

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



МАГОМЕДОВ КУРБАН ЭДУАРДОВИЧ

**ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ МЕМБРАНЫ  
ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ИОНАМ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ**

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:

Рамазанов А.Ш.

доктор химических наук,

профессор

Краснодар 2019 г.

## Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Аналитический обзор.....	10
1.1 Основы ионселективных электродов .....	10
1.1.1. Электроды на основе стеклянной мембраны .....	11
1.1.2. Электроды с кристаллической мембраной.....	11
1.1.3. Электроды на основе жидких мембран.....	12
1.1.4. Классификация по конструкции ион-селективных электродов .....	13
1.2. Ион-селективные электроды чувствительные к ионам цинка, кадмия и ртути .....	14
1.2.1. Ионоселективные электроды чувствительные к ионам цинка (II).....	14
1.2.2. Ионоселективные электроды чувствительные к ионам кадмия (II).....	20
1.2.3. Ионоселективные электроды чувствительные к ионам ртути (II) .....	25
1.3. Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования.....	32
Глава 2. Объекты исследования, оборудование и техника эксперимента.....	34
2.1. Объекты исследования .....	34
2.1.1. Общая характеристика объектов .....	34
2.1.2. Происхождение и характеристика чистоты использованных веществ .....	36
2.1.3. Изготовление мембран и электродов .....	37
2.2. Методы исследования.....	38
2.2.1. Оборудование, материалы, реактивы.....	39
2.2.2. Потенциометрическое исследование электродной функции и селективности мембран. ....	44
2.2.3. Методы сравнения результатов анализа .....	50
2.3. Итеративный метод расчета масс компонентов мембран .....	50
2.4. Определение липофильности органических соединений .....	53
2.5. ЭВМ и программное обеспечение.....	54
Глава 3. Обсуждение результатов .....	56
3.1. Кислотно-основные свойства, константы растворимости и липофильности ЭАВ.....	56

3.2. Влияние рН и концентрации галогенид-ионов на состояние ионных форм металлов в водном растворе.....	62
3.3. Предварительные выводы по применению ЭАВ на Zn (II), Cd (II) и Hg (II)	66
3.4. Цинк-селективные электроды.....	67
3.5. Кадмий-селективный электрод.....	85
3.6. Ртуть-селективный электрод.....	94
Заключение .....	106
Список сокращений и условных обозначений.....	108
Список литературы .....	110
Приложение А – Функции и программы использованные в работе .....	133
Приложение Б – Патент.....	136

## Введение

**Актуальность работы.** Контроль содержания тяжелых металлов в различных реальных объектах на уровне их предельно допустимых концентраций является важной эколого-аналитической задачей. Широко используемые физико-химические методы не всегда обеспечивают прямое решение этой задачи из-за влияния матричного состава пробы на результаты определений, а также низких концентраций определяемых элементов.

Выбор в качестве объектов исследования Zn(II), Cd(II) и Hg(II) обусловлен их потенциальной опасностью для здоровья человека и окружающей среды. Вопрос создания ИСЭ на основе ПВХ-мембран с использованием электродно-активных веществ (ЭАВ) и их комплексов с Zn, Cd и Hg, изучение их электрохимических характеристик остаётся актуальным на современном этапе развития ионометрии тяжелых и токсичных металлов. Для их контроля в различных объектах необходима разработка экспрессных методик определения. Известные к настоящему времени Zn, Cd, Hg-селективные электроды позволяют детектировать индивидуальные элементы или их суммарное содержание, но имеют недостатки, связанные с селективностью [1–19]. Объекты, в которых необходимо определять содержание этих элементов, весьма разнообразны: продукты питания, фармацевтические препараты, сточные воды и др. [1, 2, 20, 21].

Актуальной задачей современной аналитической химии является миниатюризация, автоматизация и компьютеризация анализа, что наиболее легко реализуется в электрохимических методах анализа [22–24].

Поиск новых материалов, обладающих селективностью, чувствительностью и стабильностью является актуальной задачей современной ионометрии. Нейтральные и заряженные ионофоры — липофильные молекулы или ионы, способные к селективному связыванию аналитов, являются основой для нескольких классов химических сенсоров: потенциометрических, кондуктометрических и вольтамперометрических, а также сенсоров с оптическим преобразованием сигнала (оптоды) [21, 25–27]. Для ионометрии характерно развитие по двум направлениям: расширение круга ионов,

доступных для селективного определения с помощью ионселективных электродов (ИСЭ) и улучшение аналитических возможностей электродов на основе уже известных ионофоров за счет реализации новых подходов к их использованию [21]. С этой точки зрения представляет научный и практический интерес изучение для целей ионометрии различных реагентов, ранее неприменяемых в ионометрии в качестве ЭАВ [25–27].

Развитие ионометрии неорганических соединений предполагает использование в составе активных компонентов мембран, заряженных комплексов определяемых металлов с ионофорами органической природы. Этот прием позволяет существенно повысить чувствительность определения неорганических веществ [28, 29]. Изготовление ионоселективных электродов из пластифицированного ПВХ с добавками органических комплексообразователей является одним из наиболее востребованных направлений в ионометрии. Опубликовано большое число работ по созданию сенсоров на ПАВ и различные анионы [30–37], амины и другие различные органических соединения, в том числе фармацевтически важные вещества [38–50]. Принципиально новый подход для отдельного определения лактамных антибиотиков может быть связан с использованием неселективных (слабоселективных) сенсоров, обладающих наибольшей перекрестной чувствительностью, в мультисенсорных системах типа «электронный язык». Известно применение таких систем для определения различных веществ в технологических растворах, природных водах, пищевых и биологических образцах [42, 51–60].

### **Цели и задачи диссертационной работы:**

**Цель работы** — разработка новых ИСЭ для определения Zn(II), Cd(II), Hg(II) в различных объектах на основе ПВХ пластифицированных мембран с органическими электродно-активными веществами с N–, S– и O–содержащими функциональными группами.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

– синтез и исследование кислотно-основных свойств, липофильности пиридилазонафтола (ПАН), октадециламина (ОДА), диантипирилметана

(ДАПМ), диантипирилпропилметана (ДАППМ), тионалида (ТНЛ) и полимерного хелатного сорбента на основе анионита амберлит-IRA400, модифицированного реагентом класса 2,7-бис-азопроизводных хромотроповой кислоты – антипирин-2СООН (АМБ-АНТ-2СООН);

– оптимизация состава мембран с новыми ионофорами на основе анализа итеративной формулы для задания точных молярных концентраций в мембранных композициях;

– установление потенциометрических характеристик электродов изучаемых мембранных материалов и установление связи между строением электродно-активных компонентов (ЭАК) и составом мембранных композиций;

– установление селективности синтезированных мембран Zn-СЭ, Cd-СЭ и Hg-СЭ;

– изучение возможности создания потенциометрической проточной системы с использованием ИСЭ на основе модифицированных мембран;

– разработка методик определения Zn(II), Cd(II) и Hg(II) в реальных объектах.

**Научная новизна.** Получены и изучены новые ионофоры на основе поливинилхлоридных пластифицированных мембран с липофильными аналитическими реагентами, содержащими –N, –S, –O функциональные группы для создания цинк-, кадмий- и ртуть-селективных мембран. Созданы новые ИСЭ с ПВХ-пластифицированными мембранами, допированными АМБ-АНТ-2СООН, ПАН, ОДА, ДАПМ, ДАППМ и ТНЛ для определения Zn(II), Cd(II), Hg(II) в реальных объектах.

Установлены потенциометрические характеристики новых ионселективных электродов и выявлена связь между липофильностью ЭАВ, его константой протонизации, типом анализируемого иона, внутренней и внешней средой ИСЭ.

#### **Практическая значимость.**

Разработаны методики прямого потенциометрического определения Zn(II), Cd(II) в различных объектах с использованием электродов на основе [ОДА]<sup>+</sup>[ZnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [ОДА]<sup>+</sup>[CdI<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Установлены особенности применения ИСЭ на

основе  $[\text{ОДА}]^+[\text{CdI}_3]^-$ ;  $[\text{ДАППМ}]^+[\text{HgCl}_3]^-$  для определения  $\text{Hg(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  в проточном режиме в сточной воде, молочных продуктах и фармацевтических препаратах.

Результаты диссертационного исследования внедрены в образовательный процесс по аналитической химии в Дагестанском государственном университете.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследования АМБ-АНТ-2СООН, ПАН, октадециламина, ДАПМ, ДАППМ и тионалида в качестве ЭАК мембран ИСЭ;
- данные по экспериментальной оптимизации состава мембранных компонентов ИСЭ;
- результаты по установлению кислотности среды, времени отклика, Нернстовской области, крутизны созданных ИСЭ и установления их механизма (химизма) работы;
- результаты оценки селективности ИСЭ на основе АМБ-АНТ-2СООН, ПАН, ОДА, ДАПМ, ДАППМ и ТНЛ для аналитических целей;
- результаты апробации методик определения  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  и  $\text{Hg(II)}$  в различных объектах с использованием созданных ИСЭ.

#### **Степень достоверности и апробация результатов.**

Данные получены на современном оборудовании и программном обеспечении, с использованием высококачественных российских и зарубежных реактивов и комплектующих, используя различные методы хемометрики. Основные результаты диссертационного исследования доложены на VI, X и XI Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» (2012, 2016, 2017 г., г. Астрахань, Россия), III и IV Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев» (2014, 2015, г. Санкт-Петербург, Россия), III Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (2014, г. Санкт-Петербург, Россия), IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным

участием и Молодежной научной школой «ЭМА-2016» (2016, г. Екатеринбург, Ленева, Россия), на международном молодежном форуме ЛОМОНОСОВ-2016 (2016, г. Москва), третьем съезде аналитиков России (2017, г. Москва), V всероссийском симпозиуме с международным участием по разделению и концентрированию в аналитической химии и радиохимии (2018, г. Краснодар).

**Публикации.** По материалам диссертации: опубликованы 6 статей [61–66] в рецензируемых научных журналах, из которых 4 в журналах, рекомендованных ВАК, 13 тезисов докладов [67–79], получен 1 патент РФ [80].

**Личный вклад автора** состоял в анализе и систематизации литературных источников, выполнении экспериментальных исследований и практической апробации полученных результатов. Статьи, доклады и выступления на конференциях подготовлены совместно с соавторами. Постановка задач исследования, интерпретация полученных результатов и формулировка выводов проводились совместно с научным руководителем.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц и 77 рисунков, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, общих выводов и списка цитируемой литературы из 170 наименований, двух приложений, включающих в себя 2 программных кода (листинг) и один патент.

Работа выполнена на базе НОЦ «Химия и химическая технология», с использованием научного оборудования Инновационно-технологического центра и ЦКП «Аналитическая спектроскопия» при частичной финансовой поддержке: ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы Программное мероприятие: 1.3.2 Проведение научных исследований целевыми аспирантами — «Пластифицированные мембраны ионоселективных электродов чувствительные к некоторым d-элементам», номер проекта 14.132.21.1465; Фонда содействию малых форм предприятий программы УМНИК 15-4 по теме: «Разработка сенсоров на основе ионофоров чувствительных к ионам некоторых тяжелых металлов», номер заявки 0011024; Программы стратегического развития ФГБОУ ВПО



«Дагестанский государственный университет» на 2012-2016 годы, проект 10 С  
«Разработка химических технологий и методик для решения комплексных  
проблем по охране и рациональному использованию сырьевых ресурсов  
Республики Дагестан».

## Глава 1. Аналитический обзор

*Ионоселективные электроды* — это электрохимические датчики, позволяющие потенциометрически определять активность некоторых ионов в присутствии других ионов в растворах (обычно водных) [81].

### 1.1 Основы ионселективных электродов

В середине 60–х годов за рубежом, а с 70-х годов в нашей стране стала бурно развиваться новая область физико-химических методов анализа – ионометрия. Этот метод основан на разработке, изучении и практическом использовании различного рода ионоселективных электродов (ИСЭ). Все ИСЭ в основе своей конструкции имеют ионочувствительную мембрану, проницаемую для конкретного типа ионов, как правило, проявляется возможность высокоселективного определения. Для создания подобных мембранных электродов используют широкий спектр таких электродноактивных веществ, как моно- и поликристаллы, жидкие и твердые иониты, природные и синтетические циклические и ациклические органические соединения, селективно связывающее те или иные ионы. Привлекательной особенностью ионометрии является относительная простота и дешевизна необходимой аппаратуры, а так же высокая экспрессность анализа, что, несомненно, способствует распространению метода. ИСЭ – это разновидность химических сенсоров [82]; датчик, который дает прямую информацию о концентрации анализируемого объекта. ИСЭ отвечают всем основным требованиям, предъявляемым к химическим сенсорам. Это малые габариты, простота эксплуатации, обратимость процессов, возможность непрерывного измерения и автоматизированного использования. Мембрана – основной компонент любого ИСЭ. Она разделяет внутренний раствор с постоянной концентрацией определяемого иона или систему твёрдого контакта с исследуемым раствором. Одновременно мембрана служит средством электролитического контакта между ними. Мембрана обладает ионообменными свойствами, причем проницаемость её к ионам разного типа различна.

Таким образом, ИСЭ — это аналитические устройства, позволяющие с помощью ионочувствительной мембраны узнавать конкретный тип ионов и

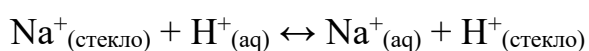
давать информацию об их количестве в виде электрического сигнала – потенциала, который связан с активностью (концентрацией) определяемого иона в анализируемом растворе [83].

### **Классификация ион-селективных электродов**

Ионоселективные электроды (ИСЭ) могут быть классифицированы на различные группы, как по материалу мембраны, так и по конструкции.

#### **1.1.1. Электроды на основе стеклянной мембраны**

Стеклянные рН-электроды использовались еще с 1930 годов для определения концентрации  $H^+$  в растворах. Стеклянную мембрану обычно готовили из силикатного, алюмосиликатного или мультикомпонентного стекла. Эти электроды работают по принципу, что когда стеклянную мембрану погружают в водный раствор, инициируется ионно-обменный механизм с фиксированной  $SiO^-$  группой в граничной области стеклянной мембраны. Стекло изготавливается из твердой силикатной матрицы в которой имеются подвижные ионы щелочных металлов. При контактировании стеклянной мембраны с водным раствором, ее поверхность гидратируется на глубину примерно 100 нм и щелочные металлы (в основном  $Na^+$ ) из стеклянной матрицы обмениваются на другие ионы в растворе, (в основном  $H^+$ ). Электростатический потенциал возникаемый на границах мембраны создает линейную функцию от рН раствора. Стеклянные электроды наиболее востребованные и наиболее часто используемые сенсоры.



Допирование стеклянной мембраны с различными соотношениями оксида алюминия и другими оксидами металлов может рождать селективность стеклянной мембраны к различным катионам, таким как литий, натрий, калий, серебро или аммоний [84, 85].

#### **1.1.2. Электроды с кристаллической мембраной**

В 1921 г была открыта возможность использования твердых мембран в качестве основного элемента ионоселективных электродов. Первыми в этом направлении были Трюмплер [86], а затем Кольтгоф и Сандерс [87], которые предложили получать из расплавленных солей серебра мембраны в форме

дисков. О электроде на основе фторида кальция сообщил Тенделоо [88]. В это время попытки по разработке пригодных электродов на основе твердых кристаллических мембран не имели успеха из-за нескольких причин:

- недостаток теоретических знаний и экспериментальных навыков в этой новой области
- доступность электронного оборудования необходимой чувствительности, которое стало доступно только в 60-х годах.

Первый из приемлемых электродов на основе кристаллической мембраны был создан в 1961 г. Пунгором и Холлос-Рокосини [89], которые в качестве йодид-чувствительной мембраны использовали осадок йодида серебра, внедренный в инертную матрицу. Позже такие гетерогенные мембраны были усовершенствованы и применялись во множестве модификаций на основе различных материалов (обзорные работы) [81]. Ситуация в ионометрии резко изменилась только после того, как в 1966 г. Франт и Росс создали гомогенные ионообменные мембраны, приготовленные из монокристаллов. Разработанный ими лантанфторидный электрод для определения ионов фтора стал важнейшим из ионных датчиков. Действительно, избирательность этого электрода остается уникальной, так как единственным заметно мешающим ионом является гидроксо-ион. Экспериментально определенный коэффициент селективности  $K_{F,OH}^{Pot}$  составляет величину порядка 0.1 [90, 91].

### 1.1.3. Электроды на основе жидких мембран

Электроды на основе жидких мембран имеют обычно в своем составе органический растворитель с высокой температурой кипения (малой летучестью) в котором растворен один или несколько электродноактивных компонентов. Этот растворитель удерживается в полимерной матрице. Электроды данного вида обычно содержат следующие электродноактивные вещества

- ионообменник
- заряженный ионофор
- нейтральный ионофор
- липофильная соль (ионная жидкость с высокой температурой плавления)

Тип электродной функции очень часто зависит от введенного ионообменника.

Ионообменники, представляют собой соли (иногда – кислоты или основания), способные в той или иной мере диссоциировать в мембранной фазе с образованием липофильного органического и гидрофильного неорганического иона. Ион может быть неорганическим или органическим, его гидрофильность может изменяться в широких пределах, но, так или иначе, он способен к обратимому переходу из фазы мембраны в фазу раствора и обратно [92]. Количественной мерой липофильности вещества является десятичный логарифм коэффициента его распределения между водой и нормальным октиловым спиртом [93, 94]. Высокая липофильность компонентов мембраны ограничивает их выход в раствор, что способствует полноте электродной функции, а также длительным срокам жизни ИСЭ. Для применения в качестве ионофоров и ионообменников при измерениях в водных растворах пригодны вещества с липофильностью не менее 7.4, а в крови не менее 11 [95].

#### **1.1.4. Классификация по конструкции ион-селективных электродов**

По конструкции ион-селективные электроды делятся на несколько типов: а) классические с внутренним водным раствором и подходящим внутренним полуэлементом (токоотводом), б) электроды без внутреннего раствора — твердоконтактные (рис. 1.1), в) комбинированные — объединенные в один корпус ИСЭ и электрод сравнения (наиболее применяемый на практике рН-комбинированный электрод) (рис. 1.2-1), г) микроэлектроды — стеклянные капилляры в кончик которых помещен раствор ионофоров в подходящем растворителе, обычно в о-НФОЭ (рис. 1.2-2). Микроэлектроды используются главным образом для внутриклеточных измерений в медицине и биологии. В данной работе использовали классическую конструкцию ИСЭ.

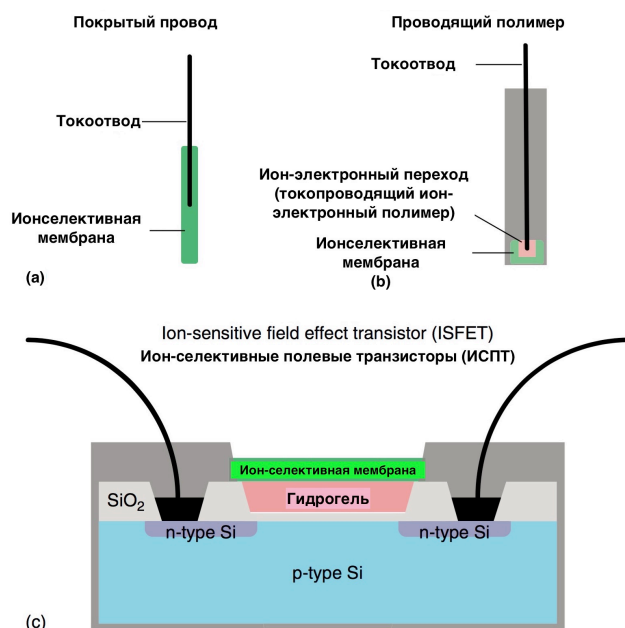


Рисунок 1.1 – Типы систем на основе твердого контакта: а) металлический проводник покрытый слоем мембраны, б) металлический проводник покрытый переходным ион-электронным слоем и мембраной, в) ионоселективный полевой транзистор (ИСПТ)

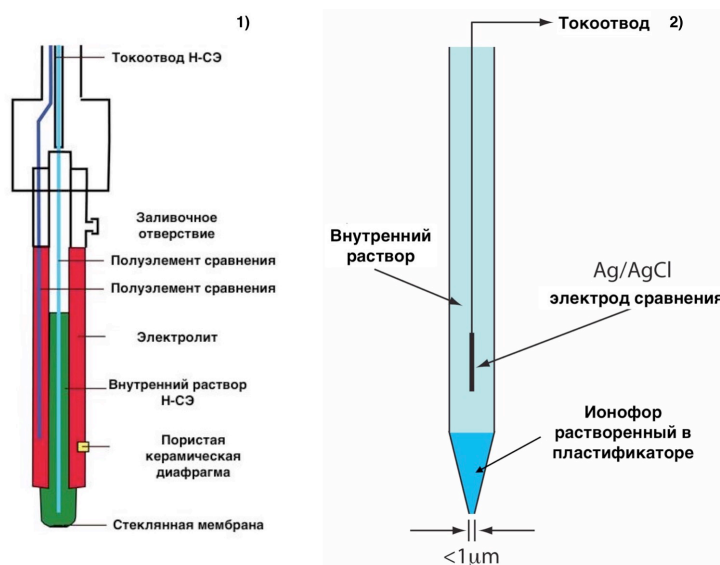


Рисунок 1.2 – Комбинированный (1) и микроэлектрод (2)

## 1.2. Ион-селективные электроды чувствительные к ионам цинка, кадмия и ртути

### 1.2.1. Ионоселективные электроды чувствительные к ионам цинка (II)

Канцерогенная и мутагенная природа токсичности цинка вытекает из его синергического/антагонистического взаимодействия с другими тяжелыми

металлами, в частности его гомолога кадмия [96]. Его соединения широко используются в гальванических, фармацевтических препаратах, красках, резине, красителях, консервантов древесины, мазах и батареях, в связи с этим отходы от этих отраслей должны контролироваться [97]. Соединения цинка обнаруживаются в местах захоронения опасных отходов в виде: хлорида цинка, оксида цинка, сульфата цинка и сульфида цинка. Кроме того, он также присутствует в продуктах с высоким содержанием белка и его большие дозы могут вызвать повышение температуры, озноб, легочные проявления, гастроэнтерит, рвоту, тошноту, анемию и почечную недостаточность [98].

Авторами [99] исследовано несколько полимерных мембран более эффективным из которых оказался электрод на основе ди(2-этил-гексил)фосфата цинка растворенного в три(2-этил-гексил)фосфате. Это первый ион-селективный электрод который откликается преимущественно на ионы цинка. Время жизни 2 месяца, имеет быстрый отклик, стабильный потенциал, хорошую селективность с супер Нернстовской крутизной (43.8 мВ/pZn) и с пределом обнаружения 4.5-0.1 pZn.

Рюдзи Кодзима и Сацуо Камата разработали электрод использующий в качестве нейтрального носителя дусульфида тетрабутилтиомочевины, а в качестве пластификатора о-нитрофенилоктиловый эфир и калий тетрааксис(п-хлорофенил)борат как добавку исключаящую анионную функцию. Мембранный электрод с откликом на ионы цинка в диапазоне рН (3.5-6.5), где мешающее влияние могут оказать лишь несколько переходных металлов таких как Cu и Pb[100].

Используя ортофосфат цинка и цинка меркуроотиоцианат изготовлен электрод с твердым внутренним контактом на основе углеродной подложки чувствительный к ионам цинка. Лучший результат получен при использовании ортофосфата цинка который дал Нернстовскую крутизну, в концентрациях pZn 5 – 2. Отклик электрода уменьшался из-за образования кислых оксидов на поверхности мембраны. Недостаток электрода – низкий коэффициент селективности по отношению к ионам меди и кадмия и свинца [101].

Мембраны на основе хелатообразующих обменных смол салицилальдоксим-формальдегида (рис. 1.3) обладали хорошей селективностью к ионам цинка в пределах  $3 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  М. Сенсор функционировал в неводных средах содержащих не более 40 % органического растворителя [102].

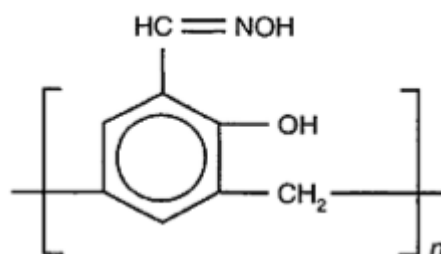


Рисунок 1.3 – Структурная формула салицилальдоксим-формальдегидной смолы

Автором [103] предложены поливинилхлоридные мембраны на основе 12-краун-4 эфира в качестве электродноактивного вещества с использованием ионообменника – тетрафенилбората натрия, и пластификаторов дибутилфталата и диоктилфталата. Наиболее эффективным оказался сенсор состава: ионофор:NaТФБ:ПВХ:ДОФ в соотношении 1:1:10:10. Линейность ИСЭ наблюдали в диапазоне: концентрации  $1 \cdot 10^{-5}$  –  $1.0 \cdot 10^{-1}$  моль/л и pH 2.8–5.5; с крутизной – 29.59 мВ на декаду концентрации и временем отклика ( $t_{95}$ ) 10 с. Время жизни электрода составило 3 месяца. Электрод использовали для потенциометрического определения цинка в речной воде титрованием ЭДТА.

ПВХ индикаторный электрод с ЭАВ 5,10,15,20-тетрафенил-21Н,23Н-порфирин с добавками натрия тетрафенилбората и три n-бутилфосфата использован как для прямого, так и косвенного определения ионов цинка в присутствии ЭДТА [104]. Недостаток предлагаемого электрода – низкая липофильность и селективность.

ПВХ пластифицированная мембрана на основе динатриевой соли порфирина 3,7,12,17-тетраметил-8,13-дивинил 2,18-порфин дипропионовой кислоты (рис. 1.4), как ионофора с тетрафенилборатом натрия, и дибутил(бутил)фосфонат в качестве пластификатора использовали для определения цинка в неводных средах, содержащих около 40 об.% этанола [105]. Датчик работает в широком диапазоне pH 3,0-7,4 с временем



отклика 10 с. Время жизни электрода составило не более 2 месяцев. Сенсор использовали в качестве индикаторного электрода при потенциометрическом титровании ионов цинка ЭДТА.

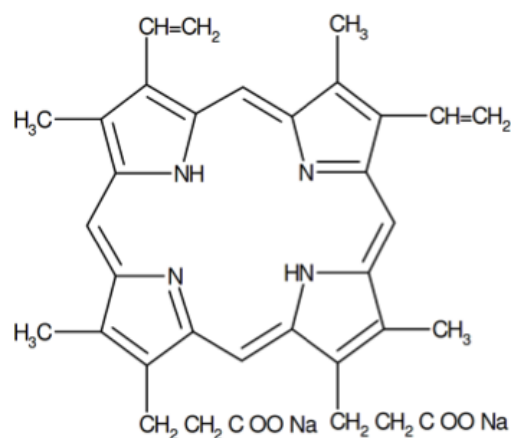


Рисунок 1.4 – Динатриевая соль порфирина 3,7,12,17-тетраметил-8,13-дивинил 2,18-порфин дипропионовой кислоты

Разработана методика прямого потенциометрического определения ионов цинка в человеческих волосах, используя в качестве ЭАВ один из широко известных аналитических реагентов дитизона (рис. 1.5), натрия тетрафенилбората (ионная добавка) и 1-хлоронафталена (пластификатора) [106].

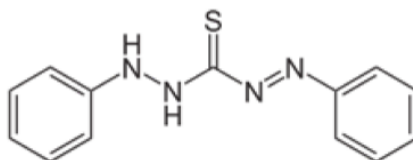


Рисунок 1.5 – Структурная формула дитизона

Электрод на основе тетра(2-аминофенил) порфирина (рис. 1.6) в качестве активного компонента мембран цинк-селективных электродов использован для определения ионов цинка в фармацевтическом препарате [107].

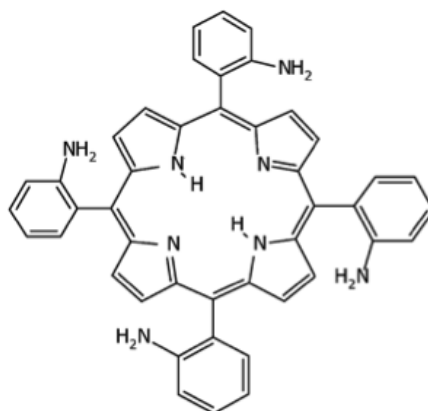


Рисунок 1.6 – Структурная формула тетра(2-аминофенил) порфирина  
Используя 3-[(2-фурилметилден)амино]-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-4-он (рис. 1.7) в качестве ионофора, нитробензол в качестве пластификатора и тетрафенилбората натрия как ионную добавку, сконструирован сенсор с малым временем жизни [108].

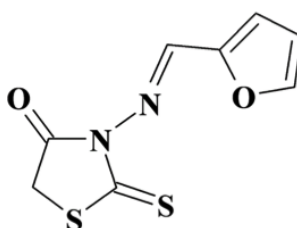


Рисунок 1.7 – Структурная формула 3-[(2-фурилметилден)амино]-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-4-она

Авторами [45] предложен Zn-СЭ на основе дифенилдисульфида (рис. 1.8), с Нернстовской областью концентраций  $1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-1}$  М; наклоном 30.1 мВ / декада и пределом обнаружения  $6.2 \times 10^{-6}$  М, а также низким временем жизни – менее 2 месяцев.

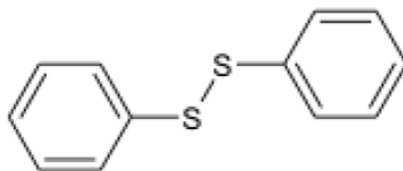


Рисунок 1.8 – Структурная формула дифенилдисульфида  
Мембраны на основе 2-(2-гидрокси-1-нафтилазо)-1,3,4-тиадиазола (рис. 1.9) имели малое время жизни (40 дней) и низкую селективность [109].

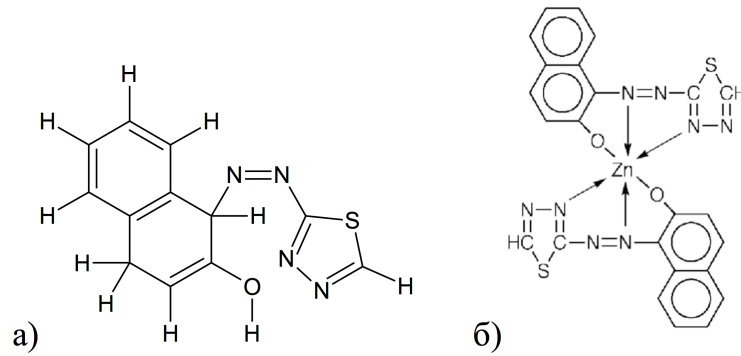


Рисунок 1.9 – Структурные формулы а) 2-(2-гидрокси-1-нафтилазо)-1,3,4-тиадиазола, б) его комплекса с ионами цинка (II)

Мембраны на основе гематопорфирина IX и диметил-8,13-дивинил-3,7,12,17-тетраметил-21Н, 23Н-порфин-2,18-дипропионат (протопорфирин IX диметилловый эфир) (рис. 1.10) с малым временем жизни, и узким рабочим диапазоном концентраций использовали для косвенного потенциометрического определения ионов цинка [44, 110].

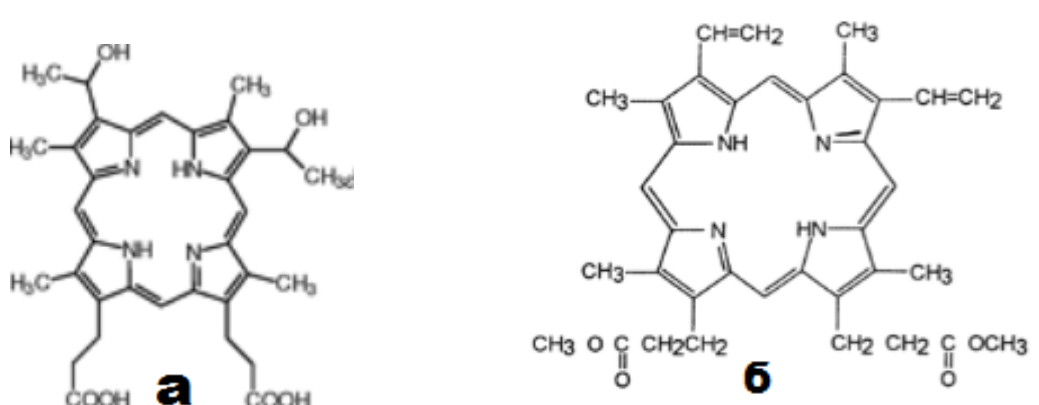


Рисунок 1.10 – Структурная формула гематопорфирина IX (а) и диметилового эфира протопорфирина IX (б)

Цинк-селективный электрод с нейтральным ионофором 1,12,14-триаза-5,8-диоксо-3(4),9(10)-дibenзоил-1,12,14-триен [111] функционировал в диапазоне концентрации  $1.3 \times 10^{-7}$  -  $1.0 \times 10^{-1}$  М, с пределом обнаружения  $1.0 \times 10^{-8}$  М и крутизной электродной функции  $29.2 \pm 0.4$  мВ/дек. Рабочий диапазон кислотности составил рН 3.5-9.2. Данный электрод мало избирателен при определении ионов цинка в присутствии Hg(II), Cd(II) и Pb(II).

Перспективным цинкселективным электродом является электрод на основе твердого раствора оксидно-ванадиевой бронзы  $\text{Na}_{2-x}\text{Zn}_x\text{V}_{12}\text{O}_{30}$  ( $x = 0.4$  или  $0.6$ ), разработанный авторами [112]. Такой электрод в присутствии катионов Fe (II),

III), Al (III), Cu (II), Mn (II), Co (II) селективен к катионам цинка, ионы водорода не мешают его определению. Угловой коэффициент электродной функции близок к теоретическому. Электрод компактен, прост в изготовлении, механически прочен, воспроизводимость градуировочной зависимости находится в пределах  $\pm 50$  мВ с сохранением линейности графика [112].

Для анализа цинка(II) в виде тетраданоцинкат-аниона успешно применили высоколипофильный ионообменник —  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_{43}\text{H}_{79}\text{O}_3)]_2\text{Zn}(\text{SCN})_4$ . Данный электрод позволяет проводить мониторинг цинка (II) на уровне ПДК [43].

### **1.2.2. Ионоселективные электроды чувствительные к ионам кадмия (II)**

Кадмий – относительно новый для техники металл, области применения которого непрерывно расширяются. Диапазон его содержания в природных и промышленных объектах анализа очень велик и находится в пределах от миллионных долей до десятков процентов [113]. Металлический кадмий не обладает токсическими свойствами. Соединения кадмия, независимо от их агрегатного состояния (пыль, дым окиси кадмия, пары, туман) ядовиты. Отравления кадмием могут происходить при нагревании металла или его сплавов, плавке руд и при производстве и применении красок и сплавов, в состав которых он входит. По своей токсичности кадмий аналогичен ртути или мышьяку [114, 115]. Менее растворимые соединения его действуют в первую очередь на дыхательные пути и желудочно-кишечный тракт, а более растворимые - после всасывания в кровь - поражают центральную нервную систему (сильное отравление), вызывают дегенеративные изменения во внутренних органах и нарушают фосфорно-кальциевый обмен [116]. Поэтому для определения кадмия необходимы самые разнообразные методы, позволяющие проводить анализ в присутствии почти любых элементов периодической системы при самых различных количественных соотношениях [117]. Избирательных реакций на кадмий нет, вследствие чего большое значение имеет создание кадмий–селективных электродов.

Электрод на основе углеродной пасты с применением в качестве ионофора 3,5-динитро-N-(три-2-пиридилметил) бензамида (рис. 1.11) имеет широкий рабочий диапазон концентраций —  $2.16 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-1}$  М с крутизной электродной функции  $30 \pm 1$  мВ/дек. Время жизни электрода около 3 месяцев, а отклика  $\approx 50$  с [118].

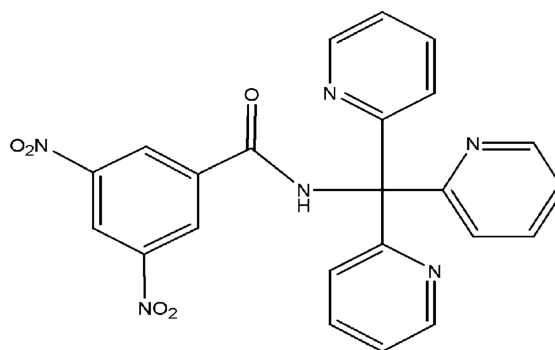


Рисунок 1.11 – Структурная формула 3,5-динитро-N-(три-2-пиридилметил) бензамида

Авторы [119] создали твердоконтактный сенсор основе гексатиофена (рис. 1.12) имеющий широкий рабочий диапазон рН 2.0–9.0, с Нернстовской областью концентраций –  $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3}$  М и с пределом обнаружения  $1.3 \cdot 10^{-8}$  М.

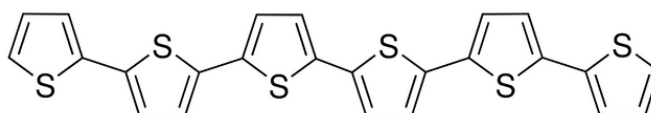


Рисунок 1.12– Структурная формула гексатиофена

Серосодержащий макроциклический диамид 1,15-диаза-3,4,12,13-дibenзо-5,11-дитио-8-окса-(2,6-пиридо)-циклооктадекан-2,14-дион (L1) (рис. 1.13) использовали в качестве полимерной мембраны

Используя в качестве ионофора макроциклический диамид 1,15-диаза-3,4,12,13-дibenзо-5,11-дитио-8-окса-(2,6-пиридо)-циклооктадекан-2,14-дион (L1) (рис. 1.16) создали ряд сенсоров на основе пластифицированной ПВХ матрицы стандартной конструкции, и твердоконтактные с подложкой из графита и серебра. Рабочие диапазоны концентрации электродов:  $3.3 \times 10^{-6} - 3.3 \times 10^{-1}$  М;  $2 \cdot 10^{-7} - 3.3 \cdot 10^{-1}$  М;  $1.6 \cdot 10^{-8} - 1.3 \cdot 10^{-1}$  М с интервалом рН 3.5-3.6. Время жизни электрода 2-3 месяца, а время отклика менее 5 с [120].

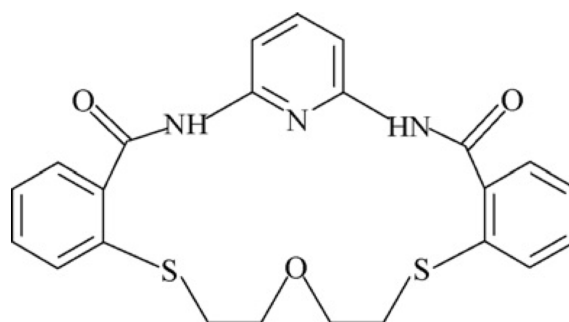


Рисунок 1.13 – Структурная формула ионофора L1

Два нейтральных ионофора L2 и L3 (рис. 1.14) позволили достигнуть рабочих диапазонов концентраций  $5 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-1}$  М с пределом обнаружения -  $3.1 \cdot 10^{-9}$  М для ионофора L2. Рабочий диапазон pH 2.0-8.5. Крутизна электродной функции 30 мВ/дек. Время жизни электрода 1-2 месяца, отклик электрода наблюдали по истечению 10 с [121].

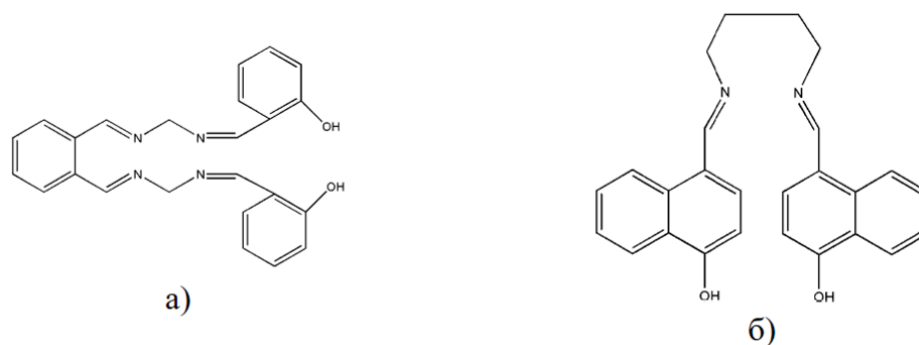


Рисунок 1.14– Структурные формулы ионофоров: а) L2 и б) L3

Изготовлены электроды на основе мембран с различным составом ПВХ, о-НФОЭ, ЭАВ (L1, L2, L3 рис. 1.15) и NaTФБ, нанесенные на поверхность графитового электрода. Время отклика электродов: L1 – 12 с, L2 – 7 с и для L3 – 17 с. Данные сенсоры могут быть использованы при анализе проб содержащих до 20 об.% органических растворителей. Электроды функционировали в диапазоне pH 2.0-8.0 со стабильным потенциалом в течение 4 недель [122]. Определению кадмия в речных водах и почвах мешают Hg(II), Mn(II) и Fe(III)

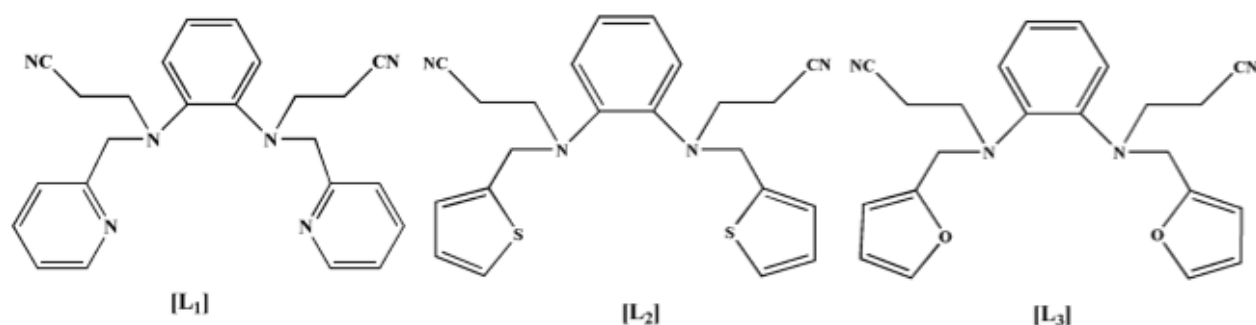


Рисунок 1.15 – Структурные формулы ионофоров L1, L2 и L3

Используя 1,3-бис(2-цианобензил)триазин (рис. 1.16) в качестве ионофора сенсора проточно-инжекционной ячейки исследовали влияние различных пластификаторов на отклик мембраны ИСЭ. Оптимизировали состав мембраны. Рабочий диапазон pH составил 6-9. Предел обнаружения  $8 \cdot 10^{-6}$  М и время отклика  $\approx 2$  с [49].

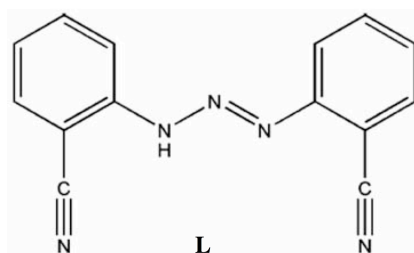


Рисунок 1.16– Структурная формула 1,3-бис(2-цианобензил)триамина

Используя тетраидо- и тетрабром-ионные комплексы кадмия с цетилпиридинием изготовили твердоконтактный электрод на кадмий со следующими электродными характеристиками: линейный диапазон  $1.5 \cdot 10^{-6}$  –  $1 \cdot 10^{-1}$  и  $1 \cdot 10^{-6}$  –  $1 \cdot 10^{-1}$  соответственно. Время отклика составило 3 и 7 с., нижний предел обнаружения  $6 \cdot 10^{-7}$  и  $8 \cdot 10^{-7}$  М. Крутизна анионной электродной функции соответствовали -29.8 мВ/дек. и -25.1 мВ/дек [123].

В работе [124] посвященной обзору различных ИСЭ описан ряд ионофоров селективных к иону кадмия [51, 52, 125, 126]; структурные формулы и их молекулярные массы представлены на (рис. 1.17).

На основе бидентантного нейтрального ионофора 4,4'-ди(5-нонил)-2,2'-бипиридина  $\text{Cd}^{2+}$ -1 (рис. 1.17) изготовили электрод на основе графитовой пасты с пределом обнаружения  $1 \cdot 10^{-6}$  М [52].

На основе различных производных каликс-4-аренов содержащих серу и азот  $\text{Cd}^{2+}$ -2 –  $\text{Cd}^{2+}$ -5 (рис. 1.17) созданы химически модифицированные полевые

транзисторы (CHEMFET — chemically modified field effect transistor) на ионы Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II) и Ag(I), с линейной концентрацией в интервале  $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$  М [125].

Твердотельный электрод с ионофором Cd<sup>2+</sup>-6 (рис. 1.17) функционировал в диапазоне концентраций  $5.6 \cdot 10^{-5} - 1.5 \cdot 10^{-2}$  М [51].

Жидкостной электрод на основе краун-эфира Cd<sup>2+</sup>-7 (рис. 1.17) с рабочим диапазоном концентраций  $3.16 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$  М и крутизной электродной функции 20 мВ/дек. использовали для потенциометрического титрования ионов кадмия ЭДТА [126].

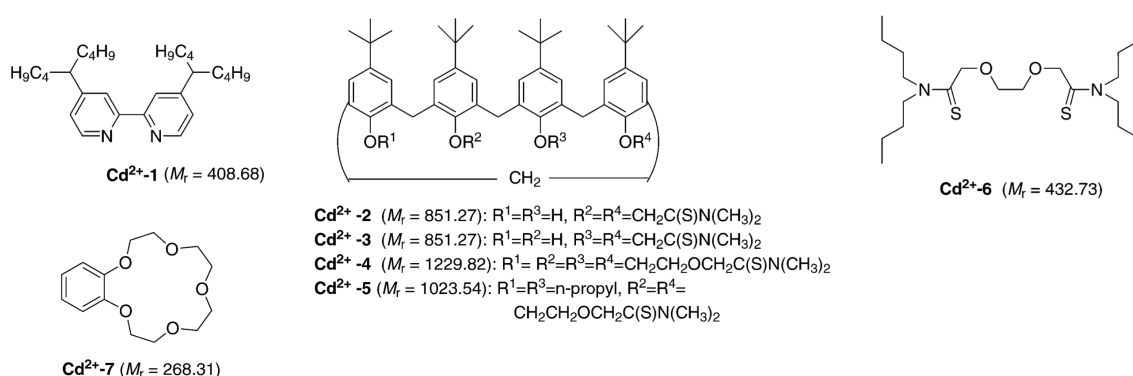


Рисунок 1.17 – Структурные формулы ионофоров

Электрод на основе N,N,N',N'-тетрадецил-3,6-диоксаоктандитиоамид (рис. 1.18) (ETH 5435) с оптимизированным составом мембраны ETH 5435 (1,39 мас.%, 15,8 ммоль/кг), NaTFPB (0,44 мас.%, 5,0 ммоль/кг), ETH 500 (1,15 мас.%, 10,0 ммоль/кг), DOS (54,9 мас.%) И ПВХ (42,1 мас.%) применяли для непрерывного потенциометрического мониторинга кадмия в биологических системах. Для снижения предела обнаружения кадмия применяли следующий состав внутреннего раствора:  $1.45 \times 10^{-2}$  М нитрат тетраэтиламмония и  $10^{-4}$  М Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [53].



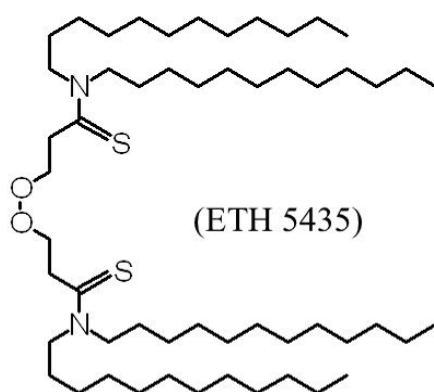


Рисунок 1.18 – Структурная формула ионофора ETH 5435

Аналогичных пределов добились авторы [47, 48] используя гальваностатическую поляризацию ИСЭ на основе ETH 5435. Для достижения таких результатов авторы отталкивались от фундаментальных работ М. М. Шульца и О. К. Стефановой [127–131], в которых учитывались не только межфазные равновесия, но также потоки ионов в мембранах ИСЭ. Авторы [50] аналогичным образом повысили верхний предел обнаружения кадмия в растворах. Данное решение очень перспективно, но требует дополнительного дорогостоящего оборудования, сложные операции (в будущем может быть не исключена автоматизация данного процесса), и дополнительной квалификации у оператора, что снижает достоинства ионометрии.

### 1.2.3. Ионоселективные электроды чувствительные к ионам ртути (II)

Ртуть – один из давно известных и хорошо изученных элементов, используемых в различных областях современной техники. В последнее десятилетие расширяются области применения ртути, ее сплавов и соединений. Это приводит к увеличению числа объектов, с которыми приходится иметь дело аналитикам при разработке новых чувствительных физических, физико-химических методов определения ртути [132]. В настоящее время области использования ртути весьма многочисленны – известно свыше тысячи разнообразных областей применения. Ртуть и ее соединения применяются в химической технологии, металлургии, медицине, приборостроении, электропромышленности, в химических источниках тока, сельском хозяйстве, производстве красителей, горном деле и других отраслях современной техники [133]. Широкое применение ртути и ее соединений объясняет разностороннее и

пристальное изучение токсических свойств ртути и ее соединений, которое ведется и в настоящее время [134–137]. Металлическая ртуть токсически индифферентна (в отличие от паров ртути). Действие паров ртути и ее солей на организм различно. Ртутные пары через дыхательные пути быстро попадают в большой круг кровообращения, а ионизированная ртуть ртутных соединений легко вступает в соединение с белком, солями крови и тканей. Поступая в организм даже в сравнительно малых концентрациях, окись ртути и ее соли блокируют функциональные группы тканевых белков. Ртуть в организме отлагается в почках, печени, мозге, толстых кишках, легких, костях. Выделение ее из организма происходит органами дыхания, почками, кишечником, слюнными, потовыми и молочными железами [137]. В связи с этим возникает необходимость контроля данного элемента во избежание различных последствий.

Потенциально токсичные ионы тяжелых металлов обычно определяют стандартными методами основанными на атомной абсорбции и эмиссии с индуктивно-связанной плазмой. Тем не менее, эти методы очень дорогие и требуют обучения персонала. Поэтому есть необходимость в простых, недорогих и воспроизводимых химических сенсорах чувствительных к ионам токсичных металлов к таким как кадмий, свинец, серебро и ртуть. К ртути проявляется особый интерес потому что она очень токсичная, летучая жидкость и с легкостью преобразуется в форме, присутствующей в окружающей среде и в конечном счете попадающей в пищевую цепочку. Живые организмы накапливают соединения ртути. Отсюда токсичный уровень ртути увеличивается биологическим циклом от микроорганизмов к рыбе, птицам и млекопитающим. Влияние ртути на окружающую среду приводит к росту требований контроля концентрации в различных реальных объектах.

Авторы [58] использовали 1,3-дифенилтиомочевину (рис. 1.19) как нейтральный ионофор для определения ионов ртути(II) в виде  $\text{HgOH}^+$ . В работе изучили растворимость ЭАВ по отношению к 6 различным пластификаторам, среди которых выбран трис(2-этилгексил) фосфат. Наибольшую крутизну электродной функции в 58.6 мВ/дек. наблюдали при pH 6-7, с линейным

диапазоном  $6.0 \times 10^{-6} - 5.0 \times 10^{-4}$  М, но в кислой области при рН 4 отклик электрода наблюдали только на двухзарядный катион ртути с крутизной 30.8 мВ/дек. Электрод хорошо откликался также на ионы серебра (I).

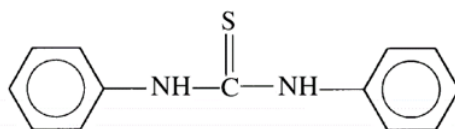


Рисунок 1.19 – Структурная формула 1,3-дифенилтиомочевины

На основе синтезированного биспиренил азадиенового производного (рис. 1.20) получен сенсор с нижним пределом обнаружения  $7.08 \times 10^{-6}$  М, крутизной электродной функции 30.67 мВ/дек. и линейным рабочим диапазоном концентрации  $1.0 \times 10^{-1} - 1.0 \times 10^{-5}$  М [57]. Электрод хорошо откликается на ионы щелочных металлов и серебра.

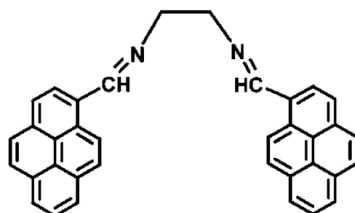


Рисунок 1.20 – Структурная формула биспиренил азадиенового производного

В работе [56] авторы используя 5,11,17,23,29,35-гекса[(1-тиазол) азо]-37,38,39,40,41,42-гексагидрокси каликс[6] арен как нейтральный ионофор (рис. 1.21) разработали ИСЭ с линейным рабочим диапазоном концентраций  $7.5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-2}$  М. При значении рН 6.5, крутизна электродной функции 61 мВ/дек. соответствовала однозарядному катиону ртути, а при рН 4 – 28.7 мВ/дек двухзарядному катиону ртути с линейным рабочим диапазоном концентраций  $5 \times 10^{-6} - 10^{-2}$ . Описание идентично электроду представленному в работе [58], но при этом имеет довольно дорогостоящий нейтральный ионофор, при все тех же недостатках.

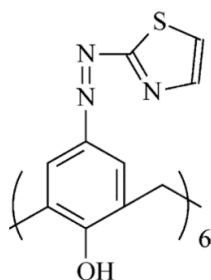


Рисунок 1.21 – Структурная формула 5,11,17,23,29,35-гекса[(1-тиазол)азо]-37,38,39,40,41,42-гексагидрокси каликс[6]арена

В работе [55] представили описание Hg-СЭ на основе 1,2-бис-(N'-бензоилтиоуреидо) циклогексана в качестве нейтрального ЭАВ, самопластифицирующегося фотополимера – поли(н-бутилакрилата) с линейным рабочим диапазоном концентраций  $10^{-5}$  – 0.1 М. Крутизна электродной функции Hg-СЭ 28.1 мВ/дек., катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  не оказывают мешающего влияния на потенциал по отношению к ртути(II).

В работе [138], авторы проверили возможность использования двух низколипофильных ионофоров: 2-амино-6-пуринтиола (L1) (а) и 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиола (L2) (b) (рис. 1.22). Лучшими параметрами обладал ионофор L1: ЛРДК —  $7.0 \times 10^{-8}$ – $1.0 \times 10^{-1}$ , предел обнаружения —  $4.4 \times 10^{-8}$  М,  $S=30$ мВ/дек., время отклика 10 с и время жизни – 3 месяца.

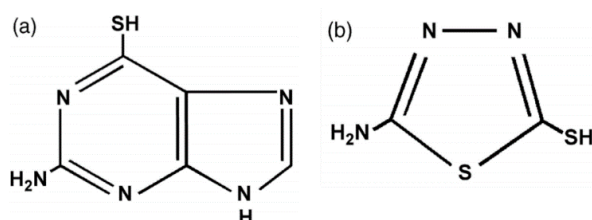


Рисунок 1.22 – Структурные формулы 2-амино-6-пуринтиола (L1) (а) и 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиола (L2) (b)

В работе [54] для создания Hg-СЭ изучены ЭАВ: 2-меркаптобензимидазол (МВІМ), 2-меркаптобензотиазол (МВТН), и гексатиоциклооктадекан (НТ18С6), рис. 1.23. Лучшие электродные характеристики ИСЭ на основе МВТН: ЛРДК –  $1.0 \times 10^{-6}$ – $1.0 \times 10^{-1}$ , предел обнаружения –  $6 \times 10^{-7}$  М,  $S=28.6$  мВ/дек., время отклика и жизни – 1.5 мин. и 2 месяца соответственно.

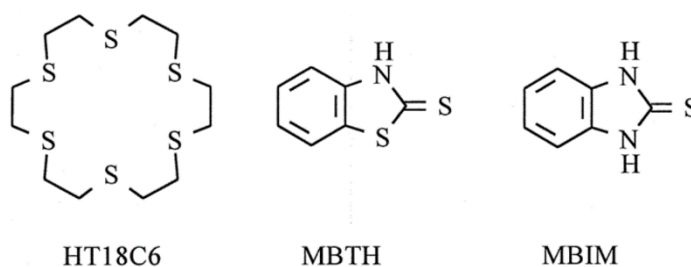


Рисунок 1.23 – Структурные формулы 2-меркаптобенизидазола, 2-меркаптобенизтиазола, и гексациклооктадекана

В заключение на скриншоте с сайта компании Sigma Aldrich [139] (рис. 1.24) показаны цены на некоторые цинк-, кадмий- и ртуть-селективные ионофоры из которых можно сделать вывод о необходимости поиска недорогих, доступных ионофоров.

<a href="#">20909</a>	<a href="#">Cadmium ionophore I Selectophore™</a>	
SKU-Pack Size	Availability	Price (EUR/RUB)
<b>20909-50MG-F</b>	<b>Available to ship on 26.01.19 - FROM</b>	<b>37192.23</b>
<a href="#">39075</a>	<a href="#">Mercury ionophore I Selectophore™</a>	
SKU-Pack Size	Availability	Price (EUR/RUB)
<b>39075-50MG-F</b>	<b>Available to ship on 26.01.19 - FROM</b>	<b>5156.41</b>
<b>39075-250MG-F</b>	<b>Only 3 left in stock (more on the way) - FROM</b>	<b>17188.05</b>
<a href="#">96491</a>	<a href="#">Zinc ionophore I Selectophore™, function tested</a>	
SKU-Pack Size	Availability	Price (EUR/RUB)
<b>96491-100MG</b>	<b>Available to ship on 26.01.19 - FROM</b>	<b>10196.3</b>
<a href="#">74196</a>	<a href="#">Zinc ionophore IV Selectophore™, function tested</a>	
KU-Pack Size	Availability	Price (EUR/RUB)
<b>74196-50MG</b>	<b>Only 6 left in stock (more on the way) - FROM</b>	<b>11167.38</b>

Рисунок 1.24 – Данные с сайта Sigma Aldrich цен (на 26.01.2019) на некоторые цинк-, кадмий- и ртуть-селективные ионофоры

В последние годы в научной периодике неуклонно возрастает число работ, посвященных различным сенсорам. Так на рис. 1.28 показано число работ, содержащих с ключевыми словами (Ion-selective electrodes, Potentiometric sensors, Sensors, Potentiometric determination, Potentiometric tongue, Electronic tongue). Постоянно увеличивающееся число опубликованных работ по

ионOMETрии обнаруживается по ключевым словам (построены по данным с сайта Scopus [140]) показанным на рисунке 1.25.

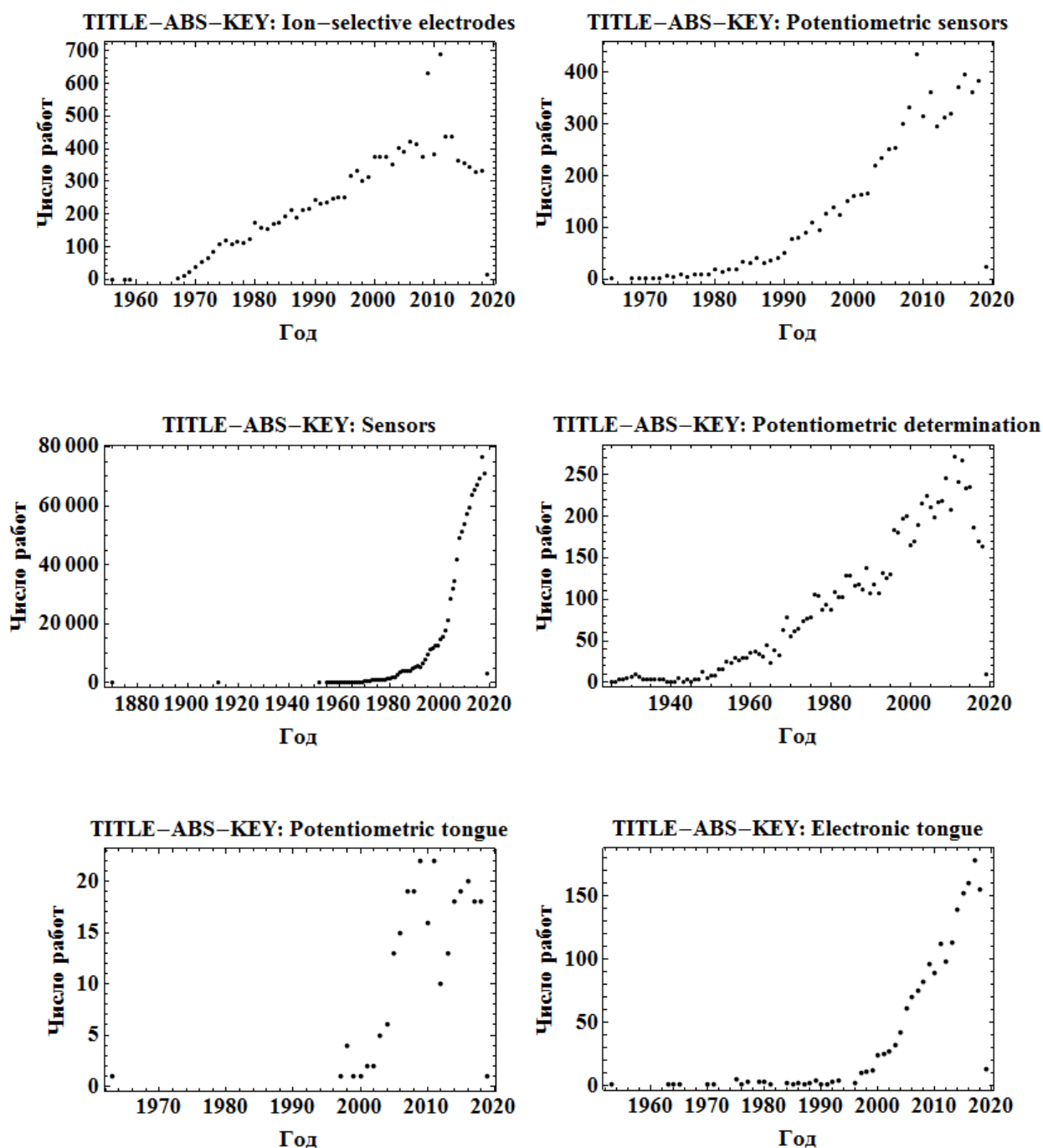


Рисунок 1.25 – Число работ содержащих различные ключевые слова связанные с ИСЭ по данным Scopus [140]

На рис. 1.26 представлено распределение числа работ связанных с ион-селективными электродами (TITLE-ABS-KEY: Ion-selective Electrodes) по странам (данные взяты с Scopus [140]).

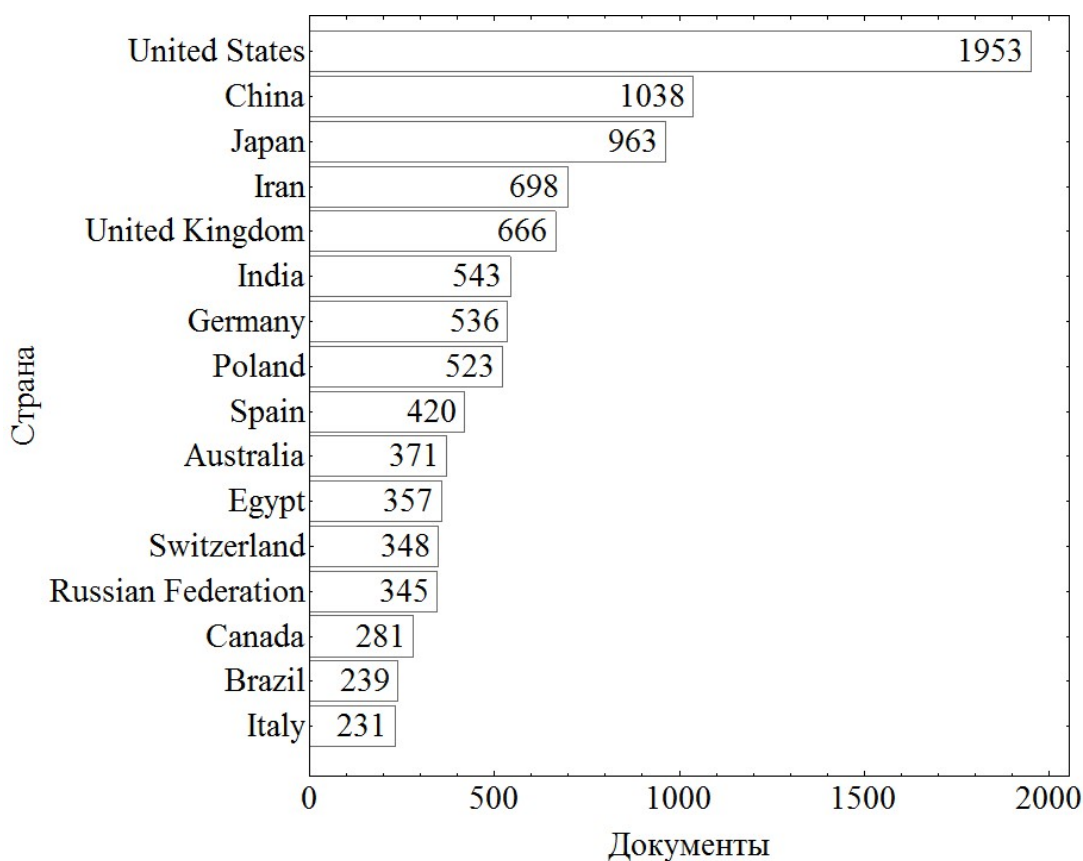


Рисунок 1.26 – Распределение числа работ связанных с ион-селективными электродами (TITLE-ABS-KEY: Ion-selective Electrodes) по странам (данные взяты с Scopus [140])

Из рис. 1.26 следует заметить, что лидируют США, затем на равных идут Китай и Япония. Российская Федерация к сожалению занимает 12 место по таким работам (хотя и на равных с Швейцарией).

Основные высокорейтинговые журналы в которых публикуются ученые по данным направлениям представлены на рис. 1.27.

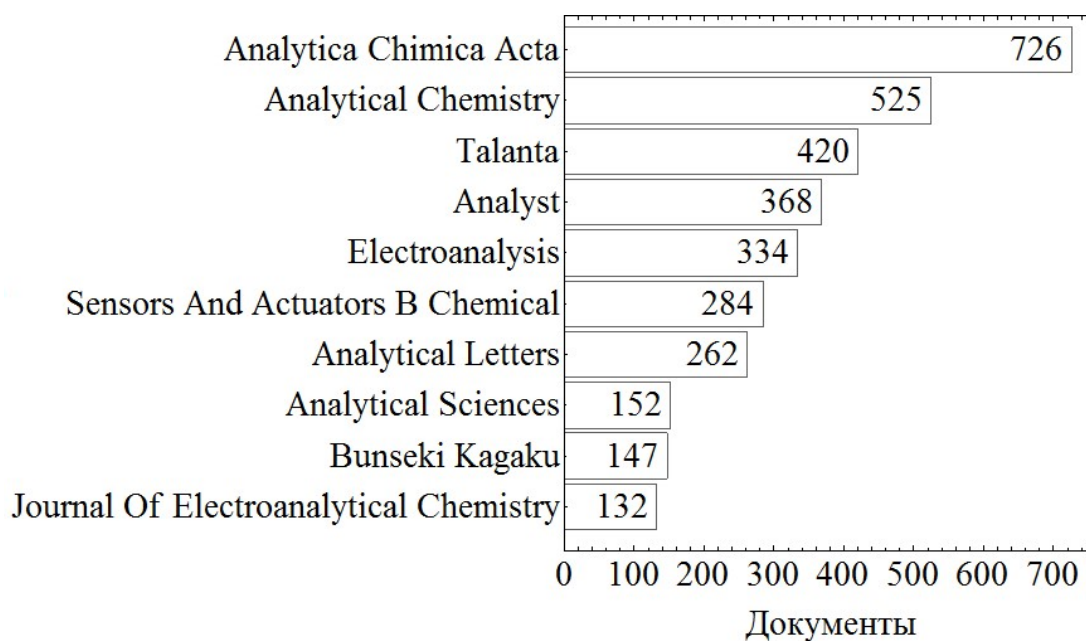


Рисунок 1.27 – Распределение числа работ связанных с ион-селективными электродами (TITLE-ABS-KEY: Ion-selective Electrodes) по журналам в которых публиковались работы (данные взяты с Scopus [140])

Из журналов РФ, в которых публикуются авторы по данной тематике, следует отметить: «Успехи химии», «Журнал аналитической химии», «Электрохимия», «Журнал физической химии», «Заводская лаборатория. Диагностика материалов».

### 1.3. Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования

В аналитической практике широкое применение нашли ИСЭ, обладающие разнообразными электрохимическими свойствами, отличающиеся по избирательности, условиям и параметрам функционирования. Обзор литературы по применению ИСЭ для определения тяжелых токсичных металлов в объектах окружающей среды показал перспективность поиска новых ИСЭ, введением в мембрану ЭАВ с N-, S-, O-содержащие функционально-аналитических группами, способных повысить липофильность.

Приведенные в литературном обзоре примеры создания ИСЭ на ионы цинка, кадмия, ртути и их определения не являются универсальными. В ряде случаев низкая избирательность в сочетании с малой чувствительностью приводит к необходимости сорбционного концентрирования и усложнения анализа за счет дополнительных операций маскирования.

К недостаткам, в некоторых случаях, стоит отнести отсутствие: а) полной



информация о влиянии кислотности на функционирования ионселективного электрода с различными электродноактивными веществами, б) данных по изучению селективности сопутствующих в реальных объектах некоторых d-элементов, в) полной информации механизма функционирования вместе с тем относительно малые сроки жизни, дороговизна электродноактивных компонентов и плохая воспроизводимость результатов.

Таким образом, очевидна необходимость поиска и разработки новых экспрессных, надежных и высокочувствительных ИСЭ. Важным направлением в практике применения ИСЭ является целенаправленный синтез новых селективных сенсоров с высокой липофильностью ЭАВ и улучшенными электрохимическими характеристиками.

## Глава 2. Объекты исследования, оборудование и техника эксперимента

### 2.1. Объекты исследования

#### 2.1.1. Общая характеристика объектов

Объекты исследования – органические вещества с N–, S– и O–содержащими функциональными группами, которые использовали в качестве ЭАВ (табл. 2.1).

В работе использованы ионоселективные электроды с поливинилхлоридом (ПВХ), пластифицированным различными пластификаторами, в которых растворяли ионофоры (ЭАВ) и ионные добавки. Использовались как полярные, так и неполярные пластификаторы, различающиеся по величине диэлектрической постоянной: дибутилфталат (ДБФ) 5.8; диоктилфталат (ДОФ) 5.5; ди(2-этилгексил)себацинат (ДОС) 3.9; 2-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ) 23.9 (рис. 2.1). Пластифицирование ПВХ проводили в соотношении ПВХ: пластификатор равному 1:2 или 1:3 по массе.

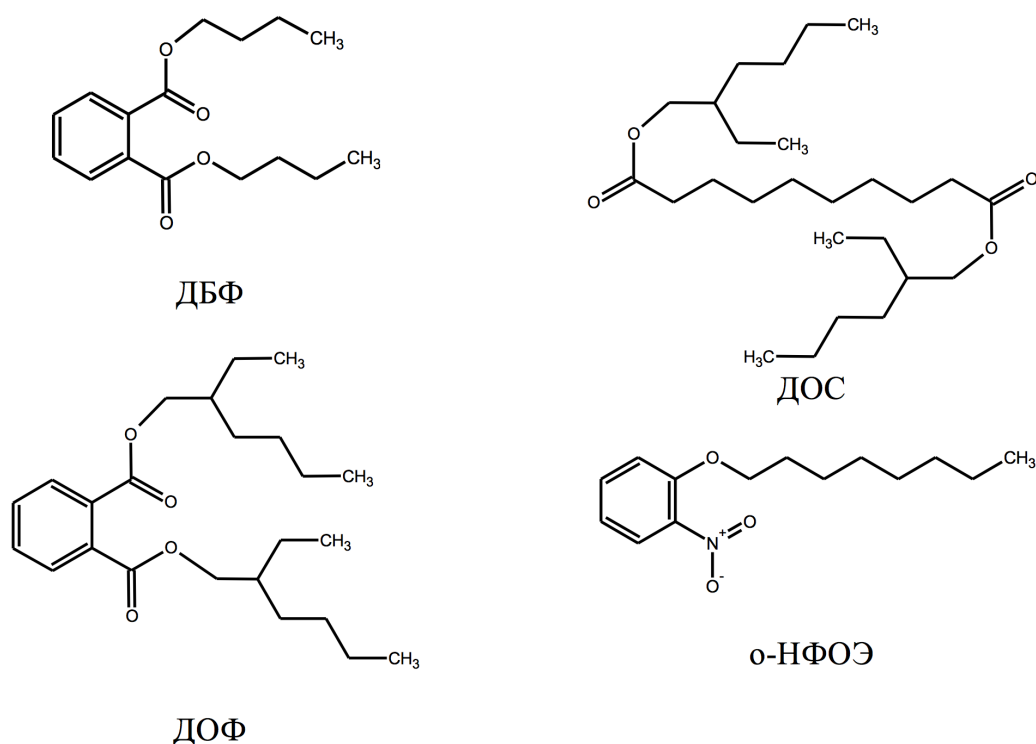


Рисунок 2.1 – Структурные формулы пластификаторов применявшихся в работе

Мембраны содержали различные нейтральные и заряженные ионофоры впервые применяемые в данной работе. Среди них пиридилазонафтол (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, ПАН) селективный к ионам цинка (II), тионалид ( $\beta$ -

нафталид тиогликолевой кислоты) селективный к ионам кадмия (II), диантипирилметан (4,4-метилен-бис-(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-пиразолон, ДАМ), диантипирилпропилметан (ДАПМ) к ионам ртути (II) (табл. 2.1). Использовали тетра-галогеновые комплексы металлов с октадециламмонием (октадециламин ГОСТ 23717-79), а также модифицированный антипирином-2COOH амберлит IRA400 (АМБ-АНТ-2COOH [64]).

Таблица 2.1 – Структурные формулы изученных ионофоров и значения их липофильности

№	ЭАВ	Формула	№	ЭАВ	Формула
I	АМБ-АНТ-2COOH	 Amberlite IRA 400	IV	ОДА	
II	ДАПМ		V	ПАН	
III	ДАПМ		VI	ТНЛ	

В качестве неселективных ионообменников использовали тетрафенилборат натрия (ТФБNa), тетра-п-Сl-фенилборат калия (ТпХФБК), олеиновую кислоту (ОК), стеариновую кислоту, октадециламин, цетилпиридиния хлорид, а также инертный липофильный электролит тетра-п-Сl-фенилборат тетрадодециламмония (ЕТН 500) (рис. 2.2).

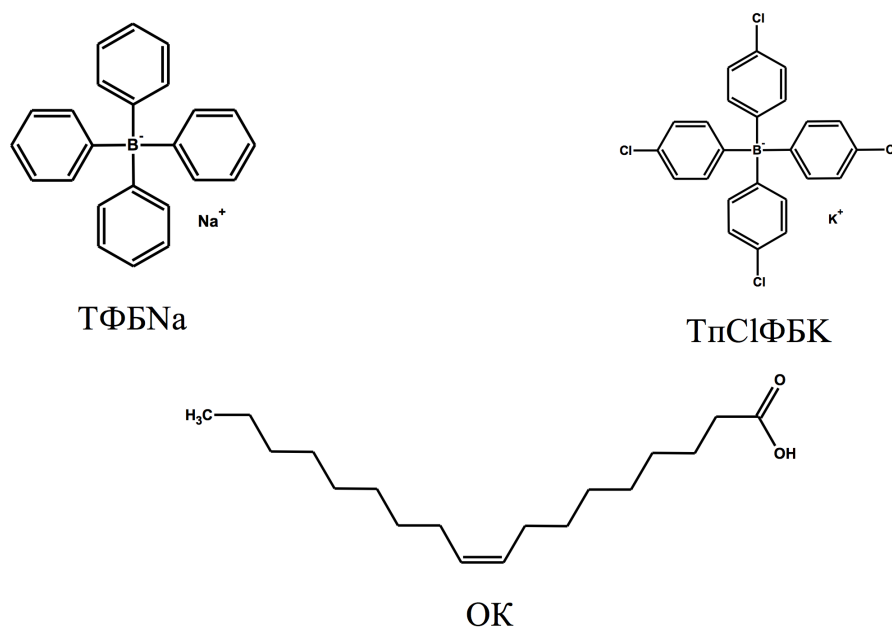


Рисунок 2.2 – Структурные формулы ионных добавок применявшихся в работе 2.1.2. Происхождение и характеристика чистоты использованных веществ

Применяли высокомолекулярный поливинилхлорид High Molecular Weight, о-Нитрофенилоктиловый эфир, Тетрафенилборат натрия, тетра-п-хлорфенилборат калия и олеиновая кислота, и циклогексанон (темп. кип. 155.6 °С) квалификации Selectophore Grade от Fluka (Швейцария), которые не нуждались в дополнительной очистке.

Цинк-селективный (пиридилазонафтол) и ртуть-селективный (диантипирилметан) ионофоры были несколько раз перекристаллизованы из реактивов марки Ч. Кадмий-селективный ионофор — тионалид использовали марки Ч (химический завод им. Войкова).

Пластификаторы дибутилфталат, диоктилфталат и диоктилсебацат марки «Чистый для хроматографии», тетрагидрофуран (темп. кип. 66 °С) квалификации ХЧ (Вектон, Санкт-Петербург) не нуждались в очистке.

Растворы солей металлов: Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Cu, Cd, Zn, Pb, Co, Ni, Ba, Cr, Fe, (из солей различных производителей, марки ХЧ и Ч) готовили по навескам сухих солей соответствующих металлов, растворяя необходимые массы в дистиллированной воде или подкисляя по прописям (Cu, Cd, Zn, Pb, Co, Ni, Cr, Fe) [141]. Раствор Hg (II) готовили из концентрированного раствора кристаллогидрата нитрата ртути (II) предварительно оттитрованного по 0,1 М NaCl в присутствии индикатора нитропруссид натрия [141]. Для создания в используемых системах определенной концентрации ионов водорода применяли 0.1 М растворы HCl и NaOH.

### 2.1.3. Изготовление мембран и электродов

Для изготовления мембранных композиций, компоненты мембраны брали в виде навесок чистых веществ. Если масса компонента была слишком мала (обычно ионообменник, реже ионофор) использовали в виде аликвот их растворы в циклогексаноне для задания точной концентрации, используя микропипетки переменного объема (4 пипетки, объемами: 0.010-0.100, 0.100-1.000, 0.50-5.00, 1.00-10.00 мл) серии Блэк от “Термо Фишер Саентифик”. Основным растворителем в мембранных композициях служил тетрагидрофуран. Массовая доля сухого вещества в мембранных композициях составляла  $17 \pm 1\%$  [142].

Для изготовления мастер-мембран предварительно рассчитываемые объемы коктейля выливали в стеклянные кольца (реже использовали фторопластовые чашки Петри) диаметром 30 мм, расположенные на ровной стеклянной пластине, накрывали фильтровальной бумагой и сверху клали крышку для замедления испарения тетрагидрофурана с целью образования равномерной мембраны. Мастер-мембраны толщиной 500 мкм были готовы через 3 суток, если в мембранах содержался циклогексанон, то время увеличивалось до 5 суток. Из них вырезали диски диаметром 12 мм и приклеивали к торцам электродных корпусов, изготовленных из поливинилхлорида (длинной 100 мм и диаметром 12 мм при внутреннем диаметре 10 мм). Клеем служил 13% (по массе) ПВХ в циклогексаноне [143].

На рис. 2.3 приведен внешний вид стеклянных и фторопластовых чашек петри, сенсорных мембран, и измерительной установки с ПК.

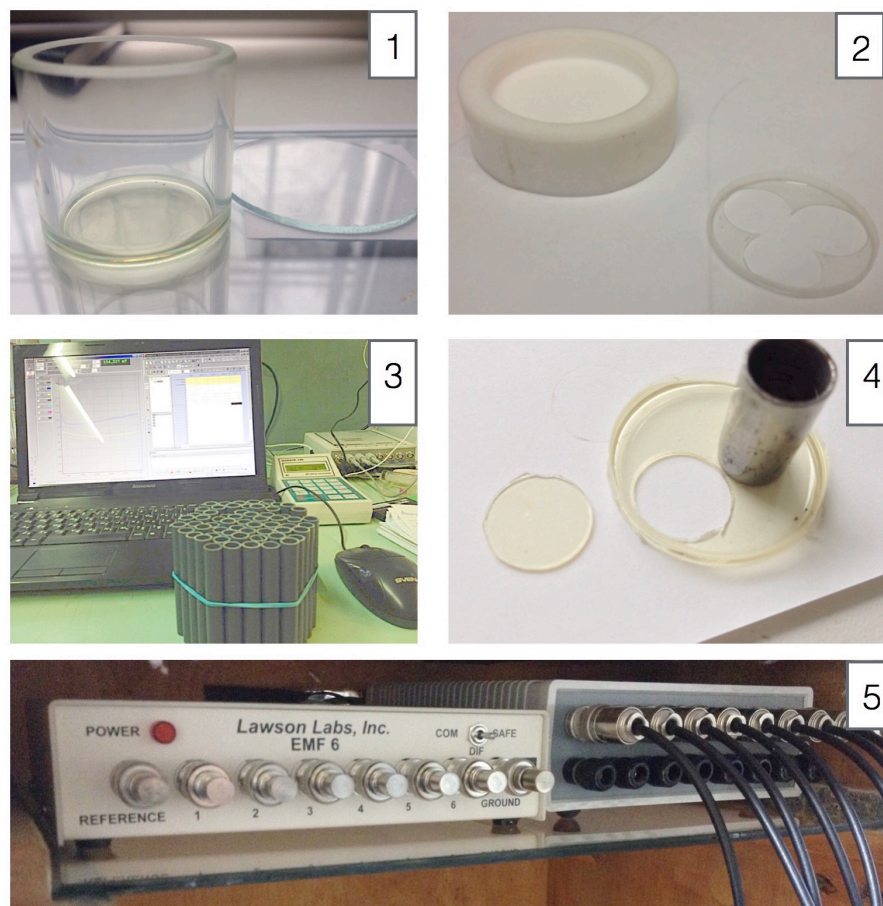


Рисунок 2.3 – Внешний вид стеклянных (1) и фторопластовых (2) чашек Петри, система сбора данных с ПК (3), сенсорных мембран (4) и измерительных потенциометрических станций (5) – (слева EMF 6, справа коммутатор КМ-8 от Экотест-120)

Кондиционирование электродов проводили в одинаковых условиях, чтобы составы внешнего и внутреннего раствора совпадали. Время кондиционирования электродов для выхода их в рабочий режим составляло 3–5 суток [143, 144].

## 2.2. Методы исследования

### Общая характеристика применяемых методов

Методом **потенциометрии** определяли: время отклика ( $\tau$ , с), линейный диапазон определения (ЛДО, М); предел обнаружения (ПО, М); крутизна ( $S$ , мВ/дек.); селективность ИСЭ. Потенциалы ИСЭ снимали при помощи: 1) 8-канальной компьютеризованной системы сбора потенциометрических данных

на базе ПК – Экотест-120 и коммутатора КМ-8 (НПП «ЭКОНИКС», Россия); 2) 6-канальной компьютеризованной высокоскоростной системы сбора потенциометрических данных EMF 6 (LawsonLabs, США).

Методами **молекулярной спектроскопии** изучали соотношение ЭАВ и ионов металла входящих в состав комплекса. Спектры снимали с использованием двухлучевого спектрометра с варьируемой шириной щели Specord 210 Plus (Analytik Jena AG, Германия).

**Комбинационное рассеивание** использовали для идентификации исходных соединений. Спектры снимали с использованием спектрального комплекса комбинационного рассеяния DXR Smart Raman Research (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США).

Для перевода твердых анализируемых образцов в растворы использовали **микроволновую систему пробоподготовки TOPwave IV** с автоклавами CX100, выдерживающими давление 100 бар и температуру 250 °С (Analytik Jena AG, Германия).

**Атомно-абсорбционную и атомно-эмиссионную спектроскопию** использовали как независимый метод определения концентраций металлов в реальных объектах, а также для контроля чистоты исходных солей и кислот на соответствие требованиям анализа. Определение проводили с использованием высокоточного спектрометра с источником излучения сплошного спектра ContrAA 700® (Analytik Jena AG, Германия).

**Качественный и количественный состав** исходных органических компонентов мембран (выбранных ионофоров и пластификаторов) определяли с использованием **газового хроматографа** Agilent Technologies 7820A с **пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детектором** Agilent Technologies 5975 Series MSD (Agilent Technologies Inc., США). **Титрованием** находили точные концентрации головных растворов для градуировки ИСЭ.

### **2.2.1. Оборудование, материалы, реактивы**

*В работе использованы следующие приборы и оборудование:*

– Колбы мерные вместимостью 25, 50, 100, 200, 500 и 1000 см<sup>3</sup> 2 кл. точности (ГОСТ 1770-74).

- Химические стаканы вместимостью 5, 50, 100 и 500 см<sup>3</sup> (ГОСТ 25336-82).
- Бюретки вместимостью 50, 100 см<sup>3</sup> 2 кл. точности (ГОСТ 29251-91).
- Пипетки градуированные 1, 2, 5, 10, 25 см<sup>3</sup> 2 кл. точности (ГОСТ 29227-91).
- Ареометры для измерения плотностей кислот (ГОСТ 18481-81).
- Термометр ртутный стеклянный лабораторный с ценой деления 1 °С, диапазон температур от 0 °С до +100 °С (ГОСТ 28498-90).
- Чашки Петри стеклянные (ГОСТ 23932-90).
- ГСО Цинк в 1М HNO<sub>3</sub>, ГСО 7837-2000, МСО 0296:2002, 1 г/дм<sup>3</sup>.
- ГСО Кадмий в 1М HNO<sub>3</sub>, ГСО 7874-2000, МСО 0299:2002, 1 г/дм<sup>3</sup>.
- ГСО Ртуть в 1М HNO<sub>3</sub>, ГСО 7879-2001, МСО 0304:2002, 1 г/дм<sup>3</sup>.
- Чашки Петри фторопластовые с внутр. диаметром 30 мм и глубиной 5 мм.
- Боросиликатные стеклянные кольца диаметром 28, 24 мм Selectophore Grade, (Sigma-Aldrich Co. LLC., Сент-Луис, Миссури, США).
- Боросиликатное стеклянное плато размером 95 мм × 200 мм Selectophore Grade, (Sigma-Aldrich Co. LLC., Сент-Луис, Миссури, США).
- Электронные весы «Pioneer PA-214» I класс точности по ГОСТ 24104-01, предел взвешивания 110 г, дискретность 0.1 мг (Ohaus, г. Парсиппани, США).
- Электронные весы «ViBRA HTR-220CE» специальный (I) класс точности по ГОСТ 24104-2001, предел взвешивания 220 г, дискретность 0.1 мг (Shinco Denshi Co. Ltd., Япония).
- Двухлучевой спектрофотометр с варьируемой шириной щели монохроматора (0.2, 0.5, 1, 2 и 4 нм) «Specord 210 Plus» с ПО WinASPECT, спектральный диапазон от 190 до 1100 нм, № 40709 в Госреестре СИ РФ (AnalytikJena AG, Йена, Германия).
- Механические одноканальные полностью автоклавируемые дозаторы переменного объема (0.01–0.1, 0.1–1, 1–5, 5–10 см<sup>3</sup>), серии Thermo Scientific Ленпипет Блэк с термоизоляцией механизма установки объема от корпуса



дозатора с целью снижения влияния тепла руки на результат (ЗАО «Термо Фишер Сайентифик» Санкт-Петербург, Россия, головной офис в Уолтем, Массачусетс, США).

– Газовый хроматограф Agilent Technologies 7820A с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детектором Agilent Technologies 5975 Series MSD (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, California, USA). Капиллярные колонки HP-5MS UI ((5% фенил)-метилполисилоксан, 30 м, внутренний диаметр 0.250 мм) и HP-FFAP (Полиэтиленгликоль модифицированный нитротерефталевой кислотой, 50 м, внутренний диаметр 0.320 мм).

– Лабораторный сушильный шкаф для нагрева, высушивания и тепловой обработки различных материалов в воздушной среде при температурах до +350 °С объемом 58 дм<sup>3</sup> «LF-60/350-VS2» (ЗАО «Лабораторное оборудование и приборы», Санкт-Петербург, Россия).

– Прибор для высокоэффективного капиллярного электрофореза «Капель 103 РТ» (Люмэкс, Санкт-Петербург, Россия).

– Высокоточный атомно-абсорбционный спектрометр с комбинацией пламенного, электротермического и гидридного способов атомизации и источником излучения сплошного спектра ContrAA 700 (AnalytikJena AG, Йена, Германия) № 44249-10 в Госреестре СИ РФ.

– Спектрофотометр атомно-абсорбционный с пламенным способом атомизации AAS-1N, № 20546-00 в Госреестре СИ РФ (Carl Zeiss Jena, Йена, Германия).

– Система микроволновой пробоподготовки TOPwave IV с автоклавами CX100 выдерживающими давление 100 бар и температуру 250 °С (Analytik Jena AG, Йена, Германия). Мощность магнетрона: 1450 Вт, с шагом настройки в 1%. Частота: 2450 МГц. Система полностью соответствует безопасности Совету Европы, совместим с EN 335-25, EN 50081, EN 50082 и EN 61010.

– Спектральный комплекс комбинационного рассеяния DXR Smart Raman Spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США).

– Универсальный иономер ЭВ-74 (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Гомель, Республика Беларусь).

– Перистальтический насос Ismatec Ecoline VC-360 (Cole-Parmer GmbH, Виртхайм, Германия).

– Анализатор жидкости “Эксперт-001” № 21068 в Госреестре СИ РФ, сертификат соответствия (код ТН ВЭД\_9027801100), (ООО «Эконикс-эксперт», Москва, Россия).

– рН-метр-иономер рН-150МИ комплектуемый комбинированным рН-электродом ЭСК-10301/7 (ООО «Измерительная техника», Москва, Россия).

– 8-Канальная компьютеризованная система сбора потенциометрических данных на базе ПК, Экотест-120 и коммутатора КМ-8 (НПП «ЭКОНИКС», Москва, Россия).

– 6-Канальная компьютеризованная высокоскоростная система сбора потенциометрических данных EMF 6 (LawsonLabs, Малверн, Пенсильвания, США).

– Двухключевой электрод сравнения ЭСр-10101 (3.5 М КCl) (соответствует ГОСТ 22261-94 и ТУ 4215-004-35918409-2009) (ООО «Измерительная техника», Москва, Россия).

– Одноключевой электрод сравнения ЭСр-10103 (3.5 М КCl) (соответствует ГОСТ 22261-94 и ТУ 4215-004-35918409-2009) (ООО «Измерительная техника», Москва, Россия).

– Одноключевой электрод сравнения ЭВЛ-1М3.1 (KCl<sub>насыщ.</sub>) (соответствует ТУ25-05.2181-77) (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Гомель, Республика Беларусь) № 2189-09 в Госреестре СИ РФ.

– Стандарт-титр для приготовления буферных растворов рабочих эталонов рН третьего разряда СТ-рН-04.3 на 1000 см<sup>3</sup> при 25 °С (соответствует ТУ 2642-004-33813273-2006, ГОСТ 8.135-2004) (ООО “УРАЛХИМИНВЕСТ”, Уфа, Россия).

При выполнении экспериментальной части работы также использовали следующие **реактивы и оборудование**:

- Кислота соляная 35% (х.ч., ГОСТ 3118-77).
- Кислота азотная 65% (х.ч., ГОСТ 4461-77).
- Кислота серная 98% (х.ч., ГОСТ 4204-77).
- Аммиак водный 25% (х.ч., ГОСТ 3760-79).
- Водорода пероксид 30% (х.ч., ГОСТ 10929-76).
- Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72) и бидистиллированная (ГОСТ Р52501-2005).
- Аммоний хлористый (х.ч., ГОСТ 3773-72).
- Гидроксид натрия (ч.д.а., ГОСТ 2263-79).
- Нитропруссид натрия (ч.д.а., ГОСТ 4218-77).
- Барий хлористый 2-водн. (х.ч., ГОСТ 4108-72).
- Калий хлористый (х.ч., ГОСТ 4568-95).
- Магний хлористый 6-водн. (х.ч., ГОСТ 4209-77).
- Литий хлорид безв. (х.ч., ТУ 95.1926-89).
- Рубидий хлорид (х.ч., ТУ 6-09-04-144-83).
- Цезий хлорид (х.ч., ТУ 6-09-3778-82).
- Кальций хлористый (х.ч., ТУ 6-09-4711-81).
- Стронций хлористый 6-водн. (х.ч., ГОСТ 4140-74).
- Железо (III) серно-кислое 9-водн. (х.ч., ГОСТ 9485-74).
- Никель (II) хлористый 6-водн. (х.ч., ГОСТ 4038-79).
- Алюминий азотнокислый 9-водн. (х.ч.) (ГОСТ 24363-80).
- Медь сернокислая 5-водн. (х.ч., ГОСТ 4165-78).
- Свинец азотнокислый (х.ч., ГОСТ 4236-77).
- Кадмий хлористый 2.5-водный (ч.д.а., ГОСТ 4330-76).
- Ртуть азотнокислая (х.ч., ГОСТ 4520-78).
- Октадециламин (Имп. Тех, ТУ 6-36-1044808-361-89, Вектон, Санкт-Петербург, Россия).
- Пиридилазонафтол (Имп., ХЧ, соответствует ТУ 6-09-1075-64, Вектон, Санкт-Петербург, Россия).

– Диантипирилметан (ЧДА, ТУ 6-09-3835-77, Вектон, Санкт-Петербург, Россия).

– Диантипирилпропилметан (ЧДА, ТУ 6-09-07-230-74, Вектон, Санкт-Петербург, Россия).

– Бумага фильтровальная лабораторная (ГОСТ 12026-76).

– Насос водоструйный (ГОСТ 25336-82).

– Бидистиллятор стеклянный БС (ГОСТ 25-11-1592-81).

– Перемешивающее устройство LOIP LS-220 шейкер (ЗАО «Лабораторное оборудование и приборы», Санкт-Петербург, Россия).

– Магнитная мешалка ПЭ-6110 с подогревом (ООО «ЭКРОС», Санкт-Петербург, Россия)

## **2.2.2. Потенциометрическое исследование электродной функции и селективности мембран.**

### **Механизм отклика**

Для создания опорного потенциала в гальваническом элементе использовали двухключевой хлорсеребряный электрод сравнения Эср-10101 заполненный 3.5 М раствором КСl. Пористые керамические фритты позволяли ограничить истечение КСl так, чтобы проводить измерения, практически не внося в растворы калий- и хлорид-ионы. Схема установки для потенциометрических измерений представлена на рис [2.4](#).

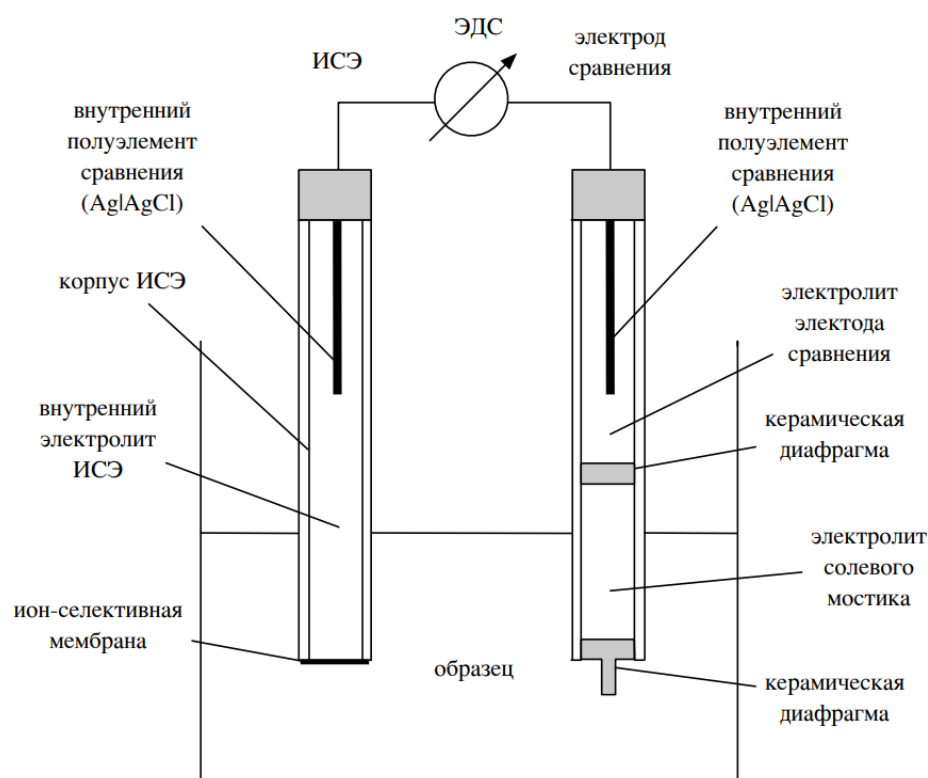


Рисунок 2.4 – Типичная схема установки для потенциметрических измерений

Электродную функцию и селективность мембран исследовали путем измерения потенциала ячейки:

Ag/AgCl	KCl 3.5 M	Образец	Мембрана электрода	Внутренний раствор	AgCl/Ag
---------	-----------	---------	--------------------	--------------------	---------

Величину э.д.с. регистрировали с помощью 8-канальной компьютеризованной потенциметрической станции на базе иономера Экотест-120 и коммутатора КМ-8 (НПП «ЭКОНИКС», Москва, Россия), и 6-канальной высокоскоростной системой сбора потенциметрических данных EMF 6 (LawsonLabs, США). Принципиальные схемы одноканального высокоомного рН-метра-иономера на базе операционного усилителя LMP7721 и 6-канальной системы сбора данных EMF 6 представлены на рис. 2.5.

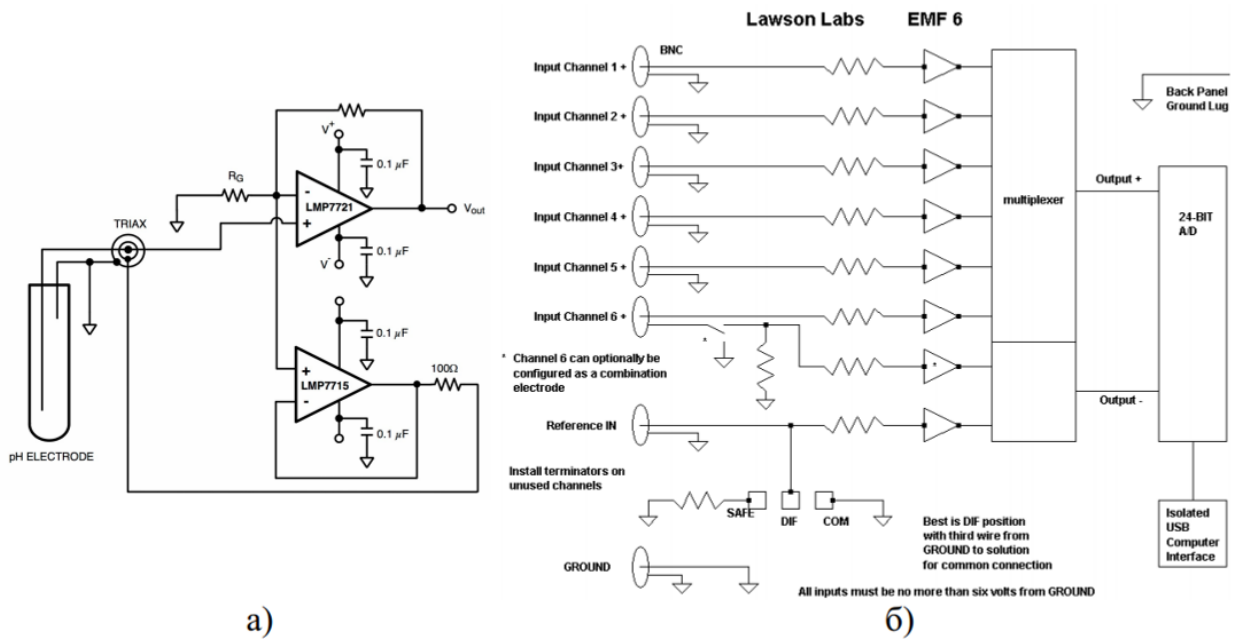


Рисунок 2.5 – Принципиальная блок-схема: а) одноканального высокоомного рН-метра-иономера на базе операционного усилителя LMP7721 [145] и б) 6-канальной системы сбора данных EMF 6 [146]

Калибровку электродов проводили методом последовательного десятикратного разбавления исходного раствора водой или соответствующим фоновым электролитом. Измерения проводили, применяя от 3 до 5 ИСЭ с мембранами каждого состава, результаты усредняли. Расчеты активностей ионов в водных растворах проводили по уравнению третьего приближения теории Дебая-Хюккеля работающего вплоть до 0.1 М ионной силы растворов:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_I^2 \sqrt{J}}{1 + a_{\text{Kiel}} B \sqrt{J}} + 0.1z_I J,$$

$$J = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n C_k z_k^2$$

Для водных растворов при 25 °C  $A \approx 0.512$   $B \approx 0.328$ ,  $a_{\text{Kiel}}$  – параметр Килланда (J. Kielland [4, 147]).

### Потенциметрический коэффициент селективности

Селективность является одной из наиболее важных характеристик ИСЭ, так как она определяет его чувствительность, когда образец содержит мешающие ионы,  $J$  вместе с основными ионами,  $I$ . Реакция мембраны ИСЭ в присутствии нескольких видов ионов связана с константой равновесия. Тем не

менее, мембранный потенциал может быть точно описан с помощью потенциометрических коэффициентов селективности [147], без знания каких-либо констант равновесий.

Коэффициент селективности может быть определен как линейная часть отклика функции первичных и мешающих ионов. Функция отклика мембраны к мешающему иону J определяется в полной аналогии с уравнением Нернста для первичного иона:

$$E_I = E_I^0 + \frac{RT}{Z_J F} \ln a_I \quad (2.1)$$

### Предел обнаружения и линейный рабочий диапазон концентраций

Важной характеристикой любого сенсора является его рабочий диапазон и пределы обнаружения. Для ИСЭ это верхний предел обнаружения и нижний предел обнаружения, а также верхний линейный предел обнаружения и нижний линейный предел обнаружения (рис. 2.6).

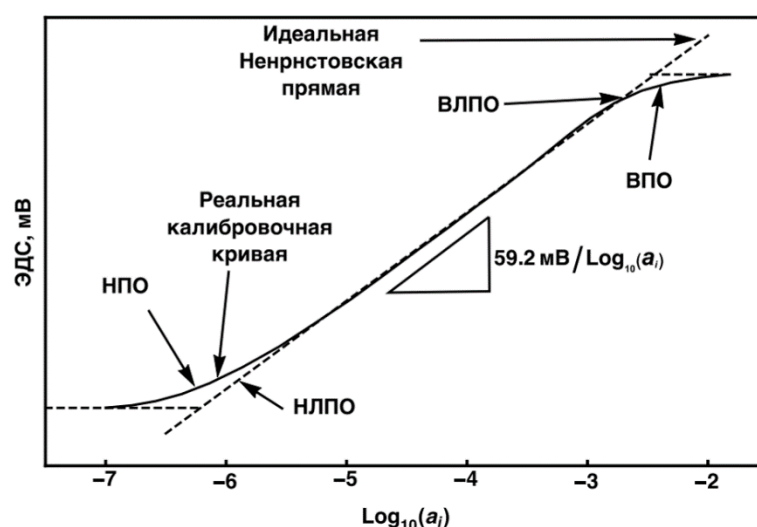


Рисунок 2.6 – Пример определения предела обнаружения и линейного рабочего диапазона ИСЭ: НПО – нижний предел обнаружения, ВПО – верхний предел обнаружения, НЛПО – нижний линейный предел обнаружения, ВЛПО – верхний линейный предел обнаружения

Крутизну электродной функции определяли методом наименьших квадратов (МНК), предел обнаружения вычисляли с использованием написанной функции на языке Wolfram Language (WM 10.4.0), код в приложении А.2, базирующейся, согласно рекомендации ИЮПАК [148, 149],

на величине ( $S \times \log_{10}(2)$ ) мВ экстраполированного прямолинейного участка электродной функции от экспериментальной кривой, где  $S$  - тангенс угла наклона электродной функции.

### Рабочий диапазон рН

Рабочий диапазон рН – величина характеризующая оптимальные условия среды для использования ИСЭ. Рабочий диапазон рН — величина определяемая как отклонение электродной функции  $H^+$  на +18 мВ и  $OH^-$  на -18 мВ. Пример рабочего диапазона рН показан на рис. 2.7.

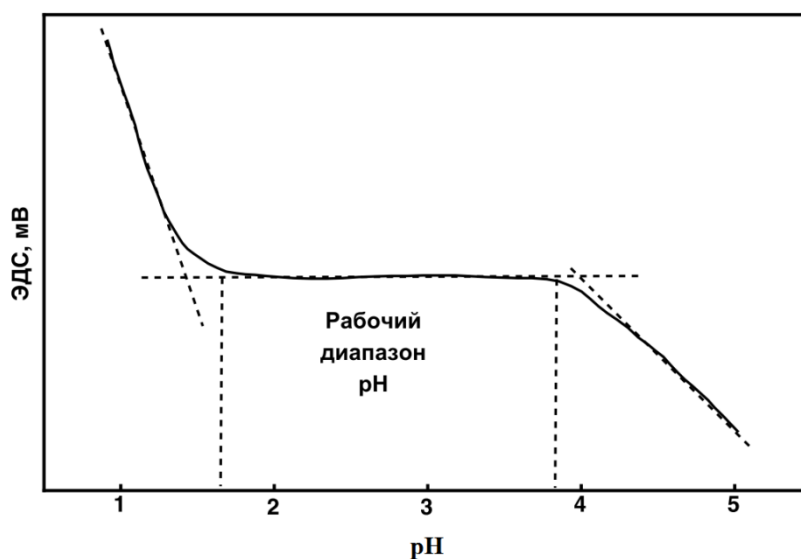


Рисунок 2.7 – Рабочий диапазон рН

### Крутизна электродной функции

Крутизна электродной функции  $S$  — тангенс угла наклона электродной функции, которая характеризует чувствительность электрода и величину стандартной ошибки при отклонении на 1 мВ. Для однозарядного катиона крутизна электродной функции согласно уравнению Нернста составляет 59 мВ/дек., а ошибка не более 4% при отклонении на 1 мВ. По крутизне электродной функции также можно судить о заряде иона, о возможном ионном составе раствора. Пример определения крутизны электродной функции представлен на рис. 2.8.



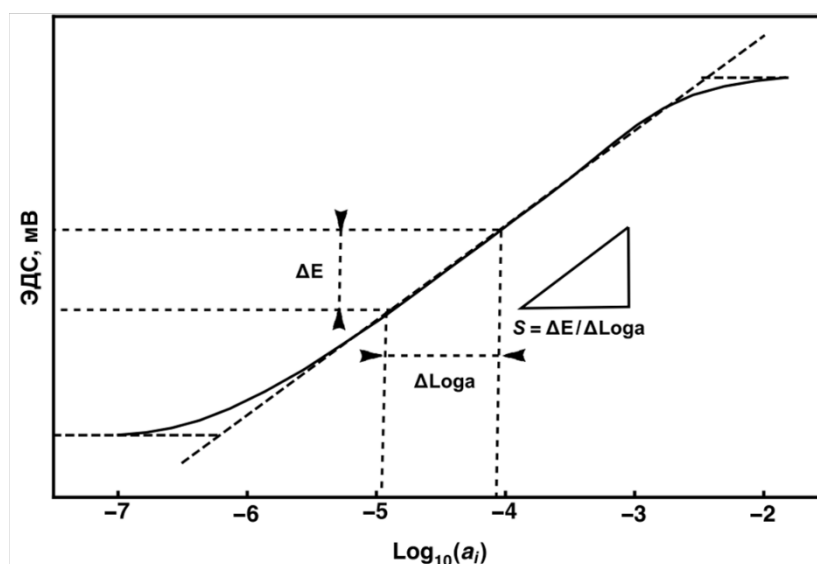


Рисунок 2.8 – Определение крутизны электродной функции (углового коэффициента)

### Время отклика

Время отклика показывает за какое время, значение потенциала ИСЭ устанавливается при смене двух растворов различных концентраций (обычно разнятся на 1 порядок, и измерения ведут от большей концентрации к меньшей) [4]. Пример представлен на рис. 2.9.

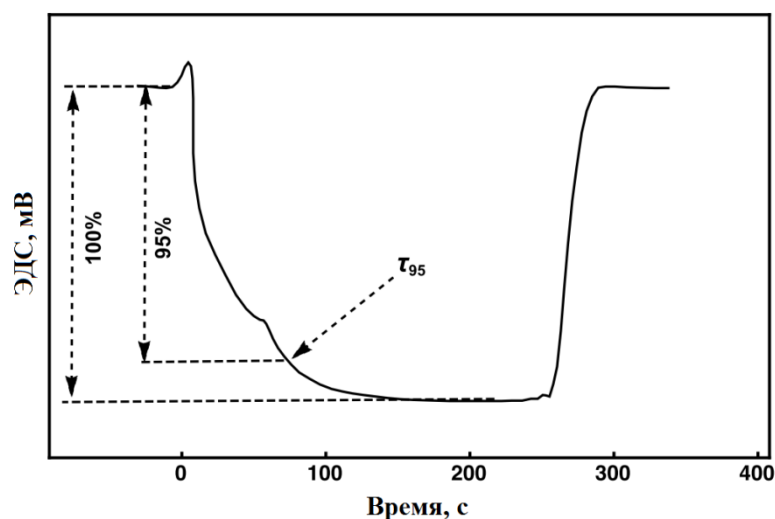


Рисунок 2.9 – Определение времени отклика ИСЭ

### Время жизни

Время жизни электродов рассматривали с позиции липофильности ( $LgP_{o/w}$  – логарифм коэффициента распределения незаряженных форм нейтрального соединения в стандартной системе 1-октанол – вода) ионофора, чем выше этот

параметр, тем большим ресурсом обладает ИСЭ. Но помимо липофильности вклад к времени жизни могут вносить различные параметры устойчивости комплексов с ионными добавками, липофильными солями а также с компонентами пластификатора [4].

### 2.2.3. Методы сравнения результатов анализа

В качестве метода сравнения использовали атомно-абсорбционную спектрометрию в режиме пламенной атомизации на высокоточном атомно-абсорбционном спектрометре с источником излучения сплошного спектра contrAA 700 (Analytik Jena AG, Германия).

#### Меркуриметрия

Для определения концентрации ртути в головных растворах использовали титриметрический метод анализа в варианте меркуриметрии. В качестве титранта использовали 0.1 М раствор KCl в присутствии индикатора – нитропрусида натрия.

### 2.3. Итеративный метод расчета масс компонентов мембран

Огромная рутинная работа расчета соотношения ингредиентов мембранных композиций заменена выводом итеративной формулы предварительного расчета масс и объемов компонентов мембран ИСЭ.

Толщина или высота мембраны  $h$  зависит от ее объема по известной формуле:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h$$

Для нахождения объема мембраны необходимо знать массу и ее плотность.

Плотность мембраны можно представить в виде отношения сумм масс макрокомпонентов к сумме их объемов, в свою очередь пользуясь которой можно найти массу мембраны:

$$m_{memb.} = \rho_{memb.} \cdot V = (n + m)/(n/\rho_{Pol} + m/\rho_{Pl})$$

В свою очередь отсюда легко можно рассчитать массу мембраны зная ее объем и плотность:

$$m_{memb.} = \rho_{Pl} \cdot V = (n + m)/(n/\rho_{Pol} + m/\rho_{Pl})\pi \cdot r^2 \cdot h \quad (2.2)$$

Масса мембраны равна сумме масс всех компонентов:

$$m_{memb.} = m_{Pl} + m_{Pol} + m_I + m_{IE} + m_{LS}$$

где  $m_{Pl}$ ,  $m_{Pol}$ ,  $m_I$ ,  $m_{IE}$ ,  $m_{LS}$  массы: пластификатора, полимера, ионофора, ионной добавки и липофильной соли соответственно. Из этого уравнения можно легко найти массу пластификатора, т.к. он является растворителем активных мембранных компонентов:

$$m_{Pl} = m_{memb.} - m_{Pol} - m_I - m_{IE} - m_{LS} \quad (2.3)$$

Подставив в уравнение (2.2) в уравнение (2.3) получим:

$$m_{memb.} = \rho_{Pl} \cdot V = (n + m)/(n/\rho_{Pol} + m/\rho_{Pl}) \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h - m_I - m_{IE} - m_{LS} \quad (2.4)$$

Так как компоненты уравнения (2.4):  $m_{Pol}$ ,  $m_I$ ,  $m_{IE}$ ,  $m_{LS}$  зависят от массы пластификатора в следующей зависимости:

$$m_{Pol} = m_{Pl} \cdot n / m \quad (2.5)$$

а  $m_I$ ,  $m_{IE}$ ,  $m_{LS}$  можно представить в виде:

$$m = C \cdot M \cdot V_{Pl} = C \cdot M \cdot m_{Pl} / \rho_{Pl} \quad (2.6)$$

где  $C$  и  $M$  концентрация и молекулярная масса соответствующего компонента мембраны. Подставив уравнения (2.5 и 2.6) в (2.4) можно получить уравнение:

$$m_{Pl} = \frac{n + m}{n/\rho_{Pol} + m/\rho_{Pl}} \pi r^2 h - \frac{m_{Pl} n}{m} - C_I M_I \frac{m_{Pl}}{\rho_{Pl}} - C_{IE} M_{IE} \frac{m_{Pl}}{\rho_{Pl}} - C_{LS} M_{LS} \frac{m_{Pl}}{\rho_{Pl}}$$

которое легко представить в итеративной форме:

$$m_{Pl_{i+1}} = \frac{n + m}{n/\rho_{Pol} + m/\rho_{Pl}} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h - \frac{m_{Pl_i} \cdot n}{m} - C_I \cdot M_I \cdot \frac{m_{Pl_i}}{\rho_{Pl}} - C_{IE} \cdot M_{IE} \cdot \frac{m_{Pl_i}}{\rho_{Pl}} - C_{LS} \cdot M_{LS} \cdot \frac{m_{Pl_i}}{\rho_{Pl}} \quad (2.7)$$

где  $i$  – шаг итерации.

Нами также было предложена модифицированная формула итерационного метода упрощающая процедуру итерации по полимеру считая массу пластификатора как среднее в соотношении общей массы мембраны к соотношениям пластификатора к общей сумме пластификатора и полимера:

$$m_{Pl_{i+1}} = \frac{n}{n+m} \cdot \left( \frac{n+m}{n/\rho_{Pol} + m/\rho_{Pl}} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h - \frac{m_{Pl_i} \cdot n}{m} - C_I \cdot M_I \cdot \frac{m_{Pl_i}}{\rho_{Pl}} - C_{IE} \cdot M_{IE} \cdot \frac{m_{Pl_i}}{\rho_{Pl}} - C_{LS} \cdot M_{LS} \cdot \frac{m_{Pl_i}}{\rho_{Pl}} \right) \quad (2.8)$$

Чтобы проверить оба уравнения было предложено ввести ионофоры и ионные добавки с высокими молярными массами (1000 и более) в избыточных концентрациях (0.5 М), хотя в практике второе встречается очень редко. Результаты данного исследования представлены на рис. 2.10.

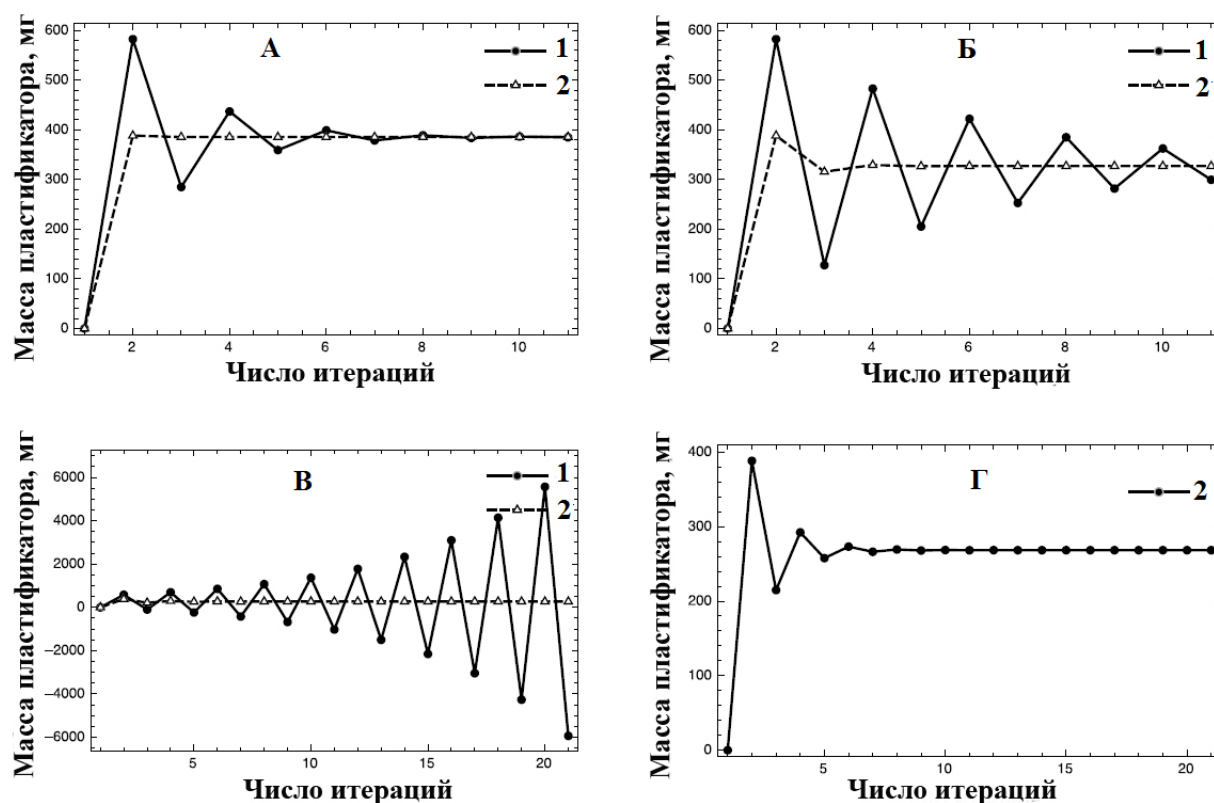


Рисунок 2.10 – Зависимость массы пластификатора от шага итерации: А) молярные массы и концентрации ЭАВ не велики (1000 а.е.м. и 100 мМ), Б) большие молярные массы ЭАВ мембраны с включением липофильных солей (более 1500 а.е.м. и 1 М), В) большие молярные массы и концентрации ЭАВ (более 1500 а.е.м. и 1 М), Г) функциональность уравнения 2 при высоких молярных массах и концентрациях ЭАВ.

Из данных представленных на рис. 2.10, Г видно, что результативность уравнения 2 стабильна после 8 шага итерации, в то время как для уравнения 1

это значение может дать ложное значение для больших молярных масс (более 1500 а.е.м.) и высоких концентраций ЭАВ (более 1 М) (рис. 2.10, В).

#### 2.4. Определение липофильности органических соединений

Для определения липофильности органических соединений использовали пакет программ ACD Labs Chem Sketch 6.0, в основе которого лежат полуэмпирические методы расчета. Процесс расчета липофильности заключался в наборе формул органических соединений (вручную, либо генерация по названию), затем подключался аддон (addone или пакет) «липофильность» в меню программы (ACD/Labs → LogP). После этого выделяли соединение и оптимизировали 3d-структуру (комбинация клавиш на ПК: Ctrl+Shift+3), затем убирали явный водород (комбинация клавиш на ПК: Ctrl+Shift+R), после чего проводили расчет (Calc LogP). Значения липофильностей некоторых нейтральных соединений рассчитанные при помощи данного программного пакета и экспериментальные значения взятые из [95] и библиотек Chemical Abstract Services представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты определения липофильности некоторых нейтральных соединений при помощи ACD Labs Chem Sketch 6.0 и сравнение с известными экспериментальными данными

Вещество	LogP	
	ChemSketch	Экспериментальное значение [95]
ETH 1778	9.9±0.2	10
Тридодециламин	17.6±0.2	16.9
ETH 1810	6.6±0.3	8.3
о-НФОЭ	5.4±0.2	5.9
ДОС	10.2±0.2	10.1
ETH 5435	23.1±0.7	22.5
Lead Ionophore VIII	31.0±1.7	26.3
Mercury Ionophore I	2.1±0.6	2.7

где ETH 1778 – октадецил изоникотинат, ETH 1810 – N,N-дициклогексил-N',N'-диизобутил-цис-циклогексан-1,2-дикарбоксамид, ETH 5435 – N,N,N',N'-тетрадодецил-3,6-диоксаоктандитиоамид, Lead Ionophore VIII – 2,7-бис(1,1-диметилэтил)-9,9-диметил-N,N'-бис[4-(10,15,20-трифенил-21Н,23Н-порфин-5-ил)-фенил]-9Н-ксантен-4,5-дикарбоксамид, Mercury Ionophore I – 7,16-дибензил-1,4,10,13-тетраокса-7,16-диазациклооктадекан.

Исходя из таблицы 2.2 расхождения между экспериментальными и рассчитанными значениями липофильности не значительны, в связи с чем, дополнительные эксперименты по определению липофильности не проводились.

## 2.5. ЭВМ и программное обеспечение

Для набора и верстки диссертации пользовались набором макрорасширений (или макропакетом) LaTeX системы компьютерной вёрстки TEX версии pdfTeX 3.14159265-2.6-1.40.19 (TeX Live 2018) kpathsea версии 6.3.0. Верстка велась на ПК под операционной системой Mac OS X Mojave Version 10.14.2 (18C54) - Darwin 18.2.0 на Macbook Pro (Купертино, Калифорния, США): 2.3 ГГц Intel Core i7, 8Гб ОЗУ, SSD 256 Гб. Структура и графика оформления диссертации выполнены в соответствии с ГОСТ Р 7.0.11 – 2011 (в LATEX использовался класс документа `\documentclass [candidate]{disser}`) [154–156]. В некоторых случаях пользовались пакетом программ Microsoft Office. Оформление литературы в соответствии с ГОСТ 7.1 – 2003 [157] и ГОСТ 7.80 –2000 [158].

Для сбора потенциометрических данных использовался ПК Lenovo B560 (Моррисвилл, Северная Каролина, США): Core i3 370M 2.4 ГГц/8 Гб ОЗУ/320 Гб/HDD/Win 7 Pro.

Для обработки и визуализации данных пользовались системой компьютерной алгебры Wolfram Mathematica версии 11.3.0 [159] (Wolfram Research Inc., Champaign, IL, USA) опираясь на литературу [160–164]. В некоторых случаях пользовались ПО Origin 2016 (OriginLab Corporation, Northampton, Massachusetts, USA) и офисным пакетом Microsoft Office 2013 (Microsoft Corporation, Редмонд, Вашингтон, США). Для сбора данных с атомно-абсорбционного спектрометра с источником излучения сплошного спектра ContrAA700 пользовались родным ПО AspectCS 1.5.6.0 (AnalytikJena AG, Йена, Германия). Для снятия спектров в УФ/Вид. области на Specord 210 Plus пользовались родным ПО WinASPECT PLUS Version: 4.2.0.0 (AnalytikJena AG, Йена, Германия). Для сбора потенциометрических данных с системы

Экотест-120 + КМ-8 пользовались родным ПО Экотест-120 (НПП «ЭКОНИКС», Москва, Россия), а для EMF6 использовали LL\_USB Graphics Version 10.22.15 (Lawson Labs Inc., Малверн, Пенсильвания, США). Все оборудование обеспечивает проведение измерений в режиме реального времени с представлением результатов на мониторе и записью соответствующих файлов, которые могут далее обрабатываться стандартными пакетами Origin, Excel, Wolfram Mathematica и т.п.

Для написания химических формул, оптимизации 3D-модели, нахождения констант основности и липофильности органических соединений пользовались пакетом программ ACD Labs Chem Sketch 6.0 (Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, Ontario, Canada).

**\*Материалы данной главы опубликованы в работах [65, 165].**

### Глава 3. Обсуждение результатов

#### 3.1. Кисотно-основные свойства, константы растворимости и липофильности ЭАВ

Исходя из литературных данных и полуэмпирических расчетов с использованием программы ПО ACD Labs изучены кислотно-основные свойства ЭАВ, определены их аналитические формы, а также ионное состояние цинка, кадмия и ртути в зависимости от кислотности среды с целью определения механизма функционирования электродов на основе предлагаемых мембран. Определение липофильности провели по программе ACDLabs.

**Антипирин-2СООН.** Так как довольно сложно сделать полуэмпирические расчеты для модифицированного сорбента (фактически полимера), то было предложено упрощение и определение характеристик самого модификатора полимера - Антипирин-2СООН.

Диаграммы распределения аналитических форм Антипирина-2СООН в разных средах представлено на рис. 3.1 .

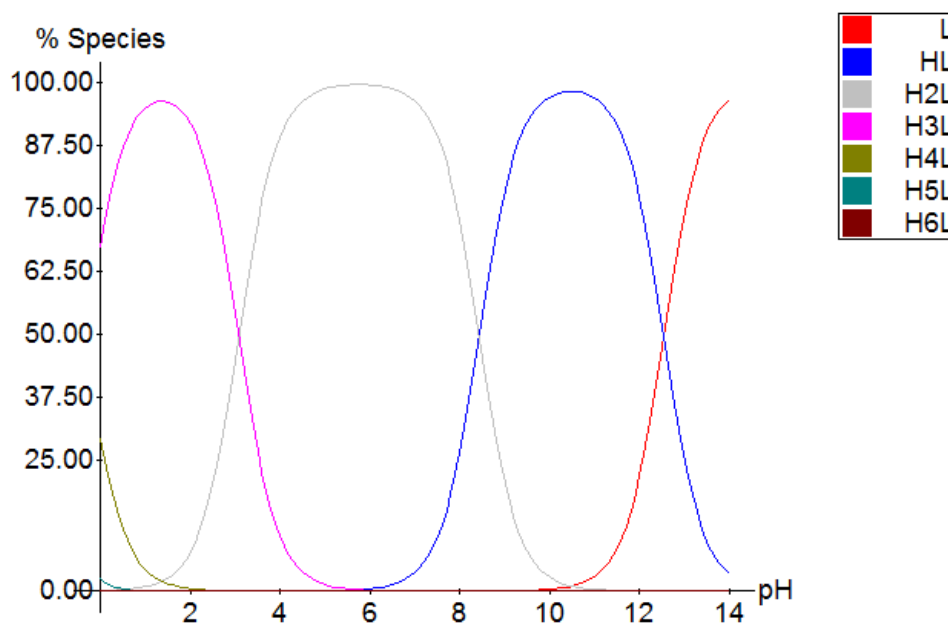


Рисунок 3.1 – Диаграмма распределения форм антипирина-2СООН от рН

Графическая зависимость растворимости антипирина-2СООН представлена на рис. 3.2 .



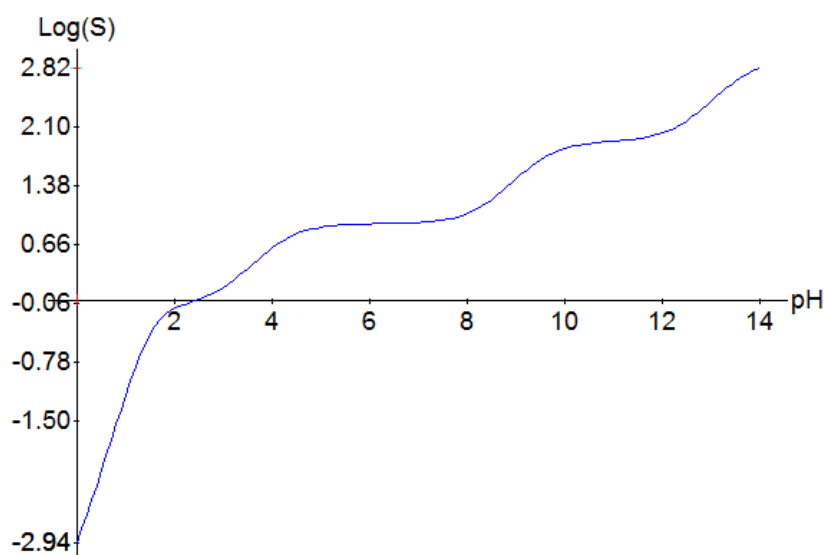


Рисунок 3.2 – Растворимость антипирин-2СООН

Анализ рисунка 3.2 показал растворимость антипирин-2СООН увеличивается с повышением рН.

Значения растворимости различных форм антипирин-2СООН представлены ниже:

**Моноанионы:**

Log(1/S) (заряд над О (или S) ниже ароматики):  $1.42 \pm 1.0$

Log(1/S) (заряд над СОО (или СSO) ниже ароматики):  $1.42 \pm 1.0$

Log(1/S) (заряд над О (или S) ниже двойной связи):  $1.07 \pm 1.0$

**Монокатионы:**

Log(1/S) (заряд ниже ароматики):  $2.07 \pm 1.0$

Log(1/S) (заряд ниже двойной связи):  $2.57 \pm 1.0$

**Цвиттерионы:**

Log(1/S) для цвиттериона:  $3.21 \pm 1.0$

**Другие заряженные формы:**

Log(1/S) (суммарный заряд: -1):  $1.07 \pm 1.5$

Log(1/S) (суммарный заряд: -2):  $0.07 \pm 1.5$

Log(1/S) (суммарный заряд: -3):  $-0.93 \pm 1.5$

Log(1/S) (суммарный заряд: -4):  $-1.93 \pm 1.5$

Log(1/S) (суммарный заряд: -5):  $-2.93 \pm 1.5$

Выходные данные липофильности антипирина-2COOH ( $\text{LogP}=0.07\pm 1.67$ ) в ACD Labs представлены на рис. 3.3 .

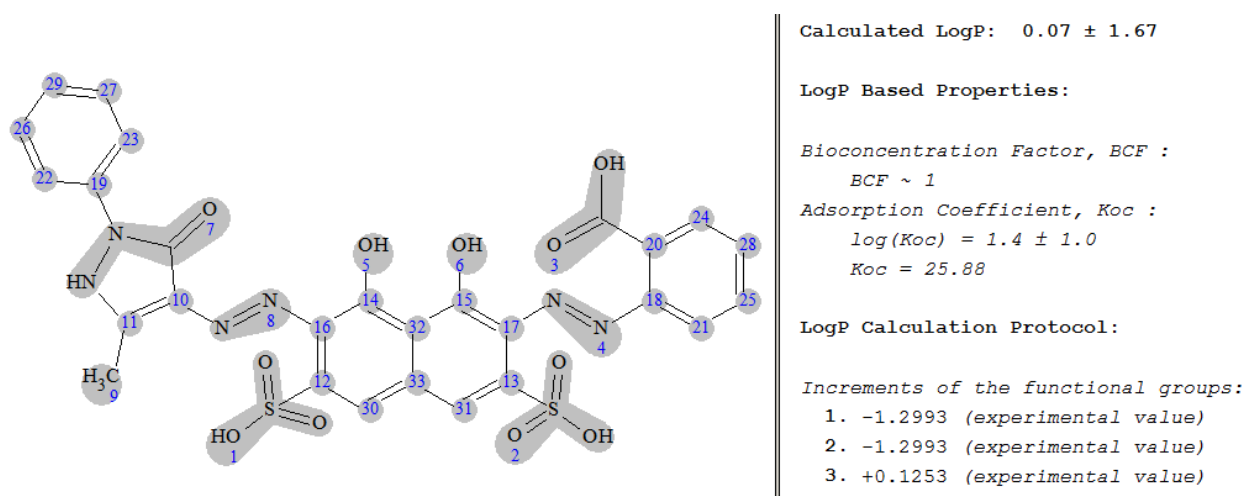


Рисунок 3.3 – Расчет липофильности антипирин2-СООН

Модификацией амберлита-IRA400 антипирином-2СООН липофильность увеличивается.

**Пиридилазонафтол.** Изучение диаграммы распределения ПАН (рис. 3.4) показало наличие катионной ( $\text{pH}<4$ ), нейтральной ( $\text{pH} 4-6$ ) и анионной ( $\text{pH}>6$ ) форм и максимально возможная липофильность  $\text{LogP} 2.7$  соответствует нейтральной форме (табл. 3.1).

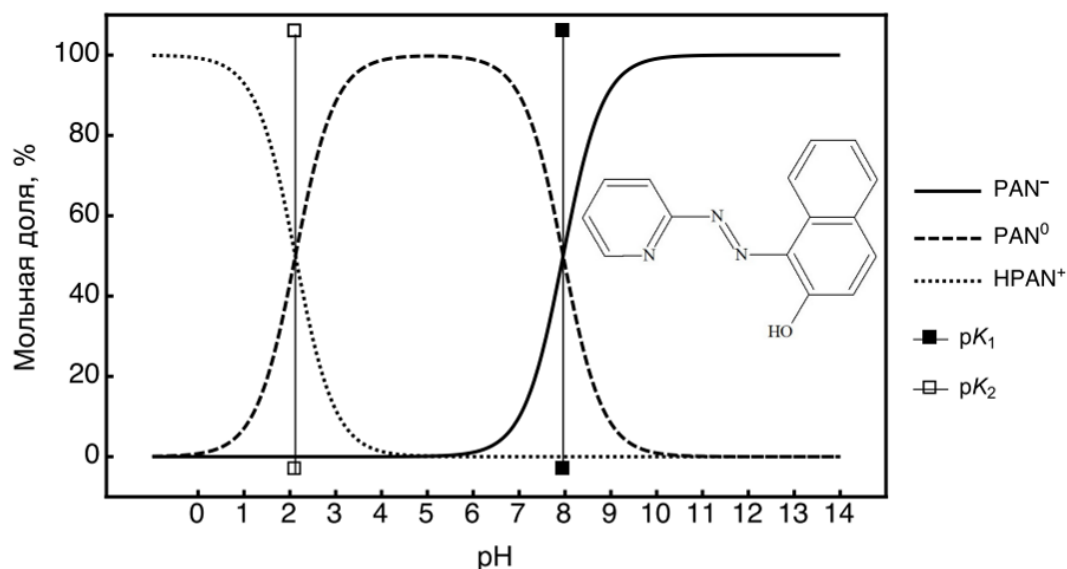


Рисунок 3.4 – Влияние рН на мольную долю протонированных частиц ПАН

**Октадециламин (ОДА).** ОДА является довольно сильным основанием (рис. 3.5) и его лучше использовать в качестве заряженного ионофора в виде ацидокомплекса с металлом.

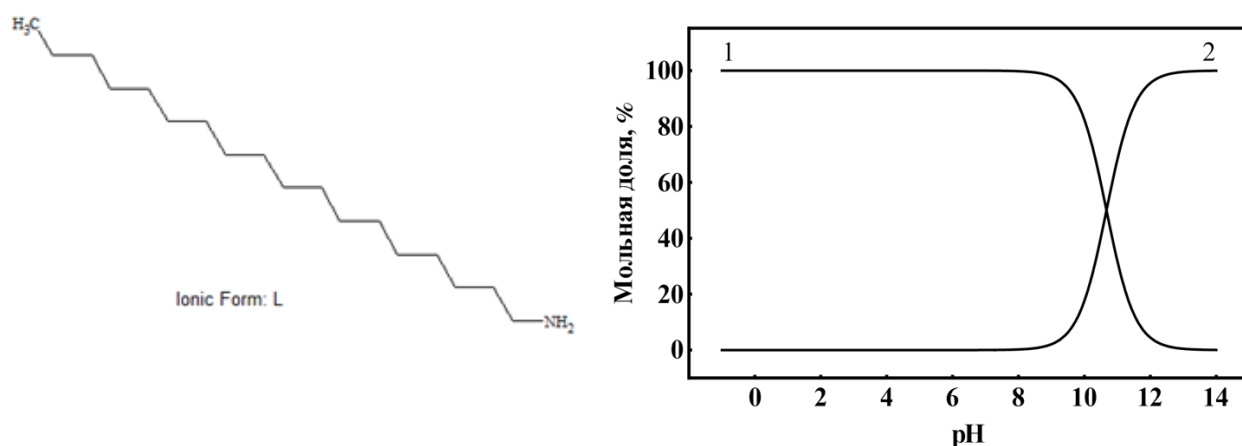


Рисунок 3.5 – Влияние pH на мольную долю частиц ОДА: 1 – НОДА<sup>+</sup>, 2 – ОДА

В протяжении всей кислотности октадециламин имеет всего две формы: катионную (pH<9) и нейтральную (pH>12), а при pH 9-12 сосуществуют обе формы.

**Тионалид (ТНЛ).** Диаграмма распределения тионалида в зависимости от pH представлена на рис. 3.6.

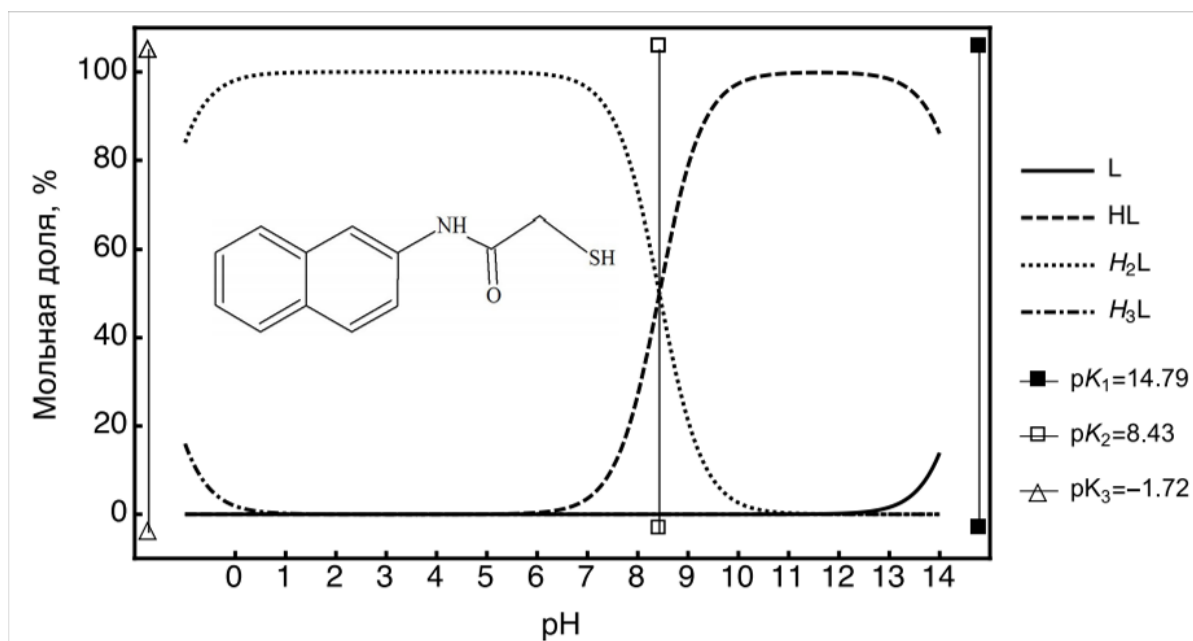


Рисунок 3.6 – Влияние pH на мольную долю протонированных частиц тионалида. L – RO-S<sup>-</sup>, HL – RNHS<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>L – RNHSH, H<sub>3</sub>L – RNH<sub>2</sub><sup>+</sup> SH

Тионалид при pH 1-7 находился в нейтральной форме. В сильноокислой среде (pH<0) существовала слабо протонированная форма  $\text{RNH}_2^+\text{SH}$ , в связи с этим тионалид применяли в качестве нейтрального ионофора.

**Диантипирилметан (ДАПМ).** ДАПМ по сравнению аммиаком является более слабым основанием и при pH>4 находится в нейтральной форме (рис. 3.7).

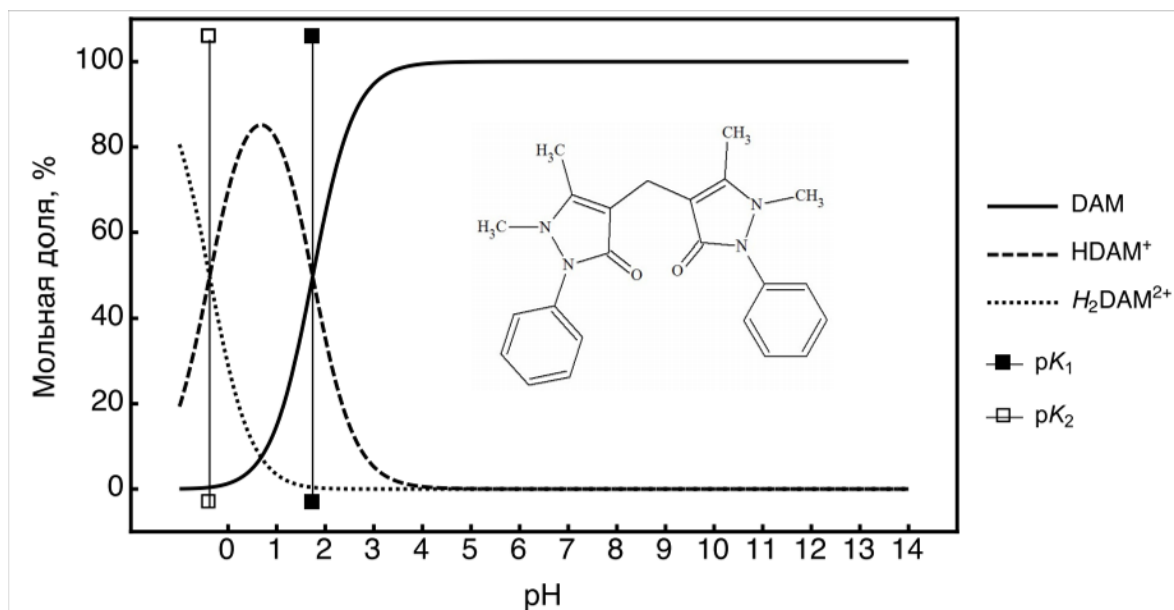


Рисунок 3.7 – Влияние pH на мольную долю протонированных частиц диантипирилметана

По диаграмме распределения форм при pH 0.5-2 ДАПМ находился в виде однозарядной протонированной частицы, а при pH<0, протонировался второй атом азота в связи N-CH<sub>3</sub>.

**Диантипирилпропилметан (ДАППМ).** Влияние pH на мольную долю протонированных частиц диантипирилпропилметана представлено на рис. 3.8 .

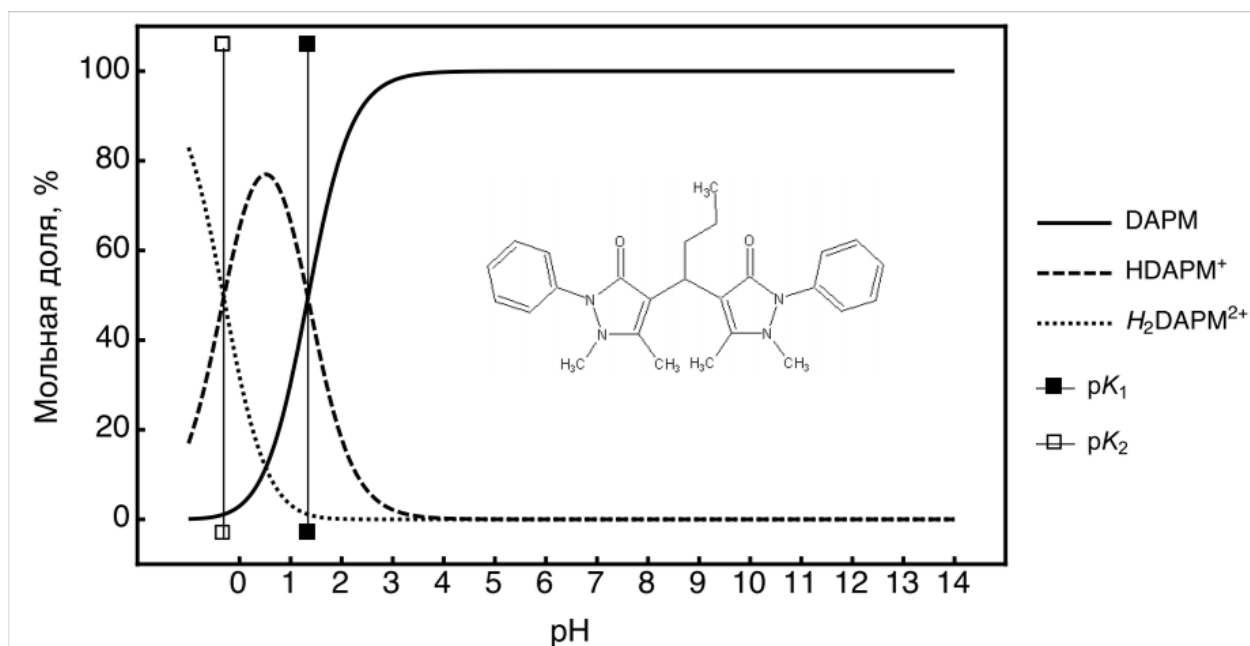


Рисунок 3.8 – Влияние рН на мольную долю протонированных частиц диантипирилпропилметана

По кислотно-основным свойствам ДАПМ и ДАПММ идентичны, но следует учесть, что более перспективным будет ДАПММ в виду большей липофильности (табл. 3.1). ДАПММ при  $\text{pH} > 4$  применяли в качестве нейтральных ионофоров, в то время как при  $\text{pH} < 2$  существовал в растворе в катионной форме.

Значения липофильностей ЭАВ представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Рассчитанные значения липофильности ЭАВ

№	ЭАВ	LgP*	№	ЭАВ	LgP*
I	АМБ-АНТ-2СООН	–	IV	ОДА	6.4
II	ДАПМ	1.8	V	ПАН	2.7
III	ДАПММ	3	VI	ТНЛ	2.8

ЭАВ по липофильности можно расположить в следующий ряд: АМБ-АНТ-2СООН > ОДА > ДАПММ > ТНЛ > ПАН > ДАПМ.

Учитывая, что время жизни ИСЭ зависит от липофильности, предполагали максимальный срок функционирования электродов на основе АМБ-АНТ-2СООН, ОДА, и ДАПММ. На время жизни ИСЭ и пределы обнаружения

может оказывать влияние также прочность комплексов ЭАВ с металлами, и этот ряд может иметь некоторые не соответствия.

### 3.2. Влияние рН и концентрации галогенид-ионов на состояние ионных форм металлов в водном растворе

Исходя из литературных [166] и экспериментальных данных изучали ионное состояние цинка(II), кадмия (II) и ртути (II) в зависимости от кислотности, а также диаграммы распределения ацидокомплексов металлов от концентрации галогенидов.

В качестве примера представлена система уравнений расчета мольных долей различных форм Cd от рН:

$$\left( \begin{array}{l} \text{pf}[0]= \frac{\text{Cd}}{\frac{k(1)\text{Cd}}{h} + \frac{k(1)k(2)\text{Cd}}{h^2} + \frac{k(1)k(2)k(3)\text{Cd}}{h^3} + \frac{k(1)k(2)k(3)k(4)\text{Cd}}{h^4} + \text{Cd}} \\ \text{pf}[1]= \frac{\text{Cd}k(1)}{h\left(\frac{k(1)\text{Cd}}{h} + \frac{k(1)k(2)\text{Cd}}{h^2} + \frac{k(1)k(2)k(3)\text{Cd}}{h^3} + \frac{k(1)k(2)k(3)k(4)\text{Cd}}{h^4} + \text{Cd}\right)} \\ \text{pf}[2]= \frac{\text{Cd}k(1)k(2)}{h^2\left(\frac{k(1)\text{Cd}}{h} + \frac{k(1)k(2)\text{Cd}}{h^2} + \frac{k(1)k(2)k(3)\text{Cd}}{h^3} + \frac{k(1)k(2)k(3)k(4)\text{Cd}}{h^4} + \text{Cd}\right)} \\ \text{pf}[3]= \frac{\text{Cd}k(1)k(2)k(3)}{h^3\left(\frac{k(1)\text{Cd}}{h} + \frac{k(1)k(2)\text{Cd}}{h^2} + \frac{k(1)k(2)k(3)\text{Cd}}{h^3} + \frac{k(1)k(2)k(3)k(4)\text{Cd}}{h^4} + \text{Cd}\right)} \\ \text{pf}[4]= \frac{\text{Cd}k(1)k(2)k(3)k(4)}{h^4\left(\frac{k(1)\text{Cd}}{h} + \frac{k(1)k(2)\text{Cd}}{h^2} + \frac{k(1)k(2)k(3)\text{Cd}}{h^3} + \frac{k(1)k(2)k(3)k(4)\text{Cd}}{h^4} + \text{Cd}\right)} \end{array} \right)$$

где pf – мольная доля,  $h$  – концентрация ионов водорода,  $k$  – константы гидролиза.

**Цинк (Zn).** Распределение равновесных форм ионов цинка в зависимости от рН представлено на рис 3.90.

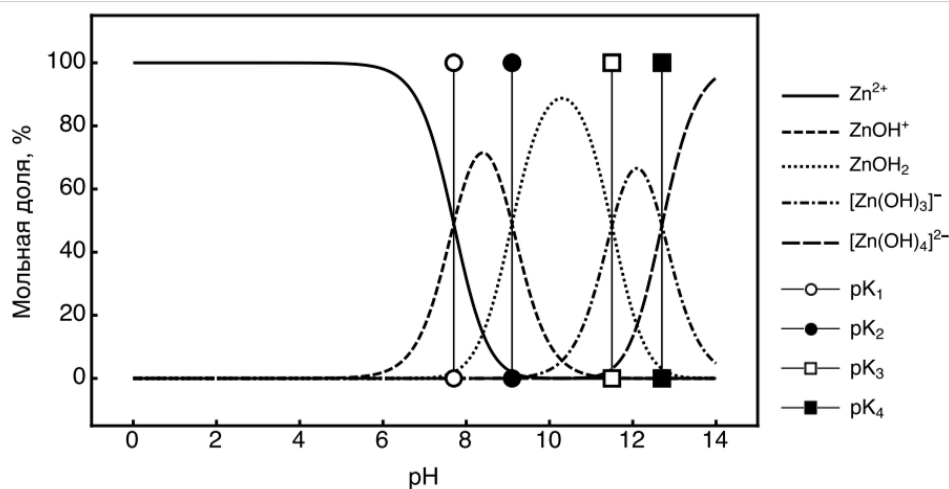


Рисунок 3.9 – Влияние рН на мольную долю ионных форм цинка

Устойчивый двухзарядный катион цинка преобладал в области рН 0-6. При дальнейшем увеличении рН(6-9) ионы цинка подвергались гидролизу и доминировали в форме  $ZnOH^+$ , при рН>9 образовывались гидроксоанионы цинка (рис. 3.90).

На рис. 3.10 представлено влияние  $Cl^-$ -ионов на состояние ионных форм цинка в водном растворе.

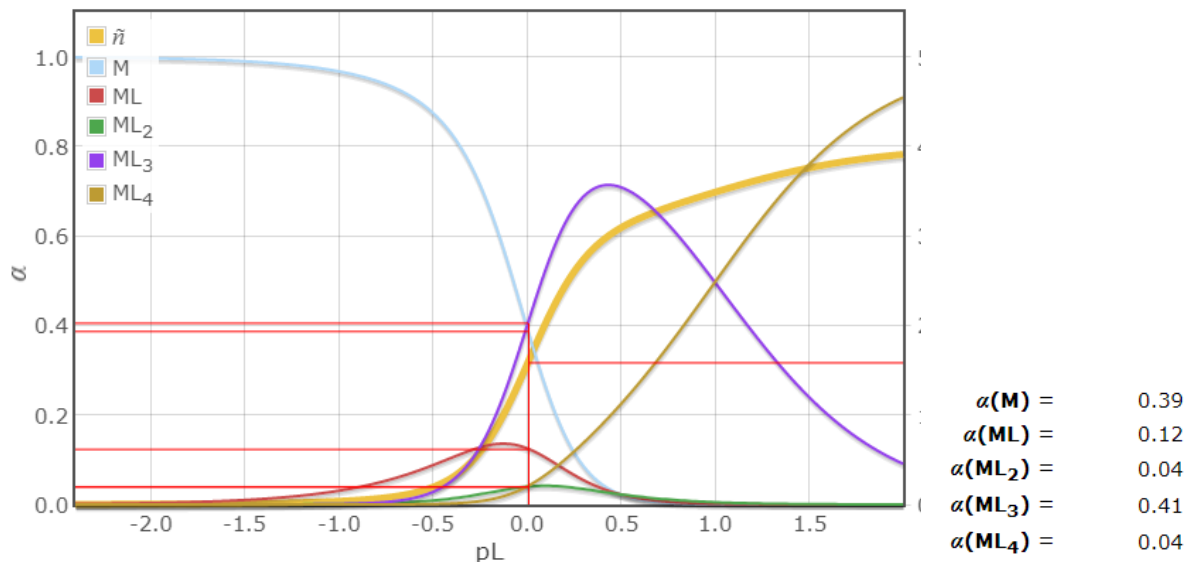


Рисунок 3.10 – Влияние  $Cl^-$  на мольную долю ионных частиц цинка в водном растворе

Исходя из данных рис. 3.1 с учетом кислотности среды в 0.5-1.0 М растворе хлоридов наблюдали максимальное содержание аниона  $ZnCl_3^-$ .

**Кадмий (Cd).** Распределение равновесных форм ионов кадмия в зависимости от рН представлено на рис. 3.11.

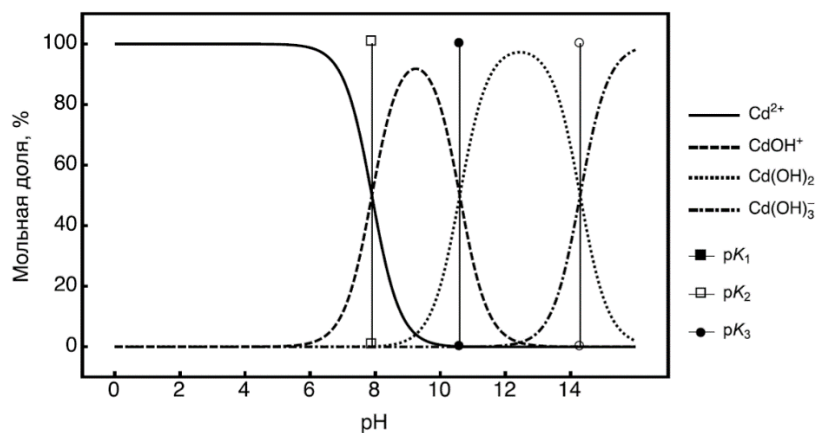


Рисунок 3.11 – Диаграмма распределения ионных форм кадмия в зависимости от рН.  $C(Cd)=10^{-3}$  М

В виде устойчивого двухзарядного катиона кадмий существует при  $\text{pH} < 6$ . При  $\text{pH} 6-10$  кадмий присутствовал в катионной форме  $\text{CdOH}^+$ , а при увеличении  $\text{pH} > 11$  образуются гидроксоанионные формы.

На рис. 3.12 представлено влияние хлорид-ионов на мольную долю ионных частиц кадмия в растворе.

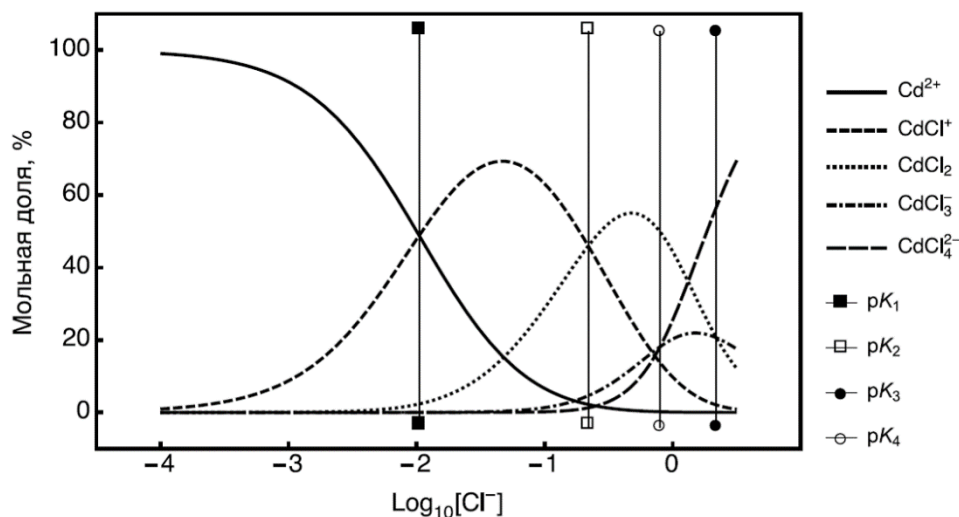


Рисунок 3.12 – Влияние  $\text{Cl}^-$ -ионов на мольную долю ионных частиц кадмия

Анализ рисунка показал в 1 М растворе хлоридов доминирует  $\text{CdCl}_3^-$ .

Аналогичный график для  $\text{Cd(II)}$ , но в среде йодид-ионов представлен на рис. 3.13.

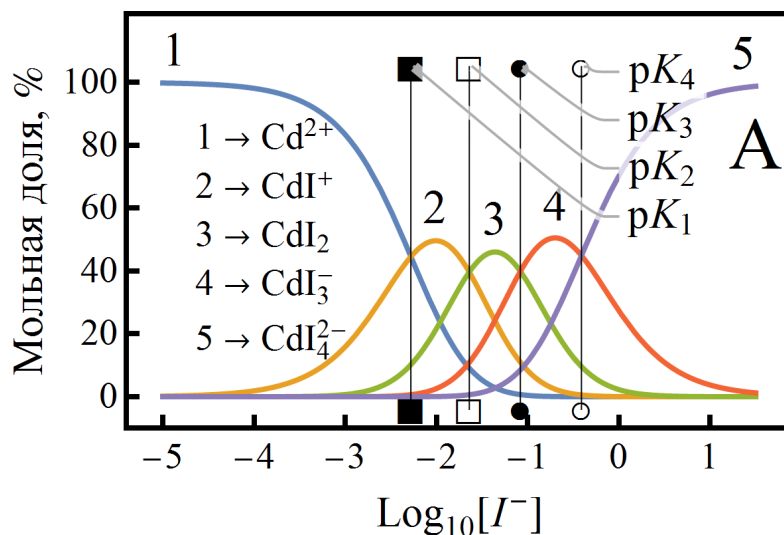


Рисунок 3.13 – Влияние  $\text{I}^-$ -ионов на состояние ионных форм кадмия (II) в водном растворе

На диаграмме видно, что при концентрации йодидов от 0.08 до 0.12 М мольная доля  $[\text{CdI}_3^-]$  самая высокая. Так как константы устойчивости частиц



$[\text{CdI}_3]^-$  и  $[\text{CdI}_4]^{2-}$  имеют близкие значения, возникает необходимость более подробного изучения влияния йодидов в целях выбора его оптимальной концентрации.

**Ртуть (Hg).** Распределение равновесных форм ионов кадмия в зависимости от рН представлено на рис. 3.14.

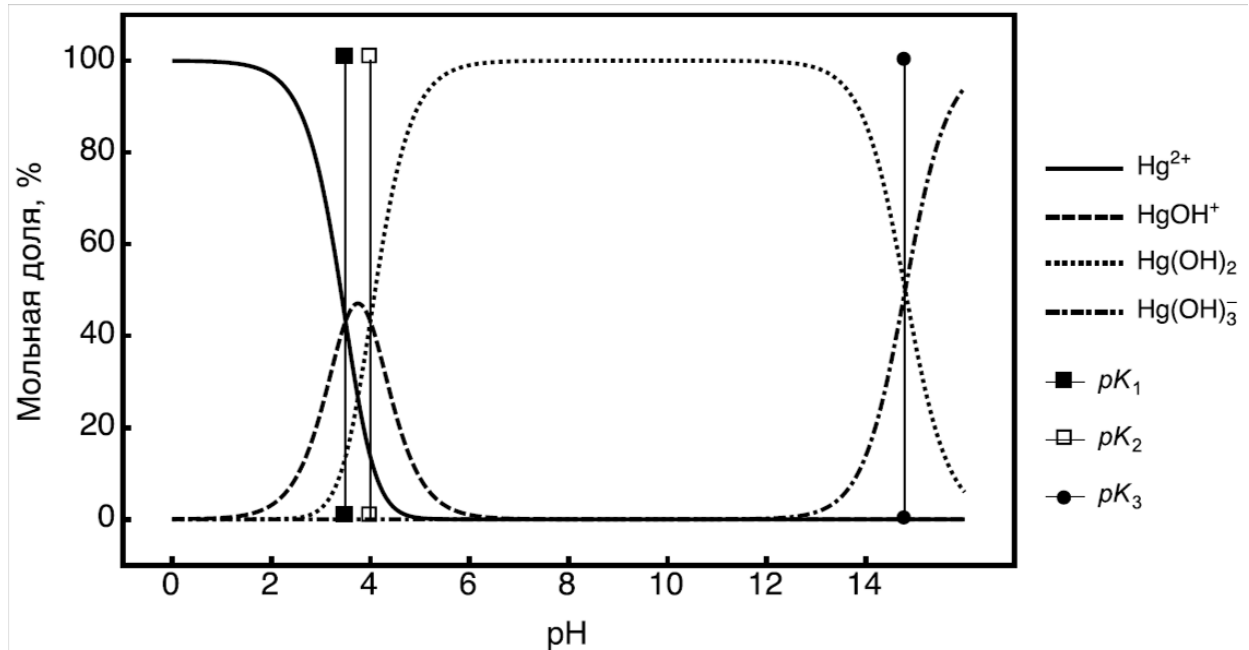


Рисунок 3.14 – Влияние pH на состояние ионных форм ртути (II) в водном растворе

Соли ртути (II) легко подвержены гидролизу (рис. 3.14). В связи с этим требует постоянное наблюдение за кислотностью среды.

При  $\text{pH} > 2$  в результате гидролиза возможны различные процессы, при которых ионы ртути могут самопроизвольно менять степень окисления, и переходить в различные неактивные или малоактивные гидроксо-формы.

На рис. 3.15 представлено влияние хлорид-ионов на мольную долю ионных частиц ртути(II) в растворе.

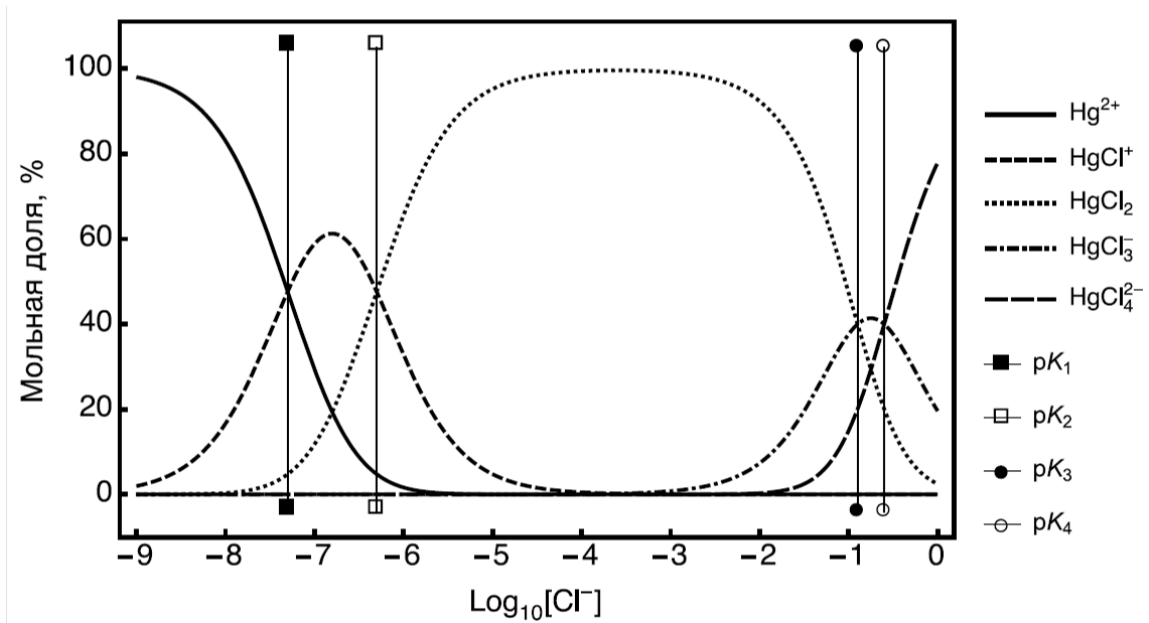


Рисунок 3.15 – Влияние  $\text{Cl}^-$  на состояние ионных форм ртути (II) в водном растворе

Как видно из рис. 3.15 ртуть образует очень устойчивые хлоридные комплексы. Среди них наиболее устойчив  $\text{HgCl}_3^-$ , максимальная концентрация которого наблюдали при концентрации хлорид ионов в пределах 0.1-0.14 М.

### 3.3. Предварительные выводы по применению ЭАВ на Zn (II), Cd (II) и Hg (II)

Исходя из рассмотренных свойств ЭАВ и определяемых металлов можно сделать следующие выводы:

- АМБ-АНТ-2СООН, ПАН и ТНЛ желательно использовать в качестве нейтральных ионофоров;
- ДАПМ и ДАПММ можно использовать в качестве нейтральных и заряженных (анионная функция ИСЭ) ионофоров;
- ОДА можно использовать только в качестве заряженного ионофора (анионная функция ИСЭ);
- Цинк и кадмий при  $\text{pH} < 6$  в отсутствии комплексообразующих ионов (галогенидов, цианидов и др.) можно определять в качестве двухзарядного катиона используя нейтральные ионофоры. В присутствии галогенидов - определять электродами с анионной функцией

– Ртуть можно определять в сильноокислых средах при  $\text{pH} < 2$  в отсутствии комплексообразующих ионов (галогениды, цианиды и т.д.) как двухзарядный катион (что довольно сложно в реальных объектах). Для определения ртути можно использовать ее галогенидные ацидокомплексы в качестве электрохимически определяемой формы, а в качестве ЭАВ - ДАПМ и ДАПММ.

### 3.4. Цинк-селективные электроды

Для изготовления Zn-СЭ использовали АМБ-АНТ-2СООН, ПАН, ОДА в качестве ЭАВ, пластифицированные ДБФ, НФОЭ, ДОС, ДОФ, а также олеиновая кислота, ТФБНа в качестве ионных добавок. Толщину мембран варьировали в пределах 0.2-1.0 мм с применением итеративной формулы 2.8.

#### Zn – АМБ-АНТ-2СООН.

Проведен целенаправленный синтез и исследование нового сорбента с заданными свойствами, полученного путем иммобилизации на анионит высокой основности амберлит IRA-400 азокрасителя – 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(2-карбоксифенил)азо]-хромотроповой кислоты, известной под названием антипирин-2СООН, а также проверка возможности использования полученного сорбента в качестве электродноактивного компонента мембраны Zn-СЭ.

Для изготовления пленочной мембраны склеивающим материалом являлся поливинилхлорид (ПВХ) высокой плотности, растворителем – циклогексанон (ЦГ), пластификатором – дибутилфталат (ДБФ) и ионной добавкой – олеиновая кислота (ОК).

Модифицировали амберлит следующим образом: навеску амберлита помещали в коническую колбу, приливали 100 мл  $2 \times 10^{-4}$  М раствора АНТ-2СООН и перемешивали на встряхивателе в течение 1 ч. Затем фильтровали через фильтр “синяя лента”, промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре.

Закрепление реагента (АНТ-2СООН) на сорбенте АМБ проверяли визуально по изменению окраски гранул анионита и по разнице концентраций раствора реагента, до и после сорбции. Функционализация матрицы происходила по ионной форме реагента  $\text{H}_3\text{R}^{2-}$ , вероятное строение твердого материала амберлит-антипирин-2СООН (АМБ-АНТ-2СООН), используемого в

качестве электродноактивного компонента (ЭАК) с ионами цинка, представлено на рис. 3.16.

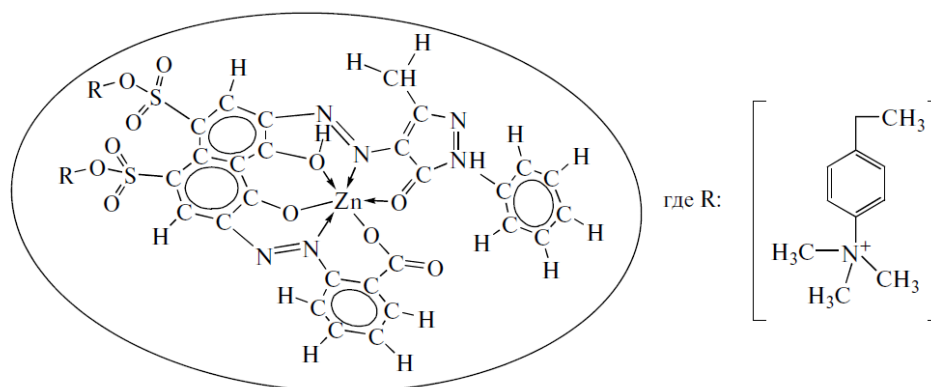
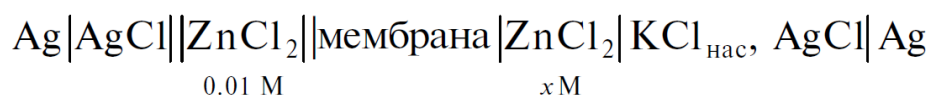


Рисунок 3.16 – Вероятное строение полимерного хелатного комплекса

Сорбент Amberlite IRA-400 очищали по методике [167], размельчали в ступке и на ситах разделяли по фракциям. Использована фракция 0.16–0.25 мм. Модифицирование сорбента и выбор оптимальных условий выполняли по следующей схеме: к навеске анионита приливали раствор реагента известной концентрации и перемешивали до установления сорбционного равновесия. Определяли оптимальные условия иммобилизации реагента: pH, время контакта фаз, сорбционную емкость сорбента по реагенту, исследовали устойчивость сорбата в различных реакционных средах.

Для изготовления мембраны в инертный растворитель ЦГ, объемом 10 мл при постоянном перемешивании добавляют ПВХ, ДБФ, предварительно растворенный в этанольно-циклогексановой смеси (1: 3) амберлит-антипирин-2COOH (АМБ-АНТ-2COOH) и ОК в мас. %: 30, 60, 5, соответственно. Гомогенную смесь объемом 1 мл вливали в полиакриловые кольца ( $d = 30$  мм), помещенные на гладкую стеклянную пластинку, и высушивали при комнатной температуре. Из эластичной пленки вырезали диски с диаметром 10 мм и приклеивали к торцам поливинилхлоридных трубок.

После высыхания в полость электрода заливали 0.01 М раствор ZnCl<sub>2</sub> и погружали в раствор такого же состава на сутки. Электродные характеристики мембран оценивали, измеряя ЭДС гальванического элемента



Зависимость ЭДС элемента от активности ионов цинка(II) определяли известным уравнением:  $E = E^0 + (0.059 n) \lg a_{m(\text{Zn})}$ .

Установлены оптимальные условия иммобилизации антипирина на амберлите: pH 4–10; время контакта фаз 45 мин при  $20.0 \pm 0.5^\circ \text{C}$ ; емкость сорбента по реагенту составляет 0.337 ммоль/г. Исследование механизма сорбции реагента, в молекуле которого находятся две сульфогруппы, ионообменником указывает на анионный обмен. Оптимальное значение pH сорбции соответствует диссоциации сульфогрупп. Ионообменный характер сорбции модификатора подтверждается повышением кислотности жидкой фазы. При этом необходимо учитывать возможность закрепления молекул реагента в порах полимерного носителя и по молекулярному механизму.

Комплексный сорбент АМБ–АНТ–2СООН устойчив при элюировании 4М растворами минеральных кислот и щелочей, а также полярными органическими растворителями. При обработке сорбента 6 М растворами HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaOH наблюдается десорбция АНТ–2СООН на 30–50%.

Статическая емкость, определяющая общую концентрацию функциональных групп в полимерном хелатном сорбенте по иону натрия, составляет 8.8 ммоль/г [168]. Максимальную сорбцию ионов цинка(II) АМБ–АНТ–2СООН наблюдали при pH 6–10 (рис. 3.17); степень извлечения 90% и статическая емкость по ионам цинка(II) 0.328 ммоль/г.

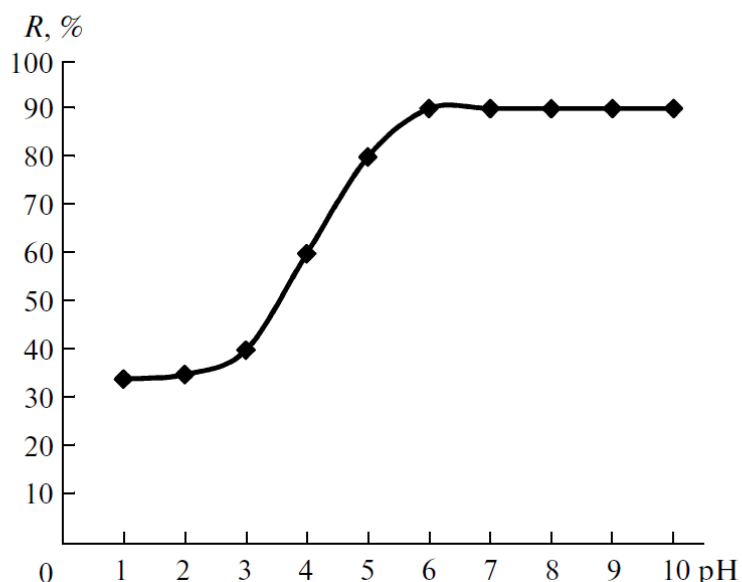


Рисунок 3.17 – Зависимость сорбции ионов цинка(II) от pH среды.

При оптимальных условиях сорбционное равновесие в системе АМБ–АНТ-2СООН–Zn(II) устанавливается в течение первых 2–3 мин; при этом наблюдали изменение фиолетовой окраски гранул сорбента на сине-зеленую.

Предложена технология изготовления пленочной мембраны Zn–СЭ, включающая в качестве ЭАК – АМБ–АНТ-2СООН, пластификатора – ДБФ, связующего материала – ПВХ и ионной добавки повышающей селективность – ОК, отличающаяся тем, что ЭАВ содержит функционально-аналитические группировки, образующие хелаты с цинком(II), величина  $\lg \beta = 3.07$  [169].

Состав апробированных мембран с различными пропорциями ингредиентов, производительности и характеристик представлен в табл. 3.2 .

Таблица 3.2 – Состав мембран Zn-СЭ на основе АМБ-АНТ-2СООН и их потенциометрические характеристики для ионов Zn(II)

№ мембраны	ω, мас. %				Потенциометрические характеристики		
	АМБ-АНТ-2СООН	ДБФ	ПВХ	ОК	Крутизна, мВ/декада	Линейный диапазон, М	Время отклика, с
1	1	67	30	2	15.6 ± 0.1	1 × 10 <sup>-1</sup> –1 × 10 <sup>-5</sup>	60 ± 4
2	2	65	30	3	18.2 ± 0.2	1 × 10 <sup>-1</sup> –1 × 10 <sup>-5</sup>	55 ± 4
3	3	63	30	4	22.4 ± 0.4	1 × 10 <sup>-1</sup> –1 × 10 <sup>-5</sup>	40 ± 4
4	4	61	30	5	25.1 ± 0.3	1 × 10 <sup>-1</sup> –1 × 10 <sup>-6</sup>	35 ± 5
5	5	60	30	5	28.3 ± 0.2	1 × 10 <sup>-1</sup> –1 × 10 <sup>-7</sup>	20 ± 5
6	7	58	30	5	25.6 ± 0.4	1 × 10 <sup>-1</sup> –1 × 10 <sup>-6</sup>	35 ± 5
7	9	58	30	3	19.3 ± 0.5	1 × 10 <sup>-1</sup> –1 × 10 <sup>-5</sup>	55 ± 5
8	11	55	30	4	20.7 ± 0.5	1 × 10 <sup>-1</sup> –1 × 10 <sup>-6</sup>	45 ± 5
9	13	53	30	4	21.4 ± 0.4	1 × 10 <sup>-1</sup> –1 × 10 <sup>-6</sup>	45 ± 4
10	–	65	30	5	3.1 ± 2.0	1 × 10 <sup>-1</sup> –1 × 10 <sup>-2</sup>	60 ± 4
11	5	65	30	–	22.5 ± 1.0	1 × 10 <sup>-1</sup> –1 × 10 <sup>-6</sup>	25 ± 5

Для улучшения электродных характеристик мембраны использовали олеиновую кислоту; наилучшие результаты получили добавкой 5% (по массе).

Чувствительность электрода повышается с увеличением содержания ЭАК до 5 мас. %; дальнейшее его добавление ухудшает потенциометрические характеристики, вероятнее всего из-за неоднородности мембраны и, возможно, ее насыщения.

Изучена селективность мембраны состава № 5 на возможные отклики некоторых ионов, сопутствующих в различных объектах (рис. 3.18). Градуировочный график Zn-СЭ описывается уравнением  $y = 28.356x + 97.522$ . Угловым коэффициентом электродной функции близок к теоретическому в диапазоне концентраций Zn(II):  $1 \times 10^{-7}$ – $1 \times 10^{-1}$  М.

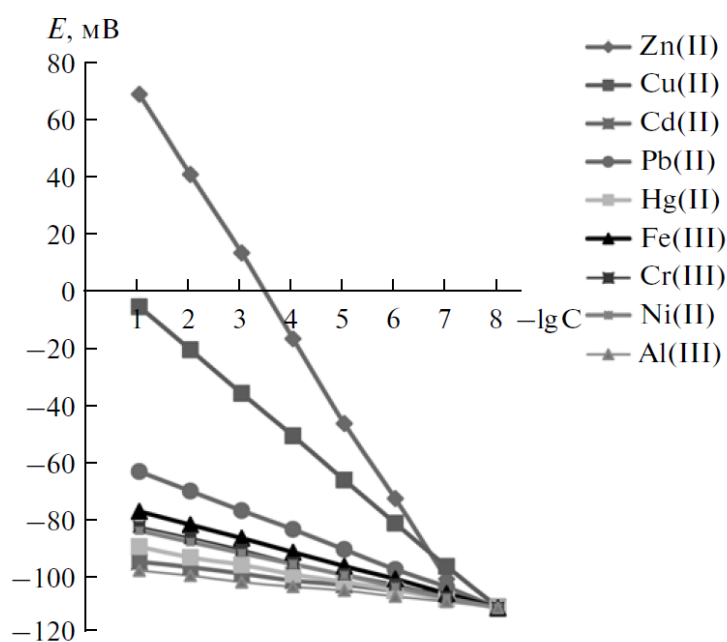


Рисунок 3.18 – Отклик цинкselectивного электрода на различные ионы.

Крутизна, соответствующая Нернстовскому наклону для исследуемых ионов намного ниже теоретической. Это означает, что мембрана чувствительна и эффективна для определения активности ионов цинка в присутствии 100-кратных количеств  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и более 1000-кратных –  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , для которых  $E \leq -100$  мВ.

Для подтверждения оптимальной кислотности потенциометрического определения ионов цинка(II), изучили влияние pH на электрохимические характеристики при постоянной концентрации цинка(II) (рис. 3.19).

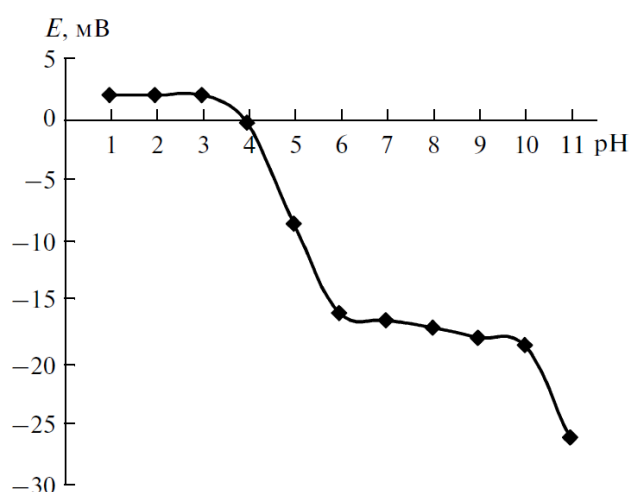


Рисунок 3.19 – Влияние pH на отклик цинкselectивного электрода ( $C(\text{Zn}^{2+}) = 1 \times 10^{-4}$  М).



При  $\text{pH} > 10$  наблюдали снижение потенциала счет гидролиза ионов цинка(II), а при  $\text{pH} < 6$  увеличение потенциала обусловлено влиянием  $\text{pH}$  на ионное состояние ЭАВ.

Тестировали отклик мембраны, измеряя время, необходимое для достижения устойчивого потенциала при постепенном изменении концентрации (рис. 3.20).

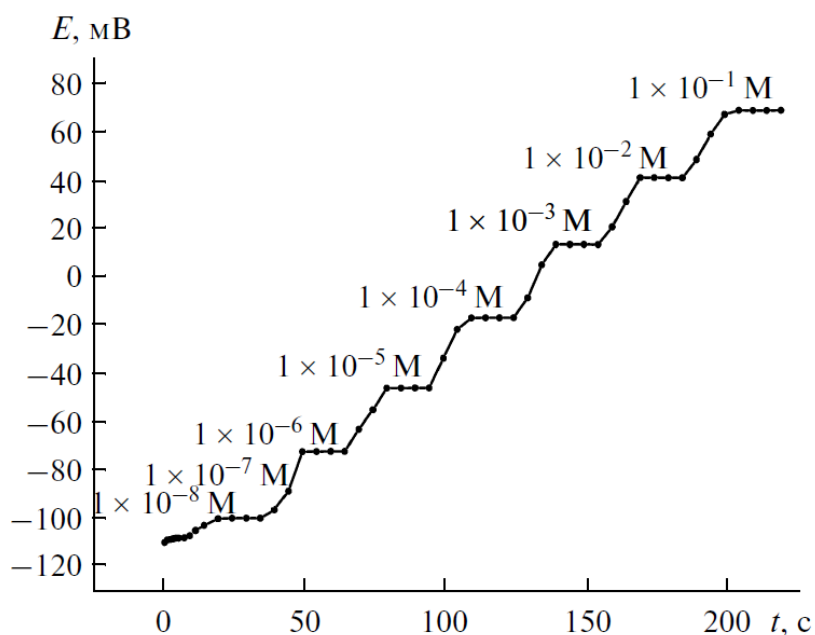


Рисунок 3.20 – Отклик электрода при переходе от низких к высоким концентрациям ионов цинка

Время, необходимое для достижения стабильного потенциала составило  $20 \pm 5$  с. Мембрана стабильно работает в течение 90 дней без каких-либо изменений потенциала; при более длительном использовании сохраняется линейность диапазона, но наблюдается незначительное смещение.

Для оценки обратимости электрода к ионам цинка(II) измеряли потенциал по циклам от более концентрированных к менее концентрированным растворам и наоборот во временном режиме (рис. 3.21).

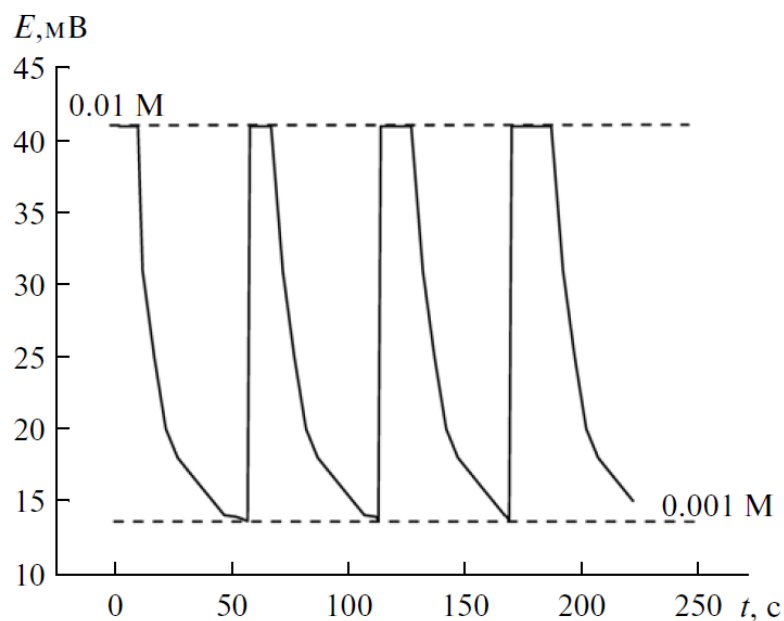


Рисунок 3.21 – Динамика отклика мембраны цинк-селективного электрода

Определены потенциометрические коэффициенты селективности предлагаемого Zn–СЭ и сопоставлены по электродным характеристикам с наиболее близкими по техническому решению электродами (сводная табл. 3.5, стр. 82).

Из табл. 3.6 видно, что предлагаемый электрод отличается от этих электродов по многим характеристикам, в частности, Нернстовская область на порядок больше, предел обнаружения низкий; по диапазону рН он не уступает, а по селективности их превосходит.

Оптимизирован состав пленочной мембраны путем изменения концентрации компонентов гомогенной смеси (табл. 3.2). Мембрана с составом № 5 обеспечивает стабильный потенциал, воспроизводимость результатов и низкий уровень шумов.

Сравнительные электродные характеристики подтверждают эффективность использования предлагаемого Zn–СЭ для определения цинка(II) в присутствии ряда тяжелых металлов в различных объектах.

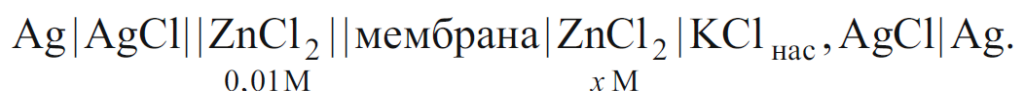
Апробирована возможность конструирования Zn–СЭ с помощью оптимизированного состава мембраны. Интервал линейной зависимости потенциала электрода от активности ионов цинка(II) в водных растворах составил шесть порядков. Крутизна равна  $28.3 \pm 0.2$  мВ, что близко к идеальной

крутизне ИСЭ для двухзарядного иона (согласно уравнению Нернста она составляет примерно 29 мВ) в допустимых пределах.

### **Zn-СЭ на основе ПАН.**

В работе использовали поливинилхлорид марки С-70, дибутилфталат в/с (ДБФ), олеиновую кислоту марки Б-115 (ОК), пиридилазонафтол (ПАН), а в качестве растворителей – свежеперегнанный тетрагидрофуран (ТГФ) и циклогексанон (ЦГ) квалификации чда. Стандартные растворы солей металлов готовили с использованием точных навесок по методике [141], рабочие  $10^{-8}$  –  $10^{-1}$  М растворы – последующим разбавлением. Для сохранения постоянной активности ионов в каждый раствор вводили 1М раствор  $\text{KNO}_3$ .

Варьируя количества ПВХ, ДБФ, ПАН и ОК, готовили «мембранные композиции», массовая доля «сухого вещества» в которых составляла 13-14%. Электрод заполняли сантимольярным раствором  $\text{ZnCl}_2$  и погружали в раствор такого же состава. Электродные характеристики мембран определяли методом измерения ЭДС гальванического электрода:



Измерения потенциала и рН проводили при постоянной температуре ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Потенциал регистрировали, когда его дрейф составлял не более 3 мВ/мин. Время с момента погружения электрода в исследуемый раствор до установления потенциала, составляющего 90% от равновесного значения, определяли, как время отклика электрода. Учитывая, что не только характер ионофора, но и мембранный состав оказывают значительное влияние на чувствительность и селективность ИСЭ и линейность его электродной функции, получены мембраны с различными содержаниями ПАН, ДБФ и ОК при постоянном содержании ПВХ (30-33% масс.). Состав мембран с различными пропорциями ингредиентов, производительности и характеристики электродов представлены в табл. 3.3 .

Таблица 3.3 – Состав мембран и их потенциометрические характеристики для ионов  $\text{Zn(II)}$

Номер	Состав мембраны в масс. %	Крутизна,	Линейный диапазон,
-------	---------------------------	-----------	--------------------

мембрана	ПАН	ДБФ	ОК	ПВХ	мВ	М
1	0	66	1	33	17,5 ± 1,0	1 · 10 <sup>-4</sup> – 1 · 10 <sup>-1</sup>
2	1	67	2	30	17,7 ± 0,6	1 · 10 <sup>-5</sup> – 1 · 10 <sup>-1</sup>
3	2	65	3	30	18,5 ± 1,0	1 · 10 <sup>-5</sup> – 1 · 10 <sup>-4</sup>
4	3	63	4	30	19,5 ± 1,5	1 · 10 <sup>-5</sup> – 1 · 10 <sup>-1</sup>
<b>5</b>	<b>4</b>	<b>61</b>	<b>5</b>	<b>30</b>	<b>31,4 ± 0,5</b>	<b>1 · 10<sup>-6</sup> – 1 · 10<sup>-1</sup></b>
6	5	65	0	30	21,1 ± 0,8	1 · 10 <sup>-5</sup> – 1 · 10 <sup>-1</sup>

Наибольшей чувствительностью и близостью к теоретической крутизне обладает мембрана состава №5 (рис. 3.22), с крутизной 31.4 мВ незначительно превышающей теоретическое значение для двух зарядного иона (28.5 мВ/рС), это связано с частичным влиянием ионов водорода.

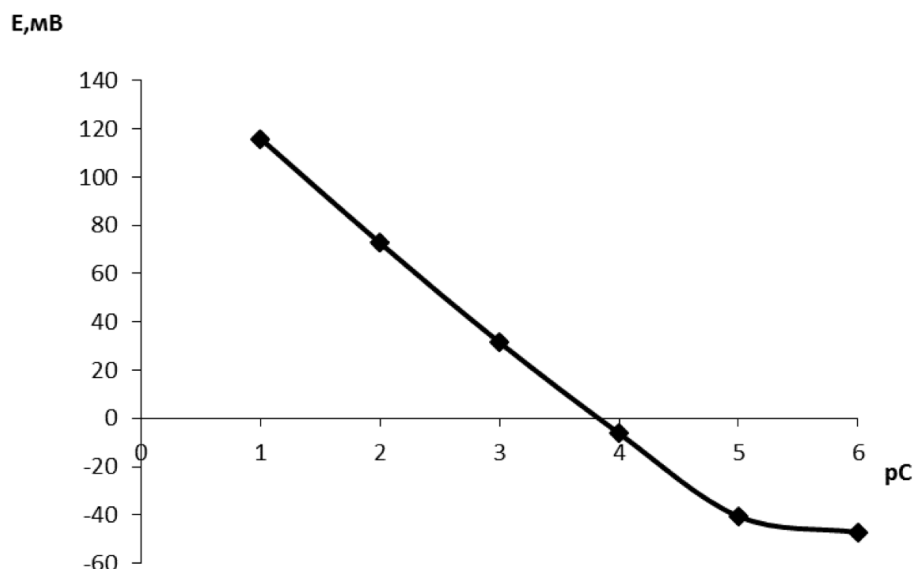


Рисунок 3.22 – Зависимость потенциала Zn-СЭ на основе ПАН от концентрации цинка.

Электродная функция линейна в интервале концентраций  $1 \times 10^{-6}$  –  $1 \times 10^{-1}$  М с крутизной  $31.4 \pm 0.5$  мВ/дек. и пределом обнаружения ионов цинка 0.65 мкг/мл.

Как видно из табл. 3.3, чувствительность ионофора повышается с увеличением содержания электроактивного вещества (ПАН) до 4%, дальнейшее увеличение приводит к резкому ухудшению реакции электрода, вызванному возможным насыщением мембраны, а также подвижностью ионов

цинка. Введение в качестве ионной добавки 5% масс, олеиновой кислоты способствует улучшению электродных характеристик за счет гидрофобизации и снижения кислотности реакционной массы.

Таким образом, по всем потенциометрическим характеристикам оптимальной является мембрана №5, которую использовали в дальнейших измерениях.

Зависимость потенциала электрода от рН изучали в миллимолярном растворе ионов цинка (рис. 3.23).

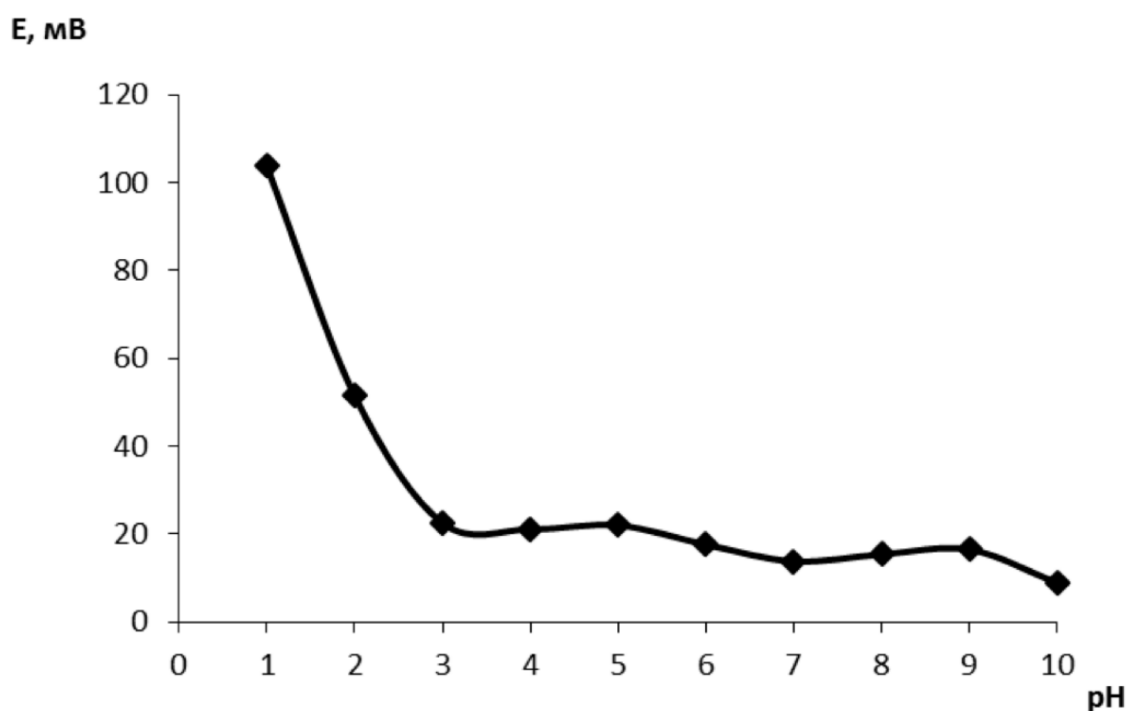


Рисунок 3.23 – Зависимость потенциала электрода от рН ( $C(\text{Zn}) = 1 \times 10^{-3} \text{ М}$ )

Из рис. 3.23 видно, что в интервале рН 3-9 электрод мало чувствителен к изменению кислотности, при этом значение потенциала не превышает 3мВ.

Исследовали электрохимические свойства оптимизированной мембраны в водных растворах солей щелочных, щелочно-земельных и тяжелых металлов (рис. 3.24)

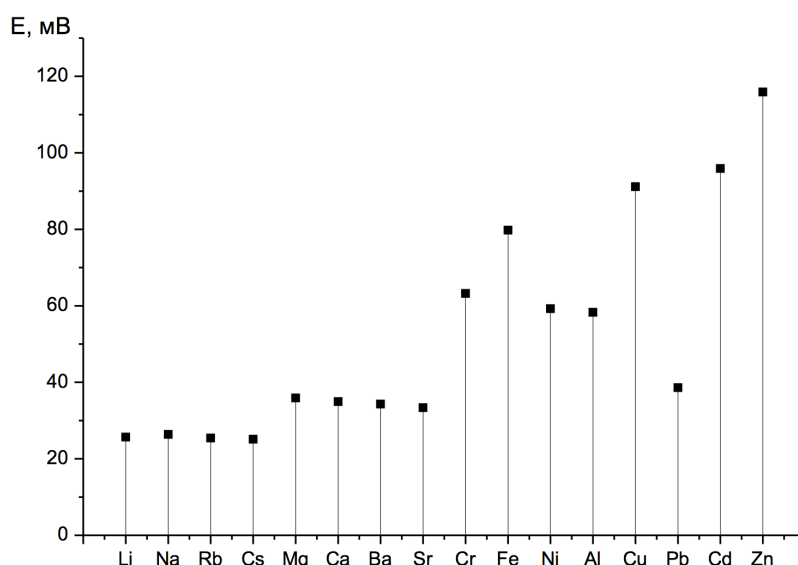


Рисунок 3.24 – Отклик электрода на различные ионы металлов ( $C(\text{Me}) = 0.1 \text{ M}$ )

Мембрана на основе ПАН проявляет более высокую селективность к иону цинка в присутствии различных ионов. Селективность мембран по отношению к ионам тяжелых металлов исходя из динамики отклика потенциала уменьшается в ряду:  $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Ni}$ .

Макрокомпоненты различных вод и технологических растворов не мешают определению цинка, поэтому с помощью отдельных растворов по методу бионных потенциалов (БИП) определяли коэффициенты селективности сопутствующих микрокомпонентов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ), приведенные ниже:

Катион	$K_{\text{Zn, Me}}^{\text{пот}}$
$\text{Al}^{3+}$	0,0147
$\text{Cr}^{3+}$	0,0210
$\text{Fe}^{3+}$	0,0708
$\text{Pb}^{2+}$	0,0150
$\text{Ni}^{2+}$	0,0157
$\text{Cu}^{2+}$	0,1631
$\text{Cd}^{2+}$	0,2311

Коэффициенты селективности меди (II) и кадмия (II) по отношению к ионам цинка (II) определяли методом постоянного фона, дающим более надежные результаты по сравнению со способом БИП (рис. 3.25).

По точке пересечения прямых определяли значения  $\lg a_A$ . Коэффициент активности  $f$  находили по формуле Дебая – Хюккеля. Коэффициент селективности рассчитывали по формуле  $K = a_A/a_B$ ,  $K_{Zn,Cu}=0.03$ ,  $K_{Zn,Cd}=0.08$ .

В связи с тем, что  $Cu^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  не мешают определению цинка, дополнительно изучили влияние их концентраций на потенциал предлагаемого электрода (рис. 3.25).

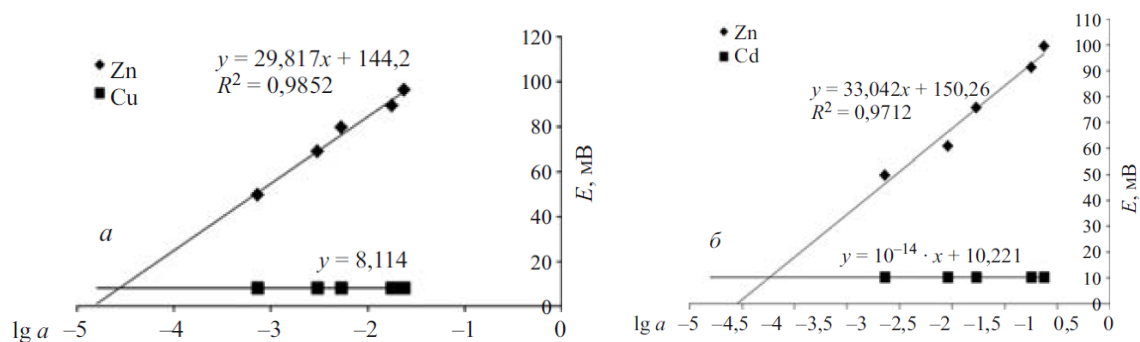


Рисунок 3.25 – Определение коэффициента селективности относительно ионов цинка в присутствии меди (а) и кадмия (б)

Определение Нернстовской области для меди и кадмия показало, что оптимизированная мембрана цинкselectивного электрода чувствительна в диапазоне концентраций (моль/л):  $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$  М ( $Cu^{2+}$ ),  $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$  М ( $Cd^{2+}$ ).

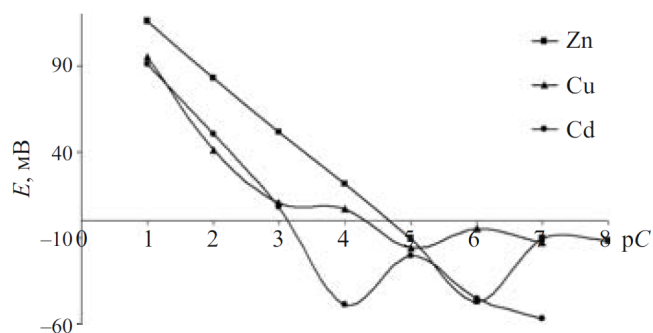


Рисунок 3.26 – Зависимость потенциала ИСЭ от концентрации ионов Zn(II), Cu(II), Cd(II)

В практике часто приходится анализировать объекты окружающей среды, технологические растворы с различным содержанием ионов тяжелых токсичных металлов и с широким диапазоном кислотности. В связи с этим изучали влияние рН на потенциал цинкselectивного электрода в присутствии ионов меди и кадмия (рис. 6).

Отклик мембраны на совместное содержание ионов Zn(II), Cu(II) и Cd(II) наблюдается через 10 с, с перекрывающей оптимальной кислотностью среды рН 3-4. Интервал кислотности функционирования цинкselectивного электрода, обеспечивающий определение цинка в присутствии макро- и микрокомпонентов, составил рН 5-9, тогда как совместное определение ионов цинка, меди и кадмия возможно в интервале рН 3-4.

Основные потенциометрические характеристики предлагаемого электрода в сравнении с электродом ХС-Zn<sup>2+</sup>-001 фирмы «Эконикс эксперт», внесенным в гос. реестр под № 20946, и близкими по техническому решению электродами представлены в табл. 3.4 .

Электрод с мембраной на основе ПАН отличается от электрода промышленного выпуска ХС-Zn<sup>2+</sup>-001 по многим потенциометрическим характеристикам. В частности интервал кислотности шире, интервал линейности предлагаемого на порядок больше, нижний предел обнаружения в 4,5 раз меньше, а значение крутизны электрода сравнения намного превышает теоретическое значение для двухзарядного иона. В сравнении с электродами №1-4 интервал линейности шире, а предел обнаружения ниже, за исключением электрода №4.

Сравнительная оценка электродов показала перспективность конструирования предлагаемого электрода не только в качестве альтернативного, но и для совместного, а также отдельного потенциометрического определения ионов цинка, меди и кадмия.

Основные потенциометрические характеристики предлагаемого электрода на основе ПАН в сравнении с другими работами представлены в табл. 3.4 .

Таблица 3.4 – Сравнительная характеристика времени отклика, рН, и интервала линейности цинкselectивных электродов

Электрод №, ссылка	$\tau$ , с	$pH_{\text{опт.}}$	ЛД, М	S, мВ/рС
1, [103]	15	3.0-8.0	$6.2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$	30.1±0.8
2, [102]	10	2.8-5.5	$7 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	29.5±1.0
3, [106]	10	3.0-6.0	$5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	26.5±1.0



4, [107]	20	3.0-7.0	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2}$	29.3±0.3
ХС-Zn-001	15	5,0-7,5	$5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	50,0±3,0
Предл. электрод	10	5.0-9.0	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	31.4±0.5

Из таблицы 3.4 видно, что большинство электродов имеют малый диапазон рН что в некоторых случаях может ограничить применение в анализе объекта без изменения его состава.

Сравнительные электродные характеристики подтверждают эффективность использования предлагаемого цинкselectивного электрода для определения цинка в присутствии ряда тяжелых металлов в различных объектах.

Таблица 3.5 – Сравнение коэффициентов селективности, предела обнаружения, и рабочего диапазона линейности различных цинкселективных

Рабочий диапазон, М	Предел обнаружения, М	-LogK											Электрод №, ссылка
		Cr <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	
$1.0 \times 10^{-1} - 5.0 \times 10^{-5}$	–	1.74	1.41	1.72	1.45	1.45	1.80	1.72	1.47	2.00	1.30	1.60	1, [44]
$1.0 \times 10^{-1} - 6.2 \times 10^{-6}$	–	0.88	0.51	0.92	0.88	0.51	1.5	0.20	0.72	0.66	0.23	1.00	2, [102]
$1.0 \times 10^{-1} - 1.3 \times 10^{-5}$	–	1.55	1.70	1.60	1.22	1.70	1.23	9.00	1.88	-	1.10	1.70	3, [103]
$1.0 \times 10^{-1} - 5.0 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-5}$	2.77	1.74	3.09	2.67	2.53	2.57	-	3.21	–	–	3.70	4, [105]
$1.0 \times 10^{-1} - 5.6 \times 10^{-6}$	$5.6 \times 10^{-6}$	–	0.56	–	0.47	0.57	–	2.00	1.50	–	2.30	-	5, [107]
$1.0 \times 10^{-1} - 1.5 \times 10^{-5}$	–	1.00	0.42	0.80	0.39	0.23	1.85	0.70	0.96	0.77	0.21	0.68	6, [108]
$5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	$0.5 \times 10^{-5}$	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-	-	XC-Zn-001
$1.0 \times 10^{-1} - 5.0 \times 10^{-5}$	$0.8 \times 10^{-6}$	1.67	1.8	1.82	0.63	-	0.79	2.54	2.57	2.59	3.02	3.50	Предлагаемый электрод на основе ПАН
$1.0 \times 10^{-1} - 5.0 \times 10^{-5}$	$0.8 \times 10^{-7}$	2.76	2.77	2.35	2.98	3.17	1.20	–	3.04	–	3.02		Предлагаемый электрод на основе АМБ-АНТ-2СООН

Из таблицы 3.5 видно, что предлагаемые электроды отличаются от остальных электродов по многим характеристикам, в частности, Нернстовская область на порядок больше, предел обнаружения низкий; по диапазону рН он не уступает, а по селективности превосходит.

### Zn-Октадециламин

Выбор октадециламина обусловлен его высокой липофильностью (табл. 3.1). Исходя из диаграмм зависимостей мольной доли октадециламина, а также влияния кислотности на ионное состояние цинка (рис. 3.9) и рН 1-4 (рис. 3.10) ЭАВ в мембране функционирует в виде ионного ассоциата ( $\text{ОДА}^+ \text{ZnCl}_3^-$ ) с концентрацией ОДА в мембране 100mM и проявил анионную функцию с промежуточной крутизной между одно- и двухзарядным анионом  $-39.6$  мВ/дек. (рис. 3.27).

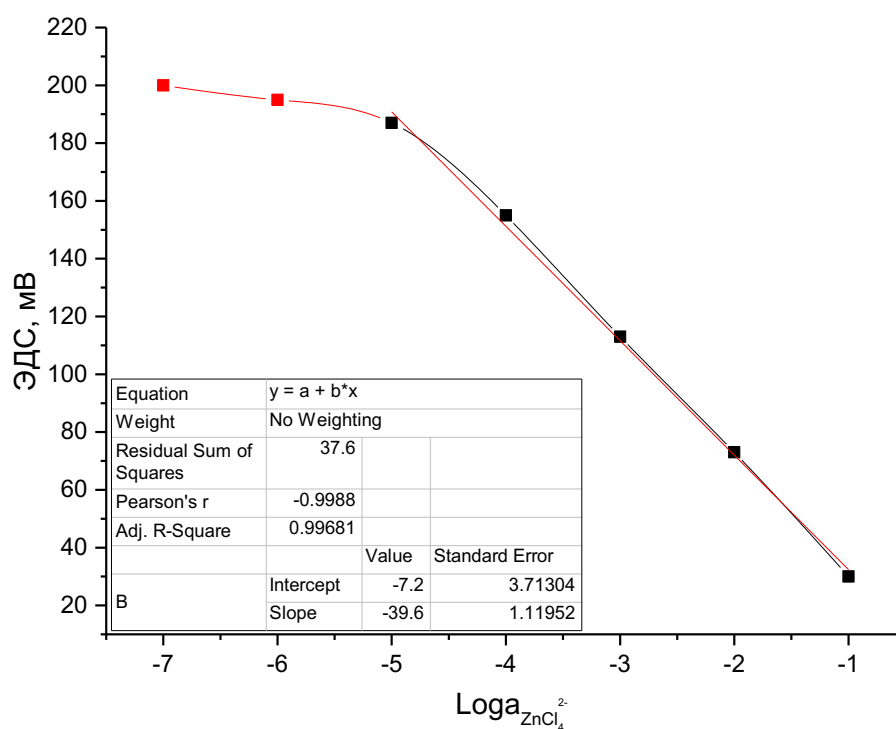


Рисунок 3.27 – Градуировочный график зависимости потенциала цинк-селективного электрода от концентрации ионов цинка

Промежуточное значение крутизны электродной функции тетрахлорцинкат-селективного электрода связано с присутствием цинка в виде различных форм:  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ . В табл. 3.7 представлены электродные характеристики цинк-селективного электрода.

Таблица 3.6 – Электродные характеристики цинк-селективного электрода

Диапазон концентраций, М	Диапазон рН	Предел обнаружения, М	S, мВ/рС	T <sup>0</sup> С
1×10 <sup>-1</sup> 1×10 <sup>-5</sup>	1-4	1×10 <sup>-5</sup>	-39,6	25

Изучена селективность электрода по отношению к некоторым анионам (рис. 3.27).

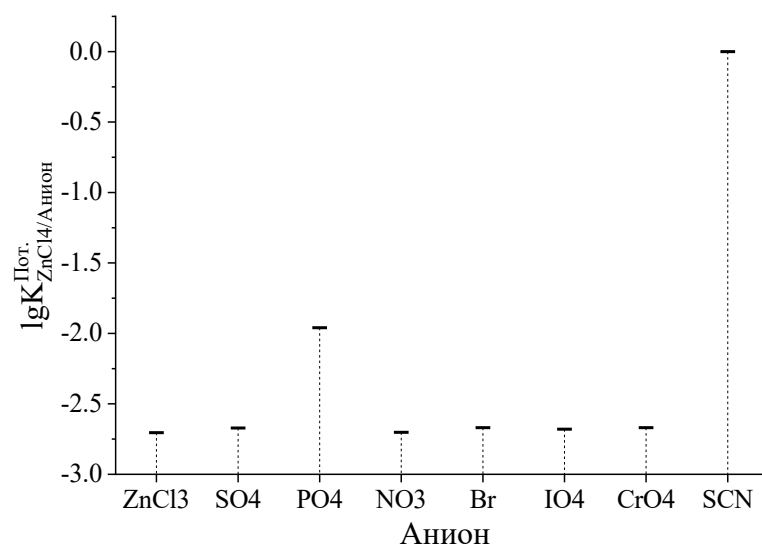


Рисунок 3.28 – Коэффициенты селективности трихлорцинкат-селективного электрода к различным анионам.

Все исследованные анионы не оказывают мешающего влияния на функционирование электрода. Из рисунка 3.28 видна высокая селективность к тетрагидроцинкат-аниону, и мешающее влияние соответствует ряду Гофмейстера для анионов.

### Результаты определения цинка в порошке какао электродами на основе ПАН и ОДА.

В качестве анализируемого объекта был взят порошок какао 5 г, озолен при низких температурах (не более 500 °С). После разложения растворен в азотной кислоте и доведен в колбе на 50 мл до метки. Результаты анализа представлены в таблице 3.7 .

Пробоподготовку осуществляли в микроволновой системе Torwave IV. Навеску порошка какао около 4.8-5.0 г, взятой с точностью 0.0002 г, вносили в 8 сосудов по 0.6 г, добавляли в каждый сосуд по 7 мл концентрированной азотной кислоты и 1 мл 30 %-го пероксида водорода для разложения пробы.

Полученные растворы из 8 сосудов переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки дистиллированной водой.

Правильность результатов определения проверяли методом «введено-найденно» и атомно-абсорбционной спектрометрией (ААС) с использованием высокоточного спектрометра ContrAA 700®. При использовании Zn-СЭ на основе ОДА в пробу вводили фоновый электролит 1М КСl, результаты представлены в табл. 3.7 .

Таблица 3.7 – Результаты определения цинка в порошке какао, n=3, p=0.95

Введено Zn, мг/кг	Найдено Zn, мг/кг		
	ПАН	ОДА	ААС*
0.0	42±2	52±2	50.1±0.2
5.0	47±2	56±1	55.6±0.2
10.0	51±1	62.4±0.6	59.8±0.1
15.0	57±1	67.2±0.3	66.4±0.1

\*ААС – Атомно-абсорбционная спектрометрия в пламенном режиме

По данным табл. 3.7 лучшими и близкими к ААС результатами обладал Zn-СЭ на основе ОДА (Zn-III), в то время как Zn-СЭ на основе ПАН давал заниженные значения, вероятно связанные с низкой липофильностью ЭАВ

### 3.5. Кадмий-селективный электрод

#### Cd-ОДА

Хорошо известно, что не только характер ионофора, но и мембранный состав оказывает значительное влияние на чувствительность, а также селективность и линейность ИСЭ. В целях оптимизации состава мембран кадмийселективного электрода изготовлены мембраны, варьируя количества ионофора. Состав мембран представлен в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Состав мембран кадмийселективного электрода на основе октадециламина

№	Состав мембраны (масс.%)
---	--------------------------

мембраны	ОДА	о-НФОЭ	ПВХ	S, мВ/дек.
1	0.20	66.54	33.27	-20.2
2	0.49	65.34	33.17	-40.7
<b>3</b>	<b>0.98</b>	<b>65.01</b>	<b>33.01</b>	<b>-59.8</b>
4	1.46	65.69	32.85	-69.1
5	1.94	65.38	32.69	-72.8

Электроды под номером 3 с концентрацией октадециламина 50 мМ показали крутизну электродной функции, которая близка к теоретическому значению для однозарядного иона.

Высокая липофильность ионофора ПВХ-пластифицированной мембраны ограничивает его выход в раствор, что способствует полноте электродной функции, а также длительным срокам жизни ИСЭ. Исходя из ионных форм кадмия, октадециламина и диапазона рН электрода функционирует по анионному механизму (рис. 3.5, 3.11).

На диаграмме(3.13) видно, что при концентрации фонового электролита 0.08 М мольная доля  $[CdI_3]^-$  самая высокая. Так как константы устойчивости частиц  $[CdI_3]^-$  и  $[CdI_4]^{2-}$  имеют близкие значения, в целях выбора оптимального количества йодид-ионов изучена зависимость отклика кадмий-селективного электрода от концентрации фонового раствора

Таблица 3.9 – Зависимость крутизны электродной функции от концентрации фонового электролита

C (I <sup>-</sup> ), М	0.05	0.08	0.1	0.15	0.2	0.3
S, мВ/дек.	-39.7	-49.8	-59.8	-70.0	-80.8	-86.5

При концентрации фонового электролита 0.1 М электроды показали крутизну электродной функции, которая близка к теоретическому значению для однозарядного иона. Дальнейшие измерения проводили при оптимальной концентрации йодид-ионов.

Для подтверждения факта образования ионного ассоциата получены спектры чистых компонентов и мембран с разными соотношениями ионов кадмия (II) и ОДА (рис. 3.29).

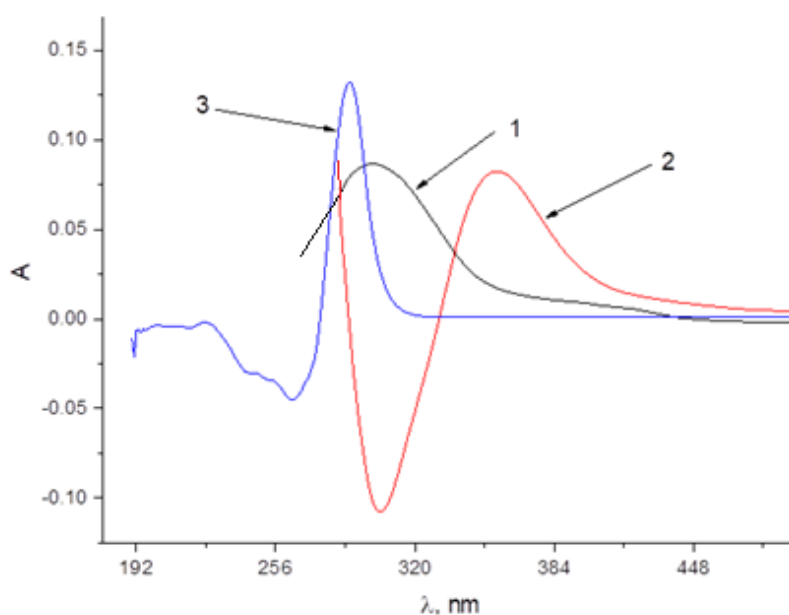


Рисунок 3.29 – Спектры поглощения 1 – ионного ассоциата  $\text{ОДА}^+[\text{CdI}_3]^-$ , 2 -  $[\text{CdI}_3]^-$ , 3- октадециламина.

Спектры поглощения ионного ассоциата батохромно сдвинуты относительно октадециламина и гипсохромно по отношению к трийодкадмат-иону, что свидетельствует об образовании нового соединения.

Изучена селективность электрода по отношению к некоторым катионам и анионам, сопутствующим в исследуемом объекте. Способом бионных потенциалов определены потенциометрические коэффициенты селективности Cd-СЭ. Мешающее влияние апробированных тяжелых металлов, образующих йодидные комплексы, в объектах анализа устранили введением 0,1 М NaF. В таблице представлены потенциометрические коэффициенты до маскирования мешающих компонентов ( $K^{\text{пот},1}$ ) и после маскирования ( $K^{\text{пот},2}$ )

Таблица 3.10 – Потенциометрические коэффициенты селективности Cd-СЭ относительно некоторых катионов и анионов

Катион	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
$K^{\text{пот},1}$	0,031	0,021	0,034	0,096	0,085

$K_{\text{пот,2}}$	0,003	0,002	0,003	0,008	0,006
--------------------	-------	-------	-------	-------	-------

Анион	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
$K_{\text{пот}}$	0,003	0,004	0,009	0,001	0,002

Cd-СЭ функционировал при оптимальной кислотности pH 1-4, с линейным рабочим диапазоном  $10^{-5}$  -  $10^{-1}$  М с пределом обнаружения  $10^{-6}$  М.

Определены некоторые потенциометрические характеристики Cd-СЭ.

Линейный диапазон функционирования Cd-СЭ равен  $7.1 \times 10^{-3}$  –  $7.8 \times 10^{-5}$ . Нижний предел обнаружения ионов кадмия составил  $7.8 \times 10^{-5}$  (8.74 мкг/мл). Крутизна электродной функции равна -59.8 мВ/дек., время отклика –10 с.

Апробирована возможность определения ионов кадмия в реальных объектах.

Для потенциометрического определения кадмия в пищевых продуктах, хозяйственно-бытовой и сточной водах, где ПДК ниже предела обнаружения ИСЭ применили сорбционное концентрирование.

Изучена зависимость отклика проточной ячейки от скорости потока калибровочных растворов разных концентраций.

Таблица 3.11 – Потенциометрические характеристики работы Cd-СЭ в проточном режиме

Скорость потока, мл/мин.	Линейный диапазон, М	ЭДС, мВ	S, мВ/дек.
1	$6.2 \cdot 10^{-5}$ - $7.1 \cdot 10^{-3}$	123	-55.8
2	$6.9 \cdot 10^{-5}$ - $7.1 \cdot 10^{-3}$	128	-57.9
3	$7.2 \cdot 10^{-5}$ - $7.1 \cdot 10^{-3}$	131	-58.2
3.5	$7.8 \cdot 10^{-5}$ - $7.1 \cdot 10^{-3}$	138	-59.8
4	$7.1 \cdot 10^{-5}$ - $7.1 \cdot 10^{-3}$	133	-55.7
5	$6.8 \cdot 10^{-5}$ - $7.1 \cdot 10^{-3}$	130	-53.4
6	$5.4 \cdot 10^{-5}$ - $7.1 \cdot 10^{-3}$	118	-40.7
8	$4.7 \cdot 10^{-5}$ - $7.1 \cdot 10^{-3}$	97	-38.4



15	$3.9 \cdot 10^{-5} - 7.1 \cdot 10^{-3}$	95	-34.9
17	$2.1 \cdot 10^{-5} - 7.1 \cdot 10^{-3}$	93	-31.5

При скорости потока 3.5 мл/мин. крутизна электродной функции близка к крутизне электродной функции однозарядного иона, следовательно, данная скорость потока является оптимальной.

Так как автоматизация и миниатюризация являются одними из важных направлений в аналитической химии, изучена возможность применения проточных систем с детектором на основе разработанных мембран (рис. 3.3 0).

При оптимальной скорости потока равной 3.5 мл/мин децимолярного раствора KI сняты хроматограммы 100 мл стандартных растворов  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  с концентрациями в мкг/л: 1, 5, 25, 50, 75, 100. Зависимость потенциала Cd -СЭ от концентрации хроматографируемого стандартного раствора кадмия линейна в области концентраций 1–50 мкг/л.

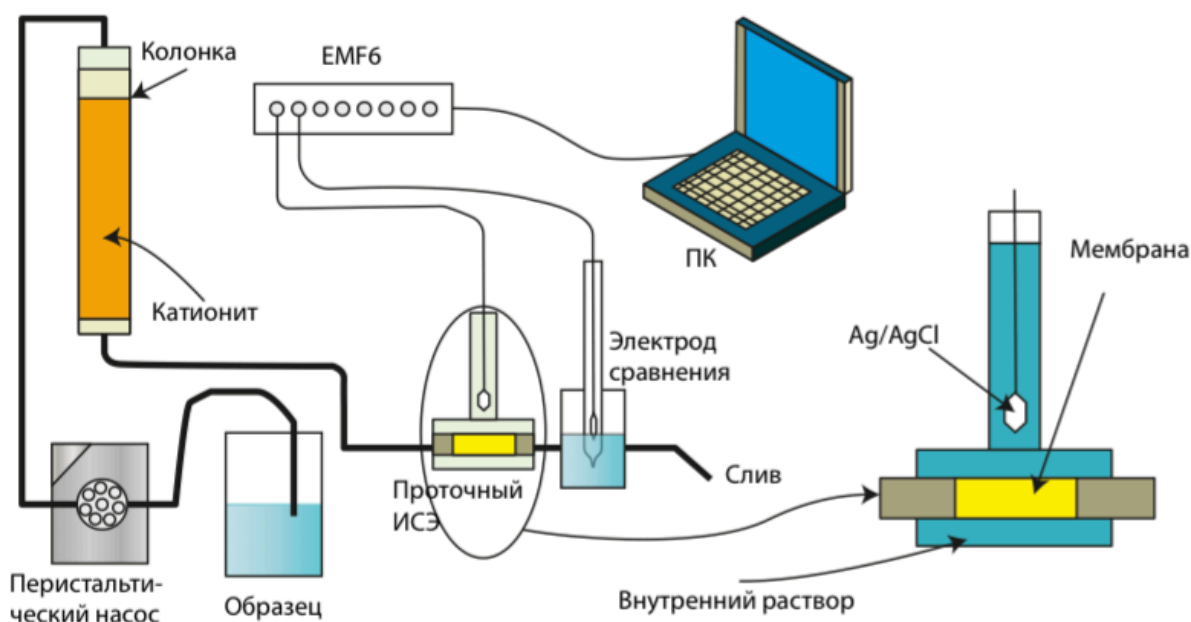


Рисунок 3.30 – Схема проточной потенциометрической ячейки

Система состоит из перистальтического насоса подающего образец (или элюент) в разделительную колонку с катионитом КУ-2-8, на которой предварительно концентрируется элемент. После концентрирования идет стадия элюирования необходимым элюентом (для Zn - 1М KCl, Cd - 0.1М KI, Hg - 0.1 М HCl). После вымывания галогенидные ацидокомплексы поступают в

проточную потенциометрическую систему, где фиксировалось значение потенциала во времени.

### Пробоподготовка молока

Фарфоровые чашки или тигли после обычной мойки дополнительно промывают горячим раствором азотной кислоты (1:1), затем промывают водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой. В чашку отмеряют пипеткой 500 см<sup>3</sup> молока и помещают в сушильный шкаф, постепенно доводя температуру до 150°C и выдерживают около 3 ч до начала обугливания. Затем переносят на электроплитку и проводят обугливание до прекращения выделения дыма, после этого чашу помещают в электропечь при температуре около 250°C. Минерализацию пробы проводят постепенно, повышая температуру электропечи на 50°C через каждые 30 мин и доводя ее до 450°C, продолжают минерализацию при этих условиях до получения серой золы. Чашу с золой вынимают из электропечи, охлаждают до комнатной температуры и серую золу смачивают 0.5 – 1 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты (1:1). Затем кислоту досуха выпаривают на электроплитке со слабым нагревом и снова помещают чашу с пробой в электропечь при температуре 250°C, постепенно доводят температуру до 450°C и выдерживают 1 ч. Минерализацию считают законченной, когда зола станет белого цвета, без обугленных частиц. При наличии обугленных частиц повторяют обработку золы раствором азотной кислоты или водой. Полученный золят растворяют в 1 М растворе соляной кислоты при нагревании. После растворения золы добавление 1 М раствора HCl доводят рН до соответствующего значения.

Оптимальными условиями для ПИА определения кадмия с предварительным сорбционным концентрированием являются: скорость элюирования – 3.5 мл/мин., элюент – 0.1 М раствор KI, сорбент – КУ-2.

Таблица 3.12 – Результаты определения кадмия в молоке и сточной воде.

Условия определения кадмия: рН – 1; V= 1000 мл; n=3; P=0,95; ПДК=5 мкг/л.

Определяемый компонент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S <sub>r</sub>

Молоко сырое (пригородный район)			
Cd	0	0.4±0.2	0.06
	2.5	2.5±0.5	0.05
	5.0	6.3±0.3	0.05
Сточная вода			
Cd	0	8.4±0.7	0.07
	5.0	13.4±0.8	0.05
	10.0	18.6±0.7	0.06

Правильность результатов содержания кадмия в молоке и сточной воде проверяли методом «введено-найдено». Относительное стандартное отклонение варьируется в пределах 0.06-0.07. Содержание кадмия в пригородном молоке и сточной воде превышает ПДК.

#### Cd-ТНЛ

В таблицах 3.13 приведены некоторые электродные характеристики апробированных мембран на основе тионалида как серо-содержащего органического реагента селективного к ионам кадмия.

Таблица 3.13 – Электродные характеристики мембраны на основе тионалида селективной к ионам кадмия

C (Тионалид), мМоль/л	C (ТпХФБК), мМоль/л	S, мВ/дек.	ЛД, М	ПО, М	R <sup>2</sup>	τ <sub>отклик</sub> , с
100	50	31.6±0.5	0.1·10 <sup>-1</sup> ·10 <sup>-5</sup>	3.55·10 <sup>-6</sup>	0.999	15-20
50	25	25.6	0.2·10 <sup>-2</sup> ·10 <sup>-4</sup>	1.10·10 <sup>-5</sup>	0.959	15-20
10	5	26.0	0.5·10 <sup>-2</sup> ·10 <sup>-5</sup>	8.01·10 <sup>-6</sup>	0.89	15-20

Изучено влияние таких пластификаторов, как о-НФОЭ, ДБФ, ДОС, ДОФ, ТБФ. Анализ показал, что в присутствии о-НФОЭ, результаты более воспроизводимы (S<sub>r</sub> = 0.01), а природа пластификатора существенно не влияет на интервал линейности при определении концентрации ионов Cd(II).

В качестве ионной добавки применяли тетра-пара-хлорфенилборат калия (Тп-СлФБК).

Зависимость активности ионов металлов от потенциала представлена на рисунках 3.31.

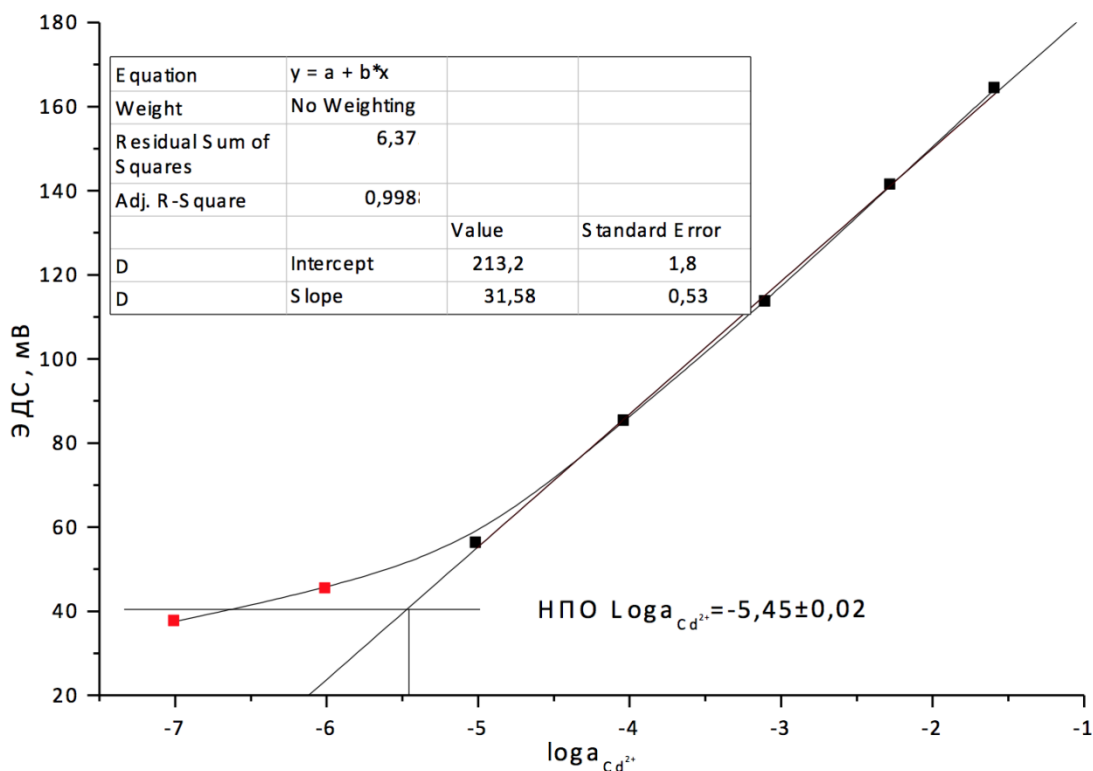


Рисунок 3.31 – Зависимость потенциала от активности ионов кадмия (II)

Для приготовления мембраны кадмий-селективного электрода было предложено использовать мембрану с большим количеством ионофора (100 ммоль/л) в связи с его большей липофильностью относительно ПАН и ДАМ (лучше растворялся в пластификаторе и не было необходимости уменьшать концентрацию).

Из рис. 3.31 видна точность электрода и крутизна близка к теоретической.

Зависимость потенциала Cd-СЭ на основе тионалида от кислотности среды представлена на рис. 3.32.

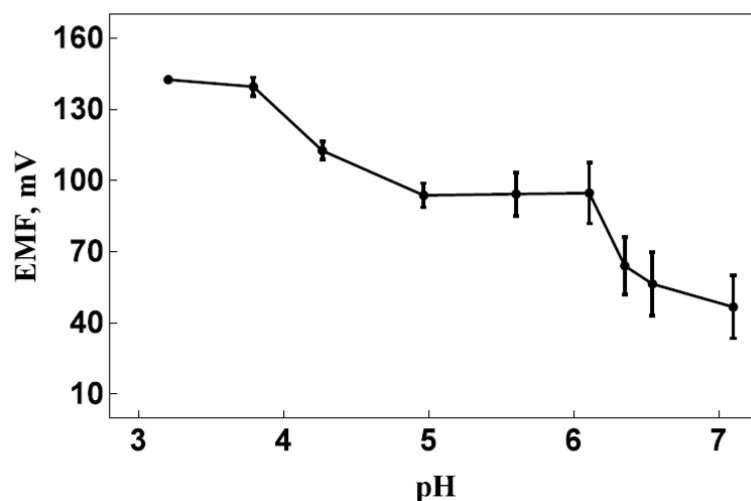


Рисунок 3.32 – Влияние pH на отклик кадмий-селективного электрода на основе тионалида

Для рабочий диапазон кислотности электрода в пределах одного порядка (pH 5-6). Изучено влияние различных ионов сопутствующих кадмию в объектах рис. 3.33.

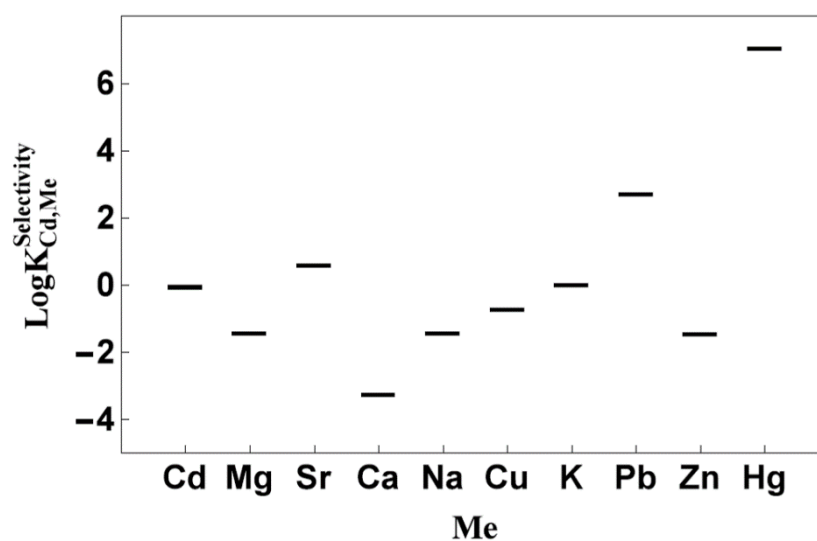


Рисунок 3.33 – Влияние посторонних ионов на отклик кадмий-селективного электрода и соответствующие им коэффициенты селективности

Селективность Cd-СЭ на основе тионалида показало что, ионы ртути (II) и свинца (II) имеют больший отклик, чем ионы кадмия (II).

#### **Определение кадмия в легкоплавком припое ПОСК 50-18 электродом на основе ОДА без предварительного концентрирования**

Оловянно-свинцовый припой ПОСК 50-18 является сплавом с содержанием 18% кадмия, применяется для пайки деталей, чувствительных к перегреву, металлизированной керамики, для ступенчатой пайки

конденсаторов. Навеску сплава ПОСК 50-18 массой 0.2118 г поместили в стакан вместимостью 100 мл, прилили 45 мл  $\text{HNO}_3$ (конц.) и 5 мл  $\text{HCl}$ (конц.). После выпаривания пробу переносили в мерную колбу на 50 мл, вводили фоновый электролит 0.1 М  $\text{KI}$  и доводили объем до метки бидистиллированной водой. Градуировочные растворы готовили последовательным десятикратным разбавлением 0.1 М раствора  $\text{CdCl}_2$  на фоне 0.1 М  $\text{KI}$ . Градуировочная зависимость потенциала  $\text{Cd-CЭ}$  от концентрации  $[\text{CdI}_3]^-$  описывается уравнением  $y = -353.2 - 52.3 \cdot x$ . Результат определения кадмия в сплаве представлены в табл. 3.10.

Таблица 3.14 – Результаты определения кадмия в припое ПОСК 50-18,  $n=3$ ,  $p=0.95$

Найдено Cd, %	
ОДА	ААС*
18±2	17.8±0.2

\*ААС – Атомно-абсорбционная спектроскопия в пламенном режиме

### 3.6. Ртуть-селективный электрод

#### $\text{Hg}$ -ДАПМ

Изучено влияние концентрации диантипирилметана на электродные характеристики мембран с различным соотношением ЭАВ и пластификатора  $\text{Hg-CЭ}$  (табл. 3.15). В качестве пластификаторов для приготовления был взят более полярный пластификатор – 2-нитрофенилоктиловый эфир, в качестве ионной добавки для ртуть-селективного электрода использовался тетрафенилборат натрия (ТФБNa).

Таблица 3.15 – Электродные характеристики мембран на основе диантипирилметана селективных к ионам ртути от концентрации ДАПМ.

$\text{C(ДАПМ)}$ , моль/л	$S$ , мВ/дек.	ЛД - $\log(a)$	ПО - $\log(a)$	$R^2$
100	34.93	2.27-4.11	3.41	-
50	32.72	2.27-4.34	3.38	-

10(1/2)	22.95	2.27-7.41	6.68	0.980
10(1/3)	23.97	2.27-6.98	6.61	0.998

Из табл. 3.15 лучшими электродными характеристиками обладала мембрана с концентрацией ДАПМ 10 мМ и соотношении ПВХ к о-НФОЭ 1/3.

Зависимость активности ионов металлов от потенциала представлена на рисунках 3.34.

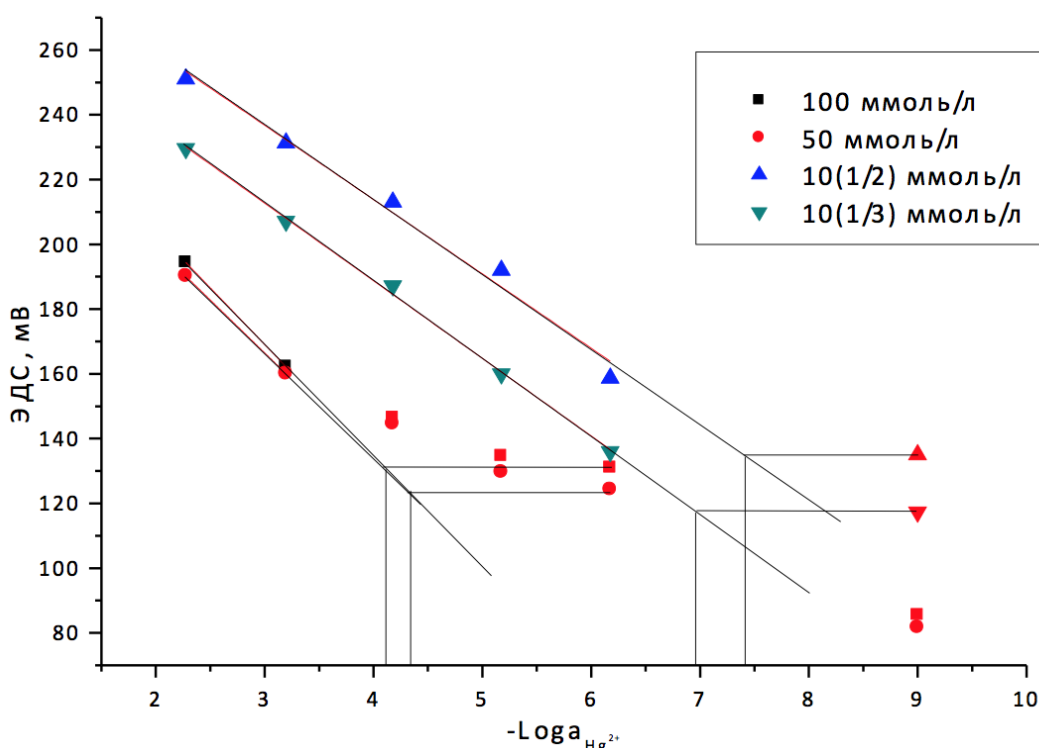


Рисунок 3.34 – Влияние содержания диантипирилметана на электродную функцию ртуть-селективных электродов

Из рисунка 3.34 можно видеть, как с увеличением концентрации ДАМ уменьшается линейный диапазон работы ионселективных электродов, это связано с малой растворимостью ДАПМ. В мембранах с содержанием 50 и выше ммоль/л ДАПМ наблюдали отклонение от линейности.

График зависимости значений потенциала электродов от рН представлен на рис. 3.35.

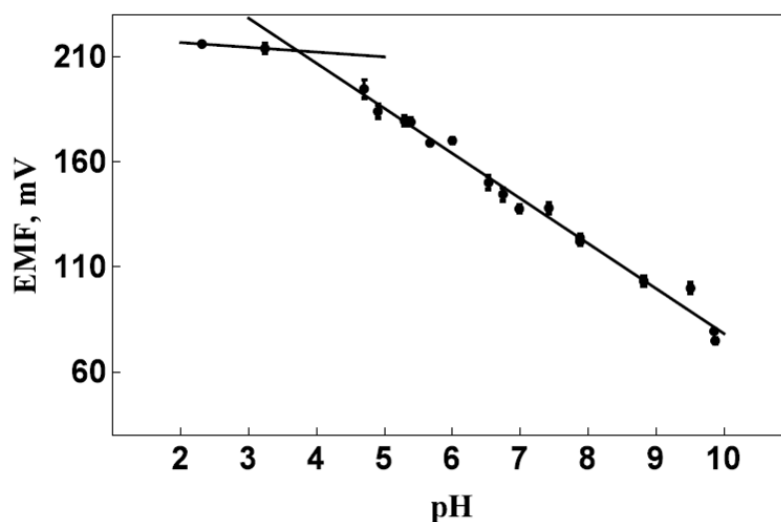


Рисунок 3.35 – Влияние pH на отклик ртуть-селективного электрода

В диапазоне pH 3.7-10 ИСЭ работал как pH-электрод, так как концентрация соли была постоянной (0.001 М) вследствие гидролиза уменьшается активность а с ней и потенциал, также данное явление может быть связано с частичной протонизацией ионофора.

Потенциал ртуть-селективного электрода описывается уравнением:  $y=293.0(\pm 8.8)+21.5(\pm 1.1)*\log(x)$  с  $R^2=0.977$ .

### Определение коэффициентов селективности

Методом отдельных растворов получены результаты определения коэффициентов ртуть-селективного электрода (рис. 3.36).

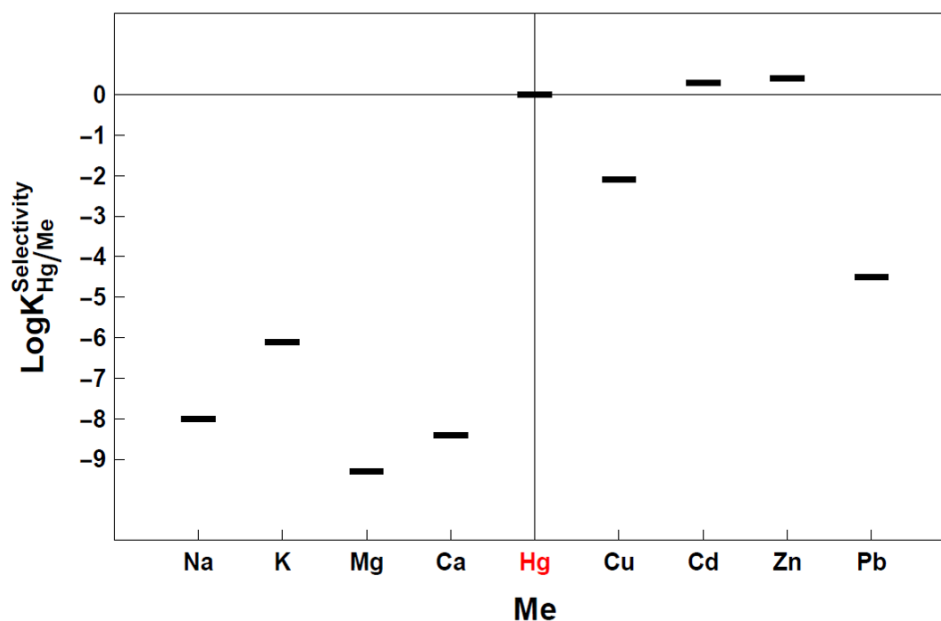


Рисунок 3.36 – Влияние посторонних ионов на отклик ртуть-селективного электрода и соответствующие им коэффициенты селективности



### Трихлормеркурат селективный электрод на основе ДАПМ и ДАППМ.

В целях оптимизации состава мембран Hg-СЭ изготовлены мембраны, варьируя количества ионофора. Состав мембран представлен в таблицах 3.16, 3.17.

Таблица 3.16 – Состав мембран ртутьселективного электрода на основе диантипирилметана.

№ мембраны	Состав мембраны (масс.%)		
	ДАМ	о-НФОЭ	ПВХ
1	0.30 (10 mM)	66.47	33.23
2	1.41 (50 mM)	65.73	32.86
3	2.43 (100 mM)	65.05	32.52

Таблица 3.17 – Состав мембран ртутьселективного электрода на основе диантипирилпропилметана.

№ мембраны	Состав мембраны (мас.%)		
	ДАПМ	о-НФОЭ	ПВХ
1	0.33 (10mM)	66.45	33.22
2	1.56 (50 mM)	65.63	32.81
3	3.05 (100 mM)	64.63	32.32

Рабочий диапазон pH составил 1.0 так как концентрация соли была постоянной (0,01 M). Вследствие гидролиза уменьшается активность, а с ней и потенциал, что объясняется частичной протонизацией ионофора.

Для подтверждения факта образования ионного ассоциата получены спектры чистых компонентов и мембран с разными соотношениями ионов ртути (II) и ДАПМ (рис. 3.37), ДАППМ (рис.3.38).

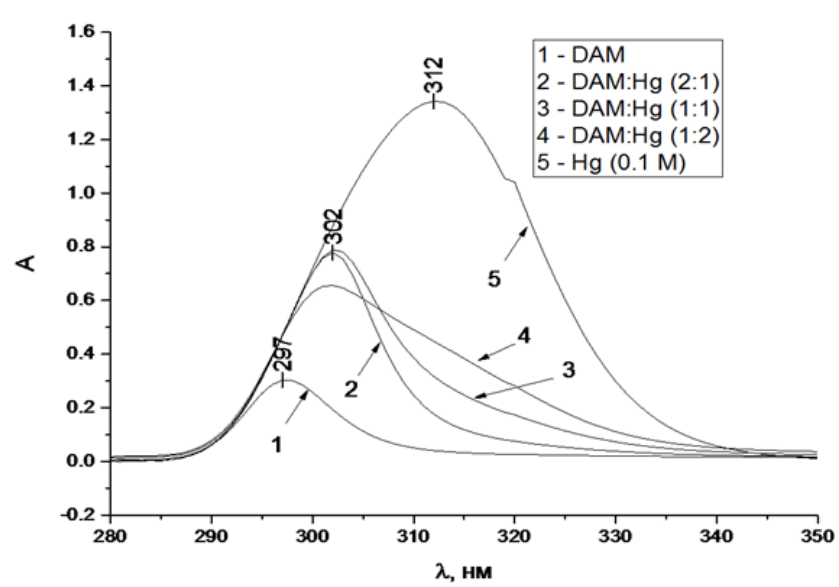


Рисунок 3.37 – Спектры поглощения 1 – диантипирилметана, 2, 3, 4 – с разными соотношениями ДАПМ и ртути (II), 5 -  $[\text{HgCl}_3]^-$ .

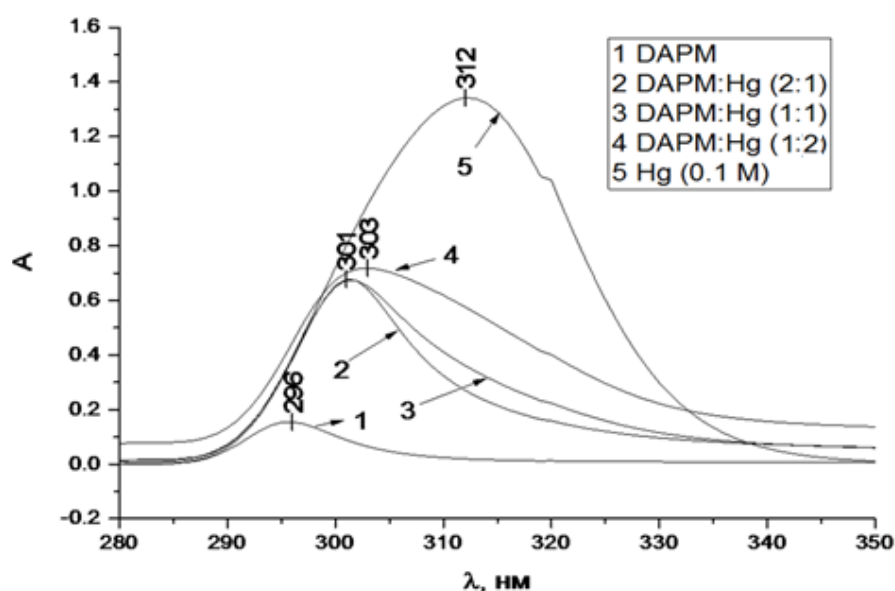


Рисунок 3.38 – Спектры поглощения 1 – диантипирилпропилметана, 2, 3, 4 – с разными соотношениями ДАПМ и ртути (II), 5 -  $[\text{HgCl}_3]^-$ .

Спектры поглощения ионного ассоциата  $[\text{HgCl}_3]^- \times \text{DAM}^+$  батохромно сминуты с небольшой гиперхромией относительно  $[\text{HgCl}_3]^-$  и гипсохромно с небольшой гипохромией относительно ДАМ.

Определение потенциометрических характеристик ртутьселективного электрода с количеством ЭАВ 10 мМ (рис.3.39).

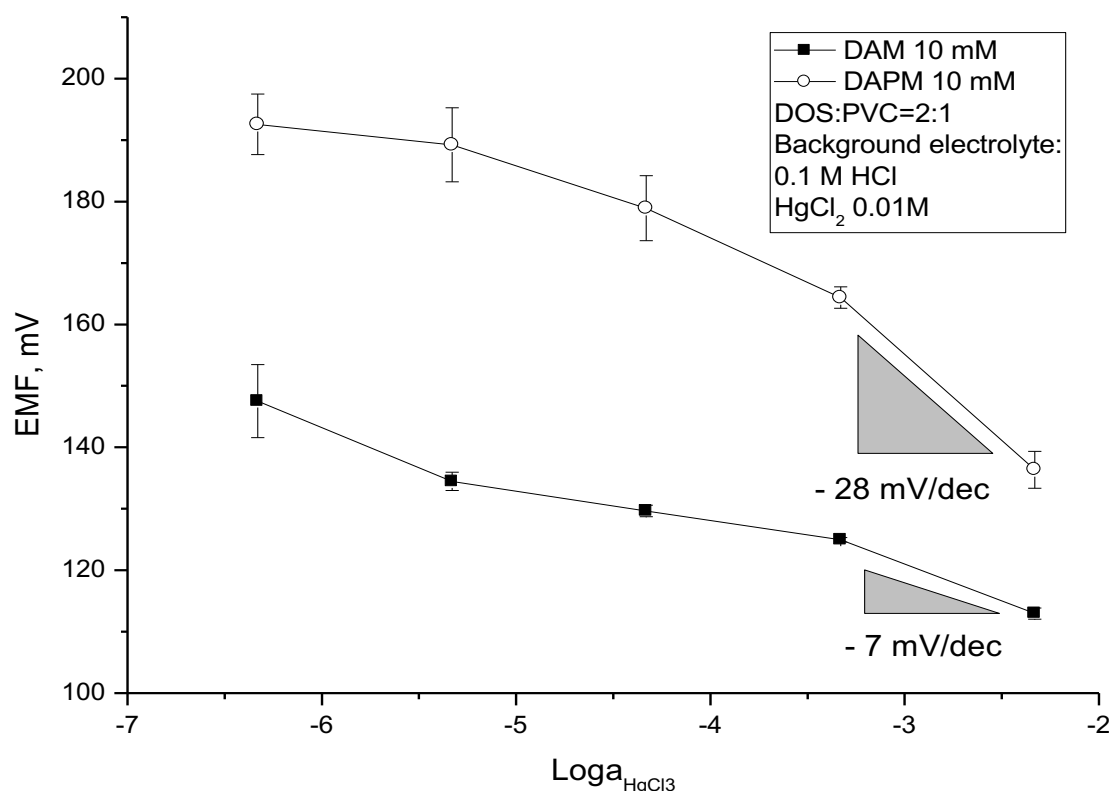


Рисунок 3.39 – Зависимость потенциала Hg-СЭ от активности трихлормеркурат иона в мембранах на основе ■ - диантипирилметана и ○ - диантипирилпропилметана.

Электроды с концентрацией 10 мМ показали крутизну электродной функции, которая близка к теоретическому значению для двухзарядного иона. В дальнейших опытах увеличивали содержание ЭАВ (рис. 3.4 , 3.41)

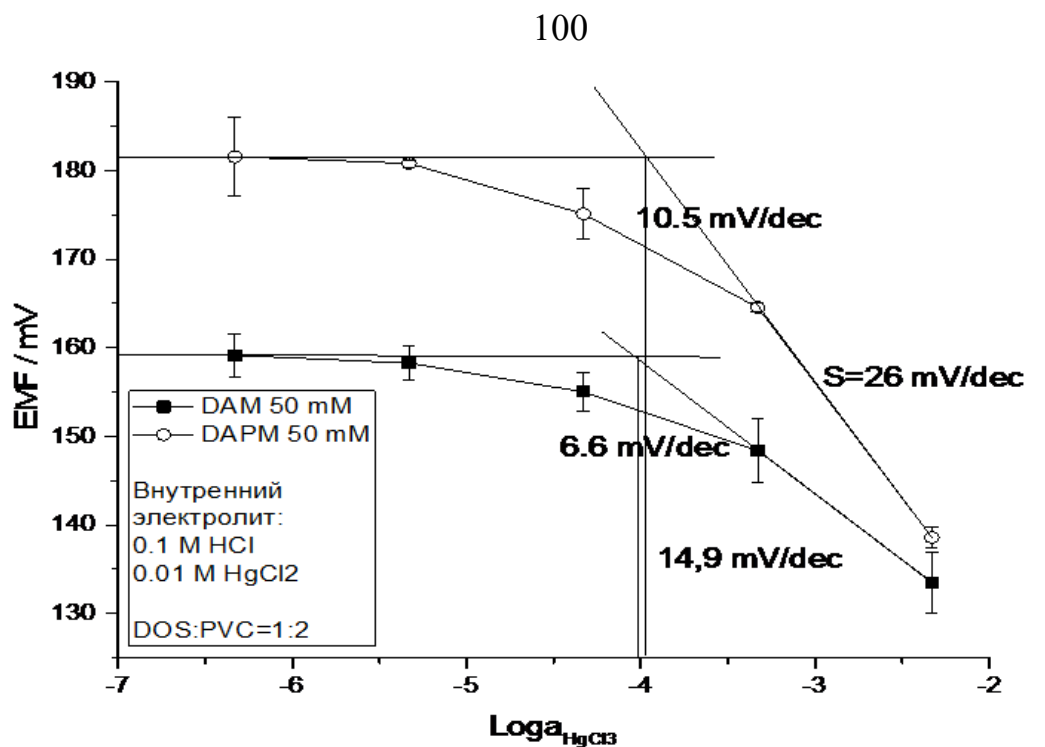


Рисунок 3.40 – Зависимость потенциала Hg-СЭ от активности трихлормеркурат иона в мембранах на основе ■-диантипирилметана и ○ - диантипирилпропилметана (50 мМ). Внутренний раствор ИСЭ заполнен 0.01 М HgCl<sub>2</sub> и 0.1 М HCl.

Для дальнейших исследований во внутренний раствор дополнительно вводили фоновый электролит – 0.5 М KCl.

Таблица 3.18 Основные электрохимические характеристики мембраны с количеством ЭАВ-50 мМ.

Электродные характеристики			
Индекс крутизны, мВ/дек	Линейный диапазон, М	Предел обнаружения, М	Время отклика, с
26.30	$1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	15 – 20

Полученная Нернстовская крутизна равна 26.30 мВ/дек, что также близко к теоретическому значению для двухзарядных ионов 29.58 мВ/дек .

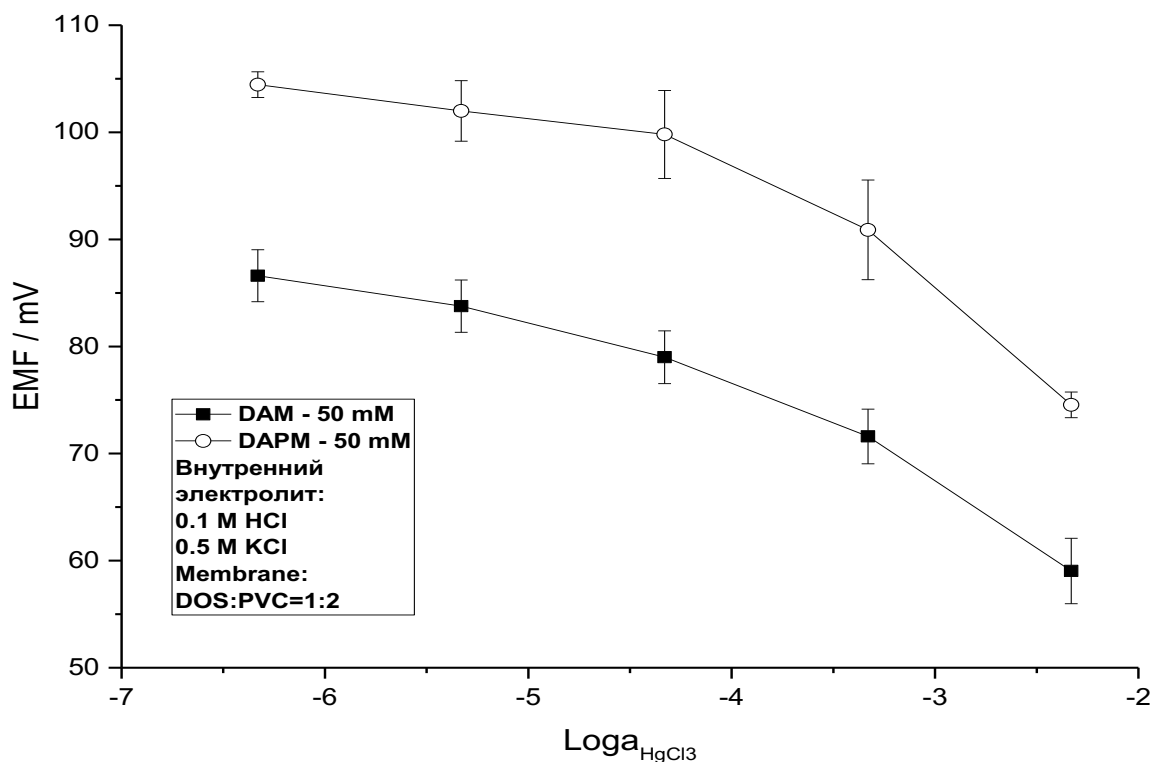


Рисунок 3.41 – Зависимость потенциала Hg-СЭ от активности трихлормеркурат иона в мембранах на основе ■ - диантипирилметана и ○ - диантипирилпропилметана (50 мМ)

Концентрационные зависимости ртутьселективных электродов на основе ДАПМ и ДАПМ с концентрацией мембран 50 мМ и добавлением в качестве дополнительного фона 0.5 М раствора KCl результаты имеют высокие погрешности и не воспроизводимы.

При увеличении количества ЭАВ до 100 мМ и при введении во внутренний раствор 0.1 М HCl получены более воспроизводимые результаты (рис. 3.42).

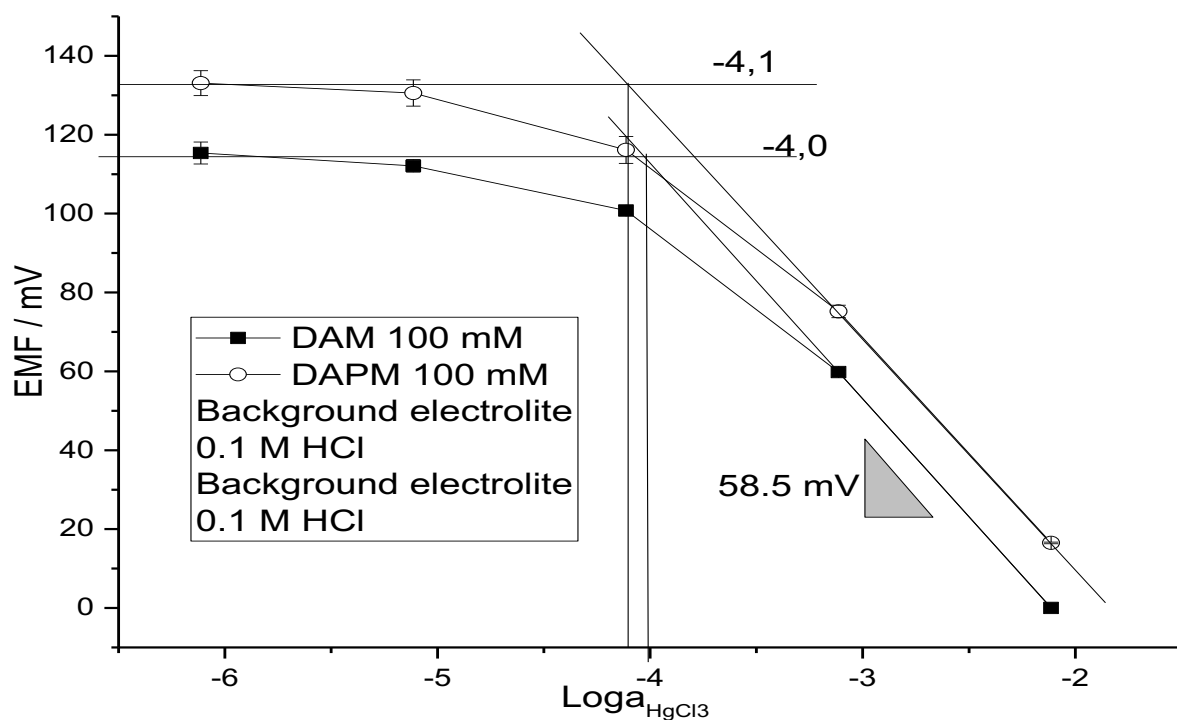


Рисунок 3.42 – Зависимость потенциала Hg-СЭ от активности трихлормеркурат иона в мембранах на основе ■ - диантипирилметана и ○ - диантипирилпропилметана (100 мМ)

Таблица 3.19 Основные электрохимические характеристики мембраны Hg-СЭ электрода на основе ДАМ и ДАПМ с концентрацией 100 мМ

Электродные характеристики			
Индекс крутизны, мВ/дек	Линейный диапазон, М	Предел обнаружения, М	Время отклика, с
-58.50	$1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-4}$	$6.31 \times 10^{-5}$	15 – 20

Измерение электродных потенциалов Hg-СЭ с концентрацией 100 мМ показал Нернстовскую крутизну 58.5 мВ/дек, которая идеально близка теоретическому значению 59.16 мВ/дек для однозарядного иона  $[\text{HgCl}_3]^-$ .

Сравнение потенциометрических характеристик пленочных мембран выявило оптимальный состав с концентрацией 100 мМ, обеспечивающий наибольшую чувствительность к ионам ртути и Нернстовскую функцию в диапазоне концентраций  $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$  М.

Способом бионных потенциалов определены потенциометрические коэффициенты селективности Hg-СЭ относительно некоторых анионов (рис. 3.43).

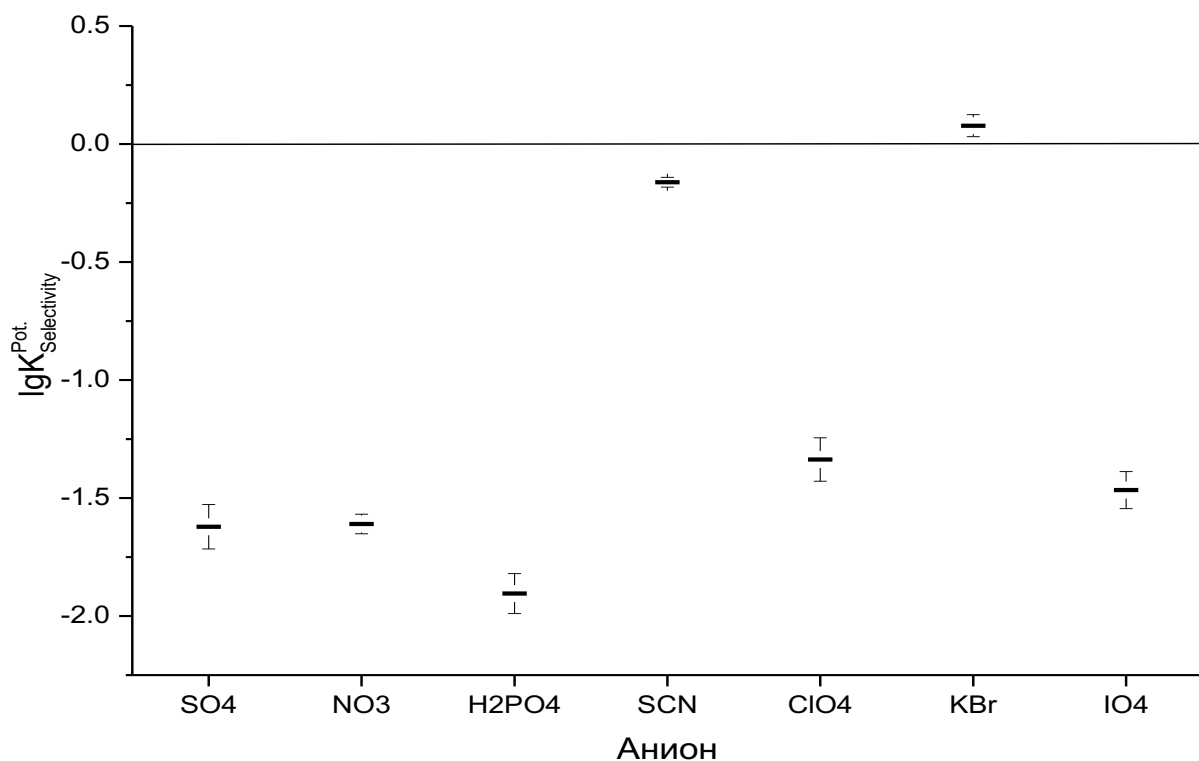


Рисунок 3.43 – Влияние анионов на отклик Hg-СЭ и соответствующие им коэффициенты селективности.

Мембрана на основе ДАППМ проявляет более высокую селективность к аниону брома в присутствии различных анионов, в связи с образованием бромидных ацидокомплексов ртути  $\text{HgBr}_3^-$  и  $\text{HgBr}_4^-$ . Селективность анионов различных солей исходя из динамики отклика потенциала можно представить в виде зависимости  $\text{Br}^- > \text{SCN}^- > \text{ClO}_4^- > \text{IO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^-$

#### Определение ртути в отбеливающем креме «Achromin»

Пробоподготовку осуществляли использованием специальных герметичных фторопластовых сосудов с керамическим кожухом CX100 (Analytik Jena AG, Германия) при воздействии высокой температуры, давления и микроволнового излучения.

К навеске крема 2.8-3.0 г, взятой с точностью 0.0002 г (в 8 сосудов вносили навески массой примерно по 0.3 г), добавляли в каждый сосуд по 7 мл

концентрированной азотной кислоты и 1 мл 30 %-го пероксида водорода для разложения пробы. Объединенный раствор из 8 сосудов переносили в колбу на 100 мл и доводили до метки водой. Раствор, содержащий навеску, пропускали через ионообменную колонку со скоростью 5-10 мл/мин. Затем подавали 0.1 М раствор HCl со скоростью 3.5 мл/мин и регистрировали значение ЭДС во времени. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения OriginPro с использованием следующих опций:

- удаление шумов;
- применение бегущего среднего для сглаживания данных;
- перевод ЭДС в концентрацию по функции, описывающей работу ИСЭ;
- нахождение и вычитание базовой линии;
- сравнение результата со стандартным раствором по площади пика.

Результаты анализа представлены в табл. 3.17.

#### **Определение ртути в сточной воде.**

Исследуемую воду объемом 1 л подкисляли азотной кислотой до pH 1, вводили нитрат серебра до отрицательной реакции на хлорид ионы (до уровня менее  $10^{-4}$  М), отфильтровывали от осадка хлорида серебра и пропускали через колонку с КУ-2x8 со скоростью 50 мл/мин, затем элюировали 0.1 М HCl. Количество Hg(II) в пробах рассчитывали по высоте пика. Результаты анализа представлены в таблице 3.2 .



Таблица 3.20 –Результаты Hg(II) в креме «Achromin» и сточной воде после сорбционного концентрирования на КУ-2x8 (n=3, p=0.95, Sk=1·10<sup>3</sup>)

	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S <sub>r</sub>
Сточная вода	0.0	0.0	0.0
	10.0	10.2±0.4	0.06
	20.0	20.4±0.3	0.05
Крем «Achromin» (мкг/г)	0	0.4±0.2	0.12
	5.0	5.5±0.3	0.04
	10.0	10.3±0.2	0.02

Правильность результатов проверяли методом «введено-найдено».

Таким образом установлено, что ДАППМ<sup>+</sup> [HgCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> наиболее стабилен при рН 1 и рCl<sup>-</sup> 1, при этих условиях электрод откликается на ионы [HgCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Получен ртуть-селективный электрод с оптимизированным составом мембраны (в мас. %): ПВХ-32.32; о-НФОЭ-64.63; ДАПМ-3.05 (100 мМ). Определены электрохимические характеристики: линейный диапазон  $-1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$  М, крутизна электродной функции -50 мВ/дек., рабочий диапазон кислотности рН 0-1.5, предел обнаружения  $6.3 \times 10^{-5}$  М, время отклика 15-20 с. Ртутьселективный электрод использован в качестве детектора в проточно-инжекционной методике определения ртути в сточной воде и отбеливающем креме «Achromin». Правильность результатов определения проверена методом «введено-найдено».

**\*Материалы данной главы опубликованы в работах: [61–64, 66–80, 165].**

### Заключение

Поставленные задачи в рамках диссертационной работы решены и цели достигнуты. На основании полученных результатов сделан ряд **выводов**:

1. Получены и исследованы новые ионофоры на основе поливинилхлоридных пластифицированных мембран с липофильными аналитическими реагентами. Разработаны и изучены 9 составов мембран для Zn–СЭ, Cd–СЭ и Hg–СЭ, допированных липофильными аналитическими реагентами с N–, S–, O–содержащими функциональными группами: АМБ-АНТ-2СООН, ПАН, ОДА, ДАПМ, ДАПММ и ТНЛ.

2. Установлены связи между строением электродно-активных компонентов (ЭАК) и составом мембранных композиций. Оптимизированы составы мембран и внутренних растворов ИСЭ для определения ртути (II) – о-НФОЭ (65.5%), ПВХ (32.8%), диантипирилпропилметан (2.68%) с внутренним содержимым ИСЭ - Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.01M)+HCl(0.1M); цинка (II) – о-НФОЭ(65.5%), ПВХ(32.8%), октадециламин (1.7%) с внутренним заполнением ИСЭ - ZnCl<sub>2</sub>(0.01M) + KCl(1M) + HCl(0.1M); кадмия (II) – о-НФОЭ(65.5%), ПВХ(32.8%); - октадециламин (1.7%), с внутренним заполнением ИСЭ - CdCl<sub>2</sub>(0.01M) + HCl(0.01M) + KI(0.1M).

3. На основе изучения электронных спектров компонентов мембран и их кислотно-основных свойств установлены механизмы функционирования мембран: для АМБ-АНТ-2СООН, ПАН, ТНЛ – катионный; для ОДА, ДАПМ, ДАПММ – анионный. Выявлены наиболее перспективные аналитические формы определения Hg(II), Cd(II) и Zn(II) в анализатах - ионные ассоциаты в виде тригалогенидных анионных комплексов: [ОДА]<sup>+</sup>[CdI<sub>3</sub>]<sup>-</sup>; ДАПММ<sup>+</sup> × [HgCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> и [ОДА]<sup>+</sup>[ZnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, соответственно.

4. Установлены потенциометрические характеристики разработанных ИСЭ. Сравнение ионофоров ИСЭ по длительности функционирования, селективности и линейности диапазона, пределу обнаружения позволило ранжировать ионофоры в следующей последовательности: ОДА, ДАПММ, ТНЛ, АМБ-АНТ-2СООН, ПАН.

5. Изучена селективность модифицированных мембран к ионам цинка, кадмия и ртути. Наиболее перспективными аналитическими формами определения аналитов являются их тетра- и три-галогенидные анионные комплексы в растворах. Показана возможность устранения мешающего влияния тяжелых металлов, образующих йодидные комплексы, при определении аналитов в объектах анализа введением 0,1 М NaF.

6. Предложены условия потенциометрического определения Zn(II), Cd(II), Hg(II) в различных объектах в стационарном и проточном режимах. Разработана потенциометрическая проточная система для определения Zn(II), Cd(II), Hg(II) в реальных объектах с использованием ИСЭ на основе модифицированных мембран. Разработанные ИСЭ использованы для определения цинка, кадмия и ртути в объектах пищевой и фармацевтической промышленности.

\* \* \* \* \*

Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность своим учителям Татаевой Сарижат Джабраиловне, Рамазанову Арсену Шамсудиновичу (ДГУ) и Михельсону Константину Николаевичу (СПбГУ), а также всем сотрудникам и студентам кафедры аналитической и фармацевтической химии Дагестанского государственного университета, принимавшим участие в работе или способствовавшим её выполнению.

## Список сокращений и условных обозначений

### Сокращения

ВР – Внутренний раствор

ДАПМ – Диантипирилметан (4,4-Метилен-бис-(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-пиразолон))

ДАППМ – Диантипирилпропилметан (1,1-бис-(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразол-3-он-4-ил)бутан)

ДБФ – Дибутилфталат

ДОС – Ди(2-этилгексил)себацинат

ДОФ – Ди(2-этилгексил)фталат

ИСЭ – Ионоселективный электрод

о-НФОЭ – 2-Нитрофенилоктиловый эфир

ОК Олеиновая кислота

ПАН – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол

ПВХ – Поли(винилхлорид)

ТГФ – Тетрагидрофуран

ТНЛ – Тионалид

ТпХФБК – Тетра-п-Сl-фенилборат калия

ТФБNa – Тетрафенилборат натрия

ЦГ – Циклогексанон

ЭАВ – Электродноактивное вещество

ЭДС – Электродвижущая сила

ЭСМ – Электролит солевого мостика

Cd-СЭ – кадмий-селективный электрод

Hg-СЭ – ртуть-селективный электрод

Zn-СЭ – цинк-селективный электрод

### Обозначения

*C* – Концентрация, *M*

*LgP* – Логарифм коэффициента распределения незаряженных форм субстрата

*P* – Коэффициент липофильности – коэффициент распределения в стандартной системе 1-октанол – вода.

$pH$  – Логарифм активности ионов водорода  $[H^+]$

$S$  – Угловой коэффициент электродной функции ( $dE/d \lg aI$ )

$I^{n+}$  – Основной ион с зарядом  $n+$

$J^{n+}$  – Мешающий ион с зарядом  $n+$

$K_{Пот.ij}$  – Коэффициент электродной селективности к ионам  $I^{n+}$  в присутствии ионов  $J^{n+}$

$m$  – Масса, г

$T$  – Абсолютная температура, К

### **Индексы**

$Pl.$  – Пластификатор

$Pol.$  – Полимер

$IP$  – Ионофор

$IE$  – Ионообменник

$LS$  – Липофильная соль

$s$  – Шаг итерации

**Список литературы**

1. Cases, M. V. Angel Rios, Alberto Escarpa, Bartolome Simonet: ' Miniaturization of analytical systems. Principles, designs and applications / Miguel Valcarcel Cases // Analytical and Bioanalytical Chemistry. — 2010. — ' Vol. 396, no. 7. — P. 2375–2376. — <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-010-3497-y> (online; accessed: 06.02.2018).
2. Золотов, Ю. А. Тенденции в аналитическом приборостроении / Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. — 2011. — Т. 66, № 2. — С. 115. — <http://www.zhakh.ru/Lists/List2/DispForm.aspx?ID=32&ContentTypeId=0x0100CB96D4C63E810F498C074ADA795123B3> (дата обращения: 5.02.2018).
3. Золотов, Ю. А. Миниатюризация химического анализа / Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. — 2014. — Т. 69, № 1. — С. 3. — <http://www.zhakh.ru/Lists/List2/DispForm.aspx?ID=48&ContentTypeId=0x0100CB96D4C63E810F498C074ADA795123B3> (дата обращения: 6.02.2018).
4. Mikhelson, K. N. Ion-Selective Electrodes (The Lecture Notes in Chemistry, V. 81) / Konstantin. N. Mikhelson. — Springer - Hedelberg - New-York - Dordrecht - London, 2013. — 162 p.
5. Bakker, E. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics / Eric Bakker, Philippe Buhlmann, Erno Pretsch // Chemical Reviews. — 1997. — Vol. 97, no. 8. — P. 3083–3132. — PMID: 11851486. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr940394a> (online; accessed: 1.02.2018).
6. Buhlmann, P. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors / Philippe Buhlmann, Erno Pretsch, Eric Bakker // Chemical Reviews. — 1998. — Vol. 98, ' no. 4. — P. 1593–1688. — <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr970113%2B> (online; accessed: 1.02.2018).
7. Bobacka, J. Potentiometric Ion Sensors / Johan Bobacka, Ari Ivaska, Andrzej Lewenstam // Chemical Reviews. — 2008. — Vol. 108, no. 2. — P. 329–351. — PMID: 18189426. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr068100w> (online; accessed: 21.02.2018).

8. Михельсон, К. Н. Электрохимические сенсоры на основе ионофоров: современное состояние, тенденции, перспективы / К. Н. Михельсон // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). — 2008. — Т. LII, № 2. — С. 30–36. — <http://chem.msu.ru/rus/journals/jvho/2008-2/30.pdf> (дата обращения: 26.04.2018).

9. Золотов, Ю. А. «Зеленая» аналитическая химия / Ю. А. Золотов // Журнал аналитической химии. — 2013. — Т. 68, № 4. — С. 315–315.

10. Reduced graphene oxide in the construction of solid-state bromide-selective electrode / N. V. Shvedene, A. V. Rzhavskaia, N. M. Anuchin et al. // Journal of Analytical Chemistry. — 2015. — Vol. 70, no. 3. — P. 378–383. — <http://dx.doi.org/10.1134/S1061934815030193> (online; accessed: 25.05.2018).

11. Кулапина, Е. Г. Раздельное определение гомологов алкилсульфатов натрия с использованием ионселективных электродов / Е. Г. Кулапина, Н. М. Михалева, С. Л. Шмаков // Журнал аналитической химии. — 2004. — Т. 59, № 5. — С. 547–550.

12. Makarova, N. M. Planar electrodes based on carbon nanotubes for the potentiometric determination of homologous sodium alkyl sulfates / N. M. Makarova, E. G. Kulapina // Journal of Analytical Chemistry. — 2015. — Vol. 70, no. 7. — P. 879–884.

13. Ionic liquids with an anion of N-lauroylsarcosinate in membranes of ISEs / N.V. Shvedene, S.A. Krasnov, M.Yu Nemilova et al. // Journal of Analytical Chemistry. — 2012. — Vol. 67, no. 10. — P. 834–841

14. Макарова, Н. М. Потенциметрические сенсоры для определения анионных и неионных поверхностно-активных веществ в промышленных водах / Н. М. Макарова, Е. Г. Кулапина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2014. — Т. 80, № 6. — С. 12–16. — <http://elibrary.ru/item.asp?id=21624342> (дата обращения: 12.01.2018).

15. Гидрофобные ионные жидкости в пластифицированных мембранах ионоселективных электродов / Н. В. Шведене, Д. В. Чернышев, Ю. П. Громова и др. // Журн. аналит. химии. — 2010. — Т. 65, № 8. — С. 880–884. — <http://elibrary.ru/item.asp?id=15142013> (дата обращения: 26.04.2018).

16. Ионселективный электрод для определения ионов диметилбензиламмония / А. В. Копытин, Ю. И. Урусов, А. Ф. Жуков, Ю. В. Кокунов // Журнал аналитической химии. — 2011. — Т. 66, № 1. — С. 77–81.

17. Егоров, В. В. Использование липофильной ионной добавки для управления селективностью ионселективных электродов, обратимых к катионам азотсодержащих органических оснований / В. В. Егоров, А. А. Болотин, О. С. Короневич // Журнал аналитической химии. — 2006. — Т. 61, № 11. — С. 1218–1224.

18. Кулапина, О. И. Потенциометрические сенсоры для определения некоторых цефалоспориновых антибиотиков в биологических и лекарственных средах / О. И. Кулапина, Н. М. Макарова, Е. Г. Кулапина // Журн. аналит. химии. — 2015. — Т. 70, № 4. — С. 399.

19. Шведене, Н. Твердотельные ионселективные электроды на основе твердой при комнатной температуре ионной жидкости для определения аминокислот / Н.В. Шведене, А.В. Ржевская, И.В. Плетнев // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. — 2016. — Т. 57, № 1. — С. 18–23.

20. New metalloporphyrazines as active components of membranes of anion-selective electrodes / N. V. Shvedene, K. N. Otkidach, M. R. Gumerov et al. // Journal of Analytical Chemistry. — 2015. — Vol. 70, no. 1. — P. 72–80. — <http://dx.doi.org/10.1134/S1061934815010177> (online; accessed: 25.05.2018).

21. Ионофорные и электродные свойства кислотных антибиотиков по отношению к эфирам аминокислот / Н. В. Шведене, М. Ю. Немилова, Е. В. Екимова и др. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. — 1998. — Т. 39, № 5. — С. 317–320. — <http://www.chem.msu.su/rus/vmgu/985/317.pdf> (дата обращения: 01.10.2018)

22. Assessment of bitter taste of pharmaceuticals with multisensor system employing 3 way PLS regression / A.M. Rudnitskaya, D. O. Kirsanov, Yu. Blinova et al. // Analytica Chimica Acta. — 2013. — Vol. 770. — P. 45–52. — <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267013002201> (online; accessed: 02.03.2017).



23. Шведене, Н. В. Твердотельные ионселективные электроды на основе твердой при комнатной температуре ионной жидкости для определения аминокислот / Н. В. Шведене, А. В. Ржевская, И. В. Плетнев // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. — 2016. — Т. 57, № 1. — С. 18–23.

24. Новые металлопорфиразины как активные компоненты мембран анионселективных электродов / Н. В. Шведене, К. Н. Откидач, М. Р. Гумеров и др. // Журнал аналитической химии. — 2015. — Т. 70, № 1. — С. 63–72.

25. Кулапина, Е. Г. Потенциометрические сенсоры на основе органических ионообменников тетраалкиламмония и комплексов серебра(I) с ампициллином, оксациллином, цефазолином / Е. Г. Кулапина, С. В. Снесарев // Журнал аналитической химии. — 2012. — Т. 67, № 2. — С. 198–202.

26. Кулапина, Е. Г. Экспрессное ионометрическое определение аминогликозидных антибиотиков в лекарственных формах и биологических жидкостях / Е. Г. Кулапина, В. В. Барагузина, О. И. Кулапина // Журнал аналитической химии. — 2005. — Т. 60, № 6. — С. 592–597.

27. Влияние природы пластификатора на селективность ионселективных электродов к катионам физиологических активных аминов: закономерности и аномалии / В. В. Егоров, Р. И. Астапович, А. А. Болотин и др. // Журн. аналит. химии. — 2010. — Т. 65, № 4. — С. 416–425. — <http://elibrary.ru/item.asp?id=13725826> (дата обращения: 1.02.2018).

28. Ибупрофен-селективный электрод на основе нейтрального переносчика — гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты / В. А. Назаров, Е.И. Соколова, К. А. Андрончик и др. // Журнал аналитической химии. — 2010. — Т. 65, № 9. — С. 981–985.

29. Lenik, J. Properties of ion-selective electrodes with polymeric membranes for ketoprofen determination / J. Lenik // Журнал аналитической химии. — 2012. — Т. 67, № 6. — С. 601–607.

30. Феноксизамещенный субфталоцианин бора как электродноактивный компонент ионселективных электродов / Н. В. Шведене, К. Н. Откидач, Е. Э. Ондар и др. // Журнал аналитической химии. — 2017. — Т. 72, № 1. — С. 78–88. — <http://elibrary.ru/item.asp?id=27669084> (дата обращения: 25.03.2018).

31. Water pollution monitoring by an artificial sensory system performing in terms of *Vibrio fischeri* bacteria / O. A. Zadorozhnaya, D. O. Kirsanov, I. Buzhinsky et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2015. — Vol. 207, Part B. — P. 1069–1075. — A Special Issue in Honour of Professor Yu. G. Vlasov. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514010338> (online; accessed: 02.04.2017).

32. Determination of urine ionic composition with potentiometric multisensor system / I. S. Yaroshenko, D. O. Kirsanov, L. Kartsova et al. // *Talan" ta*. — 2015. — Vol. 131. — P. 556–561. — <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914014007000> (online; accessed: 03.04.2018).

33. Determination of the toxicity of herb preparations of the traditional chi" nese medicine with a multisensor system / I. S. Yaroshenko, D. O. Kirsanov, P. Wang et al. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. — 2015. — Vol. 88, no. 1. — P. 72–81. — <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427215010115> (online; accessed: 04.03.2018).

34. Бобрешова, О. В. Потенциометрическая мультисенсорная система для определения лизина в водных растворах с хлоридами калия и натрия / О. В. Бобрешова, А. В. Паршина, Е.А. Рыжкова // *Журн. аналит. химии*. — 2010. — Т. 65, № 8. — С. 885–891.

35. Массивы потенциометрических сенсоров для отдельного определения антибиотиков пенициллинового ряда с использованием метода искусственных нейронных сетей / Е. Г. Кулапина, С. В. Снесарев, Н. М. Макарова, Е. С. Погорелова // *Журн. аналит. химии*. — 2011. — Т. 6, № 1. — С. 82–87.

36. An organic/inorganic laps array: Microfabrication, silanization, potentiometric characterization and ultra-low detection of heavy metals / D. Ha, X. Wang, H. Wan et al. // *Sensor Letters*. — 2014. — Vol. 12, no. 6-7. — P. 978–984. — <http://www.ingentaconnect.com/content/asp/senlet/2014/00000012/F0020006/art00005> (online; accessed: 04.03.2018).

37. Mimicking daphnia magna bioassay performance by an electronic tongue for urban water quality control / D. O. Kirsanov, E. A. Legin, A. O. Za" grebin et al. // *Analytica Chimica Acta*. — 2014. — Vol. 824. — P. 64–70. —

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267014003249> (online; accessed: 02.03.2018).

38. Determination of the integral toxicity of water in terms of biotesting with a multisensor system sensitive to individual toxicants / O. A. Zadorozhnaya, D. O. Kirsanov, Yu. G. Vlasov et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2014. — Vol. 87, no. 4. — P. 412–418. — <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427214040028> (online; accessed: 02.03.2018).

39. On the application of simple matrix methods for electronic tongue data processing: Case study with black tea samples / I. S. Yaroshenko, D. O. Kirsanov, L. Kartsova et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2014. — Vol. 191. — P. 67–74. — <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400513011465> (online; accessed: 02.03.2018).

40. A combination of dynamic measurement protocol and advanced data treatment to resolve the mixtures of chemically similar analytes with potentiometric multisensor system / D. O. Kirsanov, X. Ceto, M. Khaydukova et al. // Talanta. — 2014. — Vol. 119. — P. 226–231. — <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914013008771> (online; accessed: 02.03.2018).

41. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Классический университетский учебник / Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева, В. М. Иванов и др.; Под ред. Ю. А. Золотова. — 3 изд. — М.: Высш. шк., 2004. — 361 с.

42. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: Классический университетский учебник / Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева, В. М. Иванов и др.; Под ред. Ю. А. Золотова. — 3 изд. — М.: Высш. шк., 2004. — 503 с.

43. Цинк-селективный электрод с низким пределом обнаружения и его использование в анализе природных объектов / Е. М. Рахманько, В. В. Егоров, М. Я. Таразевич, А. Д. Рубинова // Журн. аналит. химии. — 2003. — Т. 58, № 7. — С. 773.

44. Jain, A. K. A PVC Based Hematoporphyrin IX Membrane Potentiometric Sensor for Zinc(II) / Ajay K. Jain, Sham M. Sondhi, Shefali Rajvanshi // *Electroanalysis*. — 2002. — Vol. 14, no. 4. — P. 293–296. — [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4109\(200202\)14:4<293::AID-ELAN293>3.0.CO;2-Y](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4109(200202)14:4<293::AID-ELAN293>3.0.CO;2-Y) (online; accessed: 07.09.2018).
45. Sayhood, A. A. Zinc selective liquid electrode on the basic of phenyl disulfide / Aayad Amaar Sayhood // *Journal of Kerbala University*. — 2007. — Vol. 5, no. 4. — P. 12–19 <https://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=54363> (online; accessed: 07.09.2018)..
46. Mikhelson, K. N. Advances and trends in ionophore-based chemical sensors / K. N. Mikhelson, M. A. Peshkova // *Russian Chemical Reviews*. — 2015. — Vol. 84, no. 6. — P. 555 – 578. — <http://stacks.iop.org/0036-021X/84/i=6/a=555> (online; accessed: 07.09.2018).
47. Михельсон, К. Н. Ионселективные электроды с чувствительностью в сильно разбавленных растворах / К. Н. Михельсон // *Журн. аналит. химии*. — 2010. — Т. 65, № 2. — С. 116–120.
48. Резкое улучшение нижнего предела функционирования ионселективных электродов путём оптимизированной гальваностатической поляризации / М. А. Пешкова, Т. Сокальски, К. Н. Михельсон, А. Левенстам // *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета*. — 2010. — Т. 4, № 1. — С. 106 – 118. — <http://elibrary.ru/item.asp?id=15254142> (дата обращения: 1.05.2018).
49. Flow injection potentiometric determination of Cd<sup>2+</sup> ions using a coated graphite plasticized PVC-Membrane Electrode Based on 1,3-bis(2-cyanobenzene)-triazene / M. Shamsipur, S. Sahari, M. Payehghadr, K. Alizadeh // *Acta Chim. Slov.* — 2011. — Vol. 58(3). — P. 555–562. — <http://acta-arhiv.chem-soc.si/58/58-3-555.pdf> (online; accessed: 20.05.2018).
50. Improvement of the upper limit of the ISE nernstian response by tuned galvanostatic polarization / Maria A. Peshkova, Evgeniya S. Koltashova, Galina A. Khripoun, Konstantin N. Mikhelson // *Electrochimica Acta*. — 2015. — Vol. 167. —

P. 187–193. – <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468615007562> (online; accessed: 20.05.2018).

51. Suitable ion-selective sensors for lead and cadmium analysis / A. Borraccino, L. Campanella, M.P. Sammartino et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 1992. — Vol. 7, no. 1–3. — P. 535 – 539. — <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400592803596> (online; accessed: 1.02.2018).

52. Stevens, A. C. Coated-wire cadmium ion-selective electrode based on the bidentate neutral carrier 4,4'-di(5-nonyl)-2,2'- bipyridine / Anthony C. Stevens, Henry Freiser // *Analytica Chimica Acta*. — 1991. — Vol. 248, no. 2. — P. 315–321. — <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267000846474> (online; accessed: 1.02.2018).

53. Potentiometric sensor for the measurement of Cd<sup>2+</sup> transport in yeast and plants / Sonia Plaza, Zsofia Szigeti, Markus Geisler et al. // *Analytical Biochemistry*. — 2005. — Vol. 347, no. 1. — P. 10 – 16. — <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003269705006901> (online; accessed: 1.02.2018).

54. Mazloum, M. Mercury selective membrane electrodes using 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercaptobenzothiazole, and hexathiacyclooctadecane carriers / Mohammad Mazloum, Mohammad K Amini, Iraj Mohammadpoor-Baltork // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2000. — Vol. 63, no. 1–2. — P. 80 – 85. — <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400500003002> (online; accessed: 5.06.2016).

55. Mercury ion-selective electrode with self-plasticizing poly(n-butylacrylate) membrane based on 1,2-bis-(N'-benzoylthioureido)cyclohexane as ionophore / Juliana Jumal, Bohari M. Yamin, Musa Ahmad, Lee Yook Heng // *APCBEE Procedia*. — 2012. — Vol. 3. — P. 116–123. — <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212670812001273> (online; accessed: 1.06.2018).

56. Lu, J. A mercury ion-selective electrode based on a calixarene derivative containing the thiazole azo group / Jianquan Lu, Xiaoqin Tong, Xiwen He // *Journal*

of Electroanalytical Chemistry. — 2003. — Vol. 540. — P. 111–117. — <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072802012986> (online; accessed: 1.06.2018).

57. Highly effective chemosensor for mercury ions based on bispyrenyl derivative / Manoj Kumar, Abhimanew Dhir, Vandana Bhalla et al. // *Analyst*. — 2010. — Jul. — Vol. 135, no. 7. — P. 1600–1605. — <http://dx.doi.org/10.1039/b922072k> (online; accessed: 7.09.2018).

58. Mercury(II) ion-selective electrode. Study of 1,3-diphenylthiourea as ionophore / L. Perez-Marin, E. Otazo-Sanchez, G. Macedo-Miranda et al. // *Analyst*. — 2000. — Vol. 125. — P. 1787–1790. — <http://dx.doi.org/10.1039/B003502P> (online; accessed: 25.05.2018).

59. Liang, R. Highly sensitive potentiometric sensor for detection of mercury in Cl<sup>-</sup>-rich samples / Rongning Liang, Qianwen Wang, Wei Qin // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2015. — Vol. 208. — P. 267 – 272. — <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514014105> (online; accessed: 25.05.2018).

60. Золотов, Ю. А. Возвращаясь к химическим сенсорам / Ю. А. Золотов // *Журнал аналитической химии*. — 2014. — Т. 69, № 3. — С. 227–227.

61. Магомедов, К. Э. Пластифицированная поливинилхлоридная мембрана цинк-селективного электрода / К. Э. Магомедов, С. Д. Татаева, В. С. Горячая // *Вестник Дагестанского государственного университета*. — 2012. — № 6. — С. 246–250. — <http://vestnik.dgu.ru/Stat/40.pdf> (дата обращения: 1.02.2016).

62. Магомедов, К. Э. Потенциометрический сенсор на ионы кадмия (II) / К. Э. Магомедов, С. Д. Татаева, В. С. Горячая // *Вестник Дагестанского государственного университета*. — 2013. — № 6. — С. 210–214. — <http://vestnik.dgu.ru/Stat/v2013-6-36.pdf> (дата обращения: 1.02.2018).

63. Потенциометрический сенсор, обратимый по ионам цинка, меди и кадмия, на основе пластифицированного 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола / С. Д. Татаева, А. Ш. Рамазанов, К. Э. Магомедов, В. С. Горячая // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. — 2013. — Т. 79, № 8. — С. 16–19. — <http://zldm.ru/content/article.php?ID=1626> (дата обращения: 1.02.2018).

64. A membrane electrode reversible to zinc ions based on a polymer chelating adsorbent / S.D. Tataeva, A.Sh. Ramazanov, K.E. Magomedov, A.G. Bakhmudova // Journal of Analytical Chemistry. — 2014. — Vol. 69, no. 1. — P. 45–50. — <http://dx.doi.org/10.1134/S1061934813110154> <http://link.springer.com/article/10.1134%2FS1061934813110154>(online; accessed: 21.05.2018).

65. Tataeva, S. D. Determination of lead ions using an diantipyrylmethanebased electrode / S. D. Tataeva, V. S. Magomedova, K. E. Magomedov // Journal of Analytical Chemistry. — 2016. 88. — Vol. 71, no. 11. — P. 1115–1119. — <http://dx.doi.org/10.1134/S1061934816110149> (online; accessed: 10.05.2018).

66. Проточно-инжекционное определение ионов ртути электродом на основе диантипирилпропилметана потенциометрическим методом / С. Д. Татаева, А. Ш. Рамазанов, К. Э. Магомедов, Р. З. Зейналов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2018. — Т. 84, №9. — С. 28-33

67. Татаева, С. Д. Цинкселективный электрод и его электродные характеристики / С. Д. Татаева, В. С. Горячая, К. Э. Магомедов // Материалы VI Международной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии». — г. Астрахань: Изд. Дом «Астраханский университет», 2012. — 24-26 апреля. — С. 93–96.

68. Magomedov, K. E. PVC membrane based on pyridylazonaphthol for determination  $Zn^{2+}$  ions / K. E. Magomedov, S. D. Tataeva, V. S. Goryachaya // European Applied Science (Europaische Fachhochschule). — No. 1. — Stuttgart, Germany: ORT Publishing, 2012. — November–December. — P. 403–407.

69. Магомедов, К. Э. Получение новых материалов / К. Э. Магомедов, С. Д. Татаева, А. Ш. Рамазанов // V Международный симпозиум «Химия и химическое образование». — г. Владивосток, 2011. — 12-18 сентября. — С. 179–180.

70. Магомедов, К. Э. Потенциометрический сенсор на ионы кадмия (II) / К. Э. Магомедов, С. Д. Татаева // VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014». — г.

Санкт-Петербург, 2014. — 1-4 апреля. — С. 302–303. — <http://goo.gl/fRNnSN> (дата обращения: 3.09.2017).

71. Магомедов, К. Э. Пластифицированные ПВХ мембраны чувствительные к ионам некоторых d-элементов / К. Э. Магомедов, С. Д. Татаева, А. Ш. Рамазанов // III Международная научно-практическая конференция “Теория и практика современных электрохимических производств”. — г. Санкт-Петербург, 2014. — 17-19 ноября. — С. 29–30.

72. Neutral and charged carriers of cadmium (II) ions / U. G. Nuralieva, S. D. Tataeva, K. E. Magomedov, A.Sh. Ramazanov // IX International conference of young scientists on chemistry “Mendeleev-2015”. — с. Saint Petersburg, 2015. — 7-10 April. — P. 409. — <http://goo.gl/DzbEmB> (online; accessed: 3.09.2018).

73. Magomedov, K. E. Potentiometric sensor for determination of mercury in chloride rich media samples / K. E. Magomedov, S D. Tataeva, Z. M. Rabadanova // IX Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой. — 2016. — 29 мая–3 июня. — С. 78. — <http://goo.gl/hS334R> (дата обращения: 30.08.2018).

74. Татаева, С. Д. Цинк-селективный электрод на основе пиридилазонафтаола / С. Д. Татаева, Н. Д. Рамазанова, К. Э. Магомедов // IX Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой. — 2016. — 29 мая–3 июня. — С. 138. — <http://goo.gl/hS334R> (дата обращения: 30.08.2018).

75. Тионалид в качестве нейтрального ионофора на ионы кадмия / А. М. Максумова, К. Э. Магомедов, С. Д. Татаева, А. Ш. Шахабудинов // Материалы X Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии». — г. Астрахань: Изд. Дом “Астраханский университет”, 2016. — 25-28 апреля. — С. 126–128.

76. Максумова, А. М. ПВХ пластифицированная мембрана на основе диантипирил-пропилметана в качестве ионофора ртутьселективного электрода / А. М. Максумова, С. Д. Татаева, К. Э. Магомедов // Материалы XI Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и



прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии». — г. Астрахань: Изд. Дом «Астраханский университет», 2017. — 24-27 апреля. — С. 78–79.

77. Трихлормеркурат-селективный проточный электрод в качестве сенсора в проточно-инжекционном анализе / К. Э. Магомедов, С. Д. Татаева, А. Ш. Рамазанов, Р. З. Зейналов // Третий съезд аналитиков России. — г. Москва, 2017. — 8-13 октября. — С. 222.

78. Потенциометрический сенсор на ионы кадмия(II) / Нуралиева У.Г., Магомедов К.Э. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» / Секция «Инновации в химии: достижения и перспективы» — [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2016/data/8602/uid108932\\_48dfb2433d8ce0ccf5e1128195bdd05777ec4788.doc](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/8602/uid108932_48dfb2433d8ce0ccf5e1128195bdd05777ec4788.doc).

79. Магомедов К.Э. Проточные ионоселективные электроды в ионообменной хроматографии / К. Э. Магомедов, С. Д. Татаева, А. Ш. Рамазанов, // V Всероссийский симпозиум с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». — г. Краснодар, 2018. — 07–13 октября. — С. 154.

80. Мембрана цинкселективного электрода: пат. RU 2 488 813 C1 Рос. Федерация: МПК G01N 27/30 (2006.01) / С. Д. Татаева, К. Э. Магомедов, З. М. Абдурахманова (РФ); заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО "Дагестанский государственный университет"(RU); — № 2012109292/28; заявл. 12.03.2012; опубл. 27.07.2013, Бюл. № 21. — 7 с.: ил.

81. Морф, В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / В. Морф. — пер. с англ. под ред. Петрухина О. М. изд. — М.: Мир, 1985. — 289 с.

82. Будников, Г. К. Что такое химические сенсоры / Г. К. Будников // Соросовский Образовательный журнал. — 1988. — № 3. — С. 72–76. — [http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9803\\_072.pdf](http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9803_072.pdf) (дата обращения: 10.09.2018).

83. Шульц, М. М. Селективный электрод: Теория и применение / М. М. Шульц // Соросовский Образовательный журнал. — 1998. — № 1. — С. 33 – 39.

84. Eisenman, G. Glass electrode for measuring sodium ion / George Eisenman, Donald O. Rudin, James U. Casby // Science. — 1956. — Vol. 126, no. 3278. — P. 831–834. — <http://www.sciencemag.org/content/126/3278/831.short> (online; accessed: 10.09.2018).

85. Eisenman, G. Glass electrodes for hydrogen and other cations: principles and practice / G. Eisenman. — M. Dekker, 1967. — 582 p. — <http://books.google.ru/books?id=zeQyAAAAMAAJ> (online; accessed: 5.09.2018).

86. Trumpler, G. / G. Trumpler // Z. Phys. Chem. — 1921. — Vol. 99, no. 9.

87. Kolthoff, I. M. Electric potentials at crystal surfaces, and at silver halide surfaces in particular / I. M. Kolthoff, H. L. Sanders // Journal of the American Chemical Society. — 1937. — Vol. 59, no. 2. — P. 416–420. — <http://dx.doi.org/10.1021/ja01281a059> (online; accessed: 5.09.2018).

88. Tendeloo, H. J. C. A new and easy method for the potentiometric determination of calcium concentrations in solutions / H. J. C. Tendeloo // Journal of Biological Chemistry. — 1936. — Vol. 113, no. 1. — P. 333–339. — <http://www.jbc.org/content/113/1/333.short> (online; accessed: 5.09.2018).

89. Pungror, E. Develop the first ion-selective electrode after the invention of the glass electrode: / E. Pungror, E. Hollos-Rokosinyi // Acta Chim Hung. — 1961. — Vol. 27, no. 63.

90. Ионоселективные электроды / Под ред. Р. Дарста, М. М. Шульца. — пер. с англ.: А. а. белюстина и в. п. розе. изд. — М.: Мир, 1972. — 430 с.

91. Росс, Д. Ионоселективные электроды с твердыми и жидкими мембранами / Дж. Росс // Ионоселективные электроды / Р. Дарст. — М.: Мир, 1972. — С. 63–94.

92. Власов, Ю. Проблемы аналитической химии. Химические сенсоры / Ю.А. Власов. — М.: Наука, 2011. — Т. 14. — 400 с.

93. Leo, A. Partition coefficients and their uses / Albert Leo, Corwin Hansch, David Elkins // Chemical Reviews. — 1971. — Vol. 71, no. 6. — P. 525–616. — <http://dx.doi.org/10.1021/cr60274a001> (online; accessed: 5.09.2018).

94. Dunn III, W. J. Chemicobiological interactions and the use of partition coefficients in their correlation / W. J. Dunn III, Corwin Hansch // *Chemicobiological Interactions*. — 1974. — Vol. 9, no. 2. — P. 75 – 95. — [https://doi.org/10.1016/0009-2797\(74\)90001-5](https://doi.org/10.1016/0009-2797(74)90001-5) (online; accessed: 5.09.2018).

95. Lifetime of neutral-carrier-based liquid membranes in aqueous samples and blood and the lipophilicity of membrane components / Oliver Dinten, Ursula E. Spichiger, Nicolas Chaniotakis et al. // *Analytical Chemistry*. — 1991. — Vol. 63, no. 6. — P. 596–603. — PMID: 2031561. <http://dx.doi.org/10.1021/ac00006a009> (online; accessed: 5.09.2018).

96. James W. Moore, S. R. a. Heavy Metals in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment / S. Ramamoorthy (auth.) James W. Moore. Springer Series on Environmental Management. — Springer New York, 1984. — 268 p. — <http://link.springer.com/book/10.1007%2F978-1-4612-5210-8> (online; accessed: 1.02.2018).

97. Development of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-modified polymeric membranes for the effective batch pre-concentration and determination of zinc traces with flame atomic absorption spectrometry / Dimosthenis L. Giokas, Evangelos K. Paleologos, Mamas I. Prodromidis, Miltiades I. Karayannis // *Talanta*. — 2002. — Vol. 56, no. 3. — P. 491–498. — [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00572-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00572-0) (online; accessed: 1.02.2018).

98. Бингам, Ф. Т. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Ф. Т. Бингам, М. Коста, Э. Эйхенберг; Под ред. Х. Зигель, А. Зигель. — М.: Мир, 1993. — 368 с.

99. Fiedler-Linarsund, U. Development of polymeric membranes for zinc ion-selective electrodes / Ulla Fiedler-Linarsund, Khan M. Bhatti // *Analytica Chimica Acta*. — 1979. — Vol. 111, no. 0. — P. 57 – 70. — [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)93248-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)93248-9) (online; accessed: 8.09.2018).

100. Kojima, R. Zinc-selective membrane electrode using tetrabutyl thiuram disulfide neutral carrier / Ryuji Kojima, Satsuo Kamata // *Analytical Sciences*. — 1994. — Vol. 10, no. 3. — P. 409–412. — <https://doi.org/10.2116/analsci.10.409> (online; accessed: 1.09.2018).

101. Rocheleau, M. Investigation of materials for making a carbon-support zincselective electrode / M.J. Rocheleau, W.C. Purdy // *Talanta*. — 1990. — Vol. 37, no. 3. — P. 307 – 311. — [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(90\)80058-N](https://doi.org/10.1016/0039-9140(90)80058-N) (online; accessed: 1.09.2018).

102. A new chelating ion exchange resin based sensor for zinc ions / S. K. Srivastava, Harsh Vardhan, Manendra Singh et al. // *Anal. Proc.* — 1995. — Vol. 32. — P. 173–174. — <http://dx.doi.org/10.1039/AI9953200173> (online; accessed: 1.09.2018).

103. Gupta, V. K. A pvc-based 12-crown-4 membrane potentiometric sensor for zinc (II) ions / Vinod K Gupta // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 1999. — Vol. 55, no. 2-3. — P. 195–200. — [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00045-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00045-3) (online; accessed: 1.09.2018).

104. A New Zn<sup>2+</sup>-Selective Sensor Based on 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-Porphine in PVC Matrix / V. K. Gupta, A. K. Jain, Rajni Mangla, Pankaj Kumar // *Electroanalysis*. — 2001. — Vol. 13, no. 12. — P. 1036–1040. — [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200108\)13:12%3C1036::AID-ELAN1036%3E3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200108)13:12%3C1036::AID-ELAN1036%3E3.0.CO;2-7) (online; accessed: 1.09.2018).

105. A porphyrin based potentiometric sensor for Zn<sup>2+</sup> determination / V. K. Gupta, D. K. Chauhan, V. K. Saini et al. // *Sensors*. — 2003. — Vol. 3, no. 7. — P. 223–235. — <https://doi.org/10.3390/s30700223> (online; accessed: 1.09.2018).

106. Gupta, V. K. A New Zn<sup>2+</sup>-Selective Potentiometric Sensor Based on Dithizone - PVC Membrane / V. K. Gupta, A. K. Jain, G. Maheshwari // *Chem. Anal. (Warsaw)*. — 2006. — Vol. 51. — P. 889–897. — [http://beta.chem.uw.edu.pl/chemanal/toc/abs51\\_6/06gup.pdf](http://beta.chem.uw.edu.pl/chemanal/toc/abs51_6/06gup.pdf) (online; accessed: 1.09.2018).

107. Fakhari, A. Zn(II)-selective membrane electrode based on tetra(2-aminophenyl) porphyrin / A.R. Fakhari, M. Shamsipur, Kh. Ghanbari // *Analytica Chimica Acta*. — 2002. — Vol. 460, no. 2. — P. 177 – 183. — [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00200-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00200-3) (online; accessed: 8.09.2018).

108. Zn<sup>2+</sup> pvc-based membrane sensor based on 3-[(2-furylmethylene) amino]-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one / Mohammad Reza Ganjali, Hasani Ali Zamani,

Parviz Norouzi et al. // BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY. — 2005. — Vol. 26, no. 4. — P. 579–584.

109. Dumkiewicz, R. Properties of the ion-selective electrode with a chelating pseudo-liquid membrane phase for zinc determination / Ryszard Dumkiewicz, Cecylia Wardak, Stanislaw Zareba // *Analyst.* — 2000. — Vol. 125. — P. 527–530. — <http://dx.doi.org/10.1039/A907453H> (online; accessed: 8.09.2018).

110. Gupta, V. Protoporphyrin IX dimethyl ester as active material in PVC matrix membranes for the fabrication of zinc(II) selective sensor / V.K Gupta, A Kumar, R Mangla // *Sensors and Actuators B: Chemical.* — 2001. — Vol. 76, no. 1–3. — P. 617 – 623. — Proceeding of the Eighth International Meeting on Chemical Sensors IMCS-8 - Part 1. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00656-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00656-6) (online; accessed: 8.09.2018).

111. Chandra, S. Zinc(II) selective poly(vinyl chloride) membrane ISE using a macrocyclic compound 1,12,14-triaza-5,8-dioxo-3(4),9(10)-dibenzoilcyclopentadeca-1,12,14-triene as neutral carrier / Sulekh Chandra, Dev Raj Singh // *Journal of Saudi Chemical Society.* — 2010. — Vol. 14, no. 1. — P. 55 – 60. — <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2009.12.009> (online; accessed: 8.02.2018).

112. Гырдасова, О. И. Цинк-селективный электрод / О. И. Гырдасова, В. Л. Волков // *Журн. аналит. химии.* — 1998. — Т. 53, № 6. — С. 608–612.

113. Липатова, Е. К. Ион-селективные электроды для определения тяжелых металлов в водных средах / Е. К. Липатова, Е.А. Данилова, Л.Н. Ольшанская // *Вестник СГТУ.* — 2006. — Т. 2, № 3(15). — С. 44–61.

114. Щербов., Д. П. Аналитическая химия кадмия / Д. П. Щербов., М. А. Матвеец. — М.: Наука, 1973. — 256 с.

115. Чижиков, Д. М. Кадмий / Д. М. Чижиков. — М.: Наука, 1967. — 245 с.

116. Kolhoff, I. M. *Treatise on Analytical Chemistry* / I. M. Kolhoff, P. J. Elving. — New York: London, 1961. — 380 p.

117. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Неорганические и элементоорганические соединения. — Под ред. засл. деят. науки проф. Н. В. Лазарева и докт. биол. наук проф. И. Д. Гадаскиной изд. — Л.: Химия, 1977. — Т. 3. — 608 с.

118. Ion-selective carbon paste electrode based on new tripodal ligand for determination of cadmium (II) / Hossein Abbastabar-Ahangar, Ali Shirzadmehr, Katayoun Marjani et al. // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. — 2009. — Vol. 63, no. 3-4. — P. 287–293. — <http://dx.doi.org/10.1007/s10847-008-9519-0> (online; accessed: 1.09.2018).

119. Yu, S. An all-solid-state  $\text{Cd}^{2+}$ -selective electrode with a low detection limit / Shunyang Yu, Fuhai Li, Wei Qin // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2011. — Vol. 155, no. 2. — P. 919 – 922. — <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.01.052> (online; accessed: 1.09.2018).

120. Novel pvc-membrane potentiometric sensors based on a recently synthesized sulfur-containing macrocyclic diamide for  $\text{Cd}^{2+}$  ion. Application to flowinjection potentiometry / Mojtaba Shamsipur, Abbas Shirmardi Dezaki, Morteza Akhond et al. // *Journal of Hazardous Materials*. — 2009. — Vol. 172, no. 2–3. — P. 566 – 573. — <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.003> (online; accessed: 1.09.2018).

121. Nano level detection of Cd(II) using poly(vinyl chloride) based membranes of schiff bases / Vinod K. Gupta, Maysoun Al Khayat, Ashok K. Singh, Manoj K. Pal // *Analytica Chimica Acta*. — 2009. — Vol. 634, no. 1. — P. 36 – 43. — <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.11.065> (online; accessed: 1.08.2018).

122. Singh, J. Fabrication of novel coated graphite electrodes for the selective nanolevel determination of  $\text{Cd}^{2+}$  ions in biological and environmental samples / Jitendra Singh, Ashok Kumar Singh, A.K. Jain // *Electrochimica Acta*. — 2011. — Vol. 56, no. 25. — P. 9095 – 9104. — <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.106> (online; accessed: 1.09.2018).

123. Abbas, M. Novel solid-state cadmium ion-selective electrodes based on its tetraiodo- and tetrabromo-ion pairs with cetylpyridinium / M.N. Abbas, E. Zahran // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. — 2005. — Vol. 576, no. 2. — P. 205 – 213. — <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.10.017> (online; accessed: 1.09.2018).

124. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes part I. inorganic cations (technical report) / Yoshio Umezawa, Philippe Buhlmann, Kayoko Umezawa et al. // *Pure and Applied Chemistry*. — 2000. — Vol. 72, no. 10. — P.

1851–2082. — <https://doi.org/10.1351/pac200072101851> (online; accessed: 1.09.2018).

125. Transduction of selective recognition of heavy metal ions by chemically modified field effect transistors (CHEMFETs) / Peter L. H. M. Cobben, Richard J. M. Egberink, Johan G. Bomer et al. // Journal of the American Chemical Society. — 1992. — Vol. 114, no. 26. — P. 10573–10582. — <http://dx.doi.org/10.1021/ja00052a063> (online; accessed: 1.09.2018).

126. Srivastava, S. K. A PVC-based benzo-15-crown-5 membrane sensor for cadmium / Suresh K. Srivastava, Vinod K. Gupta, Suresh Jain // Electroanalysis. — 1996. — Vol. 8, no. 10. — P. 938–940. — <https://doi.org/10.1002/elan.1140081017> (online; accessed: 1.09.2018).

127. Шульц, М. М. Специфичность электродных функций ионообменных мембран и механизм переноса заряда в них / М. М. Шульц // Докл. АН СССР. — 1970. — Т. 194. — С. 377 – 380.

128. Шульц, М. М. Специфичность электродных функций ионообменных мембран и механизм переноса заряда в них. I. Закономерности, отвечающие преобладанию в мембране одного из возможных механизмов переноса / М. М. Шульц, О. К. Стефанова // Вестн. ЛГУ. Сер. 4: Физика, химия. — 1971. — Т. 4. — С. 22 – 29.

129. Стефанова, О. К. Электродные свойства ионообменных мембран и механизм переноса заряда в них. II. Закономерности, отвечающие смешанному (сольватационно-вакансионному) механизму переноса заряда / О. К. Стефанова, М. М. Шульц // Вестн. ЛГУ. Сер. 4: Физика, химия. — 1972. — Т. 4. — С. 80 – 87.

130. Шульц, М. М. Электродные свойства ионообменных мембран и механизм переноса заряда в них. III. анализ выражения для ЭДС в дифференциальной форме. направленно-диссоциационный механизм переноса / М. М. Шульц, О. К. Стефанова // Вестн. ЛГУ. Сер. 4: Физика, химия. — 1976. — Т. 4. — С. 88 – 93.

131. Stefanova, O. K. Coupling of ionic and nonelectrolyte fluxes in ion selective membranes / O. K. Stefanova, M. M. Shultz // Progress in Surface and

Membrane Science / D. A. Cadenhead, J. F. Danielli. — New-York: Academic Press, 1981. — Vol. 14. — P. 131–174.

132. Гладышев., В. П. Аналитическая химия / В. П. Гладышев., С. А. Левицкая, Л. М. Филиппова. — М.: Наука, 1974. — 228 с.

133. Соболева, В. В. Обзор минеральных ресурсов капиталистических и развивающихся стран / В. В. Соболева. — М.: Наука, 1969. — 182 с

134. Ашбель, С. И. Интоксикации ртуть-органическими ядохимикатами. Клиника, лечение и профилактика. / С. И. Ашбель. — М.: Медицина, 1964. — 188 с.

135. Мелников, С. А. Техника безопасности в металлургии ртути / С. А. Мелников. — М.: Металлургия, 1974. — 184 с.

136. Пугачевич, П. П. Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях / П. П. Пугачевич. — М.: Химия, 1972. — 320 с.

137. Трахтенберг, И. М. Хронологическое воздействие ртути на организм / И. М. Трахтенберг. — Киев: Здоровье, 1969. — 392 с.

138. Neutral carriers based polymeric membrane electrodes for selective determination of mercury (II) / V.K. Gupta, A.K. Singh, M. Al Khayat, Barkha Gupta // *Analytica Chimica Acta*. — 2007. — Vol. 590, no. 1. — P. 81–90. — <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.03.014> (online; accessed: 1.08.2018).

139. Ionophores potentiometric for ISE. — <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=8670952> (online; accessed: 26.06.2018).

140. Elsevier's Scopus, the largest abstract and citation database of peer-reviewed literature. — 15.12.2018. — December. — <http://www.scopus.com/> (online; accessed: 15.12.2018).

141. Коростелев, П. П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе / П. П. Коростелев. — М.: Металлургия, 1977. — 400 с.

142. Камман, К. Работа с ионселективными электродами / К. Камман. — М.: Мир, 1980. — 283 с.

143. Selectivity of lithium electrodes: Correlation with ion-ionophore complex stability constants and with interfacial exchange current densities / Konstantin N.



Mikhelson, Johan Bobacka, Ari Ivaska et al. // Analytical Chemistry. — 2002. — Vol. 74, no. 3. — P. 518–527. — PMID: 11838669. <http://dx.doi.org/10.1021/ac0155660> (online; accessed: 5.09.2018).

144. Potentiometric estimation of the stability constants of ion-ionophore complexes in ion-selective membranes by the sandwich membrane method: Theory, advantages, and limitations / M. M. Shultz, O. K. Stefanova, S. B. Mokrov, K. N. Mikhelson // Analytical Chemistry. — 2002. — Vol. 74, no. 3. — P. 510–517. — PMID: 11838668. <http://dx.doi.org/10.1021/ac015564f> (online; accessed: 5.08.2018).

145. Lmp7721 (active) lmp7721 — 3 femtoampere input bias current precision amplifier. — <http://www.ti.com/product/LMP7721> (online; accessed: 10.09.2018).

146. Emf 6 block-scheme. — <http://www.lawsonlabs.com/specEMF6.html> (online; accessed: 10.09.2018).

147. Kielland, J. Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions / Jacob Kielland // Journal of the American Chemical Society. — 1937. — Vol. 59, no. 9. — P. 1675–1678. — <http://dx.doi.org/10.1021/ja01288a032> (online; accessed: 5.04.2018).

148. Nagele, M. General description of the simultaneous response of potentiometric ionophore-based sensors to ion of different charge. / M. Nagele, Eric Bakker, Erno Pretsch // Analytical Chemistry. — 1999. — Vol. 71. — P. 1041–1048.

149. Currie, L. A. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis / Lloyd A. Currie, Gyula Svehla // Pure Appl. Chem. — 1994. — Vol. 66, no. 3. — P. 595–608. — <https://doi.org/10.1351/pac199466030595> (online; accessed: 5.04.2018).

150. High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry / Bernhard Welz, Helmut Becker-Ross, Stefan Florek, Uwe Heitmann. — Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2006. — 295 p. — <http://dx.doi.org/10.1002/3527606513> (online; accessed: 25.07.2018).

151. Атомно-абсорбционный анализ. Учебное пособие / А.А. Ганеев, С.Е. Шолупов, А.А. Пупышев и др. — СПб.: Издательство «Лань», 2011. — 304 с.

152. Пупышев, А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А. А. Пупышев. — М.: Техносфера, 2009. — 783 с.

153. Bol'shakov, A. A. Prospects in analytical atomic spectrometry / A. A. Bol'shakov, A. A. Ganeev, V. M. Nemets // Russian Chemical Reviews. — 2006. — Vol. 75, no. 4. — P. 289–302. — <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH001174> (online; accessed: 25.07.2018).

154. Пакет disser для верстки диссертаций и авторефератов в соответствии с требованиями гост 7.0.11 – 2011 и ВАК. — <https://www.ctan.org/tex-archive/macros/latex/contrib/disser> (дата обращения: 17.05.2018).

155. Львовский, С. М. Набор и вёрстка в системе LATEX / С. М. Львовский. — 3 изд. — М.: МЦНМО, 2003. — 448 с.

156. ГОСТ Р 7.0.11-2011. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления. — М.: Стандартинформ, 2011. — 12 с.

157. ГОСТ 7.1-2003. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 166 с.

158. ГОСТ 7.80-2000. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Заголовок. Общие требования и правила составления. — Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2000. — 8 с.

159. Wolfram Research, Inc. Mathematica / Wolfram Research, Inc. — Version 11.1 edition. — Champaign, Illinois: Wolfram Research, Inc., 2016. — <http://www.wolfram.com/mathematica/> (online; accessed: 20.06.2018).

160. Wellin, P. Programming with Mathematica®: An Introduction / Paul Wellin. — New-York: Cambridge University Press, 2013. — 711 p.

161. Ruskeepaa, H. Mathematica Navigator (Third Edition). Mathematics, Statistics, and Graphics. / Heikki Ruskeepaa. — Boston: Academic Press, 2009. — 1111 p.

162. Bakker, E. Scientific Graphing with Mathematica. Creating Publication Quality (Version 1.1). / Eric Bakker. — California: iBooks Store. Apple., 2015. — 77 p. — <https://itun.es/us/MWdfY.1> (online; accessed: 18.09.2016).

163. Suchok, S. Mathematica Data Analysis / S. Suchok. — Packt Publishing, 2015. — 164 p. — <https://www.packtpub.com/big-data-and-business-intelligence/mathematica-data-analysis> (online; accessed: 20.06.2018).

164. Saquib, N. Mathematica Data Visualization / N. Saquib. — Packt Publishing, 2014. — 146 p. — <https://www.packtpub.com/big-data-and-business-intelligence/mathematica-data-visualization> (online; accessed: 20.06.2018).

165. Пластифицированные мембраны ионселективных электродов чувствительные к некоторым d-элементам: Отчет о НИР в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы. / Дагестанский государственный университет; исполн.: К. Э. Магомедов. — Махачкала: Дагестанский государственный университет, 2012–2013. — 101 с. — Инв. №14.132.21.1465.

166. Назаренко, В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. — М.: Атомиздат, 1980. — 192 с.

167. Кустов, Л. М. «Green Chemistry» — новое мышление / Л. М. Кустов, И. П. Белецкая // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). — 2004. — Т. XLVIII, № 6. — С. 3–12. — <http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2004-6/3.pdf> (дата обращения: 26.08.2018).

168. Набиванец, Б.И., Мазуренко, Е.А. Хроматографический анализ / Набиванец, Б.И., Мазуренко, Е.А. — Киев: Вища школа, — 1976. — 264 с.

169. Термодинамика адсорбции 2,7-бисазопроизводных антипирина и хромотроповой кислоты амберлитом и термогравиметрический анализ модифицированных сорбентов / С. Д. Татаева, Р. З. Зейналов, К. Э. Магомедов, Н. И. Атаева // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. — 2012. — № 3. — С. 64–67.

170. Зейналов Р. З., Татаева С. Д., Магомедов К. Э. Кинетика адсорбции 2,7-бисазопроизводных хромотроповой кислоты на анионите // Известия

высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. — 2011. — № 4. — С. 57–60.

## Приложение А – Функции и программы использованные в работе

Код написан на языке Wolfram Mathematica 11.3.

**Листинг А** – Создание программы для расчета масс мембраны на Mathematica

---

```
(*Programm I ICode for Membrane Preparation*)ff[ci_]:=ci;programm I ICode [pvc_,plast_,\[Rho]plast_,h_,Mi_,r_,ci_,cie_,Mie_,Mls_,cls_,howmany_,pi_,pie_,pls_]:=N[Ne st[plast/(pvc+plast)*(\[Pi]*r^2*h/1000*(pvc+plast)/(pvc/\[Rho]pvc+plast/\[Rho]plast)-( #*ci*Mi)/(1000000*pi)-( #*cie*Mie)/(1000000*pie)-( #*Mls*cls)/(1000000*pls))&,SetPrecision[0,50],howmany]];pvc=1;pi:=1;pie:=1;pls:=1;\[Rho]pvc=1.4;\[Rho]THF=0.8892;\[Rho]NPOE=1.04;\[Rho]DOS=0.91;\[Rho]DOPht=0.984;\[Rho]DBPht=1.05;\[Rho]TBF=0.9727;\[Rho]TOF=0.92;programm II:=Manipulate[Pane[Text[Block[{}],gridII=Insert[gridzII=Grid[{{"Components"(*Компоненты*),"Concentration,mM"(*Концентрация*),"Mass,mg"(*Масса,мг*),"\[Omega],%"(*Массовая доля*),"Volume,mL"}(*Объем,мл*),{"Plastisizer"(*Пластификатор*),"-",N[plastimass=programm I ICode [pvc,plast,\[Rho]plast,h,Mi,r,ci,cie,Mie,Mls,cls,howmany,pi,pie,pls]],N[plastpercent=(Rationalize[plastimass,0]/Rationalize[tmm,0])*100],N[plastvolume=Rationalize[plastimass,0]/Rationalize[\[Rho]plast,0]/1000}},{ "Polymer"(*Полимер*),"-",N[mpol=Rationalize[plastimass,0]/Rationalize[plast,0]],N[Rationalize[mpol,0]*(100/Rationalize[tmm,0])],N[Rationalize[mpol,0]*(Rationalize[\[Rho]pvc,0]/1000)}},{ "Ionphore"(*Ионофор*),cionofore=ff[ci],moti=N[((Rationalize[plastimass,0]/Rationalize[\[Rho]plast,0])*Rationalize[Mi,0]*(Rationalize[cionofore,0]/1000))/1000],N[(Rationalize[moti,0]*100)/
```

---

```

Rationalize [ tmm , 0 ] ] , "-" } , { " Ion Exchanger " (*Ионная
добавка *) , cionexchanger = ff [ cie ] , motie = N [ ( ( Rationalize
[ plastimass , 0 ] / Rationalize [ \[ Rho ] plast , 0 ] ) * Rationalize
[ Mie , 0 ] * ( Rationalize [ cionexchanger , 0 ] / 1000 ) ) / 100
0 ] , N [ ( Rationalize [ motie , 0 ] / Rationalize [ tmm , 0 ] ) ] * 100 ,
"-" } , { " Lipophilicity Salt " (*Липофильная соль *) , clipophylit
ysalt = ff [ cls ] , motls = ( Rationalize [ plastimass , 0 ] / Rati
onalyze [ \[ Rho ] plast , 0 ] ) * Rationalize [ Mls , 0 ] * ( Rati
onalyze [ clipophylitysalt , 0 ] / 1000 / 1000 ) , ( Rationalize [ motl
s , 0 ] / Rationalize [ tmm , 0 ] ) * 100 , "-" } , { " Membrane " (*Мембрана
*) , "-" , tmm = N [ Rationalize [ plastimass , 0 ] + Rationalize [
mpol , 0 ] + Rationalize [ moti , 0 ] + Rationalize [ motie , 0 ] + Rati
onalyze [ motls , 0 ] ] , percentvs , volumeofmembrane = N [ Pi * r ^2 * R
ationalize [ h , 0 ] ] / 1000000 } , { " Volatile Solvent "
(*Легучий растворитель *) , "-" , motvs = N [ Rationalize [ tmm , 0 ] * ( 10
0 / Rationalize [ percentvs , 0 ] ) - Rationalize [ tmm , 0 ] ] , N [ 1
00 - Rationalize [ percentvs , 0 ] ] , volumeofmembranesolvent = N [ Rati
onalyze [ motvs , 0 ] / Rationalize [ \[ Rho ] THF , 0 ] / 1
000 ] } , { " Summary " (*Итого *) , "-" , N [ Rationalize [ tmm , 0 ] + Rati
onalyze [ motvs , 0 ] ] , 100 , N [ Rationalize [ volumeofmembrane , 0
] + Rationalize [ volumeofmembranesolvent , 0 ] ] } } ] ,
{ Background -> { None , { GrayLevel [ 0 . 7 ] , { White } } } , { Di v i d e r s -
> { { 2 -> Black , 0 -> F a l s e } , { 2 -> Black , -4 -> Black , -2 -> Black } }
, Frame -> True , FrameS tyle -> T h i c k n e s s [ 2 ] } , Frame -> All } , 2 ] ] ] , { {
howmany , 100 , " Число повторений " } , { 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 10 , 25 , 50 , 100
, 1000 , 10000 } } , { { r , 15 , " Радиус мембраны " } } , { { h , 800 , "
Высота мембраны , мкн " } } , { { Mi , 432.58 (*217.29*) , " Молекулярная
масса ионофора " } } , { { pi , 1 , " Плотность ионофора , г / мл " } } , { { Mie , 4
96.12 , " Молекулярная масса ионообменника " } } , { { pie , 1 , " Плотность
ионообменника , г / мл " } } , { { Mls , 1200 , " Молекулярная масса

```

```

липофильной соли " }}, {{ pl s , 1 , " Плотность липофильной соли , г / мл "
}}, {{ ci , 2 0 , " Концентрация ионофора , ммоль / л " }}, {{ ci e , 5 , "
Концентрация ионообменника , ммоль / л " }}, {{ cl s , 0 , " Концентрация
липофильной соли , ммоль / л " }}, { { \[ Rho ] pvc , 1 . 4 , " Плотность
полимера , мг / мл " }}, { { \[ Rho ] p l a s t , \[ Rho ]DOS, " Плотность
пластификатора , мг / мл " }}, {{ p l a s t , 2 , " Соотношение пластификат о
ра к единице полимера " }, { 2 , 3 } }, {{ p e r c e n t v s , 1 8 , " Массовая
доля мембраны " }}, {{ b u t t o n , "Membrana№1 . x l s " , " Название файла "
}}, Bu t ton [ " Сохранить в электронную таблицу E x c e l l " , Expor t [ N o
teb o okDirec t or y [ ] <> b u t t o n , g r i d i I I ] , " Магомедов К . Э . , e-m ail
: m_kurban@mail . ru ФГБОУ ВПО Да гестанский г ос уда рственный у н иве
рс и те т Кафедра аналити ческ ой и фармацевтической химии 1 2 . 0 8 . 2 0 1
4 " , S a v e D e f i n i t i o n s->True ];

```

**Листинг В** – Функции для расчета крутизны, отклонения от линейности и предела обнаружения на Mathematica

```

s l o p e f u n c [ xxxx_ ] :=Module [ { x , xx , y , z } , ( ( # / . Pl u s [ xx_ ,
Times [ y_ , z_ ] ] :> y ) &@Li nea rM o delFit [ xxxx , x , x ] [ " B e s t F i t " ] )
(*f i n d i n g o f S l o p e f r o m d a t a *)] d e v i a t f r o m S l o p e [ xxxx_ ]
:=Module [ { x , xx , y , z } , ( ( # / . Pl u s [ xx_ , Times [ y_ , z_ ] ] :> y ) &@Li
nea rM o delFit [ xxxx , x , x ] [ " B e s t F i t " ] ) *Log10@2 (*d e v i a t i o n t o
e n d l i n e a r i t y f r o m d a t a __ *)] f u n c p C o n c S l o p e [ d a t a x _ , d a t a x
2 _ , List@xx1 ___ ] :=Module [ { y , x } , y / . FindRoot [ d e v i a t f r o m S l o p
e [ d a t a x ] == ( ( I n t e r p o l a t i o n [ d a t a x 2 ] [ y ] ) - ( L i n e a r M o d e l
Fit [ d a t a x , x , x ] [ y ] ) ) , { y , xx1 } , Method-> " S e c a n t " ] (*d a t a x i s d
a t a f o r l i n e a r i s a t i o n ; d a t a x 2 d a t a f o r f i n d i n g o u t l i e r s , x x 1
a n d x x 2 r a n g e f o r s e a r c h o u t l i e r s *)

```

## Приложение Б – Патент

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ  
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ  
№ 2488813

**МЕМБРАНА ЦИНКСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА**

Патентообладатель(и): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Дагестанский государственный университет"*  
(RU)

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012109292  
Приоритет изобретения 12 марта 2012 г.  
Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 27 июля 2013 г.  
Срок действия патента истекает 12 марта 2032 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности  
*Б.П. Симонов*