

LATVIJAS UNIVERSITĀTE

ARTURS VĪKSNA

**DITIOKARBOKSILĀTI JONSELEKTĪVAJĀS
MEMBRĀNĀS**

(Disertācija doktora grāda iegūšanai analītiskajā ķīmijā)

**Disertācijas vadītājs:
Dr. h. ķīm., prof. EDGARS JANSONS**

**ĶĪMIJAS FAKULTĀTE
ANALĪTISKĀS ĶĪMIJAS KATEDRA
RĪGA 1993**

DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI.

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

SATURS.

Ievads

1. Jonselektīvie elektrodi (literatūras apskats).
 - 1.1. Vispārējās ziņas.
 - 1.2. Helātu jonselektīvie elektrodi.
 - 1.3. Cinka, kadmija, kobalta un niķeļselektīvie elektrodi.
2. Benzolditiokarboksilātu plastificētie membrānelektrodi.
3. Hidroksibenzolditiokarboksilātu plastificētie membrānelektrodi.
4. Hidroksibenzolditiokarboksilātus saturošās šķidrās membrānas.
5. Potenciometriskā titrēšana, lietojot jonselektīvo membrānu elektrodus.
6. Jaunu jonselektīvo membrānu prognozēšanas iespējas.

Kopsavilkums.

Literatūras saraksts.

IEVADS

Jau no 1960- to gadu sākuma jonselektīvo elektrodu pētīšana ir viens no nozīmīgākajiem analītiskās ķīmijas attīstības virzieniem. To, pirmkārt, apstiprina publikāciju daudzums. Sākot ar 1972. gadu, žurnālā "Analytical Chemistry" reizi divos gados tiek ievietots apskats par jonselektīvajiem elektrodiem. Šos apskatus rakstījuši tādi ievērojami zinātnieki kā Bahs[1-4], Frike[5], Meierhofs un Arnolds[6-8].

Ir izdota rinda periodisko apskatu un tematisko krājumu, tai skaitā bijušajā PSRS [9,10]. Sevišķi jāatzīmē starpuniversitāšu krājums "Jonnij obmen i jonometrija", kuru izdod Pēterburgas Universitātē Nikoļska redakcijā un žurnāls "Ion selective electrodes reviews". Pēdējā desmitgadē izdotas vairāk nekā desmit monogrāfijas, kas veltītas jonometrijai. PSRS ir izdota Nikoļska un Materovas monogrāfija [11], kurā ievērojama vieta ierādīta pētījumiem, kas veikti Ļeņingradas Universitātē. Krievu valodā izdotie monogrāfiju tulkojumi [12-17] ir kā teorētiskas, tā praktiskas rokasgrāmatas jonselektīvo elektrodu pētījumu jomā. Ir notikuši simpoziji un konferences par jonselektīvajiem elektrodiem. No pirmā simpozija darbiem ir radusies grāmata [18].

Analītiskās metodes, kuru pamatā ir jonselektīvo elektrodu pētījumi, ļauj tieši noteikt gan katjonus, gan anjonus. Jonometrija atšķiras no citām fizikāli ķīmiskajām metodēm vispirms ar metodes vienkāršību, mērīšanas iekārtas ir salīdzinoši lētas un portatīvas, sagatavošanās laiks mērījumiem aizņem dažas minūtes, bet pati mērīšana pāris minūtes. Elektrodiem raksturīga laba selektivitāte un jutība, dažreiz tos lieto pat tik mazu koncentrāciju noteikšanai kā 1 ng/ml. Parauga tilpums ir no 5 ml glāzītē līdz 300 mkl mikrošūnā. Noteikšanu var veikt, pētot dzīvības procesus bioloģiskajās šūnās. Jonometriska noteikšana neizraisa analizējamā objektā daudz maz jūtamas izmaiņas.

Ja jonometrijas attīstības sākuma posms bija saistīts ar jaunu elektrodu materiālu un konstrukciju intensīviem pētījumiem, tad tagad lielāka uzmanība tiek veltīta dziļākiem jonu selektivitātes un reakcijas mehānisma pētījumiem, kā arī praktiskās lietošanas paplašināšanai.

Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas katedrā kopš 1963. gada nodarbojas ar ditiokarboksilskābju un to kompleksu sintēzi un pētīšanu. Līdz šim galvenokārt tika veikti spektrofotometriski pētījumi. Uz šo pētījumu pamata uzrakstīts apskats žurnālā "Uspehi himiji" [19] un monogrāfija [20]. Taču ir zināms, ka vieni no elektrodaktīviem materiāliem ir helātu savienojumi [21]. Tie sekmīgi izmantoti jonselektīvo elektrodu izveidošanai.

Tāpēc šīs disertācijas darba mērķis ir noskaidrot iespējas lietot ditiokarboksilātus jonselektīvo membrānu izveidošanā, kā arī šo membrānu analītisko īpašību izpēti.

1. JONSELEKTĪVIE ELEKTRODI (Literatūras apskats)

1.1. Vispārējās ziņas.

Divdesmitā gadsimta sākumā tika atklāta stikla elektroda spēja reaģēt uz ūdeņraža jonu koncentrāciju maiņu. Pirmos nozīmīgākos pētījumus šajā jomā veica Kremers [22] un Habers [23]. Viņi arī izveidoja pirmos stikla elektrodu prototipus. Praktiskai lietošanai pirmie elektrodi parādījās 20-tajos gados. Stikla elektrodi ar sārmu metāla jonu funkcijām tika izveidoti 50-tajos gados. Uz šo laiku attiecas daudzskaitlīgie mēģinājumi iegūt jonselektīvos elektrodus uz dažādu minerālu, kolodija un jonapmaiņas sveķu bāzes [24]. Taču sekmīgi bija tikai atsevišķi mēģinājumi, kuros ieguva elektrodus ar augstu selektivitāti. Sešdesmito gadu sākumā ungāru zinātnieks Pungors ar līdzstrādniekiem piedāvāja heterogēnas membrānas uz kristālisku nogulšņu bāzes, kas ievadītas silikona kaučukā, bet labus rezultātus deva tikai sudraba halogenīdu nogulšņu saturošas membrānas [25]. Pirmie mēģinājumi ievadīt membrānā helātus tika izdarīti 1965. gadā. Šos mēģinājumus aprakstīja Pungors, kurš ievadīja niķeļa dimetilglioksimātu silikona kaučukā [26] un Moraccani- Pelletje ar Baffjēru, kuri šo pašu helātu ievadīja parafina matricā. Pēc literatūras datiem iegūtās membrānas reaģēja uz niķeļa jonu izmaiņām koncentrāciju diapazonā no 10^{-3} līdz 1 mol/l ar taisnes stāvumu 22 mV/pNi . Tomēr šādiem elektrodiem praktiskā lietošana neradās. 1967. gadā Ross izveidoja elektrodu, kas reaģēja uz kalcija joniem [28]. Kā elektrodaktīvu materiālu viņš izmantoja kalcija didecilsulfātu, kas izšķīdināts dioktilfenilfosfonātā. Par matricu tika izmantots filtrpapīrs. Arī šis konstruktīvais risinājums tālāk netika izmantots. Jauna ēra jonometrijā sākās 1967. gadā, kad par matricu jonselektīvajiem elektrodiem sāka lietot polivinilhlorīdu (PVH). Šajā pašā gadā Šatkajs ar līdzstrādniekiem [29] plastificēja PVH matricu ar tributilsulfātu, kurā bija izšķīdināts kalcija helāts ar tenoiltrifluoracetona. Tajā laikā šis elektrods bija konkurētspējīgs ar pārdošanā esošajiem kalcijselektīvajiem elektrodiem. 1971. gadā Ketrolls un Freizers aprakstīja interesantu elektroda konstrukciju [30]. Viņi uzklāja PVH plēvīti uz platina stieples. Par elektrodaktīvu vielu kalpoja kalcija didecilsulfāts, izšķīdināts dioktilfosfonātā. Tāda elektroda konstrukcija ir daudzsološa, bet teorētiski sarežģīta.

Pēc IUPAC [31] rekomendācijām jonselektīvie elektrodi ir klasificējami šādi:

1. Elektrodi ar cietām membrānām, kuras var iedalīt:

A. Homogēnās membrānas:

a) stikla elektrodi, kuros par jutīgu membrānu ir plāna stikla plēvīte.

Stikla ķīmiskais sastāvs nosaka membrānas selektivitāti.

b) neporainie membrānu elektrodi, kuros membrāna ir ciets, homogēns inerta polimēra veidojums, saturošs disperģētu elektrodaktīvu vielu.

c) kristāliskie membrānu elektrodi- jonselektīvie elektrodi, kuros membrāna ir kristālisks materiāls, izgatavots no vienas vielas vai homogenizēta maisījuma (piem., AgCl vai AgCl un AgS₂ mais.).

B. Heterogēnas membrānas. Tās veidojas, kad elektrodaktīvās vielas vai to maisījumu sajauc ar inerti matrici (silikona kaučuks, PVH, hidrofobizēts grafiņš).

2. Elektrodi ar šķidrām membrānām:

A. Aktīvā viela jonizēta :

a) aktīvā viela ir liels katjons. Tie ir tetraalkilamonija joni vai kompleksie pārejas metālu joni , kuri disociē piemērotā organiskā šķīdinātājā. Elektrodi ar šādām membrānām ir jutīgi uz anjonu aktivitātes maiņu.

b) aktīvā daļiņa ir negatīvi lādēts anjons vai ligands (piem., ROPO₂ tipa). Elektrodi ar šādām membrānām ir jutīgi uz katjonu aktivitātes maiņu.

B. Aktīvā viela neitrāla. Elektrodi ar membrānu, kuru sastāvā ir neitrāli elektrodaktīvi ligandi vai kompleksoņi (piem., antibiotikas, makrocikliskie savienojumi u. c.).

3. Specifiskie elektrodi:

A. Gāzu jutīgie elektrodi. Tajos izmantotas gāzes caurlaidošas membrānas vai gaisa sprauga.

B. Fermentu elektrodi. Tie ir detektori, kuros jonselektīvais elektrodos pārklāts ar fermenta kārtiņu, kas katalizē kādu organiskā vai neorganiskā savienojuma (substrāta) reakciju, kuras rezultātā rodas produkti, pret kuriem jutīgs elektrodos.

1.2. Helātu jonselektīvie elektrodi.

Literatūrā aprakstīti un praksē tiek lietoti trīs helātu jonselektīvo elektrodu (HJSE) konstruktīvie tipi (1.1. att.). Pirmo konstruktīvo tipu vispirms aprakstīja Ružička [32] un to nosauca par selektrodu. Šī tipa elektrodos izstrādāts firmā "Radiometer" (Dānija). Elektrodos (1.1.a att.) sastāv [33,34] no presētas grafīta pulvera tabletes 4, kas ir hidrofobizēta ar organisku šķīdinātāju. Tablete ir iestiprināta teflona apvalkā 8. Šķīdumā (organiskā) fāzē 2 tiek fiksēta uz grafīta virsmas. Šī elektroda selektivitāte tiek noteikta pēc atbilstošās elektrodaktīvās fāzes. Organiskā fāzē ir organiskais šķīdinātājs, kas satur jonu asociātu vai helātu. Organiskā fāzē nedrīkst sajaukties ar ūdens fāzi. Helātus ar tādu elektroda konstrukciju ir pētījuši Ružička ar līdzstrādniekiem un rumāņu zinātnieki Baiulesku un Košofrecs. Šo pētījumu rezultāti parādīti 1.1 tabulā.

Ar jonselektīvo elektrodu palīdzību principā var noteikt jebkādas jonveida daļiņas, tomēr atšķirt jonus, sevišķi vienas un tās pašas zīmes jonus, ir pietiekoši sarežģīti. Šis apstāklis būtiski ierobežo metodes iespējas. Tāpēc svarīgi zināt selektivitāti. Par elektroda selektivitāti sauc tā spēju atšķirt dažāda veida jonus, kas ir šķīdumā. Ideāli selektīva vai specifiska elektroda potenciāls nav atkarīgs no jebkuru šķīdumā esošo jonu koncentrācijas, izņemot tos jonus, attiecībā pret kuriem dotais elektrodos ir selektīvs (vai specifisks). Dažādas elektrodu selektivitātes koeficientu aprēķināšanas metodes pamatojas uz sekojošu vienādojumu [31, 54, 55] :

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{zF} \ln(a_A + K_{A/B}^{pot} a_B^{z_A/z_B}),$$

kur A - nosakāmais jons,

B - traucējošais jons,

R - universālā gāzu konstante,

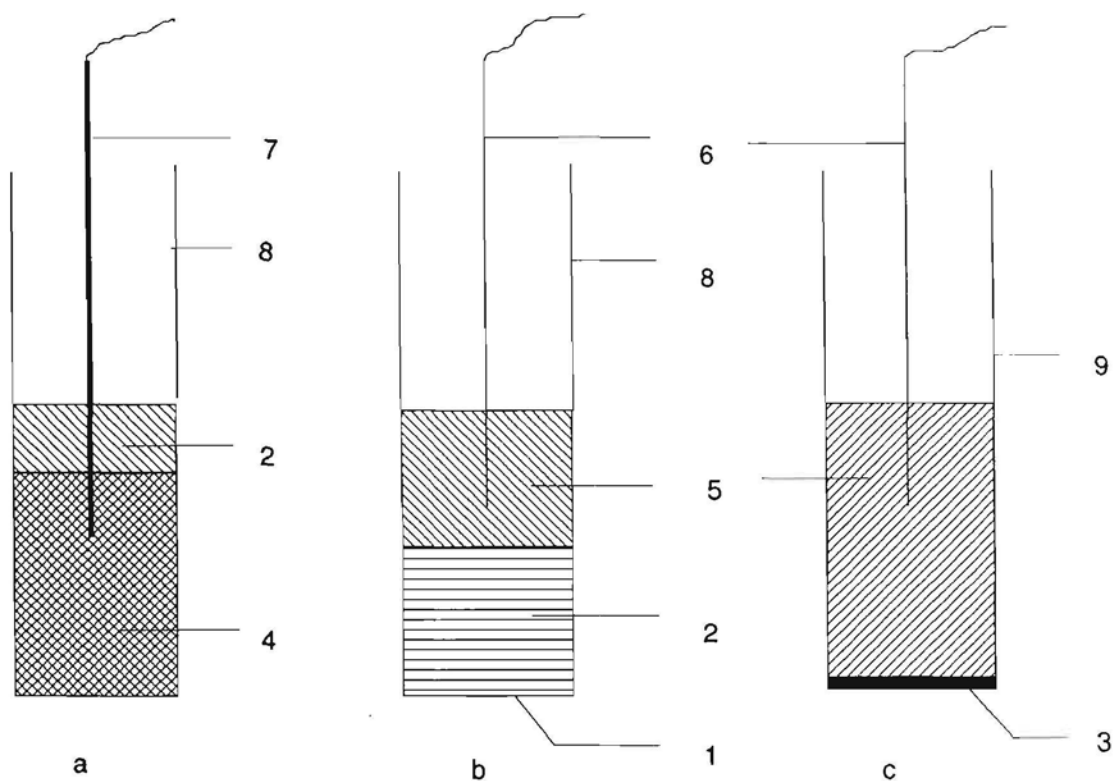
T - termodinamiskā temperatūra,

a_A - nosakāmā jona aktivitāte,

a_B - traucējošā jona aktivitāte,

K_{A/B}^{pot} - elektroda selektivitātes koeficients,

z_A , z_B - jonu lādiņi



1.1. attēls. Helātu jonoselektīvo elektrodu principiālā uzbūve:
 a) selektrods, b) elektrods ar šķidro membrānu,
 c) plastificētais PVH membrānas elektrods.

1.- poraina folija; 2.- helāta šķīdums organiskajā šķīdinātājā;
 3.-helāta šķīdums plastificētā PVH matricē; 4.- ar organisko
 šķīdinātāju hidrofobizēts grafitis; 5.- elektroda iekšējais salī-
 dzināšanas šķīdums; 6.- iekšējais salīdzināšanas elektrods;
 7.- nerūsējošā tērauda stieplīte; 8.- teflona korpuss;
 9.- PVH korpuss.

1.1. tabula

Selektroda tipa HJSE

Nr.	Nosa- kāmais jons	Elektrodaktīvais helāts	Organis- kais šķīdi- nātājs	Helāta konc. mem- brānā, mol/l	Nosakāmo koncetrā- ciju diapazons, pMe, mol/l	Taisnes stāvums, mV/pMe	pH diapa- zons	Lite- tūras avots
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Ag ⁺	sudraba(I) ditizonāts	CCl ₄	1.10 ⁻³	5.0 - 1.0	59.0	3.0 - 9.5	35
2	Ag ⁺	sudraba(I) diketohidrīndilidēndiketohidrīdiamināts	C ₆ H ₆	5.10 ⁻⁴	5.0 - 1.0	59.0	3.0 - 8.0	36
3	Ag ⁺	sudraba(I)1(2'3'5'-tri-o-benzol-β-D-ribofura- nozīm)-4-tiokso-5-metiltio-6-azouracilāts	CHCl ₃	5.10 ⁻⁴	5.0 - 1.0	60.0	-	37, 38
4	Ag ⁺	sudraba(I)2(2'3'5'-tri-o-benzol-β-D- ribofuranozīm)-5-tiokso-benzil-tioazotirazīn- 3,5(4H)ditionāts	CHCl ₃	1.10 ⁻⁴	6.0 - 1.0	59.0	3.0 - 8.0	39
5	Ag ⁺	sudraba(I) dietilditiofosfāts	CCl ₄	5.10 ⁻⁴	5.0 - 1.0	59.5	1.0 - 6.0	40
6	Cu ²⁺	vara(II) ditizonāts	CCl ₄	1.10 ⁻⁴	-	25 - 30	4.0 - 6.0	19
7	Cu ²⁺	vara(II)1-(2'3'5'-tri-o-benzol-β-D-ribofurano- zīm)-4-tiokso-5-benziltio-6-azouracilāts	CHCl ₃	5.10 ⁻⁴	5.0 - 2.0	37.0	2.0 - 5.0	41
8	Cu ²⁺	vara(II) pirolidīnditiokarbamāts	CHCl ₃	1.10 ⁻³	5.0 - 1.0	29.0	1.5 - 7.0	42, 43
9	Cu ²⁺	vara(II) salicildioksimāts	CHCl ₃	1.10 ⁻³	5.0 - 1.0	29.0	1.5 - 8.0	44, 17
10	Cu ²⁺	vara(II) difeniltiokarbazīds	CHCl ₃	5.10 ⁻⁴	5.0 - 1.0	29.0	1.5 - 6.0	43, 45
11	Cu ²⁺	vara(II) dietilditiokarbamāts	C ₆ H ₅ NO ₂	-	4.0 - 1.0	27.0	-	46
12	Hg ²⁺	dzīvsudraba(II) ditizonāts	CCl ₄	1.10 ⁻⁴	5.0 - 1.0	28.0	3.0 - 5.0	19

1.1. tabulas turpinājums

1	2	3	4	5	6	7	8	9
13	Hg ²⁺	dzīvsudraba(II)1-(2'3'5'-tri-o-benzol-β-D-ribofuranozīm)-4-tiokso-5-benziltio-6-azouracilāts	CHCl ₃	5.10 ⁻⁴	4.0 - 1.0	28.5	1.0 - 3.0	47
14	Hg ²⁺	dzīvsudraba(II) dietilditiofosfāts	CCl ₄	5.10 ⁻⁴	5.0 - 1.0	29.5	1.0 - 4.0	48, 49
15	Hg ²⁺	dzīvsudraba(II) difenilditiokarbazīds	CHCl ₃	5.10 ⁻⁴	5.0 - 1.0	30.0	0 - 3.0	45
16	Hg ²⁺	dzīvsudraba(II) 1-(2-piridil-1-azo)-2-naftolāts	CHCl ₃	5.10 ⁻⁴	5.0 - 1.0	28.5	0 - 2.0	49-51
17	Hg ²⁺	dzīvsudraba(II)diketohidrīndilidēndiketohidrīndiamināts	CHCl ₃	5.10 ⁻⁴	5.0 - 1.0	31.0	0 - 3.0	52
18	Hg ²⁺	palādijs(II) ditizonāts	CHCl ₃	5.10 ⁻⁴	5.0 - 2.0	30.0	2.0 - 4.5	53
19	Pb ²⁺	svina(II) ditizonāts	CCl ₄	1.10 ⁻⁴	-	29.0	7.0 - 12.0	19

Šis vienādojums nedaudz atšķiras no Nikoļska un Tolmačovs jau 1937. gadā uzdotā vienādojuma stikla elektrodam [56]. Literatūrā sastopami dažādi termini "selektivitātes konstante", "selektivitātes attiecība", "potenciometriskais selektivitātes koeficients", kuri apzīmē vienu un to pašu lielumu. Parasti iesaka [31, 11,13] lietot divus pēdējos, jo šie parametri ir atkarīgi no lietotās mērīšanas metodes un šķiduma dabas. Dažu selektroda tipa elektrodu potenciometriskie selektivitātes koeficienti ir attēloti 1.2. tabulā. Ērtības labad iekavās aiz nosakāmā jona ir ierakstīts 1.1. tabulā uzdoto elektrodu kārtas numurs.

Otrs konstruktīvais tips ir jonselektīvais elektrods ar šķidru membrānu (1,1.b att.). Šis membrānas pirmo reizi ieguva un aprakstīja Ross [57,58]. Elektrodos par šķidro jonu apmaiņtāju tika lietots dodecilsfosforskābes šķīdums dioktilfosfonātā. Šādi elektrodi ir selektīvi uz kalcija joniem. Kalcijam ir liels sadalīšanās koeficients, un tāpēc tas pāriet no ūdens fāzes organiskajā fāzē, veidojot ar dodecilskābi ūdenī nešķīstošu, bet organiskajā šķīdinātājā šķīstošu sāli. Rossa izstrādātajam elektrodam ir lineāra elektroda potenciāla atkarība no kalcija jonu aktivitātes koncentrāciju diapazonā no 10^{-5} līdz 10^{-1} mol/l. Taisnes stāvums ir tuvu teorētiskajam 87,5 mV/pCa. Elektrodam ir labas potenciometrisko selektivitātes koeficientu vērtības:

$$K_{Ca/H}^{pot} = 10^{-5}, K_{Ca/Na}^{pot} = K_{Ca/K}^{pot} = K_{Ca/NH_4^+}^{pot} = 10^{-4}, K_{Ca/Mg}^{pot} = 1,4 \cdot 10^{-2}.$$

Leņingradas zinātnieki [59] 1970. gadā piedāvāja citu kalcija elektrodu, kura membrāna ir 2-etilheksilfosforskābes kalcija sāls šķīdums toluolā. Šim elektrodam ir lielāka stabilitāte un plašāks pH diapazons salīdzinot ar Rossa aprakstīto elektrodu. Filtrpapīra vietā, ko ieteica Ross organiskās fāzes saturēšanai, jau ir celulozes starplika, ko lieto vēl šodien.

Šķidrās jonu apmaiņas membrānas [60,61] realizē tādā veidā, ka elektroda caurules apakšējo galu noslēdz ar dialīzes plēvīti 1 (piem., celulozi) vai arī ar ļoti plānu starpliku no milipora (0,1mkm). Tādas starplikas virspusē ielej jonu apmaiņtāja šķīdumu organiskajā šķīdinātājā 2. Aktīvai jonu apmaiņas vielai jā satur liela lipofīlā daļa, jo tai jābūt labi šķīstošai organiskā šķīdinātājā, bet nešķīstošai ūdens fāzē. Kontakts starp organisko fāzi un ūdens šķīdumu, kurā ir jāveic mērījumi, realizējas caur starpliku.

Rečnics 1967. gadā pirmo reizi aprakstīja elektrodu ar šķidru membrānu [62,18], kurā par elektrodaktīvo vielu ir lietots helāts. Elektrodi, kuru membrānas saturēja $RSCH_2COOH$ tipa skābes, bija apgriezēniski jutīgas pret svina un vara joniem. Šajos savienojumos sērs un karboksilgrupa var veidot ar smagajiem metāliem helātu gredzenu, un tāpēc tie ir pietiekami stabili un derīgi elektrodu izgatavošanai. Septiņdesmito gadu sākumā Leņingradas Valsts Universitātē bija sākti pētījumi ar mērķi izveidot šķīdros elektrodus uz dialkilditiiofosfonātu bāzes [63]. Šie helāti pēc savas uzbūves ir tuvu ditiokarboksilātiem, kurus pēta LU Analītiskās ķīmijas katedrā. Elektrodu raksturlielumi helātu jonselektīvajiem elektrodēm ar šķidrām membrānām ir sakopoti 1.3. tabulā, bet 1.4. tabulā sakārtoti potenciometriskie selektivitātes koeficienti.

Elektrodēm ar šķidrām membrānām ir virkne neērtību ekspluatācijā. Porainā inertā starplika nenodrošina precīzu fāzu atdalīšanos ilgu laiku. Tāpēc elektrods darbojas ar nepārtrauktu jonu apmaiņas vielas ieplūšanu membrānā, un tā kalpošanas laiks bez membrānas atjaunošanas ir ierobežots līdz 2-3 nedēļām

1.2. tabula

Selektroda tipa HJSE potenciometriskie selektivitātes koeficienti.

Traucēj. jons, B	$K_{A/B}^{pot}$										
	Ag ⁺ (1)	Ag ⁺ (3)	Ag ⁺ (4)	Cu ²⁺ (7)	Cu ²⁺ (8)	Cu ²⁺ (9)	Cu ²⁺ (10)	Hg ²⁺ (15)	Hg ²⁺ (16)	Hg ²⁺ (17)	Hg ₂ ²⁺ (18)
Mg ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	10 ^{-4.62}	-	-
Al ³⁺	-	10 ^{-2.66}	-	10 ^{-4.03}	-	-	-	-	10 ^{-4.80}	-	-
Cu ²⁺	10 ^{-3.78}	10 ^{-3.13}	10 ^{-1.65}	1	1	1	1	10 ^{-3.56}	10 ^{-3.86}	10 ^{-1.87}	10 ^{-1.49}
Ag ⁺	1	1	1	10 ^{2.27}	-	-	traucē	10 ^{-4.63}	10 ^{0.86}	10 ^{0.26}	10 ^{2.00}
Zn ²⁺	10 ^{-5.61}	10 ^{-3.42}	10 ^{-5.00}	10 ^{-3.75}	10 ^{-2.79}	10 ^{0.75}	10 ^{-2.06}	10 ^{-4.03}	10 ^{-4.56}	10 ^{-3.00}	-
Cd ²⁺	10 ^{-5.77}	10 ^{-3.46}	10 ^{-3.66}	10 ^{-3.46}	10 ^{-2.48}	10 ^{-3.34}	10 ^{-2.48}	10 ^{-2.60}	10 ^{-4.06}	10 ^{-3.64}	10 ^{-3.11}
Hg ²⁺	10 ^{-0.33}	10 ^{-0.67}	10 ^{-0.04}	10 ^{0.32}	-	-	traucē	1	1	1	10 ^{0.30}
Sn ²⁺	10 ^{-6.88}	-	10 ^{-5.00}	-	10 ^{-2.58}	-	10 ^{-2.41}	10 ^{-6.00}	-	-	-
Pb ²⁺	10 ^{-4.78}	10 ^{-3.38}	10 ^{-5.00}	10 ^{-3.63}	10 ^{-2.37}	10 ^{-3.27}	10 ^{-1.72}	10 ^{-3.26}	10 ^{-4.45}	10 ^{-3.42}	10 ^{-2.49}
Bi ³⁺	10 ^{-3.60}	10 ^{-3.15}	10 ^{-3.67}	10 ^{-3.63}	-	-	-	-	10 ^{-4.98}	10 ^{-3.82}	-
Mn ²⁺	-	10 ^{-3.43}	-	-	-	-	-	-	10 ^{-3.38}	-	-
Fe ²⁺	-	-	-	-	10 ^{-3.03}	-	10 ^{-0.89}	10 ^{-3.53}	-	-	-
Fe ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	10 ^{-3.77}	-	-
Co ²⁺	10 ^{-5.82}	10 ^{-3.35}	10 ^{-3.97}	-	10 ^{-2.69}	10 ^{-3.72}	10 ^{-2.17}	10 ^{-3.36}	10 ^{-4.35}	10 ^{-3.19}	10 ^{-2.10}
Ni ²⁺	10 ^{-5.26}	10 ^{-3.30}	10 ^{-3.38}	10 ^{-3.66}	10 ^{-2.17}	10 ^{-3.00}	10 ^{-1.55}	10 ^{-3.10}	10 ^{-4.10}	10 ^{-3.25}	10 ^{-2.16}

HJSE ar šķidrām katjonselektīvām membrānām

Nr.	Nosa- kāmais jons	Elektrodaktīvais helāts	Organiskais šķīdinātājs	Helāta konc. mem- brānā, mol/l	Nosakāmo koncentrā- ciju diapazons pMe, mol/l	Taisnes stāvums mV/pMe	pH diapazons	Litera- tūras avots
1	Cu ⁺	vara(I) 2,9dimetil-1,10-fenantrolināta pikrāts	C ₆ H ₅ NO ₂ , CHCl ₃	5·10 ⁻³	6.0 - 4.0	tuvs teorēt.	4.0 - 8.0	64
2	Cu ²⁺	vara(II) N-benzoil-N-hidroksilamināts	Cl ₂ CH-CHCl ₂	5·10 ⁻²	5.3 - 1.0	28.0	4.0 - 6.0	65
3	Cu ²⁺	vara(II) dialkilditiofosfāts	CHCl ₃	~10 ⁻³	7.0 - 3.0	-	2.0 - 4.0	66
4	Cu ²⁺	vara(II) dialkilditiofosfāts n= 20- 24	C ₁₀ H ₂₁ OH: C ₅ H ₅ Cl= 1: 3	-	5.0 - 1.0	29.2	3.0 - 6.0	67,68
5	Cu ²⁺	vara(II) dietilditiokarbamāts	CHCl ₃	~10 ⁻³	7.0 - 3.0	-	1.0 - 3.0	66
6	Cu ²⁺	vara(II) alkiltiokarboksilāts (Orion Reseach)	-	-	5.0 - 2.0	29.0	3.5 - 6.5	69,70
7	Tl ⁺	tallija(I) O,O'-didecilditiofosfāts	C ₆ H ₁₁ Cl	2·10 ⁻¹	6.1 - 1.0	57.6	6.0 - 12.0	71,72
8	Tl ⁺	tallija(I) 8-hinolīnditiokarboksilāts	CHCl ₃	5·10 ⁻³	5.3 - 1.0	29.0	3.0 - 8.0	73
9	Pb ²⁺	svina(II) diizobutilditiofosfāts	C ₆ H ₅ Cl	5·10 ⁻²	5.3 - 1.0	86.5	skābs	63,74
10	Pb ²⁺	svina(II) dialkilditiofosfāts	CHCl ₃	~10 ⁻³	7.0 - 3.0	-	0.5 - 2.0	66
11	Pb ²⁺	svina(II) dietilditiokarbamāts	CHCl ₃	~10 ⁻³	7.0 - 4.0	-	0.5 - 3.0	66
12	Pb ²⁺	svina(II) 8-hinolīnditiokarboksilāts	ClCH ₂ -CH ₂ Cl	5·10 ⁻³	6.0 - 3.0	14.0	3.0 - 8.0	73
13	Pb ²⁺	svina(II) 8-hinolīnditiokarboksilāts	CHCl ₃	5·10 ⁻³	6.0 - 3.0	18.0	3.0 - 8.0	73
14	Hg ²⁺	dzīvsudraba(II)N(O,O'-diizopropiltiofosforil)- tiobenzamīds	CCl ₄	1·10 ⁻²	15.0 - 2.0	29.0	1.0 - 2.0	75
15	Fe ²⁺	dzelzs(II) 8-hinolīnditiokarboksilāts	CHCl ₃	5·10 ⁻³	4.0 - 1.3	27.5	3.0 - 6.5	76
16	Fe ²⁺	dzelzs(II) 2-hinolīnditiokarboksilāts	CHCl ₃	5·10 ⁻³	5.5 - 1.3	31.0	3.5 - 7.5	77

1.3. tabulas turpinājums

1	2	3	4	5	6	7	8	9
17	UO ₂ ²⁺	uranila(II) di-2-etilheksilfosfāts	C ₆ H ₆ , C ₆ H ₅ Cl, C ₆ H ₅ NO ₂	-	3.0 - 1.0	29.0	3.0 - 4.0	78
18	UO ₂ ²⁺	uranila(II) didecilsfosfāts	C ₆ H ₅ Cl	1.10 ⁻¹	4.0 - 1.0	40.0	-	79
19	Mn ²⁺	mangāna(II) 2-hinolīnditiokarboksilāts	CHCl ₃	5.10 ⁻³	5.3 - 1.3	31.0	3.5 - 10.0	80,81
20	Mn ²⁺	mangāna(II) 7-hinolīnditiokarboksilāts	CHCl ₃	5.10 ⁻³	3.0 - 1.3	40.0	3.5 - 9.0	81
21	Mn ²⁺	mangāna(II) 4-hinolīnditiokarboksilāts	CHCl ₃	5.10 ⁻³	4.3 - 1.0	19.0	3.5 - 9.0	81
22	Mn ²⁺	mangāna(II) 8-hinolīnditiokarboksilāts	CHCl ₃	5.10 ⁻³	4.3 - 1.0	16.0	3.5 - 9.0	81
23	Cr ³⁺	hroma(III) 8-hinolīnditiokarboksilāts	CHCl ₃	5.10 ⁻³	5.0 - 1.3	35.0	3.5 - 5.5	82

1.4. tabula.

Potenciometriskie selektivitātes koeficienti HJSE šķidrām katjonselktīvām membrānām.

Traucē- jošais jons, B	$K_{A/B}^{pot}$										
	Cu^{2+} (2)	Cu^{2+} (3)	Cu^{2+} (4)	Cu^{2+} (5)	Pb^{2+} (10)	Pb^{2+} (11)	Fe^{2+} (15)	Fe^{2+} (16)	UO_2^{2+} (17)	Cr^{3+} (23)	Cu^{2+} (6)
Na^+, K^+	$10^{-4.40}$	-	$10^{-4.20}$	-	-	-	$10^{-5.00}$	$10^{-5.00}$	-	$10^{-5.00}$	$10^{-3.30}$
Ca^{2+}	$10^{-3.20}$	-	$10^{-3.78}$	-	-	-	-	-	$10^{-2.30}$	-	$10^{-2.70}$
Cu^{2+}	1	1	1	1	$10^{0.30}$	$10^{0.81}$	$10^{1.11}$	$10^{-0.06}$	$10^{-2.43}$	$10^{-0.96}$	1
Ag^+	$10^{2.30}$	-	$10^{0.14}$	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn^{2+}	$10^{-3.25}$	$10^{-1.03}$	$10^{-1.37}$	$10^{-0.11}$	$10^{-0.35}$	$10^{-1.52}$	$10^{-0.10}$	$10^{-2.10}$	$10^{-2.92}$	$10^{-2.52}$	$10^{-1.52}$
Cd^{2+}	$10^{-3.14}$	$10^{-0.52}$	$10^{-1.14}$	$10^{-0.55}$	$10^{-0.11}$	$10^{-0.41}$	$10^{-0.10}$	$10^{-1.22}$	$10^{-2.96}$	$10^{-2.52}$	-
Hg^{2+}	$10^{1.88}$	$10^{0.65}$	$10^{0.34}$	$10^{0.65}$	$10^{0.61}$	$10^{0.54}$	-	-	-	-	-
Pb^{2+}	$10^{2.70}$	$10^{-0.04}$	$10^{-0.53}$	$10^{0.18}$	1	1	-	-	-	-	-
Mn^{2+}	$10^{-3.35}$	$10^{-1.34}$	$10^{-2.00}$	$10^{-1.14}$	$10^{-0.51}$	$10^{-1.72}$	$10^{-0.10}$	$10^{-0.40}$	-	$10^{-2.70}$	-
Fe^{2+}	-	-	-	-	-	-	1	1	-	$10^{-1.40}$	$10^{-2.15}$
Co^{2+}	$10^{-3.55}$	$10^{-0.60}$	$10^{-2.65}$	$10^{-0.89}$	$10^{-0.23}$	$10^{-1.00}$	$10^{-0.22}$	$10^{-0.70}$	$10^{-3.22}$	$10^{-1.82}$	-
Ni^{2+}	$10^{-3.00}$	$10^{-1.11}$	$10^{-2.71}$	$10^{-1.03}$	$10^{-0.39}$	$10^{-1.22}$	$10^{-1.22}$	$10^{-1.15}$	$10^{-3.05}$	$10^{-3.00}$	-
Pd^{2+}	-	-	$10^{0.87}$	-	-	-	-	-	-	-	-

[61]. Sakarā ar to elektrodam ar šķidro membrānu ir radusies nepieciešamība pēc cita konstruktīvā risinājuma. Oriģināli šī jautājuma risinājumi doti darbos [83,84,85]. Autori ierosinājuši ievadīt šķidro jonu apmainītāju inertā matricā. Kā matricu plēves elektrodos visvairāk lieto polivinilhlorīdu, kas plastificēts ar ftāliskābes, fosforskābes, adipīnskābes, sebacīnskābes un citu skābju esteriem. Plastifikators ir nepieciešams, lai iegūtu pietiekoši elastīgu un mehāniski izturīgu plēvi. Tajā pat laikā plastifikators ir elektrodaktīvās vielas šķīdinātājs. Šķīdinātājiem, ko lieto par plastifikatoriem membrānas elektrodos, parasti kā likums piemīt arī ekstrahenta īpašības, līdz ar to tas arī ietekmē elektroda selektivitāti uz tiem vai citiem joniem. Ir darbi [86,87,88,89], kuros liela uzmanība pievērsta par plastifikatora lietotā šķīdinātāja lomai plastificētās polimēru membrānās, to selektivitātei. Noskaidrota šķīdinātāja ietekme uz elektroda membrānas kopējo specifiskumu. Elektroda potenciāls membrānai ar daļēju disociāciju ir atkarīgs no šķīdinātāja un no elektrodaktīvās vielas.

Šķīdinātāja ietekme varētu būt saistīta ar to, ka tā lielā mērā nosaka membrānas organiskās fāzes dialektisko caurlaidību, jonogēno grupu kustīgumu, pretjonus un asociētās daļiņas atbilstoši to viskozitātei, kā arī ar jonu apmainītāja koncentrāciju saistībā ar jonapmainītāja šķīdību un stāvokli. Ir daudz darbu, kuros minēts, ka lielākā daļa organisko šķīdinātāju nav inerti. Šķīdrā membrāna bez jonu apmaiņas komponenta var uzrādīt to vai citu elektroda funkciju. Hari Kristiāns [90], piemēram, patentējis ar organiskiem šķīdinātājiem plastificētu polivinilhlorīda membrānu iegūšanu. Membrānas, kas bija plastificētas ar dažādiem ftāliskābes esteriem, viņš piedāvājis kā indikatorelektrodus potenciometriskai titrēšanai. Šķīdinātāja elektrodfunkciju izraisīja specifiskais solvatācijas raksturs.

Nemot vērā organisko šķīdinātāju dažādo spēju solvatēt pārsvarā katjonus vai anjonus, tos var klasificēt divās grupās: šķīdinātāji, kas veicina katjonu elektrodfunkciju, un šķīdinātāji, kas veicina anjonu elektrodfunkciju. Piemēram, trialkilfosfāta molekulas sekmē katjonu funkciju [91]. Tas saistīts ar fosfilgrupas klāteni, kurai ir elektrodonorais skābekļa atoms ar nedalītu elektronu pāri, kurš spējīgs veidot koordinatīvo saiti ar katjoniem (sevišķi ar divlādiņa katjoniem), veidojot stabilus kompleksus. Plastificētie membrānas elektrodi, salīdzinot ar šķīdrijiem, ir daudz vienkāršākas konstrukcijas, ar augstāku stabilitāti un potenciāla atkārtotāmību [60].

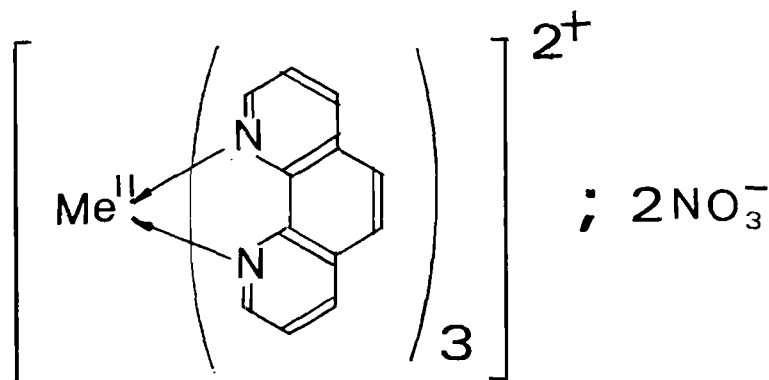
Ir aprakstīti [92] mēģinājumi izmantot citu polimēru matricas: polimetilmetakrilāta, kolodija, polibutilmetakrilāta, polistirola, poliamīda, bet visi šie materiāli ir izrādījušies mazāk piemēroti nekā polivinilhlorīds. Paši galvenie trūkumi ir: stiprinājums pie elektroda korpusa, augsta omiskā pretestība, mehāniskās īpašības. Literatūrā aprakstīti vairāki plastificētie elektrodi, kuros par elektrodaktīvo vielu izmantots helātu savienojums. Šo elektrodu īpašības sakopotas 1.5.tabulā.

Literatūrā [96] aprakstīts PVH membrānas elektrods uz ditizona bāzes. Pēc ditizona elektroda pagatavošanas ditizonu pārvērš par svina ditizonātu, mērcējot elektrodu divas diennaktis svina nitrāta šķīdumā ar koncentrāciju 10^{-3} mol/l. Svina helāta veidošanās stabilizē ditizonu pret oksidēšanos. Par šķīdinātāju un plastifikatoru lieto dipentiltalātu. Tāds elektrods ir jūtīgs pret daudzu katjonu un anjonu koncentrāciju maiņām. Pašas lielākās potenciāla izmaiņas reģistrētas sekojošiem joniem: Ag^+ ($\Delta E = 49.5$ mV), Tl^+ (31 mV), H_3O^+ (29 mV), Cu^{2+} (29 mV), MnO_4^- (-75 mV), SCN^- (-19.1 mV), NO_3^- (-14 mV). Elektrods sekmīgi lietots kā indikatorelektrods potenciometriskai skābju bāzu, nogulsnešanas, redoks un kompleksonometriskai titrēšanai ūdens un neūdens vidēs.

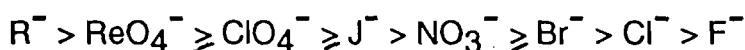
1.5. tabula
HJSE ar katjonselektīvām plastificētām membrānām

Nr	Nosa- kāmais jons	Elektrodaktīvais helāts	Plastifikators un šķīdinātājs	Nosakāmo koncentrā- ciju diapazons, pMe, mol/l	Taisnes stāvums, mV/pMe	pH diapa- zons	Literatū- ras avots
1	Ca ²⁺	kalcija(II) tenoiltrifluoracetona	tributilfosfāts	4.0 - 1.0	29.0	3.5 - 10.0	29,83,93
2	Pb ²⁺	svina(II) diizobutilditiofosfāts	dioktilsebacināts, triheksilfosfāts, tributilfosfāts, trioktilfosfāts	4.0-2.0 5.3 - 0 5.3 - 0 5.3 - 0	29.0 29.0 27.0 26.0	- - - -	91 91 91 91
3	Pb ²⁺	svina(II) dietilditiokarbamāts	tetrahloretāns	5.0 - 2.0	27 - 29	4.5 - 6.0	94
4	UO ₂ ²⁺	uranila(II) tenoiltrifluoracetona	tributilfosfāts	5.0 - 1.0	28.0	-	95

Visas iepriekš pieminētās elektrodu sistēmas saturēja jonu apmainītājus ar negatīvu lādiņu, kas deva iespēju iegūt selektīvus elektrodus ar katjonu funkciju. Ja izmanto aktīvās grupas ar pozitīvu lādiņu, tad var iegūt jonoselektīvus elektrodus ar anjonu funkciju. Viena no nozīmīgākajām tāda veida aktīvo grupu klasēm ir pozitīvi lādētu metālu helātu ar 1,10-fenantrolīnu [97, 18 lpp.76, 77]:



Šī tipa sāļis funkcionē kā anjonu apmainītāji. Šo metālu kompleksie joni nav labili, un katjonu apmaiņas ātrums uz membrānas virsmas, salīdzinot ar anjonu apmaiņas ātrumu, ir tik mazs, ka neiespaido elektroda potenciālu. Pozitīvais lādiņš šādā jonogēnā grupā ir stipri izkļaidēts ligandā esošo aromātisko gredzenu dēļ. Var gaidīt, ka zemā elektronu blīvumu dēļ kompleksie savienojumi ar stipri polarizējamiem anjoniem būs stabilāki kā savienojumi ar mazajiem fluorīda un hidroksīda veida joniem. Šādu sistēmu selektivitāte pret anjoniem ir būtiski atkarīga no membrānā izmantotā šķīdinātāja, no membrānas izgatavošanas metodes, no iekšējā šķīduma sastāva. Tai pašā laikā selektivitāte parasti saglabājas un pakļaujas Hofmeistera lipofilajām sērijām [98]:



Tāpēc vislielāko interesi izraisa ReO_4^- , ClO_4^- , NO_3^- , J^- selektīvo elektrodu raksturlielumu pētījumi.

Anjonu un katjonu elektrodu funkcijas grafiki atšķiras ar elektrodu funkcijas gradienta zīmi. To var izskaidrot ar to, ka caur membrānu tiek pārnesti vai nu pozitīvi, vai arī negatīvi lādēti joni, kā rezultātā zīme logaritma Nernsta vienādojumā atbilstoši mainās uz pretējo. Jonu funkcijas gradienta absolūtais lielums tādiem elektrodiem atbilst teorētiskajiem lielumiem, izskaitļotiem pēc Nernsta vienādojuma.

Nitrāta selektīvais elektrods pirmo reizi tika iegūts ar membrānu, kas satur pārejas metālu (Fe^{2+} , Ni^{2+}) kompleksos katjonus ar 1,10-fenantrolīnu. Nitrāta elektroda izveidošana bija svarīgs etaps jonometrijā [59, 11.lpp.]. Elektrodam ir liela nozīme bioloģijā, lauksaimniecībā un rūpniecībā. Raksturlielumi anjonoselektīvajiem elektrodiem, kuriem pamatā ir helātus saturoši jonu apmainītāji, ir apkopoti 1.6. tabulā. No 1.6. tabulas redzams, ka paši izplatītākie ir nitrāta un perhlorātselektīvie elektrodi. Tas saistīts ar to, ka nitrāts ir viens no visizplatītākajiem analizējamajiem objektiem, kādēļ nitrātselektīvais elektrods ir ļoti nepieciešams. Perhlorātselektīvais elektrods ir ar vislabākajiem raksturlielumiem (1.6. un 1.7. tabulas). Literatūrā [62] aprakstīti arī elektrodi,

Anjonselektīvie HJSE

Nr. p. k.	Nosakāmais jons	Elektrodaktīvais helāts	Organiskais šķīdinātājs	Nosakāmo koncentrāciju diapazons pMe, mol/l	Taisnes stāvums, mV/pMe	pH diapazons	Elektroda veids (1.1.att.)	Literatūras avots
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	NO_3^-	niķeļa(II) tris(2,2'-dipiridināta) nitrāts	2-nitro-p-cimols	3.0 - 1.0	59.9	2.0 - 8.2	b	99
2	NO_3^-	niķeļa(II) tris(4,4'-dimetil-2,2'-dipiridināta) nitrāts	2-nitro-p-cimols	4.3 - 1.0	54.8	2.0 - 8.2	b	99
3	NO_3^-	niķeļa(II) tris(4,4'-difetil-2,2'-dipiridināta) nitrāts	2-nitro-p-cimols	5.3 - 1.0	56.5	2.0 - 8.2	b	99
4	NO_3^-	niķeļa(II) 2,2'-dipiridildisulfida nitrāts	2-nitro-p-cimols	3.0 - 1.0	53.8	2.0 - 8.2	b	99
5	NO_3^-	niķeļa(II) 2,2'-dihinolināta nitrāts	2-nitro-p-cimols	4.0 - 1.0	59.2	2.0 - 8.2	b	99
6	NO_3^-	niķeļa(II) tris(1,10-fenantrolināta) nitrāts	nitrobenzols	5.0 - 1.0	56.6	2.0 - 12.0	b	100
7	NO_3^-	dzelzs(II) tris(4,7-difetil-1,10-fenantrolināta) nitrāts	nitrobenzols	4.0 - 1.0	-	-	b	101
8	NO_3^-	dzelzs(II) tris(1,10-fenantrolināta) nitrāts	nitrobenzols	4.0 - 1.0	54.3	-	b	101
9	NO_3^-	niķeļa(II) tris(4,7-difetil-1,10-fenantrolināta) nitrāts	2-nitro-p-cimols	5.3 - 1.0	59.2	-	a	102

1.6. tabulas turpinājums.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	NO_3^-	niķeļa(II)tris(1,10-fenantrolināta) nitrāts	2-nitro-p-cimols	5.0 - 1.0	-	2.0 - 12.0	b	14, 17pp
11	NO_3^-	dzelzs(II)tris(1,10-fenantrolināta) nitrāts	2-nitro-p-cimols	4.1 - 1.0	57.0	2.5 - 8.0	c	103
12	ClO_4^-	dzelzs(II)tris(1,10-fenantrolināta) perhlorāts	nitrobenzols	5.6 - 1.0	55.5	1.0 - 13.0	b	104
13	ClO_4^-	niķeļa(II)tris(1,10-fenantrolināta) perhlorāts	nitrobenzols	5.3 - 1.0	56.0	1.0 - 13.0	b	104
14	ClO_4^-	dzelzs(II)tris(1,10-fenantrolināta) perhlorāts	2-nitro-p-cimols	5.1 - 1.0	60.0	-	c Pt pārkl.	105
15	ClO_4^-	dzelzs(II)tris(1,10-fenantrolināta) perhlorāts	2-nitro-p-cimols	5.5 - 1.0	60.0	-	c	103
16	ClO_4^-	niobija(V)tris(8-oksihinolināta) perhlorāts	hloroforms	4.0 - 1.0	48.0	2.5 - 4.5	b	106
17	J^-	dzelzs(II)tris(1,10-fenantrolināta) jodīds	nitrobenzols	3.0 - 0	58 - 59	3.0 - 10.0	b	107
18	BF_4^-	niķeļa(II)tris(1,10-fenantrolināta) tetrafluorborāts	2-nitro-p-cimols	5.0 - 1.0	-	2.0 - 12.0	a	14
19	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$	dzelzs(II) bis2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazināta dodecilsulfāts	nitrobenzols	6.4 - 3.1	60.0	4.5 - 9.0	a	108
20	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{-COO}^-$	dzelzs(II)tris(4,7-difenil-1,10-fenantrolināta) ftalāts	nitrobenzols, hloroforms	4.0 - 1.0	57.0	3.8 - 4.2	b	109
21	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-SO}_2\text{NCl}^-$	niķeļa(II)tris(4,7-difenil-1,10-fenantrolināta) hloramīns T	2-nitro-p-cimols	4.0 - 1.0	59 - 62	5.0 - 9.0	b	110

1.7.tabula

Potenciometriskie selektivitātes koeficienti anjonselktīviem HJSE.

Traucē- jošais, jons, B	$K_{A/B}^{pot}$								
	NO_3^- (1)	NO_3^- (2)	NO_3^- (3)	NO_3^- (4)	NO_3^- (5)	ClO_4^- (12)	ClO_4^- (13)	J^- (17)	BF_4^- (18)
ClO_4^-	-	-	-	-	-	1	1	-	$10^{3.00}$
J^-	$10^{1.28}$	$10^{1.18}$	$10^{1.23}$	$10^{1.86}$	$10^{1.18}$	$10^{-1.49}$	$10^{-2.00}$	1	$10^{1.40}$
NO_3^-	1	1	1	1	1	$10^{-2.30}$	$10^{-2.70}$	$10^{-1.34}$	-
Br^-	$10^{-0.55}$	$10^{-0.40}$	$10^{-0.96}$	$10^{-0.04}$	$10^{-1.09}$	$10^{-3.00}$	$10^{-2.89}$	$10^{-2.15}$	$10^{-2.92}$
Cl^-	$10^{-0.66}$	$10^{-1.89}$	$10^{-2.70}$	$10^{-0.62}$	$10^{-1.68}$	$10^{-3.40}$	$10^{-3.20}$	$10^{-4.00}$	$10^{-2.40}$
SO_4^{2-}	$10^{-0.77}$	$10^{-2.22}$	$10^{-3.82}$	$10^{-0.64}$	$10^{-2.74}$	-	-	$10^{-4.00}$	$10^{-3.00}$
NO_2^-	$10^{-0.59}$	$10^{-0.51}$	$10^{-1.17}$	$10^{-0.04}$	$10^{-0.89}$	-	-	-	-
MnO_4^-	-	-	-	-	-	$10^{0.77}$	$10^{0.82}$	-	-
SCN^-	-	-	-	-	-	$10^{-1.00}$	$10^{-1.19}$	-	-
PO_4^{3-}	-	-	-	-	-	$10^{-2.60}$	$10^{-2.60}$	-	-
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-	-	-	-	-	$10^{-2.30}$	$10^{-2.60}$	-	-
ClO_3^-	-	-	-	-	-	$10^{-2.20}$	$10^{-2.19}$	-	-

kuros kā centrālais atoms izmantoti Cd(II) un Cu(II). Bet Fe(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II) un Cd(II) klātieņi fenantrolīna kompleksā ietekmē elektroda selektivitāti. Šī ietekme samazinās rindā $Fe > Ni > Cu > Cd$. Potenciometriskie selektivitātes koeficienti dažiem anjonselektīvajiem elektrodiem apkopoti 1.7. tabulā.

1.3. Cinka, kadmija, kobalta un niķeļselektīvie elektrodi.

Sakarā ar to, ka disertācijā pētīti jonselektīvie elektrodi, kuri jutīgi pret Zn(II), Cd(II), Co(II) un Ni(II) joniem, nepieciešams sīkāk aprakstīt jau zināmos elektrodus uz šiem joniem.

Cinkselektīvie elektrodi. Cinka jonu noteikšanas metodes ar jonselektīvajiem elektrodiem var iedalīt tiešajās un netiešajās. Tiešajās metodēs lieto elektrodus cinka jonu noteikšanai, bet netiešajās mēra kompleksēto cinka jonu koncentrāciju (tetracianatocinkātu, tetrahlorocinkātu, tetratiocianatocinkātu). Viens no tādiem elektrodiem aprakstīts literatūrā [111], kur kā šķidrā membrāna piedāvāta tetratiocianatocinkāta anjona sāls ar briljantzaļo, kas izšķīdināta o-dihlorbenzolā. Cinka(II) jonu saturu ar šī elektroda palīdzību nosaka cinka šķīdumos, saturošos 20-kārtīgu tiocianāta pārākumu. Tādā veidā elektrods reaģē uz tetratiocianatocinkāta anjoniem. Šī veida elektrodu ar heterogēnu membrānu var iegūt, ievadot elektrodaktīvo vielu silikona kaučukā. Lai noteiktu cinku(II) spožās vāji skābās cinkošanas elektrolītos [112], lietots tetracianatocinkāta selektīvais elektrods. Lai pārvērstu cinku par tetracianatocinkātu lietots acetocianhidrīns. Aprakstīts [113] līdzīgs jonselektīvais elektrods, kas ir jutīgs uz tetracianatocinkātu. Tas izgatavots no tetracianatocinkāta jonu asociāta ar tetradecilfosfoniju, ievadot to PVH matricā, kas plastificēts ar dibutilftalātu. Tādam elektrodam piemīt "Nernsta funkcija" koncentrāciju diapazonā no 10^{-4} līdz 10^{-1} mol/l ar taisnes stāvumu 29.0 mV/p[Zn(CN)₄]²⁻ pH diapazonā no 8.5 līdz 10.0. Potenciometriskie selektivitātes koeficienti ir sekojoši: jodīdjonu klātienē - 0.18 ; nitrātionu - 0.036; rodanīdjonu - 0.04; [Pd(CN)₄]²⁻ - 1.8; [Ag(CN)₄]³⁻ - 0.3.

Tiešajās cinka(II) noteikšanas metodēs lieto elektrodus, kas ir jutīgi uz brīvajiem cinka joniem. Viens no tādiem elektrodiem [114] izveidots no di(2-etilheksil)fosforskābes cinka sāls, kas ir izšķīdināta tri(2-etilheksil)fosfātā un ievadīta polivinilhlorīda membrānā. Elektrods ir darba spējīgs divus mēnešus koncentrāciju diapazonā no $5 \cdot 10^{-5}$ līdz 10^{-1} mol/l ar taisnes stāvumu 43.8 mV/pZn pH diapazonā no 4.5 līdz 6.0. Elektrods nav selektīvs Ca(II) jonu klātienē. Japāņu pētnieki Hirata un Higašijama [115] aprakstījuši cietā elektroda iegūšanu no cinka selenīda un sudraba sulfīda, kuri sintezēti augstā vakuumā kvarca caurulē. Elektrods strādā koncentrāciju diapazonā no 10^{-5} līdz 10^{-1} mol/l ar taisnes stāvumu 29.5 mV/pZn. Par elektroda selektivitāti ziņu nav. Bija mēģinājums iegūt elektrodu no cinka selenīda, bet neveiksmīgs. Nepieciešams atzīmēt šāda veida cietā elektroda ražošanas sarežģītību un dārdzību.

Jau 1970. gadā tika mēģināts izveidot cinka elektrodu no cinka helāta ar ditizonu [19], bet šī elektroda potenciāls iestājās lēni un nebija atkārtojams. Elektrods nav lietojams jau nelielu hidroksonija, dzīvsudraba(II), sudraba(I) un vara(II) jonu klātbūtnē. Aprakstīts arī cinkselektīvais [116] PVH membrānas elektrods, kas sastāv no cinka dioktilfenilfosfāta, bet tas nav selektīvs kalcija jonu klātienē. Nesen aprakstīts jonselektīvais elektrods ar hinoksalīn-2,3-ditiolu [117], ievadot to ogles pastā un polivinilhlorīdā. Piedāvātajam elektrodam ir lineāra elektroda funkcija koncentrāciju diapazonā no 10^{-4} līdz 10^{-1} mol/l ar taisnes stāvumu 26 - 27 mV/pZn.

Izpētīti arī šķīdrie cinkselektīvie elektrodi no cinka 2-, 4- un 8-hinolīnditiokarboksilātiem [118, 119, 120, 121]. Elektrodi jutīgi uz cinka joniem koncentrāciju diapozonā $5 \cdot 10^{-5}$ līdz $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l ar taisnes stāvumu no 20.0 līdz 24.0 mV/pZn. Beidzot apskatu par cinkselektīvajiem elektrodiem, jāpiezīmē, ka līdz šim laikam nav pietiekami selektīva rūpnieciski ražota elektroda.

Kadmijselektīvie elektrodi. Tāpat kā cinka gadījumā, arī kadmiju var noteikt ar netiešajām metodēm, izmantojot jonselektīvos elektrodus, kas izgatavoti no kompleksajiem savienojumiem ar halogenīdiem. Viens no tādiem elektrodiem pamatojas uz kadmija trioniloktadecilamonija tetrabromīda izmantošanu [122]. Kadmija jonu noteikšanas robeža ir 10^{-6} mol/l ar taisnes stāvumu 30 mV/pCd. Elektrods ieteikts kā indikatorelektrods potenciometriskajā titrēšanā. Citam PVH membrānas elektrodam, kas izgatavots no tetracianatokadmija un tetradecilfosfoniya jonu asociāta, elektroda funkcija ir lineāra koncentrāciju diapazonā no $1 \cdot 10^{-4}$ līdz $7.5 \cdot 10^{-1}$ mol/l pH diapazonā no 9.0 līdz 12.0 ar taisnes stāvumu 29 mV/pCd(CN) $_4^{2-}$.

Elektrodus, kas jutīgi uz kadmija joniem, var iedalīt cietajos un elektrodos ar šķidru membrānu. Elektrodi ar šķidru membrānu pētīti, izmantojot helātus. Viens no tādiem helātiem ir kadmija diizobutilditiofosfāts [63, 74, 123]. Izmantojot šo helātu, izveidoti PVH membrānas (šķīdinātājs dibutilftalāts) un šķidrās (hlorbenzols) elektrods. Kadmija elektrodfuncija ir koncentrāciju diapazonā no $5 \cdot 10^{-4}$ līdz $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l ar taisnes stāvumu tuvu teorētiskajam. Sārnu un sārmezju metālu ietekme ir nenozīmīga. Kadmija funkcija saglabājas 200-kārtīga Ba(II), Na(I) un 10-kārtīga Ni(II) jonu pārākumā. Kadmija noteikšanu traucē tādi joni kā svins(II), sudrabs(I), palādijs(II) un varš(II). Ružička [32] ir aprakstījis mēģinājumu izveidot kadmija selektrodu, izmantojot kadmija ditizonātu. Tālākiem pētījumiem elektrods netika lietots potenciāla nestabilitātes un mazās selektivitātes dēļ. Ir aprakstīts mēģinājums izveidot kadmijselektīvo elektrodu, izmantojot kadmija 8-hinolīnditiokarboksilātu [118], kur par šķīdinātāju lietots hloroforms. Elektrods atsaucas uz kadmija joniem koncentrāciju diapazonā no $4 \cdot 10^{-5}$ līdz $5 \cdot 10^{-1}$ mol/l ar taisnes stāvumu 21.0 mV/pCd pH diapazonā no 3.5 līdz 8.0.

Literatūrā ir daudz darbu par kadmijselektīvā elektroda, kurš sastāv no sudraba sulfīda kadmija sulfīda ar homogēnu membrānu [124, 125, 126, 127, 128, 129], izgatavošanu un izmantošanu. Pirmās ziņas par cietām membrānām, jutīgām uz kadmija joniem, parādījās 1970. gadā. Frants un Ross [130] iesniedza pieteikumu elektrodam, kas iegūts, presējot sudraba sulfīdu ar kadmija sulfīdu. Ir zināmi dažādi paņēmieni kadmijselektīvā elektroda iegūšanai no kadmija sulfīda. Viens no tiem, ievietojot kadmija un sudraba sulfīdu maisījumu silikona kaučukā [131]. Autori pierādījuši, ka, nogulsnējot kadmija un sudraba sulfīdus atsevišķi un pēc tam gatavojot membrānas, iegūst sliktas membrānas, bet, sakausējot kopīgi gulsnētos kadmija un sudraba sulfīdus, var iegūt elektrodus ar labu Nernsta funkciju. Aprakstīts kadmijselektīvais elektrods [132], kas iegūts, presējot tabletēs kadmija, sudraba un vara(I) sulfīdus, vai vēl labāk, iepriekš sakausējot šos sulfīdus uz keramikas plāksnītes. Tāds elektrods reaģē uz kadmija joniem koncentrāciju diapazonā no $1 \cdot 10^{-6}$ līdz $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l ar taisnes stāvumu 29.5 mV/pCd pH diapazonā no 3.0 līdz 8.0. Ružička [133, 134] ieteicis kadmija selektrodu ar kadmija sulfīdu kā elektrodaktīvo vielu. Elektrods reaģē uz kadmija joniem koncentrāciju diapazonā no $1 \cdot 10^{-6}$ līdz $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l pH diapazonā no 4.0 līdz 10.0. Interesantu kadmijselektīvā elektroda iegūšanas variantu ieteica Anfalts un Jagners [135]. Viņi elektroķīmiski pārklāja elektrodu ar sudraba un kadmija sulfīdiem. Elektrods jutīgs uz kadmija joniem koncentrāciju diapazonā no $1 \cdot 10^{-5}$ līdz $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l. Elektrods izmantots kā indikatorelektrods kadmija jonu potenciometriskai titrēšanai. Maskini un Liberti [136]

lietoja karsto presēšanu polietilēnā, lai iegūtu elektrodu no kadmija un sudraba sulfīdiem. Viņi izpētīja elektroda funkciju membrānai, kas iegūta ar astoņiem dažādiem metālu sulfīdu nogulsnešanas paņēmieniem:

- 1) kadmija sulfīds nogulsnēts, pievienojot nātrija sulfīdu neitrālam kadmija nitrāta šķīdumam,
- 2) kadmija sulfīdu izgulsnē no skābes šķīduma, pūšot caur to sērūdeņradi,
- 3) pēc (1) paņēmiena iegūtās nogulsnes karsē 6 stundas 600°C temperatūrā sērūdeņraža plūsmā,
- 4) nogulsnes, kas iegūtas pēc metodes(2), termiski apstrādā pēc metodes(3),
- 5) sudraba un kadmija sulfīdus kopīgi nogulsnē, pievienojot nātrija sulfīdu 0.1 M sudraba nitrāta un 0.05 M kadmija nitrāta šķīdumam,
- 6) sudraba un kadmija sulfīdus kopīgi nogulsnē, caur skābu šķīdumu pūšot sērūdeņradi,
- 7) sudraba un kadmija sulfīdu nogulsnes, kas iegūtas pēc metodes(5), termiski apstrādā pēc metodes(3),
- 8) sudraba un kadmija sulfīdu nogulsnes, kas iegūtas pēc metodes(6), termiski apstrādā pēc metodes(3).

Tikai elektrodiem, kuru membrānas bija gatavas pēc 8. paņēmiena, bija Nernsta funkcija uz kadmija joniem 1.0 M nātrija nitrāta klātienē. Autori uzskata, ka, termiski apstrādājot, notiek nogulsņu pārstrukturēšanās. Tādā veidā izgatavotiem elektrodiem ir teorētiskā funkcija (29.1 mV/pCd) koncentrāciju diapazonā no $1 \cdot 10^{-5}$ līdz $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$. Autori pierādījuši, ka kadmijsselektīvie elektrodi, sastāvoši tikai no kadmija sulfīda, nav salīdzināmi ar membrānām no kadmija un sudraba sulfīdu maisījuma.

Cietās membrānas no sudraba un kadmija sulfīdu maisījuma ir pētījuši arī bijušās PSRS zinātnieki. Viņi kadmija un sudraba sulfīdu nogulsnes [137] ieguva, izgulsnējot metālu jonus no amonjakātu kompleksiem ar sērūdeņradi. Šis nogulsnes tika termiski apstrādātas kvarca caurulē zem spiediena. Ziņojumā [138] tika pētīti sudraba un kadmija sulfīdu maisījuma termiskās apstrādes režīmi. Autori nonākuši pie secinājuma, ka, nogulsnes ilgstoši turot pie augstas temperatūras, elektrodu raksturlielumi pasliktinās. Ir lietojams īslaicīgs augstas temperatūras vai ilgstošs zemas temperatūras režīms. Darbā [139] pētīta spiediena ietekme uz membrānu izgatavošanu. Autori ieteikuši sekojošus nosacījumus: spiediens 15 t/cm^2 , temperatūra 150°C , apstrādes laiks 2-3 dienas. Citos darbos [115, 137, 140] kā elektrodaktīvie materiāli ieteikti sekojoši halogenīdu maisījumi: sudraba selenīds ar kadmija selenīdu, sudraba sulfīds ar kadmija telurīdu, sudraba sulfīds ar kadmija sulfīdu maisījumu.

Visi iepriekšminētie elektrodi ir jutīgi uz kadmija joniem plašā koncentrāciju diapazonā. Tiem ir pietiekami augsta selektivitāte. Viens no šo elektrodaktīvo detektoru trūkumiem ir to biežā nullēšana [141, 142] virsmas ķīmisko izmaiņu dēļ, stipro oksidētāju traucējošā ietekme un ierobežotā darbība skābos šķīdumos [137, 143]. 1985. gadā parādījās raksts par kadmijsselektīvo halkogenīdu stiklu elektrodiem. Darbā pētīti optimālie kadmijsselektīvo elektrodu iegūšanas apstākļi, izmantojot halkogenīdu stiklus no sekojošām sistēmām: kadmija, sudraba, arsēna sulfīdi un kadmija jodīds ar sudraba un arsēna sulfīdu maisījumu. Vislabākie elektrodu raksturlielumi iegūti variantā ar kadmija jodīdu. Šie elektrodi ir stabili pret oksidētājiem un jutīgi skābās vidēs. Potenciometriskie selektivitātes koeficienti dažiem iepriekš aprakstītajiem kadmijsselektīvajiem elektrodiem 1.8. tabulā.

Dažu kadmijselektīvo elektrodu potenciometriskie selektivitātes koeficienti.

Traucējošais jons, B	$K_{A/B}^{pot}$			
	Membrānas sastāvs			
	Ag ₂ S-CdS (Orion reseach) [145]	Ag ₂ S-CdS (polietilēnā) [136]	Ag ₂ S-CdS [139]	47,5Ag ₂ S·47,5As ₂ S ₃ ·5CdJ ₂ [144]
H ₃ O ⁺	10 ^{0.38}	10 ^{-3.30}	-	-
Na ⁺	10 ^{-7.49}	-	10 ^{-4.00}	10 ^{-5.15}
K ⁺	10 ^{-7.17}	-	-	10 ^{-4.28}
Mg ²⁺	10 ^{-3.79}	-	10 ^{-2.64}	10 ^{-3.52}
Ca ²⁺	10 ^{-3.65}	-	10 ^{-2.64}	10 ^{-1.85}
Zn ²⁺	10 ^{-3.38}	10 ^{-4.00}	10 ^{-2.82}	10 ^{-2.77}
Co ²⁺	-	10 ^{-4.30}	-	10 ^{-3.32}
Ni ²⁺	10 ^{-1.69}	10 ^{-5.30}	-	10 ^{-2.00}
Al ³⁺	10 ^{-0.87}	-	-	-
Mn ²⁺	10 ^{0.43}	-	-	10 ^{-2.37}
Pb ²⁺	10 ^{0.78}	10 ^{-0.30}	10 ^{-1.00}	10 ^{1.72}
Tl ⁺	10 ^{2.09}	-	-	10 ^{2.59}
Fe ²⁺	10 ^{2.29}	-	-	-
Fe ³⁺	-	10 ^{-1.52}	-	10 ^{0.97}
Ag ⁺	-	-	-	10 ^{11.30}
Cu ²⁺	-	-	-	10 ^{3.76}

Kobalta un niķeļselektīvie elektrodi. Pirmie mēģinājumi radīt jonselektīvos elektrodus uz šiem joniem bija aprakstīti Mitras un Hatterjē darbā jau 1955. gadā [146]. Viņi piesātināja māla membrānu ar kobalta joniem. Elektrods bija jutīgs uz kobalta joniem koncentrāciju diapazonā no $1 \cdot 10^{-4}$ līdz $3.1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Nākošie mēģinājumi radīt elektrodu uz niķeļa un kobalta joniem aprakstīti 1965. gadā. Ungāru zinātnieks Pungors ar līdzstrādniekiem [26] ievadīja niķeļa dimetilglioksimātu silikona gumijā. Elektrods reaģēja uz niķeļa joniem koncentrāciju diapazonā no $1 \cdot 10^{-5}$ līdz $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l ar mainīgu taisnes stāvumu no 16 līdz 30 mV/pNi. Franču zinātnieki Morocconi-Pelletjē un Baffjērs [27] aprakstīja parafīna elektrodu ar niķeļa dimetilglioksimātu un kolodija elektrodu ar niķeļa oksalātu. Iegūtie rezultāti ir pretrunā ar citiem Pungora darbiem. Šajā darbā aprakstīta arī kobaltselektīvā elektroda izgatavošana no kobalta fosfāta ar kolodija un silikona membrānu. Elektrods dod iespēju noteikt kobalta jonus koncentrāciju diapazonā no $1 \cdot 10^{-5}$ līdz $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l, bet līdzsvara potenciāla iestāšanās laiks ir liels un elektroda funkcijas stāvums ir neliels (ne vairāk kā 20 mV/pCo). Nedaudz gadus vēlāk šos pētījumus turpināja Buhans un Seago [147]. Viņi pierādīja, ka helāti, kas ievadīti silikona gumijā, nereaģē uz pētāmo jonu. Daži helātu savienojumi (niķeļa acetilacetonāts) dod vāju atsauksmi uz niķeļa joniem tāpēc, ka kondicionēšanas laikā savienojums daļēji hidrolizējas. Tāpat kondicionēšanas laikā caur elektrodaktīvo vielu ūdens iekļūst membrānā, un membrānas pretestība samazinās. Autori parādīja, ka jonu tipa savienojumi var

samazināt membrānas elektrovadītspēju, un ir spējīgi uz ātru metālu jonu apmaiņu uz membrānas robežvirsmas. Silikona gumija arī nav neitrāla. Tā dažādi reaģē uz anjonu klātieni. Šos apsvērumus apstiprināja Dobbelšteins [148]. Viņš pierādīja, ka elektrodi no niķeļa dimetilglioksimāta, kas ievietots kolodija, poliestera epoksīda vai fenola formaldehīda plasta membrānās, nav lietojami niķeļa jonu noteikšanai, jo tie nereaģē uz niķeļa jonu koncentrāciju maiņām, vai arī nav selektīvi.

Ļeņingradas Universitātē izveidoti šķidrās un plastificētās membrānas elektrodi no niķeļa diizobutilditiiofosfāta [63, 74]. Elektrodi reaģē uz niķeļa joniem koncentrāciju diapazonā no $5 \cdot 10^{-4}$ līdz $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l. Līknes stāvums tuvs teorētiskajam. Elektroda funkcija saglabājas pie 10-kārtīga hidroksonija jonu pārkuma, 100-kārtīga bārija(II) un nātrija(I) jonu pārkuma. Svina(II), kadmija(II) un citu smago metālu jonu klātienē elektroda funkcijas uz niķeļa joniem nav. Literatūrā [73] aprakstīts mēģinājums izveidot niķeļa un kobaltselektīvos elektrodus, izmantojot 8-hinolīnditiokarboksilātus, bet šie elektrodi ir darba spējīgi tikai vienu nedēļu. Zināmi arī niķeļselektīvie elektrodi tādiem helātiem kā niķeļa dialkilditiiofosfāts [66], niķeļa dietilditiokarbamāts [44, 66] un niķeļa bis(5,6-ditiobenzo-7,8-fenazināts) [49, 149].

Dati par kobaltselektīvo elektrodu, kas sastāv no katjonīta Dowex 50 WX-4 kobalta formas, izmantojot silikona gumiju kā saistošo materiālu, bija publicēti 1981. gadā [150]. Kobalta(II) noteikšana ar šo elektrodu pH diapazonā no 3.0 līdz 9.0 ir iespējama koncentrāciju diapazonā no $1 \cdot 10^{-4}$ līdz $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l ar elektroda funkcijas taisnes stāvumu 32.0 mV/pCo. Elektrods nav selektīvs sulfāta un kalcija(II) jonu klātienē. Ir zināms arī heterogēns kobaltselektīvais elektrods no celulozohidroksāmskābes [151]. Membrāna izgatavota, ievietojot makrokompleksu polivinilhlorīda membrānā, kas plastificēta ar dibutilftalātu. Elektroda potenciāls ir lineārs kobalta jonu koncentrācijas diapazonā no $1 \cdot 10^{-4}$ līdz $5 \cdot 10^{-1}$ mol/l ar taisnes stāvumu no 28.4 līdz 29.1 mV/pCo. Darba pH diapazons ir no 2.0 līdz 9.0. Elektrods selektīvs 10-kārtīgu vienlādiņa katjonu un 2 līdz 5-kārtīgu divlādiņa katjonu klātienē. Dzelzs(III) jonu klātienē elektroda funkcija uz kobalta joniem izpaliek.

Hirata un Higašijama izgatavojuši elektrodu [115], kas jutīgs uz Co(II) un Ni(II) joniem, izmantojot atbilstošo metālu selenīdus un telurīdus. Autori parādījuši, ka kobalta sulfīds neatsaucas uz kobalta joniem, bet, ja membrānu sintezē no sudraba sulfīda un kobalta selenīda vai telurīda inertas gāzes atmosfērā, tad tāda membrāna reaģē uz kobalta joniem. Labākie rezultāti iegūti sudraba sulfīda un kobalta selenīda gadījumā. Šis elektrods atsaucas uz kobalta joniem koncentrāciju diapazonā no $1 \cdot 10^{-5}$ līdz $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l ar taisnes stāvumu 25 mV/pCo. Niķeļa gadījumā vislabākais elektrods izrādījās ar membrānu no niķeļa selenīda un niķeļa telurīda. Elektrodiem ar šādām membrānām bija Nernsta stāvums (29.5 mV/pNi) koncentrāciju diapazonā no $1 \cdot 10^{-5}$ līdz $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l. Šādi elektrodi ir grūti pagatavojami, jo elektrodu rakstirlielumi atkarīgi no membrānas sintezēšanas temperatūras un laika, no inertās gāzes, no sudraba sulfīda, niķeļa vai kobalta telurīdu un selenīdu dabas.

Pazīstama arī netieša niķeļa noteikšanas metode cianīdu kompleksā savienojuma veidā [113]. Membrānas elektrods izgatavots no tetracianoniķeļāta jonu asociāta ar tetradecilfosfoniju, kas ievietots polivinilhlorīda matricā, plastificētā ar dibutilftalātu. Elektroda funkcija lineāra koncentrāciju diapazonā no $1 \cdot 10^{-6}$ līdz $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l pH diapazonā no 3.0 līdz 11.5 ar elektroda funkcijas taisnes stāvumu 29.0 mV/pNi.

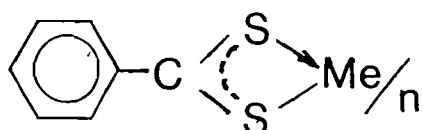
Elektrodi ar labām kobalta un niķeļa funkcijām vēl nav izstrādāti, un līdz šim laikam nav rūpnieciski ražotu elektrodu. Tāpēc literatūrā sastopami mēģinājumi

izmantot šo jonu potenciometriskai noteikšanai vara selektīvo elektrodu [152, 14] un kadmijselektīvo elektrodu [128].

2. BENZOLDITIOKARBOKSILĀTU PLASTIFICĒTIE MEMBRĀNELEKTRODI.

Astoņdesmito gadu sākumā LU Analitiskās ķīmijas katedrā tika sākti pētījumi, lai noskaidrotu ditiokarboksilātu izmantošanas iespējas jonoselektīvajās membrānās. Pirmie tika pētīti benzolditiokarboksilāti (BDK). Tāda izvēle balstījās uz diviem faktoriem. Pirmkārt, benzolditiokarboksilskābe ir vienkāršākais reaģents aromātisko ditiokarboksilskābju saimē. Otrkārt, tetraetilamonija benzolditiokarboksilātu mūsu katedra ieviesa kā pasūtāmo reaģentu ZRA "Biolar".

Kā EAV plastificētajās PVH membrānās tika izmantoti vara(II), niķeļa(II), kobalta(II), cinka(II), kadmija(II), tallija(I), dzelzs(II), dzelzs(III) BDK. Visos šajos kompleksajos savienojumos, saskaņā ar [19], metālu joni ditiokarboksilgrupā koordinējas ar sēra atomiem, veidojot helāta savienojumus ar četrlocekļu ciklu:

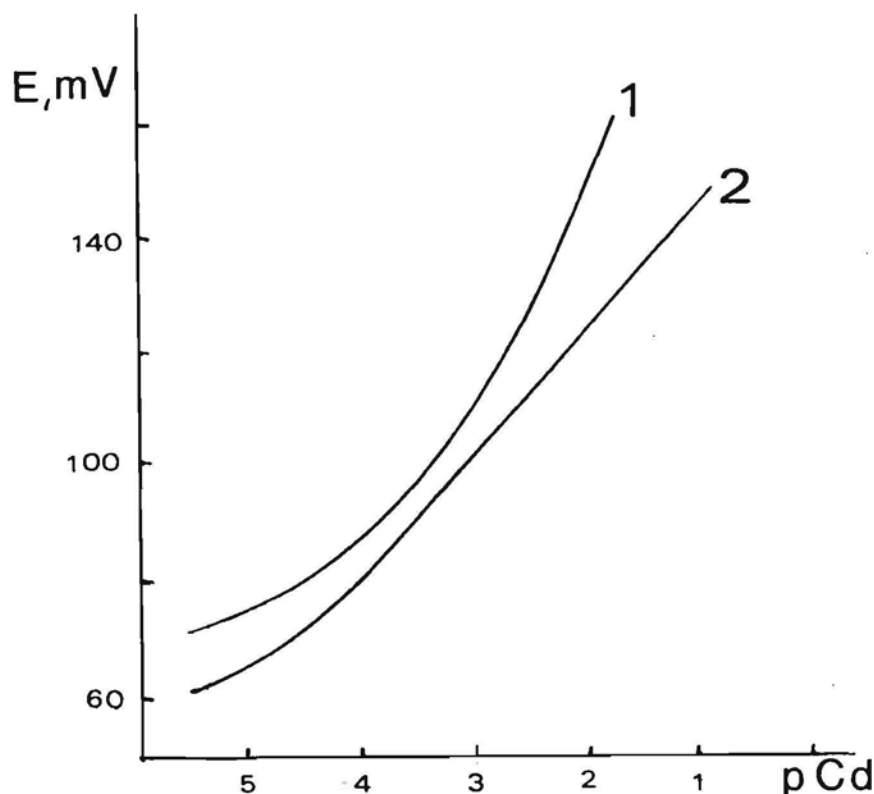


BDK membrānā tika ievadīta divējādi. Pirmajā gadījumā membrāna, kas satur benzolditiokarboksilskābi, tika iemērta uz diennakti 0.1 molārā atbilstošu metāla jonu šķīdumā. Membrāna pakāpeniski nokrāsojās attiecīgā metāla jona kompleksa krāsā. Membrāna, kas satur tikai skābi, ir sarkani rozā krāsā. Pēc iemēršanas krāsa mainās sekojoši: cinka un kadmija jonu šķīdumā membrāna kļūst oranži sarkana, vara jonu šķīdumā - tumši brūna, kobalta un niķeļa jonu šķīdumā - tumši sarkana, dzelzs jonu šķīdumā - zaļi violeta. Otrajā gadījumā BDK ievada ar ekstrakcijas metodi.

Kadmija membrānu graduēšanas taisnes tika iegūtas ar diviem paņēmieniem. Tās ir attēlotas 2.1.attēlā. Pēc pirmā paņēmiena iegūtai membrānai graduēšanas liknes stāvums koncentrāciju diapazonā no $1 \cdot 10^{-5}$ līdz $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l mainījās no 20 līdz 40 mV/pCd. Pēc pirmā paņēmiena pagatavotie elektrodi stipri atšķīrās savā starpā. Elektrodu potenciālu lielumi neatkārtojās laikā, un bija vērojams to potenciālu dreifs. Pēc otrā paņēmiena gatavojot, taisnes stāvums bija nemainīgs (25.5 mV) visā koncentrāciju intervālā. Šo membrānu potenciālu izkliede bija minimāla un tie atkārtojās laikā. Tapēc turpmākiem pētījumiem membrānas tika gatavotas pēc otrās, t.i. ekstrakcijas metodes.

Sevišķi svarīgs faktors, kas ietekmē JSE elektrodu raksturojumu, ir šķīdinātāja izvēle plastificēšanai. Kā plastifikatori tika lietoti sekojoši šķīdinātāji: tributilfosfāts (TBF), o-nitrofenilheksilēteris, benzoskābes amilesteris (BAE), ftālskābes dibutilesteris (DBF), adipīnskābes diizooktilesteris (ADiOE), sebacīnskābes diizobutilesteris (SDiBE), un 2-nitro-p-cimols (NC). Plastifikatoram jānodrošina

pietiekama EAV šķīdība. Tapēc nitrosavienojumi nav derīgi, jo BDK gandrīz nešķīst tajos. Lai izvēlētos piemērotākos plastifikatorus, plastificētajās membrānās tika ievadīts $(BDK)_2Cd$.



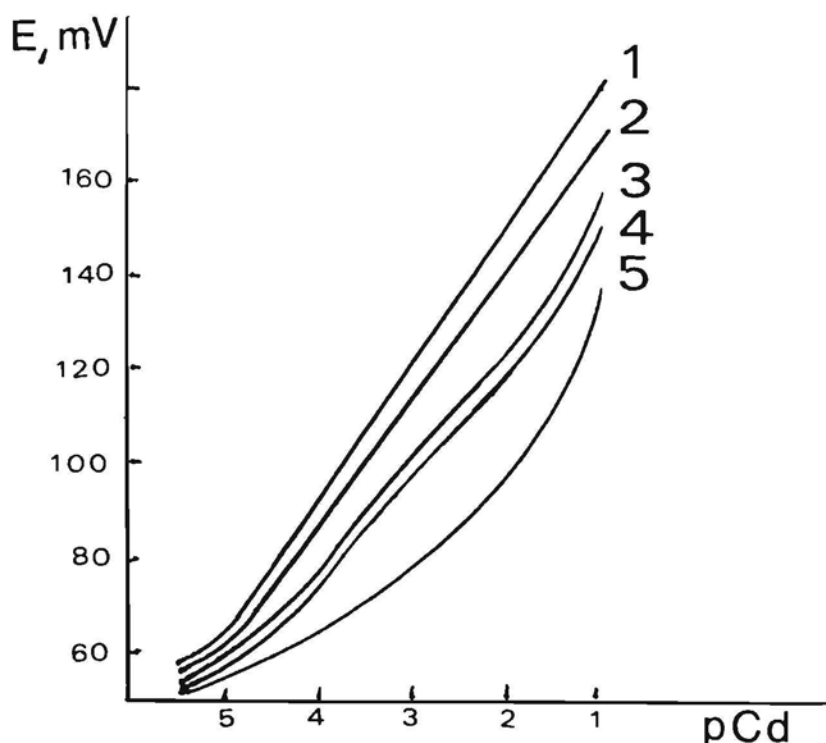
2.1. att. Kadmijselktīvo elektrodu graduēšanas liknes kadmija hlorīda šķīdumos. Membrānas izgatavotas pēc pirmā paņēmiena (1) un otrā paņēmiena (2).

Pagatavoto kadmijselktīvo elektrodu graduēšanas liknes attēlotas 2.2. attēlā, kur redzams, ka labākais plastifikators ir TBF (max. šķīdība 0.05 mol/l). Kadmija benzolditiokarboksilāta šķīdība SDiBE un ADiOE ir par kārtu mazāka nekā TBF. Tas atstāj ietekmi arī uz elektrodu raksturlielumiem: samazinās graduēšanas likņu stāvums un sašaurinās nosakāmo koncentrāciju diapazons, sevišķi stipri tas jūtams koncentrētāko šķīdumu diapazonā. Šķīdība BAE ir ļoti zema. Šajā gadījumā elektrodfunkciju izraisa ne EAV, bet pats plastifikators (līkne ar mainīgu taisnes stāvumu).

Tālākiem pētījumiem tika izvēlēts TBF. Graduēšanas liknes membrānu elektrodiem, kuri satur dažādus benzolditiokarboksilātus kā EAV, attēlotas 2.3. attēlā. No dzelzs(II) un dzelzs(III) kompleksajiem savienojumiem neizdevās iegūt selektīvās membrānas, jo attiecīgie helāti ir nepietiekoši stabili un ar laiku sadalās.

No 2.3. attēla redzams, ka membrānai bez EAV potenciāla izmaiņas izraisa plastifikators, kas ir arī šķīdinātājs (3. līkne). Šajā gadījumā līknes stāvums nav konstants. Līkne elektrodam, kura sastāvā ir vara(II) benzolditiokarboksilāts, ir līdzīga ar iepriekš aprakstīto līkni. Tāpēc var domāt, ka potenciāla izmaiņas vara elektroda gadījumā izraisa ne EAV, bet pats plastifikators. Tikai pie zemām vara jonu koncentrācijām (pCu 4 - 5) EAV dod ieguldījumu potenciāla izmaiņās. To var

izskaidrot ar vara helāta diezgan augsto stabilitāti. Lielāku koncentrāciju gadījumā vara(II) jonu disociācija helātā ir ierobežota un tāpēc vara(II) jonu apmaiņa ar membrānu iau ir nepietiekama.



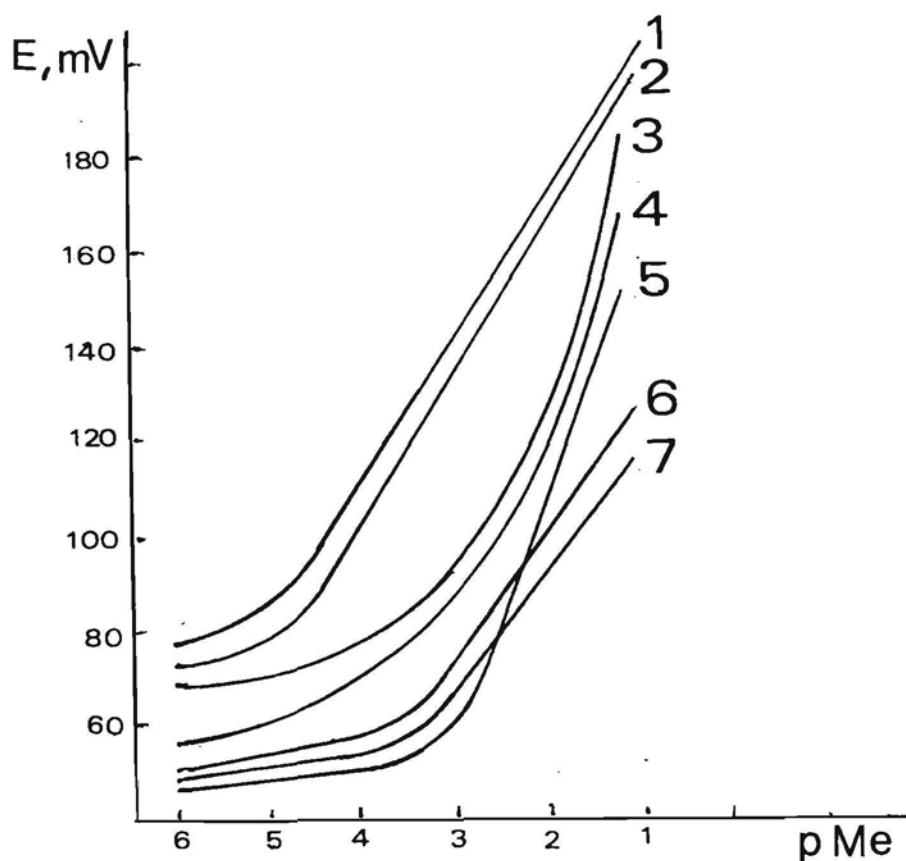
2.2. att. Graduēšanas līknēs kadmijselektīvajām membrānām, kas plastificētas ar dažādiem šķīdinātājiem. EAV - $(\text{BDK})_2\text{Cd}$.
1.- TBF; 2.- DBF; 3.- SDiBE; 4.- ADiOE; 5.- BAE.

Graduēšanas līknēs membrānām ar kobalta(II) un niķeļa(II) benzolditiokarboksilātiem (līknes 6 un 7) ir samērā šaurs lineārais diapazons - no 1.0 līdz 3.5 pMe. Lineārajā diapazonā taisnes stāvums ir 25.0 mV/pCo kobalta helāta un 24.0 mV/pNi niķeļa helāta gadījumā. Membrānai ar tallija(I) benzolditiokarboksilātu arī ir šaurs lineārais apgabals - no 1.0 līdz 3.0 pTI. Taisnes stāvums ir 46.0 mV/pTI. Cinka un kadmija helātu membrānām (1. un 2. līkne) ir daudz plašāks lineārais apgabals - no 1.0 līdz 4.5 pMe. Šo taisņu stāvumi cinka helāta gadījumā ir 26.0 mV/pZn un kadmija helāta gadījumā - 25.5 mV/pCd.

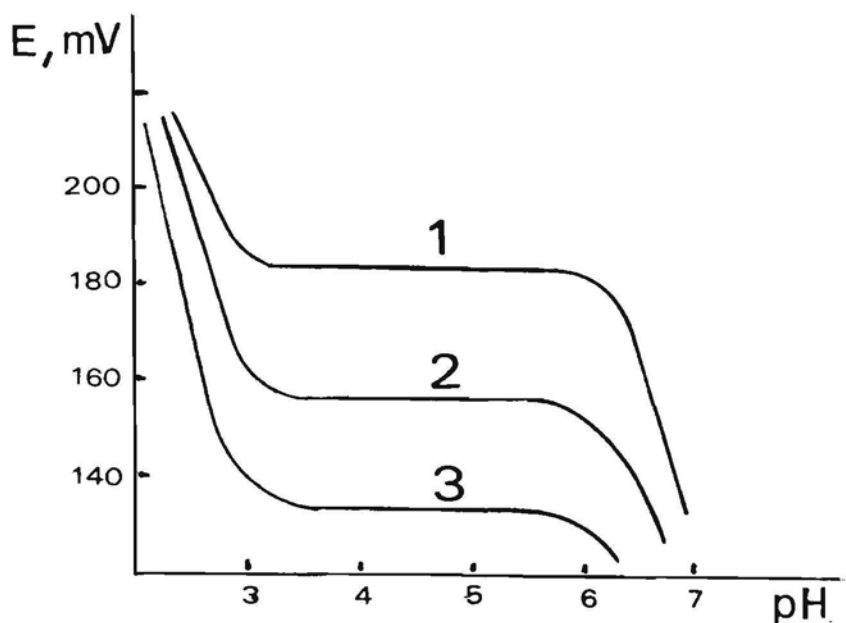
Šķīduma pH ietekme uz kadmijselektīvo membrānas elektrodu ir parādīta 2.4. attēlā. Cinkselektīvā elektroda gadījumā šī ietekme ir tāda pati kā kadmija elektrodam. Abi elektrodi ir lietojami pH diapazonā no 3.5 līdz 6.2. Kobalta un niķeļa jonselektīvajiem elektrodiem šis diapazons ir no pH 3.0 līdz pH 7.0, bet tallijselektīvā elektroda gadījumā no pH 4.1 līdz pH 9.0. Pie zemākām pH vērtībām parādās hidroksionija jonu ietekme, bet pie augstākām - sākas potenciālnoteicošo jonu hidrolīze.

Viens no nozīmīgākajiem JSE raksturlielumiem ir potenciometriskais selektivitātes koeficients. Tas parāda traucējošo jonu ietekmi uz elektroda potenciālu. Dažādu jonu ietekme uz kadmijselektīvā elektroda potenciālu parādīta 2.5. attēlā. No šī attēla redzams, ka jau neliela vara(II) jonu klātbūtnē elektrods zaudē kadmija funkciju, jo rodas daudz stabilākais vara(II) helāts. Elektrodu potenciometriskie selektivitātes

koeficienti sakopoti 2.1. tabulā. Tie noteikti pēc IUPAC [31] ieteiktās metodes, lietojot jaukto šķīdumu metodi, pie fiksētas traucējošo jonu koncentrācijas un to nosaka,

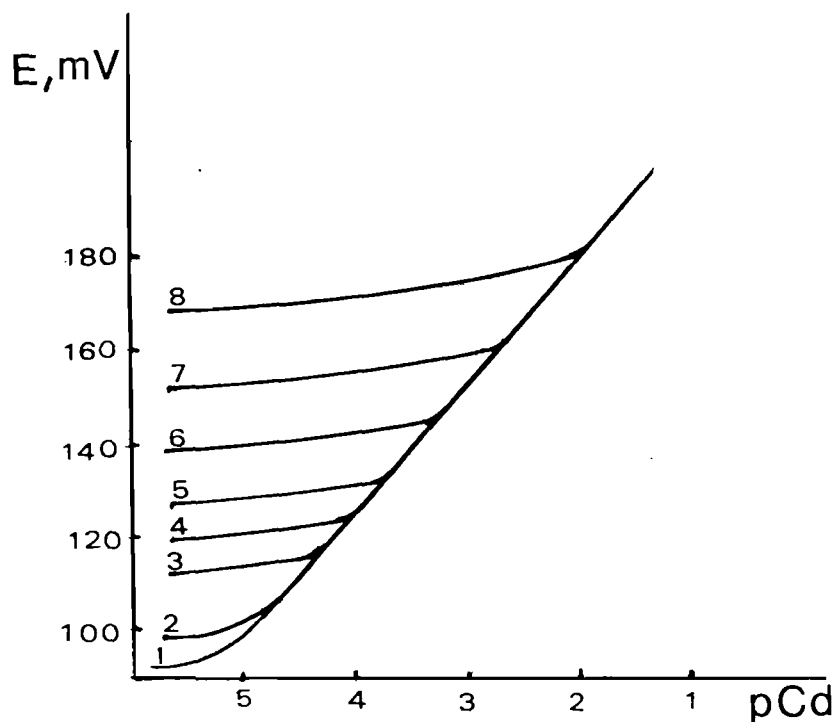


2.3.att. Dažu benzolditiokarboksilātu plastificēto membrānu elektrodu graduēšanas līknes. 1.- kadmija(II); 2.-cinka(II); 3.- bez EAV; 4.- vara(II); 5.-tallija(I); 6.- kobalta(II); 7.- niķeļa(II).



2.4.att. Kadmijselektīvā elektroda potenciāla atkarība no vides pH pie dažādām kadmija nitrāta koncentrācijām:

1.- 10^{-1} mol/l; 2.- 10^{-2} mol/l; 3.- 10^{-3} mol/l.



2.5. att. Kadmijselektīvā elektroda potenciāla atkarība no pCd traucējošo jonu (10^{-2} mol/l) klātbūtnē:

- 1.- kadmija nitrāts bez traucējošiem joniem;
- 2.- rubīdija(I) nitrāts;
- 3.- cinka(II), kalcija(II), magnija(II) nitrāti;
- 4.- kobalta(II), niķeļa(II) nitrāti;
- 5.- bārija(II) nitrāts;
- 6.- nātrija(I), mangāna(II), dzelzs(II) nitrāti;
- 7.- amonija nitrāts;
- 8.- litija(I) nitrāts.

izmantojot sekojošu formulu:

$$K_{A/B}^{pot} = \frac{a_A}{a_B}, \text{ kur}$$

$K_{A/B}^{pot}$ – potenciometriskais selektivitātes koeficients;

a_A - nosakāmā jona aktivitāte, mol/l (nosaka grafiski);

a_B - traucējošā jona aktivitāte, mol/l.

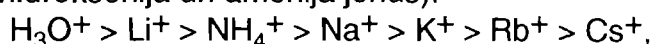
2.1. tabula.

Kadmija(II), cinka(II) un tallija(I) benzolditiokarboksilātu plastificēto membrānu elektrodu potenciometriskie selektivitātes koeficienti.

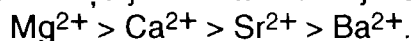
Traucējošais jons, B	$K_{A/B}^{pot}$		
	Zn(II)	Cd(II)	Tl(I)
Ni ²⁺	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	2,0
Co ²⁺	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	1,9
Zn ²⁺	1,0	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$
Cd ²⁺	13,9	1,0	3,3
Fe ²⁺	9,8	$2 \cdot 10^{-2}$	1,5
Mn ²⁺	4,5	$1 \cdot 10^{-2}$	1,3
Al ³⁺	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
Ca ²⁺	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$
Sr ²⁺	$7 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2}$
Ba ²⁺	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$
Mg ²⁺	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-1}$
Li ⁺	1,8	2,7	3,2
Na ⁺	$7 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
K ⁺	$8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Rb ⁺	$9 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Cs ⁺	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
NH ₄ ⁺	1,5	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
Cu ²⁺	8,4	6,5	traucē
Ag ⁺	traucē	traucē	traucē
Hg ²⁺	traucē	traucē	traucē

Aplūkojot tabulu, visus traucējošos jonus var iedalīt divās grupās:

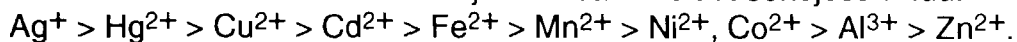
1.- s elementu katjoni. Tie ar benzolditiokarboksilātjoniem neveido stabilus helātus. Tie brīvi pārvietojas membrānā. Atkarībā no traucējošo jonu ietekmes samazināšanās var izveidot sekojošu rindu (ietverot arī hidroksonija un amonija jonus):



bet divlādiņu joniem tā ir sekojoša:



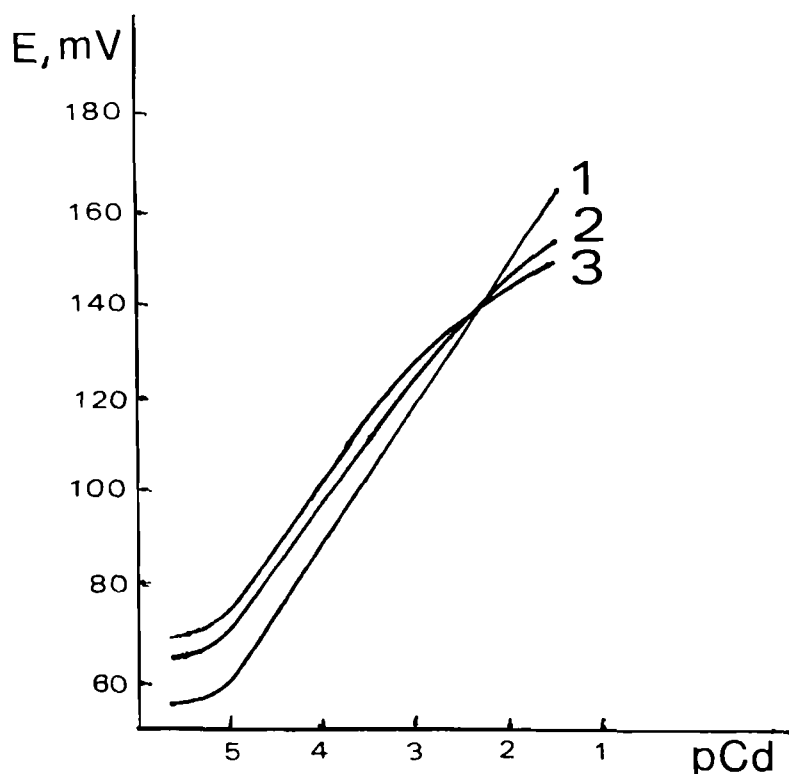
2.- p un d elementu katjoni. Tie spēj veidot ar benzolditiokarboksilātjoniem stabilus helātus. Tie izrāda daudz stiprāku ietekmi uz elektroda potenciālu, sevišķi tad, ja izveidotais helāts ir daudz stiprāks nekā tas, kurš atrodas membrānā. Šiem katjoniem var izveidot sekojošu rindu:



Jāatzīmē, ka cinka(II) joni maz ietekmē kadmija elektroda potenciālu, bet kadmija(II) joni cinka elektroda potenciālu ietekmē stipri.

Neliela ietekme ir arī tiem anjoniem, kas ir pretjoni potenciālnoteicošajiem joniem (2.6. att.). Nitrāta jonu klātbūtnē elektrodfunkcija ir nemainīga visā lineārajā apgabālā (1-5 pCd). Sulfātjonu un hloridjonu klātbūtnē šis lineārais apgabals sašaurinās (3 - 5 pCd). Arī taisnes stāvums diapazonā no 1 līdz 3 pCd sulfāta jonu

klātbūtnē samazinās no 25.5 uz 20.0 mV/pCd, bet hlorīdjonu klātienē pat uz 15 mV/pCd.



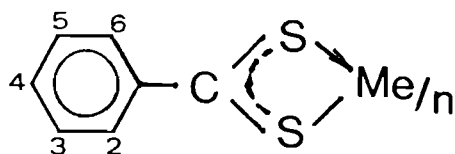
2.6. att. Dažu anjonu ietekme uz kadmijselektīvā elektroda potenciālu:
1.- kadmija(II) nitrāts; 2.- kadmija(II) sulfāts; 3.- kadmija(II) hlorīds.

Membrānu pētījumi, izmantojot dažādu EAV komponentu attiecības, parādīja, ka brīvas benzolditiokarboksilskābes klātbūtne membrānā ir nevēlama, jo tad palielinās traucējošo jonu ietekme. Šī ietekme sevišķi jūtama sārmu elementu gadījumā. Tāpēc vislabāk būtu ievadīt membrānā kristālisku helātu. Tas, protams rada papildus grūtības, jo jāsintezē cietie helāti, bet to var veikt arī, izmantojot ekstrakcijas metodi, tikai tad jāveic vairākkārtēja ekstrakcija.

Izpētītās membrānas kalpo vienu mēnesi. Šajā periodā potenciāla dreifs ir minimāls (1 mV nedēļā). Līdzsvara potenciāla iestāšanās laiks ir atkarīgs no potenciālnoteicošo jonu koncentrācijas. Pie zemām koncentrācijām (līdz pMe = 4) līdzsvara potenciāla iestāšanās laiks sasniedz divas minūtes, bet, palielinoties koncentrācijai, līdzsvara potenciāls iestājas ātrāk un sasniedz pat dažas sekundes.

3. HIDROKSIBENZOLDITIOKARBOKSILĀTU PLASTIFICĒTIE MEMBRĀNELEKTRODI.

Pētot benzolditiokarboksilātu plastificētos membrānu elektrodus tika konstatēts, ka, palielinot EAV koncentrāciju membrānā, elektrodu raksturlielumi uzlabojas. Zināms, ka, ievadot benzola gredzenā hidroksilgrupas, reaģenta šķīdība polāros šķīdinātājos palielinās. Tāpēc turpmākiem pētījumiem tika lietoti dažādi hidroksibenzolditiokarboksilāti:



- I - 2-OH ; II - 2-OH, 4-OH ; III - 2-OH, 3-OH, 4-OH ; IV - 4-OH ;
V - 3-OCH₃, 4-OH .

No benzolditiokarboksilātu jonometriskajiem pētījumiem jau ir konstatēts, ka labākais šķīdinātājs ir TBF. Izmantojot to par šķīdinātāju un plastifikatoru, tika pagatavotas membrānas ar dažādiem hidroksibenzolditiokarboksilātiem. Iegūto membrānu elektrodu raksturlielumi sakopoti 3.1. un 3.2. tabulās. Var secināt, ka vislabākās ir membrānas, kas satur helātus II - Zn(II), IV - Zn(II), II - Cd(II), IV - Cd(II). Varaselektīvo membrānu neizdevās iegūt ne ar vienu no hidroksibenzolditiokarboksilātiem, acimredzot vara(II) helātu lielās stabilitātes dēļ. Tāpat neizdevās iegūt cinkselektīvu membrānu ar helātu III - Zn par EAV. Šajā gadījumā cinka helāts ir pārāk nestabils un membrānas pagatavošanas laikā sadalās. No šīm tabulām redzams, ka EAV koncentrācijai membrānā cinka un kadmija elektrodos ir jābūt ne mazākai par 0.1 mol/l. Koncentrācijas samazināšana ietekmē elektrodu raksturlielumus. Vispirms tas atstāj iespaidu uz nosakāmo koncentrāciju diapazonu. Samazinoties EAV koncentrācijai, tas sašaurinās. Katra helāta gadījumā ir sava robežkoncentrācija membrānā. Tā II - Zn(II) helātam šī koncentrācija ir 0.05 mol/l.

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

NO_3^- (29.0) < SO_4^{2-} (26.5) < Cl^- (24.0) < Br^- (22.5) < J^- (15.0)
Iekavās šajā rindā norādīti liknes stāvuma skaitliskās vērtības. Jodidjona klātbūtne gandrīz divas reizes samazina noteikšanas metodes jutību. Šo ietekmi var izskaidrot ar anjonu iedarbību uz kadmija joniem, kuri ietilpst helāta sastāvā.

Pētot benzolditiokarboksilātu plastificētās membrānas tika novērots, ka plastifikatori atstāj ietekmi uz elektrodu raksturlielumiem, jo nav inerti pret jonu aktivitātes izmaiņām. Sevišķi labi to varēja novērot TBF gadījumā, kurš ir polārs šķīdinātājs un

kuram ir arī zināma katjonselktīvā elektrodfunkcija. Bet citos plastifikatoros EAV šķīdība ir nepietiekama, lai tiktu nodrošināts taisnes stāvuma nemainīgums ur noteikšanas robeža būtu viszemākā. Tāpēc, lai samazinātu

3.1. 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 dzīves 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

3.2.tabula

4-hidroksibenzolditiokarboksilskābju membrānu elektrodu raksturlielumi.

Elektrod-aktīvais helāts	EAV konc. membrānā, mol/l	Nosakāmo koncentrāciju diapazons, mol/l	Taisnes stāvums, mV/pMe	pH diapazons	Elektroda dzīves 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 - Tl(I)	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	38.0	4.1 - 9.0	2

plastifikatora ietekmi, tika pagatavotas membrānas ar dažādu plastifikatoru maisījumu, kur bez TBF bija arī kāds cits organiskais šķīdinātājs. Šo organisko šķīdinātāju raksturs bija dažāds, gan neitrālāki, gan tādi, kuriem dominē anjonselektīvā elektrodfunkcija. Vispirms tika pagatavotas membrānas, sastāvošas no IV-Zn(II) un IV-Cd(II) helātiem. PVH membrānās tika ievadīts plastifikatoru maisījums masas attiecībās 1:1. Iegūtie rezultāti sakopoti 3.3. tabulā.

3.3.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

No 3.3 tabulas redzams, ka, lietojot plastifikatoru maisījumu, iespējams paplašināt nosakāmo koncentrāciju intervālu (paplašinot zemāko robežu) un nedaudz palielināt taisnes stāvumu, sasniedzot teorētisko - Nernsta. Tomēr ne visi plastifikatoru maisījumi ir izmantojami, jo piemēram tripropilfosfāta klātienē elektroda funkcija izzūd.

Lai pārbaudītu optimālās plastifikatoru maisījuma masas attiecības, tika pagatavotas PVH membrānas ar cinka(II) un kadmija(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilātiem. Plastifikatoru maisījumus ieguva, pievienojot TBF adipīnskābes diizooktilesteri dažādās masas attiecībās. Taisnes stāvums šajos gadījumos nemainījās (29.0 mV/pMe). Izmainījās tikai noteikšanas robeža, kura noteikta saskaņā ar IUPAC rekomendācijām [31]. No 3.4 tabulas redzams, ka, palielinot TBF daudzumu, paplašinās noteikšanas robeža. Samazināt TBF daudzumu membrānā ierobežo EAV šķīdība. No 3.4 tabulas datiem redzams, ka optimālā attiecība ir sasniegta.

3.4. tabula

4-Hidroksibenzolditiokarboksilātu membrānu cinka(II) un kadmija(II) jonu noteikšanas robežas, izmantojot kā plastifikatorus TBF un ADiOE maisījumus.

Plastifikatoru TBF: ADiOE masas attiecības	Noteikšanas robeža, mol/l	
	IV - Zn(II)	IV - Cd(II)
1 : 2	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
1 : 1	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
2 : 1	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
3 : 1	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
4 : 1	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$

Tālāk tika pārbaudīta dažādu plastifikatoru un to maisījumu ietekme uz šķīduma pH izmaiņām. Šim nolūkam tika lietotas cinkselektīvās un kadmijslektīvās membrānas ar helātiem IV- Zn(II) un IV- Cd(II). Nosakāmo jonu koncentrācijas visā iztāmajā pH diapazonā tika uzturētas nemainīgas (10^{-1} , 10^{-2} un 10^{-3} mol/l). No 3.5 bulas redzams, ka, ievadot membrānā plastifikatoru maisījumus, var nedaudz (0.5 pH vienības) izmainīt pH diapazonu uz vienu vai otru pusi.

3.5. tabula
Cinka un kadmijslektīvo PVH membrānelektrodu pH diapazons.

Plastifikators	pH diapazons	
	IV - Zn(II)	IV - Cd(II)
TBF	3.5 - 6.0	3.5 - 6.5
TBF : ADiOE = 1: 1	3.2 - 6.0	3.0 - 6.5
TBF : NBOE = 1: 1	4.0 - 6.0	4.5 - 6.5
TBF : NC = 1: 1	3.5 - 6.0	4.0 - 6.5

ka pētīta arī cinkselektīvo un kadmijslektīvo membrānu selektivitāte atkarībā no plastifikatora un membrānā ievadītās EAV. Potenciometriskie selektivitātes koeficienti noteikti, izmantojot "jaukto šķīdumu" metodi pie konstantas (10^{-2} mol/l) uzcējošo jonu koncentrācijas. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.6 - 3.8 tabulās. No šo tabulu datiem redzams, ka cinka un kadmija membrānas, kurās ievadīti helāti IV- Zn(II) un IV- Cd(II), ir daudz selektīvākas par pārējām hidroksiatsvināto enzolditiokarboksilātu membrānām.

3.6. tabula
Potenciometriskie selektivitātes koeficienti membrānām ar cinka(II) un kadmija(II) helātiem.

Traucējošais jons, B	$K_{A/B}^{pot}$		
	V - Zn(II) (TBF)	V - Zn(II) (TBF: SDiBE=1:1)	II - Cd(II) (TBF)
Li ⁺	1,2	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,0
Na ⁺	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$
K ⁺	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
NH ₄ ⁺	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$
Mg ²⁺	$5,6 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$
Ca ²⁺	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
Sr ²⁺	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
Ba ²⁺	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$
Zn ²⁺	1,0	1,0	$5,5 \cdot 10^{-2}$
Cd ²⁺	1,2	2,2	1,0
Cu ²⁺	2,5	3,5	5,6
Mn ²⁺	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Co ²⁺	$6,3 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
Ni ²⁺	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$

3.7. tabula

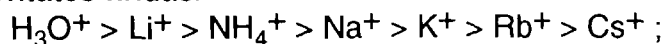
Potenciometriskie selektivitātes koeficienti membrānām ar cinka(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilātu, kas izšķīdināts dažādos plastifikatoru maisījumos.

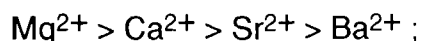
Traucējošais jons, B	$K_{A/B}^{pot}$			
	TBF	TBF: ADiOE =1:1	TBF: NBOE=1:1	TBF: NC=1:1
Li ⁺	2,0·10 ⁻¹	5,6·10 ⁻¹	2,2·10 ⁻¹	1,2·10 ⁻¹
Na ⁺	2,0·10 ⁻³	4,1·10 ⁻³	5,0·10 ⁻³	7,8·10 ⁻²
K ⁺	3,8·10 ⁻⁴	3,9·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻⁴	4,2·10 ⁻⁴
Rb ⁺	2,1·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁴
Cs ⁺	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	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

Tika konstatēts (3.7 un 3.8 tabulas), ka, lietojot dažādus plastifikatoru maisījumus TBF vietā, membrānu selektivitāte mainījās nedaudz. Tomēr, ja piemeklē elektrodus kādai konkrētai metodei, tad iegūtie rezultāti var būt lietderīgi. Salīdzinot ar benzolditiokarboksilātu membrānām, 4-hidroksibenzolditiokarboksilātu plastificētās membrānas ir par kārtu selektīvākas, it sevišķi s elementu gadījumā. Iegūtie rezultāti rāda, ka savu iespaidu uz elektrodu selektivitāti atstāj -OH grupu novietojums benzola gredzenā. Vislabākie rezultāti ir tad, kad šīs funkcionālās grupas attālums no ditiokarboksilgrupas ir maksimālais (p- stāvoklī). Ievadot trīs -OH grupas, membrānu selektivitāte ir viszemākā, acīmredzot šeit -OH grupu iespaids uz selektivitāti ir vislielākais.

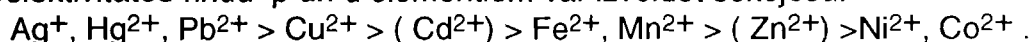
Aplūkojot elektrodu selektivitātes koeficientu tabulas, redzams, ka cinka(II) un kadmija(II) noteikšanu stipri traucē vara(II), svina(II) un dzīvsudraba(II) jonu klātbūtne nosakāmajā šķīdumā. Šo jonu klātbūtnē membrānā veidojas daudz stabilāki 4-hidroksibenzolditiokarboksilāti. Līdz ar to stipri samazinās 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, un membrāna zaudē cinka elektrod funkciju.

Arī hidroksibenzolditiokarboksilātu membrānas elektrodiem, vadoties pēc potenciometriskajiem selektivitātes koeficientiem, var sastādīt s elementu selektivitātes rindas:





Selektivitātes rindu p un d elementiem var izveidot sekojošu:



3.8. tabula

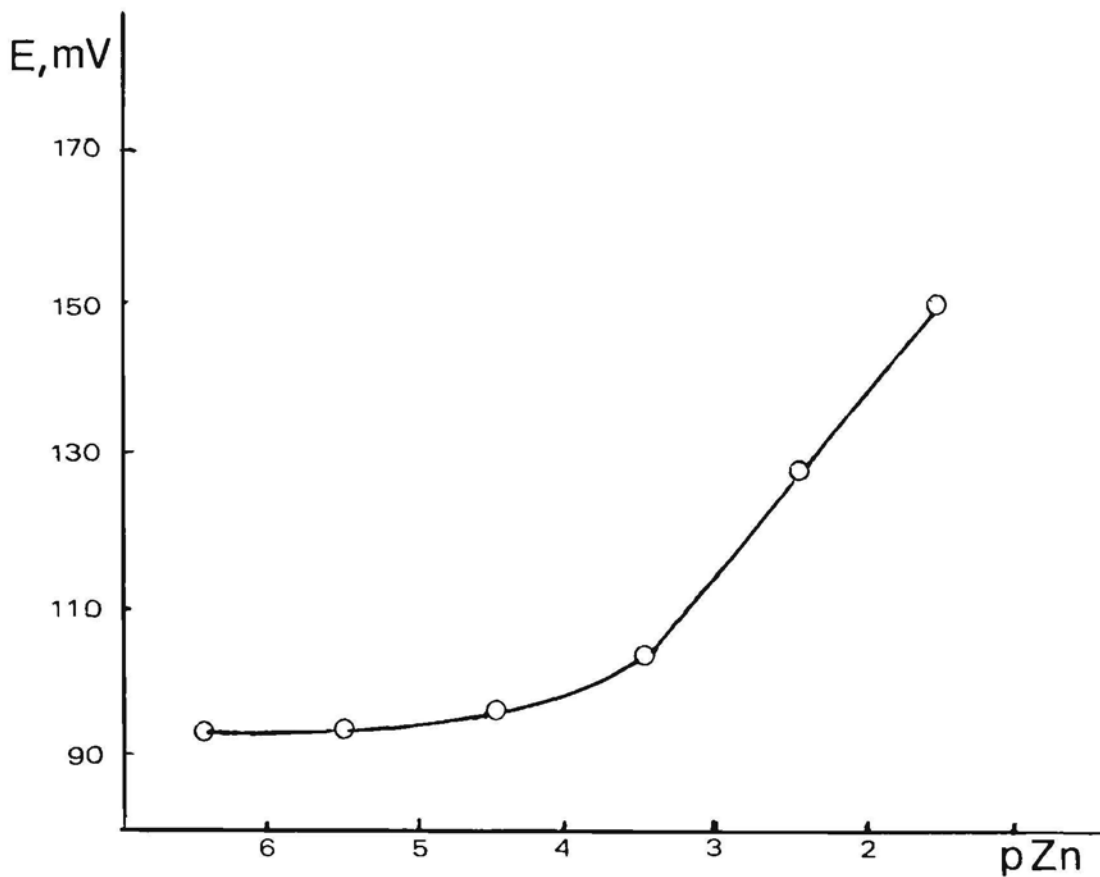
Potenciometriskie selektivitātes koeficienti membrānām ar kadmija(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilātu, kurš izšķīdināts plastifikatoru maisījumos.

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

Interesanti atzīmēt, ka niķeļa(II) un kobalta(II) joni ietekmē mazāk cinka un kadmija membrānas, nekā to varēja gaidīt, vadoties pēc attiecīgo helātu stabilitātes konstantēm.

Zinot potenciometriskos selektivitātes koeficientus, var piemeklēt analizējamās objektus elektrodu izmantošanai. Cinka elektrodu var tieši lietot cinkošanas elektrolīta sastāva kontrolei. Sadarbībā ar Rostovas rūpnīcu "Almaz" cinka elektrods tika ieviests cinka(II) jonu kontrolei elektrolīzes laikā. Cinkošanas elektrolīta sastāvs bija sekojošs : ZnCl₂ koncentrācija 70 - 100 g/l, t.i., 0.5 - 0.7 mol/l, NH₄Cl - 180 - 200 g/l, t.i., 3.3 - 3.8 mol/l, virsmas aktīvās vielas. Šķīduma pH 4.7 - 5.5. No 3.7 tabulas redzams, ka elektrodu var sekmīgi izmantot. Vienīgi bija nepieciešams pārbaudīt, kāda ir virsmas aktīvo vielu ietekme uz elektroda potenciālu.

Tā kā šķīdumi bija stipri koncentrēti, tad tie tika atšķaidīti 10 reizes. Pārbaudes šķīdumam tika izmantota lielākā iespējamā amonija jonu koncentrācija (0.38 mol/l). Uzņemta graduēšanas likne cinkoselektīvajam elektrodam amonija jonu klātienē parādīta 3.1 attēlā liknē (1). No tās redzams, ka dotajos apstākļos liknei ir lineārs posms koncentrāciju diapazonā no 10⁻³ līdz 10⁻¹ mol/l, bet, analizējot cinkošanas elektrolītu, kontrolējama diapazons ir no 5·10⁻² līdz 7·10⁻² mol/l.



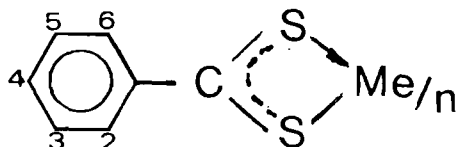
3.1. att. Cinka 4-hidroksibenzolditiokarboksilāta membrānas elektroda graduēšanas līkne cinka hlorīda šķīdumā 0.38 M amonija hlorīda klatbūtnē (pH = 5.3).

- 1.- bez virsmas aktīvo vielu klātienē;
- 2.- virsmas aktīvo vielu klātienē (A= 2.5 ml/l un B= 0.5 ml/l)
(virsmas aktīvās vielas mums netika minētas, jo šī bija slēgtā tipa rūpnīca).

Lai pārbaudītu cinkošanas elektrolīta šķīdumā esošo virsmas aktīvo vielu ietekmi uz cinkselektīvā elektroda potenciālu, līdzīga graduēšanas līkne tika uzņemta šķīdumam, kurš bez amonija hlorīda saturēja arī virsmas aktīvās vielas elektrolīta šķīdumā sastopamajās koncentrācijās. Virsmas aktīvās vielas tika pievienotas, lai elektrolīzes gaitā cinks klātos vienmērīgāk un tā virsma būtu gluda un spoža. Uzņemta graduēšanas līkne (2) redzama 3.1 attēlā. Salīdzinot abas graduēšanas līknes redzam, ka elektrodu raksturlielumus - taisnes stāvumu (24.0 mV/pZn) un nosakāmo koncentrācijas diapazonu - virsmas aktīvo vielu klātie neietekmē. Redzam, ka, izmantojot cinkselektīvo elektrodu, var ērti kontrolēt elektrolīta sastāva izmaiņas, nelietojot papildus šķīdumus un citas ķīmikālijas.

4. HIDROKSIBENZOLDITIOKARBOKSILĀTU SATUROŠĀS ŠĶIDRĀS MEMBRĀNAS.

Viens no plaši lietotiem JSE veidiem, kuros izmanto helātu savienojumus kā EAV, ir šķidrās membrānas. Lai salīdzinātu plastificētās membrānas ar šķidrajām, tika veikti šādu hidroksibenzolditiokarboksilātu pētījumi:



- I - 2-OH, 4-OH, Me- Cd(II) ; II - 2-OH, 4-OH, Me- Co(II);
 III - 2-OH, 3-OH, 4-OH, Me- Co(II).

Helāta organiskajam šķīdinātājam jābūt smagākam par ūdeni, tas nedrīkst sajaukties jeb šķīst ūdenī, un tam pietiekoši labi jāšķīdina helāts. Šīs prasības ievērojami ierobežo piemēroto šķīdinātāju izvēli.

Nemot vērā pieredzi, kas uzkrāta, pētot plastificētās membrānas, tika izpētīts divu dažādu šķīdinātāju maisījumu derīgums šķidrajās membrānās. Pirmais šķīdinātāju maisījums sastāvēja no tributilfosfāta un hloroforma masu attiecībās 1:1, bet otrais - no izoamilspirta un hloroforma, arī masu attiecībās 1:1. Hloroforms tika lietots šķīdinātāju maisījumā sastāvā, lai organiskā fāze elektrodam ar šķidro membrānu būtu smagāka par ūdeni. Iegūto šķidro membrānu elektrodu raksturlielumi apkopoti 4.1 un 4.2 tabulās.

4.1. tabula

Kadmija(II) 2,4-dihidroksibenzolditiokarboksilāta šķidrā membrānas elektroda raksturlielumi (šķīdinātājs - TBF : hloroformu = 1: 1).

EAV koncentrācija membrānā, mol/l.	Nosakāmo koncentrāciju diapazons, mol/l.	Taisnes stāvums, mV/pCd.
$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	18.0
$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	27.0
$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	29.0

Tabulās attēlotie raksturlielumi parāda, ka elektrodaktīvās vielas koncentrācija membrānā nedrīkst būt mazāka par $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Pie mazākām koncentrācijām sašaurinās nosakāmo koncentrāciju diapazons apakšējās robežas nobīdes dēļ, kā arī samazinās taisnes stāvums. Ja elektrodaktīvās vielas koncentrācija ir mazāka par 10^{-3} mol/l, tad elektroda katjonā funkcija pārvēršas anjonā elektrodfunkcijā, ja nosakāmo jonu koncentrācijas ir mazākas par 10^{-2} mol/l. Nenožīmīgu atsauksmi uz

anjonu elektrodos uzrāda arī pie elektrodaktīvā helāta koncentrācijas $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l, ja nosakāmo jonu koncentrācija samazinās līdz 10^{-4} mol/l.

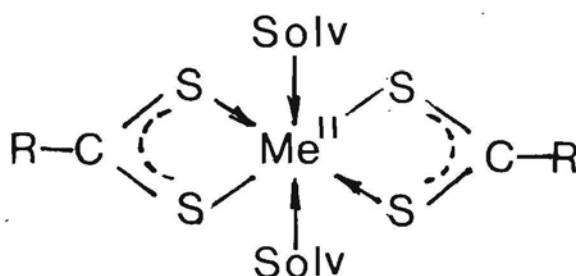
4.2 tabula

Kadmija(II) 2,4-dihidroksibenzolditiokarboksilāta šķidrā membrānas elektroda raksturlielumi (šķīdinātājs - izoamilspirts : hloroformu = 1: 1).

EAV koncentrācija membrānā, mol/l.	Nosakāmo koncentrāciju diapazons, mol/l.	Taisnes stāvums, mV/pCd.
$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	19.0
$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	23.0
$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	31.0

Tributilfosfāts šķīdinātāju maisījumos tika lietots tāpēc, ka tas bija labākais šķīdinātājs, pētot plastificētās membrānas. Tāpat bija nepieciešams pārbaudīt arī citu fosforskābes esteru derīgumu. Šim nolūkam tika izmantoti TBF tuvākie kaimiņi fosforskābes esteru rindā - tripropilfosfāts un tripentilfosfāts. Iegūtie rezultāti ir parādīti 4.1. attēlā.

Līknes 4.1. attēlā rāda, ka jau elektrodaktīvā helāta I gadījumā tripropilfosfāts ir sliktāks lietošanai nekā TBF, raugoties pēc taisnes stāvuma. Bet elektrodaktīvā helāta II gadījumā Nernsta funkcija pilnīgi izpaužas. Tādu šķīdinātāja izturēšanos var izskaidrot ar to, ka tas tomēr iedarbojas ar elektrodaktīvā helāta kompleksveidotāju. Ja fosforskābes esteris, kas izpilda šķīdinātāja lomu, apzīmē ar Solv un ditiokarboksilskābes radikālu ar R, tad teikto var parādīt sekojoši:



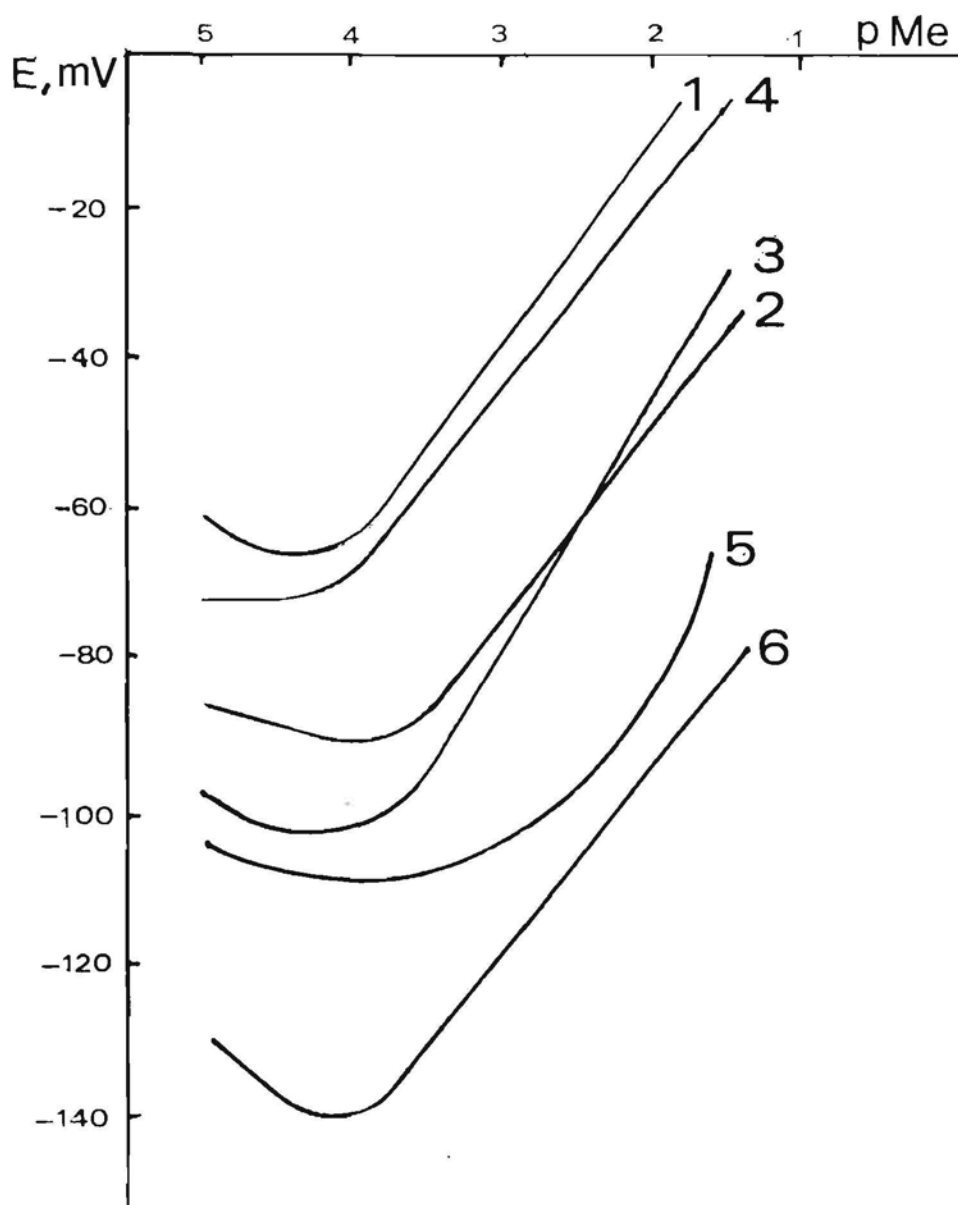
Tripentilfosfāta gadījumā saite ar kompleksveidotāju ir stiprāka nekā TBF gadījumā. Tas traucē nepieciešamo jonu apmaiņu ar šķīdumā esošiem joniem un noved pie elektrodu raksturlielumu pasliktināšanās.

Ar tripentilfosfātu elektrodaktīvā helāta I gadījumā taisnes stāvums elektrodfunkcijai ir lielāks, nekā ar TBF kā šķidrās membrānas šķīdinātāju. Tomēr elektrodaktīvā helāta II gadījumā TBF kā šķīdinātājs ir labāks. Tāpēc var secināt, ka šķīdrajās membrānās, tāpat kā plastificētājās, par šķīdinātāju no fosforskābes esteru grupas vispiemērotākais ir TBF.

Elektrodu raksturlielumi šķīdrajām kadmijsselektīvajām un kobaltselektīvajām membrānām sakopoti 4.2. tabulā. No šīs tabulas redzams, ka kadmijsselektīvā elektroda pagatavošanai par šķīdinātāju maisījumā ar hloroformu vienādi labi var lietot kā TBF, tā arī tripentilfosfātu.

Izoamilspirts par šķīdinātāju nav izmantojams, sevišķi kobaltselektīvajam elektrodam. Tā lietošana izsauc nosakāmo koncentrāciju diapazona sašaurināšanos. Par EAV kobaltselektīvajam elektrodam vislabāk izmantot helātu III. Šī helāta

disociācija ir optimāla, kas nodrošina lielāku taisnes stāvumu nekā tad, ja lieto elektrodaktīvo helātu II. Iegūt elektrodu ar analogiskiem kadmija savienojumiem neizdevās, acīmredzot pārāk augstās kadmija(II) trihidroksibenzolditiokarboksilāta disociācijas dēļ.



4.1. att. Šķidro jonselektīvo membrānu graduēšanas liknes
(šķīdinātājs - dažādu esteru maisījums ar hloroformu attiecībās 1:1):
 1.- I , tributilfosfāts,
 2.- I , tripropilfosfāts,
 3.- I , tripentilfosfāts,
 4.- II , tributilfosfāts,
 5.- II , tripropilfosfāts,
 6.- II , tripentilfosfāts.

4.3. tabula

Elektrodu raksturlielumi šķīdrajām kadmijselektīvajām 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 dzīves laiks, nedēļas
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	-	-

Blakusjonu ietekme tika pētīta ar jaukto šķīdumu metodi pie konstantas traucējošo jonu koncentrācijas [31]. Iegūtie potenciometriskie selektivitātes koeficienti apkopoti 4.4. tabulā.

4.4. tabula

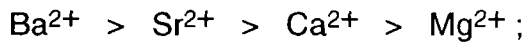
Potenciometriskie selektivitātes koeficienti šķīdrajām kadmijselektīvajām un kobaltselektīvajām membrānām (šķīdinātājs - hloroforma maisījums ar TBF, I a - hloroforms ar tripentilfosfātu).

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⁺	$3,40 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$7,85 \cdot 10^{-2}$	$7,85 \cdot 10^{-1}$

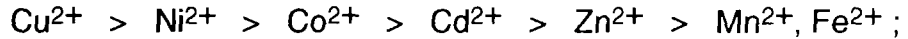
Atkarībā no ietekmes pakāpes uz šķidro membrānu elektrodu potenciālu vienlādiņa s elementu katjoni, hidroksonijs un amonija joni veido sekojošu rindu:



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



Šai rindai ir otrāda secība, salīdzinot ar šo pašu rindu, kas ir iegūta, pētot plastificētās membrānas. Savukārt šī selektivitātes rinda p un d elementiem iegūta sekojoša:



Tāpat kā plastificēto membrānu gadījumā, arī šķidro membrānu elektrodos vara jona klātbūtne analizējamā šķīdumā izraisa neatgriezeniskus procesus membrānas sastāvā. Līdz ar to kadmijsselektīvie vai kobaltselektīvie elektrodi zaudē savu elektrodfunkciju, jo membrānā veidojas stabilāks 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.

5. POTENCIOMETRISKĀ TITRĒŠANA, LIETOJOT JONSELEKTĪVOS MEMBRĀNAS ELEKTRODUS.

Izmantojot potenciometrisku titrēšanu, iespējams jūtami palielināt metodes noteikšanas precizitāti. Pie tam beigu punkta noteikšanas precizitāti var uzlabot, izmantojot Grana metodi [153]. Tā kā potenciometriskajā titrēšanā galvenā loma ir EDS absolūtajam lielumam, tad difūzijas potenciāla un aktivitātes koeficientu ietekme nav būtiska. Tiešajā noteikšanas metodē tieši šie divi faktori ir ļoti svarīgi. Lietojot potenciometrisku titrēšanu, iespējams paplašināt jonometriskās noteikšanas metodes lietošanas robežas, izmantojot arī tādus elektrodus, kas ir selektīvi pret titrantu vai reakcijas produktu. Potenciometrisku titrēšanu, izmantojot kā indikatorelektrodus JSE, lieto galvenokārt kompleksometrisku un sedimetrisku reakciju beigu punkta indikācijai.

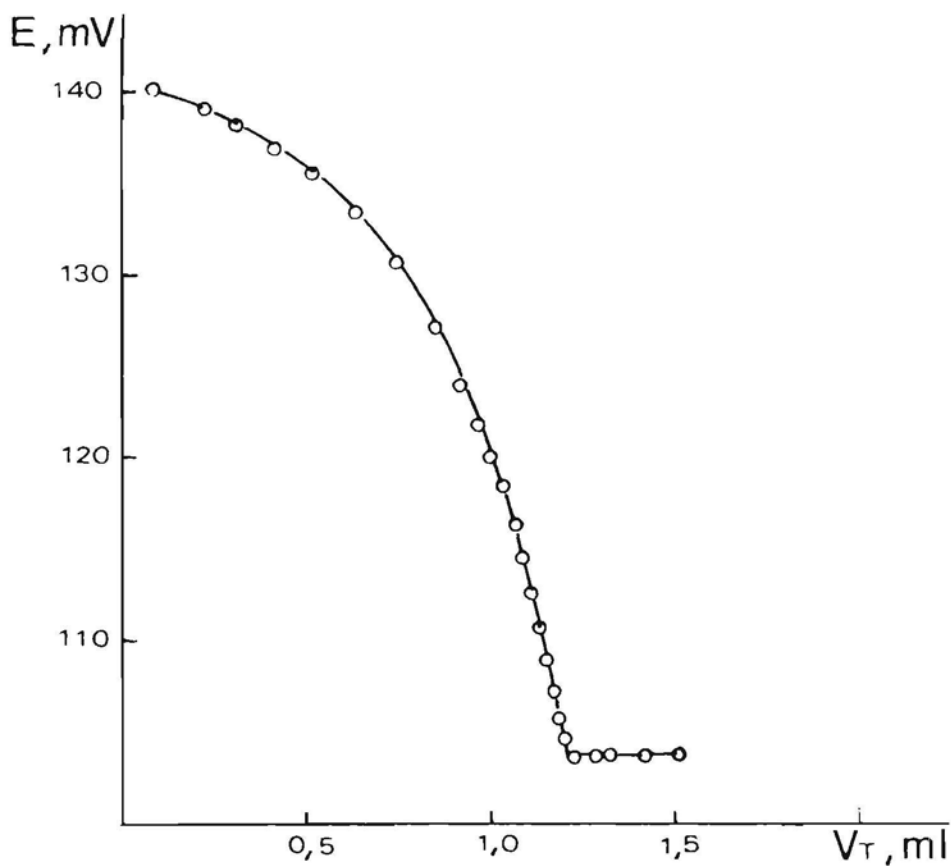
No visiem darbā pētītajiem JSE, vislabākie rezultāti tika sasniegti ar cinka un kadmijselektīvajām membrānām, kur kā elektrodaktīvie helāti tika lietoti attiecīgie 4-hidroksibenzolditiokarboksilāti. Tāpēc arī cinka(II) un kadmija(II) jonu kvantitatīvās noteikšanas metodes tika izstrādātas, izmantojot tieši šos divus elektrodus. Kā plastifikators cinka un kadmijselektīvajām PVH membrānām tika lietots TBF un izo-TBF. Kā salīdzināšanas elektrods tika izmantots sudraba sudraba hlorīda elektrods. Tā kā cinka un kadmija membrānelektrodi lietojami neitrālās vidēs, tad vispiemērotākais titrants, izpētot literatūru [154], izrādījās kompleksons III. Tas arī ir lēts un viegli pieejams jebkurai laboratorijai.

Potenciometriskā titrēšana tika veikta acetāta buferšķīdumā (pH= 4.7) un decimolārā urotopīna (pH= 5.8) šķīdumā. Otrais buferšķīdums ir piemērotāks titrēšanai, jo tas ir inertāks attiecībā pret indikatorelektrodiem nekā acetāta buferšķīdums. Tipiska cinka(II) un kadmija(II) jonu potenciometriskās titrēšanas liknes, izmantojot attiecīgās jonoselektīvās membrānas, parādītas 5.1 attēlā.

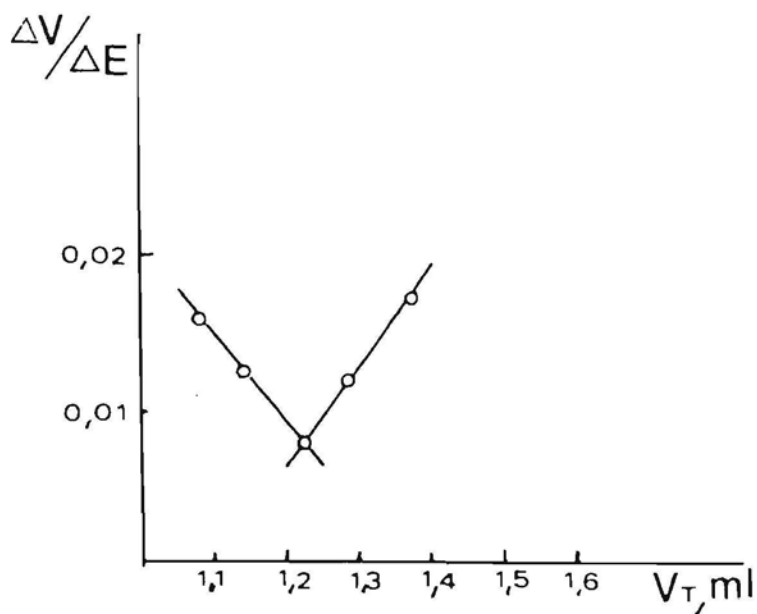
Cinka(II) un kadmija(II) jonu titrēšanas liknes ir līdzīgas. Stehiometrisku punktu atrod grafiski liknes lūzuma punktā. Potenciometriskās titrēšanas metodes precizitāte lielā mērā ir atkarīga no stehiometriskā punkta noteikšanas precizitātes. Lai to uzlabotu tika izmantota Grana metode, kur stehiometriskā punkta noteikšanai izmanto sekojošu funkciju : $V_T = f(\Delta V_T / \Delta E)$, kur V_T ir pieliktā titranta tilpums. Tipiska Grana likne redzama 5.2. attēlā.

Cinka(II) un kadmija(II) jonu potenciometriskās titrēšanas rezultāti sakopoti 5.1. tabulā.

Kaut arī elektrodi tiek saukti par jonoselektīvajiem 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 piemērotu maskējošo aģentu. 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.



5.1. att. Cinka(II) jonu titrēšanas likne, lietojot cinkselektīvo membrānas elektrodu. $v_{Zn^{2+}} = 3.0$ ml ($c_{Zn^{2+}} = 0.01$ mol/l) ; $c_{kompl. III} = 0.025$ mol/l $pH = 5.8$ (urotropīna buferšķīdums).



5.2. att. Cinka jonu titrēšanas liknes beigu punkta noteikšana, izmantojot Grana metodi.

5.1. tabula

Cinka(II) un kadmija(II) jonu potenciometriskās titrēšanas rezultāti, izmantojot attiecīgos cinka un kadmijeselektīvās membrānas elektrodus (Zn-SE un Cd-SE iekavās aiz elektroda saīsinājuma minēts membrānas plastifikators, n = 5).

Elektrods	Ņemts, mg	V _{kompl.III} , ml, (vid.)	Atrasts, mg	Standartnovirze		Pareizība	
				mg	%	mg	%
Zn - SE (TBF)	1,9614	1.208	1.9743	0.0143	1.43	0.0129	0.66
Zn - SE (izo-TBF)	1.9614	1.218	1.9908	0.0242	2.42	0.0294	1.50
Cd - SE (TBF)	3.3723	1.212	3.4060	0.0304	3.04	0.0337	1.00
Cd - SE (izo-TBF)	3.3723	1.216	3.4173	0.0466	4.66	0.0450	1.33

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 5.2 un 5.3 tabulās.

5.2. tabula

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

Traucējošais jons	Maskēšanas apstākļi	Nomaskētais daudzums C _{trauc} : C _{Zn²⁺}
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 ^o _{vār} , 6 M HCl (pH~7)	50 : 1

Visi maskējošie aģenti ir aprakstīti literatūrā [155], 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.

legūtais šķīdums tika karsēts uz plītiņas, līdz gāzveida amonijs 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 potenciometriskā titrēšana. Visu potenciometrisku titrēšanu precizitāte nepārsniedza 2%.

5.3. tabula.

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

Traucējošais jons	Maskēšanas apstākļi	Nomaskētais daudzums $C_{trauc.} : C_{Cd^{2+}}$
Cu^{2+}	Askorbinskābe (0.1 M) + KJ (0.1 M)= 1: 1 (desmitkārtīgs pārākums)	20 : 1
Hg^{2+}	Askorbinskābe (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), $t^{\circ}_{vār.}$, 6.0 M HCl (pH~7)	50 : 1

6. JAUNU JONSELEKTĪVO MEMBRĀNU PROGNOZĒŠANAS IESPĒJAS.

Patreiz literatūrā ir aprakstītas jonselektīvās membrānas, kurās kā elektrod-aktīvie 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 lietderīgi JSE pagatavošanai. Galvenās grūtības saistītas ar EAV izvēli jonselektīvai membrānai. Lai būtu iespējams mērķtiecīgi pētīt helātu lietojamību JSE membrānās, jāveic jaunu membrānu prognozēšana.

Zināms [156], ka liela loma JSE darbības principā ir helāta stabilitātei. Lietderīgi ir atrast likumsakarību starp kompleksā savienojuma stabilitāti un JSE galvenajiem raksturlielumiem.

Ir zināmas dažu benzolditiokarboksilātu un to hidroksiatvasinājumu atvasinājumu divfāzu stabilitātes konstantes 3-metil-1-butanolā [157], bet nav pētītas šīs konstantes TBF.

Divfāzu stabilitātes konstantu noteikšanai tika izmēģināta kodolmagnētiskās rezonanses metode, bet šī metode nedeva vajadzīgos rezultātus. Tāpēc turpmākiem pētījumiem tika izvēlēta spektrofotometriskā metode [158] termodinamisko ekstrakcijas konstantu noteikšanai. 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 benzolditiokarboksilātam pēc ekstrakcijas iestājas sekojošs līdzsvars:



ekstrakcijas konstante ir:

$$K_{\text{ZnL}_2} = \frac{[\text{ZnL}_2]_{\text{ex}}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{L}^-]^2}, \quad (6.1)$$

kur $[\text{ZnL}_2]_{\text{ex}}$ - kompleksā savienojuma līdzsvara koncentrācija ekstraktā;
 $[\text{Zn}^{2+}]$ un $[\text{L}^-]$ - cinka un benzolditiokarboksilātjonu līdzsvara koncentrācijas ūdens fāzē;

Kompleksā savienojuma koncentrāciju ekstraktā var noteikt spektrofotometriski:

$$[\text{ZnL}_2]_{\text{ex}} = \frac{A}{\epsilon b}, \quad (6.2)$$

Ņemot vērā amonija un hidroksikompleksu blakus līdzsvaru:

$$[\text{Zn}^{2+}] = C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot X_{\text{Zn}^{2+}}, \quad (6.3)$$

kur summārā cinka jonu koncentrācija:

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{Zn}^{2+}}^0 - \frac{A}{\epsilon b}, \quad (6.4)$$

Tāpēc

$$[\text{Zn}^{2+}] = \left(C_{\text{Zn}^{2+}}^0 - \frac{A}{\epsilon b} \right) X_{\text{Zn}^{2+}}, \quad (6.5)$$

kur $C_{\text{Zn}^{2+}}^0$ - cinka(II) jonu sākuma koncentrācija ūdens fāzē;
 $X_{\text{Zn}^{2+}}$ - brīvo cinka(II) jonu mola daļa ūdens fāzē;

Brīvo cinka jonu moldaļu amonija buferšķīdumos ar pH 8-10 aprēķina:

$$X_{Zn^{2+}} = \frac{[Zn^{2+}]}{C_{Zn^{2+}}} = \frac{1}{1 + K_1[NH_3] + K_2[NH_3]^2 + K_3[NH_3]^3 + K_4[NH_3]^4 + K_1^{OH}[OH^-] + K_2^{OH}[OH^-]^2 + K_3^{OH}[OH^-]^3 + K_4^{OH}[OH^-]^4} \quad (6.6)$$

Summārās konstantu vērtības ņemtas no literatūras [159]. Brīvo ligandu koncentrācija tika atrasta pēc formulas:

$$[L^-] = C_L^0 - 2 \frac{A}{\epsilon b}, \quad (6.7)$$

Summējot visas izteiksmes iegūst koncentrācijas ekstrakcijas konstanti cinka benzolditiokarboksilātam:

$$K_{ZnL_2}^C = \frac{1 + K_1[NH_3] + \dots + K_4^{OH}[OH^-]^4}{\left(\frac{\epsilon b C_{Zn^{2+}}^0}{A} - 1\right) \left(C_L^0 - \frac{2A}{\epsilon b}\right)^2} \quad (6.8)$$

$$\lg K_{ZnL_2}^C = \lg \frac{1 + [NH_3] + \dots + K_4^{OH}[OH^-]^4}{\left(\frac{\epsilon b C_{Zn^{2+}}^0}{A} - 1\right) \left(C_L^0 - \frac{2A}{\epsilon b}\right)^2} \quad (6.9)$$

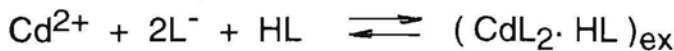
Termodinamiskās ekstrakcijas konstantes aprēķināšanai jāņem vērā aktivitātes koeficientu korekcija :

$$\lg K_{ZnL_2}^a = \lg K_{ZnL_2}^C + \lg \left(\frac{1}{\gamma_{+2}} + \frac{1}{\gamma_{-1}} \right) = \lg K_{ZnL_2}^C + \lg \frac{3\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (6.10)$$

Cinka benzolditiokarboksilāta absorbcija eksperimentāli tika mērīta ekstrakcijas krituma zonā pH diapazonā no 8 līdz 10.

Cinka benzolditiokarboksilāta termodinamiskās ekstrakcijas konstantu aprēķini hloroformā sakopoti 6.1. tabulā ($\lambda_{\max} = 315 \text{ nm}$, $\epsilon = 21 \cdot 10^3$). Absorbcijas maksimuma un molāro absorbcijas koeficientu vērtības ņemtas un aprēķinātas no benzolditiokarboksilātu uzņemtajiem elektronu absorbcijas spektriem.

Kadmija savienojumos ar benzolditiokarboksilātiem pievieno vēl papildus benzolditiokarboksilātjonu:



Līdz ar to kadmija benzolditiokarboksilāta ekstrakcijas konstante ir:

$$K_{CdL_2 \cdot HL} = \frac{[CdL_2 \cdot HL]_{ex}}{[Cd^{2+}][L^-]^3} \quad (6.11)$$

Ekstrakcijas konstante tika noteikta ekstrakcijas diapazona krituma zonā. Šeit šķīduma pH tika iestādīts, izmantojot atšķaidītu nātrija hidroksīda šķīdumu un:

$$\lg K_{CdL_2 \cdot HL}^C = \frac{1 + K_1^{OH}[OH^-] + \dots + K_4^{OH}[OH^-]^4}{\left(\frac{\epsilon b C_{Cd^{2+}}^0}{A} - 1\right) \left(C_L^0 - \frac{3A}{\epsilon b}\right)^3} \quad (6.12)$$

Ņemot vērā aktivitātes koeficientu korekciju:

$$\lg K_{CdL_2 \cdot HL}^a = \frac{1 + K_1^{OH}[OH^-] + \dots + K_4^{OH}[OH^-]^4}{\left(\frac{\epsilon b C_{Cd^{2+}}^0}{A} - 1\right) \left(C_L^0 - \frac{3A}{\epsilon b}\right)} + \frac{3.5\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (6.13)$$

Kadmija benzolditiokarboksilāta termodinamiskās ekstrakcijas konstantes aprēķinu rezultāti hloroformā sakopoti 6.2. tabulā.

Cinka(II) benzolditiokarboksilāta termodinamiskās ekstrakcijas konstantes aprēķini hloroformā.

$C_{Zn^{2+}}^0$, mol/l	C_L^0 , mol/l	pH	A	$\lg K_{ZnL_2}^C$	μ	$\lg K_{ZnL_2}^a$
$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	9.30	0.890	12.36	0.115	13.12
$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	9.28	0.900	12.19	0.118	12.96
$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	9.28	0.905	12.21	0.118	12.97
$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	9.85	0.800	12.60	0.048	13.13
$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	9.90	0.805	12.65	0.044	13.16
$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	9.85	0.800	12.60	0.048	13.13
$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	10.25	0.680	12.56	0.021	12.94
$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	10.30	0.665	12.54	0.019	12.90
$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	10.25	0.680	12.56	0.021	12.94

$$\lg K_{ZnL_2}^a = 13.00 \pm 0.10$$

6.2 tabula

Kadmija(II) benzolditiokarboksilāta termodinamiskās konstantes aprēķini hloroformā ($\lambda_{\max} = 355 \text{ nm}$, $\epsilon = 6.84 \cdot 10^3$).

$C_{Cd^{2+}}^0$, mol/l	C_L^0 , mol/l	A	$\mu = C_{NaOH}$	$\lg K_{CdL_2 \cdot HL}^C$	$\lg K_{CdL_2 \cdot HL}^a$
$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.810	0.055	14.45	15.11
$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.800	0.055	14.49	15.15
$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.795	0.055	14.43	15.07
$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.460	0.221	15.23	16.35
$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.450	0.221	15.27	16.39
$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.465	0.221	15.20	16.32
$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.210	0.706	15.70	17.14
$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.200	0.706	15.68	17.12
$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.200	0.706	15.68	17.12

$$\lg K_{CdL_2 \cdot HL}^a = 16.20 \pm 0.90$$

Termodinamiskās ekstrakcijas konstantes noteikšana cinka(II) 4-hidroksi-benzolditiokarboksilāta gadījumā nedaudz atšķiras, salīdzinot ar cinka(II) benzolditiokarboksilātu. Šajā gadījumā jānosaka ekstrakcijas konstante pašam reaģentam un izteiksme 6.9 mainās, jo absorbcija A^0 pašam reaģentam tiek mērīta pret šķīdinātāju:

$$A^0 = \epsilon C_{ZnL_2}^0, \text{ bet } \epsilon = \frac{A^0}{C_{ZnL_2}^0}, \text{ ja } b = 1.0 \text{ cm} \quad (6.14)$$

Pēc ekstrakcijas, iestājoties ekstrakcijas līdzsvaram, tiek mērīta absorbcija ekstraktam attiecībā pret šķīdinātāju un:

$$C_{Zn^{2+}}^{\text{ūdens fāze}} = C_{ZnL_2}^0 - C_{ZnL_2}^{\text{ekstrakts}}, \text{ bet } C_{ZnL_2}^{\text{ekstrakts}} = \frac{A}{\epsilon} \quad (6.15)$$

$$[ZnL_2] = \frac{A}{\epsilon} \quad (6.16)$$

$$[Zn^{2+}] = C_{Zn^{2+}} \cdot X_{Zn^{2+}} = (C_{ZnL_2}^0 - \frac{A}{\epsilon}) X_{Zn^{2+}} \quad (6.17)$$

$$[L^-] = 2C_{Zn^{2+}} = 2(C_{ZnL_2}^0 - \frac{A}{\epsilon}) \quad (6.18)$$

Tādejādi ekstrakcijas konstante iegūst sekojošu izteiksmi:

$$K_{ZnL_2}^C = \frac{[ZnL_2]_{ex}}{[Zn^{2+}][L^-]} = \frac{A\epsilon^2(1 + K_1[NH_3] + \dots + K_4^{OH}[OH^-]^4)}{4(A^0 - A)^3} \quad (6.19)$$

$$\lg K_{ZnL_2}^a = \lg \frac{A\epsilon^2(1 + K_1[NH_3] + \dots + K_4^{OH}[OH^-]^4)}{4(A^0 - A)^3} \quad (6.20)$$

6.3 tabula

Cinka(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilāta termodinamiskās konstantes aprēķinu rezultāti 3-metil-1-butanolā ($\lambda_{max} = 355 \text{ nm}$, $\epsilon = 13.23 \cdot 10^3$).

C_L^0 , mol/l	A^0	pH	A	$\lg K_{ZnL_2}^C$	μ	$\lg K_{ZnL_2}^a$
$3,78 \cdot 10^{-5}$	1.50	9.10	0.490	12.30	0.145	13.12
$3,78 \cdot 10^{-5}$	1.50	9.15	0.500	12.43	0.138	13.24
$3,78 \cdot 10^{-5}$	1.50	9.10	0.495	12.31	0.145	13.12
$3,78 \cdot 10^{-5}$	1.50	9.50	0.226	12.36	0.087	13.04
$3,78 \cdot 10^{-5}$	1.50	9.50	0.230	12.37	0.087	13.05
$3,78 \cdot 10^{-5}$	1.50	9.55	0.240	12.46	0.080	13.12
$3,78 \cdot 10^{-5}$	1.50	9.80	0.140	12.38	0.052	12.93
$3,78 \cdot 10^{-5}$	1.50	9.75	0.138	12.33	0.058	12.90
$3,78 \cdot 10^{-5}$	1.50	9.80	0.145	12.40	0.052	12.95

$$\lg K_{ZnL_2}^a = 13.10 \pm 0.10$$

Iegūto termodinamisko ekstrakcijas konstantu rezultāti 1-metil-3-butanolā un TBF sakopoti 6.3 un 6.4 tabulās.

6.4 tabula

Cinka(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilāta termodinamiskās ekstrakcijas konstantes aprēķinu rezultāti TBF ($\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$, $\varepsilon = 29.76 \cdot 10^3$).

C_L^0 , mol/l	A^0	pH	A	$\lg K_{ZnL_2}^C$	μ	$\lg K_{ZnL_2}^a$
$4,2 \cdot 10^{-5}$	1.60	9.85	0.995	15.00	0.048	15.53
$4,2 \cdot 10^{-5}$	1.60	9.90	0.990	15.02	0.043	15.54
$4,2 \cdot 10^{-5}$	1.60	9.95	1.000	15.07	0.039	15.56
$4,2 \cdot 10^{-5}$	1.60	10.00	0.615	14.26	0.036	14.74
$4,2 \cdot 10^{-5}$	1.60	9.95	0.610	14.21	0.039	14.70
$4,2 \cdot 10^{-5}$	1.60	9.98	0.612	14.23	0.037	14.71
$4,2 \cdot 10^{-5}$	1.60	10.20	0.460	14.03	0.024	14.43
$4,2 \cdot 10^{-5}$	1.60	10.20	0.462	14.04	0.025	14.44
$4,2 \cdot 10^{-5}$	1.60	10.10	0.470	14.01	0.029	14.45

$$\lg K_{ZnL_2}^a = 14.90 \pm 0.50$$

6.5. tabula

Kadmija(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilāta termodinamiskās ekstrakcijas konstantes aprēķini 3-metil-1-butanolā ($\lambda_{\max} = 355 \text{ nm}$, $\varepsilon = 6.0 \cdot 10^3$).

$C_{Cd^{2+}}^0$, mol/l	C_L^0 , mol/l	pH	A	$\lg K_{CdL_2.HL}^C$	μ	$\lg K_{CdL_2.HL}^a$
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$0.63 \cdot 10^{-5}$	9.90	0.450	15.30	0.043	15.90
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$0.63 \cdot 10^{-5}$	9.90	0.450	15.30	0.043	15.90
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$0.63 \cdot 10^{-5}$	9.90	0.445	15.40	0.043	16.00
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$0.63 \cdot 10^{-5}$	10.20	0.380	15.69	0.024	16.15
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$0.63 \cdot 10^{-5}$	10.23	0.390	15.66	0.022	16.11
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$0.63 \cdot 10^{-5}$	10.19	0.378	15.70	0.024	16.16
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$0.63 \cdot 10^{-5}$	10.40	0.305	16.09	0.015	16.47
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$0.63 \cdot 10^{-5}$	10.45	0.300	16.12	0.014	16.48
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$0.63 \cdot 10^{-5}$	10.45	0.300	16.12	0.014	16.48

$$\lg K_{CdL_2.HL}^a = 16.20 \pm 0.30$$

Kadmija(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilāts satur papildus 4-hidroksibenzolokarboksilātjonu [160]. Tāpēc pēc ekstrakcijas līdzsvara iestāšanās var attēlot šojoši:



Termodinamisko ekstrakcijas konstantu aprēķiniem var izmantot izteiksmes 6.12 un 6.13. Kadmija 4-hidroksibenzolditiokarboksilātu ekstrakcijas konstantu aprēķini 3-metil-1-butanolā un TBF apkopoti 6.5 un 6.6 tabulās.

Cd(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilāta termodinamiskās ekstrakcijas konstantes aprēķini TBF ($\lambda_{\max} = 357 \text{ nm}$, $\epsilon = 34.5 \cdot 10^3$).

$C_{\text{Cd}^{2+}}^0$, mol/l	C_L^0 , mol/l	pH	A	$\lg K_{\text{CdL}_2, \text{HL}}^C$	μ	$\lg K_{\text{CdL}_2, \text{HL}}^a$
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	9.60	0.370	19.05	0.074	19.80
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	9.58	0.360	18.89	0.076	19.65
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	9.60	0.365	18.92	0.074	19.66
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	10.25	0.820	20.19	0.021	20.63
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	10.20	0.810	20.22	0.024	20.66
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	10.25	0.815	20.21	0.001	20.65
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	10.60	1.00	19.67	0.001	19.98
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	10.58	1.10	19.45	0.001	19.77
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	10.58	1.12	19.48	0.001	19.80

$$\lg K_{\text{CdL}_2, \text{HL}}^a = 20.10 \pm 0.50$$

Ekstrakcijas konstante ir komplekso savienojumu stabilitātes raksturlielums divfāzu sistēmā. Tomēr savā starpā komplekso savienojumu stabilitāti var salīdzināt, ja helātu sastāvs ir vienāds. Tajos gadījumos, ja šis noteikums neizpildās, tad relatīvo stabilitāti var raksturot brīvo kompleksveidojošo jonu koncentrācija ūdens vidē, kas atrodas līdzsvarā ar vienmolāru kompleksa ekstraktu [20]:

$p\text{Me} = -\lg [\text{Me}^{n+}]$, ja $[\text{MeL}_n]_{\text{ex}} = 1.0 \text{ mol/l}$ un zinot ekstrakcijas konstanti:

$$p\text{Me} = \frac{\lg K_{\text{MeL}_n} + n \lg n}{n + 1}$$

No iegūtajām ekstrakcijas konstantēm var secināt, ka hidroksilgrupas ievadīšana benzola gredzenā p stāvoklī būtiski neietekmē helāta stabilitāti. Līdzīgu likumsakarību var izsecināt no attiecīgo jonselektīvo membrānu raksturlielumiem. Sasniegt labākus raksturlielumus, izmantojot benzolditiokarboksilātus, ierobežo to nepietiekamā šķīdība. 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 $p\text{Me}$ vērtības 4-hidroksibenzolditiokarboksilātiem un šajā darbā noteiktās $p\text{Me}$ vērtības, var sastādīt sekojošu helātu stabilitātes rindu (iekavās ir uzrādītas attiecīgās $p\text{Me}$ vērtības):

$$p\text{Zn} (3.7) < p\text{Cd} (3.9) < p\text{Co} (4.9) < p\text{Cu} (6.8)$$

Šī stabilitātes rinda labi korelē ar elektrodu raksturlielumiem. Šajā rindā neiederas vienīgi niķeļa helāta noteiktā ekstrakcijas konstante ($p\text{Ni} = 3.8$) [161]. 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 jonselektīvo 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 patērē daudz organiskā šķīdinātāja. Sevišķi tas jūtams, lietojot kā ekstrahētus 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 jonselektīvo membrānu raksturlielumiem nepieciešami pilnīgāki pētījumi kā no vienas, tā no otras puses. Tomēr, apkopojot visus iegūtos rezultātus, var secināt, ka jonselektīvo 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 tributilfosfātā.

Ekstrakcijas konstantes dod nepilnīgu informāciju par helātu lietojamību jonselektīvās membrānās. Lai iegūtu papildus informāciju pētīta iespēja lietot infrasarkanās spektrometrijas metodi. IS spektru uzņemšanai sintezēti ditiokarboksilātu cietie kompleksi savienojumi. To iegūšanai izmantotas divas metodes. Benzolditiokarboksilāti un 4-hidroksibenzolditiokarboksilāti iegūti, izgulsnējot tos no ūdens šķīdumiem, pakāpeniski pievienojot ditiokarboksilskābes šķīdumam attiecīgo metāla jona šķīdumu. 2,3,4-Trihidroksibenzolditiokarboksilātu cietie kompleksi iegūti pēc sekojošas metodikas: pie 0,05 M 2,3,4-trihidroksibenzolditiokarboksilskābes šķīduma (etanols: hloroforms = 1:1) lej analogu tilpumu 0,01 M attiecīgo metāla jonu šķīdumu ar noteiktu pH, pie kura veidojas stabils helāts. Etanols nepieciešams, lai palielinātu reaģenta šķīdību un veicinātu tīrāka kompleksā savienojuma veidošanos. Divu dienu laikā uz fāzu robežvirsmas veidojas sīkkristāli attiecīgie ditiokarboksilāti, kurus pēc tam filtrē.

IS spektri uzņemti vazelīnē Organiskās sintēzes institūtā uz Perkina Elmera IS spektrometra. Tā kā vislabākās jonselektīvās membrānas tika iegūtas, izmantojot kā EAV 4-hidroksibenzolditiokarboksilātus, tad visvairāk tika izpētīti tieši šo helātu spektri.

Aplūkojot uzņemtos spektrus, var novērot tajos vairākas valento saišu svārstību joslas. Atkarībā no helāta šīs joslas ir vairāk vai mazāk intensīvas. Rajonā ap 1600 cm^{-1} novērojamas benzola gredzena C-H saišu svārstības. Cinka(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilātam ir labi redzami divi absorbcijas maksimumi pie 1590 cm^{-1} un 1610 cm^{-1} . Kadmija helātam šīs absorbcijas joslas ir tikpat intensīvas, bet absorbcijas maksimums pie 1610 cm^{-1} gandrīz pilnīgi saplūst ar maksimumu pie 1590 cm^{-1} . Kobalta un niķeļa helātu gadījumā šīs joslas ir pilnīgi saplūdušas un to intensitāte ir uz pusi mazāka nekā cinka un kadmija helātu gadījumā. Savukārt vara(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilātam šīs joslas intensitāte ir tikai ap 10% no kadmija un cinka helātu absorbcijas joslas intensitātes.

Uz to, ka p stāvokli benzola gredzenā ūdeņraža atoms aizvietots ar hidroksilgrupu, norāda absorbcijas josla ap 833 cm^{-1} . Arī šo joslu intensitāte mainās atkarībā no helātā ietilpstošā metāla. Ja cinka helāta absorbcijas maksimuma intensitāti pieņem par 100%, tad kadmija helātam šī intensitāte ir ap 85%, niķeļa un kadmija helātam - ap 50%, bet vara helātam ap 10%.

Ditiokarboksilgrupas C=S valentās saites svārstības novērojamas rajonā ap 1000 cm^{-1} . Cinka 4-hidroksibenzolditiokarboksilātam šīs absorbcijas maksimums atrodas pie 1002 cm^{-1} , bet kadmija(II) savienojumam - pie 1006 cm^{-1} . Arī svārstību intensitāte kadmija savienojumam ir nedaudz vājāka. Toties kobalta un niķeļa helātu gadījumā šie maksimumi ir grūti identificējami, bet vara helātam šī svārstība gandrīz nav novērojama.

Rajonā no 1170 cm^{-1} līdz 1270 cm^{-1} novērojamas C-O valentās svārstības un C-H deformācijas svārstības. Šo absorbcijas joslu gadījumā novērojama līdzīga

likumsakarība. Rajonā ap 3400 cm^{-1} cinka(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilātām novērojams neizteikts O-H saites svārstību absorbcijas maksimums. Pārējiem šīs ditiokarboksilskābes pētitajiem helātiem šī svārstība nav redzama.

Visas novērotās likumsakarības labi korelē ar pētīto jonselektīvo membrānu raksturlielumiem. Tas galvenokārt ir saistīts ar helātu termodinamisko stabilitāti. Jonselektīvo membrānu gadījumā elektrodfunkcija samazinājās sekojošā 4-hidroksibenzolditiokarboksilskābes helātu rindā:



Līdzīgi aina novērojama IS spektru gadījumā. Jo stabilāks helāts, jo svārstību intensitāte mazāka. Vara(II) helāta gadījumā saišu svārstības ir gandrīz pilnīgi dzēstas.

Bez 4-hidroksibenzolditiokarboksilātiem, IS spektri tika uzņemti arī vara(II) benzolditiokarboksilātām un kobalta(II) 2,3,4-trihidroksibenzolditiokarboksilātām. Vara helātām ar benzolditiokarboksilskābi ir līdzīgs spektrs ar vara(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilātu. Benzola gredzena C-H saišu un C=S saites svārstības ir ierobežotas un IS spektra absorbcijas maksimumi ir minimāli. Arī jonselektīvajām membrānām elektrodfunkcija ir novērojama ļoti šaurā koncentrāciju diapazonā.

Zināms, ka kobalta(II) 2,3,4-trihidroksibenzolditiokarboksilāta termodinamiskā ekstrakcijas konstante ir vismaz par četrām kārtām mazāka nekā kobalta(II) helātām ar 4-hidroksibenzolditiokarboksilskābi. Salīdzinot uzņemtos IS spektrus, redzams, ka trihidroksiazvietotam helātām ir novērojamas intensīvas absorbcijas joslas rajonā no 800 līdz 1600 cm^{-1} . Arī jonselektīvās membrānas elektrodfunkcija kobalta 2,3,4-trihidroksibenzolditiokarboksilātām labāka (graduēšanas taisnes stāvums gandrīz trīsreiz lielāks).

No iegūtiem rezultātiem varam secināt, ka IS spektri var būt noderīgi, lai izvēlētos EAV jonselektīvām membrānām. Lai pārbaudītu metodes likumsakarību, tika uzņemts IS spektrs niķeļa(II) helātām ar 1-fenil-3-amino-5-pirazolon-4-ditiokarboksilskābi (PDT). Iegūtajam IS spektram ir izteiktas absorbcijas joslas rajonos no 800 līdz 1600 cm^{-1} un no 3100 līdz 3400 cm^{-1} . Rajonā ap 950 cm^{-1} redzama intensīva valentās C=S saites svārstību absorbcijas josla. Pēc analogijas, kas izriet no benzolditiokarboksilātu iegūtās informācijas, pirazolonditiokarboksilātus var izmantot jonselektīvo membrānu pagatavošanai.

Izmantojot ekstrakcijas metodi, pirazolonditiokarboksilāti tika ievadīti PVH membrānā, kas plastificēta ar TBF. Tādā veidā tika iegūtas un izpētītas kobalta, niķeļa, vara, mangāna un kadmijsselektīvās membrānas, kurās tika ievadīti attiecīgie pirazolonditiokarboksilāti. Iegūto jonselektīvo membrānu galvenie raksturlielumi apkopoti 6.7. tabulā. No tabulas datiem redzams, ka vislabākie raksturlielumi ir kadmijsselektīvai membrānai. Tā ir izmantojama plašā koncentrāciju diapazonā no 10^{-5} līdz 10^{-1} mol/l ar taisnes stāvumu 28.0 mV/pCd. Pārējām jonselektīvām membrānām ir par kārtu šaurāks nosakāmo koncentrāciju diapazons. Iegūto membrānu potenciometriskie selektivitātes koeficienti sakopoti 6.8. tabulā. No tās redzams, ka iegūtās membrānas ir vidēji selektīvas un to potenciometriskie selektivitātes koeficienti ir samērā līdzīgi.

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 neder pārāk stabili un nestabili ditiokarboksilāti.

6.7. tabula.

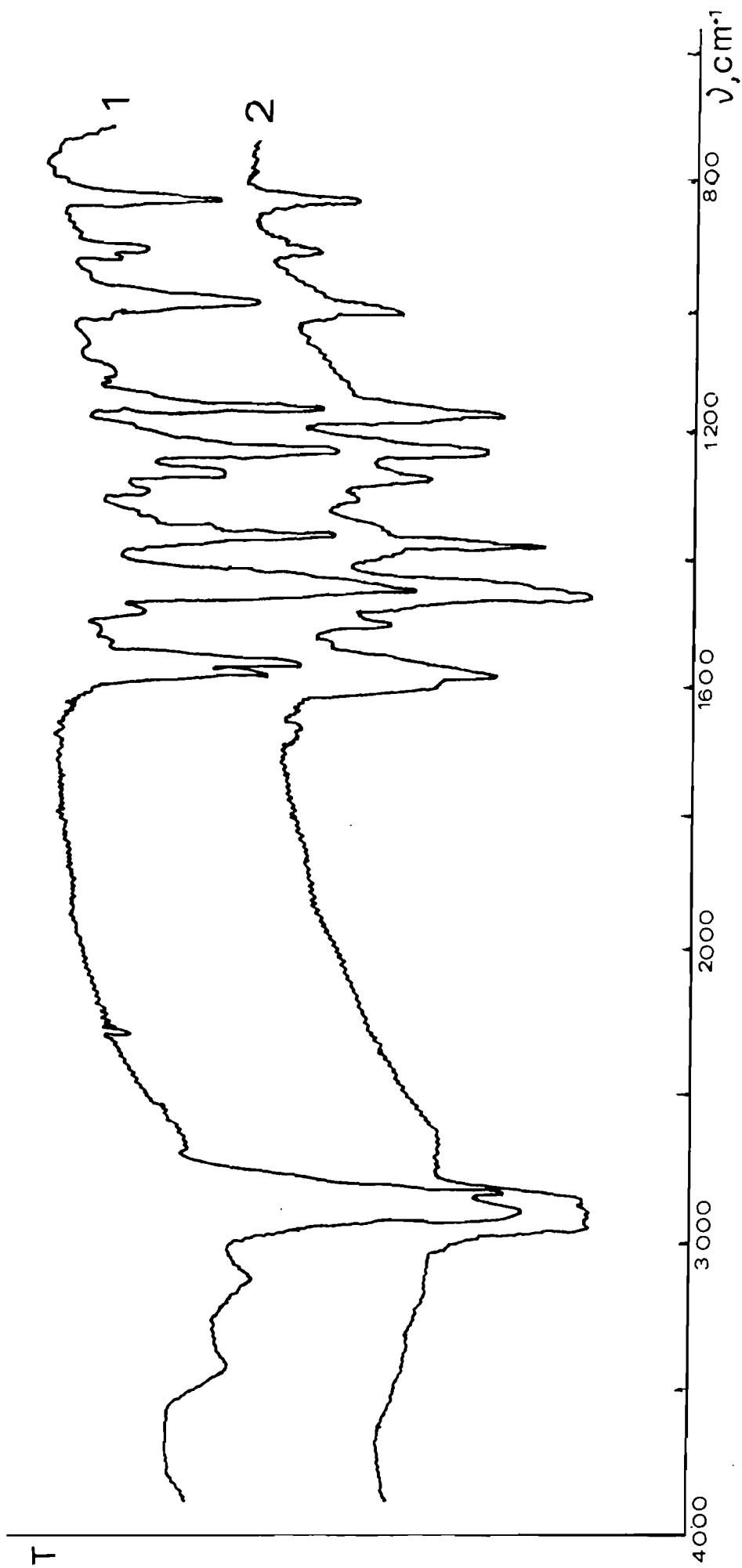
Pirazolonditiokarboksilātu saturošu jonselektīvo membrānu elektrodfunkciju raksturlielumi.

Nosakāmais jons	Elektrod-aktīvais helāts	EAV konc. šķīdinātājā, mol/l	Nosakāmo koncentrāciju diapazons, mol/l	Taisnes stāvums, mV/pMe	pH diapazons
Co ²⁺	(Pdt) ₂ Co	4.10 ⁻²	5,0.10 ⁻⁴ - 1,0.10 ⁻¹	26.7	3.5 - 6.5
Mn ²⁺	(Pdt) ₂ Mn	4.10 ⁻²	1,0.10 ⁻⁴ - 1,0.10 ⁻¹	22.0	3.0 - 7.0
Cu ²⁺	(Pdt) ₂ Cu	4.10 ⁻²	3,0.10 ⁻⁴ - 1,0.10 ⁻¹	30.0	3.0 - 7.0
Ni ²⁺	(Pdt) ₂ Ni	4.10 ⁻²	5,0.10 ⁻⁴ - 1,0.10 ⁻¹	26.4	3.5 - 6.5
Cd ²⁺	(Pdt) ₂ Cd	4.10 ⁻²	1,0.10 ⁻⁵ - 1,0.10 ⁻¹	28.0	4.0 - 6.0

6.8. tabula.

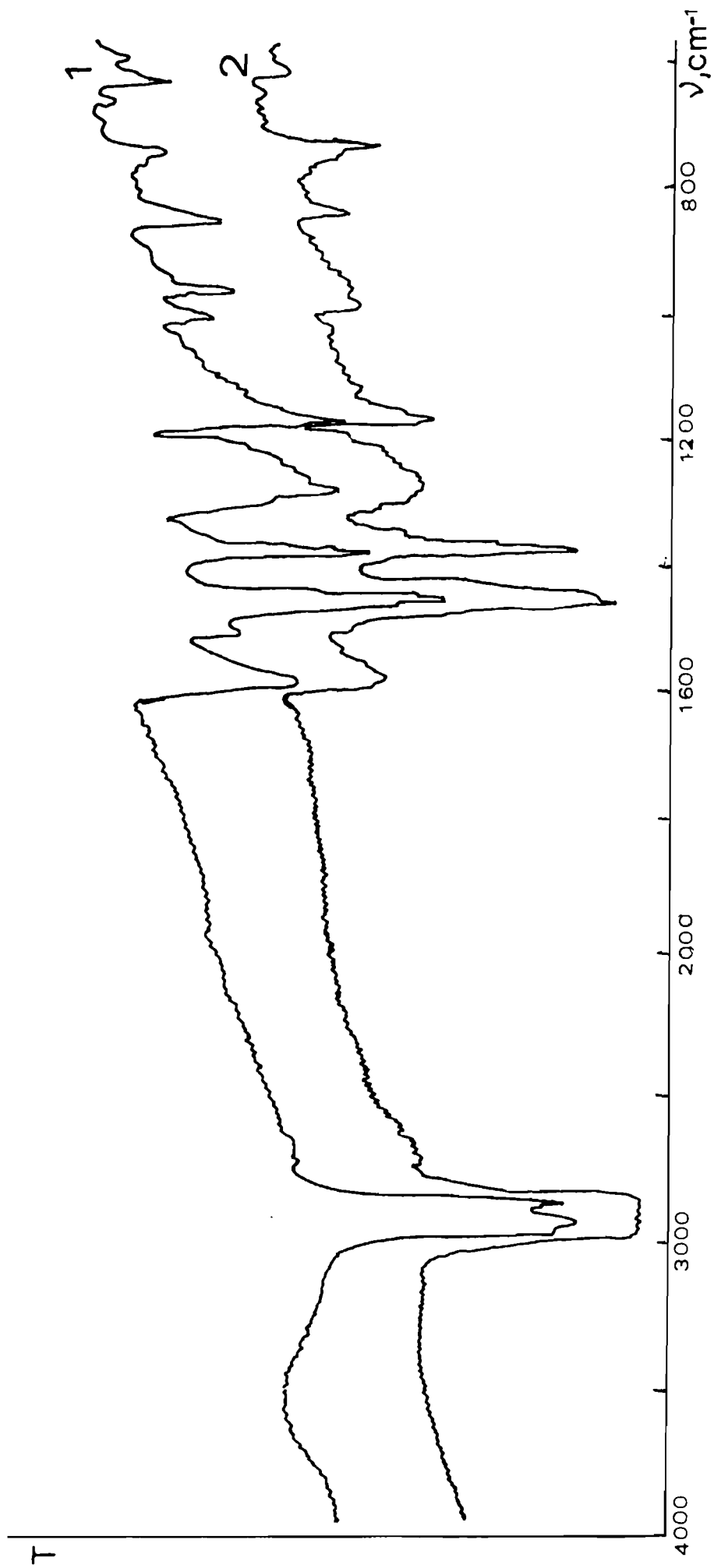
Pirazolonditiokarboksilātu jonselektīvo membrānu potenciometriskie selektivitātes koeficienti.

Traucējošais jons, B	$K_{A/B}^{pot}$				
	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Mn(II)	Cd(II)
K ⁺	-	0,063	0,27	-	0,14
Na ⁺	0,16	0,30	0,32	0,51	0,42
NH ₄ ⁺	0,26	0,75	0,21	0,87	0,63
Cd ²⁺	0,44	1,0	0,40	0,64	1,0
Zn ²⁺	0,50	0,56	0,15	0,63	0,45
Co ²⁺	1,0	-	0,33	-	0,66
Cu ²⁺	0,40	0,36	1,0	4,2	2,5
Ba ²⁺	0,28	0,45	0,30	0,25	0,62
Ni ²⁺	0,25	1,0	0,33	0,65	0,87

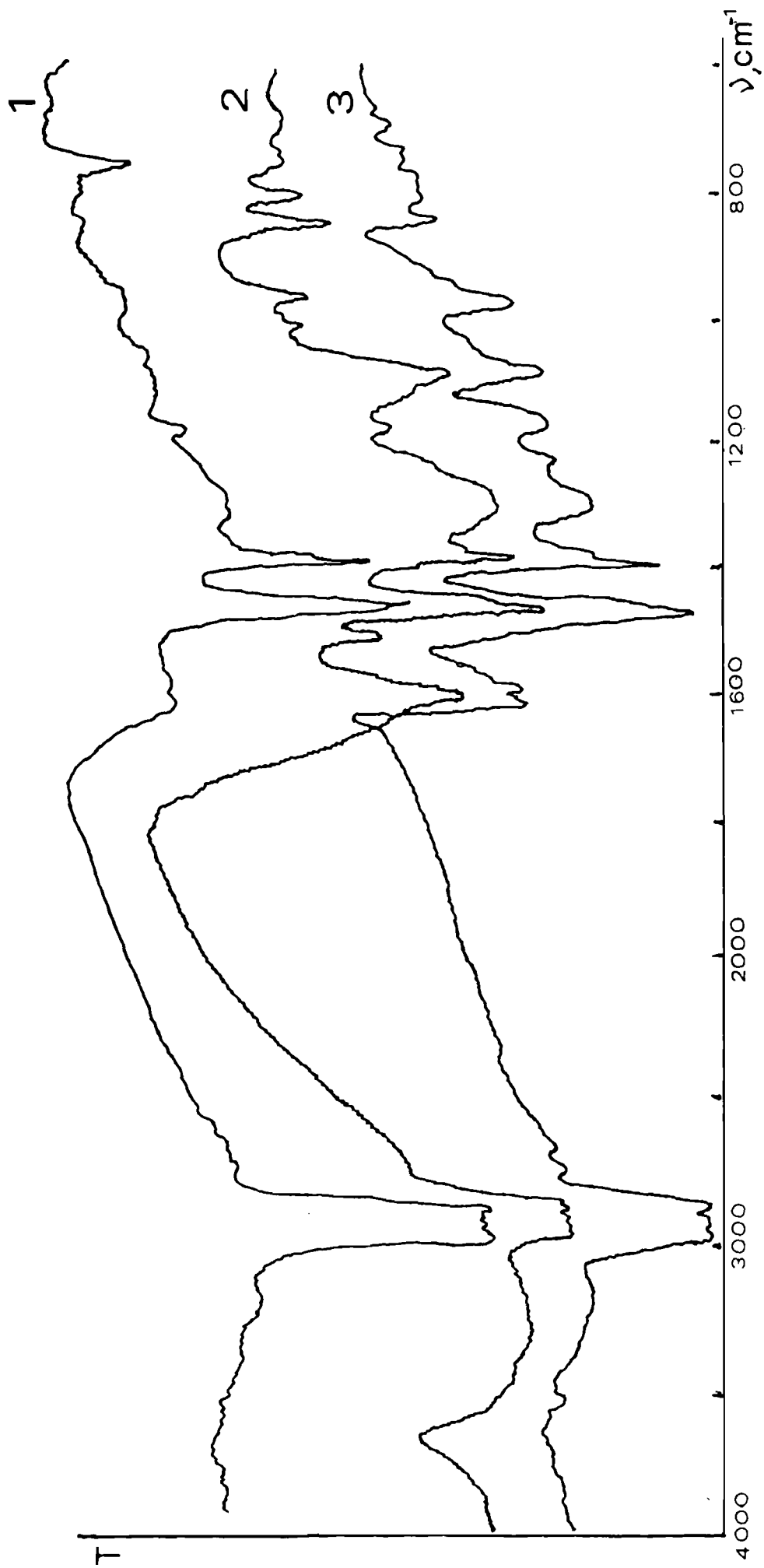


6.l. att. Cinka(II) un kadmija(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilātu IS spektri vazelineļā.

1.- Zn(II); 2.- Cd(II).

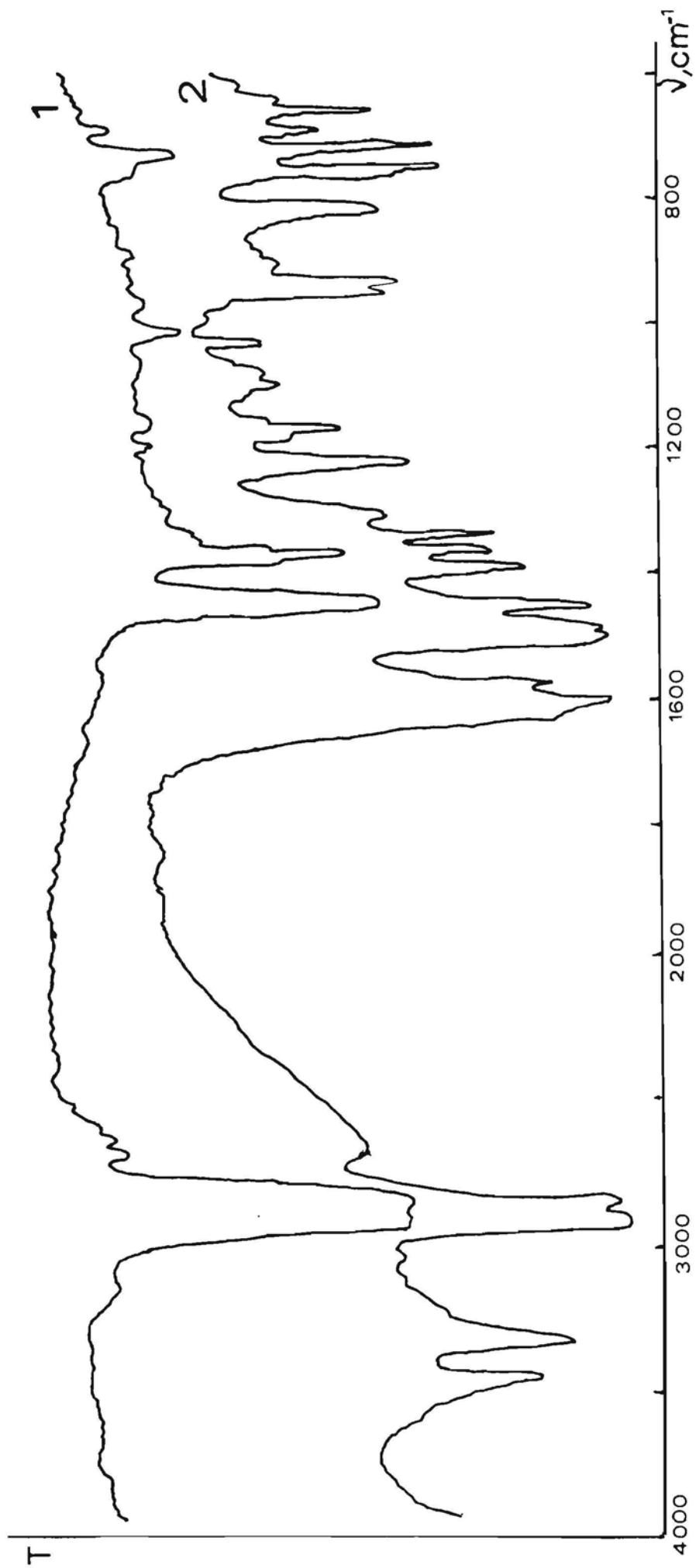


6.2. att. Kobalta(II) un niķeļa(II) 4-hidroksibenzolditiokarboksilātu IS spektri vazelīnēļā.
1.- Co(II); 2.- Ni(II).



63. att. Dažu 2,3,4-trihidroksi benzoldiitiokarboksilātu IS spektri vazelīnēļā.

1.- Cu(II); 2.- Ni(II); 3.- Co(II).



6.4. att. Niķeļa(II) 1-fenil-3-amino-5-pirazolon-4-ditiokarboksilāta (1) un vara(II) benzolditiokarboksilāta (2) IS spektri vazelīnēlā.

KOPSAVILKUMS.

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.

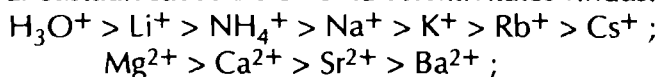
2. Atrasts piemērotākais polivinilhlorīda membrānu plastifikators, kas reizē arī ir šķīdinātājs benzolditiokarboksilātu ekstrakcijā. Tas ir tributilfosfāts. Citos organiskos šķīdinātājos helātie benzolditiokarboksilāti šķīst sliktāk.

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:

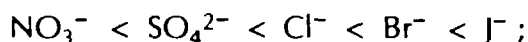


Selektivitātes rindu p un d elementiem var izveidot šādi :



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.

LITERATŪRAS SARAKSTS.

1. Buck R. P. - Anal. Chem., 1972, vol. 44, N 5, pp. 270R - 295R.
2. Buck R. P. - Anal. Chem., 1974, vol. 46, N 5, pp. 28R - 52R.
3. Buck R. P. - Anal. Chem., 1976, vol. 48, N 5, pp. 23R - 39R.
4. Buck R. P. - Anal. Chem., 1978, vol. 50, N 5, pp. 17R - 29R.
5. Fricke G. H. - Anal. Chem., 1980, vol. 52, N 5, pp. 259R - 275R.
6. Meyerhoff M. E., Fraticelli Y. M. - Anal. Chem., 1982, vol. 54, N 5, pp. 27R - 44R.
7. Arnold M. A., Meyerhoff M. E. - Anal. Chem., 1984, vol. 56, N 5, pp. 20R - 48R.
8. Arnold M. A., Solsky R. L. - Anal. Chem., 1986, vol. 58, N 5, pp. 84R - 102R.
9. Аналитическое приборостроение. Методы и приборы для анализа жидких сред. Тр. Всес. науч - техн. совещ. - Тбилиси, 1975, Т. 3, ч. 1 и 2. Ионметрия. 300 с.
10. Ионоселективные электроды и ионный транспорт. Тез. докл. Всесоюз. конф., - Ленинград, 1982, 158 с.
11. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. - Л.: Химия, 1980, 239 с.
12. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. - М.: Мир, 1985, 280 с.
13. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды. - Л.: Химия, 1979, 360 с.
14. Камман К. Работа с ионселективными электродами. - М.: Мир, 1980, 283 с.
15. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов. - М.: Мир, 1986, 231 с.
16. Корыта И. Ионы, электроды, мембраны. - М.: Мир, 1983, 264 с.
17. Байулеску Г., Кошофреу В. Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе. - М.: Мир, 1980, 232 с.
18. Ионоселективные электроды. Под ред. Дарста Р. - М.: Мир, 1972, 430 с.
19. Янсон Э. Ю. - Усп. хим., 1976, т. 45, вып. 11, с. 2020 - 2049.
20. Янсон Э. Ю. Дитиокарбоксилаты в аналитической химии. - Рига.: Зинатне, 1978, 135 с.
21. Ružička J., Tjell J. Chr. - Anal. Chim. Acta, 1970, vol. 51, N 1, pp. 1 - 19.
22. Cremer M. - Z. Biol., 1906, Bd. 47, H. 5, S. 562 - 581.
23. Haber F., Klemensiewicz Z. - Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1909, Bd. 67, H. 4, S. 385 - 431.
24. Матерова Е. А., Кожакина Ф. А., Никольский Б. П. - ЖФХ, 1955, т. 29, вып. 1, с. 105 - 110.
25. Pungor E. - Anal. Chem., 1967, vol. 39, N 5, pp. 28A - 37A.
26. Pungor E., Havas J., Toth K. - Z. Chem., 1965, Bd. 5, H. 1, S. 9 - 14.
27. Morazzani - Pelletier S., Baffier M. A. - J. Chim. Phys., 1965, T. 62, N 4, pp. 429 - 434.
28. Ross J. W. - Science, 1967, vol. 156, N 3780, pp. 1378 - 1379.
29. Bloch R., Shatkay A., Saroff H. A. - Biophys. J., 1967, vol. 7, N 7, pp. 865 - 867.
30. Catrall R. W., Freiser H. - Anal. Chem., 1971, vol. 43, N 13, pp. 1905 - 1906.
31. Pure and Appl. Chem., 1976, vol. 48, N 1, pp. 129 - 132.
32. Ružička J., Tjell J. Chr. - Anal. Chim. Acta, 1970, vol. 49, N 2, pp. 346 - 348.
33. Ružička J., Lamm C. G. - Anal. Chim. Acta, 1971, vol. 54, N 1, pp. 1 - 12.
34. Ružička J., Rald K. - Anal. Chim. Acta, 1971, vol. 53, N 1, pp. 1 - 12.

35. Cosofret V. V. - Rev. Chim., 1974, vol. 25, N 10, pp. 836 - 838.
36. Cosofret V. V. - Rev. Roum. Chim., 1978, vol. 23, N 9 - 10, pp. 1489 - 1498.
37. Cosofret V. V., Stefanescu C., Bunaciu A. A. - Talanta, 1979, vol. 26, N 11, pp. 1035 - 1038.
38. Cosofret V. V., Cristescu C., Zugravescu P. G. Ion Selective Electrodes. Conference, 1977/ Ed. Pungor E., Buzas I. - Amsterdam: Elsevier, 1978, pp. 325 - 333.
39. Baiulescu G. E., Cosofret V. V., Cristescu C. - Rev. Chim., 1975, vol. 26, N 5, pp. 429 - 432.
40. Cosofret V. V., Bunaciu A. A. - Anal. Lett., 1979, vol. 12, N 6, pp. 617 - 628.
41. Negoiu D., Ionescu M. S., Cristescu C. - Rev. Chim., 1981, vol. 32, N1, pp. 67 - 70.
42. Baiulescu G. E., Cosofret V. V. - Rev. Chim., 1976, vol. 27, N 2, pp. 158 - 160.
43. Cosofret V. V., Zugravescu P. G. - Rev. Chim., 1977, vol. 28, N 8, pp. 785 - 789.
44. Baiulescu G. E., Cosofret V. V. - Rev. Chim., 1975, vol. 26, N 12, pp. 1051 - 1054.
45. Cosofret V. V. - Rev. Chim., 1976, vol. 27, N 3, pp. 240 - 244.
46. Пилипенко А. Т., Рябушко О. П., Савин Ю. С. - Вестн. Киевск. ун-та. Химия, 1985, вып. 26, с. 3 - 6.
47. Ionescu M., Cilianu S., Bunaciu A. A., Cosofret V. V. - Talanta, 1981, vol. 28, N 6, pp. 383 - 387.
48. Baiulescu G. E., Cosofret V. V., Blasnic M. Ion Selective Electrodes. Conference, 1977/ Ed. Pungor E., Buzas I. - Amsterdam: Elsevier, 1978, pp. 207 - 214.
49. Midley D., Mulcany D. E. - ISE Rew., 1983, vol. 5, N 2, pp. 165 - 242.
50. Cosofret V. V., Zugravescu P. G. - Rev. Chim., 1977, vol. 28, N 8, pp. 785 - 789.
51. Cosofret V. V., Zugravescu P. G., Baiulescu G. E. - Talanta, 1977, vol. 24, N 7, pp. 461 - 463.
52. Baiulescu G. E., Cosofret V. V. - Talanta, 1976, vol. 23, N 9, pp. 677 - 678.
53. Baiulescu G. E., Ciocan N. - Talanta, 1977, vol. 24, N 1, pp. 37 - 42.
54. Back S. - Anal. Chem., 1972, vol. 44, N 9, pp. 1696 - 1708.
55. Moody G. J., Thomas J. D. R. - Talanta, 1972, vol. 19, N 5, pp. 623 - 639.
56. Никольский Б. П., Толмачёва Т. А. - ЖФХ, 1937, т. 10, вып. 8, с. 504 - 513.
57. Thompson M. E., Ross J. W. - Science, 1966, vol. 154, N 3756, pp. 1643 - 1651.
58. Frant M. S., Ross J. W. - Science, 1966, vol. 154, N 3756, pp. 1553 - 1558.
59. Грекович А. Л., Матерова Е. А., Белинская Ф. А. - Электрохимия, 1970, т. 6, вып. 7, с. 1036 - 1039.
60. Никольский Б. П., Матерова А. Е. - Вестн. Ленингр. ун-та, 1975, вып. 22, с. 84 - 92.
61. Никольский Б. П., Матерова А. Е., Грекович А. Л. - ЖАХ, 1975, т. 30, вып. 11, с. 2223 - 2239.
62. Rechnitz G. A., Lin Z. F. - Anal. Lett., 1967, vol. 1, N 1, pp. 23 - 27.
63. Матерова Е. А., Муховиков В. В., Григорьева М. Г. - В кн.: Ионный обмен и ионометрия. - Л., 1979, вып. 2, с. 142 - 146.
64. Холмовой Ю. П., Петрухин О. М., Рогатинская С. Л. - В кн.: Ионный обмен и ионометрия. - Л., 1986, вып. 5, с. 188 - 194.
65. Szczepaniak W., Ren M., Ren K. - Chem. Anal., 1979, t. 24, z. 1, str. 51 - 57.
66. Смирнова Е. В., Петрухин О. М., Рогатинская С. Л. - ЖАХ, 1982, т. 37, вып. 12, с. 2137 - 2142.
67. Власова Г. Е., Золотов Ю. А., Рыбакова Е. В. и др. - ЖАХ, 1983, т. 38, вып. 4, с. 631 - 635.
68. Zarinskii V. A., Spigun L. K., Vlasova G. E. et al. - In: Ion Selective Electrodes, 3-rd Symp., Matrafured, 1980/ Ed. by Pungor E. - Budapest, 1981, p. 399.

69. Ионоселективные электроды / Под ред. Дарста Р. - М.: Мир, 1972, с. 76.
70. Pungor E., Toth K., Hrabeczy-Pall A. - Pure Appl. Chem., 1979, vol. 51, N 9, pp. 1913 - 1980.
71. Szczepaniak W., Ren K. - Anal. Chim. Acta, 1976, vol. 82, N 1, pp. 37 - 44.
72. Ren K. - Chem. Anal. 1986, vol. 31, N 5-6, pp. 705 - 712.
73. Лебедева О. А., Янсон Э. Ю. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1986, Т 4, с. 423 - 427.
74. Матерова Е. А., Грекович А. Л., Алагова З. С., Муховиков В. В. В кн.: Ионный обмен и ионометрия. - Л., 1976. вып. 1, с. 144 - 154.
75. Szczepaniak W., Olesky I. - Anal. Chim. Acta, 1986, vol. 182, N 2, pp. 237 - 243.
76. Лебедева О. А., Янсон Э. Ю. - 5 Науч. конф. по аналитической химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области. Тез. докл. - Вильнюс, 1986, ч. 1, с.162.
77. Лебедева О. А., Янсон Э. Ю. Состав мембраны ионоселективного электрода для определения железа(II). А. с. 1430860 СССР, 1987.
78. Михайлов В. А., Осипов В. В., Серебренников Н. В. - ЖАХ, 1978, т. 33, вып. 6, с. 1154 - 1157.
79. Барт Т. Я., Лебедева Н. С., Матерова Е. А., Новиков Б. Г. - В кн.: Ионный обмен и ионометрия. - Л., 1976. вып. 1, с. 154 - 169.
80. Лебедева О. А. - Тринадцатая конф. молодых работников Института неорганической химии. - Рига, 1987, с. 49.
81. Лебедева О. А. - Первая региональная конф. " Химики Сев. Кавказа - народному хозяйству". Тез. докл. - Махачкала, 1987, с. 54.
82. Лебедева О. А., Янсон Э. Ю. Состав мембраны ионоселективного электрода для определения хрома(III). А. с. 1347000 СССР, 1986.
83. Shatkay A. - Anal. Chem., 1967, vol. 39, N 10, pp. 1056 - 1065.
84. Moody G. J., Oke R. B., Thomas J. D. R. - Analyst, 1970, vol. 95, N 1136, pp. 910 - 918.
85. Rechnitz G. A. - Anal. Chem., 1969, vol. 41, N 1, pp. 109 - 111.
86. Griffiths G. H., Moody G. J., Thomas J. D. R. - Analyst, 1972, vol. 97, N 1155, pp. 420 - 427.
87. Грекович А. Л., Матерова Е. А., Михелсон К. Н. - В кн.: Ионный обмен и ионометрия. - Л., 1979. вып. 2, с. 111 - 125.
88. Грекович А. Л., Гончарук О. А., Михелсон К. Н. - В кн.: Ионный обмен и ионометрия. - Л., 1979. вып. 2, с. 125 - 134.
89. Baum G., Lynn M. - Anal. Chim. Acta, 1973, vol. 65, N 2, pp. 393 - 403.
90. Christian G. D. Patent USA N 3655526, 1972.
91. Матерова Е. А., Грекович А. Л., Гарбузова Н. В. - В кн.: Ионный обмен и ионометрия. - Л., 1976. вып. 1, с. 137 - 144.
92. Mascini M., Pallazzi F. - Anal. Chim. Acta, 1974, vol. 73, N 2, pp. 375 - 382.
93. Матерова Е. А., Грекович А. Л., Дидина С. Е. - Электрохимия, 1972, т. 8, вып. 12, с. 1829 - 1832.
94. Szczepaniak W., Malicka J., Ren K. - Chem. Anal., 1975, t. 20, z. 6, str. 1141 - 1147.
95. Матерова Е. А., Лебедева Н. С. - В кн.: Ионный обмен и ионометрия. - Л., 1982. вып. 3, с. 152 - 155.
96. Lal S., Christian G. D. - Anal. Chem., 1971, vol. 43, N 3, pp. 410 - 421.
97. Гордиевский А. В. - Ж. Всес. хим. о-ва, 1980, т. 25, вып. 6, с. 616 - 625.
98. Sollner K., Shean G. M. - J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, N 9, pp. 1901 - 1902.
99. Hwang T. L., Cheng H. S. - Anal. Chim. Acta, 1979, vol. 106, N 2, pp. 341 - 346.

100. Davies J. E. W., Moody G. J., Thomas J. D. R. - *Analyst*, 1972, vol. 97, N 1151, pp. 87 - 94.
101. Reinsfelder R. E., Schultz F. A. - *Anal. Chim. Acta*, 1973, vol. 65, N 2, pp. 425 - 435.
102. Ružička J., Lamm C. G., Thell J. Chr. - *Anal. Chim. Acta*, 1972, vol. 62, N 1, pp. 15 - 28.
103. Ion selective electrodes in analytical chemistry. Vol. 1/ Ed. by H. Freiser. - N. Y. : Plenum Press, 1978, pp. 287 - 309.
104. Horpirtean E., Veress E., Muresan V. - *Rev. Roum. Chim.*, 1977, vol. 22 N 8, pp. 1243 - 1250.
105. Rohm T. J., Guilbault G. G. - *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, N 4, pp. 590 - 592.
106. Szczepaniak W., Ren K. - *Chem. Anal.*, t. 20, z. 1, str. 91 - 98.
107. Ishibashi U., Kohara H., Uemura U. - *Jap. Anal.*, 1972, vol. 21, N 8, pp. 1072 - 1078.
108. Pak u Sap, Anghel D. F., Luca C. - *Rev. Roum. Chim.*, 1983, vol. 28, N 9-10, pp. 883 - 890.
109. Jya A., Yonemitsu M., Ishibashi N. - *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1973, vol. 46, N 12, pp. 3734 - 3737.
110. Koupparis M. A., Hadjiioannou T. P. - *Anal. Chim. Acta*, 1977, vol. 94, N 2, pp. 367 - 376.
111. Fogg A. G., Duzinkewycz M., Pathan A. S. - *Anal. Lett.*, 1973, vol. 6, N 11, pp. 1101 - 1109.
112. Карейка А. А., Казлаускас Р. М., Петрухин О. М., Падараускас А. В. - 5. Науч. конф. по аналитической химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области. Тез. докл. - Вильнюс, 1986, ч. 1, с. 162.
113. Вичкачкайте В. И., Карейка А. А., Тауткус С. А. и др. - II Всес. конф. по электрохим. методам анализа. Тез. докл. - Томск, 1985, ч. 1, с. 169.
114. Fiedler-Linnersund U., Bhatti K. M. - *Anal. Chim. Acta*, 1979, vol. 111, N 1, pp. 57 - 70.
115. Hirata H., Higashiyama K. - *Talanta*, 1972, vol. 19, N 5, pp. 391 - 398.
116. Corton L., Fiedler U. - *Anal. Chim. Acta*, 1977, vol. 90, pp. 233 - 236.
117. Рябушко О. П., Пилипенко А. Т. и др. - 5. Науч. конф. по аналитической химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области. Тез. докл. - Вильнюс, 1986, ч. 1, с. 174.
118. Лебедева О. А., Янсон Э. Ю. - *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 1987, Т 4, с. 483 - 485.
119. Лебедева О. А., Янсон Э. Ю. - II Региональная конф. Аналитика Сибири-86. Тез. докл. - Красноярск, 1986, ч. 1, с. 236.
120. Лебедева О. А., Янсон Э. Ю. - 16. Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии компл. соед. Тез. докл. - Красноярск, 1987, ч. 2, с. 603.
121. Лебедева О. А. - II Конф. молодых учёных хим. фак. РПИ и ЛГУ. Тез. докл. - Рига, 1987, с. 134 - 135.
122. Цвирко Г. А., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. - 5. Науч. конф. по аналитической химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области. Тез. докл. - Вильнюс, 1986, ч. 1, с. 174.
123. Муховиков В. В. - Автореферат диссерт. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук, Л., 1973, 21 с.
124. Koruta I. - *Anal. Chim. Acta*, 1972, vol. 61, N 3, pp. 329 - 411.
125. Koruta I. - *Anal. Chim. Acta*, 1977, vol. 91, N 1, pp. 1 - 85.
126. Koruta I. - *Anal. Chim. Acta*, 1979, vol. 111, N 1, pp. 1 - 56.
127. Koruta I. - *Anal. Chim. Acta*, 1982, vol. 139, N 1, pp. 1 - 51.

128. Uemasu I., Iwamoto T. - *Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, N 4, pp. 835 - 836.
129. Vytras K., Horčicova-Novotna M. - *Collec. Czech. Chem. Commun.*, 1979, vol.44, N 4, pp. 1126 - 1133.
130. Frant M. S., Ross J. W. - *Pat. BRD N 1942379*, 1970.
131. Hirata H., Date H. - *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1973, vol. 46, N 5, pp. 1468 - 1471.
132. Hirata H., Higashiyama K. - *Z. Anal. Chem.*, 1971, Bd. 257, H. 2, S. 104 - 107.
133. Ružička J., Hansen E. H. - *Anal. Chim. Acta*, 1973, vol. 63, N 1, pp. 115 - 128.
134. Ružička J., Lamm C. G. - *Anal. Chim. Acta*, 1971, vol. 53, N 1, pp. 206 - 208.
135. Anfalt T., Jagner D. - *Anal. Chim. Acta*, 1971, vol. 56, N 3, pp. 477 - 481.
136. Mascini M., Liberti A. - *Anal. Chim. Acta*, 1973, vol. 64, N 1, pp. 63 - 70.
137. Гордиевский А. В., Штерман В. С. и др. - *ЖАХ*, 1972, т. 7, вып. 11, с. 2170 - 2174.
138. Жуков А. Ф., Вишняков А. В. и др. - *ЖАХ*, 1975, т. 30, вып. 9, с. 1761 - 1764
139. Власов Ю. Г., Ермоленко Ю. Е., Колодников В. В. - *ЖАХ*, 1981, т. 36, вып. 5, с. 889 - 892.
140. Ники Э., Ширай Х. - *Электрохимия*, 1978, т. 14, вып. 5, с. 714 - 718.
141. Kivalo P., Virtanen R., Wickstrom K. - *Anal. Chim. Acta*, 1976, vol. 87, N 2, pp. 387 - 399.
142. Kivalo P., Virtanen R. - *Ion Selective Electrodes, 2-nd. Symp., Ed./ Pungor E., Akademiai Kiado, Budapest, 1977*, pp. 151 - 158.
143. Van der Linden W. E., Oostervink R. - *Anal. Chim. Acta*, 1979, vol. 108, N 1, pp. 169 - 178.
144. Власов Ю. Г., Бычков Е. А. и др. - *ЖАХ*, 1985, т. 40, вып. 8, с. 1438 - 1446.
145. Brand M. J. D., Militello J. J., Rechnitz G. A. - *Anal. Lett.*, 1969, vol. 2, N 10, pp. 523 - 527.
146. Chatterjee B., Mitra D. K. - *J. Ind. Chem. Soc.*, 1955, vol. 32, N 11, pp. 751 - 753.
147. Buchanan E. B., Seago J. L. - *Anal. Chem.*, 1968, vol. 40, N 3, pp. 517 - 521.
148. Dobbstein T. N., Diehl H. - *Talanta*, 1969, vol. 16, N 10, pp. 1341 - 1352.
149. Luca C., Pleniceanu M., Muresan N. - *Rev. Chim.*, 1976, vol. 27, N 12, pp. 1088 - 1090.
150. Lal H. S., Chattopadhyaya M. C., Dey A. K. - *Electrochim. Acta*, 1981, vol. 26, N 2, pp. 283 - 285.
151. Воловик А. М., Толмачёв В. Н., Мирошник Л. В. - *ЖАХ*, 1985, т. 40, вып. 3, с. 481 - 483.
152. Ross J. W., Frant M. S. - *Anal. Chem.*, 1969, vol. 41, N 13, pp. 1900 - 1902.
153. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. *Химическое разделение и измерение.* - М.: Химия, 1978, с. 391.
154. Шварценбах Г., Фляшка Г. *Комплексонометрическое титрование* - М.: Химия, 1970, с. 360.
155. *Справочник химика.* - Л.: Химия, т. 4, с. 912.
156. James H. J., Carmak G. P., Freiser H. - *Anal. Chem.*, 1972, vol. 44, N 4, pp. 853 - 855.
157. Пастаре С. Я. - *Автореферат диссерт. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук, Рига, 1971*, 21 с.
158. Россотти Ф., Россотти Х. *Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах* - М.: Мир, 1965, 564 с.
159. Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии* - М.: Химия, 1989, с.322.
160. Пастаре С. Я., Рудзит Г. П., Янсон Э.Ю. - *Уч. зап. Латв. ун-та. Сер. хим.*, 1970, вып. 117, с. 115 - 119.
161. Пастаре С. Я. *Некоторые производные дитиобензойной кислоты и их*

взаимодействие с ионами металлов. - Диссерт. на соиск. уч. степ. канд.
хим. наук, Рига, 1971, 174 с.