

ЛАТВИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ВИКСНА АРТУРС

***ДИТИОКАРБОКСИЛАТЫ В ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ
МЕМБРАНЫ***

**Обобщение диссертации
на соискание ученой степени доктора химических наук**

**Научный руководитель:
Dr. habil. chem., проф. ЯНСОН ЭДГАР.**

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
РИГА 1993**

СОКРАЩЕНИЯ

- ADiOE - диизооктиловый эфир адипиновой кислоты
BAE - амилловый эфир бензойной кислоты
DBF - дибутилфталат
ЭАВ - электродно-активное вещество
ИК - инфра красный
изо-ТБФ - изо-трибутилфосфат
ИСЭ - ионо-селективный электрод
NBOE - октиловый эфир п-нитробензойной кислоты
NC - 2-нитро-п-цимол
ПВХ - поливинилхлорид
SDiBE - диизобутиловый эфир себаценовой кислоты
ТБФ - трибутилфосфат

Уже более четверти века на кафедре аналитической химии Химического факультета Латвийского Университета занимаются синтезом и изучением дитиокарбокислых кислот. До восьмидесятых годов исследования велись в спектрофотометрическом направлении. В результате этих исследований разработано множество экстракционно-фотометрических методик для определения микроколичеств ионов разных металлов.

Эти фотометрические разработки были основой, чтобы начать целенаправленные исследования в ионометрическом направлении. Ионометрия расширяет область применения дитиокарбокислот. Например, многие дитиокарбокислоты неприменимы в спектрофотометрии из-за малой контрастности реакции, но в ионометрии эти соединения успешно применимы.

Первые хелатные соединения были применены в ионоселективных мембранах в 1967 году, когда Шаткай с сотрудниками пластифицировал поливинилхлоридную матрицу трибутилфосфатом, в котором был растворен теноилтрифторацетонат кальция. В литературе упомянуты еще несколько хелатных соединений, которые очень близки к дитиокарбокислотам. Это диалкилдитиофосфаты, которые исследовались на кафедре физической химии Санктпетербургского Университета под руководством академика Никольского. Описано применение дитизонатов, но без успешно. Из литературного обзора видно, что применение хелатов в ПВХ мембране, которая является наиболее перспективной, ограничено четырьмя хелатными соединениями. Это частично можно объяснить тем, что в литературе мало сведений об исследованиях хелатов в растворителях - пластификаторах (трибутилфосфате, дибутилфосфате или в эфирах себаценовой и адипиновой кислот).

Ионометрические исследования начаты с дитиокарбокислой кислоты и её соединений с ионами металлов. Такой выбор был обусловлен двумя факторами. Во-первых, бензолдитиокарбокислая кислота является первым членом ароматического ряда. Во-вторых, бензолдитиокарбокислот тетраэтиламмония внедрен кафедрой в качестве заказного реагента в производстве.

Одной из первых задач была разработка методики приготовления пластифицированной ПВХ мембраны. Это означает подобрать условия введения дитиокарбокислот и выбор пластификатора. Бензолдитиокарбокислоты в мембрану вводились двумя способами. В первом случае пленка, содержащая бензолдитиокарбокислую кислоту, вымачивалась в 0,1 молярном растворе соли соответствующего иона металла для

получения бензолдитиокарбоксилата в мембране. Во втором случае сперва были подобраны условия экстракции соответствующего дитиокарбоксилата с последующим введением экстракта в мембрану. Электродные характеристики мембран, приготовленных вторым, экстракционным способом, были более стабильны и повторялись во времени.

Второй важный этап - выбор подходящего пластификатора. Традиционные растворители, применяемые в фотометрии, не соответствуют требованиям, предъявляемым к пластификаторам. Выбор пластификаторов ограничивает растворимость бензолдитиокарбоксилатов. Наиболее подходящим пластификатором является трибутилфосфат. В пластифицированных мембранах в качестве электродно-активных веществ были использованы многие бензолдитиокарбоксилаты, но наилучшими оказались хелаты цинка(II), кадмия(II), кобальта(II) и никеля(II). Другие претерпевали изменения в процессе приготовления мембраны или были слишком устойчивы, и их диссоциация на рубеже мембраны с раствором ограничена. Для мембран с хелатами цинка и кадмия линейный участок электродной кривой находится в диапазоне концентраций от 1,0 до 4,5 рМе с наклоном 26,0 мВ/рZn и 25,5 мВ/рCd. Для мембран с бензолдитиокарбоксилатами кобальта(II) и никеля(II) электродные кривые линейны от 1,0 до 3,5 рМе с наклоном 25,0 мВ/рCo и 24,0 мВ/рNi.

При исследовании пластифицированных мембранных электродов на основе бензолдитиокарбоксилатов было обнаружено, что с увеличением содержания электродно-активных в мембране улучшаются электродные характеристики. Повышение растворимости достигалось введением группы -ОН в бензолдитиокарбоксилаты.

Для приготовления пластифицированных мембран использованы следующие гидроксibenзолдитиокарбоксилаты : 2-гидрокси- (I), 2,4-дигидрокси- (II), 2,3,4-тригидрокси- (III), 4-гидрокси- (IV) и 3-метокси-4-гидроксибензолдитиокарбоксилаты (V). В таблицах 1 и 2 показаны электродные характеристики полученных мембранных электродов.

Из таблиц 1 и 2 видно, что концентрация электродно-активного вещества должна быть не менее 0,1 моль/л. Уменьшение концентрации в мембране сказывается на диапазон определяемых концентраций (сужается). Для каждого хелата может быть своя рубежная концентрация в мембране. Так, для хелата II-Zn(II) эта концентрация 0,05 моль/л. Из таблиц также видно, что наиболее подходящими для ионоселективных электродов являются мембраны, содержащие хелаты II-Zn(II), IV-Zn(II), II-Cd(II), II-Zn(II).

Влияние анионов было исследовано при применении мембраны, содержащей II-Cd(II). Оказалось, что присутствующие в растворе анионы

Таблица 1.

Электродные характеристики мембран, содержащих некоторые гидроксид-бензолдитиокарбоксилаты.

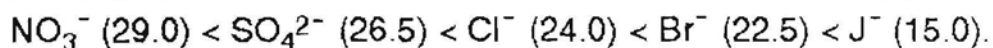
Электро- дно- активный хелат	Конц. ЭАВ в мембране, моль/л	Диапазон определяемых концентраций, моль/л	Наклон кривой, мВ/рМе	Диапазон рН	Срок службы: электрода, недели
I - Zn(II)	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	19.0	4.8 - 5.9	1
II - Zn(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	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 - TI(I)	$5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	52.0	3.7 - 6.9	4

Таблица 2.

Электродные характеристики мембран, содержащих некоторые 4-гидроксид-бензолдитиокарбоксилаты.

Электро- дно- активный хелат	Конц. ЭАВ в мембране, моль/л	Диапазон определяемых концентраций, моль/л	Наклон кривой, мВ/рМе	Диапазон рН	Срок службы электрода, месяцы
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

не оказывают влияния на диапазон определяемых концентраций ионов кадмия(II), однако они влияют на величину углового коэффициента :



В скобках в этом ряду указаны значения углового коэффициента. Такое влияние объясняется взаимодействием анионов с ионами кадмия(II), входящим в состав хелата. Наиболее сильное взаимодействие отмечено для иодид ионов.

При исследовании бензолдителиокарбоксилатов было замечено, что пластификаторы оказывают влияние на электродные функции мембранных электродов, особенно ТБФ, который имеет определенную катионселективную функцию. Однако нами было установлено, что растворимость электродно-активных веществ в других пластификаторах недостаточна для достижения предельной концентрации, обеспечивающей постоянство как углового коэффициента, так и диапазона определяемых концентраций. Поэтому в качестве пластификаторов были исследованы смеси, которые кроме ТБФ содержали другие органические растворители. Электродные характеристики приготовленных мембран показаны в таблице 3.

Таблица 3.

Электродные характеристики мембран, содержащих 4-гидроксibenзолдителиокарбоксилаты и пластифицированных смесями растворителей.

Пластификатор	IV - Zn(II)		IV- Cd(II)	
	Диапазон определяемых концентраций, мол/л	Наклон кривой, мВ/рZn	Диапазон определяемых концентраций, мол/л	Наклон кривой, мВ/рCd
ТБФ	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	28.5	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	28.0
ТБФ: 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
ТБФ: 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
ТБФ: 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

Из данных таблиц 3 видно, что, применяя в качестве пластификаторов смеси растворителей, можно добиться расширения диапазона определяемых концентраций, некоторого увеличения углового коэффициента и диапазона рН на 0,5 ед. в обе стороны.

Одним из самых важных электродных характеристик мембра является потенциометрический коэффициент селективности, который определен согласно рекомендациям ИЮПАК по методу смешанных растворов. Из

всех приготовленных мембран самыми селективными являются цинк- и кадмийселективные мембраны на основе соответствующих 4-гидроксibenзолдителиокарбоксилатов (таблицы 4 и 5). На эти ионоселективные электроды выданы авторские свидетельства.

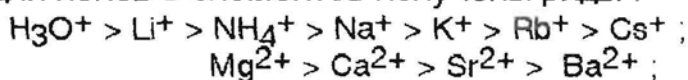
Таблица 4.

Потенциометрические коэффициенты селективности мембран с различными пластификаторами, содержащих 4-гидроксibenзолдителиокарбоксилат цинка.

Мешающий ион, В	$K_{A/B}^{pot}$			
	ТБФ	ТБФ: ADiOE =1:1	ТБФ: NBOE=1:1	ТБФ: NC=1:1
Li ⁺	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
Na ⁺	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$
K ⁺	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
Rb ⁺	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Cs ⁺	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
NH ₄ ⁺	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Mg ²⁺	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Ca ²⁺	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Sr ²⁺	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Ba ²⁺	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Cu ²⁺	10,1	12,3	7,5	7,9
Ag ⁺	мешает	мешает	мешает	мешает
Cd ²⁺	3,7	2,9	5,6	2,5
Hg ²⁺	мешает	мешает	мешает	мешает
Pb ²⁺	мешает	мешает	мешает	мешает
Mn ²⁺	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$
Fe ²⁺	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
Co ²⁺	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Ni ²⁺	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$

Ионы меди(II), свинца(II), серебра(I) и ртути(II) мешают определению ионов цинка(II) и кадмия(II). В присутствии этих ионов в мембране образуются более устойчивые хелатные 4-гидроксibenзолдителиокарбоксилаты. При этом ионный обмен слишком низок для приобретения мембранной электродной функции мешающих ионов, и мембраны становятся непригодными для дальнейшего использования.

По значениям коэффициентов селективности можно составить ряды селективности. Для ионов s-элементов получены ряды :



Для ионов p- и d-элементов подобный ряд имеет следующий вид:
 $Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+} > Cu^{2+} > (Cd^{2+}) > Fe^{2+}, Mn^{2+} > (Zn^{2+}) > Ni^{2+}, Co^{2+}$.

Таблица 5.

Потенциометрические коэффициенты селективности мембран с различными пластификаторами, содержащих 4-гидроксibenзол-дителиокарбоксилат кадмия.

Мешающий ион, В	$K_{A/B}^{pot}$			
	ТБФ	ТБФ:ADiOE=1:1	ТБФ:NBOE=1:1	ТБФ: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 ⁺	мешает	мешает	мешает	мешает
Zn ²⁺	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Hg ²⁺	мешает	мешает	мешает	мешает
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⁺	мешает	мешает	мешает	мешает

Зная потенциометрические коэффициенты селективности, можно подобрать анализируемый объект для применения электродов. Цинк-селективный электрод был внедрен на Ростовском заводе "Алмаз" для контроля электролиза в процессе цинкования. Для контроля концентрации ионов цинка(II) использован метод градуировочной кривой. Метод прост и не требует много времени. Единственная операция при подготовке пробы была разбавление образца в десять раз.

Жидкие мембранные электроды являются одними из самих распространенных видов ИСЭ, в которых используют хелаты в качестве ЭАВ. Для сравнения пластифицированных мембран с жидкими приготовлены жидкие мембраны, содержащие следующие дителиокарбоксилаты: 2,4-дигидроксibenзолдителиокарбоксилат кадмия (I),

2,4-дигидроксibenзолдитиокарбоксилат кобальта (II) и 2,3,4-тригидроксibenзолдитиокарбоксилат кобальта (III).

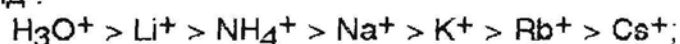
Растворитель для мембранного раствора хелата должен быть тяжелее воды, не смешиваться с ней и достаточно хорошо растворять хелат. Этим требованиям отвечают далеко не все растворители, что ограничивает их применение. В качестве растворителей в жидких мембранах были применены смеси разных эфиров фосфорной кислоты и изоамилового спирта с хлороформом. Электродные характеристики приготовленных жидких мембран показаны в таблицах 6 и 7.

Таблица 6.

Электродные характеристики жидких кадмий- и кобальтселективных мембран.

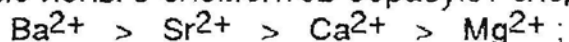
Электродно-активн. хелат	Растворитель в смеси с хлороформом (1:1)	Диапазон концентраций, моль/л	Угловой коэффициент, мВ/рМе	Диапазон pH	Срок жизни электрода в неделях
I	трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	28.0	3.5 - 5.5	3
I	Изоамиловый спирт	$2 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	31.0	3.5 - 5.2	3
I	трипентилфосфат	$3 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	30.0	3.5 - 5.5	3
III	трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	30.0	3.2 - 6.3	1
II	трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	25.0	3.1 - 6.5	1
III	Изоамиловый спирт	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	28.0	-	-
II	Изоамиловый спирт	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	24.0	-	-

По степени влияния на потенциал жидких мембран однозарядные катионы s-элементов, ионы гидроксония и аммония располагаются в следующий ряд :

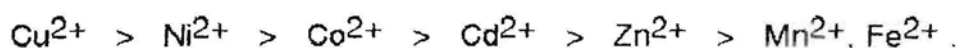


Этот ряд сходен с подобным, полученным при изучении пластифицированных мембран.

Двухзарядные ионы s-элементов образуют следующий ряд :



Этот ряд обратен ряду тех же ионов, установленному при исследовании пластифицированных мембран. Остальные ионы располагаются следующим образом :



Ионы меди(II) вызывают потерю мембраной электродной функции из-за образования более устойчивого хелата меди(II).

Таблица 7.

Потенциометрические коэффициенты селективности жидких кадмий- и кобальтселективных мембран (растворитель - смесь ТБФ с хлороформом, Ia - трипентилфосфата с хлороформом).

Мешающий ион, В	$K_{A/B}^{pot}$			
	I	Ia	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⁺	$3,40 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$7,85 \cdot 10^{-2}$	$7,85 \cdot 10^{-1}$

Сравнивая пластифицированные мембраны с жидкими оказалось, что жидкие мембраны уступают пластифицированным мембранам по чувствительности, времени установления равновесного потенциала, сроку жизни электродов и удобству в эксплуатации. Однако селективность жидких мембран выше, особенно по отношению к ионам s-элементов.

В работе показана возможность применения цинк- и кадмий-селективных электродов в качестве индикаторных электродов при потенциометрическом титровании ионов цинка(II) и кадмия(II) комплексом III.

Хотя электроды названы ионоселективными, во многих случаях их селективность ограничена. Именно этот фактор является самым важным недостатком в ионометрии. При использовании маскирования можно

устранить мешающее влияние побочных ионов. Из таблиц 4 и 5 видно, что важно устранить мешающее влияние ионов меди(II), ртути(II), никеля(II), кобальта(II) и ионов аммония. В таблицах 8 и 9 показаны условия маскирования побочных ионов.

Таблица 8.

Условия маскирования при потенциометрическом титровании ионов цинка(II) с применением цинк-селективного электрода.

Мешающий ион	Условия маскирования	Замаскированное количество смеш. : с Zn^{2+}
Cu^{2+}	Аскорб. кислота (0.1 М) + КJ (0.1 М) = 1:1 (десятикратный избыток)	10 : 1
Hg^{2+}	Аскорбиновая кислота (0.1 М) (пятикратный избыток).	5 : 1
Co^{2+}, Ni^{2+}	Диэтилдитиокарбамат натрия (0.1 М) (трехкратный избыток)	10 : 1
Cd^{2+}	Диэтилдитиокарбамат натрия (0.1 М) (двухкратный избыток)	10 : 1
NH_4^+	8 М CsOH (pH= 9-10), $t^{\circ}кип.$, 6 М HCl (pH~7)	50 : 1

Таблица 9.

Условия маскирования при потенциометрическом титровании ионов кадмия(II) с применением кадмий-селективного электрода.

Мешающий ион	Условия маскирования	Замаскированное количество с меш. : с Cd^{2+}
Cu^{2+}	Аскорб. кислота (0.1 М) + КJ (0.1 М) = 1:1 (десятикратный избыток)	20 : 1
Hg^{2+}	Аскорбиновая кислота (0.1 М) (пятикратный избыток).	10 : 1
Co^{2+}, Ni^{2+}	Диэтилдитиокарбамат натрия (0.1 М) (трехкратный избыток)	50 : 1
NH_4^+	8 М CsOH (pH= 9-10), $t^{\circ}кип.$, 6 М HCl (pH~7)	50 : 1

При приготовлении новых ИСЭ на основе хелатных соединений имеются трудности в выборе ЭАВ. Это связано с тем, что известно более

500 наименований органических реагентов, и с каждым можно приготовить большое количество комплексных соединений, из которых не все пригодны в качестве ЭАВ. Для того, чтобы целесообразно вести поиск новых ИСЭ, необходимо произвести прогнозирование.

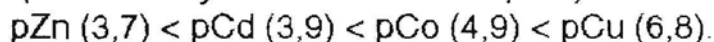
Известно, что большую роль в работе ИСЭ играет устойчивость хелатных соединений. Поэтому целесообразно найти взаимосвязь между устойчивостью хелатов и основными характеристиками ИСЭ.

Известны термодинамические константы экстракции для некоторых бензолдителиокарбоксилатов и их гидроксипроизводных в 3-метил-1-бутаноле, но не данных в ТБФ. Для определения термодинамических констант экстракции в ТБФ нами была осуществлена попытка использовать для этой цели метод ЯМР, но безуспешно.

Для дальнейших исследований был выбран спектрофотометрический метод. Определены логарифмические значения термодинамических констант экстракции для бензолдителиокарбоксилатов цинка и кадмия в хлороформе - 13,0 и 16,2 соответственно. Для 4-гидроксibenзолдителиокарбоксилатов цинка и кадмия найдены логарифмические значения термодинамических констант экстракции в 3-метил-1-бутаноле - соответственно, 13,1 и 14,9 и в ТБФ 16,2 и 20,1.

Из полученных данных можно сделать вывод, что введение группы -ОН в р-положение бензольного кольца существенно не влияет на устойчивость хелата. Наибольшее влияние оказывает замена растворителя. При замене 3-метил-1-бутанола ТБФ экстракционная константа увеличивается на 2-3 порядка.

Обобщая значения концентрации (рМе) свободных ионов комплексообразователя, полученные в работах Пастаре С. и в данной работе, можно составить следующий ряд устойчивости 4-гидроксibenзолдителиокарбоксилатов (в скобках указаны значения рМе) :

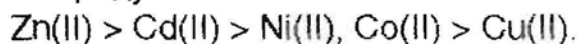


Этот ряд устойчивости хорошо коррелирует с электродными характеристиками ионоселективных мембран. Из этого ряда выпадает лишь константа устойчивости хелата никеля (рМе = 3,8). Это можно объяснить способностью ионов никеля образовывать несколько хелатов, и нет данных, к которому хелату относится определенная константа. Очевидно, при использовании ТБФ более устойчивый хелат образуется сразу. Схожая корреляция наблюдается с остальными исследованными дителиокарбоксилатами.

Определение экстракционных констант спектрофотометрическим методом трудоемко и требует больших затрат трудно доступных пластификаторов. Поэтому в работе определены лишь несколько констант в ТБФ. Для более полной корреляции необходимо продолжить

исследования как с одной, так с другой стороны. Но из полученных данных можно сделать вывод, что для приготовления ИСЭ пригодны дитиокарбоксилаты со значениям концентрации (pMe) свободных ионов комплексообразователя от 3,5 до 4,5 в хлороформе и 3-метил-1-бутаноле и около 5,0 в ТБФ.

Так как термодинамические константы экстракции не дают полной информации о применимости хелатов в ионоселективных мембранах нами дополнительно исследована возможность применить метод ИК-спектроскопии. Были сняты ИК спектры для некоторых исследованных хелатов. В ИК спектрах наблюдались несколько полос валентных колебаний. В зависимости от устойчивости хелата эти полосы более или менее интенсивны. Для хелатов цинка и кадмия полосы валентных колебаний очень интенсивны, а в случае хелата меди эти колебания почти погашены. Это в основном связано с термодинамической устойчивостью хелата. Все наблюдаемые явления хорошо коррелируют с электродными характеристиками ионоселективных мембран. Для 4-гидроксибензолдитиокарбоксилатов электродная функция уменьшается в следующем хелатном ряду :



Эту закономерность можно отнести к интенсивности колебаний валентных связей: чем выше устойчивость хелата, тем интенсивность колебаний меньше.

С помощью ИК спектров создан никель-селективный электрод на основе 1-фенил-3-амино-5-пиразолон-4-дитиокарбоксилата никеля.

В заключении можно сделать вывод, что дитиокарбоксилаты применимы в качестве ЭАВ. Но число применяемых дитиокарбоксилатов ограничено растворимостью и лабильностью.

Выводы.

1. Получены пластифицированные поливинилхлоридные ионоселективные мембраны, в которых в качестве электродно-активных веществ применены разные хелатные бензолдитиокарбоксилаты. Хелаты введены в мембрану экстракционным способом. Лучшими оказались мембраны, содержащие дитиокарбоксилаты цинка(II) или кадмия(II).

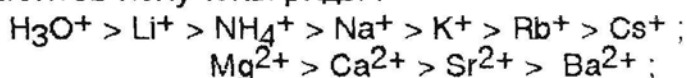
2. Найден наиболее подходящий пластификатор поливинилхлоридных мембран. Он также выполняет роль растворителя при экстракции бензолдитиокарбоксилатов. Это трибутилфосфат. Растворимость хелатных бензолдитиокарбоксилатов в других органических растворителях хуже.

3. При исследовании пластифицированных мембран, содержащих бензолдителиокарбоксилаты, обнаружено, что электродные характеристики мембран улучшаются с увеличением концентрации электродно-активных веществ.

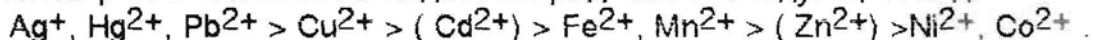
4. Для всех приготовленных пластифицированных мембран определены основные электродные характеристики : диапазон определяемых концентраций, наклон кривой, оптимальная концентрация электродно-активного вещества в мембране, диапазон pH, срок жизни электрода, время установление равновесного потенциала и потенциометрический коэффициент селективности.

5. Из полученных данных найдено, что наилучшими электродно-активными веществами являются 4-гидроксibenзолдителиокарбоксилаты. Основное преимущество этих электродов в селективности.

6. По значениям потенциометрических коэффициентов селективности, для пластифицированных мембран можно составить ряды селективности. Для ионов s-элементов получены ряды :

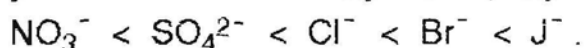


Для ионов p- и d-элементов подобный ряд имеет следующий вид:



7. Так как пластификаторы оказывают влияние на электродную функцию мембранных электродов и трибутилфосфату свойственна катионселективная функция, то приготовлены цинк- и кадмий-селективные мембраны, пластифицированные смесью трибутилфосфата с разными растворителями в разных соотношениях. Показано, что таким способом можно увеличить диапазон определяемых концентраций на полпорядка, расширить диапазон pH на 0,5 ед. в обе стороны.

8. Исследовано влияние анионов на электродную функцию. Установлено, что присутствие анионов не оказывает влияния на диапазон определяемых концентраций, но изменяет наклон кривой. Влияние анионов увеличивается в следующем ряду :



9. Показана возможность применения цинкселективного электрода для контроля состава электролита в процессе электролиза.

10. Для сравнения жидких мембран с пластифицированными, приготовлены жидкие мембраны на основе некоторых гидроксibenзолдителиокарбоксилатов. После сравнения электродных характеристик можно сделать вывод, что жидкие мембраны уступают пластифицированным по чувствительности, времени установление равновесного потенциала, сроку жизни электрода и удобству в

эксплуатации. Однако селективность жидких мембран выше, особенно по отношению к ионам s-элементов.

11. Разработано комплексометрическое определение ионов цинка(II) и кадмия(II) методом потенциометрического титрования с использованием цинк- и кадмийселективных электродов в качестве индикаторных электродов.

12. Спектрофотометрическим методом определены термодинамические константы экстракции бензолдитиокарбоксилатов цинка(II) и кадмия(II) в хлороформе и 4-гидроксибензолдитиокарбоксилатов цинка(II) и кадмия(II) в 3-метил-1-бутаноле и трибутилфосфате. Установлено, что в трибутилфосфате эти константы на 2-3 порядка выше, чем в неполярных растворителях (хлороформе и 3-метил-1-бутаноле). Полученные термодинамические константы экстракции хорошо коррелируют с электродными характеристиками соответствующих мембран. Констатировано, что для приготовления ионоселективных мембран пригодны дитиокарбоксилаты, концентрация свободных ионов комплексообразователя у которых находится в диапазоне pMe от 3,5 до 4,5 в хлороформе и 3-метил-1-бутаноле и около 5,0 в трибутилфосфате.

13. Синтезированы твердые комплексы бензолдитиокарбоксилатов и некоторых гидроксibenзолдитиокарбоксилатов меди(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II), кадмия(II). Для полученных хелатов сняты инфракрасные спектры.

14. Констатировано, что инфракрасные спектры хелатов могут служить информационным источником для выбора электродно-активных веществ для создания новых ионоселективных мембран.

15. Инфракрасные спектры 1-фенил-3-амино-5-пиразолон-4-дитиокарбоксилат никеля использованы для создания никельселективного электрода.

Научные публикации АРТУРА ВИКСНЫ.

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 дитиокарбоксилатов 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 дитиокарбоксилатов. - 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 дитиокарбоксилатов. - 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 гидроксibenзолдитиокарбоксилатов. - 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-дигидроксibenзолдитиокарбоксилаты. - 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 пиразолондитиокарбоксилатов. - 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. Vīksna A., Jansons E. Benzolditiokarboksilātu plastificētie membrānelektrodi. (kr. val.) - Latvijas ķīmijas žurnāls, 1992, Nr. 6, 684. - 690. lpp.
22. Vīksna A., Jansons E. Hidroksiatvasināto benzolditiokarboksilātu plastificētie membrānelektrodi (kr. val.). - Latvijas ķīmijas žurnāls, 1993, Nr. 1, 42. - 48. lpp.
23. Vīksna A., Jansons E. Hidroksibenžolditiokarboksilātu saturošās šķidrās membrānas (kr. val.). - Latvijas ķīmijas žurnāls, 1993, Nr. 2, 192. - 197. lpp.