The background of the entire page is a solid blue color. Overlaid on this background are several 3D ball-and-stick molecular models. These models consist of small spheres representing atoms, connected by thin rods representing chemical bonds. The spheres are colored in various shades: yellow, green, red, and blue. The molecular structures are arranged in a way that they appear to be floating or interacting in space, with some structures being more prominent than others. The overall aesthetic is scientific and modern.

**Ю. В. Матвейчук  
Е. М. Рахманько  
Е. Б. Окаев**

**Ионоселективные электроды  
на основе высших четвертичных  
аммониевых солей,  
обратимые к двухзарядным  
неорганическим анионам**

Ю.В. Матвейчук  
Е. М. Рахманько  
Е. Б. Окаев

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ  
НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ  
АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, ОБРАТИМЫЕ К  
ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ  
АНИОНАМ

УДК 546.3:542.61:543.554.6

**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.

Обобщены результаты по разработке ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам, на основе широкого круга высших четвертичных аммониевых солей с различной стерической доступностью обменного центра. Описаны методики синтеза используемых четвертичных аммониевых солей, сольватирующей добавки — гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты, а также нового мембранного материала — поливинилхлорида, модифицированного *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами. Рассматриваются прикладные аспекты разработанных анионоселективных электродов.

Табл. 65. Ил. 131. Библиогр.: 439 назв.

*Печатается по решению  
Редакционно-издательского совета  
Белорусского государственного университета*

**Рецензенты:**  
академик, профессор, доктор химических наук *В. С. Солдатов*;  
профессор, доктор химических наук *Н. П. Матвейко*

**ISBN 978-985-566-508-4**

© Матвейчук Ю. В.,  
Рахманько Е. М.,  
Окаев Е. Б., 2018  
© БГУ, 2018

## ВВЕДЕНИЕ

Нейтральные и заряженные ионофоры — липофильные молекулы или ионы, способные к селективному связыванию, — являются основой для нескольких классов химических сенсоров. Это электрохимические сенсоры, прежде всего потенциометрические (ионоселективные электроды, ионоселективные полевые транзисторы), селективные кондуктометрические и вольтамперометрические сенсоры, а также сенсоры с оптическим преобразованием сигнала (оптоды) [1].

ИСЭ на основе ионофоров входят в число сенсоров, наиболее широко применяемых на практике. На ранней стадии развития ионометрии нередко удавалось достичь успеха, применяя уже известные селективные экстрагенты, в том числе природные соединения, выполняющие функцию селективных переносчиков ионов.

Ранее в качестве сольватирующих добавок при экстракции гидрофильных анионов широко использовались галоидфенолы, высшие карбоновые кислоты, металлоорганические кислоты Льюиса и некоторые карбонильные соединения. Галоидфенолы хотя и приводят к увеличению концентрационных констант обмена, но не являются селективными именно к карбоксилат-ионам и к тому же относятся к высокотоксичным веществам.

Позднее был разработан большой набор ионоселективных материалов: подандов, краун- и бискраун-эфиров, каликсаренов. Селективность ионофоров этих типов в значительной мере определяется их геометрией, в частности соответствием размеров иона и полости, формируемой полярными группами ионофора, или двух молекул ионофора в случае подандов, которые обычно образуют комплексы типа  $IL_2$  (I — ион, L — ионофор). Селективность металлопорфиринов к тем или иным анионам в значительной мере обусловлена сродством аниона к атому металла в металлопорфирине.

Кроме ионофоров, функционирующих по принципу «гость — хозяин», металлокомплексных соединений существуют также металлоорганические соединения, в частности оловоорганические соединения, используемые в качестве ионофоров для гидрофосфат- или дигидрофосфат-селективных электродов (СЭ). Однако оловоорганические (а также бериллийорганические) соединения склонны к гидролизу, что ограничивает их применение.



Отдельный класс ионофоров, содержащих электрофильный центр — атом углерода в  $sp^2$ -гибридизации, — это карбонильные соединения или стабильные карбокатионы. Наибольшее распространение получили карбонильные соединения и кетонитрилы, взаимодействующие с анионами по механизму нуклеофильного присоединения, что приводит к существенному увеличению гидрофобности аниона и, как следствие, повышению сродства к гидрофобной мембране. Устойчивость образующихся комплексов зависит от кислотных свойств лиганда (электрофильность реакционного центра), липофильности и дентатности лиганда, стерической доступности электрофильного центра.

Таким образом, быстрому развитию ионометрии во многом способствовали достижения в других областях химии.

Обеспечение селективности к гидрофильным анионам, таким как карбонат-, гидрокарбонат-, сульфит-, молибдат-, вольфрамат-, оксалат-, сульфат-, а также фосфат-ионам, трудная и до сих пор не всегда эффективно решенная задача. И все же определенный прогресс в этом направлении достигается, например, для ионов  $SO_4^{2-}$  и  $H_2PO_4^-$  [2–4]. Необходимо отметить, что правильная интерпретация результатов, полученных при измерениях в фосфатных, карбонатных, сульфитных и других электролитах, анионы которых способны присоединять или отдавать ионы водорода, требует особо тщательного выявления истинной природы потенциалоопределяющего иона [5]. Селективность электродов, обратимых к гидрофильным анионам, определяется в первую очередь соотношением констант устойчивости комплексов конкурирующих ионов с ионофором, а предел их функционирования в области разбавленных растворов обусловлен растворимостью компонентов мембраны в воде.

В монографии сосредоточено внимание на использовании гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ *n*-ТФАБК) для разработки широкого круга ИСЭ, обратимых к таким гидрофильным ионам, как молибдаты, вольфраматы, гидрофосфаты, сульфаты, карбонаты, сульфиты, селенаты, селениты, сульфиды, тиосульфаты, тетратионаты. Помимо ГЭ *n*-ТФАБК были синтезированы [6–9] различные нитросодержащие трифторацетофеноны, которые также весьма эффективны, но являются гидрофильными и обладают низкой устойчивостью в щелочных средах из-за образования нитроновых кислот с изомеризацией бензольного кольца в хиноидную форму, поэтому не могут обеспечить длительную работу электродов. Синтезированы также ионофоры, содержащие бензольное кольцо и кетонитрильную группировку. Мембраны, содержащие производные кетонитрилов, несмотря на высокую электрофильность и стерическую доступность атома углерода в этой группе, в целом проявляют нестабильные электродные свойства из-за низкой гидролитической устойчивости групп  $-CO-CN-$ .

Еще в 1970-е гг. в качестве электрофильного компонента мембраны карбонат-селективного электрода был предложен *n*-бутилтрифторацетофенон, высокие экстракционные свойства которого обусловлены наличием в его молекуле трифторацетильной группы. Углеродный атом трифторацетильной группы является жестким электрофильным центром, для которого характерно присоединение жестких нуклеофильных реагентов [10].

Замена трифторацетофенона на трифторацетилбензоил и затем на гексиловый эфир *n*-трифторацетилбензола позволила повысить константу обмена, например ацетат-ионы на бромид-ион в 1,8 и 2,4 раза соответственно, т. е. влияние на степень экстракции ацетат-ионов минимальное. Эффект возрастания констант обмена сильно зависит от числа трифторацетильных групп, т. е. наблюдается концентрационный эффект, который можно достичь простым увеличением концентрации сольватирующей добавки.

Однако было замечено, что срок эксплуатации ИСЭ, например обратимых к сульфат-, селенат-ионам (функционируют в кислой среде) или гидрофосфат-, молибдат-, вольфрамат-ионам (функционируют в щелочной среде), составляет 3 недели или 10 дней соответственно. Причиной такого малого времени жизни является образование *гем*-диольной формы ГЭ *n*-ТФАБК (белое кристаллическое вещество) для ИСЭ, работающих в кислой среде, или постепенное растворение сольватирующей добавки в щелочном растворе [11–15].

С помощью методов ИК-спектроскопии, ЯМР  $^1\text{H}$ , термического анализа, сканирующей электронной микроскопии, хромато-масс-спектрометрии, рентгенофазового анализа охарактеризована выбранная нами сольватирующая добавка, так как детальная характеристика этого вещества отсутствует. На основании методов ИК-спектроскопии и прямой потенциометрии предложен механизм сольватации гидрофильных двухзарядных анионов (на примере сульфат-, сульфид-ионов).

В главе 1 приводится детальная информация об имеющихся к настоящему времени ионофорах, проявляющих специфическое взаимодействие к тому или иному иону.

Как правило, в состав мембран анионоселективных электродов вводят четвертичные аммониевые соли, играющие роль анионообменников, в том числе в мембранах на основе нейтральных и заряженных металлопорфиринов. В некоторых случаях, хотя и реже, применяют другие по химической природе анионообменники, в частности липофильные катионные красители [16; 17].

В настоящее время в мировой практике по ионометрии почти не уделяется внимания вопросу о влиянии стерической доступности обменного

центра (четвертичного атома азота), так как традиционно считается, что ЧАС обеспечивают только анионную функцию мембран и исключается какая бы то ни было специфика взаимодействия катиона ЧАС с определяемыми и мешающими ионами.

Рассмотрение ЧАС как «неселективных анионообменников» отчасти обосновано отсутствием иных, кроме электростатических, взаимодействий между катионом ЧАС и анионами и подтверждается многочисленными экспериментальными данными [18], свидетельствующими об отсутствии существенного влияния структуры катиона ЧАС на ионообменную и потенциометрическую селективность. Вышесказанное верно, однако, лишь в случае, когда речь идет о катионах ЧАС, у которых все четыре углеводородных радикала являются длинноцепочечными (не короче пропила), и об обмене однозарядных анионов на однозарядные. В то же время хорошо известно, что экстракционные системы на основе ЧАС с четырьмя длинноцепочечными радикалами крайне плохо экстрагируют двухзарядные анионы, «дискриминируя» их в присутствии однозарядных. Такое их поведение объясняется прежде всего стерическими препятствиями со стороны длинноцепочечных углеводородных радикалов, затрудняющих одновременное сближение двух катионов с двухзарядным анионом.

На кафедре аналитической химии Белорусского государственного университета ведутся исследования, направленные на изучение влияния стерической доступности обменного центра, так как обнаружено, что замена только одного длинноцепочечного радикала в катионе ЧАС метильным радикалом приводит к возрастанию константы обмена хлорид-иона на сульфат-ион примерно в 20 раз [19]. По сути, обнаруженный эффект стал предпосылкой для синтеза и апробации ЧАС, содержащих не только один, но два и даже три метильных радикала. При этом один радикал оставался длинноцепочечным октадецильным или гексадецильным, что придавало ЧАС исключительно высокую поверхностную активность, поэтому была разработана методика синтеза ЧАС, содержащих сверхлипофильный 2,3,4-*трис*(додецилокси)бензил-радикал и различные комбинации октильных и метильных радикалов, что позволило эффективно использовать такие ЧАС в мембранах ИСЭ. Как будет показано в главе 4, были получены экспериментальные данные, иллюстрирующие влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на потенциометрическую и обменную селективность.

В главах 4, 5 и 6 показано, что синтез стерически доступных ЧАС не ограничился триметильными аммониевыми солями, содержащими суперлипофильный 2,3,4- или 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензил-радикал [20]. К настоящему времени синтезированы бромид 4-(3,4-дицетоксифенил)

бутилтриметиламмония (ДЦФБТМ) и хлориды 3,4,5-*трис*-додецилоксибензил(оксиэтил)<sub>*n*</sub>триметиламмония ((оксиэтил)<sub>*n*</sub>ТМ) [21].

В рамках выполненного нами широкомасштабного исследования, посвященного разработке ИСЭ, обратимых к таким двухзарядным гидрофильным неорганическим ионам, как молибдат-, вольфрамат-, гидрофосфат-, сульфат-, карбонат-, сульфит-, селенат-, селенит-, сульфид-, тиосульфат-, тетратионат-, были апробированы следующие как стерически доступные, так и стерически затрудненные ЧАС:

- хлорид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензил(оксиэтил)<sub>2</sub>триметиламмония ((оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ);
- хлорид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензил(оксиэтил)<sub>3</sub>триметиламмония ((оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ);
- хлорид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензил(оксиэтил)<sub>4</sub>триметиламмония ((оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ);
- бромид 4-(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмония (ДЦФБТМ);
- иодид тринилоктадециламмония (ТНОДА);
- бромид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриоктиламмония (ТО);
- хлорид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриметиламмония (ТМ);
- бромид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтрибутиламмония (ТБ);
- бромид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриоктадециламмония (ТОД);
- бромид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриэтиламмония (ТЭ).

Использование такой широкой линейки ЧАС позволило четко проследить влияние стерической доступности обменного центра, главным образом отражающейся на селективности разработанных ИСЭ, а также нижнем пределе обнаружения (НПО). Важным результатом явилось то, что была обнаружена зависимость электродных характеристик разрабатываемых нами ИСЭ от размера обменивающихся анионов. Так, в ряду  $S_4O_6^{2-} - S_2O_3^{2-} - SO_4^{2-} - SO_3^{2-} - S^{2-}$  происходит значительное усиление влияния размерного фактора прежде всего на селективность соответствующих ИСЭ. Для самого малого по размеру сульфид-иона наблюдались максимальные эффекты по влиянию природы ЧАС на НПО и селективность. Для тетратионат-иона было обнаружено обратное влияние стерической доступности обменного центра, т. е. по мере ее увеличения наблюдалось ухудшение аналитических характеристик, что связано с большим размером тетратионат-иона.

Одна из важных тенденций, связанных с новыми мембранными материалами, относится к замене традиционных компонентов мембран — пластификатора, полимера, ионофора — модифицированными материалами. Имобилизация ионофоров на полимерной матрице — один из путей уве-

личения времени жизни ИСЭ, а также повышения устойчивости по отношению к анализируемому раствору.

Впервые в рамках выполнения данных исследований был апробирован новый мембранный материал — модифицированный поливинилхлорид, который представляет собой комбинацию полимерной матрицы с ковалентно связанными *n*-трифторацетилбензоатными группами (ТФАБ-ПВХ). Идея синтеза и использования такого материала связана с необходимостью увеличения времени жизни ИСЭ, чего и удалось достичь. Так, например, время жизни сульфат-селективного электрода на основе ТФАБ-ПВХ с 20 дней увеличилось до 70.

Следует отметить, что в мировой практике по ионоселективным электродам практически отсутствуют ИСЭ, обратимые к тиосульфат-, тетраионат-, сульфит-, вольфрамат- (известно только несколько твердоконтактных ИСЭ, глава 2), селенат-ионам. Кроме того, для многих ИСЭ использующиеся ионофоры не являются коммерчески доступными. Часто вызывают сомнения рабочие диапазоны рН для ИСЭ, обратимых к анионам, которые способны присоединять или отдавать ионы водорода, и, соответственно, полученные результаты эксперимента (глава 2).

Что касается выбора пластификатора, то не удалось прийти к однозначному выводу о том, какой природы пластификатор предпочтительнее использовать для изготовления, например, мембран ИСЭ, обратимых к гидрофильным двухзарядным анионам, что также согласуется с результатами мировых исследований (глава 2). Так, оказалось, что пластифицировать мембраны сульфат- и селенат-селективных электродов предпочтительнее 1-бромнафталином (1-БН), тогда как мембраны карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов — *o*-нитрофенилдециловым эфиром (*o*-НФДЭ).

В монографии обобщены результаты исследований по разработке ионоселективных электродов, обратимых к гидрофильным двухзарядным неорганическим анионам. Приведены некоторые методики определения сульфат-, карбонат-, сульфит-ионов в реальных объектах. Описаны методики синтеза используемых четвертичных аммониевых солей, сольватирующей добавки — ГЭ *n*-ТФАБК, а также нового мембранного материала — поливинилхлорида, модифицированного *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами (ТФАБ-ПВХ).

Введение, главы 1, 2, 3, заключение написала Ю. В. Матвейчук, главы 4–6 — Ю. В. Матвейчук и Е. М. Рахманько, главу 7 — Е. Б. Окаев.

Монография рассчитана на специалистов в области ионометрии, работников научно-исследовательских лабораторий, а также студентов, аспирантов, магистрантов химических и химико-технологических специальностей.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

1-БН — 1-бромнафталин  
БЭГС — *бис*(2-этилгексил)себацинат  
ГДТМА — катион гексадецилтриметиламмония  
ГДТОА — катион гексадецилтриоктиламмония  
ГЭ *n*-ТФАБК — гептиловый или гексиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты  
ДБФ — дибутилфталат  
ДДАЭ-β-ТДА — катион дидециламиноэтил-β-тридециламмония  
ДДФ — дидецилфталат  
ДМО — катион *R*-диметилоктиламмония  
ДОА — *бис*(2-этилгексил)адипат  
ДОМ — катион *R*-диокилметиламмония  
ДОФ — *бис*(2-этилгексил)фталат (диокилфталат)  
ДТМА — катион децилтриметиламмония  
ДЦФБТМ — катион 4-(3,4-дихлорофенил)бутилтриметиламмония  
ИСЭ — ионоселективный электрод  
МТОА — катион метилтриоктиламмония  
НПО — нижний предел обнаружения  
*o*-НФДЭ — *o*-нитрофенилдециловый эфир  
*o*-НФОЭ — *o*-нитрофенилоктиловый эфир  
(оксиэтил)<sub>*n*</sub>ТМ — катион 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензил(оксиэтил)<sub>*n*</sub>-триметиламмония (*n* = 2–4)  
ПВХ — поливинилхлорид  
ПДК — предельно допустимая концентрация  
ТБ — катион *R*-трибутиламмония  
ТБА — катион тетрабутиламмония  
ТБОДА — катион трибутилоктадециламмония  
ТГДА — катион тетрагексадециламмония  
ТГДДА — катион тригептилодециламмония  
ТДА — катион тетрадециламмония  
ТДДА — катион тетрадодециламмония  
ТДДМА — катион тридодецилметиламмония

ТКМА – катион трикаприлилметиламмония  
ТМ – катион *R*-триметиламмония  
ТНОДА – катион тринилоктадециламмония  
ТО – катион *R*-триоктиламмония  
ТОА – катион тетраоктиламмония  
ТОД – катион *R*-триоктадециламмония  
ТОДДА – катион триоктилдодециламмония  
ТОМА – катион триоктилметиламмония  
ТФАБ–ПВХ – поливинилхлорид с ковалентно связанными *n*-трифторацетилбензоатными группами (модифицированный *n*-трифторацетилбензоатными группами поливинилхлорид)  
ТФАФ – трифторацетофенон  
ТЭ – катион *R*-триэтиламмония  
1-ХН – 1-хлорнафталин  
ЦТМА – катион цетилтриметиламмония  
ЧАС – четвертичная аммониевая соль  
ЭАВ – электроактивное вещество  
*R* – радикал 2,3,4-*трис*(додецилокси)бензил или 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензил.

# Глава 1 ИОНОФОРЫ. ПРИМЕНЕНИЕ В РАЗРАБОТКЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ

**В** последние десятилетия наиболее интенсивно развивается область ионометрии, связанная с использованием нейтральных переносчиков, как природных, так и синтетических. Под нейтральными переносчиками принято понимать незаряженные липофильные, чаще полидентатные лиганды, которые в результате избирательного взаимодействия с определяемым ионом повышают степень его связанности в мембране, что ведет главным образом к улучшению селективности ИСЭ [22].

Описано множество ионофоров (ионофор — более широкое понятие, включающее в себя группы не только нейтральных, но и заряженных липофильных соединений) [22–37]: подандов, краун- и бис-краун-эфиров, ациклических и циклических диамидов, открытоцепочечных олигоэфиров, каликсаренов, металлокомплексных (металлопорфирины, металлофталоцианины, металлотитиокарбаматы) и металлоорганических соединений (ртуть- и оловоорганические соединения), избирательность взаимодействия которых с целевыми ионами достигается за счет реализации различных принципов, в частности:

- комплексообразования и ион-дипольного (ион-ионного) взаимодействия, когда размер иона может соответствовать полости (например, уретанокаликс [4] арены взаимодействуют с  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионами по принципу «гость — хозяин» [36]) в структуре ионофора либо функциональные полярные группы ионофора (сложноэфирные, эфирные, амидные, серосодержащие — фрагменты тиомочевины) могут специфически связывать ион (например,  $\Gamma^-$ -ионы с катионными ионофорами взаимодействуют посредством ион-ионного взаимодействия);
- ковалентного связывания (например, взаимодействие  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов с производными трифторацетофенона,  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов — с нейтральными бис-тиоуретановыми ионофорами);
- образования водородных связей (например, взаимодействие оксоанионов с *гем*-диольными производными трифторацетофенона).



В связи с этим основные требования к дизайну нейтральных переносчиков (для анионов) связаны:

- с наличием в них положительно заряженных или нейтральных электронодефицитных групп;
- возможностью взаимодействия по принципу «гость — хозяин» (особенно для оксоанионов, имеющих тригональную структуру, — карбонатов, фосфатов, молибдатов и др., или сферических анионов малого размера — фторидов);
- возможностью комплексообразования, не связанного с ковалентным взаимодействием и включающим электростатическое притяжение, водородную связь, координацию с ионом металла, находящимся в составе ионофора, и др. [34–36].

Анионы же со своей стороны должны образовывать водородные связи, обладать определенными кислотно-основными свойствами, относиться к жестким или мягким основаниям Льюиса и др.

Необходимость применения ионофоров обусловлена сильной гидратируемостью двухзарядных неорганических анионов и, как следствие, низким сродством к фазе мембраны, что делает разработку таких ИСЭ непростой задачей.

На примере сульфат-ионов рассмотрен принцип действия ионофоров (рис. 1.1). Высокая степень гидратации сульфатов в воде делает  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ неселективными в присутствии нитрат- и хлорид-ионов, которые менее гидратированы. Для создания селективного  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ

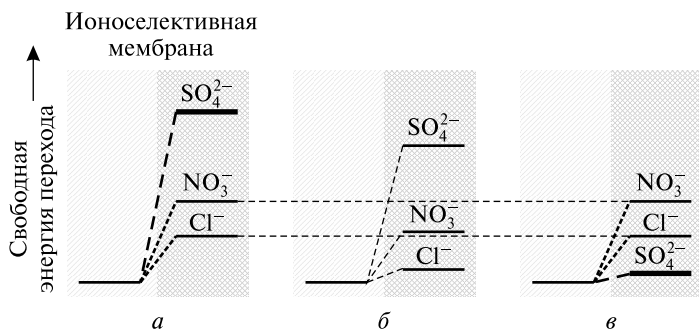


Рис. 1.1. Энергетическая диаграмма перехода сульфат-ионов в мембранах ИСЭ:

- а* — не содержащих ионофор (энергетически невыгодный переход);  
*б* — содержащих неселективный ионофор;  
*в* — содержащих ионофор, селективный к сульфат-ионам

необходимо, чтобы сульфат-ионы образовывали с ионофором устойчивый и более прочный комплекс, чем с хлорид- и нитрат-ионами, чтобы выигрыш в свободных энергиях гидратации и сольватации был большим по сравнению с таковыми для мешающих ионов.

## 1.1. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ ИОНОФОРЫ

Координационное взаимодействие между ионом и ионофором реализуется в металлокомплексных и металлоорганических ионофорах, где кислотой Льюиса выступает металл, причем для серусодержащих анионов чаще используют металлокомплексные ионофоры, так как *d*-металлы (ртуть, цинк, кобальт) относятся к мягким или промежуточным кислотам, а следовательно, образуют прочные комплексы с мягкими серусодержащими основаниями.

Так, разработаны  $S^{2-}$ -СЭ на основе комплексов кобальта(II) с порфирином [38] или фталоцианином [39] (рис. 1.2) для вольтамперометрического определения  $S^{2-}$ -ионов. Описаны  $SO_3^{2-}$ -СЭ на основе *бис*(4-метилпиперидиндитиокарбамата) или *бис*(алкилдитиокарбамата) ртути(II) (рис. 1.3) [40; 41], взаимодействующие с  $SO_3^{2-}$ -ионами по донорно-акцепторному механизму либо с образованием ковалентной связи.

В качестве ионофоров для  $SO_4^{2-}$ -СЭ широко используются следующие как заряженные, так и нейтральные металлокомплексы:

- цинк(II)фталоцианин (рис. 1.4) [42];
- N,N'-*бис*(2-амино-1-оксо-фениленил)фенилендиаминмедь(II) (рис. 1.5) [43];
- комплекс никеля с 3,8-диметил-5,6-бензо-4,7-диадец-3,7-диен-2,9-дионом (никель(II)диоксим) (рис. 1.6) [44];
- 2,2'-[4,4'-дифенилметан-*бис*(нитрилометилидин)]-*бис*(фенол) цинк(II) — цинковое основание Шиффа (рис. 1.7) [45];
- амино-6-*трет*-бутил-4-пиридин-2-ил-пиримидин-дихлоридо-палладий(II) — нейтральный ионофор (нейтральный переносчик), который взаимодействует с ионами за счет образования водородных связей (рис. 1.8) [46].

Известно небольшое число металлокомплексов, использующихся в качестве ионофоров в мембранах  $MoO_4^{2-}$ -СЭ:

- $\mu$ -оксо-*бис*[5,10,15,20-*тетра*(*n*-метилфенил)порфиринмарганец(III)] [47];

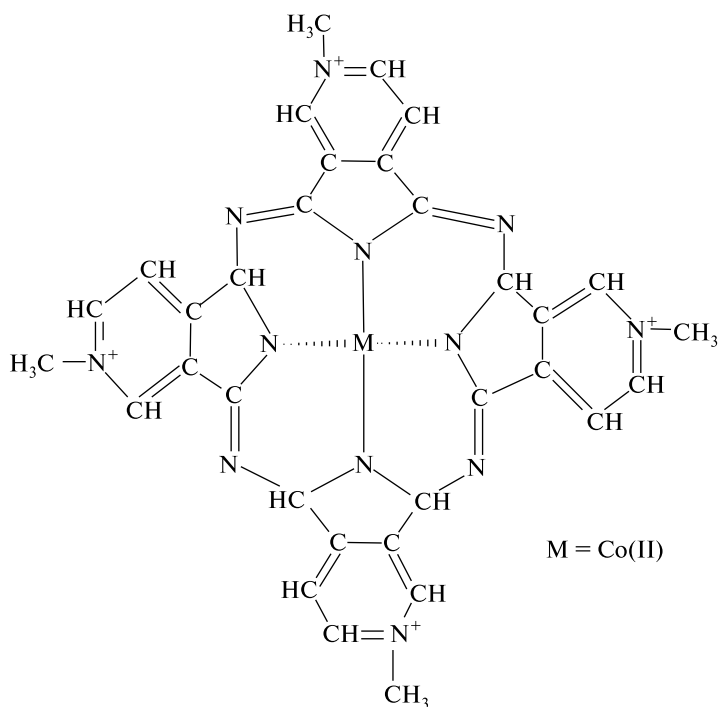


Рис. 1.2.  $N,N',N'',N'''$ -тетраметилтетра-3,4-пиридинопорфразинокобальт(II)

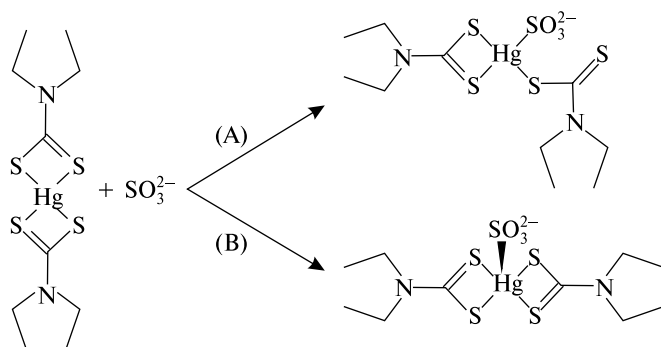


Рис. 1.3. Схема взаимодействия сульфит-иона с бис(диэтилдитиокарбаматом)ртути(II)

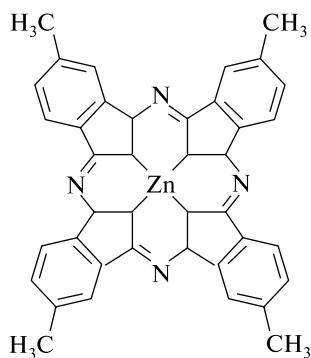


Рис. 1.4. Цинк(II)фталоцианин

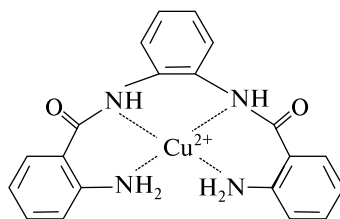


Рис. 1.5. *N,N'*-бис(2-амино-1-оксо-фенил)-фенилендиаминмедь(II)

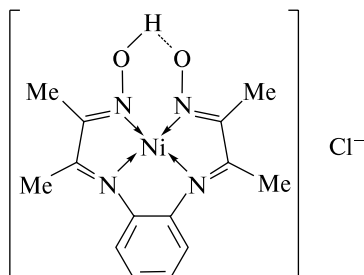


Рис. 1.6. Никель(II)диоксим

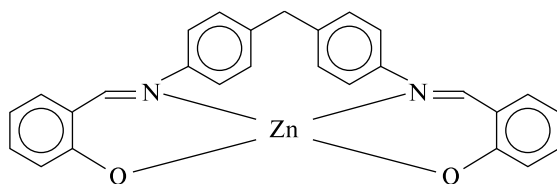


Рис. 1.7. 2,2'-[4,4'-дифенилметан-бис(нитрилометилидин)]-бис(фенол)цинк(II)

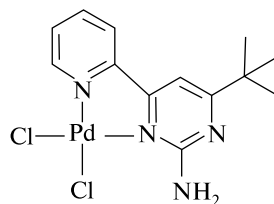


Рис. 1.8. Амино-6-трет-бутил-4-пиридин-2-ил-пиридин-дихлоридо-палладий(II)

• комплекс кобальта(II) с 5,10,15,20-тетра(4-метоксифенил)порфирином (рис. 1.9) — молибдатный/арсенитный ионофор I [48; 49], который нашел свое применение в качестве ионофора в мембранах  $\text{SeO}_3^{2-}$ -СЭ [50], а также при разработке арсенит-селективных электродов;

- модифицированный 18-краун-6, образующий с  $\text{MoO}_4^{2-}$ -ионами ионный ассоциат и дополнительно взаимодействующий по принципу «гость – хозяин» (рис. 1.10) [51].

Широко распространенными ионофорами для  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионов являются никелевые металлокомплексы, металлофталоцианины и особенно оловоорганические соединения:

- комплекс  $[\text{Ni}(\text{dike})(\text{diam})]\text{X}$ , где dike –  $\beta$ -дикетон и diam –  $N, N'$  – полиалкилированный этилендиамин, X – перхлорат-ион [52];
- хлорид *бис*( $n$ -R-бензил)олова(IV) [29; 53] (рис. 1.11);
- мультидентатные оловоорганические соединения, например *бис*( $n$ -дибромофенилметиле)олово(IV) (рис. 1.12) [54; 55];
- оксид *бис*(трибензилолова(IV)) (рис. 1.13) [56];

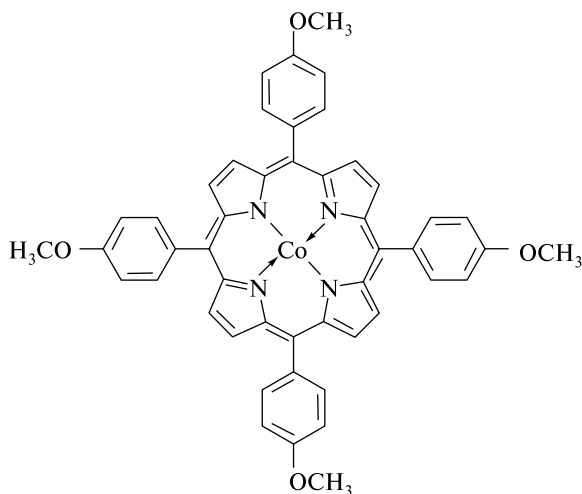


Рис. 1.9. Комплекс кобальта(II) с 5,10,15,20-тетракис(4-метоксифенил)порфирином

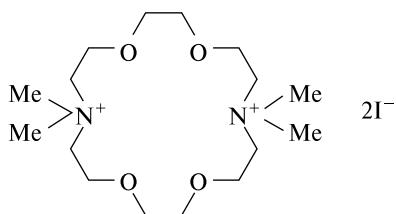


Рис. 1.10. Модифицированный 18-краун-6

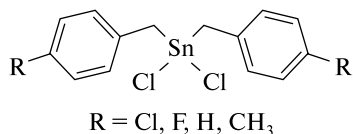


Рис. 1.11. Хлорид *бис*( $n$ -R-бензил)олова(IV)

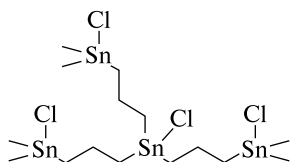


Рис. 1.12. Тетрадентатное оловоорганическое соединение

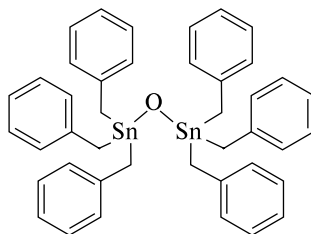


Рис. 1.13. Оксид бис(трибензилолова(IV))

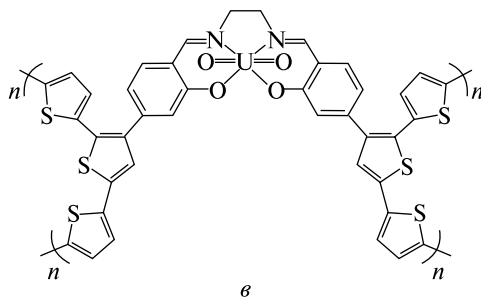
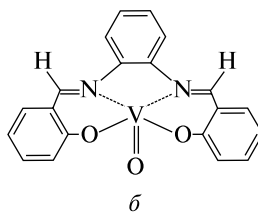
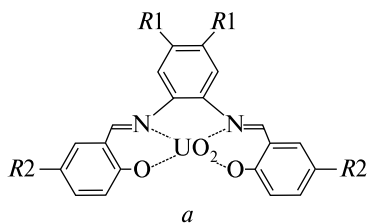


Рис. 1.14. Уранилсалофен (а); ванадилсалофен (б); поли-*N,N'*-бис[4-(5,2':5',2''-тертиофен-3'-ил)салицилиден]-1,2-этандинуранил (в)

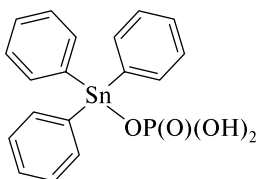


Рис. 1.15. Трифенилолова(IV) дигидрофосфат

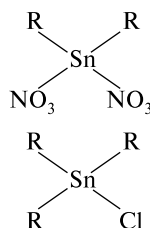


Рис. 1.16. Нитрат или хлорид диалкилолова(IV)

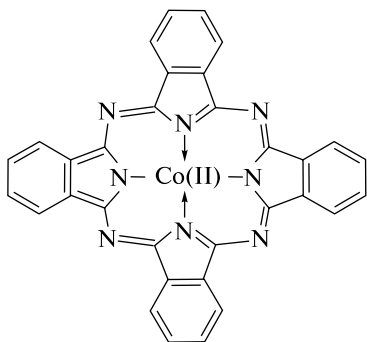


Рис. 1.17. Кобальт(II)  
фталоцианин

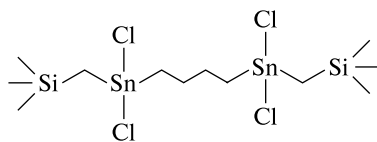


Рис. 1.18. Оловокремний-  
органические соединения

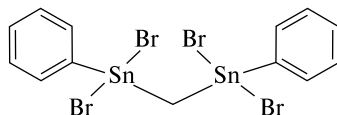


Рис. 1.19. Бромиды  
бис(фенилметилола(IV))  
(или бис(фенилэтиленолола(IV)))

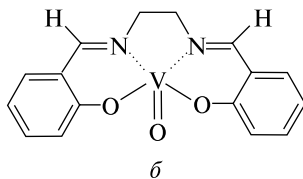
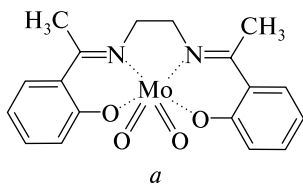


Рис. 1.20. Оксомолибденметилсален (а); ванадилсален (б)

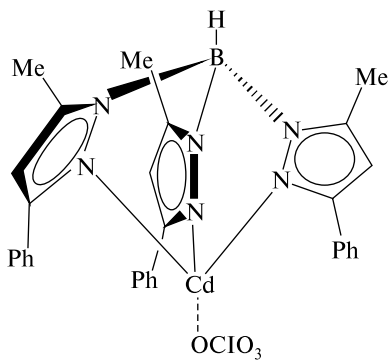


Рис. 1.21. Гидро-трис(3-фенил-  
5-метилпиразолил)борат  
кадмия

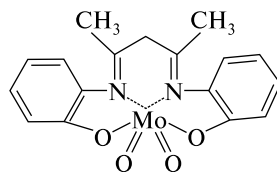


Рис. 1.22. Бис(4-метил-  
2-гидроксианил)ацетилцетон-  
диоксомолибден(VI)

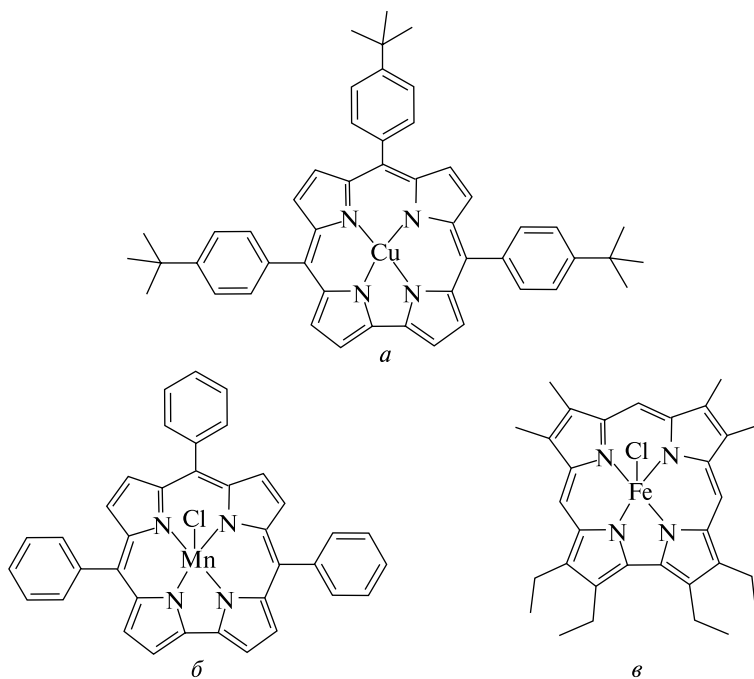


Рис. 1.23. 5,10,15-трис(4-трет-бутилфенил)короллмедь (а); хлорокоролл-марганец (б); 2,3,17,18-тетраэтил-7,8,12,13-тетраметилкороллхлорожелезо (в)

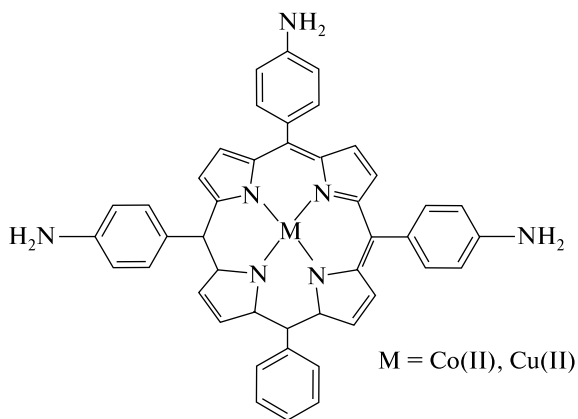


Рис. 1.24. 5,10,15-трис(4-аминофенил)-20-фенил-порфирилат меди(II) или кобальта(II)



- уранилсалофен (рис. 1.14, *a*) или ванадилсалофен (рис. 1.14, *б*), поли-*N,N'*-*бис*[4-(5,2':5',2''-тертиофен-3'-ил)салицилиден]-1,2-этан-диаминуранил (рис. 1.14, *в*) [57–59];
- трифенилолова(IV) дигидрофосфат (рис. 1.15) [60];
- нитрат или хлорид диалкилолова(IV), триалкил(триарил)хлоридо-лова(IV) (рис. 1.16), где *R* – бутил, октил, нонил, додецил, фенил-ради-кал; *бис*(*n*-хлоробензил)олова дихлорид [61; 62];
- кобальт(II)фталоцианин (рис. 1.17) [63];
- оловокремнийорганические соединения (рис. 1.18) [29];
- бромид *бис*(фенилметиленолова(IV)) или бромид *бис*(фенилэти-ленилолова(IV)) (рис. 1.19) [29];
- различные металлосалены: оксомолибденметилсален (рис. 1.20, *a*) или ванадилсален (рис. 1.20, *б*) [64; 65];

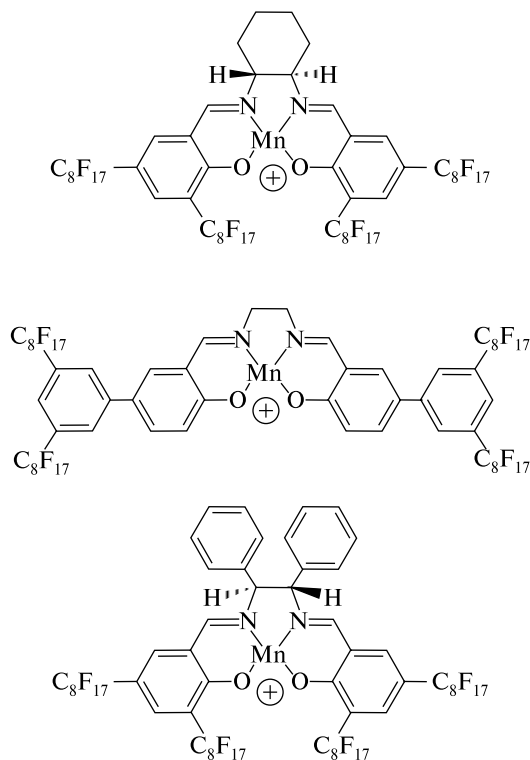


Рис. 1.25. Перфторалкильные комплексы марганец(III)-сален

- комплекс кадмия с гидро-*трис*(3-фенил-5-метилпиразолил)-боратом (рис. 1.21) [66];
- *бис*(4-метил-2-гидроксианил)ацетилацетондиоксомолибден(VI) (рис. 1.22) [67].

Более подробная информация о других оловоорганических ионофорах для  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ приведена в обзоре [29].

В разработке  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ металлокомплексы используются редко. Известны следующие металлокомплексные карбонатные ионофоры – комплексы марганца, железа, меди с 5,10,15-*трис*(4-трет-бутилфенил)короллом, комплекс железа с 2,3,17,18-тетраэтил-7,8,12,13-тетраметилкороллом, смешанные комплексы марганца, железа с хлорокорролом (рис. 1.23) [68] (которые также используются и в разработке  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ); известны  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ на основе 5,10,15-*трис*(4-аминофенил)-20-фенилпорфирина меди(II) или кобальта(II) [69] (рис. 1.24); марганца(III) с перфторированными производными салема (рис. 1.25) [70].

## 1.2. КАТИОННЫЕ ИОНОФОРЫ

Ион-ионное (электростатическое) притяжение лежит в основе взаимодействия катионных ионофоров с ионами:

- $\text{SO}_3^{2-}$  (или  $\text{HSO}_3^-$ ) ионов с производными гуанидина (рис. 1.26) [24; 71];

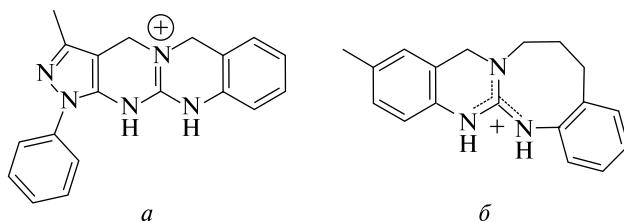
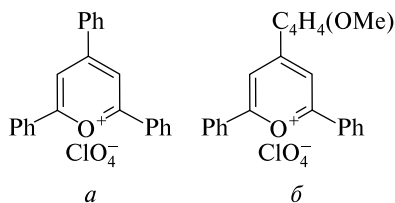


Рис. 1.26. Производные гуанидина

Рис. 1.27. Перхлорат 1,3,5-трифенилпирилия (*a*); перхлорат 2,6-дифенил-4-(4-метокси)пирилия (*б*)



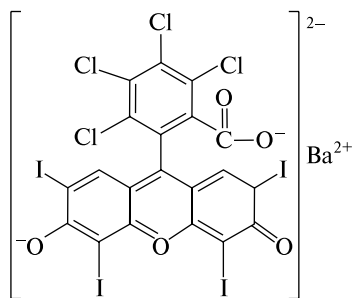


Рис. 1.28. Ассоциат катиона бария с розовым бенгальским

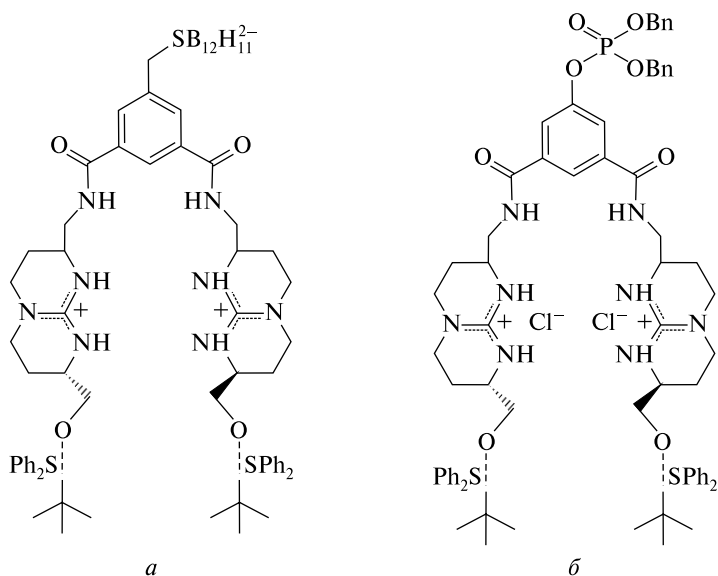


Рис. 1.29. Производные бис-гуанидина (Ph-фенил, Bn-бензил):  
а — анионная кллозо-боранная форма; б — дигидрохлоридное производное

•  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов с перхлоратом 1,3,5-трифенилпирилия или 4-(4-бромофенил)-2,6-дифенилпирилия (рис. 1.27) [72–75], с ассоциатом розового бенгальского и катионов бария (рис. 1.28) [76], с производными бис-гуанидина (рис. 1.29) [77]. Кроме электростатического взаимодействия возможно дополнительное связывание сульфат-ионов за счет образования водородной связи между водородами NH-групп и кислородом  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов [77].

### 1.3. НЕЙТРАЛЬНЫЕ ИОНОФОРЫ. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Авторы [29; 78] считают, что в разработке подходящего ионофора решающим фактором является его взаимодействие по принципу «гость — хозяин» (производные гуанидиния, мочевины и тиомочевины) посредством водородной связи, а также синтез ионофора с заданной геометрией. Образование водородной связи лежит в основе взаимодействия  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов с 1,3-бис(3-фенилтиомочевинометил)бенzenом (рис. 1.30, *а*, сульфатный ионофор I) или  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  с производным бис-тиомочевины (рис. 1.30, *б*) [79];  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионов с производными гуанидиния и его протонированной формой (рис. 1.31) [30; 31; 77];  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов с *N*-[4-[4-[(анилинокарбтиил)амино]бензил]фенил]-фенилтиомочевинной (рис. 1.32) [80] и гидроксооснованием Шиффа в сочетании со взаимодействием по принципу «гость — хозяин» (рис. 1.33) [81];  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов с 2,5-дифенил-1,2,4,5-тетраазобицикло[2.2.1]гептаном [82];  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов с уретановым производными каликс[4]арена (рис. 1.34; 1.35) в сочетании со взаимодействием по принципу «гость — хозяин» [31; 36].

Механизм образования водородной связи в сочетании со взаимодействием «гость — хозяин» лежит в основе комплексообразования циклических диамидов, бис-дитиооксамидов с  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионами (рис. 1.36—1.38) [24; 83]. Синтезу и применению их для разработки  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -СЭ посвящены работы [84; 85].

Образование хелатного комплекса (за счет водородной связи) лежит в основе взаимодействия  $\text{MoO}_4^{2-}$ -ионов с *N*-бензоил-*N*-фенилгидроксиламинном или его производным (рис. 1.39) [32; 86],  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионов — с 5,11,17,23,29,35-трет-бутил-37,38,39,40,41,42-гекса(карбамоилметокси)каликс[6]ареном (рис. 1.40) [87].

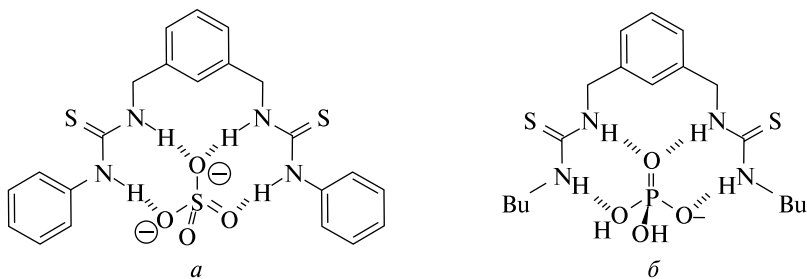


Рис. 1.30. Взаимодействие  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов с 1,3-бис(3-фенилтиомочевинометил)бенzenом (*а*); взаимодействие  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  с производным бис-тиомочевины (*б*)

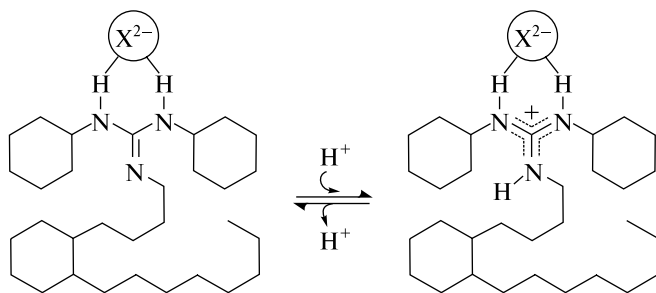


Рис. 1.31. Взаимодействие  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионов с  $N,N'$ -дигексил- $N''$ -октадецилгуанидином

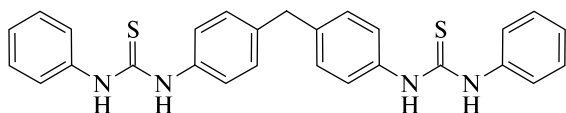


Рис. 1.32.  $N$ -[4-[4-[(анилинокарбтиоил)амино]бензил]фенил]фенилтиомочевина

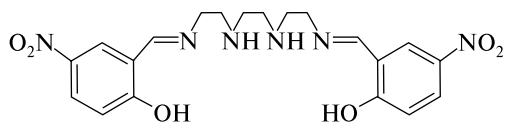


Рис. 1.33. Гидроксооснование Шиффа (2,20-((1E,11E)-2,5,8,11-тетраазадодека-1,11-диен-1,12-диил)-бис(4-нитрофенол))

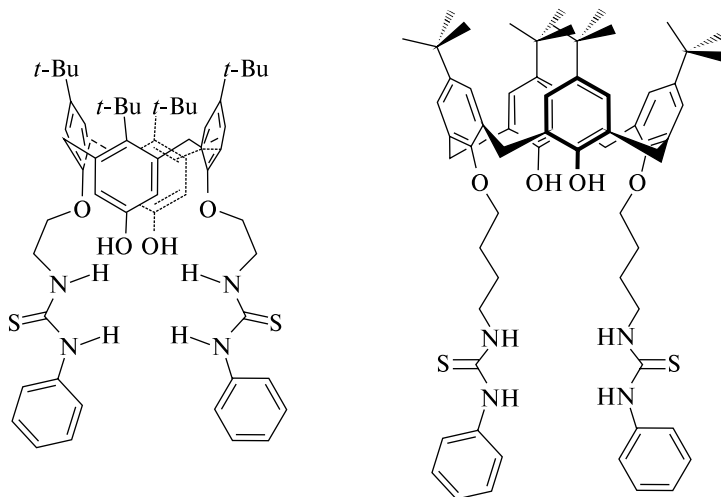


Рис. 1.34. Уретановые производные бис-тиокаликс[4]арена

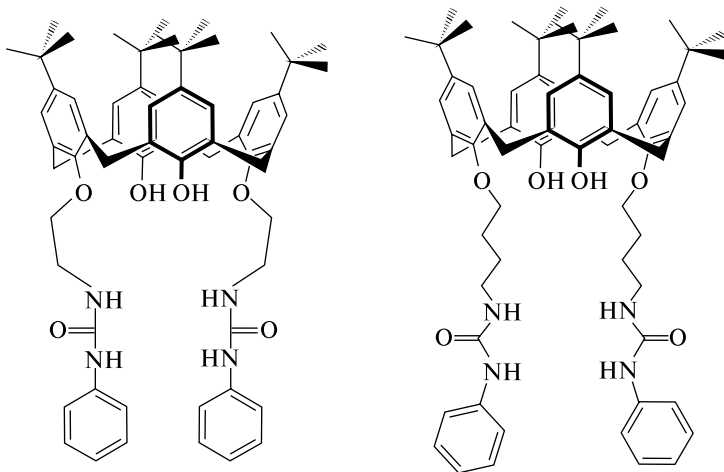


Рис. 1.35. Уретановые производные бис-калик[4]арена

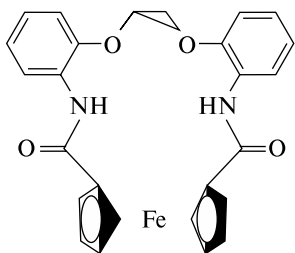


Рис. 1.36. Ферроценовый макроциклический диамид

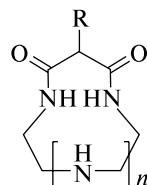


Рис. 1.37. Циклический диамид

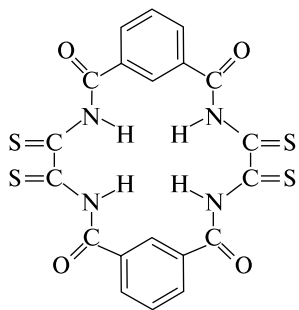


Рис. 1.38. Макроциклический бис-дитиооксамид

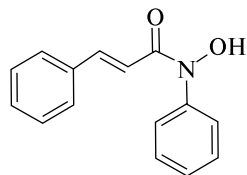
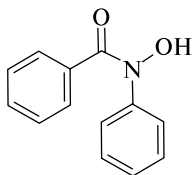


Рис. 1.39. Производные *N*-бензоил-*N*-фенилгидроксиламина

Взаимодействие  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов по принципу «гость — хозяин» реализуется в новом классе ионофоров — «трехопорных», циклических или ациклических соединениях на основе аминокроменона, содержащего уретановые и *трис*(2-аминоэтиламинные) или 1,3,5-*трис*(аминометил)циклогексановые фрагменты, которые схематично представлены на рис. 1.41 [88].

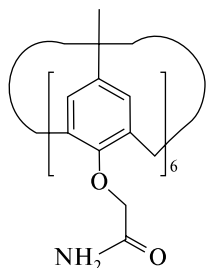


Рис. 1.40. 5,11,17,23,29,35-трет-бутил-37,38,39,40,41,42-гекса-(карбамоилметокси)каликс[6]арен

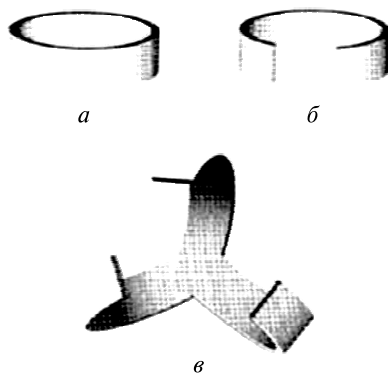


Рис. 1.41. Схематическое изображение производных аминокроменона: *a* — циклических, *б* — ациклических, *в* — трехполярных

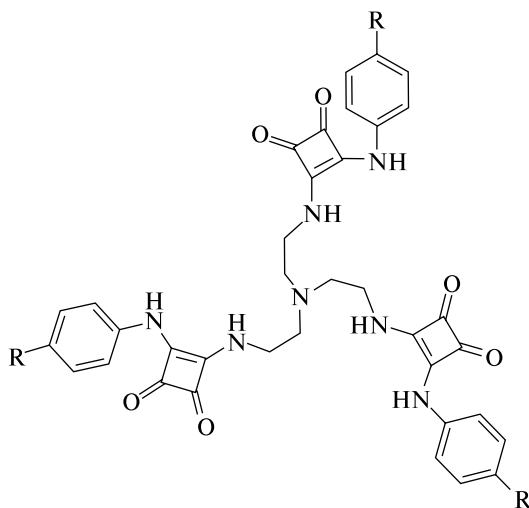


Рис. 1.42. «Трехопорный» ионофор

Известен также «трехопорный» ионофор (рис. 1.42), состоящий из мочевиновых, амидных фрагментов и содержащий фенольные либо  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{NO}_2$  заместители. Взаимодействие данного ионофора с сульфат-ионами происходит за счет образования водородных связей [89].

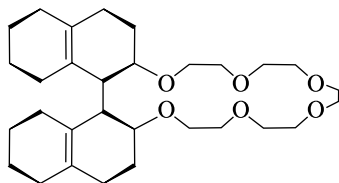


Рис. 1.43. Бинафтил-20-краун-6

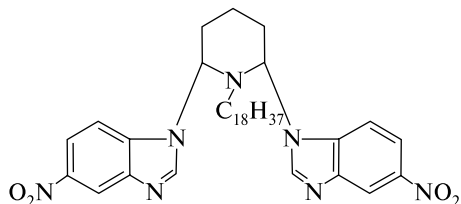


Рис. 1.44. 2,6-бис(6-нитробензимидазол)-*N*-октадецилпиперидин

По принципу «гость – хозяин» происходит взаимодействие бинафтил-20-краун-6 (рис. 1.43) с  $\text{HS}^-$ -ионами [32; 90], 2,6-бис(6-нитробензимидазол)-*N*-октадецилпиперидина – с  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионами (рис. 1.44) [32; 91].

#### 1.4. НЕЙТРАЛЬНЫЕ ИОНОФОРЫ. КОВАЛЕНТАЯ СВЯЗЬ

Группа нейтральных переносчиков представлена достаточно широко – это прежде всего трифторацетофенон (ТФАФ, рис. 1.45) и его производные, а также производные бензальдегида, октадецил 4-формилбензоата (рис. 1.46), 9-(диэтиламино)-5-[(2-октилдецил)имино]-5Н-бензо[а]феноксазина (рис. 1.47), циклических или ароматических фторкетонов, фторированных гетероциклов, нейтральных ионофоров, представляющих собой уретановые или тиоуретановые группы, связанные *m*-ксилиленом (рис. 1.48), производные бензодипиролла – тиосульфатные, сульфитные, оксалатные, сульфатные ионофоры (рис. 1.49),

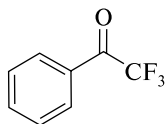


Рис. 1.45. Трифторацетофенон

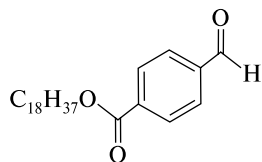


Рис. 1.46. Октадецил-4-формилбензоат



производные пиаселенола, циклических простых эфиров (рис. 1.50), макроциклическое хиральное соединение (рис. 1.51), гетероциклический азокетон (рис. 1.52) и др. [24; 29; 31; 57; 92–100].

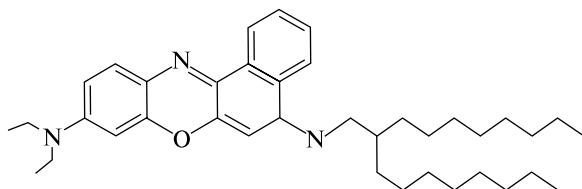


Рис. 1.47. 9-(Диэтиламино)-5-[(2-октилдецил)имино]-5H-бензо[а]феноксазин

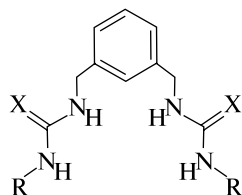


Рис. 1.48.  $\alpha, \alpha'$ -Бис( $N'$ -фенилтиоуреил)- $m$ -ксилен

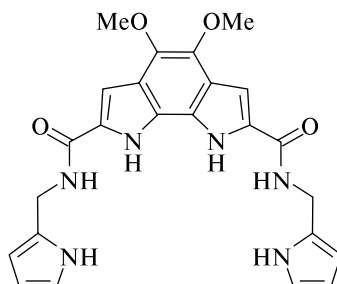
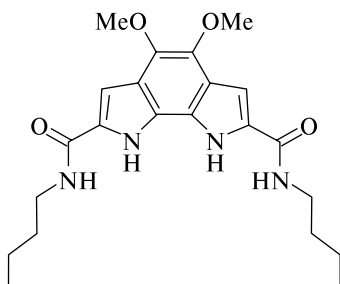


Рис. 1.49. Производные бензодипиролла

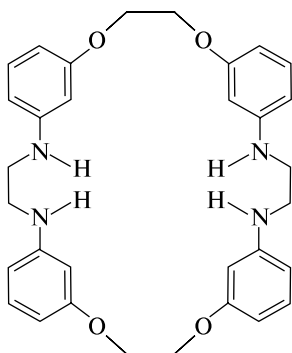


Рис. 1.50.  
5,7:12,14:19,21:26,28-BzO<sub>4</sub>-[28]-5,13,19,27-тетраен-8,11,22,25-N<sub>4</sub>-1,4,15,18-O<sub>4</sub>

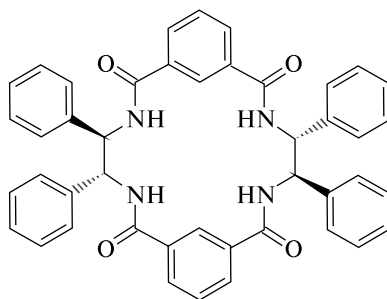


Рис. 1.51. (4R,5R,15R,16R)-4,5,15,16-тетрафенил-3,6,14,17-тетрааза-трицикло[13.3.1.18,12]-тетракоса-1(23),8,10,12(24)19,21-гексаен-2,7,13,18-тетраон

Взаимодействие анионов с нейтральными переносчиками происходит за счет образования ковалентной связи, например между  $\text{SeO}_3^{2-}$  (или  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ )-ионом и протонированной формой 1,2-диамино-3,5-дибромбензола (селенитный ионофор I) по схеме [25; 28; 31; 32]

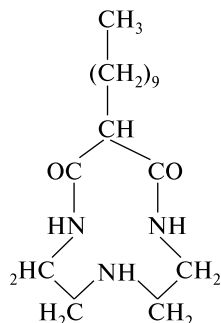
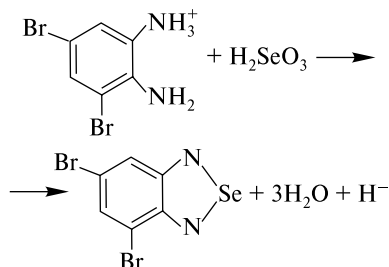
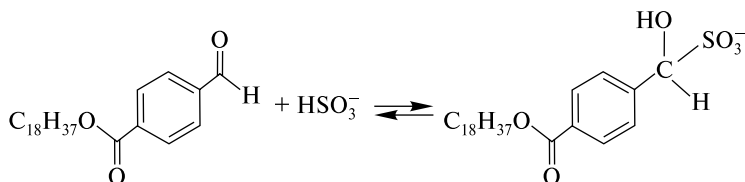
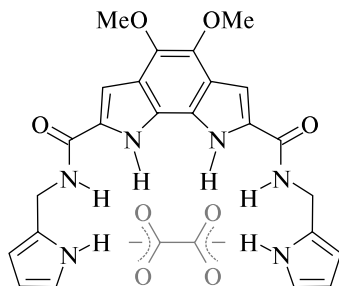


Рис. 1.52. 3-децил-1,5,8-триацациклодекан-2,4-дион

Взаимодействие нейтрального переносчика – октадецил-4-формил-бензоата (см. рис. 1.46, сульфитный ионофор III) с  $\text{SO}_3^{2-}$  (или  $\text{HSO}_3^-$ )-ионами происходит по схеме [25; 28; 31; 32]



Производные бензодипиролла (см. рис. 1.49) взаимодействуют с тиосульфат-, сульфит-, оксалат-, сульфат-ионами посредством водородной связи по следующей схеме (на примере оксалат-иона) [96]:



Более подробно остановимся на трифторацетофеноне и его производных, поскольку, как будет показано в главе 5, ГЭ *n*-ТФАБК нашел

широкое применение в изготовлении мембран ИСЭ, обратимых к двухзарядным гидрофильным неорганическим анионам.

Соединения, содержащие трифторацетильные группы, можно рассматривать как специфические растворители, имеющие жесткий электрофильный центр (карбонильный углерод либо водород бензольного кольца или водород гидроксогруппы гидратной формы трифторацетопроизводных) и способные сольватировать преимущественно сильноосновные анионы (карбонаты, гидрофосфаты, карбоксилаты и др.), являющиеся жесткими нуклеофилами.

ТФАФ и его производные — это нейтральные переносчики прежде всего для  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ. Известно несколько коммерчески доступных карбонатных ионофоров:

- карбонатный ионофор I, гептиловый эфир 4-трифторацетилбензойной кислоты (рис. 1.53);
- карбонатный ионофор II, 1-(додецилсульфонил)-4-трифторацетилбензол (рис. 1.54);
- карбонатный ионофор III, 4'-*N*-пропил-2,2,2-трифторацетофенон (рис. 1.55);
- карбонатный ионофор IV, 4-бутил- $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифторацетофенон или *n*-бутилацетофенон (рис. 1.56);
- карбонатный ионофор VII, *N,N*-диокил-3 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -бис(4-трифторацетилоксибензил)-5 $\beta$ -холан-24-амид (рис. 1.57).

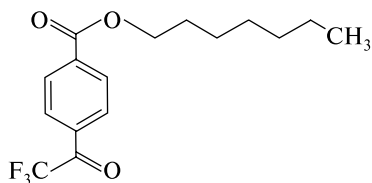


Рис. 1.53. Карбонатный ионофор I

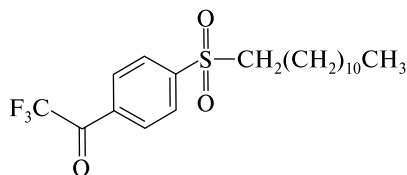


Рис. 1.54. Карбонатный ионофор II

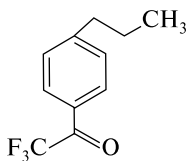


Рис. 1.55. Карбонатный ионофор III

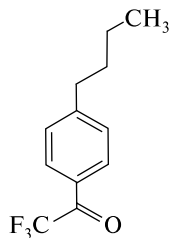


Рис. 1.56. Карбонатный ионофор IV

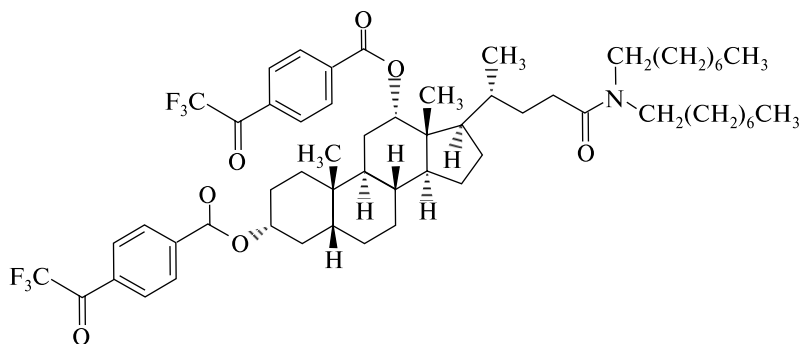
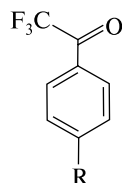


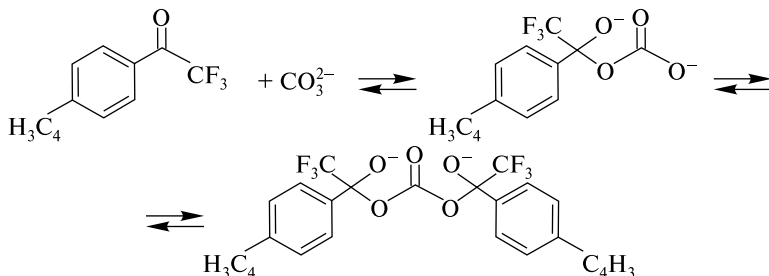
Рис. 1.57. Карбонатный ионофор VII

Кроме перечисленных выше карбонатных ионофоров известен ряд других производных ТФАФ (рис. 1.58; 1.59, *a–d*; 1.60, *a–в*) [24; 29; 92; 101–105].

Рис. 1.58. Производные ТФАФ  
(*R* = гексил, додецил, тиододецил,  
*N,N*-диоктил-4-трифторацетилбензамид,  
октил-*n*-трифторацетилбензоат,  
додецилсульфонил,  
гексадecil, додецилокси и др.)



Большинство исследователей сходятся во мнении, что взаимодействие ТФАФ с анионами происходит за счет образования ковалентной связи между анионом и нейтральным переносчиком по схеме (на примере взаимодействия  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов с 4-бутил- $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифторацетофеноном) [24; 31; 103–108]:



Однако существуют и альтернативные точки зрения на механизм взаимодействия кислородсодержащих анионов с производными ТФАФ (рис. 1.61, *a, б*) [102–105; 107–109].

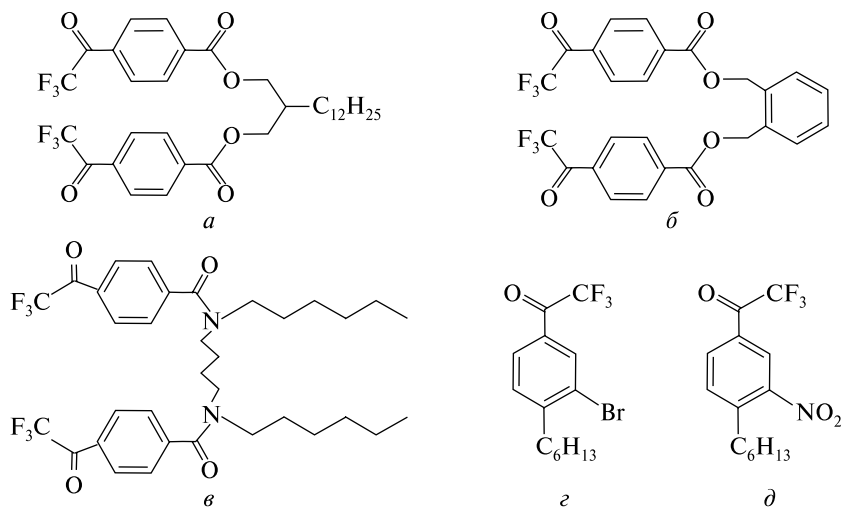


Рис. 1.59. Производные ТФАФ:

*a* – 1,7-бис(4'-трифторацетофенил)-4-децил-1,7-диоксо-2,6-диоксигептан;  
*б* – 1,2-бис(4-трифторацетилбензоил-оксиметилен)бензол; *в* – 2,7-диаза-1,8-бис-  
 (4'-трифторацетофенил)-2,7-ди(1"-гексил)-1,8-диоксооктан; *з* – 3-бромо-  
 4-гексилтрифторацетофенон; *д* – 3-нитро-4-гексилтрифторацетофенон

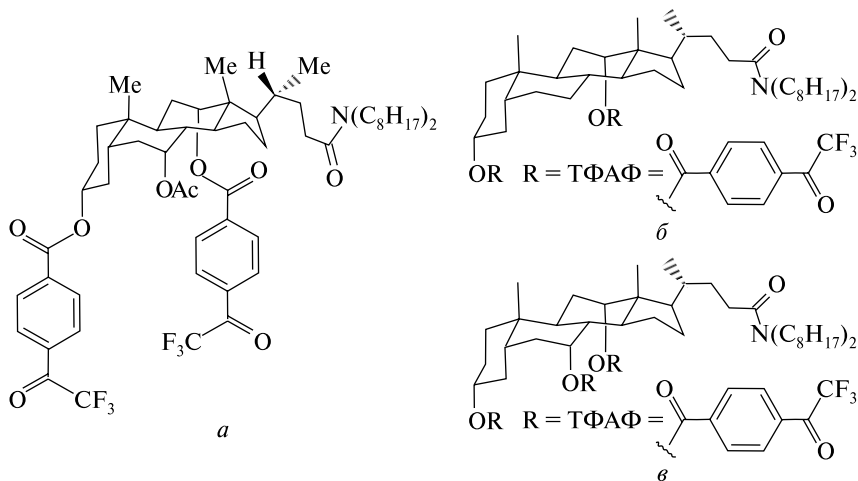


Рис. 1.60. Трифторацетофеноновые производные холана и холиновой кислоты:

*a* – *N,N*-диоктил-7 $\alpha$ -ацетокси-3 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -бис(4-трифторацетилбенокси)-  
 5 $\beta$ -холан-24-амид; *б* – трифторацетилпроизводные деоксихолиновой кислоты;  
*в* – трифторацетилпроизводные холиновой кислоты



Рис. 1.61. Образование водородной связи (а); хелатный комплекс, образованный за счет водородной связи между кислородом аниона и водородом *гем*-диольной (гидратной) формы *R*-ТФАФ (б)

Авторы [104] также допускают взаимодействие карбонат-ионов с *бис*-трифторацетилхоланамином по нескольким механизмам (рис. 1.62, а–в).

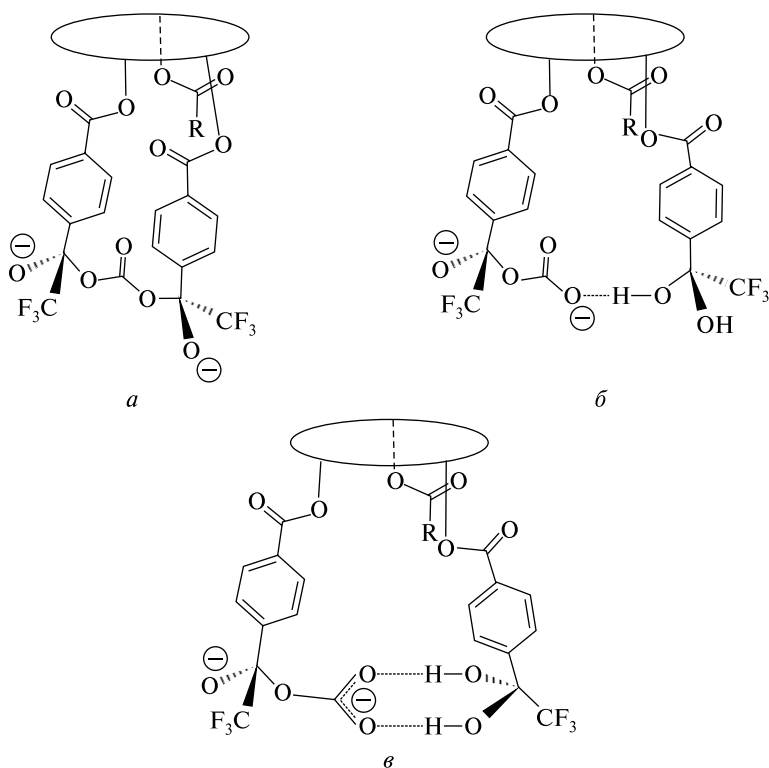


Рис. 1.62. Механизмы взаимодействия карбонат-иона с *бис*-трифторацетилхоланамином:  
а — ковалентное взаимодействие; б — смешанный тип взаимодействия;  
в — образование хелатного комплекса

Как будет показано в главах 5 и 6, производные ТФАФ нашли свое применение в изготовлении не только  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ, но и  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ [109] и других ИСЭ, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам. Следует отметить, что описанные ионофоры не всегда коммерчески доступны. Кроме того, синтез и дальнейшее использование некоторых ионофоров не носит систематического характера, так как в ряде статей предлагается какой-либо один ионофор, обладающий повышенной селективностью к необходимому аниону, и не приводится ни механизма взаимодействия, ни теоретического обоснования его выбора.

## Глава 2 ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ

### 2.1. КАРБОНАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

**К**арбонаты кальция, магния, бария, натрия, калия, аммония применяются в строительстве, в химической, стекольной, бумажной, мыловаренной, текстильной промышленности, оптике, при заправке огнетушителей, в кондитерском деле (пищевые добавки карбонат и гидрокарбонат натрия (E500), карбонат и гидрокарбонат калия (E501), карбонат и гидрокарбонат аммония (E503) применяются в качестве регулятора кислотности, стабилизатора, разрыхлителя, антислеживающего агента). Кислые карбонаты выполняют важную физиологическую роль, являясь составной частью буферных систем крови, поддерживающих постоянство ее pH.

Карбонаты и углекислый газ широко распространены в почве, воде, воздухе, горных породах и др.

Большинство водных объектов принадлежат к гидрокарбонатному типу. Карбонат- и гидрокарбонат-ионы поступают в воды за счет углекислого газа атмосферы, двуокиси углерода почвы и растворения карбонатных пород. В некоторых подземных водах гидрокарбонаты присутствуют благодаря двуокиси углерода, возникающей при диагенезе органических соединений.

Почти во всех видах почв преобладают карбонаты щелочно-земельных элементов (кальцит, доломит, магнезит, сидерит) и гидрокарбонаты кальция или магния. В жидкой фазе почв содержатся ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ . Эта система имеет важное значение для почв, определяя кислотно-щелочное равновесие и подвижность многих компонентов, плодородие почвы, доступность фосфорсодержащих веществ.

К основным методам определения карбонатов относятся: инъекционное титрование со спектрофотометрическим детектированием; метод потенциометрического или кислотно-основного титрования;



Краткая характеристика карбонат-селективных электродов

Состав мембран*	$\lg K^{Pot}(\text{CO}_3^{2-}, i)$	Наклон, мВ/декада	НПО; линейный диапазон, М	Диапазон pH; время жизни и отклика	Источник
<i>n</i> -бутилацетофенон; $\text{TOA}^+\text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^- -2,96$ ; $\text{NO}_3^- -1,21$ ; $\text{HPO}_4^{2-} -3,15$ ; $\text{SO}_4^{2-} -3,32$ ; $\text{Cl}^- -3,17$	-30	$10^{-2} - 10^{-6}$	pH = 6–9,5; 30 дней; 0,5–2 мин	[29]
<i>n</i> -бутилацетофенон; $\text{TDDMA}^+\text{Cl}^-$ ; БЭГС; триацетат целлюлозы	$\text{NO}_3^- -0,33$ ; $\text{Cl}^- -2,54$ ; $\text{ClO}_4^- +1,93$ ; $\text{I}^- +0,43$	—	—	pH = 8,6	[29; 130]
<i>n</i> -бутилацетофенон; $\text{TDDMA}^+\text{Cl}^-$ ; БЭГС; ПВХ	$\text{Cl}^- -2,0$ ; $\text{HPO}_4^{2-} -3,9$ ; $\text{H}_2\text{PO}_4^- -3,6$ ; $\text{AsO}_4^{3-} -2,8$ ; $\text{SO}_4^{2-} -2,8$	-31,3; 29	$2 \cdot 10^{-5}$	pH = 7–7,8	[29; 94; 131]
<i>n</i> -гексилацетофенон; $(\text{TDA}^+)_2\text{CO}_3^{2-}$ ; <i>o</i> -НФОЭ; ПВХ	$\text{NO}_3^- -1,0$ ; $\text{H}_2\text{PO}_4^- -5,1$ ; $\text{SO}_4^{2-} -4,8$ ; $\text{Cl}^- -4,2$ ; $\text{HPO}_4^{2-} -0,3$	—	—	—	[132]
<i>n</i> -гексилацетофенон; $(\text{TDA}^+)_2\text{CO}_3^{2-}$ ; ДОФ; ПВХ	$\text{SCN}^- +0,9$ ; $\text{NO}_3^- -1,5$ ; $\text{H}_2\text{PO}_4^- -6,3$ ; $\text{Br}^- -4,1$ ; $\text{HPO}_4^{2-} -1,2$	$-26,5 \pm 1,3$ $-27,0 \pm 0,6$	—	5–45 дней	[133]
<i>n</i> -гексилацетофенон; $(\text{TDA}^+)_2\text{CO}_3^{2-}$ ; ДОФ; полимер — смесь уретанадиакрилата и тексан- диолдиакрилата	$\text{SCN}^- +3,2$ ; $\text{NO}_3^- -0,9$ ; $\text{H}_2\text{PO}_4^- -8,6$ ; $\text{Br}^- -3,2$ ; $\text{HPO}_4^{2-} -1,4$ ; $\text{SO}_4^{2-} -7,5$ ; $\text{Cl}^- -4,6$	$-24,6 \pm 0,7$ $-24,0 \pm 1,3$	—	5–45 дней	[133]

<i>n</i> -гексилацетофенон; (ТДА <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> СО <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; тетра(4-хлорофе- нил)борат калия; ДОФ; поли- мер — смесь уретанадиакрилата, гексанолидиакрилата, 2-гидрокси- 2-метил-1-фенилпропанон-1	SCN <sup>-</sup> +0,4; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -3,0; H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -8,2; Br <sup>-</sup> -4,7; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -7,8; Cl <sup>-</sup> -5,0	-26,3 ± 0,7 -26,9 ± 1,3	—	5–45 дней	[133]
<i>N</i> -гептил- <i>N</i> -метил- <i>n</i> -ацетофе- нон; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ	SCN <sup>-</sup> +9,0; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +5,0; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -1,3; Br <sup>-</sup> +4,1; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -1,2; Cl <sup>-</sup> +1,3	—	—	—	[133]
<i>n</i> -октилоксиацетофенон; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ	SCN <sup>-</sup> +5,5; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +2,3; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,5; Br <sup>-</sup> +2,3; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,3; Cl <sup>-</sup> -1,8	—	—	—	[134]
<i>n</i> -додецилацетофенон; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ	SCN <sup>-</sup> +4,1; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +1,0; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -5,0; Br <sup>-</sup> -1,2; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,8; Cl <sup>-</sup> -3,2	—	—	—	[134]
<i>n</i> -тиододецилацетофенон; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ	SCN <sup>-</sup> +3,2; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +0,2; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -5,0; Br <sup>-</sup> -1,3; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,8; Cl <sup>-</sup> -3,8	—	—	—	[134]
<i>N</i> -гептил- <i>N</i> -метил- <i>n</i> -ацетофе- нон; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +0,2; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,4; Br <sup>-</sup> -1,6; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,4; Cl <sup>-</sup> -4,0	—	—	—	[133]
<i>N,N</i> -диоктил-4-трифторацетил- бензамид; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ	Cl <sup>-</sup> -4,0	-32,5	3,2 · 10 <sup>-7</sup>	pH = 7–7,8	[95]

\* Расшифровка состава мембран приводится в списке условных сокращений.

Состав мембран	$\lg K^{\text{Рок}}(\text{CO}_3^{2-}, f)$	Наклон, мВ/декада	НПО; линейный диапазон, М	Диапазон pH; время жизни и отклика	Источник
<i>N,N</i> -диоктил-4-трифторацетил-бензамид; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ	SCN <sup>-</sup> +1,5; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -1,2; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -5,7; Br <sup>-</sup> -3,2; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -5,0; Cl <sup>-</sup> -5,0	—	—	30 дней	[134]
Октил- <i>n</i> -трифторацетилбензоат; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ	Cl <sup>-</sup> -4,0	-30,9	10 <sup>-6</sup>	pH = 7–7,8	[95]
Гептил- <i>n</i> -трифторацетилбензоат; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ	SCN <sup>-</sup> +1,4; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -1,2; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -5,0; Br <sup>-</sup> -3,2; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -5,0; Cl <sup>-</sup> -5,0	—	—	—	[134]
<i>n</i> -додецилсульфонилацетофенон; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ	Cl <sup>-</sup> -4,0	-30,2	10 <sup>-6</sup>	pH = 7–7,8	[95]
<i>n</i> -додецилсульфонилацетофенон; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -1,2; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -5,0; Br <sup>-</sup> -3,2; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -5,0; Cl <sup>-</sup> -5,0	—	—	—	[134]
<i>n</i> -гексадецилацетофенон; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -2,4; Cl <sup>-</sup> -2,1; H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -3,9	-29	—	—	[131]
<i>n</i> -гексадецилацетофенон; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ	Cl <sup>-</sup> -2,2	-29,6	5 · 10 <sup>-6</sup>	pH = 7–7,8	[95]
<i>n</i> -додецилоксиацетофенон; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +0,6; Cl <sup>-</sup> -3,0; H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -6,0	—	—	—	[131]

<i>n</i> -децилацетофенон; ТДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ДОА; ПВХ	SCN <sup>-</sup> +0,5; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -1,4; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +1,3; Cl <sup>-</sup> -5,0	—	—	pH = 8,6	[134]
1,7-бис(4'-трифторацетофенил)- 4-децил-1,7-диоксо-2,6-диокси- гептан; ТДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ДОА; ПВХ	SCN <sup>-</sup> -0,5; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -2,5; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +0,5; Cl <sup>-</sup> -4,0	-28	—	pH = 8,6	[134]
1,2-бис(4-трифторацетилбензо- ил-оксиметил)бензол; ТДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ДОА; ПВХ	SCN <sup>-</sup> +0,7; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -1,3; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +1,7; Cl <sup>-</sup> -3,6	-23	—	pH = 8,6	[135]
Гексил- <i>n</i> -трифторацетилбензоат; полиуретановый полимер; вали- номицин; ТДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	—	27–30	5 · 10 <sup>-5</sup>	pH = 8,6; 3–5 мес.	[136]
4-( <i>n</i> -гексадецил)-трифторацето- фенон; ТДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ДОА; ПВХ	—	-21	—	3 мес.; 1–2 мин	[137]
ТДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ДОА; ПВХ; N,N-ди- октил-3α,12α-бис(4-трифтора- цетилбенокси)-5β-холан-24-амид	SCN <sup>-</sup> -2,5; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -4,2; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -2; Cl <sup>-</sup> -6,7; Br <sup>-</sup> -6,7	-30,3	5,8 · 10 <sup>-7</sup>	6,5–8,5	[99]
<i>N,N</i> -бис(фенил)изофталогидра- зил; ТДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; 1-ХН; ПВХ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,5; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -3,5; I <sup>-</sup> -4,1; Cl <sup>-</sup> -4,2; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -3,5; SCN <sup>-</sup> -3,3; Br <sup>-</sup> -4,3; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -4,1	30	3,2 · 10 <sup>-7</sup> – 1,0 · 10 <sup>-3</sup>	pH = 8,6; 2,5 мес.; 10 с	[37]
<i>N,N</i> -бис(2,4-динитрофенил)изо- фталогидразил; ТДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; 1-ХН; ПВХ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,9; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,1; I <sup>-</sup> -4,3; Cl <sup>-</sup> -4,4; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -4,0; SCN <sup>-</sup> -3,7; Br <sup>-</sup> -4,5; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -4,2	29	1,3 · 10 <sup>-7</sup> – 1,0 · 10 <sup>-3</sup>	pH = 8,6; 2,5 мес.; 7 с	[37]

Продолжение табл. 2.1

Состав мембран	$\lg K^{\text{pot}}(\text{CO}_3^{2-}, I)$	Наклон, мВ/декада	НПО; линейный диапазон, М	Диапазон pH; время жизни и отклика	Источник
Трифтороацетил- <i>n</i> -децилбензол; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; <i>o</i> -НФОЭ; ПВХ	Cl <sup>-</sup> -4,2; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -2,5; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,2; Br <sup>-</sup> -3,5; SCN <sup>-</sup> -1,6; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -0,2	27	$1,3 \cdot 10^{-7}$ – $3,1 \cdot 10^{-4}$	pH = 8,75; 2 мес.	[138]
ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ; моче- винное производное каликс[4] арена	Cl <sup>-</sup> -3,4; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -2,8; H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -4,1; I <sup>-</sup> -1,7; SCN <sup>-</sup> -2,3; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -1,9	29,2	$1,2 \cdot 10^{-4}$ ; $5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$	pH = 7,0	[84]
<i>N,N</i> -диоктил-3 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -бис(4- трифтороацетилбензоксид)-5 $\beta$ - холан-24-амид; БЭГС или <i>o</i> -НФДЭ; ПВХ; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; поли(3-октилтио- фен-2,5-диил	Cl <sup>-</sup> -4,7; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -3,2; Br <sup>-</sup> -4,6; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -5,2	27,5	$3,6 \cdot 10^{-5}$	pH = 8,6; 30 с	[98]
<i>N,N</i> -диоктил-3 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -бис(4- трифтороацетилбензоксид)-5 $\beta$ - холан-24-амид; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ДОА; силиконовый полимер; поли(1-гексил-3,4-диметил- 2,5-пироллиден) или поли(3-октилтифен-2,5-диил)	Cl <sup>-</sup> -3,0; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -1,0 – -1,2; Br <sup>-</sup> -2,2 – -2,8; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -1,3 – -1,5; SCN <sup>-</sup> -0,5 – -0,7; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -0,1 – 0,0	около 29	$2,0 \cdot 10^{-4}$	pH = 8	[139]
2,7-диаза-1,8-бис(4'-трифторо- ацетогенил)-2,7-ди(1''-гексил)- 1,8-диоксооктан; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ДОА; ПВХ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -1,53; Cl <sup>-</sup> -4,0; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 0,11; SCN <sup>-</sup> 1,79; Br <sup>-</sup> -0,29; ClO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 2,61	29,1	$1 \cdot 10^{-4}$	pH = 8,6	[102]

ТКМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; трифтороацетил- <i>n</i> -бутилбензол (жидкостной ИСЭ)	—	27	—	pH = 7,4 ± 0,2	[140]
ТКМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; трифтороацетил- <i>n</i> -бутилбензол; БЭГС; ПВХ	Не мешают I <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>	25–27	7 · 10 <sup>-4</sup> – 1 · 10 <sup>-2</sup>	pH = 8,75	[141]
ТКМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; <i>n</i> -децил- $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$ -трифтороацетофенон; ДОА; ПВХ	—	—	—	1 неделя	[142]
ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; <i>o</i> -НФОЭ; ПВХ; <i>N,N</i> -диоктил-3 $\alpha$ , 12 $\alpha$ -бис(4-трифтороацетилбензоксид)-5 $\beta$ -холан-24-амид	—	27–30	5 · 10 <sup>-3</sup>	3–5 дней; 60 с	[98]
ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; ПВХ; 3-бром-4-гексилтрифтороацетофенон	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – 3,4; Cl <sup>-</sup> – 3; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – 1,3; SCN <sup>-</sup> 0,8; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – 3,8	29 ± 1,5	1,6 · 10 <sup>-6</sup> – 1,0 · 10 <sup>-3</sup>	pH = 6–7,5	[103; 104]
<i>бис</i> ( <i>трис</i> (перфторогексил)пропил-фосфин)иминия хлорид; перфторалкилпроизводное комплекса марганец(III)-салема; ПВХ	Cl <sup>-</sup> – 6,9; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – 4,9; Br <sup>-</sup> – 5,1; SCN <sup>-</sup> – 1,4	29,6	1,7 · 10 <sup>-5</sup>	pH = 8,75	[70]
Трифтороацетил- <i>n</i> -бутилбензол; Aliquat 336 (ТКМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ) (жидкостной электрод)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – 1; Cl <sup>-</sup> – 1; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – 1; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> – 1; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – 1,6	29,6	1 · 10 <sup>-7</sup> – 1 · 10 <sup>-2</sup>	pH = 6–9; от 30 с	[144]
<i>o</i> -НФОЭ; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; трифтороацетил- <i>n</i> -бутилбензол; ПВХ	—	29,5	1,6 · 10 <sup>-6</sup>	pH = 8,25	[98]

Окончание табл. 2.1

Состав мембран	$\lg K^{\text{Pox}}(\text{CO}_3^{2-}, i)$	Наклон, мВ/декада	НПО; линейный диапазон, М	Диапазон рН; время жизни и отклика	Источник
ТДА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; БЭГС; 5,10,15-трис(4-аминофенил)-20-фенилпорфиринат меди(II) или кобальта (II); ПВХ	Br <sup>-</sup> -6; Cl <sup>-</sup> -5,9; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -6,2; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -3,5; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -0,8; SCN <sup>-</sup> -5,3; I <sup>-</sup> -3,2	28,7	$3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	рН = 8,6	[69]
Трифтороацетил- <i>n</i> -бутилбензол; Aliquat 336 (ТКМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ) (жидкостной электрод)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -3,8; Cl <sup>-</sup> -3,7; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -3,6	—	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	рН = 5,5–9,5; 30–60 с	[145]
ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ПВХ; триацетат целлюлозы	—	—	—	—	[146]
ДОА; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ПВХ; <i>N,N</i> -диоктил-7 $\alpha$ -ацетокси-3 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -бис(4-трифтороацетилбензоксид)-5 $\beta$ -холан-24-амид	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -0,85; SCN <sup>-</sup> -1,5; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -3,3; Br <sup>-</sup> -4,7; Cl <sup>-</sup> -5,75	29,6	$2,8 \cdot 10^{-6}$	рН = 8,6	[106]
ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ПВХ; БЭГС; 5,10,15-трис(4- <i>tert</i> -бутилфенил) коррол-Сu(II)	не мешают ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-29,3	—	рН = 9	[68]

манометрический, гравиметрический, ИК-спектрометрический, газометрический методы, метод онлайн-испарения с последующим емкостным бесконтактным детектированием проводимости раствора, метод акустической эмиссии, ионно-эксклюзионная или газовая хроматография, метод рентгеновской дифракции, использование оптических, волновых импедансных, амперометрических или кулонометрических сенсоров [110–129]. Ионометрическое определение карбонатов с использованием ИСЭ применяется очень широко как в виде прямой потенциометрии, так и в виде проточного автоматического анализа. Карбонат-селективные электроды нашли применение в клиническом, физиологическом анализе, в анализе морской, речной воды, пищевых продуктов, сточных вод и др.

Обзор карбонат-селективных электродов представлен в виде справочной табл. 2.1.

В работах [147; 148] описаны  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ на основе двойного карбоната  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--BaCO}_3$  и стеклокерамической матрицы  $\text{SiO}_2\text{:B}_2\text{O}_3\text{:P}_2\text{O}_5$  или двойного карбоната  $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{--BaCO}_3$ . Электроды имеют наклон функции 26,56 мВ/декада, линейный диапазон  $1 \cdot 10^{-6} \text{--} 1 \cdot 10^{-1} \text{ М}$ .

Большинство описанных в табл. 2.1 карбонат-селективных электродов имеют высокий предел обнаружения ( $10^{-5}\text{--}10^{-4} \text{ М}$ ), малое время жизни (от 2 дней до 1 месяца), невысокую селективность в присутствии мешающих хлорид-, бромид-, сульфат-ионов ( $\lg K^{\text{Pot}}$  более  $-2$ ), большое время отклика (1–2 мин), наклон электродной функции, заметно отличающийся от теоретического (21–24 мВ/декада).

## 2.2. СУЛЬФАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Сульфаты входят в состав морской, минеральной воды, пищевых продуктов, биологических жидкостей, атмосферных осадков, сточных вод промышленных предприятий, используются в химической и фармацевтической промышленности и др. Поскольку сульфаты одни из наиболее распространенных анионов, то их определение в природных, биологических объектах, в пищевых продуктах, продуктах химической и фармацевтической промышленности и т. д. остается важной задачей.

Обычно сульфаты присутствуют в воде в сочетании с ионами кальция, железа, магния и натрия. Источниками сульфатов в водах являются сточные воды промышленных производств, выщелачивание из почвы из-за высокой растворимости солей магния, железа, калия и натрия, разложение растительных и животных объектов, химических веществ. При-



существование сульфатов в питьевой воде влияет на ее вкусовые качества, но не представляет непосредственной угрозы для здоровья человека [149–153].

Тем не менее разработка точных и надежных методов определения сульфатов имеет важное значение. Существующие методы определения сульфатов имеют некоторые недостатки, такие как длительность, недостаточная селективность и неприемлемость для низких концентраций (гравиметрические методы, потенциометрическое осадительное титрование с помощью нитрата свинца с металлическим (свинцовым) электродом); трудоемкость, недостаточная селективность и воспроизводимость (оптические методы, включая нефелометрию и турбидиметрию); сложность и высокая стоимость оборудования (хроматографические и хромато-электрофоретические методы, проточно-инжекционный анализ) [151–162].

Перечисленное выше стало предпосылкой для разработки сульфат-селективных электродов как в пленочном, так и в твердоконтактном исполнении, подходящих по своим аналитическим характеристикам для определения сульфат-ионов в реальных объектах.

Сульфаты являются гидрофильными анионами, а электроды, обратимые к ним, имеют, как правило, низкие аналитические характеристики по сравнению с ИСЭ, обратимыми к липофильным анионам, находящимся в начале ряда Гофмейстера. Первый сульфат-селективный электрод был разработан Хиршем-Аялоном в 1965 г. [163]. В 1966–1967 гг. были разработаны  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ на основе силиконового каучука, пропитанного электродоактивным веществом. Селективность таких ИСЭ была низкой [164]. К настоящему времени разработано большое число сульфат-селективных электродов, обзор которых представлен в виде справочной табл. 2.2.

В работе [96] разработан пленочный  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ на основе производных бензодипиролла (рис. 2.1) (ЧАС – тридодецилметиламмония хлорид, пластификатор – *o*-НФДЭ), имеющий НПО на уровне  $7,0 \cdot 10^{-6}$  М. Значения коэффициентов селективности определены относительно хлорид-иона и представлены на рис. 2.2.

Кроме традиционных пленочных или твердоконтактных ИСЭ известны модифицированные стеклоуглеродные электроды, определение которыми сульфат-ионов возможно за счет реакции образования гетерополиголубого на поверхности графена, на который, в свою очередь, нанесен поли-*L*-лизин. В качестве ионообменника использовали цетилтриметиламмония бромид. Предел обнаружения сульфат-ионов с помощью такого электрода составляет 0,26 мкМ, линейный диапазон 0,8–1000 мкМ. Определению сульфат-ионов не мешает 5-кратный избыток  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ -ионов. Время жизни такого ИСЭ – 10 дней [171].

Таблица 2.2.

Краткая характеристика сульфат-селективных электродов

Состав мембран*	$\lg K^{\text{rel}}(\text{SO}_4^{2-}, i)$	Наклон, мВ/декада	НПО; линейный диапазон, М	Диапазон рН; время жизни и отклика	Источник
ТГДА <sup>+</sup> Вг <sup>-</sup> ; ДБФ; 2,5-дифенил-1,2,4,5-тетраазабицикло[2.2.1]-гептан; ПВХ	Cl <sup>-</sup> -2,3; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -2,3; Br <sup>-</sup> -2,2; I <sup>-</sup> -2,1; SCN <sup>-</sup> -4; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -2,4; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -1,1; CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -2,4	28,8 ± 0,2	7 · 10 <sup>-6</sup> ; 9 · 10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	рН = 4; 15 с	[82]
ДБФ; бензилацетат; ПВХ; Zn(II)-2,2'-(4,4'-дифенилметан- <i>бис</i> (нитрилومتилдин))]- <i>бис</i> (фенол)	Cl <sup>-</sup> -2,4; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -2,2; Br <sup>-</sup> -2,5; I <sup>-</sup> -1,8; SCN <sup>-</sup> -1,1; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -1,5; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -2,9; CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -2,2	29,7 ± 0,9	2,8 · 10 <sup>-6</sup> ; 5 · 10 <sup>-5</sup> –1 · 10 <sup>-1</sup>	рН = 3–7; 3 мес.; менее 15 с	[45]
2,2'-(4,4'-дифенилметан- <i>бис</i> (нитрилومتилдин))]- <i>бис</i> (фенол); ДБФ; бензилацетат; ПВХ (электрод типа открытого графита)	Cl <sup>-</sup> -2; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -2,8; Br <sup>-</sup> -2,1; I <sup>-</sup> -2,5; SCN <sup>-</sup> -2; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -2,2; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -2,3; CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -2,7	29,3 ± 0,7	1 · 10 <sup>-7</sup> ; 7 · 10 <sup>-6</sup> –1 · 10 <sup>-1</sup>	рН = 3–7; 3 мес.; менее 15 с	[45]
гидроксооснование Шиффа; 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторофосфат; ПВХ	Cl <sup>-</sup> -3,3; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -3,2; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -3,3; H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -3,2; SCN <sup>-</sup> -3,2; Br <sup>-</sup> -3,2	28,7	1 · 10 <sup>-7</sup>	рН = 3–9; 3 мес.; менее 15 с	[81]
ТДДА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; <i>о</i> -НФОЭ; ПВХ; 1,3-[ <i>бис</i> (3-фенилтиомочевинид-метил)]бензол	Cl <sup>-</sup> -0,1; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 1,6; H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -1,5; SCN <sup>-</sup> 2,9; Br <sup>-</sup> 0,6; HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -0,3; HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -0,9	28	33 мкг/л; 7 · 10 <sup>-7</sup> –2 · 10 <sup>-2</sup>	рН = 7	[97]

\* Расшифровка состава мембран приводится в списке условных сокращений.

Продолжение табл. 2.2

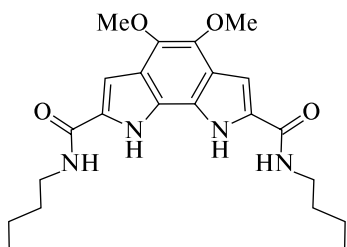
Состав мембран	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, j)$	Наклон, мВ/декада	НПО; линейный диапазон, М	Диапазон pH; время жизни и отклика	Источ- ник
2,6-бис(6-нитробензимидазол)- N-октадецилпиперидин; ПВХ; o-НФОЭ	—	28,5	$3,16 \cdot 10^{-5} - 0,5$	pH = $3,06 \pm 0,01$	[91]
ГДТМА <sup>+</sup> Вг <sup>-</sup> ; ПВХ; ДБФ или o-НФОЭ; 4-(4-бромобензил)- 2,6-дифенилпирилия перхлорат	$\text{ClO}_4^- - 3,4$ ; $\text{Cl}^- - 2,3$ ; $\text{NO}_3^- - 2,5$ ; $\text{SCN}^- - 2,5$ ; $\text{Br}^- - 2,1$ ; $\text{SO}_3^{2-} - 2,1$ ; $\text{CO}_3^{2-} - 2,5$ ; $\text{I}^- - 3,6$	$28,9 \pm 0,5$	$8 \cdot 10^{-7}$ ; $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	pH = 4–9; 3 мес.; менее 15 с	[73]
N-[4-[4-[(анилинокарбтиоил) амино]бензил]фенил]-фенил- тиомочевина; ЦТМА <sup>+</sup> Вг <sup>-</sup> ; o-НФОЭ; ПВХ	$\text{ClO}_4^- - 3,7$ ; $\text{Cl}^- - 3,1$ ; $\text{NO}_3^- - 2,3$ ; $\text{SCN}^- - 2,9$ ; $\text{Br}^- - 3,0$ ; $\text{HPO}_4^{2-} - 2,5$ ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2,3$ ; $\text{I}^- - 2,8$	$29,0 \pm 0,5$	$1,9 \cdot 10^{-7}$ ; $3 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-1}$	pH = 4–9; 2 мес.; менее 15 с	[80]
ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ПВХ; o-НФОЭ; трис-(2-аминоэтиламин)амино- хроменон	$\text{HPO}_4^{2-} - 0,9$ ; $\text{Cl}^- - 1,4$ ; $\text{Br}^- - 0,4$ ; $\text{NO}_3^- 0,4$ ; $\text{ClO}_4^- 2,6$	28,9	$3 \cdot 10^{-6}$ ; $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	pH = 3; 1 неделя; менее 3–4 мин	[88]
ПВХ; БЭГС; ДОФ; 3,8-диметил- 5,6-бензо-4,7-диазацин-3,7-диен- 2,9-дион(диоксим)-Ni(II)	$\text{ClO}_4^- - 3,7$ ; $\text{Cl}^- - 3,1$ ; $\text{NO}_3^- - 3,3$ ; $\text{SCN}^- - 3,5$ ; $\text{HPO}_4^{2-} - 2,4$ ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2,2$ ; $\text{CO}_3^{2-} - 2,1$ ; $\text{I}^- - 2,6$	$-30 \pm 0,2$	$3 \cdot 10^{-7}$ ; $5,0 \cdot 10^{-7}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$	pH = 4,5–7,5; 6 мес.; 1 с	[44]

ПВХ, импрегнированный хлорантлатом бария; БЭГС (твердотактное исполнение)	$\text{HPO}_4^{2-}$ -0,8; $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -0,5; $\text{MoO}_4^{2-}$ -0,2; $\text{WO}_4^{2-}$ -0,5; $\text{CO}_3^{2-}$ -0,5; $\text{SO}_3^{2-}$ -0,5; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -0,5; $\text{F}^-$ -0,4; $\text{Cl}^-$ -0,9; $\text{Br}^-$ -1,1; $\text{ClO}_4^-$ -0,8; $\text{NO}_3^-$ -1,1; $\text{SCN}^-$ -1,1	16	$1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$	pH = 6–11; 3 мес.; 30 с	[165]
ПВХ; о-НФОЭ; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; α,α'-bis(N'-фенилглютаминил)-м-ксилен	$\text{SCN}^-$ +2,9; $\text{NO}_3^-$ +1,6; $\text{Br}^-$ +1,1; $\text{Cl}^-$ -0,1; $\text{HPO}_4^{2-}$ / $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -1,5; $\text{HCO}_3^-$ -0,9; $\text{HSO}_3^-$ / $\text{SO}_3^{2-}$ -0,3	-28,1 ± 1,8	$10^{-6} - 10^{-2}$	4 недели	[97]
МТОА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ДОФ; ПВХ; {6,6'-диэтокси-2,2'-[2,2-диметилпропан-1,3-диилбис-(нитрилометилидин)]-дифенолато} никель(II) моногидрат	$\text{ClO}_4^-$ -2,9; $\text{SCN}^-$ -2,9; $\text{HPO}_4^{2-}$ -2,3; $\text{CO}_3^{2-}$ -3,05; $\text{NO}_3^-$ -3,0; $\text{Cl}^-$ -2,7; $\text{SO}_3^{2-}$ -2,3	-28,9 ± 0,1	$6,3 \cdot 10^{-7}$ ; $1,0 \cdot 10^{-6}$ - $3,0 \cdot 10^{-1}$	pH = 4,0–9,0; 15 с	[166]
ПВХ; полидиметилсилоксан; гидротальцит; 2-[4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинил]этансульфоновая кислота	$\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{SCN}^-$ менее -3; $\text{HPO}_4^{2-}$ / $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -0,3; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -0,7; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -0,4; $\text{HCO}_3^-$ -1,4; $\text{HSO}_3^-$ / $\text{SO}_3^{2-}$ -0,3	-29,6 ± 0,8	$4,0 \cdot 10^{-5}$ - $4,0 \cdot 10^{-2}$	pH = 4–7; менее 1 мин	[167]
о-НФОЭ; ПВХ; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; 1,3-bis(3-фенилглютаминил)бензол;	$\text{Cl}^-$ -0,2; $\text{HPO}_4^{2-}$ -1,5; $\text{HCO}_3^-$ -0,8	-26 ± 1	$1,0 \cdot 10^{-6}$ ; $3,0 \cdot 10^{-6}$ - $1,0 \cdot 10^{-2}$	—	[168]

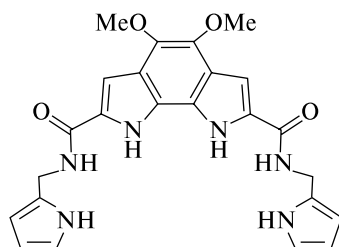
Окончание табл. 2.2

Состав мембран	$\lg K^{\text{pot}}(\text{SO}_4^{2-}, j)$	Наклон, мВ/декада	НПО; линейный диапазон, М	Диапазон pH; время жизни и отклика	Источник
полианилин, допированный $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; золотая проволока	—	-26,62	$8,0 \cdot 10^{-5} - 1,0$	pH = 5,5–8,5; 2 мес.	[169]
производные бис-гуанидина; ПВХ; о-НФОЭ; натрия тетра-кис[3,5-бис(трифторометил)фенил]борат, ГДТМА <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> -0,2; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -0,9; CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 0,9; Br <sup>-</sup> 2,4; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 4,3; I <sup>-</sup> 7,4; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 10,4	—	—	—	[77]
ТДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ПВХ; БЭГС или о-НФОЭ; «трехопорный» ионофор	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -4,3; Cl <sup>-</sup> -3,4; Br <sup>-</sup> -2,5; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -0,6; SCN <sup>-</sup> +3,1; I <sup>-</sup> +3,4; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +5,9	-30,2	1 мкМ – 100 мМ	pH = 4,5–8,0	[89]
ДТМА <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> ; ПВХ; о-НФОЭ; пирилия-4,4-(1,4-фенилен)-бис[2,6-бис(2-нафтил)]-бис[тетрафторборат]	SCN <sup>-</sup> -4,3; I <sup>-</sup> -3,8; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -4,5; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -5,5; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -3,4; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -3,95	29,5 ± 0,5	$5,0 \cdot 10^{-8}$ , $1,0 \cdot 10^{-8}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	pH = 3,0–8,5; 10 с	[75]
ГДТМА <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> ; поверхностно-активные модифицированные целлюлитные частицы, диспергированные в углеродную пасту	Cl <sup>-</sup> -2,4; Br <sup>-</sup> -2,5; I <sup>-</sup> -2,5; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -2,4; SCN <sup>-</sup> -3,8; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -3,1; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -0,3; MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -0,2; WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -0,5; CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -0,5; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -0,5; S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -0,5; F <sup>-</sup> -0,4	29,8 ± 0,8	$2,0 \cdot 10^{-6}$ , $2,0 \cdot 10^{-6}$ – $3,1 \cdot 10^{-3}$	pH = 4,0–10,0; 6 мес.; 10 с	[170]

перхлорат 2,6-дифенил-4-(4-метокси)пирилия; ГДТМА <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> ; ПВХ; бензилацетат	Br <sup>-</sup> -4,15; Cl <sup>-</sup> -3,5; I <sup>-</sup> -3,9; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -4,2; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -4,6; SCN <sup>-</sup> -4,95	-29,7 ± 0,5	4,0 · 10 <sup>-7</sup> ; 8,0 · 10 <sup>-7</sup> – 1 · 10 <sup>-1</sup>	pH = 3,0–9,5; 15 с	[74]
ПВХ; ГДТМА <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> ; цинк-фталацианин; бензилацетат	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -3,5; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,4; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -3,05; SCN <sup>-</sup> -3,1; Cl <sup>-</sup> -3,0; Br <sup>-</sup> -3,5; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -3,6; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -2,3	-29,2 ± 0,5	8,0 · 10 <sup>-7</sup> ; 1 · 10 <sup>-6</sup> – 1 · 10 <sup>-1</sup>	pH = 2,0–7,0; 2 мес.; 10 с	[42]
ТОМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ПВХ; ДБФ; N,N'-бис(2-амино-1-оксо-фениленил)-фенилендиаминмедь(II)	F <sup>-</sup> -2,7; Cl <sup>-</sup> -3,0; Br <sup>-</sup> -2,6; I <sup>-</sup> -4,0; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -4,6; SCN <sup>-</sup> -2,4; CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -2,5; S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -2,1; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -3,1; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -3,5	-29,5 ± 0,5	7,0 · 10 <sup>-8</sup> ; 1 · 10 <sup>-7</sup> – 1 · 10 <sup>-1</sup>	pH = 3,5–8,0; более 3 мес.; 5–10 с	[43]
2-амино-6-(трет-бутил)-4-(пиримидин-2-ил)пиримидин- (дихлоро)палладий(II); ГДТМА <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> ; ПВХ; о-НФДЭ	Cl <sup>-</sup> -3,4; Br <sup>-</sup> -3,7; I <sup>-</sup> -3,6; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -3,1; SCN <sup>-</sup> -3,1; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -2,5; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -3,0	30,1 ± 0,3	1,8 · 10 <sup>-7</sup> ; 4 · 10 <sup>-7</sup> – 5 · 10 <sup>-1</sup>	pH = 2,9–9,5; 5 мес.; менее 25 с	[46]



*a*



*б*

Рис. 2.1. Производные бензодипиролла (ионофор *a*, *б*)

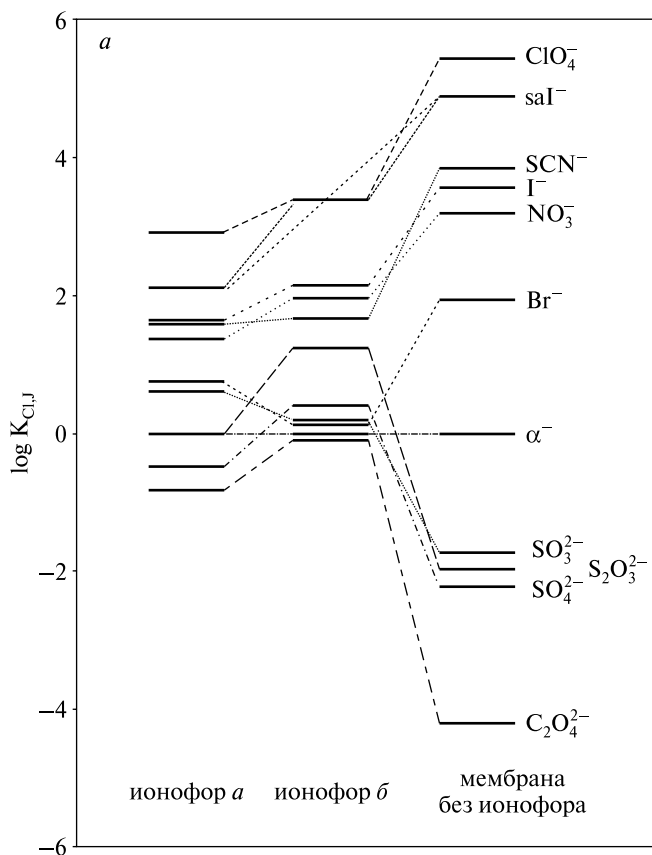


Рис. 2.2. Значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$  для ИСЭ на основе производных бензодипиролла (ионофор *a*, *б*) и в отсутствие ионофора в мембране

В работе [172] описан сульфат-селективный электрод, изготовленный по золь-гель-технологии с использованием диэтоксидиметсилана, диметоксида бария, тетраэтоксисилана, нитрофенилдецилового эфира и нитрата триоктилгексадециламмония. Наклон электродной функции для такого ИСЭ составляет  $30 \pm 1$  мВ/декада; предел обнаружения —  $3 \cdot 10^{-6}$  М;  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-) = -1,7$ ,  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Br}^-) = -1,0$ ,  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{I}^-) = 0,7$ ,  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-) = 0,8$ ,  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^-) = -2,0$ ,  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}) = -2,7$ ,  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-) = 1,3$ ; рабочий диапазон — рН = 4–9; время жизни — 3 мес.

Приведенные в табл. 2.2 электроды имеют следующие недостатки: во-первых, в ряде случаев это узкий линейный диапазон и высокие значения НПО [81; 165; 169], во-вторых, низкая селективность в присутствии мешающих хлорид-, бромид-, гидрофосфат-ионов [81; 165; 169]. Однако главным недостатком является то, что ионофоры, используемые для изготовления большинства  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ, коммерчески недоступны. Кроме того, зачастую не приводится методик их синтеза.

### 2.3. ГИДРОФОСФАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Определение фосфатов в объектах окружающей среды представляет важное значение для мониторинга состояния экосистем, исследования биогеохимических процессов. Соединения минерального фосфора поступают в природные воды в результате выветривания и растворения пород, содержащих ортофосфаты (апатиты и фосфориты) и поступления с поверхности водосбора в виде орто-, мета-, пиро- и полифосфат-ионов (удобрения, синтетические моющие средства, добавки, предупреждающие образование накипи в котлах и т. п.), а также образуются при биологической переработке остатков животных и растительных организмов. Избыточное содержание фосфатов в воде, особенно в грунтовой, может быть отражением присутствия в водном объекте примесей удобрений, компонентов хозяйственно-бытовых сточных вод, разлагающейся биомассы.

Наличие неорганических фосфатов в водоемах, подобно нитратам, приводит к чрезмерному росту (эвтрофикация) водных растений и водорослей. Синезеленые водоросли (цианобактерии) покрывают поверхность водоемов пленкой, препятствующей поступлению в воду кислорода и солнечного света. Разлагаясь, водоросли выделяют в воду в больших количествах метан, аммиак, сероводород.

Основной формой неорганического фосфора при значениях рН водоема больше 6,5 является ион  $\text{HPO}_4^{2-}$  (около 90 %). В кислых водах не-



органический фосфор присутствует преимущественно в виде  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Концентрация общего растворенного фосфора (минерального и органического) в незагрязненных природных водах изменяется от 5 до 200 мкг/дм<sup>3</sup>. Подземные воды содержат обычно не более 100 мкг/дм<sup>3</sup> фосфатов; исключение составляют воды в районах залегания фосфорсодержащих пород. Предельно допустимая концентрация фосфатов в водоемах рыбохозяйственного значения составляет 0,066 мг/дм<sup>3</sup>, экологическая норма — 0,03 мг/дм<sup>3</sup>; допустимое остаточное количество полифосфатов в воде хозяйственно-питьевого назначения — 3,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Фосфаты широко используются во многих отраслях промышленности: в производстве синтетических моющих средств; очень широко в пищевой промышленности применяются добавки Е339—343, Е450—452 (в производстве хлеба — в качестве загустителей и стабилизаторов, сахара — для осветления, масла и маргарина — для увеличения срока хранения продуктов; в заморозке овощей сохраняют яркую окраску овоща после размораживания; при консервировании овощей и фруктов сохраняют плотность и внешний вид продукта; в газированных и слабоалкогольных напитках используются как подкислители; в производстве сгущенного молока препятствуют кристаллизации, в рыбных продуктах, колбасах и сосисках обеспечивают однородность структуры, препятствуют потере влаги и высыханию и др.), в производстве удобрений; как ингибитор коррозии; умягчитель воды и др.

Широчайшее применение фосфатов в пищевой промышленности приводит к избытку их в организме человека (превышение нормы достигает 7—10 раз), что ослабляет костные ткани (за счет комплексообразования с ионами кальция), нарушениям нервной системы (гиперактивность, нарушение сна и концентрации внимания, агрессивность), повышению риска инфаркта миокарда, кальцификации сосудов.

Наряду с этим фосфаты — одни из самых важных электролитов и соединений, входящих в ткани живых организмов. Фосфаты играют важную роль в биологических процессах, таких как синтез АТФ, ДНК и поддержание рН крови или лимфатической жидкости.

Большую роль играет аналитический контроль фосфатов в природных, пищевых, клинических, промышленных, биологических объектах. Для определения фосфатов используют ионную хроматографию, автоматический проточный анализ, оптическую флуоресценцию, спектрофотометрию, электрохимические методы, гравиметрию [154; 173—179]. Электрохимические методы имеют несколько существенных преимуществ по сравнению с другими методами: селективность, стабильность, экспрессность и простота анализа, относительно низкая стоимость оборудования и низкие эксплуатационные затраты.

Таблица 2.3

Краткая характеристика гидрофосфат-селективных электродов

Состав мембран*	$\lg K^{Pot} (HPO_4^{2-}, j)$	Наклон, мВ/декада	НПО; линейный диапазон, М	Диапазон рН; время жизни и отклика	Источ- ник
5,11,17,23,29,35- <i>трет</i> -бутил- 37,38,39,40,41,42-гекса(карбамо- илметокси)-каликс[6]арен; ПВХ	$ClO_4^- - 0,3$ ; $SCN^- - 1,02$ ; $Cl^- - 1,05$ ; $NO_3^- - 1,05$ ; $SO_4^{2-} - 1,3$	$33,0 \pm 1,0$	$1,77 \cdot 10^{-7} -$ $1 \cdot 10^{-1}$	рН = 7,0; 20 с	[87]
ТДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ПВХ; <i>о</i> -НФДЭ; (4R,5R,15R,16R)-4,5,15,16-тетра- фенил-3,6,14,17-тетраазатри- цикло[13.3.1.18,12]-тетракоса- 1(23),8,10,12(24)19,21-гексаен- 2,7,13,18-тетраон	$NO_3^- - 3,31$ ; $ClO_4^- - 3,78$ ; $Cl^- - 3,80$ ; $I^- - 4,30$ ; $SO_4^{2-} - 2,51$	$31,0 \pm 1,0$	$8,4 \cdot 10^{-7}$ ; $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	рН = 7,40 $\pm$ 0,02; 5 с	[101]
Фенилмочевинное производное каликс[4]арена; натрия тетрафе- нилборат; <i>о</i> -НФОЭ; ПВХ	$F^- - 3,65$ ; $Cl^- - 2,8$ ; $Br^- - 3,5$ ; $I^- - 1,2$ ; $NO_3^- - 4,1$ ; $SCN^- - 4,25$ ; $CO_3^{2-} - 2,86$ ; $C_2O_4^{2-} - 1,5$ ; $ClO_4^- - 3,7$ ; $H_2PO_4^- - 3,5$ ; $SO_4^{2-} - 2,9$	$-29,4 \pm 0,3$	$2 \cdot 10^{-8}$ ; $6 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-1}$	15 недель; менее 8 с	[192]
Электрод типа покрытой прово- локи; поливинилбутираль; гидроалгит; ТДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; калия тетраакс( <i>n</i> -хлорофенил)бо- рат; <i>о</i> -НФОЭ	$Cl^- - 1,9$ ; $Br^- - 1,8$ ; $I^- - 1,8$ ; $NO_3^- - 1,4$ ; $SCN^- - 1,5$ ; $CO_3^{2-} - 1,3$ ; $ClO_4^- - 1,6$ ; $SO_4^{2-} - 1,3$ ; $SO_3^{2-} - 1,2$	$-29,2 \pm 0,5$	$3 \cdot 10^{-5}$ ; $5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2}$	рН = 4,5–7,8; 3 дня; 10 с	[193]

\* Расшировка состава мембран приводится в списке условных сокращений.

Состав мембран	$\lg K^{\text{РМ}}(\text{HPO}_4^{2-}, j)$	Наклон, мВ/декада	НПО; линейный диапазон, М	Диапазон рН; время жизни и отклика	Источ- ник
3-децил-1,5,8-триазаиклодекан-2,4-дион; <i>о</i> -НФОЭ; ПВХ	—	$-29,7 \pm 0,9$	$1 \cdot 10^{-6}$ ; $1 \cdot 10^{-6} - 3,9 \cdot 10^{-3}$	рН = 6–8	[100]
ГДТОА <sup>+</sup> Вг <sup>+</sup> ; ПВХ; <i>о</i> -НФОЭ; производное <i>бис</i> -гуанидина	Cl <sup>−</sup> −0,5; SO <sub>4</sub> <sup>2−</sup> −1,8; CO <sub>3</sub> <sup>2−</sup> −0,4; Вг <sup>−</sup> 1,8; NO <sub>3</sub> <sup>−</sup> 4,1; ClO <sub>4</sub> 9,8	−32,1	$8,7 \cdot 10^{-8}$	рН = 7,1	[77]
Дихлориды <i>бис</i> ( <i>n</i> -хлоробензил)-олова(IV) или <i>бис</i> ( <i>n</i> -бромобензил)олова(IV)	Cl <sup>−</sup> −3,8; Вг <sup>−</sup> −3,03; I <sup>−</sup> −2,23; NO <sub>3</sub> <sup>−</sup> −2,95; SCN <sup>−</sup> −0,93	−20,1 −19,6	0,4 мкМ; 5,4–65,3 мкМ 0,4 мкМ; 5,4–38,7 мкМ	—	[56, 194]
ГДТМА <sup>+</sup> Вг <sup>+</sup> ; оксомолибденметилсален; бензилацетат; ПВХ	Вг <sup>−</sup> −5,3; Cl <sup>−</sup> −4,7; SO <sub>4</sub> <sup>2−</sup> −4,6; ClO <sub>4</sub> <sup>−</sup> −4,3; SCN <sup>−</sup> −4,7; I <sup>−</sup> −5,3; NO <sub>3</sub> <sup>−</sup> −4,85; CO <sub>3</sub> <sup>2−</sup> −4,7; SO <sub>3</sub> <sup>2−</sup> −4,8	$-28,6 \pm 0,3$	$2,0 \cdot 10^{-7}$ ; $1,0 \cdot 10^{-1}$ – $4,0 \cdot 10^{-7}$	рН = 8,5–9,2; менее 15 с; 2 мес.	[64]
ТДДА <sup>+</sup> Cl <sup>−</sup> ; ПВХ; <i>о</i> -НФОЭ; 5,11,17,23-тетра- <i>трет</i> -бутил-25,27- <i>бис</i> [[4- <i>N'</i> -(фенилуреидо)бутил]окси]-26,28-дипропоксикаликс[4]арен; ТДА тетраоксис(4-хлорофенил)борат	NO <sub>3</sub> <sup>−</sup> −1; SO <sub>4</sub> <sup>2−</sup> −1,8; Cl <sup>−</sup> −0,8; ClO <sub>4</sub> <sup>−</sup> 0,25; SCN <sup>−</sup> −0,9	−33,0	$5,7 \cdot 10^{-5}$	—	[195]

ТДАД <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ПВХ; <i>о</i> -НФОЭ; 5,11,17,23тетра- <i>трет</i> -бутил- 25,27- <i>бис</i> [[4-( <i>N'</i> -фенилтиуре- идо)-бутил]окси]-26,28-дипро- поксикаликс[4]арен; ТДА тетра- кис(4-хлорофенил)борат	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -0,9; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -1,6; Cl <sup>-</sup> -0,95; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 0,1; SCN <sup>-</sup> -0,06	-28,0	1,4 · 10 <sup>-4</sup>	—	[195]
<i>о</i> -НФОЭ; ТОДДА <sup>+</sup> Bг <sup>-</sup> ; <i>бис</i> (три- бензиллова) оксид; ПВХ	Cl <sup>-</sup> -3; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -2,4; Br <sup>-</sup> -2,1; I <sup>-</sup> -0,05; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,2	-30,1	5 · 10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-1</sup>	pH = 7,20 ± 0,02; 14 дней	[196]
Твердоконтактный микроэлек- трод на основе ортофосфата ко- бальта(II)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -3; Cl <sup>-</sup> -2,7; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -2,1	-31,5	1 · 10 <sup>-5</sup> ; 1 · 10 <sup>-5</sup> -1 · 10 <sup>-3</sup>	pH = 7,0-7,5; 2 мин	[197, 198]
ГДТМА <sup>+</sup> Bг <sup>-</sup> ; ПВХ; <i>о</i> -НФОЭ; ванадилсалем	Br <sup>-</sup> -3,07; Cl <sup>-</sup> -3,12; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,31; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -3,14; SCN <sup>-</sup> -3,44; I <sup>-</sup> -3,73; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -3,73; CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -3,55; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -3,32	28,8±0,3	3 · 10 <sup>-6</sup> ; 5 · 10 <sup>-6</sup> -1 · 10 <sup>-1</sup>	pH = 8,2; 2 мес.; менее 20 с	[65]
ГДТМА <sup>+</sup> Bг <sup>-</sup> ; ПВХ; <i>о</i> -НФОЭ; ванадилсалем	Br <sup>-</sup> -3,6; Cl <sup>-</sup> -3,7; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,9; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -4; SCN <sup>-</sup> -4,4; I <sup>-</sup> -4,7; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -4,75; CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -4,6; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -4,02	30,1±0,6	5 · 10 <sup>-7</sup> ; 1 · 10 <sup>-6</sup> -1 · 10 <sup>-1</sup>	pH = 8,2; 14 недель; менее 20 с	[58]

Окончание табл. 2.3

Состав мембран	$\lg K^{\text{пол}}(\text{HPO}_4^{2-}, j)$	Наклон, мВ/декада	НПО; линейный диапазон, М	Диапазон pH; время жизни и отклика	Источ- ник
ПВХ; бензилацетат; ГДТМА <sup>+</sup> Вг <sup>-</sup> ; молибден(VI)-ацетилацетон	Вг <sup>-</sup> -3,3; Cl <sup>-</sup> -3,5; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -3,7; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -3,9; SCN <sup>-</sup> -4,7; I <sup>-</sup> -4,6; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -4,6; CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -4,5; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -4,5; C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,3; S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -4,5; HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -4,6; HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -4,5	29,5±0,5	$6 \cdot 10^{-8}$ ; $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-1}$	pH = 8,2; 10 недель; 6 с	[67]
ПВХ; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; <i>o</i> -НФОЭ; макроциклический бис-дитиоок- самид	Вг <sup>-</sup> -2,6; Cl <sup>-</sup> -2,4; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -1,8; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -2,3; SCN <sup>-</sup> -2,1; I <sup>-</sup> -2,4; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -2,3; HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -2,2	29,6	$1,7 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	pH = 8,0; 2 мес.; 8 с	[83]
Поли- <i>N,N'</i> -бис[4-(5,2':5',2''-тер- тиофен-3'-ил)салицилен]- 1,2-этандиамин-уранил; ПВХ	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -1,2; Cl <sup>-</sup> -3; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -3,65; F <sup>-</sup> -3; I <sup>-</sup> -2,2	30,4	$1 \cdot 10^{-5}$ ; $3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	pH = 8,2; менее 10 с	[59]
ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ; ПВХ; БЭГС; 5,10,15-трис-(4-трет-бутилфе- нил)коррол-Cu(II)	не мешают ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-37,5	—	pH = 9	[68]

Кроме того, электрохимические методы допускают миниатюризацию устройств, что очень важно для реализации полевых измерений. Обзор современных электрохимических методов определения фосфатов (потенциометрия, вольтометрия, амперометрия, биоэлектроаналитический анализ, электрохемилюминесцентный анализ и др.) представлен в работе [187]. Кроме потенциометрических сенсоров очень широко используются биосенсоры (энзимные сенсоры) для определения фосфатов [180–191].

Фосфаты относятся к гидрофильным анионам, а электроды, обратимые к ним, имеют, как правило, еще более низкие аналитические характеристики по сравнению с  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ. В ряду Гофмейстера фосфаты стоят после сульфат-ионов, следовательно, имеют очень низкое сродство к гидрофобной фазе мембран ИСЭ. Тем не менее в настоящее время ведутся активные работы в области разработки фосфат-СЭ (как гидро-, так и дигидрофосфат-СЭ). В табл. 2.3 представлен обзор известных  $\text{HPO}_4^{2-}$ -селективных электродов.

К основным недостаткам ИСЭ, представленным в табл. 2.3, можно отнести высокий НПО на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  [59; 193; 195; 197; 198]; низкую селективность к гидрофосфат-ионам в присутствии таких распространенных мешающих ионов, как хлорид-, бромид-, нитрат-ионы [77; 195]; диапазон pH функционирования практически всех  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ

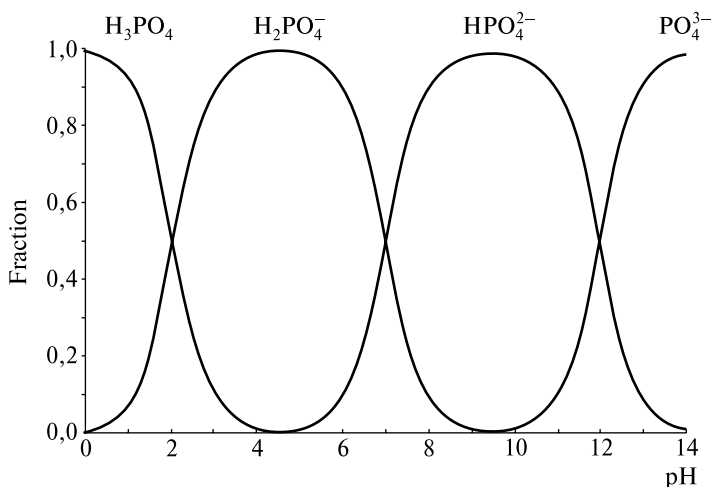


Рис. 2.3. Зависимость мольной доли фосфат-ионов от pH раствора

составляет от 4,5 до 9,2 единиц, при этом большинство потенциометрических измерений проводится при  $pH = 7-8$ . При таком  $pH$  мольная доля гидрофосфат-ионов невелика (рис. 2.3), в связи с чем возможен отклик электродов не только на  $HPO_4^{2-}$ , но и на ионы  $H_2PO_4^-$ . Кроме того, как и в случае сульфат-селективных электродов, многие ионофотоды, используемые в разработке  $HPO_4^{2-}$ -селективные электроды, также коммерчески недоступны.

Кроме ИСЭ, приведенных в табл. 2.3, в работах [24; 25; 29–31; 35; 189] приведен широкий обзор пленочных дигидро- и гидрофосфат-селективных электродов, а также микроэлектродов [199], портативных микрофлюидных и микроаналитических фосфатных сенсоров для медицинской диагностики [200], флуоресцентных фосфатных хемосенсоров на основе имидазолия [201].

## 2.4. СЕЛЕНИТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Соединения селена применяются в электронной, стекольной промышленности, в сельском хозяйстве. Кроме того, селен является необходимым микроэлементом для растений, животных и человека. Обладающий антиоксидантным и иммуномодулирующим действием, он входит в состав препаратов гепато- и кардиозащитного действия. Суточное потребление селена должно составлять не менее 0,06 мг [202; 203].

В природе селен встречается в основном в виде селенидов, элементарного селена, селенитов и селенатов. Элементарный селен и большинство селенидов имеют невысокую токсичность из-за их низкой биодоступности, тогда как селениты и селенаты токсичны и по действию аналогичны мышьяку [204; 205].

Его предельно допустимая концентрация (ПДК, общий селен) составляет (мг/л): для воды централизованного водоснабжения — 0,1 [206]; питьевых вод, расфасованных в емкости, — 0,01 [207]; минеральных лечебно-столовых и лечебных вод — 0,05 [208]. Концентрация селена в природных и питьевых водах, как правило, находится в пределах  $10^{-5}-10^{-3}$  мг/л [209; 210].

Концентрация и форма нахождения селена в водах различного геохимического происхождения зависит от степени их минерализации, величины окислительно-восстановительного потенциала,  $pH$ , содержания железа, близости нефтяных месторождений и др.

Основным источником селена в промышленности может служить прежде всего выплавка и очистка меди, свинца, цинка, урана, а так-

же восстановление и очистка самого селена и сжигание ископаемых топлив. Водотоки могут загрязняться также непосредственно за счет шахтных и промышленных стоков, содержащих селен. Сточные воды рудников и ряда предприятий цветной металлургии могут содержать селен в концентрациях 14–56 мкг/л. Селен может попадать в воду и со станций очистки сточных вод [211].

Для определения селена в пищевых, природных, биологических объектах используются следующие методы: атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой и генерацией водорода, газожидкостная и ионная хроматография, инверсионная или дифференциальная пульсирующая катодная вольтамперометрия, кинетический, флуоресцентный, фотометрический и экстракционно-редокс-фотометрический анализ, хромато-масс-спектроскопия, сорбционное концентрирование, кинетическое потенциометрическое определение, высокоэффективная жидкостная хроматография в комбинации с масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой и др. [212–222]. Указанные методы хотя и имеют чувствительность на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  мг/л, однако прямое определение ими селена в сложных по составу объектах часто оказывается малоэффективным. Относительная погрешность анализа при фоновом содержании искомого аналита составляет около 50 %.

Несмотря на универсальность и достаточно низкие пределы обнаружения ( $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ ) мг/л, недостатком флуорометрического анализа является мешающее влияние некоторых окислителей и восстановителей, образующих с реагентом (2,3-диаминонафталином) флуоресцирующие продукты. Инверсионно-вольтамперометрический анализ вод предусматривает двухстадийную пробоподготовку с использованием реакций фотохимического окисления и последующего восстановления ионных форм селена. Кроме того, для реализации указанных методов необходимы сложная пробоподготовка и дорогостоящее оборудование, использование специфических реагентов, восстановление селена(VI) до селена(IV) и др.

В этом плане перспективно выглядит ионометрия, объективным достоинством которой является простота и быстрота пробоподготовки, широкий диапазон определяемых концентраций, низкая стоимость оборудования, отсутствие необходимости в дорогостоящих дополнительных реагентах, селективность и др. Известны немногочисленные разработки  $\text{SeO}_3^{2-}$ -СЭ в пленочном, твердоконтактном или жидкостном исполнении, их обзор представлен в табл. 2.4.



Краткая характеристика селенит-селективных электродов

Состав мембран*	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, I)$	Наклон, мВ/декада	НПО; линейный диапазон, М	Диапазон рН; время жизни и отклика	Источ- ник
4,6-дибромопиаселенит; ПВХ; ДБФ	$\text{Cl}^- - 5,25; \text{SO}_4^{2-} - 5,3;$ $\text{ClO}_4^- - 4,96; \text{I}^- - 5;$ $\text{NO}_3^- - 5,25; \text{HPO}_4^{2-} - 5,3;$ $\text{MoO}_4^{2-} - 5,4$	-23,6	$1 \cdot 10^{-6};$ $3,2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	рН = 6–11	[93]
Ag <sub>2</sub> Se и Cu <sub>2</sub> S (твердоконтактный электрод)	$\text{Cl}^- - 0,8; \text{SO}_4^{2-} - 3,1;$ $\text{I}^- - 0,4; \text{Br}^- - 0,4;$ $\text{SO}_3^{2-} - 1,5; \text{S}^{2-} - 1,5$	28	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	15 – 60 с; 6 мес.	[223]
1,2-фенилендиаминселен (пиаселенит); силикон; ДБФ	$\text{SO}_4^{2-} - 4,6; \text{SO}_3^{2-} - 3,6;$ $\text{S}^{2-} - 3,5; \text{HPO}_4^{2-} - 1,8;$ $\text{I}^- - 1,2; \text{Cl}^- - 0,8; \text{Br}^- - 0,8$	21	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	рН = 3–9; 2 мес.; 3–7 мин	[224]
Диалкилдиметиламмония хлорид; силикон; ДБФ	$\text{SO}_4^{2-} - 4,1; \text{SO}_3^{2-} - 2,5;$ $\text{S}^{2-} - 3,6; \text{HPO}_4^{2-} - 2,5;$ $\text{I}^- - 2,7; \text{Cl}^- - 2,1;$ $\text{Br}^- - 2,3$	19	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	рН = 6–9; 3 мес.; 270 – 320 с	[225]
3,3-диаминобензидин в тексане – жидкостный электрод	–	–	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	рН = 2,5; 1 день	[226]
5,10,15,20-тетракис-(4-метоксифе- нил)-21Н,23Н-порфирин-Со(II)	мешают SCN <sup>–</sup>	-26,0	$4,7 \cdot 10^{-5}$	рН = 11; 15 с	[50]
Смесь HgSeO <sub>3</sub> и Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (твердоконтактный электрод)	$\text{Br}^- - 0,4; \text{Cl}^- - 0,2;$ $\text{SO}_4^{2-} - 2,3; \text{SCN}^- - 0,3;$ $\text{NO}_3^- - 0,04; \text{SO}_3^{2-} - 2,4;$ $\text{HPO}_4^{2-} - 2,7; \text{MoO}_4^{2-} - 2,7$	29,5	$6 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	рН = 3–10; 8 дней	[227]

\* Расшифровка состава мембран приводится в списке условных сокращений.

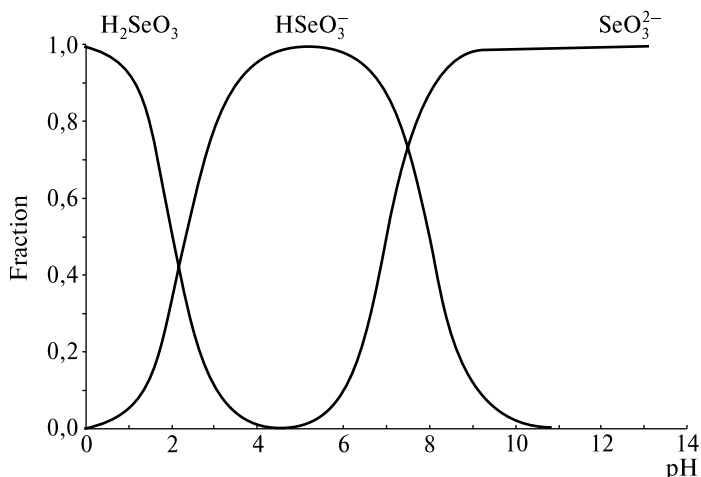


Рис. 2.4. Зависимость мольной доли селенит-ионов от pH раствора

$\text{SeO}_3^{2-}$ -СЭ [50; 93; 223–227] имеют следующие недостатки: высокий предел обнаружения (на уровне  $10^{-5}$  М [50; 223; 224; 226; 227]), большое время отклика [29; 203; 204], малое время жизни [226; 227]; не соответствующий нернстовскому наклон электродной функции [93; 224; 225]; pH диапазон для некоторых ИСЭ начинается от 3–6 единиц, что вызывает некоторые сомнения, так как при таком pH селенит-ионы существуют преимущественно в виде гидроселенит-ионов (рис. 2.4), в связи с чем наклон функции не может соответствовать двухзарядному иону. Начиная от 3–6 единиц pH также не могут существовать в растворе такие мешающие ионы, как  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  и другие, по отношению к которым авторы работ [28–34] определяют коэффициенты селективности. Кроме того, электроды [223; 224; 227] имеют низкую селективность в присутствии самых распространенных мешающих ионов, например: нитратов ( $K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-) = 1,1$ ), хлоридов ( $K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, \text{Cl}^-) \approx 10^{-1}$ ), бромидов ( $K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, \text{Br}^-) \approx 10^{-1}$ ).

## 2.5. СУЛЬФИТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Сульфиты широко применяются в кожевенной, бумажной, химической, фармацевтической, легкой, пищевой промышленности в качестве дезинфектанта, консерванта (Е220–228) и стерилизующей добавки при производстве вин, пива, сухофруктов, соков, джемов и др. Сульфит

натрия иногда используют в котельных для уменьшения содержания растворенного кислорода в целях предотвращения коррозии [228–252].

Для определения сульфитов применяют титриметрические, флуориметрические, гравиметрические, спектрофотометрические методы, атомно-абсорбционный анализ, капиллярный электрофорез, амперометрию, кулонометрию, полярографию, ионную и жидкостную хроматографию, проточно-инжекционный анализ, биохимические методы, электрокаталитический анализ и др. [154; 228–252]. Широкое распространение получили различные тест-наборы (тест-системы, тест-полоски) для определения сульфитов, которые предполагают проведение ферментативного определения сульфитов с помощью спектрофотометрии или иодометрии.

Аналитический контроль сульфитов важен, так как сульфиты могут оказывать астматическое, мутагенное и канцерогенное действие на организм человека [253; 254]; сброс сульфитсодержащих сточных вод в водоемы приводит к уменьшению кислорода и, как следствие, к губительному действию на живые организмы [255].

Среди титриметрических методов анализа наиболее часто используется иодометрическое титрование, однако в настоящее время его можно отнести к достаточно рутинному анализу, не подходящему к реализации в условиях крупных производственных лабораторий.

Несмотря на высокую чувствительность флуориметрического метода, у него есть ряд недостатков. На аналитический сигнал оказывают сильное влияние растворители, просачивающийся в прибор свет, побочное рассеяние света от мутных растворов, рэлеевское и/или комбинационное рассеяние, а на измерения интенсивностей флуоресценции — поляризация и анизотропия испускаемого света, поэтому для получения надежных спектральных данных надо контролировать и поддерживать на постоянном уровне условия эксперимента.

Спектрофотометрические методы требуют специфических реагентов, относительно дорогостоящего оборудования и обладают низкой селективностью.

Ионометрия в этом плане имеет следующие преимущества: экспрессность и простота анализа, доступность и низкая стоимость оборудования, широкий линейный диапазон концентраций, селективность анализа. Тем не менее разработки сульфит-селективных электродов весьма малочисленны. Обзор сульфит-селективных электродов представлен в табл. 2.5.

В работе [96] описан пленочный  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ на основе производных бензодипиролла (ЧАС — тридодecilметиламмония хлорид, пластифици-

Таблица 2.5

Краткая характеристика сульфит-селективных электродов

Состав мембран*	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_3^{2-}, I)$	Наклон, мВ/ декада	НПО; линейный диапазон, М	Диапазон рН; время жизни и отклика	Источ- ник
Гуанидин; ПВХ; <i>о</i> -НФОЭ	$\text{ClO}_4^- - 2,15; \text{Sal}^- - 2,3;$ $\text{SO}_4^{2-}, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-},$ $\text{SCN}^-, \text{PO}_4^{3-}$ менее $-3$	$-29,6$	$(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5};$ $5 \cdot 10^{-5} - 0,5$	$\text{pH} = 8;$ 16 дней	[71]
Модифицированный тексадецил- пиридином цеолит; ПВХ; ДОФ	$\text{Br}^- - 3,6; \text{Cl}^- - 0,08;$ $\text{I}^- - 0,12; \text{SO}_4^{2-} - 2,39;$ $\text{SCN}^- - 0,49; \text{NO}_3^- - 0,085;$ $\text{ClO}_4^- - 0,75; \text{PO}_4^{3-} - 0,89$	$-29,5 \pm 0,8$	$5 \cdot 10^{-7};$ $8 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-1}$	$\text{pH} = 6;$ 2 мес.; 5 с	[256]
<i>бис</i> (диэтилдитиокарбамато) ртуть(II); ПВХ; ДБФ	$\text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-,$ $\text{SO}_4^{2-}$ менее $-4; \text{Br}^-;$ $\text{SCN}^- 0; \text{S}_2\text{O}_3^{2-} 0,5; \text{I}^- 7$	50	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	$\text{pH} = 6;$ 2–3 дня; 2–4 мин	[41]
ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>−</sup> ; ПВХ; <i>о</i> -НФОЭ; <i>бис</i> (диэтилдитиокарбамато)- ртуть(II) или <i>бис</i> (диизопропил- дитиокарбамат)-ртуть(II)	—	—	—	—	[40]
ПВХ; <i>о</i> -НФОЭ; калия тетракис- ( <i>n</i> -хлорофенил)борат; 4-метилпи- перидиндитиокарбамат-ртуть(II)	—	$-70 \pm 5$	$0,1 - 5 \cdot 10^{-6}$	$\text{pH} = 3 - 10;$ 3 недели; 10–15 с	[257]
<i>Бис</i> -мочевинокаликс[4]дикунон; ПВХ; ТДДМА <sup>+</sup> Cl <sup>−</sup> ; БЭГС	$\text{HSO}_4^- - 3,2; \text{Br}^- - 2,15;$ $\text{Cl}^- - 3,20; \text{NO}_3^- - 1,15;$ $\text{I}^- 0,1; \text{SCN}^- 0,56;$ $\text{ClO}_4^- 1,45$	$-51,5$	$2,2 \cdot 10^{-6};$ $6 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	$\text{pH} = 6 - 7;$ 10 дней	[258]

\* Расшифровка состава мембран приводится в списке условных сокращений.

катор — *o*-НФДЭ), имеющий НПО на уровне  $6,5 \cdot 10^{-6}$  М. Значения коэффициентов селективности определены относительно хлорид-иона и представлены на рис. 2.2.

Приведенные в табл. 2.5 ИСЭ имеют ряд недостатков: малое время жизни (2–16 дней); коммерчески недоступные ртутьсодержащие ионофоры; сильное влияние на наклон электродной функции концентрации ЭАВ и пластификатора; высокие НПО; низкая липофильность ионофора — гуанидина; низкая селективность.

## 2.6. МОЛИБДАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Молибден и его соединения находят применение в металлургии, медицине, электронике, в лакокрасочной и стекольной промышленности, ракетостроении, космических и авиационных технологиях, в производстве катализаторов, твердых смазочных материалов и др. В связи с этим возрастает их содержание как в природных, так и в сточных водах. Так, техногенное влияние (добыча, выплавка и обработка металлов, рафинирование нефти, сжигание ископаемого топлива) может быть причиной повышения содержания молибдена в почвах.

Молибден входит в состав некоторых металлоферментов, которые принимают участие в важнейших процессах метаболизма в организме человека. В небольших количествах (до 5 мкг) этот микроэлемент положительно воздействует на образование гемоглобина крови. Данный микроэлемент стимулирует дезинтоксикационные свойства человеческого организма, способствует повышению эффективности работы антиоксидантов и стимулирует синтез аминокислот.

Стоит отметить, что соединения молибдена — это токсичные вещества. При накоплении молибдена в организме могут возникнуть мочекаменная болезнь, анемия, лейкопения, снижение массы тела и раздражение слизистых оболочек.

Чаще всего для лабораторного контроля молибдена(VI) используют фотометрический, атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный методы, масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, поэтому использование ионометрического определения молибдена представляется перспективным из-за, во-первых, высокой стоимости оборудования и расходных материалов, сложной пробоподготовки для спектральных методов, во-вторых, как указывалось ранее, точности, селективности и широкого диапазона определяемых концентраций с помощью ИСЭ. Кроме них известны гравиметрические, титримет-

Таблица 2.6

Краткая характеристика молибдат-селективных электродов

Состав мембран*	$\lg K^{Pot}(\text{MoO}_4^{2-}, j)$	Наклон, мВ/декада	НПО; линейный диапазон, М	Диапазон рН; время жизни и отклика	Источ- ник
ТГДДА <sup>+</sup> Г <sup>-</sup> ; ПВХ; ДОФ; Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub> (отклик на ион НМ <sub>2</sub> О <sub>2</sub> (О <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -4,03; WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -3,3; Br <sup>-</sup> -2,85; Cl <sup>-</sup> -3; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -3,15; I <sup>-</sup> 0,04	55,6	$2,0 \cdot 10^{-6} - 5,0 \cdot 10^{-3}$	pH = 5–7; 2 мес.; 2–3 мин	[280]
Молибден(VI)-N-бензоил-N- фенилоксамин; нитробензол (жидкостной электрод)	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -3,8; VO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -1,8	—	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$	pH = 4–11	[281]
5, 10, 15, 20-тетраакис(4-меток- сифенил)порфирилат кобаль- та (II); ДБФ; ПВХ	Br <sup>-</sup> -1,25; Cl <sup>-</sup> -0,74; I <sup>-</sup> -1,41; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -2; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -1,72; SCN <sup>-</sup> -0,68; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -1,82; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -1,89	$32,0 \pm 1,0$	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$	pH = 5,4–10,5; 4 мес.; 18 с	[49]
Фосфат церия(IV); ПВХ; ДОФ (твердоконтактный электрод)	VO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -1; Cl <sup>-</sup> -0,8; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -0,8; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -0,7; SCN <sup>-</sup> -0,7; WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -0,3	30,8	$1,98 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$	—	[282]
5, 10, 15, 20-тетрафенилпорфи- рилаткобальт (III); ДБФ; ПВХ	Br <sup>-</sup> -1,1; Cl <sup>-</sup> -0,7; I <sup>-</sup> -1,2; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -2; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -1,9; SCN <sup>-</sup> -0,7; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -2; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -2; VO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -1,2	30,1	$7,6 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-1}$	pH = 4,9–11,3; 15 с	[48]

\* Расшифровка состава мембран приводится в списке условных сокращений.

Состав мембран*	$\lg K^{p\alpha}(\text{MoO}_4^{2-}, j)$	Наклон, мВ/декада	НПО; линейный диапазон, М	Диапазон рН; время жизни и отклика	Ис- точ- ник
ПВХ; ДБФ; ТБА <sup>+</sup> Вг <sup>-</sup> ; модифи- цированный 18-краун-6	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} -0,67$ ; $\text{I}^- -1,13$ ; $\text{SCN}^- -1,20$ ; $\text{NO}_3^- -1,43$ ; $\text{NO}_2^- -1,63$ ; $\text{VO}_3^- -1,09$ ; $\text{SO}_3^{2-} -1,13$ ; $\text{SO}_4^{2-} -1,14$ ; $\text{Br}^- -2,24$ ; $\text{Cl}^- -2,37$	31,2	$2,5 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$	$\text{pH} = 5,8 - 10,9$ ; 45 дней; 30 с	[51]
ти-оксо-бис[5,10,15,20-тетра- ( <i>n</i> -метилфенил)порфирилато- марганец(III)]; <i>o</i> -НФООЭ; ПВХ	$\text{Br}^- -2,7$ ; $\text{Cl}^- -2,2$ ; $\text{I}^- -2,5$ ; $\text{NO}_3^- -2,2$ ; $\text{NO}_2^- -3$ ; $\text{ClO}_4^- -2,03$ ; $\text{SCN}^- -2,5$ ; $\text{SO}_4^{2-} -3$ ; $\text{PO}_4^{3-} -3$ ; $\text{VO}_3^- -2,5$	30,5	$2,1 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-1}$	$\text{pH} = 5,0 - 12,5$ ; 45 дней; 15 с	[47]
Молибдат циркония; полисти- рол (твердоконтактный элек- трол)	$\text{Br}^- -1$ ; $\text{Cl}^- -0,05$ ; $\text{I}^- -1$ ; $\text{NO}_3^- -0,1$ ; $\text{SCN}^- -0,04$ ; $\text{SO}_4^{2-} -1,55$ ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} -1,7$ ; $\text{WO}_4^{2-} -1,7$ ; $\text{PO}_4^{3-} -1,8$	24,5	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$	$\text{pH} = 6,5 - 9,0$ ; 6 мес.; 30–40 с	[283]
Оксид циркония; полистирол (твердоконтактный электрод)	$\text{Cl}^- -1,2$ ; $\text{NO}_3^- -1,1$ ; $\text{SCN}^- -1,3$ ; $\text{WO}_4^{2-} -0,6$ ; $\text{PO}_4^{3-} -1,7$	30,0	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$	$\text{pH} = 6 - 11$ ; 6 мес.	[284]

трические методики определения молибдена(VI), вольтамперометрия, проточно-инжекционный анализ [259–279].

Разработки как пленочных, так и твердоконтактных молибдат-селективных электродов весьма малочисленны. Обзор всех известных  $\text{MoO}_4^{2-}$ -СЭ представлен в табл. 2.6.

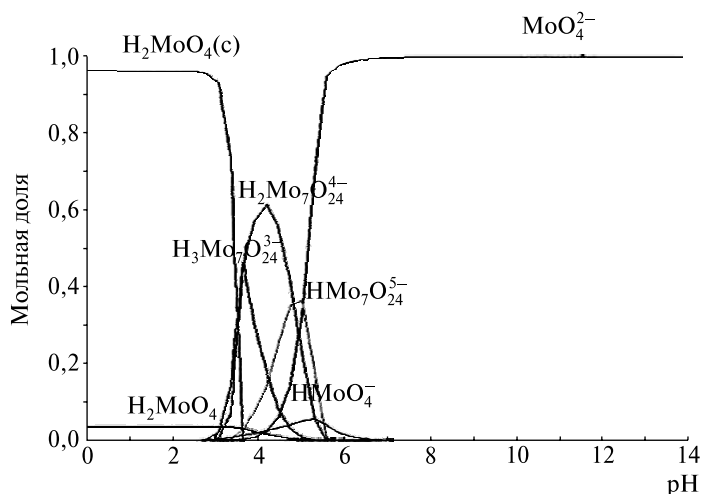


Рис. 2.5. Зависимость мольной доли молибдатсодержащих частиц от pH раствора

К основным недостаткам приведенных в табл. 2.6  $\text{MoO}_4^{2-}$ -СЭ можно отнести: во-первых, невысокую селективность в присутствии хлорид-, нитрат-ионов [48; 49; 282–284]; во-вторых, в целом высокие НПО; в-третьих, рабочие диапазоны pH для  $\text{MoO}_4^{2-}$ -СЭ вызывают некоторые сомнения (4,9–11,3; 5,4–10,5), так как в кислых средах активно протекает гидролиз молибдат-ионов с образованием полиионов (рис. 2.5); в-четвертых, в большинстве случаев используемые для изготовления ИСЭ электродактивные вещества в настоящее время отсутствуют в каталогах и коммерчески недоступны.

## 2.7. ВОЛЬФРАМАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

К основным областям применения вольфрама относятся производство стали, сплавов специального назначения, включая медицинское назначение, электродов для аргоно-дуговой сварки, нагревательных элементов для вакуумных высокотемпературных печей, самолетостро-



ение и т. д. — те области, где необходимы жаропрочность, твердость, износостойчивость конструкционного материала.

Вольфрам не играет биологической роли в организме человека. Известно, что вольфрам является антагонистом молибдена, дезактивируя при этом молибденсодержащие ферменты.

Трудности отделения и определения вольфрама возникают при взаимном присутствии его с молибденом из-за близости свойств. Однако различие в распределении валентных электронов, явление лантанидного сжатия, испытываемое электронной оболочкой вольфрама, все же приводят к различию некоторых химических свойств этих элементов. Например, склонность водных растворов вольфрама(VI) к полимеризации, к гидролизу в присутствии минеральных кислот сильнее, чем у молибдена(VI) [285].

Титриметрические методы определения вольфрама имеют ограниченное применение ввиду их недостаточной чувствительности и относительной длительности.

Самый распространенный фотометрический метод определения вольфрама — роданидный [285]. Кроме него фотометрически вольфрам(VI) определяют с толуол-3,4-дитиолом [286], с *o,o'*-диоксизосоединениями [287], в виде вольфрамомолибденовой или фосфорновольфрамованадиевой гетерополиоксидов [288], с 6-хлор-3-гидрокси-2-фенил-4-оксо-4Н-1-бензопираном [289], с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и гидрофобными аминами (анилин, *N*-метиланилин и *N,N*-диметиланилин) [290].

Спектрофотометрия используется при определении вольфрама в руде, сплавах, металлах, при анализе сталей, чугуна, производственной пыли.

Практически нет кинетических методов определения вольфрама, хотя использование реакции окисления йодистоводородной кислоты перекисью водорода, катализируемой вольфрамом(VI), показало высокую чувствительность —  $2 \cdot 10^{-9}$  г/л [291].

Авторами работы [292] было обнаружено, что тиоцианат оказывает сильное активирующее влияние на катализируемую вольфрамом(VI) реакцию малахитового зеленого с Ti(III). Для определения вольфрама на основе этого эффекта был разработан высокочувствительный, селективный и простой кинетический метод. Предел обнаружения составил 0,15 нг/мл. Предложенный метод был успешно применен для определения вольфрама в водах горячих источников.

Гравиметрический анализ в настоящее время используется редко ввиду трудоемкости, длительности и низкой селективности, хотя и из-

вестно множество его методик, основанных главным образом на осаждении вольфрама(VI) органическими реагентами: никотином, танинами, 8-оксихинолином, метиленовым голубым и др. [293; 294].

В настоящее время в практике металлургических, горно-обогаительных комбинатов и др. используются атомно-абсорбционный метод, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, реже рентгенофлуоресцентный и рентгеноспектральный методы [272; 294–296].

Использование электрохимических методов в аналитической химии вольфрама нехарактерно, в частности описаны единичные твердоконтактные вольфрамат-селективные электроды.

В работе [297] описан  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ на основе комбинаций нерастворимых солей свинца в матрице из ПВХ. Электрод на основе 75 %  $\text{PbMoO}_4$  и 25 %  $\text{PbWO}_4$  имел линейный диапазон от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  М, оптимальный рабочий диапазон  $\text{pH} = 5-6$ . Электрод с добавкой  $\text{PbReO}_4$  имел линейный диапазон от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  М  $\text{WO}_4^{2-}$ , оптимальный диапазон  $\text{pH} = 5-6,5$ . Разработанные ИСЭ также обратимы к  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ , т. е. мешающими являются те анионы, которые способны образовывать осадки с  $\text{Pb}^{2+}$  (в том числе  $\text{OH}^-$ ).

Трехкомпонентный вольфрамат-селективный электрод состава  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{PbWO}_4$  (57,71 : 16,64 : 31,65 % масс.) исследован в работе [298]. Данный электрод показал хорошие аналитические характеристики: время отклика, воспроизводимость потенциала. Измерения проводились в диапазоне концентраций  $10^{-1}-10^{-4}$  М  $\text{WO}_4^{2-}$  в аммиачном буфере при  $\text{pH} = 8$ .

В работе [299] описан  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ на основе гексавольфрамоникелата(II) никеля(II)  $\text{Ni}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  как в пленочном (электрод типа А, пластификатор — ДОФ), так и твердоконтактном исполнении (электрод типа Б). Электрод типа А имеет следующие аналитические характеристики: наклон  $-26,8 \pm 1,6$  мВ/декада, линейный диапазон  $1 \cdot 10^{-5}-1 \cdot 10^{-1}$  М, рабочий диапазон  $\text{pH} = 6-9$ , время отклика 1–5 мин, время жизни 1,5–2 мес.;  $K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, \text{Cl}^-) = 3 \cdot 10^{-4}$ ,  $K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-) = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, \text{SO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-) = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, \text{F}^-) = 3 \cdot 10^{-4}$ .

Электрод типа Б имеет следующие аналитические характеристики: наклон  $-26,2 \pm 1,2$  мВ/декада, линейный диапазон  $1 \cdot 10^{-4}-1 \cdot 10^{-1}$  М, рабочий диапазон  $\text{pH} = 6-9$ , время отклика 1–5 мин, время жизни 1,5–2 мес.;  $K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, \text{Cl}^-) = 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-) = 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}) = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, \text{SO}_4^{2-}) = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-) = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, \text{F}^-) = 3 \cdot 10^{-4}$  [299].

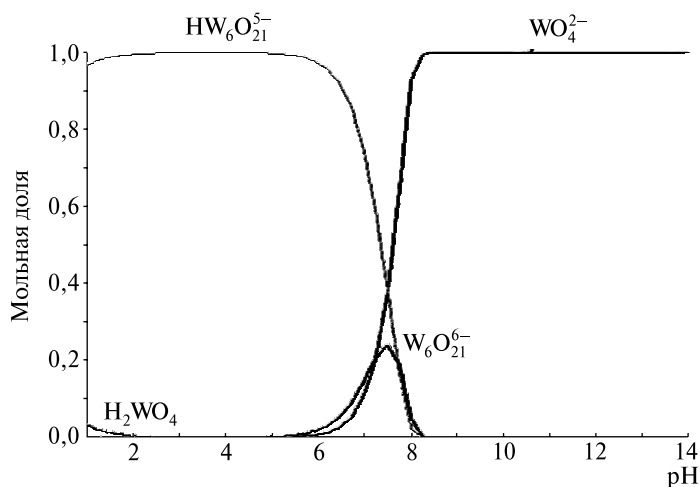


Рис. 2.6. Зависимость мольной доли вольфраматсодержащих частиц от pH

Учитывая весьма ограниченное число разработок  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ, хотелось бы отметить только один недостаток, связанный с рабочим диапазоном pH. Электроды [297–299] функционируют, начиная от 5–6 единиц pH. Однако при таком pH в растворе в основном существуют не мономерные формы вольфрат-иона, а многозарядные полиионы (рис. 2.6).

## 2.8. СУЛЬФИД-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Известно, что многие *d*-металлы входят в состав полиметаллических руд именно в виде сульфидов. В водах озер, рек, морей сульфиды практически не встречаются из-за их сильных восстановительных свойств, за исключением вод вблизи нефтяных месторождений, действующих вулканов, гейзеров, источников минеральных вод и др.

Синтетические сульфиды находят применение в полупроводниковой промышленности, медицине, химической и кожевенной промышленности, в производстве красок, люминофоров, в сельском хозяйстве, аналитической химии и др.

Сульфиды оказывают на человека токсическое действие и вызывают раздражение кожи. Сероводород ядовит для живых организмов. Токсичность сульфидов не настолько велика, чтобы вызвать острое отравление, но при длительном употреблении воды (ПДК в питьевой воде 0,003 мг/л), содержащей сульфид-ионы в концентрациях выше норма-

тивных, может развиваться хроническая интоксикация. Наличие в воде сульфидов (сероводорода) придает воде неприятный запах [300].

Для определения сульфидов используют йодометрический [301; 302], спектрофотометрический [303–310], хроматографический [311; 312] методы, капиллярный электрофорез [313], электрохимические методы [314–320], каталитический метод [321].

В работах [38; 39] описан сульфид-селективный электрод на основе комплекса кобальта(II) с порфирином или фталоцианином, нанесенными на поверхность углерода или стеклографита, использующийся для вольтамперометрического определения сульфид-ионов. Предел обнаружения  $S^{2-}$ -ионов составляет  $8,5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$  М, наклон электродной функции 40 мВ/декада (при pH = 13) или 70 мВ/декада (при pH = 7).

Высокое сродство сульфид-ионов к серебру обусловило разработку в основном серебряных электродов или электродов на основе наночастиц серебра, а также на основе  $Ag_2S$  или  $Ag_2O$  для определения как сульфид-ионов, так и сероводорода как ионометрическим методом, так и вольтамперометрически [322–326].

В работе [327] описан твердоконтактный сульфид-селективный электрод на основе антимолида кадмия  $CdSb$ , линейный диапазон которого от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  М.

В работе [328] описаны бромид- и сульфид-селективные электроды на основе  $Ag_2S-AgBr$ , линейный диапазон которого от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  М  $S^{2-}$ , наклон электродной функции 33 мВ/декада.

В работе [329] описан электрод, полученный электроосаждением пленки из поли(3-метилтиофена) и поли(добензо-18-краун-6) на металлический сплав. Аналитические характеристики электрода: линейный диапазон  $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-1}$  М; НПО =  $2,0 \cdot 10^{-9}$  М; рабочий диапазон pH = 4–10; время отклика менее 60 с; время жизни 3 дня;  $\lg K^{Pot}(S^{2-}, Cl^-) = -5,12$ ;  $\lg K^{Pot}(S^{2-}, F^-) = -5,78$ ;  $\lg K^{Pot}(S^{2-}, Br^-) = -4,61$ ;  $\lg K^{Pot}(S^{2-}, I^-) = -3,83$ ;  $\lg K^{Pot}(S^{2-}, HCO_3^-) = -3,55$ ;  $\lg K^{Pot}(S^{2-}, SO_4^{2-}) = -4,18$ ;  $\lg K^{Pot}(S^{2-}, SCN^-) = -4,21$ ;  $\lg K^{Pot}(S^{2-}, NO_3^-) = -3,84$ ;  $\lg K^{Pot}(S^{2-}, NO_2^-) = -3,55$ ;  $\lg K^{Pot}(S^{2-}, ClO_4^-) = -4,05$ ;  $\lg K^{Pot}(S^{2-}, S_2O_3^{2-}) = -3,31$ .

## 2.9. СЕЛЕНАТ-, ТИОСУЛЬФАТ-, ТЕТРАТИОНАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Хотелось бы отметить, что разработки селенат-селективных электродов отсутствуют. Как показано в подразделе 2.4, существует несколько селенит-селективных электродов, так как считается, что селен в природе встречается преимущественно в четырехвалентном состоянии.

Однако в работе [330] сообщается, что в лечебных и лечебно-столовых минеральных водах Кавказского региона содержание селена(IV) и селена(VI) достигает сопоставимых значений.

Для определения селена (преимущественно в форме селена(IV)) используются следующие методы: атомно-абсорбционная спектроскопия [331], газожидкостная и ионная хроматография [332], инверсионная вольт-амперометрия [333], кинетический [334], флуоресцентный [334], фотометрический [335] анализы, хромато-масс-спектроскопия [336] и др. Указанные методы хотя и имеют чувствительность на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  мг/л, однако прямое определение селена ими в сложных по составу объектах часто оказывается малоэффективным. Относительная погрешность анализа при фоновом содержании искомого аналита составляет около 50 %. Кроме того, для реализации указанных методов необходима сложная пробоподготовка и дорогостоящее оборудование, использование специфических реагентов, восстановление селена(VI) до селена(IV) и др.

Тиосульфаты находят применение в аналитической химии, применяются для определения кислорода в воде, ранее широко использовались в фотографическом деле, для извлечения золота (вместо цианида калия), в медицине (противоядие от цианидов, лечение кальцифилаксии, противогрибковое и противолишайное средства). Они образуются при очистке газов от  $\text{SO}_2$  с помощью аминов.

Для определения тиосульфатов используются следующие методы: окисление  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов раствором йода с последующим спектрофотометрическим определением избыточного йода в форме трийодид-иона. Методика апробировалась для определения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в воде горячих источников и озер [337]; спектрофотометрически в виде нитропруссидного комплекса (диапазон определяемых концентраций  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  М) [338]; ионная жидкостная высокоэффективная хроматография с последующим УФ- или кондуктометрическим детектированием [339]; метод высокоэффективной жидкостной хроматографии использовался также для определения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в человеческой моче [340]; амперометрическое титрование с помощью  $\text{HgCl}_2$  [341]; потенциометрия с использованием йодид-селективного электрода (линейный диапазон  $4 \cdot 10^{-7}$ – $8 \cdot 10^{-6}$  М) [342]; потенциометрия с использованием йодид-селективного электрода (в качестве титранта использовали раствор йодата натрия, линейный диапазон  $5,4 \cdot 10^{-4}$ – $5,4 \cdot 10^{-3}$  М) [343]; потенциометрически с использованием  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -селективного электрода (диапазон определяемых концентраций  $10^{-3}$ – $0,2$  М) [344]; потенциометрически с использованием  $\text{Ag}$ -селективного электрода в присутствии сульфит-ионов (титрант – раствор нитрат серебра, диапазон определяемых концентраций  $10^{-3}$ – $0,2$  М) [345].

В работе [96] описан пленочный  $S_2O_3^{2-}$ -СЭ на основе производных бензодипиролла (ЧАС – тридодецилметиламмония хлорид, пластификатор – *o*-НФДЭ), имеющий НПО на уровне  $7,5 \cdot 10^{-6}$  М. Значения коэффициентов селективности определены относительно хлорид-иона и представлены на рис. 2.2. Тем не менее в работе не приводится информация о синтезе используемых ионофоров, рабочем диапазоне pH, времени жизни, времени отклика, наклоне электродной функции для  $S_2O_3^{2-}$ -СЭ.

Тетратионат-ионы – это продукты окисления тиосульфат-ионов в методе йодометрического титрования, промежуточные продукты при окислении тиосульфат-ионов до сульфатов с помощью тиобактерий [346; 347]. Тетратионат-ионы определяют методом окислительно-восстановительного титрования с помощью гипохлорита натрия, ионов церия(IV), периодата натрия, раствора йода и других, спектрофотометрическим методом [348].

В литературе описан только один тетратионат-селективный электрод на основе ЧАС. Мембрана  $S_4O_6^{2-}$ -СЭ [349] содержала катион трифенилдодециламмония, диэтилгексилфталат в качестве пластификатора и ПВХ. Линейный диапазон функционирования такого ИСЭ находился от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  М, НПО составил 10 мг/л, рабочий диапазон pH = 4,5–10;  $\lg K^{\text{Pot}}(S_4O_6^{2-}, S_6^{2-}) = -2,36$ ,  $\lg K^{\text{Pot}}(S_4O_6^{2-}, S_3O_6^{2-}) = -0,85$ ,  $\lg K^{\text{Pot}}(S_4O_6^{2-}, SO_4^{2-}) = -5$ ,  $\lg K^{\text{Pot}}(S_4O_6^{2-}, S_2O_3^{2-}) = -5$ ,  $\lg K^{\text{Pot}}(S_4O_6^{2-}, SO_3^{2-}) = -5$ . Разработанный электрод применяли для определения тетратионат-ионов в растворе выщелачивания, который использовался для извлечения урана из руд.

Рассмотрено большое число ИСЭ, обратимых к карбонат-, сульфат-, гидрофосфат-, селенит-, молибдат-, вольфрамат-, селенат-, сульфит-, тетратионат-, тиосульфат-, сульфид-ионам. В целом разработанные электроды отличаются хорошими аналитическими характеристиками. Однако работы в основном носят точечный характер. Систематические исследования влияния природы анионообменника (ЧАС) на аналитические характеристики электродов отсутствуют. Основное внимание уделяется использованию новых ионофоров различной природы, но их появление носит стихийный характер, так как зачастую отсутствуют описание методик синтеза и теоретическая база для их успешного применения при изготовлении мембран ИСЭ, не приводится механизм их взаимодействия с анионами. Кроме того, приведенные данные по коэффициентам селективности зачастую не согласуются с рядом Гофмейстера. В то же время согласованность с рядом Гофмейстера должна соблюдаться даже в том случае, если ИСЭ проявляет селективность к потенциалопределяющим ионам в присутствии любого мешающего иона из этого ряда.

## Глава 3 ОБЗОР ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТЬЮ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ

**В**ысшие ЧАС широко используются как экстрагенты гидрофобных анионов для их экстракционно-фотометрического определения [350; 351], а также в качестве электродоактивных компонентов мембран анион-селективных ИСЭ, как содержащих, так и не содержащих нейтральный переносчик в своем составе [32; 352; 353]. До недавнего времени считалось, что строение катиона ЧАС незначительно влияет на селективность анионообменной экстракции, а также потенциометрическую селективность. Эта точка зрения была подтверждена многочисленными экспериментальными данными [354; 355] и теоретически обоснована отсутствием у катиона ЧАС каких-либо возможностей к специфическому взаимодействию с обменивающимися анионами. Поэтому величина константы обмена определяется 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 [356]

$$\kappa_{i(j)} = \exp \left( \frac{(\Delta G_r^0)_{i(j)} - (\Delta G_c^0)_{i(j)}}{RT} \right), \quad (3.1)$$

где  $\Delta G_r^0$ ,  $\Delta G_c^0$  — стандартные энергии Гиббса гидратации и сольватации соответствующих ионов;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура.

Исходя из этого, основным путем управления потенциометрической селективностью виделось варьирование сольватирующей спо-

способностью растворителя (пластификатора). Согласно [357] потенциометрическая селективность мембран с жидкими ионообменниками в первом приближении описывается уравнением

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \exp \left[ \frac{(\Delta G_{\text{r}}^0)_{i(j)} - (\Delta G_{\text{c}}^0)_{i(j)} (1 - K)}{RT} \right], \quad (3.2)$$

где  $K_{ij}^{\text{Pot}}$  — коэффициент потенциометрической селективности;  $\Delta G_i^0$ ,  $\Delta G_j^0$  — стандартные свободные энергии гидратации основного и постороннего ионов соответственно;  $K$  — отношение стандартных свободных энергий сольватации и гидратации (коэффициент пропорциональности в линейном соотношении свободных энергий, не зависящий, в первом приближении, от природы ионов и характеризующий сольватирующую способность растворителя);  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура, К.

Из уравнения (3.2) следует, что наилучшая селективность должна наблюдаться при использовании растворителей с низким значением  $K$ , 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.

Одной из отличительных особенностей высших ЧАС является их низкая экстракционная способность по отношению к гидрофильным двухзарядным анионам, что объясняется сильной гидратируемостью последних и стерическими препятствиями со стороны длинноцепочечных углеводородных радикалов ЧАС, затрудняющих сближение двух катионов ЧАС с двухзарядным анионом. Для ЧАС существует ряд анионов в порядке уменьшения их потенциометрической и ионообменной селективности, согласующийся с экстракционным рядом Гофмейстера:  $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{Ac}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{OH}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$  [357].

В мембранах ИСЭ, описанных в главе 2, применяется ограниченный круг ЧАС: тетраоктиламмония хлорид, тридодecilметиламмония хлорид, тетрадециламмония хлорид, трикаприлилметиламмония хлорид, тетрагексадециламмония бромид, гексадецилтриметиламмония бромид, гексадецилтриоктадециламмония бромид, тетрадодециламмония хлорид, триоктилдодециламмония бромид, метилтриоктиламмония хлорид, децилтриметиламмония бромид, тригептилдодециламмония иодид, триоктилметиламмония хлорид, цетилтриметиламмония бромид, тетрабутиламмония бромид. Кроме того, как отмечалось ра-



нее, не приводится данных о влиянии природы ЧАС на характеристики ИСЭ, так как большее внимание уделяется изучению влияния природы пластификатора и ионофора.

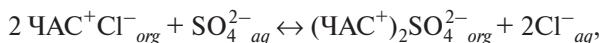
В работах [358; 359] было установлено, что стерическая доступность обменного центра оказывает большое влияние на обменную селективность к двухзарядным ионам в присутствии однозарядных. Было установлено, что замена одного из длинноцепочечных радикалов метилом в катионе высшего ЧАС приводит к возрастанию константы обмена  $\text{Cl}^-$  на  $\text{SO}_4^{2-}$  примерно в 25 раз. При замене двух длинноцепочечных радикалов метилами возрастание константы обмена происходит примерно в 100 раз.

Еще больший эффект (до 7 порядков) наблюдается при обмене гидрофобных однозарядных анионов на гидрофильные двухзарядные [360]. Показано [354], что аналогичным образом изменяются и коэффициенты селективности анионоселективных электродов на основе соответствующих ЧАС, что открывает возможности создания надежных электродов, обратимых к сульфат-, оксалат-, гидрофосфат- и другим ионам, что особенно важно, так как ЧАС — это ионообменники с крайне низкой экстракционной способностью по отношению к гидрофильным двухзарядным анионам.

Наиболее исследованными и часто используемыми являются катионы ЧАС, содержащие четыре длинноцепочечных алкильных заместителя у атома азота либо три длинноцепочечных алкильных и один метильный [355, 361–363]. Остановимся подробнее на результатах, достигнутых в области изучения стерической доступности обменного центра ЧАС и размера обменивающихся двухзарядных ионов.

### 3.1. ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТИ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОБМЕННУЮ СЕЛЕКТИВНОСТЬ

В работе [358] изучалась анионообменная экстракция сульфат-ионов с помощью ЧАС, протекающая по схеме



которая может быть описана термодинамической константой анионного обмена

$$K_{2\text{Cl}^-}^{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{[(\text{ЧАС})_2 \text{SO}_4]_{\text{org}} \cdot f'_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aq}}^2 \cdot f_{\text{Cl}^-}^2}{[\text{ЧАС}^+ \text{Cl}]_{\text{org}}^2 \cdot f_{\text{Cl}^-}^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{aq}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}}. \quad (3.3)$$

Однако значения  $f_i$  (коэффициентов активности) неизвестны, поэтому для описания обмена используются условные константы обмена, рассчитанные по уравнению

$$K'_{2\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}} = \frac{[(\text{ЧАС})_2\text{SO}_4]_{\text{org}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aq}}^2}{[\text{ЧАС}^+ \text{Cl}]_{\text{org}}^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{aq}}}. \quad (3.4)$$

Как видно из табл. 3.1, условная константа анионного обмена очень сильно зависит от концентрации сульфатной соли, что отличается от зависимостей, наблюдаемых при обмене однозарядных анионов, где отсутствует заметное влияние ионной силы на константы обмена. Зависимость  $K'_{2\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}$  от концентрации сульфатной соли не меняется при переходе от декана к смесям толуола с гептаном. Следовательно, снижение условной константы анионного обмена при увеличении концентрации сульфатной соли во всех случаях объясняется главным образом неидеальностью водной фазы, а именно уменьшением отношения  $f_{\text{Cl}^-}^{2-} / f_{\text{SO}_4^{2-}}^{2-}$ . Такой ход зависимости обусловлен комплексобразованием сульфат-ионов в водном растворе с катионами калия, натрия с образованием неэкстрагирующегося комплексного аниона  $\text{MSO}_4^-$  аналогично  $\text{HSO}_4^-$ . В результате этого наблюдается более резкое снижение коэффициента активности сульфат-иона с ростом концентрации, чем снижение квадрата коэффициента активности хлорид-иона. Однако в выражениях для концентрационных констант обмена не учитывается изменение концентрации сульфат-ионов за счет образования комплексов  $\text{MSO}_4^-$ , так как нет достоверных значений констант нестойкости комплексов  $\text{MSO}_4^-$ .

Таблица 3.1

**Влияние природы анионообменника, растворителя и концентрации сульфат-ионов в водной фазе на значения условных констант анионного обмена [358]**

Растворитель	Хлорид ТНОДА					
	$C(\text{SO}_4^{2-}), \text{M}$					
	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	1,0
Толуол + 50 об. % гептанол	—	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Толуол	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Толуол + 20 об. % декан	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$

Растворитель	Хлорид ТНОДА					
	$C(SO_4^{2-})$ , М					
	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	1,0
Толуол + 50 об. % декан	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$
Толуол + 80 об. % декан	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Растворитель	Хлорид МПДЭДА (дииодид метилпентадецилэтилендиаммония)					
Толуол + 50 об. % гептанол	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Толуол	$4,1 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Толуол + 20 об. % декан	1,5	1,3	$6,2 \cdot 10^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$
Толуол + 50 об. % декан	9,3	7,7	2,7	2,4	1,1	$5,7 \cdot 10^{-1}$
Растворитель	Хлорид ДНАЭ-β-ТНА (иодид динониламиноэтил-β-тринониламмония)					
Толуол + 50 об. % гептанол	—	$8,5 \cdot 10^{-3}$	—	$2,3 \cdot 10^{-3}$	—	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Толуол	—	$6,5 \cdot 10^{-2}$	—	$3,4 \cdot 10^{-2}$	—	$8,0 \cdot 10^{-3}$
Декан	—	$1,7 \cdot 10^{-1}$	—	$3,3 \cdot 10^{-2}$	—	$1,1 \cdot 10^{-2}$

В работе [364] также установлено, что для ЧАС, содержащих одну или несколько метильных групп, концентрационная константа обмена двухзарядных анионов на однозарядные сильно зависит от концентрации ионообменника в органической фазе (рис. 3.1).

Из рис. 3.1 видно, что константа обмена сильно увеличивается с уменьшением концентрации ЧАС и становится постоянной при достаточно низких концентрациях ионообменника. При этом значения концентраций ионообменника, при которых достигаются предельные значения констант обмена на двухзарядные анионы, уменьшаются с ростом числа метильных групп в молекуле ЧАС. Подобная зависимость может быть объяснена возрастанием степени самоассоциации ЧАС при увеличении числа метильных заместителей в четвертичном аммониевом катионе.

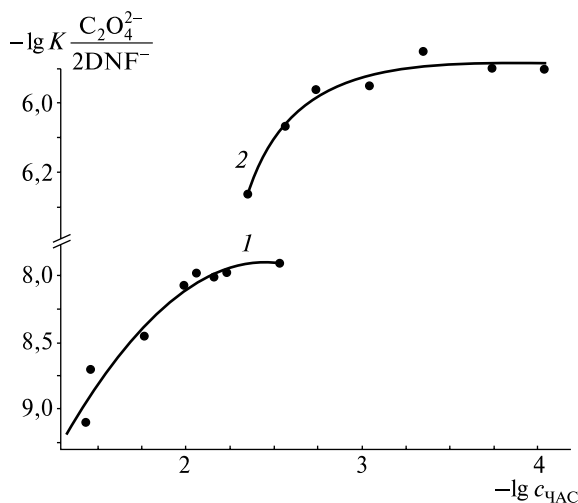
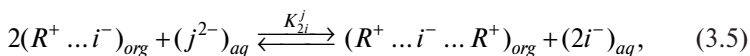


Рис. 3.1. Зависимость константы обмена динитрофенолят-иона на оксалат от концентрации ионообменника:  
1 – ДМО; 2 – ТМ

Эффект увеличения константы обмена зависит от природы двухзарядного аниона: для анионов с высокой локальной плотностью заряда (сульфат, оксалат) константы обмена увеличиваются примерно на 8 порядков при переходе от катиона тринилоктадециламмония к катиону 2,3,4-трис-додецилоксибензилтриметиламмония, тогда как для анионов с делокализованной электронной плотностью (декагидроборат-ион) увеличение константы обмена составляет только 2,7 порядка [364].

В работе [365] представлены данные, показывающие, что изменение стерической доступности обменного центра (а именно увеличение содержания метильных радикалов) может оказывать существенное влияние на величины констант ионного обмена. Основными факторами, определяющими характер этого влияния, являются величина заряда и размеры обменивающихся ионов. Объяснением служит следующая теоретическая модель. 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.

В случае обмена однозарядных ионов на двухзарядные



$$K_{2i}^j = \frac{k_j}{k_i^2} \cdot \frac{(k_{ass})_{jR} \cdot (k_{ass})_{jRR}}{(k_{ass})_{iR}^2}, \quad (3.6)$$

где  $R^+$  – катион ЧАС;  $(R^+ \dots j^{2-} \dots R^+)$  – ионный ассоциат, образованный двумя катионами ЧАС с двухзарядным анионом  $j$ ;  $K_{2i}^j$  – константа обмена однозарядного аниона  $i$  на двухзарядный анион  $j$ ;  $k_i, k_j$  – индивидуальные коэффициенты распределения анионов;  $(k_{ass})_{jR}$  – константа ионной ассоциации двухзарядного аниона  $j$  с первым катионом ЧАС;  $(k_{ass})_{jRR}$  – константа ионной ассоциации заряженного ионного ассоциата  $(R^+ \dots j^{2-})^-$  со вторым катионом ЧАС.

Величина константы ионной ассоциации может быть описана уравнением Айгена – Денисона – Рамзи – Фуосса [356; 365; 366] как функция диэлектрической проницаемости растворителя ( $D$ ) и параметра ближайшего подхода ( $a$ ). При температуре 298 К это уравнение можно записать в следующем виде:

$$\lg k_{ass} = -2,6 + 3 \lg f(\text{\AA}) + \frac{243 \lg(z_i z_R)}{a(\text{\AA}) \cdot D}, \quad (3.7)$$

где  $k_{ass}$  – константа ионной ассоциации;  $z_i$  – заряд аниона  $i$ ;  $z_R$  – заряд катиона ЧАС;  $a$  – параметр ближайшего подхода;  $D$  – диэлектрическая проницаемость растворителя.

Параметр  $a$  зависит как от стерической доступности катиона ЧАС, так и от размеров аниона. В случае контактных ионных пар, когда между ассоциированными ионами отсутствуют молекулы растворителя, величина  $a$  между катионом ЧАС и анионом находится в пределах 4–6 Å [356; 365]. Из-за этого в растворителях с умеренной и низкой диэлектрической проницаемостью определяющий вклад в величину константы ионной ассоциации вносит последнее слагаемое уравнения Айгена – Денисона – Рамзи – Фуосса. Исходя из этого, уменьшение параметра ближайшего подхода, достигаемое путем улучшения стерической доступности обменного центра, должно приводить к более значительному увеличению констант ионной ассоциации для анионов малого размера и к нивелированию констант обмена. В случае обмена однозарядных ионов на двухзарядные уменьшение параметра ближайшего подхода должно приводить к значительно более существенному увеличению первой константы ассоциации двухзарядного аниона с катионом ЧАС по сравнению с увеличением констант ассоциации однозарядных

анионов с этим же катионом. Устранение стерических препятствий для сближения ионного ассоциата  $(R^+ \dots j^{2-})^-$  со вторым катионом ЧАС должно сопровождаться также заметным возрастанием второй константы ассоциации.

При обмене однозарядных анионов на двухзарядные влияние соотношения размеров обменивающихся ионов на величину результирующего эффекта не столь очевидно. В данном случае необходимо принимать во внимание параметры ближайшего подхода для трех различных видов ионных ассоциатов:  $\text{ЧАС}^+ \dots \text{Y}^{2-}$ ,  $(\text{ЧАС}^+ \text{Y}^{2-})^- \dots \text{ЧАС}^+$  и  $\text{ЧАС}^+ \dots \text{X}^-$ , необходимо также иметь в виду различие в величинах зарядов ассоциирующих анионов. Влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на селективность обмена однозарядных анионов на двухзарядные в зависимости от размеров обменивающихся анионов качественно иллюстрируется расчетными данными, представленными на рис. 3.2.

Видно, что при сопоставимых размерах одно- и двухзарядных анионов расчетные значения констант обмена закономерно возрастают по мере уменьшения параметра ближайшего подхода (рис. 3.2). При этом величина наблюдаемого эффекта непосредственно зависит от размеров однозарядных анионов. В случае же двухзарядных ионов большого размера (см. рис. 3.2) наблюдается другая картина — для однозарядных анионов небольшого размера ( $a < 5,5 \text{ \AA}$ ) константа обмена уменьшается при

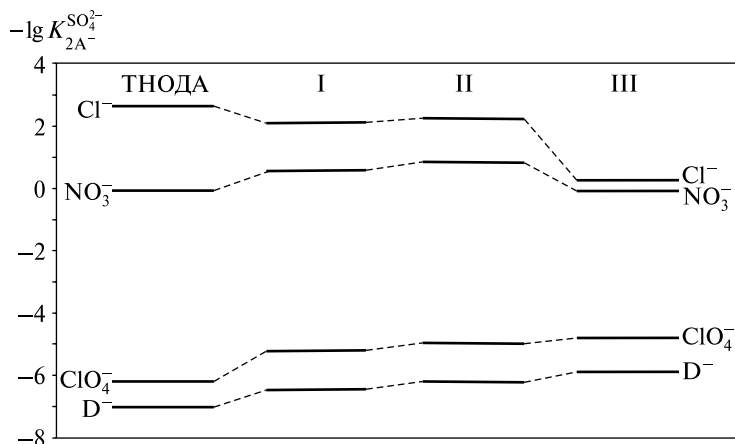


Рис. 3.2. Зависимость логарифма константы обмена однозарядных ионов на сульфат-ион в системе вода — толуол от стерической доступности обменного центра ЧАС (в органической фазе присутствует (ГЭ *n*-ТФАБК)): I — ДОМ; II — ДМО; III — ТМ

уменьшении параметра ближайшего подхода  $a$  (т. е. при улучшении стерической доступности обменного центра), для ионов большого размера ( $a > 6 \text{ \AA}$ ) константа обмена закономерно увеличивается с уменьшением  $a$ .

Из анализа уравнения (3.7) следует, что при обмене однозарядных ионов на двухзарядные в средах с низкой диэлектрической проницаемостью улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС должно приводить к возрастанию константы обмена до тех пор, пока выполняется соотношение

$$a_{Rj}(\text{\AA}) < \frac{3}{2} a_{Ri}(\text{\AA}), \quad (3.8)$$

где  $J$  — двухзарядный анион;  $i$  — однозарядный ион.

В противном случае должно происходить уменьшение констант обмена. Однако вышесказанное справедливо лишь для катионов ЧАС, содержащих все четыре длинноцепочечные заместители у атома азота [364].

Таблица 3.2

**Значения логарифмов констант обмена анионов на хлорид-ион в системе вода — толуол для анионообменников: ТНОДА, ТО, ДОМ, ДМО, ТМ**

Ионообменник*				
ТНОДА	ТО	ДОМ	ДМО	ТМ
$-2,8 \pm 0,2$	$-2,07 \pm 0,01$	$-1,6 \pm 0,2$	$-0,4 \pm 0,1$	$0,85 \pm 0,10$

\*  $R$ -триоктиламмония (ТО),  $R$ -метилдиоктиламмония (ДОМ),  $R$ -диметил-октиламмония (ДМО),  $R$ -триметиламмония (ТМ), где  $R$  — 2,3,4-трис(додецил-окси)бензил.

В работе [360] изучено также влияние числа метильных заместителей при четвертичном атоме азота на константы обмена хлорида на сульфат-ион: константы обмена закономерно возрастают по мере увеличения их числа в молекуле ЧАС (табл. 3.2).

### 3.2. ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТИ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА ЧАС НА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКУЮ СЕЛЕКТИВНОСТЬ

Величины коэффициентов потенциометрической селективности для ионов разного заряда, определяемые по методу отдельных растворов, описываются уравнением [366]

$$K_{i,j}^{\text{Pot}} = \frac{\overline{C}_i}{k_i} \cdot \left( \frac{k_j}{\overline{C}_j} \right)^{\frac{z_i}{z_j}}, \quad (3.9)$$

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,  $i$  или  $j$  соответственно;  $z_i$ ,  $z_j$  — заряд основного и мешающего ионов соответственно.

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, концентрации основного двухзарядного иона  $i$  и мешающего однозарядного иона  $j$  в фазе мембраны могут быть легко рассчитаны из равновесия ионной ассоциации [388]:

$$\overline{C}_i = \overline{C}_R = \left( \frac{\overline{C}_R^{\text{tot}}}{(k_{\text{ass}})_R} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.10)$$

где  $\overline{C}_R$  — концентрация свободного ионообменника в фазе мембраны;  $\overline{C}_R^{\text{tot}}$  — общая концентрация ионообменника в фазе мембраны.

Учитывая, что  $(k_{\text{ass}})_{iR} \gg (k_{\text{ass}})_{iRR}$  и, как следствие,  $\overline{C}_i \ll \overline{C}_{iR} \approx \overline{C}_R$ , справедливо следующее уравнение [363]:

$$\overline{C}_i = \frac{\overline{C}_{iR}}{\overline{C}_R (k_{\text{ass}})_{iR}} \approx \frac{1}{(k_{\text{ass}})_{iR}}, \quad (3.11)$$

где  $\overline{C}_{iR}$  — концентрация ионного ассоциата ( $R^+ \dots i^-$ ) в фазе мембраны.

Тогда уравнение (3.9) может быть приведено к виду [366]

$$K_{i,j}^{\text{Pot}} = \frac{k_j^2}{k_i} \cdot \frac{(k_{\text{ass}})_{jR}}{(k_{\text{ass}})_{iR} \cdot \overline{C}_R^{\text{tot}}}. \quad (3.12)$$

Поскольку индивидуальный коэффициент распределения не зависит от природы ионообменника и в соответствии с уравнением Айгена — Денисона — Рамзи — Фуосса (уравнение 3.7) 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 умень-



шению мешающего влияния однозарядных ионов. Очевидно также, что наибольшее улучшение селективности к двухзарядным анионам должно достигаться в присутствии однозарядных анионов большого размера, так как их константы ионной ассоциации сравнительно мало зависят от стерической доступности обменного центра катиона ЧАС.

Рассмотренная теоретическая модель хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными в работе [344], согласно которым максимальное улучшение селективности к сульфат-иону ( $r = 0,242$  нм,  $0,218$  нм [368; 369]) достигалось по отношению к самому крупному из рассмотренных в работе однозарядному перхлорат-иону ( $r = 0,225$  нм [368; 369]), а наименьшее — по отношению к хлорид-иону ( $r = 0,180$  нм,  $0,168$  нм [368; 369]).

Улучшение селективности к двухзарядным ионам в присутствии однозарядных по мере улучшения стерической доступности обменного центра катиона ЧАС наблюдалось также при наличии в мембране нейтральных переносчиков типа трифторацетилпроизводных [110; 365].

Влияние природы анионообменника на селективность анионселективных электродов изучено в работе [356]. Данные работы позволяют сделать определенные выводы. К нивелированию коэффициентов селективности приводят следующие факторы:

- улучшение стерической доступности обменного центра при переходе к планарной структуре ионообменника или замене длинноцепочечных алкильных заместителей этильными или метильными;
- увеличение положительного заряда обменного центра путем введения в молекулы ионообменников электроотрицательных атомов;
- введение в молекулу ионообменника в непосредственной близости от обменного центра гидроксильной группы, способной к образованию водородной связи с обменивающимися анионами.

В работе [365] изучено влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на потенциометрическую селективность на примере  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ. На рис. 3.3 показано влияние стерической доступности на потенциометрическую селективность «чисто ионообменных мембран» к сульфат-иону в присутствии однозарядных анионов.

Видно (см. рис. 3.3), что мешающее влияние посторонних ионов закономерно уменьшается с улучшением стерической доступности обменного центра. Наихудшая селективность к сульфат-иону у мембраны, которая содержит в качестве ионообменника монометильный ЧАС, а наилучшая — у мембраны, содержащей триметильный ЧАС. Промежуточное положение заняла мембрана с диметильным ЧАС.

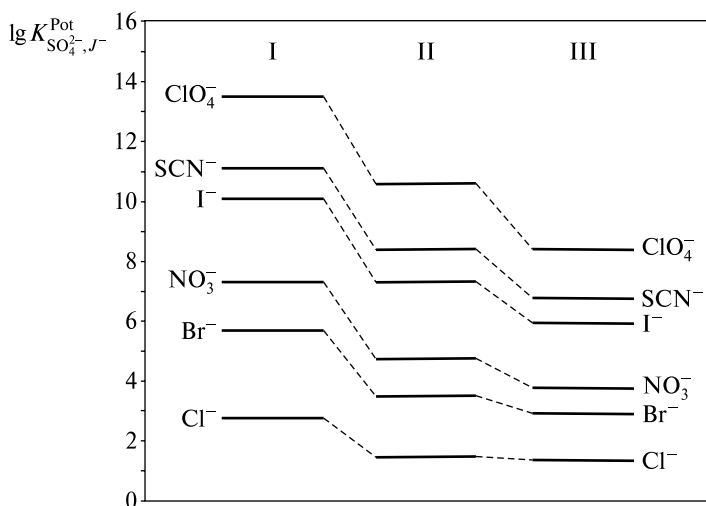


Рис. 3.3. Зависимость логарифма потенциметрических коэффициентов селективности электродов от стерической доступности обменного центра ионообменника:  
I – ДОМ; II – ДМО; III – ТМ [365]

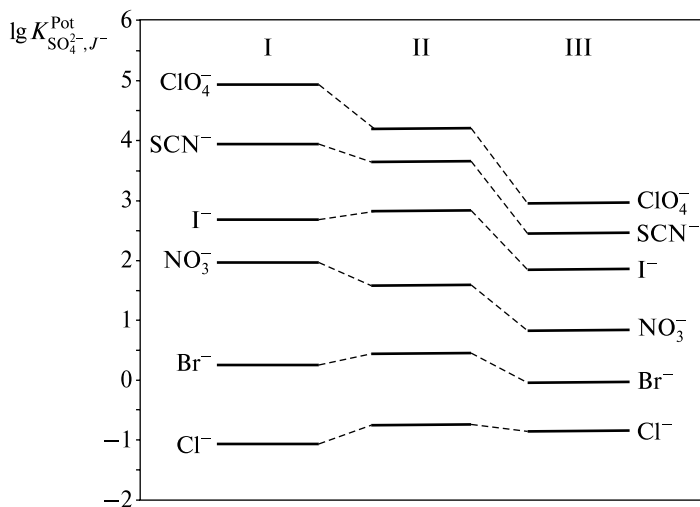


Рис. 3.4. Зависимость логарифма коэффициентов потенциметрической селективности электродов на основе нейтральных переносчиков от стерической доступности обменного центра ЧАС:  
I – ДОМ; II – ДМО; III – ТМ [365]

Выявленная тенденция улучшения селективности к сульфат-иону в присутствии однозарядных ионов большого размера по мере улучшения стерической доступности обменного центра катиона ЧАС сохраняется в некоторой степени и для мембран, содержащих нейтральный переносчик анионов — ГЭ *n*-ТФАБК (рис. 3.4) [365].

Это очень важно, поскольку наиболее яркие успехи в области разработки анионоселективных электродов с нетрадиционной селективностью в последние десятилетия связаны прежде всего с синтезом нейтральных переносчиков анионов. Таким образом, полученные результаты дают основание считать, что рациональный выбор анионообменника создает дополнительные возможности для улучшения селективности анионоселективных электродов.

### **3.3. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУЛЬФАТ-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

Детальному изучению влияния природы ЧАС на аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к двухзарядным неорганическим ионам, посвящен небольшой круг работ, например [371–373; 376; 377]. Исследования были сосредоточены главным образом на разработке  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ, из органических ионов — на разработке  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -СЭ [372].

В работах [365; 371] изучено влияние природы анионообменника (в качестве которых применяли ТМ, ДМО, ДОМ, ТНОДА, пластификатора (*бис*(1-бутилпентил)адипат (ББПА), 1-хлорнафталин (1-ХН), хлорпарафин (ХП), дибутилфталат (ДФ), *бис*(2-этилгексил)себагинат (БЭГС), *о*-нитрофенилоктиловый эфир (*о*-НФОЭ), *бис*(2-этилгексил)фталат (БЭГФ), а также концентрации нейтрального переносчика на селективность  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ. Результаты по влиянию природы анионообменника представлены на рис. 3.5.

Данные рис. 3.5 иллюстрируют влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на селективность  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ к однозарядным анионам. По мере повышения стерической доступности атома азота при замене длинноцепочечных алкильных заместителей метильными влияние однозарядных анионов закономерно снижается. Величины коэффициентов селективности уменьшаются на 1–1,5 порядка при введении каждого метильного радикала, и суммарный эффект от замены ТНОДА в качестве анионообменника триметильной ЧАС составляет около 3,5 порядка.

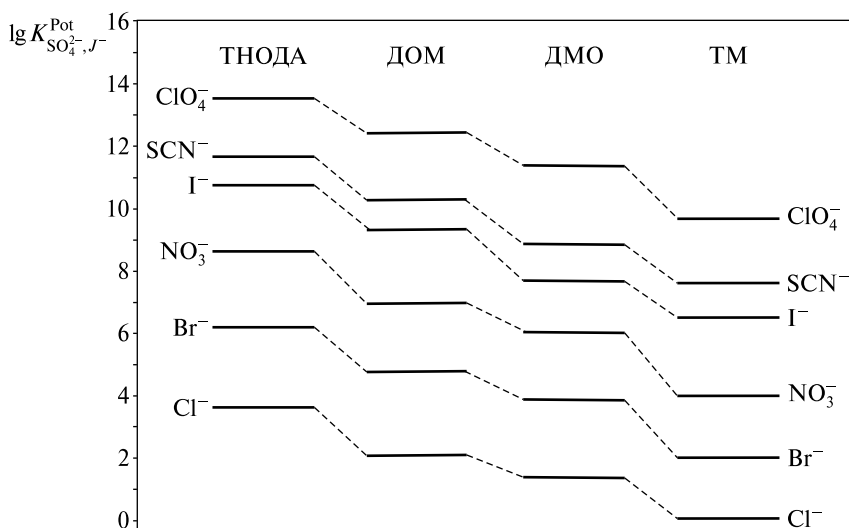


Рис. 3.5. Зависимость коэффициента селективности к сульфату от природы анионообменника (пластификатор *o*-НФОЭ) [365]

Наблюдаемые эффекты можно качественно объяснить особенностями ионной ассоциации используемых ЧАС с сульфат-ионами и однозарядными анионами, что было описано выше (подразделы 3.1 и 3.2).

Величина наблюдаемого эффекта практически не зависит от природы однозарядного иона, что объясняется высокой диэлектрической проницаемостью ПВХ-мембран, пластифицированных *o*-НФОЭ ( $\epsilon = 24$ ), поэтому константы ионной ассоциации однозарядных анионов с катионом ЧАС, как следует из уравнения Айгена – Денисона – Рамзи – Фуосса, сравнительно невелики и сильно нивелированы. В итоге основным фактором, определяющим изменение коэффициента селективности при изменении стерической доступности обменного центра ЧАС, является изменение константы ассоциации катионов ЧАС с сульфат-ионами.

Несколько другая картина наблюдается для мембран с более низкой диэлектрической проницаемостью, например пластифицированных ББПА ( $\epsilon = 4$ ). В данном случае (табл. 3.3) при повышении стерической доступности обменного центра ЧАС также улучшается селективность ИСЭ к сульфат-ионам, но в отличие от мембран, пластифицированных *o*-НФОЭ, величина наблюдаемого эффекта существенно зависит от природы однозарядного аниона: если  $K_{SO_4^{2-}, J}^{Pot}$  изменяется на 1,7 по-

рядка, то  $K_{\text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$  — на 6 порядков. Это обусловлено тем, что в средах с низкой диэлектрической проницаемостью константы ионной ассоциации катионов ЧАС с однозарядными анионами существенно зависят от размеров анионов: более крупные анионы образуют менее прочные ионные ассоциаты.

Таблица 3.3

**Коэффициенты селективности для сульфат-селективного электрода на основе различных ЧАС с различной стерической доступностью обменного центра (пластификатор мембран — ББПА)**

ЧАС	$\lg K_{\text{SO}_4^{2-}, j}^{\text{Pot}}$				
	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{ClO}_4^-$
ТНОДА	2,73	4,36	6,09	10,04	12,09
ММ	1,93	3,54	4,95	8,71	10,31
ДМ	1,21	2,49	3,57	7,27	8,82
ТМ	0,98	1,99	2,10	4,76	6,03

Из уравнения Айгена — Денисона — Рамзи — Фуосса следует, что константы ионной ассоциации крупных анионов должны в меньшей степени зависеть от стерической доступности обменного центра ЧАС по сравнению с константами ассоциации анионов малого размера. Поэтому улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС должно наиболее сильно сказываться на отношении констант ионной ассоциации  $(k_{as})_{\text{SO}_4\text{R}} / (k_{as})_{j\text{R}}$  именно для наиболее крупных однозарядных анионов. Согласно уравнению (3.12) коэффициенты селективности по отношению к таким анионам должны сильнее зависеть от стерической доступности катиона ЧАС, что согласуется с экспериментальными данными.

Из рис. 3.6 видно, что природа пластификатора также существенно влияет на селективность  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ по отношению к однозарядным анионам. Поскольку с изменением природы пластификатора изменяются и сольватационные взаимодействия, и константы ионной ассоциации, даже качественная интерпретация наблюдаемых эффектов в общем случае затруднительна. Среди изученных пластификаторов наилучшую селективность к сульфат-ионам в присутствии однозарядных анионов обеспечивает ББПА.

Рисунок 3.7 иллюстрирует влияние концентрации нейтрального переносчика анионов — ГЭ *n*-ТФАБК на селективность  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ

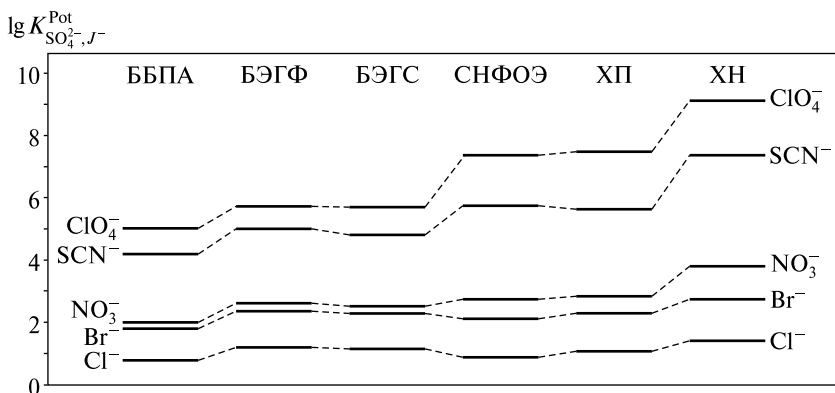


Рис. 3.6. Зависимость коэффициентов селективности к сульфату от природы пластификатора (анионообменник – ТМ) [371]

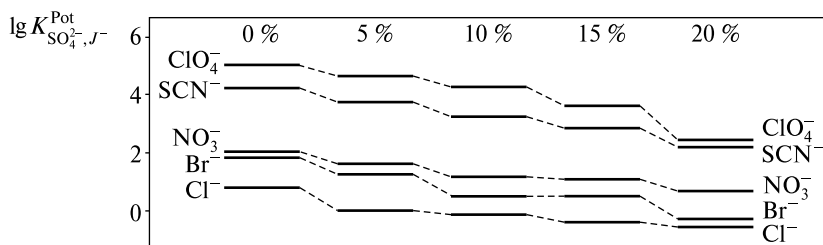


Рис. 3.7. Зависимость коэффициентов селективности к сульфату от концентрации ГЭ *n*-ТФАБК (ионообменник – ТМ, пластификатор – ББПА) [371]

на основе ТМ. С повышением концентрации ГЭ *n*-ТФАБК в мембране закономерно улучшается селективность  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ к сульфат-ионам по сравнению с однозарядными анионами. Характерно, что величина эффекта зависит от природы однозарядных анионов, в первую очередь от их основности, определяющей их способность образовывать комплексы с ГЭ *n*-ТФАБК. Эффект улучшения селективности  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ за счет введения в мембрану сольватирующей добавки максимален для перхлората (2,6 порядка) и минимален в случае хлорида (1,4 порядка). Очевидно, что повышение сродства сульфат-ионов к фазе мембраны при введении в мембрану сольватирующей добавки частично компенсируется соответствующим повышением сродства к фазе мембраны хлорид-ионов.

Из данных табл. 3.4 видно, что в присутствии сольватирующей добавки влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на потенциометрическую селективность частично сохраняется: наилучшую селективность к сульфат-ионам в присутствии однозарядных анионов проявляет ИСЭ на основе ТМ, наихудшую – ИСЭ на основе ТНОДА.

В табл. 3.5 представлены результаты по оптимизации состава мембран  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ. Достигнутые коэффициенты селективности для  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ позволяют использовать его в анализе минеральной, морской воды, мочи и др. [367; 371].

Таблица 3.4

**Коэффициенты селективности сульфат-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей и сольватирующей добавки (пластификатор – ББПА)**

ЧАС	$\lg K_{\text{SO}_4^{2-},j}^{\text{Pot}}$				
	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{ClO}_4^-$
ТНОДА	–0,73	–0,19	2,42	3,80	3,86
ДОМ	–0,76	–0,60	1,51	3,04	2,95
ДМО	–1,02	–0,44	1,38	3,00	2,97
ТМ	–0,89	–0,60	0,69	2,40	2,40

Таблица 3.5

**Оптимизированный состав сульфат-селективных электродов [371]**

Характеристика	Значение
Состав мембраны	
ПВХ	33 %
ББПА	39,6 %
ГЭ <i>n</i> -ТФАБК	20 %
ТМ	7,4 %
Наклон электродной функции	$26 \pm 2$ мВ
Линейный диапазон, $a(\text{SO}_4^{2-})$ , М	$2,25 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$
Рабочий диапазон рН	2–5
Воспроизводимость потенциала	0,2 мВ
Время жизни, месяцев	Более 6

В работах [366; 367; 371] изучалось также влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на селективность сульфат-селективного электрода как в отсутствие (табл. 3.6), так и в присутствии сольватирующей добавки в составе мембран (табл. 3.7).

Таблица 3.6

**Значения логарифмов коэффициентов селективности  
для сульфат-селективного электрода  
(ЧАС 2 масс. %, пластификатор – *o*-НФОЭ)**

Анион	$\lg K_{\text{SO}_4^{2-},j}^{\text{Pot}}$			
	ТНОДА	ДОМ	ДМО	ТМ
$\text{Cl}^-$	4,4	2,2	0,9	0,8
$\text{Br}^-$	6,8	5,2	3,0	2,4
$\text{NO}_3^-$	9,1	6,8	5,3	4,2
$\text{I}^-$	11,2	9,6	6,8	5,4
$\text{SCN}^-$	12,0	10,6	7,9	6,3
$\text{ClO}_4^-$	14,0	12,1	10,2	7,9

Таблица 3.7

**Значения логарифмов коэффициентов селективности  
для сульфат-селективного электрода  
(ЧАС 2 % масс., пластификатор – *o*-НФОЭ, ГЭ *n*-ТФАБК 8 масс. %)**

Анион	$\lg K_{\text{SO}_4^{2-},j}^{\text{Pot}}$			
	ТНОДА	ДОМ	ДМО	ТМ
$\text{Cl}^-$	–0,4	–0,7	–0,89	–0,8
$\text{Br}^-$	0,9	0,7	0,5	0,4
$\text{NO}_3^-$	4,2	3,6	3,3	3,2
$\text{I}^-$	4,1	3,7	3,5	3,2
$\text{SCN}^-$	6,0	5,5	5,0	4,8
$\text{ClO}_4^-$	7,4	6,6	6,3	6,2

Из табл. 3.6 видно, что при переходе от ТНОДА к ТМ наибольшее улучшение селективности к потенциалопределяющим сульфат-ионам достигается в присутствии наиболее гидрофобных перхлорат-ионов



(примерно на 6 порядков), наименьшее — в присутствии мешающих хлорид-ионов.

В работе [373] проведено детальное исследование влияния природы пластификатора на селективность  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ. Из табл. 3.8 видно, что варьирование пластификатором не приводит к очень сильному влиянию на селективность  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ (изменение величины логарифма коэффициента селективности находится в пределах 1 порядка). Однако существует некоторая корреляция между полярностью растворителя и коэффициентом селективности. Для мембран, пластифицированных *о*-НФОЭ, т. е. веществом с очень высокой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 24$  [374], а также 1-нонилокси-2-бутанолом (НОБ), имеющим более низкое значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 8$  [375], наблюдаются более высокие значения коэффициентов селективности.

Таблица 3.8

Коэффициенты селективности для сульфат-селективных электродов

$\lg K_{\text{SO}_4^{2-},j}^{\text{Pot}}$	ДБФ	ДОФ	НОБ	<i>о</i> -НФОЭ	1-ХН	1-БН	БЭГС	ББПА
$\text{Cl}^-$	−0,4	−0,7	−0,2	−0,1	−0,8	−0,8	−0,7	−0,6
$\text{Br}^-$	−0,1	−0,3	0,0	0,1	−0,3	−0,2	−0,3	−0,3
$\text{NO}_3^-$	1,4	0,9	1,6	1,8	0,8	0,7	0,9	0,7
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1,2	0,9	0,8	1,3	1,2	0,6	1,1	0,9
$\text{SCN}^-$	2,9	2,6	3,1	3,3	2,8	3,0	2,6	3,0
$\text{ClO}_4^-$	3,5	3,0	3,6	3,7	3,1	3,2	3,1	2,9

Мембраны, пластифицированные 1-ХН и 1-БН, имеют высокие значения НПО, большой дрейф потенциала, низкую воспроизводимость потенциала и короткое время жизни. Электроды, пластифицированные ДОФ, БЭГС, ББПА, имеют более высокие аналитические характеристики и рекомендуются в качестве пластификаторов мембран  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ (табл. 3.9).

Разработанный  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ использовали для определения сульфатов в морской, озерной, минеральной воде и моче.

В работе [376] изучено также влияние стерической доступности обменного центра используемой ЧАС на селективность к сульфату в присутствии однозарядных анионов. Это влияние неоднозначно и зависит от уровня концентрации ГЭ *n*-ТФАБК в мембране и от вида мешающего аниона. Тем не менее сам факт такого влияния представляет практический интерес, открывая дополнительные возможности оптимизации мембраны в зависимости от состава анализируемого раствора.

Таблица 3.9

Аналитические характеристики электродов на основе различных пластификаторов

Параметр	ДБФ	ДОФ	НОБ	о-НФОЭ	1-ХН	1-БН	БЭГС	ББПА
Наклон, мВ/декада	29,0	27,7	26,8	28,6	26,9	28,6	29,2	28,9
НПО ( $\cdot 10^{-6}$ М)	1,1	0,9	3,2	6,1	12	11	1,2	1,1
Линейный диапазон $a(\text{SO}_4^{2-})$ , М	$2,0 \cdot 10^{-2} - 3,2 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-2} - 3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-2} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-2} - 2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-2} - 2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-2} - 3,2 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-2} - 3,1 \cdot 10^{-6}$
Дрейф потенциала, мВ/ч, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ М	0,2	0,3	0,3	0,3	1,1	1,0	0,2	0,2
Воспроизводимость потенциала, мВ, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ М	Менее 0,1	0,1	0,1	0,1	4,0	3,5	Менее 0,1	Менее 0,1
Время отклика, с, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ М	18	30	50	15	50	20	30	20
Время жизни, месяцы	Более 6	Более 6	4	Более 6	3	3	4	Более 6

Так, было установлено, что для определения сульфата в присутствии нитрата, роданида и перхлората предпочтительна мембрана, содержащая 20 масс. % ГЭ *n*-ТФАБК и ТМ в качестве анионообменника, тогда как для определения сульфата в присутствии хлорида и бромид оптимальной селективностью обладает мембрана, содержащая 20 масс. % ГЭ *n*-ТФАБК и ДОМ.

Из результатов, представленных в разделе 4.3, видно, что больше внимания уделяется исследованию влияния природы ЧАС на примере  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ, а также имеются некоторые аналогичные исследования, касающиеся разработки  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -СЭ [372].

Как сказано выше, до недавнего времени считалось, что ЧАС являются неселективными ионообменниками по отношению к двухзарядным неорганическим ионам, что связано с их сильной гидратируемостью и стерическими препятствиями со стороны длинноцепочечных углеводородных радикалов при четвертичном атоме азота к сближению со вторым катионом ЧАС ионного ассоциата  $\text{ЧАС}^+ \dots \text{An}^{2-}$  [357]. Однако это верно до тех пор, пока при четвертичном атоме азота находятся радикалы длиннее пропила.

Как сообщалось ранее, аналитические характеристики ИСЭ на основе ЧАС, обратимых к двухзарядным неорганическим ионам небольшого размера ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  и др.), сильно зависят от стерической доступности обменного центра. До недавнего времени наиболее стерически доступным ионообменником являлся хлорид 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриметиламмония (ТМ) [20] (рис. 3.8), который обеспечивал доступ к катионному центру двухзарядных ионов малого размера благодаря трем метильным группам и создание на его основе, как показано выше,  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ [365; 371; 373; 376]. Однако доступ к катионному центру может нарушаться, когда за счет определенной конформации додецильных групп четвертичный атом азота оказывается экранированным. Для улучшения пространственной доступности обменного центра необходимо увеличение длины алкильного фрагмента, связывающего ароматический цикл с четвертичным атомом азота. С этой целью синтезирован бромид 4-(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмония (ДЦБТМ) (рис. 3.8) (глава 7).

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.

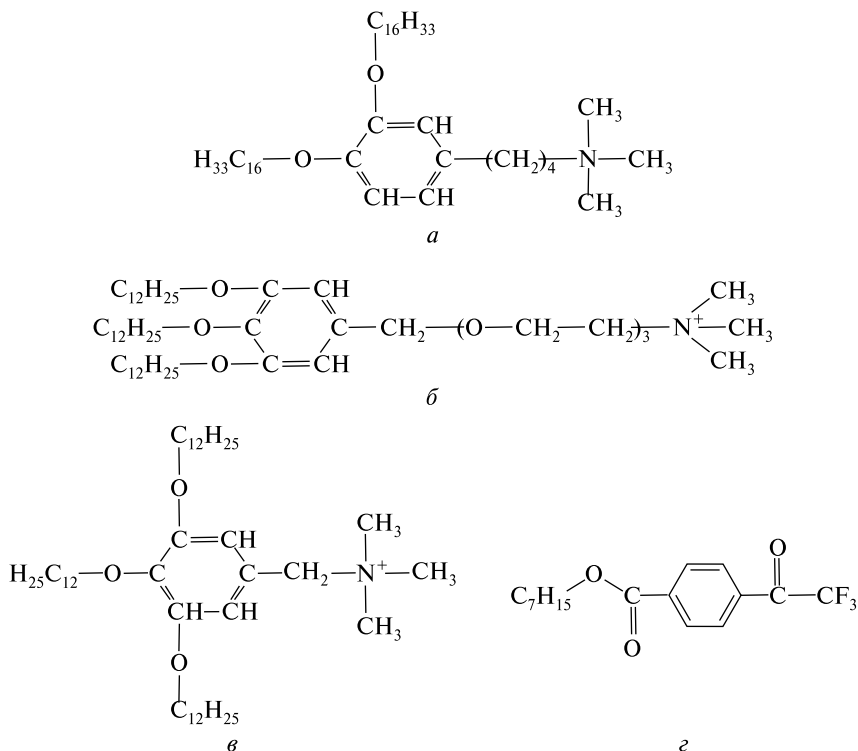


Рис. 3.8. Формулы катионов некоторых используемых ЧАС  
и сольватирующей добавки:  
*a* – ДЦФБТМ; *б* – (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ; *в* – ТМ; *г* – ГЭ *n*-ТФАБК

Конформация такой цепи должна отличаться от хаотического клубка и приближаться к зигзагообразной, что увеличивает расстояние между аммонийным атомом азота и алкоксигруппами в бензольном ядре.

В результате такого подхода были синтезированы (глава 7) хлориды *R*-(оксиэтил)<sub>*n*</sub>триметиламмония (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ, где *n* = 2–4 и *R* – 3,4,5-трис(додецилокси)бензил (рис. 3.8) [21].

В главах 4 и 5 представлены результаты по разработке целого ряда ИСЭ, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам.

Для изготовления соответствующих ИСЭ был апробирован широкий круг ЧАС, сильно отличающихся по стерической доступности обменного центра (рис. 3.9): ТОД, ТНОДА, ТБ, ТЭ, ТМ, ДЦФБТМ, (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ, (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ, (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ.

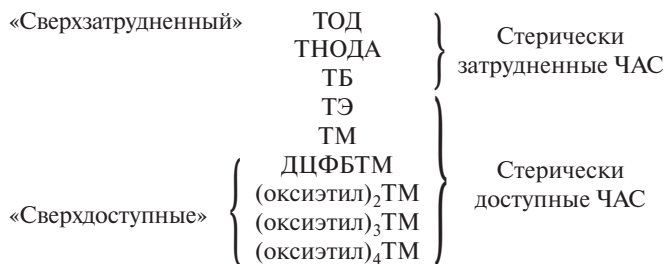


Рис. 3.9. Дифференциация используемых ЧАС по стерической доступности обменного центра

Из результатов исследований, приведенных в главе 3, видно, что стерическая доступность обменного центра высших ЧАС оказывает существенное влияние на аналитические характеристики главным образом сульфат-селективных электродов. На основании этого исследования разработан целый ряд других ИСЭ, описанных в главах 4 и 5. Кроме того, показано, что аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к гидрофильным анионам, таким как сульфат-ионы, существенно улучшаются при введении в мембраны сольватирующей добавки – ГЭ *n*-ТФАБК. Достигнутый успех с сульфат-селективным электродом лег в основу применения данной сольватирующей добавки для разработки ИСЭ, обратимых к таким гидрофильным анионам, как молибдат-, вольфрамат-, гидрофосфат-, карбонат-, сульфит-, тиосульфат-, тетра-тионат-, селенит-, селенат- и сульфид-ионы (глава 5).

## Глава 4 ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТИ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНΟΣЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ

### 4.1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

**М**ембраны всех ИСЭ изготавливали по следующей методике [377; 378]: в стеклянном бюксе в течение 10–15 мин при постоянном перемешивании растворяли ЧАС (5 масс. %) в свежеперегнанном ТГФ, затем добавляли ПВХ (33 масс. %). Содержимое перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения ПВХ, а затем приливали по каплям пластификатор (62 масс. %) и снова перемешивали около 2 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 сутки до полного испарения ТГФ. Затем из эластичной пленки вырезали диски требуемого размера и наклеивали на торцы ПВХ-трубок клеем, который представляет собой вязкий раствор ПВХ в ТГФ. Толщина пленочных мембран составляла около 0,5–0,7 мм.

После изготовления мембраны всех ИСЭ вымачивали в течение 1–2 сут в  $1 \cdot 10^{-1}$  М растворах соответствующих солей. В качестве внутреннего раствора для всех ИСЭ использовали смесь  $1 \cdot 10^{-2}$  М соответствующего иона и  $1 \cdot 10^{-3}$  М КСl.

Калибровка всех ИСЭ проводилась методом двукратного разбавления.

При работе с  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ в качестве градуировочных использовали растворы как  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , так и  $\text{NaHCO}_3$ .

Расчет активности ( $a$ )  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов в растворах  $\text{NaHCO}_3$ , а также активности  $\text{S}^{2-}$ -ионов в растворах  $\text{Na}_2\text{S}$  при pH около 13 проводили по формуле [102]

$$a = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C \cdot f}{K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot a_{\text{H}^+} + a_{\text{H}^+}^2}, \quad (4.1)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы диссоциации угольной или сероводородной кислот;  $C$  — брутто-концентрация  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  или  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{HS}^-$ -ионов в растворе, М;  $a_{\text{H}^+}$  — активность ионов водорода;  $f$  — коэффициент активности  $\text{HCO}_3^-$ -ионов или  $\text{HS}^-$ -ионов в растворе, рассчитанный по уравнению Дебая — Хюккеля [379] (для 20 °С).

В растворах  $\text{NaHCO}_3$  поддерживали pH на уровне  $8,0 \pm 0,1$  с помощью разбавленного раствора аммиака; в растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — на уровне  $10,90 \pm 0,05$  с помощью  $1 \cdot 10^{-3}$  М КОН. Выбранные значения pH при работе с  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ соответствуют 100 % мольной доле  $\text{HCO}_3^-$ -ионов либо 85 % мольной доле  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов в растворе (рис. 4.1).

При работе с  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ в целях повышения воспроизводимости результатов и устранения мешающего влияния карбонатов во всех растворах поддерживали pH на уровне  $3,2 \pm 0,1$  с помощью ортофосфорной кислоты (такой же pH поддерживали и в растворах мешающих ионов, за исключением раствора  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , в котором pH находился на уровне  $5,2 \pm 0,1$ ). В работе [356] было установлено, что дигидрофосфат-ионы не мешают определению  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов.

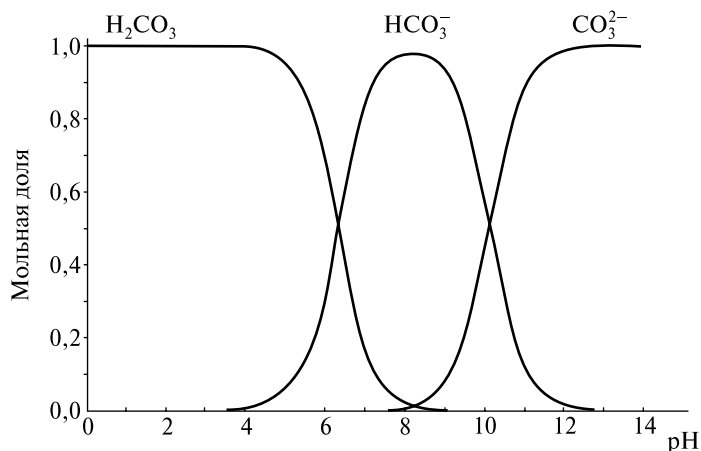


Рис. 4.1. Зависимость мольной доли карбонат-ионов частиц от pH раствора

При работе с  $\text{SeO}_4^{2-}$ -СЭ также поддерживали рН на уровне  $3,2 \pm 0,1$  с помощью ортофосфорной кислоты. При работе с  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ во всех растворах поддерживался рН на уровне  $9,9-0,3$  (100 % мольная доля ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  (рис. 2.3, глава 2)) с помощью раствора аммиака.

В растворах селенита калия поддерживали рН на уровне  $8,9 \pm 0,1$ , что соответствует 85,6 % мольной доле  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ионов в растворе (рис. 2.4, глава 2) с помощью разбавленного раствора аммиака.

При работе с  $\text{MoO}_4^{2-}$ -СЭ и  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ рН поддерживали на уровне  $9,7-10,2$ , так чтобы мольная доля ионов  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  составляла 100 % (глава 2, рис. 2.5 и 2.6). Соответствующие значения рН поддерживали и в растворах мешающих ионов при изучении селективности разработанных ИСЭ.

При работе с  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ поддерживали рН на уровне  $7,42-7,58$  (мольная доля  $\text{SO}_3^{2-}$  составляет 65 %, рис. 4.2), в качестве стабилизирующей добавки использовали  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствор аскорбиновой кислоты.

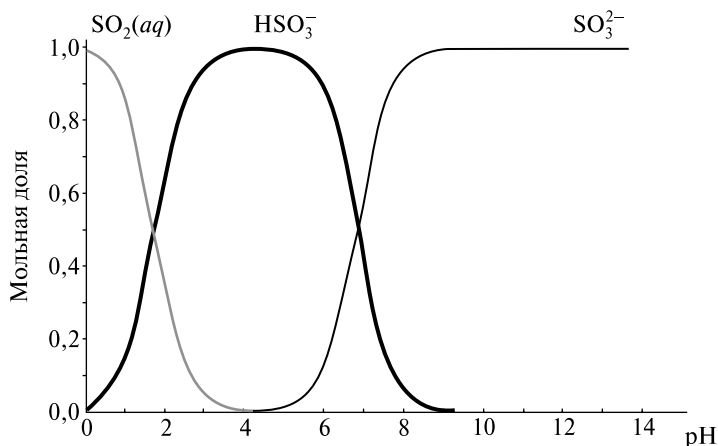


Рис. 4.2. Мольные доли сульфитсодержащих частиц в зависимости от рН раствора

Расчет активности (показателя активности) карбонат-, селенит-, сульфит-ионов в растворах соответствующих солей проводился по формуле

$$pa(\text{ЭO}_3^{2-}) = p\alpha + pC(\text{ЭO}_3^{2-}) + pf(\text{ЭO}_3^{2-}),$$

где  $\alpha$  — мольная доля соответствующего иона;  $f_{\text{ЭO}_3^{2-}}$  — коэффициент активности, рассчитанный по уравнению Дебая — Хюккеля [379]



(для 20 °С);  $C(\text{ЭО}_3^{2-})$  – молярная концентрация соответствующих ионов в растворе, М.

Расчет активности гидрофосфат-, сульфат-, селенат-ионов также проводили согласно теории Дебая – Хюккеля [379].

Определение коэффициентов потенциометрической селективности проводили методом отдельных растворов в варианте равных потенциалов по формуле [377; 378; 380]:

$$K_{i,j}^{\text{Pot}} = \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}},$$

где  $a_i$  – активность в растворе основного иона при значении потенциала  $E$ , М;  $a_j$  – активность в растворе мешающего иона при значении потенциала  $E$ , М;  $z_i$  и  $z_j$  – заряд основного и мешающего ионов соответственно.

Определение всех остальных характеристик проводили согласно рекомендациям, изложенным в [33; 377; 378; 380].

При работе с сульфит-, карбонат-, тиосульфат-, тетратионат-селективными электродами использовали только свежепрокипяченную дистиллированную воду.

Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли с помощью иономера И-160.1МП при  $22 \pm 1$  °С. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1, для определения рН – стеклянный электрод ЭСЛ-43-07СР.

## 4.2. СУЛЬФАТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД

В табл. 4.1 представлены аналитические характеристики  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ в зависимости от стерической доступности обменного центра ЧАС.

Из табл. 4.1 видно, что для  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ наблюдается сильное влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на НПО и селективность. Так, НПО уменьшаются при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ на 1,5 порядка. Наклон электродной функции для всех ИСЭ близок к теоретическому значению и находится в пределах 26–29,5 мВ/декада. Видно, что по мере улучшения стерической доступности обменного центра в ряду ТНОДА – ТБ – ТЭ – ТМ – ДЦФБТМ – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ – (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ – (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ происходит уменьшение значений  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, j)$  на 2,6 порядка для мешающих  $\text{Cl}^-$ -ионов, на 3,8 порядка – для  $\text{Br}^-$ -ионов, на 0,8 порядка – для  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов, на 5 порядков – для  $\text{NO}_3^-$ -ионов, на 8,2 порядка – для  $\text{SCN}^-$ -ионов, на 9,3 порядка – для  $\text{ClO}_4^-$ -ионов [381–385].

Таблица 4.1

Аналитические характеристики для сульфат-селективных электродов  
на основе различных ЧАС (пластификатор ДБФ)

ЧАС	НПО, М	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, j)$					
		$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{ClO}_4^-$
ТНОДА	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,6$	$10,3 \pm 0,7$	$12,2 \pm 0,7$
ТБ	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,6$	$9,9 \pm 0,6$	$11,8 \pm 0,7$
ТЭ	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,4$	$0,5 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,5$	$7,9 \pm 0,6$	$10,0 \pm 0,6$
ТМ	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,6$
ДЦФБТМ	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,3$	$0,25 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,5$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,3$	$0,10 \pm 0,05$	$1,6 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,4$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,3$	$0,0 \pm 0,05$	$1,4 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,4$
(оксиэтил) <sub>4</sub> ТМ	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,3$	$0,0 \pm 0,05$	$1,4 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,4$

В ряду наиболее стерически доступных ЧАС от ДЦФБТМ к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ суммарный эффект изменения величины  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, j)$  составляет 0,25–0,9 порядка. Наибольшее улучшение селективности к двухзарядным анионам достигается в присутствии однозарядных анионов большого размера ( $r(\text{SCN}^-) = 0,213 \text{ нм}$ ,  $0,209 \text{ нм}$ ;  $r(\text{ClO}_4^-) = 0,240 \text{ нм}$ ,  $0,225 \text{ нм}$  [368; 369]), так как их константы ассоциации сравнительно мало зависят от стерической доступности обменного центра катиона ЧАС. Так, для  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ максимальное улучшение селективности к потенциалопределяющим ионам достигается по отношению к таким крупным однозарядным ионам, как  $\text{SCN}^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ , а наименьшее — по отношению к  $\text{Cl}^-$ -ионам ( $r(\text{Cl}^-) = 0,168 \text{ нм}$ ,  $0,180 \text{ нм}$ ) [368; 369] (табл. 4.1).

Время жизни  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ составляет 2,5–3 мес.

### 4.3. КАРБОНАТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД

На рис. 4.3 представлены электродные функции для  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ, когда в качестве градуировочных использовали растворы гидрокарбоната натрия ( $\text{pH} = 8,0 \pm 0,1$ ), а также электродные функции (рис. 4.4), когда в качестве градуировочных использовали растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{pH} = 10,90 \pm 0,05$ ) в зависимости от стерической доступности обменного центра ЧАС.

Как видно, линейные диапазоны функционирования ИСЭ и их НПО сильно различаются в зависимости от того, какой градуировочный раствор использовали. Высокие НПО для ИСЭ, представленных на рис. 4.4, 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. Ниже будет показано, что предпочтительнее использовать гидрокарбонатные растворы.

В табл. 4.2 представлены аналитические характеристики  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ (пластификатор — ДБФ) с использованием в качестве градуировочных растворов гидрокарбоната натрия.

Видно, что по мере улучшения стерической доступности обменного центра в ряду ТНОДА — ТБ — ТЭ — ТМ — ДЦФБТМ — (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ — (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ — (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, j)$  уменьшаются на 0,9 порядка для мешающих  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов, на 3,1 порядка — для  $\text{Cl}^-$ -ионов, на 0,9 порядка — для  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионов, на 4 порядка — для  $\text{Br}^-$ -ионов, на 1,2 порядка — для  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов, на 4,1 порядка — для  $\text{NO}_3^-$ -ионов, на 6,6 порядка — для  $\text{SCN}^-$ -ионов. Величина НПО уменьшается при

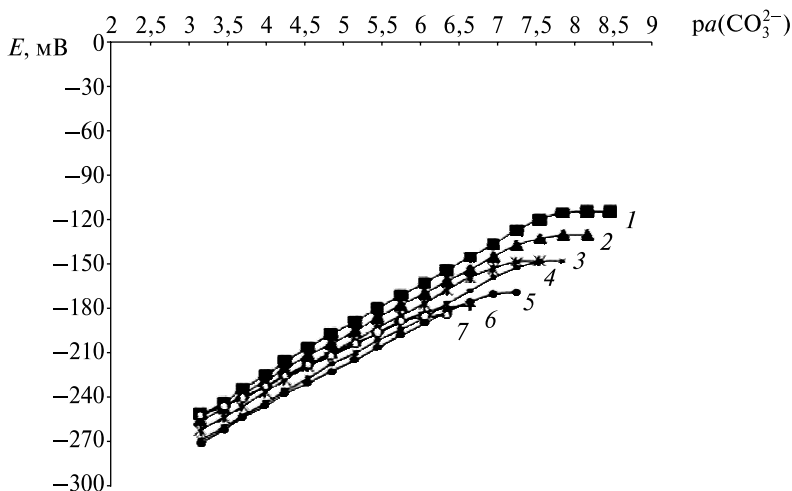


Рис. 4.3. Электродные функции  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ на основе различных ЧАС (5 масс. %) (пластификатор – ДБФ, калибровочные растворы  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,1$ ):  
1 – (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ и (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ; 2 – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ;  
3 – ДЦФБТМ; 4 – ТМ; 5 – ТЭ; 6 – ТБ; 7 – ТНОДА

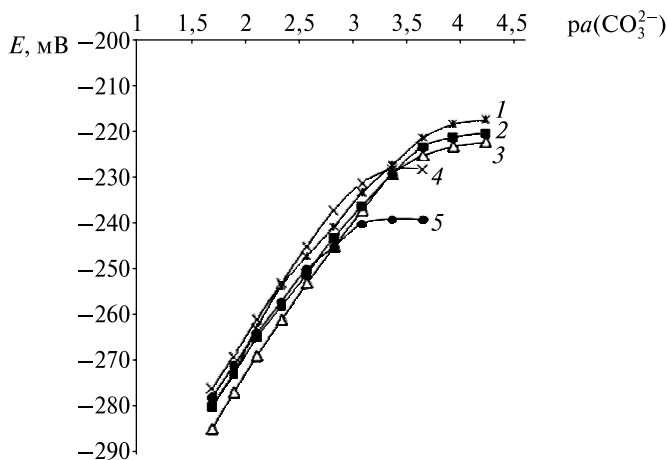


Рис. 4.4. Электродные функции  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ на основе различных ЧАС (5 масс. %) (пластификатор – ДБФ, калибровочные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{pH} = 10,90 \pm 0,05$ ):  
1 – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ; 2 – ДЦФБТМ; 3 – ТМ; 4 – ТЭ; 5 – ТНОДА



переходе от ТНОДА к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ на 2 порядка. Наклон электродной функции для всех ИСЭ, особенно содержащих стерически доступные ЧАС, близок к теоретическому значению.

Как и в случае  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ, максимальное улучшение селективности к двухзарядным анионам должно достигаться в присутствии однозарядных анионов большого размера:  $r(\text{SCN}^-) = 2,13 \text{ \AA}$  [368; 369], так как их константы ассоциации сравнительно мало зависят от стерической доступности обменного центра катиона ЧАС. Так, селективность  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ к потенциалопределяющим ионам улучшается в наибольшей степени по отношению к таким крупным однозарядным ионам, как  $\text{SCN}^-$  (на 6,6 порядка), а в наименьшей для всех разработанных ИСЭ – по отношению к  $\text{Cl}^-$ -ионам (на 3,1 порядка).

#### 4.4. СЕЛЕНАТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД

На рис. 4.5 представлены электродные функции ИСЭ, в табл. 4.3 – значения НПО и наклонов электродных функций.

Видно (табл. 4.3), что все разработанные ИСЭ имеют близкие к теоретическим наклоны электродных функций и низкие НПО, которые уменьшаются по мере увеличения стерической доступности обменного

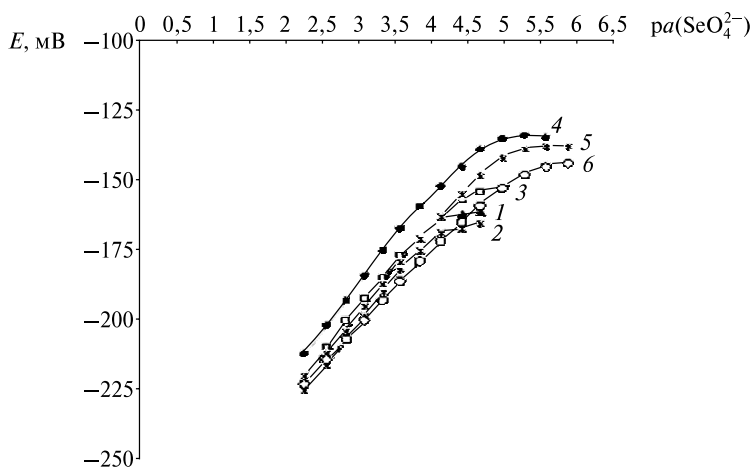


Рис. 4.5. Электродные функции  $\text{SeO}_4^{2-}$ -СЭ в отсутствие в мембранах сольватирующей добавки (пластификатор – ДБФ) на основе:

1 – ТНОДА; 2 – ТБ; 3 – ТЭ; 4 – ТМ; 5 – ДЦФБТМ; 6 – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ

центра ЧАС, т. е. от ТНОДА к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ на 1,4 порядка. Среди стерически доступных ЧАС (от ТМ к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ) НПО уменьшается на 0,8 порядка [386].

Таблица 4.3

**Нижние пределы обнаружения и наклоны электродных функций для селенат-селективных электродов**

ЧАС	Наклон, мВ/декада	НПО, М
ТНОДА	$31,2 \pm 0,3$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
ТБ	$31,0 \pm 0,4$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
ТЭ	$29,0 \pm 0,3$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
ТМ	$29,1 \pm 0,3$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
ДЦФБТМ	$29,6 \pm 0,3$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$25,4 \pm 0,3$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	$25,5 \pm 0,4$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
(оксиэтил) <sub>4</sub> ТМ	$25,7 \pm 0,2$	$2,8 \cdot 10^{-6}$

В табл. 4.4 приведены значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$  для всех разработанных  $\text{SeO}_4^{2-}$ -СЭ (пластификатор – ДБФ). Так, по мере увеличения гидрофобности анионов (от  $\text{SO}_4^{2-}$  к  $\text{NO}_3^-$ ) усиливается влияние стерической доступности обменного центра на селективность: при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, \text{SO}_4^{2-})$  уменьшаются на 0,8 порядка,  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-)$  – на 5,5 порядка [388].

Таблица 4.4

**Значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$  для селенат-селективных электродов**

ЧАС	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j), n = 5$			
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$
ТНОДА	$0,8 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,4$	$7,2 \pm 0,5$
ТБ	$0,8 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,3$	$7,0 \pm 0,4$
ТЭ	$0,6 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,3$
ТМ	$0,5 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,3$
ДЦФБТМ	$0,30 \pm 0,05$	$1,2 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,2$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$0,10 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,2$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	$0,10 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$
(оксиэтил) <sub>4</sub> ТМ	0,0	$0,4 \pm 0,1$	$1,55 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$

Для всех ИСЭ при переходе от (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ суммарный эффект изменения величины  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$  незначительный и составляет 0,1–0,4 порядка [386].

## 4.5. СЕЛЕНИТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД

На рис. 4.6 представлены электродные функции ИСЭ, в табл. 4.5 – значения НПО и наклонов электродных функций.

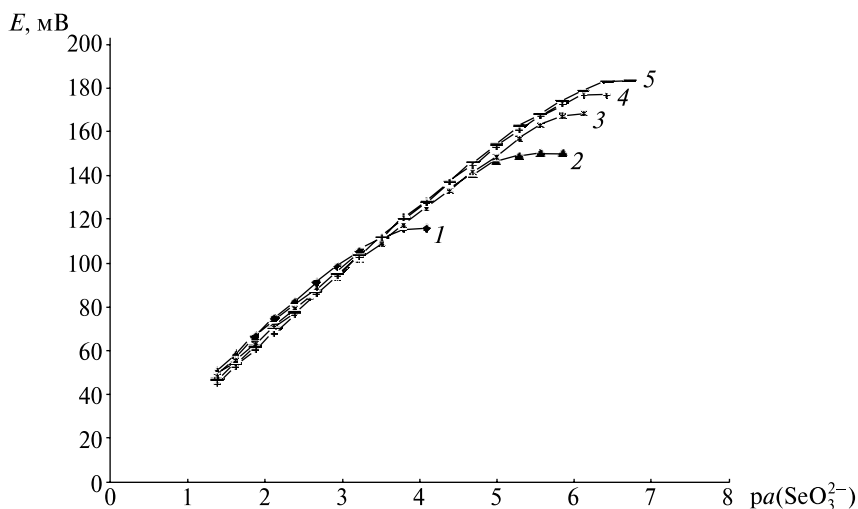


Рис. 4.6. Электродные функции  $\text{SeO}_3^{2-}$ -СЭ (пластификатор – ДБФ) на основе: 1 – ТНОДА; 2 – ТЭ; 3 – ТМ; 4 – ДЦФБТМ; 5 – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ

Таблица 4.5

Нижние пределы обнаружения и наклоны электродных функций  
для селенит-селективных электродов

ЧАС	Наклон, мВ/декада	НПО, М
ТНОДА	$32,2 \pm 0,3$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
ТЭ	$30,0 \pm 0,4$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
ТМ	$30,4 \pm 0,3$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
ДЦФБТМ	$30,4 \pm 0,4$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$29,6 \pm 0,2$	$6,2 \cdot 10^{-7}$



Из табл. 4.5 видно, что все разработанные ИСЭ имеют близкие к теоретическим наклоны электродных функций и низкие НПО, которые уменьшаются по мере увеличения стерической доступности обменного центра ЧАС, т. е. от ТНОДА к (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ на 2,4 порядка. Среди стерически доступных ЧАС (от ТМ к (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ) НПО уменьшается на 0,5 порядка [387].

Таблица 4.6

Значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, j)$  для селенит-селективных электродов

ЧАС	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, j)$				
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SeO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$
ТНОДА	$0,4 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,3$	$7,0 \pm 0,4$
ТЭ	$0,10 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,4$
ТМ	$0,00 \pm 0,03$	$0,4 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,3$
ДЦФБТМ	$0,00 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,3$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$-0,10 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,03$	$0,5 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,2$

В табл. 4.6 приведены значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, j)$  для всех разработанных  $\text{SeO}_3^{2-}$ -СЭ (пластификатор — ДБФ). Так, по мере увеличения гидрофобности анионов (от  $\text{SO}_4^{2-}$  к  $\text{NO}_3^-$ ) усиливается влияние стерической доступности обменного центра на значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, j)$ , что существенно сказывается на значениях коэффициентов селективности: при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-})$  уменьшается на 0,5 порядка,  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-)$  — на 4,9 порядка [387].

#### 4.6. СУЛЬФИТ- И ТИОСУЛЬФАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

В табл. 4.7 обобщенно представлены электродные характеристики  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ. Из данных таблицы видно, что в ряду ТНОДА — ТБ — ТЭ — ТМ — ДЦФБТМ — (оксиэтил)<sub>n</sub>ТМ происходит уменьшение НПО на 0,6 порядка для  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ и на 0,3 порядка для  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ, логарифмов коэффициентов селективности (в присутствии мешающих  $\text{SO}_4^{2-}$  на 0,75,  $\text{Cl}^-$  на 2,4,  $\text{NO}_3^-$  на 4,6 порядка — для  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ; в присутствии мешающих  $\text{SO}_4^{2-}$  на 1,25,  $\text{Cl}^-$  на 1,45,  $\text{NO}_3^-$  на 3,4 порядка — для  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ), т. е. аналитические характеристики сульфит- и тиосульфат-селективных электродов, электродные функции которых представлены на рис. 4.7 и 4.8, соответственно, значительно улучшаются по мере увеличения стерической доступности обменного центра ЧАС.

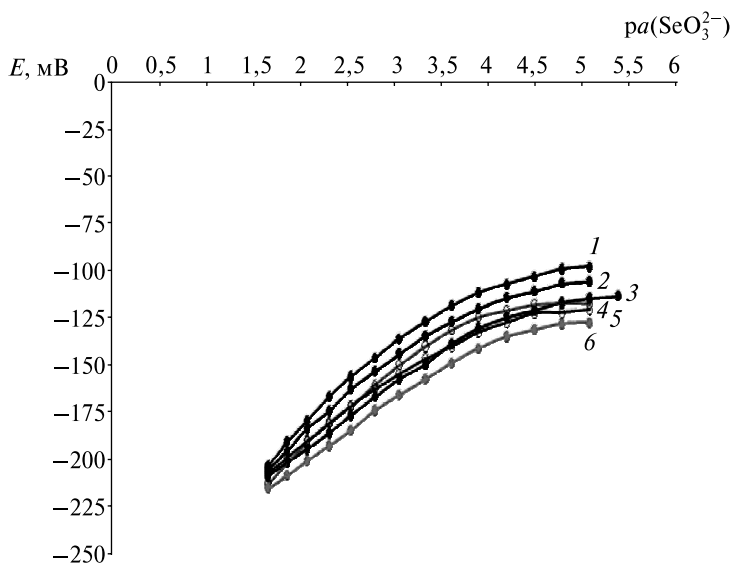


Рис. 4.7. Электродные функции  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ на основе:  
 1 – ТМ; 2 – ТЭ; 3 – ДЦФБТМ; 4 – ТБ;  
 5 – ТНОДА; 6 – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ

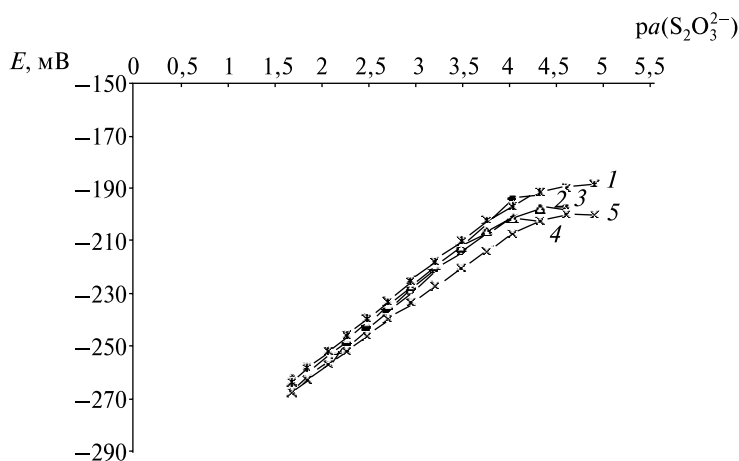


Рис. 4.8. Электродные функции  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ на основе:  
 1 – (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ; 2 – ТБ; 3 – ТМ;  
 4 – ТНОДА; 5 – (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ

Таблица 4.7

**Аналитические характеристики для тиосульфат-  
и сульфит-селективных электродов**

ЧАС	НПО, М	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_3^{2-}, j)$		
			$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$
			$\text{SO}_3^{2-}\text{-СЭ}$		
ТНОДА	$1 \cdot 10^{-4}$	$26,4 \pm 0,3$	$1,05 \pm 0,25$	$4,1 \pm 0,5$	$8,5 \pm 0,7$
ТБ	$1 \cdot 10^{-4}$	$29,3 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,5$	$8,2 \pm 0,7$
ТЭ	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$30,7 \pm 0,5$	$0,85 \pm 0,15$	$3,0 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,7$
ТМ	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$31,1 \pm 0,5$	$0,55 \pm 0,15$	$2,3 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,5$
ДЦФБТМ	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$32,6 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,4$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$27,9 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,4$
ЧАС	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-СЭ}$				
ТНОДА	$1 \cdot 10^{-4}$	$28,5 \pm 0,5$	$0,55 \pm 0,15$	$1,85 \pm 0,15$	$5,5 \pm 0,5$
ТБ	$1 \cdot 10^{-4}$	$31,4 \pm 0,6$	$0,5 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,5$
ТМ	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$27,3 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,4$
ДЦФБТМ	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$27,5 \pm 0,4$	$-0,30 \pm 0,05$	$0,8 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,3$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$28,9 \pm 0,5$	$-0,6 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,3$
(оксиэтил) <sub>4</sub> ТМ	$5 \cdot 10^{-5}$	$25,8 \pm 0,4$	$-0,7 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,3$

Уменьшение НПО для обоих ИСЭ достигает 0,55–0,7 порядка в ряду от ТНОДА к (оксиэтил)<sub>n</sub>ТМ. Практически для всех ИСЭ наклон электродных функций близок к теоретическому и составляет 26,4–32,6 мВ/декада. Разработанные  $\text{SO}_3^{2-}\text{-СЭ}$  сохраняют свои аналитические характеристики в течение 3 недель,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-СЭ}$  – в течение 10 дней.

#### 4.7. МОЛИБДАТ- И ВОЛЬФРАМАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

В табл. 4.8 и 4.9 представлены значения  $\lg K^{\text{Pot}}(i, j)$  и НПО для всех ИСЭ.

Из данных, представленных в табл. 4.8 и 4.9, видно, что по мере улучшения стерической доступности обменного центра происходит увеличение селективности к потенциалоопределяющим ионам и уменьшение значений НПО (на рис. 4.9 показаны электродные функции  $\text{WO}_4^{2-}\text{-СЭ}$ , на рис. 4.10 – для  $\text{MoO}_4^{2-}\text{-СЭ}$ ).

Таблица 4.8

**Значения нижних пределов обнаружения и наклонов функций  
для молибдат-селективных электродов**

ЧАС	НПО, М	Наклон, мВ/декада
ТНОДА	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$27,0 \pm 0,3$
ТО	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$20,3 \pm 0,4$
ТБ	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$(25-27) \pm 0,3$
ТЭ	$1,1 \cdot 10^{-5}$	
ТМ	$8,9 \cdot 10^{-6}$	
ДЦФБТМ	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$25 \pm 0,4$
(оксиэтил) <sub>n</sub> ТМ	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$24 \pm 0,4$

Таблица 4.9

**Значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{MoO}_4^{2-}, j)$  для молибдат-селективных электродов  
на основе различных высших ЧАС**

ЧАС	Мешающий ион				
	$\text{WO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$
ТНОДА	$0,5 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,6$	$7,4 \pm 0,7$
ТО	$0,5 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,4$	—	—
ТБ	$0,4 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,5$	$7,0 \pm 0,5$
ТЭ	$0,20 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,05$	$3,2 \pm 0,4$	$5,0 \pm 0,6$	$5,5 \pm 0,6$
ТМ	0,0	0,0	$2,0 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,4$
ДЦФБТМ	$-0,20 \pm 0,05$	0,0	$1,5 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,4$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$-0,30 \pm 0,05$	$-0,10 \pm 0,05$	$0,8 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,3$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	$-0,30 \pm 0,05$	$-0,10 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$
(оксиэтил) <sub>4</sub> ТМ	$-0,35 \pm 0,05$	$-0,20 \pm 0,05$	$0,5 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,2$

В табл. 4.10 представлены значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, j)$  и НПО для  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ. Видно, что по мере улучшения стерической доступности обменного центра происходит увеличение селективности к  $\text{WO}_4^{2-}$ -ионам и уменьшение НПО [11, 390–394].

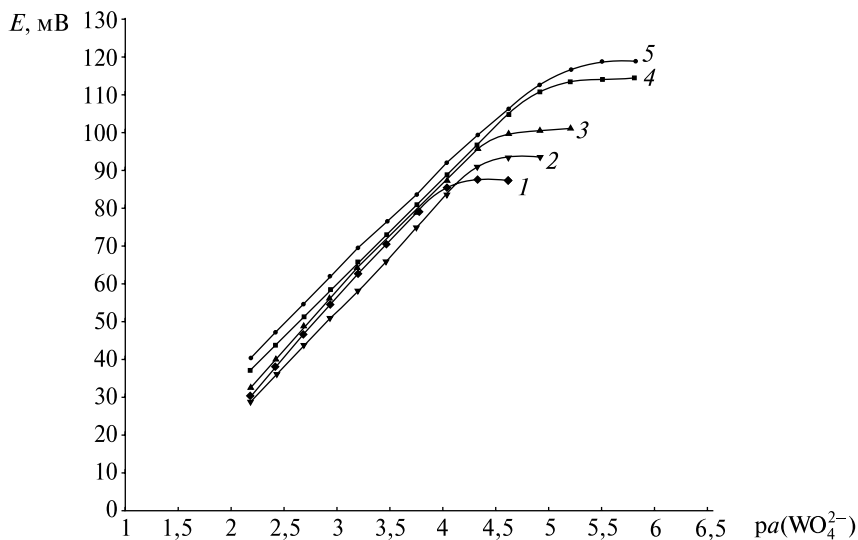


Рис. 4.9. Электродные функции  
вольфрамат-селективных электродов на основе:  
1 – ТНОДА; 2 – ТБ; 3 – ТЭ; 4 – ТМ; 5 – ДЦФБТМ

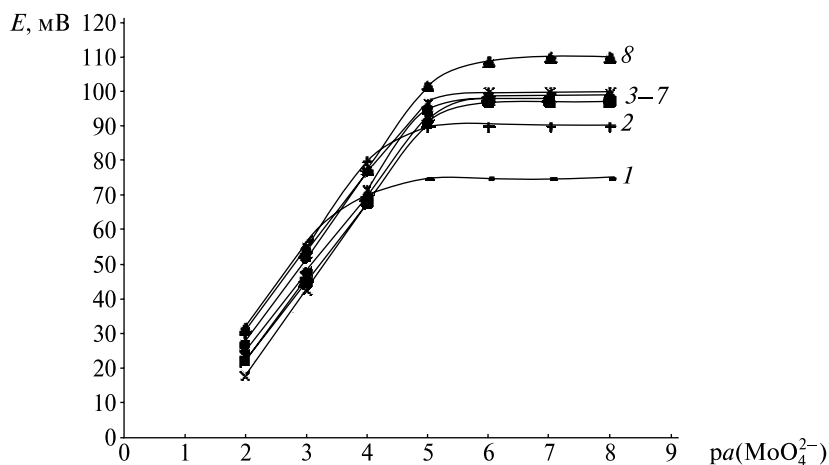


Рис. 4.10. Электродные функции  
молибдат-селективных электродов на основе:  
1 – ТНОДА; 2 – ТБ; 3 – ТЭ; 4 – ТМ; 5 – ДЦФБТМ; 6 – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ;  
7 – (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ; 8 – (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ

Таблица 4.10

## Аналитические характеристики вольфрамат-селективных электродов

ИСЭ	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, j)$				Наклон, мВ/декада	НПО, М
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{MoO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$		
ТНОДА	$1,2 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,5$	$8,2 \pm 0,6$	$31,1 \pm 0,4$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
ТБ	$1,1 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,5$	$7,9 \pm 0,6$	$29,1 \pm 0,3$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
ТЭ	$0,75 \pm 0,15$	$0,6 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,6$	$27,5 \pm 0,2$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
ТМ	$0,6 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,5$	$30,6 \pm 0,4$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
ДЦФБТМ	$0,5 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,5$	$27,3 \pm 0,2$	$8,3 \cdot 10^{-6}$

НПО для  $\text{MoO}_4^{2-}$ -СЭ и  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ уменьшаются в ряду ТНОДА > ТБ > ТЭ > ТМ > ДЦФБТМ > (оксиэтил)<sub>п</sub>ТМ [388–393].

Разработанные  $\text{MoO}_4^{2-}$ -СЭ и  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ сохраняют свои аналитические характеристики в течение 1,5 мес.

## 4.8. ГИДРОФОСФАТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Установлено, что в ряду ТНОДА – ТБ – ТЭ – ТМ – ДЦФБТМ – (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ происходит уменьшение НПО на 1,1 порядка и  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{HPO}_4^{2-}, j)$ : для мешающих  $\text{SO}_4^{2-}$  от 0,6 до –0,05, для  $\text{Cl}^-$  от 3,0 до 0,5, для  $\text{NO}_3^-$  от 7,7 до 3,3), т. е., как и в случае других ИСЭ, аналитические характеристики существенно улучшаются по мере увеличения стericкой доступности обменного центра ЧАС (табл. 4.11) [13; 394; 395].

Таблица 4.11

Значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{HPO}_4^{2-}, j)$  для гидрофосфат-селективных электродов на основе различных высших ЧАС

ЧАС	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{HPO}_4^{2-}, j)$		
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$
ТНОДА	$0,6 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,4$	$7,7 \pm 0,7$
ТБ	$0,6 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,4$	$7,5 \pm 0,7$
ТЭ	$0,3 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,3$	$5,9 \pm 0,6$
ТМ	$0,20 \pm 0,05$	$1,2 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,6$
ДЦФБТМ	0,0	$0,8 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,5$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	$-0,05 \pm 0,01$	$0,5 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,5$

#### 4.9. СУЛЬФИД- И ТЕТРАТИОНАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

На рис. 4.11 и 4.12 представлены электродные функции  $S_4O_6^{2-}$ -СЭ и  $S^{2-}$ -СЭ соответственно.

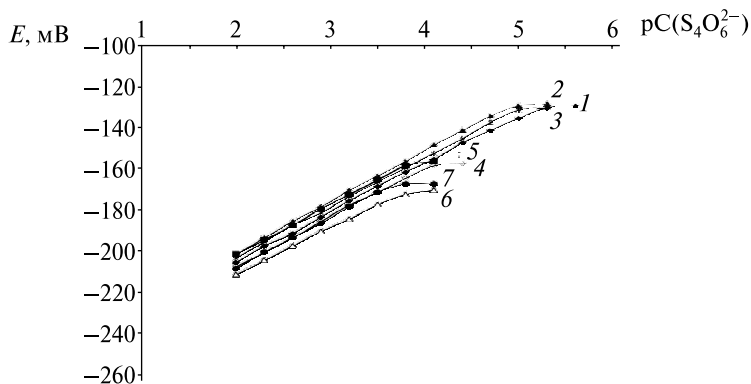


Рис. 4.11. Электродные функции  
тетратионат-селективных электродов на основе:  
1 – ТОД; 2 – ТНОДА; 3 – ТБ; 4 – ТЭ; 5 – ТМ;  
6 – ДЦФБТМ; 7 – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ

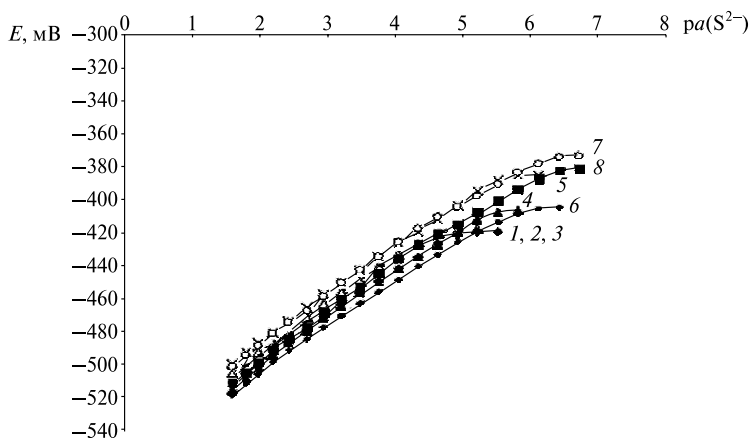


Рис. 4.12. Электродные функции  
сульфид-селективных электродов на основе:  
1, 2, 3 – ТОД, ТНОДА, ТБ; 4 – ТЭ; 5 – ТМ; 6 – ДЦФБТМ;  
7 – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ; 8 – (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ

Для  $S_4O_6^{2-}$ -СЭ обнаружена обратная зависимость (табл. 4.12), т. е. по мере уменьшения стерической доступности (от ТОД к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ) наблюдается некоторое улучшение аналитических характеристик.

Таблица 4.12

**Аналитические характеристики тетратионат-селективных электродов**

ЧАС	НПО, М	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{\text{Pot}}(S_4O_6^{2-}, j)$		
			$SO_4^{2-}$	$Cl^-$	$NO_3^-$
ТОД	$5 \cdot 10^{-6}$	$23,0 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,6$
ТНОДА	$1 \cdot 10^{-5}$	$24,7 \pm 0,3$	$0,65 \pm 0,15$	$3,1 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,6$
ТБ	$1 \cdot 10^{-5}$	$23,9 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,4$	$6,5 \pm 0,6$
ТЭ	$8 \cdot 10^{-5}$	$23,7 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,4$	$6,9 \pm 0,6$
ТМ	$2 \cdot 10^{-4}$	$24,0 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,4$	$7,2 \pm 0,7$
ДЦФБТМ	$2 \cdot 10^{-4}$	$22,6 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,4$	$7,4 \pm 0,7$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$3 \cdot 10^{-4}$	$24,6 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,4$	$7,55 \pm 0,7$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	$3 \cdot 10^{-4}$	$24,0 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	$4,1 \pm 0,5$	$7,7 \pm 0,7$
(оксиэтил) <sub>4</sub> ТМ	$4 \cdot 10^{-4}$	$23,5 \pm 0,5$	$1,7 \pm 0,3$	$4,1 \pm 0,5$	$7,7 \pm 0,7$

Таблица 4.13

**Значения  $\lg K^{\text{Pot}}(S^{2-}, j)$  для сульфид-селективных электродов  
на основе различных высших ЧАС**

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



Наблюдаемый эффект можно объяснить следующим образом: по мере увеличения размера обменивающегося двухзарядного иона константа ионной ассоциации  $k_{as}$  возрастает для тех катионов ЧАС, которые содержат длинноцепочечные радикалы при четвертичном атоме азота. Этот эффект аналогичен, как в случае ИСЭ, обратимым к большим гидрофобным тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-ионам [396].

Наклоны электродных функций для всех  $S^{2-}$ -СЭ составляют 26,8–28,4 мВ/декада (табл. 4.13).

#### 4.10. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ДВУХЗАРЯДНОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО АНИОНА НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧАС

На рис. 4.13 представлены результаты по влиянию стерической доступности обменного центра ЧАС на НПО для  $SO_4^{2-}$ -,  $SO_3^{2-}$ -,  $S^{2-}$ -,  $S_2O_3^{2-}$ -СЭ. В табл. 4.14 приведены (обобщенно) данные по влиянию природы ЧАС на селективность (на примере мешающих хлорид- и нитрат-ионов)  $SO_4^{2-}$ -СЭ,  $SO_3^{2-}$ -СЭ,  $S^{2-}$ -СЭ,  $S_2O_3^{2-}$ -СЭ.

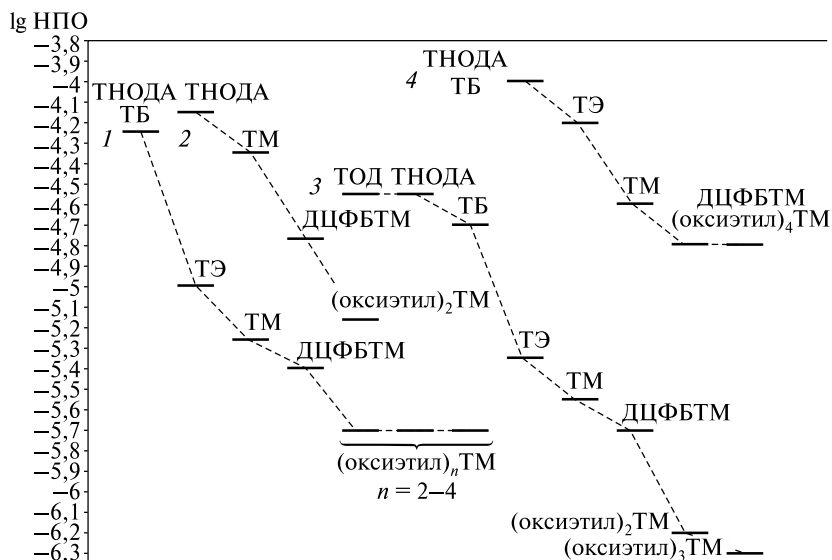


Рис. 4.13. Влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на НПО для: 1 –  $SO_4^{2-}$ -СЭ; 2 –  $SO_3^{2-}$ -СЭ; 3 –  $S^{2-}$ -СЭ; 4 –  $S_2O_3^{2-}$ -СЭ

Логарифмы коэффициентов селективности  
для  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -селективных электродов

ЧАС	$\lg K^{\text{pot}}(i, j)$							
	$\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{NO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{SO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-$	$\text{S}^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{S}^{2-}, \text{NO}_3^-$
ТОД	—	—	—	—	—	—	$2,3 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,6$
ТНОДА	$2,9 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,6$	$1,85 \pm 0,15$	$5,5 \pm 0,5$	$4,1 \pm 0,5$	$8,5 \pm 0,7$	$2,3 \pm 0,4$	$5,8 \pm 0,6$
ТБ	$2,7 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,6$	$1,7 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,5$	$8,2 \pm 0,7$	$1,9 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,6$
ТЭ	$2,4 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,5$	—	—	$3,0 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,7$	$0,9 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,5$
ТМ	$1,3 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,5$	$0,20 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,2$
ДЦФБТМ	$0,8 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,4$	$-0,35 \pm 0,05$	$1,2 \pm 0,1$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$0,4 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,3$	—	—	$1,7 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,4$	$-0,7 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	$0,3 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,3$	—	—	$-0,9 \pm 0,1$	$0,35 \pm 0,05$
(оксиэтил) <sub>4</sub> ТМ	$0,3 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,3$	—	—	$-1,0 \pm 0,2$	$0,25 \pm 0,05$

Наклоны электродных функций для  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ равны 26–29,5 мВ/декада, для  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ – 26,4–31,1 мВ/декада, для  $\text{S}^{2-}$ -СЭ 26,8–28,4 мВ/декада, для  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ – 25,8–31,4 мВ/декада.

На рис. 4.14 представлены результаты по влиянию размера  $\text{SO}_4^{2-}$ -,  $\text{SO}_3^{2-}$ -,  $\text{S}^{2-}$ -,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов на аналитические характеристики соответствующих ИСЭ в зависимости от стерической доступности ЧАС.

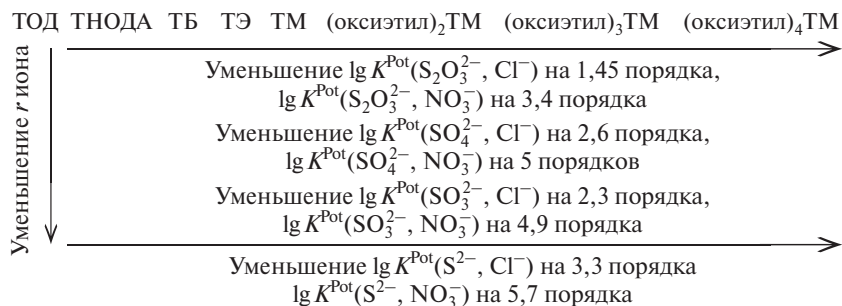


Рис. 4.14. Влияние стерической доступности обменного центра ЧАС и размера двухзарядного неорганического иона на  $\lg K^{\text{Pot}}(i, \text{Cl}^-)$  и  $\lg K^{\text{Pot}}(i, \text{NO}_3^-)$

Величина эффекта уменьшения НПО и улучшения селективности зависит от размера двухзарядного аниона и уменьшается в ряду  $\text{S}^{2-}$  –  $\text{SO}_3^{2-}$  –  $\text{SO}_4^{2-}$  –  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Максимальные эффекты достигаются для наименьшего из изученных  $\text{S}^{2-}$ -иона (табл. 4.14 и 4.15).

Таблица 4.15

Радиусы серосодержащих двухзарядных анионов [368; 369]

Ион	$\text{S}^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
Радиус, нм	0,181	0,204	0,218	0,251	0,325
	0,184		0,230		
	0,189		0,242		
	0,191		0,258		

Как показано в подразделе 4.9, для  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -СЭ обнаружена обратная зависимость улучшения аналитических характеристик, т. е. по мере уменьшения стерической доступности обменного центра (от ТОД к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ) наблюдается некоторое улучшение аналитических характеристик.

Таким образом, для всех разработанных ИСЭ, кроме  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -СЭ, по мере улучшения стерической доступности обменного центра в ряду ЧАС: ТНОДА – ТБ – ТЭ – ТМ – ДЦФБТМ – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ – (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ – (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ значения  $K^{\text{Pot}}(i, j)$  существенно уменьшаются.

## Глава 5 ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НЕЙТРАЛЬНОГО ПЕРЕНОСЧИКА НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНΟΣЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ

Проблема повышения эффективности и селективности экстракционного извлечения веществ — одна из важнейших в аналитической химии. Особенно актуально ее решение при экстракции гидрофильных анионов. ИСЭ на основе ЧАС функционируют по механизму анионообменной экстракции (см. главу 3, подраздел 3.1). Существует несколько путей повышения селективности анионообменной экстракции, одним из которых, как показано в главе 4, выступает варьирование структурой ЧАС. В настоящее время перспективным путем увеличения экстрагируемости гидрофильных анионов является использование сольватирующих добавок — органических молекул, содержащих электрофильные центры. Они позволяют значительно (на 3–5 порядков) увеличить соответствующие константы анионообменной экстракции и тем самым расширить аналитические возможности традиционных анионообменных экстрагентов — высших ЧАС.

Основные результаты по влиянию природы сольватирующих добавок — производных ТФАФ на анионообменную экстракцию приведены в работах [92; 108; 110; 395–399].

Как показано в главе 4, увеличение стерической доступности обменного центра ЧАС оказывает значительное влияние на характеристики ИСЭ, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам небольшого размера. Однако одного варьирования стерической доступностью обменного центра ЧАС недостаточно для того, чтобы электроды имели высокие аналитические характеристики.

Попытки изменить последовательность в этом ряду основаны на увеличении специфичности взаимодействия ионообменник — анион или органический растворитель — анион [1; 22].

Ранее сообщалось, что гидрофильные анионы в конце ряда Гофмейстера являются жесткими основаниями Льюиса, значит, лигандами должны быть жесткие кислоты Льюиса с электрофильным реакционным центром, способным к донорно-акцепторному взаимодействию с соответствующим анионом.

Как показано в главе 1, известно множество классов соединений, удовлетворяющих основному требованию к электродоактивным веществам (хорошая растворимость в органической фазе мембраны и низкая растворимость в воде). Например, металлоорганические кислоты Льюиса с атомами металла в качестве электрофильного центра, которые взаимодействуют даже с такими сильногидратированными оксоанионами, как фосфаты. Однако склонность к гидролизу с образованием оксидных полимерных цепей делает данный класс ионофоров малоперспективным [1; 22].

Производные трифторацетофенона, имеющие в качестве электрофильного центра атом углерода, нашли очень широкое применение прежде всего как карбонатные ионофоры. Однако их применение вышло за рамки  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ, что показано в главе 4 на примере сульфат-селективного электрода или на примере тригалогенацетатселективных электродов [8]. Способность анионов к взаимодействию с производными трифторацетофенона симбатна его основности, уменьшающейся в ряду:  $\text{OH}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{CN}^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > > \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{ClO}_4^-$ , который значительно отличается от ряда Гофмейстера, составленного по значениям энергии гидратации [22].

Несмотря на достигнутый успех, связанный с влиянием стерической доступности обменного центра ЧАС (глава 4), видно, что ИСЭ не обладают достаточной селективностью к потенциалопределяющим ионам в присутствии мешающих, что не позволяет рекомендовать их для анализа реальных объектов.

Ниже представлены результаты, связанные с разработкой ИСЭ, обратимых к молибдат-, вольфрамат-, гидрофосфат-, сульфат-, сульфит-, тиосульфат-, селенит-, селенат-, тетратионат-, карбонат-, сульфид-ионам, с тем отличием по сравнению с результатами, представленными в главе 5, что в состав мембран всех электродов вводили сольватирующую добавку — гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты.

## 5.1. КАРБОНАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

### 5.1.1. Влияние концентрации сольватирующей добавки и природы четвертичных аммониевых солей на аналитические характеристики карбонат-селективных электродов

Концентрация ГЭ *n*-ТФАБК в мембранах влияет прежде всего на селективность электродов и в некоторой степени на их НПО [371; 376].

С повышением концентрации ГЭ *n*-ТФАБК в мембране закономерно улучшается селективность  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ к потенциалоопределяющим ионам (табл. 5.1) по сравнению с мешающими, а величина эффекта зависит от основности последних, определяющей способность образовывать комплексы с ГЭ *n*-ТФАБК. Следует отметить, что  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионы образуют очень устойчивые комплексы (сольваты) с ГЭ *n*-ТФАБК. Константа устойчивости комплекса ГЭ *n*-ТФАБК с  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионами равна  $10^{12,8}$  (для сравнения: с сульфат-ионами —  $10^{6,39}$ , с оксалат-ионами —  $10^{7,21}$ , хлорид-ионами —  $10^{3,3}$  [109; 400–402]).

Из табл. 5.1 видно, что для практических целей достаточно 10 масс. % ГЭ *n*-ТФАБК в составе мембран  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ, так как при больших концентрациях добавки влияние на селективность и НПО не столь значительное. Вместе с тем при концентрации сольватирующей добавки 15–20 масс. % наклон электродных функций больше отличается от теоретического, что обусловлено, видимо, появлением смешанного отклика ИСЭ не только на  $\text{CO}_3^{2-}$ , но и на  $\text{HCO}_3^-$ -ионы.

На рис. 5.1 представлены электродные функции  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ, в мембраны которых введено 10 масс. % ГЭ *n*-ТФАБК. В табл. 5.2 представлены их аналитические характеристики. Для электродов на основе (оксиэтил)<sub>*n*</sub>ТМ, где *n* = 2–4, вид электродных функций практически одинаков. Сопоставив данные табл. 5.1 и 5.2, можно увидеть, что селективность  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ при введении ГЭ *n*-ТФАБК улучшается на 1,1–6,8 порядка, а НПО уменьшается примерно на 1,5 порядка.

Выявленная тенденция улучшения селективности и уменьшения НПО при изменении стерической доступности катионного центра ЧАС сохраняется и в присутствии в мембране нейтрального переносчика — ГЭ *n*-ТФАБК. Следует отметить, что при введении сольватирующей добавки эффекты улучшения селективности и уменьшения НПО нивелируются, что объясняется образованием сольватов между  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионами и ГЭ *n*-ТФАБК и снижением влияния собственного размера обменивающихся ионов. Несмотря на нивелирование эффектов, они остаются значительными.

Таблица 5.1

Влияние концентрации сольватирующей добавки  
на аналитические характеристики карбонат-селективных электродов  
(ЧАС – ТМ, 5 масс. %, рН растворов  $8,0 \pm 0,1$ )

$C(\Gamma\Xi n\text{-TФABK}),$ масс. % ( $n(\text{ЧАС}) :$ $n(\Gamma\Xi n\text{-TФABK}))$	НПО, М	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{\text{pot}}(\text{CO}_3^{2-}, j)$						
			$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{Br}^-$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SCN}^-$
0	$1 \cdot 10^{-7}$	$28,6 \pm 0,3$	$-0,20 \pm 0,05$	$2,1 \pm 0,3$	0,0	$3,4 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,5$
1 (2 : 1)	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$29,4 \pm 0,3$	$-0,4 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,3$	0,0	$3,0 \pm 0,3$	$0,25 \pm 0,05$	$4,2 \pm 0,4$	$5,7 \pm 0,5$
2 (1 : 1)	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$30,7 \pm 0,3$	$-0,8 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,3$	$-0,20 \pm 0,05$	$1,5 \pm 0,2$	$-0,30 \pm 0,05$	$3,5 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,5$
5 (1 : 2)	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$31,3 \pm 0,3$	$-1,5 \pm 0,3$	$-0,20 \pm 0,05$	$-0,4 \pm 0,1$	$0,30 \pm 0,05$	$-0,9 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,5$
7,5 (1 : 3)	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$31,2 \pm 0,3$	$-2,2 \pm 0,3$	$-1,6 \pm 0,3$	$-0,8 \pm 0,2$	$-1,5 \pm 0,2$	$-1,5 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,3$
10 (1 : 4)	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$31,5 \pm 0,2$	$-3,0 \pm 0,4$	$-3,6 \pm 0,4$	$-1,2 \pm 0,3$	$-2,5 \pm 0,3$	$-1,9 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,3$
15 (1 : 6)	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$35,7 \pm 0,4$	$-3,4 \pm 0,3$	$-3,9 \pm 0,4$	$-1,7 \pm 0,3$	$-2,9 \pm 0,3$	$-2,1 \pm 0,3$	0,0	$1,5 \pm 0,2$
20 (1 : 8)	$1 \cdot 10^{-9}$	$35,0 \pm 0,4$	$-3,8 \pm 0,4$	$-4,1 \pm 0,4$	$-2,0 \pm 0,3$	$-3,2 \pm 0,4$	$-2,3 \pm 0,3$	$-0,20 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,1$

Таблица 5.2

Аналитические характеристики карбонат-селективных электродов\*,  
содержащих в составе мембран 10 масс. % ГЭ и-ТФАБК и 5 масс. % ЧАС  
(рН растворов  $8,0 \pm 0,1$ )

Характеристика	ЧАС									
	ТНОДА	ТБ	ТЭ	ТМ	ДЦФБТМ	(окси-этил) <sub>2</sub> ГМ	(окси-этил) <sub>3</sub> ГМ	(окси-этил) <sub>4</sub> ГМ		
НПО, М	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$		
Наклон, мВ/декада	$26,7 \pm 0,3$	$26,5 \pm 0,3$	$28,2 \pm 0,3$	$31,5 \pm 0,5$	$28,6 \pm 0,3$	$33,7 \pm 0,4$	$32,8 \pm 0,4$	$33,2 \pm 0,3$		
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-})$	$-2,7 \pm 0,3$	$-2,7 \pm 0,3$	$-2,9 \pm 0,3$	$-3,0 \pm 0,3$	$-3,1 \pm 0,3$	$-3,3 \pm 0,3$	$-3,3 \pm 0,3$	$-3,3 \pm 0,3$		
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^-)$	$-3,2 \pm 0,3$	$-3,2 \pm 0,3$	$-3,4 \pm 0,4$	$-3,6 \pm 0,4$	$-3,7 \pm 0,4$	$-3,9 \pm 0,4$	$-4,0 \pm 0,5$	$-4,0 \pm 0,5$		
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, \text{HPO}_4^{2-})$	$-0,9 \pm 0,1$	$-0,9 \pm 0,1$	$-1,1 \pm 0,1$	$-1,2 \pm 0,1$	$-1,3 \pm 0,1$	$-1,5 \pm 0,1$	$-1,6 \pm 0,2$	$-1,6 \pm 0,2$		
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, \text{Br}^-)$	$-2,0 \pm 0,2$	$-2,0 \pm 0,2$	$-2,3 \pm 0,2$	$-2,5 \pm 0,2$	$-2,6 \pm 0,2$	$-2,8 \pm 0,3$	$-2,8 \pm 0,3$	$-3,0 \pm 0,3$		
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-})$	$-1,5 \pm 0,2$	$-1,5 \pm 0,2$	$-1,7 \pm 0,2$	$-1,9 \pm 0,3$	$-2,0 \pm 0,3$	$-2,2 \pm 0,3$	$-2,3 \pm 0,3$	$-2,3 \pm 0,3$		
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-)$	$1,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	0,0	$-0,5 \pm 0,1$	$-0,6 \pm 0,1$	$-0,8 \pm 0,1$		
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, \text{SCN}^-)$	$4,0 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$0,85 \pm 0,15$		

\* Время жизни всех электродов 2,5 мес.



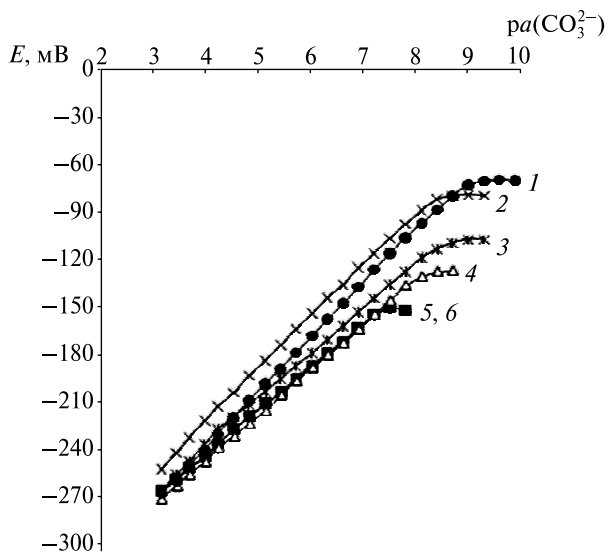


Рис. 5.1. Электродные функции  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ  
на основе различных ЧАС (5 масс. %)  
(пластификатор — ДБФ, сольватирующая добавка —  
10 масс. % ГЭ *n*-ТФАБК, градуировочные растворы  
 $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,1$ ):  
1 — (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ; 2 — ДЦФБТМ; 3 — ТМ;  
4 — ТЭ; 5, 6 — ТБ и ТНОДА

Из табл. 5.2 видно, что по мере улучшения стерической доступности обменного центра в ряду от ТНОДА к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ уменьшаются значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, j)$  на 0,6 порядка для мешающих  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов, на 0,8 порядка для  $\text{Cl}^-$ -ионов, на 0,7 порядка для  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионов, на 1 порядок для  $\text{Br}^-$ -ионов, на 0,8 порядка для  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов, на 1,8 порядка для  $\text{NO}_3^-$ -ионов, на 3,15 порядка для  $\text{SCN}^-$ -ионов. Таким образом, удастся достичь антигофмейстеровской селективности для  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ. Наклон электродных функций для всех ИСЭ близок к теоретическому значению.

Однако достижение антигофмейстеровской селективности не связано с нарушением самого ряда, что, как упоминалось ранее, наблюдается для ИСЭ, описанных в главе 2.

Для всех ИСЭ при переходе от ДЦФБТМ к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ суммарный эффект изменения величины  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, j)$  не превышает 1,3 порядка для мембран любого состава.

Время жизни  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ при использовании раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с  $\text{pH} = 10,9 \pm 0,05$  очень малое – около 10 дней, что связано с вымыванием из мембраны сольватирующей добавки, ее постепенным гидролизом по сложноэфирной группе. Для таких ИСЭ характерны высокие НПО на уровне  $10^{-4}$  М (так же как и при отсутствии в мембранах ГЭ *n*-ТФАБК, глава 4).

### **5.1.2. Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики карбонат-селективных электродов**

Исследовано влияние природы пластификатора на аналитические характеристики  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ, содержащих в мембранах 10 мас. % ГЭ *n*-ТФАБК (табл. 5.3).

Установлено, что мембраны  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ предпочтительнее пластифицировать *o*-НФДЭ, так как согласно данным [110] *o*-нитрофенил-октиловый (*o*-нитрофенилдециловый) эфир относится к электроноакцепторным веществам и может проявлять сольватирующие свойства к  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионам. Возможно, взаимодействие  $\text{CO}_3^{2-}$  ионов с *o*-НФДЭ можно объяснить с позиций теории Борна, согласно которой чем более полярна растворитель, тем предпочтительнее его использование в мембранах ИСЭ, обратимых к двухзарядным ионам [34; 401; 402]. Аналитические характеристики  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ ухудшаются в ряду пластификаторов: *o*-НФДЭ – ДБФ  $\approx$  ДДФ  $\approx$  БЭГС – 1-БН. Замена 1-БН на *o*-НФДЭ позволяет уменьшить НПО на 0,6 порядка, значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, j)$  на 0,1–0,9 порядка в зависимости от мешающего иона. 1-Бромнафталин относится к инертным пластификаторам и используется для изготовления мембран ИСЭ, обратимых к гидрофобным большим по размеру ионам, например тетрароданоцинкат-, тетрароданокобальтат-, роданид-ионам и др. [403–405].

Как видно из табл. 5.4, увеличивая соотношение ЧАС : ГЭ *n*-ТФАБК в пользу сольватирующей добавки, 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 *o*-НФДЭ, отличающиеся различным содержанием сольватирующей добавки.

В результате проведенных исследований установлено, что оптимальные аналитические характеристики имеют  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ следующего

Таблица 5.3

Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики карбонат-селективных электродов, содержащих в составе мембран 10 масс. % ГЭ *n*-ТФАБК (рН растворов  $8,0 \pm 0,1$ )

ЧАС	НПО, М	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, j)$						
			$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{Br}^-$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SCN}^-$
ТМ, ДБФ	$4 \cdot 10^{-9}$	$31,2 \pm 0,3$	$-3,0 \pm 0,3$	$-3,6 \pm 0,4$	$-1,2 \pm 0,1$	$-2,5 \pm 0,2$	$-1,9 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,3$
ТМ, ДДФ	$4 \cdot 10^{-9}$	$27,4 \pm 0,3$	$-3,0 \pm 0,3$	$-3,5 \pm 0,4$	$-1,1 \pm 0,2$	$-2,4 \pm 0,2$	$-2,0 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$
ТМ, БЭГС	$4 \cdot 10^{-9}$	$27,8 \pm 0,3$	$-3,1 \pm 0,3$	$-3,7 \pm 0,4$	$-1,3 \pm 0,2$	$-2,5 \pm 0,2$	$-2,1 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$
ТМ, <i>o</i> -НДФЭ	$4 \cdot 10^{-9}$	$28,6 \pm 0,3$	$-3,4 \pm 0,4$	$-3,9 \pm 0,4$	$-1,5 \pm 0,2$	$-2,7 \pm 0,3$	$-2,2 \pm 0,2$	0,0	$1,3 \pm 0,1$
ТМ, 1-БН	$1 \cdot 10^{-8}$	$28,1 \pm 0,4$	$-2,7 \pm 0,2$	$-3,0 \pm 0,3$	$-0,9 \pm 0,1$	$-2,0 \pm 0,2$	$-1,7 \pm 0,1$	0,0	$2,0 \pm 0,2$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ, <i>o</i> -НФДЭ	$2 \cdot 10^{-9}$	$32,3 \pm 0,4$	$-3,8 \pm 0,4$	$-4,3 \pm 0,4$	$-1,9 \pm 0,2$	$-3,1 \pm 0,3$	$-2,6 \pm 0,2$	$-0,9 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ, 1-БН	$8 \cdot 10^{-9}$	$31,0 \pm 0,3$	$-2,9 \pm 0,2$	$-3,4 \pm 0,3$	$-1,3 \pm 0,2$	$-2,4 \pm 0,2$	$-1,9 \pm 0,1$	$-0,15 \pm 0,05$	$1,6 \pm 0,1$

Таблица 5.4

Аналитические характеристики карбонат-селективных электродов (2 масс. % ДЦФБТМ, рН растворов  $8,0 \pm 0,1$ )

C(ГЭ <i>n</i> -ТФАБК), масс. % ( <i>n</i> (ЧАС) : <i>n</i> (ГЭ <i>n</i> -ТФАБК))	НПО, М	Наклон, мВ/декада	lg <i>K</i> <sup>Pot</sup> (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , <i>j</i> )						
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>
10 (1 : 10)	2,2 · 10 <sup>-9</sup>	25,8 ± 0,2	-3,7 ± 0,2	-4,2 ± 0,4	-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 · 10 <sup>-9</sup>	25,6 ± 0,2	-3,75 ± 0,35	-4,1 ± 0,4	-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 · 10 <sup>-9</sup>	23,9 ± 0,2	-3,4 ± 0,3	-3,8 ± 0,3	-1,6 ± 0,1	-2,7 ± 0,2	-2,1 ± 0,2	-0,20 ± 0,05	1,15 ± 0,05

состава: (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ 5 масс. %, ГЭ *n*-ТФАБК 10 масс. %, *o*-НФДЭ (ИСЭ № 1); ДЦФБТМ 2 масс. %, ГЭ *n*-ТФАБК 10 масс. %, *o*-НФДЭ (ИСЭ № 2), которые использовали для прямого потенциометрического определения HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ионов в минеральной воде.

### 5.1.3. Методика определения гидрокарбонат-ионов в минеральной воде

Для определения содержания HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ионов использовали методы градуировочного графика и ограничивающих растворов. В первом случае (метод градуировочного графика) аликвоты минеральной воды «Фрост» и «Боржоми» объемом 25,0 мл доводили до pH ≈ 8,1. Затем измеряли потенциал карбонатселективного электрода и по градуировочному графику находили содержание CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ионов, которое пересчитывали на содержание HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ионов, используя формулу

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{K_2}.$$

При использовании метода ограничивающих растворов измеряли потенциалы двух стандартных растворов с концентрациями гидрокарбонат-ионов выше (C<sub>2</sub>) и ниже (C<sub>1</sub>) их содержания в минеральной воде, и потенциал исследуемого раствора (C<sub>x</sub>). Расчет проводили по формуле

$$\lg C_x = \frac{E_x - E_1}{E_1 - E_2} \cdot (\lg C_2 - \lg C_1) + \lg C_1.$$

В табл. 5.5 представлены результаты определения гидрокарбонат-ионов.

Таблица 5.5

**Результаты потенциометрического определения гидрокарбонатов (г/л) в минеральных водах**

ИСЭ	Градуировочный график ( <i>n</i> = 8)		Метод ограничивающих растворов ( <i>n</i> = 5)		Градуировочный график ( <i>n</i> = 8)		Метод ограничивающих растворов ( <i>n</i> = 5)	
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S, %	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S, %	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S, %	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S, %
	«Фрост» (этикетка 0,2–0,6 г/л HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )				«Боржоми» (этикетка 3,5–5,0 г/л HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )			
№ 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

В качестве референтного использовали кислотно-основное потенциометрическое титрование проб минеральной воды 0,01 М НСl (минеральная вода «Фрост») и 0,1 М НСl (минеральная вода «Боржоми»). Получено ( $n = 4$ ): в минеральной воде «Фрост»  $0,26 \pm 0,02$  г/л  $\text{HCO}_3^-$  ( $S_r = 6,9$  %, этикетка 0,2–0,6 г/л), в минеральной воде «Боржоми»  $4,08 \pm 0,15$  г/л  $\text{HCO}_3^-$  ( $S_r = 3,0$  %, этикетка 3,5–5,0 г/л).

Результаты, полученные различными методами, согласуются между собой, что указывает на их достоверность и на селективность разработанных ИСЭ. Предложенные методики потенциометрического определения гидрокарбонат-ионов характеризуются простотой исполнения, практически исключают использование дополнительных реагентов и дорогостоящего оборудования и могут быть рекомендованы для экспресс-контроля гидрокарбонатов в водных объектах в практике производственных и пищевых лабораторий.

## 5.2. СУЛЬФАТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД

### 5.2.1. Влияние концентрации сольватирующей добавки на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов

Концентрация ГЭ  $n$ -ТФАБК в мембранах влияет на селективность  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ (как и для карбонат-селективного электрода): с повышением концентрации сольватирующей добавки в мембране она существенно улучшается (табл. 5.6, на примере мешающих  $\text{Cl}^-$ -ионов).

Таблица 5.6

Влияние концентрации ГЭ  $n$ -ТФАБК на значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$   
(электрод на основе ТМ, пластификатор – 1-БН)

С, масс. % ГЭ $n$ -ТФАБК	$n(\text{ЧАС}) : n(\text{ГЭ } n\text{-ТФАБК})$	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$
0	—	$1,4 \pm 0,1$
0,3	7:1	$1,4 \pm 0,1$
0,5	4:1	$1,1 \pm 0,1$
1	2:1	$0,7 \pm 0,1$
2	1:1	$0,0 \pm 0,1$

$C$ , масс. % ГЭ $n$ -ТФАБК	$n(\text{ЧАС}) : n(\text{ГЭ } n\text{-ТФАБК})$	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$
5	1:2	$-0,9 \pm 0,1$
7,5	1:3	$-1,65 \pm 0,10$
10	1:4	$-1,8 \pm 0,1$
15	1:6	$-2,0 \pm 0,2$
20	1:8	$-2,0 \pm 0,2$

Из табл. 5.6 видно, что для практических целей достаточно 15 масс. %, ГЭ  $n$ -ТФАБК в составе мембран  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ, так как при дальнейшем его увеличении влияние на  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$  не столь значительное.

### 5.2.2. Влияние природы высших ЧАС на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов

Видно (табл. 5.7), что по мере улучшения стерической доступности обменного центра, т. е. от ТНОДА к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ происходит уменьшение значений  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, j)$  на 1 порядок для мешающих  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ -ионов, на 0,85 порядка для  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов, на 2,1 порядка для  $\text{NO}_3^-$ -ионов, на 2,6 порядка для  $\text{SCN}^-$ -ионов, на 2,7 порядка для  $\text{ClO}_4^-$ -ионов. Видно, что  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ проявляют большую селективность к потенциалопределяющим ионам в присутствии ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , чем описано в работах [370; 372; 373; 376]. Для всех ИСЭ при переходе от ДЦФБТМ к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ суммарный эффект изменения величины  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, j)$  очень нивелирован и составляет 0,3–0,8 порядка.

Как и для карбонат-селективного электрода, выявленная тенденция улучшения селективности и уменьшения НПО при изменении стерической доступности обменного центра ЧАС сохраняется и в присутствии в мембране нейтрального переносчика – ГЭ  $n$ -ТФАБК, однако эффекты улучшения селективности и уменьшения НПО заметно нивелированы, что объясняется образованием сольватов между  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионами и ГЭ  $n$ -ТФАБК. Вместе с тем эффекты остаются значительными.

Таблица 5.7

Аналитические характеристики сульфат-селективных электродов  
на основе различных четвертичных аммониевых солей  
(пластификатор – дибутилфталат)

ЧАС	НПО, М	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, j)$					
		$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{ClO}_4^-$
ТНОДА	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$-0,8 \pm 0,1$	$-0,3 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,4$
ТБ	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$-0,9 \pm 0,2$	$-0,4 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,4$
ТЭ	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$-1,0 \pm 0,2$	$-0,5 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,4$
ТМ	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$-1,3 \pm 0,3$	$-0,7 \pm 0,2$	$0,10 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,3$
ДЦФБТМ	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$-1,5 \pm 0,3$	$-0,9 \pm 0,2$	0,0	$0,4 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$-1,7 \pm 0,3$	$-1,1 \pm 0,3$	$-0,10 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,05$	$1,2 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$-1,7 \pm 0,4$	$-1,2 \pm 0,3$	$-0,25 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,05$	$0,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$
(оксиэтил) <sub>4</sub> ТМ	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$-1,8 \pm 0,4$	$-1,3 \pm 0,3$	$-0,35 \pm 0,05$	0,0	$0,8 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$

### 5.2.3. Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов

Исследовалось влияние природы пластификатора на аналитические характеристики  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ, содержащих в мембранах 20 масс. % ГЭ *n*-ТФАБК. Установлено, что мембраны  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ предпочтительнее пластифицировать 1-БН (табл. 5.8). Составлен ряд пластификаторов, в котором происходит улучшение селективности  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ: *o*-НФДЭ—ДБФ≈ДДФ≈БЭГС—1-БН. Замена *o*-НФДЭ на 1-БН приводит к уменьшению  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, j)$  на 0,6—0,8 порядка в зависимости от мешающего иона. НПО практически не изменяется.

Таблица 5.8

**Влияние пластификатора на характеристики сульфат-селективных электродов на основе (оксиэтил)ЗТМ (ГЭ *n*-ТФАБК 20 масс. %)**

Характеристика	ДБФ	ДДФ	БЭГС	<i>o</i> -НФДЭ	1-Бн
НПО, м	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$	$-1,7 \pm 0,1$	$-1,8 \pm 0,1$	$-1,8 \pm 0,1$	$-1,5 \pm 0,1$	$-2,1 \pm 0,2$
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Br}^-)$	$-1,2 \pm 0,1$	$-1,4 \pm 0,1$	$-1,4 \pm 0,1$	$-1,0 \pm 0,1$	$-1,8 \pm 0,1$
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-)$	$0,10 \pm 0,05$	$0,0 \pm 0,05$	$0,0 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,1$	$-0,20 \pm 0,05$

Полученный результат согласуется с данными [358], где сообщается, что сродство  $\text{SO}_4^{2-}$  к ЧАС увеличивается по мере снижения сольватирующей способности растворителя. Этот эффект является неожиданным, так как обычно константы обмена гидрофильных ионов снижаются при переходе к инертным растворителям. Очевидно, это обусловлено слабой сольватацией сульфатных участков ЧАС 1-бромнафталином, связанной с их стерической недоступностью из-за экранирования углеводородными заместителями ЧАС.

Наклон электродных функций для всех ИСЭ (табл. 5.7 и 5.8) близок к теоретическому значению и находится в пределах 26—27,5 мВ/декада.

### 5.3. СОЛЬВАТАЦИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ И БЕСКИСЛОРОДНЫХ ДВУХЗАРЯДНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ ГЕПТИЛОВЫМ ЭФИРОМ *n*-ТРИФТОРАЦЕТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Как сообщалось в главе 1, существует несколько точек зрения на механизм взаимодействия кислородсодержащих анионов (главным образом, карбонат-ионов) с производными ТФАФ (глава 1, рис. 1.53—1.60) [24; 31; 97; 98; 101; 103—109].



В работе [108] были изучены сольватирующие свойства гексилового эфира *n*-ТФАБК, децилового эфира трифторуксусной кислоты и других трифторацетилпроизводных на анионообменную экстракцию карбонат-, оксалат-, ацетат-, хлорид-, бензоат-ионов и некоторых замещенных последнего. Квантовохимическим методом АМ1 были рассчитаны парциальные заряды на атомах децилового эфира трифторуксусной кислоты и гексилового эфира *n*-ТФАБК (рис. 5.2).

Рассчитанные заряды на карбонильных атомах углерода трифторацетилпроизводных оказались близки. По предложенному в работе [108] механизму сольватации следовало бы ожидать наличие сольватирующих свойств и у децилового эфира трифторуксусной кислоты. Однако в действительности это не так. С другой стороны, атомы водорода бензольного кольца гексилового эфира имеют значительные положительные заряды: +0,16 и +0,17. Поэтому была выдвинута гипотеза механизма сольватации, заключающаяся в образовании водородных связей между кислыми атомами водорода бензольного кольца гексилового эфира *n*-ТФАБК и атомами кислорода сольватируемых анионов. Поскольку таких атомов водорода несколько, то механизм сольватации анионов в некотором смысле аналогичен механизму сольватации катионов металлов краун-эфирами. Такое заключение подтверждается и тем, что не содержащий бензольного кольца 1,1-дифтор-1-перфтортетрагидрофурилоктанон-2, по данным работы [406], не влияет на электродную селективность, так как не имеет склонности к сольватации анионов.

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-анионов, центральные атомы которых (С и S) имеют значительно более высокую электроотрицательность, чем атом кислорода. Для нитрат-аниона заметного эффекта не наблюдается, поскольку различие в электроотрицательностях атомов азота и кислорода не велико [108].

Было замечено [386; 393; 406], что пленочные ИСЭ на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС), содержащие в составе мембран нейтральный переносчик ГЭ *n*-ТФАБК, имеют малое время жизни (обратимые к  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ -ионам — 2–3 недели, к  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ -ионам — 10 дней, к  $\text{S}^{2-}$ -ионам — 3–4 дня).

Малые сроки эксплуатации можно объяснить следующим образом: для ИСЭ, работающих в кислой среде, происходит постепенная

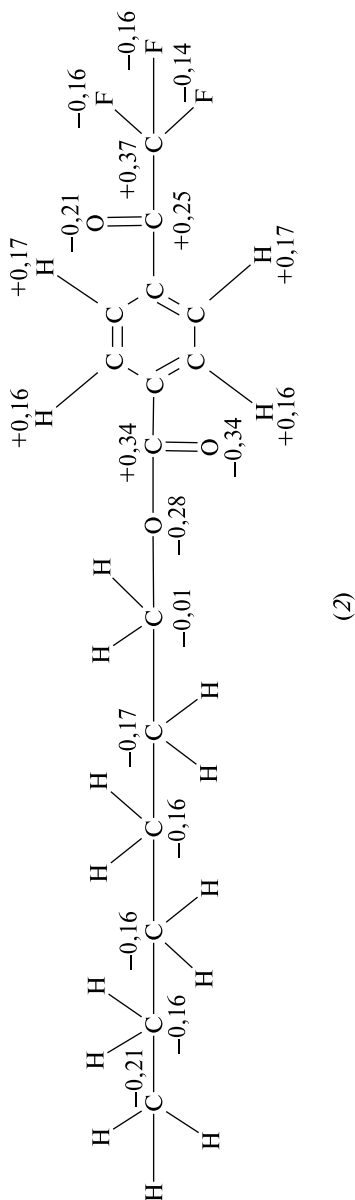
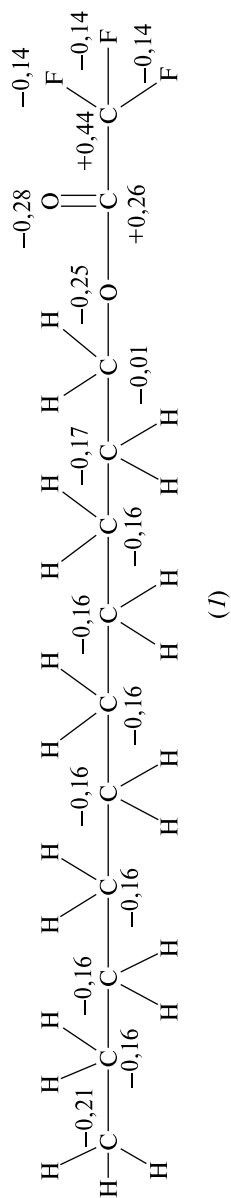


Рис. 5.2. Распределение зарядов на атомах децилового эфира трифторуксусной кислоты (1) и тексилового эфира *n*-ТФАБК (2)

гидратация ГЭ *n*-ТФАБК и выход на поверхность мембраны *гем*-диольной формы ГЭ *n*-ТФАБК в виде белых кристаллов (рис. 5.3); для ИСЭ, работающих в щелочной среде, происходит постепенное растворение сольватирующей добавки.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ -СЭ функционируют в кислой среде ( $\text{pH} = 3\text{--}3,5$ ),  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ – в щелочной среде ( $\text{pH} = 10$ ),  $\text{S}^{2-}$ -СЭ – в щелочной среде ( $\text{pH} = 12,8\text{--}13,0$ ).

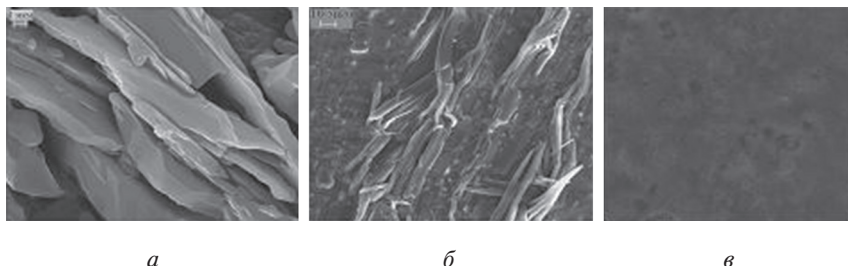


Рис. 5.3. Сканирующие электронные микрофотографии:

- a* – кристаллов ГЭ *n*-ТФАБК (увеличение в 10 000 раз);
- б* – мембрана  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ на основе ГЭ *n*-ТФАБК после 3 недель эксплуатации (увеличение в 1000 раз);
- в* – мембрана  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ без ГЭ *n*-ТФАБК после 3 недель эксплуатации (увеличение в 1000 раз)

В табл. 5.8–5.11 представлены данные по изменению аналитических характеристик  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ,  $\text{S}^{2-}$ -СЭ в зависимости от времени эксплуатации. Из табл. 5.8–5.11 видно, что все три ИСЭ первоначально имеют достаточно высокие аналитические характеристики, которые сохраняются непродолжительное время.

Видно, что после двух недель эксплуатации сульфат-селективных электродов их аналитические характеристики заметно ухудшаются, что может быть связано с образованием устойчивой *гем*-диольной формы ГЭ *n*-ТФАБК и уменьшением концентрации карбонильной формы ГЭ *n*-ТФАБК с течением времени до значений, сопоставимых с концентрацией ЧАС. Как показано в [104; 109], при содержании сольватирующей добавки в количестве, преобладающем над содержанием  $(\text{ЧАС}^+)_2\text{SO}_4^{2-}$ , в системе будет накапливаться достаточное количество комплексов  $\text{SO}_4^{2-}$  с ГЭ *n*-ТФАБК и будет проявляться высокая селективность к потенциалоопределяющим ионам.

Кроме того, при хранении мембран, содержащих ГЭ *n*-ТФАБК, наблюдается экссудация («выпотевание») сольватирующей добавки.

Для объяснения полученных результатов (табл. 5.9–5.12), а также для всесторонней характеристики используемой сольватирующей

Таблица 5.9

**Изменение аналитических характеристик для сульфат-селективных электродов  
(на основе (оксигетил)<sub>3</sub>ТМ, 1-БН, ГЭ *n*-ТФАБК) в зависимости от времени эксплуатации**

Характеристика	Сутки					
	1	5	10	15	20	25
НПО, М	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Наклон, мВ/декада	$27,5 \pm 0,3$	$27,5 \pm 0,3$	$27,5 \pm 0,3$	$27,0 \pm 0,3$	$26,5 \pm 0,5$	$26,0 \pm 0,6$
$\lg K^{pot}(\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-)$	$-2,2 \pm 0,2$	$-2,2 \pm 0,2$	$-2,2 \pm 0,2$	$-2,1 \pm 0,2$	$-1,8 \pm 0,2$	$-1,3 \pm 0,2$
Дрейф, мВ/ч, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ М	0,3	0,4	0,4	0,8	2,9	7,0
Время отклика, с, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ М	30	30	35	65	240	380
Воспроизводимость, мВ, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ М	0,3	0,3	0,4	0,8	3,5	7,2

Таблица 5.10

**Изменение аналитических характеристик для сульфат-селективных электродов ((оксигетил)<sub>3</sub>ТМ,  
пластификатор – ДБФ, сольватирующая добавка – ГЭ *n*-ТФАБК) в зависимости от времени эксплуатации**

Характеристика	Сутки						
	1	5	10	15	20	25	30
НПО, М	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Наклон, мВ/декада	28–28,5	28–28,5	27,5–28	27,5–28	27,0–27,5	27,0–27,5	26–26,5
$\lg K^{Pot}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$	$-1,7 \pm 0,2$	$-1,7 \pm 0,2$	$-1,7 \pm 0,2$	$-1,5 \pm 0,1$	$-1,1 \pm 0,1$	$-0,6 \pm 0,1$	$-0,10 \pm 0,05$
Дрейф, мВ/ч, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ М	0,4	0,4	0,4	0,7	1,9	7,7	12,6
Время отклика, с, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ М	40	55	90	180	280	400	630
Воспроизводимость потенциала, мВ, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ М	0,4	0,5	0,6	2,0	5,5	8,8	14,7

Таблица 5.11

Изменение аналитических характеристик  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ (на основе (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ, о-НФДЭ, ГЭ п-ТФАБК)

Характеристика	Сутки					
	1	5	7	10	13	15
НПО, М	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
Наклон, мВ/декада	$27,3 \pm 0,1$	$27,3 \pm 0,1$	$26,9 \pm 0,2$	$26,0 \pm 0,2$	$26,0 \pm 0,3$	$26,0 \pm 0,3$
$\lg K^{\text{pot}}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{Cl}^-)$	$-2,4 \pm 0,1$	$-2,4 \pm 0,1$	$-2,35 \pm 0,15$	$-2,1 \pm 0,1$	$-1,8 \pm 0,1$	$-1,5 \pm 0,1$
Дрейф, мВ/ч, $C(\text{HPO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ М	1,3	1,3	1,5	1,9	3,0	4,8
Время отклика, с, $C(\text{HPO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ М	35	35	35	80	120	160
Воспроизводимость, мВ, $C(\text{HPO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ М	0,7	0,8	0,8	1,2	2,4	4,8

Таблица 5.12

Динамика изменения аналитических характеристик  $\text{S}^{2-}$ -СЭ (на основе (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ, 1-БН, ГЭ п-ТФАБК)

Характеристика	Сутки					
	1	2	3	4	5	6
НПО, М	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Наклон, мВ/декада	$27,1 \pm 0,3$	$27,1 \pm 0,3$	$26,8 \pm 0,4$	$26,5 \pm 0,5$	$26,0 \pm 0,5$	$26,0 \pm 0,5$
$\lg K^{\text{pot}}(\text{S}^{2-}/\text{Cl}^-)$	$-1,25 \pm 0,10$	$-1,25 \pm 0,10$	$-1,1 \pm 0,1$	$-1,0 \pm 0,1$	$-0,8 \pm 0,1$	$-0,6 \pm 0,1$
Дрейф, мВ/ч, $C(\text{S}^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ М	1,8	1,8	2,3	2,8	3,5	6,7
Время отклика, с, $C(\text{S}^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ М	40	40	60	75	100	220
Воспроизводимость, мВ, $C(\text{S}^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ М	0,8	0,8	1,0	1,4	5,5	9,7

добавки и ее гидратной формы, которая практически отсутствует в литературе, использовали целый комплекс физико-химических методов:

- термический анализ выполняли на сканирующем синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449C Jupiter, материал тиглей – корунд, атмосфера – азот, скорость нагревания –  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ;

- ИК-фурье-спектрометрический анализ проводили на спектрометре Bruker ALPHA с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения ATR Di в диапазоне волновых чисел от 4000 до  $400\text{ см}^{-1}$ . Запись спектров проводили через  $4\text{ см}^{-1}$ ;

- электронномикроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO-1420 (диапазон увеличения от 40 до 300 000) (см. рис. 5.3);

- спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на мультядерном фурье-ЯМР-спектрометре высокого разрешения AVANCE-500с с рабочей частотой 500 МГц (для ядер  $^1\text{H}$ ). Спектры регистрировались при температуре 293 К, в качестве растворителя использовали дейтерохлороформ, внутренний стандарт – остаточный сигнал растворителя  $\delta\text{ CDCl}_3$  – 7,26 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ ;

- хромато-масс-спектры электронного удара записаны на хромато-масс-спектрометре ГХ/МС-ЭВМ фирмы Hewlett Packard (газовый хроматограф HP 5890 SII с квадрупольным масс-селективным детектором HP MSD серии 5972 при энергии ионизации 70 эВ). Условия анализа: колонка кварцевая, капиллярная HP-INNOWAX Columns 19091 N-205. Неподвижная жидкая фаза – модифицированный полиэтиленгликоль, газ-носитель – гелий. Температура детектора и испарителя –  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для записи хроматограмм использовали систему регистрации ChemStation. Компоненты идентифицировали путем сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами эталонных веществ из библиотеки NIST08;

- рентгенографический анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0, используя  $\text{CoK}\alpha$ -излучение ( $\lambda = 1,7889\text{ \AA}$ ) в интервале углов  $2\theta = 5\text{--}45$  с шагом сканирования по  $2\theta 0,25^{\circ}$ . Для идентификации вещества использовали базы данных PDF-2 и CSD.

### **5.3.1. Характеристика гептилового эфира**

#### ***n*-трифторацетилбензойной кислоты и его гидратной формы**

**Хромато-масс-спектроскопическое исследование гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты и его гидратной формы.** Для определения чистоты синтезированного ГЭ *n*-ТФАБК (глава 7) записывали

хроматограммы эфира в различных растворителях — в *n*-гексане, ацетонитриле, этилацетате. На всех хроматограммах наблюдался только один интенсивный пик (рис. 5.4, *a*). Хроматографировали также растворы гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК в таких же растворителях, в результате чего получены аналогичные хроматограммы. Это обусловлено тем, что при хроматографировании гидратная форма теряет воду (температура детектора и испарителя 250 °С), что, в свою очередь, подтверждается результатами термического анализа.

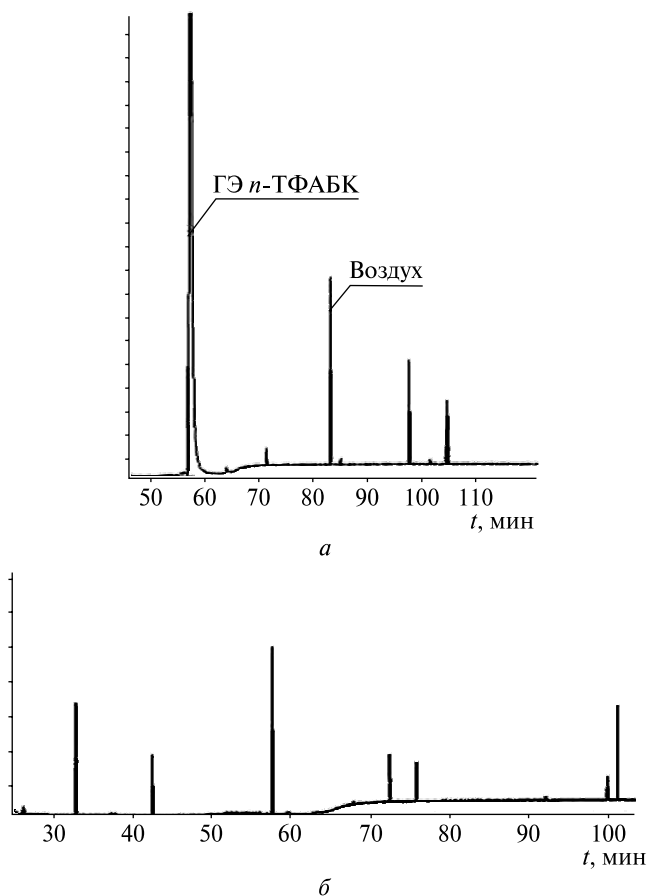


Рис. 5.4. Фрагменты хроматограмм:  
*a* — раствора ГЭ *n*-ТФАБК в *n*-гексане;  
*б* — водной фазы, находившейся в контакте с ГЭ *n*-ТФАБК

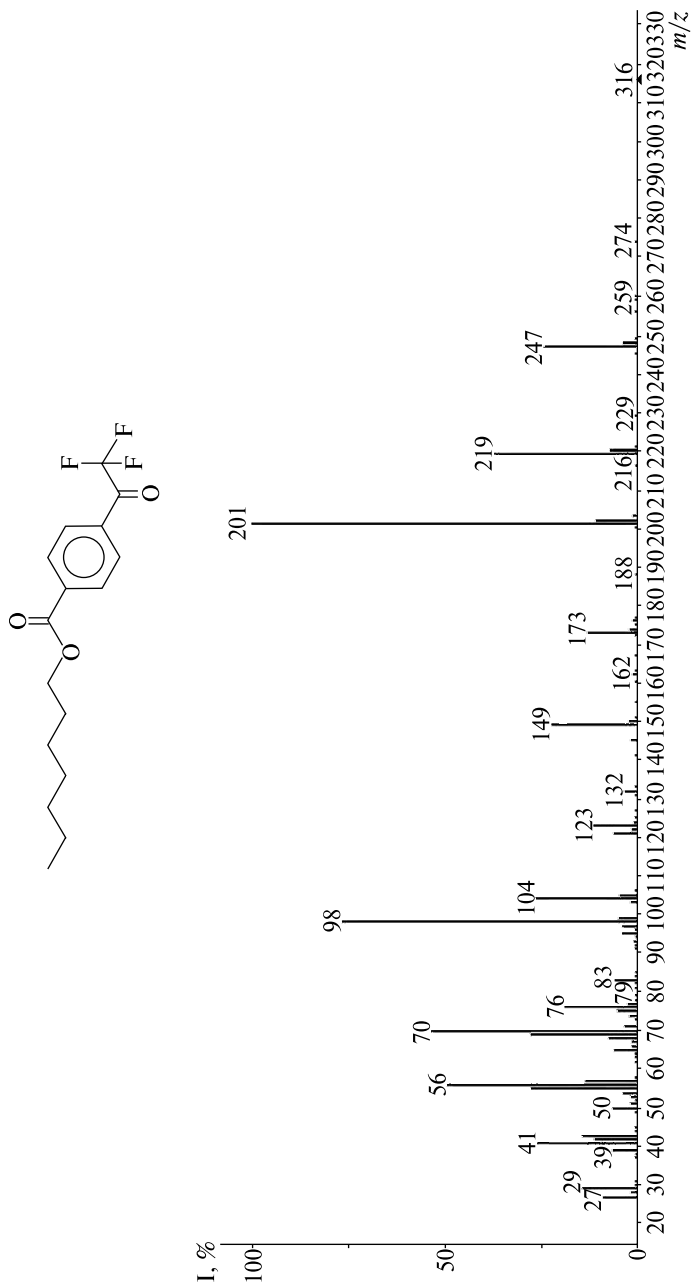


Рис. 5.5. Масс-спектр гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты



Таблица 5.13

Характеристика масс-спектра гептилового эфира *p*-трифторацетилбензойной кислоты

$m/z$	I, %	Частица распада	$m/z$	I, %	Частица распада
316	→0*	$\left[ \text{C}_7\text{H}_{15} \text{O} \text{C}(=\text{O}) \text{C}_6\text{H}_4 \text{C}(=\text{O}) \text{CF}_3 \right]^+$ молекулярный ион	104	26	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \text{C}(=\text{O}) \text{NH} \right]^+$
247	24	$\left[ \text{C}_7\text{H}_{15} \text{O} \text{C}(=\text{O}) \text{C}_6\text{H}_4 \text{C}(=\text{O}) \text{NH} \right]^+$	98	77	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2^+$
219	36	$\left[ \text{C}_7\text{H}_{15} \text{O} \text{C}(=\text{O}) \text{C}_6\text{H}_4 \text{NH} \right]^+$	83	6	$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$
201	100	$\left[ \text{H} \text{C}(=\text{O}) \text{C}_6\text{H}_4 \text{C}(=\text{O}) \text{CF}_3 \right]^+$	70	53	$\text{C}_5\text{H}_{10}^+\bullet$
173	12,5	$\left[ \text{H} \text{C}_6\text{H}_4 \text{C}(=\text{O}) \text{CF}_3 \right]^+$	56	49	$\text{C}_4\text{H}_8^+\bullet$
149	22	$\left[ \text{O} \text{C}(=\text{O}) \text{C}_6\text{H}_4 \text{C}(=\text{O}) \text{NH} \right]^+$	41	32	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3^+$

\*Молекулярный ион неустойчив.

Установили, что ГЭ *n*-ТФАБК и его гидратная форма практически не растворимы в воде (рис. 5.4, б), так как на хроматограмме водной фазы, находившейся в контакте как с ГЭ *n*-ТФАБК, так и с его гидратной формой, отсутствует соответствующий пик.

Для идентификации синтезированного ГЭ *n*-ТФАБК записывали его масс-спектр (рис. 5.5). С помощью библиотеки NIST08 и базы спектральных данных Wiley Subscription Services, Inc. провели идентификацию вещества и частиц его элиминирования (табл. 5.13).

**Термический анализ гидратной формы гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты.** Из кривой ТГ-ДТА (рис. 5.6) термического разложения гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК видно, что первый эндотермический эффект (энтальпия 299,3 Дж/г) с максимумом при 69,6 °С соответствует плавлению и одновременному удалению одной молекулы воды (потеря массы в 6,23 %), второй и третий эндозффекты (суммарная энтальпия 56,98 Дж/г) с максимумами при 163,4 °С и 179,3 °С соответственно относятся к непосредственному разложению вещества.

Основными продуктами термического разложения ГЭ *n*-ТФАБК являются гептен-1 и *n*-ТФАБК, что подтверждается результатами предварительного эксперимента по пиролизу ГЭ *n*-ТФАБК, когда ощущали характерный запах гептена-1 и наблюдали конденсацию белых кристаллов

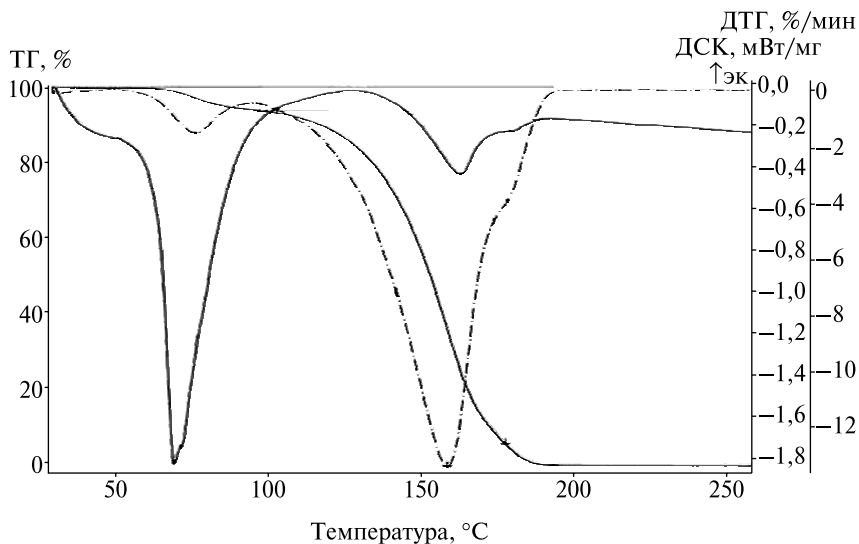


Рис. 5.6. Кривая ТГ-ДТГ разложения гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК

*n*-ТФАБК (в ИК-спектре этого вещества обнаружена полоса  $3432\text{ см}^{-1}$   $\nu(\text{OH})_{\text{димер}}$  [14; 407–412]) у входного отверстия круглодонной колбы, снабженной обратным холодильником.

**ИК-спектроскопическое исследование гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты и его гидратной формы.** В ИК-спектрах ГЭ *n*-ТФАБК (рис. 5.7, *а*) и его гидрата (рис. 5.7, *б*) наблюдается принципиальное отличие: для гидратной формы в ИК-спектре появляется высокоинтенсивная полоса около  $1689\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к сложноэфирной группе, и существенно уменьшается интенсивность полосы около  $1720\text{ см}^{-1}$ , относящейся к  $\nu(\text{C}=\text{O})$  карбонильной группы, что связано с превращением карбонильной группы в исходном гептиловом эфире в *гем*-диольную группировку. Полосы 3386 и 3323 относятся к  $\nu(\text{OH})_{\text{полимер}}$  (рис. 5.7, *б*). Отнесение основных полос поглощения проводили согласно рекомендациям, изложенным в [406–412].

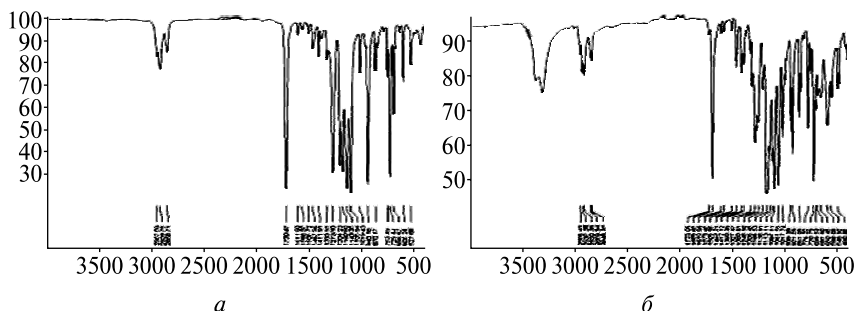


Рис. 5.7. ИК-спектр:  
*а* – ГЭ *n*-ТФАБК; *б* – гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК

**Рентгенографическое исследование гидратной формы гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты.** Были записаны также рентгеновские дифрактограммы исходной гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 5.8, *а*), гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК, прогретой при  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин (нет изменений на дифрактограмме) и гидратной формы, прогретой при  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин, когда происходит плавление образца и начинает отщепляться вода (рис. 5.8, *б*).

На дифрактограмме (рис. 5.8, *а*) зафиксирован основной по интенсивности рефлекс при  $2\theta = 7,5^{\circ}$  (соответствующее межплоскостное расстояние  $d$ , рассчитанное по закону Вульфа – Брэггов, составляет  $17,53\text{ \AA}$ ), который при прогревании образца при  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  существенно теряет свою интенсивность, что указывает на неполное отщепление воды с сохранением структуры кристаллита.

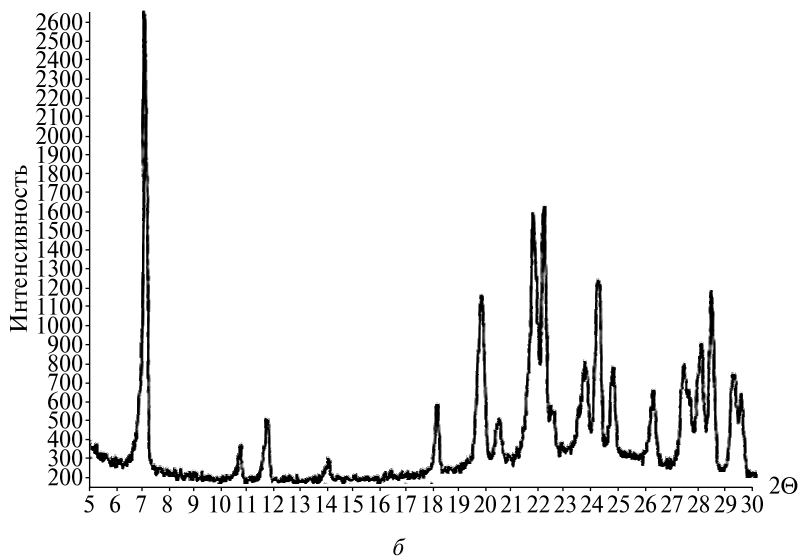
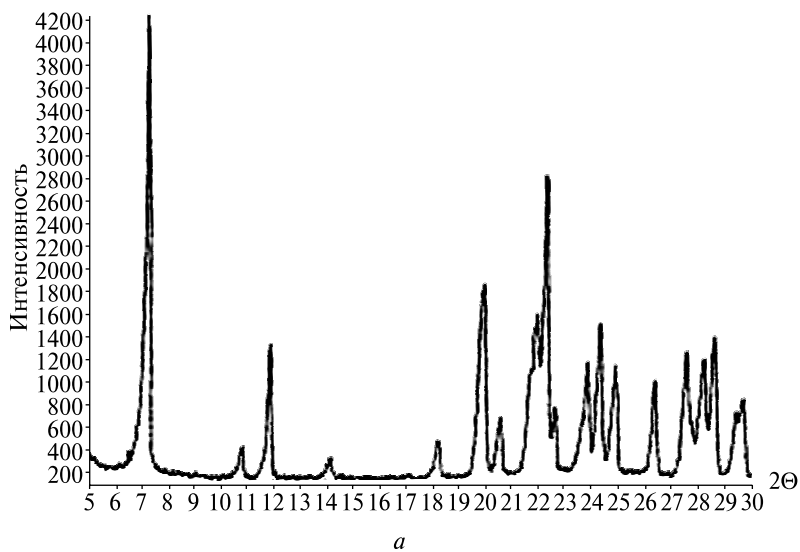


Рис. 5.8. Дифрактограмма гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК:  
*a* — без предварительного прогревания;  
*б* — прогретой при 65 °С в течение 30 мин

Рефлексы собственно ГЭ *n*-ТФАБК при  $2\Theta = 22,3^\circ$  (второй по интенсивности, расщепленный) и  $2\Theta = 12^\circ$  (после прогрева при  $65^\circ\text{C}$   $2\Theta = 11,8^\circ$ ) претерпевают существенную перестройку. В рентгеновских базах данных PDF-2 и CSD не приводится информация о гидратной форме ГЭ *n*-ТФАБК.

**ЯМР  $^1\text{H}$  спектры гепилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты и его гидратной формы.** Спектр ГЭ *n*-ТФАБК ( $\delta$ , м. д.) (рис. 5.9, а): 0,86 (т,  $J = 6,9$  Гц, 3Н,  $\text{CH}_3$ ), 1,28 (м, 8Н,  $(\text{CH}_2)_4$ ), 1,76 (м, 2Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4,33 (т,  $J = 6,7$  Гц, 2Н,  $\text{OCH}_2$ ), 8,10 (д,  $J = 8,5$  Гц, 2Н,  $\text{H}_{ar}$ ), 8,15 (д,  $J = 8,5$  Гц, 2Н,  $\text{H}_{ar}$ ).

Спектр гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК ( $\delta$ , м. д.) (рис. 5.9, б): 0,90 (т,  $J = 6,9$  Гц, 3Н,  $\text{CH}_3$ ), 1,30 (м, 8Н,  $(\text{CH}_2)_4$ ), 1,72 (м, 2Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4,06 (с, 2Н, гем-ОН), 4,29 (т,  $J = 6,7$  Гц, 2Н,  $\text{OCH}_2$ ), 7,75 (д,  $J =$  Гц, 2Н,  $\text{H}_{ar}$ ), 7,95 (д,  $J =$  Гц, 2Н,  $\text{H}_{ar}$ ).

Согласно данным термического анализа, разложение гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК происходит ступенчато, причем первый эндотермический эффект с максимумом при  $69,6^\circ\text{C}$  соответствует плавлению и одновременному удалению одной молекулы воды.

Было замечено, что в процессе эксплуатации  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ, в мембранах которых содержится ГЭ *n*-ТФАБК, на их поверхности постепенно происходит образование кристаллов, обладающих значительным внешним сходством с гидратной формой эфира (рис. 5.3, б). На рис. 5.3, в представлена микрофотография мембраны такого же состава, только без добавления ГЭ *n*-ТФАБК.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК наряду с сигналами основного соединения содержит также сигналы негидратированного ГЭ *n*-ТФАБК в соотношении примерно 4 : 1, что указывает на существующее в растворе  $\text{CDCl}_3$  равновесие между гидратной и негидратной формами.

**Потенциометрическое исследование сольватации сульфат-, сульфид-, тетратрионат-ионов.** В табл. 5.14 представлены данные для  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ, в мембраны которых изначально введен гидрат ГЭ *n*-ТФАБК (20 масс. %).

Сопоставив данные табл. 5.7 и 5.14, можно заметить, что  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$  и  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-)$ , НПО для ИСЭ, в состав которых входит как ГЭ *n*-ТФАБК, так и его гидрат, имеют близкие или совпадающие значения.

На рис. 5.10, а представлен ИК-спектр мембраны состава ЧАС – ТМ, пластификатор – 1-БН, добавка – гидрат ГЭ *n*-ТФАБК; на рис. 5.10, б – спектр мембраны аналогичного состава, содержащей в качестве добавки не гидратную форму ГЭ *n*-ТФАБК. Оба спектра идентичны, что указывает на дегидратацию гидрата ГЭ *n*-ТФАБК при приготовлении

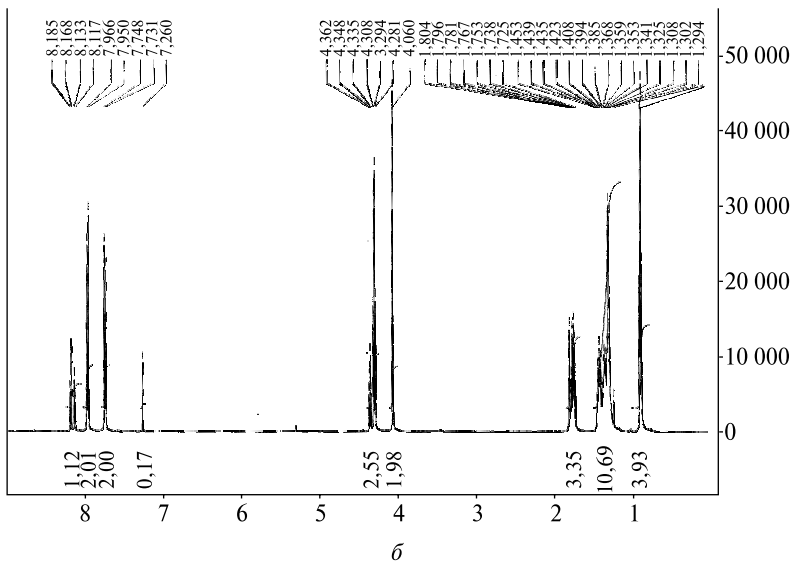
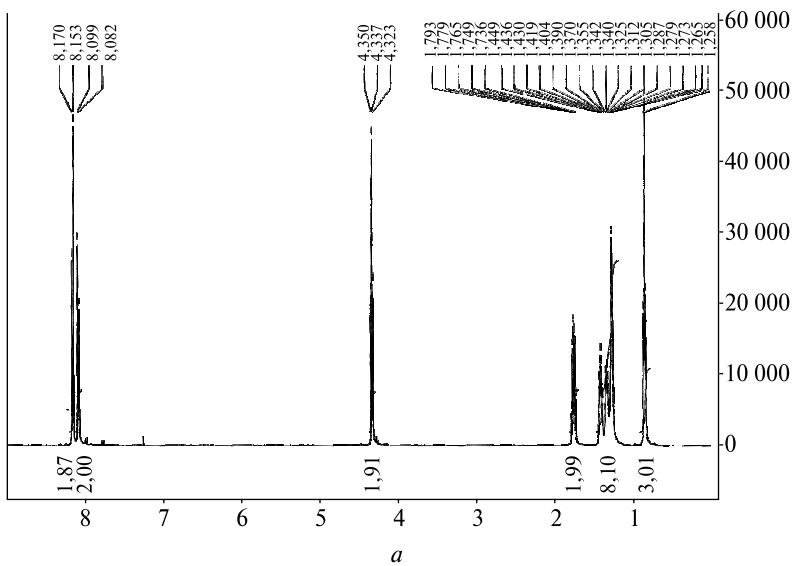


Рис. 5.9. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ :  
*a* – ГЭ *n*-ТФАБК; *б* – гидрата ГЭ *n*-ТФАБК

мембранной композиции, вызванную смещением равновесия гидрат – кетон за счет постепенного испарения воды вместе с растворителем.

Таблица 5.14

**Коэффициенты селективности и нижние пределы обнаружения  
для сульфат-селективных электродов  
(сольватирующая добавка – гидрат ГЭ *n*-ТФАБК, 20 масс. %)**

ЧАС	НПО, М		$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, j)$			
			$\text{Cl}^-$		$\text{NO}_3^-$	
	ДБФ	1-БН	ДБФ	1-БН	ДБФ	1-БН
ТМ	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$-1,5 \pm 0,2$	$-1,9 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	0,0
ДЦФБТМ	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$-1,8 \pm 0,2$	$-2,2 \pm 0,3$	$0,30 \pm 0,05$	$-0,10 \pm 0,05$
(окси-этил) <sub>2</sub> ТМ	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$-2,0 \pm 0,2$	$-2,5 \pm 0,3$	$0,15 \pm 0,05$	$-0,30 \pm 0,1$

На рис. 5.11, *а* представлен спектр мембран  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ (состав: ТМ, 1-БН, ГЭ *n*-ТФАБК) после 2 недель эксплуатации, на рис. 5.11, *б* – после 7 недель эксплуатации. Видно, что после 7 недель эксплуатации в спектре появляется полоса  $1692 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к сложноэфирной группе, находящейся в равновесии с карбонильной формой ГЭ *n*-ТФАБК.

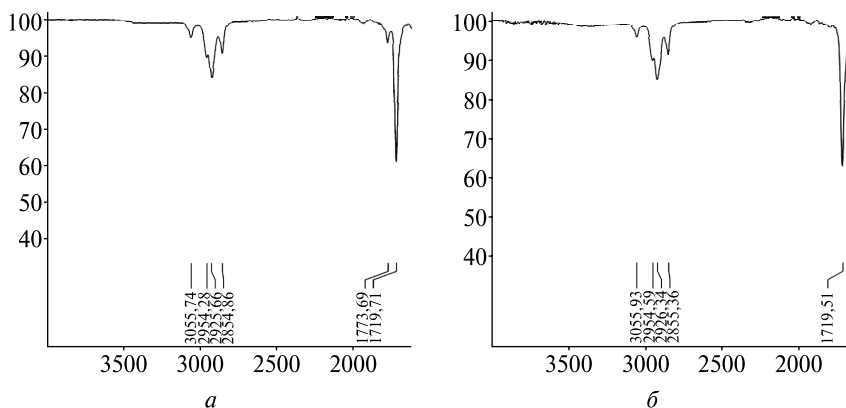


Рис. 5.10. Фрагменты ИК-спектров мембран на основе ТМ и 1-БН с добавкой:  
*а* – гидрата ГЭ *n*-ТФАБК; *б* – ГЭ *n*-ТФАБК

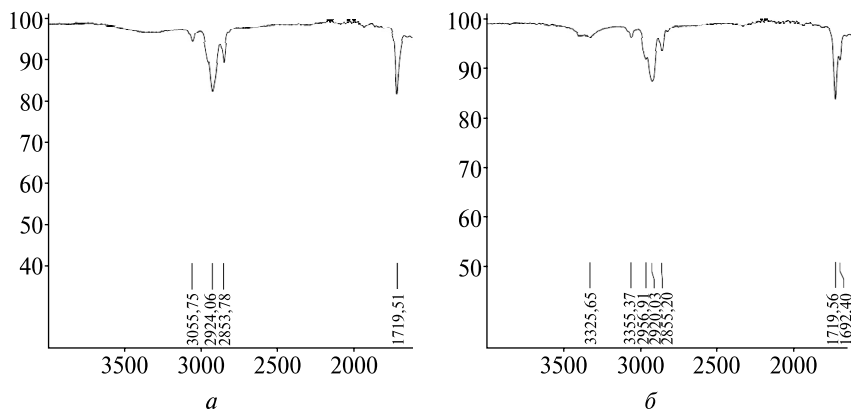


Рис. 5.11. Фрагменты ИК-спектров мембран  
сульфат-селективных электродов на основе ГЭ *n*-ТФАБК, ТМ и 1-БН:  
*а* — после 2 недель; *б* — после 7 недель эксплуатации

На основании проведенного ИК-спектроскопического и потенциометрического исследований наиболее вероятным представляется вывод, что сольватация сульфат-ионов происходит за счет взаимодействия с карбонильным углеродом ГЭ *n*-ТФАБК, так как постепенный переход сольватирующей добавки в гидратную форму в составе мембраны коррелирует с ухудшением электродных характеристик  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ. Если бы сольватация сульфат-ионов происходила за счет гидроксильных групп гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК, то во времени происходило бы улучшение аналитических характеристик  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ. Сольватация по смешанному механизму исключается в принципе, так как в этом случае характеристики ИСЭ должны оставаться примерно на одинаковом уровне [14; 407; 408].

#### 5.4. СЕЛЕНАТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД

На рис. 5.12 представлены электродные функции  $\text{SeO}_4^{2-}$ -СЭ.

Видно (табл. 5.15), что все разработанные ИСЭ имеют близкие к теоретическим наклоны электродных функций и низкие НПО, которые уменьшаются по мере увеличения стерической доступности обменного центра ЧАС, т. е. от ТНОДА к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ на 0,9 порядка при введении добавки в мембраны. Среди стерически доступных ЧАС (от ТМ к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ) НПО уменьшается на 0,8 и 0,3 порядка соответственно.



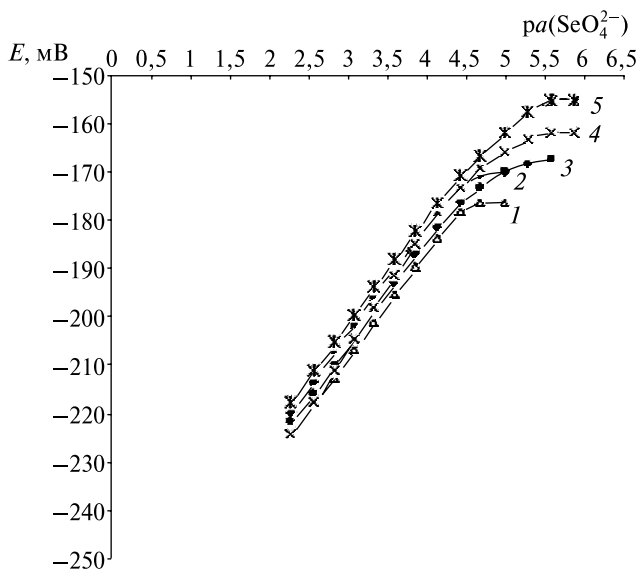


Рис. 5.12. Электродные функции селенат-селективных электродов (пластификатор – ДБФ) на основе:  
1 – ТБ; 2 – ТЭ; 3 – ТМ; 4 – ДЦФБТМ; 5 – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ

При введении в мембраны сольватирующей добавки происходит очень сильное увеличение селективности ИСЭ. Так, определению селенат-ионов не мешают хлорид- и бромид-ионы (табл. 5.16). Несколько неожиданным выглядит проявление селективности электродами к  $\text{SeO}_4^{2-}$  в присутствии мешающих  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов, что объясняется большей полярностью связи  $\text{Se}-\text{O}$  по сравнению с  $\text{S}-\text{O}$ . Эффект улучшения селективности при введении в мембраны сольватирующей добавки для селенат-СЭ больший, чем для сульфат-СЭ на основе высших ЧАС [386].

Для всех ИСЭ при переходе от (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ суммарный эффект изменения величины  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$  составляет 0,1–0,4 порядка. На рис. 5.13 представлены электродные функции  $\text{SeO}_4^{2-}$ -СЭ на основе пластификаторов 1-БН, БЭГС и *o*-НФДЭ; значения НПО, наклонов и  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$  – в табл. 5.17.

На основе 1-БН были изготовлены ИСЭ с использованием наиболее стерически доступных ЧАС ((оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ и (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ) и ГЭ *n*-ТФАБК.

Таблица 5.15

**Нижние пределы обнаружения и наклоны  
электродных функций селенат-селективных электродов  
на основе различных высших четвертичных аммониевых солей**

ЧАС	Наклон, мВ/декада	НПО, М
ТБ	$26,3 \pm 0,4$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
ТЭ	$29,6 \pm 0,3$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
ТМ	$25,8 \pm 0,6$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
ДЦФБТМ	$27,4 \pm 0,5$	$5,6 \cdot 10^{-6}$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$25,2 \pm 0,5$	$4,0 \cdot 10^{-6}$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	$25,8 \pm 0,2$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
(оксиэтил) <sub>4</sub> ТМ	$25,8 \pm 0,3$	$1,6 \cdot 10^{-6}$

Таблица 5.16

**Значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$   
для селенат-селективных электродов  
(ГЭ *n*-ТФАБК, 20 масс. %)**

ЧАС	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$			
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$
ТБ	0,0	$-0,9 \pm 0,1$	$-0,5 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,2$
ТЭ	$-0,20 \pm 0,05$	$-0,9 \pm 0,1$	$-0,7 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$
ТМ	$-0,4 \pm 0,1$	$-1,2 \pm 0,1$	$-1,1 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$
ДЦФБТМ	$-0,6 \pm 0,1$	$-1,6 \pm 0,1$	$-1,4 \pm 0,2$	$-0,10 \pm 0,05$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$-0,7 \pm 0,1$	$-2,0 \pm 0,2$	$-1,8 \pm 0,2$	$-0,4 \pm 0,1$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	$-0,7 \pm 0,1$	$-2,4 \pm 0,2$	$-1,8 \pm 0,2$	$-0,4 \pm 0,1$
(оксиэтил) <sub>4</sub> ТМ	$-0,7 \pm 0,1$	$-2,4 \pm 0,2$	$-1,9 \pm 0,2$	$-0,45 \pm 0,05$

Из данных табл. 5.17 видно, что в ряду пластификаторов *o*-НФДЭ – БЭГС ≈ ДБФ – ДДФ – 1-БН происходит уменьшение НПО на 0,6 порядка (для ИСЭ на основе ТМ и ГЭ *n*-ТФАБК) и  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$  на 0,6 порядка для  $\text{Br}^-$ , на 0,5 порядка для  $\text{NO}_3^-$ -ионов, на 0,6 порядка для  $\text{Cl}^-$ -ионов, на 0,4 порядка для  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов. Наклоны электродных функций для всех изученных ИСЭ близки к теоретическим.

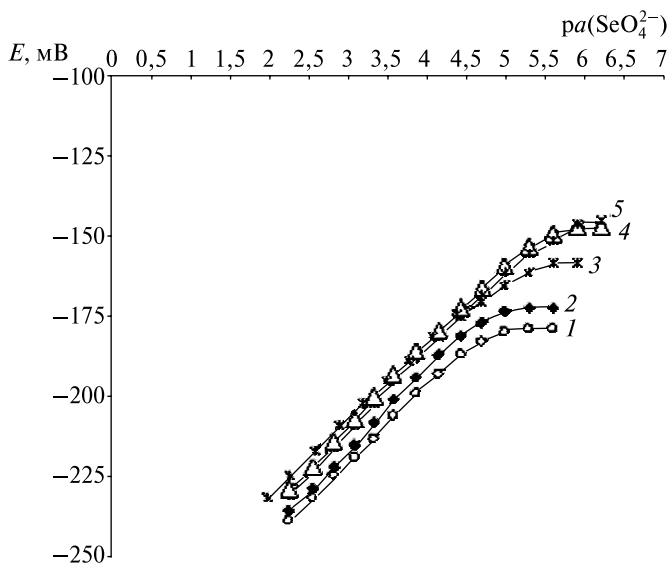


Рис. 5.13. Электродные функции селенат-селективных электродов на основе различных пластификаторов:  
1 – ТМ, БЭГС; 2 – ТМ, *o*-НФДЭ; 3 – ТМ, 1-БН;  
4 – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ, 1-БН; 5 – (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ, 1-БН

Таблица 5.17

**Аналитические характеристики селенат-селективных электродов  
на основе различных пластификаторов**

Пласти- фикатор	Наклон, мВ/декада	НПО, М	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$			
			$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$
<i>o</i> -НФДЭ*	$25,0 \pm 0,4$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$-0,5 \pm 0,1$	$-1,7 \pm 0,1$	$-1,5 \pm 0,1$	$0,00 \pm 0,05$
БЭГС*	$26,0 \pm 0,4$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$-0,7 \pm 0,1$	$-1,9 \pm 0,1$	$-1,7 \pm 0,1$	$-0,20 \pm 0,05$
ДБФ*	$25,2 \pm 0,5$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$-0,7 \pm 0,1$	$-2,0 \pm 0,2$	$-1,8 \pm 0,2$	$-0,3 \pm 0,1$
ДДФ*	$25,9 \pm 0,3$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$-0,75 \pm 0,10$	$-2,1 \pm 0,1$	$-1,8 \pm 0,3$	$-0,4 \pm 0,1$
1-БН*	$25,6 \pm 0,4$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$-0,9 \pm 0,1$	$-2,3 \pm 0,1$	$-2,1 \pm 0,1$	$-0,5 \pm 0,1$
1-БН**	$25,3 \pm 0,5$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$-0,7 \pm 0,1$	$-1,7 \pm 0,1$	$-1,5 \pm 0,1$	$0,10 \pm 0,05$
1-БН***	$26,0 \pm 0,3$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$-1,0 \pm 0,1$	$-2,5 \pm 0,2$	$-2,3 \pm 0,2$	$-0,9 \pm 0,1$

\* ИСЭ на основе (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ; \*\* ИСЭ на основе ТМ; \*\*\* ИСЭ на основе (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ.

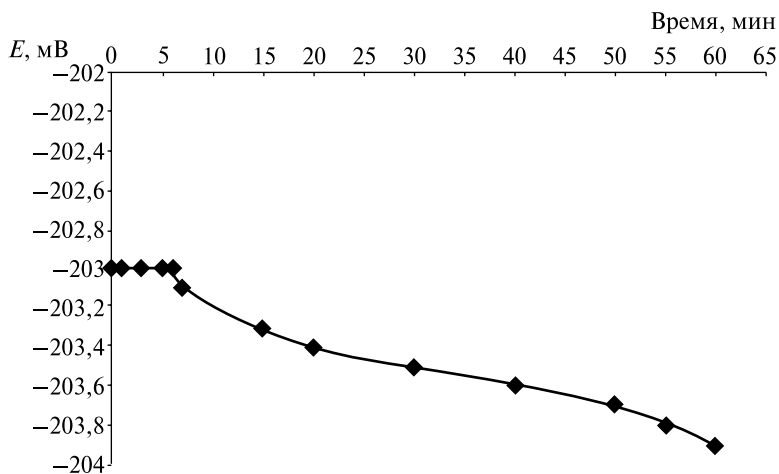


Рис. 5.14. Дрейф потенциала для ИСЭ на основе  $(\text{оксиэтил})_4\text{TM}$ , ГЭ  $n$ -ТФАБК, 1-БН

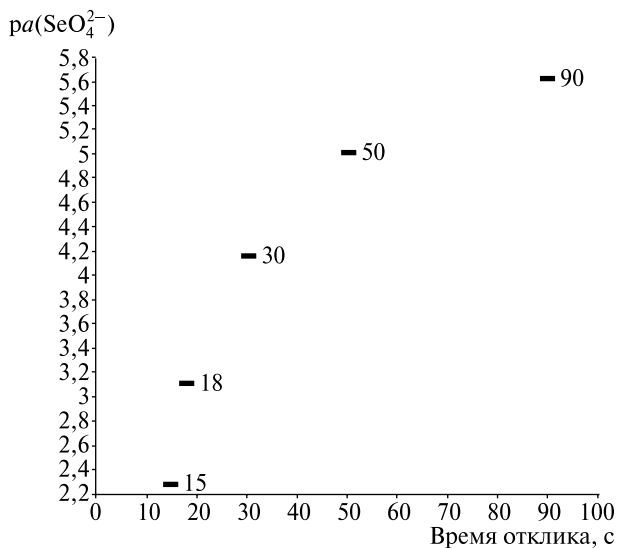


Рис. 5.15. Время отклика селенат-селективных электродов на основе  $(\text{оксиэтил})_4\text{TM}$ , ГЭ  $n$ -ТФАБК, 1-БН

Видно (табл. 5.17), что от ТМ к (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ удается достичь уменьшения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$  на 1,0 порядок для  $\text{NO}_3^-$ -ионов, 0,8 порядка для  $\text{Br}^-$ -ионов, на 0,8 порядка для  $\text{Cl}^-$ -ионов, на 0,3 порядка для  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов.

Полученный результат согласуется с данными, полученными для  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ. Таким образом, для  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ и  $\text{SeO}_4^{2-}$ -СЭ предпочтительнее пластифицировать 1-БН.

На рис. 5.14 представлена зависимость потенциала для  $\text{SeO}_4^{2-}$ -СЭ от времени (дрейф потенциала наблюдали в течение 1 ч). Видно, что потенциал ИСЭ устанавливается быстро. На рис. 5.15 приведена информация о времени отклика для  $\text{SeO}_4^{2-}$ -СЭ. Время жизни для  $\text{SeO}_4^{2-}$ -СЭ составляет 3 недели.

Дрейф потенциала для ИСЭ на основе (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ, ГЭ *n*-ТФАБК, 1-БН составляет 0,9 мВ за 1 ч (для  $C(\text{SeO}_4^{2-}) = 4,5 \cdot 10^{-4}$  М).

## 5.5. СЕЛЕНИТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Из рис. 5.16 видно, что потенциал  $\text{SeO}_3^{2-}$ -СЭ (на основе (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ, ГЭ *n*-ТФАБК, 1-БН) стабилен в диапазоне рН от 8,6 до 9,7 и имеет значение  $70 \pm 0,5$  мВ (при  $C(\text{Na}_2\text{SeO}_3) = 1,26 \cdot 10^{-2}$  М).

При рН ниже 8,6 потенциал ИСЭ увеличивается, что может быть связано с активным переходом селенит-ионов в протонированную форму (глава 2, рис. 2.4): ( $\lg K_2(\text{HSeO}_3^-) = -8,32$  [269]).

На рис. 5.17 представлены электродные функции ИСЭ, в табл. 5.18 — значения НПО и наклонов электродных функций.

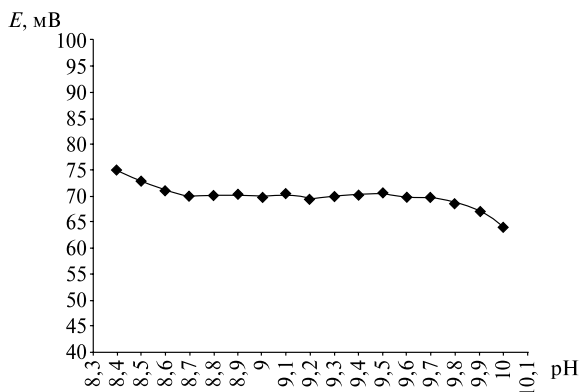


Рис. 5.16. Зависимость потенциала  $\text{SeO}_3^{2-}$ -СЭ от рН

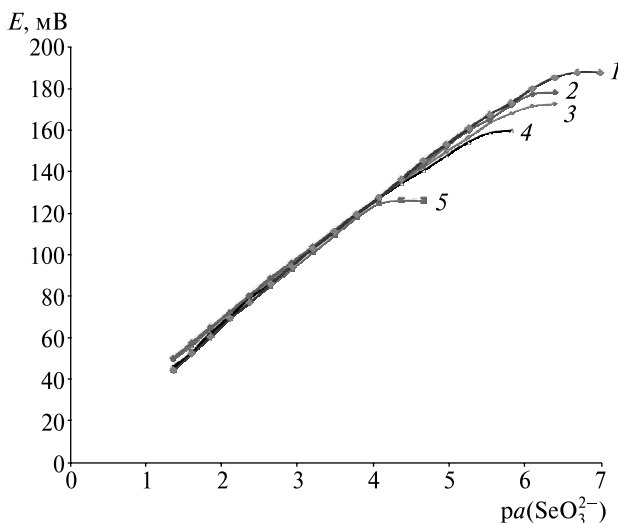


Рис. 5.17. Электродные функции  
селенит-селективных электродов  
(пластификатор – ДБФ) на основе:  
1 – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ; 2 – ДЦФБТМ; 3 – ТМ;  
4 – ТЭ; 5 – ТНОДА

Видно (табл. 5.18), что все разработанные ИСЭ имеют близкие к теоретическим наклоны электродных функций и низкие НПО, которые уменьшаются по мере увеличения стерической доступности обменного центра ЧАС, т. е. от ТНОДА к (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ на 2,3 порядка при введении добавки в мембраны. Среди стерически доступных ЧАС (от ТМ к (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ) НПО уменьшается на 0,6 порядка.

Таблица 5.18

**Нижние пределы обнаружения и наклоны электродных функций  
для селенит-селективных электродов**

ЧАС	Наклон, мВ/декада	НПО, М
ТНОДА	$32,4 \pm 0,4$	$7,9 \cdot 10^{-5}$
ТЭ	$27,2 \pm 0,3$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
ТМ	$29,0 \pm 0,4$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
ДЦФБТМ	$29,0 \pm 0,5$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$29,6 \pm 0,5$	$4,0 \cdot 10^{-7}$

Таблица 5.19

Значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, j)$  для селенит-селективного электрода

ЧАС	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, j)$				
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SeO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$
ТНОДА	$-0,20 \pm 0,05$	$-0,20 \pm 0,04$	$-0,6 \pm 0,1$	$-0,20 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,2$
ТЭ	$-0,30 \pm 0,05$	$-0,5 \pm 0,1$	$-0,8 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$
ТМ	$-0,30 \pm 0,05$	$-0,6 \pm 0,1$	$-1,0 \pm 0,1$	$-0,6 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
ДЦФБТМ	$-0,4 \pm 0,1$	$-1,0 \pm 0,1$	$-1,2 \pm 0,1$	$-0,7 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$-0,5 \pm 0,1$	$-1,1 \pm 0,1$	$-1,4 \pm 0,1$	$-0,9 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$

Таблица 5.20

Аналитические характеристики селенит-селективных электродов  
(ЧАС – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ, ГЭ и-ТФАБК) на основе различных пластификаторов

Пластификатор	НПО, М	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, j)$				
			$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SeO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$
о-НФДЭ	$9 \cdot 10^{-7}$	$27,0 \pm 0,3$	$-0,10 \pm 0,02$	$-0,5 \pm 0,1$	$-0,9 \pm 0,1$	$-0,5 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$
ДДФ	$4 \cdot 10^{-7}$	$28,4 \pm 0,2$	$-0,40 \pm 0,05$	$-1,0 \pm 0,1$	$-1,3 \pm 0,1$	$-0,9 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
ДБФ	$3 \cdot 10^{-7}$	$29,0 \pm 0,3$	$-0,5 \pm 0,1$	$-1,1 \pm 0,1$	$-1,4 \pm 0,2$	$-0,9 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$
БЭГС	$5 \cdot 10^{-7}$	$27,8 \pm 0,2$	$-0,5 \pm 0,1$	$-1,2 \pm 0,1$	$-1,5 \pm 0,2$	$-1,0 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$
1-БН	$2 \cdot 10^{-7}$	$28,0 \pm 0,3$	$-0,7 \pm 0,1$	$-1,5 \pm 0,2$	$-1,7 \pm 0,2$	$-1,3 \pm 0,2$	$0,08 \pm 0,03$

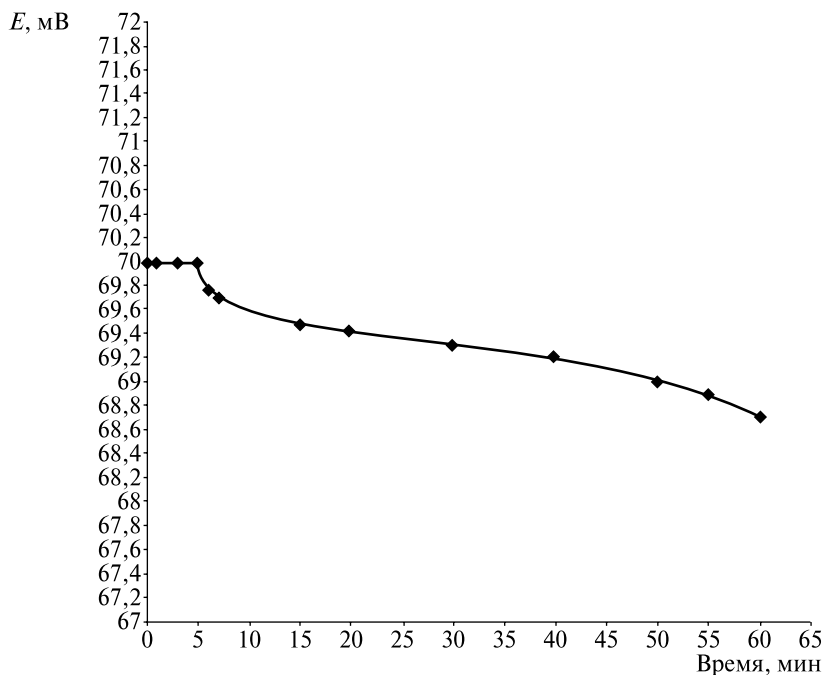


Рис. 5.18. Дрейф потенциала для ИСЭ  
на основе (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ, ГЭ *n*-ТФАБК, 1-БН

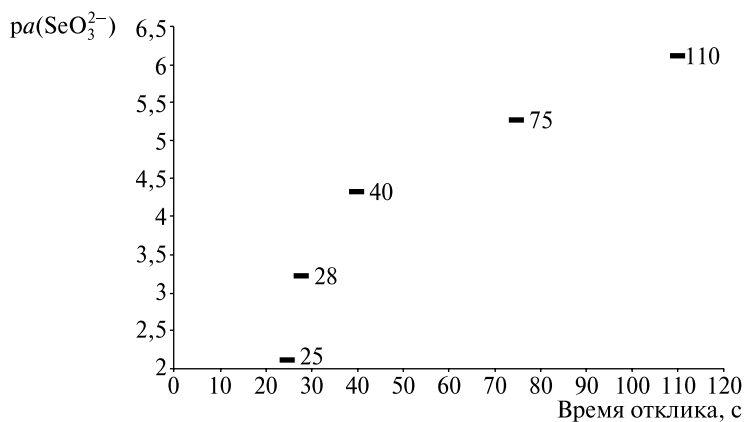


Рис. 5.19. Время отклика ИСЭ  
на основе (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ, ГЭ *n*-ТФАБК, 1-БН



При введении в мембраны нейтрального переносчика происходит очень сильное увеличение селективности ИСЭ (по сравнению с отсутствием в мембранах  $\text{SeO}_3^{2-}$ -СЭ сольватирующей добавки): определению селенит-ионов не мешают хлорид-, сульфат-, селенат-, бромид-ионы (табл. 5.19). Так, в ряду от ТНОДА к (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ, в общем, происходит уменьшение  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, j)$  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 НПО, что можно объяснить образованием сольватов между анионом ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) и ГЭ *n*-ТФАБК и снижением влияния собственного размера обменивающихся ионов.

Для  $\text{SeO}_3^{2-}$ -СЭ концентрация ГЭ *n*-ТФАБК в мембранах составляла 20 масс. %. В табл. 5.19 представлены значения НПО, наклонов и  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, j)$  для  $\text{SeO}_3^{2-}$ -СЭ на основе пластификаторов 1-БН, ДДФ, ДБФ, БЭГС и *o*-НФДЭ.

Из данных табл. 5.20 видно, что в ряду пластификаторов *o*-НФДЭ–ДДФ  $\approx$  ДБФ  $\approx$  БЭГС – 1-БН происходит уменьшение НПО на 0,65 порядка и  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_3^{2-}, j)$  на 0,8 порядка для  $\text{Br}^-$ , на 1 порядок для  $\text{NO}_3^-$ -ионов, на 0,8 порядка для  $\text{Cl}^-$ -ионов, на 0,6 порядка для  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов, на 1 порядок для  $\text{SeO}_4^{2-}$ -ионов. Наклоны электродных функций для всех изученных ИСЭ близки к теоретическим.

На рис. 5.18 представлены зависимости *E* от времени (дрейф потенциала наблюдали в течение 1 ч), на рис. 5.19 – время отклика в зависимости от концентрации  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ионов в растворе для  $\text{SeO}_3^{2-}$ -СЭ с оптимизированным по ЧАС и пластификатору составом мембраны (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ, 1-БН, ГЭ *n*-ТФАБК.

Видно (рис. 5.21), что потенциал ИСЭ устанавливается быстро и сохраняется постоянным в течение 5 мин, а затем начинает медленно уменьшаться. Дрейф потенциала для ИСЭ составляет 1,3 мВ за 1 ч (для  $C(\text{SeO}_3^{2-}) = 1,26 \cdot 10^{-2}$  М). С уменьшением концентрации (активности) время отклика увеличивается (рис. 5.22), что связано с уменьшением содержания основных ионов в приэлектродном слое и увеличением влияния посторонних ионов, однако при концентрации от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  М  $\text{SeO}_3^{2-}$  время отклика составляет 25–40 с.

Время жизни для  $\text{SeO}_3^{2-}$ -СЭ – 3 недели, при этом характеристики ИСЭ меняются не более чем на 95 % от исходных значений.

## 5.6. ГИДРОФОСФАТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Введение сольватирующей добавки приводит к заметному уменьшению  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{HPO}_4^{2-}, j)$ , т. е. улучшению селективности ИСЭ к потенциалоопределяющим ионам  $\text{HPO}_4^{2-}$  в присутствии  $\text{SO}_4^{2-}$  на 0,7,  $\text{Cl}^-$  на 1,3,  $\text{NO}_3^-$  на 2,1 порядка в ряду ЧАС от ТНОДА к (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ (табл. 5.21).

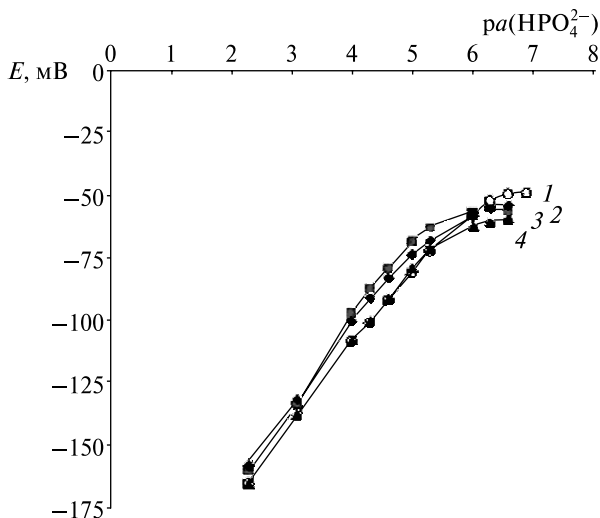


Рис. 5.20. Электродные функции гидрофосфат-селективных электродов на основе:  
1 – (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ; 2 – ДЦФБТМ;  
3 – ТЭ; 4 – ТМ

Таблица 5.21

Значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{HPO}_4^{2-}, j)$  в зависимости от природы четвертичных аммониевых солей и пластификатора для гидрофосфат-селективных электродов

Состав мембран	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{HPO}_4^{2-}, j)$		
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$
Влияние природы пластификатора			
ТМ, ГЭ <i>n</i> -ТФАБК, 1-БН	$-0,30 \pm 0,05$	$-0,95 \pm 0,15$	$1,7 \pm 0,2$
ТМ, ГЭ <i>n</i> -ТФАБК, БЭГС	$-0,5 \pm 0,1$	$-1,4 \pm 0,2$	$1,35 \pm 0,15$
ТМ, ГЭ <i>n</i> -ТФАБК, ДБФ	$-0,6 \pm 0,1$	$-1,3 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$

Состав мембран	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{HPO}_4^{2-}, j)$		
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$
ТМ, ГЭ <i>n</i> -ТФАБК, <i>o</i> -НФДЭ	$-0,8 \pm 0,1$	$-1,7 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ, ГЭ <i>n</i> -ТФАБК, 1-БН	$-0,4 \pm 0,1$	$-1,15 \pm 0,15$	$1,3 \pm 0,1$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ, ГЭ <i>n</i> -ТФАБК, <i>o</i> -НФДЭ	$-1,0 \pm 0,2$	$-2,1 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$
Влияние природы ЧАС			
ТНОДА, ДБФ	$-0,20 \pm 0,05$	$-0,8 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,2$
ТБ, ДБФ	$-0,20 \pm 0,05$	$-0,9 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,2$
ТЭ, ДБФ	$-0,4 \pm 0,1$	$-1,3 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,2$
ТМ, ДБФ	$-0,6 \pm 0,1$	$-1,7 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$
ДЦФБТМ, ДБФ	$-0,7 \pm 0,1$	$-1,9 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ, ДБФ	$-0,9 \pm 0,1$	$-2,1 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$

Электродные функции некоторых гидрофосфат-селективных электродов представлены на рис. 5.20. Ниже приводятся результаты исследования по влиянию природы пластификатора на селективность анион-селективных электродов, включая и  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ.

### 5.6.1. Влияние природы пластификатора

Известно [21; 22; 24; 109; 413–416], что природа пластификатора (растворителя) мембран ионоселективных электродов оказывает большое влияние на аналитические характеристики электродов, прежде всего на селективность и нижний предел обнаружения. Это связано, во-первых, с тем, что селективность для ИСЭ определяется разницей свободных энергий ионов, находящихся в водной и органической фазах (в мембранах ИСЭ основным по содержанию компонентом является пластификатор); во-вторых, полярностью пластификатора (модель Борна).

Считается, что чем выше диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  растворителя, тем предпочтительнее его использование в мембранах ИСЭ, обратимых к двухзарядным ионам; в-третьих, со способностью образовывать ионные пары (комплексы) между ионом и растворителем, вли-

яющей на наклон электродной функции. Константа образования комплекса ион – ионофор (теория Борна)  $k_{IL}$  описывается уравнением [24]

$$\log k_{IL} \sim \frac{z_{IL}^2}{r_{IL}} \left( \frac{1}{78,5} - \frac{1}{\epsilon} \right), \quad (5.1)$$

где  $z_{IL}$  – заряд ион-ионофорного комплекса;  $r_{IL}$  – эффективный радиус ион-ионофорного комплекса;  $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78,5$ .

Исходя из уравнения (5.1), уменьшение  $\epsilon$  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 Айгена – Денисона – Рамзи – Фуосса (глава 4), согласно которому чем ниже  $\epsilon$ , тем выше константа ионной ассоциации  $k_{as}$  и, следовательно, выше аналитические характеристики ИСЭ.

В литературе [24; 29] имеется отдельная информация об использовании различных пластификаторов для изготовления ИСЭ, обратимых к  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ -СЭ. Однако систематическое исследование зависимости аналитических характеристик от природы пластификатора проводится не всегда.

Все пленочные ИСЭ (табл. 5.22), кроме  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ (10 масс. %), содержали 20 масс. % нейтрального переносчика – гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты.  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ изготовлены на основе хлоридов 3,4,5-трис-додецилоксибензил(оксиэтил)<sub>*n*</sub>триметиламмония (*n* = 2–4),  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ – на основе бромидов 4(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмония (по 5 масс. %).

Таблица 5.22

**Аналитические характеристики ИСЭ  
на основе оптимальных пластификаторов**

ИСЭ	Пласти- фикатор	НПО, М	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{\text{Pot}}(i, j)$		
				$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
$\text{CO}_3^{2-}$	<i>o</i> -НФДЭ	$2 \cdot 10^{-9}$	$32,3 \pm 0,5$	$-4,3 \pm 0,3$	$-3,1 \pm 0,2$	$-3,8 \pm 0,2$
$\text{HPO}_4^{2-}$	<i>o</i> -НФДЭ	$5 \cdot 10^{-7}$	$27,3 \pm 0,3$	$-2,6 \pm 0,2$	–	$-1,1 \pm 0,1$
$\text{SO}_4^{2-}$	1-БН	$7 \cdot 10^{-7}$	$28,3 \pm 0,3$	$-2,2 \pm 0,2$	$-1,8 \pm 0,2$	–
$\text{SeO}_4^{2-}$	1-БН	$1 \cdot 10^{-6}$	$26,0 \pm 0,2$	$-2,7 \pm 0,2$	$-2,3 \pm 0,2$	$-1,0 \pm 0,1$
$\text{SeO}_3^{2-}$	1-БН	$2 \cdot 10^{-7}$	$28,0 \pm 0,3$	$-2,1 \pm 0,2$	$-1,6 \pm 0,1$	$-0,95 \pm 0,10$

ИСЭ	Пласти- фикатор	НПО, М	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{\text{Pot}}(i, j)$		
				$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
$\text{SO}_3^{2-}$	ДБФ	$6 \cdot 10^{-6}$	$29,0 \pm 0,4$	$-0,5 \pm 0,1$	—	$-0,9 \pm 0,1$
$\text{MoO}_4^{2-}$	ДБФ	$3 \cdot 10^{-6}$	$24,0 \pm 0,2$	$-1,2 \pm 0,1$	—	$-0,7 \pm 0,1$
$\text{WO}_4^{2-}$	ДБФ	$5 \cdot 10^{-6}$	$24,3 \pm 0,2$	$-0,8 \pm 0,1$	—	$-0,40 \pm 0,05$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	ДБФ	$2 \cdot 10^{-5}$	$26,6 \pm 0,2$	$-1,25 \pm 0,10$	—	$-1,2 \pm 0,1$

Выборочные результаты эксперимента для всех ИСЭ (оптимальный пластификатор, мешающие  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ -ионы) представлены в табл. 5.22.

Как сообщалось выше, оптимальный для  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ пластификатор (*о*-НФДЭ) имеет большое значение  $\epsilon = 24$  ([375]), для всех остальных ИСЭ пластификаторы (1-БН, ДБФ) имеют существенно более низкое значение  $\epsilon$ . Применение в качестве пластификаторов мембран ДБФ и 1-БН согласуется с теорией Айгена – Денисона – Рамзи – Фуосса (глава 4), применение же в качестве пластификатора *о*-НФДЭ выходит за рамки этой теории и согласуется с моделью сольватации Борна. Авторы [131] считают, что *о*-нитрофенилоктиловый эфир (или *о*-НФДЭ) относится к электроноакцепторным веществам, в связи с чем может сольватировать сильноосновные  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионы.

Составлен ряд пластификаторов, в котором происходит ухудшение аналитических характеристик  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ и  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ: *о*-НФДЭ – ДБФ  $\approx$  ДДФ  $\approx$  БЭГС – 1-БН. Замена 1-БН на *о*-НФДЭ позволяет уменьшить НПО, например, для  $\text{CO}_3^{2-}$ -СЭ на 0,6 порядка, для  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ на 1 порядок (рис. 5.21); значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, j)$  уменьшаются на 0,1–0,9 порядка, значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{HPO}_4^{2-}, j)$  – на 0,6–1,25 порядка в зависимости от мешающего иона.

На рис. 5.21 представлены электродные функции  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ на основе (оксизтил)<sub>3</sub>ТМ и ГЭ *n*-ТФАБК, пластифицированные *о*-НФДЭ и 1-БН. Для всех  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ наклон электродных функций составляет 25,7–33,6 мВ/декада.

Для  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ -СЭ происходит улучшение селективности и уменьшение НПО в ряду *о*-НФДЭ – ДБФ  $\approx$  ДДФ  $\approx$  БЭГС – 1-БН. Замена *о*-НФДЭ на 1-БН приводит к уменьшению  $\lg K^{\text{Pot}}(i, j)$  для этих ИСЭ на 0,2–1,0 порядка в зависимости от мешающего иона. НПО для  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ -СЭ уменьшаются на 0,2–0,65 порядка.

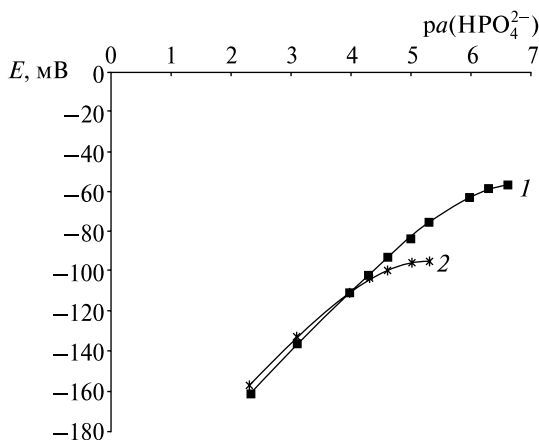


Рис. 5.21. Электродные функции гидрофосфат-селективных электродов на основе (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ и ГЭ:  
1 – пластификатор *o*-НФДЭ;  
2 – пластификатор 1-БН

Таким образом, для большого числа ИСЭ, обратимых к гидрофильным двухзарядным неорганическим ионам, оптимизирован состав мембран по пластификатору. Полученные результаты можно объяснить с позиций противоречащих друг другу теорий Айгена – Денисона – Рамзи – Фуосса и Борна. Оптимальный для  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ пластификатор (*o*-НФДЭ) имеет большое значение  $\epsilon = 24$ , для всех остальных ИСЭ оптимальные пластификаторы имеют существенно более низкое значение  $\epsilon$  ( $\epsilon = 5-6$ ). Применение в качестве пластификаторов мембран ДБФ и 1-БН согласуется с теорией Айгена – Денисона – Рамзи – Фуосса, применение же в качестве пластификатора *o*-НФДЭ – с теорией Борна. Обе теории не являются универсальными, а, скорее, взаимодополняющими.

## 5.7. МОЛИБДАТ- И ВОЛЬФРАМАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

В табл. 5.23–5.25 и на рис. 5.22, 5.23 представлены значения логарифмов коэффициентов селективности и нижних пределов обнаружения (НПО) для молибдат- и вольфрамат-селективных электродов.

Из данных, представленных в табл. 5.23–5.27, видно, что по мере улучшения стерической доступности обменного центра происходит увеличение селективности к потенциалоопределяющим ионам

и уменьшение значений НПО для молибдат- и вольфрамат-селективных электродов. Введение в состав мембран сольватирующей добавки приводит к заметному по сравнению с ее отсутствием в составе мембран (глава 4) уменьшению  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{MoO}_4^{2-}, j)$  и  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, j)$ , т. е. улучшению селективности.

Таблица 5.23

**Значения нижних пределов обнаружения,  
наклонов функций для молибдат-селективных электродов**

ЧАС	НПО, М	Наклон, мВ/декада
ТНОДА	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$25,0 \pm 0,4$
ТО	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$25,0 \pm 0,4$
ТБ	$7,7 \cdot 10^{-6}$	25–27
ТЭ	$3,2 \cdot 10^{-6}$	
ТМ	$2,6 \cdot 10^{-6}$	
ДЦФБТМ	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$26,5 \pm 0,5$
(оксиэтил) <sub>n</sub> ТМ	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$24,0 \pm 0,4$

Таблица 5.24

**Значения  $\lg K^{\text{Pot}}(\text{MoO}_4^{2-}, j)$  для молибдат-селективных электродов**

ЧАС	Мешающий ион				
	$\text{WO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$
ТЛ	$-0,10 \pm 0,05$	$-0,3 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,1$	—	—
ТНОДА	$-0,10 \pm 0,05$	$-0,3 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,1$	$0,10 \pm 0,05$	$2,6 \pm 0,3$
ТО	$-0,15 \pm 0,05$	$-0,3 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,1$	—	—
ТБ	$-0,20 \pm 0,05$	$-0,3 \pm 0,1$	$-0,45 \pm 0,15$	$0,10 \pm 0,05$	$2,5 \pm 0,3$
ТЭ	$-0,4 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,1$	$-0,6 \pm 0,1$	$-0,15 \pm 0,05$	$1,9 \pm 0,3$
ТМ	$-0,5 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,1$	$-0,8 \pm 0,1$	$-0,35 \pm 0,05$	$1,4 \pm 0,3$
ДЦФБТМ	$-0,7 \pm 0,1$	$-0,5 \pm 0,1$	$-1,0 \pm 0,1$	$-0,5 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$-0,8 \pm 0,1$	$-0,6 \pm 0,1$	$-1,2 \pm 0,2$	$-0,6 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	$-0,8 \pm 0,1$	$-0,6 \pm 0,1$	$-1,2 \pm 0,2$	$-0,6 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
(оксиэтил) <sub>4</sub> ТМ	$-0,8 \pm 0,1$	$-0,7 \pm 0,1$	$-1,2 \pm 0,2$	$-0,6 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$

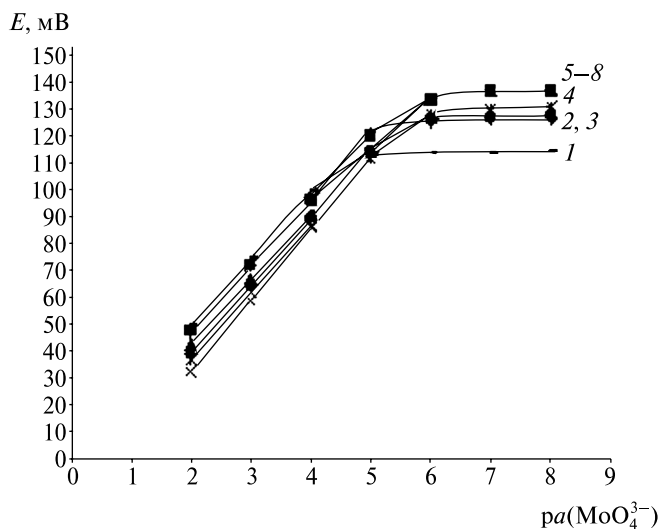


Рис. 5.22. Электродные функции  
для молибдат-селективных электродов на основе:  
1 – ТНОДА; 2 – ТБ; 3 – ТЭ; 4 – ТМ; 5 – ДЦФБТМ;  
6 – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ; 7 – (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ; 8 – (оксиэтил)<sub>4</sub>ТМ

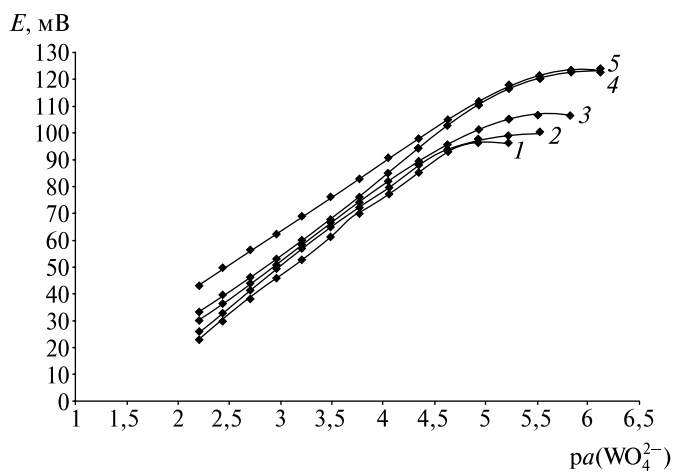


Рис. 5.23. Электродные функции  
для вольфрамат-селективных электродов на основе:  
1 – ТНОДА; 2 – ТБ; 3 – ТЭ; 4 – ТМ; 5 – ДЦФБТМ



Аналитические характеристики вольфрамат-селективных электродов

ЧАС	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{WO}_4^{2-}, j)$				Наклон, мВ/декада	НПО, М
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{MoO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$		
ТНОДА	0,0	$-0,20 \pm \pm 0,05$	$-0,25 \pm \pm 0,05$	$3,45 \pm 0,35$	$26,4 \pm 0,4$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
ТБ	$-0,05 \pm \pm 0,05$	$-0,20 \pm \pm 0,05$	$-0,30 \pm \pm 0,05$	$3,5 \pm 0,3$	$28,0 \pm 0,4$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
ТЭ	$-0,15 \pm \pm 0,05$	$-0,30 \pm \pm 0,05$	$-0,5 \pm \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,3$	$25,3 \pm 0,3$	$8,9 \cdot 10^{-6}$
ТМ	$-0,30 \pm \pm 0,05$	$-0,5 \pm \pm 0,1$	$-0,8 \pm \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,3$	$30,8 \pm 0,5$	$6,1 \cdot 10^{-6}$
ДЦФБТМ	$-0,40 \pm \pm 0,05$	$-0,4 \pm \pm 0,1$	$-0,7 \pm \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,3$	$25,0 \pm 0,3$	$4,4 \cdot 10^{-6}$

НПО для  $\text{MoO}_4^{2-}$ -СЭ и  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ уменьшаются в ряду ТНОДА > ТБ > ТЭ > ТМ > ДЦФБТМ > (оксиэтил)<sub>n</sub>ТМ. Из табл. 5.24 и 5.25 видно, что  $\text{MoO}_4^{2-}$ -СЭ селективны к  $\text{MoO}_4^{2-}$ -ионам в присутствии  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ селективны к  $\text{WO}_4^{2-}$ -ионам в присутствии  $\text{MoO}_4^{2-}$ . На первый взгляд полученный результат выглядит противоречиво. Однако может быть объяснен следующим образом: природа  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ -ионов близка [414], поэтому не исключен реверсивный отклик обоих ИСЭ. На это указывает длительность установления потенциалов  $\text{MoO}_4^{2-}$ -СЭ и  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ в присутствии мешающих  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ -ионов соответственно. Молибден(VI) и вольфрам(VI) склонны к образованию гетерополимолибденовольфрамат-ионов [418].

ИСЭ, в мембранах которых содержится ГЭ *n*-ТФАБК, имеют небольшой срок эксплуатации (около 10 дней), что связано с постепенным растворением ГЭ *n*-ТФАБК в щелочном растворе и, видимо, с медленным протеканием гидролитических и поликонденсационных процессов в растворе с образованием различных полиионов. По истечении 10 сут от начала эксплуатации наклон электродных функций становится равным 14–16 мВ/декада [418].

### 5.7.1. ИК-спектроскопическое исследование состояния молибдат- и вольфрамат-ионов в водном растворе

Разработка ионоселективных электродов (ИСЭ), обратимых к  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ , сопряжена с определенными трудностями, связанными со сложным строением соединений вольфрама и молибде-

на в растворе, а также изменением этого строения, так как возможно образование различных изо- и полисоединений [418; 419], в связи с чем оказывается затруднительным определение концентрации  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ -ионов, надежное получение аналитических характеристик этих ИСЭ и длительного срока эксплуатации ИСЭ.

В современных работах по созданию  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ (глава 2) не приводится информации о состоянии молибдена(VI) и вольфрама(VI) в растворе и его влиянии на работу ИСЭ.

В работах [420–428] для исследования водных растворов  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  чаще всего использовался метод кислотно-основного потенциометрического титрования, по результатам которого и с помощью математического моделирования предлагались многочисленные уравнения, описывающие равновесия в растворах, а также вероятностные структуры различных полиионов.

В работе [428] методом pH-потенциометрического титрования изучено состояние молибдат-ионов в солянокислом растворе в диапазоне pH от 1,9 до 7,0. Обзорная информация о состоянии молибдат-ионов в растворах с pH от 0,2 до 6,5 в широком диапазоне концентраций (от  $0,1$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  М), о полисоединениях Mo(VI) и W(VI) приведена в [418].

Большое число работ [420–425; 427] посвящено изучению кристаллических молибдат-, вольфраматсодержащих соединений: молибдатов тербия, лантана, эрбия; гетерополисоединений  $\text{Ni}_{1,5}\text{H}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ; изополивольфраматов кальция  $\text{Ca}_5(\text{HW}_7\text{O}_{24})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ; гетерополигексавольфрамоникелатов (II) европия и лютеция; гетерополигексавольфрамоникелатов (II) и паравольфраматов кобальта (II) методами ЭПР, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, ДТА, ИК-спектроскопии.

Информация по ИК-спектроскопическому исследованию водных растворов представлена не столь широко [426; 428]. В [424] приводятся данные по электролитическим свойствам растворов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , изученным с помощью электромембранной обработки растворов и кондуктометрии в сочетании с ИК-спектроскопией, что предполагает наличие большего набора приборов и более сложной подготовки перед ИК-спектрометрическими определениями, что не всегда целесообразно.

Выполненное нами ИК-спектроскопическое исследование необходимо для определения рабочих диапазонов pH для  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ и их теоретического обоснования, так как они являются важной аналитической характеристикой любых ИСЭ. Записывали ИК-спектры для  $0,1$  М растворов в очень широком диапазоне pH по оригинальной методике, изложенной в [428]. Эта концентрация является верхним поро-

гом, при котором ведутся работы с  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ -ИСЭ, и представляет интерес, так как согласно [418] с увеличением концентрации  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$  возрастает вероятность образования полиионов. ИК-спектры водных растворов регистрировали на инфракрасном фурье-спектрометре ИнфРАЛЮМ ФТ-02 в диапазоне волновых чисел  $2300\text{--}500\text{ см}^{-1}$  и обрабатывали с помощью прикладной программы СпектрАЛЮМ (спектральное разрешение  $1\text{ см}^{-1}$ ).

Отнесение найденных колебательных частот проводили, исходя из некоторых экспериментальных данных, приведенных в работах

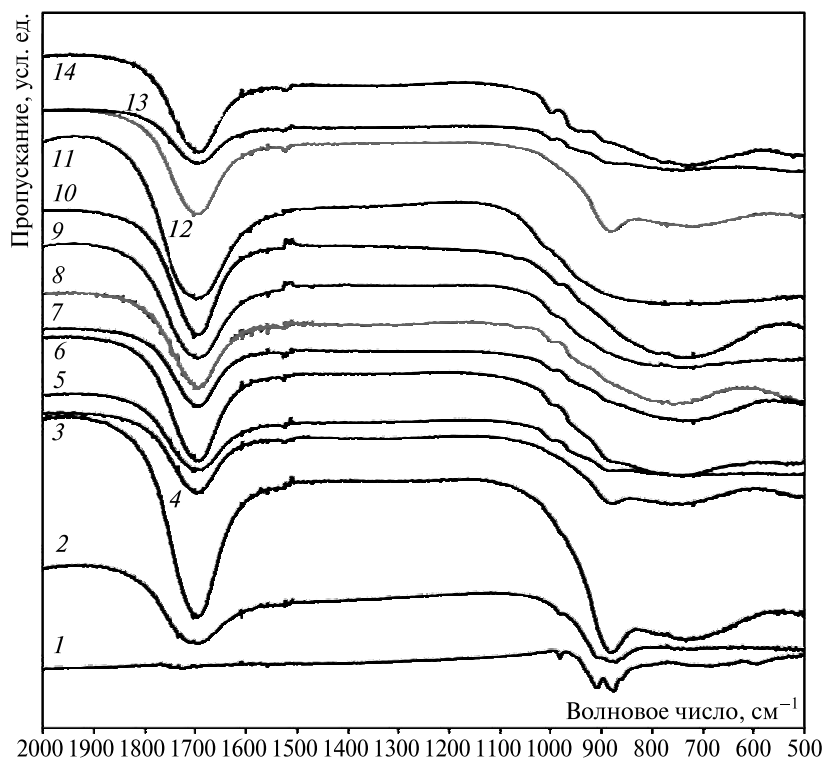


Рис. 5.24. ИК-спектры кристаллического  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1);

2 – 0,1 М (pH = 9,19) и 0,1 М растворов:

- 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 М растворов: 12 –  $Z = 0,5$  (pH = 8,86); 13 –  $Z = 1,0$  (pH = 8,20);  
 14 –  $Z = 1,14$  (pH = 7,94)

[418–428], и известных принципов [430]. На рис. 5.24 представлены ИК-спектры растворов  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , кристаллического  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и их расшифровка (табл. 5.26).

Таблица 5.26

**Характеристика ИК-спектров кристаллического  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и растворов  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  при различных значениях  $Z$**

Образец	Полосы, $\text{см}^{-1}$	Отнесение [418–428]
1–14	1720, 1700, 1690 оч. сил.	$\delta(\text{W}-\text{OH})$
11	1025 (перегиб)	$\delta(\text{W}-\text{OH})$
4–9, 13, 14	990, 985 сл., оч. сл., 985 (плечо)	
1–3, 10, 12	965, 960 ср. или оч. сл.	$\nu(\text{W}=\text{O})$
1, 13, 14	950 (перегиб)	
1, 4–10, 13, 14	925 (оч. сл., плечо), 930, 935 оч. сл.	$\nu_1(\text{WO}_4^{2-})$
1, 2	910 ср., сл.	
1	885 (перегиб)	$\nu(\text{W}-\text{O})$ в мостиковых группах $\text{W}-\text{O}-\text{W}$
1–9, 12–14	880, 870, 865 ср., сл.	
1, 2	854, 847 (плечо)	$\nu_3(\text{WO}_4^{2-})$
1	580 сл.	$\nu(\text{W}-\text{O})$ в мостиковых группах $\text{W} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{W} \quad \text{W} \end{array}$

Следует отметить, что в системах  $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-} (\text{WO}_4^{2-}) - \text{H}_2\text{O}$  кислотность среды правильнее характеризовать не величиной  $\text{pH}$ , а степенью кислотности  $Z$  ( $Z = \text{C}(\text{H}^+)/\text{C}(\text{MeO}_4^{2-})$ ), так как  $\text{pH}$  является не только функцией от  $Z$ , но и от констант диссоциации протонированных форм, температуры, концентрации и др. Напротив,  $Z$  – величина независимая и может с большей точностью задаваться непосредственно в ходе эксперимента [418].

Из полученных результатов видно (рис. 5.24, табл. 5.26), что даже в свежеприготовленном 0,1 моль/л растворе  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  проявляются сложные полосы низкой интенсивности в области 885–865  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям  $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ , а также полоса в области 1720–1700  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к деформационным колебаниям  $\delta(\text{W}-\text{OH})$ , что указывает на изменение состава раствора в результате гидролитических и поликонденсационных процессов [391].

В ИК-спектрах (рис. 5.24, спектры 10, 11) не зафиксировано полос в диапазоне  $865\text{--}885\text{ см}^{-1}$ , относящихся к  $\nu(\text{W--O})$  в мостиковых группах  $\text{W--O--W}$ . В ИК-спектре (рис. 5.24, спектр 9) полоса  $870\text{ см}^{-1}$  проявляется очень слабо. Согласно [418] при pH менее 4,5 в растворе образуются частицы со следующим строением  $\text{W}(\text{OH})_6$ , а при pH менее 2,5 —  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , т. е. разрушаются полиионные структуры [390; 391].

Результаты моделирования равновесий в растворе  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  с помощью программы Hydra/Medusa представлены на рис. 2.6 (глава 2). Диаграмма распределения построена исходя из имеющихся в базе данных программы констант образования вольфраматсодержащих частиц. Видно, что при pH более 9,0 в растворе доминируют ионы  $\text{WO}_4^{2-}$ , при pH менее 9,0 в растворе накапливаются полианионы  $\text{W}_6\text{O}_{21}^{6-}$  и их протонированная форма  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ , что в ИК-спектрах находит отражение в появлении полос, характерных для валентных колебаний  $\nu(\text{W--O--W})$ , а также полос  $990, 985, 1025\text{ см}^{-1}$ , характерных для деформационных колебаний  $\delta(\text{W--OH})$  [391].

В работе [415] сообщается, что существование моновольфрамат-ионов возможно только при pH более 10, однако при работе с  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ —СЭ на основе вышших ЧАС следует избегать подщелачивания (особенно растворами NaOH или KOH), поскольку это способствует поглощению  $\text{CO}_2$ . Карбонаты оказывают сильное мешающее влияние на определение ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$  [391].

На рис. 5.25 представлены ИК-спектры растворов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , кристаллического  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и их расшифровка (табл. 5.27).

В спектрах кристаллических  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не зафиксировано высокоинтенсивных полос деформационных колебаний кристаллизационной воды  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  в области около  $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  [429], что указывает на структурный характер воды в исходных солях.

Сообщается [418], что в относительно разбавленных растворах наблюдаются только протонированные (мономерные) формы молибдена(VI), что согласуется с диаграммой распределения молибдатсодержащих частиц и результатами ИК-спектроскопии.

В то же время авторы [419] сообщают, что в молибдатсодержащих растворах при pH от 7,0 до 2,0 присутствуют частицы  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ,  $\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-}$ , тогда как авторы [420; 428] сообщают, что при pH не менее 6,5 в растворе преобладают ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Очевидно, что результаты эксперимента сильно зависят от его условий.

Для свежеприготовленных растворов в ИК-спектрах не зафиксировано полос, характерных для мостиковых колебаний  $\text{Mo--O--Mo}$ . При стоянии подкисленных растворов происходит углубление гидро-

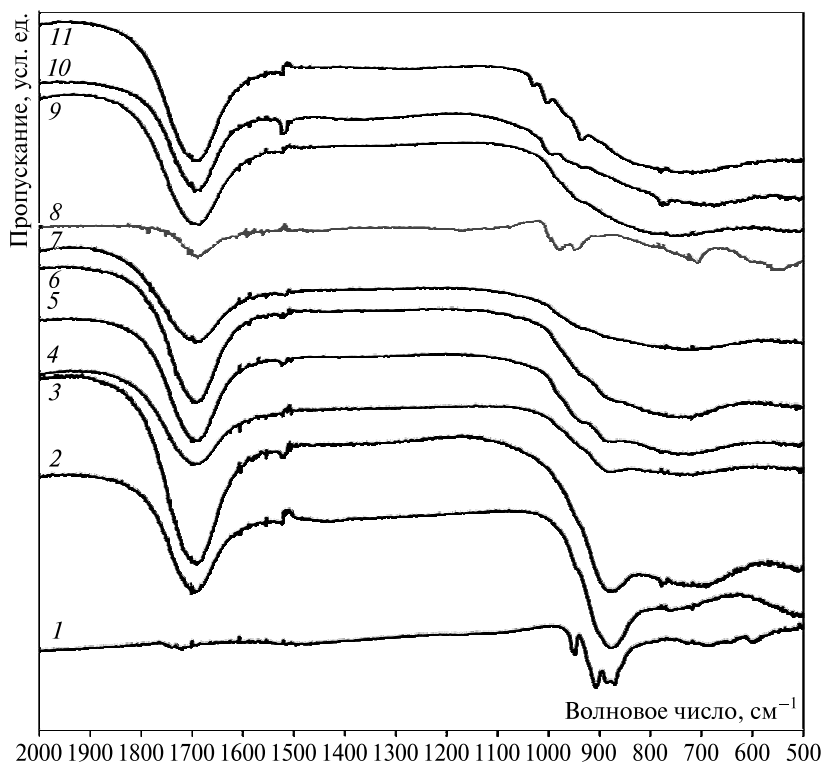


Рис. 5.25. ИК-спектры кристаллического  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) и 0,1 М растворов:

2 – 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 сут; 9 – Z = 1,42 (pH = 5,17);  
 10 – Z = 1,67 (pH = 3,48); 11 – Z = 2,0 (pH = 2,16)

литических и конденсационных процессов, что заметно отражается на ИК-спектре (рис. 5.25, спектр 8), в котором появляется полоса валентных колебаний  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ .

Учитывая это обстоятельство, при разработке  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ используются только свежеприготовленные растворы, хранящиеся не более двух суток. При работе с  $\text{MoO}_4^{2-}$ -СЭ удастся получить более воспроизводимые результаты, чем с  $\text{WO}_4^{2-}$ -СЭ, одной из причин этого, по-видимому, можно считать не столь быстрое протекание поликонденсационных и гидролитических процессов.

**Характеристика ИК-спектров кристаллического  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
и растворов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  при различных значениях Z**

Образец	Полосы, $\text{см}^{-1}$	Отнесение [419; 422; 427; 428]
1–11	1700 оч. сил., 1720 сл., шир.	$\delta(\text{Mo}-\text{OH})$
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	$\nu_1(\text{MoO}_4^{2-})^*$
1 – 11	925, 938, 930 сл., оч.сл., плечо	
1	904 сил.	
8	885	$\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$
1–6	865 сил., сред., сл.	$\nu_3(\text{MoO}_4^{2-})$
1	853 оч.сл.	
1, 8	700, 680	$\nu(\text{Mo}-\text{O})$ искаженного тетраэдра $\text{MoO}_4^{2-}$
1, 8	635, 600, 586, 550 сл., ср.	Вибрационные колебания воды**

\* 950, 938, 930, 925  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания искаженных ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$ , 904  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания неискаженных ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  [419].

\*\* Вода связана водородными связями с  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

Таким образом, в растворах  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  зафиксированы сложные полосы в области 885–865  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям  $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ , полосы в области 1720–1700, 990, 985, 1025  $\text{см}^{-1}$  относящиеся к деформационным колебаниям  $\delta(\text{W}-\text{OH})$ , что указывает на существенное изменение состава раствора в результате гидролитических и поликонденсационных процессов. В растворе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  отсутствуют полосы, соответствующие колебаниям  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ , зафиксированы только полосы, характерные для деформационных колебаний  $\delta(\text{Mo}-\text{OH})$ . Для растворов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  полосы  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$  зафиксированы при pH менее 6 после стояния в течение нескольких суток.

## 5.8. СУЛЬФИТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД

На рис. 5.26 представлены электродные функции  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ на оптимальном фоне –  $1 \cdot 10^{-2}$  М растворе аскорбиновой кислоты с pH = 7,42–7,58.

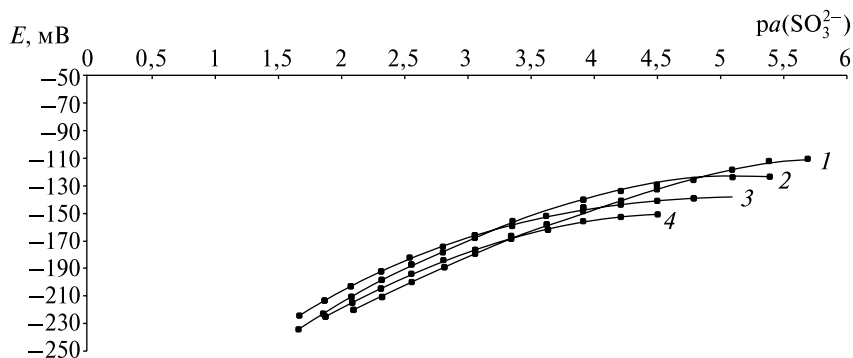


Рис. 5.26. Электродные функции сульфит-селективных электродов на основе: 1 – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ; 2 – ДЦФБТМ; 3 – ТМ; 4 – ТНОДА

В табл. 5.28 обобщенно представлены аналитические характеристики разработанных  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ.

Таблица 5.28

**Аналитические характеристики сульфит-селективных электродов  
(пластификатор – ДБФ)**

ЧАС	НПО, М	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_3^{2-}, i)$		
			$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$
ТНОДА	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$34,4 \pm 0,5$	$-0,6 \pm 0,1$	$-0,20 \pm 0,05$	$4,7 \pm 0,5$
ТМ	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$30,4 \pm 0,5$	$-0,7 \pm 0,1$	$-0,3 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,4$
ДЦФБТМ	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$30,3 \pm 0,5$	$-0,8 \pm 0,2$	$-0,4 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,4$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$29,0 \pm 0,4$	$-0,9 \pm 0,2$	$-0,5 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,3$

Из полученных данных (табл. 5.28) видно, что чем более доступный обменный центр, тем меньше мешающее влияние посторонних ионов. Наихудшую селективность к  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионам проявляют мембраны, содержащие в качестве ионообменников ТНОДА и ТБ, а наилучшую – мембраны, содержащие ДЦФБТМ, ТМ и (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ. Мембраны, содержащие ТЭ, занимают промежуточное положение, т. е. в ряду ТНОДА – ТБ – ТЭ – ТМ – ДЦФБТМ – (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ улучшается селективность и уменьшается НПО [431].

Из табл. 5.28 видно, что введение сольватирующей добавки приводит к существенному улучшению селективности  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ и НПО (по сравнению с ИСЭ без сольватирующей добавки (глава 4)). Селек-



тивность ИСЭ с сольватирующей добавкой в присутствии хлорид-ионов при переходе в ряду ЧАС от ТНОДА к ТМ увеличивается на 0,1 порядка, от ТМ к (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ – на 0,2 порядка; в присутствии нитрат-ионов при переходе в ряду ЧАС от ТНОДА к ТМ увеличивается на 1,1 порядка, от ТМ к (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ – на 0,8 порядка; в присутствии сульфат-ионов при переходе в ряду ЧАС от ТНОДА к ТМ увеличивается на 0,1 порядка, от ТМ к (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ – на 0,2 порядка. Однако происходит нивелирование эффектов улучшения селективности и уменьшения НПО в присутствии в мембране ГЭ *n*-ТФАБК, обусловленное образованием сольватов одинакового размера и снижением роли размерного фактора обменивающихся ионов [431].

На рис. 5.27 представлена информация о дрейфе потенциала для ИСЭ на основе ДЦФБТМ.

Дрейф потенциала  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ на основе ДЦФБТМ составил 2 мВ за час.

Рисунок 5.28 содержит обобщенные данные по времени отклика для ИСЭ. Видно, что потенциал ИСЭ устанавливался достаточно быстро. Но с уменьшением концентрации время отклика увеличивается. Разработанные ИСЭ сохраняют свои характеристики в течение 10 дней.

Сульфиты являются широко используемой добавкой для консервирования пищевых продуктов, для предотвращения окисления и роста бактерий. Они улучшают внешний вид и сохраняют качество продуктов питания.

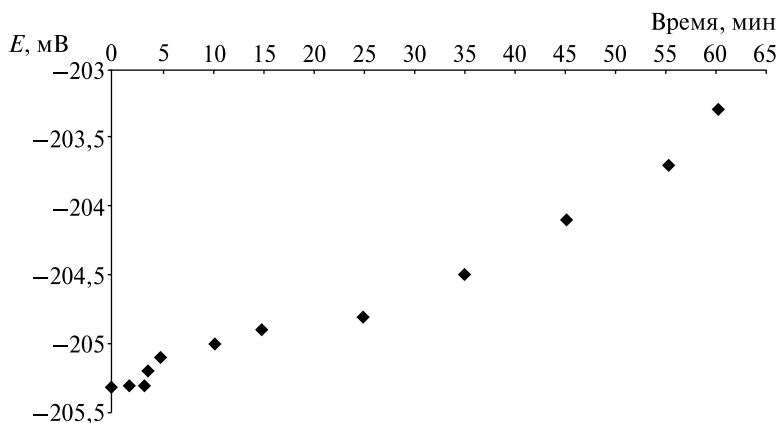


Рис. 5.27. Дрейф потенциала сульфит-селективного электрода на основе ДЦФБТМ

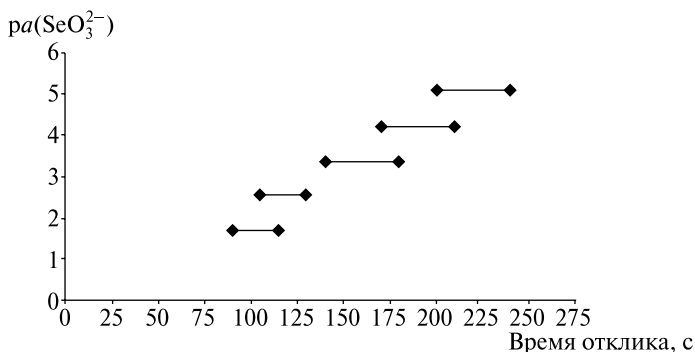


Рис. 5.28. Время отклика для сульфит-селективного электрода (обобщенно для всех ИСЭ)

**Методика определения сульфитов в сухофруктах.** Навески сухофруктов по  $100,0 \pm 0,1$  г замачивали в течение 40 мин в свежeproкипяченной 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. Далее проводили обратное иодометрическое определение сульфитов по методике [431].

Таблица 5.29

**Результаты потенциометрического и иодометрического определения сульфитов в сухофруктах**

SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -СЭ	По градуировочному графику		По градуировочному графику	
	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , мг/кг	S <sub>p</sub> , %	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , мг/кг	S <sub>p</sub> , %
	Курага		Изюм	
№ 1	1280 ± 120	8,7	1600 ± 120	6,8
№ 2	1520 ± 180	7,2	1520 ± 160	8,3
Иодометрия	1200 ± 50	3,6	1880 ± 70	2,9

Для параллельного потенциометрического определения сульфитов отбирали аликвоты 10,0 мл полученных водных вытяжек, переносили их в мерные колбы на 100,0 мл и доводили до метки 0,01 М аскорбиновой кислотой, предварительно нейтрализованной раствором аммиака до pH  $7,5 \pm 0,1$ . Определение сульфитов проводили методом градуиро-

вочного графика. Для потенциометрического определения использовали электроды на основе ТМ (электрод № 1) и ДЦФБТМ (электрод № 2) с 20 масс. % содержанием в мембранах ГЭ *n*-ТФАБК (пластификатор ДБФ) (табл. 5.29).

### 5.9. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ДВУХЗАРЯДНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУЛЬФАТ-, СУЛЬФИТ-, ТИОСУЛЬФАТ-, СУЛЬФИД-, ТЕТРАТИОНАТ-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

На рис. 5.29 представлены результаты по влиянию стерической доступности обменного центра ЧАС на НПО для  $\text{SO}_4^{2-}$ -,  $\text{SO}_3^{2-}$ -,  $\text{S}^{2-}$ -,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ. В табл. 5.30 приведены (обобщенно) данные по влиянию природы ЧАС на селективность (на примере мешающих хлорид- и нитрат-ионов)

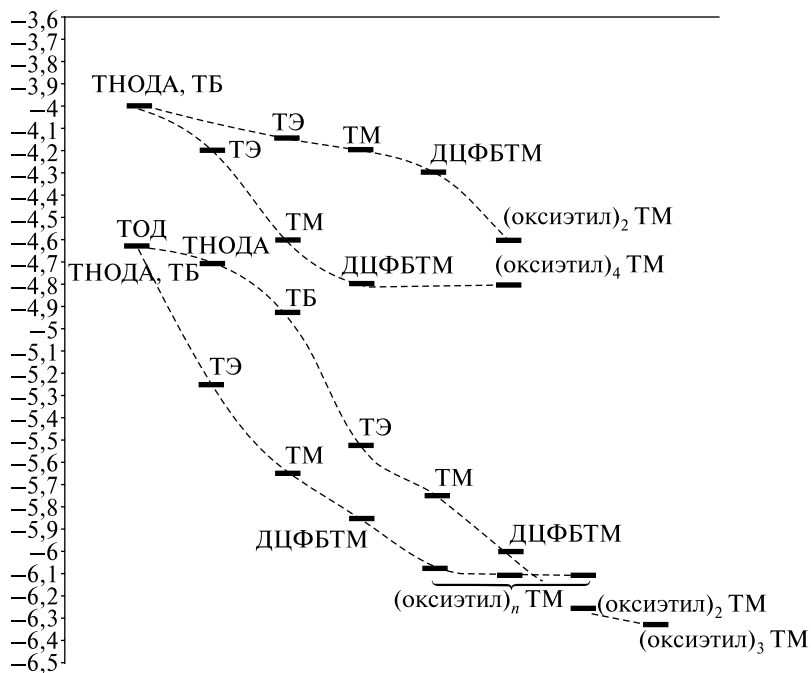


Рис. 5.29. Влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на НПО для:  
1 -  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ; 2 -  $\text{S}^{2-}$ -СЭ; 3 -  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ; 4 -  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ

$\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ,  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ,  $\text{S}^{2-}$ -СЭ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ. Наклоны электродных функций для  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ равны 26–29,5 мВ/декада, для  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ равны 29–34,4 мВ/декада, для  $\text{S}^{2-}$ -СЭ 26,8–28,8 мВ/декада, для  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ равны 26,0–31 мВ/декада.

Таблица 5.30

**Сравнительная характеристика значений логарифмов коэффициентов селективности для  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ**

ЧАС	$\lg K^{\text{Pot}}(i, j)$							
	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$	$\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$	$\text{S}^{2-}$ , $\text{Cl}^-$	$\text{S}^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$
ТОД	—	—	—	—	—	—	0,1	1,4
ТНОДА	–0,8	2,1	–0,2	2,1	4,7	–0,2	0,1	1,4
ТБ	–0,9	1,9	–0,2	2,0	—	—	0,0	1,2
ТЭ	–1,0	1,6	–0,4	1,5	—	—	–0,35	0,7
ТМ	–1,3	0,6	–0,7	1,1	3,6	–0,3	–0,65	0,4
ДЦФБТМ	–1,5	0,4	–0,95	0,9	3,1	–0,4	–0,9	0,1
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	–1,7	0,20	—	—	2,8	–0,5	–1,2	–0,3
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	–1,7	0,10	—	—	—	—	–1,55	–0,75
(оксиэтил) <sub>4</sub> ТМ	–1,8	0,0	–1,25	2,1	—	—	–1,6	–0,9

Как упоминалось ранее, для всех ИСЭ сохраняется влияние стерической доступности обменного центра ЧАС и в присутствии в мембране нейтрального переносчика – ГЭ *n*-ТФАБК.

В табл. 4.15 (глава 4, подраздел 4.10) приведены значения радиусов для  $\text{SO}_4^{2-}$ -,  $\text{SO}_3^{2-}$ -,  $\text{S}^{2-}$ -,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -ионов [368; 369].

На рис. 5.30 представлены результаты по влиянию размера  $\text{SO}_4^{2-}$ -,  $\text{SO}_3^{2-}$ -,  $\text{S}^{2-}$ -,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов на селективность соответствующих ИСЭ ( $\lg K^{\text{Pot}}(i, \text{Cl}^-)$  и  $\lg K^{\text{Pot}}(i, \text{NO}_3^-)$ ) в зависимости от стерической доступности ЧАС.

Величина эффекта уменьшения НПО и улучшения селективности зависит от размера двухзарядного аниона и уменьшается в ряду  $\text{S}^{2-} - \text{SO}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Максимальные эффекты достигаются для наименьшего из изученных  $\text{S}^{2-}$ -ионов. Однако даже для  $\text{S}^{2-}$ -ионов эффект уменьшения, главным образом,  $\lg K^{\text{Pot}}(i, \text{Cl}^-)$  и  $\lg K^{\text{Pot}}(i, \text{NO}_3^-)$  заметно нивелирован по сравнению с ИСЭ, не содержащими сольватирующей добавки в составе мембран (глава 4, подраздел 4.10). Для

$S_4O_6^{2-}$ -СЭ обнаружена обратная зависимость, т. е. по мере уменьшения стерической доступности (от ТОД к (оксиэтил) $_4$ ТМ) наблюдается некоторое улучшение аналитических характеристик.

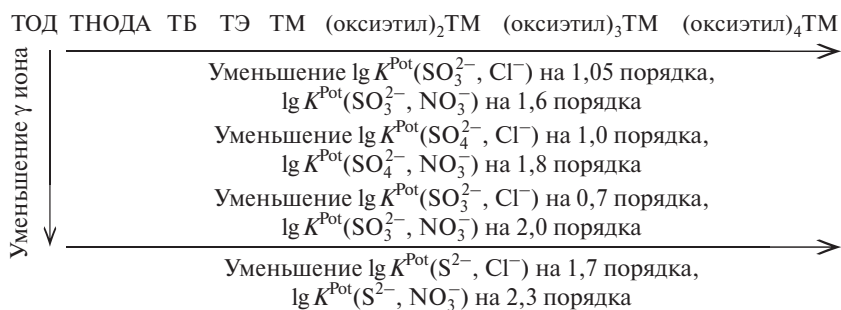


Рис. 5.30. Влияние стерической доступности обменного центра ЧАС и размера двухзарядного неорганического иона на  $\lg K^{\text{Pot}}(i, Cl^-)$  и  $\lg K^{\text{Pot}}(i, NO_3^-)$  для ИСЭ, содержащих в составе мембран ГЭ-ТФАБК (20 масс. %)

Сопоставив данные табл. 4.14 (глава 4, подраздел 4.10) и табл. 5.31, можно увидеть, что введение сольватирующей добавки не приводит к улучшению аналитических характеристик для  $S_4O_6^{2-}$ -СЭ. Особенно в присутствии мешающих сульфат-ионов наблюдается ухудшение, что можно объяснить достаточно сильной сольватацией сульфат-ионов гептиловым эфиром  $n$ -ТФАБК по сравнению с тетраатионат-ионами. В присутствии мешающих хлорид- или нитрат-ионов влияние сольватирующей добавки проявляется весьма незначительно:  $\lg K^{\text{Pot}}(S_4O_6^{2-}, Cl^-)$  и  $\lg K^{\text{Pot}}(S_4O_6^{2-}, NO_3^-)$  уменьшаются на 0,1–0,55 порядка.

Таблица 5.31

**Аналитические характеристики тетраатионат-селективных электродов**

ЧАС	НПО, М	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{\text{Pot}}(S_4O_6^{2-}, j)$		
			$SO_4^{2-}$	$Cl^-$	$NO_3^-$
ТОД	$5 \cdot 10^{-6}$	$23,1 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,7$
ТНОДА	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$22,7 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,4$	$6,45 \pm 0,65$
ТБ	$1 \cdot 10^{-5}$	$22,3 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,6$
ТЭ	$9 \cdot 10^{-5}$	$21,9 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,5$	$6,8 \pm 0,5$
ТМ	$2 \cdot 10^{-4}$	$22,6 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,5$	$6,9 \pm 0,6$

ЧАС	НПО, М	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}, j)$		
			$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$
ДЦФБТМ	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$25,5 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,5$	$7,0 \pm 0,7$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$3 \cdot 10^{-4}$	$25,4 \pm 0,5$	$2,2 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,5$	$7,0 \pm 0,7$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	$3 \cdot 10^{-4}$	$23,4 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,5$	$7,1 \pm 0,7$
(оксиэтил) <sub>4</sub> ТМ	$4 \cdot 10^{-4}$	$23,0 \pm 0,3$	$2,35 \pm 0,35$	$3,9 \pm 0,6$	$7,2 \pm 0,7$

Сольватация тетратионат-ионов практически не протекает, так как из-за большого размера этого иона плотность заряда на его поверхности, видимо, низкая, и, как следствие, практически полностью теряется электростатическое притяжение этого аниона к карбонильному углероду ГЭ *n*-ТФАБК.

Как и в отсутствие в мембранах сольватирующей добавки (глава 4, подраздел 4.9), так и при ее введении в состав мембран  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -СЭ наблюдается обратная зависимость: при ухудшении стерической доступности обменного центра наблюдается некоторое улучшение аналитических характеристик. Наблюдаемый эффект связан, как сообщалось в главе 4 (подраздел 4.9) с большим размером тетратионат-иона и, как следствие, улучшением сродства к стерически затрудненным ЧАС.

Таблица 5.32

**Логарифмы коэффициентов селективности  
для сульфид-селективных электродов**

ЧАС	$\lg K^{\text{Pot}}(i, j)$		
	$\text{S}^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{S}^{2-}, \text{Br}^-$	$\text{S}^{2-}, \text{NO}_3^-$
ТОД	$0,10 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,2$
ТНОДА	$0,10 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,2$
ТБ	0,0	$1,9 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$
ТЭ	$-0,35 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,1$
ТМ	$-0,65 \pm 0,15$	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$
ДЦФБТМ	$-0,9 \pm 0,2$	$0,10 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,05$
(оксиэтил) <sub>2</sub> ТМ	$-1,2 \pm 0,3$	$-0,40 \pm 0,05$	$-0,30 \pm 0,05$
(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ	$-1,55 \pm 0,3$	$-0,75 \pm 0,25$	$-0,75 \pm 0,15$
(оксиэтил) <sub>4</sub> ТМ	$-1,6 \pm 0,4$	$-0,8 \pm 0,3$	$-0,9 \pm 0,2$

Если сравнить данные табл. 4.13 (глава 4, подраздел 4.9), то видно, что введение сольватирующей добавки приводит к существенному улучшению селективности для  $S^{2-}$ -СЭ, что указывает на то, что протекает сольватация не только кислородсодержащих ионов (таких как сульфат-, молибдат-, вольфрамат-, гидрофосфат-, селенат-, селенит-, сульфит- и др.), но и бескислородных, т. е. это подтверждает электростатический механизм сольватации анионов (табл. 5.32).

Таким образом, на примере сульфид-ионов было установлено, что сольватация гидрофильных неорганических анионов носит электростатический характер. Кроме того, показана зависимость аналитических характеристик ИСЭ, содержащих в составе мембран ГЭ *n*-ТФАБК и обратимых к ряду серусодержащих анионов, от их размера: наибольший эффект уменьшения НПО и коэффициентов селективности достигается для наименьшего из изученных анионов — сульфид-ионов, наименьший эффект — для большого по размеру тетрагидрат-иона.

## Глава 6 ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

**В** главе 5 сообщалось, что срок эксплуатации ИСЭ, содержащих в составе мембран ГЭ *n*-ТФАБК, весьма ограничен. Как упоминалось выше, иммобилизация ионофоров на полимерной матрице — один из путей увеличения времени жизни и повышения устойчивости ИСЭ по отношению к анализируемому раствору [34].

В главе 6 приводятся результаты апробации нового электродного материала — модифицированного поливинилхлорида (ТФАБ-ПВХ, методика синтеза описана в главе 7) для изготовления ИСЭ на основе высших ЧАС, обратимых к  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  и  $HPO_4^{2-}$ -ионам, что позволило предотвратить негативные изменения, связанные с поведением ГЭ *n*-ТФАБК в мембранах и, как следствие, существенно увеличить время жизни ИСЭ.

### 6.1. ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И МЕМБРАН НА ЕГО ОСНОВЕ

Содержание трифторацетилбензоатных фрагментов в ТФАБ-ПВХ оценивалось методом ИК-спектроскопии (ИК-спектры записывали на спектрометре Bruker ALPNA с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения ATR Di в диапазоне волновых чисел от 4000 до  $400\text{ см}^{-1}$ ; запись спектров проводили через  $4\text{ см}^{-1}$ ) с использованием метода градуировочного графика в координатах интенсивность поглощения карбоксильной группы — содержание трифторацетилбензоатных фрагментов. В качестве стандартных образцов использовали ПВХ-пленки с различным содержанием *n*-ТФАБК. Процентное содержание трифторацетилбензоатных фрагментов в МПВХ составляет 16 %.

На рис. 6.1 представлен ИК-спектр используемого ТФАБ-ПВХ. Высокоинтенсивная полоса при  $1689\text{ см}^{-1}$  относится к валентным



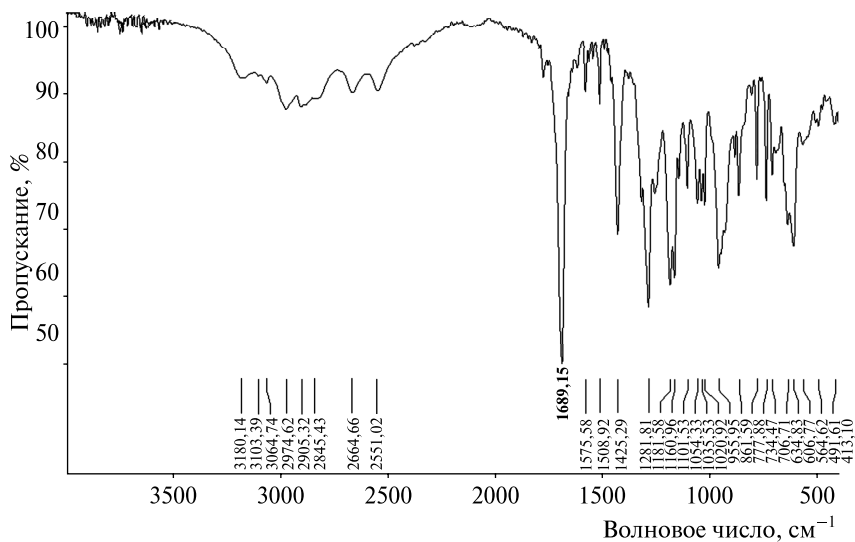


Рис. 6.1. ИК-спектр ТФАБ-ПВХ

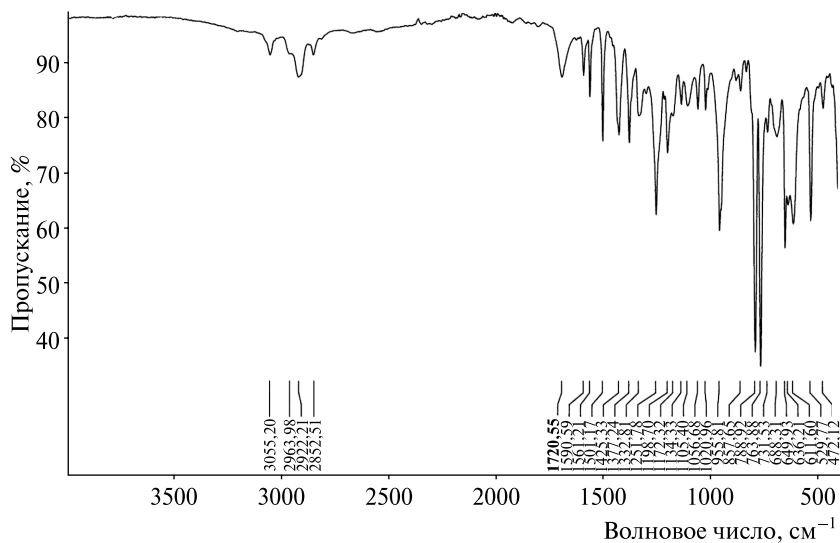


Рис. 6.2. ИК-спектр мембраны на основе ТФАБ-ПВХ (пластификатор 1-БН)

колебаниям карбоксильной группы ( $\nu(\text{COO})$ ). Карбонильная группа трифторацетильной группировки в ТФАБ-ПВХ находится в гидратной форме. Полосы при 3180, 3103  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям ОН-групп гидратной формы трифторацетилбензоатных фрагментов, привитых к ПВХ [408–412].

На рис. 6.2 представлен ИК-спектр мембраны на основе ТФАБ-ПВХ.

Из рис. 6.1 видно, что в спектре присутствует только полоса 1720  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к  $\nu(\text{C=O})$  как карбонильной группы трифторацетилбензоатных фрагментов, так и карбоксильной группы [408–412]. Дегидратация исходного ТФАБ-ПВХ (рис. 6.1) протекает за счет испарения ТГФ в процессе изготовления мембран ИСЭ.

## 6.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Мембраны ИСЭ на основе МПВХ* (серия А) были изготовлены по стандартной методике [377; 378] и содержали следующие компоненты: МПВХ (Fluka AG) – 50 масс. %, ионообменник (ЧАС) – 5 или 2 масс. %, пластификатор – остальное. В качестве ионообменника использовали (оксипропил)<sub>3</sub>ТМ; в качестве пластификаторов мембран – 1-БН или *о*-НДФЭ.

*Мембраны ИСЭ на основе ПВХ* были изготовлены также по стандартной методике [377; 378] и содержали следующие компоненты: ПВХ (Fluka AG) – 33 масс. %, ионообменник (ЧАС) – 5 масс. %, сольватирующая добавка (ГЭ *n*-ТФАБК) – от 0 (серия С) до 20 масс. % (серия В), пластификатор – остальное. Растворитель мембранной композиции – ТГФ (Fluka AG).

На рис. 6.3 представлены электродные функции  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ,  $\text{S}^{2-}$ -СЭ на основе МПВХ.

Таблица 6.1 содержит выборочные аналитические характеристики для  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ, табл. 6.2 – для  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ, табл. 6.3 – для  $\text{S}^{2-}$ -СЭ на основе ТФАБ-ПВХ в виде сравнения с результатами, полученными для ИСЭ, изготовленными на основе ПВХ с добавлением и в отсутствие сольватирующей добавки (20 масс. %).

Из данных табл. 6.1–6.3 видно, что при сопоставимых значениях ГЭ *n*-ТФАБК в мембранах из обычного ПВХ, и ПВХ, модифицированного *n*-ТФАБК, электродные характеристики  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ,  $\text{S}^{2-}$ -СЭ имеют достаточно близкие значения, особенно при 2 масс. % содержания ЧАС в мембранах.

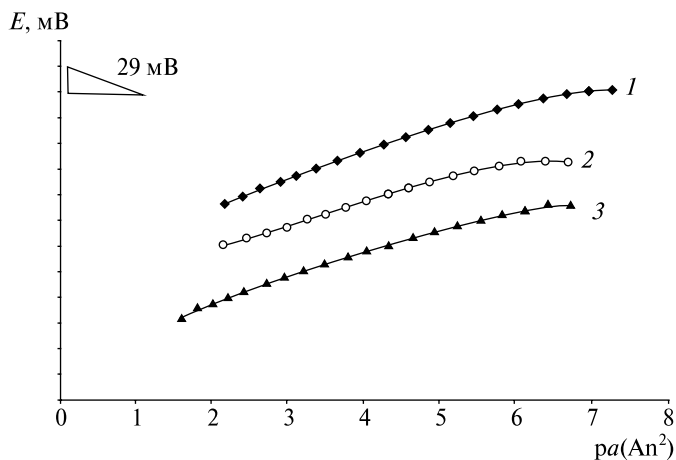


Рис. 6.3. Электродные функции ИСЭ на основе ТФАБ-ПВХ (50 масс. %), (оксиэтил)<sub>3</sub>ТМ (5 масс. %):  
 1 –  $\text{HPO}_4^{2-}$ -СЭ (пластификатор – *o*-НФДЭ);  
 2 –  $\text{SO}_4^{2-}$ -СЭ (пластификатор – 1-БН);  
 3 –  $\text{S}^{2-}$ -СЭ (пластификатор – 1-БН)

Таблица 6.1

**Сравнение аналитических характеристик сульфат-селективных электродов**

Характеристика	Серия ИСЭ*	Состав ИСЭ	
		(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ 5 масс. %, 1-БН	(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ 2 масс. %, 1-БН
НПО, М	А	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
	В	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$
	С	$1,3 \cdot 10^{-6}$	—
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$	А	–1,4	–1,7
	В	–2,1	–2,25
	С	0,2	—
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Br}^-)$	А	–0,95	–1,25
	В	–1,8	–1,9
	С	1,0	—

\*А – ИСЭ на основе ТФАБ-ПВХ; В – ИСЭ на основе ПВХ с 20 масс. % содержанием ГЭ *n*-ТФАБК; С – ИСЭ на основе ПВХ.

Характеристика	Серия ИСЭ	Состав ИСЭ	
		(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ 5 масс. %, 1-БН	(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ 2 масс. %, 1-БН
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-)$	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, дни	A	70	
	B	20	
	C	80	

Таблица 6.2

**Сравнение аналитических характеристик  
гидрофосфат-селективных электродов**

Характеристика	Серия ИСЭ*	Состав ИСЭ	
		(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ 5 масс. %, <i>o</i> -НФДЭ	(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ 2 масс. %, <i>o</i> -НФДЭ
НПО, М	A	$7 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$
	B	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
	C	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{HPO}_4^{2-}, \text{SO}_4^{2-})$	A	−0,8	−1,0
	B	−1,1	−1,3
	C	−0,05	−0,1
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{HPO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$	A	−1,6	−2,0
	B	−2,2	−2,65
	C	0,4	0,4
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{HPO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-)$	A	0,9	0,5
	B	0,3	0,0
	C	3,0	2,9

\*А – ИСЭ на основе ТФАБ-ПВХ; В – ИСЭ на основе ПВХ с 20 масс. % содержанием ГЭ *n*-ТФАБК; С – ИСЭ на основе ПВХ.

Окончание табл. 6.2

Характеристика	Серия ИСЭ	Состав ИСЭ	
		(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ 5 масс. %, <i>o</i> -НФДЭ	(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ 2 масс. %, <i>o</i> -НФДЭ
Наклон, мВ/декада	А	27,5	28,4
	В	28,7	28,5
	С	27,3	26,8
Время жизни, дни	А	50	
	В	10	
	С	70	

Таблица 6.3

**Сравнение аналитических характеристик  
сульфид-селективных электродов**

Характеристика	Серия ИСЭ*	Состав ИСЭ
		(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ 5 масс. %, 1-БН
НПО, М	А	$6,0 \cdot 10^{-7}$
	В	$3,8 \cdot 10^{-7}$
	С	$7,6 \cdot 10^{-7}$
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{S}^{2-}, \text{Br}^-)$	А	-0,9
	В	-1,35
	С	-0,35
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{S}^{2-}, \text{Cl}^-)$	А	-1,3
	В	-1,55
	С	-0,9
$\lg K^{\text{Pot}}(\text{S}^{2-}, \text{NO}_3^-)$	А	-0,4
	В	-0,75
	С	0,35
Наклон, мВ/декада	А	27,1
	В	27,1
	С	27,4

\*А – ИСЭ на основе ТФАБ-ПВХ; В – ИСЭ на основе ПВХ с 20 масс. % содержанием ГЭ *n*-ТФАБК; С – ИСЭ на основе ПВХ.

Окончание табл. 6.3

Характеристика	Серия ИСЭ	Состав ИСЭ
		(оксиэтил) <sub>3</sub> ТМ 5 масс. %, 1-БН
Время жизни, дни	А	10
	В	3–4
	С	20

Таким образом, была достигнута главная цель проведенного исследования – существенное увеличение времени жизни ИСЭ, так как за счет ковалентного связывания *n*-ТФАБК удается предотвратить быстрое растворение нейтрального переносчика и увеличить время жизни даже для  $S^{2-}$ -СЭ, работающего при рН около 13, с 3–4 до 10 дней; для  $HPO_4^{2-}$ -СЭ, работающего при рН около 10, – с 10 до 50 дней; устранить выход на поверхность гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК для  $SO_4^{2-}$ -СЭ, работающего при рН около 3, и тем самым увеличить его время жизни с 20 до 70 дней. Итак, ТФАБ-ПВХ – это материал, проявляющий повышенную по сравнению с традиционными композициями химическую устойчивость даже в кислых и сильнощелочных средах.

## СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ДРУГИХ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ МЕМБРАН ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

### 7.1. ДИЗАЙН И СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТЬЮ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА

**К**ак отмечалось в главах 3 и 4, традиционно используемые в составе мембран ионоселективных электродов ЧАС содержат достаточно объемные углеводородные заместители при аммонийном атоме азота, что связано с необходимостью обеспечения высокой липофильности соли (суммарная длина углеродных цепей не менее  $C_{40}$ ) для предотвращения ее перехода в водную фазу. Как следствие, атом азота обладает в этих веществах малой стерической доступностью, что отрицательно сказывается на селективности. Поэтому синтез ЧАС, сочетающих в себе высокую липофильность с хорошей стерической доступностью катионного центра, открывает новые возможности для использования этих соединений в качестве компонентов мембран ионоселективных электродов.

Со структурной точки зрения такое сочетание возможно лишь в том случае, если данные соли имеют высокосимметричное строение, например содержат при атоме азота один объемный углеводородный радикал и три низшие алкильные группы. Однако синтетические предшественники подобных веществ — первичные линейные галогенпроизводные алифатического ряда, содержащие 30 и более углеродных атомов, — труднодоступны и обладают низкой реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения вследствие экранирования атома галогена углеводородным радикалом. По этой причине наиболее целесообразным представлялось получение реакционноспособного первичного галогенпроизводного (желательно бензильного типа), содержащего несколько достаточно длинных алифатических цепей, с последующим его алкилированием низкомолекулярным третичным амином, приводящим к образованию целевой четвертичной аммониевой

соли. Синтез таких соединений (солей *3 а–д*, рис. 7.1) был спланирован и осуществлен по следующей схеме:

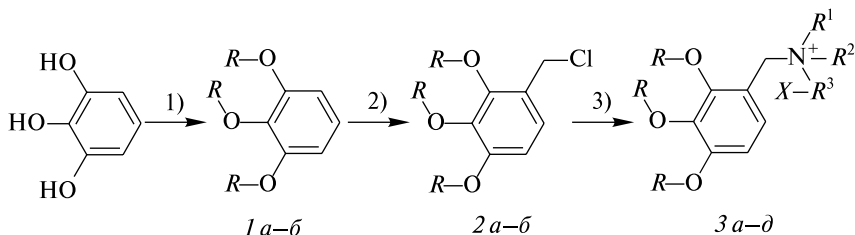


Рис. 7.1. Синтез четвертичных аммониевых солей *3 а–д*:

*а, в–д*  $R = \text{H-C}_{12}\text{H}_{25}$ ; *б*  $R = \text{H-C}_{16}\text{H}_{33}$ ; *а–з*  $X = \text{Cl}$ , *д*  $X = \text{I}$ ;

*а, б*  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$ ; *в*  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = \text{H-C}_8\text{H}_{17}$ ;

*з*  $R_1 = \text{CH}_3$ ;  $R_2 = R_3 = \text{H-C}_8\text{H}_{17}$ ; *д*  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H-C}_8\text{H}_{17}$ .

1)  $R\text{Br}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , диметилформамид, 80–100 °С;

2)  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$  или  $\text{SOCl}_2/(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{COOH}$ , 40–45 °С;

3)  $R^1R^2R^3\text{N}$  (условия варьируются, см. экспериментальную часть)

Алкилирование пирогаллола додецилбромидом или гексадецилбромидом в условиях, аналогичных описанным в работе [433], позволило без затруднений получить триалкоксибензолы *1а*, *1б* (рис. 7.1). Введение же хлорметильной группы в ядро последних с целью получения соединений *2а*, *2б* (рис. 7.1) оказалось непростой задачей. Детальное изучение данной реакции и оптимизация условий для синтеза целевых продуктов были проведены на примере триалкоксибензола *1а* (рис. 7.1).

Известно, что ароматические субстраты, содержащие донорные заместители, достаточно легко, часто даже в отсутствие кислот Льюиса, вступают в реакцию хлорметилирования под действием смеси формальдегида с хлороводородом, а также монохлорметилового или дихлорметилового эфира. Из литературных данных [433, 434] известно, что одним из основных осложнений при хлорметилировании является образование производных диарилметана. Действительно, при использовании смеси хлороводорода с формальдегидом (в виде формалина или параформа) единственным продуктом реакции независимо от условий неизменно оказывался ди(2,3,4-додецилоксифенил)метан. Тот же продукт был получен и при действии на соединение *1а* (рис. 7.1) монохлорметилового эфира в присутствии кислот Льюиса (хлорид цинка, эфират трифторида бора).

Только проведение реакции в смеси уксусная кислота – бензол без катализатора позволило получить, наряду с другими продуктами, целевое соединение *2а* (рис. 7.1). Анализ многочисленных эксперименталь-



ных данных показал, что оптимальным является проведение реакции в смеси бензола и уксусной кислоты без катализатора при температуре 40–45 °С и медленном введении раствора исходного соединения в реакционную смесь, содержащую избыток моноклорметилового эфира. Первоначально в данной реакции использовался непосредственно моноклордиметиловый эфир, однако его высокая токсичность и возможная канцерогенность в сочетании с необходимостью получения больших количеств продукта за один синтез побудила нас обратиться к альтернативному варианту — генерированию его *in situ* в реакционной смеси из менее опасных реагентов — метанала и тионилхлорида, как предложено в работе [435].

В описанных выше условиях соединения 2 получаются с хорошим выходом, однако следует отметить, что образования диарилметанов не удастся избежать полностью. Очистка соединений 2 от этих побочных продуктов проводилась либо с помощью многократной перекристаллизации из ацетона (весьма трудоемкая процедура, особенно с учетом чрезвычайно низкой температуры плавления хлорметильного производного 2a (рис. 7.1)), либо не проводилась вовсе, и в этом случае диарилметаны удалялись на следующей стадии при очистке целевых продуктов — четвертичных аммониевых солей 3.

Заключительная стадия синтеза — кватернизация — проводилась в различных условиях для различных аминов, что более подробно описано в экспериментальной части. Следует отметить, что в случае триоктиламина получение соответствующего хлорида тетраалкиламмония сопряжено со значительными трудностями и выход продукта после окончательной очистки неизменно оказывался низким. Данное обстоятельство, очевидно, связано со стерическими затруднениями и преобладанием для первичного хлорпроизводного механизма бимолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N2$ ), при котором скорость реакции, как известно, значительно более чувствительна к стерическому фактору. Последнее подтверждается тем, что в присутствии эквивалентного количества NaI, превращающего хлорпроизводное в иодпроизводное, реагирующее преимущественно по механизму  $S_N1$ , соответствующий иодид тетраалкиламмония 3g (рис. 7.1) легко образуется с выходом до 60 %.

Теоретически в реакции хлорметилирования соединений 1 (рис. 7.1) наряду с продуктами 2 (рис. 7.1) вполне возможно образование изомерных им соединений — 3,4,5-(*трис*-алкоксифенил)хлорметанов 6 (рис. 7.1). Эта побочная реакция менее вероятна с точки зрения электронных факторов (донорное влияние одной алкоксигруппы вместо

двух), однако значительно более благоприятна по стерическим соображениям (отсутствие объемистых заместителей в соседнем положении бензольного кольца), нежели образование соединений 2. Тем не менее вещества такого строения не были обнаружены в реакционной смеси ни в одном из экспериментов по хлорметилированию. В то же время их синтез представлял несомненный интерес, поскольку в четвертичных аммониевых солях, образующихся при их реакции с низшими третичными аминами, атом азота должен иметь еще более высокую стерическую доступность, чем в соединениях 3 (рис. 7.1). Поэтому для их получения был разработан и реализован другой путь (рис. 7.2).

Исходным веществом послужил коммерчески доступный метиловый эфир галловой кислоты, который при алкилировании додецилбромидом дал с хорошим выходом соединение 4 (рис. 7.2). Восстановление 4 литийалюмогидридом привело к бензиловому спирту 5, превращающемуся в соответствующий бензилгалогенид 6 при обработке тионилхлоридом. Последний был использован для получения четвертичной аммониевой соли 7 [20].

Как подробнее описано в [365], соединения 3 а–д (рис. 7.1) и 7 (рис. 7.2) действительно обладают нестандартной функцией селективности при наличии более одной метильной группы, связанной с атомом азота, проявляя повышенное сродство к двухзарядным ионам.

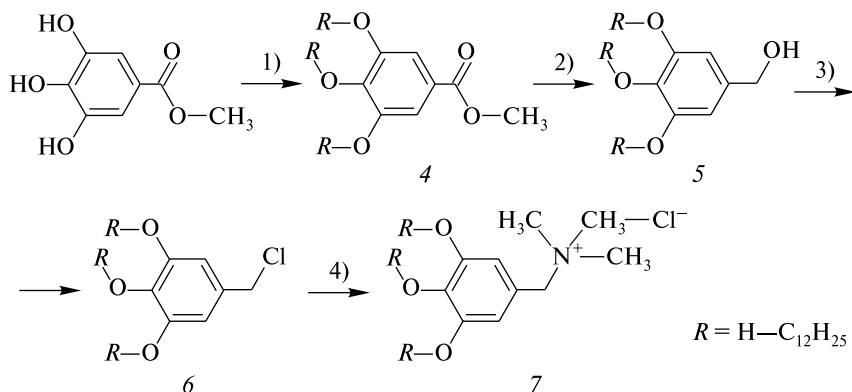


Рис. 7.2. Синтез хлорида

(3,4,5-трис-додецилокси)бензил-триметиламмония 7:

- 1)  $R\text{Br}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , диметилформамид, 80–100 °C;
- 2)  $\text{LiAlH}_4$ , эфир (тетрагидрофуран), кипячение;
- 3)  $\text{SOCl}_2$ , петroleйный эфир (дихлорметан), кипячение;
- 4)  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , ацетонитрил/бензол

Дальнейшее увеличение стерической доступности обменного центра четвертичной аммониевой соли возможно при наращивании длины фрагмента, соединяющего атом азота с ароматическим кольцом. Один из возможных подходов был реализован в работе [21], как показано на рис. 7.3. Алкилирование пирокатехина гексадецилбромидом с последующим ацилированием янтарным ангидридом, каталитическим гидрированием в присутствии палладия на угле, восстановлением карбоксильной группы алюмогидридом лития, замещением образовавшейся гидроксильной группы на бром действием трибромид фосфора и, наконец, кватернизацией под действием триметиламина позволило получить бромид *N,N,N*-триметил-4-(*бис*-3,4-гексадецилоксифенил)бутан-1-аминия 13 (рис. 7.3), содержащий обменный центр, более удаленный от бензольного кольца, чем в соединениях 3 и 7 и, следовательно, более стерически доступный.

В принципе, как сообщалось в главе 4, возможно дальнейшее удлинение алкильной цепи, связывающей атом азота с ароматическим кольцом, однако маловероятно, чтобы такое удлинение привело к существенному повышению стерической доступности обменного центра,

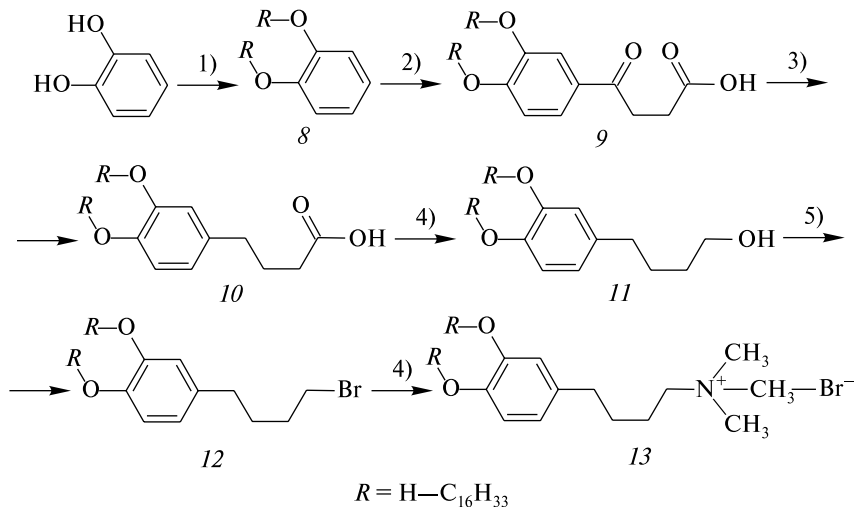


Рис. 7.3. Синтез бромида

*N,N,N*-триметил-4-(*бис*-3,4-гексадецилоксифенил)-бутан-1-аминия 13:

- 1)  $\text{H}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $100^\circ\text{C}$ , диметилформамид;
- 2) янтарный ангидрид  $\text{AlCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 3)  $\text{H}_2/\text{Pd}$ , *i*-PrOH;
- 4)  $\text{LiAlH}_4$ , диэтиловый эфир; 4)  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 5)  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , *i*-PrOH

поскольку благодаря конформационной гибкости алкильного фрагмента он с наибольшей вероятностью принимает не зигзагообразную конформацию, а форму хаотического клубка. К тому же алкоксильные фрагменты, связанные с ароматическим ядром, достаточно длинны, чтобы иметь возможность сворачиваться вокруг катионного центра, еще более снижая его доступность. Использование же в качестве спейсеров относительно жестких полиеновых фрагментов также нецелесообразно ввиду меньшей их устойчивости к полимеризации и окислению. Кроме того, подобные структурные модификации заметно усложняют и удорожают синтез целевых соединений.

Поэтому был применен другой подход — введение нескольких оксиэтановых фрагментов в качестве дополнительного промежуточного звена между ароматическим кольцом и четвертичным аммонийным атомом азота. Кроме использования коммерчески доступных и недорогих олигоэтиленгликолей данный подход обладает и другими преимуществами. В частности, он позволяет использовать в качестве предшественника готовый синтетический интермедиат **6**, получение которого было описано выше. Более того, как показано в работах [436; 437], цепи, состоящие из (поли)оксиэтановых звеньев, из-за отталкивания между отрицательно заряженными атомами кислорода в большей степени, чем обычные алкильные фрагменты, склонны принимать отличные от «статистического клубка» конформации, такие как спиральная или даже полностью *анти*-перипланарная (зигзагообразная). Поэтому в таких соединениях стерическая доступность аммонийного центра должна быть еще более высокой, нежели для рассмотренных ранее солей **3**, **7** и **13**.

Выбранный путь их синтеза, основанный на использовании соединения **6** в качестве исходного вещества, включал его алкилирование литиевыми алкоголями ди-, три- или тетраэтиленгликоля. Полученные таким образом спирты **14 а–в** (рис. 7.4) обрабатывались далее тионилхлоридом для замещения гидроксильной группы на галоген, а полученные галогенпроизводные без выделения и дополнительной очистки напрямую вводились в реакцию с триметиламином, давая целевые соединения **15 а–в** (рис. 7.4).

Конечные продукты **15 а–в** были получены с выходами от умеренных до высоких, в виде легкоплавких кристаллических веществ белого или почти белого цвета (для соединения **15** в температура плавления близка к комнатной). Низкая температура плавления этих веществ позволяет классифицировать их как ионные жидкости и является дополнительным подтверждением того, что по пространственной форме их катионы далеки от сферических, вследствие чего затрудняется

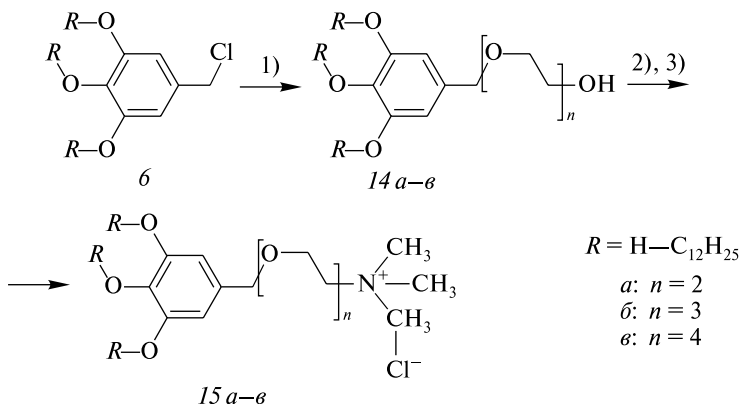


Рис. 7.4. Синтез четвертичных аммониевых солей 15 а-в:

1)  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , LiH; 2)  $\text{SOCl}_2$ , дихлорметан;

3)  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , *изо*-пропиловый спирт

их упаковка в кристаллическую решетку. Еще одним подтверждением вытянутой конформации олигоалкоксильных цепей и, следовательно, повышенной стерической доступности катионного центра в этих соединениях является более высокая селективность к двухзарядным анионам электродов, изготовленных на их основе, по сравнению с электродами, содержащими в качестве ионообменников вещества 3, 7 или 13.

## 7.2. СИНТЕЗ НЕЙТРАЛЬНОГО ПЕРЕНОСЧИКА АНИОНОВ — ГЕПТИЛОВОГО ЭФИРА *n*-ТРИФТОРАЦЕТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Как сообщалось в главах 1–3, 5, гидрофильные анионы, в частности двухзарядные, слабее экстрагируются в фазу мембраны по сравнению с однозарядными. Поэтому при создании ионоселективных электродов для их определения в мембрану обычно добавляют нейтральные переносчики, образующие комплексы с такими ионами. Одними из наиболее распространенных добавок для усиления анионообменной экстракции таких гидрофильных анионов, как карбонат, сульфат, оксалат, ацетат и т. д., являются производные трифторацетофенона, в особенности ГЭ *n*-ТФАБК.

Несмотря на коммерческую доступность этого соединения, его применение во многом сдерживается высокой ценой, вызванной сложностью синтеза, который, как правило, включает использование металлоорганических реагентов, что ограничивает возможность получения

целевого продукта в больших масштабах [438]. Поэтому был разработан альтернативный метод синтеза, позволяющий проводить наработку ГЭ *n*-ТФАБК в мультиграммовых количествах. Схема синтеза приведена на рис. 7.5.

Ключевым моментом в усовершенствовании препаративной процедуры является, во-первых, отказ от использования металлоорганических соединений и получение 1-(4-метилфенил)-2,2,2-трифторэтанона **16** (рис. 7.5) ацилированием толуола трифторуксусным ангидридом по Фриделю – Крафтсу, что, несмотря на трудоемкость этой стадии, связанную в первую очередь с необходимостью тщательного регулирования температуры, позволяет значительно увеличить загрузку. Вторым важным усовершенствованием по сравнению с приведенной в литературе методикой [438] является использование дихромата натрия вместо

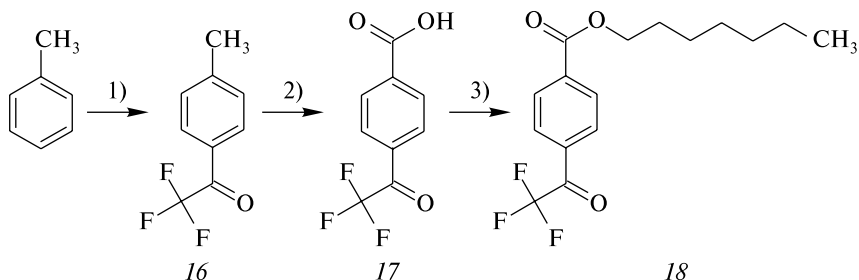


Рис. 7.5. Синтез гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты:

- 1)  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ;  
 2)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3)  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$

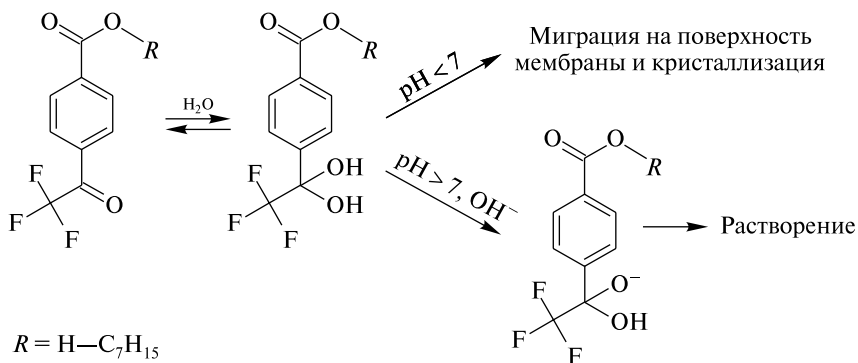


Рис. 7.6. Процессы, протекающие при эксплуатации электродов, содержащих ГЭ *n*-ТФАБК, в кислой и щелочной среде

оксида хрома(VI) и воды в качестве растворителя вместо уксусной кислоты на стадии окисления, дающее возможность существенно удешевить эту стадию и упростить процесс обработки реакционной смеси.

Соединение 18, представляющее собой прозрачную жидкость с довольно высокой вязкостью, легко связывает воду (в том числе атмосферную влагу), превращаясь в гидратную *гем*-диольную форму 18a (рис. 7.6). Этот процесс обратим, однако в водном растворе равновесие сильно смещено в сторону гидратации, что существенно сокращает срок эксплуатации ионоселективных электродов, содержащих ГЭ *n*-ТФАБК в составе мембраны (глава 5).

### **7.3. СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО *n*-ТРИФТОРАЦЕТИЛБЕНЗОАТНЫМИ ГРУППАМИ**

Как уже обсуждалось в настоящей работе (глава 5), пленочные ионоселективные электроды на основе высших ЧАС, содержащие в составе мембран нейтральный переносчик — ГЭ *n*-ТФАБК, обычно имеют довольно малое время жизни.

Как первый, так и второй процесс (рис. 7.6) приводят к тому, что концентрация карбонильной формы ГЭ *n*-ТФАБК в мембране со временем падает до значений, сопоставимых с концентрацией четвертичной аммониевой соли. Это, в свою очередь, вызывает заметное ухудшение аналитических характеристик ИСЭ. Поэтому для увеличения времени жизни электродов основной задачей является предотвращение или замедление названных процессов.

Одно из возможных решений этой задачи — иммобилизация ионофора — *n*-трифторацетилбензоатного фрагмента — на полимерной матрице. Традиционно используемый в качестве таковой при изготовлении ионоселективных электродов поливинилхлорид предоставляет такую возможность, поскольку содержит сравнительно реакционноспособные атомы хлора, способные замещаться на другие нуклеофилы.

Поскольку нуклеофильность *n*-трифторацетилбензоатного аниона сравнительно невысока из-за акцепторного действия трифторацетильной группы, а слишком жесткие условия проведения реакции нежелательны ввиду возможности побочного процесса — отщепления хлороводорода, необходимо создать такие условия реакции, в которых названный анион будет проявлять максимальную реакционную способность. Такие условия подразумевают, с одной стороны, высокую растворимость как полимера, так и реагента в реакционной среде, а с другой —

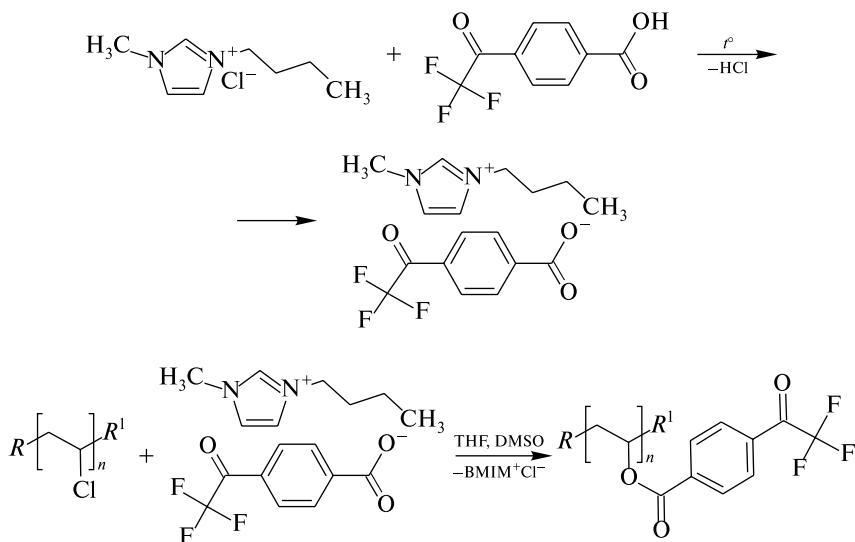


Рис. 7.7. Синтез ТФАБ-ПВХ

низкую степень сольватации аниона, что способствует повышению его нуклеофильности. Поэтому для проведения реакции в качестве растворителя целесообразно использовать смесь тетрагидрофурана, хорошо растворяющего ПВХ и слабо сольватирующего анионы, с апротонным биполярным растворителем, например диметилсульфоксидом. Однако соли *n*-трифторацетилбензойной кислоты с металлами слабо растворимы в данной системе. Поэтому в качестве реагента использовалась ионная жидкость — *n*-трифторацетилбензоат 1-бутил-3-метилимидазолия.

Схема синтеза ТФАБ-ПВХ представлена на рис. 7.7 (ИК-спектр синтезированного материала приведен в главе 6).

#### 7.4. СИНТЕЗ ЦЕЛЕВЫХ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ. СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Для синтеза целевых и промежуточных соединений использовались метиловый эфир 3,4,5-тригидроксibenзойной кислоты (98 %, Alfa Aesar), 1-бромоктадекан (97 %, Alfa Aesar), N-этилбензиламин (97 %, Alfa Aesar), 1-бромдодекан (97 %, Aldrich), диметилоктиламин (95 %, Aldrich), метилдиоктиламин (95 %, Aldrich), триоктиламин (97 %, Fluka), хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия (ч., BASF), диметилсуль-



фоксид (х. ч.), тетрагидрофуран (ТГФ, Fluka AG), поливинилхлорид (ПВХ, Fluka AG) и алюмогидрид лития (98 %, Merck). Остальные исходные вещества имели квалификацию ч., ч. д. а. и х. ч. Хлорметилловый эфир получали по стандартной методике, описанной в [14]. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на приборах Tesla B-567 (100 МГц) или Bruker AVANCE-500 (500 МГц) в дейтерохлороформе, в качестве внутреннего стандарта использовали остаточный сигнал недеитерированного хлороформа ( $\delta$  7.26 ppm). Контроль за ходом реакций осуществлялся с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol (Chemapol) или Kieselgel 60 F254 (Merck). Температуры плавления определялись капиллярным методом и не исправлялись. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Alpha с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (ATR Di) в диапазоне 4000–400  $\text{см}^{-1}$ . Запись спектров проводили через 4  $\text{см}^{-1}$ .

*1,2,3-трис-Додецилоксибензол 1а.* К нагретому до 60 °С раствору 25,22 г (0,2 моль) пирогаллола в 300 мл диметилформамида прибавляют 150 мл (0,625 моль) додецилброма и 96,6 г (0,7 моль) карбоната калия. Смесь перемешивают в течение 24 ч при температуре 100 °С, после чего выливают в фарфоровый стакан и оставляют на ночь. Твердый продукт, кристаллизующийся в верхней части сосуда, отделяют, промывают водой для удаления неорганических примесей и перекристаллизовывают из ацетона, выделяя 75,2 г (60 %) в виде белых кристаллов, т. пл. 39–40 °С.

Найдено, %: С 80,43, Н 12,50. Вычислено для  $\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{O}_3$ , %: С 79,94, Н 12,47. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : 0,88 т (9H,  $J = 9,0$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1,30 м (54H,  $\text{CH}_2$ ), 1,76 м (6H,  $\text{CH}_2$ ), 3,94 т (2H,  $J = 6,2$  Гц,  $\text{OCH}_2$ ), 3,96 т (4H,  $J = 6,2$  Гц,  $\text{OCH}_2$ ), 6,55 д (2H,  $J = 7,5$  Гц, Ar–H), 6,91 т (1H,  $J = 7,5$  Гц, Ar–H).

По аналогичной методике с выходом 81 % получен *2,3,4-трис-гексадецилоксибензол 1б*, физико-химические и спектральные данные которого соответствовали литературным [433].

*(2,3,4-трис-Додецилоксифенил)хлорметан 2а.* К смеси уксусной кислоты (100 мл), бензола (50 мл) и монохлорметилового эфира (50 мл, 0,649 моль), нагретой до 40–45 °С, при непрерывном перемешивании по каплям в течение 2–3 ч прибавляют раствор 100,00 г *1,2,3-трис-додецилоксибензола 1а* в 300 мл бензола. По окончании прибавления перемешивание продолжают при той же температуре в течение 1–3 ч. Смесь оставляют на ночь при комнатной температуре, после чего промывают последовательно водой, 5 %-м раствором гидрокарбоната натрия и насыщенным раствором хлорида натрия, сушат над безводным сульфатом магния и упаривают досуха. Остаток кристаллизуют из ацетона, получая

66,37 г (62 %) соединения *2a* в виде белого кристаллического вещества, плавящегося при комнатной температуре (т. пл. 18–20 °С).

Найдено, %: С 76,62, Н 11,12, Cl 5,07. Вычислено для  $C_{43}H_{79}ClO_3$ , %: С 76,00, Н 11,72, Cl 5,22. Спектр ЯМР  $^1H$ : 0,88 т (9H, J = 6,0 Гц,  $CH_3$ ), 1,25 м (54H,  $CH_2$ ), 1,65 м (6H,  $CH_2$ ), 3,92 м (6H,  $OCH_2$ ), 4,59 с (2H,  $CH_2Cl$ ), 6,59 д (1H, J = 10,5 Гц, Ar–H), 6,90 д (1H, J = 10,5 Гц, Ar–H).

*Хлорид (2,3,4-трис-додецилокси)бензилтриметиламмония 3a*. Через раствор 40,7 г (0,06 моль) соединения *2a* в смеси ацетонитрил-бензол (1 : 1) в течение 1,5 ч пропускают медленный ток триметиламина, полученного прибавлением 150 мл его 25 %-го водного раствора к избытку твердого гидроксида натрия. Полученный раствор затем выдерживают при комнатной температуре примерно 2 ч, до исчезновения исходного вещества *2a* на тонкослойной хроматограмме, после чего реакционную смесь упаривают и перекристаллизовывают вначале из смеси этилацетат-гексан, а затем дважды из чистого этилацетата, выделяя 33,66 г (76 %) соединения *3a* с т. пл. 71–72 °С (образование жидкокристаллической фазы), 153–154 °С (просветление).

Найдено, %: С 74,43, Н 12,00, Cl 5,22, N 2,04. Вычислено для  $C_{46}H_{88}ClNO_3$ , %: С 74,80, Н 12,01, Cl 4,80, N 1,90. Спектр ЯМР  $^1H$ : 0,87 т (9H, J = 6,2 Гц,  $CH_3$ ), 1,26 м (54H,  $CH_2$ ), 1,72 м (6H,  $CH_2$ ), 3,19 с (9H,  $NCH_3$ ), 4,00 м (6H,  $OCH_2$ ), 4,64 с (2H,  $NCH_2$ ), 6,69 д (1H, J = 9,1 Гц, Ar–H), 7,36 д (1H, J = 10,5 Гц, Ar–H).

*Хлорид (2,3,4-трис-гексадецилокси)бензилтриметиламмония 3б*. К смеси уксусной кислоты (75 мл), бензола (85 мл) и монохлорметилового эфира (10 мл, 0,13 моль), нагретой до 40–45 °С, при непрерывном перемешивании по каплям в течение 2–3 ч прибавляют раствор 20,00 г (0,025 моль) *2,3,4-трис-гексадецилоксибензола 1б* в 150 мл нагретого до 40–45 °С бензола. По окончании прибавления перемешивание продолжают при той же температуре в течение 1,5 ч. Смесь оставляют на ночь при комнатной температуре, после чего промывают последовательно водой, 5 %-м раствором гидрокарбоната натрия и насыщенным раствором хлорида натрия и сушат над безводным сульфатом магния. Осушитель отфильтровывают, в полученный раствор при охлаждении и перемешивании пропускают медленный ток триметиламина, полученного прибавлением 50 мл его 25 %-го водного раствора к избытку твердого гидроксида натрия. Смесь оставляют на ночь при комнатной температуре, после чего упаривают досуха и перекристаллизовывают из этилацетата, выделяя 16,54 г (73 %) соединения *3б* с т. пл. 175–176 °С.

Найдено, %: С 77,50, Н 12,19, Cl 3,61. Вычислено для  $C_{62}H_{120}ClNO_3$ , %: С 77,32, Н 12,56, Cl 3,68. Спектр ЯМР  $^1H$ : 0,88 т (9H, J = 6,0 Гц,  $CH_3$ ),

1,30 м (78H, CH<sub>2</sub>), 1,65 м (6H, CH<sub>2</sub>), 3,17 с (9H, NCH<sub>3</sub>), 3,99 м (6H, OCH<sub>2</sub>), 4,61 с (2H, NCH<sub>2</sub>), 6,65 д (1H, J = 9,1 Гц, Ar–H), 7,31 д (1H, J = 9,1 Гц, Ar–H).

*Хлорид (2,3,4-трис-додецилокси)бензилдиметилноктиламмония 3в.* Смешивают 21,30 г (0,0313 моль) соединения *2а* с 13 мл (0,06 моль) диметилноктиламина и нагревают смесь на водяной бане в течение 1 ч. После исчезновения исходного вещества на тонкослойной хроматограмме смесь дважды перекристаллизовывают из ацетона (охлаждение до –20 °С). Выход соединения *3в* в виде слегка желтоватого густого масла, твердеющего при сильном охлаждении, составляет 23,20 г (88 %).

Найдено, %: С 76,11, Н 12,44, Cl 3,88. Вычислено для C<sub>53</sub>H<sub>102</sub>ClNO<sub>3</sub>, %: С 76,07, Н 12,29, Cl 4,24. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н: 0,87 т (12H, J = 5,5 Гц, CH<sub>3</sub>), 1,25 м (64H, CH<sub>2</sub>), 1,72 м (8H, CH<sub>2</sub>), 3,20 с (6H, NCH<sub>3</sub>), 3,97 м (8H, OCH<sub>2</sub> и NCH<sub>2</sub>Alk), 4,76 с (2H, NCH<sub>2</sub>Ar), 6,69 д (1H, J = 9,0 Гц, Ar–H), 7,31 д (1H, J = 9,0 Гц, Ar–H).

*Хлорид (2,3,4-трис-додецилокси)бензилметилдиноктиламмония 3г.* Смешивают 11,30 г (0,0166 моль) соединения *2а* с 8 мл (0,0243 моль) метилдиноктиламина и нагревают смесь на водяной бане в течение 16 ч, после чего растворяют в 200 мл петролейного эфира и экстрагируют 3–50 мл диметилформамида. К экстракту добавляют 2–3 капли 25 % водного раствора аммиака и экстрагируют петролевым эфиром для удаления остатков амина, после чего к диметилформамидному раствору добавляют 70 мл насыщенного водного раствора хлорида натрия и извлекают выделившийся продукт петролевым эфиром. Объединенный экстракт промывают водой и сушат безводным сульфатом магния. Осушитель отфильтровывают, а растворитель отгоняют, выделяя соединение *3г* в виде слегка желтоватого густого масла, твердеющего при сильном охлаждении. Выход 12,11 г (78 %).

Найдено, %: С 77,41, Н 13,04, Cl 3,62. Вычислено для C<sub>60</sub>H<sub>116</sub>ClNO<sub>3</sub>, %: С 77,07, Н 12,51, Cl 3,79. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н: 0,90 м (15H, CH<sub>3</sub>), 1,28 м (74H, CH<sub>2</sub>), 1,80 м (10H, CH<sub>2</sub>), 2,91 с (3H, NCH<sub>3</sub>), 3,21 м (4H, NCH<sub>2</sub>Alk), 3,98 т (4H, J = 6,0 Гц, OCH<sub>2</sub>), 4,10 т (2H, J = 6,0 Гц, OCH<sub>2</sub>), 4,42 с (2H, NCH<sub>2</sub>Ar), 6,86 д (1H, J = 8,6 Гц, Ar–H), 7,17 д (1H, J = 8,6 Гц, Ar–H).

*Иодид (2,3,4-трис-додецилокси)бензилтриноктиламмония 3д.* К раствору 15,00 г (0,0221 моль) соединения *2а* и 8,9 мл (0,0311 моль) триноктиламина в смеси 100 мл ацетонитрила и 100 мл бензола прибавляют 3,40 г (0,0227 моль) безводного иодида натрия. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 10 ч, после чего осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают досуха, растворяют в 200 мл петролейного эфира и экстрагируют диметилформамидом. К экстракту добавляют 2–3 капли 25 %-го водного раствора аммиака и экстрагируют

петролеиным эфиром для удаления остатков амина, после чего к диметилформамидному раствору добавляют 70 мл насыщенного водного раствора хлорида натрия и извлекают выделившийся продукт петролеиным эфиром (3–100 мл). Объединенный экстракт промывают водой и сушат безводным сульфатом магния. Осушитель отфильтровывают, а растворитель отгоняют, выделяя соединение *3д* в виде желтоватого масла. Выход 13,34 г (59,5 %).

Найдено, %: С 71,23, Н 11,84, I 10,91. Вычислено для  $C_{67}H_{130}INO_3$ , %: С 71,55, Н 11,65, I 11,28. Спектр ЯМР  $^1H$ : 0,91 м (18Н,  $CH_3$ ), 1,30 м (84Н,  $CH_2$ ), 1,75 м (12Н,  $CH_2$ ), 3,23 м (6Н,  $NCH_2Alk$ ), 3,97 т (4Н,  $J = 6,0$  Гц,  $OCH_2$ ), 4,08 т (2Н,  $J = 6,0$  Гц,  $OCH_2$ ), 4,43 с (2Н,  $NCH_2Ar$ ), 6,82 д (1Н,  $J = 8,6$  Гц,  $Ar-H$ ), 7,17 д (1Н,  $J = 8,6$  Гц,  $Ar-H$ ).

*Метиловый эфир 3,4,5-трис(додецилокси)бензойной кислоты 4.*

С п о с о б А. К нагретому до 60 °С раствору (0,1 моль) метилового эфира 3,4,5-тригидроксibenзойной кислоты в 90 мл диметилформамида добавляют 50,00 г (0,362 моль) карбоната калия и 75 мл (0,312 моль) 1-бромдодекана. Смесь перемешивают при нагревании до 80 °С с обратным холодильником в течение 5 ч, затем добавляют еще 21,5 мл (0,09 моль) 1-бромдодекана и перемешивают еще 7 часов при этой же температуре, после чего охлаждают смесь до 40 °С и выливают при перемешивании в 1 л ледяной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, отсасывают на фильтре, высушивают на воздухе и дважды перекристаллизовывают из ацетона, получая соединение *4* с т. пл. 45,5–47 °С. Выход 62,6 г (91 %).

Найдено, %: С 76,43, Н 11,85. Вычислено для  $C_{44}H_{80}O_5$ , %: С 76,69, Н 11,70. Спектр ЯМР  $^1H$ : 0,92 т (9Н,  $J = 6,0$  Гц,  $CH_3$ ), 1,27 м (54Н,  $CH_2$ ), 1,75 м (6Н,  $CH_2$ ), 3,89 с (3Н,  $OCH_3$ ), 4,02 т (6Н,  $J = 6,3$  Гц,  $OCH_2$ ), 7,26 с (2Н,  $Ar-H$ ).

С п о с о б Б. К раствору 18,42 г (0,1 моль) метилового эфира 3,4,5-тригидроксibenзойной кислоты в 500 мл диметилформамида добавляют 48,30 г (0,35 моль) карбоната калия и 74,4 мл (0,31 моль) 1-бромдодекана. Смесь интенсивно перемешивают при нагревании до 100 °С с обратным холодильником в течение 4 ч, затем охлаждают до комнатной температуры и разбавляют 500 мл гептана. Неорганические соли отфильтровывают, фильтрат разбавляют 500 мл воды. После разделения слоев нижнюю фазу экстрагируют гептаном. Объединенные гептановые вытяжки затем экстрагируют небольшими порциями 5 %-го раствора гидроксида калия в смеси *изо*-пропиловый спирт – вода (9:1) до тех пор, пока нижний щелочной слой не перестанет приобретать темную окраску после экстракции. Затем гептановый слой промывают

вают водой, сушат и упаривают, остаток кристаллизуют из *изо*-пропилового спирта, получая соединение 4 с т. пл. 45,5–47 °С. Выход 61,35 г (89 %), физические константы и спектральные характеристики соответствуют приведенным выше.

*(3,4,5-трис-Додецилоксифенил)метанол 5.*

**С п о с о б А.** К суспензии 2,00 г алюмогидрида лития в 150 мл абсолютного эфира при перемешивании по каплям добавляют раствор 21,5 г (0,0312 моль) соединения 4 в 300 мл абсолютного эфира, после чего смесь кипятят с обратным холодильником в течение 10 ч. Избыток алюмогидрида лития разлагают добавлением 10 мл этилацетата, после чего в реакционную смесь вводят при перемешивании 300 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Органическую фазу отделяют и высушивают над безводным сульфатом магния, после чего растворитель отгоняют, остаток кристаллизуют из ацетона, выделяя соединение 5 с т. пл. 54–55 °С. Выход 18,65 г (90 %).

Найдено, %: С 78,03, Н 11,95. Вычислено для  $C_{43}H_{80}O_4$ , %: С 78,12, Н 12,20. Спектр ЯМР  $^1H$ : 0,92 т (9Н,  $J = 6,0$  Гц,  $CH_3$ ), 1,27 м (54Н,  $CH_2$ ), 1,60 м (6Н,  $CH_2$ ), 3,94 т (2Н,  $J = 6,3$  Гц,  $OCH_2$ ), 3,97 т (4Н,  $J = 6,3$  Гц,  $OCH_2$ ), 4,58 с (2Н,  $CH_2OH$ ), 6,55 с (2Н, Ar–H).

**С п о с о б Б.** К суспензии 1,10 г (0,029 моль) алюмогидрида лития в 200 мл безводного тетрагидрофурана (перегнанного над гидридом лития) по каплям при перемешивании добавляют раствор 10,00 г (0,145 моль) соединения 4 в 100 мл того же растворителя. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 2 ч при постоянном перемешивании, охлаждают и обрабатывают 1 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Неорганические соли отфильтровывают, полученный раствор сушат сульфатом магния и упаривают, остаток кристаллизуют из *изо*-пропилового спирта, получая соединение 5. Выход 8,82 г (92 %), физические константы и спектральные характеристики соответствуют приведенным выше.

*(3,4,5-трис-Додецилоксифенил)хлорметан 6.*

**С п о с о б А.** К суспензии 18,65 г (0,0282 моль) соединения 5 в 150 мл петролейного эфира при перемешивании добавляют 2,5 мл (0,031 моль) пиридина и 4,5 мл (0,0625 моль) тионилхлорида. Раствор кипятят с обратным холодильником, снабженным счетчиком пузырьков, до прекращения выделения газа, после чего охлаждают до комнатной температуры, разбавляют вдвое петролейным эфиром, промывают насыщенным раствором хлорида натрия, сушат сульфатом магния и отгоняют растворитель. Остаток кристаллизуют из ацетона, выделяя соединение 6 с т. пл. 49–51 °С. Выход 15,98 г (83 %).

Найдено, %: С 75,74, Н 11,51, Cl 5,05. Вычислено для  $C_{43}H_{79}ClO_3$ , %: С 76,00, Н 11,72, Cl 5,22. Спектр ЯМР  $^1H$ : 0,88 т (9H,  $J = 6,0$  Гц,  $CH_3$ ), 1,27 м (54H,  $CH_2$ ), 1,54 м (6H,  $CH_2$ ), 3,94 т (2H,  $J = 6,3$  Гц,  $OCH_2$ ), 3,97 т (4H,  $J = 6,3$  Гц,  $OCH_2$ ), 4,51 с (2H,  $CH_2Cl$ ), 6,57 с (2H, Ar—H).

**С п о с о б** Б. К раствору 6,61 г (0,01 моль) соединения 5 в 30 мл дихлорметана добавляют по каплям 1,45 мл (0,02 моль) свежеперегнанного тионилхлорида. Затем раствор кипятят с обратным холодильником примерно 2 ч до исчезновения исходного вещества на тонкослойной хроматограмме, упаривают досуха, вакуумируют для удаления следов соединений кислотного характера, остаток кристаллизуют из ацетона, получая соединение 5. Выход 5,71 г (84 %), физические константы и спектральные характеристики соответствуют приведенным выше.

*Хлорид (3,4,5-трис-додецилокси)бензилтриметиламмония 7.* Через раствор 15,98 г (0,0235 моль) соединения 3a в смеси 30 мл ацетонитрила и 100 мл толуола в течение 1 ч пропускают ток триметиламина, полученного прибавлением 40 мл его 25 %-го водного раствора к избытку твердого гидроксида натрия. По окончании пропускания колбу закупоривают и выдерживают при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего раствор охлаждают до 0 °С, выпавший осадок отделяют, получая соединение 7с т. пл. 142—143 °С (образование жидкокристаллической фазы), 150,5—151 °С (просветление). Выход 13,75 г (79 %).

Найдено, %: С 74,61, Н 12,23, Cl 4,52. Вычислено для  $C_{46}H_{88}ClNO_3$ , %: С 74,80, Н 12,01, Cl 4,80,. Спектр ЯМР  $^1H$ : 0,87 т (9H,  $J = 6,0$  Гц,  $CH_3$ ), 1,26 м (54H,  $CH_2$ ), 1,72 м (6H,  $CH_2$ ), 3,39 с (9H,  $NCH_3$ ), 3,99 т (6H,  $J = 7,0$  Гц,  $OCH_2$ ), 4,87 с (2H,  $NCH_2$ ), 6,80 с (2H, Ar—H).

*1,2-бис-Гексадецилоксибензол 8.* К раствору 14,50 г (0,132 моль) пирокатехина в 500 мл диметилформамида прибавляют 95 мл (0,311 моль) 1-бромгексадекана и 40,00 г (0,290 моль) карбоната калия. Смесь перемешивают в течение 8 ч при температуре 100 °С, после чего выливают в фарфоровый стакан и оставляют на ночь. Твердый продукт, кристаллизующийся в верхней части сосуда, отделяют, промывают водой для удаления неорганических примесей и перекристаллизуют из ацетона, выделяя соединение 8 в виде белых кристаллов, т. пл. 64—65 °С. Выход 63,30 г (86 %).

*4-(3,4-бис-Гексадецилоксифенил)-4-оксибутановая кислота 9.* К раствору 40,00 г (0,0716 моль) соединения 8 в 300 мл дихлорметана добавляют 22,00 г (0,162 моль) безводного хлорида алюминия и при интенсивном перемешивании и охлаждении до 0 °С по каплям прибавляют 9,00 г (0,09 моль) янтарного ангидрида в 100 мл дихлорметана. Охлаждение прекращают и продолжают перемешивать при комнатной тем-

пературе. Через некоторое время начинается выделение хлороводорода, а температура постепенно повышается до 30 °С. Перемешивают 3 часа, после чего кипятят с обратным холодильником еще 1 ч. Смесь охлаждают и добавляют при перемешивании 100 мл концентрированной соляной кислоты и 800 мл воды. Органический слой отделяют и высушивают, растворитель отгоняют, выделяя соединение 9, которое перекристаллизовывают из 300 мл смеси пропанол-2 — ацетон, получая кристаллический продукт с т. пл. 95–97 °С. Выход 38,20 г (81 %).

4-(3,4-бис-Гексадецилоксифенил)бутановая кислота 10, 4-(3,4-бис-гексадецилоксифенил)бутанол 11. К раствору 18,00 г (0,0273 моль) кислоты 9 в 300 мл *изо*-пропилового спирта добавили 4,5 г гидроксида палладия на угле и пропускали водород из газовой бюретки, контролируя объем поглощенного газа. После поглощения расчетного количества водорода, на что потребовалось 6 ч, катализатор отфильтровывают, раствор упаривают досуха, затем несколько раз соупаривают с бензолом для удаления остатков *изо*-пропилового спирта. Остаток растворяют в 200 мл абсолютного эфира и при перемешивании, по каплям прибавляют к суспензии 5 г алюмогидрида лития в 200 мл абсолютного эфира. Смесь перемешивают еще 4 ч, после чего добавляют 100 мл насыщенного раствора хлорида аммония, отделяют органический слой, высушивают и отгоняют растворитель. Остаток кристаллизуют из ацетона, выделяя соединение 11 с т. пл. 58–60 °С. Выход 17,01 г (99 % на две стадии).

1-бром-4-(3,4-бис-Гексадецилоксифенил)бутан 12. К раствору 17,00 г (0,0269 моль) спирта 11 в 200 мл дихлорметана добавляют 2,5 мл (0,0263 моль) трибромид фосфора. Смесь кипятят с обратным холодильником до исчезновения исходного вещества на тонкослойной хроматограмме, затем охлаждают до комнатной температуры, промывают водой до нейтральной реакции водной фазы. Органический слой высушивают, пропускают для очистки через слой оксида алюминия и упаривают досуха, выделяя соединение 12 в виде почти бесцветного масла. Выход 17,55 г (94 %).

Бромид *N,N,N*-триметил-4-(бис-3,4-гексадецилоксифенил)бутан-1-аминия 13. Через раствор 15,96 г (0,023 моль) соединения 12 в 300 мл *изо*-пропилового спирта в течение 1 ч пропускают ток триметиламина, полученного прибавлением 40 мл его 25 %-го водного раствора к избытку твердого гидроксида натрия. По окончании пропускания колбу закупоривают и выдерживают при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего раствор охлаждают до 0 °С, выпавший осадок отделяют, получая соединение 13. Выход 14,20 г (82 %). ИК, см<sup>-1</sup>: 2956, 2915, 2848 (с., СН), 1605, 1588, 1516, 1570 (ср., C=C<sub>аром</sub>).



2-{2-[(3,4,5-трис-Додецилоксибензил)окси]этокси}этанол (14а), 2-(2-{2-[(3,4,5-трис-додецилоксибензил)окси]этокси}этокси)этанол (14б) и 2-(2-(2-{2-[(3,4,5-трис-додецилоксибензил)окси]этокси}этокси)этокси)этанол (14в).

В круглодонную колбу, хорошо высушенную и защищенную от атмосферной влаги, вводят 0,5 г гидрида лития, 5,0 мл абсолютного тетрагидрофурана и 5,0 мл ди-, три- или тетраэтиленгликоля (осторожно, бурное выделение водорода и вспенивание!). Смесь кипятят с обратным холодильником до прекращения выделения водорода и вводят 15 мл раствора соединения 6 (1,00 г, 1,47 ммоль) в тетрагидрофуране. Затем смесь кипятят с обратным холодильником до исчезновения исходного вещества на тонкослойной хроматограмме, охлаждают до комнатной температуры, разбавляют водой и экстрагируют дихлорметаном. Объединенные дихлорметановые экстракты промывают водой, сушат и упаривают, получая соединения 14 а–в в виде желтоватых маслообразных продуктов, по данным тонкослойной хроматографии достаточно чистых для использования в следующей стадии без дополнительной очистки. Выходы на этом этапе не определялись.

Соединение 14а. ИК,  $\text{см}^{-1}$ : 3397 (с., ушир, ОН), 2963, 2917, 2870, 2847 (ср., СН), 1592 (ср.  $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ). ЯМР  $^1\text{H}$ : 0,88 т (9Н,  $J = 6,0$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1,26 м (54Н,  $\text{CH}_2$ ), 1,46 м (6Н,  $\text{CH}_2$ ), 3,94 т (8Н,  $\text{OCH}_2$ ), 3,95 м (6Н,  $\text{OCH}_2$ ), 4,49 м (2Н,  $\text{ArCH}_2$ ), 6,53 с (2Н,  $\text{ArH}$ ).

Соединение 14б. ИК,  $\text{см}^{-1}$ : 3357 (с., ушир., ОН), 2952, 2918, 2870, 2848 (ср., СН), 1592 (ср.,  $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ), ЯМР  $^1\text{H}$ : 0,89 т (9Н,  $J = 6,0$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1,26 м (54Н,  $\text{CH}_2$ ), 1,46 м (6Н,  $\text{CH}_2$ ), 3,62 м (2Н,  $\text{OCH}_2$ ), 3,70 м (2Н,  $\text{OCH}_2$ ), 3,74 м (2Н,  $\text{OCH}_2$ ), 3,95 м (6Н,  $\text{OCH}_2$ ), 4,47 с (2Н,  $\text{ArCH}_2$ ), 6,53 с (2Н,  $\text{ArH}$ ).

Соединение 14в. ИК,  $\text{см}^{-1}$ : 3383 (с., ушир., ОН), 2957, 2918, 2850 (ср., СН), 1586 (ср.,  $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ), ЯМР  $^1\text{H}$ : 0,89 т (9Н,  $J = 6,0$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1,26 м (54Н,  $\text{CH}_2$ ), 1,46 м (6Н,  $\text{CH}_2$ ), 3,93 т (16Н,  $\text{OCH}_2$ ), 3,96 м (6Н,  $\text{OCH}_2$ ), 4,48 м (2Н,  $\text{ArCH}_2$ ), 6,53 с (2Н,  $\text{ArH}$ ).

Хлорид *N,N,N*-триметил-2-{2-[(3,4,5-трис-додецилоксибензил)окси]этокси}этанаминия (15а), хлорид *N,N,N*-триметил-2-(2-{2-[(3,4,5-трис-додецилоксибензил)окси]этокси}этокси)этанаминия (15б), хлорид *N,N,N*-триметил-2-(2-(2-{2-[(3,4,5-трис-додецилоксибензил)окси]этокси}этокси)этокси)этанаминия (15в).

К раствору соединений 14а, 14б или 14в, выделенных непосредственно из предыдущего синтеза, в 10 мл дихлорметана добавляют 0,5 мл свежеперегнанного тионилхлорида. Раствор кипятят с обрат-



ным холодильником около 2 ч, пока исходное вещество не исчезнет на тонкослойной хроматограмме, упаривают досуха, вакуумируют для удаления следов кислотных соединений, а остаток без выделения или очистки обрабатывают 10 мл 2,1 М раствора триметиламина в *изо*-пропиловом спирте. Раствор выдерживают при комнатной температуре в течение 48 ч, затем охлаждают до 0 °С, выпавшие кристаллы отделяют, промывают минимальным количеством *изо*-пропилового спирта и перекристаллизовывают из того же растворителя, получая соответственно 0,51 г (выход 43 %) соединения *15a*, 0,60 г (выход 48 %) соединения *15б* и 0,54 г (выход 41 %) соединения *15с*. Все выходы указаны на три стадии исходя из соединения *12*.

Соединение *15a*. Бесцветные кристаллы, т. пл. 41–42 °С. ИК, см<sup>-1</sup>: 2961, 2927, 2874, 2847 (ср., CH), 1590 (ср., C=C<sub>аром</sub>), ЯМР <sup>1</sup>H: 0,88 т (9H, J = 6,0 Гц, CH<sub>3</sub>), 1,30 м (broad, 48H, CH<sub>2</sub>), 1,47 м (6H, CH<sub>2</sub>), 1,70 м (6H, CH<sub>2</sub>), 2,84 с (9H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3,63 м (2H, OCH<sub>2</sub>), 3,77 м (2H, OCH<sub>2</sub>), 3,94 м (10H, OCH<sub>2</sub>+NCH<sub>2</sub>), 4,51 с (2H, ArCH<sub>2</sub>), 6,56 с (2H, ArH).

Соединение *15б*. Бесцветные кристаллы, т. пл. 50–51 °С. ИК, см<sup>-1</sup>: 2952, 2918, 2870, 2848 (ср., CH), 1592 (ср., C=C<sub>аром</sub>), ЯМР <sup>1</sup>H: 0,89 т (9H, J = 6,0 Гц, CH<sub>3</sub>), 1,26 м (48H, CH<sub>2</sub>), 1,46 м (6H, CH<sub>2</sub>), 1,73 м (6H, CH<sub>2</sub>), 2,85 с (9H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3,63 м (4H, OCH<sub>2</sub>), 3,77 м (4H, OCH<sub>2</sub>), 3,94 м (10H, OCH<sub>2</sub>+NCH<sub>2</sub>), 4,50 с (2H, ArCH<sub>2</sub>), 6,56 с (2H, ArH).

Соединение *15в*. Желтоватые кристаллы, т. пл. 29–32 °С (образование жидкокристаллической фазы), 109 °С (просветление). ИК, см<sup>-1</sup>: 2957, 2918, 2850 (ср., CH), 1588 (ср., C=C<sub>аром</sub>), ЯМР <sup>1</sup>H: 0,89 т (9H, J = 6,0 Гц, CH<sub>3</sub>), 1,26 м (broad, 48H, CH<sub>2</sub>), 1,45 м (6H, CH<sub>2</sub>), 1,77 м (6H, CH<sub>2</sub>), 2,85 с (broad, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,37 с (11H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+OCH<sub>2</sub>), 3,77 м (6H, OCH<sub>2</sub>), 3,96 м (10H, OCH<sub>2</sub>+NCH<sub>2</sub>), 4,83 м (2H, ArCH<sub>2</sub>), 6,78 с (2H, ArH).

*1-(4-метилфенил)-2,2,2-трифторэтанон 16*. В круглодонную колбу на 2 л, снабженную механической мешалкой, помещают 228 г безводного хлорида алюминия и 1200 мл дихлорметана, охлаждают до –10 °С смесью хлорида натрия с измельченным льдом и при перемешивании вводят смесь 80 мл толуола и 100 мл дихлорметана, а затем также при перемешивании по каплям прибавляют смесь 100 мл трифторуксусного ангидрида и 100 мл дихлорметана, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше –8 ... –10 °С, на что требуется около 2 ч. Перемешивают еще 1 ч, после чего выливают в смесь 1 кг измельченного льда и 100 мл концентрированной соляной кислоты. Органический слой отделяют, промывают водой до нейтральной реакции, высушивают над сульфатом магния и растворитель отгоняют. Остаток перегоняют

при пониженном давлении, собирая фракцию, кипящую при 74–75 °С (15 мм. рт. ст.). Выход 125 г (93 %), физико-химические характеристики соответствуют литературным данным [439].

ЯМР  $^1\text{H}$ : 2,46 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7,34 д (2H,  $J = 7,9$  Гц, ArH), 7,97 д (2H,  $J = 7,9$  Гц, ArH).

*4-(Трифторацетил)бензойная кислота 17.* К смеси 125 мл воды, 300 мл концентрированной серной кислоты и 100 г соединения *16* при температуре 50–60 °С порциями при интенсивном перемешивании добавляют 214 г дигидрата дихромата натрия, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 70 °С, на что требуется около 1 ч. По окончании прибавления перемешивают смесь при той же температуре еще 2 ч, а затем нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 мин, после чего охлаждают до комнатной температуры и добавляют 500 мл ледяной воды. Продукт экстрагируют диэтиловым эфиром, объединенные экстракты сушат сульфатом магния, растворитель отгоняют, остаток кристаллизуют из толуола, получая соединение *17* с т. пл. 178–179 °С. Выход 104 г (87 %), физико-химические характеристики соответствуют литературным данным [438].

*Гептиловый эфир 4-(трифторацетил)бензойной кислоты 18.* В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и насадкой Дина – Старка, помещают 44 г (0,2 моль) соединения *17*, 42 мл (0,29 моль) гептанола-1, 200 мл толуола и 2 г *n*-толуолсульфокислоты. Смесь кипятят в течение 2 ч до отделения расчетного количества воды, а затем фильтруют через слой кремниевой кислоты и отгоняют толуол на роторном испарителе. Остаток перегоняют в вакууме (2 мм рт. ст.), собирая фракцию с т. кип. 150–155 °С и  $n_D^{15}$  1,4720. Выход 65,7 г (88,5 %).

ИК,  $\text{см}^{-1}$ : 2958, 2930, 2859 (ср., CH), 1720 (оч. с., C=O), 1612, 1588, 1506, 1468 (ср.,  $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ).

ЯМР  $^1\text{H}$ : 0,84 т (3H,  $J = 6,8$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1,36 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,78 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,34 т (2H,  $J = 7,0$  Гц,  $\text{OCH}_2$ ), 8,09 д (2H,  $J = 8,5$  Гц, ArH), 8,16 д (2H,  $J = 8,5$  Гц, ArH).

*Гидрат 18a*, полученный при выдерживании соединения *18* в присутствии влаги, представляет собой расплывающиеся на воздухе белые кристаллы без четкой температуры плавления.

ИК,  $\text{см}^{-1}$ : 3386, 3323 (с., ушир., OH), 2956, 2937, 2920, 2860, 2848 (ср., CH), 1690 (оч. с., C=O), 1611, 1579, 1507, 1464 (ср.,  $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ).

ЯМР  $^1\text{H}$ : 0,84 т (3H,  $J = 6,8$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1,37 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,76 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,06 с (2H, OH), 4,29 т (2H,  $J = 7,0$  Гц,  $\text{OCH}_2$ ), 7,74 д (2H,  $J = 8,5$  Гц, ArH), 7,96 д (2H,  $J = 8,5$  Гц, ArH).

*(Поли)винилхлорид, модифицированный трифторацетилбензоатными группами (ТФАБ-ПВХ).* Хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия (0,60 г) смешивают с 4-трифторацетилбензойной кислотой (0,40 г) и нагревают при 90 °С в вакууме водоструйного насоса до образования гомогенной системы и прекращения выделения газа. Полученную ионную жидкость растворяют в 7 мл диметилсульфоксида. Отдельно в 10,0 мл тетрагидрофурана растворяют при нагревании 1,00 г поливинилхлорида. Растворы смешивают и нагревают с обратным холодильником при перемешивании на магнитной мешалке в течение 3 ч, поддерживая равномерное кипение тетрагидрофурана, после чего реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и по каплям при интенсивном перемешивании прибавляют к 200 мл дистиллированной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают несколько раз дистиллированной водой и сушат на воздухе при комнатной температуре.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успехи ряда областей химии, электроники, в частности анионо-обменной экстракции и ионометрии, обеспечивают возможность создания средств анализа все более недорогих, легких с точки зрения использования и в то же время сопоставимых по аналитическим характеристикам с современными инструментальными методами, так как упрощение и удешевление средств химического анализа всегда благо, но решение многих аналитических задач в настоящее время требует сложных и дорогостоящих методов и приборов.

Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к гидрофильным неорганическим двухзарядным ионам, имеют низкие аналитические характеристики из-за сильной гидратируемости таких анионов и стерических препятствий со стороны второго катиона ЧАС к сближению с ассоциатом ЧАС... $\text{An}^{2-}$ . Однако роль ЧАС весьма велика, поскольку, как показали наши исследования, варьирование стерической доступностью обменного центра позволяет значительно влиять на аналитические характеристики ИСЭ. В связи с этим нами синтезирован и апробирован широкий круг высших четвертичных аммониевых солей от «сверхстерически затрудненного» бромида 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриоктадециламмония до «сверхстерически доступного» хлорида 3,4,5-трис(додецилокси)бензил(оксипропил)<sub>n</sub>-триметиламмония.

С помощью ряда физико-химических методов анализа охарактеризована выбранная нами сольватирующая добавка, так как детальная характеристика этого вещества отсутствует. На основании методов ИК-спектроскопии и прямой потенциометрии предложен механизм сольватации гидрофильных двухзарядных анионов (на примере сульфат-, сульфид-, тетрагидрофосфат-ионов).

Понимание этого механизма подтолкнуло к синтезу нового электродного материала ТФАБ-ПВХ — поливинилхлорида с ковалентно привитыми *n*-трифторацетилбензоатными группами.

В настоящее время число электродов, имеющих четко выраженную селективность к определенному иону, в частности к сульфату или карбонату, составляет десятки, тогда как ИСЭ, обратимых к гидрофосфат-

ионам, — менее двух десятков. Что же касается селенит-, сульфит-, молибдат-селективных электродов, то их число не превышает десятка. В литературе не описаны пленочные вольфрамат-, сульфид-, селенат-селективные электроды. Тетратионат- и тиосульфат-селективные электроды описаны в едином исполнении. Очевидной являлась необходимость проведения исследований в этой области.

Аналитические характеристики разработанных нами электродов на основе четвертичных аммониевых солей достаточно высокие, что позволяет рекомендовать их в таких областях, как:

- анализ почв;
- водных объектов;
- пищевых продуктов;
- технологических растворов и сточных вод;
- удобрений;
- биологических жидкостей и др.

Авторы выражают искреннюю признательность всем, кто принимал участие в исследованиях, обсуждении полученных научных результатов. Отдельная благодарность рецензентам — академику В. С. Солдатову и профессору Н. П. Матвейко за ценные замечания и помощь в подготовке монографии к изданию.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Михельсон К. Н. Электрохимические сенсоры на основе ионофоров: современное состояние, тенденции, перспективы // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII, № 2. С. 30–36.
2. Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Подтероб А. П. Анионообменная экстракция карбонат-анионов высшими четвертичными аммониевыми солями // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42, № 1. С. 122–124.
3. Анионообменная экстракция двухзарядных анионов растворами высших четвертичных аммониевых солей / Е. М. Рахманько [и др.] // Вес. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 4. С. 9–14.
4. Wojciechowski K., Wroblewski W., Brzozka Z. Anion buffering in the internal electrolyte resulting in extended durability of phosphate-selective electrodes // Anal. Chem. 2003. Vol. 75, № 13. P. 3270–3273.
5. Grekovich A. L., Mikhelson K. N. An Anomalous Behavior of Anion-Exchange Membranes with Low Concentration of Quaternary Ammonium Sites: An Apparent Selectivity to Bicarbonate and Phosphate, and Its True Nature // Electroanalysis. 2002. Vol. 14, № 19–20. P. 1391–1396.
6. Использование сольватирующих добавок в анионообменных экстракционных системах / Е. М. Рахманько [и др.] // Журн. прикладной химии. 2006. Т. 79, № 1. С. 71–76.
7. Сольватирующие свойства трифторацетилпроизводных в анионообменных экстракционных системах / А. Л. Гулевич [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45, № 1. С. 48–51.
8. Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Кийко Т. Н. Тригалогенацетатселективные электроды на основе гексилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 5. С. 523–526.
9. Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Подтероб А. П. Изучение сольватации гидрофильных анионов гексильным эфиром *n*-трифторацетилбензойной кислоты методом анионообменной экстракции // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70, № 12. С. 2191–2193.
10. Карбонатный пленочный селективный электрод / Н. В. Гарбузова [и др.] // Ион. обмен и ионометрия. 1979. № 2. С. 156–166.
11. Матвейчук Ю. В., Рахманько Е. М., Жилко В. В. Новые пленочные молибдат- и вольфрамат-селективные электроды на основе высших ЧАС с различной стерической доступностью обменного центра // Методы и объекты хим. анализа. 2017. Т. 12, № 1. С. 24–30.
12. Влияние состава мембран на электрохимические свойства молибдат-селективных электродов / Ю. В. Матвейчук [и др.] // Аналитика Республики Бе-

ларусь — 2017 : сб. тез. докл. Пятой респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19–20 мая 2017 г. / редкол.: Е. М. Рахманько [и др.]. Минск : Изд. центр БГУ, 2017. С. 24–25.

13. Гидрофосфат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей со стерически доступным обменным центром / Ю. В. Матвейчук [и др.] // Аналитика Республики Беларусь — 2017 : сб. тез. докл. Пятой респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19–20 мая 2017 г. / редкол.: Е. М. Рахманько [и др.]. Минск : Изд. центр БГУ, 2017. С. 18–19.

14. Матвейчук Ю. В. Влияние гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов // Аналитика Республики Беларусь — 2017 : сб. тез. докл. Пятой респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19–20 мая 2017 г. / редкол.: Е. М. Рахманько [и др.]. Минск : Изд. центр БГУ, 2017. С. 16–17.

15. Матвейчук Ю. В., Окаев Е. Б., Рахманько Е. М. Новые сульфат-селективные электроды на основе стерически незатрудненных ЧАС // Аналитика Республики Беларусь — 2017 : сб. тез. докл. Пятой респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19–20 мая 2017 г. / редкол.: Е. М. Рахманько [и др.]. Минск : Изд. центр БГУ, 2017. С. 36–37.

16. Chemical sensors / J. Janata [et al.] // Anal. Chem. 1998. Vol. 70, № 12. P. 196–219.

17. Золотов Ю. А. Химические сенсоры // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, № 7. С. 1255–1258.

18. Анионообменная экстракция двухзарядных анионов растворами высших четвертичных аммониевых солей / Е. М. Рахманько [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 4. С. 9–14.

19. The effect of the ion exchanger site-counterion complex formation on the selectivities of ISEs / V. V. Egorov [et al.] // Talanta. 1997. Vol. 44. P. 1735–1747.

20. Окаев Е. Б. Синтез новых высоколипофильных четвертичных аммониевых солей с регулируемой стерической доступностью катионного центра // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 1. С. 53–57.

21. Окаев Е. Б., Станишевский Л. С. Синтез четвертичных аммониевых солей с повышенной стерической доступностью катионного центра, перспективных в качестве электродоактивных соединений // Химические технологии функциональных материалов : материалы III Междунар. рос.-казахст. науч.-практ. конф. / отв. ред. А. И. Апарнев. Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2017. С. 13–15.

22. Егоров В. В. Ионоселективные жидкостные электроды: проблемы описания и экспериментального определения селективности // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. LII, № 2. С. 37–51.

23. Михельсон К. Н. Электрохимические сенсоры на основе ионофоров: современное состояние, тенденции, перспективы // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII, № 2. С. 30–36.

24. Antonisse M. M. G., Reinhoudt D. N. Potentiometric Anion Selective Sensors // Electroanalysis. 1999. Vol. 11. P. 1035–1048.

25. Antonisse M. M. G., Reinhoudt D. N. Neutral Anion Receptors: Design and Application // Chem. Commun. 1998. Vol. 23. P. 443–447.

26. Teaching Old Indicators New Tricks / S. L. Wiskur [et al.] // Accounts of Chemical Research. 2001. Vol. 34, P. 963–967.
27. *Schmidtchen F. P., Berger M.* Artificial Organic Host Molecules for Anions // Chem. Rev. 1997. Vol. 97. P. 1609–1613.
28. *Gupta V. K.* Potentiometric sensors for inorganic anions based on neutral carrier // Arab. J. Sci. Eng. 2010. Vol. 35. P. 7–25.
29. 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.
30. 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.
31. *Bühlmann Ph., Chen Li D.* Ion-Selective Electrodes With Ionophore-Doped Sensing Membranes. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials: John Wiley & Sons, Ltd. 2012. Vol. 5. P. 2539–2579.
32. *Bühlmann Ph., Pretsch E., Bakker E.* Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors // Chem. Rev. 1998. Vol. 98. P. 1593–1687.
33. *Bakker E., Bühlmann Ph., Pretsch E.* Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes – What are the Limits? // Electroanalysis. 1999. Vol. 11, № 13. P. 915–933.
34. *Pechenkina I. A., Mikhelson K. N.* Materials for the Ionophore-Based Membranes for Ion-Selective Electrodes: Problems and Achievements (Review Paper) // Rus. J. Electrochem. 2015. Vol. 51, № 2. P. 93–102.
35. *Prasad R., Gupta V. K., Kumar A.* Metallo-Tetraazaporphyrin Based Anion Sensors: Regulation of Sensor Characteristics Through Central Metal Ion Coordination // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 508. P. 61–64.
36. Urea-Functionalized Calix[4]arenes as Carriers for Carbonate-Selective Electrodes / H. K. Lee [et al.] // Sens. Actuat. B. 2005. Vol. 106. P. 207–211.
37. *Jain A. K., Gupta V. K., Raisoni J. R.* Anion Recognition Using Newly Synthesized Hydrogen Bonding Diamide Receptors: PVC Based Sensors for Carbonate // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 52. P. 951–957.
38. *Tse Yu-H., Janda P., Lever A. B. P.* Elect rode with Electrochemically Deposited cobalt(II) for Detection of Sulfide Ion *N,N',N'',N'''*-tetraamethyltetra-3,4-pyridinoporphyrazinocobalt(II) // Anal. Chem. 1994. Vol. 66, № 3. P. 384–390.
39. *Tse Y.-H., Janda P., Lam H., Lever A. B. P.* Elect rode with Electropolymerized Tetraaminophthalocyanatocobalt(II) for Detection of Sulfide Ion // Anal. Chem. 1995. Vol. 67, № 5. P. 981–985.
40. *Badr I. H. A., Meyerhoff M. E., Saad S. M. H.* Novel response mechanism and application of sulfite sensitive polymeric membrane electrode based on dithiocarbamate complexes of mercury(II) // Anal. Chim. Acta. 1995. Vol. 310. P. 211–221.
41. *Pranitis D. M., Meyerhoff M. E.* Sulfite-sensitive solvent/polymeric-membrane electrode based on bis(diethyldithiocarbamate)mercury(II) // Anal. Chim. Acta. 1989. Vol. 217. P. 123–133.
42. Novel membrane potentiometric sulfate ion sensor based on zinc-phthalocyanine for the quick determination of trace amounts of sulfate / M. R. Ganjali [et al.] // Anal. Sci. 2003. Vol. 19. P. 995–999.



43. Sulfate-selective Electrode Based on a Complex of Copper / M. M. Ardakani [et al.] // *Anal. Sci.* 2006. Vol. 22. P. 673–678.
44. *Assireya E. A.* Development of a highly selective and sensitive sulfate polymeric membrane sensor based on nickel(II) – dioxime complex as neutral carrier // *Desalin. Water Treatm.* 2016. Vol. 57, № 7. P. 3160–3167.
45. Schiff Base Complex of Zn(II) as a Neutral Carrier for Highly Selective PVC Membrane Sensors for the Sulfate Ion / M. Shamsipur [et al.] // *Anal. Chem.* 2001. Vol. 73, № 13. P. 2869–2874.
46. *Mizani F., Rajabi F.* Potentiometric Sensor for Determination of Sulfate Ions based on 2-Amino-6-(*t*-butyl)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidine (dichlorido)palladium(II) // *Anal. Bioanal. Electrochem.* 2014. Vol. 6, № 2. P. 206–218.
47. 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.
48. Molybdate sensor based on 5,10,15,20-tetraphenylporphyrinatocobalt complex in a PVC matrix / V. K. Gupta [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 1999. Vol. 379. P. 201–208.
49. Membranes of 5,10,15,20-Tetrakis(4-Methoxyphenyl) Porphyrinatocobalt (TMOPP-Co) (I) as  $\text{MoO}_4^{2-}$  – Selective Sensors / V. K. Gupta [et al.] // *Sensors.* 2002. Vol. 2, № 5. P. 164–173.
50. *Ibrahim H., Issa Y. M., Shehab Ola R.* New selenite ion-selective electrodes based on 5,10,15,20-tetrakis-(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphyrin-Co(II) // *J. Hazard. Mat.* 2010. Vol. 181. P. 857–867.
51. Molybdate Anion Recognition through a cationic Crowned Ionopore Based Electrochemical Sensor: Detection of an Environmental Pollutant / B. Sethi [et al.] // *Int. J. Env. Sci.* 2011. Vol. 1, № 5. P. 1361–1372.
52. *Sato N., Fukuda Y.* Anion-sensing electrodes based on nickel(II) mixed ligand complexes // *Chem. Lett.* 1992. Vol. 21, № 3. P. 399–402.
53. Polymeric membrane phosphate sensitive electrode based on binuclear organotin compound / D. Liu [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 1997. Vol. 338. P. 209–214.
54. *Tsagatakis J. K., Chaniotakis N. A., Jurkschat K.* Multiorganotin compounds. Designing a novel Phosphate-selective carrier // *Helv. Chim. Acta* 1994. Vol. 77. P. 2191–2196.
55. *Chaniotakis N. A., Jurkschat K., Rühlemann A.* Potentiometric phosphate selective electrode based on a multidendate – tin (IV) carrier // *Anal. Chim. Acta.* 1993. Vol. 282, № 2. P. 345–352.
56. *DeMeulenaere R. L., Onsrud P., Arnold M. A.* Selectivity for Phosphate and Citrate with Benzyltin-Based Polymer Membrane Electrodes // *Electroanalysis.* 1993. Vol. 5. P. 833–838.
57. Durable phosphate-selective electrodes based on uranyl salophenes / W. Wróblewski [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2001. Vol. 432. P. 79–88.
58. *Ganjali M. R., Mizani F., Salavati-Niasari M.* Novel monohydrogenphosphate sensor based on vanadyl salophen // *Anal. Chim. Acta.* 2003. Vol. 481. P. 85–90.
59. Functional polyterthiophene-appended uranyl-salophen complex: Electropolymerization and ion-selective response for monohydrogen phosphate / J. Kim [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2008. Vol. 614. P. 85–92.

60. Nanjo M., Rohm T. J., Guilbault G. G. An investigation of polyphenyl-onium bases and other materials for phosphate ion-selective electrodes // *Anal. Chim. Acta*. 1975. Vol. 77. P. 19–27.
61. Evaluation of phosphate ion-selective membranes and cobalt-based electrodes for soil nutrient sensing / J. Kim [et al.] // *Am. Soc. Agric. Biol. Eng.* 2007. Vol. 50, № 2. P. 415–425.
62. Organic tin compounds combined with anionic additives—an ionophore system leading to a phosphate ion-selective electrode? / S. Sasaki [et al.] // *Talanta*. 2004. Vol. 63. P. 131–134.
63. Liu J., Masuda Y., Sekido E. Response properties of an ion-selective polymeric membrane phosphate electrode prepared with cobalt phthalocyanine and characterization of the electrode process // *J. Electroanal. Chem.* 1990. Vol. 291. P. 67–79.
64. Anion Recognition: Fabrication of a Highly Selective and Sensitive  $\text{HPO}_4^{2-}$  PVC Sensor Based on a Oxo-Molybdenum Methyl-Salen / M. R. Ganjali [et al.] // *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. Vol. 17, № 5. P. 859–865.
65. Novel Liquid Membrane Electrode for Selective Determination of Monohydrogenphosphate / M. R. Ganjali [et al.] // *Electroanalysis*. 2003. Vol. 15, № 2. P. 139–144.
66. Tripodal Cadmium Complex and Macrocyclic Ligand Based Sensors for Phosphate Ion Determination in Environmental Samples / A. Kumar [et al.] // *Electroanalysis*. 2008. Vol. 20, № 11. P. 1186–1193.
67. Highly selective and sensitive monohydrogen phosphate membrane sensor based on molybdenum acetylacetonate / M. R. Ganjali [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2006. Vol. 567. P. 196–201.
68. Corrole-based ion-selective electrodes / L. Lvova [et al.] // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2009. Vol. 13. P. 1168–1178.
69. Potentiometric Polymeric Film Sensors Based on 5,10,15-tris(4-aminophenyl) Porphyrinates of Co(II) and Cu(II) for Analysis of Biological Liquids / L. Lvova [et al.] // *Int. J. Electrochem.* 2011. Vol. 23. P. 1–8.
70. 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. P. 20869–20877.
71. Use of a Guanidinium Ionophore in a Hydrogen Sulfite-Selective Electrode / R. S. Hutchins [et al.] // *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66. P. 3188–3192.
72. Highly Selective Liquid Membrane Sensor Based on 1,3,5-Triphenylpyrylium Perchlorate for Quick Monitoring of Sulfate Ions / M. R. Ganjali [et al.] // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2004. Vol. 25, № 2. P. 172–176.
73. Novel sulfate ion-selective polymeric membrane electrode based on a derivative of pyrylium perchlorate / M. R. Ganjali [et al.] // *Talanta*. 2002. Vol. 58. P. 359–366.
74. Determination of Salbutamol, Amikacin and Paromomycin Sulfate by a Novel Sulfate Polymeric Membrane Sensor Based on 2,6-diphenyl 4-(4-methoxyphenyl) pyrylium perchlorate / M. R. Ganjali [et al.] // *Microchim. Acta*. 2005. Vol. 149. P. 245–249.
75. Novel Sulfate Polymeric Membrane Sensor Based on a New Bis-Pyrylium Derivative / M. R. Ganjali [et al.] // *Electroanalysis*. 2004, Vol. 16, № 12. P. 1009–1013.

76. Othman A. M., El-Shahawi M. S., Abdel-Azeem M. A novel barium polymeric membrane sensor for selective determination of barium and sulphate ions based on the complex ion associate barium(II) – Rose Bengal as neutral ionophore // *Anal. Chim. Acta*. 2006. Vol. 555. P. 322–328.
77. Polymeric Membrane Electrodes for Monohydrogen Phosphate and Sulfate / M. Fibbioli [et al.] // *Anal. Chem.* 2000. Vol. 72. P. 156–160.
78. Beer P. D., Gale P. A. Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2001. Vol. 40, № 3. P. 486–516.
79. Strong Hydrogen Bond-Mediated Complexation of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  by Neutral Bis-Thiourea Hosts / Ph. Bühlmann [et al.] // *Tetrahedron*. 1997. Vol. 53, № 5. P. 1647–1654.
80. Sulfate-selective electrode based on a bis-thiourea ionophore / S. Firouzabadi [et al.] // *Monatsh. Chem.* 2013. Vol. 144, № 2. P. 113–120.
81. 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.
82. Highly selective sulfate PVC-membrane electrode based on 2,5-diphenyl-1,2,4,5-tetraaza-bicyclo[2.2.1]heptanes as a neutral carrier / M. Shamsipur // *Sens. Actuators B*. 2002. Vol. 82. P. 105–110.
83. Jain A. K., Gupta V. K., Raison J. R. A newly synthesized macrocyclic dithioamide receptor for phosphate sensing // *Talanta*. 2006. Vol. 69. P. 1007–1012.
84. Carey C. M., Riggan W. B., T Jr. Cyclic Polyamine Ionophore for Use in a Dibasic Phosphate-Selective Electrode // *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66, № 21. P. 3587–3591.
85. Liu W., Li X., Song M., Wu Y. A novel dibasic phosphate-selective electrode based on Ferrocene-bearing macrocyclic amide compound // *Sens. Actuators B*. 2007. Vol. 126. P. 609–615.
86. Properties and analytical application of a new membrane electrode sensitive to molybdenum(VI) / L. K. Shpigun [et al.] // *Talanta*. 1985. Vol. 32, № 8A. P. 659–661.
87. Gupta V.K., Ludwig R., Agarwal S. Anion Recognition through modified calixarenes: a highly selective sensor for monohydrogen phosphate // *Anal. Chim. Acta*. 2005. Vol. 538. P. 213–218.
88. Tripodal Ionophore with Sulfate Recognition Properties for Anion-Selective Electrodes / M. J. Berrocal [et al.] // *Anal. Chem.* 2000. Vol. 72, № 21. P. 5295–5299.
89. Liu Yu., Qin Yu., Jiang D. Squaramide-based tripodal ionophores for potentiometric sulfate-selective sensors with high selectivity // *Analyst*. 2015. Vol. 140. P. 5317–5323.
90. Potentiometric selective determination of hydrogen sulfide by an electropolymerized membrane electrode based on binaphthyl-20-crown-6 / Y. L. Ma [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 1994. Vol. 289. P. 21–26.
91. Sulfate-selective PVC membrane electrodes based on a derivative of imidazole as a neutral carrier / Z. Li [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 1999. Vol. 382. P. 165–170.
92. 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.
93. Cai Q., Ji Yu., Shi W., Li Ya. Preparation and application of selenite ion selective electrode // *Talanta*. 1992. Vol. 39, № 10. P. 1269–1272.

94. Kuratli M., Pretsch E. Sulfur Dioxide-Selective Optodes // *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66. P. 85–91.
95. Carbonate ion selective electrodes with trifluoroacetophenone derivatives in potentiometric clinical analyser / M. Maj-Zurawska [et al.] // *Talanta*. 1997. Vol. 44. P. 1641–1647.
96. Benzodipyrrole derivates as new ionophores for anion-selective electrodes: Improving potentiometric selectivity towards divalent anions / M. Cuartero [et al.] // *Talanta*. 2011. Vol. 85. P. 1876–1881.
97. Application of a bis-thiourea ionophore for an anion selective electrode with a remarkable sulfate selectivity / S. Nishizawa [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 1998. Vol. 358. P. 35–44.
98. Asymmetric Carbonate Ion-Selective Cellulose Acetate Membrane Electrodes with Reduced Salicylate Interference / K. S. Lee [et al.] // *Anal. Chem.* 1993. Vol. 65, № 21. P. 3151–3155.
99. Determination of Oceanic Carbon Dioxide Using a Carbonate-Selective Electrode / Y. S. Choi [et al.] // *Anal. Chem.* 2002. Vol. 74. P. 2435–2440.
100. Phosphate-selective electrodes containing immobilised ionophores / Th. L. Goff [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2004. Vol. 510. P. 175–182.
101. An all-solid-state monohydrogen phosphate sensor based on a macrocyclic ionophore / P. Kumar [et al.] // *Talanta*. 2010. Vol. 82. P. 1107–1112.
102. Trifluoroacetophenone derivative-based carbonate ion-selective electrodes: effect of diluent pH on the anion selectivity / J. H. Shin [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* 1999. Vol. 468. P. 76–84.
103. Carbonate Sensors Based on 4-Hexyltrifluoroacetophenone Modified by Acceptor Substituents in Phenyl Ring / S. Makarychev-Mikhailov // *Electroanalysis*. 2003. № 15. P. 15–16.
104. 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.
105. Synthesis and evaluation of the cholic acid derivatives with multitrifluoroacetylbenzoyl(TFAP) groups as carbonate ionophores / H.-J. Pyun // *Bull. Korean Chem. Soc.* 1999. Vol. 20, № 2. P. 179–186.
106. 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. P. 4694–4699.
107. 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.
108. Сольватирующие свойства гексилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты и его аналогов в анионообменных экстракционных системах / Е. М. Рахманько [и др.] // *Журн. аналит. химии*. 1998. Т. 53, № 6. С. 585–588.
109. 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.
110. Smirnova A. L., Tarasevich V. N., Rakhman'ko E. M. Some properties of sulfate ion-selective PVC membranes on a neutral carrier and ion exchanger // *Sens. Actuators B*. 1994. Vol. 18–19. P. 392–395.

111. *Fletcher Ph. J., Staden J. F.* Determination of carbonate and hydrogencarbonate by titration using sequential injection analysis // *Anal. Chim. Acta.* 2003. Vol. 485, № 2. P. 187–194.

112. Comparison between Calcimetric and Titrimetric Methods for Calcium Carbonate Determination / P. M. Maulood [et al.] // *Open J. Soil Sc.* 2012. Vol. 2. P. 263–268.

113. *Simpson H. J., Broecker W. S.* New method for determining the total carbonate ion concentration in saline waters // *Limnol. oceanogr.* 1973. Vol. 18, № 3. P. 426–440.

114. *Terashima S.* A direct method for the determination of carbonate and non-carbonate carbon in geological materials by infrared spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 1979. Vol. 108. P. 113–118.

115. A low-cost method for determination of calcium carbonate in cement by membraneless vaporization with capacitively coupled contactless conductivity detection / K. Sereenonchai [et al.] // *Talanta.* 2010. Vol. 81, № 3. P. 1040–1044.

116. *Gros N., Nemarnik A.* Accurately Determining Hydrogen Carbonate in Water in the Presence of or Simultaneously with the Anions of Carboxylic Acids // *Acta Chim. Slov.* 2007. Vol. 54. P. 210–215.

117. *Gunatilaka H. A., Till R.* A precise and accurate method for the quantitative determination of carbonate minerals by X-ray diffraction using a spiking technique // *Mineral. Magaz.* 1971. Vol. 38. P. 481–487.

118. *Bundy L. G., Bremner J. M.* A Simple Titrimetric Method for Determination of Inorganic Carbon in Soils // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 1972. Vol. 36. P. 272–275.

119. *Ванчикова Е. В., Кондратенок Б. М.* Систематические погрешности измерения содержания гидрокарбонат-ионов в природных водах потенциометрическим методом // *Зав. лаб. Диагностика материалов.* 2006. Т. 72, № 5. С. 9–11.

120. *Abdullah M. I., Eek E.* Automatic method for the determination of total CO<sub>2</sub> in natural waters // *Wat. Res.* 1995. Vol. 29. P. 1231–1234.

121. At sea intercomparison of two newly designed underway pCO<sub>2</sub> system – encouraging results / A. Körtzinger [et al.] // *Mar. Chem.* 1996. Vol. 52. P. 133–145.

122. A new automated underway system for making high precision pCO<sub>2</sub> measurements onboard research ships / R. A. Feely [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 1998. Vol. 377. P. 185–191.

123. *Saleem M., Choi N. G., Lee K. H.* Facile synthesis of an optical sensor for CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> detection // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2015. Vol. 95. P. 592–608.

124. *Moosbrugger R. E.* Alkalinity measurement: part 3 – A 5 pH point titration method to determine the carbonate and SCFA weak acid/bases in aqueous solution containing also known concentrations of other weak acid/bases / R. E. Moosbrugger [et al.] // *Water SA.* 1993. Vol. 19. P. 29–40.

125. *Hashimoto Y., Miyanaga A., Ishikawa O.* Determination of carbonate ion by ion chromatography // *Bunseki Kagaku.* 1996. Vol. 45. P. 431–434.

126. A flexible method of carbonate determination using an automatic gas analyzer equipped with an FTIR photoacoustic measurement chamber / W. Liu [et al.] // *Analyst.* 1999. Vol. 124. P. 361–365.

127. *Little M. J., Wentzell P. D.* Evaluation of acoustic emission as a means for carbonate determination // *Anal. Chim. Acta.* 1995. Vol. 309. P. 283–292.

128. *Amundson R. G., Trask J., Pendall E.* A rapid method of soil carbonate analysis using gas chromatography // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1988. Vol. 52. P. 880–883.
129. *Su X., Nie L., Yao S.* A novel gas-diffusion/flow injection system coupled with a bulk acoustic wave impedance sensor for total inorganic carbonate and its application to determination of total inorganic and total organic carbonate in water // *Anal. Chim. Acta.* 1997. Vol. 349. P. 143–151.
130. Observations on the Behaviour of Some Trifluoroacetophenone Derivatives as Neutral Carriers for Carbonate Ion-selective Electrodes / T. Sokalski [et al.] // *Analyst.* 1996. Vol. 121. P. 133–138.
131. *Смирнова А. Л., Грекович А. Л., Матерова Е. А.* Влияние природы растворителя-пластификатора на электродные свойства пленочных карбонатселективных мембран // *Электрохимия.* 1988. Т. 24, № 9. С. 1187–1193.
132. Photocurable carbonate-selective membranes for chemical sensors containing lipophilic additives / S. S. Levitchev [et al.] // *Sens. Actuators B.* 1997. Vol. 44. P. 397–401.
133. Anion selectivities of trifluoroacetophenone derivatives as neutral ionophores in solvent-polymeric membranes / C. Behringer [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 1990. Vol. 233. P. 41–47.
134. Effect of Varying Quaternary Ammonium Salt Concentration on the Potentiometric Properties of some Trifluoroacetophenone Derivative-Based Solvent-Polymeric Membranes / Y. K. Hong [et al.] // *Electroanalysis.* 1997. Vol. 9, № 11. P. 865–868.
135. *Abramova N., Levichev S., Bratov A.* The influence of CO<sub>2</sub> on ISFETs with polymer membranes and characterization of a carbonate ion sensor // *Talanta.* 2010. Vol. 81. P. 1750–1754.
136. *Maj-Zurawska M., Lewenstam A., Bobacka J.* Carbonate ion-selective electrode with reduced interference from Salicylate // *Biosens. Bioelectr.* 2003. Vol. 18. P. 245–253.
137. *Lee B. H., Shim Y.-B., Park S. B.* A Lipophilic Sol-Gel Matrix for the Development of a Carbonate-Selective Electrode // *Anal. Chem.* 2004. Vol. 76, № 20. P. 6150–6155.
138. 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.
139. All-solid-state carbonate-selective electrode based on a molecular tweezer-type neutral carrier with solvent-soluble conducting polymer solid contact / F. Song [et al.] // *Talanta.* 2002. Vol. 57. P. 263–270.
140. Determination of total carbon dioxide in serum and plasma using a carbonate ion-selective membrane electrode / G. A. Rechnitz [et al.] // *Clinica Chim. Acta.* 1977. Vol. 76. P. 295–307.
141. *Greenberg J. A., Meyerhoff M. E.* Response properties, applications and limitations of carbonate-selective polymer membrane electrodes // *Anal. Chimica Acta.* 1982. Vol. 141. P. 57–64.
142. *Scott W. J., Chapoteau E., Kumar A.* Ion-selective membrane electrode for rapid automated determinations of total carbon dioxide // *Clin. Chem.* 1986. Vol. 32, № 1. P. 137–141. CLIScottN. CHEM.

143. A microsensor for carbonate ions suitable for microprofiling in freshwater and saline environments / D. Beer [et al.] // *Limnol. Oceanogr. : Methods*. 2008. Vol. 6. P. 532–541.

144. *Herman H. B., Rechnitz G. A.* Preparation and properties of a carbonate ion-selective membrane electrode // *Anal. Chim. Acta*. 1975. Vol. 76. P. 155–164.

145. *Herman H. B., Rechnitz G. A.* Carbonate Ion-Selective Membrane Electrode // *Sci*. 1974. Vol. 184. P. 1074–1075.

146. Asymmetric cellulose acetate membrane-based carbonate- and chloride-selective electrodes / M. J. Cha [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 1995. Vol. 315. P. 311–319.

147. A high temperature potentiometric CO<sub>2</sub> sensor mixed with binary carbonate and glassy ceramic oxide / L. Satyanarayana [et al.] // *Mat. Chem. Phys.* 2009. Vol. 114. P. 827–831.

148. New All-solid-state Carbonate Ion-selective Electrode with Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-BaCO<sub>3</sub> as Sensitive Films / Y. Zhao [et al.] // *Chem. Res. Chin. Univ.* 2016. Vol. 32, № 4. P. 655–660.

149. Micromachined severinghaus-type carbon dioxide electrode / H. Suzuki [et al.] // *Anal. Chem.* 1999. Vol. 71. P. 1737–1743.

150. Asymmetric membrane-based potentiometric solid-state ion sensors / D. S. Sakong [et al.] // *Sens. Actuators B Chem.* 1996. Vol. 32, № 2. P. 161–166.

151. Anion selectivities of trifluoroacetophenone derivatives as neutral ionophores in solvent-polymeric membranes / C. Behringer [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 1990. Vol. 233. P. 41–47.

152. Determination of sulphate in water by flow-injection analysis with electrode-separated piezoelectric quartz crystal sensor / Y. S. Fung [et al.] // *Sens. Actuators B Chem.* 2008. Vol. 130, № 1. P. 551–560.

153. Determination of sulfates in drinking water/ E. Kirova-Eisner [et al.] // *Microchem. J.* 1999. Vol. 61. P. 40–52.

154. *Williams W. J.* Determination of Anions: Handbook, Chimia. M., 1982. 519 p.

155. 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.

156. Chromatographic and electrophoretic separation of inorganic sulfur and sulfur-oxygen species / J. W. O'Reilly [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2001. Vol. 432. P. 165–192.

157. *Kuban P., Kuban P., Kuban V.* 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 // *Electrophoresis*. 2003. Vol. 24, № 12–13. P. 1935–1943.

158. *Kosobucki P., Buszewski B.* Application of isotachopheresis for quality control of drinking and mineral waters // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2006. Vol. 29. P. 1951–1960.

159. *Kulka S., Quintas G., Lendl B.* Automated sample preparation and analysis using a sequential-injection-capillary electrophoresis (SI-CE) interface // *Analyst*. 2006. Vol. 131. P. 739–744.

160. *Мирошниченко И. В., Пыхтеев О. Ю., Москвин Л. Н.* Методика прочно-инжекционного турбидиметрического определения хлорид- и сульфат-



ионов в водных теплоносителях ядерных энергетических установок // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2011. Т. 77, № 4. С. 4–8.

161. *Sarin R.* Titrimetric determination of sulphate in natural waters using lead ion-selective electrode detector // J. Indian Inst. Sci. 1983. Vol. 64 (B) P. 121–125.

162. *Kulka S., Quintaós G., Lendl B.* Automated sample preparation and analysis using a sequential-injection – capillary electrophoresis (SI–CE) interface // Analyst. 2006. Vol. 131. P. 739–744.

163. *Hirsch-Ayalon P.* Strom-Spannungs-Messungen an der BaSO<sub>4</sub>-cellophan-Membran // Electrochim. Acta. 1965. Vol. 10, № 8. P. 773–782.

164. *Rechnitz G. A., Lin Z. F., Zamochnick S. B.* Potentiometric Measurements with SO<sub>4</sub><sup>2–</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3–</sup> Sensitive Membrane Electrodes // Anal. Lett. 1967. Vol. 1, № 1. P. 29–33.

165. *Kojima T., Nakagawa K., Shigetomi Y.* Sulfate-Selective Electrode of Polyvinyl chloride) Membrane Impregnated with Barium Chloranilate // Anal. Sci. 1994. Vol. 10. P. 939–942.

166. Impedimetric and Potentiometric Investigation of a Sulfate Anion-Selective Electrode: Experiment and Simulation / M. Mazloum-Ardakani [et al.] // Anal. Chem. 2012. Vol. 84. P. 2614–2621.

167. Sulfate-selective electrodes based on hydrotalcites / M. Morigi [et al.] // Anal. Chim. Acta. 2001. Vol. 439. P. 265–272.

168. Anion-selective light-addressable potentiometric sensors (LAPS) for the determination of nitrate and sulphate ions / Yu. G. Mourzina [et al.] // Sens. Actuators B. 2003. Vol. 91. P. 32–38.

169. Determination of Sulfate in Seawater by a Novel All-Solid-State Sulfate Sensor with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Doped Polyaniline as Sensitive Membrane / L. Xing [et al.] // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. Vol. 12. P. 1506–1520.

170. *Nezamzadeh-Ejehieh A., Esmailian A.* Application of surfactant modified zeolite carbon paste electrode (SMZ-CPE) towards potentiometric determination of sulfate // Micropor. Mesopor. Mater. 2012. Vol. 147. P. 302–309.

171. Highly sensitive electrochemical determination of sulfate in PM<sub>2.5</sub> based on the formation of heteropoly blue at poly-L-lysine-functionalized graphene modified glassy carbon electrode in the presence of cetyltrimethylammonium bromide / L. Yu [et al.] // Chem. Eng. J. 2016. Vol. 294. P. 122–131.

172. Sulfate ion-selective field effect transistors prepared by sol-gel technique / J. Liu [et al.] // Sens. Actuators B. 2000. Vol. 66. P. 216–218.

173. *Quintana J. B., Rodil R., Reemtsma T.* Determination of Phosphoric Acid Mono- and Diesters in Municipal Wastewater by Solid-Phase Extraction and Ion-Pair Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry // Anal. Chem. 2006. Vol. 78. P. 1644–1650.

174. Supramolecular chemistry approach to the design of a high-resolution sensor array for multianion detection in water / M. A. Palacios [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129, № 24. P. 7538–7544.

175. *Zhang J., Chi J.* Automated Analysis of Nanomolar Concentrations of Phosphate in Natural Waters with Liquid Waveguide // Environ. Sci. Technol. 2002. Vol. 36, № 5. P. 1048–1053.



176. Bioelectroanalytical determination of phosphate: A review / M. M. Villalba [et al.] // *J. Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2009. Vol. 59. P. 1–8.
177. Marco R., Clarke G., Pejic B. Ion-Selective Electrode Potentiometry in Environmental Analysis // *Electroanalysis*. 2007. Vol. 19, № 19–20. P. 1987–2001.
178. Flow injection potentiometric system for the simultaneous determination of inositol phosphates and phosphate: phosphorus nutritional evaluation on seeds and grains / A. Parra [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2005. Vol. 53. P. 7644–7648.
179. One decade of research on ion-selective electrodes in Iran (1996–2006) / M. R. Ganjali [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2006. Vol. 567. P. 196–201.
180. Akyilmaz E., Yorganci E. Construction of an amperometric pyruvate oxidase enzyme electrode for determination of pyruvate and phosphate // *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52. P. 7972–7977.
181. A screen-printed biosensor using pyruvate oxidase for rapid determination of phosphate in synthetic wastewater / R. C. H. Kwan [et al.] // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2005. Vol. 66, № 4. P. 377–383.
182. Biosensor for rapid phosphate monitoring in a sequencing batch reactor (SBR) system / W. C. Mak [et al.] // *Biosens. Bioelectron.* 2008. Vol. 19, № 3. P. 233–237.
183. Investigation of the enzyme hydrolysis products of the substrates of alkaline phosphatase in electrochemical immunosensing / A. Preechaworapun [et al.] // *Talanta*. 2008. Vol. 76. P. 424–431.
184. Trienzymatic biosensor for the determination of inorganic phosphate / C. Mousty [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2001. Vol. 443, № 1. P. 1–8.
185. Estela J. M., Cerda V. Flow analysis techniques for phosphorus: an overview // *Talanta*. 2005. Vol. 66. P. 307–331.
186. Виноградов П. А. Аналитическая химия фосфора. М. : Наука, 1974. 220 с.
187. Berchmans S., Issa T. B., Singh P. Determination of inorganic phosphate by electroanalytical methods: A review // *Anal. Chim. Acta*. 2012. Vol. 729. P. 7–20.
188. A novel enzyme sensor for the determination of inorganic phosphate / N. Conrath [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 1995. Vol. 309. P. 47–52.
189. Sten O. The phosphate sensor // *Engblom Biosens. Bioelectron.* 1998. Vol. 13. P. 981–994.
190. Guilbault G. G., Nanjo M. A phosphate-selective electrode based on immobilized alkaline phosphatase and glucose oxidase // *Anal. Chim. Acta*. 1975. Vol. 78. P. 69–80.
191. Wollenberger U., Schubert F., Scheller F. W. Biosensor for sensitive phosphate detection // *Sens. Actuators B*. 1992. Vol. 7. P. 412–415.
192. Novel monohydrogenphosphate ion-selective polymeric membrane sensor based on phenyl urea substituted calix[4]arene / N. R. Modi [et al.] // *Talanta*. 2011. Vol. 86. P. 121–127.
193. Monohydrogen phosphate selective electrode based on a synthetic hydrocalcite / D. Tonelli [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* 2013. Vol. 690. P. 25–31.
194. Anion-selective electrodes with liquid membranes / V. V. Egorov [et al.] // *Encyclopedia of sensors*. 2006. Vol. 1. P. 211–240.

195. Potentiometric evaluation of calix[4]arene anion receptors in membrane electrodes: Phosphate detection / F. Kivilehan [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2007. Vol. 585. P. 154–160.

196. Polymeric membrane phosphate sensitive electrode based on binuclear organotin compound / D. Liu [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 1997. Vol. 338. P. 209–214.

197. Wang J. J., Bishop P. L. Development of a phosphate ion-selective micro-electrode and its use in studies of the enhanced biological phosphorus removal (EBPR) process // *Env. Technol.* 2005. Vol. 26, № 4. P. 381–388.

198. Wang J. J., Bishop P. L. Fabrication, calibration and evaluation of a phosphate ion-selective microelectrode // *Env. Pollution*. 2010. Vol. 158. P. 3612–3617.

199. Lee W. H., Seo Y., Bishop P. L. Characteristics of a cobalt-based phosphate microelectrode for in situ monitoring of phosphate and its biological application // *Sens. Actuators B*. 2009. Vol. 137. P. 121–128.

200. Autonomous microfluidic system for phosphate detection / Ch. M. McGraw [et al.] // *Talanta*. 2007. Vol. 71. P. 1180–1185.

201. A highly selective fluorescent chemosensor for dihydrogen phosphate via unique excimer formation and PET mechanism / Zh. Xu [et al.] // *Tetrahedron Lett.* 2007. Vol. 48. P. 3797–3800.

202. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / под ред. Л. К. Исаева. СПб. : Кримас+, 1998. 160 с.

203. Ермаков В. В., Ковальский В. В. Биологическое значение селена. М. : Наука, 1974. 300 с.

204. Conde J. E., Sanz A. M. Selenium Concentrations in Natural and Environmental Waters // *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97, № 6. P. 1979–2003.

205. Muller A., Gabriel H., Sies H. A novel biologically active selenoorganic compound-IV: Protective glutathione-dependent effect of PZ 51 (Ebselen) against ADP-Fe induced lipid peroxidation in isolated hepatocytes // *Biochem. Pharmacol.* 1985. Vol. 34, № 8. P. 1185–1189.

206. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества : СанПиН 2.1.4.1074-01. М. : Минздрав России, 2002. 103 с.

207. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества : СанПиН 2.1.4.1116-02. М. : Минздрав России, 2002. 27 с.

208. Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые : ГОСТ 13273-88. М. : Изд-во стандартов, 1988. 28 с.

209. Conde J. E., Sanz A. M. Selenium concentrations in natural and environmental waters // *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97, № 6. P. 1979–2003.

210. Аналитический контроль содержания селена в природных водах: обзор / А. Р. Гарифзянов [и др.] // *Зав. лаб. Диагностика материалов*. 2001. Т. 67, № 1. С. 3–15.

211. Королева О. В. Определение микроконцентраций селена(IV) с применением трифенилметановых красителей // *Машиностроение и безопасность жизнедеятельности*. 2012. № 1. С. 23–25.

212. Korenovska M. Determination of arsenic, antimony, and selenium by FI-HG-AAS in foods consumed in Slovakia // *J. Food Nutrition Res.* 2006. Vol. 45, № 2. P. 84–88.

213. *Zhend J., Shibata Y., Furuta N.* Determination of selenoamino acids using two-dimensional ion-pair reversed phase chromatography with on-line detection by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Talanta*. 2003. Vol. 59, № 1. P. 27–36.

214. *Valencia M. C., Nicolas E. A., Capitan-Vallvey L. F.* Speciation of selenium(IV) in natural waters by solid phase spectrophotometry // *Talanta*. 1999. Vol. 49, № 4. P. 915–921.

215. *Kapsimali D. C., Zachariadis G. A.* Comparison of tetraethylborate and tetraphenylborate for selenite determination in human urine by gas chromatography mass spectrometry, after headspace solid phase microextraction // *Talanta*. 2010. Vol. 80, № 3. P. 1311–1317.

216. *Шляпунова Е. В., Сергеев Г. М.* Избирательное определение разновалентных форм селена в питьевых водах // *Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского*. 2009. № 6. С. 96–100.

217. Сорбция селена(IV) на силикагелях с привитыми серосодержащими лигандами и его определение / А. К. Трофимчук [и др.] // *Укр. хим. журн.* 2008. Т. 74, № 8. С. 110–113.

218. *Rurikova D., Tothova E.* Determination of Inorganic Selenium Species in Natural Waters by Preconcentration and Cathodic Stripping Voltammetry // *Chem. Papers*. 1999. Vol. 53, № 1. P. 26–33.

219. *Антонова С. Г., Носкова Г. Н., Колпакова Н. А.* Определение селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии // *Изв. Том. политехн. ун-та*. 2009. Т. 315, № 3. С. 23–27.

220. Optimisation of flow-injection-hydride generation inductively coupled plasma spectrometric determination of selenium in electrolytic manganese / N. Etxebarria [et al.] // *Talanta*. 2005. Vol. 65. P. 1209–1214.

221. New Potentiometric Sensors for Picrate Determination Using Flow-Through System: Application to Kinetic Assessment of Se(IV) / S. Saad [et al.] // *Electroanalysis*. 2013. Vol. 25, № 3. P. 793–801.

222. Determination of selenium compounds in urine by high-performance liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry / A. Chatterjee [et al.] // *J. Chromatography A*. 2003. Vol. 997. P. 249–257.

223. *Ekmekçi G., Somer G.* Preparation and properties of solid state selenite ion selective electrodes and their applications // *Talanta*. 1999. Vol. 49. P. 91–98.

224. *Ekmekçi G., Somer G.* A new selenite selective membrane electrode and its application // *Talanta*. 1999. Vol. 49. P. 83–89.

225. *Ekmekçi G., Somer G.* Selenite-selective membrane electrodes based on ion exchangers and application to anodic slime // *Anal. Sci.* 2000. Vol. 16. P. 307–311.

226. *Malone T. L., Christian G. D.* Selenium(IV) Selective Electrode // *Anal. Lett.* 1974. Vol. 7, № 1. P. 33–39.

227. *Zareh M. M., Amin A. S., Abdel-Aziz M.* New Polycrystalline Solid State Responsive Electrodes for the Determination of the Selenite Ion // *Electroanalysis*. 1995. Vol. 7, № 6. P. 587–590.

228. Alcoholic drinks: important triggers for asthma / H. Vally [et al.] // *Clin. Immunol.* 2000. Vol. 105, № 3. P. 462–467.

229. *Vally H., Thompson P. J.* Role of sulfite additives in wine induced asthma: single dose and cumulative dose studies // *Thorax*. 2001. Vol. 56, № 10. P. 763–769.

230. *Su Y. C., Taylor S. L.* Sulphite analysis of food ingredients: false positive responses with butter flavourings in the optimized Monier-Williams method // *Food Addit. Contam.* 1995. Vol. 12, № 2. P. 153–160.
231. *Бусев А. И., Симонова Л. Н.* Аналитическая химия серы. М. : Наука, 1975. 273 с.
232. Colorimetric and fluorescent determination of sulfide and sulfite with kinetic discrimination / X. Pei [et al.] // *Analyst.* 2014. Vol. 139. P. 5290–5298.
233. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. М. : Мир, 1986. 496 с.
234. Using an optical probe as the microdrop holder in headspace single drop microextraction: Determination of sulfite in food samples / S. Zaruba [et al.] // *Anal. Chem.* 2016. Vol. 88, № 20. P. 10296–10300.
235. *Trener V.C.* The determination of the sulphite content of some foods and beverages by capillary electrophoresis // *Food Chem.* 1996. Vol. 55, № 3. P. 299–303.
236. *Lowinsohn D., Bertotti M.* Determination of sulphite in wine by coulometric titration // *Food Addit. Contam.* 2001. Vol. 18, № 9. P. 773–777.
237. *Cardwell T. J., Christophersen M. J.* Determination of sulfur dioxide and ascorbic acid in beverages using a dual channel flow injection electrochemical detection system // *Anal. Chim. Acta.* 2000. Vol. 416. P. 105–110.
238. *Casella I. G., Contursi M., Desimoni E.* Amperometric detection of sulfur-containing compounds in alkaline media // *Analyst.* 2002. Vol. 127, № 5. P. 647–652.
239. *Casella I. G., Marchese R.* Sulfite oxidation at a platinum glassy carbon electrode. Determination of sulfite by ion exclusion chromatography with amperometric detection // *Anal. Chim. Acta.* 1995. Vol. 311, № 2. P. 199–210.
240. A wall-jet disc electrode for simultaneous and continuous on-line measurement of sodium dithionite, sulfite and indigo concentrations by means of multistep chronoamperometry / E. Gasana [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2003. Vol. 486, № 1. P. 73–83.
241. *Corbo D., Bertotti M.* Use of a copper electrode in alkaline medium as an amperometric sensor for sulphite in a flow-through configuration // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. Vol. 374, № 3. P. 416–420.
242. Indirect FIA amperometric determination of sulphide based on the autocatalytic generation of Cu(II) complexes / D. Lowinsohn [et al.] // *Microchim. Acta.* 2004. Vol. 144. P. 57–62.
243. S(IV) induced autoxidation of Cu(II)/tetraglycine complexes in the presence of aldehydes: mechanistic considerations and analytical applications / M. V. Alipazaga [et al.] // *Talanta.* 2002. Vol. 57, № 2. P. 375–381.
244. Determination of sulfite by flow injection analysis using a poly[Ni-(protoporphyrin IX)] chemically modified electrode / R. Carballo [et al.] // *Sens. Actuators B.* 2003. Vol. 88, № 2. P. 155–161.
245. Flow injection analysis of sulfide ion with a potentiometric titanium phosphate-epoxy based membrane sensor // *Talanta.* 2001. Vol. 54. P. 773–782.
246. A novel nano-Au-assembled amperometric SO<sub>2</sub> gas sensor: preparation, characterization and sensing behavior / H. Li [et al.] // *Sens. Actuators B.* 2002. Vol. 87, № 1. P. 18–24.

247. *Ferapontova E. E., Ruzgas T., Gorton L.* Direct Electron Transfer of Heme- and Molybdopterin Cofactor-Containing Chicken Liver Sulfite Oxidase on Alkanethiol-Modified Gold Electrodes // *Anal. Chem.* 2003. Vol. 75, № 18. P. 4841–4850.

248. Electroanalytical methods for the determination of sulfite in food and beverages / A. Isaac [et al.] // *Trends Anal. Chem.* 2006. Vol. 25. № 6. P. 589–598.

249. 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.

250. *Adekunle A. S., Arotiba O. A., Mamba B. B.* Electrochemical Studies and Sensing of Iodate, Periodate and Sulphite Ions at Carbon Nanotubes/ Prussian Blue Films Modified Platinum Electrode // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. Vol. 7. P. 8503–8521.

251. *Rawal R., Pundir C. S.* Development of an amperometric sulfite biosensor based on SO<sub>x</sub>/PBNP<sub>s</sub>/PPY modified ITO electrode // *Int. J. Biol. Macromolecules.* 2012. № 51. P. 449–455.

252. *Mana H., Spohn U.* Hydrogen Sulfite/Sulfur Dioxide by Fluorescence Detection with and without Membrane Separation by Gas Diffusion // *Anal. Chem.* 2001. Vol. 73. P. 3187–3192.

253. Damage from Sulfite Autoxidation Catalyzed by a Nickel(II) Peptide / J. G. Muller [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119, № 7. P. 1501–1506.

254. *Meng Z., Sang N., Zhang B.* Effects of derivatives of sulfur dioxide on micronuclei formation in mouse bone marrow cells in vivo // *Bull. Env. Contam. Toxicol.* 2002. Vol. 69, № 2. P. 257–264.

255. *Finster K.* Microbiological disproportionation of inorganic sulfur compounds // *J. Sulfur Chem.* 2008. Vol. 29. P. 281–292.

256. *Nezamzadeh-Ejhi A., Mirzaeyan E.* Hexadecylpyridinium surfactant modified zeolite A as an active component of a polymeric membrane sulfite selective electrode // *Mat. Sci. Eng. C.* 2013. Vol. 33, № 8. P. 4751–4758.

257. *Isildak I., Yigit C., Bati H.* Construction and Response Characteristics of a Sulfite/Hydrogensulfite-selective All-solid-state Contact Electrode Based on the 4-Methylpiperidinedithiocarbamate Complex of Mercury(II) // *Analyst.* 1996. Vol. 121. P. 1873–1876.

258. Polymeric ISE for Hydrogen Sulfite Based on Bis-Urea Calix[4]diquinones as Neutral Lipophilic Ionophores / J. Seungwon [et al.] // *Electroanalysis.* 2003. Vol. 15, № 10. P. 872–877.

259. *Montgomery E.L.* The determination of molybdenum in high-nikel alloys by potentiometric titration with cerium(IV) solutions // *Anal. Chim. Acta.* 1980. Vol. 121. P. 85–91.

260. *Саламов А.Х., Алакаева Л. А.* Определение молибдена в присутствии вольфама в различных объектах // *Фундамент. исслед.* 2013. № 10. С. 86–89.

261. *Петрова Н. И., Цыганкова А. Р., Сапрыкин А. И.* Анализ высокочистого оксида молибдена(VI) методом атомно-абсорбционной спектроскопии // *Аналитика и контроль.* 2011. Т. 15. P. 386–390.

262. Золотарева Н. И., Гражулене С. С. Определение вольфрама в оксиде молибдена прямым атомно-эмиссионным методом в дуге постоянного тока // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 6. С. 12–14.
263. Bae Z. U., Lee S. H., Lee S. H. Multi-element trace analysis in molybdenum matrix by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Bull. Korean Chem. Soc. 1995. Vol. 16, № 8. P. 749–754.
264. Петрова Н. И., Цыганкова А. Р., Сапрыкин А. И. Химико-спектральный анализ высокочистого триоксида молибдена // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 9. С. 3–6.
265. Agnihotri R., Manmohan S. Spectral Interference in the Determination of Molybdenum in Geological Samples by ICP-AES: A Reassessment // Geostan. Geoanal. Res. 2001. Vol. 25. P. 293–297.
266. Мурзаева Х. А., Микаилова З. Р., Бакаева М. И. Гравиметрическое определение молибдена (VI) в концентратах // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2011. Т. 77, № 8. С. 8–10.
267. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. М. : Акад. наук СССР, 1962. 291 с.
268. Коростелев П. П. Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии. М. : Металлургия, 1985. 320 с.
269. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М. : Химия, 1984. 448 с.
270. Ferreira S. L. C., dos Santos H. C., Campos R. C. The determination of molybdenum in water and biological samples by graphite furnace atomic spectrometry after polyurethane foam column extraction // Talanta. 2003. Vol. 61. P. 789–795.
271. Evaluation of two atomisation modes for direct determination of molybdenum in complex matrices by ultrasonic slurry sampling—electrothermal atomic absorption spectrometry / M. Felipe-Sotelo [et al.] // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 524, № 1–2. P. 329–337.
272. Определение вольфрама, титана, молибдена, ниобия, ванадия в сталях и сплавах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Н. Б. Романова [и др.] // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 3. С. 3–7.
273. Agrawal Y. K., Sharma K. R. 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 // Talanta. 2005. Vol. 67, № 1. P. 112–120.
274. Santos F. G., Reis B. F. A. Highly Sensitive Multicommuted Flow Analysis Procedure for Photometric Determination of Molybdenum in Plant Materials without a Solvent Extraction Step // J. Anal. Meth. Chem. 2017. Vol. 2017. P. 1–8.
275. 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.
276. Evaluation of two atomisation modes for direct determination of molybdenum in complex matrices by ultrasonic slurry sampling – electrothermal atomic absorption spectrometry / M. Felipe-Sotelo [et al.] // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 524, № 1–2. P. 329–337.

277. *Filik H., Tutem E., Apak R.* Use of the molybdenum–thiocyanate–rhodamine 6G ternary complex for spectrophotometric molybdenum determination without extraction // *Anal. Chim. Acta.* 2004. Vol. 505, № 1. P. 77–82.

278. Сорбция комплекса пирокатехинового фиолетового с молибденом(VI) на анионите АВ-17хВ / Ю. А. Барбалат [и др.] // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия.* 1998. Т. 39, № 3. С. 174–177.

279. *Ferreira T.L., Kosminsky L., Bertotti M.* FIA amperometric determination of molybdenum(VI) based on the catalysis of the hydrogen peroxide-iodide reaction // *Microchim. Acta.* 2005. Vol. 149, № 3. P. 273–279.

280. 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. P. 33–38.

281. Properties and analytical application of a new membrane electrode sensitive to molybdenum(VI) / L. K. Shpigun [et al.] // *Talanta.* 1985. Vol. 32, № 8A. P. 659–661.

282. *Khodakarami H., Ghourehan H. O.* PVC-Based Cerium Phosphate Membrane Exhibiting Selectivity for Molybdate Anions // *Iran J. Chem. And Chem. Eng.* 2000. Vol. 19, № 2. P. 51–55.

283. *Malik W. U., Srivastava S. K., Bansl A.* Potentiometric Estimation of Molybdate Ion with a Solid Membrane Electrode // *Anal. Chem.* 1982. Vol. 54, № 8. P. 1399–1402.

284. *Srivastava S. K., Sharma A. K., Jain C. K.* A polystyrene based membrane electrode sensitive to molybdate ions // *Talanta.* 1983. Vol. 30, № 4. P. 285–287.

285. *Мохосоев М.В., Шеяцова Н.А.* Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ : Бурят. книж. изд-во, 1977. 168 с.

286. *Wood D. F., Clark R. T.* The determination of tungsten in titanium, zirconium and their alloys // *Analyst.* 1958. Vol. 83. P. 326–334.

287. *Иванов В. М., Дестерев М. Ю.* Фотометрические и цветометрические характеристики комплексов вольфрама(VI) с *o,o'*-диоксизосоединениями // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия.* 2001. Т. 42, № 2. С. 270–272.

288. *Резник Б. Е., Ганзбург Г. М., Мальцева Г. В.* Фотометрическое определение вольфрама и молибдена в виде их гетерополисоединений // *Журн. аналит. химии.* 1968. Т. 23, № 12. С. 1848–1851.

289. *Rohilla J., Baweja R. K., Kumar S.* Spectrophotometric determination of tungsten(VI) after extraction of its 6-chloro-3-hydroxy-2-phenyl-4-oxo-4H-1-benzopyran complex into chloroform // *Arch. Appl. Sci. Res.* 2013. Vol. 5, № 3. P. 81–89.

290. *Залов А. З., Вердизаде Н. А.* Экстракционно-спектрофотометрическое определение вольфрама с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и гидрофобными аминами // *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 68, № 3. С. 230–235.

291. *Яцимирский К. Б., Ригин В. И.* Определение малых количеств вольфрама // *Журн. аналит. химии.* 1958. Т. 13, № 1. С. 112–116.

292. *Pourreza N., Mohammadi-Sedehi I.* Catalytic spectrophotometric determination of tungsten using the malachite green – Ti(III) redox reaction and a thiocyanate activator // *Talanta.* 2002. Vol. 56. P. 435–439.



293. Платунов Б. А., Дейч А. Е. Применение тетраметилтионил-хлорида (метиленовый голубой) для весового определения вольфрама // Вестн. ЛГУ. 1950. № 6. С. 45–63.
294. Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А. Аналитическая химия вольфрама. М. : Наука, 1976. 240 с.
295. Kanicky V., Otruba V., Mermet J.-M. Analysis of tungsten carbide coatings by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2000. Vol. 55, № 6. P. 575–586.
296. On-line electrolytic dissolution of alloys in flow injection analysis Determination of iron, tungsten, molybdenum, vanadium and chromium in tool steels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / A. P. G. Gervasio [et al.] // Anal. Chim. Acta. 2000. Vol. 405. P. 213–219.
297. Lee D., Cheng K. L. An anion-selective membrane electrode based on a mixture of insoluble lead salts // Talanta. 1990. Vol. 37, № 9. P. 901–904.
298. Ihn J., Lee J., Buck R. P. A study on the tungstate-sensing electrodes // J. Korean Chem. Soc. 1983. Vol. 27, № 2. P. 111–116.
299. Tungstate-selective electrode / E. V. Polyakov // J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57, № 5. P. 452–455.
300. Бутенко Э. О., Капустин А. Е. Технология удаления сульфидов // Восточ.-Европ. журн. передовых технологий. 2010. Т. 45. С. 7–9.
301. Balasubramanian S., Pugalenti V. A comparative study of the determination of sulphide in tannery waste water by ion selective electrode (ISE) and iodimetry // Water Res. 2000. Vol. 34, № 17. P. 4201–4206.
302. Pawlak Z., Pawlak A. S. Modification of iodometric determination of total and reactive sulfide in environmental samples // Talanta. 1999. Vol. 48, № 2. P. 347–353.
303. Pandurangappa M., Samrat D. Micellar-mediated extractive spectrophotometric determination of hydrogen sulfide/sulfide through Prussian blue reaction: Application to environmental samples // Anal. Sci. 2010. Vol. 26, № 1. P. 83–87.
304. Microvolume turbidimetry for rapid and sensitive determination of the acid labile sulfide fraction in waters after headspace single-drop microextraction with in situ generation of volatile hydrogen sulfide / I. Lavilla [et al.] // Anal. Chim. Acta. 2009. Vol. 647, № 1. P. 112–116.
305. Ensafi A. A., Khayamian T., Tabaraki R. Simultaneous kinetic determination of thiocyanate and sulfide using eigenvalue ranking and correlation ranking in principal component-wavelet neural network // Talanta. 2007. Vol. 71, № 5. P. 2021–2028.
306. Guenther E. A., Johnson K. S., Coale K. H. Direct ultraviolet spectrophotometric determination of total sulfide and iodide in natural waters // Anal. Chem. 2001. Vol. 73, № 14. P. 3481–3487.
307. Safavi A., Mirzaee M. Kinetic spectrophotometric determination of traces of sulfide in nonionic micellar medium // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. Vol. 367, № 7. P. 645–648.
308. Kong M. C. R., Salin E. D. Spectrophotometric determination of aqueous sulfide on a pneumatically enhanced centrifugal microfluidic platform // Anal. Chem. 2012. Vol. 84, № 22. P. 10038–10043.



309. Colon M., Iglesias M., Hidalgo M. Development of a new method for sulfide determination by vapor generator – inductively coupled plasma – mass spectrometry // Spectrochim. Acta B. Atomic Spectrosc. 2007. Vol. 62, № 5. P. 470–475.

310. Development of novel and sensitive methods for the determination of sulfide in aqueous samples by hydrogen sulfide generation-inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy / M. Colon [et al.] // Anal. Chim. Acta. 2008. Vol. 609, № 2. P. 160–168.

311. Cheng J., Jandik P., Avdalovic N. Pulsed amperometric detection of sulfide, cyanide, iodide, thiosulfate, bromide and thiocyanate with microfabricated disposable silver working electrodes in ion chromatography // Anal. Chim. Acta. 2005. Vol. 536, № 1–2. P. 267–274.

312. 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.

313. Font J., Gutiérrez J., Lalueza J., Pérez X. Determination of sulfide in the leather industry by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. 1996. Vol. 740, № 1. P. 125–132.

314. Amperometric sulfide detection using *Coprinus cinereus* peroxidase immobilized on screen printed electrode in an enzyme inhibition based biosensor / I. S. P. Savizi [et al.] // Biosensors Bioelectron. 2012. Vol. 35, № 1. P. 297–301.

315. Reagentless biosensor for hydrogen peroxide based on self-assembled films of horseradish peroxidase/laponite/chitosan and the primary investigation on the inhibitory effect by sulfide / D. Shan [et al.] // Biosensors Bioelectron. 2010. Vol. 26, № 2. P. 536–541.

316. Voltammetric characterization of a *N,N'*-diphenyl-*p*-phenylenediamine-loaded screen-printed electrode: A disposable sensor for hydrogen sulfide / N. S. Lawrence [et al.] // Anal. Chem. 2003. Vol. 75, № 9. P. 2054–2059.

317. Prodromidis M. I., Veltsistas P. G., Karayannis M. I. Electrochemical study of chemically modified and screen-printed graphite electrodes with  $[Sb^V O(CHL)_2]Hex$ . Application for the selective determination of sulfide // Anal. Chem. 2000. Vol. 72, № 17. P. 3995–4002.

318. Conducting polymer ion sensor electrodes – III. Potentiometric sulfide ion selective electrode / N. F. Atta [et al.] // Talanta. 1998. Vol. 47, № 4. P. 987–999.

319. Sulfide determination in hydrothermal seawater samples using a vibrating gold micro-wire electrode in conjunction with stripping chronopotentiometry / V. Aumond [et al.] // Anal. Chim. Acta. 2012. Vol. 753. P. 42–47.

320. Nezamzadeh-Ejhi A., Afshari E. Modification of a PVC-membrane electrode by surfactant modified clinoptilolite zeolite towards potentiometric determination of sulfide // Micropor. Mesopor. Mater. 2012. Vol. 153. P. 267–274.

321. Puacz W., Szahun W., Linke K. Catalytic determination of sulfide in blood // Analyst. 1995. Vol. 120, № 3. P. 939–941.

322. Shimizu K., Osteryoung R. A. Determination of sulfide by cathodic stripping voltammetry of silver sulfide films at a rotating silver disk electrode // Anal. Chem. 1981. Vol. 53, № 4. P. 584–588.

323. 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.

324. *Welch C. W., Compton R. G.* The use of nanoparticles in electroanalysis: A review // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. Vol. 384, № 3. P. 601–619.
325. *Safavi A., Abi A.* A Selective and Sensitive Sensor for Determination of Sulfide in Aquatic Environment // *IEEE Sensors J.* 2015. Vol. 15, № 6. P. 3507–3513.
326. *Tuhtar D.* Investigation of Selectivity of a Sulfide Ion-selective Electrode // *Croatia Chem. Acta.* 1986. Vol. 59, № 2. P. 451–462.
327. *Diichuk V. V.* Sulfide-selective electrodes based on the sulfided monocrystals of CdSb // *J. Educ. Technol. Sci.* 2014. Vol. 1, № 1. P. 5–7.
328. *Yadav A. P.* Preparation of Low Cost Solid State Silver Sulfide Based Bromide Selective Electrodes // *J. Nepal Chem. Soc.* 2011. Vol. 27. P. 100–106.
329. *Atta N. F.* Conducting polymer ion sensor electrodes—III. Potentiometric sulfide ion selective electrode // *Talanta.* 1998. Vol. 47. P. 987–999.
330. *Шляпунова Е. В., Сергеев Г. М.* Избирательное определение разновалентных форм селена в питьевых водах // *Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. Химия.* 2009. № 6. С. 96–100.
331. *Korenovska M.* Determination of arsenic, antimony, and selenium by FI-HG-AAS in foods consumed in Slovakia // *J. Food Nutr. Res.* 2006. Vol. 45, № 2. P. 84–88.
332. *Zhend J., Shibata Y., Furuta N.* Determination of selenoamino acids using two-dimensional ion-pair re-versed phase chromatography with on-line detection by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Talanta.* 2003. Vol. 59, № 1. P. 27–36.
333. 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.
334. Аналитический контроль содержания селена в природных водах: обзор / А. Р. Гарифзянов [и др.] // *Зав. лаб. Диагностика материалов.* 2001. Т. 67, № 1. С. 3–15.
335. *Valencia M. C., Nicolas E. A., Capitan-Vallvey L. F.* Speciation of selenium(IV) in natural waters by solid phase spectrophotometry // *Talanta.* 1999. Vol. 49, № 4. P. 915–921.
336. *Kapsimali D. C., Zachariadis G. A.* Comparison of tetraethylborate and tetraphenylborate for selenite determination in human urine by gas chromatography mass spectrometry, after headspace solid phase microextraction // *Talanta.* 2010. Vol. 80, № 3. P. 1311–1317.
337. Determination of thiosulfate at the 10–6 M level by its oxidation with iodine in an organic phase and spectrophotometric measurement of triiodide / T. Koh [et al.] // *Talanta.* 1997. Vol. 44, № 4. P. 577–583.
338. *Abd El-Kader A. K., Ahmed Y. Z., Abd El-Mottalb M.* Spectrophotometric Determination of Thiosulfate, Thiocyanate and Thiourea Ions by Using Sodium Nitroprusside As a Complexing Agent // *Anal. Lett.* 1984. Vol. 17, № 19. P. 2259–2266.
339. *Lookabaugh M., Krull I. S., LaCourse W. R.* Determination of iodide and thiosulfate by paired-ion, reversed-phase high-performance liquid chromatography with ultraviolet absorbance, electrochemical, and conductimetric detection // *J. Chromatogr.* 1987. Vol. 30. P. 301–312.
340. *Chwatko G., Bald E.* Determination of thiosulfate in human urine by high performance liquid chromatography // *Talanta.* 2009. Vol. 79, № 2. P. 229–234.

341. *Yamasaki S., Ohura H., Nakamori I.* Determination of sulfide and thiosulfate ions by short-circuited amperometric titration // *Bunseki Kagaku*. 1975. Vol. 24, № 12. P. 767–771.
342. *Koh T., Kitami K.* Determination of thiosulphate at trace levels using an iodide ion-selective electrode // *Analyst*. 1989. Vol. 114. P. 191–194.
343. *Calokerinos A. C., Hadjiioannou T. P.* Direct potentiometric titration of thiosulfate, thiourea, and ascorbic acid with iodate using an iodide ion-selective electrode // *Microchem. J.* 1983. Vol. 28, № 4. P. 464–469.
344. *Latinka V., Tsvetanka N.* Study of the potential of silver/sulfide ion selective electrode in solutions of silver and thiosulfate ions when the thiosulfate is in excess // *J. Chem. Tech. Met.* 2016. Vol. 51, № 5. P. 563–569.
345. *Ikeda S., Satake H.* Potentiometric titration of thiosulfate ion with silver ion in the presence of sulfite // *Bunseki Kagaku*. 1976. Vol. 25, № 8. P. 544–548.
346. *Smith A. J.* The Role of Tetrathionate in the Oxidation of Thiosulphate by *Chromatium* sp. strain D // *J. gen. Microbiol.* 1966. Vol. 42. P. 371–380.
347. Polythionate degradation by tetrathionate hydrolase of *Thiobacillus ferro-oxidans* / de Jong G. A. H. // *Microbiology*. 1997. Vol. 143. P. 499–504.
348. *Ciesielski W., Zlobinska U., Krenc A.* Iodimetric Determination of Tetrathionate and Simultaneous Determination of Thiosulfate and Tetrathionate // *Chem. Anal. (Warsaw)*. 2001. Vol. 46. P. 397–401.
349. *Jinfa Z., Lusheng P., Jinyao Y.* Preparation of PVC membrane tetrathionate ion selective electrode and its application to uranium hydrometallurgy // *J. Uranium Mining Metal.* 1988. Vol. 7, № 2. P. 38–43.
350. *Castillo E., Grandas M., Cortina J. L.* Liquid-supported membranes in chromium(VI) optical sensing: transport modelling // *Anal. Chim. Acta*. 2002. Vol. 464, № 2. P. 197–201.
351. Analytical application of high-molecular quaternary ammonium salts / E. M. Rakhman'ko [et al.] // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1989. Vol. 335, № 1. P. 104–110.
352. Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions into Aliquat 336/PVC membranes / S. D. Kolev [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2000. Vol. 413, № 1–2. P. 241–246.
353. Ionic additives for ion-selective electrodes based on electrically charged carriers / U. Schaller [et al.] // *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66, № 3. P. 391–397.
354. *Рахманько Е. М.* Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе : дис. ... д-ра хим. наук. Минск, 1994. 141 с.
355. Extraction of oxoanions by tetraalkylammonium salts / A. A. Abramov [et al.] // *Mendelev Commun.* 2001. Vol. 11, № 3. P. 121–122.
356. Влияние природы жидкого анионообменника на селективность анионселективных электродов / В. В. Егоров [и др.] // *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65, № 11. С. 1207–1216.
357. 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.

358. *Рахманько Е. М., Слобода Н. А., Лагунович С. А.* Анионообменная экстракция сульфат-ионов четвертичными и бис-четвертичными аммониевыми солями // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35, № 9. С. 2409–2415.
359. Сульфат-селективный электрод на основе жидкого анионообменника / В. В. Егоров [и др.] // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 11. С. 1192–1198.
360. Высшие четвертичные аммониевые соли с повышенной стерической доступностью обменного центра — селективные обменники двухзарядных анионов / Е. М. Рахманько [и др.] // Докл. НАН Беларуси. 2003. Т. 47, № 6. С. 50–53.
361. *Межов Э. А., Кучумов В. А., Друженков В. В.* // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 2. С. 216.
362. Equilibrium and kinetic studies of the extraction of chelated copper(II) anions with Aliquat 336 / S.-H. Lin [et al.] // J. Chem. Tech. Biotechn. 2002. Vol. 77, № 2. P. 168–174.
363. Extraction of nitric acid with quaternary ammonium bases / M. Cerna [et al.] // Chem. Eng. Sci. 1993. Vol. 48, № 1. P. 99–103.
364. 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.
365. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на ионообменную и потенциометрическую селективность / В. В. Егоров [и др.] // Хим. проблемы создания новых материалов и технологий. 2003. Вып. 2. С. 376–387.
366. Novel anion exchangers for electrodes with improved selectivity to divalent anions / V. V. Egorov [et al.] // Electroanalysis. 2004. Vol. 16, № 17. P. 1459–1462.
367. *Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В.* Определение содержания сульфат-ионов в питьевой и минеральных водах и оксалат-ионов в чае методом прямой потенциометрии // Методы и объекты хим. анализа. 2015. Т. 10. № 2. С. 61–66.
368. *Roobotton H. K., Jenkins H. D. B.* Thermochemical radii of complex ions // J. Chem. Educ. 1999. Vol. 76, № 11. P. 1570–1573.
369. *Marcus Yi.* Ionic Radii in Aqueous Solutions // Chem. Rev. 1988. Vol. 88. P. 1475–1498.
370. Effects of ion association of lipophilic quaternary ammonium salts in ion-exchange and potentiometric selectivity / V. V. Egorov [et al.] // Talanta. 2004. Vol. 63. P. 119–130.
371. Новый сульфатселективный электрод и его применение в анализе / В. В. Егоров [и др.] // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61, № 4. С. 416–422.
372. An Oxalate-Selective Electrode and Its Application to Analysis / E. M. Rakhman'ko [et al.] // J. Anal. Chem. 2015. Vol. 70, № 7. P. 873–878.
373. Sulfate-selective and its application for sulfate determinations in aqueous solutions / S. V. Lomako [et al.] // Anal. Chim. Acta. 2006. Vol. 562. P. 216–222.
374. *Buck R., Lindner E.* Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes (IUPAC Recommendations 1994) // Pure Appl. Chem. 1994. Vol. 66, № 12. P. 2527–2536.
375. *Dobosh D.* Electrochemical constants. М.: Mir, 1980. 368 p.
376. *Егоров В. В., Назаров В. А., Окаев Е. Б.* Сульфат-селективный электрод на основе ЧАС несимметричного строения и его применение в анализе биологических жидкостей (мочи) // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2005. № 3. С. 9–14.

377. *Никольский Б. П., Матерова Е. А.* Ионоселективные электроды. Л. : Химия, 1980. 240 с.

378. *Камман К.* Работа с ионоселективными электродами. М. : Мир, 1980. 288 с.

379. *Dean J. A.* Langés handbook of chemistry. McGRAW-HILL, INC. 1999. 1291 p.

380. *Bakker E.* Selectivity of Liquid Membrane Ion – Selective Electrodes // Electroanalysis. 1997. Vol. 9, № 1. P. 7–12.

381. *Матвейчук Ю.В., Окаев Е.Б.* Новые четвертичные аммониевые соли: применение в ионометрии // Химические технологии функциональных материалов : материалы III Междунар. рос.-казахст. науч.-практ. конф. Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2017. С. 20–23.

382. *Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Ясинецкий В. В.* Влияние состава мембран на аналитические характеристики электродов, обратимых к двухзарядным анионам // Аналитика Республики Беларусь – 2013 : сб. ст. Третьей респ. науч. конф. по аналит. химии. Минск, 2013. С. 37–42.

383. Влияние природы четвертичной аммониевой соли и пластификатора на селективность и нижний предел обнаружения электродами, обратимыми к двухзарядным анионам / Е. М. Рахманько [и др.] // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2014. № 2. С. 14–18.

384. *Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В.* Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей и природы пластификатора на характеристики электродов, обратимых к двухзарядным анионам // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59, № 1. С. 9–13.

385. *Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В.* Влияние стерической доступности обменного центра высших ЧАС и природы пластификатора на характеристики электродов, обратимых к гидрофильным двухзарядным анионам // Аналитика Республики Беларусь – 2015 : сб. тез. докл. Четвертой респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 15–16 мая 2015 г. Минск, 2015. С. 22.

386. Селенат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей / Ю. В. Матвейчук [и др.] // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании : сб. науч. ст. Минск : Колорград, 2017. С. 16–22.

387. Влияние стерической доступности обменного центра высших ЧАС на аналитические характеристики селенит-селективных электродов / Ю. В. Матвейчук [и др.] // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании : сб. науч. ст. Минск : Колорград, 2017. С. 35–40.

388. *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 // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения) : тез. докл. X Всерос. шк.-конф. молодых ученых, Иваново, 26–30 окт. 2015 г. Иваново, 2015. С. 36–37.

389. *Рахманько Е. М., Копырин А. Д., Матвейчук Ю. В.* Вольфрамат-селективные электроды на основе высших ЧАС // Аналитика Республики Беларусь – 2015 : сб. ст. Четвертой респ. науч. конф. по аналит. химии, 15–16 мая 2015. Минск, 2015. С. 5–9.

390. *Матвейчук Ю. В.* ИК-фурье-спектроскопическое исследование растворов вольфрамата и молибдата натрия в широком диапазоне pH // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, № 1. С. 56–63.

391. *Матвейчук Ю. В.* Молибдат- и вольфрамат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: материалы X Всерос. конф. с междунар. участием, Барнаул, 12–17 сент. 2016. Барнаул : Изд-во Алт. ГУ, 2016. С. 89.

392. Молибдат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей / Е. М. Рахманько [и др.] // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2017. № 2. С. 44–50.

393. Гидрофосфат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей со стерически доступным обменным центром / Ю. В. Матвейчук [и др.] // Аналитика Республики Беларусь – 2017 : сб. тез. докл. Пятой респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19–20 мая 2017 г. Минск : Изд. центр БГУ, 2017. С. 18–19.

394. *Матвейчук Ю. В., Рахманько Е. М.* Влияние природы пластификатора и высших четвертичных аммониевых солей на аналитические характеристики гидрофосфат-селективных электродов // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании : сб. науч. ст. Минск : Колорград, 2017. С. 35–40.

395. *Rakhman'ko E. M., Matveichuk Yu. V., Yasinetskii V. V.* Effect of the Structure of d-Metal Rhodanide Complexes on the Selectivity of Tetra-rhodanocobaltate- and Tetra-rhodanozincate-Selective Electrodes // J. Anal. Chem. 2015. Vol. 70, № 2. P. 178–185.

396. *Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Кийко Т. Н.* Трифторацетилпроизводные как сольватирующие добавки в анионообменных экстракционных системах // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2001. № 2. С. 24–28.

397. *Караван В. С., Никифоров В. А., Ампилогова Н. А.* Влияние электрофильности замещенных трифторацетофенонов на анионообменную экстракцию ацетат-ионов // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44, № 5. С. 944–947.

398. *Ампилогова Н. А., Караван В. С., Белошанко М. И.* Влияние эфиров *n*-трифторацетилбензойной кислоты на селективность ионообменной экстракции анионов органических кислот // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40, № 5. С. 895–899.

399. *Матерова Е. А., Барт Т. Я., Соболева Е. В.* Ионоселективные электроды с функциями органических анионов на основе производных трифторацетилбензола // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 4. С. 499–505.

400. *Гулевич А. Л.* Анионообменная экстракция органических анионов. Минск : Красико-принт. 2002. 118 с.

401. *Егоров В. В., Назаров В. А., Свищевский С. Ф.* Расчет по потенциометрическим данным лигандных чисел и условных констант устойчивости ком-

плексов гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты с различными анионами // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007. № 2. С. 13–22.

402. Bakker E., Bühlmann Ph., Pretsch E. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics // Chem. Rev. 1997. Vol. 97. P. 3083–3132.

403.  $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ -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.

404. Influence of Cobalt Chloride concentration on the selectivity of a Tetrathiocyanocobaltate-Selective Electrode to Thiocyanate / E. M. Rakhman'ko [et al.] // J. Anal. Chem. 2014. Vol. 69, № 1. P. 31–35.

405. Rechnitz G. A., Eyal E. Selectivity of cyclic polyether type liquid membrane electrodes // Anal. Chem. 1972. Vol. 44, № 2. P. 370–372.

406. 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.

407. Матвейчук Ю. В. О сольватации кислородсодержащих неорганических ионов гептиловым эфиром *n*-трифторацетилбензойной кислоты // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании : сб. науч. ст. Минск : Колорград, 2017. С. 29–31.

408. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М. : Мир, 1965. 216 с.

409. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М. : Высш. шк., 1971. 264 с.

410. Stuart B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Wiley, 2004. 244 p.

411. Pretsch E., Bühlmann Ph., Affolter C. Structure determination of organic compounds: tables of spectral data, 3<sup>rd</sup> ed. Springer, 2000. 473 p.

412. Armstrong R. D., Todd M. Study of Calcium Ion Selective Electrodes Containing Simon Ionophores Using Impedance Methods. Bulk Properties // J. Electroanal. Chem. 1988. Vol. 257. P. 161–166.

413. Lead-selective neutral carrier based liquid membrane electrode / E. Lindner [et al.] // Anal. Chem. 1984. Vol. 56. P. 1127–1131.

414. Chemically modified field effect transistors: The effect of ion-pair association on the membrane potentials / P. L. H. M. Gobben [et al.] // Electroanal. Chem. 1994. Vol. 368. P. 193–208.

415. Cramer Ch. J., Truhlar D. G. Implicit Solvation Models: Equilibria, Structure, Spectra and Dynamics // Chem. Rev. 1999. Vol. 99, № 8. P. 2161–2200.

416. Матвейчук Ю. В., Рахманько Е. М., Станишевский Д. В. Новые молибдат- и вольфрамат-селективные электроды на основе стерически доступных высших четвертичных аммониевых солей // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании : сб. науч. ст. Минск : Колорград, 2017. С. 10–15.



417. *Мохосоев М. В., Шевцова Н. А.* Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ : Бурят. книж. изд-во, 1977. 168 с.
418. *Сибиркин А. А., Замятин О. А., Чурбанов М. Ф.* Взаимное превращение изополисединений молибдена(VI) в водном растворе // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. 2008. № 5. С. 45–51.
419. *Храменкова А. В.* Получение композиционных и полимер-иммобилизованных каталитически активных оксидных покрытий методом нестационарного электролиза : дис. ... канд. техн. наук, 05.17.03 / Юж.-рос. гос. политехн. ун-т им. М. И. Платова. Новочеркасск, 2014. 245 с.
420. Физико-химические и термолюминесцентные характеристики молибдата тербия и его применение в дозиметрии / Л. Г. Нерсисян [и др.] // Хим. журн. Армении. 2004. Т. 57, № 4. С. 36–40.
421. *Нерсисян Л. Г., Бабаян Г. Г., Григорян С. К.* Синтез и свойства простых гидромolibдатов редкоземельных элементов // Хим. журн. Армении. 2002. Т. 55, № 3. С. 67–73.
422. Фазообразование в системе  $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$  ( $Z = 1,00$ ). Кристаллическая структура и свойства гетерополигексавольфрамоникелата (2+) натрия  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  / Г. М. Розанцев [и др.] // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50, № 2. С. 311–319.
423. *Розанцев Г. М., Радио С. В., Загальская Е. Ю.* Синтез паравольфрамов калция // Наукові праці Донецького нац. техн. унів. Сер.: «Хімія і хімічна технологія». Вип. 134. Донецьк : ДонНТУ, 2008. С. 47–53.
424. Синтез и морфология поверхности гетерополигексавольфрамоникелатов(II) европия и лутетция / Н. И. Гуменова [и др.] // Вісн. Донец. нац. ун-та. Сер. А: Природ. науки. 2013. № 2. С. 118–122.
425. Образование полиоксометаллат-анионов в подкисленных водных растворах вольфрамата натрия в присутствии ионов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  / Н. И. Гуменова [и др.] // J. Siberian Fed. Univ. Chem. 1. 2012. № 5. С. 73–85.
426. *Базарова Ц. Т., Саранулова А. Е., Базаров Б. Г.* Колебательные спектры тройных молибдатов таллия, двухвалентных металлов и циркония // Вестн. Бурят. гос. ун-та. 2011. № 3. С. 3–7.
427. Влияние строения молибдатов на электролитические свойства их растворов / А. П. Дуленин [и др.] // Изв. НАН Респ. Казахстан. Сер. хим. 2007. № 3. С. 78–82.
428. *Максе Л. П., Томов А. В., Марков П. И.* Патент BY 11876 C1. 2009.
429. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1991. 536 с.
430. *Матвейчук Ю. В., Рахманько Е. М., Станишевский Д. В.* Влияние природы четвертичных аммониевых солей на аналитические характеристики ионо-селективных электродов, обратимых к сульфит- и тиосульфат-ионам // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании : сб. науч. ст. Минск : Колорград, 2017. С. 23–28.
431. *Алексеев В. Н.* Количественный анализ. М. : Химия, 1972. 504 с.
432. *Albrecht M., Schneider M.* Preparation of a Highly Alkyl-Substituted Dicatechol Ligand and its Dinuclear Titanium(IV) Complex // Synthesis. 2001. № 15. P. 2234–2238.



433. Бельский Л. И., Волькенштейн Ю. Б., Карманова И. Б. Новые данные о реакции хлорметилирования ароматических и гетероароматических соединений // Успехи химии. 1977. Т. XLVI. № 9. С. 1699–1719.

434. Общая органическая химия / под общ. ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. М. : Химия, 1981. Т. 1. 553 с.

435. Былина Г. С., Николаева Т. А. Синтез линейного поли(*n*-хлорметил)стирола хлорметилированием полистирола смесью метилаля и хлористого тионила // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А-Б (А). 1997. Т. 39, № 8. С. 1392–1395.

436. The Conformation of the Poly(ethylene glycol) 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.

437. Molecular Conformation in Oligo(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver Surfaces Determines Their Ability To Resist Protein Adsorption / P. Harder [et al.] // J. Phys. Chem. Ser. B. 1998. Vol. 102. P. 426–436.

438. Синтезы фторорганических соединений: мономеры и промежуточные продукты / под ред. И. Л. Кнунянца, Г. Г. Якобсона. М. : Химия, 1977. 458 с.

439. Klabunde K. J., Burton D. J. Acidities of polyfluorinated hydrocarbons. I. Aryl-substituted 2-hydro-2-phenylhexafluoropropanes. Intermediate carbanion stability and geometry // J. Am. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. № 3. P. 820–828.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	9
Глава 1. ИОНОФОРЫ. ПРИМЕНЕНИЕ В РАЗРАБОТКЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ .....	11
1.1. Металлоорганические и металлокомплексные ионофоры.....	13
1.2. Катионные ионофоры .....	21
1.3. Нейтральные ионофоры. Водородная связь.....	23
1.4. Нейтральные ионофоры. Ковалентная связь .....	27
Глава 2. ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ.....	35
2.1. Карбонат-селективные электроды .....	35
2.2. Сульфат-селективные электроды .....	43
2.3. Гидрофосфат-селективные электроды.....	51
2.4. Селенит-селективные электроды .....	58
2.5. Сульфит-селективные электроды.....	61
2.6. Молибдат-селективные электроды.....	64
2.7. Вольфрамат-селективные электроды .....	67
2.8. Сульфид-селективные электроды.....	70
2.9. Селенат-, тиосульфат-, тетратионат-селективные электроды .....	71
Глава 3. ОБЗОР ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТЬЮ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ .....	74
3.1. Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей на обменную селективность .....	76
3.2. Влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на потенциометрическую селективность .....	82
3.3. Влияние природы четвертичных аммониевых солей на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов.....	86

Глава 4. ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТИ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ .....	97
4.1. Методика проведения потенциометрических измерений .....	97
4.2. Сульфат-селективный электрод .....	100
4.3. Карбонат-селективный электрод.....	102
4.4. Селенат-селективный электрод.....	105
4.5. Селенит-селективный электрод.....	107
4.6. Сульфит- и тиосульфат-селективные электроды.....	108
4.7. Молибдат- и вольфрамат-селективные электроды.....	110
4.8. Гидрофосфат-селективный электрод.....	113
4.9. Сульфид- и тетратионат-селективные электроды .....	114
4.10. Влияние размера двухзарядного неорганического аниона на аналитические характеристики ионоселективных электродов на основе высших ЧАС .....	116

Глава 5. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НЕЙТРАЛЬНОГО ПЕРЕНОСЧИКА НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ .....	119
5.1. Карбонат-селективные электроды .....	121
5.1.1. Влияние концентрации сольватирующей добавки и природы четвертичных аммониевых солей на аналитические характеристики карбонат-селективных электродов.....	121
5.1.2. Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики карбонат-селективных электродов.....	125
5.1.3. Методика определения гидрокарбонат-ионов в минеральной воде.....	127
5.2. Сульфат-селективный электрод .....	128
5.2.1. Влияние концентрации сольватирующей добавки на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов....	128
5.2.2. Влияние природы высших ЧАС на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов.....	129
5.2.3. Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов.....	131
5.3. Сольватация кислородсодержащих и бескислородных двухзарядных неорганических анионов гептиловым эфиром <i>n</i> -трифторацетилбензойной кислоты.....	131
5.3.1. Характеристика гептилового эфира <i>n</i> -трифторацетилбензойной кислоты и его гидратной формы .....	137
5.4. Селенат-селективный электрод.....	147
5.5. Селенит-селективный электрод.....	152

5.6. Гидрофосфат-селективный электрод.....	157
5.6.1. Влияние природы пластификатора.....	158
5.7. Молибдат- и вольфрамат-селективные электроды.....	161
5.7.1. ИК-спектроскопическое исследование состояния молибдат- и вольфрамат-ионов в водном растворе.....	164
5.8. Сульфит-селективный электрод.....	170
5.9. Влияние размера двухзарядных неорганических ионов на аналитические характеристики сульфат-, сульфит-, тиосульфат-, сульфид-, тетратионат-селективных электродов.....	174
 Глава 6. ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА .....	179
6.1. ИК-спектрометрическое исследование модифицированного поливинилхлорида и мембран на его основе .....	179
6.2. Аналитические характеристики ионоселективных электродов на основе модифицированного поливинилхлорида.....	181
 Глава 7. СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ДРУГИХ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ МЕМБРАН ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ .....	186
7.1. Дизайн и синтез четвертичных аммониевых солей с регулируемой стерической доступностью обменного центра .....	186
7.2. Синтез нейтрального переносчика анионов — гептилового эфира <i>n</i> -трифторацетилбензойной кислоты.....	192
7.3. Синтез поливинилхлорида, модифицированного <i>n</i> -трифторацетилбензоатными группами .....	194
7.4. Синтез целевых и промежуточных продуктов. Спектральная характеристика .....	195
 ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	207
 БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ.....	209

Научное издание

**Матвейчук** Юлия Владимировна  
**Рахманько** Евгений Михайлович  
**Окаев** Евгений Борисович

**ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ  
НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ  
АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,  
ОБРАТИМЫЕ К ДВУХЗАРЯДНЫМ  
НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ**

Ответственный за выпуск *Е. А. Логвинович*  
Художник обложки *Т. Ю. Таран*  
Технический редактор *Л. В. Жаборовская*  
Компьютерная верстка *С. Н. Егоровой*  
Корректор *Е. И. Бондаренко*

Подписано в печать 12.04.2018. Формат 60×84/16.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,95.  
Уч.-изд. л. 14,3. Тираж 100 экз. Заказ 162.

Белорусский государственный университет.  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.  
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское унитарное предприятие  
«Издательский центр Белорусского государственного университета».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.  
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.