтар (аўтары):
Окаев Евгений Борисович; Матвейчук Юлия Владимировна; Рахманько Евгений Михайлович (BY)

Заяўка № **a 20180023** Дата падачы: **24.01.2018**

Зарэгістравана ў Дзяржаўным рэестры вынаходстваў: **27.01.2020**

Дата пачатку дзеяння: **24.01.2018**

Генеральны дырэктар У.А.Рабаволаў

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Белорусского государственного
университета, д.х.н., профессор,
член-корр. НАН Б

Д.В. Свиридов
«15» марта 2018 г.

УТВЕРЖДАЮ
Декан экономического факультета
учреждения образования
«Могилевский государственный
университет продовольствия»,
к.э.н., доцент

Е.А. Козлова
«14» марта 2018 г.

АКТ

о межлабораторных испытаниях методики прямого потенциометрического определения цинка с применением пленочного тетратиоцианатоцинкат-селективного электрода

«14» марта 2018 г. г. Могилев

Настоящий акт составлен о том, что в марте 2018 г. в аналитической пищевой лаборатории Могилевского государственного университета продовольствия методом атомно-эмиссионной спектрометрии и в научно-исследовательской лаборатории химико-аналитических систем кафедры аналитической химии химического факультета Белорусского государственного университета методом прямой потенциометрии (в варианте метода добавок и градуировочного графика) проводились параллельные определения цинка в зашифрованных образцах сыра и молока.

Определение цинка проводилось методом прямой потенциометрии с применением пленочного тетратиоцианатоцинкат-селективного электрода (измерительный электрод), мембрана которого состоит из 33 масс.% поливинилхлорида, 62 масс. % 1-бромнафталина, 5 масс. % бромида 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриоктадециламмония. Мембрана электрода была предварительно переведена в $Zn(NCS)_4^{2-}$-форму. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли на иономере И-160.1МП при температуре 20 ± 1^0С. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1.

Методика прямого потенциометрического определения цинка пленочным тетратиоцианатоцинкат-селективным электродом в молоке в варианте метода градуировочного графика

К 100 мл молока добавляют 2 мл HNO_3, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1:1, перемешивают и помещают на электроплитку. Упаривание и обугливание проводят до прекращения выделения дыма. Подготовленные таким образом пробы помещают в муфельную печь, нагретую до 250^0С, и постепенно (100^0С/10 минут) доводят температуру до 450^0С. При такой температуре минерализацию проводят до образования серовато-белой золы без обугленных частиц. При наличии обугленных частиц повторяют обработку золы раствором HNO_3 (1:1), выпаривают раствор на электроплитке до прекращения выделения дыма и вновь минерализуют пробы в печи при 450^0С. Чашки с золой охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе. Золу обрабатывают 10 мл HCl при нагревании на электроплитке, упаривая раствор досуха. Сухой остаток растворяют в 5 мл 0,1 моль/л KNCS, затем отфильтровывают в мерные колбы объемом 50,0 мл. Чашки промывают тремя порциями фонового раствора по 5 мл, перенося каждый раз раствор на фильтр. Фильтр промывают 3–4 порциями раствора KNCS (по 5 мл) той же концентрации, фильтрат и промывные воды объединяю. Раствор в

мерных колбах доводят до метки фоновым раствором KNCS. После тщательного перемешивания содержимое переносят в стакан емкостью 50 мл и измеряют потенциал электродной системы. Концентрацию цинка (в моль/л) определяют методом градуировочного графика и пересчитывают в мг/кг.

Методика прямого потенциометрического определения цинка пленочным тетратиоцианатоцинкат-селективным электродом в сыре в варианте метода стандартных добавок

Навески продуктов по 50,0±0,1 г отбирают в фарфоровые тигли и помещают в сушильный шкаф при температуре 60^0C. Температуру повышают до 150^0C и выдерживают около 3 ч до начала обугливания. Затем тигли переносят на электроплитку и проводят обугливание до прекращения выделения дыма. Подготовленные пробы помещают в муфельную печь, нагретую до 250^0C, и постепенно (100^0C/ч) доводят температуру до 450^0C. При такой температуре минерализацию проводят до образования серой золы. Тигли с золой вынимают из печи, охлаждают до комнатной температуры и смачивают золу 2 мл концентрированной HNO_3. Затем золу досуха упаривают на электроплитке, помещают в печь при температуре 250^0C, постепенно доводя температуру до 450^0C и выдерживая в течение 1 ч. Минерализацию считали законченной, если зола становилась белого или светло-коричневого цвета, без обугленных частиц. Золу растворяют в 4 мл 0,1 моль/л KNCS, затем отфильтровывают в мерные колбы объемом 25,0 мл. Тигли промывают тремя порциями фоновых растворов по 3 мл, перенося каждый раз раствор на фильтр. Фильтр промывают тремя порциями раствора KNCS (по 3 мл) той же концентрации, фильтрат и промывные воды объединяют. Растворы в мерных колбах доводят до метки фоновым раствором KNCS.

Методика выполнения анализа методом прямой потенциометрии в варианте метода стандартных добавок

Отбирают аликвоты (25,0 мл) раствора для анализа на содержание цинка (в сыре) в мерную колбу объемом 50,0 мл, разбавляют до метки 0,1 моль/л раствором KNCS, затем измеряют значение потенциала (E). Далее готовят $1\cdot10^{-4}$ моль/л и $1\cdot10^{-5}$ моль/л стандартные растворы сульфата цинка на 0,1 моль/л фоновом растворе KNCS, добавляют 10 мл этого раствора к анализируемому раствору и измеряют значение потенциала (E_1). После этого полученный раствор разбавляют в 2 раза раствором KNCS соответствующей концентрации и снова измеряют значение потенциала (E_2). Концентрации цинка и кобальта (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$C_{Me} = M_{Me} \cdot C_{ст} \cdot 1000 \cdot \left[10^{(E-E_1)/S} \cdot \left(1 + \frac{V}{V_{ст}}\right) - \frac{V}{V_{ст}} \right]^{-1}$$

где M_{Me} – молярная масса цинка или кобальта, г/моль; $C_{ст}$ – концентрация цинка или кобальта в стандартном растворе, моль/л; V и $V_{ст}$ – объемы анализируемого и стандартного растворов, мл; S – наклон электродной функции, рассчитанный по формуле: $S = \frac{E_2 - E_1}{\lg 2}$.

Результаты прямого потенциометрического и АЭС определения цинка представлены в таблице (n=5, p=0,95).

Методика определения цинка в молоке атомно-эмиссионным методом

К 9 г молока добавляют 2 мл дистиллированной воды и 2 мл HNO_3, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1:1; к 5 г измельченного сыра – 1 мл концентрированной HNO_3 и 1 мл концентрированной H_2SO_4, перемешивают и выпаривают на электроплитке с сеткой, затем без сетки обугливают пробу до прекращения выделения дыма. Затем чашки снимают с плитки, охлаждают на воздухе,

добавляют 3 мл HNO_3, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1:1. Чашки ставят на электроплитку с сеткой и выпаривают кислоту, сетку снимают и обугливают пробу до прекращения выделения дыма. Подготовленные таким образом пробы помещают в электропечь, отрегулированную на температуру 250 °С, постепенно (на 50 °С через каждые 10 мин) повышают температуру до 450 °С и продолжают минерализацию при этой температуре в течение 80 мин. Чашки извлекают из электропечи, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают. Остаток размельчают стеклянным шпателем и извлекают из чашки. К остатку золы добавляют буферную смесь по 8.2.6 в количестве, равном массе остатка золы. Навески минерализованных проб и реактивов смешивают и растирают в агатовой ступке до однородности не менее 20 минут. После тщательного перемешивания полученными образцами заполняют кратеры графитовых электродов и измеряют интенсивность. Концентрацию цинка (в мг/кг) определяют методом градуировочного графика.

Таблица 1– Содержание цинка в пищевых продуктах

Наименование	$\overline{C}_{пот} \pm \Delta$, мг/кг	$S_{r\ пот}$, %	$\overline{C}_{АЭС} \pm \Delta$, мг/кг	$S_{r\ АЭС}$, %
Сыр «Голландский»	41,8±2,4	4,6	44,0±2,9	5,6
Сыр «Костромской»	35,5±3,0	5,7	33,4±3,9	6,3
Молоко «Бабушкина крынка» питьевое пастеризованное	2,3±0,2	4,0	2,5±0,4	7,9

Результаты, полученные двумя различными методами, согласуются между собой. Методика прямого потенциометрического определения цинка имеет меньшее значение S_r.

От учреждения образования
«Могилевский государственный
университет продовольствия»

Зав. кафедрой товароведения
и организации торговли, к.т.н., доцент
_____ А.Ю. Болотько

И. о. руководителя аналитической
пищевой лаборатории, к.т.н.
_____ М.Л. Микулинич

От Белорусского государственного
университета

Заместитель декана по научной работе,
к.х.н., доцент
_____ Т.А. Савицкая

Докторант
_____ Ю.В. Матвейчук

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Белорусский государственный университет

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
и образовательным инновациям
_____ О.И.Чуприс
_____2018

Регистрационный № УД-5958 /уч.

ИННОВАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ В ПРИКЛАДНОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебная программа учреждения высшего образования
по учебной дисциплине для специальности

1-31 80 06 Химия

Минск
2018 г.

2
2

Учебная программа составлена на основе ОСВО 1-31 80 06-2012 с изменением №163 от 27.12.2017 и учебных планов УВО №G 31-236/уч. от 26.05.2017 г. и №G 31и-283/уч. от 26.05.2017 г.

СОСТАВИТЕЛИ:
Т.М.Якименко, доцент, кандидат химических наук, доцент

Ю.В.Матвейчук, доцент, кандидат химических наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой аналитической химии Белорусского государственного университета
(протокол № 15 от 23.04.2018 г.)

Учебно-методической комиссией химического факультета Белорусского государственного университета
(протокол № 5 от 15.05.2018 г.)

Научно-методическим Советом Белорусского государственного университета
(протокол № 6 от 16.06.2018 г.)

3

СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

1. Инновационная деятельность в терминах и определениях.
Основные термины и определения. Нормативно-правовой аспект.

2. Разработка бизнес-плана.
Виды и основные разделы бизнес-плана.

3. Разработка технических условий на продукцию.
Разработка проекта технических условий. Порядок согласования, утверждения и регистрации технических условий.

4. Разработка, регистрация и постановка продукции на производство.
Порядок регистрации продукции (на примере фармацевтической продукции и изделий медицинского назначения) в Министерстве здравоохранения Республики Беларусь).

5. Сертификация продукции.
Порядок сертификация продукции. Сертификат соответствия.

6. Сертификация производства.
Торгово-промышленная палата Республики Беларусь. Сертификат собственного производства.

7. Лицензирование отдельных видов деятельности. Порядок лицензирования.

8. Аккредитация лабораторий.
Порядок аккредитации лабораторий. Аттестация методик измерений

9. Обзор новых научных направлений в аналитической химии.
Последние достижения в области хроматографии и спектрального анализа, биоаналитики и нанобиоаналитики.

10. Новые направления в развитии ионометрии.
Миниатюризация сенсоров, применение электродных материалов с комбинированными свойствами. Биосенсоры. Последние достижения в области синтеза и применения различных типов ионофоров. Антигофмейстеровская селективность.

11. Организация и функционирование научно-исследовательской лаборатории.
Выполнение ГПНИ, хоздоговорных тем и др. видов НИР. Составление сметной документации, промежуточных и окончательных отчетов, расчет заработной платы сотрудников.

4

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА

Номер раздела, темы, занятия	Название раздела, темы.	Количество аудиторных часов			Количество часов УСР	Формы контроля знаний
		лекции	занятия (семинарские) практические	занятия лабораторные		
1	2	3	4	5	6	9
1.	Инновационная деятельность в терминах и определениях. Основные термины и определения. Нормативно-правовой аспект.	2			2	Устный опрос
2.	Разработка бизнес-плана. Виды и основные разделы бизнес-плана.	2				
	Самостоятельное составление и презентация бизнес-плана студентами				8	Научное сообщение с презентацией
3	3. Разработка технических условий на продукцию. Разработка проекта технических условий. Порядок согласования, утверждения и регистрации технических условий.	2			2	Устный опрос
4.	4. Разработка, регистрация и постановка продукции на производство. Порядок регистрации продукции (на примере фармацевтической продукции и изделий медицинского назначения) в Министерстве здравоохранения Республики Беларусь).	2			2	Устный опрос
5.	Сертификация продукции. Порядок сертификация продукции. Сертификат соответствия. Сертификация производства.	2			2	Устный опрос
6.	Торгово-промышленная палата Республики Беларусь. Сертификат					

	собственного производства.					
7.	Лицензирование отдельных видов деятельности. Порядок лицензирования.	2				
8.	Аккредитация лабораторий. Порядок аккредитации лабораторий. Аттестация методик измерений	2				
9.	Обзор новых научных направлений в аналитической химии: последние достижения в области хроматографии и спектрального анализа, биоаналитики и наноаналитики	4	2			Реферат
10.	Новые направления в развитии ионометрии: миниатюризация сенсоров, применение электродных материалов с комбинированными свойствами. Биосенсоры. Последние достижения в области синтеза и применения различных типов ионофоров. Антигофмейстеровская селективность	2	2			Реферат
11.	Организация и функционирование научно-исследовательской лаборатории. Выполнение ГПНИ, хоздоговорных тем и др. видов НИР. Составление сметной документации, промежуточных и окончательных отчетов, расчет заработной платы сотрудников.	2				
	Итого	22	4		16	

ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ РЕФЕРАТИВНЫХ РАБОТ ДЛЯ СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ

1. Измерительные нанотехнологии в медицине.
2. Электроды, обратимые к поверхностно-активным веществам.
3. Ионофоры и их применение в ионометрии. Механизм их взаимодействия с различными катионами и анионами.
4. Сверхкритические флюиды и их применение в хроматографии.
5. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах.
6. Капиллярный электрофорез.
7. Ионная хроматография.
8. Методы жидкостной хроматографии.
9. Фармацевтическая промышленность Республики Беларусь.
10. Развитие лабораторной клинической диагностики в Республике Беларусь
11. Наукоемкие технологии в производстве
12. Предпринимательская деятельность в Республике Беларусь
13. Система стандартизации и сертификации в Республике Беларусь

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Белорусского государственного
университета, д.х.н., профессор,
член-корр. НАН Б
_____ Д.В. Свиридов
«_____»_____2019 г.

УТВЕРЖДАЮ
Управляющий ООО «Научно-
производственный центр
ХИММЕДСИНТЕЗ»
_____ Н.А. Апостол
«_____»_____2019 г.

АКТ
об опытно-промышленном испытании карбонат-селективного электрода
для входного контроля качества сырья (карбонат натрия)

«_____» _____2019 г. г. Минск

Настоящий акт составлен о том, что в ноябре 2019 г ООО «Научно-производственный центр ХИММЕДСИНТЕЗ» передал химические реактивы для проведения контроля качества сырья ионометрическим методом с применением пленочного карбонат-селективного электрода на основе высшей четвертичной аммониевой соли. Сырье – безводный карбонат натрия (х.ч. ГОСТ 83-79).

Определение карбонат-ионов проводилось методом ограничивающих растворов. Во всех растворах поддерживали pH, равный 8,0±0,1. В качестве внутреннего раствора для измерительного электрода использовали смесь $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л гидрокарбоната натрия и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л KCl. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли на иономере И-160МП при температуре 21-22^{0}С. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1.

Для ионометрического определения ионов в образцах сырья готовили анализируемые растворы так, чтобы концентрация аналита находилась на уровне 10^{-3}–10^{-2} моль/л. В качестве референтного метода использовали кислотно-основное титрование карбонат-ионов согласно Уильямс У.Дж. «Определение анионов». М.: Химия, 1982. С.46-47. Результаты определений представлены в таблице.

Наименование (поставщик)	Содержание основного вещества (по ГОСТ 83-79), %	Найдено (титриметрически), % (n=4)	Погрешность, %	Найдено (ионометрически), % (n=5)	Погрешность, %
Карбонат натрия безводный (ЗАО «ВЕКТОН», РФ)	не менее 99,8	99,8±0,1	0,8	100±0,1	2,7

С помощью ионометрического метода анализа определено содержание основного вещества в карбонате натрия, соответствующее ГОСТ. В условиях производственной лаборатории выполнение анализа не представляет сложностей из-за доступности оборудования, приборов и небольшого набора необходимых реактивов, а также экспрессности.

Выполнил

Заведующий НИЛ химико-аналитических систем
кафедры аналитической химии БГУ, к.х.н., доцент
«28» 11 2019 _____ Ю.В. Матвейчук

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Белорусского государственного
университета, д.х.н., профессор,
член-корр. НАН Б
_____ Д.В. Свиридов
«_____»_____2019 г.

УТВЕРЖДАЮ
Управляющий ООО «Научно-
производственный центр
ХИММЕДСИНТЕЗ»
_____ Н.А. Апостол
«_____»_____2019 г.

АКТ

об опытно-промышленном испытании селенит-селективного электрода для входного контроля качества сырья (гидроселенита натрия)

«_____» _____2019 г. г. Минск

Настоящий акт составлен о том, что в ноябре 2019 г ООО «Научно-производственный центр ХИММЕДСИНТЕЗ» передал химические реактивы для проведения контроля качества сырья ионометрическим методом с применением пленочного селенит-селективного электрода на основе высшей четвертичной аммониевой соли. Сырье – гидроселенит натрия (ч.д.а., ТУ 6-09-17-111-83).

Определение гидроселенитов проводилось методом ограничивающих растворов. Во всех растворах поддерживали pH, равный 5,0±0,1. В качестве внутреннего раствора для измерительного электрода использовали смесь $1\cdot10^{-2}$ моль/л селенита натрия и $1\cdot10^{-3}$ моль/л KCl. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли на иономере И-160МП при температуре 21-22^{0}C. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1.

Для ионометрического определения ионов в образце сырья готовили анализируемые растворы так, чтобы концентрация аналита находилась на уровне 10^{-3}–10^{-2} моль/л. Результаты определений представлены в таблице.

Наименование (поставщик)	Содержание основного вещества (по паспорту, ТУ 6-09-17-111-83), %	Найдено, % (n=7)	Погрешность, %
Гидроселенит натрия, ч.д.а., ООО «Кристалл-Сервис» (РФ)	99	98,6±0,4	6,5

С помощью селенат-селективного электрода на основе высших четвертичных аммониевых солей определили, что в образце гидроселенита содержится около 0,4% селената натрия. При работе с селенат-селективным электродом в растворах поддерживали pH, равный 3,2±0,1.

С помощью ионометрического метода анализа определено содержание основного вещества в гидроселените натрия ч.д.а., которое соответствует заявленному в ТУ. В условиях производственной лаборатории выполнение анализа не представляет сложностей из-за доступности оборудования, приборов и небольшого набора необходимых реактивов, а также экспрессности.

Выполнил

Заведующий НИЛ химико-аналитических систем
кафедры аналитической химии БГУ, к.х.н., доцент
«28» 11 2019 Ю.В. Матвейчук

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Белорусского государственного
университета, д.х.н., профессор,
член-корр. НАН Б
_____Д.В. Свиридов
«_____»_____2019 г.

УТВЕРЖДАЮ
Управляющий ООО «Научно-
производственный центр
ХИММЕДСИНТЕЗ»
_____Н.А. Апостол
«_____»_____2019 г.

АКТ

об опытно-промышленном испытании сульфат-селективного электрода входного контроля качества сырья (безводного сульфата натрия)

«_____» _____2019 г. г. Минск

Настоящий акт составлен о том, что в ноябре 2019 г ООО «Научно-производственный центр ХИММЕДСИНТЕЗ» передал химические реактивы для проведения контроля качества сырья ионометрическим методом с применением пленочного сульфат-селективного электрода на основе высшей четвертичной аммониевой соли. Сырье – безводный сульфат натрия (х.ч., ГОСТ 4166-76 с изм. 1,2).

Определение сульфатов проводилось методом ограничивающих растворов. Во всех растворах сульфата натрия поддерживали pH, равный 3,2±0,1. В качестве внутреннего раствора для измерительного электрода использовали смесь $1\cdot10^{-2}$ моль/л сульфата натрия и $1\cdot10^{-3}$ моль/л KCl. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли на иономере И-160МП при температуре 21-22^{0}C. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1.

Для ионометрического определения основного вещества в сульфате натрия готовили анализируемые растворы так, чтобы концентрация аналита находилась на уровне 10^{-3}–10^{-2} моль/л. В качестве референтного использовали гравиметрическое определение сульфатов согласно Уильямс У.Дж. «Определение анионов». М.: Химия, 1982. С.524. Результаты определений представлены в таблице.

Наименование (поставщик)	Содержание основного вещества (по ГОСТ 4166-76), %	Найдено (гравиметрически), % (n=3)	Погрешность, %	Найдено (ионометрически), % (n=5)	Погрешность, %
Сульфат натрия безводный, х.ч. (АО «ЛенРеактив», РФ)	Не менее 99,5	99,8±0,1	0,2	99,6±0,2	3,0

С помощью ионометрического метода анализа определено содержание основного вещества в безводном сульфате натрия, которое соответствует заявленному в ГОСТ. В условиях производственной лаборатории выполнение анализа не представляет сложностей из-за доступности оборудования, приборов и небольшого набора необходимых реактивов, а также экспрессности.

Выполнил

Заведующий НИЛ химико-аналитических систем
кафедры аналитической химии БГУ, к.х.н., доцент
«28» 11 2019 _____ Ю.В. Матвейчук

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Белорусского государственного
университета, д.х.н., профессор,
член-корр. НАН Б

_____Д.В. Свиридов
«_____»_____2019 г.

УТВЕРЖДАЮ
Управляющий ООО «Научно-
производственный центр
ХИММЕДСИНТЕЗ»

_____Н.А. Апостол
«_____»_____2019 г.

АКТ

об опытно-промышленном испытании сульфит-селективного электрода для входного контроля качества сырья (сульфит натрия безводный)

«_____» _____2019 г. г. Минск

Настоящий акт составлен о том, что в ноябре 2019 г ООО «Научно-производственный центр ХИММЕДСИНТЕЗ» передал химические реактивы для проведения контроля качества сырья ионометрическим методом с применением пленочного сульфит-селективного электрода на основе высшей четвертичной аммониевой соли. Сырье – безводный сульфит натрия (ч.д.а., ГОСТ 195-77).

Определение сульфитов проводилось методом ограничивающих растворов. Во всех растворах поддерживали pH, равный 7,4±0,1 (в качестве стабилизирующей добавки использовали $1\cdot10^{-2}$ моль/л аскорбиновую кислоту). В качестве внутреннего раствора для измерительного электрода использовали смесь $1\cdot10^{-2}$ моль/л сульфата натрия и $1\cdot10^{-3}$ моль/л KCl. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли на иономере И-160МП при температуре 21-22^{0}C. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1.

Для ионометрического определения ионов в образце сырья готовили анализируемые растворы так, чтобы концентрация аналита находилась на уровне 10^{-4}–10^{-3} моль/л. В качестве референтного метода определения сульфитов использовали иодометрическое титрование по ГОСТ 195-77 «Натрий сернистокислый. Технические условия (с Изменениями N 1, 2)».

Результаты определений представлены в таблице.

Наименование (поставщик)	Содержание основного вещества (по ГОСТ 195-77), %	Найдено (титриметрически), % (n=4)	Погрешность, %	Найдено (ионометрически), % (n=5)	Погрешность, %
Сульфит натрия безводный, ч.д.а. (ООО «НеваРеактив», РФ)	не менее 98	97,7±0,1	0,8	97,6±0,3	6,5

С помощью сульфат-селективного электрода определили, что содержание сульфат-ионов в анализируемом сульфите натрия составляет (0,6±0,1)% (погрешность определения 8,2%).

С помощью ионометрического метода анализа определено содержание основного вещества в безводном сульфите натрия, которое соответствует заявленному в ГОСТ. В условиях производственной лаборатории выполнение анализа не представляет сложностей из-за доступности оборудования, приборов и небольшого набора необходимых реактивов, а также экспрессности.

Выполнил

Заведующий НИЛ химико-аналитических систем
кафедры аналитической химии БГУ, к.х.н., доцент
«28» 11 2019

Ю.В. Матвейчук

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Белорусского государственного
университета, д.х.н., профессор,
член-корр.НАН Б
_____ Д.В. Свиридов
«_____»_____2019 г.

УТВЕРЖДАЮ
Управляющий ООО «Научно-
производственный центр
ХИММЕДСИНТЕЗ»
_____ Н.А. Апостол
«_____»_____2019 г.

АКТ

об опытно-промышленном испытании сульфат-селективного электрода входного контроля качества сырья (серной кислоты)

«_____» _____2019 г. г. Минск

Настоящий акт составлен о том, что в ноябре 2019 г ООО «Научно-производственный центр ХИММЕДСИНТЕЗ» передал химические реактивы для проведения контроля качества сырья ионометрическим методом с применением пленочного сульфат-селективного электрода на основе высшей четвертичной аммониевой соли. Сырье – серная кислота (х.ч., ЗАО «База №1 Химреактивов», РФ).

Определяли плотность концентрированной серной кислоты и, зная ее, а также используя справочные данные, находили массовую долю основного вещества и молярную концентрацию. Для ионометрического определения основного вещества серную кислоту предварительно разбавляли и оттитровывали стандартным раствором гидроксида натрия. Получили раствор с концентрацией 0,011 моль/л. Определение сульфатов проводилось методом ограничивающих растворов. Во всех растворах поддерживали pH, равный 3,2±0,1. В качестве внутреннего раствора для измерительного электрода использовали смесь $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л сульфата натрия и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л KCl. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли на иономере И-160МП при температуре 21-22^{0}C. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1.

В качестве референтного также использовали гравиметрическое определение сульфатов согласно Уильямс У.Дж. «Определение анионов». М.: Химия, 1982. С.524.

Результаты определений массовой доли основного вещества в серной кислоте (х.ч., ЗАО «База №1 Химреактивов», РФ) представлены в таблице.

Метод анализа	Результат, %	Погрешность, %
Плотность 1,833 г/см^3	94,6	-
Гравиметрия (n=3)	94,6±0,1	0,2
Ионометрия (n=5)	94,3±0,3	3,0
Данные ГОСТ 4204-77	93,6-95,6	-

С помощью ионометрического метода анализа определено содержание основного вещества в концентрированной серной кислоте, которое соответствует заявленному в ГОСТ. В условиях производственной лаборатории выполнение анализа не представляет сложностей из-за доступности оборудования, приборов и небольшого набора необходимых реактивов, а также экспрессности.

Выполнил

Заведующий НИЛ химико-аналитических систем
кафедры аналитической химии БГУ, к.х.н., доцент
«28» 11 2019 _____ Ю.В. Матвейчук

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Белорусского государственного
университета, д.х.н., профессор,
член-корр. НАН РБ
_____ Д.В. Свиридов
«_____» _____ 2019 г.

УТВЕРЖДАЮ
Управляющий ООО «Научно-
производственный центр
ХИММЕДСИНТЕЗ»
_____ Н.А. Апостол
«_____» _____ 2019 г.

АКТ
об опытно-промышленном испытании карбонат-селективного электрода
для входного контроля качества сырья (гидрокарбоната натрия)

«_____» _____ 2019 г. г. Минск

Настоящий акт составлен о том, что в ноябре 2019 г ООО «Научно-производственный центр ХИММЕДСИНТЕЗ» передал химические реактивы для проведения контроля качества сырья ионометрическим методом с применением пленочного карбонат-селективного электрода на основе высшей четвертичной аммониевой соли. Сырье – гидрокарбонат натрия (ч.д.а., ГОСТ 4201-79) и пищевая сода (АО «Башкирская содовая компания», ГОСТ 32802-2014)

Определение гидрокарбонат-ионов проводилось методом ограничивающих растворов. Во всех растворах поддерживали pH, равный 8,0±0,1. В качестве внутреннего раствора для измерительного электрода использовали смесь $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л гидрокарбоната натрия и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л KCl. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли на иономере И-160МП при температуре 21-22^{0}C. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1. Образцы гидрокарбоната натрия предварительно высушивали в эксикаторе над концентрированной серной кислотой.

Для ионометрического определения ионов в образцах сырья готовили анализируемые растворы так, чтобы концентрация аналита находилась на уровне 10^{-3}–10^{-2} моль/л. В качестве референтного метода использовали кислотно-основное титрование гидрокарбонат-ионов по ГОСТ 23268.3-78 «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения гидрокарбонат-ионов».

Результаты определений представлены в таблице.

Наименование (производитель, поставщик)	Содержание основного вещества (по ГОСТ), %	Найдено (титриметрически), % (n=3)	Погрешность, %	Найдено (ионометрически), % (n=5)	Погрешность, %
Гидрокарбонат натрия ч.д.а., ГОСТ 4201-79 («НеваРеактив», РФ)	99,8-100	99,9±0,1	0,7	99,9±0,2	3,0
Пищевая сода (гидрокарбонат натрия), ГОСТ 32802-2014 (АО «Башкирская содовая компания», РФ)	не менее 99,0%	98,8±0,1	0,7	98,9±0,2	4,5

С помощью ионометрического метода анализа определено содержание основного вещества в гидрокарбонате натрия (ч.д.а.) и пищевой соде, которое соответствует ГОСТ. В условиях производственной лаборатории выполнение анализа не представляет сложностей из-за доступности оборудования, приборов и небольшого набора необходимых реактивов, а также экспрессности.

Выполнил

Заведующий НИЛ химико-аналитических систем кафедры аналитической химии БГУ, к.х.н., доцент

«28» 11 2019 _____ Ю.В. Матвейчук

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Белорусского государственного
университета, д.х.н., профессор,
член-корр. НАН Б
_____Д.В. Свиридов
«_____»_____2019 г.

УТВЕРЖДАЮ
Управляющий ООО «Научно-
производственный центр
ХИММЕДСИНТЕЗ»
_____Н.А. Апостол
«_____»_____2019 г.

АКТ

об опытно-промышленном испытании гидрофосфат-селективного электрода для входного контроля качества сырья (безводного гидрофосфата натрия)

«_____» _____2019 г. г. Минск

Настоящий акт составлен о том, что в ноябре 2019 г ООО «Научно-производственный центр ХИММЕДСИНТЕЗ» передал химические реактивы для проведения контроля качества сырья ионометрическим методом с применением пленочного гидрофосфат-селективного электрода на основе высшей четвертичной аммониевой соли. Сырье – безводный гидрофосфат натрия ч.д.а. (натрий фосфорнокислый двузамещённый безводный), ГОСТ 11773-76, с Изм.1-2.

Определение гидрофосфат-ионов проводилось методом ограничивающих растворов. Во всех растворах поддерживали pH, равный 9,8±0,1. В качестве внутреннего раствора для измерительного электрода использовали смесь $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л гидрофосфата натрия и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л KCl. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли на иономере И-160МП при температуре 21-22^{0}С. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1.

Для ионометрического определения ионов в образце сырья готовили анализируемые растворы так, чтобы концентрация аналита находилась на уровне 10^{-3}–10^{-2} моль/л. В качестве референтного метода использовали спектрофотометрическое определение фосфатов по ГОСТ 18309-2014 «Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ (с Поправкой)». Результаты определений представлены в таблице.

Наименование (поставщик) (АО «База №1 Химреактивов», РФ)	Содержание основного вещества (по паспорту), %	Найдено (спектрофотометрически), % (n=5)	Погрешность$_r$, %	Найдено (ионометрически), % (n=5)	Погрешность$_r$, %
Гидрофосфат натрия безводный	не менее 99,0	99,2±0,4	5,8	99,4±0,3	4,7

С помощью ионометрического метода анализа определено содержание основного вещества в гидрофосфате натрия, которое соответствует заявленному в ГОСТ. В условиях производственной лаборатории выполнение анализа не представляет сложностей из-за доступности оборудования, приборов и небольшого набора необходимых реактивов, а также экспрессности.

Выполнил Заведующий НИЛ химико-аналитических систем кафедры аналитической химии БГУ, к.х.н., доцент
«28» 11 2019 _____ Ю.В. Матвейчук

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

АКТ

об испытании сульфат-, цинк-, кобальт-селективных электродов для определения концентрации металлов и сульфат-ионов (серной кислоты) в сточных водах отделения гальваники ЦРЦ РМП ОАО «Могилевхимволокно»

В декабре 2019 года ЦРЦ РМП ОАО «Могилевхимволокно» передал образец сточных вод отделения гальваники в НИЛ химико-аналитических систем кафедры аналитической химии для определения концентрации металлов сульфат-ионов. Определение их концентрации проводили несколькими методами (ионометрическим, атомно-эмиссионным, титриметрическим, гравиметрическим).

Ионометрическим методом определяли цинк, кобальт и сульфат-ионы (серную кислоту), гравиметрическим — сульфат-ионы (серную кислоту), титриметрическим — хром, атомно-эмиссионным — хром, цинк, кобальт, железо, медь, никель и др.

Для ионометрического определения цинка и кобальта использовали ионоселективные электроды (ИСЭ) на основе высших четвертичных аммониевых солей, позволяющие определять указанные металлы при 1000-10000-кратных избытках кадмия, ртути, железа, никеля, марганца и др. и имеющие предел обнаружения на уровне 10^{-7} М. Состав мембран ИСЭ: ионообменник — 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриоктаделаммония бромид (5% масс.), пластификатор — 1-бромнафталин (62 %масс.), полимерная матрицы — поливинилхлорид (33 %масс.). Предварительно электроды вымачивали в растворе тиоцианата цинка или кобальта в течение 2 суток.

Для ионометрического определения сульфат-ионов использовали ИСЭ также на основе высших четвертичных аммониевых солей, имеющий предел обнаружения на уровне 10^{-7} М. Состав мембран ИСЭ: ионообменник — 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтетраоксиэтилтриметиламмония бромид (5% масс.), пластификатор — 1-бромнафталин (62 %масс.), полимерная матрицы — поливинилхлорид (33 %масс.), сольватирующая добавка — гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты. Предварительно электроды вымачивали в растворе сульфата натрия в течение 2 суток.

Пробоподготовка сточной воды электролита хромирования. Плотность образца 1,039 г/см^3 (20^0C), цвет — темно-коричневый, запах — слабый кислого раствора неорганических солей. 2,0 см^3 сточной воды вносили в мерную колбу на 100,0 см^3, куда вносили сульфит натрия для восстановления хрома (VI) до хрома (III), так чтобы раствор приобрел зелено-голубой цвет. pH полученного раствора 4,1 единицы. Отбирали по 25,0 см^3 полученного раствора и вносили в мерные колбы на 50,0 см^3, где для определения цинка создавали концентрацию тиоцианат-ионов 0,2 М, для определения кобальта — 2,2 М. Для определения сульфат-ионов (серной кислоты) восстановление хрома (VI) проводили с помощью соли Мора. pH полученного раствора составил 3,7.

Количественное определение цинка, кобальта, сульфат-ионов (серной кислоты) проводили методом градуировочного графика.

Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли на иономере И-160МП при температуре 20,4^{0}С. Для определения pH использовали стеклянный электрод ЭСЛ-43-07СР. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1.

Титриметрическое определение хрома (VI) (хромового ангидрида), серной кислоты, железа (III) проводили согласно ОСТ 3-6446-88 «Электролиты хромирования. Методики выполнения измерения содержания компонентов» (перманганатометрическим методом).

Атомно-эмиссионное определение (АЭС) концентрации металлов проводили на базе аккредитованной аналитической пищевой лаборатории в УО «Могилевский государственный университет продовольствия» на атомно-эмиссионном многоканальном спектрометре (НП ООО «Белинтераналит»). Протокол испытаний прилагается.

Результаты определений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения металлов и серной кислоты в сточных водах электролита хромирования отделения гальваники ЦРЦ РМП ОАО «Могилевхимволокно»

Компонент	Метод определения	Содержание, г/л
Цинк	АЭС	1,1
Кобальт	АЭС	0,2
Медь	АЭС	0,3
Никель	АЭС	0,05
Железо	АЭС	2,7
Олово	АЭС	0,00005
Марганец	АЭС	0,006
Хром	АЭС	21,0[а]
Кадмий	АЭС	не обнаружен
Ртуть	АЭС	не обнаружена
Свинец	АЭС	не обнаружен
Цинк	Ионометрия	1,28
Кобальт	Ионометрия	0,27
Сульфат-ионы (в пересчете на серную кислоту)	Ионометрия	0,83
Сульфат-ионы (в пересчете на серную кислоту)	Гравиметрия	0,72
Хром (VI)	Титриметрия	23,0[б]

[а] В пересчете на хромовый ангидрид 40 г/л.

[б] В пересчете на хромовый ангидрид 44 г/л.

С помощью различных методов проведено определение состава сточных вод отделения гальваники ЦРЦ РМП ОАО «Могилевхимволокно». Полученные результаты сходятся между собой. Сульфат-, цинк-, кобальт-селективные электроды можно использовать для определения концентрации серной кислоты в сточных водах, а также примесей цинка и кобальта.

От Белорусского государственного университета

Декан химического факультета,
д.х.н., профессор, член-корр. НАН Б

«16» декабря 2019 г. _____ Д.В. Свиридов

От ОАО «Могилевхимволокно»

Начальник центрального ремонтного цеха
ремонтно-механического производства

«12» декабря 2019 г. _____ С.В. Красовская

Выполнил

Заведующий НИЛ химико-аналитических систем кафедры аналитической химии БГУ, к.х.н., доцент

«9» декабря 2019 г. _____ Ю.В. Матвейчук

Могилевский государственный университет продовольствия

Аналитическая пищевая лаборатория
212027, г. Могилев, пр-т Шмидта, 3

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № б/н от 10.12.2019

Наименование продукции Сточные воды электролита хромирования
Наименование и адрес Заказчика БГУ, кафедра аналитической химии
Количество испытуемых образцов 1 (одна)
ТНПА на методы отбора проб –
Номер акта отбора проб –
Партия –
Наименование СИ и ИО (заводской номер)
спектрометр атомно-эмиссионный многоканальный, зав. № 21-1999, весы лабораторные электронные RV 214, зав.№ 8329310600, гиря калибровочная OHAUS 200 г., электропечь SNOL 8,2/1100, зав. № 06021, прибор измерительный ПИ-002/1 зав. № 16332.

Условия проведения испытаний: температура 19,6 ^{0}C, относит. влажность 45,3 %
Дата начала исследований: 10.12.2019 г. Дата окончания исследований: 10.12.2019 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Идентификационный номер	Наименование пробы	Наименование показателей	Единицы измерения	Фактические результаты испытаний	ТНПА на методы испытаний
23а	Сточные воды электролита хромирования	цинк	г/л	1,1	ГОСТ 30538-97
		кобальт	г/л	0,2	
		медь	г/л	0,3	
		никель	г/л	0,05	
		железо	г/л	2,7	
		олово	г/л	0,00005	
		марганец	г/л	0,006	
		хром	г/л	21,0	
		кадмий	г/л	не обнаружены	
		свинец	г/л	не обнаружены	
		ртуть	г/л	не обнаружены	МВИ.МН 1642-2001

Технический руководитель М.Л. Микулинич

ЗАКЛЮЧЕНИЕ О РЕЗУЛЬТАТАХ ИСПЫТАНИЙ

Протокол испытаний оформлен в 2 экз. и направлен:
№ 1 МГУП, АПЛ
№ 2 БГУ, кафедра аналитической химии, Матвейчук Ю.В.

Размножение протокола допускается только с разрешения руководителя АПЛ МГУП.