

лее пригодные методики разделения основаны на использовании бумаг, пропитанных нитратом аммония с ацетоновоэфирнороданистоводородным элюентом.

1. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и итрия. М., 1966. С. 115.
2. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. М., 1981. С. 157.
3. МВИ. МН 1087-99 от 02.09.1999 г.
4. Костюк Н.Н., Дик Т.А., Требников Т.А., Кульба А.М., Клавсуть Г.Н. // Сборник материалов Международной научно-технической конференции «Разработка импортозаменяющих технологий и материалов в химико-лесном комплексе». Мн., 1997. С. 177.
5. Костюк Н.Н., Дик Т.А., Требников А.Г. //ЖПС. 2004. Т. 71. № 1. С. 131.
6. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М., 1991.
7. Полуэктов Н.С., Лауэр Р.С., Ягнятинская Г.Я. Редкоземельные элементы. М., 1959. С. 199.
8. Chuо H.E., Saitoh K., Suzuki N. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1980. Vol. 45. № 4. P. 259.
9. Химия и технология редких и рассеянных элементов. М., 1976. С. 49.

Поступила в редакцию 09.09.2004.

*Николай Николаевич Костюк* - кандидат химических наук, заведующий лабораторией люминесценции НИИФП им. А.Н. Севченко БГУ.

УДК 543.257.2

*Е.М. РАХМАНЬКО, А.Л. ГУЛЕВИЧ, В.А. КОВАЛЕВИЧ*

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВЫСШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ЖИДКОСТНОГО НИТРАТ-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

The results of study of membrane composition influence on the liquid nitrate-selective electrode lower detection limit have been adduced. The data obtained indicate significant influence of the myristic acid concentration on the lower detection limit.

Нижний предел обнаружения (НПО) является одной из важнейших аналитических характеристик ионоселективных электродов (ИСЭ) различных типов; определяется точкой на градуировочной кривой, в которой соотношение полезный сигнал: шум составляет 1:1 [1]. На данный момент существует несколько теорий, объясняющих возникновение НПО для жидкостных и пленочных ИСЭ.

Согласно одной из них НПО возникает вследствие распределения ионообменника между мембраной и приэлектродным слоем исследуемого раствора [2, 3]. Однако эта теория не может объяснить появления НПО для липофильных электродноактивных веществ, например высших четвертичных аммониевых солей.

По другой теории НПО - результат прямого мешающего влияния посторонних ионов, присутствующих в градуировочном растворе, что характерно для ИСЭ, обратимых к металлокомплексным анионам. В области разбавленных растворов потенциал таких ИСЭ будет определяться концентрацией лиганда, и НПО можно оценить из уравнения Никольского [4].

Третья - ионообменная - теория появления НПО основана на учете протекания ионообменных процессов на границе раздела мембрана/водный раствор, в результате которых изменяются активности потенциалопределяющих ионов в обеих фазах [2, 5]. Кроме того, как было установлено в [6], причиной появления НПО может быть ионный перенос из внутреннего раствора ИСЭ во внешний анализируемый раствор через ионообменную мембрану.

В случае же простых ИСЭ, например нитратного, хлоридного, перхлоратного, когда градуировку проводят по «чистым» растворам солей этих анионов, механизм появления НПО требует более глубокого исследования. По нашему мнению, одной из причин появления НПО у такого рода ИСЭ является наличие в составе пленочных мембран наряду с анионообменником (например, высшей четвертичной аммониевой солью - ЧАС) соединений, содержащих -COOH-группы. Эти группы являются потенциальными катионообменниками и могут приводить к потере анионных функций в разбавленных внешних растворах.

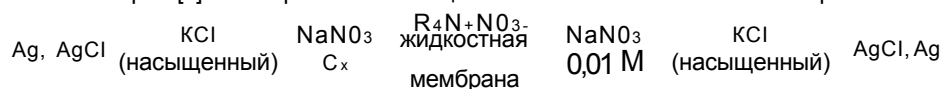
К настоящему времени получены достоверные экспериментальные данные, подтверждающие высокое содержание карбоксильных групп в поливинилхлориде (ПВХ), традиционно используемом в качестве связующего компонента в пленочных ИСЭ [7].

Так как синтезировать абсолютно свободный от карбоксильных групп ПВХ пока не представляется возможным, в данном исследовании была смоделирована жидкостная мембрана нитратного ИСЭ, содержащая наряду с анионообменником и высшую карбоновую кислоту, и приведены экспериментальные доказательства ее влияния на НПО нитрат-селективного ИСЭ.

### Экспериментальная часть

Жидкостная мембрана нитрат-селективного электрода представляла собой раствор нитрата тринонилоктадециламмония (ТНОДА)  $(C_{19}H_{39})_3C_{18}H_{37}N+NO_3^-$  в бинарном толуольно-нитробензольном растворителе. Содержание нитробензола колебалось в пределах 5-25 % об. Нитратная соль ТНОДА получена из иодидной экстракционным методом с потенциометрическим контролем полноты перевода. Исходная иодидная соль ТНОДА, синтезированная из октадециламина и иодистого нонила, была очищена в экстракционной системе октан - диметилформамид [8] и дополнительно перекристаллизована из ацетонитрила. Содержание аминов в четвертичной аммониевой соли составило 0,04 % мае. В качестве высшей карбоновой кислоты использовалась миристиновая кислота (МК)  $C_{13}H_{27}COOH$  (ч. д. а.).

Жидкостный электрод реализован в виде W-образной стеклянной трубки с наслоением фаз [9]. Мембранный потенциал гальванической ячейки с переносом



измеряли стрелочным милливольтметром ЭВ-74.

### Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, введение миристиновой кислоты в жидкостную нитратную мембрану на основе толуольно-нитробензольных растворов ЧАС приводит к резкому нарушению электродных функций. Это проявляется в уменьшении линейного концентрационного диапазона выполнения нитратной функции и в увеличении значений НПО с ростом содержания в мембране миристиновой кислоты.

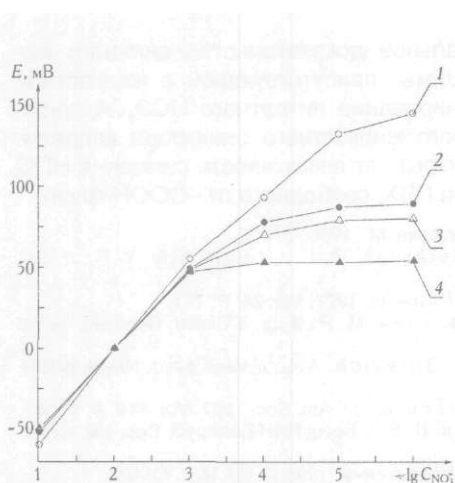


Рис. 1. Градуировочные графики нитратного ИСЭ в растворах  $KNO_3$ . Содержание МК в мембране: 1 – нет; 2 –  $2,06 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $4,65 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $9,97 \cdot 10^{-3}$  М. Концентрация ЧАС равна  $4,81 \cdot 10^{-3}$  М, нитробензола – 25 % об.

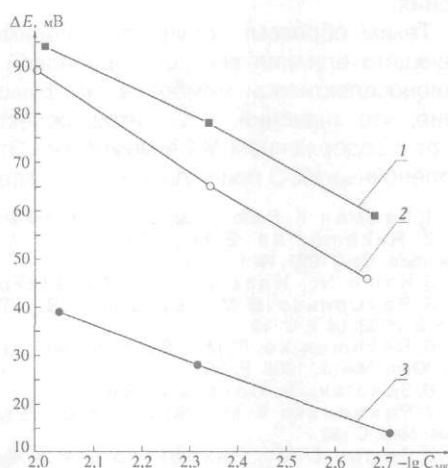


Рис. 2. Влияние содержания МК в мембране на величину отклонения мембранного потенциала нитратного ИСЭ. Концентрация ЧАС: 1 и 2 –  $7,58 \cdot 10^{-3}$ , 3 –  $3,78 \cdot 10^{-3}$  М. Внешний раствор ( $1 \cdot 10^{-6}$  М): 1 – нитрат тетраэтиламмония; 2 и 3 – нитрат натрия. Состав растворителя мембраны: 75 % об. толуола, 25 % об. нитробензола

В качестве меры влияния этой кислоты на мембранный потенциал мы использовали величину  $\Delta E$  - разность потенциалов ИСЭ с МК и без кислоты при зафиксированной концентрации нитрат-ионов, равной  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . Установлено, что для всех исследованных мембран независимо от содержания в них ЧАС наблюдаются прямолинейные зависимости  $\Delta E$  от  $-\lg C_{\text{МК}}$ , угловые коэффициенты которых лежат в пределах 40-60 мВ/рС. Как видно из рис. 2, при фиксированной концентрации ЧАС в мембране величина эффекта возрастает с увеличением концентрации МК; при фиксированной концентрации МК величина эффекта увеличивается с уменьшением концентрации анионообменника.

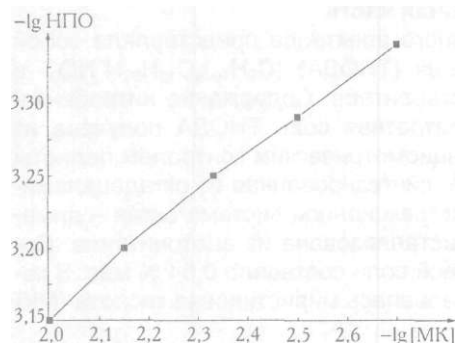


Рис. 3. Влияние концентрации МК в мембране жидкостного нитрат-селективного электрода на его НПО. Состав мембраны: 75 % об. толуола, 25 % об. нитробензола, концентрация ЧАС -  $4,81 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Нижний предел обнаружения нитратного ИСЭ, как видно из рис. 3, определяется концентрацией жидкого анионообменника, и для исследованных мембран наблюдается прямолинейная зависимость с тангенсом угла наклона 0,27 и коэффициентом корреляции 0,998.

При наличии в мембране МК, являющейся потенциальным катионообменником, можно было ожидать проявления катионной функции - зависимости потенциала ИСЭ не только от концентрации нитрат-анионов, но и от природы катиона нитратной соли. Нами была проведена градуировка нитратного ИСЭ в растворах нитрата лития, натрия, калия, тетраэтиламмония, а также в растворах азотной кислоты. На-

ибольший эффект, как и следовало ожидать, получен в растворах нитрата тетраэтиламмония. Из рис. 2 видно, что сдвиг потенциала в этих растворах максимален и достигает 100 мВ по абсолютной величине. Для нитратных солей других катионов (лития, калия), а также в растворах азотной кислоты существенных различий в величинах сдвигов потенциалов не обнаружено. Вероятно, различий в экстрагируемости этих неорганических катионов недостаточно для проявления катионных функций, и для их дальнейшего исследования необходимо использовать более гидрофобные катионы, например катионы четвертичного аммония.

Таким образом, получено экспериментальное доказательство сильного мешающего влияния высшей карбоновой кислоты, присутствующей в жидкостной анионоселективной мембране, на функционирование нитратного ИСЭ. Установлено, что значения НПО нитрат-селективного жидкостного электрода коррелируют с содержанием МК в мембране. Это открывает возможность снижения НПО у пленочных ИСЭ при условии использования ПВХ, свободного от  $\text{COOH}$ -групп.

1. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М., 1980. С. 204.
2. Rakhman'ko E.M., Egorov V.V., Gulevich A.L., Lushchik Y.F. // Sel. Electrode. Rev. 1991. № 13. P. 5.
3. Kamo N., Hazemoto N., Kobatake Y. // Talanta. 1977. Vol. 24. P. 111.
4. Рахманько Е.М., Егоров В.В., Таразевич М. Я. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2003. № 1. С. 19.
5. Rakhman'ko E.M., Starobinets G.L., Gulevich A. L. // Vesti Akad. Navuk BSSR. Ser. Khim. Navuk. 1985. P. 36.
6. Sokalski T., Ceresa A., Zwicky T., Pretsch E. // J. Am. Soc. 1997. Vol. 119. P. 11347.
7. Рахманько Е.М., Жилко В.В., Егоров В. В. // Вестн. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2004. № 4. С. 32.
8. Лещев С.М., Рахманько Е.М. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 1. С. 129.
9. Гулевич А.Л. Анионообменная экстракция органических анионов высшими четвертичными аммониевыми солями и ее аналитическое применение: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Мн., 2002.

Поступила в редакцию 11.06.2004.

**Евгений Михайлович Рахманько** - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии.

**Александр Львович Гулевич** - доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии.

**Вадим Анатольевич Ковалевич** - аспирант кафедры аналитической химии. Научные руководи-

тели - Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевич.