

ТЕТРАРОДАНОЦИНКАТ- И ТЕТРАРОДАНОКОБАЛЬТАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С НИЗКИМИ ПРЕДЕЛАМИ ОБНАРУЖЕНИЯ

Ю. В. МАТВЕЙЧУК¹⁾, Е. М. РАХМАНЬКО¹⁾, Е. Б. ОКАЕВ¹⁾, В. В. ЖИЛКО¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Установлено, что тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективные электроды на основе стерически затрудненной четвертичной аммониевой соли – бромиды 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриоктадециламмония (5 мас. %), дибутилфталата – пластификатора (62 мас. %) с внутренним раствором, содержащим $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Zn^{2+} и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KCNS для тетрароданоцинкат-селективного электрода или $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Co^{2+} и 0,1 моль/л роданида калия для тетрароданокобальтат-селективного электрода, позволяют проводить определения содержания цинка или кобальта на уровне $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Также исключается использование летучих и канцерогенных пластификаторов мембран и становится возможным измерение потенциала электродной системы в растворах в любой концентрационной последовательности. Показано, что «отмывка» электродов перед измерениями дистиллированной водой нежелательна, так как приводит к завышению нижнего предела обнаружения.

Ключевые слова: тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективные электроды; четвертичная аммониевая соль; пластификатор.

TETRATHIOCYANOZINCATE- AND TETRATHIOCYANOCOBALTATE-SELECTIVE ELECTRODES WITH LOW DETECTION LIMITS

Yu. V. MATVEICHUK^a, E. M. RAKHMAN'KO^a, Ya. B. AKAYEU^a, V. V. ZHILKO^a

^aBelarusian State University, Niezaliežnasci Avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus

Corresponding author: Yu. V. Matveichuk (yu_matveychuk@mail.ru)

It was found that tetrathiocyanozincate- and tetrathiocyanocobaltate-selective electrodes based on steric hindered quaternary ammonium salt – 3,4,5-trisdodecyloxybenzyltriocadecylammonium bromide (5 wt. %), dibutylphthalate – plasticizer (62 wt. %) with an internal solution containing $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L of Zn^{2+} and $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L KCNS for tetrathiocyanozincate-selective electrodes or $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L Co^{2+} and 0.1 mol/L for tetrathiocyanocobaltate-selective electrodes allow to

Образец цитирования:

Матвейчук Ю. В., Рахманько Е. М., Окаев Е. Б., Жилко В. В. Тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективные электроды с низкими пределами обнаружения // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 78–84.

For citation:

Matveichuk Yu. V., Rakhman'ko E. M., Akayeu Ya. B., Zhilko V. V. Tetrathiocyanozincate- and tetrathiocyanocobaltate-selective electrodes with low detection limits. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 78–84 (in Russ.).

Авторы:

Юлия Владимировна Матвейчук – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры аналитической химии химического факультета.

Евгений Михайлович Рахманько – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета.

Евгений Борисович Окаев – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры аналитической химии, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории химико-аналитических систем кафедры аналитической химии химического факультета.

Вячеслав Владимирович Жилко – кандидат химических наук; доцент кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Yulya Matveichuk, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry. yu_matveychuk@mail.ru

Evgenii Rakhman'ko, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

Yauhen Akayeu, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of analytical chemistry, leading researcher at the laboratory of chemical analytical systems at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry. okaev1969@gmail.com

Vyacheslav Zhilko, PhD (chemistry); associate professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry. zhyilko@tut.by

determine of zinc or cobalt on the level $2 \cdot 10^{-7}$ mol/L. It also eliminates the use of a volatile and carcinogenic membrane plasticizers and becomes to possible of measure the potential of the electrode system in the solutions at any concentration sequence. It is shown that the «washing» of electrodes before measurement with distilled water is undesirable because it leads to overestimation of the low detection limit.

Key words: tetrathiocyanozincate- and tetrathiocyanocobaltate-selective electrodes; quaternary ammonium salt; plasticizer.

Введение

Ранее [1–4] были разработаны тетрароданоцинкат-, тетрароданокобальтат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) симметричного и несимметричного строения в бромидной (или иодидной) форме: тетрадециламмония, трибутилоктадециламмония, R-триоктадециламмония (ТОД), R-трицетиламмония (ТЦ), R-триэтиламмония (ТЭ), R-трибутиламмония (ТБ), R-трилауриламмония (ТЛ), R-триметиламмония (ТМ), тринилоктадециламмония (ТНОДА), R-триметиламмония (ТЭ) (где R – 3,4,5-трисдодецилоксибензил), которые нашли свое применение в анализе природных и промышленных объектов. Электроды обладали высокой селективностью к ионам $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ на фоне роданидов Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} и др., низким пределом обнаружения, что очень важно, поскольку при использовании спектрофотометрического, гравиметрического, комплексонометрического методов анализа эти катионы мешают определению содержания цинка и кобальта [5; 6]. Отделение этих элементов делает анализ трудоемким, длительным и недостаточно точным.

Методы атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа позволяют селективно определять содержание цинка и кобальта и обладают высокой чувствительностью, но требуют дорогостоящей аппаратуры, что не всегда приемлемо [7; 8], и зачастую предполагают предварительное концентрирование [9]. Потенциометрическое определение цинка и кобальта характеризуется простотой, низкой стоимостью оборудования и хорошей точностью.

Аналитические характеристики ионоселективных электродов (ИСЭ) на основе ЧАС несимметричного строения сильно зависят от стерической доступности их обменного центра. Для ИСЭ на основе ЧАС, не содержащих метильных заместителей у атома азота (таких как ТОД, ТЛ, ТЦ, ТНОДА), увеличивается сродство с крупными гидрофобными ионами: Pic^- , ClO_4^- , $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$, $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, при росте же числа метильных заместителей в ЧАС – с гидрофильными ионами: SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.

Кроме воздействия природы катиона ЧАС на характеристики ИСЭ, необходимо учитывать также влияние пластификатора мембран, важнейшим свойством которого является дифференцирование или нивелирование обменного сродства металлокомплексных анионов с фазой мембраны. Для изготовления ИСЭ на металлокомплексные анионы предпочтительными оказываются дифференцирующие (инертные, или основные) растворители.

Однако при выборе пластификатора ИСЭ не всегда учитывается нежелательный побочный процесс – молекулярная экстракция электронейтральных комплексов металлов мембраной, особенно выраженная для сильноосновных растворителей (дибутилфталата (ДБФ), дидецилфталата (ДДФ)). Поскольку мембраны состоят на 62–65 мас. % из пластификатора, то снижение коэффициента распределения P электронейтрального комплекса $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ (или $\text{Co}(\text{NCS})_2$) между фазой мембраны и раствором важно при подборе соответствующего пластификатора.

В работе [10] нами изучалась молекулярная экстракция роданидов цинка и кобальта пластификаторами мембран – ДБФ, ДДФ, 1-бромнафталином (1-БН), *o*-нитрофенилдециловым эфиром (*o*-НФДЭ). На рис. 1 представлены зависимости $\lg P$ от $\lg C(\text{SCN}^-)$ для различных пластификаторов, из которых следует, что наибольшее сродство у нейтральных комплексов $\text{Co}(\text{SCN})_2^0$ и $\text{Zn}(\text{NCS})_2^0$ имеет место с ДБФ и наименьшее – с 1-БН.

Такой эффект можно объяснить тем, что роданидные комплексы цинка и кобальта обладают высоким сродством с сильноосновными растворителями (сложными эфирами), что существенно влияет на НПО для электродов. При вымачивании электродов, пластифицированных основными растворителями (ДБФ, ДДФ), мембрана насыщается роданидами кобальта или цинка. Однако при увеличении длины алифатического радикала в сложном эфире (ДДФ) экстракция ослабляется. При контакте такой мембраны с раствором, где ионы металла отсутствуют, роданидные комплексы частично переходят в приэлектродный слой, что увеличивает нижний предел обнаружения (НПО). Логично предположить, что, если мембрана пластифицирована инертными галоиднафтилами (1-БН), процесс экстракции будет ослаблен и можно ожидать меньших величин НПО. Однако 1-бромнафталин или 1-хлорнафталин являются летучими и канцерогенными веществами.

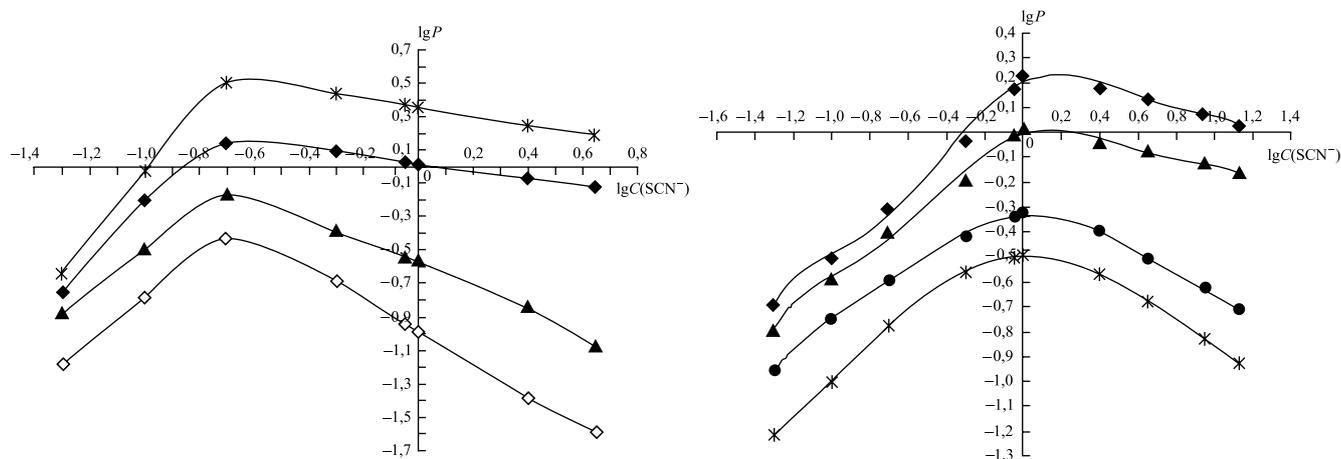


Рис. 1. Зависимость $\lg P$ роданидов цинка (а), роданидов кобальта (б) от $\lg C(\text{SCN}^-)$ для различных пластификаторов: 1 – ДБФ; 2 – ДДФ; 3 – *o*-НФДЭ; 4 – 1-БН

Fig. 1. Dependence $\lg P$ of zinc thiocyanate (a), cobalt thiocyanate (b) from $\lg C(\text{SCN}^-)$ for different plasticizers: 1 – DBP; 2 – DDP; 3 – *o*-NPDE; 4 – 1-BN

Кроме зависимости аналитических характеристик (в частности, нижнего предела обнаружения) от состава мембран, важным является подбор концентрационного состава внутреннего раствора и раствора кондиционирования, так как подготовка электрода к измерениям, условия его хранения непосредственно влияют на полученные результаты.

В [1–3] сообщается, что в качестве растворов кондиционирования, а также внутренних использовали растворы следующих составов: $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Zn^{2+} и 1 моль/л (или 2 моль/л) KNCS; $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Zn^{2+} и 0,5 моль/л KNCS; $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Zn^{2+} на фоне 0,18 моль/л KNCS. НПО для изученных электродов находился в пределах от $1 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-6}$ моль/л Zn^{2+} . В связи с этим целесообразным является использование менее концентрированных по цинку, кобальту и роданиду калия внутренних растворов и растворов кондиционирования в целях достижения более низких значений НПО, что стало объектом исследования в данной работе.

Методика эксперимента

Для изготовления мембран электродов использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки Fluka (33 мас. %), тетрагидрофуран (ТГФ) квалификации «ч. д. а.», электродно-активное вещество в бромидной форме – ТОД (5 мас. %), 1-бромнафталин квалификации «ч. д. а.» и дибутилфталат марки Sigma-Aldrich – пластификаторы мембран (62 мас. %), а также роданид калия KNCS – «х. ч.», сульфат цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – «ч. д. а.» и сульфат кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – «ч.». Измерения проводили при температуре 20 ± 2 °С на иономере И-160.1МП (Беларусь) с дискретностью сигнала $\pm 0,1$ мВ. В качестве вспомогательного электрода использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ.

Формулы пластификаторов и ЧАС, используемых в данной работе для изготовления мембран тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективных электродов, представлены на рис. 2.

Методика изготовления мембран ионоселективных электродов изложена в работе [11].

Электрод представляет собой поливинилхлоридную трубку, на торец которой приклеивали мембрану с помощью клея, представляющего собой раствор ПВХ в ТГФ (1 : 15). В корпус тетрароданоцинкат-селективных электродов заливали внутренний раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ZnSO_4 и 0,1 моль/л KNCS или $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ZnSO_4 и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KNCS, в корпус тетрароданокобальтат-селективных электродов – раствор с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л CoSO_4 и 1 моль/л KNCS или $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л CoSO_4 и $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л KNCS и ввинчивали токоотводы из роданированной серебряной проволоки. Перевод ионообменников в тетрароданоцинкатную форму достигался вымачиванием в растворе с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ZnSO_4 на фоне 0,5 моль/л KNCS в течение 2 сут. Перевод ионообменников в тетрароданокобальтатную форму достигался вымачиванием в растворе с концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л CoSO_4 на фоне 3,0 моль/л KNCS в течение 2 сут. Электроды между измерениями хранили в таких же по составу растворах, что и внутренние растворы.

Для построения градуировочных графиков в координатах потенциала электрода E (в милливольтгах) – $pC(\text{Zn}^{2+})$ или $pC(\text{Co}^{2+})$ готовили серию растворов с концентрациями от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л Zn^{2+} или

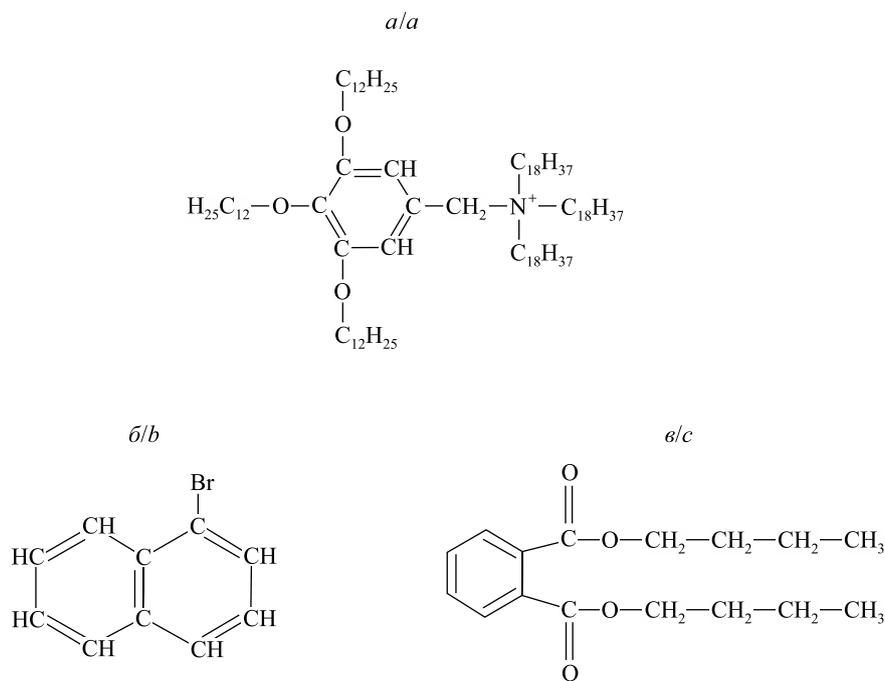


Рис. 2. Формулы катиона (3,4,5-трисдодецилокси)бензилтриоктадециламмония (ТОД) (а), 1-бромнафталина (б), дибутилфталата (в)

Fig. 2. Formulas cation of (3,4,5-trisdodecyloxy)benzyltrioctadecylammonium (TOD) (a), 1-bromonaphthalene (b), dibutylphthalate (c)

Co^{2+} . Первый раствор (с самой высокой концентрацией – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готовили путем растворения навески ZnSO_4 (или CoSO_4) в фоновом растворе KNCS с концентрацией 0,1 моль/л (или 1,0 моль/л для тетрароданокобальтат-селективных электродов), остальные растворы готовили путем последовательного разбавления первого раствора соответствующим фоновым раствором KNCS. Измерение потенциала электродной системы в растворах ZnSO_4 на фоне 0,1 моль/л KNCS или в растворах CoSO_4 на фоне 1,0 моль/л KNCS проводили от меньшей концентрации по цинку (кобальту) к большей (прямой ход измерения), так и от большей концентрации по цинку (кобальту) к меньшей (обратный ход измерения).

НПО для электродов рассчитывали по формуле

$$\text{НПО} = 10^{pC(\text{Me}^{2+})},$$

где $pC(\text{Me}^{2+})$ определяли проецированием на ось абсцисс точки пересечения экстраполированных линейных участков электродной функции.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В настоящей работе были изготовлены ИСЭ на основе ионообменника ТОД, при использовании которого в составе мембран достигаются меньший НПО и большая селективность к потенциалопределяющим ионам [4]. Зависимости $E - pC(\text{Zn}^{2+})$ и $E - pC(\text{Co}^{2+})$ для всех изготовленных электродов имеют наклон электродной функции, равный 27–29 мВ/ $pC(\text{Me}^{2+})$, из чего следует, что электрохимически активными являются двухзарядные ионы $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ или $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$.

Основные результаты исследований представлены на рис. 3 и 4 и в таблице.

В таблице приведены значения нижних пределов обнаружения для тетрароданокобальтат- и тетрароданоцинкат-селективных электродов на основе ТОД, пластифицированных ДБФ и 1-БН, с различным концентрационным составом внутреннего раствора (такой же концентрационный состав имеет раствор кондиционирования).

Снижение концентрации сульфата цинка или кобальта, как следует из таблицы и рис. 3 и 4, до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (и роданида калия до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л или $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л) во внутреннем растворе и выдерживание между измерениями электродов во внешнем растворе такого же состава приводят к уменьшению нижнего предела обнаружения для электродов в 1,5–4,0 раза по сравнению с растворами с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л по цинку или кобальту; в 6–38 раз – по сравнению с ИСЭ, где внутренними являются растворы составов, приведенных в работах [1–3].

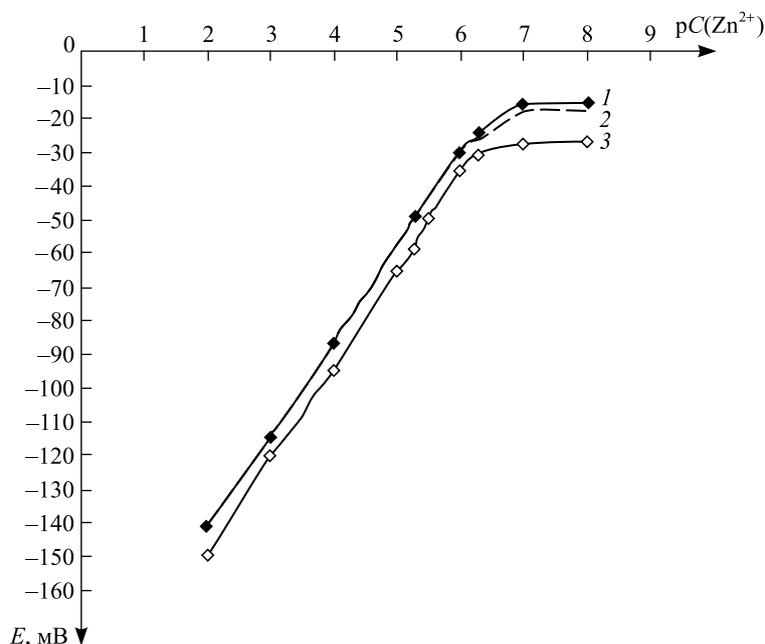


Рис. 3. Градуировочные графики тетратроданоцинкат-селективного электрода на основе ТОД и 1-БН (внутренний раствор и раствор кондиционирования в концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $ZnSO_4$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KNCS). Порядок измерения: 1 – от меньшей концентрации по цинку к большей; 2 – от большей концентрации по цинку к меньшей, без отмывки дистиллированной водой; 3 – от большей концентрации по цинку к меньшей, с отмывкой дистиллированной водой

Fig. 3. Grading graphs of a tetrathiocyanozincate-selective electrode based on TOD and 1-BN (internal solution and conditioning solution with concentration $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L $ZnSO_4$ and $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L KNCS). The order of measurement: 1 – from lower concentration of zinc to higher; 2 – from higher concentration in zinc to lower, without washing with distilled water; 3 – from higher zinc concentration to lower, with washing with distilled water

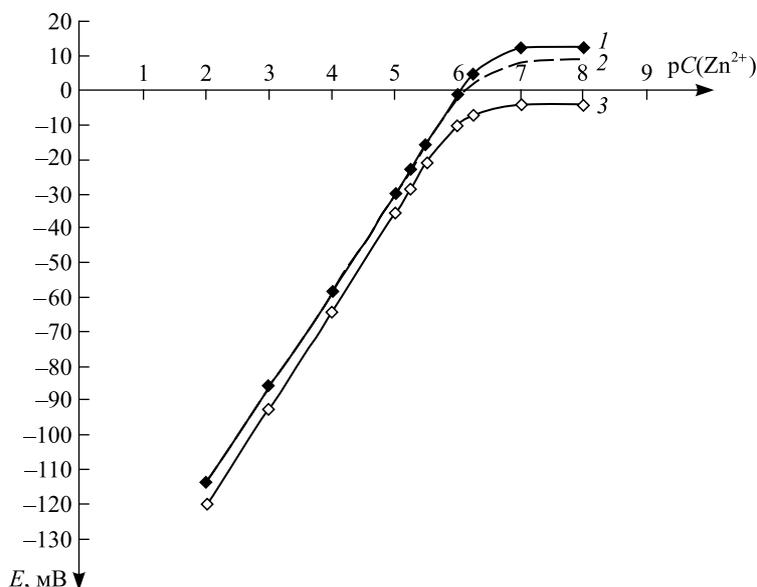


Рис. 4. Градуировочные графики тетратроданоцинкат-селективного электрода на основе ТОД и ДБФ (внутренний раствор и раствор кондиционирования в концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $ZnSO_4$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KNCS). Порядок измерения: 1 – от меньшей концентрации по цинку к большей; 2 – от большей концентрации по цинку к меньшей, без отмывки дистиллированной водой; 3 – от большей концентрации по цинку к меньшей, с отмывкой дистиллированной водой

Fig. 4. Grading graphs of a tetrathiocyanozincate-selective electrode based on TOD and DBP (internal solution and conditioning solution with concentration $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L $ZnSO_4$ and $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L KNCS). The order of measurement: 1 – from lower concentration of zinc to higher; 2 – from concentration in zinc higher to lower, without washing with distilled water; 3 – from higher zinc concentration to lower, with washing with distilled water

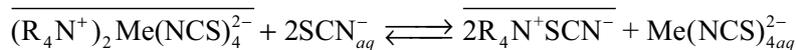
Кроме того, изменение состава внутреннего раствора и раствора кондиционирования приводит к увеличению разницы в нижних пределах обнаружения для электродов на основе 1-БН и ДБФ, что ранее [1–3] считалось практически недостижимым, и к возможности замены канцерогенного, летучего 1-БН на удобный в работе ДБФ. Уменьшение концентрации сульфата цинка или сульфата кобальта и роданида калия во внутреннем растворе и в растворе кондиционирования позволяет измерять потенциал электродной системы в растворах в любой концентрационной последовательности.

**Нижние пределы обнаружения (моль/л, $n = 6$)
для тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективных электродов**
**Lower detection limit (mol/L, $n = 6$)
for tetrathiozincate- and tetrathiocyanocobaltate-selective electrodes**

Порядок измерения потенциала (соответствует рисункам)	Дибутилфталат		1-Бромнафталин	
	Состав внутреннего раствора		Состав внутреннего раствора	
	$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $ZnSO_4$ и 0,1 моль/л KNCS	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $ZnSO_4$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KNCS	$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $ZnSO_4$ и 0,1 моль/л KNCS	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $ZnSO_4$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KNCS
1	$(6,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(6,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	$(2,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$
2	$(7,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	$(3,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	$(5,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	$(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$
3	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(5,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(5,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$
Порядок измерения потенциала (соответствует рисункам)	$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $CoSO_4$ и 1 моль/л KNCS		$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $CoSO_4$ и 1 моль/л KNCS	
	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $CoSO_4$ и $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л KNCS	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $CoSO_4$ и $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л KNCS	$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $CoSO_4$ и 1 моль/л KNCS	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $CoSO_4$ и $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л KNCS
	1	$(7,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-7}$	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$
2	$(7,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	$(4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$
3	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(4,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	$(5,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-7}$	$(2,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-7}$

Дальнейшее уменьшение концентрации ионов цинка или ионов кобальта и роданид-ионов во внутреннем растворе приводит к нестабильности в работе электродов.

Важным этапом подготовки любого ИСЭ к измерениям является процедура его «отмывки». Зачастую перед определениями электрод «отмывают» до постоянного значения потенциала фоновым раствором с концентрацией на уровне 10^{-5} – 10^{-4} моль/л KNCS (или дистиллированной водой), при этом в поверхностном слое мембраны накапливается электродно-активное вещество в форме примесей, обычно гидрофильных ионов. «Отмывка» электрода фоновым раствором приводит также к накоплению электродно-активного вещества в роданидной форме, поэтому равновесие анионообменного процесса



смещается влево.

Для того чтобы минимизировать перевод ионообменника в форму примесей или роданидную форму, электрод перед эксплуатацией «отмывают» до постоянного значения потенциала фоновым раствором с небольшой, на уровне НПО, концентрацией кобальта или цинка. Из рис. 3 и 4 видно, что «отмывка» дистиллированной водой (кривая 3) приводит к увеличению НПО (по сравнению с градуировочной кривой 1), так как происходит вымывание роданидного комплекса цинка (или кобальта) в раствор с последующим его распадом, что приводит к изменению электродного потенциала. В случае если предварительная «отмывка» дистиллированной водой не проводилась, то градуировочные кривые 1 и 2 совпадают вплоть до концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Заключение

Таким образом, тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективные электроды на основе стерически затрудненной четвертичной аммониевой соли – бромид 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриоктадециламмония – и дибутилфталата с внутренним раствором, содержащим $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Me^{2+} и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KCNS (для тетрароданоцинкат-селективного электрода) или 0,1 моль/л KCNS

(для тетрароданокобальтат-селективного электрода), позволяют проводить определения содержания цинка или кобальта на уровне $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Также исключается использование летучих и канцерогенных пластификаторов мембран и становится возможным измерение потенциала электродной системы в растворах в любой концентрационной последовательности. Показано, что «отмывка» электродов перед измерениями дистиллированной водой нежелательна, так как приводит к завышению нижнего предела обнаружения.

Библиографические ссылки

1. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Ломако В. Л. Ионоселективный электрод для определения цинка и роданид-ионов // Журн. аналит. химии. 1981. Т. XXXVI, вып. 7. С. 1305–1310.
2. Обметко А. А., Рахманько Е. М., Ломако В. Л. и др. Определение цинка в сплавах с помощью ионоселективного электрода // Журн. аналит. химии. 1988. Т. XLIII, вып. 3. С. 444–447.
3. Таразевич М. Я. Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02. Минск, 2006.
4. Матвейчук Ю. В. Ионоселективные электроды для определения цинка и кобальта : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02. Минск, 2013.
5. Коростелев П. П. Фотометрический и комплексонометрический анализ в металлургии. М., 1984.
6. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., 1984.
7. Осолок К. В., Моногарова О. В. Рентгенофлуоресцентное и атомно-эмиссионное определение кобальта в воде с использованием пенополиуретановых сорбентов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 2011. Т. 52, № 3. С. 214–219.
8. Полякова Е. В., Шуваева О. В. Определение кальция, магния, железа, меди, цинка и фосфора в сыворотке крови методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 10. С. 1054–1058.
9. Ригин В. П., Качин С. В., Наумова М. Н. Унификация подготовки пробы при концентрировании микроэлементов в анализе поверхностных вод // Журн. аналит. химии. 1988. Т. XLIII, вып. 5. С. 814–818.
10. Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Ясинецкий В. В. Влияние природы пластификатора на функционирование $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ - и $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -селективных электродов // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 3. С. 54–61.
11. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М., 1989.

References

1. Starobinets G. L., Rakhman'ko E. M., Lomako V. L. [An ion-selective electrode for the determination of zinc and thiocyanate ions]. *Zh. anal. khim.* 1981. Vol. XXXVI, issue 7. P. 1305–1310 (in Russ.).
2. Obmetko A. A., Rakhman'ko E. M., Lomako V. L., et al. [Determination of zinc in alloys with ion-selective electrode]. *Zh. anal. khim.* 1988. Vol. XLIII, issue 3. P. 444–447 (in Russ.).
3. Tarazevich M. Y. [Tetrathiocyanozincate-selective electrode and its analytical application] : dissertatsii... kandidata khim. nauk : 02.00.02. Minsk, 2006 (in Russ.).
4. Matveichuk Y. V. [Ion-selective electrodes for the determination of zinc and cobalt] : dissertatsii... kandidata khim. nauk : 02.00.02. Minsk, 2013 (in Russ.).
5. Korostelev P. P. [Complexometric and Photometric analysis in metallurgy]. Moscow, 1984 (in Russ.).
6. Lurie Y. Y. [Analytical chemistry of industrial waste water]. Moscow, 1984 (in Russ.).
7. Oskolok K. V., Monogarova O. V. X-ray fluorescence and atomic-emission determination of cobalt in water using polyurethane foam sorbents // *Vestnik Mosk. Univ. Ser. 2, Khimiya.* 2011. Vol. 52, No. 3. P. 214–219 (in Russ.).
8. Polyakova E. V., Shuvaeva O. V. [Determination of calcium, magnesium, iron, copper, zinc and phosphorus in the blood serum by arc atomic emission spectroscopy]. *Zh. anal. khim.* 2005. Vol. 60, No. 10. P. 1054–1058 (in Russ.).
9. Rigin V. P., Kachin S. V., Naumov M. N. [Unification of sample preparation by concentrating the analysis of trace elements in surface water]. *Zh. anal. khim.* 1988. Vol. XLIII, issue 5. P. 814–818 (in Russ.).
10. Rakhman'ko E. M., Matveichuk Y. V., Yasinetsky V. V. [Influence of the nature of the plasticizer on the functioning of $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ - and $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -selective electrodes]. *Proc. Natl. Acad. Sci. Belarus. Chem. ser.* 2012. No. 3. P. 54–61 (in Russ.).
11. Koryta I., Shtulik K. [Ion-selective electrodes]. Moscow, 1989 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 20.12.2016.
Received by editorial board 20.12.2016.