

LATVIJAS UNIVERSITĀTE

ARTURS VĪKSNA

**DITIOKARBOKSILĀTI JONSELEKTĪVAJĀS
MEMBRĀNĀS**

Disertācijas kopsavilkums
doktora grāda iegūšanai analītiskajā ķīmijā

Disertācijas vadītājs:
Dr. habil. chem., prof. EDGARS JANSONS

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE
ANALĪTISKĀS ĶĪMIJAS KATEDRA
RĪGA 1993

ARTURA VĪKSNAS

doktora disertācijas aizstāvēšana

par tēmu "Ditiokarboksilāti jonselektīvajās membrānās"

notiks Ķīmijas fakultātes Habilitācijas un promocijas Padomes
atklātajā sēdē

1993. gada 20. oktobrī plkst. 17 LU Ķīmijas fakultātes 27. auditorijā.

Recenzenti: Dr. habil. chem. J. Švarce,

Dr. chem. S. Bērziņa,

Dr. chem. M. Drille.

DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI.

- ADiOE - adipīnskābes diizooktilesteris.
- BAE - benzoskābes amilesteris.
- BDK - benzolditiokarboksilāti.
- Cd-SE - kadmijsselektīvais elektrods.
- DBF - ftālskābes dibutilesteris.
- EAV - elektrodaktīvā viela.
- EDS - elektrodzinējspēks.
- HJSE - helātu jonselektīvie elektrodi.
- IS - infrasarkanie spektri.
- izo-TBF - izotributilfosfāts.
- JSE - jonselektīvie elektrodi.
- NBOE - p-nitrobenzoskābes oktilesteris.
- NC - 2-nitro-p-cimols.
- PDt - pirazolonditiokarboksilskābe.
- PVH - polivinilhlorīds.
- SDiBE - sebacīnskābes diizobutilesteris.
- TBF - tributilfosfāts.
- Zn-SE - cinkselektīvais elektrods.

Jau vairāk nekā 25 gadus Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas katedra nodarbojas ar ditiokarboksilskābju sintēzi un to izpēti. Līdz 80-to gadu sākumam pētījumi galvenokārt tika veikti, izmantojot spektrofotometriskās metodes. Šo pētījumu rezultātā ir izstrādātas ekstrakcijas fotometriskās metodes dažādu metāla jonu noteikšanai.

Spektrofotometriskie pētījumi bija pamats tam, lai uzsāktu mērķtiecīgus pētījumus jonometrijas virzienā. Ditiokarboksilātu izmantošana jonoselektīvajās membrānās paplašina to izmantošanas iespējas. Piemēram, daudzi ditiokarboksilāti nav lietojami spektrofotometrijā nelielās kontrastainības dēļ, bet toties tos bieži vien var sekmīgi lietot jonometrijā, kur krāsainībai vairs nav nozīmes.

Helāti jonoselektīvajos elektrodos pirmoreiz literatūrā tika aprakstīti 1967. gadā, kad Šatkais ar līdzstrādniekiem ievadīja kalcijs tenoiltrifluoracetona polivinilhlorīda matricā. Literatūrā minēti vēl daži helāta tipa savienojumi. Starp tiem ditiokarboksilātiem vistuvāk ir dialkilditiofosfāti, kuri tika pētīti Sanktpēterburgas Universitātes Fizikālās ķīmijas katedrā akadēmiķa Nikoļska vadībā. Aprakstīti arī mēģinājumi ievadīt membrānās ditizonātus, bet bez lieliem panākumiem. Apkopojot literatūru, redzams, ka tieši plastificētajās membrānās, kuras ir vienas no perspektīvākajām, helātu lietošana ir pavisam maza (tikai četri helāti). To daļēji var izskaidrot ar to, ka literatūrā ir maz ziņu par helātu pētījumiem šķīdinātājos, kurus lieto par plastifikatoriem (kā piemēram tributilfosfātā, dibutilftalātā vai arī sebacīnskābes un adipīnskābes esteros).

Tā kā vēl līdz šim nav pilnīgi izstrādāta teorija, kas izskaidro jonoselektīvo elektrodu darbību, tad ditiokarboksilātu jonoselektīvie pētījumi tika sākti ar benzolditiokarboksilātiem un to savienojumiem ar metālu joniem. Benzolditiokarboksilskābe ir vienkāršākā no aromātiskajām ditiokarboksilskābēm. Bez tam tā tika ieviesta rūpnieciskā ražošanā kā pasūtījuma reaģents.

Viens no pirmajiem uzdevumiem bija izstrādāt plēves pagatavošanas metodiku. Tas ir - piemeklēt ditiokarboksilāta ievadīšanas apstākļus un izvēlēties piemērotu šķīdinātāju, ko lieto par plastifikatoru. Tika izmēģināti divi ievadīšanas veidi. Izmantojot pirmo veidu, vispirms plēvē tika ievadīta ditiokarboksilskābe. Tad, plēvi ievietoja metāla jonu šķīdumā un skābe plēvē tika pārvērsta par attiecīgo helātu. Otrajā veidā vispirms tika piemeklēti attiecīgā ditiokarboksilāta ekstrakcijas apstākļi un tad ekstrakts tika ievadīts polivinilhlorīda plēvē. Otrais, tā saucamais ekstrakcijas veids, bija piemērotāks, jo iegūto membrānu raksturlielumi bija stabilāki un atkārtojās laikā.

Nākošais etaps bija atrast piemērotāko šķīdinātāju membrānu plastificēšanai. Izrādījās, ka tradicionālais ekstrahents, kurus lieto

spektrofotometrijā nebija iespējams izmantot, jo tie neatbilda plastifikatoram nostādāmajām prasībām. Savukārt, plastifikatoru izvēli ierobežoja benzolditiokarboksilātu vājā šķīdība citos šķīdinātājos. Vispiemērotākais šķīdinātājs membrānu plastificēšanai izrādījās tributilfosfāts. Pētot benzolditiokarboksilātus, tika pagatavotas membrānas, kas saturēja dažādus helātus, bet turpmākiem pētījumiem noderīgi izrādījās tikai cinka(II), kadmija(II), kobalta(II) un niķeļa(II) kompleksi. Citi helātie benzolditiokarboksilāti nebija pietiekoši stabili un noārdījās jau plēves pagatavošanas laikā. Vēl citiem helātiem stabilitāte bija pārāk augsta un to disociācija uz membrānas robežvirsmas ar šķīdumu bija nepietiekoša. Pagatavotās cinka un kadmijselektīvās membrānas bija jūtīgas pret attiecīgo jonu koncentrācijas izmaiņām pMe diapazonā no 1,0 līdz 4,5 ar attiecīgiem taisnes stāvumiem 26,0 mV/pZn un 25,5 mV/pCd. Savukārt niķeļa un kobalta membrānu raksturlielumi bija nedaudz sliktāki.

Pētot benzolditiokarboksilātu plastificētās membrānas, tika konstatēts, ka membrānu raksturlielumi ir atkarīgi no elektrodaktīvās vielas (attiecīgā helāta) koncentrācijas. Tā kā benzolditiokarboksilātu šķīdība bija ierobežota, tad lai iegūtu membrānas ar labākiem raksturlielumiem, bija nepieciešams izvēlēties tādus benzolditiokarboksilskābes atvasinājumus, kuru šķīdība tributilfosfātā ir augstāka. Tāpēc turpmākiem pētījumiem tika sintezētas un pētītas dažādas hidroksiatsvinātās benzolditiokarboksilskābes.

1. tabula.

Dažu hidroksibenzolditiokarboksilātu membrānu elektrodu raksturlielumi.

Elektrod-aktīvais helāts	EAV konc. membrānā, mol/l	Nosakāmo koncentrāciju diapazons, mol/l	Taisnes stāvums, mV/pMe	pH diapazons	Elektroda kalpošanas laiks, nedēļas
I - Zn (II)	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	19.0	4.8 - 5.9	1
II - Zn(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	29.5	3.5 - 6.0	12
V - Zn(II)	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	25.2	4.6 - 6.4	1
I - Cd(II)	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	16.0	3.5 - 6.5	1
II - Cd(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	29.0	3.5 - 6.5	12
III - Cd(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	26.0	3.5 - 6.5	1
V - Cd(II)	$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-1}$	21.0	4.1 - 6.2	1
II - Ni(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	24.0	3.0 - 7.0	12
III - Ni(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	24.0	3.5 - 7.0	1
II - Co(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	24.0	3.0 - 7.0	12
III - Co(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	23.0	3.5 - 7.0	1
V - Co(II)	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	10.0 25.0	3.7 - 6.9 3.7 - 6.9	1
II - Tl(I)	$5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	52.0	3.7 - 6.9	4

Plastificēto membrānu pagatavošanai tika izmantoti sekojoši hidroksi-atvasinājumi : 2-hidroksibenzolditiokarboksilāti(I), 2,4-dihidroksibenzolditiokarboksilāti(II), 2,3,4-trihidroksibenzolditiokarboksilāti(III), 4-hidroksibenzolditiokarboksilāti(IV), 3-metoksi-4-hidroksibenzolditiokarboksilāti(V). Iegūto membrānelektrodu raksturlielumi sakopoti 1. un 2. tabulās.

2. tabula.

4-hidroksibenzolditiokarboksilātu membrānu elektrodu raksturlielumi.

Elektrod-aktīvais helāts	EAV konc. membrānā, mol/l	Nosakāmo koncentrāciju diapazons, mol/l	Taisnes stāvums, mV/pMe	pH diapazons	Elektroda kalpošanas laiks, mēnešos
IV - Zn(II)	$3 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	28.5	3.5 - 6.0	6
IV - Zn(II)	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	28.5	3.5 - 6.0	6
IV - Zn(II)	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	28.5	3.5 - 6.0	6
IV - Zn(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	27.0	3.5 - 6.0	-
IV -Cd(II)	$3 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	28.0	3.5 - 6.5	6
IV -Cd(II)	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	28.0	3.5 - 6.5	6
IV -Cd(II)	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	28.0	3.5 - 6.5	6
IV -Cd(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	26.0	3.5 - 6.5	-
IV -Co(II)	$3 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	9.0	3.0 - 7.2	-
IV -Co(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	9.0	3.0 - 7.2	-
IV - Ni(II)	$3 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	13.0	3.0 - 7.0	-
IV - Ni(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	13.0	3.0 - 7.0	-
IV - TI(I)	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	38.0	4.1 - 9.0	2

No šīm tabulām ir redzams, ka elektrodaktīvās vielas koncentrācijai membrānā jābūt ne mazākai kā 0,1 mol/l. Koncentrācijas samazināšana ietekmē elektrodu raksturlielumus. Vispirms tas atstāj iespaidu uz nosakāmo koncentrāciju diapazonu - tas sašaurinās. Tomēr katra helāta gadījumā ir sava robežkoncentrācija. Tā II- Zn(II) helātam šī koncentrācija ir 0,05 mol/l. No 1. un 2. tabulu datiem izriet, ka vislabākās ir membrānas, kas satur helātus II-Zn(II), IV-Zn(II), II-Cd(II), II-Zn(II).

Anjonu ietekme tika pētīta izmantojot membrānu, kura satur II-Cd(II) helātu. Izrādījās, ka anjonu klātie neietekmē kadmija(II) jonu nosakāmo koncentrāciju diapazonu, bet izmaina taisnes stāvumu :



Iekavās šajā rindā ir norādītas taisnes stāvuma skaitliskās vērtības. Jodīdjonu klātbūtne gandrīz divas reizes samazina noteikšanas metodes jutību. Šo ietekmi var izskaidrot ar anjonu iedarbību uz kadmija joniem, kuri ietilpst helāta sastāvā.

Pētot plastificētās benzolditiokarboksilātu membrānas tika novērots, ka plastifikatori atstāj ietekmi uz elektrodu raksturlielumiem, jo tie nav inerti pret jonu aktivitātes izmaiņām. Sevišķi labi to varēja novērot TBF gadījumā, kurš ir polārs šķīdinātājs un kuram ir arī zināma katjonselektīvā elektrodfunkcija. Bet citos plastifikatoros EAV šķīdība ir nepietiekama, lai tiktu nodrošināts taisnes stāvuma nemainīgums un noteikšanas robeža būtu viszemākā. Tāpēc, lai samazinātu plastifikatora ietekmi, tika pagatavotas membrānas ar dažādu plastifikatoru maisījumiem, kuros bez TBF bija kāds cits organiskais šķīdinātājs. Šo organisko šķīdinātāju raksturs bija dažāds. Tie bija gan neitrālāki, gan arī tādi, kuriem dominē anjonselektīvā funkcija. Pagatavoto membrānu raksturlielumi sakopoti 3. tabulā. No šīs tabulas redzams, ka, lietojot plastifikatoru maisījumu, iespējams paplašināt nosakāmo koncentrāciju diapazonu (pazemināt apakšējo robežu) un nedaudz palielināt taisnes stāvumu, sasniedzot teorētisko - Nernsta stāvumu. Mainot plastifikatoru maisījumos masu attiecības, tika konstatēts, ka optimālās attiecības ir 1:1. Pārbaudot dažādu plastifikatoru un to maisījumu ietekmi uz membrānas potenciālu konstatēts, ka tā ir neliela (apm. 0,5 pH vienības uz vienu vai otru pusi).

3. tabula.

4-Hidroksibenzolditiokarboksilātu membrānu elektrodu raksturlielumi atkarībā no dažādu plastifikatoru maisījuma.

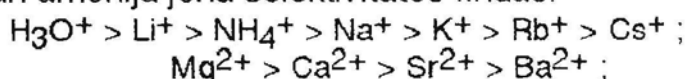
Plastifikators	IV - Zn(II)		IV- Cd(II)	
	Nosakāmo koncentrāciju diapazons, mol/l	Taisnes stāvums, mV/pZn	Nosakāmo koncentrāciju diapazons, mol/l	Taisnes stāvums, mV/pCd
TBF	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	28.5	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	28.0
TBF: ADiOE=1:1	$2,5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	29.0	$4,0 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	29.0
TBF: NBOE =1:1	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	29.0	$8,0 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	29.0
TBF: NC = 1:1	$3,8 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	29.0	$5,2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	29,0

Viens no svarīgākajiem JSE raksturlielumiem ir to potenciometriskie selektivitātes koeficienti. Tie noteikti pēc IUPAC rekomendētās "jaukto šķīdumu" metodes pie konstantas (0,01 mol/l) traucējošo jonu koncentrācijas. Izvērtējot visu pagatavoto membrānu selektivitātes koeficientus konstatēts, ka labākās ir membrānas, kas satur cinka(II) un kadmija(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilātus. Par šiem jonselektīviem elektrodiem ir saņemtas autoraplēcības. Potenciometriskie selektivitātes koeficienti šīm membrānām sakopoti 4. un 5. tabulās.

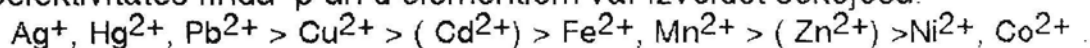
No šīm elektrodu selektivitātes koeficientu tabulām, ir redzams, ka cinka(II) un kadmija(II) noteikšanu stipri traucē vara(II), svina(II) un dzīvsudraba(II) jonu

klātbūtne analizējamajā šķīdumā. Šo jonu klātbūtnē membrānā veidojas daudz stabilāki atbilstošie 4-hidroksibenzolditiokarboksilāti. Līdz ar to stipri samazinās jonu apmaiņa ar membrānu, tādējādi zūd elektroda funkcija, un membrāna nav lietojama tālākiem pētījumiem. Cinkselektīvai membrānai nevēlama ir kadmija(II) jonu klātbūtne, jo tie nomaina membrānas helātā cinka(II) jonus ar kadmija(II) joniem, un membrāna zaudē cinka elektrod-funkciju.

Visiem pētītajiem plastificēto membrānu elektrodiem, vadoties pēc potenciometriskajiem selektivitātes koeficientiem, var sastādīt sekojošas s elementu hidroksionija un amonija jonu selektivitātes rindas:



Selektivitātes rindu p un d elementiem var izveidot sekojošu:



4. tabula.

Potenciometriskie selektivitātes koeficienti membrānām ar cinka(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilātu, kas izšķīdināts dažādos plastifikatoru maisījumos.

Traucējošais jons, B	$K_{A/B}^{\text{pot}}$			
	TBF	TBF: ADiOE =1:1	TBF: NBOE=1:1	TBF: NC=1:1
Li ⁺	2,0·10 ⁻¹	5,6·10 ⁻¹	2,2·10 ⁻¹	1,2·10 ⁻¹
Na ⁺	2,0·10 ⁻³	4,1·10 ⁻³	5,0·10 ⁻³	7,8·10 ⁻²
K ⁺	3,8·10 ⁻⁴	3,9·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻⁴	4,2·10 ⁻⁴
Rb ⁺	2,1·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁴
Cs ⁺	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
NH ₄ ⁺	1,9·10 ⁻¹	2,5·10 ⁻²	2,5·10 ⁻²	1,1·10 ⁻²
Mg ²⁺	1,9·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻²
Ca ²⁺	4,0·10 ⁻⁴	7,8·10 ⁻⁴	6,5·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³
Sr ²⁺	1,9·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻⁴
Ba ²⁺	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
Cu ²⁺	10,1	12,3	7,5	7,9
Ag ⁺	traucē	traucē	traucē	traucē
Cd ²⁺	3,7	2,9	5,6	2,5
Hg ²⁺	traucē	traucē	traucē	traucē
Pb ²⁺	traucē	traucē	traucē	traucē
Mn ²⁺	2,0·10 ⁻²	1,8·10 ⁻²	1,0·10 ⁻²	4,8·10 ⁻²
Fe ²⁺	2,0·10 ⁻²	1,2·10 ⁻²	9,5·10 ⁻³	3,7·10 ⁻²
Co ²⁺	6,7·10 ⁻³	4,1·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³
Ni ²⁺	6,7·10 ⁻³	4,1·10 ⁻³	3,8·10 ⁻³	4,5·10 ⁻³

Zinot potenciometriskos selektivitātes koeficientus, var piemeklēt analizējamajos objektus elektrodu izmantošanai. Cinkselektīvo elektrodu var tieši lietot cinkošanas elektrolīta sastāva kontrolei. Sadarbībā ar Rostovas rūpnīcu

"Almaz" cinka elektrods tika ieviests cinka(II) jonu kontrolei elektrolīzes norisē. Cinkošanas elektrolīta sastāvs bija šāds : $ZnCl_2$ koncentrācija 70 - 100 g/l, t.i., 0,5 - 0,7 mol/l, NH_4Cl - 180 - 200 g/l, t.i., 3,3 - 3,8 mol/l, virsmas aktīvās vielas. Šķīduma pH 4,7 - 5,5. No 4. tabulas redzams, ka elektrodu šādos var sekmīgi lietot. Cinka jonu kontrolei tika izmantota graduēšanas taisnes metode. Vienīgā operācija, paraugus sagatavojot mērišanai bija tā desmitkārtīga atšķaidīšana.

5. tabula.

Potenciometriskie selektivitātes koeficienti membrānām ar kadmija(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilātu, kurš izšķīdināts plastifikatoru maisījumos.

Traucējošais jons, B	$K_{A/B}^{pot}$			
	TBF	TBF:ADiOE=1:1	TBF:NBOE=1:1	TBF:NC=1:1
Li^+	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$
Na^+	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
K^+	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
Rb^+	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Cs^+	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
NH_4^+	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Mg^{2+}	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Ca^{2+}	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$
Sr^{2+}	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Ba^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Cu^{2+}	5,6	5,0	5,6	8,9
Ag^+	traucē	traucē	traucē	traucē
Zn^{2+}	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Hg^{2+}	traucē	traucē	traucē	traucē
Mn^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Fe^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
Co^{2+}	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
Ni^{2+}	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Pb^{2+}	traucē	traucē	traucē	traucē

Viens no plaši lietotiem JSE veidiem, kuros izmanto helātus par EAV, ir šķidrās membrānas. Lai tās salīdzinātu ar plastificētām membrānām, tika pagatavotas šķidrās membrānas, kas saturēja šādus ditiokarboksilātus : kadmija(II) 2,4-dihidroksibenzolditiokarboksilātu (I), kobalta(II) 2,4-dihidroksibenzolditiokarboksilātu (II) un kobalta(II) 2,3,4-trihidroksibenzolditiokarboksilātu (III).

Tā kā helāta šķīdinātājam ir jābūt smagākam par ūdeni, tas nedrīkst sajaukties jeb šķīst ūdenī un tam pietiekami labi ir jāšķīdina helāts, tad šīs prasības ievērojami ierobežo šķīdinātāju izvēli. Par šķīdinātājiem šķīdrajās

membrānās tika lietoti dažādu fosforskābes esteru un izoamilspirta maisījumi ar hloroformu. Pagatavoto membrānu raksturlielumi sakopoti 6. un 7. tabulās.

6. tabula.

Elektrodu raksturlielumi šķidrājām kadmiji-selektīvajām un kobaltselektīvajām membrānām (helātu I un III koncentrācija membrānā ir $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l).

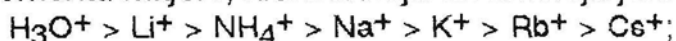
Elektrod-aktīvais helāts.	Šķīdinātāju maisījums ar hloroformu (1:1)	Nosakāmo koncentrāciju diapazons, mol/l	Taisnes stāvums, mV/pMe	pH diapazons	Elektroda kalpošanas laiks, nedēļās
I	tributilfosfāts	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	28.0	3.5 - 5.5	3
I	izoamilspirts	$2 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	31.0	3.5 - 5.2	3
I	tripentilfosfāts	$3 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	30.0	3.5 - 5.5	3
III	tributilfosfāts	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	30.0	3.2 - 6.3	1
II	tributilfosfāts	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	25.0	3.1 - 6.5	1
III	izoamilspirts	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	28.0	-	-
II	izoamilspirts	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	24.0	-	-

7. tabula.

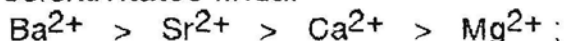
Potenciometriskie selektivitātes koeficienti šķidrājām kadmiji-selektīvajām un kobaltselektīvajām membrānām (šķīdinātājs - hloroforma maisījums ar TBF, I a - hloroforms ar tripentilfosfātu).

Traucējošais jons, B	$K_{A/B}^{pot}$			
	I	I a	II	III
Li ⁺	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$2,35 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-2}$	$7,40 \cdot 10^{-2}$
Na ⁺	$< 10^{-4}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$	$8,32 \cdot 10^{-3}$	$3,35 \cdot 10^{-2}$
K ⁺	$< 10^{-4}$	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$4,68 \cdot 10^{-3}$	$2,31 \cdot 10^{-2}$
Rb ⁺	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
Cs ⁺	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
NH ₄ ⁺	$8,32 \cdot 10^{-2}$	$7,43 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-2}$
Mg ²⁺	$< 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$3,98 \cdot 10^{-2}$
Ca ²⁺	$< 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$6,03 \cdot 10^{-2}$
Sr ²⁺	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$3,98 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-1}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$
Ba ²⁺	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-2}$	$2,24 \cdot 10^{-1}$	$2,10 \cdot 10^{-1}$
Cu ²⁺	4,12	1,82	13,01	43,13
Cd ²⁺	1,0	1,0	$6,24 \cdot 10^{-2}$	$4,31 \cdot 10^{-2}$
Zn ²⁺	$6,24 \cdot 10^{-2}$	$9,73 \cdot 10^{-2}$	$4,95 \cdot 10^{-2}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$
Mn ²⁺	$3,16 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{-1}$	$1,97 \cdot 10^{-1}$	$8,42 \cdot 10^{-1}$
Fe ²⁺	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-1}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$	$7,95 \cdot 10^{-1}$
Co ²⁺	$9,81 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-1}$	1,0	1,0
Ni ²⁺	$3,40 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$7,85 \cdot 10^{-2}$	$7,85 \cdot 10^{-1}$

Atkarībā no ietekmes pakāpes uz šķidro membrānu elektrodu potenciālu vienlādiņa s elementu katjoni, hidroksonijs un amonija joni veido šādu rindu:



Šī rinda līdzīga tai, kas iegūta, pētot plastificētās membrānas. Divlādiņu s elementi veido šādu selektivitātes rindu:



Šai rindai ir otrāda secība, salīdzinot ar divlādiņa s elementu rindu, kas ir iegūta, pētot plastificētās membrānas. Savukārt p un d elementiem iegūta šāda selektivitātes rinda :



Tāpat kā plastificēto membrānu gadījumā, arī šķidro membrānu elektrodos vara jona klātbūtne analizējamā šķīdumā izraisa neatgriezeniskus procesus membrānas sastāvā. Līdz ar to kadmijselektīvie vai kobaltselektīvie elektrodi zaudē savu elektrodfunkciju, jo membrānā veidojas stabils vara(II) helāts, kura disociācija ir nepietiekama elektrodfunkcijas veidošanai.

Salīdzinot iegūtos šķidro membrānu elektrodu raksturlielumus ar PVH plastificēto membrānu elektrodu raksturlielumiem, varam izdarīt vairākus secinājumus:

1. Plastificētajām membrānām ir plašāks nosakāmo koncentrāciju diapazons.
2. Plastificētajām membrānām līdzsvara potenciāls iestājas ātrāk.
3. Plastificēto membrānu mērījumu stabilitāte ir augstāka un potenciāla dreifs ir mazāks.
4. Plastificēto membrānu elektrodu kalpošanas laiks ir lielāks.
5. Elektrodu pagatavošana un strādāšana ar tiem ir ērtāka plastificēto membrānu gadījumā.
6. Savukārt selektivitāte šķīdrajām membrānām ir augstāka, sevišķi attiecībā uz s elementiem.

No visiem darbā pētītajiem JSE, vislabākie rezultāti tika sasniegti ar cinka un kadmijselektīvajām membrānām, kur par elektrodaktīviem helātiem tika lietoti attiecīgie 4-hidroksibenzolditiokarboksilāti. Tāpēc arī cinka(II) un kadmija(II) jonu kvantitatīvās noteikšanas metodes tika izstrādātas, izmantojot tieši šos divus elektrodus. Par plastifikatoriem cinka un kadmijselektīvajām PVH membrānām tika lietoti TBF un izo-TBF. Par salīdzināšanas elektrodu tika izmantots sudraba un sudraba hlorīda elektrods. Tā kā cinka un kadmija membrānelektrodi lietojami neitrālās vidēs, tad vispiemērotākais titrants, izpētot literatūru, izrādījās kompleksons III šķīdums. Tas arī ir lēts un viegli pieejams jebkurai laboratorijai.

Kaut arī elektrodi tiek saukti par jonselektīvajiem elektrodiem, vairumā gadījumu to selektivitāte ir ierobežota. Tieši šis faktors ir viens no galvenajiem trūkumiem jonometrijā. Lai varētu sekmīgi izstrādāt noteikšanas metodikas, nepieciešams novērst blakusjonu traucējošo ietekmi. To var panākt, izvēloties piemērotus maskējošos aģentus. Apskatot cinka un kadmijselektīvo

membrānu selektivitātes tabulas, var secināt, ka svarīgi ir novērst vara(II), dzīvsudraba(II), niķeļa(II), kobalta(II), kadmija(II) un amonija jonu traucējošo ietekmi.

Lai pārliecinātos par izvēlēto maskējošo aģentu efektivitāti, tika veikta titrēšana bez maskējošā aģenta un ar maskējošo aģentu traucējošā jona klātienē. Tādējādi tika atrasts maksimāli iespējamais traucējošā jona daudzums, kuru sekmīgi var nomaskēt. Visi rezultāti, kas iegūti, izmantojot maskējošos aģentus, sakopoti 8. un 9. tabulās.

8. tabula

Maskēšanas apstākļi cinka(II) jonu potenciometriskajai titrēšanai, izmantojot cinkselektīvo membrānas elektrodu.

Traucējošais jons	Maskēšanas apstākļi	Nomaskētais daudzums $c_{\text{trauc.}} : c_{\text{Zn}^{2+}}$
Cu^{2+}	Askorbīnskābe (0.1 M) + KJ (0.1 M) = 1:1 (desmitkārtīgs pārākums)	10 : 1
Hg^{2+}	Askorbīnskābe (0.1 M) (pieckārtīgs pārākums)	5 : 1
Co^{2+} , Ni^{2+}	Nātrija dietilditiokarbamāts (0.1 M) (trīskārtīgs pārākums)	10 : 1
Cd^{2+}	Nātrija dietilditiokarbamāts (0.1 M) (divkārtīgs pārākums)	10 : 1
NH_4^+	8 M CsOH (pH= 9-10), t °vār., 6 M HCl (pH~7)	50 : 1

9. tabula.

Maskēšanas apstākļi kadmija(II) jonu potenciometriskai titrēšanai, izmantojot kadmijselektīvo membrānas elektrodu.

Traucējošais jons	Maskēšanas apstākļi	Nomaskētais daudzums $c_{\text{trauc.}} : c_{\text{Cd}^{2+}}$
Cu^{2+}	Askorbīnskābe (0.1 M) + KJ (0.1 M)= 1:1 (desmitkārtīgs pārākums)	20 : 1
Hg^{2+}	Askorbīnskābe (0.1 M) (pieckārtīgs pārākums)	10 : 1
Co^{2+} , Ni^{2+}	Nātrija dietilditiokarbamāts (0.1 M) (trīskārtīgs pārākums)	50 : 1
NH_4^+	8.0 M CsOH (pH~9-10), t °vār., 6.0 M HCl (pH~7)	50 : 1

Visi maskējošie aģenti ir aprakstīti literatūrā, bet amonija jonu maskēšanai izmantota netradicionāla metode. Atbrīvošanās no amonija joniem tika veikta pēc sekojošas metodes. Pie nosakāmā šķīduma tika pievienots 0.5 ml 8.0 M cēzija hidroksīda, iegūstot bāzisku šķīdumu ar pH ~ 9-10. Cēzija hidroksīds izvēlēts tāpēc, ka cēzija(I) jona traucējošā ietekme uz cinkselektīvo membrānu ir vismazākā. Iegūtais šķīdums tika karsēts uz plītiņas, līdz gāzveida amonjaks pilnīgi izdalījās. Pēc šķīduma atdzesēšanas tam tika pievienots pa pilienam 6.0 M sālsskābes šķīdums līdz neitrālas vides sasniegšanai (pH=7). Pēc tam tika veikta cinka(II) un kadmija(II) jonu potenciometriska titrēšana. Kļūdas nepārsniedza 2%.

Patreiz literatūrā ir aprakstītas jonselektīvās membrānas, kurās kā elektrodaktīvie helāti ir izmantota tikai neliela daļa no visiem pazīstamajiem organiskajiem reaģentiem. Savukārt katru organisko reaģentu var izmantot vairāku desmitu helātu iegūšanai. Taču arī zināms, ka ne visi helāti ir derīgi JSE pagatavošanai. Galvenās grūtības saistītas ar EAV izvēli jonselektīvai membrānai. Lai būtu iespējams mērķtiecīgi pētīt helātu lietojamību JSE membrānās, jāatrod vadlīnijas jaunu membrānu izveidošanas iespēju prognozēšanai.

Zināms, ka liela loma JSE darbības principā ir helāta stabilitātei. Lietderīgi ir atrast likumsakarību starp kompleksā savienojuma stabilitāti un JSE galvenajiem raksturlielumiem.

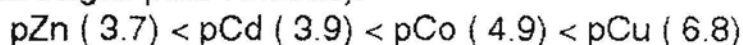
Dažiem helātiem benzolditiokarboksilātiem un to hidroksiatvasinājumiem ir zināmas ekstrakcijas konstantes 3-metil-1-butanolā. Tās raksturo šo helātu stabilitāti divfāzu sistēmā.

Lai noteiktu benzolditiokarboksilātu ekstrakcijas konstantes ekstrahējot ar TBF tika izmēģināta kodolmagnētiskās rezonanses metode, bet tā nedeva vajadzīgos rezultātus. Tāpēc turpmākiem pētījumiem termodinamisko ekstrakcijas konstantu noteikšanai tika izvēlēta spektrofotometriskā metode. Lai noskaidrotu šķīdinātāja ietekmi uz termodinamisko ekstrakcijas konstanti, tika izvēlēti vairāki šķīdinātāji: hloroforms, 3-metil-1-butanols un TBF. Šīs konstantes tika noteiktas cinka un kadmija benzol- un 4-hidroksibenzolditiokarboksilātiem. Cinka un kadmija benzolditiokarboksilātiem termodinamisko konstanšu logaritmi, ekstrahējot ar hloroformu, ir attiecīgi 13,0 un 16,2. Cinka(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilāta termodinamisko konstanšu logaritmi, ekstrahējot ar 3-me-til-1-butanolu un tributīlfosfātu, ir attiecīgi 13,1 un 14,9. Kadmija(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilātam šie lielumi ir 16,2 3-metil-1-butanolā un 20,1 TBF.

No iegūtajām ekstrakcijas konstantēm var secināt, ka hidroksilgrupas ievadišana benzola gredzenā p stāvoklī maz ietekmē helāta stabilitāti. Līdzīgu likumsakarību var izsecināt no attiecīgo jonselektīvo membrānu raksturlielumiem. Sasniegt labākus raksturlielumus, izmantojot benzolditiokarboksilātus, nevar to nepietiekamās šķīdības dēļ. Daudz lielāku ietekmi uz kompleksā savienojuma stabilitāti izraisa polāru šķīdinātāju izmantošana

ekstrakcijai. Nomainot 3-metil-1-butanolu ar TBF, ekstrakcijas konstante palielinās par 2 līdz 3 kārtām.

Apkopojot Silvijas Pastares disertācijas darbā iegūtās kompleksveidotāja brīvo jonu pMe vērtības 4-hidroksibenzolditiokarboksilātiem un šajā darbā noteiktās pMe vērtības, var sastādīt sekojošu helātu stabilitātes rindu (iekavās ir uzrādītas attiecīgās pMe vērtības):



Šī stabilitātes rinda labi korelē ar elektrodu raksturlielumiem. Šajā rindā neiederas vienīgi niķeļa helāta noteiktā ekstrakcijas konstante ($pNi = 3.8$). To daļēji varētu skaidrot ar niķeļa jonu tieksmi veidot vairākus kompleksos savienojumus. Pašreiz nav arī datu, uz kuru savienojumu attiecās noteiktā konstante. Izmantojot par ekstrahentu TBF, stabilākais helāts acimredzot rodas uzreiz.

Līdzīga korelācija ir arī starp 2,4-dihidroksi un 2,3,4-trihidroksibenzolditiokarboksilātu ekstrakcijas konstantēm un attiecīgo jonoselektīvo membrānu raksturlielumiem. Arī šeit vispārējai korelācijai nepakļaujas niķeļa helāti un kobalta helāts ar 2,3,4-trihidroksibenzolditiokarboksilskābi.

Ekstrakcijas konstantu noteikšana, lietojot spektrofotometrisko metodi, ir darbietilpīga un šai noteikšanai ir jāpatērē daudz organiskā šķīdinātāja. Sevišķi tas jūtams, lietojot kā ekstrahentus plastificēto membrānu šķīdinātājus, kuri bieži vien ir grūti pieejami pietiekamā daudzumā. Tas arī bija viens no galvenajiem iemesliem, kāpēc TBF ir noteiktas tikai dažu helātu ekstrakcijas konstantes. Tāpēc pilnīgai korelācijai starp ekstrakcijas konstantēm un jonoselektīvo membrānu raksturlielumiem nepieciešami pilnīgāki pētījumi kā no vienas, tā no otras puses. Tomēr, apkopojot visus iegūtos rezultātus, var secināt, ka jonoselektīvo membrānu pagatavošanai der ditiokarboksilāti, kuru brīvo kompleksveidojošo jonu koncentrācija ir pMe diapazonā no 3.5 līdz 4.5 3-metil-1-butanola un hloroforma gadījumā un ap 5.0 lietojot tributilfosfātu.

Meklējot citas iespējas prognozēt helāto ditiokarboksilātu noderību jonoselektīvo elektrodu izveidei tika uzņemti IS spektri vairākiem benzolditiokarboksilātiem. Aplūkojot šos spektrus, tajos var novērot vairākas valento saišu svārstības. Atkarībā no helāta šīs joslas ir vairāk vai mazāk intensīvas. Cinka un kadmija helātu gadījumā ir spilgti izteiktas valento saišu joslas, bet kobalta un niķeļa helātiem šīs joslas ir mazāk intensīvas un saplūdušas. Vara helāta gadījumā tās jau tiek gandrīz pilnīgi dzēstas. Tas galvenokārt ir saistīts ar helātu termodinamisko stabilitāti: jo lielāka termodinamiskā stabilitāte, jo svārstību intensitāte mazāka. Visas novērotās sakarības labi korelē ar pētīto jonoselektīvo membrānu raksturlielumiem. Jonoselektīvo membrānu gadījumā elektrodfunkcija samazinājās sekojošā 4-hidroksibenzolditiokarboksilskābes helātu rindā :



Darbā ar IS spektru palīdzību ir izveidots niķeļselektīvais elektrods, par EAV izmantojot niķeļa(II) 1-fenil-3-amino-5-pirazolon-4-ditiokarboksilātu.

Apkopojot visu iegūto jonselektīvo membrānu rezultātus, varam secināt, ka ditiokarboksilāti ir lietojami kā EAV jonselektīvos elektrodos. Taču lietojamo ditiokarboksilātu skaitu ierobežo vairāku helātu nepietiekamā šķīdība membrānā izmantojamā šķīdinātājā, kā arī pārāk liela vai pārāk maza stabilitāte.

KOPSAVILKUMS ĪSUMĀ.

1. Iegūtas plastificēta polivinilhlorīda jonselektīvas membrānas, kurās par elektrodaktīvām vielām ir izmantoti dažādi helātie benzolditiokarboksilāti. Tie membrānās ir ievadīti pēc ekstrakcijas metodes. Labākie raksturlielumi ir elektrodiem, kuru membrānās atrodas cinka(II) vai kadmija(II) benzolditiokarboksilāti.

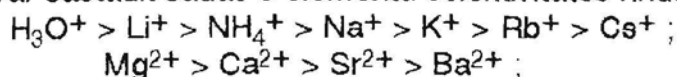
2. Atrasts piemērotākais polivinilhlorīda membrānu plastifikators, kas reizē arī ir šķīdinātājs benzolditiokarboksilātu ekstrakcijā. Tas ir tributilfosfāts. Citos organiskos šķīdinātājos helātie benzolditiokarboksilāti šķīst sliktāk.

3. Pētot benzolditiokarboksilātu saturošās plastificētās membrānas ir atrasts, ka, palielinot elektrodaktīvās vielas koncentrāciju membrānā, uzlabojas elektrodu raksturlielumi. Atrasts arī, ka elektrodaktīvo helātu šķīdību var palielināt, ievadot benzola gredzenā hidroksigrupas.

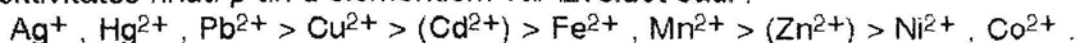
4. Visiem iegūtajiem plastificēto membrānu elektrodiem ir noteikti galvenie raksturlielumi: nosakāmo jonu koncentrāciju diapazons, taisnes stāvums, optimālā elektrodaktīvās vielas koncentrācija membrānā, pH diapazons, elektroda kalpošanas laiks, līdzsvara potenciāla iestāšanās laiks un potenciometriskais selektivitātes koeficients.

5. Izvērtējot iegūtos datus, ir atrasts, ka labākie raksturlielumi piemīt elektrodiem, kuru membrānās par elektrodaktīvām vielām ir lietoti 4-hidroksibenzolditiokarboksilāti. Galvenā šo elektrodu priekšrocība ir to lielāka selektivitāte.

6. Vadoties pēc potenciometriskajiem selektivitātes koeficientiem, membrānas elektrodiem var sastādīt šādas s elementu selektivitātes rindas:

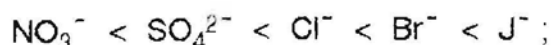


Selektivitātes rindu p un d elementiem var izveidot šādi :



7. Tā kā plastifikatoriem ir zināma ietekme uz membrānas selektivitāti, un tributilfosfātam ir izteikta katjonā funkcija, tika pagatavotas cinkselektīvās un kadmijselektīvās membrānas, kurās plastificēšanai lietoti dažādu šķīdinātāju maisījumi dažādās to attiecībās. Šādā veidā ir iespējams par apmēram puskārtu palielināt elektrodu noteikšanas robežas, par 0,5 pH vienībām uz vienu un otru pusi paplašināt pH diapazonu, kā arī uzlabot elektrodu selektivitāti.

8. Izpētīta arī anjonu ietekme uz elektrodfunkciju. Konstatēts, ka traucējošo anjonu klātbūtne šķīdumā neietekmē nosakāmo koncentrāciju diapazonu, bet izmaina graduēšanas taisnes stāvumu. Anjonu ietekme palielinās sekojošā rindā:



9. Parādīta iespēja cinkselektīvā elektroda izmantošanai cinkošanas elektrolīta sastāva kontrolei elektrolīzes procesā.

10. Lai salīdzinātu plastificētās membrānas ar šķīdrajām, tika pagatavoti elektrodi, kas saturēja abu veidu membrānas un šiem elektrodiem tika noteikti raksturlielumi. Šķīdrajās membrānās par elektrodaktīvajām vielām tika izmantoti dažādi helātie hidroksibenzolditiokarboksilāti. Salīdzinot iegūtos rezultātus, var izdarīt vairākus secinājumus:

- 1) plastificētajām membrānām ir plašāks nosakāmo koncentrāciju diapazons,
- 2) plastificētajām membrānām līdzsvara potenciāls iestājas ātrāk,
- 3) plastificēto membrānu mērījumu stabilitāte ir augstāka un potenciāla dreifs ir mazāks,
- 4) plastificēto membrānu elektrodu kalpošanas laiks ir lielāks,
- 5) elektrodu pagatavošana un strādāšana ar tiem ir ērtāka plastificēto membrānu gadījumā,
- 6) savukārt selektivitāte šķīdrajām membrānām ir augstāka, sevišķi attiecībā uz s elementiem.

11. Izstrādātas kompleksonometriskās cinka un kadmija jonu potenciometriskās titrēšanas metodes, kurās kā indikatorelektrodi izmantoti cinkselektīvās un kadmijselektīvās membrānas elektrodi. Noteikti maskēšanas apstākļi vairāku traucējošo jonu klātienē.

12. Izmantojot spektrofotometrisko metodi, noteiktas termodinamiskās ekstrakcijas konstantes cinka(II) un kadmija(II) benzolditiokarboksilātiem hloroformā un cinka(II) un kadmija(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilātiem 3-metil-1-butanolā un tributilfosfātā. Konstatēts, ka tributilfosfātā šīs konstantes ir par 2-3 kārtām augstākas nekā mazāk polāros šķīdinātājos (hloroformā, 3-metil-1-butanolā). Iegūtās termodinamiskās ekstrakcijas konstantes labi korelē ar atbilstošo membrānas elektrodu raksturlielumiem. To var izmantot jaunu jonselektīvo membrānas elektrodu prognozēšanā. Konstatēts, ka jonselektīvo membrānu pagatavošanai der ditiokarboksilāti, kuru kompleksveidotāja brīvo jonu koncentrācija ir pMe diapazonā no 3,5 līdz 4,5 3-metil-1-butanola un hloroforma un ap 5,0 tributilfosfāta gadījumā.

13. Sintezēti cietie kompleksi vara(II), niķeļa(II), kobalta(II), cinka(II) un kadmija(II) benzolditiokarboksilātiem un vairākiem hidroksiatvasinājumiem. Iegūtiem helātiem uzņemti infrasarkanie spektri.

14. Konstatēts, ka helātu infrasarkanie spektri var tikt izmantoti par informācijas avotu elektrodaktīvo vielu izvēlē, lai izveidotu jonselektīvos elektrodus ar vēlamajām īpašībām.

15. Infrasarkanie spektri izmantoti niķeļselektīvā elektroda izveidē, par elektrodaktīvo vielu izvēloties niķeļa 1-fenil-3-amino-5-pirazolon-4-ditiokarboksilātu.

ARTURA VĪKSNAS PUBLICĒTO DARBU SARAKSTS.

1. Рудзит Г. П., Балтгалве И. В., Вискна А. К. Синтез азопиразолонов, содержащих дитиокарбоксылную группу, и их взаимодействие с ионами цинка. - Изв. АН Латв.ССР. Сер. Хим., 1979, N 4, с. 440 - 444.
2. Рудзит Г. П., Балтгалве И. В., Вискна А. К. Исследование взаимодействие ионов никеля с 1-фенил-3-амино-5-пиразолон-5-дитиокарбоксылной кислотой. - Изв. АН Латв.ССР. Сер. Хим., 1979, N 4, с. 440 - 444.
3. Вискна А. К., Пастаре С. Я., Балтгалве И. В., Рудзит Г. П., Янсон Э. Ю. Экстракция некоторых дитиокарбоксылатов органическими растворителями. - Седьмая Всес. конф. по химии экстракции. Тез. докл. - М., 1984, с. 157.
4. Рудзит Г. П., Балтгалве И. В., Вискна А. К. Исследование экстракции комплексных соединений никеля и цинка реагентами, содержащих пиразолоновое кольцо. - Пятая Всес. конф. по химии экстракции. Тез. докл. - Новосибирск, 1978, с. 225.
5. Вискна А. К., Пастаре С. Я., Янсон Э. Ю. Кадмийселективные пластифицированные мембранные электроды на основе некоторых дитиокарбоксылатов. - 15. Всес. Чугаевское совещ. по химии компл. соединений. Тез. докл. - Киев, 1985, ч. 2, с. 329.
6. Янсон Э. Ю., Вискна А. К., Пастаре С. Я., Балтгалве И. В., Рудзит Г. П. Цинкселективные пластифицированные мембранные электроды на основе некоторых дитиокарбоксылатов. - II Всес. конф. по электрохим. методам анализа. Тез. докл. - Томск, 1985, ч. 1, с. 211 - 212.
7. Янсон Э. Ю., Рудзит Г. П., Межараупс Г. П., Берзиня С. О., Стыркш О. Р Пастаре С. Я., Балтгалве И. В., Куницкая И.С., Вискна А. К. Органические аналитические реагенты. - Респ. выставка научн. достижений. - Рига, 1985.
8. Янсон Э. Ю., Вискна А. К., Пастаре С. Я. Исследование ионоселективных электродов на основе некоторых гидроксibenзолдитиокарбоксылатов. - Пятая науч. конф. по аналитической химии Прибалт. респ., Белорусской ССР и Калинингр. обл. Тез. докл. - Вильнюс, 1986, с. 198.
9. Вискна А. К., Пастаре С. Я., Янсон Э. Ю., Клайше А.Г. Состав мембраны ионоселективного электрода для определения ионов цинка. - А. с. СССР N 1226252 А, 1986.
10. Янсон Э. Ю., Вискна А. К., Клайше А. Г. Применение бензолдитиокарбоксылной кислоты в ионометрии. - Респ. конф. "Науч. достиж. химиков - народному хозяйству". Тез. докл. - Вильнюс, 1984, с. 114.
11. Вискна А. К. Мембранные электроды, содержащие некоторые 2,4-дигидроксibenзолдитиокарбоксылаты. - I Науч. конф. молодых учёных хим. фак-ов. Тез. докл. - Рига, 1985, с. 78.
12. Вискна А. К., Балтгалве И. В., Пуце Н. Б. Пластифицированные поливинилхлоридные мембранные электроды на основе пиразолондитиокарбоксылатов. - II Конф. молодых учёных хим. фак. РПИ и ЛГУ. Тез. докл. - Рига, 1987, с. 165.

13. Вискна А. К., Пастаре С. Я., Янсон Э. Ю. Оценка возможности использования в ионометрии дитиокарбоксилатов с применением ИК-спектрометрии. - 16. Всес. Чугаевское совещ. по химии компл. соединений. Тез. докл. - Красноярск, 1987, с. 565.
14. Пастаре С. Я., Вискна А. К., Янсон Э. Ю. Применение 4-гидроксибензолдитиокарбоксилатов в пластифицированных электродах. - III Всес. конф по электрохим. методам анализа. - Томск, 1989, с. 15.
15. Лебедева О. А., Вискна А. К., Янсон Э. Ю., Пастаре С. Я. Дитиокарбоксилаты в катионселективных электродах. - 6 Всес. конф. " Орг. реаг. в анал. химии". Тез. докл. - Саратов, 1989, с. 211.
16. Котковец М. С., Роззуваева Л. А., Янсон Э. Ю., Вискна А. К. Мембранные электроды на основе некоторых гидроксипроизводных бензолдитиокарбоксилатов. - 6. Областн. межвуз. студ. конф. " Актуальные проблемы современной химии". - Куйбишев, 1985, с. 38.
17. Вискна А. К., Янсон Э. Ю., Пастаре С. Я., Крейцберга А. И. Состав мембраны ионоселективного электрода для определения ионов кадмия. - А. с. СССР N 1326018, 1987.
18. Вискна А. К., Янсон Э. Ю. Мембранный электрод, содержащий дитиокарбоксилат кадмия. - В кн.: Ионный обмен и ионометрия. - Л., вып. 5, с. 164 - 167.
19. Вискна А. К., Янсон Э. Ю. Хелатные ионоселективные электроды. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1989, N 1, с. 3 -16.
20. Вискна А. К., Янсон Э. Ю. Пластифицированные электроды на основе дитиокарбоксилатов. - Шестая науч. конф. по аналитической химии Прибалт. респ., Белорусской ССР и Калинингр. обл, Тез. докл. - Рига, 1990, с. 15.
21. Viskna A., Jansons E. Benzolditiokarboksilātu plastificētie membrānelektrodi. (kr. val.) - Latvijas ķīmijas žurnāls, 1992, Nr. 6, 684. - 690. lpp.
22. Viskna A., Jansons E. Hidroksiatvasināto benzolditiokarboksilātu plastificētie membrānelektrodi (kr. val.). - Latvijas ķīmijas žurnāls, 1993, Nr. 1, 42. - 48. lpp.
23. Viskna A., Jansons E. Hidroksibenzolditiokarboksilātu saturošās šķidrās membrānas (kr. val.). - Latvijas ķīmijas žurnāls, 1993, Nr. 2, 192. - 197. lpp.