

*bidikums*  
L'U ZHIGONSKA  
BIBLIOTEKA  
-93-14632

УДК 541.572.54:546.74:547.775

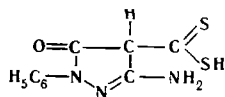
Г. П. Рудзит, И. В. Балтгалве, А. К. Вискна

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ С 1-ФЕНИЛ-3-АМИНО-5-ПИРАЗОЛОН-4-ДИТИО- КАРБОКСИЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ

Латвийский университет им. П. Стучки

Дитиокарбоксильные кислоты в последнее время нашли применение в фотометрическом анализе [1]. Известны методы определения никеля с применением 2-оксинафталиндитиокарбоксильной [2], 4-оксибензолдитиокарбоксильной [3], 2-оксисбензолдитиокарбоксильной [4] и 2-амино-1-циклопентен-1-дитиокарбоксильной [5] кислот. Однако эти методы мало селективны или мало чувствительны.

Нами исследована 1-фенил-3-амино-5-пиразолон-4-дитиокарбоксильная кислота (ФАПДТ).



При изучении качественных реакций ФАПДТ с ионами металлов было установлено, что наиболее контрастную реакцию дают ионы никеля. Поэтому комплексообразование с этим ионом было изучено подробно.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты и приборы.** ФАПДТ синтезировали по известной методике [6]. В работе использовали раствор реагента в 0,02 М NaOH. Раствор устойчив 24 часа. Реагент в твердом виде устойчив в течение длительного времени. Исходный раствор никеля готовили растворением нитрата никеля в воде, точную концентрацию определяли комплексонометрически. Комплексное соединение никеля с ФАПДТ экстрагировали в присутствии хлорида дифенилгуанидина (ДФГ), трибутиламина (ТБА), дидециламина (ДДА) и трифенилгуанидина (ТФГ), растворы которых приготавливали растворением их в хлороформе.

Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-16 в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Значение рН контролировали на приборе рН-340.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ФАПДТ хорошо растворяется в водных растворах щелочей, ацетоне, этиловом и гексиловом спиртах, плохо — в воде, бутиловом и изоамиловом спиртах, практически не растворим в хлороформе и то-

луоле. В водной среде сняты спектры светопоглощения реагента в диапазоне от 6 М НСl до рН 12 (рис. 1). Максимум светопоглощения ФАПДТ в слабокислой среде находится при 345, в кислой — при 350 и в щелочной — при 360 нм. Можно предположить, что этот максимум возникает в результате  $\pi$ - $\pi^*$ -переходов в сопряженной системе  $\pi$ -электронов гетероциклического кольца и дитиокарбокисильной группы.

Поскольку спектры поглощения ФАПДТ, снятые при различных кислотностях, мало отличаются и, кроме того, растворимость реагента в воде незначительна, для определения констант ионизации невозможно применять спектрофотометрический и потенциометрический или кондуктометрический методы. Пригодным оказался метод растворимости [7], которым при температуре 22° и ионной силе 1,0 определили константы ионизации ФАПДТ ( $pK_{NH} = -0,15 \pm 0,02$ ;  $pK_{CSSH} = 4,13 \pm 0,06$ ). Приведенные результаты позволяют предположить, что в водном растворе существуют следующие равновесия:  $H_3^+N-R-CSSH \rightleftharpoons H_2N-R-CSSH \rightleftharpoons H_2N-R-CSS^-$ .

ФАПДТ экстрагируется в диапазоне от 7,0 М НСl до рН 6 бутиловым, изоамиловым спиртами и в присутствии ДФГ хлороформом.

ФАПДТ образует соединения со следующими ионами металлов: Ni, Cu (II), Fe (III), Co (II), Mn (II), Ag (I), Hg (II), Mo (VI), Pd (II), U (VI), As (III), Sb (III), Bi (III).

Комплексное соединение никеля образуется практически мгновенно в диапазоне рН от 6,0 до 11,0 (рис. 2), имеет максимум светопоглощения при 500 нм (рис. 3). Комплекс полностью образуется при 5-кратном избытке реагента. Методами сдвига равновесия (рис. 4) и изомолярных серий определено, что молярное соотношение Ni к ФАПДТ равно 1:2. Нами также методом сдвига равновесия установлено, что в ходе реакции выделяются два протона (рис. 5). Был получен твердый комплекс никеля с ФАПДТ. Данные элементарного анализа показывают, что состав образующегося комплекса соответствует  $NiC_{20}H_{16}O_2N_6S_4$ .

Найдено %: С 42,60; Н 3,05; N 15,01; S 22,30. Вычислено %: С 42,96; Н 2,88; N 15,02; S 22,92.

Комплексное соединение никеля с ФАПДТ совершенно не экстрагируется хлороформом и другими координационно-неактивными растворителями. Из кислородсодержащих растворителей пригодным оказался только бутиловый спирт (рис. 2). Нами изучено влияние на экстракцию не-

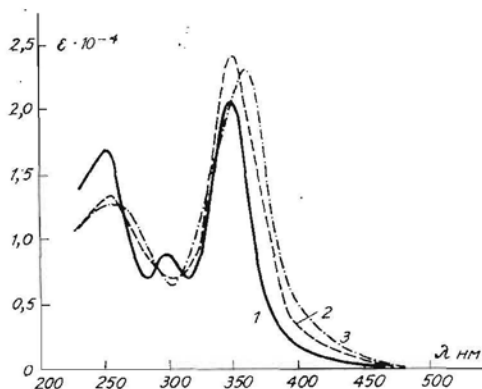


Рис. 1. Спектры светопоглощения ФАПДТ в водной среде:  $c_{\text{ФАПДТ}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 1 — 6 моль/л НСl — рН 3; 2 — рН 5—6; 3 — рН 8—11

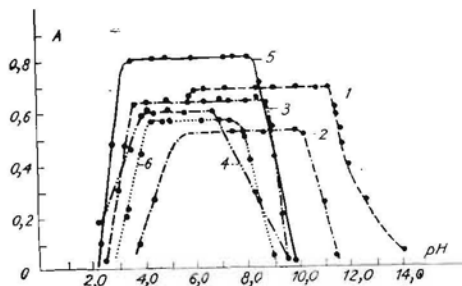


Рис. 2. Диапазон образования комплекса никеля с ФАПДТ в водной среде (1) и диапазоны экстракции комплекса никеля с ФАПДТ (2—6): 2 — бутиловый спирт; 3—6 — хлороформ в присутствии ДФГ, ТФГ, ДДА, ТБА соответственно;  $c_{Ni} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $c_{\text{ФАПДТ}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 1, 2, 3, 5, 6 —  $\lambda = 500$ ; 4 —  $\lambda = 475$  нм.

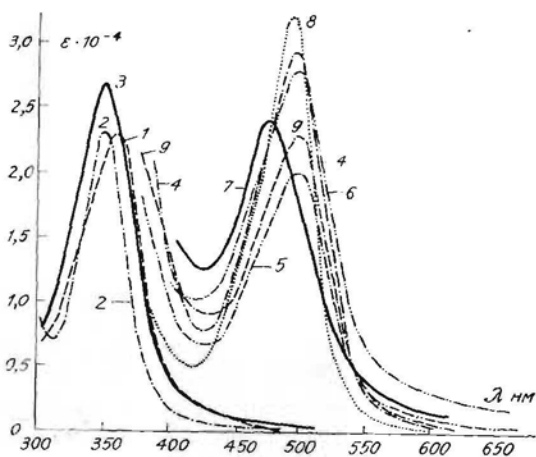


Рис. 3. Спектры светопоглощения ФАПДТ (1—3) и ее комплекса с никелем (4—9): 1, 4 — водная среда (рН 8,0); 2, 5 — экстракт бутилового спирта; 3, 6 — экстракт хлороформа в присутствии ДФГ; 7—9 — экстракт хлороформа в присутствии ТФГ, ДДА, ТБА соответственно

значения молярных коэффициентов погашения, самые широкие диапазоны экстракции и наибольшие значения  $\Delta\lambda$ . Установлено, что для полной экстракции соединения никеля с ФАПДТ необходимы следующие концентрации добавок:  $2,5 \cdot 10^{-1}$  моль/л ДФГ,  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л ТБА и ДДА. Методами сдвига равновесия (рис. 4) и относительного выхода определены молярные соотношения никеля и аминов, которые в случае ДДА, ДФГ и ТФГ оказались равными 1:2, а в случае ТБА — 1:3.

Можно предположить, что соединение никеля не экстрагируется неполярными растворителями, потому что около ионов никеля, кроме молекул реагента, координируются молекулы воды [8]. При экстракции кислородсодержащими растворителями или в присутствии координационно-активных добавок происходит вытеснение или блокирование молекул воды.

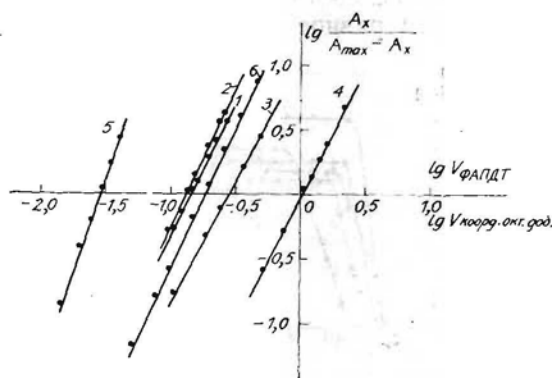


Рис. 4. Определение молярных соотношений никель — ФАПДТ, никель — координационно-активное вещество методом сдвига равновесия: 1 — Ni: ФАПДТ (водная среда, рН 8); 2 — Ni: ФАПДТ (хлороформ в присутствии ДФГ, рН 4,2); 3 — Ni: ДФГ (рН 4,5); 4 — Ni: ТФГ (рН 5,2); 5 — Ni: ТБА (рН 6,3); 6 — Ni: ДДА (рН 6,3);  $c_{Ni} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\lambda = 500$  нм

которых координационно-активных добавок: ДФГ, ТФГ, ТБА, ДДА. В присутствии ДФГ, ДДА и ТБА экстракция соединения никеля хлороформом сильно улучшается и практически достигает 100%. При использовании ТФГ степень извлечения составляет только 86,4%. рН диапазоны экстракции комплекса никеля с ФАПДТ хлороформом в присутствии ДФГ, ДДА, ТБА, ТФГ представлены на рис. 2. В присутствии координационно-активных добавок соединения никеля имеет максимум светопоглощения при 500 нм, за исключением ТФГ, когда максимум светопоглощения находится при 475 нм (рис. 3). В случае ДДА и ДФГ наблюдаются наибольшие

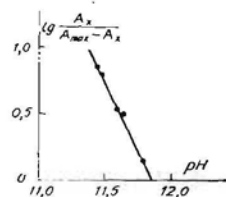


Рис. 5. Определение числа протонов, выделяющихся в ходе реакции, методом сдвига равновесия:  $c_{Ni} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $c_{FAПДТ} = 2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $\lambda = 500$  нм



## МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

Для определения никеля с 1-фенил-3-амино-5-пиразолон-4-дитиокарбокисильной кислотой как координационно-активная добавка использован хлорид дифенилгуанидиния, в присутствии которого комплексное соединение экстрагируется хлороформом в интервале pH 3,5—8,5. Значение молярного коэффициента погашения при 500 нм составляет 28700, закон Бера соблюдается в диапазоне от 0,14 до 1,90 мкг/мл никеля. К анализируемому раствору, содержащему 1,4—19,0 мкг никеля, добавляют 20 мл ацетатного буферного раствора с pH от 3,5 до 8,5; 10 мл  $5 \cdot 10^{-3}$  М раствора реагента и 10 мл 1 М раствора хлорида дифенилгуанидиния. Встряхивают 3 минуты с 10 мл хлороформа. Отделяют экстракт и измеряют оптическую плотность при 500 нм по отношению к аналогично полученному экстракту сравнения. Концентрацию никеля определяют по градуировочной прямой, построенной в аналогичных условиях в диапазоне 1,4—19,0 мкг никеля. Проведение определения требует 10—15 минут.

Определению никеля не мешают большие количества щелочных, щелочно-земельных металлов, Tl (I), Al, Cr (III), Mn (II), As (III), Zr (IV), Ga (III), Bi (III), Sn (II), Pb (II), Zn, Hg (II) и анионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Определению мешают Co (II), V (III),

Таблица 1

**Определение никеля в присутствии посторонних ионов  
(взято 5,75 мкг Ni)**

Посторонние ионы, мг	Найдено, мкг	Погрешность, %	Маскирующее вещество	
Tl(I)	20,430	5,80	+0,9	—
Al	5,380	5,66	-1,6	—
Cr(III)	2,600	5,90	+2,6	—
Mn(II)	1,650	5,80	+0,9	—
As(III)	0,330	5,69	-1,0	—
Zr(IV)	0,300	5,68	-1,2	—
Ga(III)	0,280	5,82	+1,2	—
Bi(III)	0,210	5,85	+1,7	—
Sn(II)	0,100	5,66	+1,6	—
Pb(II)	0,100	5,77	+0,3	—
Hg(II)	0,100	5,59	-2,8	—
Zn	0,100	5,59	-2,8	—
Sb(III)	0,060	5,83	+1,4	—
Ti(IV)	0,050	5,72	-0,5	—
Cd	0,030	5,69	-1,0	—
In(III)	0,030	5,69	-1,0	—
Mo(VI)	0,030	5,78	+0,5	—
Ag	0,025	5,90	+2,6	—
W(VI)	0,020	5,66	-1,6	—
Te	0,010	5,85	+1,7	—
Fe(III)	0,005	5,82	-1,2	Аскорбиновая кислота
Cu(II)	0,003	5,69	-1,0	Тиомочевина
Fe(III) + +Cu(II)	0,006+0,002	5,86	+1,9	Аскорбиновая кислота и тиомочевина

## Определение никеля в образцах технического алюминия

Объект	Истинное содержание $\mu$ , %	Число определений $n$	Средний результат, %	Дисперсия $s$	Точность $\sigma_{0,95}$	Относительная ошибка $\frac{\sigma}{\mu} \cdot 100$ , %
№ 1	0,096	10	0,0962	0,0047	0,0034	$\pm 3,54$
№ 2	0,150	11	0,151	0,008	0,005	$\pm 3,33$

Pd (II). Результаты определения никеля в присутствии посторонних ионов представлены в табл. 1.

Метод определения никеля опробован на образцах технического алюминия, содержащего следующие примеси (в %):

1. Ni 0,096, Cu 0,023, Mg 0,032, Mn 0,014, Fe 0,017, Si 0,12, Zn 0,07, Cr 0,076, Ti 0,035, Pb 0,140, As 0,015, Zr 0,084;

2. Ni 0,15, Cu 0,14, Mn 0,05, Fe 0,083, Si 0,033, Zn 0,15, Ti 0,18, Pb 0,15, As 0,0089, Zr 0,0053.

Навески технического алюминия растворяют в минимальном количестве соляной кислоты (1:1), отфильтровывают нерастворившийся остаток и проводят определение никеля по вышеописанному способу. В качестве маскирующих веществ применяют аскорбиновую кислоту и тио-мочевину.

## ВЫВОДЫ

1-Фенил-3-амино-5-пиразолон-4-дитиокарбокисьная кислота образует с ионами никеля красное соединение, которое экстрагируется органическими растворителями только в присутствии координационно-активных добавок. Исследована экстракция соединения никеля в присутствии хлорида дифенилгуанидиния, дидециламина, трибутиламина и трифенилгуанидиния.

Разработан чувствительный экстракционно-фотометрический метод определения никеля. Определению не мешают большие количества щелочных и щелочно-земельных металлов Al, Tl (I), Cr (III), Mn (II), As (III), Zr (IV), Ga (III), Bi (III), Sn (II), Pb (II), Hg (II), Zn (II).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Янсон Э. Ю. Дитиокарбоксилаты в аналитической химии. Рига, «Зинатне», 1978, 135 с.
2. Janik B., Gawron H. — «Mikrochim. acta», 1965, N 2, S. 843—846.
3. Рудзит Г. П., Пастаре С. Я., Янсон Э. Ю. — «ЖАХ», 1970, т. 25, вып. 12, с. 2407—2413.
4. Weyers I., Gancarczyk T. — «Z. anal. Chem.», 1968, Bd. 235, N 5, S. 418—422.
5. Matasaka Yokoyma, Tatsuo Takeshima. — «Anal. Chem.», 1968, vol. 40, N 8, pp. 1344—1347.
6. Parini P., Auzzi G. — «Gazzeta chimica Italiana», 1966, t. 96, p. 430—442.
7. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.—Л., «Химия», 1964. 116 с.
8. Nageswara R. G., Thakur I. S. — «J. Sci. and Ind. Res.», 1975, vol. 34, N 2, pp. 110—114.

**INVESTIGATION OF INTERACTION BETWEEN NICKEL IONS  
AND 1-PHENYL-3-AMINO-5-PYRAZOLON-4-DITHIOCARBOXYLIC ACID**

**G. Rudzītis, I. Baltgalve, A. Viksna**

**S U M M A R Y**

1-Phenyl-3-amino-5-pyrazolon-4-dithiocarboxylic acid forms the complex with nickel ions, which is extracted by organic solvents in the presence of coordinatively active additions. Extraction of nickel compounds in the presence of diphenylguanidinium chloride, didecylamine, tributylamine and triphenylguanidine has been studied.

A sensitive extraction-photometric method for determination of nickel has been elaborated. The presence of large quantities of Al, Tl(I), Cr(III), Mn(II), As(III), Zr(IV), Ga(III), Bi(III), Sn(II), Pb(II), Hg(II) and Zn does not interfere the determination.

Поступило 27. X 1978 года

*bielikums*  
 E'U ZINĀTNIŠKAJĀ  
 BIBLIOTĒKĀ  
 03 - 14 632



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1226252 A

(51) 4 G 01 N 27/30

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3812664/24-25

(22) 03.10.84

(46) 23.04.86. Бюл. № 15

(71) Латвийский ордена Трудового  
Красного Знамени государственный  
университет им. П.Стучки

(72) А.К.Виксна, Э.Ю.Янсон,

С.Я.Пастаре и А.Ф.Клайше

(53) 543.257(088.8)

(56) Fiedler-Linersund U., Bhat-  
ti K. Anal. Chim. Acta, 1979, III,  
p. 57-70.

Ruzicka J., Thell J. Anal. Chim.  
Acta, 1970, 51, p. 1-19.

(54) СОСТАВ МЕМБРАНЫ ИОНОСЕЛЕКТИВ-  
НОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

(57) Изобретение относится к ана-  
литической химии и может быть ис-  
пользовано для контроля активности  
ионов цинка с помощью ионоselectив-  
ных электродов (ИСЭ). Мембрана ИСЭ  
включает электроактивное веществ-  
во на основе соли цинка и полимер-  
ную матрицу. С целью повышения чув-  
ствительности и селективности в ка-  
честве электроактивного вещества  
использован 4-гидроксилбензолдифито-  
карбоксилат цинка в количестве 0,1-  
0,3 М раствора в трибутилфосфате.  
Это дает возможность повысить чув-  
ствительность определения ионов  
цинка до  $1 \cdot 10^{-5}$  М и проводят их оп-  
ределение в присутствии никеля,  
кобальта, железа (II), марганца (II)  
и т.д. 1 ил.

(19) SU (11) 1226252 A

Изобретение относится к мембранам ионоселективных электродов и может быть использовано для контроля активности ионов цинка в различных отраслях народного хозяйства.

Целью изобретения является повышение чувствительности и селективности определения цинка.

На чертеже представлен калибровочный график электрода на основе ГБД Zn в чистых растворах цинка.

Пример. В 5 мл трибутилфосфата растворяют 0,2 г ГБД Zn (0,1 М), прибавляют 1,8 г поливинилхлорида в 30 мл тетрагидрофурана, перемешивают, выливают в чашку Петри  $\phi$  130 мм и высушивают на воздухе. В результате получают материал мембраны состава, мас. %: ГБД Zn 3; поливинилхлорид 26; трибутилфосфат 71.

В табл. 1 представлены основные параметры ИСЭ с различным составом мембран.

Т а б л и ц а 1

При- мер	Содержание ГБД Zn в мембране, М	Концентра- ционный ди- апазон вы- полнения функции, М	Угловой коэффициент электро- да	Время ус- тановле- ния по- стоянного потенци- ала, с	Устой- чивость электро- да, мес
1	0,1	$10^{-1}-10^{-5}$	28,5	30	6
2	0,2	"	28,5	"	"
3	0,3	"	28,5	"	"
4	0,05	$10^{-1}-5 \cdot 10^{-5}$	27	60	"
5	0,4 (не- возможно пригото- вить мем- брану)	-	-	-	-

Для исследования пределов выпол- нения электродной функции измеряют

ЭДС с помощью мономера ЭВ-74 галь- ванической цепи (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Внутренний электрод сравнения, М, Ag, AgCl, KNO <sub>3</sub>	Внутренний раствор сравнения, М, Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , KCl	Мембрана ГБД Zn в трибутил- фосфате, М	Исследуемый раствор Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Электрод сравнения, М, Ag, AgCl, KNO <sub>3</sub>
3	0,01	0,1-0,3	$1 \cdot 10^{-5}-1 \cdot 10^{-4}$	3

Электродная функция линейна в интервале концентраций цинка  $10^{-1}-10^{-5}$  М с наклоном 28,5 мВ/р Zn. Рабочий интервал pH 3,5-6,0. Мембраны в примерах 1-3 проявляют функцию ионов Zn в диапазоне концентраций цинка  $10^{-1}-10^{-5}$  М. Время установления постоянного значения потенци-

ала не более 30 с. Воспроизводи- мость электродной функции  $\pm 1$  мВ. Все электроды в примерах 1-3 сохраняют свои характеристики в течение 6 мес, т.е. диапазон выполнения цинковой функции электродами не изменяется.

Селективность мембраны определяют по методу смешанных растворов. Зна-

чения коэффициентов селективности приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

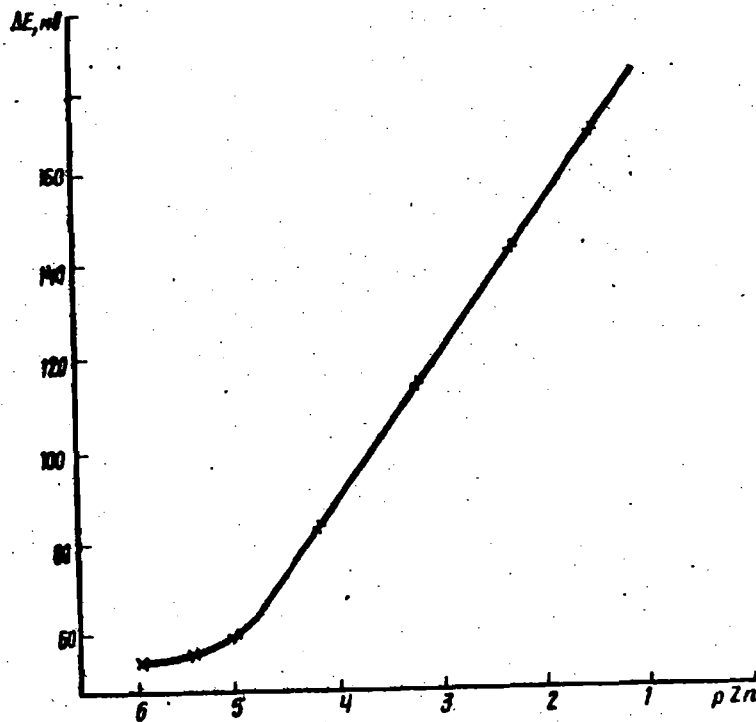
Мешающий ион	Коэффициент селективности
1	2
Ba <sup>2+</sup>	$<10^{-4}$
Sr <sup>2+</sup>	$2 \cdot 10^{-4}$
Ca <sup>2+</sup>	$4 \cdot 10^{-4}$
Mg <sup>2+</sup>	$2 \cdot 10^{-3}$
Cs <sup>+</sup>	$<10^{-4}$
Pb <sup>+</sup>	$2 \cdot 10^{-4}$
K <sup>+</sup>	$4 \cdot 10^{-4}$
Na <sup>+</sup>	$2 \cdot 10^{-3}$
Li <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$2 \cdot 10^{-1}$

Продолжение табл. 3

1	2
Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	$6,7 \cdot 10^{-3}$
Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	$2 \cdot 10^{-2}$

Электрод можно применять в растворах, содержащих значительное количество щелочных, щелочно-земельных ионов металлов, а также никеля, кобальта, железа (II) и марганца (II). Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Состав мембраны ионоселективного электрода для определения цинка, включающий электрооактивное вещество на основе соли цинка и полимерную матрицу, отличающийся тем, что, с целью повышения чувствительности и селективности, в качестве электрооактивного вещества использован 4-гидроксилбензолдитиокарбоксилат цинка в количестве 0,1-0,3 М раствора в трибутилфосфате.



Редактор Л.Гратилло

Составитель А.Копытин

Техред И.Попович

Корректор Г.Решетник

Заказ 2120/38

Тираж 778

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4.

Pielikums  
L. TI. SIA  
DIR. - STOKA  
03-14632



Предложенные методы определения палладия в растворе химического палладирования и в электролите для покрытий сплавом серебро - палладий соответствуют требованиям производственного контроля, отличаются простотой, позволяют значительно сократить трудоемкость и время анализа по сравнению с существующими химическими методами, экономят дорогостоящий раствор палладия.

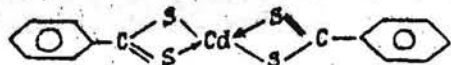
#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шавня Ю.В. и др. - Журн.анал.химии, 1978, т.33, №8, с.1531-1538.
2. Авдеева Э.Н. и др. - Журн.анал.химии, 1982, т.37, №8, с.1434-1439.
3. Янкаускас В.П. и др. - Журн.анал.химии, 1983, т.38, №4, с.636-641.
4. Касман К. Работа с ионселективными электродами. М., 1980. 283 с.
5. Неограндические синтазы. Сборник II /Под ред. Д.И.Рябчикова. М., 1951. 251 с.
6. Irving H.M.H., Damodaran A.D. - Anal. Chim. Acta, 1971, vol.53, N 2, p.267-275.
7. Вальсоне Я.И. и др. - Труды АН Лит.ССР, сер.Б, 1976, т.4, с.25-32.
8. Гинзбург С.И. и др. - Аналитическая химия платиновых металлов: М., 1972. 616 с.
9. Виноградов С.Н. Электроосаждение сплавов палладия. Саратов, 1978. 93 с.

А.К.Виксна, Э.П.Янош

#### МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОД, СОДЕРЖАЩИЙ ДИТИОКАРБОКСИДАТ КАДМИИ

Бензолдितिокарбокисьная кислота  $C_6H_5CSSH$  [1] отличается малой устойчивостью, в связи с чем ее применение затруднительно. Поэтому в качестве устойчивых форм применяют тетраэтиламмониевую и другие аммоние соли этой кислоты. Нами тетраэтиламмониевая соль была использована для получения кадмиевого халата:



Из литературы известно, что хелатные соединения могут играть роль мембраноактивных веществ [2, 3]. Мы провели исследования для выяснения возможностей использования для этой цели бензолдितिокарбокислата кадмия -  $(БДК)_2Cd$ .

Поливинилхлоридная (ПВХ) мембрана пленочного неконселективного электрода готовилась по обычной методике [4]. Пластификатором служил трибутилфосфат (ТБФ). Массовое соотношение компонентов в мембране было следующим: ПВХ : ТБФ :  $(БДК)_2Cd = 1 : 2,5 : 0,009$ .

Комплекс кадмия вводили в пленку двумя способами. По одному из них мембраны, которые содержали бензолдितिокарбокисьную кислоту, переводились в кадмиевую форму суточным вымачиванием в 0,1М растворе  $CdCl_2$ , при этом на поверхности мембраны появлялась красно-оранжевая окраска. Электроды из таких мембран чувствительны к изменению концентрации ионов кадмия в растворе в диапазоне  $10^{-1} + 10^{-6}M$ . Однако градуировочная кривая (рис.1) в указанном диапазоне имела переменный угловой коэффициент (20-45 мВ). Для электродов разных партий изготовления значения потенциалов оказались плохо воспроизводимыми, кроме того, наблюдался их дрейф во времени.

Для устранения этих недостатков мембраны были приготовлены другим способом. В мембранную смесь вводили комплекс бензолдितिокарбокислата кадмия. Последний получали экстракционным способом. Бензолдितिокарбокислат тетраэтиламмония растворяли в 0,1М растворе щелочи. Затем раствор нейтрализовали 1М раствором  $HCl$  до кислой реакции среды ( $pH \sim 3$ ), прибавляли рас-

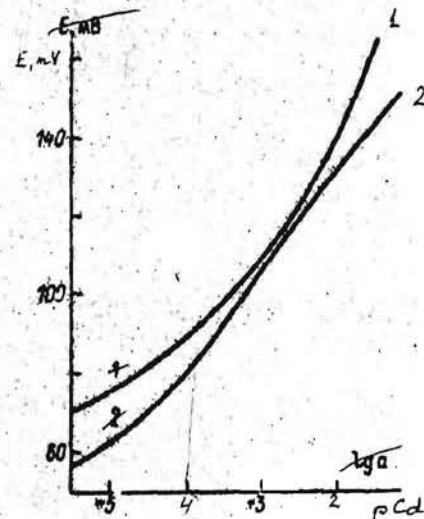
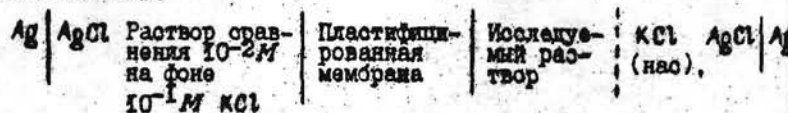


Рис.1. Градуировочная кривая кадмиевых электродов в чистых растворах хлорида кадмия для мембран, приготовленных 1-м способом (?) и 2-м способом (2).

твор  $\text{CdCl}_2$  и экстрагировали трибутилфосфатом. Переходящий органическую фазу комплекс бензолдитиокарбоната кадмия имел интенсивный красно-оранжевый цвет, что соответствует спектральным данным, полученным при использовании других растворителей [5]. После суточного вымачивания в растворе  $10^{-3} \text{ M CdCl}_2$  электроды калибровали, для чего был составлен следующий гальванический элемент:



Все измерения производились при  $20^\circ \text{C}$ . ЭДС этого элемента можно представить следующим образом:

$$E = E^0 + (\frac{5}{2}) \lg a_{\text{Cd}^{2+}},$$

где  $E^0$  - стандартная ЭДС;  $\frac{5}{2} = RT/F$ ;  $a_{\text{Cd}^{2+}}$  - активность ионов кадмия.

Результаты градуировки в чистом растворе  $\text{CdCl}_2$  представлены на рис.1. Из этого графика следует, что мембрана чувствительна к изменению активности кадмия (II) в диапазоне  $10^{-1}$  +  $10^{-6}$  моль/д. Угловой коэффициент составляет 25,5 мВ, что отличается от теоретического на 3,5 мВ.

Исследовано также влияние на электродную функцию некоторых посторонних электролитов:  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ . Опыты проводили в смешанных растворах на фоне постоянных концентраций этих солей. Из полученных данных (рис.2) следует, что влияние посторонних ионов соответствует следующему ряду:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . Влияние ионов меди объясняется образованием более устойчивого комплекса.

Нами было изучено также влияние pH раствора на ЭДС рассматриваемого гальванического элемента. Из рис.3 видно, что изменение pH от 3,5 до 6,2 практически не сказывается на значении электродного потенциала. При  $\text{pH} < 3$  электрод становится более чувствительным к ионам водорода, чем к ионам кадмия, по-видимому, вследствие взаимодействия ионов водорода с молекулой реагента, входящего в состав хелата. При  $\text{pH} > 6$  мембранный потенциал неустойчив и уменьшается из-за гидролиза солей кадмия.

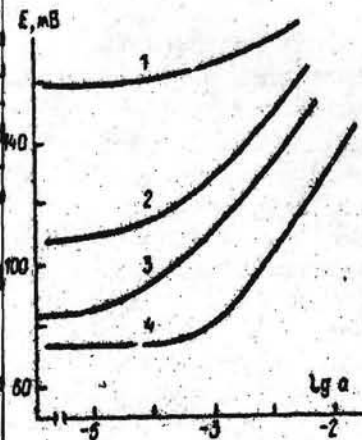


Рис.2. Зависимость ЭДС гальванического элемента от  $\text{pCa}$  в присутствии  $0,01 \text{ M KCl}$  (1);  $0,01 \text{ M NaCl}$  (2);  $0,01 \text{ M LiCl}$  (3) и  $0,01 \text{ M CaCl}_2$  (4).

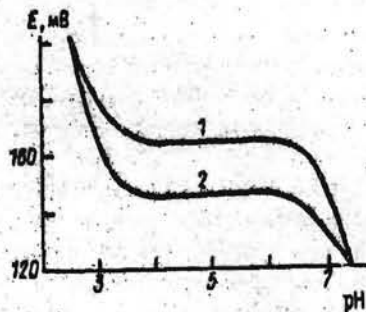


Рис.3. Зависимость ЭДС гальванического элемента от pH водных растворов  $\text{CdCl}_2$ .  
1 -  $10^{-1} \text{ M CdCl}_2$  ( $\mu = 0,26$ );  
2 -  $10^{-2} \text{ M CdCl}_2$  ( $\mu = 0,036$ ).

#### УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fleischer M., + Lieb. Ann., 1866, Bd 140, S.234-242.
2. Матерова Е.А. и др. - Электрохимия, 1972, т.8, № 12, с.1829-1832.
3. Матерова Е.А. и др. - В кн.: Ионный обмен и ионометрия. I., 1976, вып.1, с.137-144.
4. Матерова Е.А. и др. - Там же, 1979, вып.2, с.134-148.
5. Янсон Э.П. Дитиокарбонаты в аналитической химии. Рига, 1978. 136 с.

Е.Б.Никольская, А.В.Святковский

#### ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ВЕТЕРИНАРИИ

Повышение эффективности ветеринарных исследований невозможно без поиска новых прогрессивных методов лабораторной ди-

*pielikums*  
L U ZINĀTNISKĀ  
BIBLIOTEKA  
~~93-14632~~

## Обзоры

УДК 541.135.5:547.581.9

А. К. Вискна, Э. Ю. Янсон

### ХЕЛАТНЫЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

В течение двух последних десятилетий проводилось углубленное изучение ионоселективных электродов, разрабатывались теоретические основы их действия, было найдено несколько конструктивных решений, начат промышленный выпуск. Ионоселективные электроды быстро заняли видное место в аналитической химии, в том числе стали применяться для контроля окружающей среды.

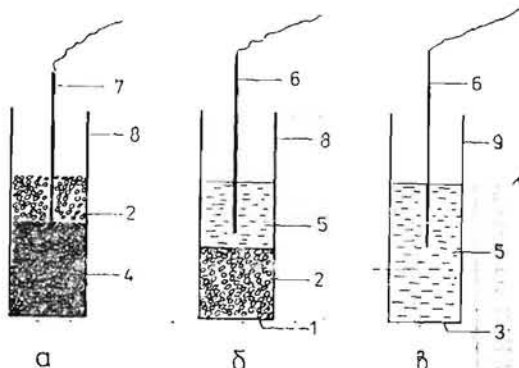
На фоне такого бурного прогресса в этой области обращает на себя внимание весьма слабое использование хелатных соединений в качестве электродноактивных веществ. Наличие же огромного количества и большое разнообразие хелатов, безусловно, требует более тщательного изучения этого вопроса. Состояние исследований в этой области в настоящее время рассмотрено в данном обзоре.

В литературе описаны три конструктивных типа хелатных ионоселективных электродов (ХИСЭ): селектрод, электроды с жидкой и пластифицированными мембранами.

Селектрод был предложен Ружичком [1, 2]. Его принципиальная схема показана на рисунке 1, а. В тефлоновый корпус 8 помещен спектрально-чистый пористый графит 4, который гидрофобизирован применяемым органическим растворителем. Последний должен быть не смешиваемым с водой (обычно  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$ ). Над графитовым слоем находится раствор хелата 2 в данном органическом растворителе. Проволока из нержавеющей стали 7, помещенная в графит, используется для электрического контакта с потенциометром.

ХИСЭ в селектродном исполнении изучались Ружичком с сотрудниками в Дании и Байлеску с Кошофрецом в Румынии. По представлениям Ружичка [3], основанным на исследовании дитизонатных ХИСЭ, поведение селектродов обуславливается, в первую очередь, константой экстракции хелата органическим растворителем. Чем она

Рис. Принципиальные схемы жидкостных электродов: (а — селектрод, б — электрод с жидкой мембраной ионообменника, в — пластифицированный поливинилхлоридный): 1 — пористая пленка, 2 — раствор ионообменного хелата в органическом растворителе, 3 — жидкий ионообменник в пластифицированной поливинилхлоридной матрице, 4 — гидрофобизированный органическим растворителем графит, 5 — жидкая фаза внутреннего электрода сравнения, 6 — металлическая фаза внутреннего электрода сравнения, 7 — проволока из нержавеющей стали, 8 — тефлоновый корпус, 9 — поливинилхлоридный корпус



№ п. п.	Определяемый ион	Электроноактивный хелат	Органический растворитель	Концентрация хелата в мембране, моль/л	Диапазон определяемых концентраций, моль/л	Угловой коэффициент, мВ/рМе	Рабочий диапазон pH	Источник литературы
1	Ag <sup>+</sup>	Дитизонат серебра (I)	CCl <sub>4</sub>	1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	59,0	3,0—9,5	4
2	Ag <sup>+</sup>	Дикетогидриндилидендикетогидриндиаминат серебра (I)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	59,0	3,0—8,0	5
3	Ag <sup>+</sup>	1-(2',3',5'-Три- <i>o</i> -бензол-β- <i>D</i> -рибофуранозим)-4-тиоксо-5-метилтио-6-азоурацилоат серебра (I)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	60,0	—	6, 7
4	Ag <sup>+</sup>	2-(2'3'5'-Три- <i>o</i> -бензол-β- <i>D</i> -рибофуранозим)-5-тиоксо-6-бензил-тиоазотиразин-3,5-(4H) дитионат серебра (I)	CHCl <sub>3</sub>	1·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-6</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	59,0	3,0—8,0	8
5	Ag <sup>+</sup>	Диэтилдитиофосфат серебра (I)	CCl <sub>4</sub>	5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-4</sup>	59,5	1,0—6,0	9
6	Cu <sup>2+</sup>	Дитизонат меди (II)	CCl <sub>4</sub>	1·10 <sup>-4</sup>	—	25,0—30,0	4,0—6,0	3
7	Cu <sup>2+</sup>	1-(2'3'5'-Три- <i>o</i> -бензол-β- <i>D</i> -рибофуранозим)-4-тиоксо-5-бензилтио-6-азоурацилат меди (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-2</sup>	37,0	2,0—5,0	10
8	Cu <sup>2+</sup>	Пирролидиндитиокарбамат меди (II)	CHCl <sub>3</sub>	1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	29,0	1,5—7,0	11, 12
9	Cu <sup>2+</sup>	Салицилдноксимат меди (II)	CHCl <sub>3</sub>	1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	29,0	1,5—8,0	13, 14
10	Cu <sup>2+</sup>	Дифенилтиокарбазид меди (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	29,0	1,5—6,0	12, 15
11	Cu <sup>2+</sup>	Диэтилдитиокарбаминат меди (II)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	—	1·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-4</sup>	27,0	—	16
12	Hg <sup>2+</sup>	Дитизонат ртути (II)	CCl <sub>4</sub>	1·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	28,0	3,0—5,0	3
13	Hg <sup>2+</sup>	1-(2'3'5'-Три- <i>o</i> -бензол-β- <i>D</i> -рибофуранозим)-4-тиоксо-5-бензилтио-6-азоурацилат ртути (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-4</sup>	28,5	1,0—3,0	17
14	Hg <sup>2+</sup>	Диэтилдитиофосфат ртути (II)	CCl <sub>4</sub>	5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	29,5	1,0—4,0	18, 19
15	Hg <sup>2+</sup>	Дифенилтиокарбазид ртути (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	30,0	0—3,0	15
16	Hg <sup>2+</sup>	1-(2-Пиридил-1-азо)-2-нафтолат ртути (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	28,5	0—2,0	19, 21, 20
17	Hg <sup>2+</sup>	Дикетогидриндилидендикетогидриндиаминат ртути (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	31,0	0—3,0	22
18	Hg <sup>2+</sup>	Дитизонат палладия (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-2</sup>	30,0	2,0—4,5	23
19	Pb <sup>2+</sup>	Дитизонат свинца (II)	CCl <sub>4</sub>	1·10 <sup>-4</sup>	—	29,0	7,0—12,0	3
20	Ni <sup>2+</sup>	Диэтилдитиокарбаминат никеля (II)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	—	1·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	27,0	—	16

Таблица 2

селективные коэффициенты селективности ХИСЭ селекродного типа

Посторонний ион В	Определяемый ион А				
	Ag <sup>+</sup> (1)	Ag <sup>+</sup> (3)	Ag <sup>+</sup> (4)	Cu <sup>2+</sup> (7)	Cu <sup>2+</sup> (8)
Mg <sup>2+</sup>	—	—	—	—	—
Al <sup>3+</sup>	—	10 <sup>-2,66</sup>	—	10 <sup>-4,03</sup>	—
Cu <sup>2+</sup>	10 <sup>-3,78</sup>	10 <sup>-3,13</sup>	10 <sup>-1,65</sup>	1	1
Ag <sup>+</sup>	1	1	1	10 <sup>2,27</sup>	—
Zn <sup>2+</sup>	10 <sup>-5,61</sup>	10 <sup>-3,42</sup>	<10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-3,75</sup>	10 <sup>-2,79</sup>
Cd <sup>2+</sup>	10 <sup>-5,77</sup>	10 <sup>-3,46</sup>	10 <sup>-3,66</sup>	10 <sup>-3,46</sup>	10 <sup>-2,48</sup>
Hg <sup>2+</sup>	10 <sup>-0,33</sup>	10 <sup>-0,67</sup>	10 <sup>-0,04</sup>	10 <sup>0,32</sup>	—
Sn <sup>2+</sup>	10 <sup>-6,88</sup>	—	<10 <sup>-5</sup>	—	10 <sup>-2,58</sup>
Pb <sup>2+</sup>	10 <sup>-4,78</sup>	10 <sup>-3,38</sup>	<10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-3,63</sup>	10 <sup>-2,37</sup>
Bi <sup>3+</sup>	10 <sup>-3,60</sup>	10 <sup>-3,15</sup>	10 <sup>-3,67</sup>	10 <sup>-3,62</sup>	—
Mn <sup>2+</sup>	—	10 <sup>-3,43</sup>	—	—	—
Fe <sup>2+</sup>	—	—	—	—	10 <sup>-3,03</sup>
Fe <sup>3+</sup>	—	—	—	—	—
Co <sup>2+</sup>	10 <sup>-5,82</sup>	10 <sup>-3,35</sup>	10 <sup>-3,97</sup>	—	10 <sup>-2,69</sup>
Ni <sup>2+</sup>	10 <sup>-5,26</sup>	10 <sup>-3,30</sup>	10 <sup>-3,38</sup>	10 <sup>-3,66</sup>	10 <sup>-2,17</sup>

Продолжение табл. 2

и значения  $K_{A/B}^{pot}$ 

Cu <sup>2+</sup> (9)	Cu <sup>2+</sup> (10)	Hg <sup>2+</sup> (15)	Hg <sup>2+</sup> (16)	Hg <sup>2+</sup> (17)	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (18)
—	—	—	10 <sup>-4,62</sup>	—	—
—	—	—	10 <sup>-4,80</sup>	—	—
1	1	10 <sup>-3,56</sup>	10 <sup>-3,86</sup>	10 <sup>-1,87</sup>	10 <sup>-1,49</sup>
—	Мешает	10 <sup>-4,63</sup>	10 <sup>0,86</sup>	10 <sup>0,20</sup>	10 <sup>2,00</sup>
10 <sup>0,75</sup>	10 <sup>-2,06</sup>	10 <sup>-4,03</sup>	10 <sup>-4,56</sup>	10 <sup>-3,00</sup>	—
10 <sup>-3,34</sup>	10 <sup>-2,48</sup>	10 <sup>-2,60</sup>	10 <sup>-4,06</sup>	10 <sup>-3,64</sup>	10 <sup>-3,11</sup>
—	Мешает	1	1	1	10 <sup>0,30</sup>
—	10 <sup>-2,41</sup>	<10 <sup>-6</sup>	—	—	—
10 <sup>-3,27</sup>	10 <sup>-1,72</sup>	10 <sup>-3,26</sup>	10 <sup>-4,45</sup>	10 <sup>-3,42</sup>	10 <sup>-2,49</sup>
—	—	—	10 <sup>-4,98</sup>	10 <sup>-3,82</sup>	—
—	—	—	10 <sup>-3,38</sup>	—	—
—	10 <sup>-0,89</sup>	10 <sup>-3,53</sup>	—	—	—
—	—	—	10 <sup>-3,77</sup>	—	—
10 <sup>-3,72</sup>	10 <sup>-2,17</sup>	10 <sup>-3,36</sup>	10 <sup>-4,35</sup>	10 <sup>-3,19</sup>	10 <sup>-2,10</sup>
10 <sup>-3,00</sup>	10 <sup>-1,55</sup>	10 <sup>-3,10</sup>	10 <sup>-4,10</sup>	10 <sup>-3,25</sup>	10 <sup>-2,16</sup>

больше, тем более положительным является потенциал электрода и тем выше его селективность.

Экспериментальные данные, полученные при исследовании хелатных селекродов, приведены в табл. 1 и 2. Номер в скобках за определяемым ионом обозначает порядковый номер электрода в предыдущей таблице (табл. 1). Как видно, ХИСЭ селекродного типа разработаны только на ионы серебра(I), меди(II), ртути(I, II) и свинца(II). При определении серебра(I), так же как при определении меди(II), нежелательно присутствие ртути(II). В свою очередь серебро(I) оказывает значительное влияние при определении ртути(II), за исключением ХИСЭ на основе дифенилтиокарбазида ртути(II).

Второй конструктивный тип ХИСЭ — электроды с жидкой мембраной, содержащей ионообменник. Принципиальная схема таких электродов показана на рис. 1, б. Нижний конец тefлонового корпуса 8 закрыт пористой перегородкой 1. Для этой цели обычно используют либо целлюлозную пленку, либо тонкую пленку из миллипора с размерами пор порядка 0,1 мкм. Над этой перегородкой находится слой раствора ионообменника в органическом растворителе 2. Последний не должен заметно смешиваться с водой.

№ п. п.	Определяемый ион	Электродно-активный хелат	Органический растворитель	Концентрация хелата в мембране, моль/л	Диапазон определяемых концентраций, моль/л	Угловой коэффициент, мВ/pMe	Рабочий диапазон pH	Источник литературы
1	Cu <sup>+</sup>	Пикрат 2,9-диметил-1,10-фенантролина меди (I)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-6</sup> —1·10 <sup>-4</sup>	Близкий к теоретическому	4,0—8,0	25
2	Cu <sup>2+</sup>	N-Бензоил-N-фенилгидроксиламинат меди (II)	Cl <sub>2</sub> CH—CHCl <sub>2</sub>	5·10 <sup>-2</sup>	5·10 <sup>-6</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	28,0	4,0—6,0	26
3	Cu <sup>2+</sup>	Диалкилдитиофосфат меди (II)	CHCl <sub>3</sub>	10 <sup>-2</sup> —10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-7</sup> —1·10 <sup>-3</sup>	—	2,0—4,0	27
4	Cu <sup>2+</sup>	Диалкилдитиофосфат меди (II) n=20—24	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OH: :C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl=1:3	—	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	29,2	3,0—6,0	28, 29
5	Cu <sup>2+</sup>	Диэтилдитиокарбаминат меди (II)	CHCl <sub>3</sub>	10 <sup>-2</sup> —10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-7</sup> —1·10 <sup>-3</sup>	—	1,0—3,0	27
6	Cu <sup>2+</sup>	Алкилдитиокарбоксилат меди (II) (Orion Research. 92—29)	—	—	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-2</sup>	29,0	3,5—6,5	30, 31, 32
7	Tl <sup>+</sup>	O,O'-Диэцилдитиофосфат таллия (I)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Cl (хлорцикло- гексан)	2·10 <sup>-1</sup>	3,2·10 <sup>-8</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	57,6	6,0—12,0	33, 34
8	Tl <sup>+</sup>	8-Хинолиндитиокарбоксилат таллия (I)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	29,0	3,0—8,0	35
9	Pb <sup>2+</sup>	Диизобутилдитиофосфат свинца (II)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	5·10 <sup>-2</sup>	5·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	86,5	Кислая среда	36, 37
10	Pb <sup>2+</sup>	Диалкилдитиофосфат свинца (II)	CHCl <sub>3</sub>	10 <sup>-2</sup> —10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-7</sup> —1·10 <sup>-3</sup>	—	0,5—2,0	27
11	Pb <sup>2+</sup>	Диэтилдитиокарбаминат свинца (II)	CHCl <sub>3</sub>	10 <sup>-2</sup> —10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-7</sup> —1·10 <sup>-4</sup>	—	0,5—3,0	27
12	Pb <sup>2+</sup>	8-Хинолиндитиокарбоксилат свинца (II)	ClCH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> Cl	5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-8</sup> —1·10 <sup>-3</sup>	14,0	3,0—8,0	35
13	Pb <sup>2+</sup>	8-Хинолиндитиокарбоксилат свинца (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-8</sup> —1·10 <sup>-3</sup>	18,0	3,0—8,0	35
14	Hg <sup>2+</sup>	N(O, O-Диизопропилтиофосфорил)тиобензамид ртути (II)	CCl <sub>4</sub>	10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-15</sup> —1·10 <sup>-2</sup>	29,0	1,0—2,0	38
15	Fe <sup>2+</sup>	8-Хинолиндитиокарбоксилат железа (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-4</sup> —5·10 <sup>-1</sup>	27,5	3,0—6,5	39
16	Fe <sup>2+</sup>	2-Хинолиндитиокарбоксилат железа (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	7·10 <sup>-5</sup> —5·10 <sup>-1</sup>	31,0	3,5—7,5	40
17	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Ди-2-этилгексилфосфат уранила	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	—	1·10 <sup>-3</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	29,0	3,0—4,0	41



18	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Дидоцилфосфат уранила	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	10 <sup>-1</sup>	1·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	40,2	—	42
19	Mn <sup>2+</sup>	2-Хинолиндитиокарбоксилат марганца (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-5</sup> —5·10 <sup>-1</sup>	31,0	3,5—10,0	43, 44
20	Mn <sup>2+</sup>	7-Хинолиндитиокарбоксилат марганца (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-3</sup> —5·10 <sup>-1</sup>	40,0	3,5—9,0	44
21	Mn <sup>2+</sup>	4-Хинолиндитиокарбоксилат марганца (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	19,0	3,5—9,0	44
22	Mn <sup>2+</sup>	8-Хинолиндитиокарбоксилат марганца (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	16,0	3,5—9,0	44
23	Cr <sup>3+</sup>	8-Хинолиндитиокарбоксилат хрома (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —5·10 <sup>-1</sup>	35,0	3,5—5,5	45
24	Co <sup>2+</sup>	8-Хинолиндитиокарбоксилат кобальта (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-6</sup> —1·10 <sup>-4</sup>	18,0	3,0—8,0	35
25	Co <sup>2+</sup>	8-Хинолиндитиокарбоксилат кобальта (II) в присутствии тетрафенилбората натрия	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-6</sup> —5·10 <sup>-1</sup>	15,0	3,0—8,0	35
26	Co <sup>2+</sup>	2,4-Дигидроксибензолдितिокарбоксилат кобальта (II)	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub> PO: :CHCl <sub>3</sub> = 1:1	5·10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	25,0	3,0—6,0	46
27	Co <sup>2+</sup>	2,3,4-Тригидроксибензолдितिокарбоксилат кобальта (II)	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub> PO: :CHCl <sub>3</sub> = 1:1	5·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	30,0	3,0—6,0	46
28	Ni <sup>2+</sup>	8-Хинолиндитиокарбоксилат никеля (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-2</sup>	31,0	3,0—8,0	35
29	Ni <sup>2+</sup>	Диалкилдитиофосфаты никеля (II)	CHCl <sub>3</sub>	10 <sup>-4</sup> —10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-7</sup> —1·10 <sup>-3</sup>	—	2,0—4,0	27
30	Ni <sup>2+</sup>	Диэтилдитиокарбамат никеля (II)	CHCl <sub>3</sub>	10 <sup>-4</sup> —10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-7</sup> —1·10 <sup>-3</sup>	—	1,0—3,0	27
31	Ni <sup>2+</sup>	Диизобутилдитиофосфат никеля (II)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	5·10 <sup>-2</sup>	5·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	86,5	—	36, 37
32	Ni <sup>2+</sup>	Бис(5,6-дителибензо-7,8-феназинат) никеля (II)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	—	3·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>0</sup>	29,0	—	19, 47
33	Cd <sup>2+</sup>	Диизобутилдитиофосфат кадмия (II)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	5·10 <sup>-2</sup>	5·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	86,5	—	36, 37
34	Cd <sup>2+</sup>	8-Хинолиндитиокарбоксилат кадмия (II)	CHCl <sub>3</sub>	2·10 <sup>-3</sup>	4·10 <sup>-5</sup> —5·10 <sup>-1</sup>	21,0	3,0—8,5	48
35	Cd <sup>2+</sup>	2,4-Дигидроксибензолдितिокарбоксилат кадмия (II)	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub> PO: :CHCl <sub>3</sub> = 1:1	5·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	30,0	3,5—5,5	46
36	Cd <sup>2+</sup>	2,4-Дигидроксибензолдितिокарбоксилат кадмия (II)	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH: :CHCl <sub>3</sub> = 1:1	5·10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	31,0	3,5—5,5	46
37	Cd <sup>2+</sup>	2,4-Дигидроксибензолдितिокарбоксилат кадмия (II)	(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O) <sub>3</sub> PO: :CHCl <sub>3</sub> = 1:1	5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	29,0	3,5—5,5	46
38	Zn <sup>2+</sup>	8-Хинолиндитиокарбоксилат цинка (II)	CHCl <sub>3</sub>	2·10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	23,0—24,0	3,0—8,0	48, 49
39	Zn <sup>2+</sup>	2-Хинолиндитиокарбоксилат цинка (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	6·10 <sup>-5</sup> —5·10 <sup>-1</sup>	20,0	3,5—8,0	50
40	Zn <sup>2+</sup>	4-Хинолиндитиокарбоксилат цинка (II)	CHCl <sub>3</sub>	5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-1</sup>	24,0	3,5—8,0	51



Потенциометрические коэффициенты селективности ХИСЭ с жидкими катионселек

Посторо- нный ион В	Определяемый ион А					
	Cu <sup>2+</sup> (2)	Cu <sup>2+</sup> (3)	Cu <sup>2+</sup> (4)	Cu <sup>2+</sup> (5)	Pb <sup>2+</sup> (10)	Pb <sup>2+</sup> (11)
Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	10 <sup>-4,40</sup>	—	10 <sup>-4,20</sup>	—	—	—
Ca <sup>2+</sup>	10 <sup>-3,2</sup>	—	10 <sup>-3,78</sup>	—	—	—
Cu <sup>2+</sup>	1,0	1,0	1,0	1,0	10 <sup>0,30</sup>	10 <sup>0,81</sup>
Ag <sup>+</sup>	10 <sup>2,30</sup>	—	10 <sup>0,14</sup>	—	—	—
Zn <sup>2+</sup>	10 <sup>-3,25</sup>	10 <sup>-1,03</sup>	10 <sup>-1,37</sup>	10 <sup>-0,11</sup>	10 <sup>-0,35</sup>	10 <sup>-1,52</sup>
Cd <sup>2+</sup>	10 <sup>-3,14</sup>	10 <sup>-0,52</sup>	10 <sup>-1,14</sup>	10 <sup>-0,55</sup>	10 <sup>-0,11</sup>	10 <sup>-0,41</sup>
Hg <sup>2+</sup>	10 <sup>1,88</sup>	10 <sup>0,85</sup>	10 <sup>0,34</sup>	10 <sup>0,85</sup>	10 <sup>0,81</sup>	10 <sup>0,54</sup>
Pb <sup>2+</sup>	10 <sup>2,70</sup>	10 <sup>-0,04</sup>	10 <sup>-0,53</sup>	10 <sup>0,18</sup>	1,0	1,0
Mn <sup>2+</sup>	10 <sup>-3,35</sup>	10 <sup>-1,34</sup>	10 <sup>-2,00</sup>	10 <sup>-1,14</sup>	10 <sup>-0,51</sup>	10 <sup>-1,72</sup>
Fe <sup>2+</sup>	—	—	—	—	—	—
Co <sup>2+</sup>	10 <sup>-3,55</sup>	10 <sup>-0,60</sup>	10 <sup>-2,85</sup>	10 <sup>-0,89</sup>	10 <sup>-0,23</sup>	10 <sup>-1,00</sup>
Ni <sup>2+</sup>	10 <sup>-3,00</sup>	10 <sup>-1,11</sup>	10 <sup>-2,71</sup>	10 <sup>-1,05</sup>	10 <sup>-0,38</sup>	10 <sup>-1,22</sup>
Pd <sup>2+</sup>	—	—	10 <sup>0,37</sup>	—	—	—

ХИСЭ с пластифицированными мембранами, обладающие катионной функцией

№ п. п.	Определяе- мый ион	Электродно активный хелат
1	Ca <sup>2+</sup>	Теноилтрифторацетонат кальция (II)
2	Pb <sup>2+</sup>	Диизобутилдитиофосфат свинца (II)
3	Pb <sup>2+</sup>	Диэтилдитиокарбамат свинца (II)
4	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Теноилтрифторацетонат уранила
5	Zn <sup>2+</sup>	4-Гидроксibenзолдитиокарбоксилат цинка (II)
6	Zn <sup>2+</sup>	Хиноксалин-2,3-дитиолат цинка (II)
7	Zn <sup>2+</sup>	Бензолдитиокарбоксилат цинка (II)
8	Zn <sup>2+</sup>	2,4-Дигидроксibenзолдитиокарбоксилат цинка (II)
9	Zn <sup>2+</sup>	Диоктилфенилфосфат цинка (II)
10	Cd <sup>2+</sup>	Бензолдитиокарбоксилат кадмия (II)
11	Cd <sup>2+</sup>	Диизобутилдитиофосфат кадмия (II)
12	Cd <sup>2+</sup>	2-Гидроксibenзолдитиокарбоксилат кадмия (II)
13	Cd <sup>2+</sup>	2,4-Дигидроксibenзолдитиокарбоксилат кадмия (II)
14	Cd <sup>2+</sup>	2,3,4-Тригидроксibenзолдитиокарбоксилат кадмия (II)
15	Cd <sup>2+</sup>	1-Фенил-3-амино-5-пиразолон-4-дитиокарбоксилат кад- мия (II)
16	Ni <sup>2+</sup>	Диизобутилдитиофосфат никеля (II)
17	Ni <sup>2+</sup>	Диметилглиоксимат никеля (II)
18	Ni <sup>2+</sup>	Бензолдитиокарбоксилат никеля (II)
19	Ni <sup>2+</sup>	2,4-Дигидроксibenзолдитиокарбоксилат никеля (II)
20	Ni <sup>2+</sup>	1-Фенил-3-амино-5-пиразолон-4-дитиокарбоксилат ни- келя (II)
21	Co <sup>2+</sup>	Бензолдитиокарбоксилат кобальта (II)
22	Co <sup>2+</sup>	2,4-Дигидроксibenзолдитиокарбоксилат кобальта (II)
23	Co <sup>2+</sup>	1-Фенил-3-амино-5-пиразолон-4-дитиокарбоксилат ко- бальта (II)
24	Cu <sup>2+</sup>	1-Фенил-3-амино-5-пиразолон-4-дитиокарбоксилат ме- ди (II)

## тивными мембранами

и значения  $K_{A/B}^{pot}$ 

$Fe^{2+}$ (15)	$Fe^{2+}$ (16)	$UO_2^{2+}$ (17)	$Cr^{3+}$ (23)	$Ni^{2+}$ (29)	$Ni^{2+}$ (30)
$10^{-5,00}$	$10^{-5,00}$	—	$10^{-5,00}$	—	—
—	—	$10^{-2,30}$	—	—	—
$10^{1,11}$	$10^{-0,08}$	$10^{-2,43}$	$10^{-0,98}$	$10^{1,11}$	$10^{0,20}$
—	—	—	—	—	—
$10^{-0,10}$	$10^{-2,10}$	$10^{-2,92}$	$10^{-2,52}$	$10^{-0,89}$	$10^{-2,34}$
$10^{-0,10}$	$10^{-1,22}$	$10^{-2,98}$	$10^{-2,52}$	$10^{-0,33}$	$10^{-1,85}$
—	—	—	—	$10^{0,52}$	$10^{0,80}$
—	—	—	—	$10^{0,15}$	$10^{0,41}$
$10^{-0,10}$	$10^{-0,40}$	—	$10^{-2,70}$	$10^{-1,00}$	$10^{-2,42}$
1,0	1,0	—	$10^{-1,40}$	—	—
$10^{-0,22}$	$10^{-0,70}$	$10^{-3,22}$	$10^{-1,82}$	$10^{-0,70}$	$10^{-2,23}$
$10^{-1,22}$	$10^{-1,15}$	$10^{-3,05}$	$10^{-3,00}$	1,0	1,0
—	—	—	—	—	—

Таблица 5

Растворитель-пластификатор	Диапазон определяемых концентраций, моль/л	Угловой коэффициент, мВ/рМе	Рабочий диапазон pH	Источник литературы
Трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	29,0	3,5—10,0	61, 62, 63
Диоктилсебацат	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	29,0	—	56
Тригексилфосфат	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^0$	29,0	—	56
Трибутилфосфат	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^0$	27,0	—	56
Триоктилфосфат	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^0$	26,0	—	56
Тетрахлорэтан	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	27,0—29,0	4,5—6,0	64
Трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	28,0	—	65
Трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	28,5	3,5—6,0	66
—	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	26,0—27,0	—	67
Трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	26,0	3,5—6,0	68
Трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	29,5	3,5—6,0	69
Диоктилфенилфосфонат	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	25,7	—	70
Трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	25,5	3,5—6,2	71
Дибутилфталат	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	86,5	—	37
Трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	16,0	3,5—6,5	72
Трибутилфосфат	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	29,0	3,5—6,5	72
Трибутилфосфат	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	26,0	3,5—6,5	72
Трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	22,0	3,5—6,5	73
Дибутилфталат	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	86,5	—	37
Циклогексанон	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	29,0	—	74
Трибутилфосфат	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	24,0	3,0—7,0	68
Трибутилфосфат	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	24,0	3,0—7,0	69
Трибутилфосфат	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	26,7	3,5—6,5	73
Трибутилфосфат	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	25,0	3,0—7,0	68
Трибутилфосфат	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	24,0	3,0—7,0	69
Трибутилфосфат	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	26,4	3,5—6,5	73
Трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	30,0	3,0—7,0	73

Ионообменное вещество без хелатного кольца должно содержать неполярную часть молекулы, за счет которой оно хорошо сольватируется органическими растворителями. Поэтому она в водную фазу не переходит, а находится в равновесии с хелатообразующими катионами в водной фазе. Электрический контакт с водным раствором, в котором измеряют активность этих катионов, осуществляется через пористую пленку 1, а для подключения к вольтметру служит внутренний электрод сравнения 5, 6.

Результаты, полученные при исследовании ХИСЭ этого типа, приведены в табл. 3 и 4. Как видно, число определяющих катионов здесь тоже ограничено. Кроме того, имеющиеся данные по селективности указывают на значительное постороннее влияние ртути(II), свинца(II) и палладия(II) при определении ионов меди(II), а также на влияние меди(II) и ртути(II) при определении свинца. Следует также отметить то, что пористая перегородка I не обеспечивает на длительное время четкого разделения фаз. Поэтому срок службы электродов этого типа обычно ограничен несколькими неделями [24].

Третий тип ХИСЭ — электроды с пластифицированными пленочными мембранами (рис. 1, в). Мембрана 3 представляет собой полимерную (обычно поливинилхлоридную) пленку, пластифицированную эфирами фталевой, фосфорной, адипиновой, себациновой и других кислот. Пластификатор придает пленке необходимую механическую прочность и эластичность. Кроме того, он служит растворителем электродно активного вещества, вводимого в пленку в процессе ее изготовления. Поэтому природа пластификатора оказывает влияние также на селективность электрода [52—55].

Это обстоятельство связано с тем, что пластификатор в значительной степени определяет диэлектрическую проницаемость мембранного материала, подвижность в нем ионогенных групп, а также противоионов.

Электрический контакт со средой, в которой измеряют активность ионов, осуществляется через пластифицированную пленочную мембрану 3. Для контакта с потенциализирующим прибором служит внутренний электрод сравнения, состоящий из жидкой 5 и металлической 6 фаз.

Катионная или анионная электродная функции электродов данного типа определяются эффективностью сольватации в мембране электродно активного вещества или его катиона (аниона). На этой основе растворители-пластификаторы часто подразделяют на две группы — способствующие проявлению катионной функции и способствующие проявлению анионной функции. Например, триалкилфосфаты способствуют проявлению катионной функции [56]. Это объясняется тем, что кислород группы  $\equiv PO$  использует свою неподеленную пару электронов для образования координационной связи с катионами, особенно с двухзарядными. В мембране образуются устойчивые комплексы, находящиеся в равновесии с комплексообразующими катионами в водной фазе. В литературе встречается много работ и даже патенты [57] по применению пластифицированных мембран без ионообменного компонента в качестве индикаторных электродов. Однако Лал и Христиан [58] показали, что при использовании мембран с электродноактивным соединением (дитизонат свинца(II)) скачки потенциала при титровании резко возрастают.

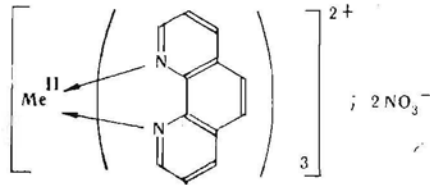
Как было отмечено, мембранную пленку, как правило, изготавливают из поливинилхлорида. Попытки использовать для этой цели другие полимерные материалы (полиметилакрилат, полибутилметакрилат, коллодий, полистирол, полиамид) не привели к появлению более качественных пленок [59]. Основными недостатками новых пленок были высокое омическое сопротивление, недостаточная механическая прочность, неудобства при креплении пленки к корпусу электрода.

Потенциометрические коэффициенты селективности ХИСЭ с пластифицированными мембранами

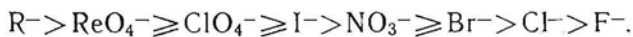
Посторонний ион В	Определяемый ион А и значения $K_{A/B}^{pot}$		
	Pb <sup>2+</sup> (3)	Zn <sup>2+</sup> (5)	Zn <sup>2+</sup> (9)
Ba <sup>2+</sup>	—	10 <sup>-4,00</sup>	10 <sup>-0,40</sup>
Sr <sup>2+</sup>	—	10 <sup>-3,70</sup>	10 <sup>1,60</sup>
Ca <sup>2+</sup>	10 <sup>-2,77</sup>	10 <sup>-3,40</sup>	10 <sup>3,20</sup>
Mg <sup>2+</sup>	10 <sup>-3,40</sup>	10 <sup>-2,70</sup>	10 <sup>-0,50</sup>
Cs <sup>+</sup>	—	10 <sup>-4,00</sup>	10 <sup>-2,80</sup>
Rb <sup>+</sup>	—	10 <sup>-3,70</sup>	10 <sup>-2,40</sup>
K <sup>+</sup>	10 <sup>-2,09</sup>	10 <sup>-3,40</sup>	10 <sup>-2,70</sup>
Na <sup>+</sup>	10 <sup>-0,85</sup>	10 <sup>-2,70</sup>	10 <sup>-2,00</sup>
Li <sup>+</sup>	—	10 <sup>-0,70</sup>	10 <sup>-0,10</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10 <sup>-2,40</sup>	10 <sup>-0,70</sup>	10 <sup>-1,30</sup>
Ni <sup>2+</sup>	—	10 <sup>-2,17</sup>	—
Co <sup>2+</sup>	10 <sup>-2,92</sup>	10 <sup>-2,17</sup>	—
Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	—	10 <sup>-1,70</sup>	—
Zn <sup>2+</sup>	10 <sup>-3,09</sup>	1,0	1,0
Cu <sup>2+</sup>	10 <sup>-0,85</sup>	Мешает	10 <sup>-0,80</sup>

Электроды с пластифицированными пленочными мембранами по сравнению с предыдущими типами электродов отличаются простотой конструкции, более высокой стабильностью и воспроизводимостью потенциала [60]. Сведения о катионоселективных ХИСЭ с пластифицированными мембранами представлены в табл. 5 и 6.

Немало внимания уделено разработке анионселективных ХИСЭ. Для этого использованы инертные хелаты, имеющие положительный заряд, например 1,10-фенантролины:



Из-за инертности хелата скорость обмена ионов хелатаобразующего металла на поверхности мембраны настолько мала, что не оказывает заметного влияния на электродный потенциал. Поэтому последний определяется анионами, скорость обмена которых достаточно высока. Убывание селективности коррелируется с липофильными сериями Хофмейстера [75]:



Поэтому наиболее практическое значение имеют ХИСЭ селективные к ионам  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ . Данные об анионселективных ХИСЭ приведены в табл. 7 и 8.

Недостаточное внимание до сих пор уделялось электродам, разработанным Кэтраллом и Фрейзером [89], наносившими на платиновую проволоку поливинилхлоридную пленку с электродактивным веществом. Также перспективными являются мембраны из силиконового каучука. Такие с введенным в них диметилглиоксиматом никеля [90] исследовались Пунгором с сотрудниками уже в 1965 г. Электрод давал отзыв на ионы никеля в диапазоне концентраций от  $10^{-5}$  до  $10^{-1}$  моль/л с переменным наклоном от 16 до 30 мВ/pNi. В 1968 г. Буханан и Сегго [91] выдвинули гипотезу о том, что мембраны из силиконового каучука, импрегнированные хелатными соединениями, не способны давать отзыва на исследуемые ионы.

**ХИСЭ, обладающие анионной функцией**

№ п. п.	Определяе- мый ион	Электродно-активный хелат	Органический растворитель
1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат трис (2,2'-дипиридината) никеля (II)	2-Нитро-л-цимол
2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат трис (4,4'-диметил-2,2'-дипиридината) никеля (II)	2-Нитро-л-цимол
3	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат трис (4,4'-дифенил-2,2'-дипиридината) никеля (II)	2-Нитро-л-цимол
4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат 2,2'-дипиридилдисульфида никеля (II)	2-Нитро-л-цимол
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат 2,2'-дихинолината никеля (II)	2-Нитро-л-цимол
6	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат трис (1,10-фенантролината) никеля (II)	Нитробензол
7	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат трис (4,7-дифенил-1,10-фенантролината) железа (II)	Нитробензол
8	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат трис (1,10-фенантролината) железа (II)	Нитробензол
9	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат трис (4,7-дифенил-1,10-фенантролината) никеля (II)	2-Нитро-л-цимол
10	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат трис (1,10-фенантролината) никеля (II)	2-Нитро-л-цимол
11	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат трис (1,10-фенантролината) железа (II)	2-Нитро-л-цимол
12	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Перхлорат трис (1,10-фенантролината) железа (II)	Нитробензол
13	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Перхлорат трис (1,10-фенантролината) никеля (II)	Нитробензол
14	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Перхлорат трис (1,10-фенантролината) железа (II)	2-Нитро-л-цимол
15	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Перхлорат трис (1,10-фенантролината) железа (II)	2-Нитро-л-цимол
16	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Перхлорат трис (8-оксихинолината) ниобия (V)	Хлороформ
17	I <sup>-</sup>	Иодид трис (1,10-фенантролината) железа (II)	Нитробензол
18	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Тетрафторборат трис (1,10-фенантролината) никеля (II)	2-Нитро-л-цимол
19	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Додецилсульфат бис [2,4,6-три (2-пиридил)-1,3,5-триазината] железа (II)	Нитробензол
20	HOOC- —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — —COO-	Фталат трис (4,7-дифенил-1,10-фенантролината) железа (II)	Нитробензол хлороформ
21	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )— —SO <sub>2</sub> NCl-	Хлорамин-трис (4,7-дифенил-1,10-фенантролината) никеля (II)	2-Нитро-л-цимол

**Потенциметрические коэффициенты селективности ХИСЭ**

Посторонний ион В	K <sub>A/B</sub> <sup>pot</sup>			
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (2)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (3)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (4)
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	—	—	—
I <sup>-</sup>	10 <sup>1,28</sup>	10 <sup>1,18</sup>	10 <sup>1,23</sup>	10 <sup>1,86</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	1	1	1
Br <sup>-</sup>	10 <sup>-0,55</sup>	10 <sup>-0,40</sup>	10 <sup>-0,96</sup>	10 <sup>-0,04</sup>
Cl <sup>-</sup>	10 <sup>-0,86</sup>	10 <sup>-1,89</sup>	10 <sup>-2,70</sup>	10 <sup>-0,62</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10 <sup>-0,77</sup>	10 <sup>-2,22</sup>	10 <sup>-3,82</sup>	10 <sup>-0,64</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>-0,59</sup>	10 <sup>-0,51</sup>	10 <sup>-1,17</sup>	10 <sup>-0,04</sup>
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	—	—	—
SCN <sup>-</sup>	—	—	—	—
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	—	—	—	—
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	—	—	—	—
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	—	—	—

Диапазон определяемых концентраций, моль/л	Угловой коэф-фициент, мВ/рМе	Рабочий диапазон рН	Тип электрода по рис. 1	Источник литературы
$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	59,9	2,0—8,2	б	76
$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	54,8	2,0—8,2	б	76
$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	56,5	2,0—8,2	б	76
$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	53,8	2,0—8,2	б	76
$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	59,2	2,0—8,2	б	76
$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	56,6	2,0—12,0	б	77
$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	—	—	б	78
$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	54,3	—	б	78
$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	59,2	—	а	79
$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	—	2,0—12,0	б	80
$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	57,0	2,5—8,0	в	81
$8 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	55,5	1,0—13,0	б	82
$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	56,0	1,0—13,0	б	82
$3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	60,0	—	в (проволока с покрытием)	83
$7,5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	60,0	—	в	81
$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	48,0	2,5—4,5	б	84
$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^0$	58,0—59,0	3,0—10,0	б	85
$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	—	2,0—12,0	б	80
$7,1 \cdot 10^{-8} - 1,4 \cdot 10^{-3}$	60,0	4,5—9,0	а	86
$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	57,0	3,8—4,2	б	87
$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	59,0—62,0	5,0—9,0	б	88

Таблица 8

с анионной функцией

$\text{NO}_3^-$ (5)	$\text{ClO}_4^-$ (12)	$\text{ClO}_4^-$ (13)	$\text{I}^-$ (17)	$\text{BF}_4^-$ (18)
—	—	—	—	$10^{3,00}$
$10^{1,18}$	$10^{-1,49}$	$10^{-2,00}$	1	$10^{1,40}$
1	$10^{-2,30}$	$10^{-2,70}$	$10^{-1,34}$	—
$10^{-1,09}$	$10^{-3,00}$	$10^{-2,89}$	$10^{-2,15}$	$10^{-2,92}$
$10^{-1,68}$	$10^{-3,40}$	$10^{-3,20}$	$< 10^{-4}$	$10^{-2,40}$
$10^{-2,74}$	—	—	$< 10^{-4}$	$10^{-3,00}$
$10^{-0,89}$	—	—	—	—
—	$10^{0,77}$	$10^{0,82}$	—	—
—	$10^{-1}$	$10^{-1,19}$	—	—
—	$10^{-2,60}$	$10^{-2,60}$	—	—
—	$10^{-2,30}$	$10^{-2,60}$	—	—
—	$10^{-2,20}$	$10^{-2,19}$	—	—

В 1986 г. японские учёные описали марганцевый электрод из силиконового каучука на основе дибензилдитиокарбамата марганца [92]. Электрод дает отклик на ионы марганца в диапазоне концентраций от  $10^{-6}$  до  $10^{-1}$  моль/л с угловым коэффициентом электродной функции 33,14 мВ/рМп при рН 2,5—5,5. В селективности ХИСЭ превосходит аналогичные электроды на основе  $MnS(\alpha)$ ,  $MnS(\beta+\gamma)$  и  $MnS(\beta+\gamma) + Ag_2S$  на 2—3 порядка.

Возможности применения хелатных соединений для создания новых электродов далеко не исчерпаны. Однако следует иметь в виду, что круг применяемых для этой цели хелатов ограничен лабильными соединениями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ružička J., Tjell J. Chr. — Anal. Chim. Acta, 1970, vol. 49, N 2, pp. 346—348.
2. Ružička J., Lamm C. G. — Anal. Chim. Acta, 1971, vol. 54, N 1, pp. 1—12.
3. Ružička J., Tjell J. Chr. — Anal. Chim. Acta, 1970, vol. 51, N 1, pp. 1—19.
4. Cosofret V. V. — Rev. Chim., 1974, vol. 25, N 10, pp. 836—838.
5. Cosofret V. V. — Rev. Roum. Chim., 1978, vol. 23, N 9—10, pp. 1489—1498.
6. Cosofret V. V., Stefanescu C., Bunaciu A. A. — Talanta, 1979, vol. 26, N 11, pp. 1035—1038.
7. Cosofret V. V., Cristescu C., Zugravescu P. G. Ion Selective Electrodes. Conference, 1977 / Ed. Pungor E., Buzas I. — Amsterdam: Elsevier, 1978, pp. 325—333.
8. Baiulescu G. E., Cosofret V. V., Cristescu C. — Rev. Chim., 1975, vol. 26, N 5, pp. 429—432.
9. Cosofret V. V., Bunaciu A. A. — Anal. Lett., 1979, vol. 12, N 6, pp. 617—628.
10. Negoiu D., Ionescu M. S., Cristescu C. — Rev. Chim., 1981, vol. 32, N 1, pp. 67—70.
11. Baiulescu G. E., Cosofret V. V. — Rev. Chim., 1976, vol. 27, N 2, pp. 158—160.
12. Cosofret V. V., Zugravescu P. G. — Rev. Chim., 1977, vol. 28, N 8, pp. 785—789.
13. Baiulescu G. E., Cosofret V. V. — Rev. Chim., 1975, vol. 26, N 12, pp. 1051—1054.
14. Байцлеску Г., Кошофрець В. Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе. — М.: Мир, 1980. — 232 с.
15. Cosofret V. V. — Rev. Chim., 1976, vol. 27, N 3, pp. 240—244.
16. Пулипенко А. Т., Рябушко О. П., Савин Ю. С. — Вестн. Киевск. ун-та. Химия, 1985, вып. 26, с. 3—6.
17. Ionescu M., Cilianu S., Bunaciu A. A., Cosofret V. V. — Talanta, 1981, vol. 28, N 6, pp. 383—387.
18. Baiulescu G. E., Cosofret V. V., Blasnic M. Ion Selective Electrodes, Conference, 1977 / Ed. Pungor E., Buzas I. — Amsterdam: Elsevier, 1978, pp. 207—214.
19. Midley D., Mulcany D. E. — ISE Rev., 1983, vol. 5, N 2, pp. 165—242.
20. Cosofret V. V., Zugravescu P. G. — Rev. Chim., 1977, vol. 28, N 8, pp. 785—789.
21. Cosofret V. V., Zugravescu P. G., Baiulescu G. E. — Talanta, 1977, vol. 24, N 7, pp. 461—463.
22. Baiulescu G. E., Cosofret V. V. — Talanta, 1976, vol. 23, N 9, pp. 677—678.
23. Baiulescu G. E., Ciocan N. — Talanta, 1977, vol. 24, N 1, pp. 37—42.
24. Никольский Б. П., Матерова Е. А., Грекович А. Л. — ЖАХ, 1975, т. 30, вып. 11, с. 2223—2239.
25. Холмовой Ю. П., Петрухин О. М., Рогатинская С. Л. и др. — В кн.: Ионный обмен и ионометрия. — Л., 1986, вып. 5, с. 188—194.
26. Szczepaniak W., Ren M., Ren K. — Chem. Anal., 1979, t. 24, z. 1, str. 51—57.
27. Смирнова Е. В., Петрухин О. М., Рогатинская С. Л. — ЖАХ, 1982, т. 37, вып. 12, с. 2137—2142.
28. Власова Г. Е., Золотов Ю. А., Рыбакова Е. В. и др. — ЖАХ, 1983, т. 38, вып. 4, с. 631—635.
29. Zarinskii V. A., Spigun L. K., Vlasova G. E. et al. — In: Ion Selective Electrodes, 3-rd Symp., Mătrafűred, 1980 / Ed. by Pungor E. — Budapest, 1981. — 399 p.
30. Rechnitz G. A., Lin Z. F. — Anal. Lett., 1967, vol. 1, N 1, pp. 23—27.
31. Ионоселективные электроды / Под ред. Дарста Р. — М.: Мир, 1972, с. 76.
32. Pungor E., Toth K., Hrabeczy-Pall A. — Pure Appl. Chem., 1979, vol. 51, N 9, pp. 1913—1980.
33. Szczepaniak W., Ren K. — Anal. Chim. Acta, 1976, vol. 82, N 1, pp. 37—44.
34. Ren K. — Chem. Anal., 1986, vol. 31, N 5—6, pp. 705—712.
35. Лебедева О. А., Янсон Э. Ю. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1986, № 4, с. 423—427.
36. Матерова Е. А., Муховиков В. В., Григорьева М. Г. — В кн.: Ионный обмен и ионометрия. — Л., 1979, вып. 2, с. 142—146.
37. 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.
38. Szczepaniak W., Olesky I. — Anal. Chim. Acta., 1986, vol. 182, N 2, pp. 237—243.

39. Лебедева О. А., Янсон Э. Ю. — V Науч. конф. по аналитической химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области. Тез. докл. — Вильнюс, 1986, ч. 1, с. 162.
40. Лебедева О. А., Янсон Э. Ю. Состав мембраны ионоселективного электрода для определения железа(II). А. с. 1430860 СССР, 1987.
41. Михайлов В. А., Осипов В. В., Серебренников Н. В. — ЖАХ, 1978, т. 33, вып. 6, с. 1154—1157.
42. Барт Т. Я., Лебедева Н. С., Матерова Е. А., Новиков Б. Г. — В кн.: Ионный обмен и ионометрия. — Л., 1976, вып. I, с. 154—169.
43. Лебедева О. А. — Тринадцатая конф. молодых работников Института неорганической химии. — Рига, 1987, с. 49.
44. Лебедева О. А. — I региональная конф. «Химики Сев. Кавказа — народному хозяйству». Тез. докл. — Махачкала, 1987, с. 54.
45. Лебедева О. А., Янсон Э. Ю. Состав мембраны ионоселективного электрода для определения хрома(III). А. с. 1347000 СССР, 1986.
46. Янсон Э. Ю., Вискна А. К., Пастаре С. Я. — V Науч. конф. по аналитической химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области. Тез. докл. — Вильнюс, 1986, ч. 1, с. 198.
47. Lusa S., Plenicéanu M., Muresan N. — Rev. Chim., 1976, vol. 27, N 12, pp. 1088—1090.
48. Лебедева О. А., Янсон Э. Ю. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1987, № 4, с. 483—485.
49. Лебедева О. А., Янсон Э. Ю. — II Региональная конф. Аналитика Сибири-86. Тез. докл. — Красноярск, 1986, ч. 1, с. 236.
50. Лебедева О. А., Янсон Э. Ю. — XVI Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений. Тез. докл. — Красноярск, 1987, ч. 2, с. 603.
51. Лебедева О. А. — II Конф. молодых ученых химических факультетов РПИ и ЛГУ. Тез. докл. — Рига, 1987, с. 134—135.
52. Griffiths G. H., Moody G. J., Thomas J. D. R. — Analyst., 1972, vol. 97, N 1155, pp. 420—427.
53. Грекович А. Л., Матерова Е. А., Михельсон К. Н. — В кн.: Ионный обмен и ионометрия. — Л., 1979, вып. 2, с. 111—125.
54. Грекович А. Л., Гончарук О. А., Михельсон К. Н. — В кн.: Ионный обмен и ионометрия. — Л., 1979, вып. 2, с. 125—134.
55. Baum G., Lynn M. — Anal. Chim. Acta., 1973, vol. 65, N 2, pp. 393—403.
56. Матерова Е. А., Грекович А. Л., Гарбузова Н. В. — В кн.: Ионный обмен и ионометрия. — Л., 1976, вып. 1, с. 137—144.
57. Christian G. D. Patent USA N 3655526, 1972.
58. Lal S., Christian G. D. — Anal. Chem., 1971, vol. 43, N 3, pp. 410—421.
59. Mascini M., Pallazzi F. — Anal. Chim. Acta, 1974, vol. 73, N 2, pp. 375—382.
60. Никольский Б. П., Матерова Е. А. — Вестн. Ленингр. ун-та, 1975, № 22, с. 84—92.
61. Bloch R., Shatka A., Saroff H. A. — Biophys. J., 1967, vol. 7, pp. 865—867.
62. Shatka A. — Anal. Chem., 1967, vol. 39, N 10, pp. 1056—1065.
63. Матерова Е. А., Грекович А. Л., Дидина С. Е. — Электрохимия, 1972, т. 8, вып. 12, с. 1829—1832.
64. Szczepaniak W., Malicka J., Ren K. — Chem. Anal., 1975, t. 20, Z. 6, str. 1141—1147.
65. Матерова Е. А., Лебедева Н. С. — В кн.: Ионный обмен и ионометрия. — Л., 1982, вып. 3, с. 152—155.
66. Вискна А. К., Янсон Э. Ю., Пастаре С. Я., Клайше А. Г. А. с. СССР № 1226252А, 1986.
67. Рябушко О. П., Пилипенко А. Т., Савин Ю. С., Батковская Л. А. — V Науч. конф. по аналитической химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области. Тез. докл. — Вильнюс, 1986, ч. 1, с. 174.
68. Янсон Э. Ю., Вискна А. К., Клайше А. Г. — Респ. конф. «Научные достижения химиков — народному хозяйству». Тез. докл. — Вильнюс, 1984, с. 114.
69. Вискна А. К. — I Конф. молодых ученых химического факультета. Тез. докл. — Рига, 1985, с. 78.
70. Corton L., Fiedler U. — Anal. Chim. Acta, 1977, vol. 90, pp. 233—236.
71. Вискна А. К., Янсон Э. Ю. — В кн.: Ионный обмен и ионометрия. — Л., 1986, вып. 5, с. 164—167.
72. Вискна А. К., Пастаре С. Я., Янсон Э. Ю. — XV Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений. Тез. докл. — Киев, 1985, ч. 2, с. 329.
73. Вискна А. К., Балгалев И. В., Пуце Н. Б. — II Конф. молодых ученых фак. РПИ и ЛГУ. Тез. докл. — Рига, 1987, с. 165.
74. Муркин В. А., Гончарук В. Г., Баканина В. В. — Химия и хим. технология, вып. 20. Алма-Ата, 1976, с. 64—70.
75. Sollner K., Shean G. M. — J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, N 9, pp. 1901—1902.
76. Hwang T. L., Cheng H. S. — Anal. Chim. Acta, 1979, vol. 106, N 2, pp. 341—346.
77. Davies J. E. W., Moody G. J., Thomas J. D. R. — Analyst, 1972, vol. 97, N 1151, pp. 87—94.
78. Reinsfelder R. E., Schultz F. A. — Anal. Chim. Acta, 1973, vol. 65, N 2, pp. 425—435.



79. *Ružička J., Lamm C. G., Tjell J. Chr.* — *Anal. Chim. Acta*, 1972, vol. 62, N 1, pp. 15—28.
80. *Камман К.* Работа с ионселективными электродами. — М.: Мир, 1980, с. 117.
81. *Ion selective electrodes in analytical chemistry. Vol. 1 / Ed by H. Freiser.* — N. Y.: Plenum Press, 1978, pp. 287—309.
82. *Horpirtean E., Veress E., Muresan V.* — *Rev. Roum. Chim.*, 1977, vol. 22, N 8, pp. 1243—1250.
83. *Rohm T. J., Guilbault G. G.* — *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, N 4, pp. 590—592.
84. *Szczepiniak W., Ren K.* — *Chem. Anal.*, 1975, t. 20, z. 1, str. 91—98.
85. *Ishibashi U., Kohara H., Uemura U.* — *Jap. Anal.*, 1972, vol. 21, N 8, pp. 1072—1078.
86. *Pak u Sap, Anghel D. F., Luca C.* — *Rev. Roum. Chim.*, 1983, vol. 28, N 9—10, pp. 883—890.
87. *Jya A., Yonemitsu M., Ishibashi N.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1973, vol. 46, N 12, pp. 3734—3737.
88. *Koupparis M. A., Hadjiioannou T. P.* — *Anal. Chim. Acta*, 1977, vol. 94, N 2, pp. 367—376.
89. *Catral R. W., Freiser H.* — *Anal. Chem.*, 1971, vol. 43, N 13, pp. 1905—1906.
90. *Pungor E., Havas J., Toth K.* — *Z. Chem.*, 1965, Bd. 5, H. 1, S. 9—14.
91. *Buchanan E. B., Seago J. L.* — *Anal. Chem.*, 1968, vol. 40, N 3, pp. 517—521.
92. *Motonaka J., Nishioka H., Ikeda S., Tanava N.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1986, vol. 59, N 1, pp. 39—42.

A. Viksna, E. Jansons

## CHELATE ION-SELECTIVE ELECTRODES

### SUMMARY

The literature data concerning the application of chelates as electrode-active substances in ion-selective membranes published till September 1987 have been reviewed. The cation-selective electrodes are described and tabulated according to their construction type (three electrode types are observed in detail). Electrode characteristics of the anion-selective electrodes are given as well. The potentiometric coefficients of membrane electrode selectivity are collected in the separate tables.

Поступило 26. I 1988 года

preliksms  
L'U ZINĀTNISKĀ  
BIBLIOTĒKA  
-93-14632

УДК 543.257.1

А. К. Вискна, Э. Ю. Янсон

## ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ МЕМБРАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЛДИТИОКАРБОКСИЛАТОВ

Латвийский университет

В 1967 г. было установлено, что поливинилхлоридная мембрана, пластифицированная трибутилфосфатным раствором теноилтрифторацетоната кальция, обладает электродной функцией в отношении ионов кальция [1]. Тем самым было показано, что хелаты могут быть использованы в качестве электродно-активных веществ. Хелатными соединениями являются также дитиокарбоксилаты *p*- и *d*-элементов. В литературе описано их применение для определения ионов металлов спектрофотометрическими методами [2, 3]. В настоящей статье приведены результаты изучения хелатных дитиокарбоксилатов в качестве электродно-активных веществ в пластифицированных мембранах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление пластифицированных мембран.** Мембраны готовили согласно методу, описанному в [4]. В 50 мл стакан к 0,6 г поливинилхлорида марки С-63 М добавляли 1,5 г трибутилфосфата (или другого пластификатора), в который предварительно экстракционным способом был введен бензолдитиокарбоксилат. После тщательного перемешивания добавляли 10—13 мл тетрагидрофурана. В смесь опускали ампулу магнитной мешалки и перемешивали до полного растворения поливинилхлорида. Полученный раствор переливали в чашку Петри с внутренним диаметром 49 мм и оставляли для испарения тетрагидрофурана. Через день была получена эластичная и механически достаточно прочная пленка толщиной около 1 мм. Из этой пленки тонкостенной трубкой была вырезана мембрана диаметром 12,0 мм, которую приклеивали к цилиндрическому корпусу электрода 11—13% раствором поливинилхлорида в тетрагидрофуране.

**Получение раствора хелатного бензолдитиокарбоксилата.** Необходимое для хелатирования количество бензолдитиокарбоксилата тетраэтиламонния растворяли в 10 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия, после чего 1 М HCl pH раствора доводили до 2—3. После добавления раствора, содержащего 10-кратный избыток ионов металла и 5 мл трибутилфосфата (или другого пластификатора), смесь встряхивали в течение 5 мин. Полученный экстракт представлял собой раствор хелатного бензолдитиокарбоксилата в пластификаторе. Этот раствор использовали для приготовления мембран с массовым соотношением компонентов поливинилхлорид : пластификатор : хелат, равным 1 : 2,5 : 0,001.

**Подготовка электрода.** Внутренним раствором в электродах служил водный раствор, который готовили, добавляя равный объем  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствора хлорида калия к  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствору ионов хелатообразующего элемента. Перед употреблением электрод выдерживали в течение суток в растворе, содержащем  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  моль/л нитрата хелатообразующего элемента.

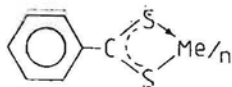
В качестве электрода сравнения служил хлорсеребряный электрод с соевым мостиком и без него.

**Определение рабочего диапазона мембранного электрода.** В стакан помещали 30 мл азотнокислого (0,05 моль/л) раствора с точно известной концентрацией потенциалоопределяющего иона. В раствор опускали исследуемый электрод и электрод сравнения, подключенные к ионметру ЭВ-74. Для контроля pH в него опускали также стеклянный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения марки ЭВЛ-1М, подключенные к pH-метру. После установления равновесного потенциала изменяли pH раствора, добавляя раствор 2 М КОН по порциям 0,1—0,2 мл. Перемешивали и выжидали установления равновесия. Отсчитывали pH раствора и потенциал исследуемого электрода.

**Определение потенциометрических коэффициентов селективности** проводили по методу смешанных растворов при фиксированной концентрации, рекомендованному IUPAC [5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве электродно-активных веществ были исследованы бензолдитиокарбоксилаты меди(II), цинка(II), кадмия(II), таллия(I), железа(II), железа(III), кобальта(II) и никеля(II). Они представляют собой хелаты с четырехчленными циклами [2]:



Пластификатор мембраны должен выполнять также функцию растворителя электродно-активного вещества. Подходящий для этой цели органический растворитель подбирали с использованием бензолдигиокарбоксилата кадмия(II) в качестве электродно-активного вещества. Были проверены следующие растворители: трибутилфосфат, гексиловый эфир *o*-нитрофенила, амиловый эфир бензойной кислоты, диизобутиловый эфир себаценовой кислоты, дибутиловый эфир фталевой кислоты, диоктиловый эфир адипиновой кислоты, 3-нитро-1,2-диметилбензол. Нитросоединения оказались непригодными, поскольку в них бензолдитиокарбоксилаты почти нерастворимы. Из эфиров наиболее подходящим растворителем, как это видно из рис. 1, является трибутилфосфат.

Растворимость бензолдитиокарбоксилатов в трибутилфосфате составляет  $10^{-2}$  моль/л. В диизобутиловом эфире себаценовой кислоты и в диоктиловом эфире адипиновой кислоты растворимость примерно на порядок меньше. Это вызывает уменьшение наклона электродной кривой и сужает линейный участок. Растворимость электродно-активного вещества в амиловом эфире бензойной кислоты еще ниже. Кроме того, наклон кривой не является постоянным. Это указывает на то,

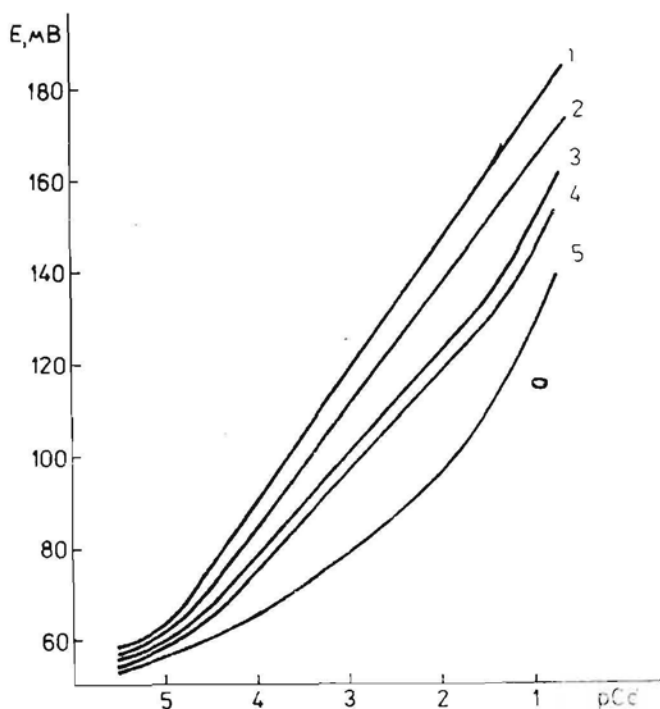
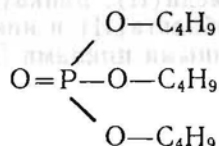


Рис. 1. Электродные кривые кадмийселективного электрода с различными пластификаторами-растворителями: 1 — трибутилфосфат; 2 — дибутиловый эфир фталевой кислоты; 3 — диизобутиловый эфир себаценовой кислоты; 4 — диоктиловый эфир адипиновой кислоты; 5 — амиловый эфир бензойной кислоты

что отклик в этом случае дает не бензолдитиокарбоксилат кадмия, а сам пластификатор. С учетом всего сказанного пластификатором-растворителем для дальнейших исследований был выбран трибутилфосфат



В пластифицированных мембранах в качестве электродно-активных веществ были использованы бензолдитиокарбоксилаты таллия(I), меди(II), цинка(II), кадмия(II), кобальта(II) и никеля(II). Получить мембраны с хелатами железа(II) и железа(III) не удалось. По-видимому, в процессе приготовления мембран эти соединения претерпевают изменения.

Из рис. 2 видно, что в отсутствие электродно-активного вещества отклик дает пластификатор-растворитель (кривая 3). Наклон кривой при этом не является постоянным. Кривая для электрода с бензолдитиокарбоксилатом меди(II) сходна с предыдущей кривой, поэтому можно предположить, что в случае применения бензолдитиокарбоксилата меди(II) отклик вызван не бензолдитиокарбоксилатом меди, а пластификатором-растворителем. И только при низких концентрациях ионов меди(II) ( $p_{\text{Cu}} 4-5$ ) вклад этих ионов увеличивается, что можно объяснить весьма высокой устойчивостью бензолдитиокарбоксилата меди(II). При больших концентрациях ионов меди(II) диссоциация

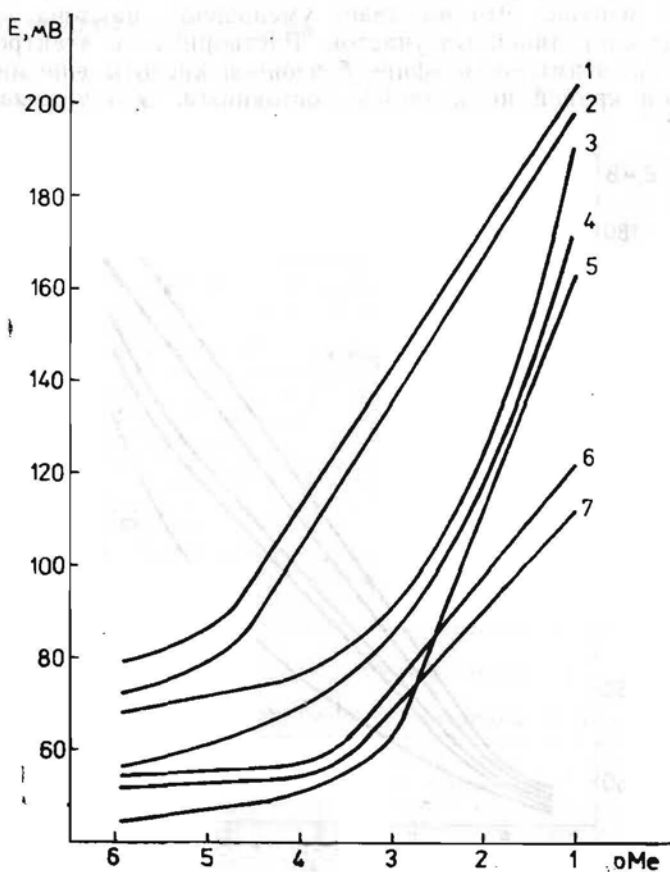


Рис. 2. Электродные кривые мембранных электродов на основе хелатных бензолдитиокарбоксилатов: 1 — кадмия(II); 2 — цинка(II); 3 — без электродно-активного вещества; 4 — меди(II); 5 — таллия(I); 6 — кобальта(II); 7 — никеля(II)

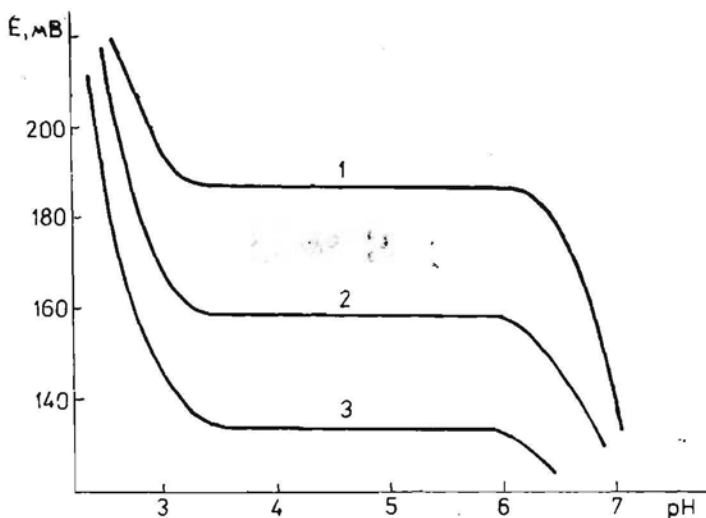


Рис. 3. Зависимость ЭДС гальванического элемента, содержащего кадмийселективный электрод, от pH водного раствора при различных концентрациях нитрата кадмия: 1 —  $10^{-1}$  моль/л; 2 —  $10^{-2}$  моль/л; 3 —  $10^{-3}$  моль/л

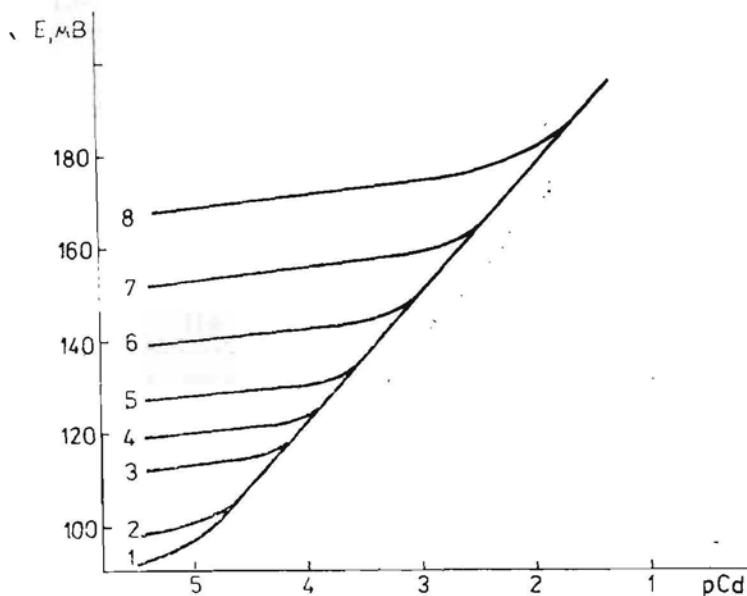


Рис. 4. Зависимость потенциала кадмийселективного электрода от  $pCd$  в присутствии посторонних ионов ( $10^{-2}$  моль/л): 1 — без посторонних ионов, нитрат кадмия; 2 — нитрат рубидия(I); 3 — нитраты цинка(II), кальция(II), магния(II); 4 — нитраты кобальта(II), никеля(II); 5 — нитрат бария(II); 6 — нитраты натрия(I), марганца(II), железа(II); 7 — нитрат аммония; 8 — нитрат лития(I)

данного соединения сильно подавляется и обмен ионов меди с мембраной уже недостаточен.

Для мембран с бензолдитиокарбоксилатами кобальта(II) и никеля(II) электродные кривые имеют сравнительно узкий линейный участок — от 1,0 до 3,5  $pMe$ . Отклик мембран с хелатом кобальта имеет наклон  $25,0$  мВ/ $pCo$ , а с хелатом никеля —  $24,0$  мВ/ $pNi$ .

Мембрана, содержащая бензолдитиокарбоксилат таллия(I), тоже имеет сравнительно узкий линейный участок — от 1,0 до 3,0  $pTl$ . Наклон кривой —  $46,0$  мВ/ $pTl$ .

Для мембран с хелатами цинка и кадмия линейный участок кривой значительно шире: от 1,0 до 4,5  $pMe$ . Наклон данного участка

Потенциометрические коэффициенты селективности ( $K_{A/B}^{pot}$ )  
ионселективных электродов на основе бензолдитиокарб-  
оксидов кадмия(II), цинка(II) и таллия(I)

Посторонний ион В	$K_{A/B}^{pot}$ для определяемых ионов А		
	Zn(II)	Cd(II)	Tl(I)
Ni <sup>2+</sup>	6·10 <sup>-3</sup>	8·10 <sup>-3</sup>	2,0
Co <sup>2+</sup>	6·10 <sup>-3</sup>	8·10 <sup>-3</sup>	1,9
Zn <sup>2+</sup>	1,0	4·10 <sup>-3</sup>	1,9·10 <sup>-1</sup>
Cd <sup>2+</sup>	13,9	1,0	3,3
Fe <sup>2+</sup>	9,8	2·10 <sup>-2</sup>	1,5
Mn <sup>2+</sup>	4,5	1·10 <sup>-2</sup>	1,3
Al <sup>3+</sup>	4·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	1,8·10 <sup>-1</sup>
Ca <sup>2+</sup>	2·10 <sup>-2</sup>	4·10 <sup>-3</sup>	2,4·10 <sup>-1</sup>
Sr <sup>2+</sup>	7·10 <sup>-3</sup>	2,5·10 <sup>-3</sup>	9·10 <sup>-2</sup>
Ba <sup>2+</sup>	6·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	2,3·10 <sup>-1</sup>
Mg <sup>2+</sup>	1,5·10 <sup>-2</sup>	4·10 <sup>-3</sup>	5,1·10 <sup>-1</sup>
Li <sup>+</sup>	1,8	2,7	3,2
Na <sup>+</sup>	7·10 <sup>-1</sup>	2·10 <sup>-2</sup>	1,3·10 <sup>-1</sup>
K <sup>+</sup>	8·10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-2</sup>
Rb <sup>+</sup>	9·10 <sup>-3</sup>	8·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>-3</sup>
Cs <sup>+</sup>	6·10 <sup>-4</sup>	4·10 <sup>-4</sup>	7,2·10 <sup>-3</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,5	2·10 <sup>-1</sup>	1,6·10 <sup>-1</sup>
Cu <sup>2+</sup>	8,4	6,5	Мешают
Ag <sup>+</sup>	Мешают	Мешают	„
Hg <sup>2+</sup>	„	„	„

в случае хелата цинка — 26,0 мВ/рZn, а в случае хелата кадмия — 25,5 мВ/рCd. Эти мембраны пригодны для использования в ионселективных электродах.

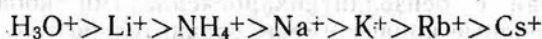
Влияние рН раствора на кадмийселективный электрод показано на рис. 3, данное влияние на цинкселективный электрод такое же. Оба электрода применимы в интервале рН 3,5—6,2. Для кобальт- и никельселективных электродов этот интервал составляет 3,0—7,0, а для таллийселективного электрода — 4,1—9,0. При рН ниже 3,0 электроды становятся более чувствительными к ионам гидроксония, чем к соответствующим ионам металлов. Это, по-видимому, объясняется протонированием бензолдитиокарбоксилат-ионов, возникающих в результате диссоциации хелатов. При рН раствора выше 6—7 все больше сказывается гидролиз потенциалопределяющих ионов.

Влияние ряда посторонних катионов на потенциал кадмийселективного электрода показано на рис. 4. Ионы меди(II) даже в незначительных количествах вызывают исчезновение отклика вследствие образования более устойчивого хелата.

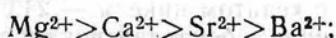
Влияние посторонних катионов на потенциал ионселективных электродов можно проследить также по значениям потенциометрических коэффициентов селективности (таблица).

Из данных таблицы видно, что посторонние катионы можно разделить на две группы:

1) катионы *s*-элементов, которые с бензолдитиокарбоксилат-ионами не образуют устойчивых хелатов. Они свободно перемещаются в мембране. В зависимости от убывающего влияния на электродный потенциал можно составить следующий ряд, включающий также ионы гидроксония и аммония:



и для двухзарядных ионов:



2) катионы *p*- и *d*-элементов, способные образовать с бензолдитиокарбоксилат-ионами устойчивые хелаты. Они оказывают более сильное влияние на потенциал исследуемых ионселективных электродов. Особо это сказывается в тех случаях, когда вновь образуемый хелат

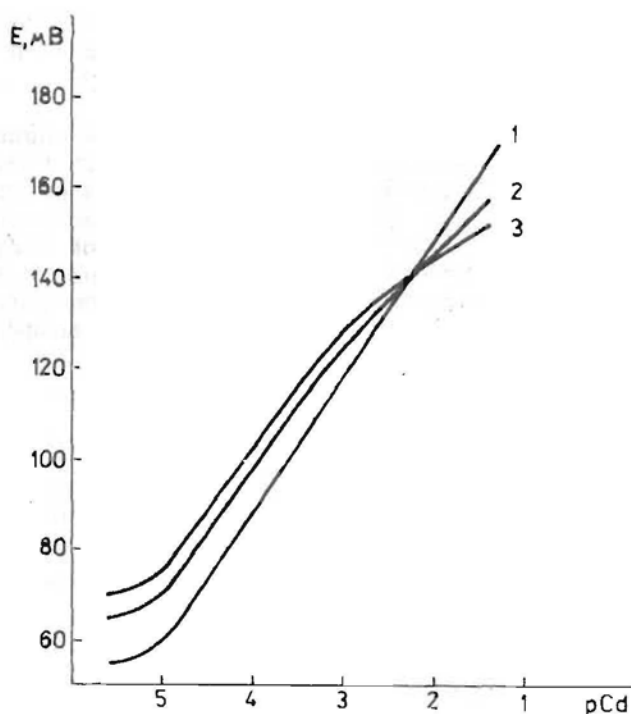
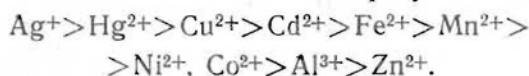


Рис. 5. Влияние анионов на потенциал кадмийселективного электрода: 1 — нитрат кадмия(II); 2 — сульфат кадмия(II); 3 — хлорид кадмия(II)

является более устойчивым, чем находящийся в мембране. По убыванию мешающего влияния эти катионы образуют следующий ряд:



Следует отметить, что на потенциал кадмийселективного электрода ионы цинка(II) влияют мало. Однако ионы кадмия(II) на потенциал цинкселективного электрода оказывают сильное влияние.

Некоторое влияние на потенциал изучаемых электродов оказывают также анионы, являющиеся противоионами относительно потенциал-определяющих катионов (рис. 5). В присутствии нитрат-ионов наклон градуировочной кривой сохраняется постоянным и равным 25,5 мВ/рCd в пределах 1—5 рCd. При наличии сульфат- и хлорид-ионов это имеет место только в пределах 3—5 рCd. При более низких значениях рCd сульфат-ионы понижают наклон до 20 мВ/рCd, а хлорид-ионы — даже до 15 мВ/рCd.

Исследование мембран с различными соотношениями компонентов показало, что нежелательно присутствие в мембранах бензолдителиокарбоксильной кислоты, поскольку мешающее влияние катионов, особенно щелочных элементов, при этом увеличивается. С этим следует считаться в процессе приготовления мембран. Введение в мембрану полученных в кристаллическом виде хелатных бензолдителиокарбоксилатов данное влияние устраняет. Оно может быть устранено также при получении необходимого хелата экстракционным способом, если экстракцию проводить многократно из раствора, содержащего 10-кратный избыток ионов металла.

Исследованные мембранные электроды работоспособны в течение одного месяца. В этот период наблюдается лишь незначительный дрейф потенциала (1 мВ за неделю).

Время установления равновесного потенциала зависит от концентрации потенциалопределяющих ионов. При низкой концентрации (до



$10^{-4}$  моль/л) оно составляет около 2 мин, при более высоких концентрациях равновесный потенциал достигается быстрее — в течение нескольких секунд.

**Выводы.** Хелатные бензолдитиокарбоксилаты цинка(II) и кадмия(II) пригодны для получения мембранных ионоселективных электродов. Хелаты таллия(I), кобальта(II) и никеля(II) обеспечивают отклик в небольших пределах рМе. Для пластифицирования мембран служит трибутилфосфат. Наклоны линейных участков градуировочных графиков в пределах рМе от 1 до 4,5 равны 26 мВ/рZn и 25,5 мВ/рCd. Электродами можно пользоваться при рН 3,5—6,2. Они работоспособны в течение месяца. Определены потенциометрические коэффициенты селективности катионов, выяснено влияние анионов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bloch R., Shalkay A., Saroff H. A. — Biophys. J., 1967, vol. 7, N 7, p. 865—867.
2. Янсон Э. Ю. Дитиокарбоксилаты в аналитической химии. — Рига: Зинатне, 1978. — 135 с.
3. Янсон Э. Ю. — Успехи химии, 1976, т. 45, вып. 11, с. 2020—2049.
4. Матерова Е. А., Лебедева Н. С., Барт Т. Я. — В кн.: Ионный обмен и ионометрия. Вып. 2. — Л.: Ленинград. ун-т, 1979. — С. 134—148.
5. Pure Appl. Chem., 1976, vol. 48, N 1, p. 129—132.

A. Viksna, E. Jansons

#### BENZOLDITIOKARBOKSILĀTU PLASTIFICĒTIE MEMBRĀNELEKTRODI

#### KOPSAVILKUMS

Cinka(II) un kadmija(II) helāti ar benzolditiokarboksilātjoniem ir lietojami jonselektīvu membrānelektrodu pagatavošanai. Tallija(I), kobalta(II) un niķeļa(II) helātus saturoši membrānelektrodi dod atsauci šaurās рМе robežās. Membrānu plastificēšanai noder tributilfosfāts. Graduēšanas likņu lineārās daļas slīpums рМе robežās no 4,5 līdz 1 ir 26 мВ/рZn un 25,5 мВ/рCd. Elektrodi lietojami рН robežās no 3,5 līdz 6,2. Tie ir izmantojami vienu mēnesi. Noteikti potenciometriskie selektivitātes koeficienti katjoniem, noskaidrota anjonu ietekme.

A. Viksna, E. Jansons

#### PLASTICIZED MEMBRANE ELECTRODES BASED ON BENZENEDITHIOCARBOXYLATES

#### SUMMARY

Benzenedithiocarboxylates of zinc(II) and cadmium(II) are suitable as electrode-active substances for preparation of membrane ion-selective electrodes. Membranes containing benzenedithiocarboxylates of thallium(I), cobalt(II) and nickel(II) are characterized by short linear intervals of calibration curves. The membranes are plasticized with tributyl phosphate. The slopes of the calibration curves for рМе 1 to рМе 4.5 are 26 мВ/рZn and 25.5 мВ/рCd. The electrodes can be used in solutions with рН 3.5—6.2, their period of life being 1 month. Potentiometric selectivity coefficients of cations have been determined and the influence of anions has been examined.

Iesniegts 12.03.92

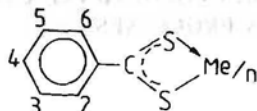
*Pielikums*  
L'U ZINĀTNISKĀ  
BIBLIOTĒKA  
93 - 14632

*А. К. Вискна, Э. Ю. Янсон*

## ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ МЕМБРАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛ- ДИТИОКАРБОКСИЛАТОВ

*Латвийский университет*

При исследовании пластифицированных мембранных электродов на основе бензолдитиокарбоксилатов было обнаружено, что с увеличением растворимости электродно-активных веществ в пластификаторе улучшаются электродные характеристики. Повышение растворимости в полярном пластификаторе — трибутилфосфате — достигалось введением группы —ОН в бензолдитиокарбоксилаты. В настоящей статье представлены результаты исследования мембранных электродов, в которых электродно-активными веществами являются гидроксibenзолдитиокарбоксилаты:



I — 2-ОН; II — 2-ОН, 4-ОН; III — 2-ОН, 3-ОН, 4-ОН; IV — 4-ОН;  
V — 3-ОСН<sub>3</sub>, 4-ОН.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения исследований описана в нашей предыдущей статье [1]. Для приготовления мембраны гидроксипроизводное бензолдитиокарбоксильной кислоты растворяли в пластификаторе, после чего добавляли водный раствор, содержащий соответствующий ион металла. При встряхивании ионы металла переходили в слой пластификатора в виде хелатов с гидроксипроизводным бензолдитиокарбоксильной кислоты. В случае соединений IV и V в качестве исходных веществ использовали соответствующие хелаты цинка(II).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные, полученные при исследовании мембран, в которых пластификатором-растворителем был трибутилфосфат, представлены в табл. 1 и 2, из которых следует, что наиболее подходящими для ионо-селективных электродов являются мембраны, содержащие хелаты II — Zn, IV — Zn, II — Cd и IV — Cd. Получить мембрану, чувствительную к ионам меди(II), не удалось, по-видимому, из-за высокой устойчивости хелатов меди(II). Также не удалось получить цинкселективную мембрану на основе хелата III — Zn(II), но в этом случае, вероятно, из-за слишком низкой устойчивости хелата.

Для цинкселективного электрода концентрация электродно-активного вещества в мембране не должна быть ниже  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. При более низкой концентрации уменьшается угловой коэффициент и сужается диапазон определяемых концентраций ионов цинка(II). Для кадмийселективного электрода предельная концентрация также состав-

Таблица 1

Электродные характеристики мембран, содержащих некоторые гидроксibenзолдитиокарбоксилаты

Электродно-активное в-во	Концентрация электроактивного в-ва в мембране, моль/л	Диапазон концентраций, моль/л	Угловой коэффициент, мВ/рМе	Диапазон pH	Срок жизни электрода, недели
I — Zn(II)	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	19,0	4,8—5,9	1
II — Zn(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	29,5	3,5—6,0	12
V — Zn(II)	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	25,2	4,6—6,4	1
I — Cd(II)	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	16,0	3,5—6,5	1
II — Cd(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	29,0	3,5—6,5	12
III — Cd(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	26,0	3,5—6,5	1
V — Cd(II)	$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-1}$	21,0	4,1—6,2	1
II — Ni(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	24,0	3,0—7,0	12
III — Ni(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	24,0	3,5—7,0	1
II — Co(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	24,0	3,0—7,0	12
III — Co(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	23,0	3,5—7,0	1
V — Co(II)	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	10,0	3,7—6,9	1
		$1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	25,0	3,7—6,9	1
II — Ti(I)	$5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	52,0	3,7—9,0	4

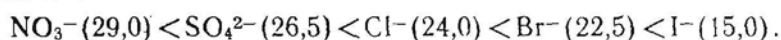
Таблица 2

Электродные характеристики мембран, содержащих 4-гидроксibenзолдитиокарбоксилаты

Электродно-активное в-во	Концентрация электроактивного в-ва в мембране, моль/л	Диапазон концентраций, моль/л	Угловой коэффициент, мВ/рМе	Диапазон pH	Срок жизни электрода, месяцы
IV — Zn(II)	$3 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	28,5	3,5—6,0	6
IV — Zn(II)	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	28,5	3,5—6,0	6
IV — Zn(II)	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	28,5	3,5—6,0	6
IV — Zn(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	27,0	3,5—6,0	—
IV — Cd(II)	$3 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	28,0	3,5—6,5	6
IV — Cd(II)	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	28,0	3,5—6,5	6
IV — Cd(II)	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	28,0	3,5—6,5	6
IV — Cd(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	26,0	3,5—6,5	—
IV — Co(II)	$3 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	9,0	3,0—7,2	—
IV — Co(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	9,0	3,0—7,2	—
IV — Ni(II)	$3 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	13,0	3,0—7,0	—
IV — Ni(II)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	13,0	3,0—7,0	—
IV — Ti(I)	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	38,0	4,1—9,0	2

ляет  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Уменьшение концентрации электродно-активного вещества в мембране ниже данного предела в первую очередь сказывается на нижней границе определяемых концентраций. Можно сделать вывод, что для каждого хелатного гидроксibenзолдитиокарбоксилата имеется своя предельная концентрация в мембране. Так, для II — Zn(II) она составляет  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Влияние анионов было исследовано при применении мембраны, содержащей II — Cd(II). Оказалось, что присутствующие в растворе анионы не оказывают влияния на диапазон определяемых концентраций ионов кадмия(II), однако они влияют на величину углового коэффициента:



В скобках в этом ряду указаны значения углового коэффициента. Такое влияние объясняется взаимодействием анионов с ионом кад-

мия(II), входящим в состав хелата. Наиболее сильное взаимодействие отмечено для иодид ионов.

В работе [2] показано, что пластификаторы оказывают влияние на электродные функции мембранных электродов, особенно трибутилфосфата, который является полярным растворителем. Однако нами было установлено, что растворимость электродно-активных веществ в других пластификаторах недостаточна для достижения предельной концентрации, обеспечивающей постоянство как углового коэффициента, так и диапазона определяемых концентраций. Поэтому в качестве пластификаторов были исследованы смеси, которые кроме трибутилфосфата содержали другие органические растворители.

Сначала приготавливали мембраны, содержащие IV — Zn(II) или IV — Cd(II) и пластифицированные смесями, в которых соотношение растворителей по массе было 1:1. Полученные данные представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что применяя в качестве пластификаторов смеси растворителей, можно добиться расширения диапазона определяемых концентраций (смещается нижняя граница диапазона) и некоторого увеличения углового коэффициента. Но для смесей пригоден далеко не каждый растворитель. Например, в случае применения трипропилфосфата нернстова функция исчезает.

Влияние соотношения растворителей по массе в смеси пластификатора было исследовано на примере мембран, содержащих 4-гидроксibenзолдितिокарбоксилаты цинка(II) и кадмия(II). Смесь была получена добавлением к трибутилфосфату диизооктилового эфира адипи-

Таблица 3

Электродные характеристики мембран, содержащих 4-гидроксibenзолдितिокарбоксилаты и пластифицированные смесями растворители

Пластификатор	IV — Zn(II)		IV — Cd(II)	
	Диапазон концентраций, моль/л	Угловой коэффициент, мВ/рZn	Диапазон концентраций, моль/л	Угловой коэффициент, мВ/рCd
T	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	28,5	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	28,0
T: D=1:1	$2,5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	29,0	$4 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	29,0
T: OK=1:1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	29,0	$8 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	29,0
T: N=1:1	$3,8 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	29,0	$5,2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	29,0

Обозначения: T — трибутилфосфат, D — диизооктиловый эфир адипиновой кислоты, OK — октиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты, N — 3-нитро-1,2-диметилбензол.

Таблица 4

Предел обнаружения ионов цинка и кадмия с помощью мембран, содержащих 4-гидроксibenзолдितिокарбоксилаты цинка и кадмия и пластифицированных смесями трибутилфосфата (T) и диизооктилового эфира адипиновой кислоты (D)

Соотношение T: D в пластификаторе по массе	Предел обнаружения, моль/л	
	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	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$

новой кислоты. Угловой коэффициент при этом не изменился и был равным 29 мВ/рМе. Изменился предел обнаружения, определенный согласно рекомендациям ИЮПАК [3]. Полученные данные представлены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что преобладание в пластификаторе трибутилфосфата вызывает увеличение предела обнаружения и поэтому является нежелательным.

Влияние смесей растворителей на диапазон рН, в котором можно использовать мембрану, исследовано на примере цинк- и кадмийселективных мембран, содержащих 4-гидроксibenзолдитиокарбоксилаты. Концентрация определяемых ионов поддерживалась постоянной ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  и  $10^{-3}$  моль/л). Обозначения растворителей см. в табл. 3.

Из данных табл. 5 следует, что электроды на основе ионов цинка(II) и кадмия(II) пригодны для работы в слабощелочных средах. Введение в пластификатор наряду с трибутилфосфатом другого растворителя смещает нижнюю границу диапазона в ту или иную сторону, но не более чем на пол-единицы рН.

Исследовано также влияние пластификаторов, состоящих из смесей растворителей, на селективность мембран. Коэффициенты селективности определяли по методу смешанных растворов с постоянной концентрацией ( $10^{-2}$  моль/л) побочного иона. Полученные результаты представлены в табл. 6—8. Обозначения растворителей см. в табл. 3, буквой Е обозначен диизобутиловый эфир себациновой кислоты.

Из данных табл. 6—8 видно, что мембраны, содержащие 4-гидроксibenзолдитиокарбоксилаты цинка(II) или кадмия(II), значительно селективнее мембран, содержащих хелаты цинка(II) или кадмия(II) с

Таблица 5

Диапазон рН, в котором потенциал мембран постояен

Пластификатор	Диапазон рН мембран с	
	IV — Zn(II)	IV — Cd(II)
Т	3,5—6,0	3,5—6,5
Т : Д = 1 : 1	3,2—6,0	3,0—6,5
Т : ОК = 1 : 1	4,0—6,0	4,5—6,5
Т : N = 1 : 1	3,5—6,0	4,0—6,5

Таблица 6

Коэффициенты селективности мембран ( $K_{A/B}^{pot}$ ), содержащих хелаты цинка(II) и кадмия(II)

Побочный ион, В	$K_{A/B}^{pot}$		
	V — Zn(II) пластификатор Т	V — Zn(II) пластификатор Т : Е = 1 : 1	II — Cd(II) пластификатор Т
Li <sup>+</sup>	1,2	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,0
Na <sup>+</sup>	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$
K <sup>+</sup>	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$
Mg <sup>2+</sup>	$5,6 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$
Ca <sup>2+</sup>	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
Sr <sup>2+</sup>	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
Ba <sup>2+</sup>	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$
Zn <sup>2+</sup>	1,0	1,0	$5,5 \cdot 10^{-2}$
Cd <sup>2+</sup>	1,2	2,2	1,0
Cu <sup>2+</sup>	2,5	3,5	5,6
Mn <sup>2+</sup>	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Co <sup>2+</sup>	$6,3 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
Ni <sup>2+</sup>	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$

Таблица 7

Коэффициенты селективности мембран ( $K_{A/B}^{pot}$ )  
с различными пластификаторами, содержащих  
4-гидроксibenзолдитиокарбоксилат цинка(II)

Побочный ион, В	$K_{A/B}^{pot}$ при пластификаторе			
	T	T: D=1:1	T: OK=1:1	T: N=1:1
Li <sup>+</sup>	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Na <sup>+</sup>	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$
K <sup>+</sup>	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
Rb <sup>+</sup>	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Cs <sup>+</sup>	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Mg <sup>2+</sup>	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Ca <sup>2+</sup>	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Sr <sup>2+</sup>	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Ba <sup>2+</sup>	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Cu <sup>2+</sup>	10,1	12,3	7,5	7,9
Ag <sup>+</sup>	Мешает	Мешает	Мешает	Мешает
Cd <sup>2+</sup>	3,7	2,9	5,6	2,5
Hg <sup>2+</sup>	Мешает	Мешает	Мешает	Мешает
Pb <sup>2+</sup>				
Mn <sup>2+</sup>	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$
Fe <sup>2+</sup>	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
Co <sup>2+</sup>	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Ni <sup>2+</sup>	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$

Таблица 8

Коэффициенты селективности мембран ( $K_{A/B}^{pot}$ )  
с различными пластификаторами, содержащих  
4-гидроксibenзолдитиокарбоксилат кадмия(II)

Побочный ион, В	$K_{A/B}^{pot}$ при пластификаторе			
	T	T: D=1:1	T: OK=1:1	T: N=1:1
Li <sup>+</sup>	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$
Na <sup>+</sup>	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
K <sup>+</sup>	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
Rb <sup>+</sup>	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Cs <sup>+</sup>	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Mg <sup>2+</sup>	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Ca <sup>2+</sup>	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$
Sr <sup>2+</sup>	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Ba <sup>2+</sup>	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Cu <sup>2+</sup>	5,6	5,0	5,6	8,9
Ag <sup>+</sup>	Мешает	Мешает	Мешает	Мешает
Zn <sup>2+</sup>	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Hg <sup>2+</sup>	Мешает	Мешает	Мешает	Мешает
Pb <sup>2+</sup>				
Mn <sup>2+</sup>	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Fe <sup>2+</sup>	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
Co <sup>2+</sup>	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
Ni <sup>2+</sup>	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$

2,4-дигидрокси- или 3-метокси-4-гидроксибензолдитиокарбоксилат-ионами.

Установлено (табл. 7 и 8), что применение различных смесей растворителей в качестве пластификатора вместо трибутилфосфата мало сказывается на селективности мембран. Сравнение с мембранами, содержащими в качестве электродно-активных веществ бензолдитиокарбоксилаты [1], показывает, что мембраны на основе 4-гидроксибензолдитиокарбоксилатов селективнее. Коэффициенты селективности отлич

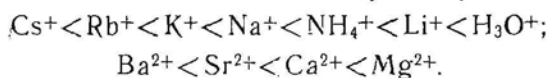


ются примерно на порядок, особенно в случае ионов *s*-элементов в качестве побочных ионов.

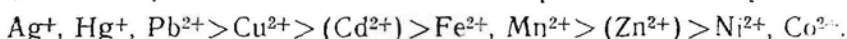
Ионы меди(II), свинца(II), серебра(I) и ртути(II) мешают определению ионов цинка(II) и кадмия(II). В присутствии этих ионов в мембране образуются более устойчивые хелатные 4-гидроксibenзолдитиокарбоксилаты. При этом ионный обмен слишком низок для приобретения мембраной электродной функции мешающих ионов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

Для цинкселективных мембран нежелательны ионы кадмия(II), поскольку они заменяют в хелате ионы цинка(II) и мембрана теряет функции цинка.

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



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



Следует отметить, что на потенциал цинкселективных и кадмийселективных мембран ионы никеля(II) и кобальта(II) влияют в меньшей степени, чем это можно было ожидать исходя из устойчивости соответствующих хелатов.

**Выводы.** Введение в состав бензолдитиокарбоксилатов группы —ОН привело к улучшению растворимости электродно-активных веществ. Это позволило повысить концентрацию электродно-активного вещества в мембране, что вызвало улучшение электродных характеристик (углового коэффициента и диапазона определяемых концентраций). Наиболее подходящими в качестве электродно-активных веществ оказались 4-гидроксibenзолдитиокарбоксилаты цинка(II) и кадмия(II). Селективность мембран, содержащих эти хелаты, на порядок выше, чем у мембран с соответствующими 2-гидрокси-, 2,4-дигидрокси-, 2,3,4-тригидрокси- и 3-метокси-4-гидроксibenзолдитиокарбоксилатными хелатами. Применение в качестве пластификатора вместо трибутилфосфата смесей этого вещества с другими растворителями позволило улучшить электродные характеристики мембран, содержащих 4-гидроксibenзолдитиокарбоксилаты цинка и кадмия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виксна А. К., Янсон Э. Ю. — *Latvijas Ķīmijas Zurnāls*, 1992, 6. nr., 684.—690. lpp.
2. Макарова Е. А., Грекович А. Л., Гарбузова Н. В. — В кн.: *Ионный обмен и ионометрия*. — Л.: Ленингр. ун-т, 1976, вып. 1, с. 137—144.
3. *Pure Appl. Chem.*, 1976, vol. 48, N 1, p. 129—132.

A. Viksna, E. Jansons

#### HIDROKSIIATVASINĀTO BENZOLDITIOKARBOKSILĀTU PLASTIFICĒTIE MEMBRĀNELEKTRODI

#### KOPSAVILKUMS

Benzolditiokarboksilātu hidroksiatvasinājumi plastifikatoros šķīst labāk nekā paši benzolditiokarboksilāti. Elektrodaktīvo vielu koncentrācijas palielināšana plastificētajās membrānās uzlabo jonoselektīvo elektrodu raksturlielumus. Vislabākie rezultāti tika iegūti, par elektrodaktīvām vielām lietojot cinka(II) un kadmija(II) 4-hidroksibenзолдитиокарбоксилātus. Šīs vielas deva iespēju iegūt membrānas, kas ir selektīvas attiecībā pret cinka(II) un kadmija(II) joniem. Lietojot par plastifikatoru tributilfosfāta vietā šīs vielas maisījumus ar citiem šķīdinātājiem, var vēl vairāk uzlabot membrānelektrodu raksturlielumus.



A. Viksna, E. Jansons

**PLASTICIZED MEMBRANE ELECTRODES BASED  
ON HYDROXY DERIVATIVES OF BENZENEDITHIOCARBOXYLATES**

**SUMMARY**

Hydroxy derivatives of benzenedithiocarboxylates are more soluble in plasticizers than benzenedithiocarboxylates themselves. The increase of concentration of the electrode-active substance in the membrane improves the characteristics of electrodes. The best values of the latter were found in the case of zinc(II) and cadmium(II) benzene 4-hydroxydithiocarboxylates as electrode-active substances. These salts were used for preparation of ion-selective electrodes; the zinc- and cadmium-sensitive electrodes were obtained. When instead of tributyl phosphate its mixtures with other solvents were used as plasticizers the electrode characteristics were further improved.

Iesniegts 30.03.9

dieliks

L'U ZINĀTNĪKA

BIBLIOTĒKA

95-1463.25

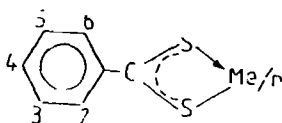
А. К. Виксна, Э. Ю. Янсон

## ЭЛЕКТРОДЫ С ЖИДКИМИ МЕМБРАНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ХЕЛАТНЫЕ ГИДРОКСИБЕНЗОЛДИТИОКАРБОКСИЛАТЫ

Латвийский университет

Хелатные гидроксипроизводные бензолдитиокарбоксилатов нами были успешно применены в ионоселективных электродах с пластифицированными мембранами [1]. В литературе имеются сведения об использовании ряда хелатов в электродах с жидкими мембранами [2].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования жидких мембран, содержащих некоторые гидроксипроизводные хелатных бензолдитиокарбоксилатов:



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

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление раствора электродно-активного вещества.** Раствор получали экстрагированием. В конической колбе со шлифом растворяли 0,1 г дитиокарбоксынльной кислоты в 5 мл трибутилфосфата (или амилового спирта). Чтобы экстракт получился тяжелее воды, добавляли 5 мл хлороформа. Потом добавляли 10 мл водного раствора соли соответствующего металла и экстрагировали в течение 2 мин. После разделения фаз экстракт хелата использовали для приготовления электродов.

**Конструкция электрода и подготовка его к работе.** Корпус электрода представлял собой тефлоновую трубку, торец которой плотно закрыт целлофановой пленкой. В эту трубку заливали 1,0 мл экстракта, приготовленного вышеописанным способом, и 3,0 мл внутреннего раствора для сравнения. Последний готовили смешиванием  $10^{-2}$  М раствора соли соответствующего металла с равным объемом  $10^{-2}$  М раствора хлорида калия. Конструкция электрода показана на рис. 1.

В качестве внутреннего, а также внешнего электродов сравнения применяли насыщенные хлорсеребряные электроды типа ЭВЛ-1МЗ. Внутренний электрод сравнения 4 вставляли в отверстие колпачка 1, диаметр которого точно соответствовал диаметру электрода. Таким образом обеспечивалась необходимая плотность соединения электрода с колпачком 1. Отверстие 3 служит для выравнивания давления внутри трубки с атмосферным давлением. Конус корпуса под целлофановой или целлюлозной пленкой 8 должен иметь возможно меньшую высоту с углом  $45-60^\circ$  во избежание накопления воздушных пузырьков, поскольку они ухудшают контакт с исследуемым раствором.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворитель для мембранного раствора хелата должен быть тяжелее воды, не смешиваться с ней и достаточно хорошо растворять хелат. Этим требованиям отвечают далеко не все растворители, что ограничивает их применение.

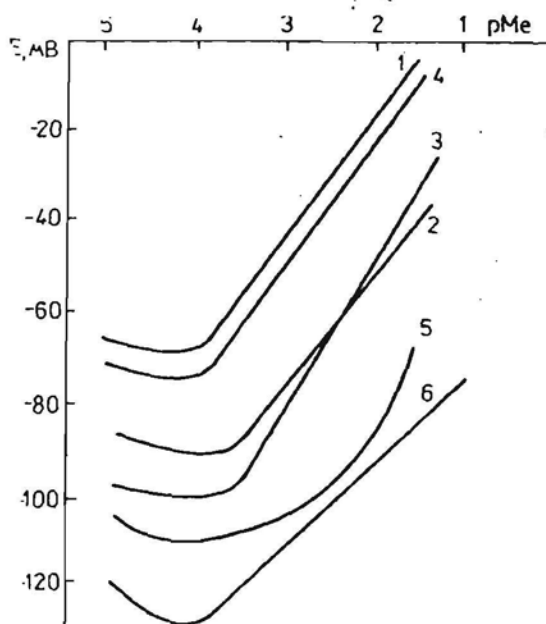
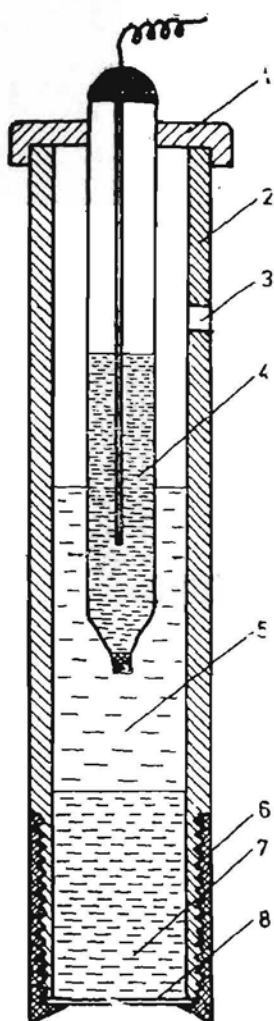


Рис. 1. Конструкция электрода с жидкими мембранами: 1 — тефлоновый колпачок; 2 — тефлоновый корпус электрода; 3 — отверстие для выравнивания давления; 4 — внутренний электрод сравнения; 5 — внутренний раствор сравнения; 6 — нависываемый тефлоновый колпачок; 7 — жидкая мембрана; 8 — целлофановая или целлюлозная пленка

Рис. 2. Градуировочные кривые ионоселективных электродов с жидкими мембранами (растворитель—смеси указанных ниже эфиров с хлороформом в соотношении 1:1): 1 — I, трибутилфосфат; 2 — I, трипропилфосфат; 3 — I, трипентилфосфат; 4 — II, трибутилфосфат; 5 — II, трипропилфосфат; 6 — II, трипентилфосфат

С учетом опыта, накопленного при исследовании пластифицированных мембран [1], мы проверили пригодность в качестве растворителя двух смесей. Первая из них состояла из трибутилфосфата и хлороформа, взятых в массовом соотношении 1:1, вторая — из изоамилового спирта и хлороформа (1:1). Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1 и 2, концентрация электродно-активного вещества в мембране не должна быть ниже  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. При меньших концентрациях суживается диапазон определяемых концентраций из-за смещения его нижней границы, а также уменьшения углового коэффициента. Если концентрация электродно-активного вещества меньше  $10^{-3}$  моль/л, то при концентрации определяемых ионов менее  $10^{-2}$  моль/л катионная функция переходит в анионную. Незначительная реакция на анионы электрода наблюдается при концентрации элект-

Таблица 1

Электродные характеристики мембран, содержащих раствор I в смеси трибутилфосфата и хлороформа (1:1)

Концентрация I в мембране, моль/л	Диапазон определяемых концентраций, моль/л	Угловой коэффициент, мВ/рСд
$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	18
$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	27
$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	29

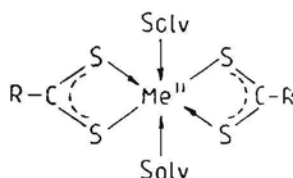
Таблица 2

Электродные характеристики мембран, содержащих раствор I в смеси изоамилового спирта и хлороформа (1:1)

Концентрация I в мембране, моль/л	Диапазон определяемых концентраций, моль/л	Угловой коэффициент, мВ/рСд
$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	19
$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	23
$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	31

тродно-активного хелата  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, если концентрация определяемого иона снижается до  $10^{-4}$  моль/л.

В смесях растворителей был использован трибутилфосфат как лучший растворитель для пластифицированных мембран. Для сравнения были проведены эксперименты с трипропилфосфатом и трипентилфосфатом (рис. 2). Согласно кривым рис. 2, трипропилфосфат по угловому коэффициенту уступает трибутилфосфату уже в случае электродно-активного вещества I, в случае вещества II электродная функция полностью отсутствует. Такое влияние растворителя можно объяснить тем, что он все же взаимодействует с электродным веществом. Если эфир фосфорной кислоты, выполняющий роль растворителя, обозначить Solv и углеводородный остаток дитиокарбоксилата буквой R, то данное явление можно представить в виде схемы



В случае трипропилфосфата связь с комплексообразователем сильнее, чем трибутилфосфата, что препятствует нормальному обмену с ионами в растворе и приводит к ухудшению электродной характеристики.

С трипентилфосфатом для электродно-активного вещества I угловой коэффициент больше, чем с трибутилфосфатом, однако с электродно-активным веществом II он меньше. Поэтому в жидких мембранах, как и в пластифицированных, в качестве растворителя из эфиров фосфорной кислоты лучше всего применять трибутилфосфат.

Таблица 3

Электродные характеристики жидких кадмий- и кобальтселективных мембран

Электродно-активное вещество	Растворитель в смеси с хлороформом (1:1)	Диапазон концентрации, моль/л	Угловой коэффициент, мВ/рМе	Диапазон pH	Срок жизни электрода, недели
I	Трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	28	3,5—5,5	3
I	Изоамиловый спирт	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	31	3,5—5,2	3
I	Трипентилфосфат	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	30	3,5—5,5	3
III	Трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	30	3,2—6,3	1
II	Трибутилфосфат	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	25	3,1—6,5	1
III	Изоамиловый спирт	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	28	—	—
II	Изоамиловый спирт	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	24	—	—

Примечание. Концентрация I—III равна  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Потенциометрические коэффициенты селективности жидких кадмий- и кобальтселективных мембран

Побочный ион, В	$K_{A/B}^{pot}$			
	I	Ia	II	III
Li <sup>+</sup>	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Na <sup>+</sup>	$<10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
K <sup>+</sup>	$<10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Rb <sup>+</sup>	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$
Cs <sup>+</sup>	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$
Mg <sup>2+</sup>	$<10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
Ca <sup>2+</sup>	$<10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$
Sr <sup>2+</sup>	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Ba <sup>2+</sup>	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$
Cu <sup>2+</sup>	4,1	1,8	13,0	43,1
Cd <sup>2+</sup>	1,0	1,0	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$
Zn <sup>2+</sup>	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
Mn <sup>2+</sup>	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$8,4 \cdot 10^{-1}$
Fe <sup>2+</sup>	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$7,9 \cdot 10^{-1}$
Co <sup>2+</sup>	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	1,0	1,0
Ni <sup>2+</sup>	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-1}$

Примечание. Растворитель — смесь хлороформа с трибутилфосфатом, Ia — хлороформ с трипентилфосфатом.

Электродные характеристики жидких кадмий- и кобальтселективных мембран представлены в табл. 3, из которой следует, что для приготовления кадмийселективных электродов растворителями в смеси с хлороформом могут служить как трибутил-, так и трипентилфосфаты.

Изоамиловый спирт в качестве растворителя не пригоден, особенно для кобальтселективных электродов. Применение его приводит к сужению диапазона определяемых концентраций. В качестве электродно-активного вещества для кобальтселективного электрода лучше всего использовать хелат III. Диссоциация этого хелата оптимальна, что обуславливает большее значение углового коэффициента, чем при применении электродно-активного хелата II. Получить электрод с аналогичным соединением кадмия не удалось, по-видимому, из-за слишком высокой диссоциации тригидроксibenзолдитиокарбоксилата кадмия (II).

Влияние посторонних ионов было исследовано методом смешанных растворов при постоянной концентрации побочных ионов [3]. Полученные значения потенциометрических коэффициентов селективности представлены в табл. 4.

По степени влияния на потенциал жидких мембран однозарядные катионы s-элементов, ионы гидроксония и аммония располагаются в следующий ряд:  $H_3O^+ > Li^+ > NH_4^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+, Cs^+$ , который сходен с таковым, полученным при изучении пластифицированных мембран.

Двухзарядные ионы s-элементов образуют следующий ряд:  $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ . Этот ряд обратен ряду тех же ионов, установленному при исследовании пластифицированных мембран.

Остальные ионы располагаются следующим образом:  $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}, Fe^{2+}$ .

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

**Выводы.** Для приготовления растворов гидроксипроизводных бензолдитиокарбоксилатных хелатов с целью их применения в жидких мембранах можно пользоваться смесью трибутилфосфата и хлороформа.

Цинк- и кадмийселективные жидкие мембраны уступают пластифицированным мембранам по чувствительности, времени установления равновесного потенциала, устойчивости результатов измерений, сроку жизни электродов и удобству в эксплуатации. Однако селективность жидких мембран выше, особенно по отношению к ионам s-элементов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виксна А. К., Янсон Э. Ю. — *Latvijas Ķīmijas Zurnāls*, 1992, 6. nr., 684.—690. lpp.
2. Виксна А. К., Янсон Э. Ю. — *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 1989, № 1, с. 3—16.
3. Камман К. Работа с ионселективными электродами. — М.: Мир, 1980. — 205 с.

A. Viksna, E. Jansons

#### HIDROKSIBENZOLDITIOKARBOKSILĀTU SATUROŠĀS ŠĶIDRĀS MEMBRĀNAS

#### KOPSAVILKUMS

Lai pagatavotu šķidrās membrānās izmantojamus hidroksibenzolditiokarboksilātu šķīdumus, var lietot tributilfosfāta un hloroforma maisījumu. Cink- un kadmijsелективās šķidrās membrānas, salīdzinot ar plastificētām membrānām, ir ar mazāku jutību, lielāku līdzsvara potenciāla iestāšanās laiku, mazāku mērījumu stabilitāti un īsāku darbības laiku. Taču šķidro membrānu selektivitāte ir augstāka, it sevišķi attiecībā uz s-elementu joniem.

A. Viksna, E. Jansons

#### LIQUID MEMBRANES BASED ON HYDROXYBENZENEDITHIOCARBOXYLATES

#### SUMMARY

Cobalt(II) and cadmium(II) 2,4-dihydroxybenzenedithiocarboxylates and cobalt(II) 2,3,4-trihydroxybenzenedithiocarboxylate have been used in preparation of liquid ion-selective membranes. The chelates have been solved in the mixture of tributyl phosphate and chloroform.

The comparison with plasticized membranes shows that liquid membranes are inferior to plasticized membranes in electrode characteristics but surpass them in selectivity, especially to ions of the s-elements.

Iesniegts 30.03.92