

УДК 543.257.2

Е.М. Рахманько*, Ю.В. Матвейчук**

ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТИ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ АНИОНАМ

(*Белорусский государственный университет,

**Могилевский государственный университет продовольствия)

e-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Изучено влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей и природы пластификатора на селективность и предел обнаружения для пленочных электродов, обратимых к гидрофильным двухзарядным анионам. Установлено, что коэффициенты селективности $\lg K_{ij}^{Pot}$ уменьшаются на 2,8-3,8 порядка, нижние пределы обнаружения уменьшаются на 2-3 порядка в ряду ЧАС: $ТОД \leq ТЦ < ТЛ < ТНОДА < ТБ < ТЭ < ТМ < ДЦФБТМ$; нижние пределы обнаружения уменьшаются на 0,2–0,5 порядка в ряду пластификаторов: $ДБФ > ДДФ > о-НФДЭ > 1-БН$. Оптимизирован состав мембран ионоселективных электродов.

Ключевые слова: четвертичные аммониевые соли, ионоселективные электроды, нижний предел обнаружения, коэффициент селективности, двухзарядные гидрофильные анионы

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени разработано множество методик химических и физико-химических определений $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} и SO_3^{2-} -анионов [1], однако они зачастую оказываются многостадийными и длительными. Привлекательным в плане простоты и низкой стоимости оборудования выглядит ионометрическое определение анионов с применением ионоселективных электродов (ИСЭ).

В настоящее время разработаны $C_2O_4^{2-}$ - и SO_4^{2-} -СЭ (как на основе неорганических, так и органических электроактивных веществ (ЭАВ) [2-5]. Используемые для изготовления этих электродов ЭАВ являются, в большинстве своем, коммерчески недоступными. Рабочие диапазоны рН некоторых $C_2O_4^{2-}$ -ИСЭ [6, 7] находятся в пределах от 2,0 до 7,8, что вызывает некоторые сомнения в корректности измерений, поскольку при рН менее 4 ионы $C_2O_4^{2-}$ не находятся в двухзарядной форме. Кроме того, практически отсутствуют разработки ИСЭ, обратимых к SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$, что является сложной задачей из-за достаточно быстрого окисления этих ионов кислородом воздуха. Для определения $S_2O_3^{2-}$ в диапазоне концентраций от $4 \cdot 10^{-7}$ до $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л предлагается использовать иодид-СЭ [8].

В настоящей работе исследовано влияние природы анионообменника (четвертичных аммониевых солей, ЧАС) и пластификатора на селективность и нижний предел обнаружения (НПО) для электродов, обратимых к $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} -ионам и дополнительно к ионам $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} . В качестве мешающих были выбраны хлорид-ионы, которые широко распространены в водных объектах, пищевых продуктах и др.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Используемые реагенты; поливинилхлорид (ПВХ, Fluka), свежеперегнанный тетрагидрофуран «ч.д.а.» (ТГФ), пластификаторы: *о*-нитрофенилдециловый эфир «ч.д.а.» (*о*-НФДЭ), 1-бромнафталин «ч.д.а.» (1-БН), дидецилфталат (ДДФ), дибутилфталат (ДБФ, Sigma-Aldrich), $NaClO_4$ «х.ч.», $NaSCN$ «ч.д.а.», K_2SO_4 «х.ч.», Na_2SO_3 «ч.д.а.», $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ фиксанал, $Na_2C_2O_4$ фиксанал, $NaCl$ «х.ч.», гидрохинон 1 сорт, H_3PO_4 «ч.д.а.», аммиак водный «ос.ч.». Анионообменники в бромидной форме, синтезированные на кафедрах аналитической и органической химии Белгосуниверситета: R-триоктадециламмоний (ТОД), R-триметиламмоний (ТМ), R-триэтиламмоний (ТЭ), R-трибутиламмоний (ТБ), R-трицетиламмоний бромида (ТЦ), R-трилауриламмоний (ТЛ, где R-3,4,5-(трис-

додецилокси)бензил), тринонилоктадециламмоний (ТНОДА), 4(3,4-дицетоксифенил)бутилтри-метиламмоний (ДЦФБТМ).

Мембраны изготавливали по следующей методике: в стеклянном бюксе в течение 10-15 мин при постоянном перемешивании растворяли ЧАС (5 масс.%) в свежеперегнанном ТГФ, затем добавляли ПВХ (33 масс.%). Содержимое перемешивали магнитной мешалкой до полного растворения ПВХ, а затем приливали по каплям пластификатор (62 масс.%) и снова перемешивали около 2 ч для гомогенизации раствора. После этого раствор выливали на гладкую стеклянную пластинку, на которую для предотвращения растекания раствора ставили тефлоновые круглые цилиндры высотой около 2 см и диаметром 4-4,5 см. Пластинку, закрытую листом фильтровальной бумаги, оставляли в вытяжном шкафу на сутки до полного испарения ТГФ. Затем из эластичной пленки вырезали диски требуемого размера и наклеивали на торцы ПВХ трубок клеем, который представляет собой вязкий раствор ПВХ в ТГФ. Толщина пленочных мембран составляла около 0,5 мм. Внутрь SO_4^{2-} -СЭ заливали раствор, содержащий 0,01 моль/л раствор K_2SO_4 и 0,01 моль/л H_3PO_4 (для поддержания $\text{pH} \approx 3$), внутрь $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -СЭ – раствор 0,01 моль/л $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, который доводили до $\text{pH} \approx 5$ раствором 0,01 моль/л H_3PO_4 для преобладания доли двухзарядной формы аниона ($\text{pK}_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 4,27$ [9]). Электроды вымачивали в течение суток в 0,1 моль/л растворах соответствующих солей: K_2SO_4 (с $\text{pH} \approx 3$) – для SO_4^{2-} -СЭ, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (с $\text{pH} \approx 5$) – для $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -СЭ. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ, для измерения pH применяли стеклянный электрод ЭСЛ-43-07, потенциал растворов, находящихся в электрохимической ячейке, измеряли с помощью цифрового иономер И-160 при $19 \pm 1^\circ\text{C}$.

С SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ проводились две серии параллельных экспериментов, когда в растворы Na_2SO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ добавляли 0,1 М раствор гидрохинона для защиты растворов от окисления O_2 воздуха без добавления ингибитора окисления.

Причем в растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ дополнительно поддерживали pH не менее 8 (с помощью раствора аммиака) с целью связывания CO_2 воздуха, который при растворении в воде подкисляет раствор, что способствует разложению непрочных ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до S и SO_2 (или HSO_3^-) [10].

Коэффициенты селективности (K_{ij}^{Pot}) определяли методом отдельных растворов и рассчитывали по уравнению [11]:

$$K_{i,j}^{\text{Pot}} = \frac{(E_j^0 - E_i^0) \cdot 2}{\theta}$$

где E_i^0 – потенциал в растворах основных ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и SO_4^{2-} , мВ; E_j^0 – потенциал в растворах мешающих ионов, мВ; $\theta = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F}$, мВ/лгС; 2 – это заряд ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и SO_4^{2-} .

При определении K_{ij}^{Pot} и НПО было изготовлено по три ИСЭ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} и SO_3^{2-} -СЭ). Для каждого электрода все измерения выполнялись в 3-кратной повторяемости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные табл. 1, 2 и рис. 1 (на примере $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -СЭ) показывают влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на селективность ИСЭ, обратимых к $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} и SO_3^{2-} , в присутствии мешающих хлорид-ионов и на НПО. По мере улучшения стерической доступности обменного центра влияние однозарядных анионов закономерно снижается: при переходе от триоктадецильной ЧАС к триметильной ЧАС и, особенно, к ДЦФБТМ величины коэффициентов селективности K_{ij}^{Pot} уменьшаются на 2,8-3,8 порядка, НПО для электродов уменьшаются на 2-3 порядка в ряду ЧАС: $\text{ТОД} \leq \text{ТЦ} < \text{ТЛ} < \text{ТНОДА} < \text{ТБ} < \text{ТЭ} < \text{ТМ} < \text{ДЦФБТМ}$.

На рис. 2 представлены электродные функции исследуемых ИСЭ.

Наблюдаемые эффекты можно объяснить особенностями ионной ассоциации используемых ЧАС с двухзарядными ионами и однозарядными

Таблица 1

Зависимость $\lg K_{ij}^{\text{Pot}}$ и НПО от природы ЧАС (пластификатор ДБФ)
Table 1. Dependence of $\lg K_{ij}^{\text{Pot}}$ and LDL on the nature of QAS (plasticizer of DBP)

ЧАС	SO_4^{2-} -СЭ		$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -СЭ		SO_3^{2-} -СЭ		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ	
	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{\text{Pot}}$	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{\text{Pot}}$	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{\text{Pot}}$	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{\text{Pot}}$
ДЦФБТМ	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \pm 0,1$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \pm 0,1$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \pm 0,2$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \pm 0,2$
ТМ	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \pm 0,1$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \pm 0,3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \pm 0,3$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \pm 0,3$
ТЭ	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \pm 0,1$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \pm 0,2$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \pm 0,3$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \pm 0,3$
ТБ	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \pm 0,3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \pm 0,3$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \pm 0,4$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \pm 0,4$
ТНОДА	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \pm 0,4$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \pm 0,4$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \pm 0,4$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \pm 0,5$
ТОД	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \pm 0,4$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \pm 0,4$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \pm 0,5$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \pm 0,5$

Зависимость $\lg K_{ij}^{Pot}$ и НПО от природы ЧАС (пластификатор 1-БН)
 Table 2. Dependence of $\lg K_{ij}^{Pot}$ and LDL on the nature of QAS (plasticizer of 1-BN)

ЧАС	SO ₄ ²⁻ -СЭ		C ₂ O ₄ ²⁻ -СЭ		SO ₃ ²⁻ -СЭ		S ₂ O ₃ ²⁻ -СЭ	
	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{Pot}$	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{Pot}$	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{Pot}$	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{Pot}$
ДЦФБТМ	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \pm 0,1$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \pm 0,2$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \pm 0,2$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \pm 0,2$
ТМ	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \pm 0,1$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \pm 0,1$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \pm 0,2$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \pm 0,2$
ТЭ	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \pm 0,1$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \pm 0,1$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \pm 0,3$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \pm 0,3$
ТБ	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \pm 0,3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \pm 0,2$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \pm 0,5$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \pm 0,4$
ТНОДА	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \pm 0,3$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \pm 0,2$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \pm 0,4$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \pm 0,5$
ТОД	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \pm 0,3$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \pm 0,3$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \pm 0,5$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \pm 0,5$

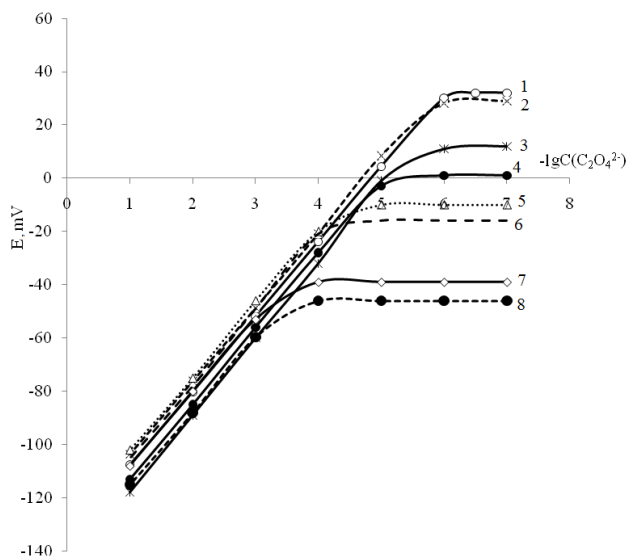


Рис. 1. Электродные функции C₂O₄²⁻-СЭ на основе ЧАС:
 1 – ДЦФБТМ, 2 – ТМ, 3 – ТЭ, 4 – ТБ, 5 – ТНОДА, 6 – ТЛ,
 7 – ТЦ, 8 – ТОД

Fig. 1. Potentiometric response of the C₂O₄²⁻-ISEs based on QAS:
 1 – DCFBТМ, 2 – ТМ, 3 – ТЭ, 4 – ТБ, 5 – ТНОДА, 6 – ТЛ,
 7 – ТС, 8 – ТОД

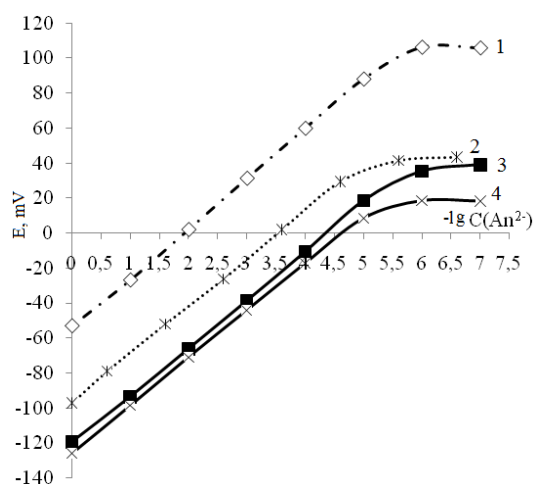


Рис. 2. Электродные функции 1-SO₄²⁻, 2-S₂O₃²⁻, 3-C₂O₄²⁻,
 4-SO₃²⁻-СЭ на основе ТМ (пластификатор 1-БН)

Fig. 2. Potentiometric responses of the 1-SO₄²⁻, 2-S₂O₃²⁻, 3-C₂O₄²⁻,
 4-SO₃²⁻-ISEs based on TM (plasticizer 1-BN)

ионами СГ. Константы ионной ассоциации k_{as} описываются уравнением Фуосса [12]:

$$\lg k_{as} = -2,598 + 247,5 \cdot \frac{|z_a \cdot z_c|}{\varepsilon \cdot a} + 3 \cdot \lg a, \quad (1)$$

где z_a , z_c – заряды ассоциирующих аниона и катиона; ε – диэлектрическая проницаемость растворителя; a – параметр ближайшего подхода ассоциирующих катионов и анионов, Å.

Согласно [12, 13] в случае контактных ионных пар, когда между ассоциированными ионами отсутствуют молекулы растворителя, величина a между катионом ЧАС и анионом находится в пределах 4–8 Å. Поэтому в растворителях с низкой ε (1-БН ($\varepsilon = 4$ –4,99), ДБФ ($\varepsilon = 6$ –6,99) [14]) определяющий вклад в величину k_{as} вносит второе слагаемое уравнения (1). Параметр a является, в первом приближении, аддитивной функцией радиусов аниона и катиона. Очевидно, что влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на величины констант ассоциации должно зависеть от размера ассоциирующих анионов. При улучшении стерической доступности обменного центра должен уменьшаться параметр a и возрастать k_{as} с анионами малого размера. Из уравнения (1) следует, что этот эффект должен быть сильнее выражен для двухзарядных анионов, что наблюдается в действительности.

Из данных табл. 1, 2 видно, что коэффициенты селективности ($\lg K_{ij}^{Pot}$) ИСЭ, пластифицированных ДБФ, больше по сравнению с ИСЭ, мембраны которых пластифицированы 1-БН. НПО для электродов, пластифицированных 1-БН, меньше по сравнению с ИСЭ, пластифицированными ДБФ. Полученный результат согласуется с данными [15], где сообщается, что сродство гидрофильных анионов к анионообменникам увеличивается по мере снижения сольватирующей способности растворителя. Этот эффект является неожиданным, т.к. обычно константы обмена гидрофильных ионов снижаются при переходе к инертным растворителям. Это обусловлено слабой сольватацией сульфатных, оксалатных и др. участков ЧАС 1-бромнафталином, связанной с их стерической недоступностью из-за экранирования радикалами ЧАС.

На примере $C_2O_4^{2-}$ -СЭ более детально изучено влияние природы пластификатора и ЧАС на селективность и НПО для электродов (табл. 3 и 4).

Таблица 3

Зависимость НПО от природы пластификатора мембран для $C_2O_4^{2-}$ -СЭ

Table 3. Dependence of LDL on the plasticizer nature of membrane for $C_2O_4^{2-}$ -ISEs

Пластификатор	ДБФ	ДДФ	о-НФДЭ	1-БН
ЧАС	НПО, моль/л			
ДЦФБТМ	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
ТМ	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
ТЭ	–	–	–	$4,0 \cdot 10^{-6}$
ТБ	–	–	–	$1,0 \cdot 10^{-5}$
ТНОДА	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
ТЛ				$8,8 \cdot 10^{-5}$
ТЦ	–	–	–	$3,2 \cdot 10^{-4}$
ТОД	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$

Таблица 4

Зависимость $\lg K_{ij}^{Pot}$ от природы пластификатора мембран для $C_2O_4^{2-}$ -СЭ

Table 4. Dependence of $\lg K_{ij}^{Pot}$ on the plasticizer nature of membrane for $C_2O_4^{2-}$ -ISEs

Пластификатор	ДБФ	ДДФ	о-НФДЭ	1-БН
ЧАС – ДЦФБТМ				
Ион	$\lg K_{C_2O_4^{2-}, j}^{Pot}$			
Cl^-	$2,1 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$
NO_3^-	–	–	–	$2,6 \pm 0,3$
SCN^-	–	–	–	$4,0 \pm 0,3$
ClO_4^-	–	–	–	$4,9 \pm 0,4$
ЧАС – ТМ				
Cl^-	$2,6 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$
NO_3^-	–	–	–	$3,0 \pm 0,3$
SCN^-	–	–	–	$4,4 \pm 0,4$
ClO_4^-	–	–	–	$5,4 \pm 0,4$
ЧАС – ТНОДА				
Cl^-	$5,4 \pm 0,4$	$5,3 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,3$
ClO_4^-	–	–	–	$6,0 \pm 0,5$
ЧАС – ТОД				
Cl^-	$5,9 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,3$	$5,0 \pm 0,3$
SCN^-	–	–	–	$9,0 \pm 0,4$
ClO_4^-	–	–	–	$10,3 \pm 0,5$

Из представленных результатов (табл. 3) видно, что для электродов, мембраны которых пластифицированы 1-БН, НПО наименьший.

В табл. 4 приведены результаты по изучению влияния природы пластификатора на селективность $C_2O_4^{2-}$ -СЭ. В качестве мешающих ионов выступали Cl^- , NO_3^- , SCN^- , ClO_4^- . На примере мешающих Cl^- видно, что наибольшую селективность к $C_2O_4^{2-}$ -ионам имеют ИСЭ, мембраны которых пластифицированы 1-БН.

Поскольку с изменением природы пластификатора изменяются не только константы ассо-

циации, но и сольватационные взаимодействия, интерпретация наблюдаемых эффектов является достаточно сложной задачей. 1-Бромнафталин имеет наименьшую из всех четырех пластификаторов диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 4-4,99$ [14]). В средах с низкой диэлектрической проницаемостью константы ионной ассоциации катионов ЧАС с однозарядными анионами существенно зависят от размеров анионов: более крупные анионы образуют менее прочные ионные ассоциаты [12]. Согласно [9] радиус Cl^- равен $1,81 \text{ \AA}$, ClO_4^- – $2,36 \text{ \AA}$.

Зависимость изменения коэффициентов селективности $C_2O_4^{2-}$ -СЭ (а также и уменьшения НПО) от природы пластификатора коррелирует с изменением основности последних в ряду: ДБФ > ДДФ > о-НФДЭ > 1-БН. Как было сказано ранее, это обусловлено слабой сольватацией оксалатных участков ЧАС пластификатором 1-БН, связанной с их стерической недоступностью из-за экранирования радикалами ЧАС.

Разработанные SO_3^{2-} -СЭ и $S_2O_3^{2-}$ -СЭ характеризуются существенно более высоким временем отклика (2-3 мин), чем $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} -СЭ (около 30 с). Наклон электродных функций для SO_3^{2-} -СЭ и $S_2O_3^{2-}$ -СЭ составляет $26,5 \pm 0,5$ мВ/декаду, для SO_4^{2-} -СЭ $27,0 \pm 0,5$ мВ/декаду, для $C_2O_4^{2-}$ -СЭ $28,0 \pm 0,5$ мВ/декаду. Время жизни SO_4^{2-} -СЭ и $C_2O_4^{2-}$ -СЭ около 6 мес, SO_3^{2-} -СЭ и $S_2O_3^{2-}$ -СЭ около 8 сут (при добавлении гидрохинона).

При работе с SO_3^{2-} -СЭ и $S_2O_3^{2-}$ -СЭ необходимо ежедневно менять внутренние растворы и растворы, в которых выдерживаются ИСЭ до и после измерений. Исходные растворы $0,1$ моль/л Na_2SO_3 и $Na_2S_2O_3$ хранили в герметично закрытых сосудах не более 5-6 сут. Несмотря на то, что работа с $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} -СЭ оказывается трудоемкой, появилась возможность проводить количественные ионометрические определения ионов $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , чего практически не проводилось до настоящего времени.

ВЫВОДЫ

Аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к двухзарядным анионам, сильно зависят от доступности обменного центра ЧАС: при переходе от триоктадецильной к триметильной ЧАС и, особенно, к ДЦФБТМ существенно уменьшаются НПО и увеличивается селективность электродов к потенциалопределяющим ионам. Коэффициенты селективности $\lg K_{ij}^{Pot}$ уменьшаются на $2,8-3,8$ порядка, НПО уменьшаются на 2-3 порядка в ряду ЧАС: ТОД < ТЦ < ТЛ < ТНОДА < ТБ < ТЭ < ТМ < ДЦФБТМ.

Влияние пластификатора мембран на НПО и селективность не столь велико. При использова-

нии 1-бромнафталина коэффициенты селективности и НПО для электродов в среднем на 0,2-0,8 порядка меньше, чем при использовании ДБФ и уменьшаются в ряду пластификаторов: ДБФ > ДДФ > о-НФДЭ > 1-БН.

Оптимальным является использование в составе мембран электродов, обратимых к гидрофильным двухзарядным ионам, ДЦФБТМ или ТМ в качестве ионообменника (ЭАВ) и 1-бромнафталина в качестве пластификатора.

Поскольку предложенные в настоящей работе ИСЭ имеют низкую селективность к основным ионам в присутствии СГ, то перспективным является продолжение работ, нацеленных на ее увеличение. Одной из таких возможностей является введение в состав мембран ИСЭ нейтрального переносчика (сольтватирующей добавки) – гептилового или гексилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

- Musagala P., Ssekaalo H., Mbabazi J., Ntale M. // J. Toxicol. Environ. Health Sci. 2013. V. 5. N 4. P. 66–72.
- Morigi M., Scavetta E., Berrettoni M., Giorgetti M., Tonelli D. // Anal. Chim. Acta. 2001. V. 439. P. 265–272.
- Jae Ho Shin, Jae Seon Lee, Han Jin Lee, Junho Chu, Hyung-Jung Pyun, Hakhyun Nam, Geun Sig Cha // J. Electroanal. Chem. 1999. V. 468. P. 76–84.
- Kojima T., Nakagawa K., Shigetomi Ya. // Anal. Sci. 1994. V. 10. P. 939–942.
- Bobacka J., Maj-Zurawska M., Lewenstam A. // Biosens. Bioelectron. 2003. V. 18. N 2–3. P. 245–253.
- Ardakani M.M., Iranpoor F., Karimi M.A., Salavati-Niasari M. // Bull. Korean Chem. Soc. 2008. V. 29. N 2. P. 398–404.
- Ganjali M.R., Norouzi P., Faridbod F., Rezapour M., Pourjavid M.R. // J. Iran. Chem. Soc. 2007. V. 4. N 1. P. 1–29.
- Koh T., Kitami K. // Analyst. 1989. V. 114. P. 191–194.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.;
Lur'e Yu.Yu. Handbook on Analytical Chemistry. М.: Khimiya. 1989. 448 p. (in Russian).
- Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т.1. М.: Химия. 1974. 656 с.;
Nekrasov B.V. Basics of general chemistry. Vol.1. М.: Khimiya. 1974. 656 p. (in Russian).
- Lomako S.V., Astapovich R.I., Nozdrin-Plotnitskaya O.V., Pavlova T.E., Shi Lei, Nazarov V.A., Okaev E.B., Rakhman'ko E.M., Egorov V.V. // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 562. P. 216–222.
- Егоров В.В., Назаров В.А., Окаев Е.Б., Павлова Т.Е. // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 4. С. 416–422;
Egorov V.V., Nazarov V.A., Okaev E.B., Pavlova T.E. // J. Anal. Chem. 2006. V. 61. N 4. P. 416–422 (in Russian).
- Егоров В.В., Лясковский П.Л., Тарибо М.Г., Назаров В.А., Рахманько Е.М., Станишевский Л.С., Окаев Е.Б. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 11. С. 1207–1216;
Egorov V.V., Lyaskovskii P.L., Taribo M.G., Nazarov V.A., Rakhman'ko E.M., Stanishevskii L. S., Okaev E.B. // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. N 11. P. 1207–1216 (in Russian).
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541 с.;
Gordon A.J., Ford R.A. The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques, and references. New York-London-Sydney-Toronto: A Wiley-interscience publ. John Wiley and Sons. 1972. 541 p.
- Рахманько Е.М., Слобода Н.А., Лагунович С.А. // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. № 9. С. 2409–2415;
Rakhman'ko E.M., Sloboda N.A., Lagunovich S.A. // J. Inorg. Chem. 1990. V. 35. N 9. P. 2409–2415 (in Russian).